



原子間力顕微鏡の力感度向上による高分解能化と溶媒和測定に関する研究

粉川, 良平

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2015-03-25

(Date of Publication)

2016-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6323号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006323>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

原子間力顕微鏡の力感度向上による高分解能化と

溶媒和測定に関する研究

平成 27 年 1 月

神戸大学大学院 理学研究科

粉川 良平

目次

第1章 序論	
1.1 背景	3
1.2 研究目的	4
1.3 本論文の構成	5
1.4 参考文献	6
第2章 装置	
2.1 緒言	7
2.2 原子間力顕微鏡(AFM)の概要	7
2.3 カンチレバー	11
2.4 倍率と走査範囲	12
2.5 コンタクトモードとダイナミックモード	12
2.6 AFM以外の各種モード	14
2.7 AFMの特長と留意点	16
2.8 周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)	17
2.8.1 AM-AFMとFM-AFM	17
2.8.2 FM-AFMの原理	19
2.8.3 FM-AFM装置	23
2.8.4 Q値の低下とその影響	25
2.8.5 FM-AFMのノイズ低減	28
2.9 本章のまとめ	31
2.10 参考文献	31
第3章 ポリエチレン試料の液中 AFM 観察	
3.1 緒言	33
3.2 市販 PE シートの液中 AFM 観察	33
3.2.1 目的	33
3.2.2 実験方法	35
3.2.3 FM-AFM での結果および考察	35
3.2.4 AM-AFM による比較データおよび考察	40
3.2.5 結論	42
3.3 キシレン溶解 PE を析出させた試料の液中 AFM 観察	42
3.3.1 目的	42
3.3.2 実験方法	43
3.3.3 結果および考察	43
3.3.4 結論	45
3.4 本章のまとめ	46
3.5 参考文献	47

第4章 単結晶ポリエチレン試料の作成とAFM 観察	
4.1 緒言	48
4.2 等温結晶化法	49
4.3 大気中 LSM/AFM による単結晶 PE の生成確認実験	52
4.3.1 目的	52
4.3.2 実験方法	52
4.3.3 結果および考察	53
4.3.4 結論	59
4.4 液中観察のための予備実験	60
4.4.1 目的	60
4.4.2 実験方法	60
4.4.3 結果および考察	61
4.4.4 結論	64
4.5 単分散 PE 材料を用いた単結晶作成と液中 AFM 観察	65
4.5.1 目的	65
4.5.2 実験方法	65
4.5.3 結果および考察	67
4.5.4 AM-AFM による比較データおよび考察	74
4.5.5 結論	78
4.6 本章のまとめ	79
4.7 参考文献	80
第5章 直鎖アルカンの HOPG 界面 AFM 観察と溶媒和測定	
5.1 緒言	81
5.2 水和・溶媒和とその測定方法	81
5.3 PE 丸太構造の水和測定	83
5.4 ドデカンの HOPG 界面 AFM 観察と溶媒和測定	87
5.5 テトラデカンの HOPG 界面 AFM 観察と溶媒和測定	90
5.6 本章のまとめ	93
5.7 参考文献	94
第6章 大気圧 N ₂ ガス雰囲気での高分解能 KPFM 観察	
6.1 緒言	95
6.2 KPFM による表面電位計測	95
6.3 実験方法	96
6.4 結果および考察	97
6.5 本章のまとめ	100
6.6 参考文献	101
第7章 総括	102
研究業績	104
謝辞	108

第1章

序論

1.1 背景

原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope)をはじめとする走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope)は、金属、半導体、絶縁体、有機材料、生体などあらゆる試料に対して、高分解能三次元計測が可能な顕微観察手段として進歩し、ナノテクノロジー分野における強力な材料評価手法となりつつある[1-4]。電子顕微鏡 (SEM)が真空中での測定であるのに対して AFM は大気中・液中での観察が可能である。このため、実際に材料が使用される環境において、試料表面がどのようになっているのか、どのように変化していくのかを観察することができる顕微鏡として、真空以外の環境での高分解能化への期待は大きい。

現在、大気中・液中で使用されるAFMは多くがAM-AFM(振幅変調AFM)であり、カンチレバーの振動変化をその振幅で検知している。一方、FM-AFM はカンチレバーの振動変化を周波数変調(FM)法で検出し、いわゆる非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM: ノンコンタクトAFM)として動作させることで、より高感度・高分解能な顕微鏡法として注目されている。[5-7]。FM-AFM では、カンチレバーの共振のQ値が低くなる大気中や液中環境では、相互作用力検出感度が著しく下がるため、カンチレバーの感度が低下するという問題点があった。しかし、近年、検出回路系のノイズを低減することが可能となり[8]、大気中・液中においても感度を維持できるようになった。その結果、大気中・液中でもFM-AFM本来の探針-試料間相互作用の高感度検出、カンチレバーに働く力の正負の区別、それらの結果としての真の原子分解能といった、AM-AFMでは容易ではなかった性能が実用化された[9,10]。

FM-AFM手法では、探針-試料間の距離や電位を変化させた時のカンチレバーに働く力の変化や振動振幅の減衰を選択的に検出することで、試料の局所領域のさまざまな物性を測定する試みが始まっている。とりわけ、固液界面に対して FM-AFM の優れた力感度を応用し、固体に接する液体の構造、すなわち水の水和構造、液体の溶媒和構造を局所的に直接測定

することが可能となった[11]。この水和・溶媒和測定技術は、高性能 FM-AFM 応用の真骨頂として、また、これまで固体試料表面の顕微手法として発展してきた AFM を溶液の厚み方向の計測手段として拡張する新しい用途として、その発展が注目されている。

1.2 研究目的

本研究では、大気中・液中で動作する FM-AFM を用いて、従来は困難であった対象試料や実験系に対して、より高感度・高分解能な顕微鏡性能を実証し、また AM-AFM との比較を通じて FM-AFM の高分解能性能と溶媒和測定性能について明らかにすることを目的とする。

試料・実験系としては、2つの方向を対象とした。

一つは、非導電性で柔らかい試料の代表として液中でのポリマー、直鎖アルカンを取り上げる。電気・光学デバイス、バイオ・化学センサーなど多様な応用展開を見せているポリマー、フィルム材料分野では、表面の親・疎水性、濡れ性、接着性などを制御する観点において、分子構造情報、固液界面の水和・溶媒和構造が計測できれば非常に有用な情報となる。特に溶液中での高分解能観察は FM-AFM が有力な手段となる。また、溶液中観察には、大気中で問題となりがちな試料表面の吸着水の影響を避けられるというメリットもある。

もう一つの実験系として、大気圧ガス雰囲気での酸化物界面の高分解能かつ高感度分析を挙げる。例えば触媒表面において、ナノ粒子-酸化物担体-助触媒のあいだで起きる電荷移動は、触媒表面の原子スケール構造に依存すると考えられるが、 μm 台を切る分解能で局所的な試料表面電位を真空以外で計測する手法はこれまでなかった。FM-AFM を応用したケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)によって、ナノ粒子の構造評価(形状観察)と動作状態解析(試料表面電位の計測)が、実環境下で nm 分解能で可能になれば、FM-AFM の新しい応用分野が拓ける。

微細化技術、ナノテクノロジーの進展に伴い、さまざまな材料のナノ構造体試料に対して、原子・分子スケールでの構造・物性計測は必須となってきている。とりわけ、試料が気体や液体に接した状態、即ち、実際に物質変換とエネルギー変換が起きる実環境下での観察・計測は工学的な期待が大きいだけでなく、学術面でもたいへん意義深いと考えられる。

1.3 本論文の構成

本論文は、全7章から構成される。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、AFM 技術の概要をまとめるとともに、本研究で用いた FM-AFM の動作原理と性能向上の要点を述べる。

第3章では、市販のポリエチレン材料を用いて、FM-AFM による液中高分解能観察を試み、AM-AFM による観察と比較した結果を述べる。

第4章では、より結晶性の高い PE 試料の作成実験とその AFM 観察の結果を述べる。

第5章では、溶液中で基板に吸着した直鎖アルカンの形態観察と、固液界面の溶媒和構造測定を行った結果について述べる。

第6章では、大気圧ガス雰囲気での高分解能 KPFM 観察を行い、結果を述べる。

第7章では、本論文の研究結果を総括する。

1.4 参考文献

- [1] 森田清三, はじめてのナノプローブ技術, 工業調査会 (2001)
- [2] 森田清三, 原子・分子のナノ力学, 丸善 (2003)
- [3] 秋永広幸, 走査型プローブ顕微鏡入門, オーム社 (2013)
- [4] D. Sarid, Scanning Force Microscopy, Oxford University Press (1994)
- [5] F. J. Giessibl, Science 267, 68 (1995)
- [6] K. Fukui, H. Onishi, and Y. Iwasawa, Phys. Rev. Lett, 79, 4202 (1997)
- [7] Ch. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, E. Meyer, H. J. Guntherodt, R. Luthi, R. Schlittler and J. K. Gimzewski, Appl. Phys. A72, S105 (2001)
- [8] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, Appl. Phys. Lett. 87, 034101 (2005)
- [9] 粉川良平, 先端計測分析技術・機器開発事業成果集 2009, 44 (2009)
- [10] 粉川良平, 大田昌弘, 顕微鏡 Vol.47, No.1, 22 (2012)
- [11] K. Kimura, S. Ido, N. Oyabu, K. Kobayashi, Y. Hirata, T. Imai and H. Yamada, J. Chem. Phys. 132, 194705 (2010)

第2章

装置

2.1 緒言

本章では、原子間力顕微鏡 (AFM) 装置の概要をまとめるとともに、本研究で用いた周波数変調 AFM (FM-AFM) 装置の動作原理と性能向上の要点、特長を述べる。

2.2 原子間力顕微鏡 (AFM) の概要

原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) とは、微小な針 (探針またはプローブ) で試料をかすかになぞるように走査し、試料表面の形状や性質を観察・測定することができる新しい顕微鏡である。探針先端を試料表面に近づけ、探針-試料間の力学的相互作用を検出しながら走査することで、試料表面の拡大像や物性の情報を得ることができる。図2. 1に原子間力顕微鏡 (AFM) の概要を示す。一般的な AFM では、カンチレバーと呼ばれる小さな片持ち梁を試料表面に接近させ、その反りや振動を検出して試料表面を観察・測定する。

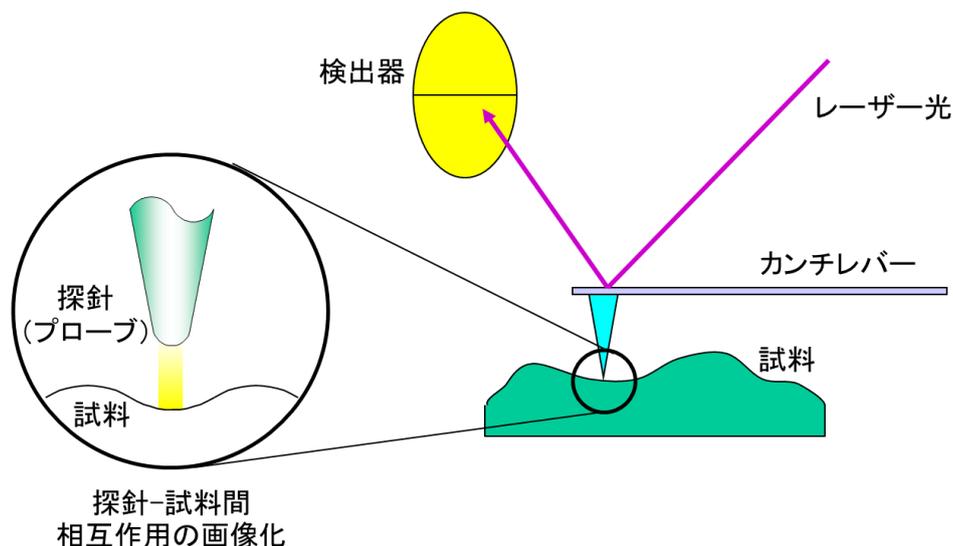


図2. 1 原子間力顕微鏡 (AFM) の概要

AFM は、光学顕微鏡や電子顕微鏡と異なり、レンズを使用しない変わり種の顕微鏡であるが、一定の条件と試料に対して原子・分子レベルの分解能を持ち、拡大能力では透過型電子顕微鏡に並ぶ。また、動作原理には真空環境が必要でなく、大気中や溶液中で使用できるのも大きな特長である。さらに最近では、表面観察だけでなく、試料面の各種物性を画像化することができるようになってきており、ナノテクノロジー研究に必須の顕微鏡装置として一層の応用の拡がりが期待されている[1-3]。

歴史的には、1981年にIBM チューリッヒ研究所の H.Rohrer, G.Binnig らにより、走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope) が発明された[4]のが端緒である。真空型 STM によってシリコン表面の再配列原子像が観察され[5]1986年にノーベル物理学賞が授与された[6]ことで、STM は「原子が見える顕微鏡」として非常に注目される装置となった。しかし、STM は検出物理量として試料と探針間に流れるトンネル電流を利用するため、導電性のある試料でないと観察できない。一方、1986年に開発された AFM[7]は、探針-試料間の力学的相互作用(原子間力)を利用するので絶縁物でも観察できる。また探針および試料最表面の汚染などがあっても原子間力は検出できるため、各種の試料が観察できる。このため、AFM のほうが汎用的に使われており、関連する技術や装置も AFM を基本にしたものが多い。

探針-試料間には各種の相互作用がはたらくため、それらを選択的に取得して画像化することによって各種の派生装置が考案されている。例えば、位相信号を取得する Phase Imaging、電流を検出する Current AFM、表面電位を検出する Kelvin Probe Force Microscope (KPFM)、磁気力を検出する Magnetic Force Microscope (MFM)、水平力を検出する Lateral Force Microscope (LFM) などである。それらは、しばしば原子間力と同時に検出され、試料の形状観察と物性測定が同時に行える。これら、探針を試料近傍で走査する原理の顕微鏡をまとめて、走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) と呼ぶ。AFM は、最も基本となる SPM の代表格である。

典型的な AFM 装置の基本構成を 図2. 2に示す。通常、AFM では探針が先端に形成されたカンチレバーを使用し、探針と試料との間に働く微小な力:原子間力 によるカンチレバーの反りや振動の変化を、カンチレバーに照射したレーザー光により感度良く検出する。カンチレバー背面に焦点をむすんだレーザー光の反射光は、ミラーを経てフォトディテクターへ入射する。フォトディテクターは二分割または四分割されており、カンチレバーの変位(たわみ)により変化する反射光の角度を、各ディテクターの入射光の相対値として検出する。これは光てこ法と呼ばれ、文字通り光の反射方向が梃子のように拡大されることを巧妙に利用した方式で、高性能 AFM の定石手法となっている。このようにしてカンチレバーの動きを監視しつつ、一方、カンチレバー・試料のいずれかは、 piezo素子等を用いたスキャナにより三次元的に精密走査・制御される。XY の走査位置に対応した、探針・カンチレバーからの検出信号を取得して、試料表面像を描き出す。

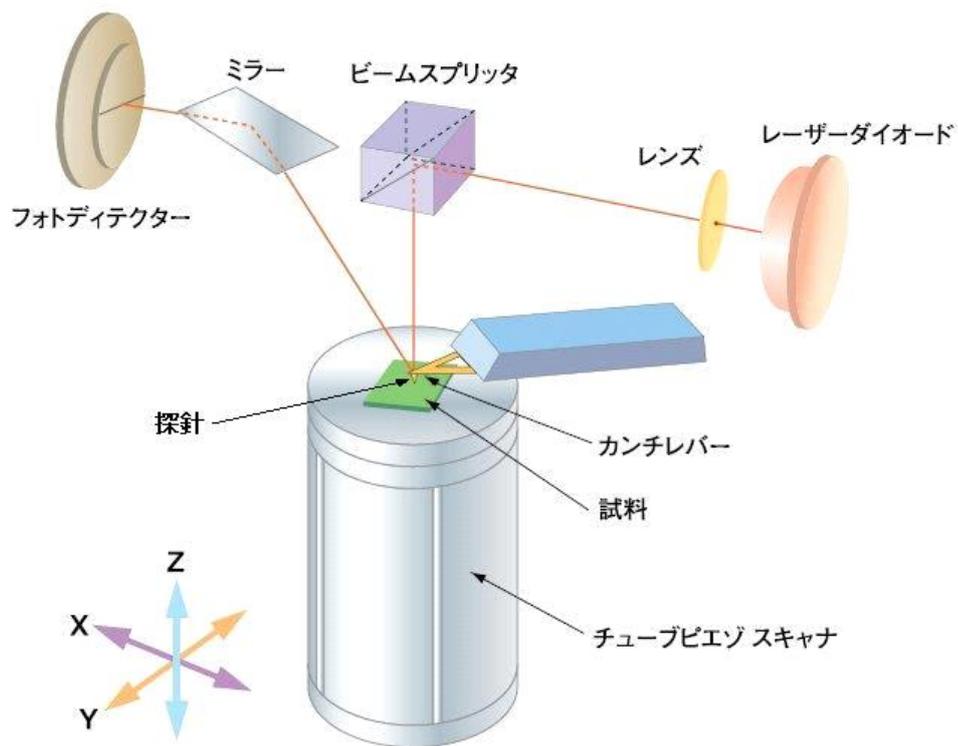


図2. 2 原子間力顕微鏡 (AFM) の基本構成

一般に、カンチレバーは試料表面:XY 平面上を走査しつつ、反りが一定になるように試料からの距離:Z(高さ)をフィードバック制御する(コンタクトモード)。あるいは、振動の変化(一般には振幅、周波数変調 AFM では周波数)が一定になるように、やはりZ軸を制御する(ダイナミックモード)。走査のそれぞれの位置(X,Y座標)に対応した Z 軸のフィードバック量(スキヤナへの出力電圧)を計算機に取り込み、三次元画像として再生処理することにより、試料表面の三次元形状像(凹凸像)を得ることができる。形状像は、濃淡表示や疑似カラー表示、三次元鳥瞰図で表現され、画像解析処理(オフラインソフトウェア)で、任意の断面形状を解析したり、面の粗さ解析を行なうことができる。図2. 3にAFMの典型的な表示・解析結果例として、三次元表示、断面形状解析、段差計測の各出力を示す。

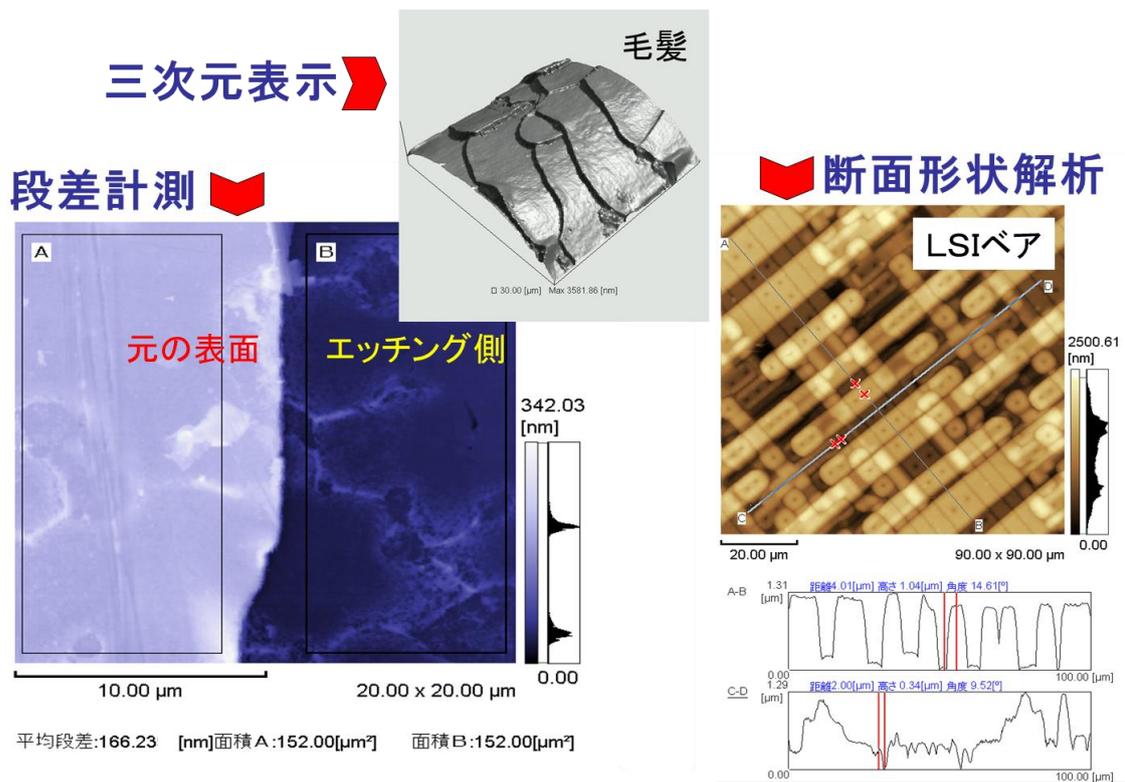


図2. 3 AFM の典型的な表示・解析結果出力

2.3 カンチレバー

一般的なカンチレバーを図2.4に、先端の探針部分のSEM写真を図2.5に示す。柔らかく小さな片持ち梁の先端に半導体プロセス工程を応用して探針が一体形成されている。材質はSiN(シリコンナイトライド)やSi(シリコン)製が多く用いられている。典型的な値として、カンチレバーは長さが100~200 μm 、厚さが1~5 μm であり、その先端の探針は長さが数 μm 、探針先端の曲率半径は20nmといった大きさである。検出される原子間力は、一般にnN(ナノニュートン)台という小さな力である。

カンチレバーには、用途に合わせて様々な探針形状や硬さ(ヤング率)のものがあり、また、探針に磁性体や導電膜、DLC(ダイヤモンドライクカーボン)などがコーティングされているものもある。さらに最近ではウイスキーやCNT(カーボンナノチューブ)を探針として取り付けられたものも一部使用されている。カンチレバーは非常に小さく単独では扱いにくいいため、ベース部分として1.5mm \times 2.5mm程度の基板と一体で成形されている。ベース部分の端面から突き出す形でカンチレバーが作成されており、種々の用途に応じて、また消耗や破損により交換する際には、ベース部分をピンセットで挟んで取り扱う。

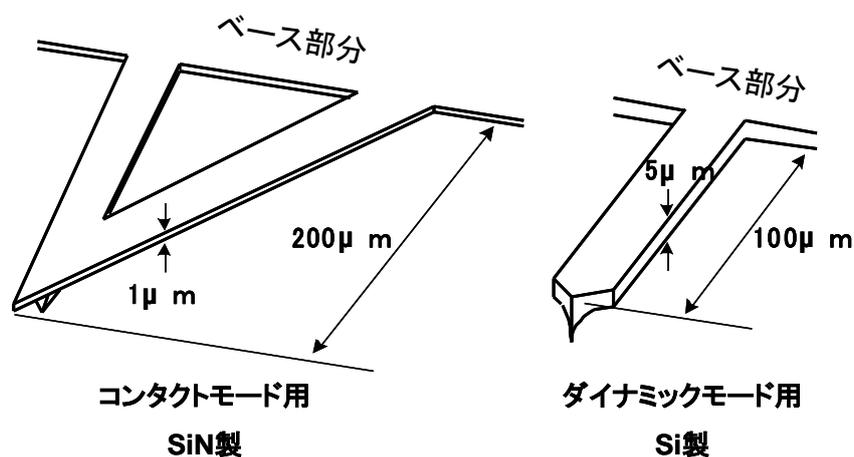


図2.4 カンチレバー

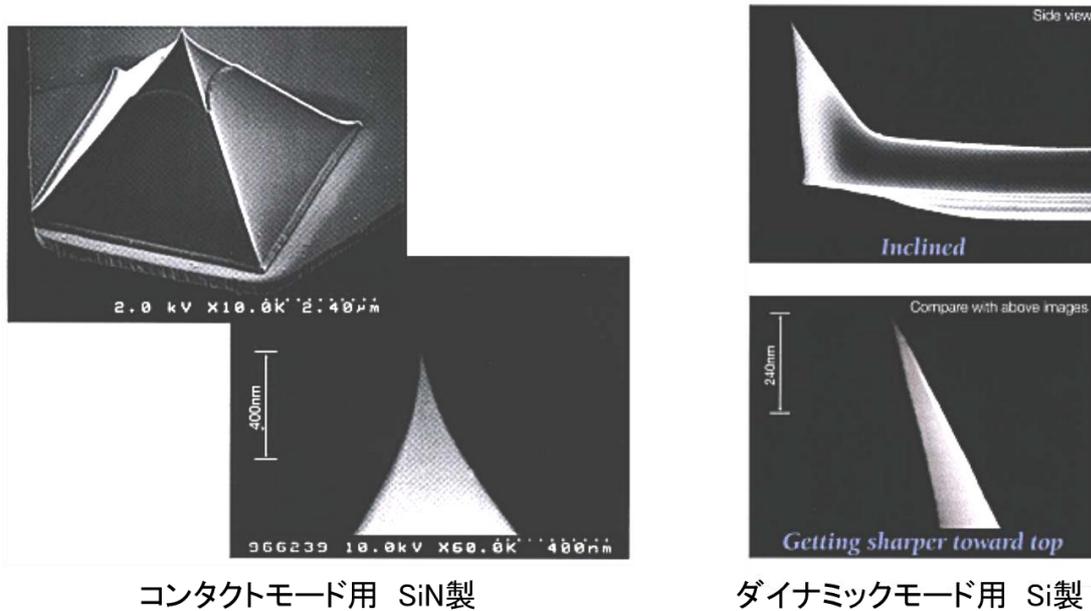


図2.5 カンチレバー先端の探針

2.4 倍率と走査範囲

観察倍率は、〔出力表示上の長さ÷試料上の長さ〕で計算できる。例えば、試料上の長さ $100\ \mu\text{m}$ をPCモニタ、または、プリント出力で 100mm で表示すると、 1000 倍となる。この程度の倍率が一般使用での最低倍率である。光学顕微鏡などに比して最低倍率はかなり高い。観察範囲(=走査範囲)を小さくしていくことが、倍率を上げることに相当する。一般的な AFM での走査範囲の最小は 100nm 程度までが実用的であり、その時の倍率は百万倍程度である。周波数変調 AFM では数 nm 程度(すなわち数千万倍)の狭域走査が行なわれる。AFM では、観察倍率よりも走査範囲で表示する方が一般的である。

2.5 コンタクトモードとダイナミックモード

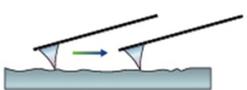
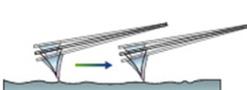
AFM の動作モードにはいくつかの種類があるが、大きくは、コンタクトモード(DC モード)と、ダイナミックモード(AC モード、共振モード)に分類される。両モードの比較を、表 1. 1 に示す。

コンタクトモードでは、カンチレバーを試料表面に近づけた際の静的な原子間力を検出する。探針-試料間の微小な斥力によってカンチレバーがたわむ。その斥力が一定、すなわちカンチレバーのたわみ(反り具合)が一定になるようにフィードバック制御を行ない、そのフィードバ

ック量を計算機に取り込み、表面の凹凸を画像化する。斥力一定なことから、力一定モードとも呼ばれる。原理的にシンプルであり従来はAFMで最も標準的に用いられたモードである。しかし、大気中では、探針が試料表面の吸着水膜(コンタミ層)に浸かっている状態で走査していることが多い。このため、カンチレバーは試料からの斥力以外に凝着力(メニスカスフォース)の影響を受け、横に引きずり線のようなノイズが入った画像が得られる場合がある。また、動きやすい試料、柔らかい表面の撮像には不向きである。

ダイナミックモードでは、カンチレバーに縦方向の励振を加え、共振周波数付近で振動させる。この状態で探針が試料に接近すると振動の状態が変化する。この現象を利用して振動の変化が一定になるようにフィードバック制御を行なう。振動変化の検出信号として、振幅を利用する AM-AFM (Amplitude Modulation AFM) と、周波数を利用する FM-AFM (Frequency Modulation AFM) がある。ダイナミックモードは、走査時に探針が試料を引っ掻くことが少ないため、動きやすい試料や吸着性のある試料に向いている。また、ダイナミックモード用カンチレバーはコンタクトモード用と比べて硬い(バネ定数が大きい)ため、静電気等の影響も受けにくいとされている。最近では AM-AFM が標準的なモードとなっている。

表1. 1 コンタクトモードとダイナミックモード

	コンタクトモード	ダイナミックモード
別の呼称	DCモード、静的モード	ACモード、共振モード、動的モード (振幅変調AFMを、サイクリックコンタクト、 タッピングモードとも)
原理・動作	カンチレバーの反りを検出する。	カンチレバーを励振し、振動を検出する。
	カンチレバーの反りが一定、つまりカンチレバーと試料との間に働く斥力が一定になるように、フィードバックをかけながら走査する。 	カンチレバーを共振周波数近傍で振動させ、試料表面に近づける。その際の振動の変化(振幅や周波数)が一定になるように、フィードバックをかけながら走査する。 
得意とする試料	比較的硬いもの 金属、硬膜など 制限がやや多い	比較的柔らかいもの 樹脂、生体など 制限が少ない
カンチレバーの種類	少ない	多い
派生するモード	電流(I/V)、水平力(LFM)、 フォースモジュレーション	位相、表面電位(KFM)、磁気力(MFM)

2.6 AFM 以外の各種モード

多くのAFM装置では、基本となるAFM形状観察像と同時に、電流や電位、硬さや粘弾性と
いった試料表面の物性を反映した信号の画像を取得することができ、各種のSPM手法が利用
できるようになっている。図2.6にAFMおよび他の各種モードを示す。

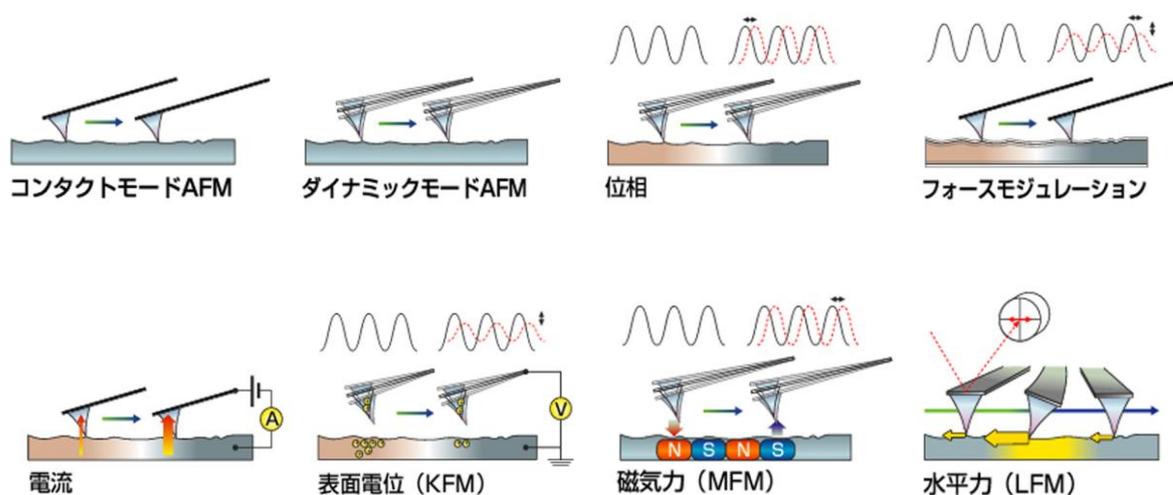


図2.6 AFM および他の各種モード

(1) 位相モード(Phase)

ダイナミックモードのうち、AM-AFM においてカンチレバー振動の検出信号の加振信号に
対する位相の遅れを検出する。この信号から、試料表面の特性の違い、力学的性質(硬さ、粘
性など)の相対的な分布像が得られる。このような、試料表面の特性によってカンチレバー振
動の位相が遅れるという現象は、歩く時に泥濘(ぬかるみ)に足を取られる現象と似ている。足
の取られ方で、地面(試料)の性質がわかるというわけである。ただし、試料形状の影響が多少
なりとも混入することは避けられない。

(2) フォースモジュレーションモード(粘弾性、Force Modulation)

コンタクトモードで走査中に、試料を一定の振動数でZ方向に振動させ、探針の応答をカン
チレバーの振幅と位相の遅れに分離して検出する。これらの信号から、試料表面の粘性や弾
性といった物性の違いを画像化することができる。

(3) 電流モード(Current AFM)

導電性のカンチレバーを用いてコンタクトモードで走査中に、試料と探針の間に流れる電流を検出する。このとき、試料・探針間にはバイアス電圧を印加する。試料の場所による電流の流れやすさ(電流の面内分布)を、形状と同時に画像化することができる。

(4) 磁気力モード(MFM)

磁化された探針を持つカンチレバーを共振周波数付近で振動させ、試料から一定の距離だけ離れた位置を走査する。この時、試料表面からの漏洩磁場により探針は斥力または引力を受け、カンチレバーの振幅および位相が変化する。この変化量を検出し、試料表面の磁気情報を画像化することができる。この手法は、MFM(Magnetic Force Microscopy:磁気力顕微鏡法)と呼ばれる。

(5) 表面電位モード(KPFM または KFM)

導電性のカンチレバーに交流電圧を印加し、試料と探針の間に働く静電気力を検出することにより、試料表面の電位を測定する。この手法は、KPFM(Kelvin Probe Force Microscopy:ケルビンプローブフォース顕微鏡)と呼ばれる。

(6) 水平力モード(LFM)

コンタクトモードにおいて、カンチレバーの長手方向に対して垂直に走査しながら、試料と探針の間に働く水平力(摩擦力)を、カンチレバーのねじれとして四分割フォトディテクターで検出し画像化する。この手法は、LFM(Lateral Force Microscopy:水平力顕微鏡)、またはFFM(Friction Force Microscopy:摩擦力顕微鏡)と呼ばれる。

(7) フォースカーブ (Force Curve) 測定

試料と探針間の距離を変えながら、探針に働く力(=カンチレバーのたわみ量)を測定してグラフに描画する手法を、フォースカーブ測定と呼ぶ。試料の吸着力や、表面緩和力の測定に応用される。また、カンチレバーの詳細な選定や特性のチェックに用いられることもある。

2.7 AFMの特長と留意点

AFMの特長として、次が挙げられる。

- ・真空にすることなく高倍率三次元観察が可能である。
- ・絶縁性の試料でもそのまま観察できる。
- ・試料の高さ方向の測定が正確に行える。
- ・大気中、溶液中、雰囲気ガス中、真空中で動作可能である。
- ・形状と同時に電気、磁気、粘弾性、硬度などの物性測定ができる。
- ・探針先端をツールとして利用できるなど加工への応用が考えられる。

まず、原理的に電子線・X線などのビームを利用せず、物質の相互作用を検出物理量として利用しているので、環境雰囲気によらずに動作が可能である。このため、装置構成や設置条件が簡単になり保守も容易である。次に、原子間力は試料の導電性の有無によらず働くので、AFMは絶縁物でも観察できる。試料に導電性コーティングなどの前処理が不要で、迅速にあるがままの試料表面が観察できる。三つめに、探針が試料表面をトレースしていくので、試料の深さ方向の定量化が可能である。高さ、段差、表面粗さの測定が得意で、三次元精密プロファイラーとしての用途に有効である。また計算機の発達と相俟って、AFM画像を計算機データとして再利用、統計処理するなどの応用も、深さデータを持つために適用範囲が広い。

試料と目的によっては、大気中だけでなく、溶液中、雰囲気中、真空中でも観察可能である。これは In-situ AFM としての発展を促す利点である。前節で述べたように AFM 基本モード以外の各種モードが発達してきており、もはや Microscope としての観察にとどまらず、Methodology とも言われている。Nano-Lithography など加工や材料試験への応用もその範疇である。

一方、AFMの留意点として、次を挙げる。

- ・広大な試料面積から物を探すのは苦手である。
- ・基板から浮いてくる試料や動きやすい試料は観察しにくい。
- ・像にはアーティファクトがあり得る。

質量を持つカンチレバーまたは試料を走査し、カンチレバーも少なくとも上下には運動するので、走査速度には限界がある。このため、AFM 単能機で異物などの特定箇所を探すことは不器用である。次に、走査時に試料が転がる、引きずるという現象が避けられない場合がある。試料と探針の相互作用はひじょうに小さい力ではあるが、Z方向だけでなく水平方向にも働くため、基板から浮いてくる試料や動きやすい試料は観察できないことや分解能が低下することがある。換言すると、試料固定が重要な前処理技術となる。また、AFMの生データは試料表面と探針表面の Convolution (重畳) データであり、特にアスペクト比の大きい試料では問題となる。他の SPM 手法も表面形状やお互いの信号の混入があり得る。他の顕微鏡と同様に、本来の情報でない信号(アーティファクト)を見てそのまま解釈してしまうことには注意が必要である。

なお、欠点とは言えないが、AFM で取得されたデータは計算機で処理できるがゆえに、ともすれば画像処理に凝ってきれいに、あるいは他の顕微鏡像と同じように見せることを目的としてしまいがちである。しかし、異なる原理で表面を探る新しい装置であるから、異なる像が得られることは当然あり得る。重要なことは、AFM の原理の優れている点と限界をよく知った上で、データを丁寧に処理・解釈することであり、そうすれば AFM は汎用性に優れた強力な試料の研究装置となる。

2. 8 周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM)

2. 8. 1 AM-AFM と FM-AFM

ダイナミックモード AFM は、振幅変調 AFM (AM-AFM: Amplitude Modulation AFM) と周波数変調 AFM (FM-AFM: Frequency Modulation AFM) に分けられる。

AM-AFM は従来、大気中・液中で最も一般的に使われており、市販装置も真空型を除けばほぼ全てが AM-AFM である。AM-AFM における探針-試料間相互作用力は通常斥力領域に入る。そして、特に大気中では試料表面の水分層によるメニスカスカ力から引きはがすために、カンチレバーを比較的大きな振幅で振動させ、引力領域との間を行ったり来たりして動作している。このため、AM モードはサイクリックコンタクトモード、タッピングモードとも呼ばれる。

FM-AFM は、このあと詳細に述べるが、探針-試料間相互作用力の正負が周波数シフト量から判明するため、条件を整えれば引力領域のみでの動作、すなわちノンコンタクト(非接触)モードが実現できる。FM モード=ノンコンタクト ではないが、ノンコンタクトモードは FM-AFM でないと実現しない。

相互作用力のポテンシャルは、次式の Lennard-Jones 型で表されることが多い。

$$U(r) = \alpha r^{-12} - \beta r^{-6} \quad (2.1)$$

ここで、 r は探針-試料間の距離である。

図2. 7に、Lennard-Jones 型の相互作用力ポテンシャルと、AFM の各モードの動作領域の概念図を示す。

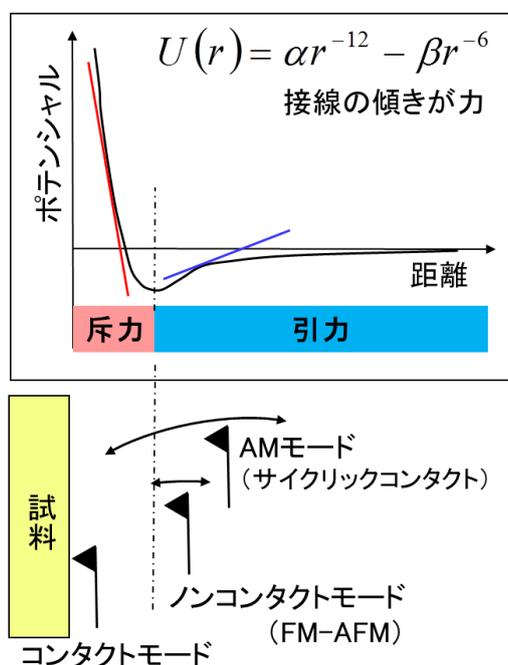


図2. 7 AFM の各モードの動作領域の概念図

FM-AFM は、最初は AM-AFM の真空中における動作時に振幅の検出応答が遅いことから走査に時間がかかり、その改善のために開発されたのが端緒である[8]。

従来は、FM-AFM は大気中と液中では性能が十分に発揮できず、もっぱら真空中で応用されてきた[9-11]。しかし、近年、検出回路系のノイズを大幅に低減することが可能となり[12]、

