ポピュラーサイエンス

走査型顕微鏡 (SXM)

—凹凸を計る道具としての STM—

安 達 洋

室蘭工業大学電気電子工学科
〒050 室蘭市水元町 27-1

(1991 年 5 月 15 日受理)

Scanning Microscopes (SXM)

—STM as a Tool for Measuring
Surface Topography—

Hiroshi ADACHI

Muroran Institute of Technology
27-1 Mizumoto-cho, Muroran 050

(Received May 15, 1991)

STM (走査トンネル顕微鏡) は原子のレベルの分解能がある顕微鏡として登場して約 10 年が経つ。STM は原子の分解能があるはずなのに、 μm 程度の広い範囲を走査してみると、分解能が極端に低下する。その大きな原因として、トンネル電流が極端に狭い電極間にしか流れないことと、探針が硬いこと、探針駆動回路に十分な高周波特性が期待できないことなどが考えられている。少なくとも μm 程度の走査をすると、試料探針間に流れる電流は、トンネル電流とは違っているはずであるが、その詳細はいまのところ不明であり、像の解釈を難しくしている。ここでは、その解決策として種々の STM の変形が考えられてきたものに対して、SXM として総称して紹介する。

1. はじめに

走査電子顕微鏡 SEM は、1935 年に英国ケンブリッジでプロトタイプが発表され、1965 年に最初の商品が世に出るまでには 30 年を要している。それから 20 数年が経ち、研究室の片隅に置かれ、手軽に利用されるまでに成長してきた。S は走査することを意味し、M は顕微鏡を意味する。間にはさまれた E は電子線を意味している。したがって、SEM は電子線をプローブ (さぐり針) として走査する顕微鏡という意味である。最近では生体を乾燥処理しなくても検鏡できるような SEM まで発表されている。SEM は、しだいに試料に対する制限が緩和されてきて、日常的な試料を特別な処理をせずに観察できるようにする方向での発展が続いている。ここにきて、SEM が工業技術 (テクノロジー) の分野で日常的に使用できる装置になったといえる。

SEM が SXM のはしりであって、S と M に挟まれた

X は、走査顕微鏡法のプローブの種類を表わす。現在までに、非常に多くのものが考えられ、検討されてきている。X にどのようなものが検討され、応用されているのかを述べるのは、著者の力量の範囲外である。ここでは最近特に注目されている STM (走査トンネル顕微鏡) と呼ばれて市場に多く出ているもので、 μm 程度の広い範囲を走査して検鏡したときの動作上の問題点と、その解決策から生まれてきたいくつかの顕微鏡法を SXM として紹介するとともに、日頃感じていることを述べる。

2. STM の基本動作

1982 年に発表された走査トンネル顕微鏡 (STM) は、機械的に探針 (ティップ) を走査して顕微鏡像を得るもので、原子レベルの分解能が得られるのがその最大の特徴である。図 1 は Si 単結晶の (111) 面に現れる 7×7 構造をはじめて STM で観測し発表されたものである¹⁾。図 2 は STM の動作の概念図である。探針を試料の表面に沿って走査するとその凸凹に従って探針が上下運動する。その動きを記録することで、試料の凹凸を検出できるものである。このとき試料と探針の間を接触させないようにして走査することが基本であって、試料と探針の間の距離を検出するのに量子力学的なトンネル電流を利用している。STM の名前の由来がここにある。図 3 は探針の駆動系を単純化して示したものである。試料探針間に流れる電流を抵抗 R の両端に発生する電位降下として検出し、その値を基準値 V_{ref} と比較し、多ければ探針を離すように、少なければ探針を近づけるように、ピエゾトランスデューサーに加える電圧を制御している。

