

走査プローブ顕微鏡による表面形状観察

新製品開発研究所 分析研究室 木全 良典

1 緒 言

固体表面の微細形状を観察する装置としては数10倍の低倍率から数万倍の任意の拡大視野を測定できる走査型電子顕微鏡(SEM)がよく利用される。特に電界放射型電子銃を搭載したFE-SEM装置は比較的簡単な操作で高倍率観察でき、低加速電圧条件下では表面の微細な凹凸形状が忠実に反映されるため汎用ツールとして活用されている¹⁾。ここで、通常のSEM像は二次元情報であるため表面で観察された部位について垂直方向に定量的な計測をすることはできない。また、表面の凹凸高低差が微小で数nmレベルになるとSEMで構造を認識することは困難になり、単なる平坦面としか観察されなくなる。

一方、走査プローブ顕微鏡(SPM)は先端の曲率半径が10nm程度の極めて細い短針(カンチレバー)を試料の表面に近づけ、短針先端の原子と試料表面の原子との間に働く引力または斥力を制御しながら表面を走査することで形状を画像化する装置であり、次に示す特徴がある²⁾。

- 1) 三次元情報として立体的な像が得られる。
- 2) 垂直方向の分解能は0.01nmであり、極めて微細な原子レベルの凹凸形状を測定できる。
- 3) 形状以外に局所の粘性、弾性、摩擦力、吸着力などの差を反映したドメイン観察(マッピング)ができる。
- 4) 大気圧、真空、水中など様々な雰囲気条件下で観察可能。

SPMでは試料を真空環境下に置かずに測定できるため、例えば水で膨潤した状態のポリマー表面を観察するなどSEMでは原理的に測定できない材料系の形態を調査できる。以下に、外部測定機関へ依頼して得られた結果を中心にSPMによる分析事例を紹介する。

2 実 験

2.1 装置

【本体】

日本電子製JSPM-5200型走査プローブ顕微鏡

【主な仕様】

測定モード: AFM(コンタクト、ACモード)、STM

測定画像: 形状像、位相像、粘弾性像、摩擦像

最大走査範囲: 標準スキャナ使用時 X-Y=10 μ m、Z=3 μ m

広域スキャナ使用時 X-Y=50 μ m、Z=10 μ m

環境制御: 真空排気システム(到達真空度 1×10^{-3} Pa)

加熱システム(最高500)

2.2 測定方法

パネ定数3N/m、共振周波数75kHzのカンチレバーを用いてACモード(タッピングモード)で原子間力(AFM)像観察を実施した。測定は標準スキャナの最大範囲10 μ m四方で走査後に、表面形状の特徴が反映されるよう視野の絞り込み(拡大)を行なった。

2.3 被検試料

2.3.1 白金微粒子

樹脂やガラスなど電気絶縁性材料をSEM観察する際には通常、チャージアップ防止のため表面にカーボンまたは金属蒸着処理が行なわれる。蒸着された微粒子の形状を確認するために、マグネトロンスパッター装置で白金蒸着したガラス表面をSPMで観察した。

2.3.2 固体高分子電解質膜

市販のナフィオン膜を乾燥状態と水に浸漬処理して膨潤状態にした後の構造変化をSPMで観察した。

2.3.3 エマルションブレンド塗膜

ガラス転移温度 T_g の異なる2種類のエマルションを所定の比率でブレンドした塗膜を調製し、熱処理に伴う成膜過程を観察した。

エマルションA: $T_g = 44$ 粒径 = 0.249 μ m

エマルションB: $T_g = -1$ 粒径 = 0.323 μ m

(粒径はレーザー回折光散乱法による。粒度分布はA Bともほぼ単分散)

A Bをそれぞれ固形分重量比が75/25、50/50、25/75となるようにブレンドして厚み約20 μ mにコーティング後、40 \times 30分、100 \times 30分で熱処理した塗膜表面のAFM像を測定した。

