

結晶表面の1原子層に電気を流す

—一点接触トランジスタから多探針STMへ—

長谷川 修 司

1. はじめに

半導体結晶表面での電気伝導現象の研究は、1940年代後半のトランジスタの発明に端を発している。Bardeenが伝導キャリアを捕獲する「表面電子状態 surface states」の概念を提案したり、金属・半導体界面でのショットキー障壁形成の解明の指針を提示したりして、その時点から現代的な意味での表面物理学が始まったと言える。さらに言えば、現代の世の中を支えている半導体物理学と半導体産業の誕生と発展に密接に結びついた研究テーマであったといえる。

1948年にBrattainとBardeenによって発明された最初のトランジスタは、図1に示す「点接触トランジスタ」であった。鋭く尖らせた2本の金属針を極めて近付けてゲルマニウム (Ge) 結晶に突き立てる構造である。彼らは、一方の針から Ge 結晶に電流を注入したときに生じる電位分布を他方の針で測定しているときに、偶然、「トランジスタ」作用を発見した。一方の針 (エミッタ) から入力された微弱な電圧信号が、もう一方の針 (コレクタ) に増幅されて出力されたのである。これによって、トランジスタが真空管にとって代わり、現代のエレクトロニクス産業

が生まれたわけである。当時、このトランジスタ現象を解明するため、半導体表面について盛んに研究されたが、結局、トランジスタ動作は、表面電子状態ではなく、「表面近傍のバルク結晶中の電子状態」が主役を演じる

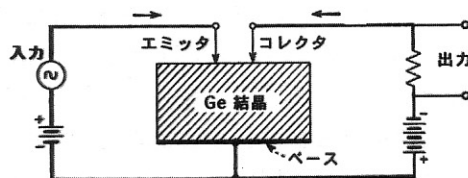
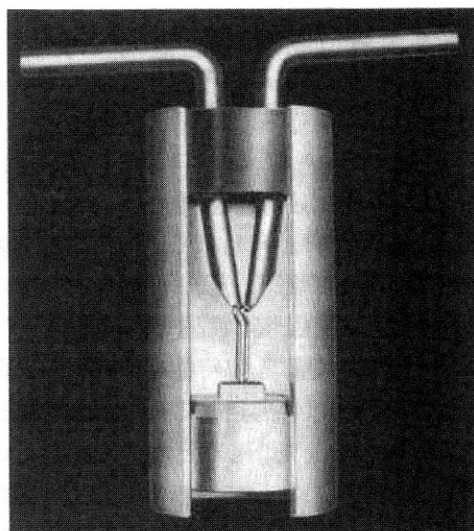


図1 1948年にBrattainとBardeenが発明した点接触トランジスタ。上図がカットモデル、下図が動作原理を示す電気回路図。

現象であることがわかってきた。その後まもなく、点接触トランジスタは、Shockleyが発明した接合トランジスタに主役の座を明け渡した。一つの半導体結晶中にn型の領域とp型の領域を作ってトランジスタ動作をさせるもので、不安定な金属針の点接触到に比べ、はるかに高い信頼性で動作した。しかし、まもなく、pn接合領域の半導体結晶表面でリーク電流が発生してトランジスタの寿命が短くなるという問題が生じ、またもや半導体表面の電気伝導の研究が盛んになった。このように、20世紀後半の世の中を支えてきたエレクトロニクス産業は、その生い立ちから半導体表面の電気伝導の研究と切っても切れない縁があったのである。

そして世紀が変わる今また、新しい意味で、この半導体表面での電気伝導現象が注目され始めた。つまり、現在の大規模集積回路に代表されるマイクロエレクトロニクス・デバイスをさらに進化させるため、ナノメータスケール（あるいは原子スケール）の構造の構築とそれらが示す物性を研究する「ナノサイエンス」と「ナノテクノロジー」が最近注目され始め、国内外で大規模なプロジェクトの設立と投資が行われ始めている。半導体表面近傍での構造を原子一個一個のレベルで制御し、所望の特性を持つ電子状態を作り、それが示す特異な電気伝導特性を研究すると同時に機能デバイスに応用しようとするアイデアが机上の空論でなくなってきた。最近の実験技術の進歩によって、極めて良く制御された表面原子配列と表面電子状態が再現性良く作成できるようになり、半導体結晶内部（バルク）の電子バンドではなく、それとは全く性質の異なる「表面電子バンド」の電子輸送特性の研究が注目され始めたのである。それは、表面反転層やヘテロ接合界面近傍でのバルク電子バンドの彎曲によって形成される従来型の2次元電子ガス（2DEG）と異

