

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月8日現在

機関番号：12102
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21360002
 研究課題名（和文）マイクロチャネルエピタキシーによる赤外線受光用大粒径鉄シリサイド膜
 研究課題名（英文）Large grain-sized FeSi₂ films by micro-channel epitaxy for infrared detectors
 研究代表者
 末益 崇（SUEMASU TAKASHI）
 筑波大学・数理物質系・教授
 研究者番号：40282339

研究成果の概要（和文）：
 原子状水素援用分子線エピタキシー法により、Si基板上にエピタキシャル成長したアンドープβ-FeSi₂膜において、従来よりも2桁以上のキャリア密度低減に成功し、10¹⁶cm⁻³台の電子密度を実現した。また、SOI基板上に熱反応堆積法で形成した大きさ約0.1μmのβ-FeSi₂島を種結晶として、有機金属気相成長法を用いることで、非晶質SiO₂膜上ではなく種結晶の部分のみを核として横方向に選択成長することに成功し、1μm以上の粒径をもつβ-FeSi₂の形成に成功した。

研究成果の概要（英文）：
 We have epitaxially grown undoped β-FeSi₂ films on Si(111) substrates via atomic-hydrogen-assisted molecular-beam epitaxy. They showed n-type conduction and had a residual electron density that was more than two orders of magnitude lower than the hole density of films grown without atomic hydrogen (of the order of 10¹⁶ cm⁻³ at room temperature). We have also achieved the formation of β-FeSi₂ epitaxial films with grain-sizes exceeding 1 μm on SOI substrates by metalorganic vapor phase epitaxy using β-FeSi₂ island-like templates formed by reactive deposition epitaxy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	8,100,000	2,430,000	10,530,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：新機能材料、半導体シリサイド

1. 研究開始当初の背景
 近年、シリコン大規模集積回路において、金属配線での消費電力増大、通信速度遅延、線間ノイズ増大などの問題が顕在化し始めている。これら諸問題を解決すべく、金属配線

による電気通信を導波路による光通信に置き換える、光インターコネクションが提唱され、注目を集めている。しかし、光インターコネクション用Siベース発光受光素子は未だ基礎研究段階であり、どのような材料が適切

か、定まっていない。このような背景の中、候補材料の1つとして半導体 $\beta\text{-FeSi}_2$ に注目している。資源が豊富で無毒なFeとSiからなり、Siが透明な波長帯である $1.6\mu\text{m}$ で発光し、さらに、 1.0eV 以上の光に対して 10^5cm^{-1} 以上の大きな光吸収係数を持つためである。しかし、発光素子、受光素子ともに室温での外部量子効率 0.01% 以下と非常に小さい。この原因として、次の2つが考えられる。1つは、Si基板上的 $\beta\text{-FeSi}_2$ エピタキシャル膜がマルチドメインのエピタキシャル膜になっていて、粒径が約 $0.1\mu\text{m}$ と小さく、結晶粒界に欠陥が多数存在することである。もう1つは、アンドープ膜にもかかわらず室温での残留キャリア密度が 10^{18}cm^{-3} 以上のp型を示すため、光生成した少数キャリアが短時間で消滅し、光電流の取り出しが困難であることである。

2. 研究の目的

本研究では、上述した残留キャリア密度を格段に小さくし、且つ、粒径が $1\mu\text{m}$ を超える $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜をエピタキシャル成長することを目的とする。

3. 研究の方法

$\beta\text{-FeSi}_2$ 膜で残留正孔密度が高いのは、 $\beta\text{-FeSi}_2$ ではSi空孔が生じやすく、これがアクセプタとして働くためだと考えられている。Si空孔が発生しやすいことは、第一原理計算から予想されている。薄膜形成時に用いる鉄原料にも不純物が入っているが、質量分離したFeを用いるIBS法で形成した $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜も、MBE法で形成した膜と同様に、 10^{18}cm^{-3} 台の高い正孔密度を示すことが分かっていることから、正孔の起源はSi空孔であると考えられている。本研究では、結晶成長時に原子状水素を照射することで、残留キャリア密度の低減を試みた。キャリア密度の測定は、ホール測定により室温で行った。また、少数キャリア寿命時間および少数キャリア拡散長の評価も合わせて行った。

