

総合論文

表面粗さの評価/パワースペクトル密度と傾きヒストグラム

小澤亮

福島県立医科大学医学部自然科学講座 (物理学)

工業製品で使用する金属材料の表面は一見滑らかに見えるが、ミクロに観察すると多数の凹凸で構成されている。この表面粗さは凹凸の間隔、周期、または勾配などで決定されるであろう。今回、Fe-42Ni 合金のトポグラフィーを原子間力顕微鏡を用いて測定した。表面粗さは凹凸の周期性から得られるパワースペクトル密度(PSD)と勾配の分布から得られる傾きヒストグラムを用い評価した。PSD の傾きは $1/f^2$ に比例すること、傾きヒストグラムはガウス分布に良くフィッティングされることがわかった。解析された PSD から表面の凹凸が隣の高さを起点としたランダムな変動であることが示された。この結果は酔歩に基づきシミュレートされた表面モデルで説明されることがわかった。応用例として、Fe-42Ni 合金を酸化処理することで期待される合金表面の仕事関数変化が表面粗さでどのように評価されたかを示す。

Received 9 September 2014, Accepted 30 September 2014

1 はじめに

圧延された金属の表面などは一見滑らかに見えるが、ミクロに観察すると当然凹凸があり大小さまざまな山や谷で構成される。表面の粗さは、その山や谷がどのような間隔で並び、またその勾配はいかほどであるかなどで表現されるであろう。実際、規格に採用されている表面粗さの表示法には、中心線平均粗さ、自乗平均平方根粗さ、凹凸の平均間隔など様々ある [1]。一般的に用いられる自乗平均平方根粗さは、高さの情報を測定領域全体で平均したものであり、表面の凹凸を構成する波の周期や、斜面の傾きの大きさについての情報は含まない。そのため、近年、その波の周期に注目した詳細な評価も行われている [2]。また、従来のダイヤモンドをプローブに用いた触針型の計測装置では横方向の分解能が 0.1mm 程度であった。それに比べて現在では、走査型プローブ顕微鏡により nm オーダーでの表面形状観察が可能である。そこで我々は工業材料である Fe-42Ni 合金の表面形状を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて測定した。その表面粗さを次の 2 通りの方法で評価した。一つは表面構造物の周期についての情報を得るためにパワースペクトル密度(PSD)

を求め、もう一つは傾きの大きさに対する度数分布を求めた。

2 実験および解析方法

測定試料には Fe-42Ni 合金($10 \times 10 \times 0.33$ [mm³])を用いた。これは組成比が Fe 約 58%、Ni 約 42%の合金で、熱膨張率が 1.2×10^{-6} [K⁻¹]と非常に小さく、インバータ材として工業的に使用されている [3]。

表面形状観察には接触型原子間力顕微鏡 (SPI3800 SII 社製)を用いた。測定はすべて真空槽内で行われ、真空度は 2×10^{-7} [Pa]程度に保たれている。用いたカンチレバーのバネ定数は 0.16[N/m]である。測定は 3×3 [μm^2]の範囲を 256×128 画素に分割し、それぞれの高さ Z を測定した。試料表面の酸化状態を 5 段階に変えながら計約 100 カ所での測定を行った。

測定された表面形状から PSD を空間周波数 f について求めた。その定義を以下に示す。

$$P(s) = \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{r=0}^{N-1} Z_r \exp\left(\frac{2\pi i r s}{N}\right) \right| \quad f = \frac{s}{(N-1)d} \quad (1)$$

ここで、 Z_r , N , d はそれぞれ r 番目の画素における高さ、データ数、サンプリング距離である。ただし、このフーリエ変換は水平走査方向 (x 方向) についてのみ行い、 y 方向の測定データは単純に統計平均するために用いた。その理由は AFM では 2 次元の情報を得るためにピエゾ素子を用いてラスタ走査を行うが、そのヒステリシスにより y 方向の信頼性を得ることが困難であるからである。これにより、表面構造物を周期別に評価することができる。

