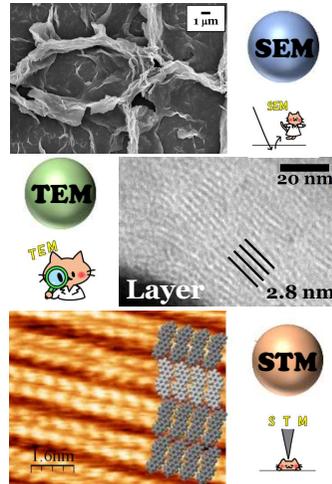


# 表面観察と分析

## ダイジェスト #1

Today's TOPICs/ 動画でわかること

- TEM (透過型電子顕微鏡)
- SEM (走査型電子顕微鏡)
- SPM (走査型プローブ顕微鏡)
- AFM (原子間力顕微鏡)
- STM (走査型トンネル顕微鏡)



© ねこ博士の機器分析スタンプ@LINEスタンプ

1

## 表面観察

- 光学顕微鏡
- 電子顕微鏡 (Electron Microscope)
  - 透過型電子顕微鏡 (TEM)  
Transmission Electron Microscope
  - 走査型電子顕微鏡 (SEM)  
Scanning Electron Microscope
- 走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope)
  - 走査型トンネル顕微鏡 (STM)  
Scanning Tunneling Microscope
  - 原子間力顕微鏡 (AFM)  
Atomic Force Microscope



2

## 表面観察

- 光学顕微鏡
- 電子顕微鏡 (Electron Microscope)
  - 透過型電子顕微鏡 (TEM)  
Transmission Electron Microscope
  - 走査型電子顕微鏡 (SEM)  
Scanning Electron Microscope
- 走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope)
  - 走査型トンネル顕微鏡 (STM)  
Scanning Tunneling Microscope
  - 原子間力顕微鏡 (AFM)  
Atomic Force Microscope



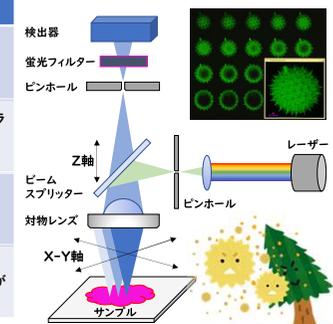
3

## 光学顕微鏡

光学顕微鏡は、電子顕微鏡のような数nm単位のマイクロ観察は出来ないが、「大気中」のまま可視光線を使った試料の「色情報」も含めた観察ができる。

光学顕微鏡種類	観察法と用途
実体顕微鏡	明視野, 暗視野, 偏光, 偏斜照明法 数十倍までの倍率で資料の前処理作業や大まかな観察に利用できる。
生物顕微鏡	明視野, 暗視野, 位相差, 微分干渉, 偏光, 蛍光, レリーフコントラスト, 分散法 透明照射で、「透明」「半透明」の試料の観察に適する。
金属顕微鏡	明視野, 暗視野, 微分干渉, 偏光, 蛍光, 落射(反射)照明で、試料の表面観察に適する。
共焦点レーザー走査型顕微鏡	明視野, 微分干渉, 蛍光, 観察対象を高分解能な三次元画像で取得でき、様々なスケージングが可能。

### 共焦点レーザー顕微鏡



参考資料：機器分析ハンドブック 3 ©化学同人

Ref: Confocal microscopy images (<https://paperproject.org/sicmstack.html>)

4

## 表面観察

- 光学顕微鏡
- 電子顕微鏡 (Electron Microscope)
  - 透過型電子顕微鏡 (TEM) Transmission Electron Microscope
  - 走査型電子顕微鏡 (SEM) Scanning Electron Microscope
- 走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope)
  - 走査型トンネル顕微鏡 (STM) Scanning Tunneling Microscope
  - 原子間力顕微鏡 (AFM) Atomic Force Microscope



5

## 表面とは？

**表面物性と表面深さの関係**  
 例：ステアリン酸 (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH) の累積膜の総数と接触角の相関関係

膜の層数	膜の厚さ (nm)	水に対する前進接触角	静摩擦係数
0	0.0	12°	1.0
1	2.4	66.11°	0.12
3	7.3	115°	0.09
5	12.2	115°	0.06
7	17.1	112°	0.06
9	22.0	117°	0.06

