

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870049

研究課題名(和文)複合走査プローブ法による単一分子の振動分光

研究課題名(英文)Vibrational spectroscopy with scanning probe microscope

研究代表者

道祖尾 恭之(Sainoo, Yasuyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10375165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：“複合計測による実空間観察に基づいたSTM-IETS法”の実現を目指した装置開発を行った。開発した装置を用いて、Fe(110)表面上への極薄鉄酸化膜の作成とその構造観察を行った。酸化条件によって異なるパターンの超構造が出現することを明らかにした。さらに、ヘキサチオール分子の吸着実験を行い、吸着様式の違いを観察した。今後、得られた知見をもとに複合計測による実空間観察に基づいた振動分光法の確立が期待される

研究成果の概要(英文)：I developed an instrument for realization of "STM - IETS method based on real space observation by combined probe measurement". Ultra - thin iron oxide film was prepared on Fe(110) surface and its structure was observed with the developed instrument. It was revealed that superstructures of different patterns appeared depending on oxidation conditions. Furthermore, we have experimented adsorption of hexanethiol molecule and clarified that it shows different adsorption behavior on each structure. Based on the findings obtained in the future, establishment of vibrational spectroscopy method based on real space observation by combined probe measurement is expected.

研究分野：表面科学

キーワード：走査プローブ顕微鏡 振動分光法 装置開発

1. 研究開始当初の背景

走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope; STM)でプローブとして用いられるトンネル電流を利用した吸着分子への摂動は、探針・試料間に印加する電圧に応じて吸着分子の振動や電子状態を励起することに繋がる。これらを巧みに利用することで、様々な原子・分子操作を試みた報告がなされており、21世紀に入り“単一分子の化学”への挑戦が始まっている。特に、STMを用いた非弾性トンネル分光法(STM-IETS)は、STMのもつ優れた空間分解能はそのままに、表面に吸着した分子を一分子毎に振動分光可能で、空間極限での分子認識と化学種分析を同時に達成できるツールとしての注目度が高まっている。非弾性トンネルによる振動励起原理は、トンネル電子が分子の共鳴準位にトラップされた後基板に散逸する際に分子エネルギーを与え、振動が励起されると説明されている。振動励起の過程は新たなトンネル経路を生成しトンネルコンダクタンスを変化させるが、その変化は高々数%であり、STM-IETSではその僅かなトンネルコンダクタンスの変化を非常に精度よく計測する必要がある。熱によるフェルミ準位の揺らぎを抑えるために、測定は液体窒素温度以下で行われる。

実際にこれまでの研究で、STM像だけでは判別の困難な分子種もSTM-IETS法により、その同位体も含めた化学種を識別できることが報告されており、さらには、振動励起による化学反応の誘起と分子種の同定の報告もある。最近では分子の集団を対象として自己組織化膜を用い、より詳細な振動分光を試みている例もある。

しかしながら、トンネル電子のやり取りのみをプローブとするSTM単体の機能では、トンネル電子注入による対象分子の回転や拡散・会合が容易に頻発することや、分子の電子状態の拡がりから分子の形を捉え探針の位置を決定するために、電子状態の拡がり複雑になる低電子伝導部位をもつような巨大分子系では分子の形を捉えること自体が難しくなることが問題となる。実際に、変成たんぱく質の構造解析にSTMを適用した場合、対象分子の拡散・会合やSTM探針の状態変化が頻発すると言う報告がなされた。このようにトンネル電子をプローブとして用いて巨大な単一分子の構造解析を行う上での克服すべき問題点が明らかになっている。主な原因としては、対象とした分子のもつ構造の不安定な部位や電子伝導度の低い部位の存在により、トンネル電流をプローブとした探針制御では、本来非接触で行われるべき実空間観察が阻害され、分子全体にわたって安定な走査を行うことが非常に困難であるためであると考えられた。以上のような経緯を経て、蛋白分子に代表されるような巨大分子を研究対象とする際には、プローブ法の中でも優れた空間分解能が期待できる

