

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15172

研究課題名（和文）高速信号処理技術を用いた3次元AFMのリアルタイムインテリジェント制御

研究課題名（英文）Real-time intelligent control of 3D-AFM using high-speed signal processing technology

研究代表者

宮田 一輝（Miyata, Kazuki）

金沢大学・ナノ生命科学研究所・助教

研究者番号：10788243

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、インテリジェントなリアルタイム原子間力顕微鏡（AFM）制御を行うことを目指し、これを実現するために必要な要素技術の一つであるAFM画像評価技術の開発とその精度の評価を行った。また、本技術に必要な学習データの収集及び近年開発された高速周波数変調AFMの実用性の実証を目的に、カルサイトの表面に形成されるエッチピットを純水中で計測し、その動的な挙動を原子分解能で計測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したAFM画像評価技術を実際に高速信号処理回路（FPGA）を備えたAFM装置へ適用することで、取得中のAFM画像データに応じてリアルタイムに計測条件を最適化できるようになる。これにより、時間変化する表面・界面を正確に計測することが可能となり、結晶成長・溶解や自己組織化などの幅広い固液界面現象の高速サブナノスケール動態解析を実現することが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed an atomic force microscopy (AFM) image evaluation technique and evaluated its accuracy, which is one of the elemental technologies necessary to realize the intelligent real-time AFM control. In addition, in order to collect the training data for this technique and to demonstrate the practicality of the recently developed high-speed frequency modulation AFM, the etch pits formed on the surface of calcite were measured in pure water, and their dynamic behavior was successfully measured with atomic resolution.

研究分野：ナノ計測工学

キーワード：原子間力顕微鏡 カルサイト

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固液界面で生じる現象には、原子・分子レベルの構造変化や溶液中に存在するイオンの吸着・脱離・拡散が深く関与している。これらの詳細なメカニズムを明らかにするために、溶液中における試料表面の局所構造や表面近傍の水分子分布を高い時間・空間分解能で可視化できる計測技術が必要である。

液中環境において表面形状を高分解能に計測できる技術として原子間力顕微鏡 (AFM) がある。AFM では、先端に鋭く尖った探針を持つ片持ち梁 (カンチレバー) を力検出器として用いる。これを試料に近づけると、探針・試料間に相互作用力が働く。これを検出し、それが一定となるよう探針・試料間距離をフィードバック制御しつつ探針を水平方向に走査すると、表面の凹凸をなぞるように上下するため、その探針軌跡から表面形状像が得られる。AFM 動作モードの中でも特に周波数変調 AFM (FM-AFM) は液中で絶縁体の原子分解能観察が可能であり、鉱物結晶や生体分子のサブナノスケール計測が報告されている。また、探針を水平及び垂直方向に走査しつつ相互作用力分布を 3 次元計測する 3 次元走査型力顕微鏡 (3D-SFM) も開発され、固液界面の 3 次元水和・揺動構造のサブナノスケール観察が達成された。加えて、従来の FM-AFM の計測速度は 1 min/frame 程度だったが、応募者はこれまでに FM-AFM の装置や手法に大幅な改良を施し、その速度を 1 s/frame へ改善した。

現在、結晶成長や溶解などへの応用が進められているが、その原子・分子スケール解析は鉱物結晶のように原子・分子レベルで緻密に並んだ比較的安定な構造に限られている。このように試料が制限される要因として、界面現象や熱揺動により原子レベルで逐次変化する構造・性質に対してリアルタイムに計測条件を最適化することが困難である点が挙げられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、高速信号処理技術を AFM 計測へ適用することで、インテリジェントなリアルタイム制御機構を開発することを目指した。これにより、高分子や生体試料のように複雑で柔らかいものや、時間変化する表面・界面を持つ幅広い試料の高速 3 次元サブナノスケール構造・動態解析を実現することを目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) インテリジェント制御を実現するための画像評価手法の構築

