二重バイアス変調静電引力顕微鏡を用いたポリフッ化ビニリデンの誘電緩和測定

Dielectric Relaxation Measurement in Polyvinylidene Difluoride Using Electrostatic Force Microscopy with Dual Bias Modulation

東北大通研　○平永 良臣，長 康雄

RIEC. Tohoku Univ., ○Yoshiomi Hiranaga, Yasuo Cho

E-mail: hiranaga@riec.tohoku.ac.jp

【はじめに】プローブ顕微鏡を用いた局所分析は，多様な物性のナノスケールでの評価を可能とし，材料研究開発において欠かせない技術である．誘電体の評価において有益である誘電率のナノスケール観察手法に関しても，これまでにいくつか提案されている．ただし，空間分布観察と合わせて重要となる周波数分散測定，特に高分子材料などにおいて有効である低周波数帯での測定は，従来法においては適用範囲外であった．

しかしながら，最近，半導体デバイスの観察技術の分野において，低周波数帯の局所 C-V 特性の周波数依存性の取得を可能とする二重バイアス変調方式の静電引力顕微鏡（EFM）が，福澤らによって提案された．[1] 同手法は誘電体材料の分析においても有力なツールとなりうると考えられる．

そこで，本研究では同手法の誘電体分野への展開を視野に入れ，実際に高分子材料に対する誘電緩和を測定することを初めて試みたので，その結果について報告する．

【実験方法】測定試料として市販のポリフッ化ビニリデン（PVDF）ワッシャーを用意した．この試料に対し，二重バイアス変調 EFM による誘電緩和測定を実施した．但し，先行研究の半導体試料の測定では静電容量の電圧微分（$\partial C/\partial V$）に関わる信号成分による像観察がなされていたが，本研究では誘電率に関する情報を得ることが目的であるので，静電容量の z 微分（z はプローブ高さ）である$\partial C/\partial z$ 信号が取得できるように，検出信号選択に対する変更を行った．$\partial C/\partial z$ 応答と試料の誘電率との関係については参考文献[2]を参照されたい．

【実験結果】誘電緩和測定に関する実験に先立ち，まずは二重バイアス変調法を用いずに，単一周波数の交流バイアス印加による$\partial C/\partial z$ 像観察を行った．このときの測定系構成は基本的に通常の EFM 法と同様であるが，信号検出の参照信号に二次高調波を用い，電位信号ではなく$\partial C/\partial z$ に相当する信号よるイメージングを行った点が，通常の EFM 観察とは若干異なる．観察の結果得られた像を Fig. 1 に示す．$\partial C/\partial z$ 像は一般には表面形状からのアーティファクト的な影響を受けやすいとされているが，本観察においては，表面形状像とは明らかに異なる構造も観察された．すなわち，像に見られるコントラストは，試料の局所的な誘電率の分布を反映していると考えられる．

続いて二重バイアス変調法を導入し，誘電率緩和の測定を試みた．試料上のある一点にプローブを固定し，交流バイアス周波数を 100 Hz-30 MHz の範囲で掃引して得られた周波数スペクトルを Fig. 2(a)に示す．なお，比較のために，石英ガラス試料に対する測定結果も同グラフ上にプロットした．100 Hz-1 MHz の範囲においては，石英ガラス試料からの応答信号はほぼ一定値を示しているのに対し，PVDF 上では明らかな周波数依存性が観察された．この結果は，PVDF の局所誘電緩和に対応していると考えられる．

一方，1 MHz 以上の周波数帯においては，測定系の影響によって石英ガラス上においても振幅の減衰が見られた．しかしながら，この周波数帯を含む，全測定周波数領域において石英ガラスの誘電率が一定であるとみなし，双方の信号の比をとることによって，一次近似的な補正を行うことができると考えられる．その結果を Fig. 2(b)に合わせて示す．

以上の結果より，高分子材料の局所物性評価に関わる本手法の有用性が確かめられ，今後の多様な展開が期待できる．

【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金（16H06360）の補助を受けています．

[1] 福澤，高橋，第 79 回応用物理学会秋季学術講演会，18p-143-8 (2018)
[2] Y. Hiranaga, N. Chinone and Y. Cho, Nanotechnol. **29**, 205709 (2018).

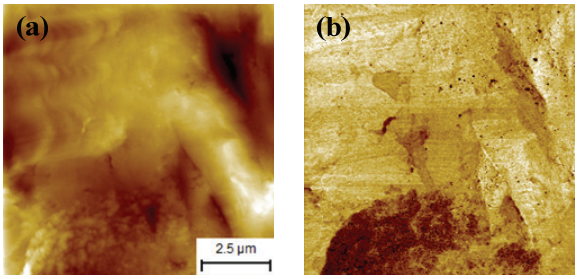


Fig. 1 (a) Topography and (b) $\partial C/\partial z$ images observed on a PVDF sample.

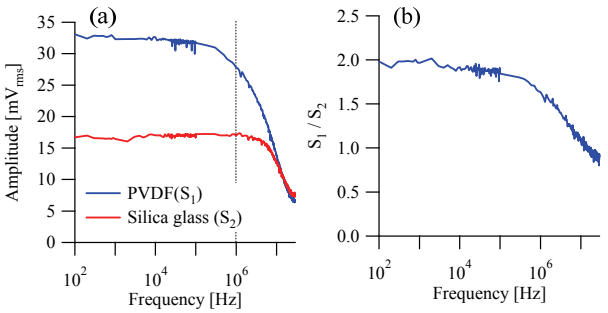


Fig. 2 (a) $\partial C/\partial z$ spectra observed on PVDF and silica glass samples. (b) Normalized spectrum.

© 2019年 応用物理学会