

論文内容の要旨

論文題目 Fabrication and *in-situ* analysis of iron and iron silicide microstructures using low energy electron beam

(低エネルギー電子ビームを用いた

鉄および鉄シリサイド微細構造の作製と分析)

氏名 掛札 洋平

序論

ナノからメソスケールの構造物はバルクとは異なる物性を発現する可能性があるため注目を集めている。これら微細構造の物性はその組成、サイズおよび形状に大きく依存するため、その局所的な電子状態を分析する必要がある。

本研究では、表面微細構造の作製と電子状態のその場分析を低エネルギー電子ビームによって行うための超高真空装置を新しく構築した。超高真空で構造作製およびその場分析を行うことで、大気暴露による試料汚染や酸化による物性の変化を回避することができる。電子ビーム源としてアプコ社製電子銃 Mini-EOC を採用した。この電子銃を用いることで、加速電圧 2kV のとき最小スポット径 25nm まで電子を収束させることが可能である。また、電子ビームを収束させるレンズ系として静電レンズを採用しているため、磁場が発生しない。そのため円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA)、マイクロチャンネルプレート(MCP)増幅型低速電子回折(LEED)システム、二次電子検出器(SED)など他の電子検出器との共存が可能となった。これらの装置により電子誘起反応による構造作製、オージェ電子分光(AES)と電子エネルギー損失分光(EELS)による表面電子状態分析、LEED 観察および走査型電子顕微鏡(SEM)による表面構造観察を行うことが可能である。また、予め試料の一部に電極として Mo を蒸着した基板を用いることで、同一装置内で電気伝導特性を測定することが可能である。

近年、鉄とシリコンからなる系が注目を集めている。特に、鉄シリコン化合物の一つである -FeSi_2 は直接遷移型の半導体であり、既存の Si デバイスとの融合が可能な光デバイス材料として期待されている。現在までに -FeSi_2 の作製方法およびその物性に関

して数多くの研究がなされてきたが、その大多数は薄膜の高品質化とその光学特性評価に関するものであり、将来デバイス化の際に重要になってくるであろう位置選択的な -FeSi_2 の作製技術やその局所的な電子状態に関する研究は未開拓である。そこで、本研究では、微小スポット径の低エネルギー電子ビームを用い、位置選択的に鉄シリサイドを形成することを目標とした。そのために、まず Si(100)清浄表面に金属鉄を位置選択的に堆積させた。その後、基板加熱を行うことで鉄シリサイドを局所的に生成させた。作製した鉄および鉄シリサイド人工構造は SEM、AES および 2 端子法による電気伝導特性測定によって評価した。

． 実験

実験はすべて本研究で構築した装置を用い、 3×10^{-10} Torr 以下の超高真空で行った。基板は Si(100)ウエハを用いた。Si(100)表面は通電加熱法によって清浄化した。また、構造作製およびオージェ分析はすべて $E_p=2$ keV、 $I_{\text{sample}}=0.2$ nA およびスポット径 10^{-14} m² の電子ビームを用いて行った。鉄カルボニル($\text{Fe}(\text{CO})_5$)はガス状にてパルスバルブを用いて再現性よく試料表面に導入した。

． 結果と考察

(1) 鉄構造物の位置選択的堆積と物性評価

鉄カルボニルの電子誘起反応によって、鉄を任意の位置に堆積させた。その実験手順を以下に記す。(1)Si(100)表面を通電加熱法によって清浄化した。(2)80K に冷却した Si 基板に鉄カルボニルを吸着させ、鉄カルボニル多層膜を形成させた[1]。(3)任意の位置に電子を照射した。(4)基板を鉄カルボニル多層膜の脱離温度以上(> 150 K)に加熱した。このようなプロセスを経た後の試料表面の SEM 像を Fig. 1 に示す(電子ビームを直線的に走査した)。その結果、電子照射位置に μm スケールの人工構造が観察された。作製された人工構造は Si 基板(半導体)と比較して二次電子放出量が大きいため、金属的であると考えられる。また、ワイヤの線幅は電子ビーム径と比較して広がっているが、これは主に試料の機械的振動に起因するものである。

