

## 様式 C-19

# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成23年6月24日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760242

研究課題名(和文) シリコン表面に分散した不純物原子の電荷状態

研究課題名(英文) Probing a charge state of dopant atoms in silicon surfaces

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・ナノ計測センター・主任研究員

研究者番号：70421401

研究成果の概要(和文)：

Si(100)表面近傍に埋め込まれた個々のドーパント(リン)原子の電荷状態を調べるために、試料作製法の検討および作製された試料表面の確認を行った。リンの蒸着には、InP ウェハの薄片からリン分子のみを蒸発させリン分子線を作り出し、シリコン表面に暴露する方法を用いた。走査トンネル顕微鏡(STM)観察から、Si(100)表面に吸着したリン分子は五種類の異なる吸着構造をとることを見出した。STM像のバイアス依存性と密度汎関数法シミュレーションの結果を用いて、それらの正確な吸着構造と電子状態を明らかにした。さらに、リン分子の吸着した試料を500℃程度で加熱することにより、リン原子を表面に埋め込むことに成功した。

研究成果の概要(英文)：

In order to investigate charging states of individual dopant (phosphorus) atoms in silicon surfaces, a new method to evaporate phosphorus on the Si(100) surface was suggested and phosphorus adsorbed on the surface was studied. Phosphorus molecules were successfully evaporated from a small piece of an indium phosphide wafer heated to 400C. It was found by scanning tunneling microscopy (STM) observations that there are five different structures in adsorption of phosphorus molecules on the Si(100) surface. Those physical and electronic structures were identified by bias-dependent STM imaging and simulations based on density functional theory. Furthermore, phosphorus molecules were successfully incorporated in the silicon surface by heating the sample at 500C.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：シリコン、ドーパント、走査トンネル顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

高度情報化社会を支える半導体デバイスの高性能化は主にムーアの法則に代表される素子の微細化（幾何学的スケールリング）によって進められてきた。2007年の国際半導体技術ロードマップによれば、2015年にはMPUの物理的ゲート長は10 nmにまで縮小されると予測されている。一方、幾何学的スケールリングを指導原理とした半導体デバイス高度化の限界に到達し始めた現在、設計やプロセスのイノベーションによって高性能化を進める等価的スケールリングに移行し始めています。等価的スケールリングのひとつとして挙げられるのは個々のCMOSの性能改善である。数ある要求項目の中で、本研究が注目するのは、ソースドレインおよび動作領域における不純物（ドーパント）原子の統計的ばらつきの抑制に関する基礎的な研究である。MOSFET（電界効果トランジスタ）における短チャネル効果を抑制するためにチャネル濃度を増大する必要があるが、高チャネル濃度の結果、正孔と電子の移動度の劣化が予想される。さらに、微細なMOSFETチャネル内の全不純物数が少なくなるために、不純物の数と位置の統計的なゆらぎが急増し、しきい値の統計的なばらつきの原因となる。このように不純物原子による問題はデバイスサイズの縮小とともに深刻になることは容易に想像することができる。ナノメートルオーダーの半導体設計を手がける際、プロセスによる不純物原子の空間的ばらつきを決定し、個々の不純物間の電荷状態を見極めることが重要である。さらに、電荷状態のばらつきが誘起する量子力学的効果を理解しておくこともまた必要である

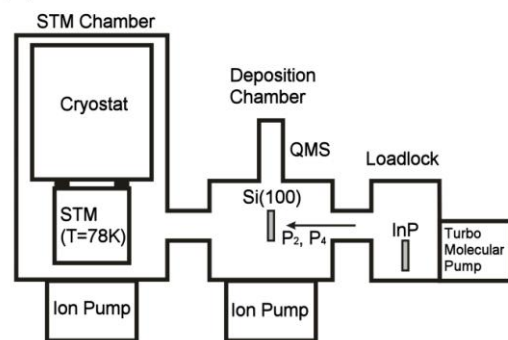
### 2. 研究の目的

このような背景から、シリコン表面および表面近傍に不純物原子を分散させ、個々の不純物の位置を特定し、その電子状態を測定する必要がある。原子分解能で電子状態測定が可能な走査トンネル顕微鏡法（STM）/分光法（STS）はこの目的のために非常に有効な手段である。本研究では、シリコン表面に分散した不純物の電荷状態およびそれらが誘起する量子力学的効果を明らかにすることを目指して、不純物としてリン原子が分散するシリコン表面の作製方法の検討を行い、Si(100)表面におけるリン分子の吸着構造や電子状態などの基礎物性を測定することを目的とした。

