

論文の内容の要旨

論文題目 シリコン表面における不純物原子の微視的解析

氏名 松浦志のぶ

シリコン半導体デバイスはその微細化技術の進歩により近年急速に集積度が増し、高性能化・高速化を達成している。しかし微細化が進んでデバイス構成要素のサイズがナノスケールになると、半導体中の不純物原子の分布の不均一さに伴う物理的性質の空間変化も無視できなくなる。さらに、近い将来には物理的・化学的要因により半導体デバイスの微細化に限界がくると予想され、新たな動作原理をもつデバイスの開発が要求されている。現在、将来のデバイス構成要素のひとつとして注目されているものに、半導体上の原子細線など原子スケールの人工微細構造がある。この構造は、原子スケールの物理の解明や新たな物理現象の発見に寄与する可能性があり、その物性面においても急速に研究が進展している。そこで本論文では、半導体デバイスに最も多く用いられている Si(100) 基板の (2×1) 表面において、原子スケールの物性制御・構造作製にも影響を与えると考えられる、金属不純物原子、ドーパント原子の挙動を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により探ることを目的とした。

本論文は二つのテーマからなる。

A. 不純物添加 Si(100) 表面における水素終端による形状変化

B. 水素終端 Si(100)-(2×1) 表面におけるドーパント原子の観察

実験には超高真空低温 STM を用い、試料温度 80K 付近においてトンネル電流一定モードで測定を行った。探針はタンゲステン単結晶を電解研磨することで作製し、超高真空中で加熱後、電界イオン顕微鏡により先端を調整して用いた。上記テーマ A に用いた試料は、P ドープ Si(100)(抵抗率: 7-18 mΩ·cm) 基板で、700°C で一晩加熱した後、1220°C まで段階的に温度を上げながらフラッシングを行うことで清浄表面を作製した。タンゲステン原子の添加は、超高真空中で試料表面から約 5cm 離れたタンゲステンフィラメントを約 1550°C に加熱することで行った。この試料の扱いは非金属性ピンセットにより行った。ニッケル添加表面は試料表面をステンレス製のピンセットに接触させることで作製し、SIMS 測定により表面ニッケル濃度が約 6×10^{13} 個/cm² であることを確認した。水素終端表面は、清浄表面である試料を約 400°C に 10 分間維持した状態で、原子状水素を吹き付けて作製した。その後の水素原子の脱離は、清浄表面作製時と同様に 1220°C でフラッシングすることで行った。テーマ B では表 2 に示す 5 種類の異なるドーピング状態の試料を用いた。テーマ A と同様の方法で、清浄表面、水素終端表面を作製した。

表 1: 微細構造観測に用いた試料

試料	ドーパント原子種	抵抗率 (Ωcm)	ドーパント密度 (個/ cm^3)
n-Si(100)	砒素 (As)	0.001-0.0003	2×10^{19} - 7×10^{19}
n-Si(100)	As	0.001-0.006	9×10^{18} - 7×10^{19}
n-Si(100)	リン (P)	0.007-0.018	2×10^{18} - 7×10^{18}
n-Si(100)	P	0.25-0.5	1×10^{16} - 2.5×10^{16}
p-Si(100)	ボロン (B)	0.0064-0.0085	1×10^{19} - 1.5×10^{19}

A. 不純物添加 Si(100) 表面における水素終端による形状変化

図 1(a)(i) にタンゲステン (W) 添加前の Si(100) 清浄表面の STM 像を示す. ダイマー欠陥がほとんどなく, (2×1) 再構成表面となっている. この表面に W 原子を添加し, 再びフラッシングを行った表面の STM 像を図 1(a)(ii) に示す. 欠陥が非常に多く, ダイマー列に垂直方向に整列する傾向にあることがわかる. ニッケル (Ni) などの比較的原子半径が大きい原子に汚染されたシリコン表面は, 構造的な歪みを緩和するために欠陥が増加し, 欠陥密度が著しく増加すると図 1(b) の模式図に示すように欠陥同士の相互作用により整列することが知られており, W 原子の場合も同じ現象が起きていると考えられる. この試料を水素終端したところ, 図 1(a)(iii) に示すように欠陥密度が減少した. さらに水素を脱離すると, 欠陥密度は再び水素終端前の程度まで戻った (図 1(a)(iv)). 表 2 に図 1(a)(i)-(iv) に示した W 添加表面における欠陥密度の変化を示す. タングステンを添加することで欠陥密度は 10 倍に増加し, 水素終端することで約 2/5 に減少した. Ni 添加表面においても同様に, 水素終端することで欠陥密度が 2/3 に減少し, 水素を脱離すると欠陥密度は水素終端前の値に戻った.