参考資料：分析化学実践シリーズ ©共立出版

3層(7.3 nm)以上ではステアリン酸による膜の性質が固有値として示された。  
 ↓  
 物質の接触角や摩擦係数を左右しているのは7nmが境界であることがわかる。

6

## 表面分析の手法

化学構造 FT-IR Raman	表面形状観察 SEM AFM STM	表面微細観察 TEM
結合状態 XPS	内部観察・断面観察 TEM	
結晶構造 XRD	元素組成 XRF	元素組成 EDS
		深さ方向元素分析 Auger

FT-IR Raman

XRD

XRF

7

## 電子顕微鏡と走査型プローブ顕微鏡の違い

TEM	SEM	SPM
透過型電子顕微鏡	走査型電子顕微鏡	走査型トンネル顕微鏡&原子間力
光源	走査 光源	原子間の相互作用 トンネル電流
観察対象	観察対象	観察対象
探針		探針
投影(拡大)画像	陰影(立体的)	直接観察

© せのきた@イラストAC

8

### 電子顕微鏡と走査型プローブ顕微鏡の違い

#### TEM

光源  
観察対象  
投影(拡大)画像

#### SEM

走査 光源  
観察対象  
陰影(立体的)

TEM 2.8 nm  
SEM 1 μm

© せのきた@イラストAC

9

### 電子顕微鏡と走査型プローブ顕微鏡の違い

平坦な試料を観察するのであれば、ひとつひとつの原子あるいはひとつひとつの吸着した分子を観察することができる。

#### SPM (STM & AFM)

原子間の相互作用  
トンネル電流  
探針  
観察対象  
直接観察

グラファイトのSTM像

© せのきた@イラストAC

10

### 電子線と試料の相互作用

電子顕微鏡(TEMおよびSEM)は光源に「電子線」を用いる。

電子線  
特性X線 (元素分析)  
オージェ電子 (元素分析・深さ分析)  
二次電子 (SEM画像)  
透過電子 (明視野像: 内部構造)  
弾性散乱電子 (電子線回折: 結晶構造) (暗視野像: 内部構造)  
非弾性散乱電子 (元素分析, 内部構造)  
観察対象(試料)

11

### 電子線と試料の相互作用

電子顕微鏡(TEMおよびSEM)は光源に「電子線」を用いる。

電子線  
二次電子 (SEM画像)  
透過電子 (明視野像: 内部構造)  
非弾性散乱電子 (元素分析, 内部構造)  
観察対象(試料)  
表面観察(結像)  
元素分析  
Pt (Substrate)  
O N Co Cl Mn Cu  
Binding energy/ keV

12

➤ 透過型電子顕微鏡 (TEM)  
 Transmission Electron Microscope

➤ 走査型電子顕微鏡 (SEM)  
 Scanning Electron Microscope

➤ 走査型トンネル顕微鏡 (STM)  
 Scanning Tunneling Microscope

➤ 原子間力顕微鏡 (AFM)  
 Atomic Force Microscope



SEM JCM6000



TEM HT7820



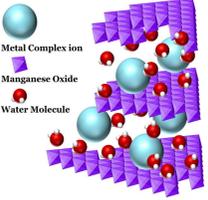
STM MS-10

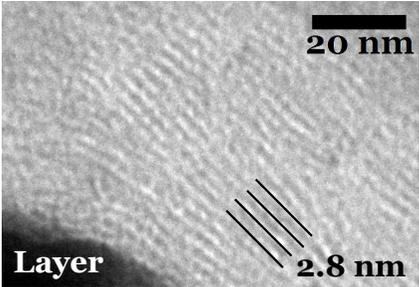


AFM SPM-9500J2

13

### TEM:透過型電子顕微鏡



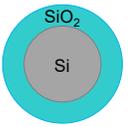


層状マンガン酸化物の断面TEM

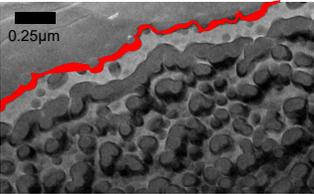
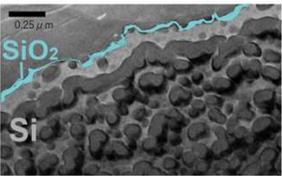
Layer 2.8 nm

