走査プローブ顕微鏡をつかったプラスチック表面観察の現状

田中 敬二*

1. はじめに

1982年、Binnig および Rohrer らによって走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; STM) が開発されて以来、原子や分子を直接観察し、移動させるという長年の夢が現実のものとなった。以来、STM は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) や水平力顕微鏡 (Lateral Force Microscope; LFM)、近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope; SNOM)、電気力顕微鏡 (Electric Force Microscope; EFM)、走査粘弾性顕微鏡 (Scanning Viscoelasticity Microscope; SVM) の開発へと繋がり、プラスチックのナノメートルレベルでの表面観察や物性計測を急速に発展させた。これら一連の顕微鏡は走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope)^{1)~3)}と総称され、何を「プローブ」としているかで名称が付けられている。近年のプラスチック研究において、SPM の使用は珍しくなく、汎用装置として位置づけられつつある。本稿では、プラスチックの表面観察において最も使用頻度の高い AFM を中心として、STM および SNOM について測定原理と観察例を紹介する。

2. AFM

AFM は探針と試料表面に働く原子間力をプローブとし、試料表面の高さ分布を観察する装置である。探針と材料表面には必ず原子間力が働くので、AFM では試料の前処理を必要としない。高分子の AFM 観察例は、合成高分子鎖一本のコンフォメーションからポリマーブレンドやブロック共重合体などの表面形態まで幅広く報告されている。スケールで考えると、一本の分子からマクロな材料の表面数 100 nm 程度の凹凸までが観察対象となる。

従来は、探針を試料表面に接触した状態で走査するコンタクトモードが主流であったが、近年では、探針を振動させた状態で試料表面に僅かに接触させる間欠接触 (Intermittent Contact; IC) モードや探針が試料面に全く接触しない非接触 (Non Contact; NC) モードが注目を集めている。IC モードや NC モードの観察はダイナミックモード AFM と呼ばれることもある。ここでは、まず、コンタ

クトモード AFM について解説し、IC モード AFM とその特徴ならびに NC モードの概略について述べる。つぎに、AFM をベースとしたナノテクノロジーへの展開についても紹介する。

2.1 コンタクトモード

図1は光てこを用いたコンタクト AFM の原理図であり、試料が piezo 圧電素子 (PZT) の上におかれている。カンチレバーと呼ばれる薄い板バネの先端に長さ数 μm の探針がついている。探針と試料表面の相互作用、すなわち、原子間力はカンチレバーのたわみ量に基づき検出する。たわみ量はカンチレバー背面にレーザー光を照射し、反射光を4分割フォトダイオードに入射することで評価する。探針は piezo スキャナーを用いて走査させる。市販の装置では、piezo スキャナーは試料台の下、あるいはカンチレバーの支持部に取り付けられている。通常は、探針と試料表面間の力が一定になるようにフィードバックをかけ、表面形状を観察している。また、探針が試料表面を走査するさい、カンチレバーは上下方向にたわむとともに横方向にねじれる。このねじれは、探針と試料表面間に働く水平力に起因する。図1に示したセットアップでは、水平力は4分割フォトダイオードの (A+C) と (B+D) の出力差より検出できる。水平力を検出するモードは LFM あるいは摩擦力顕微鏡 (Frictional force Microscope; FFM) と呼ばれる。AFM 像と LFM 像は4分割フォトダイオードの各セクター出力の演算処理が異なるだけなので、通常の市販装置では同時観察が可能である。

カンチレバーのたわみ量は STM 方式あるいは光干渉方式によっても評価できる。STM 方式では、てこ背面に金

図1 光てこを用いたコンタクト AFM の原理図

* Tanaka, Keiji
九州大学大学院工学研究院応用化学部門
福岡市東区箱崎 6-10-1 (〒812-8581)
2004.4.21 受理

属探針を配置し、探針に流れるトンネル電流を計測する。また、光干渉方式では、光ファイバー端面をてこ背面近傍に配置し、レーザー光の干渉を測定する。図1に示した光てこ方式は装置が簡便である、LFM像が同時に得られる等のメリットがあるが、その一方で、カンチレバーのたわみとねじれが独立でない等の問題点もある。

図2はコンタクトモードで観察したポリスチレン(PS)/ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブレンド膜のAFM像(a)と高さプロファイル(b)である⁴⁾。高さプロファイルは(a)中の直線部を横から見ていることに対応する。膜厚は膜の一部をナイフで切り取ったさいの、基板と試料表面のステップ差から評価できる。図2より、PSとPMMAの両相が膜表面に存在しており、その高さの差は約20 nm程度であることがわかる。

