

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02734

研究課題名(和文) ナノスケール液中電位分布計測AFM技術の性能改善による実用性の向上

研究課題名(英文) Improvement on performance of nanoscale potential distribution measurement in liquid by AFM

研究代表者

小林 成貴 (Kobayashi, Naritaka)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：40595998

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：オープンループ電位顕微鏡(OL-EPM)は、電極表面の構造と電位分布を液中かつナノスケールで同時に観察できる原子間力顕微鏡技術である。本研究では、OL-EPMによる電位の定量測定の精度向上を目指して、探針先端部にはたらく静電的相互作用力のみを検出できる方法について検討した。まず、探針先端部以外を絶縁膜で覆った導電性カンチレバーの作製方法を考案し、交流バイアス電圧の周波数特性や探針-試料間距離依存性から、このカンチレバーの有効性を示せた。また、ヘテロダイン法による静電力検出についても検討し、探針先端部の静電的相互作用力を支配的に検出できる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

OL-EPMは表面の電位分布を液中で測定できる唯一の技術である。本研究の成果をもとに、OL-EPMがさらなる進化を遂げることができれば、電気化学反応に関わる諸現象の理解は飛躍的に進むと期待される。さらに、OL-EPMは、金属材料、電池、化粧品など、多岐にわたる分野において産業の発展に大きく貢献できる共通基盤技術になると期待される。

研究成果の概要(英文)：Open-loop electric potential microscopy (OL-EPM) is a powerful atomic force microscope (AFM) technique that can measure surface structure and surface potential simultaneously in liquids. To improve its performance of quantitative potential measurement, we have examined methods to detect an electrostatic interaction force acting only on a tip apex. We established a procedure to make a conductive cantilever of which surface is coated with insulating except for tip apex and demonstrated its effectiveness from modulation frequency response and tip-sample distance dependences of electrostatic interaction force. We also investigated heterodyne method and demonstrated the possibility to detect an electrostatic force acting on the tip apex dominantly.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：原子間力顕微鏡 表面電位 固液界面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電極 - 電解液界面で起こる電気化学反応は、電池や触媒、金属腐食など、多くの産業分野で利用されている重要な現象である。電気化学反応プロセスは、電極表面のマイクロ～原子スケールの微細な凹凸や電位分布によって大きく左右されるだけでなく、反応の進行に応じて起こる表面構造や電位分布の変化が電池の性能劣化や金属腐食の進行に大きく関与する。そのため、固液界面における電極表面の構造と電位分布をその場で同時に観察することができれば、反応箇所を特定し、そこでの反応メカニズムを理解することができる。ひいては、電気化学反応を利用した既存技術の性能改善、新規デバイスの開発に貢献できると期待される。

大気中や真空中で表面構造と電位分布を同時観察するには、原子間力顕微鏡 (AFM) の派生技術であるケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) がよく用いられる。KFM 測定では、探針 - 試料間に直流および交流バイアス電圧を印加するため、液中測定には適していない。そこで代表者は、液中でも表面構造と電位分布をナノスケールで同時に観察ができる AFM 技術として、オープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) を開発した (Kobayashi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **81** (2010) 123705)。この手法では、高周波 (f_m) の交流バイアス電圧を探針 - 電極間に印加することで、探針や電極で起こる不要な電気化学反応を抑制し、かつ、これによって誘起される静電的相互作用力によって振動するカンチレバーの変位信号の f_m 成分と $2f_m$ 成分から表面電位 (V_s) を算出する。この OL-EPM の実現により、表面構造と電位分布から現象のメカニズムを定性的に説明することが可能となった。

2. 研究の目的

OL-EPM の有効性が示されたその一方で、OL-EPM をよりよくするためには、表面電位の定量測定についてさらに検討する必要がある。その理由として、交流バイアス電圧の印加で誘起される静電的相互作用力には、探針先端に作用する成分だけでなく、探針側面やカンチレバーに作用する成分も存在している。これまでは、それら全てを含んだ状態で静電的相互作用力を検出していたため、本来の表面電位の値と乖離が生じると考えられる。そこで本研究では、OL-EPM による液中表面電位の定量的測定に向けた要素技術を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

探針先端のみ導電性をもつ絶縁コートカンチレバーの作製

ヘテロダイン検出法による探針先端 - 試料間静電気力の支配的検出

4. 研究成果

探針先端のみ導電性をもつ絶縁コートカンチレバーの作製

探針側面およびカンチレバーに絶縁コーティングを施し、探針先端部だけ導電部を露出させたカンチレバーを用いることで、探針側面やカンチレバーに働く静電的相互作用力を抑え、探針先端部に働く静電的相互作用力を支配的に検出できると期待される。

