

表面形状がケルビンプローブ力顕微鏡の局所電荷分布計測に与える影響

Effect of Surface Morphology on Local Charge Measurement by Kelvin Probe Force Microscopy

システム工学群

極限ナノプロセス研究室

1250093 蘭 義久

1. 緒言

材料表面に形成される局所電荷は、物質の特性や機能を左右する重要な要素であり、それを高い空間分解能で計測することは、ナノスケールでの特性評価や新規デバイス設計において不可欠である。現在、このような局所電荷分布の計測手法として、ケルビンプローブ力顕微鏡(Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM)が広く活用されている⁽¹⁾。KPFMは、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)を基盤とする計測手法で、探針と試料の仕事関数差に由来する接触電位差(CPD)を、静電気力を通じて高い空間分解能で定量的に測定できる。

しかしながら、KPFMの計測対象は主に平坦な試料表面を対象としており、凹凸の大きな試料では測定精度に課題がある⁽²⁾。これは、試料表面の形状が探針と試料間の距離(以下、距離)や電場分布に影響を与え、正確な電荷分布の計測を困難にするためである。加えて、凹凸の大きな試料では、探針先端のみならず側面に蓄積した電荷が試料表面との間に予期しない電場を生じさせ、測定結果にアーティファクトを引き起こす可能性がある。

これらの課題を解決し、凹凸構造をもつ試料でのKPFM測定の信頼性を向上させるためには、試料表面形状や探針構造が計測値に及ぼす影響を体系的に理解することが重要である。そこで本研究では、大きな凹凸構造を有する機能性表面として、Ti-O膜へのNドーピングによって形成されるTiNO膜⁽³⁾を対象に選定し、この表面に対するKPFM測定を通じて、表面形状が計測値に与える影響を解析した。

2. 実験方法

TiNO膜の形状像および表面電位像(以下、電位像)の観察には、原子間力顕微鏡(Cypher VRS, Oxford Instruments 社製)を使用した。プローブには、Ti/Irをコーティングした導電性カンチレバー(ASYELEC-01-R2, Oxford Instruments 社製)を用いた。形状像の観察にはAM-AFMを採用し、形状像と電位像の同時計測ではFM-KPFM sideband モード⁽⁴⁾を適用した。本装置のKPFM測定では、試料側を接地し、探針側に変調電圧を印加している。そのため、KPFM像において暗く表示される領域は、相対的に表面電位が高い領域を示している。

3. 実験結果

3.1 TiNO膜表面の形状像と電位像の同時観察

TiNO膜表面をAFM/AM-KPFMとAFM/FM-KPFMによる形状像と電位像の同時測定を実施した。図1に、観察によって得られた形状像[図1(a), (d)]および同一領域で同時に取得した電位像[図1(b), (e)]を示す。形状像からは、表面に100~200 nmサイズの突起構造(凸部)が分布し、それらが大きな凹凸構造を形成していることが確認された。一方、電位像で

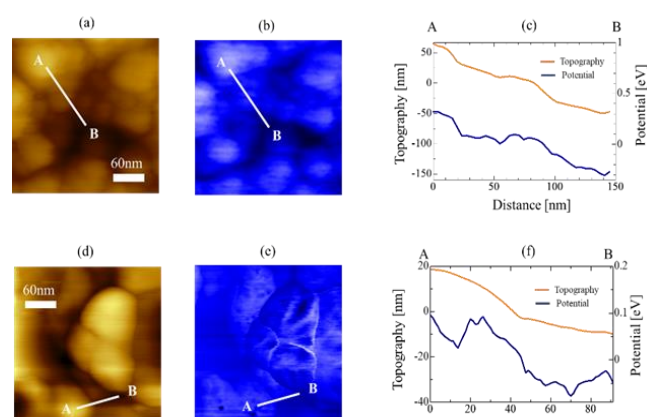


Fig. 1 Simultaneous measurements of topographic and potential images and the profile between A and B (panels (a) to (c) are measured using AM-KPFM, and panels (d) to (f) are measured using FM-KPFM).

