「SPM」

“SPM”

村 司 雄 一

1. はじめに

ナノテクノロジー分野において近年目覚ましい進歩を遂げている走査型プローブ顕微鏡(SPM: Scanning Probe Microscope)は、1982年にBinnigとRohrerによって発明された走査型トンネル顕微鏡(STM: Scanning Tunneling Microscope)に端を発している。その後開発された原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)は、STMとは異なり、試料の導電性を必要としないため、様々な材料に適用できる利点を持っており、今日までにSPMの最も代表的な手法として確立された。ここでは、SPMの概念、AFMの特徴、分析事例など、基礎的な内容について紹介する。

2. 走査型プローブ顕微鏡(SPM)とは

SPMとは、図1に示すように、先端の鋭い探針(プローブ、カンチレバーとも呼ぶ)を用いて、試料表面に近づけた時に生じる相互作用を検出してマッピングすることができ顕微鏡の総称である。主なSPMの種類を以下の表1に示す。先述したように、最も代表的なSPMが、原子間力を検出することで表面形態を観察するAFMである。

表1 主な走査型プローブ顕微鏡

名称(略称)	検出する作用	得られる情報
走査型トンネル顕微鏡(STM)	トンネル電流	原子・分子配列
原子間力顕微鏡(AFM)	原子間力	表面形態
AFM位相イメージング	タッピング時の位相	弾性率・凝着力分布
フォースモジュレーション法	探針押し込み量	(粘)弾性率分布
摩擦顕微鏡(LFM, FFM)	摩擦力	摩擦係数分布
磁気力顕微鏡(MFM)	磁気力	磁気記録、磁区構造
表面電位顕微鏡(SPoM) ケルビン力顕微鏡(KFM)	表面電位	表面電位分布
走査型キャパシタンス顕微鏡(SCM)	C-V特性	半導体のドーパント プロファイル
走査型拡がり抵抗顕微鏡(SSRM)	拡がり抵抗	拡がり抵抗分布

図1 走査型プローブ顕微鏡(SPM)の概念

3. 原子間力顕微鏡(AFM)について

STMを除く全てのSPMは、「形態観察(AFM)と同時に物性マッピング」という形になるため、AFMとは切り離せない関係にある。そこで、ここではAFMについて解説する。

AFM装置の模式図を図2に示す。AFMは、図2のようにカンチレバーと呼ばれる小さな突起先端(探針)と試料表面の間に働く原子間力をこの変形として測る顕微鏡である。測定モードは大きく2つに分けられ、それぞれコンタクトモード、タッピングモードと呼ばれる。コンタクトモードではカンチレバーのたわみを一定に保つように、タッピングモードではカンチレバーを共振周波数付近で強制振動させてその振幅を一定に保つように、探針の高さを調節しながら試料表面を走査する。現在、一般的な形態観察においては、タッピングモードを用いることが圧倒的に多い。それは、コンタクトモードに比べて試料へのダ

YUICHI MURAJI
(株)東レリサーチセンター 表面解析研究部
表面解析第1研究室 研究員
京都大学大学院工学研究科
材料化学専攻 修士課程修了
〒520-8567 滋賀県大津市園山3-3-7
Tel: 077-533-8614 Fax: 077-533-8628
E-mail: Yuichi_Muraji@trc.toray.co.jp
〈専門〉高分子材料のSPM分析
〈趣味〉テニス

図2 AFM装置の模式図

メージが少ない、探針の磨耗が少ないなどの理由による。

ところで、タッピングモードの中でも、探針と試料が接触せずに測定するモードをノンコンタクトモードと別称し（通常のタッピングモードでは探針と試料が接触している）、このモードで測定する AFM を非接触 AFM という。ノンコンタクトモードは真の原子分解能を達成できる唯一のモードであり、大学等の研究機関では非接触 AFM の様々な成果が得られている¹²⁾が、残念ながら市販装置での実現は難しい。そのため、ここでの説明は割愛させていただく。

