シリコン表面における極低温基底状態の解明

- 世界で初めて1K以下の温度領域で原子分解能を達成 -

平成15年11月11日

独立行政法人物質・材料研究機構

[概要]

独立行政法人物質・材料研究機構(理事長:岸 輝雄、以下では物材機構)ナノマテ リアル研究所(所長:青野正和)の藤田大介(ナノデバイスグループ・主席研究員)ら のグループは、文部科学省の科学技術振興調整費・先導的研究等の推進課題「アクティ ブ・ナノ計測基盤技術¹の確立」(平成 13~15 年度、研究リーダー:藤田大介)の一 環として、極限物理場環境走査トンネル顕微鏡²を用いてシリコン表面原子の極低温 基底状態の1K以下の温度での原子分解能計測に世界で初めて成功した。これにより、 超高真空かつ0.7 K(約-272)という極低温環境において、(100)という結晶面を持つ シリコン(Si)表面上に存在する2種類の周期構造のうち安定な構造を決定することが できた。

(100)表面を有するシリコンウェハーは、シリコンテクノロジーを支える最重要の基 板材料であるが、その表面構造の極低温での基底状態(最も安定な状態)はこれまで確 定しておらず、物理学上の未解決な重要問題の一つであった。今回の成果は、Si(100) 表面の基底状態解明にとって非常に重要な知見を与えるものであり、かつ精密なプロセ ス・シミュレーション技術に必要不可欠な知的基盤を提供する意味で非常に重要な発見 である。

なお、この研究成果は、11 月 12 日から物材機構(茨城県つくば市千現)にて開催される「第1回アクティブ・ナノ計測基盤技術に関する国際シンポジウム(ANCT2003)」 で発表される予定である。

1.研究の背景

物材機構では、文部科学省の科学技術振興調整費・先導的研究等の推進課題「アクテ ィブ・ナノ計測基盤技術の確立」プロジェクトの一環として、ナノテクノロジーの基盤 技術として重要な複合極限物理場環境での原子分解能走査トンネル顕微鏡(STM)の 開発を進めている。この過程において、超高真空・極低温(1K以下)・強磁場(11T) 環境で原子分解能イメージングを安定に行えるSTMナノ計測技術を確立した。これは、 世界最高水準の極限環境原子分解能STM技術を開発するというプロジェクトの当初の 目標をほぼ達成したものである。この高度なナノ計測技術を用いて、これまで懸案とさ れていたSi表面の極低温での基底状態(最も安定な状態)の解明を進めている。 Si のなかでも(100)表面を有するシリコンウェハーは、半導体産業を支える最も重要 な基板材料であり、その構造に関しては多くの研究が行われている。特に(100)表面に おける酸化過程に関しては、産業的重要性が大きいことから、様々な計算シミュレーシ ョン手法が開発されている。このような計算予測においては、初期状態である表面の最 安定構造を正確に再現できることが、その信頼性をチェックする上で重要である。しか し、Si(100)表面の最安定構造に関しては未だに確定した理解に達していなかった。こ のように、重要な表面の構造が未解決であることは、計算科学の応用にも影響するため、 早急に解決しなければならない課題である。

2.今回の研究成果

新たに開発した極限物理場環境走査トンネル顕微鏡により、1 K 以下の極低温領域に おいて Si(100)表面の極低温基底状態を決定することに世界で初めて成功した。

今回用いた試料は、 n 型の Si(100)ウェハーである。この表面では、シリコン原子は 隣り合うシリコン原子と結びつき、二量体 (ダイマー)を形成する。このダイマーを形 成する 2 つの Si 原子のうち、一つは表面に対して垂直上方向に、もう一つは下方向に 位置がずれ、ダイマーが傾くことによって安定化することがわかっている。

図1に示すように、シリコンダイマーは室温付近では熱の影響によりシーソーのよう に傾く方向を変えながら振動(フリップフロップ運動³と呼ぶ)している。このため、 走査トンネル顕微鏡により観測される構造は対称なダイマーの列が規則的に並んだ (2×1)と呼ばれる周期構造である。一方、低温では熱振動が弱くなるため、約120K以 下の低温ではこの振動が停止する。このとき隣り合うダイマーは傾く方向を変えた方が 下地の格子ひずみを緩和できる。そのため、ダイマーはバックリング方向を交互に変え たジグザク構造に整列する。

