

### 3. 特筆すべき成果

本共用促進事業において最も共用が多かった装置は走査プローブ顕微鏡である。従来、走査プローブ顕微鏡の利用においては試料表面のイメージを得ることで事足りりとしているが、本施設では、特に試料のナノスケール物性測定に関してモデル化やコンピュータシミュレーションを実施することにより、定量的な解析・評価を目指している。以下では、これらの定量解析について報告する。

#### 3-1 走査型マイクロ波顕微鏡によるインピーダンスの定量測定とその応用

走査型マイクロ波顕微鏡 (SMM) は原子間力顕微鏡 (AFM) とマイクロ波の発信、及び、計測機であるベクトルネットワークアナライザ (VNA) を組み合わせたナノスケール領域を測定対象とした表面分析装置である。SMM の機器構成と、基本的な測定原理を 3-1-1 節にて説明し、3-1-2 節では、理論的な解析手法を作成するために検討した事項を概説する。3-1-3 節では、MOS キャパシタを用いてキャパシタンスの測定感度を議論する。最後に、3-1-4 節では Si 基板、3-1-5 節では生体分子の測定への応用を紹介する。

##### 3-1-1 装置の概要

SMM の簡単な模式図を図 3.1.1 に示す。SMM は、AFM とベクトルネットワークアナライザを同軸ケーブルで接続した構成となっている。ネットワークアナライザから発信されたマイクロ波は、ケーブルを伝って AFM のカンチレバーまで伝送され、測定サンプルとの接触点を終端条件として反射される。この終端条件がサンプルの物性に依存することになる。反射されたマイクロ波は再びネットワークアナライザまで伝送され、その反射波の強度が計測される。入射波の強度と、反射波の強度の比を反射係数と呼び、マイクロ波工学に基づく以下の式で表される。

$$\rho = \frac{V_{\text{reflected}}}{V_{\text{incident}}} = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} = \Gamma e^{j\theta} \quad (3.1.1)$$

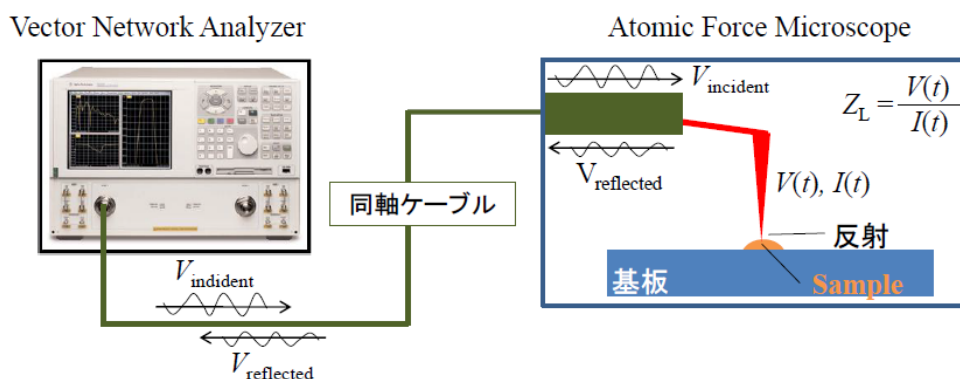


図3.1.1 SMMの機器構成の模式図。

ここで、 $Z_0$ は特性インピーダンス ( $Z_0 = 50\Omega$ )、 $Z_L$ は終端条件のインピーダンスを表す。また、 $\Gamma$ は反射係数の大きさ、 $\theta$ は位相変化を表す。(3.1.1)式から、反射係数は、サンプルとプローブ先端からなる終端条件のインピーダンス  $Z_L$  で示された値に依存することが分かる。すなわち、入射波と反射波の強度比から反射係数  $\rho$  を実測することで、 $Z_L$  を求めることができることが **SMM** の基本的なアイデアとなっている。**SMM** は、サンプル上で反射係数を **AFM** の原理に基づいてマッピングすることで、サンプルの局所的なインピーダンス変化を取得することを目指して設計開発されたものである。

九州大学で保有している **SMM** (Agilent Technologies, Inc. N5230A and 5400 AFM/SPM) では、0.6 GHz から 6 GHz までのマイクロ波を扱うことができる。測定に使用する数 GHz のマイクロ波の波長は 10 cm 程度となる。参考のため、一般的な電磁波の分類について、表 3.1.1 に示した。

表3.1.1 一般的な電磁波の分類。

周波数	波長	名称	
3Hz~3kHz	10Mm~1Mm	極超長波	
3~30kHz	10km~0.1Mm	超長波	
30~300kHz	1~10km	長波	
300kHz~3MHz	0.1~1km	中波	
3~30MHz	10m~0.1km	短波	
30MHz~0.3GHz	1~10m	超短波	
0.3~3GHz	0.1~1m	マイクロ波	極超短波
3~30GHz	10mm~0.1m		センチメートル波
30GHz~0.3THz	1~10mm		ミリ波
0.3~3THz	0.1~1mm		テラヘルツ波

装置の特徴として、測定感度を上げるためにプローブ周辺の電気回路に工夫がされている(図 3.1.2)。ネットワークアナライザに接続された同軸ケーブルは、その片側を **AFM** のカンチレバーに接続されるまえに、図 3.1.2 (a)に示した **AFM** 内に組み込まれた電気回路に接続されている。この回路は、カンチレバーに続く任意の長さの同軸ケーブルと、それに平行な  $50\Omega$  の抵抗から構成されている。この回路の反射係数の大きさ  $\Gamma$  の周波数特性を図 3.1.2 (b)に示す。この  $50\Omega$  の並列抵抗を入れることで、**SMM** では反射係数の大きさが極小となる周波数領域を作っている。

この回路が測定感度の向上につながることを示す例として、カンチレバーのプローブ先端に微小なコンデンサを接続して計算した結果を図 3.1.3 に示す。微小コンデンサを接続すると(図 3.1.3 (a))、その容量に依存して周波数特性が変化することが分かる(図 3.1.3 (b)(c))。**SMM** 測定では、任意の周波数を選んで、サンプル上で反射係数をマッピングするため、この変化が大きいほどコンデンサの容量変化に対する測定感度が上がる。**MHz** 帯域の周波数の場合の計算例(図 3.1.3 (b))と、**GHz** 帯域での計算例(図 3.1.3 (c))を比べると、高周波の方がより感度が上がることが分かる。

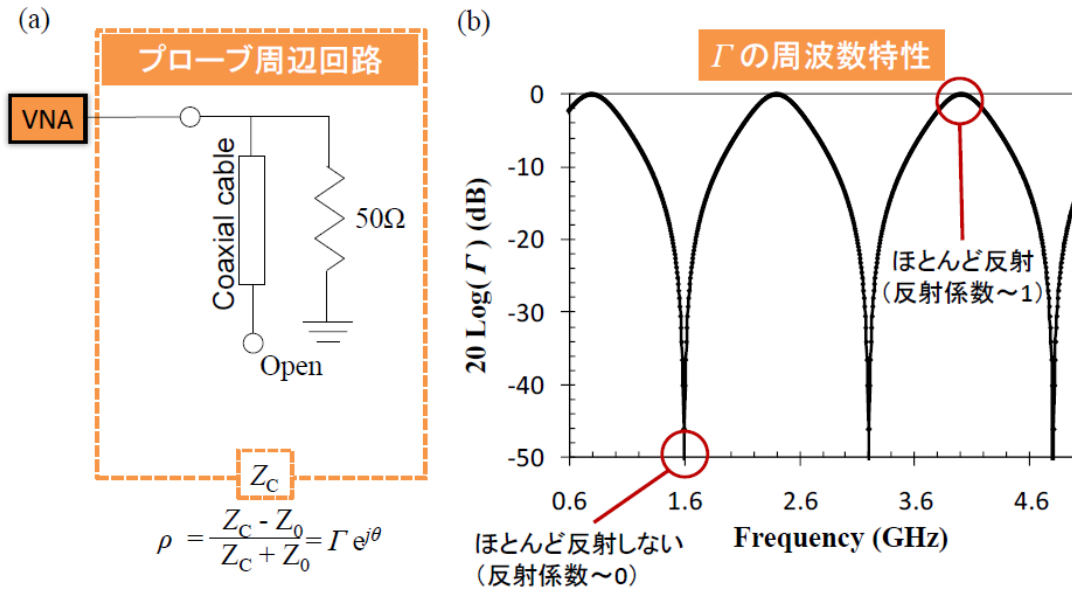


図3.1.2 (a) SMMの電気回路の模式図。(b) 反射係数の大きさ $\Gamma$ の周波数特性。

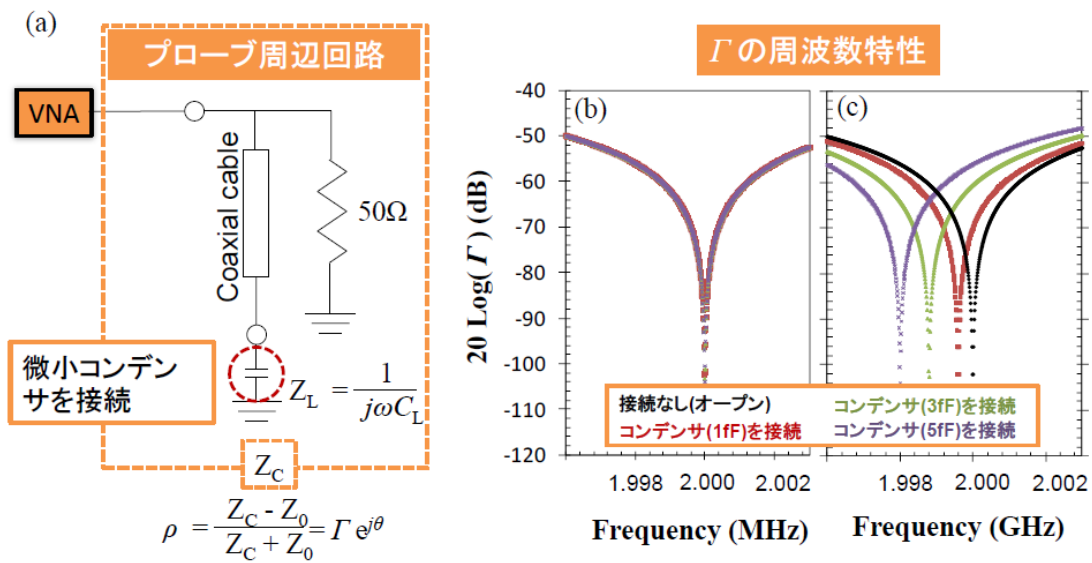


図3.1.3 微小コンデンサを接続した例。(a) 電気回路。(b) (c) 反射係数の大きさ $\Gamma$ の周波数特性。

### 3-1-2 定量解析の基礎

SMM は前節に示す原理に基づいた装置であるが、得られる測定データを測定材料の物性と結び付けて解析・解釈するための理論的手法が確立されていない状態であった。そのため、まずはモデル化とシミュレーションによる解析をもとにその枠組みを作成する必要があるため、問題を大きく2つに分類して考えた (図 3.1.4)。

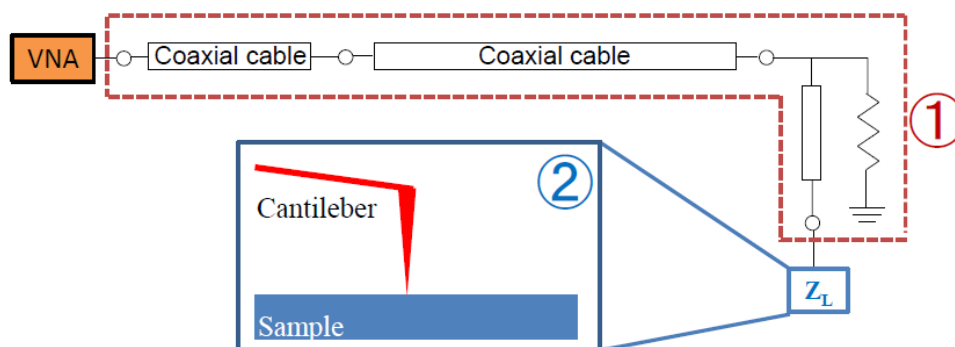


図3.1.4 SMMの回路の模式図。①はネットワークアナライザからAFMのカンチレバーに至るまでの伝送線路。②はカンチレバー周辺の模式図。

ひとつは、ネットワークアナライザから AFM のカンチレバーに至るまでの伝送線路のマイクロ波の伝搬解析の問題である。理想的には、反射係数は AFM のカンチレバーとサンプルで形成される終端条件のインピーダンスに依存することになり、ネットワークアナライザで測定される反射係数にはこの情報が含まれる。しかし、実機の AFM とネットワークアナライザの間には、マイクロ波の伝送線路としての同軸ケーブルが存在し、また、多数の接続が存在する。マイクロ波のように、波長が数 10 cm 以下と短く、計測機器や伝送線路の長さと同程度かそれ以下になってくると、機器をつなぐケーブルの長さや、その接続での反射も考慮する必要がある。そのため、計測される反射係数は AFM のカンチレバーとサンプルで形成されるインピーダンスのみに依存するわけではなく、そのような伝送線路の長さや、接続でのインピーダンス不整合にも依存することになる。これは、マイクロ波工学に基づいた電気回路の問題として取扱い、解析することが出来る。

もう一つの検討すべき問題は、カンチレバーとサンプルが形成する終端条件のインピーダンスを決定することである。これは、カンチレバーとサンプルで形成される電場で決定されることになるため、この2つをある構造モデルと物理モデルで記述し、数値シミュレーションによる電場解析を行う必要がある。

