

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面：6.6 プローブ顕微鏡

■ 2023年9月22日(金) 13:00 ~ 17:30 | 会 A307 (熊本城ホール)

[22p-A307-1~17] 6.6 プローブ顕微鏡

一井 崇(京大)、片野 諭(東洋大)

◆ 英語発表

13:00 ~ 13:15

[22p-A307-1] Time-resolved photo-assisted Kelvin probe force microscopy on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells to investigate photon energy dependence of photovoltage

○Shenwei Li¹, Takahashi Takuji^{1,2} (1.IIS, Univ. of Tokyo, 2.INQUE, Univ. of Tokyo)

13:15 ~ 13:30

[22p-A307-2] SNDMポテンショメトリによる半導体表面トラップ電荷の影響補償

○宮戸 祐治¹、野崎 博樹²、間山 憲仁² (1.龍谷大先端理工、2.東芝ナノアナリシス)

13:30 ~ 13:45

[22p-A307-3] プローブ顕微鏡を用いたAg(111)上シリセンに吸着したSiアドアトムの構造解析と操作

○安達 有輝¹、張 潤楠¹、王 鑫波¹、福田 将大²、尾崎 泰助²、杉本 宜昭¹ (1.東大新領域、2.東大物性研)

13:45 ~ 14:00

[22p-A307-4] 第一原理計算を用いたSi(111)-(2x2)表面における表面双極子の可視化

○住吉 晶¹、山末 耕平²、長 康雄²、中村 淳¹ (1.電通大、2.東北大)

14:00 ~ 14:15

[22p-A307-5] 2探針STMによる水素終端Si表面上での少数キャリア注入の効果

○小野田 穰¹、Livadaru Lucian²、Wolkow Robert³、Pitters Jason⁴ (1.福岡教育大、2.Quantum Silicon Inc、3.アルバータ大、4.カナダ国立研究評議会)

14:15 ~ 14:30

[22p-A307-6] 偏光可変光誘起力顕微鏡による銅フタロシアニン単分子膜の観察

○(M2)山田 喬昭¹、菅原 康弘¹ (1.阪大院工)

14:30 ~ 14:45

[22p-A307-7] 遅延時間変調を用いたポンププローブAFMによる光励起ダイナミクス評価法の開発

○(M2)若林 凜¹、茂木 裕幸¹、嵐田 雄介¹、吉田 昭二¹、武内 修¹、重川 秀実¹ (1.筑波大数理)

14:45 ~ 15:00

[22p-A307-8] 準間接照射型TERSプローブの開発と性能評価

○(M2)郎 朗¹、伊藤 正尚¹、張 開鋒²、渡辺 正浩²、小林 圭¹ (1.京大工、2.日立製作所)

15:00 ~ 15:15

[22p-A307-9] 広視野チップ増強ラマン散乱顕微鏡による2次元ナノ材料の表面構造解析

○加藤 遼^{1,2}、森山 季³、馬越 貴之^{3,4}、バルマ プラブハット³、矢野 隆章^{1,2}、田中 拓男^{1,2} (1.徳島大p-LED、2.理研、3.阪大工、4.阪大高等院)

15:30 ~ 15:45

[22p-A307-10] スタティックモード3次元走査型力顕微鏡によるイオン液体/金(111)電極界面構造の電極電位依存性の調査

○張 皓輝¹、五十嵐 陽彦¹、炭竈 享司¹、宮田 一輝¹、宮澤 佳甫¹、清水 直²、岩佐 義宏^{3,4}、福間 剛士¹ (1.金沢大、2.電中研、3.東大工、4.理研CEMS)

15:45 ~ 16:00

[22p-A307-11] 液中局所電位分布計測技術を用いたAl合金表面におけるナノスケール腐食機構解析

○(M2)小西 沙和¹、山本 伸之介¹、平田 海斗²、小澤 敬祐³、福間 剛士¹ (1.金大、2.名大、3.神戸製鋼所)

16:00 ~ 16:15

[22p-A307-12] 低揮発性有機溶媒中のサブナノメートル分解能FM-AFM計測

○木田 直樹¹、森本 将行¹、浅川 雅¹ (1.金沢大)

16:15 ~ 16:30

[22p-A307-13] サファイア(001)と α -クォーツ(100)表面の3次元水和構造解析

○宮澤 佳甫¹、永井 生²、浦田 新吾²、菅 健斗²、福間 剛士¹、林 泰夫² (1.金大院、2.AGC(株))

16:30 ~ 16:45

[22p-A307-14] 液中AFMを用いたコラーゲンミクロリボンの表面電荷密度分布計測

○高嶋 智哉¹、小林 圭¹ (1.京大工)

16:45 ~ 17:00

[22p-A307-15] 原子間力顕微鏡を用いた動物細胞のひずみ計測とその理論解析

○(M2)名村 怜於¹、山崎 勇輝¹、岡野 和宣¹、丹賀 直美¹、細川 陽一郎¹ (1.奈良先端大物質)

17:00 ~ 17:15

[22p-A307-16] ナノ内視鏡AFMのための分子吸着抑制能を有するニードル探針の作製

○後藤 拓海¹、宮澤 佳甫^{1,2}、西村 達也^{1,2}、前田 勝浩^{1,2}、福間 剛士^{1,2} (1.金大院、2.WPI-NanoLSI)

17:15 ~ 17:30

[22p-A307-17] タッピングモード走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法を用いた単一細胞の高空間分解能質量分析イメージング

○大塚 洋一¹、樺山 一哉¹、三浦 彩音¹、深瀬 浩一¹、豊田 岐聡¹ (1.阪大院理)

Time-resolved photo-assisted Kelvin probe force microscopy on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells to investigate photon energy dependence of photovoltage

Shenwei Li¹ and Takuji Takahashi^{1,2}

¹Institute of Industrial Science & ²Institute for Nano Quantum Information Electronics,

The University of Tokyo

E-mail: lsw@iis.u-tokyo.ac.jp

A Cu(In,Ga)Se₂ [CIGS] material is very promising for a photo-absorption layer in a thin film solar cell, and we have already found that generated photovoltage in the CIGS solar cell depended on a photon energy of incident light¹, which was attributed to an internal band grading in conduction band of CIGS. In this study, we have investigated temporal response of photovoltage of the CIGS solar cell by time-resolved photo-assisted Kelvin probe force microscopy (Tr-PKFM)² for further investigation of the photon energy dependence of photovoltage.

Our Tr-PKFM, where an intermittent bias application method in KFM³, pump-probe KFM^{4,5}, and photo-assisted KFM⁶ are combined, realizes very local measurements of time-resolved photovoltage. Figure 1 shows the potential change reflecting photovoltage in time domain on a fixed point of the CIGS solar cell induced by a pulsed [30 μ sec] incident light with photon energy of 1.55 eV, and a rising time constant was evaluated to be around 4 μ sec. Figure 2 shows temporal change of photovoltage distribution with 2 μ sec step. The results indicate that the photovoltage around grain boundary (GB) rapidly increased, and we attribute it to accumulation of photo-generated electrons near GB owing to downward band bending in the conduction band around GB⁷. Similar experiments were conducted under the light with a different photon energy and on another CIGS solar cell with a different Ga content, whose results will be discussed in the presentation.

The samples used in this study were provided by Prof. T. Minemoto of Ritsumeikan University. This work was supported in part by the JSPS KAKENHI under Grant JP17H02783 and Grant JP22H01518.

[1] H. Yong, et al., *Proc. 7th WCPEC*, 1966-1969 (2018).

[2] T. Kuroiwa, et al., *JJAP.*, **61**, SL1004 (2022).

[3] T. Takahashi, et al., *Ultramicroscopy*, **109**, 963-967 (2009)

[4] J. Murawski, et al., *JAP*, **118**, 154302 (2015).

[5] R. Ishibashi, et al., *ICSPM28*, S8-1 (2020).

[6] T. Takahashi, *JJAP*, **50**, 08LA05 (2011).

[7] M. Takiara, et al., *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **21**, 595 (2013).

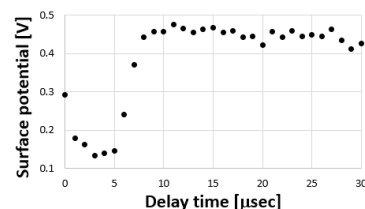


Fig. 1 Potential change in time domain.

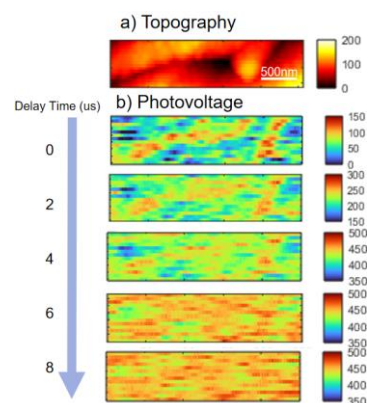


Fig. 2 Temporal change of photovoltage distribution.

