

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25706023

研究課題名(和文) 高速・高安定3次元走査型力顕微鏡による水和・揺動構造変化のサブナノスケール計測

研究課題名(英文) High-speed and high-stability three-dimensional scanning force microscopy for visualizing subnanometer-scale changes in hydration structures and flexible surface structures

研究代表者

福間 剛士 (Fukuma, Takeshi)

金沢大学・電子情報学系・教授

研究者番号：90452094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：3次元走査型力顕微鏡(3D-SFM)は、固液界面で3次元水和・揺動構造をサブナノスケールの分解能で計測できる計測技術であるが、その速度は1分/イメージ程度にとどまっていたため、動的現象や複雑な構造の解析は不可能な場合が多かった。本研究では、3D-SFMの動作速度を約10倍高速化し、5秒/イメージ程度の速度での3次元観察を実現した。さらに、開発した技術を用いて、ハードディスク用潤滑剤や、自動車用冷却水の凍結防止剤の形成する複雑で不均一な界面分子吸着構造の3次元サブナノスケール観察を実現し、これらの機能性分子材料の機能の発現メカニズムに関する重要な知見を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Three-dimensional scanning force microscopy (3D-SFM) allows us to visualize 3D distributions of hydration structures and flexible surface structures at solid-liquid interfaces with subnanometer-scale resolution. However, its imaging speed was limited to 1 min/image and hence its applications to the investigations on dynamic processes or complicated surface structures were also limited. In this study, we enhanced the imaging speed of 3D-SFM by 10 fold and achieved subnanometer-scale 3D imaging at 5 s/image. In addition, we applied the developed system to investigate 3D molecular adsorption structures of lubricants for hard disks and anti-freezing surfactants for car coolants and obtained important insights into the understanding of the mechanisms of these functional molecules.

研究分野：ナノ計測工学

キーワード：原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

(1) 固体と水の界面で生じる現象の起源を原子・分子レベルで理解することは、様々な学術・産業分野に共通の課題であり、そのための計測技術を開発することは、計測学だけでなくこれらの分野の発展にとっても重要である。固液界面現象は、固体表面の原子・分子と水分子との相互作用の結果として生じる。したがって、その挙動を理解するためには表面形状や水和構造を知る必要がある。しかし固液界面では、水分子は無論のこと、表面構造自体も熱揺動して3次元的な密度分布を示す。そのため、それらをとらえるためには水和構造や表面揺動構造の3次元分布を計測する必要がある。固液界面現象は、表面の原子・分子と、その近傍の水分子が存在する厚さ1-2 nm以下の局所領域で生じるため、その計測分析にはサブナノスケールの垂直分解能が必要である。さらに、多くの場合、界面の構造や物性は水平方向にもナノスケールの分布を示すため、ナノレベルの水平分解能も要求される。また、現象の進行に伴って生じる構造・物性の時間変化を知るためには、その現象をリアルタイムに計測し得る時間分解能も必要となる。

(2) 従来、固液界面現象は、中性子、X線、赤外線などの分光法や Surface Force Apparatus (SFA) で研究が行われてきたが、これらの技術はナノレベルの水平分解能を持たないために、表面構造や物性の局所分布が現象に与える影響については不明な点が数多く残されている。一方、原子間力顕微鏡 (AFM) は、液中でナノレベルの分解能を持つことから、上記の要求を満たす技術として期待される。しかし、従来の液中 AFM は、分解能、力感度、安定性がいずれも不足しており、水和・揺動構造を計測することは困難であった。

(3) 周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) は、原子レベルの分解能と pN レベルの力感度を持つ高分解能 AFM 技術として知られている。しかし、その動作環境は長年にわたって真空中に限られていた。近年我々は、FM-AFM のノイズを大幅に低減し、世界で初めて液中 FM-AFM による原子分解能観察に成功した。さらに、従来の AFM の2次元的な走査方法を3次元に拡張した3次元走査型力顕微鏡 (3D-SFM) を開発し、固液界面に形成された水和層や吸着水の3次元分布計測に世界で初めて成功した。最近では、3D-SFM により生体膜/水界面を計測し、揺動する脂質分子頭部の3次元立体構造を世界で初めて可視化した。これらの成果により、3D-SFM により水和構造や表面揺動構造をサブナノスケールの分解能で可視化できることが示された。しかし、現在の 3D-SFM では、速度や安定性が不足しており、比較的平坦で、均一で、安定な対象しか計測できない。したがって、3D-SFM を様々な学術・産業分野における研究に役立てるためには、その速度や安定性を飛躍的に向

