

ケルビンプローブ表面力顕微鏡の開発とその基礎特性

Development of Kelvin probe force microscopy and its basic properties

● 佐藤 宣夫

電気電子情報工学科 准教授

● 脇田 和樹

電気電子情報工学科 教授

● Nobuo SATOH

Dept. of Electrical Electronics and Computer Engineering,

Associate Professor

● Kazuki WAKITA

Dept. of Electrical Electronics and Computer Engineering,

Professor

● 2013年9月20日受付

● Received : 20 September 2013

Surface science techniques are used to study the material properties of organic and inorganic materials. One of the most useful and powerful tools for this is atomic force microscopy in dynamic-mode (DFM). DFM can be used not only for topographic imaging but also to evaluate the physical properties of materials on the micro- and nano-scale. Kelvin probe force microscopy (KFM) is an application of scanning probe microscopic technology that can measure surface potential regardless of material property (i. e., inorganic or organic). The amplitude modulation (AM) detection method coupled with precise probe-control is also used in simultaneous scans of the topographic and surface potential over the same area.

キーワード : Atomic force microscopy, Amplitude modulation, Surface potential, Energy band diagram

1. 研究背景と目的

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM)⁽¹⁾ は、ナノスケール領域において、表面形状の凹凸をイメージングできる。AFM は絶縁体表面において、ナノスケール分解能を達成できる唯一ともいえるツールである。そのため AFM の特徴を活かす上でも、低い電気伝導率を有している酸化物表面の観察に用いることは有用である。

AFM の応用の 1 つに、ケルビンプローブ表面力顕微鏡 (Kelvin probe force microscopy : KFM)⁽²⁾⁻⁽⁵⁾ がある。絶縁体、半導体、金属材料のほか生体材料に至るまで、種々の試料に対して、表面電位をマッピングできる顕微鏡である。そして AFM と KFM を複合化した顕微鏡は、表面形状と表面電位を同時に、同じ領域において測定できるため、その用途は大変幅広い観測手法である。

本稿では、ナノスケールでの電気特性評価を可能とする KFM の原理ならびに Si 基板に p 型、n 型ドーピングが施された標準試料の観察に基づく基本性能評価について述べる。

2. KFM の原理

KFM は静電相互作用 (静電気力) を検出することで、試料表面の電位・電荷分布、接触電位差などを画像化できる。本節では KFM の原理となる静電気力の検出について、また一般的な KFM の問題点について述べる。

2.1 ケルビン法の原理

接触電位測定に用いられるケルビン法の原理 (図 1 参照) を述べる。試料表面と、平行に置いた電極を外部回路で接続し、コンデンサを形成する。試料と電極の仕事関数 Φ_S 、 Φ_R が異なると、 $\pm Q$ の電荷が両極板に蓄積される。ここで $Q = C \Delta V$ で与えられ、 C はコンデンサの容量、 $\Delta V \equiv (\Phi_S - \Phi_R) / e$ (ここで e は電荷素量) は、両極の仕事関数差に相当する接触電位差である。外部から電圧 V_{EX} を加え、電極を振動させると、 C が周期的に変化するため Q も増減し、交流電流 $i_{AC} = dQ/dt = (dC/dt) (\Delta V - V_{EX})$ が回路に流れる。 V_{EX} を調節して $V_{EX} = \Delta V$ とすると、 Q も i_{AC} も 0 となり、この V_{EX} から ΔV が求められる。さら

