

外20-30

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

走査型プローブ顕微鏡による原子操作および  
電気伝導特性解析に関する研究

Scanning probe technology for atom manipulation  
and electric conduction measurements.

申請者

蓮沼 隆

Ryu Hasunuma

2000年 11月

本論文は STM、AFM を用いた元素同定技術やゲート絶縁膜におけるミクロスコピック現象の理解を進めていくための基礎的研究結果である。

本論文は第2章“撮査型トンネル顕微鏡を用いた原子操作技術の開発”、第3章“原子操作技術のナノスケール接合および単原子を介した電気伝導特性評価への応用”、第4章“極薄シリコン酸化膜における界面準位の2次元分布観察”、第5章“ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面準位発生要因の検討とその低減”第6章“結論”から構成される。以下に各章の概要を示す。

第2章では STM を用いた本原子操作の特徴を示し、Si 原子の除去原理を説明する。本原子操作法では STM 探針を基板に接触させ、再び引き離すことで基板表面の Si 原子を探針先端に引き抜く。Si 原子の除去には探針との化学反応や Si 原子の持つ電荷を利用した電界蒸発が大きく関与するが、単一原子を制御性よく除去するためには前者の寄与が重要である。探針-Si 原子間の化学反応は電流による局所加熱や探針による機械的ストレスによる原子変位により助長されるため、基板電圧や探針移動距離を変化させることで引き抜かれる原子数を制御することができる。本原子操作によって基板最表面原子のみを除去することが可能であることから、基板第2層、3層目の原子配列の観察にもてきしている。本論文では  $\text{Si}(111)\text{-}7\times7\text{-DAS}$  構造の rest layer 層や、1 bi-layer を除去した後の  $2\times2$ 、 $c(2\times4)$ 、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  といった様々な吸着構造を観察した結果を示す。また、Si 基板上の Si 原子は正に帯電しているため、探針-基板間電界が存在する本原子操作過程に大きな影響を及ぼす。本原子操作法がその Si 原子の電荷量や、表面拡散エネルギーの見積もりを行うことができることも合わせて説明する。ここでは高温での原子操作において探針-基板間に形成されるナノワイヤーの形状などに関してモデルを構築し、電荷量、拡散エネルギーをそれぞれ  $+0.03q$ 、 $1.4\text{eV}$  と見積もった ( $q$  は単位電荷)。

第3章では第2章で述べた原子操作技術の応用として、STM を用いたミクロスコピックな電気伝導特性評価について説明する。まずナノスケールの金属/半導体接合の電気特性を示す。ナノスケール接合は本原子操作手順の中で探針を基板表面に接触させて形成することができる。導出方法は第2章で詳述するが、本原子操作で引き抜かれる原子数から接合面積を見積もることができ、約  $5\text{nm}^2$  とした。接合部がナノスケールであるにもかかわらず、電気的にはショットキー型の整流性を示し、障壁高さは約  $0.1\text{eV}$  であった。これは使用した Si 基板と W 探針の系から予想される値に比べてはるかに小さい。これには基板の熱履歴が関与している。超高真空中での基板清浄化のための熱処理によって基板にドーパントとして含まれる B が表面に偏析し、表面領域での B 濃度を上げているのである。高濃度にドーパされた基板では障壁が薄くなることからトンネル電流の寄与が大きくなり、実効的に障壁高さを低下させることになる。本章では表面に偏析した B 濃度を見積もることができることを示す。これは従

来用いられている広がり抵抗測定そのものであるが、接合面積を見積もることができるため STM にも応用することができるのである。接合面積がナノスケールであるため、面内分解能がやはりナノスケールであり、深さ方向にも非常に浅い領域の比抵抗を測定することが可能である。ここでは  $1100^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  で熱処理を加えた基板、さらには熱処理をまったく加えていない基板についての表面比抵抗を測定した。その結果、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、無処理のものについての表面 B 濃度はそれぞれ  $10^{17}$ 、 $10^{16}$ 、 $10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、障壁高さはそれぞれ  $0.3$ 、 $0.2$ 、 $0.1\text{eV}$  と見積もられた。この STM を用いた広がり抵抗測定は従来のもの ( $\mu\text{m}$  測定) に比べてはるかに分解能が高く、将来の  $0.1\mu\text{m}$  以下のデバイスにおける不純物分布測定に利用できるものである。さらに単一 Si 原子を介した電気伝導特性を紹介する。本原子操作過程において必然的に探針/Si 単原子/基板という系が実現でき、基板へのリーク電流などの問題を除去することができる理想的な電流特性評価が可能なのである。その結果、単原子を介した電気伝導は単原子の離散的な電子軌道エネルギーによるクーロンブロッケードを示し、コンダクタンス振動が観察された。この振動周期は探針-基板間距離とともに変化する。この振動周期は探針-基板間に存在する原子種によってそれぞれ特有の値を示すことが予想され、基板表面上の原子についての元素同定につながるものと期待される。

