

表面微細構造観察における 原子間力顕微鏡 (AFM) —走査型電子顕微鏡 (SEM) との比較—



高橋 幸奈

1 はじめに

電極や基板の表面のような、マクロには平滑なサンプルの微細な表面形状を、光学顕微鏡の解像度を超えて観察したいと考えたとき、候補に挙がる測定装置として、原子間力顕微鏡 (AFM, atomic force microscope) や走査型電子顕微鏡 (SEM, scanning electron microscope) がある。これらはいずれも光の回折限界を超えたナノレベルの表面形状を知りたいときに有用であるが、測定原理が異なるため、目的やサンプルの性質によっては互換できない場合がある。今回はこの AFM と SEM に着目して、表面微細構造観察について考えたい。

2 AFM と SEM

2.1 AFM の概要

AFM の詳細な測定原理については他の文献に譲るとして、ごく簡単に触れておくと、ナノサイズの探針を試料に接近させ、サンプルの表面との原子間力を利用して凹凸を検出するというものである。AFM には、常温常圧で測定できる上に、試料の導電性を問わないという特長がある。一定のサイズ内であれば段差などの高さ方向の情報も得られるが、ラフネスが大きすぎる (おおよそサブマイクロ以上) 試料の測定には不向きである。さらに、光でこ方式ではカンチレバーの変位の検出にレーザーを用いるため、光で変化が起きる試料の測定には注意が必要である。

2.2 SEM の概要

同様に、もう一つの主要な手段である SEM についてもごく簡単に原理を説明すると、真空中で加速した電子線を試料に照射・走査して、二次電子や反射電子を検出することで像を得るというものである。焦点の深度を深

く設定できるため、奥行きを持つ像を得ることができる等の特長がある。電子線を照射するという機構のため、測定試料は電子の逃げ道を確保しておく必要がある。具体的には導電性の試料を観察するか、導電性のない試料の場合は、金属を薄くスパッタする等の前処理が必要になる。また例えば、揮発する液体を含む可能性のある試料や、電子線で変化が起きる可能性のある試料は測定に注意を要する。

3 得られる像の違い

3.1 AFM 像と SEM 像の比較

ここで例として、平滑なインジウムスズ酸化物 (ITO, indium-tin oxide) 被覆ガラス電極上に製膜した多孔性酸化アルミニウム薄膜 (図 1 (a)) の孔に、金ナノ粒子を電解析出した基板試料¹⁾の表面を観察した場合について説明する。AFM 像 (図 1 (b)) からは孔を埋めるよ

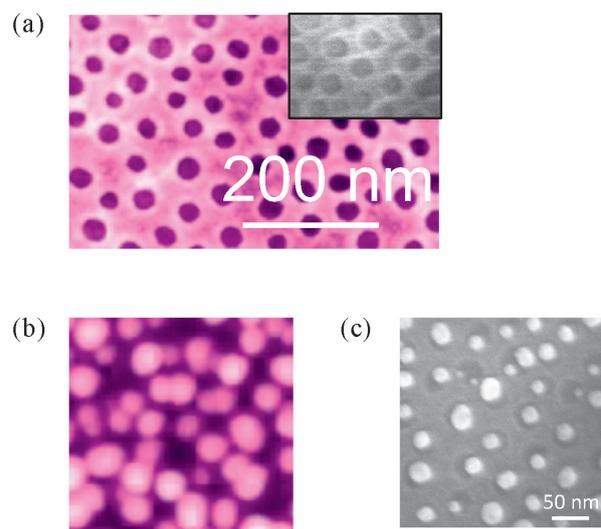


図 1 多孔性酸化アルミニウム薄膜 (a) の孔に金ナノ粒子を電解析出させた基板表面の AFM 像 (b) および SEM 像 (c) (すべて同じスケールで比較)

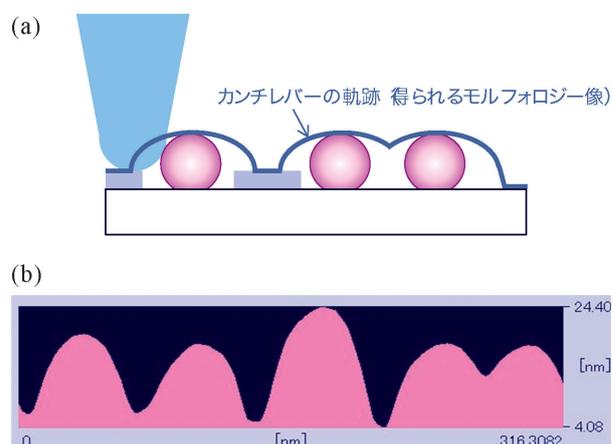


図 2 AFM 観察で得られる高さ方向プロファイルの探針の軌跡の模式図 (a) および実例 (b)

Atomic Force Microscopy (AFM) in Surface Morphology Observation
—Comparison with Scanning Electron Microscopy (SEM)—

