

水晶振動子を使った空气中・溶液中非接触原子間力顕微鏡の開発

大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻

西 竜治

<http://www-e2.ele.eng.osaka-u.ac.jp>

1. はじめに

試料表面を実空間で高分解能観察する顕微鏡として原子間力顕微鏡 (AFM) が一般に用いられるようになった。この顕微鏡は微細な探針を持つカンチレバーを使い、試料凹凸を測定するものである。現在主に使われている AFM にはタッピング方式と非接触方式の 2 つがある。前者はカンチレバーを励振させ、試料に軽く触れながら凹凸を検出する。これは真空中、空气中、溶液中で測定が可能であるが、原子分解能は得られていない。一方、後者は超高真空中で用いられ、振動するカンチレバーを試料に触れる直前で制御し、原子分解能を実現している。真空中でカンチレバーの機械的共振 Q 値が非常に高くなり、試料との相互作用で共振が変化することを利用しカンチレバーの高精度の距離制御を実現している。

ところが、現在の原子分解能を持つ非接触 AFM はすべて超高真空中でしか動作しない。カンチレバーを振動させる方式では、空气中や溶液中では Q 値が大幅に低下してしまい、検出感度が低下し、高分解能測定が困難なためである。

近年、AFM における力検出器として開発された水晶振動子は、その幾何学的形状及び物理的性質のため、大気中においても高い Q 値を示す。この水晶振動子を力センサーとして用いることで空气中・溶液中において高感度・高分解能の AFM 測定が実現し、生体試料を初めとする分子試料、溶液中での触媒反応など、真空中では観察が困難な分野にも応用が広がると期待される。我々はこの水晶振動子を用いた非接触 AFM の開発を進め、1999 年に位相検出方式で、2000 年には FM 検出方式で、それぞれ非接触 AFM 測定に成功した。

本研究では、この水晶振動子を用いた AFM の感度と分解能をさらに高め、空气中のみならず溶液中においても、固液界面に働く相互作用を高感度に検出することを目標として研究を行った。

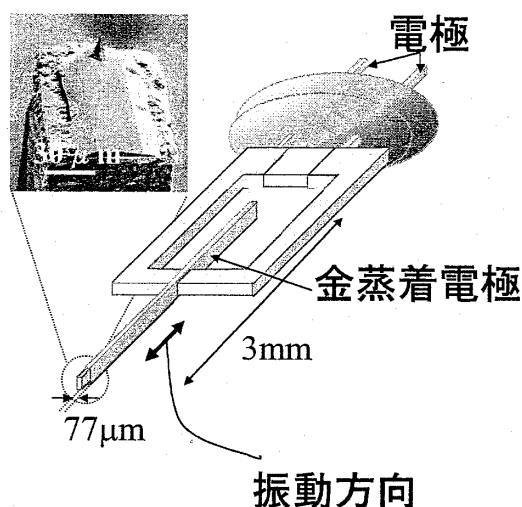
2. 水晶振動子 AFM

2.1. 水晶振動子の概観

この水晶振動子は、図 1 に示すように長さ約 3mm の棒状振動部分、その中心を支えている支持部分、蒸着電極、探針部分によって構成されている。振動部分、支持部分はリソグラフィ技術による微細加工によって厚さ $120 \mu\text{m}$ の水晶板から作られている。電極は振動部分を挟むように蒸着されており、ここに交流電圧を印加すると試料と垂直な方向に伸縮運動を起こす。振動部分の先端には通常用いられる AFM 用の Si カンチレバーが張り付けてある。

表 1. 水晶振動子の特性値

	水晶振動子	カンチレバー
共振周波数	1 MHz	170kHz 程度
大気中での Q 値	20000	数 100
光学検出器	不要	必要
実効バネ定数 [N/m]	5×10^5	数 10
周波数シフト量 [Hz]	$-1 \times 10^0 F'$	$-5 \times 10^3 F'$



2.2. 力の検出原理

水晶振動子は図 2 のように 1 次元バネモデルで近似して考えることができる。先端が試料に近づいたとき、試料から力勾配 F' を受けると見かけ上バネ定数が k から $k-F'$ へ変化する。それに伴い共振周波数が変化する。この周波数変化を模式的に図 3 に示す。例えば引力勾配が働いたときは周波数が低い方へずれる。共振スペクトラムが鋭い(Q 値が高い)方が検出感度が向上する。位相検出方式では元の周波数 ν_0 の時の位相差でこれを検出し、FM 検出方式では周波数のずれを直接検出する。位相検出方式は計測しやすいという利点があり、FM 検出方式は振幅が変化しないので Q 値が高くても応答速度が低下しないという利点がある。

