

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510160

研究課題名(和文) シリコン表面に埋め込まれたリン原子の電子状態と相互作用

研究課題名(英文) Investigation of electronic structure and interaction of phosphorous incorporated in the Si(100) surface

研究代表者

鷺坂 恵介 (Sagisaka, Keisuke)

独立行政法人物質・材料研究機構・極限計測ユニット・主任研究員

研究者番号：70421401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：走査型トンネル顕微鏡(STM)および密度汎関数(DFT)法に基づくSTMシミュレーションを用いて、Si(100)表面第一層に埋め込まれたリン(P)-シリコン(Si)ヘテロダイマーの電子状態を調べた。先行研究によれば、P-SiヘテロダイマーはP原子が真空側に突き出し、Si原子が表面側に沈み込んだバックリング構造をとるとされている。しかし精密なSTM計測とDFT計算を行ったところ、ヘテロダイマーはP原子が表面側に沈み込んだ構造であることが判明した。またヘテロダイマーのSi原子側にはフェルミ準位付近に強い状態を持つことや、P原子と空孔の対はスピン偏極した状態を持つ可能性があることが明らかになった。

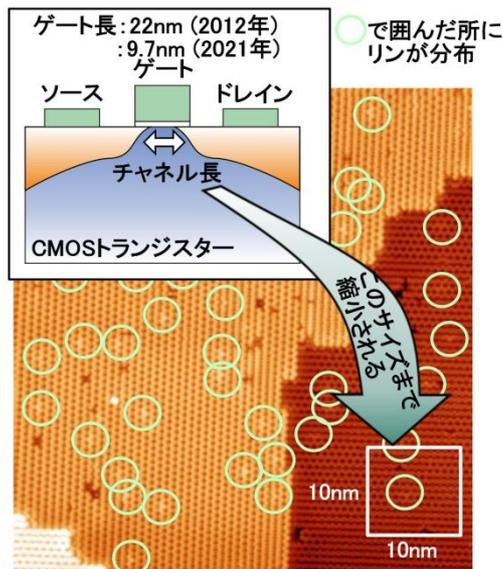
研究成果の概要(英文)：Phosphorous-silicon heterodimer incorporated in the Si(100) surface was investigated by means of scanning tunneling microscopy (STM) and density functional theory (DFT). A comparison between experimental and simulated STM images obtained with various sample biases determined the structure of the P-Si heterodimer: The P atom is buckled down to the surface while the Si atom is buckled up to vacuum. This result rejects the previously suggested structure of the P-Si heterodimer. Scanning tunneling spectroscopy and DFT calculation revealed an intense density of state around the Fermi level and this state causes the bright feature of the P-Si heterodimer in the STM images. Furthermore, we found a candidate associated with phosphorous in an STM observation, which is predicted by DFT to bear a spin polarized charge density near the Fermi level. This will be experimentally investigated in the future.

研究分野：表面物性

キーワード：ドーパント シリコン 走査型トンネル顕微鏡 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

シリコン大規模集積回路を構成する個々のトランジスタ間のスイッチング動作や移動度の統計的ばらつきは、チャンネル中のドーパント分布の不均一性に大きく依存する(図1)。この問題はゲート長が10nmに近づく頃にはさらに深刻なものと予想される。国際半導体技術ロードマップ2009年版(ITRS2009)によれば、「10nm以下への半導体デバイスのスケールにおける重要課題は、(中略)位置を制御されたドーパントに他ならない。」と記されているように、ドーパントの制御技術および評価技術におけるイノベーションが強く求められている。Si(100)表面第一層に埋め込まれたリン原子の電子状態の走査型トンネル顕微鏡(STM)計測によれば、リン原子が近接する距離によって異なる電子状態を示すことがわかっている。この結果はリン原子間に相互作用が存在することを示唆しているが、その相互作用がどのようなものなのか明確でなく、距離依存性なども理解されていない。ドーパント原子の分布によってそれらの電子状態が異なれば、形成されるポテンシャル分布や電荷状態も異なることが容易に想像でき、実際にリン原子周辺のスクリーニング効果がリン原子によって異なることがSTMで観察されている。また、第一原理密度汎関数法(DFT)計算によれば最表面に吸着したリン原子は強いスピン特性を示すこともわかっている。これに関しては、今後実験的な検証が必要である。これらの結果は、特にドーパントの位置や組成も原子レベルで緻密に制御されるべきであるとされている10nm以下の狭いチャンネル長を持つデバイ



