

# 1. はじめに

固体材料の諸物性は,その表面あるいは界面の 特性により決定される場合が多い。その機能には 吸着,触媒作用,腐食,電極反応,摩擦,電気・ 磁気特性などが挙げられるが,これら材料物質の 性質や現象を理解し,新規材料を創製していく上 で,様々な物理機器による表面・界面のキャラク タリゼーションは欠かせない。なかでも大気,真 空,液体中という様々な環境で,固体表面を原子 スケールで直接観察できる走査型トンネル顕微鏡( <u>Scanning Tunneling Microscope</u>; STM)<sup>1)</sup>や原子間力 顕微鏡(<u>Atomic Force Microscope</u>; AFM)<sup>2)</sup>は,材料 表面に原子・分子レベルで点在して機能を発現す る局所領域の構造を明らかにし,その微小領域に おける電子構造,物理的・化学的性質などを評価 するための有力な手段として期待されている。

Binnig, Rohrerにより開発されたSTMは, 探針 と試料表面の間に流れるトンネル電流をプローブ として利用するもので,金属,半導体などの固体 表面の観察に適用されている。彼らはSi(111)結晶 表面の(7×7)再構成表面の原子配列をとらえ<sup>3)</sup>, 長年にわたる表面構造に関する論争に決着をつけ ることでSTMの威力を明示した。一方,やはり Binnigらにより発表されたAFMは,局所プローブ として探針と試料表面間に働く原子間力を利用す るため,導電物はもちろんセラミックス,高分子, 生体物質など絶縁物の観察も可能である。この特 徴のためにAFMは,電気化学<sup>4,5)</sup>,バイオ材料の 形態測定<sup>6,7)</sup>,デバイスの評価<sup>8,9)</sup>など様々な分 野に応用されている。また,AFMは表面構造の観 察のみならず,物質表面の微小部分の摩擦力<sup>10)</sup>, 磁気的<sup>11)</sup>・電気的性質<sup>12)</sup>,表面力<sup>13,14)</sup>,機械 的性質<sup>14)</sup>の計測など様々な物性・機能を測定す る道具としても利用されている。この特徴は,後 に開発された様々な物理量を検出する新しい顕微 鏡に受け継がれ,それらは走査型プローブ顕微鏡 (<u>Scanning Probe Microscope</u>; SPM)と総称されて いる。

奥村公平

Kohei Okumura

本稿では、このような各種SPMについて、 AFMを中心に動作原理、要素技術を解説し、そ の分解能を決める要因と検知している力の内容に ついて整理する。また、AFMの応用分野として、 ここでは、筆者の研究分野であり、表面の局所構 造と吸着特性、反応過程を解析するという観点か らAFMの応用が期待される触媒化学への展開に ついて概観する。

#### AFMの測定原理と装置

#### 2.1 AFMの原理

AFMの主要部は, Fig. 1に示すように, 探針が 受ける斥力または引力を変位に変換するカンチレ バー,そのたわみを検出する変位センサー,試料 を3次元方向に高精度に移動させるための走査素 子(ピエゾ素子)から構成されている。3次元走 査機構,電子回路,画像処理系,防振装置はSTM と全く同じと考えて良い(Fig. 2)。

原子同士に働く力はFig.3に示すように,2種 類の成分で構成される。遠距離では原子が互い に誘起する双極子モーメントによって引き合う 力(分散力)が,近距離では原子の電子軌道が重 なり始めるときに生ずる,Pauliの排他原理に基づ

キーワード 原子間力顕微鏡,走査型プローブ顕微鏡,表面構造,van der Waals力,高分解能,絶縁材料,触媒,吸着, 貴金属,酸化物 く交換斥力が働く。このときのポテンシャルU(r) は、Lenard-Jones型のポテンシャルとして以下の 式で表されることが多い<sup>15</sup>。

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right]$$
(1)

ここで, $\varepsilon$ , $\sigma$ は分子の種類によって決まる係数, rは分子間の距離である。

通常のAFM観察では,探針を試料表面に接触させ,試料からの斥力を検出する方法が採用されている。この斥力により生じるカンチレバーのたわみ変位を,後に述べるレーザー光の反射を利用し



Fig. 1 Schematic view of an AFM.

て検出し,この変位が一定になるようにz軸に対 して高速にフィードバックをかけ,試料表面を上 下動させながら同時に試料をxy面内で走査する。 この時,それぞれのxy座標に対するz軸制御電圧 を取り込み,画像処理することによって試料表面 の3次元形状に対応したイメージを得ている。

そして, AFMの特徴としては,

- (1) 原子スケールの空間分解能を持ち,立体形 状を定量的に捉えることができる。
- (2) 特殊な動作環境を必要とせず大気中,液体 中,真空中で測定できる。
- (3) 導電体,半導体,絶縁体など広範な種類の 材料が測定対象である。



Fig. 3 Interatomic force between two small particles.



Fig. 2 Photograph of the AFM system and an AFM unit.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 31 No. 2 (1996.6)

(4) 様々な力 (Van der Waals力, 斥力, 付着力など)の測定が可能である。

ことが挙げられる。

2.2 AFMのプローブ探針

AFMのプローブ探針は,装置性能を決める重要 な要素である。高分解能,高精度な観察を実現す るためにAFMやその他のSPMの多くは,プロー ブ探針としてカンチレバーと呼ばれる片持ちの板 ばねの先端に微小突起(探針)が形成されたもの を用いる。Fig.4に典型的なカンチレバーのSEM 像を示す。一般的には,フォトリソグラフィプロ セスを用いることによって,Si(100)表面上に異方 性エッチングを利用して形成したピットにSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を成膜し,不要なSiをエッチング除去してピラミ ッド型探針とカンチレバーを一体で作製する。

微視的な力である原子間力(10<sup>-9</sup>N程度)を検知 するAFM探針には,力に対する変位を大きくし 感度をあげるためバネ定数が小さいことが求めら れる。また,床振動など低周波ノイズを抑制し, 走査速度を向上させるために共振周波数が高いこ とが望ましい。この相反する条件をほぼ満足した のが上述の微小カンチレバーである。AFMが発 明された当初は,金箔の先端にダイヤモンドの小 片を接着したもの<sup>2)</sup>や電解エッチングしたタング ステン線の先端を折曲げたもの<sup>16)</sup>などが使用さ れていたが,現在では,フォトリソグラフィ技術 によりSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,SiO<sub>2</sub>,Siなどを加工した薄膜カンチ レバー<sup>17-19)</sup>が製作されている。