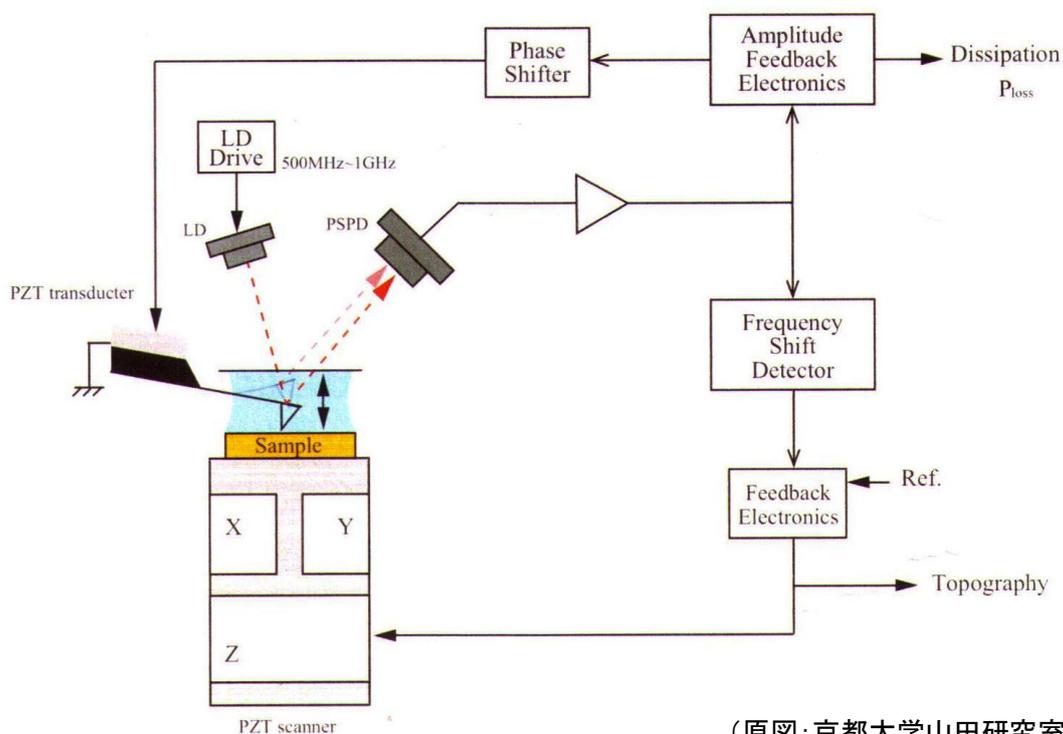
大気中・液中での用途が拓かれた。そして、大気中・液中でも FM-AFM 本来の探針-試料間相互作用の高感度検出、カンチレバーに働く力の正負の区別、それらの結果としての真の原子分解能といった、AM-AFM では容易ではなかった性能が実用化された[13,14]。さらに大きな僥倖として、固液界面に対して FM-AFM を応用することによって固体に接する液体の構造、すなわち水の水和構造、液体の溶媒和構造を局所的に測定することが可能となった[15]。

本節では、これら FM-AFM 装置の特長と性能向上についてまとめる。なお、水和・溶媒和測定に関しては、5. 2節で述べる。

2. 8. 2 FM-AFM の原理

FM-AFM の装置構成の一例を、図2. 8に示す。

図2. 8は、試料側走査、光てこ方式の一般的な構成で、カンチレバーや光学系の配置など機械系の仕組みは AM-AFM と同等である。制御回路は AM-AFM よりも複雑で、カンチレバーを自励発振させるための位相シフター、振幅制御回路、周波数シフトを検出するための位相同期回路などが組み込まれている。



(原図: 京都大学山田研究室)

図2. 8 FM-AFM の装置構成

カンチレバーの上下振動が、振幅 A_{exc} の調和振動である場合、その運動方程式は以下で表される。

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = kA_{\text{exc}} \cos \omega t \quad (2.2)$$

ここで、 m はカンチレバーの実効質量、 z は上下方向の変位、 t は時間、 ω_0 は励振角周波数、 k はカンチレバーのバネ定数、そして Q は振動の鋭さを示す Q 値で、減衰定数を γ とすると $Q = \omega_0 / \gamma$ で定義される。

カンチレバーが定常状態にあり、 $Z = A \cos(\omega t + \phi)$ という形の振動をしているとすると、次の関係が得られる。

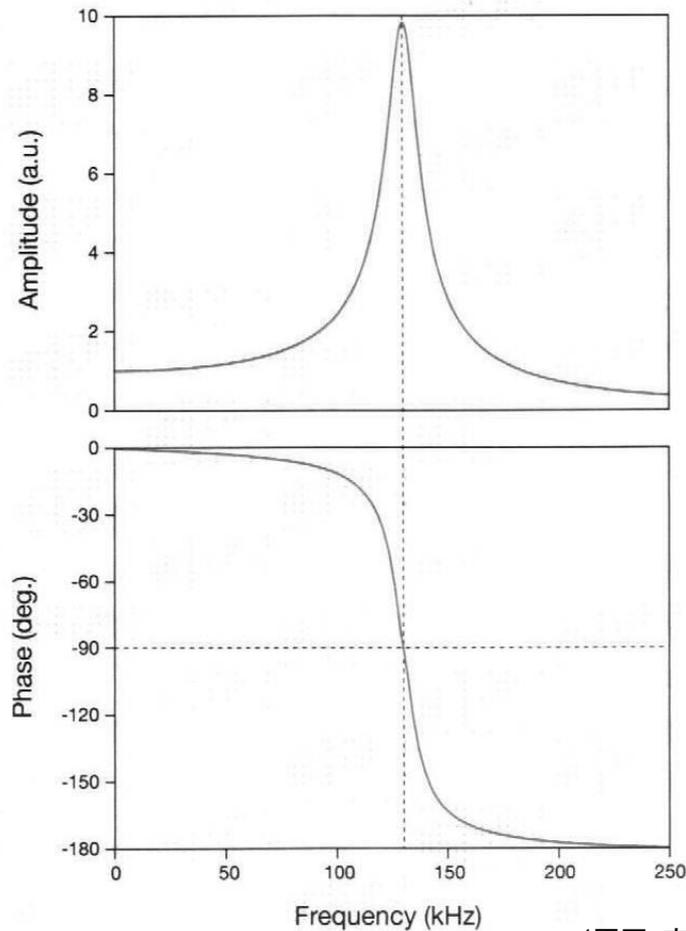
$$A = \frac{QA_{\text{exc}}}{\sqrt{Q^2(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + \omega^2/\omega_0^2}} \quad (2.3)$$

$$\phi = \arctan \left[\frac{-\omega/\omega_0}{Q(1 - \omega^2/\omega_0^2)} \right] \quad (2.4)$$

この時の共振周波数 f_0 は、

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.5)$$

で与えられる。典型的な値として、 $Q = 10$ 、 $f_0 = 130\text{kHz}$ とおくと、カンチレバー振動の振幅と位相の周波数依存性は、図 2. 9 のようになる。



(原図: 京都大学山田研究室)

図2.9 カンチレバー振動の周波数依存性

カンチレバー振動は、共振周波数において振幅が最大になり、位相が -90° になることがわかる。ここで、探針と試料との力学的相互作用によって、カンチレバーに力勾配 $\partial F_{ts} / \partial z$ が加わったとすると、共振周波数は以下のように変化する。

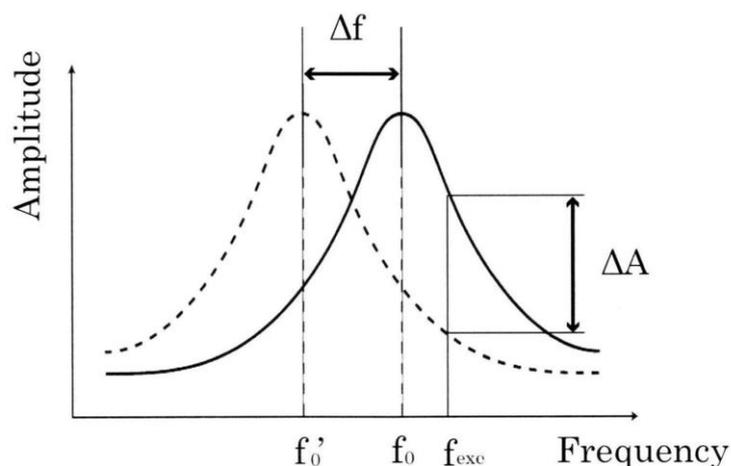
$$f'_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k+k'}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k - \partial F_{ts} / \partial z}{m}} \quad (2.6)$$

$k \gg \partial F_{ts} / \partial z$ のとき、共振周波数 f_0 のシフト量 Δf は、

$$\Delta f = f'_0 - f_0 = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{ts}}{\partial z} \quad (2.7)$$

となる。

この式から、カンチレバーは試料から引力を受けると共振周波数が負にシフトし ($\Delta f < 0$)、斥力を受けると正にシフトする ($\Delta f > 0$) ことがわかる。シフト量が多いほど受けている力も大きい。図2. 10に、負の周波数シフトがあるときの共振特性の変化を示す。



(原図: 京都大学山田研究室)

図2. 10 共振特性の変化

負の周波数シフトに設定したとき、探針-試料間相互作用は引力領域で動作しており、これを非接触動作とみなして非接触原子間力顕微鏡 (Non-contact AFM: NC-AFM) と呼ばれることがある。

検出された Δf から F_{ts} を求めること、すなわち、周波数シフト量を力に変換する方法については、J. E. Sader らが提案した次の近似式[16]がよく用いられる。

$$F_{ts}(z) = 2k_z \int_z^\infty \left(1 + \frac{A_0^{1/2}}{8\sqrt{\pi(h-z)}} \right) \Omega(h) - \frac{A_0^{3/2}}{\sqrt{2(h-z)}} \frac{d\Omega(h)}{dh} dh \quad (2.8)$$

ただし、 $\Omega(z) = \Delta f(z)/f_0$ 、 k_z はバネ定数、 A_0 は振動振幅 (一定) である。

観測された周波数シフトの値から探針-試料間に働く力が見積もれることは、FM-AFM の決定的な特長である。AM-AFM の場合、周波数シフトの正負にかかわらずカンチレバー振幅は減少し、力の定量化はもとより、斥力・引力の区別も明確にできない。AM-AFM では引力領域から大きな斥力領域まで力が大きく変動する状態で動作するため、式(2.7)の近似も成り立たないことが多いと考えられる。例えば、図2. 10において、動作周波数 f_{exc} を選べば振幅が増加する($\Delta A > 0$)ことがあるように見えるが、実際には、探針が試料を叩く際に大きな斥力が働くため、そうはならないのが顕著な例である。

FM-AFM の利点については、次項でさらに考察する。

2. 8. 3 FM-AFM 装置

FM-AFM のブロックダイアグラムを、図2. 11に示す。

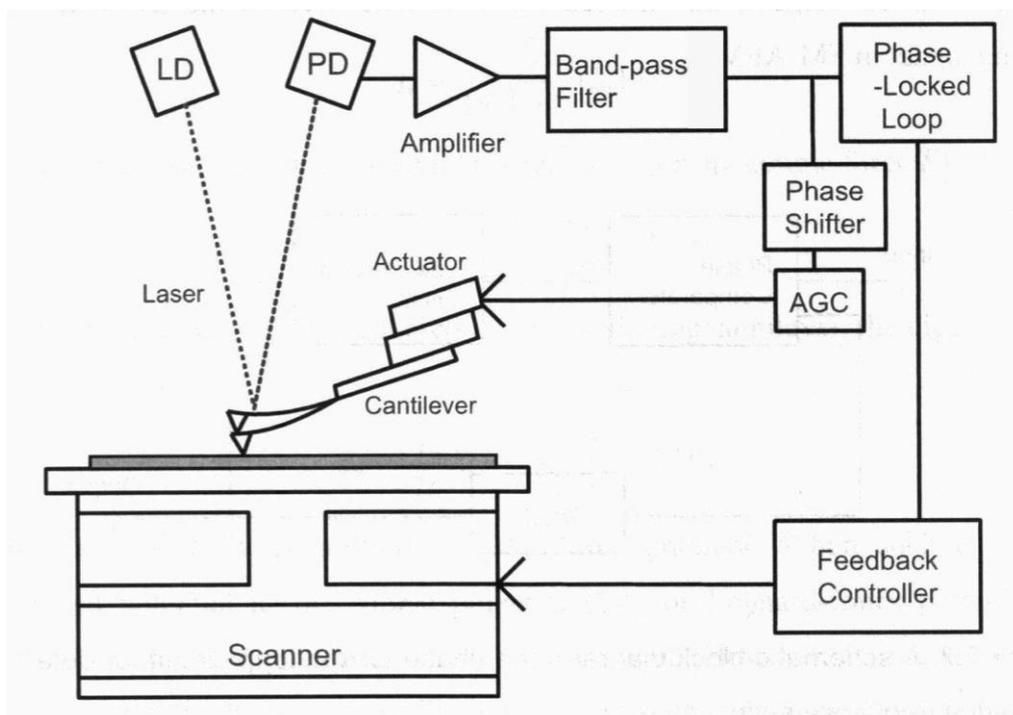


図2. 11 FM-AFM のブロックダイアグラム[17]

AM-AFM では、設定した一定周波数でカンチレバーを強制振動させているのに対して、FM-AFM ではカンチレバーを自励発振させることによって常に共振周波数で振動している。そのための回路が正帰還発振ループであり、プリアンプ、位相シフター、自動利得制御回路 (Automatic Gain Control:AGC) から構成される。AGC を用いることにより、カンチレバー励振のエネルギー損失分を補填し振幅を一定に保つことが可能となる。これを振幅一定モードと呼び、その時の励振電圧が散逸 (Dissipation) 信号である。

周波数シフト量 Δf は、位相同期回路 (Phase-Locked Loop:PLL) により検出される。PLL の構成を図2. 12に示す[18]。

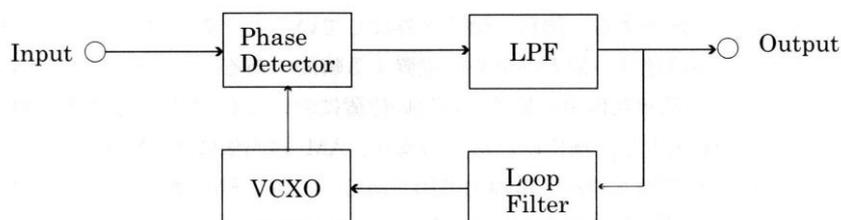


図2. 12 PLL の構成

カンチレバーの変位信号と、電圧制御発振器 (Voltage Controlled Crystal Oscillator: VCXO) からの出力は位相検出器 (Phase Detector) で比較され、ローパスフィルター (Low-Pass Filter:LPF) を通って出力となる。この出力はループフィルタ (Loop Filter) を通して再び VCXO に入力される。VCXO は入力信号との位相差を一定に保つように発振周波数を変化させるために、VCXO の入力信号から周波数シフト量 Δf を検出できる。

Δf を一定に保つために負帰還制御ループ (Negative feedback loop) を働かせて試料を z 軸方向に制御ながら XY 走査を行い、試料の表面形状像を得る。

ここで、 Δf を検出する利点について考察する。

- (1) 前項で述べたように、検出された Δf の値から探針-試料間に働く力の正負、大きが見積もれる。この特長により、探針が試料表面とどのような相互作用をしながら走査をしているか、どのくらいの力で撮像した画像か、という力の定量化が可能となる。

- (2) $\Delta f < 0$ に設定することで、探針-試料間相互作用を引力領域で動作させ、いわゆるノンコンタクト動作が可能となる。探針と試料との強い接触が避けられないコンタクトモード AFM および AM-AFM に対して、FM-AFM は非常に繊細な力制御が可能である。
- (3) Δf はカンチレバーのバネ定数の変化 k' に対応する $\partial F_{ts} / \partial z$ のみに依存し、それは探針-試料間距離が最も小さい位置すなわち最近接点で最も感度が高い。これに対して ΔA は振動周期全体で振幅の減少を検出している。より試料に接近した位置での信号が選択的に取得できる FM-AFM の方が高感度であると考えられる。
- (4) Δf の検出では、式(2.7)で示すように、探針-試料間相互作用力のみを検出しており、粘性抵抗による摩擦などのエネルギー損失(非保存力)は散逸信号として区別して取得できる。一方、 ΔA の検出には式(2.2)の第2項 $\frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt}$ も含まれており、この成分は dz/dt が大きい位置で大きくなる。その位置(試料からの距離)は、 Δf が感度を持つ位置に比べて遠い。この点においても、FM-AFM の方が高分解能観察に有利であると考えられる。また、第2項は Q 値に反比例することから、粘性抵抗が大きく Q 値の小さい液中では、非保存力の影響がより顕著になる。さらに、式(2.2)には含まれないが、実際の AM-AFM の測定では探針が試料に接触する(Tap する)ことによる ΔA の減少も合わせて検出しており、試料に与えるダメージも大きい。

AM-AFM では力が大きく変動するため、力のモデル化と算出、感度の定義は容易ではない。しかし、以上の考察から FM-AFM の方が感度が高く、撮像の高分解能化が期待されることは、明らかであると考えられる。

電子回路技術の一般論としても、周波数はもともと感度良く測定できる信号のひとつであり、FM 法は信号対雑音比(S/N 比)の点で有利な変調方式である。

2.8.4 Q 値の低下とその影響

前項で述べたような数々の利点を、 Δf 検出すなわち FM-AFM が備えているにもかかわらず大気中・液中環境で、真空中と同様の性能を発揮させることは、当初は困難であった。その最大の理由は、図2.13に示すカンチレバー共振の Q 値の低下である。

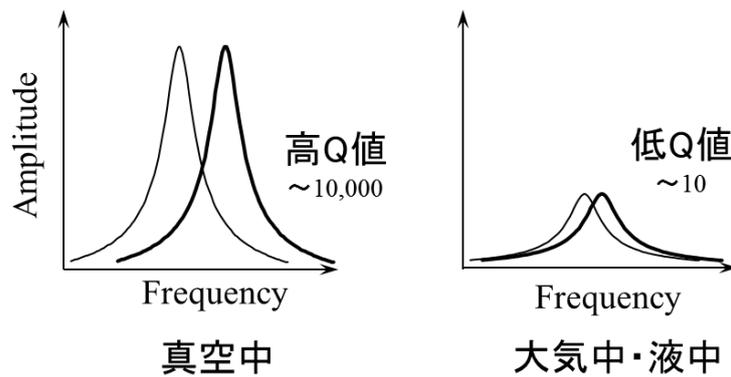


図2. 13 Q 値の低下

真空中で10,000以上の値を示すカンチレバー共振のQ値は、真空以外の環境ではカンチレバー周囲に存在する気体や液体分子の影響により、大気中では100程度、さらに液中では10以下に激減する。

カンチレバーは室温でもブラウン運動によってわずかに熱振動しており、そのパワースペクトラムが白色であるとする、図2. 10と同様の形状をとる。この熱振動は基底雑音となり、これがAFMの理論的な最小検出限界 F_{\min} を決定する。 F_{\min} は次式で与えられる[8]。

$$F_{\min} = \sqrt{\frac{4k k_B T B}{Q \omega_0}} \quad (2.9)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 B は検出帯域幅である。

Q値の低いところでは F_{\min} が大きくなる、すなわち検出感度が落ちることがわかる。

F_{\min} はQ値によって決定してしまうので、他のノイズを減らすことが肝要になる。

周波数信号に乗る雑音 $\delta\omega_{osc}$ は、Q値が小さい時には以下で表される[19]。

$$\delta\omega_{osc} \approx \frac{f_0}{\sqrt{2Q}} \frac{n_{\det}}{A} \quad (2.10)$$

ここで、 n_{\det} は装置の変位検出回路のノイズである。周波数信号の雑音はQ値に反比例して増大するため、低Q値環境で高分解能を実現するためには、Qの低下に見合った n_{\det} の低減が必要となる。

カンチレバーの振動振幅 A は、周波数信号の雑音低減のためには大きく設定するほうが有利である[20]。しかし、探針が試料と相互作用するのは探針が試料近傍にあるときのみで、大きい振幅では相互作用する時間が減少するため信号レベルも減少する。振幅を、相互作用距離 λ (一般に 1nm 以下)と同程度以下に設定することで振動周期の全域にわたって相互作用するため、高分解能観察に寄与する短距離相互作用の信号レベルは増大する。このため、FM-AFM での高分解能観察では 0.5~1nm という微小振幅に設定することが多い。

図2. 14にカンチレバーの振幅の大小による相互作用時間の増減を示す。

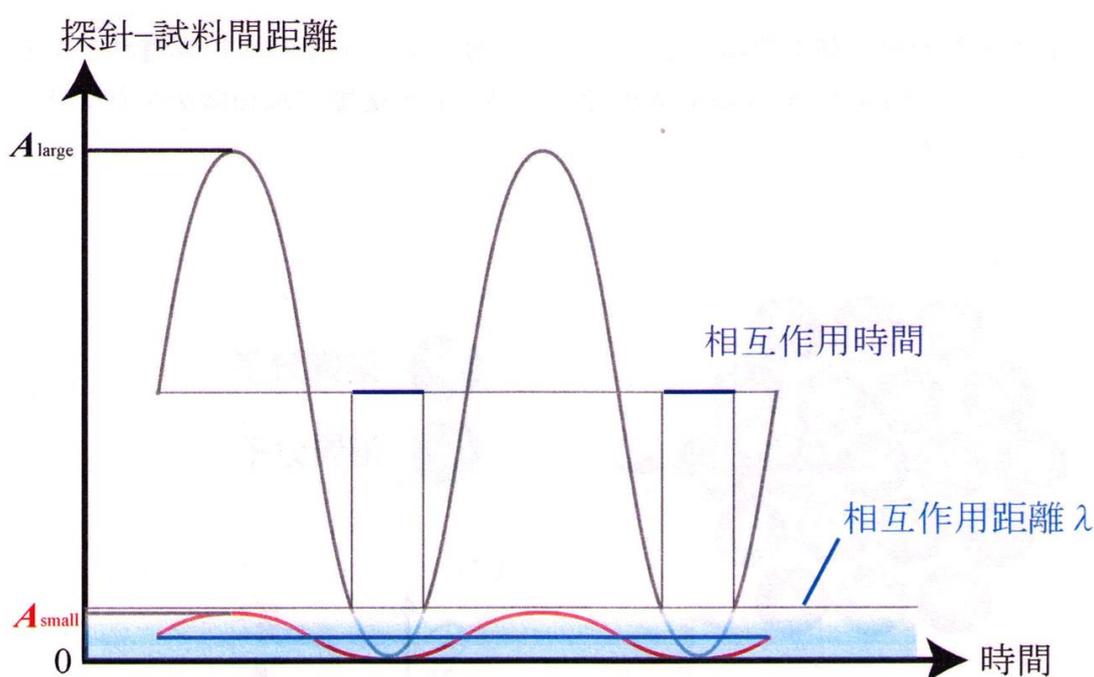


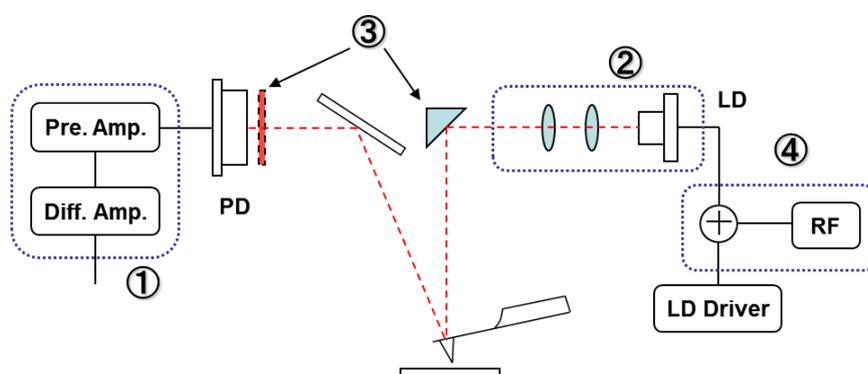
図2. 14 カンチレバーの振幅の大小による相互作用時間の増減[21]

カンチレバーの微小振幅発振は、FM-AFM の S/N 比改善に大変有効であるが、一方で周波数信号の雑音低減のためには逆に働くため[22]、この観点からも装置ノイズ n_{det} の低減が、重ねて重要となる。

2. 8. 5 FM-AFM のノイズ低減

大気中・液中で FM-AFM の性能を発揮させる、すなわち Q 値の低下に打ち克って力感度を維持するためには、装置の変位検出系のノイズ低減が必要である。

変位検出系のノイズのうち、主要なものはショットノイズと干渉性ノイズである。本研究に用いた FM-AFM 装置[13,14]では、ショットノイズの低減を光集光系の高効率化によって、また、干渉性ノイズの低減を高周波重畳法によるレーザー光のインコヒーレント化によって実現している[23]。光てこ検出系に対する具体的な改良項目を図2. 15に示す。



- ① PDのプリアンプ、ステージの改良
- ② レーザー部（レーザー素子、集光レンズ系、ドライバ）の改良
- ③ レーザーパワーの向上
 - ・ 検出器前の光学フィルタの除去
 - ・ ビームスプリッタの全ミラー化
- ④ 高周波重畳

図2. 15 光てこ検出系の改良項目

以上の改良によるノイズ低減の結果、大気中における光てこ検出系の変位換算ノイズ密度は、改良前の $270\text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ から $7\text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ に一気に改善された。

変位換算ノイズは熱振動スペクトルから実測される。その実測例を図2. 16に示す。これからわかるように、改良後の $7\text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ という値は、式(2.9)に示した理論的な熱雑音限界にきわめて近く、十分なノイズ低減が達成されていることがわかる。

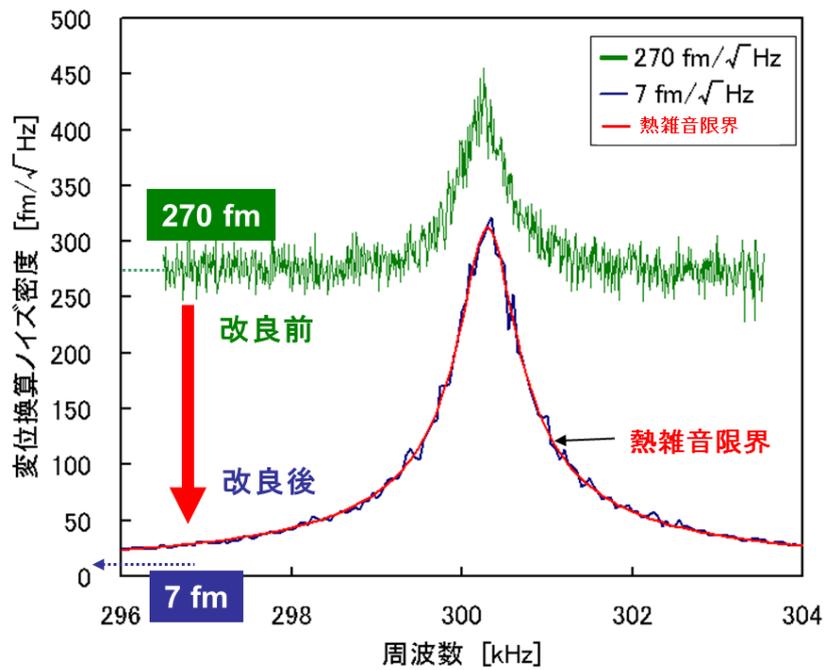


図2. 16 光てこ検出系の変位換算ノイズ密度

次章以降で述べる FM-AFM 観察実験中にも、変位換算ノイズ密度を測定した。

図2. 17に、変位換算ノイズ密度の実測例を示す。これは溶液中での測定である。溶液中でも、このように 7.39 fm/√Hz と、7fm/√Hz 台の低ノイズ性能が得られた。

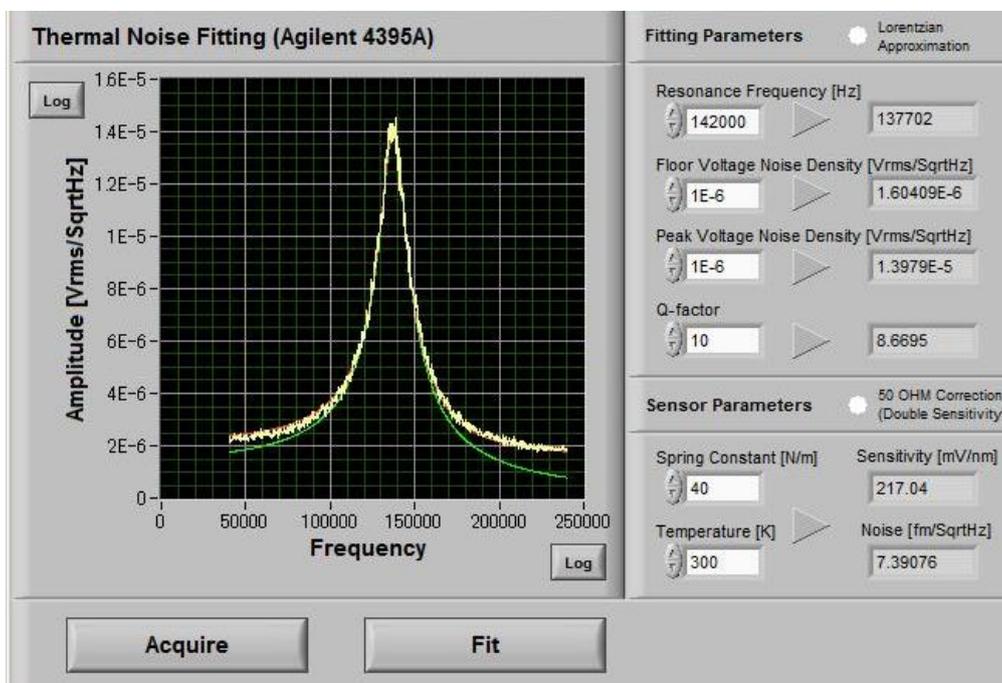


図2. 17 変位換算ノイズ密度の実測例

本研究に用いた FM-AFM 装置の外観と光てこ検出系を、図2. 18に示す。AFM 本体は、島津製作所製 SPM-9600 を改造した装置であり、変位検出系のノイズ低減改良、FM-AFM の回路追加が行われている。環境温度の変化による熱ドリフトを低減するために、装置は専用の雰囲気制御チャンバーまたは恒温槽(インキュベータ)に設置した。雰囲気制御チャンバーは、大気圧測定の際に、環境雰囲気を空気以外のガスに置換するためにも用いた。

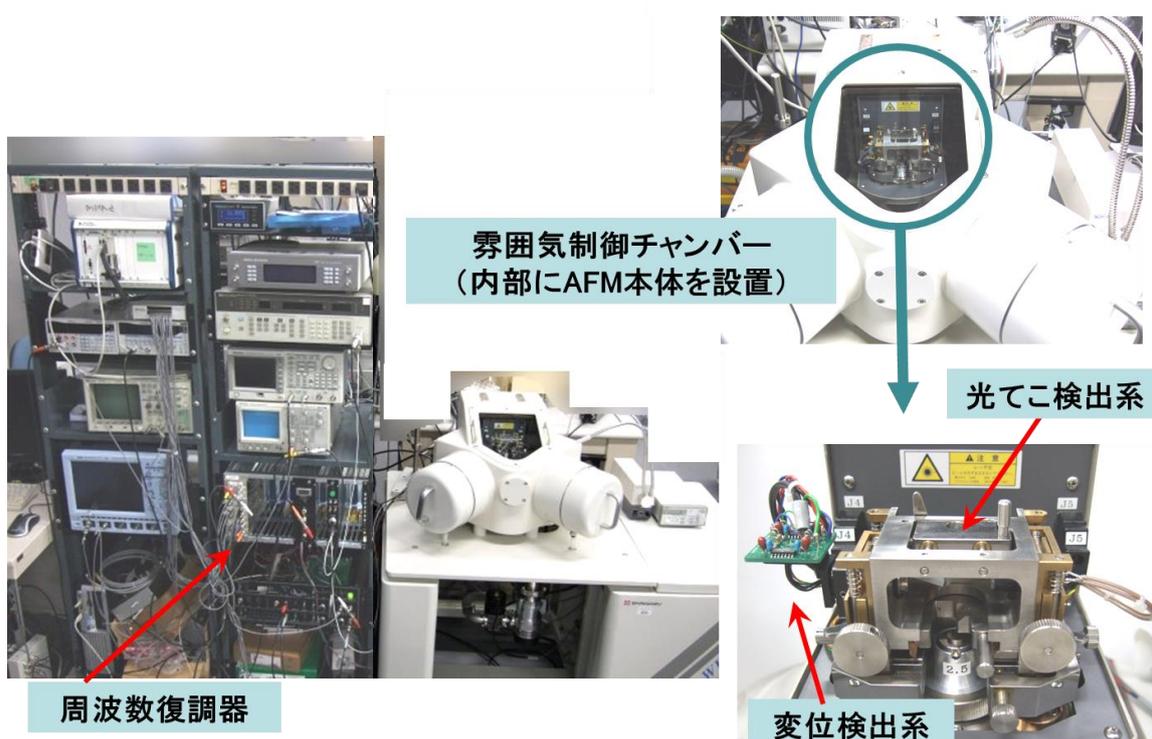


図2. 18 本研究に用いた FM-AFM 装置

2.9 本章のまとめ

本章では、原子間力顕微鏡 (AFM) 装置の原理、構成、各種モードについてまとめたのち、周波数変調 AFM (FM-AFM) について、動作原理、検出信号の利点、真空以外の環境での動作、ノイズ低減の必要性と性能向上の達成について述べた。従来型の AM-AFM (振幅変調 AFM) との違いに留意して、特に FM-AFM の力感度の向上について詳しく言及した。

2.10 参考文献

- [1] 森田清三, 原子・分子のナノ力学, 丸善 (2003)
- [2] 秋永広幸, 走査型プローブ顕微鏡入門, オーム社 (2013)
- [3] D. Sarid, Scanning Force Microscopy, Oxford University Press (1994)
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982)
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983)
- [6] G. Binnig and H. Rohrer (梶村訳), 日本物理学会誌 42, 961 (1987)
- [7] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)
- [8] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar, J. Appl. Phys. 69, 668 (1991)
- [9] F. J. Giessibl, Science 267, 68 (1995)
- [10] K. Fukui, H. Onishi, and Y. Iwasawa, Phys. Rev. Lett, 79, 4202 (1997)
- [11] Ch. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, E. Meyer, H. J. Guntherodt, R. Luthi, R. Schlittler and J. K. Gimzewski, Appl. Phys. A72, S105 (2001)
- [12] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, Appl. Phys. Lett. 87, 034101 (2005)
- [13] 粉川良平, 先端計測分析技術・機器開発事業成果集 2009, 44 (2009)
- [14] 粉川良平, 大田昌弘, 顕微鏡 Vol.47, No.1, 22 (2012)
- [15] K. Kimura, S. Ido, N. Oyabu, K. Kobayashi, Y. Hirata, T. Imai and H. Yamada, J. Chem. Phys. 132, 194705 (2010)
- [16] J. S. Sader and S. P. Jarvis, Appl. Phys. Lett. 84, 1801-1803 (2004)

- [17] 日浅巧, Structural chemistry at solid-liquid interfaces investigated by atomic force microscopy, Ph.D. thesis, 神戸大学 (2012)
- [18] K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itoh, T. Horiuchi and K. Matsushige, Rev. Sci. Instrum. 72, 4383 (2001)
- [19] K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige, Rev. Sci. Instrum. 80, 043708 (2009)
- [20] K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Mtsushige, Rev. Sci. Instrum. 80, 043708.1-8 (2009)
- [21] 山田啓文, 真空 49, 667 (2006)
- [22] F. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher and J. Mannhart, Appl. Surf. Sci. 140 (3-4), 352 (1999)
- [23] T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, Rev. Sci. Instrum. 76, 053704 (2005)

第3章

ポリエチレン試料の液中 AFM 観察

3.1 緒言

ポリエチレン (polyethylene: 略称 PE) は、エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ を重合させた最も単純な高分子化合物である。工業用プラスチックの中で最も生産量が多く、包装材、容器、各種フィルムなど多岐にわたる用途に利用されている[1]。

PE は、 $-\text{CH}_2-$ のくり返しのみからなる脂肪族炭化水素であるから組成はシンプルであるが、製造時の重合法によって平均分子量や高分子鎖の枝分かれの仕方、結晶性に違いが生じ、密度や熱特性、機械特性、光学特性なども変わってくる。すなわち、分子鎖の長さだけでなく、その絡み合いの構造が重要であり、PE に限らず高分子材料の高性能化のためには、分子の構造制御と組織化過程を直接観察することが必要である。

高分子の構造研究には、光散乱やクロマトグラフィー、熱分析、粘弾性測定などが用いられるが、これらは分子構造を間接的にあるいは平均物理量で評価する手法であった。高解像度の直接観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) によって行われてきたが、必ずしも十分ではなく、特に高分子材料が実際に使用される大気圧環境下や液体中での高分解能観察は AFM が有力な手段となる。既にこれまでも、ナノフィブリル (nanofibrils) の観察[2,3]やラメラ構造の観察[4]に大気中および液中 AFM が応用されている。

本章では、市販の PE 材料を用いて、FM-AFM による液中高分解能観察を試みるとともに AM-AFM による観察と比較する。

3.2 市販 PE シートの液中 AFM 観察

3.2.1 目的

結晶性を持つ PE は、分子鎖が折り畳まれている結晶ラメラ相とランダムコイルと呼ばれる非晶質相が混在し、図3. 1に示すセミクリスタリン構造を取る。従来の AFM でしばしば観察され

ているラメラ構造[4]は、このラメラ相と非晶質相の層構造を見ている。

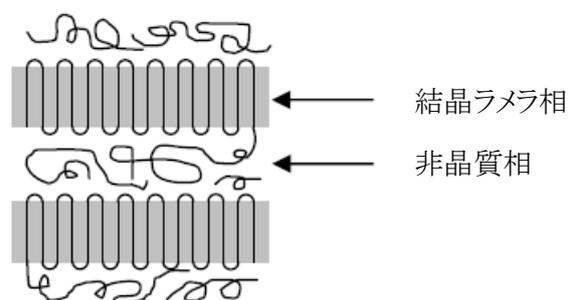


図3. 1 PE のセミクリスタリン構造[5]

