

JAERI-Conf
2002-014



JP0350096



「2002年シリサイド系半導体・夏の学校」研究会

2003年 1月

(編) 山口 憲司・山本 博之・北條 喜一・鶴殿 治彦*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

「2002 年シリサイド系半導体・夏の学校」研究会

2002 年 8 月 5 日～8 月 6 日、日本原子力研究所東海研究所
共催: (社)応用物理学会シリサイド系半導体と関連物質研究会

日本原子力研究所東海研究所物質科学部

(編) 山口 憲司・山本 博之・北條 喜一・鶴殿 治彦*

(2002 年 11 月 8 日受理)

シリサイド系化合物は、環境に負荷を与えない新しい半導体材料として内外で注目を集めている。本研究会は、平成 14 年 8 月 5、6 日の両日、原研東海研究所の先端基礎研究交流棟大会議室において開催された。1 件の招待講演を皮切りに、10 件の口頭発表と 20 件のポスターによる発表が行われ、約 70 名に及ぶ出席者により活発な討論を行いつつ盛況のうちに全日程を終了した。本編はその報告書である。

Summer Seminar on "Silicide Semiconductors" 2002

August 5-6, 2002

Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai Research Establishment

co-organized by

Professional Group of "Semiconducting Silicides and Related Materials",
The Japan Society of Applied Physics

(Eds.) Kenji YAMAGUCHI, Hiroyuki YAMAMOTO, Kiichi HOJOU and Haruhiko UDONO *

Department of Materials Science
Tokai Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 8, 2002)

Some silicides are known to be promising as new types of semiconductor, being less hazardous to the environment than conventional compound semiconductors. This seminar was held at Advanced Science Research Center in JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) - Tokai on August 5th and 6th, 2002, where 1 invited lecture, 10 oral and 20 poster presentations were given. It was successfully carried out with the official participants reaching as many as 70 people, with plenty of fruitful discussion. This summary is the proceedings of the seminar.

The authors would like to thank all the staff members of the Department of Materials Science and the participants for their support.

Keywords: Silicides, Semiconductors, Environmentally-friendly Semiconductors, Compound Semiconductors, New Materials

* Ibaraki University

目 次

1. シリコン系ヘテロ超構造技術の進展とそのデバイス応用 -----	1
九州大学 宮尾 正信	
2. $\beta\text{-FeSi}_2$ の吸収特性 -----	3
茨城大学 鶴殿 治彦	
3. Si 基板前処理の鉄シリサイド形成過程への影響 -----	6
茨城大学 1), 日本原子力研究所 2) 原口 雅晴 ¹⁾ , 山本 博之 ²⁾ , 山口 憲司 ²⁾ , 斎藤 健 ²⁾ , 五十嵐 慎一 ²⁾ , 北條 喜一 ²⁾	
4. Ge 添加による $\beta\text{-FeSi}_2$ 固相成長層の歪み制御 -----	8
九州大学 佐道 泰造, 尾渡 正和, 村上 裕二, 権丈 淳, 由利 彰崇, 吉武 剛, 宮尾 正信	
5. 鉄シリサイド成長初期過程のTEM観察 -----	10
物質・材料研究機構 田中 美代子, 韓 明, Zhang Qi, 竹口 雅樹, 古屋 一夫	
6. アモルファスライク鉄シリサイド半導体の水素化 -----	12
九州大学 1), 大阪府立大学 2) 吉武 剛 ¹⁾ , 由利 彰崇 ¹⁾ , 永山 邦仁 ¹⁾ , 前田 佳均 ²⁾ , 佐道 泰造 ¹⁾ , 宮尾 正信 ¹⁾	
7. PLD法を用いた鉄シリサイド薄膜作製の試み -----	14
東京都立科学技術大学 1), 東京大学 2) 片寄 淳 ¹⁾ , 大内 雅之 ¹⁾ , 土生津 隆 ¹⁾ , 菅原 宏治 ¹⁾ , 岸 真人 ²⁾ , 五十嵐 考俊 ²⁾ , 土屋 昌弘 ²⁾	
8. イオン線照射による $\beta\text{-FeSi}_2$ 固相成長の促進 -----	16
九州大学 村上 裕二, 権丈 淳, 佐道 泰造, 吉武 剛, 宮尾 正信	
9. 放射光を用いたXPSによる $\beta\text{-FeSi}_2$ 表面の非破壊深さ方向分析 -----	20
日本原子力研究所 1), 茨城大学 2), 産業技術総合研究所 3) 斎藤 健 ¹⁾ , 山本 博之 ¹⁾ , 山口 憲司 ¹⁾ , 五十嵐 慎一 ¹⁾ , 原口 雅晴 ²⁾ , 今村 元泰 ³⁾ , 松林 信行 ³⁾ , 田中 智章 ³⁾ , 島田 広道 ³⁾ , 北條 喜一 ¹⁾	

10. 鉄シリサイド形成過程の電子顕微鏡観察 -----	27
日本原子力研究所 1), 茨城大学 2)	
五十嵐 慎一 ¹⁾ , 原口 雅晴 ²⁾ , 相原 純 ¹⁾ , 斎藤 健 ¹⁾ , 山口 憲司 ¹⁾ , 山本 博之 ¹⁾ , 北條 喜一 ¹⁾	
11. IBSD 法における β -FeSi ₂ 膜の結晶構造と Fe ₂ Si 蒸着膜厚との関係 -----	33
石川県工業試験場 1), 茨城大学 2), 日本原子力研究所 3)	
部家 彰 ¹⁾ , 原口 雅晴 ²⁾ , 山本 博之 ³⁾ , 斎藤 健 ³⁾ , 山口 憲司 ³⁾ , 北條 喜一 ³⁾	
12. 対向ターゲット式 DC スパッタリング法によるアモルファスライク FeSi ₂ 薄膜の作製 とその基本特性 -----	39
九州大学	
由利 彰崇, 吉武 剛, 永山 邦仁, 佐道 泰造, 宮尾 正信	
13. レーザーアブレーション法によるアモルファス FeSi _x 薄膜の作製とその評価 -----	41
九州大学	
矢田部 学, 吉武 剛, 永山 邦仁	
14. FeSi ₂ / Si(001) スパッタ薄膜におけるエピ成長過程の TEM 観察 -----	43
九州大学	
福山 智大, 板倉 賢, 桑野 範之	
15. レーザーアブレーション法による Fe ₃ Si 強磁性薄膜の作製 -----	45
九州大学	
中垣内 大, 吉武 剛, 永山 邦仁	
16. 高圧下における β -FeSi ₂ 反射・吸収スペクトル -----	47
岡山理科大学	
住田 行常, 財部 健一, 森 嘉久, 寺西 良太	
17. β -FeSi ₂ のフォトルミネセンスの温度依存性 -----	49
岡山理科大学	
櫻又 英憲, 財部 健一, 森 嘉久, 寺西 良太	
18. Sn溶媒から成長した鉄シリサイド結晶の電気的特性評価 -----	51
茨城大学	
村松 和剛, 鵜殿 治彦, 菊間 勲	
19. サファイア基板上への鉄シリサイド膜の成長 -----	53
茨城大学	

福山 修二, 勝俣 敏伸, 鵜殿 治彦, 菊間 獅

プログラム	55
参加者リスト	58

Contents

1. Recent Progress of Silicon-based Heterostructure Technologies for Novel Devices	1
M. Miyao (Kyushu Univ.)	
2. Optical Absorption Properties of β -FeSi ₂	3
H. Udono (Ibaraki Univ.)	
3. Influence of Treatment of Si for Iron Silicide Formation Process	6
M. Haraguchi (Ibaraki Univ.) et al.	
4. Effects of Ge Doping on Lattice Modulation of β -FeSi ₂ Film	8
T. Sadoh (Kyushu Univ.) et al.	
5. In-situ TEM Observation of the Formation Process of Fe Silicide	10
M. Tanaka (National Institute for Materials Science) et al.	
6. Hydrogenation of Semiconducting Amorphous FeSi ₂	12
T. Yoshitake (Kyushu Univ.) et al.	
7. Pulsed Laser Deposition of Iron Disilicide Thin Film on Si(100) Substrate	14
J. Katayose (Tokyo Metropolitan Institute of Technology) et al.	
8. Enhanced Solid Phase Growth of β -FeSi ₂ by Ion-beam Irradiation	16
Y. Murakami (Kyushu Univ.) et al.	
9. Non-destructive Depth Profiling Analysis of β -FeSi ₂ Surface by Means of SR-XPS	20
T. Saito (JAERI) et al.	
10. Plane-view TEM Study of Iron-silicide Formation	27
S. Igarashi (JAERI) et al.	
11. Relation between Crystal Structures of FeSi ₂ Film and Fe ₂ Si Thickness with IBSD Method	33
A. Heya (Industrial Research Institute of Ishikawa) et al.	
12. Amorphous-like FeSi ₂ Thin Films Prepared by a Facing Target DC Sputtering Method	39
A. Yuri (Kyushu Univ.) et al.	
13. Fabrication of Amorphous FeSi _x Thin Films by Pulsed Laser Deposition	41
M. Yatabe (Kyushu Univ.) et al.	

14. TEM Observation of Epitaxial Growth Process of FeSi ₂ / Si(001) Sputtered Thin Film -----	43
T. Fukuyama (Kyushu Univ.) et al.	
15. Fabrication of Ferromagnetic Fe ₃ Si Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition using an Fe ₃ Si Target -----	45
D. Nakagauchi (Kyushu Univ.) et al.	
16. Optical Reflectivity and Absorption of β-FeSi ₂ under High Pressure -----	47
Y. Sumida (Okayama University of Science) et al.	
17. Temperature Dependence of Photoluminescence from β-FeSi ₂ -----	49
H. Sakuramata (Okayama University of Science) et al.	
18. Electrical Properties of Bulk β-FeSi ₂ Grown from Sn-solvent -----	51
K. Matsumura (Ibaraki Univ.) et al.	
19. Growth of Iron Disilicide Films on the Sapphire Substrate -----	53
S. Fukuyama (Ibaraki Univ.) et al.	
Seminar Program -----	55
List of Participants -----	58

This is a blank page.

1. シリコン系ヘテロ超構造技術の進展とそのデバイス応用

Recent Progress of Silicon-Based Heterostructure Technologies for Novel Devices

宮尾正信
Masanobu MIYAO

九州大学・大学院システム情報科学研究院・電子デバイス工学部門

Department of Electronics, Faculty of Information Science and Electrical Engineering,
Kyushu University

高度情報化社会のニーズに対応できるスーパーコンピュータや高度通信システムの開発が急務となり、Si-ULSI の高集積化や高速化が社会的な要請となってきている。この為、素子微細化の研究が国内外で行われており、2000 年始めには素子寸法が原子間隔の数百倍程度となる事が予想されている。このような高性能素子の実現には従来技術の高品位化に加えて、Si 結晶内部に異種半導体、金属薄膜、絶縁膜等を原子層オーダーで制御し埋め込む新しい Si 系ヘテロ超構造技術が必要となる。これらの研究は Si 分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy)技術の進歩と共に 1980 年代になって急速に発展した。

Si-MBE¹⁾とは超高真空中で Si 基板に Si や異種原子のビームを照射し単結晶成長する手法である(但し、基板温度が室温以下の場合には非晶質層が堆積される事に成り、Molecular Beam Deposition と呼ぶ場合もある)。清浄環境下の成長であるから、ゆっくりと Si 原子を蒸着しても汚染不純物が基板に付着する前に薄膜成長が完了する。従って低温度においても、基板表面に到達した原子が表面拡散し安定な格子位置に落ち着く為の時間的余裕が与えられる。この特徴を活かし不純物分布や、ヘテロ構造等を原子層レベルで制御し形成する研究が世界各所で盛んに行われている。その結果、デルタ・ドーピング、SOI(Si on Insulator)構造形成、Si/金属シリサイド/Si 成長、Si/SiGe/Si 成長等の Si ヘテロ超構造技術がここ 15 年の間に可能となった。

不純物ドーピングは、Si 基板上に Si とドーパント原子とを同時に蒸着し行うのが一般的である。しかし、ドーピング濃度は低く、且つ成長温度に対して低下する等の欠点がある。この現象は Si 基板上に於けるドーパント原子の付着係数が低く、且つ温度特性を示す物として長らく理解されていた。しかし、最近の研究から、ドーパント原子が成長中に膜表面に浮かび上がる表面偏析現象である事が判明した。従ってイオン化ドーピング法を用いドーパント原子を基板表面から数原子層内に入れる事によりこの現象は抑制される。これらの知見を基にデルタ・ドーピング法が開発された。この手法では基板表面にドーパント原子を付着した後、非晶質 Si を蒸着し固相成長法で単結晶化する。この結果、高いドーピング濃度($1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$)を有するシャープな不純物分布の形成が可能となった。デルタ・ドーピング層を MOS トランジスタのチャンネル及びパンチスルーストッパーとして用いれば短チャンネル効果は大幅に抑制される。この効果はデカナノ・サイズ以下の極小デバイスで特に顕著であり、21 世紀の超高集積回路への適用が大いに期待される²⁾。

MBD 法の特異な応用の一つに固相 SOI 成長技術が有る。単結晶 Si 基板表面を被覆する SiO₂ 膜の一部を開口した後、基板全面に非晶質 Si を蒸着しアニール(~600°C)する。SiO₂ 膜の開口部より固相成長は発生し、続いて SiO₂ 膜上を横方向に進行する。アニールを継続(~10 時間)するとやがて非晶質 Si 内部から多結晶核が発生し、その為、横方向成長は 10 μm 程度で停止する。不純物(P, B)を局所ドーピングし固相成長速度を増加する手法、集束イオン線を成長方向に走査・照射するビーム誘起エピタキシャル成長法等の SOI 領域を拡大化する手

法が各所で検討されている。最近では Si / SiO_2 / Si / ----- を 5 層程度積み上げた多層 SOI 構造も実現されている。将来の立体ナノ構造デバイスや高精細液晶ディスプレー用 TFT 等の高度化に特徴有る応用が期待される³⁾。

MBE 法を用いたヘテロ・エピタキシャル成長の典型的な応用例が Si / 単結晶金属シリサイド / Si ダブルヘテロ構造の形成である。シリサイドには Si と格子不整合が少なく(1.2%)、且つ融点(1300°C)の高い CoSi_2 が用いられる。この構造を応用した典型的な素子がパーミアブル・ベース・トランジスタである。三層構造の内、上下の Si 層をソースおよびドレーンとして又、Si 内部に埋め込まれたシリサイド細線をゲートとしている。横方向に電流の流れる従来型の電界効果トランジスタではその短チャンネル化がリソグラフィ技術で制限されるのに対し、電流が縦方向に流れる本素子ではそのチャンネルを MBE 法で形成する事となる。原子層オーダーの極短チャンネルを電子が走行する超高速パリスティック・デバイスの有力候補の一つである。更に最近では、Si 超薄膜とシリサイド超薄膜とを交互に結晶成長する事が可能となった。多重量子井戸の二次元量子準位に起因した共鳴トンネル効果(負性抵抗)も観測されており、歪超格子による多機能デバイスへの発展が期待され出している。

Si 系ヘテロ超構造技術の最近の最もホットな話題は SiGe/Si ヘテロ成長である。Si と Ge は全率固溶の為、組成を連続的に変える事によりバンドギャップが制御できる。Si 工学にバンド・エンジニアリングを導入し LSI 性能を飛躍的に向上させる革新技術として大いに注目を集めている。SiGe 変調ドープトランジスタでは Si / SiGe 界面に二次元電子・正孔を蓄積し、且つ歪みでバンド不連続を制御する事により AlGaAs/GaAs ヘテロ構造に匹敵する高い移動度($\sim 80,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; 15K)を実現した。又ベース層を SiGe としたヘテロ・バイポーラトランジスタではエッミターベース間にバンド不連続を導入する事により遮断周波数を大幅に改善した。動作温度を低くする事により高周波特性が顕著に向上的する事もヘテロ・バイポーラトランジスタの特徴の一つであり、将来の低温動作 Bi-CMOSへの応用が期待させる。

一方、Si、Ge は、間接遷移型半導体であるが、SiGe 混晶とする事で直接遷移様にする事が可能である。Si/SiGe/Si 量子井戸から強いルミネッセンスが観測され世界的な興奮を呼び、その後、簡単な SiGe 発光・受光素子も試作されている。Si-Ge 及び Ge-Ge ボンドのボンド角、ボンド長が発光遷移確率を決定している事を示唆する発表も最近なされた。Ge 原子の配列を制御するボンド・エンジニアリングが可能と成れば発光遷移確率は抜本的に向上し Si 系光インタークションが実現する事と成る。究極の ULSI 光配線を目指して物性と応用の両面より研究開発に拍車の掛けられている分野である⁴⁾。

Si 系ヘテロ超構造技術の研究が始まって既に 25 年が経過し、漸くその利点と共に問題が明らかとなって来たのが現状である。原子層オーダで界面を制御する Si ヘテロ構造の特徴をデバイスに適用する際、必ず Si-ULSI プロセスとの整合性が問題となる。ヘテロ構造は高温熱処理(熱酸化、イオン打ち込み後のアニール等)とはマッチし難く、今後、本格的なデバイス適用に際しプロセス技術の改良・変更を必要とする問題である。一方、バンド・エンジニアリングによる飛躍的な物性向上やそれを発展させたボンド・エンジニアリングによる革新技術(Si 系光デバイス)も産まれ出している。科学と実用化の両面より、此れ迄以上の努力が傾注され、21 世紀エレクトロニクスを創出する事を期待したい。

参考文献

1. 宮尾正信、中川清和：応用物理会誌、第 61 卷、第 11 号、1104 頁、(1992)
2. S.Yamaguchi, N.Sugii, S.K.Park, K.Nakagawa and M.Miyao: J.Appl.Phys. 89, 2091, (2001)
3. N. Sugii, K. Nakagawa, S. Yamaguchi, and Masanobu Miyao: Appl. Phys. Lett. 75, 2948 (1999-)
4. M.Miyao, K.Nakagawa, Y.Kimura and M.Hirao: J. of Vacuum Science and Technology 16, 1529, (1998)

2. β -FeSi₂ の吸収特性

Optical absorption properties of β -FeSi₂

茨城大学工学部 電気電子工学科 鶴殿治彦

Department of Electrical & Electronic Engineering, IBARAKI University
Haruhiko Udono

1. はじめに

最近の吸収測定および第一原理計算結果から、無歪みの β -FeSi₂ は間接遷移型のバンド構造を持つとの見方が有力になっている。しかし、バンド構造の詳細は明らかでない点が多く、 β -FeSi₂ の発光メカニズムを探るうえでそのバンド構造がどのようにになっているかを実験および理論計算両面から明らかにする必要がある。

本稿ではこれまでの β -FeSi₂ の光吸収特性の報告について紹介するとともに、我々のおこなっている β -FeSi₂ バルク単結晶を用いた吸収測定結果についても併せて紹介する。

2. β -FeSi₂ の吸収係数

β -FeSi₂ の吸収特性に関する報告は非常に多く、そのほとんどが薄膜試料を用いて測定を行っている。表 1 に今回参考にした論文を各種成長方法毎に分類して挙げておく。成長方法および膜の結晶性など多岐に渡った試料の測定が行われているが、そのいずれも吸収係数 α が 1eV で 10^4 後半～ $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ と非常に高いこと、および吸収端(直接遷移型)が概ね 0.85eV 前後になる点は共通している。図 1 に室温での吸収係数のエネルギー依存性をまとめた結果を示す。図中には Ga 溶媒から成長したバルク単結晶を用いて我々のところで測定した結果も示してある。バルク単結晶の吸収係数は試料厚さを 1— $50 \mu\text{m}$ の間で変化して透過および反射率を測定して求めている。試料が厚い場合でも十分に光が透過しており、吸収端以下のエネルギー領域では低い吸収係数をもつことが判る。薄膜試料では低い吸収係数のところが測定されていないが、これは膜厚が $< 750\text{nm}$ 程度と薄いため、 $\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ より下の吸収係数の低いところは干渉などの影響でうまく測定できていないことが考えられる。

3. 吸収端の温度変化

Moroni らの第一原理計算結果(図 2)から β -FeSi₂ は Y-Y 遷移と Y-0.6xA 遷移のエネルギー差が非常に小さいバンド構造を持つことが予想されている。図 3 に Yang らが報告している直接遷移に対応する吸収端の温度変化を示す。また、図 4 に間接遷移に対応する吸収端の測定結果を示す。理論計算結果と一致して直接遷移に対応する吸収端の下に間接遷移に対応する吸収端が存在することが判る。これら吸収端の温度変化をまとめたものを図 5 に示す。

4. β -FeSi₂ の光学異方性

β -FeSi₂ は斜方晶系に属するため二軸性結晶となり光学異方性を持つ。図 6 に Takarabe らによるバンド計算結果をもとに計算した吸収係数の偏光特性を示す。計算結果は吸収端近傍における吸収係数が偏光方向によって大きく異なることを示しており、正確な吸収測定を行うためには異方性を考慮した測定が必要であることを示している。しかしながらこれまで実験的に β -FeSi₂ の吸収特性の光学異方性を示した報告は見つからなかった。これは光学測定に用いる十分なサイズの単結晶試料が得られていなかったためと考えられる。最近、我々のところで行っている偏光による透過および反射測定では、吸収特性の明確な異方性が見られており、偏光測定を行うことでより正確な β -FeSi₂ の吸収特性が得られると考えている。

5. 終わりに

多数の論文報告を参考に β -FeSi₂ の吸収特性について簡単に紹介した。これまでの報告から直接遷移に対応する吸収端より低エネルギー側に間接遷移に対応する吸収端が存在することが報告されており、 β -FeSi₂ は間接遷移型のバンド構造を持つと考えられる。より詳細な β -FeSi₂ のバンド構造を明らかにしていくためには更に高品質な試料を用い、光学異方性を考慮した測定を行うことが重要である。

参考文献

1. Bost et al., J. Appl. Phys., 58(1985) 2696.
2. Oostra et al., J. Appl. Phys., 74(1993) 4347
3. Katsumata et al., J. Appl. Phys., 80(1996) 5958
4. Yang et al., J. Appl. Phys., 78(1995) 1958.
5. Maeda et al., SPIE, 3419(1998) 354.
6. Giannini et al., Phys. Rev. B, (1992) 8822.
7. Shen et al., J. Appl. Phys., 78(1995) 4793.
8. Ozvold et al., Thin Sol. Films, 263(1995)92.
9. Ozvold et al., Thin Sol. Films, 295(1997) 147.
10. Tassis et al., J. Appl. Phys., 80(1996) 962.
11. Lefki et al., J. Appl. Phys., 74(1993) 1138.
12. Bellani et al., Sol. Stat. Comm., 96(1995) 751.
13. Lnage et al., Appl. Surf. Sci. 102(1996) 169.
14. Filonov et al., J. Appl. Phys., 79(1996) 7708.
15. Filonov et al., J. Appl. Phys., 83(1998) 4410.
16. Antonov et al., Phys. Rev. B, 57(1998) 8934.
17. Rebien et al., Appl. Phys. Lett., 74(1999) 970.
18. Takakura et al., Appl. Phys. Lett., 80(2002) 556.
19. Takarabe et al., Phys. Rev. B, 65(2002) 165215.
20. Arushanov et al., Phys. Rev. B, 52(1995) 20.
21. Kakemoto et al. Jpn. J. Appl. Phys., 38(1999) 5192.
22. Udon et al. Jpn. J. Appl. Phys., 41(2002) L58 3

表1 β -FeSi₂吸収測定の論文

成長方法	基板	厚さ	結晶性	測定温度	Type	赤外端(差温)	参考
蒸着	Al	200nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i	Gianinni
SUS	Si(111)	>250nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i	Rebien
SUS	Si(100)	75nm	結晶	300K	direct	0.37+0.07i/300K	Yang
蒸着	Si(100)	10nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Takakura
蒸着	Si(100)	60nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Lange
蒸着	Si(111)	10nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Mitomo
蒸着	Si(111)	25nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Giannini
蒸着	Si(111)	25nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Lange
蒸着	Si(111)	25nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Takakura
蒸着	Si(111)	25nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Mitomo
蒸着	Si(100)	10nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Giannini
蒸着	Si(100)	20nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Lange
蒸着	Si(100)	25nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Takakura
蒸着	Si(100)	25nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Mitomo
蒸着	Si(111)	75nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Giannini
蒸着	Si(111)	75nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Lange
蒸着	Si(111)	75nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Takakura
蒸着	Si(111)	75nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Mitomo
蒸着	Si(100)	75nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Giannini
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Lange
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Takakura
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Mitomo
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Giannini
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Lange
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Takakura
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Mitomo
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Giannini
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Lange
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	10-300K	direct	0.37+0.00i/300K 0.37+0.09i/10K	Takakura
蒸着	Si(100)	100nm	結晶	300K	direct	0.37+0.00i/300K	Mitomo

