## 科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 26 年 6月 23 日現在

機関番号: 3 3 9 2 4
研究種目: 若手研究(B)
研究期間: 2012~2013
課題番号: 2 4 7 1 0 1 0 9
研究課題名(和文)走査型プローブ顕微鏡による基板表面下埋没構造の画像化
研究課題名(英文)Imaging the buried nanostructures beneath the surface using scanning probe microscop y
研究代表者
山田 郁彦(Yamada, Fumihiko)
豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・研究補助者
研究者番号:5 0 5 2 7 9 2 6
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,600,000 円 、(間接経費) 1,080,000 円

研究成果の概要(和文): ナノデバイス作製において、ナノ構造そのものの物性制御も重用であるが、ナノ構造の密 度や配列を制御し、物性を制御することは重用である。そのため、ナノ粒子を基板表面層に埋め込む等の実験が幅広く 行われているが、そのような構造において、個々のナノ構造の大きさ計測や膜内での位置マッピングを行うことは困難 であった。そこで当研究では個々のナノ構造の大きさや誘電率に依存する静電気力を測定することで、表面に埋め込ま れた個々の構造の大きさ測定および誘電率測定手法の開発を行った。

研究成果の概要(英文): Controlling the electric properties of the nanodevice is accomplished to make the nanostructures using nanocomposites or nanoparticles. Thus, the nanoparticles and composits are arrayed on the substrate and/or buried in the surface. However, the size measurement and mapping of individual nanos tructures was not accomplished. In this study, we developed the technique which measures the size, dielect ric constant and position of nanostructures buried in the surface. We employed the electrostatic force mea surement based on an AFM technique. AFM can measure the surface nanostructures on nm-scale. The electrosta tic force depends on the thickness and dielectric constant of the nanostructures. We succeed to measure th e thickness, dielectric constant and electric property of individual nanostructures buried in the substrat e surface.

研究分野: 複合新領域

科研費の分科・細目: ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード: 走査型プローブ顕微鏡 静電気力 膜厚 誘電率

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの構造体を作製し、配列などを 制御して新規な物性を発現させる研究が幅 広く行われている。このような構造は、ナノ 粒子やナノ構造の複合体を構築することで 実現されている。構造構築の方法として、基 板へのナノ構造固定が行われている。固定方 法は基板表面への吸着や基板中への埋め込 みといった手法が取られる。ナノ構造の物性 は構造そのものの物性も重要となるが、構造 同士の密度や配列の状態によっても物性の 変化が期待されるほか、組成が異なる構造体 の複合体も考えられる。一方、材料科学以外 にもナノバイオのような少数分子の集合体 が重要となる分野が幅広く存在するため、こ れらの分析手法を開発することは重要であ る。

ナノ構造の観察手法は様々な手法が用い られる。例として、形状観察の手法として、 SEM や TEM といった手法や、膜厚観察とし て光電子分光法が挙げられる。しかし、これ らの方法では広範囲の平均的な膜厚や組成 などの情報を得ることができる反面、個々の 構造の情報を得ることはできない。また、 TEM は原子分解能を持つが、基板に埋め込 まれた構造を観察するためには基板を薄膜 化する必要があるなど、破壊的な試料作製が 要求され、基板表面のマッピングは困難であ る。

走査型プローブ顕微鏡(SPM)はナノ構造の 観察に広く用いられており、走査型トンネル 顕微鏡(STM)と原子間力顕微鏡(AFM)の2種 類に大別される。STM は探針を試料表面に 近づけ、流れるトンネル電流を検出すること で表面構造の画像化を行うことができ、高分 解能を得られる。一方、AFM は試料・tip 間に かかる力を検出することで表面構造を観察 するため、絶縁体基板表面でも観察が可能で ある。しかし、SPM は一般的に表面に露出 した構造の観察に用いられるため、表面下に 埋没した構造や組成の識別は困難である。

