

研究報告書

「空間制御による原子解像度イメージング技術革新」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 清水 智子

1. 研究のねらい

最先端の評価・観測技術の発展に貢献する原子解像度イメージング技術を提案・実現することを研究のねらいとした。金属・半導体・絶縁体・有機分子など、あらゆる材料に対し高解像度で実空間像を映し出す走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 技術には、同様に高解像度の透過型電子顕微鏡 (TEM) ではアクセスできない、電子状態・電荷状態・吸着原子や分子間の相互作用も同時に測定できるメリットがある。しかしながら、原子レベルで平らな表面でしか高解像度が達成できないという弱点があり、凹凸の大きい多孔性材料、三次元的な構造をもつナノ粒子や大きな有機分子等でも原子レベルで構造・物性解析をすることは、研究開始当初は難しいことであった。特に、吸着材や触媒、電子デバイスなどの応用を意識した材料では、マイクロメートルスケールでの構造を確認したうえで、原子スケール解析が必要な箇所へプローブを位置させる必要がある。つまり、走査型電子顕微鏡 (SEM) や大気中で動作する原子間力顕微鏡 (AFM) と同様の広い走査範囲が必要となる。

本研究では、その広い走査範囲 (数 μm の高さ方向、数十 μm の横方向走査範囲) を網羅し、かつ原子解像度での構造解析が可能なマルチスケール走査型トンネル顕微鏡 (STM) と原子間力顕微鏡 (AFM) の同時測定を達成することをねらい、装置開発を行なった。分子や原子の熱拡散が抑えられる液体ヘリウム温度まで冷やせば、構造のみならず、電子状態や原子や分子間の相互作用の測定も可能となる。並行して、三次元的な表面系に有効な測定手法のプロトコルの提案、これまで高解像度 AFM 測定が実証されていない分子系での測定技術の開発にも取り組むことで、高解像度 SPM をより汎用性の高い技術へ発展させていくことを目指した。本研究でアイデアの有効性を示すことで、エネルギー・環境問題を解決するための材料開発を推進する研究者と将来協力できる下地を作ることも課題とした。

2. 研究成果

(1) 概要

元々大きな走査範囲を持つ大気 AFM の解像度を上げていく企業の取組みとは逆に、高解像度を有する顕微鏡の設計指針を踏襲したまま、走査範囲を広げるという方針を取り、設計を始めた。顕微鏡本体と、それを搭載するチャンバーは三次元 CAD を用いて設計し、部品を組み立て、最後に動作確認を行なった。顕微鏡本体には、走査範囲が広がるよう長いスキャナーと、試料の所望の位置にプローブを落とせるよう XY 粗動ステージを取り入れた。これにより、数 mm の範囲で試料を水平方向に動かせ、室温での走査範囲は約 60 μm 四方、高さ

追従範囲は約5 μmと予定通り広範囲を網羅することを確認した。金属表面における原子ステップやグラファイトのモアレパターンを観察するに足る解像度を持ち合わせていることも確認した。

上記装置開発と並行し、高解像度の AFM 測定を、より多種多様な材料系に応用することを目指し、いくつかのテーマに取り組んだ。まず、三次元分子および原子ステップの多い表面における高解像度 AFM 測定法として、同じラインを二度走査するマルチパス法を利用したイメージング手法を提案・実証した。次に、AFM・STM 同時測定により、エネルギーバンドギャップの大きな酸化物表面において原子種と欠陥種の特特定が可能となることを示した。

(2) 詳細

研究テーマ A「装置開発」

顕微鏡を搭載する超高真空チャンバーと顕微鏡本体の設計は Autodesk 社の Inventor という三次元 CAD ソフトウェアを用いて行なった(図1)。超高真空チャンバーは、試料準備をするための準備用チャンバーと顕微鏡を搭載するマイクロスコプチャンバーの二つを、ゲートバルブを介して接続する形とした。排気に使用する真空ポンプ類は、チャンバーの容積やメンテナンスの簡便性などを考慮し選定した。準備用チャンバーには、試料表面を清浄化するためのスパッタ銃、試料を加熱するための電子衝撃加熱機構(自作)、残留ガス分析やリークチェックに使用する四重極質量分析器、有機分子蒸着源(自作)を取り付け、金属や絶縁薄膜、有機分子等の試料に対応できるようにした。また、試料とセンサーを大気から導入するためのロードロックも接続されている。マイクロスコプチャンバーには、液体ヘリウムおよび液体窒素温度での測定もできるようにクライオスタットを搭載した。その他、二つのチャンバーに共通する物として、真空度を測定するためのイオンゲージ、試料や SPM センサーを移動させるトランスファーロードおよびウォブルスティックが接続されている。

