解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 78 [5], 211-214 (2005)

走査プローブ顕微鏡による表面解析

升田 博之*

1. はじめに

従来多くの科学者は原子を直接見る・動かすという夢を追ってきた。その夢をかなえたのが走査トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscopy) の出現である。STM は、1981 年スイスの IBM 研究所で Binnig¹⁾ らにより発明された。また STM が電気を通す材料しか見えない欠点を補うため、絶縁物でも測定可能な原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) を Binnig らはスタンフォード大学と協力して開発した。これら両顕微鏡とも電圧をかけることにより非常に小さな変形を起こす圧電体で XYZ 方向に移動可能なステージを構成し、非常に小さなプローブを走査してデータを取り込み、画像化している。この原理に基づく顕微鏡は一般に走査プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscopy) と呼ばれ、現在では非常に多くの種類のものが考案されている。たとえば、すでに市販されているものでは、STM、AFM 以外に表面の摩擦力を測る LM-FFM (Lateral Force Modulation Friction Force Microscopy)、表面の粘弾性を測る VE-AFM (Visco-elasticity Atomic Force Microscopy)、表面の電位分布を測る KFM (Kelvin Force Microscopy)、局所的な電気容量を測る SCM (Scannig Capacitance Microscopy) などがある。また、SPM の大きな特徴としては真空中から水溶液中にいたるまで非常に広い環境中で使用できることと、観察だけでなく種々の加工ができることが挙げられる。このように SPM は非常に多目的に使用できるのが特徴である。SPM による観察例に関しては多くの解説書²⁻¹¹⁾ が出ているので、ここでは SPM 像をとるときに基本的な問題点と著者が最近行った種々の表面解析について主に述べていきたい。

2. SPM の原理

まず SPM の代表格である STM、AFM の原理を簡単に述べたい。STM は鋭く上がった金属針を電気を通す材料の表面から 1 nm (10^{-9} m) 以下まで近づけたときに流れるトンネル電流という量子効果によって流れる電流をほぼ一定に保つように制御して試料表面を X-Y 方向に走査する。そしてそのとき各地点の高さ方向の圧電体の変形量を画像化することにより表面形状を表す。

トンネル電流は探針と試料の距離に非常に敏感なので (たとえば探針と試料の距離が 0.1 nm 変化するとトンネル電流は約 10 倍変化する。), 高さ方向の分解能は非常に高く 0.01 nm 程度である。続いて AFM の原理だが、AFM は鋭く上がった針を付けた非常に小さな柔らかいバネを使う。この針を材料に近づけていくと原子などの相互作用をはじめとする種々な力が働きバネは変形する。AFM はこの小さなバネの変形量が一定になるように制御して試料表面を X-Y 方向に走査する。また最近 AFM 測定で主流となっているバネを振動させて周期的に試料に接触させて測定するモード (タッピングモードもしくはサイクリックコンタクトモードと呼ばれている) ではバネの振幅が一定になるようバネにかかる力を制御して走査して表面を画像化している。この手法は振動させない場合より試料に与える力が小さく走査できるのが特徴である。タッピングモードにおいては非接触領域で探針と試料の距離に対する探針の振幅の変化がほとんどないため完全非接触で形状像を取得することは不可能である。しかし導電性探針を用いてバイアスをかけるとクーロン力で探針と試料間のフォースカーブが変化し非接触領域でも探針と試料の距離に対する探針の振幅の変化が大きくなり完全に非接触で試料を観察することが可能である。この手法は液滴などを見る場合に有効である。AFM は高さ方向の分解能は STM より一般には劣るが、近年精度が上がり種々の原子も見ることが可能になっている。

3. SPM 画像取得の基本的な問題点

SPM の画像データはピエゾアクチュエータの非線形性 (電圧を付加したときの変形量が比例しないこと) による若干の精度誤差のほかに信頼性を下げている最大の要因は SPM 画像が多かれ少なかれ探針形状に依存する点である。図-1 に示すような水滴のような球体の探針による膨張の簡単なモデルを考えると、実際に示される実際形状に対して取得像は太い実線で示される。そのときの探針による膨張率 $1/k$ は式 (1) で表される。

〔氏名〕 ますだ ひろゆき
〔現職〕 独立行政法人 物質・材料研究機構 材料研究所 腐食解析グループ ディレクター
〔趣味〕 PDA, 卓球, 囲碁
〔経歴〕 1952 年東京大学金属工学科卒業, 1957 年ニューサウスウェールズ大学金属学科博士課程終了, PH. D. 同年 6 月科学技術庁金属材料技術研究所 (現: 物質・材料研究機構) に入所して現在に至る。

