

FeSi₂合金ターゲットを用いたレーザーアブレーション法による環境考慮型半導体β-FeSi₂薄膜の作成とその微細構造

吉武, 剛
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

永元, 達也
九州大学大学院総合理工学研究科工学研究科応用物理学専攻 | 富士フィルム (株)

白石, 豪介
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

永山, 邦仁
九州大学大学院総合理工学研究科工学研究科航空宇宙工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16562>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 21 (3), pp.247-256, 1999-12. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

FeSi₂合金ターゲットを用いた レーザーアブレーション法による 環境考慮型半導体β-FeSi₂薄膜の作成とその微細構造

吉武 剛*・永元達也**

白石 豪介***・永山 邦仁†

(平成11年8月10日 受理)

Microstructure of Ecological Semiconductor β-FeSi₂ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Using an FeSi₂ Alloy Target

Tsuyoshi YOSHITAKE, Tatsuya NAGAMOTO,
Gousuke SHIRAIISHI and Kunihito NAGAYAMA

Iron disilicide thin films were prepared by pulsed laser deposition on Si (100) substrates using a FeSi₂ alloy target. Droplet-free films could be deposited at a fluence between 2 J/cm² and 4 J/cm² using the 193 nm laser. Polycrystal films of β-FeSi₂ phase could be formed even at a substrate temperature of 20°C. In addition to the β-FeSi₂ phase, the FeSi phase was observed for substrate temperatures between 400°C and 600°C. This is attributed to the mobility enhancement of Si atoms. At 700°C, the FeSi phase disappeared and β-FeSi₂ single phase films having columnar structure were grown due to the mobility enhancement of both the Fe and Si atoms. At the substrate temperatures of less than 600°C, the lattices of β-FeSi₂ were constricted due to containing many defects. At more than 700°C, they approached to the bulk values due to these defects being released. The films deposited at more than 700°C were grown epitaxially on Si (100) with the relation of β-FeSi₂ (041) or (014) || Si (220) at the beginning of deposition. As the film thickness increases, the epitaxial growth becomes disordered and finally becomes non-oriented near the film surface. For all films deposited at the various substrate temperatures, the stoichiometry was constant in the depth direction. Thus, it is suggested that Si atoms from the substrate hardly diffused into the film. The generation of iron desilicides in PLD method is also discussed.

1. はじめに

現在、各種デバイスに使われている化合物半導体には、As, In, Te等の資源寿命が非常に短いものが多量に使用されている。資源寿命は埋蔵量、生産量、リサイクル量などで決定される。埋蔵量はクラーク数と深い関係があり、クラーク数の大きい元素は多様な生体と長年接触しかつその大多数は生体中に取り込まれてきたため、生体への適合性が比較的高く、環境に対して低負荷型の物質となっている。一方、化合物半導体は主として稀少元素から構成されており、これらは毒性の高いものが多く生体適合性が低い。次世代の半導体は資源寿命の心配がなく、低環境負荷型の元素のみから構成されていることが理想である。その候補元素として、資源寿命を考える必要のない大気構成元素

(N, O)や、資源寿命の極めて長い元素 (Si, Ca, Ga) や、リサイクル率の高い元素 (Fe, Cu) が考えられる。

以上の考えに沿えば、環境考慮型の半導体としては、GaN, Cu₂O, β-FeSi₂等の多様なものが考えられる。その中でもβ-FeSi₂は、Si基板上にエピタキシャル成長可能である¹⁾、吸収係数が大きい(可視波長で~10⁻⁵ cm⁻¹)、0.85 eVのバントギャップを持つ直接遷移型の半導体²⁾³⁾であることから、Table 1に示すように次世代の半導体材料として大変注目を集めている⁴⁾。具体的な応用としては光デバイス材料⁵⁾や高効率太陽電池材料⁶⁾⁷⁾が挙げられる。また、高温領域での熱電効果が大きいことから熱電変換素子⁸⁾⁹⁾への応用も期待されている。

β-FeSi₂は高融点のFeとSiからなり、Siの反応性が高温で非常に高いために、蒸発源としてルツボは使用できず、高品質薄膜の作成が極めて困難である。現在、イオン注入法(IFS)¹⁰⁾¹¹⁾、固相熔融エピタキシー(SPE)¹²⁾¹³⁾、高周波堆積エピタキシー(RDE)¹⁴⁾¹⁵⁾、分子線エピタキシー(MBE)¹⁶⁾などの様々な方法で作成

*量子プロセス理工学専攻

**工学研究科応用物理学専攻修士課程
(現在 富士フィルム株式会社)

***量子プロセス理工学専攻修士課程

†工学研究科航空宇宙工学専攻

Table 1 Comparison of β -FeSi₂ with Si and GaAs.⁴⁾

| | Si | GaAs | β -FeSi ₂ |
|---|------------------------------------|--------------------------------|--|
| Generation | LSI | Optoelectronics | Ecological |
| Crystal Structure | Diamond | Cubic Zinc Sulfide | Orthorhombic |
| Epitaxial Growth on Si | Homo-epitaxial | Difficult (Mismatching 4 %) | Possible (Matching) |
| Optical Transition | Indirect | Direct | Direct |
| Band gap | 1.11 eV | 1.43 eV | 0.85 eV (Minimum Loss Zone of Quartz Fiber) |
| Absorption Coefficient | $> 10^3 \text{ cm}^{-1}$ | $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ | $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ |
| Optical Waveguide/ Optical Resonator | Difficult | Easy | Easy |
| Key Technology | Single Crystal Pulling up Tech. | Epitaxial Growth Tech. | Beam Tech. Handling Tech. of High Melting-Point Materials |
| Magnetic | Non | Non | Ferro? |
| Device | Electronic | Electronic, Optical | Electronic, Optical, Magnetic |
| Load for The Environment | Little | Much | Little |
| Resources Life Time | More than 100,000 years | At most 30 years | More than 100,000 years |

が試みられているが、どの作成法においても β -FeSi₂ の成長には少なくとも 450℃ の基板温度と、600℃ 以上の高温アニールが必要である。しかし、工業的応用、特に集積回路への採用を考えた場合、現在の基板温度とアニール温度では採用不可能であり、低温成長が切望されている。

近年、レーザーアブレーション (PLD) 法は様々な材料に適用され、いくつかの極めてユニークな特徴を有することが報告されている。なかでも、①従来の膜作成法に比べ基板到達エネルギーが大きいために低い基板温度での成長が可能¹⁷⁾である、②通常の膜作成法では生成しにくい相が生成しやすい¹⁸⁾、③レーザー光によってターゲットからの粒子放出を引き起こすためチャンバー内を極めてクリーンに保つことができる、④ターゲットと薄膜間の組成ずれが少ない¹⁹⁾、の特徴から、PLD 法は不純物の少ない β -FeSi₂ 相を低温基板上へ成長させるのに極めて有効であると予想される。しかし、その試みはまだ数グループ²⁰⁾²¹⁾でしかなされていない。PLD 法では生成膜の表面にターゲットから直接飛んでくると考えられる直径 1 ~ 10 μ m の粒 (ドロップレット) が堆積し、膜の特性を損なうことが知られている²²⁾。良質な電気特性を有する β -FeSi₂ 薄膜の作成には、それらの堆積をなくすことが必要不可欠である。本研究では PLD 法を用いて、まずドロップレットの付着しない作成条件を明らかにし、その条件にて Si 基板上に β -FeSi₂ 薄膜の作成を行った。そ