PE 結晶の融点はラメラ層の厚みに依存する[6]ことなどから、並びの距離(厚み)を測るだけでも意味がある。AM-AFM では位相検出モードで試料表面をタップする(叩く)際の反応から、表面近傍の硬さや粘弾性変化を捉えて画像化することがしばしば行われる[4]。工業的にも、非塩ビ系ラップの改良で、『使用時の密着性の良好な、引出性のよい、ハリ・コシ感、透明性、カット性、耐熱性を有するラップフィルムを提供する[7]』ために位相像で観察される網目構造のフィブリルの太さや孔の直接観察が活用されており、さらに分解能を上げて分子レベルでの観察が可能となれば、PE 製品の改良設計に貢献すると考えられる。

こういった観点から、図3. 2に示す身近なPE 製品の構造観察が、FM-AFM でどこまで可能かを確認し、AM-AFM との比較を行うことを目的とする。

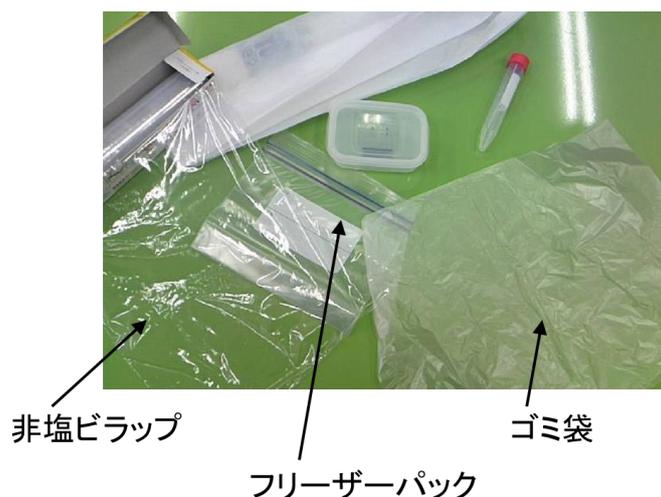


図3. 2 身近なポリエチレン製品

3. 2. 2 実験方法

前章で述べたノイズ低減が実装された FM-AFM 装置を用いて、市販のラップフィルムやポリ袋を、液中 AFM 観察した。

観察した試料は次の3種類で、図3. 2の各種 PE 製品のうち、“PE100%”と成分表示されたものを選んだ。

- (1) 食品包装用ラップフィルム(非塩ビラップ)
- (2) フリーザーパック(厚手のジッパー袋)
- (3) キッチンパック(いわゆるゴミ袋、薄手のポリ袋)

試料は何ら処理をせず、小さく切断して AFM 用の試料ホルダーに接着固定した。

溶液は 1mol/L KCl 溶液を使用した。ここで、純水ではなく KCl 溶液を使うのは、溶液中でカンチレバーに働く長距離力の影響を軽減する目的である[8]。FM-AFM 装置はインキュベーター内に設置して温度を 20°C に設定した。カンチレバーは、AC160(オリンパス製:バネ定数26N/m)を用いた。観察時の Δf は+100Hz~+200Hz、振幅は 0.5nm~0.8nm であった。

比較のために AM-AFM(島津製作所製 SPM-9600)でも、(3)キッチンパック を観察した。観察条件は揃えて撮像した。ただしカンチレバーは AM-AFM 用にバネ定数の小さい、やや柔らかいものを用いた。

3. 2. 3 FM-AFM での結果および考察

- (1) 食品包装用ラップフィルム

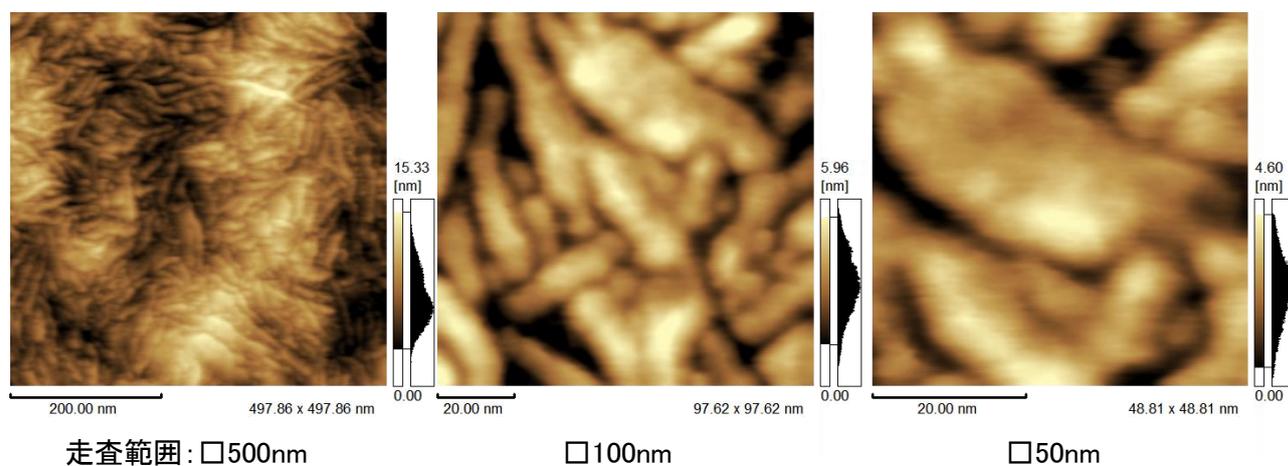


図3. 3 ラップフィルムのラメラ観察像

図3. 3に、(1) 食品包装用ラップフィルム(非塩ビラップ)の FM-AFM 形状像を示す。走査範囲は左から順に、約□500nm、□100nm、□50nm である。繊維状に見える典型的なラメラ構造が観察されている。ここで、500nmを紙面上で50mmに表示しているとする倍率は10万倍となる。従来の顕微鏡の概念からすると高倍率に属すると考えるが、FM-AFM では比較的広域(FM-AFMとしては低倍率)での観察像とすることができる。

さらに拡大して、すなわち走査範囲を狭くして約□10nm で観察した画像を図3. 4に示す。不鮮明であるが1nm以下の間隔の列構造が見られる。この列構造は試料(3)で鮮明に観察されたので、試料(3)において考察する。

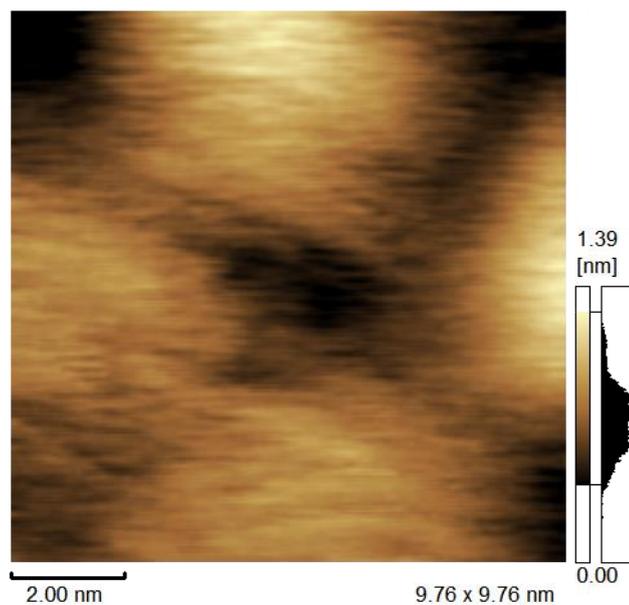


図3. 4 ラップフィルムの拡大像

(2)フリーザーパック

図3. 5に、(2)フリーザーパック(厚手のジッパー袋)の FM-AFM 形状像を示す。走査範囲は左から順に、約□500nm、□200nm、□50nm である。(1)のラップフィルムとは長さや分布が異なるラメラ構造が、やや不鮮明であるが観察されている。さらに拡大して、約□5nm で観察した画像を図3. 6に示す。この試料では、列構造は観察されなかった。

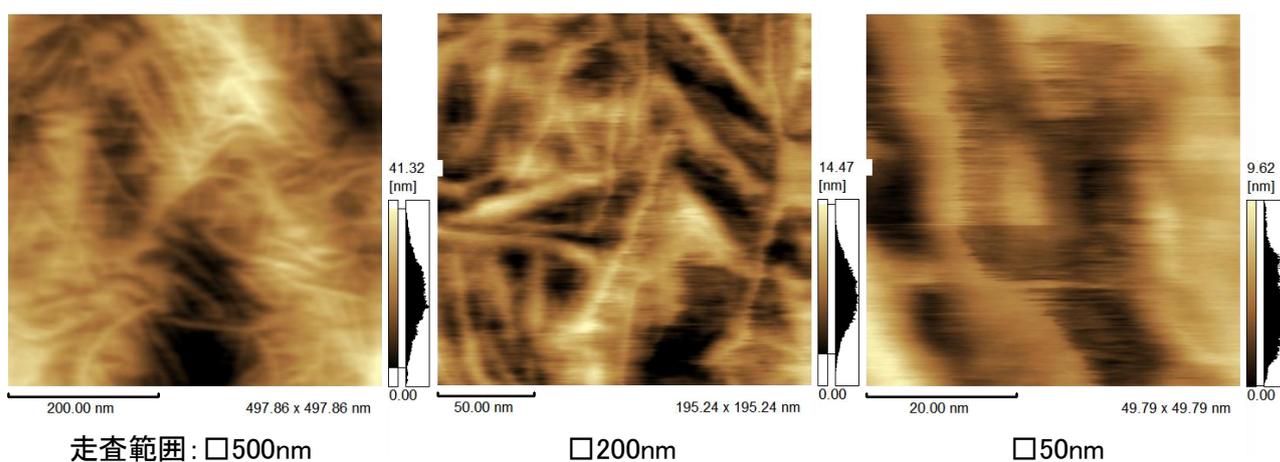


図3. 5 フリーザーパックのラメラ観察像

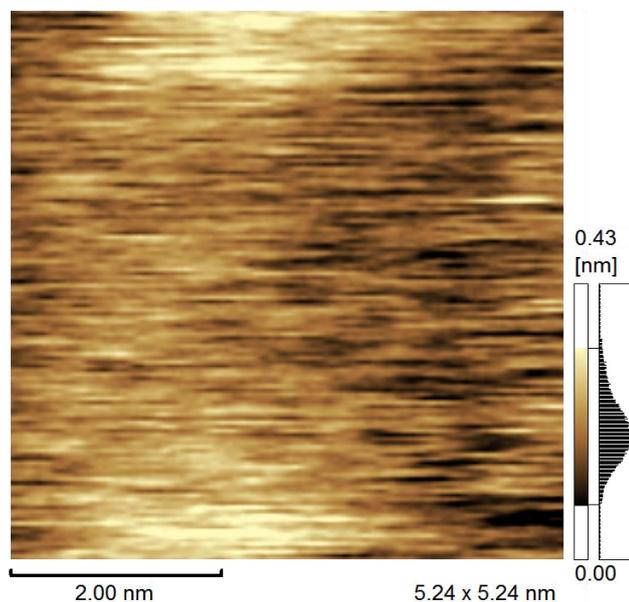


図3. 6 フリーザーパックの拡大像

(3) キッチンパック

図3. 7に、(3)キッチンパック(いわゆるゴミ袋、薄手のポリ袋)の FM-AFM 形状像を示す。走査範囲は左から順に、約□500nm、□200nm、□50nm である。走査範囲を絞り、約□10nmに拡大観察した画像を図3. 8に示す。いくつかの視野で明瞭な列構造が観察された。

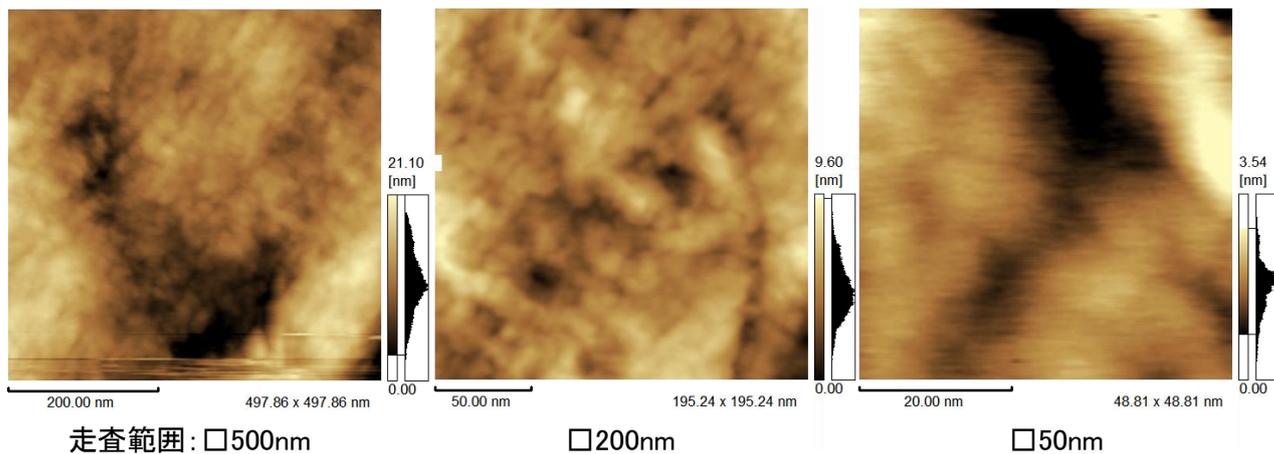


図3. 7 キッチンパックのラメラ観察像

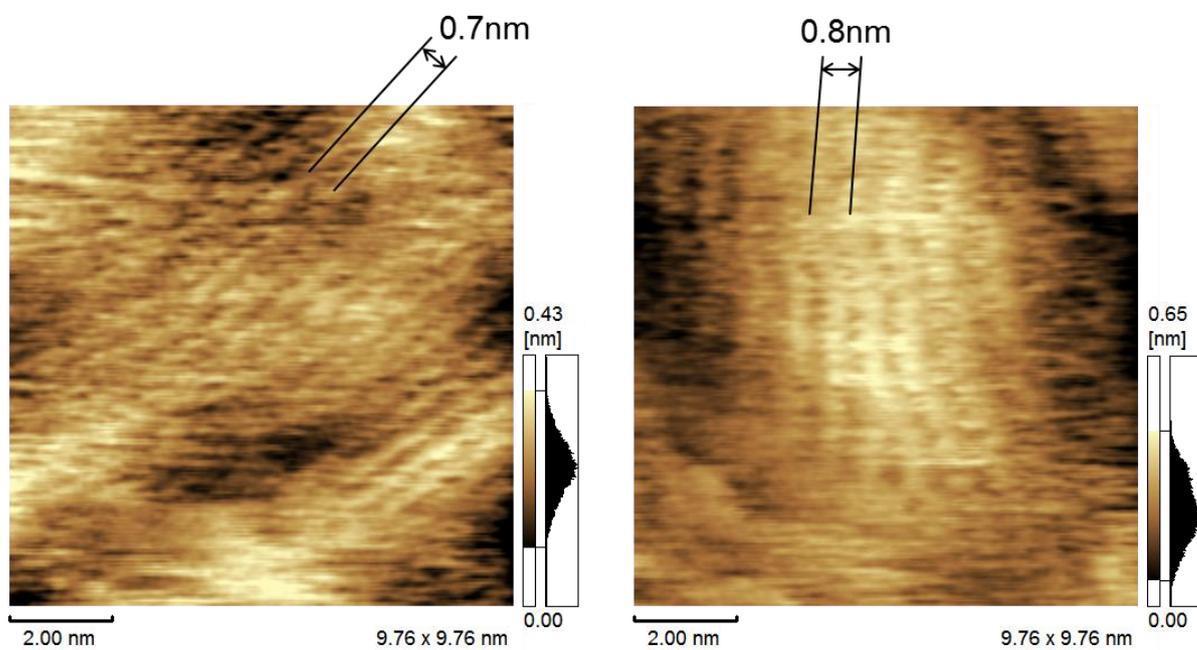


図3. 8 キッチンパックの拡大像

図3. 4および図3. 8で観察された列構造は、間隔が0.7nm~0.8nmである。この列構造は、結晶ラメラ相の高分子鎖の並びが見えているとすると、PE は斜方晶をとることから、図3. 9に示す(110)面または(100)面のどちらかと考えられる[9]。それらの結晶間隔は、X 線回折法によって決定されており、それぞれ 0.89nm と 0.74nm である[10]。よって、PE 結晶の(100)面の分子列が観察されたと考えると、間隔がよく一致し妥当である。同様の列構造は、ドデカン中のFM-AFM 観察でも取得されている[11]。結晶ラメラ相の(100)面の分子列モデルを、図3. 10に示す。

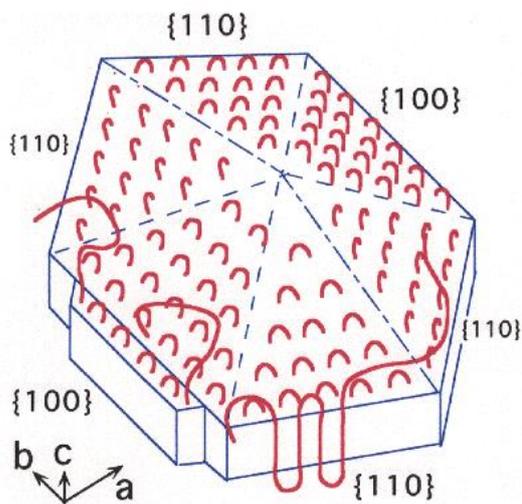


図3. 9 PE 単結晶の概念図[12]

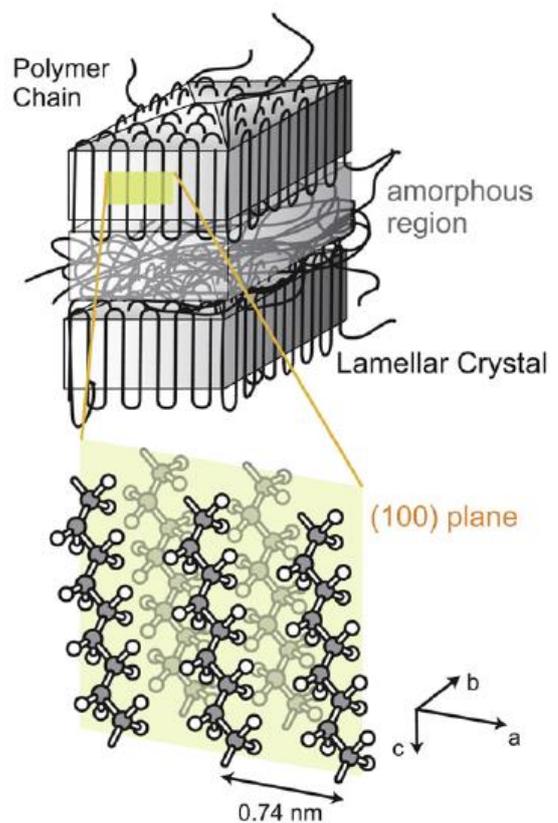


図3. 10 結晶ラメラ相と(100)面の分子列モデル[11]

3. 2. 4 AM-AFM による比較データおよび考察

従来手法である AM-AFM で、キッチンパック試料の液中観察を行った。試料作成は同一で溶液も同じ 1mol/L KCl 溶液である。

FM-AFM で分子像が観察された視野に合わせて、 $\square 10\text{nm}$ 以下まで走査範囲を絞ってみたが、結果は有意な像は得られなかった。図3. 11に、 $\square 6.5\text{nm}$ での AM-AFM 形状像を示す。カンチレバーは AC240 (オリンパス製:バネ定数 2N/m) を用いたが、より柔らかい AC40 (オリンパス製:バネ定数 0.1N/m) でも像は同様であった。

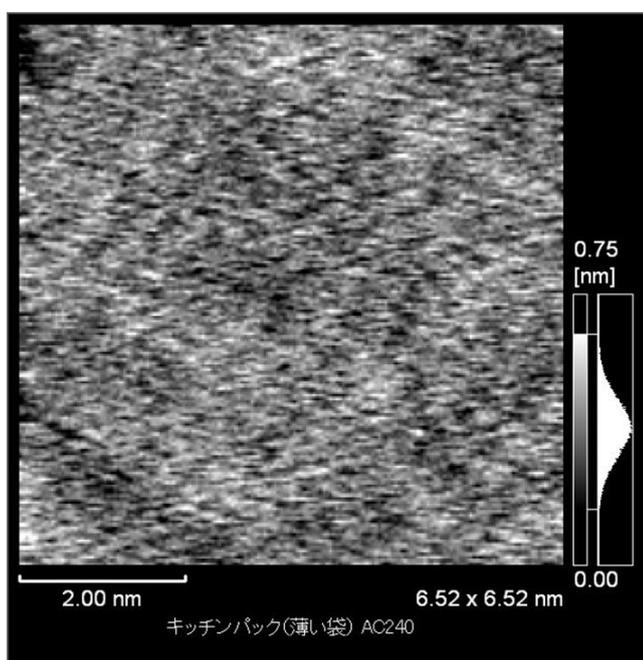


図3. 11 AM-AFM によるキッチンパックの拡大像

一方、広域でのラメラ観察像は、FM-AFM よりも鮮明に観察された。図3. 12に AM-AFM によるラメラ形状像を示す。 $\square 1\ \mu\text{m}$ の広域から場所を選んで $\square 200\text{nm}$ まで、位置ずれもなくスムーズに視野を設定し、それぞれの領域で良好な形状観察が行えている。カンチレバーは、AC40 (オリンパス製:バネ定数 0.1N/m) を用いている。AC240 (オリンパス製:バネ定数 2N/m) でもラメラ構造は観察されたが、やや表面形状を潰してしまう(凹凸が小さくなり不鮮明となる)様子が見られた。この現象は AM-AFM と FM-AFM の特質を考える上で良い手がかりとなる。

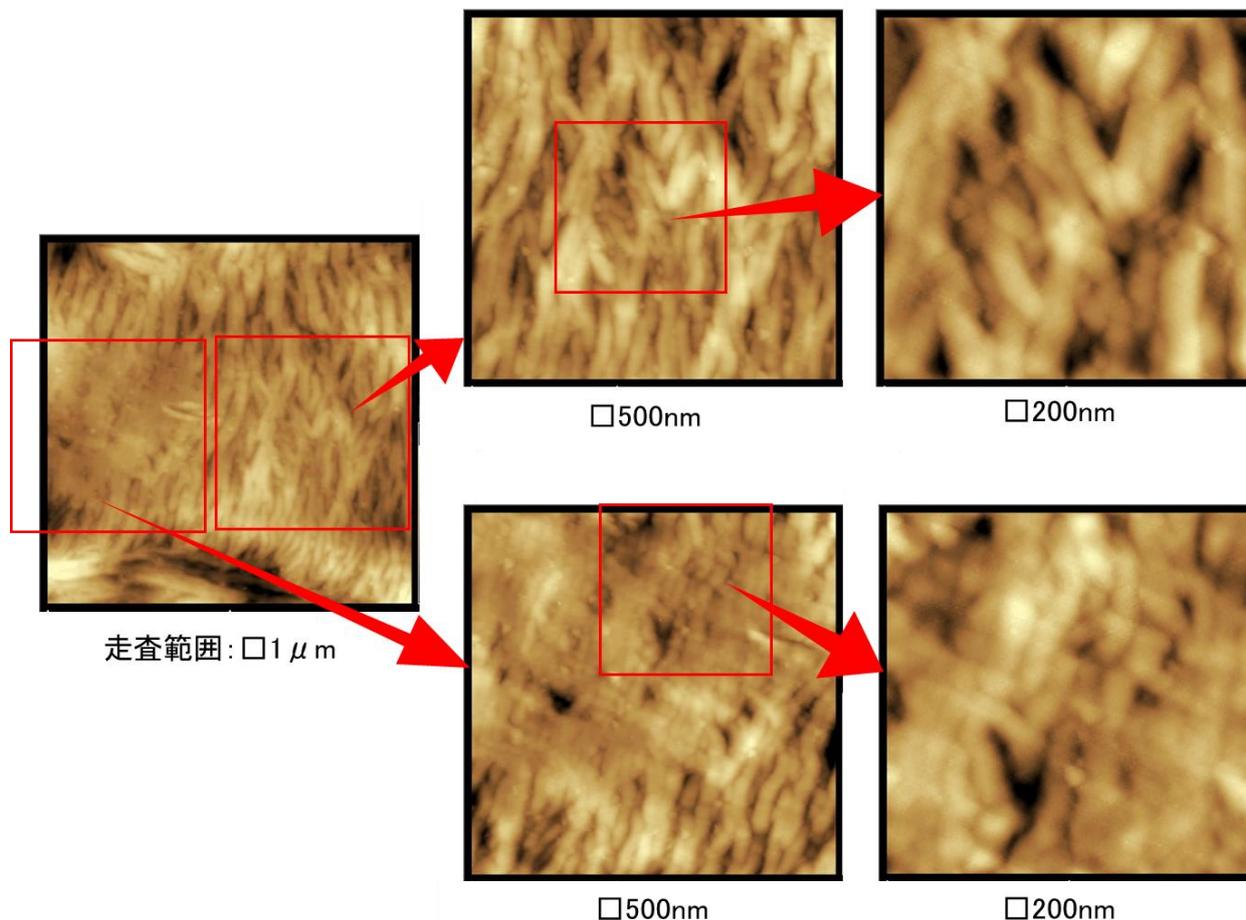


図3. 12 AM-AFM によるキッチンパックのラメラ観察像

結果をまとめると、 $\square 10\text{nm}$ 以下の高倍率での分子列観察は、FM-AFM のほうが分解能に優れた像が得られており、 $\square 1\ \mu\text{m} \sim \square \text{数百 nm}$ といった広域走査像においては AM-AFM のほうが、ラメラ構造が鮮明に見える結果となった。

この理由として、次のようなことが考えられる。

AM-AFM による撮像では、サイクリックコンタクト法という AM-AFM の別名称が示すごとく、探針-試料間相互作用は大きく変動し、探針は間歇的に試料表面に接触しながら、弱い力ではあっても叩きながら(まさにタップしながら)走査していると考えられる。ラメラ構造を観察する際には、それが好都合である。なぜなら、ラメラ構造は結晶相と非晶質相の層構造であるため、その極表面の形状だけでなく、多少とも力学的性質、すなわち深さ方向の粘弾性的な成分が混入する AM-AFM 法が適している。実際、カンチレバーのバネ定数がラメラ構造の見え方に

大きく影響することが証左である。

一方、 $\square 10\text{nm}$ 以下の高倍率観察では、観察対象の分子列が 1nm 以下の大きさであるため、それを潰さないように十分に小さい相互作用で真に最表面を検出しないと高分解能は実現しない。ノイズ低減が実装された FM-AFM 装置ではそれが可能である。走査条件から J. E. Sader らの式[13]によって探針-試料間相互作用を見積もると、 100pN 台となる。これは従来の AFM よりも一桁小さい相互作用力である。

3. 2. 5 結論

市販の食品包装用ラップフィルム、PE 袋などを、そのまま FM-AFM で液中観察すると、AM-AFM では観察できない $0.7\text{nm}\sim 0.8\text{nm}$ 間隔の列構造が観察された。これは PE の結晶相の(100)面の分子列によく対応し、FM-AFM の高分解能性能が実証された。

$\square 200\text{nm}$ を超える広域観察では、AM-AFM による形状像のほうが、ラメラ構造が鮮明に観察される。これは AM 法による間歇的接触の際に、最表面形状だけでなく、結晶相の違いによる硬さなどの力学的情報を加味して撮像しているためと考えられる。

3. 3 キシレン溶解 PE を析出させた試料の液中 AFM 観察

3. 3. 1 目的

市販の PE 製品は複雑な工程を経て製造されており、特に袋やラップフィルムは、分子間の相互作用を強めるために延伸をかけるので綺麗な構造になっていないことがある[14]。また、結晶化している部分が少ないとその部分を探すことができない、あるいは非晶質相の部分の表面粗さが大きいと結晶部分を探す間に探針が損傷してしまうこととなり、観察効率が著しく落ちることになる。前節の実験でも、フリーザーパック試料は分子列が確認できず、ラメラ構造も不鮮明であった。

そこで、分子が綺麗に並んでいる結晶性の高い PE 表面を得るための試料作成実験を行う。最も簡単に試みる方法は、有機溶媒に溶出させた PE を基板上に滴下することである。有機溶媒が蒸発して PE が析出する際に再結晶化することを期して実験を行った。

3.3.2 実験方法

有機溶媒に溶出させたPEを基板上に少量滴下し乾燥させる。PEは無添加食品包装ラップ“PE100%”を80℃に加熱したキシレンに0.05wt%になるように溶解させ、その溶液を基板上に数 μL 滴下する。十分乾燥させるため数分置き、KCl 1.0mol/L溶液中でFM-AFM観察を行った。溶液を滴下する基板は、マイカとHOPG(高配向性熱分解グラファイト)の二種類で行った。いずれも、直前にテープで表面を劈開し、清浄で平坦な面を基板として使用した。

FM-AFM装置はインキュベーター内に設置して温度を20℃に設定した。カンチレバーは、AC160(オリンパス製:バネ定数26N/m)を用いた。観察時の Δf は+400Hz~+500Hz、振幅は0.5nm~0.8nmであった。

3.3.3 結果および考察

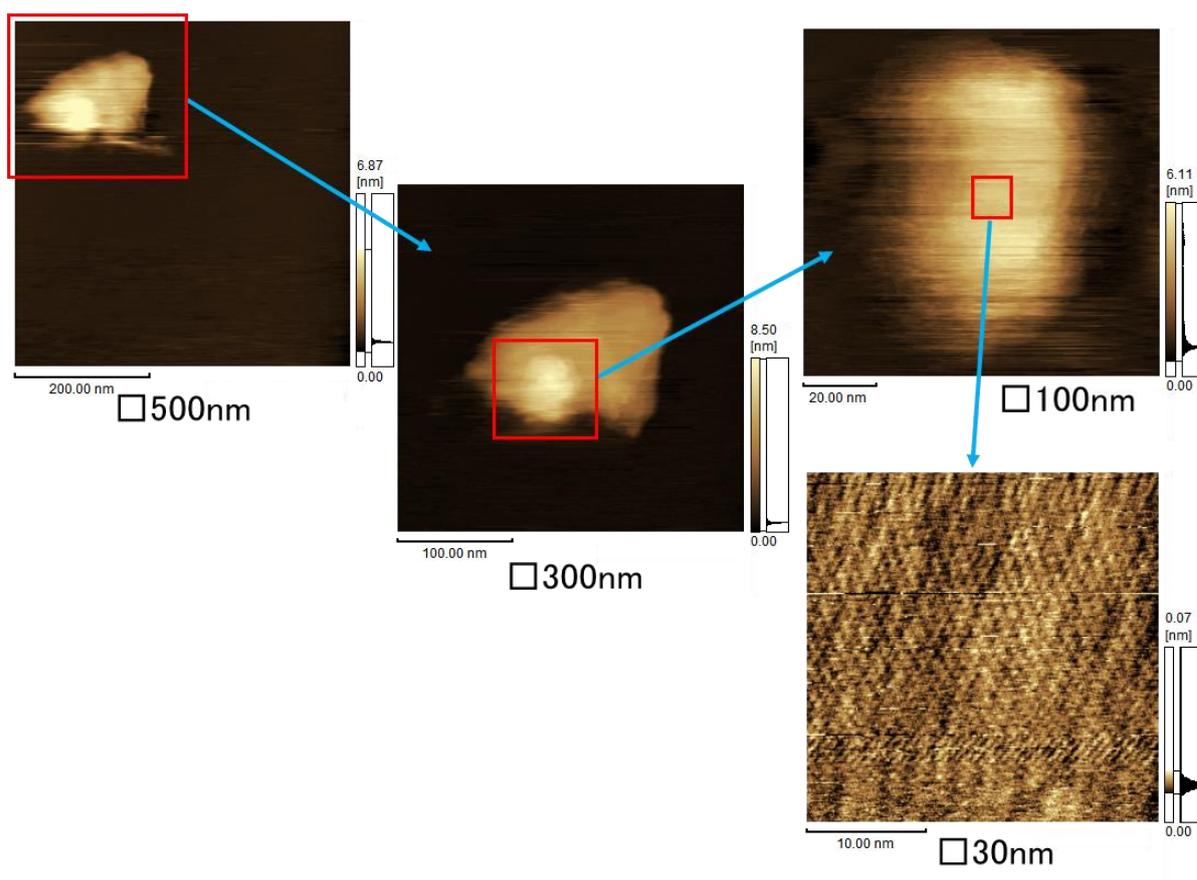


図3.13 キシレン溶解 PE/マイカ基板のFM-AFM観察像

図3. 13に、マイカ基板上に滴下→乾燥させたキシレン融解 PE 試料の FM-AFM 観察結果を示す。析出物と思われる部分の平坦な場所を狙って走査幅を狭めていくと、高倍率観察で格子状の画像が得られた。図3. 14に、さらに拡大した走査範囲: □10nm の観察像を示す。

この像の解釈であるが、本画像はマイカ劈開面の格子像に酷似している。そのため、マイカのパレークを析出物と混同し、その表面を見ているという疑念が生じる。そこで、基板を HOPG (高配向性熱分解グラファイト) 基板に変更して、全く同じ方法で試料を作成し FM-AFM 観察を行った。

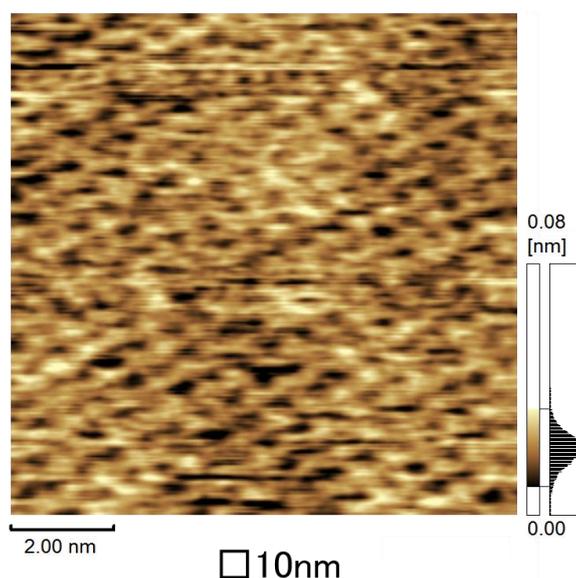


図3. 14 キシレン溶解 PE/マイカ基板の拡大観察像

図3. 15に、HOPG 基板上に滴下→乾燥させたキシレン融解 PE 試料の FM-AFM 観察結果を示す。析出物の基板への付き方が変わり、マイカ上の場合と全く異なる画像が得られたが、高分解能像は一度も得られなかった。析出しても結晶化はできていないと思われる。

PE は単結晶が形成されると、 μm 台の大きさの菱形や六角形の単結晶を作ることが知られており[15]、広域観察においてもそのような形状物がまったく見られないことから、溶解→滴下→乾燥→析出という方法では、結晶作成はうまくできなかったと考えられる。

また、“PE100%”と記されていても、分子量や分散比(分子量分布)は不明であるため、起源の明らかにできる PE 材料を用いるべきであると考えられる。

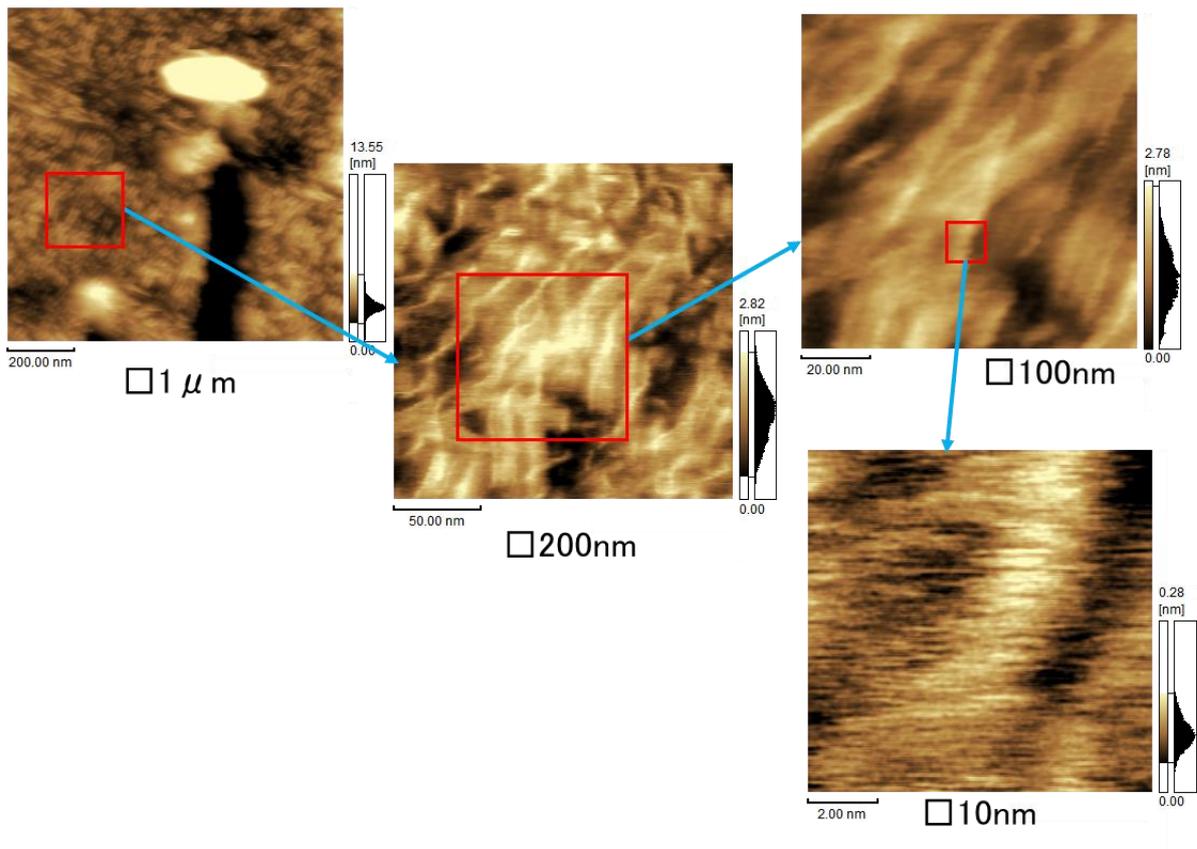


図3. 15 キシレン溶解 PE/HOPG 基板の FM-AFM 観察像

3. 3. 4 結論

加熱した有機溶媒に溶出させた PE をマイカ基板上で析出させ、KCl 溶液中で FM-AFM 観察を行った。析出物と思われる部分の観察ができたが、マイカのフレークなのか PE なのかの判別が難しく、PE 結晶と断定できなかった。

HOPG 基板で同様の析出を試みたが、大きな構造しか観察できず、微細構造は観察できなかった。

いずれの広域観察においても、菱形や六角形など PE 特有の単結晶らしい形状が存在せず、この方法での結晶作成はできなかった。

3.4 本章のまとめ

本章では、身近な PE 材料を用いて、FM-AFM による液中高分解能観察を試みるとともに AM-AFM による観察と比較した。

市販の PE ラップフィルム、PE 袋などを、そのまま FM-AFM で液中観察すると、AM-AFM では観察できなかった分子列が観察された。一方、広域観察では AM-AFM のほうがラメラ構造が鮮明に観察された。

