

はじめに

固体表面は、一般にその内部とは異なる構造、性質を示す。このような表面の特異性・重要性は、例えば半導体デバイスや触媒作用などにおいて具体的に見ることができる。しかも、原子・分子の吸着や薄膜の成長過程にみられるように、結晶など固体そのものや界面構造は表面を介して形成され、この場合にも表面の性質が密接に関与することになる。つまり、表面そのものの性質、表面における現象を理解し、その性質を制御して、積極的に利用するためには、表面に関する原子・分子レベルでの理解が必要となる。このようなことから表面に関する研究の重要性が、古くから認識され、研究が進められてきた。

しかし、表面の原子的なレベルでの研究が広く行われるようになったのは、超高真空装置が比較的容易に使用できるようになった 1960 年代からであり、その意味では、超高真空領域の圧力測定を可能にした B-A ゲージ (Bayard-Alpert gauge) および加熱可能な真空バルブの開発の表面研究に対する寄与は非常に大きなものがある。このような超高真空技術の進展に伴い、固体表面の原子的な情報を得ることのできる測定法も数多く開発されてきた。例えば、オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy: AES) は表面に存在する原子の種類および結合状態、場合によっては、その量を知ることのできる測定法であり、光電子分光法 (photoelectron spectroscopy) は、表面に存在する電子のエネルギー状態に関する情報を与える測定法で、低速電子回折法 (low-energy electron diffraction: LEED) は結晶表面の 2 次元周期構造や原子的な配列構造に関する情報を与えてくれる装置として、現在、よく知られている。これらの測定法の原理や最初の測定例は超高真空の発展に伴う装置の一般化よりもかなり以前であったが、超高真空中での一般的な使用が可能となったのは 1960 年代後半頃からである。

これらの測定法をはじめとして、多数の測定法の使用により、表面に関する理解は格段の進歩がなされた。しかし、これらの測定法の多くのものが、測定を行う際のある領域からの平均的な情報を与えるものであったり、得られる情報が間接的なものであるという点で、目的によっては、十分な測定法とはいえない面もあった。

この例としては、広範囲で周期性をもたない表面や、複雑な構造の表面がその対象として挙げられる。

1981年にG. Binnig, H. Rohrerらにより開発された走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope: STM) は、固体表面を原子的な分解能で観察することを可能にし、これによりごく微小で周期性の欠如する表面をも実際に観察することを可能にした。STMは、先端の鋭く尖った金属などの導電性の探針を導電性試料表面に対してトンネル電流測定可能な領域まで接近させ、探針と試料間に流れるトンネル電流を測定しながら、探針を試料表面上を走査することにより、試料表面の形状および電子状態に関する情報を得る測定装置である。探針の先端の形状はおおよそ100 nm (1000 Å) 程度であるが、原子的な分解能での測定を行う場合には、実際に観測される像に寄与するのは最先端に存在する原子であると考えられている。つまり、STMは探針最先端の原子と試料表面の原子との間のトンネル電流を観察することにより、表面の形状と電子状態を原子的スケールで観察可能としていることになる。

トンネル電流を実際に測定するには探針と試料表面の間隔を1 nm程度に保持する必要がある。さらに、トンネル電流の値を測定すること自体は、近年の半導体デバイスをういた電流計を用いれば特に問題はないが、トンネル電流の値は探針と試料間の距離に極めて敏感で、両者の間隔が0.1 nm変化すると電流値は1桁程度変化するので、測定を行う際には両者の間隔を一定の値に精度良く保持する必要もある。また、探針と試料表面間の距離をこのような極めて小さな値になるように、しかも探針が試料表面と衝突することなく接近させることも必要となる。

STMの装置本体は、上述のように極めて単純な構造ではあるが、実際にトンネル電流の測定を可能とするためには、探針についてだけでも、探針のトンネル電流領域までの接近、所定の位置での保持、測定時の面内方向の2次元的な走査時における探針の高さ(探針と試料の間隔)や面内位置の制御などがある。これら以外にも、装置自体が備えるべき条件がいくつかある。すなわち、基本的なものだけでも、外部からの振動により、探針と試料の相対的な位置が変化しないようにすること(除振)、探針最先端が1つの原子からなるような状態で測定を行うこと、走査中の温度変化による探針と試料の面内の相対位置変化(熱ドリフト)、測定結果に対して目的とする処理を行い表示しつつ測定することが可能なことなどである。このほかに、探針の組成の制御、試料表面の処理、試料表面上における観察位置への探針の移動、動的な現象測定に際する測定の高速度などが必要となってくる。さらに、一旦このような装置が開発されると、種々の制御された特殊な条件下にお

ける測定を行おうとする様々な分野からの要望が加わり、装置の特殊化も進んでくる。

したがって、それぞれの分野における用途にあった装置の開発が要求されるとともに、従来型の装置を用いる場合にも、その原理、装置の構成に関して理解し、得られたデータの意味、解釈、信頼性のあるデータの取得法に対する理解が不可欠となる。

