

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630185

研究課題名(和文) 水晶振動子センサの連成振動高感度検出による静電気力・磁気力顕微鏡の高速化

研究課題名(英文) Speeding up of electric/magnetic force microscopy by detecting the coupled vibration mode of quartz-resonator sensor

研究代表者

宮戸 祐治 (Miyato, Yuji)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：80512780

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高速原子間力顕微鏡(HS-AFM)は動的現象をナノスケールにて解明可能な顕微鏡である。本研究では、HS-AFMに水晶振動子センサを適用することで、高速なナノ物性測定に挑戦した。探針取り付け時にはセンサの両梁でカウンターバランスをとり、取り付け後も高Q値を確保した。このセンサで表面形状を高速撮像できる顕微鏡システムを構築し、1 μ 角のエリアで数秒/枚の撮像を確認した。静電気・磁氣的相互作用を変調して正弦波状の力を加えるとセンサは連成振動によって応答すると考え、解析や測定を試みた。ナノ表面物性の高速計測に向け、バイモードルモードの組み込み等、HS-AFMの機能拡張という点で進展したと考える。

研究成果の概要(英文)：High-speed atomic force microscopy (HS-AFM) is the powerful tool to reveal dynamic phenomena on the nanoscale. In this study, the high speed imaging of nano-physical properties was attempted by applying a quartz-resonator sensor to HS-AFM. Two cantilever-tips were glued on each prong in the sensor for the counter balance. As the result, the Q-factor of the sensor was kept high after the tip attachment. The basic microscope system was developed suitably for using the tip-attached sensor. The limit of the imaging speed was a few second per one frame for 1 square microns. It was assumed that the sensor should respond a sinusoidal force by modulation of the electric or magnetic interaction, causing the coupled vibration mode. The vibration was analyzed with the simulations, and it was tried to verify the coupled vibration mode. Toward the high speed imaging of nano-properties, the functional extension was achieved in terms of applying the quartz-resonator sensor, bi-modal method and so on.

研究分野：計測工学

キーワード：原子間力顕微鏡 走査プローブ顕微鏡 水晶振動子

1. 研究開始当初の背景

高速原子間力顕微鏡 (HS-AFM) は、従来の AFM では測定できなかった動的な生体内等の機能現象をナノスケールにおいて解明可能な顕微鏡である。特に、液体中での生体分子や細胞観察において威力を発揮しており、分子スケールでの生体機能の解明に役立てられている。しかしながら、その応用は表面形状の観察にとどまっていた。表面形状の観察だけでなく、高速でのナノ物性評価を実現することができれば、HS-AFM の応用範囲をさらに拡張することができると期待している。

一方、AFM を用いたナノ物性評価技術として、静電気力顕微鏡 (EFM)、あるいは磁気力顕微鏡 (MFM) が知られており、それぞれ、試料の電荷状態を強く反映する静電気力、あるいは磁化状態に起因する磁気力を検出することで実現される。一般的な AFM、EFM、MFM では主にシリコンからできたカンチレバーと呼ばれるフォースセンサが用いられる。高速化においては、カンチレバーの機械的共振周波数を高くすることが原則必要である。これまでの HS-AFM においては、生体分子が観察されることが多く、ばね定数は小さく設計されている。ばね定数を小さくして、共振周波数を高くするためには、従来のカンチレバーよりもサイズを圧倒的に小さくしなければならない。さらに、振幅検出方式 (AM-AFM) により観察することには有利に働くが、液体中ではカンチレバーの Q 値は基本的に低く、検出感度自体は良くないと考えられる。