顕微鏡本体の設計は、走査範囲が大きくなるようなチューブピエゾを選択した。探針を試料の所望の位置に落とせるように左右に 3.0 mm、前後に 4.5 mm 動かせる XY ステージも設け、さらにグループの他装置で使用している試料ホルダーとセンサーホルダーが流用できる

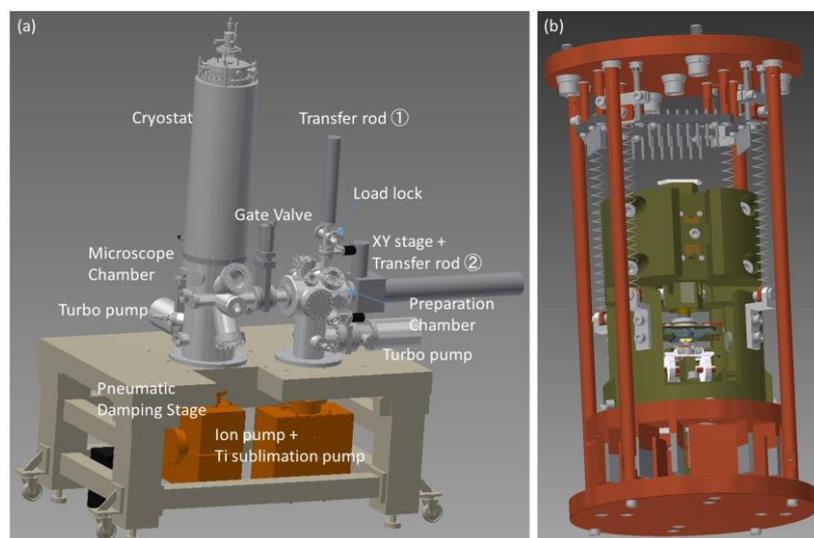


図1. (a) チャンバーと (b) 顕微鏡本体の設計図

ようにした。高解像度 SPM で通常組み込まれている、スプリングと渦電流除振機構も備えた。配線には熱伝導度や静電容量を考慮したワイヤーを使用し、冷却時の液体窒素およびヘリウムの消費量が極力抑えられるように熱アンカーを工夫した。STM/AFM の測定用コントローラは、SPECS 社の Nanonis コ