#### ●伝送線路のマイクロ波伝搬解析

伝送線路のマイクロ波伝搬を解析するために、ネットワークアナライザと AFM をつなぐ同軸ケーブルの長さや、その接続でのインピーダンス不整合を考慮した。接続でのインピーダンス不整合を  $\Delta Z$  とすると、(3.1.1)式で示した反射係数は以下のように記述することが出来る。



$$\rho = \frac{Z_L - (Z_0 + \Delta Z)}{Z_L + (Z_0 + \Delta Z)} \quad (3.1.2)$$

このモデルで反射係数を計算した例をスミスチャート表記で図 3.1.5 に示す。図 3.1.5 (a) のような理想的に単純な回路の周波数特性に対して、反射係数は非常に複雑な振る舞いを示すことが分かる (図 3.1.5 (b))。実機で測定した実験結果と計算結果を、図 3.1.6 に示す。図 3.1.6 (a) は実機に備え付けられていた同軸ケーブル (2 m) での結果であるが、このような複雑な周波数特性では測定データの解釈や定量解析が非常に困難である。図 3.1.6 (b) に、同軸ケーブルを短くした場合 (25 cm) を示している。ケーブルを短くすることで計算による実験結果の再現性が良くなり、定量解析には伝送線路を短く単純にすることが有効であることが分かる。

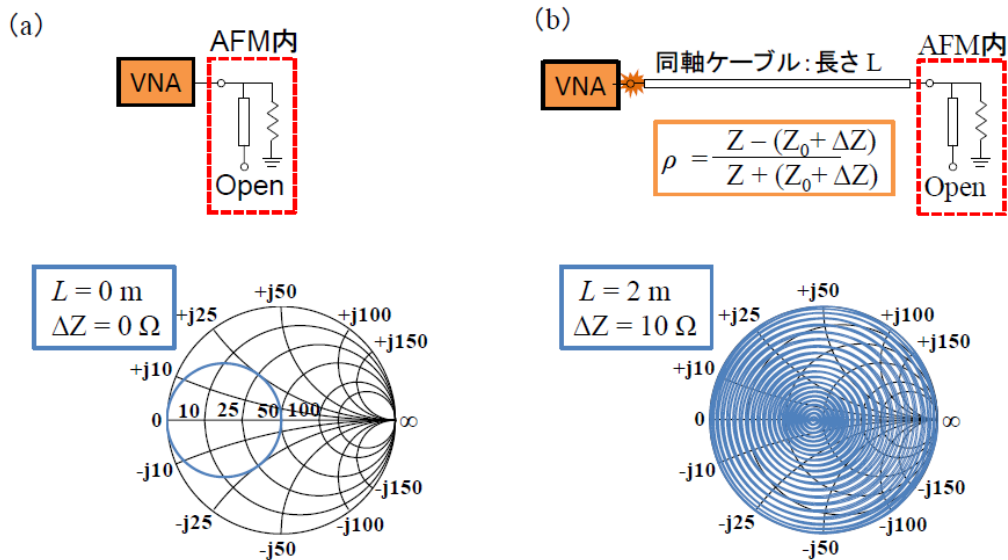


図3.1.5 (a) 伝送線路のない理想的な回路とその周波数特性のスミスチャート。(b) 長さ2 mの同軸ケーブルでVNAとAFMを繋ぎ、同軸ケーブルとVNAの接続で10 Ωのインピーダンス不整合があるとした場合。

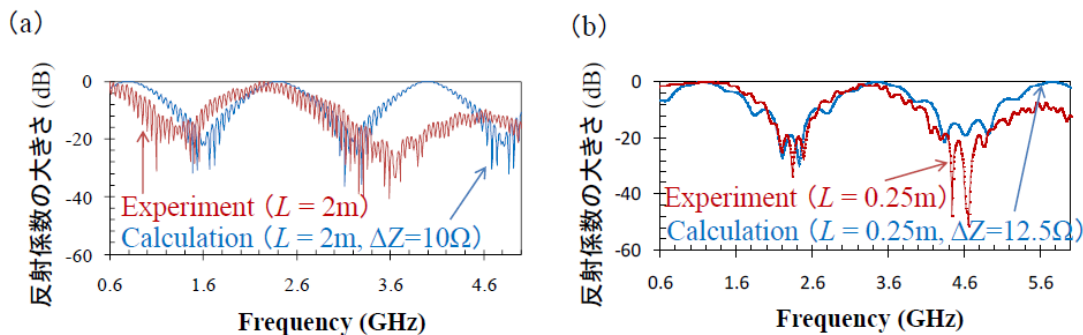


図3.1.6 反射係数の大きさの周波数特性。(a) 同軸ケーブルの長さ $L = 2 \text{ m}$ の場合。赤線が実験結果。青線がインピーダンス不整合10 Ωとして計算した結果。(b) 同軸ケーブルの長さ $L = 25 \text{ cm}$ の場合。赤線が実験結果。青線がインピーダンス不整合12.5 Ωとして計算した結果。

●終端条件の決定

Maxwell 方程式に基づく電場解析により、終端条件を決定する方法を検討した。まず、カンチレバーとサンプルを図 3.1.7 に示す構造でモデル化した。カンチレバーは半径 10 μm の金属の円盤と長さ 10 μm の金属プローブからなる構造とした。カンチレバーの材料は、実機で使用されているプラチナ (Pt) とした。

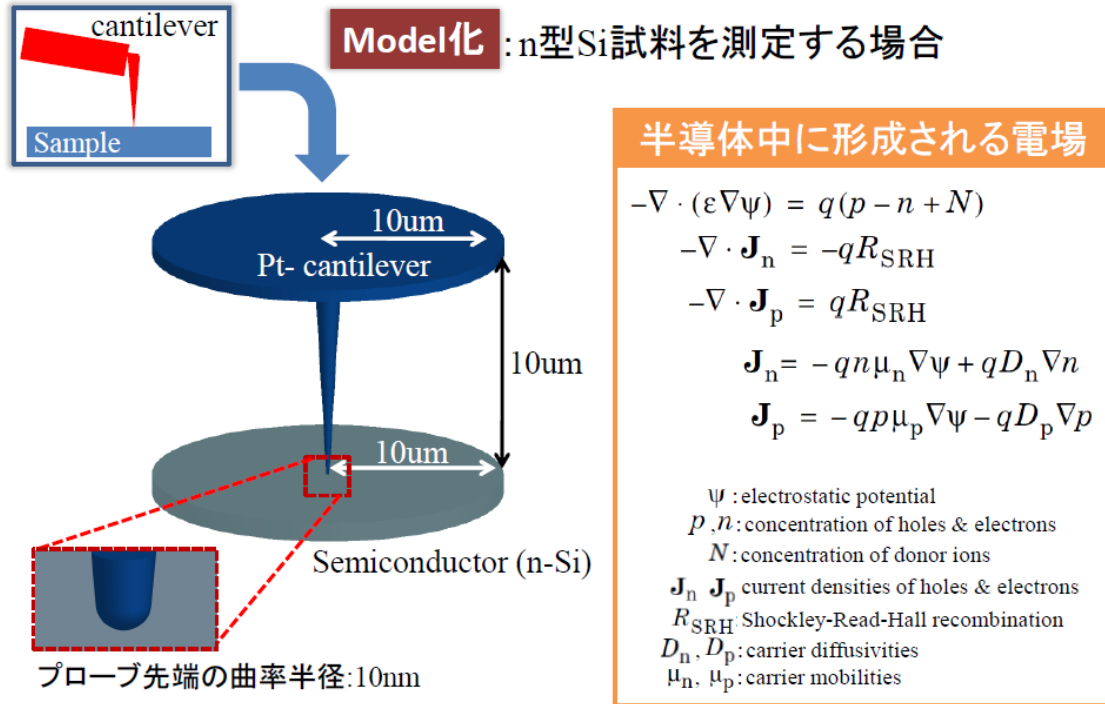


図3.1.7 AFMのカンチレバーと測定サンプルのモデル化。

サンプルは  $n$  型半導体シリコンを測定することを想定した。マイクロ波の周波数では各時間において静電場の問題として取り扱うことが出来るため、電場が満たす式を以下のように Poisson 方程式で記述することができる。

$$-\nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi) = q(p - n + N) \tag{3.1.3}$$

ここで、 $\psi$  は静電ポテンシャル、 $p$ 、 $n$  はそれぞれ正孔と電子の濃度、 $N$  はドーパントイオンの濃度を表す。半導体中のキャリアの拡散は、電子と正孔のそれぞれについて以下の式で記述される。

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_n = qR_{SRH} \tag{3.1.4}$$

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_p = qR_{SRH} \tag{3.1.5}$$

ここで、 $\mathbf{J}_n$ 、 $\mathbf{J}_p$  はそれぞれ電子と正孔の電流密度を表し、ドリフト項と拡散項で記述される

(図 3.1.7)。 $\mathbf{J}_n$ 、 $\mathbf{J}_p$  の発散が、半導体の禁制帯中のトラップを考慮したキャリアの再結合プロセスとして一般的に知られている、Shockley-Read-Hall recombination の再結合速度  $R_{SRH}$  で表わされるとする。

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)} \quad (3.1.6)$$

ここで、 $\tau_n$ 、 $\tau_p$  はそれぞれ電子と正孔の寿命を表し、 $n_1$ 、 $p_1$  は禁制帯中のトラップのエネルギー準位に依存したパラメータである。今回採用したモデルのエネルギーバンド構造を図 3.1.8 に示した。このモデルに基づく電場計算は、有限要素法 (Finite Element Method, FEM) による数値計算で行うことができる。計算に用いた境界条件を図 3.1.9 に示す。

図 3.1.10 に、プローブ先端近傍の電場の大きさを表示した計算結果を示す。プローブ先端に非常に強い電場が集中していることが分かる。このプローブ先端近傍のマイクロ波の近接場は、プローブ先端近傍に大きな電荷密度が誘起されていることを示しており、マイクロ波反射の終端条件に与える影響が大きいと期待される。このことを確認するために次のような考察を行った。

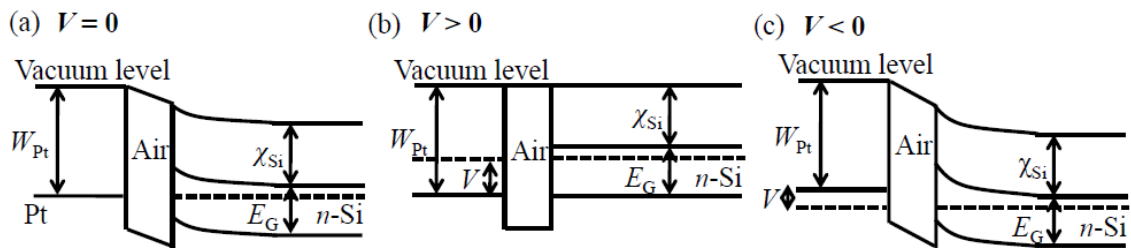


図3.1.8 プラチナ(仕事関数5.65 eV)とn-Siのバンド図。(a) チップへの印加電圧 $V$ が0のとき。(b)  $V > 0$ のとき。(c)  $V < 0$ のとき。

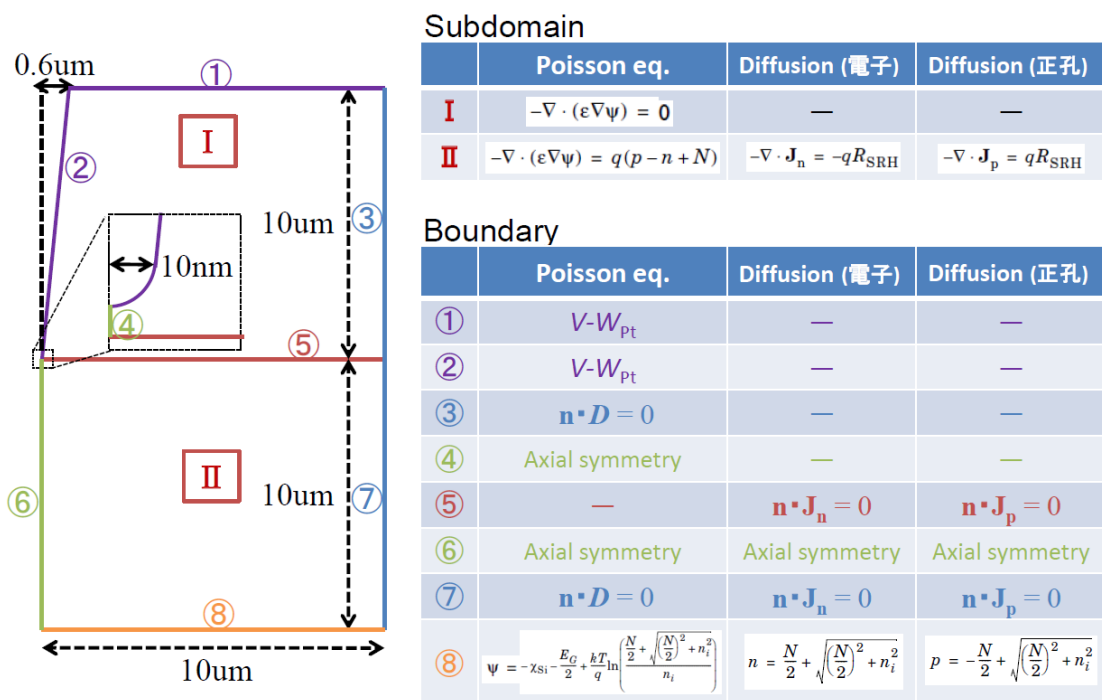


図3.1.9 FEMによる計算に用いた境界条件。構造モデルは軸対象としている。サンプル下端の境界条件⑧については、金属とのコンタクトによりキャリアの再結合速度が非常に大きいと仮定し、半導体中のキャリアの平衡条件 $pn = p_1^2$ が成立しているという設定のもと、電場とキャリア濃度を与えた。