14

### TEM:元素マッピング



シリコン球の断面TEM観察

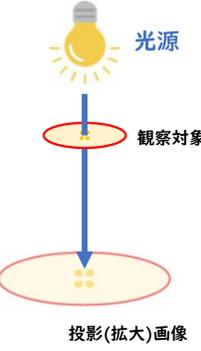
0.25  $\mu$ m

0.25  $\mu$ m

15

### TEM:透過型電子顕微鏡 I

球面収差補正TEMの開発(ドイツ)により, 低加速・高分解能  
 が実現された。水素原子の観察から1元素の元素分析も可能。



- 低倍率: 組織・粒子形状・粒子サイズ・凝集度合い
- 高倍率: 原子配列・結晶配向・格子欠陥・積層欠陥・局所構造 電子線回折と組み合わせて判断
- 電子線回折像: 非晶質か結晶質かの判断
- ストリークスによる積層欠陥
- EDS(エネルギー分散型X線分光): 原子レベルの元素分析や元素マッピング情報を取得
- EELS(電子エネルギー損失分光): 軽元素の分析や元素の化学結合状態がわかる

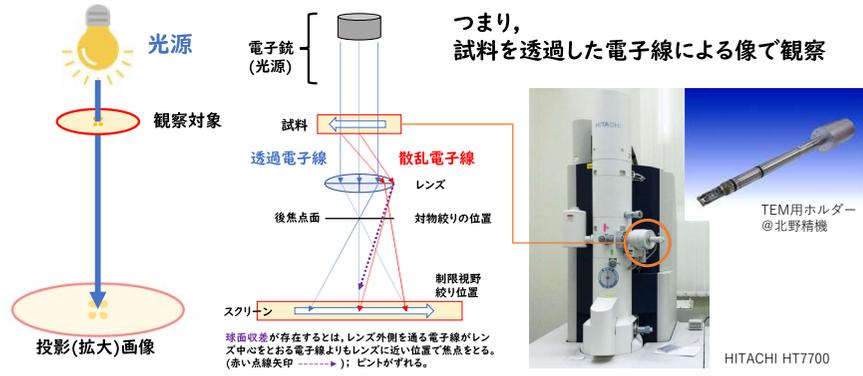
TEM

© ねこ博士の機器分析スタンプ@LINEスタンプ

16

## TEM:透過型電子顕微鏡 2

真空中で試料に電子線を照射，透過電子(線)と弾性散乱電子(線)を主として用いる。それらの電子線をレンズにより収束・拡大して観察する装置。



17

## TEM:透過型電子顕微鏡 3

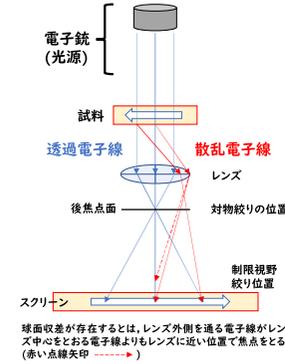
試料を透過した電子線による像で観察

TEMの分解能に関する式

$$ds = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$$

(ds:点分解能, Cs:球面収差係数, λ:波長)

分解能を上げる(dsを下げる)には, Csがλを小さく。



波長と加速電圧V(V)の関係式は,  $\lambda = 1.23 / (V^{1/2})$   
 加速電圧を100kVにすると, 波長  $\lambda = 3.89 \times 10^{-3} \text{ nm}$   
 $C_s = 0.5 \text{ mm} (=0.5 \times 10^6 \text{ nm})$ とすると, 分解能dsは,  
 $ds = 0.65 (0.5 \times 10^6)^{1/4} (3.89 \times 10^{-3})^{3/4}$   
 $= 0.27 \text{ nm}$

加速電圧を400kVにすると, 分解能ds=0.1nmを切る。  
 (※炭素原子1個が, 0.26nmぐらい。)