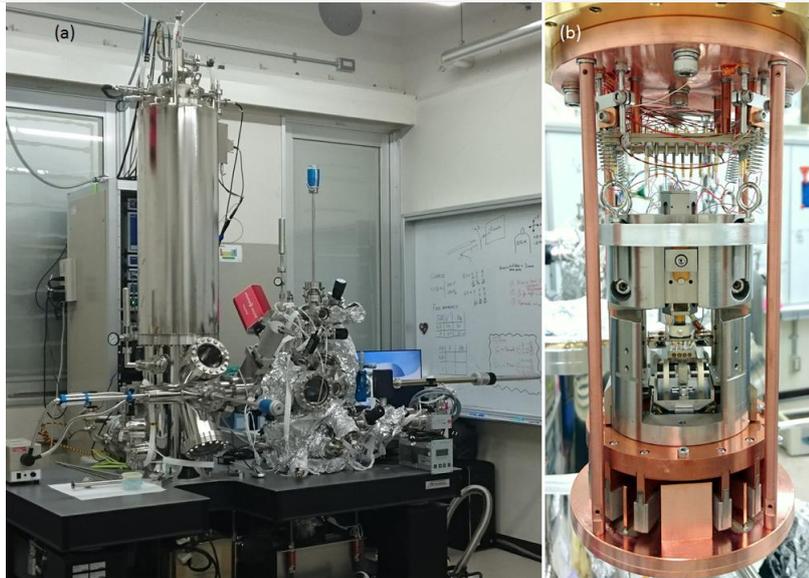


図2. (a) チャンバーと (b) 顕微鏡本体の写真

ントローラシステムを選択した。これは、自作や市販の顕微鏡の制御システムとして国内外多くの SPM に使用されているもので、信頼性が高く使い勝手も良いものである。

以上のようにして出来上がった装置の写真を図2に示す。チャンバーの到達真空度は、ベーキング(ポンプで排気しながらチャンバーを 150 °C 程度に加熱)後に、 2×10^{-8} Pa 以下を達成し、目標通りとなった。冷媒による到達温度も、液体窒素で 77.8 K、液体ヘリウムで 4.6 K と問題なく、ヘリウム消費レートは 0.054 L/h と予測値よりも良い結果を得ることができた。

顕微鏡の動作確認として、グラファイト(HOPG)、マイカ上に蒸着された金薄膜、金薄膜への分散液の滴下乾燥で得たカーボンナノチューブ、銅 Cu(100)単結晶、Cu(100)に蒸着した C₆₀分子島を試料とした STM 測定を行なった。金薄膜と HOPG では、大きなスケールから小さなスケールまでを網羅する一連の像を同日に取得することに成功した(図3)。走査範囲が μ メートル単位であれば粒界、数十から数百ナノメートルであれば原子ステップ、それ以下であれば、高さ変化が数十 pm 程度の金のヘリングボーン構造やモアレパターンの観察が可能であることを示した。金のヘリングボーン構造の周期および銅単結晶の1原子ステップ高さは既知であるため、それらからスキャナーの較正を行い、走査範囲が室温で約 60 μ m 四方、高さ追従範囲は約 5 μ m と広い範囲を持つことを証明した。

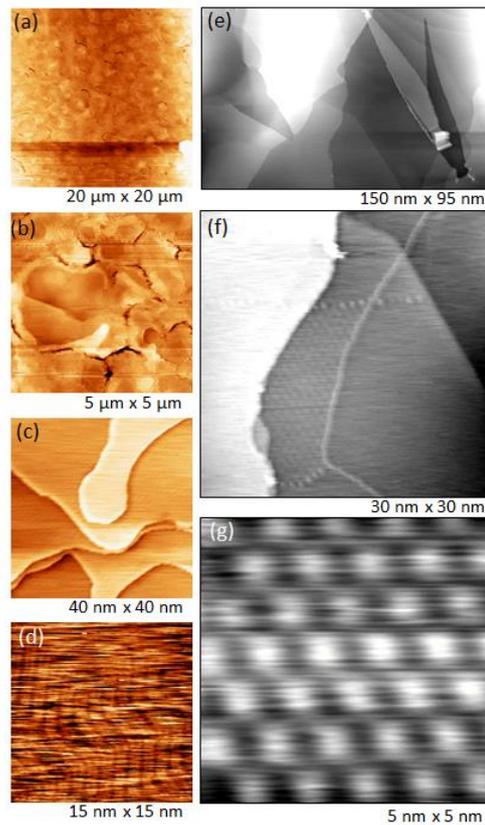


図3. マルチスケール性を示す STM 像。(a)-(d)マイカ上の金薄膜。(e)-(g) HOPG。像のサイズは右下に示した。

研究テーマ B「イメージングプロトコルの開発と検証」

グループで所有している二つの AFM 装置を用いて、以下に取り組んだ。

- ① 三次元分子および三次元表面系の高解像度 AFM 測定法
 - ② AFM・STM 同時測定による表面種特定法
- 以下に詳細を記述する。

① 三次元分子および三次元表面系の高解像度 AFM 測定法

分子骨格構造が可視化できる AFM 技術は、平らな分子が平坦な表面に吸着した場合にしか使用できないという制限があった。そこで、マルチパスを用いたイメージング法を開発した。この手法では、一つの走査ラインを 2 回なぞる。1 回目のラインスキャンで AFM フィードバックによる距離の制御をし表面凹凸に関する情報を記録する。2 回目のラインスキャンでは 1 回目で得られた表面凹凸の軌跡を元に、ある距離だけ近づけて力信号を取得する。短距離力にアクセスできる探針 - 試料間距離まで近づけても、探針が試料に衝突する危険が回避されるため、安定して高解像度の像を得ることができる。この手法をアナターゼ酸化チタン表面に吸着したフラーレン C₆₀ とペンタセン分子に応用し、手法の有効性を実証した。また高解像度が得られる原理について三次元力分光測定により明らかにした。これらの成果は Nano Letters に発表した [成果論文 1, 3]。

