

走査プローブ顕微鏡

升田博之
Hiroyuki Masuda

科学技術庁 金属材料技術研究所
フロンティア構造材料センター ユニットリーダー

Scanning Probe Microscope

1 はじめに

今まで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 microscope) 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 Microscope) 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おこす圧電体で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 Microscope) 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。例えば、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 Microscope)、表面の粘弾性を測るVE-AFM (Viscoelasticity Atomic Force Microscope)、表面の電位分布を測るKFM (Kelvin Force Microscope) 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²⁻⁷⁾が出ているので、ここではSPM像をとるときの基本的な問題点と著者が最近盛んに行っている水滴のように⁸⁻¹⁰⁾非常に軟らかいものをとる手法および表面電位測定^{11,12)}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は鋭くとがった金属針を電気をとおす材料の表面から1 nm (10^{-9} m) 以下まで近づけた時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。そしてその時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 (例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は鋭くとがった針を付けた非常に小さな柔らかいバネを使う。この針を材料に近付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きたバネを振動させて測定するモード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小さな力で走査できるのが特徴である。AFMは高さ方向の分解能はSTMより一般には劣るが、年々精度が上がり種々の原子もみることが可能になって来た。

3 SPM画像取得の基本的な問題点

3.1 ピエゾアクチュエータの直線性¹³⁾

SPM装置は水平、垂直方向の駆動をピエゾアクチュエータで行う。ピエゾアクチュエータは電圧をかけることによって伸び縮みするものだが、電圧に対して伸び縮みは比例しない。そのため基準試料を用いて補正曲線を作り、画

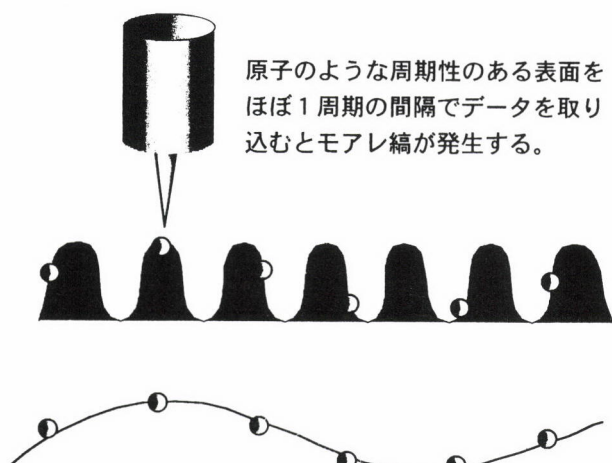


図1 原子モアレ法の原理

像を補正している。しかし200nm以下の領域では適当な基準試料がないため、補正は行われていない。使用しているピエゾアクチュエータ(スキャナ)がどの程度歪んでいるかを調べる簡単な手法がある。SPM装置を購入すると精度の検定のため、層状グラファイトやマイカが標準サンプルの付属品として付いている。これらのサンプルは剥離することにより容易に新生面を形成させることができ、またその面は原子レベルの平坦なもので、原子・分子の観察が可能だ。これらの規則正しく配列した原子・分子の周期とデータの取り込み間隔がほぼ等しいとき原子・分子によるモアレ縞が発生する(図1)。すなわち図1に示すように最大高低差は原子もしくは分子の高低差に等しく、周期ははるかに大きいパターンがほぼ原子もしくは分子の周期にほぼ等しい取り込み間隔で形成されることがわかる。このモアレ縞には2通りのケースが考えられる。モアレ縞には2通りのケースが考えられる。1つはデータの取り込み間隔 P_c が原子・分子の周期 P_f より小さいとき形成される場合と他方はデータの取り込み間隔 P_c が原子・分子の周期 P_f より大きいとき形成される場合である。前者を正モアレ縞、後者を負モアレ縞と呼ぶとすると、モアレ縞間隔 δ とひずみ ε の関係は次のように表される。

正モアレ縞

$$1/\delta = 1/P_c - 1/(1+\varepsilon)P_f \quad \text{.....(1)}$$

負モアレ縞

$$1/\delta = 1/(1+\varepsilon)P_f - 1/P_c \quad \text{.....(2)}$$

この式を用いてひずみ分布を計測することが可能である。

ピエゾアクチュエータの非線形性の補正を行った具体例を以下に述べる。供試材としてマイカ(15×15×0.5mm)を用いた。実験は23℃、湿度40%の大気中で、走査範囲10nmから200nmの範囲で行った。走査速度は2μm/s、サンプル