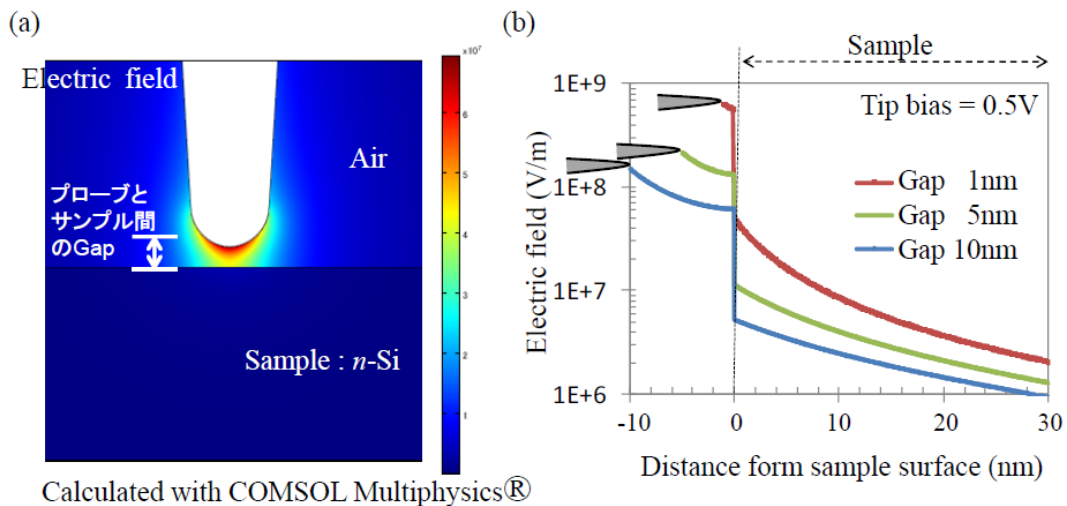


図3.1.10 金属ナノプローブによる近接場。(a) FEMで計算したプローブ先端近傍の電場の強さ。(b) プローブ先端直下の電場の減衰の様子。

カンチレバーのどの部位にどの程度の電荷が誘起されるかを調べるために、図 3.1.11 (a) のように、プローブ先端、プローブ側面、上部の金属円板の 3 つにカンチレバーを分割して、それぞれの表面に誘起される電荷とインピーダンスを考察した。電気回路の等価回路で表わすと、3 つのコンデンサが並列に接続された回路と等価となり、インピーダンスは図 3.1.11 (b) のよう

に計算される。まず、FEM の計算結果から得られた表面電荷を、シリコン中のドーパント濃度の関数としてプロットしたものを図 3.1.12 に示す。コンデンサのキャパシタンスは電荷の電圧微分であるため、誘起される電荷の電圧依存性を計算すれば、キャパシタンスを求めることができる (図 3.1.12 (b))。これより、インピーダンスを計算して終端条件を決定することができる (図 3.1.12 (c))。図 3.1.12 から、全体のインピーダンス (キャパシタンス) のほとんどが、上部の金属板とプローブの側面で決まってしまうことが分かる。すなわち、カンチレバーの浮遊容量が終端条件を決めていることになり、プローブ先端の情報に優位ではない。これは、プローブ先端の電荷密度は大きく、大きな電場が集中するが、それ以上にプローブ側面と上部金属板の面積が大きいことに起因している。そのため、ナノスケールのキャパシタンスの定量測定においては浮遊容量の影響を十分に考慮する必要がある。

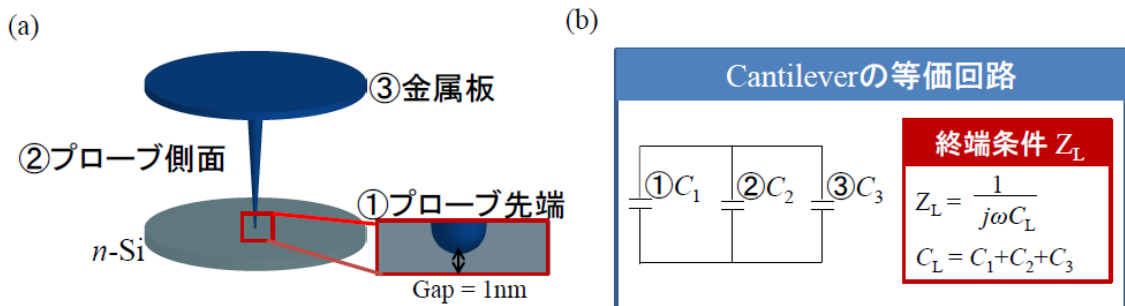


図3.1.11 (a) カンチレバーを3つに分割した模式図。(b) 等価回路。

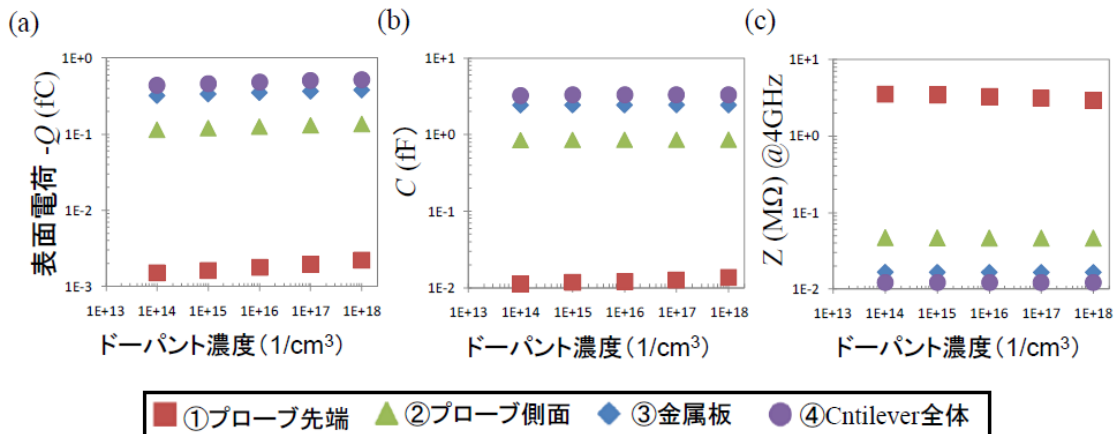


図3.1.12 (a) 表面電荷、(b) キャパシタンス、(c) 4 GHzでのインピーダンスを、それぞれ、プローブ先端、プローブ側面、金属板、及びカンチレバー全体で計算した結果。計算結果はn-Siのドーパント濃度の関数としてプロットした。

浮遊容量の問題において、プローブ先端の情報を有効に取り出す方法として変調技法を利用した測定方法がある。これは、プローブとサンプル間に外部から変調電圧を与えることで、プ

プローブ近傍のキャリア分布を変化させ、そのキャリア分布変化に伴うキャパシタンスの変化を測定する方法である (図 3.1.13)。図 3.1.13 (a)に示すように、マイクロ波とは別に、サンプルが空乏状態となるように電圧を印加する。このときの  $n$  型シリコンの電子濃度を計算した例を図 3.1.13 (b)に示す。変調電圧によって、プローブ先端近傍に形成された空乏層幅が変化したときに、プローブ先端が最も敏感に影響を受けることを利用する。電圧が変化したときの、キャパシタンスの変化  $dC/dV$  を検出するため、図 3.1.14 にその計算結果を示した。計算結果から、確かにプローブ先端の値が支配的になることが示されている。

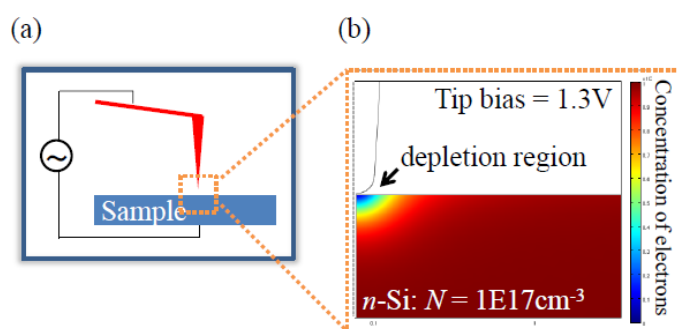


図3.1.13 (a) 変調技法による $dC/dV$ 測定の模式図。(b) プローブ直下に形成される空乏層。

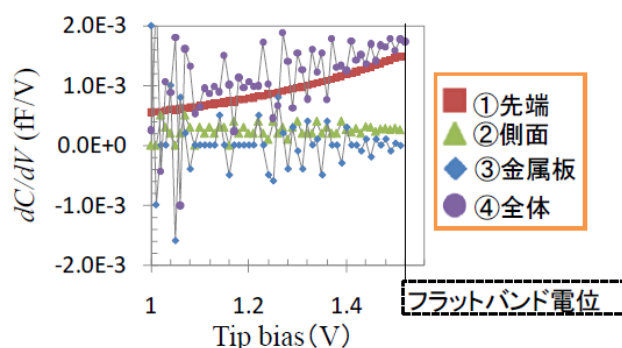


図3.1.14 FEMによる計算で得られた $dC/dV$ のチップバイアス依存性。サンプルはドーパント濃度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の $n$ -Si。

具体的な測定の方法を図 3.1.15 に示した。図 3.1.15 (a)はカンチレバーとサンプルによる  $C$ - $V$  曲線を、ドーパント濃度ごとに描いたグラフである。サンプルに周波数  $f_{AC}$  の AC 電圧を印加することで起こるキャパシタンスの変化を、反射係数の変化  $\Delta\Gamma$  として検出する (図 3.1.15 (a))。この  $\Delta\Gamma$  の大きさが、図 3.1.15 (a)に示されるようにドーパント濃度に依存するため、計測したデータからその情報を引き出すことができる。信号を取り出すための検出回路の模式図を図 3.1.15 (b)に示した。プローブ-サンプル間に変調電圧を印加し、その周波数で振幅変調したマイクロ波反射波をロックイン検波することで、キャパシタンス変化、すなわち  $dC/dV$  を測定することができる。



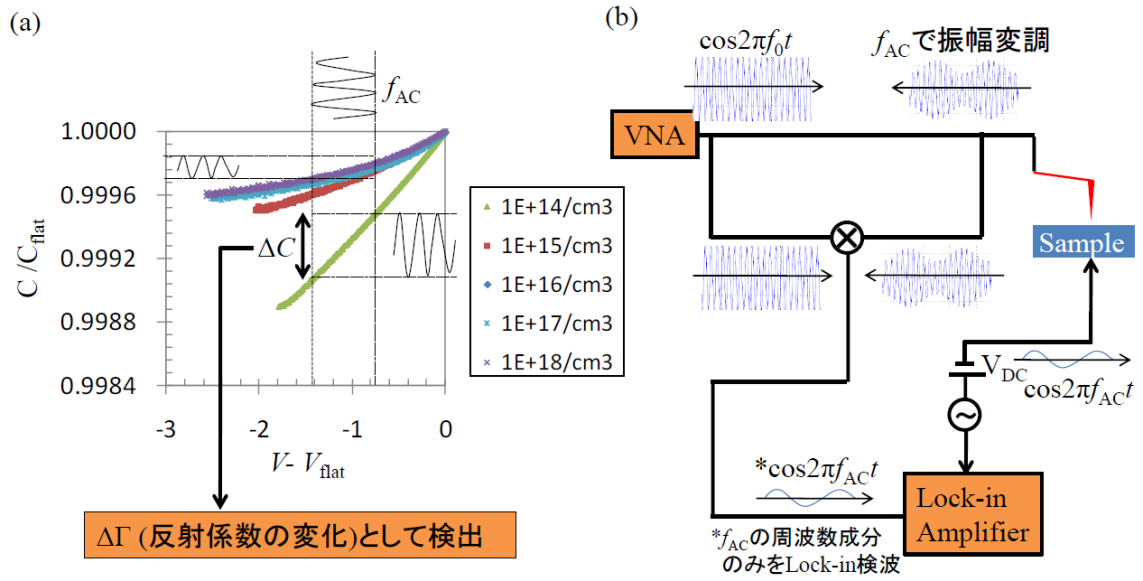


図3.1.15  $dC/dV$ の測定方法。(a)  $C$ - $V$ 曲線。 $V_{\text{flat}}$ と $C_{\text{flat}}$ はそれぞれのドーパント濃度のフラットバンド電位と、その電圧でのキャパシタンス。(b) 検出回路の模式図。

### 3-1-3 MOS キャパシタによる測定感度の定量評価

マイクロ波の反射係数の変化とキャパシタンスの間の定量的な関係を調べるために、標準サンプルとしてMOSキャパシタを使用した。図3.1.16 (a)は測定に用いたMOSキャパシタのAFM像である。Si基板はp型、 $7 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  (約  $2 \Omega \cdot \text{cm}$ )、Si酸化膜厚は50 nm、Auの電極直径が4  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 、2  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$ の4種類のMOSキャパシタを使用した。この構造から解析的に求めることが出来るMOSのC-V特性を図3.1.16 (b)に示す。C-V特性の測定はカンチレバーを電極に接触させ、サンプルにDC電圧 (Sample bias) を印加できるようになっているため、グラフの右が蓄積状態、左が空乏状態となる。使用したMOSキャパシタはフラットバンド電位のシフトにより、DC電圧0Vで空乏状態となっている。