本研究では、高周波 (RF) スパッタリング装置で、市販の両面 Au コートカンチレバーに、絶縁膜として SiO_2 をさらにコートした (膜厚 ~ 100 nm)。次に、コンタクトモード AFM で探針先端を金属表面にこすりつけることで探針先端の絶縁膜を除去した。探針 - 金属間には直流バイアス電圧を印加しておき、流れる電流から絶縁膜の除去を判断した。

その後、(1) Au コート探針、(2) SiO_2 膜付き Au コート探針、(3) 先端の SiO_2 膜を除去

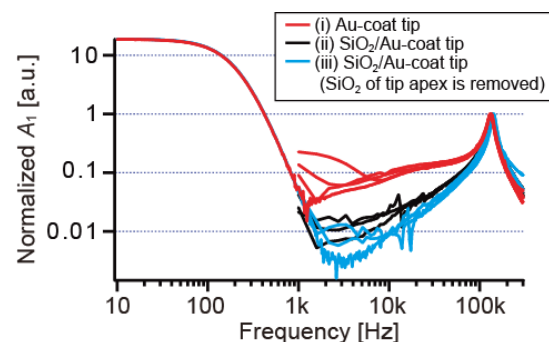


図 1 各種カンチレバーに働く静電的相互作用力の f_m 依存性

した SiO₂ 膜付き Au コート探針を用いて、静電的相互作用力の大きさ (A_1) の f_m 依存性を測定した (図 1)。その結果、OL-EPM 測定で使用する周波数帯 ($10 \text{ kHz} < f_m < \text{共振周波数}$) において、探針 (1) に比べて、探針 (2)、(3) の A_1 が小さくなることが分かった。このことは、残存するカンチレバーの不要な振動が絶縁膜によって抑制されていること示している。さらに、探針 (1) ~ (3) の距離依存性を測定したところ (図 2)、絶縁膜で覆われた探針 (2) では距離依存性がみられなかったが、導電性を有する探針 (1)、(3) では距離依存性がみられた。以上のことから、探針先端部以外を絶縁膜で覆うことによって、探針先端にのみ静電的相互作用力が誘起されることを明らかにした。

