

平成22年04月15日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760469
 研究課題名 (和文) 赤外線照射下における周波数変調方式AFMによる高感度分子振動検出
 研究課題名 (英文) Detection of molecular vibration with frequency modulation atomic force Microscopy by infrared-light irradiation
 研究代表者
 佐藤 宣夫 (SATO NOBUO)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：70397602

研究成果の概要 (和文)：周波数変調方式原子間力顕微鏡(FM-DFM)を用い、様々な応用が期待される分子系機能性材料のナノスケール評価を行った。興味対象である分子薄膜に、選択的に分光された赤外線を照射することで、格子振動などの微弱な相互作用を誘起することを試み、その際の散逸エネルギー量によって高感度に分子振動を検出する手法を開発した。

研究成果の概要 (英文)：Nano-scale of a functionality molecular thin film was evaluated using a frequency modulation atomic force microscopy. We succeeded in the generation of the interaction of the lattice vibration from the irradiation of selective infrared light. It was developed aiming the molecular vibration detection technique at the dissipation energy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学／構造・機能材料

キーワード：ナノプローブ工学・センサー材料・光機能材料・強誘電体薄膜

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーの基幹技術である走査プローブ技術(SPM)は、さらなる高性能化・多機能化が求められている。特に周波数変調(FM)検出型ダイナミックモード原子間力顕微鏡(DFM)は、対象とする表面との相互作用力検出のために、カンチレバーの持つ力学的な共振特性を利用し、探針-試料間相互作用力を周波数変化として高感度・高安定に検出できる。また同時に測定されるカンチレバー振動振幅の減衰(振動エネルギー散逸)のマッピングした像が原子スケール分解能を

持つことが知られている。これらのことからFM-DFMにおける振動エネルギー散逸の物理機構には、理論および実験の両側面から大きな関心が寄せられている。特に分子系材料におけるエネルギー散逸現象では、その起源が試料表面原子の熱的な揺らぎが、探針-試料間相互作用力の揺らぎとなるブラウン運動作用[1]であることを示す実験結果が報告されている。しかし理論計算ではこのような起源を理由とした際の散逸の寄与は、実験で報告される散逸量に比べて著しく小さく、解明されていない。また、このような現象の解

明は分子系材料を赤外線センサーのような機能性デバイスとして応用する際には、解決すべき課題である。

[参考文献]

[1] M. Gauthier et al., Phys. Rev. B, 60, 11716 (1999).

2. 研究の目的

FM-DFMにおける振動エネルギー散逸の物理メカニズムを明らかにするとともに、高分解能振動エネルギー散逸計測法を、結晶格子の歪み・欠陥、分子コンフォメーションの変化、局在振動モード等の高感度分析・計測法の確立を目指す。本研究では分子薄膜表面の揺らぎを赤外線照射により誘導し、その散逸エネルギー量を直接捉えることを目的に、研究期間内にて研究装置を自ら開発・構築し、分子系機能性材料を観察し、基礎データ収集を主軸に行った。

3. 研究の方法

FM-DFMにおいて散逸エネルギー像が原子・分子分解能を有していることが知られている。このように散逸エネルギー量を高感度に検出できることを利用し、興味ある分子系機能性材料において、選択的に赤外線を照射することで、格子振動などの微弱な相互作用を誘起し、その際の散逸エネルギー量によって検出するという試みは、全くユニークな提案であることを最初に述べた。

また測定対象をカンチレバーに働く力とすることで、現状の顕微分光における実験的分解能限界(～10nm)を打破できる可能性が高い。一方で、赤外光照射が引き起こす局所相互作用力(ジュール熱損失、ヒステリシス損失、熱揺らぎに伴うブラウン運動など)の物理メカニズムは不明の点が多く、学術的な観点からも興味深い。さらに本研究装置が汎用化されれば、新規の走査プローブ顕微鏡技術として、光科学はもちろん、表面科学、材料科学、生物科学、さらには多くの新規学問分野への展開が期待される。