本研究では、現状では大気、将来的には真空中でナノ物性評価測定することを目標にしたので、通常用いられるカンチレバーではなく、振動の自己検出が可能なチューニングフォーク (TF) や長さ伸長共振器 (LER) 型水晶振動子センサに注目した。クォーツ時計やデジタル用クロック信号の発生を目的に製造されているものである。通常のカンチレバーが振動子となる梁 (lever) が 1 本なのに対し、これらは振動子となる梁 (prong) が 2 本ある。一般に、これらの水晶振動子センサは、機械的共振の基本モードにおいて非常に高い機械的 Q 値をもつことから、高分解能な周波数検出方式 (FM-AFM) に応用され、多くの原子分解能観察が報告されている。この時、水晶振動子センサの片方の梁に探針等を取りつけたり、あるいは試料との間に相互作用力が働いたりすると、二つの梁の質量バランスが崩れ、 Q 値が激減する場合がある。そのため、TF センサによる AFM では片方の梁が振動しないように完全に固定し、水晶からできたカンチレバーのようにして使う q-Plus sensor 方式が採用されることが多い。

しかし本研究では、自由振動の際に Q 値を高く保つことができれば、探針側だけでなくもう片方の梁も自由に振動できる状態にしてやることで、逆に、両方の梁の負荷バランスの変化を静電気力や磁気力の検出に利用できるのではないかと考えた。具体的には、探針

と試料との間に相互作用力として静電気力や磁気力が強く働くと、2 つの梁のバランスが崩れ、連成振動的に振動変化が生じる可能性がある。この変化を検出できれば、高速な静電気力・磁気力検出に応用できると考えた。

2. 研究の目的

静電気力や磁気力検出において、AM 検出では Q が高いと検出帯域幅が狭くなり、撮像速度は遅くならざるをえない。一方、FM 検出を利用すると Q 値が高いことは問題ない。しかし、一般的な FM-EFM や FM-MFM では表面形状測定も同時に行うため、カンチレバーの 1 次共振モードは、表面形状に由来するフォース検出にあてられる。そのため、静電気力や磁気力の変調をもたらすバイアスの周波数は、カンチレバーの 1 次共振モードよりも低いオフレゾナンス領域に設定される。この時、共振モードに現れる FM 変調信号を復調することで、静電気力や磁気力を検出できる。ただし、FM 復調器の帯域幅が広くても、バイアスの周波数が高くなると、検出感度が落ちることになるので、この方式でも高速化が難しい。

本研究では、原子分解能観察等で一般的になった水晶振動子センサを HS-AFM に適用することで、基本的な高速撮像システムを構築する。通常のカンチレバーと比べると、水晶振動子のばね定数は大きく、高い感度を実現するには高 Q 値が必要である。また、購入した水晶振動子センサに探針を取りつける必要があるが、その際に、自由振動時の質量バランスを崩さないように工夫し、高 Q 値を保つ。このようにすると、水晶振動子は連成振動系とみなすことができるが、機械的に水晶振動子が共振振動している状態で変調バイアスによって正弦波状の静電気力や磁気力が加えられたとき、連成系の共振の相互作用によってセンサ出力は振幅変調されると予想している。これを応用して、静電気力または磁気力と表面形状とを同時計測できるように、例えば 1 次共振モードを静電気力や磁気力の検出に、2 次共振モードを表面形状の検出に利用するというバイモーダルモードを組み込む。こうして本研究では、電氣的または磁氣的な物性を HS-AFM システムにおいて高速測定できるようにすることを研究目的とする。

3. 研究の方法

本研究においては、以下のように幾つかの挑戦すべき課題がある。

[挑戦 I] 探針の取り付け後でも水晶振動子センサの高い Q 値を確保

[挑戦 II] 水晶振動子センサを HS-AFM に適用して高速撮像できるシステムの構築

[挑戦 III] 水晶振動子センサの振動解析とその評価システムの構築

[挑戦 IV] バイモーダルモードの適用

[挑戦 V] 電氣的または磁氣的な物性の計測

これらを解決していくことで、目的達成を目指す。

4. 研究成果

本研究で用いた水晶振動子センサは図 1 に示すようなチューニングフォーク (TF) と長さ伸長共振器 (LER) センサである。LER センサの共振周波数は 1 MHz で、TF センサは 3 社から若干形状の異なるセンサを購入して用いたが、初期の共振周波数は 3 社とも 32.5 kHz 付近で、使用上大きな差はなかった。