2.3.4 アクリル系白色塗膜の初期劣化過程観察

酸化チタン顔料(平均粒径230 nm)を50重量%含むイソシアネート架橋タイプのアクリル系白色塗膜をQUV促進耐候性試験機(スガ試験機社製デューパネルウェザーメーターDPWL-5R型;UV照射時間4hr(63)+ 湿潤4hr(50、>98%RH)を1サイクルとして0~2000h)により強制劣化させ、劣化の進行度合いを時系列的にSPMで追跡した。得られたAFM像から十点平均表面粗さ R_z 、算術平均面粗さ R_a を算出し、劣化時間および鏡面光沢度との関係を調査した。

3 結果と考察

3.1 白金微粒子

光学顕微鏡観察に用いられるカバーガラスの表面を250nm四方視野でSPM観察すると直径15~25nm、深さ1~2nmの浅い窪みが部分的に観察されたが、極めて平坦な表面であった(図1)。

汎用的な表面分析手段の一つであるSEM観察蒸着処理後では20nm程度の白金微粒子から成るコーティング層が明瞭に見られた。本測定視野はSEMの倍率に換算すると約35万倍に相当し、通常用いられる数万倍程度の観察条件では像にほとんど影響を与えない。しかし高分解能のFE-SEMで高倍率観察する際には妨害となることがあるので、例えばコロイド微粒子の観察などには無処理で測定できるSPMが有効である。

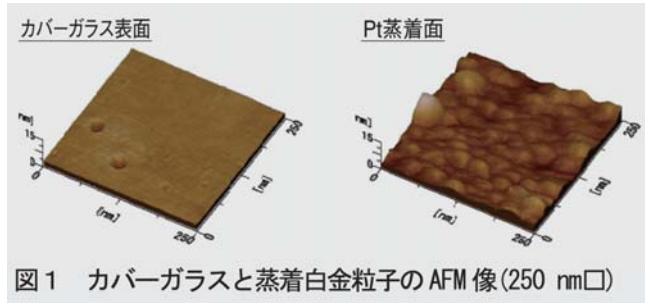


図1 カバーガラスと蒸着白金粒子のAFM像(250 nm)

3.2 固体高分子電解質膜

水で膨潤させたナフィオン膜表面では30~50nmサイズの微小な球状構造が多数観察された(図2(左))。浸漬前の状態でも一部に同様な構造が認められるがその数は少なく、膨潤処理によって明らかに増加したことから、ポリマー中に取り込まれた水の周囲に親水性のスルホン酸基部位が集合してクラスターが形成されたと考えられた。

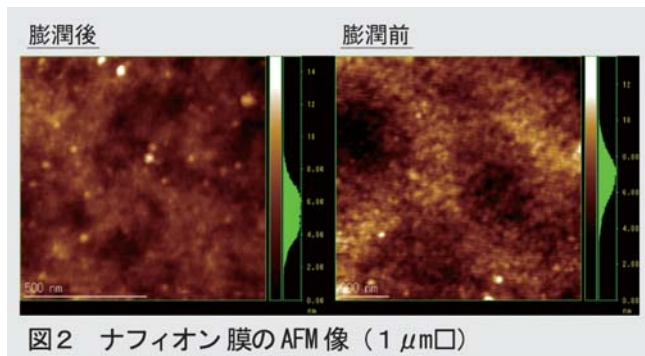


図2 ナフィオン膜のAFM像(1 μm)

3.3 エマルションブレンド塗膜

40℃で熱処理した塗膜は粒状構造と平坦構造が混在していた(図3、左列)。エマルションB成分はT_gが低いために当該温度では互いに融着し合って連続相を形成し、その中に粒子構造を保持した高T_g成分Aが分散した海島構造になっていた。B成分が多い塗膜ほど連続相が広がっているが、AFMの垂直分解能によるとA/B=25/75のB相においてわずかながらも粒子痕を認めることができ、極めて精密な表面形状を捉えている。

塗膜表面の最大高低差は40℃において300~600nm程度であったが、100℃で熱処理すると50~70nmまで低下し、平坦化したことがわかる(図3、右列)。しかし、エマルションA成分による粒子状の痕跡が明瞭に認められたことから、2種類のポリマー成分は互いに混合することなく、元の分布を保持して成膜したことが確認された³⁾。