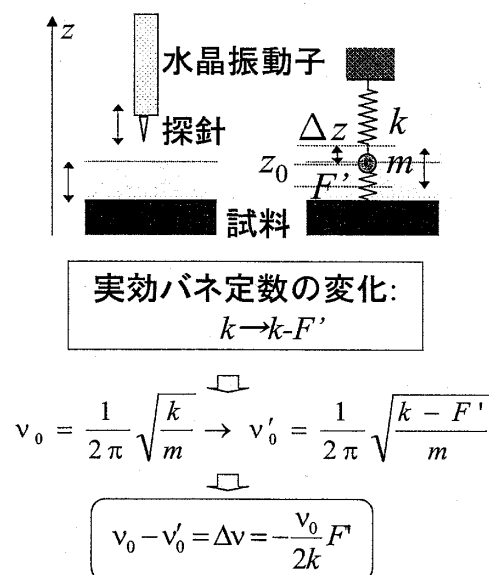


図 2. 力の検出原理

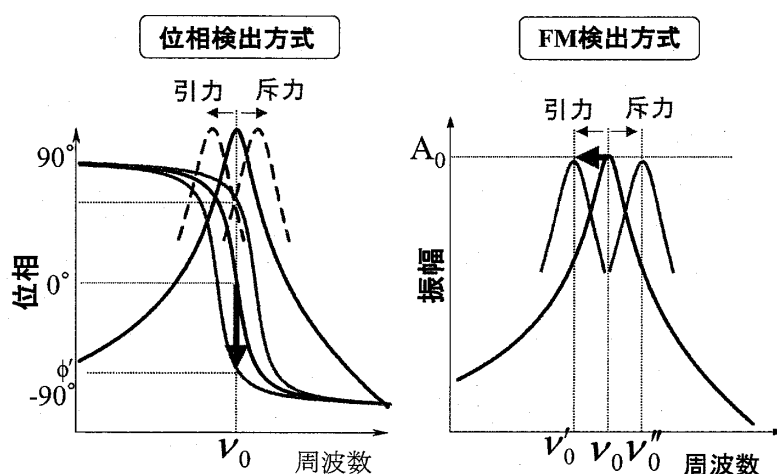


図 3. 力勾配の検出方式

2.3. 測定回路構成

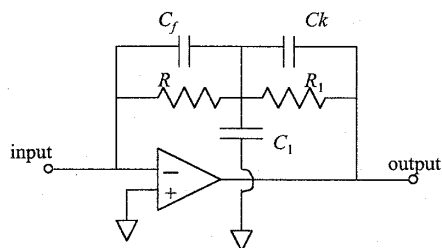
大気中で FM 検出方式を用いた場合の構成を図 4 に示す。励振は自励発振系で行う。水晶振動子からの信号は広帯域高感度の I/V 変換器を通して、振幅を一定に保つために AGC 付きの可変ゲインアンプで増幅され、最適な位相に調整し再び水晶

振動子に入力する。この構成をとると実効的な Q 値は 10^6 以上となる。

3. 広帯域高感度 I/V の開発

水晶振動子の振動は流れる電流で検出することができる。高い S/N で検出するには初段のアンプである I/V 変換器(電流-電圧変換器)が重要である。抵抗雑音は抵抗値の 1/2 乗でしか増えないから、ゲインを増すとゲインの 1/2 乗に比例して S/N が向上する