図 1 (a)

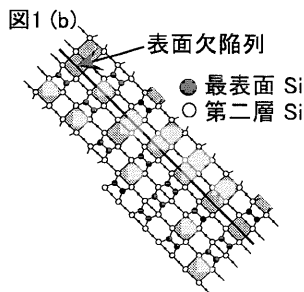
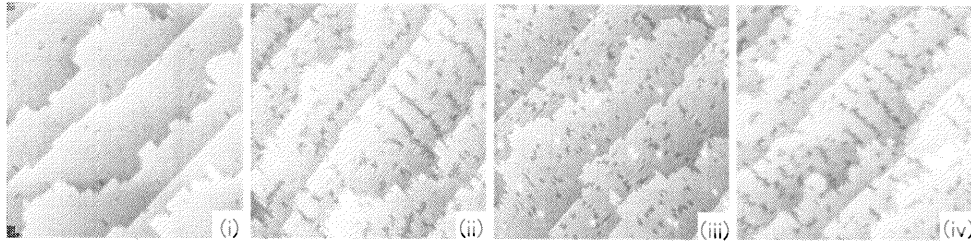


表 2

W/Si(100)	表面欠陥密度(個/ cm^2)	DV/SiD
(a) 清浄表面	1.9×10^{12}	1/180
(b) W蒸着表面	1.9×10^{13}	1/18
(c) 水素終端表面	7.3×10^{12}	1/46
(d) 水素脱離後面	1.9×10^{13}	1/18

図 1: (a) Si(100) 表面の STM 像 (試料バイアス電圧 $V_s = -2.0\text{V}$, トンネル電流 $I_t = 20\text{pA}$, 走査範囲 $40\text{nm} \times 40\text{nm}$) (i) (2×1) 清浄表面, (ii) タングステン蒸着後, フラッシングした表面, (iii) 水素終端表面, (iv) 水素を離脱させた表面, (b) 表面欠陥列の模式図. 表 2: タングステン添加表面における表面欠陥密度の変化. DV/SiD はシリコンダイマーと欠陥の面密度の比を表す.

水素終端することで生じたこの表面形状変化は, 欠陥増加の起因となる不純物原子の表面密度を減少させる以下の効果が考えられる: 1. 水素の化学吸着エネルギーの差に起因する不純物表面偏析の抑制, 2. 水素終端表面層における不純物原子のエネルギー不安定性, 3. 不純物

原子のバルクから表面への拡散障壁の低下。まず、1の効果を議論するため、熱力学に基づく古典的な表面偏析の理論を用い、清浄表面と水素終端表面との表面エネルギーの差から、各表面における不純物の表面偏析の程度の差を見積もった。その結果、水素終端することによる不純物表面原子密度の減少量の見積値は、W添加表面では約1/300、Ni添加表面では約1/210となった。これまでの研究で、欠陥1つ当たり不純物は1原子または2原子存在すると報告されていることを考慮すると、実験ではW添加表面では2/5、Ni添加表面では欠陥が2/3、と減少量が不純物原子の表面偏析抑制による減少量の見積値より少ないことから、この理論では欠陥の減少を定量的には説明できない。次に、水素終端過程中に不純物が表面層から析出することが予想される2と3の効果を検証するために、水素終端過程の条件で長時間アニールを行った結果、W添加シリコン表面、Ni添加シリコン表面上共にシリサイドと見られる島状微結晶が観察された。Higai(S. Higai *et al.*, PRB 62 (2000) R7711)らによる第一原理計算によると、ニッケル原子は、Si(100)清浄表面では室温でシリコンバルク内に拡散し、表面上よりも表面下の格子間サイトが安定であることに對し、水素終端表面では表面への拡散障壁が低く、表面上のダイマー間の溝サイトが表面下よりも安定となる。さらに、観測した水素終端シリコン表面上のシリサイドの体積から見積もった不純物原子密度が欠陥密度の減少量と同程度であることも考慮すると、不純物原子が一部表面上に析出したと考えられる。以上により、不純物原子に起因する欠陥が増加したシリコン表面を水素終端することで、NiまたはW原子が、結晶内での不安定性と拡散障壁の低下が生じて表面析出したために、表面欠陥密度が減少したと考えられる。