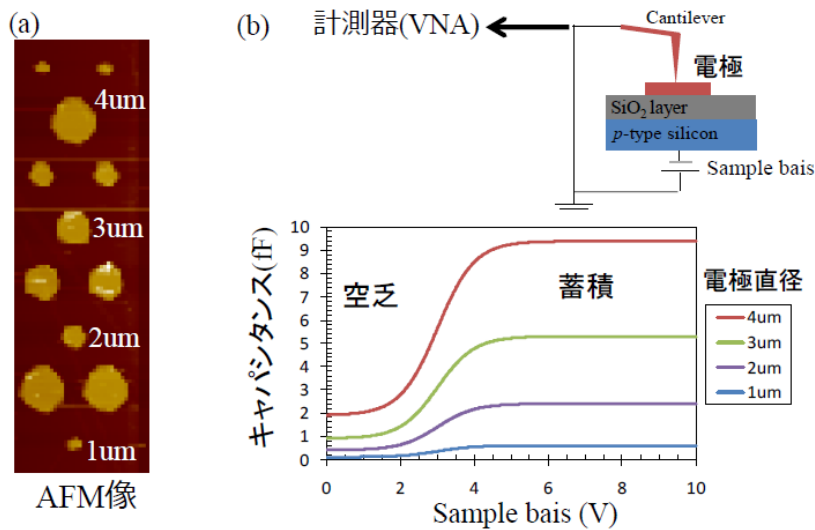


図3.1.16 (a) MOSキャパシタのAFM像。(b) MOSのC-V測定の模式図とC-Vカーブ。

図3.1.17 (a)にマイクロ波反射強度  $\Gamma$  の周波数依存性 (0.6 GHz ~6 GHz) の測定例を示す。図3.1.17 (b) (c)は任意の周波数領域を拡大したものであり、4種類の電極に接触させた際の反射強度の差が見えている。反射強度の周波数特性は各MOSの電極サイズ、すなわちキャパシタンスに依存することが分かる。任意の周波数 (2.13 GHz) で反射強度とキャパシタンスの関係をプロットすると、図3.1.17 (d)のようになる。両者の関係を直線で近似した傾き  $\Delta\Gamma/\Delta C$  が、この周波数におけるキャパシタンス変化に対する反射強度変化を示している。各電極にDC電圧を印加した結果を図3.1.18に示す。DC電圧に依存して反射強度の周波数特性が変化しており、電極直径が大きいほどその変化が大きい。空乏層幅の変化に起因したキャパシタンス変化が示唆される。

ここでは、SMM回路のモデルを図3.1.19 (a)のように仮定する。カンチレバーとサンプルは長さ  $L_2$  の半波長共振器 (同軸ケーブル) の一端で終端されており、もう一端はノーズコーン内に格納されたループ同軸ケーブルに接続されている。ループ同軸ケーブルはSMMの外部で同軸ケーブルと接続され、ベクトルネットワークアナライザと接続されている。今回の解析では、半波長共振器とベクトルネットワークアナライザをつなぐ同軸ケーブルとループ同軸ケーブルの長さの合計  $L_1$  と、半波長同軸共振器の長さ  $L_2$  はそれぞれ、 $L_1 = 617 \text{ mm}$ 、 $L_2 = 48 \text{ mm}$  とした。

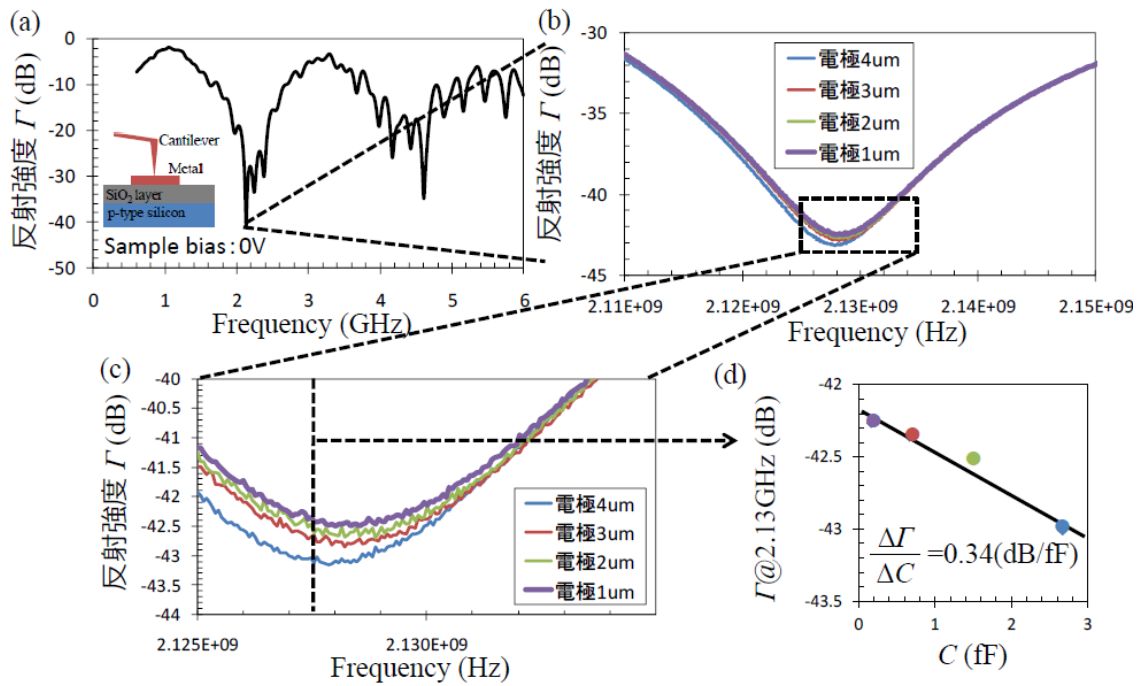


図3.1.17 (a) MOSキャパシタのマイクロ波反射強度の測定例。(b) (c) 電極直径サイズの違い。(d) 2.13 GHzにおける  $\Gamma$  vs.  $C$ 。

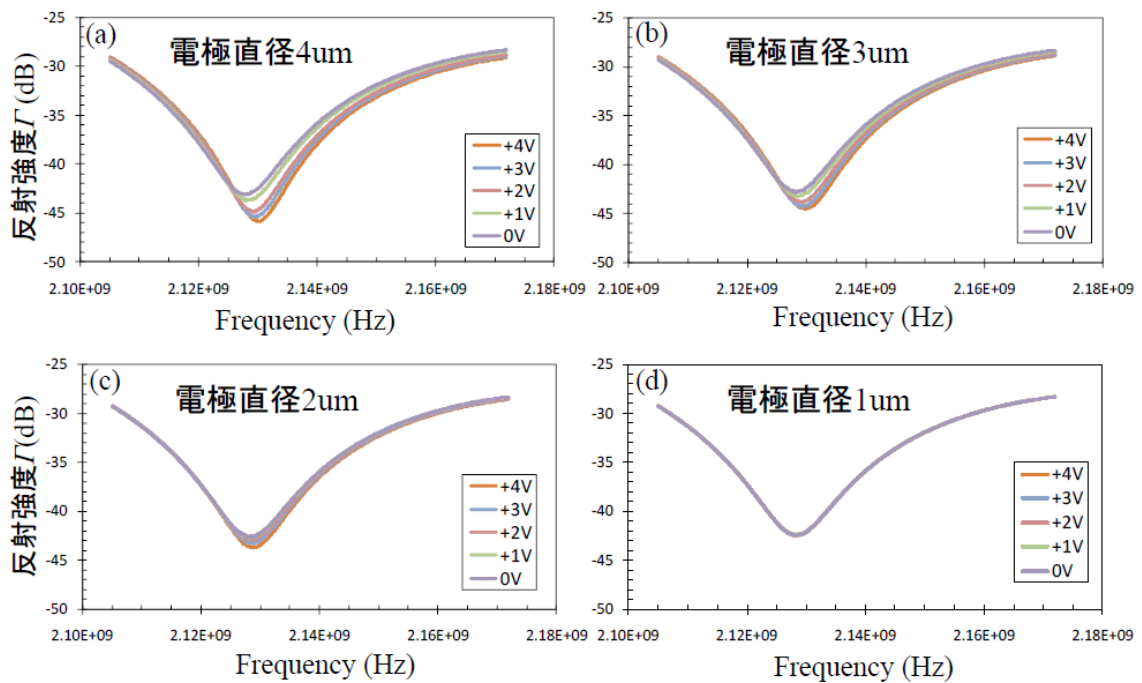


図3.1.18 MOSキャパシタの反射強度のDC電圧依存性。(a) 電極直径4 $\mu$ m。(b) 電極直径3 $\mu$ m。(c) 電極直径2 $\mu$ m。(d) 電極直径1 $\mu$ m。

このモデルのマイクロ波の反射波強度の周波数特性を(3.1.2)式に基づいて、様々な $\Delta Z$ に対して計算した結果を図3.1.19(b)に示す。 $\Delta Z = 0$ の場合は、 $L_2$ で決まる $v/2L_2 = 2$  GHzの周期でのみ反射強度 $\Gamma$ の極小ピークが現れているが、インピーダンスミスマッチが存在する場合は、更に同軸ケーブルの長さ $L_1$ で決まる $v/2L_1 = 0.2$  GHzの周期でリップル構造が現れ、実験結果とも良く一致する。ここで、 $v$ は同軸ケーブル中のマイクロ波の位相速度であり、光速の70%とした。実験結果と計算結果のずれは、マイクロ波の反射波強度の周波数特性を単純な(3.1.2)式の関係で近似したためである。(3.1.2)式では、インピーダンスミスマッチは周波数に独立であり、また同軸ケーブル中の減衰も考慮されていない。実機の反射強度の信号は、同軸ケーブルの曲がりや接続、温度などの環境変化に起因したインピーダンスミスマッチのせいで容易に変化する。そのようなミスマッチに起因した再現性の低さが反射強度の定量的な解析を非常に困難にしており、ベクトルネットワークアナライザで一般的に用いられている校正手法が未だにSMMに応用されていない一因となっている。しかし、ミスマッチの正確な見積もりはSMMの測定感度の解析においては重要でないことが後で示される。

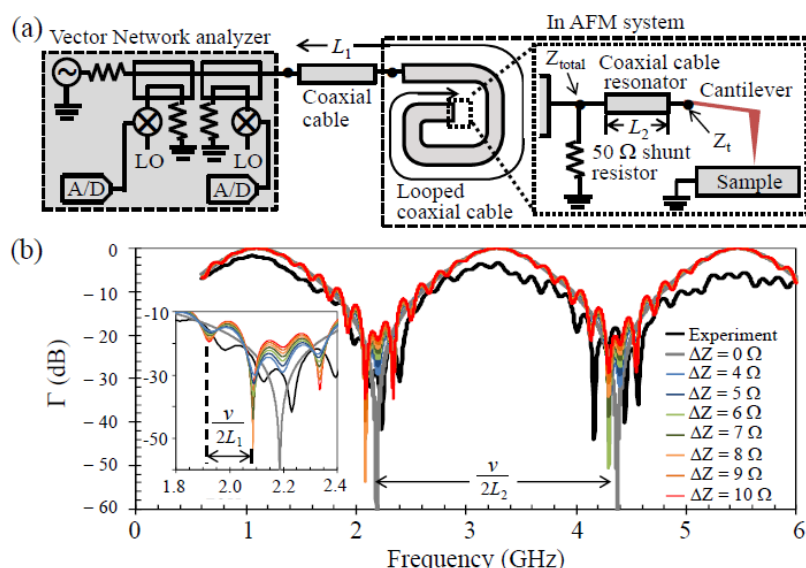


図3.1.19 (a) SMM回路のモデル。(b) 反射強度の周波数特性。典型的な実験データと、インピーダンスミスマッチ $\Delta Z = 0 - 10 \Omega$ での計算値をプロットした。

図 3.1.16 (b)の C-V 特性を持つ MOS キャパシタを図 3.1.19 (a)の回路で測定したときの反射強度の計算結果を図 3.1.20 に示す。カンチレバーとサンプルの等価回路は、図 3.1.20 に示したように、MOS のキャパシタンス  $C_t$ 、プローブ先端と金属電極の接触抵抗  $R_c$ 、カンチレバーとサンプルの浮遊容量  $C_c$  の 3 つのインピーダンスで構成されている。ここでは、 $C_c = 2.1$  fF、 $R_c = 3 \times 10^4 \Omega$  とした。反射強度は、図 3.1.17 と同様の振る舞いを示しており、任意の周波数における  $\Delta\Gamma/\Delta C$  を求めることが出来る。 $\Delta\Gamma/\Delta C$  の周波数依存性をプロットした結果を図 3.1.21 に示す。 $\Delta\Gamma/\Delta C$  が大きくなる周波数は、反射強度が極小になるピークの周波数であり、この周波数における反射強度  $\Gamma_m$  が小さいほど  $\Delta\Gamma/\Delta C$  が大きくなることが示唆されている。そこで、 $\Delta Z = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 \Omega$  の様々なインピーダンスミスマッチの値を用いて計算された  $\Delta\Gamma/\Delta C$  を  $\Gamma_m$  で整理

した結果を図 3.1.22 (a) に示す。  $\Delta\Gamma/\Delta C$  と  $\Gamma_m$  の間には  $\Delta Z$  に関わらないリニアな関係があり、  $\Gamma_m$  が小さいほど  $\Delta\Gamma/\Delta C$  が大きくなることが分かる。また、周波数が高い方が  $\Delta\Gamma/\Delta C$  が大きい。両者のインピーダンスミスマッチに依存しない関係は、キャパシタンスの測定感度  $\Delta\Gamma/\Delta C$  の解析において、必ずしもインピーダンスミスマッチを知る必要がないことを意味するため、解析を簡便にすることが出来る。また、図 3.1.22 (b) (c)に見られるように、接触抵抗も重要な影響を与える。接触抵抗  $R_c$  が大きくなるとキャパシタンスの測定感度は低下し、高周波の優位性がなくなってくる。これは、  $R_c$  と  $C_t$  の直列接続において、入射マイクロ波の電圧が  $R_c$  にも分配されることに起因しており、高周波になるほど  $C_t$  のインピーダンス ( $1/j\omega C_t$ ) が小さくなって分配される電圧が小さくなるためと考えられる。実験結果は、図 3.1.22 (b)にプロットされているように、  $R_c = 3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  で計算結果と良く一致する。