この結果は、試料最表面を極力弱い力で感度良く高分解能で観察することは FM-AFM が勝っており、結晶相の違いによる硬さなどの物性値を加味して撮像したいときには AM-AFM が適していることを示している。すなわち、FM-AFM と AM-AFM は使い分けるべきであると考えられる。

結晶性の高い PE 表面を得るための予備実験として、有機溶媒に溶出させた PE を基板上に滴下、乾燥させて再結晶化することを試したが、菱形や六角形など単結晶形状が存在せず、この方法での結晶作成はできなかった。蒸発時の再結晶化を期待するのではなく、溶液の中で時間をかけて結晶を生成するべきであると結論付ける。

また、フィルムや袋状の PE 製品そのままでは、材料の由来が明確でないため、高分子の高分解能観察には分子量や分散比、結晶構造など起源の明らかにできる PE 材料を用いるほうが良いと考えられる。

3. 5 参考文献

- [1] 藤重昇永, 身の回りの高分子, 東京化学同人 (1992)
- [2] S. N. Magonov, S. S. Sheiko, R. A. C. Deblieck and M. Moller, *Macromolecules* 26, 1380 (1993)
- [3] K. M. Drummond, R. A. Shanks and F. Cser, *J. Appl. Polymer Sci.* 83, 777 (2002)
- [4] 島津製作所, アプリケーションニュース, C147-0561 (2007)
http://www.an.shimadzu.co.jp/surface/spm/sol/data/04_04.htm
- [5] 東ソー分析センター, 技術レポート, No.T1401 (2014)
<http://www.tosoh-arc.co.jp/techrepo/files/tarc00426/T1401Y.pdf>
- [6] 高原淳, 現代工学の基礎 材料系VI 高分子材料, 岩波書店 (2000)
- [7] 服部真貴子, 中尾卓, 特願2002-14430 (2002)
- [8] 山田啓文, *表面科学*, 29, 221 (2008)
- [9] A. Toda, *Colloid Polym. Sci.* 270, 667 (1992)
- [10] A. Müller, *Roy. Soc. Proc. A120*, 437 (1928)
- [11] T. Hiasa, T. Sugihara, K. Kimura and H. Onishi, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 084011 (2012)
- [12] 戸田昭彦, 高分子結晶化のモルフォロジー,
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/index.html>
- [13] J. S. Sader and S. P. Jarvis, *Apply. Phys. Lett.* 84, 1801-1803 (2004)
- [14] 小島盛男, 目でみる結晶性高分子入門, P209, アグネ技術センター (2006)
- [15] A. Keller, *Phil. Mag.* 2, 1171 (1957)

第4章

単結晶ポリエチレン試料の作成と AFM 観察

4.1 緒言

前章において、市販のPE製品を使用してFM-AFMによる液中高分解能観察を試み、一部で分子列の観察に成功した。一方、有機溶媒に溶出させた PE を基板上で析出させるだけでは、結晶ができているか、できていたとしてもどの部分が結晶であるか、が明瞭ではなかった。

高分子は、金属のように大きな単結晶を、しかも方位を制御しながら成長させることができない。PE の単結晶は螺旋成長した厚さ 10nm 程度の菱形または六角形の薄い板状結晶であり、肉眼では見ることができない大きさである。図4. 1に、PE 単結晶の透過型電子顕微鏡(TEM)観察像の一例を示す。

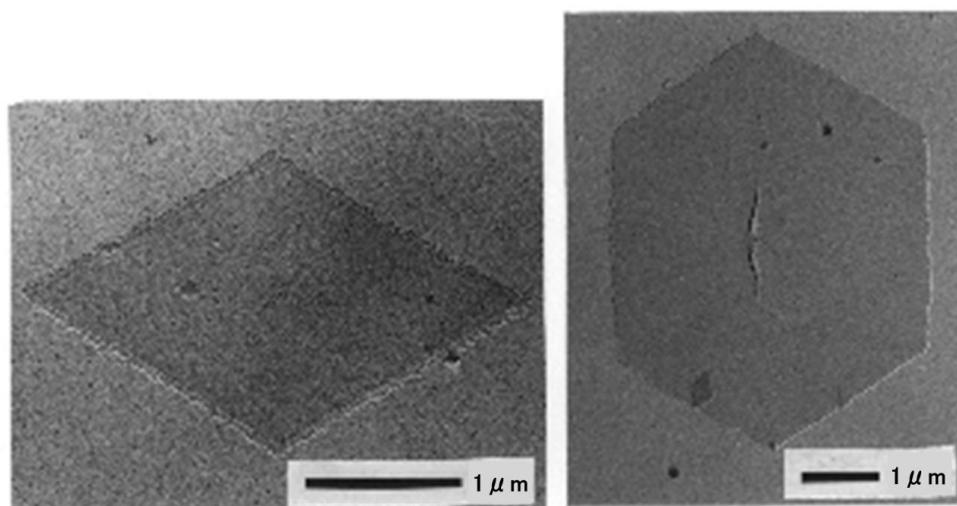


図4. 1 PE 単結晶の TEM 観察像[1]

高分子の単結晶を成長させるためには、長い分子鎖の絡まりをほどいて丁寧に並べ直す必要がある。その方法として、等温結晶化法[2-5]や self-seeding method[6]がある。

本章では、より結晶性の高い PE 試料の作成実験と、その AFM 観察を行う。

4.2 等温結晶化法

高分子の単結晶を作るためには、高分子を一旦、希薄溶液にして分子鎖の絡まりを解き時間をかけて結晶化を促す必要がある。等温結晶化法は、溶液の温度を長時間一定に保ち結晶化を行う方法である。本節では、等温結晶化法について詳述する。

等温結晶化法の一般的手順は、以下の通りである[2]。

(1) PE 0.01wt% になるように PE とキシレンを用意する。

例えば、*p*-キシレン 100cc に対して必要な PE の質量は 8.6mg

(2) キシレンに PE を入れて加熱し PE を完全に溶解させる。PE の融点は 121℃。

このとき、沸騰させないように注意。*p*-キシレンの沸点は 138℃。

すなわち、121℃～138℃の間で1時間以上保持する。

(3) 溶液を 85℃の水浴槽または油浴槽の中へすばやく移して、数時間以上の等温結晶化を行う。

(4) 約 2℃/分の速度で室温まで冷却させる。もやもやとした浮遊物が現れるはず。

ここで、等温結晶化にかける時間については定説がなく様々である。一般的手順を参考にした小島によると 20 時間であり[2]、石原らによると 5 時間でよく[3]、Ryousho らによれば溶解に 138℃で 1 時間 その後 85℃で等温結晶化に 24 時間かけており[4]、Toda らは結晶化温度 83℃で時間は不明であった[5]。そこで、等温結晶化時間は何通りかを試すこととした。

PE 試料は、起源を明らかにできる材料として、Scientific Polymer Products, Inc. 製 高密度ポリエチレン:HDPE Scientific Polymer Products シリーズ[7]を用いた。本試料の購入時の外観を図4. 2に示す。

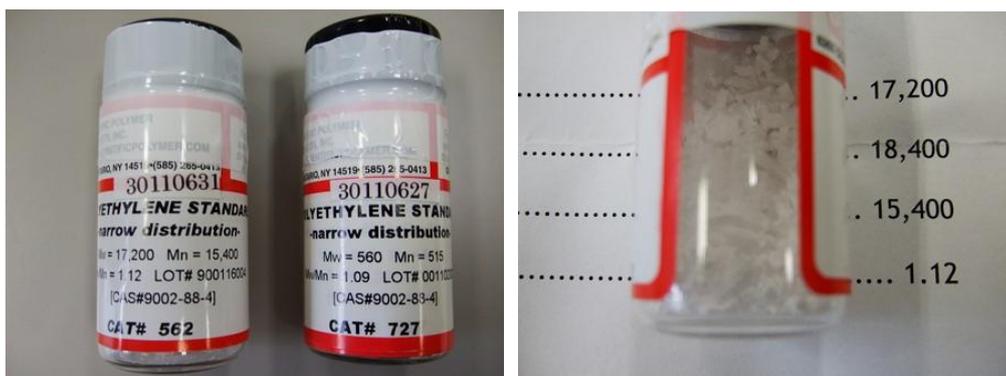


図4. 2 Scientific Polymer Products, Inc. 製 高密度 PE[7]

以下に、実際の実験について述べる。

【実験に必要な材料と器具】

PE ペレット、*p*-キシレン、平底フラスコ (50ml)、天秤、メスシリンダー、ホットプレート、還流装置、水浴槽または油浴槽、温度計、スタンド類

【実験手順】

(1) 平底フラスコに PE ペレットと *p*-キシレンを 0.01wt% となるように入れる。

例: PE ペレット 3.9mg のかけらに対して *p*-キシレン 45.3ml を計量

(2) ホットプレートで平底フラスコを加熱し PE を完全に溶解させる。

融点 $121^{\circ}\text{C} + \alpha$ で約 1 時間

(3) 温度 85°C に制御された水浴槽または油浴槽へ、平底フラスコをすばやく移して、等温結晶化を行う。湯量と温度を監視して、水浴の場合は湯を継ぎ足す。

(4) 約 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下の速度で室温まで冷却する。

温度を測定しながら浴槽の微調整を行った。約 1 時間後に浴槽温度 55°C 、そこから自然冷却で約 1 時間 30 分で浴槽温度 30°C となった。

等温結晶化実験の様子を、順に図4. 3～図4. 6にて示す。

また、単結晶作成後の顕微鏡観察も含めた全体手順の概要を、図4. 7に示す。



図4. 3 溶解中の PE ペレット



図4. 4 等温結晶化中

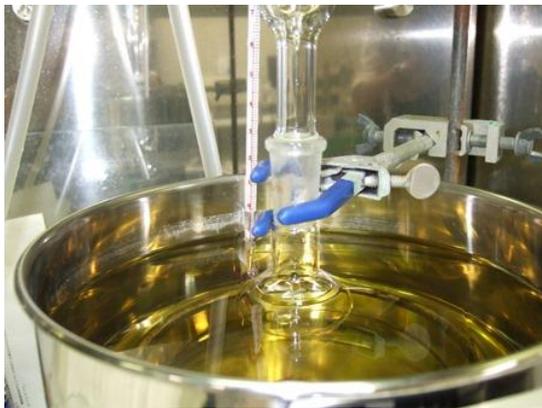


図4. 5 冷却中



図4. 6 完成(浮遊物あり)

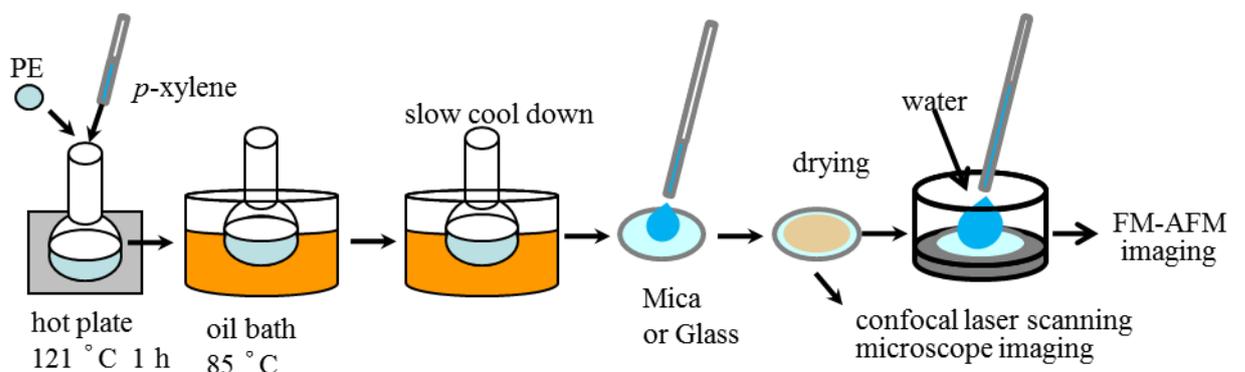


図4. 7 等温結晶化とその後の顕微鏡観察の手順

4. 3 大気中 LSM/AFM による単結晶 PE の生成確認実験

4. 3. 1 目的

等温結晶化法により、単結晶 PE 試料が生成できたか、結晶の形はどうか、不純物はないか、量は十分にあるか、凝集していないか、などをできるだけ簡単に確認する方法を確立することを目的とする。また、今後の液中 FM-AFM 高分解能観察および溶媒和計測に向けて、基板に何を用いてどのように溶液を滴下すれば FM-AFM に適切な試料固定ができるかも念頭におく。従って、キシレン溶液そのままの分析ではなく、基板に展開した状態での生成確認実験を行う。

表4. 1に、本研究で実施した等温結晶化法による PE 単結晶作成試料の一覧を示す。

本節では、最初に作成した1回目の試料を例として、データと結果を述べる。

表4. 1 等温結晶化法による PE 単結晶作成試料一覧

	PE製品No.	重量平均分子量 Mw	数平均分子量 Mn	分散比 Mw/Mn	等温結晶化 保持時間
1回目	#41	125,000	-	-	5時間
2回目	#562	17,200	15,400	1.12	42時間
3回目	#727	560	515	1.09	138時間
4回目	#727	560	515	1.09	19時間

4. 3. 2 実験方法

等温結晶化法により作成したキシレン溶液を、基板上に 10 μ L 滴下→乾燥させることを基本として、滴下回数、乾燥方法、などを試行錯誤した。基板はマイカと HOPG (高配向性熱分解グラファイト)を用いた。

生成確認には、レーザー顕微鏡(Laser Scanning Microscope:LSM)と大気中 AM-AFM を使用した。LSM は大気中・非接触で 1 万倍を超える形態観察が可能で、共焦点原理により、nm 台の高さ情報も持つため三次元観察が可能である。特に本研究では、真空によらない高分解能観察を目標としているため、電子顕微鏡(SEM)よりも LSM を多用した。試料が真空中を経由することにより、変化要因が増えることを避けたためである。

ここで、実際に使用した顕微鏡装置は、LSM と AM-AFM が一体化したナノサーチ顕微鏡である。ナノサーチ顕微鏡は、光学顕微鏡とLSMおよびAM-AFMのハイブリッド顕微鏡であり、視野が mm 台の低倍率から観察を開始し、100 倍対物レンズで捉えられた $100\ \mu\text{m}$ 視野から場所を見失うことなく、AM-AFM の視野 ($30\ \mu\text{m}$ 以下) へとスムーズに移行することができる。数 μm ~ $10\ \mu\text{m}$ 程度の PE 単結晶の出来具合や固定具合を確認するには、たいへん効率の良い顕微鏡装置である。図4. 8に、本節で用いたナノサーチ顕微鏡 SFT-3500 (島津製作所製)を示す。



図4. 8 ナノサーチ顕微鏡 SFT-3500

4. 3. 3 結果および考察

(1) マイカ基板に [$10\ \mu\text{L}$ 滴下 → 乾燥] × 6 回

図4. 9に LSM 観察像および大気中 AM-AFM 観察像、図4. 10に同 AFM 像の断面形状解析を示す。図中、対物レンズの倍率表記のある像が LSM 像である(以下、同じ)。

PE 単結晶特有の菱形結晶を一部に確認した。結晶の一边は約 $6.5\ \mu\text{m}$ 、高さは $9\sim 12\ \text{nm}$ できわめて妥当な大きさである。しかし、多くの場所では結晶が覆われたようになっており、周縁部で僅かに結晶が見られるのみ、ある程度形の整った結晶粒子の上により小さな(あるいは非晶質の)粒子が析出しているように見える。スポイトから滴下した溶液が蒸発する際に、溶存していた PE が非晶質の形で析出して、結晶を覆ってしまっているのかもしれない。

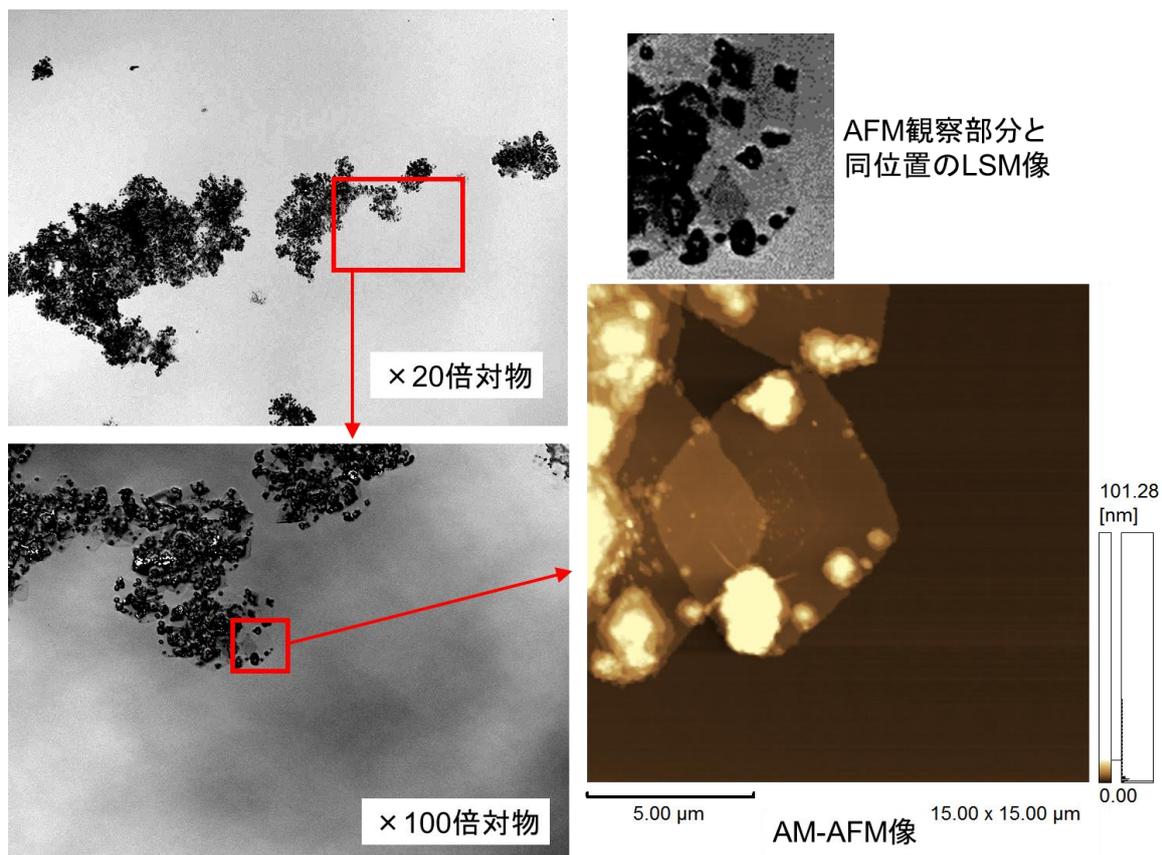


図4. 9 マイカ基板に[10 μ L 滴下→乾燥]×6 回

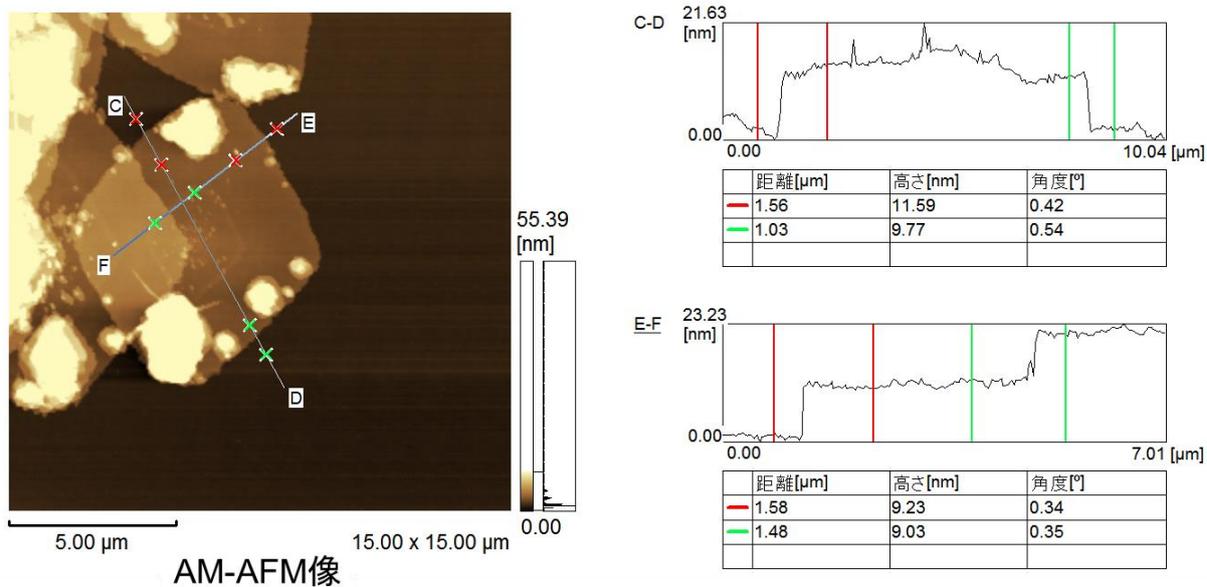


図4. 10 AFM 像の断面形状解析

(2)マイカ基板に[10 μ L 滴下→乾燥]×1回のみ

AFM 観察のためには、なるべく大きな結晶を小さな粒子にまみれさせずに、基板に固定したい。そのような最適な分散状態を作る目的で、キシレン溶液の滴下、乾燥などの条件を変更して観察した。まず、量を減らすために、1回のみ滴下をした。

図4. 11に、LSM 観察像を示す。全体に基板に載っているものは少なくなったが、結晶ではない形のもので覆われていることは改善されなかった。

マイカ基板：キシレン溶液 10 μ L 滴下 → 自然乾燥 1 回

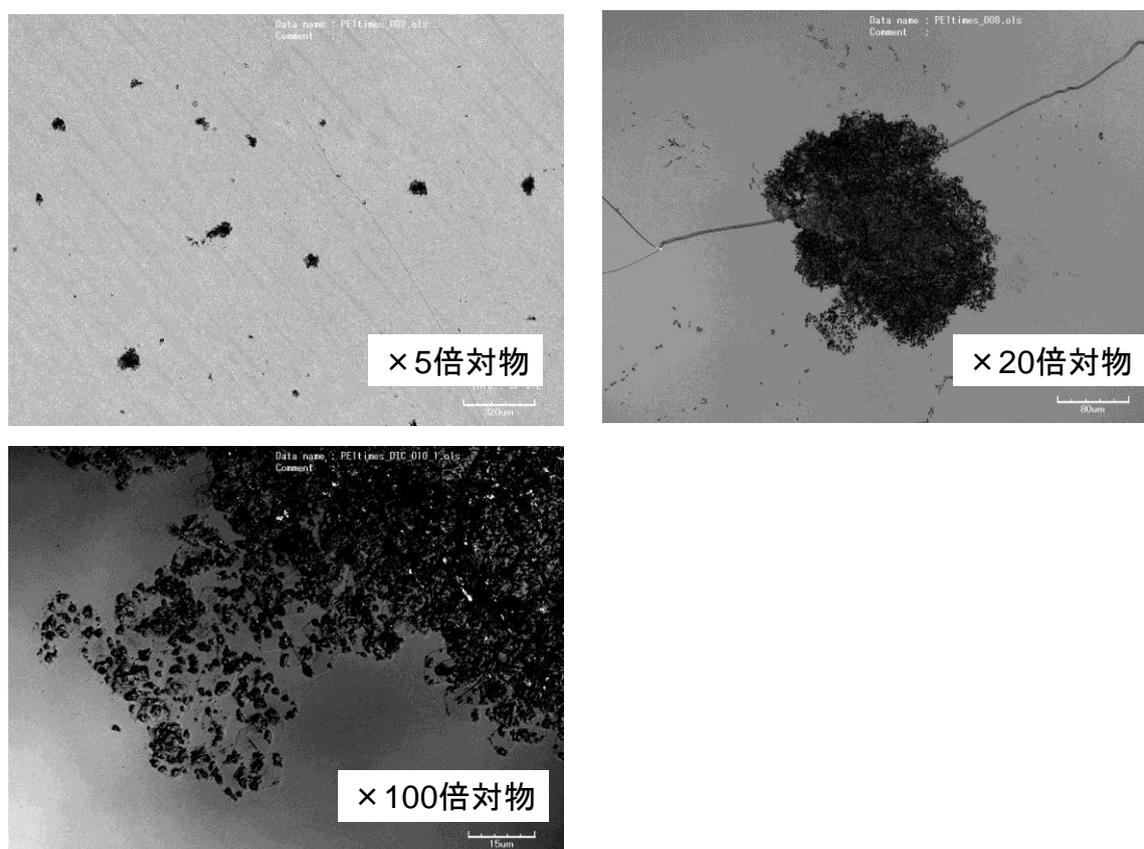


図4. 11 マイカ基板に[10 μ L 滴下→乾燥]×1回

(3)マイカ基板に[10 μ L 滴下→乾燥]×1回 →窒素ガス吹きつけ乾燥

次に、滴下してすぐに吹き飛ばす操作で覆っているものの析出を阻止できないかを試した。

図4. 12に、LSM 観察像および大気中 AM-AFM 観察像を示す。結果は変わらず、表面のかなりの部分が菱形ではないもので覆われている。周縁部には菱形結晶が存在する。

マイカ基板 : キシレン溶液 10 μ l 滴下 → ブロー乾燥 1 回

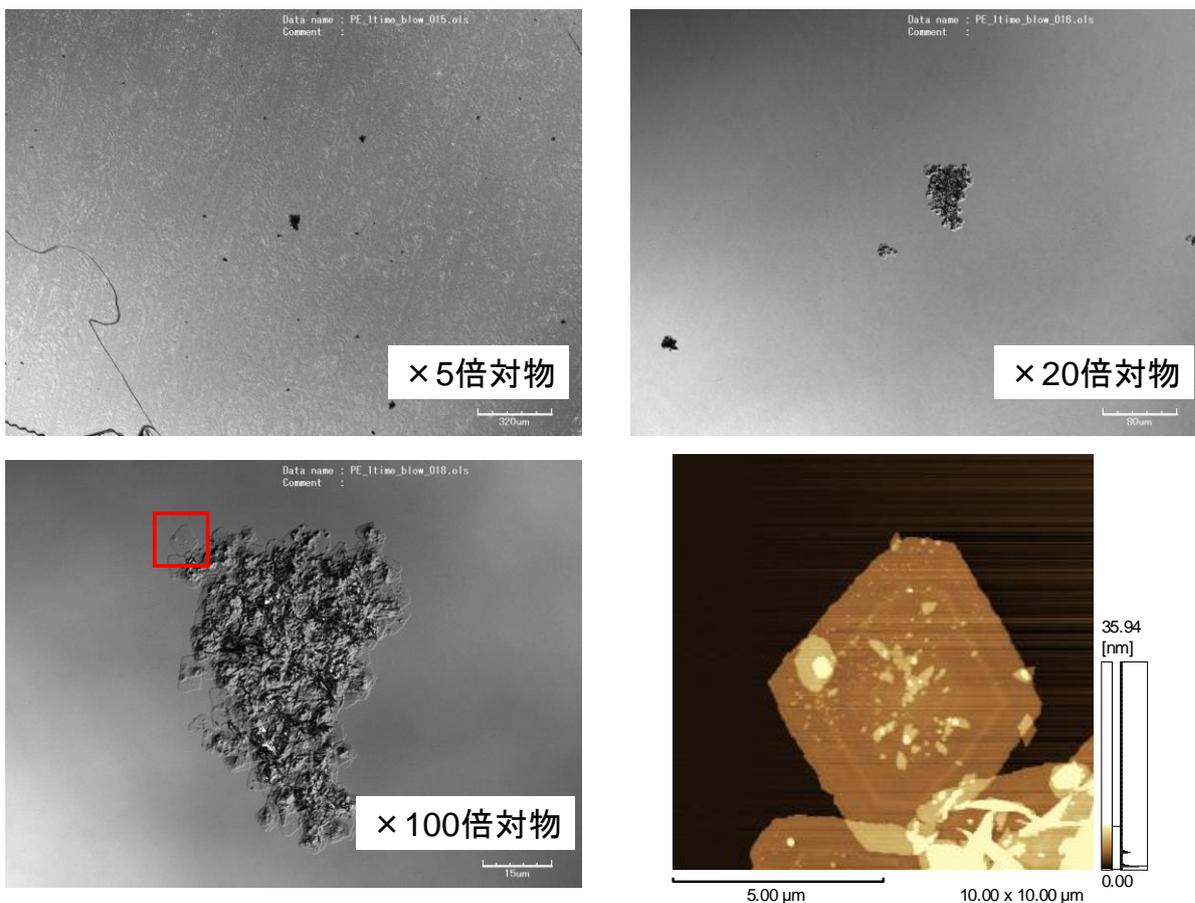


図4. 12 マイカ基板に[10 μ L 滴下→乾燥]×1回 →窒素ガス吹きつけ乾燥

(4)超音波振動を加えてからマイカ基板に 10 μ L 滴下→乾燥

それでは、溶液に超音波振動を加えてから滴下→乾燥することで、凝集が解けないかを試した。図4. 13～図4. 15に、LSM 観察像および大気中 AM-AFM 観察像を示す。結果は変わらなかった。さらに、超音波振動を長時間かけると菱形結晶の部分が壊れたように観察された。

マイカ基板 :キシレン溶液 超音波Low 5 min → 10 μ l 滴下 → 自然乾燥 1回

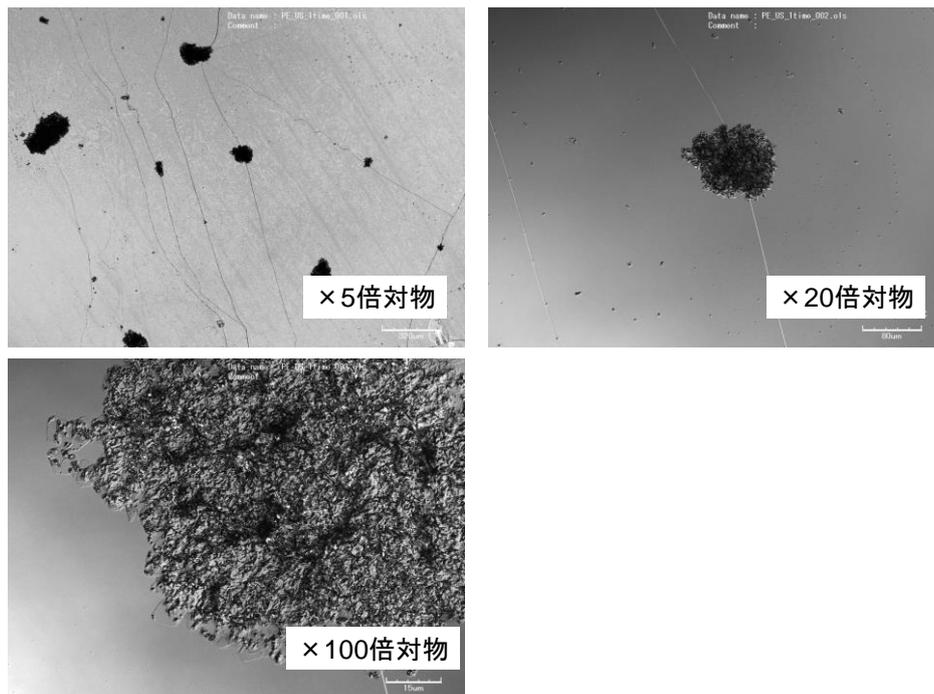


図4. 13 超音波振動(Low,5分)を加えてからマイカ基板に10 μ L 滴下→乾燥

マイカ基板 :キシレン溶液 超音波High 10 min → 10 μ l 滴下 → 自然乾燥 1回

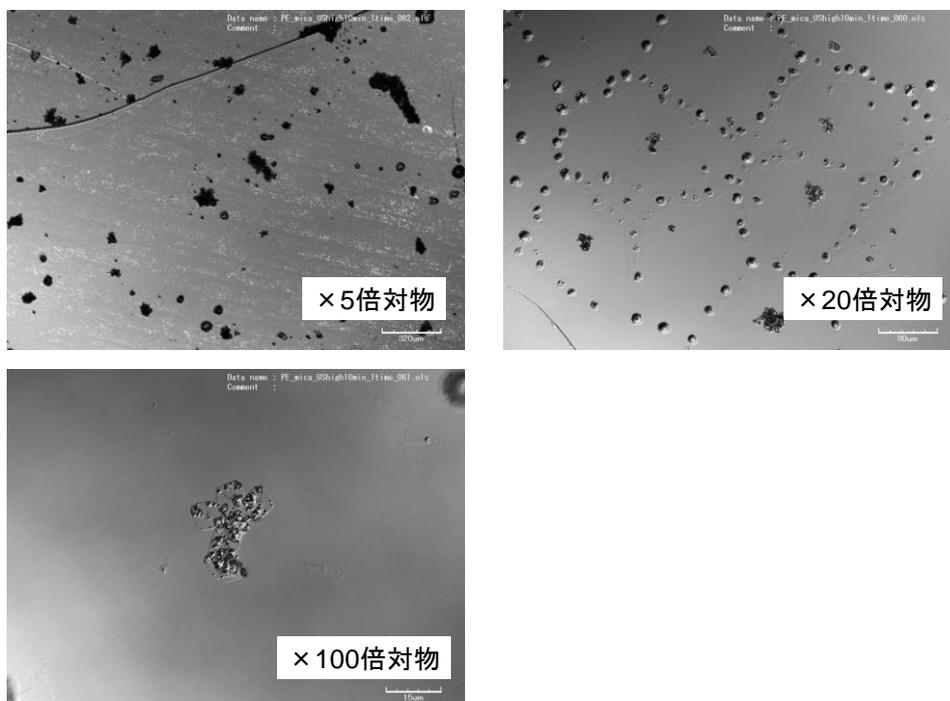


図4. 14 超音波振動(High,10分)を加えてからマイカ基板に10 μ L 滴下→乾燥

マイカ基板 :キシレン溶液 超音波High 2時間 → 10 μ l 滴下 → 自然乾燥 1回

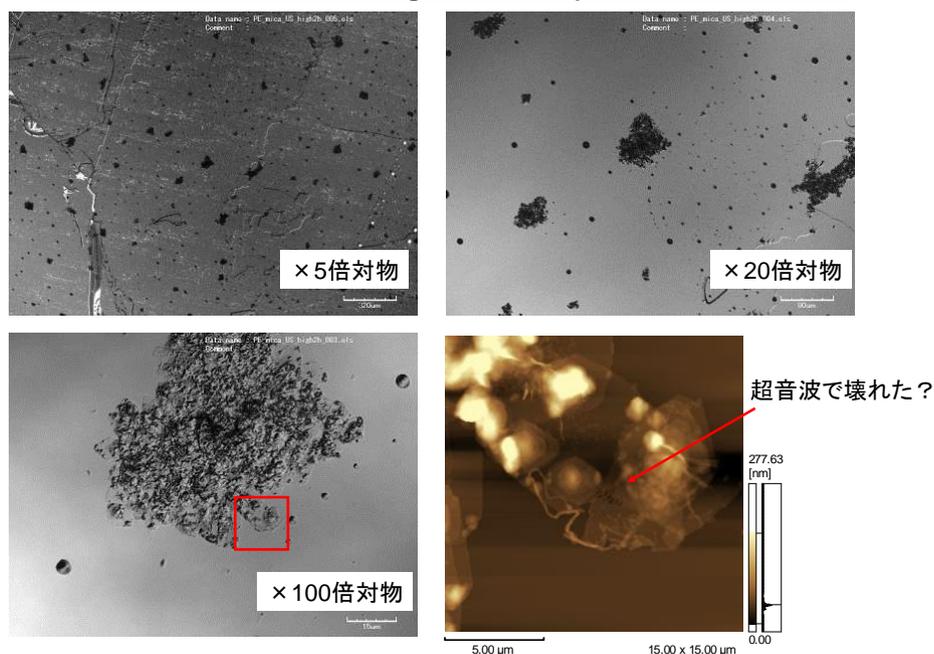


図4. 15 超音波振動(High,2 時間)を加えてからマイカ基板に 10 μ L 滴下→乾燥

(5) 基板を HOPG に変更

基板を HOPG に変更して、滴下→乾燥→観察を行った。

図4. 16、図4. 17に、LSM 観察像および大気中 AM-AFM 観察像を示す。結果は、マイカ基板と同様に菱形結晶はあるが、菱形以外のものに覆われている状況は変わらない。

HOPG基板 :キシレン溶液 5 μ l 滴下 → ブロー乾燥 1回

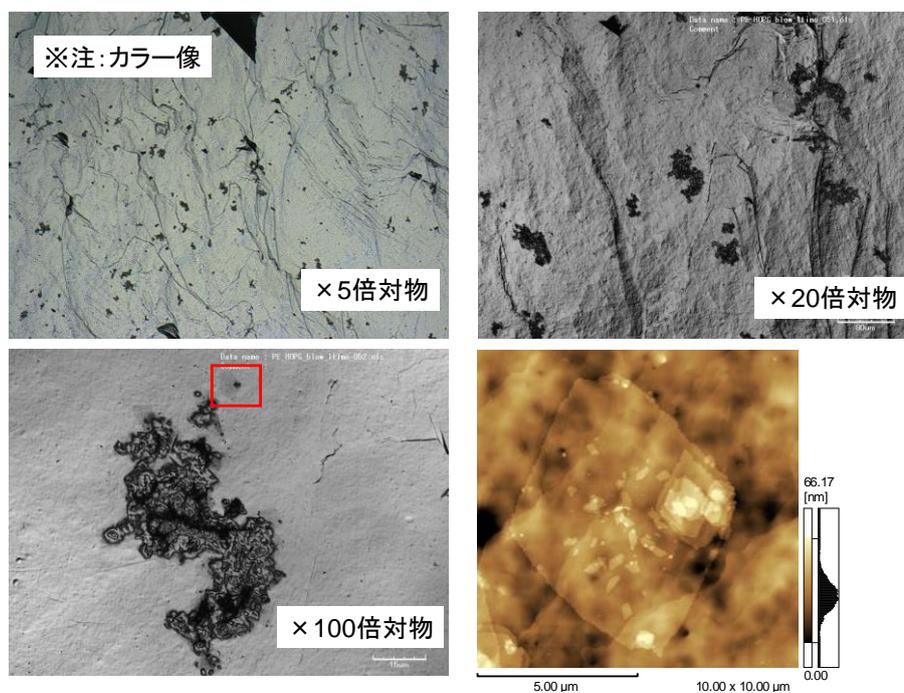


図4. 16 HOPG 基板に[5 μ L 滴下→乾燥] × 1回 →窒素ガス吹きつけ乾燥

HOPG基板 :キシレン溶液 超音波Low 5 min → 5 μ l 滴下 → 自然乾燥 1回

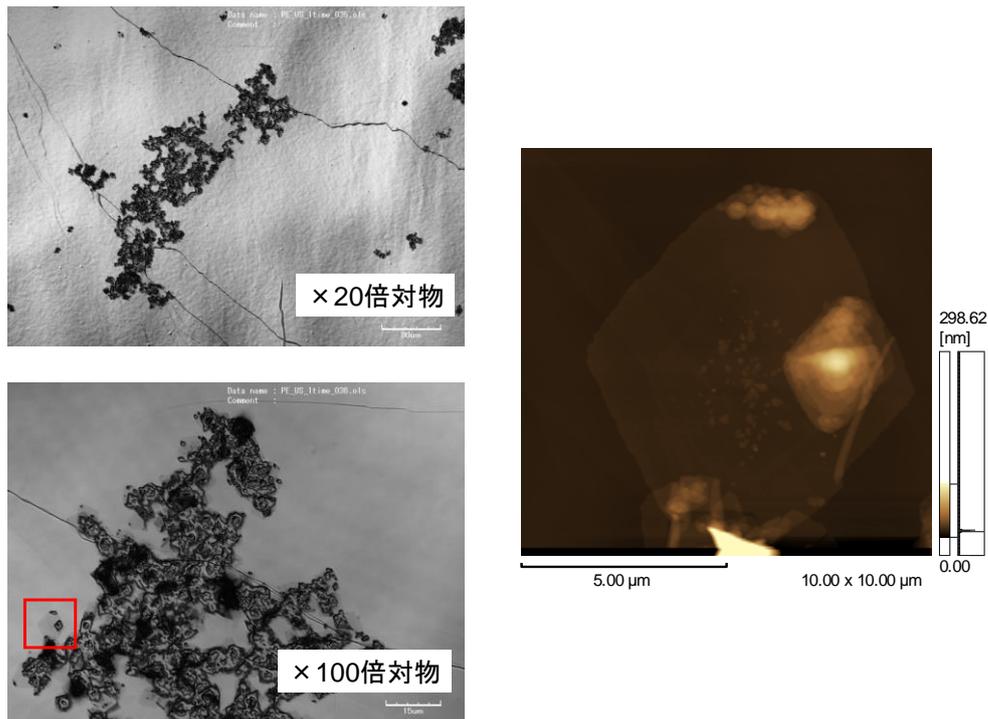


図4. 17 超音波後、HOPG 基板に[5 μ L 滴下→乾燥] × 1回

4. 3. 4 結論

等温結晶化法により、単結晶 PE 試料が生成できた。しかし、基板に滴下、乾燥させた試料は、多くの場所で結晶が覆われたようになっており、周縁部で僅かに結晶が見られる状況であった。覆っているものは、溶液滴下量の減少、滴下時の吹き飛ばし、超音波、基板の変更、ではなくならなかった。

