# 卒業論文要旨

## TiNO 膜表面の局所電荷分布計測

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1240110 中瀬古 純一

### 1. 緒言

TiO 膜への N ドープにより形成される TiNO 膜は棘構造を形成し、これが細菌の細胞膜を破壊して死滅させる。このような優れた抗菌性を有する表面は Mechanobactericidal 表面(1)と呼ばれ、その応用が期待されている。しかし、その詳細な作用メカニズムは未だ完全には理解されていない。特に、この膜の電荷は、一般に負の電荷を有する細菌との相互作用(引力または斥力)に直接関連しており、抗菌性や防汚性などの機能に影響を及ぼすことが知られている。しかし、現在、TiNO 膜で報告されている電荷情報は膜全体に対してのみであり、局所構造と局所電荷の関連性は詳細が明らにされていない。そこで、本研究では、TiNO 膜の局所構造と電荷状態の相関を解明することを目的とし、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて膜表面の解析を行った。

#### 2. 実験方法

本研究では、対象試料として一般財団法人ファインセラミックスセンター(JFCC)様提供の  $TiO_2$ 予備酸化基板(以下  $TiO_2$  基板と呼ぶ)、およびその表面に TiNO 膜をコーティングした  $TiO_2$  基板(以下 TiNO 膜と呼ぶ)の 2 種類を使用した. TiNO 膜は表面に微細な凹凸構造が形成された Mechanobactericidal 表面となっている。作成した試料の形状像・電位分布像の観察は原子間力顕微鏡(Cypher VRS, Oxford Instruments 社製)を用いて大気中で行った。 プローブには Ti/Ir をコーティングした導電性カンチレバー(ASYELEC-01-R2, Oxford Instruments 社製)を使用した。表面形状像の観察にはタッピングモードを採用した。また、形状像と電位分布像の同時計測では FM-KPM sideband(2)モードを採用した。

 $TiO_2$  基板では、水分子の解離吸着により OH 基が付着し、それが表面電位に影響を与える可能性がある。そこで、試料に用いた  $TiO_2$  基板には、通常のものと併せて脱水処理を施したものも採用した。具体的には、 $TiO_2$  基板を真空チャンバー内でおおよそ  $10^4$  Pa, 80 C 程度の条件で 3 時間加熱した。加熱後の試料は室温まで冷ましてから大気中へ取り出し、その後速やかに観察を行った。

## 3. 実験結果

## 3.1 TiO<sub>2</sub> 予備酸化基板の電位分布計測

まず TiNO 膜の成膜基板となる TiO<sub>2</sub> 基板に対して,電位分布計測を行った。図 1 に, TiO<sub>2</sub> 基板に対して,(a)形状像と(b)電位分布像の観察した結果を示す。図より,表面の凹凸形状に依存して表面電位も変化している様子が確認できる。図 1(c)では,図 1(a),(b)の形状像と電位分布像内の特定のライン(図 1(a)の白線,および図 1(b)の青線)に沿ったプロファイ

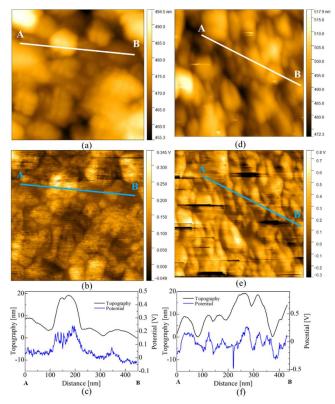


Fig. 1 Topographic image, (a) and (d), and potential image, (b) and (e), of TiO<sub>2</sub> substrate measured by FM-KPFM. (c) and (f) topographic and potential profiles along white and blue lines in (a), (b), (d) and (e).

ルを比較している.図より表面の凸部では凹部に比べて電位が高くなっていることが確認できる.この結果は、表面の凸部が凹部に比べて正側に帯電していることを示している.

図 1(d), (e)にそれぞれ脱水処理後の  $TiO_2$  基板を観察した形状像と電位分布像を示す。この表面においても,表面の凹凸と電位の相関は脱水処理前と同様の傾向を示すことが確認できる。図 1(f)では,図 1(d)形状像と図 1(e)電位分布像内の特定のライン(図 1(d)の白線,および図 1(e)の青線)に沿ったプロファイルを比較している。図では 220~nm 付近の電位にスパイクノイズが含まれているが,他の領域では形状と電位が同じ傾向を示しており,脱水処理前の試料と同様であることが確認された。この結果から,本実験において, $TiO_2$  基板の電位分布像に対する水分子解離吸着の影響は排除できる。

#### 3.2 TiNO 膜の電位分布計測

図 2 は、TiNO 膜に対して、図 1 と同様の方法で、(a)形状像と(b)電位分布像の観察を行った結果を示している。図では電位分布像において一部に黒い領域で示される電位の急激な立下りが現れているが、他の部分では表面の凹凸形状に対応して表面電位も同様の変化を示すことが確認できる。図 2(c)は、上記の形状像と電位分布像に対してノイズを含まない特定のライン(図 2(a)の白線 AB、および図 2(b)の青線 AB)に沿ってプロファイル解析を行った結果を示している。図より、TiNO 膜においても、表面の凸部が凹部と比べて正側に帯電していることが確認された。一方、図 2(d)では、電位分布像内の黒い領域を含む特定のライン(図 2(a)の白線 CD、および図 2(b)の青線 CD)に沿って、プロファイル解析を行った結果を示している。図より、ポテンシャルの急激な立下りは、形状像における凸部のピーク位置で生じていることが明らかとなった。

