

キーワード

走査型プローブ顕微鏡, 走査型トンネル顕微鏡, 走査型原子間力顕微鏡,
走査型磁気力顕微鏡, 走査型近接光顕微鏡

中 根 英 章
安 達 洋
室蘭工業大学

1. はじめに

1982年にIBMのRohrerらによって走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope)が発表されて、極微細領域の観察手段が一変した⁽¹⁾。固体表面が原子という粒状のもので構成されていることは以前から認識されていたが、目に見える形で示された例は少なかった。ところが、Rohrerらが示したSTM像は原子が粒の形で整列しているものであった。この場合、走査型トンネル顕微鏡像では原子の表面の電子の分布を示していることになる。室温において安定に原子像が得られるようになったことは、試料と探針の相対位置、ならびに距離をnm単位で極めて精密に制御できる技術および防振技術が確立されたためである。

STMでは、原子表面の電子分布をトンネル電流という物理量を測定することによって求めている。もし、固体表面の情報を他の物理量を測定することによって得ることができれば、違った意味での表面原子像を観察することができる。

このような発想から生まれたのが走査型プローブ顕微鏡である。ここでいうプローブとは、固体表面の情報を与える物理量ないしはその検出手段で、極微小領域の測定ができるものを指す。プローブとして用いられる物理量の代表的なものとしては、原子間力、磁気力、近接光(エバネッセント光)、摩擦あるいはひずみなどがあり、それぞれ特有な固体表面の情報を提供する。図1に走査型プローブ顕微鏡の模式図を示す。試料に近接した探針(プローブ)で試料表面の物理量を計測しながら試料をnm単位で走査すること(試料と探針のどちらを動かしてもよい、ここでは探針を移動している)により表面像を形成する。

現在、大気中AFMをはじめとする走査型プローブ顕微鏡が普及して光学顕微鏡なみの手軽さで表面拡大像が得られているが、この画像情報の解釈には注意を要する。特に大気中AFMは、表面の形状を反映するはずの画像が表面の汚れなどで変化している場合がある。これはプローブと

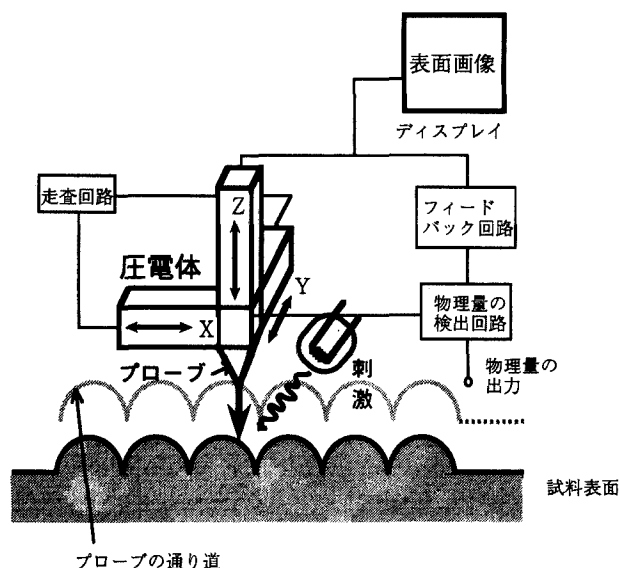


図1 走査型プローブ顕微鏡の原理図

試料表面の距離があまりにも微小であるために生じる問題点であり、プローブ方法を認識したうえで測定結果を解釈しなければならない典型といえる。我々は当初から走査型プローブ顕微鏡における諸問題と取り組んできた^{(2)~(4)}。

本解説では、電気材料の評価と検討に用いるという観点から、走査型プローブ顕微鏡の現状と将来動向について概説することにする。

2. 各種の走査型プローブ顕微鏡の現状

2.1 原子間力

固体表面の原子と探針の原子の間に働く力を測定するのが、走査型原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope)であるといわれている。しかし、試料と探針間の力は、測定時の表面状態に大きく依存してしまい、試料を構成している原子間力そのものの測定は困難と考えられる。そこで実際のAFMでは、試料を探針で一定圧力で押して、発生する変形から弾性率を測定し、その変形が原子レベルであるときの原子間の結合力を測定していると考えられる。相対量を測定しているかぎり表面の状態の影響は相殺されるので、測定結果の解釈には影響を与えないことになる。前述のSTMでは、トンネル電流を測定するため試料と探針

Review of Scanning Probe Microscope.
By Hideaki Nakane & Hiroshi Adachi (Muroran Institute of Technology).

