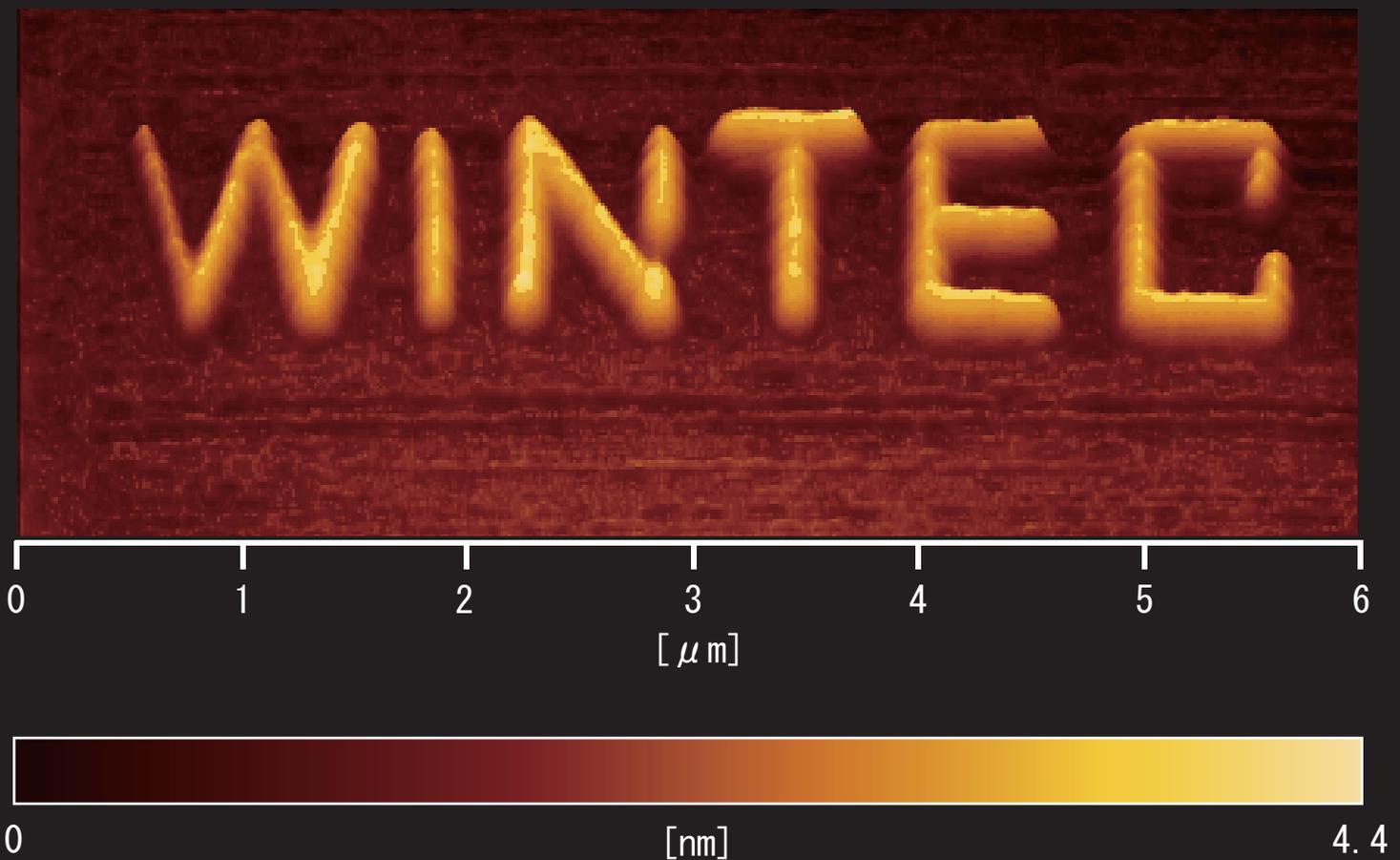


TECHNORIDGE

2011 291



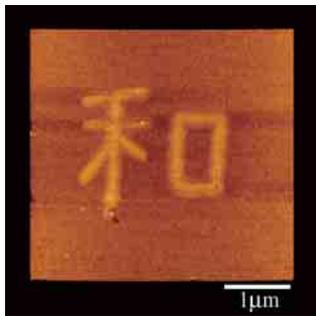
ベクタースキャンによる微細加工 (p.7 に解説)

技術紹介

「表面を探索する SPM (走査型プローブ顕微鏡)」

TECHNORIDGE

2011 291



SPMによる描画例
(p. 7に解説)