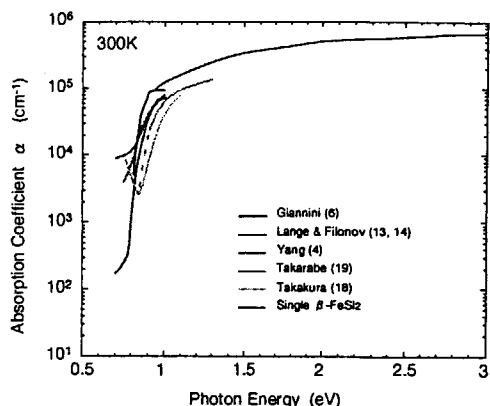
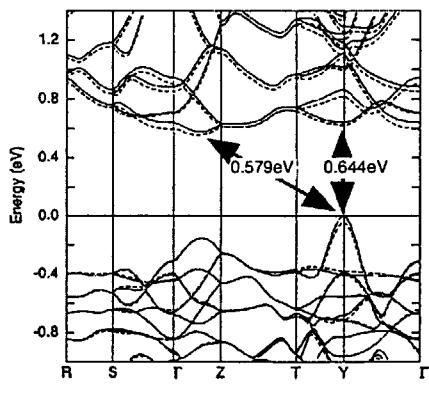
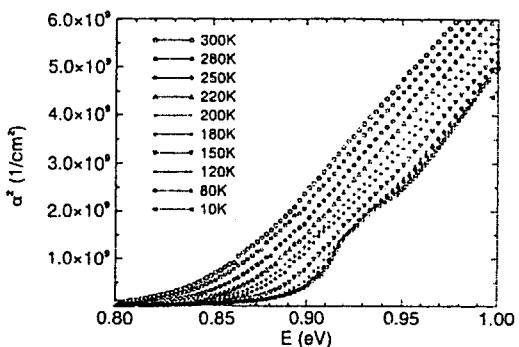
図1 β -FeSi₂の吸収係数図2 β -FeSi₂のバンド計算結果

図3 直接遷移端の温度依存性

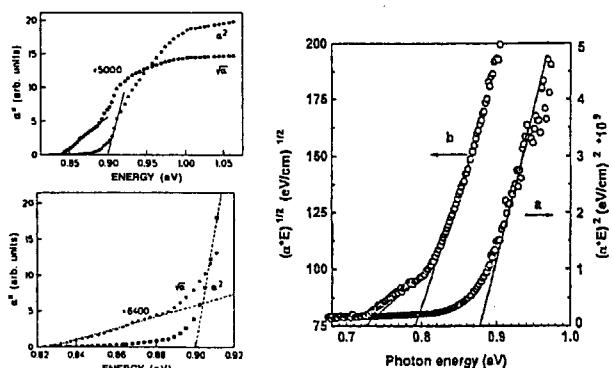
450nm thick β -FeSi₂ on Si(111), after Giannini et al., Phys.Rev.B, 45(1992)8822. 750nm thick MBE β -FeSi₂ on Si(100), after Lange et al., Appl.Surf.Sci., 102(1996)169.

図4 間接遷移端の吸収スペクトル

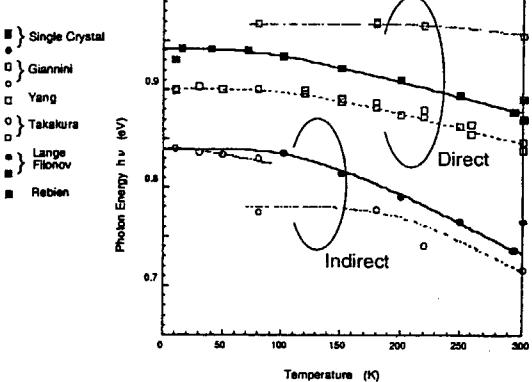


図5 吸収端の温度変化

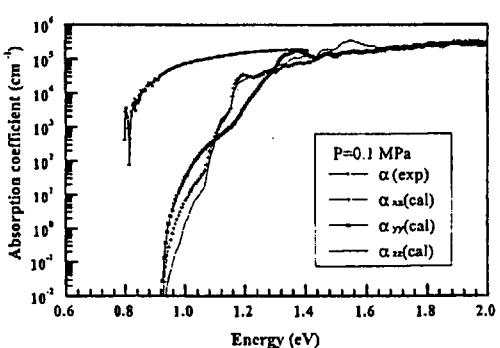


図6 計算から求めた吸収係数の偏光特性



3. Si 基板前処理の鉄シリサイド形成過程への影響 Influence of treatment of Si for iron silicide formation process

原口雅晴¹、山本博之²、山口憲司²、齋藤 健²、五十嵐慎一²、北條喜一²
M.Haraguchi¹, H.Yamamoto², K.Yamaguchi², T.Saito², S.Igarashi², and K.Hojou²

¹茨城大学大学院理工学研究科、²日本原子力研究所物質科学研究所

¹ Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University,

² Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute

Iron silicide thin films on Si (100) substrate were prepared by ion beam sputter deposition (IBSD) method under ultra-high vacuum condition. We investigated the influence of treatment of Si substrate for iron silicide formation process. The crystal structure of the formed films was analyzed by X-ray diffraction (XRD). From the results, the difference of the crystal structure was observed depending on the treatment employed.

1. はじめに

我々はこれまでにイオンビームスパッタデポジション (Ion beam sputter deposition, IBSD) 法を用いて Si(100) 基板上への鉄シリサイド薄膜作製を試みた⁽¹⁾。本法は薄膜作製において、Fe と Si の相互拡散が重要な過程の一つとなることから、Si 基板表面の結晶性や構造が膜形成に大きな影響を与えることが予想される。このため、Si 基板に対する表面処理法の違いによって膜の結晶構造に差異が生じると考え、本研究では Si 基板処理が鉄シリサイドの形成過程に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

鉄シリサイド薄膜は IBSD 法を用いて作製した。基板処理法による鉄シリサイド形成過程の比較として、サーマルエッチング (TE、高温加熱) 法⁽²⁾、スパッタエッチング (SE、3 keV Ne⁺) 法⁽³⁾、ウェットエッチング (WE、RCA 洗浄) 法⁽⁴⁾の三種類の Si 基板処理法を用いた。各表面処理後、加速電圧 35 kV、イオン電流 250 μA で Fe (99.998 at. %) をスパッタ蒸着した。蒸着膜厚は 33 nm とした。蒸着室の背圧は 8.0×10^{-8} Pa 以下、蒸着時の真空中度は 2.7×10^{-5} Pa 以下に保持した。蒸着時の基板温度は 873~1073 K と変化させ、蒸着終了後は自然冷却した。作製した膜の結晶構造と断面を X 線回折法 (X-ray diffraction, XRD, CuK_α線 [0.1540562nm]) と透過型電子顕微鏡 (Transmission electron

microscopy, TEM) により観察した。

3. 実験結果

Fig.1 に各表面処理後、基板温度 973 K で作製した鉄シリサイド薄膜の XRD スペクトルの $\beta(800)$ 面のピークと $\beta(202)+(220)$ 面のピークとの強度比を示す。この結果より $\beta(202)+(220) / \beta(800)$ の強度比は SE、WE 法では低いのに対し、TE 法ではその 3 倍以上になっていることが分かる。Fig.2 に TE 法処理後、基板温度 973 K で作製した鉄シリサイド薄膜の断面 TEM 観察の結果を示す。この結果から、 $\beta\text{-FeSi}_2$ と Si 基板との界面に乱れが生じており、これが膜の結晶成長に影響を及ぼしていると考えられる。

4. まとめ

三種類の Si 基板処理後、IBSD 法を用いてそれぞれの Si 基板に鉄シリサイド薄膜を作製した。これらを XRD と TEM により観察することにより、それぞれの薄膜の結晶構造と界面に違いが見られた。TE 法は基板処理の際に歪みが導入され、それが薄膜の結晶成長に大きく影響するため、薄膜の結晶構造が不均一になりやすいものと考えられる。SE、WE 法は今回の作製条件において結晶構造に大きな相違が見られなかった。

5. 参考文献

- (1) M.Sasase, T.Nakanoya, H.Yamamoto and K.Hojou: *Thin Solid Films*, **401** (1-2), (2001) 73.
- (2) T.Sakamoto, T.Takahashi, E.Suzuki, A.Shoji, H.Kawanami, Y.Komiya and Y.Tarui: *Surf.Sci.*, **86**, (1979) 102.
- (3) J.F.Ziegler, J.B.Biersack and U.Littmark: *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon Press, New York, 1985).
- (4) W.Kern and D.A.Puotinen: *RCA Review* (1970) 187.

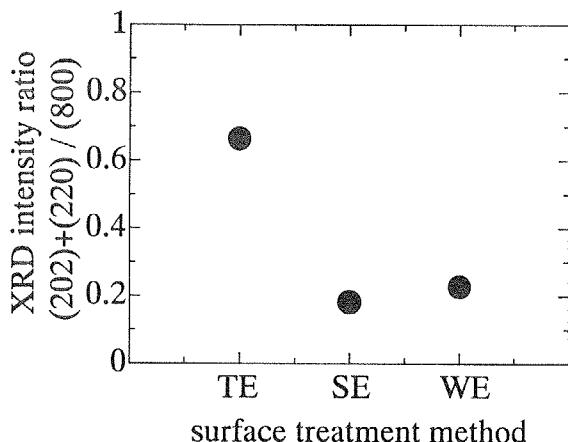


Fig.1 XRD intensity ratio ($\beta(202)+(220) / \beta(800)$) of the $\beta(202)+(220)$ peak to the $\beta(800)$ peak of iron silicide films formed at 973 K after each etching.

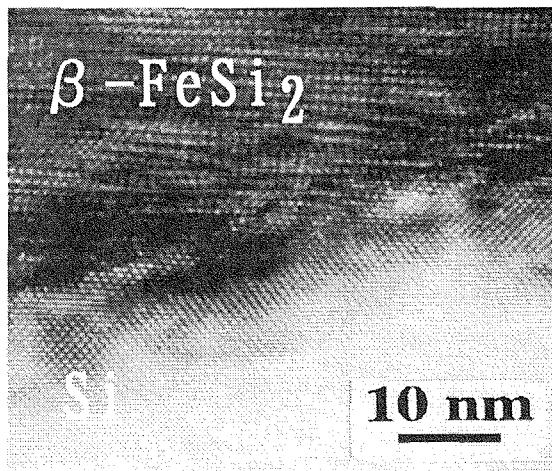


Fig.2 Cross sectional TEM micrograph for iron silicide films formed at 973 K after TE method.

4. Ge 添加による β -FeSi₂ 固相成長層の歪み制御

Effects of Ge doping on lattice modulation of β -FeSi₂ film

佐道泰造、尾渡正和、村上裕二、権丈 淳、由利彰崇*、吉武 剛*、宮尾正信
T. Sadoh, M. Owatari, Y. Murakami, A. Kenjo, A. Yuri*, T. Yoshitake*, and M. Miyao

九州大学大学院システム情報科学、大学院総合理工学*
Department of Electronics, Department of ASEM*, Kyushu University

Effects of Ge doping on lattice modulation of β -FeSi₂ have been investigated. Solid-phase crystallization of Fe_{0.3}Si_{0.7-x}Ge_x mixed layers on Si crystals has been studied as a function annealing temperature (600-1000°C). The x-ray diffraction measurements revealed that β -FeSi₂ was formed at 600-800°C, though FeSi was dominantly formed at 600-1000°C, for Fe_{0.3}Si_{0.6}Ge_{0.1} mixed layers. Lattice constants (a , b , and c) were evaluated from the XRD peak positions. The value of a increased with increasing annealing temperature for Fe_{0.3}Si_{0.6}Ge_{0.1} layers, while the value did not change for Fe_{0.3}Si_{0.7} layers, which suggests lattice expansion by Ge doping.

1. はじめに

半導体鉄シリサイド (β -FeSi₂) は、直接遷移ギャップが約 0.8eV である為、1.5 μm 帯光通信用光デバイス材料として期待されている。 β -FeSi₂の物性は未だ完全には解明されていないが、バンド構造の直接遷移化には格子の歪み、とりわけ a 軸伸張が大きく関係している。Si 結晶基板上に薄膜 β -FeSi₂を形成する場合は、Si 基板との格子不整合により歪み導入が可能である。しかし、デバイス応用には β -FeSi₂の厚膜化、あるいは非晶質絶縁膜上での形成が必須となる。しかし、厚膜化すると格子不整合による歪み導入効果が弱まる。また非晶質絶縁膜上においては歪みの導入すら困難である。そこで我々は、 β -FeSi₂への異原子(Ge)添加による、内部的な格子歪み導入を検討している。ここでは、Ge 添加による β -FeSi₂ 固相成長過程の変調と固相成長層の格子歪みについて報告する。

2. 実験方法

実験には、FZ-n型 Si(100)基板を用い、その上に合金ターゲット(Fe_{0.3}Si_{0.7} 及び Fe_{0.3}Si_{0.6}Ge_{0.1})を用いた RF マグネットロンスパッタにより、FeSi(Ge)合金薄膜(膜厚: 30~500nm)を堆積した。この試料を真空中で熱処理(600~1000°C、0.5~10 h)した。形成されたシリサイド層の構造を XRD 法、ラマン分光法により評価した。光学測定は FT-IR 法により行った。

3. 実験結果

Figure 1 に、膜厚 500nm の FeSi(Ge)混合層を堆積した試料における XRD スペクトルの熱処理温度依存性を示す。Ge 無添加試料では、600~800°C で β (220) 及び β (422) に起因する大きなピークが観測され、熱処理温度の増加につれピーク強度は大きくなった。さらに高温(1000°C)の熱処理を施すと β 相に起因するピークは消滅し、高温相である α (101) 及び α (102) に起因するピークが観測された。一方、Ge 添加試料では 600~1000°C の広い温度範囲において金属相である FeSi が支配的に形成された。また 600~800°C で β -FeSi₂ が形成されたが、その形成量は Ge 無添加試料に比べて少なかった。

Figure 2 に、XRD ピーク位置より算出した β -FeSi₂ の格子定数(a,b,c)を熱処理温度の関数として示す。格子定数の算出に際しては、b=c を仮定した。この結果より Ge 添加試料では、熱処理温度 850°C 以上で、温度の上昇につれ、a 軸方向の伸張量が増加する事が分かる。

Figure 3 に、Ge 添加試料のラマンスペクトルを示す。600~800°C で熱処理後、 β -FeSi₂ の Fe-Fe 結合に起因するラマンライン (約 250cm⁻¹)¹⁾ が観測された。このピーク位置は熱処理温度の上昇と共に低エネルギー側にシフトする。これは Fe-Fe 結合が引っ張り応力を受けている事を示唆している。以上の結果より、Ge 添加により β -FeSi₂ の格子変調 (a 軸伸張) が可能である事が判った。

謝辞

大阪府立大学 前田佳均先生には有意義なご討論を頂きました。感謝致します。

参考文献

- 1) Y. Maeda, private communication.

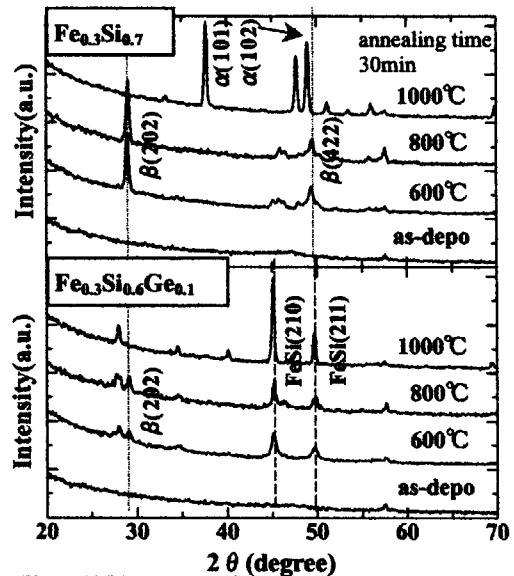


Fig. 1 XRD spectra for samples with or without Ge doping.

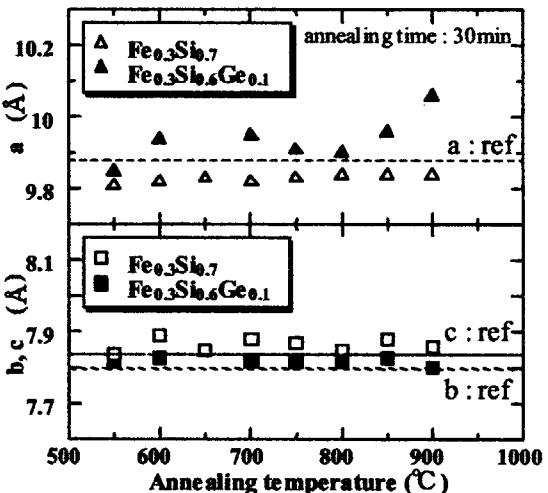


Fig. 2 Annealing temperature dependence of lattice constants.

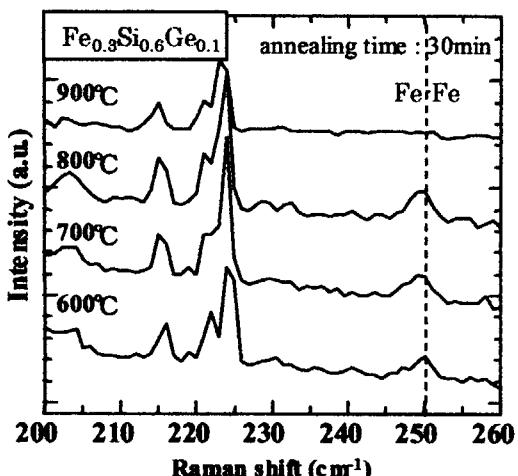


Fig. 3 Raman spectra for Ge-doped samples.



JP0350098

JAERI-Conf 2002-014

5. 鉄シリサイド成長初期過程のTEM観察

In-situ TEM observation of the formation process of Fe silicide

田中美代子, 韓明, Zhang Qi, 竹口雅樹, 古屋一夫

Miyoko Tanaka, Ming Han, Qi Zhang, Masaki Takeguchi, Kazuo Furuya

物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所

Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science

We observed the β -FeSi₂ islands formed on Si(111) substrate with in-situ UHV-TEM. Plan view image of the islands showed Moire fringes with irregularities. From SAD pattern analysis using Kikuchi pattern, their epitaxial relationship was obtained. HRTEM observation suggested the formation of edge dislocations and stacking faults in β -FeSi₂ islands.

1.はじめに

微細電極、熱電・発光素子などデバイス材料としてナノシリサイド研究の必要性が高まっており、これには作製したシリサイドを UHV 環境下で一貫して複合的に評価する手法が有効である。今回我々は、Si(111)基板上にびFeシリサイドアイランドを作製し、UHV-TEM を用いて観察したので報告する。

2.実験方法

Si(111)電極試料をディンプリング・化学処理により作製後ベース真空間度 10^{-8} Pa の超高真空複合評価システム(UTSICS)¹⁾ 内に導入し、4keV の Ar イオンクリーニング、XPS による表面評価、及び 700-1000°C での直接通電加熱を行うことで清浄表面を得た。表面清浄化は同システムに真空接続された XPS スペクトラル、UHV-TEM(JEM-2000VF)回折パタン及び UHV-STM (JSTM-4500XT)原子像により確認した。この後同システム蒸着チャンバ内において室温で 5-20ML の Fe を電子ビーム蒸着し、蒸着後の試料とこれを 600°C でアニールしたものについて、TEM 観察及び EELS 測定を行った。

3.実験結果

Fe 蒸着した Si(111)試料を 600°C でアニールすると、大きさにばらつきのある β -FeSi₂ タイプのシリサイドアイランドが形成された。図 1 には 20ML 蒸着時の TEM 像と SAD パターンを示す。図 1a に示されるシリサイドアイランドには Si 基板とのモアレパターンが観察さ

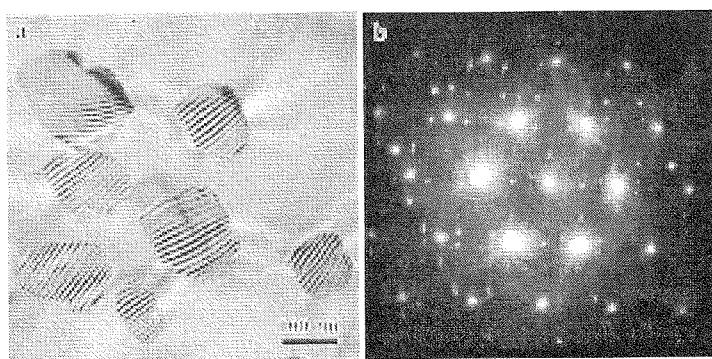


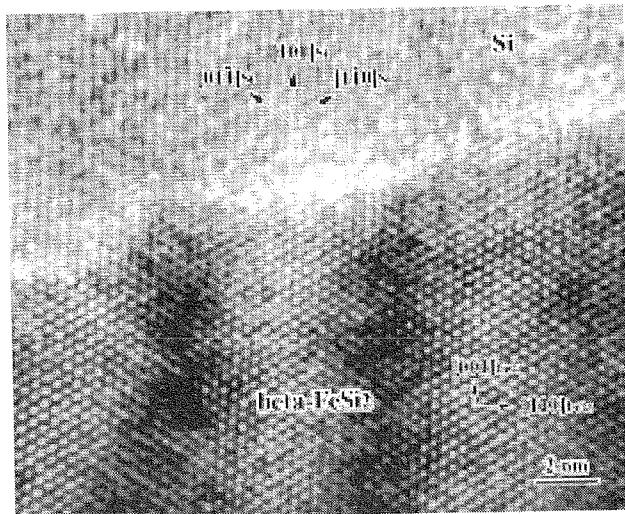
図1. a) β -FeSi₂ アイランドの TEM 像及び、b)回折パタン。

れる。これらのモアレパタンには不規則性が高く、アイランド内に歪みが多く入っていることを示している。

一般に薄膜状の試料の逆格子は棒状に延びていて、1つの回折パタンのみから指数付けを行うのは難しい。また、 β -FeSi₂の格子定数は $a=0.9863\text{nm}$ 、 $b=0.7791\text{nm}$ 、 $c=0.7833\text{nm}^2$ となっていて、(hkl)反射と(hlk)反射とを区別しにくい。そこで SAD パタンの解析には、以下のような方法を用いた³⁾。1)基板の方位の決定、2)2組のスポットを表すベクトルの決定、そして 3)エピタキシャル関係の決定、である。まず、(-8.0°, 0.0°), (-2.0°, 0.0°), (+9.0°, 0.0°) の3通りのティルト角で回折パタンを撮影し、菊池パタンから基板の正確な方位を求めた。次にこれらのパタン上の2組のスポット (312 と 312) について、逆空間における3組の垂直及び水平ベクトルを求めた。これらをもとに基板とアイランドの方位関係は

$(111)_{\text{Si}} // (110)_{\text{FeSi}_2}$ 、 $[101]_{\text{Si}} // [001]_{\text{FeSi}_2}$ ただし $(110)\beta$ の $(111)\text{Si}$ からのずれは 0.13° と求めることができた。

次に、アイランドの端部分で撮った HRTEM 像を図2に示す。図の上の部分が Si 基板で、下の部分のモアレフリンジが見えているのが Si 基板上の β -FeSi₂ アイランドである。モアレフリンジの間隔から、 $<111>\beta$ は $<110>\text{Si}$ から 5.7° 程度わずかに偏向していることが分かった。また FFT を用いた画像解析から、 β -FeSi₂ には転位に特有のエクストラ・ハーフプレイン、及び $a/6<112>_{\text{Si}}$ の積層欠陥が入っていた。



4.まとめ

図2. β -FeSi₂の高分解能像。

Si(111)基板上に成長した β -FeSi₂ アイランドをその場 UHV-TEM で観察した。平面観察からはアイランド上に不規則性のあるモアレフリンジが観察された。菊池線を利用した回折パタン解析からアイランドと Si 基板のエピタキシャル関係を得た。高分解能観察からは、アイランドに転位と積層欠陥が入っていることが分かった。

5.参考文献

- (1) M.Tanaka, M.Takeguchi, H.Yasuda and K.Furuya: J. Electron Microsc., Vol.51, 2002 (S45)
- (2) Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji and B. Roques: Acta Crystallogr. B27 (1971) 1209
- (3) M.Han, M.Tanaka, M.Takeguchi, Q. Zhan and K.Furuya: Jpn. J. Appl. Phys., to be published.