うに金ナノ粒子が析出しているように見える。しかし、同一試料のSEM像(図1(c))からは、孔に対して担持した粒子の粒径が小さく、隙間が生じているのが明確に観察できる。これはAFMでは、カンチレバーの探針の先端よりも小さい穴を検出することができないことによる(図2)。つまり、AFMではカンチレバーの大きさ(今回の測定例では半径約10nm)の分だけ粒子が“太って”観察されるため、ナノレベルの隙間の検出ができなかったと考えられる。このように、どのような情報が得たいのかによっては、測定法の選択を間違えると知りたい情報が得られない可能性がある。

3.2 断面プロファイル

引き続き、測定試料として基板に担持されている球状粒子を考えてみる。AFM測定において探針は、粒子の下側には回り込めないため、先ほどの図2で探針の先端が描く軌跡のような山なりの断面プロファイルが得られる。一方、断面SEM観察であれば、担持された粒子が球状であるのか、山なりの半球状であるのかを明らかにできる。

ここで、担持された粒子が完全な球状であると仮定する。形状像から粒径を算出する場合は、実際の粒子よりも“太って”見えるため、探針の直径分の補正をかける必要がある。一方で、断面プロファイルから得られる、山のてっぺんと麓の平らな個所との高低差は、探針の大きさの影響を受けない。つまり、理論上1nm程度の小さな粒子であっても、正確な粒子径を知ることができる。薄膜の膜厚測定も同様である。これはSEM観察(表面観察・断面観察)では解像度的に困難であり、透過型電子顕微鏡(TEM, transmission electron microscope)の出番である。

3.3 探針の形状が及ぼす影響

AFM測定においてよくある失敗例として、相似形の形状像が得られる場合が挙げられる。探針にゴミがついていたり、ささくれたように割れている状態で測定を行った場合、その形状を拾ってしまい、判で押したような相似形が現れる。現実の試料表面の状態を正しく反映した像ではないため、このような像が得られた際は、カンチレバーを交換する必要がある。

ここでさらに極端な例として、基板上に針状の粒子が屹立した試料(図3(a))をAFMで観察することを考えてみる。簡単のために、カンチレバーの先端の探針の形状が四角錐だと仮定する。このような場合、どのような形状像が得られるだろうか。針状粒子の根本の部分には四角錐の探針は入り込めない。その結果、針状の粒子の先端が探針の形状をなぞるような形状像が得られると推察される。つまり、探針の形状をそのまま写し取ったような形状像(図3(b))が得られるであろう。これも

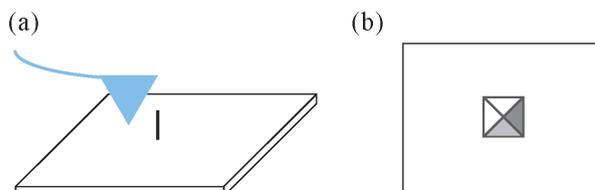


図3 針状試料の模式図(a)および四角錐状の探針を用いたときに得られると想定されるAFM像の模式図(b)

試料の形状像が正しく得られない例の一つである。

4 最後に

ドラえもののひみつ道具の中に、スモールライト²⁾とガリバートンネル³⁾がある。どちらも人や物を小さくする道具であるが、なぜ両方存在するのか昔から不思議に思っていたことを、本稿を書きながら思い出した。フィクションを精査しようとするのは無粋かもしれないが、機構の違いが時に結果の違いをもたらすためではないだろうか。

測定装置も、本質的な測定原理をよく理解したうえで使用しないと、適切な結果が得られないことがあるのは本稿でも述べた通りである。それどころか、場合によっては危険さえある。試料の特性や知りたい情報を考慮して、用途に応じて採用する測定法をよく吟味することが重要である。測定装置は残念ながら“魔法の箱”ではない。

一方で、分析装置の分解能の向上や測定上の制限の撤廃などは技術革新によって進化し続けている。例えば最近、福岡市産学連携交流センター(FiaS)にAFM-IRというナノスケール赤外分光分析が可能になる、夢のような最先端の装置が導入され、外部からの利用も可能とのことである。どのような装置で何がどこまで測れるのかは日々更新されていくため、今の技術では測定できないものであってもいずれ観察可能になる未来を考えると夢が広がる。

文献

- 1) Y. Takahashi, T. Tatsuma : *Nanoscale*, **2**, 1494 (2010).
- 2) 藤子・F・不二雄：“ドラえもんひみつ道具完全大辞典”，喜入今日子，大作裕之編集，p. 128 (1994)，(小学館)。
- 3) 藤子・F・不二雄：“ドラえもんひみつ道具完全大辞典”，喜入今日子，大作裕之編集，p. 94 (1994)，(小学館)。



高橋 幸奈 (TAKAHASHI Yukina)

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所(I²CNER) (〒819-0395 福岡市西区元岡744)。東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》ナノ材料を用いた新規な光エネルギー変換システムの開発。《趣味》読書，芸術鑑賞，日本酒。E-mail : yukina@i2cner.kyushu-u.ac.jp