ICB 法により作製した Fe-Si-O 系薄膜の熱電特性及び微細構造

中桐康司・行天久朗・西脇文俊*・山本義明

松下電器産業(株)住環境システム研究所, 570 大阪府守口市八雲中町 3-15

*松下電器産業(株)デバイス工法開発研究所, 570 大阪府守口市八雲中町 3-15

Thermoelectric Properties and Microstructure of Fe-Si-O Thin Films Prepared by ICB Method

Yasushi NAKAGIRI, Hisaaki GYOTEN, Fumitoshi NISHIWAKI* and Yoshiaki YAMAMOTO

Living Environmental Systems Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
3-15, Yagumo-nakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570*Device Process Technology Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
3-15, Yagumo-nakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570

[Received January 6, 1992; Accepted March 27, 1992]

Fe-Si-O thin films were prepared by Ionized Cluster Beam method, and the effect of oxygen content and heat treatment on their thermoelectric properties and microstructure were examined. As-deposited films were in amorphous state and they showed semiconducting properties with low Seebeck coefficients depending on the amount of oxygen in the temperature range from R. T. to 400°C. Above 450°C, migration of atoms, change of chemical bonds, and growth of microcrystals proceeded remarkably. As a result, the conductivity of the samples with a small amount of oxygen showed some enhancement and that of the samples with a large amount of oxygen showed a remarkable decrease. It is elucidated that the changes of conductivity is dependent on the amount of Si-O amorphous insulator; whether or not the conduction paths between Fe-Si microcrystals were separated by Si-O amorphous insulator caused the different conduction mechanism.

Key-words: Fe-Si-O, Thermoelectric materials, Amorphous, Ionized Cluster Beam, Thin films, Microstructure mesoscopic

1. 緒 言

従来、熱電材料は溶製あるいは焼結等の方法で作製されており、熱-電気変換効率があまり高くないという問題があった。ところが、イオンクラスタービーム(ICB)製膜法により作製された薄膜熱電材料が大きな熱起電力を持つという報告¹⁾の例もあるように、非平衡状態を経由するような製造プロセスを用いれば、熱電材料の性能向上の可能性がある。つまり、非平衡な状態の材料は従来とは違った物性を示すことが考えられる。

著者らは上記の考えにより、数~数十 nm のサイズで原子が集めたメソスコピック²⁾な状態において、界面効果、量子サイズ効果等の発現による熱電特性の変化に注目して研究を行っている。熱電材料の性能はゼーベック係数、導電率、熱伝導率の三つの物性値により決定され、現状ではそれぞれの値が関連を持っているので性能向上が困難であるが、それらある程度独立に制御することができ

れば材料性能向上の可能性があると考えている。

上記の可能性の探索の一環として、今回は、最近、注目されている FeSi₂ 系材料を取り上げた。FeSi₂ 系材料の最近の研究としては、FeSi₂ 粉体の表面酸化処理³⁾、プラズマ酸化処理⁴⁾、スパッタリングによる薄膜化⁵⁾、Fe 又は Si を選択的酸化した 2 元蒸着による薄膜化⁶⁾等の非平衡状態への取り組みがみられる。このような研究にとっては、酸素含有量による熱電特性の変化や熱処理に伴うアモルファスから結晶化への微細構造変化の観察が重要である。そこで、今回 ICB 法により作製した Fe-Si-O 系薄膜について、酸素含有量及び熱処理が熱電特性や微細構造に及ぼす影響についての報告を行う。

2. 実 験

イオンクラスタービーム(ICB)製膜装置⁷⁾の概略構成を図 1 に示す。SiO の蒸着を ICB 源で行い、同時に Fe 又は鉄シリサイド(FeSi, FeSi₂)の蒸着をもう一つの加熱源で行い、ヒーターで加熱された石英基板上に薄膜形成を行った。Si/Fe 比がほぼ 2 となるようにそれぞれの蒸着速度を制御しておいて、膜中酸素量を微量に変化させるため

Fig. 1. Schematic diagram of Ionized Cluster Beam deposition apparatus.