第4章では局所的な電流解析における原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM) の可能性を示す。ここでは極薄 Si 酸化膜が対象であり、界面準位の2次元分布観察を行った結果が示される。界面準位が基板面内のどの位置に発生するかを調べることはゲート面積が極めて小さくなる将来のプロセス設計において非常に重要である。界面準位の評価は酸化膜を流れるトンネル電流を観察することで行うが、主に低バイアスでのトンネル電流に寄与するため、AFM 探針程度の電極面積では電流の検知が困難である。そのため、ここでは膜厚  $1\text{nm}$  程度の非常に薄い酸化膜を用いて評価した。なお、界面準位発生に及ぼす基板表面の形状、特に原子ステップの影響を調べた。その結果、熱酸化膜界面における原子ステップの近傍でのトンネル電流が顕著であることがわかった。つまりステップ近傍で優先的に界面準位が発生するということである。トンネル電流は酸化後の水素アニールによって減少することも観察され、これは界面準位が水素によって終端されたことを意味する。また、AFM による評価した電気特性との対比のために、Al 電極を用いる従来のマクロスコピックな方法によっても評価した。この時は基板のステップ密度を変化させることでステップの影響を評価した。この従来の方法によって得られた電流-電圧特性は、ステップ密度の大きい基板におけるトンネル電流が大きく、AFM の結果を支持するものであった。

第5章では第4章で得られた結論をもとに、熱酸化膜形成過程における界面

準位の発生機構について述べる。様々な温度で形成した様々な膜厚の酸化膜についてのトンネル電流を従来の方法で評価し、基板のステップの存在が界面形成にどのような影響があるかを考察した。その結果、酸化膜厚の増加、あるいは酸化温度の上昇によってステップの影響が減少することがわかった。もっともステップの影響が顕著に見られたのは 600°C で形成した 1.5nm 厚の酸化膜である。おそらくこれは酸化過程で酸化膜界面に蓄積される歪みと、その緩和の様子と関係がある。酸化膜に蓄積された歪みはまずステップで原子再配列をともなった構造緩和が起こり、同時に界面にダングリングボンドを発生させる。このダングリングボンドが界面準位となるのである。ところが膜厚の増加によって歪みがさらに蓄積されるため、ステップのみならずテラス領域でも構造緩和が起こると考えられる。その結果界面準位密度が基板のステップ密度に依存しなくなる。また酸化温度の上昇によって構造緩和が容易に起こるため、やはりテラスでの緩和が起こるようになる。実際、AFM によって酸化膜表面の凹凸を観察した結果、膜厚 1.5nm のものではステップ近傍でのラフネスが増大していることがわかった。表面凹凸は酸化膜の結晶性が崩れた、つまり構造緩和が起こったことを示唆しており、先の議論を支持する。ところが、基板のステップ密度がある程度以上になると、界面準位の量が減少し始めることもわかった。これはやはり酸化膜表面凹凸をもとに議論する。凹凸を詳しく評価した結果、酸化のごく初期段階（1.5nm 以下）では約 6nm 周期の非常に弱い凹凸が成長していくことがわかった。つまりこれは初期には界面準位発生を伴わない緩やかな構造緩和が起こっているものと考えられる。その後、酸化膜成長に伴ってステップでのラフネスが突然増加するのである。つまり、ステップ密度が大きくなり、その間隔が数 nm 程度になると酸化初期で蓄積された歪みはすべてステップが吸収することになる。ステップの原子配列には構造的に余裕があるものと考えられるため、膜全体の歪みが大幅に開放されているものと思われるのである。その場合、後に 1.5nm まで成長した段階で界面準位発生を伴う激しい構造緩和を起こす必要がないのである。以上のことから、極薄酸化膜の界面準位の低減には、酸化初期段階で蓄積される歪みをより効率的に吸収開放させるために基板のステップを大量に導入することが望ましいと結論できる。第 6 章で本論文を総括する。