

－走査型プローブ顕微鏡の原理と応用－ SPMで何ができるのか？SPMの上手な使い方

*Powerful Tool for Nanometer-Scale Observation
and Measurement of Surface*

分子科学研究所 機器センター
中本 圭一

走査型プローブ顕微鏡の概要

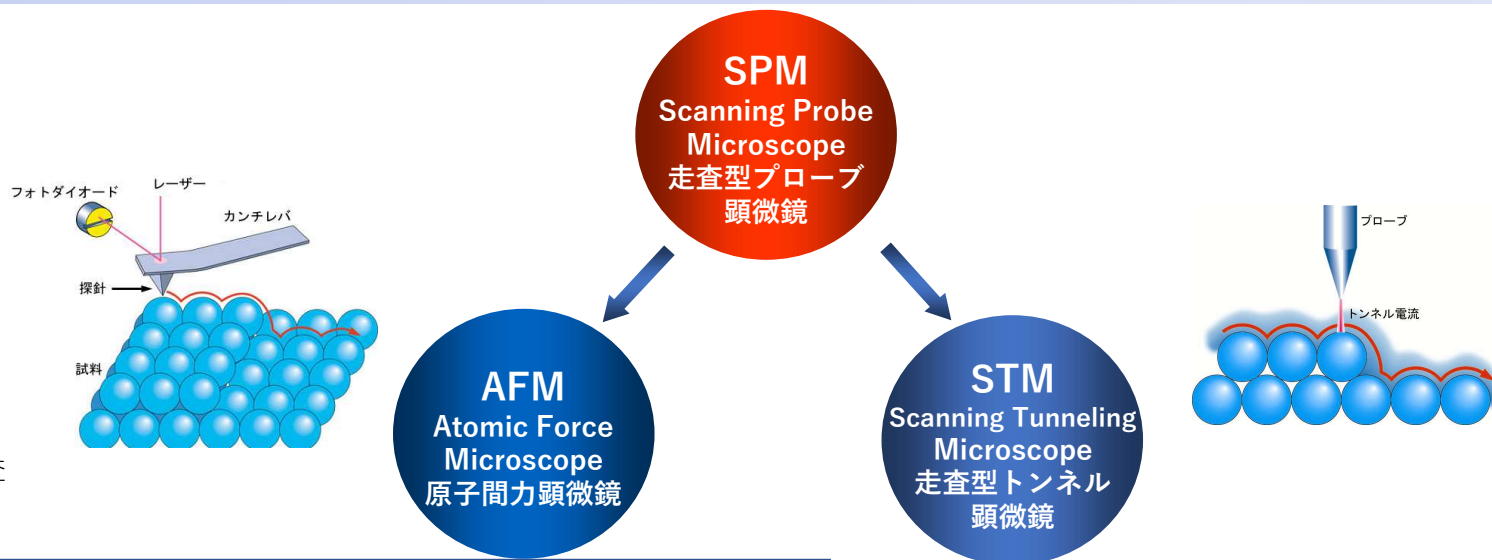
SPMとは？

Scanning Probe Microscopyの略

プローブ（探針）を用いた顕微鏡の総称

AFM: 探針と試料間に作用する力を一定にして探針を走査

STM: 探針と試料間に流れるトンネル電流を一定にして探針を走査

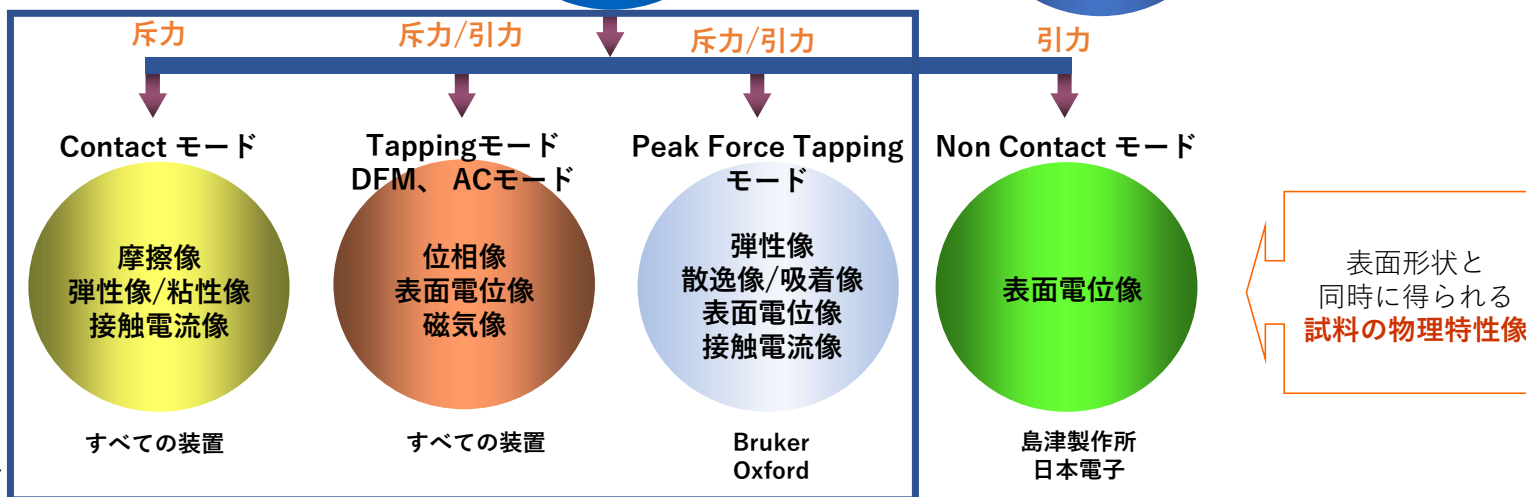


探針と試料との間に働く力によって

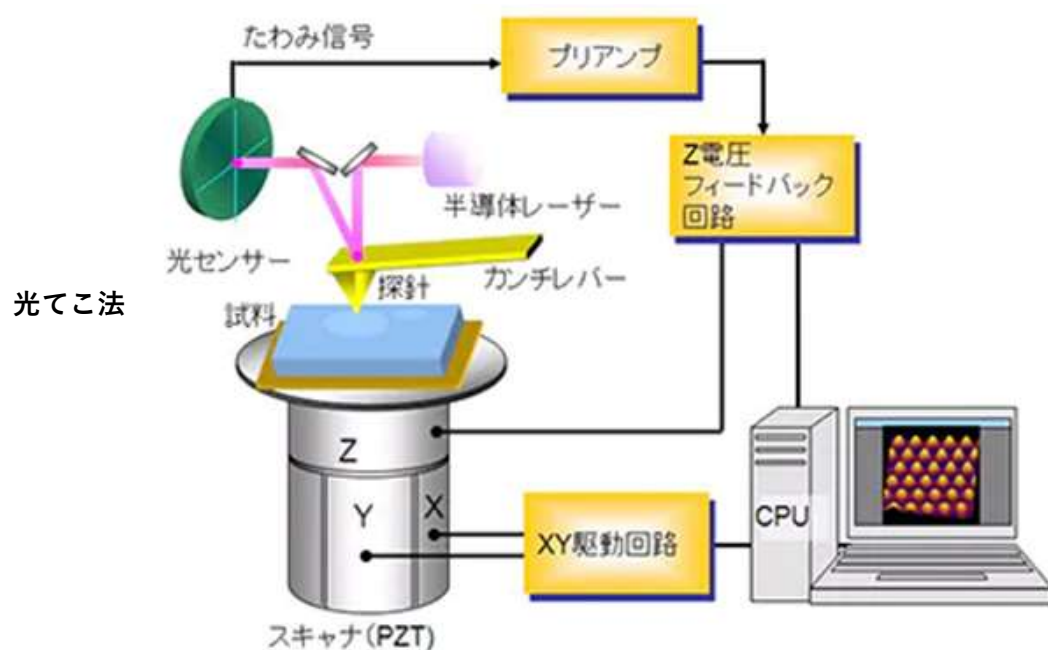
Contact
Tapping
Peak Force Tapping
Non Contact

のフィードバックモードに区別される

本日の内容

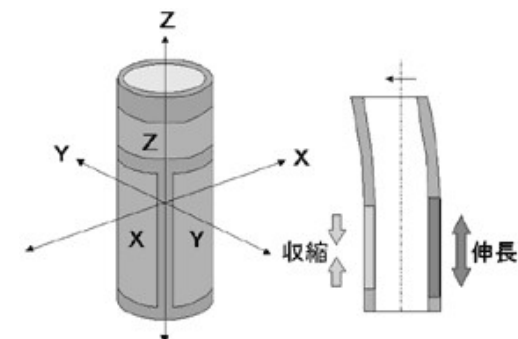


AFM装置の原理図



ピエゾスキャナー

圧電セラミックスを使用したチューブ型スキャナがほとんどの装置で使用されている。



試料のXY方向の走査と、試料-探針間の距離Zを駆動する。

セラミックスなので、衝撃を与えると破損する恐れがある。落としたり、ぶついたりしないように注意が必要。

日立ハイテクサイエンスホームページより

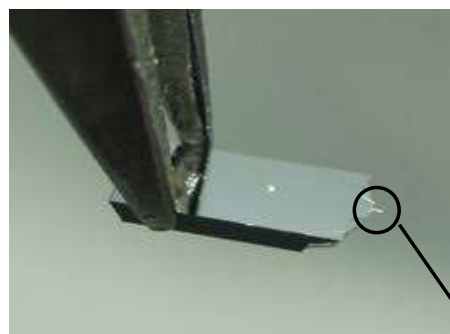
AFMで使用されるカンチレバー



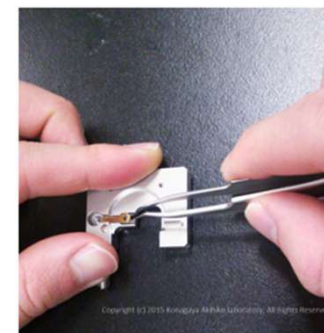
市販されているカンチレバー
50本入りゲルパッケージ

測定モードによって装置メーカーが
推奨しているカンチレバを選択する。

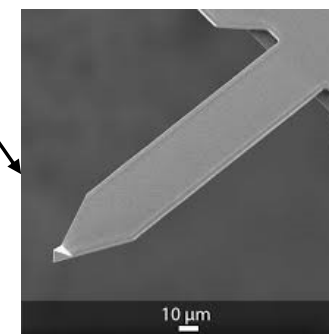
適当なカンチレバがわからない場合は
NanoAndMoreジャパン <https://www.nanoandmore.jp/>
に相談するとよい。