さらに、隣り合うダイマー列間でジグザグ構造の位相が等しいものと異なるものの二 種類の周期構造が存在し、それぞれ p(2×2)構造と c(4×2)構造と呼ばれる。ここでは p(2×2)周期構造のことを"同位相ジグザク構造"と呼ぶことにする。また、c(4×2)構 造は蜂の蜂の巣のような周期構造であるため"ハニカム構造"と呼ぶことにする(図2)。 これまでは、上記全ての構造が低温での基底状態の候補として報告されており、正しい 周期構造が確定していなかった。

0.7 K(約-272)という極低温環境において計測された Si(100)表面の原子分解能走 査トンネル顕微鏡像を図3に示す。従来報告されているような静的もしくは動的な対称 ダイマーに起因する(2×1)構造は全く観測されていない。また、非対称ダイマー構造の なかでも、ハニカム構造(c(4×2)構造)がp(2×2)構造よりも優勢に存在している。ハ ニカム構造は80 K 程度の低温において最も安定な構造であると考えられてきた。我々 は、80 K から 4.2 K にいたる温度範囲においても c(4×2)構造が安定であることを最近 になって実証した。今回実験が行われたような非常に低い極低温環境は、今まで未開拓 の温度領域であったが、そこでも c(4×2)構造が安定的に存在することが確定できた。

背景で示したように、Si(100)ウェハーは半導体産業を支える最重要の基盤材料であ るにも関わらず、その極低温での基底状態は、つい最近(2003年9月)まで我々の知 見とは異なる観測結果が学会の主流であったため、実験結果と理論計算とに重大な齟齬 (そご)を生じていた。今回の成果は、最も信頼度の高い理論計算である第一原理計算 の予測と完全に一致している。このような信頼性のある実験データは、理論計算からの Si(100)表面の基底状態解明にとって非常に重要な知見を与えるものであり、かつ計算 シミュレーション手法に必要不可欠な知的基盤を提供する意味でも重要な貢献である。

3.社会への波及効果と今後の展開

Si(100)表面の構造は 1970 年代から研究され、多くの研究者により様々な基底状態の 構造が提案されてきた。しかしながら、今日に至るまで安定な基底状態に関しては活発 な議論が継続している。今回の成果により、困難な課題であった、エネルギー的に非常 に近い2種類の非対称ダイマー構造のどちらが真の基底状態であるかの問題が確定し たといえる。すなわち、c(4×2)構造の方が、p(2×2)構造より安定な構造であることが 1 K 以下の原子分解能イメージングにより直接的に実証された。今回の走査トンネル顕 微鏡による表面安定状態の決定は、極低温から室温までの Si(100)表面構造を統一的に 理解する手助けともなる。このような基礎的な知見は単に表面物理学の進歩に寄与する のみならず、半導体産業における計算科学シミュレーションの精度向上という重要な産 業応用に貢献できるものと考えられる。

物材機構では、1 K 以下の温度で可変磁場を印加しながら計測可能な次世代の走査ト ンネル顕微鏡(極限物理場環境 STM 装置)の開発と不断の改良を引き続き進めている (図4)。今後は、この極限物理場環境 STM 装置を活用して、1 K 以下の極低温・超高 真空かつ強磁場環境での様々な物質表面の原子分解能 STM 観測を予定している。それ により、温度・磁場・真空の効果を含めた極限環境における表面ナノ量子物性の探求を 推進する。 用語説明

1)アクティブ・ナノ計測技術(Active Nano-Characterization Technology) 材料の創製環境や使用環境、もしくは期待する物性が発現する状態(「生きている 状態」)をアクティブ操作として実現しながらナノ材料の機能発現や創製メカニズ ムを解析する手法である。アクティブ操作としては、極低温、強磁場、電場、極高 真空、超高温、応力場、ガス雰囲気、粒子線照射などが挙げられる。従来のナノ計 測手法は、材料が創製された後に、タイムラグをおいて全く別個の装置へ移してか ら観察をおこなうものであった。また、興味ある物性が発現する環境(例えば極低 温・強磁場など)とは別個の環境(通常室温・無磁場)におけるナノ計測であり、 間接的な知見しか得られなかった。材料創製や機能発現環境と融合したナノ計測技 術は世界的にみても未確立の分野である。欧米先進国に先駆けてこの分野の中心要 素技術を確立するために、文部科学省の科学技術振興調整費「アクティブ・ナノ計 測基盤技術の確立」プロジェクトにより世界最高性能のアクティブ・ナノ計測装置 の開発と計測技術の確立が推進されている。

