

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600095

研究課題名(和文)窒化シリコンメンブレンを用いた力検出器による液中原子間力顕微鏡の飛躍的性能向上

研究課題名(英文) Significant improvement in performance of liquid-environment atomic force microscopy by silicon nitride membrane

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：シールド機構を備えた原子間力顕微鏡(AFM)を開発し、それにより液中AFMの安定性および力分解能を改善した。電子顕微鏡観察用の窒化シリコンメンブレンに集束イオンビームにより微小な穴を設け、そこを通して探針のみを液中に浸漬することを可能とした。また、カンチレバーとメンブレンとの接触を避けるために、カンチレバーに比較的長いクォーツ探針を接着し、さらにその先端に電子線堆積(EBD)カーボン探針を作製した。これらの工夫により、探針のみを浸漬した状態での原子分解能観察を実現し、力分解能を3倍程度改善した。この技術は、気体発生環境下での安定な計測や、電位分布計測技術の定量性改善に有用であると期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed atomic force microscope (AFM) with a shielding mechanism and improved its stability and force resolution. We fabricated a small hole in a silicon nitride membrane that was originally designed for electron microscopy by focused ion beam. By inserting a probe into liquid through this hole, we enabled to immerse only the tip apex into liquid. To avoid the contact between the cantilever and the membrane, we used a thin quartz probe glued on the cantilever and fabricated an electron beam deposited tip on the probe apex. With these efforts, we enabled atomic-resolution imaging in liquid by immersing only the tip apex into liquid and improved the force resolution by ~3 times. The developed mechanism is useful for improving the stability in the measurements of gas-generating samples and the quantitative capability of the potential measurements.

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

周波数変調 AFM (FM-AFM) は、絶縁体を含む様々な材料の表面構造・物性を原子レベルの分解能で計測できる表面分析技術である。しかしながら、本技術の動作環境は長年にわたって超高真空中に限られてきたため、化学や生物学分野への応用は極めて限定的であった。その中で、近年、我々は FM-AFM の装置ノイズを大幅に低減する技術を開発し、世界で初めて液中 FM-AFM による原子分解能観察を達成した (APL 87 (2005) 034101)。これにより、脂質やタンパク質などから成る、様々な生体試料のサブナノスケール液中観察を可能とした。さらに、FM-AFM の動作原理に改良を加え、3次元力分布計測も可能とした (PRL 104 (2010) 016101)。これにより、固液界面で揺動する水分子の分布 (水和構造) を、サブナノスケール分解能で3次元計測できるようになった (図1)。

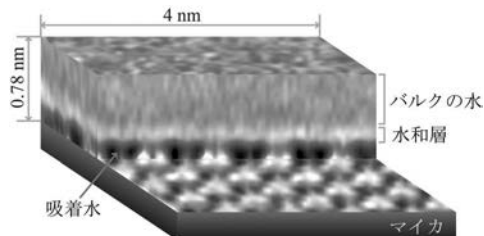


図1. マイカ/水界面の3次元 AFM 像

これらの大きな進展を受けて、現在では、液中 FM-AFM を物理・化学・生物の各分野における研究課題の解決へと応用しようとする動きや、本技術をベースとして新たな物性計測技術の開発を模索する動きなどが広まっている。その中で、これらの進展を妨げる大きな問題となっているのが力検出器である。ここで、液中応用では、カンチレバー全体を液中に浸漬するため、様々な問題が生じる。まず、カンチレバーの共振周波数や Q 値 (振動エネルギー損失の少なさ) の低下により、力感度や応答速度が低下する。さらに、液中に溶存する分子や

ガスがカンチレバーに付着すれば、安定性を大きく損なう要因となる。また、電子物性計測への応用を考えた場合には、カンチレバー-試料間の大きな静電容量が、分解能や定量性を損なう要因となる。

2. 研究の目的

本研究では、窒化シリコンメンブレンにより液中と大気環境を隔て、探針のみが液中に浸漬される新型力検出器を開発する。これにより、液中 FM-AFM の力分解能、動作速度、安定性を向上させる。

3. 研究の方法

本研究では、電子顕微鏡観察用に市販されている窒化シリコンメンブレンの中央部にレーザ加工機を用いて穴を形成する。この穴を通して、探針のみを液中に浸漬することで、カンチレバーを大気中に維持し、Q 値の低下や気泡・分子などの吸着を防ぐ。これにより、計測の安定性や感度を大幅に向上させる。