上させ、その適用範囲を格段に広げる必要がある。

2. 研究の目的

(1) 高速 3D-SFM の開発：現在の 3D-SFM の動作速度では、3次元像を取得するために1分程度の時間がかかるため、界面現象に伴って生じる水和・揺動構造の変化をその場観察することは難しい。本研究では、従来の空間分解能 (水平: 100 pm, 垂直: 10 pm) や力分解能 (10 pN) を維持したまま、動作速度を10倍以上改善し、原子レベルの3次元像を5秒以内に取得可能とする。

(2) 複雑かつ不均一な3次元揺動構造解析：様々な産業分野で用いられている材料の表面は、複雑で不均一な構造を有している場合が多いため、従来の低速な 3D-SFM で計測することは困難であった。本研究では、産業的に利用されている材料の表面における複雑かつ不均一な3次元揺動構造を可視化し、その材料の性能改善につながる有益な情報を得ることを目指す。

3. 研究の方法

(1) FM-AFM を高速化するための要素技術を開発するとともに、それらを統合して高速 FM-AFM を完成させる。次に、この高速 FM-AFM を 3D-SFM 技術と融合させ、高速 3D-SFM を開発する。

(2) 開発した高速 3D-SFM を用いて、複雑で不均一な分布を持つ実用材料の3次元分子分解能計測に取り組む。具体的には、ハードディスク表面の潤滑剤や、自動車用冷却液の凍結防止剤の3次元分子吸着構造解析に取り組む。

4. 研究成果

(1) 3D-SFM の高速化

① 力検出限界の向上

3D-SFM の力検出限界 (F_{min}) は右式で表わされる。

FM-AFM の力検出限界

$$F_{min} = \sqrt{\frac{4kk_BTB}{\pi f_0 Q}}$$

この式から、 F_{min} を維持したまま帯域 B を10倍以上向上させるには、

カンチレバー関係	その他
k :ばね定数	T :絶対温度
Q :Q値	B :計測帯域幅
f_0 :共振周波数	k_B :ボルツマン定数

カンチレバーで決まる k/f_0Q を 1/10 以下にする必要があることが分かる。本研究では、

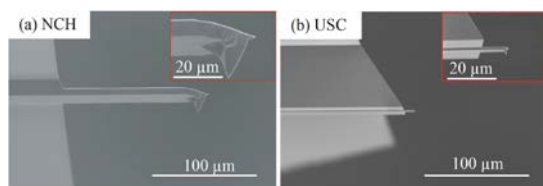


図 1. (a) 従来型および (b) 小型カンチレバーの SEM 像

Nanoworld 社の小型カンチレバー ($f_0 = 3.5$ MHz) を用いて、 k , Q を維持したまま f_0 を従来のカンチレバー ($f_0 = 130$ kHz) の 20 倍以上向上させた。

小型カンチレバーを実用化するためにはいくつかの課題を克服する必要があった。本研究を開始するまでに、変位検出や励振に関する問題は解決していたが、探針処理の問題が残されていた。小型カンチレバーでは、従来の Si 探針とは異なり、小型の電子線堆積 (EBD) 探針を用いており、それが原子分解能観察の妨げとなっていた。本研究では、市販の小型カンチレバーに備わっている EBD 探針をマイクロコンピュータで除去し、そこにシリカビーズを接着し、その上に原子分解能観察に適した EBD 探針を作製するプロセスを確立した。これにより、再現性良く原子分解能観察が可能になっただけでなく、小型カンチレバーの再利用も可能となり、その実用性を格段に向上させることができた。

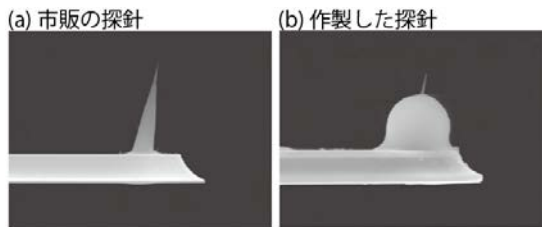


図 2. (a) 従来型および (b) 小型カンチレバーの電子顕微鏡像

② 装置限界の向上

3D-SFM の高速化には、装置を構成するすべての要素の改良が必要となる。我々はすでに、変位検出器、励振装置などの高速化を達成していた。しかし、スキャナ、周波数検出器、制御装置に関しては改善の余地が多く残されており、全体の高速化を妨げる主要因となっていた。本研究では、これらの要素技術を開発するとともに、それらを統合して高速 3D-SFM 動作を達成した。