プロジェクトのホームページ:http://www.nims.go.jp/activenano/

- 2)走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope:STM) 原子レベルで鋭く尖った電気伝導性探針を電気伝導性試料表面に近づけ、両者の間 に電圧を印加する場合、探針 - 試料間の距離が1ナノメートル程度に近づくと微小 なトンネル電流が流れる。このトンネル電流の値を一定に保ちながら探針を走査す ると試料表面の凹凸を原子レベルで可視化することができる。この原理に基づいた 顕微鏡を走査トンネル顕微鏡(STM)と呼ぶ。STM は表面の凹凸のみならず、電 子状態などの物理情報を原子レベルで得ることができる。また、原子操作・ナノ構 造創製など様々な付加機能を有している。
- 3)フリップフロップ運動 (Flip-Flop Motion)
 - Si(100)表面では Si 原子は隣り合う Si 原子と結びつき、ダイマーを形成する。こ のダイマーを形成する 2 つの Si 原子のうち、一方は表面に対して垂直上方向に、 他方は下方向に位置がずれる現象 (バックリング)、すなわちダイマーが傾くこと によって安定化する。ダイマーは室温付近では熱の影響によりシーソーのように傾 く方向を変えながら振動するが、この運動をフリップフロップ運動と呼ぶ。室温で はフリップフロップ運動は非常に高速であるため、走査トンネル顕微鏡ではダイマ ーは 2 個の等価な原子として観測される。そのため、室温で観測される(2×1)構造 は対称ダイマー構造と呼ばれる。このフリップフロップ運動は熱的に励起された現 象であるので、約 120 K 以下の低温ではこの振動は停止する。

4) 表面再構成 (Surface Reconstruction)

結晶の表面の原子配置は固体内部の原子配置とは異なる場合がある。これは表面の 原子が固体内部の原子と同様の結合相手を有さないことに起因している。このため 表面の原子はより安定な構造に変化する場合がある。これを表面再構成と呼ぶ。 Si(100)表面では最表面のSi原子2個がペアを組んだダイマーが規則的に配列する 構造へ変化する。このダイマーの並び方により様々な表面再構成構造をとることが 知られている。

(問い合わせ先)

独立行政法人物質・材料研究機構

広報室(〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1)

TEL: 029-859-2026 FAX: 029-859-2017

(研究内容に関する問い合わせ)

独立行政法人物質・材料研究機構

ナノマテリアル研究所 ナノデバイスグループ

主席研究員 藤田大介

TEL: 029-859-2741 FAX: 029-859-2701 E-Mail: FUJITA.Daisuke@nims.go.jp



図1 室温での Si(100)-(2×1)再構成表面の構造モデル。

最表面の Si 原子 2 個がダイマーを構成し、各ダイマーが1列ずつ整列した構造である。 ダイマーを構成する 2 個の Si 原子は室温での走査トンネル顕微鏡観察では対称にみえるこ とから、対称ダイマー構造とも呼ばれる。実際には2 個の Si 原子の一方が高く、もう一方 が低い構造に傾いた構造(バックリング構造)が安定であるとされている。室温では高速 で交互にバックリングの向きが変わる運動(フリップフロップ運動と呼ばれる)のために 見かけ上対称に見えるという考えが有力である。しかしながら、この対称ダイマー構造が 室温のみならず、20 K 以下の極低温でも再出現するとの報告が 2000 年にあり、現在でも 広く流布している。

極低温でのSi(100)表面の周期構造



図2 極低温での Si(100)再構成表面 ⁴の2種類の非対称ダイマー構造モデル。

最表面の Si ダイマーのフリップフロップ運動は低温にすることにより静止する。その結 果、ダイマーはバックリングした状態で静止する。この場合、エネルギー的に最も安定な 配置として、列内では隣り合ったダイマーが交互に向きを替えながら並ぶ。隣り合ったダ イマー列が同一の場合、同位相ジグザグ構造(正式には p(2×2)構造)と呼ばれる。隣り合 ったダイマー列が鏡像の位置になる場合、ハニカム構造(正式には c(4×2)構造)と呼ばれ る。両者の構造のエネルギー差は非常に小さく、どちらの構造が極低温での基底状態であ るかを決定することが重要な未解決の課題であった。



図3 極限物理場環境走査トンネル顕微鏡を用いて得られた、極低温(0.7 K(約-272)) における Si(100)再構成表面の世界初の原子分解能走査トンネル顕微鏡像。表面はハニカム 型構造である c(4×2)構造の領域により占められていることが判明した。



図4 今回の計測に用いた極限物理場環境走査トンネル顕微鏡の模式図と装置写真。極低 温・強磁場・極高真空の複合極限環境における超精密原子分解能物性イメージング計測が 可能である。ナノ領域における量子物性探索の強力なプローブ技術としての確立を目指す。