

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月27日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21241035

研究課題名（和文）高周波微小振動子による元素同定、質量検出および液中原子間力顕微鏡の実現

研究課題名（英文）Element identification and mass detection with a high frequency micro oscillator, and implementation of a liquid atomic force microscope

研究代表者

川勝 英樹 (KAWAKATSU HIDEKI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：30224728

研究成果の概要（和文）：原子間力顕微鏡において、従来の一定周波数シフト制御に代わり、新しい制御方法として、周波数シフト極小点制御を提案し、構想に基づく制御系を構築し、撮像を行った。探針原子と試料中原子の組み合わせによって、フォースカーブが異なるため、本構想の制御方法を用いると、擬似的にポテンシャルの谷の深さを可視化することが可能となる。シリコンや半田に新しい撮像方法を適応したところ、オングストローム大の特徴点が観察され、各点の周波数シフトのヒストグラムを取ったところ、離散的分布を示すことが明らかにされた。この結果は、組成の違いを原子分解能で可視化したことを示唆するものである。FIMAFMを構築し、エミッター先端に各種分子を修飾し、その振動的エミッションパターンを観測した。分子の骨格による差異を確認した。今後、エミッションパターンの変化から振動の変化を計測するとともに、振動の制御を行う。同装置は、組成コントラストを有するAFMの検証にも用いることが期待される。温度可変液中AFMで、探針の励振方向を試料面ならびに法線方向に連続的に変化させることのできる装置を実現した。純水中で雲母の表面に霧状に揺らぐ構造が存在することや、その像の高さのヒストグラムを取ると、雲母以外に、試料法線方向に離散性のある構造があることを示した。その構造は表面での水の構造を反映していると考えられる。つまり、雲母表面で、構造化した水分子が、分のオーダーで揺らいでおり、その大きさが10ナノメートルオーダーであることを示唆する結果を得た。

研究成果の概要（英文）：Atomic Force Microscopy (AFM) with chemical contrast at the atomic level was implemented by changing the established equipfrequency shift FM mode to a new mode where the tip sample distance is regulated to give the local minima of the frequency shift. As a result atomic resolution images with angstrom order features of different colours were readily acquired. As for application of emission to the measurement of molecules and nanooscillators, a FIMAFM was implemented. Self assembled monolayers deposited on a metal tip gave vibratory emission patterns. It was also demonstrated that molecules of different rigidity show different vibratory emission patterns. For liquid AFM, a photothermal excitation method was employed to enable simultaneous excitation of torsion and deflection. Both modes showed good atomic resolution. Mobility of foggy zones on mica was observed for mica immersed in pure water. Height histogram showed that the foggy zone has discrete population of height, implying formation of an ice like structure that moves about.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,300,000	3,990,000	17,290,000
2010年度	12,400,000	3,720,000	16,120,000
2011年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2012年度			

年度			
総計	36,300,000	10,890,000	47,190,000

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：応用物理・薄膜・表面界面物性

キーワード：AFM, 表面界面

1. 研究開始当初の背景

(化学コントラスト AFM) 原子間力顕微鏡で元素コントラストを有するものは存在せず、先行研究としては、M. Lantz による、原子種によってフォースカーブが異なる、という報告と、杉本、森田らによる、各原子の上でフォースカーブを100回平均化し、ノイズを低減したフォースカーブを比べたところ3種類のフォースカーブが判別でき、それらを異なる原子に対応させた、というものであった。

(AFMの歴史の概略) 原子間力顕微鏡は1986年頃、STMの発明者G. Binnigらにより発明されたが、1995年頃までの約10年間、主にコンタクトモードが用いられており、原子分解能は得られていなかった。

その後、T. Albrecht の提唱したFM(周波数変調)法による、カンチレバーの自励振動周波数の変化を計測する手法(1991年)を応用し、一定周波数シフト制御を用いた原子分解能観察がF. Gissibl によって実現された(1995年)。以後、現在まで、20年近く、同制御方法が原子分解能AFMの主たる制御方法となっている。

探針に掛かる力が試料中原子種によって異なることは想像に難くないが、AFMを用いた力計測としては、M. Lantz が先鞭をつけた(2001年)。この成果を応用したS. Moritaらの研究では、各原子上でカンチレバー自励周波数対探針試料間距離カーブ(以下、周波数シフトカーブ)を100回平均化し、原子によって周波数シフトカーブが異なることを用いて試料中の原子50個分程度を3種類に色分けしている(2007年、Sugimoto, Y et al, Nature 446 2007.)。ただし、この手法は各原子直上でのフォースカーブの平

Chemical Identification with nc-AFM 均化と、原子像に色を手塗りするという作業を要するものであり、汎用性に欠ける。実際、それ以後、同手法の発展研究や実用化が世界的に報告されていない。

(振動子による質量や場の計測) 微小振動子を用いた場や質量の計測としては、Roukes, Craighead, Zettlらの研究が挙げられる。シリコンやダイヤモンドなどを用いたトップダウンのアプローチや、グラフェン、カーボンナノチューブなどを用いた、ボトムアップとトップダウンを組み合わせた方法が見ら

