

# 5章 形態学的観察

## 5.1 形態学的観察の概要

### 顕微鏡の歴史

1683年 A. レーウェンフック 単式顕微鏡

R. フック 複式顕微鏡

1837年 イギリス ワトソン光学会社 顕微鏡の製造

1866年～ カールツァイス アッペ 油浸レンズ

1876年 アッペ 開口数の概念

1903年 シグモイド 暗視野顕微鏡

1925年 山本忠昭 干渉顕微鏡

1935年 F.ゼルニケ 位相差顕微鏡

1938年 E. ルスカ 電子顕微鏡

1969年 ダビドビッツ 共焦点レーザー走査顕微鏡の原理

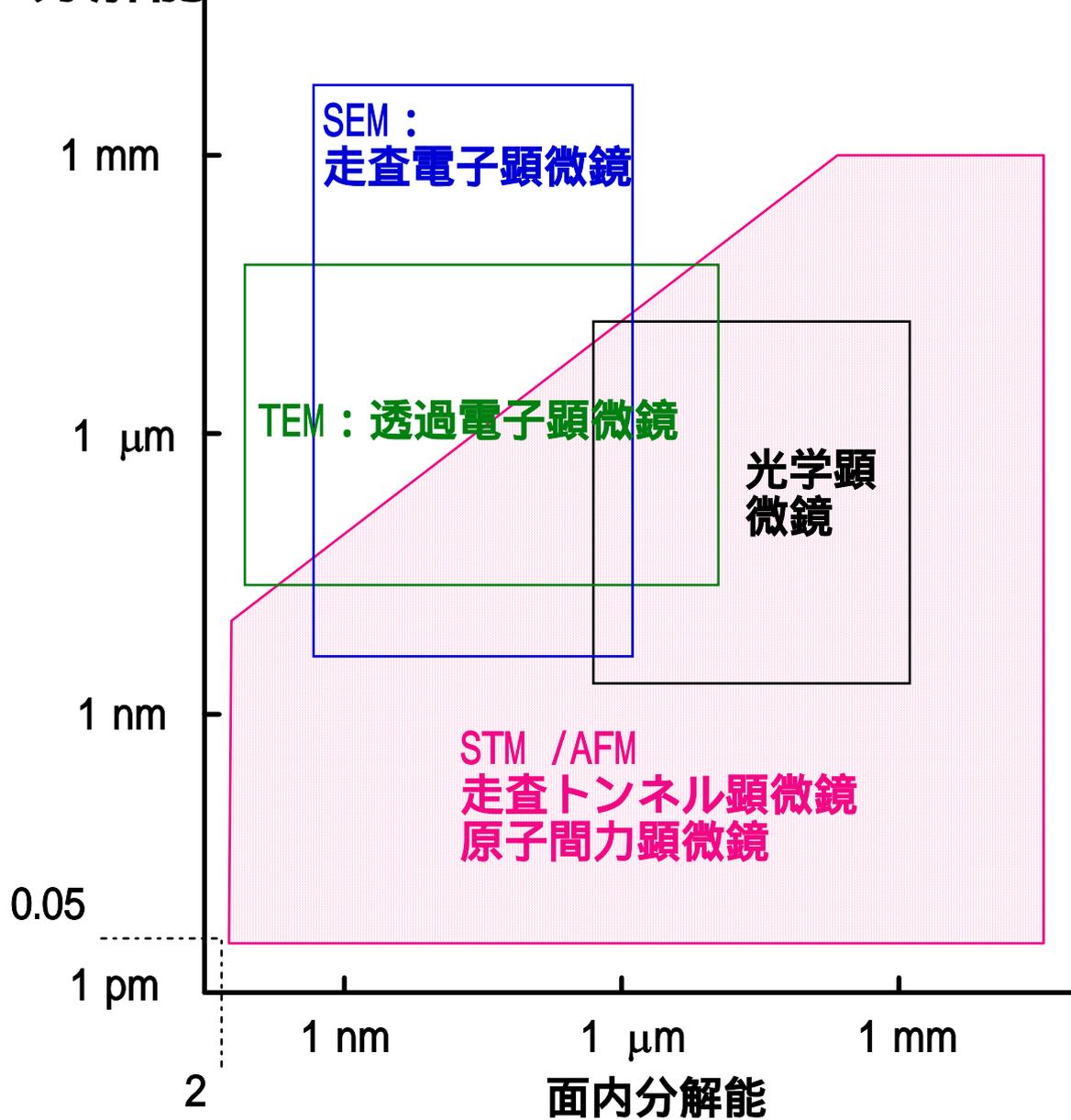
1981年 Binnig, Rohrer 走査トンネル顕微鏡

1986年 Binnig, Quate, Gerber 原子間力顕微鏡

# 有機・高分子固体の大部分は軽元素のみからなる 軽元素のイメージング

- 走査プローブ顕微鏡
  - 化学間力顕微鏡 (CFM)
  - 摩擦力顕微鏡 (LFM, FFM)
- 電子顕微鏡
  - エネルギー分散型X線スペクトル (EDX)
  - 電子線分光型透過電子顕微鏡 (EFTEM)
- 二次イオン質量分析法 (SIMS)
  - イメージングSIMS
- X線顕微鏡

# 顕微鏡の分解能



# 有機・高分子材料のナノテクノロジー

## 基礎技術

新しい概念に基づく  
顕微鏡

走査プローブ顕微鏡

1981 走査トンネル  
顕微鏡

1986 原子間力顕  
微鏡

観るだけではなく  
測る、加工する

半導体

シリコン単結晶

集積回路

LSI

単一分子デバイス

原子

生体

器官

組織

細胞

染色体  
バクテリア  
生体膜

タンパク質  
核酸  
脂質

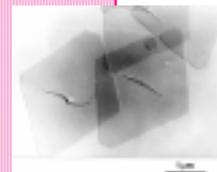
有機・高分子材料

繊維・フィルム

低分子の単結晶

球晶

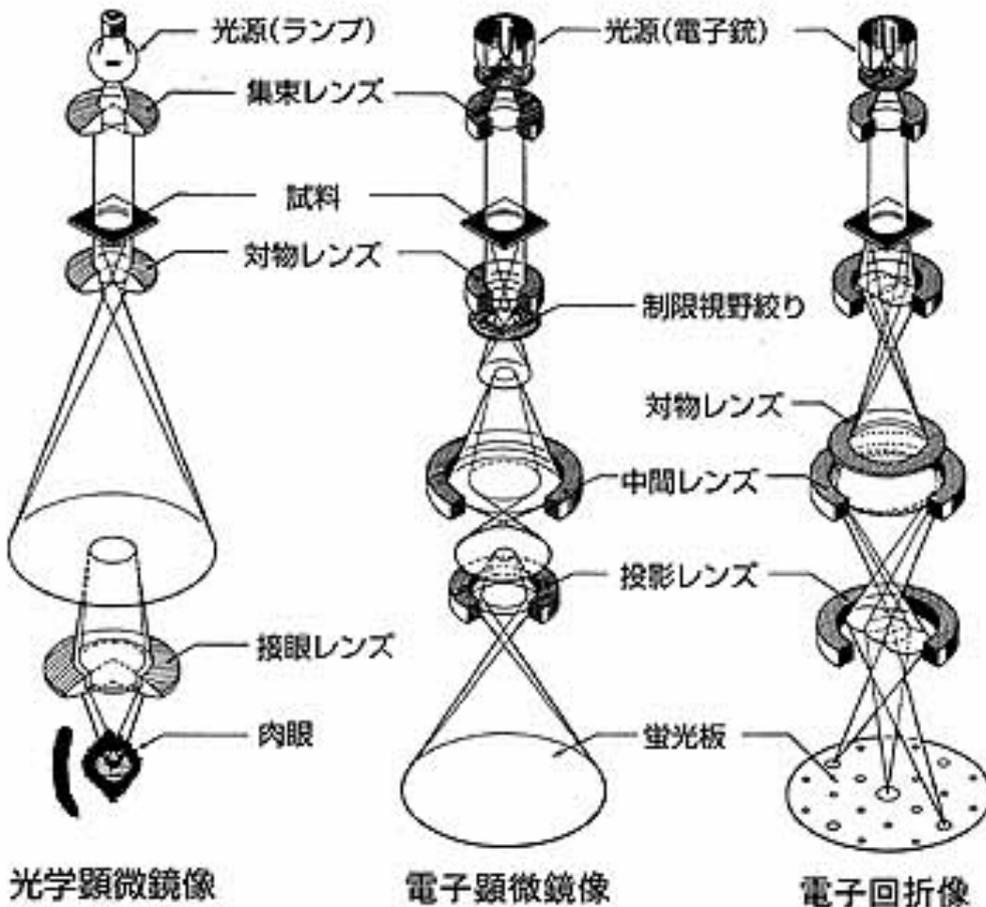
多層膜・LB膜  
二分子膜・ミセル  
高分子の結晶  
マイクロ相分離構造  
カーボンナノチューブ  
フラレン



ナノテクノロジー ナノメートル・スケールで加工する

分子を組み立てて新しい材料を作る

## 5.2 透過電子顕微鏡



薄膜試料に高速の電子線を照射し、試料を透過した電子波を対物レンズなどの電子レンズで拡大する。

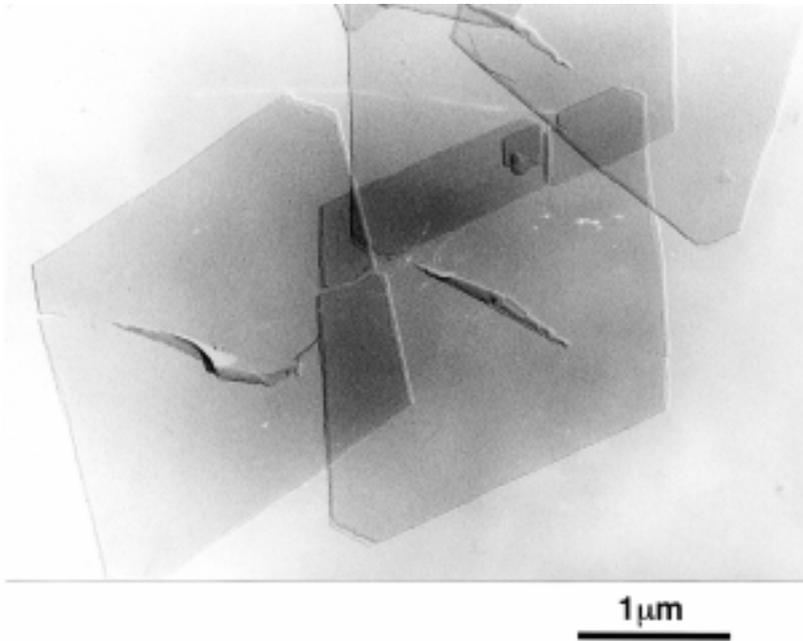
加速電圧 60kV

波長 0.005nm

$$\lambda = \sqrt{\frac{1.5}{V}}$$

# TEMを用いた結晶性高分子の表面構造解析

ポリエチレンの0.01%キシレン溶液を373Kで調製し、348Kに放置すると液が濁ってくる。その液の中には**単結晶**が生成している。電子顕微鏡で見ると

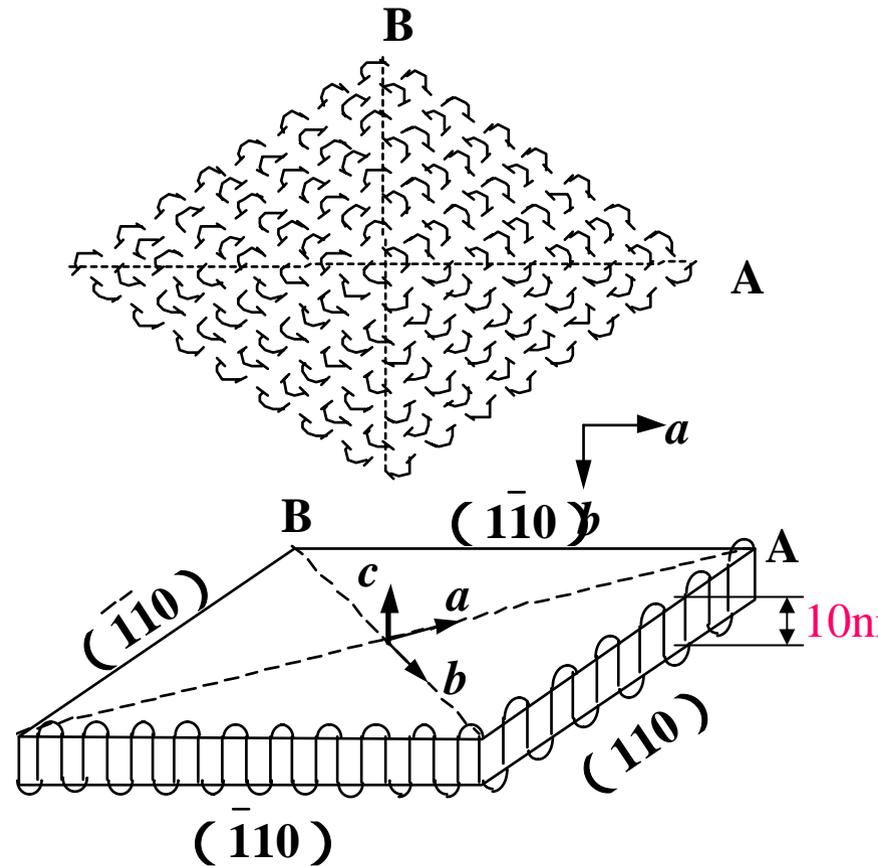


菱形の板状の結晶が生成(ラメラ結晶)

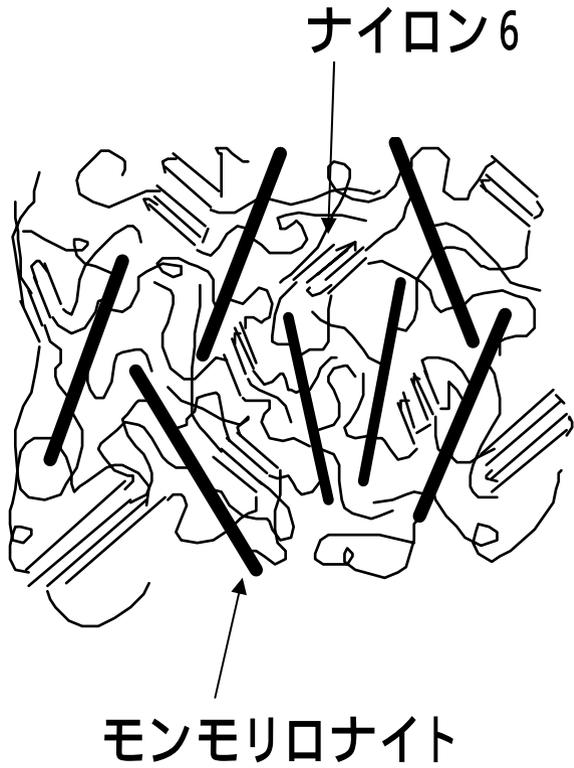
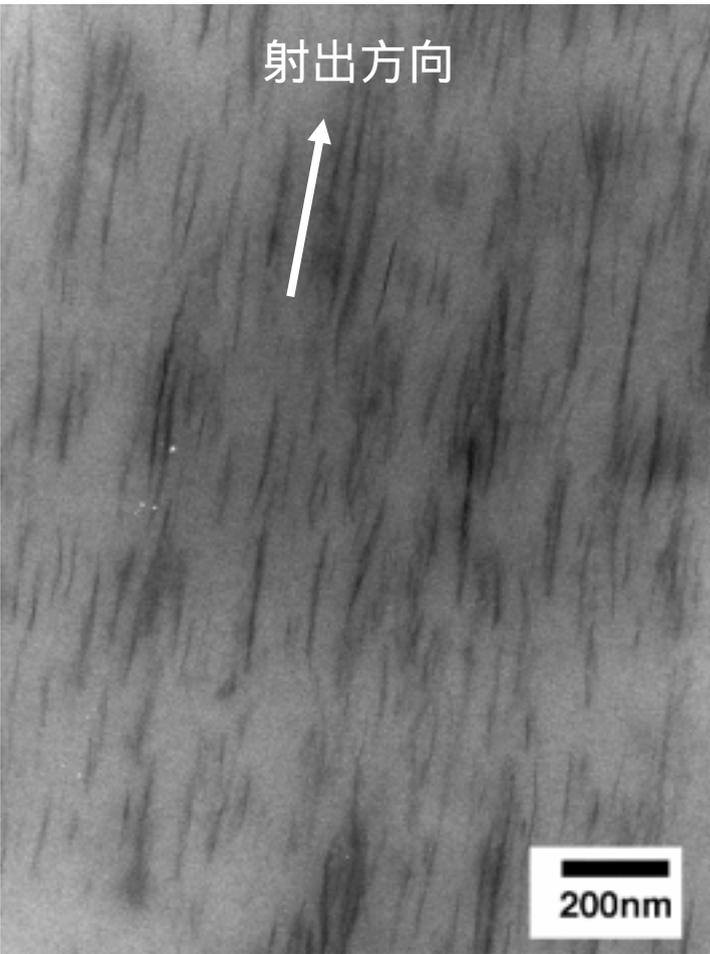
使ったポリエチレンの長さは5μm以上

どのようにして分子は厚さ10万分の1mmの薄い板状の結晶に入っているのか？

何個の分子が1つの単結晶に入っているのだろうか？

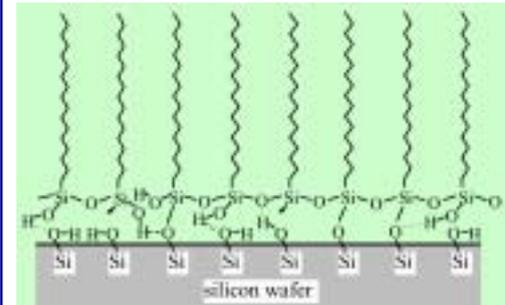
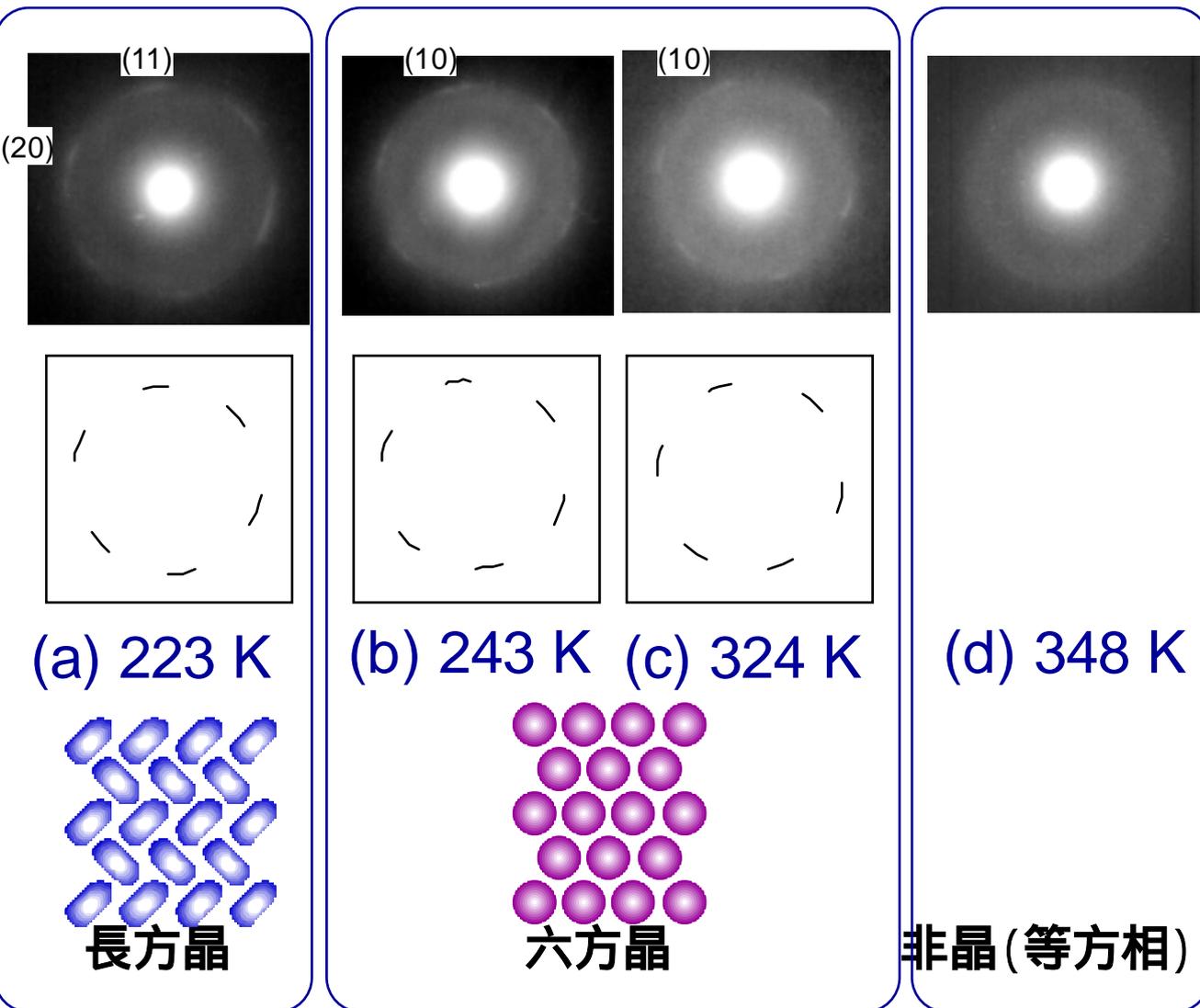


# ナイロン-クレイハイブリッドの構造解析



Composite Interfaces, 6,247(1999).