また隣り合う画素間の高さの差より、傾き (dZ/dx) ヒストグラムを求めた。ここでも y 方向の信頼性がないため走査方向のみについて求めた。このときヒストグラムは測定領域全体の平均の傾きにおける度数が最大になり、そこを中心とした山型になる。これより、ヒストグラムがブロードな山型を示すほど試料表面に、より鋭い傾きがより多く存在することを意味する。よって、ヒストグラムの分布の広がり具合が表面粗さの一つの指標となる。

3 結果および考察

Fig.1 に測定された表面形状像の一例を示す。Fe-42Ni 合金を原子間力顕微鏡で測定し得られたトポグラフィー像である。水平方向のサイズは $3.0\mu\text{m} \times 3.0\mu\text{m}$ 、垂直方向は軸のフルサイズが 40nm である。走査スピードは 1 ラインあたり 0.4 秒である。段差など

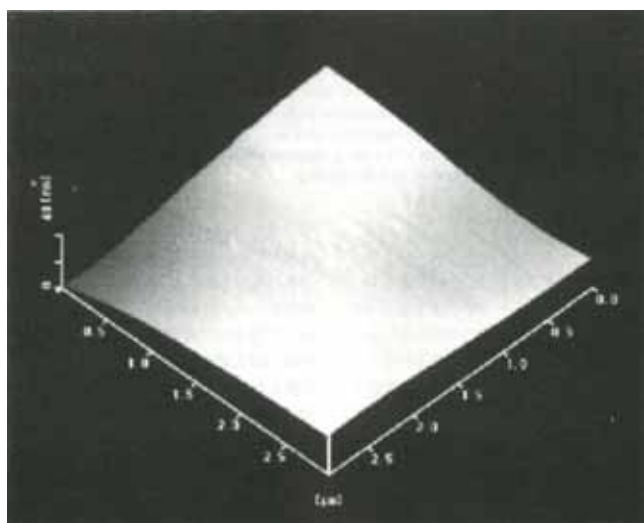


Fig.1 Fe-42Ni 合金の原子間力顕微鏡 3 次元像

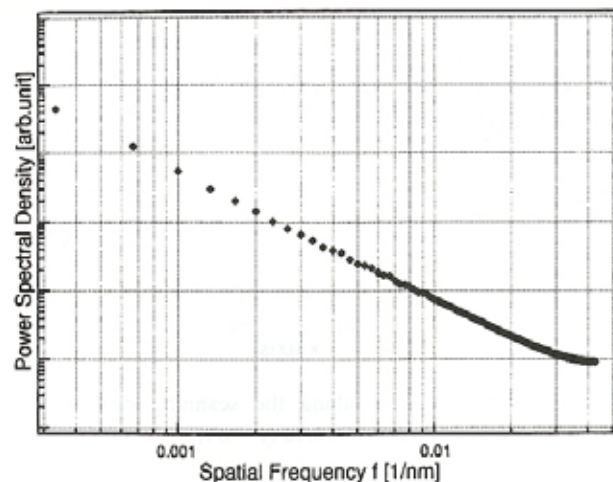


Fig.2 パワースペクトル密度

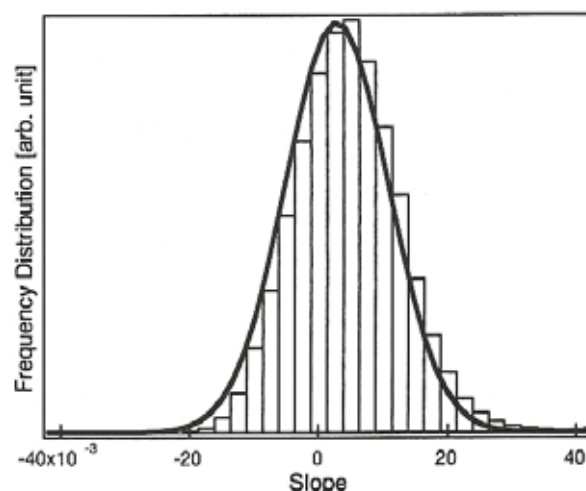


Fig.3 傾きヒストグラム

の特徴的な構造が見られない領域を選び測定した。測定範囲全体にわたる大きなうねりは見られるものの特に目に付く構造物もなく、表面粗さは一様であるように見える。そこで周期構造の観点から評価するため、この像から PSD を求めた。その結果を Fig.2 に示す。横軸が空間周波数、縦軸が PSD で、両対数表示である。グラフを見ると、PSD が空間周波数 f について傾き -2 の直線に載っていることが分かる。これは自然界でのランダム現象によく見られる「 $1/f^2$ ゆらぎ」である。例えば、一次元での分子のブラウン運動もその例で、時刻 t における分子の位置 $X(t)$ の PSD の傾きは $1/f^2$ に比例する [4,5]。このように $1/f^2$ ゆらぎとは、1 つ前の値を起点としたランダムな変動である。よって、この測定領域では特定の空間周波数を持つ構造物の

突出は観られず、自然なランダムさを有する表面形状であると言える。