2.2 ICモード

柔らかい高分子材料をコンタクトモードで観察する場合、走査中に試料表面がダメージを受ける場合も少なくない。このような時には、探針を試料表面に瞬間的に接触させるICモード観察が有効である。装置によっては、「タッピングモード」や「ダイナミックフォースモード」等と呼ばれている。ICモードでは、カンチレバーの支持部に piezo アクチュエーターを貼り付け、その自由共振周波数付近の周波数で振動させる。探針が試料表面から十分離れている場合には、レバーの振動振幅は大きい。試料表面に接触すると振動振幅は小さくなる(図3)。実際の観察では、目的に応じてカンチレバーを自由振動の共振周波数よりも少し高い、あるいは、低い周波数で強制振動させる。振動

図2 コンタクトモードで観察した PS/PMMA ブレンド膜の表面形態

振幅の減衰量が一定になるようにフィードバックをかけて走査すれば、表面にダメージを与えることなく形状が得られる。また、レバーの振動振幅が減少すれば、カンチレバー信号の位相も遅れる(図3)。この位相差は試料表面近傍の物性、とくに、粘弾性や凝着力等に敏感に応答する。したがって、振動振幅の減衰量でフィードバックをかけ位相情報も検出すれば、高さ像とともに物性のマッピングも同時に得られる。位相イメージングは表面が多相構造である場合に威力を発揮する。例えば、ブロック共重合体の表面相構造や結晶性高分子表面近傍での非晶・結晶相の観察等がその典型的な例である。振動振幅の減衰量を大きくして走査する「ハード」な条件は、形態観察という意味で問題点はあるが、表面より下に存在する領域の物性測定という観点からは有益な場合も多い。

図4はICモードで観察したマイカ基板上のPS-*block*-PMMA 共重合体の AFM 像(a)およびそのモデル図(b)である⁵⁾。観察試料はPS-*block*-PMMA 共重合体を希薄なベンゼン溶液から水面上に展開し、マイカ基板上に移し取ることで調製している。マイカに移し取った直後は、PSだけでなくPMMAも凝集したコンフォメーションを取っているが、高湿度下で処理することによりPMMAの分子鎖が著しく伸びたコンフォメーションに変化する。形態像中の暗い領域は基板であるマイカに対応する。図中、ほぼ中心に位置した明るい領域は3つのPS単分子粒子から形成されている。また、PS粒子に繋がったひも状のものは著しく伸びた単独PMMA鎖に対応する。モデル図に示したA、BおよびC鎖の長さはそれぞれ、549、403、314 nmであり、非摂動鎖の拡がりよりも著しく大きな値であった。このような、柔らかい試料の観察にはICモードは威力を発揮する。

図5はPS-*block*-ポリブタジエン(PB)-*block*-PS薄膜に

図3 ICモード測定の実理図

図4 ICモードにより観察したPS-*block*-PMMA 共重合体鎖の形態

図5 PS-*block*-PB-*block*-PS 共重合体薄膜の構造

おける位相イメージ ((a)および(b)), 薄膜を横から眺めた図に対応する高さプロファイル(c), コンピュータシミュレーションによる薄膜中での相構造(d)である⁶⁾. 位相像中の明るい領域はPS相に対応する. 薄膜の最表面は厚さ約 10 nm 程度のPB層で覆われている. このため, 通常の形態像では(a)および(b)に示したような相構造は観察できない. 位相イメージならびに高さプロファイルより, 膜厚の増加とともに薄膜中の相構造が無秩序状態からPSシリンダーの様々な配向状態へと転移する様子が明らかである. また, 位相イメージで得られた相構造はシミュレーションの結果と良く対応していた.

2.3 Cモード

カンチレバーのQ値(振動曲線強度のピーク振動数/振動曲線の半値幅)が高い環境, 例えば, 真空中などで分子分解能を必要とする場合に用いられる. 探針と試料表面が非接触な状態での相互作用を共振周波数の変化として検出

する. プラスチック関係での観察例は多くないので, ここでは省略する.

2.4 ナノテクノロジーへの展開

AFMはナノテクノロジーの加工ツールとしても期待されている. 例えば, 探針—試料間に比較的大きな斥力を印可して走査すれば, 力学的な摩耗や掘削により試料表面にスクラッチパターンやドットを形成できる⁷⁾. また, 探針から試料表面へ「分子状のインク」を流しても, 試料表面に書き込みができる. このような手法は, ディップペン・ナノリソグラフィーと呼ばれ, 昨今, 注目を集めている⁸⁾.

