

鉄シリサイド半導体薄膜の電気伝導特性に及ぼす微細構造の影響

化学技術部 新エネルギーチーム 秋 山 賢 輔

鉄シリサイド半導体(β -FeSi₂)は良質な薄膜成長技術が飛躍的に進展した材料であり、光半導体としての基礎物性の理解と発光素子や受光素子、太陽電池への応用など広範囲な研究がわが国を中心に進められている。この半導体薄膜の作製についてシリコン(Si)基板上ではこれまで多くの報告がなされているが、これ以外の基板上的作製報告は少なく、その電気伝導特性の評価については半導体基板からの影響が指摘され続けてきた。本報告は、半絶縁性のシリコン・カーバイド(4H-SiC)基板上でエピタキシャル β -FeSi₂薄膜合成が実現されたことを踏まえて、その電気伝導特性への微細構造の影響を調べた結果を紹介する。

キーワード：鉄シリサイド、電気伝導特性、微細構造

1 はじめに

現行の半導体材料技術は、デバイス機能を優先して展開してきたためにエネルギー・資源を大量消費し、かつ環境負荷型の技術体系となっている。例えば牧田ら¹⁾が指摘するように光・電子デバイスやエネルギー変換素子等において多用されている化合物半導体(InP, GaAs, InGaAs, CdTe, CuInSe₂, Bi₂Te₃, InSnO 等)を構成する元素は、地殻埋蔵量が少なく資源寿命が極めて短いことが指摘されている。さらに半導体産業においても現在多用されている生体への毒性が高い、いわゆる生体為害性金属元素(As, Pb, Hg, Ni, Se, Cd)の使用が厳しく規制されていくことが予測される²⁾。

このような中、砒素(As)など有毒元素を含まず安全で環境負荷が少なく、地殻に豊富な元素(Si, Fe, Al, Ca, Mg など)から製造することができる、いわゆる「環境にやさしい半導体=エコ機能性材料」の価値が再認識し始めている³⁾。例えば、熱電素子材料として長い研究の歴史のあるシリサイド半導体が、新たな機能材料として注目されている。この中で β -FeSi₂は、良質な薄膜成長技術が飛躍的に進展した材料であり、光半導体としての基礎物性の理解と発光ダイオード(LED)や受光素子、太陽電池への応用など広範囲な研究がわが国を中心に進められている⁴⁾。

これまでに報告者等は、絶縁性の酸化物基板上に作製した β -FeSi₂薄膜の結晶構造を制御しその電気伝導特性について報告⁵⁾しているが、膜/基板ヘテロ界面の電気伝導特

性への影響が問題となっていた。そこで半絶縁性のシリコン・カーバイド(4H-SiC)基板を用いてエピタキシャル β -FeSi₂薄膜の微細構造を制御しその電気伝導特性を調べた。4H-SiCは六法品の結晶構造を有し、近年パワーデバイスへの応用に量産化が進んだ化合物半導体である。

2 実験方法

高周波印加(RF)マグネトロン・スパッタ法にて4H-SiC基板上に β -FeSi₂初期核形成を行った後に、有機金属気相成長法(MOCVD法)にて結晶成長を行った。RFマグネトロン・スパッタ法ではアルゴン・ガス雰囲気下で加熱した基板にFeとSiを1:2の原子比で、膜厚堆積速度を2.6nm/minで供給した。その際、基板温度、及び堆積量を変化させることによって β -FeSi₂初期核の大きさ及び核密度を変化させた。

MOCVD法ではモノシラン(SiH₄)ガス、及び鉄ペンタカルボニル(Fe(CO)₅)化合物をそれぞれSi、及びFeの出発原料に用いた。Fe(CO)₅はステンレス製ベッセル容器に封入し、水素(H₂)をキャリアガスとして気相供給させた。薄膜作製温度は750℃、成膜速度を1nm/minにおいて膜厚が約250nmの結晶成長を行った。詳細はこれまでに最適化を行い報告した作製条件^{6,7)}にて行った。

作製膜の結晶構造評価、及び微細構造観察にはX線回折法、及び走査電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。電気伝導特性評価にはvan der Pauw法による電気抵抗率測定、及びホール効果測定を行った。ホール素子は1.5mm角の

