



技術解説

原子間力顕微鏡技術とその応用

任 田 隆 夫*

Atomic Force Microscopy and Application

Key Words : Atomic force microscopy, Atomic resolution,
Scanning tunneling microscopy, cantilever, ZnO whisker

1. はじめに

1982年、IBMのG. BinnigとH. Rohrerにより発明された走査トンネル顕微鏡(STM)は¹⁾、試料表面の原子を実空間像として直接観察できる画期的な超高分解能顕微鏡であり、10年も経たない内に世界中で活用されるようになった。STMの動作原理は、先端が鋭く尖った金属探針と試料との間に数V以下の電圧を印加した状態で、それらの間隔が1nm程度になるまで接近させ、その時に流れるトンネル電流を一定に保つように、探針-試料間の距離を制御しながら試料表面に沿って機械的に走査し、この制御量を試料表面像として画像化するものである。

STMが発明されて以来、STMの測定原理に基づきいくつかの新しい顕微鏡が開発された。これらの顕微鏡は走査型プローブ顕微鏡(SPM)と呼ばれ、各種探針で試料表面を機械的に走査し、様々な所望の物理量を検出することにより、試料表面の各種性質を高分解能で観察評価できるものである。探針により検出される物理量としては、力、イオン伝導度、光、熱などがあるが、これらの中で探針と試料表面との間の引力や斥力を検出するのが、1986年、G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber等によって発明さ

れた原子間力顕微鏡(AFM)である²⁾。したがって、AFMはSTMでは原理的に測定できない絶縁体を含む半導体、金属、生体など広範な種類の材料を観察できるという大きな特徴を有している。また、AFMは物質表面の微小部分の表面力、摩擦力、機械的性質の計測^{3),4)}など広い応用範囲を有している。

AFMに必要な要素技術としては、除振技術、探針あるいは試料の微動・粗動技術、フィードバック制御技術、データ処理・画像化技術、微小変位(力)計測技術、および探針付きカンチレバー作成技術があるが、本稿ではまずAFMの原理および構成を概説した後、AFMにおいて特に重要な後者2つの技術について観察例を示しながら紹介する。

2. 原子間力顕微鏡技術

2.1 原理と構成

AFMは図1に示されるように、試料を3次

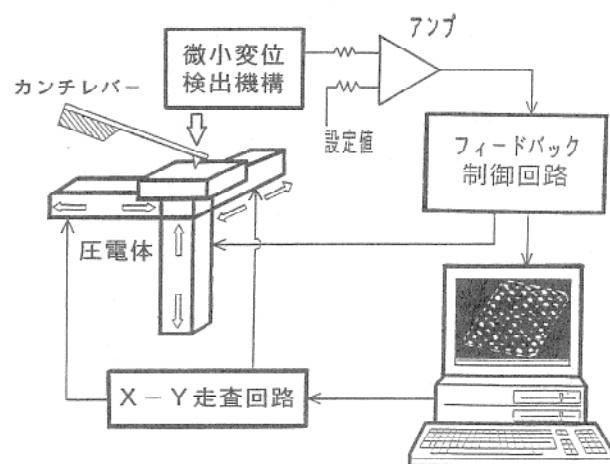


図1 原子間力顕微鏡の基本構成



*Takao TOHDA
1948年11月20日生
大阪大学大学院工学研究科修士課程電気工学専攻修了
現在、松下電器産業(株)中央研究所部品材料基礎研究所、室長、工学博士、電気工学
TEL 06-906-4831

元方向に高精度に移動させるための圧電体、試料表面と探針先端との間に生じる力を変位に変換するためのカンチレバー、カンチレバーの微小な変位を測定する変位検出機構、変位量と設定値との差をもとに、圧電体を試料表面とは垂直な方向(Z方向)に制御するフィードバック制御回路、試料表面を探針で走査するX-Y走査回路、およびカンチレバーの変位量、あるいはフィードバック量を処理、画像化するコンピュータから構成される。

微小なカンチレバーに設けられた先端が鋭く尖った探針を試料表面に接近させたとき、探針先端と試料との間に各種の力が生じる。この力 F は(1)式に示すフックの法則に従うカンチレバーのたわみ量 Δx として検出することができる。

$$F = k \times \Delta x \quad (k \text{ はバネ定数}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

