

光熱高周波振動励起を用いた超高分解能原子間力顕微鏡

川 勝 英 樹

Ultrahigh Resolution Atomic Force Microscopy Using High Frequency Low Amplitude of Drive with Photothermal Excitation

Hideki KAWAKATSU

The paper reports on heterodyne laser Doppler interferometry and photothermal excitation applied to atomic force microscopy. The combination of the above mentioned interferometry and excitation methods allow the use of small and stiff cantilevers or higher oscillation modes up to the 100 MHz regime, as well as the use of multimodal vibrations and amplitude of drive in the 10 pm order. Since excitation acts directly on the oscillator, spurious free excitation is implemented in liquids, air and vacuum. Phase rotation around modes is clean, allowing multiple modulation schemes such as phase modulation and frequency modulation to be employed simultaneously.

Key words: optics for atomic force microscopy, multimodal operation, photothermal excitation

本報告では、原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) の光学系として、力検出用カンチレバーの変位 (たわみ, ねじれ) や速度の検出にヘテロダインレーザードップラー計¹⁾を、振動励起にレーザーダイオード (laser diode, 以下 LD) の光量変調を用いた光熱励振²⁻⁵⁾について報告する。原子間力顕微鏡の性能は、基本的には使用している探針の先端の状態と、探針を支持しているカンチレバーの機械的特性によって決定されるが、振動検出系や作動パラメーターも重要な要素である。一般的に、カンチレバーの周波数を高め、振幅を小さくすることは、いくつかの利点をもたらす。具体的には、(i) カンチレバーの振動周波数を高めることにより、実用的撮像速度を維持しつつ複数の変調周波数を用いた変調技術の導入が可能になる、(ii) 周波数を高めることはカンチレバーの質量分解能向上に有効である、(iii) カンチレバーの振幅を小さくすることによって場の線形近似がしやすくなるとともに、より近接力に限定した表面のマッピングが可能となる、(iv) 低振幅化は試料への擾乱の低減に有効である。また、励振方法に着目すると、励振力をカンチレバーに直接作用する方

法、例えば、光励振や磁気励振を用いることは、スプリアスの少ない励振を可能とする利点がある。特に後者の場合、DC 的な力のヌル制御も可能となる⁶⁾。

高分解能化とは、トポグラフィー像の位置分解能の向上に限定されず、とらえにくい物理量の分布の可視化、撮像しにくい試料の撮像、試料への擾乱の低減、時間分解能の向上などを広く指すと考えている。広い周波数レンジや高次モードの使用、振動の低振幅化はこの高分解能化に有効である。これらの要件を満たす光学系の一例として、ドップラー計測と光熱励振の組み合わせを示し、それにより得られる成果を、AFM を中心に紹介する。

1. 光 学 系

図 1 にヘテロダインレーザードップラー計と光熱励振系の光学系を示す。ドップラー計測の光源としては、0.3 mW から 1 mW 程度の周波数安定化ヘリウムネオンレーザーを用いている。ヘテロダイン計測のためのキャリア発生には、AOM (acousto optic modulator)、もしくはレーザー管自身の縦モード間ビートを用いている。1 GHz

