

## 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6月1日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560765

研究課題名（和文） 励起エネルギー可変光電子分光による鉄シリサイド極表面構造の解明

研究課題名（英文） Surface characterization of iron silicides by energy tunable X-ray excited photoelectron spectroscopy

研究代表者

江坂 文孝（ESAKA FUMITAKA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究主幹

研究者番号：40354865

研究成果の概要（和文）：放射光から得られる X 線を利用した励起エネルギー可変の光電子分光により、鉄シリサイド薄膜、単結晶、ホモエピタキシャル成長膜の表面の深さ方向分析を行った。その結果、各試料の表面には、自然酸化膜として約 1 nm のシリコン酸化膜が生成することが示された。また、成膜時の基板温度の違いによりホモエピタキシャル成長膜の化学状態に違いが見られ、均質な膜を得るためには、成膜時の温度の制御が重要であることが示された。

研究成果の概要（英文）：Depth profiling of iron silicide films, crystals and homoepitaxial films was performed by X-ray photoelectron spectroscopy using energy tunable X-rays from synchrotron radiation. The analysis indicated that native silicon oxide layers with the thickness of about 1 nm were formed on the silicides. The chemical states in the homoepitaxial films depended on the substrate temperature during film growth. This means that the optimization of the substrate temperature is important to obtain homoepitaxial films with good quality.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学／材料加工・処理

キーワード：構造解析、化学状態

## 1. 研究開始当初の背景

鉄シリサイドには多様な相・組成が存在し、それぞれ金属、磁性体、半導体などの特有の性質を持っている。特に半導体である $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>は、波長 1.5-1.6  $\mu\text{m}$  領域の発光・受光素子や、その発光波長が石英光ファイバーの最低損失波長に近いことから光通信デバイスなどへの幅広い応用が考えられる。同時に、従来の GaAs や InP などと異なり、毒性の高い

元素を含まず、資源的にも潤沢な元素からなる環境にやさしい次世代半導体材料として注目されている。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の作成方法として化学蒸着、物理蒸着、溶液成長法などを用いた研究が行われているが、材料創製に欠かせない清浄表面を得ることは簡単でない。これは、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の組成範囲が極めて小さいため制御を誤ると他の相に転移してしまうこと、1173 K 以上では、 $\alpha$ 相となるため、単純な加

熱により清浄化を図れないことなどが原因である。しかしながら、正確に評価と制御を行えば優れた特性を有する鉄シリサイド材料の作成が可能となる。

固体表面の評価法としては、これまでに様々な方法が用いられている。例えば、X線光電子分光 (XPS) 法では、表面から nm 領域の化学状態の分析が可能である。ここで、深さ方向の状態を調べるためには、アルゴンイオンなどによるスパッタリングが併用される。しかし、このスパッタリングは、化学状態の変化を引き起こす恐れがあり、正確な評価が困難となる。二次イオン質量分析 (SIMS) 法も固体材料の深さ方向分析に広く用いられているが、この方法もイオンによるスパッタリングを用いるため同様の問題があるとともに、化学状態に関する情報を得ることは困難である。

## 2. 研究の目的

本研究では、固体表面の深さ方向の化学状態を評価する方法として、シンクロトロン放射光からのX線を励起源とした光電子分光法 (XPS) について検討を行う。シンクロトロン放射光は連続光であるため、任意のエネルギーのX線を利用することが可能であり、X線のエネルギーを変化させることで、異なった深さの化学状態の情報を非破壊で取出すことが可能となる。この方法を用いて、種々の鉄シリサイド薄膜、単結晶、ホモエピタキシャル膜について、Fe、Siなどの最表面から深さ方向の組成、化学結合状態を非破壊で評価する方法について検討を行う。これにより、より均質な $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜、単結晶を得る条件についての情報を得ることを目的とする。

## 3. 研究の方法

試料は、イオンビームスパッタ蒸着法によりシリコン基板上に作成した $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜及び溶液成長法により作成した $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>単結晶を用いた。ホモエピタキシャル成長膜は、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>単結晶上に基板温度 973 K、1073 K 及び 1173 K で成膜させた。

XPA 及び X線吸収分光 (XAS) 測定は、高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設 (KEK-PF) の BL-13C 及び BL-27A において行った。BL-13C においては、励起 X線エネルギー 254~970 eV で Si 2p XPS スペクトルを測定するとともに、Fe L 吸収端 XAS スペクトルを測定した。BL-27A では、Si 1s、Fe 2p XPS スペクトルを測定するとともに、Si K 吸収端 XAS スペクトルを取得した。