の結果、多結晶膜ではあるが室温基板から β -FeSi₂ 相を成長できることがわかった。さらに、基板温度に対する生成膜の構造変化から、PLD 法における鉄シリサイドの成長機構に関して考察を行った。

2. 実験方法

膜作成装置の概略を Fig. 1 (a) に示す。レーザーには ArF エキシマレーザー (波長 193nm, パルス半値幅 20ns あるいは Q-Nd : YAG レーザー (波長 1064nm, 532nm, パルス半値幅 15ns) を用いた。ターゲットにはアーク溶融法により作成した Fe と Si の組成比が 1 : 2 の FeSi₂ アモルファス合金を用いた。ターゲットへのレーザー入射角度は 45度、フルエンス F は 1 ~ 5 J/cm², くり返し周波数は 10Hz, ターゲット基板間距離は 25mm, 基板温度 T_s は 20 ~ 800℃ とし、基板には Si (100) を用いた。典型的な堆積速度 ($\lambda = 193 \text{ nm}$, $F = 4 \text{ J/cm}^2$) は 0.04nm/sec である。チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて 10⁻⁶ Torr 以下に排気した。作製した鉄シリサイド薄膜は、表面形状を走査型電子顕微鏡 (SEM), 結晶構造を広角 X 線回折法 (XRD) およびラマン分光, 組成比を X 線光電子分光 (XPS) により測定した。

また、ターゲットからの放出粒子の励起種を調べるために、マルチチャンネル発光スペクトル分析装置を用いて、Fig. 1 (b) に示すようにターゲット表面から 1 mm ごとに測定を行った。

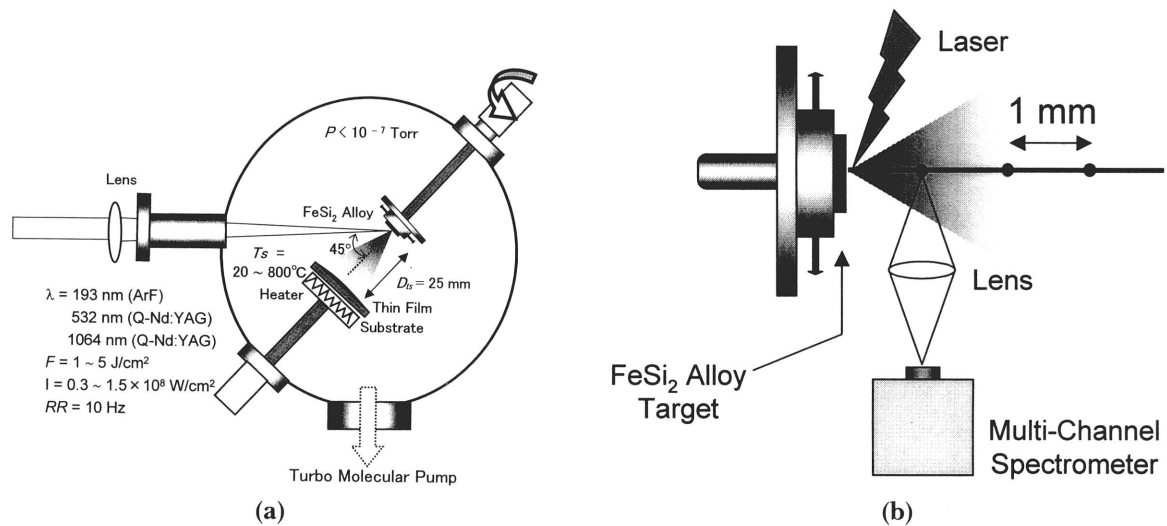


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus used for (a) film deposition and (b) emission spectrum measurement.

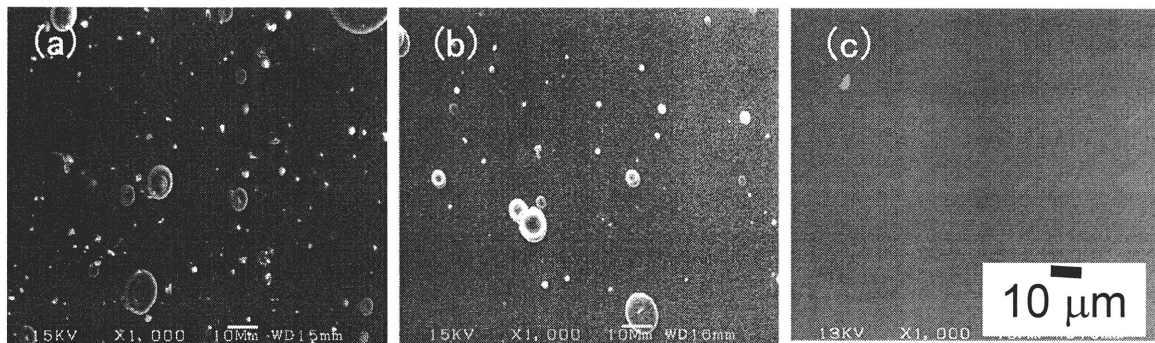


Fig. 2 SEM photographs of the films. (a) ($\lambda = 1064\text{nm}$, $F = 2\text{ J/cm}^2$), (b) ($\lambda = 193\text{nm}$, $F = 4\text{ J/cm}^2$), (c) ($\lambda = 193\text{nm}$, $F = 2\text{ J/cm}^2$).

