

ケルビンプローブフォース顕微鏡とその薄膜成長評価への応用

Kelvin Probe Force Microscopy and Its Application to Evaluation of Thin Film Growth

菅原 康弘, 野村 光, 内藤 賀公, 李 艶君

Yasuhiro Sugawara, Hikaru Nomura, Yoshitaka Naitoh and Yan Jun Li

大阪大学大学院工学研究科

要旨 表面の電位分布や電荷分布は、多くの物理化学過程を左右する極めて重要な物性である。本論文では、探針・試料間に働く静電気力を検出することにより、探針の仕事関数と試料の仕事関数の差によって生じる接触電位差 (CPD) を定量的に測定することができるケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) の測定原理を述べる。この顕微鏡は、カンチレバーの共振現象を利用し微弱な相互作用力を検出できるダイナミックモードと総称される原子間力顕微鏡 (AFM) を基本としている。そこで、探針・試料間相互作用力を高感度に測定する周波数変調 (FM) 検出法についても述べる。最後に、AFM/KPFM の応用例として、Si(111) 表面にエピタキシャル成長された薄膜の CaF_1 インターフェース層と CaF_2 バルク層を高い空間分解能で明確に識別した実験結果を紹介する。

キーワード：ケルビンプローブフォース顕微鏡, 原子間力顕微鏡, FM 検出, 仕事関数

1. はじめに

表面電位や表面電荷などの表面電気物性の測定は、表面反応、吸着、薄膜成長などのプロセスをはじめとして、極微電子デバイスなどの構造と物性に関する情報を提供するものとして、その応用範囲は極めて広い。とりわけ、探針・試料間に働く静電気力を検出することにより、試料表面の電位や電荷分布、接触電位差などを高分解能にマッピングできる静電気力顕微鏡 (Electrostatic Force Microscopy: EFM) やケルビンプローブフォース顕微鏡 (Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM)¹⁾ は、現在、薄膜試料の表面・界面の電子状態を調べる有効な手段として広く用いられている。

これらの顕微鏡は、カンチレバーの共振現象を利用し微弱な相互作用力を検出できるダイナミックモードと総称される原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM)^{2,3)} を基本としていることから、その進展とともに急速に高感度化・高分解能化しつつある。

本稿では、特に、試料の定量的な表面電位測定が可能な KPFM の測定原理と高感度な相互作用力の測定方法について述べる。また、それを薄膜成長の評価に応用した例を紹介する。

2. ケルビンプローブフォース顕微鏡の測定原理¹⁾

KPFM は、探針の仕事関数と試料の仕事関数の差によって生じる接触電位差 (Contact Potential Difference: CPD) を定量的に測定することができる顕微鏡である。仕事関数が既知の探針を用いれば、試料表面の仕事関数 (あるいは表面電位) を算出することができる。

KPFM の原理を説明するために、最も単純な測定系として、金属探針と金属平坦試料からなる 2 導体系を考える。ここで、金属探針および金属試料の仕事関数 (表面電位) を ϕ_T , ϕ_S とする。探針と試料が絶縁されている場合、両導体の真空準位は等しく、両導体のフェルミ準位 E_{FT} , E_{FS} は、図 1 (a) のような状態にある。探針・試料間に電圧を印加せずに接触させた場合 ($V_{DC}=0$)、図 1 (b) に示すように探針のフェルミ準位 E_{FT} と試料のフェルミ準位 E_{FS} が一致することにより、探針・試料間にその仕事関数の差 $\Delta\phi = \phi_S - \phi_T$ に相当する電場が生じる。この電場の源は、探針および試料表面上に誘起された表面電荷であり、探針・試料間には電気二重層が形成される。試料表面上に双極子を持つ分子あるいは薄膜があれば、この双極子による分極からの寄与が上記電気二重層に付加される。次に、探針・試料間に仕事関数の差に相当する電圧 $V_{DC} = \Delta\phi/e$ (e は電子の素電荷) を印加した場合には、図 1 (c) に示すように両導体の真空準位 E_V が一致して、探針・試料間には電場は生じない。

一般に、探針・試料間に印加する電圧を V 、探針・試料間の接触電位差 (CPD) を $\Delta\phi/e$ とすれば、探針・試料間に働く静電気力 F_E は次式で与えられる。