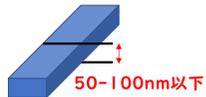
18

## TEM:観察用試料作製

TEM観察では, 試料作製(薄片化)が最も重要な作業。  
 この試料作製がデータの良し悪しを決める。ノウハウあり。

TEM用  
測定グリッド

直径 3mm



電子線を透過する厚さを50-100nm以下に  
観測試料を加工する必要がある。直径3mmの  
TEM用支持体にて測定する。

試料作製(薄片化)方法

- 集束イオンビーム加工(FIB)
- Arイオンミリング加工
- ウルトラマイクロトム加工

TEM観察では, この試料作製(薄片化)が最も時間がかかる。せっかく  
作製した試料をグリッドにのせる途中で行方知らずになるなど,  
心を折ってきますので覚悟しましょう。あと部屋が寒いです。

日本電子製  
プラスチック支持膜

© なのなのな@イラストAC

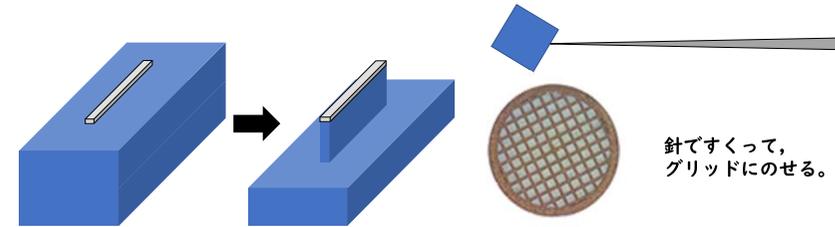
19

## TEM:観察用試料作製

### 集束イオンビーム加工(FIB)

FIBは, 数nm~数百nm径に集束したイオンビームのことで, 試料表面を走査させることにより, 特定領域を削ったり(スパッタ), 特定領域に炭素(C)・タングステン(W)・プラチナ(Pt)等を成膜することが可能です。また, イオンビームを試料に照射して発生した二次電子を検出するSIM像により, 試料の加工形状を認識できます。【参考文献:材料科学技術振興財団: <https://www.mst.or.jp/method/tabid/172/Default.aspx>】

TEM試料作製(周辺加工, μサンプリング, 特定箇所の薄膜化)

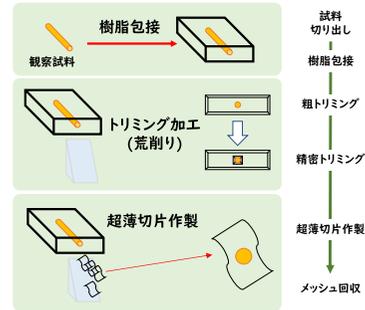


20

## TEM: 観察用試料作製

### ウルトラマイクローム加工

ウルトラマイクローム加工とは、ダイヤモンドナイフを用いてバルク試料を切削し、厚さ100nm以下の透過電子顕微鏡用の超薄切片を作製する加工法です。  
イオンビームを用いた加工と異なり、大気中にて広範囲の切片を作製することができます。  
【参考文献：材料科学技術振興財団：  
<https://www.mst.or.jp/method/tabid/174/Default.aspx>】



- 室温では切削が困難な柔らかい材料は、凍結固定することで超薄切片を作製することが可能。
- また、電子顕微鏡でコントラストが付きにくい有機物について、コントラストをつけるための電子染色を行うことも可能。

21

➤ 透過型電子顕微鏡 (TEM)  
Transmission Electron Microscope

➤ 走査型電子顕微鏡 (SEM)  
Scanning Electron Microscope

➤ 走査型トンネル顕微鏡 (STM)  
Scanning Tunneling Microscope

➤ 原子間力顕微鏡 (AFM)  
Atomic Force Microscope

SEM  
JCM6000TEM  
HT7820STM  
MS-10AFM  
SPM-9500J2

22

## SEM: 走査型電子顕微鏡 I

電子線を試料に照射することで、試料表面から発生する二次電子や反射電子を用いて結像させる装置。



- ミリスケールの低倍率から高倍率まで**固体表面の状況や組成観察**が可能
- 焦点深度が深く、試料の傾斜により**立体画像**を取得
- EDSを取り付けた装置は、ミクスケールで**元素分析や元素マップ**を観察可能

