

非線形誘電率顕微鏡による半導体試料のキャパシタンス測定

安藤和徳^{*, **}・倉持宏実^{*, **}・蓮村 聰^{*, **}

渡辺和俊^{*, **}・横山 浩^{*, **}

*ナノ機能合成技術プロジェクト研究体
研究コンソーシアム

〒305 8562 茨城県つくば市東111中央第4
**SII ナノテクノロジー

〒410 1393 静岡県駿東郡小山町竹の下36 1
**産業技術総合研究所ナノテクノロジー部門

〒305 8568 茨城県つくば市梅園111中央第2

(2003年10月14日受付; 2003年11月13日掲載決定)

Capacitance Measurements of Semiconductor Surfaces by Scanning Nonlinear Dielectric Microscope

Kazunori ANDO^{*, **}, Hiromi KURAMOCHI^{*, **}
Satoshi HASUMURA^{*, **}, Kazutoshi WATANABE^{*, **}
and Hiroshi YOKOYAMA^{*, **}

*Research Consortium for Synthetic Nano-Function Materials Project (SYNAF), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
111 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 8562
**SII NanoTechnology, 36 1 Takenoshita,
Oyama-cho, Sunto-gun, Shizuoka 410 1393
***Nanotechnology Research Institute, AIST,
111 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305 8568

(Received October 14, 2003; Accepted November 13, 2003)

Type of conductively and carrier concentration of a semiconductor sample with three different dopant regions were measured by scanning nonlinear dielectric microscope (SNDM). It is an application of SNDM to scanning capacitance microscopy with a new detection mechanism that is based on frequency detection. In principle, SNDM includes the SCM function; it is possible to measure not only the conductive type distribution as a conventional SCM, but also the carrier concentration distribution at the same time. As a demonstration, the influence of an adsorbed water layer on the measurements of a semiconductor sample is observed.

E-mail: hiromi.kuramochi@aist.go.jp

走査型非線形誘電率顕微鏡 (Scanning nonlinear dielectric microscope: SNDM) は強誘電体材料の分極状態を測定するために開発された手法であり¹⁾、電気的LC発振器の周波数変化を検出することにより非線形誘電率の変化を求め、その分布計測を通して強誘電体の残留分極分布計測、結晶性評価を電気的に行うことができる。強誘電体薄膜を対象として線形誘電率および非線形誘電率の定量計測が可能であり²⁾、参照信号を変えることにより試料表面のみの非線形誘電率の情報を得ることができる(高次非線形誘電率顕微鏡法³⁾)。また、電子線を用いた原子レベルでの測定技術開発⁴⁾等、測定手法としてめざましい発展を続けているだけでなく、強誘電体データストレージへの応用⁵⁾にも成功している。

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning probe microscope: SPM) による半導体試料の導電性タイプ (pn分布) およびキャリア濃度は走査型トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling microscope: STM) をベースとする手法^{6~8)}を始めとして、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) ベースの表面電位測定法であるケルビンフォース顕微鏡 (Kelvin probe force microscopy: KFM)^{9~13)}、走査型キャパシタンス顕微鏡 (Scanning capacitance microscope: SCM)¹⁴⁾等で測定されている。また、原理的には走査型マックスウェル応力顕微鏡 (Scanning maxwell-stress microscope: SMM)¹⁵⁾およびSNDMを用いてもキャパシタンス測定が可能であり、SCMの機能を包括している。今回我々は SNDM の新たな応用として、半導体試料を用いて SNDM-SCM 動作を実証した。

SNDM を半導体試料に対して用いる場合、強誘電体の非線形誘電率変化に相当するものとして、半導体内の空乏層変化に起因するキャパシタンス変化が検出され、キャリア濃度および導電性タイプを測定することができる。SNDM は系の発振周波数変化を検出する仕組みであるので、従来の AFM ベースの SCM に利用されている RCA ビデオディスクキャパシタンス検出センサ (検出信号: dc/dV) とは異なる、新しい検出センサ¹⁾をもつ SCM として位置づけることができる。一般的 AFM 測定に例えるなら、従来の検出センサで検出されるのは誤差信号像、SNDM-SCM で測定されるキャリア濃度分布はダイナミックモードで測定した形状像に相当し、導電性タイプ分布 (pn 分布) は位相像に相当する。検出用高周波信号の経路が短いこと、周波数変調が可能であること、位相シフトを検出することにより、従来の SCM と比較すると、高い感度 ($\sim 10^{-22} F$) と安定した検出能力が特徴であり、複数の情報を同時検出できるという

