

## 材料表面からの形状と特性のナノスケール計測



技術解説

中村 篤智\*

Precise evaluation of nanostructures and properties from surface

Key Words : Microscopy, Nanoindentation, Ceramics, Semiconductor

### はじめに

物質・材料の研究・開発を行う際、または機械構造物の破損や機能不全の特定を行う際など、材料や構造体に生じた現象を理解することが不可欠となる。近年ではナノスケールで表面の形状と特性を理解する重要性が増し、その結果として計測手法も大いに発展している。そこで本稿では、表面から材料や構造体の形状と特性をナノスケールで計測・評価する手法について概説したい。

なお、筆者は透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡などを用いたナノスケールの構造解析を専門の1つとしている。主な研究対象は、セラミックスや無機半導体などの結晶性材料である。最近ではピッカース硬さ試験やナノインデンテーション試験などによる表面からの機械的性質の評価も実施している。また、専門の範囲を原子間力顕微鏡による形状評価やその応用系となる電気伝導特性や熱伝導特性などの機能的性質の評価などにも広げている。そこで、最近の表面からのナノスケール計測・評価の分野について最新の研究を交えて説明したい。

まず、表面の特性評価手法をざっと一覧する。表面から材料・構造体を調査する際には、通常、対象物を洗浄した後に表面の構造観察を行う。その後、評価したい物性に合わせて、精密な洗浄もしくは表面処理を行い、適切な装置を選択して計測する。つ

まり、最初は①簡易な試料形状観察、次いで、②洗浄もしくは表面処理、その後に③詳細な構造観察もしくは特性評価という流れになる。

この中で、①簡易な試料形状観察に用いられるのは、たいていの場合、光学顕微鏡である。光学顕微鏡の強みは何と言っても大気中で観察を行えること、および倍率を容易に変更できることである。当たり前のように感じるかもしれないが、倍率を変えられることは計測装置としての重要な特徴である。なお、光学顕微鏡では、レーザーや偏光フィルターを組み合わせると、より高い水平分解能および高さ方向の計測にも利用できる、さらには光物性評価にも利用できるようになる。ただし、可視光 (380 nm ~ 780 nm の波長を持つ電磁波) を使って像を作るといった仕組みの都合上、光の波長より小さい形状の測定には限界があり、基本的には 1 μm 以下の形状評価には適していない。

次に、②洗浄もしくは表面処理についてであるが、洗浄は表面を超純水やアセトン、酸などを使って洗浄するということが通常である。ただし、必要に応じて、機械的・化学的な研磨により新表面を作り出す。機械的研磨には、耐水研磨紙のような粗めの研磨もあれば、ダイヤモンドペーストを用いた μm オーダーの精密研磨もある。こうした機械研磨により、表面を鏡面状に加工できる。ただし、機械研磨では表面に加工層が形成され、測定の障害となることがある。そこで、さらに精密な特性・評価を行う際には、機械研磨で形成された表面加工層を取り除くために、化学反応を用いた研磨を行う。これには種々の方法があるが、コロイダルシリカや触媒、電界などを用いる。最終的には表面粗さが nm オーダーを切るレベルまで化学研磨を行う。条件を選べば、原子ステップを形成させることも可能である。もちろん、対象物によって実際に行う化学研磨の内容は大きく異



\* Atsutomo NAKAMURA

1975年1月生まれ  
 東京大学大学院 工学系研究科 材料学  
 専攻博士課程修了 (2003年)  
 現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科  
 機能創成専攻 材料物性研究室  
 教授 博士 (工学)  
 専門/格子欠陥  
 TEL : 06-6850-6200  
 FAX : 06-6850-6200  
 E-mail : a.nakamura.es@osaka-u.ac.jp



なる。

最後に、③詳細な構造観察もしくは特性評価を行う。ナノスケールの表面構造観察については、走査型電子顕微鏡もしくは原子間力顕微鏡を用いるのが普通である。走査型電子顕微鏡は比較的容易な手法であるが、原理上、高さ情報を計測するには不適である。一方、原子間力顕微鏡は高精度に表面形状を計測できるが、ノウハウが必要となる。また、機械的特性評価については、ナノ・マイクロのスケールではナノインデンテーション法を用い、マイクロ・ミリスケールではピッカース硬さ試験などの硬さ試験を用いるのが通常である。表面からの電気的特性・熱的特性評価については、原子間力顕微鏡を応用して、導電性の探針を用いれば局所の電気伝導特性評価を行える。磁性材料を塗布した探針を用いれば、磁性の評価を行える。また、探針に微小な熱電対機能を付けたものを利用すると局所的な熱伝導評価までも可能となる。ただし、熱伝導評価については未だ発展途上であり、表面から安定的にマイクロな熱伝導変化のデータを取得するのは未だ容易ではない。

