

## 原子間力顕微鏡

—— ナノの世界を解き明かす “眼” ——

宮戸 祐治  
Yuji MIYATO

先端理工学部電子情報通信課程 准教授

Associate Professor, Electronics, Information and Communication Engineering Course



### 1. はじめに

私は、2021年4月、龍谷大学先端理工学部電子情報通信課程の准教授に着任しました宮戸祐治と申します。私の専門は、計測工学という分野です。計測工学とは、さまざまな物理量を測定したり、それを可能とするためのセンサーや装置、手法の開発を行う分野です。私は京都大学工学研究科で博士の学位を取得した後、京都大学で博士研究員として4年、大阪大学基礎工学研究科で助教として8年、そのあと民間の受託分析会社で2年、勤めまして、現職に至っています。その間、さまざまな研究・開発を行ってきましたが、一貫して取り組んでいるテーマが、原子間力顕微鏡によるナノスケール物性評価です。本稿では、原子間力顕微鏡とはどんな顕微鏡で、何ができるかについて説明した後、さらに最近取り組んでいる雪氷結晶の観察結果についても解説したいと思います。

### 2. 原子間力顕微鏡とは？

テレビコマーシャルなどで「ナノテク」という言葉を聞いたことがある人も多います。「ナノ」とは、単位につける接頭語で $10^{-9}$ 、つまり10億分の1を表します。ナノテクは「nm (ナノメートル)」ス

ケールで物質の構造、究極的には物質内の原子配列を自由に制御し、これまでにない機能の素材やデバイスを開発する技術を言います。コロナウイルスなどのウイルスのサイズがだいたい100 nmですが、現在、最先端のスマホを動かす心臓部の半導体部品では10 nm程度の大きさのトランジスタが数10億個、1つのチップの中に詰め込まれています。驚くべきことに既にわれわれ人類は、ウイルスよりも小さな構造物を精密に、しかも驚異的な数量を一度に大量生産する技術を手にかけています。ナノテクを応用した製品が、我々の生活を豊に便利にしているということは言を俟たないでしょう。こうした製品の開発においてナノスケールで構造を操り、制御したものを作る技術と同様に、重要なことはナノの世界を見ることです。小さな世界を我々の肉眼に見えるサイズまで拡大してくれる「道具」が必要で、この道具を広義に顕微鏡と言います。

#### 2.1 顕微鏡の種類と分解能

みなさんが顕微鏡と聞いて、まず思い浮かべるものは中学校や高校の理科教室に置いてある「光学」顕微鏡だと思います。この顕微鏡は光の波の性質を利用して、光を試料の小さな領域に当て、透過・回折・散乱して出てきた光をレンズで広げるこ

とで、物体の微小な領域にある構造によって変化する光の影を、像として拡大して見せてくれるものです。光学顕微鏡で見ていた像は、極端な言い方をすれば、光を当てて、物体の組織や構造内にある焦点面を通過してきた光の影絵を見ているようなものです。光の波の性質から、おおよそ光の波長よりも小さいものは、識別できなくなるため、可視光線を使うと特別な工夫をしない限り、くっきり見えるモノのサイズは、 $1\ \mu\text{m}$  ( $1\ \text{マイクロメートル} = 1000\ \text{nm}$ ) 程度となってしまいます。ものが見える限界を定義する指標を分解能と言います。ウィルスのサイズが  $100\ \text{nm}$  レベルですから、分解能が  $1\ \mu\text{m}$  程度の光学顕微鏡では、その実在を見分けることはできません。見えない以上、どういったものが存在するか、またどんな構造をしているかもわかりませんので、ウィルス学やナノテクの発展は、ウィルスのサイズよりも小さな世界を見ることが出来る分解能の顕微鏡の開発なくして、なかったと言えます。当然ながら、これまでにナノの世界を見ることが出来る様々なタイプの顕微鏡が開発されています。代表的なものが電子顕微鏡で、光学顕微鏡が光の波の性質を利用しているのと同じく、この顕微鏡も電子の波の性質を利用して小さな世界を拡大して見せてくれます。光学顕微鏡と同じく焦点が合った平面にある組織や構造を拡大してみせてくれますが、最先端の電子顕微鏡は水平分解能は  $0.05\ \text{nm}$  程度と原子レベルの分解能が達成されています<sup>[1]</sup>。原子の配列を見ることが出来ますので、電子顕微鏡は材料研究の進展に多大な貢献をしてきました。また、ウィルスや生体たんぱく等の有機物からなる試料を瞬間冷凍して電子顕微鏡で観察する手法<sup>[2]</sup>が開発されてからは、それらの構造解析が進展しました<sup>[3]</sup>。しかし、電子顕微鏡は「電子」を金属内から取り出してビーム状にして見ることを原理としますが、電子ビームが大気分子にぶつかると直進できませんので、非常に優れた真空環境が必要です。また、複雑な電磁レンズで電子ビームを細く絞るため、装置も人間の背丈の倍以上の大型の装置も少なくありません。試