# LB-OTS単分子膜の電子線回折像の温度依存性



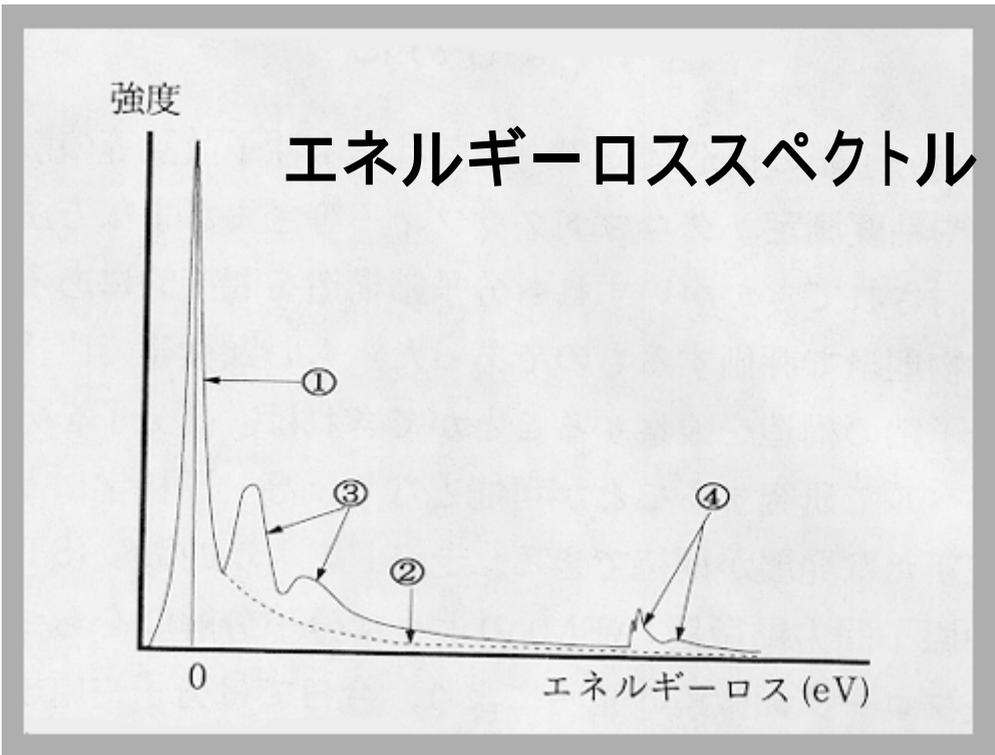
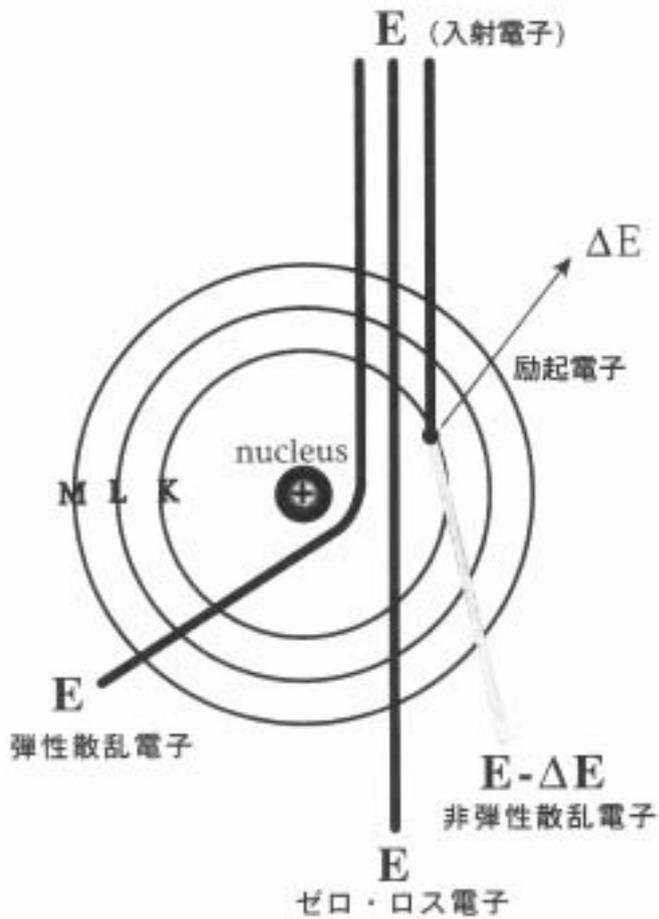
エネルギーフィルターTEM:

# 電子エネルギー損失分光と電子分光結像法

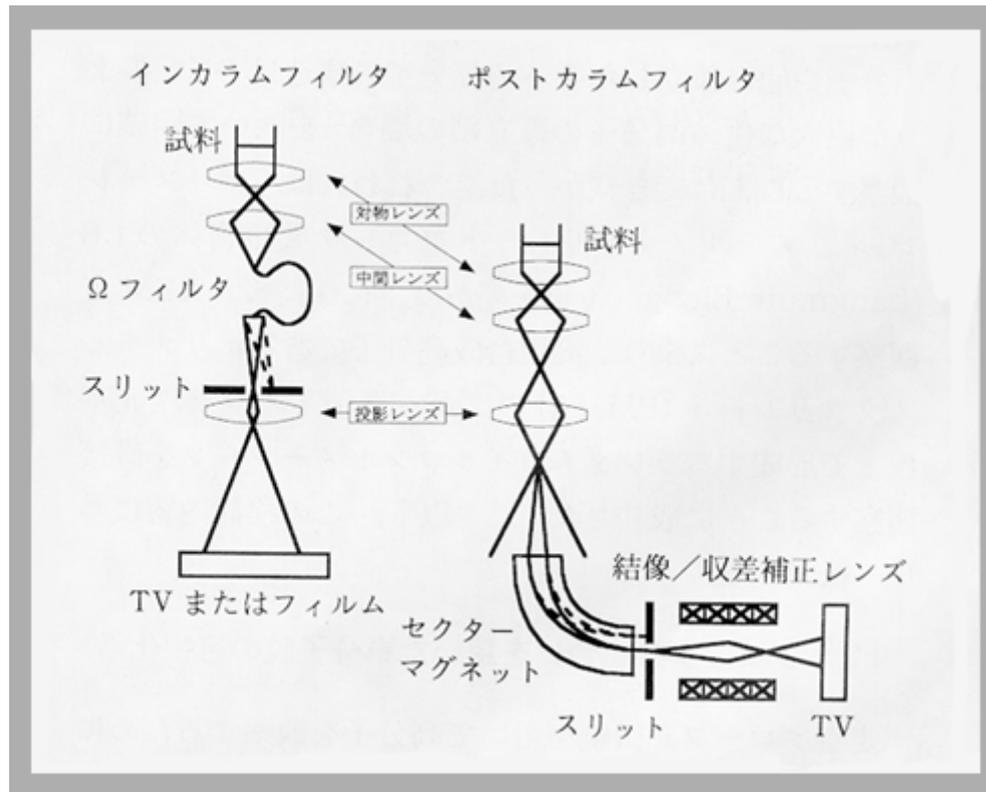
EFTEM performs EELS and ESI

EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy

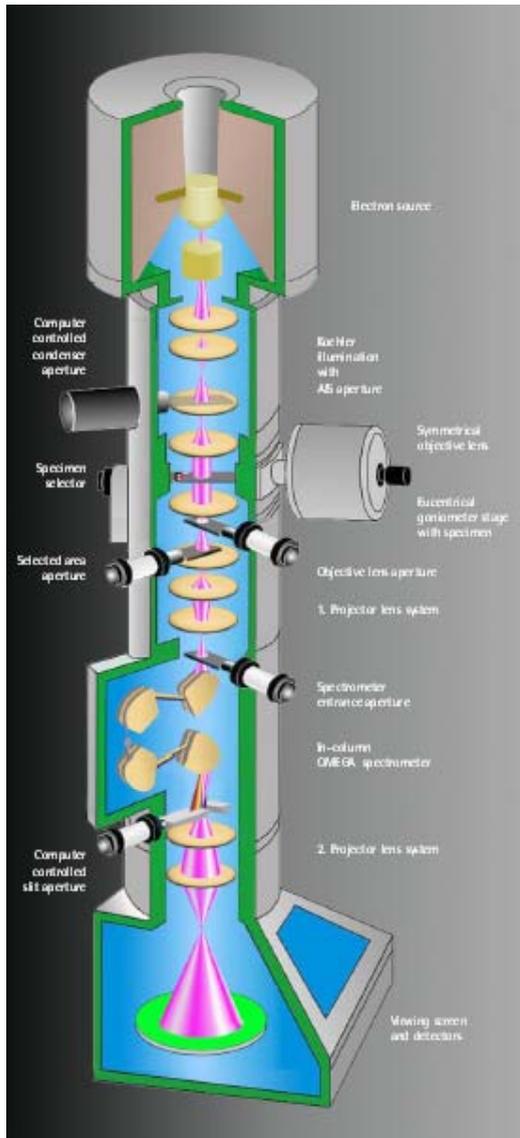
ESI: Electron Spectroscopic Imaging



ゼロロス (弾性散乱電子—通常の回折像)、連続ロス、プラズモンロス、コアロス (内殻電子の励起、イオン化) **EFTEMでは**

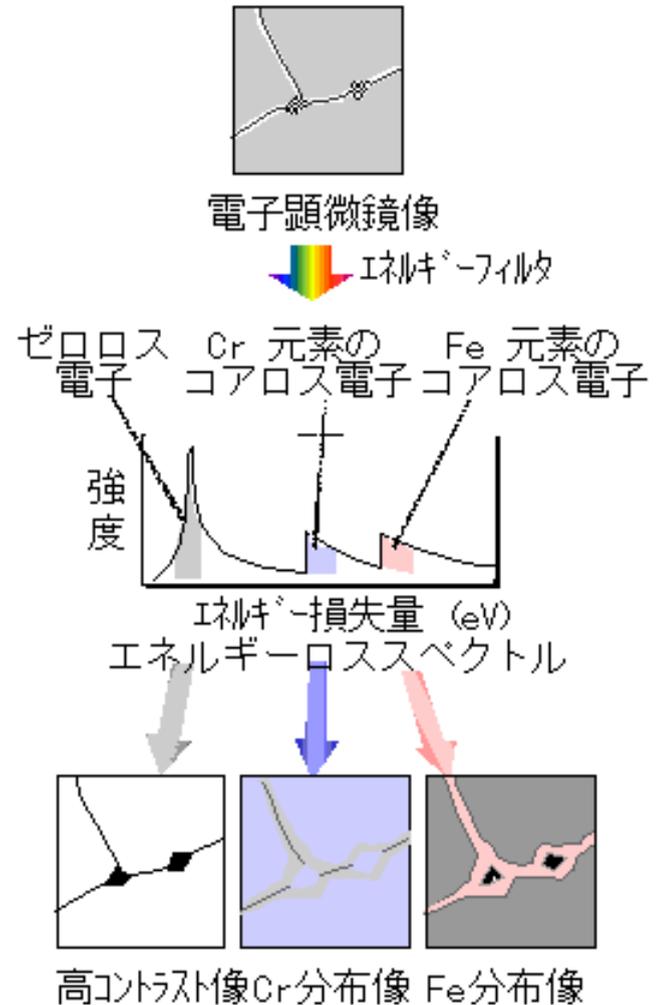
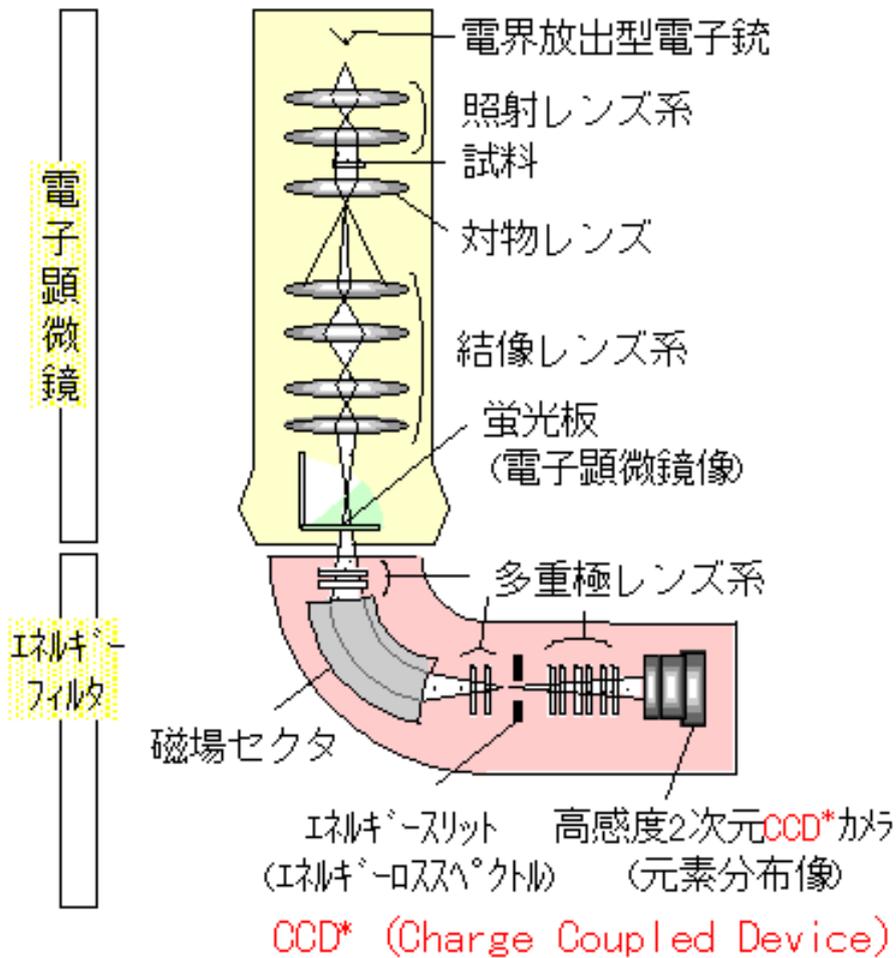


# エネルギーフィルター像の形成 インカラム型とポストカラム型エネルギーフィルタ



EFTEM:試料を透過した非弾性散乱電子を分光する電子線プリズムを搭載したTEMであり,ナノレベルでの局所領域における元素組成,結合状態を解析することが可能となる非弾性散乱電子は、入射電子線が試料の電子を励起した結果、エネルギーを損失した電子であり、電子エネルギー損失分光(EELS)として、試料に含まれる元素種や結合状態に関する情報を与え、さらに分光した非弾性散乱電子により、元素マッピング像を得ることができる。

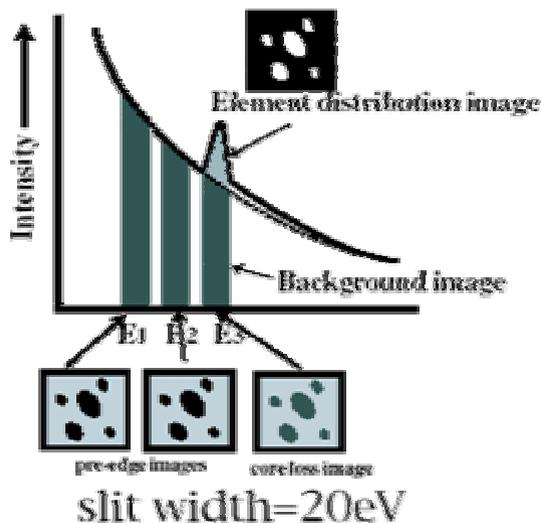
- LEO922



# ナノレベルの局所化学分析を可能にするEFTEMにおける3つの機能

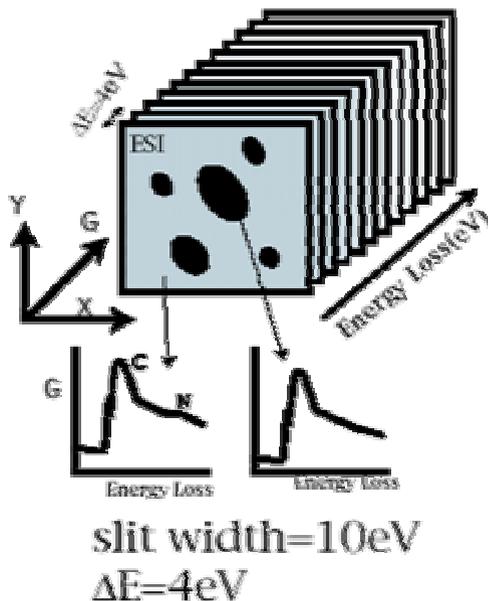
Functions of EFTEM: Nanoscale chemical analysis by ESI and EELS

## Elemental mapping



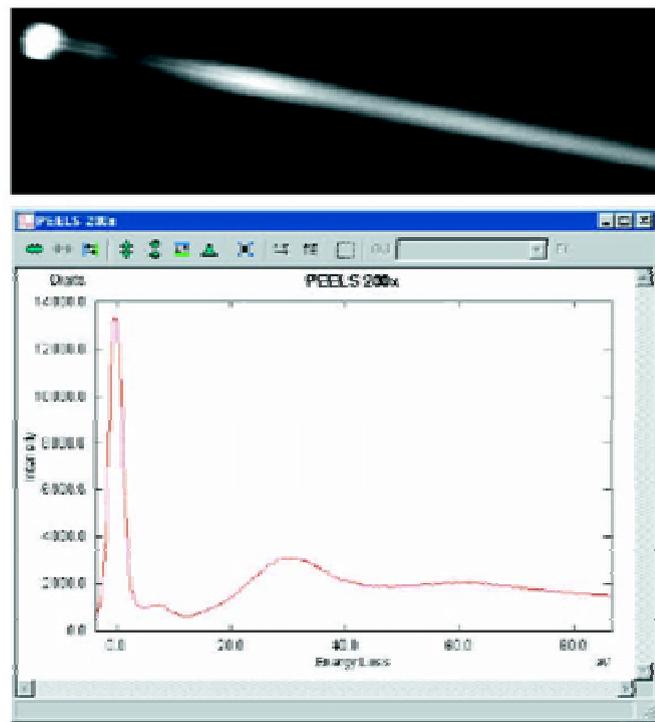
コアロス像からBGの影響を取り除き、元素マッピング像を得る

## Image EELS

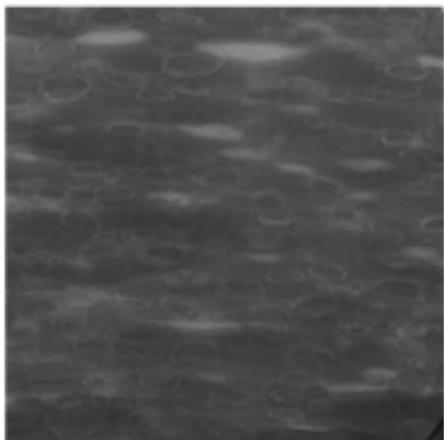


損失エネルギーを変化させながら連続的に電子分光像を取り込む

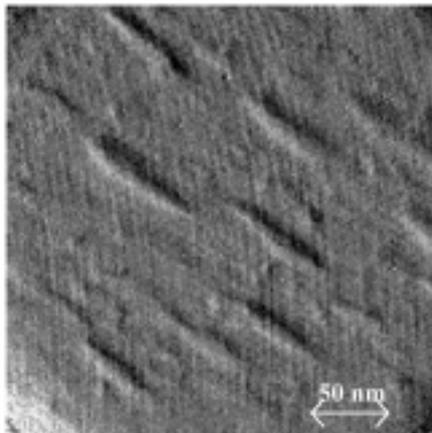
## Parallel EELS



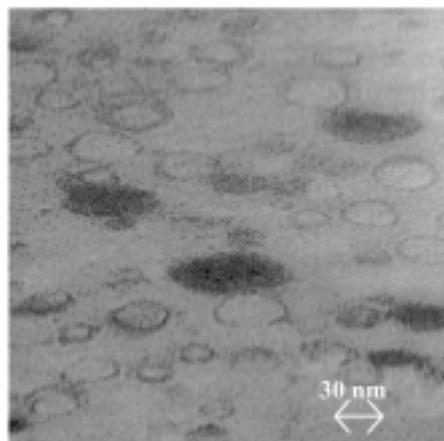
フィルターにより分散された非弾性散乱電子をそのままカメラで撮影し、シグナル強度を損失エネルギーに対してプロットする



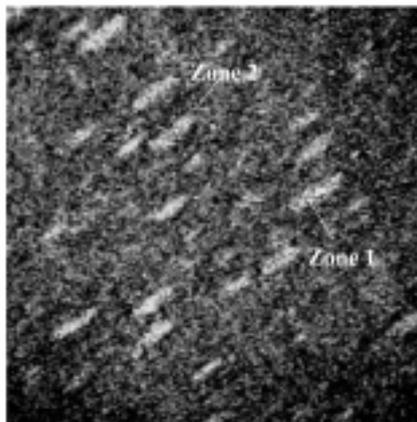
弾性散乱像



酸素のK-edge  
(PMA成分)

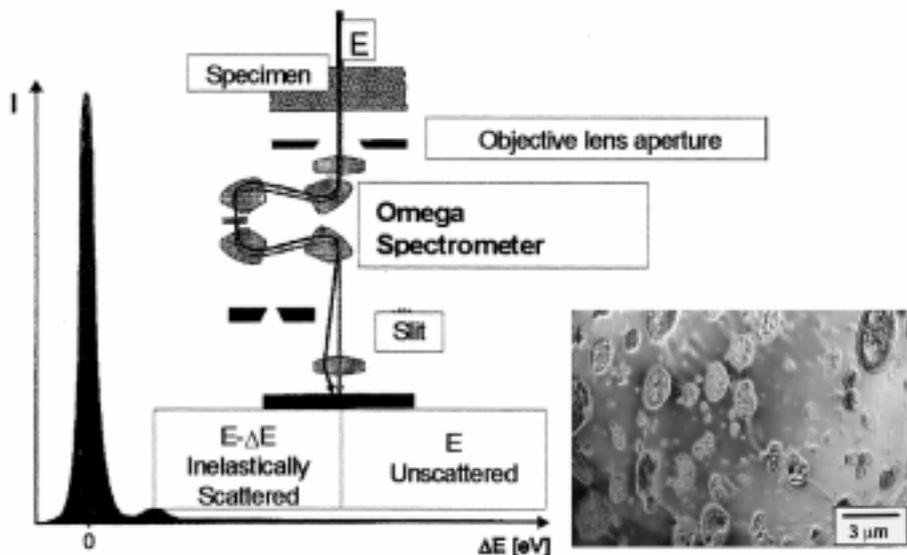


6.9eVの芳香環  
(PS成分)



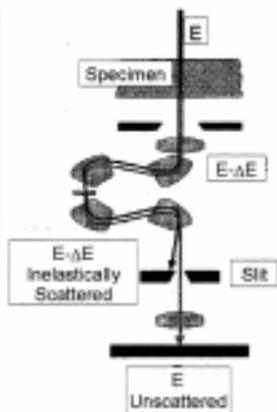
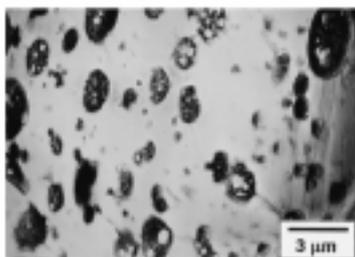
# ポリスチレン(PS) / ポリブタジエン (PBD) / ポリメチル アクリレート(PMA) 3成分系ブレンド

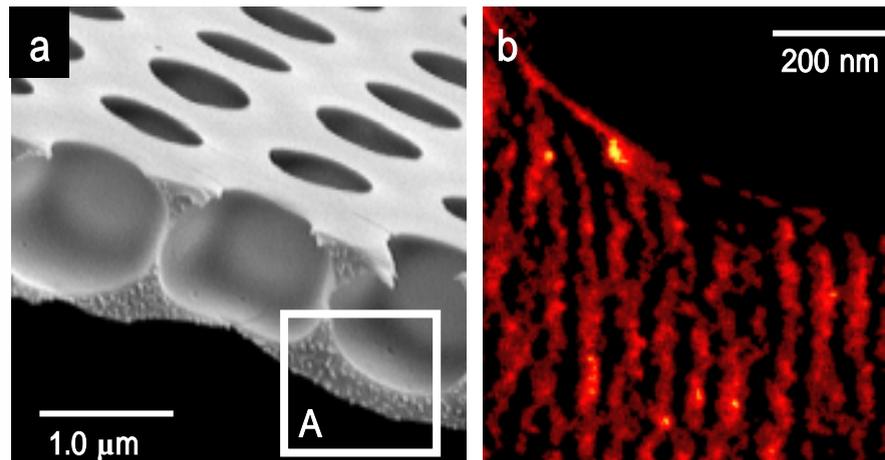
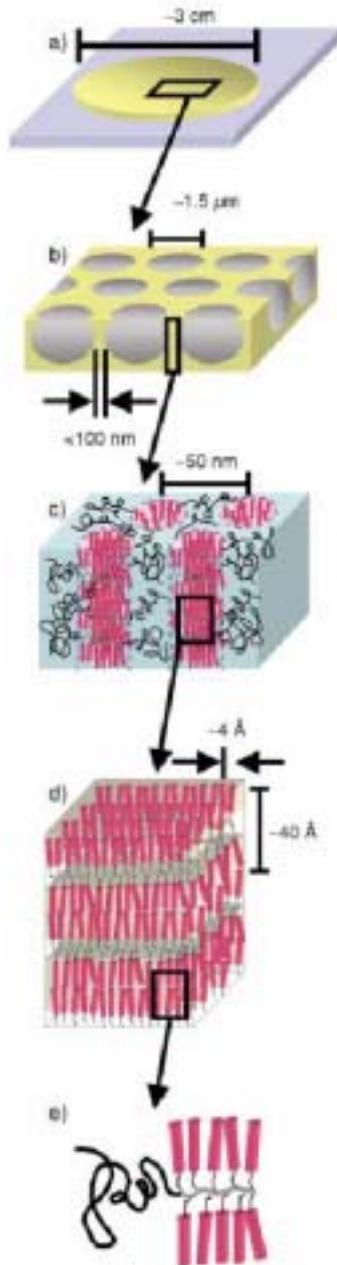
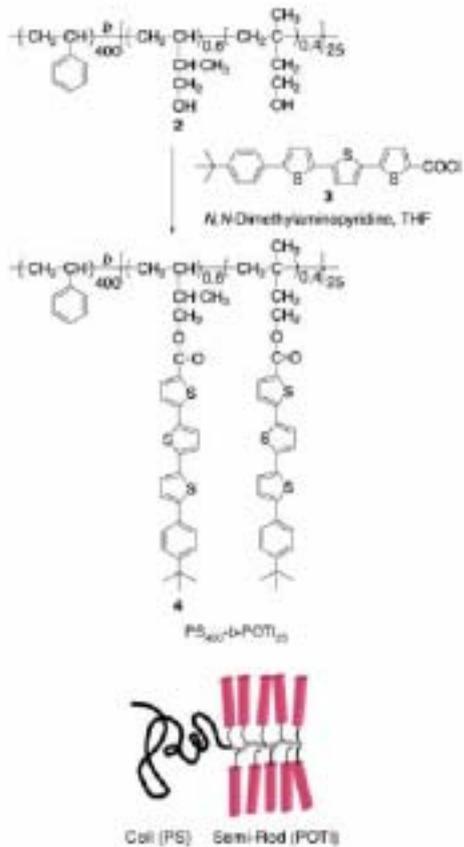
K. Varlota, J.M. Martina, C.  
Quetb, Polymer 41,4599  
(2000).