これらカンチレバーのバネ定数 (k) は, 0.01~

100 N/mのものが一般的であり,一方,カンチレ バーの変位検出の分解能は約0.1nmである。した がって,フックの法則(F=kz)から分かるように, プローブ探針と試料表面間に働く力は10<sup>-12</sup>~10<sup>-8</sup>N の分解能で検出可能である。原子の共有結合力は 10<sup>-9</sup>N程度と考えられており,バネ定数の小さいカ ンチレバーを用いれば,試料表面を破壊すること なしに,表面の形状を観察することができる。

ところで、実際に試料表面をなぞり、力を感じ るのはピラミッド状探針の先端である。AFMの 分解能は,この探針の先端形状によって大きく左 右されるため,探針先端の曲率半径および頂角を 極力小さくすることが求められる。一般的に使わ れているSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>製カンチレバーの探針はFig. 4に示 すように四角錐で底辺,高さとも数μmで先端の 頂角は70度前後,先端曲率は数十nmと決して鋭 くない。したがって,凹凸の大きな試料では,探 針の側面で測定することになり, 試料の実際の形 状とは異なるイメージとなってしまうことが良く 知られている20~22)。そこで,先端を尖鋭化させ た各種探針の作製が試みられており, 例えば気相 成長法で作製したZnOの針状結晶を薄膜カンチレ バーの先端に固定したものでは、10nm以下の先 端曲率と2~4度の頂角が達成されている<sup>23</sup>。

2.3 微小変位検出法と測定モード

Binnigが開発したAFMは,カンチレバーの変位 検出にSTMを利用していたが<sup>2)</sup>,現在では小型で 安定な半導体レーザーを用い,レーザー光の反射 を利用する変位検出方式が実用化されている。と



Fig. 4 Scanning electron microscopy images of  $Si_3N_4$  cantilever with an integrated pyramidal tip. (a) A pyramidal tip can be seen at the end of the V-shaped cantilever. (b) An enlarged view of the tip.

ド検出器や半導体位置センサーに入射する光の相 対強度の変化として検出する方式(DC検出方式) である。通常この方式は,探針を試料表面に接触 させ斥力を検知する<u>コンタクトモード</u>のAFMに 利用されている。

一方,上述のDC検出方式とは別に,カンチレ バーを振動させて力の勾配を検出する方法(AC検 出方式)がある。PZT圧電素子をカンチレバーに 取り付け,交流電圧を印加してカンチレバーをそ の共振周波数付近で振動させ,探針に力が印加さ れたときの振幅や振動数の変化を検出する<sup>16</sup>)。 Fig. 3をみれば分かるように, 斥力領域にくらべ引 力領域は原子間力の変化が小さいためカンチレバ ーの自然なたわみを利用するDC検出方式ではカ ンチレバーの変位量が小さく十分な感度が得られ ない。しかしながら,AC検出方式では微小な力の 変化を高感度に検出可能なので, 斥力にくらべ変 化が小さい引力を検出するノンコンタクトモード のAFMに広く用いられている。探針 - 試料表面間 の相互作用領域が広がるため横方向(XY方向)の 分解能が斥力領域に比べ若干劣るが,生体材料の ような柔らかい試料の測定に有効といわれてい る。また,遠距離でも測定できる磁気力,表面電

位・電荷の測定に応用され,次節(2.4)で解説す る様々なSPMの要素技術のひとつとなっている。

また,最近では,加振した探針を周期的に試料 表面に接触させ,カンチレバーの振幅の変化量を とらえる測定モードも存在し,<u>タッピングモード</u>, <u>あるいは,サイクリックコンタクトモード</u>などと 呼ばれている。探針と試料の接触が間欠的である ため,試料に与えるダメージが少なく,さらに表 面の吸着層の影響を受けにくいためコンタクトモ ードに比べ鮮明な像が得やすいことが特徴である。 上記3種の測定モードの特徴をTable 1にまとめた。

2.4 SPMのバリエーション

STM, AFMの基礎となっているのは, 試料に 対してプローブの位置を精密に制御する技術であ る。プローブの種類を替えることによって, 探針 と試料間に働く様々な相互作用力を検出し, その 分布を計測できるSPMが開発されている。探針に より検出される物理量としては, 摩擦<sup>27)</sup>, 磁気<sup>28)</sup>, 電位・電荷<sup>29-32)</sup>, 光<sup>33-35)</sup>, 熱<sup>36)</sup>, イオン伝導 度<sup>37)</sup>, 化学ポテンシャル<sup>38)</sup>など多様であるが, ここでは, STM, AFMとならぶ代表的なSPMを 紹介する (Table 2)。

Table 1 Modes of AFM operation.

Mode	Force regime	Feedback method	Amplitude	Lateral resolution
Contact	Repulsive	Displacement	0 nm	0.2 nm
Non-contact	Attractive	Phase or amplitude shift	0.2 - 10 nm	1 nm
Cyclic contact	Repulsive	Phase or amplitude shift	10 - 100 nm	5 - 10 nm

Table 2 Various SPM.

SPM	Name	Probe	Lateral resolution
STM	Scanning Tunneling Microscope	Tunneling current	0.2 nm
AFM	Atomic Force Microscope	Atomic force	0.2 nm
FFM	Friction Force Microscope	Friction	0.2 nm
MFM	Magnetic Force Microscope	Magnetic field	100 nm
SMM	Scanning Maxwell Stress Microscope	Surface potential	100 nm
KFM	Kelvin Probe Force Microscope	Surface potential	50 nm
SNOM	Scanning Near-field Optical Microscope	Evanescent field	10 nm

AFMでは,カンチレバーが表面から受ける力の うち垂直成分を測定していたが,水平方向の成分 をカンチレバーのねじれとして検出することで探 針と表面の間に生じた摩擦力を測定する方式<sup>27)</sup> が考案され摩擦力顕微鏡(Friction Force Microscope; FFM,あるいは,Lateral Force Microscope; LFM)などと呼ばれている。実際に は,光てこ方式のAFMで検出部を通常の上下2 分割から上下左右4分割のディテクタに変更し, カンチレバーのねじれ量を検出する。形状から判 断できない材質の違いや混合物の分布状態を知る ことが可能である。