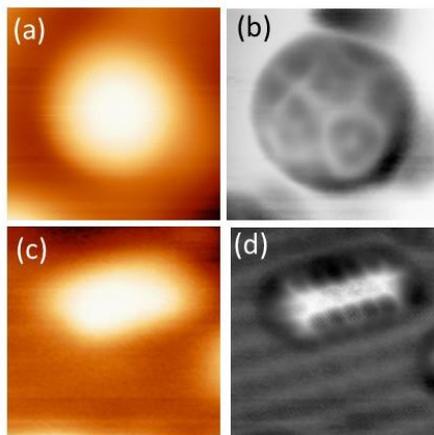


図 4. フラーレン C₆₀ (a, b)とペンタセン(c, d) の AFM 像。(a, c)は通常の AFM トポ像。(b,d)はマルチパス法で得られた高解像度像。像のサイズ: 3x3 nm²。

② AFM・STM 同時測定による表面種特定法

アナターゼ酸化チタンは、ルチル型に比べ光触媒活性が高く、ナノ粒子により多く現われる構造だが、その表面状態に関する研究は多くなかった。不純物の含有量により試料の導電性が変わるため STM では安定して測定が行えるとは限らず、また AFM のみでは欠陥の多くが同じようなコントラストを示すため種類の特特定が難しかった。そこで、AFM と STM の同時測定を用いて、安定した AFM フィードバックを実現しながら、ごくわずかに流れるトンネル電流(1pA 未満)の像を得ることに成功した。そこから第一原理計算によるシミュレーションとの比較を行い、STMとAFM像それぞれの像コントラストの原理と、表面原子種および欠陥種の特特定に成功した。この成果は Nature Communications に発表し、物質・材料研究機構からプレスリリースも行なった [成果論文 2]。

3. 今後の展開

本研究で開発したマルチスケール STM/AFM 装置を用いて、以下のような材料研究を進めたいと考えている。

- (1) マイクロメートルサイズの島構造からなる有機系多孔薄膜
- (2) 段差の多い金属ナノ粒子

(3) ナノチューブやナノワイヤー、グラフェンナリボン等が組み込まれた電子デバイス材料以上のような材料系は、これまで大気下で動作する AFM や走査型電子顕微鏡(SEM)での測定で構造解析されていたものである。これらを原子解像度の STM や AFM で観察できれば、これまで見過ごされていた構造欠陥の種類や密度、予測されていた周期構造の確認などが可能になる。そこから各種材料の開発に必要な情報を得て、材料合成・製作の研究者へフィードバックすることで、環境やエネルギー問題を解決する材料創製に貢献したいと考えている。

また、高解像度 AFM をより汎用性の高い手法にするための取組みは、今後さらに加速すると考えられ、装置開発や計測手法の開発を継続して進めたい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

マイクロメートルスケールから原子スケールまでを網羅する顕微鏡の開発という目標は達成できたと考えている。さきがけ研究期間内にさきがけ研究者との共同研究を進めるまでには至らなかった点は残念だが、今後共同研究に発展する種を得ることができた。三次元分子や原子ステップの多い表面における高解像度 AFM 測定技術については、国際会議での招待講演や研究紹介記事の執筆依頼など、国内外から高い評価を受けた。

装置の設計から組立、動作確認まで、各工程に適した研究補助者を採用し、効率よく進められた。三次元 CAD を用いた設計が出来る者、部品組立のセンスがある者、材料作成に詳しい者などそれぞれの長所を活かした結果、プロジェクトを滞りなく進めることができた。

