

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2011～2015

課題番号：23226008

研究課題名(和文)非線形誘電率顕微鏡の高機能化及び電子デバイスへの応用

研究課題名(英文)High functionalization of nonlinear dielectric microscopy and its application to electronic devices

研究代表者

長 康雄(Cho, Yasuo)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：40179966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 161,800,000円

研究成果の概要(和文)：次数の高い高次微分項まで計測し、より詳細な物理情報が取得できる新しいSNDM法(超高次走査型非線形誘電率顕微鏡法(SHO-SNDM法))を開発した。本手法を用いると、計測ピクセルごとに局所C-V曲線を再構成することが簡単に行え、分析能力が飛躍的に増大する。次に双極子モーメント由来の発生電位を原子分解能で可視化する走査型非線形誘電率ポテンシオメトリ(SNDP)が開発された。本手法を用いて、4H-SiC(0001)基板に形成された単層グラフェンの形状像と表面電位分布の同時観察に成功した。最後に回転ディスク型強誘電体記録再生方式において3.4Tbit/inch<sup>2</sup>の超高密度記録を実現した。

研究成果の概要(英文)：New SNDM family method, which measures not only dC/dV term but also higher order differentiation terms, has been developed. Using this method, we can obtain much more precise physical information of materials and devices. We name this technique super-higher-order scanning nonlinear dielectric microscopy (SHO-SNDM). We can easily reconstruct C-V curve at each pixel with this method. As a result, the analysis ability is drastically improved. Next, we have developed scanning nonlinear dielectric potentiometry (SNDP) which can measure dipole moment induced surface potential with atomic resolution. Using this method, we simultaneously measured topography and surface potential of mono layer graphene formed on the 4H-SiC(0001) substrate. Finally, memory density of 3.4Tbit/inch<sup>2</sup> were achieved using the hard-disk-drive (HDD)-type ferroelectric data storage system.

研究分野：誘電体工学

 キーワード：走査型非線形誘電率顕微鏡 超高次走査型非線形誘電率顕微鏡 走査型非線形誘電率ポテンシオメトリ  
強誘電体記録 超高密度記録 化合物パワー半導体デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、固体材料の誘電分極分布を超高分解能で観測できる「走査型非線形誘電率顕微鏡」(SNDM)を世界に先駆けて発明・開発してきた。その後3次元分極分布を計測できるSNDMや、非線形誘電率の高次項を計測し分解能を高めた、高次非線形誘電率顕微鏡法を開発し、更にこれを発展させ、探針の摩擦による分解能の低下を起こさない、非接触SNDM法(NC-SNDM)も開発している。このNC-SNDMは超高真空中で動作させることにより、誘電計測では世界で初めて原子分解能を達成し、FIM,TEM,STM,AFM(これらは総て他国によって発明された。)に続く第5の原子分解能を達成した(国産技術としては唯一の)顕微鏡となっている。本顕微鏡は原子分解能で表面の凹凸を計測できるだけでなく、同時に原子スケールでの分極(原子双極子モーメント)の大きさや向きまで計測できるため、新しい材料分析法として注目を集めている。

次に、近年、情報量の増大から大量かつ高速に情報を蓄積する技術への要求が高まっている。現在最も広く使用されている磁気記録の記録密度は理論限界に近づきつつあり、垂直磁気記録を用いても1Tbit/inch<sup>2</sup>以上の記録密度を達成するには大きな壁があると言われている。一方、強誘電体の分隔壁は1,2単位格子程度で強磁性体のそれより格段に薄いことはよく知られており、そのドメインサイズも強磁性体のドメインサイズよりはるかに小さい。よって、この強誘電体の極微細なドメインを人工的に制御できれば既存技術を超える超高密度情報記録素子が得られると考えられる。このような背景の中、強誘電分極を高分解能に読み取ることができるSNDMを記録再生のピックアップに用いた強誘電体記録の研究を行い、単一のドメインドットで直径2.8nm(約82Tbit/inch<sup>2</sup>の記録密度に相当)のドットを作製することに成功し、アレー状に記録したドット列のドット直径でも群を抜いて世界最小の7nmを達成している。更に多数の記録ビットからなる実情報記録については、面記録密度4Tbit/inch<sup>2</sup>に到達している。