2.4.2 磁気力顕微鏡

磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscope; MFM)は,AFMに用いるカンチレバーにNi,Fe などの強磁性体をコートした磁化探針<sup>39,40)</sup>と 試料の磁化した部分との間に働く磁気力を測定 する<sup>11,41,42</sup>。通常は,AFMのノンコンタクト モードを利用して加振したカンチレバーの振幅の 変化を検知し,磁界分布を可視化する。表面と1 nm以上の距離を置けば原子間力の効果は小さく なるので,カンチレバーのたわみは表面の磁気力 を反映したものと考えてよい。また、AFMで測 定した試料の表面形状を記憶し,その形状をトレ ースしながら加振したカンチレバーの振幅の変化 を測り,表面形状と磁界分布を分離して計測する 方法も提案されている2%)。この方法では試料表 面に近接した位置での磁気力測定が可能となるた め,分解能の向上が期待される。

2.4.3 表面電位顕微鏡

試料の表面電位を検出し画像化する顕微鏡とし て走査型マクスウェル応力顕微鏡(Scanning Maxwell Stress Microscope; SMM), ケルビンプロ ーブフォース顕微鏡(Kelvin Probe Force Microscopy; KFM)が実用化されている。どちら も基本構成はAFMと同じであるが, SMMでは, 探針を試料に接触させずに,導電性探針と試料の 間に複数の周波数成分からなる交流電圧を印加 し,探針の振動を検出する。それぞれの振動成分 を個別に検出することで,試料の表面形状と試料 が探針に及ぼす電気力(マクスウェル応力)に基 づく表面電位・電荷,誘電分散などの電気的性質 の両方を測定できる<sup>29)</sup>。一方,KFMは,カンチ レバーを振動させながら,探針と試料の間に交流 電圧を印加し,検出した複数の周波数成分から表 面の形状と電位分布を測定する<sup>30)</sup>。

2.4.4 走查型近接視野光学顕微鏡

近接視野光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope; SNOM)<sup>33)</sup>では, 光ファイバーなど を尖鋭化して作製したプローブを用い,微小開口 を通過した近接場からなるエバネッセント光が, 微小物質により散乱される現象を利用する。エバ ネッセント光とは,物質表面のみに局在し自由空 間を伝搬しない光のことをいう。すなわちエバネ ッセント場が試料によって散乱,あるいは吸収さ れると,反射光および透過光の強度は弱まり,こ の変化により試料表面の形状あるいは物質分布を 可視化することができる。フォトン走査型トンネ ル顕微鏡 (Photon Scanning Tunneling Microscope; P-STM)<sup>34)</sup>は,光照射下で試料表面に発生するエ バネッセント光が微小開口にトンネルするのを利 用し、その強度分布を測定する方法である。 SNOM, P-STMは, 光を利用するので導電体はも ちろん絶縁体も測定可能である。

#### 3. AFMの分解能

#### 3.1 AFMによる原子像観察

AFMを開発したBinnigらは,グラファイト, MoS<sub>2</sub>,BNなど六方晶系の層状化合物について観 察を試み,その周期構造を原子レベルの分解能で 明らかにした<sup>43,44</sup>)。その後,Au<sup>45)</sup>,NaCl<sup>46)</sup>, LiF<sup>47)</sup>,MgO<sup>48)</sup>など結晶形態が明確な金属結晶 やイオン性結晶などの観察例が相次いで報告さ れ,現在までにSiC<sup>49)</sup>,ダイヤモンド<sup>50)</sup>などの 共有結合性結晶,アミノ酸<sup>51)</sup>などの有機結晶, 粘土鉱物<sup>52)</sup>やゼオライト<sup>53)</sup>をはじめとする天然 鉱物についても表面微細構造が原子レベルの分解 能で観察されている。

また, 有機・高分子材料を測定対象とした研究 では, Langmuir-Blodgett(LB)法やSelf-Assemble (SA)法で作製した有機単(多)分子薄膜の報告 が多い。LB膜材料ではアラキン酸カドミウムが 良く研究されており, 雲母, Si基板などの原子レ ベルで平坦な基板上に堆積した吸着分子の周期構造,結晶方位の異なる分域の境界,単分子層の厚 さなどが観察されている<sup>54,55)</sup>。また,SA法で作 製したアルカンチオール単分子膜についても報告 が多く,Au(111)エピタキシャル膜に対して(3× 3)R30°に相当する周期構造をとることがAFM で観察されている<sup>56,57</sup>)。

以上の例から分かるように,AFMで原子像が 観察されているのは,原子あるいは分子が2次元 的に配列した表面で,しかも劈開などにより清浄 表面が得やすいものにほぼ限定されている。また, AFMでは,グラファイトやAuの原子像は観察さ れているが,他の試料では原子を見分ける分解能 が得られた報告は少ない。

Fig. 5はNaCl(001)劈開面を大気中,コンタクト モードで測定して得られたAFM像であるが,立 方晶系の結晶構造を持つNaとClの距離は0.282nm であるのに対し,得られた周期はその倍の0.56nm である。NaとClの原子配列は等価であるため, この場合どちらの原子を見ているのか特定できな いが,一般的には,AFMでイオン性結晶の表面 を観察する場合,イオン半径の大きな陰イオンを 見ていると考えられている<sup>46,47</sup>。

他にも,装置分解能確認のための標準物質とな



Fig. 5 AFM image of the NaCl (001) surface and schematic diagram of the arrangements of the Na<sup>+</sup> (small circles) and the Cl<sup>-</sup> (large circles).

っている層状化合物の雲母においても,得られた 原子像が層間のカチオンなのか,あるいはSiの四 面体位置にある酸素なのか判別できない問題があ る。これについては,イオン交換した金雲母を観 察した結果から,劈開面の原子像が層間に存在す るK<sup>+</sup>ではなく,酸素原子3個が分離されずに集団 となって観察されたものと解釈されている<sup>58</sup>。

AFMで原子像を得るためには,通常コンタク トモードで測定を行う。ところがLenard-Jones型 ポテンシャルで表されるFig.3を見ても分かるよ うに,斥力領域ではポテンシャルの傾きが急峻で あるため,物質による差を識別することは困難で ある。このことは,AFMでは原子配列を捉える ことができても,元素を特定できないことを意味 している。

また,AFMの原子像観察は,探針先端と試料 表面との摩擦力を見ているとする考え方もあり, 実際,AFMは,探針と試料表面の間に働く摩擦 力の測定にも利用されている。グラファイトの六 方層表面<sup>11)</sup>やSiO<sub>4</sub>単位から構成される雲母劈開 面<sup>59)</sup>において~10<sup>-6</sup>Nの荷重で摩擦力が測定さ れ,原子オーダーの表面形状に応じた周期的な摩 擦力の変化が測定されている。したがって, AFMのイメージを正しく解釈するためには,観 察前あるいは試料作製時に試料の素性をある程度 明確にしておくことが必要なのが現状である。