3. 実験結果および考察

PLD 法ではほとんどの材料においてドロップレットといわれる直径 $1 \sim 10\mu\text{m}$ の粒が付着することが知られている。ドロップレットの放出はターゲット表面におけるレーザー照射後の残留熱に起因するので、その放出はレーザー波長とフルーエンスに依存すると考えられる²³⁾。そこで、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の作成を試みる前に、これらのパラメーターを変化させてドロップレットの堆積しない条件を調べた。レーザー波長が 1064nm と 532nm の場合では、Fig. 2 (a) に示すようにレーザー照射条件によらず膜表面には多数のドロップレットが観測された。一方、レーザー波長が 193nm の場合では、フルーエンス F に膜が堆積する閾値約 2 J/cm^2 とドロップレットが付着する閾値 4 J/cm^2 とが存在することが明らかになり、その間のフルーエンスを用いることにより、ドロップレットのない滑らかな膜を作成できることがわかった。実際の膜作成では、パルス毎のレーザーエネルギーのふらつきが時折 $\pm 25\%$ ほどあるために、Fig. 2 (c) に示すように膜表面にはわずか

なドロップレットが見られた。以上の結果から、レーザー波長が 193nm でレーザーフルーエンス 2 J/cm^2 のドロップレットの付着しない条件にて膜作成を行ったアブレーション現象は幾つかの異なるプロセスよりなる²⁴⁾。中でももっとも支配的なのが熱的過程と光化学的過程である。レーザー波長とレーザーフルーエンスに対するドロップレット放出の変化は、以下のように説明できる。レーザー波長が 1064nm や 532nm のように長い場合には、熱過程が支配的となる。そのため、ターゲット表面の熔融によりレーザーフルーエンスに関わらずドロップレットが放出される。一方、 193nm のように短波長の場合では、光子が高いエネルギーを持つため光化学的過程が支配的となり、エネルギーは電子状態励起による結合破壊に使われ、ターゲット表面には熱が残留しにくい。したがって、ドロップレットはレーザー波長が長い場合に比べて放出されにくい。しかし、フルーエンスが増加すると、残留熱が増加しドロップレットが放出されるようになる。

生成膜の組成を XPS により調べた。生成膜はターゲットとほぼ同様なスペクトルを示し、ターゲットと

生成膜との間には組成ずれがほとんど無いことがわかった。組成比が膜成長に強く寄与する β -FeSi₂ 薄膜作成にとって、このことは PLD 法の極めて重要な利点である。

2θ スキャンおよび 2θ - θ スキャンで測定された生成膜の X 線回折パターンを Fig. 3 (a) と (b) にそれぞれ示す。室温基板では β -FeSi₂ の (222), (041), (333), (006), (444) 面からの回折ピークが観測され、 β -FeSi₂ の室温成長が実現されている。これらの回折パターンは、基板温度が室温から 300°C の範囲では基板温度に対してほとんど変化しない。400°C になると、 β -FeSi₂ の回折ピークに加えて、FeSi の (210) 面からの回折ピークが観測されるようになる。500°C と 600°C では、さらに FeSi の (110) と (211) 面からの回折ピークが観測される。このように 400°C から 600°C の基板温度では FeSi が生成する。FeSi の生成は他の作成法の場合²⁵⁾と同様に、Si 原子の膜中の移動度が高まったことが原因と考えられる²⁶⁾。700°C 以上では、FeSi の回折ピークは観測されなくなり、 β -FeSi₂ の (220) と (440) 面からの回折ピークが強く観測されるようになる。基板温度が 400°C から 600°C の間では、Si 原子のみが膜中をマイグレートするために、 β -FeSi₂ よりも容易に

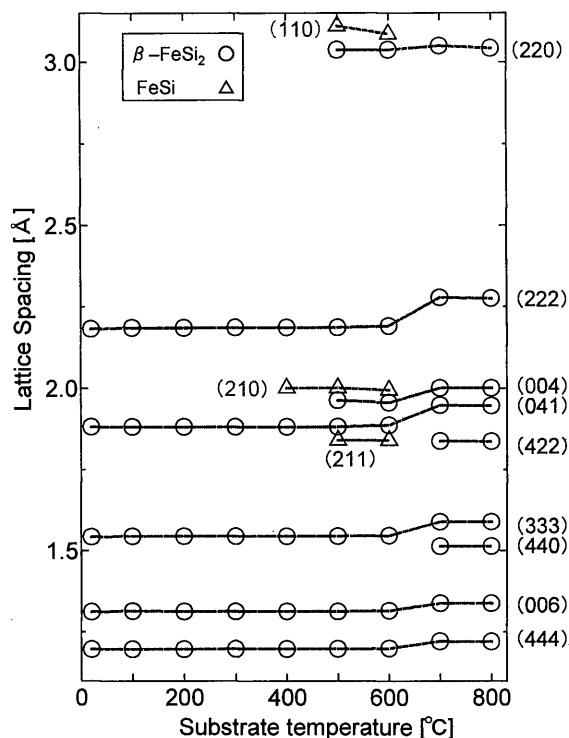


Fig. 4 Dependence of the lattice spacing on the substrate temperature. The spacing was estimated from the X-ray diffraction peaks.

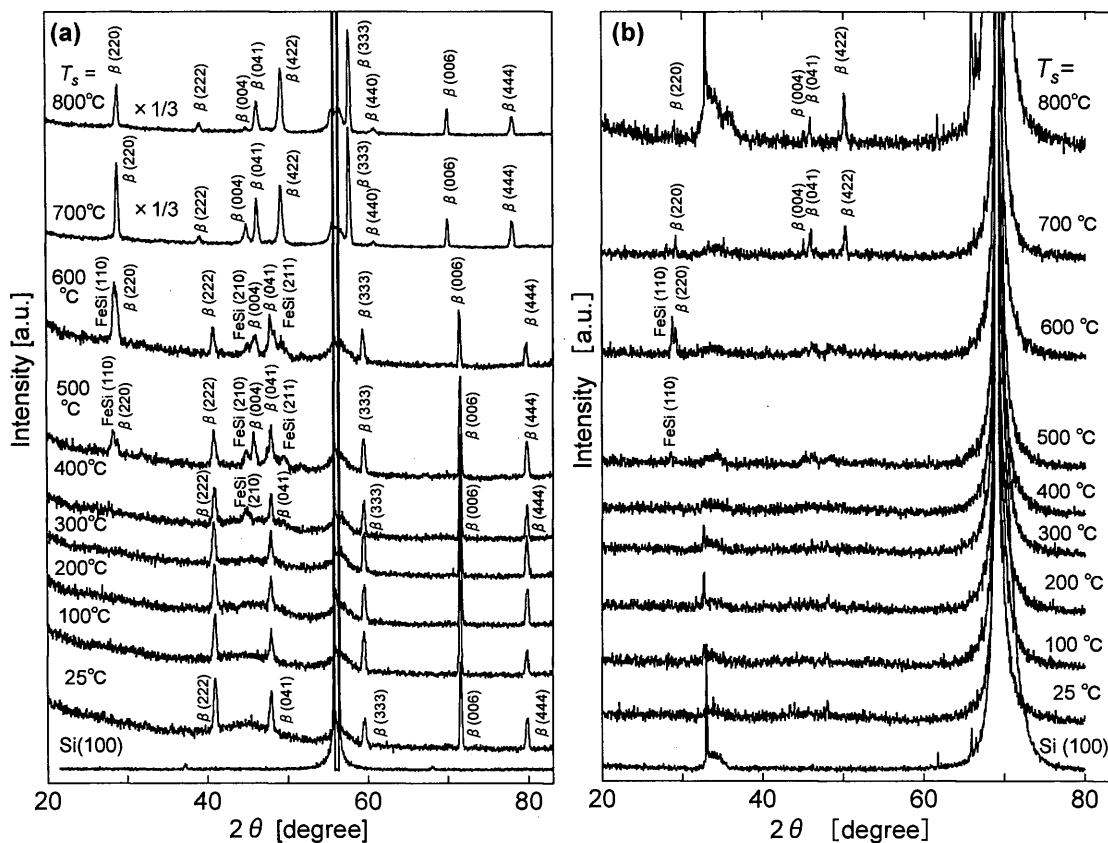


Fig. 3 Change in X-ray diffraction patterns, which were measured by (a) grazing incidence method of a incidence angle of 4 degree and (b) 2θ - θ scan, for various substrate temperatures.

