

## 大気中・液中で動作する高分解能 FM-AFM の開発

## A Development of a High Resolution FM-AFM Working in Air or Solution

粉川 良平, 大田 昌弘

Ryohei Kokawa and Masahiro Ohta

株式会社島津製作所 分析計測事業部

**要旨** 走査型プローブ顕微鏡法 (SPM) は、歴史は新しいが、光学顕微鏡、電子顕微鏡に比肩する応用の拡がり期待される高分解能観察手法である。なかでも原子間力顕微鏡 (AFM) は絶縁体試料でも導電性コーティングを施すことなくそのまま観察可能であるため、有機分子材料や生体試料などの観察に有望であるという特徴を持つが、空間分解能では STM に及ばないとされてきた。近年、周波数変調 AFM (FM-AFM) により、超高真空中では原子・分子レベルの分解能での構造観察が可能になった。我々は、大気・ガス雰囲気中や液中などのさまざまな環境下において、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 FM-AFM を開発した。

キーワード：走査型プローブ顕微鏡法、周波数変調原子間力顕微鏡、原子分解能、大気中・液中、物性計測

## 1. はじめに

1980年代から発達した、走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope)<sup>1)</sup> と原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope)<sup>2)</sup> に代表される、プローブ顕微鏡法 (SPM: Scanning Probe Microscopy) は、歴史は新しいが、光学顕微鏡、電子顕微鏡に比肩する応用の拡がり期待される高分解能観察手法である。なかでも原子間力顕微鏡 (AFM) は絶縁体試料でも導電性コーティングを施すことなくそのまま観察可能であるため、有機分子材料や生体試料などの観察に有望であるという特徴を持つが、空間分解能では STM に及ばないとされてきた。

しかし近年、探針を保持するカンチレバーの振動変化を、周波数変調検出法 (FM 検出法) を用いて測定することによって、周波数変調 AFM (FM-AFM)<sup>3)</sup>、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、超高真空中では原子・分子レベルの分解能での構造観察が可能になった<sup>4)</sup>。さらに、探針-試料間の距離や電位を変化させた時のカンチレバーに働く力の変化や振動振幅の減衰 (振動エネルギー散逸) を選択的に検出することで、試料表面の局所領域のさまざまな物性を測定する試みが行われ始めている。こうした新しい分析手法は、電子デバイス、MEMS、ナノ材料、触媒化学、生体などの多くの工学・理学分野にお

いて、元素識別、電子状態、結合状態、表面活性などの物性計測ができる可能性を持つ手法として期待されている。

FM-AFM では、カンチレバーの共振の Q 値が高いほど、相互作用力検出感度が向上するため、カンチレバーの Q 値が高くなる真空中では相互作用力検出感度が非常に高いが、大気中や液中環境では Q 値が著しく低くなるため、相互作用力検出感度が大きく低下する。さらに、大気中や液中では、大気中における試料表面の吸着水の存在によるカンチレバーの試料への吸着、液中では試料のドリフトの増加やカンチレバーの励振スペクトルの複雑化などの、新たな問題が発生するため、原子・分子分解能観察は非常に困難であった。

本開発課題では、上記の問題を解決することで、大気中や液中における FM-AFM による原子・分子分解能観察技術を確認し、(1) 様々な環境下で (2) 原子分解能での (3) 物性計測を可能にする装置を開発することを目標とする。これは、現在広く使われている STM および従来型の AFM を置き換え、第二の SPM 黎明と位置づけられる開発である。

本開発の目的をまとめると『大気中・液中などの環境下で動作し、金属、半導体、絶縁体、有機材料などあらゆる材料に対して原子・分子スケールでの構造・機能物性評価を可能にする FM-AFM を実現する』ことである。

## 2. FM-AFM の課題および高感度・低ノイズ変位検出系の開発

FM-AFM は、真空中では高い Q 値をもつカンチレバーの機械共振を利用して、試料表面と探針先端との間に働く短距離相互作用力を周波数変化として高感度に検出する。これに

〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1  
TEL: 075-823-1092  
E-mail: kokawa@shimadzu.co.jp  
2012年2月6日受付

対し、大気中や液中では環境の粘性抵抗のために Q 値が著しく低下し、力検出感度が大きく劣化する<sup>5)</sup>。このような低 Q 値環境での FM-AFM 動作においては、主要なノイズ源である変位検出系（光てこ法）のノイズを減らすことが最も重要な課題であり、我々は市販の光てこ方式大気動作型 AFM 装置と環境制御システムをベースに技術開発を進めた。

変位検出系における主なノイズは、ショットノイズと干渉性ノイズであることから、ショットノイズ低減のため光集光系の高効率化を図り、干渉性ノイズ低減のため高周波重畳法によるレーザー光のインコヒーレント化を行なった。その結果、図 1 に示す通り、大気下での AFM 動作においての変位換算ノイズ密度が改良前の  $190 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  に対し、改良後は  $7 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  となり、変位検出系のノイズが大幅に低下し、性能が向上していることを確認した<sup>6)</sup>。

開発した装置の写真を図 2 に示す。主な性能は以下である。

- 大気中・液中での空間分解能：0.1 nm
- 周波数変化検出下限 ( $\Delta f$ )：0.01 Hz
- 力検出感度：1 fN
- 散逸検出感度：0.1 fW
- 電位検出感度：1 mV
- 熱ドリフト量：1 nm/分

### 3. 応用例

#### 3.1 大気中での分子分解能観察

本開発装置を用いて取得された大気中での高分解能画像を図 3 に示す。用いた試料は二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2(0001)$ ) 基板の上に蒸着した鉛フタロシアン結晶薄膜である。図に示すように、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。従来、FM-AFM によるフタロシアン結晶薄膜のサブ分子分解能観察は超高真空環境下のみでしか実現されていなかったが、大気環境下でサブ分子分解能観察を世界で初めて達成した<sup>6)</sup>。

#### 3.2 液中での原子・分子分解能観察

液中では、図 4 に示すマイカ、カルサイト<sup>7)</sup> の他、二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) やグラファイト (HOPG) のような無機結晶の原子分解能観察を達成している。さらに、液中では

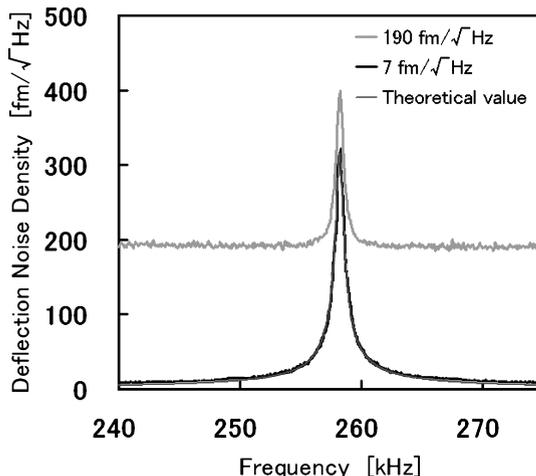


図 1 装置改良前後のカンチレバー熱振動スペクトル  $190 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  (改良前),  $7 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  (改良後) ( $k = 40 \text{ N/m}$ ,  $Q = 410$ )



図 2 開発した FM-AFM システム

結晶の成長・溶解が問題となるような可溶性結晶においても、非密閉型セルによる蒸発を利用した溶液濃度調整法を考案することで、単純な無機結晶から複雑な有機結晶まで多岐にわたる結晶で高分解能観察に成功した。具体的には、アルカリハライド (KCl, NaCl 等), KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), アミノ酸結晶 (グリシン) の他、図 5 に示すタンパク質結晶 (卵白リゾチーム)