次に同じ像から傾きヒストグラムを求めた (Fig.3)。その結果は正規分布によくフィッティングされることが分かった。図中の実線が最小二乗法により行ったフィッティングの結果である。正規分布のピークが水平を意味する 0 からずれているが、これは測定領域全体の平均の傾きを表している。フィッティングにより標準偏差が決定されるが、それは前に述べた表面粗さの指標となりうる分布の広がりやの度合いそのものである。よって、この指標を用いた表面粗さの比較も可能となる。応用例を次節で示す。

計 127 カ所での測定中 63%は PSD が $1/f^2$ 型になり、傾きヒストグラムは各試料の表面粗さの違いに伴い標準偏差の大きさに違いはあるものの、すべて正規分布となった。残りの個所では、特徴的な構造物が観察され、その構造物に起因すると思われる変動が PSD に見られた。よって、PSD および傾きヒストグラムの上記の結果は、一様に見える表面というものの本質を

表しているのではないと思われる。

ここでは、次に示す単純な式に従う表面モデルを考えることで、PSD が $1/f^2$ 型であること、および傾きヒストグラムが正規分布に従うことが説明できることを示す。

ここで、 $Z(x,y)$ を位置 (x,y) での高さ、 R をランダム関数とし、

$$Z(x,y) = (Z(x-1,y) + R + Z(x,y-1) + R)/2, (1 \leq x \leq 256, 1 \leq y \leq 128) \quad (2)$$

で定義される表面を考える。ただし、1 行目および 1 列目についてはそれぞれ $Z(x,1) = Z(x-1,1) + R$ 、 $Z(1,y) = Z(1,y-1) + R$ とした。このモデルは、1 つ前の値を起点としたランダムな変動である、いわゆる「酔歩」と呼ばれるものを、二次元に拡張したものである。この定義を用いて作成した疑似表面を Fig.4 に示す。水平方向は 256×256 ピクセル、 $Z(1,1) = 0$ 、ランダム関数 (R) は -200 から $+200$ までの任意の整数とした。その断面図を Fig.5 に示す。中央部 ($y = 64$) の x 軸に沿った方向を切り出している。