4. 研究成果

(1) 窒化シリコンメンブレンの加工

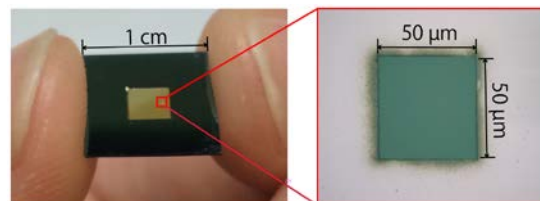


図2. 窒化シリコンメンブレンの加工

電子顕微鏡用の窒化シリコンメンブレンは、厚さ 10 nm~1,000 nm 程度であるが、今回は水圧による変形を最低限に抑制するために比較的厚い厚さ 500 nm のものを使用した。これに対して集束イオンビーム (FIB) により様々な大きさの穴を加工して、最適な穴の大きさを検討した。その結果、50 μm × 50 μm 程度の穴を設けるのが妥当であることが分かった。その後、加工の利便性を向

上させるために、高精度なレーザ加工機を導入し、それを用いて大気中で簡便に穴の加工ができるようにした(図2)。再利用性を高めるために、チタン箔を用いることも検討したが、現状では窒化シリコンメンブレンの方が良い結果が得られている。

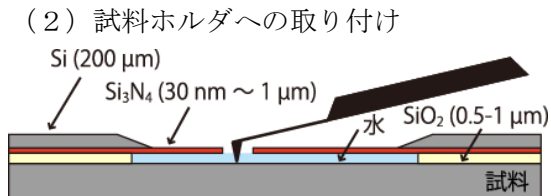


図 3. 窒化シリコンメンブレンの AFM 用試料ホルダへの取り付け

図3に示すように、窒化シリコンメンブレンの両端に Au や SiO₂ などの薄膜を形成して、それをスペーサとして、膜を試料表面对向させる。そうしてできた隙間に液体を入れて、その中でイメージングを実施する。本研究では、そのための専用の AFM 試料ホルダを作製した。

(3) 水の蒸発とその対策

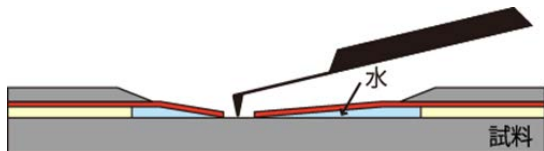


図 4. 水の蒸発とその対策

図3に示した構成では、いくつかの問題があることが分かった。まず、穴から水が思ったよりも早く蒸発するため、溶液環境が

維持できない問題があった。そこで、側方に液だまりを作製し、そこから水が順次送られるような構成にすることでこの問題を解決した。

(4) 水の侵入と侵出とその対策

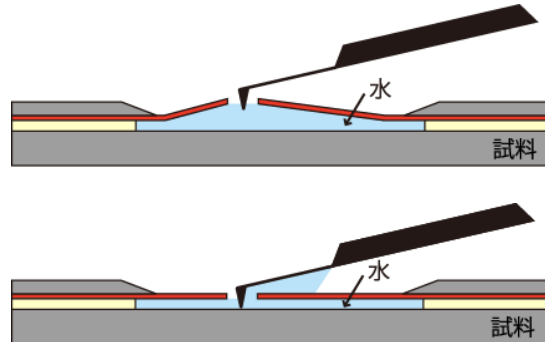


図 5. 水の侵入と侵出の問題

上記のように側方に水を十分に用意した場合、逆に水が入り込みすぎてメンブレンを押し上げてしまう現象が見られた。これにより、本来、10-15 μm ある既存の探針で十分カンチレバーとメンブレンの接触を回避できるはずが、衝突してしまうという問題が発生した。また、この間隔が狭いために、水がカンチレバーとメンブレンの間に侵入する問題も生じ、こうなると Q 値は完全に液中に浸漬した場合と変わらない値となってしまう、感度の向上が達成できない。

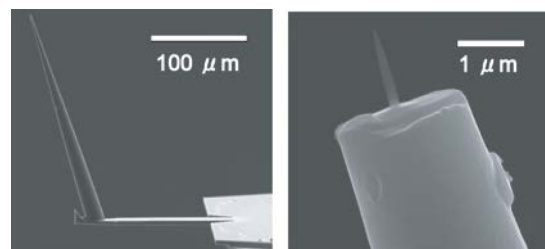


図 6. 作製した探針の SEM 像

そこで本研究では、カンチレバーに図6に示すようなガラスプローブを接着固定して、探針を延伸することにした。ただし、ガラスプローブ先端の直径は 100 nm 以上あり、そのままでは高分解能観察には使えない。そこで、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、

