

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：34316

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20506

研究課題名（和文）高速FM-AFMによる氷雪結晶の擬似液体層内における水和構造観察と成長機構解明

研究課題名（英文）Study on Ice crystal growth mechanism through observation of hydration layers in quasi-liquid layer by high-speed FM-AFM

研究代表者

宮戸 祐治（Miyato, Yuji）

龍谷大学・先端理工学部・准教授

研究者番号：80512780

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：水晶振動子センサを用いたプローブスキャン方式の高速AFM装置を新規に作製し、温度変化があっても機械ドリフトが生じにくい設計上の工夫も施した。実際のスキャナ特性として約20kHzの制御帯域を有することを確認した。また、構築したAFMコントローラもFM-AFMが実施できることを確認した。残念ながら、本課題で開発した装置は依然として多くの調整を要している。しかし、旧プロトタイプAFM装置によって雪氷観察をした結果を解析すると、擬似液体層の存在が雪氷結晶の表面状態に大きく関わっていることがわかり、雪氷結晶の成長形態に大きく影響することが示唆された。今後、開発した装置を用いて擬似液体層の観察を続けたい。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高速AFMで雪氷結晶を観察できる装置はこれまで報告されておらず、水晶振動子センサを用いたプローブスキャン方式の高速AFMも研究実績は多くはない。上記装置を研究活動スタート支援のお蔭によって整備できたことは、雪氷結晶の観察にとどまらず、湿度や温度をコントロールして測定できる点で応用範囲が広いと考えている。特に、試料が水などで部分濡れしていても水晶振動子センサの適用により安定撮像できるという技術的な意義もある。今後、安定動作を達成し、様々な条件で雪氷結晶を測定できるようになり、擬似液体層の粘性と成長速度の相関を明らかにできれば、永らく謎であった雪氷結晶の成長機構の解明に寄与することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：We have newly developed the high-speed atomic force microscope (HS-AFM), which realizes probe-scan using a quartz crystal resonator sensor as a force sensor. The equipment design employs mechanics performing the less mechanical drift when the temperature changes. The controllable band width of the new high-speed scanner is approximately 20 kHz, which achieves a required level for HS-AFM. We have also confirmed the assembled AFM controller can perform frequency-modulation AFM (FM-AFM). Unfortunately, our new HS-AFM system still requires fine-tuning for best performances. Then, we analyzed the ice-crystal measurement results taken by previous prototype HS-AFM system. We found that the quasi-liquid layer (QLL) existed on ice-crystals, and that the QLL played a key role of surface condition of ice-crystals. This results indicated that the QLL could affect ice-growth processes.

We will continuously measure the QLL by using our newly developed HS-AFM system.

研究分野：計測工学

キーワード：原子間力顕微鏡 高速AFM 雪氷結晶

1. 研究開始当初の背景

“雪氷結晶は、なぜこのようにも複雑で美しい形状になるのか?”という問いは、古くより多くの人の好奇心を掻き立てるテーマであった。気温と水蒸気圧が影響し、特に、過飽和度によって形状が著しく変化することが解明されたのが、約80年前のことである[1]。最近、氷表面の気固界面での成長/昇華、特に氷点下でも氷の表面に存在する液体として存在する層(擬似液体層)内の固液界面での成長/融解過程が形状に影響する仮説があるが、氷表面や液層内部において水分子がどのように結晶化したり、脱離したりするのか、原子・分子スケールで、なおかつリアルタイムに観測する手段がないため、結晶成長機構の詳細はわかっていない。それを成し得る技術の一つがFM-AFMである。特に、変位検出センサに水晶振動子を用いたFM-AFMは、分子内の原子・共有結合まで可視化できることで、近年、注目されている[2]。しかし、FM-AFMによる雪氷結晶の動的観察を実現するにあたり「高分解能と高速性の両立」「雪氷の成長に影響する環境の精密制御」が未解決課題であった。

[1] U. Nakaya. Harvard Univ. Press (1954), [2] L. Gross, et al., Science. 325 (2009) 1110