STMでさえ、STM単体の機能を用いただけではSTM-IETS法を適用することは困難である。一方、原子間力をプローブとする原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)は絶縁物質の表面観察も可能であり、近年では分子内の結合をも検出できるところまで発展してきている。このような背景から、原子間力/トンネル電流をプローブとするAFM/STMによる“複合計測による実空間観察”が今後の研究には必要だと考えた。つまり、“複合計測によって得られるより精密な実空間像”と“振動スペクトルの実空間像”が示されてはじめて分子内の“官能基検出”が可能だといえるし、局所摂動に対する応答反応の詳細を観測・解析することで“官能基操作”や“分子ダイナミクスの解析”への応用や、新規の分子構造解析法をも提案できるのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

STMはトンネル電流をプローブとするため、低導電性試料に対応することが非常に困難である。一方、原子間力をプローブとするAFMは絶縁物質にも適用可能であり、近年では分子内の結合をも検出できるところまで発展してきている。本研究では、原子間力/トンネル電流をプローブとしたAFM/STMによる“複合計測による実空間観察に基づいたSTM-IETS法”の実現を目指した。従来の像観察だけでは得ることの出来なかった局所摂動に対する応答反応を観測・解析することで“官能基検出・操作”や“ダイナミクス解析”への可能性を示し、“新しい分子構造解析法”を提案することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) STM/AFM装置・制御システムの構築

本研究で対象とするような電気伝導度が低い試料の実空間観察のための制御にはAFM機能、つまりプローブを原子間力としたプローブ顕微鏡の走査制御を行うことが求められる。そこで、現有の装置にAFM機能を持たせるため、本研究では探針制御方式として一般によく用いられている光学式のカンチレバー変位検出式ではなく、原子間力の変化を水晶振動子の共振周波数の変化として検出する位相同期(PLL)方式を採用する計画を立てた。この方式だと装置の改造は最小限で済ませることができ、現有の装置の分解能が低下することを回避できると考えた。具体的には、導電性探針を水晶振動子にマウントした形でスキャナに装着できるように装置の改造を行う。スキャナ周辺は小型化できスキャナに装着される部品が軽量であれば共振周波数も高くとれるため、原子間力(AFM)・トンネル電流(STM)いずれをプローブとした場合でも複合計測時の分解能を維持できると考えた。また、この目的のため

に、デジタル制御の PLL 制御用モジュールを制御システムに組み込むことで、プローブとして扱うトンネル電流・原子間力の切り替えを簡略化して探針の位置制御を精密に行う。STM-IETS 測定は、これまでに培ってきたロックインアンプを用いた変調法（既存の設備）により非弾性トンネル成分を検出できる。

(2) 試料準備・搬入室の改良

対象とする分子は、変成蛋白質をはじめとした巨大分子となるため、測定試料は溶液浸漬法によって固定を行い、測定は超高真空中で行う計画を立てた。そのため、排気系を切り替えられる試料準備搬送室を装置に組み込むことにした。この方法は、真空蒸着が困難な巨大分子を基板に固定する簡便な方法である。