**耐衝撃ポリスチレン  
(HIPS)  
非弾性散乱をブロック  
することにより未染色  
でも観察できる。**

C. A. Correa, E. Hage, Jr.  
Polymer, 40,2171(1999).

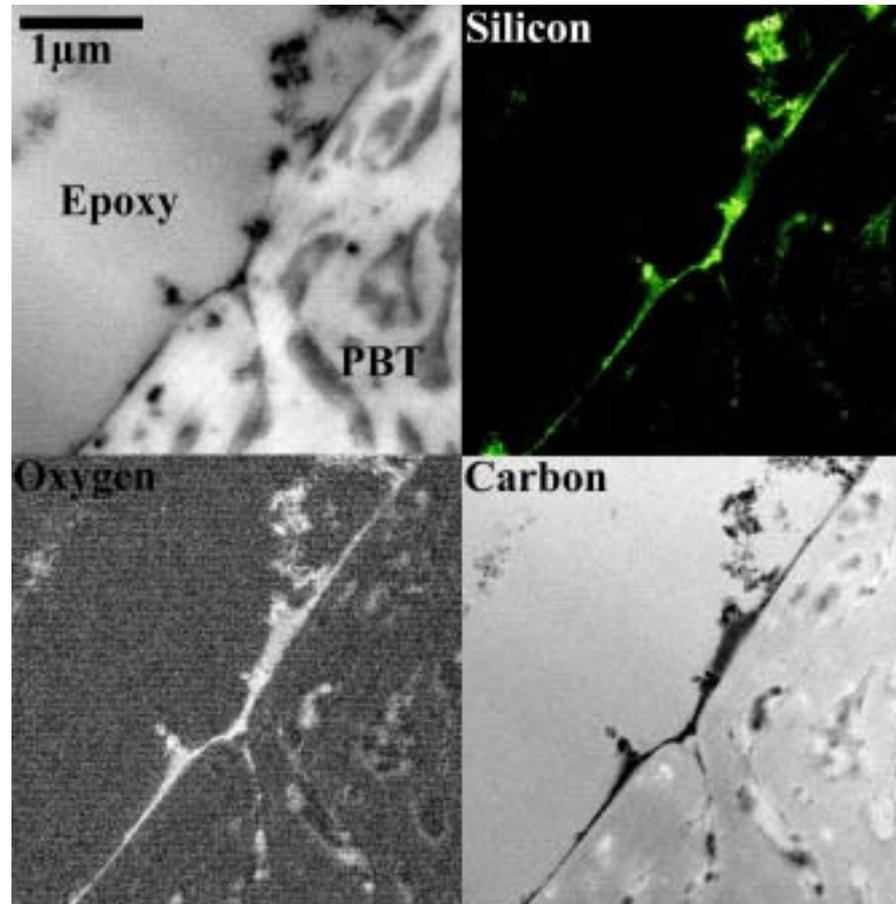




マイクロポーラス構造(A)部分の断面の硫黄原子のEFTEM写真であり、マイクロポーラス構造中にブロック共重合体の相分離によるナノ構造が基板に対し垂直方向に配列している

T. Hayakawa, S. Horiuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2285(2003).

# 接着界面の解析(AIST、堀内ら)



ポリブチレンテレフタレート(PBT)/エポキシ系接着剤の界面の観察例

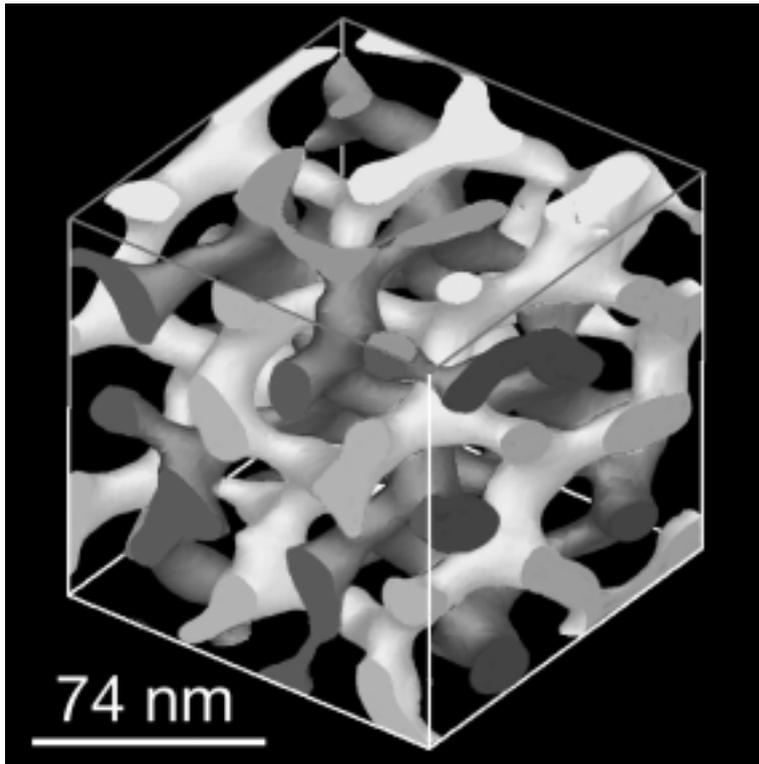
接着界面付近のTEM像, 及びSi, O, C元素マッピング像

界面において, 厚さ約50nmの接着阻害層と考えられる領域が存在

界面層からのEELSスペクトルを解析することにより, 元素組成が明らかになり,

化合物の構造を推定することが可能

## ブロック共重合体の3次元トモグラフィー像(京工織大、陣内ら)



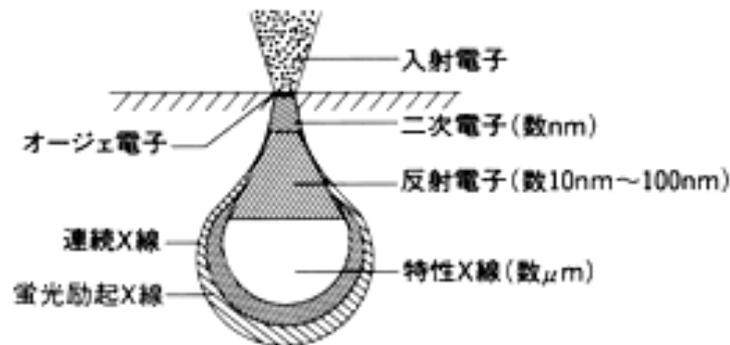
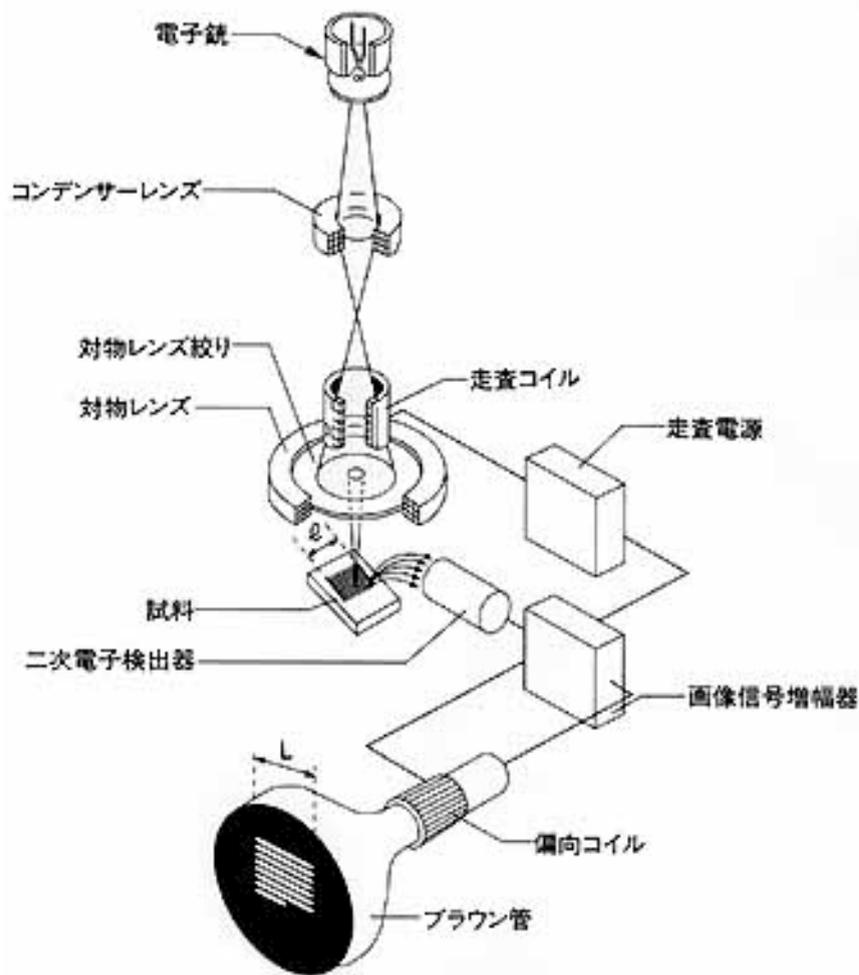
SISの三次元電子顕微鏡像(スケールバーは格子長(74nm)に相当)

ネットワーク状のドメインはポリスチレン

ネットワーク状ポリスチレン相の色の違いは、互いに交差しないネットワークが2本存在していることを示している。一方、PI相は透明部分に相当。この構造は、結晶構造学的には $Ia3$ という空間群に属し、高度の規則性を持つ結晶様構造

H. Jinnai Y. Nishikawa, R. J. Spontak, S. D. Smith, D. A. Agard, T. Hashimoto, Phys. Rev. Lett., 84, 518 (2000).

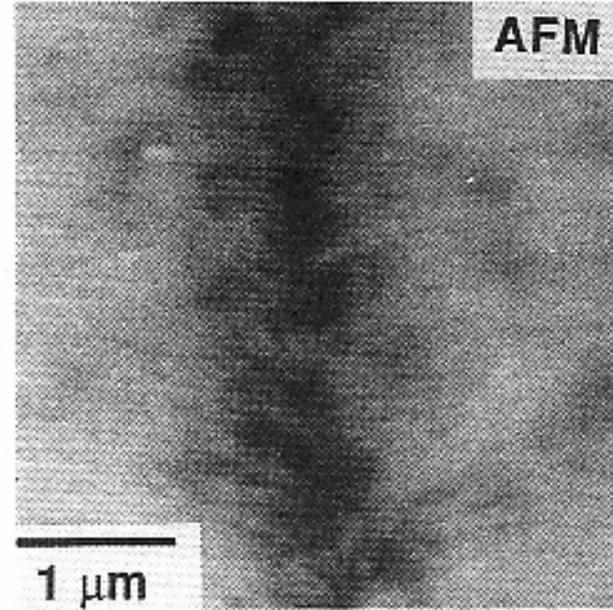
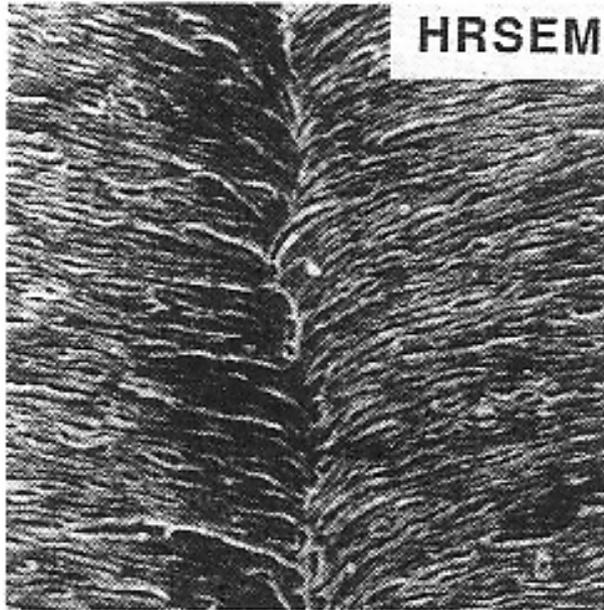
# 5.3 走査電子顕微鏡



量子発生 の 深さと空間分解能 (Goldsteinによる)

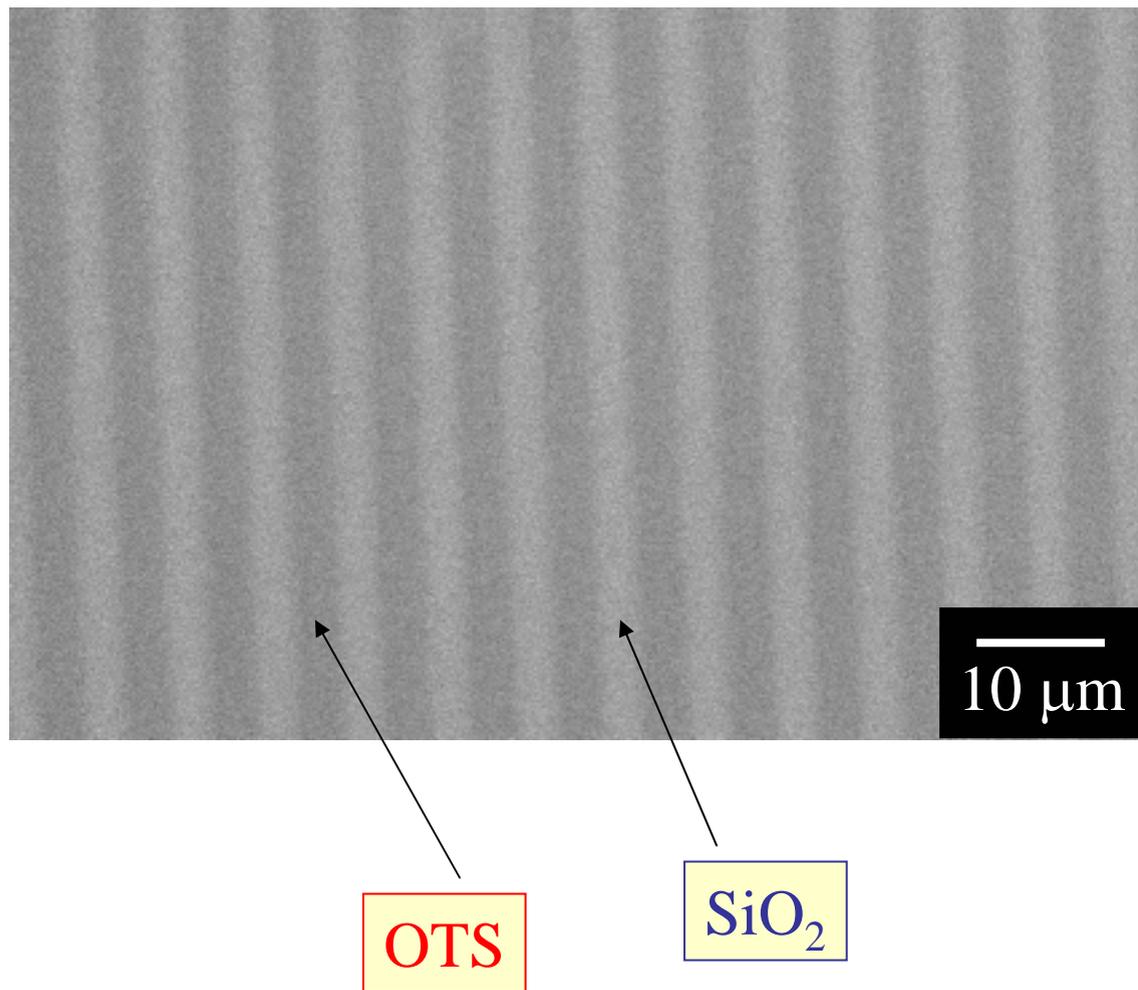
## 原理

電子光学的に収束された電子ビームで、試料表面を二次元的に走査する。電子ビームは試料表面から二次電子をたたき出し、二次電子を集めて、ブラウン管を輝度変調する。CRTのラスタターが走査と同期しているので、試料表面の拡大像が得られる。



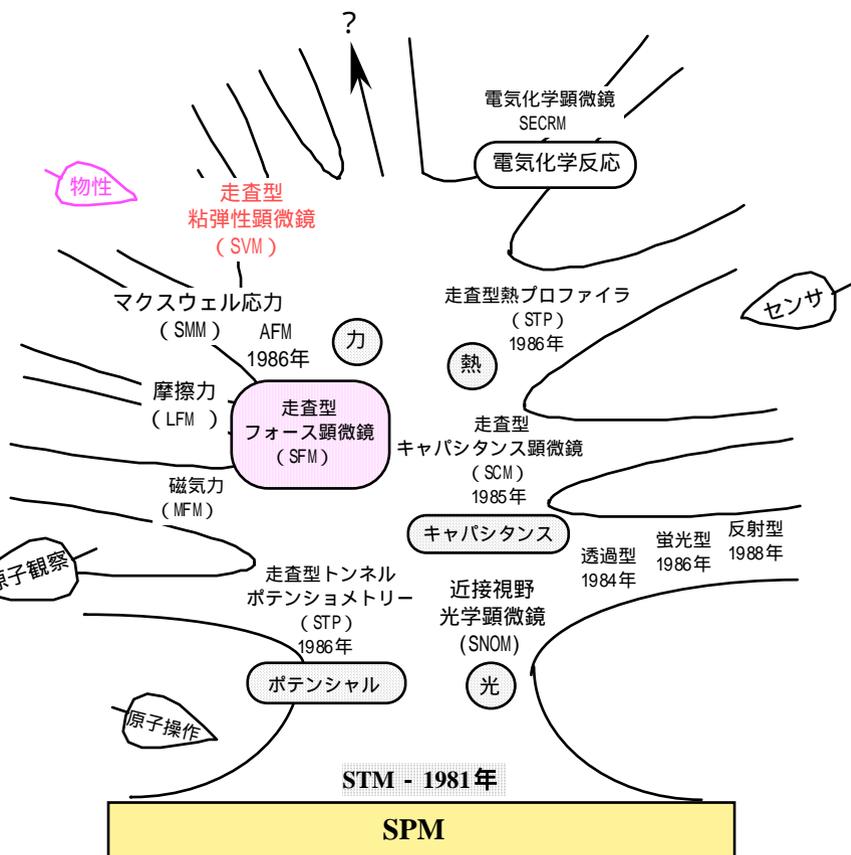
液晶高分子の反転壁の高分解能SEM(1kV)とAFM像(D.Vezie)

# FE-SEMによるパターン化単分子膜の観察



# 5.4 走査プローブ顕微鏡

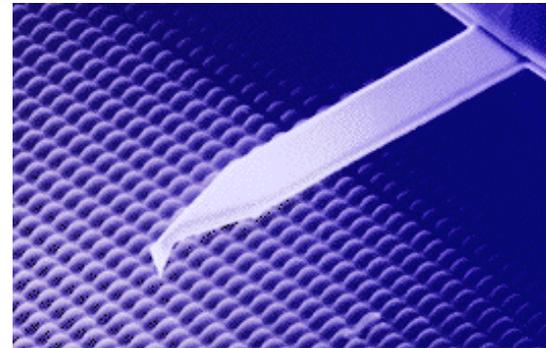
## SPMファミリー



## 走査フォース顕微鏡

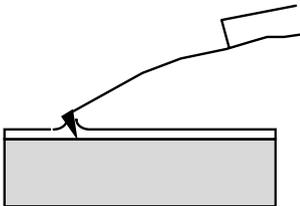
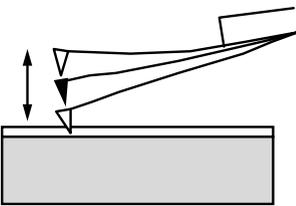
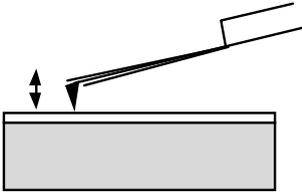
(Scanning Force Microscope)

—表面の形態のみではなく表面の性質あるいは相互作用力が評価可能



- 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope) 形態
- 水平力(摩擦力)顕微鏡(Lateral Force Microscope) 水平力・摩擦力
- 走査粘弾性顕微鏡(Scanning Viscoelasticity Microscope) 粘弾性
- 化学間力顕微鏡(Cheical Force Microscope) 官能基間の相互作用力
- 分子間力顕微鏡(Molecular Force Probe) 分子鎖一本の力—変位曲線

# AFMの3つのモード

モード	C-AFM	IC-AFM	NC-AFM
力検出モード	 <p>スタティック</p>	<p>振幅：20～100 nm</p>  <p>ダイナミック</p>	<p>振幅：1～3 nm</p>  <p>ダイナミック</p>
水平分解能	0.2～1 nm	1 nm	5～10 nm
サンプルにかかる力	大 (大気中 $\approx 10$ nN 液中 $\approx 1$ nN)	小 (大気中 $\approx$ 0.1～1 nN)	小 (大気中 $\approx$ 0.01～0.1 nN)
摩擦力	大	無	無
軟サンプル観察			
観察の安定性			
備考	摩擦力顕微鏡に 応用	軟らかいサンプ ルの高分解能観 察	磁気力顕微鏡、 表面電位顕微鏡 に応用

# ノンコンタクトモードの原理

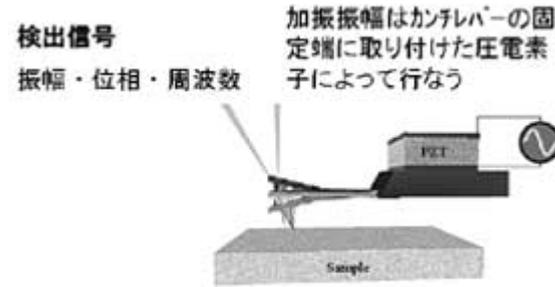
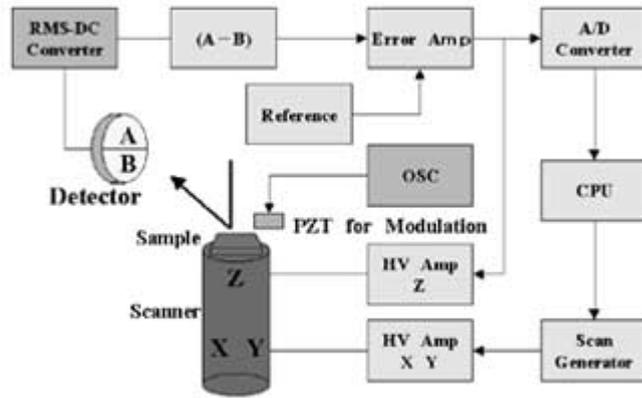
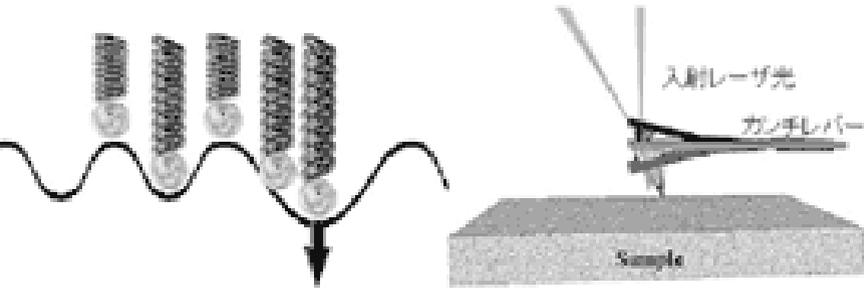


