

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24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20686004

研究課題名（和文）

元素分析AFM装置XANAMの開発

研究課題名（英文）

Development of a Chemically Sensitive AFM: XANAM

研究代表者

鈴木 秀士 (SUZUKI SHUSHI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30322853

研究成果の概要（和文）：絶縁体表面にも適用可能な非接触原子間力顕微鏡と放射光 X 線を組み合わせた新しいナノスケール元素分析・化学状態分析法、X 線支援非接触原子間力顕微鏡 (X-ray Aided Noncontact Atomic force microscopy, XANAM) の開発を行ってきた。これは探針-試料間の相互作用を試料原子の内殻電子励起が可能な X 線で人為的に変化させることで、探針直下の元素種の同定や化学状態識別を可能とする手法であり、相互作用の X 線による変化を詳細に調べ、また信号の高感度化、高空間分解能化に取り組み、探針によって元素種の識別が可能であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

X-ray Aided Noncontact Atomic force microscopy (XANAM) is one of the challenging issue for development of chemically sensitive atomic force microscopy (AFM) in combination with synchrotron X-ray. X-ray can excite inner core shell electrons of an atom on a sample with tuning its energy into specific absorption energy to the atom. Hence, if the electrons can perturb AFM tip-sample interaction, one can know what atom species exists beneath the probe. The instrument for XANAM has been improved and was adapted to new experiments such as force curve analysis with X-ray irradiation. Finally, the challenging could be done by finding a proof to identify atom species directly from the X-ray absorption energy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2009年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
総計	19,500,000	5,850,000	25,350,000

研究分野：表面物理化学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡 (SPM)、非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM)、量子ビーム、放射光 X 線、表面元素分析、表面化学分析、XANAM

1. 研究開始当初の背景

次世代の触媒や半導体材料の新材料の開発においては、複合化した材料が時に示す特異な物性・化学反応性を精密に評価することが重要である。こうした複合材料の多くはナノレベルの構造体であり、電子顕微鏡や走査

プローブ顕微鏡 (SPM) に代表されるナノ顕微鏡・分光技術の一層の発展が必須である。しかしナノレベルで表面構造を特定しながら、物性、反応性、そしてその化学状態を精密検討することは未だ難しい。

これまでも、他研究者によって放射光 X 線

と走査トンネル顕微鏡 (STM)、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) を組み合わせた手法によって、X 線を当てて表面から飛び出す光電子や表面電荷の変化を利用したナノスケールの元素分析、化学状態分析法の実現が図られてきた。また放射光 X 線を用いなくても、SPM 探針を有機分子修飾し化学官能基を利用する方法、STM と可視光分析法やオージェ電子分光法と組み合わせた手法などが提案されてきた。しかしながら、いずれもナノスケールの元素分析・化学分析を汎用的にかつ高度に実現する上では、未だいくつかの解決すべき課題を含んでいる。特に STM を土台とする場合には、必然的に試料が導電性材料に限定された。

一方、非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) は、導電性物質に限らず絶縁体表面にも適用可能な手法であることから、絶縁性無機固体、有機薄膜表面などの観察に広く利用されている。NC-AFM は、カンチレバーと呼ばれる探針付きプローブと固体試料表面との間に働く引力相互作用を検知し、これを画像化する原理に基づいている。そして最近の理論計算、理論研究によれば、その相互作用力には、長距離力である分散力、静電気力のほか、短距離力である van der Waals 力に加えて、共有結合力などの化学的相互作用も含まれていることが明らかとなってきてきた。

しかしながら、NC-AFM も STM と同様に、原子分解能の空間分解能を持ちながらも、表面元素分析能力、化学分析能力が原理的に低い弱点があった。

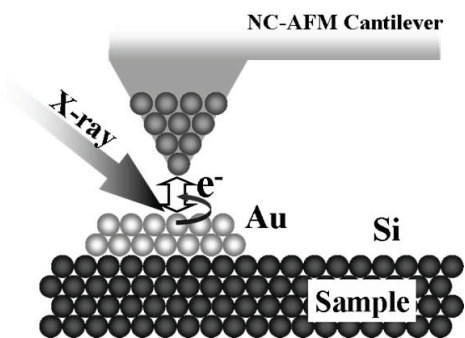


図1 XANAM の原理概念図

そこでこれまで NC-AFM と放射光 X 線を組み合わせることで、ナノスケールで元素種・化学組成表面分析を可能とする手法を提案し、この手法の試作機として、ナノオーダーで観察可能な NC-AFM と放射光 X 線を組み合わせた装置を設計・製作し、X 線と表面・NC-AFM プローブ間相互作用との関係を調べるため、茨城県つくば市の高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 (KEK-PF) で検証実験を行ってきた(図1)。前述のように、探針と固体試料表面との間に働く引力相互作用は化学結合力を含む。そし

