

Title	走査型プローブ顕微鏡技術を利用したナノ接合界面の形成と解析
Author(s)	富取, 正彦
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-6
Issue Date	2016-06-03
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/13682
Rights	
Description	基盤研究(A)(一般), 研究期間: 2012~2015, 課題番号: 24246014, 研究者番号: 10188790, 研究分野: 表面科学、ナノプローブテクノロジー

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24246014

研究課題名(和文) 走査型プローブ顕微鏡技術を利用したナノ接合界面の形成と解析

研究課題名(英文) Analysis and fabrication of nanoscale contacts and interfaces by scanning probe microscopy technology

研究代表者

富取 正彦 (Tomitori, Masahiko)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：10188790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、独自の走査型プローブ顕微鏡(SPM)技術(SEM-SPM、電圧印加非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)など)を発展させた。SEM-SPMを活用して、WO₃粉担持の加熱した小型WフィラメントにW針を接近させてWO_x突起を成長させる探針調製法、水晶振動子を基にした再調律2本ブロング高感度力センサーの開発、極接近した探針と試料間の相互作用によるエネルギー損失の高感度測定を実施し、また、nc-AFMにチャージアンプを組み込み、探針-試料間の静電容量、接触電位差、電荷移動を原子レベルで観察・計測した。適用試料を共役系分子、酸化物超薄膜などへ広げ、原子レベルの表面・界面の科学技術に寄与した。

研究成果の概要(英文)：We extended the performance of scanning probe microscopy (SPM) techniques developed with our bases, such as the combined instrument of SPM and scanning electron microscopy(SEM), and bias non-contact atomic force microscopy (nc-AFM). We carried out the followings: fabrication of SPM probes of WO_x nanorods on W tips by bringing the tips closer to the source of WO₃ powers supported on a W filament heated by use of the SEM-SPM setup; development of retuned two-prong quartz tuning forks for a high sensitivity force sensor; measurements of energy dissipation through the interaction between a tip and a sample; nanoscale electric measurements such as electric capacitance, contact potential difference, and charge transfer using a charge sensitive amplifier installed in the nc-AFM setup. We contributed to a scientific and technological field of surfaces and interfaces on atomic scale by applying them to -conjugated molecules, and to the films and surfaces of oxides.

研究分野：表面科学、ナノプローブテクノロジー

キーワード：表面・界面物性 走査プローブ顕微鏡 ナノコンタクト 物性実験

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスの微細化・高集積化は、Si 材料を中心に、デバイス性能の高速化・高機能化とともに、コスト削減・資源削減のために競争的に進められてきた。対象となる材料も、Si から Ge や化合物半導体、C (ダイヤモンド) やナノチューブ、グラフェン、さらには、酸化物、機能性分子材料などに広がった。微細化が進むにつれて、材料の科学技術で共通に重要になった事柄は、微小領域の表面・界面の原子レベルでの制御である。例えば、極薄膜構造の界面での異種物質の原子レベルでの組み合わせ、および、配列構造がデバイスの性能を決定する。また、半導体デバイスの集積度を予想したムーア則を突破するために、1 分子の特性を利用するデバイスの着想・試作も報告されている。この傾向は、半導体を使った電子デバイスに限らない。ナノサイズの高機能微粒子がもたらす触媒作用や、高効率化をめざす電池の電極材料の開発でも個々の原子・分子の働きが重要となった。材料や機能素子が何であれ、表面・界面の原子種・配列とそれによって発現する電子物性を原子レベルで制御する者が、次世代エレクトロニクス産業・化学産業・エネルギー産業を掌握するであろう。個々の原子がもたらす電子物性が表面・界面の特性を支配する以上、それを原子レベルで評価することは必須となった。例えば、近年、収差補正透過型電子顕微鏡などによる原子レベルの界面構造解析が大きく前進した。しかし、ナノスケール界面の物性研究は緒に付いたばかりである。1980 年代に登場し、発展し続けてきた走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) を初めとする一連の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、種々の環境下にある表面の個々の原子・分子の配列と挙動の解明、その配列制御に大きく貢献してきた。表面・界面の特性を制御し、新機能デバイスを創製する上で、SPM への期待は高く、その状況は現在も同様である。