ピンセットにより取り出し



カンチレバホルダへの取り付け

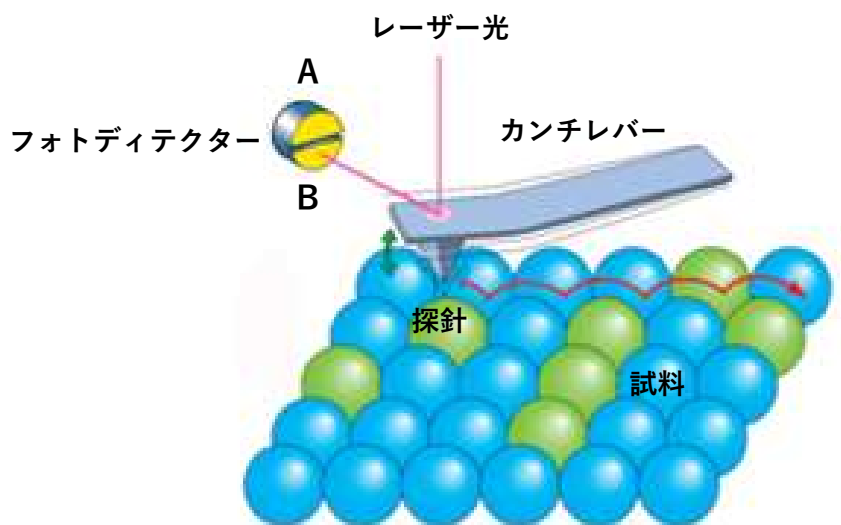


カンチレバSEM写真

Contactモード動作原理

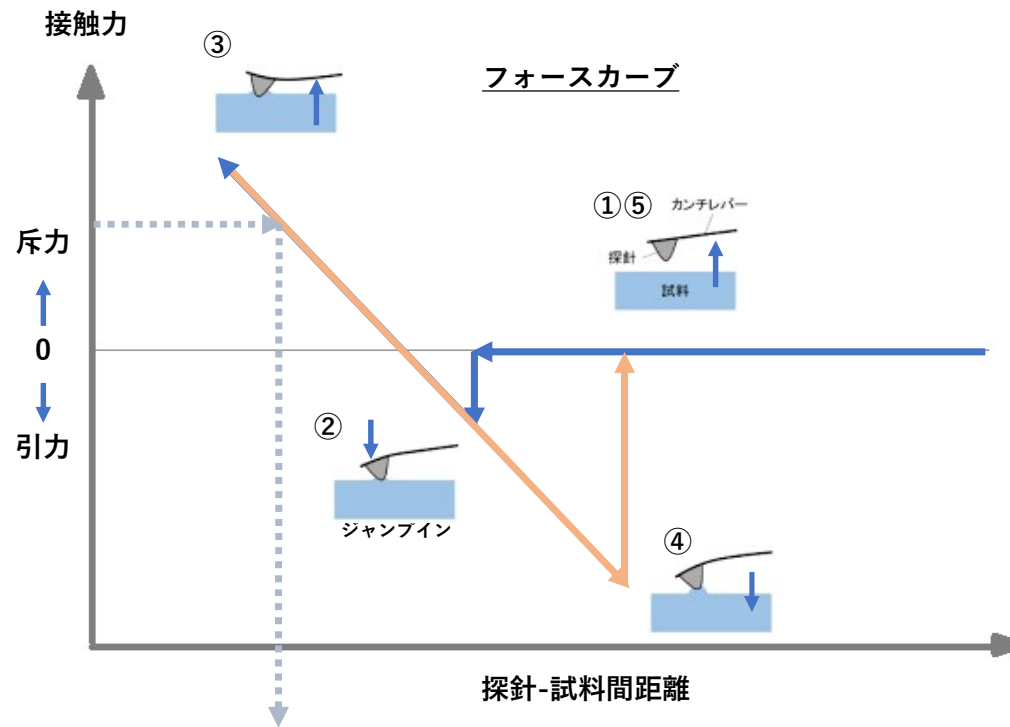


摩擦像、粘弾性、接触電流測定時に使用される。



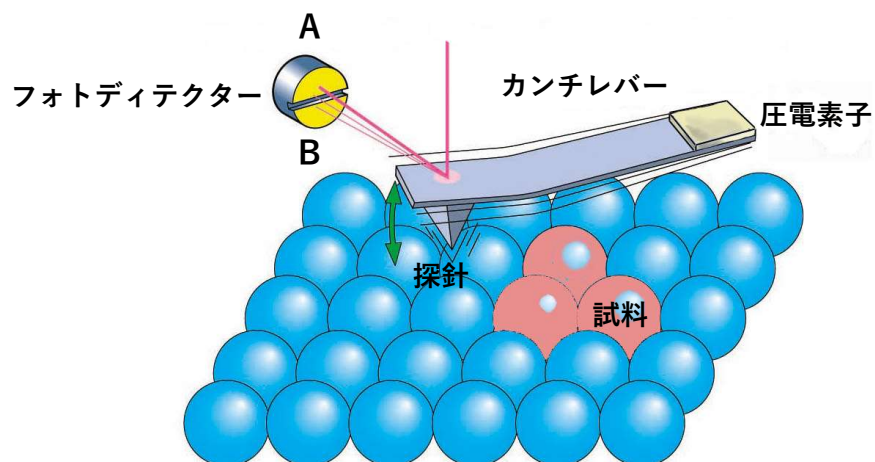
光てこ法

A-B: カンチレバの傾きを検出→探針と試料との接触力

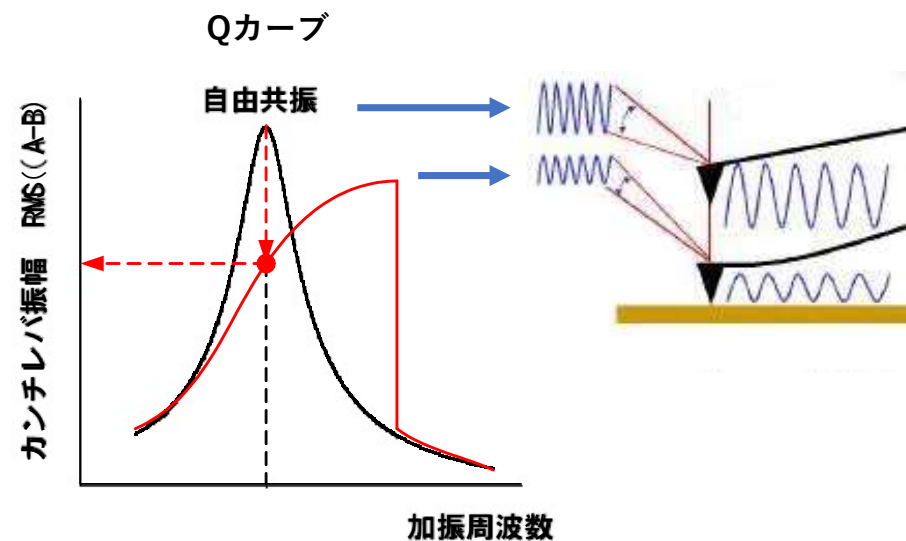


試料探針間に働く 斥力が一定となるように 試料表面を走査する。

Tappingモード動作原理 → 広く表面形状像の観察、位相像、KFM、MFM等に使される
DFM, ACモード



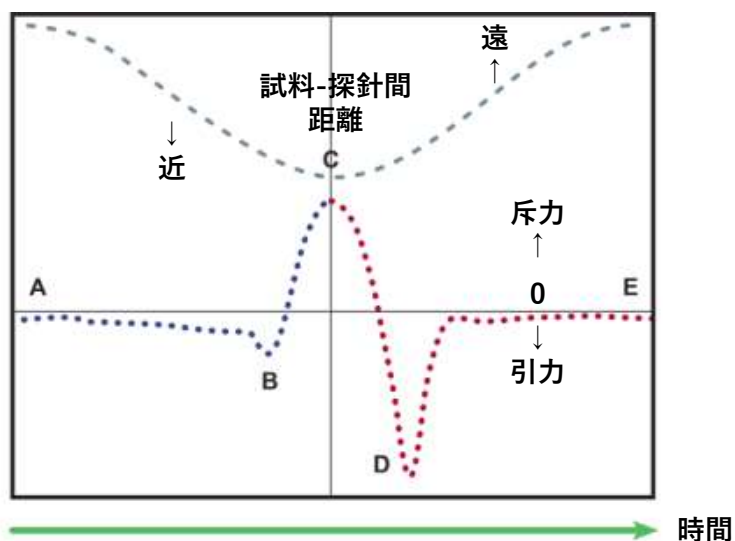
カンチレバを圧電素子で共振周波数で振動させると、A-Bの振幅が最大となる。



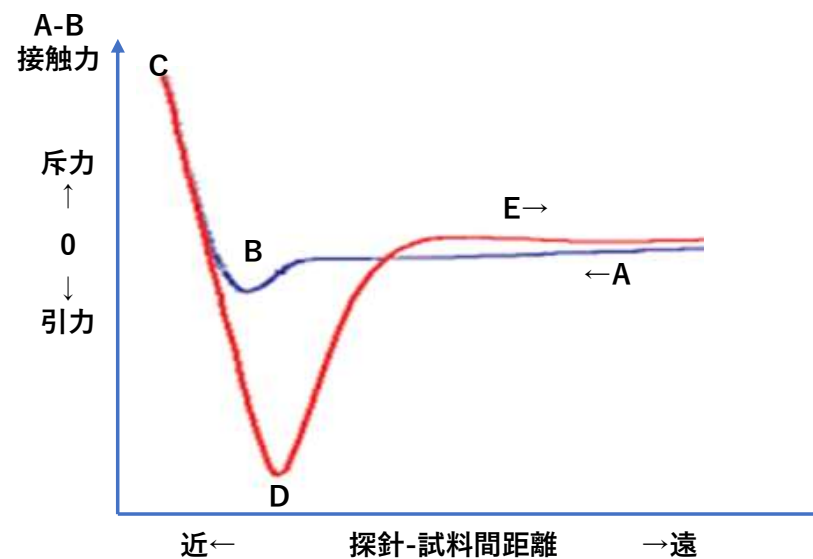
カンチレバが試料表面をタッピングするようになると、カンチレバの振幅が減少する。
この振幅が一定となるように試料表面を走査する。

Peak Force Tapping の原理 →

広く表面形状像の観察、弾性像、KFM等に使用される
Bruker、Oxford社のSPMに搭載



Peak Force Tapping フォースカーブ



フォースカーブを取りながら走査を行う。
※フォースカーブの取り込みは、**カンチレバの共振周波数**ではない。2kHz<

Cの時の斥力 (Peak Force) が一定となるように試料表面を走査する。

Brukerホームページより

AFMの利点

1. 大気・真空・液体中 測定環境を選ばない
2. 蒸着のような試料処理を必要としない
3. 高分解能（高さ方向の分解能が特に高い）
水平方向 0.1nm 高さ方向 0.02nm
4. 試料表面の摩擦、粘弾性、磁性、表面電位、導電性等
の物理特性マッピングが可能

表面形状

物性測定

AFMの欠点

1. 低倍率での観察に時間がかかる（最大で $100 \times 100 \mu\text{m}$ 程度）
2. 表面の凹凸が大ききなものは観察しにくい（最大で数 μm 程度）走査サイズの10%以下
3. 元素分析はできない（化学特性）

Point



目安として、タングステンSEMで表面形状の観察が難しい試料からAFMが有効。

走査型プローブ顕微鏡による 表面形状観察

走査型プローブ顕微鏡を上手に使用するために

観察前に確認すべきこと

どこを観察するのか？

Point ☞ 光学顕微鏡であらかじめあたりをつける。
SEMはチャージアップや汚染が起こるためなるべく使用しない。

どんな測定がしたいのか？

表面形状像のみ？弾性、KFM等→専用のカンチレバを装着。
最初は表面形状をTapping、Peak Force Tappingモードを用いて観察。

どのくらいの視野サイズで？

Point ☞ 迷った場合は、 $2\mu\text{m}$ □、 $5\mu\text{m}$ □で走査 1Hz程度の走査速度。
最初は画素数を 512×256 のように設定できれば、時間の節約になる。

どのような構造が予想されるのか？

アーティファクトに気づくため重要。



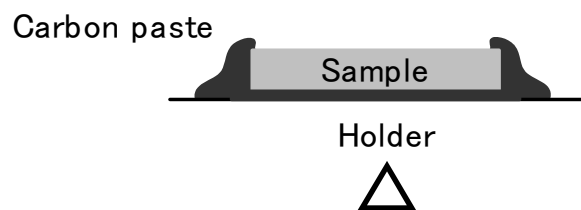
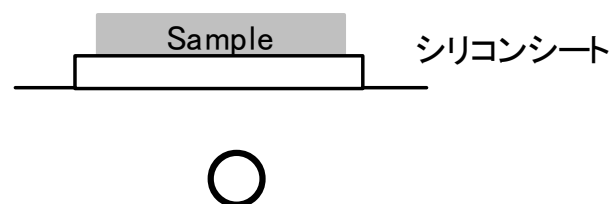
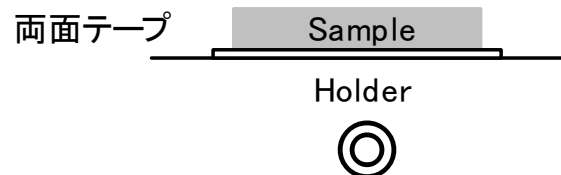
走査型プローブ顕微鏡を上手に使用するために

試料の取り付けは大丈夫か？ ※試料台に固定せずに載せるだけでは試料が動く場合がある。

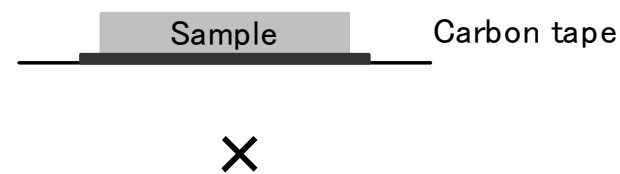
試料走査方式のAFMは、試料ホルダに試料を固定した方が良い。



試料ホルダ



1日以上乾燥させてから観察する

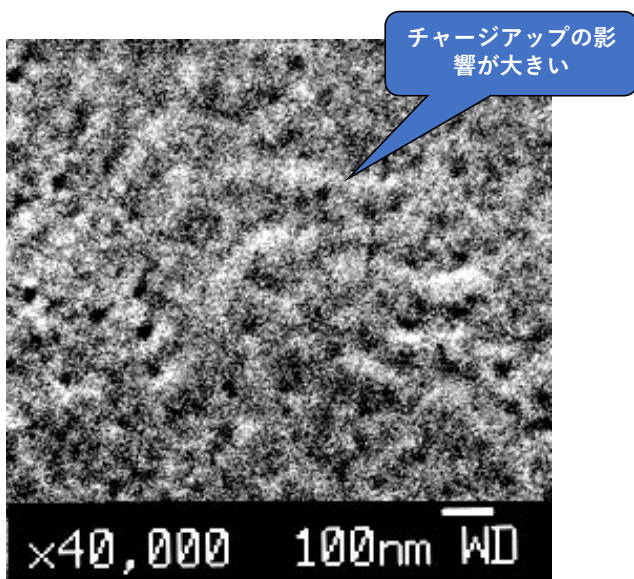


SEM用カーボン両面テープ



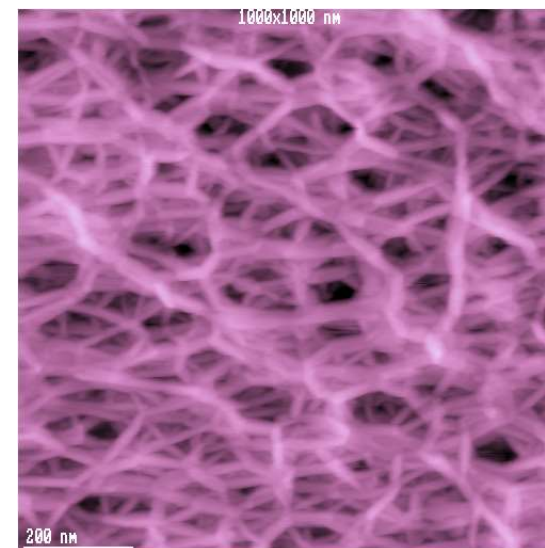
ドリフトが大きいため、最近では使用されない

ポリプロピレンシート観察例



FE-SEM無蒸着観察像

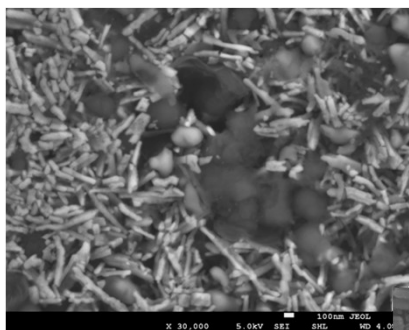
FE-SEMの低真空モードを用いて、チャージアップを低減させて観察しても難しい。



AFMコンタクトモード大気中観察像

AFMでは、未処理、大気中で簡単に高分解能観察が行える。

フロッピーディスク観察例

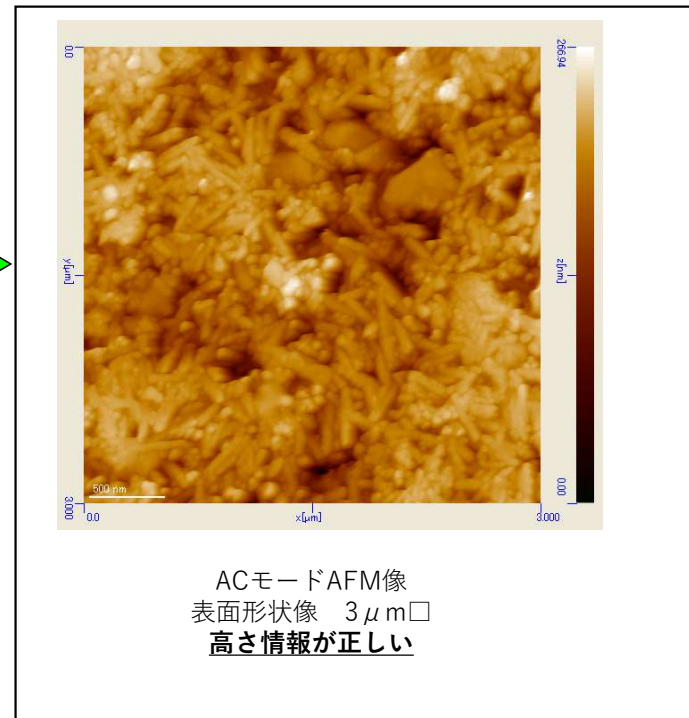


FE-SEM観察例

チャージアップを防ぐために
様々な手法が考案されている
検出器の違いによる見え方の違い
色々見えるが... 解釈は?