またSNDMは10<sup>-22</sup>Fの小さな静電容量変化に対して感度を持っているため、半導体フラッシュメモリ中に蓄えられた固定電荷の可視化に世界で初めて成功し、LSI中のトランジスタのドーパント分布の定量計測にも成功している。

### 2. 研究の目的

上記の3つの主立った研究の学術的背景を元に、新規高性能走査型非線形誘電率顕微鏡法を開発し以下の3つの目的に展開する。

原子分解能SNDMの更なる分解能の向上・適応範囲の拡大を図る。具体的には計測材料の原子種や、世界で誰も直接的な観測に成功していない吸着原子が発生するダイポ

ールモーメント(原子双極子モーメント)の同定等を行う。

現在まで大きく発展してきている強誘電体記録を更に発展させる。具体的には読み取りスピードを飛躍的に高めるための高感度薄膜記録媒体の開発、回転ディスク型高速記録再生における超高密度記録の実現を行う。

半導体計測技術においては、より微細で微小な濃度ゆらぎを持つデバイスに対応できるようにすると共に、従来静電容量計測では計測不可能と言われてきた素子の計測・評価技術を開発する。更にSiデバイスに限らず、GaNフェムトデバイスの2次元電子ガス等の可視化を行う。

このようにSNDMは本申請者が開発した純国産技術であり、得られた成果もその基礎から応用まで独自に開発された極めて独創的なものである。本研究課題を遂行し世界で初めての原子スケールで電気双極子モーメント分布の計測ができる顕微鏡が実現し、強誘電体超高密度記録においては高速かつ高密度な記録を実現する。更にSNDMを用いた半導体デバイスの計測技術の発展により、超高性能な次世代半導体素子(情報用超微細半導体素子及び新規パワー半導体素子)の開発に多大な貢献ができるようにする事を大きな目的とする。

### 3. 研究の方法

SNDMの更なる分解能の向上・適応範囲の拡大を図るため、高次非線形誘電率顕微鏡法を更に発展させより次数の高い非線形項まで検出できる超高次非線形誘電率顕微鏡法(SHO-SNDM)を開発する。この成果を応用しSNDMならではの長を生かした計測法の確立を行う。

次にで開発した技術を元に、従来静電容量計測では不可能と言われてきた故障解析を可能にする。その上でSiデバイスに限らず化合物半導体素子等の次世代の高性能半導体素子の評価法を確立する。

新規原子分解能SNDM法を開発する。具体的には双極子モーメント由来表面電位のみを選択的に計測できる顕微鏡法を開発する。

現在まで大きく発展してきている強誘電体記録を更に発展させる。このため高感度薄膜記録媒体の開発、回転ディスク型高速記録再生における超高密度記録を実現する。

### 4. 研究成果

新規高性能走査型非線形誘電率顕微鏡法(超高次非線形誘電率顕微鏡法)の開発

当初の研究目的では電界の4乗項までの高次非線形誘電率信号を検出することを最大目標していたが、プローブの高感度化が予想をはるかに上回り、半導体材料では電界の7乗項の非線形成分まで検出することに成功し、まだその限界には達していない。この“超高次非線形誘電率顕微鏡法”(図1)という計測法の名称は、単に各次数の高次の

非線形項を検出する方法を表現しているのではなく、例えば、局所 C-V 特性をピクセル毎に厳密に断熱的に再構成する手法など、多数の超高次のデータセットをフルに活用して材料ならびにデバイスの詳細な特性を抽出する一連の計測体系を指し、データの取得から分析までを統一した全く新しい計測法の学問体系として発展し続けている。

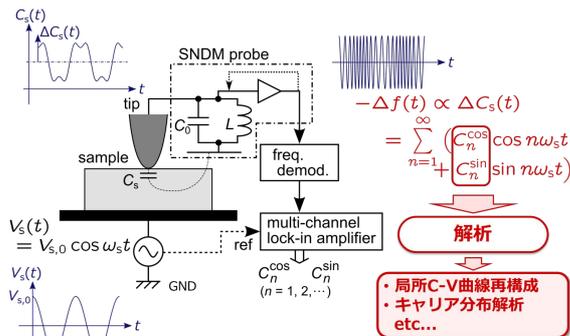


図 1 超高次非線形誘電率顕微鏡法の原理図

原子分解能 SNDM の更なる分解能・適応範囲の拡大

非接触 SNDM (NC-SNDM) を技術基盤とし、超高真空 (UHV) 環境に対応させた UHV-NC-SNDM 装置の開発を進めた。二重除振機構の採用による除振性能の向上により、装置の安定性を向上させた。さらに、アトムトラッキング技術を実装することで、特定の単一表面原子・分子上における非線形誘電率のバイアス電圧依存性や探針-試料間距離依存性の室温環境での精密な測定が可能となった。これらの装置開発を基盤として得られた成果、学術的インパクトを以下に述べる。