このように多種多様な方法があるが、今回は、材料表面からの形状と特性のナノスケール計測については、筆者の専門とし、かつ最近注目されているナノスケール計測法として、ナノインデンテーション法と原子間力顕微鏡法に絞って、以下により詳細に解説する。

### ナノインデンテーション法

先進材料は合成が容易でないことが多く、結果的に大きな試料を得られず小さな試料で特性を評価する必要がある。機械的特性評価において、小さな試料に適用できる手法として代表的なものに、基板状の平面試料に対してシャープな圧子を打ち込む「インデンテーション試験」とピラー状（角柱もしくは円柱状）に加工した試料を圧縮する「ピラー圧縮試験」の2種類がある。このうち、ピラー圧縮試験では集束イオンビーム加工（FIB）を利用して試料を作製する必要があるため、計測にあたって多大な時間と費用が必要になる。一方、インデンテーション法は表面さえあれば測定できる点で簡便であり、広く利用されている。その中で近年発達している方法が「ナノインデンテーション法」である。ナノイ

ンデンテーション法では  $\mu\text{N}$  から  $\text{mN}$  という小さな力で表面から先端の尖った圧子を押し込み、数  $\text{nm}$  から数  $\mu\text{m}$  のくぼみを形成させ、同時にその過程を計測することで機械的特性を評価する手法である。圧子の形状は三角錐もしくは四角錐状のことが多い。著者らはこの装置を改良して、最先端の研究を行っている。

図1に我々が用いているナノインデンテーション装置<sup>1)2)</sup>の外観を示す。材料の機械的特性は、従来から、組織や温度が重要なファクターとして知られている。最近では、これらに加えて、光や電子の存在もしくは電界の有無などの環境要因により、材料の機械的性質が激変することが知られるようになった。図1の装置は、特に光環境制御下での実験が実施可能な特殊装置となっている。また、従来の実験法では、 $\text{mN}$  以上の大きめの荷重負荷を行うこ

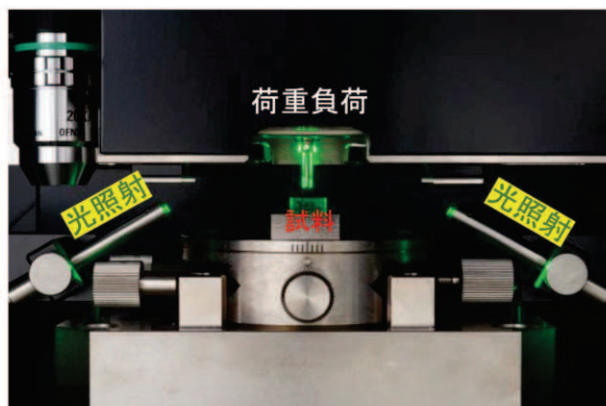


図1 利用しているナノインデンテーション装置 (Elionix 製 ENT-NEXUS)。定量的な光を照射できる仕組みを組み込んでいる点で世界唯一の装置である。

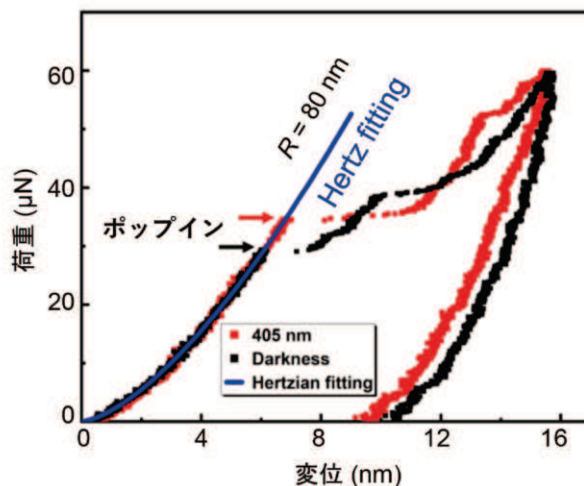


図2 荷重-変位曲線の一例。酸化亜鉛結晶に対して取得された。<sup>3)</sup>



とが多かったが、我々の装置では数十  $\mu\text{N}$  から数百  $\mu\text{N}$  という小さい荷重を用いた評価を行っている。荷重が小さい方がより局所の特性をより高精度に評価できるためである。なお、インデンテーション試験ではバラツキが大きいことが常に課題となり、正しい評価を行うに当たっては荷重に対する応答を高精度に検出し、統計処理により比較検討することが必要不可欠である。