なり、原子レベルの低次元電子系を形成し、今までに無い物性と機能を示すという期待がもたれているからである。

本稿では、半導体表面の最上原子層の原子の並び方を制御し、その原子層の電気伝導特性を測定する方法を模索している研究の現状を紹介する。

2. 表面電子バンドとは

多数の原子が規則正しく並んで結晶を作っていると、原子と原子を結び付ける「接着剤」の役目をしている電子は特別なエネルギー状態になる。このエネルギー状態を「電子バンド」と呼ぶが、それは、原子の並び方に固有のものであり、原子配列が違えば異なる電子バンドが形成される。半導体の代表格であるシリコン（Si）結晶の内部は、ダイヤモンド型の原子配列をしており、そこで形成されている電子バンド中の電子が流れてトランジスタなどのデバイス機能を発現する。それでは結晶最表面を想像してみよう。そこでは結合すべき原子が片側には存在しないので、「接着剤」の電子が余ってしまう。そのような「未結合電子」がたくさん存在すると不安定になるので、現実の結晶表面では、「未結合電子」の数が最小になるように表面近傍の原子が適当に並び替えをおこす（表面再構成）。その結果、表面1, 2原子層では、結晶内部とは似ても似つかぬ原子配列となり、その結果、表面1, 2原子層だけに特殊な電子バンド（表面電子バンド）が形成される。したがって、表面電子バンドは1, 2原子層の「厚さ」の低次元電子系であり、その電子バンド中を流れる電子は、結晶内部のバルク電子バンドを流れる電子と性質が全く異なるわけである。それゆえ、その電気伝導特性を直接測定することが極めて重要なのだが、それは容易なことではない。なぜなら、

表面電子バンドの下には、それに接してはるかに分厚いバルク電子バンドが存在しているので、普通の測定方法では電流のほとんどはバルク電子バンドの方に流れることになり、表面電子バンドの特性を引き出すことが難しいからである。この困難を克服する工夫を次のセクションで述べる。

半導体、特にシリコンの結晶表面の魅力は、異種原子が全く吸着していない清浄表面だけでなく、むしろ1原子層程度の微量な異種原子を吸着させた時に形成される「吸着表面構造」にある。その吸着原子と下地のシリコン原子とが入り交じり、協同して表面1, 2原子層だけに多様な吸着表面構造を形成し、3次元の結晶には無い原子配列が実現される。それに応じて表面だけに特異で多様な性質を持つ表面電子バンドができる。その一例を紹介しよう。

Si(111)表面に銀 (Ag) 原子を1原子層だけ吸着させると図2(a)に示すように、Ag原子がSi原子と結合して、特異な、しかし規則的な原子配列になる。その周期性から、これはSi(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面構造と呼ばれている。図2(a)の断面図を見ると、表面2原子層のSi原子だけが異常な配列をしているが、その下の原子層では通常のダイヤモンド型の原子配列をしているのがわかる。角度分解光電子分光法による表面電子バンドの測定によれば、フェルミ準位を横切る放物線的な分散をもつバンドが見出され、金属的で理想的な2次元自由電子系が表面最上の2, 3原子層にだけ形成されていることが明らかにされた。このような電子バンドは結晶内部では存在しないものであり、表面2, 3原子層だけに存在する電子状態である。この表面を低温型の走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察すると、図2(b)に示す像が得られた。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag構造の領域には細かい輝点が周期的に並んでおり、それらは図2(a)に示したAg