れる。検出方法としては、光学的手法、電気的手法、エミッションを用いた手法が主だったものとして挙げられる。これらの内で、エミッションは、分子の振動を直接計測対象とする可能性を持ち、極めて高い周波数での質量や場の計測への応用が期待できる。本研究では、FIMとFEM機能を有するAFMを実現し、AFM探針、もしくは同ホルダーに装着した探針や、その修飾物からのエミッションを計測した。

(液中AFM) 2005年頃から、液中においても様々な試料の原子分解能撮像が報告されている。我々の研究では、カンチレバーの捻れを用いた、MHzオーダー、振幅1Åオーダーのラテラルフォース顕微法を用いた撮像を行っており、雲母の表面でもやのようなものが動いている様を観測していた。その実体を明らかにすると共に、液中AFMの撮像原理を明らかにすることが求められていた。

2. 研究の目的

(目的1) 数秒から数分で100nm角以上の面積を走査し、リアルタイムで化学コントラストを有する像を取得すること。

本研究室では、予めからAFMカンチレバーの光による振動励起や検出方法の高度化を進めており、MHz帯で10pmオーダーの振幅を用いた原子分解能撮像を可能とした(2006年、2009年)。この手法は、その利点として、(i)カンチレバーの低振幅化により平均化効果を低減し、より大きな周波数シフトが検出できる点、(ii)計測結果の線形近似が許される点、(iii)スプリアスがなく、位相ノイズが少ない点、(iv)作動周波数がMHz帯のため、変調技術を用いても実用的な走査・撮像スピードが確保できる点、が上げられる。

(目的2) 分子やトップダウンで作製した微小振動子の振動計測を用いて、質量や場の計測を行う。計測可能周波数はGHz以上を目指す。計測の方法として、エミッションを用い、同手法により分子一個の振動を用いた計測が可能であることを明らかにする。

(目的3) 液中AFMを用いて、固液界面に観察される、揺らぎが何であるかを明らかにすると共に、探針振動の方向の、固液界面にあたる影響について明らかにする。得られた知見を通じて、いままで観察することにでき

なかった状態の可視化を可能とする。

3. 研究の方法

(カラーAFMに関して)制御方法を従来の一定周波数シフトから、新しい制御方法に変え、リアルタイムで化学組成を反映した像を得る。具体的には、周波数シフトカーブの極小点を維持する様に探針試料間距離を制御し、その時の周波数シフトを試料面 x y 方向にマッピングする。更に精緻化する場合、力やポテンシャルを回路的にめ、マッピングを行う。我々も予めから化学コントラストを有するAFMの実現を目指していたが、計測の優位性を生かし、後述のボトムトラック法を提案している。ボトムトラック法とは、周波数シフトカーブの極小点を維持する様に探針試料間距離の制御を行う方法である。M. Lantz や S. Morita の先行研究に見られるように、周波数シフトカーブの谷の深さは原子種の違いを反映しているため、ボトムトラック制御を掛けた上で、周波数シフト値をプロットすると、化学コントラストを有する像が得られると期待できる。本手法を更に精緻化する場合、最小周波数シフト値だけではなく、力やポテンシャルの極小値をマッピングすることが有効であり、それには制御点周りで周波数シフトカーブを積分すればよいと考えている。その他、接触電位差の補償、光の照射などを通じて、バックグラウンドの低減や、化学コントラストの向上が期待できる。

(FIMAFMを用いた分子振動計測に関して)AFM試料台に法線方向の穴(直径10mm程度)を有するものを作製した。試料台に数ミクロンから1mm程度の穴を有する金属板を固定することにより、西川らの提唱した、引き出し電極を用いたFIMを構成することが可能である。この装置を用いて、シリコン探針、タングステン探針、金コートをしたタングステン探針、プラチナ探針、金探針、からのエミッションを確認している。さらに、チオール結合により、一部の探針にはSAM(自己組織化単分子膜)を生成し、膜からのエミッションを行った。カルボキシル基を末端に持つ鎖状分子のエミッションを行ったところ、エンベロープ内で分子とおもわれるフィーチャが激しく運動している様が観察された。電圧を上げると、分子の剥離、金膜の剥離、下地金属の露出(原子分解能)が観察された。各種分子を高い追試性で観察する目的で、超高真空内へ直接振動性を有すると思われる分子を導入するシステムを構築した。

(液中AFMについて)制御の高度化を行った。手法としては、自励周波数を維持する、位相変調による他励方式を確立した。これにより、クリーンな局発の信号を用いた光熱励振に

よるカンチレバー駆動が可能になった。高分解能撮像と、凹凸の激しい試料の追従性を両立させた。高周波ラテラルフォース顕微鏡の液中での撮像原理を明らかにすべく、光熱励振の利点を生かし、探針の法線方向と試料面内方向の振動振幅を自由に変化させたり重畳させられる方式を確立した。また、得られた像の縦方向の分布の解析方法を見直し、一件ノイズと思われるデータの中から、優位な情報を抽出する方法を検討した。温度可変液中AFMを実現し、摂氏10度以下で、オングストロームオーダーのフィーチャの生成と、移動が観察された。