6. アモルファスライク鉄シリサイド半導体の水素化 Hydrogenation of semiconducting amorphous FeSi₂

吉武 剛、由利彰崇、永山邦仁^{*}、前田佳均^{**}、佐道泰造^{***}、宮尾正信^{***}
T. Yoshitake, A. Yuri, K. Nagayama^{*}, Y. Maeda^{**}, T. Sadoh^{***} and M. Miyao^{***}

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

*九州大学大学院工学府航空宇宙工学専攻

**大阪府立大学総合科学部物質科学科

***九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻

Dept of Appl. Sci. for Electro. and Mater., Int. Grad. School of Eng. Sci., Kyushu Univ.

*Dept of Aeronautics and Astronautics, Grad. School of Eng., Kyushu Univ.

**Dept of Mater. Sci. , College of Integrated Arts and Sci., Osaka Prefecture Univ.

***Dept of Electronics, Grad. School of Info. Sci. and Elector. Eng., Kyushu Univ.

Hydrogenated amorphous-like FeSi₂ thin films were prepared by a facing target DC sputtering method using a hydrogen-argon plasma. The influence of hydrogenation on the film properties was studied. Based on the experimental results, the roles of hydrogen on the film properties were discussed.

1. はじめに

β -FeSi₂ が環境に優しい次世代の半導体材料として注目を集めているが、近年アモルファスになつた場合でも半導体特性を示すことが報告され興味深い[1]。我々はPLD法[2]やスパッタリング法を用いて β -FeSi₂ の研究を行ってきたが、これらの方針を用いて容易に半導体特性を示すアモルファス鉄シリサイドを成長できることを報告した[3]。今回、アモルファス鉄シリサイドに対する水素化の効果を調べたので報告する。

2. 実験方法

チャンバー内をターボ分子ポンプを用いて 10^{-4} Pa 以下まで排気し、アルゴンと水素の流量比を調整して全圧 1.33^{-1} Pa で膜作製を行った。印加電圧、印加電流を 950 mV、6.0 mA、ターゲット・基板間の距離を 75 mm とした。基板には高抵抗 Si 基板 ($\rho = 1000 \sim 2000 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。基板前処理として、アセトンで脱脂後、フッ化水素酸で酸化膜除去を行った。生成膜は結晶構造を X 線回折、表面構造を走査型電子顕微鏡、光学特性を赤外吸収フーリエ変換分光光度計、電気特性を四端針電気抵抗測定装置により評価した。

3. 実験結果

Fig.1 に生成膜の典型的な吸収スペクトルを示す。水素化されていない膜が 0.6 eV の光学バンドギャップを示すのに対して、0.9 eV と高い値をとるようになる。水素/アルゴン流入比 I_{H_2}/I_{Ar} に対する光学バンドギャップおよび比抵抗の変化を Fig.2、Fig.3 にそれぞれ示す。水素化が進むとともに光学バンドギャップおよび比抵抗は一旦増加する。比抵抗の増加は、水素が膜中のダングリングボンドを終端していることに起因すると考えられる。また光学バンドギャップの増加は、a-Si の場合と同様に、含有水素が価電子帯端を低エネルギー側にシフトさせている可能性が高い。この領域の水素含有量は SIMS の分析から 0 ~ 10 % であった。 $I_{H_2}/I_{Ar} = 2$ 以上になると、光学バンドギャップは 0.5 eV に、比抵抗は 1 衍ちかく、急激に減少する。この領域では過剰となった水素がダングリングボンドを増加させていると考えられる。

4. まとめ

アモルファスライク $FeSi_2$ は水素化によって、光・電気特性を変化させることが出来る。

5. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省革新的技術開発研究推進費補助金および(財)東電記念科学技術研究所、の援助によりなされたものである。

6. 参考文献

- [1] M. Milosavljevic, G. Shao, N. Bilic, C. N. McKinty, C. Jeynes, and K. P. Homewood, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 1438.
- [2] T. Yoshitake, T. Nagamoto and K. Nagayama, Thin Solid Films, 381 (2001) 236.
- [3] 由利、吉武、永山、佐道、宮尾、2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会概要集。

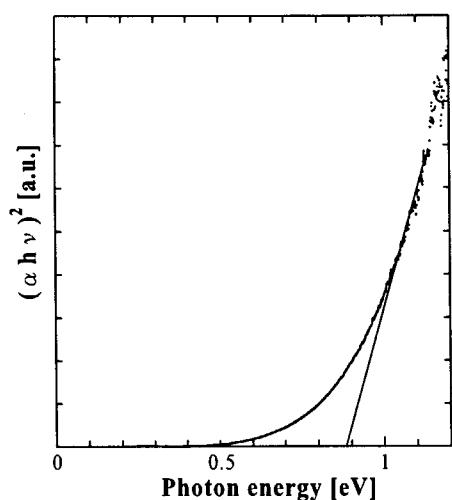


Fig.1 Typical absorption spectrum of the hydrogenated amorphous $FeSi_2$ thin films.
 $I_{H_2}/I_{Ar} = 1.5$.

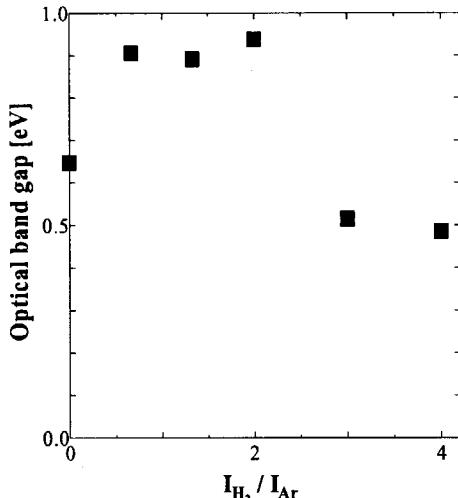


Fig.2 Dependence of the optical band gap of the deposited films on the inflow amount ratio between hydrogen and argon.

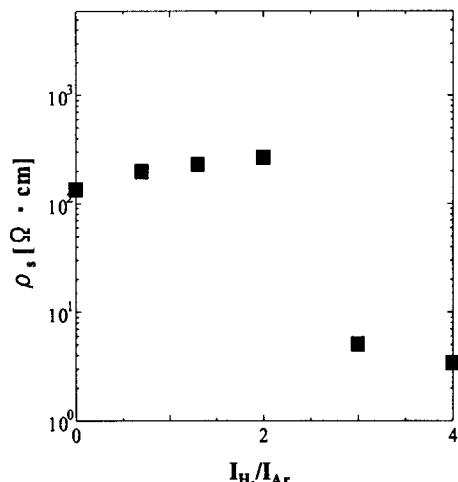


Fig.3 Dependence of the resistivity of the deposited films on the inflow amount ratio between hydrogen and argon.

7. PLD 法を用いた鉄シリサイド薄膜作製の試み

Pulsed laser deposition of iron disilicide thin film on Si(100) substrate

片寄 淳*, 大内 雅之*, 土生津 隆*, 菅原 宏治*,
岸 真人**, 五十嵐 考俊**, 土屋 昌弘**
J. Katayose*, M. Ouchi*, T. Habutsu*, H. Sugawara*,
M. Kishi**, T. Igarashi **, and M. Tsuchiya**

*東京都立科学技術大学 大学院 工学研究科 システム基礎工学専攻
Department of Systems Engineering and Sciences,
Graduate School of Engineering,
Tokyo Metropolitan Institute of Technology (TMIT)

**東京大学 大学院 工学系研究科 電子工学専攻
Department of Electronic Engineering,
Graduate School of Engineering, University of Tokyo

1. はじめに

β -FeSi₂ は、単結晶薄膜、アモルファス薄膜などの形態をとるが、それらに依存して多様な物性を発現すると考えられる。我々は、低温から高温まで広い温度範囲で薄膜形成が可能な PLD 法を用いる鉄シリサイド薄膜形成と物性制御法の開拓に取り組んでいる。今回、成膜条件の異なる試料を準備し、X 線回折法、光学顕微鏡観察、顕微ラマン分光法により評価を行い、比較検討をしたので報告する。

2. 成膜条件

PLD 用光源は、出力 約 100mJ/pulse の ArF エキシマレーザ(波長 193nm)で、繰返し周波数 10Hz である。ターゲットには鉄シリコン焼結体を用い、背景圧力は 2.0×10^{-6} Torr である。基板温度(T_s)は、室温、200°C、400°C、600°C の 4 種類である。基板には、CZ シリコン(100) n 形基板をフッ酸処理によって自然酸化膜を除去及び水素終端化して使用した。

3. 実験結果

Figure 1 に X 線回折の結果を示す。全ての成膜温度で β -FeSi₂ 相を示す(220)回折ピークが観測された。この結果は他の報告⁽¹⁾と一致し、成膜条件が大きく違わないことを示していると考えられる。Figure 2 に室温で成膜した試料の光学顕微鏡写真を示す。表面は完全に平坦

ではなく、直径数ミクロン前後の粒子状構造(Dot)の存在が観察された。このような Dot は、より高い基板温度で成膜した試料においても同様に観察された。

試料表面を平坦な領域(Flat 領域)と Dot 領域に区別し、それぞれに対して顕微ラマン測定を行った。Figure 3 に 600°C で 4 時間成膜した試料のラマンスペクトルを示す。 β 相に特徴的な 245cm^{-1} 付近のラマン信号が Dot 領域のみに見られることに注目されたい。このラマン信号は、高温成膜の試料または室温成膜後高温アニールをした試料において、Dot 領域からのみ観測された。この結果は、試料表面には少なくとも相異なる 2 相が存在し、Dot の構造は成膜条件(基板温度、またはアニール温度)により変化することを示唆している。

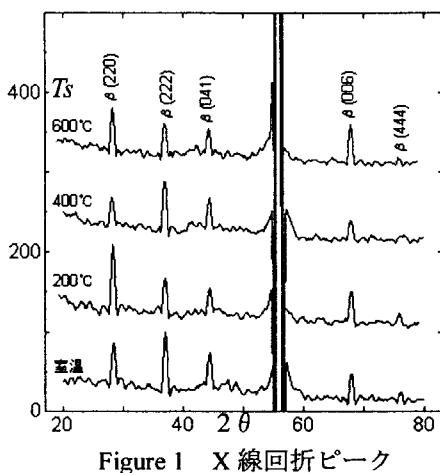


Figure 1 X 線回折ピーク
成長温度(T_s)依存性

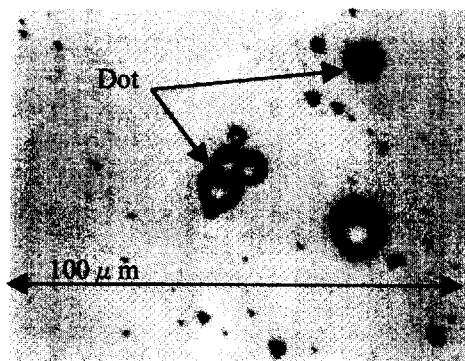


Figure 2 光学顕微鏡写真
(T_s =室温)

4. まとめ

PLD 法により既報告⁽¹⁾と同等の条件で成膜を行い、 β -FeSi₂ 相を示す X 線回折ピークを観測した。また顕微ラマン分光測定から β -FeSi₂ 相は Dot 領域に集中しており、Dot の構造は試料成膜時の基板温度及びその後のアニーリング履歴に依存する可能性が示唆された。

今後、 β -FeSi₂ 相形成に対するより詳細な成膜条件の検討や β -FeSi₂ 相からのラマン信号の観測されない平坦な領域の解析を行う予定である。これらを通じて PLD 法による β -FeSi₂ の最適成膜条件を解明してゆきたい。また、 β -FeSi₂ 相の存在が期待される Dot 領域の詳細解明も行い、生成過程などを明らかにすることを試みる。

5. 参考文献

- 1) T.Yositake, T. Nagamoto, and K. Nagayama, Materials Science and Engineering, B72 (2000), 124.

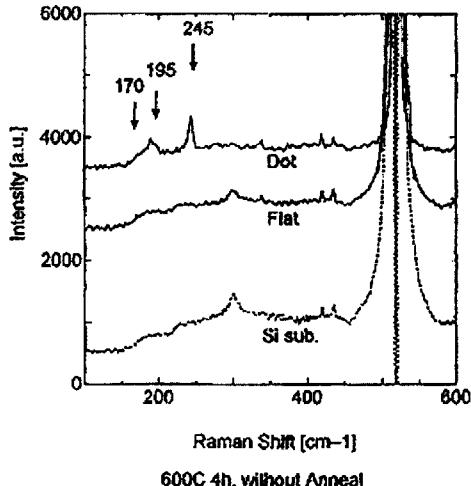


Figure 3 β 相に特徴的な信号を含むラマンスペクトル

試料: $T_s=600^{\circ}\text{C}, 4$ 時間成膜

{
 Dot: 粒子
 Flat: 平坦部
 Si sub: シリコン基板



8. イオン線照射による β -FeSi₂固相成長の促進 Enhanced solid phase growth of β -FeSi₂ by ion-beam irradiation

村上裕二, 権丈淳, 佐道泰造, 吉武剛*, 宮尾正信
Y.Murakami, A.Kenjo, T.Sadoh, T.Yoshitake*, and M.Miyao

九州大学大学院システム情報科学, 大学院総理工*
Department of Electronics, Department of ASEM*, Kyushu University

Effects of ion-beam irradiation on solid phase growth of β -FeSi₂ were investigated. Fe(10nm)/c-Si structures were irradiated with 20 keV Ar⁺ ($5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) at 25 or 400 °C, and subsequently annealed at 800 °C. X-ray diffraction (XRD) measurements showed that β -FeSi₂ was formed after annealing at 800 °C, and the formation rate was the fastest for the sample irradiated at 25 °C. However, Auger electron spectroscopy (AES) results indicated that atomic mixing at the Fe(10nm)/Si interface before annealing was the largest for the sample irradiated at 400 °C. These results are discussed on the basis of the pre-amorphization of Si substrate, in addition to atomic mixing, which enhanced the solid phase growth of β -FeSi₂ during subsequent annealing.

1. はじめに

直接遷移バンドギャップ 0.85eV を有するシリサイド半導体 β -FeSi₂は、Si 系光デバイス材料として有望である^(1,2). β -FeSi₂を用いた光-電気集積回路の製作には、 β -FeSi₂極微細構造形成が必須となる. しかし、Si 上あるいはSiO₂絶縁膜上の β -FeSi₂の選択エッチングは困難である. そこで我々は、 β -FeSi₂極微細構造を形成するため、Fe/Si 積層構造に対し集束イオン線照射を行って、イオンミキシング等の照射効果を与え、局所的なシリサイド形成を促進させる手法を検討している⁽³⁾. ここでは、Fe/Si 積層構造における β -FeSi₂ 固相成長に対するイオン線照射効果に関する基礎的な実験データについて報告する.

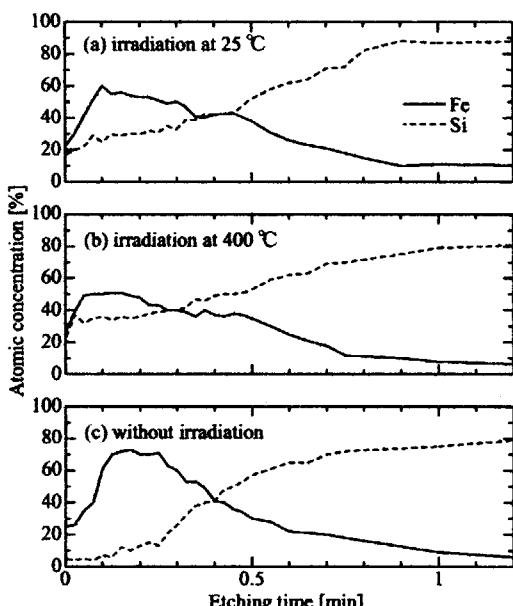
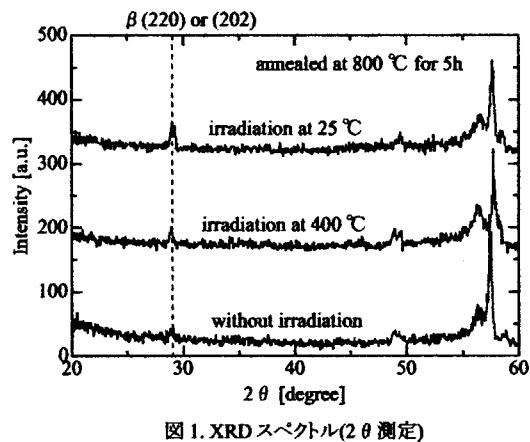
2. 実験方法

FZ n-Si (100) 基板上に、Fe 薄膜(10nm 厚)をミラートロンスパッタリング法により堆積した. このFe(10nm)/Si 積層構造試料に対し、20keV Ar⁺イオン(照射量: $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)を室温、または400°Cで照射した. その後、真空中で熱処理(800°C)を施し、 β -FeSi₂を形成した. 比較のため、イオン線照射を施さず、熱処理のみを施した試料も作製した. 热処理前における、各試料における組成の深さ方向分布は、オージェ電子分光法により調べた. また、熱処理後に形成されたシリサイド相は、X 線回

折法(2θ 測定)により同定した。

3. 実験結果と考察

800°Cで5時間の熱処理を施した試料におけるXRD測定結果を、図1に示す。図1より、 β -FeSi₂形成量は、室温照射の試料において、最も大きいことがわかる。一方、イオン線照射後かつ熱処理前の試料における組成分布を図2に示すが、イオンミキシング量は、400°C照射の試料において最大となっており、図1の結果と矛盾しているように見える。このことは、 β -FeSi₂固相成長には、イオン線照射によるミキシングのみならず、下地Si基板非晶質化が寄与していると考えると、理解できる。



そこで、 β -FeSi₂固相成長に与える下地Si基板非晶質化の影響を検討した。実験には、あらかじめイオン線照射(エネルギー: 25keV, 照射量: $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)を施したSi基板(非晶質化基板)と、イオン線照射を施した後に熱処理(800°C, 2時間, 真空中)を施し、非晶質層を回復させたSi基板(回復基板)を用いた。それぞれの基板にFe薄膜(10 nm厚)を堆積し、熱処理(800°C, 真空中)を施してシリサイド形成を促した。XRDスペクトル(熱処理: 5時間)を図3に、 β -FeSi₂形成量(β (220), (202)XRDピーク強度)の熱処理時間依存性を図4に示す。 β -FeSi₂形成速度は非晶質化基板の方が大きいことがわかる。このことは、下地Si基板非晶質化による β -FeSi₂固相成長の促進を示唆している。

また、800°Cで20時間の熱処理を施した試料では、XRDスペクトルのピーク強度より見積もった β -FeSi₂形成量はほぼ同じであったが、光吸収測定においては、非晶質化基板の試料にのみ、0.89eV付近に直接遷移バンドギャップが観測された(図5)。この原因については、現在検討中である。

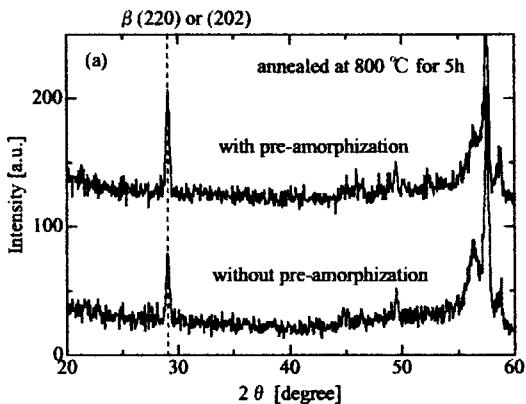
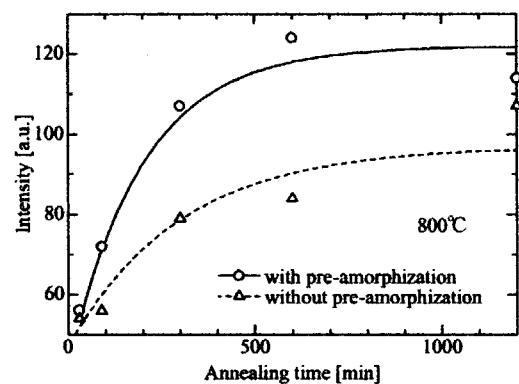
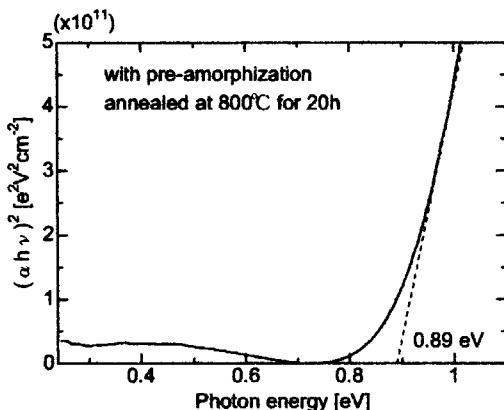
図3. 非晶質化基板及び回復基板試料のXRDスペクトル(2θ 測定)図4. β 形成量の熱処理時間依存性

図5. 非晶質化基板試料における光吸収測定結果

4. まとめ

β -FeSi₂固相成長におけるイオン線照射効果について検討した。Fe/Si積層構造に対し、室温または400°Cでイオン線照射を施し、800°Cで熱処理した結果、400°Cで照射した試料よりも室温で照射した試料の方が、 β -FeSi₂形成量が大きかった。これは、イオン線照射による界面ミキシングのみならず下地Si基板非晶質化による β -FeSi₂形成の促進に起因すると考えた。そこで、Fe薄膜堆積前にイオン線照射を施し、非晶質化した基板を用いて、 β -FeSi₂固相成長における下地Si基板非晶質化の効果について検討したところ、基板非晶質化による β -FeSi₂形成速度の増大が確認された。これらの結果より、最適な条件でFe/Si積層構造に集束イオン線照射を施すと、 β -FeSi₂極微細構造を形成することが可能と考えられる。

謝辞

この研究の一部は、科学研究費補助金により行われた。

参考文献

- (1) D.Leong, M.Harry, K.J.Reeson, and K.P.Homewood: Nature, 387, (1997) 686.
- (2) Y.Maeda, T.Akita, K.Umezawa, K.Miyake, and M.Sagawa: Proc. SPIE, 3419, (1998) 354.
- (3) A.Matsushita, T.Sadoh, and T.Tsurushima: Proceeding of 1998 International Conference on Ion Implantation Technology, (1999) 861.