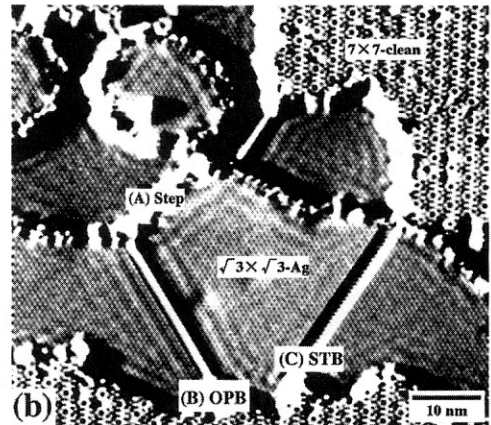
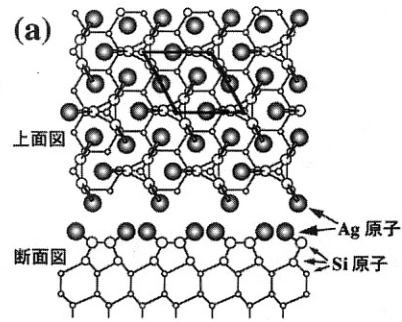


図2 (a)Ag原子が1原子層だけ吸着したシリコン(111)表面の原子配列模式図。Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面構造と呼ばれている。(b)その表面を6 Kで走査トンネル顕微鏡で観察した像。(一部、Ag原子が吸着していない領域があり、 7×7 と呼ばれる清浄表面構造が現れている。)

原子の規則的な配列に対応する。その他に、原子ステップ (A) や境界 (B) 近傍にさざ波のような縞模様が観察される。これこそが、上述の2次元自由電子の波が境界にはね返されてきた定在波なのである。ちょうど防波堤にぶつかった水の波のようである。つまり、この顕微鏡像からも、表面に沿って自由に動ける電子が存在していることがわかる。したがって、この自由電子によって電気伝導度が高まることが予想され、実際に、次に述べるように高い伝導度が検出されている。

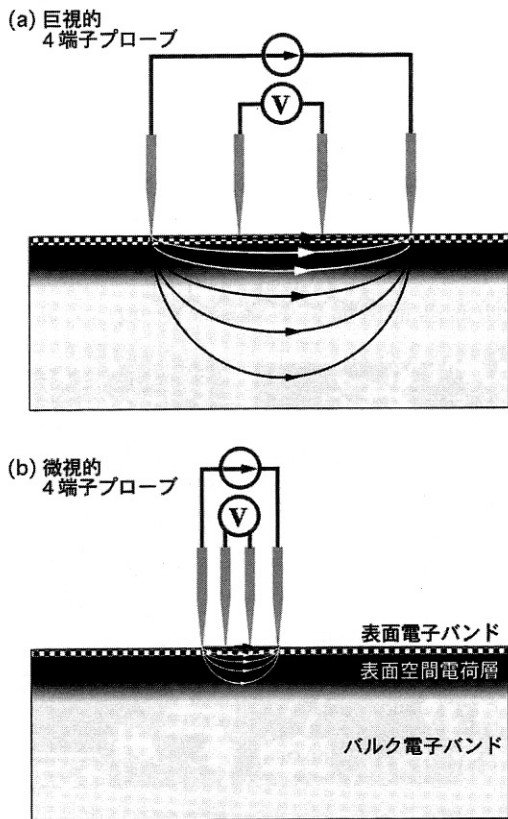


図3 4端子プローブ法による電気伝導度の測定。(a)巨視的、(b)微視的のプローブ法。電流の流れ方を模式的に示した。

3. 表面電気伝導の測定

電気伝導度を測定するには、図3に示す4端子プローブ法が一般的に用いられる。外側の一對の端子から電流 I を試料に流し込み、内側の一對の端子で電圧降下 V を測定すると、試料の電気伝導度 $G = I/V \cdot c$ と求められる。ここで、 c はプローブ間隔や試料の厚さ、幅などに関係する形状因子である。この4端子プローブ法では、プローブと試料との接触抵抗の影響を避け、試料の伝導度そのものを測定することができる。このとき図3に示すように、測定電流は、一般には、(1)表面最上の数原子層に形成された表面電子バンド