本研究で開発するFM-DFMにおいて、高感度なエネルギー散逸量の計測を実現するため、最小変位検出感度を、原子・分子分解能を有するAFMの検出感度である $20\text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ 以下にするため、顕微鏡システムが有するノイズ要因を解析して高感度化・高分解能化を図った。変位換算ノイズ密度特性の計測により現有DFMシステムにおいて $22\text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ までの高感度化に成功している。さらに同装置によるポリジアセチレン単結晶試料では、明瞭な分子配列が確認されており、必要十分な解像分解能を有することを確認している。

分子系機能性材料として有機強誘電性高分子であるポリフッ化ビニリデン三フッ化

エチレン共重合体(P(VDF/TrFE))を用いることとした。当該材料は、次世代赤外線センサーデバイスの主材料として期待されているものである。その理由として、有機材料の固有な付加価値として「フレキシブル」な力学特性を有しながら、最も高い応答速度を示す「焦電型」動作が実現できるからである。また、より高い次元での情報認識と定量計測が求められる中で、1次元・2次元アレイ化による広角視野を持つ情報センシング、信号処理技術においても、これまでの無機系材料デバイスと遜色のないシームレスな移行が可能である。着目する「焦電型」センサーの原理は、赤外線がP(VDF/TrFE)に照射された際に生じる自発分極の熱揺らぎを検出することにある。これはナノスケールでのエネルギー散逸量として、同信号を高感度・高安定に検出および評価することで、デバイス構造や材料選定などに大いに活用できる。また、その応答速度を計測する場合において、本研究で構築した装置では、光チョッパーによる照射タイミングの変更(時分解)による観察を行うことで可能とした。

4. 研究成果

研究期間は2年間であり、平成20年度は、真空圧力下対応のFM-DFM装置をベースにして、赤外線照射下での分子振動検出を行うためのFM-DFMの設計・開発を行い、P(VDF/TrFE)薄膜におけるエネルギー散逸を検証した。続いて平成21年度は、更なる高感度化のための自己検出型プローブ(カンチレバー)を導入、さらに別の分子系材料としてブロックコポリマー共重合体の観察を行い、エネルギー散逸メカニズムの解析を行うためにデータの蓄積を主に行った。それらの詳細について、各年度毎に述べる。

(1) 平成20年度の研究成果

真空圧力下対応のFM-DFM装置をベースにして、赤外線照射下での分子振動検出を行うためのFM-DFMの設計・開発を行い、P(VDF/TrFE)薄膜におけるエネルギー散逸を検証した。そのための測定系の設計・開発は、現有の赤外光源、赤外分光器、および複合凹面鏡による集光・照射器から構築し、赤外線射出口から試料の間には、オプティカルチョッパーを導入している。また高感度な分子振動検出を行うため、チョッパーの回転周期と同期したカンチレバーのエネルギー散逸量を、積分時間の増大による更なる高感度検出を狙い、広帯域性能を有するアナログロックインアンプにより位相検波を行う仕様を実現し、装置開発が完了した。装置模式図を図1に、また実際の装置構成を図2に示す。

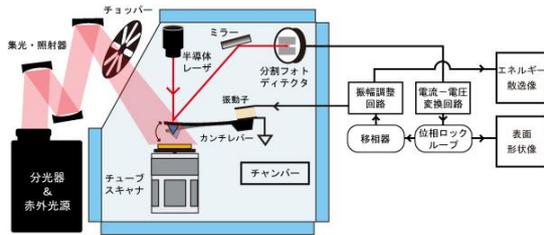


図1. 装置構成模式図



図2. 装置構成 (赤外光導入部)

グラファイト基板の上にP(VDF/TrFE) コポリマー溶液をスピコートにより塗布し、アニール処理を施して結晶化を行った。これら機能性有機薄膜作製技術は、分子振動・揺らぎの直接の可視化を行うために必要な技術であり、本研究グループ内にて蓄積されているものであることを付記する。