は、コントラストが形状像とほぼ一致しており、凸部では凹部に比べて相対的に表面電位が低いことが観察された。

3. 2 表面電位の距離依存性に関する測定結果

AM-KPFM, または FM-KPFM 測定時における表面電位の距離依存性をより明確に測定するため、32×32 地点のフォースマッピングを行った。図2(a)に、AM-KPFM測定で得られたフォースマップ、(b)に探針と試料間の距離を変化させながら、ポテンシャルをマッピングした像、(c)で赤色にマークされた凸部特徴点と青色でマークされた凹部特徴点での、Zsensor と表面電位、Zsensor とカンチレバーの振幅の相関を解析した結果を示す。また、FM-KPFM測定での得られた同様の結果を図2(d)~(f)に示す。Zsensor は試料台下のピエゾ素子の伸び量のことであり、値が大きくなるほど探針と試料間の距離は小さくなる。図2(c)より、凸部ではZsensor が約2.2 μm、凹部ではZsensor が約2.3 μm以前では、表面電位は緩やかに増加し、振幅はほぼ一定の値を示したが、示した値よりZsensor が大きくなると、凸部、凹部両方の結果で、表面電位が一定の値に収束し、振幅が著しく下降していることが確認できた。図2(d)より、凸部ではZsensor が約3.54 μm以前では、表面電位はほぼ一定で振幅は緩やかに減少したが、示した値以降では、表面電位と振幅が著しく下降していることが確認できた。また凹部では距離の変化による急激な表面電位と振幅の変化は観察されなかった。

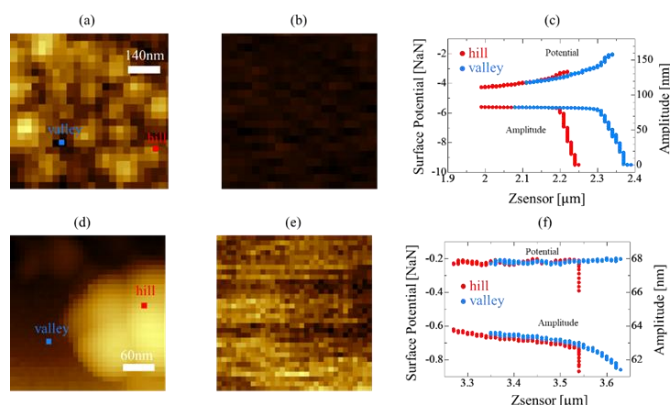


Fig. 2 (a)(d) Force map and (b)(e) potential map of TiNO film, and (c)(f) correlation between the cantilever amplitude and surface potential at protrusion or depression features on the Z-sensor. (panels (a) to (c) are measured using AM-KPFM, and panels (d) to (f) are measured using FM-KPFM).

4. 考察

フォースマップ上の2点の凸部と凹部での探針-試料間距離と表面電位の相関の結果と、同地点での AFM 像[図 1(d)]のピクセル値から、KPFM 測定時の探針と試料の距離について考察する。探針と試料が近接すると、2体間に生じる斥力によってカンチレバーの振幅は小さくなる。やがて探針と試料が機械的に接触すると、より大きな力で振動が妨げられるので、カンチレバーの振幅は急激に減少する。よって図 2(c)より、凸部では上記の現象が確認できた $Z_{\text{sensor}} = 2.2 \mu\text{m}$ 凹部では $Z_{\text{sensor}} = 2.3 \mu\text{m}$ 付近で、探針と試料が近接したと考察できる。つまりは、本実験で測定した凹凸構造の大きさは、2点間の Z_{sensor} の差である 100 nm 程度であると考察できる。また、同様の考察を図 2(f)で適用すると、本測定範囲内 ($Z_{\text{sensor}} \approx 3.64 \mu\text{m}$ 地点)で探針と試料は近接したと考えられる。図 2(d)で示した赤色の凸部特徴点、青色の凹部特徴点と同地点での AFM 像のピクセル値は、凸部特徴点で -4.49 nm 、凹部特徴点で -6.53 nm であった。よって、AFM/FM-KPFM での形状像と電位像の同時測定時、2点間で探針は 2.04 nm の高低差があったと考えられる。以上を踏まえると、凹部測定時には、凸部測定時と比べ 2.04 nm 以上、探針と直下の試料表面が近づいているが、少なくとも 97 nm 以上は離れており、探針と直下の試料表面は近接していないと考察できる。このことから、想定できる KPFM での凹部測定時の探針と試料の位置関係を図 3 に示す。(a)では凹部の範囲が広く、凹部測定時には探針は凹部との長距離な静電気力を読み取っており、(b)では凹部の範囲が狭く、凹部測定時に探針は周辺凸部との短距離な静電気力を読み取っている 2 パターンが考えられる。図 2(c), (f)で示した AFM/AM-KPFM と AFM/FM-KPFM で得られた表面像と電位像のプロファイルから、凹部測定時に探針が感じる静電気力について考察する。プロファイルから解析した凸部から凹部にかけての 2 点間の RMS は、AFM/AM-KPFM の形状像では $R_{\text{Amh}} = 34.3 \text{ nm}$ 、電位像では $R_{\text{Amv}} = 180 \text{ meV}$ となり、AFM/FM-KPFM の形状像では $R_{\text{Fmh}} = 10.6 \text{ nm}$ 、電位像では $R_{\text{Fmv}} = 51.5 \text{ meV}$ となった。これらの RMS を起伏変化量と定義し、距離に対する電位の変化率を求めると、 $C_{\text{Am}} = R_{\text{Amv}}/R_{\text{Amh}} = 5.25 \text{ meV/nm}$ 、 $C_{\text{Fm}} = R_{\text{Fmv}}/R_{\text{Fmh}} = 4.85 \text{ meV/nm}$ となり、ほぼ同程度の値となった。ここで、KPFM が検出する静電気力の距離依存性を考える。静電気力は長距離力であるため、探針が試料から離れている場合、探針全体(先端だけでなく側面部分も含む)と試料表面の広範囲にわたる領域の間に作用する(長距離成分)。一方、探針が試料に近接した場合には、探針先端部とその直下に位置する表面微小