研究費執行も問題なく進められた。当初の予定では SPM 制御コントローラの購入が難しかったが、増額措置と他物品の予算を減らすことで可能となり、結果プロジェクトを完了させることができた。

また、第3年次に国際強化支援の枠組みでフランスとドイツの研究グループ4ヶ所を訪問できたことで、高解像度の AFM 測定技術開発について評価していただけたことは非常にありがたい経験となった。国際会議とは異なり、長い時間をかけて詳細を議論できたため、相手の研究について理解が深まるのみならず、自身の研究の方向性を見直す大変良い機会ともなった。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

装置完成まで今一步のところですが、その過程で得られた知見や工夫は得難いものであり、今後、若手研究者を育成する立場になった時、その経験が極めて有益なものになるものと思います。装置作製と並行して展開したイメージングプロトコルの開発と検証では、従来の知見を超える高解像度 AFM 像の獲得に成功しており、十分な成果をあげました。

研究の進め方については、実験で遭遇する問題に対して強い信念を持つて的確に対処し、また、実験補助員の活用を含めマネジメントは優れていたと思います。

本研究課題は装置開発を含む基礎的な方法論の開発であり、科学技術の基盤技術として

の波及効果が期待されます。世界の先端装置と比較して本装置にしかできない解析手法、対象物質、物性評価を明確にし、他分野でのトップの材料、研究者との積極的な融合を期待しています。

装置開発の設計から組立てに至る全過程を研究者一人で経験し、開発上の反省点も自覚し、大きく成長したと思います。今後、装置開発自体が目的とならないよう、分野を跨がった研究者として飛躍することを期待しています。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Ce´sar Moreno, Oleksandr Stetsovych, Tomoko K. Shimizu, Oscar Custance. “Imaging three-dimensional surface objects with submolecular resolution by atomic force microscopy.” *Nano Letters* 15, 2257–2262 (2015).
2. Oleksandr Stetsovych, Milica Todorović, Tomoko K. Shimizu, Ce´sar Moreno, James William Ryan, Carmen Perez Leon, Keisuke Sagisaka, Emilio Palomares, Vladimir Matolin, Daisuke Fujita, Ruben Perez, Oscar Custance. “Atomic species identification at the (101) anatase surface by simultaneous scanning tunneling and atomic force microscopy.” *Nature Communications* 6, 7265 1–9 (2015).
3. Milica Todorović, Oleksandr Stetsovych, Ce´sar Moreno, Tomoko K. Shimizu, Oscar Custance, Ruben Perez. “Pentacene/TiO₂ anatase hybrid interface study by scanning probe microscopy and first principles calculations.” Submitted.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演(国際会議)

1. Tomoko K. Shimizu, “Molecular adsorption on anatase TiO₂(101) studied by submolecular imaging technique with Si cantilever AFM” 13th European Conference on Surface Crystallography and Dynamics (ECSCD-13), 2017年6月19–21日, Palacio de Miramar, San Sebastian, Spain.
2. Tomoko K. Shimizu, “Submolecular Imaging and Atomic Species Identification on the Anatase TiO₂ (101) Surface by Simultaneous AFM and STM.” The UK–Japan Symposium on Atomic and Molecular Manipulation: Force and Tunnel Current in Scanning Probe Microscopy, 2015年12月15–16日, University of Nottingham, Nottingham, UK.

著作物(解説記事)

3. 清水智子, クスタンセ オスカル. “材料イノベーションを加速する先進計測テクノロジーの現状と動向 物質・材料研究のための先進計測テクノロジー.” 第2部 計測テクノロジー最前線, 第1章 原子一つにせまるテクノロジー, 2節 原子分解能 AFM (分担執筆). 調

査分析室レポート NIMS-RAO-FY2016-3, 2016 年1月発行

4. 清水智子, Oscar Custance. “分子の内部構造を見る原子間力顕微鏡技術.” 表面科学 37, 320-325 (2016).

プレスリリース

5. 「アナターゼ型酸化チタン表面を構成する原子の種類の特定に成功 光触媒や太陽電池の材料開発に必要な指針の提供へ前進」2015 年 6 月 29 日.

2015.7.1 日刊産業新聞、2015.7.2 化学工業日報