だけでなく、(2)表面の下の表面空間電荷層でのバルク電子バンド（バンド彎曲が十分急峻な場合）や、(3)もっと結晶内部のバルク電子バンドにも流れる。そのため、測定された伝導度は、これら三つの伝導チャンネルの寄与の和になる。特に、図3(a)に示すように、プローブ間隔が比較的大きい場合、測定電流の大半はバルク電子バンドを流れてしまうため、表面電子バンドの伝導特性を検出しにくい（表面鈍感モード）。しかし、プローブ間隔を小さくすれば、図3(b)に示すように、測定電流のほとんどが表面近傍のみを流れるようになるだろうから、表面敏感な測定が可能となると予想される。この単純で素朴なアイデアから、微視的な4端子プローブを使うことが、表面電子輸送現象の研究に有効であると考えられている。もちろん、微視的な4端子プローブを使えば、欠陥などを避けて伝導度を測定できるなど、他のメリットもある。

図4は、 $8 \mu\text{m}$ 間隔の4端子プローブをシリコン表面に接触させて伝導度を測定しているときの走査電子顕微鏡（SEM）写真である。このマイクロ4端子プローブは、デンマーク工科大学マイクロエレクトロニクスセンターで半導体微細加工技術を駆使して開発されたもので、それを私たちの研究室の超高真空SEMに組み込んで表面電気伝導度の測定を行っている。その測定の結果、図2に示した1原子層のAg原子が吸着したシリコン表面は、Ag原子が吸着していない清浄なシリコン結晶表面に比べて2桁も伝導度が高いことがわかった。これは、図2に示した表面最上層の2次元自由電子系によることが解析の結果明らかになった。さらに、興味深いのは、微動機構によってこの4端子プローブを表面に平行方向に走査して、原子ステップを跨いで伝導度を測定した場合（図4(b)）と、跨がずに測定した場合（図4(a)）とで伝導度

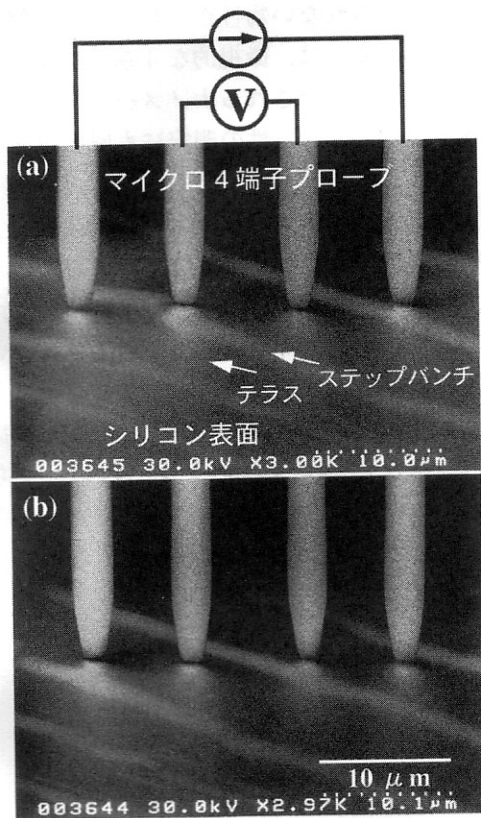


図4 マイクロ4端子プローブが試料のシリコン結晶表面に接触して電気伝導度を測定している時のSEM顕微鏡像。試料表面上でやや明るく見えている帯状の領域に原子ステップが密集している(ステップバンチ)。その間の暗い領域には原子ステップがほとんど無い(テラス)。プローブを横方向に動かして、(a)ではテラス上で、(b)ではステップバンチを跨いで伝導度を測定している。

に大きな差異が検出された。原子ステップが表面電気伝導に及ぼす影響を直接捕らえることに成功したわけで、この測定によって伝導電子の原子ステップでの透過率・反射率を求められる。

