

## 学位論文要旨

周波数変調原子間力顕微鏡を用いたサブナノスケール 3 次元水和揺動構造解析

Subnanometer-scale 3D hydration and fluctuating structures by frequency modulation atomic force microscopy

金沢大学自然科学研究科電子情報科学専攻

学籍番号：1624042005

氏名：宮澤佳甫

主任指導教員名：福間剛士

提出年月：平成 30 年 6 月

In this study, we have investigated 3D-SFM measurements by the following approach. First, we developed a small cantilever for improving force sensitivity in 3D-SFM measurements. We clarified the major problem of an EBD (Electron Beam Deposition) carbon tip, and designed an original small tip for improving mechanical stability of the tip apex. Second, we investigated imaging mechanism of 3D hydration structure using 3D-SFM. We revealed fundamental reason why 3D-SFM is able to visualize intrinsic hydration structures by collaboration research with MD simulation. Third, we investigated possibility of 3D-SFM measurements applied to practical materials in industrial fields. We performed 3D-SFM measurements of a PFPE (Perfluoropolyether) lubricant film formed on a magnetic disk for a hard disk drive (HDD). The measured 3D  $F$  image shows subnanometer-scale contrasts reflecting molecular adsorption structures. The result demonstrates the capability of 3D-SFM to visualize complicated inhomogeneous molecular adsorption structure and its effectiveness in various research fields on industrial materials.

These results obtained by this study strongly support reliability and quantitative accuracy of 3D-SFM measurements at solid-liquid interfaces. Based on this research, 3D-SFM should be applied to various research fields for experimental investigation of each materials with subnanometer-scale resolution.

## 1. 研究背景

周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を基に開発された 3 次元走査型力顕微鏡 (3D-SFM) は、固液界面で AFM 探針を 3 次元的に走査することで、探針が受ける 3 次元力 ( $F$ ) 分布をサブナノスケール分解能で取得することができる (図 1)。これまでに、比較的単純な構造を持つ表面上で取得した 3 次元  $F$  分布が、理論的に予想されている固液界面の 3 次元立体構造 (水和構造や揺動分子構造) と強い相関性があることが報告されている。これにより、現在、本手法を用いて様々な固液界面現象をサブナノスケールで直接可視化できる可能性が示唆されており、3D-SFM が幅広い固液界面研究分野に大きな進展をもたらすことが期待されている。

一方で、現時点では、本手法の詳細な計測メカニズムに関して未解明な点も多く、それが 3D-SFM の各研究分野への応用の妨げとなっている。例えば、本手法では、ナノスケールサイズの探針が固液界面の 3 次元立体構造を大きく乱しながら探針にかかる力を計測しているが、それにも関わらずサブナノ分解能で 3 次元立体構造を観察できる理由は明確には説明されていない。また、本手法がどのような表面物性や複雑な構造に対して有効なのか、その詳細な応用可能範囲は分かっていない。このような疑問点を明らかにすることは、3D-SFM を用いた固液界面計測手法を確立するために必要不可欠である。

そこで、本研究では、3D-SFM を用いた 3 次元  $F$  分布計測技術の確立を目指し、3D-SFM 計測の安定性・再現性向上のための、高周波小型カンチレバー用探針の開発、②MD シミュレーションと AFM 実験を組み合わせ、3D-SFM による固液界面 3 次元水和構造計測の観察機構の解明、③産業応用材料 (有機薄膜分子層) の 3 次元構造解析、という 3 つのテーマに沿って研究を行った。そのために、国内外の各研究グループと共同研究を行い、開発・理論・実験の各方面から多面的に研究を遂行することで、3D-SFM 全般の性能向上と計測手法の確立を行った。