SNDM ポテンシオメトリによる半導体表面トラップ電荷の影響補償

Application of SNDM potentiometry to compensation for influence of surface trapped charges on semiconductor samples

龍谷大¹、東芝ナノアナリシス² ○宮戸 祐治¹、野崎 博樹²、間山 憲仁²

Ryukoku Univ.¹, Toshiba Nanoanalysis Corp.² °Y. Miyato¹, H. Nozaki², N. Mayama²

E-mail: miyato@rins.ryukoku.ac.jp

1. はじめに

走査型非線形形誘電率顕微鏡(SNDM)は、超高感度な局所容量計測手法の1つであり、半導体キャリア濃度分布を幅広いダイナミックレンジで計測できる優れた手法である[1]。Fig. 1 に示すように、1 GHz 程度の電圧制御型発振器(VCO)の共振回路に導電性カンチレバープローブを直結させ、プローブと試料との間に形成される容量変化によって、VCO の発振周波数が変化することを利用して、VCO の出力信号を周波数検出して、試料局所の容量情報をマッピングして、SNDM 画像を取得する。このとき、VCO の共振回路で発生する電圧がそのまま試料に加わるため、試料の表面処理が適切でない場合は、SNDM 撮像途中にプローブから電荷が試料表面に偶発的にトラップされることがある。Fig. 2 は、キャリア濃度標準試料に対して、最初に SNDM 測定した後に、撮像位置を下方向にずらして、再度 SNDM 測定した画像である。初めて測定するエリアでは結果が不安定であり、SNDM 測定をすることによって、表面電荷状態が変化していることを意味する。表面にトラップされた電荷は、SNDM で測定されるデータの信頼性に影響し、半導体キャリア定量性・再現性を極端に悪化させる。本研究では、表面にトラップされた電荷の影響を補償するため、SNDM ポテンシオメトリに注目した。

[1] Y. Cho, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 100101 (2017).

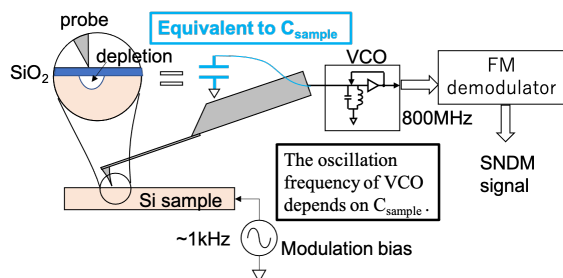


Fig.1 Schematic diagram of SNDM.

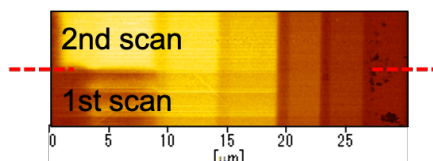


Fig.2 SNDM image of a p-type standard sample obtained at the area shifted downward by half scan length from the previously scanned area.

2. SNDM ポテンシオメトリのコンセプト

SNDM ポテンショメトリ(SNDP)は、ケルビン原子間力顕微鏡と類似の手法であり、バイアスフィードバックを行うことで、容量検出の動作点を変動させることができる。これまでに表面ダイポールを計測するために、SNDP を適用した例が報告されている[2]。一方、本研究では、表面トラップ電荷に伴う C-V カーブのシフトを補償することを目的として、C-V カーブが最も急峻となるバイアス点で容量情報を得る手法への応用を考えた。具体的には、コンタクトモード AFM により表面形状像を取得し、同時に SNDM 信号を得る。ここで、Fig. 3 の模式図に示すように、通常の SNDM で行われるように交流バイアス(周波数: ω)で変調する。このとき、SNDM 信号の 2ω 成分をロックイン検波して、その成分がゼロになるように、直流バイアス V_{dc} をフィードバック制御する(V_{dc} を画像化すると表面電荷トラップによる C-V カーブシフト量に相当するポテンショメトリ像が得られる)。同時に SNDM 信号の ω 成分をロックイン検波して画像化すると、C-V カーブシフトが補償された SNDM 像を得ることができる。

[2] K. Yamasue, *et al.*, Rev. Sci.. Instr. 86, 093704 (2015).

3. まとめ

表面電荷の影響を補償するために、SNBP を実施し、その効果について確かめた。発表当日は、考察および現状の課題についても議論する。

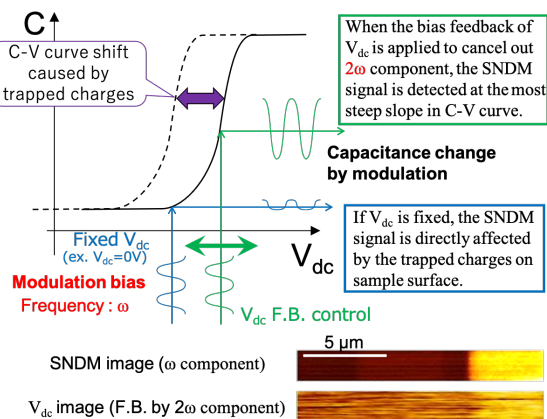


Fig.3 Concept of SNDM potentiometry for compensation of influence of the trapped charges. Inset images: SNDM and potentiometry images of an n-type standard sample simultaneously obtained by SNDP.

プローブ顕微鏡を用いた Ag(111) 上シリセンに 吸着した Si アドアトムの構造解析と操作

Structure determination and controlling Si adatom on the Silicene/Ag(111) surface
using scanning probe microscopy

東大新領域¹, 東大物性研² ○(P) 安達 有輝¹, 張 潤楠¹, 王 鑫波¹,
福田 将大², 尾崎 泰助², 杉本 宜昭¹

GSFS, Univ. of Tokyo¹ and ISSP, Univ. of Tokyo² ○Yuuki Adachi¹, Runnan Zhang¹, Xinbo Wang¹,
Masahiro Fukuda², Taisuke Ozaki², Yoshiaki Sugimoto¹

E-mail: y-adachi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

シリセンは Si 原子がハニカム状に配列した二次元物質である。近年、シリセンはその優れた電子特性により注目を集めている。特に、シリセンに導入された点欠陥は、その電子特性や構造自体を局所的に変化させる[1]。しかし、シリセンは座屈構造を持っているため、点欠陥を含めた原子スケールにおける正確な構造決定が非常に難しい[2]。そこで、今回、走査型プローブ顕微鏡を用いて、点欠陥として Si アドアトムをシリセンに導入し、原子スケールで観察を行った。

本研究では、超高真空環境で動作する周波数変調方式原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いて、Ag(111)表面上に作製したシリセンの(4×4)相上 Si アドアトムの観察を原子分解能で行った[3]。Si アドアトムをシリセン上に吸着させるために、シリセン/Ag(111)を室温に保ちながら Si の蒸着を行った。図 1a は AFM を用いて得られたシリセンに吸着した Si アドアトムの凹凸像である。図 1b は密度汎関数理論に基づいた計算により得られたシリセンに吸着した Si アドアトムの構造モデルである。これらの結果から、AFM 観察では、Si アドアトムを原子分解能で画像化することに成功し、その吸着位置が構造モデルとよく一致していることがわかった。また、Si アドアトムがシリセンの局所構造を変化させていることがわかった。発表では、さらに、AFM を用いて Si アドアトムをシリセン上で操作した結果について報告する予定である。

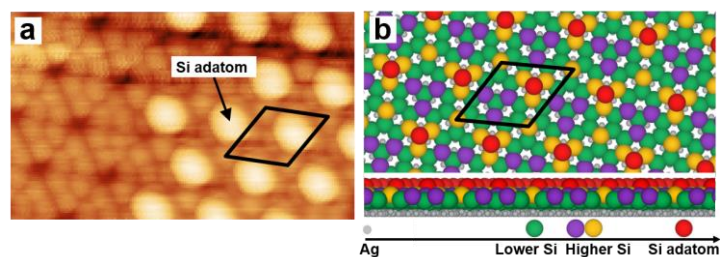


Figure 1. (a) AFM topography image of Si adatom on silicene surface. Imaging parameters: constant Δf mode, $\Delta f = -12$ Hz, $V_s = 0.75$ V, 3.8×8.0 nm², $T = 78$ K. (b) DFT optimized atomic structure of Si adatom on monolayer silicene. Black rhombus indicates the unit cell of 2D island of Si adatom on monolayer silicene.

参考文献

- [1] H. Liu, *et al.*, 2D Materials, **3**, 025034 (2016).
- [2] L. Feng, *et al.*, Phys. Rev. B, **98**, 195311 (2018).
- [3] Y. Adachi *et al.*, Appl. Surf. Sci., **630**, 157336 (2023).

第一原理計算を用いた Si(111)-(2x2)表面における表面双極子の可視化

Visualization of the local dipole moment at the Si(111)-(2x2) surface using DFT calculations

電通大¹, 東北大², [○](M1)住吉 晶¹, 山末 耕平², 長 康雄², 中村 淳¹

Univ. of Electro-Communications¹, Tohoku Univ.²

[○]Akira Sumiyoshi¹, Kohei Yamasue², Yasuo Cho², Jun Nakamura¹

E-mail: jun.nakamura@uec.ac.jp

物質表面の分極状態を知ることは表面における様々な反応を理解したり、デバイスの開発、評価の際に重要な基礎的知見を与える。近年、SNDM (Scanning Non-linear Dielectric Microscope) と呼ばれる顕微鏡を用いて表面分極の空間分布が観察された^[1-3]。表面顕微鏡の解釈には理論的なシミュレーションが不可欠である場合が多いが、局所分極分布を理論計算から求めた例は今までにほとんど報告されていない。今回我々は双極子モーメントに注目し、理論計算による表面双極子モーメントの空間分布可視化手法を開発した。本研究では、Si(111)-(7x7)DAS 表面の特徴的構造である Adatom と Restatom を持つ Si(111)-(2x2)を対象として、表面双極子の空間分布を理論計算により求めるとともに、その双極子の起源を表面安定化機構から考察することを目的とする。

式(1)は本研究で用いた双極子モーメントの定義を示す。 μ は座標(x,y)における局所双極子モーメント、 ρ は全電荷密度、 z_0 は表面垂直方向の原点である。スラブモデル裏面の影響を除去するため、原点をバルクモデル中央付近に設定し、積分範囲を表面近傍に限定した。全電荷密度の算出には密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いた。

$$\mu_{(x,y)} = \int \rho_{(x,y,z')} \cdot (z' - z_0) dz' \dots (1)$$

Fig.1(a)は Si(111)-(2x2) 12BL スラブモデルの表面近傍の構造最適化前後の原子配列を示す(初期構造はバルク理想原子位置)。Restatom が元のバルク位置に比べて持ち上がったことが

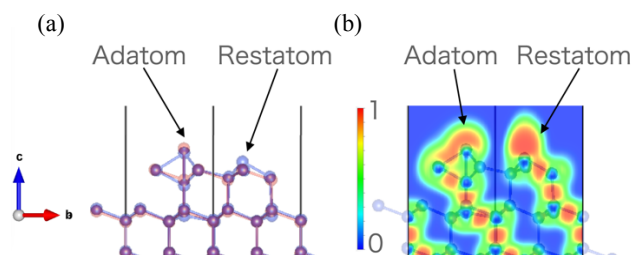


Fig.1. (a) Atomic arrangements before (red) and after (blue) structural optimization. (b) ELF in cross-section including adatom and restatom.