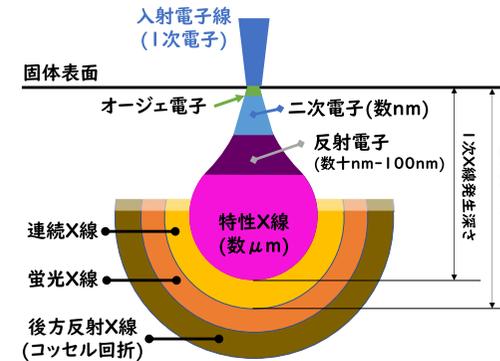
© ねこ博士の機器分析スタンプ@LINEスタンプ



23

## SEM: 走査型電子顕微鏡 I

電子線を試料に照射することで、試料表面から発生する二次電子や反射電子を用いて結像させる装置。



### 2次電子について

2次電子は数keV弱いため、表面以外は吸収される。つまり、**発生**のしやすさが**表面形状に依存**するため試料形状を細かく観察可能。  
2次電子発生量の差が白黒のコントラストとなる。(陰影)

### 反射電子について

反射電子は反射した1次電子。  
試料組成(原子番号、結晶方位など)に依存して発生するので、**元素分析**可能

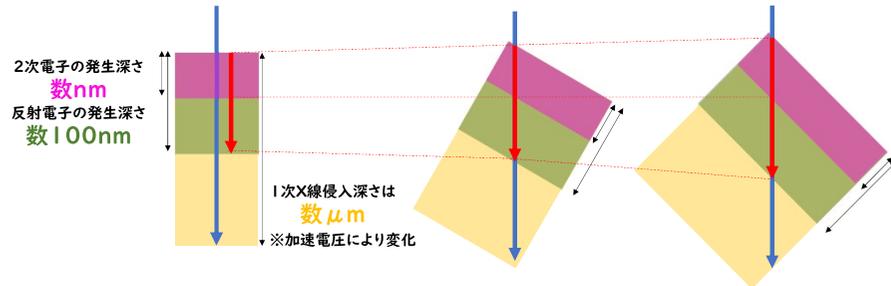
© ねこ博士の機器分析スタンプ@LINEスタンプ



24

## SEM:走査型電子顕微鏡 I

試料表面からの2次電子や反射電子の発生量が形状で異なる。



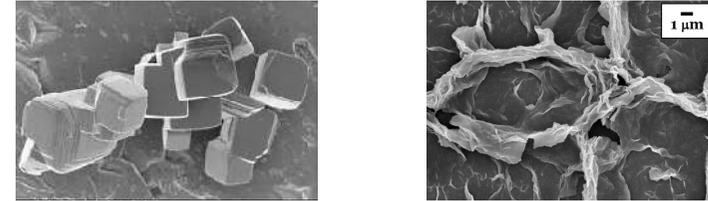
2次電子や反射電子の発生深さは、試料が傾斜していても変化しない。(黒い矢印)  
試料が傾斜することで、1次電子の「反応距離」が長くなる(赤い矢印)  
>>1次電子の「反応距離」が長くなるので、発生する2次電子や反射電子が増える。

25

## SEM:走査型電子顕微鏡 I

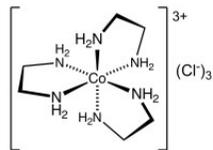
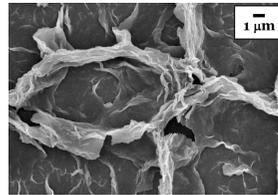
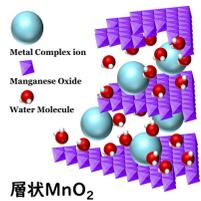
試料表面からの  
2次電子や反射電子の発生量が異なる場合は

- 入射角が異なる (入射角効果)
- エッジ効果 (角は明るい)
- 構成元素 (軽元素より重元素の方が発生量が多い)
- 加速電圧 (1次電子のエネルギーが異なる)