Table 1. ICB deposition condition.

deposition material	Fe, FeSi, FeSi ₂ (99.9%) and SiO (99.99%)
background pressure	8×10^{-4} Pa
deposition pressure	$1 \sim 10 \times 10^{-3}$ Pa
emission current for ionization	300mA
acceleration voltage	0~1kV
amount of inflow oxygen gas	0~8ccm
ion current on substrate	50~200 μ A
substrate	fused silica
substrate temperature	500°C

Table 2. Compositions of Fe-Si-O films and deposition conditions.

composition	deposition material	oxygen flow rate (ccm)	deposition pressure (Pa)
FeSi _{2.17} O _{0.66}	FeSi ₂ , SiO	0	2.7×10^{-3}
FeSi _{1.90} O _{1.03} (film A)	FeSi, SiO	0	2.7×10^{-3}
FeSi _{1.91} O _{1.27}	FeSi, SiO	3	4.1×10^{-3}
FeSi _{1.89} O _{1.37} (film B)	FeSi, SiO	5	6.7×10^{-3}
FeSi _{1.93} O _{1.80}	FeSi, SiO	8.5	1.1×10^{-3}
FeSi _{2.01} O _{2.01}	Fe, SiO	0	5.2×10^{-3}

Fig. 2. Block diagram of measurement apparatus for Seebeck coefficient and electric conductivity.

に O₂ ガス導入量を変化させた。製膜条件を表 1 に示す。膜厚は 1 μ m 程度である。

熱電特性（導電率，ゼーベック係数）の測定は，Ar 中で室温から 750°C の温度範囲で行った。図 2 に測定装置の概略図を示す。導電率は，スパッタリングにより形成した Pt 電極を用いて，直流二端子法で測定した。ゼーベック係数は，電極間の温度差を変化させたときの起電力変化の傾きから求めた。温度測定は Pt-Pt-Rh13% 熱電対で行い，熱電対の Pt 線を電気信号取り出しリード用にも使用した。

熱処理は，短時間で昇温，冷却が行える赤外線ゴールドイメージ炉（真空理工製，RHL-E410）を使用して，真空中又は Ar 中で行った。

化学分析としては，エネルギー分散型 X 線マイクロ分析法（EDAX 製，JSM25-149-10）とラザフォード後方散乱法（GIC 製，MODEL4175）による組成分析，X 線回折法（理学製，RAD-C）による結晶性の分析，透過型電子顕微鏡（TEM；トプコン製，EM-002B，加速電圧 200 kV）による微細構造の観察，X 線光電子分光法（島津製作所製，ESCA850S）による化学状態の分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 熱電特性の変化

SiO の蒸着速度と鉄シリサイドの蒸着速度を制御し，酸素ガス導入量を変化させることにより，表 2 に示す条件で膜中酸素量の違う Fe-Si-O 系薄膜を作製した。

膜中酸素量を変えた場合の導電率及びゼーベック係数の

温度変化を図 3 に示す。室温から 400°C 近辺までは，酸素含有量にかかわらずほぼ同様の活性化エネルギーを持った半導体特性を示した。それぞれの試料の導電率は，酸素含有量の増加に従って減少している。ゼーベック係数は，どの試料も p 型で数 10 μ V/K の低い値を示した。

450°C 以上では，酸素含有量が少ない試料は導電率が向上した。一方，酸素含有量が多い試料は導電率が急激に低下した。この低い導電率（ $< 10^{-3}$ S/cm）は，今回の測定法では安定性が悪く精度も低かった。更に，ゼーベック係数も，導電率が急激に減少し始めるころから，精密な測定が不可能となった。