次に、AFM の特徴について述べる。AFM は、大気中や液中といった、高い分解能を持つ電子顕微鏡が使えない環境での測定も可能である。また、3次元形状把握能力に優れており、粗さを定量的に求めることができる。このため、様々な試料の形態観察に用いられている。最高分解能は、水平方向 0.1 nm、垂直方向 0.01 nm にも達し、原子 1 個をも識別できるレベルである。数十ナノメートルから 100 μm 程度の走査領域、1 nm 以下から 10 μm 程度の凹凸と適用できる範囲は広いが、最も得意とするのは数マイクロメートルの走査領域でのナノメートルレベルの凹凸評価である。

最後に、探針について簡単に紹介すると、材質はシリコン、窒化シリコンが多いが、金属コーティングされたものや先端にカーボンナノチューブを取り付けたものもあり、バラエティに富んでいる。先端曲率半径は一般的に 1～10 nm で、多くの場合、10 nm 程度の先端径の探針を用いる。測定試料や測定目的に応じて探針を使い分けことが、高画質の AFM (SPM) 像を取得するためには重要である。

4. AFM による PET 繊維の高次構造解析

AFM では様々な試料が観察対象となる。中でも、高分子材料では、電子線照射によるダメージが避けられない電子顕微鏡よりも、AFM が威力を発揮することも多い³⁾。ここでは、製造工程の異なる 3 種類の PET 繊維内部の高次構造を AFM で解析した事例を紹介する（試料ご提供：東レ(株)繊維研究所）。

分析した PET 繊維を表 2 に示す。これら 3 種類の PET 繊維についてマイクロトームで縦断面を作製した後、AFM で観察し、それぞれの内部構造を調べた。得られた結果を図 3 に示す。

図 3 より、いずれの PET 繊維でも、数十ナノメートルからサブミクロンの、繊維軸方向に伸びるフィブリル構造が観察されていることがわかる。しかし、その様子は試料間で異なっている。詳しく見てみると、高 IV－低紡速延伸糸は、周期構造が小さく密である。これは、高 IV 糸が高結晶、高配向であるため、高次構造が引き伸ばされ硬軟

表 2 プロセスの異なる 3 種類の PET 繊維

試料	IV (dl/g) *	紡糸速度 (m/min)	延伸倍率
低 IV－低紡速延伸糸	0.62	1400	3.1
低 IV－高速紡糸糸	0.62	6000	----
高 IV－低紡速延伸糸	0.88	500	5.4

*IV：固有粘度

図 3 製造プロセスが異なる 3 種類の PET 繊維（縦断面）の AFM 像 (3 μm^2)
(左)低 IV－低紡速延伸糸、(中)低 IV－高速紡糸糸、
(右)高 IV－低紡速延伸糸

構造差も小さいからだと考えられる。また、低 IV の 2 試料を比べると、低 IV－高速紡糸糸は凹凸が大きいたことがわかる。これは、高速紡糸糸が高結晶、低非晶配向であるため、硬軟の構造差が顕著であるからだと考えられる。このように、AFM を用いると、繊維のプロセスの違いを高次構造から解釈することが可能であることが示された。

5. AFM 位相イメージングによるブロックポリマーの相分離構造観察

AFM 位相イメージングは、タッピングモードの応用であり、形態観察と同時に物性分布を調べることができる。原理を簡単に述べると、探針を共振周波数付近で加振しておき、表面を軽くたたく（タッピング）時の位相のずれを画像化する方法である（図 4）。一般的に、軟らかいものや凝着力の大きい表面は位相が遅れる。得られる情報は必ずし

図 4 AFM 位相イメージングの原理

も単純ではないが、表面の力学的性質の分布を捉えることができる。測定が比較的容易であることから、高分子材料の相分離構造の観察によく用いられる。

AFM 位相イメージングの観察例を図 5 に示す。これは、ポリスチレン (PS) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) のブロック共重合体 PS-*b*-PMMA (分子量 PS(50,500)－PMMA(20,900)、分子量分布 $M_w/M_n=1.06$) のスピんキャスト膜を AFM 位相イメージングで観察した結果である。高さ像(明るい箇所ほど高い)より、大きさ 20 nm、高さ 1 nm 程度の丸い構造がいくつも存在している様子がわかる。位相像を見ると、高さ像の丸い部分で明るく(位相が進んでいる)、その他の部分は暗く(位相が遅れている)なっていることが理解できる。この系では、マイクロ相分離により PMMA が円柱状のドメインを形成することが古くから