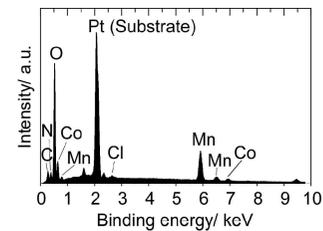


26

## SEM:元素分析



層間イオン  
[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (Cl<sup>-</sup>)<sub>3</sub>

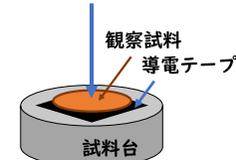


27

## SEM:観察用試料作製

TEMとは異なり導電テープで固定するのみ

入射電子線  
(1次電子)



金属コーティング  
(導電性を向上)



チャージアップ(帯電)について

1次電子を照射することで、2次電子や反射電子が試料表面から放出(発生)されるが、照射前に比べて試料の「電子量」は変化している。観察試料が「非導電物質」であれば「帯電状態(チャージアップ)」となり、SEM画像が「白く・歪み・ずれ・異常コントラスト・不規則な輝点や輝線」として、極端な場合観測さえもできなくなる。「導電物質」も帯電して同様の現象を起こすことがある。



金属コーティングについて

コーティング材料の代表例:カーボン・白金・金・オスミウム

金属コーティングをしたくない時

低加速電圧や低真空モードで観測すると、見ることがある  
※サンプルによって工夫が必要

28

### SEM:チャージアップ

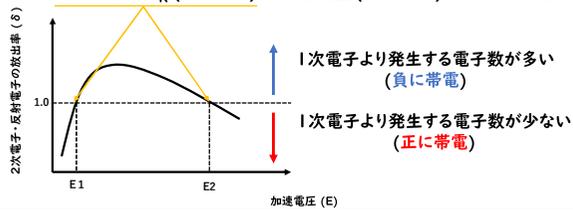
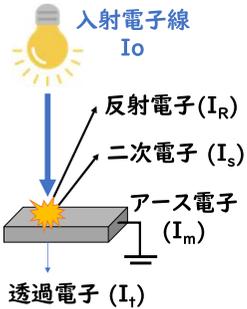
入射電子線( $I_0$ )に対して、表面発生する二次電子( $I_s$ )、反射電子( $I_R$ )に加えて、試料が十分に薄ければ透過電子( $I_t$ )の割合が多くなる。また、試料が厚く・導体であればアースに流れるアース電流( $I_m$ )の割合が多くなる。

出入りする電子の量的バランスがとれ帯電がない状態式

$$I_0 = I_s + I_R + I_t + I_m$$

厚く・導電性が低いとすると、 $I_0 > I_s + I_R$  (帯電)

$I_0 = I_s + I_R$  ( $\delta = 1.0$ )の加速電圧(E1とE2)では帯電しない。

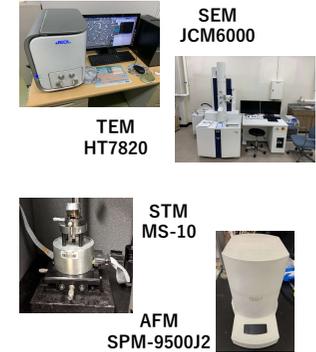


➤ 透過型電子顕微鏡 (TEM)  
Transmission Electron Microscope

➤ 走査型電子顕微鏡 (SEM)  
Scanning Electron Microscope

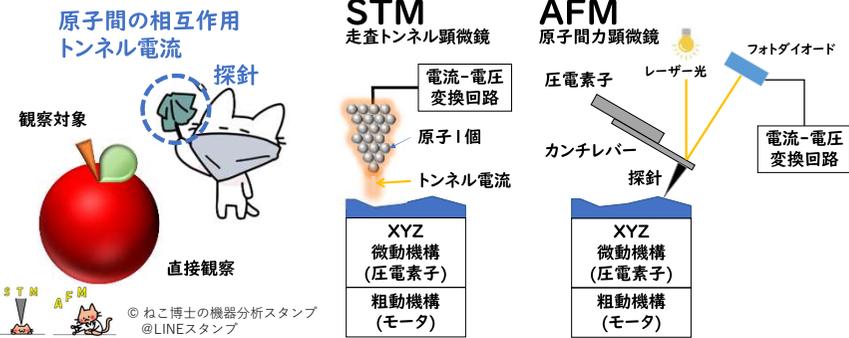
➤ 走査型トンネル顕微鏡 (STM)  
Scanning Tunneling Microscope