分かる。これは Restatom の表面軌道の軌道電気陰性度の増加を促す^[4-5]。Fig.1(b)は構造最適化後の Si(111)-(2x2) 12BL における表面部分の電子局在関数(ELF)の空間分布を表す。電子が対になって存在する部分で ELF の値は大きくなる。Restatom の表面軌道部分では電子対が存在しており、これはローンペアの形成を示している。Adatom と Restatom には形式的にはダングリングボンドが存在するが、Adatom から Restatom へ電荷移動が生じ、Adatom ダングリングボンドは空になる一方、Restatom ではローンペアを形成し表面は安定化したと考えられ

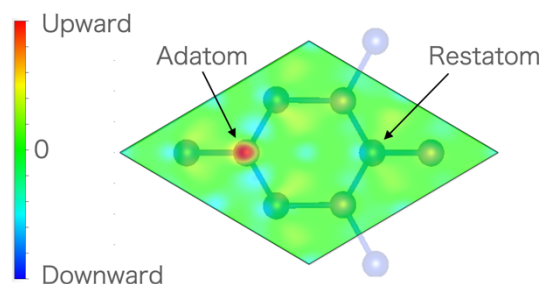


Fig.2. Distribution of surface dipole moment

る。Fig.2 は得られた表面双極子モーメントの面内分布を示す。Adatom 近傍では上向きの表面双極子モーメントが発生していることが分かる。これは Adatom から Restatom への電荷移動によるダングリングボンドの消失とも矛盾がない。一方、Restatom 部分では Si のイオン殻のまわりに等方的に電子が分布するため局所的な双極子モーメントは消失している。Si(111)-(7x7)表面の SNDM 測定^[1-2]では表面上向き双極子モーメントの輝点が観測されているが、それは表面電荷移動によって生じた Adatom に由来するものであると予測される。

[1] Yasuo Cho *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 186101(2007)

[2] Kohei Yamasue *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 121601(2014)

[3] Yasuo Cho, Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy, Wood. Pub. (2020)

[4] Jun Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1656(1997)

[5] Akihiro Ohtake, Jun Nakamura *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 045318(2001)

2 探針 STM による水素終端 Si 表面上での 少数キャリア注入の効果

Effect of Minority Carrier Injection on Hydrogen-terminated Si surfaces
Measured by Two-probe Scanning Tunneling Microscopy

福岡教育大¹, Quantum Silicon Inc.², アルバータ大³, カナダ国立研究評議会⁴,

◦小野田 穰¹, Lucian Livadaru², Robert Wolkow³, Jason Pitters²

Univ. Teacher Education Fukuoka¹, Quantum Silicon Inc.²,

Univ. Alberta³, National Research Council of Canada⁴

◦Jo Onoda¹, Lucian Livadaru², Robert Wolkow³, Jason Pitters²

E-mail: onoda-j@fukuoka-edu.ac.jp

水素終端 Si 表面上の Si のダングリングボンド(DB)を用いた原子スケールデバイスが注目を集めている。走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた電圧パルスなどにより DB ナノ構造体は作られ、DB の電荷状態や配列は論理演算[1]やメモリ[2]の役割が期待できる。一方、これらナノ構造体にアクセラする手法として多探針 STM が挙げられる。我々は最近、Ohmic 接触を介した 2 探針 STM によって、Si(111) 表面上に作製したナノ領域の電気伝導特性を調べることに成功した[3]。しかし、伝導性の低い表面上に作製したナノ構造体に対しては十分な測定条件は確立されていない。

本件では、低い伝導性をもつ水素終端 Si(100)表面上での 2 探針 STM による少数キャリア（本件ではホール）注入の効果と報告する。我々は一方の探針でホール注入を行いながら、もう一方の探針で STM 画像と I-V 測定を行った(図 1)。その結果、注入されたホールはもう一つの探針側へ移動し、バンドベンディングを低減させることが分かった(図 2)。さらに、ホール注入によって DB の電荷状態が変化する様子も観測された。これらの結果は、少数キャリア注入による DB の電荷状態や電荷分布の制御に役立つことが期待される。

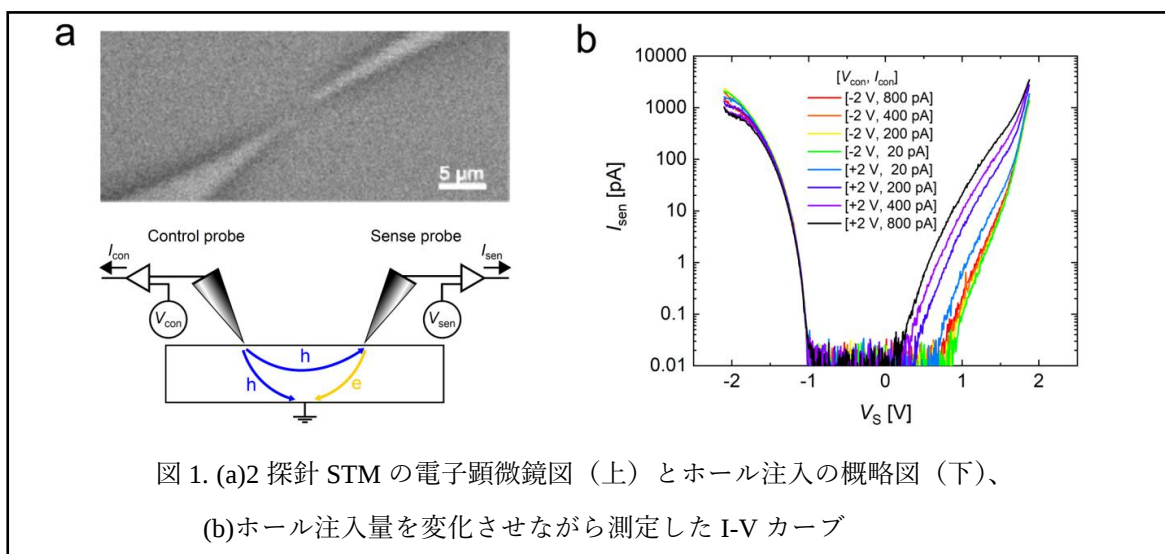


図 1. (a) 2 探針 STM の電子顕微鏡図（上）とホール注入の概略図（下）、
(b) ホール注入量を変化させながら測定した I-V カーブ

[1] T. Huff et al., *Nat. Electron.* 1 (2018) 636.

[3] J. Onoda et al., *ACS Nano* 15 (2021) 19377.

[2] R. Achal et al., *Nat. Commun.* 9 (2018) 2778.

偏光可変光誘起力顕微鏡による銅フタロシアニン単分子膜の観察

Observation of CuPc monolayer

by Polarization-Tunable Photoinduced Force Microscopy

阪大院工 ○(M2) 山田 香昭, 菅原 康弘

Graduate School of Engineering, Osaka Univ., ○Takaaki Yamada, Yasuhiro Sugawara

E-mail: t.yamada.1031@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【背景】光誘起力顕微鏡(PiFM)は、原子間力顕微鏡(AFM)をベースとし、探針-試料間への光照射で生じる局在場光の勾配を力として検出する装置である。そのため PiFM は、物質の光学特性を高分解能で測定することができる。我々は、これまで、光照射によるカンチレバーの光熱励振の影響を除去できる力検出方式としてヘテロダイン FM 方式を開発し[1-3]、また、試料表面の水分子層の影響を除去するとともに試料表面上の分子の表面拡散を防ぐために、超高真空・低温環境下で動作する PiFM[4]を開発し、光誘起力を高感度・高分解能に測定できるようにしてきた。最近、我々は、PiFM の応用として照射するレーザーの偏光状態を操作できる光学系を開発した。ここでは、この装置を用いて銅フタロシアニン分子を観察した結果について報告する。

【実験と結果】測定試料としては、基板温度 78K の Ag(100)表面に銅フタロシアニン分子を蒸着した後、200℃で 60 分加熱することで作製した銅フタロシアニン単分子膜を用いた。また、カンチレバーとしては、市販の金コート Si 探針を Ar スパッタリングしたものを用いた。レーザー光の偏光を P 偏光/および S 偏光としたときの銅フタロシアニンの光誘起力像を、それぞれ、図 2 および図 3 に示す。図から分かるように、P 偏光・S 偏光のどちらを用いても銅フタロシアニン単分子膜の PiFM 像を分子分解能で測定することができた。発表当日には、取得した画像のコントラストに関する情報を発表する予定である。

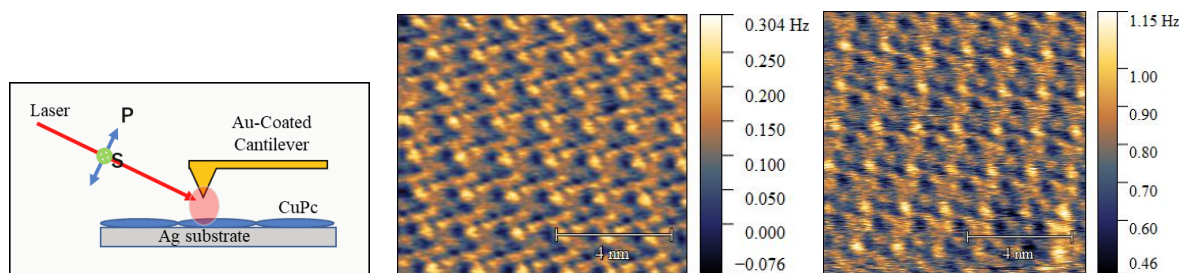


Fig.1 Polarization-Tunable PiFM.