2. 研究の目的

本研究では、雪氷結晶の成長過程/氷の表面を実験的に観察することを目的とし、成長環境を制御可能で高速な周波数検出型原子間力顕微鏡(FM-AFM)を開発する。さらに、FM-AFMを用いて氷点下であっても氷の上において液体として存在する水の層(擬似液体層)を観察することを目指す。成長する際の周囲環境による雪氷結晶表面の形態変化、および擬似液体層の状態変化を観測することで、成長モードの温度依存性を解明することに挑戦する。

3. 研究の方法

本申請課題では、高速な周波数検出方式の原子間力顕微鏡(FM-AFM)により、雪氷結晶の表面に存在する擬似液体層を観察することを目指している。これを実現するためには、共振周波数の高いフォースセンサを利用することが重要である。そこで、本研究では、高速AFMのスキュナに、フォースセンサとして水晶振動子センサ(特に長さ伸長型水晶振動子センサを使用・以降、LERセンサと呼ぶ)を搭載したプローブスキュン方式のFM-AFMの構築を行った。

4. 研究成果

本研究で開発した高速AFM装置は、研究代表者が2019年まで大阪大学基礎工学研究科阿部研究室に所属していたときに開発した旧プロトタイプAFM装置[3]が元になっている。旧プロトタイプAFM装置は、共振周波数32kHz程度のチューニングフォークタイプの水晶振動子(以降、TFセンサと呼ぶ)を、チューブスキュナ(TFセンサを試料上で走査するための機構)に搭載したもので、プローブスキュン方式のAFMである。しかしながら、旧装置ではチューブスキュナの機構上、高速に撮像することは難しく、1枚の画像を取得するために少なくとも10分は必要な装置であった。また、雪氷結晶の成長速度は早いことが知られており、装置も温度を変化すると大きな機械的ドリフトがあるため、雪氷結晶の成長が止まり、装置も十分に温度が安定化してからでない画像が取得できず、その間、条件によっては半日~1日、待機しなければならなかった。このため、非常に撮像の効率が悪いという課題もあった。本研究では、将来的に動的な成長過程も観察することが可能となるように、旧プロトタイプAFM装置を高速化するのが、装置コンセプトである。具体的には、高速AFMに使われている高速スキュナに、水晶振動子センサ(LERセンサ)を搭載することとした。この際、室温の液中で生体分子の計測を行うために高速AFM開発を進められている阿部研究室に技術的な協力を仰ぎ、開発を進めた。

まず、本研究で開発した装置のAFMヘッド部の設計について述べる。図1(a)に3D CADで構築したモデルを示す。このAFMヘッドは、-20度まで冷却可能な低温インキュベータ内に設置し、ヘッド全体を氷点下に冷却する。次に、高速スキュナ[4]は、XYZ方向にプローブを高速に走査するための重要なコンポーネントである。本スキュナは、ステンレスのバルクを精密切削加工して作製するが、板バネの機能をもったフレクチャー構造を有する。このフレクチャー構造は可動方向を制限しており、スキュナーとして駆動するために、小型な成積層型ピエゾアクチュエーターをフレクチャー構造間にはめ込んだ構造となっている。また、本研究でも、特にプローブ・試料間の距離制御のために高速に動かすことが求められるZ軸の駆動機構は、スキュナ構造への撃力による余計な振動を抑制するために、スキュナの表裏に2つのピエゾアクチュエーターを対称的に配置し、片方にはダミーのプローブ機構を載せて、カウンターバランスを実現した。このZ軸のピエゾアクチュエーター上に水晶振動子センサを搭載した。ここで、水晶振動子センサ部の構造(図1(c))の詳細については後述するが、一般的な高速AFMでは、フォースセンサとしてカンチレバー(シリコンからなる超微細な片持ち梁)を使い「光てこ」と呼ぶ方式でカンチレバーの振動を計測する必要があるため、複雑な光学系が必要となる。一方、水晶振動子センサ(LERセンサ)は、励振させると同時に、その結果生じる振動を電気信号として出力する機能を有する

