新世代の走査型プローブ顕微鏡システム

F-ムリーダー 粉川良平(株式会社島津製作所 分析計測事業部・プロダクトマネージャー)

Keyword 走査型プローブ顕微鏡、SPM、AFM、実用環境、原子分子スケール、構造観察、物性計測

開発課題名 大気中・液中で動作する原子分解能分析顕微鏡

■参画機関名:京都大学、大阪大学、神戸大学、北陸先端科学技術大学院大学、金沢大学 ■開発期間:平成17~22年度(予定)

課題概要

大気中や液中などの環境下において、金属、半導体、絶縁体、有機材料などの構造・機能物性評価が原子・分子ス ケールで可能な原子分解能分析顕微鏡を開発する。本開発では、熱ドリフトの影響を補正するアトムトラッキング技術 や試料表面の特定位置の電子状態を分析するバイアス-フォースカーブ技術等の要素技術を開発し、原子・分子分解 能での表面原子・分子の組成、電荷移動、結合状態などに関する知見を与える分析顕微鏡を実現する。

得られた開発成果の概要

■開発の背景/経緯

開発成果

走査型プローブ顕微鏡法(SPM:Scanning Probe Microscopy)は、金属、半導体、絶縁体、有機材料、生体など、さま ざまな試料に対して応用が期待される高分解能観察手法である。 超高真空中では、共振点付近で振動させているカンチレバーの 振動変化を周波数変調(FM)法で検出し、いわゆる非接触原子 間力顕微鏡(NC-AFM:ノンコンタクトAFM)として動作させる ことで、原子・分子レベルの構造観察が可能となっている。しかし、 大気中・液中では共振の鋭さを表わすQ値が上がらないことか ら、分解能や安定性に不足があったのが実状である。

■開発の成果

本プロジェクトでは、従来困難であった大気中・液中における FM-AFM による高分解能観察技術を確立し、(1) さまざまな実 用環境下で(2) 原子分子スケールでの(3) 物性計測 を可能に する装置を開発することを目標として、技術開発を進めてきた。

おもな開発要素と得られた成果を以下に示す。

高感度・広帯域な カンチレバー変位検出系の開発	検出限界 7fm/√Hz
高安定自励発振回路 高感度周波数復調器の開発	検出感度 0.01Hz/√Hz
高剛性・ドリフトフリーな AFMの開発	熱ドリフト量 1nm/分以下
精密環境制御チャンバーの開発	装置温度安定性 ±0.2℃以内

現在、これらの要素技術を組み込んだFM-AFMを試作し(図 1)、大気中・液中で安定に原子・分子分解能が得られることの検 証を進めている。 大気中における原子・分子分解能の検証例を図2に示す。鮮明 な分子像が観察され、サブ分子分解能が達成されていることが分 かる。また、溶液中におけるタンパク質結晶の高分解能観察像を 図3に示す。さらに物性計測の応用例として二酸化チタンモデル 触媒の大気圧下での表面電荷移動の計測例を図4に示す。



図1 試作した走査型プローブ顕微鏡システム



図2 鉛フタロシアニン分子の大気中 FM-AFM 像 (a) 15x 15 nm²、(b) 7x7 nm²、フタロシアニン分子 (c) に 対応する構造が鮮明に観察されている。





図3 液中高分解能観察例 飽和溶液中における水溶 性タンパク質結晶(正方晶 リゾチーム(110)面)の 高分解能観察像。図中四角 は表面ユニットセル(11.2 × 3.8 nm)であり、方向 の異なるタンパク質分子 (○)が4つ含まれている。 矢印はc軸方向を表す。





100.00 nm

図4 窒素ガス環境にお けるTiO2上のPt粒子 の高分解能観察と表面 電荷分布 高分解能観察像(左)で Pt粒子が確認され、表 面電荷像(右)ではPt 粒子および近傍の電荷 移動が計測される。

大気中・液中で安定に原子・分子分解能が得られる新世代顕微鏡システムを開発

本開発による、新世代の走査型プローブ顕微鏡システムは、ナノ テクノロジー関連の広範な研究分野において有効な装置として多方 面で使用される。特に、真空を要しない機能・性能によって、これま では試料適応性、操作性、装置価格、設置スペースなどの観点から 導入をためらわれていた応用分野においても普及が見込まれる。