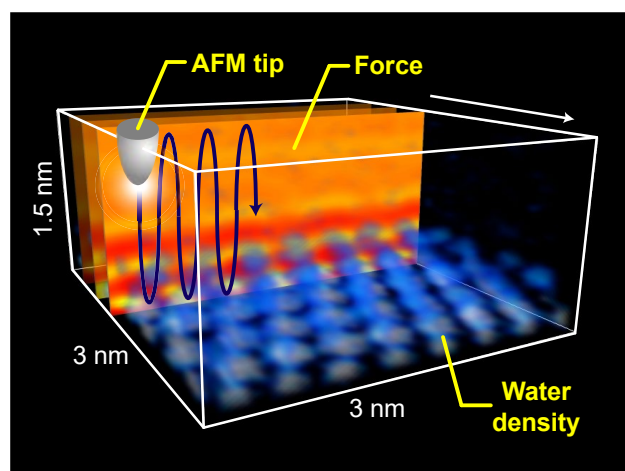


図 1 : 3D-SFM を用いた 3 次元水和構造計測の概要図

## 2. AFM 計測の高感度化および安定化

3D-SFM を用いて、明瞭なサブナノスケール局所構造を取得するためには、ノイズの少ない 3 次元  $F$  分布を取得する必要がある。そのためには、市販の汎用的な AFM カンチレバー (図 2a) では性能が不十分な場合が多く、力検出感度を従来よりも大幅に向上させる必要がある。これまでに、力検出感度向上のための一つの方法として、超小型カンチレバー (図 2b) の開発と市販化が行われてきた。市販の小型カンチレバー (USC, Nanoworld) は、汎用的なカンチレバーと比べて共振周波数 ( $f_0$ ) を 20 倍程度向上し、それによって力検出感度を従来の 4 倍程度向上させることに成功している。汎用的なカンチレバーでは、ウェットエッチングで化学的に作製された Si 探針が用いられているが、小型カンチレバーでは、Si 探針よりも機械的強度の高い EBD 探針が用いられている。EBD 探針は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて、ダイヤモンドライクに硬いアモルファス状のカーボンに小型カンチレバーの先端に堆積させることによって作製される (EBD 法)。しかしながら、図 2c に示すように、市販の USC カンチレバーを用いて液中 FM-AFM 計測を行うと、図 2c に示すように、原子スケールの表面形状像を取得することが困難であることが分かった。これは、探針の近似モデルを用いた理論計算結果から、EBD 探針先端の水平方向に対する熱揺動が原因であることが確認された。

この問題を解決するために、我々は小型カンチレバーの先端にシリカビーズを接着固定し、その上に EBD 探針を作製するプロセスを開発した。この探針に対して理論計算を行うと、従来よりも探針先端の機械的強度が向上して、探針の水平方向の熱揺動が大幅に抑えられることが分かった。実際に、開発した探針で FM-AFM 計測を行うと、再現性良く原子分解能観察を行うことができた (図 2d)。この研究成果より、3D-SFM 計測時に小型カンチレバーを用いて力検出感度を向上させることで、ノイズの少ない 3 次元  $F$  分布を安定的に計測することが可能となった。

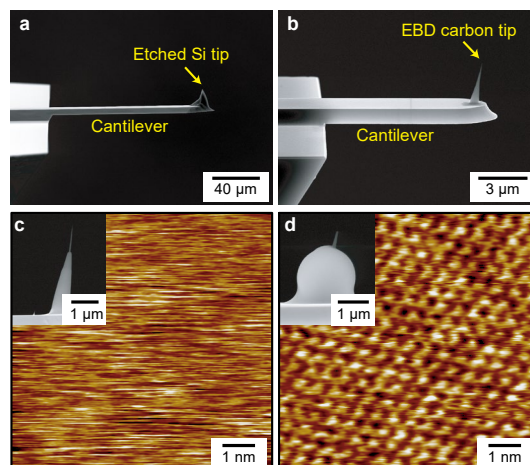


図 2 : (a) NCH-AuD カンチレバー (Nanoworld 社製) と、(b) USC カンチレバー (Nanoworld 社製) の FE-SEM 像と、(c) 市販品に付属するカーボン探針および (d) 自作探針を備えた USC カンチレバーで取得した PBS 溶液中のマイカの FM-AFM 像。

### 3. 3次元水和構造観察機構の解明

これまで、3D-SFM を用いた水和構造解析では、3D-SFM で取得した 3 次元  $F$  分布と、理論的手法で計算した 3 次元水分子密度 ( $\rho$ ) 分布を比較し、その類似点を議論することで実際の水和構造を予測してきた。これは、探針が 3 次元走査をする時に、探針が水分子から受ける力の変化が  $\rho$  分布に一致する仮定の下で成り立つ解析手法である。しかしながら、本来、 $\rho$  分布と  $F$  分布は異なる物理量であり、それらを定量的に比較することは不可能である。