[3] Y. Miyato, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) S11A09, [4] T. Ando, et al., Prog. Surf. Sci. 83 (2008) 337 <§ 6.5>

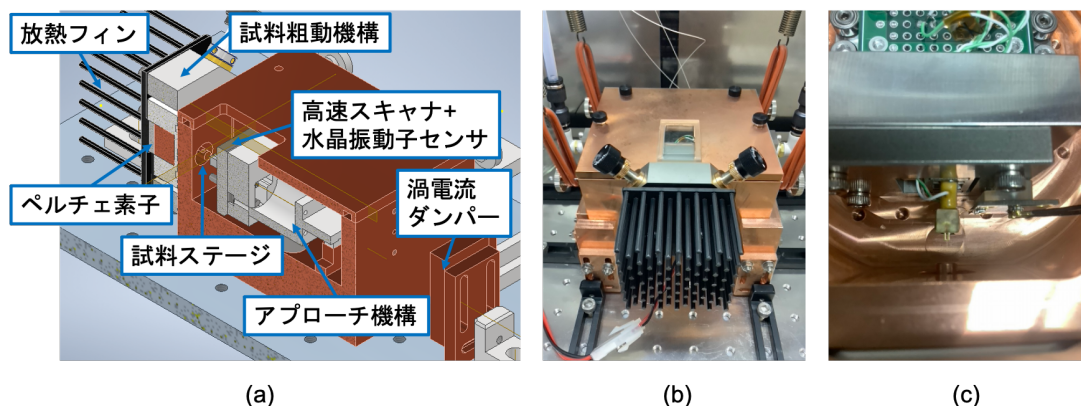


図 1. (a)今回作製した AFM ヘッド部の 3D CAD モデル図. (b)実際に作製した AFM ヘッドの写真. (c) AFM ヘッドチャンバー内部の写真.

自己検出型のフォースセンサとして機能する。このため、光でこの光学系が不要で、装置がコンパクトとなり、冷却にともなう機械的ドリフトに対しても有利に働く。この高速スキャナを、ピエゾ慣性アクチュエーターによって試料ステージに物理的に近づけたり、遠ざけたりすることができるアプローチ機構に取り付けている。一方、銅のロッドからなる試料ステージであるが、雪氷結晶をステージ上においてのみ成長させるために、ペルチェ素子を使って、環境温度よりも冷却できる機構とした。このときのペルチェ素子からの排熱は、放熱フィンを使って低温インキュベータに逃すことができる。ここで、試料ステージの位置は、ある程度、水晶振動子センサのプローブに対し調整できるようにする必要がある。この位置調整のための試料粗動機構が、旧プロトタイプ AFM 装置の機械的ドリフトの原因の 1 つであると考えており、旧装置よりも温度に対して安定となるように設計上の工夫を行った。特に、機構の素材はジルコニアコージライトを用いた。コージライトの熱伝導率は比較的低く、熱膨張係数も数ある素材の中でもほぼゼロであるので、試料ステージを支える構造として最適である。このコージライトからなるブロックに、試料ステージの銅部品を内包させて、ステージ部品の後ろ側にペルチェ素子を放熱フィンで挟み込んで押さえつけるように、ネジ留めする機構とした。現状では、予算の都合で手動の精密アジャスターを取り付けてあるが、小型ステッピングモーターアクチュエータに交換できるようにしてある(手動でアジャスターを回すために低温にしたインキュベータの扉を開けると、直ちに装置が結露してしまうので、現状、低温にした後は試料位置は変えられない)。さらに、AFM 装置の振動対策であるが、図 1 (b) に示すように、AFM ヘッドをスプリングバネで吊るしており、ヘッドが機械的に揺れるときの共振周波数が低くなるよう、スプリングバネの選定も行った。また、強力なネオジウム磁石によって渦電流ダンパーを構築し、AFM ヘッド周囲に配置することで、低温インキュベータからの振動の除振作用を期待した。