2. 研究の目的

本研究では、独自開発の SPM 技術 (ペンシル型 SPM、電圧印加非接触原子間力顕微鏡 / 分光法 (Bias nc-AFM/S) など) を発展させる。SPM 技術を使って探針と試料の間隔を精密に制御し、両者間の状態をトンネル障壁介在状態、化学結合が形成され始める疑似接触、ナノ接触、加圧接触、引き上げ伸展、破断へと推移させる。このとき、探針と試料間には、その間隔に応じて pN の極微な引力から圧力換算で 1 GPa もの高圧が発生し、独特なナノ接合界面や組成分布を持つ構造が形成される。これらの構造の形成過程、それに伴う表面・界面の結合準位・界面準位などの電子状態の変化を解析する。探針と試料の素材を半導体 (Si, Ge や C)・金属 (W, Au, Pt など)・酸化物 ($\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{WO}_3, \text{MgO}$)・分子と換え、また接触の加圧方法、温度を変化させる。この

研究成果を、オーミック接触、ショットキー接触、pn 接合、MOS (金属-酸化物-半導体) 接合など、微小機械電気素子の構築に重要なナノ接合界面 (電極・接合部) の形成・制御技術の発展に繋げる。

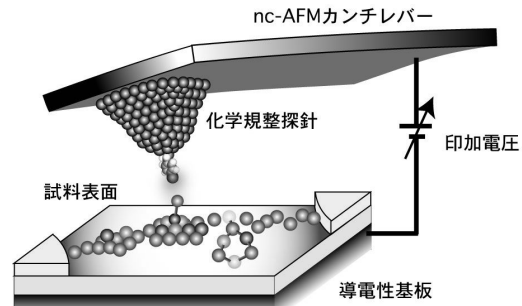


図 1. 本研究の概念図。良く規整された探針を調製し、それを備えた nc-AFM などを活用し、SPM 技術を発展させる。ナノスケールの表面・界面を創製し、そこで発現する現象を原子・分子レベルで評価する。

3. 研究の方法

既存の装置 (Bias nc-AFM/S、走査型電子顕微鏡 (SEM)-(ペンシル) SPM) を活用して、ナノ接合界面の形成実験と相互作用力・電気特性評価を進める。さらに、高感度力センサーの設計・試作、極低温での観察・測定のためのクライオスタット付き超高真空チャンバーの開発、SPM を基盤にした独自発想での新測定法の開発、特異的な表面・界面の創製、良く規整された SPM 探針作製法の開発を進める。

測定法として、Bias nc-AFM/S を利用して、印加電圧を掃引しつつ、探針-試料間距離を変化させながら接触するまでの力と電流の応答を調べる。極接近時には探針と試料間のトンネル障壁が崩壊する (障壁幅の縮小とともに高さが低減し、最後には消失する)。このとき、両者間で電荷移動を伴って化学結合が形成される。さらに接近させつつ、印加電圧の掃引に対する力と電流の応答から、「化学結合を決定する結合準位」と「電極特性を支配する界面準位」がどう関連するのかを調べる。nc-AFM では、力センサーであるカンチレバーをその共振周波数で一定振幅の条件の下で励振し続ける。カンチレバー端の探針が試料に接近すると、カンチレバーの振動エネルギーが試料へ伝達されるようになり、その程度に応じてエネルギー損失が起きる。nc-AFM の制御系はそれを補うように励振エネルギーを増大させる。その励振エネルギーの変化 (エネルギー散逸 (損失)) を調べることで、探針と試料間の相互作用を調べる。nc-AFM の電流同時測定モードで、かつ、電流増幅器をチャージアンプ (CA) に換えた測定で、微小振動する探針-試料間の変位電流による電荷移動・電流変化を調べる。接合が形成されるまで探針先端を試料に接近させ、そのときの CA の出力をモニターし、変位電流の接触時の変化を、探針と試料の間の接触

電位差、静電容量の変化として解析する。探針が試料と接合を形成する際、両者間の距離が原子スケールになると、量子効果の発現が予想される。

Si を試料として、Si 表面に吸着した異原子・分子 (H, NH_3 , 共役系 DAT 分子など) との間で接合を形成し、その接合形成時の変化を調べる。酸化物材料として、 SiO_2 薄膜、 TiO_2 結晶面、 MgO 結晶面、 WO_3 ロッドなどを取り上げる。Si 表面に形成された酸化膜は MOS (金属-酸化物-半導体) 界面として半導体素子で重要な役割を担っている。清浄な Si を高純度酸素中で酸化させつつ、界面準位による電気特性の変化を調べる。我々は光活性がある半導体酸化物 TiO_2 (ルチル) を石英容器に格納して大気中で高温加熱すると、テラスが広がりつつ SiO_2 の 2 原子層超薄膜がエピタキシャル成長することを見出した。本手法によって、この表面に原子レベルで制御したナノ接合界面を形成し、その力学的・電気的特性を調べ、新たな高機能界面が創製できるかを検討する。