料に関しても、電子を試料内に透過させるモードの場合は、電子が透過できる試料の厚みに限度があるため、見たい材料を非常に薄くスライスし、横幅も数 mm 以内にカットするなど手間のかかる前処理が非常に重要です。

## 2.2 走査プローブ顕微鏡・原子間力顕微鏡のコンセプト

一方、比較的新しいタイプの顕微鏡が走査プローブ顕微鏡 (SPM) で、それに分類される顕微鏡手法の中でも原子間力顕微鏡 (AFM) は、近年、独自の進化を遂げてきました。これらの顕微鏡は、プローブと呼ばれる非常に尖った「針」を、試料に近づけて表面をなぞることで、試料の凹凸や組織構造、さらには表面の状態を「観る」ことを原理とします。「なぞる」という言葉は「走査する」とも言い換えられ、プローブ (Probe) を走査 (Scan) して物体の表面を拡大してみる顕微鏡 (Microscopy) なので、走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) と呼ばれます。ちょうど、われわれも指先で、モノの表面をなぞれば、その物体の凹凸や、ざらざらした質感、熱い冷たいといった温度などを目をつぶっていても指先から感じて観ることが出来ることに喩えられます。SPM のコンセプトを図 1 に示します。プローブ先端の原子と試料の原子との間に働く相互作用を検出し、試料表面において原子レベルの凹凸や各種物性を測定することができます。光学顕微鏡と電子顕微鏡は、使っているものが光か電子かという違いはあっても、どちらも波の性質を利用している点で類似点は多いですが、SPM あるいは原子間力顕微鏡は、固体のプローブを介して直接的に凹凸を観ようとする点で前者のものとは一線を画す革新的な顕微鏡手法と言えます。また、凹凸を観るだけでなく、試料表面、局所における機械・電気・磁気・化学・熱・光に関わる様々な物理量を計測したり、表面の構造や原子配列を並び替えたり、加工をすることまでできます。

原子間力顕微鏡も SPM の一種ですが、特徴はプ

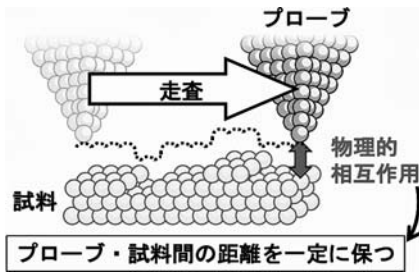


図1 SPMで表面の凹凸を取得するコンセプト

ローブとしてカンチレバーと呼ばれる板バネを使って「プローブ先端の原子」と「試料表面の原子」の間に働く「原子間力 (Atomic Force)」を測定することを基本原理とします<sup>[4]</sup>。そのため、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) と呼ばれるわけです。カンチレバーは、オリンピック競技にもなった水泳の飛込競技に使われる飛板を思い浮かべてもらえれば、わかりやすいかと思います。板の上に人がのると、たわみが生じますが、加わった力でたわみ量が変化します。これをミクロのサイズにしたようなものが、カンチレバーです。模式図を図2 (a) に示しますが、一般にはシリコンで作成され、レバー状のところが力を受けてたわむところで、そのレバーの先端に尖った針が微細加工によって取り付けられています。レバーのサイズは長さが凡そ 100  $\mu\text{m}$ 、幅が凡そ 10  $\mu\text{m}$ 、厚みが凡そ 1  $\mu\text{m}$  と肉眼で見えるかどうかというレベルの大きさです。レバー部分のバネ定数としては 0.1~10 N/m 程度のものがよく用いられます。針先に力が加わるとレバーがたわむという変化が生じます。測定中にカンチレバーに加わる力の大きさは、数 10 nN から数 pN (1 ピコニュートン=0.001 nN) というレベルで極めて微弱な力を検出する能力を有します。もう少し、詳細な撮像機構については次の節で説明したいと思います。最先端の SPM あるいは原子間力顕微鏡は、水平方向だけでなく高さ方向にも原子レベルの分解能を有します。一般的な光学顕微鏡や電子顕微鏡と異なり、水平方向の周期構造だけでなく、表面の原子の凹凸 (高さの違い) まで観ることができます。電