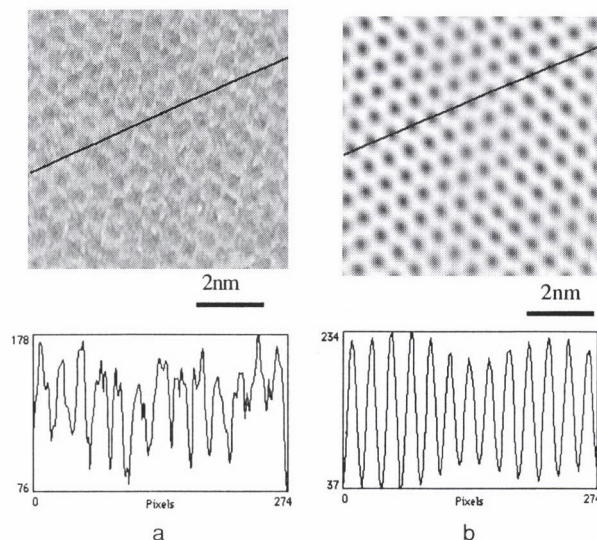


図2 マイカの分子像(a: フィルターなしの像、b: FFTをかけた像)

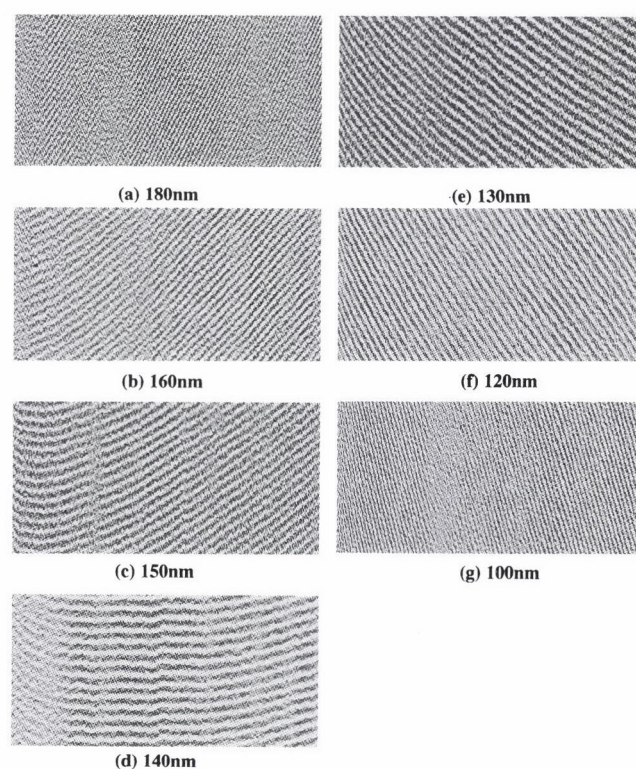


図3 マイカの分子によって形成されたモアレ縞

データは256×256点、探針の押付け圧は0.2nを用いた。まず走査範囲15nmでマイカの分子像を観察した。図2(a)、(b)にそれぞれフィルタリングを施さないものと施した分子像を示すが、水平方向の分子の周期は約0.55nmであることがわかる。モアレ縞は一般にサンプル間隔が原子・分子の周期にはほぼ等しくなったときに現れる。すなわち走査範囲が $0.55 \times 256 = 140.8\text{nm}$ 近傍に現れることが予測される。図3(a)~(f)に走査範囲100nm~180nmにおいて形成され