4. 研究成果

SEM-SPM を利用して、小型タングステン(W) フィラメントを装着し、それに付けた Si 片を加熱した。フィラメント温度 1400 以上に加熱した様子を SEM で観察した。Si 片を融解させるには至らなかったが、加熱した Si 片に W 探針の先端を接触させたところ、Si 片の一部が探針先端に移動した。また、加熱部、および、探針先端の Si 片の表面にウイスカー状結晶が多数成長した。SPM 探針としての応用が想定できる。組成分析の結果、タングステン・シリサイドであった。近接させた部位間で Si 蒸気の授受によって成長したと推定される。 WO_3 粉を担持させた W フィラメントを W 針に対向・接近して配置して 1000 程度に加熱した。すると、1000 以下に加熱した W 針上に WO_x の針状突起が成長した。その成長やさらに高温での融解の SEM によるその場観察・動画撮影を行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) による構造解析も進めた。針状 WO_x は柱状で鋭利な角をもち、SPM 探針に利用できる。SEM-SPM 法の有効利用と言える。また、現在、この成果を基礎に TEM と SPM の複合化を進めている。探針先端を調製・評価するための電界イオン顕微鏡 (FIM)/電界放射顕微鏡 (FEM) を装着した極低温クライオスタット付き超高真空チャンバーを稼働させ、W 針の高温電界処理によるその場先鋭化の高分解能観察を実施した。

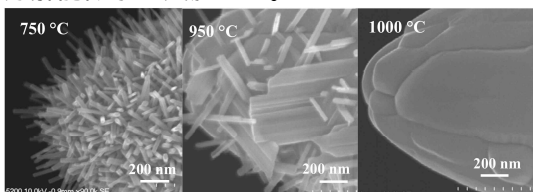


図 2. SEM-SPM を利用して、高温の WO_3 に接近させた W 探針の先端に WO_x の針を成長させた。

nc-AFM のための高感度力センサーとして、2 本プロング・チューニングフォーク (TF) 型水晶振動子を土台に力センサーの改良を進めた。TF の一方のプロング先端をわずかに研削し、その質量に見合った小さなタングステン針をそのプロング先端に接着した。このデザインによって、TF の 2 本のプロングのバランスが崩れることがなくなった。その結果、TF の特色である「振動エネルギー損出の少なさを特徴付ける高い Q 値」をそのまま維持することができた (Q が高いことは水晶振動子の内部摩擦による振動のエネルギー損失が少ないことを表す)。この力センサーによって、高感度の力測定が実施でき、Si (111) 7×7 の原子像を得ることができた。一方、 Q 値の向上によって、探針と試料間の相互作用によるエネルギー損失を高感度で測定でき、エネルギー損失のマッピングで試料表面の原子分解像が得られた。一方、Si (111) 7×7 に原子状水素、あるいは、アンモニアガスを解離吸着させ、Si カンチレバーでエネルギー損失像を取得した。すると、Si カンチレバーの Si 探針に水素を吸着させた場合、探針と試料間の距離が極接近していなくてもエネルギー損失像に原子像が現れやすいことを見いだした。検出高感度化によって原因解明を進め、探針と試料が極近接したときに起きるトンネル電流の効果を測定した。変位電流がもたらすジュール発熱によるエネルギー損失と併せ、この現象を理解するためのモデルを提案した。