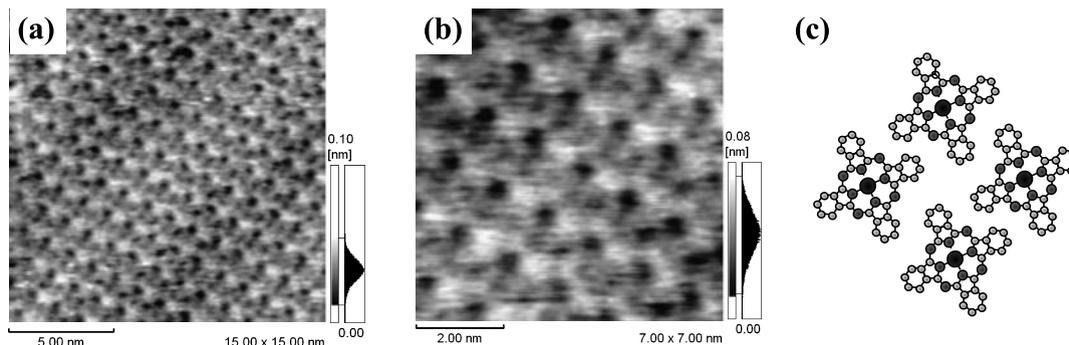


図 3  $\text{MoS}_2(0001)$  基板上的フタロシアン分子の大気中 FM-AFM 像 (a)  $15 \times 15 \text{ nm}^2$ , (b)  $7 \times 7 \text{ nm}^2$ , フタロシアン分子 (c) に対応する構造が鮮明に観察されている。

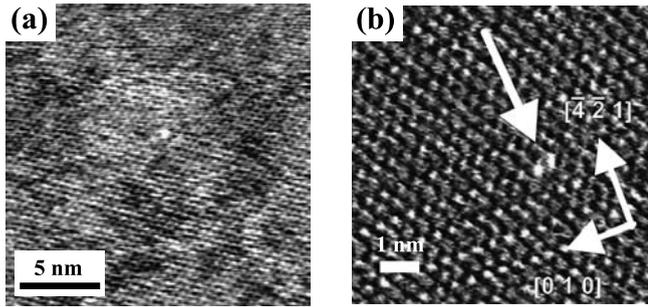


図4 液中 原子分解能観察像.

(a) マイカ, (b) カルサイト劈開面. (b) では表面の欠陥 (図中矢印) が観察されている.

などで原子・分子分解能観察像を得ることができた<sup>8)</sup>. このことは、本手法が多様な可溶性結晶を観察できるという汎用性を持つことを示している.

### 3.3 ガス中での高分解能 KPFM 測定

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ガス中での表面電荷分布のケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) 測定例を図6に示す. 超高真空環境下のみでしか実現されていなかった高分解能 KPFM 測定が、本開発装置では1気圧環境下で数 nm の分解能で可能であることを示している<sup>9)</sup>.

このように、本開発装置は、大気・ガス雰囲気中や液中などのさまざまな環境で、絶縁性材料を含む材料に対して原子・分子分解能での試料表面構造観察および物性計測を行うことが可能である.

### 3.4 探針-試料間相互作用力の3次元分布の可視化

近年、FM-AFM によるフォースカーブ測定 (周波数シフトの距離依存性曲線) によって、固液界面の水和・溶媒和構造が測定できることが見出されている<sup>5)</sup>. 我々は、フォースカーブを試料上の各点で計測してマッピングする3次元マッピング手法を応用し、様々な固液界面の水和・溶媒和構造が安定に計測できることを実証した.