Fig2. P-Polarization PiFM
image of CuPc monolayer.

Fig3. S-Polarization PiFM
image of CuPc monolayer.

【参考文献】

- [1] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 123102 (2017).
- [2] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, *Phys. Rev. Appl.*, **9**, 024031 (2018).
- [3] J. Yamanishi, Y. Sugawara et al., *Nature communications*, **12**, 3865 (2021).
- [4] T. Yamamoto, Y. Sugawara, *Rev. Sci. Instrum.*, **94**, 033702(2023).

遅延時間変調を用いたポンププローブ AFM による 光励起ダイナミクス評価法の開発

Development of optical excitation dynamics evaluation method by pump-probe AFM using delay time modulation

筑波大数理¹ ○(M2)若林 凜¹, 茂木 裕幸¹, 嵐田 雄介¹,
吉田 昭二¹, 武内 修¹, 重川 秀実¹

Univ. of Tsukuba¹ ○Rin Wakabayashi¹, Hiroyuki Mogi¹, Yusuke Arashida¹,

Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹

E-mail: s2220300@u.tsukuba.ac.jp, <https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

原子間力顕微鏡(AFM)は、導電性・絶縁性を問わず様々な試料を対象に、ナノスケールの電気特性や機械特性等を明らかにするための強力なツールである。一般的な AFM はプローブ構造に起因する kHz~1MHz 程度の共振を利用して力検出を行っており、その時間分解能は共振周期の 1/2 程度に限られる。一方、光ポンププローブ法等の光技術により、超高速の時間分解能を達成可能であることが知られているが、一般的には空間分解能は波長程度に限られる。

最近ではこれらを組み合わせ、FMAFM 探針先端にフェムト秒の光パルス列を照射することで、フェムト秒スケールでの時間分解計測が達成される等 [Z. Schumacher *et al.*, *Appl. Phys. Lett* 110, 05311 (2017)], ポンププローブ AFM 技術の開発も進んでいる。先行研究では、光パルス列に ON-OFF 変調を加えることで時間分解信号振幅を検出することが可能であるが、特に光強度が強い場合には探針熱膨張によるアーティファクト信号が重畳してしまうことも課題の一つだった。そこで本研究では、Fig. 1 に示すように光パルス列に遅延時間変調を加えた上で AFM 探針先端へ照射し、位相から時間分解信号振幅 $\Delta \Phi$ を取り出すことで、探針熱膨張の影響を最小化する。Fig. 2 に、GaAs(110)の劈開面で得られた時間分解プロットを示す。単一成分の指数関数フィッティングから、60 ns 程度の寿命を得ることに成功した。本手法の開発により広範な試料・測定条件での時間分解計測が可能となり、強力なナノスケール光励起ダイナミクス解析ツールとなることが期待される。

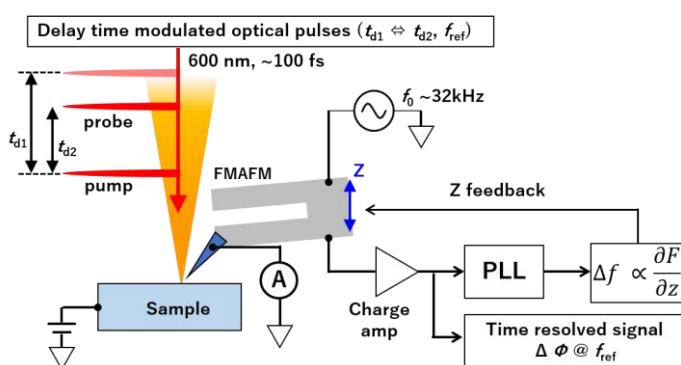


Fig. 1 A Schematic diagram of pump-probe FMAFM by using delay time modulation method.

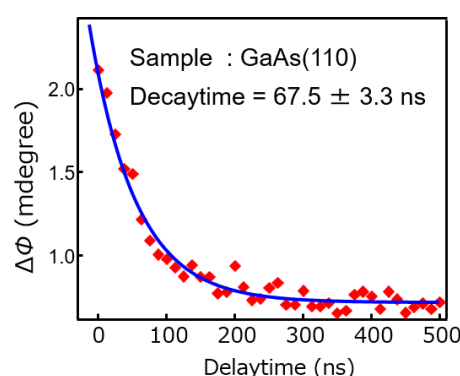


Fig. 2 time resolved signal measured on a cleaved GaAs(110) surface.

準間接照射型 TERS プローブの開発と性能評価

Development and Performance Evaluation of Semi-Indirect Illumination TERS Probe

京大工¹, 日立製作所², [○](M2) 朗 朗¹, 伊藤 正尚¹, 張 開鋒², 渡辺 正浩², 小林 圭¹

Kyoto Univ.¹, Hitachi Ltd.², [○]L. Lang¹, M. Ito¹, K. Zhang², M. Watanabe², K. Kobayashi¹

E-mail: lang.lang.44e@st.kyoto-u.ac.jp

走査型プローブ顕微鏡とラマン分光法を組み合わせた探針増強ラマン分光法 (tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS) は、ナノスケールで試料の表面形状・物理情報に加え、局所的なラマンシフトを同時に取得することによってできる分析手法であり、光学回折限界を超える化学分光法として期待されている。一方、液中で動作する AFM の分野では、周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) の高い力検出感度を活かした高精度な探針-試料間相互作用制御により、原子・分子分解能観察や固液界面物性計測が可能となってきた。そこでわれわれは、大気中・液中で動作する FM-AFM をベースとした高分解能 AFM-TERS の開発に取り組んでおり、高分解能で試料の表面形状と組成分布情報を同時に得ることで、電池や触媒における電極反応プロセスのその場計測を行うことを目指している。

一般に用いられている直接照射型 TERS プローブでは、励起光の照射領域が探針先端部の曲率半径より大きいため、探針直下以外からのラマン散乱光や蛍光などの背景雑音光が生じる。これに対し、われわれは AFM 用のカンチレバー探針に集束イオンビーム (FIB) 加工により薄膜導波路を形成した間接照射型 TERS プローブを開発し、ラマン増強作用を有する金属基板が存在しない状態でも、背景雑音光が抑圧され、信号対雑音比の高い TERS 測定を行うことに成功した¹。

この間接照射型 TERS プローブは、カンチレバー (および試料) に対し、励起光をほぼ垂直に入射した時に最も効率よく薄膜導波路へ励起光を導波することができる。一方、われわれが現在開発中の大気中・液中動作 AFM-TERS 装置では、試料に対し仰角 40 度で励起光を入射する仕様としている²。この角度で励起光を入射する場合、導波効率は必ずしも高くないが、探針の先端近傍へ励起光を入射すれば、間接照射型と同様の信号対雑音比が期待できる (Fig. 2)。われわれはこれを準間接照射と呼び、今回、カンチレバーの探針先端近傍に FIB 加工により準間接照射型プローブを試作した。この準間接照射型プローブでは、仰角 40 度で入射した励起光が稜線または薄膜部へ導波され、探針先端へ伝搬することができる。Fig. 2 は、この準間接照射型プローブを用いて金基板上の自己組織化単分子膜上で取得した TERS スペクトルの例である。従来の間接照射型 TERS プローブと同様の TERS スペクトルが得られていることが分かる。

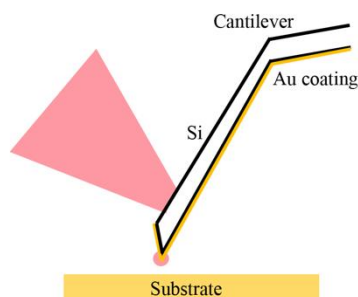


Fig. 1: Schematic of semi-indirect illumination of indirect illumination TERS Probe.

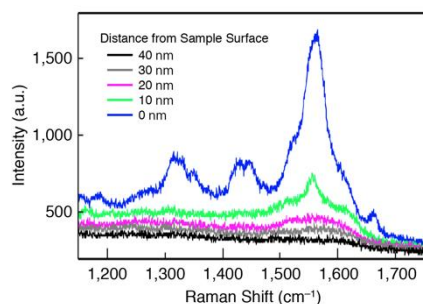


Fig. 2: TERS Spectra obtained of Self-Assembled Monolayers of 4-PBT molecules on Au using semi-indirect illumination TERS Probe.