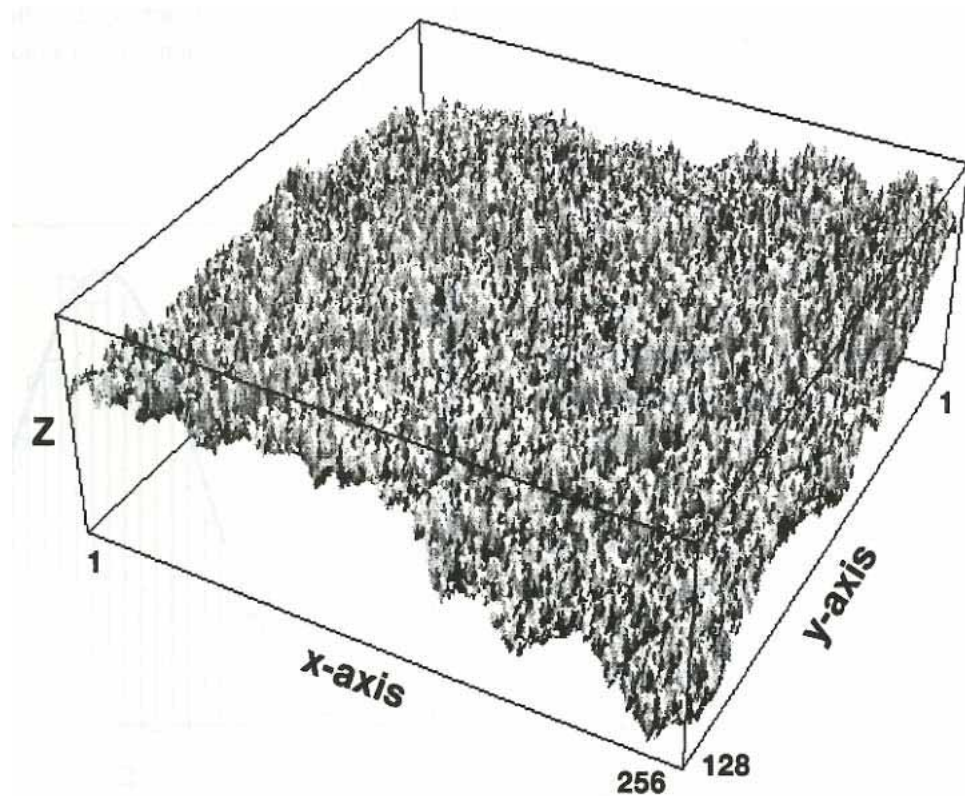


Fig.4 式 2 に基づき計算されたトポグラフィー

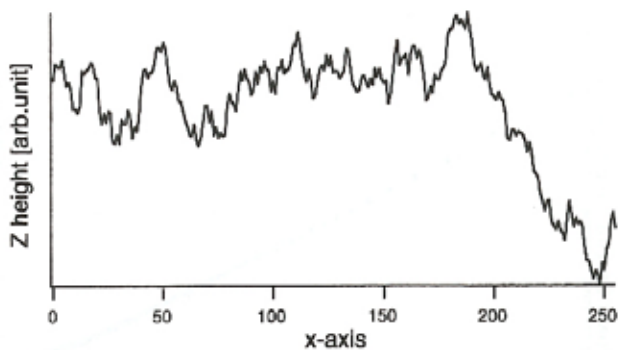


Fig.5 断面図

この表面について PSD および傾きヒストグラムを求めると実験と同様に、PSD の傾きは $1/f^2$ に比例し (Fig.6)、傾きヒストグラムは正規分布になる (Fig.7) ことが示された。その理由は、式 2 は漸化式であるが、任意の点においてすべて書き下してみると、最終的にはランダム関数の和になることからわかる。これは酔