て、この化学結合力は探針先端原子と試料表面原子の電子軌道、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) が関与するものである。一方、X 線は、特定の元素や化学状態を持つ原子の内殻電子を励起できる。すなわち、この励起した内殻電子によって HOMO または LUMO の電子密度を変化させることが出来れば、最終的に引力相互作用を変化させ、探針下の元素種、化学種の同定ができると期待された。

実際、シリコン基板上に金をリソグラフィでアイランド状に蒸着した試料を用いて、金の吸収端付近で X 線のエネルギーを掃引すると、金が存在する領域においてのみ、表面と NC-AFM プローブ間に働く力場相互作用が変化するという事実を見つけることに成功した。すなわち、金アイランドとシリコン基板を直接探針で区別することができた。(Chem. Lett., 33, 636, 2004.)。この方法を以下、X 線支援原子間力顕微鏡法 (X-ray Aided Noncontact Atomic force microscopy, XANAM) と呼称する。しかしながら、以上の結果では未だ XANAM の水平分解能や力場相互作用の詳細は不明なままであった。

2. 研究の目的

以上のように XANAM は、絶縁体表面にも適用可能な NC-AFM をベースとしている。また相互作用力変化を検出する事によって元素分析を達成するねらいであるので、AFM 探針直下の原子間力の変化を効率よく捉えることができれば、究極的には NC-AFM と同様の空間分解能、すなわち原子レベルの空間分解能を期待することができる。この装置を実現することができれば、これまで得ることが困難であった NC-AFM 像や STM 像中の物質界面の元素・化学情報が得られるようになると期待する。そこで、これまでの検証実験の結果をさらに推し進め、XANAM を高感度化し、空間分解能の評価及び、より詳細に原理となる現象“X 線と AFM 引力相互作用の相互作用”を明らかにすることによって、元素イメージング手法への道筋確立を目指した。

3. 研究の方法

本研究は、知る限り未だ世界で唯一の試みである。XANAM の確立のためには、より詳細な“X 線と AFM 引力相互作用の相互作用”の検討と、これに付随する信号の高感度化、空間分解能の向上と実現が欠かせない。そこで、2 つのフェーズに分けて装置開発研究を進めた。また装置評価に必要な酸化物質試料の作成も検討を行った。以下、その項目を示す。なお研究方法や手段の詳細は次項の 4. 研究成果にて併せて述べる。

(1) “X 線と AFM 引力相互作用の相互作用”

に関する検討

- ①フォースカーブによる検討
- ②バイアス電圧依存性の検討

(2)XANAM 装置の改良

(3)XANAM 性能評価試料の検討

4. 研究成果

(1) “X線とAFM引力相互作用の相互作用”に関する検討

①フォースカーブによる検討

XANAM は、NC-AFM プローブと試料表面間に生じる引力相互作用の成分に共有結合的な化学的相互作用が含まれており、これをナノスケールの元素・化学分析に積極的に利用する事にポイントがある。そして先の検証実験より実際に AFM 引力相互作用力が試料元素の X 線吸収端エネルギーをもつ X 線照射によって変化が生じることがわかった。しかしながら、なぜ試料元素の X 線吸収端において力場が変化しうるのか、未だ手がかりがほとんど皆無であった。一方、一般に AFM 測定における引力相互作用の詳細な検討には、探針と試料表面間の距離依存性(フォースカーブ)の計測が行われる。特に近年、NC-AFM の引力相互作用の検出に関する理論の整備が進んだ。NC-AFM の引力相互作用の検出には、カンチレバーを共振周波数に近いある周波数で、非常に小さな振幅で振動させた状態で、試料表面にゆっくりと近づけていき、その時の振動数変化を計測する。そして探針と試料間に原子間力によって周波数が変化する事を利用して、相互作用力を検出できる。従って、相互作用力の距離依存性を計測しながら、X 線入射エネルギー等を変化させることで、試料表面の鉛直方向に広がる力場のどこで、探針との相互作用が X 線により変化を生じるかを知ることができ、原理解明の指針になると期待された。そこで、次のような測定を検証実験と同様に、シリコン基板上に金アイランドを蒸着した試料を用いて行った。カンチレバーはピエゾ素子薄膜型と呼ばれる自己検知式プローブを用いた。試料と探針間の距離を制御しつつ、フォースカーブを測定し、原点補正は振幅の変化が始まる位置を基準として補正を行った。金アイランド中心に探針を位置し、X 線エネルギーを変えながら、フォースカーブによる測定を行った。その結果、金の L_3 吸収端付近において、フォースカーブの形状が変化することを捉えることができた (図 2)。このことは、探針と試料間の相互作用が X 線照射によって変化した事を意味する。さらにフォースカーブを分析すると、2 つの成分が相互作用力には含まれていた。すなわち吸収端前後で表面の極近傍において急峻に変化する成分 A と、表面から数ナノメートルの領域で緩やかに変化する成分 B があることがわかった。A、B

