

課題番号 : F-21-KT-0156
利用形態 : 技術代行、機器利用
利用課題名(日本語) : 原子間力顕微鏡によるナノスケール表面下構造可視化
Program Title(English) : Nanometer-scale subsurface feature imaging using atomic force microscopy
利用者名(日本語) : 小林圭, 船戸開
Username(English) : K. Kobayashi, K. Funato
所属名(日本語) : 京都大学大学院工学研究科
Affiliation(English) : Graduate School of Eng., Kyoto Univ.
キーワード/Keyword : 原子間力顕微鏡、ナノ構造、形状・形態観察、分析

1. 概要(Summary)

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)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。われわれも、ポリイミド基板上に散布した金ナノ粒子をフォトポリマーのスピコート膜で覆ったサンドイッチ構造試料を作製し、SNFUHを用いて実験を行い、金ナノ粒子の可視化が可能であることを確認した。SNFUHではカンチレバーおよび試料を励振するが、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)や、試料だけを励振する原子間力音響顕微鏡(AFAM)を用いても同様の結果が得られることを明らかにした。また最近、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振動顕微鏡(Scanning Thermal Noise Microscopy: STNM)を開発し、同試料の表面下構造の可視化に成功した。このSTNMを用いて、ポリイミド基板上の金ナノ粒子だけでなく、シリコン基板上のポリスチレンナノ粒子も可視化可能であることが分かった。しかしながら、これらの試料作製の段階において、基板上に散布した粒子が基板に強く固定されていないことから、フォトポリマーをスピコートする際に粒子が基板から離れ、フォトポリマー中に分散してしまうことがある。そのため場合、埋め込まれたナノ粒子の深さに揺らぎが生じてしまうため、ナノ粒子を基板に強く固定する方法、もしくはスピコート以外のコーティング方法を検討する必要が生じてきた。

そこで、ナノ粒子を基板上に散布した後、京都大学ナノテクノロジーハブ拠点の設備を利用して、ポリパラキシレン(poly-para-xylylene: parylene)膜を気相堆積によってコーティングすることで、粒子が意図した深さに埋め込まれた試料の作製を試みた。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

パリレン成膜装置

【実験方法】

ポリイミド基板上に粒径50 nmと150 nmの金ナノ粒子を散布した。まず、ポリイミド基板をアセトンに浸漬し、10分間超音波洗浄を行った。洗浄した基板をエタノールに浸漬し、さらに10分間超音波洗浄を行い、基板表面の付着物を取り除いた。そして、30分間UVオゾン洗浄することで、基板表面の有機物を取り除いた。次に、粒径50 nmおよび150 nmの金ナノ粒子が分散したコロイド溶液10 μ Lを基板上に滴下した。3分後、上澄みを吸い取り乾燥させることで、金ナノ粒子を散布した。

ポリパラキシレンの特徴として、化学気相成長法(chemical vapor deposition: CVD)を用いて容易に基板表面にコーティングできることが挙げられる。モノマーが基板表面に吸着し重合することで堆積し成膜するため、微細な凹凸を有する基板表面にも均一にコンフォーマルコーティングすることが可能である。

パリレン成膜装置(SCS社製PDS-2010)を用いて、ポリパラキシレンの成膜を行った。原料(日本パリレン合同会社製DPX-C)を0.4 g秤量し、パリレン成膜装置に投入した。次に、原料を低圧下において175°Cで気化させた。気化させたダイマー気体を690°Cで加熱し熱分解、得られたモノマー気体を室温において15 Paの蒸着室内に移すことで、基板表面で重合、成膜した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

粒径50 nmの金ナノ粒子をポリパラキシレン膜下に埋め込んだ試料をAFAMにより測定した。測定したAFAM像をFig. 1に示す。Fig. 1(a)は表面形状像、Fig. 1(b)

は振幅像、Fig. 1(c) は位相像、Fig. 1(d) は Fig. 1(a) 内の線 A-B に沿った断面プロファイルである。Fig. 1(a) および (d) より、金ナノ粒子直上に高さ 30 nm 程度の隆起が確認された。これはポリパラキシレンのコンフォーマル堆積の特徴から表面形状が保存されたためだと考えられる。