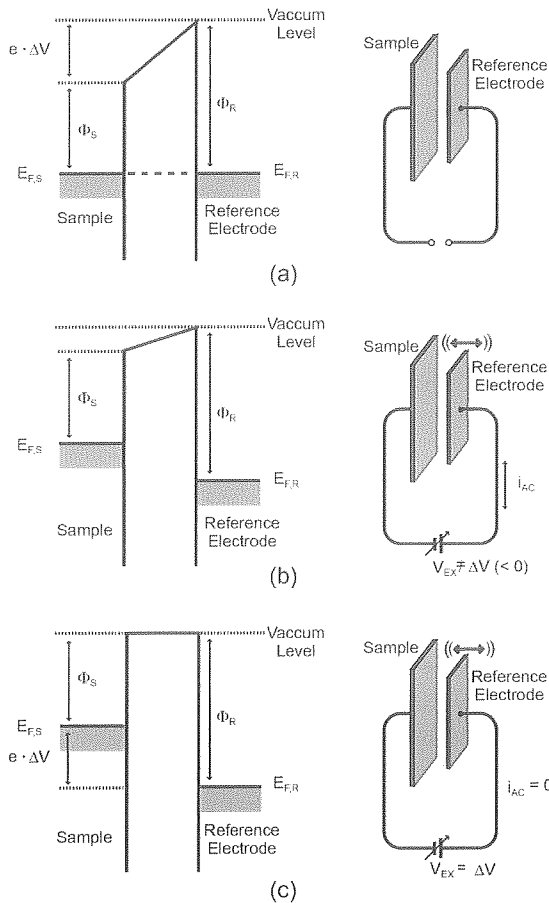


図1. ケルビン法の原理 (a) 試料と参照電極を外部で接続. (b) 参照電極を振動させることで交流電流(i_{AC})が流れる. (c) 外部印加電圧 (V_{EX}) が接触電位差 (ΔV) に一致すると $i_{AC}=0$ となる.

に Φ_S も $\Phi_R + e\Delta V$ として決定される.

2.2 静電気力検出と表面電位

巨視的な系の電位測定に用いられているケルビン法においては、接触電位差の検出に容量結合している探針－試料間に流れる変位電流を計測している. 一方、ダイナミックモード AFM を組み合わせて、局所的な表面電位分布が計測できる KFM では、探針－試料間の静電気力を利用している. つまり、AFM の探針が試料に接近すると、探針と試料とで静電容量 C_{ts} を持ったキャパシタが形成され (図2 参照)、この際に探針と試料の間に電位差があると、静電気力 F_{ES} が生じる.

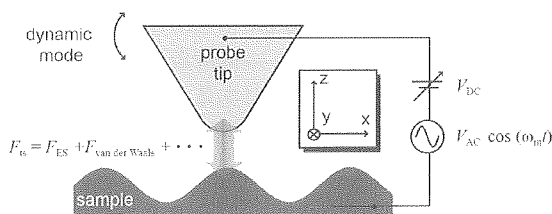


図2. KFM の原理.

また、この静電気力 F_{ES} は、カンチレバーによって観測されるが、探針－試料間の力 (F_{ts}) には、静電気力 (F_{ES}) 以外にも、原子間力 ($F_{van der Waals}$) など含まれており、単純に探針－試料間に働く力を観測するだけでは、表面電位に関する情報は得られない.

そこでカンチレバーで試料形状と同時に静電相互作用を検出し、各々の信号を異なる周波数域の信号として捉える方法が一般的である. そのために探針－試料間に変調電圧 $V_m = V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega_m t)$ を印加する. これにより生じる静電気力 F_{ES} は、静電ポテンシャル $U_{ES} = C_{ts} (V_m - V_s)^2 / 2$ を距離 z で微分することで求められ、

$$\begin{aligned} F_{ES} &= -\frac{\partial U_{ES}}{\partial z} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} (V_m - V_s)^2 \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} \{ (V_{DC} - V_s)^2 + 2(V_{DC} - V_s)V_{AC} \cos(\omega_m t) + V_{AC}^2 \cos^2(\omega_m t) \} \end{aligned}$$

となる. ここで C_{ts} と V_s は、探針－試料間の静電容量と試料の表面電位である.