利点がある¹⁶⁾。

SNDM を用いた半導体試料測定の原理を簡単に述べる。測定状態（コンタクト AFM）においては導電性プローブ/表面酸化膜/半導体試料は一般的な MOS 構造をとり、電界を印加すると半導体内部の自由キャリアが移動する。導電性プローブと試料の電荷符号が同じ場合には、電界の大きさに応じてプローブ直下に空乏層が形成される。交番電界を印加すると、それに同期して半導体内部の空乏層が変化するので、結果的に系の発振周波数 Fr は交番電界の周波数 Fa をもって変化する。半導体表面からの空乏層の深さはキャリア濃度に依存し（キャリア濃度が高いと浅くなる）、またキャリアが伝導電子か正孔かによって空乏層の交流変化する位相が 180 度異なるので、系の発振周波数 Fr から交流電界周波数 Fa を参照信号として同期検出することで半導体キャリアの特性を測定できる。したがって、系の発振周波数 Fr をモニタリングしながら AFM モードで面マッピングすることで、半導体サンプルの形状像、二次元のキャリア濃度分布（検出信号：振幅 A ）および pn 分布 ($A \cos \theta$, θ は信号の位相) を同時に得ることが可能となる。以下に、実際に半導体試料を SNDM で測定した例として、測定に表面吸着水が及ぼす影響を観察した結果を示す。

この実験に用いた環境制御型 SPM (SPA-300 HV, セイコーインスツルメンツ) は湿度をコントロールした大気中・ガス雰囲気中・真空中で AFM 測定と SNDM-SCM 測定を同時にを行うことができる。使用したサンプル（ニコン）は 10 mm 角基板上に 9 種類のパターン（2 mm 角）が描かれたもので、パターン内部の n タイプ基板 ($1 \times 10^{15} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$) 上に p 領域 (B ドープ: $2 \times 10^{16} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$) と n^+ 領域 (As ドープ: $5 \times 10^{19} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$) が作られており、試料表面には自然酸化膜が存在する。

測定状態においてプローブ直下が酸化膜/ p 領域であった場合、カンチレバーの電位が負領域 ($V_t < 0$) では酸化膜だけのキャパシタンスが測定されるが、正電位 ($V_t > 0$) になるとプローブ直下に空乏層が形成されて酸化膜と空乏層のキャパシタンスの直列接続となり、合成キャパシタンスは減少する。電位が増大するほど空乏層は広がり、空乏層のキャパシタンスが減少するために、計測される合成キャパシタンスも減少する。電圧プローブ直下が酸化膜/ n 領域であった場合には、カンチレバーが負電位の領域で空乏層が形成される。Fig. 1 (a) は、試料極性が p 型の場合は明るく、 n 型の場合には暗く表示されるよう設定した場合に、原理的に予測される pn 像（導電性タイプ分布像）上の明暗を模式的に表わしている（ pn 像は、強誘電体試料の場合の極性像に相当する）。

不純物濃度が大きくなると、不純物が入っている分、空乏層の広がりが小さくなるので、 p^+ 領域は p 領域より暗く、 n^+ 領域は n 領域より明るく観察される。この原理に基づくと、導電性タイプ分布と同時に測定される濃度像（キャリア濃度分布像）では、キャリア濃度が薄いほど明るく表示され [Fig. 1 (b)], 導電性タイプにかかわらず、同じキャリア濃度なら同じ明るさの像が得られる。試料の不純物濃度は n^+ 領域 ($5 \times 10^{19} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$) > p 領域 ($2 \times 10^{16} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$) > n 基板 ($1 \times 10^{15} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$) であり、キャリア濃度も同様の傾向にあると予測され、Fig. 1 (b) のようなコントラストの濃度像が得られることが期待される。

