CENTER NEWS センターニュース
Vol.29 No.3, 2010
109
九州大学中央分析センター

分析機器解説シリーズ(109)
◆走査型プローブ顕微鏡を用いたナノスケール電気特性評価 … P1
株式会社東陽テクニカ 分析システム営業部 相蘇 亨
◆平成21年度 中央分析センター（筑紫地区）装置利用状況 … P6
◆平成21年度 中央分析センター伊都分室 利用状況 …… P7
◆平成21年度 産学官連携支援事業補助事業報告 …… P8

分析機器解説シリーズ(109)

走査型プローブ顕微鏡を用いたナノスケール電気特性評価

株式会社東陽テクニカ 分析システム営業部 相蘇 亨

1 はじめに

走査型プローブ顕微鏡（SPM：Scanning Probe Micrscope）技術は、1982年の走査型トンネル顕微鏡（STM：Scanning Tunneling Microscopy）の発明及び1986年の原子間力顕微鏡（AFM：Atomic Force Microscopy）の発明に始まり現在に至るまで、ナノ領域での表面観察ツールとして広く世界的に普及してきた。このAFMを形状観察だけでなく物性解析ツールに応用しようと、今まで無数の応用技術が発明されてきた。その中でも代表的なのが、走査型ケルビンフォース顕微鏡（KFM）や走査型キャパシタンス顕微鏡（SCM）といった電磁気学的手法で物性解析する技術である。これらは半導体デバイス分野や材料科学分野などの様々な分野で広く利用されてきたが、それぞれに長所と短所があり、特に微細化が進む半導体分野においては、検出感度や面分解能、定量性・安定性の面で今でもなお多くの課題がある。そこで電子計測とナノテク計測の両分野で定評のある米国Agilent Technologies社は、この電気特性評価に特化したSPM機能を世界に先駆けて開発した。ここではAFMの基本原理に加え、高分解能KFMと走査型マイクロ波顕微鏡（SMM：Scanning Microwave Microscopy）について詳しく紹介する。

2 AFM基本原理について

AFMは図1に示すように、数nmまで先鋭化した探針を先端に形成した板バネ（カンチレバーと称される）を使い、非常に弱い力を保ったまま表面をなぞり形状測定するツールである。このような弱い力はこのカンチレバーの反り量をモニタリングすることで制御される。反り量をモニタするには、図2に示すようにレーザ光をカンチレバー背面に当て、その反射光を4分割フォトディテクタで捉え、微小な反り量の変化を検出す

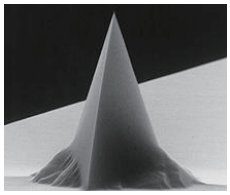


図1 カンチレバー先端のSEM像

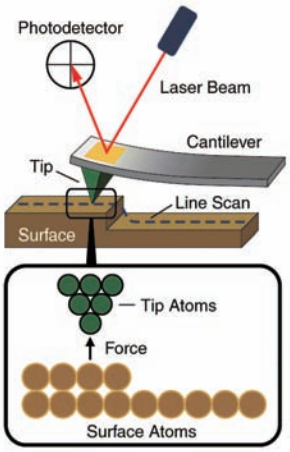


図２　AFM における形状測定の原理

るのである。この方式をコンタクトモードと呼ぶが、カンチレバーを振動させながらさらに弱い力で制御しながらイメージングするACモードもある。

AFMの一般的な装置構成としては、図2に示すようなレーザ、フォトディテクタに加え、カンチレバーを微小駆動させる為のピエゾ素子がXYZ軸用に組み込まれている。XY軸ピエゾはスキャンに用いられるが、Z軸ピエゾは探針－試料間に働く力を一定に保つようにフィードバック制御される。表面形状像として表示される信号は、実はこのZ軸ピエゾに印加している電圧を長さスケールに変換したものである。

市販AFMは多種多様であるが、Agilent Technologies社製AFMの特長は図３に示すように汎用型、環境制御型、大型試料用などに応じて筐体を選択でき、スキャナ自体は共通な為、用途に応じて組合わせるモジュール構造になっている。