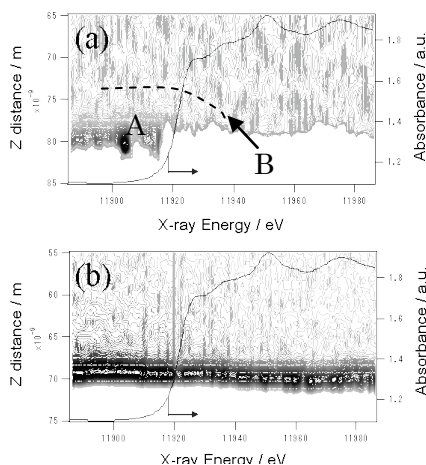


図 2 フォースカーブ vs X 線エネルギーの 3 次元表示プロット

の成分のうち、B は試料-探針間に印加する電圧によって応答することから静電的相互作用力に由来するものと判断された。一方、シリコン基板表面において金の L_3 吸収端付近のエネルギーで X 線照射を行いながら同様の測定を行っても、フォースカーブの変化は現れなかった。以上から、先の検証実験で見いだされた現象は、探針と試料表面間の距離にも関係があることがわかった。すなわち、XANAM をより高精度に行うためには、単に表面上の一点にカンチレバーを固定して X 線エネルギーを変化させるのではなく、信号強度を距離の関数としてより高感度に検出できるようにすることがこの結果から明らかとなった。

②バイアス電圧依存性の検討

上記の結果から XANAM 測定をより高感度にするには距離の制御が重要であることがわかった。ここでさらに、もう一つの高感度化の方法として、上記で現れた A、B の二つの成分の分離法、もしくは数ナノメートルの領域で緩やかに変化する静電的相互作用に由来する成分 B をキャンセル方法につい

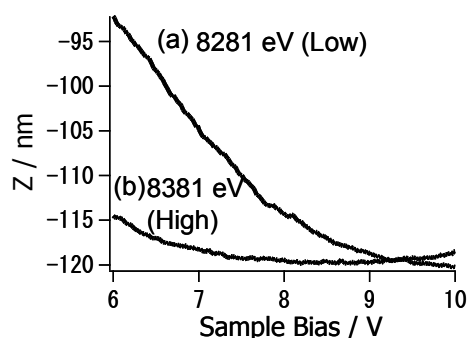


図 3 X 線照射下における引力相互作用のバイアス電圧依存性

を蒸着した前述の試料の他、ニッケルアイランドを同様にシリコン基板上に蒸着した試料

についても行った。現有装置は、NC-AFM をベースとし探針と試料間に電圧をかけることができる。これは NC-AFM の測定としては一般に数 mV から数 V の範囲で、探針-試料間の接触電位差を補償するのに使われ、電圧に対して探針-試料間の相互作用が下に凸の放物線状の依存性を示す。この放物線依存性が XANAM 測定においても観測された。ただし、最小値を示す電位差は通常の NC-AFM 測定とは大きく異なる条件であった。そして、最小値を示す電位差がほぼ同じであるにもかかわらず、試料の X 線吸収端前後において、放物線状の電圧依存性が変化することがわかった。すなわち、X 線エネルギーを吸収端前では曲率の大きな放物線であったのに対し、吸収端後では曲率が小さくなった (図 3)。この現象は金アイランド、ニッケルアイランドの両方で観察され、シリコン基板では観察されなかった。このように試料の吸収端前後のエネルギーの X 線照射で探針-試料間の相互作用が電圧に依存して変化することは、NC-AFM 測定における接触電位差の補償のように、静電的相互作用を最小にするだけでなく、吸収端前後における静電的相互作用由来の成分 B をキャンセルできることを意味する。これから、成分 A を選択的に、または成分 B をキャンセルしない時に比べて、より