平成 17.3.8 受理

Surface Analysis by Scanning Probe Microscopy
Hiroyuki MASUDA

*独立行政法人 物質・材料研究機構 材料研究所 腐食解析グループ
茨城県つくば市千現 1-2-1 (〒305-0047)

$$1/k = ((2r_1 + 2r_2 - h) / (2r_2 - h))^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

この式からわかるように半径 2 nm の半球の水滴を曲率半径 20 nm の探針で画像を取得すると直径約 18 nm の水滴として観察されることになる。また曲率半径 3 nm の現在市販されている最高に鋭い探針を用いると直径約 8 nm の水滴として観察される。すなわち非常に小さな粒子に対しては、現在どのような探針を用いても正確なサイズを求めることはできない。また表面形状の凹凸の差が大きいほど探針の影響は大きい。では電子回路パターンなどのサイズ決定などまったくできないのかということそうではない。スパイク探針という探針の側面が切り立ったアスペクト比の高いものが市販されているが、この探針を用いて画像を取り、その画像に画像処理で逆画像構築を行うと容易にほぼ正確な三次元像を得ることができる。その原理図を図-2 に示す。ステップ形状を走査すると探針の影響によって太い実線で示される像(虚像)が得られるが、探針の先端を虚像の上に仮想的に配置し重なった部分(たとえば図中の斜線で示される部分)を削除するプロセスを繰り返すことにより逆画像を構築するものである。著者が開発したこのプログラムを用いることにより高精度な形状像を得ることが可能である。

図-1 水滴の探針による膨張のモデル

図-2 画像再構築の原理

図-3 純水をかける前の形状像

4. 種々の表面解析例

4.1 液滴、液膜¹²⁻¹⁴⁾

走査プローブ顕微鏡はサブナノメートルオーダの垂直分解能を有するため吸着水のような非常に薄い液膜を観察することが可能である。吸着水の観察には清浄で原子レベルの平面が必要である。そこで試料として剝離することによりその場で清浄面が得られる層状グラファイト、マイカおよび金(111)面を用い試料面を垂直に保持した状態で純水を約1秒かけて乾燥させた後表面を金コート探針に電圧を付加した非接触モードのAFM観察を行った。図-3に純水をかけないときの形状像を示す。グラファイトと金においては原子レベルのステップが観察されている。図-4に純水をかけた後の形状像を示す。グラファイトは疎水性であるので短時間水をかけた場合液膜は観察されず、クラスター状の水滴がステップ近傍に多く付着していることが観察される。マイカと金は親水性なのでクラスター状の水滴と数ナノメートルの液膜が観察されている。このような数ナノメートルオーダの液膜は原子レベルの平坦な面では直接観察することが可能であるが、研磨面では凹凸が大きすぎるため観察ができない。そこでこのような凹凸のある面で液膜を観察するためには表面電位を同時に計測する完全非接触モードのKFMを用いる必要がある。図-5に純水をかけた場合と同じようにステンレス鋼に3%食塩水をかけて乾燥させたときのKFM像を示す。表面形状から予想されない電位分布が観察されている。図の中央部をコンタクトモードで走査した後再びKFM像をとると図-6に示すようにコンタクトモードで走査した外側に液滴の塊が観察される。コンタクトモードで走査した部分の電位は走査する前より貴でしかもほぼ均一である。これはコン

図-4 純水をかけた後の形状像

図-5 食塩水をかけたステンレス鋼のKFM像

図-7 図-6の実線部の断面図

図-6 中央部をコンタクトモードで走査した後のKFM像

図-8 MgCl_2 液滴のSKFM像(0.8mm×0.8mm)

タクトモードにより液膜が移動し均一になったためと思われる。図-7に図-6で実線で示した形状像の中央部の断面図を示すが、平均液膜厚さが約10nmであることがわかる。このようにKFMを用いることにより凹凸のある面でも液膜の存在や厚さの違いを知ることが可能である。今まで目で見えない非常に薄い液膜について述べたが、目で見える液滴の形状観察も著者が開発したAFMの原理で走査するスーパーケルビンフォース顕微鏡(SKFM)を用いれば可能である。この装置と通常市販されている走査プローブ顕微鏡との違いは走査範囲である。市販されている走査プローブ顕微鏡の最大走査範囲は水平方向100 μm 、垂直方向10 μm である。開発したSKFMは最大走査範囲は水平方向1cm、垂直方向0.2mmである。非常に凹凸の激しい面を観察するためには通常の探針(高さ約12 μm)ではだめで、高さが1mm近くもある特殊な探針を使う必要がある。図-8に海水中に