この力を一定に保つように、探針-試料間の距離を制御しながら試料表面に沿って機械的に探針を走査することにより、この制御量から試料表面像を得ることができる。

希ガスなどの無極性原子間のポテンシャルは、(2)式に示すレナード・ジョーンズ(Lennard-Jones)のポテンシャルとして知られている。

$$U(r) = \alpha r^{-12} - \beta r^{-6} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで r は2つの原子間距離であり、 α と β は定数である。第1項は2つの原子の電子軌道が重なり合い始めるときに生じる、パウリの排他原理に基づく反発力によるものである。第2項は r が原子半径に比べて大きな時、原子が互いに誘起する双極子モーメントに基づく、ファン・デア・ワールス(Van der Waals)引力によるものである。AFM測定においてカンチレバーの変位として検出するのは、(1)式を微分して得られる力 $F = \partial U / \partial r$ であり、数Åより大きな距離 r に対しては第2項の引力項が支配的となり、それ以下の短距離においては第1項の斥力項が支配的となる。

実際の装置における動作モードとしては、引力を検出する方式と斥力を検出する方式がある。原子分解能を得るためには、探針-試料間距離

を数Å以下に接近させる必要があり、斥力検出方式が用いられている。また、それぞれの方式に対してカンチレバーの変位を直接検出するDC方式と、カンチレバーを強制的に振動させ、力が探針に印加されたときの振幅や振動数の変化を検出するAC方式がある。一般的にAC方式の方が検出感度が高いため、斥力に比べて小さな力となる引力を検出する方式に用いられている。

2.2 微小変位計測技術

最初のAFMにおける微小変位の検出には、金属箔からなるカンチレバーの背後にトンネル電流検出用探針を設け、STMの原理が利用された²⁾。このトンネル用探針は圧電体に固定され、AFM探針の下で試料を走査したとき、トンネル用探針-カンチレバー間距離を一定に保つように、つまりトンネル電流を一定に保つように、カンチレバーのたわみ量に応じてトンネル用探針の位置がフィードバック制御回路により制御される。この制御量を画像化することにより表面像(力の分布)が得られる。トンネル電流を利用する他の方式は、トンネル用探針とカンチレバー間距離を一定に保つために、試料位置をフィードバック制御する方式であり、カンチレバーのたわみが一定に保たれるため一定圧力のもとでの試料表面の高さ情報が得られる。これらの方式においては、カンチレバーの変位に対する最高の分解能が得られるが、構成が複雑、あるいはカンチレバー背面の平滑性や、トンネル用探針とカンチレバー間に生じる力がAFM像に影響を与えるといった欠点がある。

他の微小変位検出法としては、カンチレバーの裏面に設けられた金属薄膜と、カンチレバーの背後に近接して設けられた微小な金属板を2つの電極としてコンデンサーを形成し、カンチレバーのたわみを静電容量の変化として検出する静電容量法³⁾がある。通常、電極間距離および静電容量は、それぞれ1μmおよび数pFである。また、電極を2分割し2つのコンデンサーを形成し、それぞれの静電容量の和や差を検出することにより、試料表面に垂直な方向の力と同時に、試料表面に平行な方向の力も検出することが可能となり、摩擦力分布を高精度に測定

することもできる。静電容量法はコンパクトに構成でき、そのまま超高真空中でも使用可能であるが、容量変化を検出するためのブリッジ回路に用いる、参照コンデンサーの温度特性により分解能が制限される欠点がある。

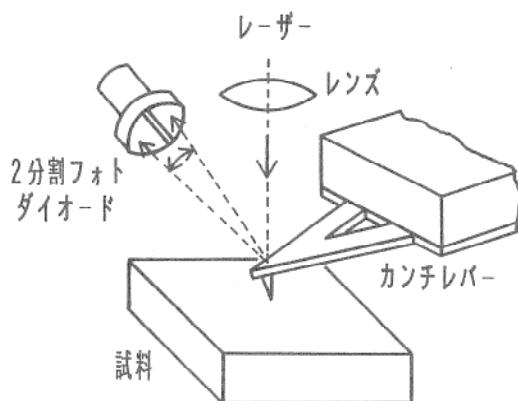


図2 光てこ方式の基本構成

現在最も広く用いられているのは光てこ方式⁶⁾である。図2にその構成を示すように、レーザー光をカンチレバー裏面の先端に照射し、カンチレバーのたわみによる反射光の偏向を、2分割フォトダイオード(PD)の出力変化として検出するものである。カンチレバーのたわみ量は、次式の関係を満たすように、てこの原理により拡大される。

$$\begin{aligned} & [\text{PD上でのビームの変位}] / [\text{たわみ量}] \\ &= [\text{レバー-PD間距離}] / [\text{レバー長}] \end{aligned}$$

