

平成22年 6月 1日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19760028

研究課題名(和文) 半導体表面のドーパントの元素識別 —放射光 STM を用いて—

研究課題名(英文) Elemental Identification of the dopant on the semiconductor surface by synchrotron-radiation-based scanning tunneling microscopy.

研究代表者

高木 康多 (TAKAGI YASUMASA)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：30442982

研究成果の概要(和文)：銅を吸着させた Ge(111) 表面において放射光照射下での走査トンネル顕微鏡観察をおこない原子分解能を持つ像の取得に成功した。また銅と Ge の領域から得られる信号強度およびその強度差と照射 x 線光強度との関係を調べ、それらが x 線の強度に比例することが明らかとなった。一方、Ge(111) 清浄表面部分では硬 x 線照射下で表面の原子が頻繁に移動し短時間で c(2x8) 構造が壊れることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：I have measured the Cu nanodomains on a Ge(111) c(2x8) surface by scanning tunneling microscopy (STM) combined with synchrotron radiation. I have gotten the atomic resolution image of the surface by STM under x-ray radiation. The signal intensity and its difference between the Cu and Ge areas increase in proportion to the induced x-ray intensity. Meanwhile, the Ge atoms move about the surface in the clean Ge(111) area under hard x-ray radiation and the c(2x8) structure on the surface breaks quickly.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	0	1,300,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	570,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：半導体表面、ドーパント、元素識別、走査トンネル顕微鏡、放射光

## 1. 研究開始当初の背景

近年の半導体デバイスの集積化に伴い、数ナノメートルサイズの構造における物性の研究が盛んになっている。従来では半導体デバイスの性質を議論する際にはドーパントを p 型、n 型としてマクロ的に平均化して考えていたが、デバイスの大きさが原子数個と

いうサイズまで小さくなった場合には、マクロ的な視点よりも、ドーパント原子の状態や位置など個々の原子に注目した議論が必要になってくると考えられる。

一方、研究代表者が開発に関わっている放射光走査トンネル顕微鏡装置は硬 x 線のエネルギーを元素固有の内殻準位の値に調整す

ることによって内殻電子励起を元素選択的に起こし、その変化を原子分解能を有する走査トンネル顕微鏡 (STM) によって取得するものである。この装置を用いることにより半導体表面におけるドーパント原子の位置および種別を原子レベルで判別し実空間像として取得できる。

この研究により表面に存在する元素の識別が可能になった場合、表面の物性測定や構造制御において現在のような基板の元素をマクロ的に考えた議論から基板表面に存在するドーパントの位置・分布をミクロ的に考慮した現実的で精密な議論が可能になると考えている。また、その発展として複数の元素が存在する表面でも元素ごとの分布の判断が可能となり、ドーパントの影響を積極的に取り入れた新たなデバイスの研究が可能になると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究は半導体上のドーパント原子の種類の識別を可能とする手法の確立し、従来の STM で取得された半導体基板表面の凹凸像に現れる輝点はその基板にドーパントとして添加された原子であるかどうかの絶対的な評価をすることを目的とする。

この研究を実施する放射光 STM 装置の開発、改良を進めるとともに、放射光照射下で半導体表面上におこる現象を STM により原子レベルで詳しく調べる。それにより元素識別を可能にするデータ取得のための最適な条件を選定する。

また半導体表面上での元素識別が可能となれば、スパッタリングや加熱などの表面処理によって起こるドーパントの表面析出・バルク拡散の程度が解析でき半導体表面でのドーパントの分布にともなう局所的な p 型・n 型の半導体特性が明らかにできると考えている。

## 3. 研究の方法

本研究は SPring-8 の BL19LXU に設置されている放射光走査トンネル顕微鏡装置を用いて行う。この装置は硬 x 線のエネルギーを元素固有の内殻準位の値に調整することによって内殻電子励起を元素選択的に起こし、その変化を STM によって原子分解能をもつ像として取得するものである。