本節のデータは最初に作成した1回目の試料を例としたが、他の作成回の試料についても、表4. 2に結果をまとめる。本表は、表4. 1に結果の欄を付記したものである。結果欄の記号は、◎は整った形の菱形結晶のみを多数確認、○は整った形の菱形結晶が多数あるが不揮発性不純物も残った、△は結晶はあるが不純物に覆われている、×は結晶が見られなかったことを表している。

表4. 2 PE 単結晶作成実験の結果まとめ

	PE製品No.	重量平均分子量 Mw	数平均分子量 Mn	分散比 Mw/Mn	等温結晶化 保持時間	結果
1回目	#41	125,000	-	-	5時間	△
2回目	#562	17,200	15,400	1.12	42時間	×
3回目	#727	560	515	1.09	138時間	○
4回目	#727	560	515	1.09	19時間	◎

結果欄の記号は以下の通り

整った形の菱形結晶のみを多数確認:◎

整った形の菱形結晶と不揮発性液滴:○

結晶はあるが不純物に覆われている:△

菱形結晶が見られず:×

4. 4 液中観察のための予備実験

4. 4. 1 目的

ナノサーチ顕微鏡による観察は大気中で行ったが、基板に固定された PE 試料が、溶液中でも流れたり浮いたりせずに存在するかどうかを確認する必要がある。また、前節の観察により、PE 菱形単結晶が露出している存在箇所がかなり限られており、このままでは観察視野が探しにくいことがわかった。一方、液中観察のできる、FM-AFMを含むSPM単能機の問題点として、補助手段の付属光学顕微鏡が長焦点になってしまうため性能が十分でなく、菱形結晶を直接観察して位置決めするほど視認性がよくないことがある。

そこで、本試料を溶液中で AFM 観察するための予備実験として、SPM 単能機(FM-AFM および AM-AFM)で PE 菱形結晶が観察できるかどうかを予め確認し、観察手順を確立することを目的とする。

4. 4. 2 実験方法

試料が溶液中でも動かないかどうかは、基板上の PE 結晶およびそれを覆っている塊に対して少量の水を垂らして流し、同じ場所を光学顕微鏡観察することで確認する。

次に、以下の手順で SPM 単能機により、目的とする菱形結晶の観察を試行する。

- (1)レーザー顕微鏡であらかじめ菱形結晶の存在場所を確定し、周辺を観察する。
- (2)周辺観察の結果を参照しながら、SPM 単能機での位置決め→AFM 観察を行う。

SPM 単能機は、島津製作所製 SPM-9600 を使用した。

4. 4. 3 結果および考察

図4. 18(左)に、SPM 単能機の付属光学顕微鏡で観察したマイカ基板上的PE 結晶およびそれを覆っている塊試料の様子を示す。この基板に対して、純水を 100 μ L たらして、傾けて流した後に、再度付属光学顕微鏡で観察したものが、図4. 18(右)である。同様の実験を HOPG 基板上的の試料で行った結果が、図4. 19である。

試料:マイカ基板に[10 μ L滴下→乾燥]×1回

光顕観察 視野: 2.0×2.7mm
大気中観察

純水を100 μ Lたらして、傾けて流した後に、再度、左の像と同じ視野を大気中観察



これらの黒いものが、PE単結晶とそれらを覆っている塊

塊が無くなってしまった

図4. 18 マイカ基板上的の試料 水を流す前(左)と後(右)

試料:HOPG基板に[5 μ L滴下→乾燥]×1回

光顕観察 視野: 2.0×2.7mm
大気中観察

純水を100 μ Lたらして、傾けて流した後に、再度、左の像と同じ視野を大気中観察



HOPGを劈開した時にできたバリ

これらの黒いものが試料

同じ場所に残っている。

図4. 19 HOPG 基板上的の試料 水を流す前(左)と後(右)

結果は、マイカ基板上の試料は流れてしまい、HOPG 基板上的の試料は残った。液中観察をするためには、基板は HOPG のほうが試料の付着が良く適切であると考えられる。

次に、図4. 20に示すように、LSM により狙いの PE 菱形結晶を特定し、周辺の景色を手がかりとする“地図”とした。そして、試料をそのまま SPM 単能機に移して、狙う結晶の部分付属光学顕微鏡で観察したものが図4. 21である。狙う場所は塊の右上であるから、分解能は劣るものの、おおよその位置にカンチレバーの先端が来るように、試料との位置関係を動かすことができた。

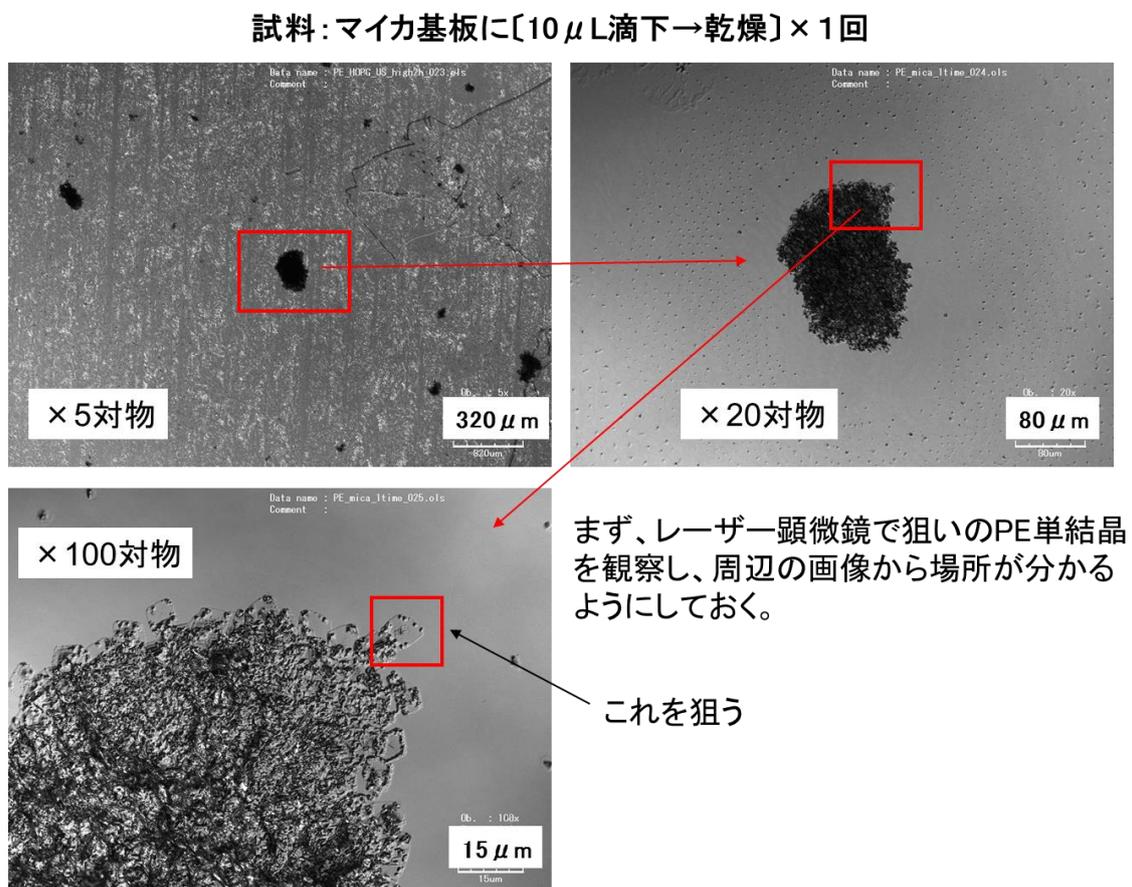


図4. 20 LSM によって特定した、“狙い”の菱形結晶

LSM像の×5対物、×20対物と同じ場所

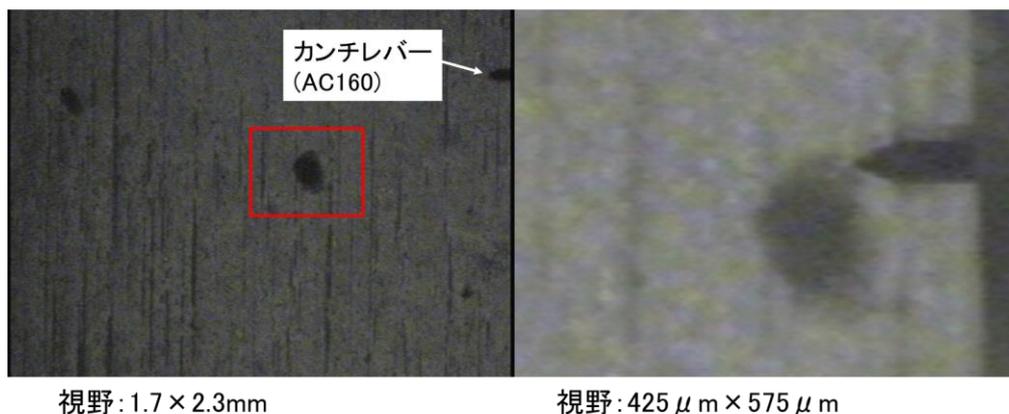


図4. 21 SPM 付属光学顕微鏡で見た“狙い”の結晶周辺

そして、いよいよ SPM 単能機でカンチレバーをアプローチ→走査し、取得した AFM 像が、図4. 22である。“狙い”の場所よりもやや左にカンチレバーが降りたことがわかる。そこで、視野を AFM の機能であるオフセット移動で少し右にずらすことによって、当初目的の狙いの菱形結晶を AFM 観察することに成功した。

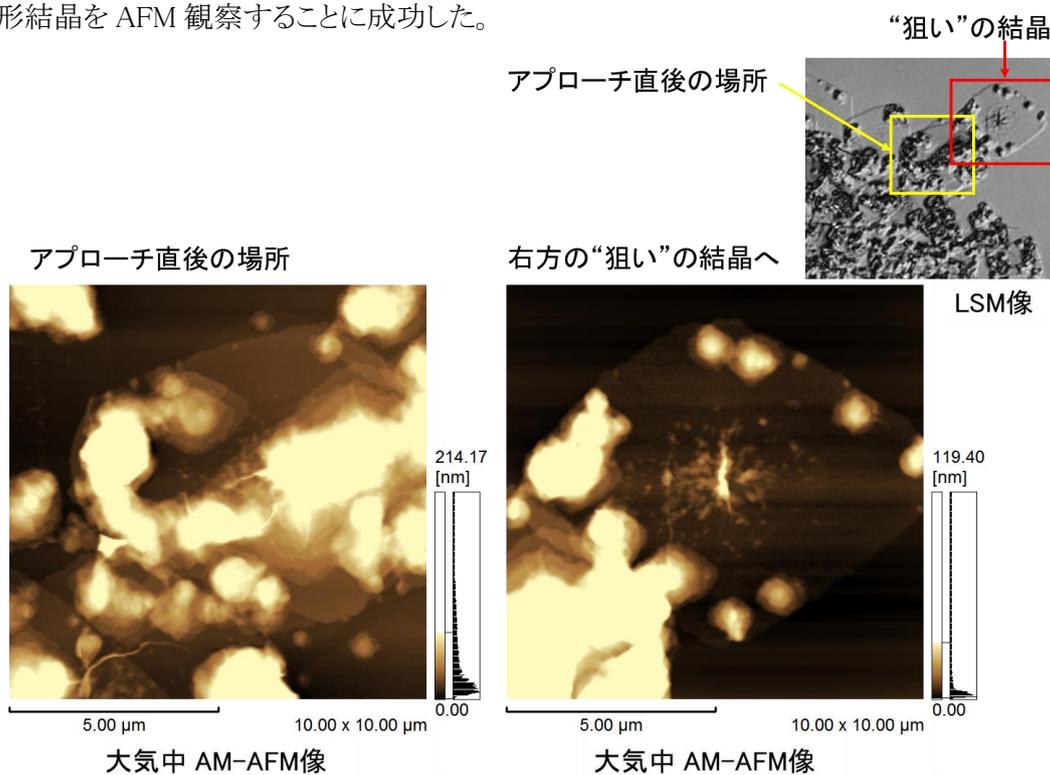


図4. 22 SPM 単能機で観察した“狙い”の菱形結晶

さらに、HOPG 基板を用いて同様の操作を行い、狙った場所の液中 AFM 観察にも成功した。図4. 23に、SPM 単能機で観察した HOPG 基板上的菱形結晶の水中 AFM 観察例を示す。

今回使った SPM 付属光学顕微鏡は倍率 40 倍のもっとも簡単なものであるが、それでも位置決めで使用できたことから、予め“地図”を作るこの観察手順は有効であることがわかる。しかしかなり時間がかかるのが欠点であり、また、FM-AFM での高分解能観察では、AFM で用いるスキヤナの走査範囲がより小さいものとなるため、その点では厳しくなることも予想される。

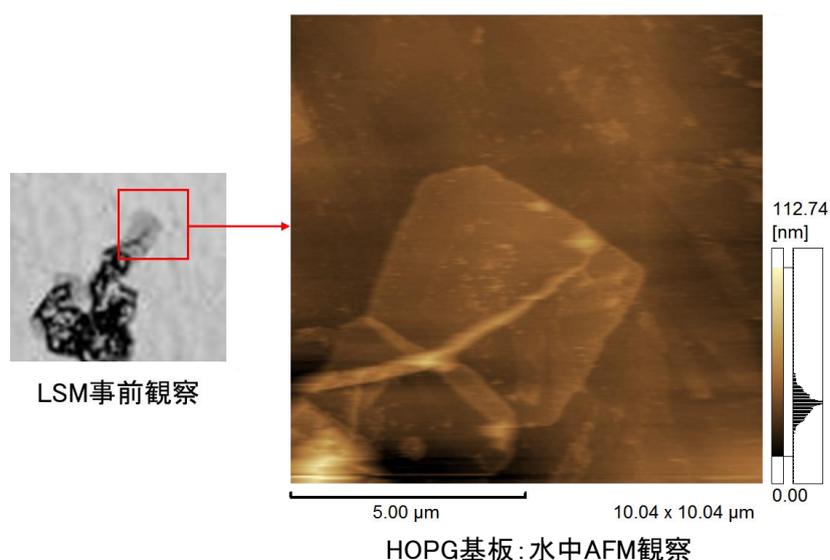


図4. 23 SPM 単能機で観察した菱形結晶の水中観察

4. 4. 4 結論

液中観察のための予備実験を行った。

滴下乾燥して基板に固定された PE 試料は、水で流すことによりマイカ基板の場合は流れてしまい、HOPG 基板の場合は残った。液中観察には HOPG 基板が適していることがわかった。

観察する箇所が限られている試料の場合、予め LSM で広域観察を行い、その“地図”から位置決めすることで、光学顕微鏡の性能が十分でなくても場所を探して観察することができた。この手順は液中 AFM 観察でも可能であった。しかし、できれば、どこを観察しても意味のある試料作成を目指すほうが効率は良い。

4. 5 単分散 PE 材料を用いた単結晶作成と液中 AFM 観察

4. 5. 1 目的

本節では、単分散 PE 材料から作成した試料を用いて、FM-AFM による液中高分解能観察を行うとともに、AM-AFM による観察と比較する。

等温結晶化法による PE 単結晶の作成において、1回目に使用した No.#41 の素材は重量平均分子量が約 125,000 というのみで分散比は規定されていないロットであった。このため、広い範囲の分子量が分布している材料であったと思われる。

等温結晶化の過程に対しても、FM-AFM での高分解能観察に対しても、分子量が揃っているほうが好都合であるため、新たに、分子量分布が狭い ($M_w/M_n < 1.1$) 単分散の PE 材料を入手し、等温結晶化による単結晶作成を行った。表4. 2(以下に再掲)の2回目～4回目がそれにあたる。

表4. 2 PE 単結晶作成実験の結果(再掲)

	PE製品No.	重量平均分子量 Mw	数平均分子量 Mn	分散比 Mw/Mn	等温結晶化 保持時間	結果
1回目	#41	125,000	-	-	5時間	△
2回目	#562	17,200	15,400	1.12	42時間	×
3回目	#727	560	515	1.09	138時間	○
4回目	#727	560	515	1.09	19時間	◎

結果欄の記号は以下の通り

整った形の菱形結晶のみを多数確認:◎

整った形の菱形結晶と不揮発性液滴:○

結晶はあるが不純物に覆われている:△

菱形結晶が見られず:×

4. 5. 2 実験方法

表4. 2に示すPE単結晶作成試料のうち、2回目はPE結晶が見られなかったため、3回目と4回目の試料を使用した。これまでと同様に、マイカや HOPG 基板に滴下→乾燥の後、LSM/SPM で菱形結晶の様子を確認した。今回、新たにカバーガラスも基板として用いた。

液中 AFM 観察では、1mol/L KCl 溶液を使用した。FM-AFM 装置はインキュベーター内に設置して温度を 20°C に設定した。カンチレバーは、AC160(オリンパス製:バネ定数26N/m)を用いた。

比較のために、4回目の試料を AM-AFM(島津製作所製 SPM-9600)でも観察した。観察

条件は揃えて撮像した。ただしカンチレバーは AC240(オリンパス製:バネ定数 2N/m)を用いた。また、FM-AFM 装置を AM モードに変更しての撮像比較も行った。

4. 5. 3 結果および考察

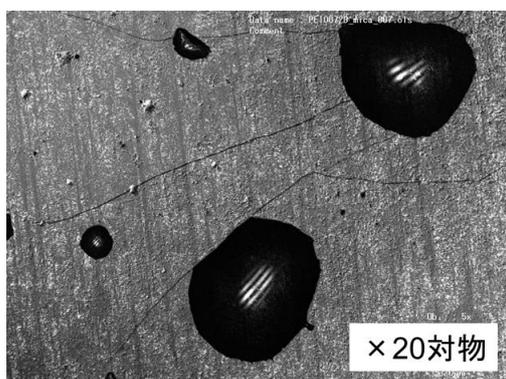
3回目の試料は、138 時間の等温保持の後、溶液が黄色く変色した。また、キシレンが蒸発したのちに不揮発性の液滴が基板に残った。これらの様子を、図4. 24、図4. 25に示す。

PE とキシレンが黄色くなる(可視光を吸収する)はずはないので、液滴が黄色い化合物(部分的に酸化された PE?)であると考えられる。等温結晶化は長すぎてもいけないことがわかった。ただし、単結晶は1回目試料同等に生成しているため、不揮発性の液滴の部分为了避免して顕微鏡観察を行った。

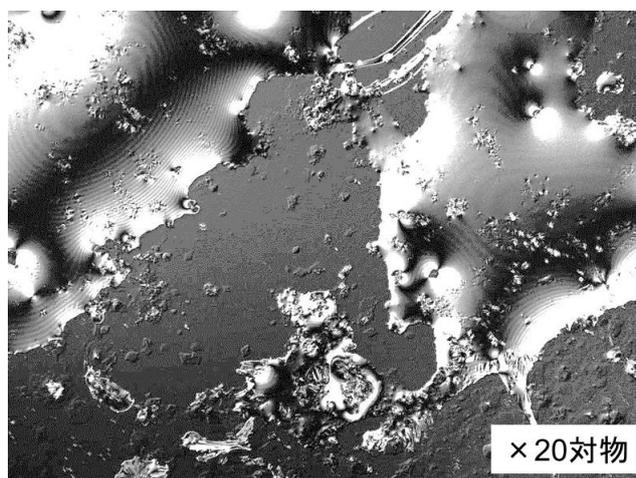
等温結晶化の保持時間を 19 時間に短縮した4回目の試料は、溶液が変色することなく、良好な PE 単結晶が確認できた。



図4. 24 等温保持後の3回目試料と4回目試料
3回目試料は変色した(右のフラスコ)



目視で見える不揮発性の液滴が残る。



不揮発の液滴をキムワイプで吸い取った跡
⇒液滴を除くと菱形が見える。

図4. 25 3回目試料のキシレン蒸発後に残る不揮発性の液滴

まず、等温結晶化での単結晶 PE のでき具合の確認のために、4. 3節で述べた方法によって、大気中 LSM/SPM 観察を行った。

図4. 26は3回目試料の LSM 観察結果で、菱形結晶が多く生成しており、不純物も少なく良好な結晶化ができたことを示している。図4. 27は同試料の AM-AFM 形状観察と断面解析である。ピラミッド状の菱形結晶が観察され、そのステップは5~9nmと計測された。

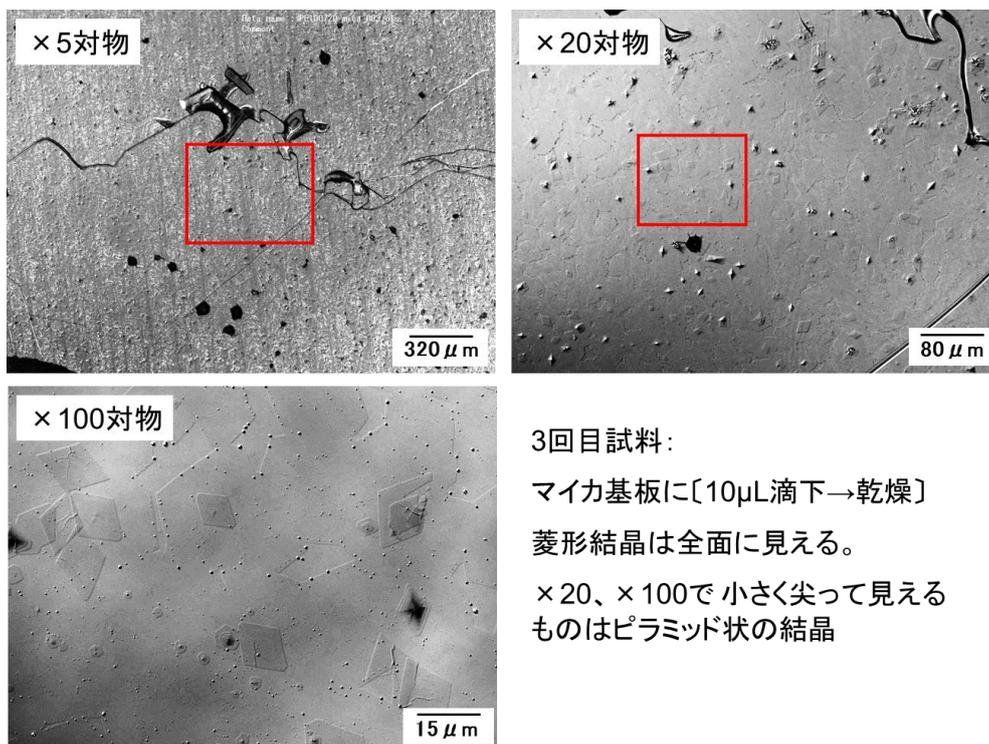


図4. 26 単分散 PE 等温結晶化 138 時間(3 回目試料)LSM 観察

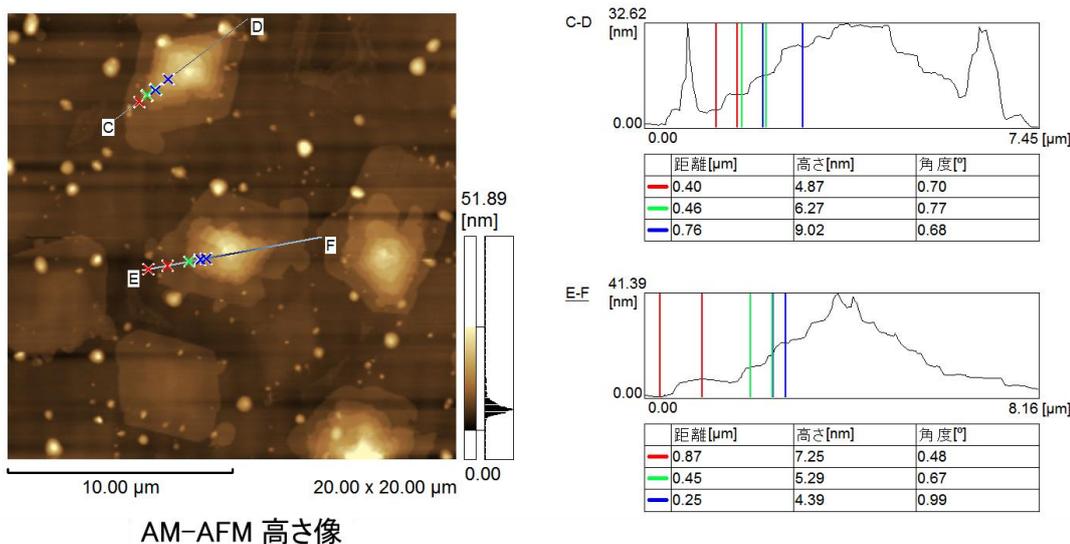


図4. 27 単分散 PE 等温結晶化 138 時間(3 回目試料)AFM 観察

図4. 28は、基板をカバーガラスに変更して同様の方法で滴下→乾燥して観察した LSM 像である。ガラス基板を試したのは、不揮発性の液体が減少することを期待してであるが、結果は変わらず、液滴のない場所を観察した。図中の赤色□の場所を AM-AFM 観察した高さ像と断面解析を図4. 29に示す。見事に同じ場所が LSM と AFM で見えていることがわかる。

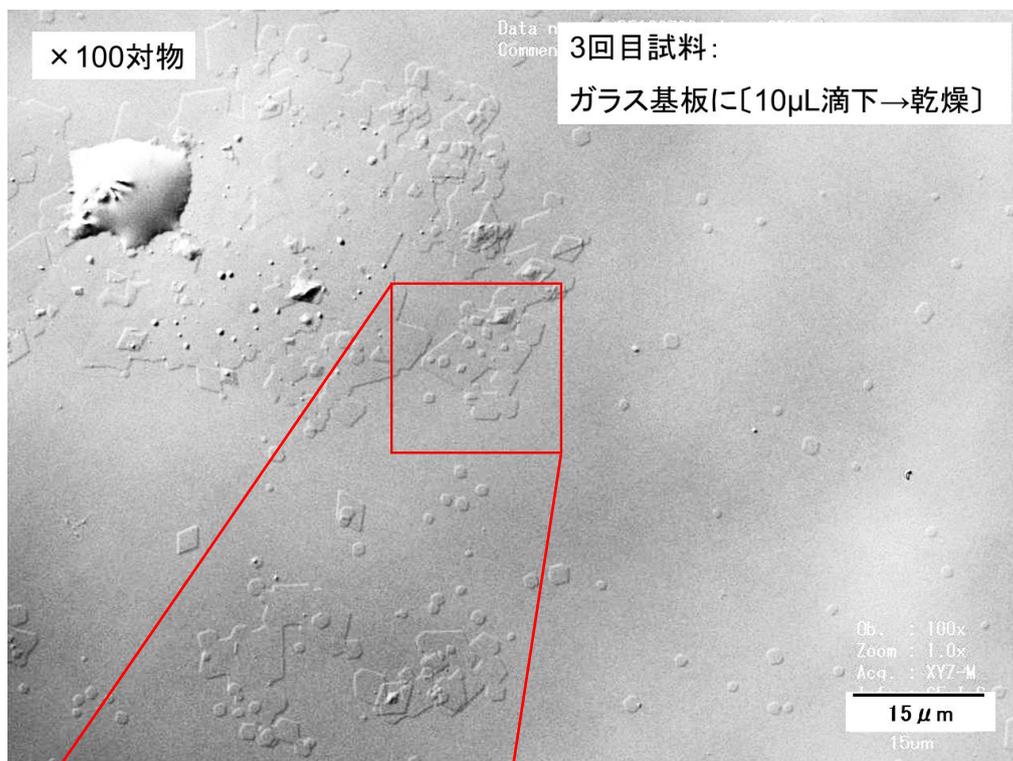


図4. 28 単分散 PE 等温結晶化 138 時間(3 回目試料)LSM 観察

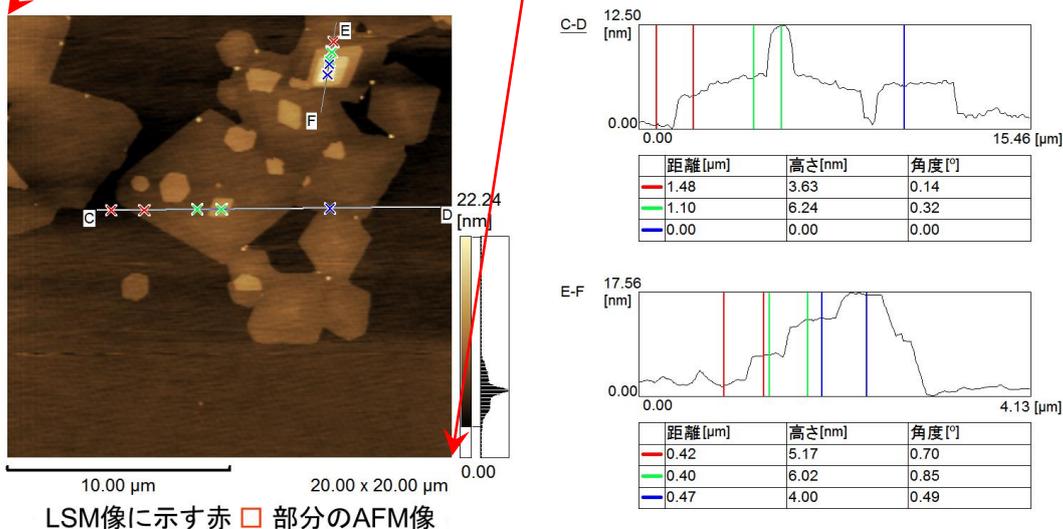
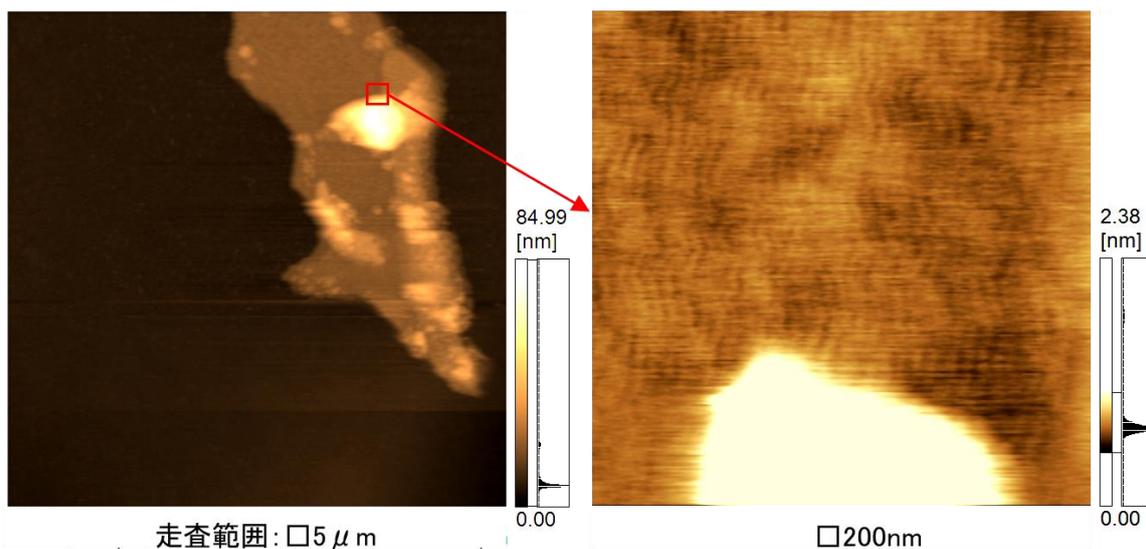


図4. 29 単分散 PE 等温結晶化 138 時間(3 回目試料)AFM 観察

3回目試料は菱形結晶が多いため、位置決めが十分できなくても結晶の場所を走査できる可能性が高い。そこで本試料を用いて、FM-AFM による液中観察を試みた。結果を図4. 30に示す。左図の結晶上の平らな部分を右図のように 200nm 視野に拡大でき、幅数 nm の微細構造の観察に成功した。断面形状を図4. 31に示す。高さサブ nm の構造が鮮明に見える。

しかし、この観察は再現性が悪かった。実験では、適当な結晶を探しさらにその上の平坦な場所を走査するまでに、探針を痛めたり試料が動いたりということが起こる。FM-AFM の性能を再現性良く発揮させるためには、一様な構造でかつ平坦な試料作成が必要である。

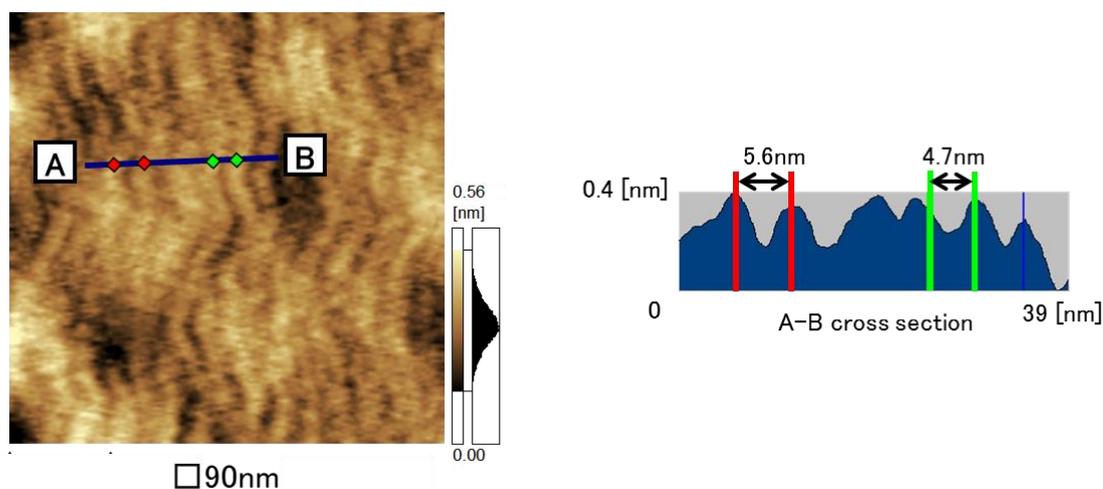


走査範囲: □5 μm

□200nm

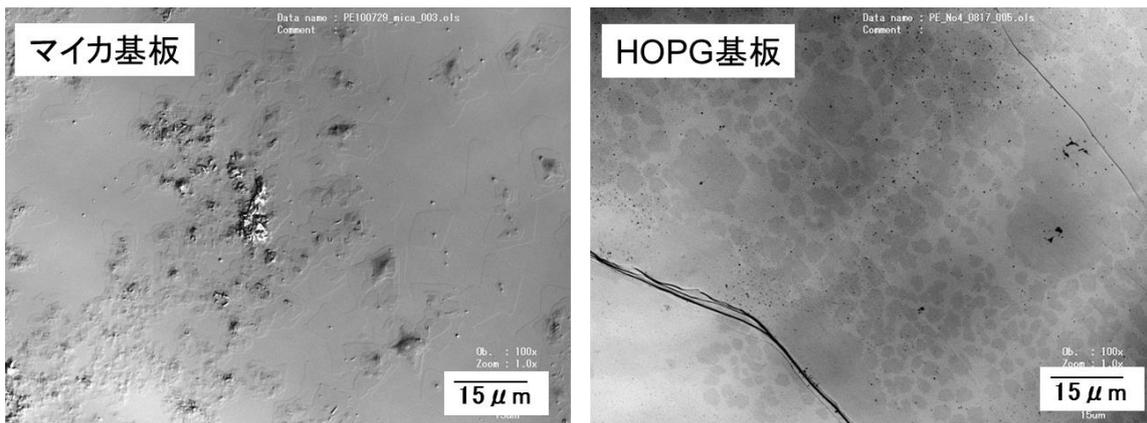
3回目試料: ガラス基板に[10 μL滴下→乾燥] 1mol/L KCl溶液中

図4. 30 単分散 PE 等温結晶化 138 時間(3回目試料)液中 FM-AFM 観察



□90nm

図4. 31 同試料 液中 FM-AFM 高分解能像と断面解析



単分散PE (Mw560, Mw/Mn1.09) 等温結晶化 19時間

図4. 32 単分散 PE(4回目試料)LSM 観察

同様に、4回目作成の試料も、図4. 32に示す単結晶が確認された。

この試料を用いて、FM-AFM 高分解能観察を試みた。液中観察の際の基板には4. 4節の予備実験の結果から、液中でも結晶が流れずに安定していた HOPG 基板を使用した。

結果は、初めは驚くものであった。

図4. 33に、本試料の KCl 溶液中 FM-AFM 観察結果を示す。菱形または六角形の単結晶は観察されず約 6nm 間隔の丸太状の周期的な構造が観察された。視野を 500nm に広げても、全面に見える。また、KCl 溶液の代わりに純水でも同じ構造がよく再現する。本研究では以降、この構造を単に「丸太」と呼ぶこととする。