従来の AFM では、計測中に取得される画像を確認しつつ、最適なデータが得られるようユーザが測定条件操作を行っていた。しかし、高速 AFM では逐次変化する表面の形状や性質に合わせてリアルタイムに最適化する必要があるため、ユーザの手動設定の遅延や不良によって正確な画像が取得できず、固液界面に関する有益な情報が損なわれる場合があった。

本研究では計測中の 2 次元・3 次元画像を評価し、その結果に基づいてリアルタイムに測定条件を最適化するインテリジェント制御を実現するため、その画像の特徴検出・評価手法を検討した。ここでは特徴検出の基盤機能として、探針や回路の異常によるデータを判断する「異常検出」について機械学習を用いた分類を行った。また、高速信号処理が可能な Field Programmable Gate Array (FPGA) を備えたシステムへ実装するための基盤を構築した。

#### (2) インテリジェント制御を試験するためのモデル試料の計測

上記の分類を実現するにあたり、その評価の基準となる AFM 画像 (教師データ) が必要となる。しかし、従来の AFM による液中原子分解能観察は数 min/frame の速度に制限されており、必要十分な枚数のデータセットを得るためには膨大な時間がかかっていた。加えて、本技術の適用対象である高速 FM-AFM や 3D-SFM は開発されてから時間が浅く、その実用性を示すための実証計測が十分に行われていないことから、教師データとして利用できる AFM 画像が不足している問題もある。

本研究では、これらの技術の教師データを蓄積するために、モデル試料を選定し計測を行った。特に高速 FM-AFM については、純水中におけるカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) の表面構造及びその溶解過程を計測した。カルサイトは地球上に豊富に存在する鉱物結晶の一つであり、その溶解過程は地球の炭素循環に深く関与している。その重要性から、これまでも数多くの技術による計測やシミュレーションが報告されてきたが、この素過程であるステップ端の原子スケールの挙動については、その計測の難しさから、未だ詳細に理解されていない。近年、我々は開発した高速 FM-AFM を用いてカルサイトの溶解過程を計測し、そのステップ端のダイナミックな構造変化を原子スケールで可視化した。加えて、そのステップ端に沿って幅数 nm の遷移領域が存在することを初めて明らかにした。さらに、これが溶解過程の中間状態として生成される  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の層状構造であることを示唆する結果も得られた。一方で、従来の計測では孤立したステップ端の計測・解析にとどまっており、近い距離に存在するステップ端同士の相互作用や、表面から脱離したイオン等が、遷移領域やステップ端の動的な挙動に与える影響についてはまだ十分に理解されていない。これらの影響を調べるために、本研究では溶解の初期過程で形成されるナノスケール

ルのエッチピットに着目して高速 FM-AFM 計測を実施した。

#### 4. 研究成果

##### (1) カルサイトエッチピット内部構造の高速 FM-AFM 観察

本研究では、純水中においてカルサイト表面に形成されるナノスケールのエッチピットの高速 FM-AFM 観察を行い、ステップエッジ近傍の原子レベルの構造変化をリアルタイムで可視化することに成功した。水の中におけるカルサイトの溶解は、平行四辺形状のエッチピットが拡大することにより進行することが広く知られており、本研究で得られた多くのエッチピットについても同様の挙動が確認された。一方で、カルサイトが溶けるはずの純水中にも関わらず、小さなエッチピットがほぼ静止したまま安定して存在する場合があることも明らかとなった。

さらに、これらのエッチピットの内部には特異的な吸着・拡散構造 (SAL) が形成される場合があることが判明した。これらの SAL は、その幅や性質から、Mobile 型と Less-mobile 型の 2 種類に大別することができる。Mobile 型 SAL は形状がダイナミックに変化し、段差の端から測った幅が数十ナノメートル以上になることもある。一方、Less-mobile 型 SAL は、幅が数ナノメートルと均一で狭く、形状の変化もほとんど見られない。これらの SAL は、エッチピットを構成するステップエッジの安定性と強い相関があることがわかった。エッチピットのステップ端が静止するか比較的遅い速度で移動する場合、その一部または全体が Less-mobile 型 SAL に隣接している。また、エッチピットを拡大するために溶解している場合は、そのほとんどが Mobile 型 SAL に隣接している。これらの結果は、Less-mobile 型 SAL の形成がステップエッジを安定化させ、エッチピットの拡大を妨げることを強く示唆している。