通常、100 μm 程度の長さのカンチレバーを用い、カンチレバー-PD間距離を数 cm とする

ため、たわみ量は数百倍に拡大される。この方式では半導体レーザーを用いることにより比較的コンパクトに構成でき、安定性、信頼性に優れている。

レーザー光を用いる他の方式に、カンチレバー表面で反射した光と参照光との干渉効果を利用する光干渉法⁷⁾があり、非接触で引力を測定するACモードのAFMに広く用いられている。

2.3 カンチレバーの種類と作成技術

カンチレバーに必要な特性としては、(a) バネ定数が小さい、(b) 共振周波数が高い、(c) 長さが短い、(d) シャープな探針を有することがあげられる。(a) は力に対する変位を大きくし感度を向上させる。(b) は防振台で除去することが困難な低周波振動によるノイズの抑制と走査速度の高速化を図る。(c) は光てこのてこ比を大きくし感度を向上させる。(d) は先端曲率および先端角を小さくすることにより高分解能・高精度観察を可能とする。AFMが発明された当初は金属箔や金属ワイヤーを加工したものなどが用いられており、(a)、(b)、(c) の特性を満たすことが困難であったが、フォトリソグラフィ技術により作成された薄膜カンチレバーの出現により、これらの特性が満たされるようになった。しかし(d)の特性は十分に満たされておらず、これまでに各種の探針付き薄膜カンチレバーの作成が試みられている。