蓄積リングからの光源を  $10\mu\text{m}$  程度に集光し、その焦点に STM 探針の先端が合うように装置を移動しトンネル電流が流れている点に放射光が照射されるようにする。さらに光照射による基板の発熱を避けるために、光の入射角を浅くし全反射がおこるようにする。その一方で光源に光チョッパーを入れ 2.5~4.0kHz のパルスにするとともに、STM のトンネル電流からロックインアンプにて入射光

と同じ周波数の成分を取り出すことによって入射 x 線によるトンネル電流の変化分が検出できる。これを STM 探針の走査の座標とあわせて記録することにより x 線励起によるトンネル電流の増加量の空間マッピングが可能となる。

測定対象としてはシリコン (Si) に代わる次世代デバイス基板として期待されているゲルマニウム (Ge) 基板を使い、その表面上での元素識別を試みる。Ge 基板に 1 原子層 (ML: monolayer) 以下の銅 (Cu) を蒸着し、半導体である Ge 基板の領域と金属の Cu の領域を作る。入射 x 線のエネルギーを吸収端前後に変化させた場合に放射光 STM 装置にて検出される信号の強度変化が測定でき、さらにその変化量が Ge 領域と Cu 領域で異なるか、またその空間分解能において原子分解能を達成できるかを確かめる。

その一方で放射光照射により起こる現象を STM 観察によって詳細に調べる。例えば放射光に関わるパラメータとしては入射光強度、エネルギー、入射角などが挙げられ、STM 測定に関するパラメータとしてはバイアス電圧、トンネル電流、探針の材質、探針走査速度などが挙げられる。これらさまざまなパラメータを変化させながら硬 x 線照射下での STM 測定を行い、ドーパントの元素識別を可能とするための条件を明らかにする。

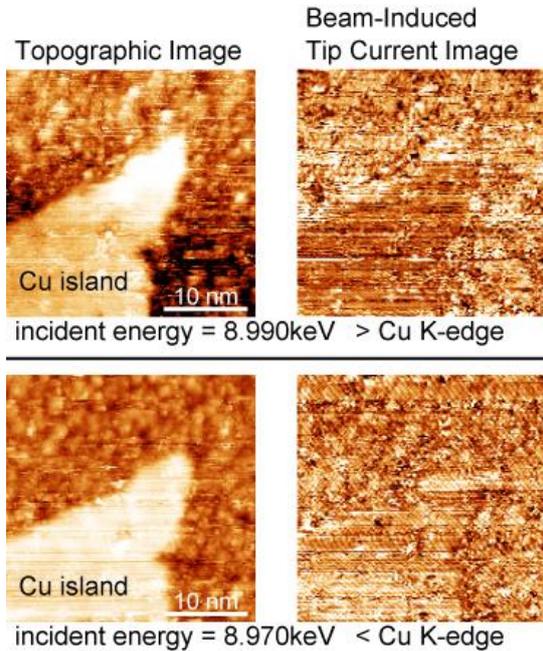
一方、放射光施設の利用には割り当てられる放射光使用時間に制約があるため、実験室での測定が可能になるようにレーザー光照射下での STM 測定を行う。入射光および STM 測定システムとしては SPring-8 の BL19LXU に設置した放射光 STM 装置とほぼ変わらないが、レーザー光の場合にはエネルギーが低い各元素の内殻の選択的励起を利用した元素識別はできない。しかしレーザー光による価電子帯の励起に起因する現象が STM によって検出し、さらにてその現象が原子種に対し異なった振る舞いをすれば、それを検出・分析することにより元素識別ができる可能性がある。その点を考慮しながらレーザー励起 STM 装置の有用性についても検討する。

## 4. 研究成果

### (1) 金属-半導体界面における元素コントラスト

Ge (111) 基板上に 1 ML 以下の Cu を蒸着すると基板上に Cu の島が形成される。硬 x 線照射下でこの表面の STM 測定を行い、表面の凹凸像 (Topographic Image) を測定すると同時に x 線励起によるトンネル電流の増加量の像 (Beam-Induced Tip Current Image) を取得する。x 線のエネルギーを Cu 吸収端の前後の値に合わせ、それぞれの場合でトンネル電流増加量像を測定し比較する。吸収端をまたぐエネルギーの変化により Cu 領域では内殻励起