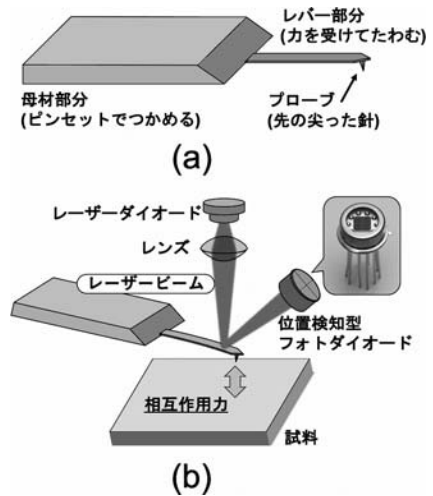


図2 (a) カンチレバーの模式図と, (b) 光てこ法による変位検出の様子。

子顕微鏡は試料の内部の構造を見ることができ点で優れた顕微鏡ですが、SPM あるいは原子間力顕微鏡は、電子顕微鏡が苦手とする表面に特化した顕微鏡とすることができます。

### 2.3 原子間力顕微鏡の撮像機構

原子間力顕微鏡の基本装置構成は、図3に示すように、おおまかに (1) 試料, (2) カンチレバー, (3) 走査をするためのスキャナー駆動系, (4) カンチレバーのたわみ、言い換えれば、変位を検出する変位検出系, (5) 試料とカンチレバーの間の距離を一定に保つフィードバック制御回路系, (6) 得られた情報を画像として表示し、全体的な制御を司るコンピュータ制御系からなります。これらがどういった機能を有するか、ここで説明をしたいと思います。原子間力顕微鏡は上述しましたように、試料とカンチレバーの間にはたらく力を検出することで表面の局所領域を観ることを原理としますので、(1) の試料と (2) のカンチレバーは対向する配置で固定されます。次に (3) のスキャナー駆動系は、試料とカンチレバーの相対的な位置関係を変えて走査するために、サブナノスケールの精度で 3 次元的にスキャナを動かすことができます。試料

表面のエリアを走査するイメージは、ちょうど家庭用インクジェットプリンターで紙全体に模様を印刷しているときの動きに似ていて、プリンターではプリンターヘッドが左右に動きますが、その動きと紙を送る動きを連動させて紙のxy平面にインクを噴射して描画しています。これと同様に原子間力顕微鏡のスキヤナーも左右の動きと上から下への動きを連動させてxy平面を走査します。同時にスキヤナーはz方向の高さ方向にも動かせるようになっていますので、試料の表面を3次元的になぞることができるという機構になっています。装置設計思想によって変わる場合がありますが、一般的にはスキヤナーの上に試料を搭載して固定します。(4)の変位検出系ですが、装置構成が比較的簡単になることから、レーザーを用いてカンチレバーの変位・たわみを検出する方式がよく用いられます。光てこ法と呼ばれるのですが、図2(b)に示すように細く絞ったレーザービームをカンチレバーの背面に照射し、そこから反射してきたレーザー光をフォトダイオードで受けて電気信号に変換します<sup>[5]</sup>。使用されるフォトダイオードは、受光面が4つに分割されている位置検知型のものが一般的です。カンチレバーがたわめば、レーザー光が当たっているところの角度が変わりますので、反射される角度が変わり、フォトダイオードに当たるレーザースポットの位置が変わって、フォトダイオードから出力される信号が変化するという仕組みです。続いて(5)のフィードバック制御回路系は、試料の高さ方向の凹凸を確実に検知するために必要な機構です。小学校や中学校でおこなった化学実験のときに上皿天秤を使った経験のある人も多いでしょうが、これは上皿天秤によってモノの質量を測定する仕組みと類似の機構と思ってもらうと良いと思います。上皿天秤とは天秤の両サイドにモノを載せる皿がついている「はかり」で、例えば、決まった重さの試薬を取り出したとき、まず片方の皿に重さのわかっている分銅を置きます(予め同じ重さの薬包紙を両方の皿に設置)。そのあと、もう片方の皿に試薬を載せてゆき、

