

# Development of High-speed Liquid-environment Frequency Modulation Atomic Force Microscope and Its applications to Atomic-level Investigation on Calcite Crystal Dissolution Processes

|       |   |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2017-10-05<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者:<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/2297/45433">http://hdl.handle.net/2297/45433</a>             |

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



【学位論文要旨】

高速液中周波数変調原子間力顕微鏡の開発と  
それを用いたカルサイト結晶溶解過程の原子レベル解析

Development of High-speed Liquid-environment Frequency Modulation Atomic Force Microscope  
and Its applications to Atomic-level Investigation on Calcite Crystal Dissolution Processes

金沢大学自然科学研究科電子情報科学専攻

宮田 一輝

## Abstract

Recently, nanotechnology has been used for the studies in chemistry and biology. Frequency Modulation Atomic Force Microscopy (FM-AFM) is one of the nanometer-scale measurement techniques. It uses a cantilever with a sharp tip, and detects the shift of the cantilever resonance frequency caused by the interaction force between tip and sample surface. It is capable of imaging atomic-scale surface structures in liquid. However, its imaging speed is too slow (typically 50~100 sec/frame) to visualize the dynamic processes. In this study, I have developed the separate-type AFM scanner, wideband high-voltage amplifier and the low-latency phase detector to achieve the atomic-resolution high-speed imaging (1~2 sec/frame).

Finally, I have succeeded in atomic-resolution imaging of calcite surface in liquid at 1 sec/frame using the small cantilever (resonance frequency of ~3.5 MHz), the photothermal excitation unit, low-noise deflection sensor and the developed components. This demonstrates the excellent capability of the developed atomic-resolution high-speed AFM to provide new insights into the understanding of atomic-scale dynamic processes at solid-liquid interfaces such as crystal growth and dissolution, corrosion and catalytic reactions.

## 1. 研究背景

近年の表面科学の進歩に伴い、半導体技術や新規材料開発技術が急速に発展している。特にコンピュータに用いられる電子デバイスは、サブマイクロメートルスケールでの微細加工技術により、単位面積あたりの情報量や動作速度、コストなどが改善されている。一方で、光のみで酸化・還元反応を誘起する光触媒に関する研究も進められており、クリーンなエネルギー源として知られる水素を生成できる手段として注目を集めている。

この表面科学進歩の背景の一つには、固体表面で生じる特性が徐々に明らかとなっている点がある。このような特性の一つに、固体表面近傍、すなわち気体や液体との界面に存在する分子やイオンとの間に働く相互作用がある。特に、固体/液体の界面(固液界面)では、この相互作用によって、液中に存在する水分子や溶媒分子が表面上に吸着し、特徴的な構造をとるものが多い。これは水和構造や溶媒和構造と呼ばれ、結晶表面の成長・溶解現象や細胞膜上のポンプやキャリアの機能など、界面で生じる物理・化学的な現象(界面現象)に影響を及ぼすと考えられている。固液界面現象を解明するために、局所的な表面構造や水和構造を可視化するナノ計測技術が求められている。周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)はこのようなナノ計測技術の一つであり、試料表面を非接触状態で原子分解能観察できる技術である。この技術は、絶縁性試料の観察や液中環境下における計測も可能であるという利点を持つ。

FM-AFM は、カンチレバーと呼ばれる先端が非常に鋭い探針を使用し、共振周波数( $\omega_0$ )で振動させ、その状態で試料表面に近づける。これにより探針と試料の間で相互作用力が生じ、 $\omega_0$ が変化する。その変化量( $\Delta\omega$ )を検出し、 $\Delta\omega$ を一定に保つように探針-試料間距離を制御することで、試料表面の凹凸に沿って平面方向に探針を走査する。その探針の軌跡を試料の表面形状像として取得する。

近年、マイカや  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  などの結晶表面について、FM-AFM を用いた液中原子分解能観察が達成された。また、チューブリンと呼ばれる生体分子について、これまで可視化することが難しかった末端構造の高分解能観察が報告さ