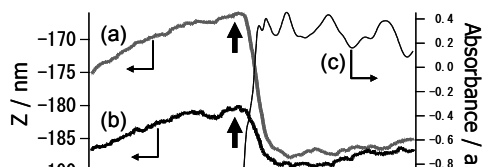


図 4 X 線照射下における引力相互作用のバイアス電圧依存性

高感度に成分 A を検出できた (図 4)。ただし、X 線照射下の測定であるためか、放物線状依存性の最小値を示す電位差は多少の時間変動を示し、数十分を要する XANAM 測定では成分 B を完全にキャンセルする事は困難であった。今後は最小値を示す電位をロックイン法などで追跡し、電位差設定の値を追跡させるか、または X 線エネルギーの掃印速度を上げたより短時間の測定をすることで、成分 A を高感度に測定できると考えている。

(2) XANAM 装置の改良

現有装置 (図 5) は、以下のコンポーネントよりなる。(a) 超高真空到達可能な試料導入室・兼試料処理室、(b) 超高真空到達可能な XANAM 測定室 (内部に 4 軸位置調整機構を備えた NC-AFM ステージ)、(c) SPM コントローラ (スイス Nanonis 社製)、(d) 放射光 X 線への装置位置調整機構である。他にモノクロ X 線光学系を含んだ全ての操作が、X 線ハッチ外部から遠隔操作が可能となっている。また放射光施設内での可搬性を重視する

ため、できるだけコンパクトな装置に設計・製作されている。デジタル SPM コントローラの導入によって、既に騒音、電気ノイズともに高い環境の放射光施設内でも信号検出系は非常に高いレベルとなっている。しかしながら、AFM 装置の空間分解能に大きな影響を持つカンチレバーにはピエゾ素子薄膜型レバーを用いる仕様となっていた。探針-試料表面間に働く原子間力はカンチレバーの撓み量の変化から検出するが、このカンチレバーはこれを内部に組み込んだピエゾ素子薄膜で直接検知できる。すなわち、撓み検出に一般に用いられる発光素子や反射光位置検出器等の光学系が不要となる。この点は放射光 X 線の光軸とも位置合わせが必要な本実験では大変都合が良い。しかしながら、ピエゾ素子薄膜の積層はリソグラフィプロセスによるため、どうしてもカンチレバー先端の曲率半径が、市販のシリコン製カンチレバーよりも大きくなってしまい、数ナノオーダー以下の空間分解能は困難であった。またそもそも探針先端がより鋭いと、van der Waals 力や静電気力などの長距離力成分の検出を抑制し、共有結合力を検出しやすくなる

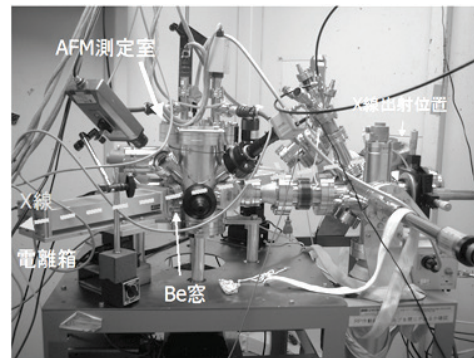


図 5 KEK-PF のビームラインに設置した XANAM 装置

ため、やはり探針先端は曲率半径ができるだけ小さく先鋭化している事が望まれる。そこで、同様の自己検知型カンチレバーであり、既に原子レベル観察実績 (F.J. Giessible et al., Appl. Phys. Lett., 73, 3956, 1998.) があるクォーツチューニングフォークへの改造を行った。これは全長 2 mm、幅 0.5 mm 程度の音叉型水晶振動子の片側に STM と同様の先の鋭い金属探針を取り付ける事で自作できた。金属探針は、プラチナイリジウム合金、またはタングステンの細線を用い、後者では電解研磨をした探針を用いた。また信号検出系は、ピエゾ薄膜カンチレバーは 70 ~ 150 kHz 程度の電圧信号を増幅していたが、クォーツチューニングフォークでは 32 kHz の電流信号を電圧へ変換・増幅して検出する仕様へ変更した。このようなクォーツチューニングフォークへの変更は、カンチレバーの変位検出に必要な光学系が元々備わってい