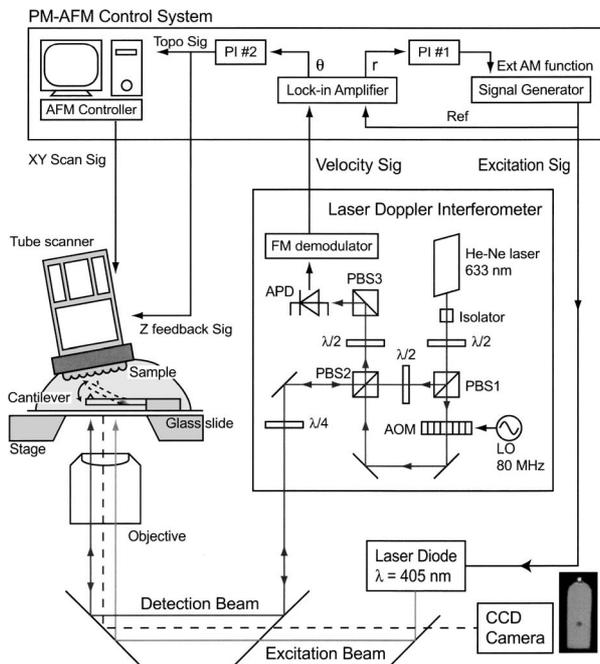


図1 ヘテロダインレーザードップラー計と光熱励振を液中AFMに適応したもの。

以上のキャリア発生には、AOMをカスケードにするか、縦モード間ビートとAOMを併用する。光熱励振には強度変調したLDを用いている。以上の光学系を用いて、キャリア周波数が1.1 GHzのものでは、200 MHzまでの振動励起と振動検出を行っている。計測光と励振光を同時に照射するだけで振動の計測が可能であるため、いままでに、各種シリコン振動子、AFMカンチレバー、タングステンサブオクサイドウイスカ、グラフェンなどの振動特性の計測に用いられている。光熱励振用レーザーの強度は1 mW程度であり、一般的なAFMの光てこ光学系の光量と同程度である。これは、AFMで一般的に用いられる0.1~1 nm程度の探針振幅発生には、この程度の強度変調で十分であるからである。

このような光学系を採用した理由は、想定として、カンチレバーの大きさが数ミクロンからそれ以下になり、カンチレバーの固有振動数がメガヘルツ帯以上、振幅が10 pm程度になった場合、カンチレバーへの光の位置決め、計測光の集光、高周波数化などの観点から、対応しやすいものと考えたからである。ドップラー計測は、速度を計測しているため、一定のカンチレバー振幅に対して、周波数が高くなるとそれに比例して信号強度が増加する。ノイズフロアの周波数特性は使用している素子や検波方法などによって異なるが、実機で確認する限り、数MHzまでの範囲では、周波数が高いほど信号とノイズレベルのマーヅンがより多く取れる傾向が保たれている。数 $\text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ のノイズレ

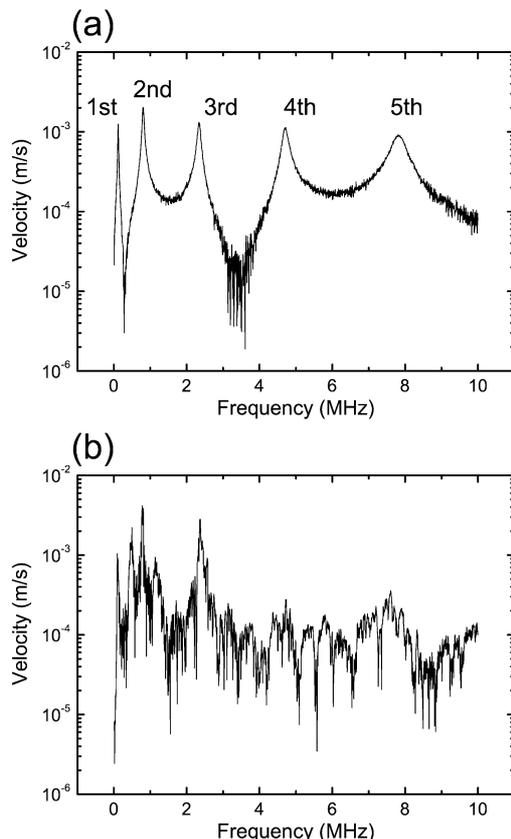


図2 純水中でカンチレバーの振動計測をヘテロダインレーザードップラー計と光熱励振で行ったもの。振幅はおおむね1 Å (一次)程度である。ここでは、たわみのみを示している。

ベルを1 MHzで確認している。一方、励振に関しては、160 MHz程度まで光熱効果による励振を確認している。ピエゾ素子のように、ピエゾの厚みと音速で決まる励振しにくい周波数は基本的に存在せず、比較的周波数特性のフラットな加振が可能となっている。いままでに、LDの波長として405 nmや780 nmを用いている。表面コートのないシリコンカンチレバーに関しては、前者の励振効率が後者の3倍程度である。この理由は、780 nmにおいて、励振光がシリコンを透過してしまい、温度分布の勾配が取りにくいからであると考えている。また、同一光量の場合、照射スポットをなるべく小さくすることが振幅を増す上で有効である。詳しくは検証していないが、1 mW程度の光量で、真空中で励振光を回折限界程度まで絞った場合、温度上昇によりカンチレバー表面の変色が認められる。これは金属コートカンチレバーの場合に特に顕著である。この”焼け”によりカンチレバーが黒化すると、励振効率が向上することが複数のグループで確認されている。

