AFM による絶縁性粉体の表面形状観察[†]

中野 寧・杉山 和夫・竹内 康・松田 常雄

埼玉大学工学部 338 浦和市下大久保 255

(1993年3月9日受付, 1993年5月6日掲載決定)

AFM Observation of the Surface Structure of Insulating Powders

Yasushi NAKANO, Kazuo SUGIYAMA,

Yasushi TAKEUCHI and Tsuneo MATSUDA

Faculty of Engineering, Saitama University
255 Shimo-okubo, Urawa 338

(Received March 9, 1993: Accepted May 6, 1993)

A new method for the observation of surface morphology of insulating ceramic powders by means of atomic force microscopy (AFM) has been proposed. Several parameters for the measurements, such as the fixation methods of powders on a steel holder, the removing effect of static electricity and the influence of scan rates in AFM operation were examined. The quality of AFM images depended on how the powders were supported. In particular, a clear image was obtained when the powder was rigidly fixed on the holder by use of commercially available epoxy-type adhesives having Shore hardness values of 85 or above. Removal of static electricity by the combined use of an ion-blower and a conductive tip and also by slow-moving scanning of a probe led to a better clarity of the image. A detailed surface morphology (30nm×30nm) of silica fine powder could be obtained with a high resolution under the optimized operative conditions for AFM observation.

1. はじめに

1982年に Binnig と Rohrer によって開発された走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; STM) は、原子スケールで固体の表面構造を観察できる装置であり、多方面にわたり利用が急速に拡大している¹⁻³⁾。STM では、試料と探針間に流れるトンネル電流を検知し、表面トポグラフを描くことができる。現在では高い分解能を生かし、半導体材料や磁気ディスクなどの表面観察に大きな役割を果たしている。しかし、STM が利用できるのは導電性材料であり、絶縁性の試料を観察することは困難である。この問題を解決するために原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) が開発された^{4,5)}。AFM の原理は、片持ち梁 (カンチレバー) に装着した探針を試料表面に近づけ、そのときに発生する原子間力を検知するものである。STM 同

等の空間分解能をもち、絶縁性の高分子⁶⁾や生体関連試料^{7,8)}をはじめ、セラミックスの薄膜^{9,10)}や劈開面^{11,12)}などの表面観察に威力を発揮している。最近では、パラジウムをマイカ上に蒸着担持した触媒の観察例もある¹³⁾。しかし、これまで AFM で観察された絶縁材料の形状は薄片状のものが大部分であり、粉体を直接測定した例はない。貝を粉砕し、ペレット状に成型加工して、粉体観察を検討した Friedbacher らの報告例¹⁴⁾が見られる程度である。

ところで、粉体を加圧しペレット加工した場合、試料粒子は微視的に損傷を受けることも考えられる。したがって粉体を加工せずそのまま観察することが望ましい。現在のところ、そのような手法はまだ報告されていない。

そこで本研究では、粉体を加工せずそのまま AFM 観察するために必要な測定技法を確立することを目的とし、測定環境や動作条件など各種のパラメータについて検討した。その結果、画像は試料を固定する下地の接着剤の硬度の影響を強く受けを見い出した。本報で

[†] 第12回表面科学講演大会 (1992年12月15~17日) にて発表

は、シリカ粉末を観察試料として用いて検討した絶縁性粉末の AFM 観察方法の詳細について述べる。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

粉末を損傷させずに測定試料を作製するために、試料固定盤（スチール製、直径 12 mm）に接着剤を塗布したのち粉末を散布し付着させた。48 時間デシケータ中にて接着剤を硬化させたものを測定試料とした。測定前にブローアを用いて接着されていない粉末試料を除去した。比表面積の異なる 2 種類のシリカ粉末を測定試料とした。ひとつは、シリカゾル（触媒化成工業製）を 700°C 4 時間、真空加熱にて調製したシリカ粉末（比表面積 191 m²/g、粒子径 250~840 μm）であり、もうひとつは市販の溶融シリカ粉末（和光純薬工業製、比表面積 <1 m²/g、粒子径 250~840 μm）を用いた。試料の固定には、市販のエポキシ系接着剤（セメダイン社製；EP 001, EP 1565, EP 20, EP 30）を使用した。接着剤のショア硬度をショア硬さ試験法（JIS Z2240）により決定した。ここで用いたショア硬度は、接着剤の硬化後の硬度を示す尺度として常用される指数である。接着剤の粘度調整はメチルエチルケトンを加えて行った。