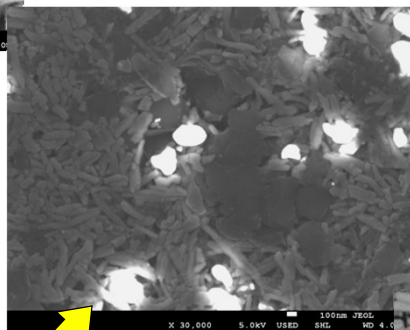
SEMではバインダー部が低く見えている



ACモードAFM像
表面形状像 3μm□
高さ情報が正しい

二次電子検出器

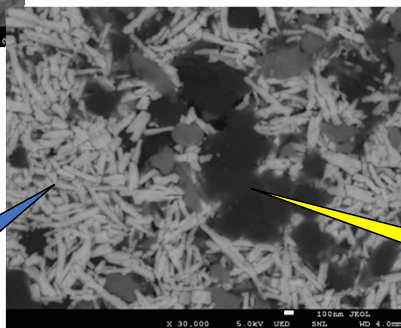
加速電圧：5 kV
倍率：x30,000
(3画面同時観察)



上方二次電子検出器



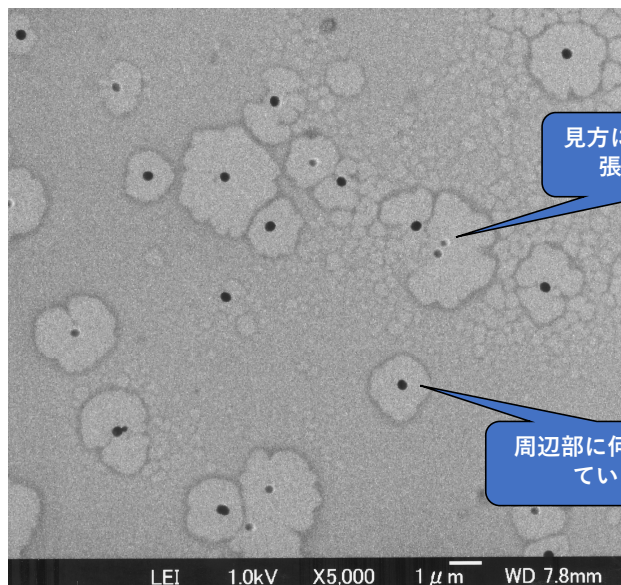
磁性粒子



上方検出器
(高角度反射電子)

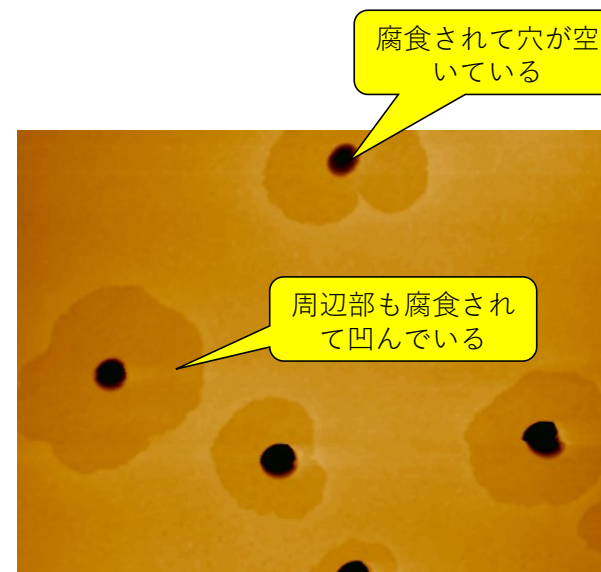
バインダー
電子放出効率低

ハロゲンランプ石英ガラス腐食状態の観察例



FE-SEM無蒸着観察像

FE-SEMでの観察では、同一視野での長時間観察は、チャージアップのため困難であった。



AFM ACモード大気中観察像

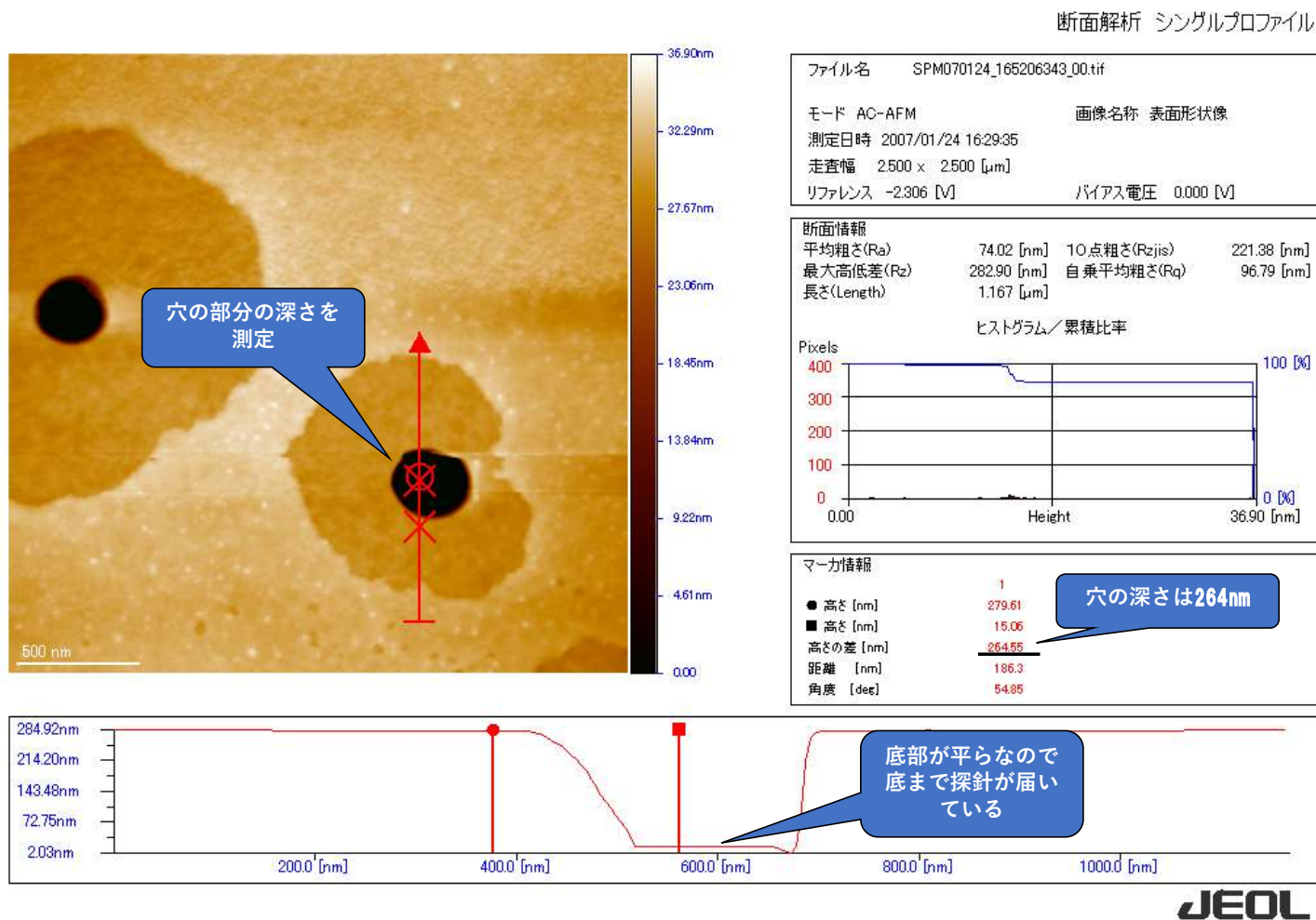
SPMの表面形状像では、高さが高いところが明るく表示される。



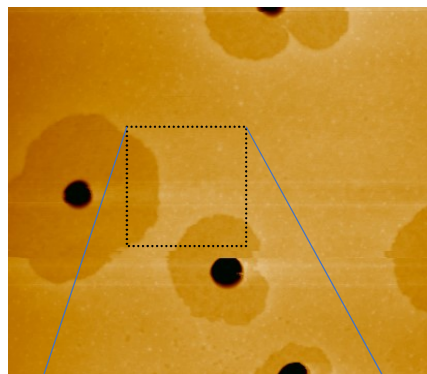
画像取り込み後数値的に解析が可能

高さ情報を得る

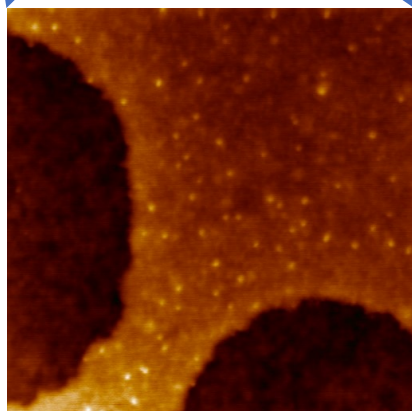
ラインプロファイル機能は、ソフトには必ず搭載されており、試料の高さ情報を得られる重要な機能。



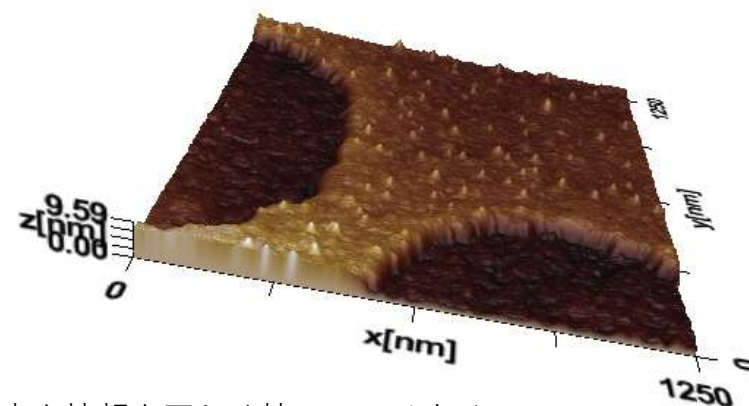
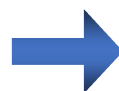
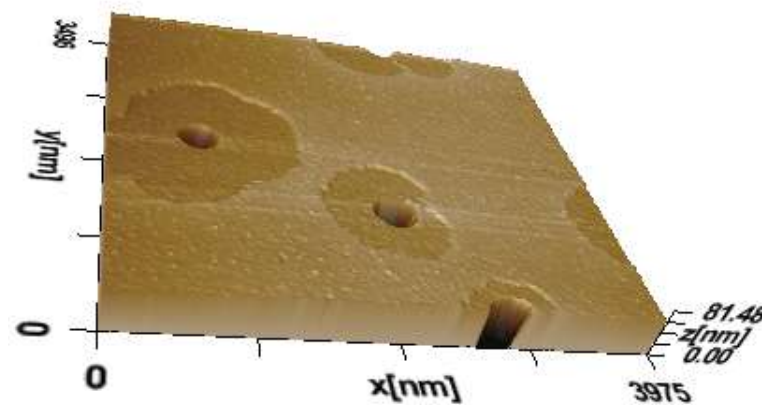
3次元表示でさらにわかりやすく



拡大



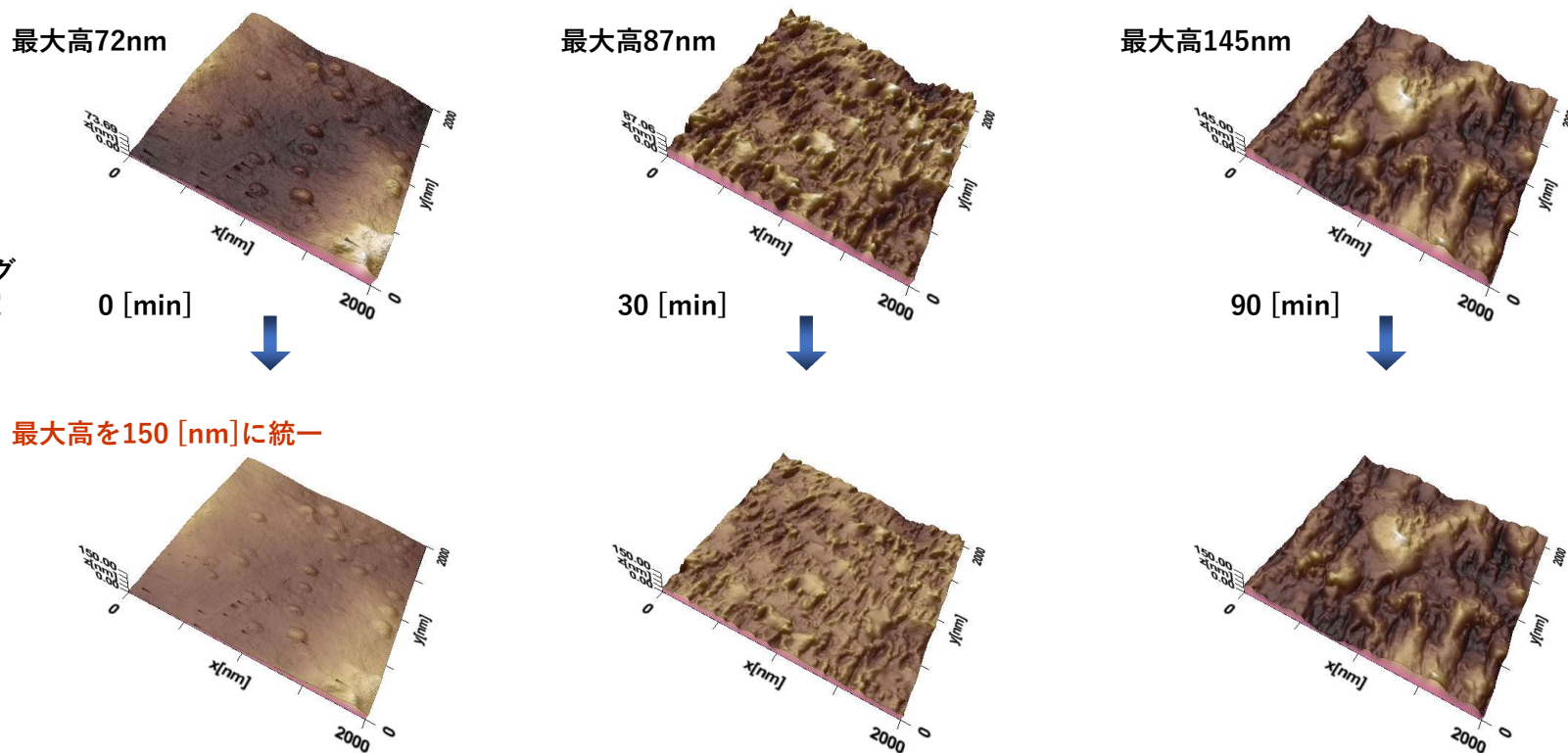
取り込み2次元画像



SPMは高さ情報を正しく持っているため
3次元表示が可能

3次元表示で複数画像を比較する場合は高さを統一する

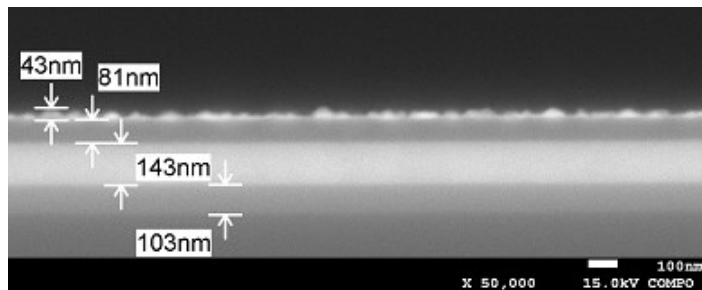
取り込まれた画像は、正規化(最もコントラストがつくように)されるので、比較時には高さを合わせる。