と期待される。通常の I/V 変換器の構成をとると水晶振動子の励振周波数 1 MHz 以上の帯域を確保するとき、ゲイン(トランスインピーダンス)は 30k Ω 程度が限界である。本研究では図 5 のような回路方式への変更と超高速のオペアンプを用いることで、帯域 3 MHz で、トランスインピーダンスゲイン 320k Ω と 10 倍以上に高めることができた。



$$\frac{V_{out}}{I_m} = \frac{R + R_1}{1 + R_1^2 C_k^2 \omega^2} - j \frac{(R + R_1) R_1 C_k \omega}{1 + R_1^2 C_k^2 \omega^2}$$

$$= -(R + R_1) \times \frac{1}{1 + j\omega R_1 C_k}$$

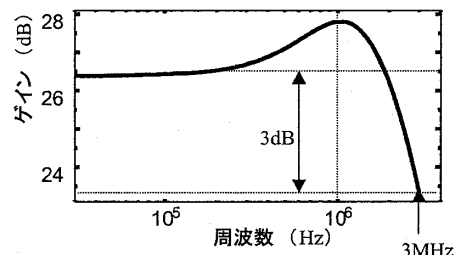


図 5. 広帯域高感度 I/V 変換器。(帯域 3 MHz、トランスインピーダンス 320k Ω)

右図は入力に 10k Ω の抵抗をつないでネットワークアナライザ(入出力インピーダンス 50 Ω)で測定したゲイン特性。

4. 高感度 FM 復調器の開発

水晶振動子はバネ定数が非常に大きいため力勾配 F' に対する周波数シフト量が非接触 AFM のカンチレバーに比べ約 3 桁小さい。そのため非常に高感度に周波数変化を検出する必要がある。

図 6 は FM 復調器の構成を示

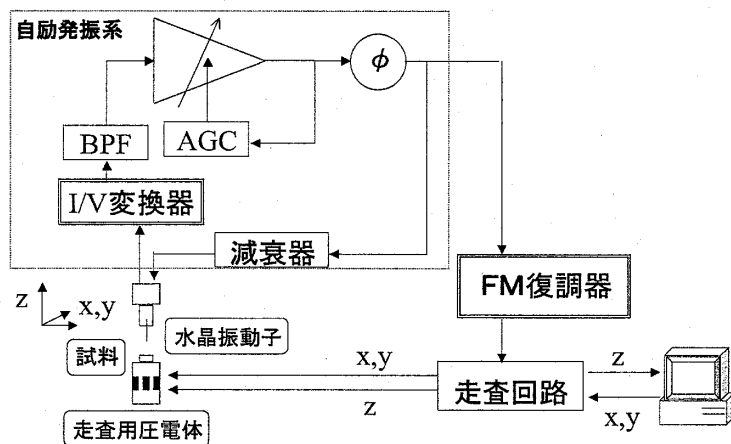


図 4. 大気中での FM 検出法を用いた検出回路構成

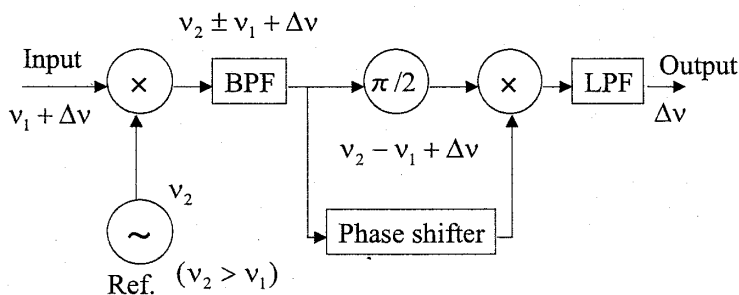


図 6. FM 復調器の構成

している。入力段は周波数変換回路で一定の中間周波数($\nu_2 - \nu_1 + \Delta \nu$)にしている。復調部の構成はクワドラチャ方式を採用している。周波数によって位相の変わる位相器を通る信号と 90 度の位相差をかけた信号をミキシングし、出力段の LPF で DC 成分のみを抽出することで周波数シフト $\Delta \nu$ を取り出す。位相器部分の感度が復調器感度を定める。この回路では 1.1 度/Hz の位相器を用いている。

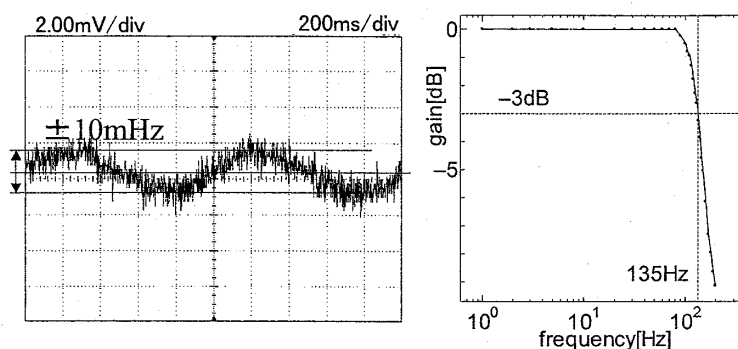


図 7.FM 復調器の感度(左)と帯域(右)

