

鉄シリサイド薄膜に及ぼすイオン照射効果

Radiation effects for film formation and nano-structural changes of iron disilicide thin film

笹瀬雅人

Masato SASASE

Abstract

Ion irradiation effects on the synthesis and modification of iron disilicide films have been investigated by cross-sectional observation of transmission electron microscope (TEM) in order to fabricate the films, which have better quality or unique properties. It has been observed that the pre-treatment effect of the substrate surface by several keV Ne^+ irradiation affect the crystal structure of the films and interface. The films which have high orientation and smooth interface with the substrate can be obtained by optimizing the conditions of ion irradiation. We also attempted to perform nano-scale phase transition from $\beta\text{-FeSi}_2$ into other metallic phases by the high-energy heavy-ion irradiation.

要約

本研究では、鉄シリサイド薄膜の創製及び改質を通して、イオンビーム技術とその照射効果の有効性について、TEMによる微細構造観察を中心に検討を行った。シリサイド薄膜創製では、低エネルギーイオン照射による基板の前処理が結晶性の良好で基板と急峻な界面を形成する薄膜作製に有効であることを明らかにした。またナノ領域微細構造変化では、円柱状欠陥の生成が確認され、エネルギー付与量とともに欠陥サイズの増大が確認できた。併せて、高エネルギー重イオン照射によるナノ領域の非晶質化により構造、物性制御の可能性を見出した。

I. 緒言

今まで我々のグループでは、種々のエネルギー領域のイオン照射効果を利用し、様々な材料の創製及び改質を行ってきた。これまでにイオンビームが作り出す非熱平衡状態が成膜温度の低温化¹⁾や、耐剥離性に優れるなどの強い結合を持った界面の形成²⁾、特定のナノ領域の選択的な改質³⁾などを促し、これらのことは材料創製にとってイオンビームが非常に有効であることを示している。

本研究では、半導体鉄シリサイド薄膜の創製及び物性改質におけるイオン照射効果を、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を中心に検討を行った。特に、1) 数 keV 程度の低エネルギーイオン照射により結晶性良好な $\beta\text{-FeSi}_2$ の成膜を可能とした点、及び2) 数 10 ~ 数 100 MeV の高エネルギー重イオン照射により $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜内にナノ領域の改質相の導入に成功した点について報告する。

II. イオン照射による欠陥生成メカニズム

鉄シリサイド薄膜の創製及び改質にイオン照射効果を適用するためには、イオン照射により生成する欠陥の生成過程及び欠陥種についての理解が不可欠である。

一般に、固体へのイオン照射に伴う欠陥生成過程は、照射イオンの固体内におけるエネルギー損失量との関係で議論されることが多い。数 keV から数 100 MeV のイオンがターゲットに衝突する場合、そのエネルギーに応じて以下に示す2つの異なる過程を経てエネルギーを損失する。すなわち、数 100 keV 以下の低エネルギー粒子は、主としてターゲット原子の核との直接衝突によるエネルギー損失過程(核的衝突)により、また数 100

MeV 程度の高エネルギー粒子では、ターゲット原子の電子との相互作用に基づくエネルギー損失過程(電子励起)により大部分のエネルギーを失う。これらの中間のエネルギー領域では両方の過程が並行して起きるが、同一のエネルギーでは重イオンになるほど電子励起の効果が大きく現れる。このためイオンの持つエネルギーや質量によって固体内に生成する欠陥の形状や構造も大きく異なる。図-1 に種々のエネルギー及びイオンで照射した後、固体内に形成される欠陥構造を模式的に示した。

- (a) 数 100 keV 程度の低エネルギー軽イオンが固体内に照射されると、イオンは主に核的衝突によりエネルギーを失う。この結果固体より原子のはじき出されるが、その効果が弱いため点欠陥を形成するにとどまる。
- (b) 軽イオンでも数 MeV 程度になると、核的衝突によるはじき出しのエネルギーが大きくなり、原子のはじき出しが連鎖的に生じ、楕円状のカスケード欠陥が形成される。
- (c) 数 100 MeV 以上の高エネルギー重イオン照射では、ほとんどが電子励起効果によりエネルギーを失う。このとき主に絶縁体、半導体では照射方向に沿った円柱状の欠陥が生成することがある。