2. 高次モード励振

構想の光学系を用いて、光熱励振をAFMカンチレバー

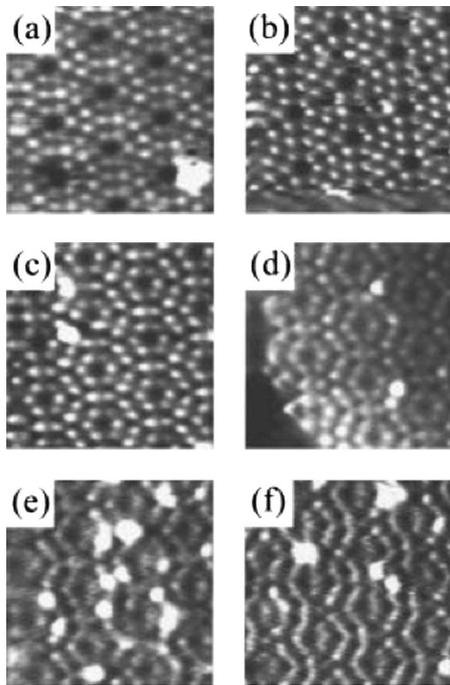


図3 シリコン(111)7×7構造をヘテロダインレーザードップラー計を有するAFMで撮像したもの。振幅は、順に、0.12 nm, 0.11 nm, 0.088 nm, 0.070 nm, 0.034 nm, 0.028 nmである。

に対して行った。その結果を図2に示す⁷⁾。液中、真空中を問わず、光熱励振はピエゾ励振と比してノイズやスプリアスの少ない励振が可能であった。また、カンチレバーの共振モード近傍の位相の回転が光熱励振の場合素直であり、位相変調 (phase modulation, PM) を用いた計測に適している。今までに、(i) 30 pm の励振振幅を用いたシリコン(111)7×7構造の観察(図3)⁸⁾、(ii) カンチレバーのたわみの三次モードを用いた、5 MHzでの原子分解能撮像⁹⁾、(iii) カンチレバーのねじれを用いた原子分解能撮像(図4)¹⁰⁻¹¹⁾、(iv) 液中でカンチレバーのねじれを用いた原子分解能撮像(図5)、などを確認している。作動周波数がメガヘルツ帯であるため、超高真空の高Q値環境であっても、振幅変調を用いたAM撮像で、一般的な走査時間を達成することも可能である¹²⁾。同光学系を用いて、常温でのシリコン単原子マニピュレーションを示している¹³⁾。図4に示した結果は、シリコンの表面で探針先端を試料面方向に1 Å程度振動させ、そのときの周波数シフトをプロットしたものである。佐々木による計算¹¹⁾と非常に一致を示した。これにより、表面の力の場が三次元的に直接計測可能であることが示された。図5に示す結果は、純水中で雲母表面を観察したものである。ねじれモードを用いた場合、表面が揺らいでいる様子が観察されるとともに、格子以下の分解能でフィーチャーが観察された。

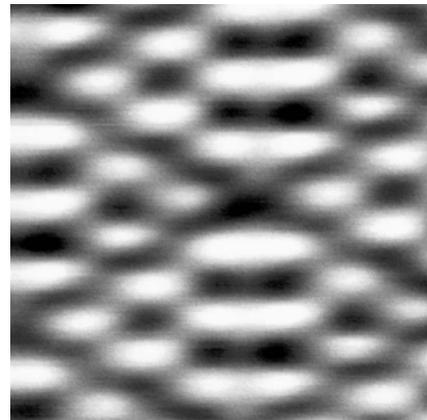


図4 シリコン(111)7×7表面を、カンチレバーのねじれ振動を用いて撮像したもの。探針の試料面内方向振幅は1.3 Å程度。試料探針間制御にはトンネル電流を用いた。7×7構造を反映したパターンが観察される。探針振動方向は試面上下方向である。