図３　（左上）汎用型 5420、（右上）大型試料用 5600
（左下）環境制御型 5500、（右下）AFM スキャナ

3　KFMについて

3.1　KFMの動作原理

KFMとは、ケルビン法という測定技術をAFMに応用したものである。ケルビン法とは、２枚の異種金属製電極からなるコンデンサを振動させ、そのときの電荷の移動をキャンセルするように両電極間に印加されているバイアス電圧から、両電極間の仕事関数の差（接触電位差と呼ぶ）を測定する手法である。KFMでは、カンチレバーと試料間の接触電位差を表面電位像としてイメージングする。仕事関数とは、真空準位とフェルミ準位のエネルギー差であり、ある物質内部の電子を外の真空領域に追い出すのに必要なエネルギーと定義されている。

KFM動作時のカンチレバーと測定対象物のバンド図の変化を図４に示す。例えば図４（a）のように互いに仕事関数の異なる金属製カンチレバーと半導体試料を図４（b）のように電気的に接触させると、両者のフェルミ準位が揃おうとするため半導体側のバンドが曲がり、電子が接触界面に集まってそこに接触電位差が生じる。KFMでは、図４（c）のように界面に集まった電荷間に働く静電気力をカンチレバーで検出し、その静電気力をキャンセルするように両者間にDC電圧を印加する。その印加したDC電圧が表面電位像としてイメージングされる。