たモアレ縞を示す。モアレ縞間隔が走査範囲140nm付近で最大となっていることがわかる。走査範囲が140nmよりも小さい時に現れるモアレ縞が正モアレ縞、140nmより大きい時現れるモアレ縞が負モアレ縞である。図2のマイカの分子像でわかるように分子の周期性が水平方向に対してある一定角度を有するので、モアレ縞はある一定の角度をもつ。そして取り込み間隔と原子・分子の周期の大小で傾きの方向が変わる。この理由としては、干渉する位置が取り込み間隔と原子・分子の周期の大小で変化することが挙げられる。簡単な例では、取り込み間隔が原子の7/6および5/6とし、取り込み点が原子の最大高さの点より1/6左方向にずれていたとすると、取り込み間隔が原子の7/6の場合は右方向に取り込み点が1つ移動した点で最大高さの点に達するが、逆に取り込み間隔が原子の5/6の場合は、左方向に取り込み点が1つ移動した点で最大高さの点に達する。この場合右方向には5つ移動しなければ最大高さの点に達しない。このようにモアレ縞の向きは逆になる。このことが図3よりわかる。図4に図3から求めたモアレ縞間隔とサンプル間隔の関係を示す。ここで、モアレ縞間隔は中央部の100ピクセルのデータを平均して求めた。破線は式(1)および(2)で示される理論曲線である。中央部のモアレ縞間隔が理論曲線と良い一致を示していることがわかる。ピエゾアクチュエータの非線形性がないならば図5におけるモアレ縞間隔は一定のはずである。図中に見られるモアレ縞間隔の変化はピエゾアクチュエータの非線形性によるものである。非線形の程度の計算を式(1)および(2)で示されるモアレ法およびこの機種で用いている外挿法(標準サンプルで校正した値を二次曲線で広い範囲に近似する)で求めた結果を図5に示す。外挿法で求めた方法と比較すると4%以上も差があることがわかる。またデータの取り込みの数を2倍に増やすと2倍の範囲の補正が可能で、またさらに広い範囲の非線形性の補正も可能である。このように簡単に標準サンプルの作製が困難な微小領域でのピエゾアクチュエータの非線形性の補正が可能である。

3.2 探針の影響

SPMの画像データの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6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、実線で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。その時の探針による膨張率 l/k は式(3)で表される。