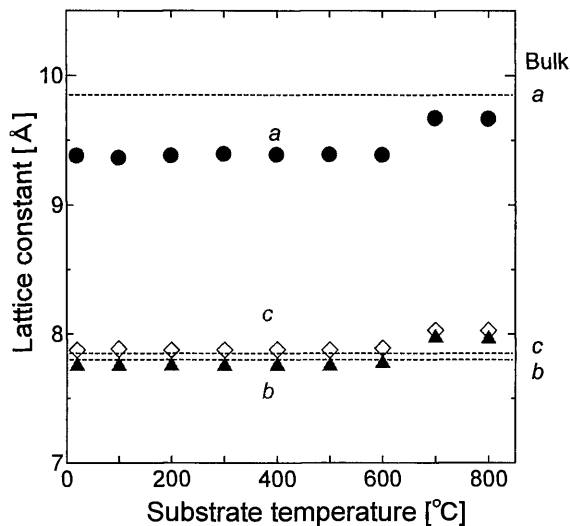


Fig. 5 Dependence of the lattice constants of β -FeSi₂ on the substrate temperature.

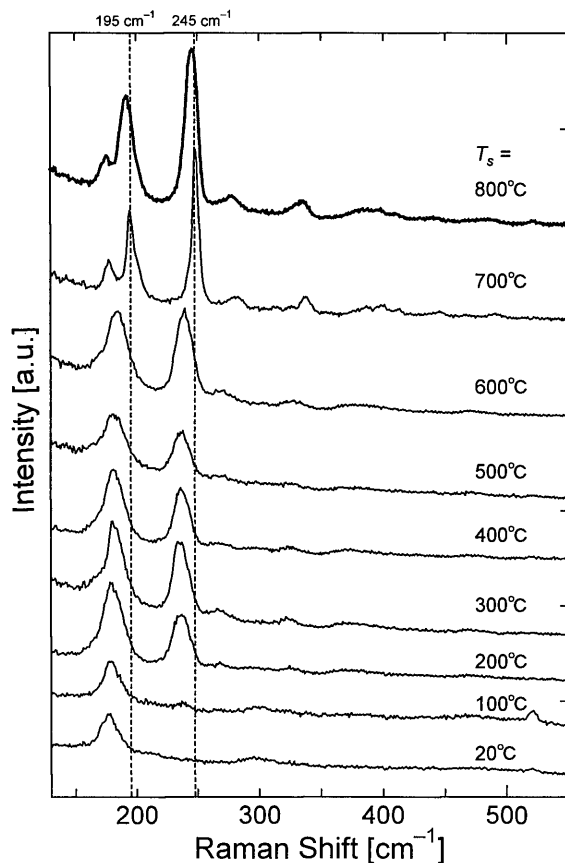


Fig. 6 Change in the Raman spectrum pattern of the deposited films for various substrate temperatures.

生成する FeSi の結晶子が析出し、一方、700°C 以上では、Si のみならず Fe の移動度も高まるので、基板到達粒子の組成比すなわち Fe と Si が 1 : 2 のときの安定相である β -FeSi₂ が生成すると考えられる。

Fig. 3 (a) からわかるように、いくつかのピークの

位置は基板温度に対して変化している。Fig. 4 に回折ピーク位置から見積もられた面間隔の基板温度に対する変化を示す。 β -FeSi₂ の面間隔は基板温度が 600°C と 700°C の間で急激に変化している。この間の基板温度を境にして、膜の成長プロセスが変化していると考えられる。以上の面間隔を用いて求められた格子定数の基板温度に対する変化を Fig. 5 に示す。600°C 以下の基板温度では、格子定数 *b* と *c* はほぼバルク値に等しく、その一方で *a* はバルク値に比べて非常に小さい。格子は縮んでおり、 β -FeSi₂ が多数の格子欠陥を含んでいることを示唆している。基板温度が 700°C 以上では、格子定数は増加する、すなわち格子は膨らんでいる。これは、基板温度の上昇により Si と Fe 原子の移動性が高まり、格子欠陥が減少したことに因ると考えられる。

基板温度に対する生成膜のラマンスペクトルパターンの変化を Fig. 6 に示す。基板温度が 100°C 以下で作成された膜では、181cm⁻¹ に β -FeSi₂ に起因するピークが観測される。200°C 以上では、 β -FeSi₂ に起因するさらにもうひとつのピークが 239cm⁻¹ に観測されるようになる。これらのピーク位置は他の報告値よりも約 10⁻¹cm も小さい。さらに、181cm⁻¹ ピークと 239cm⁻¹ ピークの半値全幅はそれぞれ 19cm⁻¹、15cm⁻¹ と他の報告値に比べて極めて大きい。これらのことは、 β -FeSi₂ の結晶子中に多数の格子欠陥が含まれていることを示している。基板に堆積した粒子の表面移動性は基板温度に強く依存する。したがって、 β -FeSi₂ 格子の不完全性は基板温度の上昇とともに改善されると予想される。しかし、ピーク位置もピーク幅も 600°C 以下では基板温度に依らない。したがって、 β -FeSi₂ 結晶子の成長は、格子の完全性を含めて、600°C 以下では基板温度にほとんど依存しないと考えられる。薄膜の成長を決定付ける主なファクターは、一般的に基板温度と基板到達粒子の状態(励起種、クラスターサイズ)である。 β -FeSi₂ の成長は基板温度にほとんど依らないことから、レーザーアブレーション法に特有な高エネルギーな粒子堆積が、 β -FeSi₂ の低温成長に大きく寄与していると考えられる。700°C 以上で作成された膜のラマンスペクトルは、600°C 以下で作成された膜のものと明らかに異なり、 β -FeSi₂ に起因する多くのピークが観測されるようになる。さらに、ピーク幅は減少し 181cm⁻¹ ピークは 2 つに分かれ、ピーク位置は他の報告値に近づく。これらは、700°C 以上で作成された β -FeSi₂ 膜では格子欠陥が減少して格子の完全性が向上したことを示唆している。実際に、Fig. 7 に示すように高分解能ラマンスペクトル測定では、 β -FeSi₂ 膜に起因する多数のピークが観測され、格子の完全性が高まっていることが分かる。

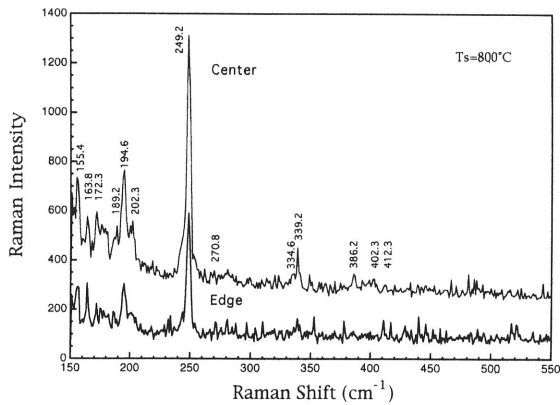


Fig. 7 Raman spectrum pattern of films deposited at substrate temperature of 800°C measured using the high resolution Raman spectroscopy equipment.