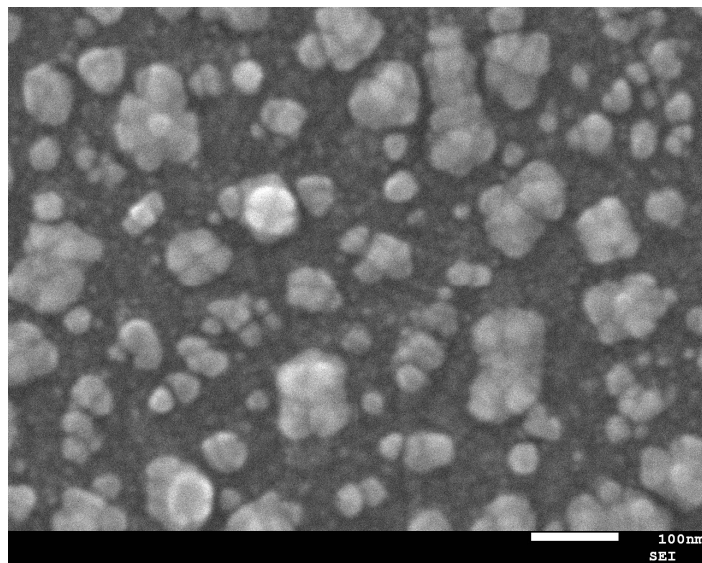
Point
☞

3次元表示で、複数の画像を比較する場合は、高さを統一させておくと、視覚的にわかりやすい。

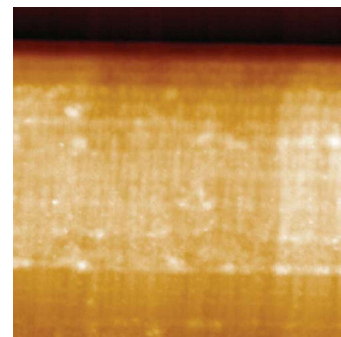
光学薄膜 観察例



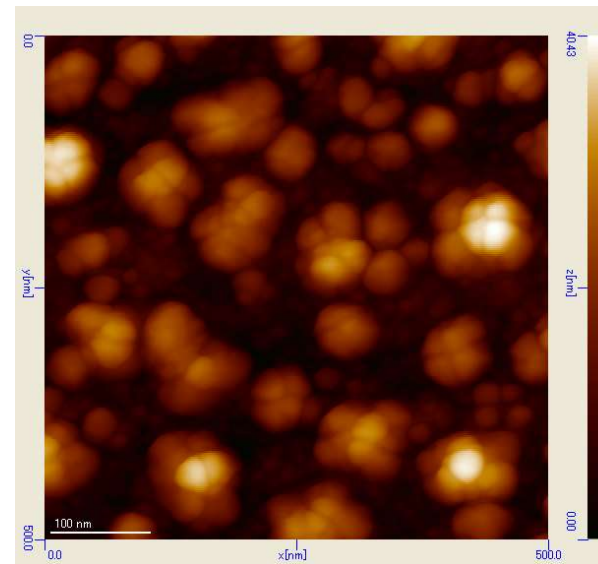
断面SEM像



表面SEM像



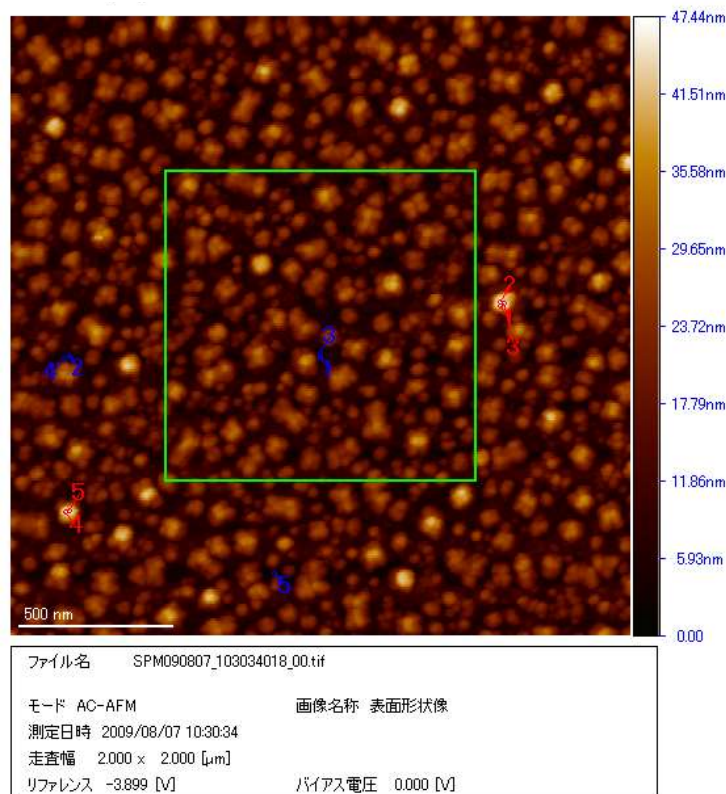
AFMでの断面形状観察は、カンチレバの位置あわせが難しく、かなりの技術が必要。TEM、SEMを用いる。
※ A-Tec, Arrowカンチレバを使用。



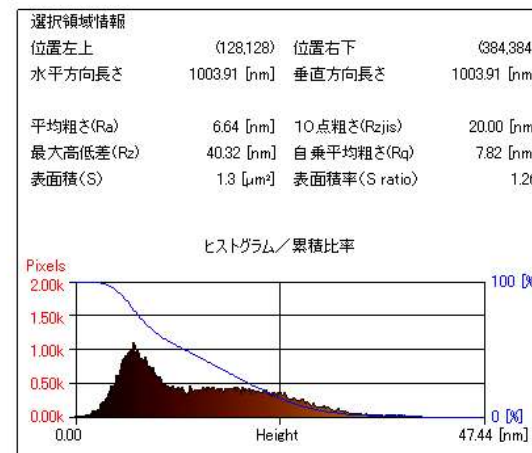
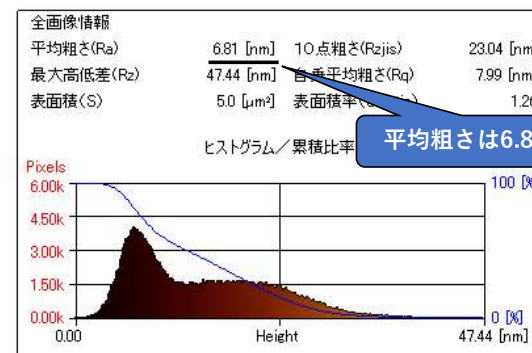
AFM ACモード
表面形状像

表面粗さで定量解析

表面粗さ解析機能も、ソフトには必ず搭載されており、試料の粗さ情報を得られる重要な機能。



表面粗さ解析

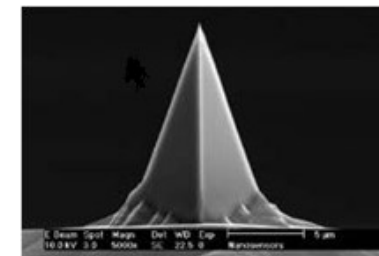
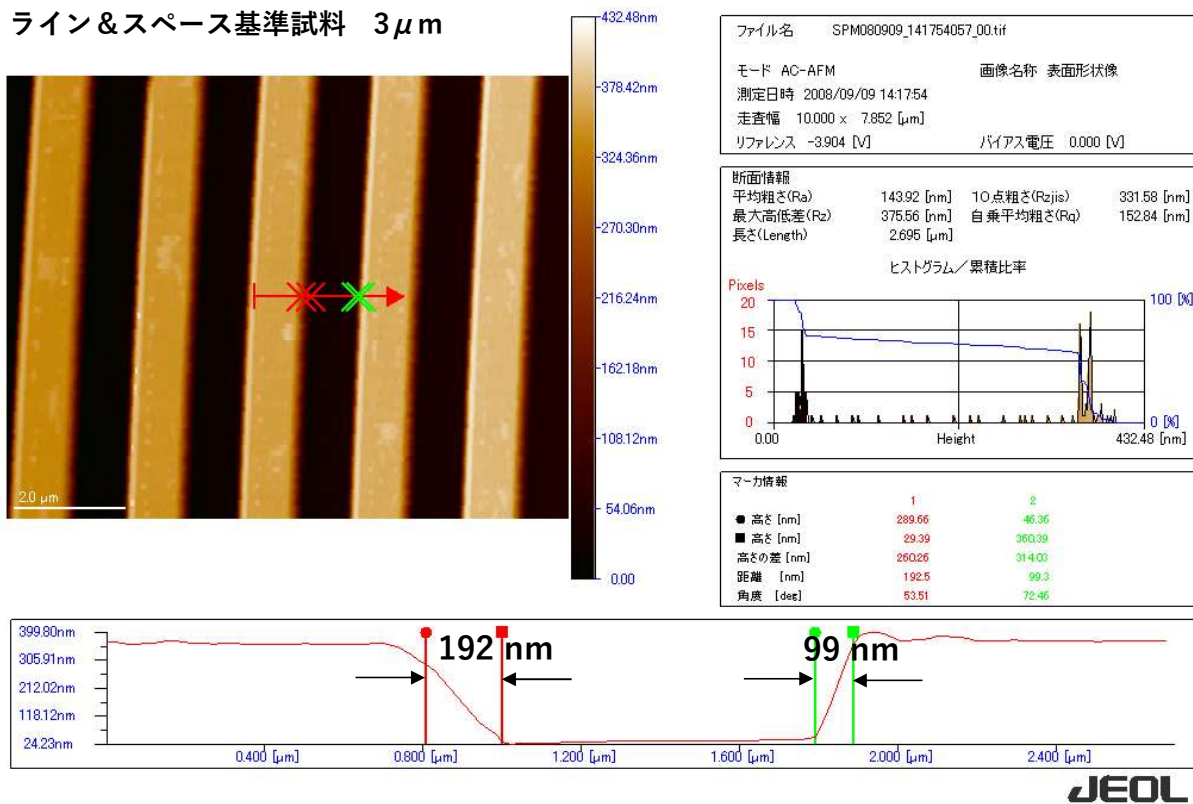


JEOL

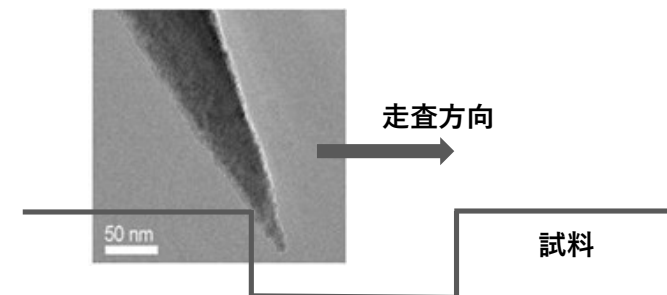
表面形状取り込み後、オフラインで解析ができる。

横方向の測長はあてになるのか？ ①

ライン&スペース基準試料 3 μ m



使用したカンチレバ
Nanosensor NCHR

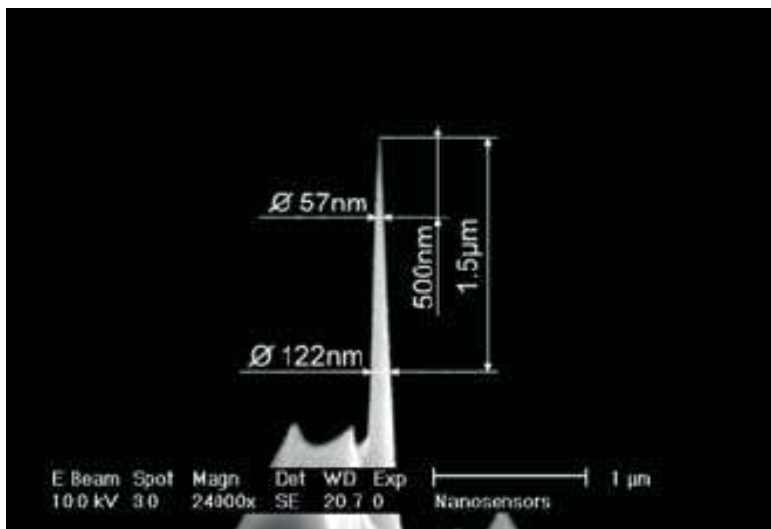


問題点

- ① カンチレバの傾きのため、左右の傾斜が違う。
- ② 側壁はカンチレバの形状を反映した形となる

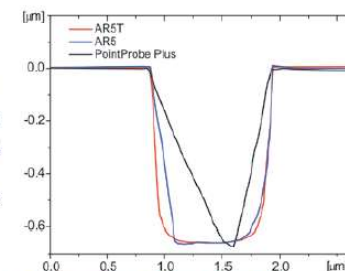
市販されている測長用のカンチレバを使用してみる

NanoSensor AR10T-NCHR

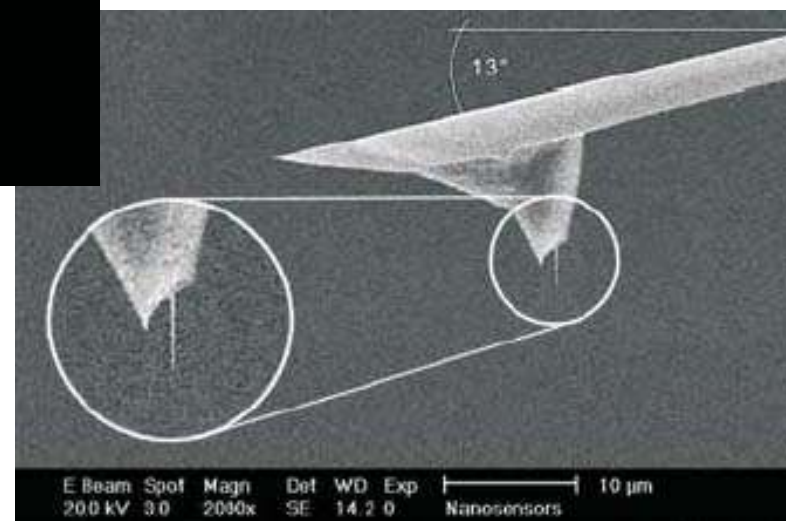


Application Example

The opposite figure is showing AFM measurements of an identical hole etched in silicon. The black line represents the measurement performed with a NANOSENSORS™ PointProbe® Plus NCH probe. The blue and red lines are representing the measurements performed with NANOSENSORS™ AR5-NCH and AR5T-NCH probes respectively. Due to the larger cone angle, compared with the AR-type probes, the PointProbe® Plus NCH probe cannot reproduce the vertical sidewalls correctly. Also, the unsymmetrical scanning picture caused by the mounting of the probes to the scanner head at an angle of about 13° is visible. The AR5 probe can describe just one slope of the hole correctly. Again, it is visible that the not tilt angle compensated AR5 shows a not symmetrical image of the feature. Only the tilt compensated AR5T is able to reproduce the shape of the feature correctly.