本稿において、III 節のシリサイド薄膜創製では(a)の点欠陥を用い、更に IV 節のナノ領域微細構造変化については(c)の円柱状欠陥を応用したものである。

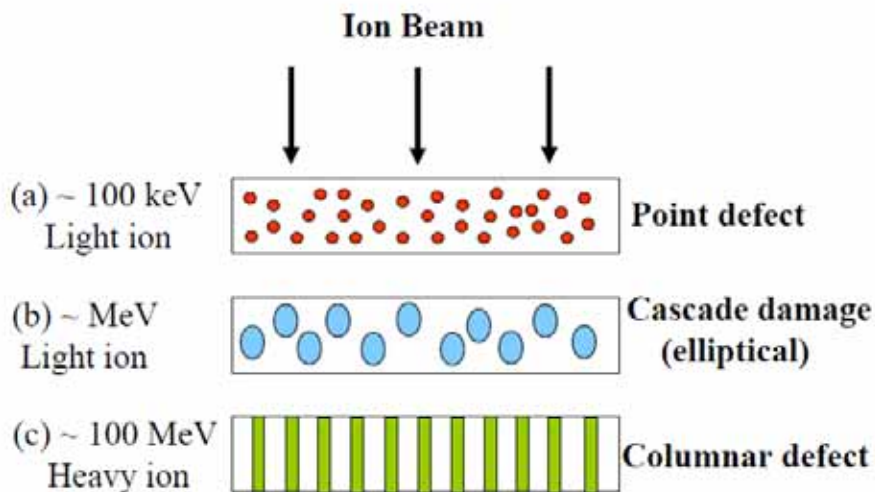


図-1 A schematic model of defect formation by ion irradiation at the various ion energies

III. イオンビームスパッタ蒸着法によるシリサイド薄膜創製 ~ 低エネルギーイオン照射効果 ~

我々は超高真空中でスパッタ蒸着が可能なイオンビームスパッタ蒸着(Ion Beam Sputter Deposition, IBSD)法を用いて Si 基板上に優先配向した β -FeSi₂ 薄膜の作製を試みてきた⁴⁻⁵⁾。本方法では、Fe と Si の相互拡散が重要な成長過程の 1 つになることが予想される。ここでは、1~10 keV の Ne⁺を予め Si 基板に照射し、表面を相互拡散しやすい構造に改質した後に成膜を試みた。更にその改質条件の最適化を図ることで、良質なエピタキシャル薄膜の作製を行った。

図-2 に、Si(100)基板上にエピタキシャル成長した β -FeSi₂ 薄膜界面の断面 TEM 像を示す。この試料は、1 keV Ne⁺, 3×10^{20} ions/m²にて基板のスパッタ処理を行った後、イオンビームスパッタ蒸着法(IBSD)により作製したものを示している⁶⁾。ここでは各種のイオンエネルギー、照射量の中で最も良い結果の得られたものを示した。他の条件においては膜が凝集する、界面が乱れる、欠陥が残存する等、膜質はいずれもこれより良好とはならない。この結果はスパッタ処理条件を最適化することにより、基板の結晶性及び表面構造を大きく損なわない適度に欠陥が導入された領域を作り、鉄とシリコンの円滑な相互拡散を促して、界面が急峻で、結晶性の

良好な β -FeSi₂薄膜成長が可能であることを示している。なお、図-2の条件下で何度か再現実験を行っており、いずれもこれとほぼ同様に急峻な界面を持ち、基板とのエピ関係のある膜が得られている。

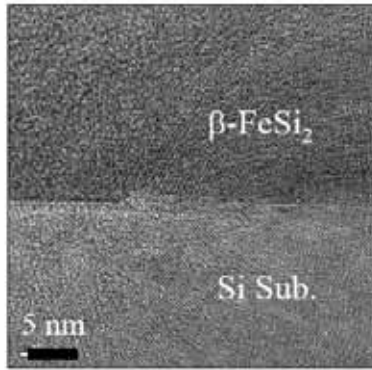


図-2 High resolution image of the film by XTEM observation.

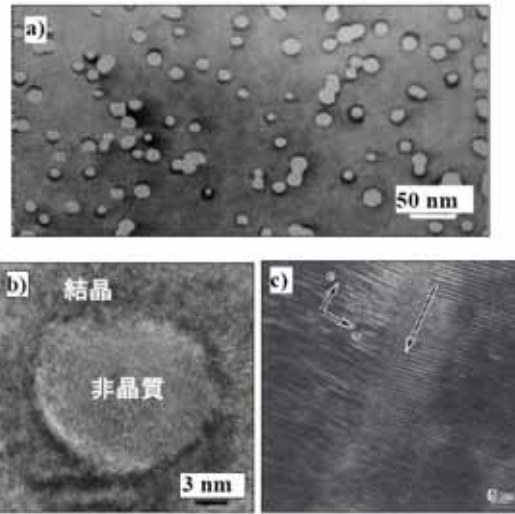


図-3 (a) TEM micrograph in plan view of Bi-2212 irradiated with 300 MeV Au⁺ ions. (b) HR image. (c) XTEM images of the columnar defect.

IV. ナノ領域における微細構造変化 ~高エネルギーイオン照射効果~

鉄シリサイドの結晶構造が、半導体相である β -FeSi₂と、それ以外の金属相とに区別されることは周知の通りである。このため、構造、組成変化により金属相と半導体相を作り分ければ、電気特性等を制御することが可能となる。一方、材料に高エネルギー重イオンビームを照射すると、軌跡に沿って局所的に高密度電子励起状態が生成し、エネルギーが付与される。これにより軌跡部分に組織変化が生じる⁷⁻⁸⁾。さらにこのエネルギー付与量の違いで、点欠陥、楕円状のカスケード欠陥、円柱状欠陥と形状及び大きさが変化する。我々は、鉄シリサイドの物性と高エネルギー重イオン照射の持つこのような特長を利用して、ナノ領域で構造相転移を起こし、シリサイド半導体中の改質を試みた。

