

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13686

研究課題名(和文) 走査型熱雑音顕微鏡による表面下構造可視化のメカニズム解明および応用可能性探索

研究課題名(英文) Imaging subsurface features by scanning thermal noise microscopy and investigation of its imaging mechanism

研究代表者

小林 圭 (Kobayashi, Kei)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40335211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：原子間力顕微鏡(AFM)のカンチレバー探針を試料に接触させ、カンチレバーの熱振動ノイズスペクトルを各点において測定する走査型熱雑音顕微鏡(Scanning Thermal Noise Microscopy: STNM)を開発し、ポリイミド基板やシリコン基板上に金ナノ粒子、シリカ粒子、ポリスチレンナノ粒子、金ナノロッド、金電極等を散布または作製し、フォトリソグラフィを用いたサンドイッチ構造試料を作製し、表面下構造可視化に関する研究を行った。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated visualization of Au and polystyrene (PS) nanoparticles buried in polymer matrices using a newly developed technique, scanning thermal noise microscopy (STNM), in which the thermal noise spectra of a cantilever is recorded at each pixel while the tip is scanned over the surface. The contact resonance calculated from the thermal noise spectrum clearly showed the features of the Au and PS nanoparticles.

研究分野：工学

キーワード：走査型プローブ顕微鏡 原子間力顕微鏡 接触粘弾性 表面下構造

### 1. 研究開始当初の背景

2005年にNorthwestern大学のDravidらにより、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた走査型近接場超音波ホログラフィ(SNFUH)法が開発され、表面下の構造物をナノスケール分解能で可視化できることが報告された(Science 310, 89, 2005)。申請者らも、ポリイミド基板上に散布した金ナノ粒子(粒径40 nm)にフォトポリマーをスピコートしたサンドイッチ構造試料を作製し、SNFUH法を用いて実験を行い、金ナノ粒子上のフォトポリマー膜(ヤング率: 約8 GPa)の厚さが900 nm程度となっても金ナノ粒子の存在を確認することができた。また、SNFUH法に限らず、カンチレバーの接触共振周波数付近でカンチレバーだけを励振する超音波原子間力顕微鏡(UAFM)法や試料だけを励振する原子間力音響顕微鏡(AFAM)法を用いても、同様の結果が得られることを報告した(Ultramicroscopy 133, 41, 2013)。

この研究により、申請者らはカンチレバーの接触共振特性の変調が主な可視化メカニズムと考え、最近、カンチレバーの熱振動ノイズスペクトルを各点において測定する走査型熱雑音顕微鏡(Scanning Thermal Noise Microscopy: STNM)を開発し、同試料の表面下構造の可視化を試みた(図1)。

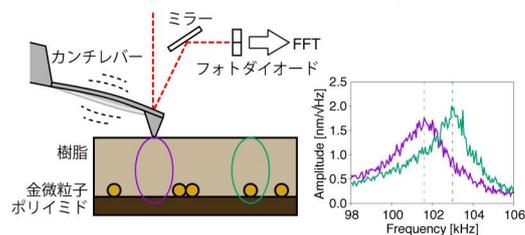


図1: STNM法のセットアップ図(左)および熱振動スペクトル例(右)

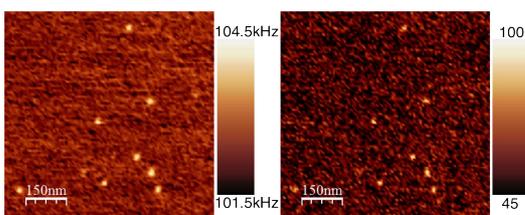


図2: STNM法によるフォトポリマー膜(膜厚300 nm)に埋もれたAuナノ粒子の可視化例(左: 接触共振周波数像, 右: Q値像, 700 nm × 700 nm)

STNM法は従来のSNFUH法、UAFM法、AFAM法と異なり、励振メカニズムを必要とせず、物理現象を飛躍的に単純化し、よりダイレクトに可視化メカニズムに迫ることができる手法と言える。STNM像(図2)の取得には約6時間を要したが、300 nmのフォトポリマー膜下の金ナノ粒子を可視化することに成功した。この結果から、表面下の物質が探針接触部の接触粘弾性を変調している

ことが明らかとなった。

### 2. 研究の目的

AFAM法やSTNM法を用いて、ナノ構造物の組成やサイズ、高分子材料(マトリクス)の厚み、さらには基板の組成を変えて、どのような組み合わせであればナノ構造物が可視化できるかを検証し、表面下構造可視化メカニズムに迫る、またどのくらい応用可能性があるかを検討することを目的とした。