STM は、動作環境を選ばないと当初から宣伝されているが、トンネル電流はきわめて良い真空中で、しかもきわめて清浄な試料表面に対してだけ観測できるもの

図 1 STM を用いて最初に測定された Si (111) 面の 7×7 構造。

図 2 STM の動作概念図。

図 3 探針駆動回路の単純化した図。

で、空气中でトンネル電流が観測されたという信頼性の高い報告は寡聞にして知らない。それは表面分析を行っている方々には常識的なことであるが、空气中に放置された物質には、表面に吸着気体分子層ができたり、変成層ができたりして、固体の表面が現れてこないことに原因がある。図 4 は計量研究所で測定されたもので、空气中に放置された HOPG (結晶性の高いグラファイト) を試料とし、試料探針間に数十 mV の電圧を加えて、試料探針間に流れる電流を探針に加わる力の関数として測定した結果である²⁾。縦軸が探針に加わる力を表わし、負の値は引力を、正の値は斥力を意味する。探針を近づけていくと、(1) を通って斥力に転じ、接触していると考えられる状態になる。離していくと斥力から引力に転じ、(2) を通って作用する力がなくなっていく。空气中で動作するとされる通常の STM で HOPG は標準的な試料とされており、その原子の並びを計測するときに加えられる電圧と同じ条件に選ばれている。試料探針間に反発力が観測されるような条件になって、すなわち接触

図 4 触針圧と電流の関係。空气中に放置された試料について測定された例。

してはじめて「トンネル電流」が観測されている、STM の非接触走査が実現できていないことを示している。

気体の吸着が少ないとされている HOPG に対してさえこのような結果になるので、まして通常の試料で空气中に放置されたものではトンネル電流が期待できない。電気化学反応では電極表面と溶液の界面がきわめて“清浄”であって、定義された表面になりうるとされ、事実 STM が電気化学セルの中ではきわめて安定に動作していると報告されている。

真空トンネル電流は、近似的には次式で与えられ、ほとんどの STM がこの式を設計の基本においている。

$$J \propto \exp(-10.25 \phi^{1/2} s) \quad (1)$$

ここで、 $s(\text{nm})$ は両導体間の距離である。 $\phi(\text{eV})$ は金属の仕事関数で、通常の金属では 4~5 eV 程度の値をもつ。この式から評価してみるとすぐにわかることなのだが、トンネル電流は導体間の距離が 1 nm 程度に近づいたときにのみ、観測できるもので、原子レベルの分解能が得られる理由がここにある。図に示したような結晶の表面の原子の並びを直接測定して見せたことが、STM が広く注目された理由でもある。

表面変成層は電気的には絶縁性である場合が多く、真空トンネル電流は流れない。探針が変成層を突き破って試料表面にまで届いてはじめて試料探針間に電流が観測される。空气中に置かれた金属表面はきわめて活性で、厚い表面変成層が覆われることは広く知られている。たとえば、信号用のスイッチでは接触不良の原因の最大なものとして、通信工学の分野で古くから研究されているが、いまだに十分な解析がなされてはおらず、スイッチの信頼性を損なう大きな要因になっている。最近、半導

図5 触針圧と接触抵抗の測定例。試料は長時間空气中に放置された銀表面。

体スイッチが急速に発展してきてはいるが、半導体素子の順方向電位降下は避けられない。しかし、金属を接触させる機械的スイッチは接触抵抗が小さいという大きな特色をもつために、電子回路から完全になることは近い将来には考えられない。機械的スイッチの信頼性の向上が望まれる理由がここにある。

図5はスイッチの電極を想定し、長時間空气中に放置して表面に厚い変性層ができていると考えられるような銀表面を試料にして、タングステンの探針をたてて測定したものであって、表面変性層の電気抵抗が触針圧の関数として示されている³⁾。大きな触針圧になってはじめて電気抵抗が減少するので、この場合 STM の構造では非接触での走査が不可能であることを伺わせる。

定義された表面の研究は表面科学（サイエンス）の分野では常套手段であり、また、そうでなくては科学的な解析の対象にはならない。しかし、科学の成果を応用する立場の技術（テクノロジー）の分野では、スイッチの例に見られるように定義することがきわめて困難な状況に置かれている表面を解析して、その表面の状態を理解し、対策をたてる必要がある。STM は、表面の原子の並びを直接観察できるという意味で、この 10 年間科学の発展に大きな寄与をしてきた。発明から 10 年経って、テクノロジーの発展への寄与が期待される時期になってきている。SEM を例に出して、テクノロジーへの応用