B. 水素終端 Si(100)-(2×1) 表面におけるドーパント原子の観察

水素終端 Si(100) 表面において、これまでの研究では報告例がない微細構造を発見した。

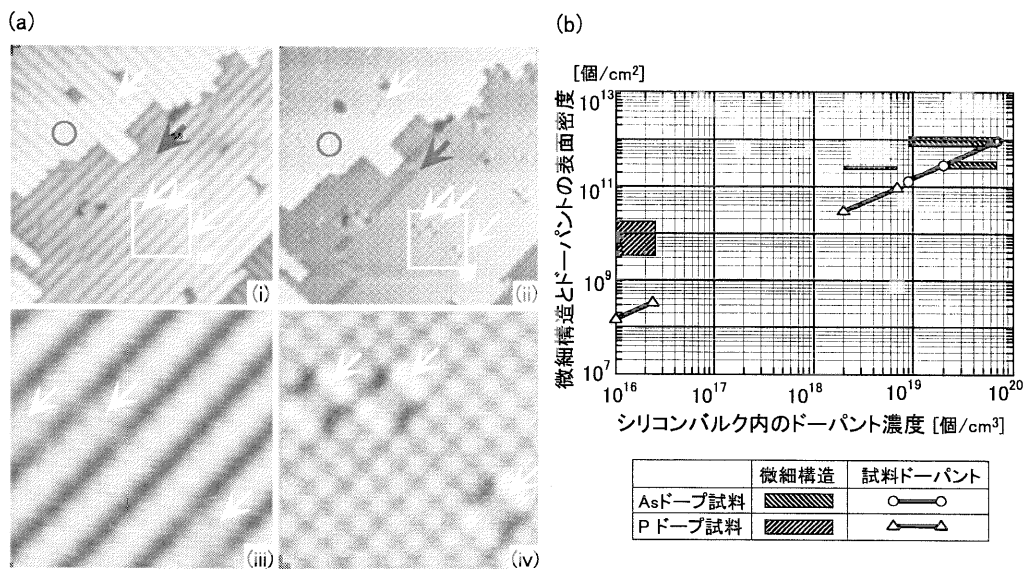


図 2: (a) 水素終端 Si(100)-(2×1) 表面において観測された微細構造を含む STM 像 ($V_s = -2.0V$ (i,iii), $V_s = 2.0V$ (ii,iv), $I_t = 20$ pA) (i),(ii)(20 nm×20 nm) 中の白枠はそれぞれ (iii),(iv)(4nm×4nm) の測定範囲を表す。白矢印は微細構造の位置、円内はダイヒドライド構造、黒矢印は 3×1 構造をそれぞれ示す。(b) 微細構造とドーパント原子の表面密度の比較。横軸は各試料の抵抗率から見積もったバルクのドーパント濃度、縦軸は微細構造とドーパント原子の表面密度を表す。