チャンネル長が10nm以下のトランジスタでは、ランダムなドーパント分布が性能に影響を及ぼす

図1 CMOS トランジスタの微細化トレンドとランダムなドーパント分布の関係。

ス設計において極めて重要な情報であり、従来の統計的なドーパントの理解を超え、単一ドーパント原子に関する物理現象の検出とその理解が必要である。

2. 研究の目的

上述した背景から、本研究ではSTM計測およびDFT計算を用いて、Si(100)表面あるいは表面近傍に分散したドーパント(P原子)を研究対象として、その物性を調べることを目的とした。具体的な内容は次の通りである。

- (1) Si(100)第一層表面に埋め込まれたP原子(P-Siヘテロダイマー)の構造や電子状態、周辺のポテンシャル分布を詳しく調べ、基礎的な知見を得る。
- (2) DFT計算によって予測されているSi(100)表面に吸着した単一P原子のスピン検証実験を行う。
- (3) 表面近傍のキャリア密度を制御可能にするバックゲート付き試料作製法の検討を行う。

3. 研究の方法

(1)STM計測

試料作製にはn型およびp型のSi(100)基板を用いた。超高真空中で基板表面をフラッシュで清浄化したのち、InPウェハの加熱で得られるリン分子線に暴露(5×10^{-8} Pa, 20 sec)することで、リン分子の堆積を行った。さらに、基板を550で1分加熱することで、リン分子の分解と基板表面のシリコン原子との置換が起こり、P-Siヘテロダイマーが形成する。STM観察には電界イオン顕微鏡で先端を清浄化したタングステン探針を用いて、78Kで行った。

(2)DFT計算によるSTMシミュレーション

P-Siヘテロダイマーを含むSi(100)表面の構造緩和、電荷密度計算、状態密度計算には平面波基底DFT計算コードvaspを用いた。全ての計算は、ウルトラソフト擬ポテンシャル、交換相関汎関数としてGGA-PBE、カットオフエネルギーに255 eVを用いた。スラブは8個のSiダイマーからなるダイマー列が4列並んだ8x8表面を持ち、10層のシリコン層と15真空層からなる。P-Siヘテロダイマーの計算には、表面のSiダイマーをSi-Pヘテロダイマーに置換して行った。k点サンプリングとして、構造緩和にはMonkhorst-Pack法を用い、電荷密度や状態密度計算にはΓ点を含めた。STM像計算は、vaspで計算された電荷密度ファイルを利用して、STMシミュレーションソフトbskanを用いて Tersoff-Hamman 近似で行った。

4. 研究成果

(1) 図2にP-Siヘテロダイマー形成後のSi(100)表面のSTM像を示す。Siダイマーは

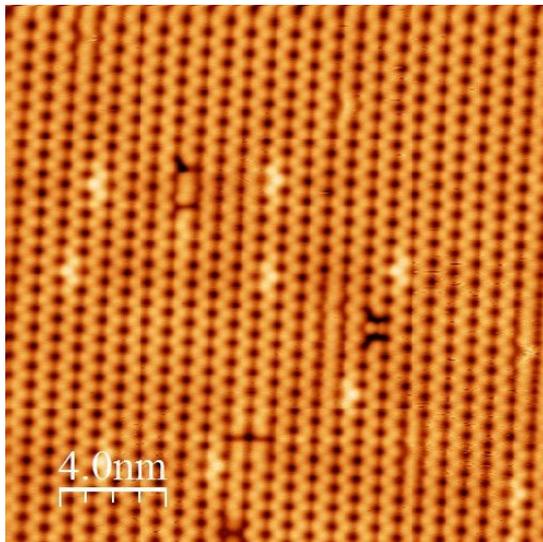


図2 P分子堆積後、550 Kでアニール後のn型Si(100)表面のSTM像。試料電圧: -1.5 V, トンネル電流: 0.3 nA, 試料温度: 78 K, イメージサイズ: 20 nm × 20 nm.

