

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月8日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656014

研究課題名（和文）

溶液中で単原子観察可能な高速原子間力顕微鏡法の開発

研究課題名（英文）Development of Liquid High-Speed Atomic Force Microscopy
With atomic resolution

研究代表者

菅原 康弘（SUGAWARA YASUHIRO）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40206404

研究成果の概要（和文）：

本研究は、溶液中において固体表面の個々の原子を観察でき、しかも、そのダイナミックな現象を映像として捉えることのできる、高速原子間力顕微鏡（AFM）を開発することを目的とする。そのために、現有の高速原子間力顕微鏡のすべての構成要素（カンチレバー、スキャナー、変位検出計、位相シフト検出回路、制御回路）を高性能化・高速化した。また、高い時間分解能で単原子観察を実現するための条件を理論的・実験的に明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The objective of this research is to develop the high-speed atomic force microscopy with the capability to observe individual atoms on the surface in liquid and those dynamic phenomena. So we improved the all components (cantilever, scanner, deflection sensor, phase detector, and control circuit) of the high-speed atomic force microscopy. We also theoretically and experimentally clarified the measurement conditions to achieve the high spatial and time resolutions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：原子間力顕微鏡、単原子観察、固液界面、位相変調方式、高速スキャナー

1. 研究開始当初の背景

溶液中で反応・機能している最中の固体表面の結晶構造や物理化学的性質の変化を原子分解能でリアルタイムに観察することは、固体表面の反応や機能の解明にとって極めて重要である。溶液中の固

体表面のダイナミックな現象をナノスケールの分解能で追跡できる手法に高速原子間力顕微鏡がある。これまで高速原子間力顕微鏡では、カンチレバーの振動振幅の変化から探針・表面間相互作用力を検出する振幅変調（AM）方式が使用されてきた。しかし、この方式では、試料表面

を原子分解能で測定するだけの力の検出感度はない。他方、溶液中の表面を原子分解能で測定できる方式として、周波数変調(FM)方式がある。この方式は、カンチレバーの振動周波数の変化から相互作用力を検出し、力の検出感度が高い。しかし、周波数検出回路の帯域が狭いため、高速測定は困難である。

最近、申請者は、振幅変調方式の高速性と周波数変調方式の高感度性の両方の利点を有する新しい測定方式(位相変調方式)を開発した。この方式では、カンチレバーの振動振幅を一定に保持し、カンチレバーの位相変化から探針・試料間の相互作用を検出する。この位相変調方式は、周波数変調方式と同等の力検出感度があり、また、広帯域の位相検出回路を使用できるため、高速測定も可能である。

2. 研究の目的

本研究は、『溶液中において固体表面の個々の原子を観察でき、しかも、そのダイナミックな現象を映像として捉えることのできる、高い時間分解能と高い空間分解能を併せ持つ高速原子間力顕微鏡(AFM)を開発する』ことを目的とする。

具体的研究課題は、以下の3点である。

- 1) 現有の高速原子間力顕微鏡のすべての構成要素(カンチレバー、スキャナー、変位検出計、位相シフト検出回路、制御回路)の高性能化・高速化を実現する。
- 2) 高い時間分解能で単原子観察を実現するための条件を理論的・実験的に明らかにする。
- 3) ビデオレート(33フレーム/秒)での単原子観察をめざす。

3. 研究の方法

平成22年度は、まず、信号の帯域幅を狭めることなく単原子観察を行うための観察条件を理論的に解明する。次に、高速原子間力顕微鏡を構成する様々な要素の高性能化・高速化を実現する。具体的には、3軸アクティブダンピング法を用いて高性能な高速スキャナーを実現する。また、カンチレバーの変位を検出する光てこ変位検出計の高感度化・高速化を実現する。さらに、カンチレバーの振動周期ごとの振動振幅と位相を検出する回路や制御回路の低ノイズ化・高速化を実現する。

平成23年度は、まず、アクティブダンピング法を用いてカンチレバーの応答速度の高速化を実現する。また、信号の帯域幅

を狭めることなく単原子観察を行うための観察条件を実験的に明らかにする。最後に、ビデオレート(33フレーム/秒)での単原子観察を世界で初めて実証する。

4. 研究成果

(1) 単原子観察条件の理論的検討

溶液中において固体表面を原子分解能で観察するためには、振動している探針が、固体表面の力の場の情報を高い信号対雑音比(SN比)で取得することが本質的に重要である。このSN比が、最終的に検出可能な最小の力の大きさを決定する。そこで、探針の振動振幅や探針・試料間距離とSN比の関係を理論的・実験的に検討し、信号の帯域幅を狭めることなくSN比を高くして表面を観察できる測定条件を明らかにした。

