

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15日現在

機関番号：11301
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560007
 研究課題名（和文） その場X線回折によるシリコン基板上へテロエピタキシャル成長の観測と制御
 研究課題名（英文） Observation and control of heteroepitaxy on Si substrate by *in situ* X-ray diffraction
 研究代表者
 花田 貴（HANADA TAKASHI）
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号：80211481

研究成果の概要（和文）：

シリコン基板上の熱反応堆積法により鉄シリサイドが成長する初期過程をその場X線回折で初めて観測した。450℃成長では初期に高温相 α -FeSi₂のナノ結晶の成長が見られるが、 β -FeSi₂(100)面の成長に伴い α 相は消滅した。500℃以上では α -FeSi₂は消滅しなかった。450℃で β -FeSi₂単相を成長した後、900℃までのアニールにより β 相[100]軸がSi[001]軸方向に整列する過程を観測した。

研究成果の概要（英文）：

Initial stages of reactive deposition epitaxy of FeSi₂ on Si(001) were observed by *in situ* X-ray diffraction. At 450 °C, initially nano-crystallites of α -FeSi₂ high-temperature phase are formed. With increasing thickness of the deposited Fe, the α -FeSi₂ crystallites gradually disappear and β -FeSi₂, which is the stable phase at the growth temperature, supersedes them completely. The *a*-axis of the β -FeSi₂ film aligns to the Si [001] axis during annealing up to 900 °C.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

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：エピタキシャル成長、X線回折

1. 研究開始当初の背景

β 鉄シリサイド (β -FeSi₂) は鉄、シリコンともに資源が豊富で毒性がない環境調和材料である。バルク β -FeSi₂結晶は間接遷移であるが、伝導帯底の谷が浅いため、歪んだ β -FeSi₂結晶はバンドギャップ0.85eVの直接遷移型半導体に変化することがバンド計算により示され、光通信に利用される1.5 μ m帯での発光が観測されている。 β -FeSi₂は赤外光に対して大きな光吸収係数を持ち、大

型化しても環境調和性があるため、高効率薄膜太陽電池への応用も期待される。 β -FeSi₂は互いに直行する3軸が $a = 9.863 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.791 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.833 \text{ \AA}$ の格子定数を持つ斜方晶である。従って長さ3.840 \AA の正方格子を持つSi(001)上に β -FeSi₂(100)が成長した場合、 b 軸方向1.4%、 c 軸方向1.9%の格子不整合となる。

2. 研究の目的

本研究ではこのように電子材料として大きな可能性を持った β -FeSi₂について成長過程でのその場 X 線回折測定を行い、結晶性を改善する成長条件を探ることを目的とした。

3. 研究の方法

実験は SPring8 の BL13XU ハッチ 3 に設置されている超高真空チャンバー搭載の多軸 X 線回折計を利用した。500°C 程度の Si 基板上に Fe を蒸着し、基板 Si との相互拡散と反応を起こさせる熱反応堆積法で β -FeSi₂ エピタキシャル膜が得られているので、この方法で β -FeSi₂ を成長させた。Si (001) 基板を通电加熱により 1200°C で清浄化し、400°C から 600°C 程度の基板上に Fe をクヌーセンセルより蒸着した。Fe の蒸着速度は水晶振動子膜厚計で測定し、0.003nm/s に設定した。蒸着した Fe がすべて FeSi₂ を形成すると仮定すると FeSi₂ の膜厚は Fe の膜厚の約 3.2 倍になる。X 線の波長は 1 Å とし、表面付近の感度を上げたい場合は全反射入射条件で測定し、界面までの構造を測定したい場合は、視射角と取出角を等しくする skew-symmetric 条件で測定した。

4. 研究成果

反射高速電子回折 (RHEED) による成長観察の結果、(1) Si (001) 基板温度 500°C 以上では (111) 面配向した α -FeSi₂ (図 1 (a)) の成長が顕著であり、一旦ある程度大きな α 相結晶が形成されてしまうと β -FeSi₂ 単相を得ることはできない (図 1 (c))、(2) 450°C 成長では初期に α 相の形成を示す極散漫なスポットが見られるが、 β 相 (100) 面の成長に伴い α 相は消滅する、(3) 450°C で β 単相を得た後では、900°C までアニールしても再び α 相が現れることはない、(4) 450°C 未満では薄膜の結晶性が良くないことを確認した。そこで最適温度 450°C での α 相の成長・消滅と β 相成長の過程を X 線回折で詳細に測定した。