バックリングした構造が安定であり、占有状態では真空側に突き出たアップアトムが画像化され、非占有状態では表面側に沈み込んだダウンアトムが画像化される。そのため、Siダイマー列はジグザク構造あるいは蜂の巣構造状にSTMで観察される。蜂の巣構造中に明るいダイマーが分散していることがわかるが、これらがP-Siヘテロダイマーに相当する。一方、暗く見えている構造はダイマー欠損と呼ばれる欠陥で、基板表面の清浄化時に形成したと考えられる。

図3の上段にP-SiヘテロダイマーのSTM試料電圧依存性を示す。-1.5VではSiダイマーと比較してヘテロダイマーのアップアトムに相当する位置が明るく画像化されている。占有状態では広い電圧範囲において像の特徴が変化することはなかった。一方、非占有状態では低電圧側でアップアトムに相当する位置で非常に強い輝点が観察され(+0.6V)、高電圧側ではダウンアトムに相当する位置において暗点が見られた。尚、SiダイマーのSTM像は+0.8Vより大きな電圧で観察を行うとアップアトムの方がダウンアトムより明るく画像化され、さらにダイマーの中央に暗い節が見られる。RadnyらのSTMとDFT計算を用いた先行研究によれば、ヘテロダイマーはP原子が真空側に突き出し、Si原子が表面側に沈み込んだバックリング構造をとるとされている。さらに、STMで観察中に試料電圧を変えることでバックリング方向が変化すると報告されている[Phys. Rev. B 74, 113311 (2006), J. Phys. Chem. C 111, 6428 (2007)]。ところが、本研究ではSTMで観察中にヘテロダイマーがバックリング方向を変化させるような現象は確認されなかった。そこで、Radnyらの主張を検証するために、P原子がそれぞれアップアトムとダウ

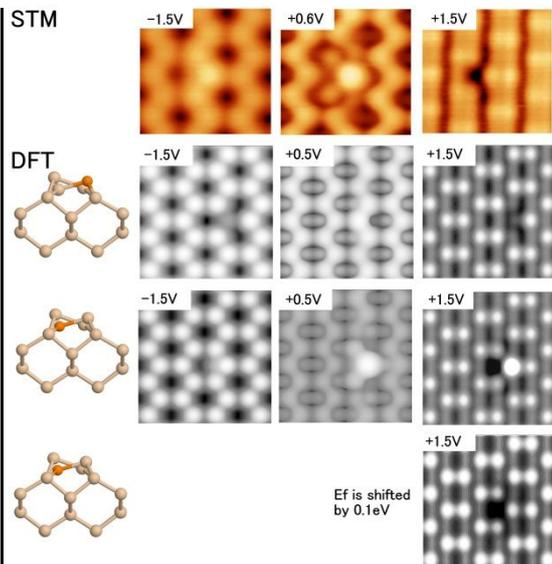


図3 n型Si(100)表面のP-SiヘテロダイマーのSTM像: 実験像とDFT計算によるシミュレーション像の比較。

ンアトムに位置する構造についてSTMシミュレーションを行った。P原子が真空側に突き出た構造を用いた場合、どの試料電圧でも実験データと一致しなかった。一方、P原子が表面側に沈み込んだ構造の場合、占有状態と非占有状態の低電圧側で実験像と非常に良い一致が見られた。さらに、フェルミ準位を0.1eV程度高エネルギー側に移動させて、STMシミュレーションを行うと、非占有状態の高電圧側でも実験像とよく一致した。また、同様の実験をp型基板を用いて行くと、占有状態においてアップアトムが暗く画像化された。この実験データもP原子が沈み込んだ構造を用いて、フェルミ準位を0.15eV程度低エネルギー側に移動させることで、シミュレーションで再現することができた。以上の結果から、Radnyらの提案に反して、Si(100)表面に埋め込まれたP-SiヘテロダイマーはP原子が表面側に沈み込んだバックリング構造をもつと結論した。

実験像とシミュレーション像で非常に良い一致が得られたことから、P-SiヘテロダイマーはP原子が表面側に沈み込んだ構造をもつことに間違いはないと思われるが、DFT計算の結果ではP原子が真空側に突き出た構造の方が0.2eV程度安定である。この矛盾に対する理由はまだわかっていない。P原子が真空側に突き出した構造の場合、P-Siヘテロダイマーの電子はスラブ全体に拡がってしまうことがわかっているので、STM像には他のSiダイマーと区別がつかなくなるはずである。一方、P原子と対をなすSi原子が真空側に突き出すとフェルミ準位付近に強い電荷を持ち、P-Siヘテロダイマーに電子の局在が起こる。このようにして、STMでは明るい構造として画像化されている。電子の局在化が起こる原因を探ることが今後の課題であ