天秤の水平バランスがとれるように(両サイドの皿はシーソーのように揺れますが、その平均位置が水平になるように)、試薬に載せる試薬の量を増やしたり減らしたりして調整します。バランスがとれたとき、試薬の質量は、分銅で決まっている値と等しくなります。それと同様に、原子間力顕微鏡のフィードバック制御回路系では、カンチレバーの変位量が決まった値になるように、z方向のスキヤナーに加える電圧( $V_z$ )を調整し、バランスをとります。上皿天秤の場合は手で試薬を増減させて調整しますが、 $V_z$ を調整してバランスをとる制御を自動で行う仕組みが、フィードバック制御というものになります。このようにしてバランスがとれたとき、カンチレバーに加わった力は一定になりますが、カンチレバーの変位量もまた、一定ということになります。つまり、試料上のxy座標の各位置で、フィードバック制御でバランスがとれると、各位置でのプローブ・試料間の距離関係が一定の値に保持されます。このとき(6)のコンピュータ制御系で、xy座標の各位置に対してz方向のスキヤナーに加えた電圧( $V_z$ )を色の濃淡として画像にマッピングします。こうして得られた画像は、試料表面の曲面、つまり試料の凹凸を表します。以上が、原子間力顕微鏡の基本的な撮像機構です。

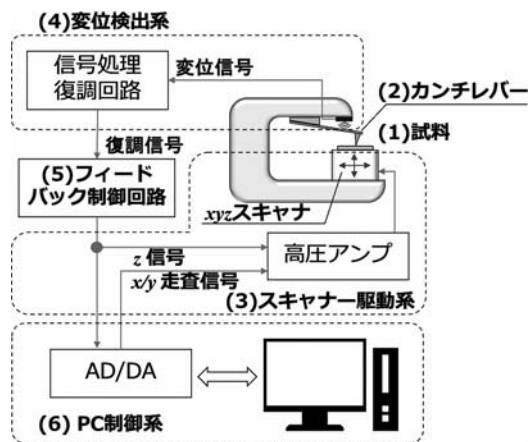


図3 原子間力顕微鏡の基本装置構成

## 2.4 原子間力顕微鏡の測定モード

一見するとシンプルな装置構成をしており、電子顕微鏡よりも装置をコンパクトに作ることもできますが、原子と原子の間に働く微弱な力を検出するために、これまで様々な工夫がされてきました。カンチレバーの変位を検出するときの測定モードも様々な方式が開発されており、もっとも単純な測定モードとしてコンタクトモード、あるいはスタティックモードと呼ばれる方式があります。カンチレバーのプローブ先端を試料に押し当て接触（コンタクト）させると、そのときの接触圧によってカンチレバーがたわみます。このたわみをそのまま検出するモードです。コンタクトモードでは、直接、加わった力が変位として表れますので、変位信号からプローブ・試料間距離に相当する信号に変換する回路も簡単で、直感的にも分かりやすい方式です。しかし、プローブ先端の複数の原子が試料表面の複数原子と相互作用してしまうことになるので、アーティファクトと呼ばれる偽の凹凸情報が含まれることが多く、真の原子分解能の画像を得ることはできません。また、加わる力で試料やプローブ先端の破損が起きやすいという問題点があります。ただし、分解能を求めない場合や、試料局所の機械的・電気的な物性を測定する際には威力を発揮します。

次に、コンタクトモードの欠点を解決するために開発されたモードにダイナミックモードと呼ばれる手法があります。カンチレバーは、微弱な振動を与えると、特定の周波数においては、その振動が何100倍にもなって、レバーの先が大きく揺れる「共振」という現象が起きます。身近な例では、柔らかいプラスチック下敷きを仰いで風を起こすときに、手で振っているときのことを思い浮かべてください。下敷きは、揺らすタイミングがあうとよく揺れますが、その手の振りを早くしたり、遅くしたりするとあまり揺れず、風をうまく起こせません。振る速さにちょうどよい速さがあります。1秒間に振る回数を周波数と呼びますが、このときのよく揺れる状態の周波数を共振周波数と言います。カンチレ