マイクロチャネルエピタキシー法(MCE法)では、微小な開口部を設けた非晶質マスクを薄膜成長途中または成長前に試料表面に形成し、欠陥をマスク下部に閉じ込め、結晶方位のみを薄膜上部に伝達する高品質薄膜成長方法である。MCE法において、マスク開口部のみへの選択成長及び、マスク上部への横方向気相エピタキシャル成長の実現が、高品質薄膜形成のために重要となる。粒径の拡大については、結晶成長初期の段階で核密度をできるだけ減らし、さらに、これらを核として、横方向への選択成長が重要である。このため、熱反応堆積法(RDE法)で $\beta\text{-FeSi}_2$ 核を形

成した後、供給原料の表面マイグレーションが促進できる有機金属気相成長法(MOCVD法)を用いて、粒径拡大を試みた。

4. 研究成果

(1) 残留キャリア密度の低減について
高抵抗FZ-n-Si(111)基板(比抵抗 $1000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上)の上に、 1800°C に加熱したWフィラメントでクラッキングした原子状水素を照射しながら、厚さ 500nm の $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜をSi(111)基板上に分子線エピタキシー法によりエピタキシャル成長した。この温度での原子状水素生成効率は、約 3% であることが報告されている。成長時の水素分圧を $8\times 10^{-5}\text{Pa}$ 、 $8\times 10^{-4}\text{Pa}$ と変化したところ、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の伝導型がp型からn型に変化した。また、電子密度は水素分圧が $8\times 10^{-5}\text{Pa}$ のとき、 $7.8\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ であり、移動度は $130\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。さらに、水素分圧を $8\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで増加したところ、電子密度は $1.3\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ まで下がり、移動度は $330\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ に増加した。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜内に水素が残っていることは、SIMS測定により確認した。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜とSi基板の伝導型が同じn型であったため、測定時の電流がn-Si基板を流れている可能性は否定できない。そこで、同じ高抵抗基板を厚さ $1\mu\text{m}$ 以下まで研磨し、これをガラス基板上に貼り合わせた基板を用意した。この基板では、Si層の膜厚が薄いため、シート抵抗は数M Ω となり、極薄Si層を流れる電流は無視できるほど小さいと考えられる。このような基板を使って同様の実験を行ったところ、単結晶Si基板で得られた結果を再現することができた。このように、原子状水素を照射しながら $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜を成長することで、キャリア密度を従来よりも2桁以上低減することに成功した。水素分圧とキャリア密度および移動度の関係を図1に示す。

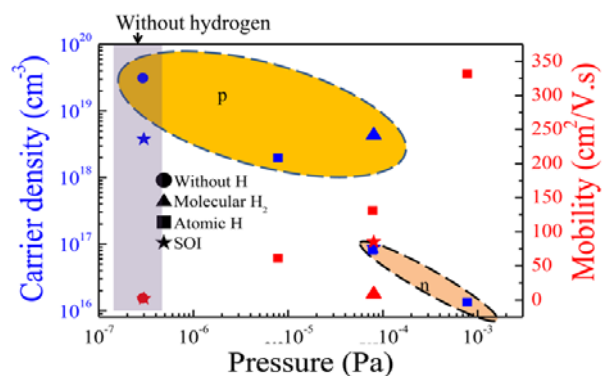


図1 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜形成時の原子状水素照射によるキャリア密度低減と移動度の向上。

キャリア密度の低減は、少数キャリア寿命時

間の増加でも確認された。図2は、波長904nmのパルス光を用いたマイクロ波光伝導法によるマイクロ波反射率の減衰曲線である。複数の場所で測定した。これらの減衰曲線から、少数キャリア寿命時間を評価したところ、前者は17.4 μ sであり後者は3.2 μ sとなった。原子状水素を照射した試料で少数キャリア寿命時間が大きくなったのは、残留キャリア密度低下により多数キャリアとの再結合割合が減少したためと考えられる。このように、キャリア寿命の視点からも、キャリア密度の低減が確認された。