図 7 は復調器の感度と帯域を示している。最小検出感度 10mHz、帯域 135Hz(1ms)を実現することができた。これは励振回路、I/V を含む総合特性で、通常のものより約 2 桁感度が高い。

5. Si(111)単原子ステップの観察

水晶振動子 AFM の分解能を評価するため Si(111)単原子ステップの観察を行った。空気中での最適振動振幅は 12~16 Åであった。これは振動振幅が小さい方が周波数シフト量は増えるが、周波数ノイズが増加してくることと、あまりに振幅が小さいと吸着層の影響が強くなってくるためである。図 8 はそのとき得られた周波数シフトと振動振幅の距離依存性である。最大 100mHz 程度の周波数シフトがみられる。この領域では振動振幅は減少しない。図 9 は空気中で非接触領域で観察した Si(111)単原子ステップ像である。平均周波数シフトは -70mHz、1 画面 9 分で画像化を行った。FM 復調器の高速化により約 5 倍の速度改善を達成した。また、垂直分解能 0.8 Å、水平分解能 44 Å と向上が見られた。

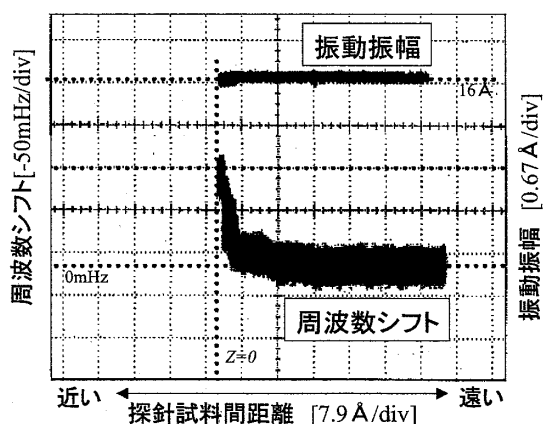


図 8.周波数シフトと振動振幅の距離依存性

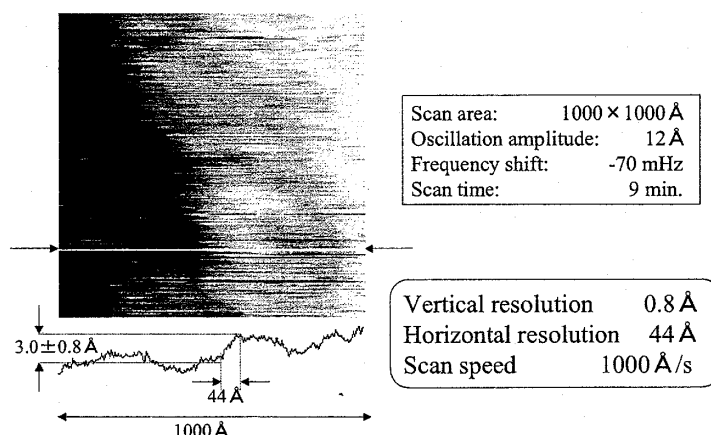


図 9.空気中非接触 Si(111)単原子ステップ像

6. 溶液中での水晶振動子の励振特性

6.1. 溶液

オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) は無極性の準球形分子であり、分子サイズが比較的大きく、また分子間における相互作用や OMCTS 分子と固体表面の間の相互作用がないため、溶媒和力の測定実験などに多く用いられている。分子の直径は $8.9 \pm 0.3 \text{ \AA}$ という、比較的大きなサイズであることが知られている。

6.2. 溶液中と空気中での水晶振動子の励振特性の比較

水晶振動子は空気中では Q 値が 20000 と優れた値を示すが、溶液に入れると Q 値は大幅に低下してしまう。図 10 に空気中と溶液中での周波数特性を示す。ただし、I/V アンプの特性も含まれている。基板としてはマイカ、溶液は OMCTS を使用した。