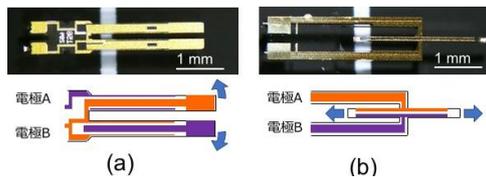


図 1. 本研究で使用した水晶振動子センサ。(a) TF センサと (b) LER センサ。模式図は電極配置を示し、図中の矢印は基本モードで共振した時の振動方向を表す。

購入したままの水晶振動子センサには探針がなく、このままでは表面形状を取得しても鮮明な画像は期待できない。そこで、探針を取り付ける必要がある。研究申請時に磁気力顕微鏡への適用を構想していたため、パーマロイ線を電解研磨して先を尖らせたプローブ探針を作製し、マニピュレータにより水晶振動子センサに取り付けることを試みた。しかし、図 2(a)に示すように LER センサの片方の梁にプローブを固定すると、数 10 分の 1 に Q 値が激減した。同一のセンサの梁に質量を徐々に付加して Q 値を測定した結果が図 2(b) であるが、この結果より質量付加に伴い、2 つの梁のバランスが崩れたことが Q 値減少の原因だとわかる。もう片方にバランスをとるように質量を付加すると Q 値が改善する傾向があったが、正確にバランスをとることは難しいと判断した。そこで、プローブを取り付けることは諦め、市販のカンチレバーを用いることで、かなり軽量なレバー部分のみを水晶振動子センサに接着する方針にした。

カンチレバーを水晶振動子に固定するには、接着剤あるいは導電性ペーストを用いる必要があるが、慎重な取り付け作業が求められる中、速乾性のものだと作業が非常にやり辛い。単純な接着の場合には、UV 硬化性の接着剤を、

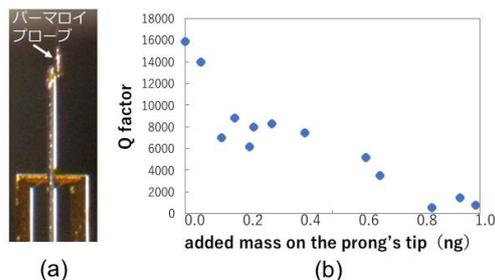


図 2. (a) LER センサにパーマロイプローブを固定した様子。(b) LER センサの片方の梁に付加した質量に対する Q 値の変化。

導電性が求められる場合には、加熱硬化性の導電性エポキシを用いることにした。さらに、非常に細かな作業を要するためマニピュレータも必須である。市販のものも所有していたが、操作時の安定性が高い方がセンサへのカンチレバーの固定が楽になると考え、精密ステージを利用して、図 3(a)に示す独自マニピュレータを構築した。位置を固定後、加熱接着もできるように、カンチレバーを掴むピンセットの柄の部分にヒータを巻きつけ、100°C を越す温度でピンセットの先端を加熱できるようにした。また、本マニピュレータにおいて、水晶振動子センサは専用の固定ホルダにネジ留めしてから位置微調機構に置き、その上方向、横方向から実体顕微鏡で観察しながら、カンチレバーを掴んだピンセットを操作機構によって近づけ、水晶振動子の梁の先端の位置まで移動させて接着固定することができる。はじめのころは、接着剤/エポキシを水晶振動子の梁の先端につけてから、カンチレバーを押しつけて固定させていたが、接着剤/エポキシの量が多すぎたり、思ってもいないところにも付いたりして、歩止まりが悪く、さらに Q 値が大きく低下する場合もあった。このようなことから、接着剤/エポキシは必要最低限の量、接着面となるカンチレバー背面にのみ付けた方が良い。そこで、水晶振動子に塗布する方法から、カンチレバーに塗布する方法に変更した。手順としては、最初に探針のあるレバー表面を上にしてカンチレバーの支持母材部をピンセットで掴み、接着剤/エポキシの液を載せた極細のワイヤーに、微小なレバーの背面を押し当て、液の表面に接触させることで塗布した。そのまま、先に述べた方法によってカンチレバーを水晶振動子の梁の先端に移動させて接触、固定した。カンチレバーを TF センサに固定しているときの様子を図 3(b), (c)に示す。TF センサの場合は、垂直の方向からおよそ 30° 傾けて、専用固定ホルダに取り付け、その TF センサに対してカンチレバーが母材の根本で折れるまで押し当てると、カンチレバーが密着固定される。LER センサの場合は、垂直に固定ホルダに取り付けることができ、比較的、接着固定は容易である。