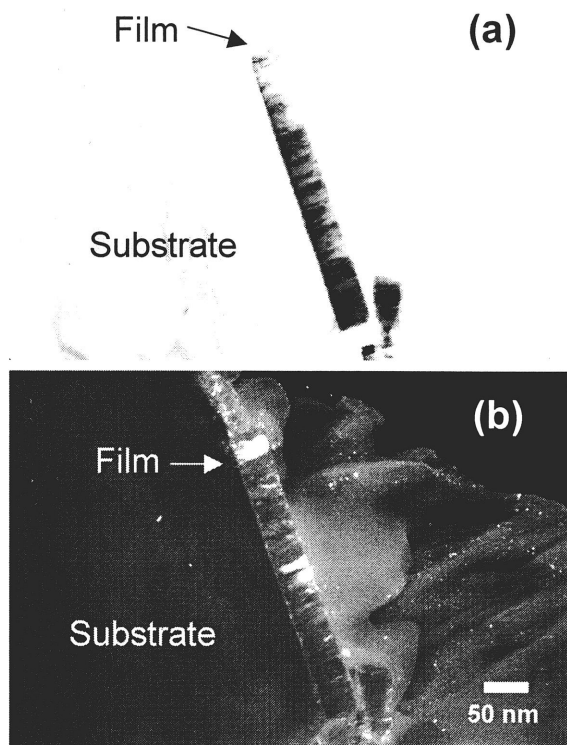


Fig. 8 Typical TEM images of films deposited at substrate temperature of 700°C. (a) bright field (b) dark field

上述したX線回折とラマンスペクトルの測定結果から、膜の微細構造が基板温度に対して変化していることが示唆された。そこで、膜構造の変化を透過型電子顕微鏡を用いて調べた。Fig. 8に、基板温度700°Cで作成した膜の典型的な断面TEM写真を示す。低い基板温度で作成された膜は、X線回折とラマンスペクトル測定で β -FeSi₂の結晶成長が確認されたにもかかわらず、明白なグレイン構造は観測されなかった。 β -FeSi₂の結晶子径がきわめて小さいか、あるいは、 β -FeSi₂の結晶子はTEM試料の作成時にArイオンの照射によって破壊されたと考えられる。700°C以上の基板温

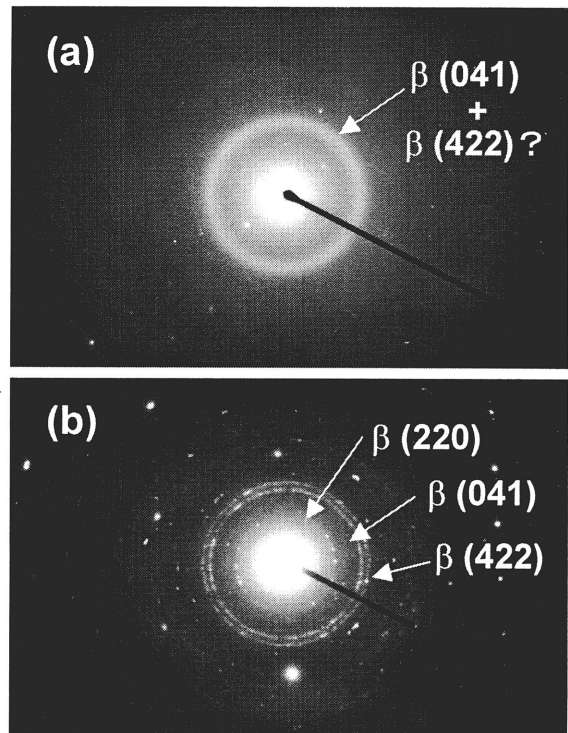


Fig. 9 Typical electron diffraction patterns of films deposited at substrate temperatures of (a) 20°C and (b) 700°C.

度で作成された膜は、Fig. 8に示すように柱状構造を示した。基板温度が20°Cと700°Cで作成された膜の電子線回折パターンをFig. 9(a), (b)にそれぞれ示す。基板温度が20°Cで堆積された膜では、 β -FeSi₂の(041)あるいは(042)面からと思われる弱いリングからなるハローライクな回折パターンが観測された。一方、700°Cで堆積された膜では、 β -FeSi₂のさまざまな面からのスポッティなリングが観測された。X線回折とラマンスペクトルの測定結果と対比させると、700°C以上での格子欠陥の減少は、膜構造の柱状成長への変化にうまく対応している。700°C以上では、Si原子とFe原子の移動度がともに高まり、結晶成長するのに十分な距離を膜中で移動できるようになる。主にそのことにより β -FeSi₂膜は生成したと考えられる。したがって、700°C以上での β -FeSi₂の成長過程は、膜中でのFeとSi原子の拡散を利用した他の膜作成法^{(2)–(5)(21)}と極めて類似している。

β -FeSi₂はSi(100)と(111)にエピタキシャル成長できることが知られているが、本研究で得られた膜はすべての基板温度に対して多結晶膜が得られた。しかし、ガラス基板に作成された膜に比べてきわめて強い回折ピークを示し、基板の効果が示唆された。また、Si基板から生成膜へのSi原子の拡散は、IBD法など多くの膜作成法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾で、組成比を含めて β -FeSi₂の形成に強く寄与することが知られている。そこで、生成