〒565-0871 吹田市山田丘 2-1
TEL: 06-6879-7853; FAX: 06-6879-7856
E-mail: sugawara@ap.eng.osaka-u.ac.jp
2012 年 1 月 4 日受付

$$F_E = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left(V - \frac{\Delta\phi}{e} \right)^2 \quad (1)$$

ここで、 C および z は、それぞれ探針・試料間の静電容量および距離である。この式は、探針・試料間の静電気力 F_E は、図 2 (a) に示すように、印加電圧 V の 2 次曲線となることを意味している。ただし、極小となる位置は、接触電位差 $\Delta\phi/e$ に相当する分だけシフトしている。ここで、探針・試料間に $V_{DC} + V_{AC}\sin(\omega t)$ のような直流成分に交流成分を重畳した電圧を印加すると、図 2 (b) に示すように静電気力 F_E が変調される。ここで、 ω は交流電圧の角周波数である。その結果、次式で表されるように、DC 成分、 ω 成分、 2ω 成分からなる 3 つの静電気力が探針に働く。

$$F_E = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left\{ \left(V_{DC} - \frac{\Delta\phi}{e} \right)^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right\} - \frac{\partial C}{\partial z} \left(V_{DC} - \frac{\Delta\phi}{e} \right) V_{AC} \sin \omega t + \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2 \cos 2\omega t \quad (2)$$

ここで、第 1 項の DC 成分は、探針・試料間に生じる静的な引力を示している。第 2 項の ω 成分は、接触電位差による表面誘起電荷と交流電場によって生じる静電気力を示してい

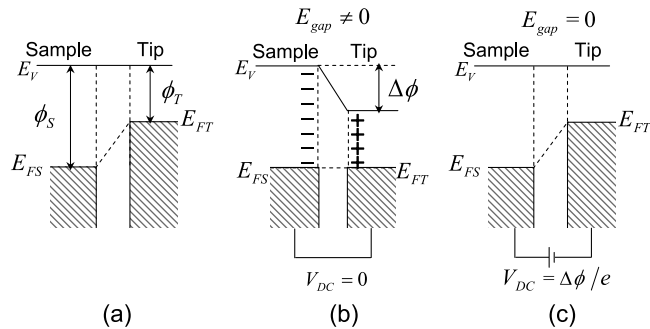


図 1 探針・試料間のエネルギー準位図

(a) 探針と試料が絶縁されている状態。(b) 探針と試料が接触した状態。(c) $E_{gap} = 0$ となるように外部電圧を印加した状態

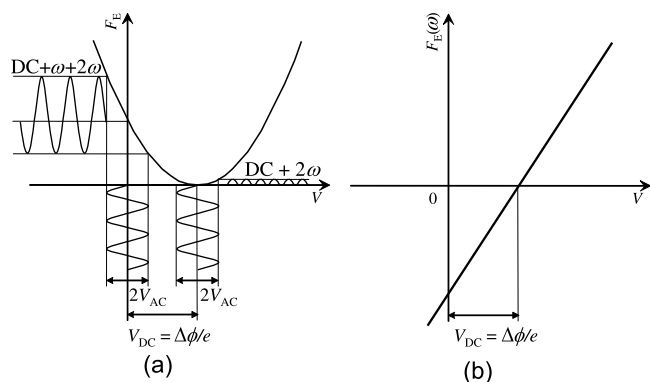


図 2 (a) 静電気力のバイアス電圧依存性。 $V_{DC} + V_{AC}\sin(\omega t)$ のような直流成分に交流成分を重畳した電圧を印加した場合。(b) 静電気力の ω 成分のバイアス電圧依存性。

る。第 3 項の 2ω 成分は、交流電場によって生じる容量的な力を示している。

上式において、静電気力 F_E の ω 成分は、図 2 (b) に示すように V_{DC} による 1 次微分に相当する直線的な変化となり、 $V_{DC} = \Delta\phi/e$ でゼロとなり、その V_{DC} が探針・試料間の CPD に相当することになる。そこで、ロックインアンプを用いて静電気力 F_E の ω 成分を検出し、その振幅がゼロとなるように V_{DC} の値をフィードバック制御することにより CPD 像（表面電位像）を得ることができる。