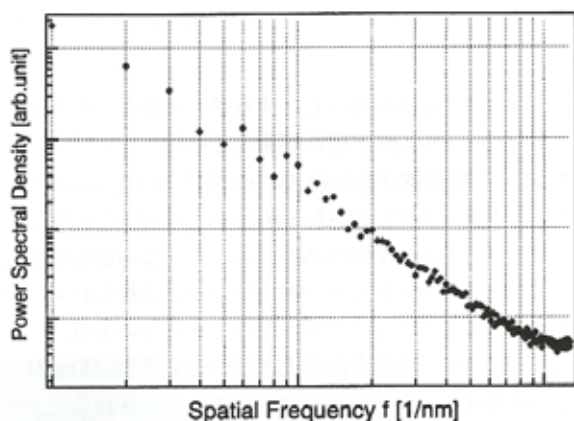


Fig.6 計算で求めた表面のパワースペクトル密度

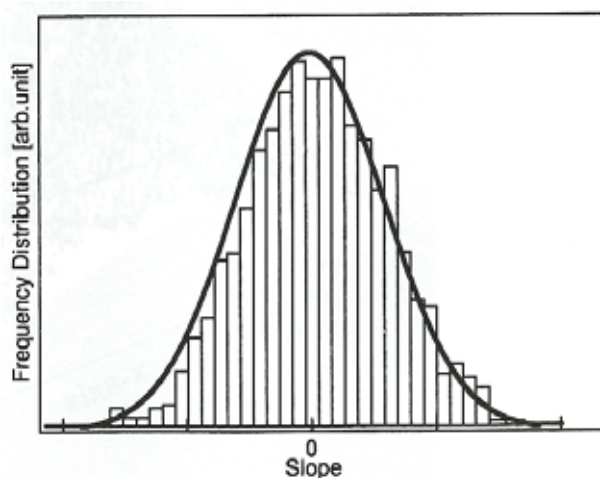


Fig.7 計算で求めた表面傾きヒストグラム

歩問題と同じ形式であり、その時の PSD はほぼ $1/f^2$ 型であることが知られている[4,5]。また、傾きヒストグラムについて、傾き $\Delta(x,y) = Z(x,y) - Z(x-1,y)$ を考えると、同様に最終的には酔歩型で表現される。このとき、傾きの頻度分布は二項分布に従い、 x, y が十分大きいときは正規分布で近似される。

このように、PSD および傾きヒストグラムの結果は、それぞれ独立したものではなく、一つの原因、すなわち表面の形状は「1つ前の高さを起点としたランダムな変動で表される」ということから派生した結果であると言える。

4 Ba 吸着金属表面の電界放出評価

Fe-42Ni 合金はそのインバー材の性質から電子銃のビーム径を絞ることを目的とした部品 (コリメータ) の材料に用いられる。電子銃の端子部分には電子が放出されやすいように、Ba が添加されている。Ba には仕事関数を低下させる性質があるからである。しかし、電子銃を使用し続けると、蒸発した Ba がコリメータに吸着し、そのため、コリメータからも電子が放出し始める。その結果、設計通りにビーム径を絞ることができなくなり、電子銃の性能低下の原因となる。

コリメータからの電子の放出 (電界放出) を低減するため、Fe-42Ni 合金に様々な温度で酸化処理を施し、Ba 吸着時の表面の仕事関数を測定し、最適な酸化処理方法を探った。合わせて、パワースペクトル密度と傾きヒストグラムを用いて試料の表面粗さを評価した。

試料には Fe-42Ni 合金 ($10 \times 10 \times 0.33 \text{ mm}^3$) を用い、酸化処理をしないもの、 100°C 、 200°C 、 300°C 、 400°C で 30 分間酸化処理したものを用意した。それぞれの試料の Fe 成分の酸化度を X 線光電子分光法を用いて調べた。その結果を Fig.8 に示す。横軸は酸化処理温度、縦軸は試料の Fe 成分の酸化度を表す。 400°C 以上の酸化処理でほぼ 100% 酸化されることがわかる。