### 3. 研究の方法

シリコン表面にリン原子を埋め込むために、まずリンを蒸着する必要がある。シリコン薄膜あるいは表面にリンをドーピングする方法として、フォスフィン(PH<sub>3</sub>)ガスがよく用いられる。しかし、PH<sub>3</sub>は引火性かつ毒性が強いため取り扱いが容易ではなく、実験装置にもフィルターの設置など特別の配慮が必要となる。そこで、化合物半導体であるInPをリンの供給源とし、熱分解によって蒸発したリン分子をSi(100)表面に吸着させる方法を試みた。図1(a)は実験に用いられた装置の模式図である。超高真空導入チャンバー(1×10<sup>-8</sup> Pa)にInPウェハの薄片を直流通電により加熱可能な試料ホルダー上に導入した。試料基板に用いた短冊状のSi(100)ウェハ(n-type, リンドープ: 5×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>)は隣接する堆積チャンバー(3×10<sup>-9</sup> Pa)に設置され、一晚脱ガス処理を行った後、1100°Cでフラッシュを行い、清浄表面を作製した。その後、InPを約400°Cに加熱し、リン分子線を作り出し、Si(100)表面に25秒暴露した。その際、堆積チャンバー内の圧力は6×10<sup>-8</sup>Paであった。図1(b)にリン分子蒸発時の四重極子質量

(a)



(b)

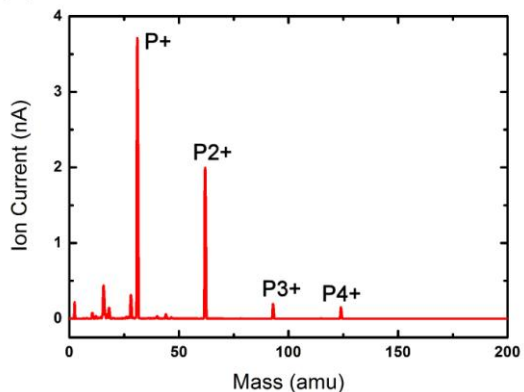


図 1(a) 実験装置の概要. (b) InP の薄片を400°Cで加熱した時に得られた QMS スペクトル.

スペクトルを示す。InP から蒸発したリン分子は  $P_2$  および  $P_4$  であることがわかる。また、この加熱温度ではインジウムの蒸発は検出されなかった。蒸着量はリン分子蒸発時の堆積チャンバーにおける圧力と暴露時間で制御可能である。リン分子蒸着後の試料表面の観察および電子状態計測は超高真空低温 STM を用いて行った。

#### 4. 研究成果

図 2(a) にリン分子線に暴露した Si(100) 表面の STM 像を示す。Si(100) 表面では、最表面のシリコン原子が二量体を形成し、表面に対して傾くことで安定化する。二量体はテラス表面で一列に整列し二量体列を形成しているが、列内では隣り合う二量体は傾く方向を交互に変えるため、STM ではジグザグ列として観察される。さらに、ジグザグ列は隣の列と位相がずれた構造 [ $c(4 \times 2)$ ] が最安定であり、その結果、表面全体では蜂の巣状の構造が観察される。また、図中で暗く窪んだ構造はシリコン二量体が抜けた欠陥であり、基

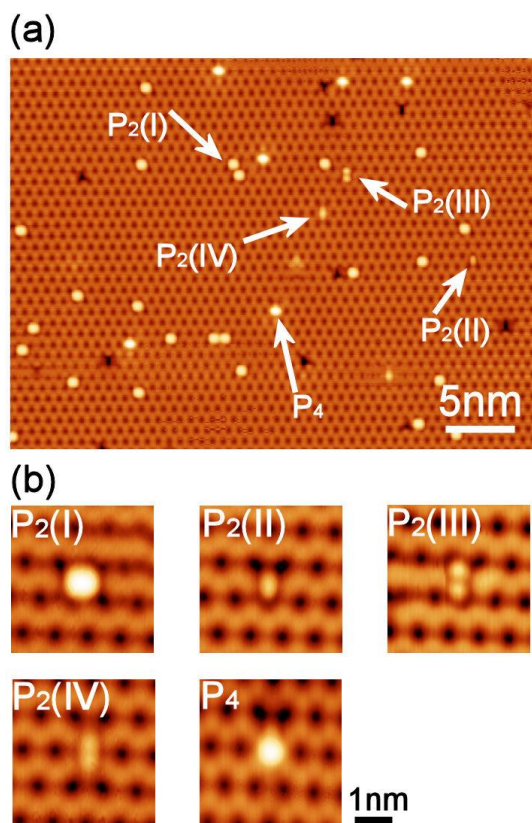


図 2(a) リン分子蒸着後の Si(100) 表面の STM 像. (b) Si(100) 表面に吸着した五種類の構造を持つリン分子の高分解能 STM 像. 試料バイアス:  $-1.5V$ , トンネル電流:  $0.3nA$ , 観察温度:  $78K$ .