ナノ構造の分析には、個々のナノ構造を観察し、組成や電子状態の解析が可能となる手 法が必要であるが、すべての要求を満たす手 法は存在しなかった。

2. 研究の目的

当研究では基板表面下に埋め込まれたナノ構造や、表面ナノ構造の膜厚をマッピングできる手法の開発を目指した。また、表面構造の組成分析として、個々のナノ構造の分極率や誘電率をマッピングすることで表面構造の組成や電気的な情報を得ることを目指した。そこで着目したのがSPMで、特にAFMの新規な測定手法を開発することで、これらの問題を解決できる測定手法の開発を目指した。AFM は原子分解能を持ち、様々な回路を設計・組み合わせることで任意の物性を測定することができる。そのため、AFM をベースとしたセットアップで静電気力を検

出し、これを分析することで、表面構造の膜 厚、埋め込まれた構造の画像化、誘電率分析 による表面構造の組成分析を行った。材料科 学で表面組成のばらつきなどを観察するこ とは重用であり、また、バイオなどの分野で もナノ粒子の識別を行うことは重要である ので、幅広い分野で応用できる測定手法の開 発を目指した。

3. 研究の方法

当研究ではAFMを改造することで表面構造 の膜厚や誘電率検出による分析手法の開発 を目指した。ベースとして用いるAFMは周波 数変調型 AFM(FM-AFM)である。これは一般的 に用いられる振幅変調型 AFM(DFM)と比べ高 感度であることが知られている。

AFM と組み合わせ、試料表面-AFM カンチレ バー間にかかる静電気力を検出することで、 当研究では表面構造の厚みや誘電率の測定 を行った。AFM tip-試料間の静電エネルギー は以下の式で表され、

$$U(r) = \frac{1}{2}C_{total}(V - V_c)^2 \tag{1}$$

それぞれ、r:tip-表面距離、C:試料表面と AFM tip-試料表面構造の静電容量、V:印加電圧、 V<sub>c</sub>:試料表面電位である。この式から、AFM tip と試料間にかかる静電気力は

$$F = -\frac{\varepsilon_0 \ \varepsilon_{ns}^2 S}{2 \left(\varepsilon_{ns} r + d + \Delta d\right)^2} \left(V - V_c\right)^2 \qquad (2)$$

として表すことができる。ここで  $\varepsilon_0$ は真空の誘電率、 $\varepsilon_{ns}$ は表面構造の誘電率、Sは実効的に電界がかかる面積、d は表面化に埋もれた構造の厚み、 $\Delta d$ は表面に露出した構造の高さである。この式から、AFM tipにかかる静電気力は構造の厚み  $\Delta d+d$ と構造の誘電率  $\varepsilon_{ns}$ に依存することが明らかである。そこで当研究ではロックインアンプを用いた印加バイアス変調方式により、それぞれの値を解析する手法開発を行った。実際の測定では、ロックインアンプを用いた印加バイアス電圧に対する1階微分、および2階微分値を検出することで、膜厚 $\Delta d+d$ および誘電率  $\varepsilon_{ns}$ をマッピングしている。

装置は SII ナノテクノロジー製の E-SWEEP を用い、高感度化と静電気力検出 として Nanonis 製 OC4-S と複数台のロック インアンプを用いた。

試料は、GaAs 表面に析出した酸化ガリ ウムナノ粒子を用いることで、定性的な膜 厚測定の実現性を検討し、GaAs 基板上に 生成した InAs 量子ドットを用いることで 測定の定量性を検討した。また、金基板上 に固定したシリカナノ粒子を用いることで、 絶縁体などでの膜厚測定の有効性と誘電率 測定の検討を行った。

## 4. 研究成果

GaAs 基板上に生成した酸化ガリウムナノ 粒子の測定により、当手法で酸化ガリウムの 膜厚に依存した静電気力像を得ることが出 来た。(図 1)topograph で白く見えている箇 所が酸化ガリウムナノ粒子であり、静電気力 像では対象となる箇所のコントラストが印 加バイアスにより変化していることが分か