References

- [1] K. Zhang, et al., *Anal. Chem.* **93**, 7699, (2021).
- [2] 朗ら, 第 83 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-PA10-8 (2023).

広視野チップ増強ラマン散乱顕微鏡による2次元ナノ材料の表面構造解析
 Surface analysis of 2D nanomaterials by means of large field-of-view tip-enhanced
 Raman scattering microscopy

¹ 徳島大 p-LED, ² 理研, ³ 阪大工 ⁴ 阪大高等院 [○]加藤 遼^{1,2}, 森山 季³, 馬越 貴之^{3,4}, バル
 マ・プラブハット³, 矢野 隆章^{1,2}, 田中 拓男^{1,2}

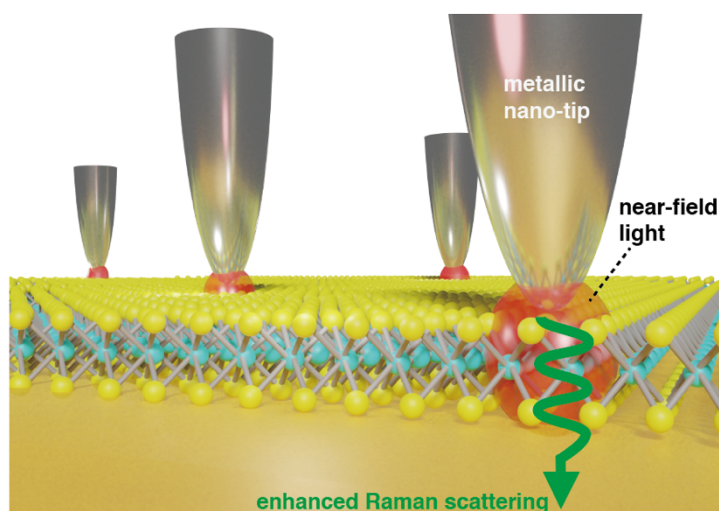
¹ Tokushima Univ., ² RIKEN, ³ Osaka Univ., ⁴ Advanced Co-creation Studies, [○]Ryo Kato^{1,2}, Toki
 Moriyama³, Takayuki Umakoshi^{3,4}, Prabhat Verma³, Taka-aki Yano^{1,2}, Takuo Tanaka^{1,2}

E-mail: kato.ryo@tokushima-u.ac.jp

チップ増強ラマン分光(TERS)顕微鏡は、金属探針先端の自由電子と光の相互作用（プラズモン）によって生成されるナノ光源を利用することで、ナノメートル空間分解能のラマンイメージングが可能な超解像ラマン顕微鏡である。TERS 顕微鏡はナノ材料の欠陥構造解析や単一タンパク質の検出など、材料科学から生命科学までの様々な分野への応用が期待されている。しかしながら、従来の TERS 顕微鏡は測定環境の微小変化による探針及び入射光照射位置のドリフトにより、長時間安定に測定を行うことは困難であった。そのため、ラマン散乱光が微弱な生体分子の観察や材料の表面物性を実デバイス規模（数 μm^2 ）で評価することは困難であった。

本研究では、ドリフトの影響を受ける入射光の集光位置、及び金属探針と入射光の相対位置をそれぞれリアルタイムで高精度に補正する機構を新たに開発することで、広視野・長時間・超解像ラマンイメージングを実現した[1]。開発した超解像ラマン顕微鏡を利用して、原子層物質の二硫化タングステン(WS_2)の広視野・超解像ラマンイメージングを実証した (Fig. 1)。測定時間（測定範囲）を従来の 12 倍以上拡張できた点や、時間経過とともに定量性・再現性が失われない点など、本手法の実用的な利点を講演では議論する。加えて、電子デバイスと同規模の面積範囲内（4 μm^2 以上）に存在するナノ欠陥構造を同定し、その欠陥占有率の評価にも成功しており、電

子デバイス性能に直結するナノ材料の有意な知見を得ることができたことも報告する。



参考文献

[1] : R. Kato et al., *Science Advances*, **8**, 28, 1-10 (2022)

Fig. 1 : Large-area long-duration tip-enhanced optical nano-imaging for defect analysis

スタティックモード3次元走査型力顕微鏡による イオン液体/金(111)電極界面構造の電極電位依存性の調査

Investigation of Electrode Potential Dependence of Ionic Liquid-Au (111) Electrode Interface Structures by Static Mode 3D Scanning Force Microscopy

金沢大¹, 電中研², 東大工³, 理研 CEMS⁴

○張皓輝¹, 五十嵐陽彦¹, 炭竈享司¹, 宮田一輝¹, 宮澤佳甫¹, 清水直², 岩佐義宏^{3,4}, 福岡剛士¹

Kanazawa Univ.¹, Central Research Institute of Electric Power Industry²,

Dept. of Eng., The Univ. of Tokyo³, RIKEN CEMS⁴

○Haohui Zhang¹, Takahiko Ikarashi¹, Takashi Sumikama¹, Kazuki Miyata¹, Keisuke Miyazawa¹,

Sunao Shimizu², Yoshihiro Iwasa^{3,4}, Takeshi Fukuma¹

E-mail: zhanghaohui1015@stu.kanazwa-u.ac.jp

近年、電界効果型トランジスタ (FET) の固体絶縁体の代わりにイオン液体 (IL) を用いる電気二重層トランジスタ (EDLT) に世界中で大きな注目が集まっている。EDLT では、IL/固体界面に電気二重層を形成することで、通常の FET の数十倍高い電荷密度を達成することができる。また、EDLT のデバイス特性は IL の価数に依存して変化することが知られている。しかし、これらのデバイス特性と IL/固体界面のナノ構造との相関はほとんど理解されておらず、より高い機能を有する EDLT の開発・設計の妨げとなっている。この問題を解決するために、我々はこれまでに比較的高速に固液界面の3次元構造を直接観察可能な3次元走査型力顕微鏡 (3D-SFM) を用いて1価 IL である DEME-TFSI^[1] や BMI-TFSI^[2] と金電極界面の3次元構造のバイアス電圧依存性を明らかにしてきた。しかし、多価 IL の場合は水の100~1500倍の粘性を有するため、カンチレバーを振動させつつ力を検出するダイナミックモードでの計測が難しい問題があった。

そこで本研究では、カンチレバーを振動させないまま、そのたわみ量から力を検出するスタティックモードを用いた IL/金電極界面の3D-SFM 計測を試みた (Fig. 1a)。ここでは、ダイナミックモードでの計測実績のある単価 IL (BMI-TFSI) /金(111)界面のスタティックモード3D-SFM 計測を実施し、+0.5 V の方が-0.5 V の時よりも明瞭な多層構造が確認された (Fig. 1b, c)。多層構造の間隔は、+0.5 V では 0.72 nm、-0.5 V では、0.66 nm であった。これらの値は、以前のダイナミック計測で得られた層間隔と一致した。したがって、IL/金電極界面構造計測においてスタティックモード計測が有用であることが示された。今後は、スタティックモード3D-SFM を用いて IL2 や IL4 などの多価 IL/金電極界面の3次元構造の観察を実施し、界面構造の差異を明らかにする。

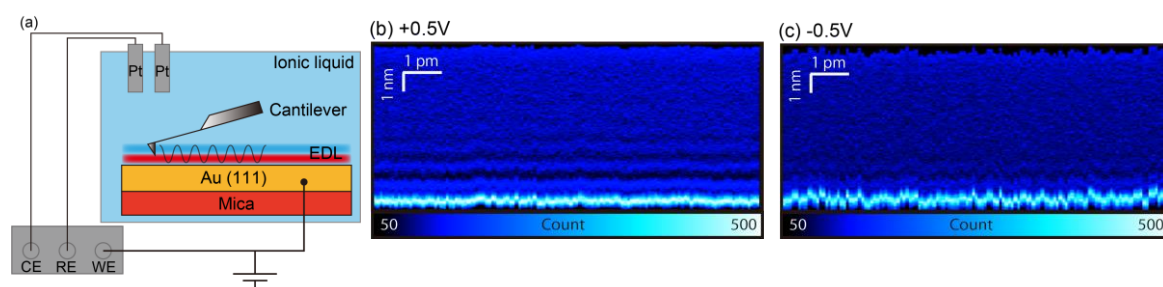


Fig. 1: (a) Schematic of the measurement setup. (b,c) Static mode 3D-SFM images of BMI-TFSI/Au (111) interface with the bias voltage of (b) +0.5 V (positive) and (c) -0.5 V (negative).