スキャナに関しては、XY 試料スキャナと、Z 探針スキャナを分離し、実用性と高速性を両立した分離型高速スキャナを開発した。また、独自の高速位相・周波数検出アルゴリズムを開発し、それを高速 FPGA 回路に実装することで、位相や周波数の検出速度を大幅に向上させた。さらに、同一の高速 FPGA チップ上に、上述の高速位相・周波数検出回路や、探針-試料間距離制御回路、励振制御回路、

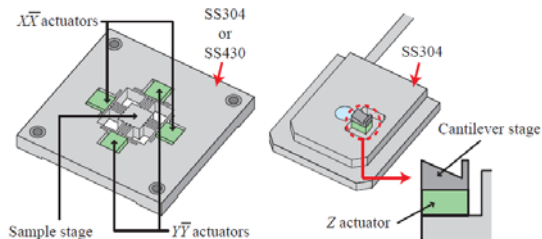


図 3. 開発した高速分離型スキャナ. (a) XY 試料スキャナ. (b) Z 探針スキャナ.

XY 走査回路、データ収録回路などをすべて実装し、遅延を最小に抑えることに成功した。これらの工夫により、探針-試料間距離制御帯域を従来の 100 Hz 程度から、10 kHz 程度にまで約 100 倍向上させることに成功した。

③ 高速 AFM 観察実験

高速化した AFM の性能を確認するために、まずは高速 2 次元 AFM の応用実験を実施した。ここでは、カルサイト (CaCO_3) の溶解過程の原子分解能観察に取り組んだ。その結果、溶解過程において、ステップ端に形成される幅数 nm 程度の遷移領域の存在を発見した。また、理論研究のグループと共同で、その遷移領域が溶解過程の中間状態として形成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 層であることを明らかにした。さらに、これらの結果に基づいて、従来のカルサイトの結晶溶解モデルに大幅な修正を加える提案をした。

次に、カルサイト表面において高速 3 次元水和構造観察を実施し、原子スケールのコントラストを示す 3 次元水和構造像を 5 秒で取得することに成功した。現在、これを用いて上記の遷移領域の高速 3 次元観察に取り組んでおり、これが達成されれば、遷移領域内部の構造や、その上に形成される水和構造に関して、より詳細な理解を得ることが可能となるものと期待される。

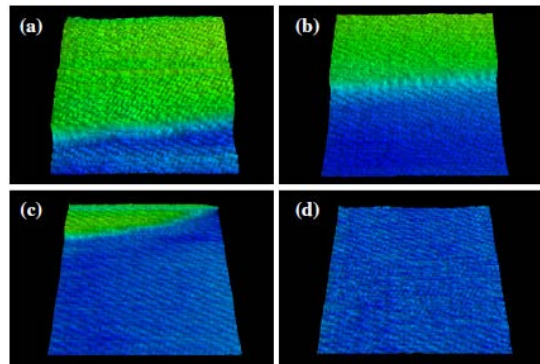


図 4. 高速 AFM によるカルサイト結晶溶解過程の観察結果. (a-d) 実験開始から 0, 20, 32, 40 秒後に純水中で取得した AFM 像. (20×20 nm^2 . 観察速度: 2 s/frame)

(2) 3 次元分子吸着構造解析

① ハードディスク表面の潤滑剤

ハードディスク表面には、磁気ヘッドの衝突による損傷や、大気中の汚染物の付着を防ぐために、1-2 nm 程度の潤滑層が塗布されている。この厚さはすでに分子 1-2 層程度に達しているが、ハードディスクのさらなる記録密度の向上のために、その薄膜化が求められている。これを実現するためには、潤滑層における分子吸着構造を詳細に知る必要がある。しかし、従来技術ではこれを直接観察することはできなかった。本研究では、ここで開発した 3D-SFM を用いることで、従来技術では不可能だった複雑で不均一な分子吸着構造の分子スケール 3 次元観察を実現した。

②自動車用冷却水の凍結防止剤

自動車用冷却水には、通常エチレングリコールなどが 50%程度含まれる不凍液が用いられている。しかし、大量のエチレングリコールを含有させることで粘性が増し、流動性が低下するため、十分な熱交換効率を達成するためには配管の大型化が避けられず、燃費向上や小型化の妨げとなっていた。一方、水に微量の界面活性剤を添加することで大幅に凍結温度を低下させられることが知られており、その冷却液への応用が期待されている。しかし、現在得られている性能ではまだ十分ではなく、そのさらなる性能向上が模索されている。これを実現するためには、まず界面活性剤が氷や氷核となる物質の表面でどのような吸着構造を形成するのかを明らかにする必要がある。本研究では、アルミ配管中における主要な氷核物質と考えられているアルミナの表面におおける界面活性剤分子の吸着構造を 3 次元観察した。その結果、1 ppm と 100 ppm では大幅に異なる吸着構造を示すことが確認され、現在、この吸着構造を過冷却促進効果との因果関係を調べている。

