

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05055

研究課題名(和文) シリコン表面上のアクティブ単分子素子の開発

研究課題名(英文) Development of active molecular device on silicon surface

研究代表者

下村 勝 (Shimomura, Masaru)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20292279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：分子を電極に固着しない「分子の移動を伴う素子」について研究するため、我々は、Si(111)-7×7構造をテンプレートとして、高濃度リンドーピングによる表面構造の変化とシリコン表面上における原子・分子共吸着時の挙動について調査した。高濃度リンドーピング処理を行った試料を超高真空中で加熱すると、リン原子が一部埋め込まれた清浄表面構造とリンによって被覆されている領域が混在して観察されることが分かった。また、電極構造をパターンニングした高濃度ドーピング試料の作製を試み、酸化レートが非常に高速化することが分かった。この他、理論計算による分子の移動過程の解明、グラフェン試料への金属・分子共吸着実験が継続している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって得られた、高濃度リンドーピング基板をアニールした際に得られるリン終端表面は、グラフェンのように2次元層構造であり、表面から伸びたダングリングボンドは共有電子対で充満されている。つまり反応不活性構造であることが予想され、酸素を含む反応性ガス吸着の制御ができる可能性がある。また、ピロールと共吸着させた場合の方が、電子供与生の原子・分子の吸着エネルギーが下がるのが分かり、分子の移動を伴う素子における分子移動のメカニズムの理解が深まった。

研究成果の概要(英文)：In order to study the "device with molecular migration" that does not fix a molecule to the electrode, we used the Si(111)-7×7 structure as a template. We studied effect of high-concentration phosphorus doping to the surface structure and co-adsorption of atoms and molecules. It was found that when the sample was treated with the high-concentration phosphorus doping, and was heated in an ultrahigh vacuum, a clean surface structure in which some phosphorus atoms were embedded and a region covered with continuous phosphorus layer were observed. We tried to fabricate a highly-doped sample with a patterned electrode structure, and found that the oxidation rate was extremely high. Molecular migration process by theoretical calculation and metal-molecule co-adsorption experiments on graphene samples are underway.

研究分野：表面科学

キーワード：走査トンネル顕微鏡 表面化学 共吸着

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

単分子を電極間に固定し、分子自体の持つ電子状態を利用した単分子素子の研究が盛んに行われている。しかし、分子を電極に固着しない「分子の移動を伴う素子」の研究は、未開分野である。我々は、Si(111)-7×7再構成構造をテンプレートとして、表面上に自己組織化によってピロールという分子を環状に配列させて直径 2nm 程度の分子の柵を作製し、その分子柵内にトリメチルフォスフィン(TMP)という別の分子を閉じ込めることに成功した[1,2]。柵内部で TMP 分子が動く様子を連続的に走査トンネル顕微鏡(STM)観察し、STM による刺激によって、分子が活性化し、表面のダングリングボンドの上をホッピングすることを見出した。本研究では、ピロール分子柵内に閉じ込められた TMP が「アクティブ分子」として電極を持つ基板上でどのような挙動を示すかを調査し、新たな素子の可能性を模索することを目的とした。

### 2. 研究の目的

- (1) シリコン表面にリンをヘビードープした電極を作製するために、その基礎データを得る必要があり、まずは半導体用不純物塗布拡散剤(OCD)を処理した試料における Si(111)-7×7 表面が得られるかについて調査した。
- (2) 電子ビームリソグラフィにより電極のパターニングを行った試料におけるリンドープの影響について調査した。
- (3) シリコン表面と有機分子の間の結合様式の変化を動的に解明するため、理論計算によってそのメカニズムを解析した。
- (4) 結合様式の異なる表面と分子の相互作用を比較・解明することを試みた。

### 3. 研究の方法

- (1) Si バルクを金属的な性質にして電極として利用するには、ドーピング濃度が  $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上必要である。Si へのリンドープの場合、シリコン基板上にリン原子を含む OCD (P59230)をスピンコートし、窒素ガス中における熱拡散プロセス(950 °C, 5~20 min)によって処理した。ドープ濃度は、濃度は二次イオン質量分析法に加え、測定した Si の厚みとシート抵抗を測定して求めた。本試料を超高真空チェンバーに移動し、600 °Cでの十分な予備加熱後に 1100 °Cでフラッシング加熱し、STM 観察を行った。
- (2) トップ Si 層の下に酸化膜を有する SOI (silicon on insulator)基板を用いて、電子ビームリソグラフィによって OCD によるリンのヘビードープの可能性について調査した。トップ Si 層をパターニングした後、電極パッド部分とチャンネル部分に高濃度リンドープ領域を形成し、電気特性等を調査した。
- (3) Si 表面に吸着した TMP 分子がどのように移動するのかを解明するために、理論計算によってプロセスの解明を試みた。計算プログラムには GAMESS[3]を使用し、計算手法として DFT/B3LYP/6-31G を使用した。後述する銀原子のみ内殻有効ポテンシャルを用いた計算を行った。
- (4) TMP/ピロール/Si の系では共有結合または配位結合が動的過程を支配している。分子の移動を考慮して、さらに結合力が弱いと予想される、グラフェンと分子の結合様式の解明を目的に、共有結合が支配的な系との比較を試みた。