は導体でなければならない。しかし、AFMではそのような制限はない。従って、絶縁体の表面の原子像などの観察に用いることができる。また、AFMにおいて探針を走査する際、固体の表面原子から摩擦力を受けることがある。この摩擦力を測定して表面像を形成するのがFFM (Friction Force Microscope) である⁽⁵⁾。凹凸の多い表面では摩擦力は大きいと考えると、FFMにより表面の微視的な凹凸情報が得られると考えられる。AFM像と同様な画像が得られるが、計測する物理量が異なるため、画像の解釈には注意を要する。

AFMによる電気材料の測定例として、誘電体材料であるチタン酸ストロンチウムの薄膜表面像を示す。チタン酸ストロンチウムは半導体素子の誘電体材料や高温超電導体薄膜の基板材料として注目されているが、薄膜の作製条件と結晶配向に特異な傾向が見られたため、成長の初期過程をAFMで検討した。従来、このような絶縁体材料の表面観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) において帯電防止のため表面にAu膜を付けた後、観察を行っていた。しかし、表面の形態が保存されている保証がなく、nm単位の表面形態を観察することは困難であった。図2は薄膜形成初期のチタン酸ストロンチウムの薄膜表面である。一様な膜形成と島状の形成が混在していることがわかる。これは、基板である酸化マグネシウム単結晶表面のモルフォロジーの影響を受けているためと考えられる。更に形成が進み膜厚が厚くなると(110)面に配向することがわかった。

2.2 磁 気 力

探針の先端に微小な磁石を付け固体表面に接近させた場合、もし固体表面が磁化されていれば磁極間に働く力を受けることになる。つまり、固体表面の微細な磁化分布を知ることができる。これが磁気力顕微鏡 (Magnetic Force

Microscope) である。このMFMにより、高密度磁気記録材料の磁化分布などが観測されている。磁気記録材料の分野では高密度化が進み、従来の磁気特性観察手段では記録媒体表面の微細な磁化分布を観測することが難しくなっている。このような分野ではMFMによる評価が重要になると考えられる⁽³⁾⁽⁶⁾。

2.3 近 接 光

通常の光学顕微鏡の分解能は使用する光の波長と対物レンズに開口率に依存して決まる。従って、可視光を利用する光学顕微鏡の分解能には限界があり、光源の波長の半程度で、0.4ミクロンである。これを改善するために、より波長の短い電子線を利用した電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope) が開発されたのはよく知られたことである。しかし、通常の光学的結像をさせずに微小な光源の光を固体表面の照射して反射光あるいは透過光を検出しながら照射位置を走査すれば、固体表面の光学的特性像が得られることになる。これが走査型近接光顕微鏡 (Scanning Nearfield Optical Microscope) である。ただし、光源の波長よりもはるかに小さい径の光源を得るために、極めて小さな開口から出る近接光 (エバネッセント光) を用いている⁽⁷⁾。SNOMを用いて有機物の高分子材料やDNAなどを観察する試みが行われている⁽⁸⁾。

3. 測定環境の制御

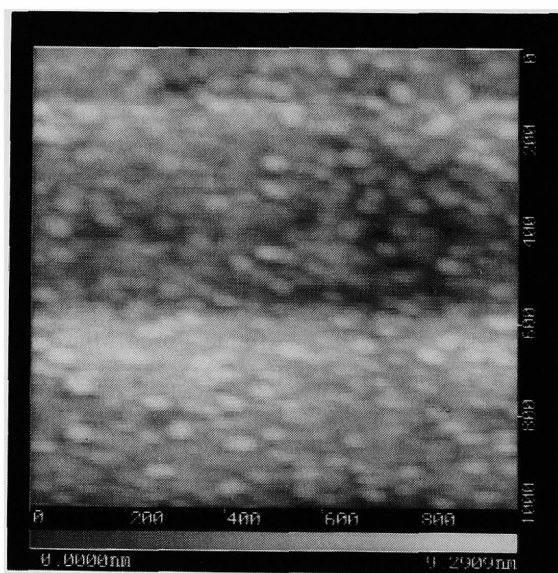
上記のプロープ顕微鏡は通常、大気中や真空中において動作している。一方、固体表面は大気中において汚染されていると考えられ、この汚れを除去するためには超高真空と高温環境が必要となる。そして、汚染除去を行った表面は超高真空中に保持されたまま表面観察を行う必要がある。このようなことから、特殊な環境下で動作するプロープ顕微鏡が開発されている。