バーの共振周波数は通常、数10 kHz～数100 kHz程度です。共振周波数付近でカンチレバーを揺らしながら、カンチレバーのプローブ先端を試料に近づけていくと相互作用力が働くために、カンチレバーが自由振動しているときと比べて、カンチレバーの共振周波数が変化します。この共振特性の変化をどう測定するかで、ダイナミックモードは、主にAM検出方式とFM検出方式の2つの方式に分類されます。原子間力顕微鏡のAM検出方式とFM検出方式は、それぞれラジオ放送のAM放送とFM放送に対応します。AM放送の場合は搬送波と呼ぶ正弦波状の信号の振幅に、FM放送の場合は搬送波の周波数に、音声情報が載せられて電波で送られています。このことを、それぞれ振幅変調（AM）と周波数変調（FM）と言います。そのためにこれらの方式のラジオ放送をAM放送とFM放送と呼ぶわけですが、次に、ラジオ放送では電波から元の音声信号の情報を抽出しますが、これを復調と言います。原子間力顕微鏡の場合も、カンチレバーのプローブ先端が試料と相互作用することで、カンチレバーの振動振幅の変動、つまり振幅変調が起きます。その振幅変調信号を復調すれば相互作用を検出できるので、その方式をAM検出方式と呼びます。AM検出方式には、通常、カンチレバーの先端が試料に間欠的に接触するのでタッピングモードという通称があります<sup>[5]</sup>。一方、カンチレバーのプローブ先端が試料と相互作用することで、振動周波数が変動する、つまり周波数変調も起きます。その周波数変調信号を復調すれば、同じく相互作用を検出できるので、その方式をFM検出方式と呼びます。FM検出方式では、通常、カンチレバー先端が試料表面に近づくだけで、完全に接触しない状態でも相互作用を検出することができるため、非接触モード、あるいはノンコンタクトモードと呼ぶことがあります。このダイナミックモードの開発により、原子間力顕微鏡で真の原子分解能観察が実現されました。AM検出方式、FM検出方式ともに、試料やプローブ先端にダメージを与えることは少なく、またプローブ先端の

原子1個と試料の原子1個が強く相互作用する力を高感度に検出できるので、分解能も向上できたという経緯があります。特にFM検出方式では、真空中、大気中、液中と測定環境を選ばず、同じように高い分解能で測定できる<sup>[6]</sup>ことから、強力な測定手法と言えます。

このように原子間力顕微鏡は、固体のプローブを試料に近づけて働く相互作用を検出して表面を観るという顕微鏡ですので、電子顕微鏡では困難な液中や大気中のような環境でも測定できることは特筆すべき特徴です。さらに、周波数検出方式の原子間力顕微鏡によって液中で試料表面近傍を観察すると、水和構造と言って、水が密に集まっている層と、密度の低い層とが周期的に数層に亘って試料から離れる高さ方向に分布している様子を観察できます<sup>[7]</sup>。この固液界面に特有に存在する水和構造は、たんぱく質などの生体分子が機能を果たす上で重要と考えられており、局所の水和構造を観察する手段は他にないため、バイオの分野や製薬の分野でも注目されています。さらに、最近、この技術を発展させて、非常に長い針を細胞膜に貫通させて測定することで、どのように細胞質が3次元的に分布しているかを観察できたという報告がありました<sup>[8]</sup>。一つの細胞の内部を内視鏡のように測定するという斬新なアプローチで、大変興味深い報告だと思えます。また、超高真空・低温環境下の限られた話になりますが、プローブ先端に一酸化炭素分子を吸着させて撮像すると、極めて高い分解能が得られることが報告されています<sup>[9]</sup>。その1例になりますが、ペンタセンというベンゼン環（炭素原子6個が六角形のリング状に結びついたもの）が1列に5つ連なった有機分子があります。このペンタセン分子を基板に吸着させて、周波数検出方式の原子間力顕微鏡で観ると、炭素原子どうしが6個結合してベンゼン環ができている様子やベンゼン環が5個連なっている画像が取得できたと報告されました<sup>[10]</sup>。化学の教科書では記号として想像するしかなかった分子の形、つまり「分子骨格」をつぶさに見せてくれましたの

で、百聞は一見に如かずということを地で行くような非常にエキサイティングな観察例です。他にも、近年、原子間力顕微鏡において大きな進展がありました。原子間力顕微鏡は、昔、それほど撮像速度は早くできず、1枚の画像を得るのに10分程度かかるのが通例で、撮像効率が非常に悪いと言う課題がありました。それが現在では撮像速度を1000倍以上、高速にする技術が開発され<sup>[11]</sup>、ビデオレートの動画撮影が可能な高速原子間力顕微鏡と呼ばれる装置が市販もされています。これにより特にバイオ分野において、たんぱく質が生体内でどのように動くか可視化できるようになり、新たな知見が得られるようになっていきます。コロナウィルスのスパイクたんぱく質が細胞に侵入する際に起こす反応を観察した例も報告されています<sup>[11]</sup>。以上は、表面の形状観察という点でも他の顕微鏡では難しかった観察例ですが、他にも原子間力顕微鏡は、試料表面の電子物性、磁気分布、電気的あるいは光学的応答、機械的な物性を測定できるなど様々な優れた特徴を有します。

### 3. 原子間力顕微鏡による氷雪結晶の観察

上述したように原子間力顕微鏡は計測工学の魅力的な応用例の1つですが、私の研究室でも、いくつか原子間力顕微鏡に関するプロジェクトを進行中です。その中でも大阪大学基礎工学研究科の阿部真之教授の研究室と共同で進めている「雪氷」結晶を観察しているテーマを紹介したいと思います。

