

周波数検出型 AFM に基づく大気・液中ナノ空間相関計測

・制御法の開発

Proximal multi-probe measurement and control method for nanometer-scale structures based on frequency modulation AFM

山田 啓文 (YAMADA HIROFUMI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授



研究の概要

高分解能観察が可能な周波数変調方式の原子間力顕微鏡 (FM-AFM) 技術に基づき、真空、大気、液中などさまざまな環境において動作する高分解能マルチ AFM プローブシステムを開発し、生体分子を含む有機材料系の電気・力学特性の空間的相関を計測するナノ空間相関マッピング法などの技術を確認する研究である。

研 究 分 野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キ ー ワ ー ド：走査型プローブ顕微鏡、マルチ AFM プローブ技術、ナノ空間相関、
ナノ刺激応答、液中高分解能、生体分子

1. 研究開始当初の背景

周波数変調検出型 AFM は高分解能の構造・物性計測法として広く用いられているが、現状の AFM はシングルプローブ計測法であるため、刺激-応答のような信号の空間相関が必要となる計測は不可能である。また、AFM を表面加工・分子操作のツールとして利用する場合、計測プローブとしても同時使用するため最適なプローブとはならず、こうした応用を大きく阻害してきた。

2. 研究の目的

周波数変調検出AFM技術に基づいて、真空、大気、液中環境で動作する、近接位置決め可能な複数のAFMプローブ技術を開発し、生体分子を含む有機材料系の電気・力学特性の空間的相関を計測するナノ空間相関マッピング法を確認する。また、加工・操作プローブと観察・計測プローブを分離することで、少数分子系の操作・配向制御に向けての基盤技術を確認する。

3. 研究の方法

6つの研究テーマ、(1) FM-AFM による分子スケール物性分析技術、(2) 1次元ナノ構造体のナノ空間相関計測、(3) 液中動作高分解能マルチ AFM プローブ技術、(4) 膜タンパク質分子の機能計測のための生体分子固定化、(5) 膜タンパク質分子の刺激応答マッピング、(6) ツインプローブによる分子制御・操作、を研究代表・分担者で分担・緊密に連携しつつ研究を進める。

4. これまでの成果

(1) 環境動作マルチプローブ AFM の開発：真空中・ガス中・液中などのあらゆる環境で動作する多環境マルチプローブ AFM を開発し、大気中でのペンタセンなどの分子薄膜観察、超純水中での Au(111) 単結晶表面の AFM 観察を行い、良好に動作することが確認された。液中で動作する高分解能マルチプローブ AFM を動作させることへの各研究分野からの期待は大きく、タンパク質や細胞等の生体分子の外的刺激による構造変化の追跡による機能解析や、次世代の分子電気機械デバイスの開発などに大きく貢献することが期待できる。一方、液中動作のマルチプローブ AFM では、近接するカンチレバーの運動相互干渉を減らすため、FM-AFM 小振幅動作が必須となるため、液中 FM-AFM の最適化を行った。その結果、プラスミド DNA の B 型の二重らせん構造、さらには個々のリン酸基に対応する凹凸を明瞭に観察することができた。STM、AFM による液中二重らせん構造観察はもちろん、個々のリン酸基を可視化したのも世界で初めてである。今後、既知の塩基配列を有する DNA や、特定の塩基配列へ結合するタンパク質の結合状態の分子分解能観察により、遺伝子発現メカニズ

ムの解明や DNA コンピュータの開発など、広範な研究分野に大きな進展をもたらすことが予想される。

(2) ナノスケール物性測定：マルチプローブ AFM システムを用いて、高分子結晶や有機薄膜を対象に電子物性評価を行った。ポリジアセチレン結晶の電気伝導異方性を 2 本のプローブにより評価し、プローブから注入された電荷のジアセチレン主鎖方向への異方的な伝導を可視化することに成功した。また、シリコン酸化膜上に堆積したペンタセン薄膜に対して、2 本のプローブを各々ドレイン、ソース電極（ゲート電極は基板）として用いることで、局所的な電界効果特性の測定を行い、p 型半導体特性を示す結果を得た。このように、マルチプローブ AFM を用いることで、試料上に電極を作製することなく材料の導電率やその異方性の測定を行うことができ、今後、カーボンナノチューブやシリコンナノワイヤーなど、次世代電子材料の物性測定ツールとしての利用が期待できる。

(3) 表面微細加工・分子操作・生体分子操作へ向けたプローブ作製：窒化シリコン製カンチレバーに集束イオンビーム加工により微小開口を形成し、単一のフェリチンタンパク質や金ナノ粒子の堆積に成功した。また、シリコン探針を自己組織化膜により修飾することで表面をメチル基で終端して疎水化処理、またはオゾン処理によって表面を親水化処理する技術確立し、マイカやグラファイト等の標準試料を対象に基板-探針間相互作用力を測定することで探針の親疎水性との相関を調べた。ここで培ったプローブ作製技術は、本研究期間後半でのナノ空間相関の測定に利用できるだけでなく、シングルプローブ AFM による生体試料の高分解能観察・機能解析のためにも有効である。

(4) 生体高分子系におけるナノ空間マッピング：AFM による生体分子機能計測の実現に向け、基板上に、センサータンパク質を埋め込んだ脂質二重膜を堆積・固定化するための手法を開発した。この脂質二重膜は脂溶性のアンカー分子が部分的に貫通する事で安定に保持され、かつ、埋め込まれたタンパク質の機能を阻害する事なく脂質 2 分子膜の流動性を持っていると考えられる。洗浄後も脂質が脱着せず、蛍光消光後に 50% 程度の回復率を持つことから、膜流動性の保持を確認した。

5. 今後の計画

これまでの開発、成果の下、今後の実施予定の研究テーマ、1 次元ナノ構造体のナノ空間相関計測、膜タンパク質分子の刺激応答マッピング、ツインプローブによる分子制御・操作、を推進し、多環境マルチ AFM プローブ技術によるナノ空間相関マッピング法、多環境下でのナノスケール表面計測加工・分子操作技術、および生体分子の刺激-応答計測を確立する。

6. これまでの発表論文等

・ M. Hirose, E. Tsunemi, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: "Investigations of Local Electrical Properties of Pentacene Thin Films by Dual-Probe Atomic Force Microscopy", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 49, No. 8B (in press).

・ E. Tsunemi, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: "Visualization of anisotropic conductance in polydiacetylene crystal by dual-probe frequency-modulation atomic force microscopy/Kelvin-probe force microscopy", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 28, No. 3 (in press).

・ T. Ichii, T. Fukuma, T. Yoda, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: "Submolecular-scale Investigations on metal-phthalocyanine monolayers by frequency modulation atomic force microscopy", J. Appl. Phys., Vol. 107, pp. 024315 (2010).

・ H. Yamada, K. Kobayashi, T. Fukuma, Y. Hirata, T. Kajita and K. Matsushige: "Molecular Resolution Imaging of Protein Molecules in Liquid Using Frequency Modulation Atomic Force Microscopy", Appl. Phys. Express, 2, 095007 (2009).

・ T. Nishio, Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada: "Piezoresistive properties of carbon nanotubes under radial force investigated by atomic force microscopy", Appl. Phys. Lett., 92, pp. 063117 (2008).

(受賞)

Best Student Poster Award (Nanoscale Phenomena in Functional Materials by Scanning Probe Microscopy): E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: "Development of Multi-Probe AFM with Optical Beam Deflection Method" (2007 MRS Fall Meeting, November 26-30, 2007, Boston, USA)

ホームページ等

<http://piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp/jp/research/multi-spm>