2.2 AFM の測定

AFM 測定を Nano Scope III（Digital Instruments 社製）により行った。1 次粒子の表面形状を観察する場合は最大走査範囲が 0.7 μm のスキヤナを選択した。雲母の原子像が得られることを確認できた絶縁性探針（Si₃N₄ 製）と導電性探針（Cr 蒸着 Si₃N₄ 製）を用いた。4 種類の異なるばね定数（0.06, 0.12, 0.38, 0.58 N/m）をもつカンチレバーを用いた。測定モードには力可変と力一定の両モードがあり、ここではフィードバック制御可能な力一定モードを用いた。触圧と走査速度、ゲインを調整しながら最適条件を決め、走査範囲を縮小して拡大像を得た。測定中、探針に異物が付着した場合は、カンチレバーの洗浄もしくは交換を行った。

2.3 画像の解像度の評価

観察中にノイズが発生した場合、画像を断面モードにより解析してノイズの定量化を行った。まず像の任意の位置で断面をとり曲線 $f(x)$ を得る。一定区間 L の表面平均粗さ (Ra) を $1/L \int_0^L |f(x)| dx$ 式により計算した。表面粗さ値は任意の 5 ヲ所の断面における平均値とした。断面曲線の形により Z 信号の異常変動を調べ、表面粗さの値を解像度の尺度として代用した。

2.4 物性の測定

窒素吸着法（BET 法）により粉末の比表面積を測定した。粉末の粒径の観察に走査型電子顕微鏡（日立製作

所製、S-2400）を用いた。粉末の表面分析を X 線光電子分光装置（アルバックファイ Model 558 UP）により行った。

3. 結果および考察

3.1 粉末の形状観察のための AFM パラメータ

AFM 測定のパラメータとして、試料の調製法、試料の固定法、振動や静電気などの測定環境、触圧や走査速度などの AFM 動作条件について検討した。特に、測定に与える影響が大きいと予測される粉末試料の固定法、静電気の除去、プローブ走査速度の 3 種を選択し、それぞれについて詳細に検討した。

3.1.1 粉末試料の固定

粉末を損傷させずにそのまま固定する方法として粘着材と接着剤の使用を検討した。観察用試料として 2 種類のシリカ粉末を用いた。ばね定数 0.12 N/m のカンチレバーに絶縁性探針（Si₃N₄ 製）を装着したものをを用い、AFM 動作条件は走査速度を 10 Hz、接触圧を約 30 nN とした。500 nm の走査範囲で観察した。測定開始前にイオンブローアにより絶縁性試料に帯電する静電気を除去した。空調の風や建物の振動の影響がでないように留意した。

まず、両面テープを用いて粉末試料を試料固定盤に固定した。この方法は、粉末の XPS 測定の際によく用いられる手法である。測定の結果、カンチレバーの Z 軸信号波形が安定せず、表示画面の全体にノイズが発生した。測定条件を変えても信号波形は収束せず、粉末形状の観察はできなかった。これは、テープの粘着剤の粘度が柔らかいため試料の固定が十分でなかったものと考えられる。AFM では、試料と探針間には数十 nN の原子間力が働いている。この力はカンチレバーをたわませるだけでなく粉末にも作用し、ナノスケールでの観察では無視できないほどの振動を誘発するものと考えられる。したがって、粉末を AFM 観察する場合、より高い硬度をもつ接着剤に固定し、振動の影響の出ないようにすることが重要と思われる。

そこで、容易に入手できる瞬間接着剤を試料の固定に用いた。その結果、Z 軸信号波形の変動が減少し、ノイズの改善が見られた。しかし、瞬間接着剤を用いた場合、二つの問題が発生した。ひとつは、接着面の起伏が大きかったためにカンチレバーが接着剤と接触し測定が中断することがあった。そこで接着剤表面の凹凸をなくすために、試料固定盤を毎分 200 回転で回転させながら接着剤を滴下したところ、平滑な下地を形成できた。このようなスピンコーティング法を用いて作製した試料では、カンチレバーが接着剤に接触することはなくなっ