STM はそれまでには存在しなかった、優れた特徴をもつ測定法であるために、STM と同様に探針を試料表面近傍に接近させて、トンネル電流以外の物理量を測定しながら、試料表面上を走査することにより、様々な物理量を測定することが可能となると考えられ、多くの派生的な走査顕微鏡が考案されて、実用化されるようになった。例えば、原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM) は探針を微小な片持ち梁状の平板の先端に取り付け、探針と試料間に働く力を検知しながら試料表面を走査することにより、表面の形状などを調べることのできる走査顕微鏡である。

AFM においても先端が単原子からなる探針を用いることにより、原子的な分解能で固体表面を観察することができる。この測定装置の特長のひとつは、STM が導電性の探針と試料にのみ適用可能であるのに対して、探針・試料ともに導電性を必要としないことである。したがって、AFM は酸化物やアルカリハライドなどの表面の観察に利用され、生体材料の測定にも用いられており、単に表面の原子的構造のみならず、表面や基板上的吸着物質の力学的性質の研究にも用いられるようになってきている。そのほかに、AFM の用途として挙げられるものは、原子的な分解能を必要としない表面形状の測定装置としての応用である。この方法においては、一般的には、原子的な分解能は必要とせずに、大気中で、広範囲の表面の凹凸の測定が行われる。例としては、半導体シリコンのウェハや、液晶基板の表面の測定が挙げられる。この測定法を製造工程に利用する場合には、大面積試料を大気中で迅速にサンプリングしながら測定することが要求されており、そのような要求に見合うように装置本体や付属の制御装置、データ処理装置の設計がなされている。

STM の探針などの主要部分を、目的とする測定に適したものに置き換えた装置は STM を含めて総称して、走査プローブ顕微鏡 (scanning probe microscope: SPM) と呼ばれている。STM や AFM あるいはその他の SPM にしても、目的とする用途・研究目標の内容により合致するように装置の最適化を行う場合が多い。このような観点から、実際の実験に用いられる装置を構成する各部分には様々な工夫がなされている。

本書においては、種々のSPMにおける実験的な手法を紹介して、読者が今後SPMを用いる際にどのようにして各自の用途にあったSPMを作製、あるいは、既存のものから選択すべきかの参考になるようなものを提供できることを目的として計画された。また、実験を行う際に直面するであろう技術的な問題や、得られた結果を正しく解析し、誤りのない結論を得るための方法についても詳しく紹介することを心がけた。日常生活では気にすることはないが、例えば、物を見るために光を当てると、それにより相手の状態も変化する。つまり、測定は対象とする現象を含むひとつの物理的な過程であり、新しい成果を得るには、用いる装置や手法の仕組みを深く理解することが必要不可欠である。スイッチを入れてデータを取り込むだけでなく、個々の測定がどのような原理に基づいて実現されているか、本書で紹介する内容を基礎から理解し、原理を踏まえて実験を行うことで、ただSPMの解説書としての利用に終わることなく、研究者としての姿勢を学び取ることも可能になるものと期待している。

本書は、基礎編、実践編、発展編の3部より構成されている。

基礎編は2部よりなる。第1部は、「プローブ顕微鏡を使うために知っておきたいこと」であり、プローブ顕微鏡を使用する際にその基礎となるべき技術として、SPMで使用される回路を理解するための基礎的な事項に関する章、測定により得られる信号に関する基礎的な事項に関する章、および、SPM装置に不可欠な防振に関する基礎的な事項に関する章よりなる。第II部は「プローブ顕微鏡の基礎」で、プローブ顕微鏡の仕組み、プローブの位置制御、除振などに関する章、STM、AFMなどのSTMファミリーに関する章、スペクトル測定に関する章、および、真空技術や温度制御などに関する章からなる。

実践編は、探針作製・評価に関する章、試料作製法に関する章、フィードバックやSTS測定などに際しての信号の取り扱いに関する章、得られた測定結果の解析法に関する章、シミュレーション法に関する章よりなる。

発展編は、14章からなり、最近注目されている分野、特定の応用分野や特殊な条件下での計測、あるいは、今後の進展が期待されている分野などについて具体的にその分野ごとに記述されている。

本書の刊行にあたっては、共立出版株式会社の南條光章社長、また企画段階で編集を担当された佐藤邦久氏、最終的な出版段階で編集を完成して頂いた小山透氏、吉村修司氏にたいへんお世話になった。これらの方々に対してこの機会に厚く御礼申し上げます。

本書が SPM に関心のある研究者，またこれから SPM による実験研究を始めようとする研究者，学生の方々にとって多少なりとも役立つことができれば幸いです．

2009 年 3 月

責任編集者 重川秀実
吉村雅満
河津 璋