(2) 三軸アクティブダンピング法を用いた高性能・高速スキャナーの実現

スキャナーの構成要素として piezo 素子とフレクチャー(一体型の板ばね)が用いられているが、piezo 素子の共振が応答速度を著しく低下させる。そこで、アクティブダンピング法を用いて piezo 素子の共振を完全に打ち消し、位置決め精度が高く、高速に変位するスキャナー(共振周波数 300Hz 以上、Q 値 0.5 以下)を実現した(図1)。

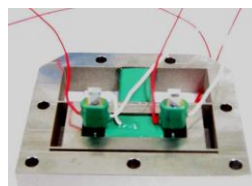


図1 高速スキャナー

(3) 光てこ変位検出計の高感度化・高速化

カンチレバーの変位を検出する光てこ変位検出計の高感度化・高速化を実現する。具体的には、変位検出計のノイズは、光源である半導体レーザーのモードホップノイズが大きな原因となっているので、半導体レーザーに高周波変調を重畳することによりモードホップノイズを低減し、変位検出計の低ノイズ化を実現した。また、光出力の最適化によりノイズを低減した。変位検出計のノイズ密度および周波数帯域幅としては、 $30\text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ 以下および 2MHz を実現した。

(4) 高速振動振幅・位相検出回路の低ノイズ化・高速化

本測定方式では、カンチレバーの振動振幅を一定に保持しながら、カンチレバーの位相シフトを捉えてイメージングを行う。そこで、カンチレバーの1周期ごとの振動振幅や位相を高感度・高速に測定できるようにする。具体的には、振動振幅や位相測定に使用しているサンプル・ホールド回路の構成をシングルエンド型から差動変換型に変更することにより、サンプリング時の同相のスイッチングノイズをキャンセルし、大幅なノイズ低下(20nV/√Hz程度)を実現した(図2)。

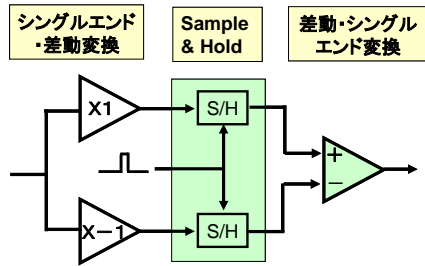


図2 振動振幅・位相検出回路の低ノイズ化

(5) 制御回路の低ノイズ化・高速化

カンチレバーの振動振幅を一定に保持するための制御回路と探針・試料間の距離を一定に保持するための制御回路の低ノイズ化・高速化を実現する。具体的には、制御回路に使用しているオペアンプを低ノイズで高速なオペアンプに変更するとともに、制御回路のフィードバック方式をダイナミックPID方式に変更することにより、低ノイズ化と高速化を実現した。

(6) アクティブダンピング法によるカンチレバーの応答速度の高速化

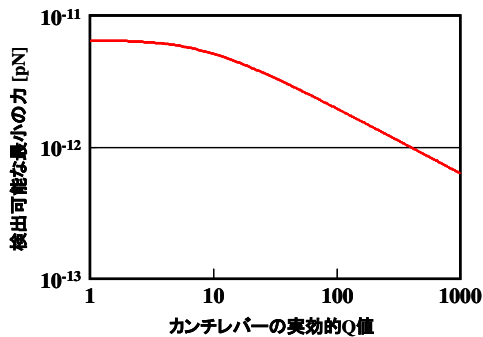


図3 力の検出感度とカンチレバーの実効的Q値との関係

申請者の開発した位相変調方式は、力の検出感度を低下させることなく、カンチレバーの応答速度を向上させることが可能である(図3)。すなわち、アクティブダンピング法(Q値制御法)を用いて、カンチレバーの実効的Q値を低下させても、検出可能な最小の力の大きさは変化しないことを理論的検討から見出している。そこで、カンチレバーの振動振幅制御回路にアクティブダンピング回路を付加し、カンチレバーの実効的Q値を5から1に低下させ、カンチレバーの応答速度の高速化を実現した。

(7) 単原子観察条件の実験的検討

溶液中において固体表面を原子分解能で観察するための条件を実験的に解明した。具体的には、前年度に改良した高速原子間力顕微鏡を用いて、位相シフト曲線(位相シフトの距離依存性)を測定し、様々なばね定数、機械的共振周波数、振動振幅に対する位相シフト曲線を理論的に導出した。この位相シフト曲線に対する信号対雑音比(SN比)を求め、信号の帯域幅を狭めることなく感度の最も高くなる観察条件を明らかにした。

(8) ビデオレート(33フレーム/秒)での単原子観察の実験的検討

高性能化・高速化した位相変調方式の高速原子間力顕微鏡を用いて、試料表面をビデオレートでイオン結晶BaSO₄(210)表面を取り上げ、原子分解能観察を試みた。現在のところ、まだ原子分解能観察は実現されていないが、このままの方向で進めていけば、実現できると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

- ① Y. Sugawara, L. Kou, Z. Ma, T. Kamijo, Y. Naitoh, and Y. J. Li, "High potential sensitivity in heterodyne amplitude modulation Kelvin probe force microscopy", Appl. Phys. Lett., 査読有, 100, 223104(1-4), 2012.
- ② Y. J. Li, Y. Kinoshita, K. Tenjin, Z. Ma, L. Kou, Y. Naitoh, M. Kageshima, and Y. Sugawara, "Force Mapping on NaCl(100)/Cu(111) Surface by Atomic Force Microscopy at 78 K", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 51, 035201(1-5), 2012.
- ③ Y. Kinoshita, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Fabrication of Sharp Tungsten-coated Tip for Atomic Force Microscopy by

Ion-beam Sputter deposition”, Rev. Sci. Instrum., 査読有, 82, 113707(1-5), 2011.