図3は現在最も広く用いられているピラミッド状探針付きカンチレバーのSEM像を示す。

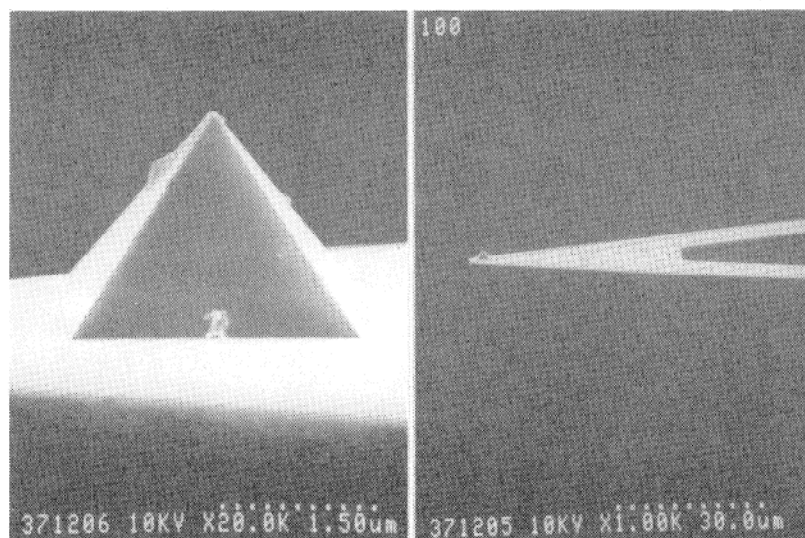


図3 ピラミッド状探針付きカンチレバーのSEM像

このカンチレバーはフォトリソプロセス⁸⁾を用いて以下のように作成されている。まずSi(100)基板表面に一边が $5\mu\text{m}$ 程度の正方形の穴が開けられた SiO_2 のマスクを形成し、異方性エッチングによりピラミッド状のエッチピットを作製する。このピットは探針の鋳型として用いられる。次に SiO_2 を除去後、カンチレバーおよび探針の材料となる Si_3N_4 薄膜などをCVD法により約 $1\mu\text{m}$ の厚さに作成し、エッチピット部分がカンチレバーの先端部に位置するように、長方形や三角形などのカンチレバーの形状にエッチング加工する。次にカンチレバーの支持部とガラス板を陽極接合した後、Si基板をエッチング除去する。最後に探針が付いていない面に、レーザー光を反射させるための金属薄膜を蒸着する。この様に作成した探針の先端形状は、鋳型とするエッチピットの形状で決定され必ずしも尖鋭であるとは言えないが、グラファイト⁹⁾、二硫化モリブデン、マイカ、窒化ほう素などの層状構造物質¹⁰⁾の原子配列を容易に観察することができる。このような原子像が観察されるメカニズムとしては、探針の圧力による試料や探針表面の変形を考えると、探針-試料間では多数の原子同士が接触していると考えられるため、探針を走査中に試料からはぎ取られた微小片が探針上に付着し、その微小試料片がプローブとして機能し、原子像が観察されたとする考え方¹¹⁾もある。

図4は大気中、 $5 \times 10^{-9}\text{N}$ の探針圧力で観察した二硫化モリブデンへき開面の硫黄原子の配列であり、原子間隔は $3.2\text{\AA}$ である。原子配列が観察されている他の材料としては、塩化ナトリウム¹²⁾、フッ化リチウム¹³⁾、炭酸カルシウム¹⁴⁾

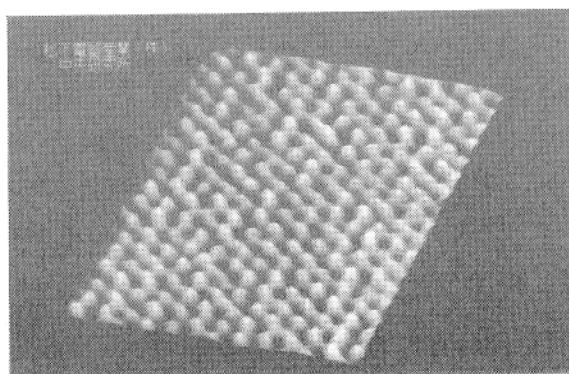


図4 MoS_2 へき開面に配列した硫黄原子のAFM像

などのイオン結晶、ダイヤモンド¹⁵⁾、炭化珪素¹⁶⁾などの共有結晶、アミノ酸やアスピリン¹⁷⁾などの有機結晶などがある。これらの層状構造物質ではない結晶において、原子像が観察されるメカニズムとしては、探針先端に突出した一つの原子がプローブとして機能していると考えられる。

一方AFMは、半導体、金属、絶縁膜などで構成された超LSIや半導体超格子素子¹⁸⁾などの電子デバイス、樹脂製のグレーティング¹⁹⁾やコンパクト・ディスクのビット形状などのnmスケールでの評価に応用されている。nmスケールの形状測定においては、探針先端形状が測定精度を大きく左右することは明らかであり、先端曲率半径および先端角の小さな探針付きカンチレバーの開発も積極的に行なわれている。

例えば、Si基板上にフォトリソグラフィにより形成した円形のマスクを用いて、各種エッチングの組合せにより、マスクが基板から離れるまでアンダー・エッチングを行うことにより、先端角20度の単結晶Si製の探針付きカンチレバー²⁰⁾が作成されている。

また、ユニークな作製法としては、カンチレバーの先端に、探針として電子ビームCVD法により針状堆積物を作成する方法²¹⁾がある。具体的には、走査型電子顕微鏡(SEM)の中で、フォーカスした電子ビームを照射し続けることにより、SEM内の残留ガスが電子ビームにより分解されて堆積したもので、直径は 100nm 以下であり、数 μm の長さのものが得られている。