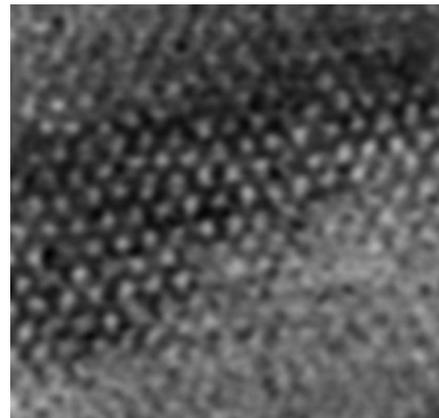


図5 液中AFMをもちいて純水中で雲母を観察した例。2 MHz近傍で、探針を試料面内方向に1 Åオーダー振動させている。像取得のたびにぼやけた部分が移動する様子が観察された。また、格子間に繋がったフィーチャーが観察された。

3. 多モード励振

カンチレバーのたわみとねじれ振動を用いることにより、探針先端を試料法線方向と試料面内方向に位置変調することが可能である。ねじれは摩擦の計測や、力勾配の試料面内成分の計測に有効である。液中の場合、探針先端の振動方向によって、探針や試料表面に生じていると考えられる構造化した液体分子に与える影響は異なると考えられる。その影響を調べる目的で、たわみとねじれの量を連続的に変化させた。光熱励振の場合、LDに複数のモードに対応する周波数の強度変調を行い、その振幅を変えるだけで意図した振幅掃引が可能となる。

4. 複数の変調周波数を用いた計測への応用

AFMカンチレバーを自励振動させながらその探針に試

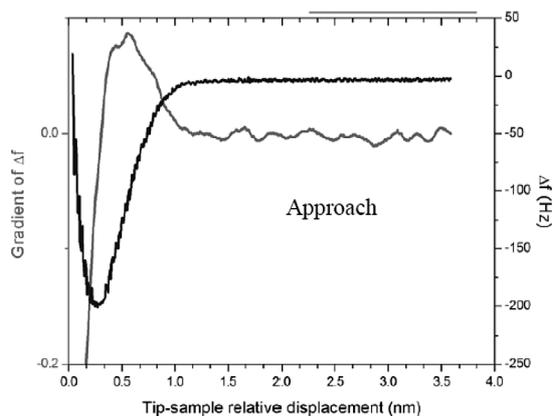


図6 KBr をシリコン探針を用いて計測した場合のフォースカーブ。実時間でフォースカーブ（青）とその微分（赤）が計測されている。微分カーブのゼロクロス点がフォースカーブの極小点に対応していることが確認できる。

料を近づけると、探針先端と試料の間に働く力の勾配によってカンチレバーの周波数が変化する。この自励周波数と距離をプロットしたカーブを、一般にフォースカーブと呼んでいる。フォースカーブは探針の先端の原子、探針直下の試料原子の種類、探針の先端近傍の体積や物質によって異なった傾向を示す。試料中原子ごとのフォースカーブの差異を撮像中に抽出することができれば、原子種を反映した撮像を実現できる可能性がある。Lantz (2001年)、森田 (2007年)¹⁴⁾の研究では、試料中原子種によってフォースカーブの谷の深さが異なることが示されている。このことは、原子種の組み合わせによってポテンシャルの谷の深さが異なることを力学的計測で示したものである。リアルタイムの計測で谷の深さを計測する場合、谷の位置を認識することが必要となる。これは、計測や制御でしばしば求められる極大点や極小点の検出に類するもので、よく用いられる手法として、作動点に位置変調を加え、位置変調に伴う影響が最小となる点をもって極点とする方法がある。例として、原子同士の相互位置決め制御が挙げられる¹⁵⁻¹⁶⁾。実際の実現のためには、試料台を10~100 pmの振幅で位置変調し、それに伴う周波数変化をロックイン検出することで一種の微分計測を実現する。周波数の位置変化率がゼロとなる点をもってフォースカーブの極小点を知ることができる。ここで問題となるのは、ロックイン検出を導入したことにより、ある程度の時定数でロックインアンプの出力を平均化する必要が生じる点である。ロックインアンプの出力は、場合によっては制御に用いられるため、制御帯域を確保するためには、全体の作動周波数や、変調周波数を高める必要がある。前述の通り、ヘテロダイナミックドップラー計測と光熱励振は、高周波数化、低振幅、低位相ノイズの点で本手法に適した構成である。図