3.1 超 高 真 空

プロープ顕微鏡を超高真空中に設置することはSTMの開発当初から試みられていたことである。試料表面の清浄さを保持するためには不可欠な技術である。従って、単なる超高真空プロープ顕微鏡はそれほど特殊なものではない。しかし、試料の導入にはロードロック装置が必要であり、また、超高真空装置内に振動防止の除振装置や試料や探針の交換装置や微動装置を組み込む必要がある。プロープ顕微鏡が高温などにさらされないなら、大気中で動作するプロープ顕微鏡を上記の各装置とともに真空装置内部に設置することができる。しかし、次節で述べる試料の高温加熱などが必要な場合は、プロープ顕微鏡の構成材料と機構を特殊なものに変更する必要がある⁽⁹⁾。

3.2 高 温

固体表面の清浄化に有効な手段は超高真空中での高温処理である。また、固体表面における諸現象のうち興味深いものが高温条件下において起こることが知られている。また、金属表面の清浄化処理には超高真空中での高温処理が必要である。このため、プロープ顕微鏡で観察する試料を



単位 (nm)

図2 チタン酸ストロンチウム薄膜表面のAFM像

超高真空中で加熱処理したり、高温状態で試料の観察をするための装置が開発されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。このような装置では試料を千数百度に加熱処理したり、試料を 700~800°C に保持したまま観察ができるように特殊な試料ホルダを設置して温度変化に伴う熱膨張の影響などを防止している。

STM においても AFM においても原子像を得ることは非常に難しい。現在までにプローブ顕微鏡で得られている原子像は、STM によるシリコン単結晶やガリウムヒ素単結晶などの半導体⁽¹²⁾、金などの一部の金属、AFM によるグラファイトなどに限られている。特に遷移金属材料では清浄な単結晶表面を得ることが難しいこともあって、報告例は寡聞にして聞かない。

ここでは、高温処理した試料の観察例として遷移金属であるタングステン単結晶試料の(100)面を超高真空中で高温熱処理して清浄化し、原子像の観察を行った。タングステンは電気材料のなかでも電子源やその周辺に用いられ、高融点という特徴が生かされている。電界放射電子源材料としては、表面の仕事関数が結晶方位によって変わるなどの特徴があり、表面の原子配列を検討する必要がある。

図3にタングステン単結晶の(100)面の原子像観察例を示す。タングステンは体心立方格子であるので、(100)面の表面原子は正方形の格子を組んでいるのがわかるが、詳しく見ると正方形の格子からずれている部分があり、現在その解釈を試みているところであり、詳細はいずれ発表する。

3.3 極低温

超電導などの物理現象は、液体ヘリウム温度 4.2 K 付近の極低温で起こる。従って、超電導材料の固体表面を観察して超電導特性を評価するためには、極低温環境で動作するプローブ顕微鏡が望まれている。装置としては高温環境と同様に熱収縮の影響を防止する試料ホルダを設けている。また、超電導特性に影響を及ぼす磁性を伴わない材料

を使用するなどの注意が必要となる。現在は、液体窒素温度で使用するプローブ顕微鏡などが考えられている。

4. プローブによるマニピュレーション

プローブ顕微鏡においては、探針による物理量の計測だけでなく探針により原子や電荷を移動できることが示されている。

STM では、トンネル電流の測定時と逆のバイアス電圧を印加すると固体表面の原子が探針側に移動することがある。このことを利用すると、微細な人工物を形成することができる。多くの場合は固体表面に原子を並べて文字を形成したり、逆に表面原子の並びから原子を抜き取って文字にするものである。これはプローブによる原子のマニピュレーションである^{(13)~(15)}。

同様に固体表面に電荷を付けたり、取ったりすることもできる⁽¹⁶⁾。

また、原子のマニピュレーションの応用として、自然界にはない、原子配列により、特定の形状の電子波やポテンシャル障壁を形成する試みも行われている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

5. 将来のプローブとして期待される物理量

現在、プローブ顕微鏡において計測されている物理量のほかにも固体表面から得られる物理量は多々ある。なかでもプローブ顕微鏡に適用して特徴ある表面情報が得られると考えられる物理量を考えると以下ようになる。

