

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1995 No. 12

ニュース

表面分析データベース／

AFM超微小硬さ試験機／

SPM画像の探針影響補正法

表面分析データベースの開発

— インターネットによる利用が可能 —

近年、薄膜等に代表される先端材料は、その表面組成が物性に大きな影響を与えている。このような表面組成を解析するために、オージェ電子分光法、X線光電子分光法、二次イオン質量分析法などの表面分析法がさまざまな産業分野で多用されている。しかし、これらは分析法としての歴史が浅く、表面組成決定法の確立のために必要となるスペクトルデータの整備が強く求められているにも関わらず、物理パラメーターの不統一、基準スペクトルデータの欠如等の原因で整備が遅れていた。1982年にベルサイユにおける先進国首脳会議において、表面分析法に関する標準化を目指したプロジェクト (Versailles Project on Advanced Materials and Standards) が発足したことに伴い、当研究所はスペクトルデータの共有化を目指した国際共同研究を実施し、スペクトルデータ共有のために克服すべき問題点を検討してきた。その成果を受けて平成6年度より開始された科学技術庁の省際ネットワークシステム構築プロジェクトの下で、オージェ電子スペクトルやX線光電子スペクトル、および電子やイオンと固体との相互作用に関する物理パラメーター等の収集方法に関する調査が実施され、表面分析データベースの整備を実施することを目的とした研究が開始された。

オージェ電子スペクトルデータなどの収集には、表面分析に関する業務を実施している約90機関の方々が任意団体「表面分析研究会」を組織して協力して下さっている。現在、表面分析研究会の方々の協力により取得したデータの一部はデータベース化され、当研究所に設置したワークステーションの中に蓄積された。最近ではコンピュータのネットワーク化が著しく進展しており、この表面分析データベースもできるだけ多くの研究者・技

術者が気軽に利用できることを目的として、外部からインターネットでアクセスすることを可能とした。また、これらのデータの中から目的のスペクトルデータを、インターネット上で効率よく検索するためのソフトウェアはNTTソフトウェア研究所と共同で開発している。

インターネットで“<http://sekimori.nrim.go.jp/>”としてアクセスすると、データベース等の情報が記されたホームページが開かれ、これからデータベースが検索できる。スペクトルデータは、元素名や化合物名を入力すると対応するスペクトルが検索でき、表示される。また表面分析に必要な脱出深さや背面散乱係数などの物理パラメーターも物質ごとに格納されている。このデータベースは現在まだ試験運転中であるが、表面分析データベースのインターネット化により、多くの研究者や技術者がデータを共有するプラットフォームが形成され、表面分析法の高度化に大きく寄与することになる。