450°C の比較的低温で Fe を蒸着した場合、シリサイド成長初期には一旦 RHEED スポットがほとんど見られなくなり、その後バルクでは高温で安定になる金属的な α -FeSi₂ 相の (111) 面に由来する非常に散漫な散乱が観測される。ただし、このときの α -FeSi₂ 相の粒径は非常に小さいと考えられ、さらに成長を続けると表面は β -FeSi₂ の (100) 面で覆われ図 2 (b) に示すようなストリークパターンが観測された。しかし RHEED は表面から数 Å 程度の深さの構造しか観測できないため、 β -FeSi₂ (100) 薄膜の下に α -FeSi₂ (111) が残っているかどうか知ることはできない。図 3 (a) に示すように、その場 X 線回折でも (111) 面方向に成長した α -FeSi₂ の 001 散乱が成長初期に観測された。しかし、その後 (100) 面方向に成長した β -FeSi₂ からの 220、202 反

射 (β 相の b 軸長と c 軸長が近いため重複) の強度が増加するに従って (図 4)、 α -FeSi₂ からの散乱強度は次第に減少し、 β -FeSi₂ の膜厚約 20nm ではバックグラウンドに埋もれた (図 3 (b))。X 線の減衰距離は少なくとも 1 μ m 以上あり、全反射入射条件でなければ深さ 20nm 程度までの感度は十分あるため、この成長条件では α -FeSi₂ は β -FeSi₂ の成長に伴い消滅することが確認された。

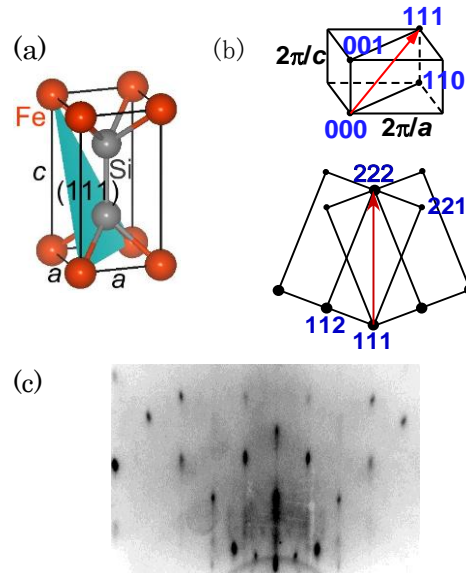


図 1 α -FeSi₂ の (a) 原子構造と (b) 逆格子: $a = 2.684$ Å; $c = 5.128$ Å. (c) 550°C で成長し 650°C でアニールした α -FeSi₂ (111) 面の Si[110] 方位での RHEED パターン。下方中央の斜めに配列したスポットは (b) 下図の配列に相当する。上方のスポットは $\pm 90^\circ$ 回転したドメインに由来する。

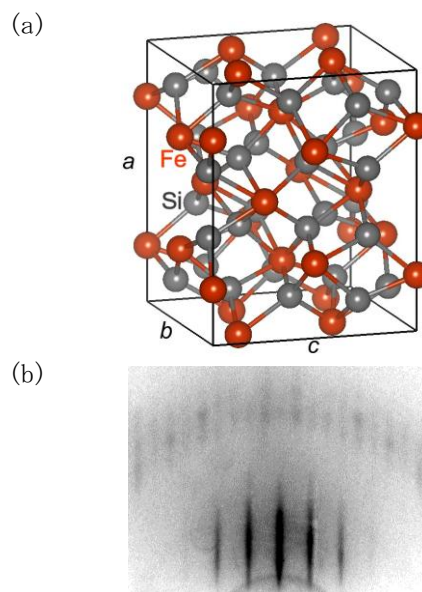


図 2 (a) β -FeSi₂ の原子構造: $a = 9.863$ Å; $b = 7.791$ Å; $c = 7.833$ Å. (b) 450°C で成長した β 相 (100) 面の Si[110] 方位での RHEED パターン。

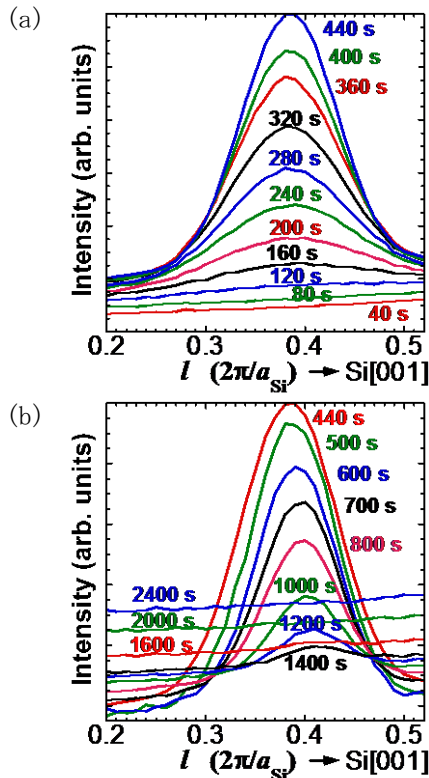


図3 Si(001)基板上に450°Cで成長した α -FeSi₂(111)面薄膜からの001反射のFe蒸着時間(図中に表示)依存性。(a)成長過程、(b)消滅過程。