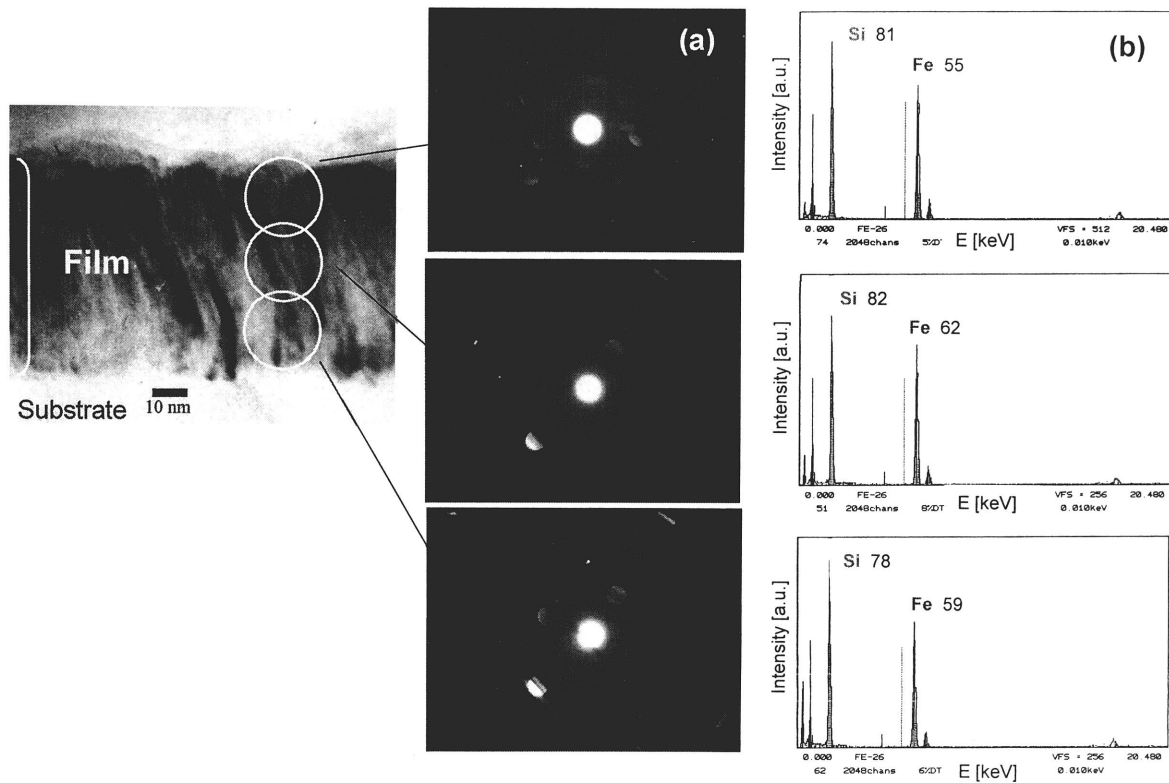


Fig. 10 Change of (a) electron diffraction patterns and (b) EDX patterns for the depth direction. Both of these were measured with a selected-area method, of the films deposited at substrate temperature of 700°C.

膜の膜厚方向の結晶構造および組成比の変化を、微小領域透過型電子線回折法および微小領域 EDX 法によりそれぞれ調べた。

Fig. 10 (a) に、700°C で作成された膜の 3 つの異なる深さにおける TED パターンを示す。上述したように、生成膜は柱状構造を示す。基板付近で測定された TED パターンは、 β -FeSi₂ の (041) 面あるいは (014) 面とそれに関連する面からの回折スポットからなる。これらのスポットは Si 基板の (220) とそれに関する回折スポットに重なっていることから、 β -FeSi₂ は基板付近では β -FeSi₂ (041) or (014) \parallel Si (220) の関係でエピタキシャル成長している。このエピタキシャル関係は他の作成法でも報告されている²⁷⁾が稀である。Si (100) を用いた大部分のグループは、 β -FeSi₂ (100) \parallel Si (001) のエピタキシャル成長を報告している²⁸⁾。膜厚方向の中ごろでは、 β -FeSi₂ のさまざまな面からの回折スポットが観測されるようになり、エピタキシャル成長が乱れ始めている。膜の表面付近では、さらに多くの回折スポットが観測されるようになり、ほぼ無配向になっている。以上の結果から、 β -FeSi₂ は基板付近では β -FeSi₂ (041) or (014) \parallel Si (220) の関係でエピタキシャルし、膜厚の増加とともに配向は乱れ、膜表面付近では無配向になることがわかった。

Fig. 10 (b) に、700°C で作成された膜の 3 つの異なる

深さにおける EDX スペクトルパターンを示す。Si と Fe のピークの強度比は、膜厚に対して一定である。したがって、Si と Fe の組成比は膜厚方向に対してほぼ一定であると考えられる。700°C 以上の基板温度では、基板を構成する Si 原子は、移動度が高まるために堆積膜へ拡散可能となる。実際にこのことを利用して、Fe ターゲットを用いたレーザーアブレーション法により Si 基板上へ β -FeSi₂ の形成に成功している²³⁾。本研究ではターゲットに Fe と Si の組成比が 1:2 の FeSi 合金ターゲットを用いており、組成ずれなく Fe と Si が基板に堆積する。その結果、この温度域の安定相である β -FeSi₂ が生成し、基板からは Si 原子は拡散しないと考えられる。言い換えれば、FeSi 合金ターゲットを用いたレーザーアブレーション法では、組成比調整された基板到達粒子のみを用いて、状態図に従って β -FeSi₂ を形成可能であり、基板から Si 原子の拡散はほとんど起こらない。

基板到達粒子の励起状態およびクラスターサイズを調べるために、アブレーションプルームの発光スペクトル分析を行った。ターゲットからの距離に対する発光スペクトルの変化を Fig. 11 に示す。ターゲットから 0 ~ 5 mm の測定点では、制動放射による連続的なスペクトルが観測され、高温なプラズマが発生していることがわかる。大部分の発光ピークは Fe あるいは Si

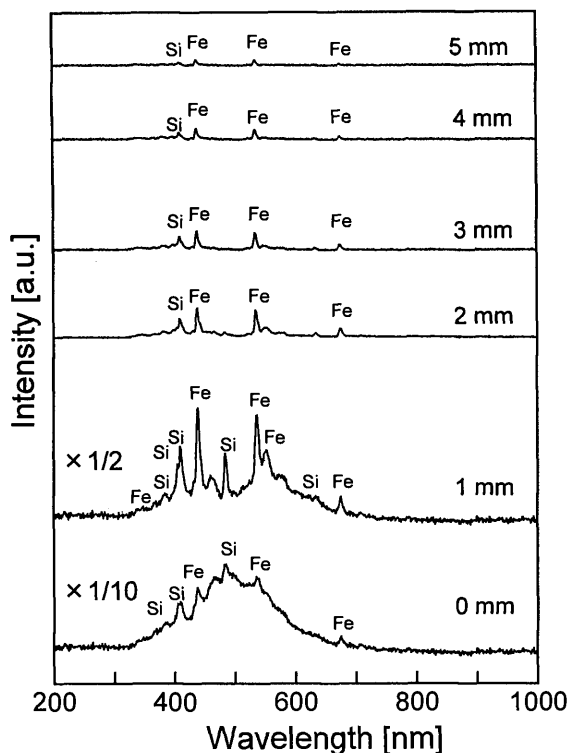


Fig. 11 Change in the emission spectrum of the ablation plume for various distances from the target surface.