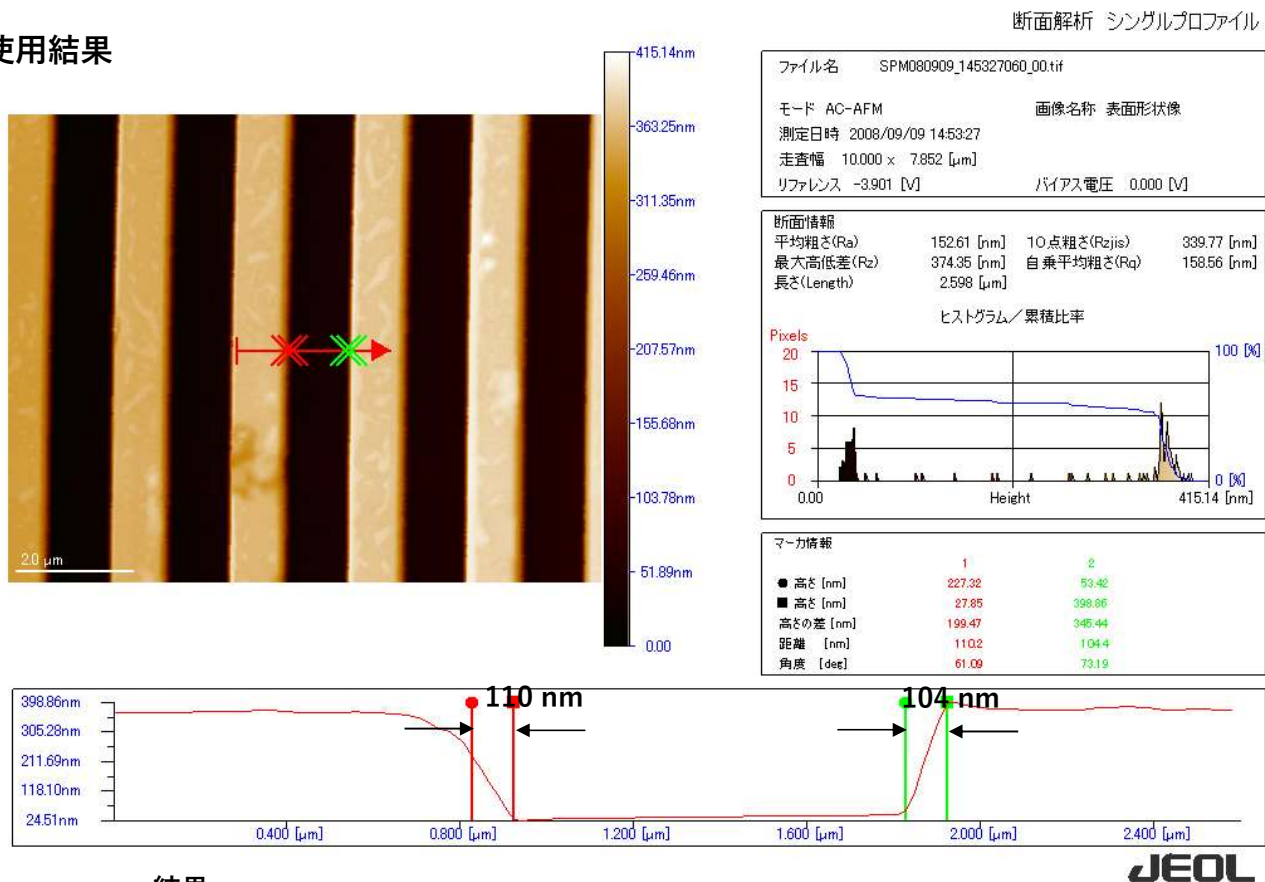


AFM measurements of an identical feature with NANOSENSORS™ PointProbe® Plus, AR5 and AR5T probes.



NanoAndMore Webより
<https://www.nanoandmore.jp/AFM-Probe-AR10T-NCHR>

測長用のカンチレバ使用結果

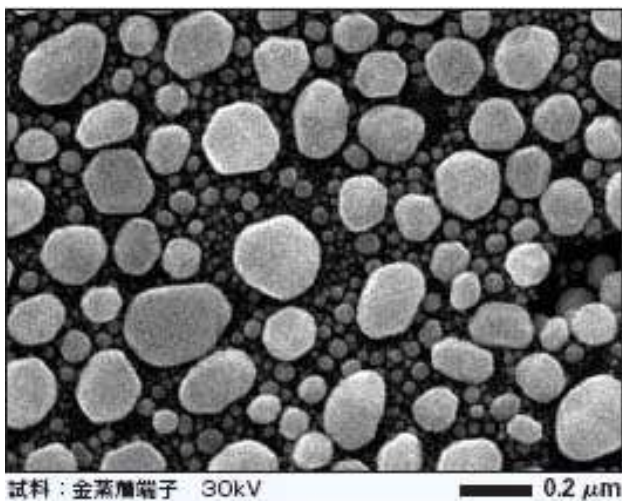


結果

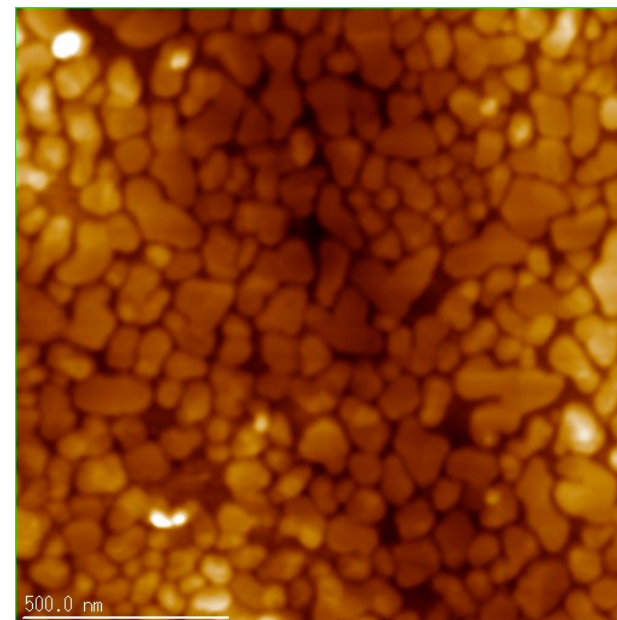
- ① 走査方向にもよるが左右の非対称性は完全には取り切れていない
- ② 側壁の形状は、改善はされているがカンチレバの形状は反映される

横方向の測長はあてになるのか？ ②

カーボン基板上金蒸着粒子観察例



SEM 2次電子観察像



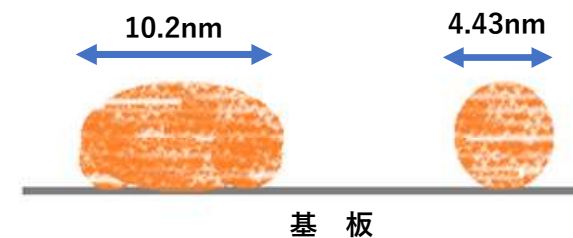
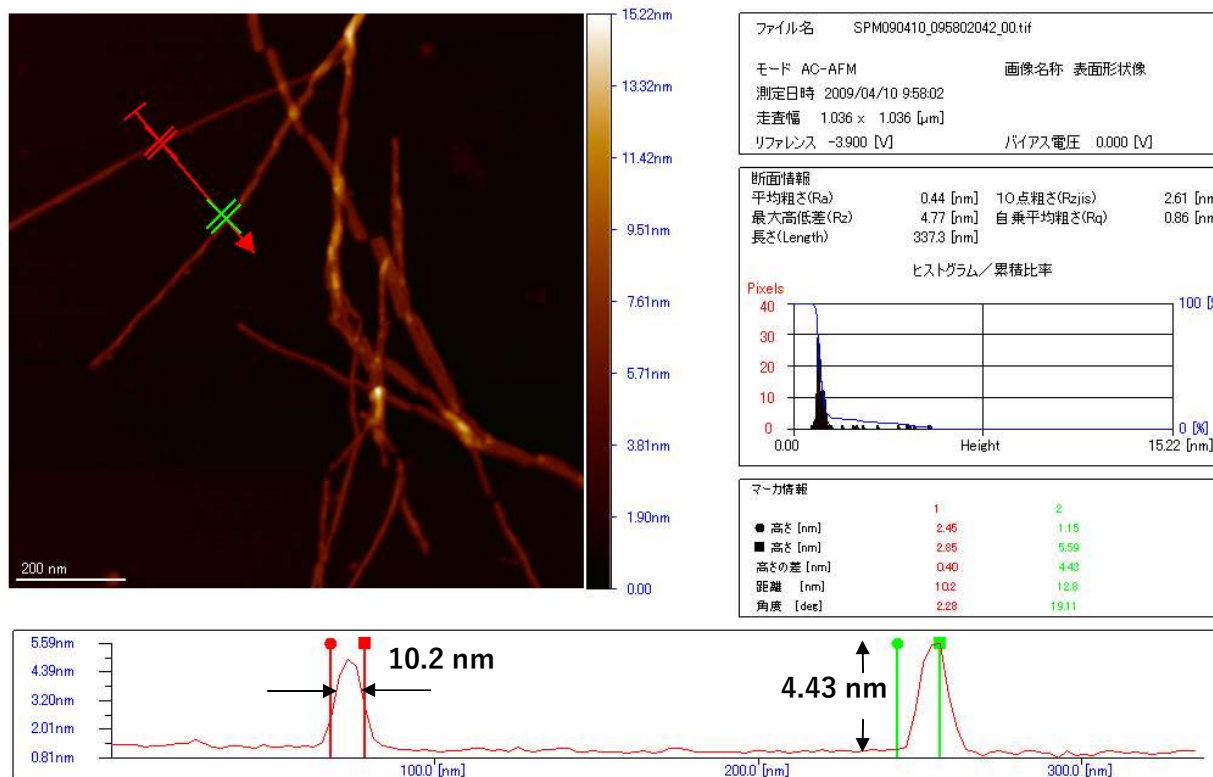
AFM コンタクトモード表面形状像

問題点

- ① 大粒子間の小粒子は観察されていない。
- ② 粒子径が大きく観察されている。

横方向の測長はあてになるのか？ ③

断面解析 シングルプロファイル



Point AFMの横方向の測長は、カンチレバの形状を考慮する必要がある。

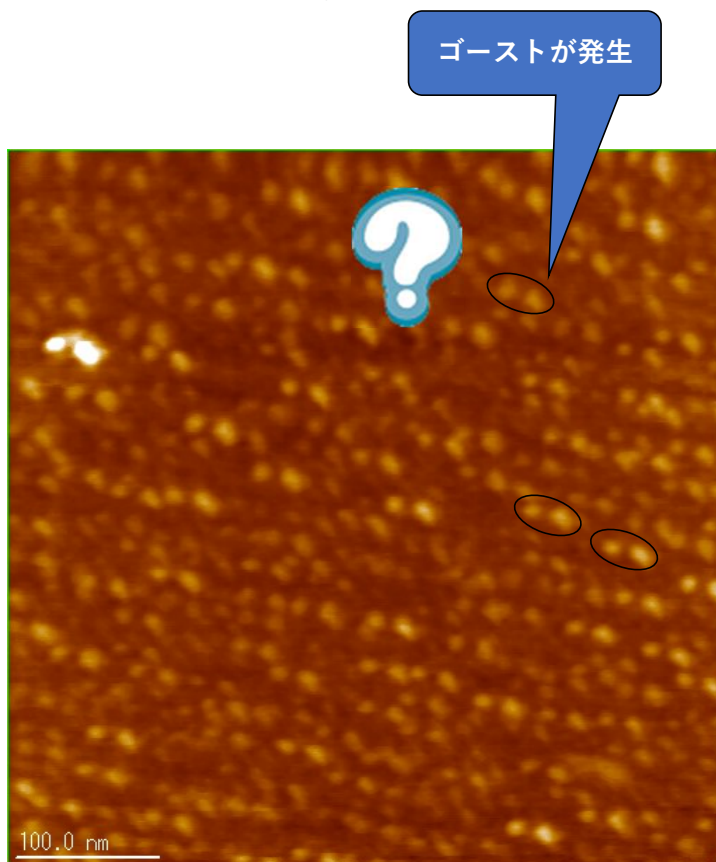
マイカ上に展開したアミロイドβ繊維表面形状観察例



問題点

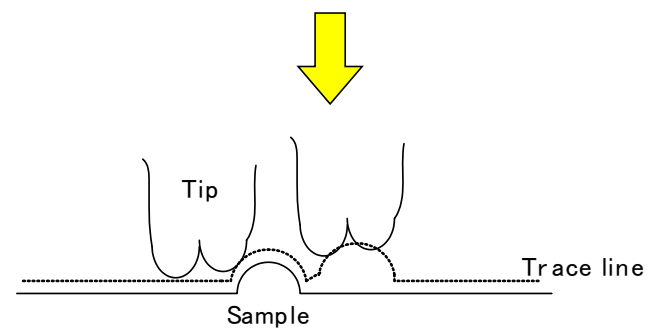
- ① 繊維高さ4.43 [nm]に対して横方向は半値幅で10.2 [nm]となっている

探針の劣化によるアーティファクト ①



現象

- ・観察像の全面にゴーストが現れる。
- ・左右だけでなく、上下に現れることもある。



原因

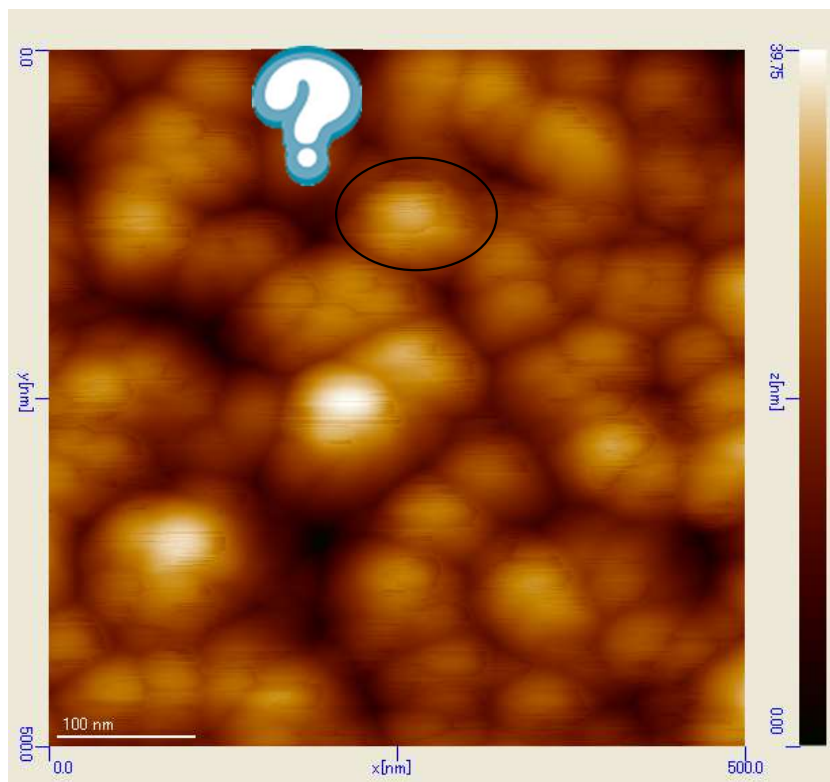
カンチレバ探針の先端にいくつかの突起が生じている。(マルチチップ)