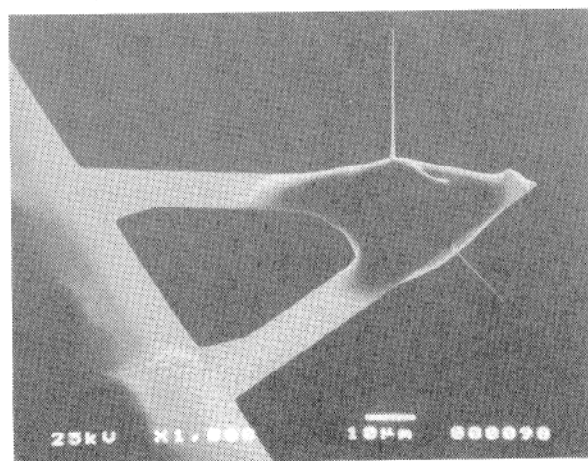


図5 酸化亜鉛ウィスカー探針付カンチレバーのSEM像

図5は筆者等が開発した酸化亜鉛ウィスカー探針付カンチレバーのSEM像を示す²²⁾。これは、4本の針状結晶がテトラポッド状に組み合わされた形状のウィスカー結晶を、薄膜カンチレバーの先端に固定したものである。この結晶は直径約70 μm の亜鉛微粒子を水中に数日間浸すことにより、表面に酸化亜鉛皮膜を形成した後、電気炉中でゼオライトと共に920℃で、毎分数リットルの空気流中で数十分間焼成することにより作成される^{23, 24)}。図6の結晶先端部のTEM像には、酸化亜鉛の結晶格子が線状に現われており、この像から先端部まで単結晶であり、先端曲率半径は5~10nmと極めて小さいことがわかる。針状部の長さは10~50 μm であり、先端角も2~4度と先鋭である。

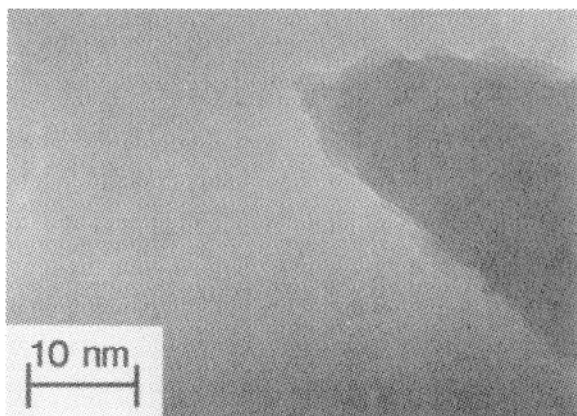


図6 酸化亜鉛ウィスカー先端のTEM像

図7および図8は、それぞれ Si_3N_4 ピラミッド探針、および酸化亜鉛ウィスカー探針によるグレーティングのAFM像を示す。このグレーティングはSEMの標準試料として用いられるものであり、ピッチは $0.5 \times 1.0 \mu\text{m}$ である。図8は図7に比較して鮮明であり、微細なサークル状の構造もくっきりと判別できる。また断面形状においても図7では溝の深さが50nm以下であり、比較的なだらかな形状を示しているのに対し、図8では溝の深さが100nm以上であり、急峻な凹凸を示していることがわかる。これはピラミッド探針に比べ、ウィスカー探針の先端角および先端曲率が小さいため溝の奥まで探針先端が届いたためである。また、ラビング処理を施した液晶用ポリイミド配向膜の観察結果においても、ウィスカー探針を用いること