次に、電子照射位置および非照射位置に対して AES スペクトルを測定した(Fig. 2)。その結果、電子照射位置においてのみ Fe MVV オージェピークが観察された。また、そのピーク位置(47 eV)から金属的な鉄が堆積していることがわかった[1]。また、電子ビーム照射位置、非照射位置ともに炭素および酸素由来のオージェ電子ピークは観察されなかった。

Si 基板および鉄人工構造の試料抵抗を測定した(Fig. 3)。人工構造作製前の Si 基板に対する測定の結果は温度の下降に伴って抵抗が増大するという、半導体的な電気伝導特性を示した。一方、鉄構造(20ML、1ML = 6.74×10^{14} atoms/cm²)作製後の試料抵抗は Si 基板と比較して大きく減少した。また、試料抵抗は温度を変化させてもほとんど変化しなかった。すなわち、堆積した鉄人工構造は金属的であるとわかった。また、鉄人工構造の抵抗率を求めたところ 10^{-2} $\cdot \text{cm}$ のオーダーであることがわかった。この値は過去

の鉄薄膜に対する測定結果とよく一致する。

(2) 鉄シリサイドの局所生成

電子誘起反応によって作製した鉄人工構造を加熱したときの表面組成、表面モルフォロジーおよび電気伝導特性の変化を観察した。鉄人工構造を加熱したときの電気伝導特性を測定した(Fig. 4)。その結果、670K以上の加熱によって試料抵抗はわずかに上昇した。これは、人工構造が部分的にシリサイド化していることを示唆している。試料を970Kに加熱したところ試料抵抗は大きく増大した。そして、このときの試料抵抗は人工構造作製前のSi基板とほとんど同等であった。このことは、970K加熱によって人工構造が崩壊しているか、半導体的な -FeSi_2 が生成している可能性を示している。

各温度で加熱したときの人工構造のSEM観察およびAESによる表面組成の測定を行った。加熱温度に対する各オージェ強度の変化をFig.5に示した。770K以上の加熱によってFe MVV オージェ強度は徐々に減少し、1190Kの加熱によって消失した。一方、Si LVV オージェ強度は770K以上の加熱によって増加し、1190K加熱後の強度はSi(100)清浄表面のオージェ強度と同等であった。1070K加熱時のFeとSiのオージェ強度比は -FeSi_2 に対する過去の測定結果とよく一致した[2]。

加熱温度に対する人工構造の表面モルフォロジー変化を観察した。その結果、人工構造の1190K加熱後も存在していることがわかった(Fig. 6)。これらの結果をあわせて考えると、埋め込まれた鉄シリサイド人工構造が生成している可能性がある。これらの結果は、金属蒸着によって作製されたFe/Si(100)に対する測定結果とよく一致する。

まとめ

低エネルギー電子ビームを用い、シリコン基板表面に位置選択的に鉄を堆積させ、その局所的な電子状態および電気伝導特性を測定することに成功した。すべての実験結果は作製された鉄が金属的であることを示している。また、作製した鉄構造を670K以上に加熱することで局所的に鉄シリサイドが形成されると考えられる。970K以上に加熱することで局所的に -FeSi_2 が生成している可能性がある。また、1190Kに加熱したときのSEMおよびAESの測定結果は、基板中に埋め込まれた鉄シリサイドワイヤ構造が形成されている可能性を示唆している。

本研究では、鉄カルボニルの電子誘起反応と基板加熱によって鉄シリサイドを局所的に生成できることをはじめて示した。本研究で用いた手法は鉄シリサイド人工構造を作製する上で非常に有用である。また、埋め込まれた人工構造は鉄シリサイドがSiで覆われているため、大気暴露時にSiが保護膜となることで鉄シリサイドの酸化を防止できる可能性がある。

参考文献

- [1] J. S. Foord and R. B. Jackman, *Surf. Sci.* **171**, 197 (1986).
- [2] J. M. Gallego and R. Miranda, *J. Appl. Phys.* **69**, 1377 (1991).