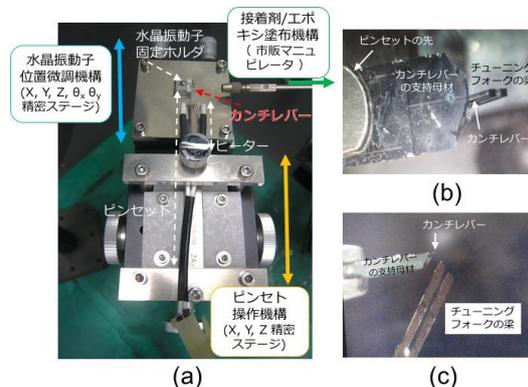


図 3. (a)新規に構築した独自マニピュレータ。TF センサにカンチレバーを取り付けている時の (b) 上面と (c)側面の実体顕微鏡像。

例として、TFセンサにカンチレバーを取り付けた時の共振特性を図4に示す。TFセンサの梁の片側にカンチレバーを取り付けると、質量付加に伴い共振周波数は一律に低下したが、 Q 値は大きく下がった結果と、あまり変わらない結果が観察された。適量の接着剤/エポキシでカンチレバーを良好に固定できれば、片方だけにつけても Q 値はそれほど減らない場合もあると考えられる。いずれにしても、TFセンサの梁の両側にカウンターバランス的にカンチレバーを取り付けた方が、 Q 値が安定する考えた。実際に撮像する探針側は良好なカンチレバーを、そうでない方は使用済みのカンチレバーを利用し、接着した。その結果、概ね Q 値を改善することができ、高い Q 値を確保することに成功した。

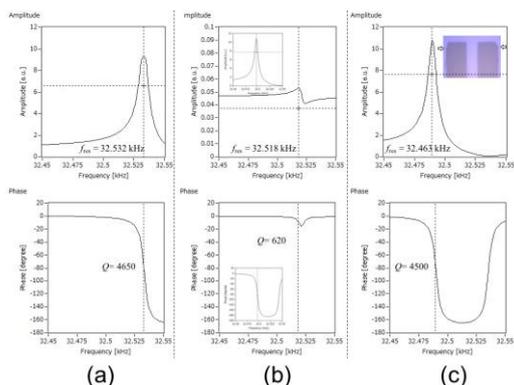


図4. 導電性エポキシでカンチレバーを固定した前後の共振特性 (上段: 振幅, 下段: 位相). (a)カンチレバーを取り付ける前, (b)片方の梁にカンチレバーを取り付けた後 (挿入図: 取り付け後も良好だった結果), (c)両方の梁にカンチレバーを取り付けた後 (挿入図: センサ先端部の顕微鏡写真, 矢印の位置にカンチレバーの探針を確認できる).