3. 周波数変調検出法による探針・試料間相互作用の高感度測定法^{4~6)}

探針・試料間に働く微弱な相互作用力を検出するため、周波数変調 (FM) 検出法を用いた。FM 検出法では、カンチレバーは、自励発振により探針・試料間の相互作用力にตอบสนองして常に共振周波数で振動する。したがって、このカンチレバーの共振周波数の変化を検出することにより、探針に働く相互作用力を測定することができる。なお、この FM 検出法は、カンチレバーの高い Q 値により、力の検出感度が飛躍的に向上し、さらに、探針が試料表面に接触しないため、先鋭な探針先端を破壊から防ぐことができるという利点を有している。また、Q 値の大きなカンチレバーであっても、帯域幅も狭める必要もなく、また、その振動振幅の過渡特性は問題とならないため、真空中でも高速走査が可能となる。

図 3 に FM 検出法を用いた AFM/KPFM の構成を示す。可変ゲインアンプ、AGC (Automatic Gain Control) 回路、移相器 (フェーズシフター) からなる正帰還発振ループにより、カンチレバーを一定振幅で振動させる。ここで、移相器は、正帰還が最大となるように位相調整を行うために使用する。カンチレバーの振動周波数のシフト量を FM 復調器 (PLL) で測定し、この周波数シフトが一定となるようにフィードバックを働かせながら試料を走査することにより、表面形状の画像を得ることができる。

探針・試料間に交流電圧 $V_{AC}\sin(\omega t)$ を印加すると、探針に

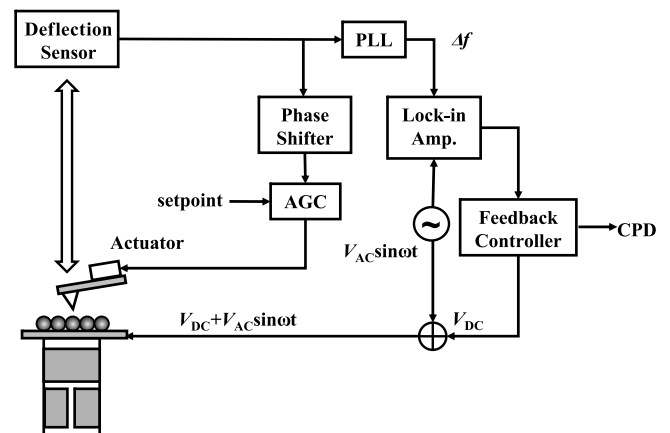


図 3 FM 検出法を用いた原子間力顕微鏡/ケルビンプローブフォース顕微鏡の構成図

は DC 成分, ω 成分, 2ω 成分からなる静電気力が作用し, FM 動作の下では, カンチレバーの共振周波数もこれら 3 つの成分で変調される. FM 復調器によりこの周波数シフトを測定し, ロックインアンプにより ω 成分の信号を検出する. この信号がゼロになるように DC バイアス電圧 V_{DC} を制御すれば, CPD 像 (表面電位像) を得ることができる. なお, 交流電圧の変調周波数は, カンチレバーの共振周波数より十分小さく, 表面形状測定のためのフィードバック制御系の帯域よりは大きくなるように設定する必要がある.

4. 薄膜成長のプロセス評価の例

AFM/KPFM による表面電位測定の例として, シリコン (Si) 表面上に成長させたフッ化カルシウム (CaF_2) 薄膜を取り上げた. CaF_2 はイオン性の結晶であり, 絶縁体である. CaF_2 では, Ca がわずかに正電荷 δ^+ を帯び, F がわずかに負電荷 δ^- を帯びている. CaF_2 は Si との格子のミスマッチが低く, かつ表面エネルギーが低いため, Si 表面にエピタキシャル成長することが知られている. 図 4 に $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}(111)$ 表面の構造モデルを示す⁷⁾. 図 4 (a) に示すように $[111]$ 軸方向からみた場合, その表面は三回対称の構造を持つ. また, 図 4 (b) に示すように $[\bar{1}\bar{1}1]$ 軸方向からみた場合, CaF_2 層と Si 層との間には, まず, Si-Ca-F からなる CaF_1 インターフェース層が形成される. このインターフェース層の上に F-Ca²⁺-F からなる CaF_2 層が $[111]$ 軸方向に積み上げられる. 実験では, CaF_2 薄膜を真空蒸着法により Si(111) 表面上 (基板温度は約 750°C) に約 1 nm 堆積させた. AFM/KPFM 測定は, 超高真空下 (5×10^{-11} Torr) で行った.