## 4. 研究成果

まず、イオンビームスパッタ蒸着法により、基板温度 873、973、1173 K で成膜させた

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜について、励起 X線エネルギーを 254~970 eV で Si 2p XPS スペクトルを測定した。図 1 には、973 K で成膜した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜のスペクトルを示した。測定の結果、3 種類のシリコン化学種に起因するピークが観測された。低結合エネルギー側には、FeSi<sub>2</sub> に起因するピークが 2 本観測され、高エネルギー側に SiO<sub>2-x</sub> (101 eV 付近) 及び SiO<sub>2</sub> (103 eV 付近) の酸化物に起因するピークが観測された。図に示すように、酸化物のピークは励起エネルギーの減少とともにその割合が増加した。ここで、励起エネルギーを減少させると光電子の運動エネルギーが減少するため、より表面に近い領域からのみ光電子が放出されるようになる。すなわち、励起エネルギーの減少に伴う酸化物ピークの割合の増加は、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の表面に SiO<sub>2-x</sub> 及び SiO<sub>2</sub> 酸化膜が生成していることを表している。

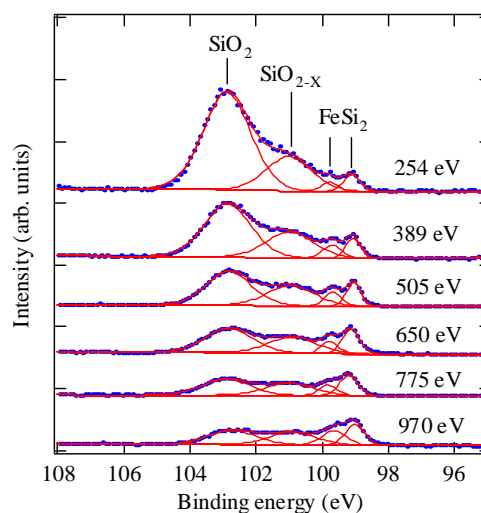


図 1 イオンビームスパッタ蒸着法により基板温度 973 K で作成した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の Si 2p XPS スペクトル

この表面酸化物の構造及び厚さを見積もるための検討を行った。図 2 はシミュレーションの結果である。ここで、表面酸化物の構造として、最表面に SiO<sub>2</sub> 膜が形成され、それより内部に SiO<sub>2-x</sub> 膜が形成されていると仮定してシミュレーションを行った。図中のマークは、励起 X線エネルギーから換算した深さにおけるシリサイドのピーク面積に対するそれぞれの酸化物のピーク面積の割合である。ここで、SiO<sub>2</sub> 膜の厚さを 0.42 nm、SiO<sub>2-x</sub> 膜の厚さを 0.48 nm としたときのシミュレーション結果が、図中の曲線であり、非常に良くフィッティングできている。この結果から、酸化膜は、SiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2-x</sub> が混在しているのではなく、最表面に SiO<sub>2</sub> 膜が、それ

より内部に  $\text{SiO}_{2-x}$  膜がそれぞれ形成されていることが示された。さらに、酸化膜の厚さは  $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiO}_{2-x}$  を合わせて 0.9 nm 程度であることが示された。

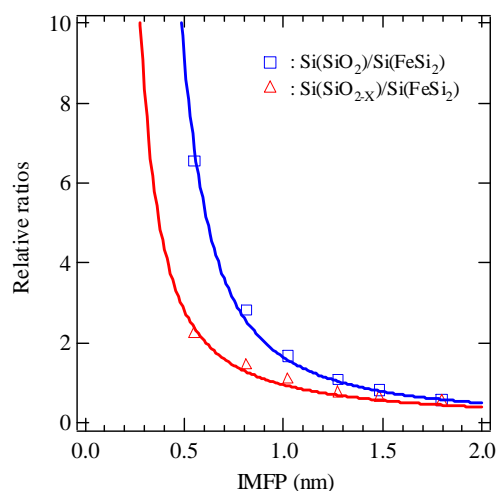


図 2 イオンビームスパッタ蒸着法により基板温度 973 K で作成した  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜の表面酸化膜のシミュレーション結果 (マーカーは実測値、曲線はシミュレーション結果)