による影響をうけて信号強度が異なるのに対し、Ge 領域では x 線のエネルギー変化に対して影響が少ないため、吸収端前後の像に大きな変化が起こらないと期待される。



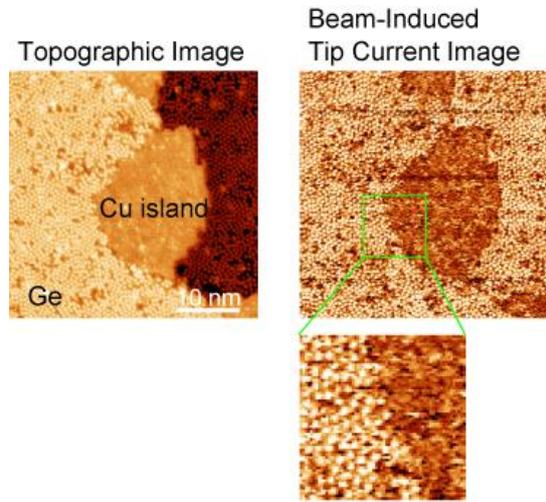
上の図は上段が Cu の K-吸収端(8.98keV)以上のエネルギーをもつ x 線を照射した時の STM 像であり、下段が K-吸収端以下のエネルギーの x 線を照射した時の STM 像である。

x 線のエネルギーが Cu の吸収端以上の場合ではトンネル電流増加量像において Ge 領域に比べ Cu 領域が暗く現れていることがわかる。一方、x 線のエネルギーが Cu の吸収端以下の場合では Cu 領域と Ge 領域に大きな差が現れていない。これは x 線による Cu 原子の内殻励起をトンネル電流の増減として検出できたことを示す。また空間分解能は図から 3nm 以下であることがわかる。この値は光電子顕微鏡などの他の手法で得られた値よりも良い値であり、放射光 STM 装置の優位性を示すものである。また、x 線のエネルギーは放射光を使う限り可変であり各原子の吸収端にあわせた値に変更することが可能であることから、この手法を使えば他の試料においても、ナノスケールの空間分解能を持つ元素分析ができる可能性がある。

また、Cu 領域と Ge 領域それぞれから得られるトンネル電流増加量およびその強度差と入射 x 線強度との関係を調べた。この結果、その増加量および強度差は入射 x 線の強度に比例することが明らかとなった。入射 x 線の影響を STM のような実空間測定によって検出することはあまり例がなく、特に信号強度の入射 x 線強度の依存性は今後の研究に有意義なデータを得ることができた。

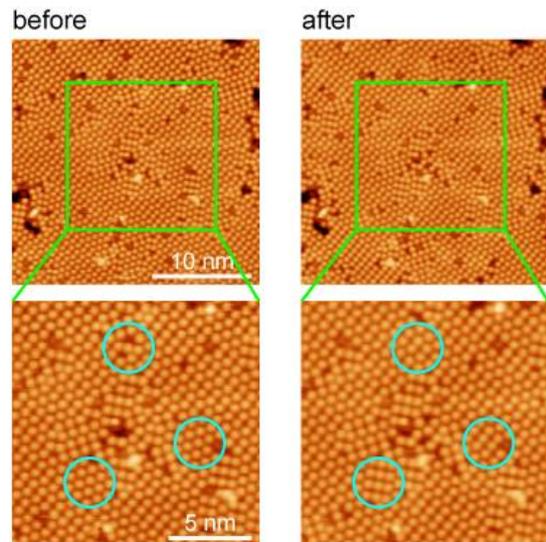
(2) 放射光照射下での原子分解能 STM 像

STM 装置そのもののデータ取得における安定性の増強や x 線励起による二次電子の影響を減少させるための探針の絶縁体コーティングなどの改良により、x 線照射下での STM 測定の空間分解能の改善を図った。