表 1 STM で観察された Si(100) 表面における五種類の吸着リン分子の割合.

	$P_2(I)$	$P_2(II)$	$P_2(III)$	$P_2(IV)$	$P_4$
割合 (%)	$52 \pm 12$	$15 \pm 9$	$4 \pm 7$	$17 \pm 6$	$12 \pm 6$

板の清浄化を行った際に形成されたと考えられる。図 1(a) の質量スペクトルにおいて確認されたように、真空中のリン分子線には  $P_2$  と  $P_4$  が含まれたが、Si(100) 表面に吸着すると、 $P_2$  は四種類の異なる吸着構造を取り、 $P_4$  は一種類の吸着構造を取ることが確認された。これらの吸着種は図 2(a) 中において、 $P_2(I)$  から  $P_2(IV)$  および  $P_4$  とラベル付けされている。図 2(b) にこれらの吸着分子の高分解能 STM 像を示す。 $P_2(I)$  構造はシリコン二量体列方向にわずかに伸びた楕円体として観察され、五種類の吸着分子の中で最も高い割合で存在する。STM のバイアス依存性と密度汎関数法(DFT)によるシミュレーション結果との比較から、シリコン二量体列と同方向に配向したリン二量体であることが明らかになった。 $P_2(II)$  および  $P_2(III)$  はシリコン二量体列に対して垂直に配向したリン二量体である。 $P_2(II)$  はシリコン二量体直上に、 $P_2(III)$  は二つの二量体を跨いで吸着している。また、 $P_2(IV)$  および  $P_4$  はそれぞれ二列のシリコン二量体列間に吸着したリン二量体および四量体である。これらが観察される確率は  $P_2(I)$  よりかなり低い。数十枚の STM 像から得られた各吸着構造が観察された割合を表 1 に示した。この結果は、吸着リン原子の最安定構造は  $P_2(I)$  であることを示唆している。



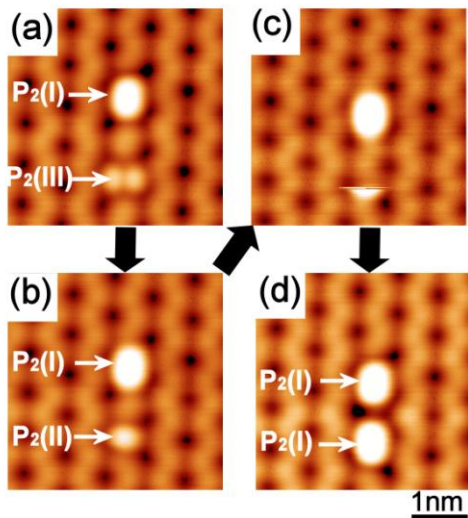


図 3 STM によるリン分子の吸着構造の変化． 試料バイアス：(a)  $-1.5\text{V}$ ，(b)  $-1.8\text{V}$ ，(c)  $-2.1\text{V}$ ，(d)  $-1.5\text{V}$ ，トンネル電流： $0.5\text{nA}$ ，観察温度： $78\text{K}$ ．

これを指示する実験データとして、 $\text{P}_2(\text{II}) \sim \text{P}_2(\text{IV})$  および  $\text{P}_4$  は STM 観察中に比較的高い電圧を印加することにより、 $\text{P}_2(\text{I})$  に変化することが確認された。その一例を、図 3 に示す。STM による構造変化が起こる前の初期表面には、 $\text{P}_2(\text{I})$  と  $\text{P}_2(\text{III})$  構造が一個ずつ観察されている [図 3(a)]。一画像ごとに試料バイアスを増加しながら観察を続けると、 $-1.8\text{V}$  において  $\text{P}_2(\text{III})$  構造が  $\text{P}_2(\text{II})$  構造に変化した [図 3(b)]。この変化は不可逆で、走査条件を変えても  $\text{P}_2(\text{II})$  が  $\text{P}_2(\text{III})$  に戻ることはなかった。すなわち、二つのシリコン二量体に跨いで吸着するよりも、単一シリコン二量体上に吸着した方が安定である。さらに、試料バイアスを上げて観察を続けると、 $\text{P}_2(\text{II})$  は  $-2.1\text{V}$  で  $\text{P}_2(\text{I})$  構造に変化した。この変化も不可逆であった。すなわち、 $\text{P}_2(\text{I})$  が最安定構造であることがわかった。これらの構造変化は占有状態に対応する負の試料バイアスで走査中に観察されたものであるが、非占有状態の像を観察中、すなわち正の試料バイアスを使用した場合でも、電圧値に依存して同様の吸着構造の変化が確認された。また、 $\text{P}_4$  構造の場合、二つの  $\text{P}_2(\text{I})$  構造へ分解される様子が観察された。さらに、DFT による吸着エネルギー計算の結果も実験で観察された安定性を支持している。