た。以後は、この方法により接着剤面を作製することとした。

二つめの問題点としては、瞬間接着剤の粘度が低い場合か接着剤に沈降する粉体の割合が多かったことである。試料表面が接着剤で覆われる可能性が考えられ、粘度調整の必要性が生じた。そこで、粘度の調整が容易であるエポキシ系接着剤を用いて試料固定の検討をした。まず、接着剤の粘度を 10 ポイズ程度に調整し、回転させた固定盤上に滴下して平滑な接着面を作製した。この面に粉体試料を分散させたところ、適度な深さに粉体粒

子を固定できた。作製した試料表面に接着剤が付着していないことを確認するため、XPS にて表面分析をした。その結果、284.5 eV にピークをもつ対称性スペクトルが得られた。この束縛エネルギー値は遊離炭素の C1s に帰属されるものであり、接着剤のエポキシ基の炭素に由来する C1s スペクトルは見られなかった。このことより、粉体の表面に接着剤は存在していないといえる。

3.1.2 接着剤の硬度

接着剤の硬度の影響について検討した。硬度を表わす尺度としてショア硬度を使用した。ショア硬度とは接着剤の弾性回復に関連した物性値で、数値が大きいほど硬化後の硬度が高いことを示す。本実験では、それぞれショア硬度 39 (製品名; EP 001), 72 (EP 1565), 85 (EP 20), 91 (EP 30) をもつ 4 種類のエポキシ系接着剤を用いた。Fig. 1 に得られた画像を示す。ショア硬度 39 (図中A) や 72 (図中B) の接着剤を試料固定に用いても、画像にノイズが多く表面形状は認識できない。一方、ショア硬度 85 (図中C) と 91 の接着剤を用いた場合には、画面の解像度が向上し、粒子の形状を観察することができた。

シリカ粉体以外の試料、たとえば溶融シリカ粉体のように表面積の小さい試料でも、ショア硬度 85 以上の接着剤を用いることで解像度の高い AFM 画像を得ることができた。Fig. 2 は、Z 軸方向の曲線変動の目安となる表面平均粗さ (Ra) とショア硬度との関係を表わしたものである。接着剤の硬度が 72 以下では Z 方向にカンチレバーの変動と見られるノイズがあり、粗さは大きくなっている。ショア硬度 85 以上では、Z 方向の異常な変動はなくなり、粉体の粒子形状の凹凸を反映した断

Fig. 1 AFM images of silica powder sample supported with adhesives having several values of Shore hardness, (A)39, (B)72, and (C)85 respectively. Scan area, 500×500 nm; height scale, 150 nm; scan rate, 10.2 Hz.

Fig. 2 Relationship between values of Shore hardness of supporting adhesives and mean roughness of silica powder and fused silica powder.

Fig. 3 AFM image of silica powder sample using the nonconductive tip at 30 minutes after start of measurements. Scan area, 500×500 nm; height scale, 150 nm; scan rate, 10.2 Hz. Several line-like noises were observed on the image.

面曲線が観察された。

3.1.3 静電気除去の効果

高い硬度をもち、かつ平滑な接着剤面に粉体を固定することによって、粉体形状の AFM 観察が可能になった。しかし、30 分程度 AFM 測定を続けていると、**Fig. 3** に見られるような創傷痕のように見えるノイズが画像中に現れ、観察が中断されることもあった。この現象は、探針に試料が接触もしくは付着することにより誘因されたものと推測され、探針と粉体試料間に作用する静電引力がその推進力になっているものと思われる。そこで、静電気の影響について調べた。

通常、測定前にイオンブローアにより試料の静電気除去作業を行っている。除電をせずに測定したところ、多くのノイズが画面中に見られた。測定に与える静電気の影響が大きいことが明らかとなったので、クロム蒸着した導電性探針を用いて測定してみた。その結果、イオンブローアを併用して除電すると、30 分以上連続して測定しても画面にノイズは現れず、長時間の連続測定が可能となった。**Table 1** に表面平均粗さ値を尺度とする静電気除去の効果をまとめた。イオンブローア処理だけの場合、測定開始後 30 分でノイズが発生したため表面粗さ

Table 1 Effect on the removing conditions of static electricity.

Condition	Measurement time (min)	Mean roughness (nm)
Nontreatment	30	9.0 ± 1.5
Ionblower	5	2.9 ± 0.9
	30	4.0 ± 1.1
Ionblower and Conductive tip	30	2.6 ± 0.7

Fig. 4 Relationship between scan rates and mean roughness for silica powder and fused silica powder.