電子線をプローブ先端に照射することで、電子線堆積(EBD)カーボン探針を作製した。これにより先端径を 10 nm 以下にまで先鋭化することが可能であり、十分に高分解能観察に利用できる。

(5) 原子分解能観察の実現

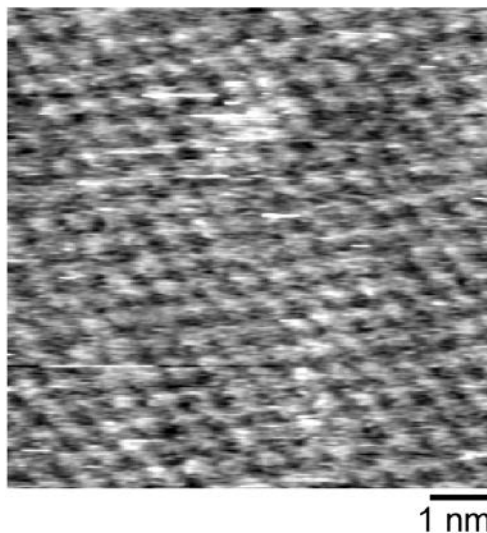


図 7. 開発した装置によって PBS 溶液中で取得したマイカの原子像

図 7 に、今回開発したシールド機構を備えた AFM を用いてリン酸緩衝生理的食塩水 (PBS 溶液) 中で測定したマイカの原子分解能像を示す。図から、マイカ表面の原子レベルの構造が明瞭に観察されていることが分かる。以上のように、この装置により、探針のみを浸漬させて、液中原子分解能観察を行うことが可能となった。

(6) Q 値と感度の向上

探針のみが浸漬した状態で、カンチレバーが大気中に保たれていても、ガラスプローブの側面と水との相互作用のため、Q 値はあまり向上しないという問題が明らかになった。このような問題は、探針の直径が細くなればなるほど低減できると期待されるため、より細い探針の作製が必要となる。そこで、従来の熱で溶かして作製する方式に換えて、CO₂ レーザを照射して作製するレ

ーザープレーを用いて石英のプローブを作製することで、より先鋭化されたプローブを作製した (図 8)。これにより、Q 値を約 30 と、従来の 3-5 倍程度改善することに成功した。また、共振周波数も約 220 kHz と、従来の 1-2 倍程度改善することができた。これらの結果、力分解能としては従来の 3 倍程度の改善が得られた。

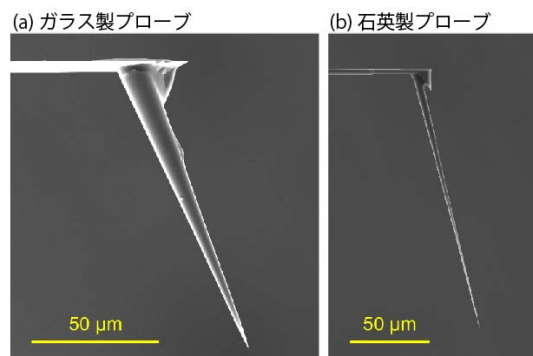


図 8. (a)改良前と(b)改良後のロングプローブの SEM 像

(7) まとめ

本研究では、窒化シリコンメンブレンを用いたシールド機構を備えた AFM の開発に取り組み、力分解能を約 3 倍程度改善することに成功した。これは、AFM 計測にとって非常に大きな改善である。例えば、従来と同じ力感度で、約 10 倍速く画像を取得することになる。また、従来、信号対雑音比がぎりぎりのところで行っていた計測では、十分な余裕を持って測定をすることが可能となり、再現性の向上につながる。

本研究期間内には十分に実証実験を行うことはできなかったが、このシールド機構には、気体発生環境下での計測時の安定性の向上や、液中電位分布計測時の長距離力の遮断による定量性の向上など、様々な効果が予想され、今後の液中 AFM 技術の発展と、それを用いた固液界面現象の理解に大いに貢献することが期待される。

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 2 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 (9 pages). 査読有
2. 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 (10 pages). 査読有

[学会発表] (計 17 件)