の時期は、もっと時間が必要であるとする向きもあるが、SEM とは比べものにならないほどの人材と費用がこの数年投資されているので、そろそろテクノロジーへの応用の時期になってよいとするのが、大方の見方である。オージェ電子分光法（AES）などの表面分析技術では、プロトタイプが発売されるとともに半導体産業で多く取り入れられその発展に大きく寄与するとともに、実用機器が急速に発展したことの認識がその背景にある。STM では、“実用機器である”とのふれこみで空気中でも動作の可能な機器が発明の当初から多数世に送り込まれてはいるが、テクノロジーの発展に寄与した例は、いまのところ著者は聞いていない。テクノロジーの分野では、まだ原子の並びが問題になることは少なく、サブ μm の世界が議論の中心になっているからかもしれない。

3. 探針が硬いということ

まだ一般に、あまり認識されていないのではあるが、STM の探針が硬いことが従来の顕微鏡と大きく異なる点で、分解能の考え方を従来の顕微鏡の考え方から変えなくてはならない。光学顕微鏡にしても、電子顕微鏡にしても、レンズを用いた顕微鏡では、高分解能の装置であれば低倍率にしたときにでもその分解能が維持されるために良質の画像が得られる。しかし、STM では顕微鏡でのこの常識が成立しない。原子レベルの分解能が得られるはずの STM で、大きな凹凸のあるものを検鏡しようとする、画像の質が著しく損なわれ、信頼性もなくなってしまう。広領域を走査できる STM では、画像の再現性がきわめて悪いということをよく耳にする。これは探針の駆動機構の周波数応答特性に高周波限界があることに大きな原因がある。

STM で原子レベルの分解能が得られる理由は、トンネル電流が 1 nm 程度、つまり原子レベルの距離にまで試料探針間距離が近接してはじめて観測されるような電流であることに第一の理由がある。しかも距離に対して指数関数的に減少していくので、電流の流れる範囲を一原子の範囲に限ることができ、横方向の分解能も原子レベルのものが得られることになる。トンネル電流を利用して試料探針間の距離を検出しようとする場合、トンネル距離以上に離すことはできない。つまり原子レベルよりも広い範囲を走査するときでも、トンネル電流の条件を維持する必要があるわけで、探針は原子レベルの凹凸に追従しながら駆動されなくてはならない。そのためには高周波応答に色好な特性が要求される。1 μm の長さを 1 秒間で走査するとして、1 μm 程度の凹凸に追従させるためには、10 GHz 程度の利得帯域幅が探針駆動回路に要求される。現実にはこのように高周波特性の良い

ものは得られず、高周波特性が悪いために試料と探針が衝突し、探針の先端や試料表面が破壊されることが多々ある。これが広領域走査のできるといわれている STM で像の再現性が悪い原因のうちの最大のものである。

STM では、いまのところ、探針が変形したことを観測者に知らせる手段がない。極端な場合には、探針の変形のために、画像が得られなくなって、はじめて探針の破壊に気付くことになる。正常な観測をしたつもりで測定を終了しても、後で探針を SEM で観察して、探針の変形に気付くことが多い。広領域走査が可能とされる STM では SEM による探針先端の管理は欠かすことができない。探針の永久変形は、固い探針を使用するこの種の測定装置では避けて通れない欠点で、レンズを用いる光学顕微鏡や電子顕微鏡と本質的に異なる点である。

空气中で動作が可能であるとし、かつ数 μm も走査が可能であるという製品が STM として市場に多く出ている。そのうえ探針の変形はまったくないとして宣伝されている。トンネル電流を利用しているのであれば不可能であるはずのこの種の装置が動作するのはそれなりの理由があるはずで、可能性の一番大きなものは表面の吸着層を通しての電導電流によるものであるが、系統的な解析はなされていない。電圧電流特性を測定してみても、トンネル電流とは、とても考えられないような特性になる。いずれにしてもトンネル電流ではないので STM と呼ぶにはひっかかりを感じる。SXM とすべきものである。ここでの X は「不明」という意味での X である。