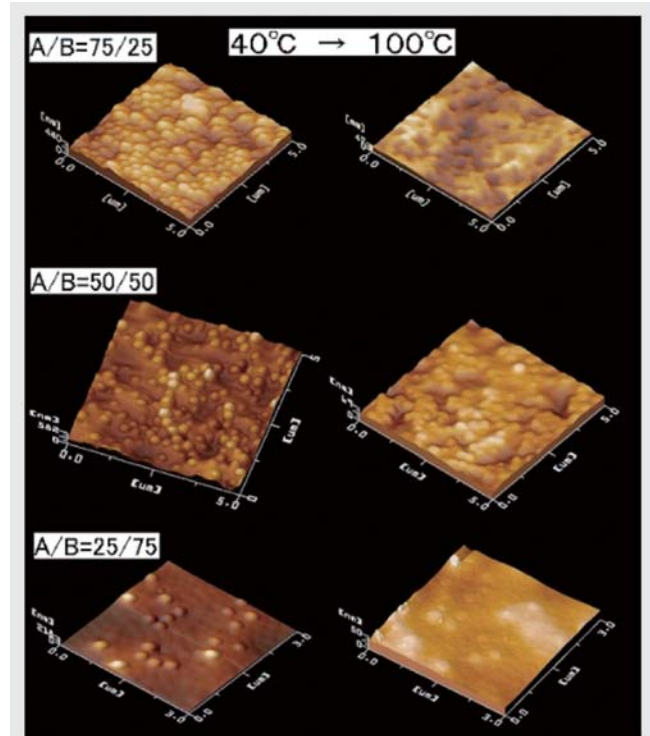


図3 エマルションブレンド塗膜のAFM像

(上段:A/B=75/25、5 μm、中段:A/B=50/50、5 μm、下段:A/B=25/75、3 μm)

3.4 アクリル系白色塗膜

促進耐候性試験の進行に伴う白色塗膜表面のモルフォロジー変化を図4に示した。ヴァージン塗膜の最大高低差は59nmであり、極めて平坦であった。酸化チタン顔料由来の隆起構造も認められるが、樹脂による平坦面が広がっており、海島の構造をとっていることがわかる。

促進耐候性試験を開始してから600hにおいては顔料が塗膜から脱離した痕跡が窪みとして観察され(図4(b)矢印)、1000hになると孔は消失して顔料由来の凸形状のみが見られた。この時点で塗膜表面の平均面粗さは十点平均粗さR_z=240nm、算術平均粗さR_a=33nmであったが、光沢率の低下は未だ見られなかった。

2000hまで劣化試験を継続した後の平均面粗さはR_z=386nm、R_a=41nm、最大高低差は430nmに達し、60°鏡面光沢度は66%まで低下して目視でも明らかに外観変化が認識された。すなわち光沢率は塗膜表面のR_zが可視光波長域に近づく急速に低下することが確認された。これらのことから、塗膜の劣化は光沢率の低下が起きる以前の初期段階から連続的に進行していることがAFM像の解析によって明確に示された。

さらに図5に示したように光沢率の時間変化は複雑であったが、平均面粗さの定量値は数学的に一次式で回帰可能であることがわかった。したがって、目視で光沢低下を認識できる以前の初期劣化段階においてSPMで面粗さをナノスケールで精密に測定して回帰式を求め、R_zが例えば400nmに達するまでの時間を外挿計算すれば耐候性評価の時間短縮が可能になる⁴⁾。

謝 辞

本研究にあたり名古屋市工業研究所・有機材料研究室の飯田浩史先生にSPM測定のご指導を賜りました。ここに深く感謝致します。

引用文献

- 1) 木全良典, 東亜合成研究年報TRENDS, 3, 57 (2000).
- 2) 井上康志, 河田聡, ぶんせき, 1, 2 (2004).
- 3) 木村次雄, 木全良典, 飯田浩史, 平野幸治, 福田博之, 第12回高分子ミクロスフェア討論会講演要旨集, 67 (2002).
- 4) 木全良典, 飯田晃人, 飯田浩史, 色材協会誌, 77, 441 (2004).