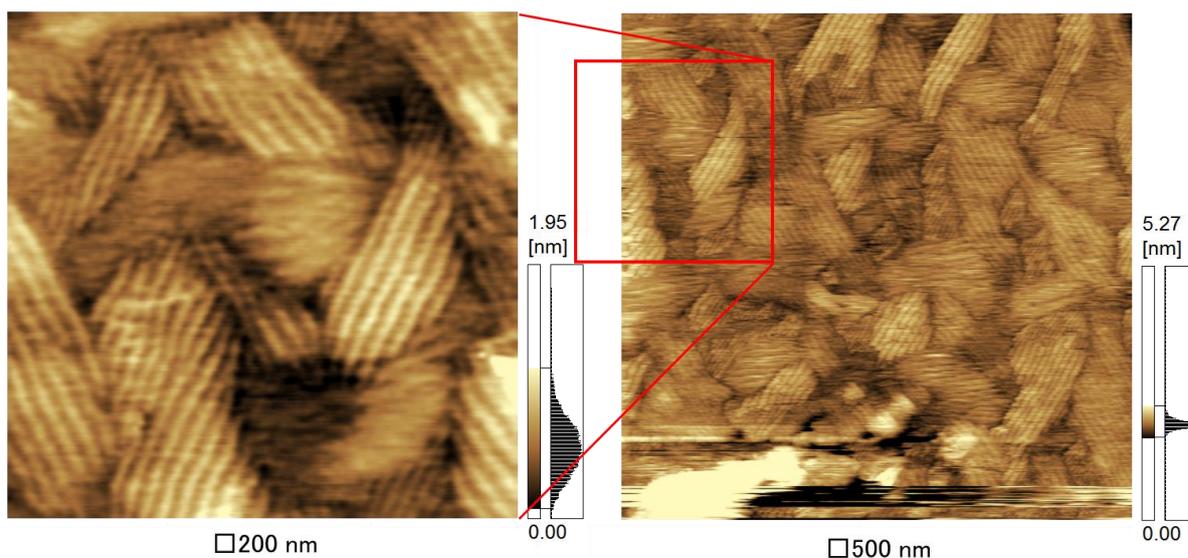


図4. 33 4回目試料 HOPG 基板に滴下→乾燥 KCl溶液中 FM-AFM 観察

図4. 34に、「丸太」のKCl溶液中 FM-AFM 拡大観察像と断面形状解析を示す。断面解析から「丸太」の周期間隔は 5.8nm と計測された。

一方、さらに広域観察も行った結果、「丸太」はかなり広い領域、また、高い被覆率で存在することも判明した。視野を広げた観察例を、図4. 35に示す。□2 μm の走査領域においても、全面で観察され、均質で平坦に「丸太」が存在している。

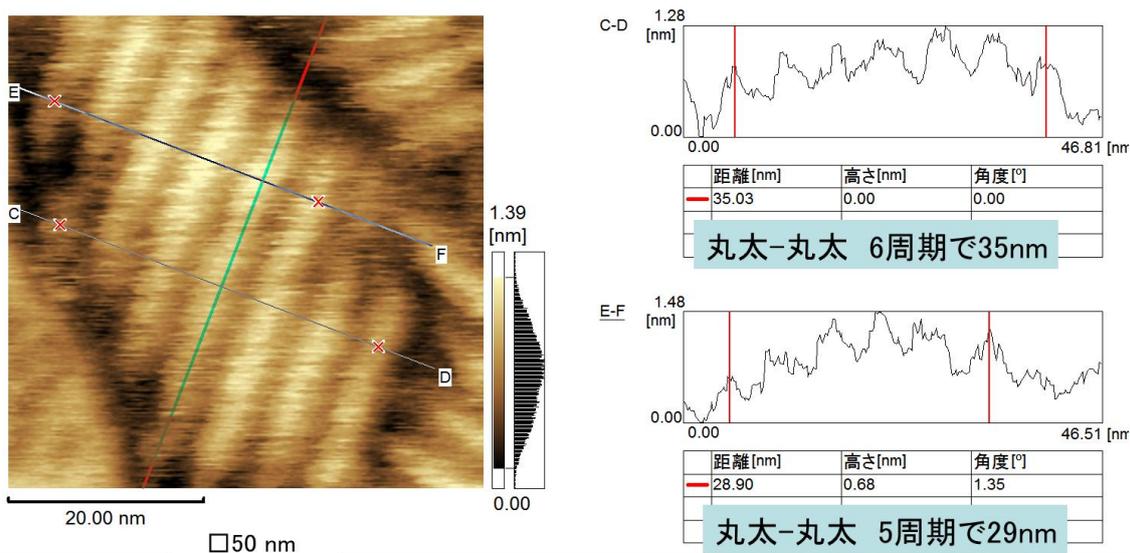


図4. 34 「丸太」の FM-AFM 拡大観察像と断面形状解析 KCl 溶液中

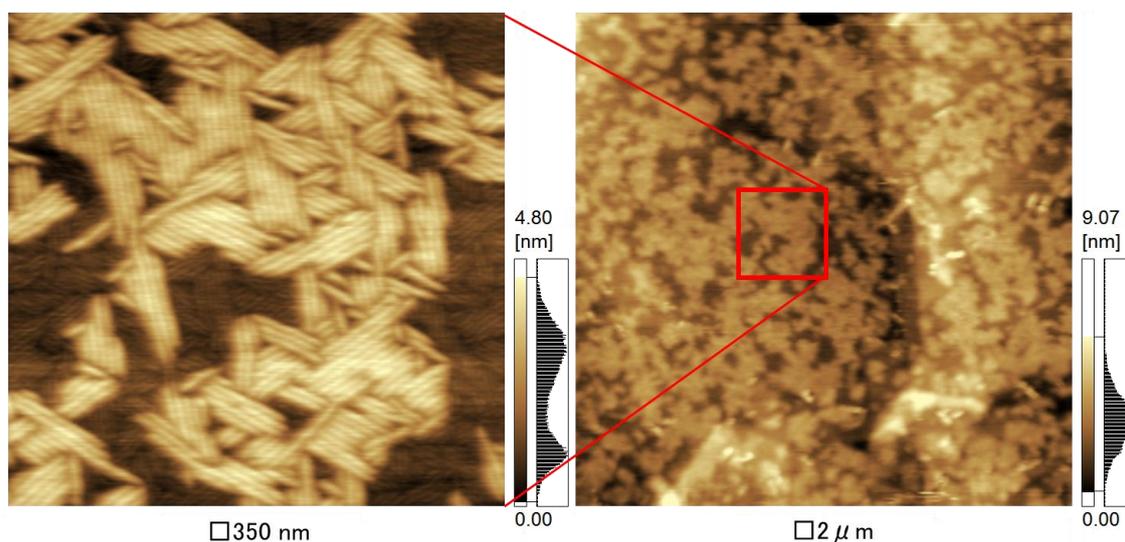


図4. 35 「丸太」の FM-AFM 広域観察像 純水中

次に、「丸太」の安定性を確認した。図4. 36は、□350nm の同一視野を連続走査した結果で、各像の左上の数値はそれぞれのデータ取得の時刻である。時刻の右の矢印は、Y 走査 (Slow Scan) の方向を示している。開始時刻(基板を AFM 装置にセットして、純水を注入した時刻)は 15:25 であった。各像は、2Hz/Line で 256Line で取得しているため、1枚あたり約2分の走査時間である。後半でノイズが目立つようになっていくのは探針の劣化と考えられる。

「丸太」は1時間以上にわたって、探針の寿命よりも長く安定であることがわかった。

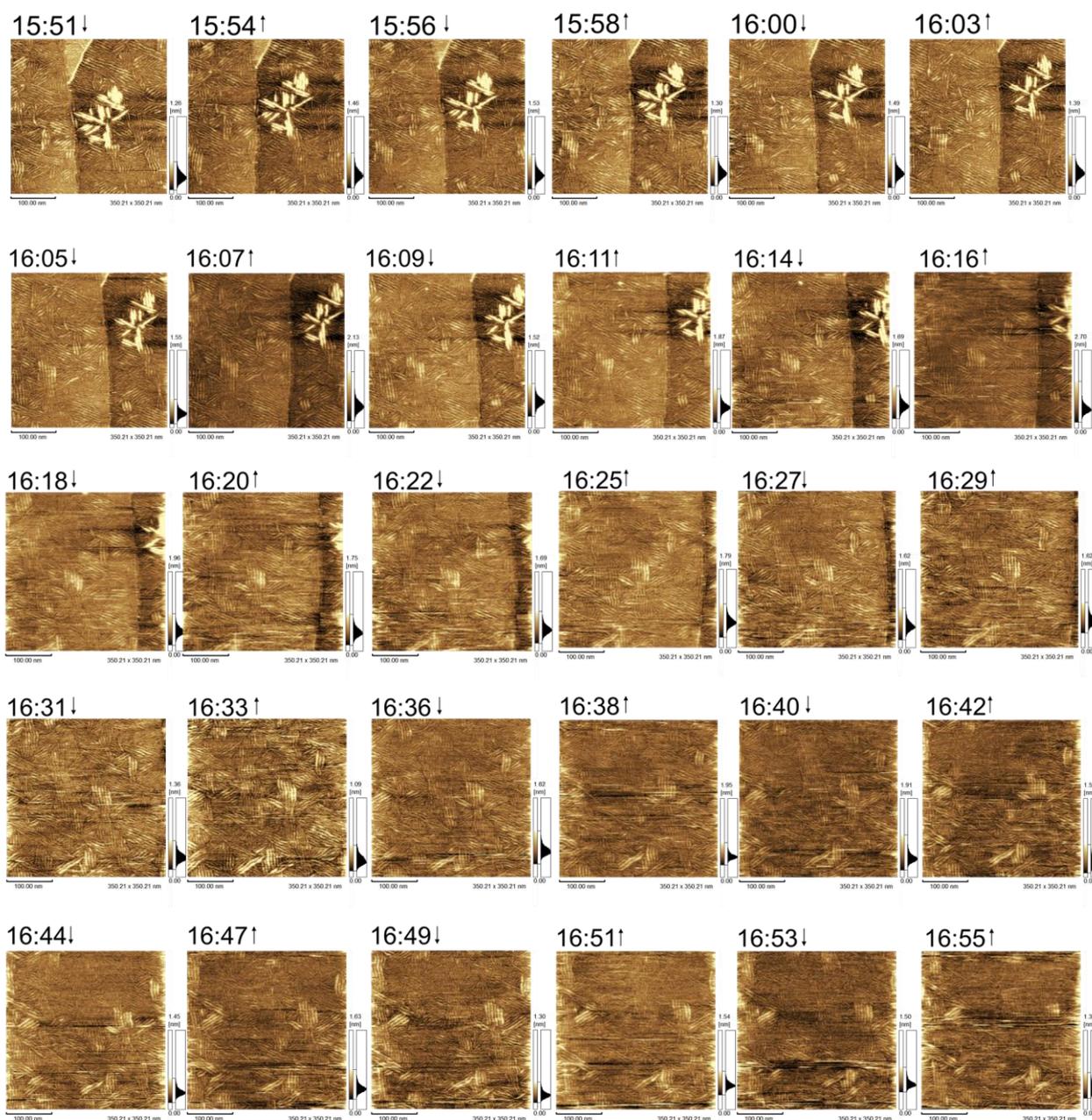


図4. 36 「丸太」の FM-AFM 連続観察 純水中

以上の一連の実験により、HOPG 基板上に整列する「丸太」構造は、 μm 以上の広い領域に高い被覆率で均質に存在し、1時間以上にわたって安定であることがわかった。また、「丸太」の間隔は 5.8nm と小さく、かつ、大きな構造や欠陥が見られず平坦であることも FM-AFM の性能を発揮するのに適当である。これまでの試料系に比べても装置検証にたいへん都合の良い試料であると考えられる。

ここで、丸太構造の由来を考察する。

純水および KCl 水溶液中で見られた「丸太」には、次の特徴がある。

- (1)「丸太」の軸は 120° ごとの三方位に揃っている
- (2)軸方向の長さは 50–150 nm である
- (3)軸と直行する方向の「丸太」-「丸太」間隔は 5.8nm である

120° ごとの軸配向は HOPG 格子への整合を意味していると考えられる。試料として用いた PE は平均分子量 560 なので $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ に相当し、高分子でもあるが、長鎖の *n*-アルカン分子と見することもできる。HOPG に物理吸着した *n*-アルカンとみたとて、C-C 結合距離を 0.154 nm とし、all trans 型のジグザグ構造をとった $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ を横たえると分子長は 4.7 nm になる。

O'Shea らにより、HOPG に吸着した *n*-アルキルアルコールが観察されており[8]、OH 基のペアリングによって生じた分子列が HOPG 基板に吸着することがわかっている。また、Herwig らにより、 $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ (分子量 450) を HOPG に吸着させたときに長さがおよそ 4 nm の分子列が STM で観察されている[9]。

長鎖の *n*-アルカンが HOPG の格子に沿って整列することは、Groszek らによりモデルによる理由付けがなされている[10]。図4. 37に、Groszek モデルを元にして描いたモデル図[11]を示す。4回目試料が $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ だとして C1 から C40 までの距離は 4.7 nm、分子-分子間に 0.5 nm 程度の空隙をあけて隣の分子列が並ぶので、繰り返し周期は 5.2 nm となる。

PE 材料の分子量分布の誤差を考えると、溶液の HOPG 基板への滴下→液中観察で得た「丸太」間隔 5.8nm は、基板に吸着した分子一個の長さが、「丸太」の幅方向の間隔に相当すると考えられる。つまり、「丸太」は PE 結晶の構造ではなく、キシレン溶液に溶存していた結晶になれなかった *n*-アルカンが、親和性の良い HOPG 基板に物理吸着した並びである。

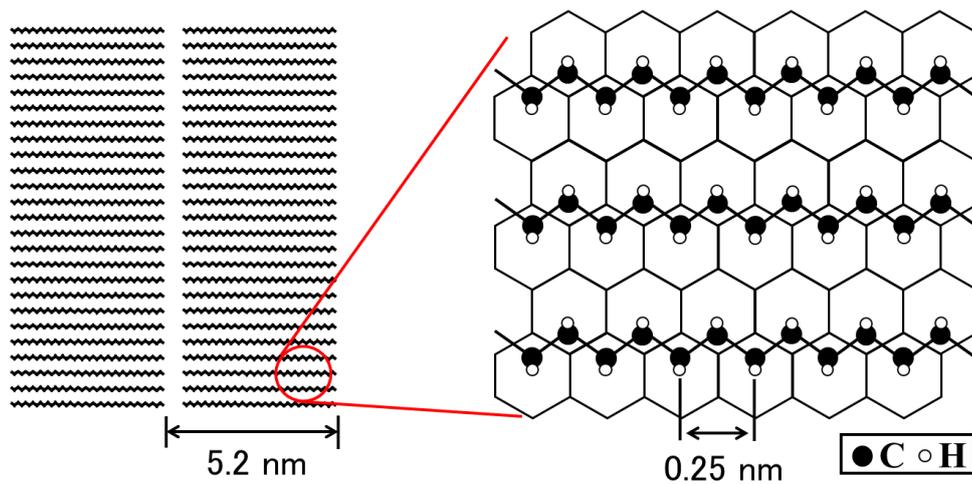


図4. 37 Groszek モデルに準じた $C_{40}H_{82}$ の配列モデル

4. 5. 4 AM-AFM による比較データおよび考察

「丸太」は安定しているので、装置間比較にも適当な試料である。そこで、AM-AFM で条件を揃えて液中 AFM 観察を行った。試料は、等温結晶化4回目試料で、HOPG 基板に滴下→乾燥する方法や条件は前節と同一である。

まず、市販の標準機である島津製作所製 SPM-9600 を使用して、AM-AFM 観察を行った。溶液は純水、カンチレバーは AC240 (オリンパス製:バネ定数2N/m)を用いた。

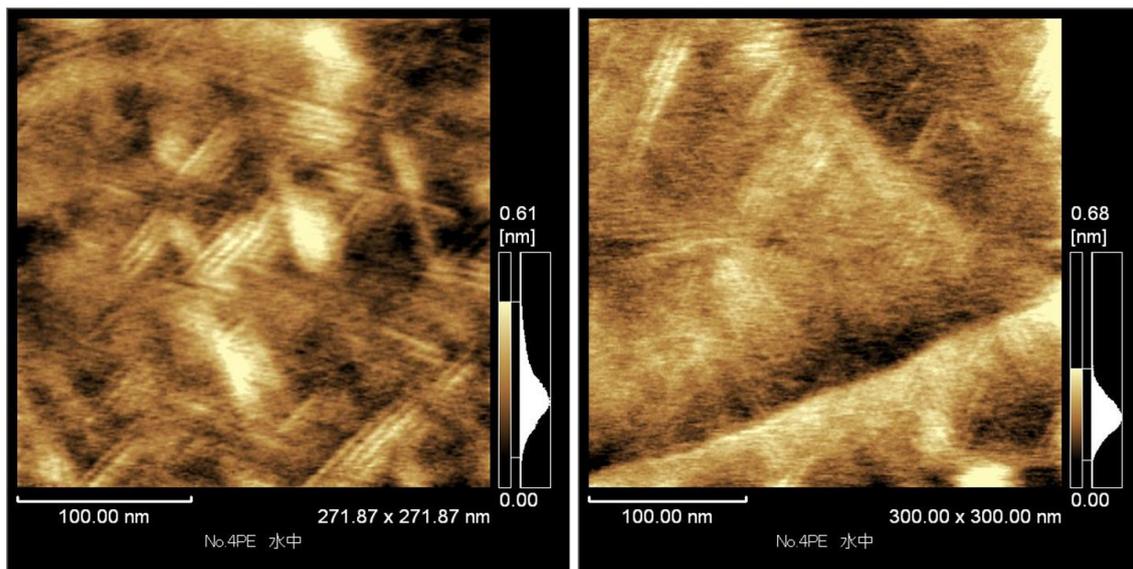


図4. 38 「丸太」の純水中 AM-AFM 観察(装置:SPM-9600)

図4. 38に、SPM-9600 による「丸太」の液中 AM-AFM 観察像 □約 300nm の2視野を示す。左右の2視野は場所が異なるだけで同一試料である。FM-AFM による同程度の視野である図4. 33、図4. 35あたりと比較すると、図4. 38は鮮明さに劣ることがわかる。

しかし一方、SPM-9600 は操作性が良いため、困難なく走査範囲を広げていくことが可能で、□300nm から順次走査範囲を広げて□26 μ m まで広域観察をした結果を、図4. 39に示す。

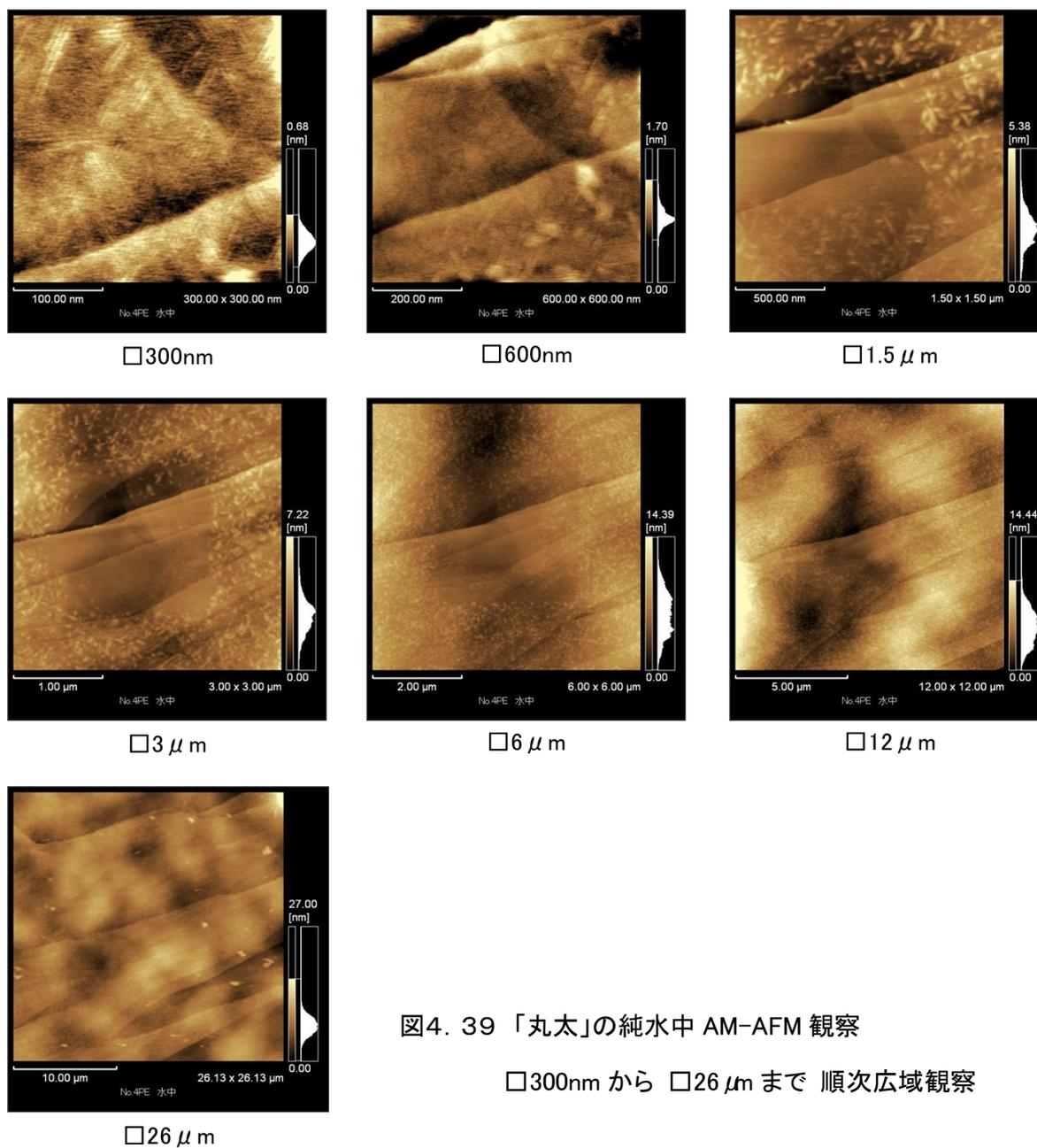


図4. 39 「丸太」の純水中 AM-AFM 観察

□300nm から □26 μ m まで 順次広域観察

図4. 39にて、広い領域で「丸太」を見ると、部分的に集積しあるいは重なっており、そのような箇所は低倍率観察では、“かたまり”として観察される。興味深いことに、この“かたまり”がAM-AFM の走査によって掃き除けられるように見えることがある。□1.5 μ mや□3 μ m の像において中央部、すなわち直前に走査していた領域に相当する正方形部分には“かたまり”が少なく観察される。AM-AFM では、探針は間歇的に試料に接触しながら走査するため、付着力の弱いものは動いたり剥がれたりすることが知られている。「丸太」の“かたまり”も、AM-AFM のカンチレバー振動の強さによってはこの現象が生じていると考えられる。

次に、FM-AFM の機構部をそのまま用いての AM-AFM による比較を行った。

FM-AFM の光てこ検出部は、SPM-9600 のそれに対して、2. 3. 5に述べたノイズ低減改良が実施されており、FM と AM の差だけではない違いが想定される。そこで、FM-AFM の本体装置を用いて、回路系をAM-AFM に構成し、AM-AFMとして動作させた。同じ本体装置(AFM ヘッド)を用いるため、試料とカンチレバーの位置を維持したまま、急いで回路を変更することによって、ほぼ同一箇所の観察がFMモードとAMモードで可能である。

図4. 40に、FM-AFM および同装置を用いたAMモードでの「丸太」観察結果を示す。先にFM-AFMで撮像し(上)、12分後にAMモードで撮像した(下)。FM-AFMとAMモードの画像において、青破線で囲んだ部分が同一箇所であることを示している。FM-AFM による像のほうがAMモードよりも鮮明である。

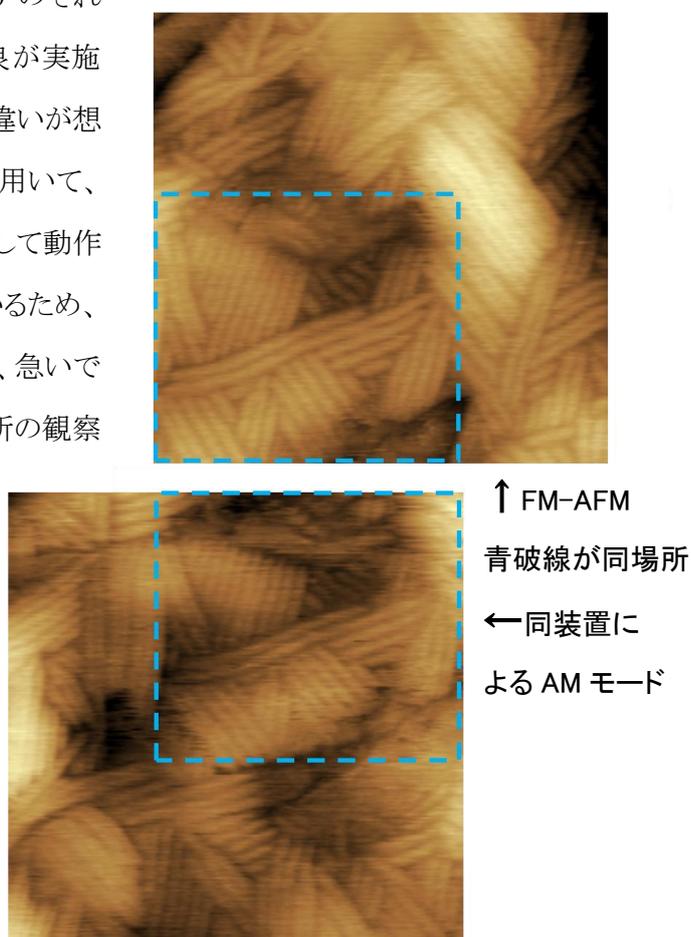


図4. 40 「丸太」の FM/AM 比較観察 □200nm
FM-AFM(上)と同装置による AM モード(下)
HOPG 基板 純水中 カンチレバー:AC160

この、FM-AFM 装置を用いた AM 方式の特性をさらに調べるために、オペレーティングポイント(振幅の減衰量 ΔA の設定値で、叩き方の大小となる)を変えて、「丸太」を観察した。

図4. 41に、同一視野の「丸太」を、オペレーティングポイントを3段階変えて撮像した結果を示す。この視野は図4. 40とも同一視野である。また、断面形状の比較を図4. 42に示す。

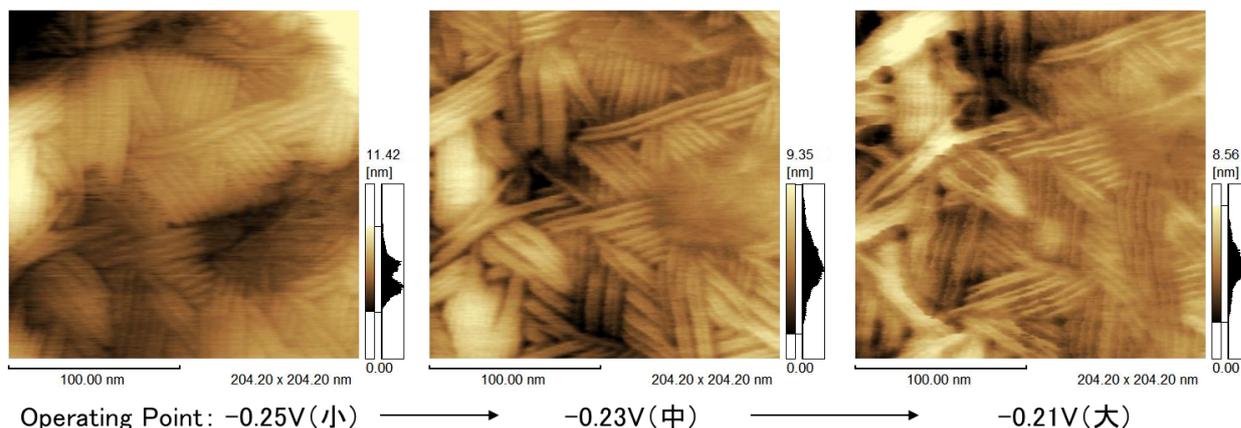


図4. 41 オペレーティングポイントを変えた時の AM-AFM 像 □200nm

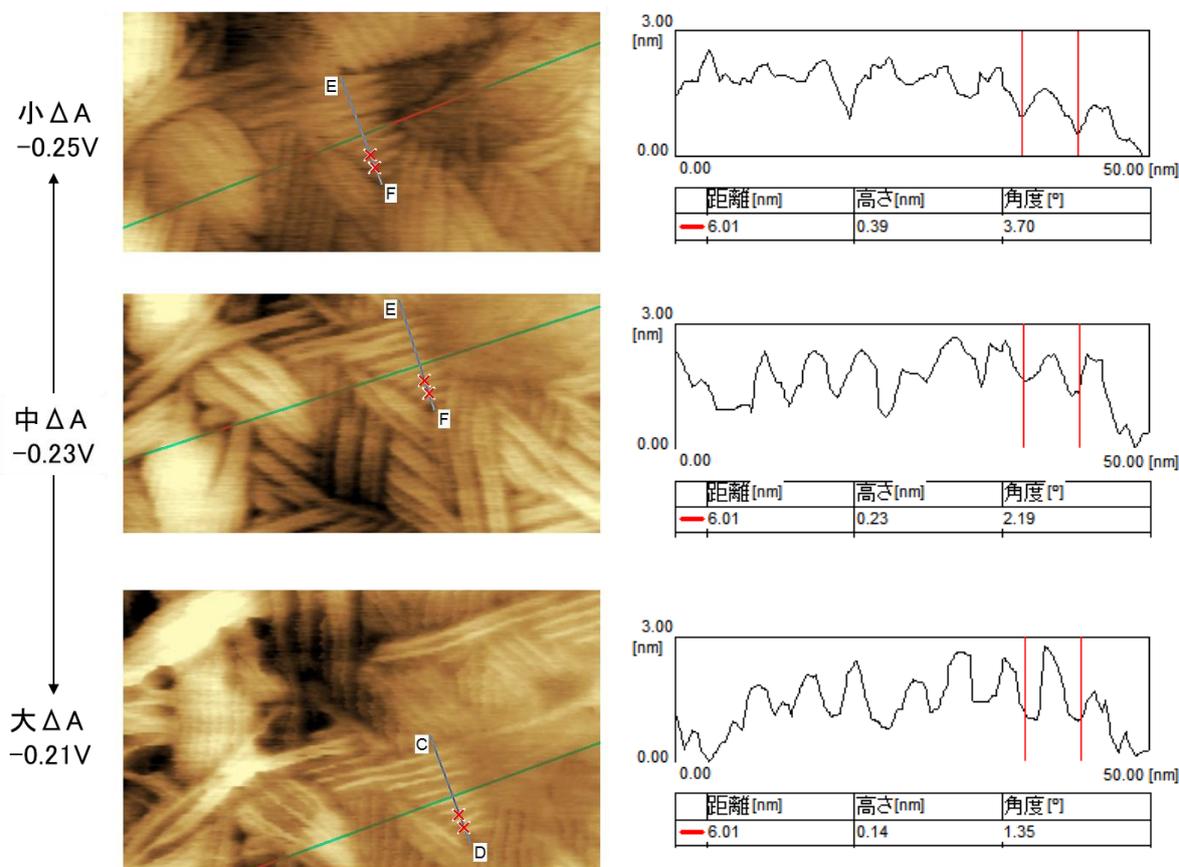


図4. 42 オペレーティングポイントを変えた時の断面形状の違い

オペレーティングポイントの大小によって、大きく観察像が異なる。オペレーティングポイントが小さいとき (ΔA が小さいとき) は「丸太」が太く(丸く)観察され、オペレーティングポイントが大きくなるにつれて、すなわち、強く叩くようになるにつれて、「丸太」が細く(尖って)観察されるようになる。丸太-丸太の間隔は約6nmで変わらないが、尖って見えることから、画像としてはエッジを強調した輪郭のはっきりした像になる。断面形状解析を見ると、オペレーティングポイントが大きくなるにつれて、丸太-丸太の隙間の深さが増大して観察される。3. 2. 4のラメラ構造の観察で述べた現象と似ており、力学的性質をどの程度加味した画像取得かという違いである。従って、必ずしもどれかひとつが「正しい」観察像だというのではなく、小さい力でそっと観察したらふっくらしており、少し叩いて観察したらはっきりと見えた、という違いである。後者のほうが試料表面から少し奥の情報を含んでいるということもできる。

その観点で FM-AFM 像を見ると、AM モードでオペレーティングポイントが最も小さい時と比較しても、さらに丸くふっくらとした「丸太」が見えている。柔らかい試料の表面を、奥の情報を含ませずに、最表面をできるだけ弱い力で変形させずに観察したいのであれば、力検出感度が最も高い FM-AFM が有利である。

要は、試料の何を見たいか、知りたいか、によって FM-AFM と AM-AFM を使い分け、また AM-AFM においてはオペレーティングポイントの値を調整するべきである。

4. 5. 5 結論

等温結晶化法により、単分散 PE 材料から作成した試料を用いて、FM-AFM による液中高分解能観察を行うとともに、AM-AFM による観察と比較した。

単分散 PE 材料から生成した単結晶は、不純物も少なく良好な結晶化ができた。菱形結晶の多く付いた基板を用いて、FM-AFM による液中観察で幅数 nm の微細構造の観察に成功したが、再現性は悪かった。

平均分子量 560 の単分散 PE 材料から生成した試料が、水中で HOPG 基板上に 6nm 間隔で丸太のように整然と並んで吸着することを発見した。この構造は、広い領域に高い被覆率で均質に存在し、長時間安定であることがわかった。これは FM-AFM の装置検証に好適な試料である。

この「丸太」構造を試料として、液中 AFM 観察を行った結果、最表面をできるだけ弱い力で変形させずに観察したいのであれば、力検出感度が最も高い FM-AFM が有利であり、表面から少し奥の情報も含めて、例えば輪郭を強調したい場合は AM-AFM でやや叩き気味に撮像すれば良いことを導いた。

本研究における、これまでの章・節で述べた知見も合わせて、FM-AFM と AM-AFM の比較を、表4. 3に示す。FM-AFM と AM-AFM の特質を理解して活用することが肝要である。

表4. 3 FM-AFM と AM-AFM の比較

	FM-AFM	AM-AFM
接触かどうか	非接触(注)	間歇的接触
力感度(より弱い力の検出)	◎	○
相互作用力の定量化	○	×
引力領域での動作	○	×
非保存力の区別	○	×
試料に与える力	小さい	大きい
試料の力学的情報	取らない	取れる
最表面だけの情報	◎	×
少し奥の情報	×	○
広域走査	×	○
操作性	△	◎
すぐにデータが出るか	×	◎
苦労しても最高性能出るか	◎	×
総合分解能	◎	○

(注)液中では斥力が生じるが試料には非接触

4. 6 本章のまとめ

本章では、FM-AFM の性能を十分発揮させるために、より結晶性の高い PE 試料の作成を行い、それを用いて液中 FM-AFM 観察および AM-AFM との比較を行った。

まず、由来の明らかな PE 材料を用いて等温結晶化法により PE 単結晶を作成した。4回の作成を行い、単分散 PE 材料を用いたときに良好な菱形結晶を得た。

AFM 観察のために基板に滴下→乾燥した PE 単結晶はマイカ基板では溶液で流れてしまうため、流れない HOPG 基板のほうが適していることがわかった。また、FM-AFM での高分解能観察のためには、位置決めの手間を執るよりも、一様な構造でかつ平坦な試料作成が重要であると再認識した。

平均分子量 560 の単分散 PE 材料から生成した試料が、水中で HOPG 基板の上に 6nm 間隔で整然と並び安定しているため、FM-AFM の検証に最適な試料として採用した。その試料を用いて AM-AFM との比較を行い、試料最表面の高分解能観察には、力検出感度が高い FM-AFM が最も適していることを明らかにした。

4.7 参考文献

- [1] 戸田昭彦, 高分子結晶化のモルフォロジー,
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/index.html>
- [2] 小島盛男, 目でみる結晶性高分子入門, P276, アグネ技術センター (2006)
- [3] 石原信一, 井村泰三, 日本大学文理学部自然科学研究所研究紀要, 3, 129 (1971)
- [4] Y. Ryouso, S. Sasaki, T. Nagamura, A. Takahara and T. Kajiyama, *Macromolecules*,
37, 5115 (2004).
- [5] A. Toda, M. Okamura, M. Hikosaka and Y. Nakagawa, *Polymer*, 44, 6135 (2003)
- [6] D. J. Blundell and A. Keller, *J. Macromol. Sci. Phys. B2*(2), 337 (1968)
- [7] <http://scientificpolymer.com/product-category/polymers/>
- [8] W. Hofbauer, R. J. Ho, Hairulnizam R., N. N. Gosvami, and S. J. O'Shea, *Phys. Rev. B*
80, 13410 (2009)
- [9] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, and D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* 57, 28 (1990)
- [10] A. J. Groszek, *Proc. Roy. Soc. London A* 314, 473 (1970)
- [11] K. W. Herwig, B. Matthies, and H. Taub, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3154 (1995)

第5章

直鎖アルカンの HOPG 界面 AFM 観察と溶媒和測定

5.1 緒言

前章で、平均分子量 560 のポリエチレン (PE) が水中で HOPG 基板に整然と吸着し、丸太状の細かい構造ができることを液中 AFM 観察で確認した。「丸太」と呼ぶこの構造は、高い被覆率で存在し表面が平坦であるため、FM-AFM に好適な試料である。

本章では、まず、この「丸太」表面の水和測定を行う。

また、「丸太」を長鎖の n -アルカン分子と見ると $C_{40}H_{82}$ に相当するので、もう少し短いアルカンとして、ドデカン $C_{12}H_{26}$ 、テトラデカン $C_{14}H_{30}$ を用いて、HOPG 基板界面の FM-AFM 観察と溶媒和測定を行う。

5.2 水和・溶媒和とその測定方法

液体分子は固液界面で層状に構造化することが知られており、一般に溶媒和、水の場合は水和と呼ばれる。バルク液体とは異なった特殊な構造は、液相内での溶解、化学反応、電荷移動、濡れ、潤滑、伝熱など固液界面が果たす役割を大きく支配していると考えられる。しかし、水和・溶媒和構造は、非常に薄い層であるため直接計測することは容易ではなく、とりわけ、表面の面内方向に不均一な構造はこれまで検知できなかった。

FM-AFM が液中観察で高い分解能を発揮するようになり、同時に、固液界面のフォースカーブ (周波数シフトの距離依存性曲線) を取得すると、試料最接近直前で力が振動することが見いだされた [1]。この力の変動は、水和・溶媒和構造による液体分子の密度分布を反映している。フォースカーブを試料面上の X ラインに沿って順次取得することにより、一つの Z-X 面での水和・溶媒和構造を画像化することができる。AFM は一般に XY 平面の顕微像を取得するが、この手法は試料表面に縦の断面の液体分子の濃淡構造を可視化してくれる。