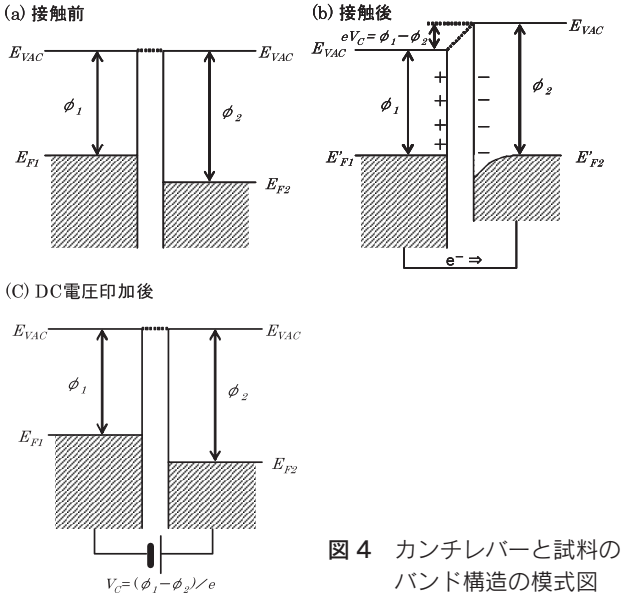


図４　カンチレバーと試料のバンド構造の模式図

一般的に市販されているKFMは振幅変調方式で、上記で述べた静電気力を、カンチレバーの振動から直接検出する。具体的には図５に示すように探針－試料間

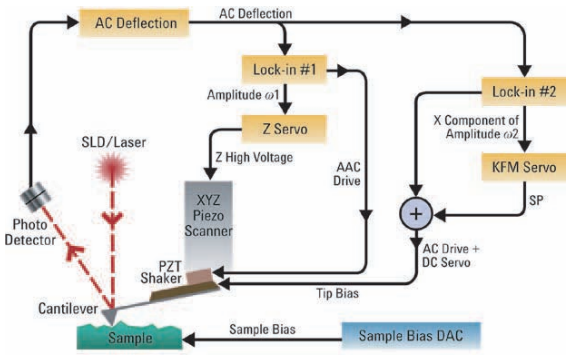


図５　振幅変調 KFM ブロック図

にAC電圧を印加し、そのAC電圧周波数に同期した成分だけをロックイン検出する。そのロックイン検出した信号がキャンセルされるようにDC電圧を探針に重畳させる。

3.2　KFM測定例

実際の測定例を図6～8に示す。

用途としては、金属・半導体接合界面の仕事関数分布、動作中電子デバイス表面の電位勾配、トナー等の帯電分布観察など多岐にわたる。

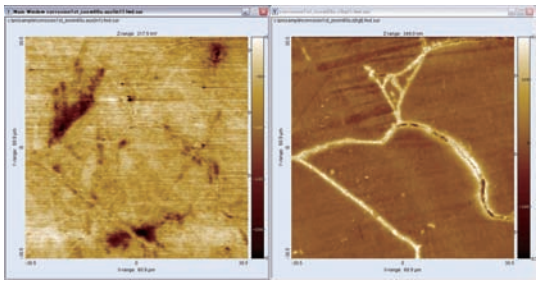


図6　腐食した合金表面の形状（右）と表面電位像（左）

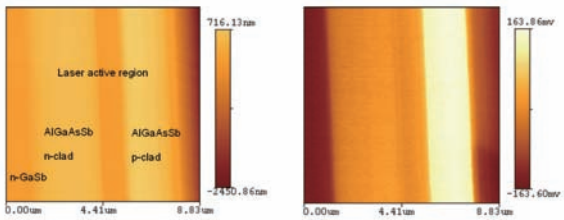


図7　化合物半導体デバイスの形状（右）と表面電位像（左）

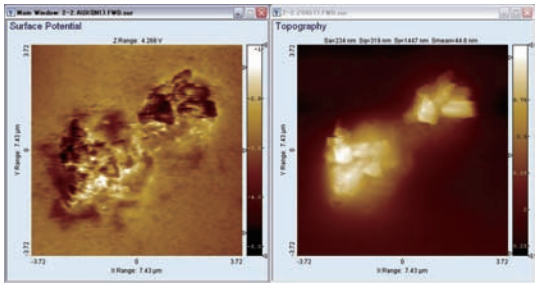


図8　レーザプリンタトナーの形状（右）と表面電位像（左）

3.3　位相変調KFM

次にAgilent Technologies社製AFMの特長である位相変調KFMを紹介する。従来の振幅変調型KFMは静電気力に励起されるカンチレバーの微小振動を検出するため、カンチレバーが硬い場合や電位差が小さい場合に検出感度が足りず、接触電位差が文献値に比べ小さめに出る傾向があった。また、電場が空間的に広がっていることから面分解能に限界があるなどの制限もあった。それらを克服するのに位相変調型KFMは最も効果的である。図9にブロック図を示す。

この方式は、位相信号の中に含まれる静電気力成分

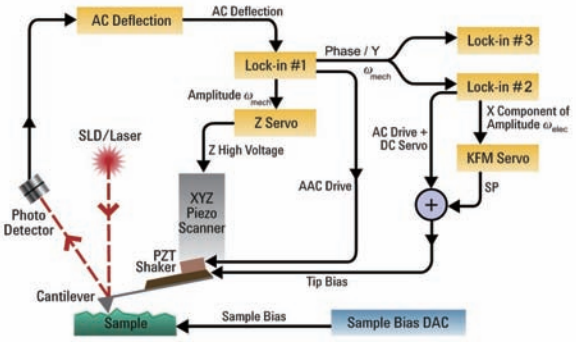


図9　位相変調KFMブロック図

を取り出し、この成分をキャンセルするようにフィードバック制御する。このときのカンチレバーの変位は以下の式に表される。

$$d = A_{mech} \sin\left(\omega_{mech} t + \varphi + \frac{\delta\omega}{\omega_{elec}} \sin\omega_{elec} t\right)$$

上式の位相成分の最終項δωは静電気力による周波数シフト量を表し、この項は静電気力の力勾配にあたる為、検出感度と面分解能の向上に威力を発揮する[1]。図10にSi基板上に自己組織化した$F_{14}H_{20}$を、従来の振幅変調KFMと位相変調KFMとで比較したデータを表す。

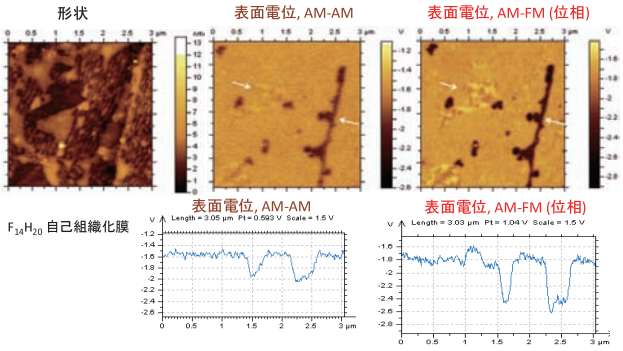


図10　振幅変調KFMと位相変調KFMの比較

4　SMMについて

4.1　SMMシステム概要

SMMは、マイクロ波通信解析に用いられるネットワークアナライザとAFMを組み合わせた画期的な手法で、試料表面のキャパシタンスをはじめとする様々な電気特性のマッピングが可能である。マイクロ波領域の電磁波を使用することにより分解能や定量性に優れ、従来のSCM等で行っていた半導体ドーパント解析はもちろんのこと、誘電体材料や生体サンプルのインピーダンス測定などにも応用可能である。SMMシステムは、ネットワークアナライザ（Agilent Technologies社製PNAシリーズ）とAFM、プローブを含む共振回路系（SMMノーズコーンと称される）から構成されている。GHzオーダーの電磁波がVNAから共振回路を通じて、試料表面