- 2 SPMってどんな装置？
- 4 高分子の表面を見る
- 6 金属の表面をなぞる
—ステンレス材のスパッタレートの測定—
- 7 ミクロの文字を書く、設備紹介
- 8 平成23年度の組織図、新人紹介

SPMってどんな装置？

◎表面の探索

物には必ず表面があり、表面を介して周囲とふれあっています。この表面で起こる現象はバラエティに富んでおり、中身の性質とは異質な興味深いものが多いのですが、長い間「仕組みが全くワカラン、調べる方法もナイ」状態でした。近年、表面を調べる方法が急速に開発され、特異な現象の仕組みを解き明かし工業的に応用した技術がどんどん開発されています。そして、半導体デバイス、排ガス用の触媒、接着、潤滑、各種材料などに活かされています。表面の謎を探る有力な方法の一つに、微小領域の形状や性質の評価を行うことができる、今号で紹介する走査プローブ顕微鏡 SPM (Scanning Probe Microscope) があります。

◎“感じる”顕微鏡

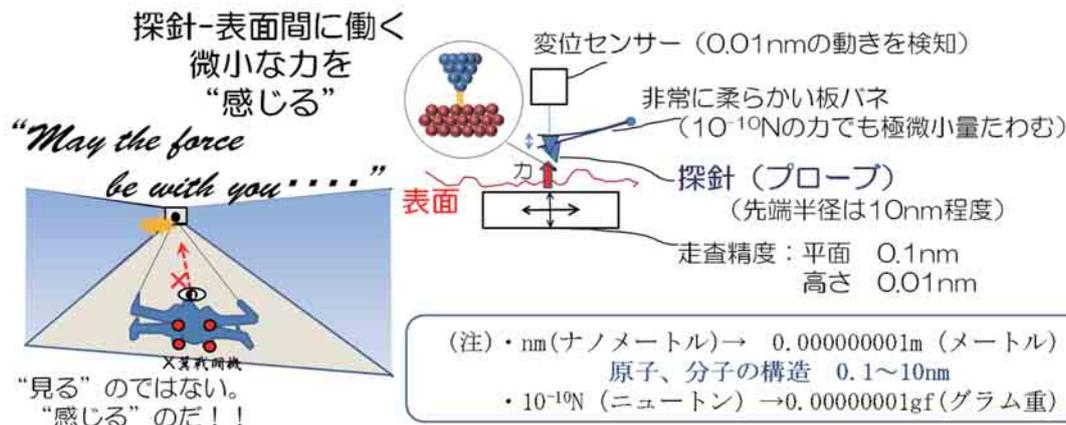
SPMは、“顕微鏡”とついている名前から想像される“見る”ことによるのではなく、“感じる”ことで表面の形や性質を調べる装置です。感じる役割を担っているのは、きわめて鋭い先端をもつ探針 = プローブです。探針を表面上で走査して、探針が表面から感じる力の変化を探針につながる板バネのたわみや振れから読み取りながら、表面の形状をうまくなぞっていくことが、SPMの基本的な動作です。走査の精度、探針や板バネの敏感さ、その変化を見分ける感度がいずれも原子～分子の世界の尺度であるため、おどろくほど微小な領域の情報を集めることができます。いわゆるナノテクノロジーな顕微鏡です。