Topograph 26.08 nm a) 200 nm 0 nm : V<sub>DC</sub> = -2 V  $\partial V$ 4.25 V b) -3.64 V  $\partial F$ : V<sub>DC</sub> = -0.5 V  $\partial V$ 1.78 V c) -2.51 V  $\partial F$  $\frac{1}{\partial V}$  : V<sub>DC</sub> = +2 V 0.85 V d) -5.54 V

図 1. GaAs 基板上に生成した埋もれた酸化 ガリウムナノ粒子の形状像と静電気力の 1 階微分値像。a)形状像、b)~d)印加オフセ ットバイアスをそれぞれ-2~+2 Vに変化さ せた場合の微分値変化。形状像において白 く見える箇所が酸化ガリウムナノ粒子であ り、静電気力の微分値像では酸化ガリウム ナノ粒子の大きさに対応し、コントラスト が変化している。

る。また、この像を解析することで表面に埋 もれた酸化ガリウムナノ粒子の膜厚を明ら かにした。(図 2)このグラフでは、横軸に計 測した粒子の高さ、縦軸に実験結果から得た 1 階微分値をさらに微分した静電気力の2階 微分値をプロットしている。静電気力の2階 微分値は表面構造の高さ、すなわちトータル



図 2. 静電気力の1 階微分値像から導出 した静電気力の2 階微分値をプロット。 横軸は観察された構造の高さ、縦軸が静 電気力の微分値である。結果、静電気力 の2 階微分値は構造の膜厚に依存してお り、フィッティングカーブを用いること で、静電気力の微分値から構造の真の膜 厚を得ることが出来る。

の膜厚に依存している。このことから、フィ ッティングラインを用いることで、静電気力 の2階微分値から構造の膜厚を得ることが出 来る。また、この計測に因る定量性を構造の 膜厚を制御できる GaAs 上 InAs 量子ドットを 用いて検討することで、測定結果の定量性を 確保していることを確認した。

また、Si 基板上に分散させたシリカナノ粒 子を測定することで絶縁体粒子における膜 厚測定の定量性と誘電率測定を行った。結果、 絶縁体であっても、粒子が微小なため、粒子 全体に電界をかけることができ、当膜厚測定 手法が有効であった。また、サイズが大きく 異なる粒子を用いて測定した結果、フィッテ ィングカーブは理論モデル通りに書くこと が出来た。誘電率測定として、ポリスチレン ナノ粒子を分散させた Si 基板を測定し、誘 電率に対応する静電気力像を得ることが出 来た。

誘電率測定による組成分析の一環として、 シリコン太陽電池の電極-表面層界面の分析 を行った。これは Si の p-n 接合におけるド ーパント分布を誘電率測定による組成分析 で確認するものである。また、同時に表面ポ テンシャル・仕事関数測定を行うことで Si-電極界面の電気的特性評価を行った。試料は 結晶 Si 太陽電池で、表面に銀とガラスが混 在した産業用銀ペースト、低融点金属粒子を 含んだ銅ペーストを塗布したものである。誘 電率測定と仕事関数測定の結果、今まで観る ことができなかった界面や銀ペースト内に 埋もれたガラスや焼結過程で生成した銀粒 子を画像化するだけでなく、仕事関数測定と 合わせることで各組成の電気的接合状態を 分析することに成功した。この成果は既存の 太陽電池で不明であった Si と銀ペースト間 のキャリア移動を明らかにした物である。ま

た、銅ペーストについても組成の違いから発 生する、Si 基板との電気的接合状態の違いを 明らかにした。また、ヘテロジャンクション 太陽電池においても、その構造である結晶 Si、 アモルファスSi、ITO 電極にわたる界面の電 気的接合を行った。この実験では、光電子分 光法などでは分析できない、各組成間におけ る局所的な電気的接合状態を明らかにする ことが出来た。この成果により、理論的に予 想されていたアモルファス Si 中に発生する 強電界領域を観察した。また、ITO の界面に おいては、通常金属的として扱われる ITO が 半導体的振る舞いをしており、界面で高抵抗 を発生させていることを初めて示した。経験 的に ITO は膜厚を薄くすると組成のばらつき により抵抗が増えることが知られていたが、 これは電気特性を直接観察することで半導 体特性が発生していることを初めて突き止 めた成果である。