に接触している導電性カンチレバーに伝えられる。このカンチレバーはレシーバとしても機能し、プローブ接触点からの反射波を検出する。つまりSMMは反射係数（S11パラメータ）をスキャンしながら測定することで、トポグラフィ像と同時に試料表面のキャパシタンス像をマッピングすることができる。図11にSMMシステム構成を示す。

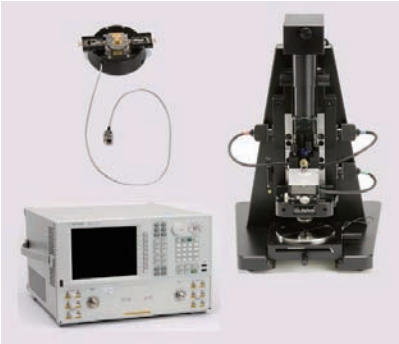


図 11　SMM システム構成

4.2　SMM動作原理

物性解析において、ベクトルネットワークアナライザは誘電体材料や半導体など様々な分野で用いられている[2] [3]が、AFMと組み合わせてナノスケールの物性解析に用いる場合､aF（アトファラッド）オーダーの微小キャパシタンスを測定できるだけの感度が必要になる。ベクトルネットワークアナライザ単体では当然不可能であるが、プローブを含む特殊な共振回路を併用することで、微小キャパシタンス計測が可能になる。

S11パラメータは（$Z_L - Z_S$）／（$Z_L + Z_S$）で表され、図12に示すように50Ω前後が最も高感度である[4]。（Z_L：測定対象インピーダンス、Z_S：特性インピーダンス50Ω）

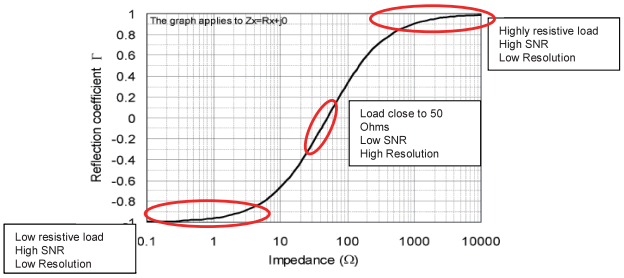


図 12　インピーダンスと反射係数の関係

しかし測定対象物が常に50Ω付近であるとは限らず、探針近傍には極小キャパシタンスつまり高インピーダンスが形成される。そこで図13に示すように、プローブを含む半波長同軸共振器と並列接続された50Ω抵抗によって共振回路を形成し、全範囲のインピーダンス測定が可能になる。

これらに加え、特殊にカスタマイズされた伝送線路

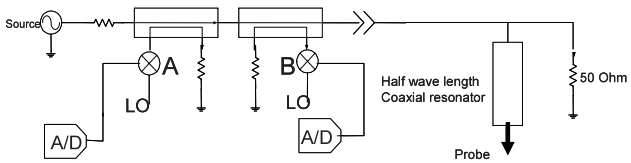


図 13　プローブ周囲のブロック図

を組み合わせることでさらに多くの共振ピークが得られる。このことで感度が大幅に増すだけでなく、周波数選択の自由度も増える。実際の周波数スイープ波形を図14に示す。測定時はこの無数のピークから1つを選択し、試料のキャパスタンス変化を共振ピークのシフトとして捉える。

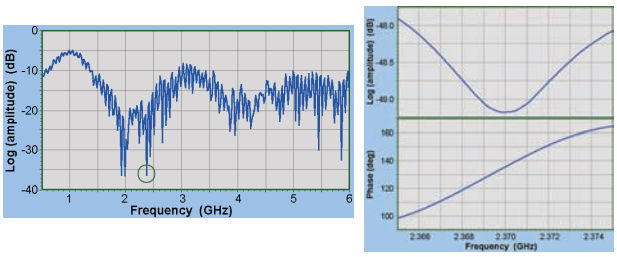


図 14　周波数スイープ波形（0.5 ～ 6GHz）

4.3　キャパシタンス定量測定

SMMは、キャパシタンス校正試料と自動校正アルゴリズムにより、今まで定性的な測定しかできなかったキャパシタンス値の定量測定が可能になった[5]。図15に示すように、同試料は、微小コンデンサが複数形成された構造になっている。