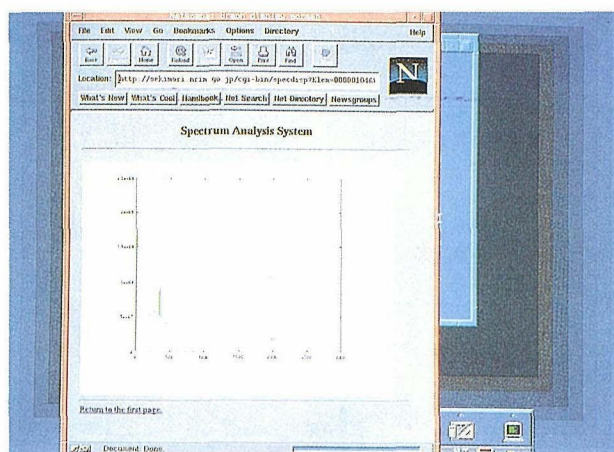


図 表面分析データベース

AFM超微小硬さ試験機を開発

— ナノスコピックレベルで弾性率や降伏応力を測定 —

材料のヤング率などの弾性特性、降伏応力や硬さなどの機械的性質の測定は通常、取り扱いやすい大きさの試料を用いて行っている。しかし、微小薄膜構造をもつ半導体デバイスや磁気ディスク等の例に見るように、最近ではマイクロ構造を有する種々の高度な製品が作られるようになり、そのための新材料の開発や信頼性評価を行う上で、微小領域においても弾性特性や機械的性質などを精密に測定する必要性が言われてきた。このような状況にあって、nN(ナニュートン、 $10^{-4}\text{g}\cdot\text{cm}/\text{s}^2$)とnm(ナノメートル、 10^{-7}cm)を力と長さの単位とするナノスコピックレベルでの超微小硬さ試験技術、すなわちナノインデンテーション技術の開発が進められている。

当研究所では、AFM(原子間顕微鏡)に新工夫を施し、このほどAFM超微小硬さ試験機の開発に成功した。試験機ではナノレベルで押し込み力-深さ曲線が測定できることに加えて、通常の超微小硬さ試験機では不可能な圧痕の観察ができる。圧痕形状は押し込み力とともに、硬さの定量化の基本を成すものである。

図1は開発したAFM超微小硬さ試験機のプロットである。通常のAFMに加えた主な工夫は次の通りである。1) 探針すなわち圧子を中央に付けた両持ちレバーの使用。これにより、力をかけた圧子が試料表面に垂直に押し込まれる。また図2のように、レバーの変位検出部の両側をくり抜いた。これにより、レバーを台に取り付ける際に付随する初期応力の発生が解消できる。2) 両持ちレバーの垂直方向の変位を圧子直上で測定できるようにした。3) 押し込み力を制御する駆動素子を追加した。圧子

直上の変位は一定になるように制御されている。力制御用の

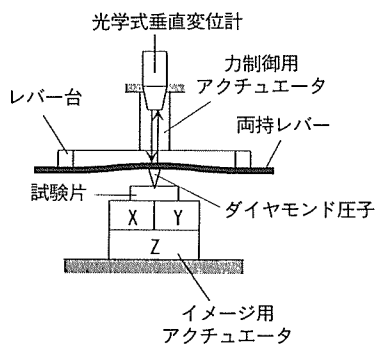


図1 AFM超微小硬さ試験機のプロット

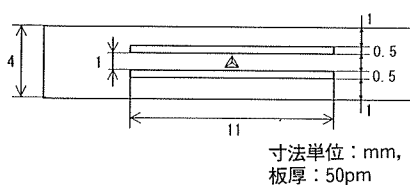


図2 くりぬき両持ちレバー

駆動素子で圧子が試料に押し込まれ、その深さに対応して撮像用の駆動素子がZ方向に変位する。これにより押し込み曲線が精度よく測定できる。

除荷後は通常のAFMと同じく、撮像用駆動素子をX、Y方向に走査することにより、圧痕像を観察できる。

図3は、SNCM439鋼の押し込み力-深さ曲線を示す。力が小さい場合は、負荷時(△)と除荷時(▲)のデータは重なっており、試料が弾性的挙動をしていることがわかる。力を大きくした場合は、図のように降伏点が見られ、試料に圧痕が形成される。試料は弾塑性挙動をしている。実線は、図中に示したヤング率Eとポアソン比νを用い、有限要素法により計算した弾性押し込み曲線で、降伏点までの実験結果と一致している。したがってこの場合は、押し込み深さ30nm以下の範囲で弾性特性が測定できる。降伏点から求めた圧子下の降伏応力σ_yは、SNCM439鋼では0.2E、ガラスcorning#7059とシリコン(111)結晶面では0.3Eで、これらは理想強度に近い値である。また、降伏点以後のデータから各材料の塑性挙動がわかり、硬さ値が当然求められる。