図 5 (a) および図 5 (b) は, それぞれ $\text{CaF}_2(111)$ 表面に対して測定した凹凸像と CPD 像である. また, 図 5 (c) および図 5 (d) は, それぞれ, 図 5 (a) および図 5 (b) において AB 間の断面図である. 走査範囲は $288 \times 288 \text{ nm}^2$ である. 探針としてはタングステン (W) コートされた導電性の Si カンチレバーを用いた⁸⁾. 図 5 (a) の凹凸像より, 表面が明るい

領域, 中間の領域, 暗い領域の 3 つの領域からなることが分かる. ここでは, 便宜的に, 明るい領域, 中間の領域, および暗い領域を, それぞれ, 領域 I, 領域 II, および領域 III とする. 領域 I は原子レベルで平坦な表面である. 領域 II は, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に列状の構造を有している. 領域 III は, 領域 I と同様, 原子レベルで平坦な表面である. 図 5 (c) の断面図より, 領域 I と領域 II の間の凹凸差は約 0.3 nm, 領域 I と領域 III の間の凹凸差は 0.6 nm であることが分かる. 測定された凹凸差 0.3 nm は, CaF_2 薄膜の 1 TL (Triple Layer) の高さに一致する. また, 凹凸差 0.6 nm は, CaF_2 薄膜の 2 TL の高さ, あるいは, Si(111) 基板の 2 原子ステップに一致する. 領域 II は列状の構造を有していることから, CaF_1 インターフェース層と考えられる. しかし, 図 5 (a) の凹凸像だけでは, 領域 I と領域 III がどのような材料から構成されているかを判断できない.

これに対して, 図 5 (b) の CPD 像より, 表面は明るい領域と暗い領域の 2 つの領域からなることが分かる. CPD 像において, 明るい領域は図 5 (a) の領域 I と領域 III に相当し, 暗い領域は領域 II に相当する. 図 5 (d) の断面図より, 領域 I と領域 III の CPD は 2.2 V, 領域 II の CPD は約 1.4 V と測定された. 測定原理の説明で述べたように, 導体表面上に分極を有する薄膜が存在すると, 探針・試料間の電気二重層が変化し, CPD が変化する. すなわち, 本測定では, Si(111) 表面上の薄膜層が CaF_1 インターフェース層か CaF_2 バルク層かで CPD が大きく変化する. 領域 II の CPD は, 領域 I と領域 III の CPD とは異なることより, 領域 II に形成された薄膜層は, 領域 I と領域 III に形成された薄膜層とは異なることが分かる. また, 領域 I と領域 III の CPD が等しいということは, 同じ構造の薄膜層が形成されていることを強く示唆する. これらのことより, 領域 II は CaF_1 インターフェース層であり, 領域 I と領域 III は CaF_2 バルク層であることが分かった. また, 領域 I と領域 III の間の約 0.6 nm の段差は Si(111) 表面の 2 原子ステップであることが分かった (図 6).