雪氷結晶とは、水蒸気が凍って結晶化したもので、われわれの生活の中でも身近な結晶の1つです。冬になれば空から雪が降ってきますし、冷凍庫の中に霜がついて困ったことがある人も多いでしょう。雪の結晶は、時と場所により、さまざまな形になることが古くより知られています。江戸時代、古河藩の土井利位というお殿様は、幕政にも関わった人物ですが、趣味としてオランダ製の顕微鏡で雪の結晶を観察し『雪華図説』という書籍にまとめています。このように、古くから雪氷結晶は研究されて

きましたが、実はまだその成長機構がよくわかっていないところがあります。氷点下においても空気中には水蒸気として気体の水分子が存在します。その飽和水蒸気圧を超えた水蒸気が供給されると雪氷結晶が凝華によって成長を始めます。なお、化学用語で固体から直ちに気体になって蒸発することを昇華と呼びますが、その逆を凝華と呼びます。温度と湿度によって昇華と凝華のバランスが微妙に変化することで、複雑な形の雪の結晶が形作られます。その結晶形態の変化を表す中谷・小林ダイヤグラムを図4に示します。なお、過飽和とは飽和蒸気圧よりも過度に水蒸気を供給した状態を言います。基本的に、飽和条件ちょうどぐらいの湿度では成長する雪氷結晶は六角柱の形状をしますが、その成長の際に横方に広がる成長速度と縦方向に延びる速度とを比べると、0℃ から -30℃ 程度の温度範囲において、どちらかの速さが変化し、成長する結晶の縦横比が複雑に変わります。その理由が未だに解明されていない謎の1つです。

この理由を解明し、雪氷結晶の成長機構の詳細を明らかにするために、われわれは雪氷結晶を観察する専用の原子間力顕微鏡装置を開発しました<sup>[12]</sup>。その装置写真と模式図を図5に示します。いわゆる冷凍庫の中に、自作の原子間力顕微鏡の本体を入れてあります。この装置では、湿度を調整した窒素ガスを冷凍庫の中で熱交換により予備冷却したのちに、氷点下に冷えている本体の中に導入できるようになっています。また、試料ホルダには、ヨウ化銀という単結晶基板をセットしておき、その試料ホルダをペルチェ素子で精密に温度制御することで、このヨウ化銀基板の上に、雪氷結晶を直接、気相成長できるようになっています。ここで、雪氷結晶を観察するときの課題として、通常のカンチレバーを用い、光てこ法（2章を参照）で変位検出することは困難なことが挙げられます。その理由は、通常のカンチレバーではバネ定数が低すぎて試料に簡単にくっついて振動が止まってしまうことと、氷点下に装置を冷やしますのでカンチレバーの背面にも氷がつ

いて、レーザーを反射させることができなくなる可能性があるためです。そこで、カンチレバーの代わりに、クォーツ時計の中に使われているチューニングフォーク型水晶振動子を力センサーとして用いました。この方式の原子間力顕微鏡は、水晶振動子の

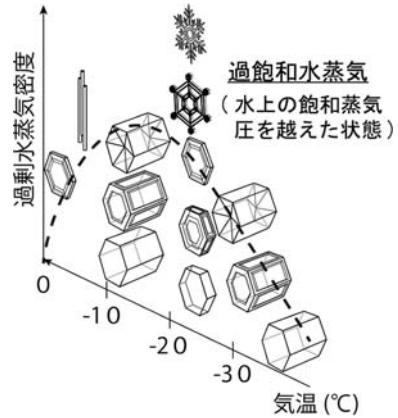


図4 中谷・小林ダイヤグラム  
縦軸：飽和蒸気圧に対して過剰な水蒸気量  
横軸：成長時の気温  
成長時の湿度と気温でどのように雪氷結晶の形態が変化するかを模式的に示す。