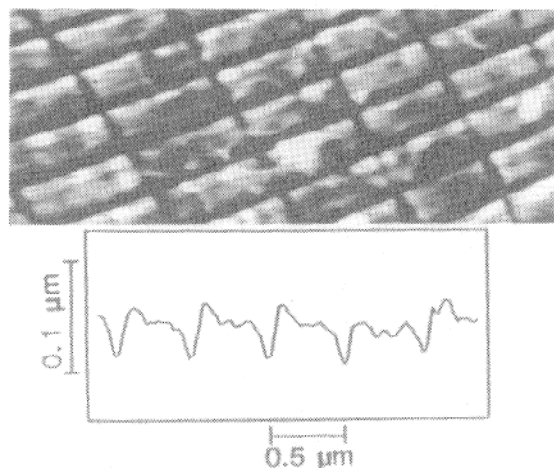


図7 ピラミッド状探針によるグレーティングのAFM像

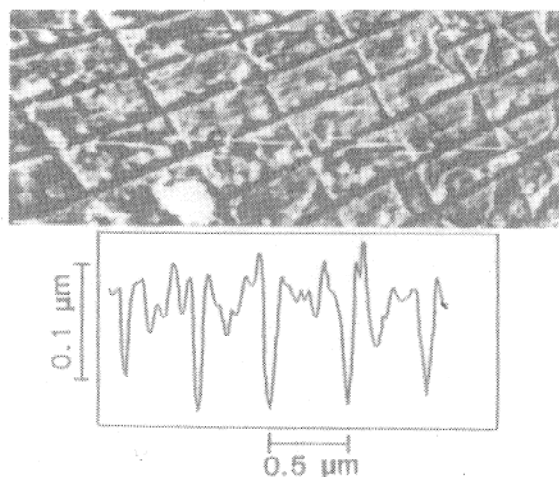


図8 酸化亜鉛ウィスカー探針によるグレーティングのAFM像

により優れた結果が得られている²⁵⁾。

3. ま と め

STMでは、探針と試料間のトンネル電流の流れ易さを利用するのに対して、AFMでは、探針と試料間に働く力の情報をもとに、原子配列や微細形状を観察するものである。したがって、AFMは絶縁体、生体など広範な材料に対応できるという大きな特徴がある。この性質は絶縁体、半導体、導体で構成される半導体デバイス、特にメゾスコピック構造が必要とされる次世代半導体デバイスの開発や、DNA解析などの有力なツールとなるものと考えられる。さらに、AFMでは絶縁体や生体の微細加工も試みられており、原子・分子マニピュレータとしての応用も期待される。

最後に、共同研究者の加道博行、山本伸一、横山和夫の諸氏をはじめ、部品材料基礎研究所金井謙二所長、酸化亜鉛ウィスカー結晶を提供いただいた松下産業機器(株)北野基主担当に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) G. Binnig and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, 55, 726 (1982)
- 2) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986)
- 3) R. Kaneko, K. Nonaka and K. Yasuda, *J. Vac. Sci. Technol.* A6, 291 (1988)
- 4) N. A. Burnham and R. J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol.* A7, 2906 (1989)
- 5) G. Neubauer, S. R. Cohen, G. M. McClelland, D. Horne, and C. M. Mate, *Rev. Sci. Instrum.* 61, 2296 (1990)
- 6) G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* 53, 1045 (1988), 53, 2400 (1988)
- 7) Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.*, 61, 4723 (1987)
- 8) T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, and C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 3386 (1990)
- 9) G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, and C. F. Quate, *Europhys. Lett.* 3, 1281 (1987)
- 10) T. R. Albrecht and C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol.* A6, 271 (1988)
- 11) J. B. Pethica, *Phys. Rev. Lett.* 57, 3235 (1986)
- 12) G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* 56, 2100 (1990)
- 13) E. Meyer, H. Heinzelmann, D. Brodbeck, G. Overney, R. Overney, L. Howald, H. Hug, T. Jung, H.-R. Hidber, and H.-J. Guntherodt, *J. Vac. Sci. Technol.* B9, 1329 (1991)
- 14) F. Ohnesorge and Binnig, *Science*, 260, 1451 (1993)
- 15) V. Baranauskas, M. Fukui, C. R. Rodrigues and N. Parizotto, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1567 (1992)
- 16) A. J. Steckl, S. A. Morgen, M. W. Roth and J. P. Li, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1495 (1992)
- 17) N. Masaki, K. Machida, H. Kado, K. Yokoyama, and T. Tohda, *Chem. Pharm. Bull.* 39, 1899 (1991)
- 18) S. A. Chalmers, A. C. Gossard, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, B. Drake, and P. K. Hansma, *Appl. Phys. Lett.* 55, 2491 (1989)
- 19) 津田展宏, 山田啓文, 単学伝, 佐藤秀寿, 加道博行, 打田忠, 精密工学会誌, 57, 1615 (1991)
- 20) O. Wolter, Th. Bayer and J. Greschner, *J. Vac. Sci. Technol.* B9, 1353 (1991)
- 21) Y. Akama, E. Nishimura, A. Sakai, and H. Murakami, *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 429 (1990)
- 22) H. Kado, K. Yokoyama, and T. Tohda, *Ultramicroscopy*, 42-44, 1659 (1992)
- 23) M. Kitano, T. Hamabe, S. Maeda and T. Okabe, *J. Crystal Growth*, 102, 965 (1990)
- 24) M. Kitano, T. Hamabe, S. Maeda and T. Okabe, *J. Crystal Growth*, 108, 277 (1991)
- 25) H. Kado, K. Yokoyama, and T. Tohda, *Rev. Sci. Instrum.* 63, 3330 (1992)