図 10 ノンコンタクトモード AFM の基本構成

## 引力の検出方法



定常励振状態の最下端において探針が引力を受けると、見かけ上、カンチレバーの固有振動数が低くなる。

図 11 引力の検出方法

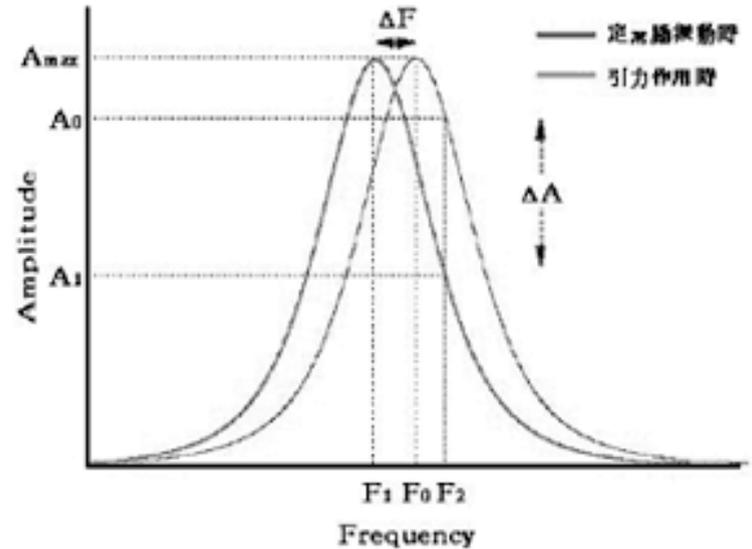
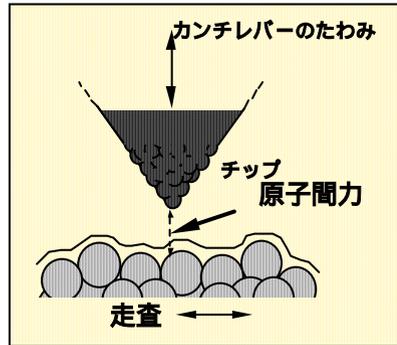
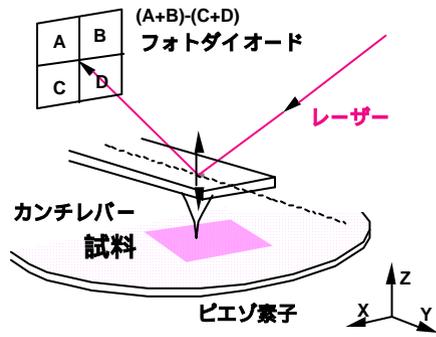


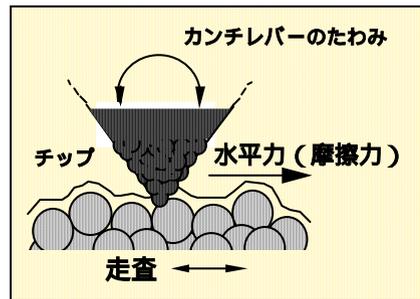
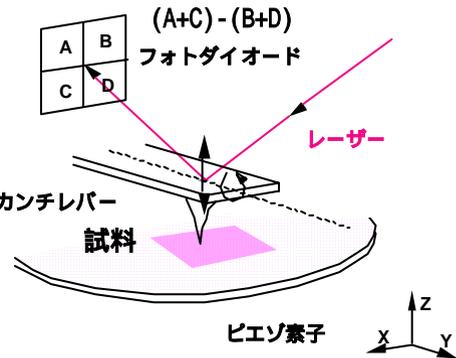
図 12 カンチレバーの固有振動数と振幅の関係

# 走査フォース顕微鏡による物性測定

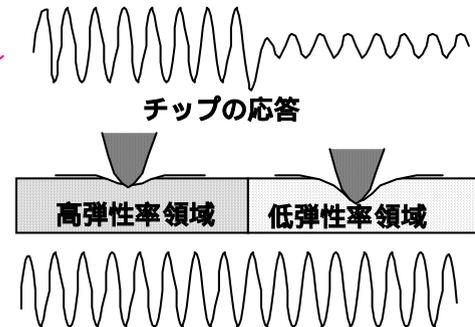
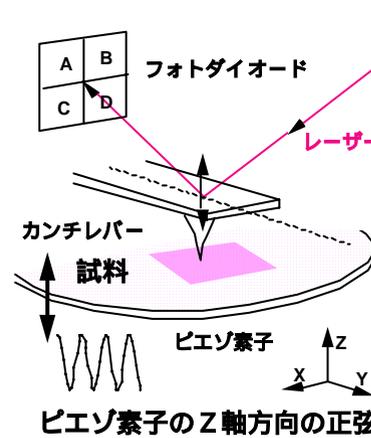
## 原子間力顕微鏡: AFM

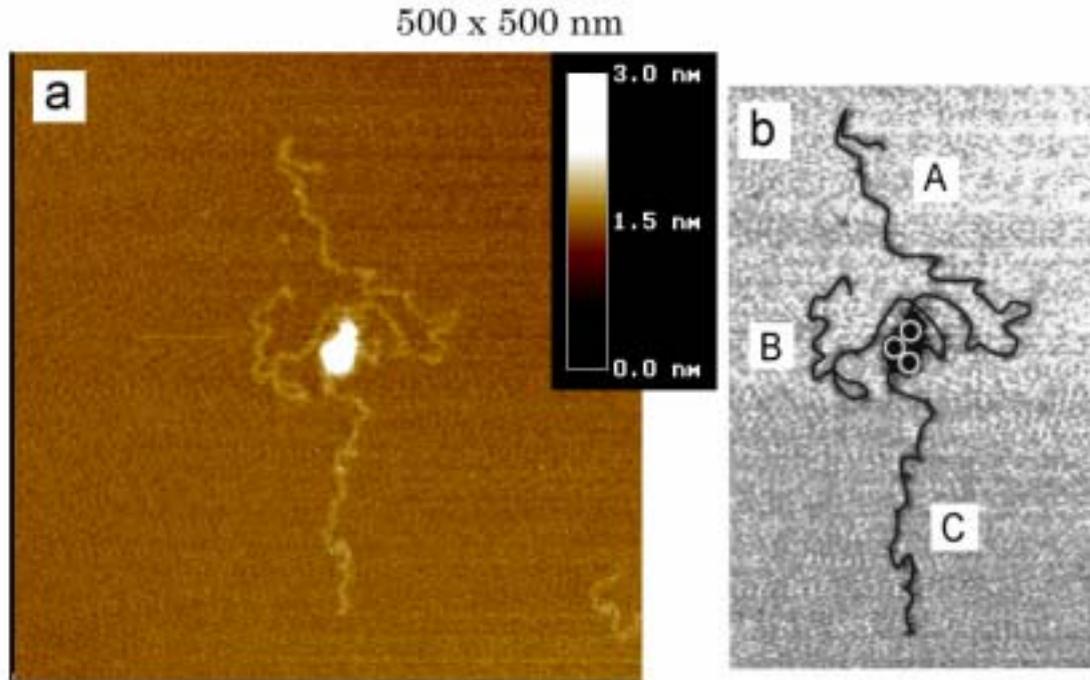


## 水平力顕微鏡: LFM (摩擦顕微鏡: FFM)



## 走査型粘弾性顕微鏡: SVM

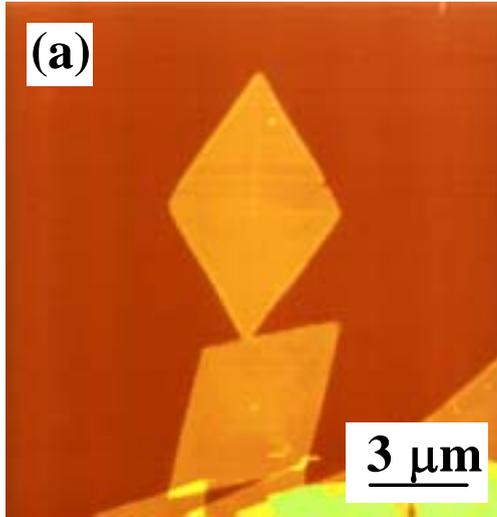




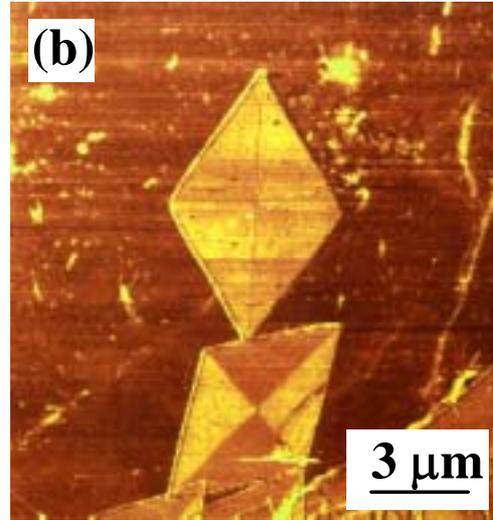
ポリスチレン-*block* ポリメチルメタクリレート ブロック共重合体(PS-*b*-PMMA, Mn(PS): 15万、Mn(PMMA): 39万)の原子間力顕微鏡像  
 ポリマーの希薄溶液を水面上に展開し、Langmuir-Blodgett法によりマイカ基板に移し取って観察している。PSは親水基を持たないため水面上で凝集し、PSの一本のブロック鎖からなる粒子、単ブロック鎖粒子を形成し、その周りに、PMMAの分子鎖が観察されている。

J. Kumaki, Y. Nishikawa, T. Hashimoto, J. Am. Chem. Soc., 118, 3321 (1996)

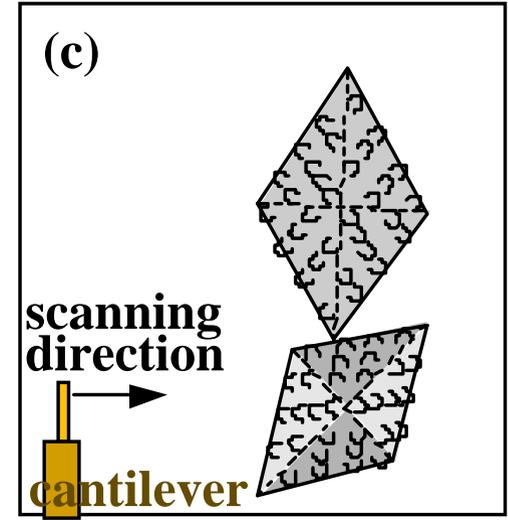
# ポリエチレン単結晶(HDPE $M_w=520k$ )の表面構造 343Kで48時間結晶化(セルフシーディング法)



原子間力顕微鏡像



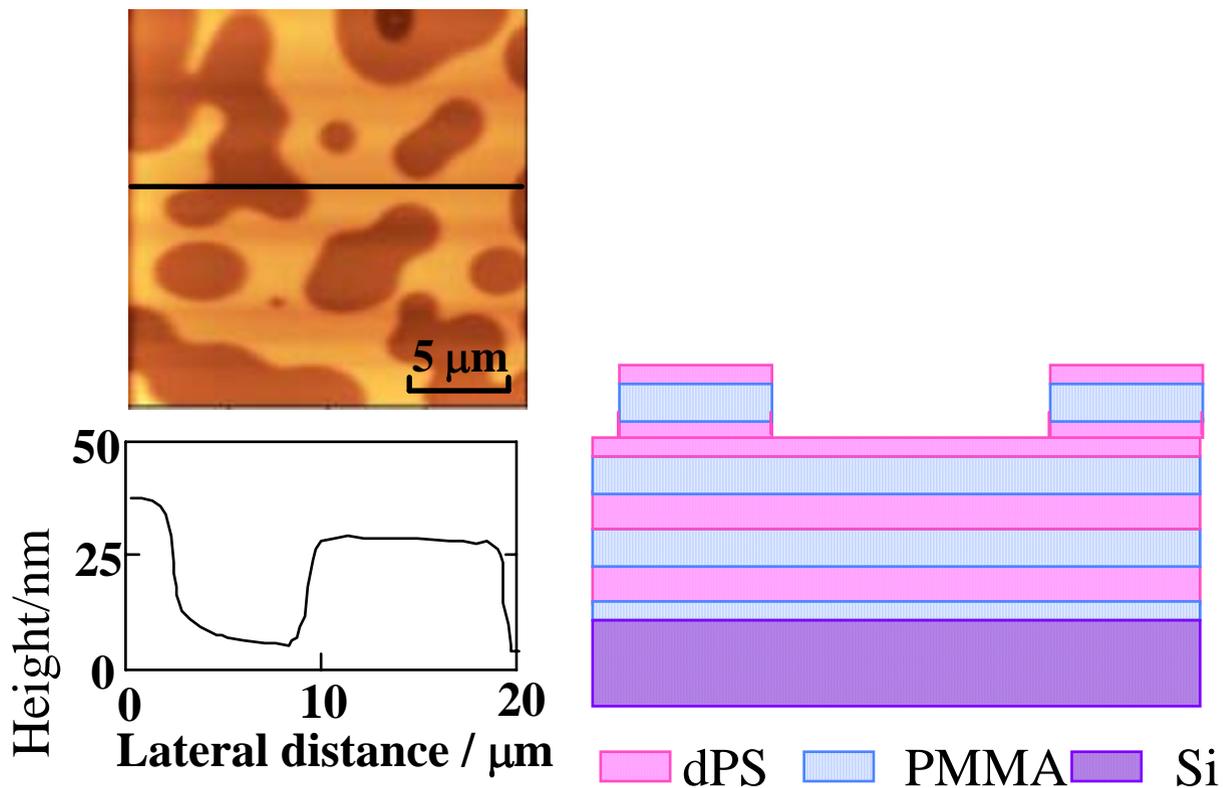
水平力顕微鏡像



カンチレバーの走査方向と折りたたみ構造の関係

水平力でのコントラスト

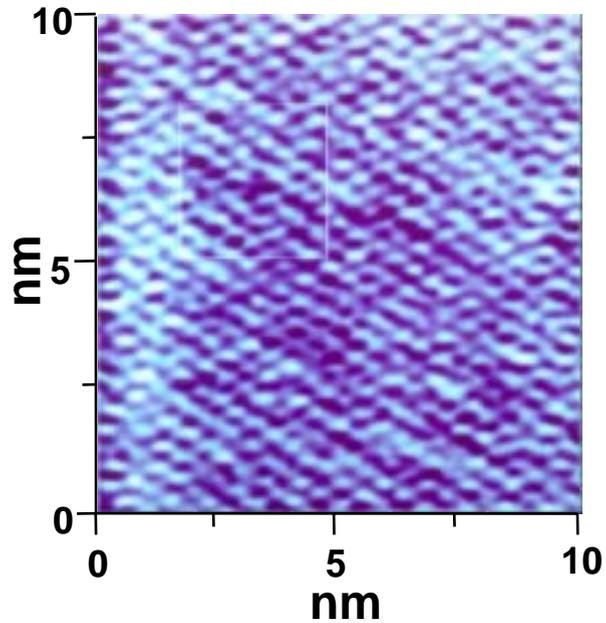
規則正しい分子鎖折りたたみ構造(2nm程度)の存在



## SiOX基板上にトルエン溶液よりスピncキャストで製膜した対称P(重水素化St-b-MMA)ジブロック共重合体膜の熱処理後のAFM像と断面のプロファイル

暗い部分は高さの低い部分で、表面からの深さは約25nmで長周期Lに対応している。系全体の界面自由エネルギーは、空気界面にdPS層が、SiOX基板界面にPMMA層が形成されるときに最小値をとる。熱処理前は膜表面は平滑であったが、熱処理前の膜厚が  $(n+1/2)L$  (ここでnは整数) ではないために、局所的に厚みを  $(n+1/2)L$  にして系全体の自由エネルギーを極小にし、長周期に対応した深さのホールが形成される。

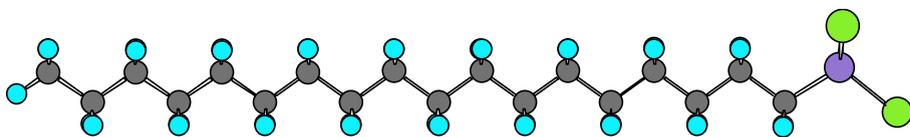
# アルキルシラン単分子膜の高分解能AFM観察



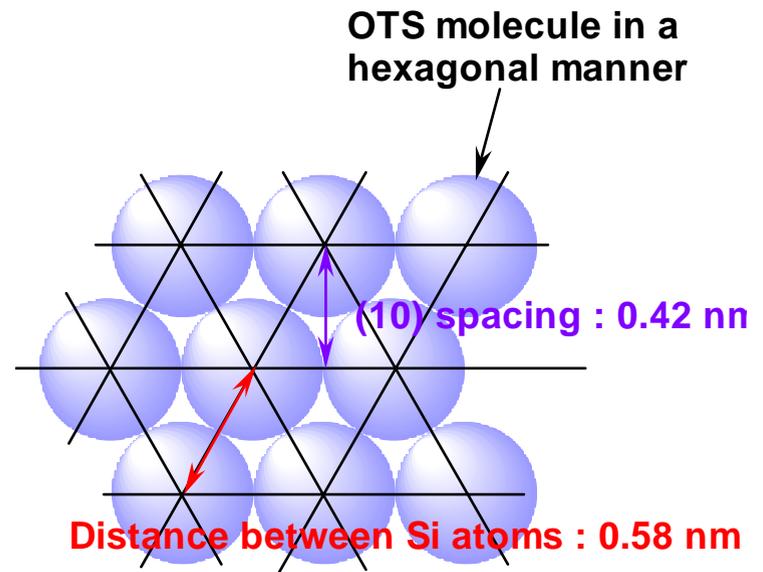
High-resolution AFM image  
 $15 \text{ mN m}^{-1}$



ED



OTS



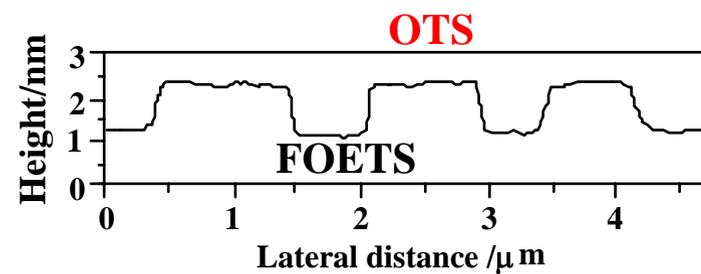
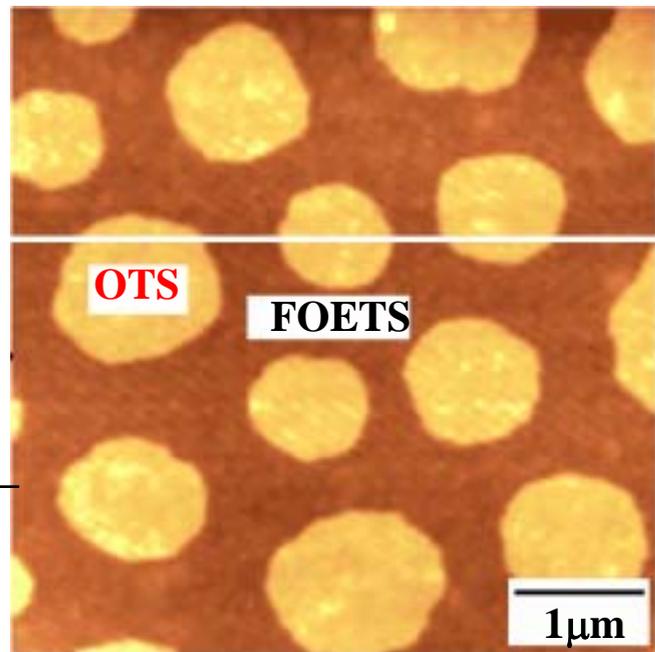
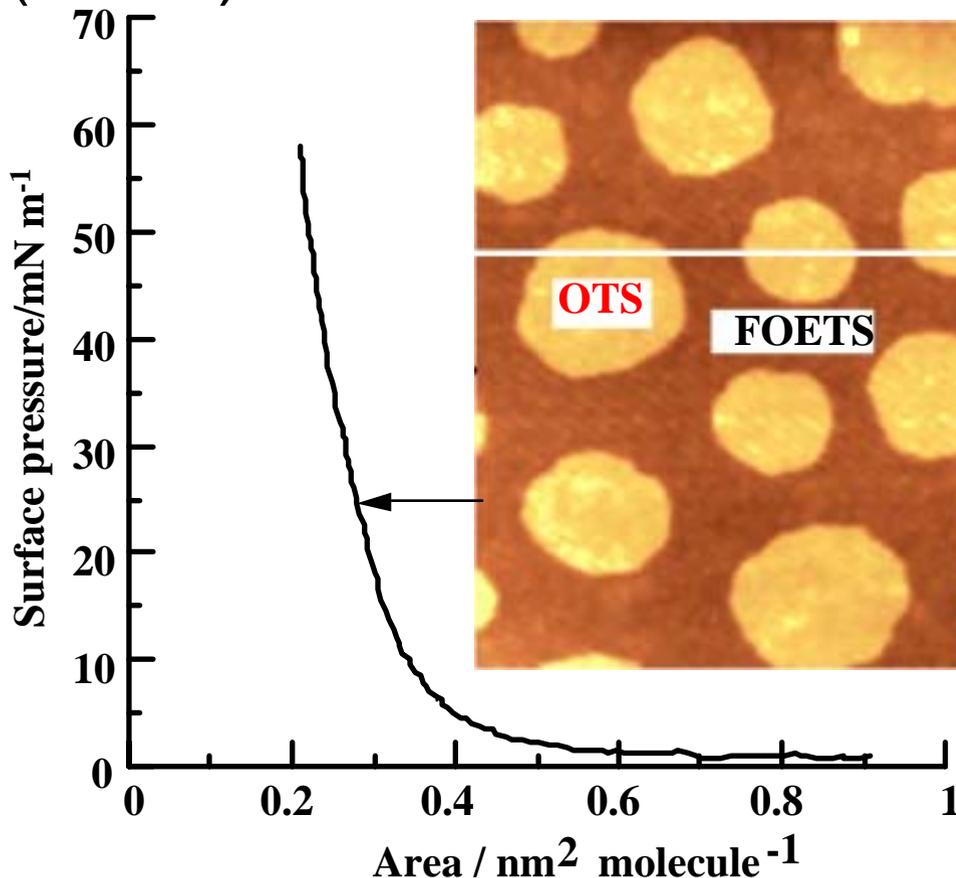
# (OTS/FOETS)(50/50)