れている。さらに FM-AFM の平面走査に垂直走査を加え、3 次元的に相互作用力を記録する 3 次元走査型力顕微鏡 (3D-SFM) の開発が報告され、マイカやリン脂質表面に存在する吸着水の可視化が達成された。このように FM-AFM や 3D-SFM によって表面・界面構造が明らかになりつつあり、化学や生物学分野への応用に注目が集まっている。

## 2. 研究目的

近年では、固液界面現象が生じるメカニズムを解明するために、結晶成長・溶解過程におけるステップ近傍のイオンや水分子の吸着・拡散の様子や、膜タンパク質上に形成される水和構造の変化など、局所的な動的挙動を高分解能に観察できる技術が求められている。しかしながら、現在の FM-AFM は走査速度が 50~100 sec/frame 程度に制限され、数秒のスケールで変化する現象を観察できないといった問題があった。

この FM-AFM の分解能を維持したまま高速化するためには、最小力検出限界 ( $F_{\min}$ ) を損なわないように、探針-試料間の距離を一定に保つ制御系の応答帯域 ( $B_{FB}$ ) を向上させる必要がある。これらのパラメータの関係は、次式で表される。

$$F_{\min} = \sqrt{\frac{8kk_B T B_{FM}}{Q\omega_0}} \quad (1)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $k$ 、 $Q$  はそれぞれカンチレバーのばね定数と  $Q$  値である。また、 $B_{FM}$  はカンチレバー単独での応答帯域である。(1)式より、 $F_{\min}$  を維持したまま応答帯域を改善するためには、 $\omega_0$  の向上もしくは  $k$ 、 $Q$  を低下させる必要がある。

近年、従来のカンチレバーの 20 倍以上の  $\omega_0$  を有する小型カンチレバーが開発された。これにより  $B_{FM}$  を 50 倍程度改善、すなわち 1~2 sec/frame で原子分解能観察が可能となる見込みが示された。しかしながら、実際の探針-試料間距離制御系はカンチレバーを含むフィードバックループで構成されており、その帯域  $B_{FB}$  は  $B_{FM}$  よりも低い。そのため、1~2 sec/frame の走査速度に耐えうる  $B_{FB}$  を得るためには、フィードバックループに含まれるあらゆる要素を広帯域・低遅延化する必要があり、これまでにカンチレバー変位検出器や  $\Delta\omega$  を検出する周波数検出器 (PLL 回路) が広帯域化されてきた。これらに加えて、探針、試料を走査するスキャナ的高速化に関する研究が行われており、数多くの高速スキャナが開発されているが、原子像観察に耐えうる分解能と高速性や実用性を両立した高速スキャナはまだ開発されていない。また開発された広帯域周波数検出器も遅延が大きいため、その応答の遅れによる  $B_{FB}$  低下を防ぐためにも、広帯域かつ低遅延な検出器を考案する必要がある。

本研究では、高速原子分解能観察を実現するために、高速性・利便性を両立したスキャナやそれを駆動するための広帯域・低ノイズ高圧アンプから成る高速走査システム、そして低遅延・広帯域 PLL に用いる低遅延な位相検出器を開発した。また、これらを組み合わせることによって、溶液中においてイオン結晶であるカルサイトのステップが動く様子を 1 sec/frame で原子分解能観察することに成功した。

## 3. 高速走査システムの開発

### 3.1 分離型高速スキャナの開発

FM-AFM で原子分解能観察を行うためには、最小力検出限界  $F_{\min}$  が 10 pN 程度である必要がある。従来のカンチレバーでは、この力検出限界を得ることができる帯域が 1 kHz 程度であった。しかし近年開発された高共振の小型カン

チレバーを用いることによって帯域を 10 kHz 程度に改善することができる。本研究ではこの性能を活かすために、Z 方向に 10 kHz, XY 方向に 1 kHz 以上で走査可能なスキャナの開発を目標とする。

一般的なスキャナは XYZ 方向に試料もしくは探針のみを操作する方式が多い。しかしながら、スキャナ本体の構造の複雑化や走査対象の重量などで寄生共振が発生し、高速性が阻害される場合が多い。そこで本研究では図 1 のように XY 方向と Z 方向を分離した構造を採用することで、構造を単純化した。