そこで、本研究では、分子動力学法 (MD) を用いたシミュレーションで実際の液中環境を再現し (図 3a)、シミュレーション上で探針を試料表面にアプローチした時の 3 次元  $F$  分布を計算した。そして、探針先端原子や探針周囲の水分子の挙動を詳細に観察し (図 3b)、3D-SFM で取得した 3 次元  $F$  分布と相対的に比較しながら、3 次元  $F$  分布の局所コントラストの形成メカニズムを解明する。この理論計算と 3D-SFM 実験は、 $\text{CaCO}_3$ /水界面で行った。この研究では、複雑な液中環境を MD で計算する必要があり、シミュレーショングループとの共同研究が必要不可欠であった。そこで我々は、世界最先端の理論計算グループの一つである Aalto University の A. Foster 先生と共同研究を行った。

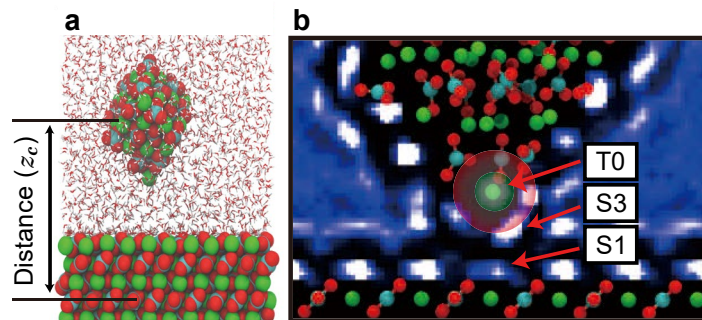


図 3 : (a)  $\text{CaCO}_3$ /水界面における AFM シミュレーションのスナップショット図。(b)  $\text{CaCO}_3$  表面の Ca 原子上に探針をアプローチした時の水分子密度分布像のスナップショット。

また、近年、探針を液中の溶媒分子 1 個で近似した時の  $\rho$  分布と  $F$  分布の関係式 (STA) が理論研究グループから提案されている。

$$F(z) = \frac{k_B T}{\rho(z)} \frac{d\rho(z)}{dz} \quad (1)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $z$  は理想探針と試料間の距離である。本研究では、MD シミュレーションで求めた 3 次元  $\rho$  分布から式 (1) を用いて 3 次元  $F$  分布を計算し、この結果を 3D-SFM 実験結果と相対的に比較することで、水和構造

観察機構に関する理解を深める。また、STA 近似モデルを用いた新規水和構造解析手法の確立を目指す。この検証実験は、 $\text{CaF}_2$ /水界面で行った。また、理論計算は、UCL の A. L. Shluger 先生および京都大学の天野健一先生と共同研究を行った。3D-SFM 実験では、原子スケールの明瞭なコントラストが得られにくい超純水中における 3D-SFM 計測を行う必要があった。この問題に対応するために、USC カンチレバーを使用して力検出感度を向上させることで、純水中においても明瞭な 3 次元  $F$  分布を取得することに成功した。

以上のように、理論・実験双方で世界最先端の手法を用いることで、同じ固液界面系で取得した 3 次元  $F$  分布を定量的に解析することに成功した。

$\text{CaCO}_3$ /水界面において、MD 計算で取得した 3 次元  $\rho$  分布を解析したところ、 $\text{CaCO}_3$  表面近傍から交互に局所的な水和ピーク (S1~S4) が形成されることが分かった (図 4b)。また、理論と実験双方で取得した 3 次元  $F$  分布にも、S1~S4 の水和ピークを反映した局所コントラストが確認された (図 4cd)。次に、3 次元  $F$  分布のコントラスト形成メカニズムを明らかにするために、探針を試料表面の Ca サイト上にアプローチした時の液中の水分子の挙動の解析 (図 3d) と、探針先端原子 (T0) の変位量と  $F$  曲線の詳細に解析 (図 5) した。その結果、探針先端原子直下で生じる水和構造変化や、探針と試料間への水分子の閉じ込めによって探針先端原子に直接作用する力が、原子スケールの  $F$  コントラストの形成に支配的に寄与することが分かった。この結果は、ナノスケールの探針でも、水和構造をサブナノスケール分解能で計測できる根拠を初めて明確に与える極めて重要な結果であり、本手法の理論的基盤の確立に大きく貢献する。

