<総 説>

(受理: 平成 20 年 2 月 27 日)

走査型プローブ顕微鏡の原理と最新測定事例

Scanning Probe Microscope:

Principle and Latest Application Data

市 村 裕*

Yutaka ICHIMURA

1. はじめに

走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) は、カンチレバーに取り付けられた先端が鋭利な探針で試料表面を走査し、試料表面の形状観察や探針・試料間に生じるさまざまな物理的相互作用を検出して物性観察を行う顕微鏡の総称である。

最初の SPM は、1982 年 IBM チューリッヒ研究所の Binnig と Rohrer によって開発された走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope) である。STM は、金属探針と導電性試料の間に流れるトンネル電流を検出する方式の SPM である。その後 1986 年に同じく Binnig らによって原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) が開発され、高分子などの絶縁物の測定が可能となった。

また今日までに AFM を基本とした数多くの多機能型 SPM が開発され、現在のナノテクノロジーの中核を担う分析ツールとして幅広い分野で利用されている。

2. SPM の原理と種類

図 1 に環境制御型 SPM システムの写真を、図 2 に AFM の動作原理図を示した。AFM は探針と試料に作用する原子間力 (引力や斥力) を検出している。カンチレバー先端に取り付けられた探針を試料表面に微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみをレーザーで検出し、そのたわみ量が一定になるように探針・試料距離間 (Z) をスキャナー

図 1 SPM システム写真

で制御しながら、水平 (X, Y) に走査することで、試料表面形状が検出される。ただし、この方式では常に探針と試料が接触しており、表面が変形しやすい試料の場合には試料形状を正確に検出できない場合もあった。これを改善するため、カンチレバーを共振周波数で振動させながら試料表面を走査し、その振幅変化が一定となるように探針試料間の距離を制御しながら、試料表面形状を検出する DFM (Daynamic Force Mode) が開発された。これにより、さらに微小な力で試料表面形状を検出することができるよう

市 村 裕

略歴: 1980年東京工業大学大学院総
合理工学研究科修士課程修了。
同年エスアイアイ・ナノテ
クノロジー(株)入社 現在に至る。
専門分野: 走査型プローブ顕微鏡装
置, 熱分析装置
趣味: ハイキング, テニス

* エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 分析応用技術部
大阪府豊中市新千里西町 1-1-4 〒560-0083
SII NanoTechnology Inc.
Analytical Application Engineering Section
1-4, Shinsenrinishimachi 1-chome, Toyonakashi, Osaka
560-0083, Japan

図2 SPMの動作原理

表1 多機能型 SPM の主な種類

機械物性	
摩擦力顕微鏡	FFM: Friction Force Microscopy
マイクロ粘弾性顕微鏡	VE-AFM: Visco-Elasticity AFM
吸着力顕微鏡	Adhesion Force Mode
位相モード	PM: Phase Mode
電磁気物性	
電流同時 AFM	Nano/Pico Current AFM
走査型広がり抵抗顕微鏡	SSRM: Scanning Spread Resistance Microscopy
非線形誘電率顕微鏡	SNDM: Scanning Non-linear Dielectric Microscopy
表面電位顕微鏡	KFM: Kelvin Force Microscopy

になった。

AFM や DFM は主に表面形状観察に利用されるモードであり、多機能型 SPM の基本となる測定モードであるが、探針・試料間に働く物理的相互作用の検出種類を変えることで、さまざまな物性観察が可能となっている。多機能型 SPM の代表的な種類を表1に示した。摩擦力や粘弾性など機械物性を観察する手法と電流や磁気力などを計測する

手法に大別される。

3. SPM の特徴

3.1 高分解能・高倍率観察

SPM での観察分解能は探針の先端径に依存しており、先端径が小さくなるほど分解能は向上する。通常、先端径が 10nm 程度の Si 製の探針が使用されている。図3にカンチレバー先端の探針付近の SEM 写真とポリプロピレンを 500nm の領域で観察した例を示した。厚みが約 10nm の結晶ラメラが明瞭に観察されている。