シリサイドの構造を調べるために、Fe L 吸収端スペクトルを測定した結果を図 3 に示した。973 K で成膜した  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜のスペクトルでは、707.3 eV 及び 708.3 eV にピークを持つスペクトルが得られ、過去の文献の  $\beta\text{-FeSi}_2$  のスペクトルと良く一致していた。873 K で成膜した  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜のスペクトルは、973 K のものと類似したスペクトルが得られたものの、703.3 eV のピークの割合が若干増加している。このため、 $\beta\text{-FeSi}_2$  以外の構造の生成が示唆された。一方、1173 K で成膜した  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜のスペクトルでは、707.0 eV 及び 708.7 eV にピークを有するスペクトルが得られた。このスペクトルは、 $\beta\text{-FeSi}_2$  よりも  $\alpha\text{-FeSi}_2$  に近いスペクトルである。従って、1173 K で成膜した場合には、 $\alpha$  型の鉄シリサイドが生成してしまっている可能性が示唆された。

以上の結果から、イオンビームスパッタ蒸着法により  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜を作成する場合には、973 K 程度の基板温度が最適であり、それ以上の基板温度になると  $\alpha\text{-FeSi}_2$  構造が膜中に生成してくることが示唆された。

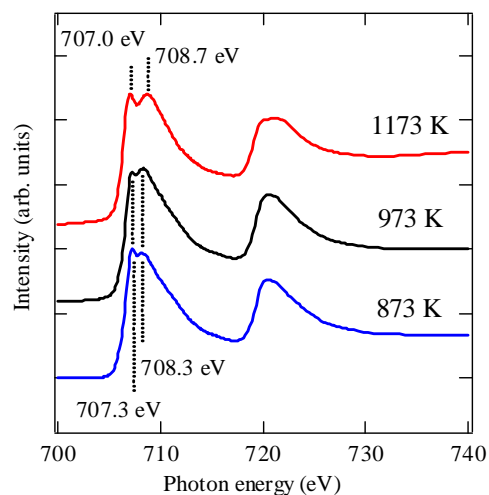


図 3 イオンビームスパッタ蒸着法により基板温度 873, 973, 1173 K で作成した  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜の Fe L 吸収端スペクトル

次に溶液成長法により作成した  $\beta\text{-FeSi}_2$  単結晶を用いて、ホモエピタキシャル成長により作成した膜の化学状態について検討を行った。図 4 に 1173 K の基板温度でホモエピタキシャル成長させて得られた膜の Si 2p XPS スペクトルを示した。イオンビームスパッタ蒸着法で得られたスペクトル (図 1) とほぼ同様のスペクトルが得られた。しかし、 $\text{SiO}_{2-x}$  に起因する 101 eV 付近のピークの割合は少なかった。この試料に対しても同様に酸化膜の厚さを見積もるためにシミュレーションを行ったところ、 $\text{SiO}_2$  酸化膜が 0.6 nm、 $\text{SiO}_{2-x}$  酸化膜が 0.2 nm であった。

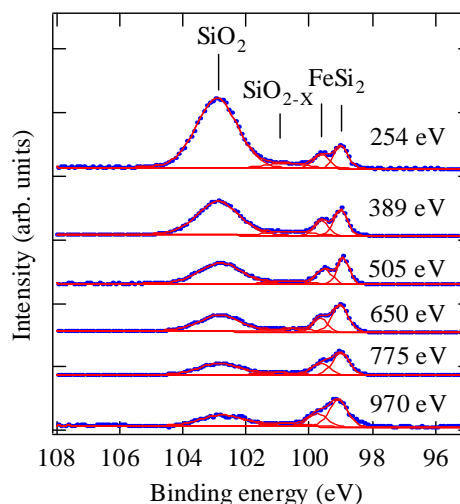


図 4 基板温度 1173 K で  $\beta\text{-FeSi}_2$  単結晶上に成膜したホモエピタキシャル膜の Si 2p XPS スペクトル

図5には、973, 1073, 1173 Kの基板温度でそれぞれホモエピタキシャル成長させて得られた膜のSi K吸収端スペクトルを示した。973及び1073 Kで成膜した膜では、ほぼ同様のスペクトルが得られ、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>単結晶のスペクトルと良く一致していた。一方、1173 Kで成膜させた膜では、1840.8 eV付近の構造に変化が見られた。従って、1173 Kでの成膜では、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>以外の何らかの構造が生成してきていることが示唆された。

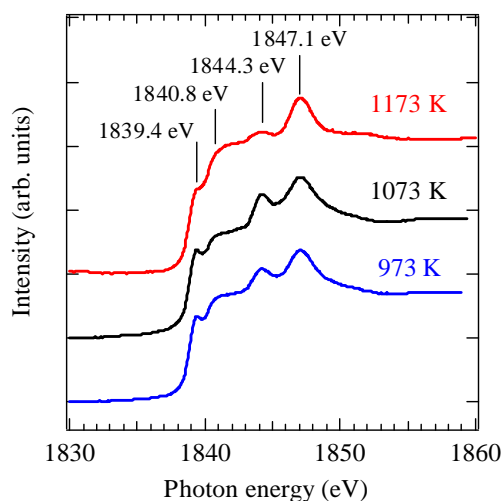


図5 基板温度 973, 1073, 1173 K で $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>単結晶上に成膜したホモエピタキシャル膜のSi L吸収端スペクトル