上記の変化は，高温状態での薄膜中の結晶状態変化に伴って起こったものと考えられる。そこで，状態変化を考察するために，以下のような熱処理を行った。高温領域で導電率が向上した FeSi_{1.90}O_{1.03} 薄膜（以後この試料を薄膜 A と呼ぶ）には 1000°C-1 h，高温領域で導電率が低下した FeSi_{1.89}O_{1.37} 薄膜（以後この試料を薄膜 B と呼ぶ）には 600°C-20 min の熱処理を，それぞれ as-deposited 状態（以後 as-deposited を as-depo と省略する）の試料につい

Fig. 3. Thermoelectric properties of Fe-Si-O films, ○: FeSi_{2.17}O_{0.66}, ●: FeSi_{1.90}O_{1.03}, △: FeSi_{1.91}O_{1.27}, ▲: FeSi_{1.89}O_{1.37}, □: FeSi_{1.93}O_{1.80}.

Fig. 4. Thermoelectric properties of heat-treated Fe-Si-O films,

- : as-deposited- $\text{FeSi}_{1.90}\text{O}_{1.03}$, (film A)
 ● : heat-treated- $\text{FeSi}_{1.90}\text{O}_{1.03}$,
 △ : as-deposited- $\text{FeSi}_{1.89}\text{O}_{1.37}$, (film B)
 ▲ : heat-treated- $\text{FeSi}_{1.89}\text{O}_{1.37}$.

て行った後、熱電特性を測定した (図 4)。

薄膜 A では、熱処理試料は as-depo 試料よりも高い導電率を示し、高温領域での傾きの変化は見られなかった。また、ゼーベック係数は n 型特性へと変化した。

薄膜 B は、熱処理により as-depo 状態よりも導電率が低下した。室温から 400°C までは as-depo 試料とほぼ同じ活性化エネルギーを持ち、高温領域では as-depo 試料と同温度で導電率低下が確認された。低下した導電率は、今回の測定法では精密な測定ができなかった。ゼーベック係数は、室温領域では n 型特性を示しており、p 型の向きに極大値を持つが、再び n 型特性を示し、650°C 以上では導電率低下とともに測定不能となった。

これらより、as-depo 試料における 450°C 付近からの導電率変化は高温領域での薄膜の内部構造の変化に対応していると考えられる。

3.2 微細構造の観察

Fe-Si-O 薄膜の内部構造変化を調べるために、薄膜 A と薄膜 B に、どちらにも真空中で 500°C-1 h, 1000°C-1 h の熱処理を行い、各種分析法を用いて微細構造を観察した。

図 5 に、熱処理による X 線回折図形の変化を示す。as-depo 状態ではアモルファスであった薄膜が、500°C 熱処理により結晶化を行い、薄膜 A も薄膜 B も FeSi が成長していることが分かる。その後、1000°C の熱処理で薄膜 A は Fe_3Si が成長してきているが、薄膜 B は FeSi の成長が

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of heat-treated Fe-Si-O films, (A) $\text{FeSi}_{1.90}\text{O}_{1.03}$, (B) $\text{FeSi}_{1.89}\text{O}_{1.37}$.

更に進んでいる。これらのピークでは、特に優先配向はみられていない。

TEM 観察の結果を図 6 に示す。as-depo 状態では、基板温度が 500°C であるにもかかわらず、どの試料においても微結晶などはみられないアモルファスであった (図 6(a))。

500°C-1 h の熱処理により、薄膜 A, B ともに Si-O 系アモルファス領域のなかに微結晶 (粒径 ~5 nm) が存在する形態をしている (図 6 (b), (c))。粒径が小さいためリング状になった電子線回折像は、FeSi の面間隔に対応しており X 線回折図形の結果とも一致している。