1. 福間剛士、「高分解能 AFM を用いた 3 次元水和・揺動構造計測技術の進展」、第 3 回「水シグナリングの分子動態から病態へ」研究会、2017 年 3 月 7-8 日、アオッサ福井 (福井)
2. 福間剛士、「液中原子間力顕微鏡の新技术開発と固液界面計測への応用」、第 41 回日本顕微鏡学会関東支部講演会、2017 年 2 月 25 日、産業総合研究所臨界副都心センター (東京)
3. 福間剛士、「液中原子間力顕微鏡による固液界面計測技術の進展」、第 6 回生体界面研究会、2017 年 2 月 10 日、金沢大学 (金沢)
4. 福間剛士、「周波数変調 AFM による固液界面での水和と分子吸着構造解析」、極限ナノ造形・構造物性研究会 2017 年第 1 回研究会、2017 年 1 月 16 日、東北大

学東京分室 (東京)

5. 福間剛士、「周波数変調原子間力顕微鏡を用いたサブナノスケール水和構造解析」、日本表面科学会関東支部第 5 回関東支部セミナー「表面・界面の水が拓くものづくりの未来」、2016 年 11 月 26 日、東京大学 (東京)
6. 福間剛士、「液中原子間力顕微鏡を用いた原子・分子スケール固液界面計測」、第 18 回関西表面技術フォーラム、2016 年 11 月 17-18 日、甲南大学 (神戸)
7. 福間剛士、「液中 AFM の新技术開発と産学連携研究への応用展開」、日本顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡分科会研究会、2016 年 11 月 13-14 日、湯沢ニューオータニ (越後湯沢)
8. 福間剛士、「原子スケール液中 AFM 技術の現状と今後の展望」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13-16 日、朱鷺メッセ (新潟)
9. 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*, 2016 年 4 月 28 日, Kanazawa, Japan
10. T. Fukuma, H. Asakawa, K. Miyata, N. Inada, K. Miyazawa, “Recent Developments in Liquid-Environment frequency modulation AFM”, *Symposium Solid-Liquid Interfaces*, 2016 年 4 月 1 日, Madrid, Spain
11. T. Fukuma, H. Asakawa, N. Inada, K. Takao, K. Miyata, K. Miyazawa, “Subnanometer-scale Measurements at Solid/Liquid Interfaces by Frequency Modulation Atomic Force

- Microscopy”, 第 120 回日本解剖学会
総会・全国学術集会／第 92 回日本生理
学会大会合同大会, 2015 年 3 月
21-23 日, 神戸国際会議場・展示場 (神
戸)
12. 福間剛士、「液中周波数変調原子間力顕
微鏡を用いた固液界面プロセスの原子
スケール解析」、顕微鏡学会 SPM 分科会
第 35 回産総研計測フロンティア研究部
門セミナー／ナノテクノロジープラッ
トフォーム微細構造解析プラットフォ
ーム地域セミナー「グリーンエレクト
ロニクス材料・デバイスの SPM 解析技
術」、2015 年 3 月 19 日、物質・材料研
究機構 (つくば)
13. 福間剛士、「周波数変調原子間力顕微鏡
を用いた原子スケール 3 次元局所水和
構造計測」、水和ナノ構造・界面ナノ科
学合同研究会「固液界面の水和ナノ構
造と生体高分子ダイナミクス」、2015
年 1 月 24-25 日、伊豆長岡温泉「天坊」
(伊豆の国)
14. 福間剛士、浅川雅、宮田一輝、稲田な
つみ、宮澤佳甫、「液中周波数変調原子
間力顕微鏡による固液界面現象のサブ
ナノスケール観察」、第 55 回真空に関
する連合講演会、2014 年 11 月 18-20
日、大阪府立大学 (大阪)
15. 福間剛士、「液中周波数変調原子間力顕
微鏡を用いた無機結晶表面の原子分解
能観察」、2014 年度第 2 回界面ナノ科学
研究会、2014 年 11 月 14 日、ATI 会議
室 (東京)
16. 福間剛士、宮田一輝、稲田なつみ、宮
澤佳甫、浅川 雅、「液中高分解能原子
間力顕微鏡技術の開発とその固液界面
研究への応用」、第 34 回表面科
学学術講演会、2014 年 11 月 6-8 日、島
根県立産業交流会館 (松江)
17. T. Fukuma, “Instrumentation and
applications of liquid-environment
FM-AFM”, XXI International Summer
School “Nicolas Cabrera”, 14-18,
July 2014, Madrid, Spain
- [図書] (計 0 件)
なし
- [産業財産権]
○出願状況 (計 1 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
- 取得状況 (計 0 件)
なし
- [その他]
ホームページ等
<http://fukuma.w3.kanazawa-u.ac.jp/>
6. 研究組織
(1) 研究代表者
福間 剛士 (FUKUMA, Takeshi)
金沢大学・理工研究域電子情報学系・教授
研究者番号: 90452094
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし
- (4) 研究協力者
なし