(i) Si(111)-(7×7)再構成表面を水素で終端する初期過程において、水素が吸着した Si 原子の同定に成功した(図 2)。従来、STM や NC-AFM により、水素吸着サイトは化学的活性を失うことが知られていたが、今回、吸着サイトで原子双極子モーメントが大きく減少してほぼゼロになり、電気的にも中性化することが新たに見出された。水素終端 Si 表面は半導体表面上の吸着現象を理解する上で基礎的な系であるだけでなく、産業的にも表面不動態処理に関連して重要である。

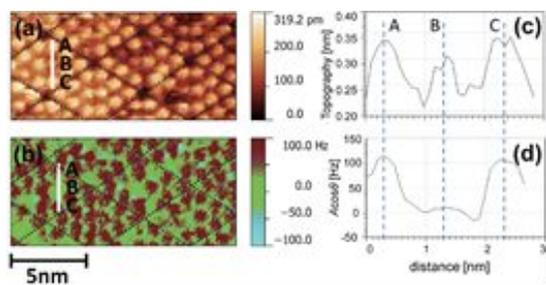


図 2 水素吸着 Si(111)-(7×7)表面の原子分解能 NC-SNDM 像

(ii) NC-SNDM をベースにしたに本手法を発展させ、 $\omega_3$  信号を打ち消すように(双極子モーメントにより崩れている系の対称性を回復するまで)バイアス電圧をフィードバックすることにより、双極子モーメント由来の発生電位を原子分解能で可視化する走査型非線形誘電率ポテンシオメトリ (SNDP) が開発された。図 3 にその原理図を示す。本手法は単極の表面電荷や接触電位差にも感度をもつケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) と異なり、双極モーメント由来の電位のみが純粋に測れるという特徴をもつ。本手法を用いて、4H-SiC(0001)基板上に形成された単層グラフェンの形状像と表面電位分布の同時観察に成功した。一例を図 4 に示す。グラフェン-SiC 基板界面に発生する双極子モーメント由来の電位を計測した結果、微小な炭素六員環と大きなモアレパターンがグラフェン/4H-SiC(0001)基板界面に存在する双極子モーメント由来の電位とともに原子分解能で明確に確認できた。

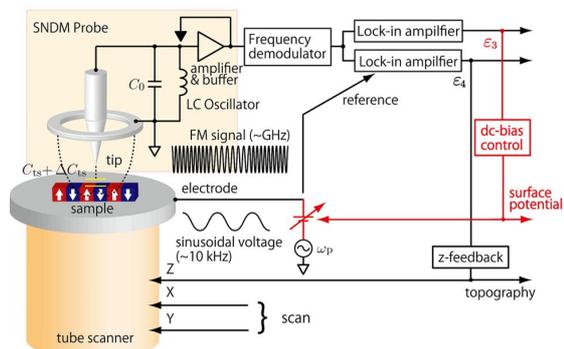


図 3 走査型非線形誘電率ポテンシオメトリ (SNDP) の原理図

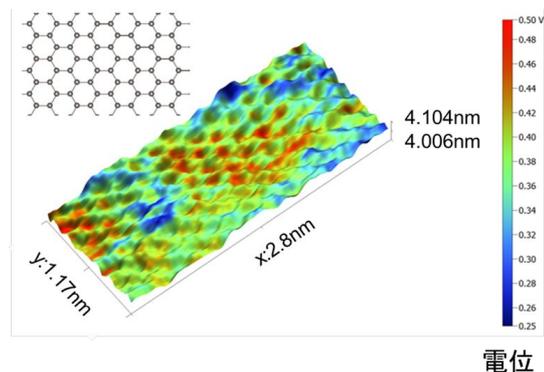


図 4 SNDP による 4H-SiC(0001)上の単層グラフェンの界面電荷状態の観察。

### 強誘電体記録の研究

次に、強誘電体プローブストレージの研究に関する成果を報告する。ピエゾ駆動型ステージを用いた試作試験装置による基礎実験段階においては 4 Tbit/inch<sup>2</sup> という高い記録