そとつら
外面が大事という物悲しいですが、

ものの外面(表面)は本当に大事です。



編集担当
ときえだけんたろう
時枝健太郎



◎形状を測る

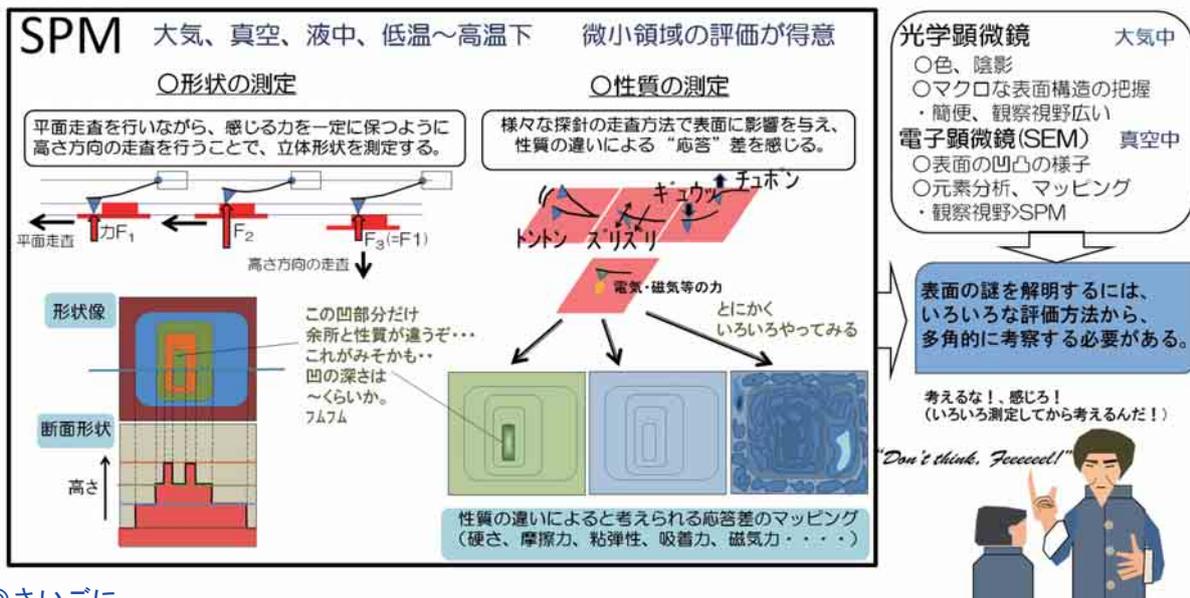
SPM の最も大きな特徴は、表面の三次元形状を“測る”ことです。探針が原子間力という力を弱く感じるように、表面にあてて走査することから、原子間力顕微鏡とも言われる使い方です。走査中に凸の段差があれば、探針はより強い力を感じ、板バネのたわみは大きくなります。センター保有装置の方式では、このたわみが元に戻るように試料の高さを下げる制御を行い、この下げ幅を段差高さの測定値とします。この動作を繰り返すことで、表面の立体形状を寸法を持ったデータとして取得します。従って、地図の等高線表示のような形状像、任意の断面グラフ、表面粗さの評価など形状の定量的な解析ができます。nm (ナノメートル) 以下の精度で、数十 μm (マイクロメートル) 程度までの高さ変化に対応できるため、原子や分子の並び方といった極微なものから、表面の傷やうねりなど比較的大きなものまで、幅広い範囲の形状情報を知ることができます。

◎表面の性質を調べる、加工する

表面を、叩いたり、こすったり、強く押しついたり、引き離したりする探針の走査で、硬さ、粘さ、摩擦、吸着力などの性質による応答の違いの表面分布を調べることもできます。どのような性質が応答データと対応しているかは実は単純には分からず、いろいろな探針走査に対する応答を見て、形状測定や他の評価装置からの情報と合わせ考える必要があります。表面の構造を推定する大きな手がかりであることは間違いありません。電流、電位、磁気力など電磁気物性を調べる方法も開発されています。また、意図的に大きな作用を表面に与えて、表面形状を変える“加工”への応用も可能です。そのデモンストレーションが表紙の文字描画です (p. 7 に解説)。

◎測定環境、試料

SPM は、電子顕微鏡とは違い、気体や液体の中でも測定できます。これは探針を表面に近接させる測定原理の賜です。また、試料にはほとんど前処理が必要なく、そのままの表面を測定に持ち込めます。環境条件によって試料に起こる現象とその表面状態の関係を直接調べることができるという他にあまり例がない装置です。センター保有の SPM は環境制御型といわれるもので、上記の環境に加え、 -120°C ~ 300°C の温度環境を付与できます。例えば、プラスチックではこの温度範囲の中で分子構造や結晶構造が大きく変わるので、その表面状態の解析に大いに利用できます。



◎さいごに

SPM はいろいろな表面の解析に役に立つと考えられますが、表面で起こっている現象を理解するためには、これだけで事足りるという訳ではありません。SPM や他の表面評価方法は、それぞれ得手不得手があり、得られる情報も異なります。各方法を上手く使い分けて、多角的に情報を集め、考察する必要があります。

今号では、SPM を用いた高分子材料と金属材料の表面形状測定の例を紹介します。ここから SPM がどのような感じのものかイメージをつかんでいただけたら幸いです。センターでは今年度より、SPM 測定の受託試験としての運用をはじめます。“表面の探索”の一手段として、SPM のご利用をご検討ください。