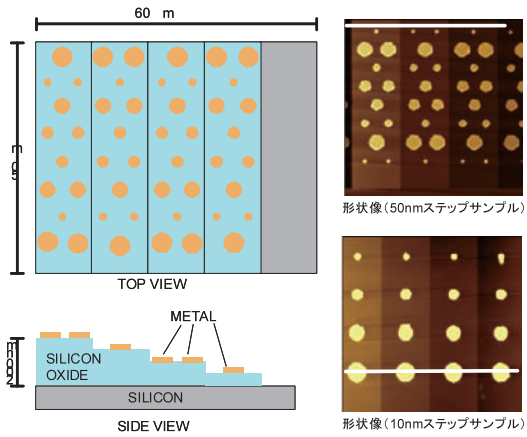


図 15　キャパシタンス校正サンプル（50nm、10nm 段さ）

上図のキャパシタンス値は全て既知である為、測定値とフィッティングすることで、キャパシタンスの校正が可能となる。実際の測定データを図16に示すが、測定値とキャパシタンス値の相関関係が既にリニアであることが見て取れる。

校正後に電極の無い部分の測定結果を図17に示すが、キャパシタンスノイズが約2aFと、微小なキャパシタンス変化を捉えていることがわかる。それだけでなく

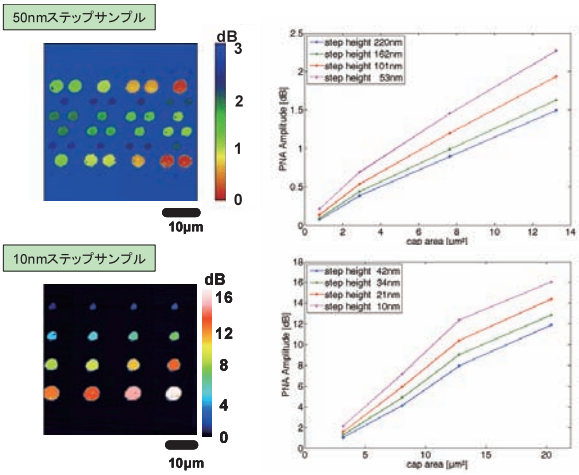


図 16　キャパシタンス値と測定データとの相関関係

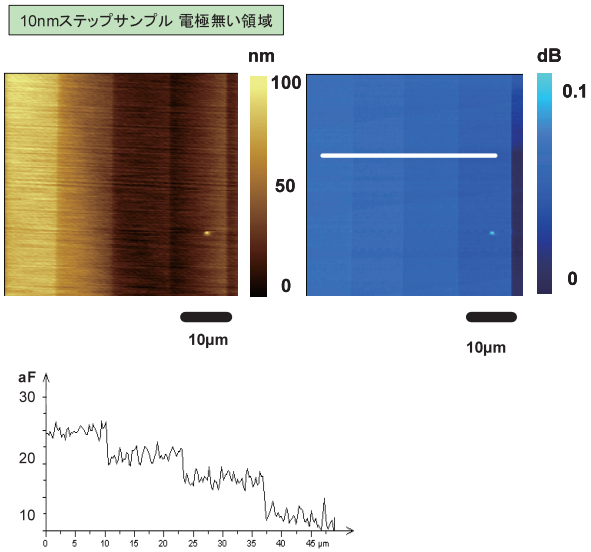


図 17　キャパシタンスノイズレベル測定及び実効先端曲率測定

探針先端の実効的な曲率半径もこのデータから算出することも可能になる。

4.4　固体金属プローブ

SMMでは、一般的な電気測定で用いられる金属コートプローブではなく、特別にカスタマイズされた固体金属プローブ（Pt製）を標準使用する（図18参照）。キャパシタンスの絶対値を測定できるSMMにとって、試料ーカンチレバー間の浮遊容量は大きな誤差要因になる。そこでこの浮遊容量の影響を抑える為、プローブの探針高さが約100μmに設計されている。また、全てPtで作られているため、コーティングの磨耗による値の変化を気にする必要がなく、非常にデータの再現性が良い。

4.5　SMM測定例

SMMは試料のキャパシタンスを測定することが可能であるが、半導体材料の場合、マイクロ波と同時にAC電圧を加えて探針直下の空乏層領域を変化させることで、それをキャパシタンスとして捉え、従来のSCMなどのようなdC／dVの同時測定も可能である。図19にIMEC製ドーパントステップの測定例を示す。