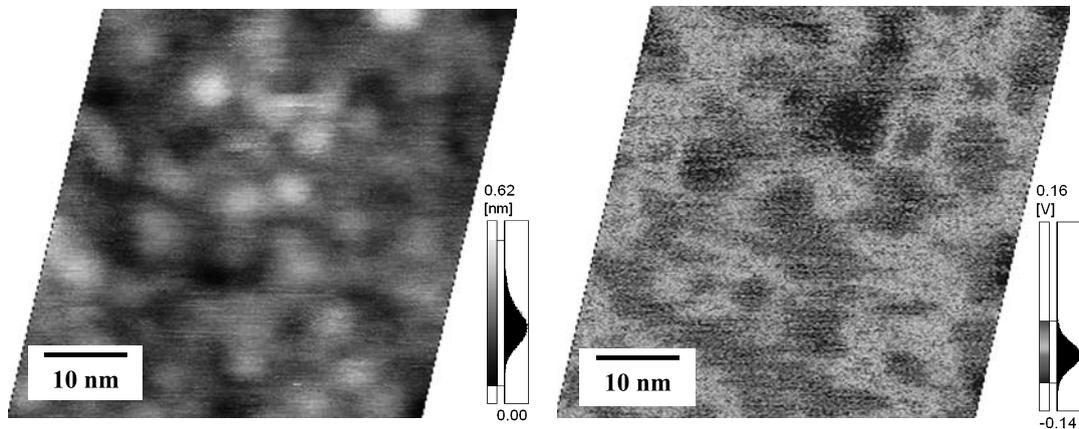


図6 窒素ガス環境における  $\text{TiO}_2$  上の Pt 粒子の高分解能観察と表面電荷分布  
高分解能観察像 (左) で Pt 粒子が確認され、表面電荷像 (右) では Pt 粒子および近傍の電荷分布が計測される.

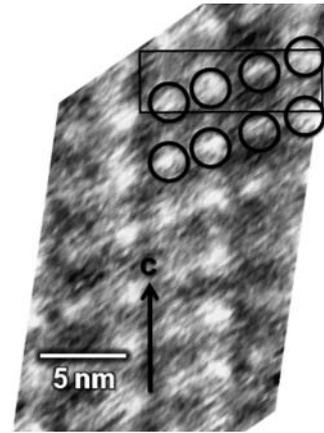


図5 飽和溶液中における水溶性蛋白質結晶 (正方晶リゾチーム (110) 面) の高分解能観察像

図中四角は表面ユニットセル (11.2×3.8 nm) であり、蛋白質分子 (○) が4つ含まれている. 矢印はc軸方向を表す.

図7に、KCl 溶液中でのアルミナ表面のフォースカーブ測定の結果を示す<sup>10)</sup>.

周波数シフトの二次元分布は、X-Z 面の周波数シフト、すなわちカンチレバーが受ける力の分布を可視化したものである. これにより、アルミナ-水溶液界面に形成される水和構造はアルミナの表面構造に依存することが示唆された.

水和、溶媒和構造の測定は、界面液体の分子科学に大きなインパクトを与える成果である.

## 4. おわりに

本開発成果の、大気中・液中で動作する高分解能 FM-AFM 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なると考える. 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の活用が期待される.