Fig. 1 作製したワイヤ構造
($\text{Fe}(\text{CO})_5$ 600 L, 電子照射量 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)

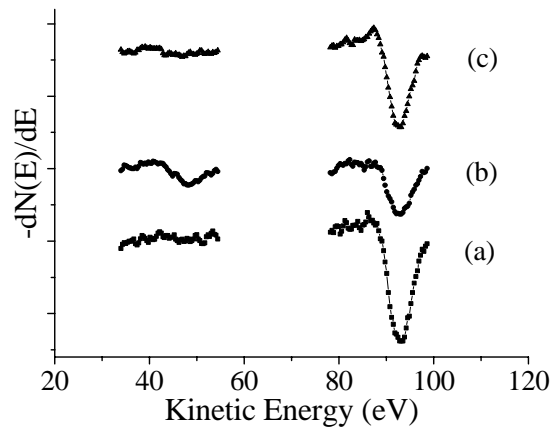


Fig. 2 Fe/Si(100)のAESスペクトル
(a)Si(100)清浄表面、(b) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 30 L吸着後、
電子線照射位置、(c)電子線非照射位置

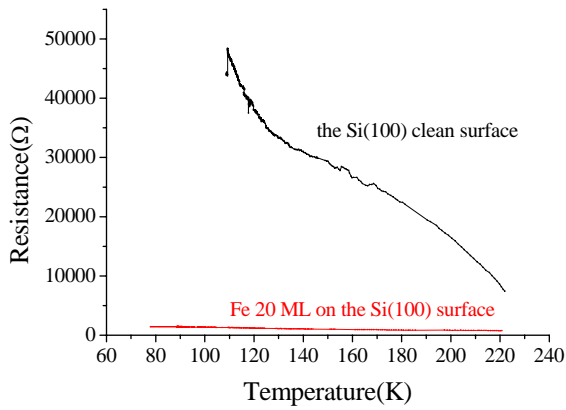


Fig. 3 鉄構造物作製前後の試料の
電気伝導特性 (Fe 20 ML on Si(100))

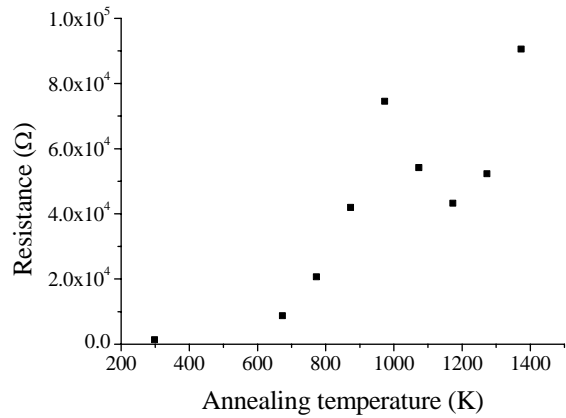


Fig. 4 アニール後の基板温度 100K
のときの試料抵抗

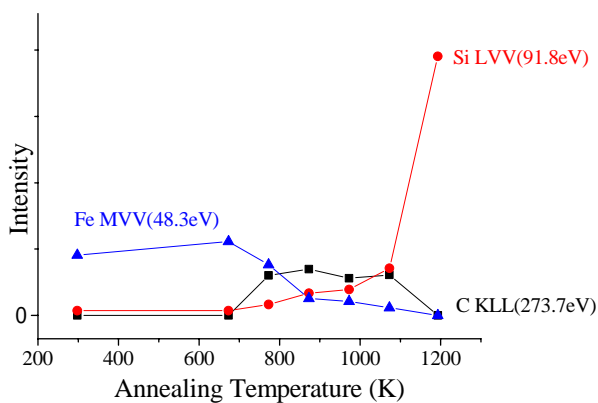


Fig. 9 鉄構造物加熱後の表面組成
(Fe 20 ML on Si(100))

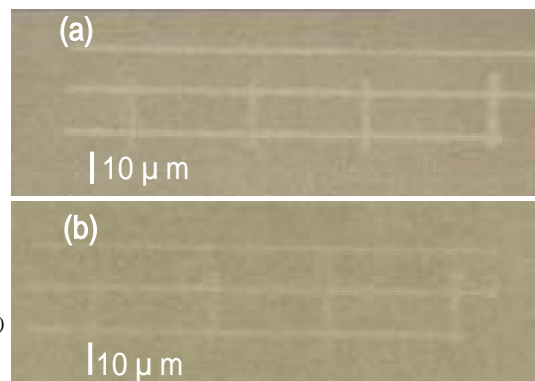


Fig. 6 人工構造の表面 SEM 観察像
(a)鉄ワイヤ構造作製直後
(b)920 加熱後
(Fe 20 ML on Si(100))