< ご意見用メールアドレス : technori@wakayama-kg.go.jp >

高分子の表面を見る

生活・環境産業部 繊維皮革グループ 中村 允

SPM で何が見える？

SPM は、光学顕微鏡で見ることのできない小さな試料や微小な領域の観察に利用されることが多いため、電子顕微鏡とよく比較されます。しかし、SPM は、前ページで紹介したように電子顕微鏡とは原理が異なるため、高さ方向の解像度や測定できる環境が全く異なっています。両者のこれらの違いを利用し、上手く使い分けることができれば、これまでに得ることができなかった画像も取得することが可能になります。今回は、電子顕微鏡では不可能な大気中や水中での形状測定や断面測定を中心に紹介したいと思います。

より立体に

形状測定の例の一つとして今回は毛髪を用いました(図1)。黒髪は特に処理をしていないもので、金髪のサンプルはブリーチ処理により色素を抜いたものです。これらの毛髪を SEM で観察したものが、図2です。CM や広告などでよく見かける画像

かと思います。未処理の黒髪はたくさんのキューティクルが確認できますが、ブリーチ後はキューティクルがほとんど失われていることが分かります。ブリーチによってキューティクルが剥がれ落ちたため、このようなツルツルの形状になったと考えられます。一方、同じサンプルをSPMで測定し、3Dに画像処理したものが図3です。SEM と同じように両者の違いがはっきりと確認できます。3D処理しているためキューティクルの段差がより明確になっているのが分かると思います。これがSPM の大きな武器の一つで、キューティクルの断面の高さを測定することもできます。断面測定については次頁で紹介します。

環境を選ばず

図3のもう一つの特徴は、大気中で測定していることです。高分子などの有機物では、真空中でできない試料がたくさんあり、このような場合にとっても有効です。「光学顕微鏡と同じ環境下で電子顕微鏡が測定できる」といったイメージです。また、

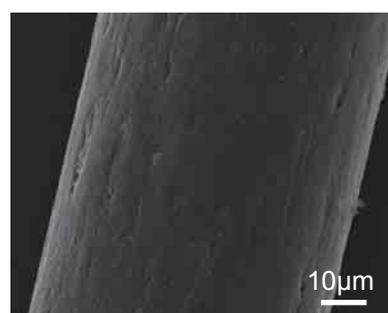
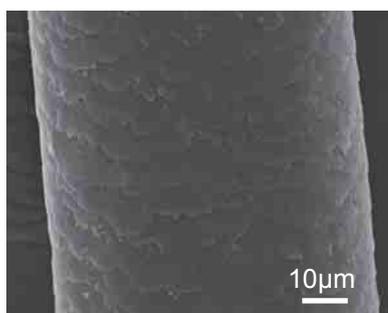


図1. 未処理の黒髪(下)とブリーチ処理後の毛髪(上) 図2. 毛髪のSEM像(左は未処理の黒髪、右はブリーチ処理後の毛髪)

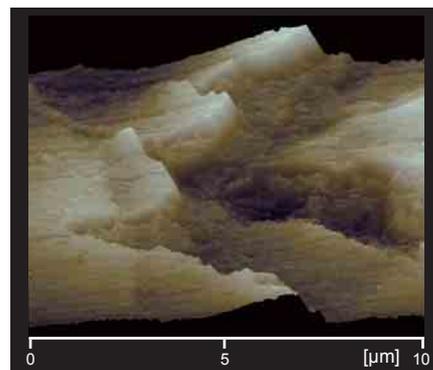
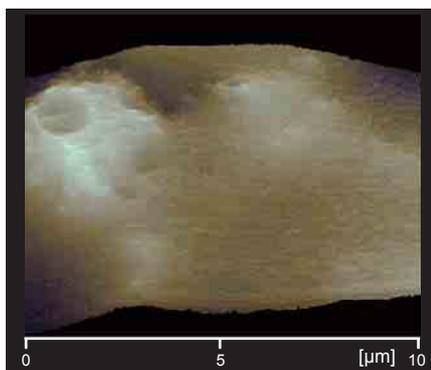
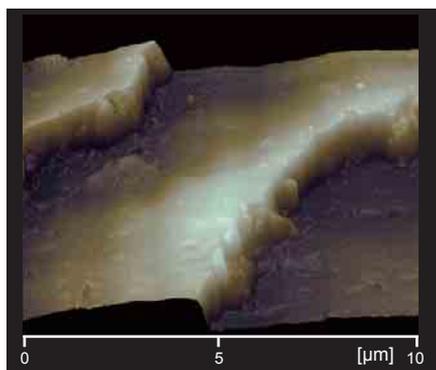