### 3. 研究の方法

ポリイミド基板やシリコン基板上に金ナノ粒子、シリカ粒子、ポリスチレンナノ粒子、金ナノロッド、金電極等を散布または作製し、フォトポリマーをスピコートしたサンドイッチ構造試料を作製した。これらの試料を対象に、AFAM法ならびにSTNM法により表面下構造可視化実験を行なった。また、STNMにおいて各点で得られた熱振動スペクトルを理論的にフィッティングすることで探針直下の領域の接触粘弾性を算出し、表面下構造可視化メカニズムを考察した。

### 4. 研究成果

図3はSTNM法によるフォトポリマー膜(膜厚300 nm)に埋もれた粒径100 nmのポリスチレン(PS)ナノ粒子の可視化例であり、フォトポリマーよりPSのヤング率が低いことが分かる。一方、図4はSTNM法によるフォトポリマー膜(膜厚300 nm)に埋もれた粒径100 nmのPSナノ粒子と粒径150 nmの金ナノ粒子の同時可視化例であり、それぞれの粒子のヤング率がフォトポリマー膜のそれに対して小さい(低 $f_c$ )か大きい(高 $f_c$ )で識別できていることが分かる。

PSナノ粒子は金ナノ粒子と比べて圧倒的に低いヤング率を有しており、ポリイミド基板やフォトポリマーのヤング率と比べても低い。金ナノ粒子/ポリイミド基板の系では金ナノ粒子直上で $f_c$ が低下することが分かっていたが、PSナノ粒子/ポリイミド基板の系では逆に $f_c$ が低下することが明らかとなった。一方、金ナノ粒子/シリコン基板の系では表面下の金ナノ粒子の可視化は困難であったが、PSナノ粒子/シリコン基板の系では可視化が可能なが分かった。

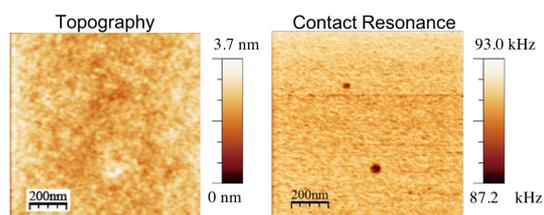


図3: STNM法によるフォトポリマー膜(膜厚300 nm)に埋もれたPSナノ粒子の可視化例(左: 表面形状像, 右:  $f_c$ 像, 1  $\mu\text{m}$  × 1  $\mu\text{m}$ )

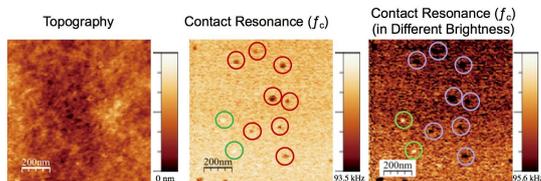


図 4: STNM 法によるフォトポリマー膜(膜厚 300 nm)に埋もれた PS ナノ粒子および金ナノ粒子の可視化例(1  $\mu\text{m}$   $\times$  1  $\mu\text{m}$ )

次に、ポリイミド基板上にリソグラフィにより金電極を作製し、金ナノ粒子を散布することで、表面下構造として金電極と金ナノ粒子の両方の同時可視化を試みた。金ナノ粒子は可視化できたが、金電極上ではほとんど  $f_c$  が変化せず、可視化できなかった。

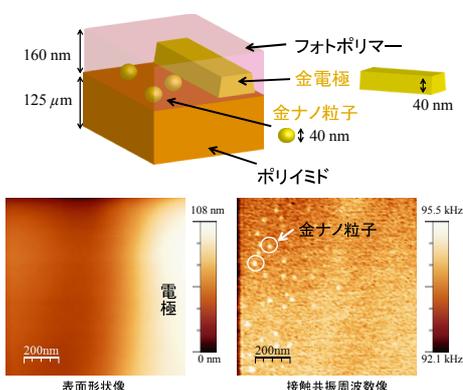


図 5: STNM 法によるフォトポリマー膜(膜厚 160 nm)に埋もれた金電極および金ナノ粒子の可視化実験結果(1  $\mu\text{m}$   $\times$  1  $\mu\text{m}$ )

その他、様々な実験結果から、次のようなモデルを考案した。図 6 は一連の実験で用いた試料系であり、ポリイミド基板およびシリコン基板上的金ナノ粒子および PS ナノ粒子を表している。これらの粒子に対して、マトリクスおよび基板の相対的硬さを白黒で表したモデル図を併せて示している。探針からの応力が及ぶ有効ボリューム(図 1)内の硬さが大きく変調される場合にのみ、表面下構造が可視化できることを示唆している。たとえば、このモデルでは、硬い基板上に硬い材料がある場合、可視化が困難となる。