ここで、改めて水晶振動子センサ部の構造について述べる。まず、Z 軸方向に駆動する機構が最終的に新規作製した高速スキャナと同等である市販の高速スキャナ(生体分子計測研究所製)を用いて、駆動可能な周波数範囲を調べる予備実験を行った。具体的には、図 2 (a) に示すように、表裏対称的に配置してある Z 軸のピエゾアクチュエーター上に質量を徐々に付加し、その質量によってどのようにスキャナの共振周波数が変化するかをレーザードップラー振動計により測定した。共振特性は図 2 (b) のようになった。共振周波数以上の周波数ではスキャナは駆動できないので、この共振周波数がスキャナの可動周波数範囲の最大値となる。その結果を図 2 (c) に示す。この結果からわかるように、ピエゾアクチュエーターに質量を付加すると共振周波数は低下し、100 mg も付加すると質量付加前と比べて共振周波数は 1/3 になった。つまり、付加質量は 100 mg 以下にすることが重要である。試料は冷却するために、試料を走査することはでき

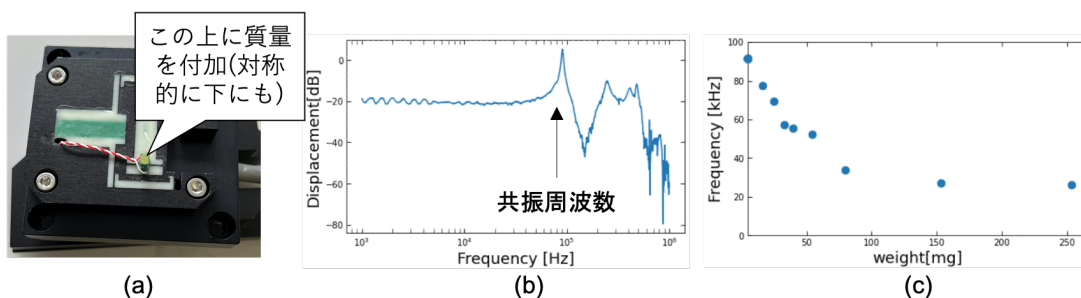


図 2. (a)予備実験に用いた市販高速スキャナ. (b)レーザードップラー振動計で測定した z 軸方向の共振特性の例. (c)付加した質量に対する共振周波数の依存性.

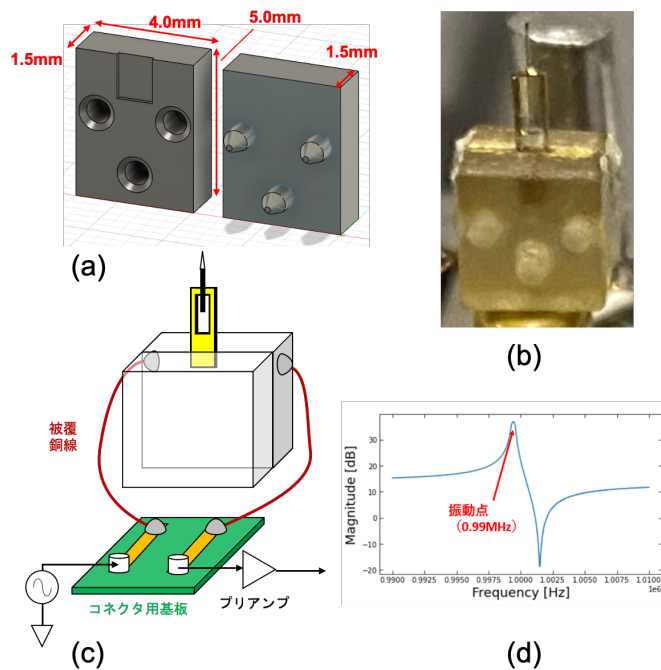


図3. (a)試作した LER センサ固定用ジグの 3D モデル. (b)実際に作製した LER センサ固定用ジグの写真. (c)LER センサの励振および振動検出の配線図. (d)作製した固定用ジグを介して測定した LER センサの共振特性.