このようにして探針を取り付けた水晶振動子センサを、HS-AFMに適用して高速撮像できるシステムの構築に取り組んだ。カンチレバーに光を照射して変位を検出する方式の「光てこ法」という機構が元になっている市販のHS-AFMシステムを改良し、研究を行った。市販品では、カンチレバーの探針側を上に向けて固定し、その上から高速スキャナを覆い被せるように載せる。つまり、測定試料が上で、カンチレバーが下に置かれる配置である。また、市販品では変位信号をAM復調することで、探針・試料間距離制御が行われる。一方、本研究では Q 値の高い水晶振動子センサを用いたので、光てこ系は基本的には不要であり、センサの圧電効果によって出力される変位検出信号を、図5(a)のように高速ロックインアンプによってFM復調することで得た周波数シフト信号をフィードバック制御回路に入力した。研究の開始当初は、HS-AFMの構造的な配置は市販品に習い、水晶振動子を上に向けて下部に固定し、高速スキャナを覆い被せるように載せた。構築した初号機の写真を図5(b),(c)に示す。初号機でも表面形状を撮像できることを確認したが、ドリフ

トがやや大きくなったせいで撮像エリアが安定しなかった。また、目標の静電気力検出を行うには、試料にバイアス電圧を印加する必要がある。初号機では、高速スキャナに試料を取り付ける機構を採用したため、試料が上側にあることになり、試料が重力に逆らっているなどの理由から様々な支障・不具合をきたした。そこで、可能なところは部品を流用し、図6のように一号機とは逆の配置にして、試料は下側、水晶振動子センサは上側に固定できる二号機を構築した。このとき、試料側をスキャンするだけでなく、水晶振動子センサもスキャンできるように、上部のセンサ用と下部の試料用として2台の高速スキャナを組み込むことにした。こうすることで、将来的にセンサ側の上部スキャナでアトムトラックをしなが、下部側で試料を走査できるなど多くのメリットがあると考えられる。また、水晶振動子センサを電氣的に励振するだけでなく、スキャナから直接機械的に励振することもできるようにした。水晶振動子センサへ

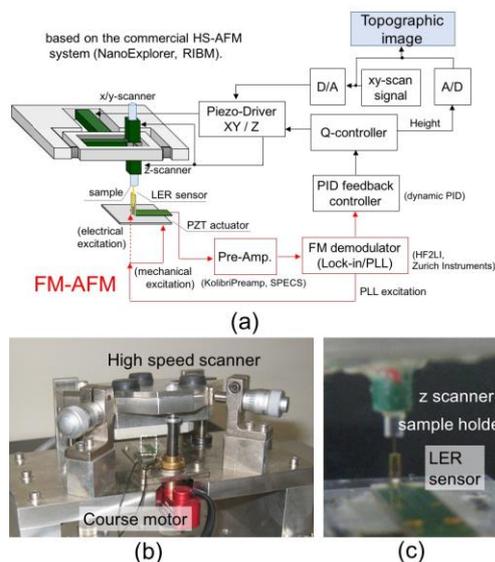


図5. (a)水晶振動子を使用し、FM検出を組み込んだHS-AFMのセットアップ. 構築したHS-AFM初号機の(b)AFMヘッド全体と, (c)スキャナ中心部を拡大した写真 ((b)の中央点線枠内).

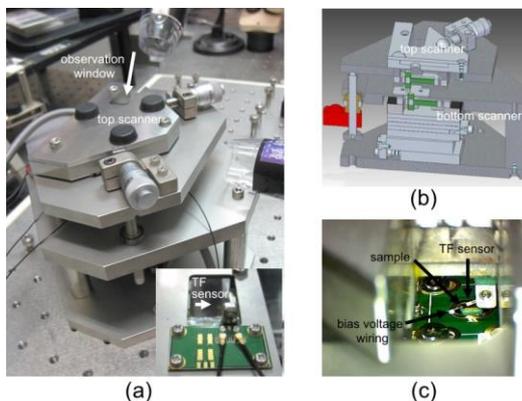


図6. 構築したHS-AFM二号機の(a)AFMヘッド全体 (挿入図: 上部スキャナのセンサ側)と, (b)その断面模式図. (c)上部スキャナ上方窓よりサンプルをズーム撮影した様子.