密度でのビットの書き込みを実証していることは先に述べたとおりであるが、より実際のデバイスに近いセットアップにおいても高密度記録が可能であることを実証するため、HDD 型の試験装置を用いて、回転する強誘電体記録媒体上に高密度ドットパターンを記録する実験を行った。その時の書き込んだビット列の SNDM 像を図 5 に示す。この像より、ビット間距離を 13.7 nm まで小さくした場合でも、'1'、'0' の繰り返しのドット列の書き込みが可能であることを見ることができる。この大きさのドットを 2 次元的に記録できた場合の面記録密度は 3.4 Tbit/inch<sup>2</sup> に達する

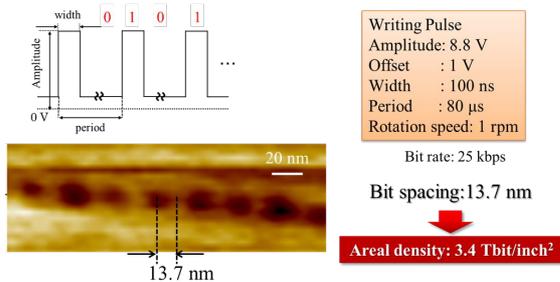


図 5 3.4Tbit/inch<sup>2</sup>相当の HDD 型強誘電体記録。

また、薄膜強誘電体記録媒体の開発に関する研究も行った。強誘電体プローブデータストレージの実現には記録密度の向上に加え、記録再生速度の向上も重要である。そこで、高速再生を可能とする高感度薄膜媒体を開発するため、様々な条件のもと PZT 薄膜強誘電体を作製し、その非線形誘電応答を計測する実験を行った。一連の実験の結果、Zr/Ti の比率を変化させることで、非線形誘電率の値を制御できることを明らかにした。Zr/Ti 比が 52/48 の近傍において PZT 薄膜の非線形誘電率は最大の値 50 aF/V を示したが、これは従来記録媒体として主に用いてきた LiTaO<sub>3</sub> の非線形誘電率より 70 倍程度大きな値である。このように大きな非線形誘電率を有する PZT を今後記録媒体として導入していくことで、再生速度の大幅な向上が可能であることが見込まれる。

#### 半導体計測技術への展開

で開発した超高次非線形誘電率顕微鏡法を用いて、微細な Si デバイスのドーパントの濃度分解能（極僅かなゆらぎが検出できる）の飛躍的向上を確認した。更に現在まで良い評価方法のなかった SiC パワーデバイス (SiC-MOSFET) のドーパント分布計測や空乏層計測に同法を適用して 7 乗までの非線形成分を利用した新規分析手法により、世界で初めてそれらの可視化に成功した(図 6)。次に SHO-SNDM 法を応用して、SiC-MOSFET のゲート-ソース間に任意電圧  $V_{GS}$  を実際に印加し、

実動作状態でのゲート直下のキャリア分布を計測した結果を図 7 に示す。これにより、最初にゲートが負にバイアスされたときはチャンネルが閉じ、n-ドリフト領域と n+ソース領域が空乏層で分離されていることがわかる。次に正にバイアスされたときには電子のチャンネルが形成され、n-ドリフト領域と n+ソース領域が電氣的に接続されている様子が明らかに見てとれる。このように SHO-SNDM 法は、空乏層の可視化や実動作状態でのデバイス中のキャリア分布などの可視化に極めて有効であることがわかった。