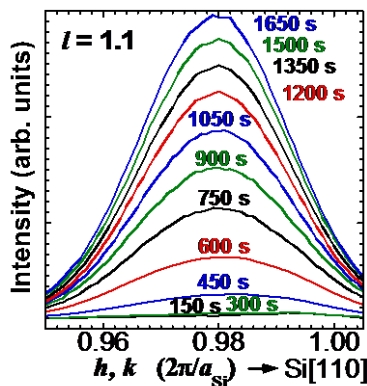


図4 Si(001)基板上に450°Cで成長した β -FeSi₂(100)面薄膜からの220、202反射のFe蒸着時間(図中に表示)依存性

図5(b)のように消滅過程での α 相からの回折ピーク幅を測定することによって、消滅過程でも α 相の個々の結晶粒子サイズ(数nm)は減少しておらず、 α 相の粒子数密度が減少していくことが分かった。すなわち、おおまかには粒子単位で α 相から β 相への構造転移が起き、 α 相が消滅してくと考えられる。図3(b)に見られるバックグラウンドの増大は β 相の成長に伴うもので、 β 相の不完全性に由来すると考えられる。後述の900°Cアニール後にはFe蒸着前のレベルまで減少する。バルクでは950°C以上の高温で安定化する α 相が、薄膜成長初期に現れる理由は、粒

子サイズが小さい場合は、界面での構造の乱れから静的原子変位が大きくなり、高温での熱振動による動的原子変位と同じ役割をするため、バルクでは950°C以上の高温で安定になる α 相が、450°C程度でも安定になるためと考えられる。粒子サイズ増加と共に界面の影響は弱くなり、成長温度で β 相が安定になるため、 α 相から β 相への転移が起きると考えられる。

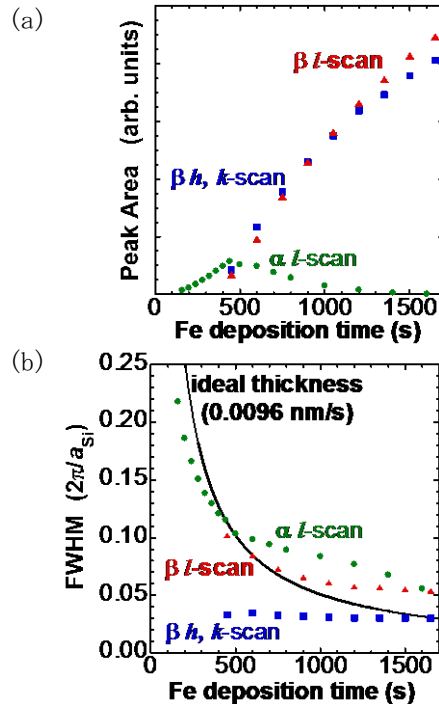


図5 Si(001)基板上に450°Cで成長した α -FeSi₂(111)面薄膜001反射と β -FeSi₂(100)面薄膜220、202反射の(a)積分強度と(b)半値全幅のFe蒸着時間依存性。

このようにして450°Cで β -FeSi₂(100)単相の薄膜を得た後では、900°Cまでの高温でアニールしても、表面に再び α -FeSi₂が現れることはなく、RHEEDのストリークパターンは変化しなかった。しかし、RHEEDの角度分解能は悪く、アニールによる結晶性の改善を定量的に測定することは難しかった。

アニール前の β 単相膜をX線回折で調べると、図6のように結晶軸がわずかにずれた2領域に分裂している。7つの回折点について系統的に分裂幅を測定した結果、分裂幅は逆空間での β 相[100]軸からの距離には依存せず、 β 相(100)底面からの高さにはほぼ比例する。従って、この分裂は面内方向のtwistではなく、 β 相[100]軸が傾いて生じている。さらに、この軸の傾斜は少なくとも45度ごとの8方位に向かって生じている。