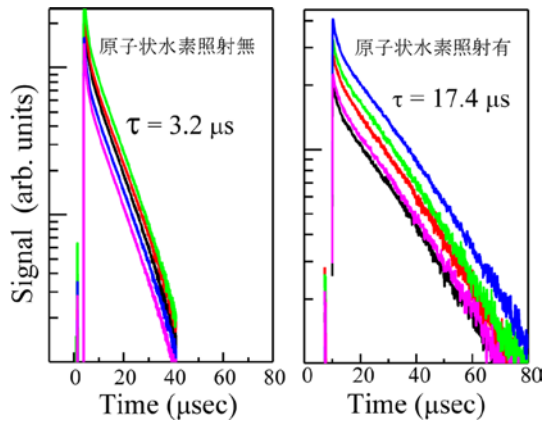


図2 マイクロ波光伝導法による β -FeSi₂膜の少数キャリア寿命時間測定。

図3は、Al/n- β -FeSi₂ショットキー接合でAl電極近傍で得られたEBIC電流のラインプロファイルである。図に示す通り、EBIC電流は、距離に対して指数関数的に減少した。これから、原子状水素の照射が無い場合に比べて、照射をした場合には、少数キャリア拡散長が約8 μ mから約16 μ mまで2倍に拡大した。

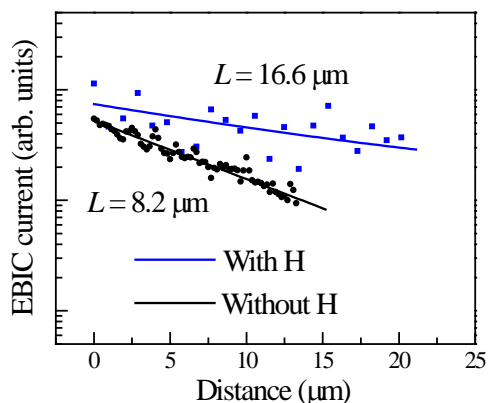


図3 Al電極からのEBIC電流のラインスキャンプロファイル。

(2) 粒径拡大について

大粒径 β -FeSi₂のマイクロチャンネルエピタキシーには、MOCVD成長中のマスク上への堆積物を完全に防ぐことが重要となる。本研究では、約35nmの極薄top-Si(001)層を持つSOI基板を用いて、 β -FeSi₂結晶のマイクロチャンネルエピタキシーを試みた。はじめに、マスク材料はSiN_xから熱酸化SiO₂層へと変更した。Si基板上Siのマイクロチャンネルエピタキシーでは、マスク材料がSiO₂層の場合、高温において原料ガスのSiH₄とSiO₂が反応し気相のSiOとなることで、SiN_xマスクの場合と比較して、マスク表面への堆積物が低減されることが報告されている。本研究においてもCVD-SiO₂をマスクに用いた β -FeSi₂のMOCVD成長では、基板温度750°Cでほぼ完全な選択成長が実現されたのに対し、SiN_xをマスクに用いた場合には、マスク上の堆積物を完全に防ぐことは出来なかった。CVD-SiO₂をマスクに用いた場合は、Si基板上Siのマイクロチャンネルエピタキシーと同様に、原料ガスのSiH₄とSiO₂が反応し気相のSiOとなることで、選択成長性が促進されたと考えられる。さらに、CVD-SiO₂より強固な熱酸化SiO₂とすることで、CVD-SiO₂をマスクに用いた際に問題となった、MOCVD成長中にマスクが破壊されることを予防した。以上の理由から、極薄Si層を有するSOI基板を選んだ。また、top-Si(001)層に微小パターンを施したSOI基板を用いることで、 β -FeSi₂初期核がマスク上部に存在する試料構造とした。この場合、MOCVD成長開始直後に横方向エピタキシャル成長が始まるため、より簡素な試料作製手順といえる。

具体的には、フォトリソグラフィとエッチングガスにSF₆を用いたドライエッチングにより、SOI基板の膜厚約35nmのtop-Si層を、図4に示す通り、微細パターンへと加工した。なおPECVD-SiO₂をマスクに用いた実験では、マスクエッチングに用いたCHF₃によるSiOC_x形成等のドライエッチングダメージの混入が問題となったが、ここで用いたSF₆ガスの場合はCを含まないため、SiOC_x形成は起こり得ない。