このように、今回開発したAFM超微小硬さ試験機はナノレベルでの弾性特性や機械的性質の測定を可能にし、新材料開発や高度な材料損傷評価法の開発に極めて大きな貢献を果たすと期待される。当面の応用としては、半導体デバイス等の薄膜構造の評価と品質管理が考えられ、図4のようにすでにアルミニウム配線を対象に試験が始められている。また、今回のAFM超微小硬さ試験機の開発においては、比較的硬い試料を対象としたので、試験機自体の高度化、すなわち、押し込み力をさらに微小にすることは、従来の硬さ試験機の機構を基にしている超微小硬さ試験機に比べ、はるかに容易にできる。

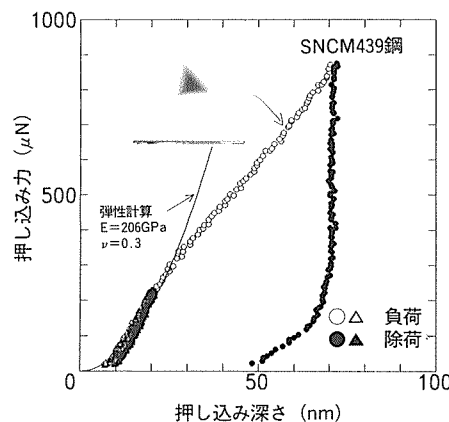


図3 SNCM439鋼の押し込み力-深さ曲線と圧痕のAFM像

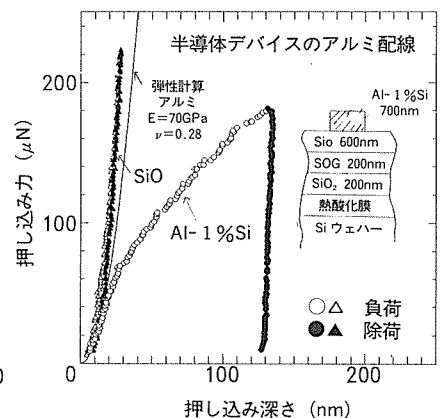


図4 半導体デバイスのアルミニウム配線の押し込み力-深さ曲線

SPM画像の探針影響補正法を開発

— 画像処理により対象物の形状測定精度を向上 —

STMやAFMなどの装置は試料表面に探針を走査し、その先端の上下の動きを検出して表面形状を原子スケールで測定する。SPM(Scanning probe Microscope)はこれらの装置の総称である。探針の先端の形状と比較して試料表面が平坦な場合にSPM画像データは 10^{-3}nm 以下の解像度を持つが、細かい凹凸を観察する場合は先端の形状の影響が避けられず、解像度が低下する。最近探針の作製技術が向上して先端の曲率半径10nm程の針が作られるようになったが、その探針で例えば幅1nm、高さ10nmの円柱状の対象物を画像に撮ると幅10nm程の半球に近い像になって真の形状とはかなり異なることになる。この点を改善する目的で本研究では探針の形状が像に及ぼす影響をシミュレーションによって調べるとともに、その影響を最小にするための画像再構築法の開発を行った。

図1は探針の形状の影響を模式的に示した図である。対象物の平面部では探針の先端は正確に表面をなぞるが、側面部では先端が接触せず側面が接触することになる。このように探針の形状の影響を大きく受けるのは対象物が切り立った側面をもつ場合である。そこで、大きさの異なる直方体と円柱を種々の形状の探針で調べた場合のシミュレーションを行った。図2は探針の一例である。大きさの異なる四角柱および円柱をこの探針で走査した場合に得られる画像を図3に示した。ここで図中の白色の濃淡は高さを示しており、高いほど白い。対象物が探針より十分小さい場合は探針の形状がそのまま画像に現れ、両者がほぼ同じ大きさの場合には複雑な画像になることが分かる。このような場合でも、探針の形状が分かれば対象物の画像から探針の画像を差し引くことによって真の形状を推測することができる。

その適用例として、金の電極上に電析させた銅粒子をSTM観察した。実験は0.1molの硫酸銅水溶液に硫酸を添加した溶液中で探針電位55mV、試料電位25mV、トンネル電流2nAで行った。探針の走査範囲は $4 \times 4 \mu\text{m}$ で、測定点の数は 256×256 である。図4左上の画像の、左中央