5.1 光起電力

固体表面、特に金属表面に光を照射すると入射光子のエネルギーに応じた起電力が現われる。金属表面の電子構造は微細に見ると一様ではないため、この起電力を探針で検出して表面分布を求めると、電子構造の表面分布が得られることになる。

5.2 蛍光

非金属物質のなかには光を照射すると蛍光を発するものがある。これは物質のバンド構造に由来するものである。従って、探針により蛍光の表面分布、ならびに入射波長への依存性を調べることで、バンド構造の変化の表面分布が得られることになる。

5.3 表面電位、仕事関数、ケルビンフォース

固体表面に特定の電位が生じていれば、探針に対してクーロン力を発生する。これを測定すれば固体表面の表面電位分布を求めることができる。更に、金属などでは表面電位分布は一様と考えられるから、金属表面における電位分布の非一様性は仕事関数の表面分布と考えられる。このような観点から、固体表面の仕事関数の分布を計測するのが、走査型マクスウェル顕微鏡 (Scanning Maxwell Microscope) である⁽¹⁹⁾。同様の手法でケルビンフォースの表面分布を計測することが可能となる。

5.4 弾性率

有機分子や高分子材料においては、分子構造の表面分布などにより弾性率が一様でない場合がある。探針を振動さ

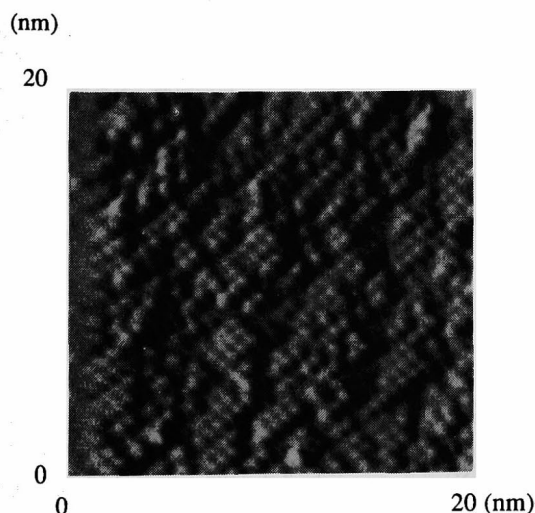


図3 高温超高真空 STM によるタングステン単結晶表面像

せて試料に接近させれば、表面の弾性率の違いにより振動周波数の変異が起こる。これにより弾性率の表面分布を求めることができる⁽²⁰⁾。

5.5 電気化学量

液体中に置かれた試料に探針を接触させ適当な電位を印加することにより電気化学量を計測することができ、探針を走査することにより、当該電気化学量の試料表面分布を得ることができる^{(21)~(23)}。

5.6 局所導電率

真空中や特定の媒質中に置かれた金属試料表面の導電率は理想的には一様である。しかし、表面の汚れや欠陥あるいは吸着物により局所的に変化することがある。そして、表面状態により非線形な電流-電圧特性を示すことがある。このような現象は、電気接点における導電特性を検討する際に有用な情報となる。従って、導電率の表面分布だけでなく、各点における電流-電圧特性の非線形性が重要となり、局所的な導電特性を評価するためには走査型プローブ顕微鏡は最適と考えられる⁽²⁴⁾。

6. ま と め

これまで電気材料の評価手法としての走査型プローブ顕微鏡の特徴、課題ならびに将来動向を概観したが、ここで従来の顕微鏡技術、特に走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) と比較することは、走査型プローブ顕微鏡の特質を抽出するうえで有益なことと考えられる。