最後にリン分子が吸着した基板を加熱することによりリン原子が表面に埋め込まれることを確認した。図 4 はリン分子を蒸着後、 $500^\circ\text{C}$  で 3 分加熱した試料の STM 像である。

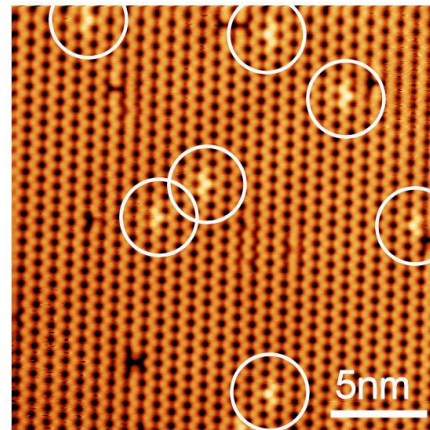


図 4 リン原子を埋め込んだ Si (100) 表面の STM 像． 試料バイアス： $-1.5\text{V}$ ，トンネル電流： $0.3\text{nA}$ ，観察温度： $78\text{K}$ ．

白丸で囲まれた複数の箇所にも明るい二量体が確認できる。これらは、二量体を形成する二つのシリコン原子のうち一つがリン原子と置換したもので、リン-シリコン二量体に相当する。InP から作り出した分子線を元に作製した表面について特筆すべきことは、リン埋め込みによって全く表面欠陥が形成されないことである。従来、リン原子のドーピングには  $\text{PH}_3$  ガスが用いられるが、この方法では表面に多くの欠陥が発生する。したがって、欠陥の影響を受けていないリン-シリコン二量体の精密な物性計測は容易でなかった。また、分子線への暴露時間を変えることにより、ドーピング量を大きな範囲で簡単に制御することができることも、この方法の有利な点である。

今後、リン-シリコン二量体の構造および電荷状態について計測を継続していく。さらに、この表面にシリコン薄膜を作製し、表面に埋め込まれたリン原子の電荷状態と量子力学的効果の研究を進めていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① [Keisuke Sagisaka](#), Alexander Luce and Daisuke Fujita, "Silicon adatom switching and manipulation on Si(111)- $7\times 7$ ", Nanotechnology 4, 045707 (2010) 査読有.

[学会発表] (計 5 件)

- ① [鷺坂恵介](#)、ミハエル・マルツ、藤田大介、デビッド・ボウラー、「Si(100) 表面に吸着したリン分子の STM 観察」、日本物理

学会第 66 回年次大会、新潟大学、新潟市、2011 年 3 月 25 日-28 日。

- ② 鷺坂恵介、ミハエル・マルツ、藤田大介、デビッド・ボウラー、「Si(100)表面に吸着したリン分子の STM 観察」、日本物理学会第 66 回年次大会、新潟大学、新潟市、2011 年 3 月 25 日-28 日。
- ③ Keisuke Sagisaka and Daisuke Fujita, “Adsorption of phosphorus atoms on the Si(100) surface,” IVC18, International Convention Center, Beijing, China August 23-27 (2010).
- ④ Keisuke Sagisaka, “Manipulation of silicon adatoms and electronic structures on Si(111)-7x7,” IBM-NIMS symposium on characterization and manipulation at the atomic scale, Epcocal Tsukuba, Tsukuba, July 14-15 (2010).
- ⑤ Keisuke Sagisaka, “A study of the Si(001) surface by scanning tunneling microscopy,” International workshop on surface of quasicrystals, NIMS Tsukuba, June 10-11 (2010).

[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)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・主任研究員

研究者番号：70421401

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし