走査型容量顕微鏡による誘電体/伝導性薄膜観察

内藤 裕一*1・渡部 平司*2

Nano-scale Characterization of Ultra-thin Dielectrics/Conductive Films through Scanning Capacitance Microscopy Studies

Yuichi NAITOU*1 and Heiji WATANABE*2

*1Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

*2Graduate School of Engineering, Osaka University, 1-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

(Received June 11, 2010, Accepted August 2, 2010)

Scanning capacitance microscopy (SCM) techniques to investigate the local electronic properties of the ultra-thin films are presented. In the first part, we show the application of SCM experiments for the high-permittivity (high- k) dielectric thin films. The static capacitance (dC/dZ) images and spatially resolved dC/dZ versus sample bias spectra have revealed the charge distributions within high- k dielectrics. Moreover, the bias stress examination has clearly imaged the charge-trapped region in the high- k stacked dielectrics. In the second part, we have demonstrated that the conductance variation ascribed to the graphene thickness can be probed through SCM measurements. The UHF field transmitted from SCM probe tip induces a local accumulation of carriers just beneath the tip. This causes carrier diffusion over the effective biased area of S_{eff} on graphene films, which can be detected as the increment of dC/dZ signal intensity. These results indicate that our SCM technique provides a valuable method to explore the electronic characteristics of low-dimensional materials with nanoscale resolution.

1. はじめに

情報処理機器の高速化や低消費電力化は、LSIの基本要素デバイスである金属-酸化膜-半導体電界効果型トランジスタ(MOSFET)の微細化により実現してきた。しかし主要構成材料であるSiやSiO₂の物性的な制約から、これまでのようなMOSFETの等比縮小化、いわゆるスケーリング則はデバイス世代を追う毎にその難易度を高めている。そこで現在、MOSFET開発において特に注力されているテーマが、Fig. 1に示す①ソース・ドレイン電極、②ゲート絶縁膜、そして③高移動度チャネル材料であり、その各々についてデバイス/プロセス研究を支援する目的で、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy; SPM)技術を応用した非常に多くの観察技術が提案されている。

まず①に関わる半導体デバイス評価技術は、非常に盛んな研究が行なわれている。ソース・ドレイン電極端の p - n 接合などMOSFET内部のキャリア分布を直接可視化する観察技術があれば、デバイス研究には勿論、プロセス不良解析などを通じて量産技術にも大いに貢献すると期待される。SPM技術を用いた p - n 接合評価については、既に様々な報告がなされており、中には走査型トンネル電流顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)を用いて、 p - n 接合近傍で個々のドーパント原子の分布位置を観察した報告例もある¹⁾。STMを用いたこの手法は観察技術として空間分解能や感度の面ではほぼ極められているといってよく、今後はtest-elementary-group (TEG)など試作デバイスの設計手法と組み合わせた応用が期待される。一方、不良解析などでは

Fig. 1 Schematic structure of MOSFET and experimental target of SCM measurements.

実デバイスにより近い構造の試料を観察するために、STMにくらべてより簡便な測定技術も望まれており、それらの候補としては走査型広がり抵抗顕微鏡(Scanning Spreading Resistance Microscopy; SSRM)²⁾や走査型容量顕微鏡(Scanning Capacitance Microscopy; SCM)などが挙げられる。さらに近年では、このSCMを用いた上記②及び③への応用に関する論文発表が増えつつある。本稿では、薄膜材料を対象としたSCMの測定手法について主に紹介する。

ここで②の背景について説明すると、スケーリング則により2 nm以下まで極薄膜化したSiO₂ゲート絶縁膜を流れるリーク電流は、デバイスの消費電力や信頼性に深刻な影響を与えるため、SiO₂を置き換える高誘電率(high- k)材料としてHf酸化物(HfO₂)などの金属酸化物の導入が求められている。high- k 材料では、従来のSiO₂やSiONよりも高い誘電率の材料をゲート絶縁膜として用いることで、物理膜厚を厚く保ったまま極薄膜SiO₂を用いた場合と同等以上のデバイス特性が期待される。既に一部のメーカーにおいて最先端LSIへのhigh- k 材料導入は報告されている³⁾が、しかしその特有の物性について必ずしも十分に理解されているわけ

*1 産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門 (〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1)

*2 大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

ではない。例えば、*high-k* 材候補のひとつである HfO_2 はイオン性物質であり、共有結合物質である SiO_2 に比べると、膜中に多くの欠陥が存在する。これらの欠陥は膜中固定電荷や電荷トラップとして働き、ゲート絶縁膜として用いた場合にしきい値電圧のシフト・トラップ媒介のリーク電流・チャネル内キャリアの移動度低下など MOSFET の顕著な特性劣化を招きかねない。従って、デバイス特性の信頼性確保や、また更なる薄膜化などの特性改善を実現するためには、*high-k* 材料の微視的物性に関する知見が必須となる。後述するように、SCM では局所的な容量-電圧 (Capacitance-Voltage; C-V) 特性を見ることができ、半導体基板上の誘電体膜中に存在する電荷トラップなどの観察には相性の良い測定法といえる。

また③の背景について述べると、ワイヤレスデバイスへの応用など MOSFET の高周波スイッチング特性を向上するために、Si にくらべてより高移動度のチャネル材料の導入が期待されている。このため、SiGe/Ge、あるいは GaAs などの異種半導体を Si ベースの LSI へ組み込む研究が集中的に行なわれている。さらにその発展として、単原子層グラファイトであるグラフェンやカーボンナノチューブ (Carbon Nano Tube; CNT) などのナノカーボン材料を、MOSFET のチャネルとして利用する提案もある。特にグラファイトは室温で Si をはるかに超える $\sim 2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ の超高移動度と、極めて低い欠陥密度を持つ⁴⁾ゆえ、チャネル内をキャリアが無散乱走行するバリスティック MOSFET の実現が期待出来る。しかしながら実際にデバイス構造中にチャネルとして組み込むためには、ゲート絶縁膜を挟んでグラフェンを半導体基板の上に貼り付ける必要がある。ゆえにデバイス応用としては、グラフェンそのものの物性だけでなく基板側からの影響も含めた特性を考慮しなくてはならない。例えば、 SiO_2 中に存在する固定電荷が散乱源となってグラフェンのキャリア移動度を劣化させる要因のひとつになっているとの指摘がある⁵⁾。これまで、グラフェンや CNT などの低次元材料の伝導特性は、トランジスタ構造を作りこんでそのデバイス特性から抽出するか、あるいは 4 端子プローブ法などの多端子測定によって評価してきた。しかしマクロなコンタクト電極をグラフェン上に形成した測定では、下地基板中の固定電荷などがグラフェンの移動度を与える局所的な影響を直接評価するのは難しい。そこで SCM を含めた様々な SPM を用いてグラフェン特性の局所的擾乱について評価した論文が近年増加しつつある。本稿の後半では、SCM を用いて SiO_2/Si 基板上のグラフェンの伝導特性を測定する手法について述べる。

2. 測定系について

SCM では、先鋭化された導電性プローブと試料の間の相互作用力を、フィードバック制御によりあらかじめ定めたある一定値に保ちつつ、プローブ-試料間の微小容量を測定する。Fig. 2(a)に、われわれの研究における SCM のブロック図を示す。プローブ-試料間の容量測定には、LC 共振器から構成される容量センサーを用いる。LC 共振器のストリップラインの一部となっている導電性プローブが試料に近づ

Fig. 2 Experimental apparatus and SEM images of SCM probe tip. (a) Schematic setup of SCM. (b) SEM image of typical probe geometry fabricated by FIB milling. (c) SEM image of probe tip apex.¹⁷⁾

くと、プローブ-試料間の負荷容量によって LC 共振器の出力が変化するので、この変化分から間接的に微小容量が測定できる。またプローブ側はグランド電位に落ちているのに対し、試料側にはオフセット直流電圧 (V_{dc}) および変調交流電圧 (V_{ac}) が印加できるようになっている^{6,7)}。

SCM をはじめとする多くの SPM では、導電性プローブとして Au, Pt 等の貴金属を被覆した単結晶 Si 製のカンチレバー型プローブを使用している。これに対して本研究では、Fig. 2(b), (c)の SEM 像に示すように、直径数十 μm のタングステン線材の先端を FIB で同心円状に先鋭化したもの⁸⁾を導電性プローブとして用いている。この加工法によるプローブ先端の曲率半径は、 $\sim 30 \text{ nm}$ 程度である。また、導電性プローブ先端と試料間の相互作用力を検出する力センサーとして高い機械共振特性を持つ水晶振動子 (Tuning Fork; TF) を用いている。TF はプローブ-試料間に働く微弱な力を、自身の共振周波数の変化 (Frequency Shift; Δf) として感知する⁹⁾。本研究の SCM では、 Δf が一定値を保つようフィードバック制御をかけながら、試料表面を走査している。また測定は真空 ($\sim 10^{-4} \text{ Pa}$) 雰囲気下で行った。この Fig. 2(a)の構成による SCM では、一度の走査で表面形状像 (Topo)、プローブ-試料間容量の電圧変調成分像 (dC/dV)^{10,11)}、及び距離変調像 (dC/dZ)^{12,13)}が同時に得られる。ここで dC/dV 信号、 dC/dZ 信号は、Fig. 2(a)のブロック図に示すようにそれぞれ V_{ac} 、及び TF の振動によって変調されたプローブ-試料間容量である。このような構成による SCM の主な利点は、

- ① 導電性プローブを全金属製とすることにより、被覆金属層の剥離等による導電性の劣化が無く、またインピーダンスが低いために微小容量信号の感度が向上した。
- ② 水晶振動子の圧電性を利用するために、従来大半の SPM で必要とされてきたプローブ位置制御用の光学系が不要となる。よって漏れ光などの影響^{14,15)}を排除して完全な暗環境下で測定することが可能である。

の2点である．特に上記②については，光起電力効果によって半導体試料中のキャリア分布が乱されてしまうので， p - n 接合を含んだデバイス構造や電荷トラップなどを観察する際には，暗環境下での測定が特に重要な利点となる．

3. 実験結果および考察

3.1 誘電体薄膜観察

Fig. 3(a)~(c)に，**Fig. 2(a)**の構成の SCM によって等間隔に並んだ p -MOSFET を断面方向から観察した結果¹⁶⁾を，また **Fig. 3(d)~(f)**に p -Si 基板上的極薄 SiO₂ (膜厚 1.8 nm) を観察した結果を示す¹⁷⁾．**Fig. 3(a)**の Topo 像では，表面保護用の層間膜とゲート電極，Si 基板の境界が確認できる．**Fig. 3(b)**の dC/dV 像では，ソース/ドレイン端の p - n 接合が，dC/dV 信号の極性の切り替わる位置として観察できる．そして **Fig. 3(c)**の dC/dZ 像では，dC/dV 像と同様に p - n 接合の近傍で信号強度の変化が見られる．一方，**Fig. 3(d)**の Topo 像では，SiO₂ 表面のマクロラフネスが確認できるが，**Fig. 3(e)**の dC/dV 像では，特に構造らしきものは観察されない．しかし **Fig. 3(f)**の dC/dZ 像では，Topo 像のマикроラフネスに対応したコントラストが見られる．

この dC/dV 像と dC/dZ 像の見え方の差は次のように説明できる．SCM により測定される微小容量は，導電性プローブ・表面酸化膜・Si 基板による点接触の金属-絶縁体-半導体 (metal-Insulator-semiconductor; MIS) 接合の C-V 特性に依存する．従って dC/dV 像は，極薄 SiO₂ を挟んでプローブ直下の Si 基板中に形成されるキャリア空乏層を，外部から印加する交流電界 V_{ac} によって変調することにより得られるため，その空間分解能は Si 基板中のキャリア濃度に依存する．ゆえに p - n 接合のようなキャリアの極性や濃度の変化に対しては dC/dV 像は敏感であるが，下地基板中のキャリア濃度が一定ならばほとんど何も見えない．それに対して，プローブ-試料間の静電容量に相当する dC/dZ 信号には，表面酸化膜の容量である C_{ox} (電圧に依存しない容量成分)

と，プローブ直下の半導体基板中に形成されるキャリア空乏層容量に由来する C_{dep} (電圧に依存する容量成分) の両方が含まれる．下地基板中のキャリア濃度が一定ならば，dC/dZ 像は C_{ox} の変化を，すなわち表面酸化膜厚の変化を検出することができると思われる．また，dC/dZ 像の分解能についてはプローブ先端における電界の集中度，すなわち導電性プローブの先鋭度と試料表面の誘電率に依存するゆえに，dC/dV 像にくらべてより高分解能が期待できる．

また，dC/dZ 像は試料表面の誘電体薄膜だけでなく， C_{dep} をとおしてより下層の Si 基板側の状態も反映する．以下にその一例として，high- k 膜の SCM 観察例を紹介する^{18,19)}．観察に用いた high- k 試料は， p -Si 基板上的 SiO₂ (膜厚 0.5 nm) 上に，Atomic Layer Deposition (ALD) 法により成膜した窒化 Hf シリケート (HfSiON) 膜 (膜厚 2.5 nm) を，さらに成膜後に 1000°C で 30 秒間アニールしたものである．

Fig. 4(a), (b)はそれぞれプローブ-試料間に V_{dc} が 0 V の条件下で測定した high- k 膜の表面形状 (Topo) 像と dC/dZ 像，また同じく **Fig. 4(c), (d)**は下地 Si 基板内のキャリアが蓄積状態となるように V_{dc} を試料側に +2 V 印加して同じ領域を走査したそれぞれ Topo 像と dC/dZ 像である．**Fig. 4(a)**の Topo 像では，HfSiON 膜表面のマикроラフネスが見られるのみであるが，一方，**Fig. 4(b)**の dC/dZ 像では，明らかに Topo 像には見られないコントラストである暗スポット (A, B, C の点線で囲った領域) が観察されている．またさらに，**Fig. 4(a)**と，蓄積条件下で走査した **Fig. 4(c)**の Topo 像ではあまり差は見られないが，蓄積条件下で走査した **Fig. 4(d)**の dC/dZ 像では A, B, C の暗スポットが消失している．

これら電圧印加条件による SCM 測定像の変化は，**Fig. 5** に示すラインプロファイル同士を比較することによってより明らかとなる．**Fig. 4(b)**中の暗スポット A の外縁部を横切る L-L'におけるラインプロファイル (**Fig. 5(a)**)では，電圧条件に対して Topo 像のプロファイルは変化しないが，dC/dZ 像のプロファイルでは，**Fig. 4(b)**の暗スポット A に相当する凹部が蓄積条件下では消失している．一方，M-

Fig. 3 Cross-sectional images for periodically arrayed p -MOSFET simultaneously obtained by SCM: (a) Topography, (b) dC/dV image, and (c) dC/dZ image. And SCM images of ultrathin SiO₂ film: (d) topography image, (e) dC/dV image, and (f) dC/dZ image.

Fig. 4 Topography and corresponding dC/dZ images of HfSiON/SiO₂ dielectrics. (a) topography under $V_{dc} = 0$ V, (b) dC/dZ under $V_{dc} = 0$ V, (c) topography under $V_{dc} = +2$ V, (d) dC/dZ under $V_{dc} = +2$ V. The pairs of (a)-(b) and (c)-(d) were consecutively scanned on the same region.

Fig. 5 Cross-sectional profiles along the lines indicated in Figs. 4. (a) profiles along the line L-L'. Top pair represents the topography profiles (blue: $V_{dc} = +2$ V, light blue: $V_{dc} = 0$ V), and bottom pair shows the dC/dZ profiles (red: $V_{dc} = +2$ V, pink: $V_{dc} = 0$ V). (b) profiles along the line M-M'. Top pair represents the topography profiles (blue: $V_{dc} = +2$ V, light blue: $V_{dc} = 0$ V), and bottom pair shows the dC/dZ profiles (red: $V_{dc} = +2$ V, pink: $V_{dc} = 0$ V).¹⁸⁾

M'におけるラインプロファイル (Fig. 5(b)) においては、矢印で示すように蓄積条件下では Topo 像のほうで暗スポット A の中心に相当する位置に高さ 1 nm 程度のシャープな凸部が生ずる。

局所 C-V 測定により、より詳細に膜中電荷分布に関する知見が得られる。プローブの位置を固定して、 V_{dc} を掃印しながら dC/dZ 信号の変化を測定した結果 (dC/dZ-V カーブ) を **Fig. 6(a)** に示す。暗スポット A, B, C での dC/dZ-V カーブは、その他の場所 (D, E, F) での dC/dZ-V カーブに比べてその電圧依存性の傾きは大きい。また、暗スポットの中心部で測定された dC/dZ-V カーブでは、矢印で示すように不連続な“飛び”が見られる。この不連続点は、**Fig. 6(b)** に示すように、電圧掃印方向に対してヒステリシスを持つが、一方暗スポット以外で測定した dC/dZ-V カーブには、そのような変化は見られない。

これらの結果をまとめると、試料中の電荷分布は **Fig. 7** のように説明できる。まず、蓄積条件下では dC/dZ 像の暗スポットが消失することから、これらの暗スポットは C_{dep} の不均一な空間的広がりによって生ずることがわかる。すなわち、暗スポットでは、high- k 膜である HfSiON 膜中に正の固定電荷が凝集して分布しているために、局所的に下地 Si 基板側が空乏化していると考えられる。また、dC/dZ-V カーブの電圧依存性の差から、暗スポットでは HfSiON 膜の下地膜である SiO_2 と Si 基板の間に界面電荷が存在すると考えられる。さらに、暗スポット中心部では HfSiON 膜表面近傍の非常に浅い領域に電子トラップが存在していることがわかる。これは複数の結果から確認出来る。まず、**Fig. 6(a)** に示した暗スポットの中心部 (A, B, C) における dC/dZ-V カーブの不連続点は、 V_{dc} の増大に伴い dC/dZ 信号が増える方向に変化している。また、**Fig. 6(b)** に見るようにこの不連続点はヒステリシスを持つことから、可逆過程であることがわかる。よって、SCM の導電性プローブと HfSiON 膜中の電荷トラップの間で電子が行き来した結果、下地 Si 基板の C_{dep} が変化してこのような dC/dZ-V カーブの不連続点として観察されたと説明できる。さらに、**Fig. 5(b)** に示したように、 V_{dc} を試料側に +2 V 印加した蓄積条

Fig. 6 Spatially resolved dC/dZ-V spectra. (a) dC/dZ-V spectra scanned at center of dark-spots labeled A (pink), B (red), and C (brown), and relative bright-contrasted region of D (light blue), E (blue), and F (deep blue), as indicated in Fig. 4(b). (b) dC/dZ-V spectra scanned at dark-spot region (blue) and at bright-contrasted region (red).¹⁸⁾

Fig. 7 Schematic illustration of charged defects within high- k dielectrics. At dark-spot region, positive fixed charges and electron trap sites are distributed within HfSiON, and interface trap charges also exist between SiO_2 underlayer and Si substrate.¹⁸⁾

件下の測定では、Topo 像で暗スポットの中心部のみが選択的に凸となっている。さきにも述べたように、導電性プローブと試料の間の相互作用力は、水晶振動子の共振周波数の変化として感知され、フィードバック制御によって一定値に保たれている。ここで、プローブ-試料間の相互作用力 F_{all} は、プローブが HfSiON 膜表面から受ける抗力 ($F_{repulsive}$) と、HfSiON 膜中の固定正電荷による静電引力 ($-F_{attractive}$) の和 ($F_{repulsive} - F_{attractive}$) となる。プローブから HfSiON 膜中の電荷トラップへ電子が注入されると、 $F_{attractive}$ が減少するのでその分 F_{all} がわずかに増える。すると F_{all} を一定に保つようフィードバック制御によってプローブ-試料間のギャップは広がるので、電子の注入ポイントは Topo 像で凸に見えるというわけである。

さらに、電子の注入量とトラップ位置を見積もることも可能である^{20,21)}。まず、水晶振動子のバネ定数と共振周波数変化による力学解析から、 F_{all} の変化量は

$$\Delta F_{all} = 2k \Delta f / f_0, \quad (1)$$

として見積もることが出来る。ここで、 k は水晶振動子のバネ定数 (8000 N/m)、 f_0 は水晶振動子の共振周波数 (31 kHz)、 Δf は水晶振動子の共振周波数変化 (100 mHz/nm) であり、 $\Delta F_{all} \sim 5.2 \times 10^{-2}$ N/m という値が得られる。一方、電子の注入による $F_{attractive}$ の減少分は、静電場解析によって

$$\Delta F_{attractive} = \frac{q^2 r}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_{eff}^2} \times \frac{3z^2 + r^2 - l^2}{(z^2 + l^2 - r^2)^3} - \frac{q V_b r}{\epsilon_{eff}} \times \frac{l^2 - 2z^2}{(z^2 + l^2)^{2.5}}, \quad (2)$$

$$z = r + a + d, \quad (3)$$

$$\epsilon_{eff} = (\epsilon_{ox} + 1) / 2, \quad (4)$$

として見積もることが出来る。ここで、 q は注入電荷量、 d は HfSiON 膜表面から電荷トラップまでの深さ、 l は電荷トラップとプローブ先端までの横方向の距離 (プローブがトラップの直上に来たときに電荷移動が起こると考えられるので $l=0$)、 r は導電性プローブの先端半径 (30 nm)、 ϵ_0 は真空誘電率、 ϵ_{ox} は HfSiON の比誘電率 (10~15)、 V_b は印加電圧、 a は電荷移動が起こる際のプローブから HfSiON 膜表面までの最短縦方向距離 (0) である。 q を $-1e$ 、 $d=4 \text{ \AA}$ とおいた場合、 $\Delta F_{attractive}$ は $\sim 5.0 \times 10^{-2}$ N/m となり、先に見積もった ΔF_{all} とほぼ等しい値が得られる。すなわち、暗スポットの中心部では、表面から $4 \text{ \AA}$ 程度の極めて浅い領域に電子トラップが存在し、導電性プローブからトラップへ 1 個の電子が注入された結果、下地 Si 基板の C_{dep} がわずかに変化して Fig. 6 に示すような $dC/dZ-V$ カーブの不連続点として観察された、と解釈できる。

ここで紹介したような SCM による局所 C-V 測定は、high- k 膜以外の他の材料系の評価にも応用されており、例えば単一 InAs 量子ドット²²⁾や Ge 量子ドットのエネルギー準位について議論した論文²³⁾、さらには極低温雰囲気 SCM によって単一ドナー-アクセプター原子のエネルギー準位を測定した論文²⁴⁾なども報告されており、離散的なエネルギー準位を評価する有力な評価手法となっている。

一方別の応用として、プローブ側から電荷注入すること

Fig. 8 (a) Schematic illustration of bias-stress experiments. (b) Schematic view of charge injection from SCM probe to the high- k film. (c) Topography image, and (d) corresponding dC/dZ image of high- k film after charge injection.²⁵⁾

で、誘電体膜中に分布する電荷トラップへの『書き込み』を行なうことも出来る。Fig. 8 は、TiO₂/HfSiO₂/SiO₂ という 3 層構造の積層型 high- k 膜について、SCM によって電荷注入実験をおこなった結果である²⁵⁾。実験では、Fig. 8(a)の模式図に示すように、まず試料表面の走査領域の中心部に、一定値の V_{dc} 印加でストレスをかけ、その後 0 V に戻してストレス未印加領域を含めた全体を走査する。この場合、Fig. 8(b)に模式的に示すように、積層 high- k 膜中に分布する電荷トラップに SCM プローブから電子が注入された結果、基板である p -Si がストレス印加領域において局所的に蓄積状態となる。そのような測定を行なった結果を、Fig. 8(c)および(d)に示す。Fig. 8(c)の Topo 像では high- k 膜表面にはほとんど何の変化も見られないが、一方対応する Fig. 8(d)の dC/dZ 像では、中央のストレス印加領域が明コントラストとして、すなわち局所蓄積の結果周囲のストレス未印加領域にくらべてプローブ-試料間容量がより大きく観察されている。我々は積層型 high- k 膜のプロセス条件に対応してこのような測定を行なうことにより、電荷トラップ分布のアニール温度依存性について検討した。またこのような測定はもっとも初期の SCM 実験において Si 酸窒化膜に対してメモリ応用を意識して行なわれており²⁶⁾、近年でも SCM の発展形である走査型非線形誘電率顕微鏡 (Scanning Nonlinear dielectric Microscopy; SNDM) を用いて強誘電体薄膜に対して行なうことにより、超高密度記録ストレージデバイスへの応用を探索した例がある²⁷⁾。

以上紹介したように、SCM によるミクロな観察では、半導体基板上の誘電体薄膜中に存在する電荷分布を評価できるようになっており、成膜プロセスの最適化やデバイス特性への影響を考察する有力な手掛かりになると期待される。また今後の発展としては解析手法の充実と分解能の向上が見込ま

れる．前者については例えば誘電体薄膜の膜厚や誘電率の絶対値の見積りに関する手法が近年多くの論文で議論されている²⁸⁻³¹⁾．さらにその応用として，プローブ-試料間容量測定によってフォースカーブを更正する手法も提案されている³²⁾．また後者については，SNDMにおいて一部の試料の観察で原子・分子分解能まで得られており³³⁻³⁵⁾，空間分解能の展望について心強い結果を示している．

3.2 伝導性薄膜観察

前節では，SCMを用いた誘電体薄膜評価について解説した．一方，新たな応用として，半導体ナノワイヤなど低次元材料の伝導特性をSCMやそのバリエーションにより評価する試みについていくつかの提案がなされている³⁶⁻³⁸⁾．本節では，SiO₂/Si基板上のグラフェンをSCM測定した結果と，その解釈について述べる．

Fig. 9(a)に，SCMによるグラフェン観察の実験配置図を示す．SCM自体はFig. 2(a)に示したものと同一の測定系である．バルクグラファイトからへき開法によって分離されたグラフェンは，低抵抗Si基板上の十分な厚み（膜厚300 nm）を持つSiO₂膜上に配置されており，ゆえにバックゲートであるSi基板からグラフェンはSiO₂膜によって電気的に分離されている．**Fig. 9(b)**，**(c)**に，グラフェンのSCM測定結果を示す．Fig. 9(b)に示すTopo像では，ちょうど画像の中央部に縦方向に走る一段のステップが見える．そのステップの左側（Region-I）と右側の領域（Region-II）では，ともにその表面には皺状のマイクロラフネスが観察される．ここで，Region-Iは2層グラフェン(Bilayer Graphene: BLG)，Region-IIは多層グラフェン (Few-layer Graphene: FLG)である．一方，Figs. 9(c)のdC/dZ像では，明瞭な2段階のコントラストが見られる．**Fig. 9(d)**に示すラインプロファイルL-L'では，Topo像のステップとdC/dZ像のコントラストの対応がはっきり判る．Topo像の断面プロファイルから，Region-Iに対してRegion-IIがおおよそ2 nm程度高いことがわかる．これは単層グラフェンの膜厚が4~5 Åであることを考慮すると，Region-IIのFLGでは6~7層程度のグラフェンが積層していると考えられる．一方，dC/dZ像のラインプロファイルでは，Region-II側がRegion-I側よりも明コントラスト，すなわちプローブ-試料間容量はFLG側がBLG側より大である，という結果を示している．

Fig. 9(b)，(c)に示すグラフェンのSCM測定の結果は，何を意味しているのだろうか？ 詳細な考察は未だ整理しきれていないが，最近報告されたSCMを用いた単層グラフェンの移動度測定に関する論文³⁹⁻⁴¹⁾を元にとすると，少々荒っぽいが以下のような解釈が考えられる．まず，2.でも述べたように，SCMでは導電性プローブがLC共振器から構成される容量センサーの一部となっている．このLC共振器は，~1 GHz程度の高周波（Ultra-high Frequency: UHF）で発振しており，ゆえに導電性プローブを通じて試料側にUHF電界が伝播されている．**Fig. 10**にグラフェン試料表面におけるUHF電界の広がり方を模式的に示す．ここで，導電性プローブから伝播したUHF電界は，グラフェン中にキャリアを誘起し，プローブの直下にある広がりを持ったキャリア分布（Fig. 10中に S_{eff} と記した影のついた領域）を形成

Fig. 9 (a) Structure of graphene sample on SiO₂/Si substrate and schematic diagram of our SCM measurement. (b) Topographic image, and (c) corresponding dC/dZ image of FLG sheet. The imaging area was 2 × 2 μm², and the scale bars in (d) and (e) are 400 nm. (d) Cross-sectional profiles of topography (blue) and dC/dZ (red) along L-L' in (b) (c).

Fig. 10 Schematic illustration of SCM probe tip on graphene sample, depicting the induced carrier distribution as S_{eff} .

する．この S_{eff} は，非定常状態にあるキャリア分布であり，その広がり方は次のように表わされる．

$$S_{eff} = \pi \times L_d^2 \quad (L_d: \text{グラフェン中におけるキャリアの平均自由行程長}), \quad (5)$$

すなわち，この S_{eff} を測定できれば，グラフェン中の平均自

由行程長を見積もることが可能となる．またさらに平均自由行程長からフェルミ波長やキャリア移動度などの伝導特性に関わる物理量を求めることも可能である．

一方，この S_{eff} は容量測定から見積もることができる．導電性プローブ/グラフェン/ SiO_2/Si 基板全体の容量 (C_{all}) は，次のように近似的に表わすことが出来る．

$$C_{all} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2} S_{eff}}{d}$$

(d ; 下地 SiO_2 膜厚, ϵ_0 ; 真空誘電率, ϵ_{SiO_2} ; SiO_2 の比誘電率), (6)

つまり，Fig. 9(c) の dC/dZ 像は，FLG 側の C_{all} は BLG 側の C_{all} よりも大きいという結果を示している．これは上述の S_{eff} の差，つまり FLG と BLG の平均自由行程長による広がりの違いを反映していると思われる．たしかに FLG と BLG の移動度の違いを考えると，もっともらしい解釈である．

ただし実際の系はもう少し複雑で，導電性プローブは TF によって試料面に対して垂直方向に振動しているために，プローブ-試料間の空隙の影響や，またグラフェン自身が持つ容量 (Quantum capacitance)⁴²⁾ の影響も考慮しなくてはならない．実験による C_{all} の抽出と，その定量解析が今後の最大の課題であるが，理論計算や 3 次元電界シミュレーションとの併用により解決できると考える．

従来，グラフェンや CNT，ナノワイヤなどの導電性低次元材料の電気特性の評価は，電流測定 AFM (Conductive-AFM: C-AFM) や STM によって行なわれてきた．C-AFM, STM とともに測定に際してはコンタクト電極を試料上に形成する必要があるが，CNT やグラフェン上に良好なオーミック特性を持つコンタクト電極を形成することは難しく，測定上の大きな制約となっている．またコンタクト電極形成時のダメージやレジスト残渣などの表面汚染などの外因的な影響によって，材料本来の物性が見え難くなるという問題も指摘されている⁴³⁾．これらに対してここで紹介した SCM による測定は，Fig. 9(a) に示すように試料上にコンタクト電極を形成する必要は無いので，従来手法に比べて測定上の制約は少ない，という長所が挙げられる．またグラフェンではキャリア密度やキャリア極性は印加電圧によって大きく変化するが，導電性プローブ側から DC オフセット電圧を印加して S_{eff} を測定すれば，移動度のキャリア密度・極性への依存性も比較的簡単に評価できると思われる．実験の蓄積による今後の発展が望まれる．

4. ま と め

先鋭化した金属線材を導電性プローブとした SCM による，誘電体薄膜測定手法について解説した．Topo 像， dC/dZ 像，および局所 C-V 測定を組み合わせることにより，誘電体膜中の電荷分布を評価できることを示した．またグラフェンの伝導特性を SCM により評価する試みについて述べた．本稿で報告した応用以外にも，例えば GaN ⁴⁴⁾ や ZnO ⁴⁵⁾ など非 Si 系半導体材料へのキャリアドーピング評価や，さらには Fig. 2(a) に示したものとほぼ同様の測定系を，極低温雰囲気・強磁場中に導入して量子ホール系のエッジ状態を

測定しようという試みも報告されている^{46,47)}．このような SCM をはじめとする顕微分光技術をもとにした基礎材料物性の精密な議論が，新世代のエレクトロニクス技術の基盤となると信ずる．

謝辞

本稿で紹介致しました研究の一部は，筆者（内藤）が NEC シリコンシステム研究所に在職中に行了ないました．有意義な御助言と議論を頂きました，元 NEC シリコンシステム研究所の大久保紀雄博士に深謝致します．

〔文 献〕

- 1) M. Nishizawa, L. Bolotov and T. Kanayama: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 122118.
- 2) L. Zhang, K. Ohuchi, K. Adachi, K. Ishimaru, M. Takayanagi and A. Nishiyama: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 192103.
- 3) <http://www.intel.co.jp/jp/intel/pr/press2007/070129.htm>
- 4) E. H. Hwang, S. Adam and S. Das Sarma: Phys. Rev. Lett., **98** (2007) 186806.
- 5) K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita and A. Toriumi: Appl. Phys. Express, **2** (2009) 025003.
- 6) Y. Naitou and N. Ookubo: Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 2131.
- 7) Y. Naitou, A. Ando, H. Ogiso, S. Kamiyama, Y. Nara, K. Nakamura, H. Watanabe and K. Yasutake: Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 252908.
- 8) K. Akiyama, T. Eguchi, T. An, Y. Fujikawa, Y. Yamada-Takamura, T. Sakurai and Y. Hasegawa: Rev. Sci. Instrum., **76** (2005) 033705.
- 9) F. J. Giessibl: Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 1470.
- 10) L. Vines, E. Monakhov, B. G. Svensson, J. Jensen, A. Hallén and A. Y. Kuznetsov: Phys. Rev. B, **73** (2006) 085312.
- 11) K. M. Wong, W. K. Chim, K. W. Ang and Y. C. Yeo: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 153507.
- 12) J. J. Kopanski and S. Mayo: Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 2469.
- 13) K. Goto and K. Hane: J. Appl. Phys., **84** (1998) 4043.
- 14) C. C. Leu, C. H. Chien, C. Y. Chen, M. N. Chang, F. Y. Hsu, C. T. Hu and Y. F. Chen: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 092906.
- 15) J. Smoliner and W. Brezna: Rev. Sci. Instrum., **78** (2007) 106104.
- 16) Y. Naitou and N. Ookubo: Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 1848.
- 17) Y. Naitou, A. Ando, H. Ogiso, S. Kamohara, F. Yano and A. Nishida: Jpn. J. Appl. Phys., **47** (2008) 1056.
- 18) Y. Naitou, A. Ando, H. Ogiso, S. Kamiyama, Y. Nara, K. Yasutake and H. Watanabe: J. Appl. Phys., **101** (2007) 083704.
- 19) 内藤裕一，安藤 淳，小木曾久人，神山 聡，奈良安雄，安武 潔，渡部平司：顕微鏡 **43** (2008) 287.
- 20) R. Ludeke and E. Cartier: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 3998.
- 21) J. M. Sturm, A. I. Zinine, H. Wormeester, B. Poelsema, R. G. Bankras, J. Holleman and J. Schmitz: J. Appl. Phys., **97** (2005) 063709.
- 22) J. Smoliner, W. Brezna, P. Klang, A. M. Andrews, and G. Strasser: Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 092112.
- 23) K. M. Wong: Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 085002.
- 24) I. Kuljanishvili, C. Kayis, J. F. Harrison, C. Piermarocchi, T. A. Kaplan, S. H. Tessmer, L. N. Pfeiffer and K. W. West: Nature Phys., **4** (2008) 227.
- 25) Y. Naitou, H. Arimura, N. Kitano, S. Horie, T. Minami, M. Kosuda, H. Ogiso, T. Hosoi, T. Shimura and H. Watanabe: Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 012112.
- 26) R. C. Barrett and C. F. Quate: J. Appl. Phys., **70** (1991) 2725.
- 27) Y. Cho, K. Fujimoto, Y. Hiranaga, Y. Wagatsuma, A. Onoe, K. Terabe and K. Kitamura: Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 4401.
- 28) G. Gomila, J. Toset and L. Fumagalli: J. Appl. Phys., **104** (2008) 024315.

- 29) K. Lai, W. Kundhikanjana, M. A. Kelly and Z. X. Shen: Appl. Phys. Lett., **93** (2008) 123105.
- 30) A. Guadarrama-Santana and A. García-Valenzuela: Rev. Sci. Instrum., **80** (2009) 106101.
- 31) Y. Naitou, A. Yasaka and N. Ookubo: J. Appl. Phys., **105** (2009) 044311.
- 32) Y. Naitou, H. Ogiso and N. Ookubo: Appl. Phys. Lett., **94** (2009) 083104.
- 33) Y. Cho and R. Hirose: Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 186101.
- 34) S. Kobayashi and Y. Cho: J. Vac. Sci. Technol. B, **28** (2010) C4D18.
- 35) N. Kin and Y. Cho: J. Appl. Phys., **107** (2010) 104121.
- 36) J. J. M. Law, S. A. Dayeh, D. Wang and E. T. Yu: J. Appl. Phys., **105** (2009) 014306.
- 37) M. Bockrath, N. Markovic, A. Shepard and M. Tinkham, L. Gurevich and L. P. Kouwenhoven, M. W. Wu and L. L. Sohn: Nano Lett., **2** (2002) 187.
- 38) K. Lai, H. Peng, W. Kundhikanjana, D. T. Schoen, C. Xie, S. Meister, Y. Cui, M. A. Kelly and Z. X. Shen: Nano Lett., **9** (2009) 1265.
- 39) F. Giannazzo, S. Sonde, V. Raineri and E. Rimini: Nano Lett., **9** (2009) 23.
- 40) S. Sonde, F. Giannazzo, V. Raineri and E. Rimini: J. Vac. Sci. Technol. B, **27** (2009) 868.
- 41) F. Giannazzo, S. Sonde, V. Raineri and E. Rimini: Appl. Phys. Lett., **95** (2009) 263109.
- 42) J. Xia, F. Chen, J. Li and N. Tao: Nat. Nanotechnol., **4** (2009) 505.
- 43) M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer and E. D. Williams: Nano Lett., **7** (2007) 1643.
- 44) J. Sumner, R. A. Oliver, M. J. Kappers and C. J. Humphreys: J. Appl. Phys., **106** (2009) 104503.
- 45) B. Wang, J. Min, Y. Zhao, W. Sang and C. Wang: Appl. Phys. Lett., **94** (2009) 192101.
- 46) A. Baumgartner, M. E. Suddards and C. J. Mellor: Rev. Sci. Instrum., **80** (2009) 013704.
- 47) M. E. Suddards, A. Baumgartner, C. J. Mellor and M. Henini: Physica E, **40** (2008) 1548.