■材料分野への活用

電気・光学デバイス、バイオ・化学センサーなど多様な応用展開 を見せている機能材料分野では、表面の親・疎水性、濡れ性、接着 性などを制御する観点において、分子構造情報、官能基の分布と機 能、双極子の存在や区別が計測できる高分解能観察が可能となれ ば非常に有用な情報となる。これらによって、機能材料の故障解析 や製品評価に絶大な効果を発揮する。

■触媒化学への貢献

新世代触媒の原子レベル構造観察と動作状態解析には、実動状 態に近い環境下で、触媒微粒子表面を原子分解能で計測する技術 が必要である。触媒表面で起きる電荷移動は、表面の原子スケール 構造に依存すると考えられるが、原子分解能で局所的な電荷分布を 計測する手法はこれまでなかった。本開発システムによってそれが 可能になれば、一つ一つの触媒微粒子における電荷移動が粒子の 大きさや位置によってどう異なるのか、などの根源的な疑問に答え ることができる。これによって、従来よりもはるかにきめ細かな触媒 評価とそれに基づいた触媒設計への道が拓ける。

■生体分野への応用

生体関連試料の機能を直接計測するには、液中環境での in vivo

観察を分子スケールで行なう必要がある。さらに、生体分子におけ る溶媒和構造の局所解析は、その高次立体構造の安定性や生体機 能の発現過程を解明する上で必要不可欠である。本開発システム では、その高精度な力検出感度を生かして局所的な溶媒和構造の 可視化が可能となり、生体試料の構造、機能の解明に大きく寄与す る情報を提供する。

200.00 x 200.00 nm

このように、新世代の走査型プローブ顕微鏡システムは、真空を 要しない汎用性と最高の分解能を併せ持つ特長によって多方面の 科学技術分野に必須の装置として最先端研究に貢献する。本システ ムは、我が国を発祥とするナノ計測分析の標準手法の確立を目指す ものであり、さらなる市場拡大が期待できる。



上記成果の科学技術的根拠

【出願特許】

- 1. 大田·大藪·木村·井戸·小林·山田·松重、PCT/JP2008/002057、走査装置
- 2. 富取・平出、特願20008-228950、カンチレバー加熱機構及びそれを用いたカンチレバーホルダ
- 3. 大田・大藪・安達・阿部・森田・森・佐々木、特願2007-223212、走査型プローブ顕微鏡における密閉型溶液セル
- 4. 大田・大藪・阿部・オスカル・杉本・森田、特願2007-007580、原子間力顕微鏡及びそれを用いた相互作用力測定法
- 5. 阿部・大田・杉本・森田・大藪・森田・オスカル、特開2007-315918、探針位置制御装置

【発表論文等】

- M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, M. Abe, S. Morita, M. Hirade, A. Sasahara, M. Tomitori, K. Kimura, H. Onishi and T. Arai, "Investigations of Pt Clusters on TiO₂(110) by Kelvin Probe Force Microscopy in a N₂ Gas Environment with an Atmospheric Pressure", In abstracts of 11th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 16-19 September 2008, Madrid, Spain, p.92.
- M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, K. Kobayashi, H. Yamada, A. Sasahara and H. Onishi, "High-resolution Kelvin Probe Force Microscopy Study of Pt Clusters on TiO₂(110) in a N₂ Gas Environment with an Atmospheric Pressure", In abstracts of ICC 14 Pre-Symposium, 8-12 July 2008, Kyoto, Japan, p.241.
- 3. M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, K. Kobayashi, H. Yamada, M. Abe, S. Morita, M. Tomitori, H. Onishi and T. Arai, "Investigations of Organic Molecules by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy in Air or Liquid", In abstracts of 10th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 16-20 September 2007, Antalya, Turkey.
- 4. 大田昌弘、渡邉一之、粉川良平、小林圭、山田啓文、笹原亮、大西洋、「大気中・液中で動作する高分解能 FM-AFM の開発 (2)」、2008 年春 季第 55 回応用物理学会関係連合講演会、29/3/2008、千葉 (日本大学)、p.692
- 5. 大田昌弘、渡邉一之、粉川良平、小林圭、山田啓文、阿部真之、森田清三、富取正彦、大西洋、新井豊子、、「大気中・液中で動作する高分 解能 FM-AFMの開発 (1)」、2007 年秋季第68 回応用物理学会学術講演会講演、7/9/2007、北海道(北海道工業大学)、p.704