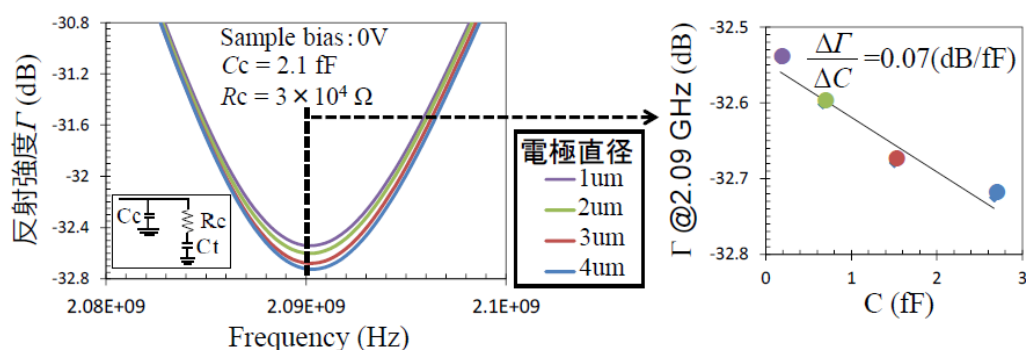


図3.1.20 MOSキャパシタのマイクロ波反射強度の数値計算例。

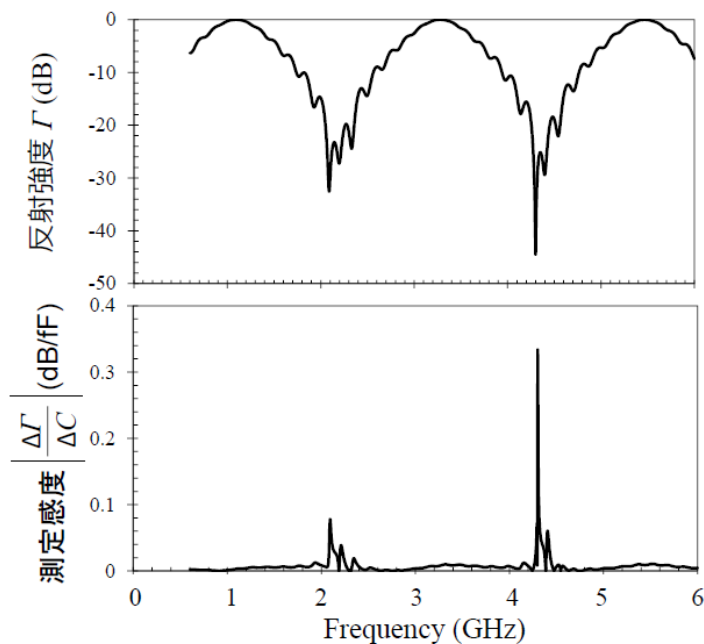


図3.1.21  $\Delta\Gamma/\Delta C$ の周波数依存性。  $\Delta Z = 5 \Omega$ での計算例。

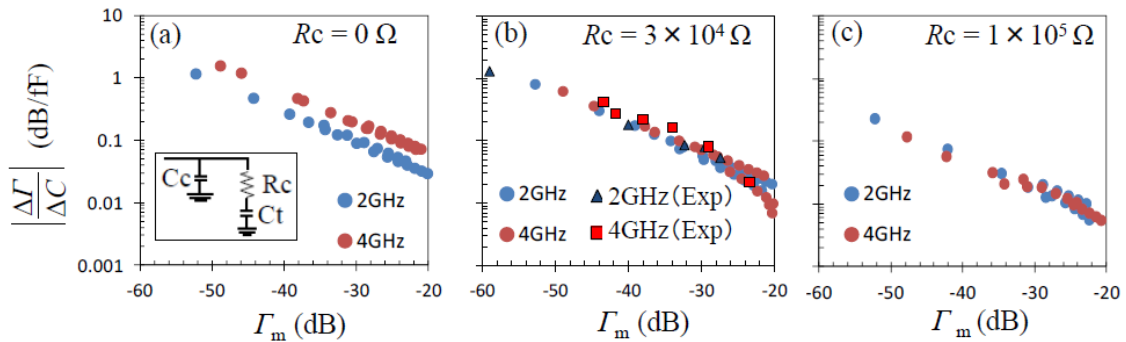


図3.1.22  $\Delta\Gamma/\Delta C$ と $\Gamma_m$ の関係。実験結果と $\Delta Z = 4\text{--}10\ \Omega$ のインピーダンスミスマッチで計算された結果をプロットした。

キャパシタンスの検出下限  $\Delta C_{\text{limit}}$  は、SMM の反射強度のノイズレベル  $\Gamma_{\text{rms}}$  を測定することで、

$$\Delta C_{\text{limit}} = \Gamma_{\text{rms}} / (\Delta\Gamma/\Delta C) \quad (3.1.7)$$

の関係から求めることが出来る。ノイズレベルの反射強度依存性の測定結果を図 3.1.23 (a)に示した。(3.1.7) 式から計算されたキャパシタンスの検出下限を図 3.1.23 (b)に示す。周波数が高いほどキャパシタンスの検出下限は小さくなり、また、マイクロ波の振幅が大きいほうが S/N 比が良いため、キャパシタンスの検出下限は小さくなる。一方で、マイクロ波自体で MOS の空乏層幅が変調を受けるため、必ずしも振幅が大きい方が良いとは限らない(図 3.1.24)。マイクロ波の振幅がどの程度影響するかは、測定するサンプルの C-V 特性に依存する。

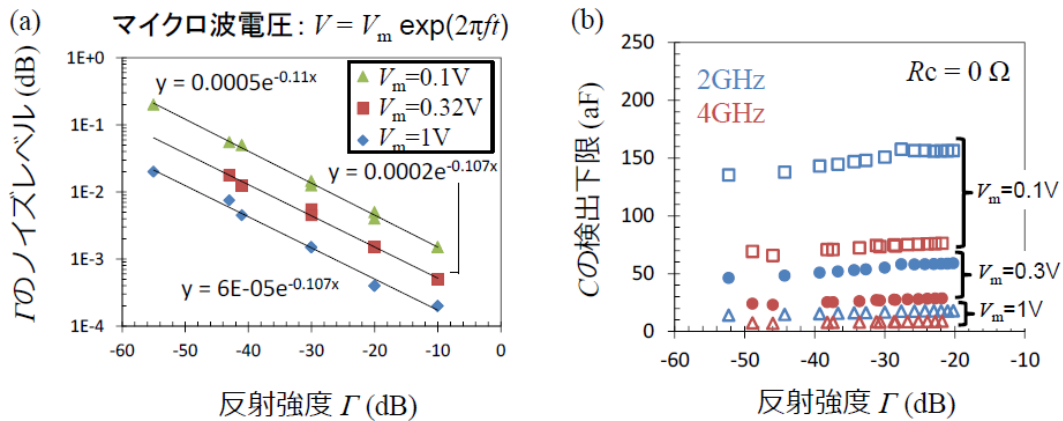


図3.1.23 (a) 反射強度のノイズレベルの測定値。(b) キャパシタンスの検出下限。



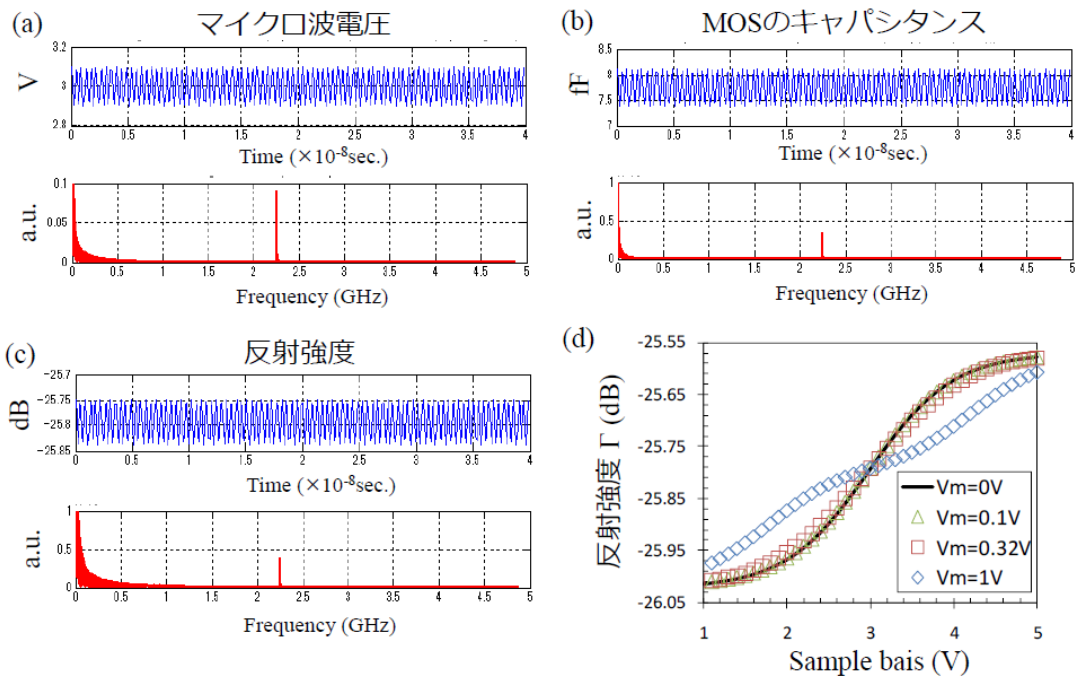


図3.1.24 マイクロ波振幅がMOSキャパシタの  $C$ - $V$  特性に与える影響。(a) マイクロ波電圧の時間変化と周波数成分。(b) マイクロ波によるMOSのキャパシタンスの変調。(c) 反射強度の変調。(d) 反射強度のSample bias依存性。

SMM は S/N 比の向上のために、アンプを含むモジュール (Agilent 社 DPMM) を装置に追加できるようになっているため、その特性を評価した。図 3.1.25 (a)のように、アンプのゲインは MOS キャパシタの実測結果から約 45 dB と見積もることができ、図 3.1.25 (b)に示すように、17 GHz ではキャパシタンスの検出下限は 1 aF 以下まで向上することが分かる。

以上の解析をもとに、電極直径 3 $\mu$ m の MOS キャパシタで  $C$ - $V$  特性を測定した結果が図 3.1.26 (a)である。DC 電圧 4 V 以上に  $I$ - $V$  測定結果 (図 3.1.26 (b)) から分かるようにリーク電流が流れるが、それ以下の電圧では測定結果と計算結果が良く一致する。

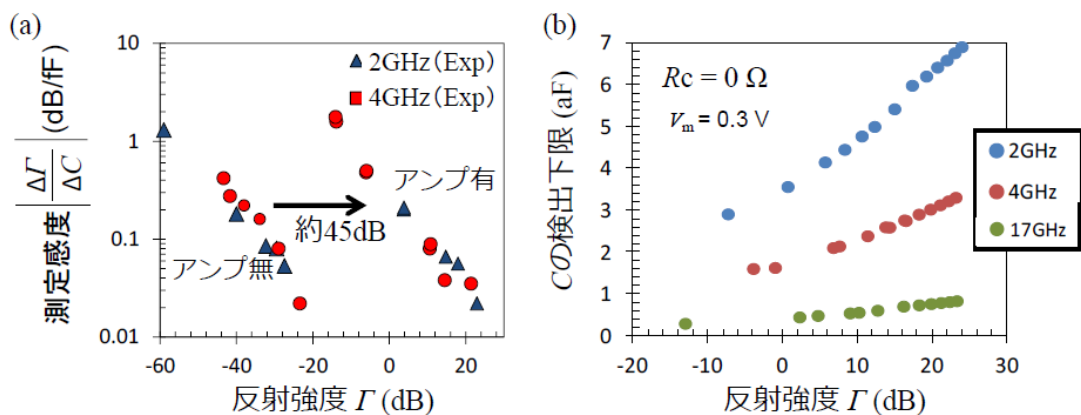


図3.1.25 アンプによるS/N比の向上。(a)  $\Delta\Gamma/\Delta C$ の反射強度依存性。(b) Cの検出下限の反射強度依存性。

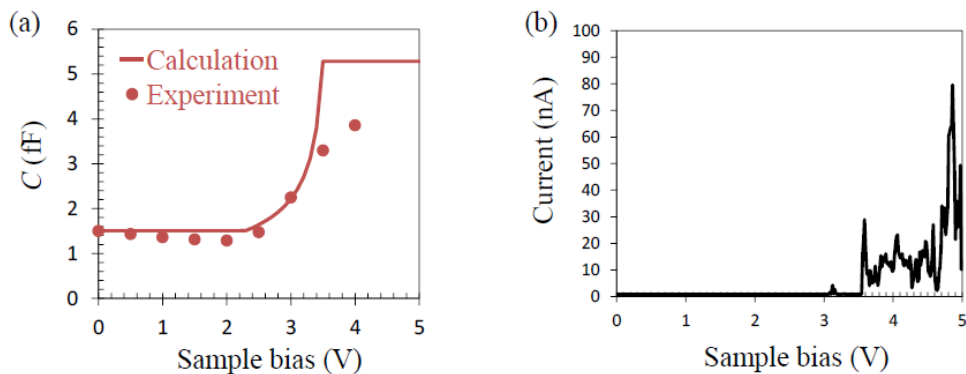


図3.1.26 (a) SMMによる $C$ - $V$ 特性の測定。Au電極：直径3 $\mu\text{m}$ 、酸化膜厚：50nm、Si基板： $p$ 型  $7 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 、 $2 \Omega \cdot \text{cm}$ のMOSキャパシタを使用した。(b)  $I$ - $V$ 測定結果。