図 5. 1 に、FM-AFM による水和・溶媒和測定の概念図を示す。

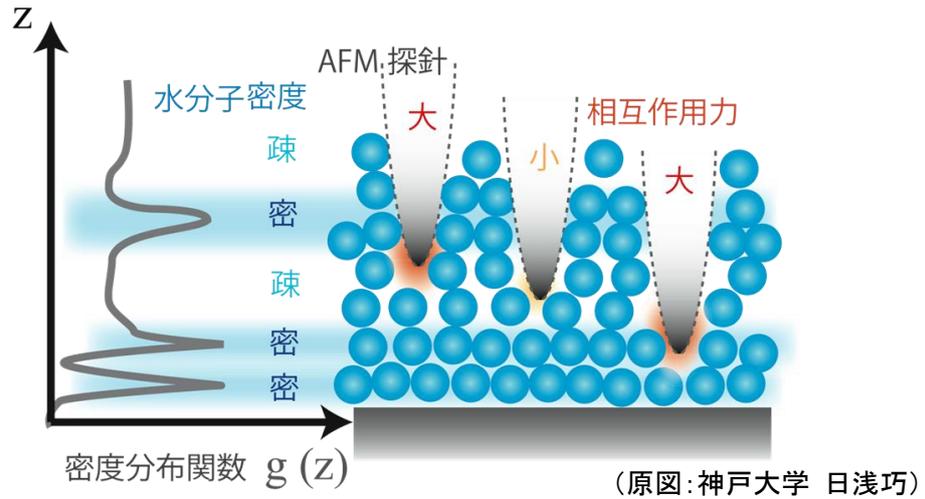


図5. 1 FM-AFMによる水和・溶媒和測定概念図

具体的な測定方法は、次のようなものである。図5. 2に、Z-X 測定の模式図を示す。

- (1) 溶液中で、カンチレバーを固体試料表面に慎重に接近させる。
- (2) その際に、周波数シフト Δf を測定し、カンチレバーが受ける力を観測する。
- (3) 系によって、固液界面のごく近傍において、 Δf が変動する様子が得られる。
- (4) X 方向に連続取得 (Z-X 測定) することにより、Z-X 一断面が可視化できる。
- (5) さらに、Z-X 測定を Y 方向に取得していくことで三次元マッピングデータが取得できる。

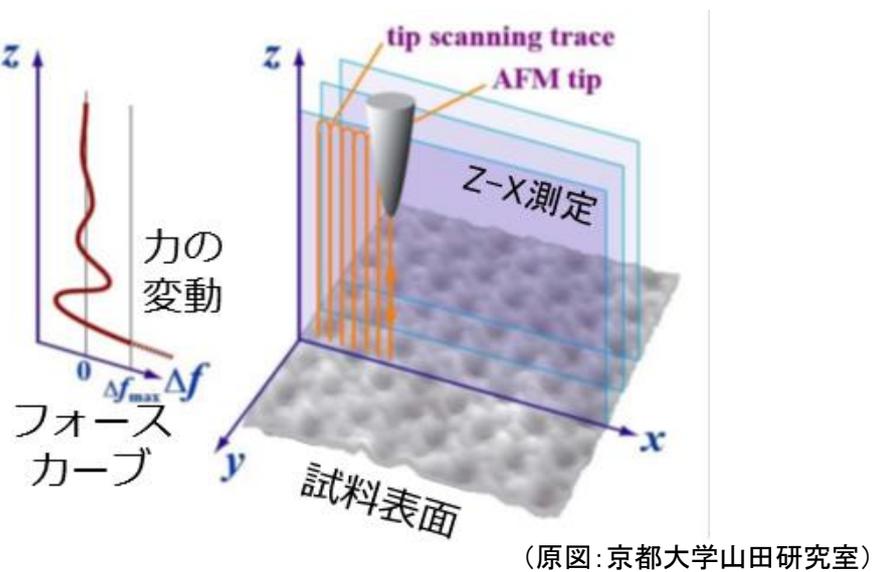


図5. 2 Z-X 測定の模式図

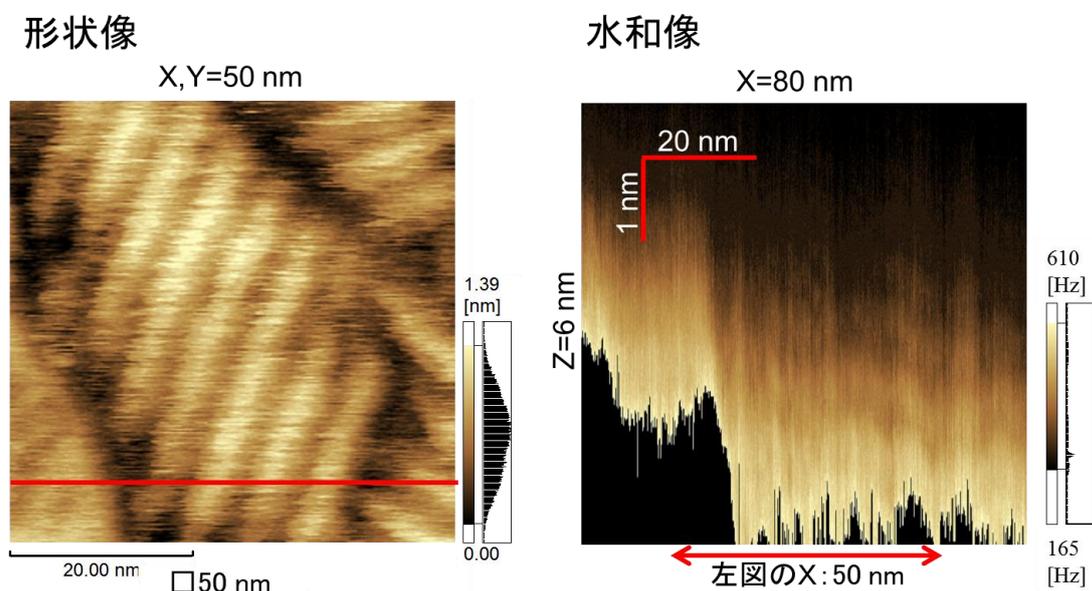
周波数シフト Δf の二次元分布は、カンチレバーが受ける力の分布を Z-X 面で可視化したものである。この測定の際に、カンチレバーが受ける力の変動は非常に小さいため、高感度な FM-AFM によって初めて測定することができる。

今までに、マイカ表面の純水[2]、アルミナに接する液体水[3]、*p*-ニトロアニリン結晶に接する飽和水溶液[4]などの水和・溶媒和構造が測定されている。

5.3 PE 丸太構造の水和測定

前章の4. 5. 3で観察した、HOPG 基板に吸着した平均分子量 560 の PE ($C_{40}H_{82}$ に相当) 丸太構造を、周期のいくつかを跨ぐような X ラインで、水和計測を行った。

結果を、図5. 3に示す。このとき、溶液は KCl、カンチレバーは AC160、振動振幅は 0.78nm であった。左の形状像と右の水和像でサイズが異なることと、水和像(Z-X 測定)では、ZとXの走査範囲が異なるものを表示上は正方形で出力するため、Z 方向に大きく引き延ばされていることに注意が必要である。右の水和像(Z-X 測定)から、濃淡すなわち水和構造が4層くらい見えていることがわかる。なお、図5. 3左の形状像は、前章の図4. 34と同一のデータである。



形状像の赤線の位置でのX-Z計測が、右図の赤矢印範囲に相当する
左図と右図でX方向のサイズが異なることに注意

図5. 3 PE 丸太構造の形状像と水和像(KCl中)

水和像

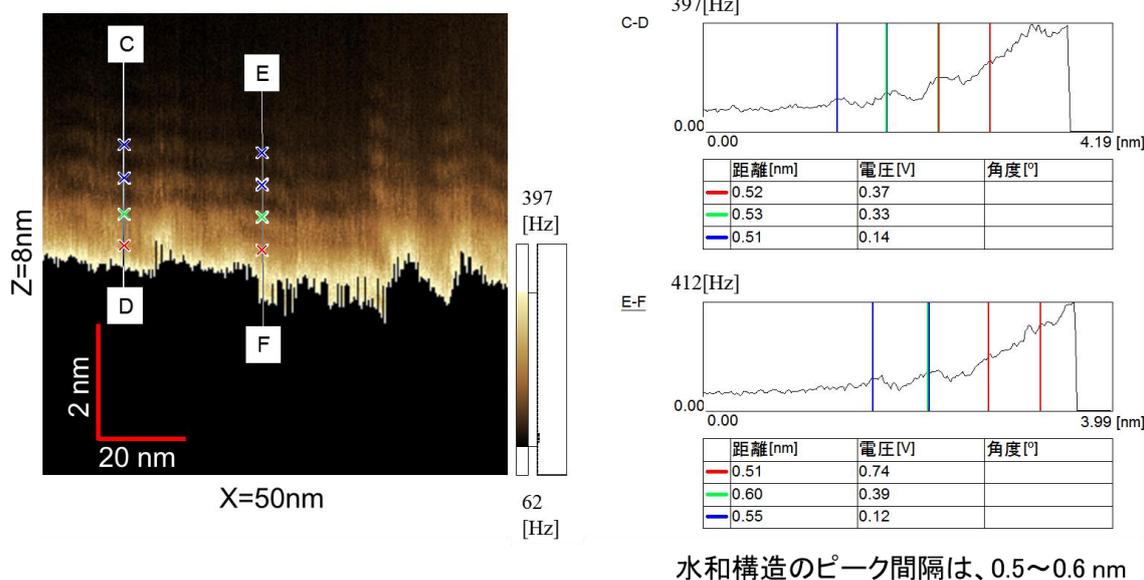


図5. 4 PE 丸太構造の水和像とその断面解析 (純水中)

また別の結果を、図5. 4に示す。こちらは純水中で、振動振幅は 0.68nm であった。その他の条件は図5. 3と同じである。

これら2つの水和測定画像から、次のことが注目される。

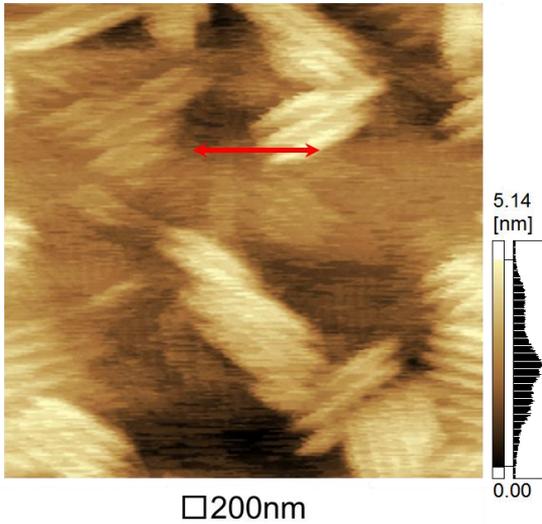
「丸太」上の水和構造の縞模様が、丸太にあわせてうねっているように見える。

これまで水溶液中のフォースカーブ計測では 0.2~0.3 nm 間隔の振動構造が見えており、水分子のサイズに対応すると言われてきた。しかし、図5. 4では、0.5~0.6nm の間隔であり、マイカの場合よりも広い。また、ピークが多く(水和構造が繰り返し見える:マイカでの2~3ピークに対して「丸太」では4~6ピーク)、ピークが明瞭である(水和が強く見られる)ことも、特徴である。「丸太」表面の凸凹に沿ってきれいな水和層ができるのは驚きである。

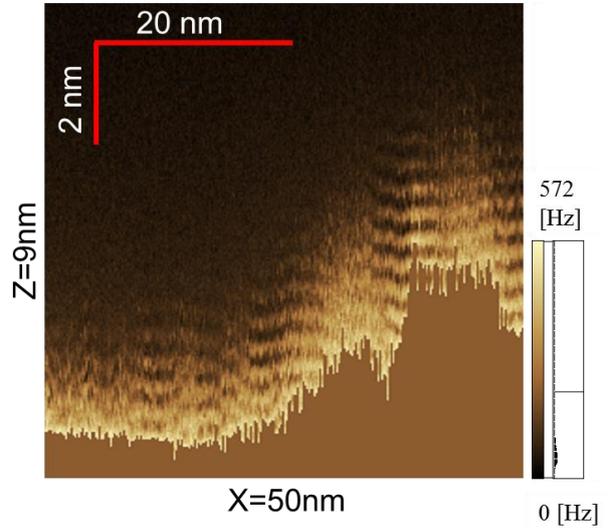
再現確認のため、カンチレバーを NCHAuD に替えて、同様の観察、水和測定を行った。

図5. 5に形状像と Z-X 測定、図5. 6に水和構造のピーク間隔の測定結果を示す。同様の丸太構造、水和構造、水和のピーク間隔が観察、測定された。

形状像

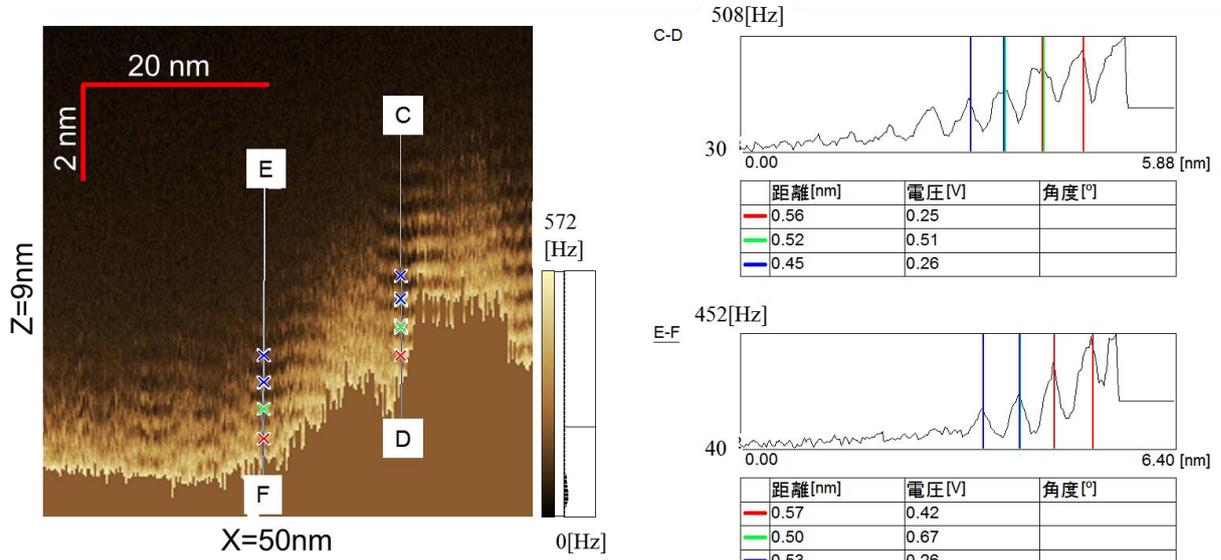


水和像



左図の赤矢印部分でのZ-X測定を右図に示す

図5. 5 PE 丸太構造の形状像と水和像(カンチレバー交換後)



溶液: KCl水溶液 1.0mol/l
 カンチレバー: NCHAuD
 振幅: 0.4 nm

水和構造のピーク間隔は、0.5~ 0.6 nm

図5. 6 PE 丸太構造の水和像とその断面解析(カンチレバー交換後)

ここで、比較のために同一装置、同一条件、同一日に、マイカ上の水和構造を測定した。

図5. 7に結果を示す。マイカに接するKCl溶液の溶媒和構造は狭い。溶媒和のピーク間隔は、0.3nm 前後であり、有意な差があると言える。

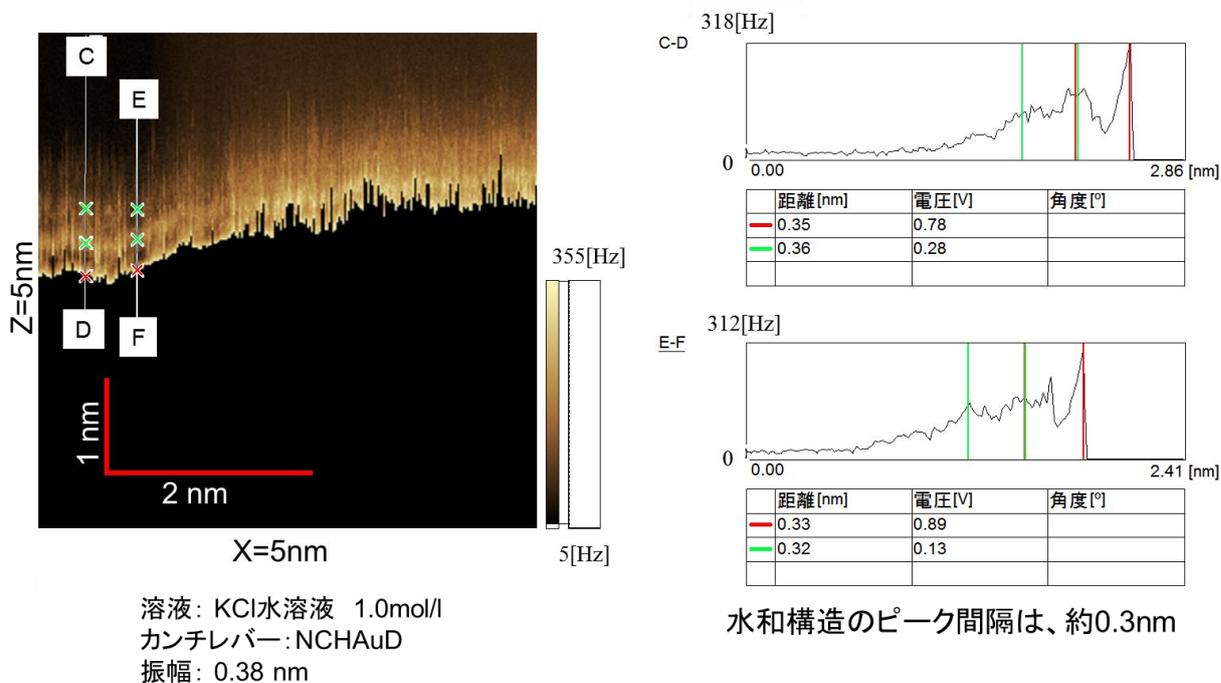
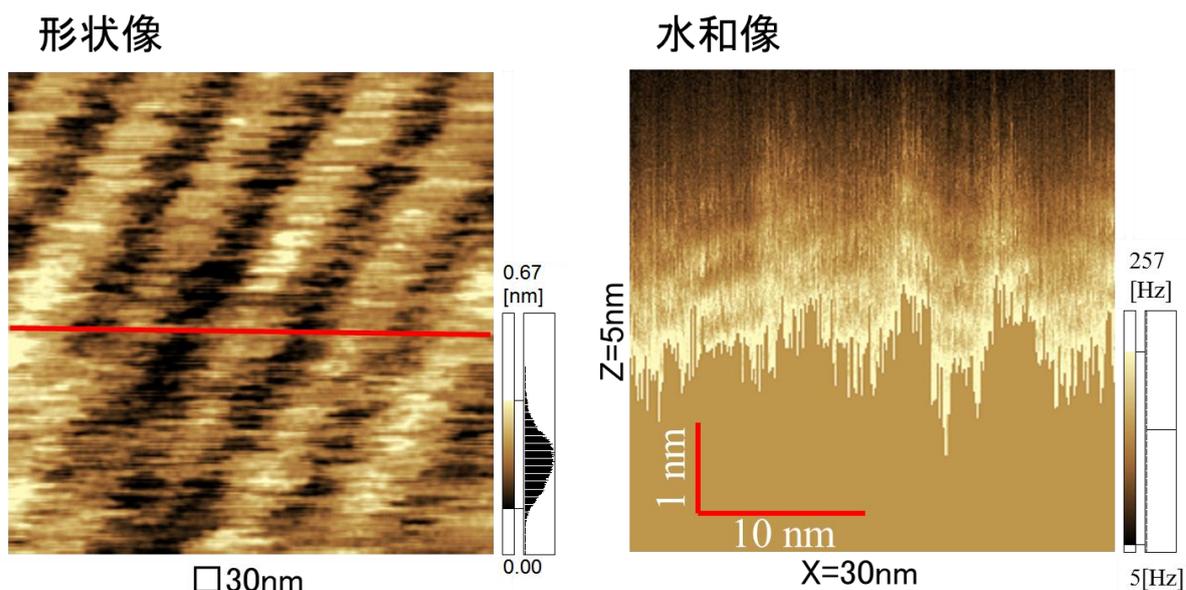


図5. 7 マイカ表面の水和像とその断面解析

さらに、図5. 8は、丸太構造に大きな角度で横切る方向での水和測定である。丸太の凹凸にそって水和層のうねりが認められる。しかも、水和層のうねり方が 1→2→3→4 層と、上層に昇っても面内方向に平均化されない、換言すると、丸太の凹凸を上方に平行移動すると、水和層と重ね合わせることができることがわかった。

このように、水平面内方向に分解能を持ち、表面形状と対応させての水和・溶媒和測定は、FM-AFM で初めて可能となった手法である。



左図の赤線部分でのZ-X測定を右図に示す

図5. 8 丸太構造に大きな角度で横切る方向での水和測定

PE 丸太構造の水和測定では、次のことがわかった。

- (1) 層間隔が 0.5-0.6 nm であり、0.3 nm 前後のマイカ上水和より広い。
- (2) 層の枚数(ピーク数)が 4~6 層と、3 層程度のマイカより多く、しかも鮮明。
- (3) 丸太の凹凸に沿って水和層がきれいにうねり、上層でも平均化されない。

5. 4 ドデカンの HOPG 界面 AFM 観察と溶媒和測定

ここまで、ポリエチレンを吸着させた基板における高分解能観察と水和・溶媒和計測の実験を行ってきた。FM-AFM ならではのデータが得られ、新たな知見もあるが、その理解や理論的解釈は不十分である。ここでは、特に固液界面を考える上で、何を見ているのかが明確になるように、溶液に何も溶け込んでいない系での実験を行う。

具体的には、ドデカン $C_{12}H_{26}$ のみを溶液として用いて、HOPG 基板上に吸着するであろうドデカンの界面を観察・計測する。すなわち、ドデカン溶液/吸着ドデカン/HOPG の系を対象として、FM-AFM 観察と溶媒和測定を行う。

前章の「丸太」が $C_{40}H_{82}$ に相当するので、より短いアルカンを吸着させる目論見である。

図5. 9に、HOPG 基板に吸着したドデカンのドデカン中 FM-AFM 観察像と、その形状断面解析結果を示す。ドデカンの並びが、4. 5. 3で考察した Groszek モデルと同様と仮定すると、C-C-C 間が $0.25 \times 5.5 \div 1.4 \text{nm}$ であり、これに $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 分子-分子間の隙間を考慮すると、約 2nm の縞模様は比較的妥当な間隔である。

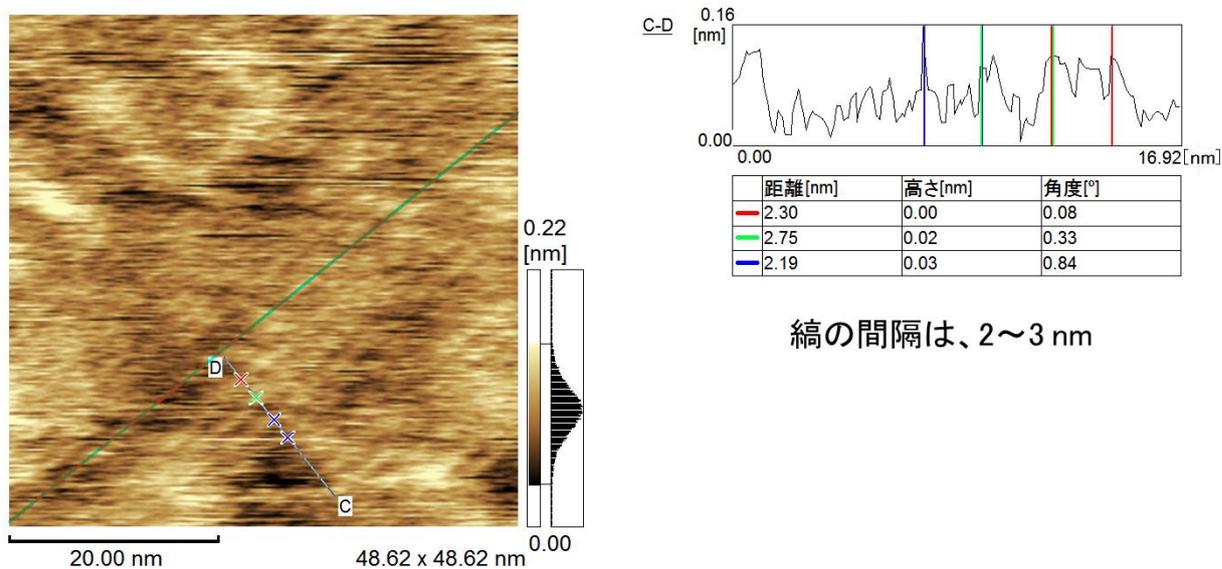


図5. 9 HOPG 基板に吸着したドデカンとその形状解析

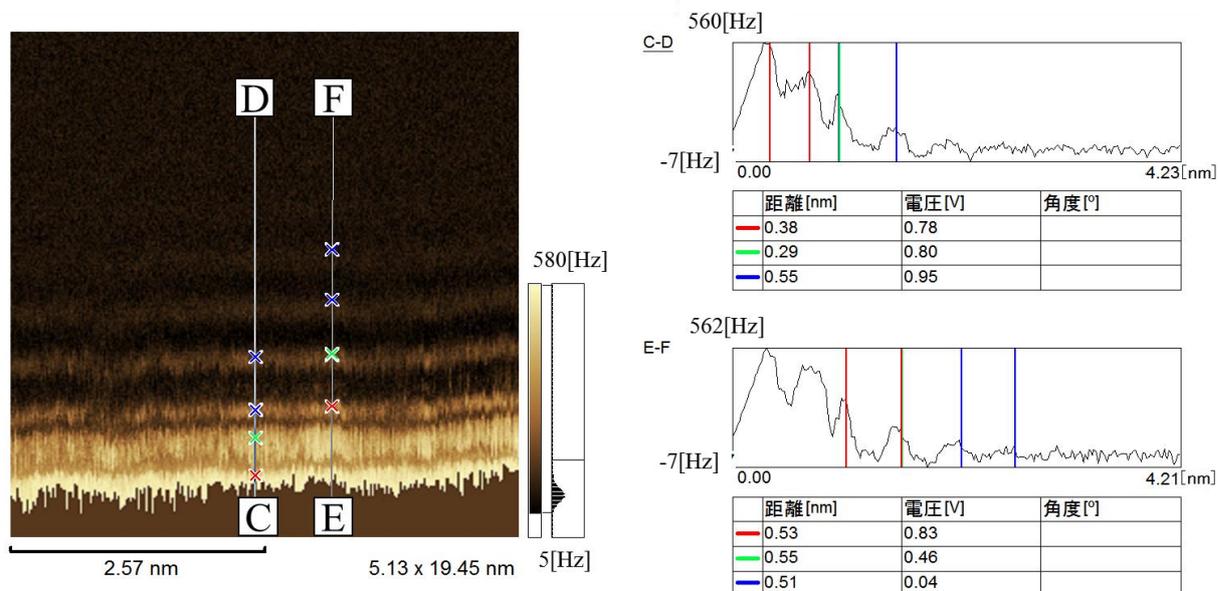


図5. 10 ドデカンの溶媒和像とその断面解析

図5. 10、図5. 11、および図5. 12に、HOPG 基板上のドデカンの溶媒和像を示す。

鮮明な溶媒和構造が測定されている。しかし、試料表面最近接位置に狭い層が見えてから上層で間隔が広がったり、溶媒和が X 方向に不連続にずれるなど、これまでの試料系には見られなかった結果が得られた。

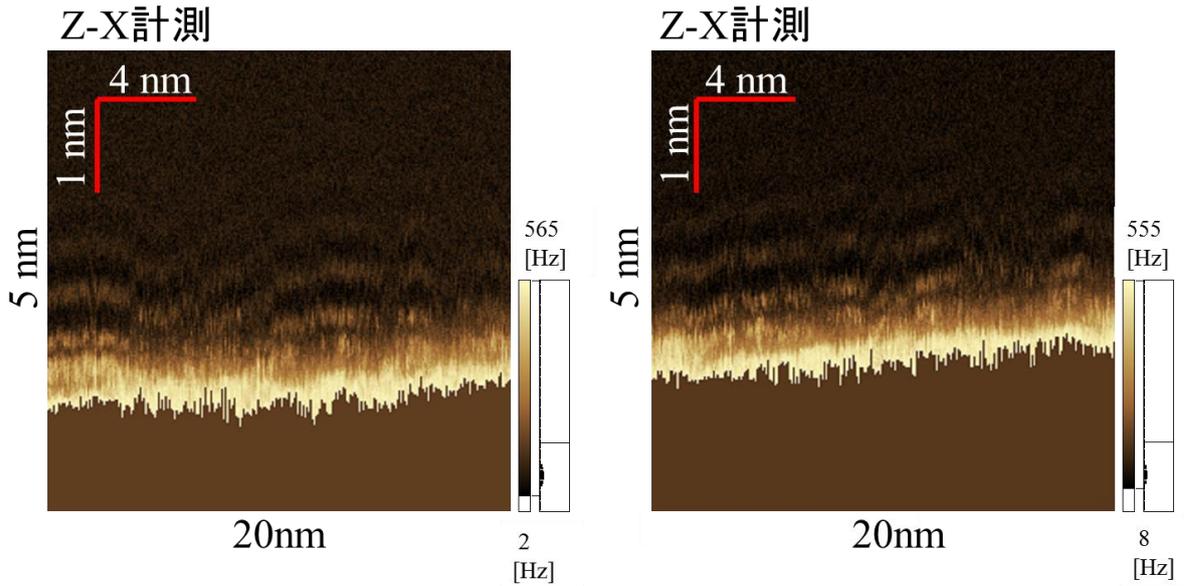


図5. 11 ドデカンの溶媒和像 いろいろな見え方(その1)

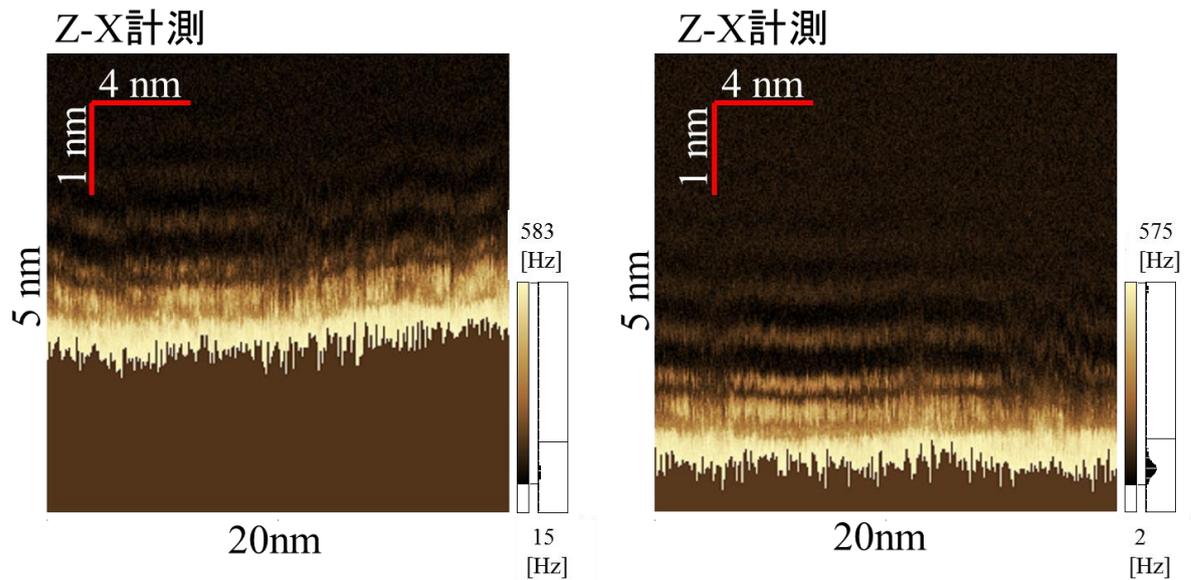


図5. 12 ドデカンの溶媒和像 いろいろな見え方(その2)

5.5 テトラデカンの HOPG 界面 AFM 観察と溶媒和測定

前節の、ドデカンのみを溶液として用いたのと同様に、テトラデカン $C_{14}H_{30}$ を用いて、HOPG 基板に吸着するであろうテトラデカンの界面を観察・計測する。すなわち、テトラデカン溶液/吸着テトラデカン/HOPG の系を対象として、FM-AFM 観察と溶媒和測定を行う。

図5. 13に、HOPG 基板に吸着したテトラデカンのテトラデカン中 FM-AFM 観察像を示す。図5. 14に、形状の断面解析結果を示す。テトラデカン列の間隔は、約 1.6nm と計測された。

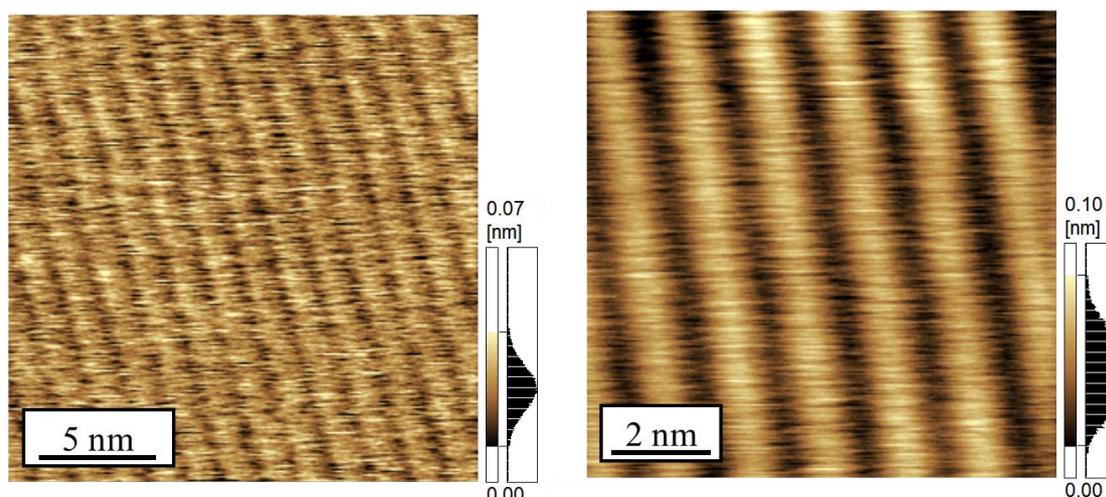


図5. 13 HOPG 基板に吸着したテトラデカン列
テトラデカン中 FM-AFM 観察

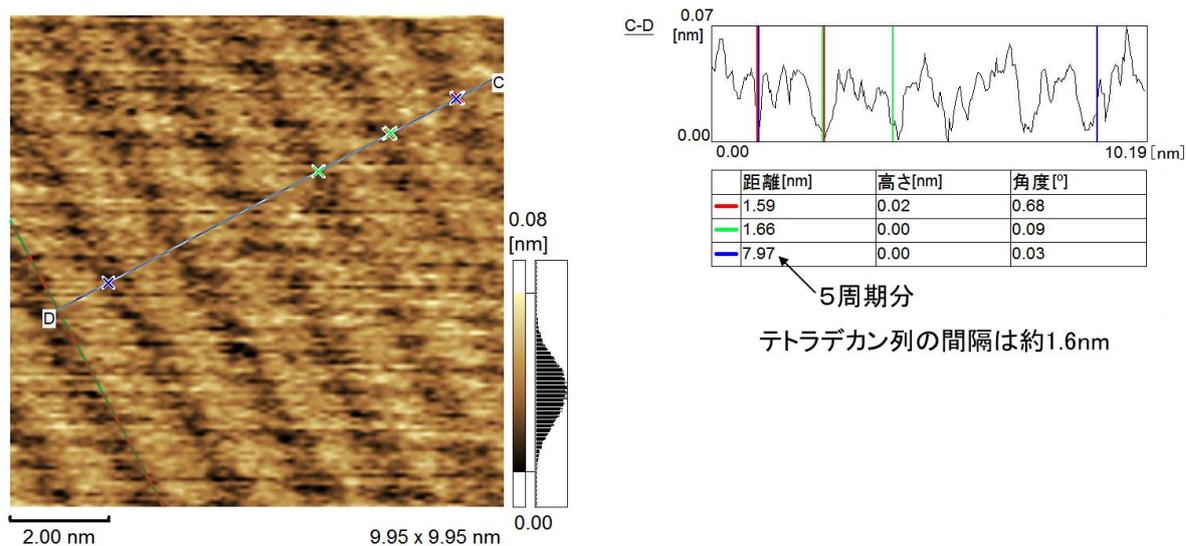
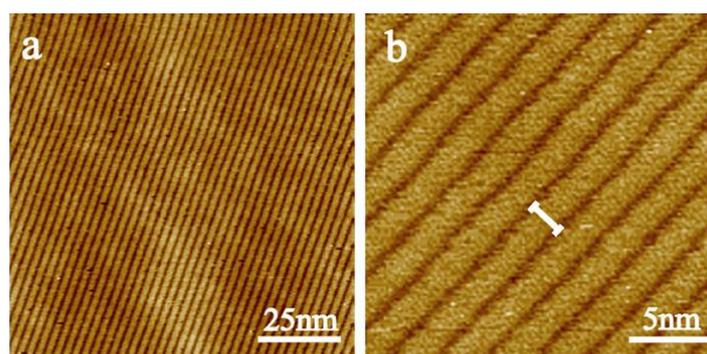


図5. 14 テトラデカン列の形状の断面解析

約 1.6nm と計測されたテトラデカン列の間隔については、C-C-C 間が $0.25 \times 6.5 \div 1.6$ nm であるため、C₁₄H₃₀ 分子-分子間の隙間がテトラデカン列の場合はないのだとすればちょうど一致する。しかし、分子間に隙間が 0.5nm あるとしたドデカン列の約 2nm の間隔よりも C の数が多いにもかかわらず間隔が小さい逆転が起こっていることになる。

吸着テトラデカン/HOPG は Chen らにより真空中および大気中 STM で観察されており[5]、その一例を図5. 15に示す。STM 像からも、テトラデカン列の間隔は約 1.6nm である。

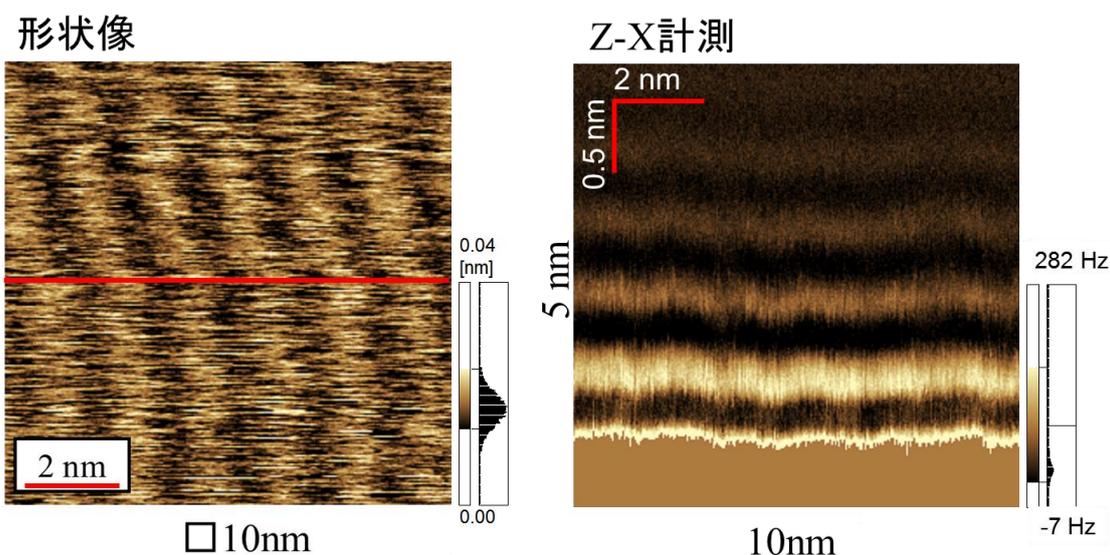


Qing Chen et al., *Surf. Sci.* 602, 1256 (2008)