前述したように、表面・界面の電子状態を原子レベルで評価・制御する SPM 手法として、STM と nc-AFM がある。nc-AFM の応用計測として、電子状態量である接触電位差 (CPD) を高分解能観察できるケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) が注目されている。その他、表面・界面の電子トンネル現象、相互作用力、電荷移動を統合的に評価する手法の開発が期待されている。本研究では表面・界面を原子レベルで探査する SPM 技術を発展させるために、SPM にチャージアンプ (CA) を組み込み、探針-試料間の静電容量、CPD (V_{CPD})、電荷移動を原子レベルで観察・計測できることを示した。TF 型水晶振動子力センサー (共振周波数: 約 30 kHz) を利用した自作超高真空 (UHV) nc-AFM/STM に高速応答 CA (帯域: 250 Hz-15 MHz) を組み込み、入力段の探針と試料系を静電容量 (C_{TS}) とみなすモデルを提示した。それに基づき、nc-AFM 動作での CA 出力を回路シミュレータで解析し、また実測し、CA を評価した。Si (111) 7×7 清浄表面を観察し、シミュレータによる解析と比較した。探針-試料間電圧が 0 V のとき、CA 出力は $C_{TS} \times V_{CPD} + V_{CPD} \times C_{TS}$ となる。 V_{CPD} 値が不均一な、ステップパンチした Si 表面の同一領域を探針-試料間距離を変えて走査し、 C_{TS} のみの応答を確認した。力センサーの共振周期に対する CA 出力を計測し、それを積算して探針-試料間距離に対する C_{TS} の変化をプロ

- modulation atomic force microscopy, *Langmuir* (査読有) **31** (13) (2015) 3876-3883.
7. T. Nishimura, A. Sasahara, H. Murata, T. Arai and M. Tomitori: Thermal transformation of 4,4''-diamino-*p*-terphenyl on a Si(111)-7×7 surface analyzed by X-ray photoemission spectroscopy and scanning tunneling microscopy, *J. Phys. Chem. C* (査読有) **118** (43) (2014) 25104-25109.
 8. A. M. A. Hassan, T. Nishimura, A. Sasahara, H. Murata and M. Tomitori: Stable alignment of 4,4''-diamino-*p*-terphenyl chemically adsorbed on a Si(001)-(2×1) surface observed by scanning tunneling microscopy, *Surf. Sci.* (査読有) **630** (2014) 96-100.
 9. H. Ooe, T. Sakuishi, M. Nogami, M. Tomitori and T. Arai: Resonance frequency-retuned quartz tuning fork as a force sensor for noncontact atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* (査読有) **105** (2014) 043107 (4 pages).
 10. M. Tomitori and A. Sasahara: Microscopic techniques bridging between nanoscale and microscale with an atomically sharpened tip - field ion microscopy/scanning probe microscopy/scanning electron microscopy, *Microscopy* (査読無) **63** (5) (2014) i11-i12 .
 11. T. T. U. Le, A. Sasahara and M. Tomitori: Water wettability of an ultrathin layer of silicon oxide epitaxially grown on a rutile titanium dioxide (110) surface, *J. Phys. Chem. C* (査読有) **117** (2013) 23621-23625.
 12. T. Nishimura, A. M. A. Hassan and M. Tomitori: Electrochemical etching of metal wires in low-stress electric contact using a liquid metal electrode to fabricate tips for scanning tunneling microscopy, *Appl. Surf. Sci.* (査読有) **284** (2013) 715-719.
 13. A. Sasahara and M. Tomitori: XPS and STM study of Nb-doped TiO₂ (110)-(1×1) surfaces, *J. Phys. Chem. C* (査読有) **117** (34) (2013) 17680-17686.
 14. H. Tatsumi, A. Sasahara and M. Tomitori: Adsorption of propylene carbonate molecules on a TiO₂(110) surface, *J. Phys. Chem. C* (査読有) **117** (20) (2013) 10410-10416.
 15. 富取 正彦：特集 SPM のフロンティア～多様な材料系の研究ニーズに対応する SPM 物性計測の最先端～ “ペンシル型走査型プローブ顕微鏡の開発”、顕微鏡 (査読無し) 47 (1) (2012) 3-7.
- [学会発表](計 64 件)
1. 野上真、新井豊子、笹原亮、富取正彦、チャージアンプを備えた nc-AFM による表面電子状態解析、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016/03/18-22、東工大 大岡山キャンパス、東京・目黒 .
 2. 橋本遼太、新井豊子、村上拓、石塚替介、大島義文、富取正彦、電気伝導と力学特性の同時測定による金ナノ接点の原子配列の考察、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016/03/18-22、東工大 大岡山キャンパス、東京・目黒 .
 3. R. Inamura, M. Tomitori, T. Arai, Dissipation decrease in a proximity region enhanced with a hydrogen-terminated Si tip in non-contact atomic force microscopy, the 18th International Conference on non-contact atomic force microscopy, 2015/09/7-11, Cassis, France.
 4. A. M. A. Hassan, A. Sasahara, H. Murata, M. Tomitori, Laying-down configuration of 4,4'' diamino-*p*-terphenyl on Si(001)-2×1 observed by scanning tunneling microscopy, EM-NANO 2015, 2015/06/16-19, TOKI MESSE Niigata Convention Center, Niigata, Niigata, Japan.
 5. T. Miyagi, A. Sasahara and M. Tomitori, Water wettability of Si surfaces prepared in an ultrahigh vacuum chamber, the 22th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy ICSPM22, 2014/12/11-13, Atagawa Heights, Atagawa, Shizuoka.
 6. M. Tomitori, Sharpening probes towards nanoscale imaging using scanning probe microscopy, the 1st Malaysia-Japan Joint symposium on Nanotechnology, 2014/12/10-11, Hotel Puri Pujangga, UKM, Bangi, Malaysia.
 7. 富取正彦、針が繋ぐナノとマクロの顕微鏡技術 -FIM/SPM/SEM-、日本顕微鏡学会第 58 回シンポジウム、2014/11/16-17、九州大学医学部百年講堂、福岡・福岡 .
 8. L. T. U. Tu, A. Sasahara and M. Tomitori, Photo-induced superhydrophilicity of SiO₂ overlayers epitaxially grown on a rutile TiO₂ (110) surface, the 7th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, IWAMSN 2014, 2014/11/2-6, Ha Long City, Vietnam.