に見られる濃色の像は走査した探針を押しつけることによって形成された穴で、ほぼ探針の形状を表していると考えられる。この穴の情報から探針の形状を推測し画像化する。そして探針の画像を仮想的に全画像上に走査し、重なる部分がある場合にその部分を差し引くことによって画像を再構築する。図4中央は再構築前の画像で、銅粒子の形状は見かけ上直径約200nmの突起であるが、下の画像から明かなように実際の直径は100nm以下であることが分かる。

以前、STMで局部電析を行って超微細加工する手法を当所で開発した(金材技研ニュース1993年 No.6)。これに画像再構築法を併用することにより100nm以下の加工が可能である。原理的に画像再構築の手法は探針の側面が円柱のように切り立った場合がより有効で、対象物が探針ほどの細さで切り立った側面を持つ場合でも精度良い画像が得られる。この画像補正法のプログラムは著作

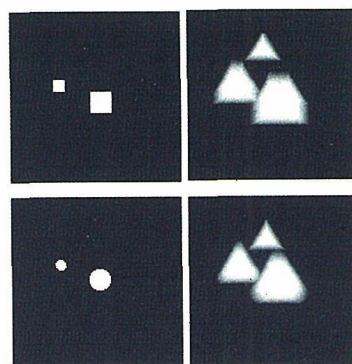


図3 シミュレーションの結果の例

権フリーの画像処理ソフトとして知られるNHImageを基にして開発され、マッキントッシュ上で簡単なマウス走査で実行できる。

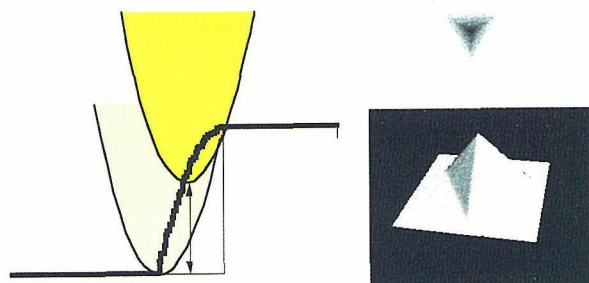


図1 ステップを走査したときの探針の影響。太線は得られる像



図2 シミュレーションに使用した探針の例

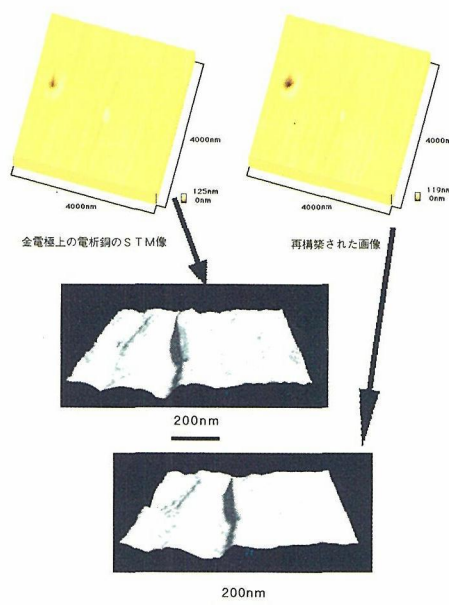


図4 金電極上の電析銅粒子のSTM像と、探針の形状を計算に入れ再構築した画像

海外での研究発表（1995年10—12月分）

European Ceramic Society 4th Conference（10月2日～6日，イタリア・リジョーネ）

- 1) Introduction of Amorphous Disc-Layer into Bi-2223 Lattice of AgCu Alloy Sheated Tapes and the Critical Current Properties.

田中吉秋，前田 弘，他3名

第6回国際ECASIAコンファレンス（10月9日～13日，スイス・モントレー）

- 1) Round Robin on Spectrometer Calibration for AES in the Common Data Processing System.

