

走査プローブ顕微鏡によるナノ物質の構造研究

客野 遥*

Structure Analyses of Nanomaterials Using Scanning Probe Microscope

Haruka KYAKUNO*

1. 緒言

2017年度工学部特別予算重要機器整備費により、「島津製作所製走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT」を導入した。当研究室では、ナノカーボンやゼオライトなどのナノ構造物質、およびその物質に吸着した原子・分子が発現する新規な物性の探索やその発現機構の解明などの研究を行っている[1-4]。これまでの研究では、X線回折実験、示差走査熱量測定、分子動力学シミュレーションなどを主な実験手法として用いてきた。しかしこれらの測定では、物質の表面構造を選択的に調べることは困難であった。そこで、本装置を導入するに至った。後述するように、本装置は試料表面を探針で走査することで表面の3次元形状を高倍率で観測することが可能である。本装置の導入によって当研究室では現在、ナノ構造物質表面のナノスケールでの直接観察、物質表面の局所的な物性測定、新規な表面物性の探索・解明、およびそれを応用したナノデバイスの創製を目的とした研究を展開している。本稿では、この走査型プローブ顕微鏡の装置概要とともに、装置導入からこれまでに得られた研究結果を報告する。

2. 装置概要

走査型プローブ顕微鏡 (scanning probe microscope; SPM) とは、試料表面を微小な探針 (カンチレバー) で走査することによって3次元形状像、粘弾性像、磁気力像、摩擦力像、電流像、電位像などを高倍率で観察する顕微鏡の総称である[5]。具体的には、探針と試料との間にはたらく原子間力を利用する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) や、探針と試料との間に流れるトンネル電流を利用する走査型トンネル顕微鏡 (STM; Scanning Tunneling Microscope) をはじめ、数多くの種類がある。SPMは光学顕微鏡に比べると分解能が非常に高く、AFMやSTMでは原子・分子レベルで試料表面の凹凸を観察することが可能である。しかも、電子顕微鏡と違って小型で扱いやすいということや、必ずしも高真空を必要とせず大気中や溶液中でも使用できるという特長もあり、近年のナノテクノロジー研究で幅広く用いられるようになった。

「走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT」は、図1のように、探針

を走査して観測・測定を行う「SPMユニット」、データ収集を行う「制御ユニット」、各種測定パラメータの設定やデータ表示・解析を行う「ホストコンピュータ」などから成り、単相AC100Vで動作する。測定分解能は水平方向0.2nm、垂直方向0.01nmであり、標準仕様での最大走査範囲は水平方向10 μ m、垂直方向1 μ mである。SPM-9700HTでは、標準仕様で5つの測定モードが選択可能である。それぞれ、「コンタクトモード」、「ダイナミックモード」、「位相モード」、「水平力モード」、「フォースモジュレーションモード」である。またこれら以外に、「電流モード」、「表面電位モード」、「磁気力モード」などを後で追加することができる拡張性も備えている。本項では、代表的なAFM動作モードであるコンタクトモードとダイナミックモードについて説明する。

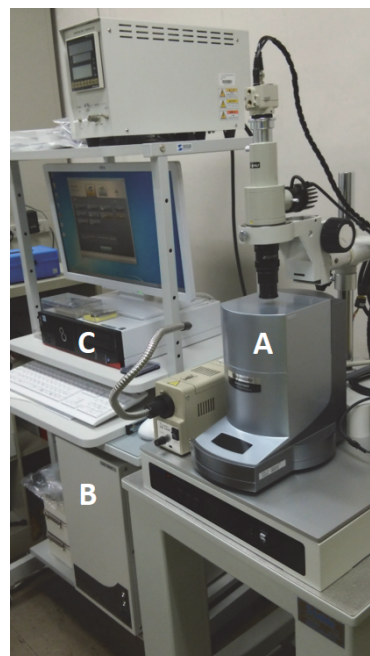


図1. 走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT の測定システム。図中の各部 A-C の名称はそれぞれ、A: SPM ユニット、B: 制御ユニット、C: ホストコンピュータである。

