



# 原子間力顕微鏡の力感度向上による高分解能化と溶媒和測定に関する研究

粉川, 良平

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2015-03-25

(Date of Publication)

2016-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6323号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006323>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

## 論文内容の要旨

氏名 粉川 良平

専攻 化学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

原子間力顕微鏡の力感度向上による高分解能化と溶媒和測定に関する研究

指導教員 大西 洋 教授

博士論文:

原子間力顕微鏡の力感度向上による高分解能化と溶媒和測定に関する研究

要旨

第1章では、研究の背景と目的を述べた。

現在、大気中・液中で使用される原子間力顕微鏡 (AFM) は多くが AM-AFM (振幅変調 AFM) であり、カンチレバーの振動変化をその振幅で検知している。一方、周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) はカンチレバーの振動変化を周波数変調 (FM) 法で検出することで、より高感度・高分解能な性能を保有している。

FM-AFM は、大気中や液中環境では、相互作用力検出感度が著しく下がる問題点があったが、近年、大気中・液中においても感度を維持できるようになった。その結果、大気中・液中でも FM-AFM 本来の探針-試料間相互作用の高感度検出、カンチレバーに働く力の正負の区別、それらの結果としての真の原子分解能といった、AM-AFM では容易ではなかった性能が実用化された。FM-AFM 手法では、固液界面に対して FM-AFM の優れた力感度を応用し、固体に接する液体の構造、すなわち水の水和構造、液体の溶媒和構造を局所的に直接測定することも可能となった。

本研究では、大気中・液中で動作する周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いて、従来よりも高感度・高分解能な顕微観察と、固液界面の水和・溶媒和測定を目指した実験を行った。そして、従来法である振幅変調原子間力顕微鏡 (AM-AFM) との比較を通して、FM-AFM の高分解能性能と水和・溶媒和測定性能について明らかにすることを目的とした。

第2章では、原子間力顕微鏡 (AFM) 装置の原理、構成、各種モードについてまとめたのち、FM-AFM について、動作原理、検出信号の利点、真空以外の環境での動作、ノイズ低減の必要性と性能向上の達成について述べた。従来型の AM-AFM との違いに留意して、FM-AFM の力感度の向上について詳しく言及した。

第3章では、身近なPE(ポリエチレン)材料を用いて、FM-AFMによる液中高分解能観察を試み、AM-AFMによる観察と比較した。市販のPEラップフィルム、PE袋などを、そのままFM-AFMで液中観察すると、AM-AFMでは観察できない0.7nm~0.8nm間隔の列構造が観察された。これはPEの結晶相の(100)面の分子列によく対応し、FM-AFMの高分解能性能が実証された。□200nmを超える広域観察では、AM-AFMによる形状像のほうが、ラメラ構造が鮮明に観察された。これはAM法による間歇的接触の際に、最表面形状だけでなく、結晶相の違いによる硬さなどの力学的情報を加味して撮像しているためと考えられる。この結果は、試料最表面を極力弱い力で感度良く高分解能で観察することはFM-AFMが勝っており、結晶相の違いによる硬さなどの物性値を加味して撮像したいときにはAM-AFMが適していることを示している。すなわち、FM-AFMとAM-AFMは使い分けるべきであると考えられる。

結晶性の高いPE表面を得るための予備実験として、有機溶媒に溶出させたPEを基板上に滴下、乾燥させて再結晶化することを試したが、菱形や六角形など単結晶形状が存在せず、この方法での結晶作成はできなかった。蒸発時の再結晶化を期待するのではなく、溶液の中で時間をかけて結晶を生成するべきであると結論付ける。

第4章では、まず、等温結晶化法によってPEの単結晶試料を作成し、液中観察のための予備実験を行った。滴下乾燥して基板に固定されたPE試料は、水につけることによりマイカ基板の場合は流れてしまい、HOPG基板の場合は残った。従って液中観察にはHOPG基板が適していることがわかった。また、FM-AFMでの高分解能観察の時には、位置決めの問題があるため、一様な構造でかつ平坦な試料作成が重要であると再認識した。