(3) まとめ

本研究では、高速 3D-SFM の開発と 3 次元分子吸着構造解析に取り組んだ。高速 3D-SFM の開発については、当初の目的である 5 秒/イメージの速度を達成した。一方、3 次元分子吸着構造解析については、ハードディスク潤滑剤と自動車用冷却水の凍結防止剤という 2 つの実用材料の界面吸着構造解析に取り組んだ。前者は、すでに結果が得られており、論文をまとめているところであり、後者は、現在、実験データの再現性などを検証している段階である。これらの結果は、今回開発した高速 3D-SFM の実用性を示す十分な成果と言える。

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 13 件)

- ① J. Tracey, K. Miyazawa, P. Spijker, K. Miyata, B. Reischl, F. F. Canova, A. L. Rohl, T. Fukuma, A. S. Foster, “Understanding 2D atomic resolution imaging of the calcite surface in water by frequency modulation atomic force microscopy” *Nanotechnology* 27 (2016) 415709, (DOI: 10.1088/0957-4484/27/41/415709) 査読有。
- ② K. Amano, Y. Liang, K. Miyazawa, K. Kobayashi, K. Hashimoto, K. Fukami, N. Nishi, T. Sakka, H. Onishi, T. Fukuma, “Number density distribution of solvent molecules on a substrate: a transform theory for atomic force microscopy”,

Phys. Chem. Chem. Phys. 23 (2016) 5534-15544 (DOI: 10.1039/c6cp00769d) 査読有。

- ③ N. Inada, H. Asakawa, T. Kobayashi, T. Fukuma, “Efficiency improvement in the cantilever photothermal excitation method using a photothermal conversion layer”, *Beilstein J. Nanotechnol.* 7 (2016) 409-417 (DOI: 10.3762/bjnano.7.36) 査読有。

- ④ K. Miyazawa, N. Kobayashi, M. Watkins, A. L. Shluger, K. Amano, T. Fukuma, “A relationship between three-dimensional surface hydration structures and force distribution measured by atomic force microscopy”, *Nanoscale* 8 (2016) 7334-7342 (DOI: 10.1039/c5nr08092d) 査読有。

- ⑤ T. Fukuma, B. Reischl, N. Kobayashi, P. Spijker, F. F. Canova, K. Miyazawa, A. S. Foster, “Mechanism of atomic force microscopy imaging of three-dimensional hydration structures at a solid-liquid interface”, *Phys. Rev. B*, 92 (2015) 155412 (DOI:10.1103/PhysRevB.92.155412) 査読有。

- ⑥ K. Miyata, K. Miyazawa, S. M. R. Akrami, T. Fukuma, “Improvements in fundamental performance of liquid-environment atomic force microscopy with true atomic resolution”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54 (2015) 08LA03 (DOI: 10.7567/JJAP.54.08LA03) 査読有。

- ⑦ K. Miyazawa, H. Izumi, T. Watanabe-Nakayama, H. Asakawa, T. Fukuma, “Fabrication of electron beam deposited tip for atomic-scale atomic force microscopy in liquid”, *Nanotechnology*, 26 (2015) 105707 (DOI: 10.1088/0957-4484/26/10/105707) 査読有。

- ⑧ S. M. R. Akrami, K. Miyata, H. Asakawa, T. Fukuma, “High-speed Z tip scanner with screw cantilever holding mechanism for atomic-resolution atomic force microscopy in liquid”, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014) 126106 (DOI: 10.1063/1.4904029) 査読有。

- ⑨ S. M. R. Akrami, H. Nakayachi, T. Watanabe-nakayama, H. Asakawa, T. Fukuma, “Significant improvements in stability and reproducibility of atomic-scale atomic force microscopy in liquid”, *Nanotechnology* 25 (2014) 455701 (DOI: 10.1088/0957-4484/25/45/455701) 査読有。

- ⑩ K. Amano, K. Suzuki, T. Fukuma, O. Takatashi, H. Onishi, “The relationship between local liquid density and force applied on a tip of atomic force microscope: A theoretical analysis for simple liquids”, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 224710 (DOI: 10.1063/1.4839775) 査読有。

