

AFM による電気特性評価の最前線

株式会社日立ハイテク CTソリューション開発部 相蘇亨

1. はじめに

原子間力顕微鏡 (AFM) は、サブナノメートルオーダーの形状計測と同時に、電磁気特性や機械特性などの様々な物性測定が可能な顕微鏡である。微細化する先端デバイスや高機能化する先端材料が有する局所電気物性を、より容易に可視化し、より正確にデータを解釈したいとの要望に対応するため、当社製品である走査電子顕微鏡 (SEM) と、AFM100 シリーズ (図 1) をはじめとする様々な AFM ラインナップに対応した、同一箇所を測定するための相関解析ソリューション (**SAEMic**。～セイミック～) を提供してきた。本稿では電気物性測定のアプリケーション事例を中心に紹介する。



図 1. AFM100 シリーズの装置外観 (上段: AFM100 Pro, 中段: AFM100 Plus, 下段: AFM100)

2. AFM による電気特性評価事例

2.1 積層セラミックコンデンサ断面の高精度電位計測

積層セラミックコンデンサ (MLCC) の小型化、大容量化に伴い薄層化と多層化が進んでおり、品質と性能を向上させるため、誘電体層の電位勾配の可視化が求められている。探針-試料間の静電気力を検出して試料表面の電位分布をナノスケールで計測するケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) は非常に有用なツールであり、探針近傍に働く静電気力を選択的に検出する周波数変調型 KFM (FM-KFM) は、カンチレバー全体が感じる静電気力を検出する振幅変調型 KFM (AM-KFM) に比べて高い電位空間分解能と電位定量性を有する¹⁾。そこで、

およそ 2.5 μm 間隔で電極層が並ぶ MLCC の機械研磨断面に、図 2(e) に示すように外部から電圧を印加し、AM-KFM と FM-KFM のそれぞれで電位分布を計測したところ、5 V が印加されている隣接電極間において、FM-KFM では精度よく 5 V の電位差が計測された (図 2(c)(d))。一方、AM-KFM では 3.7 V と実際よりも小さい電位差が計測された (図 2(a)(b))。AM-KFM は電極面積がカンチレバーに対して十分広ければ高精度に電位計測できるが、今回のように電極が比較的狭い場合は、両電極から発生する静電気力がカンチレバーに同時に影響を及ぼし、電位値が平均化されて実際よりも小さく計測される。

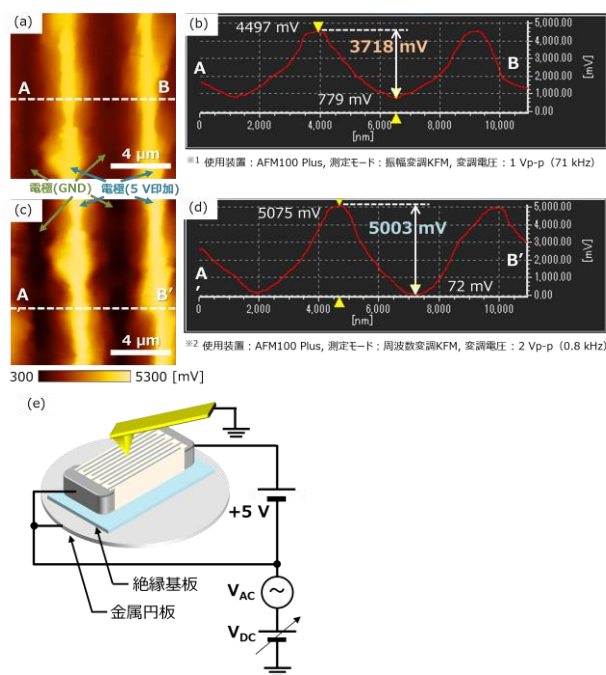


図 2. +5 V 印加時 MLCC 断面の AM-KFM/FM-KFM 比較

(a) AM-KFM 電位像 (b) AM-KFM 電位プロファイル
(c) FM-KFM 電位像 (d) FM-KFM 電位プロファイル (e) 外部電圧印加 KFM のブロック図

2.2 リチウムイオン電池 (LIB) 負極の劣化メカニズム解析

LIB の高性能化、長寿命化には充放電サイクル試験による劣化要因の分析等が欠かせない。ここでは SiO_x を混合した黒鉛系の負極について、AFM 電気特性評価モードの 1 つである走査型拡がり抵抗顕微鏡 (SSRM) と SEM-EDX による、サイクル試験前及び、常温サイクル後、

高温サイクル後の元素分布と電気抵抗分布の相関解析結果を図 3 に示す²⁾。ここでは、AFM5300E とイオンミリング-SEM-AFM 共用可能な雰囲気遮断ミリングホルダを用いて、試料作製から装置間の搬送を大気非暴露の状態で行った。充放電サイクル前の SSRM 像は、黒鉛系活物質の境界付近が比較的抵抗低であるのに対し、常温サイクル後および高温サイクル後 SSRM 像では、活物質の境界が明るく観察されており、この領域が高抵抗化していることがわかる。サイクル試験後に黒鉛系活物質と、特に Si 系活物質の境界に濃化しているフッ素の存在から、この領域は SEI (Solid Electrolyte Interface) と考えられ、その領域で電気抵抗が大きくなったものと推測される。SSRM は $10^4 \sim 10^{10} \Omega$ の広い範囲の抵抗分布を一度の走査で確認できる特長を有する。このように、LIB の内部抵抗増大の一因を、SEM-EDX と SSRM との相関解析によって調べることができる。