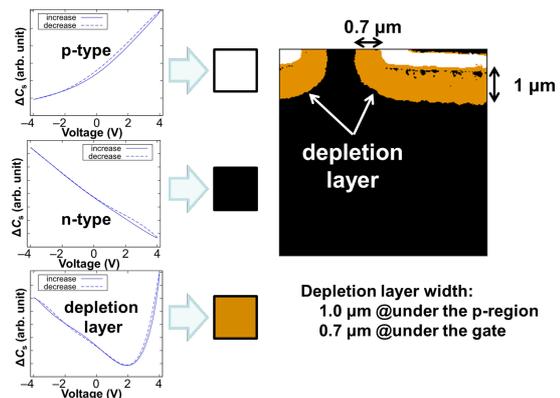


図 6 再構成された SiC-MOSFET の C - V 曲線と空乏層の可視化

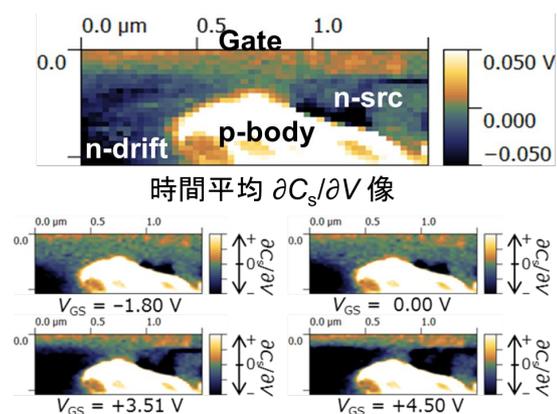


図 7 SiC-MOSFET のゲート-ソース間電圧  $V_{GS}$  によるキャリア分布の再構成の可視化（実動作デバイス計測）。

本成果は次世代のパワーエレクトロニクスデバイス開発を簡便かつ高精度に行うことを可能とし、我が国のエネルギー問題に関する国際競争力の強化にも寄与する可能性が大きいと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 36 件)

Norimichi Chinone, and Yasuo Cho, " Visualization of Gate-Bias-Induced

Carrier Redistribution in SiC Power DIMOSFET Using Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy”, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, 査読有, Vol. 63, 2016, 3165-3170  
DOI: 10.1109/TED.2016.2571780  
Kotaro Hirose, Yasunori Goto, Norimichi Chinone, and Yasuo Cho, “ Simultaneous observation of two dimensional electron gas and polarization in AlGaIn/GaN heterostructure using scanning nonlinear dielectric microscopy ”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 55, 2016, 08NB13  
DOI:10.7567/JJAP.55.08NB13  
Tomonori Aoki, Yoshiomi Hiranaga, and Yasuo Cho, “ High-density ferroelectric recording using a hard disk drive-type data storage system”, J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 119, 2016, 184101  
DOI: 10.1063/1.4948940  
Kohei Yamasue and Yasuo Cho, “Scanning nonlinear dielectric Potentiometry”, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 査読有, Vol. 86, 2015, 093704  
DOI: 10.1063/1.4930181  
K. Hirose, N. Chinone, and Y. Cho, “ Visualization and analysis of active dopant distribution in a p-i-n structured amorphous silicon solar cell using scanning nonlinear dielectric microscopy”, AIP ADVANCES, 査読有, Vol. 5, 2015, 097136  
DOI: 10.1063/1.4931028  
Masataka Suzuki, Kohei Yamasue, and Yasuo Cho, “ Experimental study of electric dipoles on an oxygen-adsorbed Si(100)-2×1 surface by non-contact scanning nonlinear dielectric microscopy”, Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol. 107, 2015, 031604  
DOI: 10.1063/1.4927244  
Kohei Yamasue, Hirokazu Fukidome, Kazutoshi Funakubo, Maki Suemitsu, and Yasuo Cho, “ Interfacial Charge States in Graphene on Sic Studied by Noncontact Scanning Nonlinear Dielectric Potentiometry”, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 査読有, Vol. 114, 2015, 226103  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.226103  
Yoshiomi Hiranaga and Yasuo Cho, “ Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub> recording media for probe data storage devices prepared by rf magnetron sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 53, 2014, 09PA05  
DOI: 10.7567/JJAP.53.09PA05

Kohei Yamasue, Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto and Yasuo Cho, “ Atomic-dipole-moment induced local surface potential on Si(111)-(7×7) surface studied by noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy”, Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol. 105, 2014, 121601  
DOI: 10.1063/1.4896323  
Masataka Suzuki, Kohei Yamasue, Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto, and Yasuo Cho, “ Improved study of electric dipoles on the Si(100)-2×1 surface by non-contact scanning nonlinear dielectric microscopy”, Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol. 105, 2014, 101603  
DOI: 10.1063/1.4895031  
N. Chinone, T.Nakamura, and Y. Cho, “ Cross-sectional dopant profiling and depletion layer visualization of SiC power double diffused metal-oxide-semiconductor field effect transistor using super-higher-order nonlinear dielectric microscopy”, J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 116, 2014, 084509  
DOI: 10.1063/1.4893959  
Daisuke Mizuno, Kohei Yamasue, Yasuo Cho, “ Atomic dipole moment distribution on a hydrogen-adsorbed Si(111) - (7×7) surface observed by noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy”, Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol. 103, 2013, 101601  
DOI: 10.1063/1.4820348  
Kohei Yamasue, and Yasuo Cho, “ Simultaneous measurement of tunneling current and atomic dipole moment on Si(111) -(7×7) surface by noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy”, J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 113, 2013, 014307  
DOI: 10.1063/1.4772705  
Koichiro Honda, and Yasuo Cho, “ Simultaneous measurement of tunneling Scanning nonlinear dielectric microscopy observation of accumulated charges in metal-SiO<sub>2</sub>-SiN SiO<sub>2</sub>-Si flash memory by detecting higher-order nonlinear permittivity”, Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol. 101, 2012, 242101  
DOI: 10.1063/1.4769352  
Yasuo Cho, “ Scanning nonlinear dielectric microscopy”, J. Mater. Res., 査読有, Vol. 26, 2011, 2007-2016  
【INVITED FEATURE PAPER】  
DOI: 10.1557/jmr.2011.219