図3. 大気中での毛髪のSPM像(左は未処理の黒髪、右はブリーチ処理後の毛髪)

図4. 未処理黒髪の水中でのSPM像

電子顕微鏡のように高いエネルギーを照射しなくても良いため、より実像に近い画像が得られていると考えられます。

同じ毛髪のサンプルを水中でも測定してみました（図4）。大気中に比べてキューティクルの立ち上がりが大きくなっていること（リフトアップ）が確認できます。水中で毛髪が絡み合う現象を実感されたことがあるでしょう。これは、毛髪のリフトアップにより摩擦が大きくなったために起こる現象です。今回の測定ではこの現象を証拠づける画像が得られたと考えられます。

また、当センターが保有する SPM は環境制御型と呼ばれ、従来の大気測定に加えて、高真空測定や温度制御測定も可能となっています。図5は、ポリプロピレンのフィルムを真空中で測定し、さらに 85℃まで昇温させた時の形状像です。これらの画像から、高温時では、表面層が一方向に流れていることが分かりました。温度制御は、-120℃～300℃まで可能なため、表面形状の温度依存性を知るには非常に有用です。

断面を測定する

SPM で得られる像の一つに断面像があります。高

さ方向の感度は非常に高く、数ナノメートル程度の凹凸でも測定することができます。図6は、黒髪の断面図です。このようにキューティクルの高さやピッチ（間隔幅）を測定することができます。黒髪サンプルのキューティクルは、高さが 400～500nm、ピッチは 500～700nm であることが分かりました。

さらに微小領域へ

縦横の解像度は、概ね電子顕微鏡と同程度の解像度を得ることができます。図7は、測定領域が 20μm と 1μm で測定した形状像です。原理的にはさらに微小な領域も測定できるため、試料によっては、分子レベルでの観察も可能です。

おわりに

今回紹介したのは、形状測定のみですが、表面の摩擦や粘弾性、吸着力などを測定することも可能です。これらのモードは、複数の樹脂から成るブレンドポリマーの海島構造や結晶性プラスチックの高次構造を推測するために非常に有用です。これらの測定モードについては次の機会に紹介したいと思います。

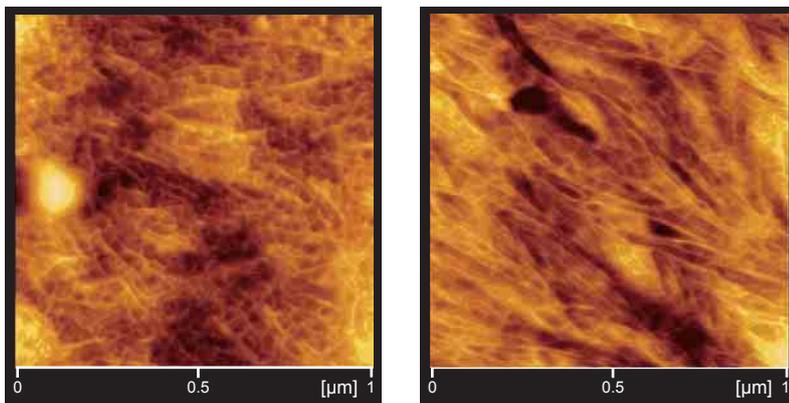


図5. ポリプロピレンフィルムの形状像
(左: 35℃、右: 85℃)