ない現有装置には大きなメリットであった。こうして作成したクォーツチューニングフォークカンチレバーを、新調したカンチレバーフォルダに取り付けて動作確認し、実際にNC-AFM測定可能であることを確認した(図6)。本装置のように真空系内でカンチレバーの撓みを周波数変調により検出する場合

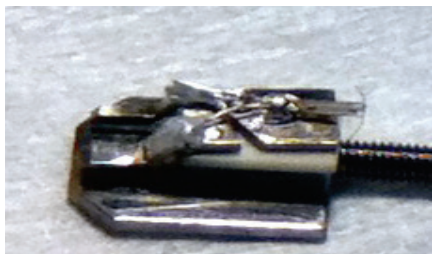


図6 自作クォーツチューニングフォークカンチレバー(電解研磨したタングステン探針を取り付け済み)

には Q 値が大きい方が信号検出感度が高い。従って、この改良によって、以前よりもおよそ 100 倍の Q 値となったので、より高感度な XANAM 測定を行うことが可能となった。実際、自作したクォーツチューニングフォークの完成精度にはまだややばらつきがあったものの、X線エネルギーを変化させつつ引力相互作用の変化を追跡し、(1)と同等の測定を行うことができた。

(3)XANAM 性能評価試料の検討

これまで XANAM の評価にはシリコン基板にリソグラフィ法により金やニッケルアイランドを作成した試料を用いてきた。しかし、蒸着によって作成したアイランドの高さは 20 nm 程度であり、また大きさも数百 nm の幅であった。そこで数 nm の直径の金ナノ粒子を酸化物単結晶基板上に展開した試料を新たに作成し、これを XANAM の評価に用いることを検討した。金ナノ粒子の調製は、近年注目を集めている塩でありながらも室温で液体状態を保つイオン液体へ、金属スパッタリングする方法を用いた (T. Torimoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 243117.)。得られた金ナノ粒子をチタン酸化物 TiO_2 の (110)面を表面にもつ単結晶上に、イオン液体と一緒に展開し適切な加熱処理を施すことで、金ナノ粒子が吸着した酸化物基板試料を得ることができた。興味深いことに金ナノ粒子はイオン液体の種類によって、酸化物基板への吸着状態が異なり、これは酸化物基板に露出したチタンイオン(カチオン)と酸素イオン(アニオン)が、イオン液体のアニオン、カチオンとそれぞれ静電的に相互作用した結果、表面近傍に膜状にイオン液体の構造体が生成し、これがナノ粒子が最終的に安定して吸着する位置に影響を与えたものと考えている。以上より、粒径数 nm の金ナノ粒子

を個々に凝集せずに酸化物表面に固定した試料を得ることができるようになった。これを(2)で述べたクォーツチューニングフォークを使用した測定に適用し、XANAMの空間分解能評価を行っている。今後も継続して行い、本研究の最終目的である、このような酸化物表面といった絶縁体表面にも適用できるナノスケールの元素分析・化学状態分析の実現を目指す。

(4)まとめ

以上、本研究期間内に進めることができた XANAM の研究開発について述べた。残念ながら現状で最終目的を達成するには至らなかったが、ナノスケール元素分析・化学状態分析測定に必要な全ての準備は、本研究助成のおかげで全て整った。放射光施設も 2011 年 3 月の震災により甚大な被害を受けつつも、現在は通常稼働に復旧している。様々な時間制限はありつつも周到な準備と着実な手順で進めることができれば、十分に最終目的が達成できると信じる。未だ知る限り世界で唯一の試みである本研究を今後も発展させるべく邁進したい。

(5)謝辞

本研究を遂行するに当たり、北海道大学触媒化学研究センター 朝倉清高教授、向井慎吾技術職員、高エネルギー加速器研究機構物質構造化学研究所放射光科学研究施設 野村昌治教授、小池祐一郎博士、丹羽尉博博士、国際基督教大学理学研究科 田旺帝上級准教授、ファインセラミックスセンター 木下久美子博士、電気通信大学 大学院情報理工学研究科 岩澤康裕教授(東京大学名誉教授)、名古屋大学工学研究科鳥本司教授他、たくさんの方のご支援を賜りました。ここに感謝の意を表します。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 13 件)