の信号配線および試料へのバイアス電圧印加用配線は、近くにおいた中継プリント基板からワイヤボンドのアルミニウム極細線で接続することで、高速スキャナへの影響を極力抑えた。なお、水晶振動子センサにある電極に対し、一号機では、センサの電極とセンサ用プリント基板上の配線とを銀ペーストで接着・接続したが、二号機では、z方向スキャナにセンサを載せるときに悪影響を与えないよう軽量に設計したセンサ用ネジ留め機構にセンサの電極を挟み込み、機械的に固定、電気的に外部配線へと接続する方式を採用した。また、二号機でネジ留めの際、LERセンサは垂直に、TFセンサは水平から10度程度傾けて固定可能で、どちらのセンサにも対応した。

構築したHS-AFMを使い、LERセンサを用いて撮像した結果を図7,8に示す。スキャン速度としては10 sec/frameまでは鮮明な像が取得でき、安定性も高かった。制御としては2 sec/frameまである程度追従できているが、現状の高速ロックインのPLL機能の帯域幅に限界があるせいで、これ以上の高速撮像は難しかった。広帯域化によって撮像速度をさらに高速化することが今後の課題の1つである。

水晶振動子センサを用いて、FM-AFMによって表面形状をある程度高速撮像できたこと

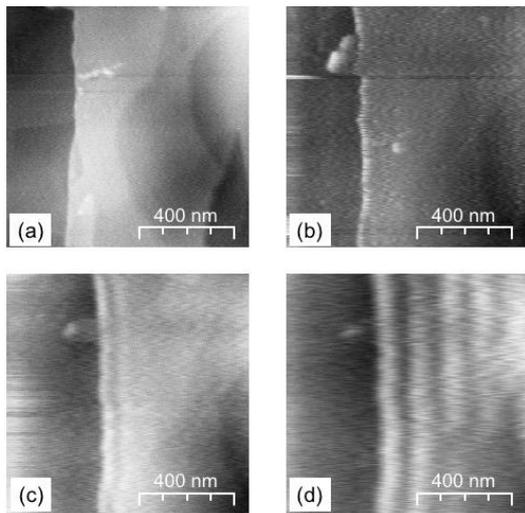


図7. LERセンサによりHS-AFMで撮像したグラファイトの表面形状像。撮像速度: (a) 15 s/frame (53 $\mu\text{m/s}$), (b) 5 s/frame (160 $\mu\text{m/s}$), (c) 2 s/frame (400 $\mu\text{m/s}$), (d) 1 s/frame (800 $\mu\text{m/s}$)。画素数: 400 \times 400 pixels。

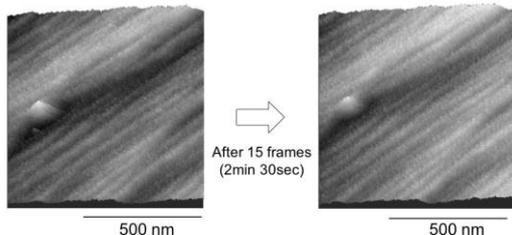


図8. LERセンサによりHS-AFMで撮像したアントラセン結晶の表面形状像。最初に1枚画像を取得したのち、連続して15枚撮像を続け、その最初と最後に取得した画像を比較。走査速度: \sim 10 s/frame (80 $\mu\text{m/s}$)。

から、次の物性計測の実現に向け、水晶振動子の振動解析を行った。まず取り組んだことは、振動を解析するための評価装置の構築である。センサの連成振動的な挙動を確認するために、新たに図9に示すような光てこ系を2つ有する「光てこデュアル変位検出機構」を開発した。共振周波数の高いセンサや、高次共振モードを測定できるように、検出回路の帯域は10 MHzを目指して設計し、図10のようにLERセンサの基本モードは十分に検出できる帯域幅を実現した。例えば、TFセンサでは図1(a)の一部端面にも金属がコートされており、光が反射することを期待していた。しかしながら、正面が鏡面になっているのに対し、水晶振動子の端面は製造時のエッチングによって平面ではない。このため、光がまっすぐに反射せず、位置調整が非常に難しかった。当初、計画していた励振信号に対して2つの梁の機械的振動と電気的に出力される信号との相関をとることは困難を極めた。取り付けたカンチレバーの探針側にレーザをあてることで解決を試み、両方は難しいので片方の梁のみで信号を取ることや、シミュレーションによって振動モードを解析することにした。TFセンサの電気的信号で得られた共振特性に対する解析結果を図11に示す。