*准教授 物理学教室

Associate Professor, Institute of Physics

SPM-9700HT の SPM ユニット内部の写真と測定概念図を、図2に示す。AFM動作モードでは、探針を有する片持ち梁 (カンチレ

バー) を力の検出に使用している。カンチレバー先端の探針と試料との間にはたらく原子間力によって、カンチレバーの反りや振動が変化する。その変化を、カンチレバー背面に照射したレーザー光の反射により感度良く検出する(図 2(b))。それと同時に、試料を載せたステージは、 piezo素子を用いたスキャナにより 3 次元的に精密に走査・制御される。一般に、カンチレバーは試料表面 (XY 平面) 上を走査し、カンチレバーの反りが一定、または振動が一定になるように、試料からの距離 (Z 方向の高さ) をフィードバック制御する。カンチレバーの反りが一定のモードを「コンタクトモード」、カンチレバーの振動が一定のモードを「ダイナミックモード」と呼ぶ。なおフィードバックとは、検出されたカンチレバーの変位または振幅が、目標値であるオペレーティングポイントと一致するように試料とカンチレバーとの距離をスキャナで制御することを意味する。走査のそれぞれの位置 (X, Y 軸) に対応した Z 軸のフィードバック量を取り込むことにより、試料表面の 3 次元凹凸像を得ることができる。凹凸像は濃淡表示や 3 次元鳥瞰図で表現され、画像解析処理ソフトウェアで任意の断面形状や面の粗さ解析などをすることができる。以下に、コンタクトモードとダイナミックモードの原理についてもう少し詳しく説明する。

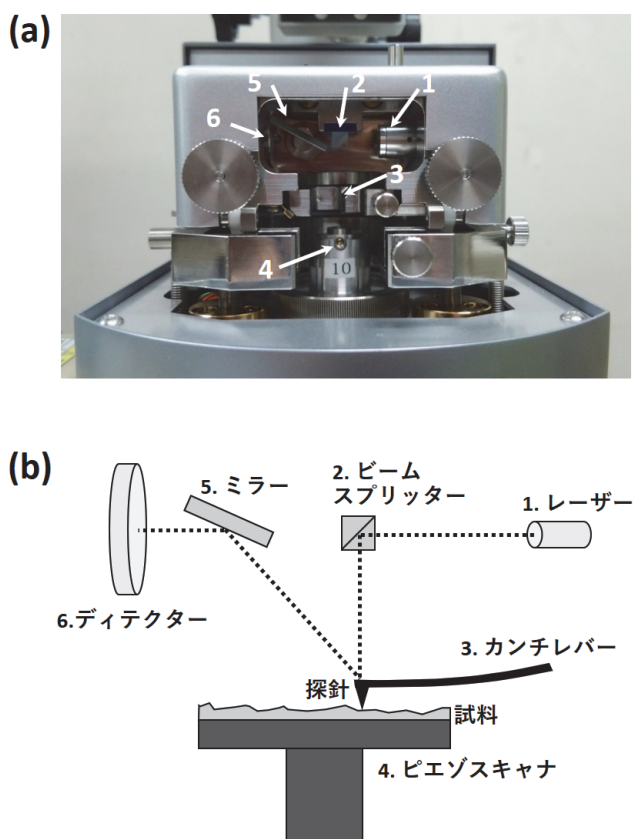


図 2. SPM ユニットの内部構造。(a)の写真に番号で示した各部は、(b)の模式図中に番号で示した各部に対応する。(b)の図中の点線は、レーザーの光路を表す。

コンタクトモードとダイナミックモードではともに、試料の表面形状である高さ像と、フィードバックの目標値からの差分である偏差像を観察することができる。コンタクトモードでは、探針と試料

との間にはたらく斥力を検出し、探針の垂直方向のたわみが一定になるようにスキャナの Z 方向をフィードバック制御しながら試料表面を走査する。一方ダイナミックモードでは、カンチレバーを共振周波数付近で振動させる。この状態でカンチレバーが試料に接近すると、原子間力によって振幅が変化する。この現象を利用して、カンチレバーの振幅が一定になるようにフィードバック制御しながら試料表面を走査する。ダイナミックモードでは走査中に試料を引っかくことが少ないため、動きやすい試料や柔らかい試料、吸着性のある試料でも観察することができる。