また、Fig. 1(b) の振幅像において、丸で囲ったように金ナノ粒子が暗点として可視化に成功した。また、Fig. 1(c) の位相像において、丸で囲ったように金ナノ粒子が輝点として可視化に成功した。

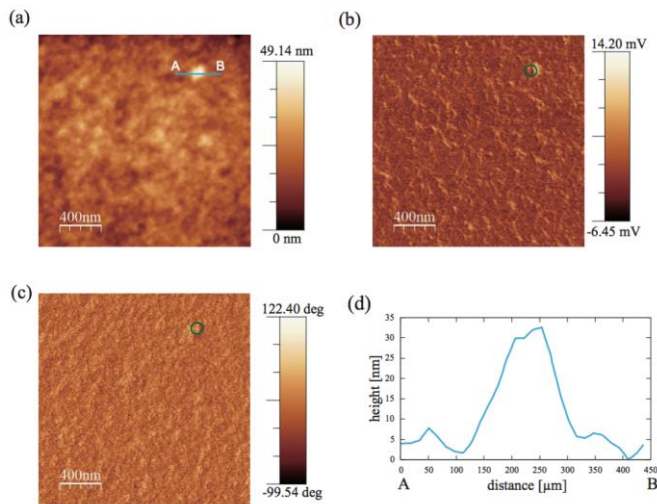


Fig. 1 AFM images of Au nanoparticles buried under parylene film.

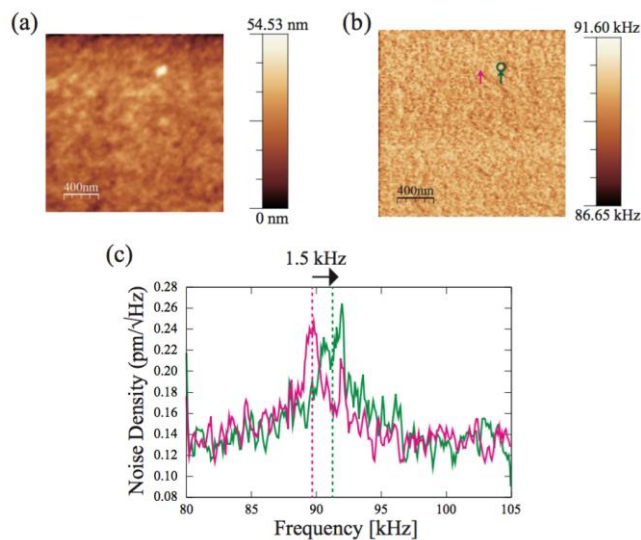


Fig. 2 STNM images of Au nanoparticles buried under parylene film.

次に、同じ場所を STNM により測定した。測定した

STNM 像を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) は表面形状像、Fig. 2(b) は接触共振周波数像、Fig. 2(c) は Fig. 2(b) 内の矢印の位置で得た接触共振周波数スペクトルである。Fig. 2(b) の接触共振周波数像においてポリパラキシレン膜下の金ナノ粒子が丸で示したように輝点として現れた。Fig. 2(c) より、接触共振周波数は金ナノ粒子の存在しない場所で 89.8 kHz、金ナノ粒子の直上で 91.3 kHz であった。よって、金ナノ粒子直上において接触共振周波数が正の方向におよそ 1.5 kHz シフトしていることが確認できた。

4. その他・特記事項 (Others)

・参考文献

- [1] G. S. Shekhawat et al., Science 310, (2005) 89.
- [2] K. Kimura et al., Ultramicroscopy 133, (2013) 41.
- [3] K. Kimura et al., Nanotechnology 27, (2016), 415707.
- [4] A. Yao et al., Scientific Reports 7, (2018), 42718.

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) 船戸 開、木村 邦子、小林 圭、山田 啓史、走査型熱振動顕微鏡法による parylene 膜下に埋もれたナノ粒子の可視化、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、2021 年 9 月 13 日、口頭発表

6. 関連特許 (Patent) なし