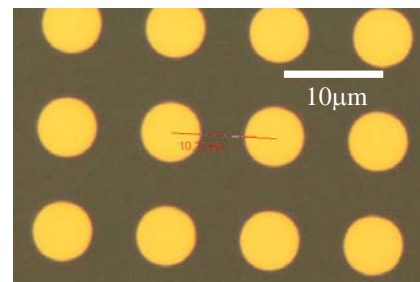


図4 ドライエッチングで作製したSOI基板のtop-Si微小パターンの光学顕微鏡像。

次に、微小パターンtop-Si層を基板温度470°CとしたRDE法により、 β -FeSi₂初期核へと変化させた。初期核形成後、SiO₂上のFe膜はHCl溶液により除去し、MOCVD成長を行った。成長速度は1nm/minとし、膜厚は約100~200nm程度とした。基板温度は700°C, 750°Cの2条件で試みた。また、成長時の背圧は 3×10^{-3} Torrに固定した。前述の、top-Si(001)層に微小パターンを施したSOI基板を用いて、 β -FeSi₂初期核をRDE法にて成長した。成長後には、Si(001)表面ではストリークパターンを、SiO₂表面ではリングパターンを示したことから、Si表面上には結晶性の β -FeSi₂初期核が形成され、SiO₂表面には多結晶Feが堆積したと考えられる。

続いてこの β -FeSi₂初期核を作製した試料を用いてMOCVD法により、 β -FeSi₂の再成長を行った。基板温度700°Cで成長した試料では、SiO₂膜上へも堆積物の形成がみられる。一方で、基板温度750°Cで成長した試料では、図5に示す通り、SiO₂膜上の堆積物は確認されず、この成長温度において、ほぼ完全な選択成長を実現したといえる。また、MOCVD成長後の β -FeSi₂結晶は明瞭なファセット面を持っており、図6に示す断面SEM像からも、横方向エピタキシャル成長が生じていることが分かり、粒径は初めて1 μ mを超えた。

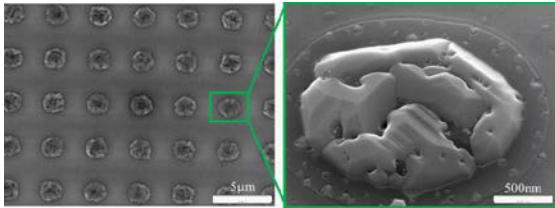


図5 SOI基板上に作製した β -FeSi₂初期核上に、MOCVD成長を行った試料の表面SEM像。

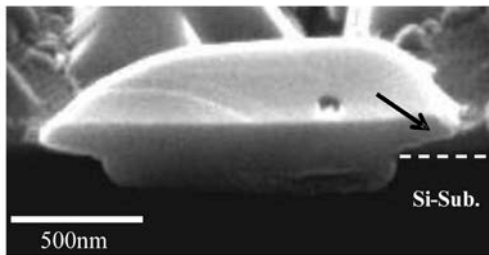


図6 SOI基板上に作製した β -FeSi₂初期核上に、MOCVD成長を行った試料の断面SEM像。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

(1) K. Akutsu, H. Kawakami, M. Suzuno, T. Yaguchi, K. Jiptner, J. Chen, T. Sekiguchi, T. Ootsuka, and T. Suemasu, “Minority-carrier diffusion length, minority-carrier lifetime and photoresponsivity in β -FeSi₂ layers grown by molecular-beam epitaxy,”

Journal of Applied Physics 109 (2011) 123502.1~6. (DOI: 10.1063/1.3596565)

(2) H. Kawakami, M. Suzuno, K. Akutsu, J. Chen, Y. Fuxing, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, “Molecular beam epitaxy of β -FeSi₂ films on Si(111) substrates and its influence on minority-carrier diffusion length of Si measured by EBIC,” Physics Procedia 11 (2011) 23-26. (DOI: 10.1016/j.phpro.2011.01.029)

(3) H. Kawakami, M. Suzuno, K. Akutsu, J. Chen, K. Jiptner, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, “Effect of introducing β -FeSi₂ template layers on the defect density and minority carrier diffusion length in Si nearby p- β -FeSi₂/n-Si heterointerface,” Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 041303.1~4. (DOI: 10.1143/JJAP.50.041303)

(4) M. Suzuno, K. Akutsu, H. Kawakami, K. Akiyama, and T. Suemasu, “Metalorganic chemical vapor deposition of β -FeSi₂ seed crystals formed on Si substrates,” Thin Solid Films 519 (2011) 8473-8476. (DOI:10.1016/j.tsf.2011.05.029)

[学会発表] (計13件)

(1) K. Jiptner, H. Kawakami, J. Chen, T. Suemasu and T. Sekiguchi, “Characterization of epitaxial β -FeSi₂ thin films on Si substrate by SEM, EBIC and EBSD imaging,” 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), Fukuoka, Japan, Dec. 1, 2011.