同時に、試料表面の仕事関数をケルビンプローブを用いて測定した。その結果を Fig.9 に示す。横軸は酸

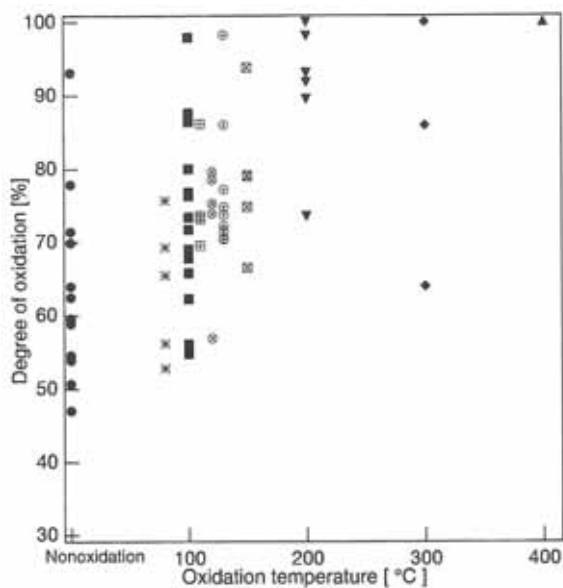


Fig.8 酸化度の酸化温度依存性

化処理温度、縦軸は試料とケルビンプローブ間の接触電位差 (CPD、単位は eV) を表す。なお、CPD とはケルビンプローブと試料の仕事関数の差を意味し、CPD が大きくなると試料の仕事関数が大きくなり、電子が放出されにくくなることを意味する。酸化処理温度が高くなるほど、試料の仕事関数が増加することがわかる。

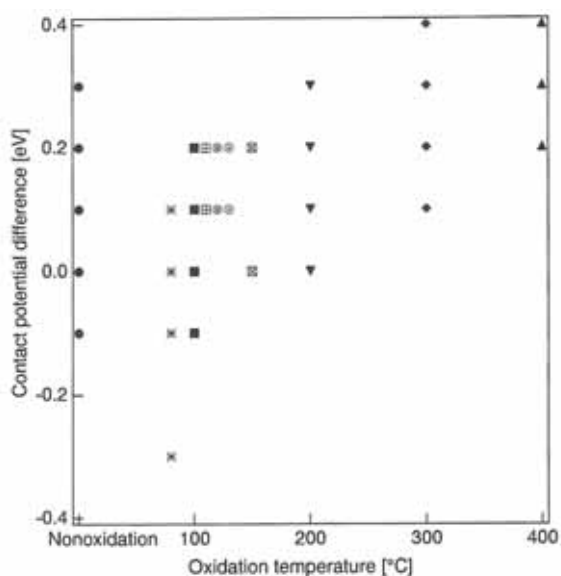


Fig.9 接触電位差の酸化温度依存性

試料表面に吸着した Ba の量と CPD の関係を Fig.10 に示す。横軸は Ba 吸着量 (単位は mono layer [ML])、縦軸は CPD である。Ba 吸着量が 0 - 2.2ML の範囲で

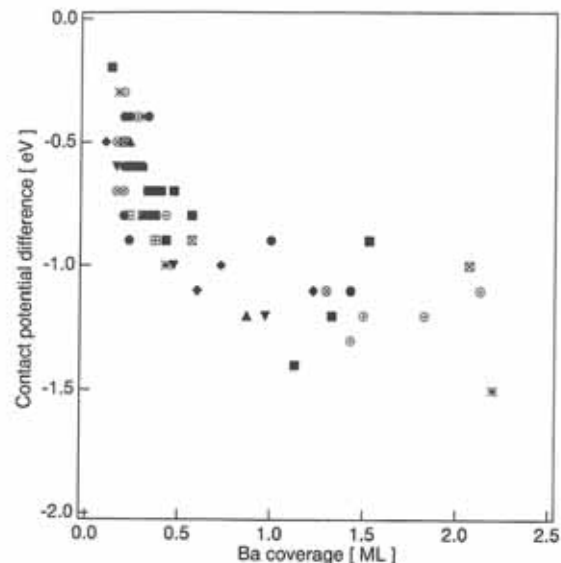


Fig.10 接触電位差の Ba 吸着量依存性

は、CPD の減少量が Ba 吸着量と正の相関があることがわかる。また、その傾向は酸化処理温度に依存しないこともわかる。

試料の表面形状を原子間力顕微鏡を用いて測定し、傾きヒストグラムを求め、フィッティングされたガウス分布の標準偏差 (σ) を見積もった。Fig.11(a)には未酸化処理の試料について、(b)には 400 °C で熱処理した資料についての結果を示す。 σ に差があり、酸化処理により表面粗さが増していることが評価される。

Fig.12 には、試料の表面粗さの酸化処理温度依存性が示されている。横軸は酸化処理温度、縦軸は傾きヒストグラムから得られた標準偏差 σ であり、破線は平均値を意味する。処理温度が 300 °C までは表面粗さは徐々に増大し、400 °C で特に増加することがわかる。