さらに、フィンランド・アールト大学の Adam S. Foster 教授との共同研究により、様々な SAL の分子動力学法 (MD) シミュレーションを行った。その結果、ステップ端に沿って安定に存在できる SAL は、 $\text{CaOH}^+$  と  $\text{HCO}_3^-$  から形成される SAL (モデル I) と、従来の計測で得られた遷移領域と同様に  $\text{Ca(OH)}_2$  で構成される SAL (モデル II) の 2 種類だけであることが明らかとなった。また、モデル I はモデル II よりもイオンの移動度が高いため、モデル I と II はそれぞれ Mobile 型 SAL と Less-mobile 型 SAL に対応すると考えられる。このように、SAL の構造と性質に関するこれらの発見により、カルサイト溶解過程の初期段階に関する原子レベルの知見が得られた。

##### (2) AFM 探針制御における異常検出機構の構築

本研究ではインテリジェントなリアルタイム制御を実現する上で必要となる、AI を用いた画像評価の端緒として、過大な探針制御フィードバックゲインを設定した際に現れる発振挙動 (線状のアーティファクト) の検出システムを構築した。このシステムでは Python ライブラリの一つである XGBoost を使用して、回帰木を用いた機械学習アルゴリズムによる分類を行う。また、この回帰木モデルの生成にあたり、学習データ及びテストデータとして、(1) の研究で高速 FM-AFM により取得されたカルサイト表面の原子分解能画像 (X) 56 枚及び同じタイミングで発振を誘起した画像 (Y) 50 枚を用いた。

第一に、AFM 画像をフレーム単位で分類を行うためのモデルを生成し、その精度を評価した。ここではデータセットの 8 割を学習データ、2 割をテストデータとしてランダムに抽出し、その学習データによるモデルを生成した上で、テストデータが正しく【X】もしくは【Y】として判定される正答率を確認した。この過程を 10 回繰り返した結果、その平均正答率は 73.18% となった。それ以外のデータは、「X にも関わらず【Y】と判定される」「Y にも関わらず【X】と判定される」のような誤答となった。この正答率自体は学習データの数や使用する学習アルゴリズム等によって変わりうるが、正答率が 100% に近い場合は過学習状態で汎用性が失われる疑いがあり、さらなる検証が必要になる。また様々な発振挙動を検出できるようにするためにある程度の汎用性が残る程度に学習をとどめておきつつ、この正答率に対応したリアルタイム制御手法を実装することが重要である。

ただし、実際の計測系において、フレーム毎に特徴検出・パラメータ調整を行う機構では、そのフレームが完全に取得されるまで待機する必要があり、形状や性質が逐次変化する表面に応じた制御が間に合わない可能性もある。これを解決するため、本研究ではライン毎にリアルタイム制御を行う機構の実現を目指し、ライン単位での学習とそのモデルの精度についても評価した。ここでは、X から抽出したライン X' を 28000 本、Y から抽出したライン Y' を 25000 本用意し、これらをデータセットとして用いた。フレーム単位と同様の方法でモデル生成・評価を行った結果、88.96% の平均正答率を得た。これにより、リアルタイム制御を FPGA に実装する上で必要十分な精度を持つ異常検出機構の構築に成功したと言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miyata Kazuki, Takeuchi Kazuyoshi, Kawagoe Yuta, Spijker Peter, Tracey John, Foster Adam S., Fukuma Takeshi	4. 巻 12
2. 論文標題 High-Speed Atomic Force Microscopy of the Structure and Dynamics of Calcite Nanoscale Etch Pits	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 8039 ~ 8045
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.1c02088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kazuki Miyata
2. 発表標題 Visualizing Atomic-scale Structures and Dynamics at Solid-Liquid Interfaces by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy
3. 学会等名 2nd WPI NanoLSI-iCeMS Joint Symposium on Nanometrology and Advanced Materials（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
フィンランド	Aalto大学		