図 2(a) に水素終端 P ドープ Si(100)(抵抗率: 7-18 mΩ·cm)-(2×1) 表面の同じ走査表面の占

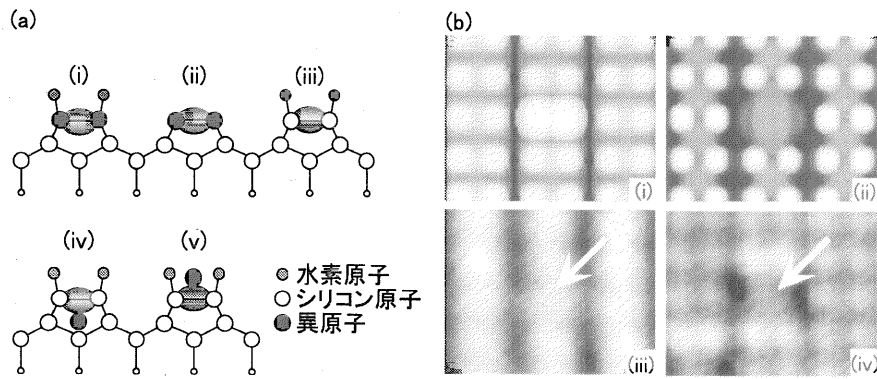


図 3: (a) 微細構造の可能性ある原因の模式図. (i) 水素吸着異原子ダイマー, (ii) 水素未吸着の異原子ダイマー, (iii) 異原子吸着シリコンダイマー, (iv) シリコンダイマー下の格子間サイトの異原子, (v) シリコンダイマー上に吸着した異原子 (b) 第一原理計算による水素終端 Si(100)-(2×1) 表面内の水素未吸着ドーパントダイマーの電子密度分布像 (i) 占有状態, (ii) 非占有状態) と STM 像 (1.7nm×2.2nm, $I_t = 20\text{pA}$, (iii) $V_s = -2.0\text{V}$, (iv) $V_s = 2.0\text{V}$).

有状態 (i),(iii) と非占有状態 (ii),(iv) における STM 像を示す. 図 2(a) に示すように, 表面にはダイハイドライド構造や 3×1 構造など通常観測される構造の他, 非占有状態像のみに現れる特徴的な構造が観測された. この構造は試料バイアス電圧が正 (非占有状態) の STM 像でのみ観測され, 負バイアス (占有状態) 像では図 2(a)(iii) に示すように, 僅かな電子状態の乱れとして観測される. また, これらは表面上でランダムに分布し, ダイマー欠損欠陥やステップなど他の特徴的な表面構造の位置との相関関係はなかった. シリコンダイマー中心軸に対称であることから, この微細構造の起源としては, (1) シリコンダイマーが別の原子に置換したダイマー, (2) 一つのダイマーの各シリコン原子に吸着した二つの異原子, (3) ダイマー下の格子間に入った異原子, (4) ダイマー中心上に吸着した異原子などがあげられる (図 3(a)). 占有状態像では周囲のシリコンダイマーとほとんど変わらないことから, 吸着原子である可能性は低い. 高密度で置換する可能性が高いドーパント原子が起源である可能性を調べるため, ドーピング状態が異なる 5 種類の試料において観測を行った. 各試料において観測された微細構造とドーパント原子の表面密度の比較を図 2(b) に示す. B ドープ試料についてはこの微細構造が全く観測されなかったため, 図中には示されていない. これは, B 原子は最表面層よりも表面第二層以下の方が安定であるためと考えられる. P ドープ, As ドープ試料については, 微細構造の面密度は試料のドーパント濃度にはほぼ比例し, 構造の起源がこれらドーパント原子にある可能性を示唆している. 微細構造がドーパント由来であることを検証するため, 水素終端 Si(100)-(2×1) 表面内のシリコンダイマー一つがドーパントダイマーに置換されたモデルの第一原理計算による STM 像と比較した. 図 3(b)(i),(ii) に計算結果を, (iii),(iv) に実験による STM 像を示す. 計算では占有状態ではシリコンダイマーより電子密度がやや高いものの顕著な変化はない一方, 非占有状態ではシリコン原子サイトが最も電子密度が低いなどシリコンダイマーとは著しく異なるといった特徴が実験結果と一致することが明らかになった. ドーパントダイマーにそれぞれ水素原子が吸着している可能性もあるが, 計算と実験との STM 像の比較から水素は吸着していないと考えられる. エネルギー計算の結果からは水素が吸着したドーパントダイマーの方が安定であるが, 水素終端表面に必ず存在するシリコン原子の未結合ボンドの存在を考慮すると, 拡散した水素原子が未結合ボンドに結合してより安定状態となり, ドーパントダイマーには水素が未吸着となっている可能性が考えられる.