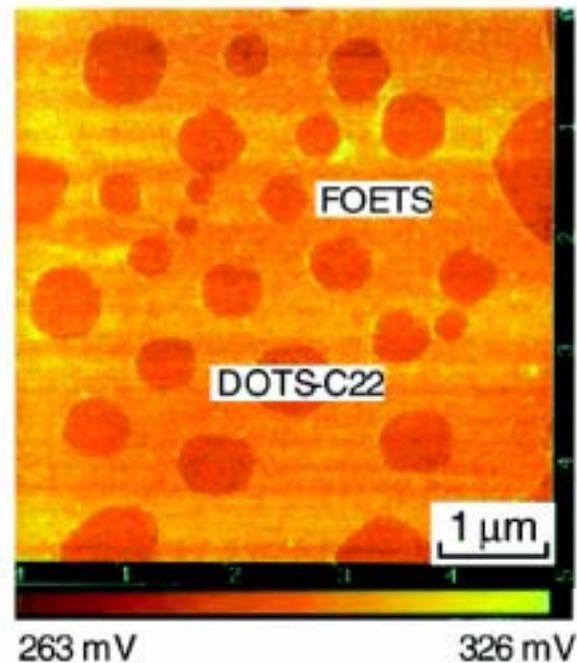
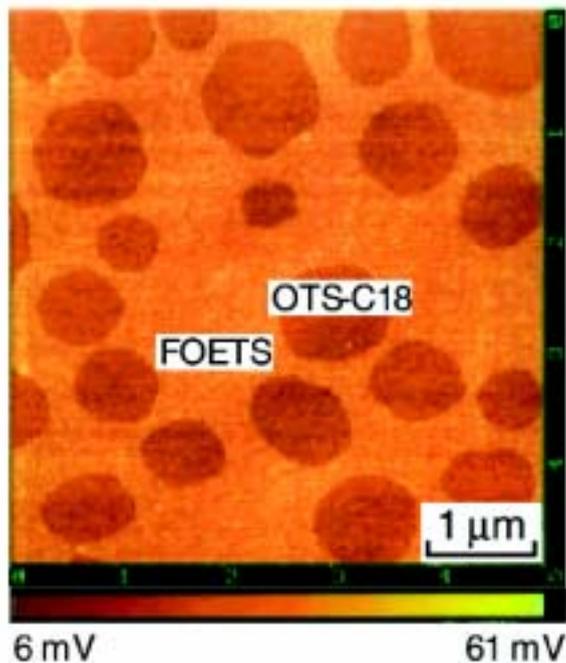
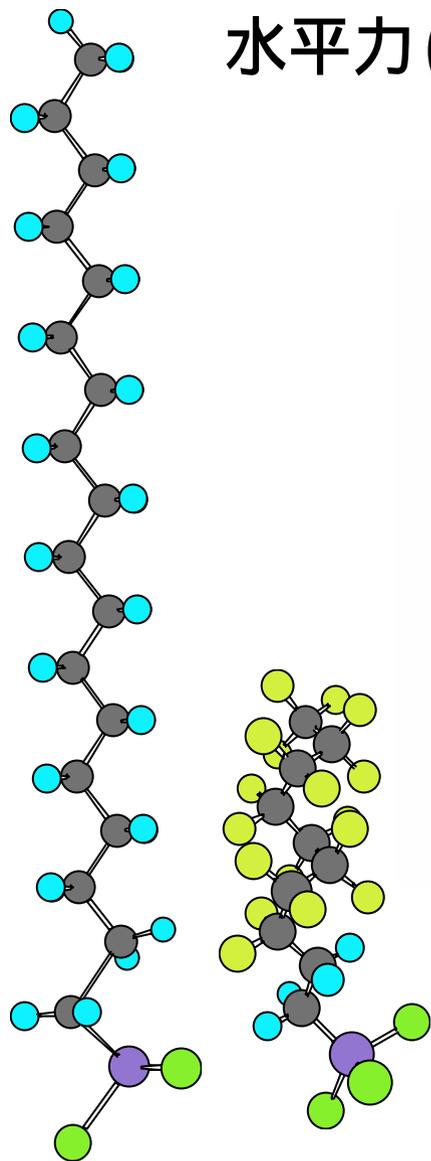
フルオロアルカン  
とアルカンの混合  
物 マクロな相  
分離

-SiCl<sub>3</sub>基が存在  
すると？

メソスコピック  
な相分離の形成

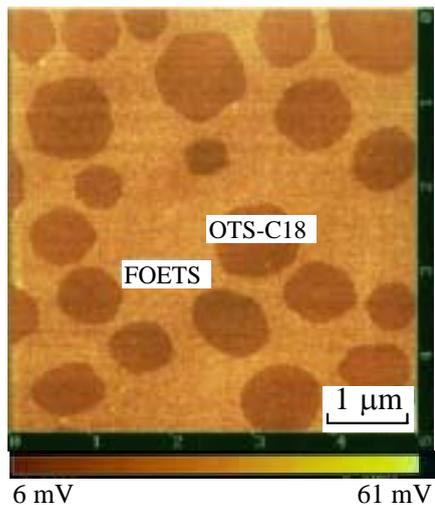


# 水平力(摩擦)顕微鏡を用いた $\text{CH}_3$ と $\text{CF}_3$ の識別

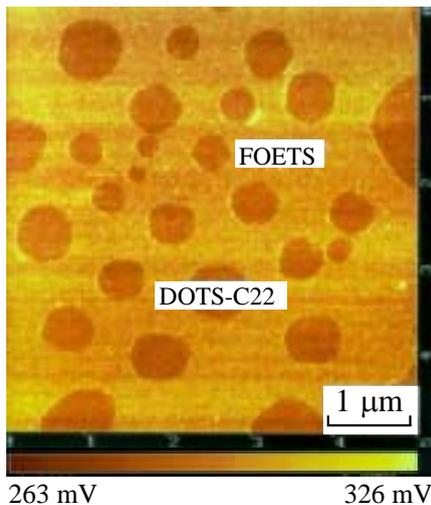


厚さ1-3nmの単分子膜

# 水平力のアルキル鎖長依存性(LFM)



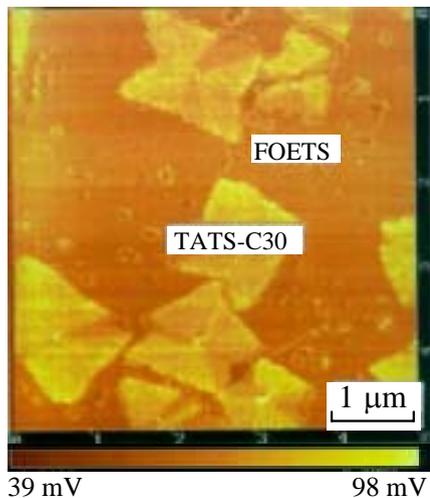
(OTS-C18/FOETS)(50/50)



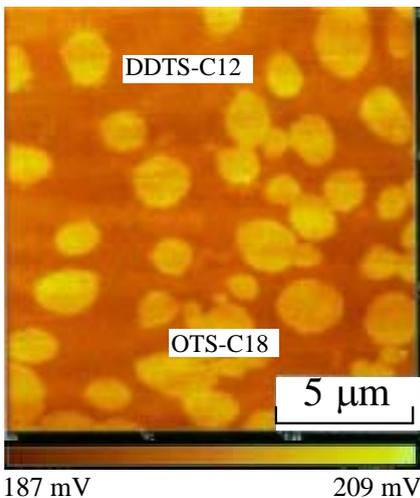
(DOTS-C22/FOETS)(50/50)

結晶性成分がドメインを形成

水平力  
結晶相 > 非晶相



(TATS C-30/FOETS)(50/50)



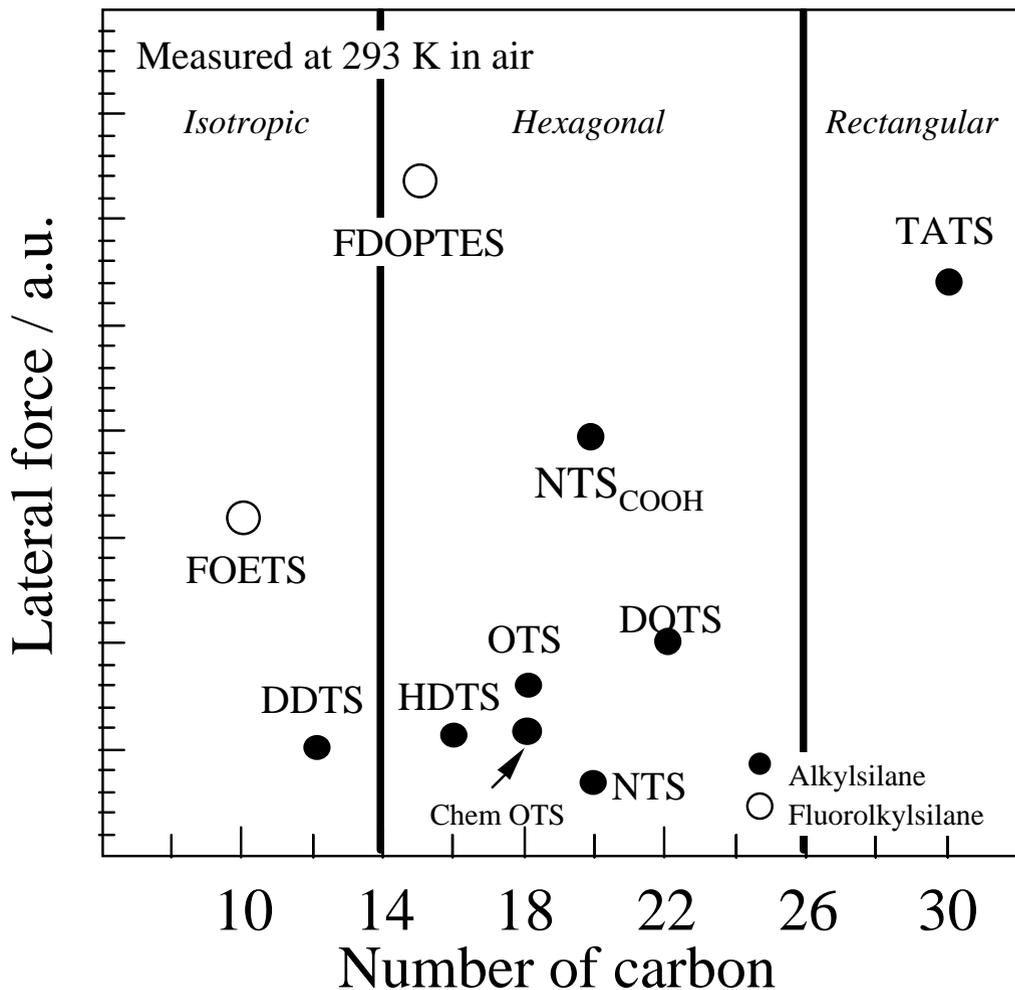
(DDTS C-12/OTS)(50/50)

フルオロアルキル鎖

高い剛直性

水平力大

# 有機シラン化合物の水平力の鎖長依存性



水平力  
結晶相 > 非晶相

フルオロアルキル鎖

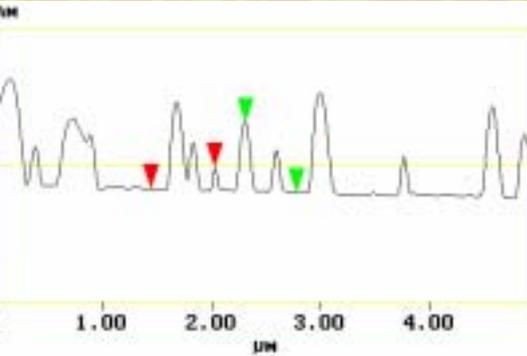
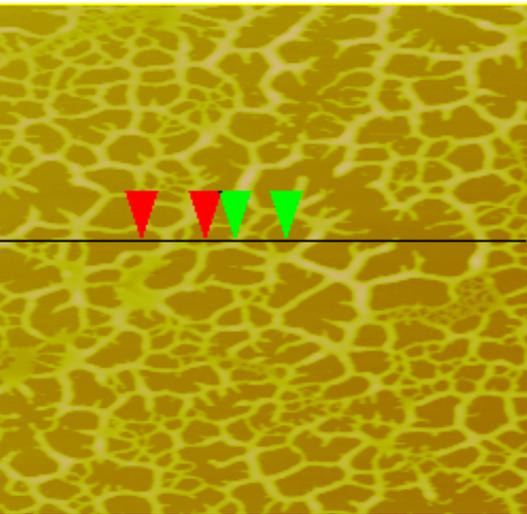
高い剛直性

水平力大

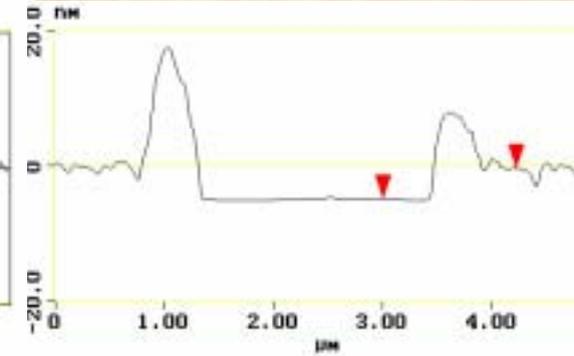
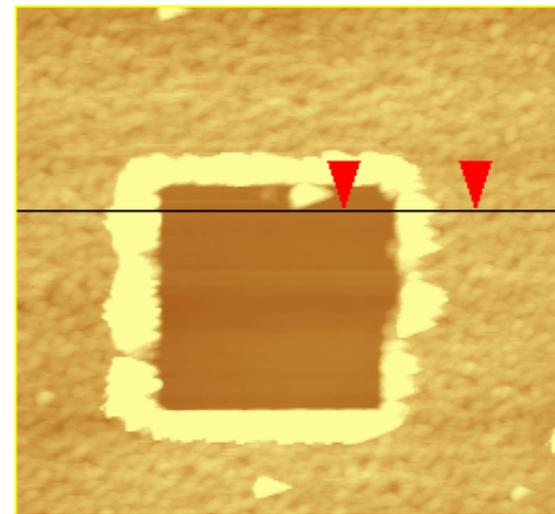
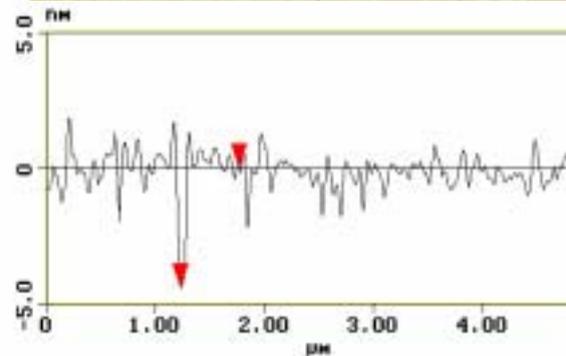
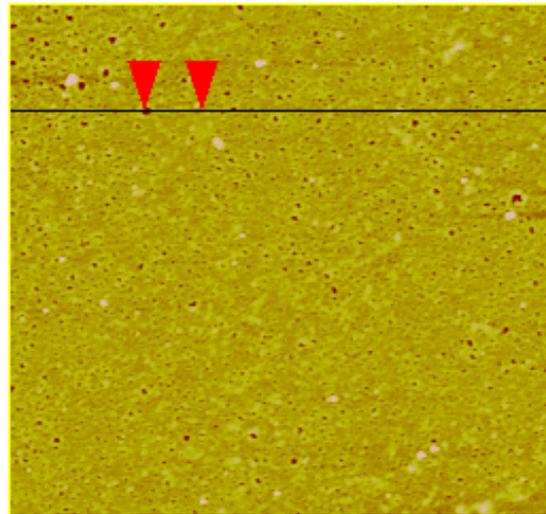
アルキル鎖長の増大と  
温度の低下が等価

← 温度の上昇

OTS ( $C_{18}H_{37}SiCl_3$ ) および FOETS ( $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ ) 単分子膜  
表面への牛血清アルブミン (BSA) の吸着形態の AFM 像 (乾燥  
後) 10分後  $[BSA] = 0.1 \text{ mg ml}^{-1}$



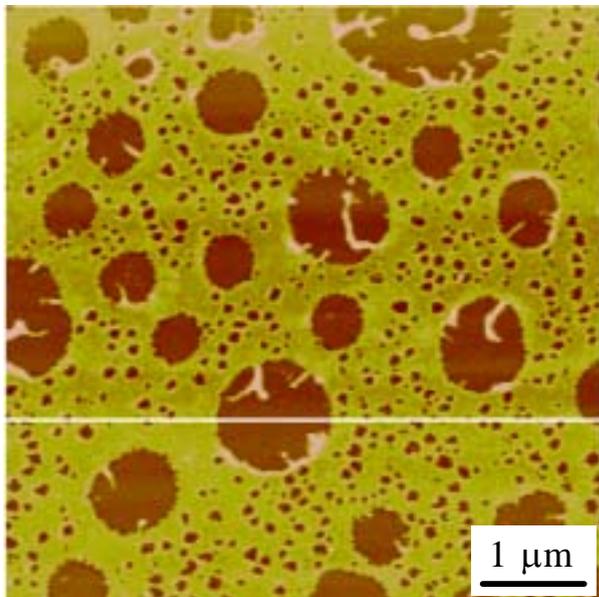
OTS



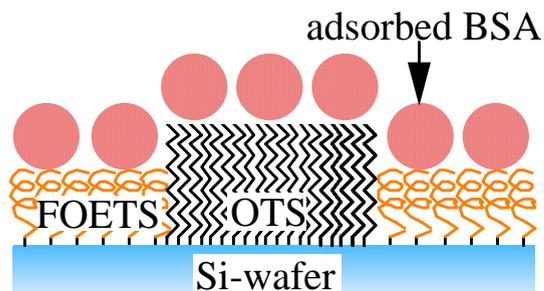
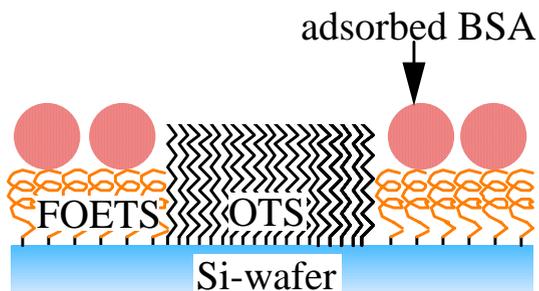
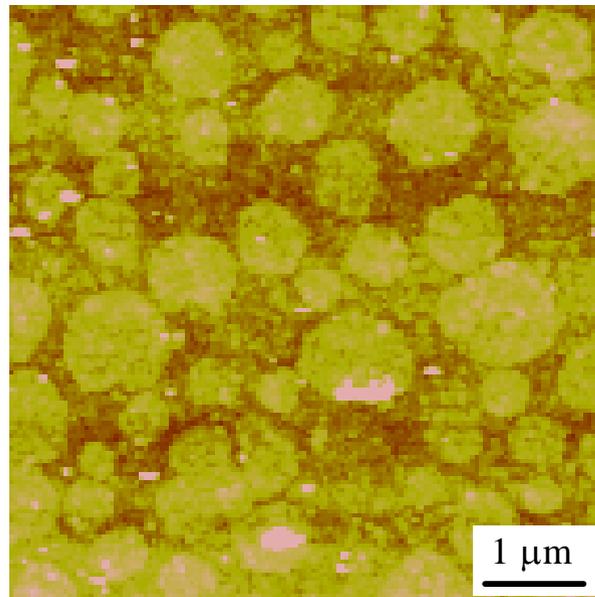
FOETS

(OTS/FOETS)(50/50)単分子膜表面への牛血清アルブミン(BSA)の吸着形態のAFM像(乾燥後) - 10分後 [BSA] = 0.1 mg ml<sup>-1</sup>

(a) pH=7.5

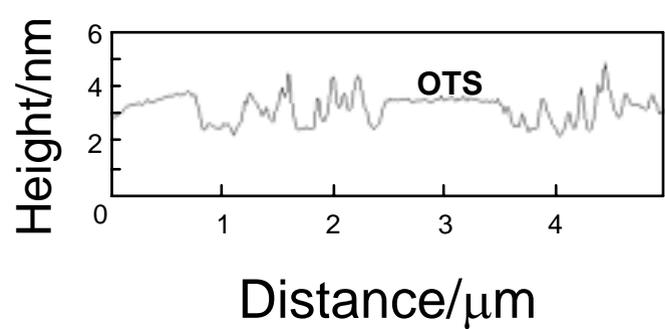
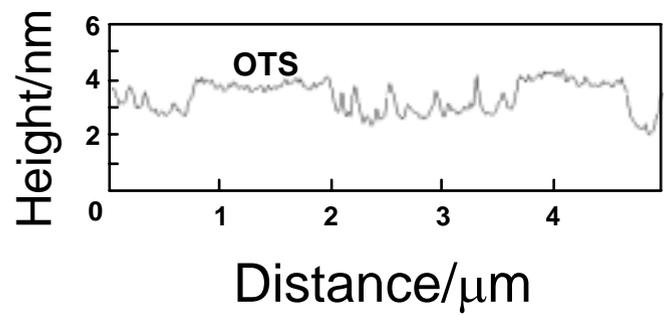
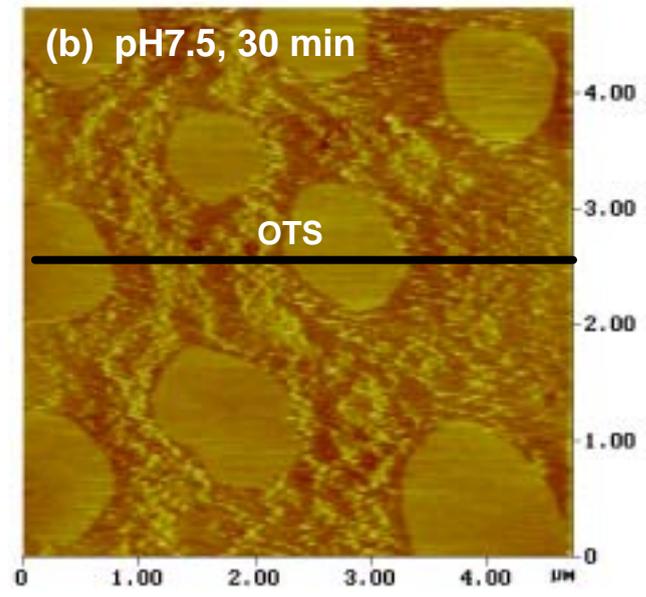
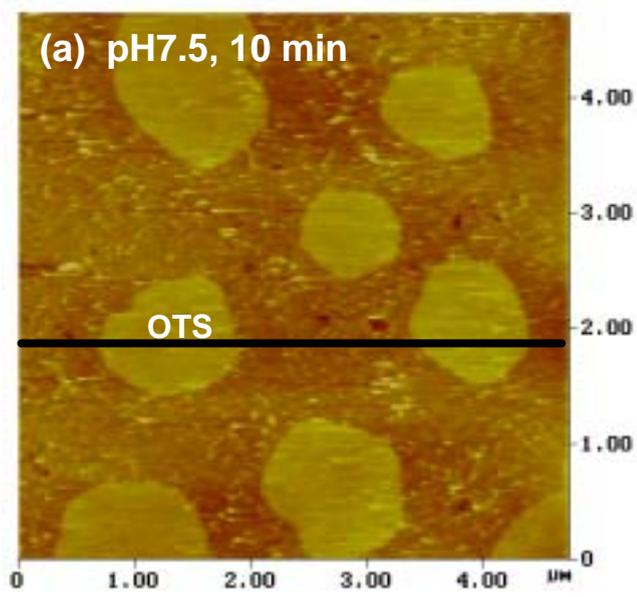