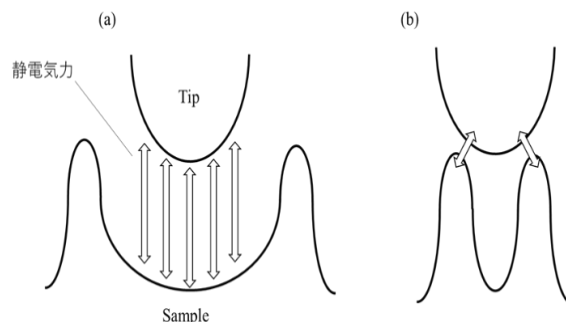


Fig. 3 Electrostatic force in the expected position relationship between the probe and the depression during measuring valley region.

領域との間に働く静電気力(短距離成分)が支配的になる。探針または試料の電荷分布が不均一である場合、これらの異なる静電気力(長距離成分と短距離成分)は、比較的平坦な表面であっても表面電位の距離依存性として反映される。AM-KPFM では静電気力を直接検出するため、試料と近接していない探針箇所と試料との長距離な静電気力も含めて検出している。それに対し FM-KPFM では静電気力を距離の微分値として検出するため短距離な静電気力が支配的となる。これらの AM-KPFM と FM-KPFM が検出する静電気力の違いは、図 2(c), (f)からも確認できる。AM-KPFM 測定から得られた図 2(c)では、探針と試料が近接するまで、探針と試料間の距離に応じて表面電位は変化することが確認できるが、FM-KPFM 測定から得られた図 2(f)では、探針と試料間の距離が変化しても表面電位は一定であることが確認できる。よって、AM-KPFM と FM-KPFM の両モードでの距離に対する表面電位の変化率が一致したことから、凹部と凸部両方の測定時で短距離な静電気力を検出していると考察できる。今までの考察を踏まえると、凹部 KPFM 測定時には図 3(b)のように凹部周辺の凸部の表面電位を中心的に測定しており、探針直下の表面電位を正確に測定できていないと考察できる。

5. まとめと展望

本研究では、TiNO 膜を対象に、凹凸が激しい表面形状が KPFM 計測値に及ぼす影響を解析した。その結果、凹部をスキャンする際に、周辺凸部の電荷情報が多分に影響されるため、針直下の表面電位を正確に測定できていないことが明らかになった。今後は、KPFM 像における距離依存性をさらに詳細に解析し、これらのアーティファクトの原因を包括的に理解することで、表面の局所領域に固有な表面電位をより正確に定量化できる手法の確立が期待される。

文献

- (1) S. Sadewasser, Th. Glatzel, R. Shikler, Y. Rosenwaks, and M. Ch. Lux-Steiner, Resolution of Kelvin probe force microscopy in ultrahigh vacuum: comparison of experiment and simulation, *Applied Surface Science* **210**, 32 (2003).
- (2) L. Polak and R. J. Wijngaarden, Preventing probe induced topography correlated artifacts in Kelvin Probe Force Microscopy, *Ultramicroscopy* **171**, 158 (2016).
- (3) M. Hashimoto, T. Ogawa, S. Kitaoka, S. Muto, M. Furuya, H. Kanetaka, M. Abe, and H. Yamashita, Control of surface potential and hydroxyapatite formation on TiO₂ scales containing nitrogen-related defects, *Acta Materialia* **155**, 379 (2018).
- (4) A. Axt, I. M. Hermes, V. W. Bergmann, N. Tausendpfund, and S. A. L. Weber, Know your full potential: Quantitative Kelvin probe force microscopy on nanoscale electrical devices, *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 1809 (2018).