$$l/k = ((2r_1 + 2r_2 - h) / (2r_2 - h))^{1/2} \dots \dots \dots (3)$$

この式からわかるように半径2nmの半球の水滴を曲率半径20nmの探針で画像を取得すると直径約18nmの水滴とし

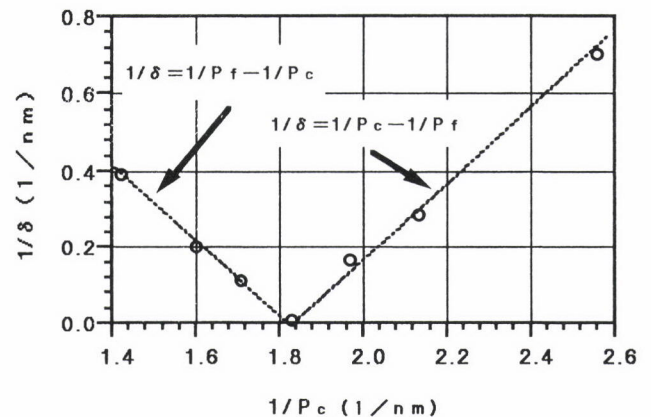


図4 モアレ縞間隔とサンプリング間隔の関係

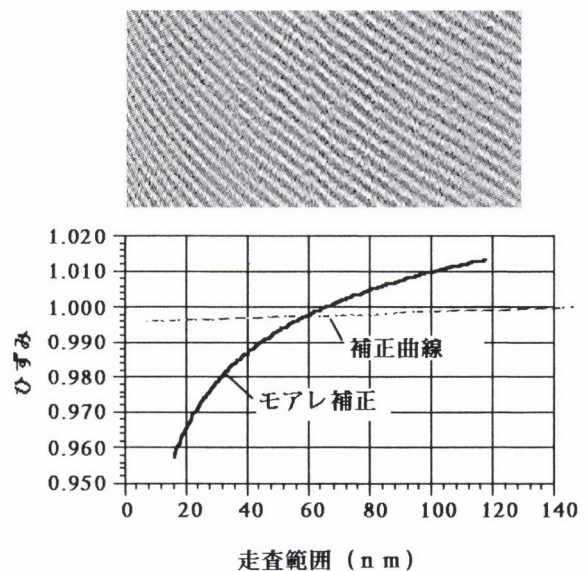


図5 モアレ法によって求めたピエゾアクチュエータのひずみ

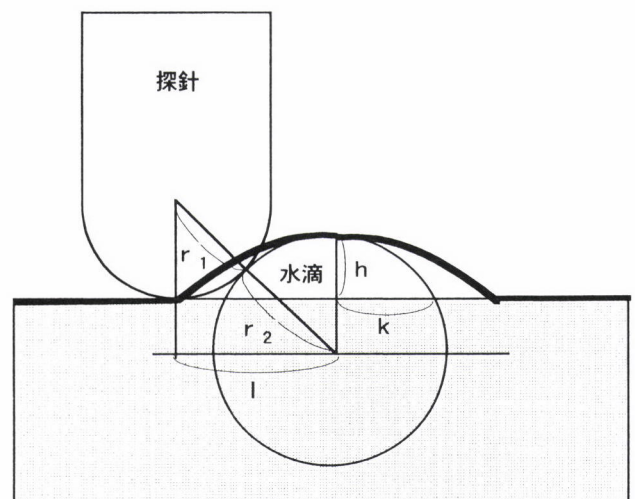


図6 水滴の探針による膨張のモデル

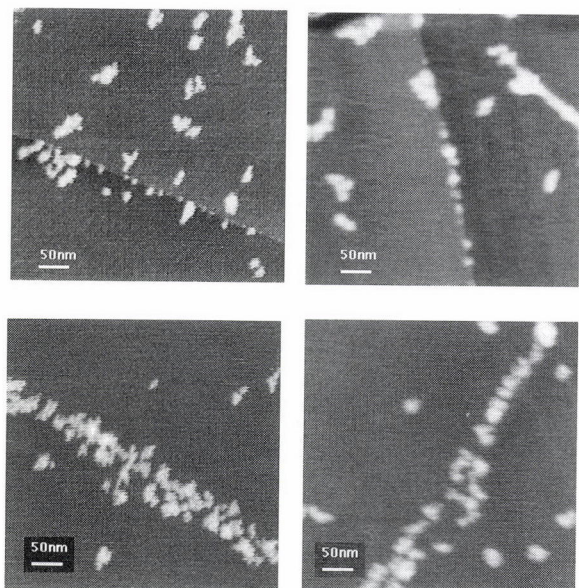


図7 グラファイト上の水クラスターのサイズの探針依存性
(右：推定曲率半径10～20nmの通常の探針、左：推定曲率半径2～5nmのスーパー探針)

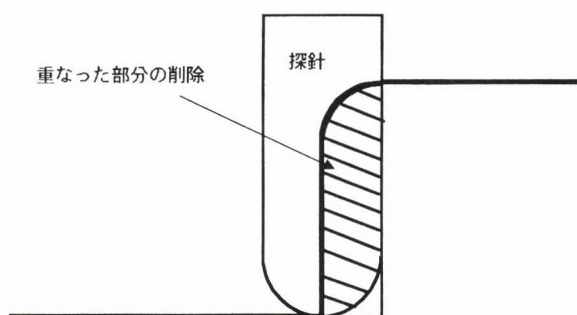


図8 画像再構築の原理

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。図 7 に推定曲率半径 10～20 nm の通常用いる探針および推定曲率半径 2～5 nm のスーパー探針を用いてグラファイト表面上の水クラスターを観察したものであるが、探針が鋭いほど分解能は高く、また通常の探針ではステップに付着した細かいクラスターで直径 20 nm 弱であるが、スーパー探針では直径 10 nm 以下のものも多く観察されている。このサイズの違いは探針の曲率半径によるものであり、非常に小さな粒子に対しては正確なサイズを求めることはできないことがわかる。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全くできないのかというそうではない。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、この探針を用いると画像処理で逆画像構築を行うと容易にほぼ正確な 3 次