残念ながら、赤外光源の出力が充分では無かったため、光照射の無い環境下での観察結果を図3(走査範囲 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)に示す。図3(a)表面形状像より特徴的なラメラ構造が明瞭に観察され、さらに図3(b)エネルギー散逸像より、ラメラ構造体の各ドメイン境界において顕著に探針の振動振幅値が減少(エネルギーが大きく散逸していることに相当)していることが確認された。

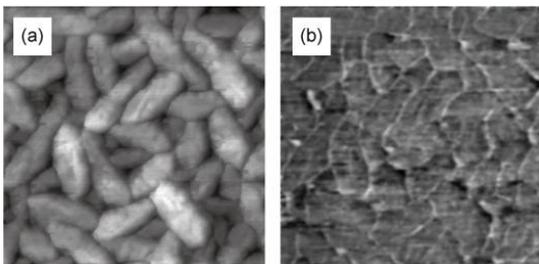


図3. 観察結果 (a) 表面形状像 (b) 散逸像

(2) 平成21年度の研究結果

散逸エネルギー量の正確な計測が本課題における要素技術であり、カンチレバーの振動振幅の精密な制御・検出が重要であった。ここで一般的なAFM装置を含め、本研究開発装置(図1参照)において、探針-試料表面との相互作用によって、カンチレバーが撓んだ際、その微小変位検出には「光てこ法」が用いられている。しかしながら、光てこ法に用いられるレーザー光はカンチレバーに照射される際に、干渉・散乱を伴うため、興味ある分子系薄膜(P(VDF/TrFE))に不必要な光が常に照射されることになり、光学活性や輻射熱の問題を避けることが大変難しい。特に、原子・分子分解能を有する本研究装置においては、このカンチレバーの変位検出のための入射光ですら外乱となることが予想された。

そこでプローブとして光学的な外乱のない自己検出型カンチレバー(圧電カンチレバー)を採用(図4参照)した。圧電カンチレバーは、シリコン製カンチレバーに上部電極/PZT圧電薄膜/下部電極の積層構造(ユニモルフ構造)を形成しており、カンチレバーが変位した際には、直ちに圧電薄膜による圧電効果によって検出可能である。このような自己検出型カンチレバーにより、光学的な外乱のない、結果として赤外線照射の影響のみが検出され、非常に高感度に分子振動検出が実現される(図5参照)。

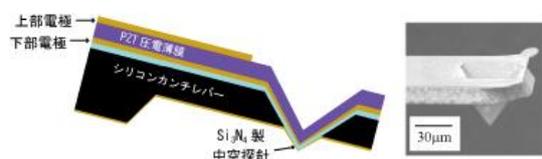


図4. 圧電薄膜カンチレバーの模式図

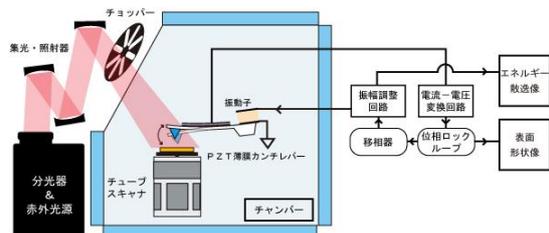


図5. PZT薄膜カンチレバーを用いた際の装置構成模式図

またデータ蓄積/装置の基本性能評価の観点から、別の機能性有機薄膜材料として、ブロックコポリマー共重合体(polyethylene-block-poly(ethylene glycol))膜に赤外光(波長 $12\mu\text{m}$, チョッパー変調周波数 400Hz)を照射しDFM観測を行った結果を図6(走

査範囲 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)に示す. 図6 (a)の表面形状像に対して, 図6 (b)のエネルギー散逸像に, 赤外光による影響と考えられる差異が現れることを確認することに成功した. このことから対象とする有機薄膜材料の組成・コンフォメーション等に限定されないことが示唆される.