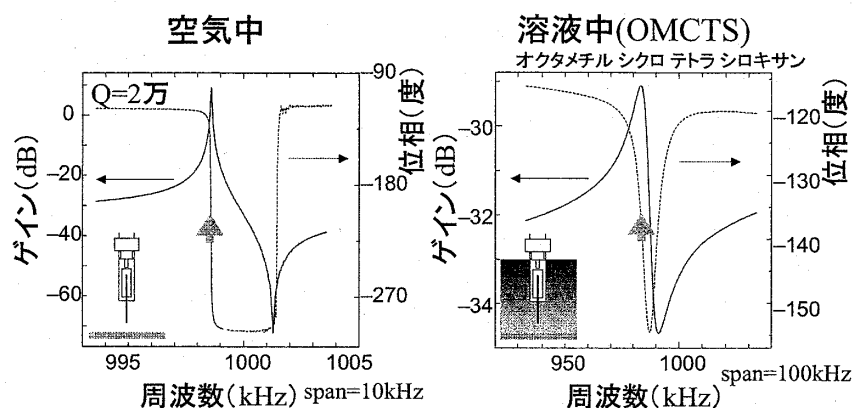


図 10. 空気中と溶液中の水晶振動子の励振特性の比較

OMCTS 溶液中での励振特性のゲイン特性から Q 値は読みとれないが、位相変化から推定すると Q 値は数 10 である。また、溶液の粘性のため共振時の振幅値(ゲイン)が空気中に比べ 40dB 低下している。

7. 正帰還位相検出法

溶液中では Q 値が数 10 にまで低下し、また、共振以外の周波数にもピークを持つので FM 検出方式での自励発振が正常に動作しない。そこで、溶液中では外部から強制的に励振させる位相検出方式を採用した。しかし、単純な位相検出方式では Q 値が大幅に低下するため、検出感度が大幅に低下してしまう。そこで、 Q 値を向上させる正帰還励振を組み合わせる。正帰還位相

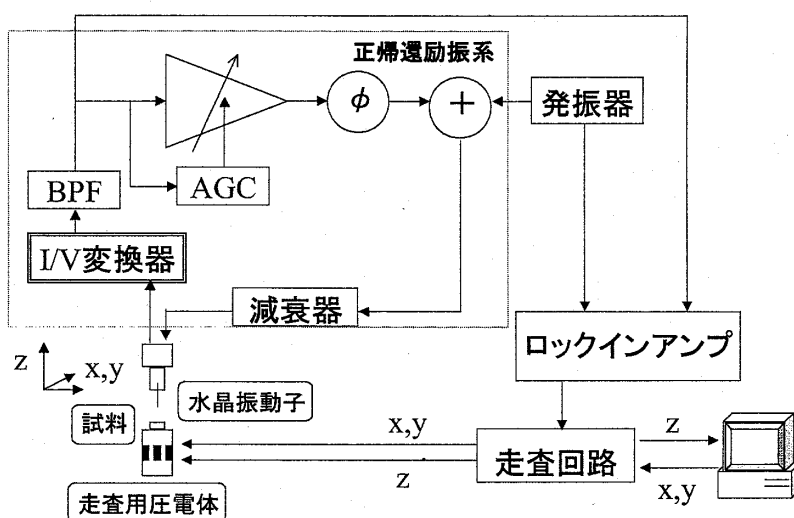


図 11. 正帰還位相検出法の測定回路構成

検出法の構成を図 11 に示す。単純な位相検出方式と FM 検出方式の良いところを組み合わせた構成である。発振周波数は発振器により決まる。発振器の周波数は水晶振動子の共振周波数にあらかじめ合わせておく。正帰還励振系の AGC 付きの可変ゲインアンプのゲインと発振器の振幅の組み合わせで実効的な Q 値が決まる。これにより 1 桁以上 Q 値(位相感度)が向上し、位相感度は 0.2 度/Hz 程度になる。ただし、現時点では空気中での値(2 度/Hz)に比べると 1 桁悪い。

8. 溶媒和力の検出

溶液を挟んだ固体間の相互作用として、分子直径の数倍以下の短い距離では、溶液の離散的な分子的性質が無視できなくなる。最も代表的な短距離固液界面相互作用に溶媒和力が挙げられる。溶液中に浸した 2 個の固体表面を近づけていくと、溶液分子直径とほぼ同じ周期で振動する力が観察され、この力を溶媒和力と呼ぶ。1981 年に、J.N. Israelachvili が OMCTS 溶液中において 2 枚のマイカ平行平板を用いて溶媒和力を測定することに成功して以来、固液界面相互作用の測定やコンピューターシミュレーションが数多く行われている。