- ④ Y. Aburaya, H. Nomura, M. Kageshima, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, “Switching surface polarization of atomic force microscopy probe utilizing photoisomerization of photochromic molecules”, J. Appl. Phys., 査読有, 109, 064308(1-8), 2011.
- ⑤ Y. Naitoh, Z. Ma, Y. J. Li, M. Kageshima and Y. Sugawara, “Simultaneous observation of surface topography and elasticity at atomic scale by multifrequency frequency modulation atomic force microscopy”, J. Vac. Sci. & Technol. B, 査読有, 28, 1210-1214, 2010.
- ⑥ N. Kobayashi, Y. J. Li, Y. Naitoh, M. Kageshima and Y. Sugawara, “High force sensitivity in Q-controlled phase-modulation atomic force microscopy”, Appl. Phys. Lett., 査読有, 97, 011906(3pages), 2010.
- ⑦ T. Ogawa, S. Kurachi, M. Kageshima, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, “Step Response Measurement of AFM Cantilever for Analysis of Frequency-Resolved Viscoelasticity”, Ultramicroscopy, 査読有, 110, 612-617, 2010.
- ⑧ Y. J. Li, K. Takahashi, N. Kobayashi, Y. Naitoh, M. Kageshima and Y. Sugawara, “Multifrequency High-Speed Phase-Modulation Atomic Force Microscopy in liquids”, Ultramicroscopy, 査読有, 110, 582-585, 2010.
- ⑨ Y. Naitoh, Y. J. Li, H. Nomura, M. Kageshima, and Y. Sugawara, “Effect of Surface Stress around the S_A Step of Si(001) on the Dimer Structure Determined by Noncontact Atomic Force Microscopy at 5 K”, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 79, 013601(4 pages), 2010.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 菅原康弘、“原子間力顕微鏡による原子操作と力学分光”、日本表面科学会 平成 23 年度関西支部セミナー、2012 年 3 月 7 日 (水)、京都大学宇治キャンパス 宇治おうばくプラザ。
- ② 菅原康弘、“フォース顕微鏡における最先端計測技術”、日本顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡分科会平成 23 年度オープン研究会、2011 年 12 月 2 日 (金)、物質・材料研究機構 千現地区研究本部本会 8 階中セミナー室
- ③ 菅原康弘、“走査型プローブ顕微鏡 (SPM)” 第 52 回表面科学基礎講座 表面・界面分析の基礎と応用、2011 年 9 月 14 日 (水)、大阪大学・コンベンションセンター。
- ④ 菅原康弘、“SPM を用いた元素分析の可能性について”、第 1 回「顕微表面分析」セミナー、2011 年 7 月 29 日 (金)、島津製作所

関西支社マルチホール

- ⑤ Y. J. Li, K. Takahashi, Y. Naitoh, and Y. Sugawara, “Development of Multifrequency High-Speed PM-AFM in CA Mode with the capability of imaging topography, energy dissipation and elasticity in liquid”, 18th International Vacuum Congress (IVC-18), August 23-27, 2010, Beijing, China.
- ⑥ 菅原康弘、“走査型プローブ顕微鏡 (SPM)” 第 50 回表面科学基礎講座 表面・界面分析の基礎と応用、2010 年 10 月 20 日 (水)、大阪大学・コンベンションセンター
- ⑦ N. Kobayashi, Y. J. Li, Y. Naitoh, M. Kageshima and Y. Sugawara, “Force Enhancement of Phase Modulation AFM in Liquid by Q-control”, NC-AFM 2010, August 1-4, 2010, Kanazawa, Japan.

[図書] (計 2 件)

- ① 菅原康弘、李艶君、内藤賀公、“プローブ顕微鏡用高速アクチュエータの開発”、エヌ・ティー・エヌ、新アクチュエータ開発の最前線、pp.131-135, 2011.
- ② Y. Sugawara, Y. J. Li, Y. Naitoh and M. Kageshima, “Development of High-Speed Actuator for Scanning Probe Microscopy”, Springer, Next Generation Actuators Leading Breakthroughs, 2010, pp.45-54, 2010.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://nanophysics.ap.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 康弘 (SUGAWARA YASUHIRO)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40206404