吉武道子，吉原一紘

International Symposium on Materials Aging and Component Life Extension（10月10日～13日，イタリア・ミラノ）

- 1) Creep Curve Analysis and Creep Life Evaluation of 10 Cr-30Mn Austenitic Steels.

木村一弘，阿部富士雄，馬場栄次，金丸 修，八木晃一

- 2) Creep Deformation Assessment of Aged Steel Based on Inherent Creep Strength Concept.

木村一弘，九島秀昭，阿部富士雄，八木晃一

The Third International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces（10月12日～14日，米国・ラーレイ）

- 1) Surface Nanostructure Study on Segregation and Growth of Monolayer/Multilayer Graphite(0001) on Ni(001) Using XPS and AFM.

藤田大介

第42回米国真空学会シンポジウム（10月16日～20日，米国・ミネアポリス）

- 1) A Client/Server Database for Surface Chemical Analysis.

吉原一紘，吉武道子

- 2) Real-Time Observation of Phonon Correlation Length Change in Ion-Irradiated GaAs Surface.

北島正弘，中村一隆，石岡邦江

第8回チタン国際会議（10月22日～26日，英国・バーミンガム）

- 1) Analysis of Substitution Site of the Third Element in TiAl and Ti₃Al Intermetallic Compounds.

小野寺秀博，阿部太一

- 2) The Effect of Silicon Addition on the Microstructure and the Aging Behavior of Ti-3Al 8V-6Cr-4Mo-4Zr Alloy.

森藤文雄，宗木政一，高橋順次，貝沼紀夫

- 3) Microstructures and Mechanical Properties of Blended Elemental Powder Metallurgy Ti₂AlNb Intermetallics.

江村 聡，萩原益夫，河部義邦，他2名

- 4) High Temperature Mechanical Properties of In-situ Processed Ti₃Al/TiB Intermetallic Matrix Composites.

江村 聡，萩原益夫，河部義邦

第3回原子炉用先端材料日中シンポジウム（10月30日～11月1日，中国・成都市）

- 1) High Temperature Stability of CVI SiCf/SiC Composites.

野田哲二，荒木 弘，鈴木 裕，岡田雅年

- 2) Neutron Spectrum Effect on the Transmutation of First Wall Materials of Fusion Reactors.

野田哲二，藤田充苗

第9回アジア太平洋腐食防止会議 (11月5日～10日, 台湾・高雄)

- 1) Corrosion Inhibition of Copper by Potentiostatic Anodization in Triazinedithiol Solutions.

小玉俊明, 馬場晴雄

第40回磁気と磁性材料に関する国際会議 (11月6日～9日, 米国・フィラデルフィア)

- 1) Giant Magnetoresistance in Granular Fe-MgF₂ Films.

古林孝夫, 中谷 功

- 2) Ultramicro Fabrications on Fe-Ni Alloy Films Using Electron-Beam Writing and Reactive-Ion Etching.

中谷 功

14th Foresight Conference on Molecular Nanotechnology (11月9日～11日, 米国・カルフォルニア)

- 1) Fullerene Molecule Assembly at the Edge of Steps of Au(111) Surface.

根城 均, 藤田大介, 矢ヶ部太郎

第2回アジア結晶学会 (11月22日～24日, タイ・バンコク)

- 1) Single Crystal Growth and Growth Mechanism of YNi₂B₂C Superconductors by Floating Zone Technique.

竹屋浩幸, 門脇和男, 平田和人, 平野敏幸, 戸叶一正

MRS 秋季大会 (11月27日～12月1日, 米国・ボストン)

- 1) Defects in YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films and Their Influences on T_c.

葉 金花, 中村恵吉

- 2) Solidification Processing for the Production of Fine Cast Structure Materials.

佐藤 彰, 荒金吾郎, 大澤嘉昭, 高森 晋

- 3) Charge Transfer Enhancement on T_c in Bi-(2245)/(2201) Superlattice Prepared by Sequential Magnetron Sputtering.