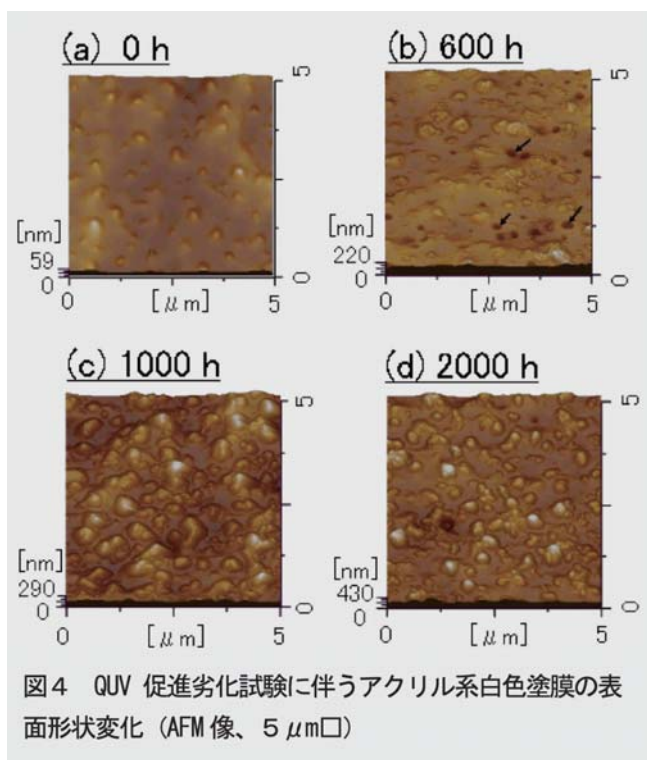


図4 QUV 促進劣化試験に伴うアクリル系白色塗膜の表面形状変化 (AFM 像、5 μm²)

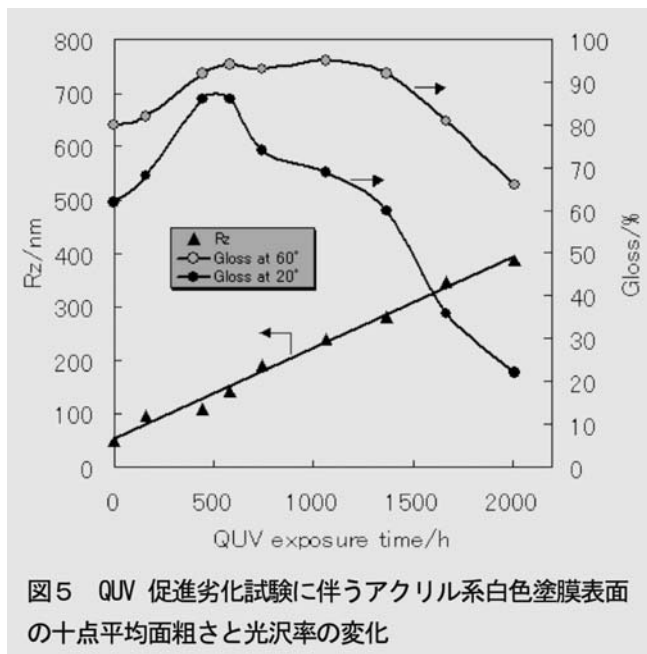


図5 QUV 促進劣化試験に伴うアクリル系白色塗膜表面の十点平均面粗さと光沢率の変化

4 まとめ

走査プローブ顕微鏡は表面の微細な凹凸形状を三次元情報として観察できる装置であり、蒸着など前処理なく大気圧環境下で測定できるため電子顕微鏡では困難なウエット試料でも真の像が得られる。また、垂直方向の凹凸距離や平均面粗さをナノスケールで求めることができるため、各種コーティング材の成膜状態解析や劣化の進行度を評価する手段として有用であることがわかった。材料表面の形態観察以外に局所の粘弾性や摩擦性の違いを画像化する機能も備えているため、今後さらなる応用を広げたいと考えている。