(2) H. Kawakami, M. Suzuno, K. Akutsu, T. Yaguchi, J. Chen, K. Jiptner, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, “Enhancement of photoresponsivity, minority-carrier diffusion length and lifetime in β -FeSi₂ films grown by atomic hydrogen-assisted molecular beam epitaxy,” Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, PO.II.25.18, August 25, Vladivostok, Russia.

(3) M. Suzuno, K. Akutsu, H. Kawakami, T. Yaguchi, K. Akiyama, and T. Suemasu, “MicroChannel epitaxy of β -FeSi₂ on Si(001) substrate,” Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials,

III.26.01o, August 26, Vladivostok, Russia.

(4)H. Kawakami, M. Suzuno, K. Akutsu, J. Chen, Y. Fuxing, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, "Molecular beam epitaxy of β -FeSi₂ films on Si(111) substrates and its influence on minority-carrier diffusion length of Si measured by EBIC," APAC Silicide 2010, July 24, 24-P18, Tsukuba, Japan.

(5)K. Akutsu, M. Suzuno, H. Kawakami, and T. Suemasu, "Reduction of carrier concentrations of β -FeSi₂ films by atomic hydrogen-assisted molecular beam epitaxy," APAC Silicide 2010, July 24, 24-P16, Tsukuba, Japan.

(6)M. Suzuno, K. Akutsu, H. Kawakami, K. Akiyama, and T. Suemasu, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of β -FeSi₂ on β -FeSi₂ Seed Crystals formed on Si substrates," APAC Silicide 2010, July 26, 26-AM-VI-5, Tsukuba, Japan.

(7)M. Suzuno, K. Akutsu, H. Kawakami, and T. Suemasu, "Reduction of residual carrier concentrations in undoped β -FeSi₂ films by atomic hydrogen-assisted molecular beam epitaxy," International Conference on Nanophotonics 2010, June 1, P-B82, Tsukuba, Japan.

(8)鈴野光史, 舟瀬芳人, 秋山賢輔, 都甲 薫, 末益 崇, "Si上大粒径 β -FeSi₂膜マイクロチャネルエピタキシーのための成長条件検討,"第72回応用物理学学会学術講演会, 1p-W-4, 山形, Sept 1, (2011).

(9)カロリン イプトナー, 川上英輝, 陳君, 末益 崇, 関口隆, " Si基板上にエピ成長した β -FeSi₂薄膜のSEM/EBSD/EBIC評価,"第58回応用物理学関係連合講演会, 26a-P7-10, 神奈川, March 26 (2011).

(10)阿久津恵一, 鈴野光史, 川上英輝, 末益 崇, " 原子状水素援用MBE法による β -FeSi₂膜のキャリア密度の低減と電気特性評価 ,"第71回応用物理学学会学術講演会, 17a-NH-5, Sept. 17 (2010).

(11)川上英輝, 鈴野光史, 阿久津恵一, 陳君, Karolin Jiptner, 関口隆史, 末益 崇, " MBE法で形成した β -FeSi₂膜のEBICによる拡散長評価,"第71回応用物理学学会学術講演会, 17a-NH-4, Sept. 17 (2010).

(12)川上英輝, 鈴野光史, 阿久津恵一, 陳君, 殷福星, 関口隆史, 末益崇, " MBE法によるSi基板への β -FeSi₂膜の成長とEBICによる拡散長評価,"第57回応用物理学関係連合講演会, 18p-TM-11, March 18 (2010).

(13)鈴野光史, 阿久津恵一, 川上英輝, 秋山賢輔, 末益崇, " マイクロチャネルエピタキシー法による大粒径 β -FeSi₂膜の成長を目指して,"第57回応用物理学関係連合講演会, 18p-TM-10, March 18 (2010).

[その他]

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~ecology/project.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末益 崇 (SUEMASU TAKASHI)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：40282339

(2) 研究分担者

秋山 賢輔 (AKIYAMA KENSUKE)

神奈川県産業技術センター・主任研究員

研究者番号：70426360

(3) 連携担者

関口 隆史 (SEKIGUCHI TAKASHI)

物質・材料研究機構・グループリーダー

研究者番号：00179334