3.2 原子分解能のメカニズム

AFMの力の検出機構,分解能を決める要因に 関しては,市販装置が普及した現在でも依然とし て不明な点が多い。上述のイオン結晶や雲母の場 合もそうであるが,例えばグラファイトにおいて STMでは観察されている原子レベルの格子欠陥や 原子レベルの急峻なステップがAFMでは観察さ れていないことが挙げられる<sup>60</sup>。STMでは比較 的大きな先端曲率を持つ探針形状であっても表面 の一部に微細な突起ができることによって,原子 分解能が得られると考えられている。このSTM の高分解能機構については,様々な形状のW探針 によって得られるグラファイトSTM像のシミュ レーションによって説明されている<sup>61</sup>。AFMの 場合,相互作用領域は引力が遠距離まで及ぶため, 探針の形状が分解能に大きく影響する。このため 高い分解能を得るためには探針先端に偶然存在す るような微細な突起に期待しなければならない。 このことをGouldらは,マルチプル探針あるいは シングルアトム探針で得られるグラファイト表面 のシミュレーションによって説明した<sup>62</sup>。

この他にも探針と試料表面に働く相互作用力に ついては,原子レベルの凝着現象や摩擦力を論じ るなど様々な視点から検討が進められている。例 えば,LiF,NaCl,MgOなどのイオン性結晶をモ デルとした検討では,プローブ原子と試料表面原 子の間の対ごとにvan der Waals相互作用のエネル ギーの和をとることにより,連続的なうねりを有 する表面が示されている。そして, AFMによる ー連の観察結果がvan der Waals力で記述されるよ うなミクロなレベルの相互作用力に基づいて得ら れたものと考えられている (3,64)。これに対し, Burnhamらは,探針が試料表面に近接すると,試 料表面に向かって探針がジャンプし,接触する 「カンチレバー不安定性」。5)の存在を指摘した。 Fig. 6は試料表面にカンチレバーが接近するとき の動きを示したものであるが, 試料表面から探針 が受ける力はFig.3に示したLenard-Jones型ポテン シャルのように単純ではない。探針を試料に近付 けていくとカンチレバーは徐々にたわみ、ある点 で試料表面に向かってジャンプし,試料表面に接 触する。この点は,力の勾配がカンチレバーのバ



Position of tip relative to sample surface

Fig. 6 Typical force curve found in AFM. At points 1-2 and 3-4 the force derivative equals the spring constant. It shows effect of cantilever instability but no capillarity, or adhesion. ネ定数に等しくなる点である。引き離しの時も同様に最大引力を過ぎて間もなくカンチレバーはジャンプする。この現象は,特に軟らかいカンチレバーを用いた場合に顕著である。彼らは,Au(100)探針とNi(111)表面間の相互作用を分子動力学法によりシミュレーションし,探針表面のAu原子がNi表面と接合し凝着するメカニズムを提案した<sup>66</sup>)。

一方,グラファイトなどの層状化合物では AFM測定時に試料が劈開し,探針に付着した板 上の破片が探針の走査に同期して試料表面を移動 するという考え方もある<sup>67,68)</sup>。この場合,試料 表面と同じ材料である破片が相互作用することで 格子周期の摩擦力変化が生じ,原子像が得られて いると考えられている。この他にも,グラファイ トやMoS<sub>2</sub>の劈開面について,AFMあるいはFFM を用いて原子スケールでの摩擦力測定が行われて おり,AFM測定において得られる原子像が,探 針先端と表面原子間の摩擦による付着と滑りが格 子周期で交互におこるスティック・スリップ現象 によるものと解釈されている<sup>69,70</sup>)。

このようにAFMに対する根本的な疑問に対し ては,明瞭に解釈されたとは言えないが,最近で は,装置開発が進んだこともありAFMが検出し ている力,分解能を実験的に検証する試みが行わ れるようになった。例えば,LiF(100)面<sup>71)</sup>,方解 石 (CaCO<sub>3</sub>) 劈開面<sup>72</sup> においてこれまで見られな かった原子レベルの欠陥を見た報告や, KBr結晶 でイオン半径の大きいBr<sup>-</sup>イオン以外にイオン半 径の小さいK<sup>+</sup>イオンも観察されているなどの報 告がなされているフ³シ。これらの観察が成功した 理由は,探針先端に存在する単原子あるいは微細 な突起により原子分解能が得られているためと考 えられている。ただし,これらの成果の大半は超 高真空中や溶液中のような,清浄な環境で得られ たものである。このことは単原子観察が,清浄な 探針と清浄な試料表面との間でしか実現しない可 能性があることを示唆している。

3.3 探針-試料間に働く相互作用力

AFM探針により検知される力は, 斥力, 引力 以外に探針先端と試料表面の付着力, 結合力など がある。例えば, AFMはマイクロトライボロジ ーの研究に応用され,磁気ディスク材料である非 晶質水素化炭素膜の摩擦・磨耗特性の評価に利用 されている<sup>74</sup>)。最近ではAFMで像を得ることよ りもむしろ,これら様々な力の評価に主眼をおい た試みも行われている。そして,相互作用力の測 定にはAFMに搭載されているフォースカーブあ るいはフォースディスタンスカーブ測定と呼ばれ る機能が利用される。AFM探針を往復運動させ て探針と測定試料の接触,引き離しを繰り返し, 試料表面と探針の間に働く力を試料表面と探針の 距離の関数としてフォースカーブを測定する。

フォースカーブ測定では,前節(3.2)で説明 した「カンチレバー不安定性」により,本来のフ ォースカーブをトレースできず,実測のフォース カーブは歪んでしまうことがある。したがって, 正しい力のキャラクタリゼーションを行うために は,力の勾配に対して適切な硬さのカンチレバー を選択しなければならない。さらに空気中では接 触から脱離までにvan der Waals力の他に表面張力 に基づくふたつの力, すなわち, 表面から脱離す る際に測定される凝着力と試料表面の水分,吸着 物などの吸着層を持ち上げることによるメニスカ ス力(キャピラリフォース)が測定される<sup>13,75</sup>。 キャピラリフォースの働かない溶液中では,例え ばSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WCなどの各種探針と雲母, Au, Ptなど 各種試料表面との間でフォースカーブ測定を行う と,溶液の種類,探針と試料の組み合わせによっ て引力,付着力に違いが生じることが示されてい る75%。また,このような測定は,溶液中だけで なく,大気中でも可能である。Burnhamらは,キ ャピラリフォースを低減させるために乾燥Nッガス 中において,探針と試料間に働く引力と付着力を 測定した<sup>76)</sup>。A1皮膜のあるガラス基板,A1の自 然酸化膜 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 上に蒸着したステアリン酸LB 単分子膜, PTFEにおいて測定されたフォースカ ーブをFig.7に示す。ここで横軸は探針と試料表 面の距離を表し,縦軸は探針と試料間に働く力で ある。測定された力は,試料の表面エネルギーに 対応し、さらに、ステアリン酸LB単分子膜にお いては膜表面基の違い(-CH<sub>3</sub>と-CF<sub>3</sub>)により AFM 探針との相互作用力が変化するなど, AFM が極めて敏感であることを示している。