さらに微小な間隔を持った4端子プローブによる伝導度測定のため、私たちの研究室では、4本の探針を持った走査トンネル顕微鏡(STM)を開発した。その装置では、4本の鋭い金属針を独立に駆動して位置決めでき、

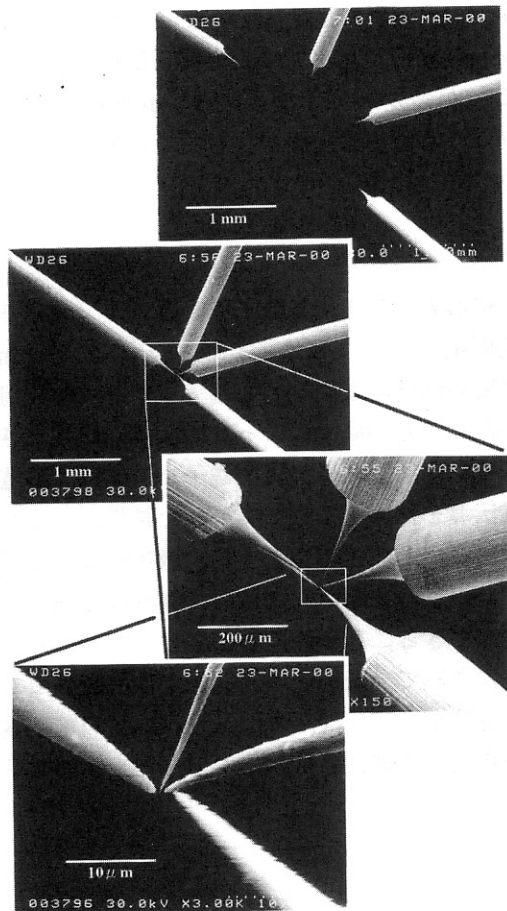


図5 4探針STM装置の探針のSEM像。電解研磨によって尖らせたタンガステン探針。

表面構造の観察と同時に4端子プローブ法による伝導度測定が可能となっている。図5は、その4探針がシリコン表面に接触して伝導度を測定しているときのSEM写真である。図5(a)では、プローブ間隔が1 mm程度であるが、探針を近づけて図5(d)では0.6 μm 程度の間隔になっている。この4探針STM装置による伝導度の測定から、図3に模式的に示したように、プローブ間隔を狭めれば、表面鈍感な測定から表面敏感な測定に移っていくことが実証された。また、プローブ間隔が1 μm での測定で、図3に示した1原子層のAg原子が吸着したシリコン表面

が、Ag原子が吸着していない清浄なシリコン結晶表面に比べて3桁も高い伝導度を示すことがわかった。図4の8 μ m間隔プローブよりもさらに違いが大きくなっていた。

4. おわりに

結晶表面の1, 2原子層を流れる(つまり表面電子バンドによる)電気伝導は、1cm程度の巨視的な間隔の4端子プローブ法を用いた私たちの研究によって、数年前に検出されていた。これは、表面電子バンドによる電気伝導を世界で初めて実証した結果だったわけだが、上に述べたように、微視的な4端子プローブ法を用いれば極めて高感度でそれを検出できることが最近わかってきた。この手法によって、伝導度の温度依存性や磁場中での特性を調べれば、表面電子バンドの電子輸送特性を詳細に明らかにでき、バルクの電子

状態では見られない物性が見出されると信じている。あるいは、微視的な4端子プローブは、表面上に形成されるナノメータスケールの構造などの輸送特性の測定にも威力を発揮するだろう。半世紀前に発明された点接触トランジスタ(図1)でも、半導体結晶表面上に複数の鋭い金属針を突き立てていたわけだが、21世紀が始まろうとしている今また、似たような構造で新たな発展が期待されることになる。しかし、当然のことながら、現在の半導体表面の理解・制御や探針の接触・制御などは、50年前とは比べ物にならないくらい進んでおり、新しい発展が期待される所以である。歴史は進歩をともなっていくと返される。

長谷川 修司 (はせがわ・しゅうじ)
東京大学大学院理学系研究科 助教授。