含まれる塩化マグネシウム液滴をステンレス鋼に付着させたときのSKFM像である。直径が0.6mm程度なので目で見える液滴である。塩化マグネシウム液滴が相対湿度が32%以下でないと固体にならないので実験室で液滴の形状および液滴内部の電位分布が直接観察可能である。レーザ顕微鏡では透明な液体の表面形状の取得はほとんど不可能でありミクロンメートルの厚さの透明な液滴形状を測れる唯一の装置ではないであろうか。

4.2 表面状¹⁵⁻¹⁹⁾

著者が得意としている計測はKFMと呼ばれる形状像、表面電位測定手法であるが、この手法を用いれば材料の表面状態を調べることができる。まず亜鉛メッキされた鉄の亜鉛を溶解して取り除き鉄/亜鉛のガルバニックカップルを形成させたときのSKFM像を図-9に示す。形状像において高さが低い部分が鉄である。鉄と亜鉛が電位分布像で明確に分離できていることがわか

図-9 Fe-Zn ガルバニックカップルの SKFM 像

図-10 SUS 304 ステンレス鋼の介在物の EDX 分析像

図-11 同じ場所の KFM 像

る。次にステンレス鋼中の介在物 MnS の分布を調べた例を示す。図-10 に SEM 像および S の EDX 分析による分布像を示す。細長い MnS が 3 個存在していることがわかる。図-11 は同じ場所の KFM 像である。形状像からは MnS の存在場所がわからないが、電位分布像では MnS の存在する場所は電位が卑なので存在が確認できる。SEM 像は形状より電位分布像に近いことがわかる。図-12 は酸化物の光励起を調べた例である。ステンレス鋼に高温で薄い酸化被膜を形成させた後ファイバースで直径 2 mm の領域に約 1 分光を照射したときの表面電位の経時変化である。光を照射した部分は 200 mV 以上電位が卑に移動しているが徐々に回復していく様子がわかる。このほかにも腐食部、汚れ、新しい傷、欠陥などの情報をナノスケールのオーダーで観察が可能である。

5. まとめ

走査プローブ顕微鏡は三次元の形状観察ということでは最高の精度を有する装置である。この特性を活かすことによりほかの計

図-12 ステンレス鋼の酸化膜の光励起挙動の SKFM 観察

測装置では観察できないものが観察でき、種々の現象のメカニズム解明への手助けとなる。また今回は表面電位について述べたが、種々のプローブを用いることによりナノレベルの多くの情報（粘弾性、摩擦、磁気、半導体特性など）を得ることが可能である。さらに電界蒸発、電圧付加などによりナノプロセッシングもできる。ただ安価でなく、良い像を取得するためにはかなり経験を積むことが要求されるなど問題点も多い。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120 (1983).
- 2) 大森 隆, 酒巻健司, 藤島 明 : 防食技術, **39**, 564 (1990).
- 3) 升田博之 : 材料と環境, **42**, 99 (1993).
- 4) 近藤 實, 野副尚一 : 表面, **33**, 782 (1995).
- 5) 松岡 修, 山本貞明 : 表面, **33**, 632 (1995).
- 6) 藤井政俊, 清宮 懋 : 表面, **32**, 1 (1994).
- 7) 森田清三 : “走査プローブ顕微鏡のすべて”, 工業調査会 (1992).
- 8) 升田博之 : ふえらむ, **3**, 34 (1998).
- 9) 升田博之 : 表面技術, **45**, 26 (1994).
- 10) H. Masuda : *Trans. J. Japan Inst. Metals*, **40**, 169 (1999).
- 11) 升田博之 : 表面科学, **22**, 282 (2001).
- 12) 升田博之 : 日本金属学会誌, **61**, 140 (1997).
- 13) 升田博之 : 日本金属学会誌, **62**, 173 (1998).
- 14) 升田博之 : 日本金属学会誌, **62**, 617 (1998).
- 15) 升田博之 : 表面科学, **18**, 8 (1997).
- 16) 松岡三郎, 升田博之 : 材料, **47**, 534 (1998).
- 17) 升田博之 : 機能材料, **15**, 33 (1995).
- 18) H. Masuda : *Proceedings of EUROCORR 2000*, England 2000.
- 19) H. Masuda and K. Noda : *J. Electrochemical Society, Proc. Vol. (The 196th Meeting of ECS)* **99-28**, 351 (2000).