4. 研究成果

(1) STM/AFM 装置・制御システムの構築

既存の寒剤フロー型の低温 STM のスキャナ周辺の改造を行った。スキャナ素子には富士セラミックス製の円筒型 piezo 素子 C203 を使用した。これまで STM として使用して実績のある素子であり、室温での走査範囲で 3.3 μm を確保できている。水晶振動子に金属性探針をマウントしたセンサー部分には、ドイツ・スペックス製の Kolibri Sensor を採用した。センサーのスキャナ素子への固定にはベリリウム銅のスプリングを用いた。このスプリングをマコールで加工した円盤にマウントして、スキャナとセンサー部分の電気的な絶縁を確保した。接着には超高真空用非伝導エポキシ (EPOTEK 社製, H74D) を使用し、信号線の配線には同社の導電性エポキシ (H21D) を使用した。このセンサーは重量が約 120mg であり、これまで使用してきた STM 探針のホルダと大差がなく、スキャナにマウントした状態での共振周波数にも大きな変化は見られなかった。さらに、センサーを動作させるための水晶振動子励起用と応答振動用の極細同軸ケーブルを整備した。増設した配線は寒剤が蒸発したガスによって冷却される部分と液化寒剤によって冷却される部分の二箇所金メッキを施した銅プレートで中継し、外部からの熱流入が最小限になるよう配置した。信号線と銅プレート間の絶縁には超高真空用非伝導エポキシ (H74D) を用い固定した。配線の増加に伴う熱流入量を評価のために、液体窒素を用い低温環境下での評価を行った結果、到達温度には大きな変化は見られず、配線冷却部は十分に機能していることが確認できた。このように、従来の光学式変位検出方式ではなく、電気的な信号のやり取りのみで探針位置を制御できるので、光による輻射熱が問題となる液体ヘリウム温度の実験環境でも温度上昇を最小限に抑えることができると考えている。

一方で、振動子の励起応答信号伝達のため

に、スキャナへ新たな配線を追加したことで外部振動の測定系への影響が増大した。特に寒剤を用いた低温環境下での外部振動の混入が顕著になった。この低温観察時に生じる寒剤の流れに伴う微振動と測定信号の干渉を除去するために、顕微鏡ユニットの除震用懸架バネのパネ定数を変更するなどして解消することができた。一方で、原子間力をプローブとする AFM 動作を行うために水晶振動子にマウントした金属探針を使用してトンネル電流をプローブする際に、突発的に電流が変化し探針先端が損傷するという問題に直面した。当初、装置が設置されている建物周辺で行われていた新設・改修工事に伴う振動混入が主な原因と考えていたが、この現象は、通常のトンネル電流をプローブとする金属探針単体を用いる STM 動作では発生しないことが確認できたため、スキャナ周辺の剛性不足が主な原因と考えられる。振動子のマウント方法やスキャナ周辺にはさらなる改良が必要であると考えている。

(2) 試料準備・搬入室の改良

既存の装置の試料導入用チャンバーの予備ポートを利用し、真空排気系と簡易のグローブボックスを新たに取り付けられるように改良した。これは、溶液から取り出した試料は不純物汚染を避けるために速やかに真空槽内へ導入しなければならず、一方で、像観察室の真空ポンプへのダメージを軽減する必要があったためである。グローブボックス部と試料搬送室とは UHV 対応のゲートバルブを介して接続し、Ar、N₂ 等の不活性ガスを導入してその雰囲気中で試料分子溶液を基板表面に滴下・乾燥できるようにした。金を蒸着したマイカ基板を使用して、チトクロム c を滴下する実験では、試料基板を取り出して溶液の浸漬を N₂ ガス中で行った場合でも、試料表面に付着する不純物は最小限に抑えられ再構成表面を保持できることも確認できた。