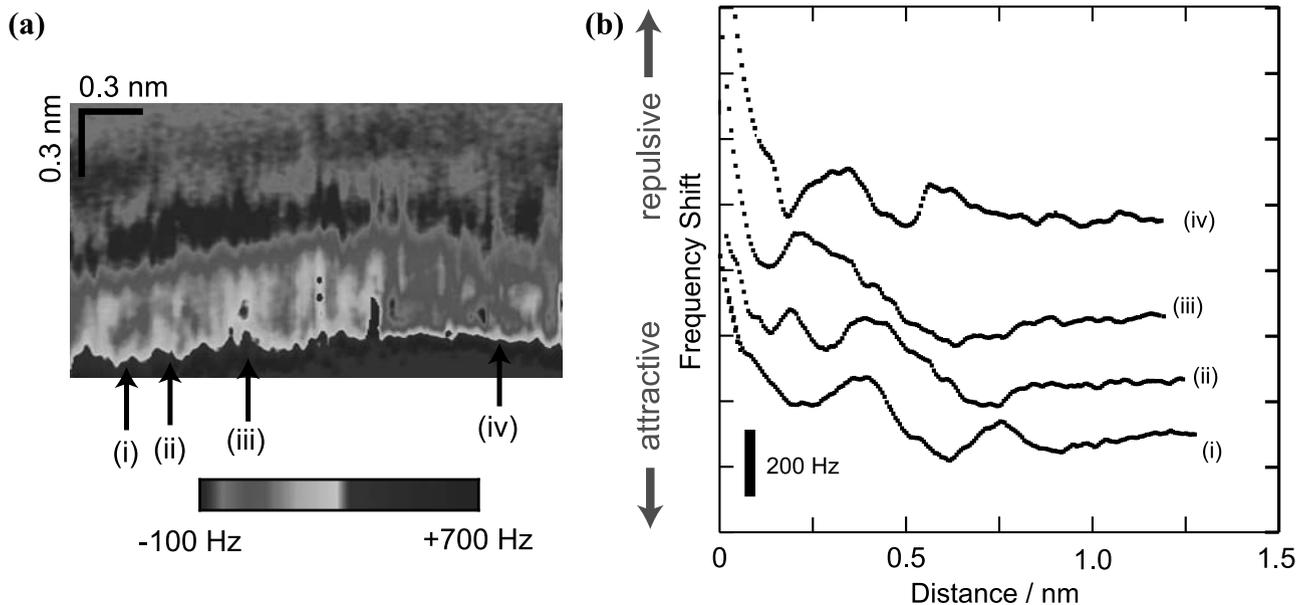


図7  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上での FM-AFM によるフォースカーブ測定 (周波数シフトの距離依存性曲線)  
 (a) 周波数シフトの二次元分布, (b) (i) ~ (iv) での周波数シフトカーブ

## 5. 謝 辞

本開発は、独立行政法人 科学技術振興機構 (JST) の支援により、先端計測分析技術・機器開発事業における、機器開発プログラム『大気中・液中で動作する原子分解能分析顕微鏡』プロジェクトとして推進したものである。JST ならびに、分担開発者である京都大学・山田啓文准教授、大阪大学・森田清三教授、神戸大学・大西洋教授、北陸先端科学技術大学院大学・富取正彦教授、および、金沢大学・新井豊子教授の各研究室の方々との連携なくしては達成できなかった成果であり、ここに記し厚く感謝の意を表したい。

## 文 献

- 1) Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E.: *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57–61 (1982)
- 2) Binnig, G., Quate, C.F. and Gerber, Ch.: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930–933 (1986)
- 3) Albrecht, T.R., Grutter, P., Horne, D. and Rugar, D.: *J. Appl. Phys.*, **69**, 668–673 (1991)
- 4) Morita, S., Wiesendanger, R. and Meyer, E. (Eds.): “Noncontact Atomic Force Microscopy” NanoScience and Technology Series, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2002)
- 5) 山田啓文: 表面科学, **29**, 221–228 (2008)
- 6) 大田昌弘, 他: 2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 704 (2007)
- 7) Rode, S., Oyabu, N., Kobayashi, K., Yamada, H. and Kuhnle, A.: *Langmuir*, **25**, 2850–2853 (2009)
- 8) Nagashima, K., Abe, M., Morita, S., Oyabu, N., Kobayashi, K., Yamada, H., Ohta, M., Kokawa, R., Murai, R., Matsumura, H., Adachi, H., Takano, K., Murakami, S., Inoue, T. and Mori, Y.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28**, C4C11–C4C14 (2010)
- 9) Kokawa, R. *et al.*: submitted to Chemistry, an Asian journal
- 10) Hiasa, T., Kimura, K., Onishi, H., Ohta, M., Watanabe, K., Kokawa, R., Oyabu, N., Kobayashi, K. and Yamada H.: *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21423–21426 (2010)