走査型熱振動顕微鏡（STNM）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

Visualization of polystyrene nanoparticles buried in polymer matrix by scanning thermal noise microscopy

京大工 [1]，○野坂 俊太 [1]，木村 邦子 [1]，小林 圭 [1]，山田 啓文 [1]

1. Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.
°S. Nosaka[1], K. Kimura[1], K. Kobayashi[1], H. Yamada[1]

E-mail: nosaka@piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】近年、原子間力顕微鏡を用いた表面下構造可視化技術が報告され[1,2,3]、幅広い分野への応用が期待されているものの、この可視化メカニズムは依然明らかになっていない。われわれは、表面下構造可視化にカンチレバーの接触共振スペクトル変化が関連していることを明らかにしてきた[2,3,4]。これまでの試料は表面下構造物として高分子膜よりもヤング率の大きな金ナノ粒子(79 GPa)やシリカナノ粒子(72 GPa)を用いてきた。本研究では、可視化メカニズムにおける表面下構造物の硬さの影響を調べるため、高分子膜よりヤング率の比較的小さなポリスチレンナノ粒子(3 GPa)を埋め込んだ試料を作製し、走査型熱振動顕微鏡法（STNM 法）[3]によって表面下の粒子可視化を試み、粒子直上の共振スペクトルを測定した。

【実験および結果】図 1 に STNM 法の構成および試料の概略図を示す。厚さ約 125 μm のポリイミド基板上に、粒径約 100 nm のポリスチレンナノ粒子を散布し、トップコートとしてフォトポリマーを約 300 nm 塗布した試料を作製した。カンチレバー（接触共振周波数：約 100 kHz）を試料表面に接触させ、走査範囲（1 μm×1μm）の各ピクセル（128×128）においてカンチレバーの熱振動スペクトルを測定した。

図 2 に各点で得られた接触共振スペクトルを調和振動子モデルでフィッティングすることによって得られた接触共振周波数像および表面形状像を示す。接触共振周波数像において、直径 50 nm ほどの暗点が現れており、この直下にポリスチレンナノ粒子が存在することが示唆される。図 3 にポリスチレンナノ粒子直上で得られたスペクトルとポリスチレン粒子のない点で得られたスペクトルを示す。ポリスチレン粒子直上では、粒子の無い点に比べて共振周波数が低い側にシフトしていることがわかる。このことから、ポリスチレン粒子直上では試料表面の弾性率が低くなっていることが分かる。これまでの研究で、金粒子やシリカ粒子直上では試料表面の弾性率が他の領域よりも高くなる[2,3,4]ことがわかっている。本研究により、表面下構造可視化には表面下の構造物の弾性率が密接に関係していることが示された。

[1] K. Kimura, *et.al.* Ultramicroscopy, 133, 41 (2013). [2] K. Kimura, *et.al.* Nanotechnology, 27, 415707 (2016).
[3] A. Yao, *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 42718 (2017). [4]野坂他、2016 年 63 回応用物理学会秋季学術講演会、21p-H113-18.

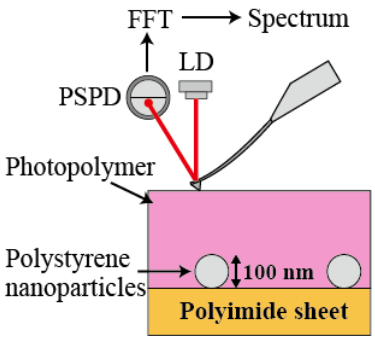

図 1：STNM 法の測定系.

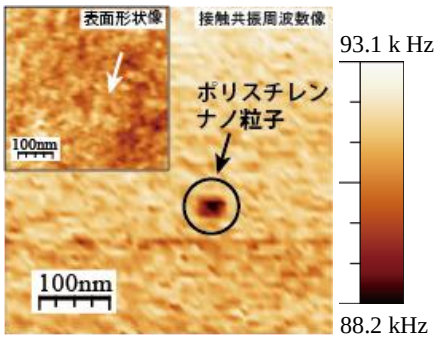

図 2：接触共振周波数像(インセットは同時取得した表面形状像.白矢印は粒子直上の表面を示す).

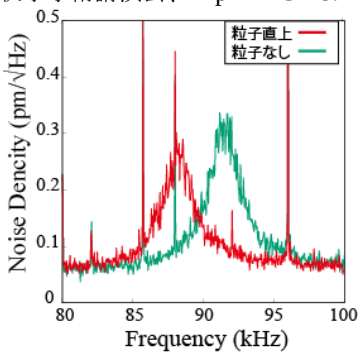

図 3：STNM 法により得られた接触共振スペクトル.