



走査プローブ顕微鏡を使いこなす 5

ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) を使いこなす

大西 洋 Hiroshi ONISHI

固体表面の仕事関数を画像計測するケルビンプローブフォース顕微鏡の動作原理を概説し、使いこなすポイントを述べる。10 nmより大きな対象の計測においては実験と解釈の両面において完成した手法とみなしてよい。母体となる非接触原子間力顕微鏡の発展に伴ってKPFMの位置分解能は格段に向上し、単一分子やナノ粒子の計測が可能になりつつある。固液界面の計測を可能にする方法論の開発が待たれている。

測定の原理

ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) は非接触原子間力顕微鏡 (ノンコンタクト AFM あるいは NC-AFM) (図 1) の発展形である。まず NC-AFM について説明する¹⁾。鋭利な探針を振動させながら試料表面に近づける。ファンデアワールス力などが働いて探針が表面に引き寄せられると、探針振動の周期や振幅が変化する。これらの変化量を一定に保つように、なおかつ探針を試料に接触させないように、注意深く探針-試料間の距離を調節しながら探針を走査する。引力の強さが探針-表面間の距離だけによって決まるならば、探針の軌跡は表面の凹凸をなぞったものになる。

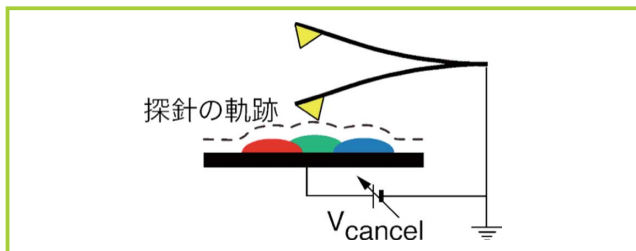


図 1 非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM)

おおにし・ひろし

神戸大学大学院理学研究科 教授

〔経歴〕1987年東京大学大学院理学系研究科修士課程修了。89年東京大学理学部助手。同理学研究科助教授を経て99年(財)神奈川科学技術アカデミー研究室長。2004年より現職。日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会委員長。博士(理学)。〔専門〕界面化学。〔趣味〕観劇と料理。〔連絡先〕657-8501 神戸市灘区六甲台町(勤務先)

E-mail: oni@kobe-u.ac.jp

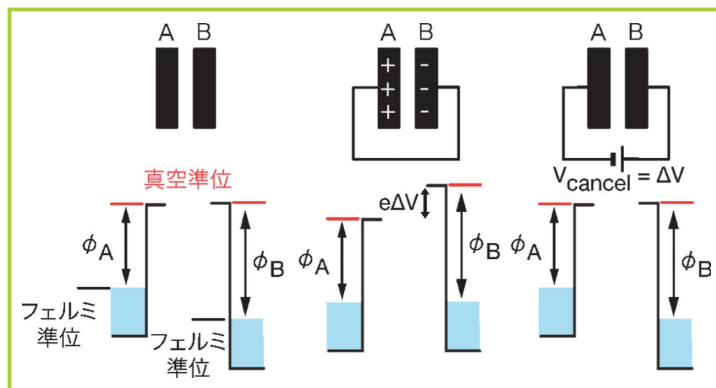


図 2 ケルビン法

一方、ケルビン法は cm サイズの物体の仕事関数を測定する方法として AFM が誕生する前から広く利用されてきた。化学組成の異なる 2 枚の導体板 A と B を向かい合わせる (図 2 左)。A の仕事関数 ϕ_A は真空準位 (赤線) を基準とした A のフェルミ準位 (黒線) の深さ、B の仕事関数 ϕ_B は真空準位を基準とした B のフェルミ準位の深さである。A と B を導線で結ぶ。A のフェルミ準位が B より高いとき、A から B へ電子が流れ込んで A は正に B は負に帯電する。この帯電によって A-B 間に接触電位差 ΔV が発生し B のポテンシャルエネルギーを A に対して相対的に押し上げる。押し上げられた B のフェルミ準位が A と一致して電子移動がやんだとき $\phi_B - \phi_A = e\Delta V$ が成り立つ (図 2 中)。e は電荷素量である。接触電位差を打ち消す電位 V_{cancel} を外部回路に加えると電極の帯電が解消する (図 2 右)。この現象を利用して電気的に接触電位差を計測するのがケルビン法である²⁾。基準電極 A の仕事関数を既知とすれば、接触電位差を測ることで試料

