

材料表面の超構造制御と解析

Control and Evaluation of Surface Superstructures

宮 嶋 俊 平^{*(1)}
Shumpei MIYAJIMA
田 中 曉^{*(5)}
Satoru TANAKA

世古口 麻 紀^{*(2)}
Maki SEKOGUCHI

松 宮 徹^{*(3)}
Tooru MATSUMIYA

久 保 祐 治^{*(4)}
Yuji KUBO

抄 録

酸化物薄膜系及び黒鉛系の表面長周期超構造ナノスペースラボ基板の作成技術及びその表面特性分布をナノレベルで評価する技術を開発した。酸化物系ではスパッタリング条件の最適化によって表面ナノ凹凸構造が制御できること、また黒鉛系ではパラジウムからの固相析出で電子密度の長周期超構造が形成できることを示した。同時に評価のためのSPM高度技術を展開した。

Abstract

Nippon Steel has developed a production technology for nano space-lab substrate having surficial large periodic superstructures of oxide thin layers and graphite as well as an evaluation technology for its surface characteristic distribution at nano level. In oxides, optimization of sputtering conditions showed that the surface nano unevenness structure is controllable. In graphite, solid phase precipitation from palladium showed that large periodic superstructures of electron density can be formed. At the same time, Nippon Steel has developed a scanning probe microscopy (SPM) technology for evaluation.

1. 緒 言

きたる21世紀の社会では、現在の材料とは異なる新しいコンセプトに基づいた高度な機能材料—アダプティブ材料やインテリジェント材料など—が求められると予想される。そのような高機能材料の開発には、今後ナノメートル領域の電子状態、化学結合、物質輸送などを制御、利用した新しい視点の材料開発研究が必要とされる。材料中にナノメートルスケールの特異な空間を作成し、これを極限の実験系として捉えて新現象の解明及び新材料の創出へつなげようとするのが“ナノスペースラボ”の概念である。

科学技術庁ではこうした観点のもと、科学技術振興調整費による1994年度から5年間にわたる“ナノスペースラボによる新材料創製”プロジェクトを発足させた。ナノスペースラボには、三次元(クラスター、結晶内欠陥)、二次元(表面構造、凹凸)、一次元(量子細線)の形態のものがあ、また機能面からは電子—電子相互作用を利用するもの、電子—光相互作用を利用するものなどに分類が可能である。同プロジェクトはこのような分類基準を考慮して17の研究テーマを設定し、産官学の各研究機関の分担により遂行中である。

新日本製鐵はこのうちのテーマ“表面ナノ空間の長周期超構造

制御と反応評価”を担当している。これは、二次元ナノスペースラボの一つである表面ナノ空間の長周期超構造(Large Periodic Structure: LPS)を制御する技術、及びその長周期超構造における表面特性分布をナノレベルで評価する技術を開発するものである。開発の目標の一つとして、生化学反応のその場解析に有用な巨大分子の離散的表面固定を可能とするような基板の作成を念頭に置いている。現在までに酸化物薄膜系及びグラファイト系の表面長周期超構造ナノスペースラボ基板の作成技術及びその表面特性分布をナノレベルで評価する技術等を開発しており、以下に報告する。

2. 酸化物系ナノスペースラボ基板の作成と評価¹⁾

薄膜の形成過程においては、層状の連続薄膜が生成する段階よりも前に基板表面に膜物質がしばしば島状に生成することが広く知られている。本研究ではこの現象を、酸化物単結晶上に異種物質のアイランドを形成させて表面ナノ“凹”構造を作成する技術として利用することとした。

サファイア単結晶を基板とし、Ti板をターゲットとしてArとO₂の混合ガス雰囲気下で、RFマグネトロンスパッタリング法により酸化チタンの極薄膜を作成した。マグネトロンスパッタリングで雰囲気圧力、RF出力、導入気体組成比等の成膜条件を広い範囲に変

* (1) 先端技術研究所 解析科学研究所 主任研究員 Ph.D
神奈川県川崎市中原区井田3-35-1 ☎211-0035 ☎(044)797-1267

* (2) 先端技術研究所 解析科学研究所 主任研究員 工博
(現 松下技研(株))