上の図は高分解能の放射光 STM 像である。(1)と同様に Ge 基板上に Cu を蒸着することにより形成された Ge と Cu の領域をもつ表面を測定した。左側の凹凸像では Ge 領域で形成されている c(2x8)構造に並んだ個々の原子が観測できている。また、同時に取得した右側のトンネル電流増加量像においても Ge 領域にて個々の原子が分解された像が得られており、また、Cu 領域においても 5x5 の表面超構造に対応した構造が見られる。これまで x 線照射下での STM 像においてこの空間分解能を得たものはなく、非常に高い空間分解能で元素識別ができる可能性を示す。

(3) 硬 X 線による固体表面の原子移動



上の図は Ge(111)-c(2x8)表面において硬 x 線を照射する前(図左)の STM の凹凸像と Ge k-吸収端(11.1keV)のエネルギーを持つ x 線を照射した後(図右)の同じ場所の STM 像であ

る。下段の拡大像を比較すると丸で囲った領域の原子が硬 x 線照射前後で移動していることがわかる。

硬 x 線領域においてもこのような現象があらわれることは多くの示唆を含む。高輝度 x 線による微小領域の構造解析は強力な手段であるが、x 線そのものが物質や使用波長によってはこのように構造に変化を起し測定に困難が生じる可能性がある。その一方で x 線による原子移動の性質が詳細に理解できれば、それを応用し利用できる可能性を秘めている。

こうした原子レベルの放射線の影響の直接観測は放射光施設におけるその場観察 STM ならでは成果である。

#### (4) レーザー光励起 STM 装置の開発

放射光施設の利用には割り当てられる放射光使用時間に制約があるため、放射光を用いず実験室での測定が可能になるようにレーザー光による励起の STM その場観察も試みた。レーザー光の場合、照射を続けても(3)のような原子移動が起こることはなく、照射による試料表面への影響は少ないことがわかった。またレーザー光照射下での STM 測定をおこなうことにより、トンネル電流増加量が表面の原子種によってことなる像を得た。

しかし、探針-試料間の距離を微小振動させることにより局所的な仕事関数の違いが検出できるということは知られており、今回のレーザー光照射による STM 像の変化も、探針の熱膨張に起因する探針-試料間の距離の微小変化によって局所的な仕事関数の変化を検出した可能性がある。これに関しては今後のさらなる詳細な分析が必要になる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

①Nanoscale Elemental Identification by Synchrotron-Radiation based Scanning Tunneling Microscopy.

Akira Saito、Yasumasa Takagi、Koji Takahashi、Hiromasa Hosokawa、Kazuhisa Hanai、Takehiro Tanaka、Megumi Akai-kasaya、Yoshihito Tanaka、Shik Shin、Tetsuya Ishikawa、Yuji Kuwahara、Masakazu Aono.

Surface and Interface Analysis、Vol. 40、1033-1036 (2008). 査読有

[学会発表] (計 4 件)

①野津浩史、放射光 STM によるナノスケール元素分析 - 元素コントラストの特性評価 -、第 57 回応用物理学関係連合講演会、

2010. 3. 17、東海大学 湘南キャンパス

②齋藤彰、高輝度硬 X 線による固体表面の原子移動-放射光 STM による原子スケール直接観察-、第 23 回放射光学会、2010. 1. 8、兵庫県姫路市 イーグレひめじ

③齋藤彰、放射光 STM によるナノスケール表面分析 - 金属-半導体界面における元素コントラストの評価 -、第 21 回放射光学会、2009. 1. 12、東京大学 本郷キャンパス

④齋藤彰、放射光 STM を用いたナノスケール表面分析 ~ 複数の系への適用と、諸特性の評価 ~、第 21 回放射光学会、2008. 1. 13、立命館大学びわこ草津キャンパス

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

高木 康多 (TAKAGI YASUMASA)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：30442982