XY スキャナは、4 方にアクチュエータを置き、それらから伸びる 3 本のビームで中央のステージを支えるフレクシャ構造とした。この構造は機械的に高共振であるため、優れた高速性を示す。また、Z スキャナはアクチュエータを底面固定し、その上部をステージとして垂直に走査する構造とした。本研究では、比較的低速な XY スキャナで重量のある試料を走査し、軽量なカンチレバーを Z スキャナに搭載することで、探針を高速走査する構造を採用した。

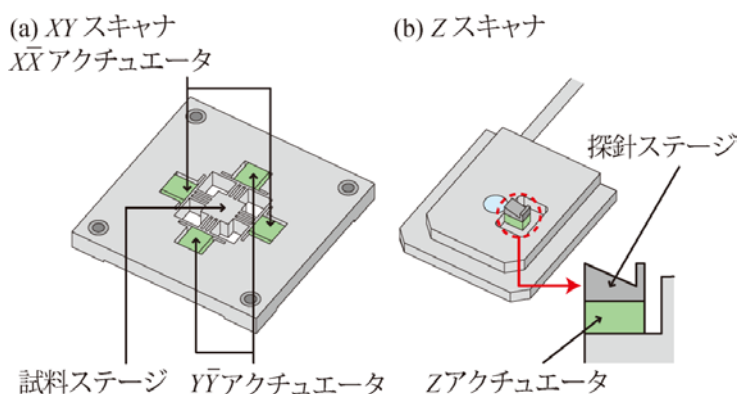


図 1: 分離型高速スキャナの構造

### 3.2 試料・カンチレバー取付機構

これらのスキャナにカンチレバーや探針を接着剤で直接ステージへ固定することによって、強固に固定でき、共振周波数の低下や不要な寄生共振の発生を防ぐことが可能となる。しかし、接着固定は着脱が難しく効率的に交換できないため、利便性を確保しつつ高速性を損なわないカンチレバーと試料の取付方法を検討した。

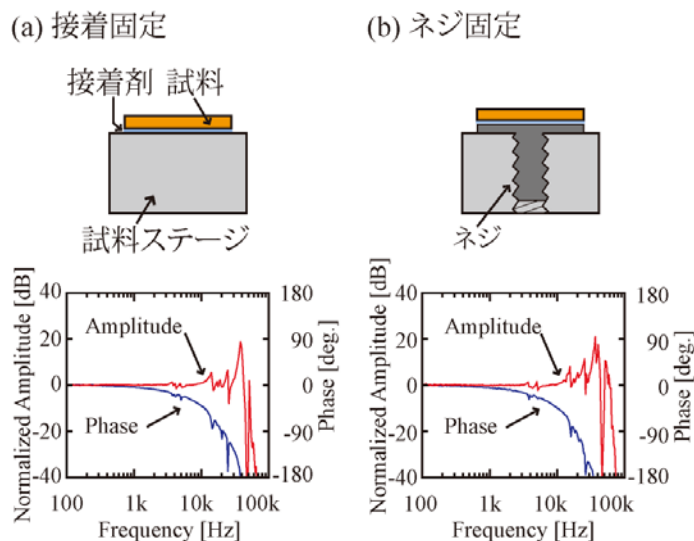


図 2: 試料固定方法のモデルと周波数特性

図 2 は XY スキャナの試料取付方法の概略図と周波数応答特性を示している。我々が新たに考案したネジ固定方式

は、ネジの付いた試料ホルダーに試料を接着固定し、ネジ穴をあけた XY スキャナにねじ込む方式である。ネジ固定方式は接着固定方式と同様に、目標の 1 kHz 以上の走査速度を有しており、高速性を維持したまま試料交換の効率化を達成できたことが分かる。