9. 放射光を用いた XPS による β -FeSi₂ 表面の非破壊深さ方向分析

Non-destructive depth profiling analysis of β -FeSi₂ surface by means of SR-XPS

斎藤 健^{1*}、山本博之¹、山口憲司¹、五十嵐慎一¹、原口雅晴²、
今村元泰³、松林信行³、田中智章³、島田広道³、北條喜一¹
T. Saito^{1*}, H. Yamamoto¹, K. Yamaguchi¹, S. Igarashi¹, M. Haraguchi²
M. Imamura³, N. Matsubayashi³, T. Tanaka³, H. Shimada³, K. Hojou¹

¹ 日本原子力研究所、²茨城大学大学院理工学研究科、³産業技術総合研究所

¹Japan Atomic Energy Research Institute,

²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

*; Corresponding author: 2-4, Shirakatashirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1111, Japan
FAX: +81-29-282-6716, e-mail: tsaito@popsvr.tokai.jaeri.go.jp

The formation process of β -FeSi₂ on Si (111) substrate by the solid-phase epitaxy (SPE) method and the oxidation process of β -FeSi₂ were investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation (SR-XPS). The comparisons of the experimental results with simulation using electron inelastic mean free path (IMFP) revealed that Fe layer was formed after Fe deposition on Si (111) surface at room temperature and that Si was diffused into Fe gradually by subsequent annealing. The core-level and valence-band photoemission spectra revealed the formation of β -FeSi₂ by the annealing above 723 K. After annealing at 973 K, thin Si layer was formed on topmost of the β -FeSi₂ surface. After exposing to the atmosphere at room temperature, the extreme surface of the β -FeSi₂ phase and the exposed region of Si substrate were almost completely covered by the thin uniform SiO₂ layer. From this result, it is speculated that the thin SiO₂ layer acts as protective layer for oxidation of β -FeSi₂ surface.

1. はじめに

β -FeSi₂はバンドギャップ 0.85 eV の直接遷移型の半導体であり、優れた特性を有することから近年多くの注目を集め、多くの研究が行われている[1,2]。しかしながら、多くの研究では β -FeSi₂生成過程における結晶構造に着目した研究が中心で、 β -FeSi₂生成メカニズムには未解明な点が多い。特に、 β -FeSi₂の生成過程では Fe と Si が絶えず拡散しながら反応が進行するため、良質のシリサイド薄膜の作成には Fe と Si の相互拡散過程の解明が必要不可欠である。一方、 β -FeSi₂は比較的安定で、大気中で長時間保存しても物性等にほとんど変化が認め

られないことが知られていた。しかしながら、筆者らの最近の研究で[3]、 $\beta\text{-FeSi}_2$ が大気にさらされた場合には、シリサイド表面にごく薄い酸化物層が形成されることが明らかとなり、この酸化物層の形成が $\beta\text{-FeSi}_2$ の耐酸化性が高い原因である可能性が指摘された。しかしながら、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 表面に生成する酸化物層が非常薄いため（1 nm 以下）、既存の分析手法では十分な表面感度が得られず、詳細な解析が困難であった。

固体極表面の分析には、元素組成と化学状態に関する情報が同時に得られることから、X線光電子分光法（XPS）が広く応用されてきた。しかしながら、従来の XPS 分析では励起光として Mg K α (1253.6 eV) や Al K α (1486.6 eV) などの特性 X 線が用いられており、多くの物質中で光電子の平均脱出深さが 2 nm 以上となるため、高い表面感度が得られなかつた。

近年、放射光の出現により 100~1000 eV の範囲で高強度、高分解能の軟 X 線が得られるようになった。光電子の脱出深さがその運動エネルギーに依存するため、励起エネルギーを任意に選択することにより、高い表面感度での XPS 測定や非破壊深さ方向分析への応用が可能となった[4-6]。

本研究では、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 生成過程および、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 作成後に表面酸化を行った場合における表面化学状態の変化と組成変化に関し放射光を用いた XPS により解析した。具体的には、Si (111) 基板上に室温で Fe 蒸着し、その後のアニール処理により $\beta\text{-FeSi}_2$ の作成を行った。また、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 作成後の試料を大気に暴露を行うことにより $\beta\text{-FeSi}_2$ の表面酸化を試みた。各反応段階において、励起エネルギーを変化させ XPS スペクトルの測定を行うことにより非破壊深さ方向分析を行い、組成変動の様子を解析した。また、内殻光電子スペクトルの解析により化学状態変化の解析を行った。

2. 実験方法

実験は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設（KEK-PF）の軟 X 線ビームライン BL-13C にて行った[7]。XPS スペクトルの測定には半球型電子アナライザー(PHI 1600C)を用い、励起光の入射角は試料面に対し垂直とし、光電子取り込み角は入射光に対し 54.7°とした。XPS 分析室には試料表面の清浄化、Fe 蒸着、アニール処理等が行える試料予備処理室が付設されており、予備処理後、試料を大気にさらすことなく分析室に搬送し分析を行うことが可能である。なを、光電子ピークとオージェピークの重なりを防ぐため、スペクトルは 220、270、350、450、550、690、890 eV の各励起エネルギーで測定した。

蒸着基板には市販の Si (111) 基板を用いた。基板表面は Ar $^+$ スパッタ処理(1 kV、10 min)とアニール処理 (973 K、15 min)を繰り返すことにより清浄化を行った。最終的に 1173 K で 15 分間のアニール処理を行った。Fe 蒸着では、Fe 線(99.997%)を W ワイヤーに巻き付け、抵抗加熱により Fe を蒸発させた。蒸着時には基板温度室温で 1.0 nm の Fe を蒸着した。Fe 蒸着後、523 K、723 K、973 K でそれぞれ 15 分間のアニール処理を行った。アニールを行った試料に関しては、室温まで試料を冷却後測定した。また、973 K でのアニール後、試料を大気中で 2 日間保存後、再度測定に供した。

3. 結果および考察

Figure 1 に室温で Fe 蒸着後(a)、973 K でのアニール後(b)、および試料を大気に暴露後(c)それぞれにおける Fe 2p、Si 2p XPS スペクトルを示す。スペクトル測定時の励起エネルギーは、分析深さをほぼ一定とするため、Fe 2p、Si 2p 各スペクトルで 270 eV、および 890 eV とした。

室温での Fe 蒸着後では(a)、Fe 2p スペクトルで 708 eV と 720 eV 付近にピークが検出された。これらは金属 Fe の Fe 2p 3/2、1/2 ピークに帰属される。一方、Si 2p スペクトルでは、99 eV 付近に非対称なピークが検出され、これは Si(111)基板の Si 2p ピークに帰属される。これらの結果は、室温での蒸着直後では Fe と Si の反応が起きていないことを示している。

973 K でのアニール後では(b)、Fe 2p スペクトルはアニール前のスペクトルとほとんど変化は認められないが、730 eV 付近に小さくブロードなピークが新たに検出された。このピークは、Fe シリサイドに特有のプラズモンピークに帰属され[6,8,9]、Fe と Si の反応が起きたことを示している。Si 2p スペクトルでも、ピークが約 0.3 eV 高エネルギー側にシフトしており、化学状態変化が起きていることを示している。また、価電子帯光電子スペクトルの解析から $\beta\text{-FeSi}_2$ の生成が確認され、上記スペクトル変化は $\beta\text{-FeSi}_2$ が生成したことによるものと考えられる。

アニール処理後、試料を大気に暴露した場合(c)、Fe 2p スペクトルでは、710 eV 付近にショルダーピークが検出された。これは Fe 酸化物の Fe 2p 3/2 ピークに帰属され、Fe がわずかに酸化されていることを示している。一方、Si 2p スペクトルでは 104 eV 付近にブロードなピークが高強度で検出され、このピークは SiO_2 の Si 2p ピークに帰属される。上記測定では、Fe 2p、Si 2p スペクトルとともに、光電子の運動エネルギーは約 170 eV であり、分析深さはほぼ等しい。のことから、大気暴露によって Fe はほとんど酸化されておらず、Si のみが酸化されたと考えられる。また、光電子の平均自由行程は 0.6 nm 程度と非常に小さく[11,12]、光電子の取り込み角は試料面に対し 35.3°であるため、分析深さは非常に浅い。以上のことから、表面酸化物層は非常に薄いことが考えられる。

$\beta\text{-FeSi}_2$ 生成過程、および大気暴露を行った場合における組成変動の様子を解析するため、非破壊深さ方向分析を行った。Figure 2 に Fe 蒸着後、および 523 K、723 K、973 K 各温度でアニール処理を行った場合それぞれの Fe/Si 比の励起エネルギー依存性を示す。Fe/Si 比は各

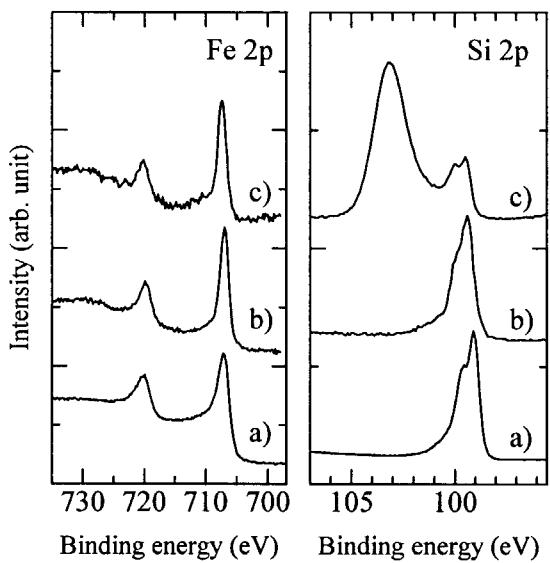


Figure 1 Changes in the Fe 2p and Si 2p XPS spectra of 1.0 nm of Fe deposited Si (111) substrate.
Spectra were recorded before (a) and after (b) annealing at 973 K and followed exposing to the atmosphere (c).

エネルギーでの Fe 3s、Si 2p XPS スペクトルのピーク面積と光イオン化断面積から計算した。光イオン化断面積に関しては、Yeh ら[10]の光イオン化断面積の励起エネルギー依存性の値から近似式を導いて用いた。

室温で Fe 蒸着後は、励起エネルギーの減少にともない、Fe/Si 比は急激に増加している。このことから、室温での Fe 蒸着によって基板表面には均一の Fe 薄膜が生成したと考えられる。アニール温度の上昇にともない Fe/Si 比は減少しており、Si と Fe の相互拡散が起きていることが推測される。さらに、973 K でのアニール後には、励起エネルギーの減少にともない Fe/Si 比も減少しており、試料表面付近は Si が高濃度であることを示している。

ここで、Fe/Si 比のアニールによる変化に関し詳細な知見を得るために、シミュレーションを行い、実験結果との比較を行った。シミュレーションに用いたモデルを Figure 3 に示す。

シミュレーションでは、光電子の減衰長さは非弾性平均自由行程 (IMFP) に等しく、光電子の信号強度は深さに対し指數関数的に減少すると仮定した[4]。IMFP の計算には田沼らによつて開発された計算式 TPP-2 を用いた[11,12]。モデル 1 では、Si 基板表面は厚さ t の均一な Fe 層で覆われており、各励起エネルギーにおける測定される Fe/Si 比は(1)であらわされる。

$$\left[\frac{Fe}{Si} \right]_{hv} = \frac{\int_0^d \exp(-z/\lambda_{Fe} \sin \theta) dz}{\int_0^d \exp(-z/\lambda_{Fe} \sin \theta) \exp(-(z-d)/\lambda_{Si} \sin \theta) dz} \\ = \frac{\lambda_{Fe}}{\lambda_{Si}} \frac{1 - \exp(-d/\lambda_{Fe} \sin \theta)}{\exp(-d/\lambda_{Fe} \sin \theta)} \quad (1)$$

モデル 2 は、Fe/(Fe+Si)比が a_0 である層が Fe/(Fe+Si)比 a_1 である層を均一に覆つており、各励起エネルギーにおける測定される Fe/Si 比は(2)であらわされる。

$$\left[\frac{Fe}{Si} \right]_{hv} = \frac{\int_0^d a_0 \exp(-z/\lambda_{Fe} \sin \theta) dz + \int_d^t a_1 \exp(-z/\lambda_{Fe} \sin \theta) dz}{\int_0^d (1-a_0) \exp(-z/\lambda_{Si} \sin \theta) dz + \int_d^t (1-a_1) \exp(-z/\lambda_{Si} \sin \theta) dz} \\ = \frac{\lambda_{Fe}}{\lambda_{Si}} \frac{a_0 - (a_0 - a_1) \exp(-t/\lambda_{Fe} \sin \theta)}{(1-a_0) + (a_0 - a_1) \exp(-t/\lambda_{Si} \sin \theta)} \quad (2)$$

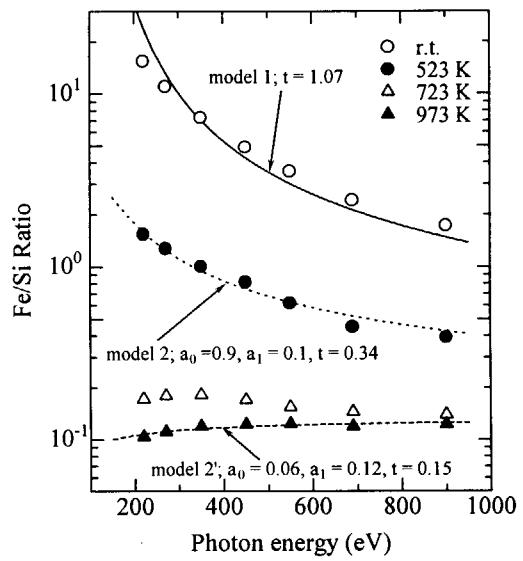


Figure 2 Comparison between experimental and simulated Fe/Si atomic ratio of iron deposited Si (111) substrate as a function of excitation energy.

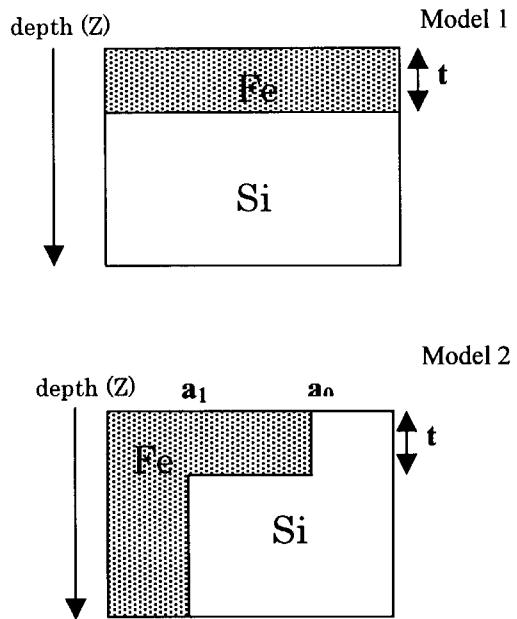


Figure 3 The Models used for the simulation.

Fig. 1 には式(1)で、 $t = 1.07 \text{ nm}$ とした場合を実線で示した。実験結果はシミュレーションの結果で比較的良く近似された。蒸着によって生成した Fe は試料表面に均一な Fe 薄膜を形成していることを示している。

523 K のアニール後では、式(2)で $a_0 = 0.9$, $a_1 = 0.1$, $t = 0.34 \text{ nm}$ とした場合（点線）と比較的良く一致している。このことから、表面付近は、ほぼ均一で薄い Fe 層で覆われており、Fe/Si 界面付近から Fe と Si の相互拡散が起きていることを示している。

723 K でのアニール後では、励起エネルギーによらず Fe/Si 比はほぼ一定であった。Fe 2p XPS スペクトルと価電子帯光電子スペクトルの解析から、723 K でのアニール後には Fe は Si と反応し $\beta\text{-FeSi}_2$ を生成していることが確認された。しかしながら、Fe/Si 比はおよそ 0.2 で、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の量論比(0.33)と比較して小さい。これは、アニールによって $\beta\text{-FeSi}_2$ の凝集がおこり、島状のシリサイドを形成したことによると考えられる。すなわち、基板表面の 60 %程度が $\beta\text{-FeSi}_2$ に覆われており、Si 基板表面の一部が露出していると考えられる。

一方、973 K までアニールした場合には、式(2)で $a_0 = 0.06$, $a_1 = 0.12$, $t = 0.15 \text{ nm}$ とした場合（破線）と比較的良く一致しており、表面付近は Si 濃度が高いことを示している。

Alvarez ら[13,14]による Si (111)上における SPE 法による $\beta\text{-FeSi}_2$ 生成過程の研究では、723 K 程度の温度で $\beta\text{-FeSi}_2$ の生成が起きるが、高温のアニールによって、UPS、LEED 各スペクトルは Si (111)のそれと等しくなり、表面が Si に覆われると報告している。本研究の結果は、文献の結果と良く一致しており、表面付近は極薄い Si 層に覆われていることが考えられる。

Figure 4 に $\beta\text{-FeSi}_2$ 作成後に大気暴露を行い、表面酸化処理後の Fe/Si 比、 SiO_2/Si 比の励起エネルギー依存性を示す。 SiO_2/Si 比はシャーリー法[15]でバックグラウンドの除去後、カーブフィッティングを行い求めたピーク強度比から算出した。

Fe/Si 比は暴露前と大きく変化していないが、 SiO_2/Si は励起エネルギーの減少とともに、急激に上昇していることが分かる。これは表面付近には SiO_2 が存在していることが示唆される。Fig. 1 で示した通り、Fe の酸化はほとんど進行しておらず、主に Si のみが酸化された。また、 $\beta\text{-FeSi}_2$ は島状で基板の Si 表面が露出していることから、 $\beta\text{-FeSi}_2$ は酸化されず、基板の Si のみが酸化された可能性が考えられる。一方で、上述した通り 973 K でのアニール後に

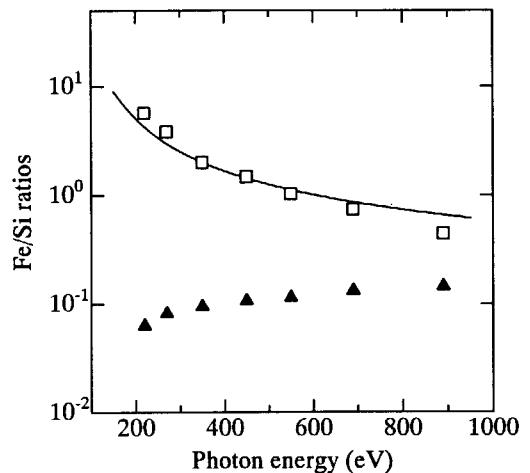


Figure 4 Excitation energy dependences of Fe/Si and SiO_2/Si ratios of oxidized $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ (111) substrate

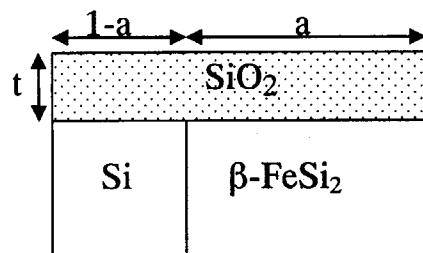


Figure 5 The Model used for the simulation.

は、表面には薄い Si 層が形成されることから、アニールによって生成した最表面の Si 層も同時に酸化されたことも考えられる。

そこで、Figure 5 に示すモデルを用い、Fig. 2 の場合と同様に IMFP を用いたシミュレーションを行った。Model 3 では、島状に生成した $\beta\text{-FeSi}_2$ 表面および露出した Si 基板表面が厚さ t の SiO_2 膜で均一に覆われており、各励起エネルギーにおける測定される Fe/Si 比と SiO_2/Si 比は式(3)であらわされる。

$$\left[\frac{S_{\text{SiO}_2}}{S_{\text{Si}} + S_{\text{FeSi}_2}} \right]_{hv} = \frac{\int_0^\infty \exp(-z/\lambda_{\text{SiO}_2} \sin \theta) dz}{\int_0^\infty (1-a) \exp(-t/\lambda_{\text{SiO}_2} \sin \theta) \exp(-(x-t)/\lambda_{\text{Si}} \sin \theta) dz + \int_0^\infty 2a/3 \exp(-t/\lambda_{\text{SiO}_2} \sin \theta) \exp(-(x-t)/\lambda_{\text{FeSi}_2} \sin \theta) dz} \\ = \frac{\lambda_{\text{SiO}_2} [1 - \exp(-t/\lambda_{\text{SiO}_2} \sin \theta)]}{\lambda_{\text{Si}} [(1-a) \exp(-t/\lambda_{\text{SiO}_2} \sin \theta)] + \lambda_{\text{FeSi}_2} [2a/3 \exp(-t/\lambda_{\text{SiO}_2} \sin \theta)]} \quad (3)$$

Fig. 5 には式(3)で、 $a = 0.48$, $t = 7.5 \text{ nm}$ とした場合のシミュレーション結果を実線で示した。この結果から、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 、基板の Si とともに表面にはごく薄い SiO_2 膜によって覆われており、大気暴露によって酸化されるのは基板の Si だけではなく、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 表面も酸化されていることが明らかとなった。Fig. 1 で示したように、Fe の化学状態にはほとんど変化が無いことから、 $\beta\text{-FeSi}_2$ は酸化を受けていない。また、973 K でのアニールの結果、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の最表面には薄い Si 層が存在することから、この Si 層のみが酸化されたと考えられる。ここで、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 自身が安定であることも考えられるが、式(4)のとおり[16]、 Fe_2O_3 や SiO_2 の方が $\beta\text{-FeSi}_2$ よりも明らかに化学的に安定である。



以上のことから、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 表面に生成した SiO_2 層が非常に緻密な構造を持っているため、内部への酸素の拡散を抑制し、一旦 SiO_2 膜が形成されると、以後の酸化の進行を抑制していることが考えられる。

4.まとめ

本研究では、Si (111)基板上における $\beta\text{-FeSi}_2$ の生成過程、および大気暴露によって表面酸化を行った試料に関し、放射光を用いた XPS で分析を行った。

励起エネルギーを変化させ XPS 測定を行うことにより非破壊深さ方向分析が可能で、Fe や Si の深さ方向分布に関する情報が得られ、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 生成過程における組成変動の様子を明らかにすることができた。また同時に XPS スペクトルの解析から化学状態変化に関する情報が得られ、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 生成メカニズムに関する知見を得た。

$\beta\text{-FeSi}_2$ 生成後、試料を大気に暴露した場合には表面には薄い SiO_2 層が生成し、この SiO_2 が $\beta\text{-FeSi}_2$ の酸化保護膜として機能していることが示唆された。

5. 謝辞

本研究は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設一般共同利用実験課題 (2000G280) として行われた。

参考文献

- [1] M. C. Bost, J. E. Mahan, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2034 (1988).
- [2] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B*, **42**, 7148 (1990).
- [3] T. Saito, H. Yamamoto, M. Sasase, T. Nakanoya, K. Yamaguchi, M. Haraguchi, K. Hojou, *Thin Solid Films*, **415**, 138 (2002).
- [4] H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, T. Sato, A. Nishijima, *Catal. Lett.*, **39**, 125 (1999)
- [5] H. Yamamoto, Y. Baba, *J. Surf. Anal.*, **7**, 122 (2000).
- [6] T. Saito, H. Yamamoto, H. Asaoka, M. Haraguchi, M. Imamura, N. Matsubayashi, T. Tanaka, H. Shimada, K. Hojou, *Analytical Science*, **17** Supplement, i1073 (2001).
- [7] H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, T. Sato, Y. Yoshimura, T. Hayakawa, K. Takehira, A. Toyoshima, K. Tanaka, A. Nishijima, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1780 (1995).
- [8] K. Rührnschopf, D. Borgmann, G. Wedler, *Thin Solid Films*, **280**, 171 (1996).
- [9] Qi-Gao Zhu, H. Iwasaki, E.D. Williams, R.L. Park, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2629 (1986).
- [10] J.J. Yeh, I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables*, **32**, 155 (1985).
- [11] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **17**, 927 (1991).
- [12] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **17**, 911 (1991).
- [13] J. Alvarez, J. J. Hinarejos, E. G. Michel, G. R. Castro, R. Miranda, *Phys. Rev. B*, **45**, 14042 (1992).
- [14] J. Alvarez, J. J. Hinarejos, E. G. Michel, R. Miranda, *Surf. Sci.*, **287/288**, 490 (1993).
- [15] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [16] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 77th edition (CRC, Florida, 1996).



10. 鉄シリサイド形成過程の電子顕微鏡観察 Plane-view TEM study of iron-silicide formation

五十嵐慎一¹、原口雅晴²、相原純¹、齋藤健¹、山口憲司¹、山本博之¹、北條喜一¹

S. Igarashi, M. Haraguchi, J. Aihara, T. Saito, K. Yamaguchi, H. Yamamoto, and K. Hojou

¹日本原子力研究所東海研究所、²茨城大学大学院理工学研究科

¹Japan Atomic Energy Research Institute,

²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

The formation and growth of iron silicide by the solid phase epitaxy (SPE) has been investigated using plane-view transmission electron microscopy (TEM). We have observed the structural changes from Fe to FeSi at 500°C, then to β -FeSi₂ at 700°C.