現在の多くの機器では、小型計算機（パソコン）による画像処理が一般化している。とくに空气中で動作が可能だとされている簡易形の STM でも、それが標準化されている。その画像処理の手法は多くの場合公開されていないので詳細は不明であるが、“ランダムな変化は雑音である”として、信号から取り除いているとの説明をうけている。では「ここでのランダムとはなにであるか」と問うても、手法が公開されていないので、伺い知ることはできない。試料と探針の間で発生している現象が理解できていないうえに、計算処理で非常にきれいな画像にして表示しているので、ここにもう一つのブラックボックスが挿入されてしまっている。顕微鏡の信頼性という点から、この種の画像処理は好ましいことではなく、画像の解釈を困難にしている要因になっている。

4. トポグラフィナ

試料探針間の距離を離すことができると、その分だけ分解能は低下するが、探針駆動回路に要求される高周波特性が緩和される。STM で試料探針間距離を設定するには、試料探針間電圧を一定に保ち、このとき流れる

電流が設定値に維持されるように、探針駆動用のピエゾアクチュエータに加える電圧を制御している。試料が半導体である場合には、表面のショットキー障壁の問題があるので、トンネル電流について単純な議論ができないが、試料が金属の場合には簡単な議論が適用できる。試料探針ともに金属である場合、トンネル条件を満足させるためには、加える電圧が探針の仕事関数以下でなくてはならない。通常の STM では、設定電圧が数十 mV に選ばれ、また、設定電流はなるべく小さいほうが望ましく、0.1 nA 程度に設定される。

試料探針間の距離を離すには、加える電圧を仕事関数以上に高くして、トンネル条件よりはるかに高い電圧にすると実現できる。この場合、電流は真空トンネル電流の範囲を逸脱して、電界放射電流の領域にはいつてしまう。

電界放射電流をこの種の測定装置に利用する試みは、STM の発表の 10 年も前に、NBS の Young 達が、Topografiner の名前のもとに発表している⁴⁾。その構造は、現在の STM とまったく変わるところはない。この種の動作条件にした場合でも STM と呼びならわしているが、先人の業績に対しては失礼なことである。試料探針間を離すと、当然のことながら、分解能の低下を招く。図 6 は Young 達の計算の結果を引用したものであるが、サブミクロンの計測には数十 V の電圧を加えると良いことが知れる。しかし、このように試料探針間の距離を離すと、雰囲気気体の分子の影響が避けられず、電流はきわめて不安定なものとなる。Young の論文によると、 4×10^{-10} Torr の真空が必要であるとされている。図 7 は Young の測定した光学格子の測定例である。(a) は正常なもの、(b) は格子に乱れがある場合であ

図 6 試料探針間距離と縦方向の分解能の関係。図中の電圧は、試料探針間に加えるべき電圧。

図 7 Young が Topografiner で測定した光学格子の像。

る。計算機処理を、まったく行っていないにもかかわらず、きわめて雑音の少ない結果を示しており驚嘆に値する。表面分析技術としては、この程度の真空は日常に使われているので問題とされない。つまり、清浄な表面が得られるものに対しては、超高真空対応の「いわゆる STM」で、動作電圧を高くして電界放射領域にもっていくことでサブ μm の計測に十分対応できる。しかし、サブ μm の計測を必要とする多くの分野では、試料を超高真空中におくことが難しい。特に、多くの工業技術においてそうである。理想化されたものからより日常的なものへ、定義しにくい試料にも対応できてしかも信頼性の高い手段が求められてきている。そのためには、Topografiner を大気中で動作させる手段を考える必要がある。

電界放電流は Fowler Nordheim の式に従う。簡単化した式はつぎのように与えられる。

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \left(\frac{F^2}{\phi} \right) \exp(-6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}) \quad (\text{A/cm}^2) \quad (2)$$

$$F = \beta V \sim \frac{V}{5r}$$

に従う。指数関数のなかに仕事関数 ϕ (eV) と探針の先端半径 r (cm) がはいっている。仕事関数 ϕ が 1% 変化すると電流は約 20% 変化し、先端半径 r が 1% 変化すると約 15% 変化することになる。雰囲気気体分子が吸着すると、仕事関数が大きく変化する。吸着気体分子は、探針の先端で動き回るので、それに応じて電流も変化することになる。電界放射電流が不安定である原因がここにある。電界放射電流を安定化させるには、吸着