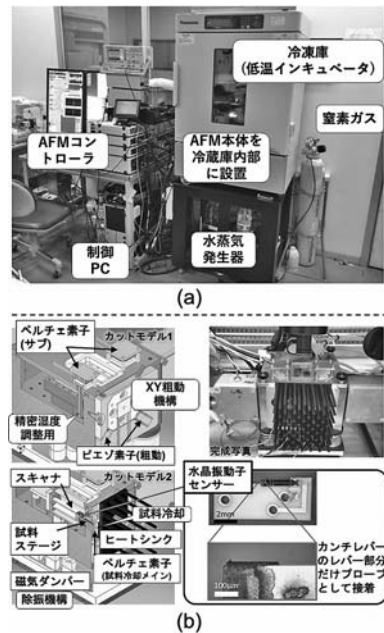


図5 開発した雪氷結晶観察用の原子間力顕微鏡  
(a) 装置全体写真  
(b) AFM 本体の模式図とその写真

水晶が圧電性を有しているために、自分自身が揺れる信号をダイレクトに電気振動に変換して変位信号を出力してくれますので、レーザーを用いる必要がありません。装置構成が簡単になるだけでなく、1.8 kN/m 程度とバネ定数が大きいながら、力検出感度が高いというメリットがあります<sup>[13]</sup>。ただし、市販のチューニングフォーク型水晶振動子にはプローブがついていませんので、カンチレバーのレバー部分を水晶振動子の先端に接着剤で貼り付けてプローブとしています。また、装置の設計思想として水晶振動子をスキャナーに搭載して走査するようにしました。

この装置を使って、雪氷結晶の観察を試みました。成長条件としては、冷凍庫の設定温度を $-10^{\circ}\text{C}$ とし、ヨウ化銀基板を載せているステージ温度を $-24^{\circ}\text{C}$ に設定しました。湿度コントロールした窒素ガスを導入して、気相成長が平衡状態に達して止まった後に、周波数検出方式の原子間力顕微鏡で観察しました。このとき雪氷結晶を成長させる前後の試料表面の形状像を図6に示します。表面形状像において、雪氷結晶を成長させると、ステップのような段差が表面にあることがわかり、水が成長できていることを示しています。実際、同図下部の写真は水晶振動子センサーを試料から離して撮影したヨウ化銀基板の付近の様子ですが、図6(b)の方は氷が成長していることがわかれると思います。次に、この基板上的1点で、 $z$ 位置が離れた位置から試料にプローブ先端(水晶振動子)を近づけて、そのときの距離に対する水晶振動子の共振周波数の変化を測定して、プローブ先端に加わる力の依存性のグラフに変換した結果(これをフォースカーブと呼びます)を図7に示します。氷が成長していないヨウ化銀基板単体(図7(a))と雪氷結晶上(図7(b))のフォースカーブを比較すると、明らかに特徴が変化していることがわかります。雪氷結晶上のフォースカーブはその特徴から図7(b)に示すように(i)~(iv)の4つの領域に分類できると考えています。まず(i)の領域は、試料から十分プローブ先端が

離れた位置になりますので、プローブ・試料間に力が働いていない領域です。次に、(ii)の領域で突然、フォースに“とび”が生じ、試料にプローブが引き寄せられる力が働いていることがわかります。これは室温においてもよく観察される現象で、試料の表面が濡れているときに起きます<sup>[14]</sup>。プローブ先端と試料の間に水が表面張力で橋渡しするように

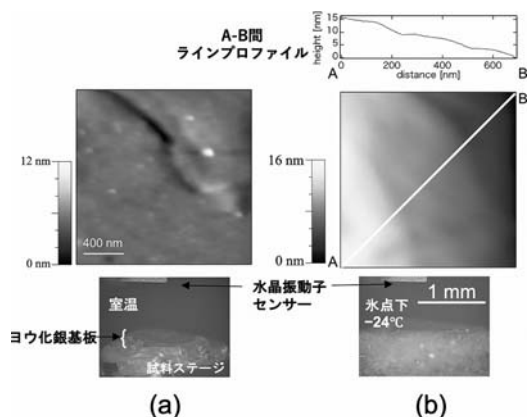


図6 原子間力顕微鏡により取得した表面形状像 (a) 室温のヨウ化銀結晶基板と、(b)  $-24^{\circ}\text{C}$  で基板上に気相成長させた雪氷結晶の結果。