1. はじめに

固相反応法（SPE）による鉄シリサイド薄膜の作製は古くから行われている[1]。反応蒸着法（RDE）と比較すると、SPE は、シリサイドの形成温度が高く、薄膜結晶と基板との配向性も低いことで知られている[2]。しかし SPE による成膜は、多くの測定手法で「その場観察」が行え、鉄シリサイドの形成過程、鉄-シリコンの拡散・反応のダイナミクスに関する知見を得るために、依然有効な方法である。

我々は鉄シリサイド形成過程における結晶構造の変化に着目した。薄膜の構造解析には簡便な X 線回折法（XRD）が広く用いられているが、薄膜中の結晶が基板表面と配向していない場合、XRD スペクトルにピークは現れない。そこで我々は透過電子顕微鏡（TEM）を用い、鉄シリサイド反応初期過程における詳細な構造解析を行うことを目的とした。薄膜の全体的な構造変化を明らかにするため、薄膜観察でよく用いられている断面観察法ではなく、ミクロンオーダー領域からの平均的な構造情報が得られる一般的な TEM の観察方法（平面観察法）により解析を行った。

2. 実験方法

イオンビームスパッタ蒸着装置[3]を用いて、Si(100)基板に Fe 蒸着を行った。まず、Si(100)ウエハーから切り出した基板 ($10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$) をアセトンで超音波洗浄した後、スパッタ蒸着装置内に挿入し Ne^+ ビームによるエッチングと焼鈍により表面洗浄を行った。 Ne^+ の加速エネルギーは 3 keV で、表面垂直から 30 deg.傾け、フラックス $5 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ で 10 分間

照射した。 Ne^+ ビームエッチング後、基板温度800°Cで30分間焼鈍し、照射により形成された基板内欠陥の回復と、打ち込まれた Ne の掃き出しを促した。清浄処理後は基板温度を室温まで下げ、加速エネルギー35keVの Ar^+ によるFeターゲットのスパッタリングで、Feの蒸着を行った。蒸着膜厚は断面TEM観察により40nmと求めた。蒸着速度は 5×10^{-3} nm/sである。

蒸着後、試料を取り出し、θ-2θ法によるXRD測定を行った。使用したX線源はCu Kα線(0.154nm)である。

XRD測定後、カバーガラス(厚さ0.15mm)を貼って蒸着面を保護し、超音波ディスクカッターでガラスごと3mmφに打ち抜き、機械研磨、イオンミリングにより平面TEM試料とした。保護ガラスは行程の最後で外した。

作製した平面TEM試料を、パラレル型電子エネルギー分光装置(Gatan DigiPEELS model 706)を装備した透過電子顕微鏡(JEOL JEM-2000F)内に移し、400、500、600、700、800°Cの各温度で15分間焼鈍した後、室温でTEM像、透過電子回折(TED)像の観察、電子エネルギー損失スペクトル(EELS)の測定を行った。Fig. 1にTEM試料を模式的に示す。

実験終了後、TEM試料を取り出し、再度XRD測定を行った。

3. 実験結果と考察

Fe蒸着後と800°C焼鈍後のXRDスペクトルをFig. 2に示す。各スペクトルの強度をSiの400反射ピークの高さで規格化した。800°C焼鈍後のスペクトルの方がノイズが大きくなっているのは、測定した試料の体積が大きく異なるためである。Fe蒸着後、基板Siの200、400反射に加え、bcc Feの110、220反射のピークが見られる。このことから、蒸着したFeは結晶化しており、その結晶は基板に対し、 $\text{Fe}(110) // \text{Si}(100)$ という形で配向していることが分かる。また、Feの110反射のピーク半値幅は0.92deg.と、Siの200反射の半値幅(0.16deg.)に比べ大きい。

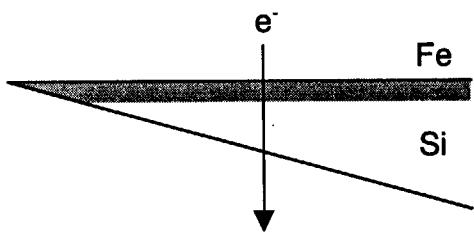


Fig. 1. Schematic diagram of a plane-view TEM sample.

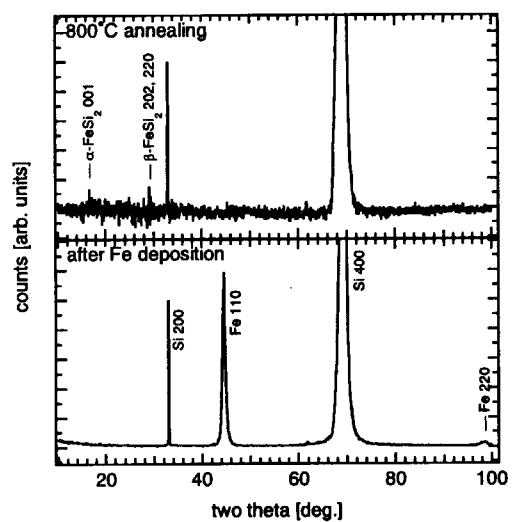


Fig. 2. XRD spectra of a Fe-deposited Si(100) substrate and after an 800°C annealing.

Table 1. Reflection indices identified from Debye rings in Fig. 4 (a)-(c).

Fig. 2	Debye rings numbered from the center														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(a)				Fe				Fe					Fe	Fe	Fe
				100				110					111	200	210
(b)		$\beta\text{-FeSi}_2$	FeSi	Fe		FeSi	$\beta\text{-FeSi}_2$	Fe		$\beta\text{-FeSi}_2$			Fe	Fe	Fe
		211	110	100		111	132	110		104			111	200	210
(c)	FeSi	$\beta\text{-FeSi}_2$	FeSi		$\beta\text{-FeSi}_2$	FeSi	$\beta\text{-FeSi}_2$		FeSi	$\beta\text{-FeSi}_2$	FeSi	$\beta\text{-FeSi}_2$			
	100	211	110		221	111	132		210	104	211	241			

確認のため、断面 TEM 試料を作製し、得た断面 TED 像を Fig. 3 に示す。Si の 100 反射スポットに比べ、bcc Fe の 110 反射スポットは円弧状に広がっている。これらのことから Fe 結晶は、完全に $\text{Fe}(110) // \text{Si}(100)$ となって配向しているのではなく、数 deg. のズレを持ったモザイク状の結晶粒からなることが分かる。800°C 焼鈍後のスペクトルでは、Fe 結晶によるピークは完全に消え、僅かに FeSi_2 によるピークが見られるのみである。XRD 測定からは、さらに細かい情報を得ることが出来なかった。

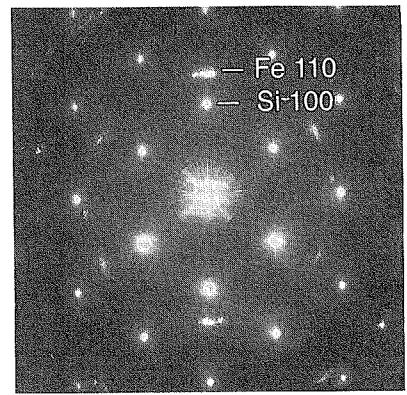


Fig. 3. Cross-sectional TED pattern of a Fe-deposited Si(100) substrate.

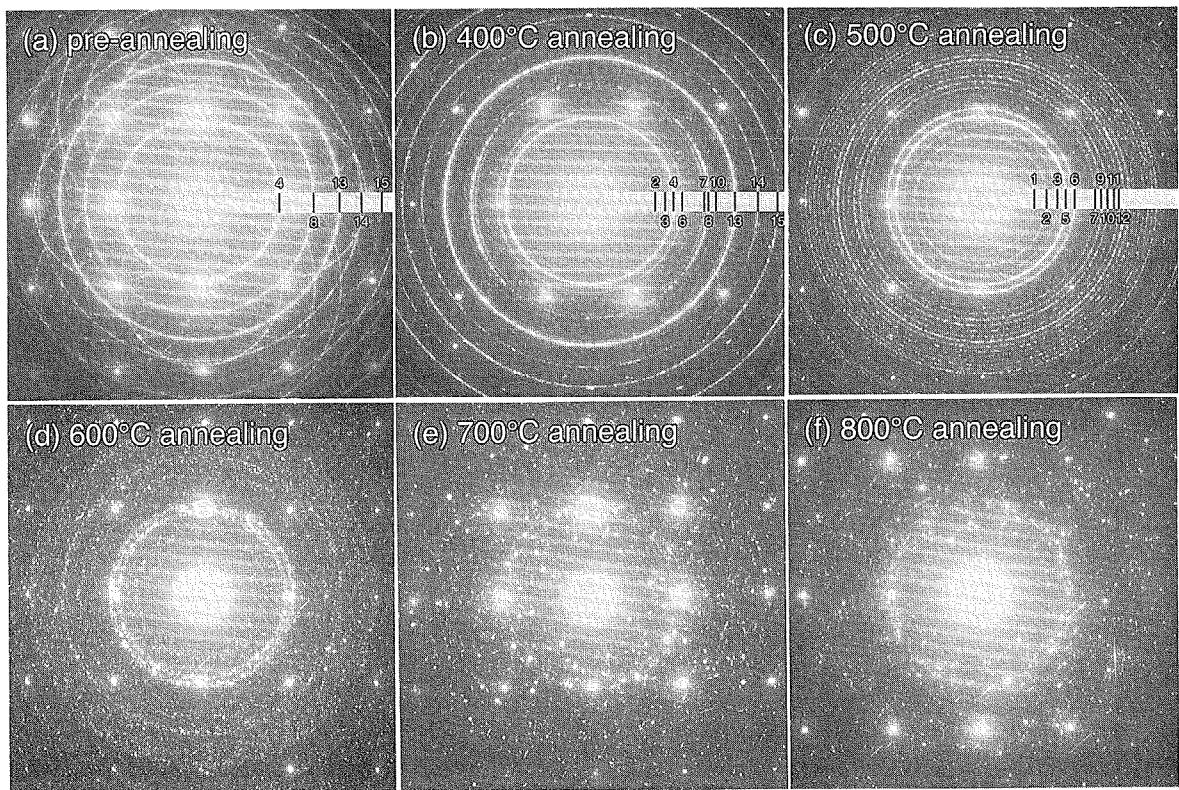


Fig. 4. Plane-view TED patterns after each annealing process. The solid lines of the insets are the guides to the eyes.

各温度での焼鈍後に撮影した平面 TED 図形の変化を Fig. 4 に示す。取り込み範囲は $2\mu\text{m}\phi$ である。すべての図形に見られる強い回折スポットは単結晶 Si 基板によるものである。Fig. 4 (a)～(c)では、デバイリングの位置を黒い線で示して見やすくした。各デバイリングには中央に近い方から番号を振り、対応する反射指数を Table 1 に載せた。さらに、Fig. 4 (a) と(b)の一部を拡大し、Fig. 5 (a) と(b)に示した。焼鈍開始前の回折图形 (Fig. 4 (a)) には、多結晶 bcc Fe を表すデバイリングが見られた。Fe の 111、210 反射は $\text{Fe}(110) // \text{Si}(100)$ となって配向している結晶では得られない。配向した結晶のみならず、配向していない結晶も多く存在していることが分かる。また、それらの結晶は共に $\text{Si}(100)$ に沿ったあらゆる方位を向いて存在している。

Figure 5 より、400°C 焼鈍後、配向した面による Fe の 110 反射、200 反射のリング強度が、配向していない面による 111 反射のリング強度に比べ減少した。基板と配向した Fe 結晶から反応が進んでいくことを表している。また 400°C 焼鈍後、 FeSi の 110、111 反射、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の 211、132、104 反射を示すリングも見られ、このような低い温度でもシリサイドの結晶化が起こることが分かる。500°C 焼鈍後 (Fig. 4 (c))、Fe のリングは完全に消え、新たな FeSi 、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 結晶によるリング (Table 1) が現れる。この温度では、ほとんどの Fe がシリサイド化していると考えられる。そして、600°C 焼鈍以降は、TEM 像 (Fig. 6) でも見られるように、結晶は凝集を始め、リングは徐々にスポットへと変化していく。Fig. 2 の 800°C 焼鈍後のピーク ($\alpha\text{-FeSi}_2$ の 001 反射、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の 202, 220 反射) に対応する、 $\alpha\text{-FeSi}_2$ の 100 反射、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の 002 反射のスポットも Fig. 4 (f) で観察された。

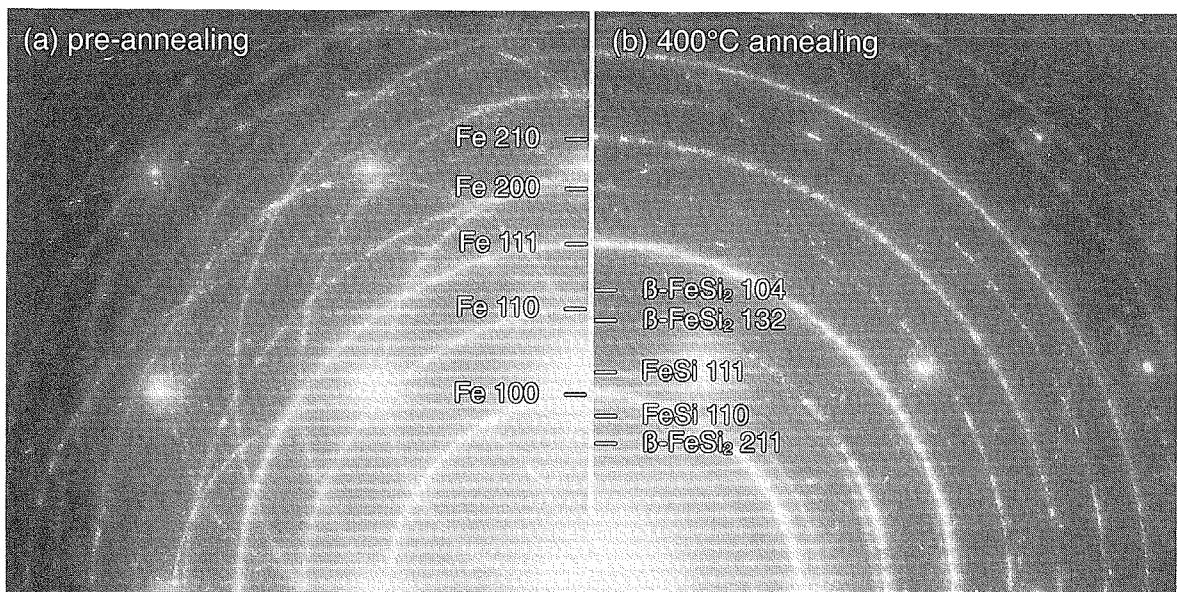


Fig. 5. Enlarged TED patterns of Fig. 4 (a) and (b).

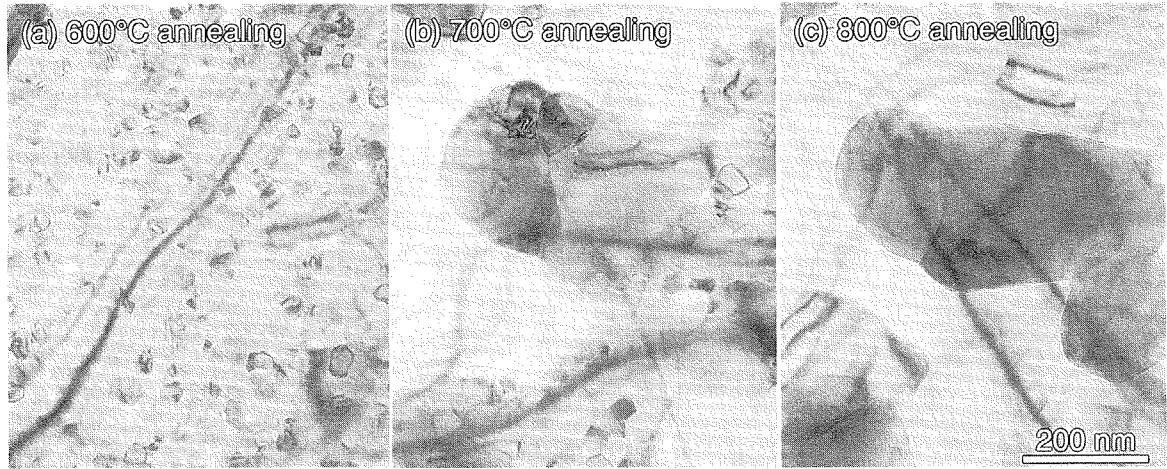


Fig. 6. Plane-view TEM images taken from the same area.

600°C以上での各焼鈍後の TEM 像を Fig. 6 に示す。Fig. 6 (a)～(c)は同一視野で撮影を行った。600°C焼鈍後 (Fig. 6 (a))、数 10 nm 程度の大きさの結晶粒であったが、700°C焼鈍以降、結晶が凝集し、より大きな結晶粒へと成長していく様子が見られる。焼鈍前から 600°C焼鈍後までは、結晶粒の大きさにさほど違いは見られなかった。

プラズモンロス領域から得られた EELS スペクトルを Fig. 7 に示す。各スペクトルの強度はゼロロスピークの高さで規格化してある。そのためプラズモンロスのピーク強度の違いは、電子線が通過した試料の厚さの違い（ここでは 100～200 nm）を反映している。試料上の取り込み範囲は 50nm ϕ である。焼鈍を始める前、Fe (21.6 eV) のプラズモンロスに対応するピークが見られる。400°C焼鈍後もピークの位置は Fe と変わらない。500°C、600°C焼鈍後のプラズモンピークは 20.3eV に、700°C、800°C焼鈍後は 19.2eV へとシフトしている。比較のために別途作製した β -FeSi₂ の断面 TEM 試料の EELS スペクトルも Fig. 7 に示す。 β -FeSi₂ のプラズモンロスピーカーが 19.2eV にあることから、700°C焼鈍後は多くが β -FeSi₂ であることが分かる。TED 図形の解析と Egert ら[4]の EELS 測定から、20.3eV のピークの出現は FeSi の形成

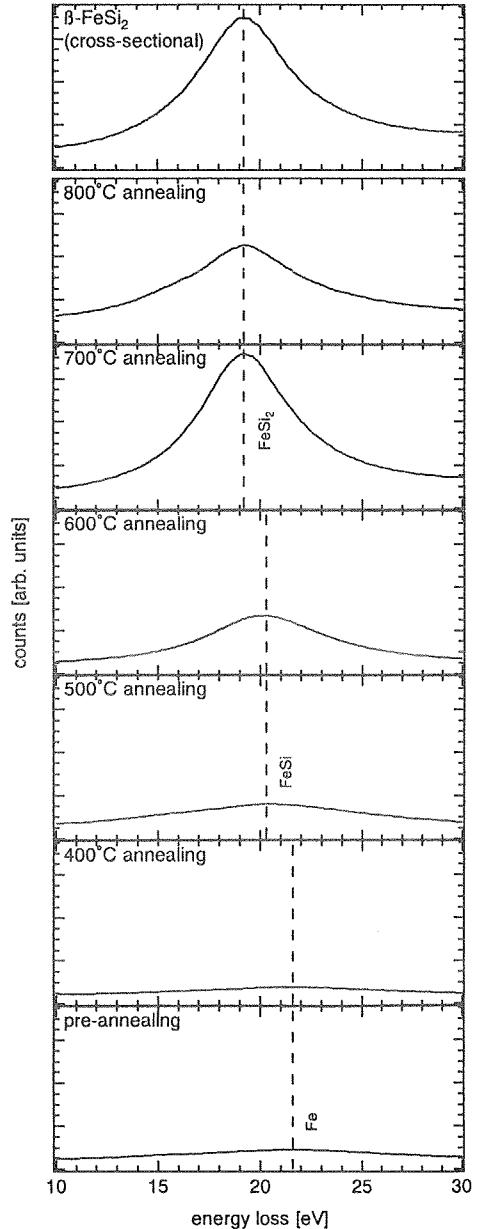


Fig. 7. EELS spectra in the plasmon-loss region.

に対応すると考えられる。

4. まとめ

固相反応法を用いた鉄シリサイド形成過程における結晶構造の変化の様子を、平面電子顕微鏡法により観察した。400°C焼鈍後、鉄の微結晶はシリサイド化を始め、500°Cで FeSi を主とした多結晶シリサイド膜となる。700°C以降では結晶は凝集を始め、 $\beta\text{-FeSi}_2$ が支配的になっていく。

5. 参考文献

- [1] H. C. Heng, T. R. Yew, and L. J. Chen: *J. Appl. Phys.* **57**, 5246 (1985).
- [2] J. H. Oh, S. K. Lee, K. P. Han, K. S. An, and C. Y. Park: *Thin Solid Films* **341**, 160 (1999).
- [3] 仲野谷孝充, 笹瀬雅人, 山本博之, 斎藤健, 北條喜一: *真空* **45**, 26 (2002).
- [4] B. Egert and G. Panzner: *Phys. Rev. B* **29**, 2091 (1984).



11. IBSD 法における β -FeSi₂ 膜の結晶構造と Fe₂Si 蒸着膜厚との関係 Relation between crystal structures of FeSi₂ film and Fe₂Si thickness with IBSD method

部家彰¹、原口雅晴²、山本博之³、斎藤健³、山口憲司³、北條喜一³

A. Heya,¹ M. Haraguchi², H. Yamamoto³, T. Saito³, K. Yamaguchi³, K. Hojou³

¹石川県工業試験場 機械電子部、²茨城大学大学院 理工学研究科 地球生命環境科学専攻、³日本原子力研究所 東海研究所 物質科学研究部

¹Department of Machinery and Electronics, Industrial Research Institute of Ishikawa,

²Department of Environmental Sciences, Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ³Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute

β -FeSi₂ films were prepared by varying the deposited thickness of Fe₂Si using ion beam sputter deposition (IBSD) method. The relation between structural properties and Fe₂Si thickness was investigated by XRD, SEM and XPS measurements. It is found that the crystal structure depends on ratio of Fe to Si atoms. FeSi₂ films with better preferential orientation to (100) direction were obtained using Fe₂Si target than Fe or FeSi₂ targets.