気体分子を除く必要があり超高真空が不可欠となる。

雰囲気気体の吸着を防ぐことができれば、電流が安定化する道理である。試料探針間の空間が外界から遮断できれば、超高真空は必要なくなる。そのために、絶縁性の液体でこの間を満たすことを考え試みた。信号用の電気接点では、電極表面に接点油を塗布することで、接点雑音の低減を図るとともに、良好な接触を得ている。この技術は経験にもとづくもので、動作の詳細いことは解明されていない。絶縁性の液体として流動パラフィンを試料探針間に満たし、STM を動作させたところ、光学格子の像を得ることができた⁵⁾。しかし、電圧電流特性を測定してみると、図 8 に見られるように、電界放射電流とはまったく異なる特性になっている。電圧が低いとオーム性であり、電圧が高くなると、電流が電圧の 2 乗に比例して増加している。この種の電流は固体物質

図 8 流動パラフィンの電圧電流特性。

図 9 流動パラフィン中で、探針試料間距離を変えたときの電流の追従性。

でよく観測されており、空間電荷制限電流と考えられている⁶⁾。図 9 は piezoアクチュエータの電圧を変化して、試料探針間の距離を変えて電流の追従性をみたもので、電流が距離の二乗関数になっている。すなわち、絶縁性液体が介在すると、電界放射電流ではなく、液体中の電導電流が流れていることになる。この電流は電界放射電流よりもきわめて安定で、これを利用すると試料探針間の距離を離すことが可能となり、探針駆動回路に要求される高周波特性は緩和される。

5. 表面の凹凸とは？

Young の Topografiner にしても、「いわゆる STM」にしても、電気的な性質が同じところを等高線にして表示して、その面の凹凸としている。つまり、試料表面の電気的性質が一樣であるときにのみ、ここで表示しているものが、「凹凸像」となる。電気的な一様性を得るために、試料表面に、金や白金の蒸着膜をつけて測定する試みがされている。SEM で試料の帯電を防止するのに、表面コートするのと同じ発想であり、試料の破壊に通じる。

SEM では検出される二次電子の量を輝度変化にして、画面に表示している。すなわち、二次電子放出比が一定な面を同一輝度に変換して表示しているのだから、得られた画像は表面の凹凸には必ずしも対応しない。ここに、探針で表面をたどって凹凸を量として表示できる装置が望まれる理由があり、サブ μm 領域の計測をする「いわゆる STM」も意味がある。しかし、その表示される凹凸は、普通の感覚での凹凸量とは異なっていて、表面の電気的性質が同じところを地形図状にして表示していることに注意する必要がある。

「普通の感覚での凹凸とは？」と問いなおしてみると、はっきりした定義ができるわけではないのだが、いちば

ん感覚的に納得できるのは、「一定の力で触れてみて高低を認識する」ことではないだろうか。測定の目的によって凹凸にたいする認識は変わるのではあるが、機械的な量として認識するのが感覚的にはすっきりする。本来、工業技術は科学的な認識のうえに成り立っているのはあるが、測定された量に、名前をつける必要がある。「いわゆる STM」が表示するものを凹凸量とすると、普通の意味での凹凸量とは意味が異なるので混乱が生じることになる。混乱を防ぐ意味からは、やはり感覚的に整合した認識にたった情報で整理し、また議論する必要がある。

6. 触針式表面粗さ計の高分解能化

昔から広く使われてきた触針式の表面粗さ計は、機械的な凹凸量を表示する計測器であって、最も感覚的に凹凸量であるといつて良い情報を提供してくれる。タリーステップなどと商品名で呼ばれている装置で、なじみのあるものであるが、ダイヤモンド製の探針を試料に接触させ、試料の高低に従った探針の動きを電気的に、あるいは光学テコ式に増幅し、グラフとして表示させるものである。高さ方向の分解能が 1 nm もあるとされるのに対して、面内方向の分解能はせいぜい $1\mu\text{m}$ 程度である。この分解能のアンバランスは、機械的に探針を接触させる際の触針圧からの制限に起因している。触針圧がいかにかい知ることができる。また、計測にも熟練を必要とし、高分解能の測定はきわめてむずかしい。カタログのデータでは、触針に加わる力が数 mg 重で、触針の先端半径が $1\mu\text{m}$ 程度である。先端径の半分程度が接触面であるとして、触針圧を評価してみると、 $1\text{ 平方センチメートルあたり約 } 1\text{ トン}$ の圧力に相当する。面内方向の分解能を向上するために、触針の半径を小さくすると、触針圧が大きくなりすぎて触針の破壊につながる。触針に加わる力の大きさを制限しているのは、触針の機械的な保持の方法と、それに連続している変位の検出機構にあり、軽減はきわめて困難な状況にあり、計測機構を根本的に変える必要がある。