➤ 原子間力顕微鏡 (AFM)  
Atomic Force Microscope



### SPM:走査プローブ顕微鏡

先鋭な探針を試料表面の極近傍に近接させたときに生じる探針-試料間相互作用を検出し、これを一定に保つように探針-試料間距離を制御する。探針または試料を二次元的に操作することによって表面形状を取得する顕微鏡である。



### SPM:走査プローブ顕微鏡

1981年 IBM社研究所BinnigとRohrerにより走査トンネル顕微鏡 (STM)が開発。  
1985年 Quate(スタンフォード), IBM(Gerber)と共に、トンネル電流を相互作用に置き換えた原子間力顕微鏡(AFM)が開発。  
1986年 ノーベル物理学賞を受賞。

名称	プローブ信号 (相互作用)
走査型トンネル顕微鏡 (STM)	トンネル電流
原子間力顕微鏡 (AFM, SFM)	探針に垂直に働く力 探針に走査方向に働く力
摩擦顕微鏡 (FFM, LFM)	
導電性AFM	電流
走査型広がり抵抗顕微鏡 (SSRM)	
静電気力顕微鏡 (EFM)	静電気力 (表面電位)
ケルビンプローブ顕微鏡 (KPFM, KFM, SKPM)	
超音波顕微鏡 (UAFM)	接触粘弾性
原子間力超音波顕微鏡 (AFAM)	
磁気力顕微鏡 (MFM)	漏洩磁場
走査型容量顕微鏡 (SCM)	静電容量
近接場光学顕微鏡 (SNOM, NSOM)	近接場光

STMは導電性試料に限定。  
AFMは試料の制約が少なく、有機・生物も測定可能。

参考資料：機器分析ハンドブック 3 @化学同人

### STM: 走査トンネル顕微鏡

平坦な試料を観察するのであれば、ひとつひとつの原子あるいはひとつひとつの吸着した分子を観察することができる。

インダントロンのSTM像

グラファイトのSTM像

東理大 宮村ラボ

33

### STM: トンネル現象

探針と試料間に電圧(数V)をかけて探針を試料に近づける。接触しない限り電流は流れない。ところが、探針先端が試料表面から数nmまで近づくと、両者の波動関数が重なることで電流が流れる。これを「トンネル効果」「トンネル電流」という。

古典的には、電子のエネルギーよりも高いポテンシャル障壁があれば跳ね返ります。

量子論的には、ポテンシャル障壁が薄い場合には粒子はある確率でこの障壁をすり抜ける(トンネルをくぐる)。このすり抜ける現象をトンネル現象という。このトンネル現象の起こる確率(トンネル確率)は障壁幅に強く依存する。

34

### トンネル現象による定電流形状像1

「トンネル電流」が流れている状態で、水平方向に走査する。物質表面は原子の凹凸があるので探針と物質間の距離が変化する。ポテンシャル障壁が変わるので、流れる電流も変化する。

距離が長い = ポテンシャル障壁が大きい >> (トンネル)電流が流れなくなる。

(トンネル)電流値が一定になるように探針が上下する。

ナノオーダーで上下する探針の動きを画像化するとSTM画像が得られる。

35

### トンネル現象による定電流形状像2

トンネル電流を一定に保つようにした探針の上下と実際の表面原子形状の凹凸は、厳密には一致しません。STM像の基準は？

HOPG (高配向性熱分解グラファイト) 値段 (10mm×10mm×2mm) 9万円

1. 下地のHOPGのSTM画像を取得。  
得られたHOPGのSTM画像の「歪み」を、幾何学的に補正
2. 電流一定モードで電圧を上げる  
探針が上昇して観察試料のSTM画像を取得 上記HOPGの補正を行う。

東理大 宮村ラボ

36

## SPM:走査プローブ顕微鏡

1981年 IBM社研究所BiningとRohrerにより走査トンネル顕微鏡 (STM)が開発。  
 1985年 Quate(スタンフォード), IBM(Gerber)と共に, トンネル電流を相互作用に置き換えた原子間力顕微鏡(AFM)が開発。  
 1986年 ノーベル物理学賞を受賞。