1. はじめに

β -FeSi₂ は資源が豊富で環境に低負荷であることから「環境半導体」と呼ばれる材料である。また、バンドギャップ 0.85eV の直接遷移型半導体であり、可視域での光吸収係数が高いなどの優れた特性を示すことから、発光素子や太陽電池などの光デバイスへの応用が期待され、盛んに研究が行われている¹⁻⁵。

イオンビームスパッタデポジション (IBSD) 法では加速したイオンビームをターゲットに照射し、スパッタされたターゲット原子が数 100°C に加熱した基板上に蒸着され、スパッタされた原子と基板が反応することで薄膜を作製する⁶。従来の蒸着法とは異なり、スパッタされたターゲット原子が 20~30eV 程度と高いエネルギーを持った状態で基板に到達するため、低温での結晶成長が期待できる。

これまで、ターゲット材料として Fe を用いて Si(100)基板上に 100 nm 程度の(100)優先配向 β -FeSi₂ 膜の作製に成功した⁶。しかし、厚膜作製においては、Si と Fe との反応が十分に進行していなかった。また、FeSi₂ を用いた場合、拡散により膜が Si リッチとなり、 α 相になりやすいことが明らかとなっている⁶。このことから、ターゲットに FeSi₂ よりも Fe リッチな

Fe_2Si を用いることで、さらに厚膜の(100)優先配向 β - FeSi_2 膜の作製が可能であることが期待できる。

本研究では Fe_2Si ターゲットを用いて、 Fe_2Si 蒸着膜厚を変化させたときの FeSi_2 膜の結晶構造および Si、Fe 濃度分布の変化から、成長機構を検討し、Si 基板上に厚膜のエピタキシャル β - FeSi_2 膜を作製することを目的としている。

2. 実験方法

基板には高抵抗 CZ-Si(100)基板を用いた。IBSD 法で作製した β - FeSi_2 薄膜の結晶性は基板の前処理法に敏感であり、これは Si 表面の酸化膜や有機物の影響により Fe および Si の拡散が妨げられるためであると考えられている。今回はエピタキシャル成長しやすいウエットエッチング法を用いた。本手法では Si 基板を RCA 溶液 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:4$) 中で 10min 加熱し、Si 酸化膜を数 Å 形成した状態で真空チャンバーに導入し、真空中で 800°C、15min 加熱することで清浄な Si 表面を形成する。

Fig.1 に IBSD 装置の模式図を示す。まず、RF イオン源において Ar をイオン化、加速し、分析マグネットにより質量分離を行った後、成膜室内のターゲットを照射し、スパッタさせる。本装置では 3 角柱型のターゲットホルダを用いており、3 種類のターゲットを真空中で交換することができる。ターゲットには Fe_2Si (純度 3N 以上)を用いた。Ar イオンビームの加速電圧は 35kV である。

β - FeSi_2 薄膜の作製条件を表 1 に示す。基板温度 750°C と固定し、 Fe_2Si 蒸着膜厚を約 15、30、60nm と変化させて作製した。基板温度は放射温度計および試料ホルダに取り付けられた熱電対により測定した。背圧は $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 、蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-5}\text{Pa}$ である。また、本条件でスパッタされた Fe および Si がターゲットの組成で基板に飛来するかを調べるために、Ge 基板上に 60°C の低温で蒸着した。Si 基板上に高温で Fe_2Si を蒸着した場合、拡散が起こり、蒸着膜厚の評価は困難であるため、Ge 基板における蒸着膜厚から Si 基板上の試料の蒸着膜厚を算出した。

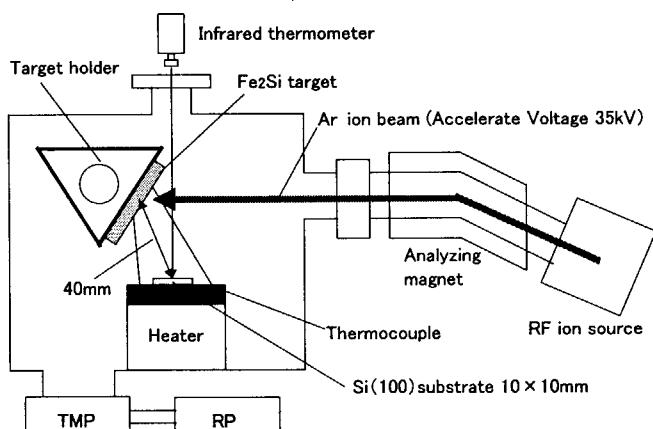


Fig.1 Schematic diagram of IBSD apparatus.

Table I. Deposition conditions for β -FeSi₂ films.

Sample number	A	B	C	D
Substrate	Si	Si	Si	Ge
Substrate temperature (°C)	750	750	750	60
Deposition thickness (nm)	15	30	60	30
Deposition time (min)	37	70	176	93
Ion beam current (μ A)	185	190	150	140
Deposition rate (nm/min)	0.41	0.43	0.34	0.32

3. 実験結果

Ge 基板上に低温で Fe₂Si を蒸着した試料 D の Fe と Si の原子比を EPMA で測定した結果、Fe:Si=66:34 となり、ターゲットの組成で蒸着されていることが確認された。

Fig.2 に Si 基板上に作製した試料の XRD パターンを示す。試料 A(蒸着膜厚 15nm)では β 相(400)の信号と共に α 相(001)、(111)などの信号も観測され、 α 相と β 相の混相膜であった。試料 B(蒸着膜厚 30nm)では β 相(220)の信号と共に β 相(400)、(600)などのエピタキシャル成長を示す信号も観測された。試料 C(蒸着膜厚 60nm)では β 相の(220)、(311)に対して(400)、(600)、(800)の信号強度が大きくなり、Si 基板に対し、優先的にエピタキシャル成長していた。

このように Fe₂Si 蒸着膜厚が増加すると、多結晶 α 相から多結晶 β 相へ、さらに(100)優先配向 β 相へと変化した。蒸着膜厚が薄い場合に α 相が生じたのは、Si 基板に対して Fe の蒸着量が少なく、Si 過剰な状態でも安定に存在できる α 相が優先的に成長するためであると考えられた。反応界面では組成比が Si リッチの α 相が形成され、さらに Fe が供給されると、組成比が Fe:Si=1:2 である β 相が形成され、エネルギー的に安定な(100)に優先的に配向すると考えられる。

Fig.3 に Si 基板上に作製した試料の SEM 像を示す。全ての試料は島状に成長していた。試料 A(蒸着膜厚 15nm)ではコントラストの異なる数 100nm の結晶粒が観測された。このコントラストは金属相である α 相と半導体相の β 相の違いにより生じたと考えられた。蒸着膜厚が増加するにつれ、結

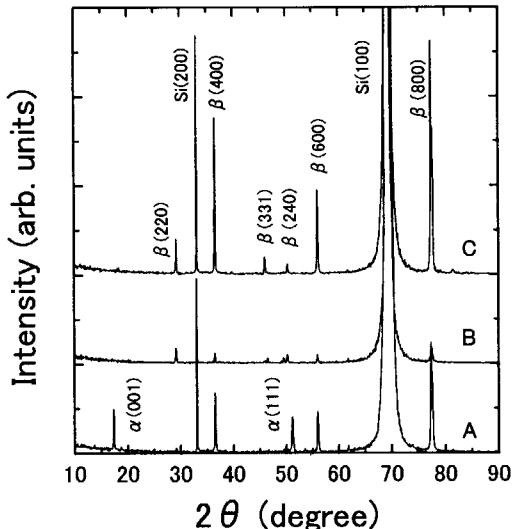


Fig.2 XRD patterns of FeSi₂ films prepared with various Fe₂Si thicknesses on Si substrate.
Fe₂Si thickness (A)15nm, (B)30nm, (C)60nm

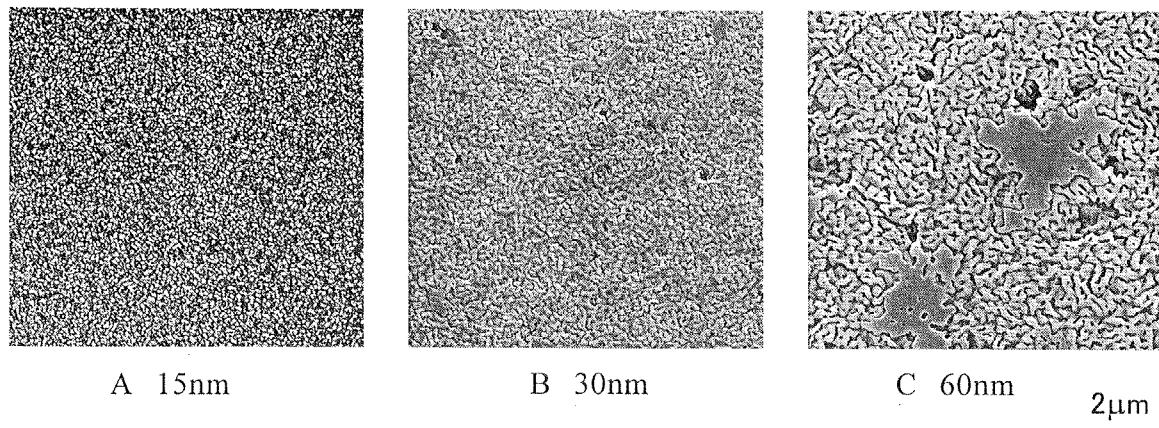


Fig.3 SEM images of FeSi₂ films prepared with various Fe₂Si thicknesses on Si substrate.

晶粒径は増加し、試料 C(蒸着膜厚 60nm)では数μm もの大きな結晶粒が部分的に観察された。XRD の結果と比較してこの大きな結晶粒が(100)優先配向した結晶粒であり、Fe および Si が供給されるとエネルギー的に安定な(100)の結晶粒が優先的に成長したと考えられた。一般に基板温度が増加すると、結晶粒の凝集が促進されるが、Fe₂Si 蒸着膜厚が増加すると、面内方向に結晶粒の凝集が起こった。今回のように蒸着速度が一定の場合、蒸着膜厚が増加すると、蒸着時間も増加するため、同じ温度でもアニール効果により、凝集が促進されたことが考えられるが、蒸着速度を2倍にし、同じ膜厚を蒸着した場合も結晶粒径および、XRD パターンが変化しないという結果も得られており、今後、詳細な検討が必要である。

このようにIBSD法ではFeおよびSiの拡散により β -FeSi₂膜が形成され、その結晶構造がFeに対するSiの供給量に依存することから、膜深さ方向に結晶構造およびSi、Fe濃度の変化があると考えられる。そこで、XPSによる深さ方向分布の測定を行った。

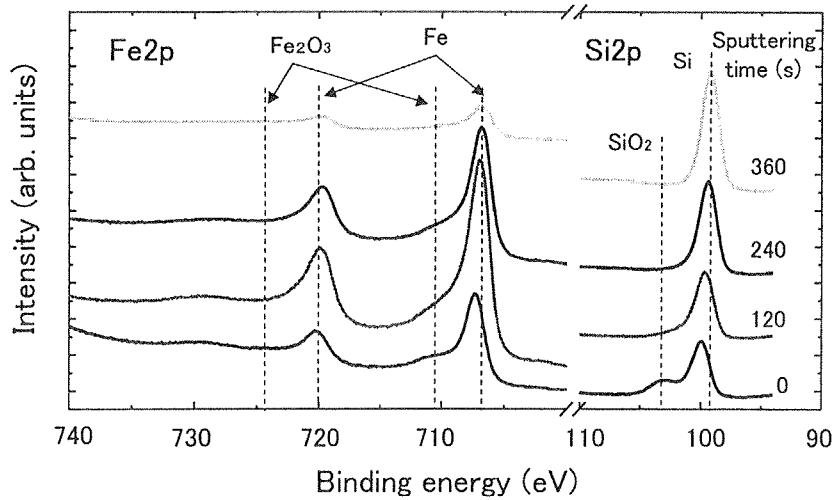


Fig.4 XPS spectra for sample B (30nm Fe₂Si thickness on Si substrate).

Fig.4に試料B(蒸着膜厚30nm)のXPSスペクトルの深さ方向分布を示す。ここで、Arイオンスパッタ加速電圧は500V、イオン電流は200μAである。Siが主に自然酸化されており、 β -FeSi₂膜の表面はSiリッチな状態であると考えられる⁷。スパッタが進み、膜内部に行くほど、Fe2pの信号は小さくなり、Si2pの信号はバルクSiの99.15eVに近づいた。

このXPSスペクトルから見積もったFe、Si原子比の深さ方向分布をFig.5に示す。膜表面ではわずかにSiリッチではあるがFe:Si=1.2であり、XRDの結果と一致した。しかし、スパッタを行うとSi原子比が50%と減少した。この原因としてSiの選択スパッタ⁸が考えられた。選択スパッタが起こっているかどうかを検討するために、同じスパッタ条件で、Fe:Si=2:1と組成が明らかで、膜深さ方向に均一であると考えられるGe基板上に作製した試料Dの深さ方向分布測定を行った。その結果をFig.6に示す。本条件でスパッタを行うとFeに対するSi原子比が減少し、Siの選択スパッタが起こっていることが確認された。また、試料D(蒸着膜厚30nm、Ge基板)の膜内部ではFeおよびSiの原子は一定であり、Ge基板との界面はスパッタ時間30s程度で変化していた。一方、試料B(蒸着膜厚30nm、Si基板)のFeはスパッタ時間150s以降、210s間ゆっくりと減少した。この結果から、Si基板上に高温で作製した β -FeSi₂膜の反応界面の厚み幅は大きく、FeおよびSiの拡散が起こり、原子濃度分布が生じることが示唆されたが、Ge基板上に作製した試料DはSEM観察から平らであり、一方、試料Bは表面に凹凸が見られることから、スパッタ時にこのような表面形態の差が影響していることも考えられた。

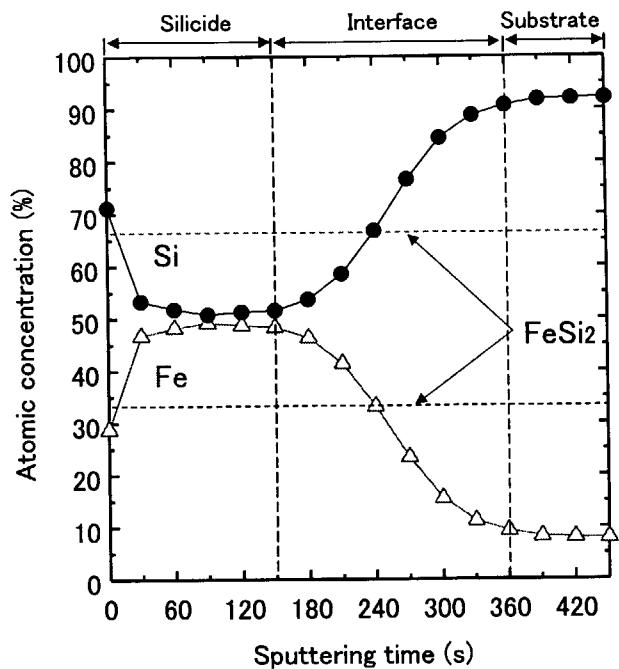


Fig.5 XPS depth profile for sample B.
(30nm Fe₂Si thickness on Si substrate)

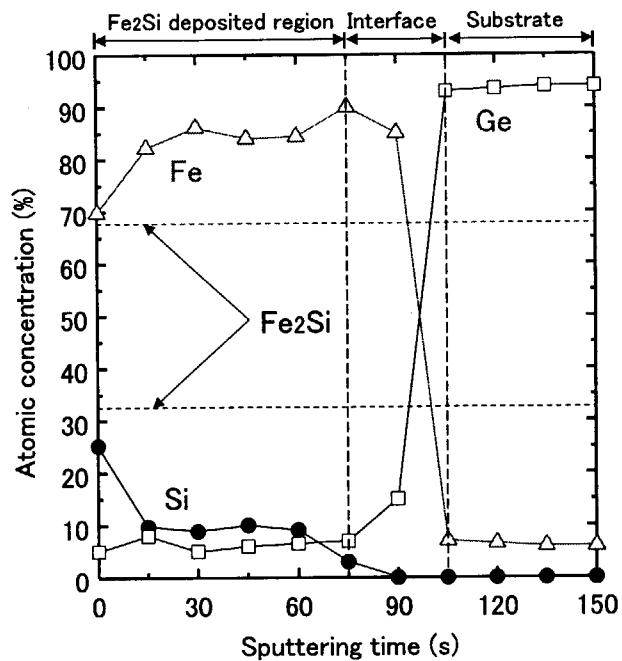


Fig.6 XPS depth profile for sample D.
(30nm Fe₂Si thickness on Ge substrate)

Fe_2Si ターゲットを用いて作製した FeSi_2 膜の膜厚は、Fe 密度から単純に見積もると Fe_2Si の膜厚に対して約 2 倍となる。試料 C (蒸着膜厚 60nm) を FeSi_2 の膜厚に換算すると 120nm となり、部分的ではあるが数 μm の大粒径の結晶粒も得られたことから、ターゲット材料として Fe および FeSi_2 に比べ、 Fe_2Si は有望であることが示唆された。

4. まとめ

ターゲットに Fe_2Si を用い、 Fe_2Si 蒸着膜厚を変化させたときの FeSi_2 膜の結晶構造および Si、Fe 濃度分布の変化から、成長機構を検討し、Si 基板上に厚膜のエピタキシャル β - FeSi_2 膜の作製を試みた結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) Fe_2Si 蒸着量により FeSi_2 膜の結晶構造が異なり、それは Fe に対する Si の供給量に依存する。
- 2) Fe_2Si ターゲットを用いることにより、膜厚 100nm 程度の(100)優先配向性の β - FeSi_2 膜が作製できる。

5. 謝辞

本研究の一部は(財)放射線利用振興協会の平成 13 年度放射線利用・原子力基盤技術に関する技術研修の成果である。

6. 参考文献

- (1) D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson and k. P. Homewood : Nature Vol. 378, (1997) 686.
- (2) T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura and F. Hasegawa : Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, (1990) L1013.
- (3) D. J. Oostra, C. W. Bulle-Lieuwma, D. E. W. Vandenhoudt, F. Felten and J. C. Jans : J. Appl. Phys. Vol.74, (1993) 4347.
- (4) K. Akiyama, S. Ohya, H. Takano, N. Kieda and H. Funakubo : Jpn. J. Appl. Phys. Vol.40, (2001) L460.
- (5) H. Udono and I. Kikuma : Jpn. J. Appl. Phys. Vol.40, (2001) 1367.
- (6) M. Sasase, T. Nakanoya, H. Yamamoto and K. Hojou : Thin Solid Films Vol.401, (2001) 73.
- (7) J. Alvarez, J. J. Hinarejos, E. G. Michel, G. R. Castro and R. Miranda : Phys. Rev. B Vol.45, (1992) 14042.
- (8) L. Armelao, A. Terrasi, M. Boaro, S. Ravesi and G. Granozzi : Surface and Interface analysis Vol. 22, (1994) 36.

12. 対向ターゲット式 DC スパッタリング法による アモルファスライク FeSi₂薄膜の作製とその基本特性

Amorphous-like FeSi₂ thin films prepared by a facing target DC sputtering method

由利彰崇、吉武 剛、永山邦仁*、佐道泰造**、宮尾正信**

A. Yuri, T. Yoshitake, K. Nagayama, T. Sadoh and M. Miyao

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

*九州大学大学院工学府航空宇宙工学専攻

**九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻

Dept. of Appl. Sci. for Electro. and Mater., Int. Grad. School of Eng. Sci., Kyushu Univ.

*Dept. of Aeronautics and Astronautics, Grad. School of Eng., Kyushu Univ.

**Dept. of Electronics, Grad. School of Info, Sci. and Elector. Eng., Kyushu Univ.

Semiconducting amorphous-like FeSi₂ thin films, which consist of small crystallites of β -FeSi₂, were prepared by a facing target DC sputtering method (FTDCS). Basic optical and electrical properties of them were studied.

1. はじめに

β -FeSi₂は次世代の半導体材料として注目されているが、アモルファス FeSi₂も同様に半導体特性を示すことが報告され [1] 興味深い。対向ターゲット式 DC スパッタリング法(FTDCS 法)は基板がプラズマと接触せず、また低圧スパッタリングが可能なためアモルファス膜の作製には比較的適している。FTDCS 法を用いることで β 相の微結晶からなると考えられるアモルファスライクな FeSi₂相が成長することが分かったので、その基本的な諸特性について報告する。

2. 実験方法

ターゲットには組成比 1:2 の FeSi₂合金(99.99 %)を使用した。チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて 10^{-4} Pa 以下まで排気後、堆積時に Ar ガスを 15 sccm 流入し 1.33×10^{-1} Pa とした。基板は p 型の Si 基板 (100), (111)を使用し、アセトンで脱脂後、フッ化水素酸で表面酸化膜を除去した。印加電圧、印加電流をそれぞれ 950 V、5.0 mA、ターゲット基板間距離を 75 mm とした。堆積速度は 1.0 nm/min であった。生成膜は SEM、X 線回折、光吸収スペクトル測定、ホール効果測定により評価を行った。

3. 実験結果

Fig.1 にアモルファスライク FeSi₂ の典型的な XRD パターンを示す。β-FeSi₂ の回折面が多数存在する 40~50° にブロードなピークを示すことから、β-FeSi₂ の微結晶からなると考えられる。同様の結果が基板温度 400°C 以下の時に面指数に依らずに得られた。Fig.2 に典型的な吸収スペクトルを示す。明白な吸収端が存在し半導体となっていることが分かる。a²-E 図での内挿から光学バンドギャップは 0.65 eV であった。a は高い基板温度の場合に生成する β-FeSi₂ に比べて、約 2 倍の大きな値である。Fig.3 に典型的な電気伝導率の温度変化を示す。ここでも半導体特性を示すことが分かる。熱活性過程の明白な寄与はみられない。

4. まとめ

対向ターゲット式 DC スパッタリング法を用いて、β-FeSi₂ の微結晶からなると考えられるアモルファスライク FeSi₂ 半導体膜を作製し、その基本特性を明らかにした。

5. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省革新的技術開発研究推進費補助金および(財)東電記念科学技術研究所、の援助によりなされたものである。

6. 参考文献

- [1] M. Milosavljevic, G. Shao, N. Bibic, C. Jeynes and K. P. Homewood *Appl. phys. lett.* **79**, 1438 (2001)

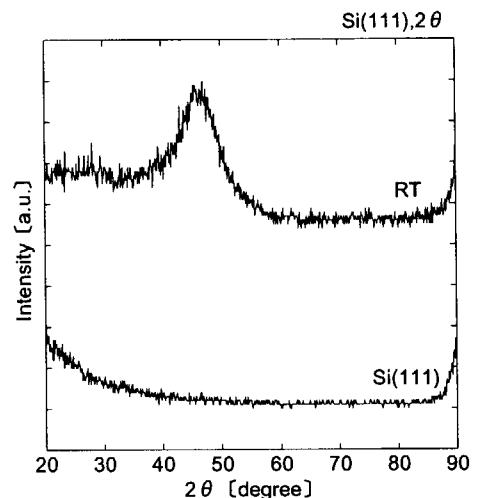


Fig.1 Typical XRD pattern of amorphous-like FeSi₂ thin film.

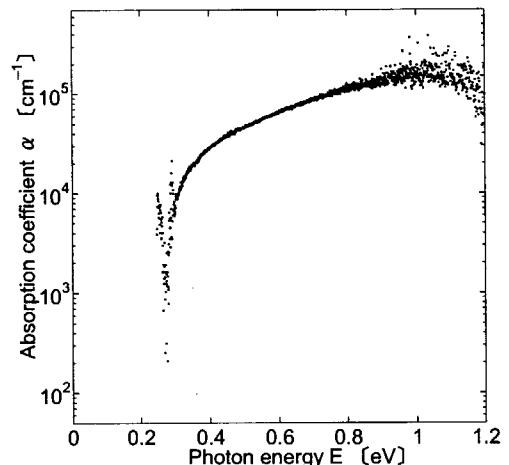


Fig.2 Typical absorption spectrum of amorphous-like FeSi₂ thin film.

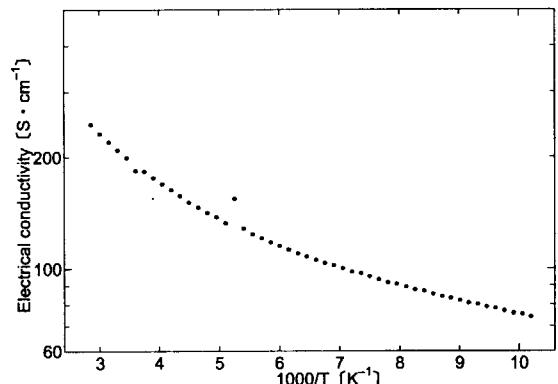


Fig.3 Electrical conductivity of amorphous-like FeSi₂ thin film as a function of temperature.

13. レーザーアブレーション法によるアモルファス FeSi_x薄膜の作製とその評価 Fabrication of amorphous FeSi_x thin films by pulsed laser deposition

矢田部 学、吉武 剛、永山 邦仁*

M.Yatabe, T.Yoshitake and K.Nagayama

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

*九州大学大学院工学府航空宇宙工学専攻

Dept of Appl. Sci. for Electro. and Mater., Int. Grad. School of Eng. Sci., Kyushu Univ.

*Dept of Aeronautics and Astronautics, Grad. School of Eng., Kyushu Univ.

Semiconducting amorphous FeSi_x thin films were prepared by pulsed laser deposition using FeSi_x targets. The influences of composition ratio on the film properties were investigated. For the composition ratio in the range of x = 2 ~ 4, the optical band gap is nearly constant and surprisingly the conductivity increases gradually with the increase of silicon content.