(b) pH=4.7



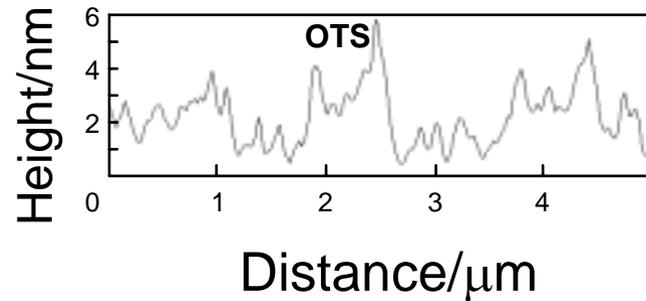
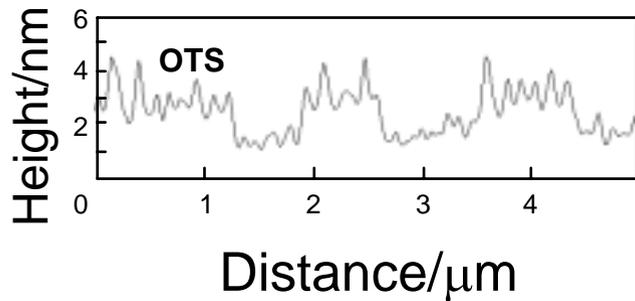
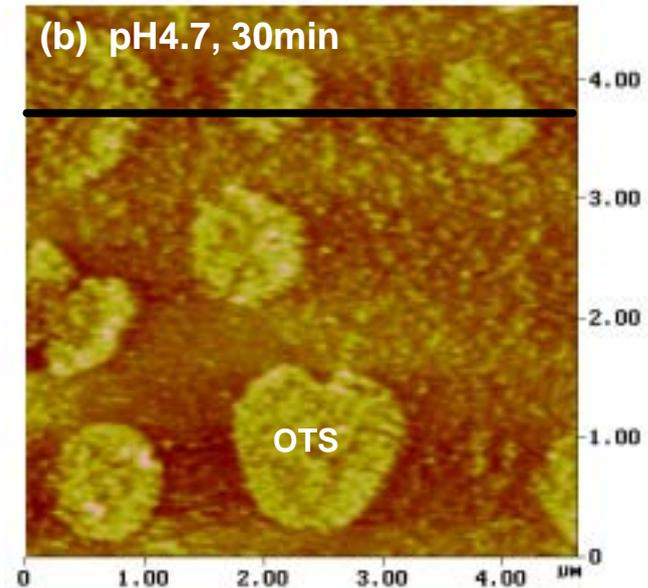
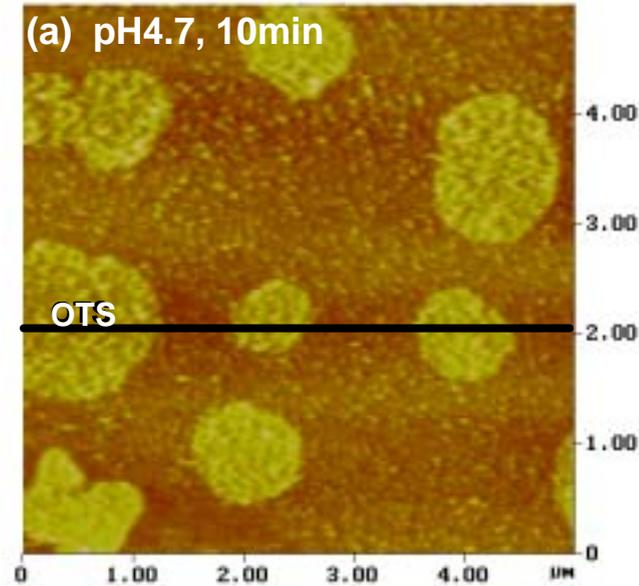
# (OTS/FOETS)(50/50)単分子膜表面への牛血清アルブミン(BSA)の吸着挙動の液中AFMによる その場観察

[BSA] = 20  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , pH > pI of BSA



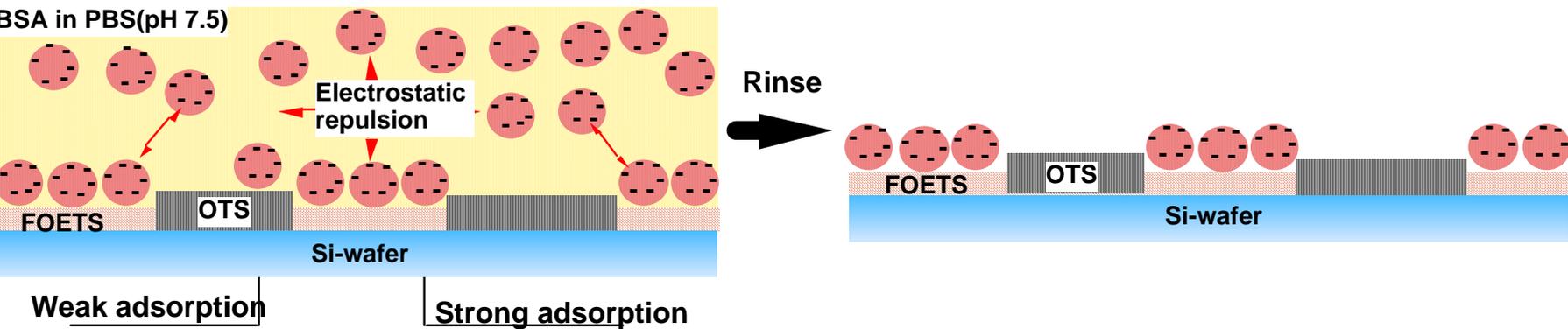
# (OTS/FOETS)(50/50)単分子膜表面への牛血清アルブミン(BSA)の吸着挙動の液中AFMによるその場観察

[BSA] = 20  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , pH = pI of BSA



# pH7.5におけるBSAの選択吸着の機構

- 疎水性の高いFOETS相へのBSAの吸着  
界面エネルギーの極小化
- 負に帯電したBSAの静電反発



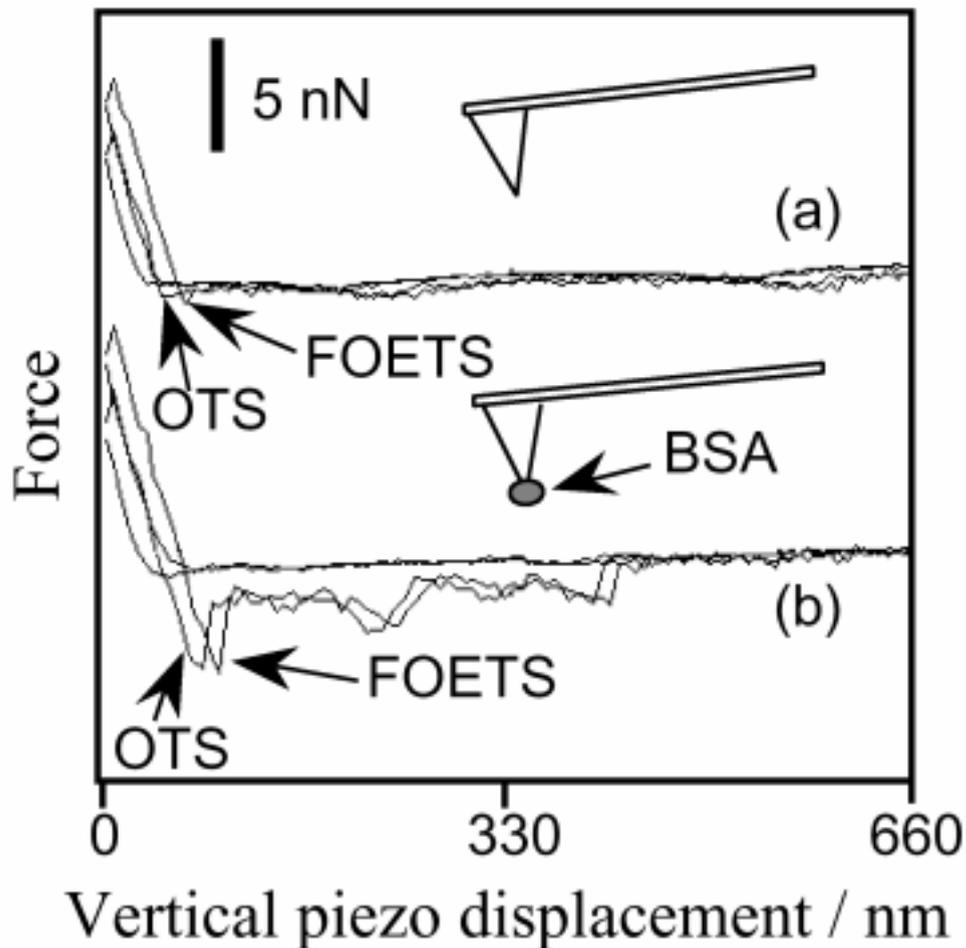
# AFMの力測定能の利用

チップにBSAを固定し、フォースを測定すればBSAと表面に働く力を測定できる。

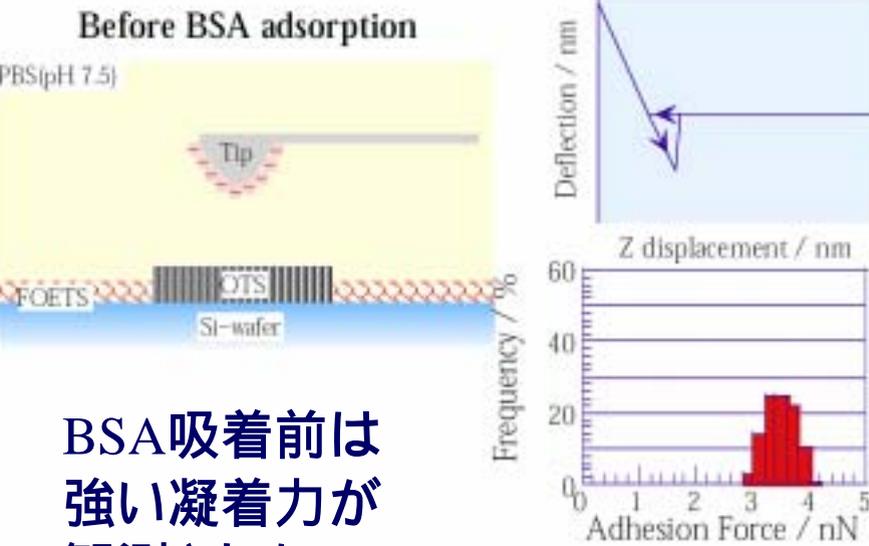
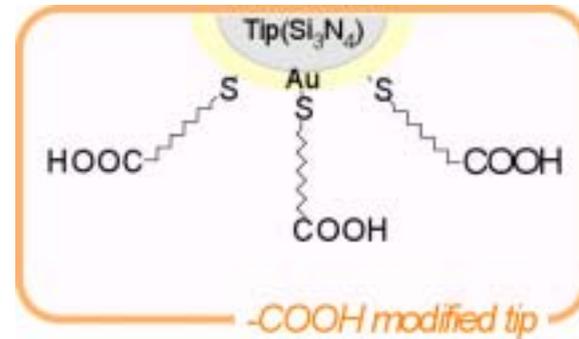
## 問題点

長距離の相互作用—BSAの unfolding  
(アプローチ時のBSAの変性)

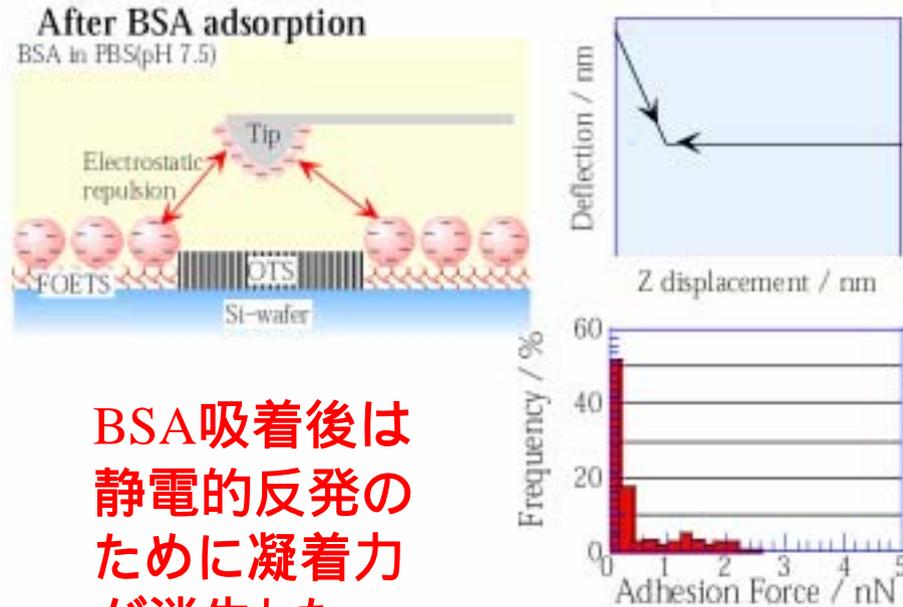
タンパク質のモデルとなる官能基の利用



# pKa=約5.5のCOOHを固定化したチップとBSA吸着前後の相分離単分子膜の相互作用の評価



BSA吸着前は強い凝着力が観測された

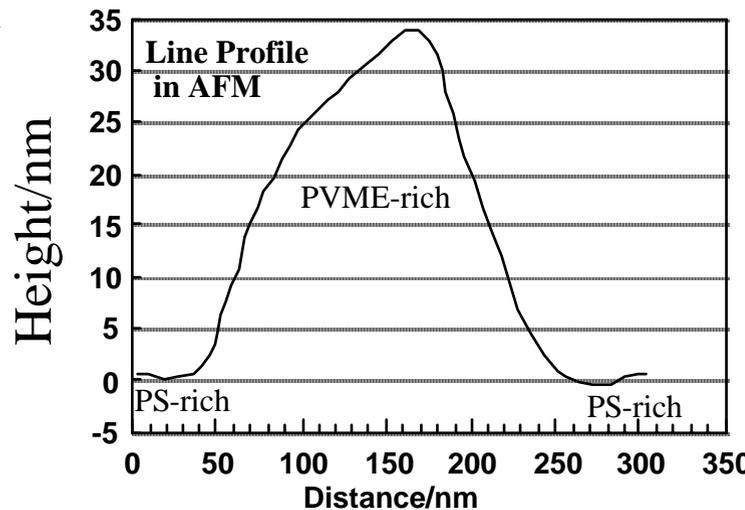
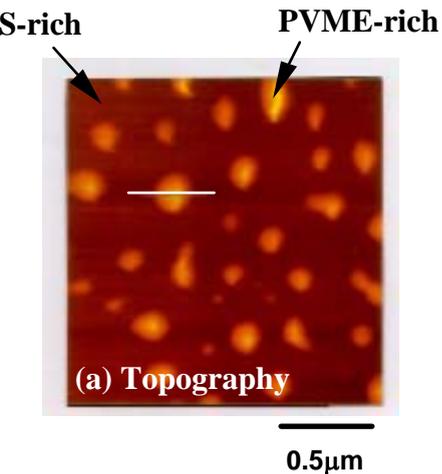


BSA吸着後は静電的反発のために凝着力が消失した

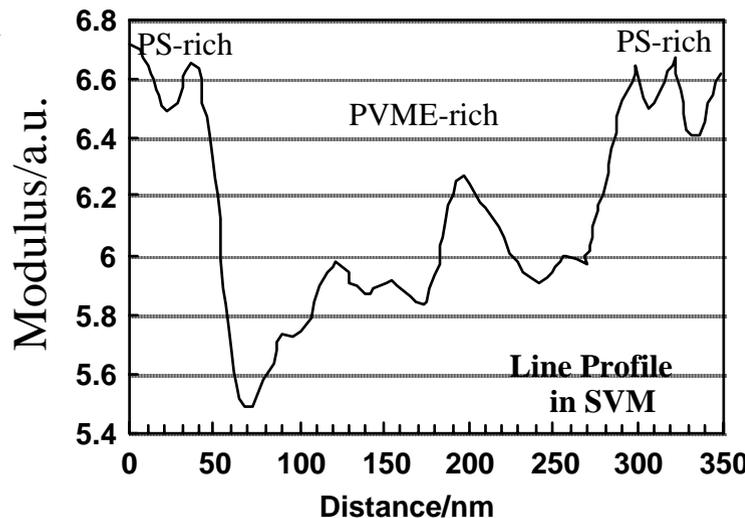
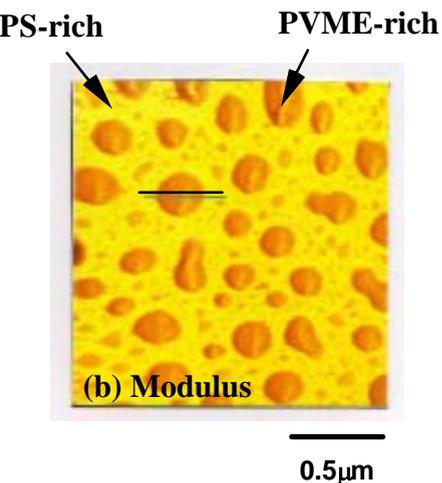
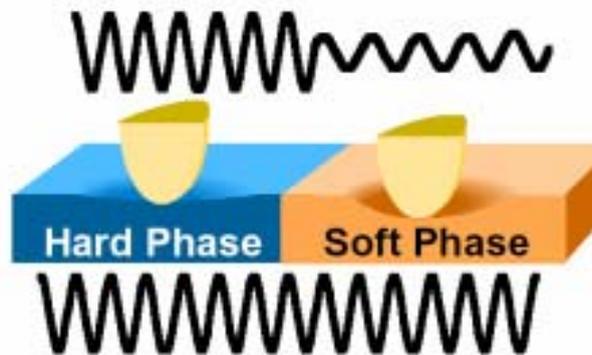
# SVM、LFMによる高分子固体表面の分子運動特性評価

## 表面力学物性のイメージング

Polystyrene(PS) / Poly(vinyl methyl ether) (PVME) (63/38w/w) ブレンド超薄膜

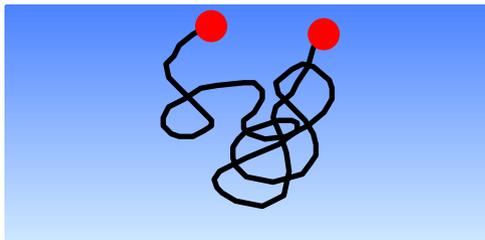
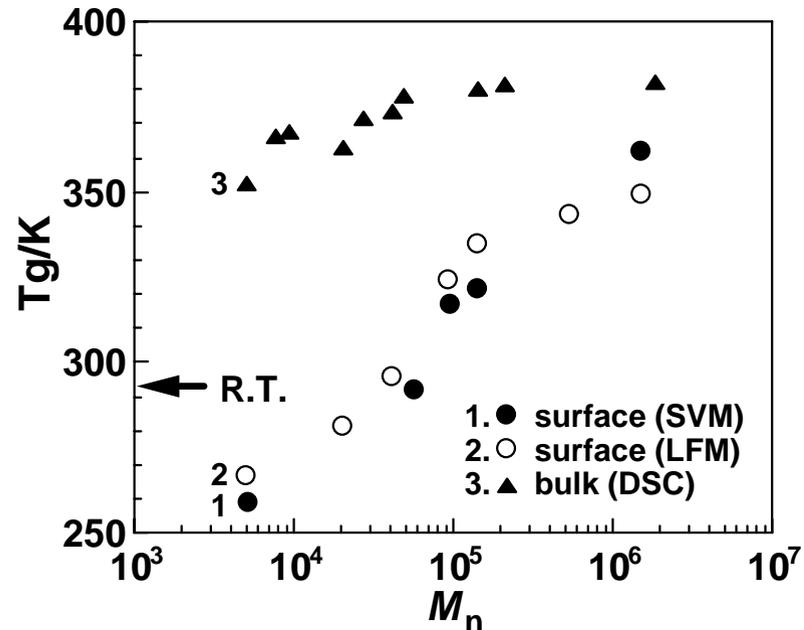
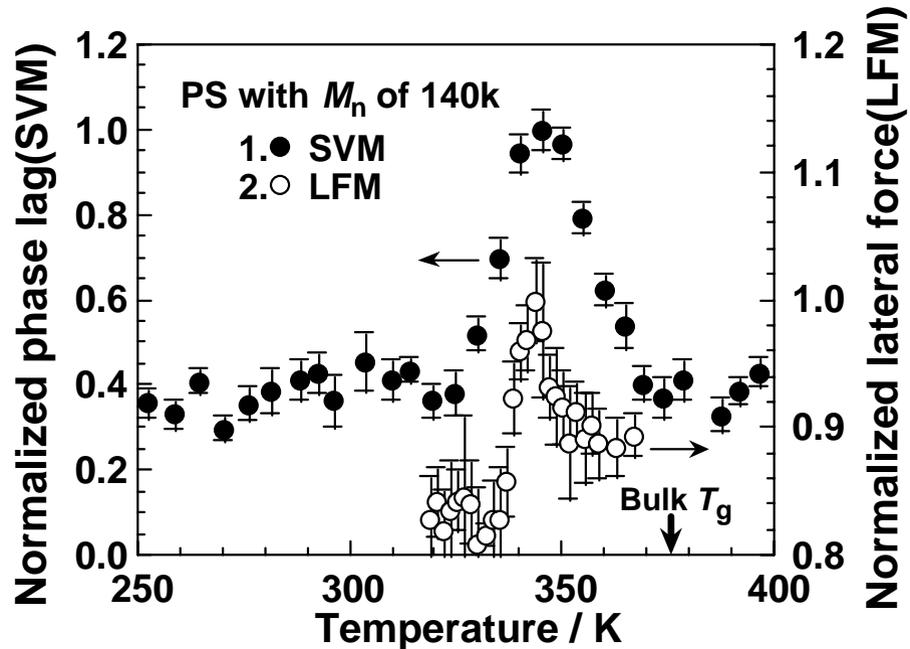


Bulk Tg  
PS 372K  
PVME 249K



SVMによりゴム状態(PVME)とガラス状態(PS)が明確に区別できる。

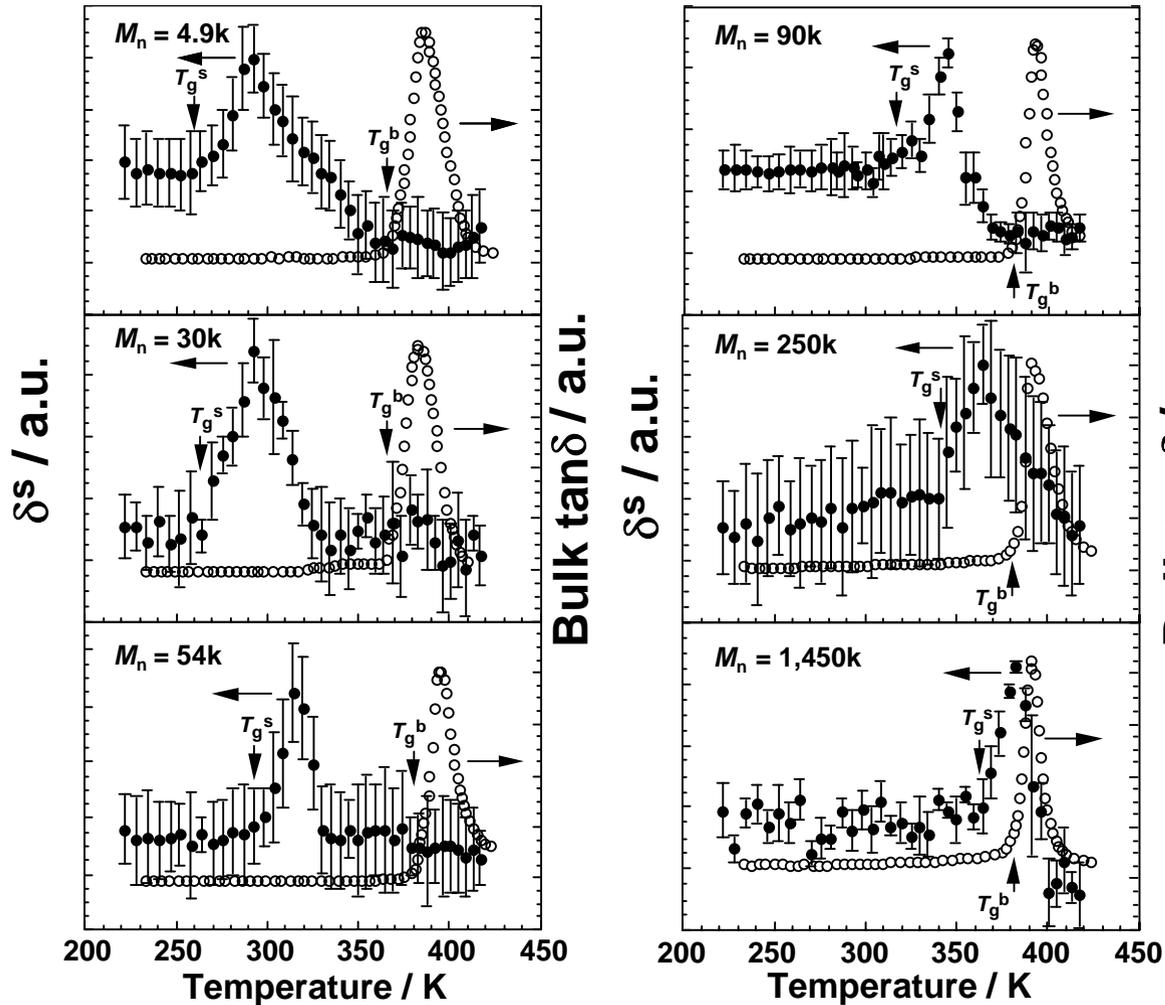
# ガラス状高分子の表面はガラス状態か？



表面の $T_g$ はバルクに比べて著しく低い  
顕著な分子量依存性

- 疎水性の分子鎖末端の自由体積
- 自由空間 (協同運動単位 of サイズ)