次に、各試料に Ba が 1ML 程度吸着した時の σ を求めた。その結果を Fig.13 に示す。横軸は酸化処理温度、縦軸は傾きヒストグラムから得られた標準偏差 σ であり、破線は平均値を意味する。ここでは、酸化処理温度が 200 °C で σ が最も低くなっていることがわかる。これは、200 °C で処理すると表面粗さがもっとも滑らかになることを意味している。これは、酸化処理により形成された表面酸化物が Ba の拡散を助長していること、同時に、酸化処理温度が高くなるほど表

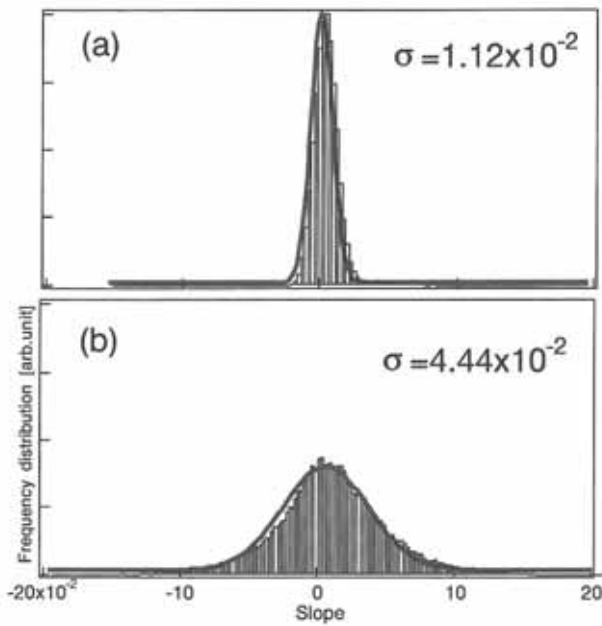


Fig.11 傾きヒストグラム

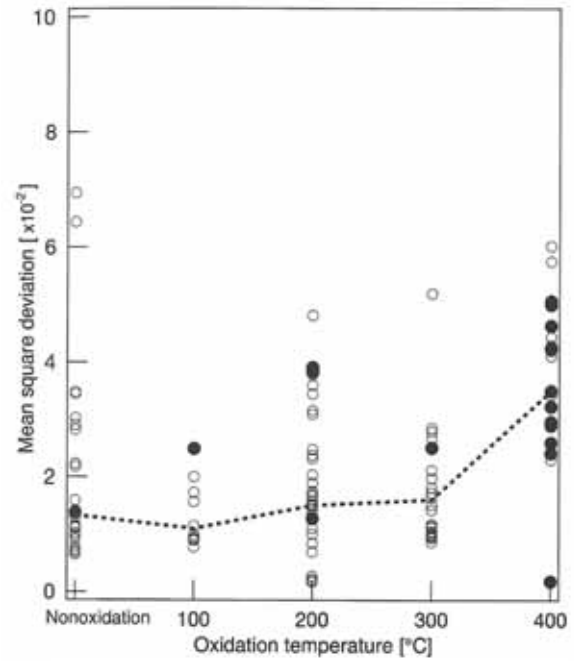


Fig.12 表面粗さの酸化処理温度依存性

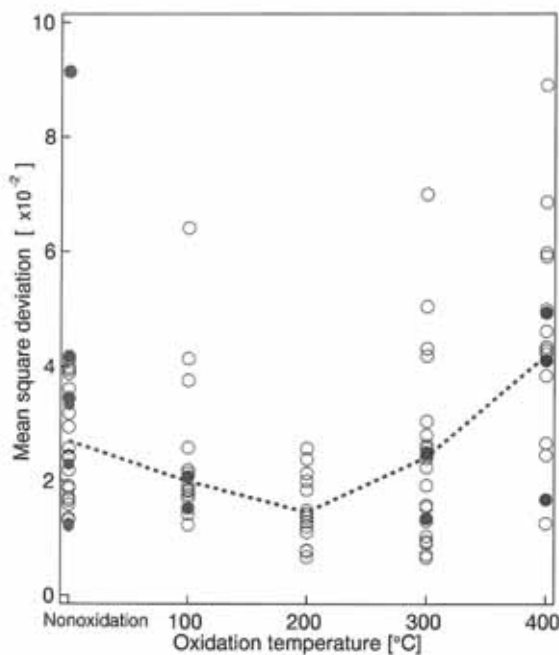


Fig.13 Ba 吸着表面粗さの酸化処理温度依存性

面粗さが増大することに由来すると考えられる。

PSD も各試料について求めると、2 種類の傾向に分けられた。その結果を Fig.14 に示す。a-type(b-type)を示す測定箇所の標準偏差は Fig.12 と Fig.13 では白丸(黒丸)で示されている。b-type は Ba が吸着していない試料で、酸化処理温度が 400 °C に多く見られる。また、Ba が吸着した際は酸化処理温度が 200 °C では見られなかった。a-type のスペクトルは前出の $1/f^2$ 型で

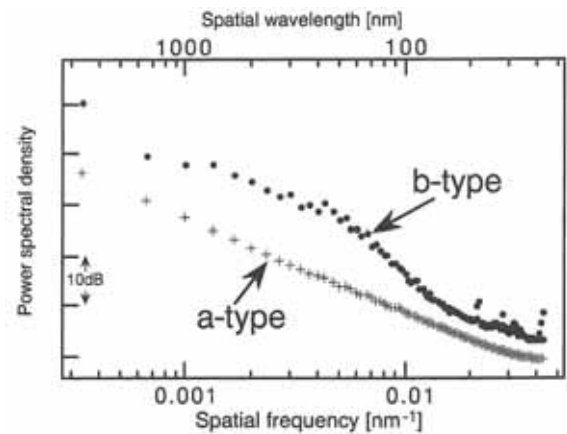


Fig.14 パワースペクトル密度

であると判断される。b-type は空間周波数 80nm 付近での密度が増加しており、このタイプの表面では電界放出が起こりやすいことが想像される。

これらより、PSD と傾きヒストグラムを用いて試料を評価でき、コリメータからの不要な電界放出を防ぐためには、200 °C で酸化処理することが最適であることがわかった。