### 4. 研究成果

- (1) Si(111)単結晶試料表面への OCD の塗布と、それに続く熱拡散によって、高濃度リンドープ表面を作製した。950°Cで 10 分間加熱後の試料では、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の非常に高濃度なドープ濃度を有する表面が得られた。

次に、OCD によってリンドープした試料を超高真空中において 1100 °Cで加熱する事で、リンが表面に与える影響を調査した。STM 観察の結果を図 1 に示す。(a)の領域では、7×7 再構成構造が観察されており、ヘビードープ試料でもフラッシング加熱によって 7×7 再構成構造が得られることがわかった。また、7×7 を形成するアドアトムの中に、一部高強度の輝点が観察された。特に隣接する 3 つのダングリングボンドの輝度が同時に上昇する傾向があり、これは表面のレストアトムサイトに入ったリン原子が表面のアドアトムの局所電子状態密度を上昇させていると考えられる。一方、リン原子濃度が高い場合、表面の 7×7 再構成構造は消失し、P 終端 Si(111)-(6√3×6√3)-R30°再構成構造が観察された。これを図 1 (b)に示す。この構造では最表面にリンが高密度に存在していることが予想される。1 原子

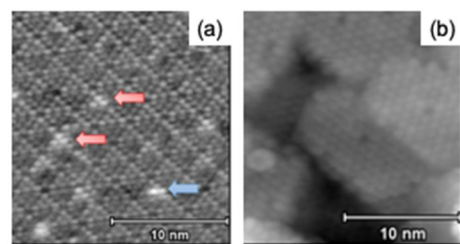


図 1 リンドープ試料をフラッシング加熱後に観察した STM 像。(a)主に 7×7 構造が観察されている表面、(b)  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -R30° 表面。

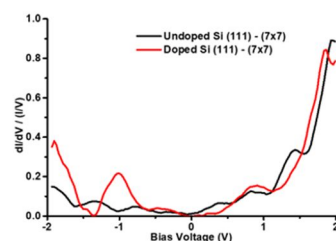


図 2 リンドープ試料における 7×7 領域の STS。

おきにリン原子に置き換わっている場合には、非共有電子対の精密な配列が実現されている可能性があるため、Lewis酸ガスの吸着などへの応用研究が期待される。以上のようにOCDによる高濃度リンドーブ試料において、Si(111)-7×7再構成構造とリンの高濃度領域が混在できることが分かった。

図2に高濃度ドーブした試料に見られた7×7領域の走査トンネル分光(STS)の結果を示す。ドーブの有無による顕著な違いは、-1.0 eV付近の強度が上昇していることである。表面近傍のリンによる電子状態が反映されていると予想される。ここまでの内容は参考文献[4]に詳しくまとめられている。

(2) Si(111)基板に対し、電子ビームリソグラフィーを使用して5 μm-5 nmまでの様々なラインパターンを作製し、部分的にレジスト除去した試料のOCD処理を行った後、光学顕微鏡と原子間力顕微鏡(AFM)にてナノギャップの観察を行った。この結果、ギャップ(ライン間のドーブが行われていない部分)とギャップの間隔を200 nm以下にした場合にはパターンが全て繋がることでギャップが消失してしまう事が判明した。おそらく、パターニングプロセス中でのサイドエッチング、サイドディフュージョン、電子散乱などによる影響が考えられる。続いて、工程の各パラメータがある程度分かっているBOX基板に変更し、チャンネル長200 nm、チャンネル幅130 nmの間に40 nmの $10^{20} \text{ cm}^{-1}$ の高濃度リンドーブ部分を持つMOSFETを作製した。一般的なリンドーブ濃度ではデバイスは問題なく動作したが、高濃度の試料では電流が検出されなかった。この理由として、wet酸化のレートがリン高濃度ドーブ試料では著しく高く、処理パラメータの最適化や酸化方法の変更が必要であることが考えられる。以上のように、パターニングした試料において電極構造の作製条件パラメータがまだ確立できておらず、清浄表面とナノギャップ電極の形成にはさらなる研究が必要である。