本研究では溶液に OMCTS を用い、水晶振動子 AFM を用いてミクロな溶媒和力を検出する。

正帰還位相検出方式を用いて OMCTS 溶液中において溶媒和力を測定した結果を図 12 に示す。横軸は探針試料間距離を示しており、左方向は探針が試料に近づく方向に対応している。横軸の原点は、電気 2 重層相互作用による斥力勾配が働き始める点とした。図 12 (a)は基板として疎水性のグラファイトを用い、(b)は親水性のマイカを用いた。振動振幅それぞれ 1.1 Å および 2 Å である。また、位相感度はどちらも 0.21 度/Hz であった。これは 0.5Hz の周波数シフト検出感度すなわち 0.25N/m の勾配検出感度に対応する。

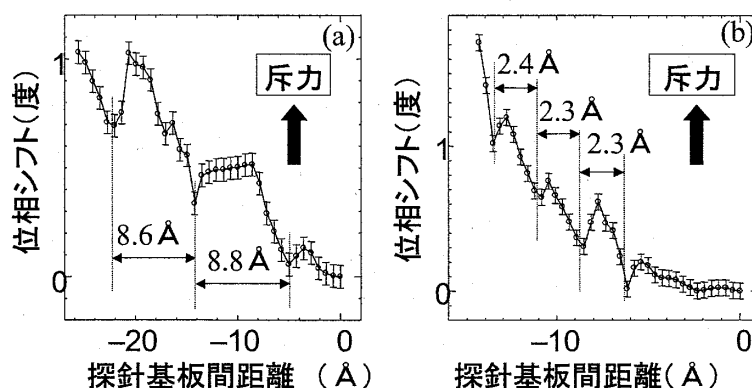


図 12. 位相シフトの距離依存性

(a) 溶液 OMCTS、基板グラファイト

(b) 溶液 OMCTS、基板マイカ

OMCTS は無極性分子であり、溶液分子間及び溶液分子と固体表面の間に相互作用が存在しないため、図 12(a)から分かるように溶媒和力の周期は約 8.7 Å で、OMCTS の分子サイズ 8.9 Å とほぼ一致している。また、(b)では周期が約 2.3 Å となっており、OMCTS の分子サイズとは異なる。これは基板が親水性であるために基板表面に吸着している水分子のサイズ 2.4 Å を反映しているのではないかと考えられる。このように、水晶振動子を用いた正帰還位相検出方式非接触 AFM によっ

謝辞

本研究は平成 12 年度財団法人新世代研究所の研究助成を受けて行われたものです。関係各位の多大なご支援に深く感謝いたします。

関連発表

論文発表

- [1] Ryuji Nishi, Isao Houda, Tomohide Aramata, Yasuhiro Sugawara, Seizo Morita:
Phase change detection of attractive force gradient by using a quartz resonator in noncontact atomic force microscopy,
Applied Surface Science , **145**, No.4 (2000) 322-326
- [2] R. Nishi, I. Houda, K. Kitano, Y. Sugawara, S. Morita:
A noncontact atomic force microscope in air using a quartz resonator and the FM detection method,
Applied Physics A, (2001)(印刷中)

国際会議

- [3] Ryuji Nishi, Isao Houda, Koichi Kitano, Shigeaki Imai, Yasuhiro Sugawara, Seizo Morita:
Noncontact atomic force microscope in air with quartz resonator using FM detection method,
Third International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM2000),
July 16-19, 2000, Germany
- [4] R. Nishi, K. Kitano, Y. Sugawara and S. Morita:
Improvement of Noncontact Atomic Force Microscope with Quartz Resonator in Air,
4th International Symposium on InterMaterials Nanoscopic Structure and Dynamics for New Functional Materials and Devices Ferromagnetism, Photo-electronic Conversion, Ferroelectricity Light, Magnetic, Electric fields (IMA4), February 6-7, 2001, Japan

国内会議

- [5] 北野浩一、西竜治:
FM 検出方式の大気中非接触原子間力顕微鏡への適用
第 61 回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学 4pH/II-5 (2000)
- [6] 西竜治、北野浩一、菅原康弘、森田清三:
水晶振動子原子間力顕微鏡の溶液中への適用
第 48 回応用物理学関係連合講演会、明治大学 31aZD/II-11 (2001)