一方,AFMでは,探針を修飾することによっ て原子間力以外の様々な力を選択的に検出する ことが可能である。例えば探針を有機単分子膜 で化学修飾することで化学センサーとしての機 能を持たせる試みが行われている。AFM探針に CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>SiCl<sub>3</sub>を,Si基板にCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>3</sub>(n = 1,8,13,17)を固定して,探針側の吸着物と基板 側の吸着物の吸着力を測定することによって, アルキル鎖同士の相互作用力を検知し,基板側 に吸着した分子の長さを識別することに成功し ている<sup>77</sup>)。将来,化学修飾した探針と試料表面 の吸着力の面内分布を測定することによって, 基板上の分子の位置と種類が識別できるものと 期待される。

このように,AFMの探針は様々な相互作用力 を高感度で検出している。表面観察の情報とフォ ースカーブ測定の情報を組み合わせることによっ て,吸着や化学反応に寄与する素領域とその性能 を直接評価することが可能となるはずである。





- (b) stearic acid  $[CH_3(CH_2)_{16}COOH]$ ,
- (c) trifluorostearic acid  $[CF_3(CH_2)_{16}COOH]$  and
- (d) polytetrafluoroethylene (PTFE)<sup>76)</sup>.

### 4. 触媒分野への応用

原子分解能を持ち,測定雰囲気を選ばない AFMでは,ナノメートルオーダーの活性素領域 を有する触媒材料への応用が期待されている。触 媒と同様に表面を反応場とする電極材料を対象と した研究では,電界析出などの固液界面現象のそ の場観察がAFMにより行われている<sup>4,5)</sup>。しかし ながら,触媒表面は電極表面に比べ構成元素が多 く,形態も複雑であるため,得られた像の解釈が 難しいという問題がある。さらに,固体触媒に広 く利用されている粉体などの測定が容易ではない ことも影響し,触媒材料への適用例はそれほど多 くない。ここでは,ようやく始まりつつある AFMの触媒分野への応用を概観する。

4.1 固体触媒の局所構造解析

触媒材料として興味ある物質にAFMを適用し た報告としては、単結晶ゼオライトおよび層状粘 土鉱物の原子像観察が挙げられる。例えば,単結 晶ゼオライトであるクリノプチロライトでは, SiO₄またはAlO₄正四面体構造を単位とする周期構 造が示されている<sup>533</sup>。また,ヒューランダイト を、NaOH水溶液中で測定すると、表面の単位格 子の面積がバルクに比べ26%大きくなることが観 測されている<sup>78)</sup>。これは,Ca<sup>2+</sup>からNa<sup>+</sup>へのイオ ン交換により生じた変化と考えられている。一方, モンモリロナイトなどの層状粘土鉱物について も,表面上の酸素原子から構成される六員環を単 位とする周期配列やAIイオンで架橋したときの層 間距離が測定され、これらはX線回折から求めた 周期性とほぼ一致している<sup>52)</sup>。他にもCaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>などの酸化物粉体をペレット成型し,原子 レベルの分解能で粉体をAFM観察できることを 示した報告もある<sup>79</sup>。

粉体の測定法としては,他にも粉体を含む溶液 を雲母などの基板に滴下し,溶媒を蒸発させる方 法<sup>\*0)</sup>や基板に接着固定する方法<sup>\*1)</sup>などがあり, これらの手法を用いて実用触媒を直接観察した報 告もある。酸化触媒として使われる -二酸化マ ンガン(KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>)粉体では針状結晶の表面微細 構造と原子配列が観察され<sup>\*0)</sup>,また,ゼオライト を主成分とする流動接触分解(FCC)触媒の表面 構造も原子レベルの分解能で観察されている<sup>82)</sup>。

さらに注目すべきことに,フォースカーブ測定 を固体表面の酸 - 塩基性の評価に利用した試みも ある<sup>83</sup>。Fig. 8は,SiO<sub>2</sub>表面とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>探針に働く力 をKNO<sub>3</sub>水溶液中でpHを変えて測定したものであ るが,Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>探針表面の等電点(pH = 6.0)を境に してSiO<sub>2</sub>表面の電荷がpHに依存して変化するこ とを示している。この試みは,化学的に不均質な 試料表面の局部的な酸 - 塩基性分布の測定への可 能性を示唆する興味深い報告である。

#### 4.2 担持金属触媒への応用

固体触媒としてよく用いられる担持金属触媒への応用も始まりつつある。ただし,触媒担体は多 孔質であることが多く,AFM測定には向かないため,平滑な基板を担体に見立てた担持金属モデ ル触媒が良く利用される。

例えば,原子レベルで平滑な表面が得られる雲 母劈開面を利用し,その上に蒸着したPdモデル触 媒では,数nmの微小Pd粒子がAFMにより観察さ れている<sup>84)</sup>。また,SiO<sub>2</sub>基板上に蒸着したPd膜に ついて,熱処理にともなう表面構造の変化がAFM



Fig. 8 Two sets of force-vs-distance curves between the  $SiO_2$  sample and the  $Si_3N_4$  AFM tip in KOH aqueous solutions at various pH<sup>83)</sup>.