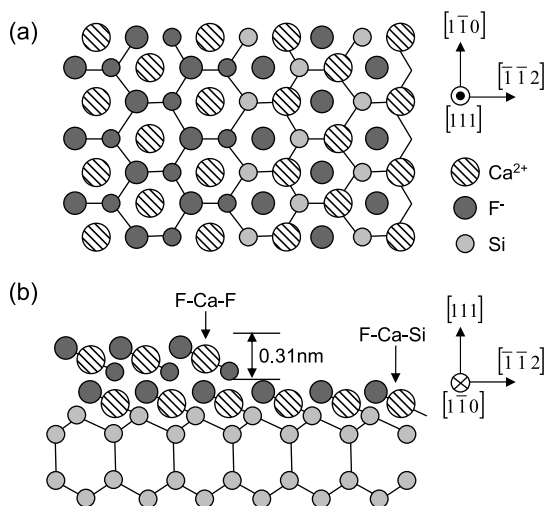


図 4 $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}(111)$ 表面の構造モデル

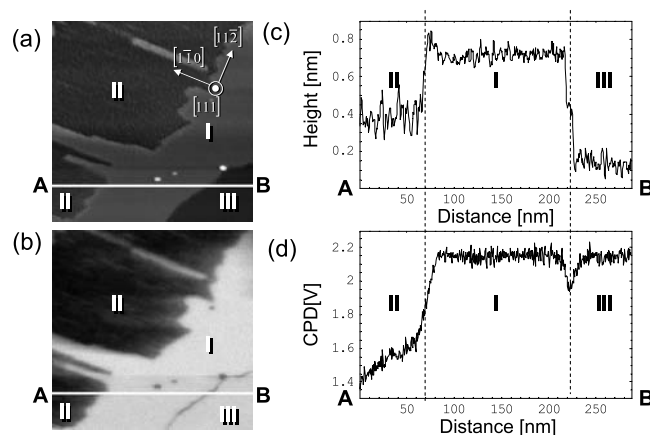


図 5 $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}(111)$ 表面で測定された (a) 凹凸像と (b) 接触電位差像. (c) 凹凸像の AB 間の断面図, (d) 接触電位差像の AB 間の断面図. 走査範囲: $288 \times 288 \text{ nm}^2$

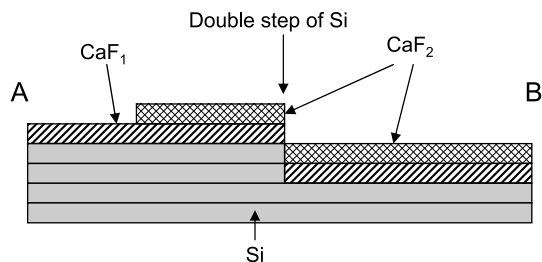


図6 AB断面でのCaF₁インターフェース層とCaF₂バルク層のモデル

このように、表面形状とCPDを同時に測定することにより、CaF₁インターフェース層とCaF₂バルク層の識別が可能であることが分かった。なお、ここで紹介したAFM/KPFM測定では、走査範囲が広いと原子分解能での凹凸像とCPD像の観察は行われていないが、走査範囲を狭めれば、表面の結晶構造とCPDを原子分解能で同時測定することも可能である。

5. おわりに

探針の仕事関数と試料の仕事関数の差によって生じるCPDを定量的に測定することができるKPFMの測定原理を述べた。また、FM検出法による探針・試料間相互作用力の

高感度測定法を述べた。最後に、AFM/KPFMの応用例として、Si(111)表面にエピタキシャル成長された薄膜のCaF₁インターフェース層とCaF₂バルク層の識別が可能であることを紹介した。表面電位や電荷分布は、多くの物理化学過程を左右する重要な物性であり、その基礎的な理解のためには、今後、原子分解能での素電荷レベルでの電荷移動現象の理解が重要になると確信する。

文 献

- 1) Nonnenmacher, M., O'Boyle, M.P. and Wickramasinghe, H.K.: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921–2923 (1991)
- 2) J. Giessibl, F.J.: *Science*, **267**, 68–71 (1995)
- 3) Sugawara, Y., Ohta, M., Ueyama, H. and Morita, S.: *Science*, **270**, 1646–1648 (1995)
- 4) Albrecht, T., Grütter, P., Horne, D. and Rugar, D.: *J. Appl. Phys.*, **69**, 668–672 (1991)
- 5) Kitamura, S. and Iwatsuki, M.: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3154–3156 (1998)
- 6) Kitamura, S., Suzuki, K., Iwatsuki, M. and Mooney, C.B.: *Appl. Surf. Sci.*, **157**, 222–227 (2000)
- 7) Sumiya, T.: *Appl. Surf. Sci.*, **156**, 85–96 (2000)
- 8) Naitoh, Y., Kinoshita, Y., Li, Y.J., Kageshima, M. and Sugawara, Y.: *Nanotechnol.*, **20**, 264011(1–7) (2009)