[1] 五十嵐他、第 68 回春季応物[16p-Z15-1](2021)

[2] 張・五十嵐他、第 83 回秋季応物[21p-C201-3](2022)

液中局所電位分布計測技術を用いた Al 合金表面におけるナノスケール腐食機構解析 Nanoscale Analysis of Corrosion Behavior at Al alloy surface by In-Liquid Potential Distribution Measurement Technique

金大¹, 名大², (株)神戸製鋼所³

○(M2)小西沙和¹, 山本伸之介¹, 平田海斗², 小澤敬祐³, 福間剛士¹

Kanazawa Univ.¹, Nagoya Univ.², KOBE STEEL, LTD³

°Sawa Konishi¹, Shinnosuke Yamamoto¹, Kaito Hirata², Takahiro Ozawa³, Takeshi Fukuma¹

E-mail: skonishi@stu.kanazawa-u.ac.jp

Al-Si-Mg 合金はその高い比強度と耐食性から自動車や航空機等の構造材料としての利用が進展している。本合金は、不可避不純物である Fe により金属間化合物 (IMP) である AlFeSi 系晶出物が形成される。この IMP と母相間の微細な組織差が、酸化反応の生じる領域 (アノード) と還元反応の生じる (カソード) の組である局部電池を形成し、腐食が進行すると考えられている。しかし、ナノレベルの腐食挙動は直接観察されておらず未解明な点が多い。このような問題を解決するために、我々はオープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) (Fig. 1) と呼ばれる液中電位分布計測技術を開発してきた。本研究では、本手法を用いて IMP 周辺で生じる腐食挙動をナノスケールで直接可視化し、腐食機構の解明を目指した。

Fig. 2 に pH 2.5 硫酸溶液中における OL-EPM 計測により取得された形状像と電位像の経時変化を示す。硫酸フロー開始時刻を 0 分と定義した。20 分のとき、形状像において低い領域が Al-Mg-Si 合金母相、高い領域が IMP に対応していると思われる。一方電位像では、母相が比較的高い電位を示している。IMP は中央が高電位、エッジ部分が比較的低電位となっている。OL-EPM はアノードを高電位に、カソードを低電位に可視化する傾向にある。そのため、IMP 外周部分の低電位領域がカソード (Fig. 2(i) (緑矢印))、それ以外の IMP と母相の領域がアノードとなっていると思われる。45 分後、形状像では、IMP 表面のラフネスが上昇していることがわかる。これは、IMP のアノード溶解を示唆している。また、20 分のときに低電位を示していた IMP 外周部分において大きく腐食が進行している様子が観察された (Fig. 2(ii) (緑矢印))。これはアノード領域ではなくカソード領域でも大きく腐食が進行していることを示唆している。この腐食はカソード反応によって発生する水素を吸蔵することで金属が脆くなる水素脆化によるものであると予想される。以上の結果より、OL-EPM は局所腐食の直接観察からメカニズム理解に貢献すると考える。

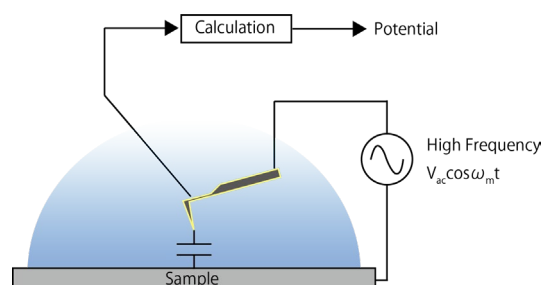


Fig. 1 Experimental setup of OL-EPM in an electrolyte.

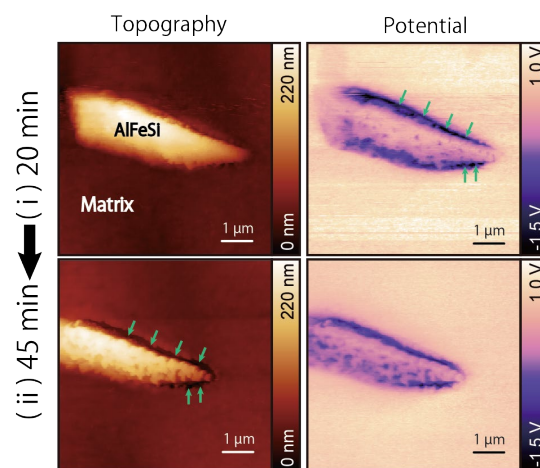


Fig. 2 Topographic and potential images obtained by OL-EPM in pH2.5 H₂SO₄ solution.

低揮発性有機溶媒中のサブナノメートル分解能 FM-AFM 計測

Sub-nanometer resolution FM-AFM imaging in low-volatile organic solvents

金沢大 [○]木田直樹, 森本将行, 浅川雅

Kanazawa Univ., [○]Naoki Kida, Masayuki Morimoto, Hitoshi Asakawa

E-mail: naoki.1641.k@stu.kanazawa-u.ac.jp

周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)は、液中環境でも安定した原子分解能計測が可能な手法として研究が行われている。水溶媒中の FM-AFM 計測において、探針および試料表面に存在する局所的水和構造が FM-AFM 像の形成メカニズムに重要な役割を果たすと理解されている。一方、液中 FM-AFM の化学・エネルギー分野への展開を考えたときに、有機溶媒中での原子・分子分解能計測が期待されるが、溶媒分子・溶質がわずかに存在する水分子の影響・役割は十分に議論されていない。そこで本研究では、AFM 装置の溶媒が接触する部位から接着剤や樹脂部品を排除した耐溶媒性 AFM ホルダを新たに設計し、低揮発性の有機溶媒中で安定したサブナノメートル分解能 FM-AFM 計測が実現することを目指した。具体的には、溶媒の接触部位は単一の合成石英ガラス部品のみで光学窓およびカンチレバー固定ステージを形成し、低融点金属でカンチレバーを固定する設計を採用した。この耐溶媒性ホルダを用いて水中のマイカ計測を検討した結果、従来のカンチレバーホルダと同様の原子分解能 FM-AFM 計測が実現できた(Fig. 1a)。

そこで代表的な低揮発性の有機溶媒である N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中でのマイカ表面の FM-AFM 計測を検討した。DMF は低分子・高分子を問わず優れた溶媒として広く用いられており、接着剤や樹脂部品を使用したホルダでは膨潤によるドリフトで安定な FM-AFM 計測ができないことが予想されるが、今回設計した耐溶媒性 AFM ホルダにより安定したサブナノメートル分解能 FM-AFM 計測が可能であることを確認できた(Fig. 1b)。DMF 中でも水中と同様なハニカム状コントラストの原子分解能像が得られたことから、水分子が多量に存在しない DMF 中でも探針先端とマイカが直接もしくは DMF 溶媒分子を介した相互作用によって原子スケール表面構造を反映した FM-AFM 像が得られることが分かった。さらに DMF 溶媒に少量の水を加えた場合、粒子状構造が不均一な分布で可視化されることが分かった。これらの結果より、DMF 中の FM-AFM 像で可視化される粒子状構造はマイカ表面に吸着した水分子の分布を可視化している可能性があると考えている。

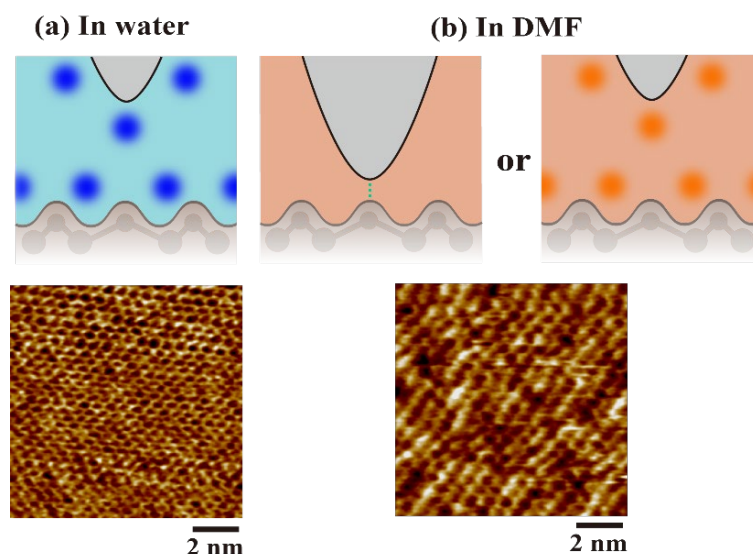


Figure 1. FM-AFM imaging of mica in water and DMF.

サファイア(001)と α -クォーツ(100)表面の 3 次元水和構造解析

Investigation of 3D hydration structures on sapphire (001) and α -quartz (100) surfaces

金大院¹, AGC(株)² °宮澤 佳甫¹, 永井 生², 浦田 新吾², 菅 健斗², 福間 剛士¹, 林 泰夫²

Kanazawa Univ.¹, AGC Inc.²,

°Keisuke Miyazawa¹, Sho Nagai², Shingo Urata², Kent Suga², Takeshi Fukuma¹, Yasuo Hayashi²

E-mail: k.miyazawa@staff.kanazawa-u.ac.jp

SiO₂ や Al₂O₃ などの酸化物表面の水和構造は、化学反応性、分子吸着、エッチング速度、生体材料親和性などの界面特性に大きな影響を与える。そのため、これらの界面特性を正しく利用して新たな機能をもつ酸化物表面を設計するためには、酸化物表面の水和構造を深く理解することが必要不可欠である。近年、3次元原子間力顕微鏡(3D-AFM)を用いた無機結晶表面の原子スケール計測手法が提案されているが、その多くがマイカやカルサイト等のへき開可能な結晶表面の計測に限られており、酸化物表面の水和構造計測例は殆ど報告されていない。そこで、本研究では、3D-AFMによる酸化物表面の水和構造計測の可能性を検証した。