により観察されている<sup>85</sup>)。Pd/SiO<sub>2</sub>モデル触媒を 超高真空中酸素および水素を添加して熱処理する と膜状のPdはクラスタ化し微小粒子へと形態が変 化した。他にも、単結晶のアルミナであるサファ イアに担持したPt, Rhについて, 熱処理にともな う金属微粒子の形態,粒子サイズの変化がAFMで 観察されている<sup>86)</sup>。Pt-Rh /アルミナ系は自動車の 排気ガス浄化用触媒の主成分である。Pt粒子の成 長に及ぼすRhの効果を調べた結果, RhはPtに固 溶することで粒成長を抑え,この効果は特に酸化 処理した場合に顕著であることが明らかにされ た。また,サファイアの表面をイオン注入法によ り改質するとnmオーダーで平滑なγ-アルミナあ るいはα-アルミナ基板が得られる。これらを担体 としてPtの粒成長をAFMで観察したところ,下地 の結晶構造により粒成長の仕方が異なることも見

いだされている<sup>87)</sup>。Fig.9は,γ-アル ミナおよびα-アルミナ基板上のPt粒子 のAFM像であるが,平均粒径に約3倍 の違いが見られた。最近では,Pd/SiO<sub>2</sub> 担持薄膜触媒において,様々な条件で 前処理した表面構造の異なる表面につ いて,1-3ブタジエン水素化反応活性と 表面構造の関係をAFMを利用して検討 した報告もある<sup>88)</sup>。その他にも,グラ ファイト<sup>89)</sup>やMoS<sub>2</sub><sup>90)</sup>のガス化に伴う 表面構造変化や表面に担持した物質の 効果についてもAFMにより検討されて いる。

## 4.3 吸着・反応現象の解析

AFMが電子顕微鏡と大きく異なる点 は,測定に際して試料に特別な前処理 を必要とせず,しかも真空中ではなく 大気,溶液中など様々な環境で観察で きることにある。この特徴のため, AFMは,スタティックな表面観察に留 まらず,表面局所領域において生じる 吸着現象や化学反応過程をダイナミッ クに測定する手段として利用されてい る。

固液界面で起こる現象をAFM測定 するためには,通常,ガラス製のセル



Fig. 9 AFM images of Pt particles on (a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate and (b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate. 5 nm Pt was sputter deposited on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates then treated in 7.5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere at 800°C.



Fig. 10 (A) Tetrahedral framework of the crystal clinoptilolite (010) and (B) AFM image of clinoptilolite in water (image size; 16.7 nm). AFM image of (C) *tert*-butanol molecules (image size; 8.35 nm) and (D) *tert*-butyl ammonium cations adsorbed on clinoptilolite (image size; 16.7 nm)<sup>5 3 )</sup>.

を用いる。セルと試料はOリングによって密接し、 カンチレバーはセルの内部に設けられている。 Weisenhornらは、単結晶ゼオライトであるクリノ プチロライトの表面を水中においてAFM測定し,

SiO4正四面体骨格(Fig. 10A)に相当する周期構 造を観察した<sup>53)</sup> (Fig. 10B)。その後, 溶液をア ルコールに変えると周期構造が変化することを 見いだし、中性分子であるブチルアルコールは ゼオライト正四面体骨格上に整列して吸着する のに対し(Fig. 10C), ブチルアンモニウムカチ オンはクラスタ状に存在することを明らかにし た (Fig. 10D)。さらに,探針に十分大きな力を かけるとブチルアンモニウムカチオンが再配列 を起こすことも確認しており,AFMを用いたマ ニピュレーションへの応用の可能性を示唆して いる。このようにAFMでは, 電極のように硬い 材料だけでなく,軟らかい有機物についても吸 着過程が測定されている。触媒調製には活性前 駆体として有機金属錯体・化合物が良く用いら れるので,その秩序構造を明らかにすることに より,均一分散担持の機構解析に有用な情報が 得られるものと期待される。

その他に,STMを用いて触媒作用の制御と観 察を試みた研究が報告されている。最近McIntyre らは反応容器内で動作するSTMを用いて,STM 探針自体をプロピレン重合体の水添反応の触媒 として用い, Pt(111)表面に成長した重合体を除 去できることを明らかにした<sup>91,92)</sup>。この研究は SPMのプローブ探針という局所領域を反応場と する反応過程を解析した研究として注目される。 触媒反応は数100 の高温で起こるものがほとん どであるのに対し,高温で動作可能なAFMは今 のところ市販されていない。わずかに自作の試 料ステージを市販装置に組み込み, GdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>の分 域構造の温度依存性を0~100 の範囲で観察し た事例があるにすぎない
<sup>93)</sup>。高圧気相反応や液 相反応などをその場観察し,反応に寄与する分 子あるいは反応の途上にある活性点を直接観察 するためには,まず,装置開発を含めた測定技 術の確立が必要である。

## 5. おわりに

AFMにおける原子分解能のメカニズムや探針-試料表面間に働く相互作用力については,市販装 置が普及した現在でも明確に解釈されたとは言え ない。これらミクロレベルの現象に対しては,現 在も理論的なアプローチと実験に基づく検証との 両面から議論されており,今後の進展が注目され る。また, AFMは触媒などに広く利用されている 粉体などの材料に適用しにくいという問題点も抱 えているが,この問題を解決するために,今後も, 装置開発,プローブの作製,試料調製技術など 様々な観点から検討が行われるものと思われる。

冒頭でも述べたようにAFMをはじめとする各 種SPMは,固体表面の観察や各種物性の評価手段 として定着しつつある。特に近年開発されたSPM を利用すれば,非接触で表面形態,化学的性質, 電子状態などを測定できる可能性があり、表面で の吸脱着・反応過程などの様々な高速表面現象の 高分解能観察への応用が期待される。

触媒表面では,異なる機能を有する複数の活性 点が適切な配置で存在し,それらが反応物に対し て協同的に作用することによって,吸着,反応な どの特性が発現すると考えられている。しかしな がら、これまで触媒表面の現象解析においては、 各種物理機器により得られたマクロな情報に基づ き,原子・分子オーダーの現象について推測を重 ねてきたにすぎない。AFMは,触媒表面の局所 構造の観察や酸 - 塩基特性の評価に利用されてお リ、今後、ますます触媒解析手段としての重要性 が増すものと思われる。さらに, SPMの特徴であ る探針位置の制御能力と様々な力の検出能力を組 み合わせ,材料表面に原子・分子レベルで点在す る活性点個々の物性を評価できれば,表面現象を 原子・分子レベルで理解し,材料機能の発現機構 の詳細を知ることが可能になるはずである。この ようにSPMにより提供される原子・分子レベルの 情報は,表面・界面において生じる微視的現象解 析に極めて有用であり,これまでに得られなかっ た様々な特性を持つ新規材料の創造につながるこ とが期待される。