3.2 形状と物性の同時観察

SPM は表面形状を観察すると同時に、探針・試料間のさまざまな物理的相互作用を検出することが可能である。図4は、光磁気ディスクのグループ形状とその中に書きこまれた磁気パターンの観察事例である。この測定の場合には、探針自身にも磁力を持たせたものを用い、形状測定と同時に探針が磁力により受ける引力や斥力を検出することにより行われている。長方形の凸部上に、三日月状の記録パターンが書きこまれている様子が、明瞭に観察されている。

3.3 環境制御下での観察

SPM は大気雰囲気下で測定されることが多いが、他にも液体中や湿度制御雰囲気下、真空中、加熱・冷却下など様々な環境下において測定が可能である。とりわけ粘着剤など高分子材料観察の分野では、温度に対する形状や物性変化を観察した事例も多く発表されている。

図5にマイクロ粘弾性顕微鏡 (VE-AFM) でポリプロピレン (PP) ブロックコポリマーを、 -100°C ~ 120°C の各温度において観察した結果を示した^{1,2)}。PP ブロックコポリマーは、連続相としてのマトリックス PP の中に、分散相としてエチレンプロピレンラバー (EPR) のドメインが分散している、いわゆる海島構造のポリマーアロイで

図3 左) カンチレバー先端付近の SEM 写真
右) ポリプロピレンの結晶ラメラ観察

図4 光磁気ディスクの3次元形状像(左)と磁気力顕微鏡(MFM)像(右)

図5 各温度におけるPPブロックポリマーの粘弾性 (VE-AFM) 像

ある。

粘弾性像において、硬い部分は明るく逆に柔らかい部分は暗く表現すると、室温(20°C)の粘弾性像ではリング状の黒い島状部が観察されている。これは、マトリックスPPの中にゴム状態の柔らかいEPRドメインがこのような分布で存在していることを示している。EPRのガラス転移温度以下の領域(-60°C以下)では、粘弾性像に明暗は確認されていない。この温度領域ではEPRおよびPPともにガラス状態であり、硬さの差はほとんど無いためである。-40°C付近から100°Cの温度範囲でEPRがマトリックスPPよりも柔らかくなっている様子が分かり、120°C付近では、マトリックスPPも軟化がすすみ、EPRとの硬さの差が無くなっている様子も確認できている。

このように高分子材料は温度が変化すると特性が大きく変化する場合が多く、そのミクロな領域での物性観察ではプローブ顕微鏡が威力を発揮する。

4. 最新の進歩

4.1 SISモードによる形状観察

SPMでの試料表面形状の観察では、カンチレバーを共振周波数で振動させるDFMモードがよく利用されている。しかしこのDFMモードにおいても、試料表面の粘着力が大きい試料や、試料表面が柔らかい試料においては、試料形状を正確に検出できないケースがあった。これを改善するものとして、DFMモードの進化形であるSIS(Sampling

図6 SISモードの原理

図7 ゲル表面の観察結果

Intelligent Scan) モードが開発された³⁾。

このSISモードは、DFMモードと同様にカンチレバーを共振周波数で振動させ、データ取得時のみ探針と試料を接触させ(DFMモードによる測定)、データ取得時以外は探針を上空に退避させ(探針の磨耗軽減)、探針の横方向の移動時に試料と衝突しそうな場合には走査速度を減速させ、さらに上空に退避(カンチレバーの保護)するモードである。図6にこのモードの動作の概略を示した。

このモードを使用することにより、探針磨耗や試料ダメージの低減や高精度ハイスpek ト形状観察、位相測定の高精度化など様々な利点が生じるが、このモードは探針と試料に働く水平方向の力の影響を排除しているため、試料表面の粘着性が高い試料の形状観察にも威力を発揮する。図7は試料表面の粘着力が大きいゲル表面の形状観察結果である。従来のDFMモードでの観察では、試料表面の粘着力により、カンチレバーの振動が不安定となると同時に、常に横方向にカンチレバーが移動しているため、水平方向の力が加わり、結果として横スジや跳ねの現象が観察されてしまっている。これに対しSISモードの場合には、探針と試料の接触は常に上下方向の力で行われているため、横スジが一切現れていない。このように、試料表面の粘着力が大きい試料に対して、SISモードは試料形状を安定して観察できる有効なモードであることが分かる。

4.2 表面転移温度モニター機能

高分子材料は温度変化と共に特性が大きく変化する物が多く、各温度における SPM 観察は有効なものとなっているが、最近の装置では温度を連続的に変化させながら、その過程で摩擦力 (FFM) や粘弾性 (VE-AFM) 信号を検出し、その検出値を温度に対してプロットすることにより、試料表面の転移温度をモニターする機能が開発されている⁴⁾。