本研究では、酸化物基板のモデル系として、図 1a と 1c に示すサファイア(001)と α -クォーツ(100)表面を用いた。サファイア基板は、切断した後に超純水中で保管し、実験直前にサンプルホルダーに固定した。また、クォーツ基板は 12%の HF 溶液に 5 時間浸漬してエッチングし、その後超純水中で保管した後に実験直前にサンプルホルダーに固定した。その後、各基板を超純水中に浸漬し、3次元走査型力顕微鏡(3D-SFM)を用いて 3次元周波数シフト分布像(3D- Δf)取得した。図 1b と 1d は、3D-SFM でサファイア(001)と α -クォーツ(100)表面で取得した 3D- Δf 像から試料表面垂直方向に取得した Z 断面図である。それぞれ、図 1a と 1c に示す線分 AB の原子配列上で取得したところ、基板表面の原子配列およびその表面上の水和構造が計測された。図 1b のサファイア表面上では数層分の層状の水和構造が確認され、サファイア表面の OH 基の直上では強い水和ピークが見られた。また、図 1d のクォーツ表面上では、クォーツ表面の OH 基の周期構造に従ってチェッカーボード状の水和構造が確認された。このように、へき開が困難な酸化物表面も、適切な前処理を施すことで 3D-SFM を用いた原子スケール水和構造解析が可能であることを実証した。その他に、我々は分子動力学法(MD)による水和構造解析との結果の比較や、3D-SFM で得られた 3D- Δf 像から各基板表面の水分子への親和性の議論などを行った。講演では、これらの解析結果の詳細を示し、3D-SFM による酸化物表面の水和構造計測の応用可能性を述べる。

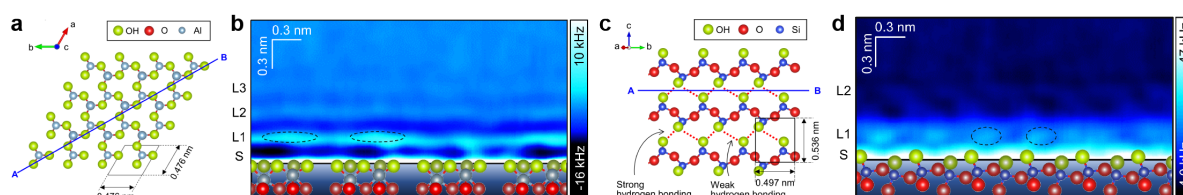


Fig. 1: (a, c) Crystal structures of sapphire (001) and α -quartz (100) surfaces. (b, d) XZ cross sections taken from 3D frequency shift (3D- Δf) images obtained along line AB in (a) and (c), respectively.

液中 AFM を用いたコラーゲンマイクロリボンの表面電荷密度分布計測

Charge density measurement of collagen microribbons by AFM in liquids.

京大工¹, [○](M2) 高嶋 智哉¹, 小林 圭¹

Kyoto Univ.¹, [○]Tomoya Takashima¹, Kei Kobayashi¹

E-mail: takashima.tomoya.24c@st.kyoto-u.ac.jp

コラーゲン分子はグリシン (Gly: Glycine) を含む 3 残基のアミノ酸配列 (X-Y-Gly) を約 330 回繰り返したアミノ酸配列を有するポリペプチドであり、3 残基ごとに 1 周する左巻きらせん構造をとる。このコラーゲン 3 分子が 3 本集まって 3 重らせん構造を組み、長さ 300 nm、直径 1.5 nm のひも状構造体 (トロポコラーゲン) となる。この 3 重らせん構造は、1 周期が約 6 nm であり、疎水基である Gly を内側に、アミノ酸残基 X、Y を外側に向けている。一部のトロポコラーゲンは、特定の条件下で自己組織的に集合し、トロポコラーゲン 5 本が 30 nm ずつずれて重なった繊維状構造体 (マイクロフィブリル) を形成する。このマイクロフィブリルが束となった高次構造はフィブリルと呼ばれ、さらにこのフィブリルが平面状に凝集した高次構造はマイクロリボンと呼ばれる。マイクロフィブリルにはトロポコラーゲンが 5 本の領域 (overlap 領域) と 4 本の領域 (gap 領域) が交互に存在するため、フィブリルやマイクロリボンにも、overlap 部分と gap 部分が繰り返された約 67 nm の周期の周期的構造 (D バンド) が形成される。この D バンドの形成要因は、トロポコラーゲン間の電氣的相互作用が支配的だと考えられている[1]。本研究では、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、コラーゲンの高次構造の表面電荷密度分布計測を行ったので、その結果について報告する。

牛皮由来のコラーゲンを 300 mM KCl と 10 mM tris-HCl からなる希釈溶液に、30 $\mu\text{g/mL}$ となるよう希釈し、その溶液をすぐさま mica 基板上に 15 μL 滴下した。15 分静置した後、希釈溶液 70 μL を用いて 4 回リンスした。Fig. 1 にこの試料を観察した表面形状像を示す。Fig. 1 の範囲内で取得したフォースカーブを解析し、表面電荷密度を見積もった結果を Fig. 2(a)に、また同時に得られた表面形状像を Fig. 2(b)に示す。

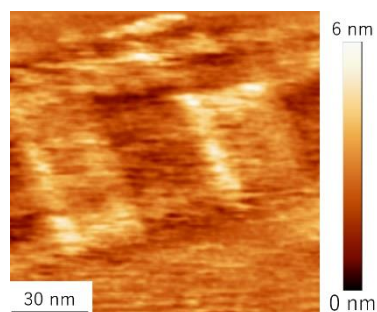


Fig. 1: FM-AFM image of collagen microribbons on mica.

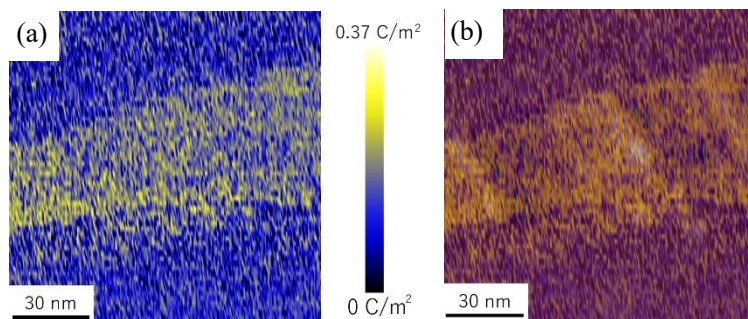


Fig. 2: (a) Surface charge density map of collagen microribbons. (b) Topographic image reconstructed from the three-dimensional force map.

[1] V. Mull and L. Kreplak, *Nanoscale Adv.*, **4**, 4829–4837 (2022).

原子間力顕微鏡を用いた動物細胞のひずみ計測とその理論解析

Strain measurement of animal cells by atomic force microscopy and its theoretical analysis

奈良先端大物質, °(M2)名村 怜於, (D)山崎 勇輝, 岡野 和宣, 丹賀 直美, 細川 陽一郎

Div.of Mat.Sci., NAIST, °Reo Namura, Yuki Yamasaki, Kazunori Okano, Naomi Tanga, Yoichiroh Hosokawa

E-mail: namura.reo.ns5@ms.naist.jp

細胞の機械特性は細胞の生理機能（増殖、移動、分化、死）を理解するうえで重要な因子である。特に細胞の剛性は、細胞の形状変形に関係し、その生理機能の理解においての重要な要因であるが、細胞の構造を考慮した特性は複雑である。我々は原子間力顕微鏡（AFM）のひずみ計測により、細胞の剛性を解析する方法を検討しており、その物理特性と更には生理に及ぼす影響を明らかにすることを目標としている。これまでに植物細胞を試料とし、AFM によるひずみ計測と表面形状測定をおこない、そのデータを、ヘルツの接触理論（HCT）を用いずに解析し、細胞壁弾性と細胞内の膨圧を別々に推定する方法を提案している¹。本研究では、この解析技術を用いて動物細胞の細胞膜の弾性と細胞内の粘弾性（細胞内圧）を個別に解明することを目指した。

動物細胞試料としてイヌ腎臓尿管上皮細胞（MDCK）を使用した。MDCK はガラス基板上で、牛胎児血清とダルベッコ改変イーグル培地を体積比 1 : 10 で混合した液体培地を用いて培養した。先端形状が放物線状で先端球径 30 nm の AFM 探針を用いて、培地中で細胞のひずみ計測（フォースカーブ計測）と表面形状計測を行った。

一般にフォースカーブは HCT によって解析されるが、押し込みによるひずみ測定では、細胞が Fig. 1 に示すように、探針の接触部分のみでなく、細胞全体が変形することが想定され、この場合、HCT が適用できない可能性がある¹。これをふまえ、得られたフォースカーブを、HCT と線形弾性を仮定したフックの法則の両方で解析した (Fig. 2)。その結果、探針の変位量 (indentation) が約 300 nm より大きい場合、フォースカーブは線形に変形し、HCT での説明が困難となる。フックの法則で得られる細胞の見かけの弾性率（ばね定数）は約 75 pN / μm であった。一方で変位量が小さいときの変形は HCT に概ね従い、得られる弾性率は約 20 Pa であった。本研究ではさらに細胞の形状も考慮し、探針のまわりの変形も仮定した弾性シェル理論による解析を試みた。発表では、弾性シェル理論による解析結果をふまえ、動物細胞の細胞膜の弾性と細胞内圧（細胞の粘弾性）について議論する。

1. Tsugawa, S., Yamasaki, Y., Horiguchi, S. *et al.* Elastic shell theory for plant cell wall stiffness reveals contributions of cell wall elasticity and turgor pressure in AFM measurement. *Sci Rep* **12**, 13044 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-16880-2>

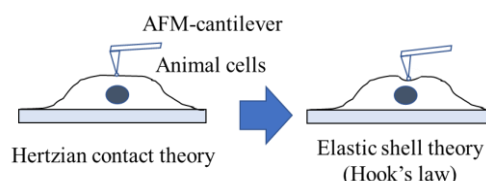


Fig. 1. Adaptation of Hertzian contact theory (HCT) to cell deformation. Left and right pictures are adaptable and non-adaptable cases, respectively.