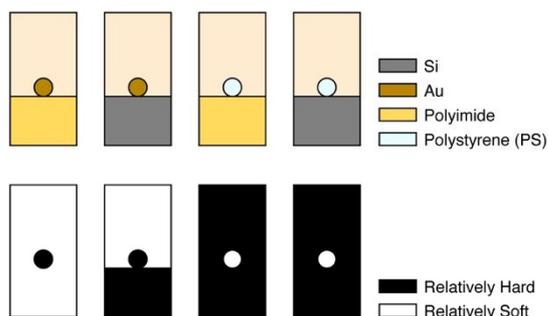


図 6: 実験で用いた試料系の模式図(上)と相対的な硬さで単純化したモデル図(下)

また、このモデルから、AFAM や STNM による表面下構造の可視化には、粒子の直上のマトリクス材料(今回はフォトポリマー)のヤング率だけでなく、粒子の下の基板のヤング率も影響することが見出された。また、シリコン基板は電子デバイスの基板としても広く用いられることから、シリコン基板を用いた表面下構造可視化実験は応用上非常に興味深く、今後は応用を念頭にした実験を行っていくことが望ましい。そのため、シリコン基板を用い、ナノ粒子直上における  $f_c$  とフォトポリマー膜厚との相関を調べる予備実験として、ドライエッチングにより凹凸を形成した基板を作製し、STNM による PS ナノ粒子の可視化実験を試みた(図 7)。表面形状像において、マトリクス表面の形状にシリコンの凹凸がやや反映されており、凹部上の PS ナノ粒子と凸部上の PS ナノ粒子では STNM 像におけるコントラスト( $f_c$ )が異なっていることが分かる。

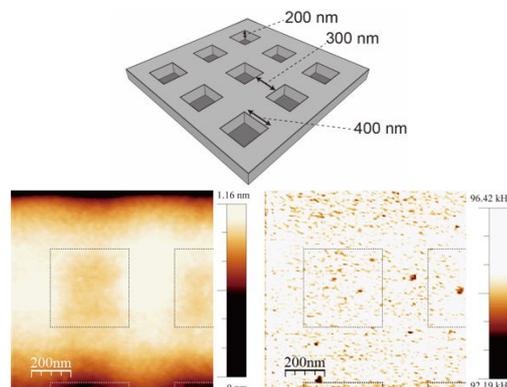


図 7: STNM 法による凹凸のあるシリコン基板上的 PS ナノ粒子の可視化例(1  $\mu\text{m}$   $\times$  1  $\mu\text{m}$ )

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

K. Kimura, K. Kobayashi, A. Yao, and H. Yamada, Visualization of subsurface nanoparticles in a polymer matrix using resonance tracking atomic force acoustic microscopy and contact resonance spectroscopy, Nanotechnology, 査読有, Vol. 27, No. 41, pp. 415707(1-9), DOI: 10.1088/0957-4484/27/41/415707

A. Yao, K. Kobayashi, S. Nosaka, K. Kimura, and H. Yamada, Visualization of Au Nanoparticles Buried in a Polymer Matrix by Scanning Thermal Noise Microscopy, Scientific Reports, 査読有, Vol. 7, pp. 42718(1-8), DOI: 10.1038/srep42718

〔学会発表〕(計 7 件)

野坂 俊太、木村 邦子、小林 圭、山田 啓文 走査型熱振動顕微鏡法を用いた高分子膜

下の金ナノロッドの可視化、第 77 回応用物理学関係連合講演会、2016 年 09 月 14 日(新潟)

野坂 俊太、木村 邦子、小林 圭、山田 啓文、走査型熱振動顕微鏡法による高分子膜下の金ナノ粒子の可視化、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 15 日(横浜)

S. Nosaka, K. Kimura, K. Kobayashi, and H. Yamada, Visualization of Nanostructures Buried in a Polymer Matrix by Scanning Thermal Noise Microscopy, International Scanning Probe Microscopy Conference (ISPM2017)、2017 年 5 月 17 日(京都)

野坂 俊太、木村 邦子、小林 圭、山田 啓文、走査型熱振動顕微鏡法を用いた高分子膜下のポリスチレンナノ粒子の可視化、第 78 回応用物理学関係連合講演会、2017 年 9 月 6 日(福岡)

S. Nosaka, K. Kobayashi, K. Kimura, and H. Yamada, Visualization of Nanostructures Buried in a Polymer Matrix by Scanning Thermal Noise Microscopy, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8)、10 月 24 日(つくば)

K. Kobayashi, Visualization of Subsurface Nanostructures by Scanning Thermal Noise Microscopy, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM25)、2017 年 12 月 9 日(伊豆熱川)

野坂 俊太、戸野 博史、木村 邦子、小林 圭、山田 啓文、走査型熱振動顕微鏡法を用いた高分子膜下のポリスチレンナノ粒子の可視化(2) 第 65 回応用物理学関係連合講演会、2018 年 3 月 19 日(東京)

〔その他〕

京都大学プレスリリース

[http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research\\_results/2016/170217\\_2.html](http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2016/170217_2.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小林 圭 (KOBAYASHI, Kei)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40335211