が 4 nm に増加した。イオンブローア処理と導電性探針を併用した場合、表面粗さは最小となった。

3.1.4 走査速度の影響

劈開面など平坦な試料面を AFM 測定する場合には、ドリフトや低周波数の振動の影響を避けるために 40~60 Hz の走査速度で測定されている。しかし、粉体の場合試料表面に凹凸が多く、速い走査速度では探針が形状に追従できず、測定は困難である。実際、2 種類のシリカ粉体を用いて走査速度の最適値を検討したところ、**Fig. 4** に示すように 25 Hz 以下の走査速度で測定すると平均粗さの値が 3 nm 程度の値に低下し、解像度のよい画像が得られた。

3.2 最適条件における粉体表面のナノメータ観察

上述の最適化された測定条件に基づきシリカ粉体の表面微細構造を観察したところ、30 nm の走査範囲まで鮮明な AFM 画像が得られた。

Fig. 5 AFM image of silica powder. Scan area, 2×2 μ m; height scale, 400 nm; scan rate, 10.2 Hz.

まず最初に、 $2\mu\text{m}$ の走査範囲の画像を **Fig. 5** に示す。50 から 100 nm の粒径をもつ 1 次粒子の輪郭が明確に見られる。図には示さないが走査型電子顕微鏡と類似した結果である。**Fig. 6** は画像中の矢印の部分に 150 nm の走査範囲に拡大した観察像である。二つの大きな粒子の粒界とその間に小さい粒子が見える。さらに、異なる 2 地点の 30 nm 走査範囲の拡大像を **Fig. 7(a), (b)** に示す。起伏の大きな表面と、さらにその上に高さや幅がそれぞれ 1 から 2 nm の微細な突起を観察できた。

Fig. 6 AFM image of silica powder.
Scan area, 150×150 nm; height scale, 30 nm;
scan rate, 10.2 Hz.

Fig. 7(a), (b) AFM images of silica powder
at different observation points.
Scan area, 30×30 nm; height scale, 5 nm;
scan rate, 20.3 Hz.

4. 結 論

粉体を成型加工せずに直接 AFM 測定する方法について検討し、以下のパラメータに留意することにより、SEM では見い出せなかった絶縁性粉体の表面形状の観察を可能にすることができた。

- (1) 粉体試料の固定盤への固定が最も重要なパラメータであり、ショア硬度 85 以上をもつエポキシ系接着剤を用いるとよい。
- (2) カンチレバーの接着剤や粉体への接触を避けるために、スピコーティング法により平滑な接着面を形成する。
- (3) イオンブローによる除電と導電性探針を併用し、静電気の除去を行う。
- (4) 形状の追従を容易にするため探針の走査速度を 25 Hz 以下にする。

本研究において使用した接着剤を提供していただきましてセメダイン(株)開発部 佐藤和彦氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- 2) Y. Kuk and P.J. Silverman: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 165 (1989).
- 3) N.M.D. Brown and H.X. You: *J. Mater. Chem.* **1**, 469 (1991).
- 4) G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- 5) O. Marti, B. Drake and P.K. Hansma: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 484 (1987).
- 6) H. Hansma, F. Motamedi, P. Smith and P. Hansma: *Polymer* **33**, 647 (1992).
- 7) W. Wiegrabe and R. Guckenberger: *J. Microsc.* **163**, 79 (1991).
- 8) 宮本 宏: *Bio. Ind.* **9**, 254 (1992).
- 9) V. Baranauskas, M. Fukui, C.R. Rodrigues and N. Parizotto: *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1567 (1992).
- 10) G.W. Smith, A.J. Pidduck, C.R. Whitehouse, J.L. Glasper, A.M. Keir and C. Pickering: *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3282 (1991).
- 11) H. Shindo and H. Nozoye: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 711 (1992).
- 12) B. Drake and R. Hellmann: *Am. Mineral.* **76**, 1773 (1991).
- 13) J. Colchero, O. Marti, J. Mlynek, A. Humbert, C.R. Henry and C. Chapon: *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 794 (1991).
- 14) G. Friedbacher, P. K. Hansma, E. Ramli and G. D. Stucky: *Science* **253**, 1261 (1991).