

# 機械研磨により自然酸化膜を除去した Si 基板上への $\text{FeSi}_2$ 膜の作製

## Preparation of $\text{FeSi}_2$ Film on Si Substrates after Removing Natural Oxide Film by Mechanical Polishing

羽生弓卯太<sup>1)</sup>

指導教員 黒木雄一郎<sup>1)</sup>

1)サレジオ工業高等専門学校 機械電子工学科 電子セラミック研究室

キーワード：機械研磨・薄膜・ $\text{FeSi}_2$

### 1. はじめに

熱電材料は温度差により熱を電力に直接変換する。また逆に直流の通電によって冷却や加熱もできる。環境親和性と入手性が高い 1:2 組成の  $\beta\text{-FeSi}_2$  は、大きなゼーベック係数を持つことが特徴であり、更に耐酸化性が高く高温の大気中でもそのまま使用できる[1]。1993 年の Dresselhaus の報告によると、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を低次元化することで、無次元性能指数 ZT を大幅に引き上げることができるという理論的な結論を導いた[2]。この報告により現在では、熱電材料の低次元化は ZT を大幅に向上させることのできる有用な方法であると認識されている。

以上の報告を参考に、私の所属する研究室では  $\beta\text{-FeSi}_2$  膜を作製し、その熱電特性を測定した[3]。シリコン(100)基板表面には自然酸化膜がある。これを除去せずに Fe をスパッタリングし熱処理を行うと、変色や剥離を確認した。そのため、Fe をスパッタリングする前に自然酸化膜を取り除くことが重要であり、その後、熱処理を行うことで  $\beta\text{-FeSi}_2$  が得られることを明らかにした。ゼーベック係数は  $-11.2 \sim -150 \mu\text{V/K}$  であり、負の値であることから n 型  $\beta\text{-FeSi}_2$  であることがわかった。また、得られた膜の熱伝導率は  $28.1 \sim 60.7 \text{W/mK}$  であった。

本研究では、機械研磨による自然酸化膜の除去を更に検討する。工業的には一般的にシリコンの自然酸化膜の除去にフッ酸を用いるが、毒性が高く、廃液処理を要する。また、機械的な粗研磨を行うと基板表面の表面積が大きくなり、成膜に何らかの影響を及ぼす可能性が

ある。その影響を調べるために、バフ研磨を用いて鏡面に仕上げたものと比較して成膜の差異を検討する。

### 2. 実験方法

膜厚測定用の試料には、シリコン(100)基板より安価なガラス基板を用いた。一方、 $\beta\text{-FeSi}_2$  の作製にはシリコン(100)基板を用い、表面の自然酸化膜を 1000 番及び 2000 番の耐水ペーパーを用いて研磨除去した後、バフ研磨を行い鏡面に仕上げた。研磨方法はシリコン(100)基板を治具に固定し、小型試料研磨装置に耐水ペーパーをセットして行った。バフ研磨に使用した研磨剤は粒子サイズが  $1 \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を純水と市水で希釈したもの用いた。いずれの基板もアセトンとプロパンノールを用いて超音波洗浄を行った。試料の作製条件を表 1 に示す。成膜速度を測定するため、ガラス基板にスパッタ時間を 10 分刻みに変えながら Fe をスパッタリングし、試料 1 を作製した。次に、シリコン(100)基板に Fe スパッタリングを行い、更に真空中で熱処理を施すことにより、試料 2 を作製した。なお、熱処理には管状炉に R.P. と D.P. を接続した自作の真空炉を用いた。炉心管内部の気圧を  $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$  とし、 $600^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理を行った。

#### (1) 成膜速度の測定

スパッタ時間を変化させて作製した試料 1 の膜厚を表面粗さ計でそれぞれ 5 回測定し、その平均を算出した。

#### (2) AFM による薄膜表面形状の観察

AFM を用いて試料 1 の表面形状を成膜時間ごとに観察した。

### (3) XRD による結晶相の同定

得られた試料 2 について XRD による結晶相の同定を行った。

表 1 試料の作製条件

	試料 1	試料 2
基板	ガラス	シリコン
スパッタ時間/min	10、20、30、40	20
スパッタ電力/W	75	
スパッタ背圧/Pa	$6.6 \times 10^{-4}$	
スパッタガス圧/Pa	4	
熱処理	なし	あり

### 3. 結果

図 2 に成膜速度の測定結果を示す。1 分あたり 19nm 程度の成膜速度であることがわかった。

図 3 に AFM により得られた薄膜表面形状を示す。スパッタ時間を長くすることで 3.7nm 程度の粒子径が 5.2nm 程度まで増加していることがわかった。

図 4 に得られた試料の XRD パターンを示す。熱処理を行うことで  $46.0^\circ$  と  $46.3^\circ$  にそれぞれ  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の 331 と 004 反射に起因する回折ピークが観測された。以上より、今回の実験条件で  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 膜の作製が可能であることを確認した。