* (3) 先端技術研究所 解析科学研究所 研究部長 Sc.D

* (4) 先端技術研究所 企画グループ マネジャー

* (5) 君津技術研究所 主任研究員

化させ、安定した凹凸構造の形成に有利な条件を探った。実験では、(1)RF出力、(2)薄膜成長時の雰囲気全圧力、(3)ArとO₂の導入比の各パラメータを変化させてまず成膜速度を測定し、ついでこの速度をもとに平均厚みで1 nmから10nmの膜を作成して表面構造のAFM(原子間力顕微鏡)観察を行った。

その結果、条件によってはナノレベルの酸化チタンの島状構造が基板に形成されており、表面ナノ凹凸構造が実現し得ることが分かった。写真1に代表的な例を示す。各成膜パラメータと表面構造との関係について安定したナノ凹凸構造の作成の最適条件は、雰囲気圧力を1.33Pa程度、ArとO₂の分圧比を2:1程度、RF出力を0.5kW程度にすることが望ましいことが分かった。以下この結果について考察する。

雰囲気圧力(全圧)の最適値はおよそ1.33Paであった。この理由は、圧力がこれより大幅に低い場合には飛来する酸化チタン粒子のエネルギーが高く、成長したナノ構造が崩壊する作用があると説明される。また逆に圧力が高すぎる場合には、必然的に堆積速度が大きくなり、表面上でアイランド同士が合体してナノ構造を作る反応がこれに追従できず、凹凸の度合いが少なくなることが考えられる。雰囲気圧力と表面ナノ構造との連関には蒸着粒子の飛来速度、すなわちスパッタリングの場合にはRF出力の大きさも関係している。装置依存性はあると思われるものの、一般的にマグネトロンスパッタリングの行われる通常条件付近では最適なナノ構造の作成が可能であると思われる。

ArとO₂の導入比は2:1程度が最適であった。この理由は、酸素の割合がこれより過剰である時にはターゲットの表面が比較的深く酸化されており、Tiはすでに酸化された状態で基板表面に到達するため、表面において酸化反応を受けながら拡散する場合に比べて表面を動きにくく、従って不必要に鋭い突起状の成長を起こすと説明できる。また逆に酸素の割合が非常に少ない場合には生成する薄膜は不完全に酸化されたものになり、安定性の点で実用的でないと思われる。ArとO₂の割合が2:1程度の時にはこれらの問題点が生じないので、最適なナノ構造の作成が可能である。

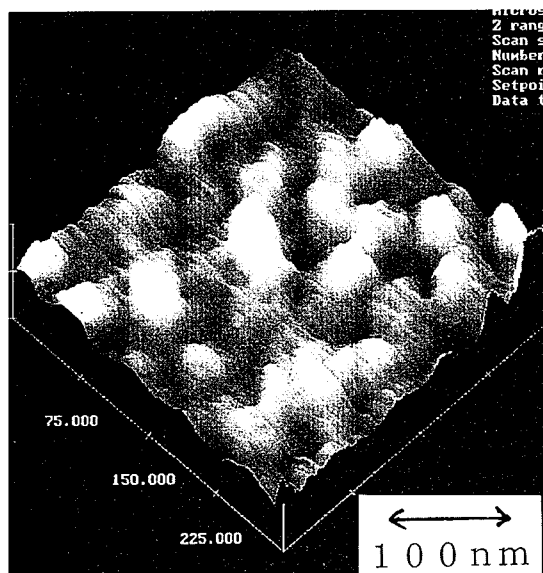


写真1 酸化物系ナノスペースラボ基板の作成例(最適条件下での顕著な凹凸構造)

RF0.5kW, 全圧1.33Pa, Ar:O₂(流量比)=2:1

3. AFMによる表面特性分布評価技術の確立²⁾

表面ナノスペースラボ基板上に蛋白質等の生体巨大分子を離散的に固定するには、水溶液中での表面特性分布を評価することが重要である。そこでタッピングモードAFMを用いて水溶液中でのナノレベルの表面凹凸及び電荷密度分布を感度良く評価する技術を検討した。装置はデジタルインストルメンツ社のナノスコープ(Nano Scope)IIIとマルチモードSPMユニットを用いた。