マイクロ波の反射には(3.1.1) 式に示されるように、強度と位相変化の情報が含まれる。そこで、マイクロ波反射の位相変化について調べた結果を次に示す。図 3.1.16 の  $C$ - $V$  特性を持つ MOS キャパシタを測定したときの位相変化の計算結果をプロットしたものが図 3.1.27 である。ここでは、図 3.1.20 と同じ等価回路を用いた。位相変化でも MOS のキャパシタンスに起因した周波数特性の変化があり、任意の周波数における  $\Delta\theta/\Delta C$  を求めることができる。図 3.1.28 は  $\Delta\theta/\Delta C$  の周波数依存性である。反射強度の場合 (図 3.1.21) と同様、キャパシタンスの測定感度  $\Delta\theta/\Delta C$  が大きくなる周波数は、反射強度が極小になるピークの周波数であることが分かる。そこで、 $\Delta Z = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 \Omega$  の様々なインピーダンスミスマッチの値で計算された  $\Delta\theta/\Delta C$  を位相変化  $\theta$  で整理した結果を図 3.1.29 に示す。 $\Delta Z$  の値に関わらず、位相変化  $\theta$  が小さいほど  $\Delta\theta/\Delta C$  が大きく、周波数が高い方が  $\Delta\theta/\Delta C$  が大きい。また、接触抵抗が大きくなるとキャパシタンスの測定感度は低下し、高周波の優位性がなくなってくる。実験結果は、図 3.1.29 (b) にプロットされているように、反射強度と同様に  $R_c = 3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  で計算結果と良く一致するため、今回の解析で用いたモデルが妥当であることが分かる。実機のノイズレベル (図 3.1.30 (a)) と MOS キャパシタ測定で得られた実測値をもとにキャパシタンスの検出下限を見積もったところ、位相測定の方が強度測定より検出下限が良くなる傾向が見られた (図 3.1.30(b))。一方、理想的に接触抵抗を無視できる場合 ( $R_c = 0 \Omega$ ) のシミュレーション結果では、両者の検出下限に有意差は見られなかった (図 3.1.30 (c))。

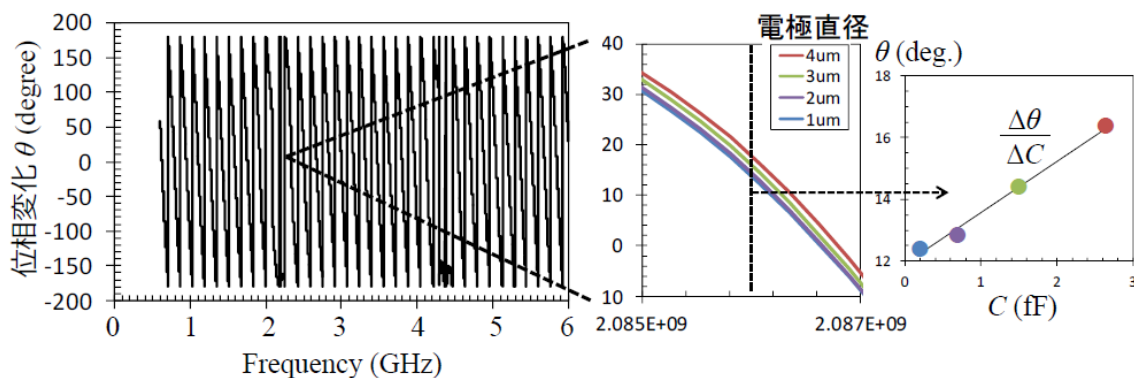


図3.1.27 MOSキャパシタによるマイクロ波の位相変化の計算例。

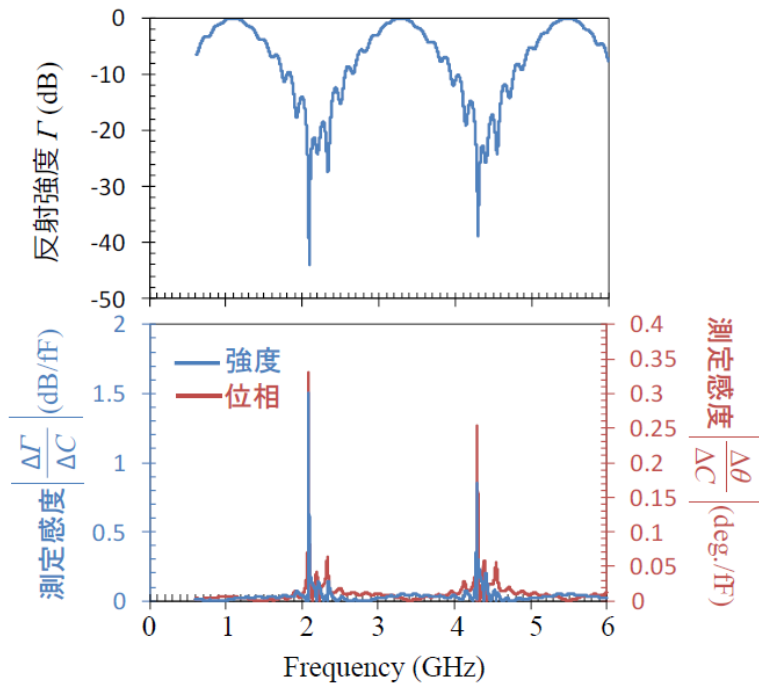


図3.1.28  $\Delta\theta/\Delta C$ の周波数依存性。

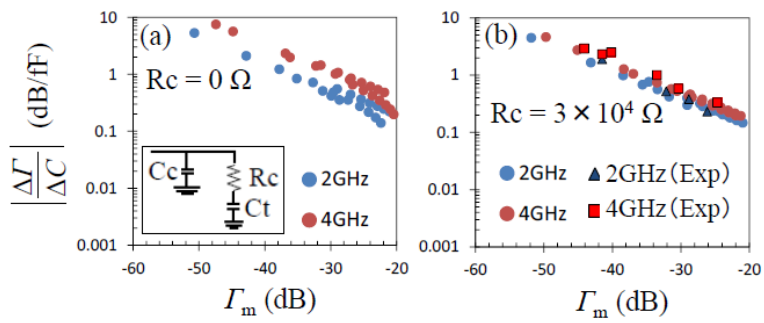


図3.1.29  $\Delta\theta/\Delta C$ と $\Gamma_m$ の関係。実験結果と $\Delta Z = 4 - 10 \Omega$ のインピーダンスミスマッチで計算された結果をプロットした。

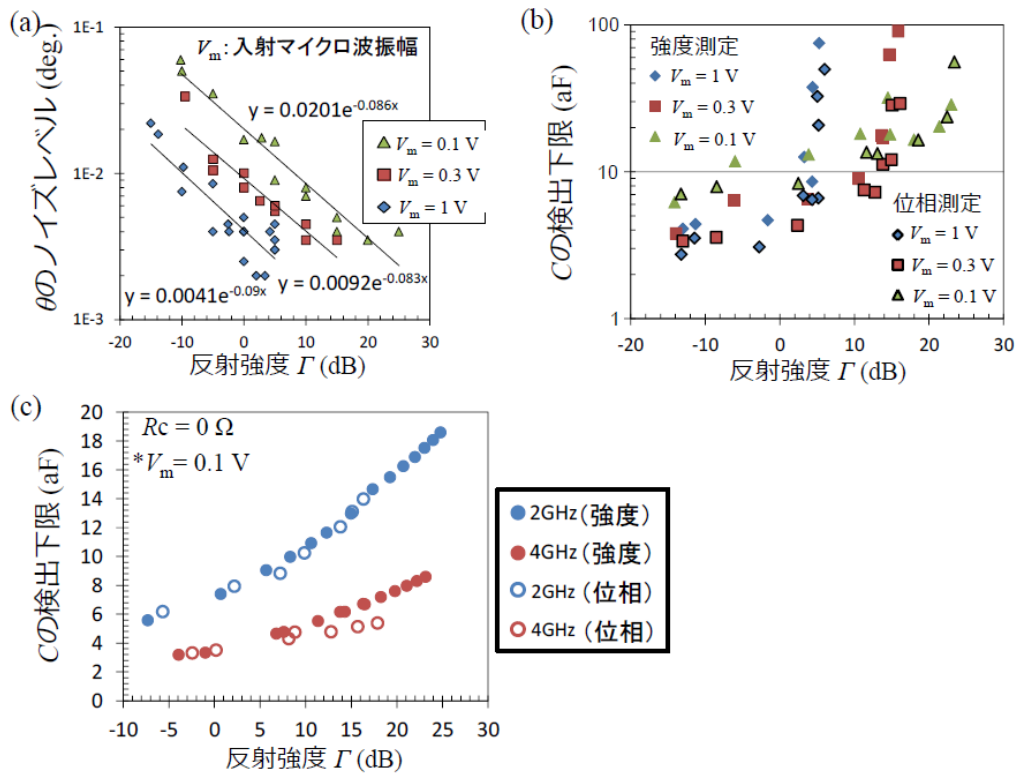


図3.1.30 (a) 位相変化のノイズレベルの測定値。(b) MOSの測定結果から得られたキャパシタンスの検出下限。(c)  $R_c = 0 \Omega$ のときの検出下限のシミュレーション結果。

### 3-1-4 Si 基板のドーパント濃度測定

$n$  型 Si 基板のドーパント濃度測定における SMM の測定感度を調べるために、図 3.1.31 のように 3 種類のプローブ先端形状に対して数値シミュレーションによってポアソン方程式を解いた。 $n$  型 Si 基板は半径 10  $\mu\text{m}$ 、厚さ 10  $\mu\text{m}$  の円筒状とし、比誘電率は  $\epsilon_{\text{Si}} = 11.8$  である。Si 基板は半径 100nm、厚み 1nm、比誘電率 4.2 の Si 酸化膜に覆われているとし、Si 酸化膜をプローブ先端で接触した。プローブ先端形状の一つは、先端がフラットな円であり、その半径は 50 nm である (図 3.1.31 (a))。もう一つは図 3.1.31 (a)のプローブ先端を曲率半径 100 nm の球の曲面で終端したもので、ここでは準半球の形状と呼ぶ。三つめは、フラットなプローブ先端を曲率半径 50 nm の半球で終端した。プローブとサンプルは空気 (比誘電率  $\epsilon_{\text{Air}} = 1$ ) で覆われているとした。プローブ先端に誘起される電荷で決まるキャパシタンスが、図 3.1.20 で定義された MOS キャパシタのキャパシタンス  $C_t$  と一致する。フラットモデルでは先端のフラットな面、準半球モデルと半球モデルでは先端の曲面に誘起された電荷からキャパシタンス  $C_t$  を計算することができる。 $C_t$  は Si 基板の電荷分布の影響を含むため、与えられた境界条件の下で有限要素法による数値シミュレーションソフト (COMSOL MULTIPHYSICS) を用いて計算した。3-1-2 節と同様に、準定常状態を仮定した軸対象モデルにて Poisson 方程式を解いた。

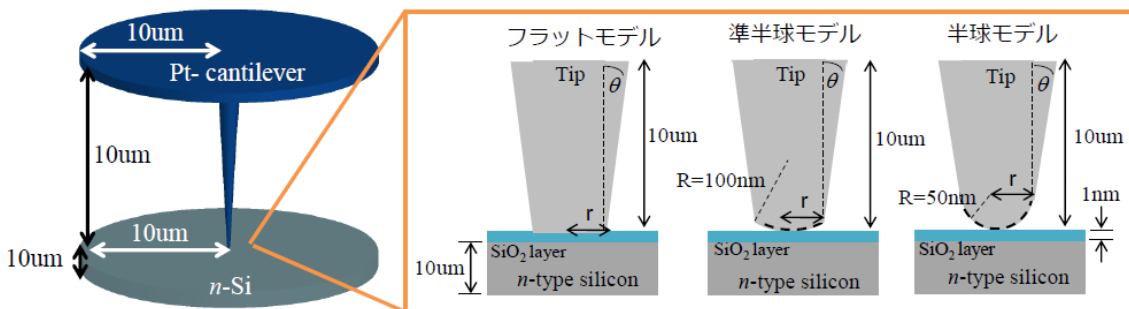


図3.1.31 SMMによるSi基板のドーパント濃度測定モデル。

図 3.1.32 は Si 基板の電子濃度分布の計算例である。ここでは、Si 基板の濃度は  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 、プローブ表面の電位 (Tip bias) を 1 V とした。3 つのモデルとも、プローブ先端の直下に空乏層が形成されていることが分かる。プローブ先端のキャパシタンス  $C_t$  の  $C$ - $V$  特性を  $1 \times 10^{12} / \text{cm}^3$  から  $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  までの様々なドーパント濃度で計算した結果を図 3.1.33 に示す。約 2 V 以上の Tip bias では蓄積状態、それ以下の電圧では空乏状態、更に約 0.5 V 以下では反転状態が見られる。ここでは、酸化膜中の固定電荷や酸化膜-基板の界面準位は存在しないと仮定しているため、Pt プローブの仕事関数 5.65 eV とキャリア濃度  $N_D$  の  $n$  型 Si 基板の仕事関数の差に依存して、フラットバンド電圧はシフトしている。ここでは、図 3.1.33 に示したように、1 V の DC 電圧をプローブ表面に印加した状態でマイクロ波反射によるキャパシタンス測定を行う場合について考察する。