また上式から、 F_{ES} の ω_m 成分は

$$(F_{ES})_m \propto \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} (V_{DC} - V_s) \cos \omega_m t$$

となる. この力の変化により、カンチレバーの自由端上の (Au や Pt などの安定な金属が堆積された) 探針は変調電圧と同じ周波数 $f_m (= \omega_m / 2\pi)$ で振動する. このカンチレバーの振動の f_m 成分をロックイン (lock-in) 検出し、それが零になるようにフィードバック回路によって、直流バイアス電圧 V_{DC} を変化させる. つまり探針に接触電位差を打ち消す直流電圧を加えると、探針－試料は同電位となり、表面電荷は誘起されない. そのため上述した角周波数 ω_m の探針振動は起こらない.

このように探針－試料間に変調電圧を印加した状態で、探針－試料間の静電気力の ω_m 振動応答を抑圧するように外部電圧を制御することで、表面電位あるいは接触電位差 (CPD; Contact Potential Difference) を求めることが可能となる. 結果として式 (2) より、直流バイアス電圧は $V_{DC} = V_s$ となるため、 V_{DC} の変化を画像化することで表面電位分布を画像化することができる.

また F_{ES} の z 方向の勾配は上式を z で微分して求められ、その ω_m 成分は

$$\left(\frac{\partial F_{ES}}{\partial z} \right)_m \propto \frac{\partial^2 C_{ts}}{\partial z^2} (V_{DC} - V_s) \cos(\omega_m t)$$

を満たしている. したがって、静電気力の力勾配も ω_m で変化し、共振周波数 f_r は $f_m (= \omega_m / 2\pi)$ で変調されることになる. FM 検出を用いる場合、周波数シフト検出器の出力の ω_m 成分をロックイン検出し、これが零 ($V_{DC} = V_s$) になるようにフィードバック制御を行うことで、表面電位像を得ることができる.

最後に探針と試料の仕事関数を Φ_t 、 Φ_s とすると、探針－試料間の接触電位差 V_s は

$$V_s = \frac{\Phi_t - \Phi_s}{e}$$

と表される。以上のことから、KFM では探針と試料の仕事関数の差を測定していることになる。ただし、これらの仕事関数には探針および試料の表面における吸着物質による変化分なども含んでいることに注意する必要がある。

2.3 一般的な KFM の問題点

静電気力によって生じるカンチレバーの振動振幅はたいへん小さい。そのため静電気力を感度良く検出するためにはバネ定数が小さい、つまり、柔らかいカンチレバーを用いることが有効である。一方で、ダイナミックモード動作で安定した観察を行うためには、試料表面への吸着を避ける必要があり、また高真空中の非接触（ノンコンタクト）モードと組み合わせることが多いためにバネ定数の大きい、比較的堅いカンチレバーが用いられる。このような問題については、一般的には AM 検出方式ではなく、FM 検出方式を採用することで打開している。FM 検出は、カンチレバーを自励発振系の共振器として用いられることから応答性が良く、また周波数感度利得が得られる分だけ高感度となる点を利用する⁽⁶⁾。

また KFM は、その接触電位差あるいは表面電位を高感度に検出でき、原子・分子スケールでの表面電位コントラストが得られている。その起源としては、局在電荷や分子双極子による静電的効果であると考えられている。さらに原子スケールのバイアス分光法の結果も報告⁽⁷⁾されている。これら分子の双極子モーメントや原子レベルの局在電荷が1つ1つ見えることは驚異的なことである。しかし静電的相互作用は近距離力ではないことから、純粋に静電的相互作用によって、原子・分子コントラストが得られているのかは現在も議論されている。

さらに KFM ではその測定原理からも明らかなように、試料内部の電荷（電位）分布は計測できない。しかしながら、AFM ポテンシオメトリ（potentiometry）を用いれば、半導体薄膜内の電位分布（フェルミレベル分布）を高い空間分解能（10nm 以下）で検出できることが報告されており⁽⁸⁾、今後の AFM/KFM は、これらの手法との組み合わせも重要となるであろう。