半導体の電気的測定において、表面吸着水が測定に影響を及ぼすことは周知の事実であり、吸着水を取り除く手段として、真空中、低湿度環境、試料表面の疎水化といった方法がとられている。今回は真空中と大気中で測定を行い、表面吸着水の影響を評価することにより SNDM-SCM 機能を実証した。直流的なオフセット電圧を 0 V にして、大気中 [湿度 50%, Fig. 2 (a)(c), 上段], ターボ分子ポンプ (TMP) による真空排気直後 [$\sim 1 \times 10^{-3}$ Torr, Fig. 2 (d)(f), 中段], 真空排気 45 分後 [5×10^{-6} Torr, Fig. 2 (g)(i), 下段] において半導体試料を測定したときの AFM トポグラフ像、 pn 像、濃度像を示す。どの測定環境においても、トポグラフ像 [Fig. 2 (a), (d), (g), 左列] には大きな差はみられなかった。大気中 [Fig. 2 (a)] と、真空中 [Fig. 2 (d), (g)] で測定したトポグラフ像を比較すると、水平面内での誤差は最大で約 4 % であった。50 % 程度の大気湿度では、コンタクトモード AFM 測定に対する表面吸着水の影響は認められるものの、多大ではない。観察された正方形パターンの角が丸くなっているのは、試料表面の大きな段差（現試料では 50 nm）が原因である。コンタクトモード AFM で段差の大きな試料を測定する場合、段差の上下では接触する探針の箇所が異なり、探針先端のテーパー構造を含んだ形状像が得られたものと考えられる。次に pn 像 [Fig. 2 (b), (e), (h), 中列] を比較する。大気中で測定された画像 [Fig. 2 (b)] 中の各領域の形状を Fig. 1 (a) と比較すると、 p 領域が膨らんで観察されている。 n 基板と n^+ 領域の明度差はほとんどなく、両者を見わけることは難しい。大気中で測定された pn 像では、半導体試料が p 型であるか n 型であるかを見分けることはできるが、試料の真の物性を表すには不十分である。TMP 排気直後 [Fig. 2 (e)] には p 領域のパターン形状がよりクリアに観察され、 n 基板と n^+ 領域の明度差は拡大して両者の区別ができるようになり、この画像だけでも各領域の違いが判断できる。更に真空排気

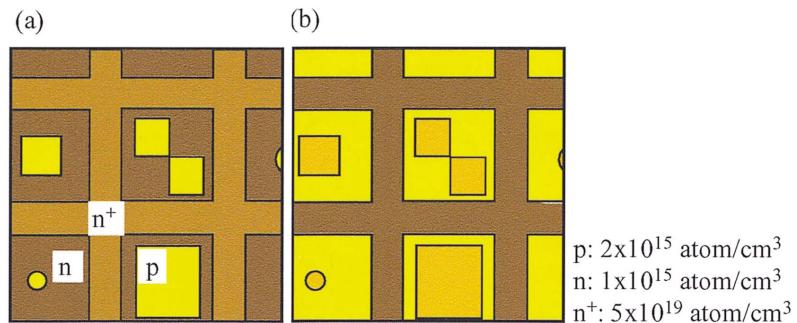


Fig. 1. Schematic drawing of a patterned doping sample. p, n and n⁺ regions are indicated in the drawing and filled by different colours (print patterns) for distinction. (a) Apparent brightness based on a model of polarity image. (b) Apparent brightness based on a model of concentration image.