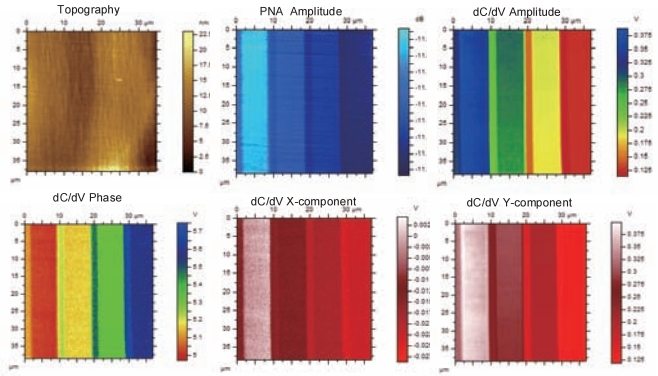


図 19　n 型ドーパントステップ

また、マイクロ波周波数をより高周波に設定することで、インピーダンスとしては下がるので反射係数の変化率は増加する。図20に示すように実際にキャパシタンス感度が向上しているのがわかる。

SMMは図21に示すように、半導体材料に限らずPZTなどの強誘電体材料にも応用可能である。左図ではPZTのグレイン構造が観察されており、右図ではPFMによる分極方向を表すイメージが取得できている。中央図では分極方向の違うグレインごとで誘電率の違いが観察できていると推察される。

また、図22に示すように生体サンプルのインピーダンス分布測定への応用が期待される。PNA Phaseイメージに現れている白い斑点がウイルスと推察され、金パ

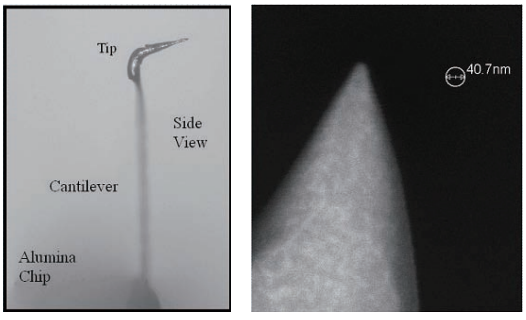


図 18　専用プローブ光顕像（左）、SEM 像（右）

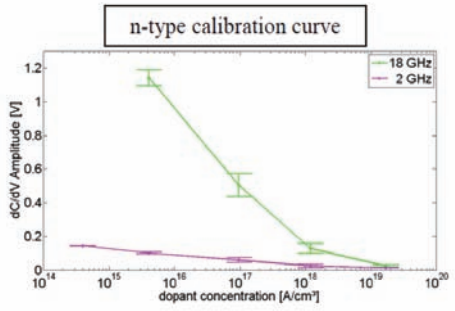
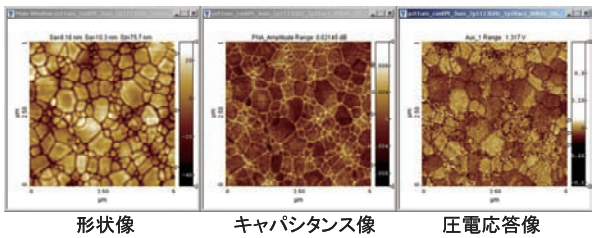