KFM の空間分解能 / 電位分解能を議論する際には、「先鋭化された探針」が重要となる。何故なら、先鋭でかつ完全に規整された探針を得るのは大変困難であり、結果として AFM/KFM は分解能の問題を常に抱えていることになる。ただし KFM は、零位法による電位測定を行うために、定量的手法の側面もあり、今後の観測データの蓄積が急務である。

加えて、KFM を用いて半導体材料を観測する際に、考慮すべき点がある。それは KFM における接触電位差を打

ち消す測定法は、インピーダンスが十分に低い、一様な2導体の測定を前提としていることである。したがって電位の異なる複数の電極や絶縁体が、測定対象として混在する場合は、この前提からは大きく外れており、得られた測定値は精査を要する。特に2つの物質の境界部など背景電場が大きく変化する領域では、探針自身の形状も問題となる⁽⁹⁾。

本節の最後となるが、一般的な AFM での光を用いた微小変位検出の際、そのレーザ光によって、光学活性な試料の測定に影響を及ぼす場合がある⁽¹⁰⁾。光変位測定系の照射光は全てカンチレバー背面で反射されず、試料表面にも少なからず照射されている。このため、光敏感な材料を測定するときには注意が必要となる。ただし近年、MEMS（Micro Electro Mechanical System）技術の進展に伴い、変位センサーを内蔵する自己検出カンチレバーも実用化⁽¹¹⁾されており、光を使用しない AFM/KFM が可能となっている⁽⁶⁾。現状では、これら自己検出カンチレバーの変位感度は、光変位測定系に比べるとまだ低いため、AFM/KFM への適用に当たってはより高い分解能・力検出感度を必要とする。しかしながら、太陽電池材料やデバイスのような光と電子が直接変換されるようなデバイスの評価においては、非常に注目されている技術の一つである。

3. 装置構成と実験方法

3.1 装置外観

図3（a）に、本研究で用いた AFM/KFM 複合装置（SPA300 および Nanonavi プローブステーション、SII ナノテクノロジー社製）の概観、ならびに、図3（b）に KFM フィードバック回路の外観を示す。

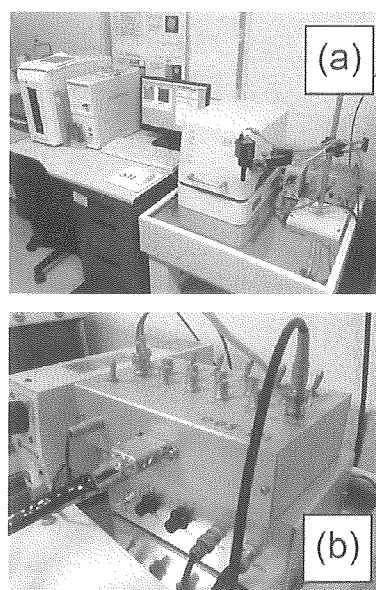


図3. AFM/KFM 装置 (a) 全体 (b) KFM 用回路部。

3.2 KFM用バイアス・フィードバック回路

KFM用回路の主要部分となるバイアス・フィードバック制御の回路図を図4に示す。実際のKFM測定においては、安定に表面電位を測定するために、バイアス変調信号周波数 ω_m を適切な値に設定する必要がある。そのために考慮すべき点について述べる。

まず探針－試料間距離に対するフィードバック制御回路の応答周波数が数百Hzであるため、 ω_m はその周波数より十分高く設定する必要がある。このことはつまり、バイアス変調周波数に対して、探針－試料間距離を一定に保つ圧電素子を含めたフィードバック機構が、それに追従してしまうと静電気力を距離制御によって打ち消してしまうことになり、正しい表面電位が観測できない。

その一方で、バイアス・フィードバック回路の周波数特性として、その帯域の範囲内（約10kHz程度）に設定する必要がある。以上のことから、バイアス変調信号周波数 ω_m は数kHz程度に設定されるのが一般的であり、本研究では変調周波数は2kHz、振動振幅量は2V_{p-p}に設定した。