る。

(2)DFT 計算によれば Si(100)表面に吸着した P 原子はスピン偏極すると予想されている。しかし、P 原子が単独で吸着した構造はこれまでに見つかっていない。Si(100)基板を 10K 程度まで冷却した表面に、P-Si ヘテロダイマー構造を持つ別のウェハ-を加熱して P 原子のみを蒸着しようとしたが、P 原子以外の汚れのために、P 原子の判別に成功していない。これについては今後の課題とした。また、新たなスピン偏極した電荷密度を有する構造として、P 原子と原子空孔が対をなす構造を DFT 計算から見出した。その候補となる構造の STM 像を図 3 に示す。STM 像中には 2 種類の構造が見られるが、試料電圧依存性から片方は P-Si ヘテロダイマーだとわかる。もうひとつの構造は電圧依存性およびトンネルスペクトルが P-Si ヘテロダイマーのものとは明らかに異なる。+0.6V の STM 像では P と原子空孔の対のように見えるので、STM シミュレーションによりその構造を決定していく。また、磁場中 STM 測定によって、スピン偏極しているか検証を行っていく。

(3)表面近傍のキャリア密度を制御可能にするバックゲート付き試料を作製するにあたり、SOI(Silicon on Insulator)ウェハ-の

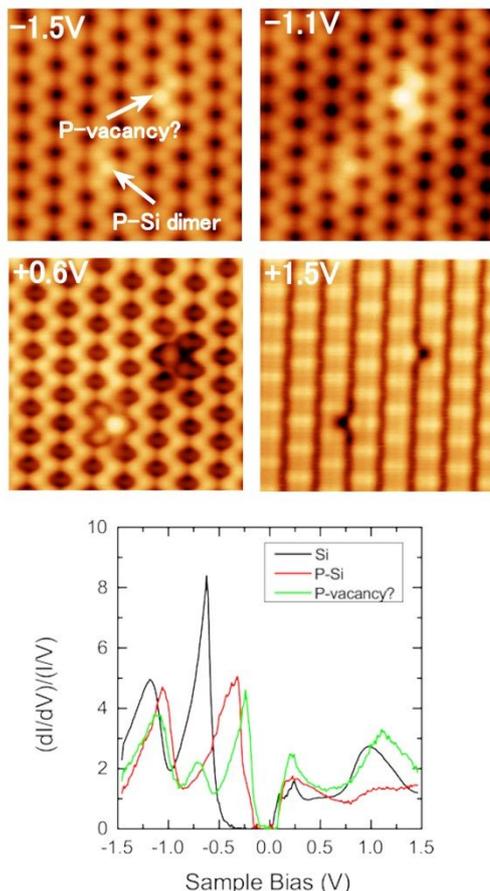


図 4 Si(100)表面の P-Si ヘテロダイマーと P-Vacancy と考えられる構造の STM 像とトンネルスペクトル。

利用を検討した。酸素分子のイオン打ち込みにより製造された SIMOX 方式の SOI ウェハ-を購入し、BOX 層(200nm および 250nm)の絶縁性能や加熱性能を調べたところ、基板(ハンドル層)とデバイス層間に数キロ程度の抵抗が確認され、バックゲートの構築は不可能と判断した。また、デバイス層を極力薄くする必要があるが、CMP プロセスによる研磨では 5 μ m が限界であることが判明した。今後、貼り合わせ式 SOI ウェハ-による絶縁特性の確認とデバイス層の薄膜化の方法を検討していく。

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)

Keisuke Sagisaka, Michael Marz, Daisuke Fujita, David Bowler, "Adsorption of phosphorous molecules evaporated from an InP solid source on the Si(100) surface", Physical Review B 87, 155316-1-8 (2013), DOI: 10.1103/PhysRevB.87.155316, 査読有。

[学会発表](計 4 件)

鷺坂恵介, 舩分倫子, 藤田大介, "極低温・高磁場 STM による表面ナノ物性計測", 共用・計測合同シンポジウム 2015, 2015年3月10日, 物質・材料研究機構(つくば市)。

鷺坂恵介, "STM と DFT によるリン-シリコンヘテロダイマーの研究", 共用・計測合同シンポジウム 2014, 2014年3月14日, 物質・材料研究機構(つくば市)。

Keisuke Sagisaka, "Adsorption of phosphorous on Si(100) studied by STM and DFT", Condensed Matter Physics Seminar at the University of Liverpool, February 11 (2014), Liverpool, UK.

Keisuke Sagisaka, Daisuke Fujita, David Bowler, "STM study of phosphorous on Si(100) surface", The 10th Japan-Russia Seminar on Semiconductor Surfaces (JRSSS10), September 26-28 (2012), University of Tokyo, Tokyo.

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/nanophys6/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鷺坂 恵介 (SAGISAKA, Keisuke)

物質・材料研究機構・極限計測ユニット・主任研究員

研究者番号: 70421401