対処方法

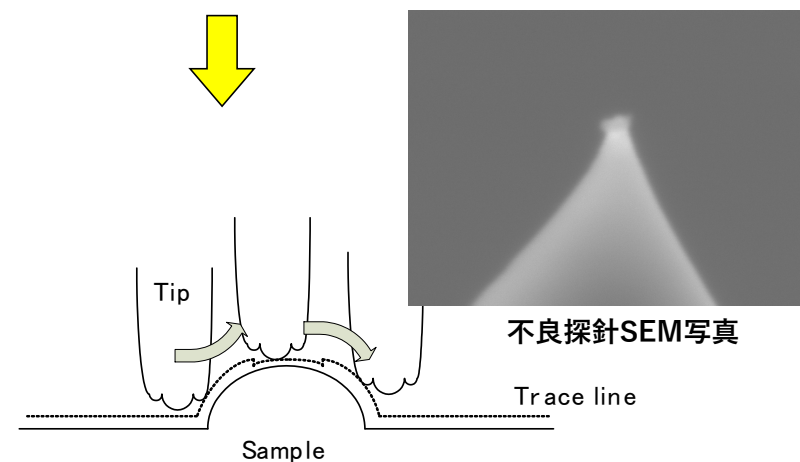
カンチレバを交換する。

探針の劣化によるアーティファクト ②



現象

- ・粒子の上側が殻を剥いたような画像が出る。



原因

カンチレバの先端が上のような形状になっている。

対処方法

カンチレバを交換する

カンチレバの交換のタイミングについて


カンチレバは、消耗品であり、使用時間では交換時期を示せない。

交換のタイミングは？

- 前述のようなアーティファクトが現れたとき。
- 試料を交換したとき。
- 液中観察、加熱、冷却測定（特殊環境下での測定）を行ったとき。

カンチレバの保管と消費期限は

- 通常に保管すれば問題ないが、デシケーターがあればなお良い。

Point  ○ 購入から1年以内で使用するのが良い。

AFMによる表面形状観察のまとめ

- 走査型プローブ顕微鏡について分類、動作原理について概要を説明した。
- 表面形状観察では、簡便なためTappingモードやPeak Force Tappingが良く使用されている。
- AFMを用いた表面形状観察例についてSEM像との対比を行いながら紹介を行った。
- 取り込まれた表面形状観察結果に対して次の解析が良く行われている。

| | |
|-------|------------------------------------|
| 断面解析 | ラインプロファイル解析 試料の高さの解析 |
| 粗さ解析 | 試料粗さの数値計測ができる |
| 三次元表示 | 直感的に表面形状を理解しやすい 比較の場合は、高さの統一が重要 |

- 表面形状の解釈では、横方向およびアーティファクトに注意が必要。

走査型プローブ顕微鏡による 表面物性観察

測定モードと得られる像

| 得られる像 | 測定モード | フィードバックモード |
|-------------|---|---|
| 摩擦像 | FFM Friction Force Microscope | Contact |
| 接触電流像 | c-AFM Conductive AFM | Contact Peak Force Tapping |
| 弾性像/粘性像 | VE AFM Viscosity Elasticity AFM | Contact |
| 弾性像/散逸像/吸着像 | | Peak Force Tapping |
| 位相像 | | Tapping |
| 表面電位像 | KFM Kelvin Force Microscope | Tapping (Lift mode) Peak Force Tapping |
| 磁気像 | MFM Magnetic Force Microscope | Tapping (Lift mode) |

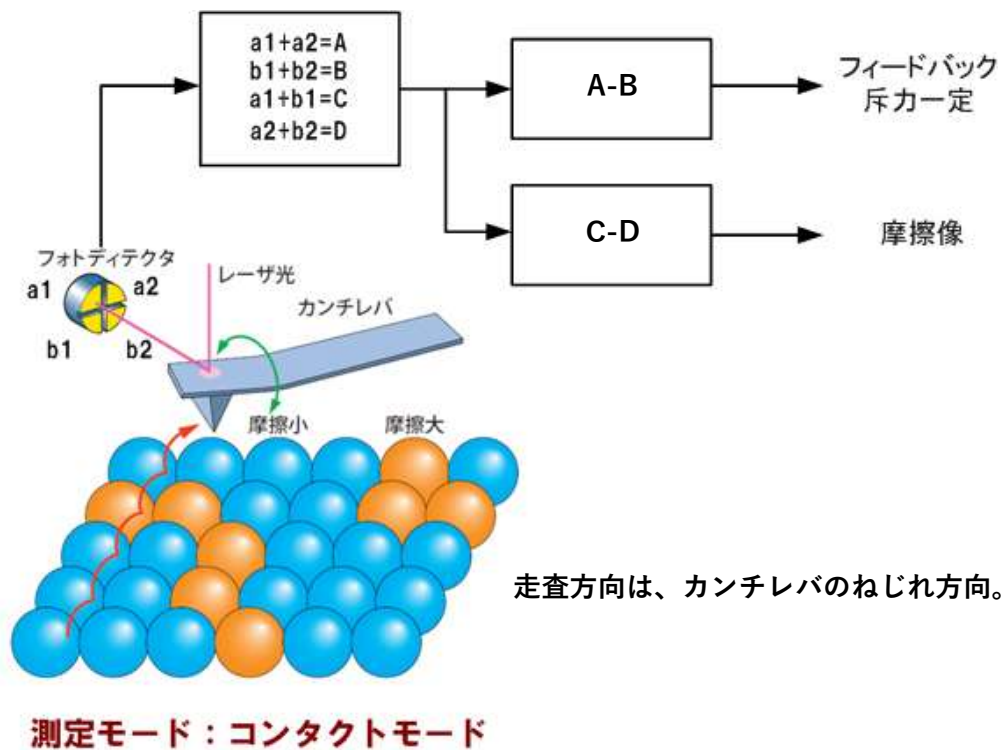
※ 表面形状像は、どのモードでも必ず得られる。

摩擦像の測定原理

Contact モード



すべての装置



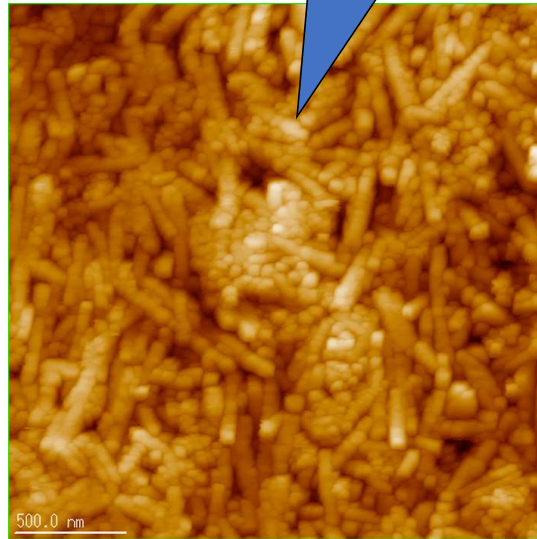
測定設定

- ① モードは、**コンタクトモード**を用いる。
- ② コンタクトモード用カンチレバで、**短冊状**のものを使用する。
- ③ カンチレバを**横方向**に走査する。
- ④ フォトディテクターの横方向の信号を摩擦像として取り込む。

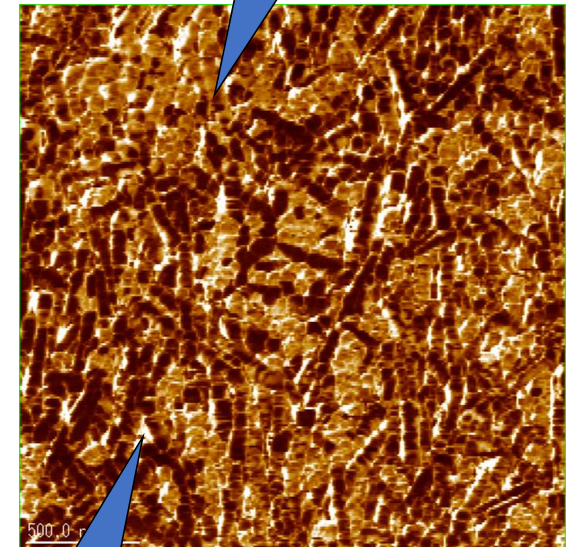
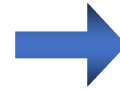
測定上の注意点

- ① **形状像が正しく得られていることを確認**する。
形状による摩擦像のアーティファクト注意。
- ② 往復で取り込める場合は、往復で取り込む。
摩擦が大きいところが装置によっては、
往復で逆に表示される場合がある。

ビデオテープ 観察例



表面形状像



摩擦像

接触電流像の測定原理 c-AFM (conductive AFM)

Contact モード

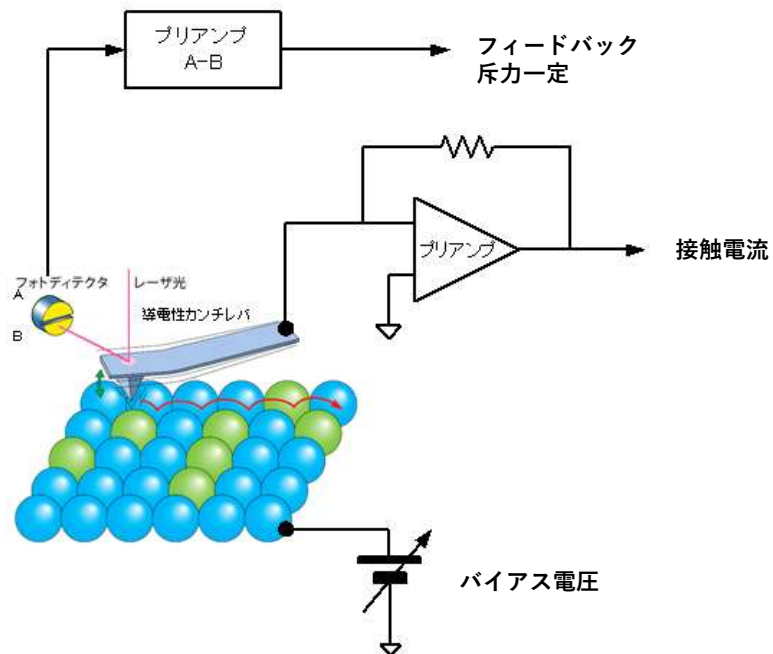


オプションの
場合あり

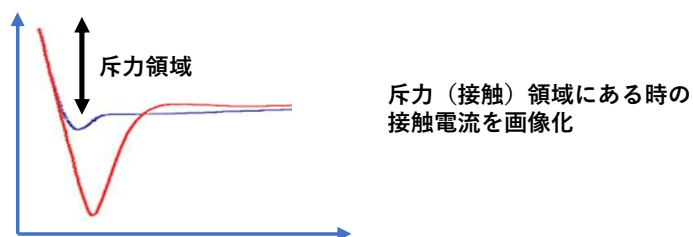
Peak Force Tapping
モード



Bruker
Oxford
オプション



Peak Force Tappingの場合



測定設定

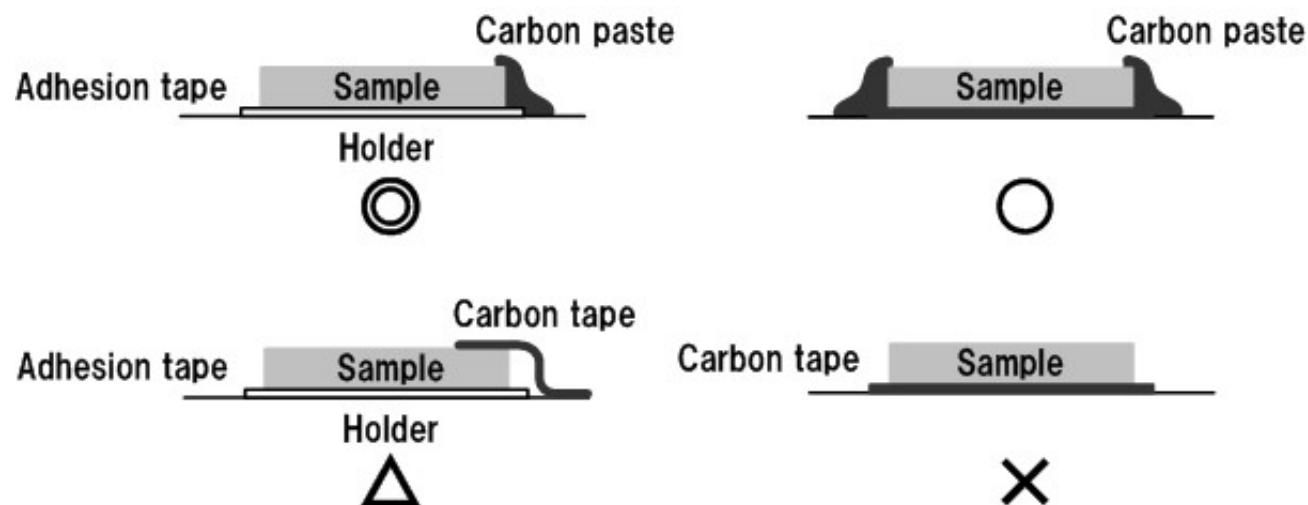
- ① モードは、**コンタクトモード**を用いる。
Peak Force Tappingモードでも測定可。
- ② **接触電流用カンチレバ**のPt, ダイヤモンド
コートカンチレバを使用する。

測定上の注意点

- ① 形状像が正しく得られていることを確認する。
- ② 試料の陽極酸化を防ぐために、**試料側を一
電圧にする**方が良い。
- ③ **カンチレバの表裏で導電性は良くないので、
カンチレバのホルダへの接触も注意。**