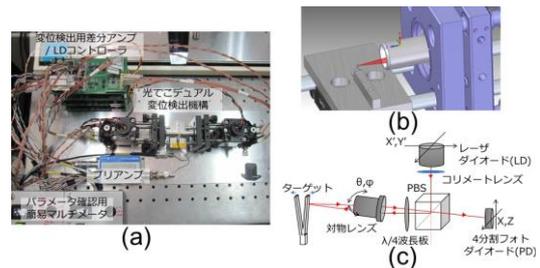


図9. (a)水晶振動子センサ用の光てこデュアル変位検出装置, (b)その中央センサ付近の模式図(片側), および(c)光学系の概略(片側)。

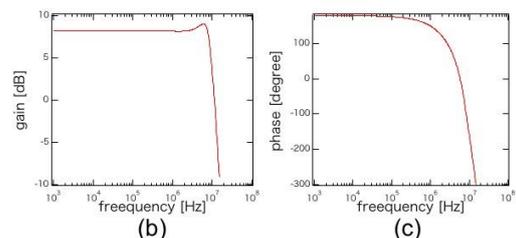
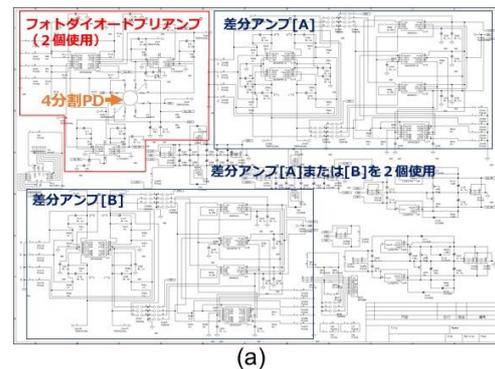


図10. (a)自作した変位検出回路図と、差分アンプ[B]部の(b)利得と(c)位相の周波数特性(実測)。

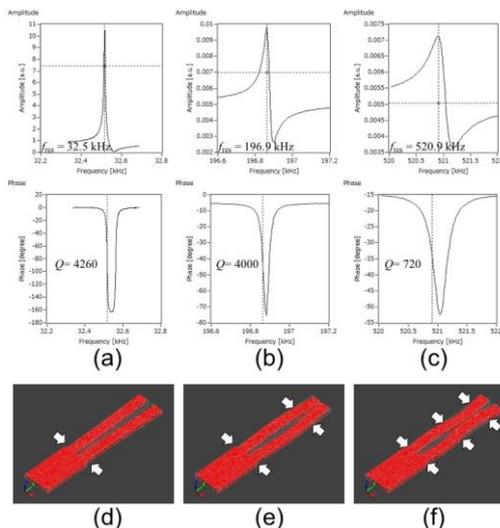


図 11. (a)-(c)TF センサで電圧信号として測定される共振点の特性(上段: 振幅, 下段: 位相). (d)-(f)解析により得られた各共振点の振動状態. 矢印の位置が節にあたる. (a),(d) 1 次対称共振. (b),(e) 2 次対称共振. (c),(f) 3 次対称共振.