1000°C-1 h の熱処理を行った場合は、薄膜 A, B とも薄膜全体としては、Fe を含まない Si-O 系アモルファスが拡がっており、その中に島状にそれぞれ以下に示すような構造が観察された。薄膜 A は、Fe-Si 系の結晶粒が大きく成長し、絡み合った構造となっている。そして、その間隙には Si-O 系アモルファスが存在している (図 6(d))。電子線回折像は Fe_3Si の面間隔に対応している。一方、薄膜 B は熱処理により、薄膜 A と同様に結晶粒が成長している (径 ~200 nm) が、Si-O 系アモルファスの中にそれぞれの結晶粒が独立して存在している (図 6 (e))。これは、酸素含有量が多いために、Si-O 系アモルファスの量が多くなり、Fe-Si 系結晶の量が少なくなったためであると考えられる。

次に、X 線光電子分光測定の結果として、熱処理による Fe2p, Si2p のスペクトル変化を図 7 に示す。スペクトルの帰属のために、Fe2p は、 Fe (706.74 eV)⁸⁾, Fe_3Si (707.5 eV)⁹⁾, FeO (709.4 eV)¹⁰⁾, Fe_2O_3 (710.7 eV)¹¹⁾ を、そして Si2p は、 Si (99.5 eV)¹²⁾, Fe_3Si (99.5 eV)⁹⁾, SiO_2

Fig. 6. TEM photographs and electron diffraction patterns of heat-treated Fe-Si-O films,

- a) as-deposited- $\text{FeSi}_{2.01}\text{O}_{2.01}$,
- b) 500°C -treated- $\text{FeSi}_{1.90}\text{O}_{1.03}$, (film A)
- c) 500°C -treated- $\text{FeSi}_{1.89}\text{O}_{1.37}$, (film B)
- d) 1000°C -treated- $\text{FeSi}_{1.90}\text{O}_{1.03}$, (film A)
- e) 1000°C -treated- $\text{FeSi}_{1.89}\text{O}_{1.37}$, (film B)

Fig. 7. ESCA spectra of Fe2p and Si2p on heat-treated Fe-Si-O films, (A) $\text{FeSi}_{1.90}\text{O}_{1.03}$, (B) $\text{FeSi}_{1.89}\text{O}_{1.37}$.

(103.5 eV)¹²⁾を参照データとして使用した。

Fe2pの光電子スペクトルより、薄膜 A, B とも 500°C 熱処理では、Fe はほとんど Si と結合した状態で存在してい

る。ピークがすそを引いており、酸素ともいくらか結合していることが分かる。 1000°C 熱処理により、薄膜 A は Fe2p のピークがほとんど観察されなかった。これは、16 nm 程度までエッチングしても同様であった。一方、薄膜 B は、 1000°C 熱処理を行っても、Fe-O 結合が残っている。このスペクトルは強度が非常に小さかったために、図では、縦軸を大きく伸ばしている。

Si2p の光電子スペクトルより、薄膜 A, B とも 500°C 熱処理では、Si はかなり酸素と結合して SiO_2 の状態となっており、Fe との結合も確認されているが、 1000°C 熱処理では Fe-Si 結合はほとんど観察されず、 SiO_2 の状態のみが観察された。

これらの結果と X 線回折、TEM 観察の結果より、 1000°C 熱処理の試料の表面はアモルファス SiO_2 が覆われており、薄膜内部に Fe_3Si 又は FeSi が晶出しているものと考えられる。

これらの分析結果から総合的に考えると、今回 ICB 法により作製した Fe-Si-O 系薄膜中では、以下のような状態変化が起こっていると推察される。as-depo 状態では、微結晶が存在しないアモルファスであり酸素含有量に応じてキャリア濃度が異なっている半導体特性を示しているが、 450°C 近傍からそれぞれの原子の拡散、再結合、微結晶化が顕著に起こり始め、それは、Fe-Si 結合及び Si-O 結合の増加へとつながる。酸素含有量の多少により絶縁性の Si-O アモルファスの量が異なり、導電特性を大きく 2 分している。酸素含有量が少ない場合は、微結晶粒間の導電経路は保たれて導電率が増加し、酸素含有量の大きい場合は、微結晶粒子間に絶縁性 Si-O アモルファスが存在し導電経路を分断するため、導電性が急激に低下している。