今後、自作した真空炉内部の温度を測定し、より正確な温度で熱処理を行う。また、自然酸化膜除去後の表面粗さと熱電特性との相関を調査する。

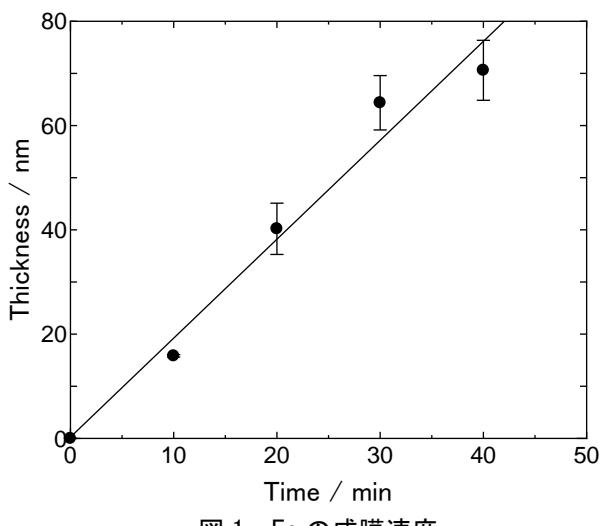


図 1 Fe の成膜速度

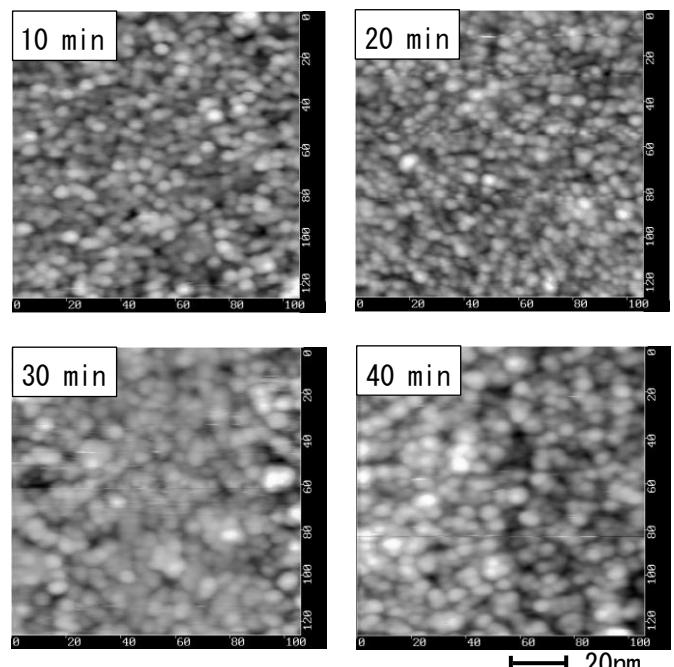


図 2 AFM による Fe 膜の表面観察

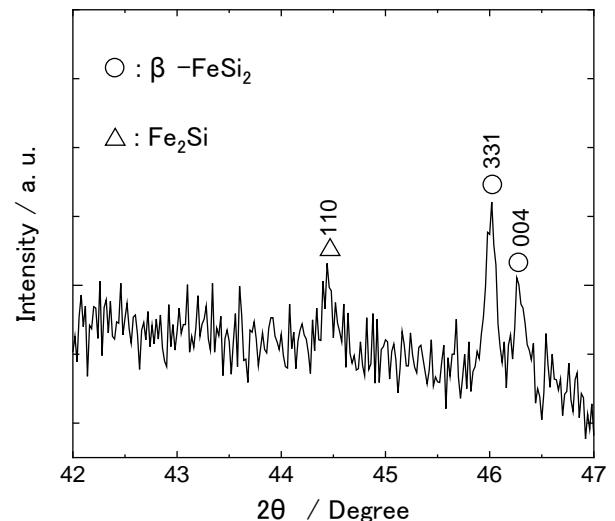


図 3 热処理後の試料の XRD パターン

### 文献

- [1] 西田勲男, 金属間化合物半導体 FeSi<sub>2</sub> の製造法とその熱電特性, 鉄と鋼, 81(1995)N454
- [2] L.D.Hicks, M.S.Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, Physical Review B, 47(1993)12727
- [3] 伏見章吾, R. F. マグネットロンスパッタリングと熱処理により作成した FeSi<sub>2</sub> 膜の熱電特性評価, 卒業論文, サレジオ工業高等専門学校(2017)