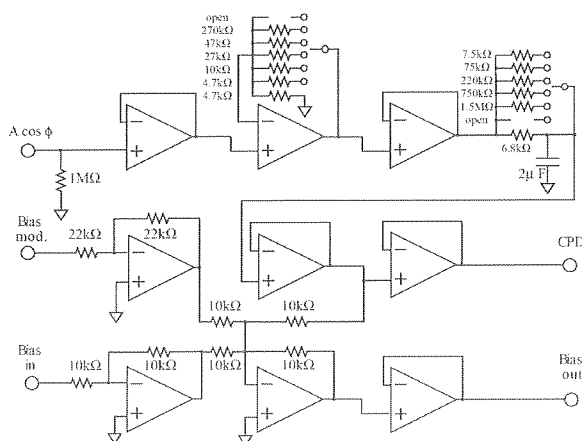


図4. KFM用フィードバック制御回路図

3.3 カンチレバー・プローブ

プローブとしては、電気特性測定用に最適な処理が施されている市販のカンチレバー（OMCL-AC240TM-B3, OLYMPUS社製）を採用した。このカンチレバーの寸法は、長さ240μm、幅30μm、厚さ2.8μmであり、共振周波数70kHz、バネ定数2N/m（いずれも公称値）を有している。

カンチレバーの母材はシリコン（Si）であり、探針表面側には塗膜接着（アドヒージョン）膜のタンタル（Ta）上に、白金（Pt）が20nm厚でコートが施されている。これにより良好な導電性を維持しながら、先鋭化したシリコン探針の形状を損なうことなく、探針曲率半径は15nm（図5参照）が達成されている。以上のことから、良好な導電性を維持しながら、同時に高い解像度での表面形状画像と表面電位像の取得が期待できる。

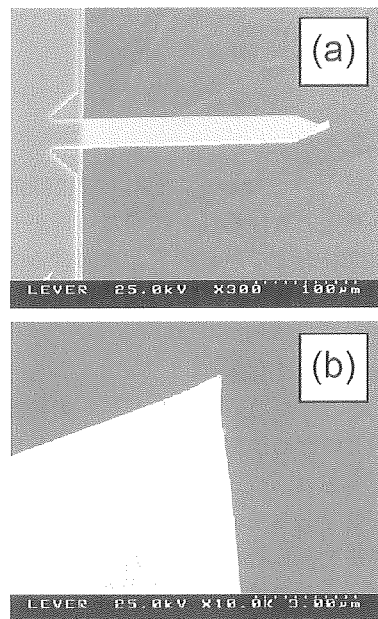


図5. KFM用カンチレバーの電子顕微鏡像
(a) カンチレバー全体 (b) 探針先端部。

3.4 表面電位計測用試料

市販AFM装置にKFM機能を具備したAFM/KFM複合顕微鏡装置の基礎特性評価のために、p型（ドーパント濃度 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ）領域ならびにn型（ $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ）と n^+ 型（ $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ）の領域を有する試料を用いる。

当該試料の作製方法⁽¹²⁾は、

1. n型Siウェハー基板（抵抗率：4.0～6.0Ωcm、不純物元素：P、キャリア密度： $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ）を用い、基板背面にはAl電極が蒸着される。
2. フトリソグラフィー及びイオン注入により、図6に示すようなp、 n^+ 型の領域を形成し、イオン注入を行わないn型領域を含めて3種類の領域の表面に熱酸化膜を成長させる。
3. フッ酸（HF）水溶液を用いて酸化膜を除去する。その際にp型、n型、 n^+ 型領域における酸化膜の成長速度の違いにより約50nm程度の段差が生じる⁽¹³⁾。
4. 試料表面に乾燥空气中で紫外線（波長172nm）を照射し、表面に付着した有機汚染物が除去する。それと同時に2.0nm程度の良質な光酸化膜が作製される。この光酸化膜は自然酸化膜より界面準位密度が小さい。