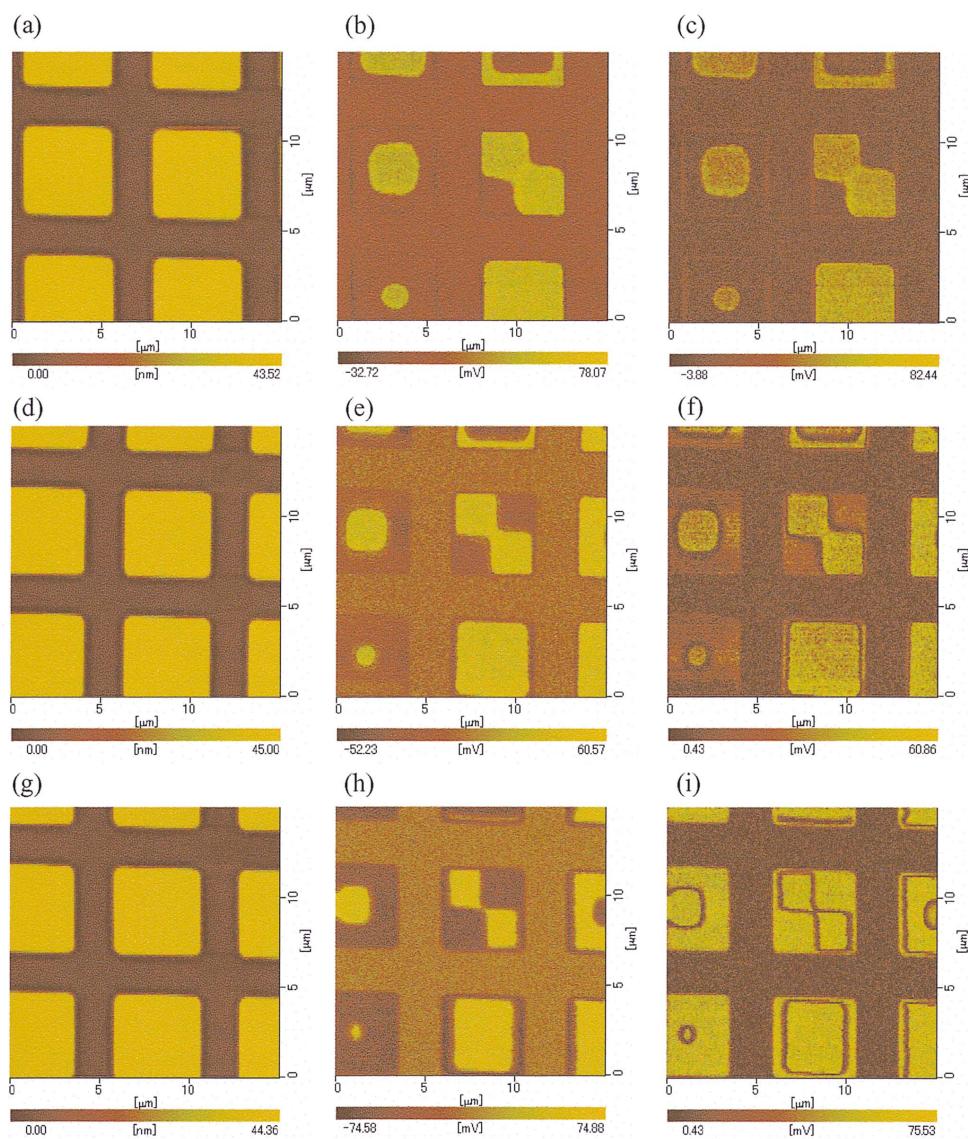


Fig. 2. SNDM images of the same area ($15 \times 15 \mu\text{m}^2$) of a patterned doping sample. (a) Topographic image in air. (b) Polarity image in air. (c) Concentration image in air. (d) Topographic image just after TMP evacuation. (e) Polarity image just after TMP evacuation. (f) Concentration image just after TMP evacuation. (g) Topographic image at 5×10^{-6} Torr. (h) Polarity image at 5×10^{-6} Torr. (i) Concentration image at 5×10^{-6} Torr.

を続けると p 領域のパターン形状は Fig. 1 (a) に近くなり, n 基板と n^+ 領域の明度差も明らかである [Fig. 2 (h)]. したがって, pn 像測定では, パターン形状・明度共に, 真空中の方が真の試料物性に近い結果が得られた。最後に濃度像 [Fig. 2 (c), (f), (i), 右列] を比較する。実際に大気中で測定された濃度像では [Fig. 2 (c)], p 領域だけが明るく観察され, 一番明るく観察されるはずの n 基板は n^+ 領域と区別が付かないほど暗く, 設定された不純物濃度と一致していない。パターン形状に注目すると, pn 像と同様に p 領域が膨らんで観察されている。TMP 排気直後 [Fig. 2 (f)] には n 基板および n^+ 領域は区別できるが, 不純物濃度が薄いほど明るく表示されるという原理には反している。パターン模様は大気中より明瞭に観察された。 n 基板と p 領域の不純物濃度は同程度であるので, 濃度像では同程度の明るさになると期待される。 5×10^{-6} Torr の真空度では n 基板は p 領域とほとんど同じ明るさにまでなった [Fig. 2 (i)]. この真空度ではパターン形状も設計に近いものが観察された。濃度像についても, PN 像と同様に, 真空度が高い方が 3 領域の差が明らかに観察され, 半導体試料の真の物性に近い結果が得られた。TMP 排気直後から SNDM 測定に違いが現れることから, これらの結果は既に報告されている他の SPM 手法と同様の表面吸着水による影響^{8, 9, 11, 12}を示している。SNDM 装置を用いて半導体試料の導電性タイプとキャリア濃度を測定し, 表面吸着水の影響を検出することにより SCM 機能を実証した。