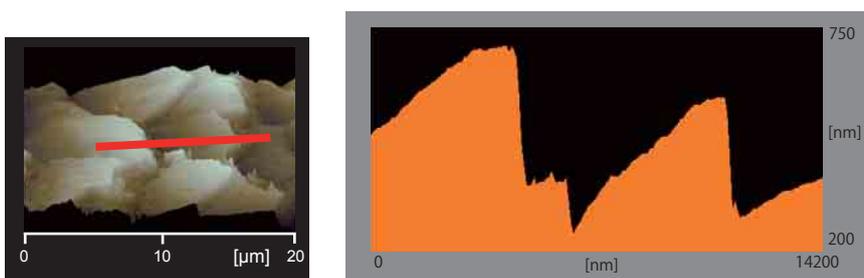


図6. 黒髪の断面像

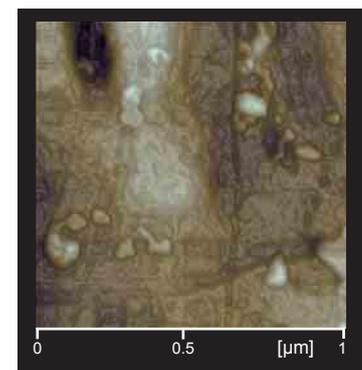
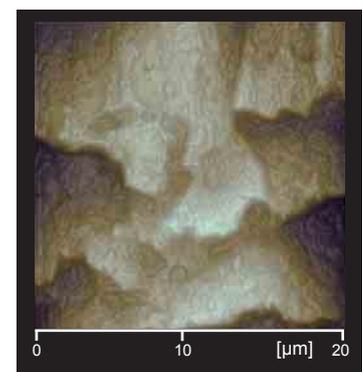


図7. 黒髪の形状像
測定領域は 20μm(上)と 1μm(下)

金属の表面をなぞる - ステンレス材のスパッタレートの測定 -

機械金属産業部 金属無機グループ 東谷篤志

はじめに

イオン化させた希ガス元素を材料表面に衝突させ、硬い金属表面をも削り取ることができるイオンスパッタリングという技術があります。材料表面の清浄化や、削り取ったナノ～マイクロメートルサイズの金属粒子で他の材料表面の上に高機能な薄膜を張るスパッタ蒸着法など、表面改質の要素技術として様々な工業用途に用いられています。

スパッタレート（単位時間あたりの削り深さ）を正確に把握できれば、その分、表面改質のより精密な制御の可能性が広がります。ナノスケールで3次元寸法を測定できる SPM で金属表面をなぞり、スパッタレートを調べた一例を紹介します。

方法

金属の表面を鏡面に仕上げるためのバフ研磨を行った 1 cm角のステンレス (SUS 304) 片に対して、一部をマスクした状態でスパッタを行い、露出している表面を削りました。その後、マスクした境界の段差を SPM で測定することにより、スパッタレートを導き出しました。

測定結果

図 1 にスパッタ前後の試料写真を示します。スパッタ後の (b) の写真内で見られる色の濃さの違

いは、スパッタに曝した時間が異なるためです。

図 2 (a)、(b)、(c) は、それぞれスパッタ前、15 分間のスパッタ (①領域) でできた段差近傍、30 分間のスパッタ (②領域) でできた段差近傍を SPM で測定した結果です。図中左側は試料表面の形状像であり、右側のグラフは像中のラインに沿った断面形状です。図 2 (a) では、バフ研磨後の試料表面は非常に平坦で、その凹凸は 30 nm より小さいことが読み取れます。図 2 (b) と (c) の SPM 像では、マスクの境界にできた段差がはっきりと判別できます。断面形状のグラフでは、最大高低差が、それぞれ約 330 nm(15 分間) と 500 nm (30 分間) でした。この結果から計算すると、一分当たり平均で 17-22nm の深さが削られたこととなります。

金属材料の表面評価への応用

今回紹介したスパッタと SPM 測定に、X 線光電子分光分析 (ESCA、XPS) などと組み合わせれば、最表面での深さ方向の組成分布を解析できます。熱処理を施した金属材料において熱処理環境との反応で形成された薄い表面層 (例えば窒化層)、あるいは数 nm～数十 nm の薄膜コーティング等の厚さの評価への応用が考えられます。SPM を他の表面評価装置と併用すると、この他にも様々な種類の表面解析が可能になります。