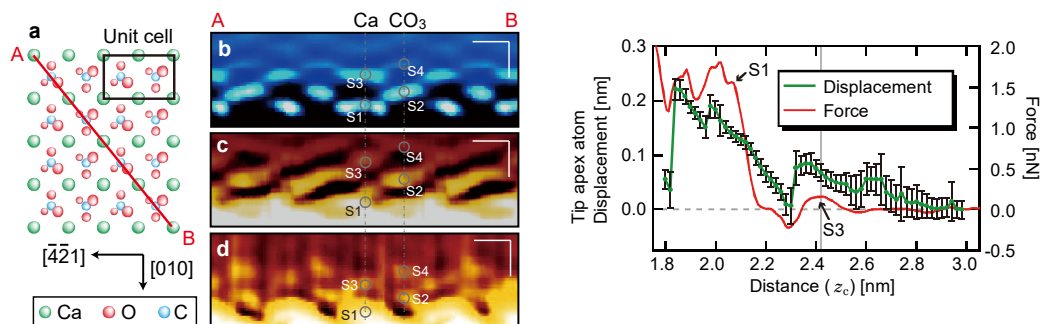


図 4 : (a)  $\text{CaCO}_3$  (10-14) 面の結晶構造。MD シミュレーションで計算した、(a) 水分子密度分布像、(b) 力分布像、および実験で取得した(c)力分布像から(a)の線分 AB 上で取得した XZ 断面図。(d) シミュレーション上で探針を試料表面の Ca サイト上にアプローチした時のフォースカーブと探針先端原子の変形量。



一方で、 $\text{CaF}_2$ /水界面において、MD 計算で取得した 3 次元  $\rho$  分布を解析したところ、図 6b に示す通り、試料表面から順に、Ca、 $F_h$ 、 $F_l$  という順に特徴的な水和ピーク (S1~S3) が形成されることが分かった。一方で、MD で計算した  $\rho$  分布と、3D-SFM で計測した  $F$  分布 (図 6d) を比較すると、点線で示した部分は  $\rho$  分布と  $F$  分布の特徴が一致するが、矢印で示した部分は  $F$  分布だけが明るいコントラスト (S3') を示すことが確認された。この特徴は、STA モデルで  $\rho$  分布を変換した  $F$  分布上にも再現していた (図 6c)。この結果は、 $\rho$  分布と  $F$  分布の関係性が近似的に STA モデルで記述できることを示している。これにより、MD で  $F$  分布を計算する膨大な計算コストを費やさなくても、STA モデル計算した  $F$  分布と、実験で取得した  $F$  分布を同じ物理量で比較することで、従来よりも簡易かつ定量的に  $F$  分布から  $\rho$  分布を予測することが可能となる。本研究を基に、AFM を用いた 3 次元水和構造解析手法が進展し、幅広い固液界面分野の研究を強く推進することが期待される。

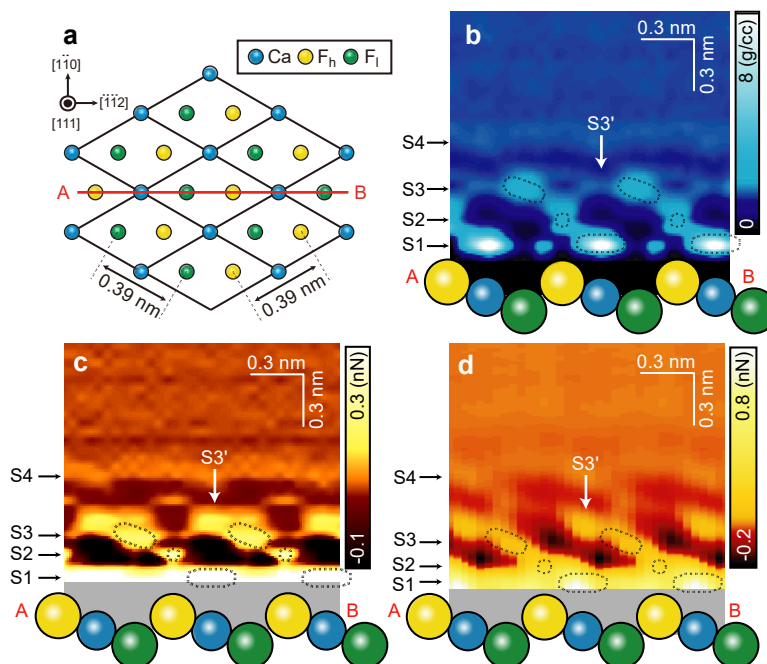


図 6 : (a)  $\text{CaF}_2(111)$ 面の結晶構造。MD シミュレーションで計算した、(a) 水分子密度分布像、(b) 力分布像、および実験で取得した(c)力分布像から(a)の線分 AB 上で取得した XZ 断面図。