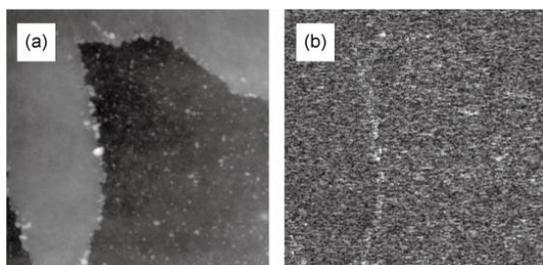


図6. 観察結果 (a) 表面形状像 (b) 散逸像

以上, 研究期間の2年間を通じて, 高分解能・高感度・高安定な走査プローブ技術, ナノメートル領域の多角的な物性計測技術を確立し, 分子スケールでの散逸計測法を開発した. そのため装置開発および本研究装置による次世代赤外線センサーデバイスの主材料候補である P(VDF/TrFE) 薄膜を観察することの意義は大きい.

今後の課題として, 機能性有機分子薄膜の振動誘起, その高感度検出に際して, 赤外光源の出力不足が挙げられる. 光源の出力不足によって, 装置性能を十分に発揮できていないことも明らかになっている. 本研究で構築した赤外光学系を活かしたまま, 高出力の赤外光源を導入することは大きな支障は無いため, 今後の課題とする.

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)

[学会発表] (計6件) 【本人登壇分のみ】

- (1) 「ツインプローブ原子間力顕微鏡の開発とその基本性能」 佐藤宣夫, 常見英加, 小林圭, 小松原隆司, 樋口誠司, 山田啓文, 松重和美, 平成20年電気関係学会関西支部連合大会 (2008年11月09日) 京都工芸繊維大学
- (2) “Detection of Photo-induced Force by Frequency Modulation Detection-based Dynamic Force Microscopy” Nobuo Satoh, Kei Kobayashi, Kazumi Matsushige, Hirofumi Yamada, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (2008年11月10日) 早

稲田大学

- (3) 「有機/無機複合型太陽電池のための表面電位観察」 佐藤宣夫, 山木理生, 香取尊重, 小林圭, 山田啓文, 松重和美, 平成21年電気学会全国大会 (2009年3月19日) 北海道大学
- (4) “Investigation of local surface properties by dynamic force microscopy using a piezo-electric cantilever”, Nobuo Satoh, 2009 MicRO Alliance in IMTEK (2009年07月27日) Freiburg University
- (5) 「ツインプローブ原子間力顕微鏡の開発とプローブ間距離制御」 佐藤宣夫, 常見英加, 小林圭, 小松原隆司, 樋口誠司, 山田啓文, 松重和美, 平成21年電気関係学会関西支部連合大会 (2009年11月07日) 大阪大学
- (6) 「FM-DFM/KFMを用いた有機分子積層膜の表面電位計測」 佐藤宣夫, 香取重尊, 小林圭, 山田啓文, 松重和美, 第57回応用物理学関係連合講演会 (2010年03月19日) 東海大学

[図書] (計1件)

- (1) 「有機デバイスのための界面評価と制御技術」 佐藤宣夫 (分担執筆), シーエムシー出版 (2009年8月) p.53-73, ISBN: 9784781301594

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

- (1) 「走査型プローブ顕微鏡の出力処理方法および走査型プローブ顕微鏡」 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 山田啓文, 松重和美, 特願2008-314113, 2008年12月10日, 国内

[その他]

- (1) 平成20年電気関係学会関西支部連合大会 奨励賞 (2009年4月) 「ツインプローブ原子間力顕微鏡の開発とその基本性能」 佐藤宣夫

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
佐藤宣夫 (SATO NOBUO)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70397602
- (2) 研究分担者
無し
- (3) 連携研究者
無し