図5. 15 吸着テトラデカン/HOPG の STM 観察

次に、吸着テトラデカン/HOPG 界面の、テトラデカン溶媒和測定を、図5. 16に示す。

溶媒和層の間隔は 0.4~0.5nm で、表面形状を反映した溶媒和が再現性よく測定できた。



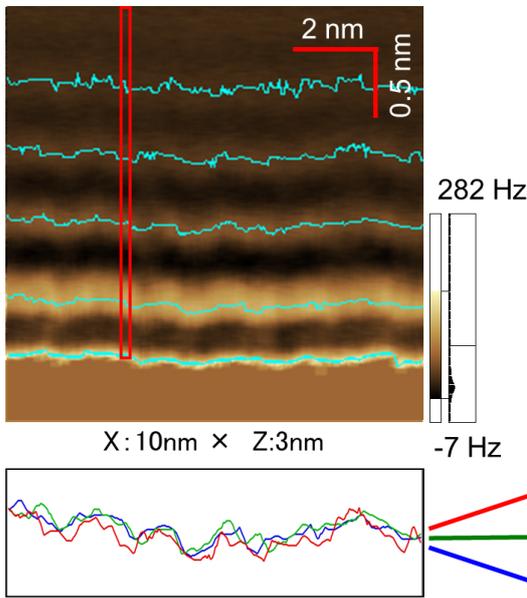
左図の赤線部分でのZ-X測定を右図に示す

図5. 16 テトラデカン/HOPG の形状像と固液界面溶媒和測定

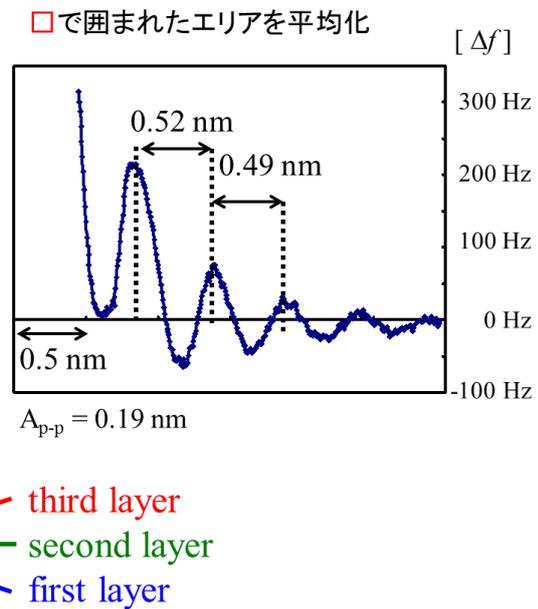
図5. 17に、テトラデカン/HOPG 界面の溶媒和データの解析結果を示す。

- (a) 二次元周波数シフトマッピング生データを、 \square で囲んだ幅で移動平均を取り平滑化
ピークのラインを抽出し、重ね合わせて表示
- (b) 周波数シフト Δf の、距離Z(探針-試料距離)に対する変化カーブ
- (c) 溶媒和の強度を、A1~A4 の周波数シフト量で計測
- (d) 距離Z(探針-試料距離)に対する A1~A4 の周波数シフト量の減衰

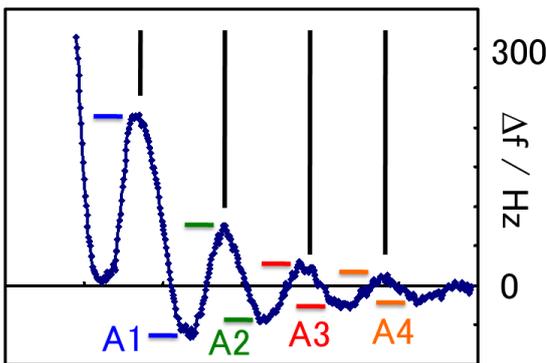
(a) 二次元周波数シフトマッピング
と抽出したピークの重ね合わせ



(b) 距離Z-周波数シフト Δf カーブ



(c) 周波数シフト量(溶媒和の強度)



(d) 距離Z-溶媒和の強度

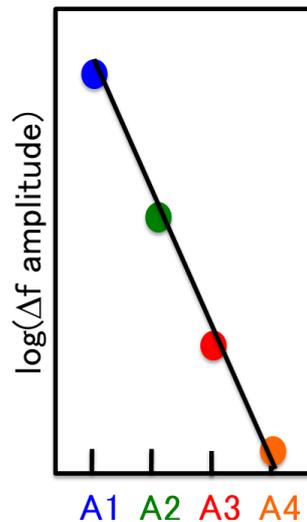


図5. 17 テトラデカン/HOPG 界面溶媒和の解析

これらの解析によって、溶媒和測定データは多くの知見をもたらすことがわかる。

(a)でまずわかることは、層のピーク数が4-6層と3層程度のマイカより多く、しかも鮮明(強度が強い)。最表面の凹凸に沿って溶媒和層がきれいにうねり、上層でも平均化されていない。従って、各溶媒和層のピーク位置を抽出し平行移動すると(a)下図のようにぴったりと重なる。次に、(b)から溶媒和の強度と層間隔が計測できる。(c)から溶媒和の強度を規格化でき、(d)で溶媒和層が上方に上がるにつれて強度が減衰していく様子がわかる。

なかでも驚くべきことは、溶媒和層の形状が3層目、4層目といった上層になっても固体表面の凹凸を依然として維持していることである。上層に行けば液体分子は固体直上に比較して、より自由に動くことができ、縦方向の層構造が希薄になるとともに水平方向にも緩和する、すなわち、層を上がるにつれて移動平均を取ったようなデータになっていくと思われるが、そうになっていない。この理由はわからないが、溶媒和の強度が強いことが上層までの影響力をもたらしており、言わば、このデータでは、3層目が「表面」であると見れば、ほかの溶媒和データとも整合する。溶媒和の強度が強い固液界面は例えば3層目が、溶媒和の弱い(例えばマイカの)固液界面の1層目に相当するという仮説である。

まだまだ原因不明なことは尽きないが、確かなことは、水和・溶媒和測定を、これほど精密に、かつ、高分解能の表面形状と対応させて解析することは、液中 FM-AFM の応用で初めて可能となったということである。

5.6 本章のまとめ

HOPG 基板に吸着した平均分子量 560 の PE ($C_{40}H_{82}$ に相当)「丸太」表面の水和測定を行った。これまでマイカ上で得られていた水和距離よりも長い間隔の振動構造が観察された。また、振動のピークが多く、かつ明瞭であった。さらに、「丸太」表面の凸凹に沿ってきれいな水和層が繰り返し構成されていることがわかった。

HOPG 基板に吸着したドデカン、テトラデカンのそれぞれの液中での溶媒和測定を行った。やはりピーク間距離は 0.5nm と比較的長く、ピーク数も多く明瞭であった。表面形状を反映した溶媒和層の凹凸も同様に確認された。PEの水和構造はマイカの水和構造よりも、ドデカン、テトラデカンの溶媒和構造に類似していることが明らかとなった。

水和・溶媒和構造を、

- ・層数:層構造がいくつ見えるか
- ・強度:疎密比がどれくらい鮮明か
- ・距離:ピーク間隔がどれくらいか

その間隔は上層に行くにつれてどのように変化するか

- ・減衰:表面からの距離でどう減衰するか
- ・形状:表面形状を維持したまま上層に行くか

といった観点で研究できるツールは、液中 FM-AFM をおいて他にはないと確信する。

5.7 参考文献

- [1] K. Kimura, S. Ido, N. Oyabu, K. Kobayashi, Y. Hirata, T. Imai, H. Yamada, J. Chem. Phys. 132, 19, 194705 (2010)
- [2] K. Kobayashi, N. Oyabu, K. Kimura, S. Ido, K. Suzuki, T. Imai, K. Tagami, M. Tsukada and H. Yamada, J. Chem. Phys. 138, 184704 (2013)
- [3] T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi and H. Yamada, J. Phys. Chem. C, 114 (49), 21423 (2010)
- [4] R. Nishioka, T. Hiasa, K. Kimura, and H. Onishi, J. Phys. Chem. C, 117, 2939 (2013)
- [5] Q. Chen, Hui-Juan Yana, Cun-Ji Yana, Ge-Bo Pana, Li-Jun Wana, Guo-Yong Wena and De-Qing Zhanga, Surf. Sci. 602, 1256 (2008)

第6章

大気圧 N₂ ガス雰囲気での高分解能 KPFM 観察

6.1 緒言

本章では、FM-AFM を応用して、ガス雰囲気でのケルビンプローブフォース顕微鏡 (Kelvin-Probe Force Microscope:KPFM または KFM) 観察を行う。KPFM は、FM-AFM の発展形で、AFM による三次元形状観察と同時に試料表面の局所的な接触電位差を測定し、凹凸形状と並べて表面電位分布を画像化できる手法である。母機である FM-AFM の大幅な性能改善に伴って KPFM の分解能も向上していることが期待される。試料として酸化物界面を対象にして、N₂ ガス雰囲気中で KPFM 観察を行う。

6.2 KPFM による表面電位計測

KPFM は、古典的なケルビン法を AFM に導入した手法である[1]。

異種金属間の接触電位差 (Contact Potential Difference:CPD) は、一般的ケルビン法では、2枚の導体を平行平板コンデンサーのように配置し、

$$V_{\text{CPD}}=1/e(\Phi_2-\Phi_1) \quad (6.1)$$

と定義される。ここに、 Φ は各導体の仕事関数である。2枚の導体間隔を周期振動させることで

$$i(t)=V_{\text{CPD}}\omega\Delta C\cos\omega t \quad (6.2)$$

なる電流を得る。C は容量である。実際の計測では2枚の導体間に電位を加えて $i(t)=0$ となるように動作させる。電位分解能は高いが、導体板全体の積分値であり、水平像 (面内情報) を得ることはできない。

ダイナミックモードの AFM を応用することで、面内分解能を持つ CPD 計測が実現できる。ケルビン法と似ているが電流の代わりに力を測定する。導電性のカンチレバーに交流バイアス

と直流電圧を重畳して印加し、探針と試料の間に働く静電気力が 0 になるようにフィードバック動作をさせる。静電気力を 0 にするために、カンチレバーに印可しなければならなかった電圧が、まさに試料のその場所での表面電位である。

図6. 1に、KPFM のブロックダイアグラムを示す。

探針-試料間に与える交流バイアスは、AFM カンチレバーの共振周波数とは離れた周波数を用いる。AFM のフィードバックとは別に、探針-試料間の静電気力が 0 になるように動作する 2 つ目のフィードバックループが、積分器から交流バイアスに加算される電圧を出力し、それにより表面電位計測が可能となる。

従来、nm～原子レベルの分解能での KPFM 観察は、半導体試料を対象に超高真空中で達成されてきた[2-7]。

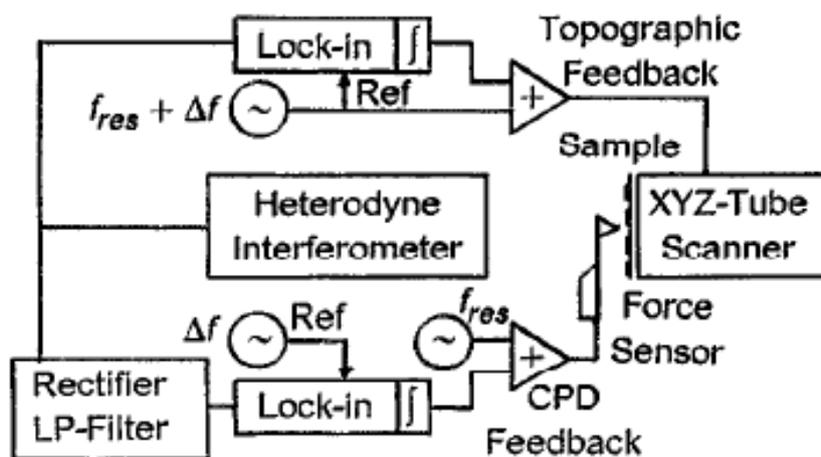


図6. 1 KPFM のブロックダイアグラム[1]

6. 3 実験方法

試料として Pt 粒子を載せた $\text{TiO}_2(110)$ 基板を用いた。Pt 粒子は、超高真空中で基板の上に蒸着によって作成した。一旦、試料を大気中に取り出し、雰囲気制御チャンバー内に設置した FM-AFM に装填し、その後、チャンバー内雰囲気を大気圧 N_2 ガス雰囲気に置換して KPFM 観察を行った。ここで、 N_2 ガス雰囲気に置換したのは、試料表面の吸着水の影響を軽減するためである。

図6. 2に、試料作成方法を示す。

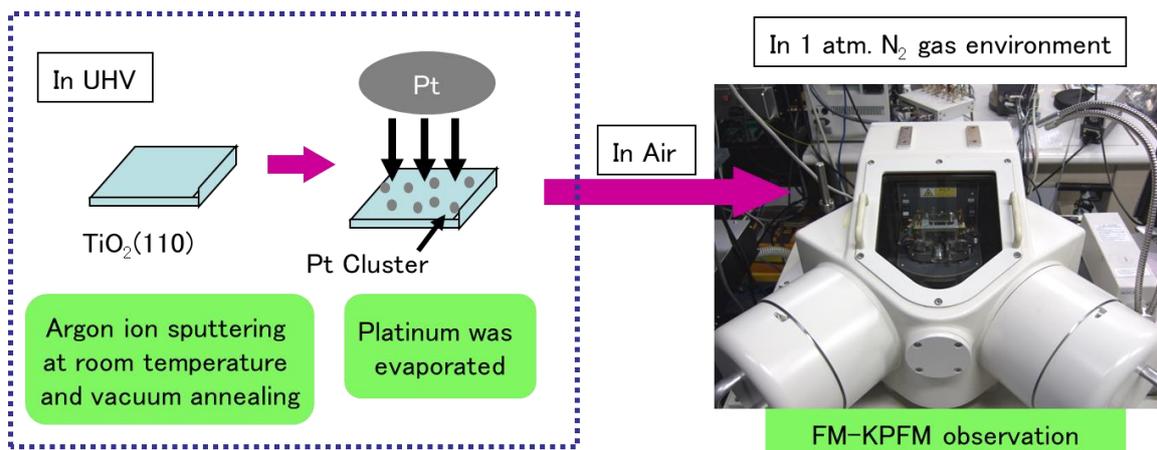


図6. 2 試料作成方法

6. 4 結果および考察

図6. 3に、TiO₂(110)基板とその上の Pt 粒子の、大気圧 N₂ ガス雰囲気中での FM-AFM 観察結果を示す。図中、左は Pt 蒸着時間 20 分の試料で、右が Pt 蒸着時間 60 分の試料である。TiO₂(110)基板の、高さ 0.3nm のステップと、幅 100nm 程度のテラスが観察されている。テラス上の小さい粒が Pt 粒子で、蒸着時間を長くすることで、多くの Pt 粒子が付いていることがわかる。Pt 粒子の大きさは数 nm である。

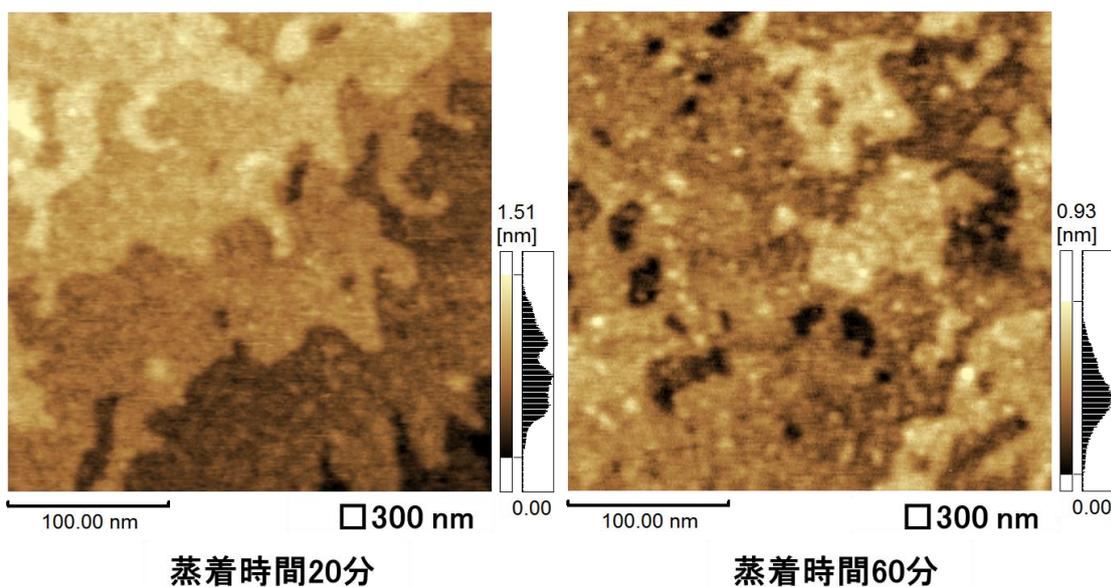


図6. 3 TiO₂(110)基板上の Pt 粒子 N₂ ガス中 FM-AFM 観察

図6. 4に、大気圧 N_2 ガス雰囲気中での FM-AFM 観察結果 (a) と、同時に得られた同視野の KPFM 観察結果 (b) を示す。試料は、前述の方法で蒸着時間が 180 分のものである。KPFM 観察結果 (b) における疑似カラー表示は、表面電位 (単位: Volt) を示しており、青色が電位が低く、赤色が高い方向を表している。

(a) に丸印で示した白く見える粒子が Pt 粒子であり、(b) の表面電位像で同一の場所に同じ丸印を表示している。ここで、赤の丸印は、Pt 粒子の電位が周辺の TiO_2 基板の電位より高くなっている粒子であり、青の丸印は低くなっている粒子である。

この結果によって、FM-AFM は大気圧環境下において、形状像だけでなく表面電位像についても、nm 分解能があることが示された。

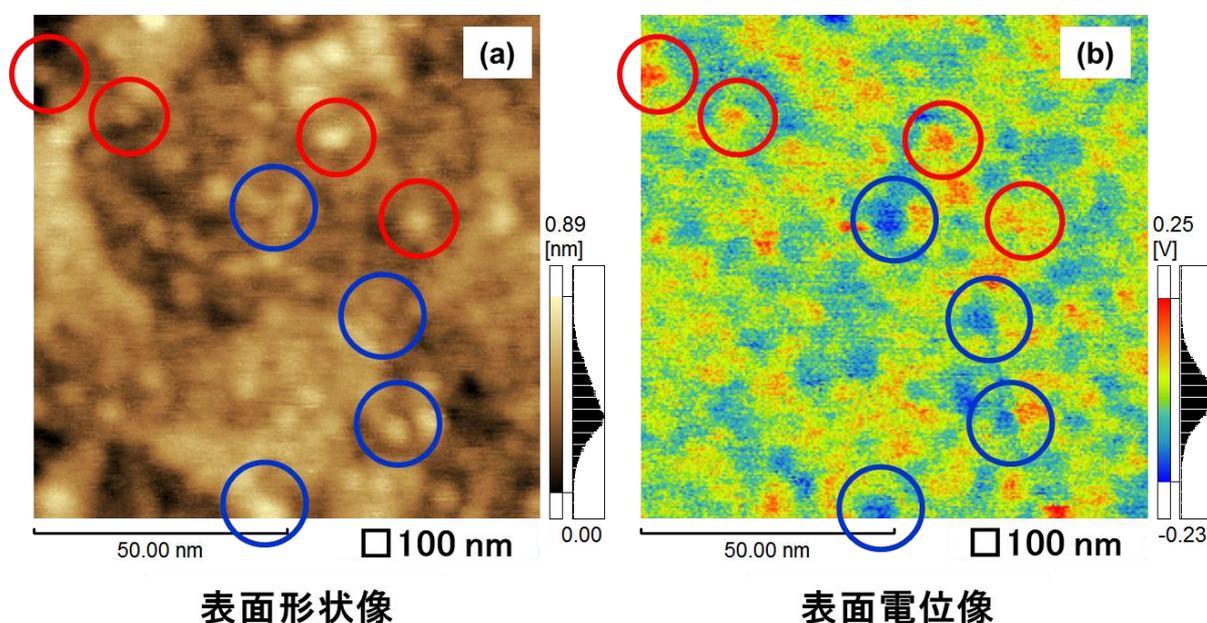


図6. 4 $TiO_2(110)$ 基板上的 Pt 粒子 N_2 ガス中 FM-AFM 観察 (a)、KPFM 観察 (b)

本試料は、 TiO_2 のモデル触媒を意図しており、触媒が実際に動作するガス環境雰囲気において、試料表面の高分解能かつ高感度な分析を目指したものである。

ナノ粒子-酸化物担体-助触媒の間で起きる電荷移動は、触媒表面の原子スケール構造に依存すると考えられるが、 μm 台を切る分解能で局所的な表面電位を実環境下で計測する手法はこれまでなかった。FM-AFM の応用によって、ナノ粒子の構造評価 (形状観察) と動作

状態解析(表面電位の計測)が、実環境下で nm 以下の分解能で可能になれば、ナノ粒子の大きさや担体上で存在する位置によって電荷移動量は異なるのか、助触媒が誘起する電荷移動はどれだけ離れたナノ粒子にまで及ぶのか、などの解明につながるという期待がある。

ここで、従来法である AM-AFM を応用した KPFM 像との比較を試みる。

同一の試料ではないが、粒子状の試料を AM-AFM を用いた KPFM で撮像した観察例を、図6. 5に示す。表面電位像のコントラストから、経験値として 10~20nm 程度が大気中での KPFM 分解能の実力値であった。

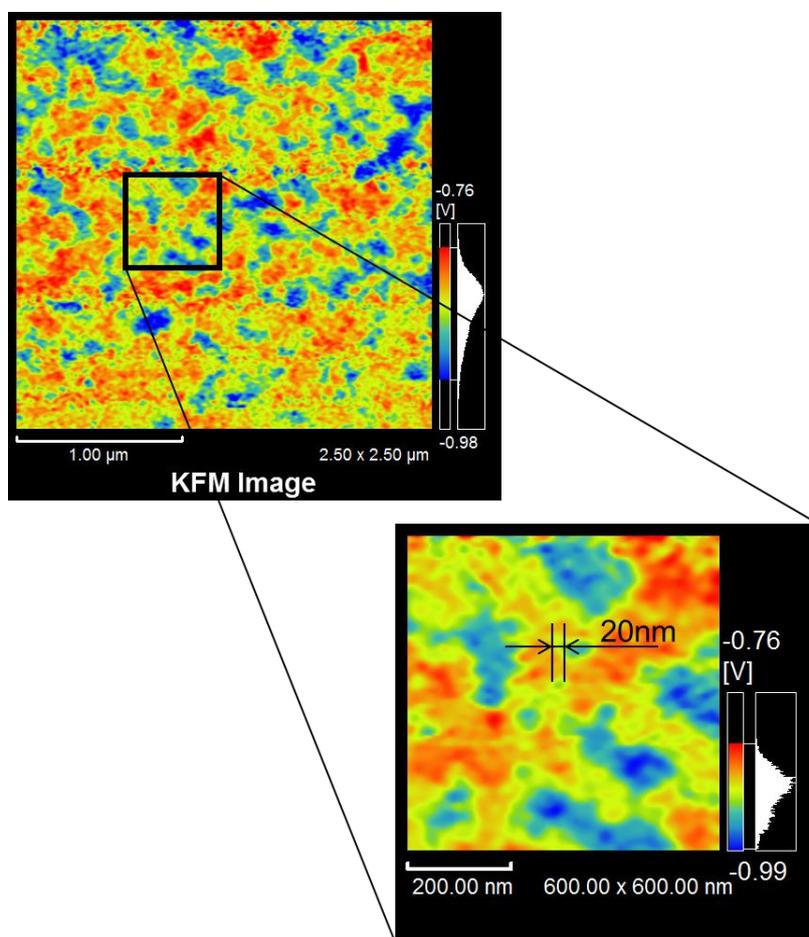


図6. 5 従来法の AM-AFM を利用した KPFM の分解能

従来は、大気中 KPFM では一般に□100nm というような狭域の撮像は行われなかったが、比較のために図6. 5から切り出して同じ□100nm の視野にした画像を、図6. 4の表面電位像と並べたのが、図6. 6である。

FM-AFM は、大気圧環境での KPFM 応用において、従来の AM 手法よりも格段に優れた分解能が達成されていることが明らかである。

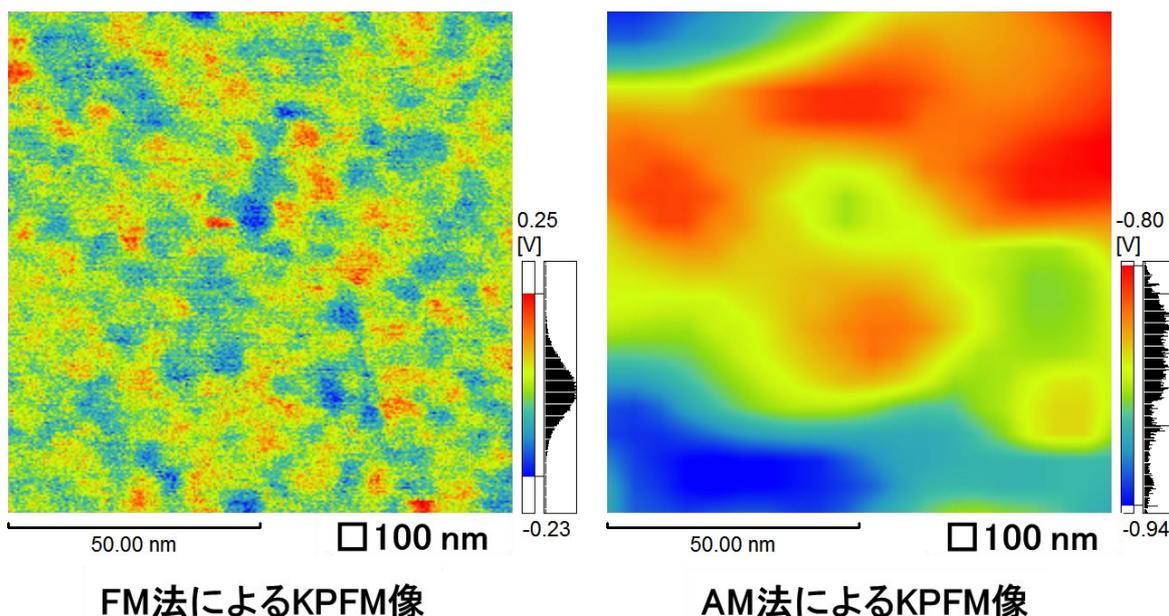


図6. 6 FM 法と AM 法による大気圧中 KPFM 像の比較

6. 5 本章のまとめ

本章では、FM-AFM を応用して、ガス雰囲気中で KPFM 観察を行った。TiO₂ 基板上的の数 nm の大きさの Pt 粒子の接触電位差が、高分解能表面電位像として観察された。FM-AFM は大気圧環境下において、形状像だけでなく表面電位像についても nm 分解能があることが明らかとなった。これは、従来の AM 手法よりも格段に優れた分解能であり、これまで超高真空中でしか実現されていなかった高分解能 KPFM 観察が、大気圧環境下でも可能となったことを示すものである。

6. 6 参考文献

- [1] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* 58 (25), 2921 (1991)
- [2] S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki and C. B. Mooney, *Appl. Surf. Sci.* 157, 222 (2000)
- [3] K. Okamoto, K. Yoshimoto, Y. Sugawara and S. Morita, *Appl. Surf. Sci.* 210, 128 (2003)
- [4] T. Shiota and K. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys* 41, L1178 (2002)
- [5] T. Eguchi, Y. Fujikawa, K. Akiyama, T. An, M. Ono, T. Hashimoto, Y. Morikawa, K. Terakura, T. Sakurai, M. G. Lagally and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* 93, 266102 (2004)
- [6] A. Sasahara, S. Kitamura, H. Uetsuka, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B* 108, 15735 (2004)
- [7] H. Onishi, K. Fukui, Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68, 2447 (1995)

第7章

総括

本研究では、大気中・液中で動作する周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いて、従来よりも高感度・高分解能な顕微観察と、固液界面の水和・溶媒和測定を目指した実験を行った。そして、従来法である振幅変調原子間力顕微鏡(AM-AFM)との比較を通して、FM-AFMの高分解能性能と水和・溶媒和測定性能について明らかにすることを目的とした。

第1章では、研究の背景と目的を述べた。

第2章では、原子間力顕微鏡(AFM)装置の原理、構成、各種モードについてまとめたのち、FM-AFMについて、動作原理、検出信号の利点、真空以外の環境での動作、ノイズ低減の必要性と性能向上の達成について述べた。従来型のAM-AFMとの違いに留意して、FM-AFMの力感度の向上について詳しく言及した。

第3章では、身近なPE(ポリエチレン)材料を用いて、FM-AFMによる液中高分解能観察を試み、AM-AFMによる観察と比較した。市販のPEラップフィルム、PE袋などを、そのままFM-AFMで液中観察すると、AM-AFMでは観察できなかった分子列が観察された。一方、広域観察ではAM-AFMのほうがラメラ構造が鮮明に観察された。

第4章では、等温結晶化法によってPEの単結晶試料を作成し、液中観察のための予備実験を行った。分子量560の単分散PE材料から生成した試料が、水中でHOPG(高配向性熱分解グラファイト)基板上に整然と吸着し、ナノメートル台の細かい平坦な構造が一面にできることを見いだした。この試料を用いてFM-AFMの性能検証を行い、試料最表面の高分解能観察には、力検出感度が最も高いFM-AFMが最適であることを明らかにした。

第5章では、単分散 PE 材料および、ドデカン、テトラデカンが HOPG 基板に吸着することを利用し、水中、ドデカン中、テトラデカン中で、界面の水和・溶媒和測定を行った。その結果、層数が4～5層と多く、鮮明な水和・溶媒和が繰り返し測定された。力検出感度が向上した FM-AFM を応用することによってはじめて、水和・溶媒和構造の層数、強度、ピーク間距離、減衰の様子、層の微視的な形状などを、固体試料側の表面形状と対比させて測定できることを示した。

第6章では、FM-AFM を応用して、ガス雰囲気でのケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM)測定を行った。TiO₂ 基板上的の数 nm の大きさの Pt 粒子の接触電位差が、高分解能表面電位像として観察された。FM-AFM は大気圧環境下において、形状像だけでなく表面電位像についても nm 分解能があることが明らかとなった。これは、従来の AM 手法よりも格段に優れた分解能であり、これまで超高真空中でしか実現されていなかった高分解能 KPFM 観察が、大気圧環境下でも可能となったことを表すものである。

本研究を総括する。

力感度向上がなされた周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) によって、大気中・液中において、従来法よりも高分解能な顕微観察性能が達成され、また、固液界面の詳細な水和・溶媒和測定が可能であることを示した。

以 上

研究業績

原著論文

1. Kelvin Probe Force Microscopy Study of a Pt/TiO₂ Catalyst Model Placed in an Atmospheric Pressure of N₂ Environment
Ryohei Kokawa, Masahiro Ohta, Akira Sasahara, and Hiroshi Onishi,
Chemistry - An Asian Journal, 7, 1251-1255 (2012)
2. ポリエチレンフィルムの液中 AFM 観察 ～AM 法と FM 法の比較～
粉川良平, 山崎将嗣, 森口志穂, 大田昌弘, 大西洋
表面科学会「表面科学」投稿予定
3. 単結晶ポリエチレンと直鎖アルカンの液中 AFM 観察と溶媒和測定
粉川良平, 山崎将嗣, 森口志穂, 大西洋
高分子学会「高分子論文集」投稿予定

解説記事

1. 大気中・液中で動作する原子分解能 FM-AFM の開発
粉川良平, 大田昌弘
顕微鏡, Vol.47, No.1, 22-25 (2012)
2. 超薄膜の硬さ評価
粉川良平, 中島秀郎, 井上匡
表面技術, Vol.63, No.11, 681-684 (2012)

参考論文、著書

1. 走査型プローブ顕微鏡入門
秋永広幸監修, 秦信宏, 粉川良平, ほか共著, オーム社(2013)
2. Entropy-Controlled 2D Supramolecular Structures of N,N'-Bis (n-alkyl) naphthalenediimides on a HOPG Surface
Yusuke Miyake, Toshi Nagata, Hirofumi Tanaka, Masashi Yamazaki, Masahiro Ohta, Ryohei Kokawa, and Takuji Ogawa,
ACS Nano, 6 (5), 3876-3887 (2012)
3. Aqueous Solution Structure over α -Al₂O₃(01-12) Probed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy
Takumi Hiasa, Kenjiro Kimura, Hiroshi Onishi, Masahiro Ohta, Kazuyuki Watanabe, Ryohei Kokawa, Noriaki Oyabu, Kei Kobayashi, and Hirofumi Yamada
J. Phys. Chem. C, 2010, 114 (49), 21423-21426 (2010)
4. Molecular resolution investigation of tetragonal lysozyme(110) face in liquid by FM-AFM
K. Nagashima, M. Abe, S. Morita, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, R. Murai, H. Adachi, K. Takano, H. Matsumura, S. Murakami, T. Inoue, Y. Mori, M. Ohta, and R. Kokawa
Journal of Vacuum Science and Technology B 28 C4C11-C4C14 (2010)
5. Relation between etch-pit morphology and step retreat velocity on a calcite surface in aspartic acid solution
Toru Yoshino, Hiroyuki Kagi, Natsumi Kamiya, and Ryohei Kokawa
Journal of Crystal Growth, Issue 9, 1590-1598 (2010)

6. Characterization of local electrical properties of polycrystalline silicon thin films and hydrogen termination effect by conductive atomic force microscopy
Emi Machida, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ryohei Kokawa, Takeshi Ito, and Hiroshi Ikenoue
Applied Physics Letters 94, 182104 (2009)

7. Solution-TiO₂ Interface Probed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy
Takumi Hiasa, Kenjiro Kimura, Hiroshi Onishi, Masahiro Ohta, Kazuyuki Watanabe, Ryohei Kokawa, Noriaki Oyabu, Kei Kobayashi, and Hirofumi Yamada
Japanese Journal of Applied Physics 48, 08JB19 (2009)

学会発表

1. A State-of-the-Art Scanning Probe Microscope
Ryohei Kokawa
The 4th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand),
Bangkok, Thailand (2014-11)

2. A State-of-the-Art Scanning Probe Microscopy
R. Kokawa, H. Yamada, S. Morita, H. Onishi, M. Tomitori, and T. Arai,
International Congress for Analytical Sciences (ICAS2011), Kyoto (2011-5)

3. FM-AFM study of Polyethylene-Adsorbed Graphite Immersed in Water
M. Yamazaki, R. Kokawa, M. Ohta, K. Watanabe, T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi,
N. Oyabu, K. Kobayashi, and H. Yamada
The 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Shizuoka (2010-12)

4. 新世代の走査型プローブ顕微鏡システム

粉川良平

日本顕微鏡学会 第 54 回シンポジウム, 金沢 (2010-11)

5. A solution-polyethylene interface studied by FM-AFM

M. Yamazaki, M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada,
and H. Onishi

The 13th international conference on non-contact atomic force microscopy, Kanazawa
(2010-8)

6. High-resolution Kelvin Probe Force Microscopy Study of Pt Clusters on TiO₂(110) in a
N₂ Gas Environment with an Atmospheric Pressure

R. Kokawa, M. Ohta, K. Watanabe, K. Kobayashi, H. Yamada, A. Sasahara, H. Onishi

The 7th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VII), Echigo-Yuzawa
(2010-1)

謝 辞

本研究は、神戸大学大学院理学研究科化学専攻 大西洋教授のご指導のもとで行い、ここに博士論文としてまとめることができました。本研究を遂行するにあたり、私を研究室に受け入れてくださり、精緻なご指導をいただきました大西洋先生に心から御礼申し上げます。

神戸大学大学院理学研究科化学専攻 大西・木村研究室の皆様には、実験やセミナーで登校した折をはじめとして、有用な議論、ご助言など何かとお世話になり、深く感謝いたします。特に、木村建次郎准教授、日浅巧博士(現:東レ株式会社)、秘書の今村靖子氏には、多大なご協力をいただき、誠にありがとうございました。

本研究で応用した周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)装置は、科学技術振興機構(JST)の先端計測分析技術・機器開発事業の機器開発プログラム「大気中・液中で動作する原子分解能分析顕微鏡」において開発された装置です。この開発は、平成 17 年度に採択され、平成 23 年までの期間にわたり、産学官の密接な連携プロジェクトとして効率的先進的に進められました。プロジェクトに参画いただいた京都大学 山田グループ、大阪大学 森田グループ、神戸大学 大西グループ、北陸先端大学院大学 富取グループ、金沢大学 新井グループの関係者の各位には、プロジェクト終了後も継続してご助言、ご指導をいただきました。ここに記して、厚く御礼申し上げます。特に、京都大学大学院 工学研究科 山田啓文先生、小林圭先生には、AFM の理論面、装置面からの強力かつ懇切なご教授をいただきました。北陸先端大学院大学 笹原亮先生(当時:神戸大学)には、Pt/TiO₂ 基板の試料作成と有益な議論をいただきました。JST 研究員の山崎将嗣氏(現:産業技術総合研究所)には、FM-AFM の操作、データ取得において多大なるご協力をいただきました。ありがとうございました。

科学技術振興機構(JST)の開発総括としてご指導いただいた澤田嗣郎先生ならびに先端計測室の速水昇氏には、プロジェクト終了後においても産学官連携の志を絶やさず、ご支援をいただきました。厚く御礼申し上げるとともに我が国の科学技術政策の一層の深化と一貫性を祈念いたします。

株式会社島津製作所において、日頃から社業に切磋琢磨している上司、先輩、仲間には、本研究遂行にあたって物心両面でご支援をいただきました。特に、大田昌弘博士、渡邊一之氏には装置開発時から一貫して共同いただき、また、アプリケーションのメンバーである、松田政夫氏、森口志穂氏、小暮亮雅氏との議論では、データの深い読み方に関して教えられることが多々ありました。森口志穂氏にはSPM-9600でのデータ取得およびデータ処理に関して、熟練した技術で助けていただきました。ここに深く感謝申し上げます。

私は、いわゆる社会人博士として神戸大学大学院に進み、本研究に取り組むことができました。それを快くお認めいただいた、島津製作所の宮崎恭一部長、安藤修事業部長、吉田多見男技研担当(いずれも当時)に深く御礼申し上げます。

また、企業にあっても学への志を忘れず、学位を取ることの意義を説いてくださった多くの先輩方が島津製作所にはおられました。(故)篠山哲明氏、副島啓義博士、窪寺俊也氏、銭谷福男博士、今村直樹氏、浅利正敏博士、開本亮博士からは、何かにつけ叱咤激励をいただきました。

学問の世界への憧れを持つべきであることを最初に気付かせて下さったのは、東京大学大学院 佐藤壽芳先生でした。“研究室のにおい”への憧憬が本研究を支えてくれました。

また、国を越えて、清華大学化学工程系 謝続明先生には応援いただき、謝先生から頂戴した「厚德精進」は常に忘れずにおります。

本当に多くの皆様の声援に押されて、本研究に取り組むことができました。心から御礼申し上げます。

平成 27 年 1 月

粉川 良平