で同定することができた。FeSi 合金ターゲットからの放出粒子は原子状に解離し、高い内部エネルギーを有している。さらに、他のターゲット材料の場合と同様に、放出粒子は高い運動エネルギーを有していると考えられる²⁹⁾。これらのことは β -FeSi₂ の低温成長の鍵と考えられ、また他の作成法との明白な違いである。

以上に述べた膜の評価と発光スペクトル分析の結果を用いて、膜の成長プロセスに関して考察を行った。 β -FeSi₂ の成長モデルは、他のいくつかの作成法では提案されているが³¹⁾、レーザーアブレーション法に対してはまだない。このモデルの概念図を Fig. 12 に示す。

20℃から300℃の基板温度では、小さな結晶子からなる β -FeSi₂ 膜が生成する。この温度域では、Si 原子および Fe 原子ともに移動度は小さく、膜中をマイグレート出来ない。したがって、 β -FeSi₂ 結晶子の生成はレーザーアブレーション法に特有の高エネルギー粒子付着に起因する。ただし、基板到達粒子の Fe と Si の比が1:2になっていることが β -FeSi₂ の生成には極めて重要である。これらの2つの条件が揃うことにより β -FeSi₂ の低温成長は実現されている。

400℃から600℃の基板温度では、FeSi の結晶子が β -FeSi₂ に加えて生成する。この温度域では、他の作

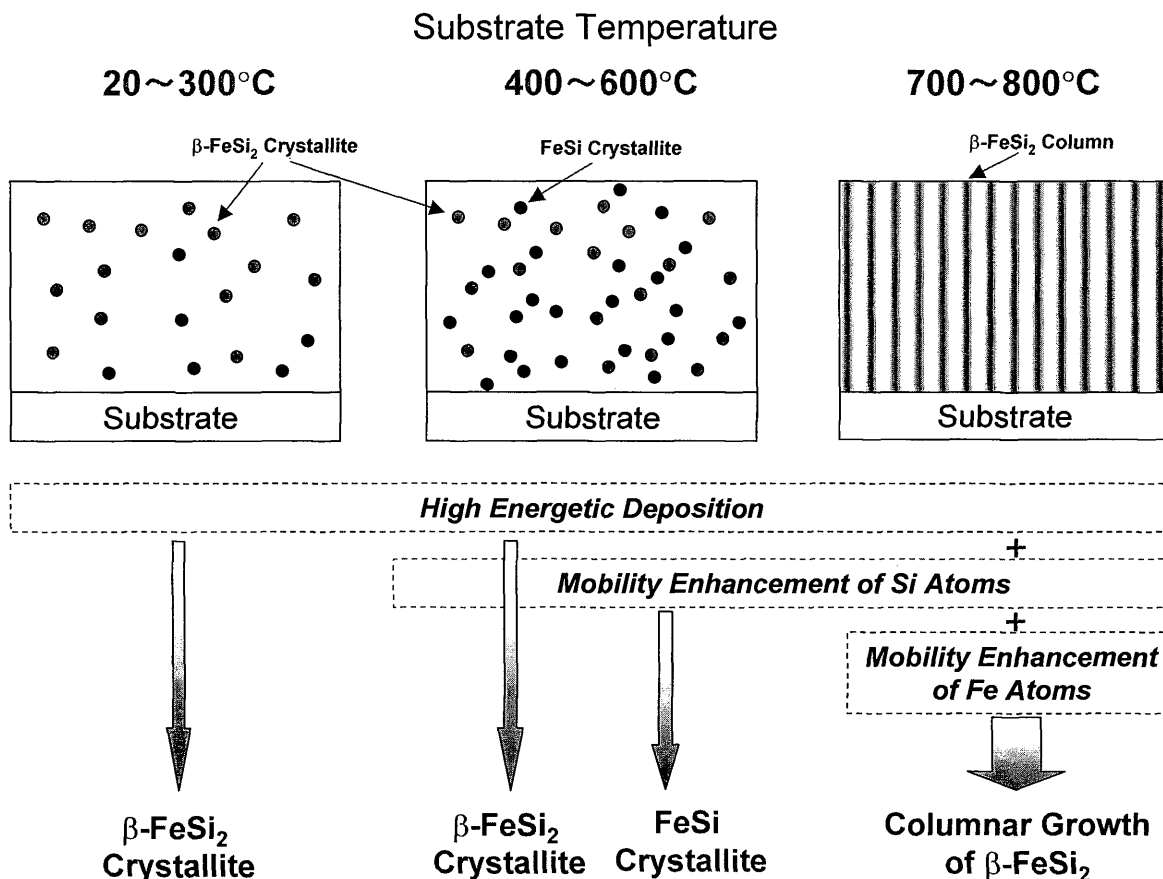


Fig. 12 Illustration of the iron disilicide growth in pulsed laser deposition using a FeSi alloy target for various substrate temperatures.

成法においても同様に FeSi の生成が報告されている。したがって、FeSi の生成は、レーザーアブレーション法に特有なものではなく、他の作成法と同様な生成過程によるものと考えられる。この温度域では、Si 原子の移動度が結晶成長するのに十分なレベルまで高まる。一方、Fe 原子の移動度は Si に比べて極めて小さい。そのために、幅広い組成幅を持ち、かつ β -FeSi₂ よりも容易に生成しやすい FeSi が、Si 原子が移動できるために生成すると考えられる。 β -FeSi₂ の結晶子は、20℃から300℃の基板温度の場合と同様に生成する。

700℃以上の基板温度では、 β -FeSi₂ が柱状成長する。他の作成法では、この温度域にて β -FeSi₂ が生成する。この原因としては、この温度域では Si 原子のみならず Fe 原子の移動度も高まるためと考えられる。レーザーアブレーション法においては、このことと、低い基板温度の場合と同様に高エネルギー粒子付着が、 β -FeSi₂ の生成に寄与している。この温度域では前者が支配的であると考えられる。柱状成長は、大部分の場合、堆積速度が高すぎることに起因している。本研究での堆積速度は 0.04nm/s である。しかし、パルスレーザーを用いたレーザーアブレーション法では、長くとも 10 μ s の間で膜堆積が終わる。したがって、実質の膜堆積速度は少なくとも 400nm/s と見積もられる。この値は一般的なエピタキシャル成長で設定する堆積速度に比べて数桁は大きい。この値にもかかわらず、基板付近ではエピタキシャル成長していることから、膜堆積速度を減少させることにより β -FeSi₂ のエピタキシャル成長を実現できると考えられる。