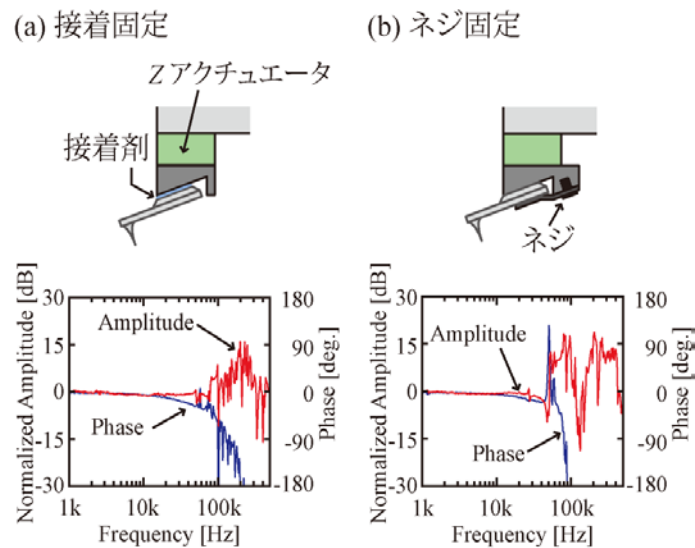


図 3: カンチレバー固定方法のモデルと周波数応答特性

図 3 は Z スキャナのカンチレバー取付方法の概略図と周波数応答特性を示している。こちらでも同様にネジ固定方式を考案した。これはステージ後部にネジ穴を設け、板バネとステージの間にカンチレバーを挿入した状態で板バネをネジ固定する方式である。図 3 から接着固定方式は共振が 100 kHz 付近で出現しているが、ネジ固定方式は 30 kHz に大きな寄生共振があることが分かる。しかし、10 kHz 付近の位相遅れは接着固定方式と同程度であり、固定力が強く、カンチレバーの再利用が可能であるため、高速性と利便性の両立を達成したと言える。

### 3.3 広帯域・低ノイズ高圧アンプの開発

高圧アンプのノイズ量が大きいほど AFM の分解能は低下する。その為、高速に制御しながら原子分解能を得るためには、高圧アンプの広帯域性及び低ノイズ性が必要となる。これらを両立するために、本研究では出力の電圧レンジ等を分離型高速スキャナ専用に設計・開発した。図 4 は、開発した高圧アンプのノイズ特性を示している。Z 方向の帯域は 200 kHz 程度あり、10 kHz でスキャナを駆動するのに十分な帯域を有する。また、Z 方向のノイズ量は 196 nV/√Hz であった。ネジ固定方式 Z スキャナの走査感度が 6 nm/V であるため、200 kHz で使用しても Z 方向のノイズ量は 0.53 pm である。この値は原子分解能である 10 pm の 10 分の 1 以下であることから、十分に原子分解能観察が可能な程度に低ノイズ性を有することが分かる。

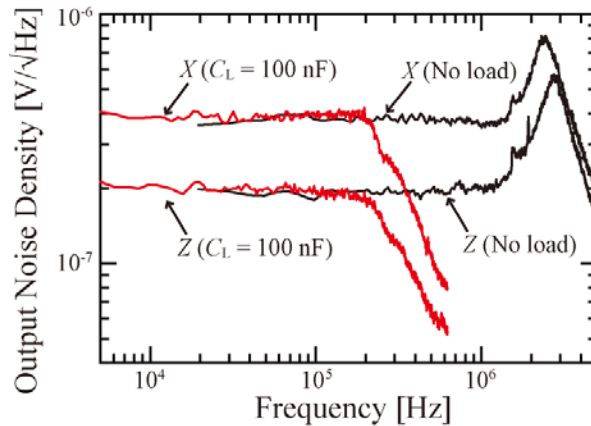


図 4: 高圧アンプのノイズスペクトル. 100 nF はアクチュエータを想定して接続した容量.

### 3.4 高速走査システムによる距離制御帯域

開発した走査システムの高速度性を評価するために、探針－試料間距離制御帯域を測定した。測定方法として、第一に Z スキャナのカンチレバーを XY スキャナの試料に対して接触させ、その時のたわみが一定になるように距離制御を行う(コンタクトモード)。その状態で、Z スキャナに微小信号を混入させ、どれだけの速度で打ち消す方向に制御できるかを測定した。

図 5 に測定した結果を示す。一般的に位相遅れが 45°の周波数を帯域として評価する機会が多いため、それに従った結果、開発したスキャニングシステムの帯域は約 12 kHz 程度であった。この結果は、十分に小型カンチレバーの 10 kHz の性能を活かすことができる系であることを示している。