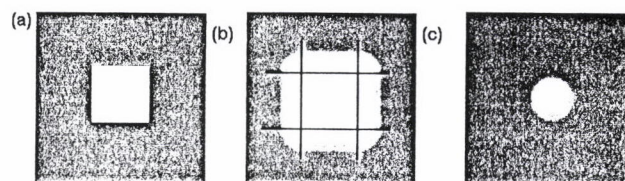


図9 (a)標準サンプル、(b)得られたSPM像、(c)エッジ部分からの探針形状の構築像

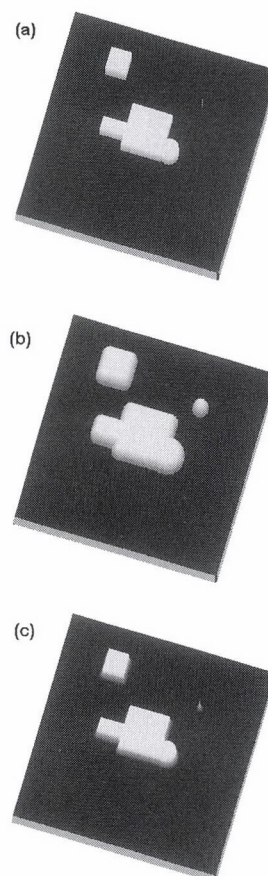


図10 画像再構築の例。(a)測定サンプル、(b)測定SPM像、(c)再構築された画像

元像を得ることができる。その原理図を図 8 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(例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。具体的な手順を述べると、まず標準サンプルのように形状が予めわかっているものの画像を取得する。その真の像が図 9 (a) で取得した像が図 9 (b) のようであるとすると、4ヶ所のエッジ部分の形状から探針の先端形状(図 9 (c))が求まる。スパイク探針は直径が 100 nm 程度である。その探針を用いて図 10 (a) に示すような幅 100 nm 程度の配線パターンの像を取ると幅はほぼ倍に観察される



図11 装置のドリフトによる画像のゆがみ

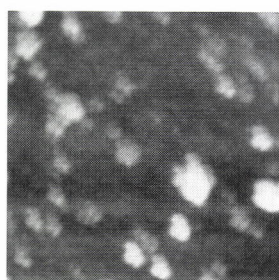


図12 探針に異物付着による画像のゆがみ

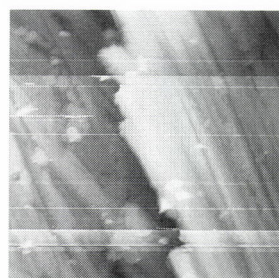


図13 探針と表面の部分相互作用による画像のゆがみ

(図10(b))。しかし開発したプログラムで逆画像構築すると図10(c)のようにほぼ真の像に近いものができる。

3.3 悪い像

画像を取得する場合悪い像がよく取れる。その原因として装置のドリフト、探針への異物の付着、探針と表面の相互作用などが挙げられる。装置のドリフトは時間依存が強いので図11に示すようなY方向の凹凸として現れる。しかしこれは画像処理により大抵解決できる。問題は探針への異物付着で、これは図12に示すような画像に特定のパターンが現れることがひとつの特徴として挙げられ、探針の先端が割れて分割されているような場合はダブルチップと呼ばれ、同じ像が2つずつできる画像が見られる。また画像の分解能が低下した時も付着物の影響であると考えて間違いない。画像の分解能の目安であるが、著者は500nmの走査範囲で凹凸が10nm程度のものの像がシャープに取れることとしている。最後に探針と表面の相互作用であるが、表面が汚れている場合図13のように部分的に画像が乱れることがある。この場合基本的には力、ゲインなどを適切に設定することで解決できる。

4 柔らかい物体の画像取得

表面が堅くてかつ汚れていない場合、比較的簡単にいい像をとることはできる。しかし汚れた面や液体のような非常に柔らかい面をとる時はなかなか困難である。柔らかい物体の表面像をとるためにはできるだけ弱い力で制御して