450°Cで成長させた膜厚約20nmの β -FeSi₂を50°C/hのレートで900°Cまで昇温しながらアニールした過程での β -FeSi₂からの220、

202 反射の変化を図 6 に示す。反射の指数 $hk\ell$ は Si(001) 基板に対するもので、 $k = 1.96 - h$ 、 $\ell = 1.1$ となるように $h = 0.98$ 、 $k = 0.98$ 、 $\ell = 1.1$ を通り Si の [1-10] 方向に走査している。前述のようにアニール前にはピークが 2 つに分裂しており、 β -FeSi₂ (100) 薄膜が互いにお互いに傾いたドメインから成ることを示している。700°C から回折強度が増加し、800°C から 900°C で分裂していたピークが統合して結晶性が改善されていく様子が観測された。900°C までのアニールで、 β 薄膜の方位がそろっていくことを示している。450°C の低温成長で Si 基板と β 相の界面や β 相の粒界に形成されていた欠陥が、アニールによって解消されたと考えられる。バルクでの β 相から α 相への転移温度は 950°C であり、これ以上の高温にすると結晶サイズの大きな α 相が出現し、 α 相を消滅させることができなくなる。

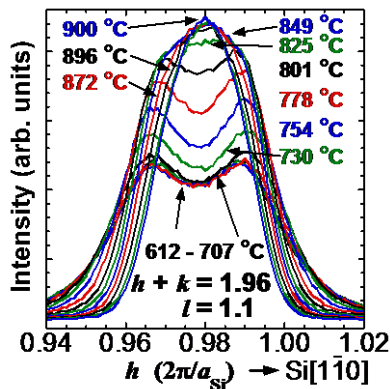


図 6 Si(001) 基板上に 450°C で成長した β -FeSi₂ (100) 薄膜のアニール過程での β -FeSi₂ 220、202 反射の変化

550°C の高温での Fe 蒸着を RHEED で観測するとシリサイド成長初期の α -FeSi₂ (111) 面からの反射が 450°C の場合より幅が狭く強くなり、 α -FeSi₂ 相の結晶サイズが大きくなっている。成長を続けても β -FeSi₂ (100) 面からの反射のみになることはなく、 α -FeSi₂ (111) 面由来の回折スポットが残っている状態で 650°C でアニールすると図 1(c) に示すように (111) 方向に成長した島状 α -FeSi₂ の回折スポットが非常にはっきり現れてしまう。このように一旦ある程度大きな α -FeSi₂ 微結晶が形成されてしまうと、結晶性の良い β -FeSi₂ 単相薄膜を得ることはできなくなる。

以上の結果より、Si(001) 基板上で熱反応堆積法により結晶性の良い β -FeSi₂ エピタキシャル膜を得るためには、はじめに 450°C 程度の比較的低温で β -FeSi₂ (001) の単相を得た後、900°C 程度までの高温アニールを行い結晶性を改善することが有効である。

Si(111) 上では、その場 X 線回折で成長初期に α -FeSi₂ の形成は観測されなかった。従

って Si(111) 上ではより広い温度範囲で β -FeSi₂ (110) または (101) 面が Si(111) 上に単相で成長した。斜方晶 β -FeSi₂ の単位格子は立方晶 CaF₂ 構造の単位格子 4 個分がヤーン・テラー歪で安定化したものである。 β -FeSi₂ (110) と (101) 面は基になる CaF₂ 構造の (111) 面に相当し、Si(111) との界面に適していると考えられる。 β 単相薄膜成長は、Si(111) 基板のほうが Si(001) 基板より容易であることを確認できた。

このほか、Si(001) 基板上の Ge 格子不整合層の Stranski-Krastanov 成長の過程をその場 X 線回折で観測した。Ge 濡れ層と Ge 島の歪分布を有限要素法で計算すると、等歪面は基板面にほぼ平行になっており、ほぼ一定の高さ付近に分布している。ドットが基板表面に疎に分布している場合、全反射臨界角以下で入射した X 線のドット内強度分布は入射波と基板に全反射された波とのつくる定在波の強度分布で近似できる。この定在波強度の X 線視射角依存性が基板表面からの高さによって変化することを利用して、ドット内の等歪面の高さ分布を見積もった。

これらの結果を、今後、X 線回折強度計算と比較して定量的に検討する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 2 件)

[1] T. Hanada, H. Tajiri, O. Sakata, and T. Matsuoka, "Reactive Deposition Epitaxy of β -FeSi₂ Islands on Si(001) Observed by in situ X-Ray Diffraction", The Seventh International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (LDS2011), Telchac, Mexico, 26 May, 2011

[2] 花田貴、田尻寛男、坂田修身、松岡隆志、「 β -FeSi₂ /Si(001) 熱反応堆積成長のその場 X 線回折: α -FeSi₂ の成長と消滅」、第 70 回応用物理学会学術講演会、富山、2009 年 9 月 10 日

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

花田 貴 (HANADA TAKASHI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 80211481