#### 4. 3次元分子吸着構造解析

電子産業分野において、電子機器の安定動作と長寿命化を目的として、素材表面を保護するために有機薄膜分子層が広く用いられている。例えば、ハードディスクドライブ (HDD) の磁気ディスク表面には、数 nm 程度のカーボン層とフッ素系潤滑剤 (PFPE) がコーティングされている (図 7a)。PFPE 潤滑剤には、磁気ヘッドと磁気ディスクの衝突を緩和する効果や、大気中に含まれる汚染物の磁気ディスク表面への付着を防止する効果がある。今後、HDD の安定性と記憶密度をさらに向上させるためには、潤滑剤の被覆率を維持しつつ、潤滑層をさらに薄膜化する必要がある。これを実現するためには、新規潤滑剤分子の設計を進めるとともに、分子吸着構造を分子分解能で計測する手法の確立が必要不可欠である。

本研究では、このように産業分野で実用化されている分子吸着構造を分子分解能で計測するために、3D-SFM を用いた 3次元分子吸着構造解析手法の可能性を検証した。本実験は、HDD 用潤滑剤メーカーと共同研究を行い、3D-SFM で取得した 3次元  $F$  分布と本来の 3次元分子吸着構造の関係性を議論した。

HDD に使用されている磁気ディスクの上に、PFPE 潤滑剤を約 1.0 nm 塗布した。通常、HDD 内部は大気中で動作しており、AFM 観察も大気中で行うことが望まれる。しかしながら、大気中 AFM を用いた先行研究では、粘性が高い潤滑剤表面に探針が吸着し、安定な AFM 計測が非常に困難であることが報告されている。そこで、本研究では、潤滑剤表面への探針の吸着を阻止するために液中環境下で 3D-SFM 計測を行った (図 7b)。また、分子スケールの明瞭な  $F$  コントラストを取得するために、USC をカンチレバー用いて力検出感度を向上させた。

図 7c に、PFPE 潤滑層表面上において、3D-SFM で取得した 3次元  $F$  分布を示す。 $F$  分布上には、分子スケールの繊維状コントラストが一様に分布している様子が確認できる。また、繊維状コントラストの中には、図 7c の分子モデルのように、円弧状に吸着している分子の頭部や、水平に吸着している分子の構造を強く反映していると思われる局所  $F$  分布も観察された。このような複雑な実用材料の 3次元分子分解能計測例はこれまでに報告されておらず、本技術の新たな応用の可能性を示す重要な結果となった。今後、取得したイメージと真の分子吸着構造との関係は慎重に議論を進める必要があるが、従来から存在するシミュレーションや分光学的手法などと相補的に用いることで、様々な学術・産業分野で活用されている分子吸着構造の 3次元構造解析に大きな進展をもたらすことが期待される。