使用した TF センサには、電気信号として検出される共振モードがいくつかある。中でも信号として大きいところが図 11(a)-(c)の 3 つあり、1 次が 30 kHz 付近、2 次が 200 kHz 付近、3 次が 500 kHz 付近であった。いずれも左右で対称的に振動していることがわかった。使用できないわけではないが 3 次の Q 値はやや低いので、感度的には 2 次を表面形状の検出に、1 次を物性計測に使用すると良いと予想される。高速化には、基本共振モード(1 次共振)の共振周波数をもっと高いセンサを用いるべきだが、今回は検出帯域との兼ね合いと入手のしやすさの点で、このセンサを用いた。また、振動シミュレーションも行い、探針-試料間に周期的な力を受けることを、ばね定数が周期的に変動するという等価モデルを与えることで、連成振動の状態を計算した。その結果の一例として、実際よりも極端なパラメータで計算させた結果を図 12 に示す。連成振動的な振る舞いが起き、その変化が出力に現れ得ることを示唆している。

先ほど述べた 2 つの共振モードを同時に使って表面形状と物性の計測を行うバイモダルモードのセットアップを、HS-AFM に組み込んだ。ここで、磁気力も静電気力も起源は違っても振動への影響は同じと考えられるので、試料へのバイアス印加によって、より容易に実現できる静電気力検出に注力することにした。最終的に構築したセットアップの概略を図 13 に示す。残念ながら、今までのところ明確な連成振動的な信号の検出には成功していない。しかし、あと一歩のところまで来た実感している。必要な評価装置・顕微鏡システム自体の開発は完了しており、繊細な構造の水晶振動子センサにカンチレバーを接着することや、評価装置・顕微鏡にセンサを固定すること、光でデュアル変位検出装置においては光軸調整すること等への練度が

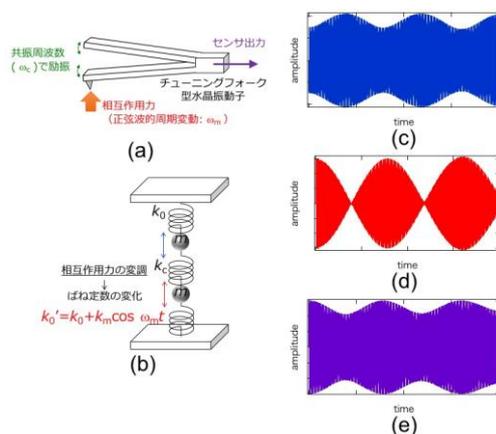


図 12. (a)水晶振動子センサと(b)その等価モデル. (c)-(e)シミュレーション結果の例. (c)上側と(d)下側の梁の振動状態と、(e)センサの出力電圧波形.

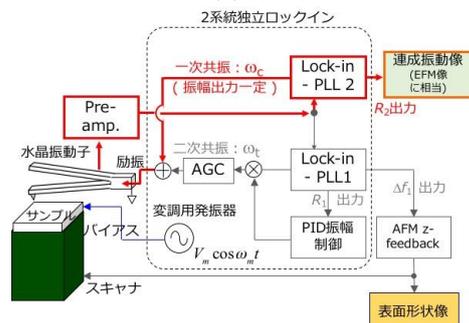


図 13. HS-AFM で表面形状と静電気力を同時検出するために構築したセットアップ.

上がってきており、継続することで達成は近いと期待する。本研究で行った試行錯誤の結果、表面形状だけでなく、ナノ表面物性の高速計測に向け、HS-AFM の機能拡張という点において大きく進展したものとする。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

- ① 宮戸祐治, 勝部大樹, 糸崎秀夫, “長さ伸大型水晶振動子を用いた高速原子間力顕微鏡”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学(北海道・札幌)
- ② Yuji Miyato, Kei Kobayashi, Hirofumi Yamada, “Defects in single-walled carbon nanotubes investigated by atomic force microscopy and its related techniques”, International Workshop on Nonlinear Energy Localization in Crystals and Related Media, Dec. 2, 2016, Kyoto International Exhibition Hall “Miyako Messe” (Kyoto, Kyoto)

[その他]

ホームページ <http://www.sup.ee.es.osaka-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮戸 祐治 (YUJI MIYATO)
大阪大学・基礎工学研究科・助教
研究者番号: 80512780