ないので、必然的にプローブスキャン方式でなければならないことになる。したがって、水晶振動子を固定するとともに電氣的に外部から信号の入出力ができるように、水晶振動子を機械的に固定するジグ機構が必要となる。光造形式の 3D プリントを用いて様々な構造を検討したが、軽量で確実に LER センサを固定して電氣的接続もとるために、今回の研究期間においては最終的に図 3(a)の構造に至った。実際に作製したジグの写真を図 3(b)に示す。中央上部の溝部のところに LER センサの根本部を差し込み、2つのジグを嵌合して挟み込むことで固定する。なお、中央上部の溝部には、ちょうどサイズの切り取ったカプトンテープを貼り付け、クッション材としており、相手コンタクト電極への密着性を高めてある。このとき、2つのジグには金箔を接着剤がわりに銀ペーストで貼り付けてあり、この金箔が LER センサへの電氣的接続をとるためのコンタクト電極として作用する。両方のジグを組み合わさることで、両面の金箔が接触し、外部への配線へと接続される。図 3(c)のように、配線は、励振ラインと信号検出側のプリアンプに接続してある。このジグを介して測定した LER センサの共振特性が図 3(d)である。電氣的に振動させているため、共振点(上に凸)と反共振点(下に凸)が観測されており、共振周波数は約 1 MHz と確認できる。また、ジグの総質量は約 65mg であり、目標の 100 mg 以内を達成した。このジグを高速スキャナに搭載した様子が先に示した図 1(c)である。このように高速スキャナに作製したジグを搭載した状態で、レーザードップラー振動計でスキャナの共振特性を測定した結果が図 4 であり、共振周波数は 24 kHz となった。理想的には 100×100 画素で最速 0.5sec/frame で測定できる性能である。また、高速スキャナの共振特性と同等になるように電子回路で模擬したモックを用い、モックの特性をこの共振周波数に合わせ、Q 値制御を行って帯域幅として約 20 kHz まで駆動できるようにすることが、高速スキャナには必要であり、この回路も導入した。

以上のように、高速 AFM 装置としての機構は整ったが、導入した低温インキュベータの内蔵コンプレッサーの振動・インキュベータ内部で行われる送風の影響が、用意したバネ吊り除振機構でも大きいなどの問題があり、最終調整に時間を要した。一方、FM-AFM を実現するため、FM 復調器(KI-2000XEL, Kyoto Instruments)と高速フィードバックコントローラを組み合わせ使用し撮像できるかを確かめた。旧プロトタイプ装置でも用いていた TF センサ(共振周波数約 32 kHz)を、過去に開発した高速 AFM 装置(※今回開発した高速 AFM 装置ではない)に組み込み撮像実験を行った。CD のピット溝の段差部を撮像した結果を図 5 に示す。図 5(a)および(b)は、400×400 画素の条件で 60 sec/frame と 5 sec/frame の条件で撮像した結果であるが、ほぼ同等の画像が得られており、この範囲では撮像可能であることが示された。5 sec/frame 以下の速さで測定すると画像が大きく乱れ、さらに高速な測定はできなかった。なお、低い共振周波数の TF センサを用いても、ある程度の速度で観察できることがわかったのは1つの収穫である。以上から AFM コントローラ部は問題ないことが確認された。今回開発した AFM ヘッド部の調整・低温インキュベータの改造を進め、雪氷結晶の観察を行えるようにすることが喫緊の課題である。

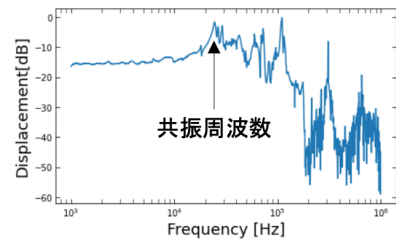


図 4. LER センサ固定用ジグを新規作製した高速スキャナに搭載したときの z 軸方向の共振特性. 共振周波数は 24 kHz.