#### 4. 考察

## 4.1 TiO2予備酸化基板の局所構造と局所電荷

本研究で用いた  $TiO_2$  基板では、本実験とは別に、ゼータ電位の計測から表面全体が負に帯電していることが示されている。この結果と本実験結果に基づくと、 $TiO_2$  基板では、凹部が凸部に比べて強い負に帯電していると結論できる。このような電荷状態は、この基板の作成過程で不純物として含まれる $(NO)_0^{-1}$ に起因すると推察できる。基板作成過程で混入された $(NO)_0^{-1}$ は加熱中に表面から脱離するが、一般に脱離効率は凹部に比べて凸部から優先的に起こる $(^4)$ . その結果、凹部では凸部に比べて高欠陥密度となり、より強く負に帯電すると考えられる。したがって、本実験結果は、上記で考察された  $TiO_2$  基板上の局所電荷のメカニズムを実証している。

#### 4.2 TiNO 膜の局所構造と局所電荷

本実験で観察された TiNO 膜の電位分布像[図 2(b)]では、膜の凸部のピーク位置において電位が急激に立ち下がる現象が確認された。しかしながら、観察された電位の立下りは約7Vと非常に大きな値であり、そのような局所的に強い負電荷の形成は不自然である.

TiNO 膜は細菌を死滅させるため、表面に非常に鋭い棘構造が形成されている. 一般に AFM は、平面構造の観察を得意とするが、このような棘構造の観察では、フィードバックエラーが生じやすく、観察には適していない. このようなAFM の特性に基づくと、図 2(b)で観察された電位の立下り

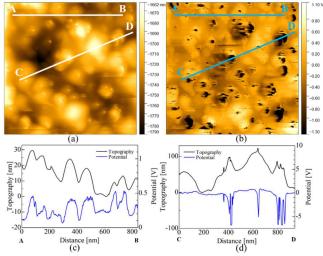


Fig. 2 Topographic, (a), and potential, (b), images of TiNO film measured by FM-KPFM. (c), (d) Topographic and potential profiles along white and blue lines in (a) and (b), respectively.

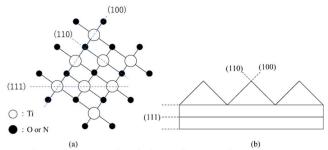


Fig. 3 Cross sectional views of (a) atomic arrangement and (b) TiNO film.

は、TiNO 膜に固有な局所電荷を観察しているのではなく、フィードバックエラーにより生じたノイズによると考えられる.

この考察に基づくと, 図 2(c)から, TiNO 膜では, TiO2 予 備酸化基板と同様に、凸部が凹部に比べて正側に帯電してい ると結論できる. これまで、TiNO 膜に対してもゼータ電位 の測定が行われており(3)、その結果から膜は全体的に負に帯 電していることが示されている. 一方で、TiNO 膜の成長メ カニズムに関しては、図3に基づく解釈がなされている.図 3(a)は、TiNO 膜断面の原子配列を模式的に示している. TiNO 膜は NaCl 型構造の TiO の O サイトが一部 N で置換された 構造を形成しており、膜全体の面方位は(111)となっている. しかし,図 3(a)に示すように(111)面は,同一の元素(Ti また は O)から構成されるため、大きな電荷を有し、表面エネルギ ーが高い. したがって、TiNO 膜が成長する際には、(111)面 は、より表面エネルギーが小さい(100)面や(110)面に置き換 わることで安定化される[図 3(b)]. したがって, これら膜成 長の結果, TiNO 膜の棘構造を構成する(100)面や(110)面では, 棘構造のベースとなる(111)面と比べて電荷の絶対量が小さ くなること予想される. これらゼータ電位の計測結果と膜成 長メカニズムに基づくと、TiNO 膜では、凹部では強い負、 凸部が弱い負に帯電していると結論できる. したがって, 本 実験で得られた電位分布像の結果はこれら TiNO 膜の成長メ カニズムを合理的に説明できる.

#### 5. まとめと今後の展望

本研究では、AFMを用いて、TiO2基板、TiNO膜の表面形状と電位分布の同時計測した。その結果、どちらの基板においても、凸部では凹部に比べて正側に帯電していることが明らかとなった。さらに、これらの結果から、TiO2基板の形成プロセスおよびTiNO膜の成長プロセスを合理的に説明することができた。今後は、これら2つの基板に対して、より計測エラーを低減させた条件で電位分布計測を行い、結果の再現性を確かめる必要があると考えられる。

#### 文献

- (1) H.Sara, G.Saurav, K.Vinod, P.Oliver, N.A.Wayne, and E.Ivanova, "Critical Review of Nanopillar-Based Mechanobactericidal Systems", ACS Applied Nano Materials, Vol. 5, No. 1 (2022), pp. 1-17.
- (2) A.Amelie, I.Hermes, V.Bergmann, T.Niklas, and S.Weber "Know your full potential: Quantitative Kelvin probe force microscopy on nanoscale electrical devices", Beilstein Journal of Nanotechnology, Vol. 9, No. 1 (2018), pp. 1809-1819.
- (3) to be published.
- (4) M.Hashimoto, T.Ogawa, S.Kitaoka, S.Muto, M.Furuya, H.Kanetaka, M.Abe, H.Yamashita, "Control of surface potential and hydroxyapatite formation on TiO<sub>2</sub> scales containing nitrogen-related defects", Acta Materialia, Vol. 155, (2018), pp. 379-385.