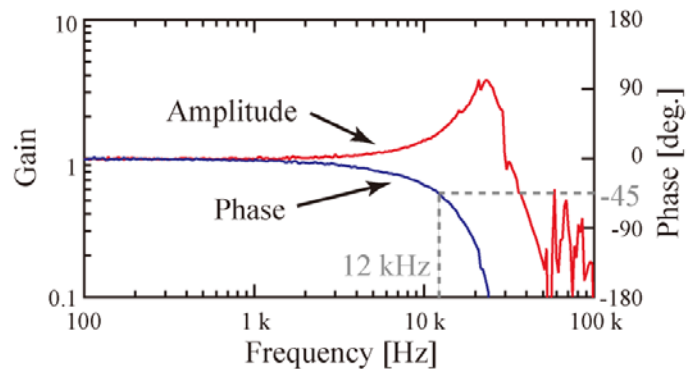


図 5: 高速走査システムによる距離制御帯域

## 4. 低遅延位相検出器の開発

### 4.1 位相検出器の実装方法の検討

周波数検出器は、カンチレバー変位信号に対する励振信号との位相差 $\Delta\phi$ を検出する位相検出器、自走周波数を入力電圧に対して線形に変化させ励振信号を出力する電圧制御発振器(VCO)、フィードバックループの特性や安定度を決定するループフィルタによって構成される。

周波数検出器は FM-AFM における律速要因の一つであったが、近年周波数検出器の高速化に関する研究が行われており、100 kHz の帯域を有する周波数検出器が開発されている。しかし、実際に FPGA に搭載する際に位相検出器に雑音が入るとループが不安定となるため、フィルタが必要となる。本研究では、高速原子分解能 AFM で使

用するために、遅延の小さな位相検出器の実装方法について比較検討した。

本研究ではローパスフィルタ(LPF)型、バンドパスフィルタ(BPF)型、ハイパスフィルタ(HPF)型を考案した。位相検出器のブロック図を図 6 に示す。

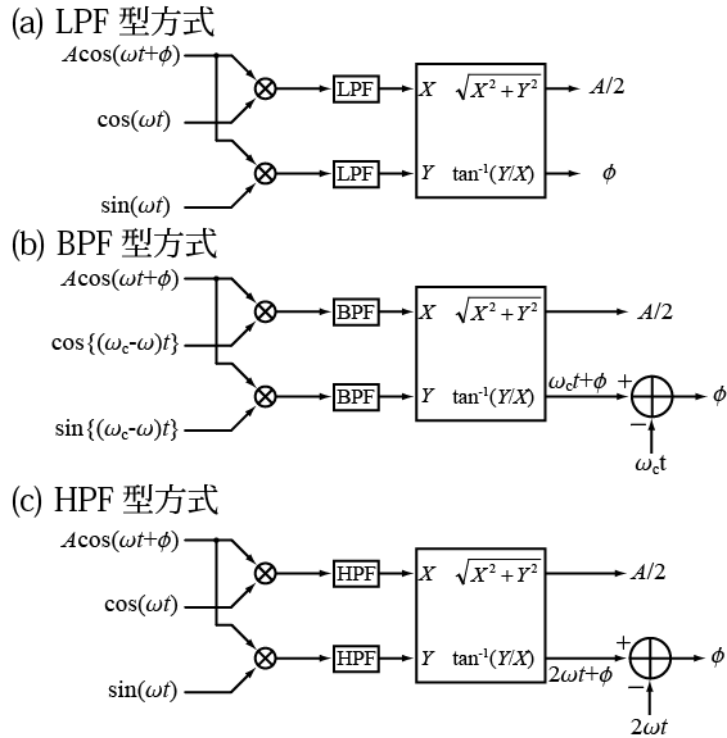


図 6: 位相検出器のブロック図

#### 4.1.1 LPF 型検出器

LPF 型では、第一に位相差  $\phi$  を含むカンチレバー変位信号  $A\cos(\omega t + \phi)$  と、同じ位相成分を有する正弦波・余弦波の参照信号を乗算している。乗算器の出力は次式のとおり表すことができる。

$$A \cos(\omega t + \phi) \times \cos(\omega t) = \frac{A}{2} \{ \cos(\phi) + \cos(2\omega t + \phi) \} \quad (2)$$

$$A \cos(\omega t + \phi) \times \sin(\omega t) = \frac{A}{2} \{ \sin(\phi) + \sin(2\omega t + \phi) \} \quad (3)$$