図5 PS-*b*-PMMA 薄膜の観察結果(1.5 μm^2)
(左)AFM 像、(右)同時に得られた位相像

知られている⁴⁾。つまり、PS(位相像で暗い箇所)の海の中にPMMA(位相像で明るい箇所)の円柱構造が並んでいるという相分離構造を捉えたSPM 像となっている。このように、AFM 位相イメージングを用いると、ナノメートルオーダーでの物性分布評価が可能であることが示された。

6. AFM を用いた糖修飾粒子とマウス肝実質細胞との結合力評価

AFM が広く形態観察に用いられることは既に述べた通りだが、探針と試料が接触することを利用して、両者の間に働く相互作用(吸着力など)を測定できる「フォースカーブ」という手法もある。近年、高分子やバイオの分野において AFM が頻繁に用いられるのは、フォースカーブ測定によるところも少なくない^{5,6)}。ここでは、フォースカーブ測定例として、AFM を用いた糖修飾粒子とマウス肝実質細胞との結合力評価⁷⁾について紹介する。(本報告は、東レ(株)先端融合研究所、東京工業大学大学院生命理工学研究科猪飼・長田研究室との共同研究によるものである。)

フォースカーブとは、探針(カンチレバー)の高さを連続的に変えたときのカンチレバーのたわみを検出することで、探針と試料との間に働く相互作用を調べる手法である。図6に模式図を示した。吸着がある場合は実線のようなカーブが得られる。吸着がない場合は、近づける時と遠ざける時のカーブがほぼ一致する。

図6 フォースカーブの模式図

我々は、糖(PVLA : poly-(N-*p*-vinylbenzyl-O-*b*-galatopyranosyl-[1 $\rightarrow$ 4]-D-gluconamide)で被覆した粒子をカンチレバー先端に固定し、肝実質細胞との結合力をフォースカーブを用いて培地中で評価した。その結果を図7に示す。糖を修飾していない粒子に吸着は認められなかったが、糖を修飾した粒子に明瞭な吸着が認められた。また、競合阻害実験により、この吸着がリガンド-レセプター間の特異的なものであることも検証した。このように、AFM では、フォースカーブを用いて探針-試料間に働く力を調べることもできる。

図7 肝実質細胞と粒子の吸着力の測定結果
a) 修飾なし粒子、b) 糖修飾粒子-マウス肝実質細胞間のフォースカーブ

7. おわりに

SPM には、原子・分子レベルの分解能が得られ、表面形態のみならず物性分布も評価でき、測定環境の制約が少ないという利点がある。その利便性ゆえ、半導体・工業材料から高分子・バイオに至る幅広い分野において活躍している。本報告が、皆様のSPM のご理解への第一歩となれば幸いである。

文 献

- 1) S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer 編「Noncontact Atomic Force Microscopy」(Springer) (2002).
- 2) 森田清三編著「走査型プローブ顕微鏡-最新技術と未来予測-」(丸善) (2005).
- 3) J. K. Hobbs, A. D. L. Humphris and M. J. Miles : *Macromolecules* **34**, 5508(2001).
- 4) 秋山三郎、井上隆、西敏夫著「ポリマーブレンド-相溶性と界面-」(シーエムシー) (1981).
- 5) A. Ydiris and A. Ikai : *Protein Engineering* **13**, 763 (2000).
- 6) H. Nukaga, S. Fujinami, H. Watabe, K. Nakajima and T. Nishi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5425(2005).
- 7) Y. Muraji, Y. Nakagawa, S. Yamane, S. Kawanami, T. Aoki, S. Saito and A. Ikai : *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2298(2006).