以上の研究成果として、AFM を応用した静 電気力検出で今まで分析手法が存在しなか った表面ナノ構造の個々の厚み分析および 表面構造の誘電率分布測定手法の開発を達 成できた。また、仕事関数測定と組み合わせ ることで、今まで分析されてこなかった、太 陽電池の表面構造間における電気的接合の 状態を明らかにすることが出来た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

 Fumihiko Yamada, Itaru Kamiya, Subsurface of measurement nanostructures by on GaAs electrostatic force microscopy, Applied Surface Science, 査読有, Vol. 2013, pp. 131-135, 271, http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc. 2013.01.146

〔学会発表〕(計 9件)

- <u>Fumihiko Yamada</u>, Ken-ichi Shimomura and Itaru Kamiya "Thickness mapping of subsurface nanostructures using FM-EFM" 14th International Scanning Probe Microscopy Conference, 2012年6 月、トロント カナダ
- ② <u>Fumihiko Yamada</u> and Itaru Kamiya "Electrical property measurement of the interface between the Si solar cell and the metal electrode" Korea-Japan Top University League Workshop on Photovoltaics 2012, 2012 年 8 月, ソウ ル 韓国
- ③ 山田郁彦,下村憲一,神谷格 "InAs ドットを用いた EFM 膜厚測定における定量性の検討"日本応用物理学会第73回応用物理学会学術講演会,2012年9月 愛媛

- ④ <u>Fumihiko Yamada</u>, Manabu Yoshida, Uichi Itoh, Isao Sumita, Itaru Kamiya and Yoshio Oshita "Electric Characterization of Interface between Si Substrate and Cu-based Metal Paste on an Atomic Scale using KFM" 20<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2012 年 12 月, 那覇
- ⑤ 山田郁彦,吉田学,青木真理,伊東宇一, 住田勲男,神谷格,大下祥雄 "AFM を用 いた Si-金属ペースト電極(銀及び銅)界 面のポテンシャル測定"日本応用物理学 会第60回春季応用物理学会学術講演会, 2013年3月 神奈川
- ⑥ <u>Fumihiko Yamada</u>, Manabu Yoshida, Mari Aoki, Hideo Tokuhisa, Itoh Uichi, Isao Sumita, Shigenobu Sekine, Itaru Kamiya and Yoshio Ohshita "Workfunction mapping of Si-metal paste interface on an atomic scale using KFM" 4th Workshop on Metallization for Crystalline Silicon Solar Cells, 2013 年 5 月 Constance, Germany
- ⑦ 山田郁彦,吉田学,青木真理,伊東宇一, 住田勲勇,関根重信,神谷格,大下祥雄 "KFM を用いた Si-電極界面のナノスケー ルにおける仕事関数測定"日本応用物理 学会第74回応用物理学会学術講演会, 2013年9月,京都
- ⑧ <u>Fumihiko Yamada</u>, Manabu Yoshida, Mari Aoki, Hideo Tokuhisa, Uichi Itoh, Isao Sumita, Shigenobu Sekine, Itaru Kamiya and Yoshio Ohshita "Workfunction mapping of interface between crystalline Si and metal paste electrode using KFM" EU PVSEC 2014 29th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 2013 年 9 月, Paris フ ランス
- ⑨ <u>Fumihiko Yamada</u>, Manabu Yoshida, Hideo Tokuhisa, Mari Aoki, Uichi Itoh, Isao Sumita, Shigenobu Sekine, Itaru Kamiya and Yoshio Ohshita "nm-scaled workfunction mapping of interface between crystalline Si and metal paste electrode using KFM" 7th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, 2013 年 10 月, 福岡

〔その他〕 http://www.toyota-ti.ac.jp/ 6.研究組織
(1)研究代表者
山田 郁彦 (YAMADA, Fumihiko)
豊田工業大学・工学研究科・研究補助者
研究者番号: 50527926