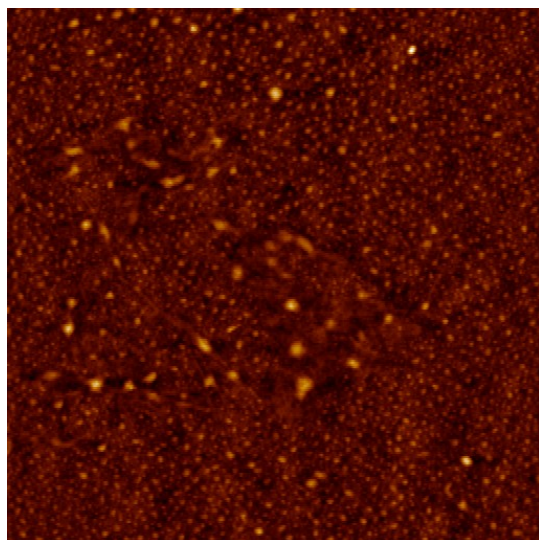
試料の取り付けは？ 接触電流c-AFM, 表面電位 KFM測定時

- ① 両面テープを用いてホルダに固定し、導通をカーボンペーストもしくは、銀ペースト等で取る。
- ② カーボンペーストもしくは、銀ペーストで固定する。完全に乾くまで1日以上乾燥させる。
- ③ 両面テープを用いてホルダに固定し、導通をカーボンテープでとる。
カーボンテープは引っ張らないようにたるませて取り付け。

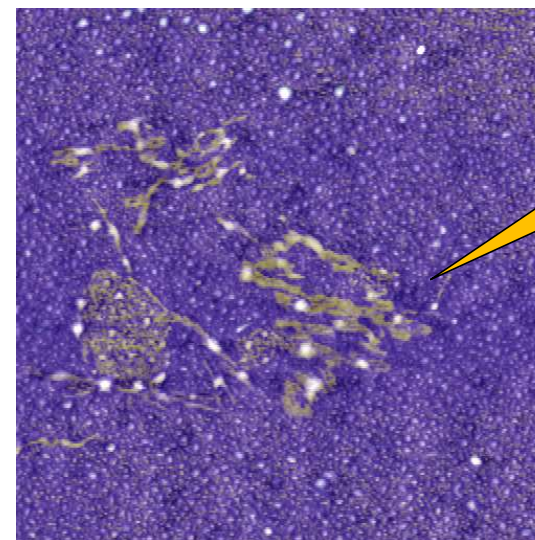


カーボンテープの取り付けに
テクニックが必要

有機ELディスプレイ用絶縁膜不良観察例



表面形状像



表面形状が乱れている
部分で絶縁不良が
発生している

表面形状+接触電流
重ね合わせ画像

粘弾性像の測定原理

Contact モード

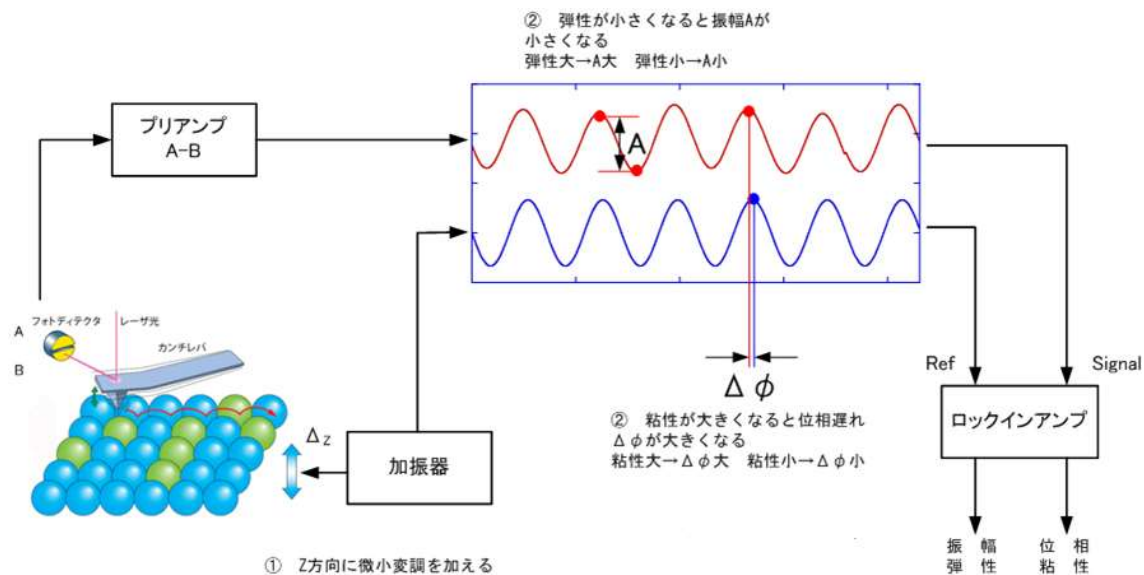
弾性像/粘性像

オプションが多い

Peak Force Tapping モード

弾性像
散逸像/吸着像

Bruker
Oxford
オプション



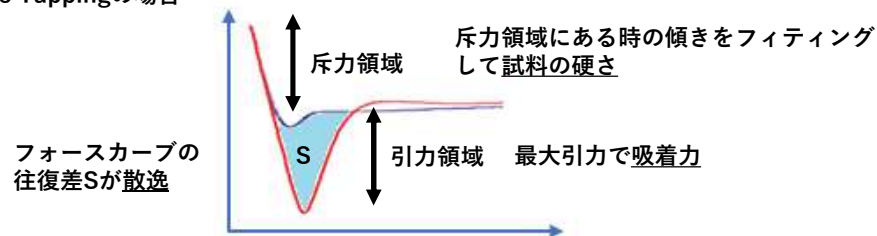
測定設定

- ① モードは、**コンタクトモード**を用いる。Peak Force Tappingモードでも測定可。
- ② 加振周波数は、数100Hz～数kHz程度。
- ③ 加振振幅は、数10nm～数100nm程度。

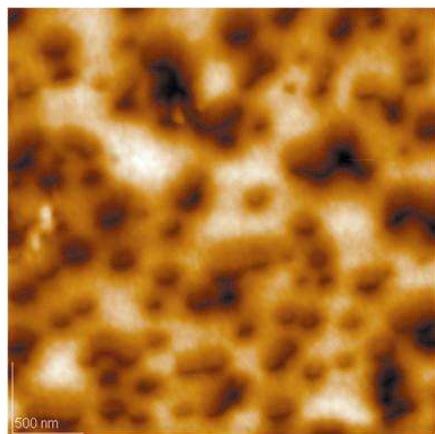
測定上の注意点

- ① 形状像が正しく得られていることを確認する。

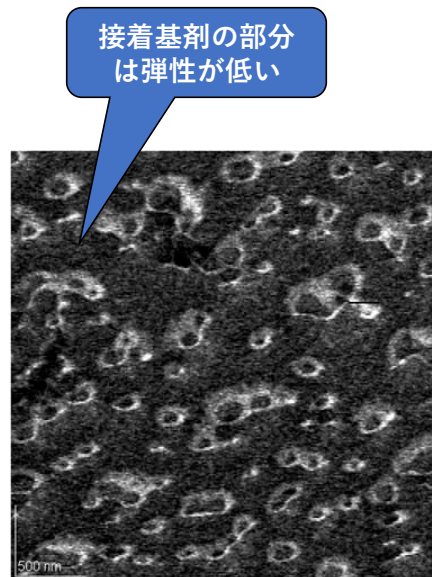
Peak Force Tappingの場合



接着剤乾燥後表面観察例



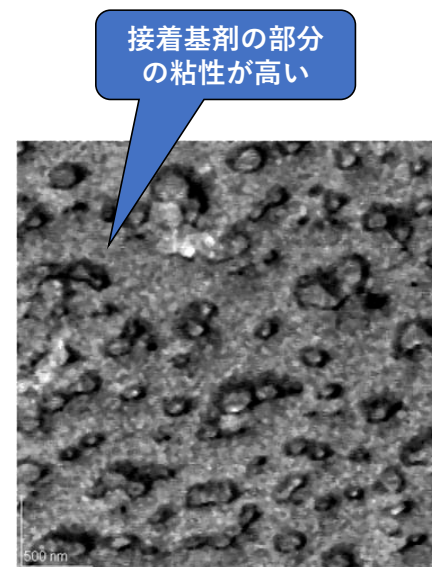
表面形状像



接着基剤の部分は弾性が低い

弾性像

明るい部分が弾性が高い



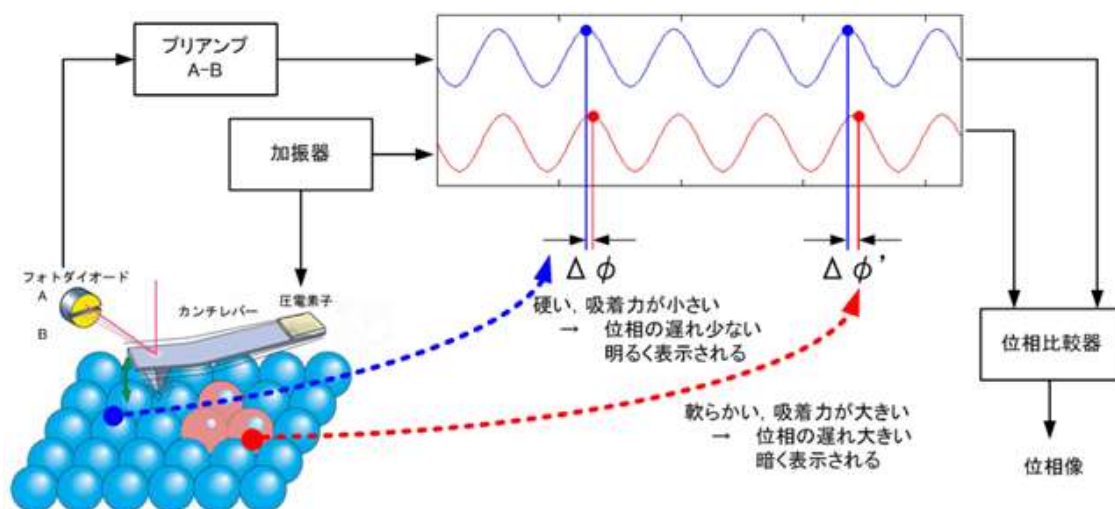
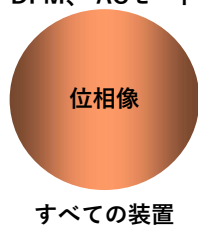
接着基剤の部分の粘性が高い

粘性像

明るい部分が粘性が高い

位相像の測定原理

Tappingモード
DFM、ACモード



測定設定

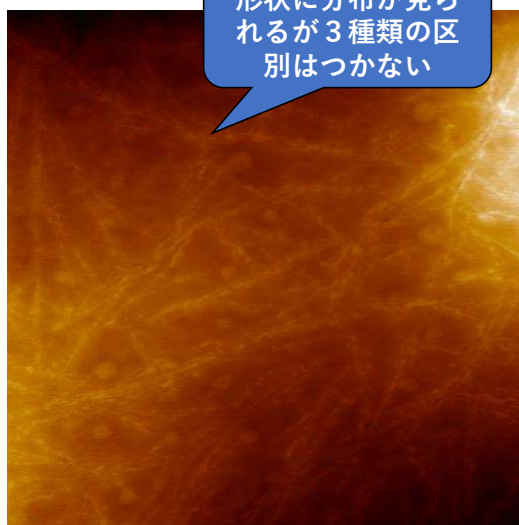
- ① モードは、**Tappingモード**を用いる。
- ② 表面形状像、振幅像（エラー）、**位相像**の3つが、同時に得られる。

測定上の注意点

- ① 形状像が正しく得られていることを確認する。
- ② 位相像には、弾性と吸着力の情報が含まれる。
- ③ 吸着力の影響を少なくするために、振幅設定を小さくして、**カンチレバの接触を強くする**。(Hard Tapping)

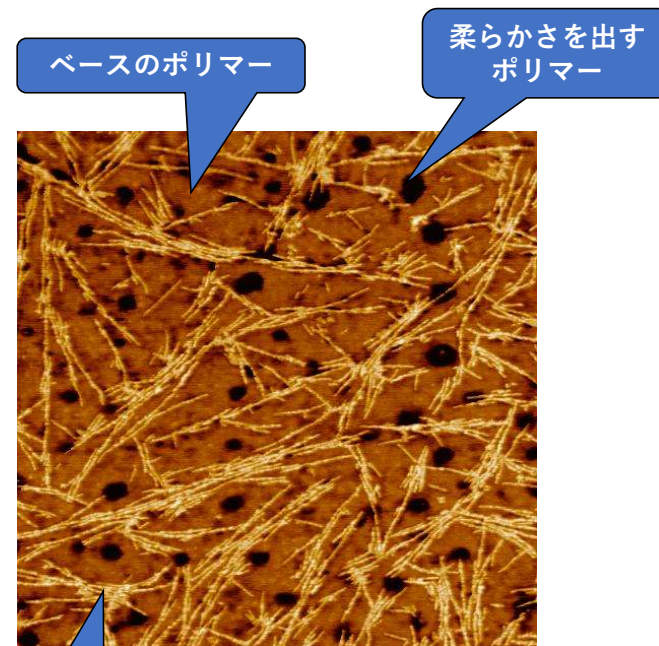
Point
👉

包装用合成樹脂フィルム（3種混合ポリマー）観察例



表面形状像

AFM ACモード大気中観察像



位相像

明るく表示されている部分が硬い

表面電位KFM (SKPM: Scanning Kelvin Probe Microscopy)の測定方式

Tappingモード
DFM、ACモード



多くの装置で
KFMが
オプションとなっている

Peak Force Tapping
モード

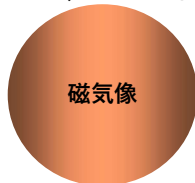


Bruker
Oxford
KFMはオプション

| 方式 | 探針-試料 距離制御 | 静電力検出 | 変調周波数 |
|--------|---------------|---------|---------------|
| ACモード | 振幅 (AC) | 振幅 | 非共振 $\ll f_0$ |
| リフトモード | 振幅 (AC) | リフト時の振幅 | 共振 = f_0 |