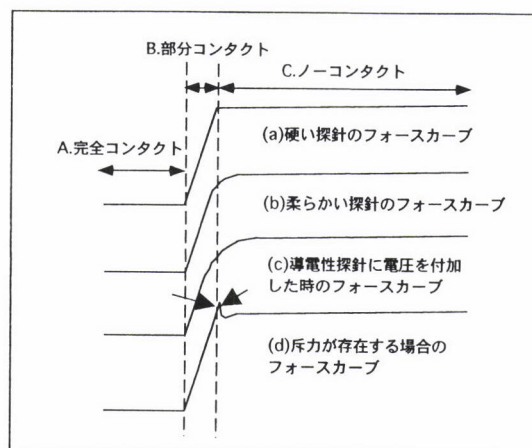


図14 種々のフォースカーブ

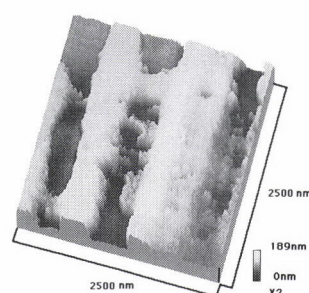


図15 図14(d)のフォースカーブの時得られた像

かつ非接触もしくは非接触に近い条件で画像をとることが必要である。フォースカーブからこの条件を考えてみる。探針を振動させるモードでは硬い探針のフォースカーブは図14(a)のように表される。領域Aは探針が表面と完全に接触している場合で振幅は0となる。領域Bは探針が部分的に接触する場合で、感度(距離変化にたいする振幅の変化)は最大となるので通常はこの領域で測定を行う。領域Cは探針が試料に接触しない場合で、図からわかるように通常感度は非常に小さい。領域Bにおいて試料表面に与える力は探針の速度に依存するので、探針が表面に接触する時の速度がほぼ0となる領域BとCの境界付近で最小となる。また柔らかいバネを用いると原子間に働く引力の効果でフォースカーブが領域BとCの境界付近で変化し、非接触領域での感度が若干高くなり(図14(b))、非接触で測定が可能となる。この引力効果を高めることは導電性探針を用いてバイアスを付加することにより実現可能で(図14(c))、バイアスを適度に付加すれば非接触で感度の高い測定が可能となる。また変わった例では表面に静電気などで電荷が存在し斥力が働く場合、図14(d)のようなフォースカーブが観察されることがある。この場合図中に矢印で示すように2つの制御ポイントを持つ場合が生じ、この付近にセットポイントを設定して像をとれば、図15に示すように実際

はほぼ同じ高さであるにもかかわらず、異なる高さとして像に表れることがある。このようにフォースカーブの領域BとCの境界付近にセットポイントを設定し、でできるだけ感度を高くし、また柔らかい探針や小さい振幅を使うことによりできるだけ弱い力で像をとることが柔らかいものの像をとるために必要である。また柔らかい探針は共振周波数が一般的に小さく応答性が悪いので走査速度を小さくすることが必要である。以上のようなことに留意することにより図7で示したような水滴などの柔らかい面のSPM像の取得が可能となる。

5 表面電位像

SPMのモードのひとつに表面電位像を取得するものがあり EFM (Electric Force Microscope) や KFM (Kelvin

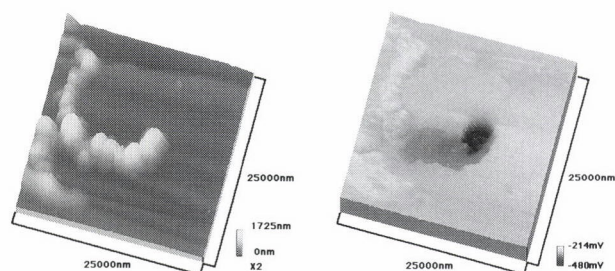


図16 純鉄の大気腐食のKFM像(左：形状像、右：電位分布像)。

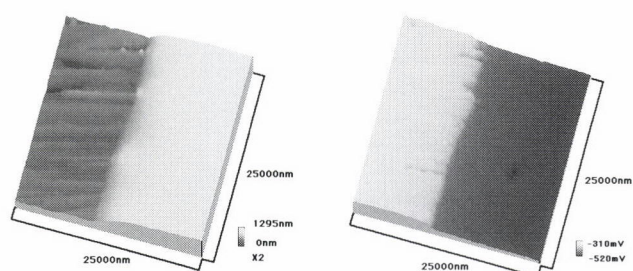


図17 純鉄およびMgCl₂溶液境界部のKFM像(左：形状像、右：電位分布像)。

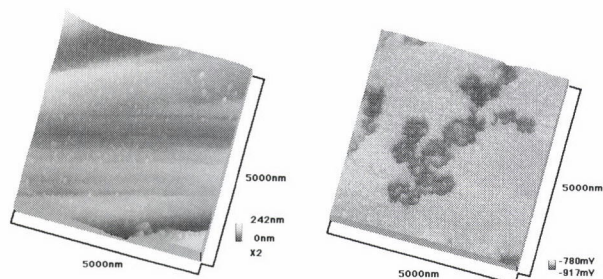


図18 純鉄に純水をかけた面のKFM像(左：形状像、右：電位分布像)。

Force Microscope)と呼ばれている。非常に応用範囲が広く例をいくつか示すと、図16に示すように表面形状観察と組み合わせて大気腐食で腐食部のマイクロなガルバニック電池が起こっていることを観察したり、図17に示すように固体から液体に変化する境界部の電位分布を測定する、また図18に示すように表面形状では凹凸が大きすぎて観察されない非常に薄い水膜の分布を観察することなどが挙げられる。表面電位測定の基本的な方法は導電性探針を用いて交流電圧 $V_{ac}\cos\omega t$ を探針に付加してその時に生じる力を検出している。EFMではまず表面形状を予め走査して記憶させ、探針の振動を止めて指定の距離だけ探針を試料表面から離して交流電圧 $V_{ac}\cos\omega t$ を付加しながら表面形状にそった走査をする。その時の探針にかかる力は式(4)で表される。

$$F = -\frac{V^2}{2} \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) \dots\dots\dots (4)$$