この1840.8 eVに現れたピークの帰属を明らかにするために、種々の組成の鉄シリサイド(Fe<sub>2</sub>Si, FeSi, FeSi<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>)を用いてSi K吸収端のスペクトルを測定した。その結果、この1840.8 eVのピークには、FeSi構造が寄与していることが推定された。図6には、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>、FeSiのSi K吸収端スペクトル及びそれらを合わせたスペクトルを示した。この合わせたスペクトルでは、1173 Kで成膜させた試料のSi K吸収端スペクトル(図5)を非常に良く再現できている。この結果から、基板温度1173 Kでのホモエピタキシャル成長では、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>だけでなくFeSi構造も膜中に形成されてしまうことが示された。原因としては、高温ではSiが表面から放出されてしまうことが考えられる。

以上、本研究では、励起X線エネルギーを変化させた光電子分光により、表面近傍の非破壊での深さ方向分析を行うとともに、X線吸収分光法によりバルクの構造の変化を調べることにより、表面の詳細な構造を明らかにすることができた。検討の結果、均質な $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>膜、単結晶及びホモエピタキシャル成長膜を得るためには、成膜時の温度の制御

が非常に重要であり、温度の制御を誤れば均質な材料を作成することが困難になることが示された。今後、今回得られた表面状態の情報を基に均質な $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>材料の開発を行うことにより、早期の $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>材料の実用化が可能になるものと期待される。

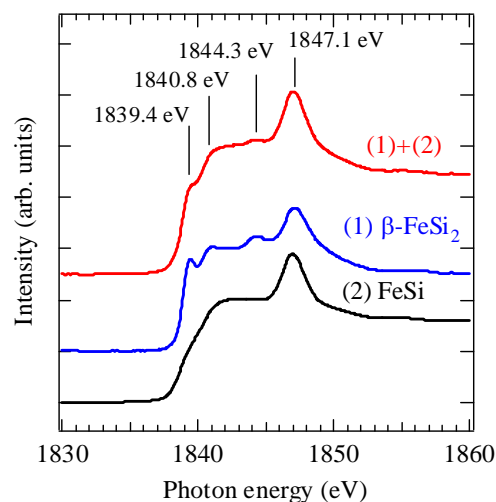


図6  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>単結晶、FeSi及びそれらを合わせたSi L吸収端スペクトル

## 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3件)

- ① F.Esaka, H.Yamamoto, 他6名, Surface characterization of homoepitaxial  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> film on  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (111) substrate by X-ray photoelectron and absorption spectroscopy, Phys. Proc. 11, 150-153 (2011). 査読有  
DOI:10.1016/j.phpro.2011.01.043
- ② F.Esaka, H.Yamamoto, 他6名, Spectroscopic characterization of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystals and homoepitaxial  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> films by XPS and XAS, Appl. Surf. Sci. 257, 2950-2954 (2011). 査読有  
DOI:10.1016/j.apsusc.2010.10.097
- ③ F.Esaka, H.Yamamoto, 他7名, X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopic study on  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> thin films fabricated by ion beam sputter deposition, Appl. Surf. Sci. 256, 3155-3159 (2010). 査読有  
DOI:10.1016/j.apsusc.2009.11.090

〔学会発表〕(計4件)

- ① 江坂、放射光を用いた材料表面の化学組成分析、第18回シリサイド系半導体研究会、2011.9.3、山形
- ② F.Esaka, H.Yamamoto, 他6名, Non-destructive depth profiling of FeSi<sub>2</sub> single crystals by synchrotron radiation excited XPS and XAS, International Vacuum Congress 18, 2010.8.25, Beijing, China
- ③ F.Esaka, H.Yamamoto, 他6名, Surface characterization of homoepitaxial β-FeSi<sub>2</sub> film on β-FeSi<sub>2</sub> (111) substrate by X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy, APAC-Silicide 2010, 2010.7.24, Ibaraki
- ④ 江坂、山本、他6名、β-FeSi<sub>2</sub>単結晶表面状態のXPS及びXASによる分析、第29回表面科学学術講演会、2009.10.27、東京

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

江坂 文孝 (ESAKA FUMITAKA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究主幹

研究者番号：40354865

### (2)研究分担者

山本 博之 (YAMAMOTO HIROYUKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：30354822