(3) 酸化鉄表面の作成と分子吸着

STM 動作には問題なかったことからこの機能を活かし、表面における電子状態密度が大きく変化することが予想できる鉄酸化膜をテストケースとして設定し研究を遂行した。

反強磁性体である FeO(111) 薄膜は、強磁性体である Fe(110) 上に酸素処理によって作成するとモアレパターンと呼ばれる超構造を

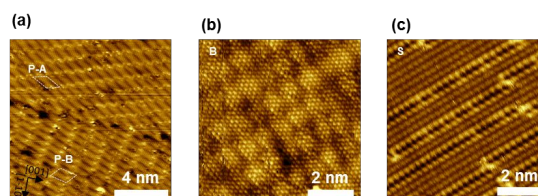


図 1 Fe(110) 表面上に作成した極薄鉄酸化膜の STM 像

示す。図1は、同量の酸素分子に曝露して作成した酸化薄膜の STM 像である。Fe(110)上に成長する極薄酸化膜は、その酸化条件によって大きくパターンの異なる構造をとることが明らかとなった。例えば、酸化膜作成時の基板温度を 580 程度に保ったまま酸素雰囲気中に基板を曝露すると、図1(a)のような長辺方向の角度が異なる菱形のモアレパターンが出現する。また、基板温度を高くすることで、図1(b)のようなボール状のパターンが優勢となり、基板温度が 670 を大きく超えると、図1(c)のようなストライプ状の超構造が出現させることができた。この実験とは別に、基板温度を一定にして酸素曝露量を増加させると、曝露量の増加に伴って図1(a), (b)の順で表面構造の変化が見られる。

このようなナノスケールの表面構造の不均一さは、例えば親水性にも局所的に大きな違いを示すことが考えられる。一方、自己組織化単分子膜 (SAM 膜: Self-Assembled Monolayer) は従来 Au/アルカンチオール系を中心に研究が行われてきたが、適切な結合基を導入することにより SAM 膜を各表面へ応用することに関心が深まっている。特に、強磁性体である鉄表面に作成した SAM 膜は、防錆効果を利用した保護膜や磁性デバイスの修飾として注目されている。そこで、作成した極薄酸化膜にヘキサチオール分子を気相成長法を用いて吸着させると、図2に示すように、分子の吸着様式に明確な差異が見られた。図中で、白い粒状の輝点が吸着分子である。分子が吸着していくつかの鎖状の構造を形成しているのが見て取れるが、これは下地の酸化膜の超構造を反映しており、ちょうど図1(a)の菱形構造がつくる超構造の存在する領域に対応している。さらに、分子吸着が見られない領域は、図1(b)のようなボール状の超構造に対応している。図1(c)のようなストライプ構造に対して分子吸着を試みると分子の吸着はまったく観察されなかった。

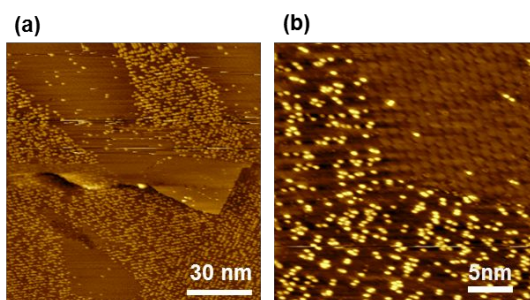


図2 Fe(110)表面上に作成した極薄鉄酸化膜に対する分子吸着の様子

このような吸着様式の差異は表面構造の電子状態と密接な関係があると考えられるため、現在も、吸着サイトの詳細や電子状態を探っている。

以上、本研究では“複合計測による実空間観察に基づいた STM-IETS 法”の実現を目指した装置開発を通じ、さまざまな知見を得ることができた。今後も従来の像観察だけでは得ることの出来ない局所振動に対する応答反応を観測・解析することで“官能基検出・操作”や“ダイナミクス解析”を目指す。

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)

[学会発表](計3件)

1. STM Study of the Selective Adsorption of 1-Hexanethiol on Iron Oxide
Y. Sainoo, S. Kaneko, S. Asami, T. Komeda
24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24), USA, Honolulu, (2016.12.14-2016.12.16)
2. Fe(110)酸化膜上に形成される SAM 膜の STM による構造観察
道祖尾恭之, 朝見翔, 米田忠弘
平成 27 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会, 東北大学, 仙台, (2016.3.9-2016.3.10)
3. STM を用いた Fe(110)上に形成される SAM 膜の構造観察
朝見翔, 道祖尾恭之, 米田忠弘
真空・表面科学合同講演会, つくば国際会議場, つくば市, (2015.12.1-2015.12.3)

6. 研究組織

(1)研究代表者

道祖尾 恭之 (SAINOO YASUYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 10375165