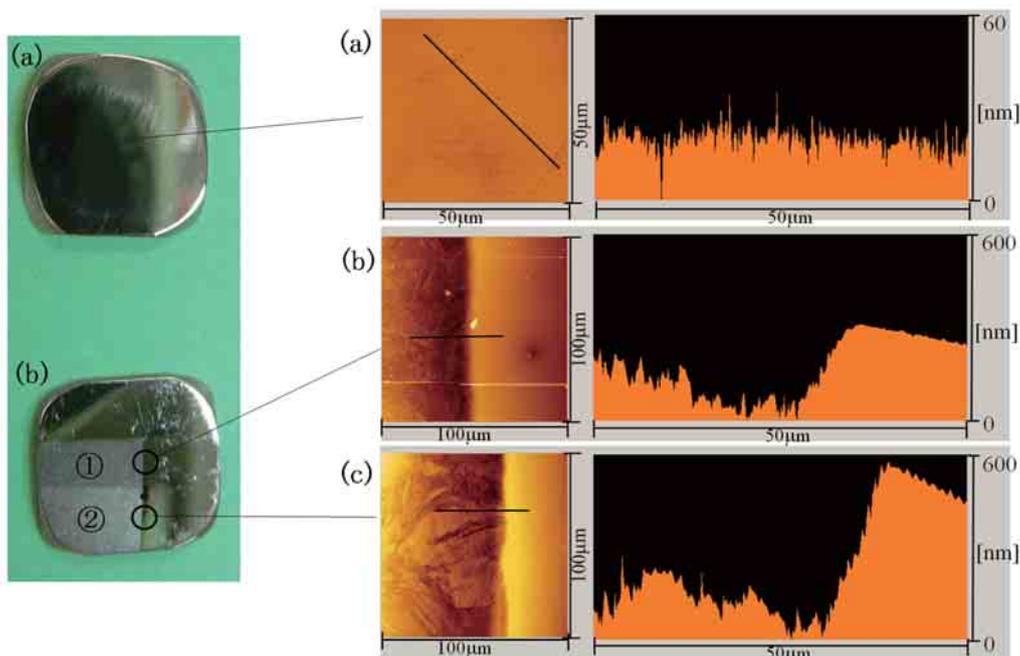


図 1. SUS304 (a) スパッタ前 (バフ研磨後) (b) スパッタ後の試料 (①15 分間 ②30 分間)

図 2. SPM 測定結果 (a) スパッタ前 (b) 15 分間 (c) 30 分間

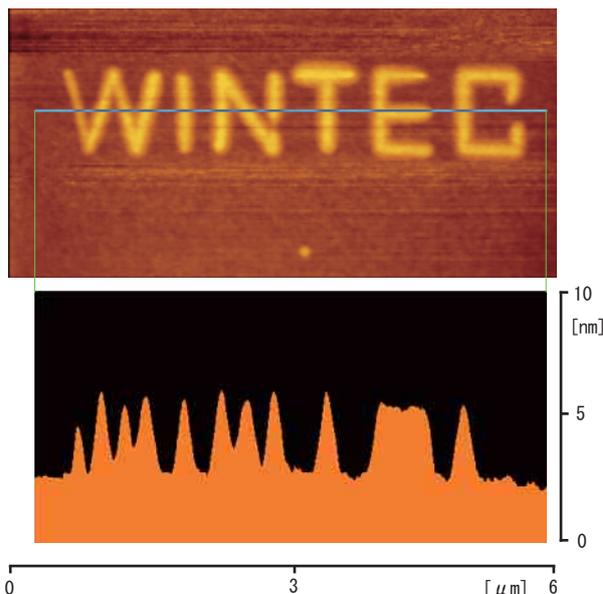
ミクロの文字を書く

電子産業部 町谷功司

今回のテクノリッジの表紙を飾る「WINTEC」（和歌山県工業技術センターの略称です）やp.2 上段の「和」の文字は SPM を用いて、シリコン基板上に微細加工したものです。本ページでは、SPM を用いたシリコン基板へのパターニングについて紹介します。

これまでに紹介したように、本来 SPM は、探針を試料表面に接触させ、表面の形状や物理性質を測定するものです。しかし、ベクター加工モードを使うと、試料の特定の箇所だけに探針を接触させることが可能となります。大気中で導電性の探針をシリコン基板に接触させ、電圧を印加するとシリコン基板が酸化され、ほんの僅かだけ隆起します。表紙の画像は、この手法を用いてシリコン基板に「WINTEC」という文字を書き、その領域を形状測定したものです。一文字の大きさは、縦横が約 $1 \mu\text{m}$ と非常に小さく、これは食品包装用のラップフィルムの断面に 10 ~ 20 文字、髪の毛 1 周ではなんと 250 文字も書いてしまうほど小さいのです。一方、高さは、さらにその 3 桁も小さい 3 nm 程度です。ミクロの文字を書くと同時に、ほんの数分子程度の高さを検出できるのも SPM のな

せる技です。このような微細加工は、単なるデモンストレーションだけでなく、新たな半導体デバイス作製法としても注目されています。



形状像（上）と断面像（下）（単位に注目してください）

設備機器

財団法人 J K A の自転車等機械工業振興補助事業
機器名：熱分析装置（DSC、TG-DTA、TMA）

この設備の仕様は？

製品名：EXSTAR7000（DSC7020、TG/DTA7200、TMA/SS7100）

DSC（-60~400°C、in Air、in 窒素）、

TG-DTA（室温~1000°C、in Air、in 窒素）

TMA（-100~400°C、in Air、in 窒素、測定モード：圧縮、引張、針入測定）

メーカー：SII nano technology 株式会社

この設備の特徴・用途は？

- 温度を一定に上下させることにより、金属、無機、有機物やフィルム、糸などが溶けたり固まったりする温度（融点など）や重量、形状変化する温度を測定することができます。主にプラスチックの融点、熱加工条件の最適化や劣化度合い、評価ゴム中の無機充填剤の含有率などに使用可能です。
- 製品の品質管理や問題究明などで利用できます。