- ⑪ K. Miyata, H. Asakawa, T. Fukuma, “Real-time atomic-resolution imaging of crystal growth process in water by phase modulation atomic force microscopy at one frame per second”, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 203104 (DOI: 10.1063/1.4830048) 査読有.
- ⑫ H. Asakawa, Y. Katagiri, T. Fukuma, “Closed Fluid Cell with Liquid-Sealing Mechanism for Stable and Flexible Operation of Liquid-Environment Atomic Force Microscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 110109 (DOI: 10.7567/JJAP.52.110109) 査読有.
- ⑬ K. Miyata, S. Usho, S. Yamada, S. Furuya, K. Yoshida, H. Asakawa, T. Fukuma, “Separate-type scanner and wideband high-voltage amplifier for atomic-resolution and high-speed atomic force microscopy”, Rev. Sci. Instrum. 84 (2013) 043705 (DOI: 10.1063/1.4802262) 査読有.

[学会発表] (計 9 件)

- ① T. Fukuma, “Development and Applications of Advanced Atomic Force Microscopy Techniques for Nanoscience Research”, The First Tufts University - Kanazawa University Joint Symposium on Structure and Function of Molecules, Tissues, and Organisms, 13 Dec., 2016, Boston, USA.
- ② T. Fukuma, “Calcite Dissolution Processes Visualized by High-Speed Frequency Modulation Atomic Force Microscopy with True Atomic Resolution”, 4th Kanazawa Bio-AFM Workshop 2016, 3-6 Oct., 2016, Kanazawa, Japan.
- ③ T. Fukuma, K. Miyata, Y. Kawagoe, K. Miyazawa, P. Spijker and A. Foster, “Calcite Dissolution Processes Visualized by High-Speed Frequency Modulation Atomic Force Microscopy with True Atomic Resolution”, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 7-12 Aug, 2016, Nagoya, Japan.
- ④ T. Fukuma, “Recent Advancement and Future Prospects in FM-AFM Instrumentation for Liquid-Environment Applications”, Japan-Finland Research Exchange Meeting: Experiments and Theory of Liquid-Environment Scanning Probe Microscopy, 28 Apr., 2016, Kanazawa, Japan.
- ⑤ T. Fukuma, H. Asakawa, K. Miyata, N. Inada, K. Miyazawa, “Recent Developments in Liquid-Environment frequency modulation AFM”, Symposium Solid-Liquid Interfaces, 1 Apr., 2016, Madrid, Spain.

- ⑥ T. Fukuma, K. Miyata, “Visualizing atomic-scale calcite dissolution processes by high-speed frequency modulation atomic force microscopy”, Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments (AS-SIMEX 2015), June 9-11, 2015, Helsinki, Finland / Stockholm, Sweden.
- ⑦ T. Fukuma, “Introduction to Atomic Force Microscopy”, Tutorial on Microscopy Techniques, June 8, 2015, Helsinki, Finland.
- ⑧ T. Fukuma, “Instrumentation and applications of liquid-environment FM-AFM” XXI International Summer School “Nicolas Cabrera” 14-18, July 2014, Madrid, Spain.
- ⑨ T. Fukuma, K. Miyata, N. Kobayashi, H. Asakawa “Improving Fundamental Performance of Liquid-Environment FM-AFM” 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Dec., 2013, Boston, USA.

[図書] (計 2 件)

- ① T. Fukuma, “Advanced Instrumentation of Frequency Modulation AFM for Subnanometer-Scale 2D/3D Measurements at Solid-Liquid Interfaces”, Noncontact Atomic Force Microscopy Volume 3 (Morita, F. J. Giessibl, E. Meyer, Eds.), Chap. 20, pp. 435-460, Springer, 2015.
- ② T. Fukuma, “Atomic-Resolution Frequency Modulation” Fundamentals of Picoscience (K. D. Sattler Ed.), Chap. 13, pp. 237-252, CRC Press, 2013.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：液中原子間力顕微鏡
発明者：福間剛士、宮澤佳甫
権利者：国立大学法人金沢大学
種類：特許
番号：特願 2015-169504
出願年月日：平成 27 年 8 月 28 日
国内外の別：国内

名称：走査型プローブ顕微鏡用カンチレバー及び走査型プローブ顕微鏡
発明者：浅川雅、福間剛士、小林大貴
権利者：国立大学法人金沢大学
種類：特許
番号：特願 2014-031312
出願年月日：平成 26 年 2 月 21 日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://fukuma.w3.kanazawa-u.ac.jp/>

6. 研究組織

研究代表者

福間 剛士 (FUKUMA, Takeshi)

金沢大学・理工研究域・教授

研究者番号：90452094