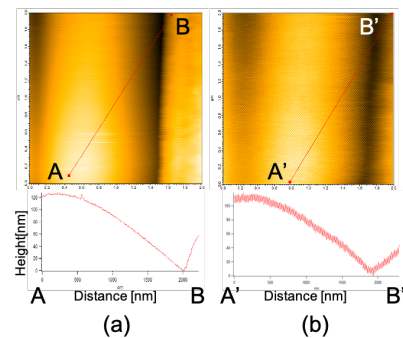
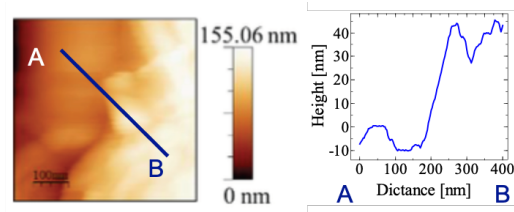
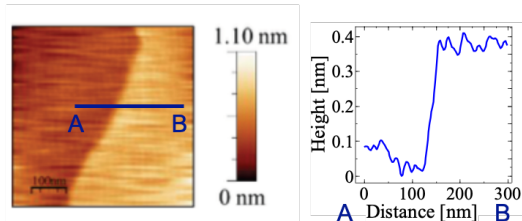


図 5. AFM コントローラの動作確認のために行った撮像実験の結果. 室温 400×400 画素で取得. (a) 60sec/frame, (b)5sec/frame.

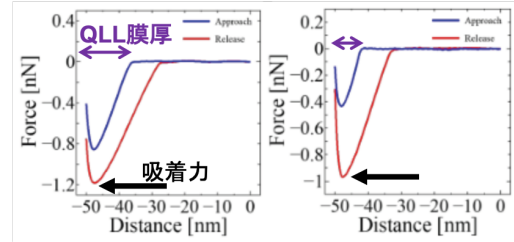


(a)



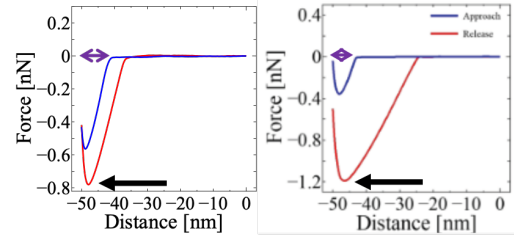
(b)

図 6. AFM チャンバー内の湿度を過飽和度 ~ 1 に調整して測定した雪氷結晶の表面形状像。試料ステージ温度 (a) -5°C と (b) -20°C で成長させた後の表面形状像とラインプロファイル。



(a)

(b)



(c)

(d)

図 7. 過飽和度 ~ 1 に調整して測定した雪氷結晶上で得られたフォースカーブ。試料ステージ温度 (a) -5°C , (b) -10°C , (c) -15°C , (d) -20°C のときの結果

本研究は擬似液体層の観察を行うことが1つのゴールであるが、残念ながら今回開発した AFM 装置ではそこまで至っていない。そこで、これまでに大阪大学阿部研究室において開発した旧プロトタイプ AFM 装置[3]によって TF センサを用いて測定された結果をまとめて示す。なお、TF センサの先端には市販シリコンカンチレバーのレバー部分を折って接着してあり、このレバーがプローブとして機能させている。AFM チャンバーに供給する湿度を調整して、過飽和度 ~ 1 (供給水蒸気ガスの湿度が飽和水蒸気圧を少し上回った状態) の条件で試料ステージ温度を変化させて、ヨウ化銀結晶基板上に雪氷結晶を成長させた。ステージ温度は -5°C から -20°C までの範囲で、FM-AFM により表面形状の観察を行った。図 6 (a), (b) はそれぞれ -5°C と -20°C の結果である(途中の温度の結果は割愛)。温度が低下するにつれて、雪氷結晶上のラフネスは小さくなり、平坦な状態に近くことがわかった。さらに、ステージ温度は -5°C から -20°C までの範囲で、FM-AFM により各撮像結果の中央付近でフォースカーブ測定を行った結果を図 7 に示す。青と赤の線は試料に近く方向と遠ざかる方向で測定したフォースカーブである。ここで、フォースカーブにおいて引力領域の部分は、対照実験により雪氷結晶上に擬似液体層(QLL)が存在することがわかっている。したがって、青線のフォースカーブにおいて力がゼロとなっている範囲(図中で紫の両矢印で示す範囲)を QLL の膜厚と見なすことができるが、温度が低下するにつれて、QLL の膜厚は薄くなっていくことがわかる。一方、赤色のフォースカーブにおいて極小値は、TF センサの先端にとりつけたプローブ先端が QLL に吸着したことにより生じていると考えられる。この力を吸着力と定義し、各温度に対する依存性をグラフにしたものが図 8 である。 -15°C で極少となっているが、この解釈として、高温側 (0°C に近い側) で吸着力が大きくなるは、今回のフォースカーブ測定からも示唆されるように QLL の膜厚が増えている効果と考えられる。逆に、膜厚が薄くなる -20°C では、吸着力が上昇する傾向があるが、これは QLL の粘性に関係する効果だと推測している。QLL の粘性は温度が上昇すると低下すると考えられるので(同時に取得した散逸エネルギーの結果にも矛盾しない)、この2つの効果によって氷成長が影響されていることが示唆された。より精密な実験を行い、これを実証していくことが今後の課題である。