それでは実際の計測結果の例を見てみよう。図2に光環境制御下のナノインデンテーション試験により得られた荷重-変位曲線の一部を示す。対象材料は、酸化亜鉛という無機化合物半導体の単結晶である。用いた光条件は、波長 405 nm の光照射環境および暗闇環境である。光の有無にかかわらず、明確なポップイン現象が生じることがわかる。ポップイン現象とは、ある荷重でひずみが急激に増加する現象であり、一般に弾性変形から塑性変形への遷移を意味する。この遷移以降を正確に計測することで材料の機械的特性評価が可能となる。

図3にポップイン現象が生じた際の材料内部の応力分布を示す。ポップイン発生時の荷重から圧子直下の最大せん断応力が計算されてプロットされている。縦軸は累積確率であり、横軸はせん断応力である。この図からわかるのは、ポップイン現象発生時の最大せん断応力が 5.3 GPa から 9.6 GPa までの値を取ること、およびそれらが酸化亜鉛の材料定数の1つ「せん断率」に近い値を取ることである。通常、材料の理想せん断強度は材料定数のせん断率の1/10程度となる。この実験結果から、計測で得られた最大せん断応力が理想せん断強度に一致していることが分かった。また、これらの値は光環境によって大きく変わらない。これは塑性変形の発生に当たって、光環境があまり影響しないことを意味する。

図4には、押し込み中に荷重を保持する計測方法、通称「インデンテーションクリープ試験」で得られたクリープ曲線の一部を示す。光照射の有無により、クリープひずみ速度に大きな差が生じている。この計測からは、暗闇下ではクリープ変形が起りやすく、光照射下ではクリープ変形が比較的緩やかに進行することが見て取れる。この結果からは、塑性変形の進行には、光環境が強く影響することが明らかとなっている。つまり、ナノインデンテーションという小さな試料に適した計測法でも、材料強度の基