今回、メゾスコピック状態での熱電特性の向上を目指して ICB 法を用いて作製した Fe-Si-O 薄膜では、アモルファスから結晶化への変化中に粒径 5 nm 程度の微結晶を晶出することができたが、微結晶が $\beta\text{-FeSi}_2$ ではなく、いまのところ大きな熱電特性の向上は得られていない。しかし、微細構造の制御が熱電特性の制御に大きく関連していることを明らかにすることができた。

熱電性能の向上については、 $\beta\text{-FeSi}_2$ が微結晶化する製造条件を検討する必要がある。アモルファス状態から熱処理によりメゾスコピック状態を達成する方法は、安定な状態を得るためのコントロールが非常に難しいが、プロセス条件、処理方法、他元素の添加等の工夫によっては、性能の高い状態を作り出すことも可能である。

今後は、局所構造をモデル的に作った材料で界面効果、量子効果を直接的に検証する研究や as-prepared 状態でメゾスコピック状態を達成しているような材料及び作製プロセスの研究へと展開していきたいと考えている。

4. 総 括

イオンクラスタービーム製膜法を用いて Fe-Si-O 薄膜を作製し、薄膜中の酸素含有量及び熱処理による熱電特性及び微細構造を観察することにより、以下の内容が明らか

となった。

(1) as-depo 薄膜はアモルファスであり室温から400°Cまでは酸素含有量の違いに応じてキャリア濃度に差がみられるが、450°C近辺から原子の移動、化学結合の変化、微結晶化が顕著に進行し、酸素含有量が少ないものは、導電率が向上し、酸素含有量が多いものは、導電率が急激に低下する。

(2) 酸素含有量の差が絶縁性 Si-O 系アモルファス量の差となり、導電性 Fe-Si 系結晶粒間の導電経路を分断するか否かにより、導電機構に差が現れている。

(3) 熱電特性の向上のためには、微細構造を制御するためのプロセス条件、処理方法、他元素の添加等の工夫が必要である。

謝 辞 ICB 製膜に関しては、山口大学の松原覚衛教授の御指導を頂いたことを感謝致します。また、東京大学の河本邦仁助教授（現在：名古屋大学教授）には、貴重な御示唆を頂きましたことに感謝致します。また、各種分析は松下テクノロジー(株)にお世話になりました。

文 献

- 1) 松原覚衛, エネルギー・資源, 8, 50-55 (1987).
- 2) 生駒俊明, 生駒英明, “化合物半導体の基礎物性入門”, 培風館 (1991) pp. 192-98.
- 3) 舟窪 健, 裴 哲薫, 河本邦仁, 柳田博明, 時合健生, 日本セラミックス協会第4回秋季シンポジウム講演予稿集 (1991) p. 29.
- 4) 松原覚衛, 嶺村則道, 三木俊克, 河村浩一, 長尾圭吾, 超高温材料国際シンポジウム, 宇部 (1991) pp. 131-36.
- 5) M. Komabayashi, K. Hijikata and S. Ido, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 1118-21 (1990).
- 6) 林原光男, 小柳阿佐子, 塚本守昭, 隅田 勲, エネルギー・資源研究会第9回研究発表会講演論文集 (1990) pp. 217-22.
- 7) T. Takagi, “Ionized Cluster Beam Deposition and Epitaxy”, Noys Publications (1988) pp. 1-231.
- 8) A. Lebugle, U. Axelsson, R. Nyholm and N. Martensson, *Phys. Scr.*, 23, 825 (1981).
- 9) I. N. Shabanova and V. A. Trapeznikov, *J Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 6, 297 (1975).
- 10) N. S. McIntyre and D. G. Zetaruk, *Anal. Chem.*, 49, 1521 (1977).
- 11) “Handbook of X-ray Photo-electron Spectroscopy”, Ed. by C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G.E. Mullenberg, Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota (1979) p. 76.
- 12) C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen and J. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.*, 21, 933-44 (1982).