これと同様の手法は高温超伝導体において行われている。超伝導体では、臨界電流密度(J_c)を向上させるため磁束をピン止めする必要があるが、このピン止め点の作製に高エネルギー重イオン照射が利用される。典型的な例としてBi-2212超伝導体に照射後の結果を図-3に示す⁹⁻¹⁰⁾。高エネルギー重イオン照射により超伝導体中に非超伝導相である欠陥が導入されると、図-3のようなTEM像が観察される。図-3(a)は表面から見た低倍率像で白い円形部分が円柱状欠陥を示す。この円柱状欠陥を拡大すると、図-3(b)に示すように微細構造が明瞭に確認され、内部が非晶質となっていることが分かる。更に図-3(c)は、円柱状欠陥を断面方向から見た図でc軸方向に円柱状欠陥が貫通していることを示す⁹⁾。高エネルギー重イオン照射によりこのような円柱状欠陥を生成させることでナノ領域の構造変化が可能になる。

鉄シリサイド薄膜については180 MeVのFe¹¹⁺照射により、膜内における円柱状欠陥の生成が確認できた。図-4に示した断面TEM像から、生成した円柱状欠陥は、平均2 nmの領域で非晶質化していることが分かる。この結果は半導体相中に金属相の形成が実現し得ることを示している。また、電子励起に基づくエネルギー付与量の増加と共に円柱状欠陥サイズの増大も確認された。このことは、エネルギー付与量の調整により円柱径等の制御が可能であることを示唆している¹¹⁾。今後、更にパラメータを変化させて円柱状欠陥のサイズ等の制

御を試み、微細構造の詳細な観察により相変態現象の確認を行う予定である。

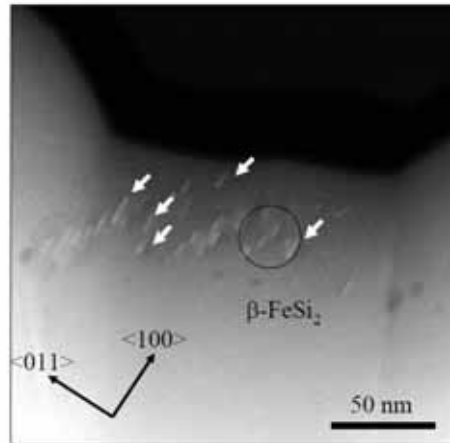


図-4 Columnar defects introduced with 180 MeV, Fe^{11+} in $\beta\text{-FeSi}_2$ film observed by cross-sectional TEM image.

IV. まとめ

本研究では、鉄シリサイド薄膜の創製及び改質を通して、イオンビーム技術とその照射効果の有効性について、TEMによる微細構造観察を中心に検討を行った。

シリサイド薄膜創製では、低エネルギーイオン照射による基板の前処理が結晶性の良好で基板と急峻な界面を形成する薄膜作製に有効であることを明らかにした。またナノ領域微細構造変化では、円柱状欠陥の生成が確認され、エネルギー付与量とともに欠陥サイズの増大が確認できた。併せて、ナノ領域の非晶質化により構造、物性制御の可能性を見出した。

これらの結果は、イオン照射により生じる欠陥が、薄膜創製、改質に有効に働き得ることを明らかとした。一般に欠陥は、材料の劣化など負の要因とされることが少なくないが、これを有効に活用して材料創製、改質につながることを今後期待している。

参考文献

- 1) H. Yamamoto, Y. Baba, T.A. Sasaki, Nucl. Instrum. Methods B73(1993)587.
- 2) M. Sasase, I. Takano, K. Miyake, S. Isobe, Thin Solid Films 269(1995)36.
- 3) M. Sasase, Y. Ito, K. Yasuda, R. Ishigami, S. Hatori, Nucl. Instrum. Methods B209(2003)179.
- 4) M. Sasase, T. Nakanoya, H. Yamamoto, K. Hojou, Thin Solid Films 401(2001)73.
- 5) H. Yamamoto, K. Yamaguchi, K. Hojou, Thin Solid Films 461(2004)99.
- 6) M. Sasase, K. Shimura, K. Yamaguchi, H. Yamamoto, S. Shamoto, K. Hojou, to be published in Nucl. Instrum. Methods, doi:10.1016/j.nimb.2007.01.041.
- 7) J.R. Thompson, Y.R. Sun, H.R. Kerchner, D.K. Cristen, B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, A.D. Marwick, L. Civale, J.O. Thomson, Appl. Phys. Lett. 60(1992)2306.
- 8) W. Jiang, N.-C. Yeh, S. Reed, U. Kriplani, D.A. Bean, M. Konczykowski, T.A. Tombrello, F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. 72(1994)550.
- 9) M. Sasase, S. Okayasu, H. Kurata, K. Hojou, Surf. Coat. Technol. 103-104(1998)360.
- 10) M. Sasase, S. Okayasu, H. Kurata, K. Hojou, J. Electron Microscope 51(2002)235.
- 11) M. Sasase, S. Okayasu, JAEA-Tokai TANDEM Annual Report 2005: JAEA-Review 2006-029 (2006)111.