9. M. Tomitori, Characterization and fabrication of nanoscale sharpened probes using scanning probe microscopy techniques, the 9th India Japan Bilateral Conference, BICON-2014, 2014/10/12-17, Jaipur, India.
10. 永島一樹、富取正彦、新井豊子、SPM 探針への応用に向けたタンゲステン酸化物の針状結晶成長法、第 75 回応用物理学会秋期学術講演会、2014/09/17-20、北海道大学、北海道・札幌。
11. T. Arai, Y. Sakano, M. Tomitori, Atomic contrast change of NH₃-related Si(111)-7×7 surfaces observed by non-contact atomic force microscopy, the 17th international conference on non-contact atomic force microscopy, 2014/08/04-08, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan.
12. 木村周一、笹原亮、富取正彦、走査型トンネル顕微鏡のためのタンゲステン探針の先鋭化と評価、第 61 回応用物理学会春期学術講演会、2014/03/17-20、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県・相模原。
13. H. Ooe, T. Sakuishi, M. Nogami, M. Tomitori, T. Arai, Two-prong type force sensor based on a quartz tuning fork for nc-AFM, the 16th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2013/08/5-9, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.
14. T. Arai, T. Ishikawa, Y. Sakano, H. Ooe, N. Okabayashi, M. Tomitori, Decrease in electrostatic force in a tunneling region detected by nc-AFM/STM, the 16th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2013/08/5-9, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.
15. T. Arai, T. Ishikawa, T. Sakano, M. Tomitori, Feedback control responsible for contrast change in nc-AFM images, the 16th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2013/08/5-9, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.
16. A. M. A. Hassan, A. Sasahara, H. Murata, M. Tomitori, Alignment of 4,4"-diamino-p-terphenyl (DAT) chemically adsorbed on Si(001)-2×1 observed by scanning tunneling microscopy, the 14th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related

Nanotechnologies, 2013/07/17-20, Ongakudo, Kanazawa, Ishikawa, Japan.

〔図書〕(計 1 件)

1. 笹原 亮、富取 正彦(他、吉武道子、吉野淳二、伊藤智徳、岡田晋、その他 50 名)、出版社エヌ・ティー・エス、「ポストシリコン半導体 -ナノ成膜ダイナミクスと基板・界面効果-」, 第 4 編 評価・解析 第 2 章 電子分光学的評価研究 第 1 節"半導体表面構造・電荷分布の原子スケール解析を実現する走査プローブ顕微鏡", (2013) 総ページ 566、(分担 pp. 443-453 (11 ページ))。

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/kkk/Tlab/Tlab_home-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富取 正彦 (TOMITORI MASAHIKO)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授
研究者番号：10188790

(2) 研究分担者

高村 禅 (TAKAMURA YUZURU)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授
研究者番号：20290877

笹原 亮 (SASAHARA AKIRA)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教
研究者番号：40321905

(3) 連携研究者

なし