1. はじめに

最近 K. P. Homewood らによりアモルファス FeSi₂も半導体特性を有することが報告され興味深い [1]。レーザーアブレーション(PLD)法は基板到達粒子のエネルギーが大きいために、低温基板に対しては非晶質が生成しやすい。我々は、ドロップレットフィルター[2]を用いた PLD 法により[3]、半導体特性を示すアモルファス FeSi_x 薄膜の作製を行い、光・電気基礎特性に及ぼす組成比の影響を調べた。

2. 実験方法

ArF レーザー光 (193 nm) を組成比の異なる FeSi_x (x = 2 ~ 4) ターゲットに照射面積 2 mm² に集光して照射し、室温の Si (111)基板 ($\rho = 1000 \sim 2000 \Omega \cdot \text{cm}$) 上に薄膜を作製した。レーザーパルスのエネルギーは 200 mJ、繰り返し周波数は 10 Hz、ターゲットへのレーザー入射角度は 45 度、ターゲット基板間距離は 50 mm、とした。チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて 5×10^{-7} Torr 以下まで排気した。生成膜の典型的な堆積速度は 1.2 nm/min であった。生成膜は、結晶構造を X 線回折法、表面形状を走査型電子顕微鏡、光吸収スペクトルを赤外吸収フーリエ変換分光光度計、電気特性をホール効果測定装置により評価した。

3. 実験結果

X線回折測定では、すべての膜で明白な回折ピークは観測されなかった。Fig.1にアモルファスFeSi₂の吸収スペクトルを示す。0.92 eVの光学バンドギャップを有することがわかる。この値は、組成比に依らずほぼ一定であった。Fig.2に電気伝導率の温度に対する変化を示す。アモルファスFeSi₂膜では200~250 Kで14 meV、250~350 Kで5.9 meVの熱活性化過程が示唆される。驚くことにSi含有量とともに電気伝導率は増加する。その理由に関しては、まだよく分かっていない。

4. まとめ

PLD法により、室温のSi(111)基板上に半導体特性を示すアモルファスFeSi_x膜($x = 2 \sim 4$)を作製した。生成膜は組成比に依らず0.92 eV光学バンドギャップを示した。電気伝導率はSiの組成比の増加とともに増大したが、その理由はよく分かっていない。

5. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省革新的技術開発研究推進費補助金、および(財)東電記念科学技術研究所の援助によりなされたものである。

6. 参考文献

- [1] M.Milosavljevic, G.Shao, N.Babic, C.N.Mckinty, C.Jeynes, and K.P.Homewood, *Appl. Phys. Lett.* Vol.79 (2001) 1438-1440.
- [2] T. Yoshitake, G. Shiraishi, and K. Nagayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41 (2002) 836-837.
- [3] T. Yoshitake, T. Nagamoto and K. Nagayama, *Thin Solid Films*, 381 (2001) 236-243.

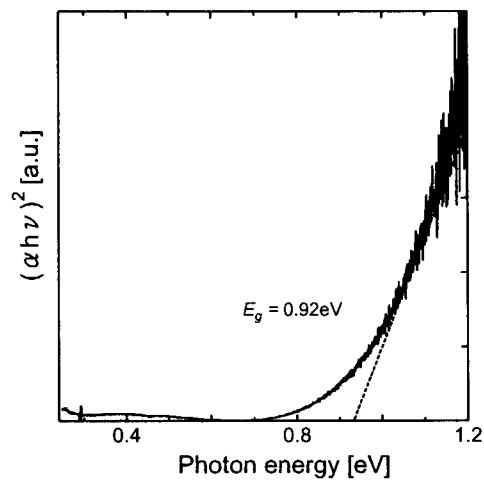


Fig.1 Absorption spectrum of the amorphous FeSi₂ film deposited at a substrate temperature of 25°C.

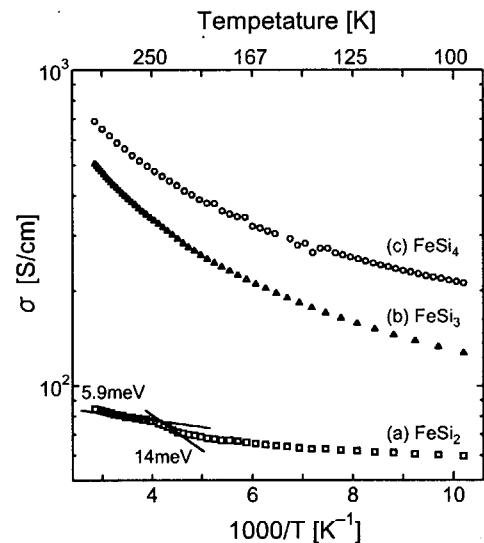


Fig.2 Electrical conductivity of amorphous FeSi_x thin films as a function of temperature.



14. FeSi₂/Si(001)スパッタ薄膜におけるエピ成長過程の TEM 観察

TEM observation of epitaxial growth process of FeSi₂/Si(001) sputtered thin film

福山智大、板倉 賢、桑野範之*

Tomohiro Fukuyama, Masaru Itakura and Noriyuki Kuwano*

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

*九州大学先端科学技術共同研究センター

Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University

*Advanced Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University

The epitaxial growth process of β -FeSi₂ was studied with TEM observation of sputtered specimens prepared with a short deposition duration. It was found that in the early stage of growth process, the thin film contained grains of α -FeSi₂ and γ -FeSi₂(?) in epitaxy with the Si substrate. This shows that the epitaxial relationship of α -FeSi₂ (and/or γ -FeSi₂(?)) has a strong effect on that of β -FeSi₂.

1. はじめに

β -FeSi₂は約 0.85eV のバンドギャップを持つ直接遷移型半導体となり得ることから、受発光デバイスや太陽電池などへの応用が期待されている。しかしながら、これまでに発光が確認されている β -FeSi₂は Si 基板にヘテロエピタキシャル成長させた薄膜あるいは微結晶のみであることから、エピ成長による特定の歪みの導入が重要視されている⁽¹⁾。我々は既に、加熱した Si(001)基板上にスパッタリング法により Fe を 90 分間 (膜厚: 約 100 nm) 堆積させることにより、Si(111)に対してエピ関係にある β -FeSi₂薄膜の作製に成功している^(2,3)。本研究では、 β -FeSi₂のエピ成長過程を明らかにするために成膜時間の短いスパッタ膜を作製し、成長初期段階での微細構造を主に透過型電子顕微鏡 (TEM) により解析した。

2. 実験方法

600 °Cに加熱した Si(001)基板上に RF マグнетロンスパッタリング法により Fe(4N)を 30 分(約 40 nm) 堆積させ、成膜初期の鉄シリサイド膜を得た。成膜はチャンバーを 5×10^{-7} Torr 以下まで排気し、Ar ガス圧 1.5 mTorr、投入電力 170 W で行った。成膜速度は 1.3 nm/min であった。また、一部のスパッタ膜を石英管に真空封入し、これに熱処理を施した試料も用意した。これらのスパッタ膜について X 線回折実験、SEM (JSM6340F) および TEM (JEM-2000EX) 観察を行った。

3. 実験結果

Fig.1 に、スパッタ時間を変えて作製した鉄シリサイド薄膜の X 線回折パターンを示す。約 100 nm 堆積させたスパッタ膜はほぼ β -FeSi₂ 単相となっている。これに対して、約 40 nm 堆積させた成長初期では、 β -FeSi₂ と共に高温相の α -FeSi₂ が多量に生成していることがわかる。すなわち、成長初期ではまず α -FeSi₂ が生成し、これが成膜とともに β -FeSi₂へと転移していくことが示唆される。そこで、この成長初期の鉄シリサイド薄膜に真空中 600 °Cで 60 分間の熱処理を施した。熱処理前後の試料における X 線回折パターンを Fig.2 に示す。熱処理を施すと α -FeSi₂の $hkl = 102$ の回折ピーク強度が相対的に大きくなっていること、 α -FeSi₂の割合がさらに増加していることがわか

る。すなわち、成膜初期に α -FeSi₂が生成するのは、Fe が Si 基板内部に拡散して行き、まずは Fe-Si 系で最も Si 組成の高い相である α -FeSi₂が核生成するものと推論される。その後 Fe を供給して成膜を続ければ、より Fe-rich 側の相である β -FeSi₂が形成される。したがって、Fe を供給しない状態で拡散を促進させても $\alpha \rightarrow \beta$ への転移は起きず、 β -FeSi₂を得ることは困難であると思われる。

Fig.3 に熱処理を施した試料の断面 TEM 明視野像を示す。40 nm 程度の微結晶粒が Si 基板表面を覆うように連続的に生成しており、一部に Si{111} 面に沿った棒状の析出物も観察される。また、200 ~ 300 nm 程度にまで成長した結晶粒もわずかではあるが観察された。電子回折実験の結果、Fig.2 で観察された β -FeSi₂ と α -FeSi₂ に加えて、準安定相の γ -FeSi₂と思われる相 (γ -FeSi₂?) の回折パターンが得られた。また、 α -FeSi₂は① $\alpha(112)/\text{Si}(\bar{1}11)$, $\alpha[0\bar{2}1]/\text{Si}[110]$ あるいは② $\alpha(001)/\text{Si}(001)$, $\alpha[110]/\text{Si}[110]$ の方位関係でエピ成長していた。上記①のエピ関係は IBIEC 法でも報告されており⁽⁴⁾、この関係にある α -FeSi₂粒は Si{111}のファセット面を有していた。以上の結果は、 β -FeSi₂粒のエピ方位が成膜初期に生成する α -FeSi₂（あるいは γ -FeSi₂?）の Si 基板に対するエピ関係の影響を受ける可能性を示唆している。今後、より微細な結晶粒についても詳細な方位解析を行うなどして、 β -FeSi₂スパッタ膜のエピ成長過程を明らかにしていく予定である。

4. まとめ

基板温度 600 °Cにおいては、成膜初期にまず Si 基板に対してエピタキシャル関係を有した α -FeSi₂相と γ -FeSi₂相(?)が形成される。その後、Fe を供給しながら成膜すると β -FeSi₂に変態する。すなわち、 β -FeSi₂と Si 基板とのエピ関係は、初期に形成される α -FeSi₂（あるいは γ -FeSi₂?）のエピ方位の影響を受けている可能性がある。

5. 謝辞

スパッタ膜の作製に関して技術的な多くのご助言を賜りました九州大学総理工の吉武剛助教授に感謝致します。また、エピ成長に関する有益なご教示を賜りました大阪府立大学総合科学部の前田佳均助教授に謝意を表します。

6. 参考文献

- (1) K. Yamaguchi and K. Mizushima: Phys. Rev. Lett., **86**(2001), 6006.
- (2) 板倉 賢、福山智大、法積大吾、桑野範之: 第 49 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.3(2002), p.1361
- (3) N. Kuwano, D. Norizumi, T. Fukuyama and M. Itakura: Jpn. J. Appl. Phys., (submitted)
- (4) M. Behar, H. Bernas, J. Desimoni, X. W. Lin and R. L. Maltez: J. Appl. Phys., **79**(1996), 752.

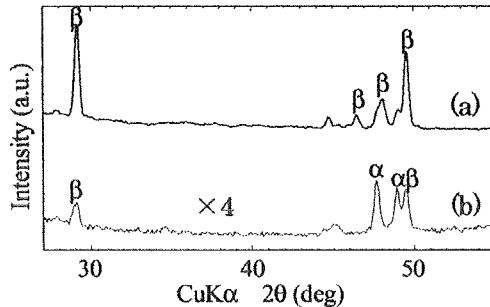


Fig.1 XRD patterns of films deposited at $T_s = 600$ °C (a) 100 nm, (b) 40 nm

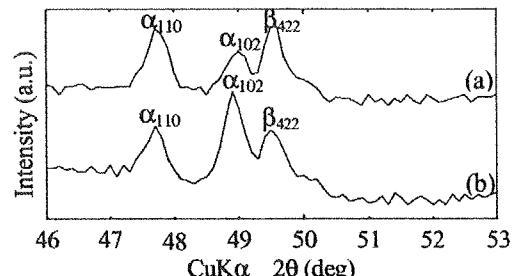


Fig.2 XRD patterns of a film (40 nm)
(a) as-depo, (b) after post-annealing

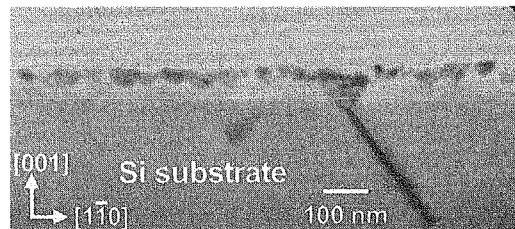


Fig.3 Cross-sectional TEM image of a film (40 nm) after post-annealing

15. レーザーアブレーション法による Fe₃Si 強磁性薄膜の作製

Fabrication of ferromagnetic Fe₃Si thin films

prepared by Pulsed Laser Deposition using an Fe₃Si target

中垣内 大、吉武 剛、永山邦仁*

Dai Nakagauchi, Tsuyoshi Yoshitake, and Kunihito Nagayama

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

九州大学大学院工学府航空宇宙工学専攻

Dept of Appl. Sci. for Electro. and Mater., Int. Grad. School of Eng. Sci., Kyushu Univ.

* Dept of Aeronautics and Astronautics, Grad. School of Eng., Kyushu Univ.

Ferromagnetic Fe₃Si thin films were prepared on a silicon substrate by pulsed laser deposition using an Fe₃Si target. The crystalline structure and the magnetic properties of the deposited films were investigated. Single phase Fe₃Si thin film is grown at a substrate temperature of 300°C. Amorphous Fe₃Si, which is also ferromagnetic and whose saturation magnetization is about half as much as that of crystalline Fe₃Si, is grown at room temperature.

1. はじめに

Fe-Si系には0.85eVの直接遷移型光学バンドギャップを持つ β -FeSi₂やアモルファスFeSi_xの半導体相と、強磁性体相のFe₃Si、Feが存在する。これらを積層させた強磁性体/半導体人工格子はスピントロニクスの新たな系として興味深い。本研究ではその基盤研究として、ターゲットとの組成ずれが少なく低温成長が可能なレーザーアブレーション(PLD)法[1]を用いて、Si(111)基板上にFe₃Si薄膜を作製しその成長条件を調べた。

2. 実験方法

レーザーにはArFエキシマーレーザー(波長193 nm)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3:1のFe₃Si合金を用い、ターゲットへのレーザー入射角度は45度、フルーエンス F は10 J/cm²、くり返し周波数は10 Hz、ターゲット基板間距離は50 mm、基板温度 T_s は25～400°Cとし、基板にはSi(111)を用いた。ターゲット基板間にドロップレットフィルター[2]を設置し、ドロップレットを完全に捕捉した。典型的な堆積速度は1 nm/minであった。チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて 5×10^{-7} Torr以下に排気した。作製した鉄シリサイド薄膜は、結晶構造を広角X線回折法(XRD)、膜表形状を走査型電子顕微鏡(SEM)、磁化特性を振動試料型磁力計(VSM)により測定した。

3. 実験結果

2θ-θスキャンで測定した生成膜のX線回折パターンをFig.1に示す。基板温度が25°Cでは回折ピークは観測されずアモルファスとなっている。100°Cになると $\text{Fe}_3\text{Si}(220)$ からのプロードなピークが観測され Fe_3Si の微結晶膜が成長する。200°Cでは $\text{Fe}_5\text{Si}_3(211)$ からのピークが観測される。300°Cになると再び Fe_3Si からの鋭い回折ピークが観測される。シェーラーの式から深さ方向の結晶子径は22 nmと見積もられた。400°Cから FeSi が成長し始める。Fig.2に基板温度300°Cで成長させた Fe_3Si 単相膜の典型的な磁化曲線を、Fig.3に飽和磁化の基板温度に対する変化を示す。基板温度が300°Cでは Fe_3Si のほぼ単相の膜が成長し、飽和磁化はバルク値に近い値を示す。室温基板で成長するアモルファス膜も Fe_3Si の約半分の飽和磁化を有することがわかった。非磁性相である Fe_5Si_3 が析出する200°Cでは飽和磁化が極小となる。 Fe_5Si_3 がなぜ基板温度200°Cにおいて突如成長するかはよく分かっていない。

4. まとめ

PLD法により基板温度300°Cで強磁性 Fe_3Si が成長することが分かった。室温基板ではアモルファス膜が成長し、 Fe_3Si の約半分の飽和磁化を示した。

5. 謝辞

本研究の一部は旭硝子財団研究助成の援助によりなされたものである。

6. 参考文献

- [1] T. Yoshitake, T. Nagamoto and K. Nagayama, *Thin Solid Films*, **381** (2001) 236-243.
- [2] T. Yoshitake, G. Shiraishi, and K. Nagayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41 (2002) 836-837.

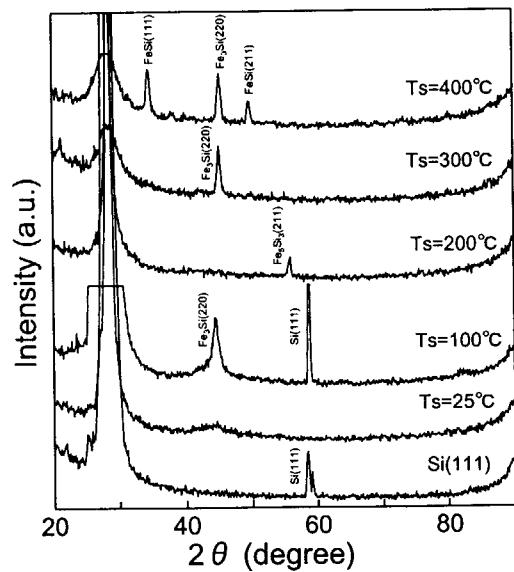


Fig.1 Change in X-ray diffraction pattern, measured by 2θ-θ scan, of the deposited films for various substrate temperatures.

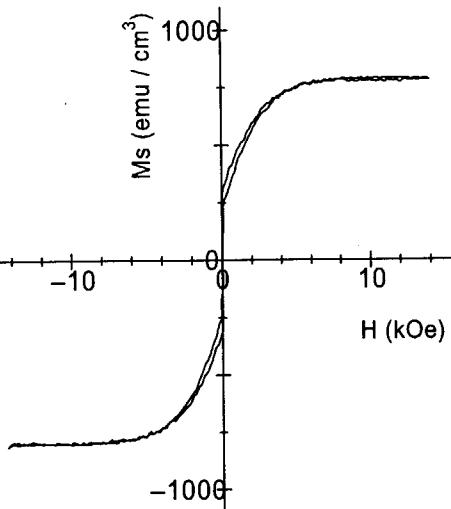


Fig.2 Typical magnetization curve of the Fe_3Si thin film deposited at a substrate temperature of 300°C.

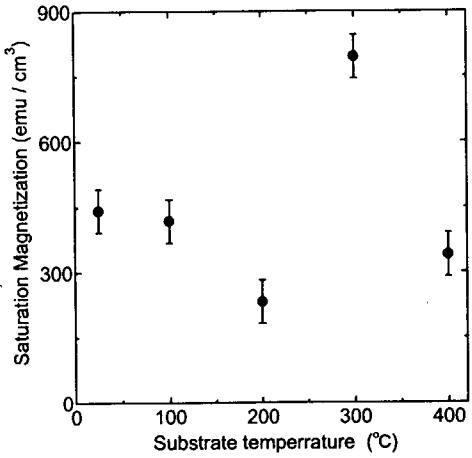


Fig.3 Dependence of saturation magnetization on the substrate temperature.

16. 高圧下における β -FeSi₂反射・吸収スペクトル

Optical reflectivity and absorption of β -FeSi₂ under high pressure

住田行常、財部健一、森 嘉久、寺西良太
Y. Sumida, K. Takarabe, Y. Mori, and R. Teranishi

岡山理科大学大学院総合理学専攻
Department of Science, Okayama University of Science

1. はじめに

β -FeSi₂は溶液成長法で作製された格子の歪みが無いバルク単結晶[1]は間接遷移型のバンド構造を持ち、熱反応堆積法などSi結晶基盤にエピタキシャル薄膜成長させて作製された格子の歪みがある薄膜 β -FeSi₂[2]は、直接遷移型のバンド構造を持つとの見方が光吸収測定、PLスペクトル測定および第一理計算結果から有力になっている。

よって β -FeSi₂のバンド構造は格子の歪みに大きく関係していると考えられるので、我々は、Diamond Anvil Cellを用いバルク単結晶に静的超高压をかけることによって変化した格子定数a, b, cとバンド構造との関係を明らかにすることを検討している。

ここでは、薄膜 β -FeSi₂の高圧下における反射・吸収測定の報告をする。

2. 実験方法

2-1 高圧装置

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使用する。先端1.0mm径のダイヤモンド対を用い、ガスケットの試料部内には試料・参照試料およびルビー片を圧力媒体(エタノール-メタノール混合液)と共に封入する。圧力はルビー蛍光法により決定する。

2-2 吸収スペクトル測定

吸収測定における入射光のサイズは200 μ m ϕ で、波長730nmから2400nmの領域で行った。吸収係数は(1)式に示すように試料の透過光強度I_sと参照試料の透過光強度I_oとの比より求める。ここでdは試料の厚さである。

$$\alpha = 1/d * \ln(I_s/I_o)$$

試料は筑波大学 長谷川、末益研究室でRDE法により作製された β -FeSi₂(100)//Si(001)薄膜を使用した。

2・3 反射スペクトル測定

反射測定における入射光のサイズは $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ にした。波長範囲は 400nm から 2400nm で反射率は金(Au)の比から求めた。

試料は筑波大学 長谷川、末益研究室で RDE 法により作製された $\beta\text{-FeSi}_2$ (100)//Si(001) 薄膜と、茨城大学 鶴殿研究室で Ga 溶媒を用いた CVT 法で作製された $\beta\text{-FeSi}_2$ バルク (100) 単結晶を使用した。

3. 実験結果

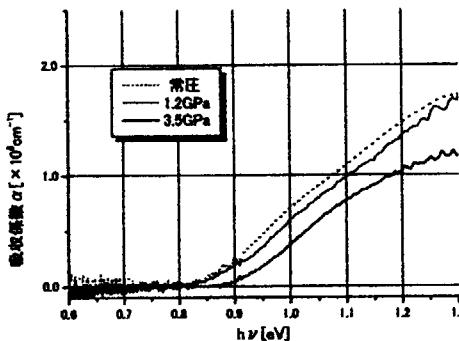


Fig.1 $\beta\text{-FeSi}_2$ の高圧下における吸収スペクトル。Fig.2 $\beta\text{-FeSi}_2$ の吸収端エネルギーの圧力変化。

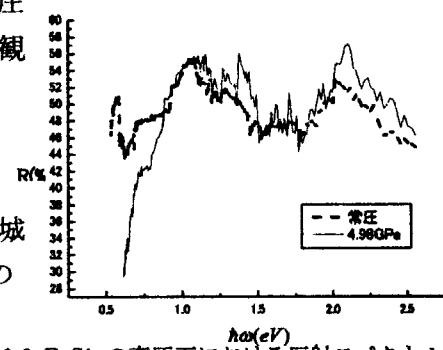
Fig.1 より、吸収の立ち上がりが常圧では 0.8eV 付近であることが分かる。3.5GPaにおいては 0.9eV 付近まで上がっている。つまり圧力印加によって吸収スペクトル全体が高エネルギー側にシフトしていることが観測された。

Fig.2 より、 E_g の圧力変化は 1 次式のフィッティングは

$$E_g = 0.015.9 * P(\text{GPa}) + 0.873 \quad (\text{eV})$$

となり、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の直接吸収端の圧力係数は 0.0163eV/GPa であると求められた。

Fig.3 より、顕著な二つのピークのシフトが圧力係数 0.015.9eV/GPa と一致していることが観測された。



4 謝辞

筑波大学の長谷川先生、末益先生ならびに、茨城大学の鶴殿先生には、試料の提供および日頃の討論に感謝いたします。

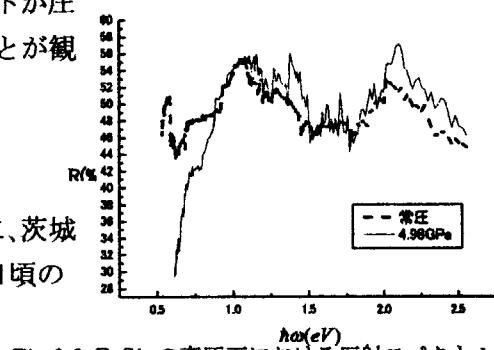


Fig.3 $\beta\text{-FeSi}_2$ の高圧下における反射スペクトル。

5 参考文献

[1] H.Udono and I.kikuma: Jpn.J.Appl.Phys.Vol.39(2000)pp.L225-L226

[2] 末益崇, 長谷川文夫: 応用物理, 69, 804 (2000)

17. β -FeSi₂ のフォトルミネセンスの温度依存性

Temperature dependence of photoluminescence from β -FeSi₂

櫻又英憲、財部健一、森嘉久、寺西良太

H.Sakuramata, K.Takarabe, Y.Mori, and R.Teranishi

岡山理科大学大学院理学研究科総合理学専攻

Department of Applied Science,

Graduate School of Science, Okayama University of Science

1. はじめに

半導体鉄シリサイド β -FeSi₂ は資源寿命の長い Si, Fe を構成元素とする環境半導体である¹⁾. 近年、筑波大学の末益・長谷川らによって Si 基盤上に結晶完全性の高い β -FeSi₂ のエピタキシャル薄膜ボール状試料の成長技術が開発され、そのエピタキシャル薄膜の光吸収係数は $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ と大きいことから光通信デバイスや太陽電池の新しい材料として期待されている²⁾. また Si 中に埋め込まれた β -FeSi₂ ボール状試料からは、バンドギャップに相当する $1.55 \mu\text{m}$ のフォトルミネセンス(photoluminescence : PL)やエレクトロルミネセンスが観測された. 我々はこれまで β -FeSi₂ 薄膜の吸収スペクトルの圧力依存性を研究してきた³⁾. 本研究はボール状 β -FeSi₂ の PL の起源と電子構造の詳細を理解する事を目的として、PL の温度変化を測定した.