平均分子量560の単分散PE材料から生成した試料が、水中でHOPG基板に6nm間隔で整然と並び安定しているため、FM-AFMの検証に最適な試料として採用した。その試料を用いてAM-AFMとの比較を行い、試料最表面の高分解能観察には、力検出感度が最も高いFM-AFMが最適であることを明らかにした。

第5章では、単分散PE材料および、ドデカン、テトラデカンがHOPG基板に吸着することを利用し、水中、ドデカン中、テトラデカン中で、界面の水和・溶媒和測定を行った。

HOPG基板に吸着した平均分子量560のPE(C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>に相当)表面の水和測定では、従来マイカ上で得られていた約0.3nmの水和距離よりも長い0.5~0.6nm間隔の振動構造が観察された。また、振動のピークが多く、かつ明瞭であった。さらに、表面の凸凹に沿ってきれいな水和層が繰り返し構成されていることがわかった。

HOPG基板に吸着したドデカン、テトラデカンのそれぞれの液中での溶媒和測定でも、やはりピーク間距離は0.5nmと比較的長く、ピーク数も多く明瞭であった。表面形状を反映した溶媒和層の凹凸も同様に確認された。

PEの水和構造は、マイカの水和構造よりもテトラデカンの溶媒和構造に類似していることが明らかとなった。

力検出感度が向上したFM-AFMを応用することによってはじめて、水和・溶媒和構造の層数、強度、ピーク間距離、減衰の様子、層の微視的な形状などを、固体試料側の表面形状と対比させて測定できることを示した。

第6章では、FM-AFMを応用して、ガス雰囲気でのケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)測定を行った。TiO<sub>2</sub>基板の数nmの大きさのPt粒子の接触電位差が、高分解能表面電位像として観察された。FM-AFMは大気圧環境下において、形状像だけでなく表面電位像についてもnm分解能があることが明らかとなった。これは、従来のAM手法よりも格段に優れた分解能であり、これまで超高真空中でしか実現されていなかった高分解能KPFM観察が、大気圧環境下でも可能となったことを表すものである。

以上により、力感度向上がなされたFM-AFMによって大気中・液中において従来法よりも高分解能な顕微観察性能が達成され、また、固液界面の詳細な水和・溶媒和測定が可能であることを、本研究において明らかにした。

以上

氏名	粉川良平		
論文題目	原子間力顕微鏡の力感度向上による高分解能化と溶媒和測定に関する研究		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	大西 洋
	副査	教授	小堀康博
	副査	准教授	田村厚夫
	副査	大阪大学特任教授	森田清三
要 旨			
<p>社会人学生である申請者（粉川良平氏）が提出した学位論文が、本研究科の学位論文評価基準を満たすか否かを慎重かつ可能な限りオープンに審査するために、物理化学講座教員2名（大西・小堀）と有機化学講座教員1名（田村）の学内審査員に加えて、原子間力顕微鏡の開発と学術産業応用を専門とする森田清三特任教授（大阪大学産業科学ナノテクノロジーセンター）を学外審査員に委嘱して4名からなる審査委員会を組織した。平成27年2月9日15時から審査委員全員の出席のもとで、粉川氏による学位論文発表会を開催して発表45分に続き30分にわたって論文内容と関係学術分野に関する口頭試問をおこなった。試問終了後ただちに審査委員会を開催して、学位論文評価基準が定める以下の諸項目について各委員の心証を意見交換し、可否を総合判断するための無記名投票を実施した。</p> <p>(1) 専攻分野に関する高度な学術的価値を有する研究結果を含むこと</p> <p>周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）はこれまで20年にわたって主に真空中で高い力分解能と位置分解能を発揮する顕微鏡装置として主に利用されてきた。粘性抵抗の大きな媒質中でもその長所を維持するための技術が10年前に開発され、大気中液中で真空中に匹敵する高感度計測が可能になり、さまざまな化学物質や生体物質を対象とする応用研究が近年急増している。それにともなって、大気中液中で動作するFM-AFMの開発以前から広く使用されてきた振幅変調原子間力顕微鏡（AM-AFM）との性能比較や使い分けを明確かつ論理的に示すことが、多種多様なAFM顕微鏡群を化学や生化学分野の研究へ適切に応用するための学術基盤として必要な状況にある。粉川氏は、自らが責任者として開発したFM-AFM市販装置を利用して、ポリエチレンを含む<math>n</math>-アルカン化合物の表面形状（学位論文3-4章）とそれに接する界面液体の疎密分布（5章）、および酸化チタン基板に蒸着した白金ナノ粒子の局所仕事関数（6章）をnmスケールの位置分解能で画像化した。これらの研究成果はそれ自身が先端的であり、しかも同一観察対象をFM法とAM法で測定した結果を比較して、それぞれの長所短所を明確に示すことができた。このような視点からの研究は粉川氏以前にはおこなわれておらず、実験物理化学およびそれを支える計測工学の分野で高度な学術的価値をもつと判定できる。</p>			

