

## 自己評価報告書

平成23年 5月11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 XANAM FOR AFM BASED ELEMENTAL ANALYSIS BASED

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：①非接触原子間力顕微鏡、②放射光X線、③元素分析、④内殻電子励起

## 1. 研究計画の概要

我々は絶縁体試料にも適用可能な原子レベル表面観察手法である非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)と放射光X線の組み合わせによる、元素選択性を有する走査プローブ顕微鏡、X線支援原子間力顕微鏡法(XANAM: X-ray Aided Noncontact Atomic Force Microscopy)の開発を行ってきた。我々はこれまでに(若手研究B(No. 16750057), 平成16-17年度等)、結合性あるいは反結合性軌道にX線で内殻の電子をたたき上げることで、NC-AFM探針と試料表面間の原子間力をコントロールしようとする、試料のX線吸収端エネルギーでのみ、NC-AFM探針と試料間で原子間力の変化が生じる事を見出した。XANAMはこの現象を利用して、探針直下の元素種を識別し、2次元に元素マッピングを実現する手法である。

一方で現有装置は原理実証を目的とした安価な装置である。そこで本研究では、試料調製機構、およびAFMプローブを改良して力場相互作用検出を高精度・高感度化し、空間分解能を向上させることを目的として実験を進めてきた。以上の改良により、表面の原子レベル化学マッピングが可能なXANAM法を確立することで、局所元素分析観察からナノデバイスへの応用展開が期待している。

## 2. 研究の進捗状況

## (1) AFM探針プローブの改良

XANAMの原理の根幹となる原子間力の精密測定と、放射光X線のエネルギーを試料元素吸収端にあわせたときに生じる力変化の精密化に注力して研究を行ってきた。現有装置のピエゾ積層薄膜レバーは半導体プ

ロセスにより作成されるためNC-AFM探針先端が鋭くなりにくい。NC-AFM測定では、探針を表面に触れることなく近づけ、高感度に探針・表面間に働く共有結合を捉えることが必要である。Quartz Tuning Fork(QTF)型AFMプローブは音叉型水晶振動子に金属細線を取り付けた形状であることから、走査トンネル顕微鏡(STM)と同様に先鋭化した探針先端を持ちながら剛性の高いAFMプローブである。従って、QTF型AFMプローブに変更すれば格段の性能向上が期待できる。QTFは市販の32kHz音叉型水晶振動子(CMAC製φ2mm x 6mm)を使用して、水晶振動子部分のパッケージングを除去したのち、音叉の片側に金属細線を取り付けることで製作した。細線は15μmであり、音叉への取り付け幅も1mm以下であることから、光学実体顕微鏡にマイクロマネピュレータを取り付けた作業台を自作し作業を行った。原子間力の検知には、NC-AFMプローブを微小な振幅で振動させておこなうが、先のピエゾ積層薄膜レバーではその共振周波数が70~115kHz程度であったため、新規に32kHz音叉型水晶振動子に適合するプリアンプも新調した。電気配線は市販水晶振動子に付属の物をそのまま流用できた。QTFは試料と共に測定装置内を可搬できなくてはならないので、既存の搬送機構と出力信号電気配線を活かしたQTF用AFMプローブフォルダを新規設計・自作した。サイズは、15x12x8mm<sup>3</sup>の非常にコンパクトな設計であり、これまでのピエゾ積層薄膜レバーと同等の可搬性を実現した。

## (2) 測定試料、表面処理装置の整備

上記の測定精度の向上に伴い、既知の元素成分で構成された、より微細なナノスケール

表面構造をもつ試料が必要となった。そこで液相合成で作製したナノ粒子を表面に展開しつつその分布を制御した試料の作製法の検討も行った。イオン液体を利用して調製した Au ナノ粒子を TiO<sub>2</sub>(110)単結晶表面に展開するとイオン液体と TiO<sub>2</sub>(110)表面の相互作用を受けて Au ナノ粒子が表面構造に合わせて偏析する事を見出し、この現象を利用した試料を作製した。上記試料を今後の測定に用いて、XANAM 装置の評価を行っていく予定である。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

本助成により、QTF 型 AFM プロブ導入により、より精密な原子間力測定が可能となった事から、これまで懸案であった現有装置の空間分解能を大幅に改善できた。

### 4. 今後の研究の推進方策

今後は上記 2.(2)で述べた試料を用いて、ナノレベル空間分解能が実現できていることを確認する。また NC-AFM 探針-試料間の距離と X 線エネルギーの両方の依存性を精密に測定し、共有結合成分の変化が生じる条件を、距離・X 線エネルギーの両面から明らかにすることで XANAM 測定の安定性を向上させる。これはまた XANAM の原理解明のための基礎データともなるので、今後は原理解明へ研究展開を推進できると期待される。

### 5. 代表的な研究成果

(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 8 件)

- ① Suzuki, T., Suzuki, S., Tomita, Y., Okazaki, K., Shibayama, T., Kuwabata, S., and Torimoto, T., "Fabrication of Transition Metal Oxide Nanoparticles Highly Dispersed in Ionic Liquids by Sputter Deposition", *Chem Lett*, 2010, **39**, 1072-1074. (査読有)
- ② Suzuki, T., Okazaki, K., Suzuki, S., Shibayama, T., Kuwabata, S., and Torimoto, T., "Nanosize-Controlled Syntheses of Indium Metal Particles and Hollow Indium Oxide Particles via the Sputter Deposition Technique in Ionic Liquids", *Chem Mater*, 2010, **22**, 5209-5215. (査読有)
- ③ Koike, Y., Chun, W. J., Ijima, K., Suzuki, S., and Asakura, K., "What is the Interaction between Atomically Dispersed Ni and Oxide Surfaces?", *Mater Trans*, 2009, **50**, 509-515. (査読

有)

- ④ Kinoshita, K., Suzuki, S., Chun, W. J., Takakusagi, S., and Asakura, K., "Adsorption structure of acetic anhydride on a TiO<sub>2</sub>(110) surface observed by scanning tunneling microscopy", *Surf Sci*, 2009, **603**, 552-557. (査読有)

[学会発表] (計 28 件)

- ① "Immobilization of Au Nanoparticles Synthesized by Sputter-deposition in Ionic Liquids, on TiO<sub>2</sub>(110)", S. Suzuki, Y. Ohta, K. Okazaki, S. Kuwabata, T. Torimoto, 218th the Electrochemical Society meeting, Las Vegas, USA, Oct. 11, 2010.
- ② "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. 14, 2010.
- ③ 「走査プローブを活用した触媒表面科学」, 第 29 回表面科学学術講演会 触媒表面科学部会セッション, 鈴木秀士, タワーホール船堀, 東京, 10/29, 2009.
- 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. 13, 2008.

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: 「量子線支援原子間力顕微鏡および量子線支援原子間力顕微鏡」

発明者: 鈴木秀士・田旺帝・朝倉清高・野村昌治

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特許第 4596813 号

取得年月日: 平成 22 年 10 月 1 日

国内外の別: 国内