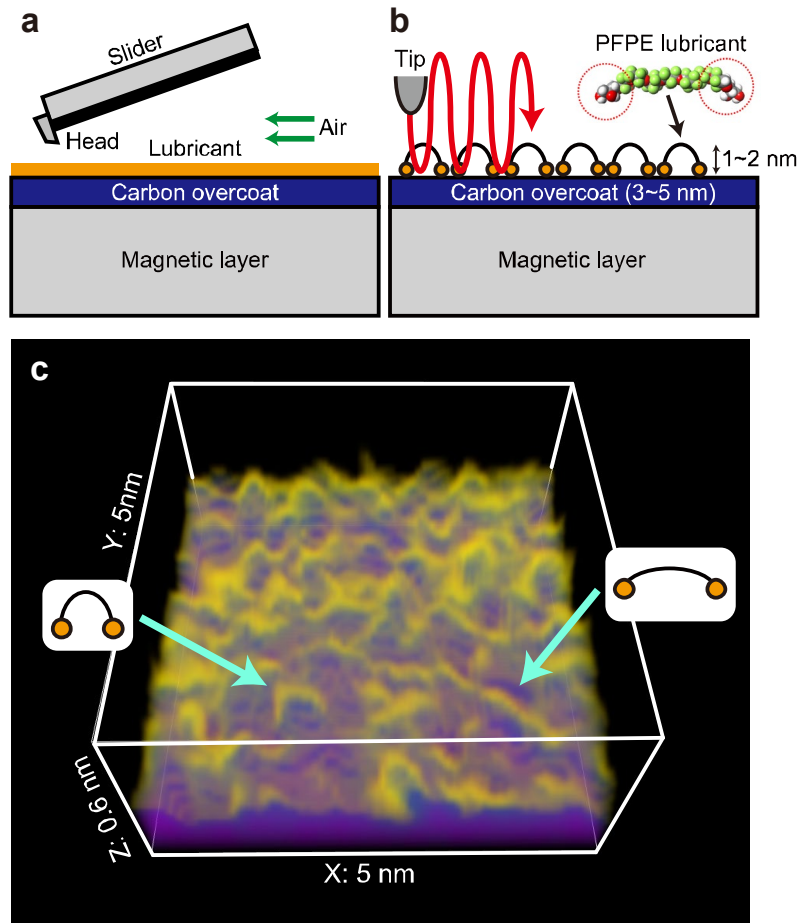


図 7 : (a)HDD の概要図と、(b)HD 用潤滑剤の 3D-SFM 計測の概要図。(c) 3D-SFM で取得した HD 用潤滑剤の 3 次元力分布像。

## 5. 結論

本研究では、サブナノスケール分解能を有する液中 FM-AFM 技術を基に開発された 3D-SFM の性能向上を応用分野の拡大を目的として、①高周波小型カンチレバー用探針の開発、②3D-SFM を用いた 3 次元水和構造計測の観察機構の解明、③産業応用材料の 3 次元構造解析を行った。①高周波小型カンチレバー用探針の開発では、従来の探針の水平方向に対する熱揺動の問題を解明して、その問題を解決する機械的強度の高い探針を設計した。また、設計した探針を再現性良く作製するプロセスを開発した。この研究成果により、小型カンチレバーを用いた AFM 計測の安定性と再現性を向上させることに成功した。②3D-SFM を用いた 3 次元水和構造計測の観察機構の解明では、原子レベルの MD シミュレーションと組み合わせることで、水和構造計測メカニズムに関する重要な疑問点を明らかにした。また、近年提案された溶媒探針近似モデルの妥当性を検証し、新規水和構造解析手法を確立した。この研究成果により、従来よりも、定量的に 3 次元力分布から本来の 3 次元水和構造分布を予測することが可能となった。③産

業応用材料の3次元構造解析では、産業的に実用されている HDD 用潤滑剤の3次元分子吸着構造を計測した。その結果、従来から予想されている吸着構造と強い相関性を持つ3次元力分布が観察され、本手法の新たな応用の可能性を示す重要な結果が得られた。

本研究で得られた成果は、3D-SFM 計測を用いたサブナノスケール立体構造解析の定量性と応用可能性を大きく向上させる極めて重要な研究成果であると考えられる。本研究を基に、今後、幅広い研究分野に3D-SFM が応用され、各分野の固液界面研究を飛躍的に推進することが期待される。

## 学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

周波数変調原子間力顕微鏡を用いたサブナノスケール3次元水和揺動構造解析

2. 論文提出者 (1) 所 属 電子情報科学 専攻

(2) 氏 名 宮澤 佳甫

3. 審査結果の要旨（600～650字）

平成30年8月8日に第1回学位審査委員会、口頭発表、および第2回学位論文審査会を開催し、慎重審議の結果、以下のとおり判定した。なお、口頭発表における質疑応答を最終試験に代えるものとした。

分子材料と水の界面では、水分子や表面の分子鎖が熱揺動しながらも3次元的な密度分布を示す。このような3次元水和揺動構造は、潤滑、吸着、凝集、結晶成長など、様々な固液界面現象の発現や制御に深く関係している。しかし、従来の計測技術ではこれを直接観察することはできなかつたため、それらの構造と機能の関係には未解明の点が数多く残されている。本論文では、3次元走査型力顕微鏡（3D-SFM）と呼ばれる独自技術を用いて様々な固液界面構造を計測し、その結果と分子動力学（MD）シミュレーションの結果を詳細に比較することで、それらの界面構造や界面現象の分子レベルの理解を達成するとともに、3D-SFMによる固液界面計測技術の計測原理に関わる重要な知見を得た。例えば、カルサイトやフルオライト表面の計測結果から、ナノスケールの探針でサブナノスケールの水和構造が計測される機構を初めて明らかにした。一方で、民間企業と共同でハードディスク表面の潤滑剤の計測に取り組み、初めて分子スケール3次元吸着構造観察に成功し、潤滑剤分子設計の改善につながる重要な指針を得た。

以上の研究成果は、3D-SFMのソフト界面科学および産業分野への応用を切り拓く重要な知見を与えるものであり、本論文は博士（工学）に値すると判定した。

4. 審査結果 (1) 判 定（いずれかに○印） 合 格 ・ 不合格  
(2) 授与学位 博 士（工学）