上記のように作製することで、表面電位観測に適した試料となる。

4. 実験結果と考察

AFM/KFM装置にて、上述した表面電位計測用試料の同時・同一領域を観察した結果を図6に示す。ここで表面形状像においては、酸化膜の成長速度の違いによって形成された段差が観測されているが、p型およびn型領域の差異が観測されていない。一方で表面電位像においては、 n^+ 領域、n領域そしてp領域のすべてが明瞭に観測されてお

り、設計パターンの通りの差異が可視化されていることが分かる。

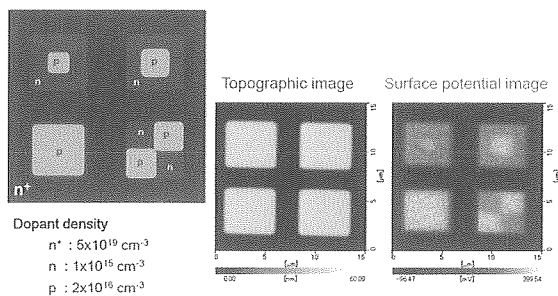


図6. AFM/KFM の同時観察の結果 (Si 基板 p-n パターン)。

ここで n^+ 領域上の p 型および n 型、それぞれのドーパント種と濃度が、表面電位量として観測される理由についてエネルギーバンド図にて考察する。ここで示す図 7 (a) は KFM によって得られた表面電位像、図 (b)～(d) のそれぞれは 0.25V[n] 領域、-0.01V[n^+] 領域、+0.32V[p] 領域におけるエネルギーバンド図となる。

まず、Pt コート付きカンチレバーは先端形状がバルク表面とは明らかに違う点に注意⁽¹⁴⁾して、その Pt の仕事関数は文献値⁽¹⁵⁾より 5.1eV であるとした。まず、n 領域の表面電位は +0.25V であった。このことから Pt の仕事関数との接触電位差から図 7 (b) に示すような上側にバンドベンディングが発生している様子が描かれる。これは n 領域の多数キャリアである電子が表面準位にトラップされていることを示唆している。さらに図 7 (c) の n^+ 領域においては Pt 電極との接触電位差は -0.01V である実験事実は、n 領域よりも多数の電子が存在しうするために、その多くが表面準位にトラップされており大きく上側にバンドベンディングが発生していることが考えられる。

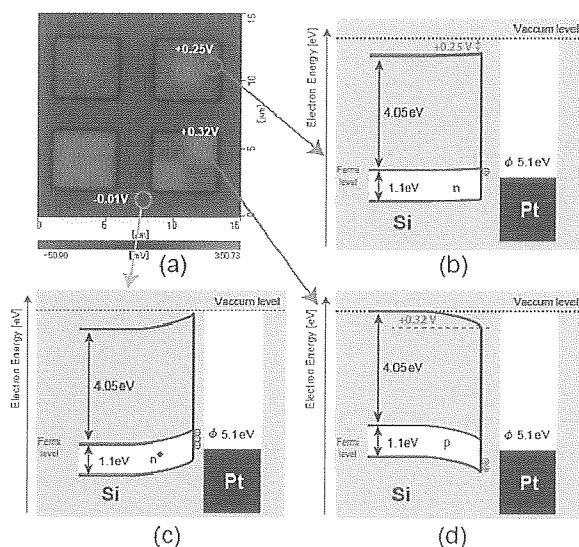


図7. KFM による表面電位から得られるエネルギーバンド図 (a) 表面電位像, (b) 0.25V[n] 領域, (c) -0.01V[n^+] 領域, (d) +0.32V[p] 領域。