具体的には, アルカンチオールの「分子状インク」を金基板上に流していけば, 自己組織化によってチオール部位が金原子と結合を形成するため, 文字や線が書けることになる. 分解能は探針の先端径にも依存するが, 50 nm 程度であれば比較的容易に達成できる. この値は, 従来の光学ナノリソグラフィー技術と比較して精度が高い. ディップ

ペン・ナノリソグラフィーではAFMを用いて書き込みを行うため、読みとり（観察）に関しても、その場で行うことができる。

AFMを用いたナノ加工では、探針の径や化学的性質、カンチレバーの硬さ等に細心の注意を払うことはもちろんであるが、piezoscannerの特性についても考慮することが必要である。一般に、piezoscannerの動きはヒステリシス・クリープ特性に起因する非線形性を示す。通常の形態観察などでは、piezoscannerの非線形性はソフトウェアによる補正を行うことでクリアしているが、ナノ加工時に非線形性が顕著になると、書き込んだ文字あるいは線自身が歪むことになる。このため、AFMを用いてナノ加工を行うさいには、piezoscannerの非線形性をリアルタイムで補正するクローズドループ方式のリニアスキャナーを用いることが望まれる。ナノテクノロジーへの展開は、AFMだけでなく他のSPMも同程度以上に有効であり、多種のプロブを組み合わせ使用することが最も現実的である。

3. STM

STMの場合、金属探針を試料から僅かに離れた状態でバイアス電圧を印可し、そのさいに流れたトンネル電流を測定する。すなわち、探針と試料間のトンネル電流をプロブする。このため、トンネル電流が一定になるようにフィードバックをかけ、試料表面を走査すれば形態像が得られる。一方、高さを一定にして面内を走査すれば電流像が得られる。一般にSTMの高さおよび面内方向の分解能はAFMよりも高いが、絶縁試料は観察しにくいという問題があるため、プラスチック材料への適用は限定される。換言すれば、観察したいプラスチックが導電性基板上に薄膜状態で調製できれば、STM観察は極めて有効となる。プラスチックの観察例としては、グラファイト上におけるポリエーテルのエピタキシャル誘起重合⁹⁾などがある。

4. SNOM

光学顕微鏡では、光学レンズを用いて光を回折・屈折させるため、その分解能は回折限界、すなわち、光の波長程度に限定される。一方、SNOMでは微小開口からでた照明用レーザー光をその回折限界よりも近い領域内で試料に照射させる（図6）。このような場合、面内の分解能は微小開口のサイズによって決定される。一般に、開口型プロブは光ファイバーを溶融延伸して、先端をテーパ化したものに金属を蒸着して作成する。SNOMでは、光ファイバー先端と試料表面の距離を正確に制御する必要がある。このため、ファイバー先端のZ軸は、AFM動作による力検出、あるいは、横方向に共振させたさいのシアフォース検出でフィードバックをかけて制御する。

通常は、試料を微小開口より光照射し、透過光、反射光、蛍光などの伝搬光を対物レンズなどで集光してマッピングするイルミネーションモード、あるいは、試料の照射と集光を一つのプロブファイバーで行うイルミネーション/コレクションモードで観察を行う。異なった測定モードで得られる像は、像そのものやコントラストが異なることがあり、また、それぞれに長所、短所があるため、目的に応

図6 SNOMの原理図

じて測定モードを使い分ける必要がある。また、SNOMは観察だけでなく局所領域の分光測定も可能であり、幅広い展開が期待できる。SNOMのプラスチックへの適用例としては、二次元相分離構造解析¹⁰⁾がある。

5. おわりに

これまで述べたように、SPMはプラスチックの表面構造解析において極めて有力なツールである。しかしながら、プラスチック材料の表面を高度に機能化するためには、構造だけでなく、物性についてもナノレベルで評価することが必要となる。本稿では、紙面の都合上、SPMを用いたプラスチック表面の物性解析については割愛したが、興味のある方は他の総説を参考にされたい^{11), 12)}。今後、表面の構造ならびに物性がナノレベルで制御され、機能化されたプラスチック材料が世の中に普及することを大いに期待する。

参考文献

- 1) 森田清三編著：走査型プロブ顕微鏡基礎と未来予測（2000）、丸善
- 2) 日本表面科学会編：ナノテクノロジーのための走査型プロブ顕微鏡（2002）、丸善
- 3) 森田清三編著：原子・分子のナノ力学（2003）、丸善
- 4) Tanaka, K., Takahara, A. and Kajiyama, T.: *Macromolecules*, **29**, 3232 (1996)
- 5) Kumaki, J., Nishikawa, Y. and Hashimoto, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3321 (1996)
- 6) Knoll, A., Horvat, A., Lyakhova, K. S., Krausch, G., Sevink, G. J. A., Zvelindovsky, A. V. and Magerle, R.: *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 035501 (2002)
- 7) Sugihara, H., Takahara, A. and Kajiyama, T.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 593 (2001)
- 8) Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S. H. and Mirkin, C. A.: *Science*, **283**, 661 (1999)
- 9) Sano, M., Sasaki, D. Y. and Kunitake, T.: *Macromolecules*, **25**, 6961 (1992)
- 10) Aoki, H., Sakurai, Y., Ito, S. and Nakagawa, T.: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10553 (1999)
- 11) 梶山千里, 田中敬二, 高原 淳：機能材料, **22**, 5 (2002)
- 12) 田中敬二, 梶山千里：機能材料, **23**, 28 (2003)