羽多野毅, 中村恵吉

- 4) Microstructure of Extremely Fine Lamellae in a TiAl Base Alloy Studied by High-resolution Electron Microscopy.

阿部英司, 熊谷達夫, 中村森彦

Third International Symposium on New Phe (12月4日～8日, 米国・ハワイ)

- 1) Molecular Size Schottky Barrier Using Fullerene Molecule.

根城 均, 藤田大介, 矢ヶ部太郎

日本金属学会1995年秋季ハワイ大会 (12月13日～15日, 米国・ハワイ)

- 1) Suppression of Environmental Embrittlement in Boron-Free Ni₃Al by Unidirectional Solidification.

西村 睦, 平野敏幸, 古牧政雄, 天野宗幸

- 2) Process Optimization of High Strength and High Conductive Cu-Cr Alloy Composites.

鈴木洋夫, 安達和彦, 竹内孝夫, 他1名

- 3) Effect of Cold Rolling on Microstructures and Mechanical Properties in Cu-Cr Alloy Composites.

安達和彦, 竹内孝夫, 鈴木洋夫

- 4) What is the Problem for Strengthening of Titanium Alloys ?

河部義邦

- 5) Ti Melting With Full Levitation Cold Crucible.

福澤 章, 櫻谷和之, 渡辺敏昭, 岩崎 智

- 6) A Client/Server Database for Surface Chemical Analysis.

吉原一紘, 吉武道子

- 7) Recovery of Surface Composition of Thin Films.
吉武道子, 吉原一紘
- 8) Moldless Upward Continuous Casting Process.
佐藤 彰
- 9) Effect of Heating Surface Treatment in Vacuum on Diffusion Joining Joint.
大橋 修
- 10) Application of a High-Speed CCD Camera with MCP to TEM Imaging of $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ at Room- and Low-Temperatures.
木本高義, 孫 威
- 11) Order Parameter Near Grain-Boundary in Cu_3Au and B-Doped Ni_3Al Alloys Determined from Electron Diffraction Intensities.
木本高義, 他 1 名
- 12) Structure and Characterization of BiSrCaCuO Films Synthesized by Pulsed-Laser Ablation.
石井 明, 羽多野毅, 中村恵吉
- 13) Large Single Crystal Bi2212 Prepared by Floating Zone Method: High-Resolution Electron Microscopy and low-Temperature Electron Diffraction.
孫 威, 木本高義, 茂筑高士, 門脇和男
- 14) Effect of Microstructure on the Creep Rupture Properties of $\text{Ti-46at\% Al}$ at 1273K.
田辺龍彦, 武藤 功, 中村森彦
- 15) Direct Observation of APB Formed in $\gamma\text{-TiAl}$ Phase by HREM.
阿部英司, 熊谷達夫, 中村森彦
- 16) New Possible Pinning Centers in Ag-Cu Alloy Sheathed Bi2223 Tapes.
前田 弘, 田中吉秋, 他 2 名

1995環太平洋国際化学会議 (12月17日～22日, 米国・ハワイ)

- 1) Electrochemical and Spectroscopic Properties of Dichloro(phthalocyaninato)antimony(V) Cation and Its Radical Anion.
砂金宏明, 加賀屋豊
- 2) Characterization of Layered Thin Films by Grazing Incidence X-ray Reflectometry and Spectrometry. Using SR.
桜井健次, 他 1 名

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出 願 番 号	発 明 者 名
帯電処理による温度特性機能複合粒子の製造方法	7.10. 5	07-258858	檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄
高強度導電性Cr含有銅合金とその製造方法	7.10. 9	07-261670	安達和彦, 竹内孝夫, 三井達郎, 鈴木洋夫