4. 結 論

鉄シリサイド薄膜を FeSi₂ 合金ターゲットを用いたレーザーアブレーション法により作成した。ドロップレットの堆積しない膜を、波長 193nm のレーザーを用いて 2~4 J/cm² のフルエンスで作成できることがわかった。ターゲットから堆積膜への組成ずれはほとんどなく β -FeSi₂ の多結晶膜を室温成長することが出来た。FeSi が 400~600℃の基板温度域で β -FeSi₂ に加えて生成し、これは堆積膜中の Si 原子のみの移動度の増加に起因すると考えられる。700℃以上では、Si 原子のみならず Fe 原子の移動度も増加するために FeSi は生成しなくなり、 β -FeSi₂ が柱状に成長する。 β -FeSi₂ の格子は 600℃以下では格子欠陥のために縮んでいるが、700℃以上では格子欠陥の減少とともに格子は膨らみバルク値に近づく。基板温度が 700℃以上で作成した膜は、膜の堆積初期段階では β -FeSi₂ (041) or (014) || Si (220) の関係でエピタキシャル成長し、堆積が進むとともに配向は乱れ、膜表面付近で

は無配向になる。膜堆積速度を減少させることにより、膜堆積全体にわたってエピタキシャル成長は可能になると考えられる。アブレーションルームの発光スペクトル分析から、ターゲットからの放出粒子は主に高エネルギーな Si 原子および Fe 原子であることがわかった。それ故、レーザーアブレーション法による β -FeSi₂ の低温成長は、これら高エネルギー粒子の基板付着によって実現されていると考えられる。低温成長された β -FeSi₂ は多数の格子欠陥を含むが、300℃以下のアニールを行うことにより、結晶構造は改善できると考えられる。一方、400℃~600℃のアニールでは、Si 原子の移動度のみが急激に高まるため、FeSi が析出してしまうと予想される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益なご意見、ご討論を頂きました大阪府立大学総合科学部・前田佳均助教授と埼玉大学大学院理工学研究科三宅潔教授に心より感謝いたします。膜作成用真空装置の製作に際して大変多くのパーツをお譲り下さった九州大学大学院総合理工学研究科の森永健次教授に心から感謝いたします。Si 基板を提供下さった住友金属工業株式会社シックス事業本部の津屋様に心より感謝いたします。ArF エキシマレーザーは九州大学電離気体実験施設のものを使用した。電離気体実験施設での実験において種々ご協力頂いた九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻の Mark Bowden 助教授、梶原寿了助教授、内野喜一郎教授、村岡克己教授、ならびに同実験施設の方々から感謝致します。ラマンスペクトルの測定には、九州大学中央分析センターのレーザーラマン分光光度計を利用した。測定の際にご指導頂いた九州大学大学院総合理工学研究科の坂本寛助手に謝意を表します。透過型電子顕微鏡の観察用試料の作成に関して御助言・御協力いただきました九州大学大学院総合理工学研究科の板倉賢講師、桑野範之教授、沖憲典教授ならびに沖研究室の方々に深く感謝いたします。透過型電子顕微鏡は九州大学超高压電子顕微鏡室のものを使用した。観察にご協力頂いた田中鏝士技官、真鍋武志技官に感謝致します。膜厚測定器は九州大学機能物質科学研究所の今石研究室のものを使用させて頂いた。お世話になりました同研究室の秋山泰伸助手、今石宣之教授に深く感謝致します。マルチチャンネル発光スペクトル測定装置は九州大学大学院工学研究科今坂研究室のものを使用させて頂いた。ご協力下さった平川靖之助手、今坂藤太郎教授に心から感謝いたします。

本研究の一部は、九州大学総理工奨励研究費、(財)吉田学術研究教育振興会助成金、日本学術振興会科学研究費補助金によりなされたものである。

参 考 文 献

- 1) J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson, R. G. Long, Y. Xinghua, G. Bai, M-A. Nicolet, and M. Nathan, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2126 (1990).
- 2) N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B42**, 7148 (1990).
- 3) R. Eppenga, *J. Appl. Phys.*, **68**, 3027 (1990).
- 4) 牧田雄之助, 日本物理学会誌, Vol. 53, 859 (1998).
- 5) K. Lefki and P. Muret, *J. Appl. Phys.*, **74**, 1138 (1993).
- 6) D. N. Leong, M. A. Harry, K. J. Reeson and K. P. Homewood, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1649 (1996).
- 7) Z. Yang, G. Shao and P. Homewood, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1784 (1996).
- 8) M. Kombayashi, K. Hijikata and S. Ido, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 331 (1991).
- 9) M. Kombayashi, H. Hijikata and S. Ido, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 563 (1991).
- 10) D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson and K. P. Homewood, *Nature*, **387**, 686 (1997).
- 11) Y. Maeda, T. Fujita, T. Akita, K. Umezawa, K. Miyake, *MRS Symp. Proc.*, **486**, 329 (1998).
- 12) C. A. Dimitriadis and J. H. Werner, *J. Appl. Phys.*, **68**, 93 (1990).
- 13) D. H. Tassis et al., *Appl. Surf. Sci.*, **102**, 178 (1996).
- 14) A. H. Reader, J. P. W. B. Dushateau, J. Timmers, F. J. G. Hakkens, *Appl. Surf. Sci.*, **73**, 131 (1993).
- 15) L. Wang, L. Qin, Y. Zheng, W. Shen, X. Chen, X. Lin, C. Lin, S. Zou, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3105 (1994).
- 16) H. Sirringhaus, N. Onda, E. Müller-Gubler, P. Müller, R. Stalder and H. von Känel, *Phys. Rev.*, **B47**, 10567 (1993).
- 17) J. P. Zheng and H. S. Knok, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1 (1993).
- 18) G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Taylor, and R. Clarke, *Phys. Rev.*, **B43**, 6816 (1991).
- 19) P. Tiwari, M. Bahtnagar, R. Dat, and J. Narayan, *Mater. Sci. Eng.*, **B14**, 23 (1992).
- 20) C. H. Olk, O. P. Karpenko, S. M. Yalisove, G. L. Doll and J. F. Mansfield, *J. Mater. Res.*, **9**, 2733 (1994).
- 21) Z. Liu, M. Okoshi and M. Hanabusa, *J. Vac. Sci. Technol.* **A17**, 619 (1999).
- 22) D. Lubben, S. A. Barnett, K. Suzuki, S. Gorbatkin, and J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3** (4), 964 (1985).
- 23) M. Okoshi, M. Hanabusa and K. Miyake, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L108 (1997).
- 24) D. B. Chrisey and G. H. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", Wiley-Interscience, 1994.
- 25) W. K. Chu, S. S. Lau, J. W. Mayer, H. Müller and K. N. Tu, *Thin Solid Films*, **25**, 393 (1975).
- 26) Le Thanh Vinh, J. Chevrier and J. Derrien, *Phys. Rev.* **B46**, 15946 (1992).
- 27) H. U. Nissen, E. Müller, H. R. Deller and H. von Känel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **150**, 395 (1995).
- 28) J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson, R. G. Long, Y. Xinghua, G. Bai, M. A. Nicolet and M. Nathan, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2126 (1990).
- 29) K. Scott, J. M. Huntley, W. A. Phillips, J. Clark and J. E. Field, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 922 (1990).