5 まとめ

今回、試料表面の形状を測定し、その表面粗さを評価するために、周期構造の観点からパワースペクトル密度を、どのような大きさの傾きで表面が構成されて

いるかという観点から傾きヒストグラムを求めた。その結果、パワースペクトル密度は $1/f^2$ 型を示し、傾きヒストグラムは正規分布になった。また、これらの結果は表面凹凸が隣の高さを起点としたランダムな変動であると考ええることで、両者とも説明できることがわかった。この評価方法はコリーメタからの電界放出を評価することに応用できることも示した。尚、正規分布から決定される標準偏差は表面粗さの一つの指標になるであろう。

この総合論文は論文[6, 7]を主として再編纂した。

引用文献

- [1] 奈良 治朗, 表面粗さの測定・評価法, 総合技術センター, 1983
- [2] 角田 均, シリコンウエハー表面マイクロフネスの評価, 応用物理学会誌 第66巻 第12, 1316, 1997
- [3] Hopkinson and Lohr, Trans. A. I. M. E., 135, 535, 1939
- [4] H. -O. Peitgen and D. Saupe, The Science of Fractal Images, Chap.1, Springer-Verlag, New York, 1988
- [5] 小出 昭一郎, 物理現象のフーリエ解析, 東京大学出版, 1981
- [6] 小澤亮 他, 表面粗さの評価/パワースペクトル密度と傾きヒストグラム, 表面科学 Vol.20, No.10, 727-731, 1999
- [7] Ryo Ozawa, Khounvisith Kaykham, Akihiko Hiraishi, Yutaka Suzuki, Naoko Mori, Tomio Yaguchi, Junji Itoh and Shigehiko Yamamoto: Applied Surf. Sci., 628, 1999