#### 参考文献

- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E. : Phys. Rev. Lett., 49(1982), 57
- Binnig, G., Quate, C. F. and Gerber, Ch. : Phys. Rev. Lett., 56(1986), 930
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E. : Phys. Rev. Lett., 50(1983), 120
- Manne, S., Hansma, P. K., Massie, J., Elings, V. B. and Gewirth, A. A.: Science, 251(1991), 183
- Chen, C.-h., Vesecky, S. M. and Gewirth, A. A. : J. Am. Chem. Soc., 114(1992), 451
- Drake, B., Prater, C. B., Weisenhorn, A. L., Gould, S. A. C., Albrecht, T. R., Quate, C. F., Cannel, D. S., Hansma, H. G. and Hansma, P. K. : Science, 243(1989), 1586
- Li, M.-Q., Hansma, H. G., Vesenka, J., Kelderman, G. and Hansma, P. K : J. Biomol. Str. Dynam., 10(1992), 607
- Ohmi, T., Miyashita, M., Itano, M., Imaoka, T. and Kawanabe, I. : IEEE Trans. Electron Devices, 39(1992), 537
- 9) Samitsu, Y.: Proc. Int. Matador Conf., 30th(1993), 685
- Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R. and Chiang, S. : Phys. Rev. Lett., 59(1987), 1942
- Martin, Y. and Wickramasinghe, H. K. : Appl. Phys. Lett., 50(1987), 1455
- Martin, Y., Abraham, D. W. and Wickramasinghe, H. K. : Appl. Phys. Lett., 52(1988), 1103
- 13) Weisenhorn, A. L., Hansma, P. K., Albrecht, T. R. and Quate, C. F. : Appl. Phys. Lett., 54(1989), 2651
- 14) Burnham, N. A. and Colton, R. J. : J. Vac. Sci. Technol., A7(1989), 2906
- 15) J. N. イスラエルアチヴィリ著: 分子間力と表面力, 第7 章,マグロウヒル出版(株)
- Martin, Y., Williams, C. C. and Wickramasinghe, H. K. : J. Appl. Phys., 61(1987), 4723
- Albrecht, T. R., Akamine, S., Carver, T. E. and Quate, C. F.
   J. Vac. Sci. Technol., A8(1990), 3386
- 18) Akamine, S., Barrett, R. C. and Quate, C. F. : Appl. Phys. Lett., 57(1990), 316
- Wolter, O., Bayer, Th. and Greschner, J. : J. Vac. Sci. Technol., B9(1991), 1353
- Grütter, P., Zimmermann-Edling, W. and Brodbeck, D. : Appl. Phys. Lett., 60(1992), 2741
- Montelius, L. and Tegenfeldt, J. O. : Appl. Phys. Lett., 62(1993), 2628
- 22) Markiewicz, P. and Goh, M. C. : Langmuir, 10(1994), 5
- 23) Kado, H. Yokoyama, K. and Tohda, T. : Rev. Sci. Instrum., 63(1992), 3330
- 24) Meyer, G. and Amer, N. M. : Appl. Phys. Lett., 53(1988), 1045 および 2400
- 25) Alexander, S., Hellemans, L., Marti, O., Schneir, J., Elings,

V. and Hansma, P. K. : J. Appl. Phys., 65(1989), 164

- 26) Neubauer, G., Cohen, S. R., McClelland, G. M., Horne, D. and Mate, C. M. : Rev. Sci. Instrum., 61(1990), 2296
- Meyer, G. and Amer, N. M. : Appl. Phys. Lett., 57(1990), 2089
- 28) Giles, R., Cleveland, J. P., Manne, S., Hamsma, P. K., Drake, B., Maivald, P., Boles, C., Gurley, J. and Elings, V. : Appl. Phys. Lett., 63(1993), 617
- Yokoyama, H. Saito, K. and Inoue, T. : IEICE Tech. Rep., 92(1992), 13
- Nonnenmacher, M., O'Boyle, M. P. and Wickramasinghe, H. K. : Appl. Phys. Lett., 58(1991), 2921
- 31) Terris, B. D., Stern, J. E., Rugar, D. and Mamin, H. J. : J. Vac. Sci. Technol., A8(1990), 374
- 32) Muralt, P. and Pohl, D. W. : Appl. Phys. Lett., 48(1986), 514
- 33) Pohl, D. W: Adv. Opt. Electro. Microscopy, 12(1991), 243 他に近視野走査型光学顕微鏡(Near-Field Scanning Optocal Microscope: NSOM, NFOM)とも呼ばれている。
- 34) Jiang, S., Tomita, N., Ohsawa, H. and Ohtsu, M. : Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), 2107 および Pangaribuan, T., Yamada, K., Jiang, S., Ohsawa, H. and Ohtsu, M. : Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992), L1302
- 35) Betzig, E. and Trautman, J. K. : Science, 257(1992), 189 および Betzig, E., Trautman, J. K., Wolfe, R., Gyorgy, E. M., Finn, P. L., Kryder, M. H. and Chang, C.-H. : Appl. Phys. Lett., 61(1992), 142
- 36) Williams, C. C. and Wickramasinghe, H. K. : Appl. Phys. Lett., 49(1986), 1587
- 37) Hansma, P. K., Drake, B., Marti, O., Gould, S. A. C. and Prater, C. B. : Science, 243(1989), 641
- 38) Williams, C. C. and Wickramasinghe, H. K. : Nature, 344(1990), 317
- 39) Boef, A. J. : Appl. Phys. Lett., 56(1990), 2045
- 40) Grutter, P., Rugar, D., Mamin, H. J., Castillo, G., Lambert, S. E., Lin, C.-J., Valletta, R. M., Wolter, O., Bayer, T. and Greschner, J.: Appl. Phys. Lett., 57(1990), 1820
- Mamin, H. J., Rugar, D., Stern, J. E., Terris, B. D. and Lambert, S. E. : Appl. Phys. Lett., 53(1988), 1563
- 42) Rugar, D., Mamin, H. J., Guethner, P., Lambert, S. E., Stern, J. E., McFadyen, I. and Yogi, T. : J. Appl. Phys., 68(1990), 1169
- Binnig, G., Gerber, Ch., Stoll, E., Albrecht, T. R. and Quate, C. F. : Europhys. Lett., 3(1987), 1281
- 44) Albrecht, T. R. and Quate, C. F. : J. Appl. Phys., 62(1987), 2599
- 45) Manne, S., Butt, H. J., Gould, S. A. C. and Hansma, P. K. : Appl. Phys. Lett., 56(1990), 1758
- 46) Meyer, G. and Amer, N. M. : Appl. Phys. Lett., 56(1990), 2100
- 47) Meyer, E., Heinzelmann, H., Rudin, H. and Guntherodt, H.