まず、KOH水溶液中で酸化チタン/サファイア系の表面凹凸を精度良く観察できることを確認した。次に表面の電荷密度の分布をAFMで評価することを試みた。水溶液中での酸化チタン/サファイア系の表面では水との相互作用によりOH基が最表面に現れていると思われる。酸化チタンとサファイアでは水溶液中でのゼロ電荷点(pzc)が異なるため、溶液のpHを適当な点に調整することによりこのOH基部での電荷をナノスケールで正負に分布させることができる可能性がある。酸化チタンのpzcは約6.7、サファイアのそれは約9.1である事が報告されており、それらのほぼ中間であるpH=8.04のKOH水溶液中に試料を浸けて測定を行った。表面微小領域の電荷の検出には、マルチモードSPMのForce Calibration Plot機能を利用した。このプロットでは探針が表面に接触する直前(接近時)、及び探針が表面から離れる直前(後退時)に引力が観測されるので、これを測定して表面電荷の大小を推定した。

酸化チタン膜厚の異なる数種の試料について同プロットを比較した結果、走査範囲全体の平均の引力はサファイア(薄膜なし)>酸化チタン平均膜厚1 nm>同3 nmの順で大きく、酸化チタンがサファイアに比べて小さな引力を示すことを実証した。また、定性的ではあるが引力によって示される表面電荷がナノスケールで分布していることを確認した。

4. 炭素/パラジウム系ナノスペースラボ基板の作成³⁾

黒鉛の清浄表面は最近接原子間距離の数十倍程度の長周期超構造(LPS)を示すことが近年報告されている。このLPSはHighly Oriented Pyrolytic Graphite(HOPG)に白金等の金属を微量、島状に堆積させるなど表面に微小な擾乱を加えることによって発生しやすく、また無処理のHOPGでも時にステップの近傍で観察される。LPSの実体は黒鉛の表面第1層原子面が第2層以下のバルクの配列に対して回転した構造をとることによる一種のモアレパターンで説明がなされているが、その生成のメカニズムの詳細はまだ明らかにされていない。

本研究では、ナノスペースラボ基板としての新しいタイプのLPSの作成方法を探索するため、金属Pdに固溶させた炭素を析出させることを検討した。黒鉛の工業的製法の後半の黒鉛化過程では、低温で反応を進行させるためにFe、Co、Ni、Pdなどの遷移金属が触媒として用いられる。本研究ではこれにヒントを得て、Pd単結晶に固溶させた炭素を超高真空中で析出させてPd表面上に黒鉛層を形成することにより、LPSを持つ表面を作る技術の基礎的検討を行った。

Pd単結晶は(111)面及び(100)面を出した直径6 mm、厚さ2 mmの二種類の円板(Metal Crystals & Oxides Ltd., England)を使用し、Pd上への黒鉛の析出は、(1)炭素のPdへの固溶、(2)固溶した炭素のPd表面への析出、の二段階で行った。まず、Pd単結晶の表面を真空蒸着法によって炭素(東海カーボン、99.99%)でカバーし、石英管中に真空封入して1173Kで二週間保持した。石英管へ

の封入時には黒鉛の粉末を添加して炭素が確実に過剰になるようにした。熱処理後は水中に投じて急冷し、規定面方位の出ている面を機械研磨した後、アセトン中で超音波洗浄した。このようにして作製した炭素過飽和Pdを超高真空チャンパー内で所定の温度に加熱して黒鉛を析出させた。析出時の雰囲気圧力は 1×10^{-6} Pa以下に保ち、923K、998K、1073Kで加熱したものをそれぞれ試料としてSTMで表面凹凸、表面電子密度を観察した。

超高真空STMシステムは、イオンポンプを用いた超高真空チャンパーにオミクロン社製UHV-STM1を接続した構成とし、その制御系は、デジタルインストルメンツ社のナノスコープ(Nano Scope)IIIコントローラーをインターフェースを介して使用した。

STM観察の結果、923Kで加熱した(100)面試料では、通常の黒鉛に特有の秩序正しい原子像が観察されず、表面のごく一部で歪んだ三角形状格子がみられ、黒鉛化の進行が不十分であることが分かった。998K、1073Kでの(100)面試料、及び1073Kの(111)面試料はいずれも表面の大部分が黒鉛化した。これらの高温処理試料では、試料表面の種々の領域をSTM観察してLPS構造が現れる場所を探索した。その結果、表面のステップ近傍にLPSが現れやすいことを確認し、これらのLPSの周期は3nmから7nmまで種々あることがわかった。写真2は本研究で作製したLPSの例であり、原子像及びLPSの両方がはっきりと観察される。