一方で図 7 (d) に示すような p 型領域では、表面電位量が +0.32V と観測されており、他の領域と比較した際に、最も電位が高いことが確認される。これは p 型半導体内の多数キャリアである正孔（ホール）が表面準位にトラップされることで、下向きバンドベンディングが発生していることが、これまでと同じ議論のまま、エネルギーバンド図として描画され、キャリアの振る舞いを含めて、考察することができる。

ただし光学的な変位検出系を備える AFM を用いて KFM を実施する場合、探針直上のレバーを回折した漏れ光が与える影響を考慮する必要がある。結果として表面電位像から描かれるエネルギーバンド図は、光照射によってキャリアが発生している状態、つまり励起状態下でのキャリアの振る舞いを内在していることに注意が必要である。

このような問題について、カンチレバーの根元にレーザを照射し変位検出することで、レーザによる光起電力の影響を低減することが可能であることが実験的に知られている。しかしながら、そのような回避方法ではカンチレバーの等価的なバネ定数が大きくなり、変位検出感度が低下することが予想される。そのため、感度を低下させることなく光起電力の影響を除去するための抜本的な方法としては、光を用いない微小変位検出機構を採用した AFM/KFM 装置の構築が望まれる。

5. まとめと今後の課題

表面科学の研究に広く用いられている AFM の多機能化の 1 つとして、局所表面電位を可視化できる KFM の原理と問題点を概説し、これらの手法による p 型、n 型領域が形成された Si 基板の観測とエネルギーバンド図を作図することにより、その基本性能を評価した。特にエネルギーバンド図が描画されることで、キャリアの振る舞いに関する知見が得られることを示した。

AFM/KFM 装置による同時、同一領域観測において、ダイナミックモード動作 AFM による表面形状像からは、酸化膜堆積速度の違いに伴う膜厚差が確認された。また n^+ 、n、p 領域のそれぞれにおける表面電位量の違いは、それぞれの膜内の多数キャリアが表面準位にトラップされたことで、バンドベンディングが発生していることが確認された。

最後に、今後の課題を述べる。本 AFM/KFM 装置では、微小変位を高感度に観測するためにレーザ光を用いていることから、本質的に光励起状態を観測していることになる。結果として、光生成によるキャリアによる影響がエネルギーバンド図内に存在することになる。これを回避するためにも、微小変位検出機構をピエゾ抵抗効果や圧電効果を利用した自己変位検出機構を有する装置開発を行っていく。

謝辞

本研究の一部は、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（文部科学省）および科研費申請準備支援助成金（千葉工業大学）を受けたことを記し、謝辞を表す。

参考文献

- (1) G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber : Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- (2) Y. Martin, H. K. Wickramasinghe : Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1455.
- (3) M. Nonnenmacher, M. P. O' Boyle, H. K. Wickramasinghe : Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2921.
- (4) P. Muralt, D. W. Pohl : Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 514.
- (5) B. D. Terris, J. E. Stern, D. Rugar, H. J. Mamin : J. Vac. Sci. & Technol. A 8 (1990) 374.
- (6) K. Kobayashi, H. Yamada, K. Umeda, T. Horiuchi, S. Watanabe, T. Fujii, S. Hotta, K. Matsushige : Appl. Phys. A 72 (2001) 97.
- (7) T. Arai and M. Tomitotori : Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 256101.
- (8) M. Nakamura, N. Goto, N. Ohashi, M. Sakai, and K. Kudo : Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 122112.
- (9) Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada : Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 1633.
- (10) 森田清三：原子・分子のナノ力学、丸善（2003）
- (11) S. Watanabe, T. Fujiu, T. Fujii : Appl. Phys. Lett. 66 (1996) 1481.
- (12) H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, and Osamu Takai : Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1459.
- (13) I. Brodie and J. J. Murray, The Physics of Micro-fabrication, Plenum, New York, (1982) .
- (14) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki : Adv. Mat. 11 (1999) 605.
- (15) A. Kikukawa, S. Hosaka, and R. Imura : Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3510.