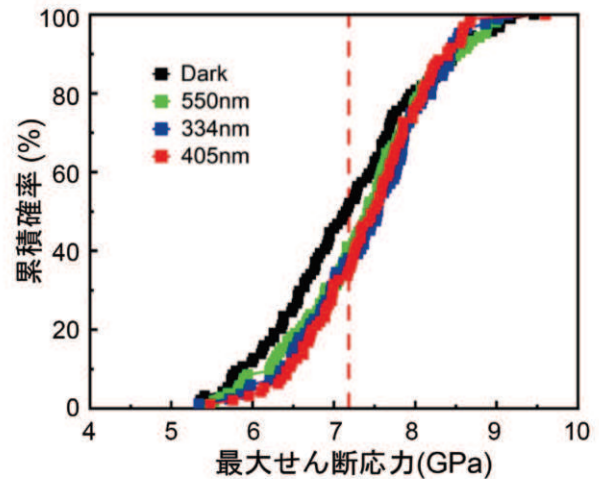


図3 ポップイン現象が生じた際の材料内部の応力分布。材料は酸化亜鉛である。<sup>3)</sup>

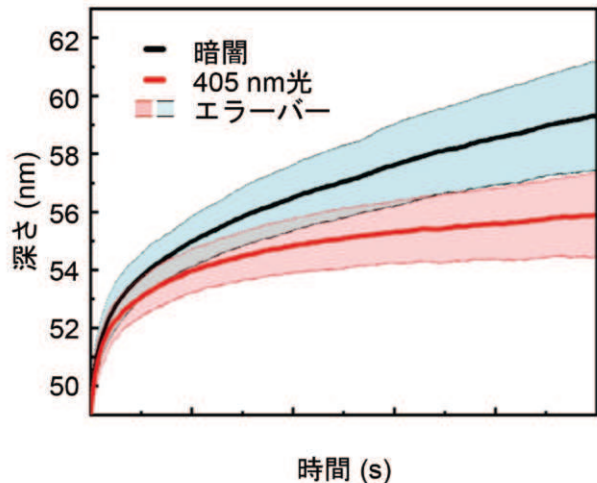


図4 インデンテーションクリープ試験により得られたクリープ変位の時間変化。光環境による影響が明確に認められる。<sup>3)</sup>

礎的特性を評価できている。

このように、ナノインデンテーション法による、表面からのナノスケール力学試験によって、材料の機械的性質をまさに nm オーダーで評価可能である。統計的に高精度な手法を確立した結果として、従来よりもはるかに小さい、ほんの数ナノ程度の変位から機械的性質を理解できる。この手法は現在、様々な半導体・セラミックスの強度評価に応用しているところであり、今後も発展が見込まれる。今となつてはやや古い解説記事<sup>1)</sup>において、もう少し詳細な説明を書いているので、ご興味があれば参照されたい。



### 原子間力顕微鏡法

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) は、走査型プローブ顕微鏡と呼ばれる、先の尖った探針(プローブ)を用いて試料表面を走査することで、表面と探針との相互作用を検出する装置の1種である。導電性が不明な物質や絶縁体においても表面形状および物性のナノスケール計測が可能な装置として開発された。弾性的な片持ち梁 (カンチレバー) の先に尖った「探針」を取り付け、探針と表面の間に作用する原子間力を検出するのが特徴である。かつてのAFMでは、像を得るのが困難で手間と時間がかかりすぎるなど、計測にあたって難があった。しかし現在では、ユーザーインターフェースの改善やコンピューター制御の発達等により、表面観察に有効な実験装置になっている。

AFMでは、探針先端と試料表面に働く原子間力をカンチレバーの変位から計測する。原子間力の起源は、各原子の持つ電子同士の反発から起きる斥力とファンデルワールス力による引力の合計である。この力による変位は微小ではあるが、AFMでは“光てこ方式 (図5)”の利用により検出可能となった。なお、AFMでは表面の原子とカンチレバー先端の探針の原子との相互作用に基づいて計測しており、先端部が鋭い探針ほど計測で得られるデータの分解能が高くなる特徴がある。

図6に硫化亜鉛結晶に対して200  $\mu$ Nでのインデンテーションクリープ試験を行った後の圧痕をAFMを用いて計測した実例を示す。この圧痕は幅200 nm、深さ30 nmほどの大きさのくぼみからなっており、小さすぎるため可視光を用いた光学顕微鏡などでは形状を計測することが不可能である。また、高い水平分解能を持つ走査型電子顕微鏡ですら、水平方向の放出電子量変化を計測している関係で観察が容易ではない。これに対してAFMではナノスケールの3次元形状を精密に計測できる。つまり、表面の3次元形状を精密に計測するにあたってはAFMが非常に適した計測手法と言える。なお、AFMでは、単純な高さ情報に加え、カンチレバーの振動の位相変化も同時に取得しており、位相像では粘弾性特性も加味した特性が得られる。