〔学会発表〕(計95件)

長康雄 “非線形誘電率顕微鏡法を用いた次世代パワーエレクトロニクス用半導体素

子の観測”第29回公益社団法人日本セラミックス協会秋季シンポジウム,2016年9月8日,広島大学(東広島市)【invited】  
Tomonori Aoki, Yoshiomi Hiranaga, Yasuo Cho “Hard-Disk-Drive-Type Ferroelectric Data Recording with Memory Density over 1 Tbit/inch<sup>2</sup> Based on Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy” 2015 MRS fall meeting, 2015年12月2日 Boston, (USA)【invited】  
長康雄, 茅根慎通, 廣瀬光太郎, 山末耕平 “超高次走査型非線形誘電率顕微鏡法による次世代パワー半導体デバイスの評価と走査型非線形誘電率ポテンショメトリの提案”第76回応用物理学会秋季学術講演会,2015年9月15日,名古屋国際会議場(名古屋)【invited】  
平永良臣, 青木 朋徳, 陳 一桐, 長康雄: “強誘電体プローブデータストレージ”第62回応用物理学会春季学術講演会,2015年3月12日,東海大学(平塚市)【invited】  
Ryota Takahashi, Isao Ohkubo, Miho Kitamura, Masaharu Oshima, Yasuo Cho, Mikk Lippmaa “Pyroelectric Detection of Spontaneous Polarization in Multiferroic La<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> Thin Films” 2014 MRS Spring Meeting, 2014年4月22日 San Francisco, (USA)【invited】  
Yasuo Cho, “Conduction in Nanodomains in Lithium Tantalate Single Crystal” ICSS 2013, 12月16日, Las Vegas Nevada, (USA)【invited】  
Koichiro Honda and Yasuo Cho, “Effectiveness of the scanning nonlinear dielectric microscopy on the failure analysis of semiconductor devices” 24th European Symposium on Reliability of Electron Devices, Failure Physics and Analysis, 2013年10月2日 Arcachon (France)【invited】  
Yasuo Cho, “Nano-Domains and Their Related Phenomena in LiTaO<sub>3</sub> Single Crystal Studied by Using Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy” 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, 2013年7月25日, Prague (Czech Republic)【invited】  
Yasuo Cho, “Atomic electric dipole moment visualization using scanning nonlinear dielectric microscopy” 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro-to Nanoscopic Structures, 11th Russia/CIS/Baltic/Japan/Symposium on Ferroelectricity, 2012年8月21日, Ekaterinburg (Russia)【invited (Plenary Talk)】  
長康雄 “超高分解能走査型非線形誘電率顕微鏡の開発と応用”第31回表面科学

学術講演会,2011年12月17日タワーホール船堀(東京)【invited】

【図書】(計2件)

長康雄, オーム社, 「マイクロビームアナリシス・ハンドブック」, 2014, 221-224ページ

Shin-ichiro Kobayashi and Yasuo Cho, SMITHERS RAPRA TECHNOLOGY LTD, “Innovative Graphene Technologies: Evaluation and Applications Volume 2”, 2013, 27-90 pages

【その他】

ホームページ等

<http://www.d-nanodev.riec.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長康雄 (CHO, YASUO)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号: 40179966

### (2) 研究分担者

山末耕平 (YAMASUE, KOHEI)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号: 70467455

平永良臣 (HIRANAGA, YOSHIOMI)

東北大学・電気通信研究所・助教

研究者番号: 70436161