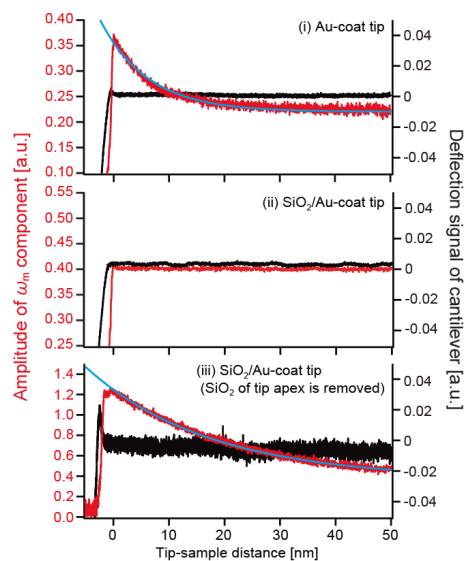


図 2 各種カンチレバーに働く静電的相互作用力の探針 - 試料間依存性

ヘテロダイン検出法による探針先端 - 試料間静電気力の支配的検出

Sugawara らは、真空中 KFM 測定において、ヘテロダイン検出法を用いることで、探針先端部に働く静電的相互作用力を支配的に検出できることを示している (Sugawara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **100** (2012) 223104)。この方法では、周波数 f_m の交流電圧とカンチレバーの共振周波数 (f_0) をもつ (同期) 信号を掛け合わせることで生じる周波数 ($f_m f_0$) の交流電圧を探針 - 試料間に印加する。このとき生じる静電気力 (F_{es}) は周波数 ($f_m f_0$) の成分を有する。一方、静電気力には距離依存性があり、探針の位置はカンチレバーの共振周波数での振動によって周波数 (f_0) で振動しているため、 F_{es} は f_0 で変調される。その結果、 $f_m f_0$ と f_0 の周波数成分が掛け合わさって、 F_{es} に f_m 成分が生じる。この f_m 成分に含まれる探針先端成分 (F_{apex}) と探針側面成分 (F_{cone})、カンチレバー成分 ($F_{cantilever}$) は、理論上、試料表面からの距離 (z) に対してそれぞれ $1/z^2$ および $1/z^3$ に比例するため、試料表面に近い F_{apex} 成分が支配的となる。そのため、ロックインアンプで f_m 成分を検出することで F_{apex} を支配的に検出可能となる。この手法は、KFM と同じバイアス変調法を用いる OL-EPM に応用したところ、計算上では KFM と同様、 $F_{apex} : F_{cone} + F_{cantilever} = 99 : 1$ となるためことがわかった。このことから、ヘテロダイン法を用いることで、OL-EPM でも F_{apex} 成分を支配的に検出できると考えられる。そこで、ヘテロダイン回路を作製し、実際に実験してみたところ、探針先端成分を検出できているのではないかと思われる結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Umemoto Megumi, Kawamura Ryuzo, Yoshikawa Hiroshi Y., Nakabayashi Seiichiro, Kobayashi Naritaka	4. 巻 59
2. 論文標題 Simultaneous atomic-resolution flexural and torsional imaging in liquid by frequency modulation atomic force microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 S11101 ~ S11101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab7479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kentaro Kashiwagi, Tamon Hattori, Yudai Samejima, Naritaka Kobayashi, Seiichiro Nakabayashi	4. 巻 123
2. 論文標題 Hydrogen Nanobubbles at Roughness Regulated Surfaces; Why Does the Normal Hydrogen Electrode Need a Platinized-Platinum Electrode?	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 7416-7424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b11648	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Naritaka Kobayashi, Mihoko Maruyama, Yoichiro Mori, Suguru Fukukita, Hiroaki Adachi, Kazufumi Takano, Satoshi Murakami, Hiroyoshi Matsumura, Tsuyoshi Inoue, Masashi Yoshimura, Seiichiro Nakabayashi, Yusuke Mori, Hiroshi Y Yoshikawa	4. 巻 122
2. 論文標題 Atomic-Scale Imaging of Surface and Hydration Structures of Stable and Metastable Acetaminophen Crystals by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21983-21990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b06928	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuki Takahashi, Takashi Fujihara, Naritaka Kobayashi, Seiichiro Nakabayashi, Zsombor Miskolczy, Laszlo Biczok	4. 巻 708
2. 論文標題 Electron Transfer Kinetics of Methylviologen Included in 4-Sulfonatocalix[n]arenes at Glassy Carbon Electrode; Adiabaticity and Activation Energy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 222-227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2018.08.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zsombor Miskolczy, Yuki Takahashi, Naritaka Kobayashi, Seiichiro Nakabayashi, Alexandre Loukanov, Laszlo Biczok	4. 巻 552
2. 論文標題 Self-Assembly of Anionic Pyrene Derivatives with Cationic Surfactants Bearing a Tetradecyl Chain	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Colloids and Surface A	6. 最初と最後の頁 161-168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2018.05.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Naritaka, Saitoh Hirokazu, Kawamura Ryuzo, Yoshikawa Hiroshi Y., Nakabayashi Seiichiro	4. 巻 799
2. 論文標題 Structural change of nonionic surfactant self-assembling at electrochemically controlled HOPG/electrolyte interface	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 444 ~ 450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2017.06.046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 小林成貴, 吉村瞭, 高橋秀実, 丸山美帆子, 中嶋誠, 岡田修司, 吉村政志, 森勇介, 中林誠一郎, 吉川洋史
2. 発表標題 周波数変調原子間力顕微鏡による有機非線形光学結晶の水和構造計測
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梅本愛美, 川村隆三, 吉川洋史, 中林誠一郎, 小林成貴
2. 発表標題 AFMによる -グリシン結晶の水和構造の結晶面間比較
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鯨島悠大, 吉川洋史, 小林成貴, 中林誠一郎
2. 発表標題 周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) による酸化物半導体-電解液界面の原子スケール構造解析
3. 学会等名 第9回CJS化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Megumi Umemoto, Ryuzo Kawamura, Hiroshi Y. Yoshikawa, Seiichiro Nakabayashi and Naritaka Kobayashi
2. 発表標題 Simultaneous Atomic-Resolution Flexural and Torsional Imaging in Liquid by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naritaka Kobayashi
2. 発表標題 Atomic-scale Imaging of Hydrated Water Molecules at a Solid-Liquid Interface by Atomic Force Microscopy
3. 学会等名 International Conference "MODERN TRENDS IN PHYSICS" 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林成貴, 丸山美帆子, 森陽一郎, 福喜多俊, 安達宏昭, 高野和文, 村上聡, 松村浩由, 井上豪, 吉村政志, 中林誠一郎, 森勇介, 吉川洋史
2. 発表標題 薬剤有機分子結晶表面に形成される水和構造の多形間比較
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鮫島悠大, 柏木顕太郎, 服部多聞, 吉川洋史, 川村隆三, 小林成貴, 中林誠一郎
2. 発表標題 表面粗さが白金電極上の水素ナノバブルに与える影響
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梅本愛美, 川村隆三, 吉川洋史, 中林誠一郎, 小林成貴
2. 発表標題 周波数変調AFMによる有機結晶多形の原子スケール水和構造計測
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梅本愛美, 川村隆三, 吉川洋史, 中林誠一郎, 小林成貴
2. 発表標題 周波数変調AFMによる有機結晶多形の原子スケール水和構造計測
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----