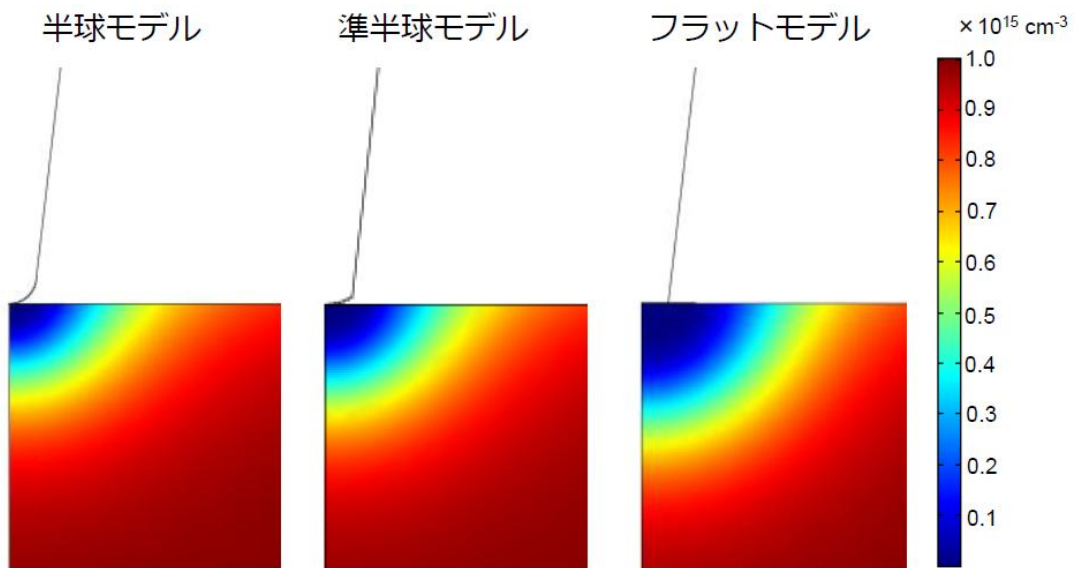


図3.1.32 Si基板中の電子濃度分布の計算例。ドーパント濃度  $N_D = 1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 、Tip bias = 1 V。

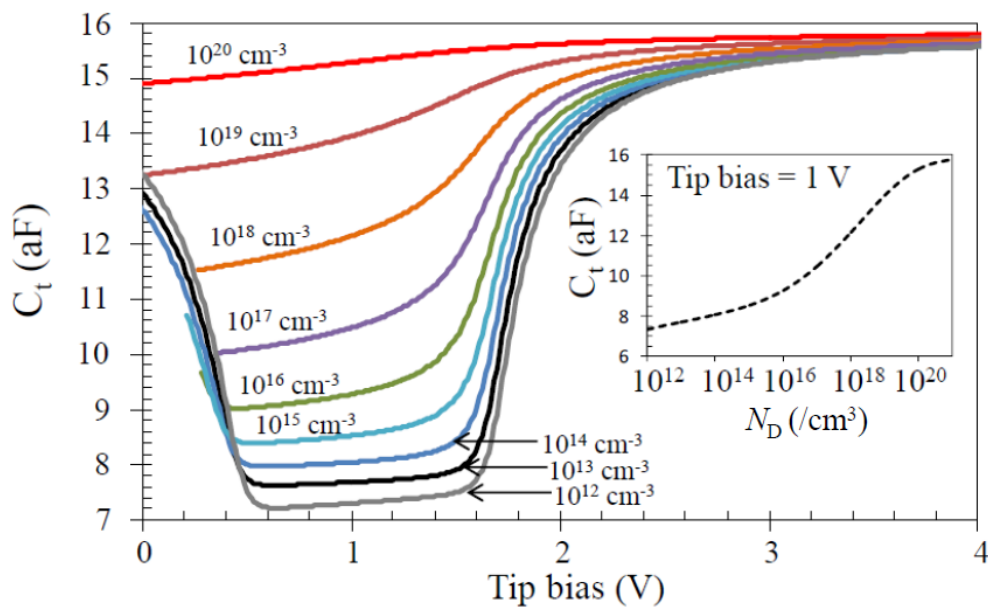


図3.1.33  $C$ - $V$ 特性のドーパント濃度依存性。半球モデルの計算結果。

測定のためのマイクロ波の条件は、周波数 17 GHz、振幅 0.3 V、反射強度  $\Gamma = -60 \text{ dB}$  とし、プローブ先端を直接電極にする場合には接触抵抗は考慮しなくて良いため、図 3.1.25 から見積もられるキャパシタンスの分解能は 0.26 aF となる。また、振幅 0.1 V では、0.45 aF となる。図 3.1.34 は各ドーパント濃度における測定誤差  $\Delta N / N_D$  をプロットした結果である。測定精度は針先の形状に依存しており、半球モデル、準半球モデル、フラットモデルの順に精度が良くなることが分かる。そのため、定量測定には針先の形状を見積もっておくことが重要となる。 $10^{14}$



$\sim 10^{15}/\text{cm}^3$  の低濃度では測定誤差が数 10%～数 100%になり、精度良い測定は難しい。最も精度が良いのは、フラットモデルにおいては  $10^{19}\sim 10^{20}/\text{cm}^3$  で 1%以下、半球モデルや準半球モデルにおいては  $10^{17}\sim 10^{19}/\text{cm}^3$  で数 10%程度となっている。マイクロ波の振幅の大きい方がキャパシタンスの分解能が良いため測定精度も良いが、ここではマイクロ波周波数にキャリアが追従すると仮定した静電場解析の結果であるため、その妥当性については次のように考察する必要がある。

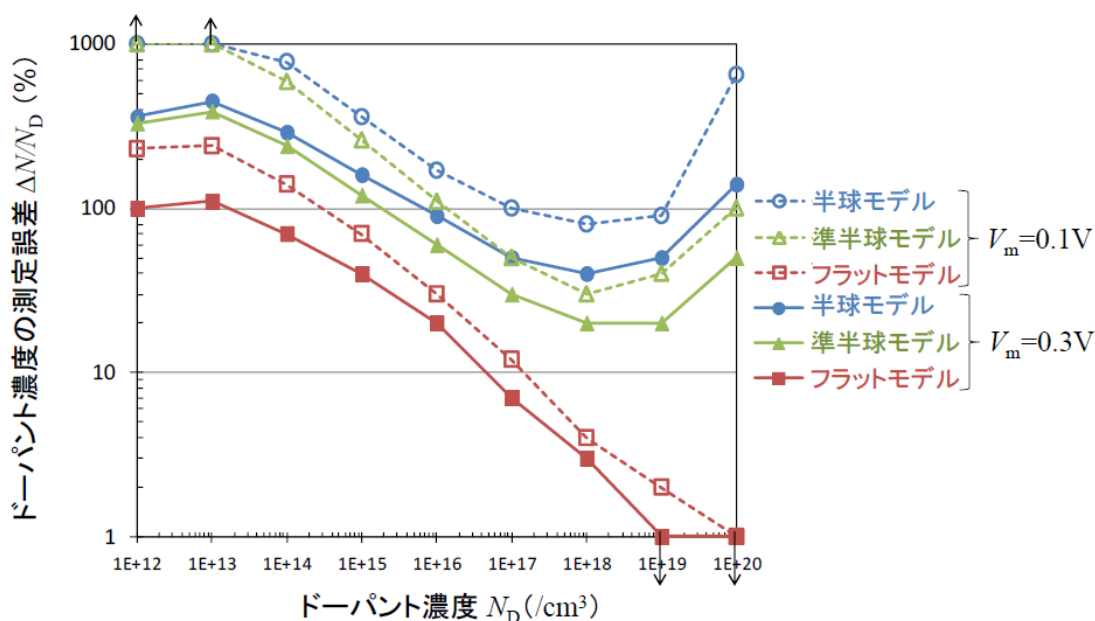


図3.1.34 Si基板のドーパント濃度の測定誤差。準定常状態を仮定。

図 3.1.35 (a)に示すように、プローブ直下に空乏層が出来る条件で測定を行うため、この空乏層の広がりにはマイクロ波電圧の変調に応じて変化する。そこで、プローブ直下の基板表面からの距離に沿って電子濃度をプロットすることで、空乏層幅の変化を見積もった (図 3.1.35 (b))。一方、キャリア (電子) のドリフト速度  $v_d$  は電界強度で決まるため、キャリアが追従可能なマイクロ波の周波数には上限が存在する。その最大周波数  $f_{QS}$  を、 $f_{QS} = v_d / L_d$  で見積もった。ここで、 $v_d$  は、図 3.1.35 (c)に示した Si 基板中の電界強度に依存する。 $L_d$  はマイクロ波の 1 周期当たりに電子がドリフトする距離で、空乏層幅の変化から見積もることができる。ここでは簡単に、基板のドーパント濃度  $N_D$  が 90%になる濃度を空乏層の端と定義した。キャリアが追従可能なマイクロ波の最大周波数  $f_{QS}$  のドーパント濃度依存性を図 3.1.36 に示す。プローブ先端の形状にはほとんど依存しないが、マイクロ波の振幅が大きいほど空乏層幅が大きく変化して電子のドリフト距離が大きくなるので、 $f_{QS}$  は小さくなる。同様に、低濃度の方が空乏層幅の広がりが大きいので、やはり、 $f_{QS}$  は小さくなる。

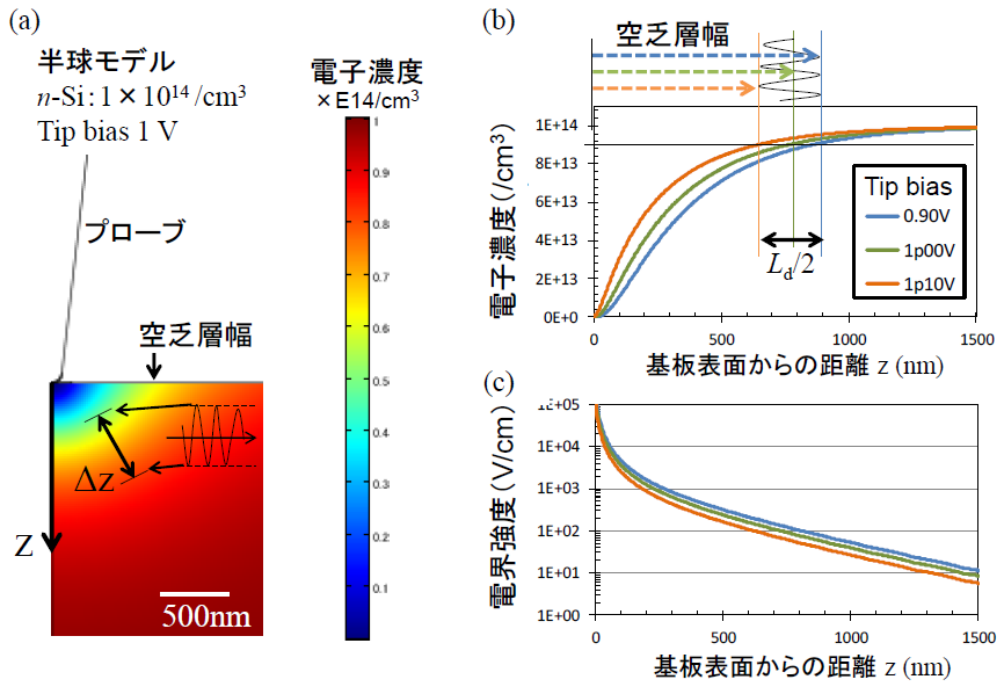


図3.1.35 マイクロ波電圧へのキャリアの追従。(a) プローブ先端直下の空乏層の広がり。(b) プローブ直下の基板中の電子濃度分布。(c) 電界強度分布。

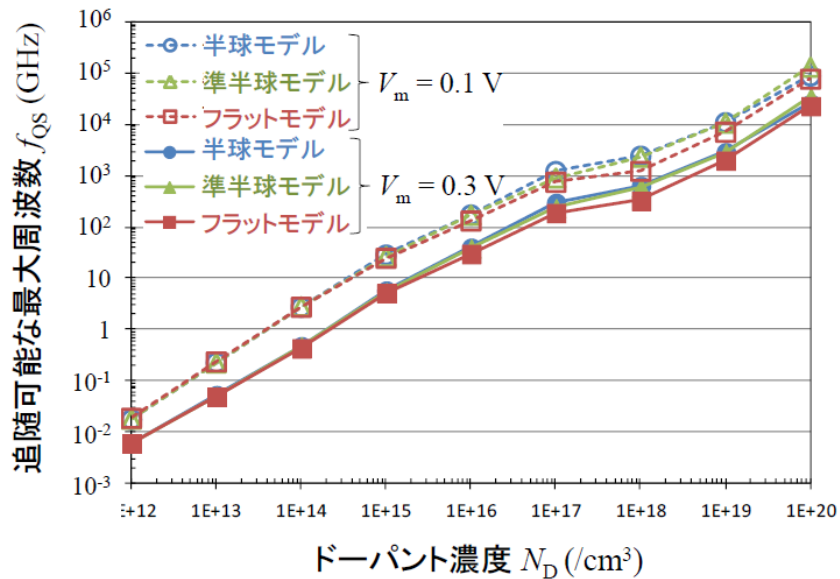


図3.1.36 マイクロ波に追従可能な最大周波数  $f_{QS}$  のドーパント濃度依存性。

以上の結果から、ドーパント濃度の測定誤差を再度プロットした結果が図 3.1.37 である。キャリアが追従可能で静電場解析が信頼できる場合とそうでない場合を、図 3.1.36 をもとに区別した。マイクロ波の周波数を小さくすれば低濃度側まで解析結果が信頼できるが、測定誤差が大きいため  $10^{15} / \text{cm}^3$  前半が測定の限界である。参考までに、プローブの先端半径 500 nm で解析すると、空間分解能を犠牲にしている分、マイクロ波の周波数を下げても感度がとれるため、 $10^{14} / \text{cm}^3$  前半までは数 10% の誤差で測定可能だということが分かる。