これらの式の第 2 項を抑制するような LPF に入力し  $\cos(\phi)$  と  $\sin(\phi)$  を得る。これら 2 つの  $\tan^{-1}$  を計算することで位相差  $\phi$  を得ることができる。LPF 型はロックインアンプとして広く普及している方式であるが、通過域での群遅延が他のフィルタと比較して大きく、レイテンシも比較的大きくなると考えられる。

#### 4.1.2 BPF 型検出器

BPF 型でも LPF 型と同様に、変位信号と参照信号を乗算する。BPF 型では参照信号を周波数  $\omega_c - \omega$  の周波数を持つ正弦波・余弦波を使用している。ここで  $\omega_c$  は任意の固定周波数であり、本研究では 10 MHz とした。これらの乗算器出力は、次式のとおりとなる。

$$A \cos(\omega t + \phi) \times \cos(\omega_c - \omega)t = \frac{A}{2} [ \cos(\omega_c t + \phi) + \cos\{(\omega_c - 2\omega)t + \phi\} ] \quad (4)$$



$$\begin{aligned}
& A \cos(\omega t + \phi) \times \sin(\omega_c - \omega)t \\
&= \frac{A}{2} [\sin(\omega_c t + \phi) + \sin\{(\omega_c - 2\omega)t + \phi\}]
\end{aligned} \tag{5}$$

これらの式の第 1 項を抽出するような BPF に入力することにより、 $\omega_c t + \phi$  の位相成分を持つ正弦波・余弦波が得られる。 $\tan^{-1}$  を計算することによって  $\omega_c t + \phi$  が得られるが、さらに位相差  $\phi$  を得るために、 $\omega_c t$  で減算している。

BPF 型では、乗算器で常に周波数  $\omega_c$  の信号が得られるため、フィルタの設計が容易に行えることに加え、特定周波数成分のみを抽出するため、それ以外の周波数の雑音が抑制できるという利点がある。

#### 4.1.3 HPF 型位相検出器

HPF 型は LPF 型と同様に変位信号と、それと同じ周波数の参照信号を乗算している。そのため、乗算器出力は(1)(2)式と同様となる。HPF では直流成分を抑制し、 $2\omega_c t + \phi$  の位相成分の正弦波・余弦波で  $\tan^{-1}$  を計算する。結果として  $2\omega_c t + \phi$  が得られるが、BPF 型と同様に  $2\omega_c t$  で減算する必要がある。

HPF は他のフィルタと比べて通過域での群遅延が小さいため、レイテンシも比較的小さくなると予想される。その一方で、HPF は直流成分のみを抑制する目的で使用されるため、雑音の抑制範囲は狭いと考えられる。

### 4.2 位相検出器のレイテンシ評価

開発した位相検出器について、レイテンシを測定した。測定手法として、位相検出器と同じ FPGA に位相変調器を実装しておき、外部から入力された正弦波に対して位相変調を行った後、位相検出器で復調して出力する。入力に対する出力の周波数応答特性を測定し、任意の周波数における位相遅れからレイテンシを算出した。

実際に位相検出器を含む周波数検出器を AFM で用いる場合、カンチレバーの共振周波数によってフィルタの特性を変更する必要がある。本研究では汎用カンチレバーと高共振な小型カンチレバーの使用を想定し、150 kHz 及び 3 MHz の 2 種類について測定を行った。またフィルタの遮断周波数は、それぞれ LPF が  $\omega_0/2$ 、BPF が  $\omega_c + (\omega_0/10)$  及び  $\omega_c - (\omega_0/10)$  (ただし中心周波数  $\omega_c = 10$  MHz,  $\omega_0 < 1$  MHz の場合は 9.9 MHz 及び 10.1 MHz で固定)、HPF が  $\omega_0/5$  とした。