3. 実験目的と方法

本研究では、空气中加熱処理による単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes; SWCNTs) バンドル試料の表面構造変化を調べることを目的として実験を行った。SWCNT は炭素原子のみから成るナノ構造物質であり、1 次元の円筒空洞を有する[6]。一般に、未処理の SWCNT はチューブ先端が閉じた構造をしている。そのため、その内部空洞に原子・分子を内包させる際には開口処理が必要である。開口処理法の 1 つとして、空气中加熱処理がある。この方法では、空气中でおおよそ 600°C 以上の高温加熱をすることにより SWCNT を燃やし、チューブの先端や壁面に穴を開ける。しかし、加熱時に SWCNT がどのように燃えるのかは十分明らかにされていない。

本研究では、e-DIPS 法[7]により作製された平均直径 1.4 nm の SWCNT 試料を用いた。試料の空气中加熱処理には、熱重量分析装置 (TGA-50, 島津製作所) を用いた。昇温速度 20 °C/min で室温から 1000 °C まで空气中加熱を行い、試料の質量を約 50% 減少させた。以後、未処理の試料を「試料 A」、質量を約 50% 減少させた試料を「試料 B」と呼ぶことにする。試料 A と試料 B はそれぞれ、1-メチル-2-ピロリドン (NMP) に浸し、超音波洗浄機を用いて試料塊が無くなるまで分散処理を施した。この試料 A, B の分散溶液を、温度 150°C に熱したホットプレート上で Si 基板にそれぞれ滴下した。滴下した溶液は、常温の窒素ガスを吹き付けることによって基板上に蒸着させた。

4. 実験結果と考察

基板上に蒸着した試料を、SPM-9700HT の「ダイナミックモード」を用いて観察した。得られた AFM 像の一例を図 3 に示す。試料 A と試料 B のどちらにおいても、SWCNT のバンドル構造を観測することができた。試料 A において基板上的測定位置を変えて複数回の測定を行ったところ、複数のバンドルが集まり複雑に絡み合っネットワーク上の構造を形成している様子(図 3(a)左)や、1 本だけで孤立した SWCNT バンドル(図 3(a)右)が確認された。試料 B についても同様に複数回の測定を行った。図 3(b)に示すように、試料 B では、試料 A と比べてバンドルの長さが短くなっていることが分かる。なお、AFM 像中の白い斑点は、e-DIP 法による SWCNT 試料作製時に用いられた金属触媒などの不純物であると考えられる。

孤立した SWCNT バンドルの AFM 像において、解析ソフトウェアを用いてそのバンドル長さの解析を行った。解析画像の一例を図 4 に示す。図のように、SWCNT バンドルを折れ線で近似し、複数のバンドルについて平均をとることで長さを見積もった。その結果、

試料 A では孤立バンドルの平均長さが $6.26 \mu\text{m}$ であるのに対し、試料 B では平均長さ $1.43 \mu\text{m}$ であった。すなわち、空气中加熱処理によってバンドルの長さが短くなることが分かった。

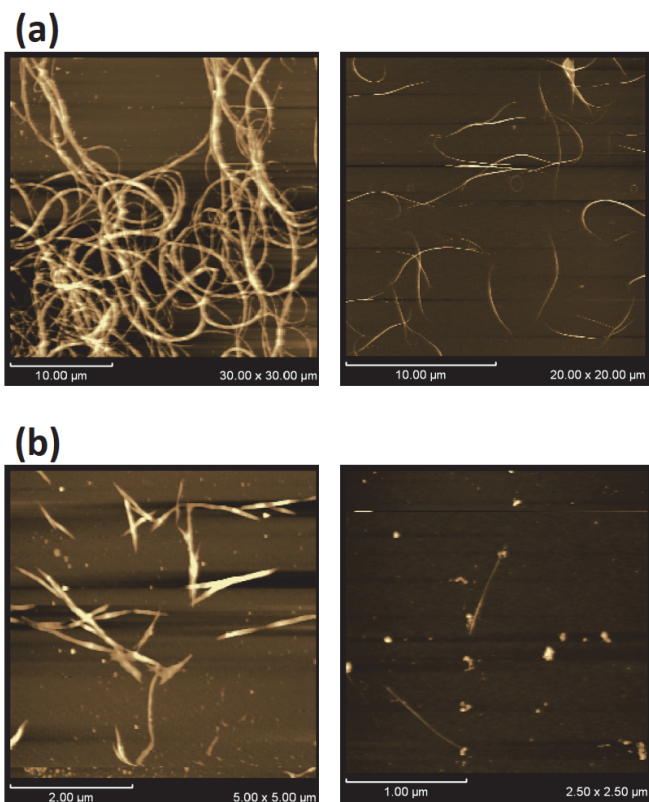


図 3. SWCNT バンドル試料の AFM 像. (a) 試料 A (未処理の試料), (b) 試料 B (空气中加熱処理により質量を 50% 減少させた試料). (a) と (b) ともに 2 枚の像を示しているが, これらの像は Si 基板上の異なる場所でそれぞれ観測された。