J.: Z. Phys. B - Condensed Matter, 79(1990), 3

- 48) 武田裕之,武田実佳子,野城清,坂田孝夫,荻野和己:日 本金属学会誌,57(1993),555
- 49) Steckl, A. J., Mogren, S. A., Roth, M. W. and Li, J. P. : Appl. Phys. Lett., 60(1992), 1495
- Baranauskas, V., Fukui, M., Rodrigues, C. R., Parizotto, N. and Trava-Airoldi, V. J. : Appl. Phys. Lett., 60(1992), 1567
- Gould, S., Marti, O., Drake, B., Hellemans, L. and Hansma, P. K. : Nature, 332(1988), 332
- 52) Occelli, M. L., Drake, B. and Gould, S. A. C. : J. Catal., 142(1993), 337
- 53) Weisenhorn, A. L., Mac Dougall, J. E., Gould, S. A. C., Cox, S. D., Wise, W. S., Massie, J., Maivald, P., Elings, V. B., Stucky, G. D. and Hansma, P. K. : Science, 247(1990), 1330
- 54) Hansma, H. G., Gould, S. A. C. and Hansma, P. K. : Langmuir, 7(1991), 1051
- 55) Garnaes, J., Schwartz, D. K., Viswanathan, R. and Zasadzinski, J. A. N. : Nature, 357(1992), 54
- 56) Alves, C. A., Smith, E. L. and Porter, M. D. : J. Am. Chem. Soc., 114(1992), 1222
- Butt, H.-J., Seifert, K. and Bamberg, E. : J. Phys. Chem., 97(1993), 7316
- 58) 池宮範人,熊田哲哉,原茂太,荻野和己:表面科学, 13(1992),434
- 59) Erlandsson, R., Hadziioannou, G., Mate, C. M., McClelland, G. M. and Chiang, S. : J. Chem. Phys., 89(1988), 5190
- 60) Bouffard, S., Cousty, J., Pennec, Y. and Thibaudau, F. : Radiat. Eff. and Defects in Solids, 126(1993), 225
- Isshiki, N., Kobayashi, K and Tsukada, M. : Surf. Sci. Lett., 238(1990), L439
- 62) Gould, S. A. C., Burke, K. and Hansma, P. K. Phys. Rev. B, 40(1989), 5363
- 63) Girard, C., Labeke, D. V. and Vigoureux, J. M. : Phys. Rev. B, 40(1989), 12133
- 64) Labeke, D. V., Labani, B. and Girard, C. : Chem. Phys. Lett., 162(1989), 399
- Burnham, N. A., Colton, R. J. and Pollock, H. M. : J. Vac. Sci. Technol., A9(1991), 2548
- 66) Landman, U., Luedtke, W. D., Burnham, N. A. and Colton, R. J. : Science, 248(1990), 454
- 67) Abraham, F. F. and Batra, I. P. : Surf. Sci., 209(1989), L125
- Heinzelmann, H., Meyer, E., Brodbeck, D., Overney, G.and Guntherodt, H.-J.: Z. Phys. B.-Condensed Matter, 88(1992), 321
- Sugawara, Y., Ishizaka, T., Morita, S., Imai S. and Mikoshiba, N. : Jpn. J. Appl. Phys., 29(1990), L502
- 70) Fujisawa, S., Kishi, E., Sugawara, Y. and Morita, S. : Jpn. J. Appl. Phys., 33-6B(1994), 3752
- Ohta, M., Konishi, T. Sugawara, Y., Morita, S., Suzuki, M. and Enomoto, Y.: Jpn. J. Appl. Phys., 32-6B(1993), 2980

- 72) Ohnesorge, F. and Binnig, G. : Science, 260(1993), 1451
- 73) Giessibl, F. J., Binnig, G. : Ultramicroscopy, 42-44(1992) 281
- 74) Meyer, E., Heinzelmann, H., Grutter, P., Jung, Th., Hidber, H.-R., Rudin, H. and Guntherodt, H.-J. : Thin Solid Films, 181(1989), 527
- Weisenhorn, A. L., Maivald, P., Butt, H.-J. and Hansma, P. K. : Phys. Rev. B, 45(1992), 11226
- 76) Burnham, N. A., Dominguez, D. D., Mowery, R. L. and Colton, R. J. : Phys. Rev. Lett., 64(1990), 1931
- 77) Nakagawa, T., Ogawa, K. Kurumizawa, T. and Ozaki, S. : Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993), L294
- 78) Scandella, L., Kruse, N. and Prins, R. : Surf. Sci. Lett., 281(1993), L331
- Friedbacher, G., Hansma, P. K., Ramli, E. and Stucky, G. D. Science, 253(1991), 1261
- 80) 松岡修,山本貞明,深田功,芦田芳憲,本多忠敏,山本直
   -:表面科学, 16(1995), 497
- 81) 中野寧, 杉山和夫, 竹内康, 松田常雄: 表面科学, 14(1993), 342
- 82) Occelli, M. L. and Gould, S. A. C. : Cemtech, 24(1994), 24
- Lin, X.-Y., Creuzet, F. and Arribart, H. : J. Phys. Chem., 97(1993), 7272
- 84) Colchero, J., Marti, O., Mlynek, J., Humbert, A., Henry, C.
   R. and Chapon, C. : J. Vac. Sci. Technol., B9(1991), 794
- Erlandsson, R., Eriksson, M., Olsson, L., Helmersson, U., Lundstrom, I. and Petersson, L.-G. : J. Vac. Sci. Technol., B9(1991), 825
- 86) 奥村公平,兵頭志明,日置辰視,野田正治,丸山有成:第 14回表面科学講演大会講演要旨集,(1994),125
- 87) 奥村公平,許斐一郎,河野章,兵頭志明,野田正治:平成 7年度触媒研究発表会講演予稿集,(1995),137
- 88) Lee, K. H. and Wolf, E. E. : Catal. Lett., 26(1994), 297
- 89) Chu, X., Schmidt, L. D., Chen, S. G. and Yang, R. T.: J. Catal., 140(1993), 543
- 90) Chu, X. and Schmidt, L. D. : J. Catal., 144(1993), 77
- McIntyre, B. J., Salmeron, M. and Somorjai, G. A. : Rev. Sci. Instrum., 64(1993), 687
- 92) McIntyre, B. J., Salmeron, M. and Somorjai, G. A. : Science., 265(1994), 1415
- 93) 小林正,他:走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡利 用技術集成,(1993),370,(株)ティー・アイ・シィー

## 著者紹介



奥村公平 Kohei Okumura 生年:1964年。 所属:物性解析研究室。 分野:不均一触媒を対象とした物理化学 的研究。 学会等:日本化学会会員。