一番下の写真は、それぞれ観察時の基板付近を写したものの。

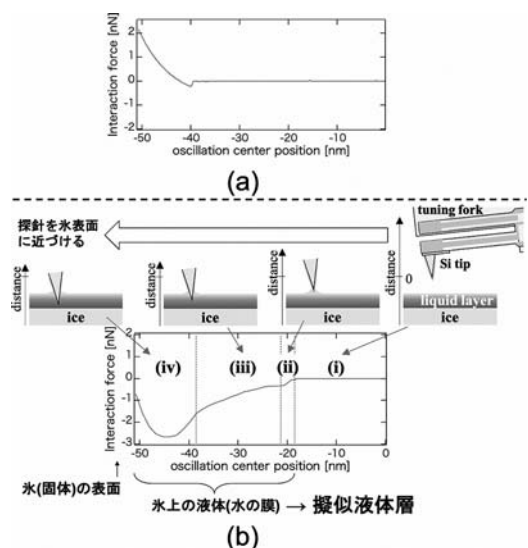


図7 (a) 室温のヨウ化銀結晶基板と、(b)  $-24^{\circ}\text{C}$  で基板上に気相成長させた雪氷結晶の上で測定したフォースカーブ。



つながることで起きると説明されます。したがって、このフォースの“とび”は、氷の表面は氷点下でありながら、氷の表面には液体の水の膜が存在することを意味します。(iii)の領域では、プローブ先端が水の膜中を安定的に侵入しているところで、(iv)の領域では固体の氷表面に近づいて、斥力がかかり出す直前のところだと判断することができます。つまり、(ii) および (iii) で引力が働くことは固体の氷の上に水の膜が存在することを表していますが、このように氷の上に存在する水の膜のことを擬似液体層と呼びます。この結果は、原子間力顕微鏡により雪氷結晶の表面には30 nm程度の厚みの擬似液体層があったことを示せたことになります。この擬似液体層が、雪氷結晶の成長機構に関係すると考えています。そこで、現在、この擬似液体層中の水和構造を測定することを目指して改良を進めており、さらなる装置の安定性と分解能の向上に取り組んでいます。これが可能になれば、長く謎だった雪氷結晶の成長機構の解明につながるものと期待しております。

#### 4. おわりに

本稿では、原子間力顕微鏡について基礎から説明し、私が行なっている研究の一端を解説しました。原子間力顕微鏡は、まさにナノの世界を解き明かす眼だと言えます。私の研究の中でも、原子間力顕微鏡装置を自作していますが、機械製図から電子回路設計、さらにはソフトウェア開発まで幅広い知識と技能を必要としますので、期待通りに動作する装置を構築でき、新たな知見が得られたときには、格別の達成感があります。原子間力顕微鏡についてあまり馴染みのなかった読者の方も多いと思いますが、本稿で、少しでもナノ計測の分野、あるいは原子間力顕微鏡について興味を持ってくれる人がいれば幸いです。

#### 参考文献

[1] E. Samuel Reich, “Imaging hits noise barrier,” *Nature*,

499, pp.135 (2013).

- [2] M. Adrian, J. Dubochet, J. Lepault, and A. W. McDowell, “Cryo-electron microscopy of viruses,” *Nature*, 308, pp.32 (1984).
- [3] E. Callaway, “Revolutionary cryo-EM is taking over structural biology,” *Nature*, 578, pp.201 (2020).
- [4] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, 56, pp.930 (1986).
- [5] G. Meyer and N. M. Amer, “Novel optical approach to atomic force microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, 53, pp.1045 (1988).
- [6] T. Fukuma, T. Ichii, K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige, “True-molecular resolution imaging by frequency modulation atomic force microscopy in various environments,” *Appl. Phys. Lett.*, 86, pp.034103 (2005).
- [7] K. Kimura *et al.*, “Visualizing water molecule distribution by atomic force microscopy,” *J. Chem. Phys.*, 132, pp.194705 (2010).
- [8] M. Penedo *et al.*, “Visualizing intracellular nanostructures of living cells by nanoendoscopy-AFM,” *Sci. Adv.*, 7, pp.eabj 4990 (2021).
- [9] F. Giessibl, “Probing the Nature of Chemical Bonds by Atomic Force Microscopy,” *Molecules*, 26, pp.4068 (2021).
- [10] G. Leo, M. Fabian, M. Nikolaj, L. Peter, and M. Gerhard, “The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy,” *Science.*, 325, pp.1110 (2009).
- [11] K. Lim *et al.*, “Millisecond dynamic of SARS-CoV-2 spike and its interaction with ACE 2 receptor and small extracellular vesicles,” *J. Extracell. Vesicles*, 10, pp.e 12170 (2021).
- [12] Y. Miyato, K. Otani, M. Maeda, K. Nagashima, and M. Abe, “Investigating ice surfaces formed near the freezing point in the vapor phase via atomic force microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 58, pp.S11A 09 (2019).
- [13] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An, and Y. Hasegawa, “Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators,” *Phys. Rev. B*, 84, pp.125409 (2011).
- [14] T. Arai, K. Sato, A. Iida, and M. Tomitori, “Quasi-stabilized hydration layers on muscovite mica under a thin water film grown from humid air,” *Sci. Rep.*, 7, pp.4054 (2017).