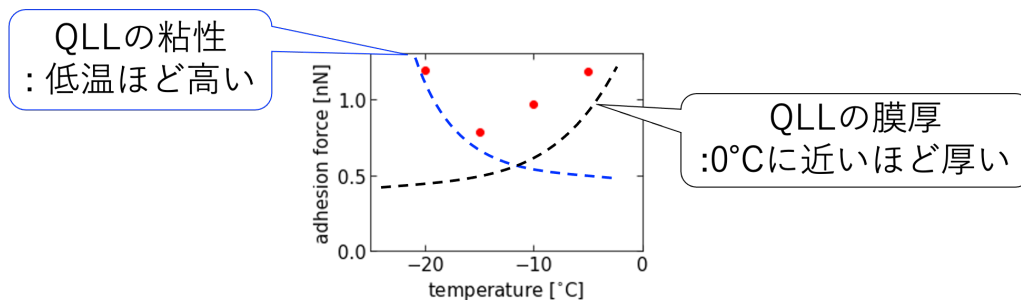


図 8. フォースカーブ測定から得られた吸着力の温度依存性。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Ariyoshi Seiichiro, Ebata Atsushi, Ohnishi Baku, Ohnishi Satoshi, Kanada Takafumi, Hayashi Kanji, Miyato Yuji, Tanaka Saburo, Hiroshiba Nobuya	4. 巻 33
2. 論文標題 Fabrication and Evaluation of YBa2Cu3O7- Probe for Scanning Probe Microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1~4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TASC.2023.3235955	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 K. Kyomoto, Y. Miyato, H. Yamashita, M. Abe
2. 発表標題 Humidity-Controlled Atomic Force Microscopy Introducing High Speed Scanner
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮戸祐治
2. 発表標題 AFMによる融点近傍の水表面観察
3. 学会等名 学術振興会167第102回研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuki Komatsubara, Yuji Miyato, Takafumi Ishibe, Yoshiaki Nakamura
2. 発表標題 Detection of vacuum level using KFM measurement under temperature gradient for accelerating thermoelectric material study
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Ariyoshi, A. Ebata, B. Ohnishi, S. Ohnishi, T. Kanada, K. Hayashi, Y. Miyato, S. Tanaka, and N. Hiroshiba
2. 発表標題 High-temperature Superconducting Probe for Scanning Probe Microscopy
3. 学会等名 The 11th East Asia Symposium on Superconductor Electronics
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮戸 祐治, 大谷 勝樹, 山下 隼人, 阿部 真之
2. 発表標題 融点近傍における気相成長氷のFM-AFM観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 走査プローブ顕微鏡分科会 バイオSPM研究会2022
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

(その他発表) ・龍谷大学 龍谷エクステンションセンター主催 2022年度 第1回 REC BIZ-NET研究会「原子間力顕微鏡の基礎とその最新展開」発表者：宮戸祐治
--

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
---------	---------