ACモードKFMの測定原理

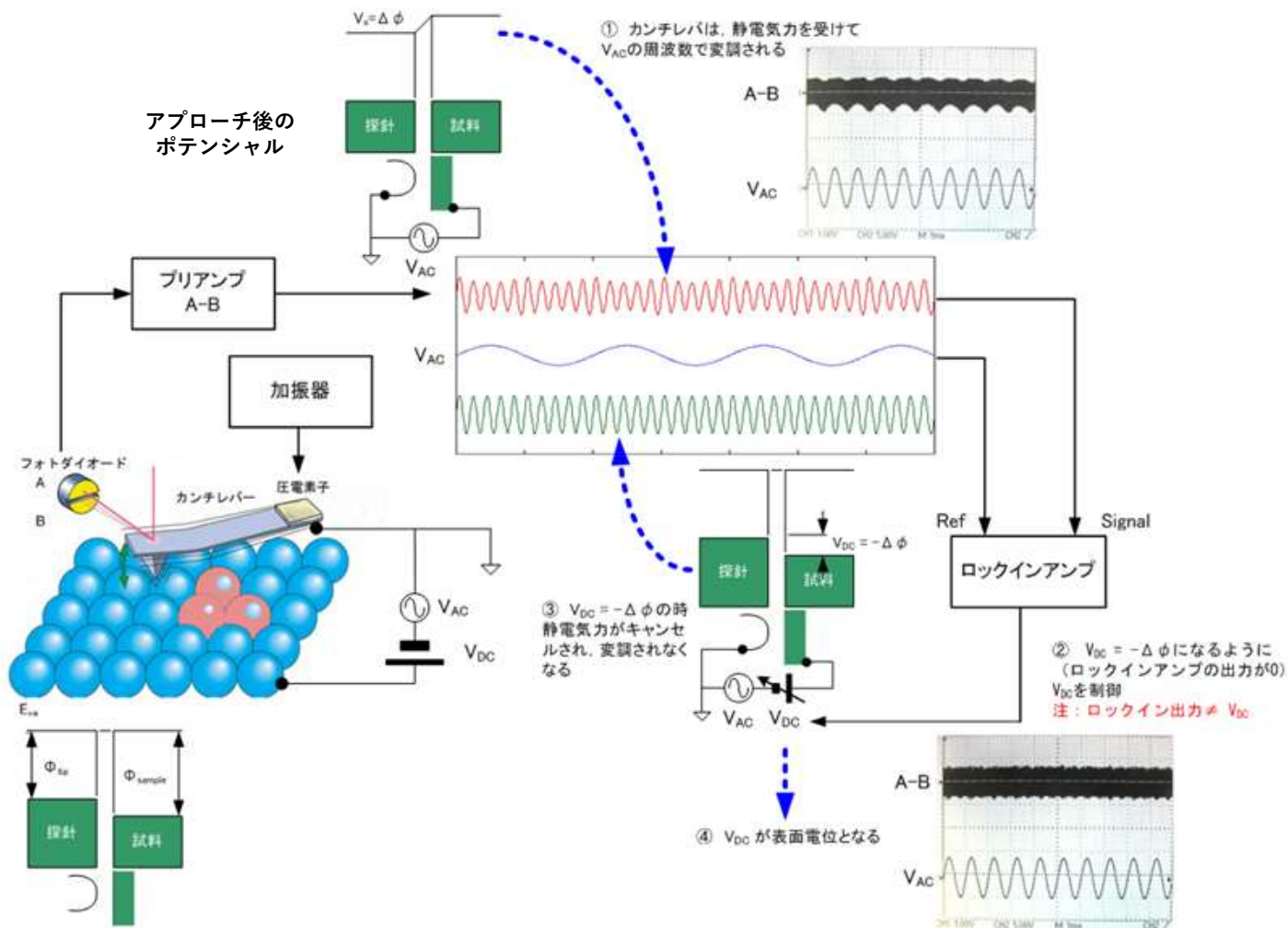
Tappingモード
DFM、ACモード



磁気像

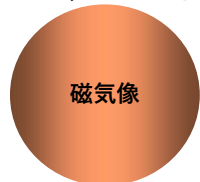
多くの装置で
KFM (表面電位像) が
オプションとなっている

アプローチ前の
ポテンシャル



リフトモードKFMの測定原理

Tappingモード
DFM、ACモード



磁気像

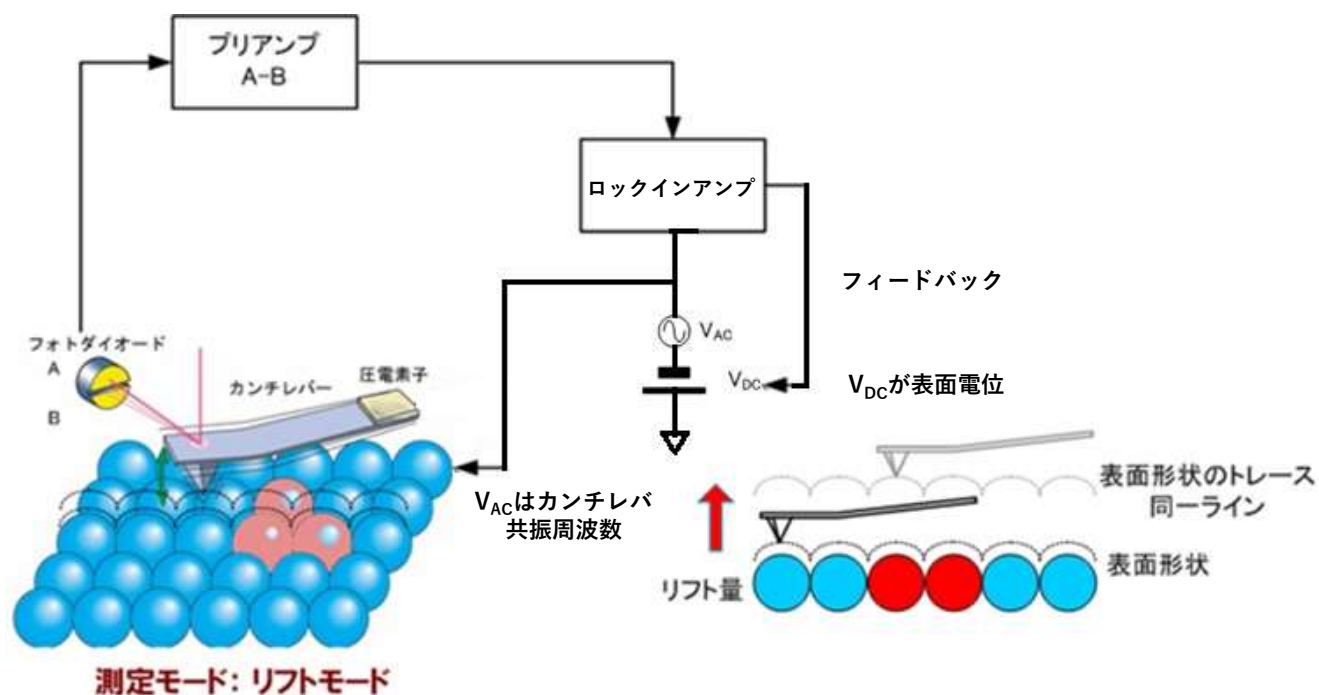
多くの装置で
KFM (表面電位像) が
オプションとなっている

Peak Force Tapping
モード



弾性像
散逸像/吸着像
表面電位像
接触電流像

Bruker
Oxford
KFMはオプション



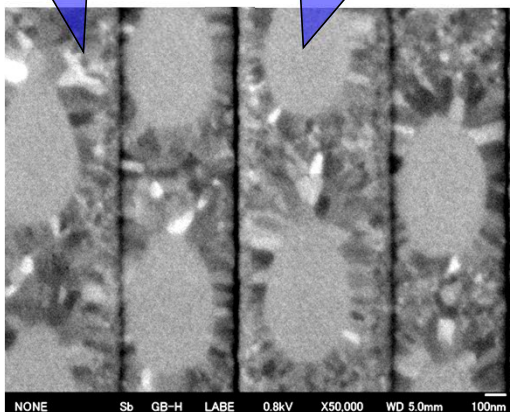
※リフトモードとは
1ライン毎に形状を取り込み記憶させ、同じラインを一定の高さリフトして
記憶させた形状に沿って走査させる。
リフトしたときのカンチレバの振幅や位相等を画像化する。

DVD表面観察例



多結晶

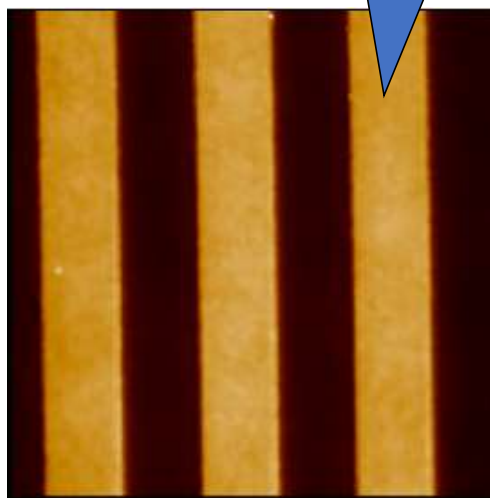
アモルファス



SEM観察像0.8kV LAGE
低角反射電子像

AFMの表面形状像で観察された表面が、DVDの表面高さを反映している。

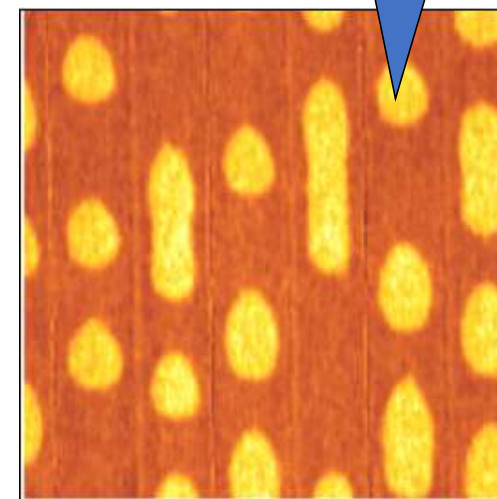
データが記録されても形状の変化はない



AFM 表面形状像



データが書き込まれた部分が電位が高い



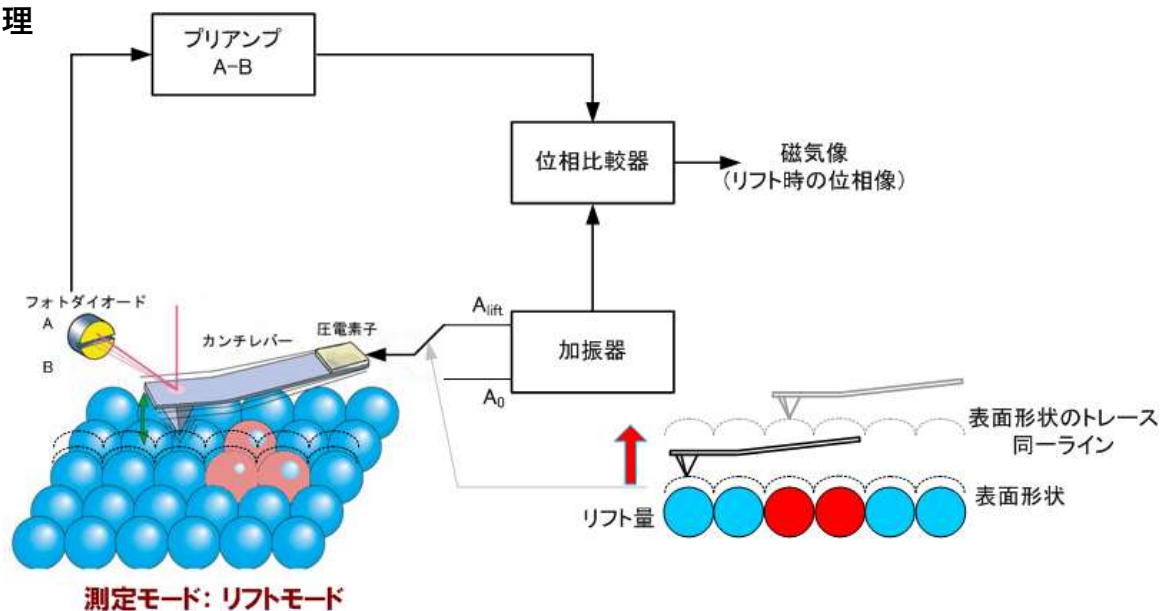
表面電位像

MFMの測定原理

Tappingモード
DFM、ACモード

磁気像

多くの装置で
MFM (磁気像) が
オプションとなっている



測定設定

- ① モードは、**Liftモード**を用いる。
- ② 最初のトレースが表面形状、**リフト時の位相像が磁気像**となる。
- ③ **MFM用カンチレバ**の磁性膜コートカンチレバを使用する。
- ④ カンチレバは、**使用前に磁化**を行う。
- ⑤ リフト量は、**数10nm~100nm**程度に設定。
- ⑥ リフト時の加振電圧は、表面形状像測定時の**10~20%**程度に設定する。

測定上の注意点

- ① 形状像が正しく得られていることを確認する。

カンチレバ磁化方法

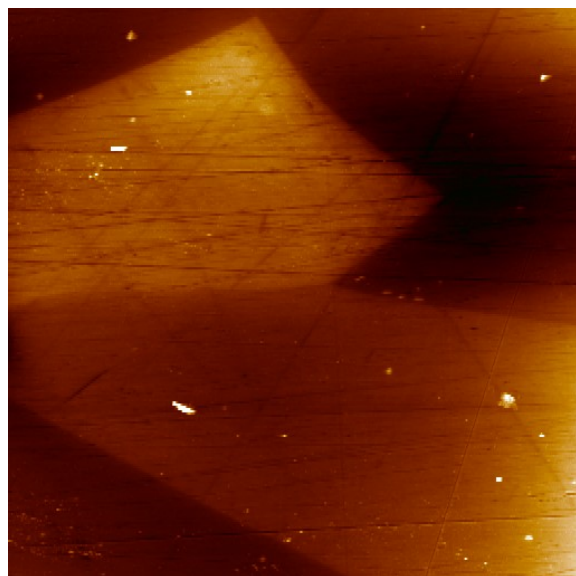


カンチレバケース背面からマグネットをカンチレバ背面に置く。約10分程度磁化させる。



垂直方向にゆっくりとマグネットを遠ざける。

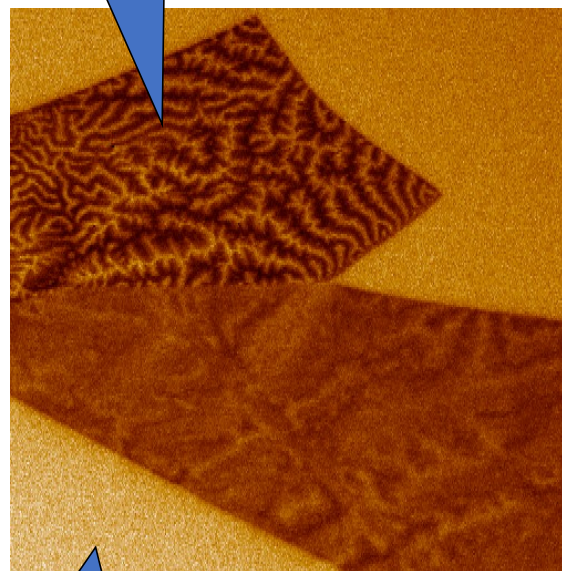
エポキシ包埋鉄ガーネット試料



表面形状像



磁場の勾配が画像化される



磁気像

エポキシ樹脂部は、磁場が観測されない

AFMによる表面物性観察のまとめ

- AFMで可能な表面物性観察について原理と測定例を紹介した。

- 観察できる物性と測定モードは、

| | |
|-------|---------|
| 表面の硬さ | 位相像、粘弾性 |
| 摩擦 | FFM |
| 磁気特性 | MFM |
| 表面電位 | KFM |
| 導電性 | c-AFM |

などが現在使用されている。

- c-AFM、KFMは、試料と試料ホルダの導電性を取る必要がある。