- ① “Modulating the Immobilization Process of Au Nanoparticles on $\text{TiO}_2(110)$ by Electrostatic Interaction Between the Surface and Ionic Liquids”, S. Suzuki, Y. Ohta, T. Kurimoto, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13585-13593, 査読有, 2011. DOI: 10.1039/C1CP20814D
- ② “STM studies on the reconstruction of the Ni_2P (10-10) surface” D. Guo, Y. Nakagawa, H. Ariga, S. Suzuki, K. Kinoshita, T. Miyamoto, S. Takakusag, K. Asakura*, S. Otani, and S.T. Oyama, *Surf. Sci.*, **604**, 1347-1352, 査読有, 2010.

- DOI:10.1016/j.susc.2010.03.024
- ③ “What is the interaction between the atomically-dispersed Ni and oxide surfaces?”, Y. Koike, W.-J. Chun, K. Ijima, S. Suzuki, and K. Asakura, *Mater. Trans.*, **50**, 509-515 2009, 査読有.
- DOI:10.2320/matertrans.MBW200830
- ④ “Atomically Dispersed Cu Species on a TiO₂(110) Surface Precovered with Acetic Anhydride”, W.-J. Chun, Y. Koike, H. Ashima, K. Kinoshita, K. Ijima, K. Fujikawa, S. Suzuki, M. Nomura, Y. Iwasawa, and K. Asakura, *Chem. Phys. Lett.*, **470**, 99-102, 2009, 査読有.
- DOI:10.1016/j.cplett.2009.01.030
- ⑤ “Adsorption structure of Acetic Anhydride on a TiO₂(110) Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy”, K. Kinoshita, S. Suzuki, W.-J. Chun, S. Takakusagi, and K. Asakura, *Surf. Sci.*, **603**, 552-557, 2009, 査読有.
- DOI: 10.1016/j.susc.2008.12.019
- ⑥ “Scanning Tunneling Microscopy and Photoemission Electron Microscopy Studies on Single Crystal Ni₂P Surfaces”, S. Suzuki, Md. G. Moula, T. Miyamoto, Y. Nakagawa, K. Kinoshita, K. Asakura S.T. Oyama, and S. Otani, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 195-201, 2009, 査読有.
- DOI: 10.1166/jnn.2009.J051
- ⑦ “Development of a novel elemental analysis method based on NC-AFM in combination with SR X-rays”, S. Suzuki, Part A Highlights in Photon Factory Activity Report 2007, p. 58, 2008, 査読有.
http://pfwww.kek.jp/acr2007pdf/part_a.html

[学会発表] (計 29 件)

- ① “Density Control of NPs Immobilized on TiO₂(110) through Electrostatic Interaction with Ionic Liquids”, S. Suzuki, Y. Ohta, T. Kurimoto, S. Kuwabata, and T. Torimoto, 14th Asian Chemical Congress 2011(14ACC), 5-8 Sep, 2011, Bangkok, Thailand (Invited).
- ② “Immobilization of Au Nanoparticles Prepared by Sputter-Deposition in Ionic Liquids, on a TiO₂(110) Single Crystal Surface”, S. Suzuki, Y. Ohta, K. Okazaki, S. Kuwabata, T. Torimoto,

International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering, 20 Sep, 2010, Changzhou, China (Invited).

- ③ “Nano-Chemical Analysis on metal/oxide surfaces by means of XANAM”, S. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Kinoshita, K. Fujikawa, W.-J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, 7th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VII), Echigo-Yuzawa, Japan, Jan. 11-15, 2010.
- ④ “Bias Effect on the XANAM Measurement”, S. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Kinoshita, K. Fujikawa, W.-J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, 16th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM16), Atagawa, Japan, Dec. 11-13, 2008.
- ⑤ “XANAM[II] – X-ray Induced Force Change Image -”, S. Suzuki, Y. Koike, K. Kinoshita, Y. Nakagawa, K. Fujikawa, W.-J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, 11th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy (NC-AFM2008), Madrid, Spain, Sep. 16-19, 2008.

[その他]

ホームページ:

- ① http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100000120_ja.html
- ② <http://researchmap.jp/read0065356>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 秀士 (SUZUKI SHUSHI)
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号：30322853

(2)研究分担者なし

(3)連携研究者なし