図 20　2GHz と 18GHz でのキャパシタンス感度の比較

ターンとウイルスのインピーダンスの差を明瞭に画像化している。



形状像　キャパシタンス像　圧電応答像

図 21　PZT 薄膜の SMM ＋ PFM 同時測定

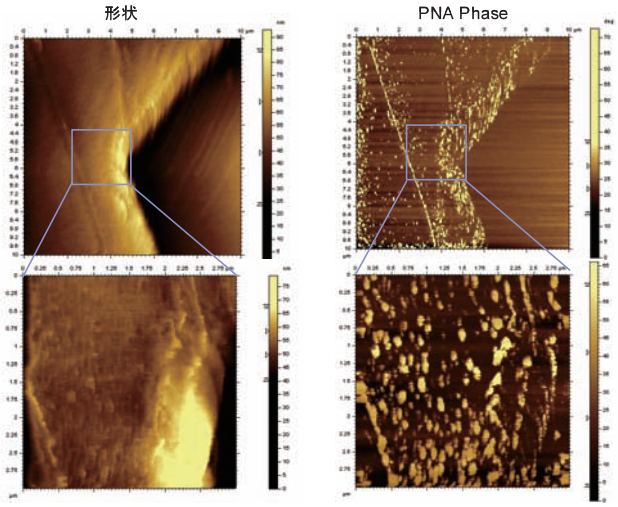


図 22　金パターン上ウイルスレセプターアレイ

5　ま　と　め

KFMやSMMをはじめとした電気特性の評価手法は、SPMを単なる形状観察ツールとして陳腐化させることなく、仕事関数イメージングや半導体のキャリア濃度分布、定量的キャパシタンス測定、誘電率分布や生体サンプルのインピーダンス測定など、多くの分野にわたって様々な物性解析に応用できる。Agilent Technologies社製SPMは従来強みであった環境制御やバイオアプリケーション分野に加え、同社製の汎用電子計測器とSPMを組み合わせることで、さらに多くの物性特性のソリューションを提供できるようになった。今後は物性評価ツールの標準機としてさらに応用範囲を広げていくことが期待される。

参考文献

[1] L. Eng et al Phys. Rev. B 71（2005）125424
[2] Agilent Technologies社　アプリケーションノート“ベクトルネットワークアナライザ解析の基礎”、AN1287-1
[3] Agilent Technologies社　アプリケーションノート“誘電体測定の基礎”、AN1287-1
[4] Agilent Technologies社　アプリケーションノート“Scanning Microwave Microscope Mode”、5989-8818EN
[5] Agilent Technologies社　アプリケーションノート“Attofarad Capacitance Measurement with Scanning Microwave Microscopy”、5990-5702EN

中央分析センター（筑紫地区）装置利用状況（平成21年度）

センター（筑紫地区）所管機器名	件　数	時　間
高周波2極スパッタ装置（SPF210HRF）	27	178
雰囲気中液体急冷装置	57	57
エスカ表面分析装置（AXIS165）	242	1,004
原子間力顕微鏡（Nano Scope IIIa）	25	255
顕微赤外分光分析装置（MFT2000）	7	32
超高感度示差走査熱量計（DSC6100）	32	86
高感度示差走査熱量計	23	73
オージェ電子分光分析装置（JAMP7800F）	6	32
核磁気共鳴装置	121	634
レーザー粒径解析装置（LPA300）	25	24
赤外分光分析装置	5	16
計	570	2,391

中央分析センター伊都分室　利用状況（平成21年度）

伊都分室所管機器名	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置（JNM-ECP400）	1,168	927
ICP質量分析装置（Agilent7500c）	10,596	675
X線回折計（XD-D1）	455	443
X線回折計（MultiFlex）	1,321	1,261
X線分析顕微鏡（XGT5000）	66	44
蛍光X線分析装置（EDX-800）	877	228
エネルギー分散型X線分析装置（電顕付属）（Genesis2000）	810	886
走査型電子顕微鏡（SS-550）	499	410
走査型電子顕微鏡（JSM-6701F）	783	889
電子線3次元粗さ解析装置（ERA-8900）	35	82
走査型プローブ顕微鏡（D-3000）	108	253
フーリエ変換赤外分光光度計（FT／IR-620）	730	494
フーリエ変換赤外分光光度計（FT／IR-700）	104	52
熱分析システム（SSC5200）	228	564
イオンコーティング装置（IB-3）	199	25
イオンコーティング装置（JFC-1600）	656	68
計	18,635	7,301

部局管理機器名	管理	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置（AV-300M）	人工酵素化学	826／30	441／48
円二色分散計（J-720）	バイオミメティクス	－／25	－／50
超高分解能走査型電子顕微鏡（S-5000）	ナノ組織化学	22／－	63／－
高性能X線光電子分光解析装置（ESCA5800）		89／175	284／391
レーザーラマン分光光度計（NRS-3100KK）		1／2	2／2
固体高分解能NMR（JNM-CMX300）	応用無機化学	－／276	－／1,701
レーザーラマン分光光度計（NRS-2000）		－／10	－／18
イオンスパッタ装置（E1030）		644／－	44／－
レーザー顕微鏡（VK-8500）	機能組織化学	－／2	－／9
ICP発光分光分析装置（OPTIMA3100RL）	バイオプロセス化学	－／3	－／7
原子吸光分光光度計（AA-6700）		－／23	－／83
磁化率測定装置（MPMS-XL7TZ）	極低温実験室	－／30	－／878
差動型高温示差熱天秤（TG-DTA2020SA）	環境制御工学	3／6	4／11
合計	内部利用	1,585	838
	他部門利用	582	3,198