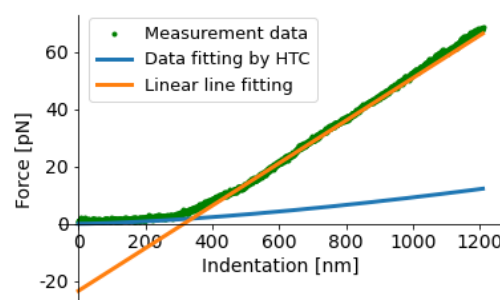


Fig. 2. Force curve measurement at the top of MDCK cell.

ナノ内視鏡 AFM のための分子吸着抑制能を有するニードル探針の作製 Fabrication of a needle-tip with an antifouling function for Nanoendoscopy-AFM

金大院¹, WPI-NanoLSI²

○後藤 拓海¹, 宮澤 佳甫^{1,2}, 西村 達也^{1,2}, 前田 勝浩^{1,2}, 福間 剛士^{1,2}

Kanazawa Univ.¹, WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.²

○Takumi Goto¹, Keisuke Miyazawa^{1,2}, Tatsuya Nishimura^{1,2}, Katsuhiko Maeda^{1,2}, Takeshi Fukuma^{1,2}

E-mail: takugoto@stu.kanazawa-u.ac.jp

ナノ内視鏡 AFM (Fig. 1a) は、ニードル形状に加工した探針 (Fig. 1b) を生細胞内部に直接挿入することにより細胞内部の構造や力学特性を計測することができる[1]。これまでに、細胞内部の細胞核やアクチンストレスファイバー等の 3 次元構造の可視化を達成しており、今後はこれらのオルガネラ構造のさらなる高分解能計測や力学特性計測を目指している。しかし、本計測手法には計測の安定性に関する課題が残されており、例えば細胞核の内部などの比較的粘性の高いオルガネラの内部構造計測では、ニードル探針を細胞内に挿入する際に脂質やタンパク質が探針の先端や側面に吸着することで (Fig. 1c-d)、ニードル探針が受ける相互作用力が計測中に変化してしまうことがある。これにより、ナノ内視鏡 AFM で得られる 3 次元力分布像のコントラストが計測中に変化したり、ダブルティップの問題が生じる場合がある。そこで、本研究ではニードル探針全体にフッ素をコーティングし、ニードル探針の疎水性や撥油性を制御して分子吸着抑制能を付与し、ナノ内視鏡計測中にニードル探針にコンタミが付着せずに安定な計測が継続できるか検証した。ニードル探針は、市販の Si 探針 (240AC, OPUS) を集束イオンビーム (FIB) によって切削することで、直径 220 nm、長さ 13 μm 程度の探針を作製した。このニードル探針をフッ素系潤滑剤 (D-40H, 株式会社 MORESCO) 中に浸漬し、ディップコーティング法により膜厚数 nm のフッ素膜をニードル探針全体にコートした (Fig. 1e)。また、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) で、ニードル探針全体にフッ素膜を成膜できていることを確認した。フッ素コートしたニードル探針を用いて細胞核内部の計測を行い、計測後に透過型電子顕微鏡 (TEM) でニードル探針を観察すると、Fig. 1d のようなコンタミ吸着は確認されなかった (Fig. 1f)。そのため、少なくともニードル探針へのフッ素コートにより、ナノ内視鏡 AFM 計測中の探針へのコンタミ吸着抑制に一定の効果が得られることが実証された。この他に、フッ素コートによる探針側面と細胞の摩擦力の減少や、フッ素による細胞へのダメージ等も考えられるが、現在、これらの比較検証実験を行っている。講演では、フッ素コート有無の比較検証の実験結果とフッ素コートの有効性について議論する。

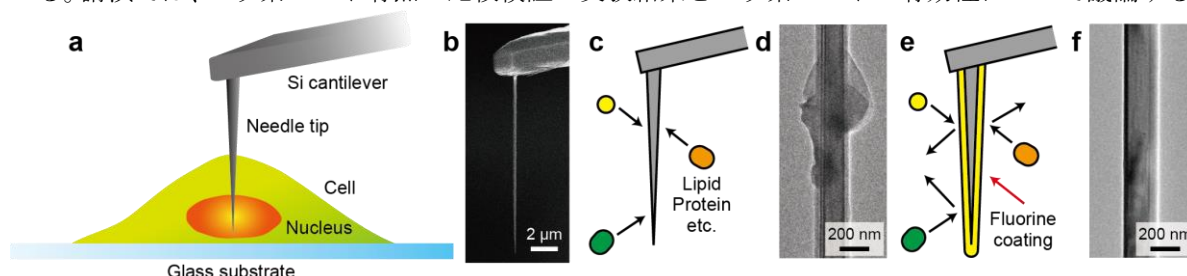


Fig. 1: (a) Schematic illustration of intracellular measurement using Nanoendoscopy-AFM. (b) SEM image of the needle-tip fabricated by FIB. (c, e) Schematic illustrations and (d, f) TEM images of the needle-tips after Nanoendoscopy-AFM measurements (c-d) without and (e-f) with fluorine coating, respectively.

[1] M. Penedo, K. Miyazawa, T. Fukuma *et al*, *Science Advances* 7 (2021) eabj4990

走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法を用いた HeLa 細胞の高空間分解能質量分析イメージング

High-Spatial Mass Spectrometry Imaging of HeLa Cells by Tapping-Mode Scanning Probe Electro spray Ionization

阪大院理¹ °大塚 洋一, 樺山 一哉, 三浦彩音, 深瀬 浩一, 豊田岐聡

Osaka Univ.¹, °Yoichi Otsuka, Kazuya Kabayama, Ayane Miura, Koichi Fukase, Michisato Toyoda

E-mail: otsuka@phys.sci.osaka-u.ac.jp

細胞では化学的相互作用による分子の粗密集合状態が形成され、生命活動に必要な代謝反応が高効率に進行する。細胞を構成する複数分子の一斉分析技術は、生命科学分野の基礎理解と応用の両面で重要である。質量分析イメージング (MSI, mass spectrometry imaging) は、細胞から構成される生体組織の多彩な成分分布の可視化を可能にする。我々はこれまで、タッピングモード走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法 (t-SPESI, tapping-mode scanning probe electrospray ionization) の開発と生体組織の MSI を報告してきた^{1,2)}。本発表では、イメージングの空間分解能を向上するための装置開発と、孤立した HeLa 細胞の計測 (1 細胞 MSI) について報告する。

1 細胞 MSI では、細胞の位置とプローブの先端を高精度に制御することが必要である。我々は、倒立型蛍光顕微鏡に搭載可能な t-SPESI ユニットを開発した。従来のプローブの振幅フィードバック制御方式では、プローブの側面にレーザ光源と検出器が対向して配置されており、試料ステージの空間的な制約があった。反射光学系を用いた t-SPESI ユニットを、顕微鏡ステージの上方に設置することにより、試料の裏面からのプローブ先端と試料の観察と、プローブの振幅フィードバック制御を同時に実施しながら MSI を実施できるようになった。ガラス基板上に培養された HeLa 細胞の MSI において、細胞を蛍光分子で標識した後に、グルタルアルデヒドによる固定と、酢酸アンモニウムでの洗浄を行った。先端開口径が 2-3 μm のフューズドシリカキャピラリプローブと DMF/MeOH 混合溶媒を用いた。細胞に由来するイオン種を四重極-飛行時間型質量分析計 (Xevo G2-XS, Waters) に導入し、質量分析を行った。

新型 t-SPESI システムでは、個々の細胞を明視野像、蛍光像として観察した後に、同一視野において MSI を行うことが可能となった。2 μm のサンプリングピッチで、基板上的孤立した HeLa 細胞の MSI を行った結果、細胞内に分布する複数のリン脂質を可視化することに成功した。

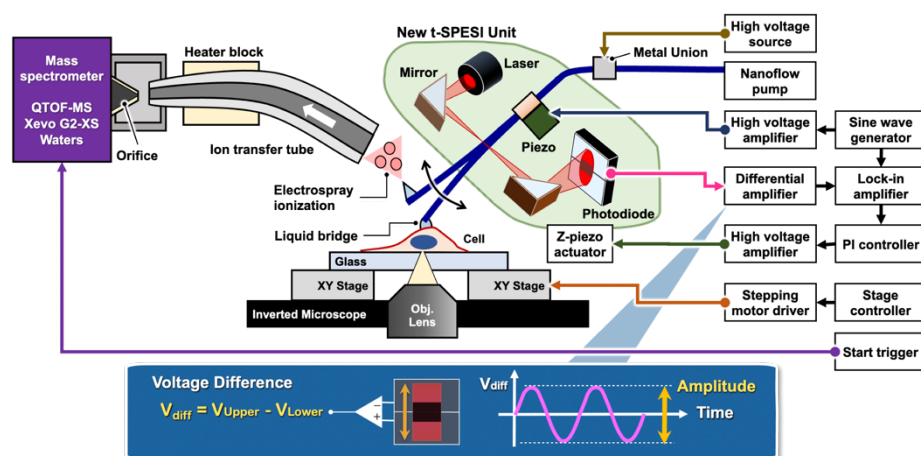


Fig. 1. Schematic illustration of the new t-SPESI system.

References

- 1) Y. Otsuka, et al., *Anal. Chem.*, **93**, 2263 (2021).
- 2) Y. Otsuka, et al., *Analyst*, **148**, 1275 (2023).