(3) 本研究では、計算による動的過程について調査を行なっている。6個のアドアトムを有する下地Siのクラスターを作成し、その表面上にまずピロール分子を吸着させ、さらに追加でTMPの分子を吸着させた場合のエネルギーの増減、および、ボンドの切断のエネルギー障壁等の見積もりについて検討が進められている。このトピックは現在も進行中であり、未発表のデータを含むため、ここでは関連する次の結果について示す。TMPは電子を供与する結合様式であるため、TMPの代わりに電子を1つ基板に供与する銀原子を吸着させ、ピロールの有無によって全エネルギーがどのように変化するかを見積もった。図3に計算に用いた表面構造を示す。

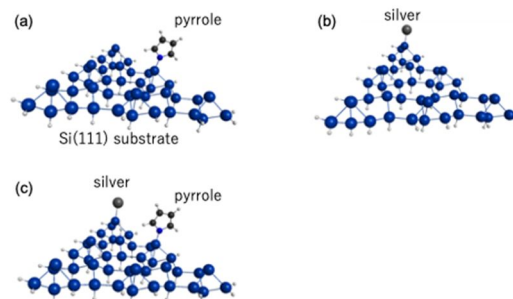


図3 計算に使用したSi(111)表面モデル. (a) ピロール吸着構造, (b) 銀吸着構造, (c) 共吸着構造.

表面構造を示す。表面に露出している原子以外は水素終端処理がされており、第3層目の原子はバルクの原子位置に固定されている。何も吸着物が無い表面への銀原子の吸着エネルギー(吸着前のエネルギーに対する吸着後のエネルギーの差)が、-0.0341 Hであったのに対し、隣接ダングリングボンドにピロールが吸着している銀の場合には-0.0411 Hに変化した。負の値は、より安定した方向を示す。このように、ピロールの吸着によって、銀原子の吸着は若干ではあるが安定化することが分かった。このことは、トリメチルフォスフィンのような電子供与型の分子に対しても同じ傾向があることが予想される。

(4) 本研究のテーマである、表面吸着分子の動的過程を考察する上で、より結合が弱く、分子の移動が容易に生じる系についても比較を行うことが重要であると考えている。このため、グラフェン上に銀原子と有機分子を同時吸着させて、STM観察を行うことを試みた。分子吸着のプロセスをより詳細に制御するために、グラフェンの下地にドーピングをすることで、表面のpオービタルの電子占有率を段階的に変えることを検討している。このために、SiC単結晶基板を真空加熱することでグラフェンを作製することを試みた。その結果、単原子が明瞭に分離された走査トンネル顕微鏡像を得ることに成功した。現在、共吸着の実験を進めている。

#### 参考文献

- [1] M. Shimomura, A. Iwanabe, and T. Kiyose, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 27465-27469.
- [2] H. D. Siriwardena, and M. Shimomura. *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017): 4980-4988.
- [3] <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>
- [4] H. D. Siriwardena, T. Yamashita, and M. Shimomura, *International Journal of Electrical & Computer Engineering*, 7 (2017) 2993-3001.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hirulak D. Siriwardena, Toru Yamashita, Masaru Shimomura	4. 巻 7
2. 論文標題 STM Observation of the Si(111) - (7×7) Reconstructed Surface Modified by Excess Phosphorus Doping	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 International Journal of Electrical and Computer Engineering	6. 最初と最後の頁 2993-3001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="http://doi.org/10.11591/ijece.v7i6.pp2993-3001">http://doi.org/10.11591/ijece.v7i6.pp2993-3001</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hirulak D. Siriwardena, Toru Yamashita, Masaru Shimomura
2. 発表標題 STM Observation of the Si(111) - (7×7) Reconstructed Surface Modified by Excess Phosphorus Doping
3. 学会等名 International Conference on Electrical and Electronic Engineering 2017 (IC3E-2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hirulak D. Siriwardena, Masaru Shimomura
2. 発表標題 Direct Stimulation by Electron Injection into Confined Molecules on the Silicon Surface
3. 学会等名 4th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村 哲朗, Hirulak Siriwardena, 下村 勝
2. 発表標題 ピラジンの並んだSi(100)表面へのペンタセンの吸着構造
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Shimomura and H. D. Siriwardena
2. 発表標題 Dynamic motion of molecules confined in the self-assembled molecular corral on the Si(111) surface
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) and 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下村勝
2. 発表標題 有機分子を用いた Si 表面上におけるナノ構造の作製と観察
3. 学会等名 精密工学会2019年度秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	モラル ダニエル (Moraru Daniel)  (60549715)	静岡大学・電子工学研究所・准教授   (13801)	