走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡ではプローブとして電子線を用いており、TEM は光学顕微鏡における光を電子線に置き換えたものとみなせる。それに対して、SEM においては試料表面に入射した電子線に対する二次電子線が試料の形状や材質の情報をもたらす。電子線を走査型プローブ顕微鏡の探針とみなせば類似したものとなるが、SEM における電子線は磁界および電界レンズにより拡大、縮小が容易なのに対して、走査型プローブ顕微鏡の探針は一定形状であり、試料に近接しなければ測定できない。また、走査範囲も限定されている。この結果、SEM においては自由な倍率設定と光学顕微鏡に勝る被写界深度が得られるが、走査型プローブ顕微鏡では低倍観察が困難であり、被写界深度も非常に小さい。これは走査型プローブ顕微鏡の短所となるが、長所としては原子像まで観察できる分解能がある。この長所は他の顕微鏡では到達できないものである。更に、プローブとして種々の物理量を計測することにより、従来の顕微鏡技術では実現できなかった計測技法をもたらす。しかし、最後に付け加えなければならないのは、プローブが試料に近接しているがゆえに計測している物理量が表面状態により著しく影響されることである。更には、小さな物理量を計測するためにプローブを近づけすぎると表面状態が変化してしまうことである。前者は試料表面を十分に制御する必要があるが、後者は得られた表面情報を実際に表面で起こる現象に即して解釈する必

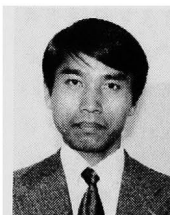
要がある。AFM における表面像の解釈はまさにこのような例といえる。

(平成 8 年 1 月 16 日受付)

文 献

- (1) G. Binnig, H. Rohrer: "Scanning tunneling microscopy", *Helvetica Physica Acta*, **55**, 726 (1982)
- (2) H. Adachi, et al.: "Measurement of Surface Resistance of Micro Area at a Metal Surface", Technical Digest of the 9th Sensor Symposium, 133 (1989)
- (3) H. Adachi, et al.: "Development of MFM-SEM System for Observation of Magnetic Domains", *IEEE Trans. J. on Mag. in Japan*, **5**, 1134 (1990)
- (4) H. Adachi, et al.: "Stable Operation of Topografiner in the Atmosphere by Use of Charge Injection Current in an Insulating Liquid", *Sensors & Actuators*, **A21-A23**, 954 (1990)
- (5) T. Miyamoto, et al.: *ASME Adv. Info. Storage Syst.*, **2**, 11 (1991)
- (6) J. Moreland & P. Rice: *J. Appl. Phys.*, **70**, 520 (1991)
- (7) E. Betzig & J. K. Trautman: *Science*, **257**, 189 (1992)
- (8) M. Li, P. K. Hansma, et al.: *J. Biomolecular Structure & Dynamics*, **10**, 607 (1992)
- (9) K. Oura, et al.: *Surf. Sci.*, **230**, L 151 (1990)
- (10) H. Hibino & T. Ogino: *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 657 (1994)
- (11) J. J. Boland: *Surf. Sci.*, **244**, 1 (1991)
- (12) J. Bohr, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1275 (1985)
- (13) D. M. Eigler & E. K. Schweizer: *Nature*, **344**, 524 (1990)
- (14) J. K. Trautman, et al.: *J. Appl. Phys.*, **71**, 4659 (1992)
- (15) K. Uesugi, et al.: *Japan J. Appl. Phys.*, **32**, 6200 (1993)
- (16) S. Morita, et al.: *ibid.*, **32**, L 1701 (1993)
- (17) S. P. Jarvis, A. Oral, T. P. Weihs & J. B. Pethica: "A novel force microscope and point contact probe", *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 3515 (1993)
- (18) D. M. Eigler, C. P. Lutz & W. E. Rudge: *Nature*, **352**, 600 (1991)
- (19) H. Yokoyama & T. Inoue: *Thin Solid Films*, **242**, 33 (1994)
- (20) S. P. Jarvis, A. Oral, T. P. Weihs & J. B. Pethica: "A novel force microscope and point contact probe", *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 3515 (1993)
- (21) K. Itaya, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2534 (1992)
- (22) S. L. Yau, et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2825 (1992)
- (23) P. Allongue, et al.: *ibid.*, **130**, 1009 (1993)

中 根 英 章 1954 年 2 月 10 日生。1981 年北海道大学大学院工学研究科博士課程電子工学専攻修了。日立製作所中央研究所主任研究員を経て、室蘭工業大学電気電子工学科助教授。走査型プローブ顕微鏡、超電導磁気センサ、および電界放射電子源の研究に従事。工学博士。



安 達 洋 (正員) 1942 年 6 月 7 日生。1971 年東北大学大学院工学研究科博士課程電子工学専攻修了。室蘭工業大学応用物性学科助教授を経て、現在、同電気電子工学科教授。高電界下での物性、走査プローブ顕微鏡、および電界放射電子源などの研究に従事。また、センサ技術の研究調査にも従事。工学博士。