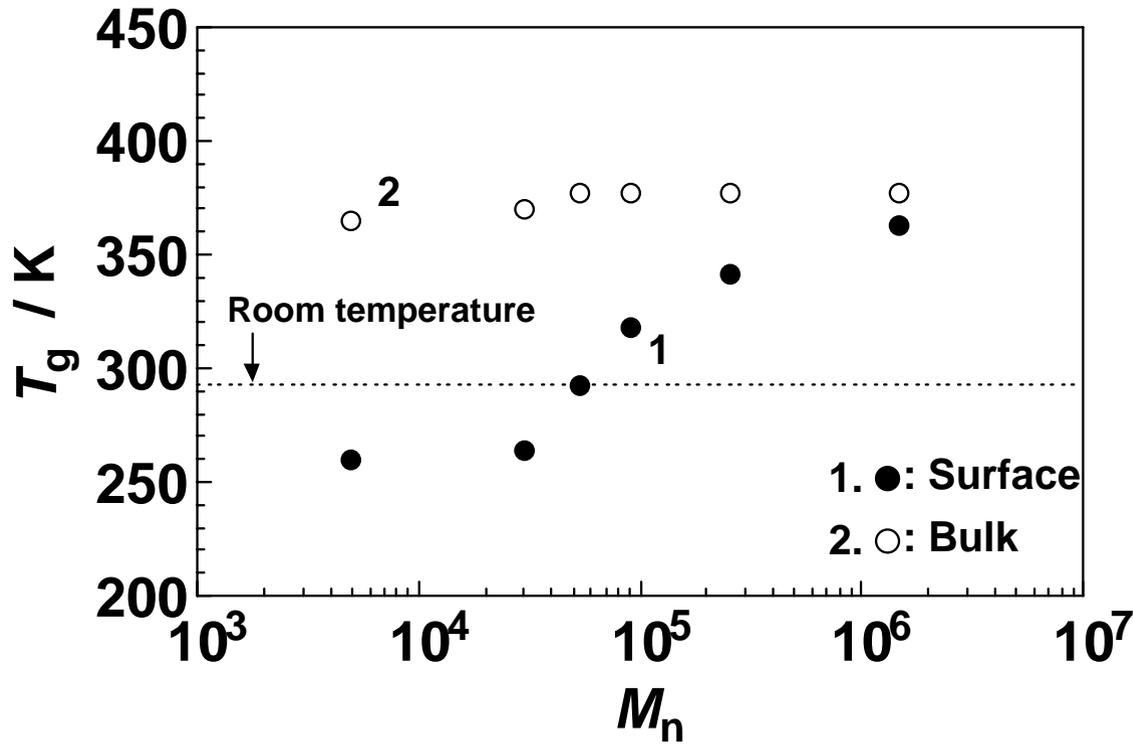
# 単分散PSの表面位相差 $\delta_s$ とバルク $\tan\delta$ の温度依存性



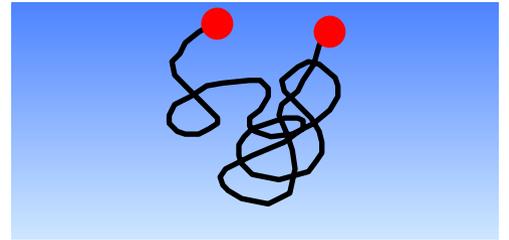
$\delta_s$  とバルク  $\tan\delta$  の増大し始める温度を  $T_g$  ( $T_g^s$ ) と定義

N. Satomi, A. Takahara, T. Kajiyama: *Macromolecules*, 32, 4474(1999).

# 単分散 PS-H の $T_g^s$ と $T_g^b$ の分子量依存性



## Scaling analysis



表面

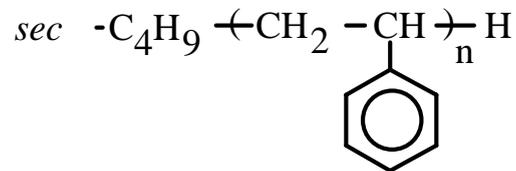
$$T_g^s = T_{g^\infty}^s - \frac{K_S}{M_n^{0.5}}$$

$$T_{g,obsd}^s = 365 - \frac{K_S}{M_n^{0.5}}$$

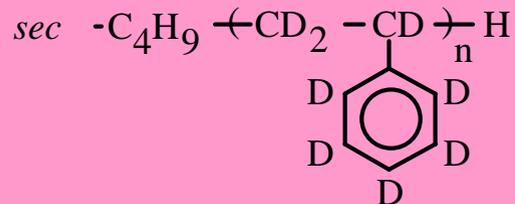
バルク (Foxの式)

$$T_g = T_{g^\infty} - \frac{K_S}{M_n}$$

# (低分子量PS/高分子量dPS) ブレンド膜



LMW-hPS



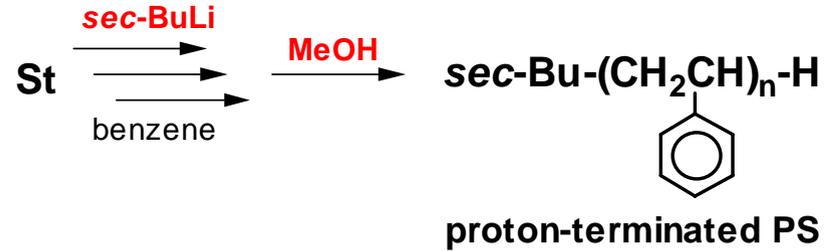
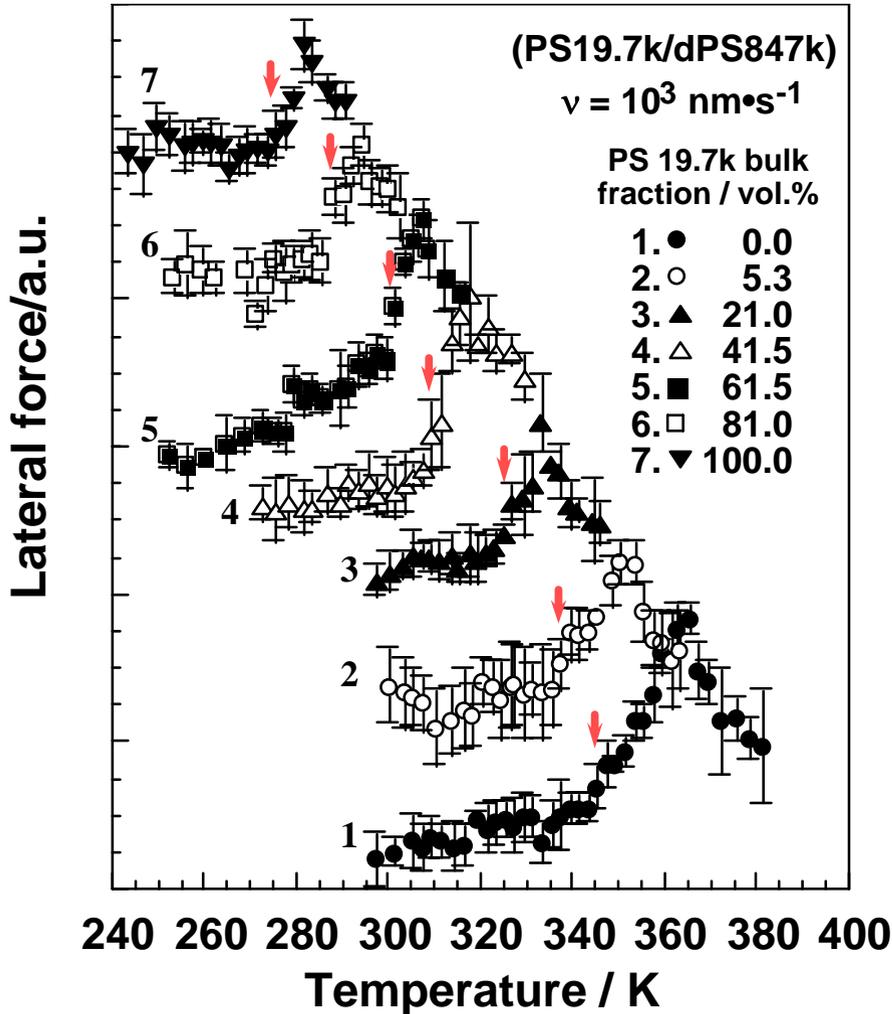
dPS-847k

低分子量成分が表面に濃縮されるか  
—多分散系のモデル

リビングアニオン重合 単分散性

200nm 膜厚のPS膜をSiウエハー基板上にスピコート  
423Kで48時間

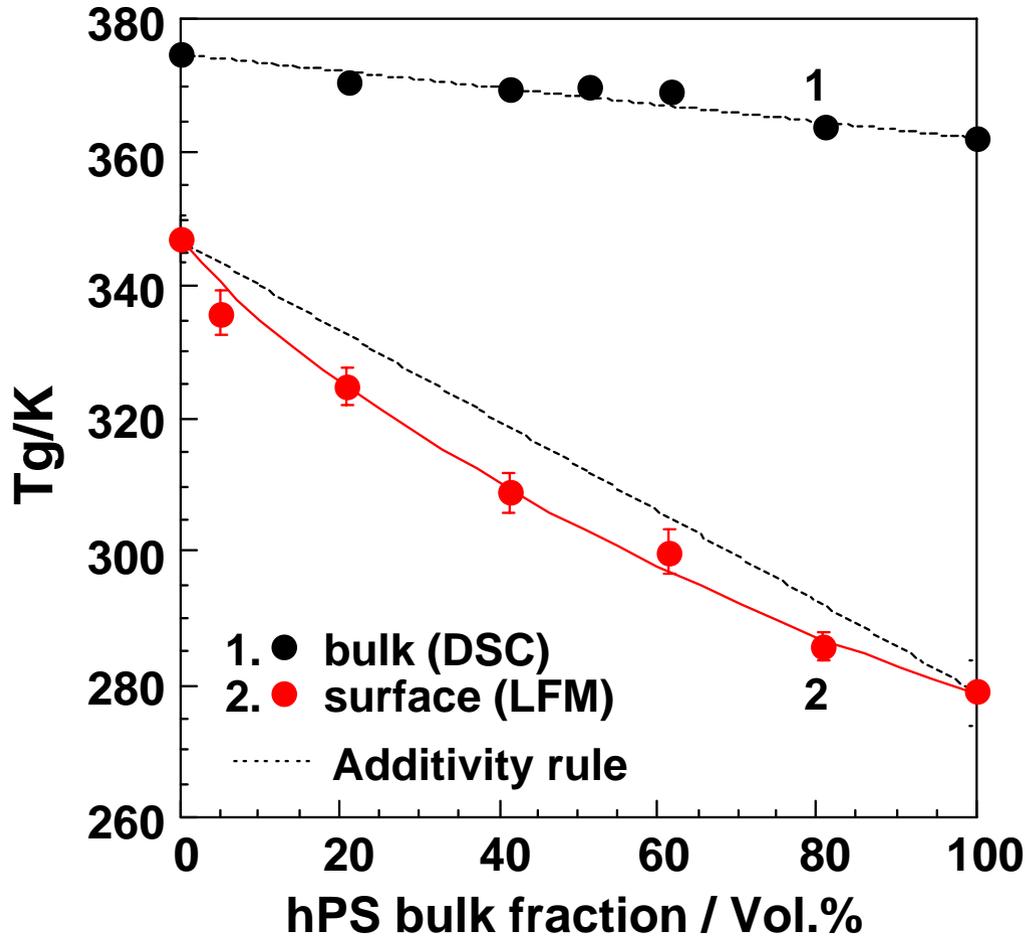
# (低分子量hPS/高分子量dPS) ブレンドの表面分子運動特性



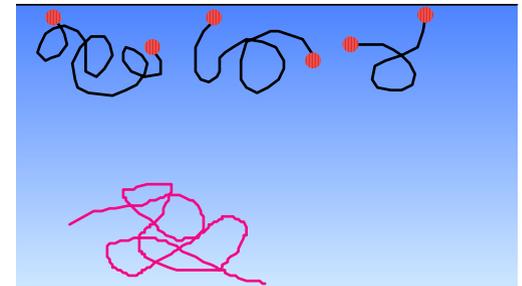
	$T_g$ s/K
hPS19.7k	279
dPS847k	347

表面  $T_g$  は 高分子量PSの分率とともに上昇

# LFMより評価した(hPS19.7k/dPS847k) ブレンド膜のT<sub>g</sub>の組成依存性



表面では低分子量成分のエントロピー効果による表面濃縮により加成性の直線より低温にずれる。

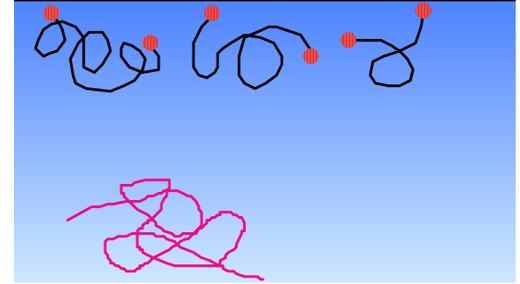
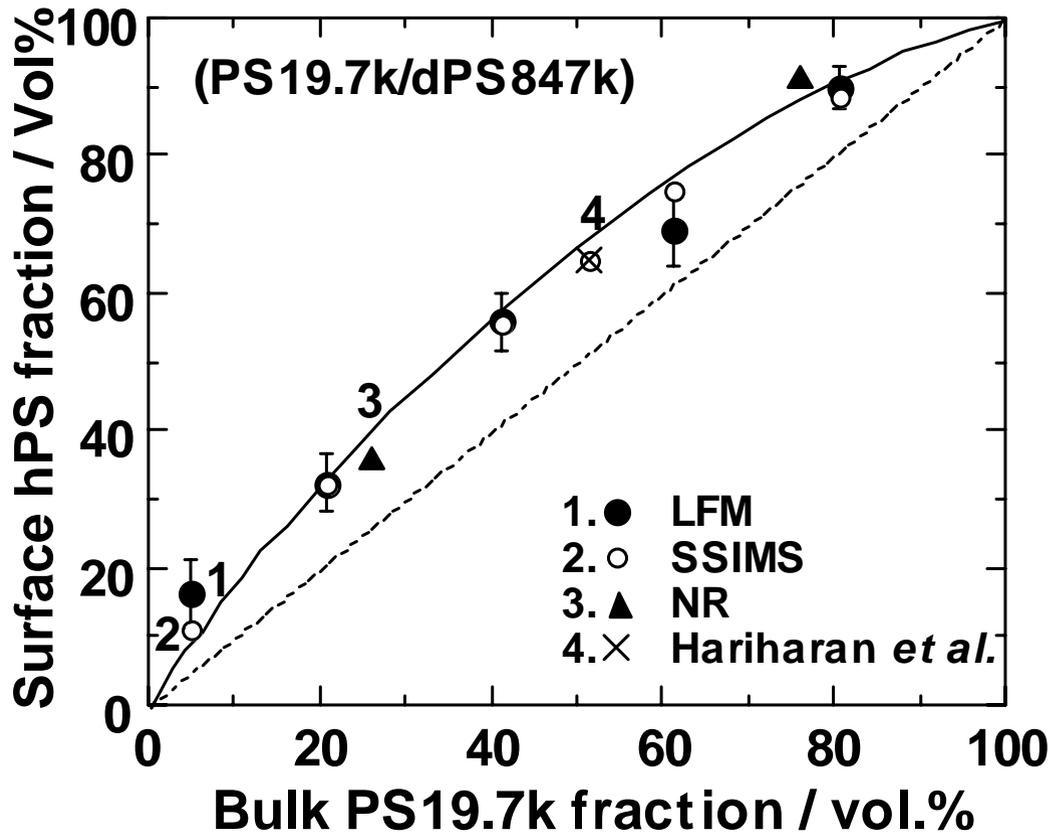


LFM

表面 T<sub>g</sub>より表面組成を算出

$$\phi_1 = \frac{T_{g,2}^s - T_{g,blend}^s}{T_{g,2}^s - T_{g,1}^s}$$

# (LMW-hPS/HMW-dPS)の表面組成

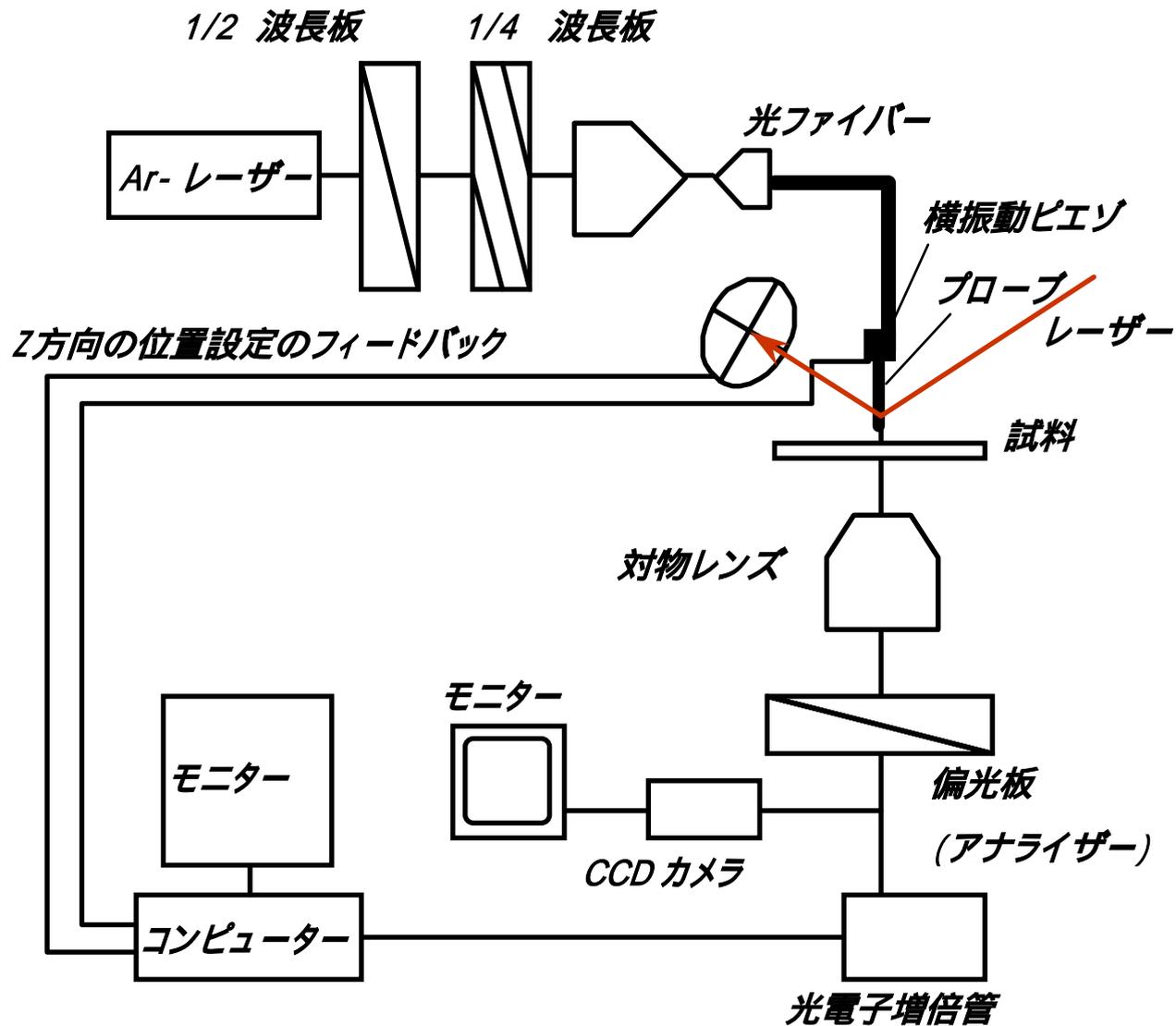


LFM, NR, SIMSより評価した表面組成は一致

LFMによる表面T<sub>g</sub>評価に基づき表面組成が評価できる

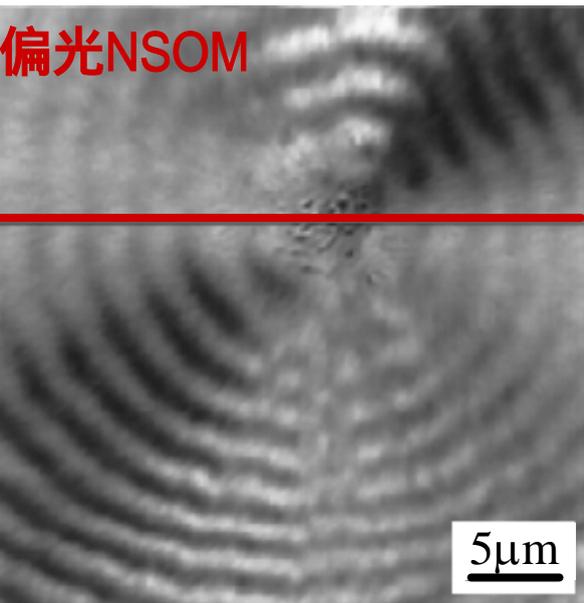
➤ 一般の多分散系の表面T<sub>g</sub>、添加物の効果などの解明

# ナノ光源を用いた顕微鏡(近接場光学顕微鏡)

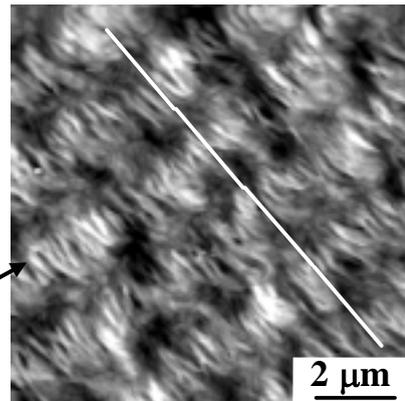
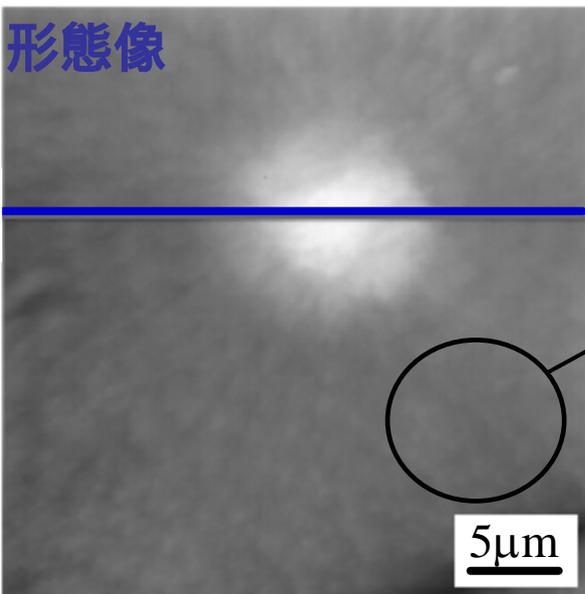