STM は非接触で探針走査をするということで、探針に加わる力が軽減でき、触針式表面粗さ計の分解能の制限を一挙に解決できるものとして注目され、空気中で動作が可能であり、かつ広領域走査ができる簡易型 STM 装置が多く市場に出回った。しかし、探針の先端での物理現象がはっきりせず、得られた情報に対する解釈が困難な状態にあるのが現状である。

原子間力顕微鏡 (AFM, Atomic Force Microscope)

図 10 AFM (原子間力顕微鏡) の構成。

は、図 10 に元発表の図を引用したように、片持ち梁の先端に探針を取り付け、探針を試料に接触させたときの反発力を測定して、試料の原子間に作用する力を測定する構造になっている。片持ち梁は、先端を押す力が変化すると、その共鳴周波数が変化する性質をもっているの、その変化から触針圧が測定できる。この場合 10^{-16} N 程度の力も測定可能とのことである⁷⁾。当初の AFM は、この微小な変位を測定するのに、この図に見られるように STM と同じ構造が利用されていたが、最近では光の干渉をヘテロダイン検波することで実現している場合が多い。光の干渉のヘテロダイン検波では 0.1 nm の変位も検出可能であるとされている。

現在の工業計測では、原子間の力を測定するところまで敏感なものは必要ではない。鋭敏すぎるものよりも、むしろ触針式の表面粗さ計の触針圧が数桁軽減できる程度のもので、使用が軽便であるもののほうが必要とされる。片持ち梁の先端に探針を取り付けた構造のものでは、共鳴振動法にたよらないで、片持ち梁の先端の変位を計測しても触針圧は計測できる。数 μ g 重の触針圧は、硬質アルミニウムを材料にして、数 mm 程度の長さの片持ち梁を作ったとき、サブ μ m の変位に相当する。図 5 の測定結果で、横軸の接触圧は片持ち梁の変位を SEM で測定して評価したものである。

片持ち梁の先端に探針を取り付けたものは、片持ち梁が湾曲しやすいために、探針の面内位置に不正確が生

じるおそれがある。特に、探針を面内で走査するとき、その効果が顕著になるものと推定され、その解決策が現在検討されている。

7. おわりに

走査電子顕微鏡 (SEM) は、開発当初から動作原理がきちんと整理され、その原理に従った動作ができる装置が開発されてきた。STM は、原子レベルの分解能があるとのことが、真っ先に世間に浸透していった。探針 (プローブ) が硬いから分解能を従来の顕微鏡と同じには論じられないはずなのに、分解能ということばと、顕微鏡ということばに惑わされて、性能が分解能ということばで評価されている側面がある。その混乱はしだいに整理されつつあるが、ことばがひとり歩きして、およそトンネル電流で動作しているとは考えられないものまで、STM になってしまっている。その落とし穴に光を当ててみるつもりで SXM として述べてみた。わかっていただけたでしょうか。STM という名称は超高真空中で動作し、かつ、原子の並びを観察する装置にのみ捧げる名称ではないでしょうか。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- 2) H. Yamada et al. (私信)
- 3) H. Adachi, T. Onodera, A. Suzuki, K. Suzuki and K. Mukasa: Tech. Digest 9th Sensor Symposium (1990) p. 133.
- 4) R. Young, J. Ward and G. Fscire: Rev. Sci. Instrum. **43**, 999 (1972).
- 5) H. Adachi, A. Suzuki, T. Onodera and K. Suzuki: Sensors & Actuators: **A21-A23**, 954 (1990).
- 6) H. Adachi, A. Suzuki, T. Onodera, M. Jyouzuka, K. Suzuki and K. Mukasa: Tech. Digest 8th Sensor Symposium (1989) p. 161.
- 7) G. Binnig and C.F. Quate: Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).