ここで、AFMは大気中で計測可能であるが、この場合は基本的に酸化膜や付着分子を含んだ表面そのものを計測することになる。例えば、金属材料で

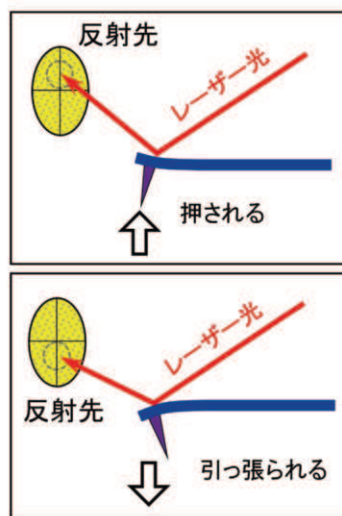


図5 AFMで用いられるカンチレバー(板バネ)に照射されたレーザー光が反射する先では大きな反射位置の違いを生じる(光てこ)。

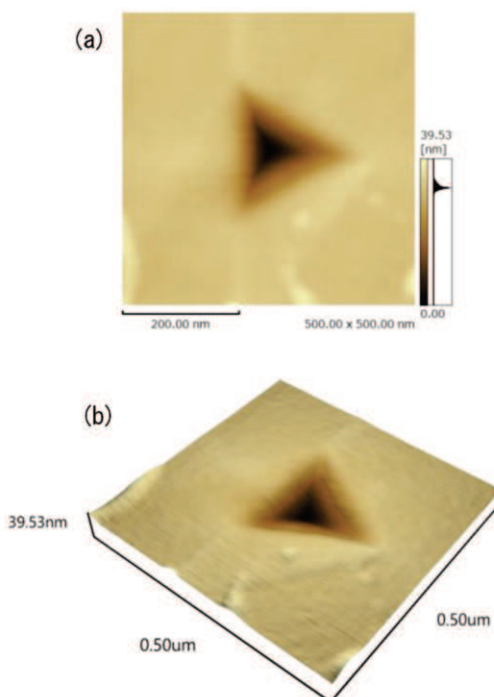


図6 硫化亜鉛結晶に対して行われたインデンテーションクリープ試験後に表面に残った圧痕を対象に、AFMによる計測を行って得られた2次元(a)および3次元(b)の形状像。<sup>2)</sup>

は表面は酸化されることが多く、酸化膜の形状を計測していることに注意が必要である。つまり、化学的に安定でない試料を計測する場合、真空中や不活性ガス雰囲気中での計測を検討する必要がある。

AFMは単に表面形状を精密に計測できるだけではなく、例えば、導電性のカンチレバーを用いれば



局所の電気伝導性を計測可能となり、磁性を持たせたカンチレバーを用いれば局所の磁性情報を取得可能となる。カンチレバーの制御方法を工夫すると、摩擦力や粘弾性などの力学的特性の取得も可能である。最近では探針に小さな熱電対を組み込み、局所の熱伝導計測も可能となりつつある。筆者の研究室でも、電気伝導性や光伝導、熱伝導などを計測する手法を導入している。つまり、AFMは表面から局所の材料物性を計測できる最先端の装置として応用がますます進展している。AFMを用いた物性計測の利点は、物性発現の起源が局所にあることを証明できることである。こうした表面からの物性評価に興味があれば、詳細な解説記事<sup>4)</sup>を参照されたい。

### おわりに

本稿では、最近発達している表面からのナノスケール計測において、材料特性をどの程度評価できるか概説した。筆者の研究室では世界的にも最先端の表面ナノスケール計測が可能である。小さな試料に対しても、機械的特性や各種物性を計測できる体制を整えている。筆者自身は元来透過型電子顕微鏡を専門としており、ナノスケールの材料内部構造解析を得意としているが、表面からのナノスケール計測についても最先端の実績が増えつつある。当研究室では材料特性を内部と表面の両面から議論できる強みを持つことに加えて、従来あまり知られていなかった環境効果を配慮した計測を実現した点で、世界トップクラスのナノスケール計測手法を確立している。そのため、大学関係者や教育関係者については、国内外から研究室にしばしば訪問されるようになって

てきた。一方、産業的に表面からのナノスケール計測は非常に重要な分野であるにも関わらず、企業関係者からの訪問は少なく、日本の産業会の科学・技術的興味の少なさに不安を感じている。企業関係者の見学は随時受け付けているので、ご興味があれば研究室を訪問していただければ幸いである。

最後に、本稿の執筆に当たっては、研究室の李燕助教に資料準備をお手伝いいただいた。深く感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) 中村篤智：無機半導体材料の力学特性に及ぼす光環境効果のマルチスケール計測と機能開拓, 材料, Vol. 71, No. 9, pp. 742-748 (2022).
- 2) A. Nakamura, X. Fang, A. Matsubara, E. Tochigi, Y. Oshima, T. Saito, T. Yokoi, Y. Ikuhara, K. Matsunaga: Photoindentation: A New Route to Understanding Dislocation Behavior in Light, Nano Lett., Vol. 21, No. 5, pp. 1962-1967 (2021).
- 3) Y. Li, X. Fang, E. Tochigi, Y. Oshima, S. Hoshino, T. Tanaka, H. Oguri, S. Ogata, Y. Ikuhara, K. Matsunaga, A. Nakamura: Shedding new light on the dislocation-mediated plasticity in wurtzite ZnO single crystals by photoindentation, J. Mater. Sci. Technol., Vol. 156, pp. 206-216 (2023).
- 4) 中村篤智：金属材料実験の手引き 1. 組織観察 1-9 その他の組織観察法, までりあ, Vol. 62, No. 2, pp. 113-121 (2023).