Bの仕事関数を知ることができる。

装置の構成

ここでNC-AFMとケルビン法をドッキングさせよう。NC-AFM探針を微小な基準電極Aとみなして局所的な接触電位差の測定を繰り返してゆけば、試料Bの仕事関数の二次元分布を描けるはずである！このアイデアを実現した装置がKPFMである。

図1のように、探針（黄色）と表面（緑色）の間に接触電位差が存在する状態（図2中）で探針を試料に近づけると、帯電した探針と表面の間に静電引力が働く。もし図1の V_{cancel} に接触電位差を打ち消す電圧を加えていけば静電引力は働かない。KPFMはNC-AFMとして表面の凹凸を計測すると同時に、接触電位差を打ち消す V_{cancel} を探索するような付加機能を備えたAFMなのである。現在市販されているAFM装置の多くは、オプション機能としてKPFM動作をサポートしている。

図2で示したようにケルビン法は金属電極を対象とした測定法である。電極が半導体の場合でもフェルミ準位を定義できるが、電極表面と内部との間でバンドが曲がることを考慮しなければならない。通常のAFM探針は半導体製であるが、この問題を回避するために、金属で被覆した探針が市販されている。

また、接触電位差を打ち消す V_{cancel} を探索しながら表面を走査するために、通常のAFMに比べて長い測定時間を要する。走査中に顕微鏡装置が熱膨張すると探針と試料の位置がずれて画像が歪む。熱膨張による位置ずれ（熱ドリフト）をできるだけ小さくして測定したい。試料や探針を装着したことによる熱擾乱が収まるまで待つて測定を始めることが有効である。

測定対象である表面に極性分子が向きをそろえて吸着すると、分子がもつ電気双極子が電気二重層を作る。このときKPFMは、探針と表面の組合せによって決まる本来の接触電位差と、吸着分子由来の電気二重層による電位差の和を計測する。この性質を利用して、鎖長や末端官能基の異なるチオール単分子膜など

に起因する電気二重層の大きさを実測し、分子構造や膜質の評価に役立てることができる。他方、測定中の表面や探針に微量の水が吸着すると、水分子の双極子に起因する電気二重層が測定結果に影響する恐れがある。吸着水を排除するために真空中あるいは乾燥空気中での測定が望ましい。

測定例と展望

KPFMはこれまで主に半導体p-n接合の電気的特性を0.1 μm 程度の位置分解能で計測するために利用されてきた。プローブ顕微鏡としての分解能を活かして通電中のカーボンナノチューブの電位分布を計測した例³⁾もある。10nmより大きな構造をKPFMで計測した結果は大学初年次級の古典電磁気学によって解釈可能であり、実験と理論の両面においてほぼ完成した手法とみなしてよい。

母体となるNC-AFM技術の発展に伴ってKPFMの位置分解能は格段に向上し、二酸化チタンに吸着したルテニウム金属錯体単分子⁴⁾や白金単原子⁵⁾に起因する電気二重層の検出も可能になった。ただし、単一原子分子の測定結果は古典電磁気学のみによって解釈できないとの指摘がある。

液体（特に電解質溶液）と固体の界面でKPFM計測が可能になれば、様々な電池電極の機能解析や劣化メカニズム解析に威力を発揮するであろう。溶質イオン対や極性溶媒分子による静電遮蔽、電気化学反応による気泡発生などの困難を克服する方法論の開発が現在進行中であり、1～2年のうちに何らかの展開があるものと期待している。

- 1) 例えば、森田清三著，“はじめてのナノプローブ技術”，工業調査会，2001。
- 2) 例えば、日本化学会編，実験化学講座第4版13巻「表面・界面」，p.567，丸善，1993。
- 3) Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 1633.
- 4) M. Ikeda, N. Koide, L. Han, A. Sasahara, H. Onishi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6961.
- 5) A. Sasahara, K. Hiehata, H. Onishi, *Catalysis Surveys from Asia* **2009**, 13, 9.

© 2011 The Chemical Society of Japan