● 登 録

発 明 の 名 称	出 願 日	出 願 番 号	発 明 者 名
Bi系酸化物超電導体の粉末とその線材の製造方法	7. 9.18	1966618	浅野稔久, 田中吉秋, 福富勝夫, 前田 弘
結晶配向薄膜製造装置	7. 9.18	1966676	福富勝夫, 青木茂樹, 小森和範, 浅野稔久, 田中吉秋, 前田 弘
Ti基形状記憶合金の製造方法	7. 9.18	1969154	海江田義也 他 1 名 (共立窯業原料株式会社との共有特許権)
窒化鉄磁性流体製造装置	7. 9.18	1969640	中谷 功, 他 3 名 (日本精工株式会社との共有特許権)
窒化金属磁性流体	7.10.17	1976371	中谷 功
磁性流体熱機関	7.10.17	1976307	中谷 功, 土方政行, 高橋 務
Al含有金属間化合物のプラズマ電子ビーム溶解 鑄造方法	7.10.17	1976313	倉部兵次郎, 高橋順次

新居前所長講演会および新旧所長挨拶会

平成 7 年10月31日に新居前所長講演会, 同年11月 1 日に新旧所長挨拶会が当研究所で行われた。



「38年余りの研究生活を振り返って」と題し
講演をする新居前所長



就任挨拶を述べる岡田新所長

[1995年金材技研ニュース主要題目一覧]

○No. 1 (通巻第434号)

新年のごあいさつ

粒子アセンブル技術の概念とアプローチの一例

GaAs (001) 表面への塩素吸着過程を理論的に解析
シンクロトン放射光を利用した斜入射X線実験による
薄膜解析法の開発

ピエゾアクチュエータの非線形性の補正法を開発

○No. 2 (通巻第435号)

結晶中の原子の動きを調べる

AFM/STM複合技術による硬さ分布の映像化

燃焼合成法で工業生産したTiNi形状記憶材料の特性

○No. 3 (通巻436号)

強磁場ステーションの極低温冷凍システム

アーク放電プラズマによる金属合金の蒸発形態と挙動
溶融金属中にサイアロン製ホーンで超音波振動を付加

○No. 4 (通巻第437号)

金属の細胞毒性の複合効果の研究進展

減速した集束イオンによる微結晶成長法

新しいプロトンイオン伝導体の作製と評価

○No. 5 (通巻第438号)

ナノスペースラボによる新材料の創製

Nbチューブ法Nb₃Al線材の超伝導特性の中性子照射
依存性

新しい高温クリープ計測システムを開発

○No. 6 (通巻第439号)

強磁場への応用進む銀繊維分散強化銅合金

ジルコニウムとオーステナイトステンレス鋼の接合

Ti-Al金属間化合物の高耐磨耗性の機構解明

○No. 7 (通巻第440号)

筑波移転完了のごあいさつ

磁性合金のドライエッチング法を開発

電子線回折強度からの規則度の計測に成功

○No. 8 (通巻第441号)

ASEAN地域における5年間の大気腐食試験

流動層CVD法によりタングステン粉末にHfCを被覆

Ni基耐熱合金の複相組織形態の応力依存性を解明

No. 9 (通巻第442号)

金属材料の地球環境への負荷を定量的に表現

吸着原子の表面偏析を利用した薄膜成長様式の制御

高温加工中の超塑性セラミックスの損傷過程を解析

No. 10 (通巻第443号)

極低温構造材料に関するVAMASの成果

セラミック粒子を分散させたチタン金属間化合物

準安定バリウム・ケイ化物で超伝導体相を発見

○No. 11 (通巻第444号)

就任のごあいさつ

ホウ炭化物系超伝導体の大型単結晶育成

“高融点超合金”の開発

先進ブロンズ法で低コスト型高強度導電性材料を開発

○No. 12 (通巻第445号)

表面分析データベースの開発

AFM超微小硬さ試験機を開発

SPM画像の探針影響補正法を開発

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298) 53-1045(企画室直通),
FAX (0298) 53-1005

通巻 第445号
編集兼発行人
問合せ先
印刷所

平成7年12月発行
武 藤 英 一
企画室普及係
前田印刷株式会社
茨城県つくば市東新井14-5