更に, 以上の結果から, SNDM-SCM 測定に適した環境を考える。環境大気中では表面吸着水が試料を覆っており, その比誘電率は 80 と大きい。水膜が試料表面をオーバーコートしている状態で, 表面吸着水層の誘電率を含めた SNDM 像が測定されていると考えられる。パターン形状が膨らんで見えることも 表面吸着水により, 探針の見掛けの曲率半径が大きくなっていることを示唆している。Fig. 2 の結果から, 疎水処理をしていない試料について, 大気中では試料の正しい物性を測定することができず, TMP 排気直後 (低真空領域) の湿度は 10 % 以下になるが, 表面水の除去が不十分で情報が正確ではない。中真空領域以上では表面吸着水がほとんど存在しなくなるために, 試料表面本来の物性を測定することができたと考えられる。試料およびカンチレバーに疏水処理をすると表面水の影響を減少させることはできるが, その代わりに疏水処理の影響が現れる可能性がある。

低湿度環境を利用すると, 試料・カンチレバー両側の吸着水を減らすことができるが, 10 % 程度の低湿度でも表面吸着水の影響を完全に取り除けないことから, 正確な測定にはならない。中真空以上の真空環境を利用するならば, 表面に何の処理を加えることなく, 試料の真の物性を測定することができるため, SNDM-SCM 測定には真空環境が有効である。

以上に述べたように, 半導体試料の導電性タイプやキャリア濃度を測定することにより, 真空中で測定できる SNDM-SCM 装置としての機能を実証し, 真空環境の有効性を示した。

本研究は, 材料ナノテクノロジープログラムの一環として, NEDO の委託により実施されたものである。

文 献

- 1) Y. Cho, A. Kirihara and T. Saeki: Rev. Sci. Instrum. **67**, 2297 (1996).
- 2) K. Ohara and Y. Cho: Integrated Ferroelectrics **50**, 209 (2002).
- 3) Y. Cho, K. Ohara and H. Odagawa: Ferroelectrics **269**, 207 (2002).
- 4) H. Odagawa and Y. Cho: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 748 (2003)U 10. 2. 1.
- 5) K. Terabe, M. Nakamura, S. Takekawa, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh and Y. Cho: Appl. Phys. Lett. **82**, 433 (2003).
- 6) P. Muralt: Surf. Sci. **181**, 324 (1987).
- 7) S. Hosaka, S. Hosoki, K. Tanaka, K. Horiuchi and N. Natsuaki: Appl. Phys. Lett. **53**, 487 (1988).
- 8) T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu, N. Saito and J. Kusano: Appl. Phys. Lett. **67**, 2191 (1995).
- 9) A. Kikukawa, S. Hosaka and R. Imura: Appl. Phys. Lett. **66**, 3510 (1995).
- 10) F. Robin, H. Jacobs, O. Homan, A. Stemmer and W. Bachtold: Appl. Phys. Lett. **76**, 2907 (2000).
- 11) S. Ono, M. Takeuchi and T. Takahashi: Appl. Phys. Lett. **78**, 1086 (2001).
- 12) H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai and N. Nakagiri: Appl. Phys. Lett. **80**, 1459 (2002).
- 13) M. Yasutake, D. Aoki and M. Fujihira: Thin Solid Films **273**, 279 (1996).
- 14) N. Nakagiri, T. Yamamoto, H. Sugimura, Y. Suzuki, M. Miyashita and S. Watanabe: Nanotechnology **8**, A 32 (1997).
- 15) H. Yokoyama and T. Inoue: Thin Solid Films **242**, 33 (1994).
- 16) 長 康雄: 応用物理 **71**, 62 (2002).