名称	プローブ信号 (相互作用)
走査型トンネル顕微鏡 (STM)	トンネル電流
原子間力顕微鏡 (AFM, SFM) 摩擦顕微鏡 (FFM, LFM)	探針に垂直に働く力 探針に走査方向に働く力
導電性AFM 走査型広がり抵抗顕微鏡 (SSRM)	電流
静電気力顕微鏡 (EFM) ケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM, KFM, SKPM)	静電気力 (表面電位)
超音波顕微鏡 (UAFM) 原子間力超音波顕微鏡 (AFAM)	接触粘弾性
磁気力顕微鏡 (MFM)	漏洩磁場
走査型容量顕微鏡 (SCM)	静電容量
近接場光学顕微鏡 (SNOM, NSOM)	近接場光

STMは導電性試料に限定。  
 AFMは試料の制約が少なく、有機・生物も測定可能。

参考資料：機器分析ハンドブック3 @化学同人

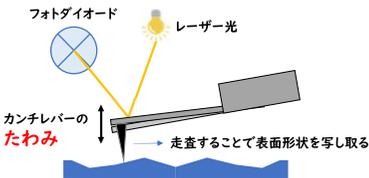
## 測定環境・測定試料

- 透過型電子顕微鏡 (TEM) Transmission Electron Microscope 真空中・なんでもOK
- 走査型電子顕微鏡 (SEM) Scanning Electron Microscope 真空中・なんでもOK  
ただし、金属コートによる導電性の確保
- 走査型トンネル顕微鏡 (STM) Scanning Tunneling Microscope 大気中OK・導電性のみ
- 原子間力顕微鏡 (AFM) Atomic Force Microscope 真空・大気・液中・なんでもOK

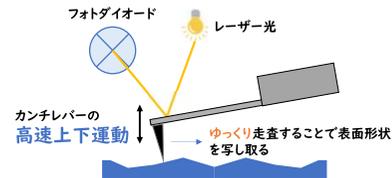
## AFM:原子間力顕微鏡

AFMの動作モードは**コンタクトモード**と**ダイナミックモード**の2つに大別。

- **コンタクトモード**では、相互作用力(斥力)によって生じる**カンチレバーのたわみ**
- **ダイナミックモード**は、共振周波数付近で**振動**させ、相互作用力によって発生する**振動振幅**や**共振周波数の変化**を信号とする。

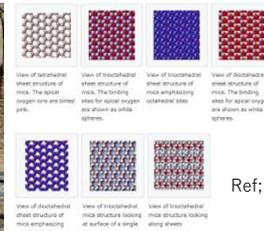


もっとも単純なAFM (コンタクトモード)  
 【応用測定】  
 摩擦測定, 粘弾性測定, 電流測定, 分極ドメイン測定など



軟らかい試料をみたい (ダイナミックモード)  
 【応用測定】  
 位相測定, 表面電位測定, 磁気力測定など  
※ダイナミックのノンコンタクトモードは探針-試料のファンデルワールス力を利用 (様々なものが開発されている)

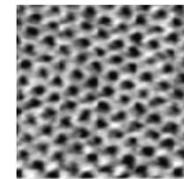
## AFM画像



Ref: <https://en.wikipedia.org/wiki/Mica>

雲母の組成式  
 $X_2Y_4-6Z_8O_{20}(OH, F)_4$

X : K, Na, or Ca (Ba, Rb, Cs)  
 Y : Al, Mg, or Fe (Mn, Cr, Ti, Li etc)  
 Z : Si or Al, Fe3+ or Ti



マイカ(雲母)のAFM像

ご視聴ありがとうございました。

---

紹介した表面観察手法は、全て「根気」が必要です。  
現場では完璧な画像を取得したつもりでも、スライドで発表した際に「若干ピントがボケている」なんてことは日常茶飯事です。  
ただ、表面観察は「誰でも見てわかる」という強力なデータです。  
是非、最高の画像を得てください。

学外へのアウトプットは自己研鑽につながっています。  
皆さんと共に様々に学んでいます。