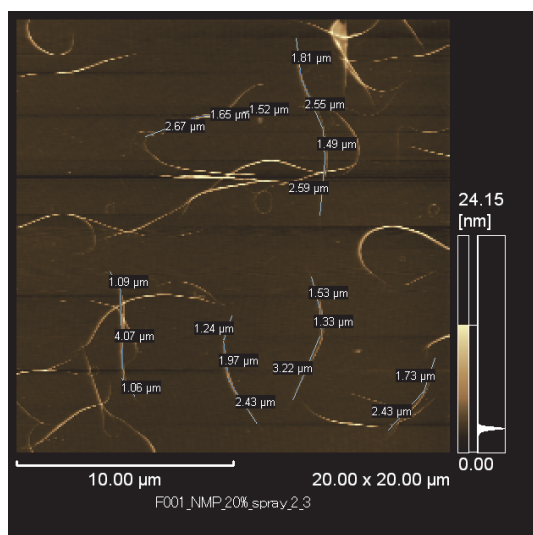


図 4. SWCNT 孤立バンドルの長さ解析画像の一例. 図は試料 A の孤立バンドルについて行われた解析結果. この画像以外にも, 複数の画像について解析を行った. また試料 B についても同様に, 複数の孤立バンドルについて解析を行った。

6. 結言

本研究では走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT を用いて, 空气中加熱処理による SWCNT バンドルの構造変化を調べた. その結果, SWCNT バンドルは空气中加熱処理によってその長さが短くなることが分かった. バンドルの長さが短くなる機構として, 空气中に最もよく触れるバンドル先端部分から選択的に燃える可能性などが考えられる. そこで現在, バンドルの太さやバンドル先端部分の高さに関する定量的解析も行っている. ただし今回の実験に用いた 2 種類の SWCNT 試料 (試料 A と試料 B) は, 別々の基板にそれぞれ蒸着された非同一試料である. よって, より系統的な実験を行うために, 試料を蒸着させた Si 基板ごと電気炉で空气中加熱し, 同一の SWCNT バンドルについて解析することを現在計画している. このような実験・解析の工夫により, 空气中加熱処理によって SWCNT バンドルがどのように燃えるのか, その機構が解明されうると考えている. さらに今後は, SWCNT をはじめとするさまざまなナノ構造物質について, その表面構造だけでなく表面物性 (粘弾性や摩擦力など) も精力的に解析し, 新規な表面物性とその応用を探究するつもりである。

謝辞

本装置は 2017 年度工学部特別予算重要機器整備費によって導入されたものであり, 関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Kyakuno, K. Matsuda, Y. Nakai, T. Fukuoka, Y. Maniwa, H. Nishihara, and T. Kyotani, *Chem. Phys. Lett.* 571, 54-60 (2013).
- [2] H. Kyakuno, M. Fukasawa, R. Ichimura, K. Matsuda, Y. Nakai, Y. Miyata, T. Saito, and Y. Maniwa, *J. Chem. Phys.* 145, 064514 (2016).
- [3] H. Kyakuno, K. Matsuda, Y. Nakai, R. Ichimura, T. Saito, Y. Miyata, K. Hata, and Y. Maniwa, *Sci. Rep.* 7, 14834 (2017).
- [4] H. Kyakuno, H. Ogura, K. Matsuda, and Y. Maniwa, *J. Phys. Chem. C* 122, 18493-18500 (2018).
- [5] 走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT (島津製作所) web ページ, <https://www.an.shimadzu.co.jp/surface/spm/spm/index.htm>.
- [6] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* 363, 603-605 (1993).
- [7] T. Saito, W.-C. Xu, S. Ohshima, H. Ago, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* 110, 5849-5853 (2006).