FFM では探針と試料を接触させた状態で、横方向にスキャンすると、試料表面の摩擦力に応じてカンチレバーがねじれることとなる。これを往復で行うことにより、カンチレバーのねじれ方向は逆向きとなり、その行きと帰りでのねじれの差分を検出し、試料表面での摩擦の大きさを検出している。試料表面がガラス転移などの現象を生じると、試料表面の摩擦特性が大きく変化することが知られている。したがって、FFM 観察を温度変化させながら行うことにより、試料表面の転移温度を知ることが可能となる。

図 8 に FFM の原理を、図 9 に未延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) シートの表面転移温度の観察結果を示した。図 9 では 85°C と 110°C 付近にピークが観察されている。85°C のピークはガラス転移現象によるものであり、110°C のピークはゴム状態の試料が結晶化したことに起因している。このように表面転移温度モニター機能を利用すると、高分子材料のミクロ領域での熱分析情報を得ることが可能となる。

4.3 温度スイープマッピング機能

表面転移温度モニター機能は温度を変化させた際の物性値を検出しているのに対し、温度スイープマッピング機能では温度を変化させた際に形状観察と物性観察 (摩擦・粘弾性・位相など) の両方をマッピングする機能も開発されている。測定後に解析エリアを指定することにより、任意箇所での温度に対する物性変化を一括してグラフ化する機能も有している⁵⁾。

図 10 に炭素繊維強化エポキシ樹脂の、75°C～145°C における FFM による観察結果を示した。FFM 像の左側が炭素繊維であり、右側がエポキシ樹脂部に相当する。75°C から 95°C では炭素繊維とエポキシ樹脂部分の摩擦力の差は小さく観察されているが、100°C～140°C においてエポキシ樹脂部分での摩擦力が大きく (明るく) 観察されている。この温度領域において、エポキシ樹脂がガラス転移を生じ、試料表面の摩擦特性が変化している部分である。炭素繊維部分はガラス転移を生じないため、摩擦力は全温度領域においてほぼ一定となっている。また、それぞれの部分の摩擦力の変化を温度に対してプロットしたものが下部のグラフであり、エポキシ樹脂の表面形状と共にガラス転移温度領域を明確に読み取ることが可能である。

図 8 摩擦顕微鏡 (FFM) の原理

図 9 未延伸 PET シートの FFM 信号の温度依存性

図 10 温度スイープマッピング測定結果

5. おわりに

SPM は微小領域の試料表面形状を観察するだけではなく、種々の表面物性を観察する手段として重要な分析手法となっている。また、測定環境も大気雰囲気下のほか、加熱下での測定も可能となっており、その温度変化の自動化も進んだものとなってきている。そのため、材料表面の局所領域での熱特性を詳細に解析し得るものと考えられ、さらに新しい多機能型 SPM の登場も期待されるものである。

参 考 文 献

- 1) 大久保信明, 山岡武博, 熱測定, 28, 38 (2001)
- 2) 大久保信明, 山岡武博, 第 6 回高分子分析討論会講演要旨集, 49 (2001)
- 3) M.Yasutake, K.Watanabe, S.Wakiyama and T.Yamaoka, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 3B, 1970 (2006)
- 4) 二瓶亜三子, 月間「接着」, 49, 33 (2005)
- 5) 岩佐真行, 安藤和徳, 大久保信明: 第 41 回熱測定討論会要旨集, 216 (2005)

日本接着学会誌論文投稿について

当学会ではかねてより皆様のご研究の成果による学術論文を広くご紹介申し上げております。つきましては、最近の接着に関する科学と技術普及の為多数の論文ご投稿をお願い申し上げます。当学会では多数の海外の著名な接着研究者に対して学会誌を寄贈致しております。また Chemical Abstract にも抄録されておりますので、本誌に掲載されれば、海外からの反響を期待できます。

- 1) 締切なし、随時受付。
- 2) 投稿規定はお申し出頂ければ折り返しご送付申し上げます。なお投稿規定はホームページ (<http://www15.ocn.ne.jp/~adhesion/>) にも掲載されております。