2. 実験方法

試料は、筑波大学の長谷川・末益研究室において熱反応堆積(RDE)法により Si(001) 上にエピタキシャル成長した β -FeSi₂ 膜を用い、Si/ β -FeSi₂ 球/Si 構造を作製したもので、Si 中に β -FeSi₂ 球が埋め込まれている. β -FeSi₂ 球の大きさは約 $0.1 \mu\text{m}$ である. 試料に照射する光の光源は Ar⁺イオンレーザーの 5145 \AA 線を用いる. 試料から放出された光を分光器にて分光し、Ge ディテクターによって検出する. また試料の温度は、He 圧縮冷却装置により約 7K~室温まで変化させることができる.

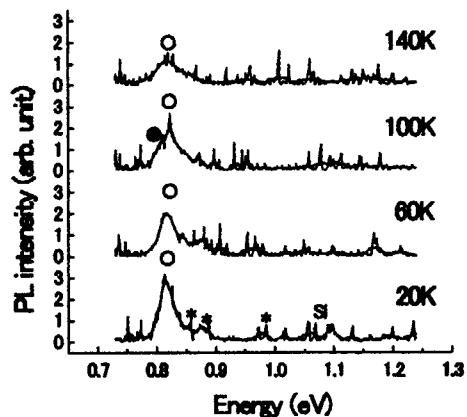


Fig. 1 β -FeSi₂ の PL スペクトル.

3. 実験結果

20K から 200K までの温度範囲で PL 測定を行った. その代表的なグラフを Fig. 1 に示す. こ

これらのグラフからどの温度においても 0.82eV(1.51 μm)付近で PL が観測されていることがわかる。その他に*印で示した発光や Si 基盤に関係した発光が見られる。*印の発光の起源はよく分かっていない。また Fig. 2 に PL 強度のピークの位置、半値幅、0.80eV(1.55 μm)から 0.92eV(1.35 μm)までの発光面積強度の温度依存性を示す。温度の増加に伴い、半値幅が増加し発光強度のピーク値や面積が減少していることがわかる。

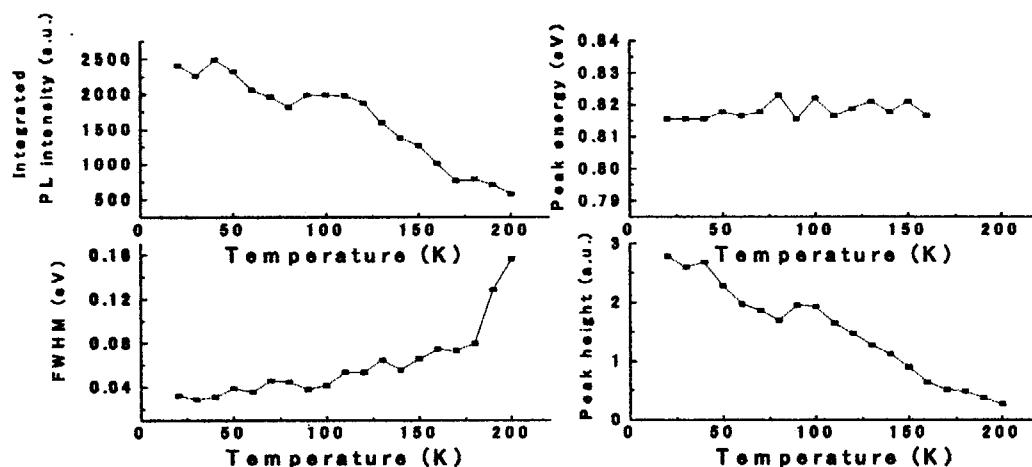


Fig. 2 β -FeSi₂ の PL の温度依存性。

4. まとめ

ポール状 β -FeSi₂ の PL スペクトルの温度変化を観測した。0.82eV(1.51 μm)の主ピークは単一の発光ではない可能性(たとえば Fig. 1 の●で示したピーク)があることを今回の実験は示唆している。主ピークの他にもいくつかの PL ピークが高エネルギー側にあることが分かった。今後さらに調べる必要がある。

5. 謝辞

試料を提供して下さった筑波大学の末益講師、長谷川教授に感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) 末益崇・長谷川文夫：応用物理 第69巻 第7号 P-804 (2000)
“環境にやさしい直接遷移型半導体 β -FeSi₂ の研究の現状と将来展望”
- 2) 前田佳均・三宅潔：応用物理学結晶工学分科会第4回結晶工学セミナーテキスト
P-17 (1998) “環境半導体研究の国内外の現状と将来”
- 3) 財部健一：高圧力の科学と技術 第12巻 第3号 P-229 (2002)
“環境半導体 β -FeSi₂ の高圧力下光吸收”

18. Sn 溶媒から成長した鉄シリサイド結晶の電気的特性評価

Electrical properties of bulk β -FeSi₂ grown from Sn-solvent

○松村和剛, 鵜殿治彦, 菊間勲

○K.Matsumura, H.Udono and I.Kikuma

茨城大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻

Department of Electrical & Electronic Engineering,

Graduate School of Science & Engineering, Ibaraki University

1. はじめに

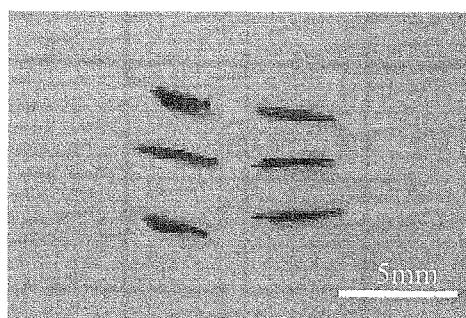
β -FeSi₂ バルク単結晶は、熱電変換素子への応用が期待できる。これまでに、我々は溶液成長法において Ga 溶媒¹⁾, Zn 溶媒²⁾を用いることにより p 型 β -FeSi₂ バルク単結晶が成長できること、Sn 溶媒³⁾を用いることにより n 型 β -FeSi₂ バルク単結晶が成長できることを報告してきた。今回、Sn 溶媒を用いて成長した β -FeSi₂ バルク単結晶の電気的特性を測定した結果について報告する。

2. 実験方法

結晶成長は温度差法によって行った。溶媒には純度 5N および 6N の Sn, 溶質原料には組成比が Fe : Si = 1 : 2 の FeSi₂ を使用した。石英管に原料と溶媒を仕込み、石英管を 5×10^{-6} Torr 以下で真空封止して成長アンプルを作成した。成長アンプルを $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配をもつ縦型の電気炉に設置し、成長実験を行った。成長部および原料部の代表的な温度は 880°C および 930°C である。取り出した試料は、X 線回折、熱起電力法、Hall 測定によって評価した。電極は、銀ペーストによって作製した。測定は、室温から 10K の範囲で行い、印加磁場は 0.35T とした。

3. 実験結果

図 1 に成長部の温度 880°C で 336 時間の成長を行った結果得られた結晶の写真を示す。Ga 溶媒、Zn 溶媒から成長した結晶とは異なり、針状の結晶が多く成長していた。粉末 X 線回折から、これらの結晶は β 単相であることを確認した。また成長結

図 1 Sn 溶媒から成長した β -FeSi₂ 結晶

晶にはきれいなファセット面がみられ、単結晶が成長していることがわかった。更に、熱起電力法および Hall 測定により電気的特性を測定した結果、伝導型は n 型であった。図 2 に 5N および 6N 純度の Sn を用いて成長した試料の抵抗率の温度依存性を示す。溶媒の純度によって抵抗率の違いがみられ、室温での抵抗率は純度 5N の場合は $0.4 \sim 0.6 \Omega\text{cm}$ 、純度 6N の場合は $6.4 \sim 7.8 \Omega\text{cm}$ であった。また、キャリア濃度、移動度にも違いがみられた。

4. まとめ

Sn 溶媒を用いることで n 型 β -FeSi₂ バルク単結晶が成長できることがわかった。また、溶媒の純度により、電気的特性に違いがみられることがわかった。このことから、Sn 溶媒中の何らかの不純物が電気的特性に影響していることが示唆される。

謝辞

本研究の一部は、(財) 热・電気エネルギー技術財団の研究助成によって行った。

参考文献

- (1) H.Udone and I.Kikuma:Jpn.J.Appl.Phys.Vol.39(2000)pp.L225-L226.
- (2) H.Udone S. Takaku and I.Kikuma:J. Crystal Growth Vol.237-239(2002)pp.1971-1975.
- (3) 松村和剛 他:2002 年春季応用物理学会予稿集 30a-P11-12.

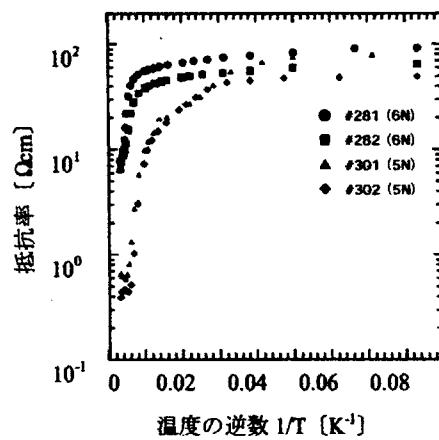


図 2 抵抗率の温度依存性

19. サファイア基板上への鉄シリサイド膜の成長
Growth of iron disilicide films on the sapphire substrate

福山修二、勝俣敏伸、鶴殿治彦、菊間勲
S.Fukuyama, T.Katsumata, H.Udono and I.Kikuma

茨城大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻

Department of Electrical and Electronic Engineering,
Graduate School of Science & Engineering, Ibaraki University

1. はじめに

半導体鉄シリサイド、 $\beta\text{-FeSi}_2$ は波長 $1.5\mu\text{m}$ 付近での赤外受発光素子への応用が期待されている。最近、我々の研究室において 3mm 角程度の $\beta\text{-FeSi}_2$ 単結晶基板⁽¹⁾が得られるようになったことから、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 基板上へのホモエピタキシャル成長が期待できる。ホモエピタキシーでは、Fe と Si を化学量論比になるように制御して同時に供給する必要があり、供給比のずれが成膜に及ぼす影響が問題となる。今のところ供給できる $\beta\text{-FeSi}_2$ 基板の数が限られているため、本研究では入手容易なサファイア基板を用いて⁽²⁾成長時の供給比が成膜に及ぼす影響について検討した。またヘテロエピタキシーでよく利用される低温バッファー層の効果についても検討した。

2. 実験方法

鉄シリサイド膜の成膜は MBE 装置を用い、Fe と Si の同時蒸着法で行った。原料の Fe, Si の蒸着源はそれぞれ電子銃を使用し、Fe と Si の供給量は水晶振動子を用いて制御した。基板には鏡面研磨した C 面サファイアをフッ酸:エタノール=1:3 で 90 分間エッチングしたものを用いた。成長時の基板温度を 550°C 、Fe と Si の供給比は $\text{Si}/\text{Fe}=1.77\text{-}2.4$ の間で変化させた。低温バッファー層の効果を調べる実験では、基板温度 250°C で FeSi_2 バッファー層を形成した後、基板温度を 550°C に上げて Fe と Si を同時供給して MBE 成長を行った。成長した試料は光学顕微鏡、X 線回折、SEM によって評価した。

3. 実験結果

図 1 に基板温度 550°C で直接サファイア基板上に鉄シリサイドを成膜した試料と低温バッファー層を形成後に成膜した試料の表面顕微鏡写真を示す。サファイア基板上に直接成長を行った場合は

表面が荒れており、膜の凹凸が大きいのに対し、低温バッファー層を用いた場合には平坦で均一な膜厚の成長層が得られた。また表面モホロジーは Fe と Si の供給比を変えても同様であり、低温バッファー層を用いることでサファイア基板上に平坦な鉄シリサイド膜が成長することが分かった。また、X 線回折によって鉄シリサイド膜を測定したところ、バッファー層の有無にかかわらず、成長層はいずれも多結晶で、供給比のわずかな違いによって Si と β 相あるいは ε 相と β 相の混ざった層が成長していた。

4. まとめ

バッファー層を用いると均一で平坦な膜が C 面サファイア基板上に成長できることが分かった。また Si/Fe 供給比のわずかなずれによって Si と β 相または ε 相と β 相が成長するため、より正確な供給比の制御を行う必要があると考えられる。

6. 参考文献

- (1) H.Udono and I.Kikuma: Jpn.J.Appl.Phys., Vol.41,(2002) 583
- (2) K.Herz and M.Powalla: Appl.Surf.Sci., Vol.91,(1995) 87

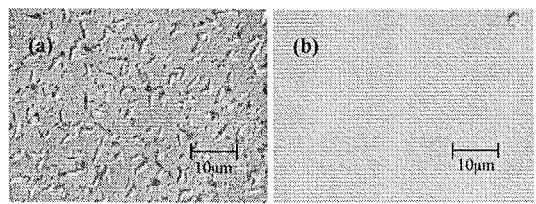


図 1 成長した膜の表面写真

(a):バッファー層無し (b):バッファー層有り

「2002 年シリサイド系半導体・夏の学校」プログラム

日時: 2002 年 8 月 5 日(月)~8 月 6 日(火)

会場: 日本原子力研究所 東海研究所 先端基礎交流棟 1F 大会議室

○ 8 月 5 日(月)

12:30	受付開始	
13:05	開講の挨拶	
13:10	招待講演: シリコン系ヘテロ超構造技術の進展とそのデバイス応用	宮尾 正信 (九州大)

14:10~14:30 < 休憩 >

討論 1. シリサイド半導体の基礎と光学特性

司会: 北條 喜一 (原研東海)
 前田 佳均 (大阪府立大)
 末益 崇 (筑波大)
 鵜殿 治彦 (茨城大)

14:30~15:00	シリサイド半導体とその PL 測定の基礎
15:00~15:20	β -FeSi ₂ の発光特性
15:20~15:40	β -FeSi ₂ の吸収特性

15:40~15:50 < 休憩 >

15:50~16:50 ポスターセッション

18:30~20:00 < 親睦会 > ウェルサンピア日立

20:00~22:00 ナイトセッション:
 「シリサイド半導体研究のロードマップ」他、自由討論

○ 8 月 6 日(火)

討論 2. シリサイド半導体の結晶成長

司会: 立岡 浩一 (静岡大), 末益 崇 (筑波大)
 原口 雅晴 (茨城大)
 佐道 泰造 (九州大)
 末益 崇 (筑波大)
 秋山 賢輔 (神・産総研)
 田中 美代子 (物材機構)

11:20~11:30 < 休憩 >

討論 3. 新しいシリサイド半導体への展開

司会: 佐道 泰造 (九州大)

11:30～11:50	Mg ₂ Si, Ca ₂ Si の結晶成長	立岡 浩一 (静岡大)
11:50～12:10	アモルファス鉄シリサイド薄膜の作製とその基本特性	吉武 剛 (九州大)
12:10	総括	
12:30～13:30 < 昼食・自由討論 >		
13:30	解散	

ポスター発表

P-1: ISI 検索による β -FeSi₂の研究動向調査

(大阪府立大) 湯地 孝輔, 前田 佳均

P-2: Ca シリサイドのイオンビーム合成と光学特性

(大阪府立大) 小西 正人, 前田 佳均

P-3: PLD 法を用いた鉄シリサイド薄膜作製の試み

(東京都科技大) 片寄 淳

P-4: β -FeSi₂固相成長に及ぼす基板非晶質化効果

(九州大) 村上 裕二

P-5: 放射光を用いた XPS による β -FeSi₂表面の非破壊深さ方向分析

(原研、他) 斎藤 健, 山本 博之, 山口 憲司, 原口 雅晴, 今村 元泰, 松林 信行, 島田 広道, 北條 喜一

P-6: 鉄シリサイド形成過程の平面電子顕微鏡観察

(原研、他) 五十嵐 慎一, 原口 雅晴, 斎藤 健, 山口 憲司, 山本 博之, 北條 喜一

P-7: IBSD 法における β -FeSi₂膜の結晶構造と Fe₂Si 蒸着膜厚との関係

(石川工試、他) 部家 彰, 原口 雅晴, 山本 博之, 斎藤 健, 山口 憲司, 北條 喜一

P-8: 対向ターゲット式 D スパッタリング法によるアモルファスライク FeSi₂薄膜の作製とその基本特性

(九州大) 由利 彰崇, 吉武 剛, 永山 邦仁, 佐道 泰造, 宮尾 正信

P-9: PLD 法によるアモルファス FeSi_x膜の作製とその評価

(九州大) 矢田部 学, 吉武 剛, 永山 邦仁

P-10: FeSi₂ / Si(001) スパッタ薄膜におけるエピ成長過程の TEM 観察

(九州大) 福山 智大, 板倉 賢, 桑野 範之

P-11: 物理気相成長法による Fe および Fe₃Si 薄膜の作製

(九州大) 中垣内 大, 吉武 剛, 永山 邦仁

P-12: Si(100)基板上の β -FeSi₂バッファー上へ MOCVD 合成した β -FeSi₂薄膜の結晶構造解析

(東京工大) 木村 武

P-13: 高圧下における β -FeSi₂反射・吸収スペクトル

(岡山理大) 住田 行常

P-14: β -FeSi₂のフォトルミネセンスの温度依存性

(岡山理大) 櫻又 英憲

P-15: Si / β -FeSi₂(粒) / Si 構造における 1.5 μm PL 強度の β -FeSi₂サイズ依存性

(筑波大) 大塚 隆史

P-16: Si(111)基板上における β -FeSi₂のMBE成長

(筑波大) 小澤 由規

P-17: Sn溶媒から成長した鉄シリサイド結晶の電気的特性評価

(茨城大) 松村 和剛, 鵜殿 治彦, 菊間 熱

P-18: サファイア基板上への鉄シリサイド膜の成長

(茨城大) 福山 修二, 勝俣 敏伸, 鵜殿 治彦, 菊間 熱

P-19: レーザーアニールによる β -FeSi₂相転移を用いたデバイス電極の形成

(埼玉大、他) 木原 宗作

P-20: 热反応堆積法による β -FeSi₂薄膜用テンプレートの作製と評価

(埼玉大、他) 樽井 将邦

出席者リスト

氏名	所属
秋山 賢輔	神奈川県 産業技術総合研究所 電子工学部 磁気デバイスチーム
五十嵐 慎一	日本原子力研究所 物質科学研究部 極限物性研究グループ
板倉 賢	九州大学 大学院総合理工学研究院 融合総合理工学部門
内田 国昭	茨城大学
鵜殿 治彦	茨城大学 工学部 電気電子工学科
王 詩男	科学技術振興事業団 鉄シリサイド光センサチーム
大塚 隆史	筑波大学 物理工学系 長谷川・末益研究室
大塚 照久	システム技研開発グループ
大場 弘則	日本原子力研究所 物質科学研究部 原子分子科学研究グループ
小澤 由規	筑波大学 物理工学系 長谷川・末益研究室
片寄 淳	東京都立科学技術大学 大学院
勝俣 敏伸	茨城大学 大学院理工学研究科
加藤 裕幸	スタンレー電気(株)
鎌田 憲嗣	東京電気大学 工学部 電気工学科 マイクロエレクトロニクス研究室
菊間 黙	茨城大学 工学部 電気電子工学科
木原 宗作	埼玉大学 大学院理工学研究科
木村 武	東京工業大学 物質科学創造専攻
倉光 正夫	国立長岡技術科学大学 創造設計工学専攻 武田研究室
小西 正人	大阪府立大学 総合科学部 物質科学科
斎藤 健	日本原子力研究所 物質科学研究部 極限物性研究グループ
佐川 克久	茨城大学 大学院理工学研究科 地球生命環境科学専攻
櫻木 史郎	ユニオンマテリアル(株)
櫻又 英憲	岡山理科大学 理学部 基礎理学科
佐道 泰造	九州大学 大学院システム情報科学研究院
白方 弘文	日本エクス・クロン
末原 哲平	茨城大学 大学院理工学研究科 地球生命環境科学専攻
末益 崇	筑波大学 物理工学系
菅原 宏治	東京都立科学技術大学 工学部 電子システム工学科
鈴木 佑治	茨城大学 大学院理工学研究科 地球生命環境科学専攻
住田 行常	岡山理科大学 理学部 基礎理学科

立岡 浩一	静岡大学 工学部 電気・電子工学科
田中 美代子	物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所
樽井 将邦	埼玉大学 大学院理工学研究科
寺井 慶和	物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所
中垣内 大	九州大学 大学院総合理工学研究院 融合総合理工学部門
仲田 季寧	茨城大学 大学院理工学研究科
中山 明	住友電気興業(株) 伊丹研究所
中山 靖彦	科学技術振興事業団(JST) 「鉄シリサイド光センサ」チーム
長谷川 文夫	筑波大学 物理工学系
原 嘉昭	茨城工業高等専門学校 自然科学科
原口 雅晴	茨城大学 大学院理工学研究科
平石 敏史	茨城大学 大学院理工学研究科
福山 修二	茨城大学 大学院理工学研究科
福山 智大	九州大学 大学院総合理工学研究院 融合総合理工学部門
藤島 義人	茨城大学 大学院理工学研究科 自然機能科学専攻
部家 彰	石川県工業試験場 機械電子部
北條 喜一	日本原子力研究所 物質科学研究部 極限物性研究グループ
北條 智博	日本原子力研究所 物質科学研究部 アクチノイド科学研究グループ
前田 佳均	大阪府立大学 総合科学部 物質科学科
牧田 雄之助	独立行政法人 産業技術総合研究所(AIST) 光技術研究部門
松村 和剛	茨城大学 大学院理工学研究科
水谷 訓	茨城大学 大学院理工学研究科 地球生命環境科学専攻
三塚 和弘	東邦亜鉛(株) 電子部品事業本部
宮尾 正信	九州大学 大学院システム情報科学研究院 電子デバイス工学部門
三宅 潔	埼玉大学 大学院理工学研究科
村上 裕二	九州大学 大学院システム情報科学研究院
室谷 洋志	国立長岡技術科学大学 機械システム工学課程 武田研究室
百瀬 成空	信州大学 大学院工学系研究科 電気電子工学専攻
矢田部 学	九州大学 大学院総合理工学研究院 融合総合理工学部門
山口 憲司	日本原子力研究所 物質科学研究部 極限物性研究グループ
山口 政紀	東陽テクニカ エレクトロニクス事業部
山本 博之	日本原子力研究所 物質科学研究部 極限物性研究グループ
湯持 孝輔	大阪府立大学 総合科学部 物質科学科

由利 彰崇	九州大学 大学院総合理工学研究院 融合総合理工学部門
吉武 剛	九州大学 大学院総合理工学研究院 融合創造理工学部門
李 成	筑波大学 物理工学系
劉 正新	システム技研開発グループ
和田 達明	茨城大学 工学部 電気電子工学科

R100
古紙配合率100%
白密度70%再生紙を使用しています。