STM像での見かけの凹凸に対応する画像の明暗は、真の幾何学的凹凸(原子の変位)によるものと、表面電子密度の差異によるものの二つの寄与が一般に知られている。黒鉛のLPS構造ではどちらの寄与が大きいかが明確ではなかったため、STMでLPS構造が観察される場所をAFMで観察した。黒鉛の原子像は明瞭に観察された(写真3参照)が、LPSに相当する長周期秩序は全く見られなかった。

また、STM測定においては、探針と試料の間の距離を一定にしたままスキャンし、その際のトンネル電流値の変化を記録するConstant Height Modeで鮮明なLPS画像が得られていることから、表面電子密度の差異による寄与が支配的であることが明らかになった。また、LPSのイメージの明部と暗部における両者の電子構造の違いを比較するために、両領域でのI-V曲線を測定した(図1参照)。明部と暗部ではプラスマイナス0.4V程度のバイアス電圧

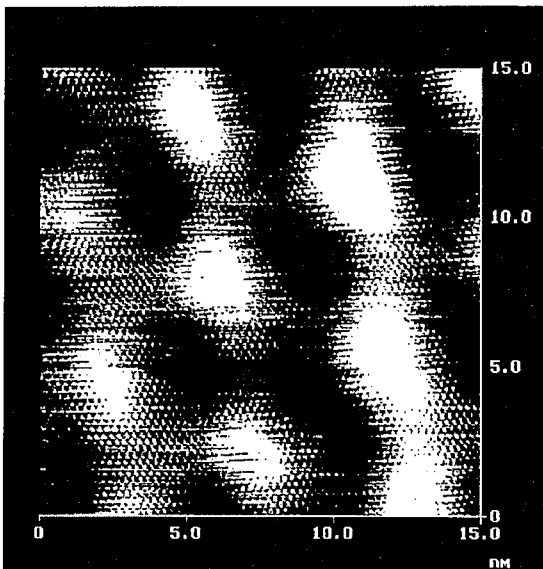


写真2 パラジウムから析出させた黒鉛のLPS構造(原子像及び長周期構造の両方が見られる)

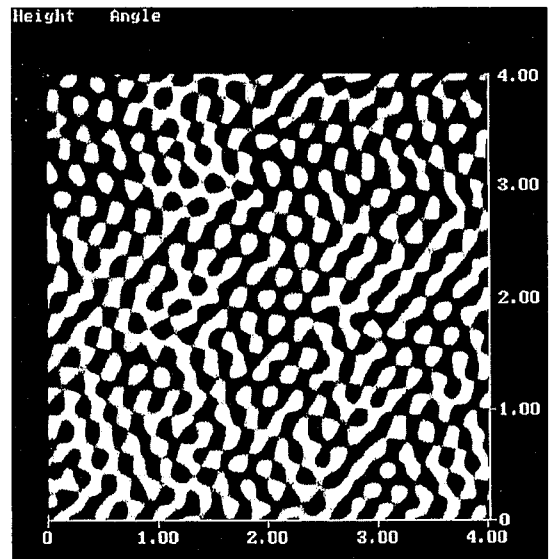


写真3 STMでLPS構造が観察された領域のAFM像(原子像は明確だがLPS構造は見られない)