4. 研究成果

(カラーAFM)シリコン、KBr, 半田で構想の制御が安定して作動することを示した。また、構想の化学コントラスト像が、オングストローム大の、色(=最低周波数シフト値)が異なる点列から構成されることを示した。現在、色と原子種を対応させることの是非や、解釈の注意点を実験と計算から求めている。半田のような、ごく一般的な試料で構想の撮像を行えたことは大きな成果である。また、40nm四方の像は、ズームすると原子分解能を有し、1オングストローム大の、色(=周波数シフト値)の異なる点列から構成されることが示された。各原子レベルの特徴点に於ける周波数シフト値のヒストグラムを計算したところ、分布に離散性が示された。ピークの数には2から4であり、場所により異なった。この結果は、原子種に対応してことなる周波数シフトの最小値が得られることを示唆するものである。今後、離散的な周波数シフトのフィネスを向上すべく、カンチレバーの振動、振動周波数、試料ディザリングの振幅、周波数などを変化させ、化学コントラストの向上を図る。また、接触電位差、メソスコピックな地形、探針形状、探針先端原子など、オフセットや化学コントラストに影響を与えると考えられる事項について、実験と計算からその影響を明らかにする予定である。

(FIMAFM)SAMの固定にチオール結合が有効であるが、下地に金を用いた場合、金のモビリティの高さが振動の計測にとって好ましく無いことを確認した。プラチナの先鋭化方法を確立し、10nmオーダーの探針の作製法を明らかにした。

(液中AFM)純水中で得られる雲母の像について、雲母の結晶像と、氷に類似する高さ方向の離散性を有する不鮮明な構造の動きがあることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計9件)(全件査読有り)

- ①川勝英樹、[光熱高周波振動励振を用いた超高分解能原子間力顕微鏡]、光学、42巻2号77、2013年
- ②Molecular Resolution of a DOPC Lipid Bilayer in Liquid by Phase Modulation Atomic Force Microscopy, A. Hoel, T. Osaki, S. Takeuchi, S. Volz and H. Kawakatsu, APL 101, 063117 (2012)
- ③Application of a new microcantilever biosensor resonating at the air-liquid interface for direct insulin detection and continuous monitoring of enzymatic reactions, J. Park, S. Karsten, S. Nishida, H. Kawakatsu, and H. Fujita, Lab on a chip, 11, 4115, 2012.
- ④High-resolution cantilever biosensor resonating at air-liquid in a microchannel Park, J., Nishida, S., Lambert, P., Kawakatsu, H., Fujita, H. Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology volume 11, 24, 4187, 2011
- ⑤Small single-crystal silicon cantilevers formed by crystal facets for atomic force microscopy, Kazuhisa Nakagawa, Gen Hashiguchi, and Hideki Kawakatsu RSI 80, 095104 (2009)
- ⑥Dithering-amplitude dependence of STM-regulated dynamic lateral force microscopy maps on Si(111)7x7, Naruo Sasaki, Shigeki Kawai and Hideki Kawakatsu, Phys. Rev B80, 193402 (2009)
- ⑦Photothermal excitation of a single-crystalline silicon cantilever for higher vibration modes in liquid, Shuhei Nishida, Dai Kobayashi, and Hideki Kawakatsu, J. Vac. Sci. Technol. B 27, 964 (2009).
- ⑧Direct mapping of the lateral force gradient on Si(111)-7x7, S Kawai, N. Sasaki and H. Kawakatsu, Phys. Rev B 79, 195412 (2009).
- ⑨Surface-relaxation-induced giant corrugation on graphite(0001), S.Kawai, and H. Kawakatsu, Phys. Rev. B 79, 115440 (2009).

〔学会発表〕(計36件)

- ①川勝英樹、液中原子間力顕微鏡ならびに超高真空 TEM・AFM, FIM・AFM、応用物理学会、応用電子物性分科会、2012/7/30, 東京
- ②H. Kawakatsu, Atomic resolution imaging by dynamic mode liquid lateral force microscopy, 68th Japan Society of Microscopy, 2012/5/16, Tsukuba, Japan.
- ③Hideki Kawakatsu, Methods for measuring vibrations at the nanometer scale for atomic force microscopy and related techniques,, Nanotrends 2011, 2011/10/11, Hefei, Wuxi, China
- ④Hideki Kawakatsu, Methods for measuring vibrations at the nanometer scale, ICSF 2010, 2010/9/15, Ise-Shima, Mie, Japan

〔図書〕(計1件)

- ①Noncontact Atomic Force Microscopy: Volume 2 (NanoScience and Technology), Editors S. Morita, f. Giessibl and R. Wiesendanger, (共著) High-Frequency Low amplitude Atomic Force Microscopy, H. Kawakatsu, Shuhei Nishida, Dai Kobayashi, Kazuhisa Nakagawa and Shigeki Kawai, 347, Springer, 2009.

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 気液界面で共振するマイクロカンチレバーセンサ

発明者: 朴 柁昱、西田周平、藤田博之、川勝英樹

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-0101594

出願年月日: 2011. 1. 21

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.inventio.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川勝 英樹 (KAWAKATSU HIDEKI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号: 30224728