氏名	粉川良平
<p>(2) 先行研究や関連研究をふまえて適切な課題設定をおこなっていること</p> <p>前項に述べたように、大気中液中で動作するFM-AFMが提供する高い力分解能を活用した材料研究、およびAM-AFMとの比較対照は時宜にかなった適切な研究課題である。</p> <p>(3) 課題に対して適切な研究方法を選択し研究を実施していること</p> <p>学位論文に述べられているように、原子間力顕微鏡は走査視野を光学顕微鏡ほど広くとることができないために、精密計測に足る試料部位を試料全体のなかから探し出すことを不得手とする。粉川氏の研究においてもこの点が実験上の問題を提起したが、レーザー顕微鏡をFM-AFMと併用することで困難を克服した（4章）。また、FM-AFMを母体とするケルビンプローブ顕微鏡が、従来型のAM-AFMを母体とするケルビンプローブ顕微鏡より桁違いに高い位置分解能をもつことを示した（6章）。これらの事例は粉川氏が課題に対して適切な研究方法を選択して研究を進めたことを示している。</p> <p>(4) 研究結果を適切に考察し結論を得ていること</p> <p>FM-AFMとAM-AFMの比較対照をはじめとして、3-6章において得られた実験結果は適切に考察され結論が導かれている。期待どおりの実験結果が得られなかったときに、原因の考察にもとづいて研究計画を機動的に修正した経緯も良く読み取ることができる。</p> <p>(5) 章立て・引用を含めて論理的で明瞭な記述をおこなっていること</p> <p>序論（1章）から総括（7章）にいたる章立ては適切で、計測装置の開発と応用に25年以上たずさわってきた経験に裏打ちされた文章記述は明確でわかりやすい。先行文献の引用は網羅的ではないが、学位論文として十分である。</p> <p>なお、本研究は社会人学生である粉川氏が社業のなかで実施し、その一部は科学技術振興機構による産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】（2005-2010年度）の支援を受けたものである。粉川氏は、これらの研究開発成果を学術的に意義ある論文にまとめることをめざして本研究科博士後期課程に入学し、所定の授業科目を履修してスクーリングを受け、指導教員による研究指導のもとで本学位論文を執筆した。顕微鏡装置の開発業務は本学位論文に含まれていない。本審査委員会は、本学位論文が顕微鏡装置の上市を目的とする社業および産学イノベーション加速事業と異なる学術的視点から構成執筆されていることを確認した。</p> <p>【結論】以上の認識にもとづいて本審査委員会は、粉川氏が提出した学位論文が学位論文評価基準を満し、原子間力顕微鏡を用いた物理化学研究を進展させた成果として学位授与にふさわしい内容であると全員一致で判定した。</p>	