試料にインジウム(In)電極を用いて作製した。

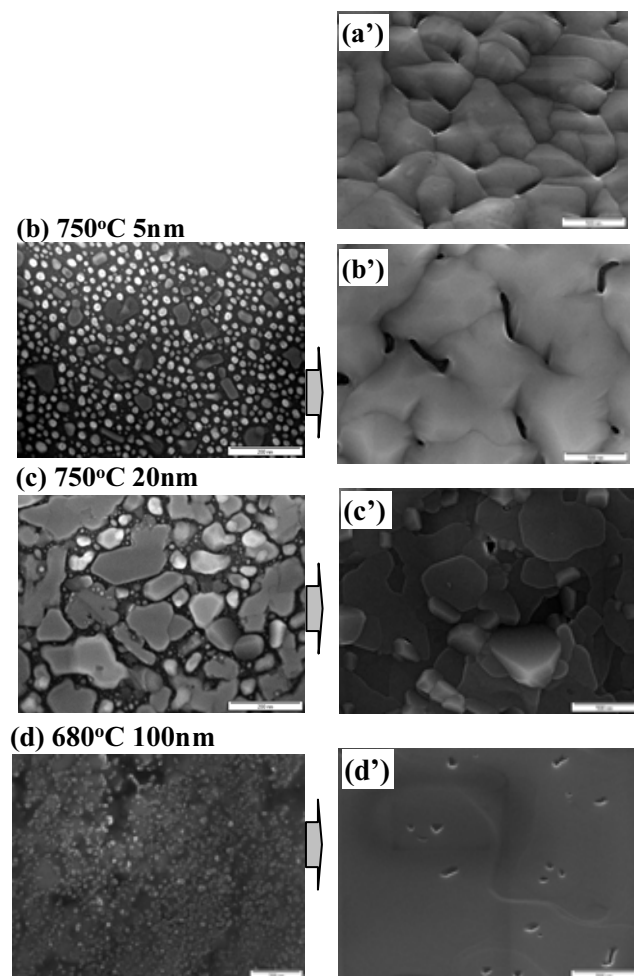
3 結 果

X 線回折法を用いた構造評価により、RF マグネトロン・スパッタ法での初期核作製、及びその後の MOCVD 法での成長後においても(100)単一配向した β -FeSi₂ 薄膜のエピタキシャル膜の形成、及び結晶成長が確認された。X 線極点評価により、いずれのエピタキシャル薄膜も面内に 3 回対称なドメインを有するマルチドメイン構造であった。

図 1 にスパッタ法での作製条件を変化させて粒径、及び密度の異なる β -FeSi₂ 初期核の微細構造((b), (c), (d))を示す。

更に(b), (c), (d)の初期核に MOCVD 法で成長させた β -FeSi₂ 薄膜の表面微細構造((b'), (c'), (d'))を示す。比較として、MOCVD 法で 4H-SiC 基板上に直接合成した β -FeSi₂ 薄膜の微細構造(a')を示す。

MOCVD 法で結晶成長させた薄膜は数百 nm の微細粒で構成されるが(a')、スパッタ法にて微細で密度の高い初期核上の薄膜では数十 μ m からなる粗大結晶粒で構成され(d')、初期核によって結晶粒成長が促進されることが明らかとなった。



ホール効果測定によりいずれの作製試料においても p 型伝導を示し、伝導キャリアはホールであった。電気抵抗率は $1.4 \sim 3.2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ と試料間に有意な差が見られないものの、そのホール移動度は(a'), (b'), (c')試料では $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であったのに対し、(d')では $8.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と大きく、既報のバルク単結晶での値と同レベルであった。

この結果よりエピタキシャル薄膜を構成するドメインの粒径が大きくなることによって、粒界での伝導キャリアの散乱効果が小さくなりホール移動度が向上したことを示唆された。

このように、薄膜内の微細構造が電気伝導特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

4 まとめ

本報告はスパッタ法と MOCVD 法を用いて β -FeSi₂ エピタキシャル薄膜の微細構造を制御し、電気伝導特性が向上することを紹介した。今後光学特性の制御を実現させることで、光-電子変換材料としての実用化が期待される。

文献

- 1) 牧田雄之助, 田上尚男, 材料科学, 37, 1 (2000).
- 2) 山本玲子, まてりあ, 43, 639 (2004).
- 3) 前田佳均, 寺井慶和, まてりあ, 44, 471 (2005).
- 4) Y. Maeda. *ed.*, Thin Solid Films, 461, 1-226 (2004).
- 5) K. Akiyama, T. Kimura, S. Nishiyama, T. Hattori, N. Ohashi and H. Funakubo, Materials Research Society Symposium Proceedings, 796, V2.10.1 (2004).
- 6) K. Akiyama, S. Ohya and H. Funakubo, Thin Solid Films, 461, 40 (2004).
- 7) K. Akiyama, S. Ohya, S. Konuma, K. Numata and H. Funakubo, J. Cryst. Growth, 237, 1951 (2002).

図 1 β -FeSi₂ 薄膜の SEM 像

(b), (c), (d) : RF マグネトロン・スパッタ法にて作製した β -FeSi₂ 初期核

{(b)750°C で 5nm 堆積, (c)750°C で 20nm 堆積, (d)680°C で 100nm 堆積}.

(a'), (b'), (c'), (d') : それぞれの初期核に MOCVD 法で 250nm 成長させた後の β -FeSi₂ 薄膜.

{(a')}は 4H-SiC 基板上に直接成長した β -FeSi₂ 薄膜}