平成21年度　産学官連携支援事業補助事業報告

(1) 九州大学分析センターでは、「先端研究施設共用イノベーション創出事業」【講習機能を備えた大学先端分析施設・機器の産業利用仕組みの構築】を平成19年度下期から行っています。本事業の趣旨は、大学の先端分析機器を企業へ開放し、各種問題解決に活用することです。また、機器操作の講習会を行い、技術者のスキルアップも行っています。

(2) 平成21年度は19件（戦略分野1件、新規利用拡大9件、トライアルユース1件、平成20年度からの継続8件）の課題を採択し実施しました。申請企業は金属、鉄鋼、半導体、建設、資源開発、原子力、自動車、化学、製薬、食品などの業界に渡っています。課題選定は以下の基準に基づいて行いました。

① 分析センター所有分析装置の有効利用が図れるもの。
② 地場産業がかかえる技術上の問題解決に寄与できるもの。
③ 平和利用に使われるもの。
④ 社会正義に反しないもの。
⑤ 技術者のキャリアアップにつながるもの。
⑥ 経済的なインパクトがあるもの

(3) 平成21年度利用実績

施　設　名	本事業における利用実績
X線光電子分光分析装置	346.7時間
オージェ電子分光分析装置	50時間
電子線マイクロアナライザー	189時間
蛍光X線分析装置	41時間
X線分析顕微鏡	11.5時間
走査型電子顕微鏡EDX	11時間
高分解能走査電子顕微鏡	11時間
誘導結合プラズマ質量分析装置	25.3時間
フーリエ変換赤外分光光度計	11時間
総　計	696.5時間

X線光電子分光分析装置、オージェ電子分光分析装置、電子線マイクロアナライザー装置群では、ダイヤモンドカーボン薄膜の特性評価、液晶ディスプレーやタッチパネルに用いる薄膜の密着性や耐薬品性の向上、透明導電膜の界面構造解析、イメージセンサー材料評価、パワーデバイス金属前処理技術の評価、有機シリコン金属表面伝搬特性の評価、原子炉燃料など各種材料の高度化、基盤技術の改善に貢献しました。また、誘導結合プラズマ質量分析装置、X線分析顕微鏡、蛍光X線分析装置、走査型電子顕微鏡群では、企業で製造する数々の化学物質の微量重金属不純物の特定、世界各地の鉱物の組成分析、分布状態の分析、蛍光X線分析装置用標準試料の開発の基礎研究、循環水路に発生する異物の組成解析、農薬、動物用医薬品をはじめとした種々の化学物質の食品中への残留物解析、ボンディングワイヤの断面結晶観察など、半導体製造基礎工程の品質の改善、資源開発の発展、食品・衛生・環境の安全性向上などに貢献しました。

(4) 基礎分析セミナー12回、ワークショップ3回、X線光電子分光分析装置実習講習会5回、オージェ電子分光分析装置実習講習会2回を開催しました。

(5) 平成22年度からは利用にあたり料金が発生することになりました。主たる装置の企業からの機器利用料金は以下の通りです。

設　備　名	利　用　料
オージェ電子分光分析装置（JAMP-7800F）	28,700円／件
X線光電子分光分析装置（AXIS-165）	21,700円／件
超伝導核磁気共鳴装置（Varian INOVA）	18,100円／件
電子線マイクロアナライザー（EPMA-1500）	46,000円／件
誘導結合プラズマ質量分析装置（Agilent7500c）	5,300円／時間
X線分析顕微鏡（XGT-5000）	2,200円／時間
蛍光X線分析装置（EDX-800）	1,600円／時間
走査型電子顕微鏡（SS-550）	1,000円／時間
技術指導料	10,000円／時間

九州大学中央分析センターニュース　第109号　平成22年7月25日発行

九州大学中央分析センター（筑紫地区）
〒816-8580　福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL 092-583-7870／FAX 092-593-8421

九州大学中央分析センター伊都分室（伊都地区）
〒819-0395　福岡市西区元岡744番地
TEL 092-802-2857／FAX 092-802-2858

ホームページアドレス　http://www.bunseki.cstm.kyushu-u.ac.jp