表 1 に開発した位相検出器のレイテンシを示す。比較的小さな遮断周波数や狭い通過域のフィルタは群遅延が大きいため、150 kHz の場合のレイテンシは 3 MHz と比較して大きい。復調される帯域も狭いため、実用上では問題ないと考えられる。また、それぞれの通過域での群遅延を比較したところ、LPF や BPF の通過域は大きい。HPF は無視できる程度に小さいことがわかった。そのため、HPF 型のレイテンシは LPF 型と比較して小さくなっていることがわかる。

表 1: 位相検出器のレイテンシ

| $\omega_0$ | LPF 型        | BPF 型        | HPF 型        |
|------------|--------------|--------------|--------------|
| 150 kHz    | 9.14 $\mu$ s | 1.90 $\mu$ s | 1.07 $\mu$ s |
| 3 MHz      | 1.49 $\mu$ s | 1.25 $\mu$ s | 0.88 $\mu$ s |

### 4.3 高速原子分解能観察

開発した位相比較器を用いることによって位相差  $\phi$  を得ることができるため、 $\phi$  が一定となるよう探針-試料間距離制御を行う位相変調原子間力顕微鏡 (PM-AFM) に用いることが可能である。本研究では、ここまで開発してきた分離型スキャナ及び位相比較器、これまでに研究・開発が行われている小型カンチレバーとその励振・検出機構を組み合わ

せることで高速 PM-AFM として動作させ、これらの要素が実用に耐えうるかを検証した。

図 7 は高速 PM-AFM を用いて、純水中にて得られたカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) と呼ばれるイオン結晶の表面の AFM 像である。  $20 \times 10 \text{ nm}^2$  の画像を連続して取得しており、図 7 はその中の 5 秒ごとに抽出した AFM 像を示している。ピクセル数が  $200 \times 100$  であり、  $1 \text{ sec/frame}$  で複数の高速ダイナミックモード AFM 原子分解能観察に成功した。これらの図において、結晶の境界が明瞭になっていることから、これは真の原子分解能観察を達成したことを示している。また、本研究で提案・実装した HPF 型位相検出器が実際のイメージングに耐えうる性能を有することを確認できた。

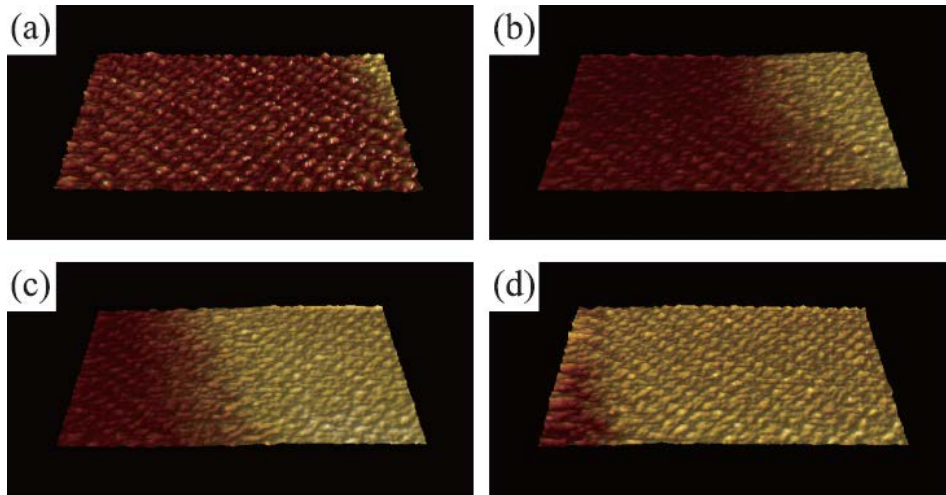


図 7: 高速 PM-AFM によるカルサイトの原子分解能像. (a) 0 sec., (b) 5 sec., (c) 10 sec., (d) 15 sec.