ここで $\partial C/\partial Z$ は探針、試料間の静電容量である。また探針と試料間の電位 $V = V_{dc} + V_{ac}\cos\omega t$ であるので振幅Aは式(5)で表される。

$$A = 2 \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) V_{dc} V_{ac} \dots\dots\dots (5)$$

ここで $V_{dc} = V_{tip} - V_{sample}$ 、すなわち探針と試料間の電位差である。この式からわかるように $V_{dc} = 0$ になるよう、すなわち振幅が0になるよう探針の直流電圧を制御することに

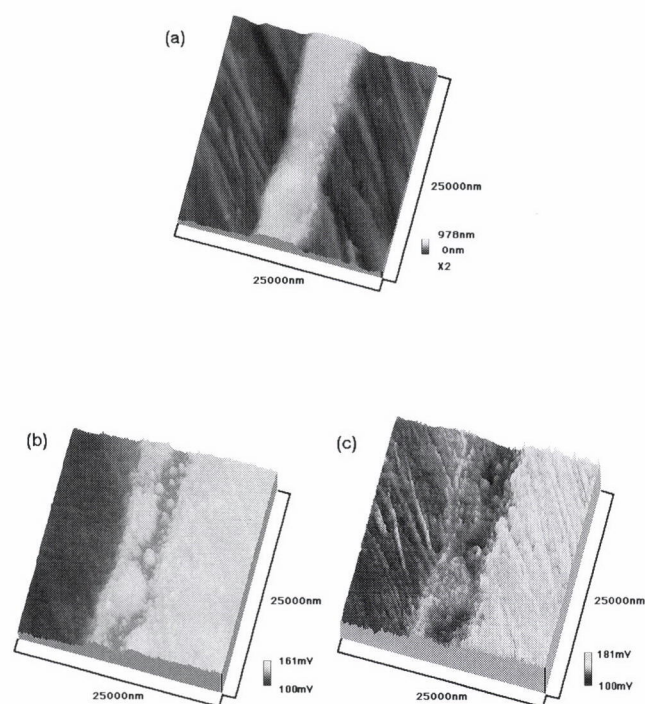


図19 電位分布像に及ぼす付加電圧の周波数と探針の共振周波数(24.3kHz)の相互作用。(a)表面形状像、(b)電圧周波数18kHz、(c)電圧周波数24kHz。

より探針に対する試料の電位が求まる。一方、KFMでは探針を振動させたままフーリエ解析回路を用いて交流電圧を付加したことによる力の成分 A_ω を分離する方法を用いている。交流電圧を付加したことによる力の成分 A_ω は式(6)で表される。

$$A_\omega = k \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) V_{dc} V_{ac}^2 \dots\dots\dots (6)$$

ここで k は定数である。この場合も $V_{dc} = 0$ になるよう、すなわち力が0になるよう探針の直流電圧を制御することにより探針に対する試料の電位が求まる。

測定上の問題点としてはEFMでは形状が正確にとれていないと電位の誤差として表れることである。またKFMでは電位振動の周波数が探針の共振周波数に近いとフーリエ解析回路での分離が困難となり、表面形状の影響が電位像に反映されることになる。図19にその例を示すが、探針の共振周波数近くに電位振動の周波数を設定すると表面形状の影響を多く受けることがわかる。

6 まとめ

SPMを用いた研究は始まってから15年になろうとしているが、探針の形状向上、測定精度の向上、新計測法の開発とまだ技術の進歩は急速であり、停滞期に入っていない。

新製品もどんどんでており、今後も眼が離せない測定技術のひとつである。ここでは入門ということを意識して、画像を取得する際の問題点ということで著者の経験に基づいて解説した。

参考文献

- 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: 日本金属学会誌, 61 (1997), 140.
- 9) 升田博之: 日本金属学会誌, 62 (1998), 173.
- 10) 升田博之: 日本金属学会誌, 62 (1998)
- 11) 升田博之: 表面科学, 18 (1997), 8.
- 12) 松岡三郎, 升田博之: 材料, 47 (1998), 534.
- 13) 升田博之: 機能材料, 15 (1995), 33.

(1998年8月27日受付)