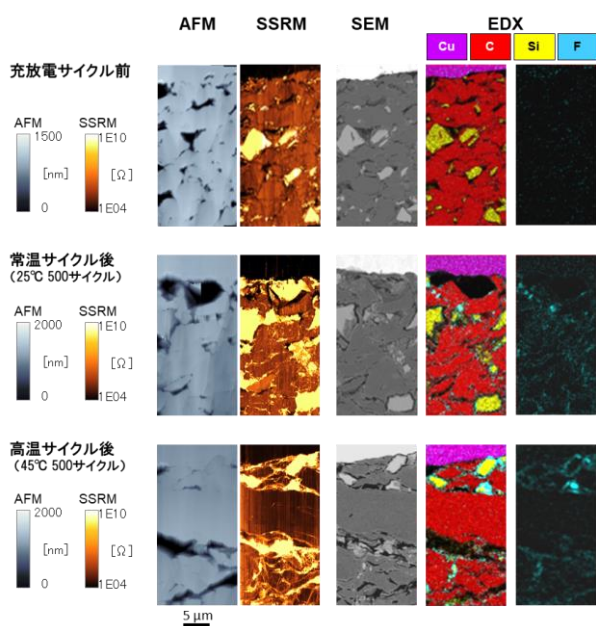


図 3. 充放電サイクル前後のリチウムイオン電池負極のミリング断面 SSRM/SEM/EDX 測定結果

2.3 低ノイズ光てこ検出系による高感度物性計測

現在、優れた圧電特性を示すチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が電子機器や自動車に使用されているが、人体や環境に優しい鉛フリー強誘電体への置き換えが求められている。その中でもニオブ酸カリウムナトリウム (KNN) は PZT の代替材料として優れた圧電特性を有することが知られている。その局所的な圧電特性を評価するために、圧電応答顕微鏡 (PRM) が広く用いられるが、デバイスの微細化や薄膜化に伴い、微小な圧電変位の高精度検

出が求められている。そこで、高出力の高周波変調レーザーを有する AFM100 Pro と、スーパーluminescentダイオード (SLD) を有する AFM100 Plus を用いて、多結晶 KNN の同一箇所における PRM 信号 ($\pm 10 \text{ V}$, 5 kHz 印可時) を比較し、高感度光てこ検出系の物性測定への寄与を評価した³⁾。図 4 に示すように、AFM100 Plus と AFM100 Pro の PRM 信号を比較すると、AFM100 Pro の方が S/N 比が向上しており、バックグラウンドノイズ低減が寄与していると思われる。その根拠として、AFM100 Plus の熱振動スペクトラム (図 5(a)) と、AFM100 Pro の熱振動スペクトラム (図 5(b)) を比較すると、図中の赤い矢印が示す通り、明らかにバックグラウンドノイズが低減されており、光てこ検出系の低ノイズ化が物性計測に大きく寄与することが明らかとなった。

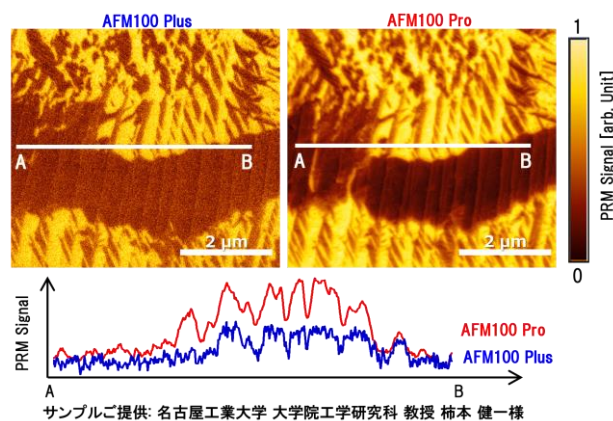


図 4. ニオブ酸カリウムナトリウム PRM 像における AFM100 Pro と AFM100 Plus の比較

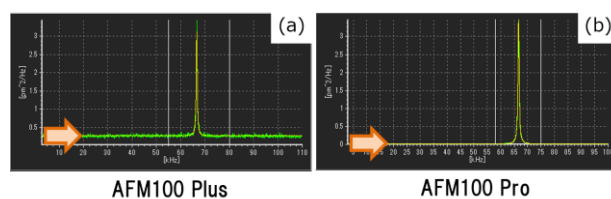


図 5. Si-DF3P2 カンチレバーの熱振動スペクトラム比較 (a) AFM100 Plus (b) AFM100 Pro

参考文献

- 1) 日立ハイテク会員制サイト S.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-AFM-047 「FM-KFM による積層セラミックコンデンサ断面の低ノイズ・高精度電位計測」
- 2) 日立ハイテク会員制サイト S.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-AFM-035 「充放電サイクル前後のリチウムイオン電池負極のミリング断面 SSRM/SEM-EDX 相関分析」
- 3) 日立ハイテク会員制サイト S.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-AFM-046 「圧電応答顕微鏡 (PRM) における高出力・高周波変調レーザーを用いた高感度検出」