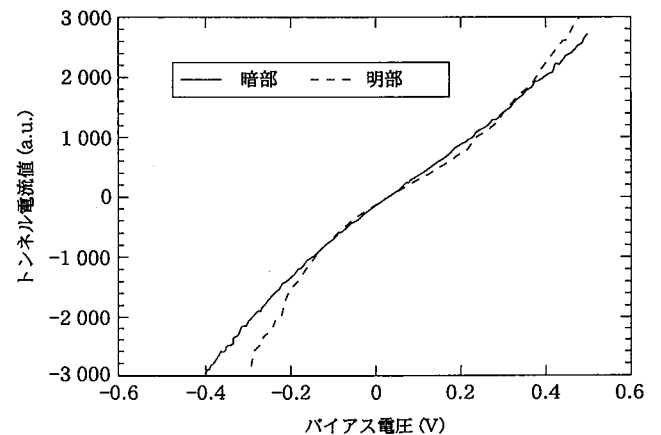


図1 LPS構造の暗部と明部のI-V曲線

を印加した時のトンネル電流値が大きく異なるほか、曲線の形に明瞭な差が現れており、両点での電子構造に差があることを見いだした。

黒鉛のLPSは、その極めて規則正しい周期性から層状構造の表面第一層の異常によるものとして今まで解釈されている。すなわち、6回対称の二次元構造が、表面第一層だけ第二層以下に対して数度程度回転した配置をとっているために起こる一種のモアレパターンとして理解できる。Pdの面方位、及び処理温度によってどのようなタイプのLPSが現れるかを明らかにすることはLPSの現象を深く理解する上で極めて興味深い、現在のところまだ詳細は明らかでない。

5. 酸化物系基板の化学修飾によるナノスペース基板作製

生体分子のAFM観察では、細部が観察できるよう分子をなるべく拡げた状態で固定する試料作成の技術課題や、状態を乱さずに観察する観察時の技術課題がある。本研究では、AFMを用いて生体分子を観察する技術の開発を目的として、無機酸化物薄膜表面上に

吸着させた蛋白質の観察を試みた。

酸化物基板はサファイヤ単結晶、及びサファイヤ上にスパッタリングによって酸化物薄膜 (TiO_2 , TiSiO_x , ZrO_2) を堆積させたものを用いた。蛋白質にはウシ血清アルブミン (BSA) を用い、AFM 観察はりん酸緩衝溶液 (pH=7.2) 中で行った。

AFM 観察技術のポイントは、適切な基板の選択、及び分子が走査中に動かないようにするための探針の力の調節である。まずサファイヤ基板上に直接蛋白質を吸着させたものを試みたが、分子は観察されなかった。酸化物薄膜を堆積した基板を用いると、探針の押しつけ力を調整することによって観察が可能であった。最適押しつけ力下で、 TiO_2 , TiSiO_x , ZrO_2 上に吸着させた BSA を比較観察した。このうち、 TiSiO_x 基板では AFM カンチレバーの押しつけ力が大きい状態で観察でき、BSA が良く展開された形で吸着しているのがみられた。基板として用いた酸化物薄膜による BSA の吸着状態の違いは薄膜構成物質と BSA のゼロ電荷点 (pzc) の大小関係に関連すると考えられるが詳細はまだ明らかでない。

6. 結 言

酸化物薄膜系及び黒鉛系の表面長周期超構造ナノスペースラボ基板の作成技術及びその表面特性分布をナノレベルで評価する技術を開発した。酸化物系ではスパッタリングによる薄膜形成の初期過程で島状成長が起こる現象をナノスペースラボ基板の形成に利用し、条件の最適化によって表面ナノ凹凸構造が制御できることを見いだ

した。また黒鉛系ではパラジウムからの固相析出で長周期構造が形成でき、この構造は原子の変位ではなく電子密度の変化が支配的であることを見いだした。同時に評価のための AFM 及び STM の高度技術を展開した。

なお、本研究は特定の材料開発に直結していない基礎的なものであるが、緒言で触れた生化学反応のその場解析に有用な巨大分子の離散的表面固定の他にも金属材料表面のテクスチャと製品外観、あるいは触媒等の担持基板としての材料の凹凸制御など、種々のニーズに向け活かして行きたい。

本研究は科学技術庁の 1994 年度から 1997 年度の科学技術振興調整費による“ナノスペースラボによる新材料創製に関する研究”の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) 宮嶋 俊平, 世古口 麻紀: 薄膜堆積による表面ナノ構造の成長と評価. 第 58 回応用物理学会学術講演会, 1997.10
- 2) Sekoguchi, M., Miyajima, S., Sakashita, M.: Evaluation of Adhesion Force in Liquid with an Atomic Force Microscope. UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, 1996.3
- 3) 宮嶋 俊平, 世古口 麻紀, 坂下 雅雄, 田中 暁: パラジウム上に析出させた黒鉛の長周期超構造. 第 57 回応用物理学会学術講演会, 1996.9