# 偏光NSOMによるシリエチレンのフィルムを観察する 球晶構造

偏光NSOM



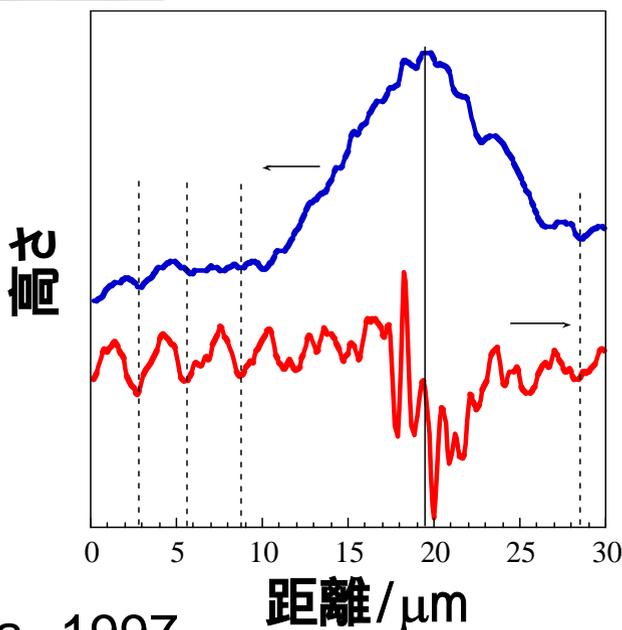
形態像



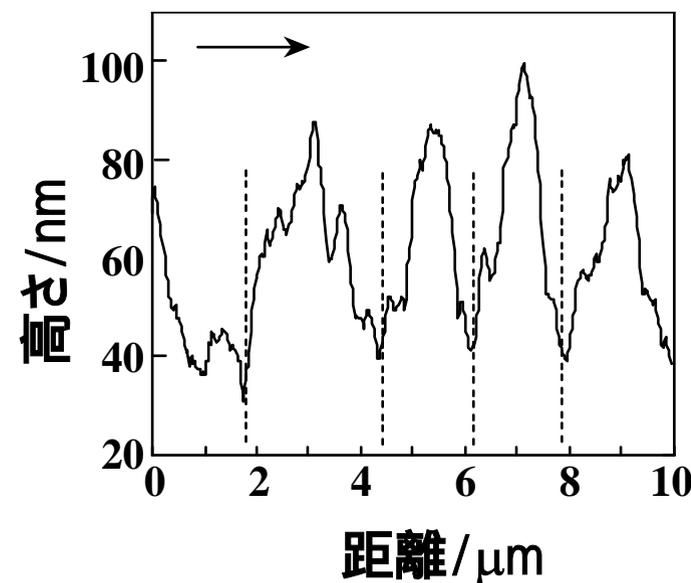
AFM像

消光リングの存在  
 マルターゼクロス  
 光学的異方性

凹凸や明暗のリン  
 グは何に起因す  
 る？



透過光強度



PEの屈折率:  $n_a \approx n_b = 1.51$   
 $n_c = 1.58$  (光軸)  
 $\Delta n = n_c - n_a \approx 0.07$

PEの結晶系: 斜方晶

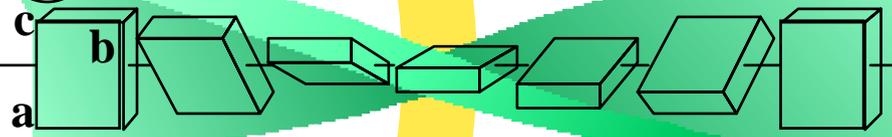
$a = 0.493 \text{ nm}$   
 $b = 0.740 \text{ nm}$   
 $c = 0.253 \text{ nm}$

屈折率楕円体

球晶の成長方向

単結晶に対応する球晶の中心  
 なるラメラ結晶が  
 高分子の基本  
 構造

\*



ラメラ結晶のねじれ



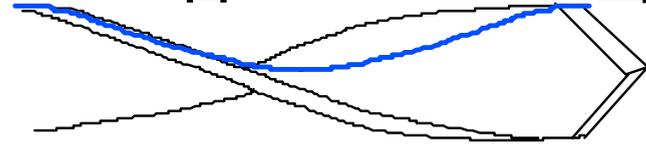
暗谷



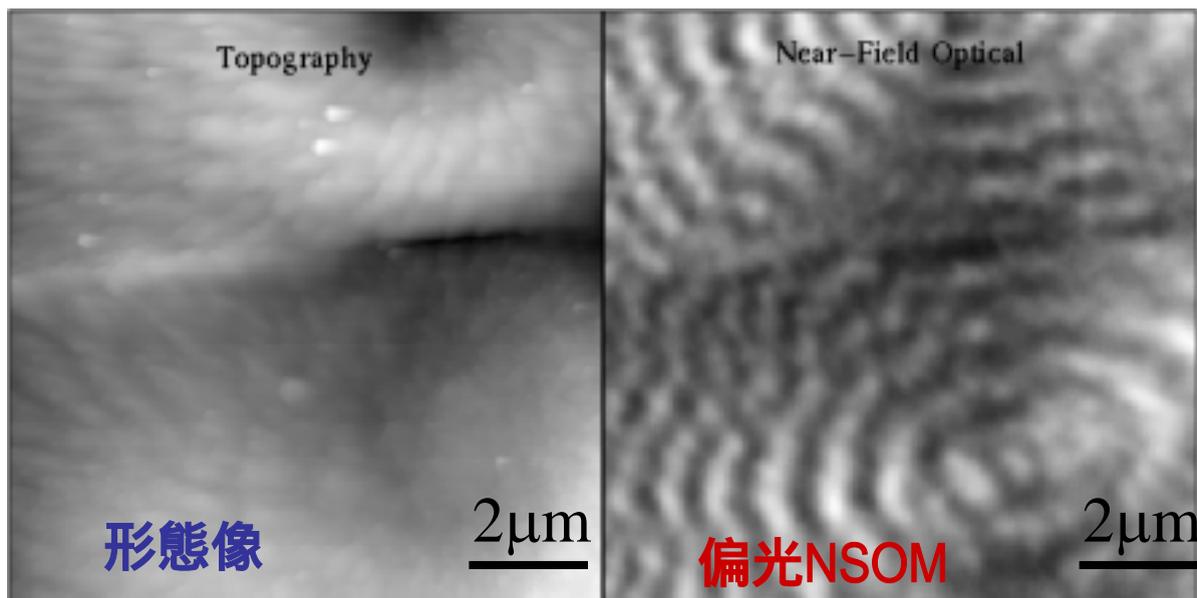
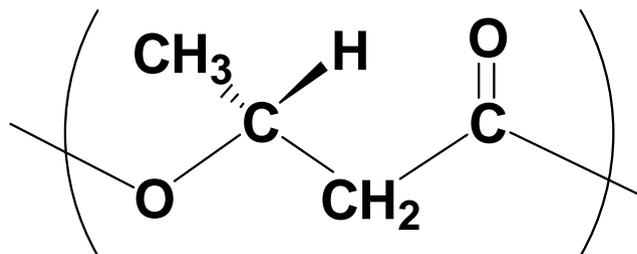
明山



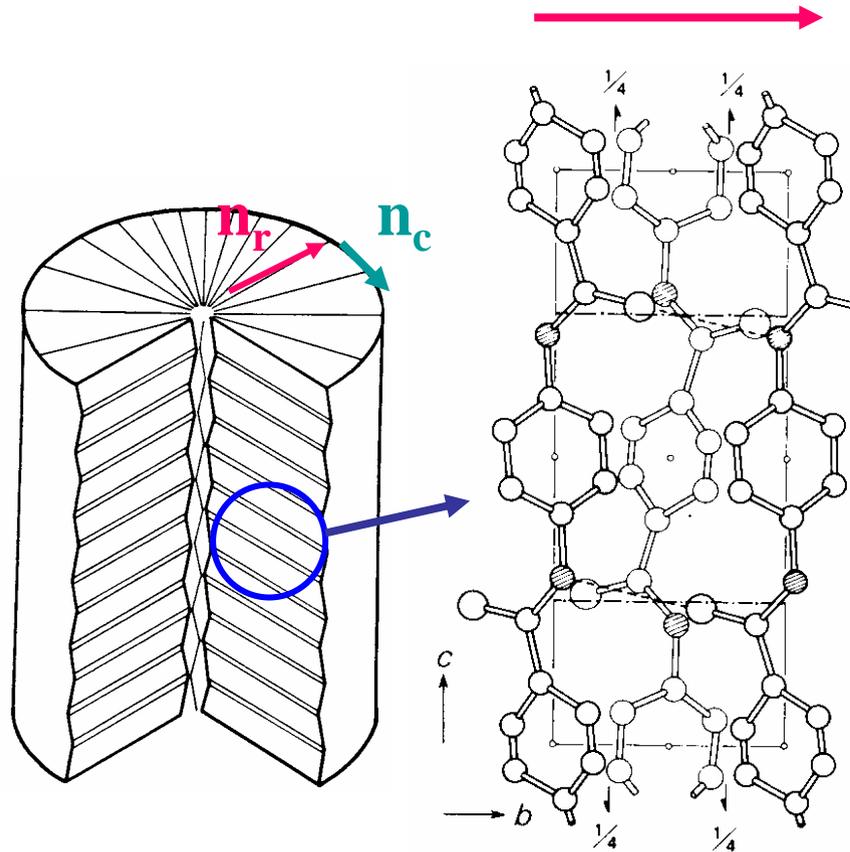
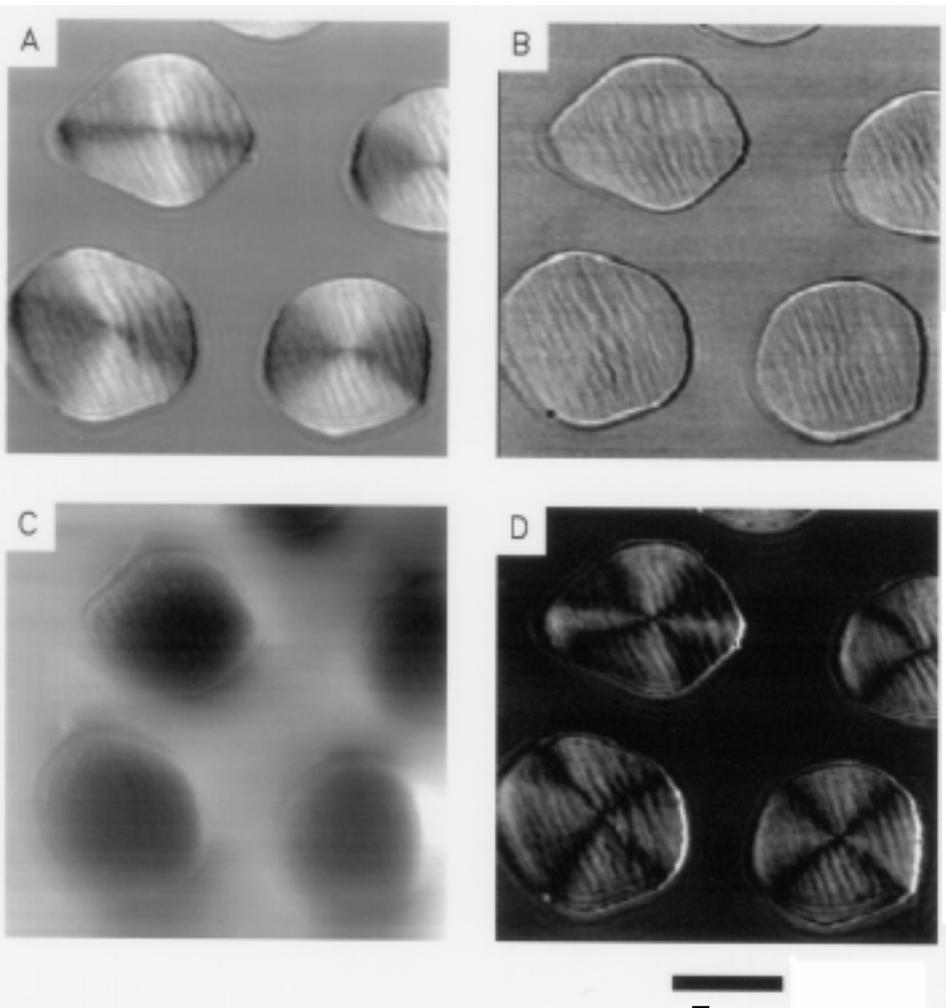
暗



# ポリ(ヒドロキシブチレート)(PHB)薄膜の偏光NSOM像



# 液晶溶液より紡糸されたポリ(p-フェニレンテレフタルアミド) (PPTA Kevlar29繊維)のNSOM像

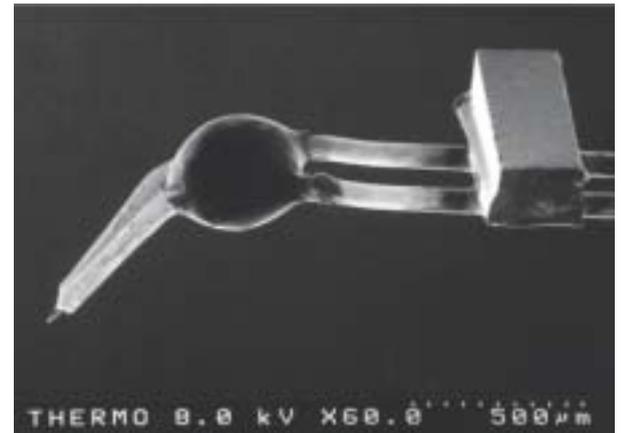
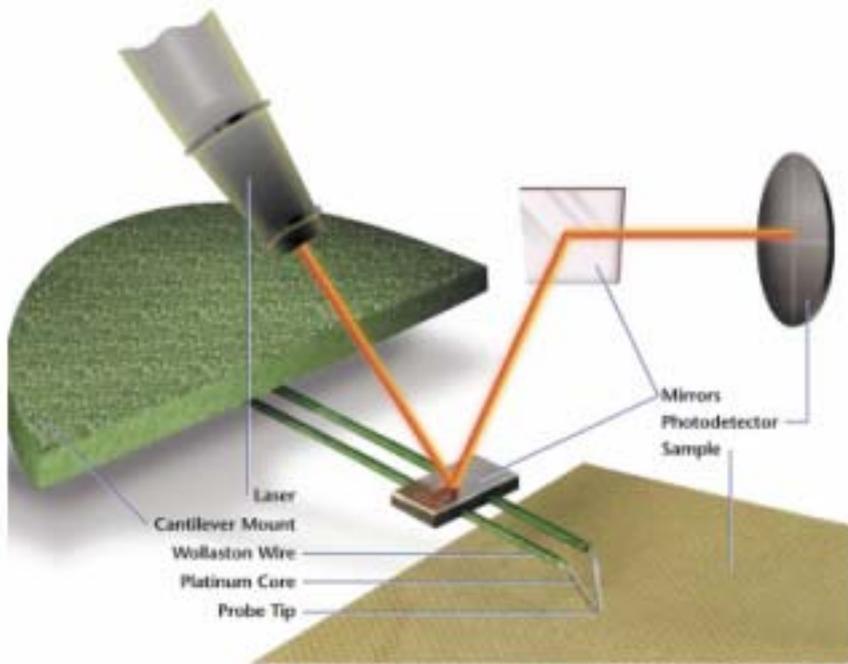


(A)基本波、(B)二倍波信号NSOM像、  
(C)Topograph像、(D)基本波 / 二倍波の信号の比  
NSOM像

H. Ade, R. Toledo-Crow, M. Vaez-Irvani, R. J. Spontak, Langmuir 12, 231(1996)

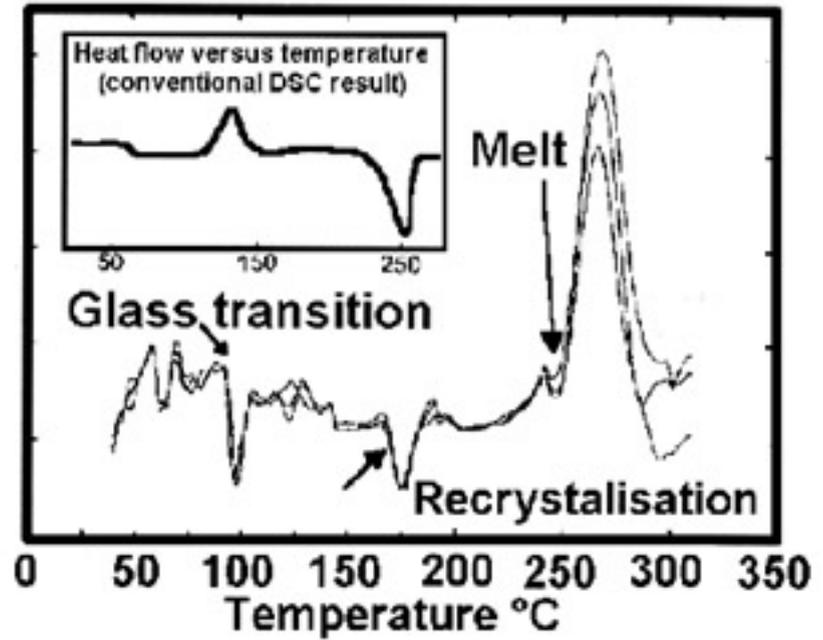
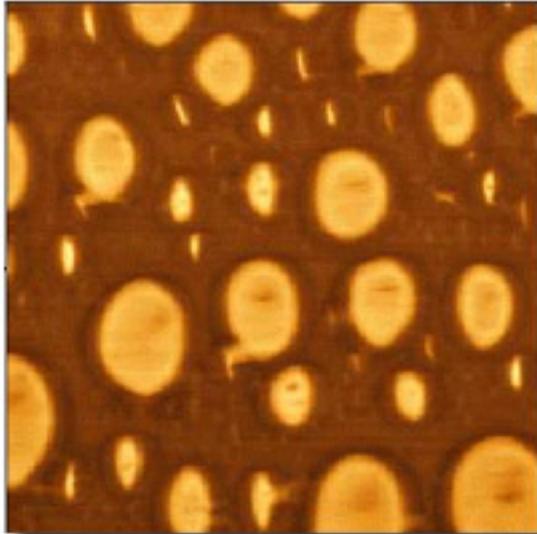
# 走査サーマル顕微鏡

(Scanning Thermal Microscopy: SThM)

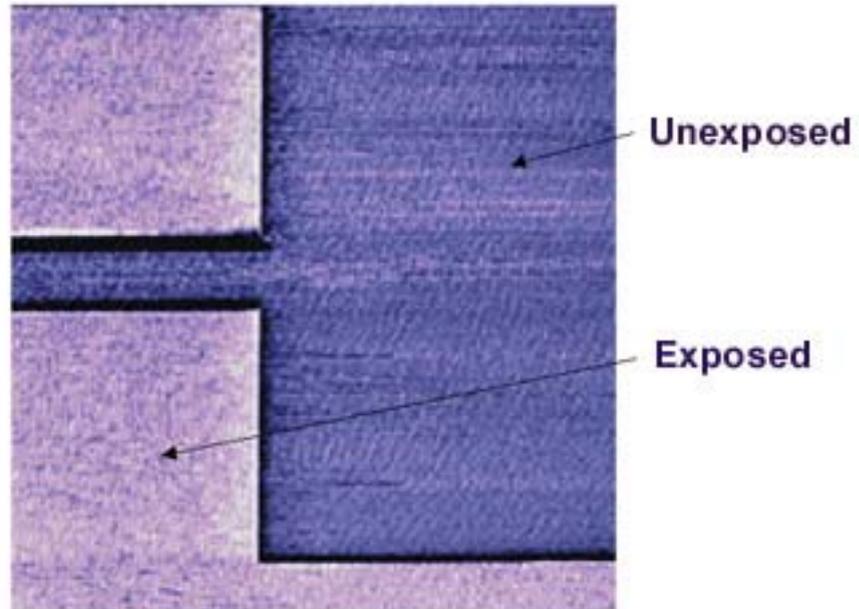


Wollaston probe  
Pt/Rh(9/1) wire

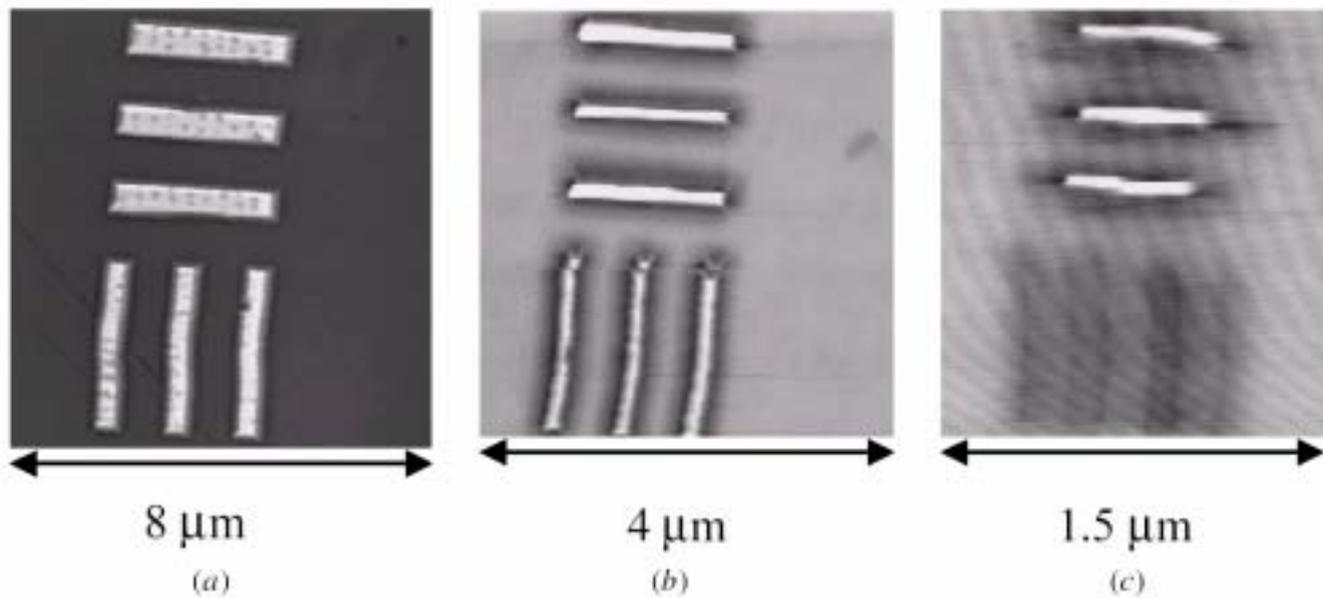
# (PVC/PBD) blend



# Photoresit



# Patterned PMMA on Silica Substrate



## レポート課題 締め切り7月30日午後5時

1. Si基板上に製膜した厚さ10nmと50nmのPS薄膜からのX線反射率の散乱ベクトル、 $q$ 依存性を計算しプロットせよ。(計算過程とグラフ、A4、1ページ)
2. 光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、原子間力顕微鏡の特徴を超分子に適用する際の問題点を含めて比較する表を作成せよ。(A4、1ページ)
3. 7 / 9の原氏の講演についての感想をレポート用紙1枚にまとめよ。(原先生からの依頼がありましたので)