## 5. 結論と今後の展望

本研究では、第一に高速原子分解能 AFM の律速要因の一つである、スキャナと高圧アンプから成る走査システムの高速化を達成した。スキャナは  $XY$  方向と  $Z$  方向に対して、それぞれ試料、探針を走査する分離型構造とすることで、高速性を得るための構造の単純化や最適化を行った。また、スキャナの高速性を維持したままカンチレバーや試料の取付方法を考案し、利便性を改善した。分解能を向上するために、分離型スキャナ専用的高圧アンプを開発し、低ノイズ性や広帯域性を両立することができた。これらを組み合わせた高速走査システムの探針-試料間制御帯域は  $12 \text{ kHz}$  程度であり、高共振の小型カンチレバーで高速原子分解能観察する上で十分な性能を有することを確認した。

また、広帯域・低遅延な周波数検出器を実装する上で、特に遅延が大きい要素である位相検出器の低遅延化に取り組んだ。我々はこの位相検出器に関して、従来の LPF を用いた方法に加え、新たに BPF や HPF を用いる手法を考案し、これらを実際に FPGA に実装して比較検討を行った。その結果、HPF を用いた手法の遅延が一番小さく、特に従来の LPF を用いた位相検出器と比較すると、共振周波数が  $150 \text{ kHz}$  の場合において遅延が  $1/8$  以下に改善されていることが確認できた。

さらに開発した高速走査システム及び低遅延位相検出器に加え、小型カンチレバーとそれを励振・検出するためのシステムを組み合わせることにより、高速 PM-AFM として動作確認を行った。そのためのアプリケーションとしてカルサイトを選択し、溶液中においてステップが動く挙動を原子分解能で観察した。  $1 \text{ sec/frame}$  の高速走査にも関わらず、一つ一つの原子を可視化でき、さらに明瞭なステップが得られていることから、開発した要素によって真の原子分解能観察が達成されていることを確認した。この高速 PM-AFM を発展した高速 FM-AFM を用いることによって、溶液中における局所的な動的挙動のメカニズムを明らかにすることが期待できる。

今後の展望として、第一にカルサイトの結晶成長・溶解中のステップ近傍の構造を高速 FM-AFM で観察する。このステップ近傍の構造について、実験だけでなくシミュレーションによる解析も合わせて行い、比較検討を行う。また、他のイオン結晶 (NaCl など) における成長・溶解過程についても、カルサイトと同様の結果が得られるかを確認する。さらに、近年、FM-AFM を発展させ、水平方向だけでなく垂直方向にも走査することによって、3次元的な力分布を得る3次元走査型力顕微鏡 (3D-SFM) が開発されており、これによって試料表面の水和構造を可視化したという報告がある。本研究で開発する高速 FM-AFM を発展させて高速 3D-SFM として動作させることによって、結晶成長・溶解過程におけるステップ近傍やその上に形成される水和構造に関して、より詳細な情報が得られると期待される。

## 学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

高速液中周波数変調原子間力顕微鏡の開発とそれを用いたカルサイト結晶溶解過程の  
原子レベル解析

2. 論文提出者 (1) 所属 電子情報科学 専攻

(2) 氏名 宮田 一輝

3. 審査結果の要旨（600～650字）

平成28年2月3日に第1回学位審査委員会、口頭発表、および第2回学位論文審査会を開催し、慎重審議の結果、以下のとおり判定した。なお、口頭発表における質疑応答を最終試験に代えるものとした。

周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）は液中で原子分解能観察が可能なため、様々な固液界面現象の計測分析への応用が期待されている。しかし、従来のFM-AFMでは動作速度が十分でないために、動的現象の観察は困難であった。本論文では、FM-AFMの動作速度を制限する主たる要因となっていたスキャナと位相ロックループ（PLL）回路の高速化を実現し、FM-AFMの観察速度を1フレーム/分から1フレーム/秒へと格段に向上させることに成功した。さらに、開発した高速FM-AFMを用いて、カルサイト結晶溶解過程を直接原子分解能観察し、結晶表面の原子ステップ近傍に、カルサイトの単原子ステップ以下の高さを持つ遷移領域が存在することを初めて明らかにした。

以上の研究成果は、液中FM-AFMの高速化技術と、カルサイトの溶解機構に関する重要な知見を与えるものであり、本論文は博士（工学）に値すると判定した。

4. 審査結果 (1) 判定（いずれかに○印） 合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士（工学）