この設備を利用するには？

詳しくは、生活・環境産業部 高分子木材グループまでお問い合わせください。

Information



DSC

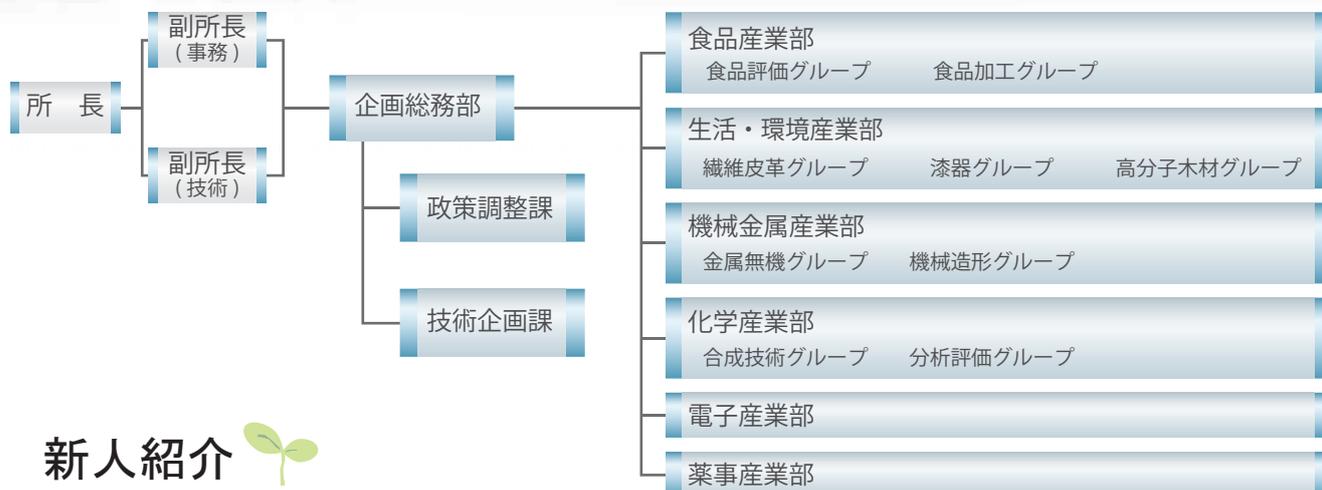


TG-DTA



TMA

組織



新人紹介

平成 23 年 4 月 和歌山県工業技術センター配属

生活・環境産業部



清水 翔太 (専門分野: 生物工学)

略歴

平成 23 年 3 月 長岡技術科学大学大学院 工学研究科生物機能工学専攻修士課程 修了

「過去に学んだ分野に固執せず視野を広げ、知識を吸収し県内産業を活性化させたいです。」

機械金属産業部



上森 大誠 (専門分野: 機械設計)

略歴

平成 18 年 3 月 同志社大学大学院 工学研究科機械工学専攻博士課程(前期) 修了

「民間企業での経験を生かし、より現場に近い研究者となり、皆様方のお役にたてるような仕事をしたいと思います。」

電子産業部



町谷 功司 (専門分野: 分析化学、分子認識化学)

略歴

平成 22 年 3 月 和歌山大学大学院 システム工学研究科システム工学専攻博士後期課程 修了

平成 22 年 9 月 和歌山大学 システム工学部 精密物質学科 研究支援員

「有機合成や分析化学の経験を活かして、県内産業の発展に全力を尽くします。」

薬事産業部



堀内 達司 (専門分野: 医薬品等分析)

略歴

平成 10 年 4 月 和歌山県技術吏員 採用

「これまで他の部署で経験してきたことを県内産業の発展に役立てたいと考えています。」

「県内企業の皆様のお役に立てるよう努力いたしますので、
ご指導ご鞭撻を賜りますようお願いいたします。」

技術情報誌
編集・発行
和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉60番地

発行日
2011年5月27日
TEL
073-4477-2880

印刷
有限会社 阪口印刷所
住所
和歌山市中之島1-4-57