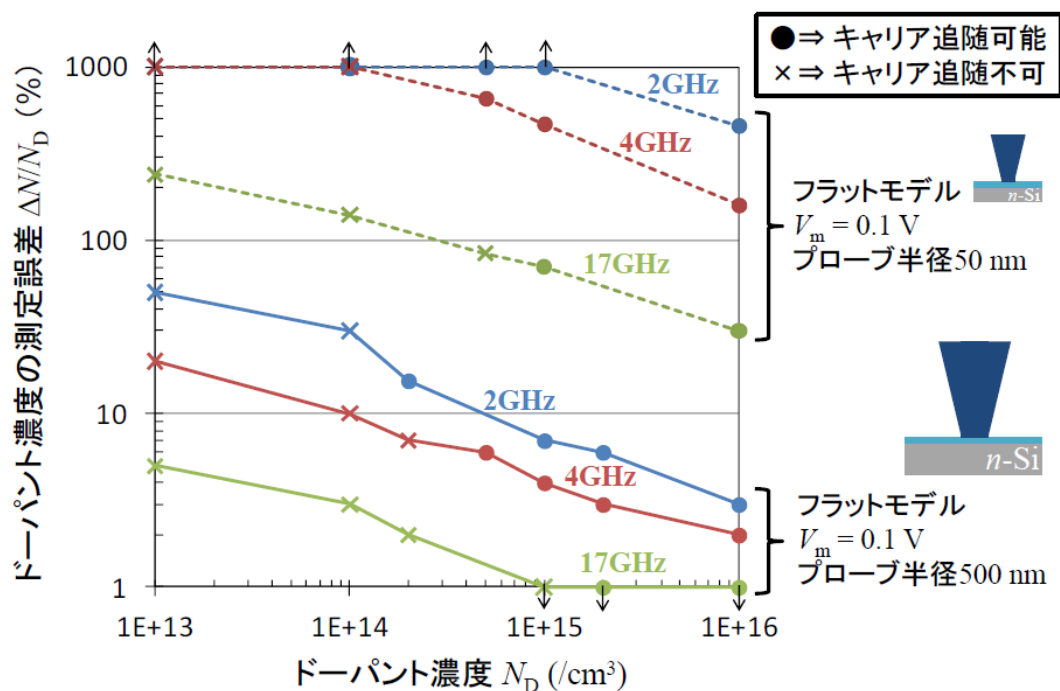


図3.1.37 静電場解析の妥当性。

### 3-1-5 生体分子のキャパシタンス測定

近年、電氣的測定を利用した DNA シーケンサーの研究開発に注目が集まっている。ここではマイクロ波反射を応用した次世代の DNA シーケンサーの基礎実験として、 $\lambda$ -DNA 分子の SMM 測定を試みた。サンプルとして、図 3.1.38 に示されたようにアモルファスカーボンコートされたスライドガラス上に伸長固定された  $\lambda$ -DNA 分子を用いた。SMM で測定した  $7\mu\text{m}$  の形状像を図 3.1.39 (a) に示す。いくつかの紐状の構造が観察されており、典型的なラインプロファイルでは高さが約  $4\text{ nm}$ 、幅が約  $100\text{ nm}$  であることが分かる。1 本の  $\lambda$ -DNA 分子は直径  $1\text{ nm}$  程度のため、複数の  $\lambda$ -DNA 分子が束になった (バンドルした) 構造であると考えられる。紐状構造の伸長方向に沿って、マイクロ波の反射強度を測定した結果が図 3.1.39 (b) である。伸長方向に沿ったマイクロ波の反射波強度の変化が観察されており、これが塩基の違いに起因するかどうかを数値シミュレーションにより考察した。

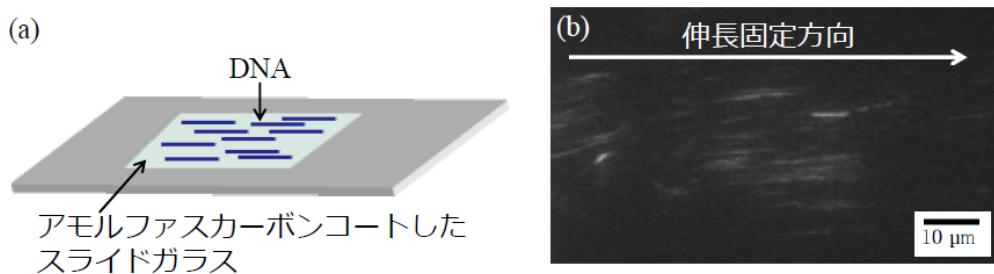


図3.1.38 (a) アモルファスカーボンコートされたスライドガラス上に伸長固定された $\lambda$ -DNA分子の模式図。(b) 蛍光顕微鏡像。サンプルと蛍光顕微鏡像は東京大学小穴研究室の提供。

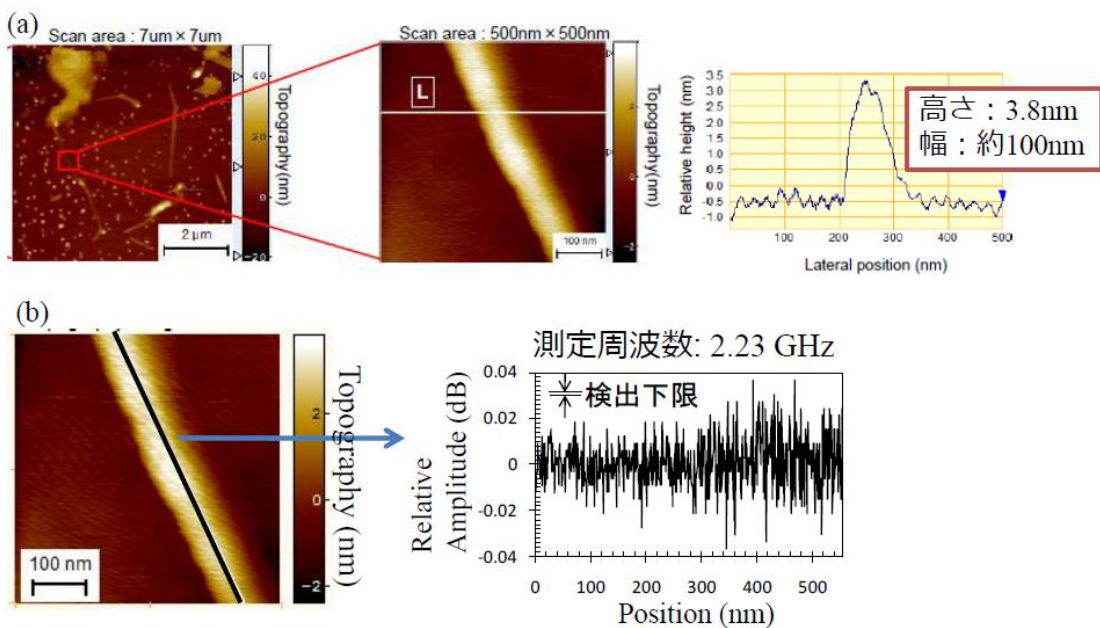


図3.1.39 SMMによる $\lambda$ -DNA分子の観察。(a) 形状像。(b) マイクロ波反射強度像。

DNA 分子は、アデニン (A)、グアニン (G)、シトシン (C)、チミン (T) と呼ばれる 4 種類の塩基がたがいに結合した 2 重螺旋構造を形成している。図 3.1.40 (a)に示したように、A と T、C と G が互いに水素結合しており、その骨組みである五炭糖がリン酸結合して伸長している。DNA 分子の SMM 測定のモデルとして、図 3.1.40 (b)に示すような 2 本鎖のほどけた 1 本の DNA 分子が基板の上にバックボーン (糖・リン酸) を介して伸長している構造を考えた。それぞれの塩基の永久電気双極子モーメントは基板に垂直であるとし、外部電場に応答しないと仮定した。また、バックボーン (糖・リン酸) の電气的影響や、基板と DNA の電气的な相互作用は考慮しない。更に簡単のため、図 3.1.40 (c)のように、円盤状に同一の塩基で構成された DNA 分子がバンドルしたモデルを考えた。円盤の表面と裏面に双極子モーメントの大きさに相当する固定電荷を境界条件として与えて、任意の外部電圧  $V_a$  のもとでポアソン方程式を解き、それぞれの塩基のキャパシタンスを求めた。

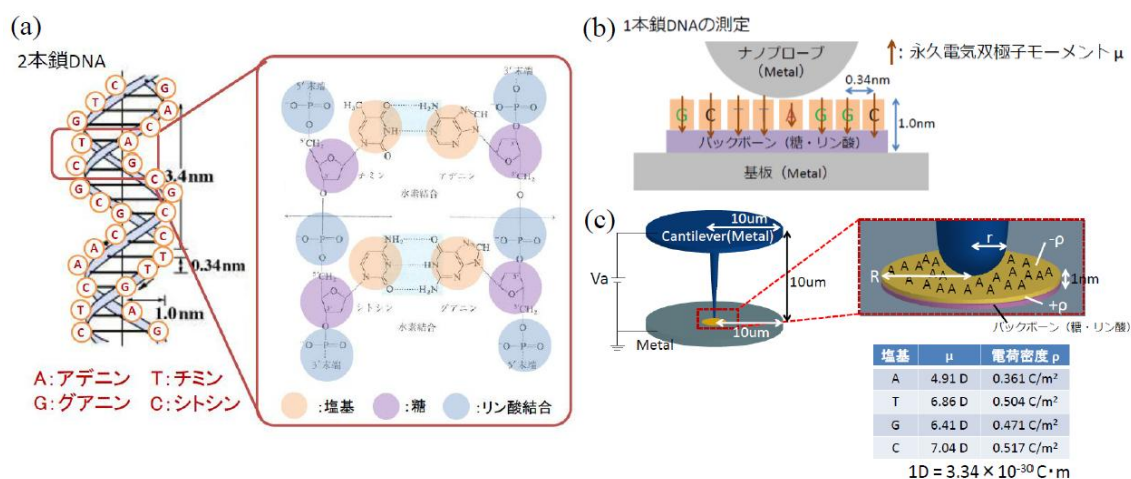


図3.1.40 (a) DNA分子の構造。(b) (c) SMMプローブによるDNA分子測定モデル化。

カンチレバーのどの部位にどの程度の電荷が誘起されるかを調べるために、図 3.1.41 (a)のように、プローブ先端、プローブ側面、上部の金属円板の3つにカンチレバーを分割して、それぞれの表面に誘起される電荷とキャパシタンスを考察した。プローブの曲率半径 20 nm、DNA 分子がバンドルした円盤の半径が 50 nm の計算結果を図 3.1.41 (b)に示す。円盤には約 8 万個の塩基が凝集しており、図 3.1.39 で観察された  $\lambda$ -DNA 分子と同程度の大きさである。外部電圧 0.1 V と 1 V とでも、4 種類の塩基のキャパシタンスには有意差があり、プローブ側面、上部の金属円板のような浮遊容量と比べて先端のキャパシタンスが有意な差を持つことが分かる。一方、図 3.1.41 (c)は、プローブの曲率半径 10 nm、DNA 分子の円盤半径が 10 nm の計算例であり、約 3000 個の塩基に相当する。約 8 万個の塩基と比べると浮遊容量の割合が大きくなるが、外部電圧 0.1 V ではプローブ先端のキャパシタンス変化が優位であり、それぞれの塩基で 10 aF 以上の違いがある。3-1-3 節で議論したように、SMM のキャパシタンスの測定感度はサブ aF であるので、図 3.1.39 で検出されたマイクロ波の反射強度は塩基の種類の違いを反映している可能性があるが、単純な反射強度の測定では塩基 1 個分の測定は困難であると考えられる。また、

今回の理想的なモデルと実験は乖離が大きいので、今後、より複雑なモデルによる解析と、または、バンドルの少ないDNA分子の測定を試みる必要がある。

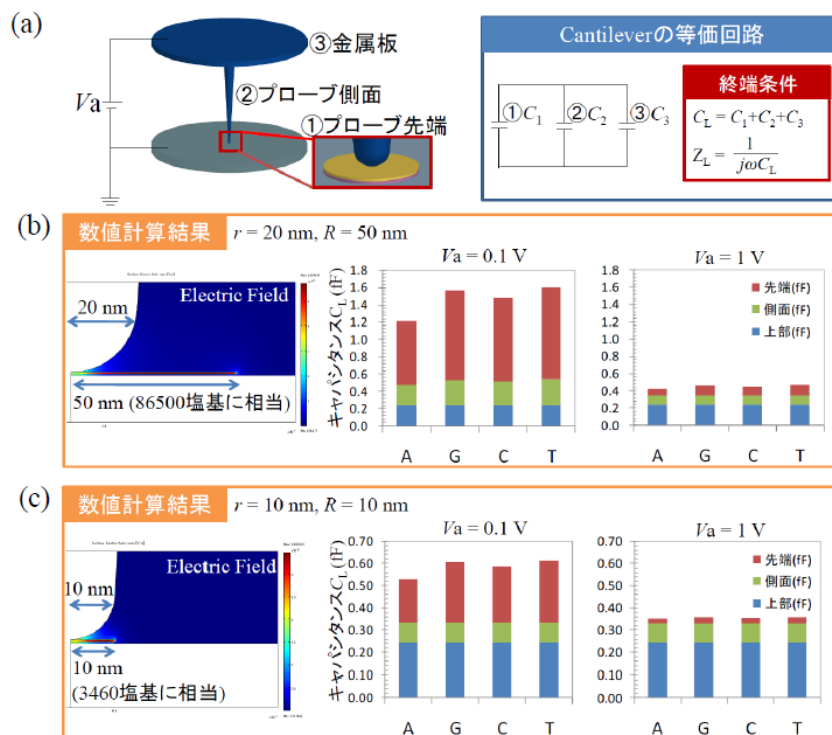


図3.1.41 電場解析によるキャパシタンスの決定。(a) 等価回路。(b) (c) キャパシタンスの計算結果。