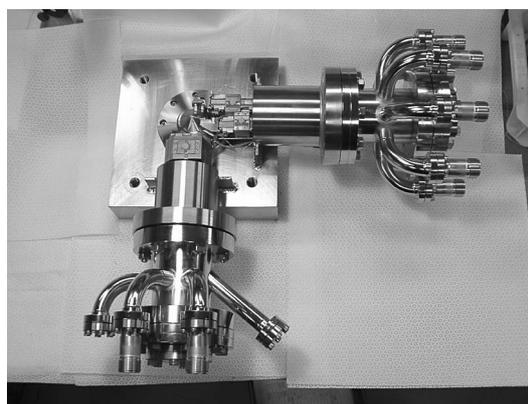


図7 TEM-AFMのAFMユニットを調整台上に固定したところ。図中6時方向が対物レンズ移動機構、3時方向がカンチレバーホルダー移動機構と試料台移動機構である。後者は試料と探針をTEMの焦点に三次元的に位置決めする。

6にフォースカーブとその微分値を同時に取得した例を示す。カンチレバーはシリコン、試料はKBrである。微分値のゼロクロスから安定して極小点を検出できることが確認されている。いままでに、原子レベルの組成を反映していると思われる像が合金や不純物を含んだシリコンで観察されており、他の同定手法との比較を通じてその信頼性が評価されている。

5. 他の顕微鏡との複合機

図1に示したように、本報で紹介した光学系は、対物レンズの焦点位置にカンチレバーを位置決めすることにより比較的高性能のAFMを構築することが可能となる。上述以外にも、超高真空透過電子顕微鏡 (transmission electron microscope; TEM) とAFMの複合機 (図7) や、アトムプローブ電界イオン顕微鏡 (field ion microscope; FIM) とAFMの複合機 (図8) を実現している。TEM-AFMでは、各種粗動機構をTEM磁極にアンカリングし、探針と試料の相対振動が低減されるように配慮している。現在ルーチン的にフォースカーブの取得が可能となっており、前章の原子レベルの組成コントラスト撮像と、ビーム法による元素同定の対応付けの準備を進めている。FIM-AFMにおいては、AFM試料台に穴が空いており、探針、もしくはエミッターから放出された電子やイオンはその穴を通して試料台反対側に配置したマイクロチャンネルプレート (micro-channel plate; MCP)、蛍光板、飛行時間計測装置へ導かれる。本装置では、AFM探針や金属探針をいままでに確立されている修飾方法でさまざまな分子を修飾し、その分子の振動をFIMで観察することが可能となっている。AFMは非常に有用な道具であるが、他の手法と組み合わせることにより、力計測だけでは得られない多くの情

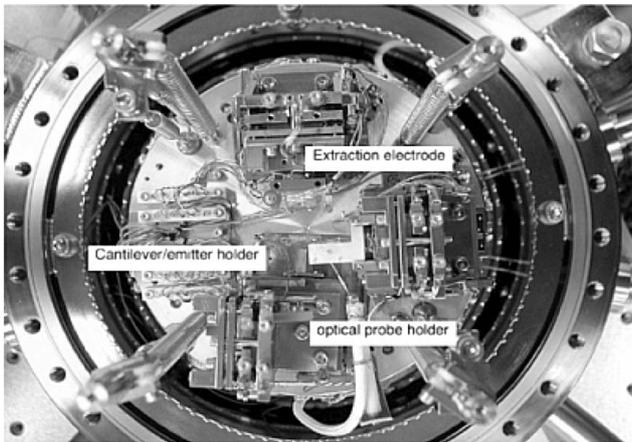


図8 FIM-AFMのエミッター部分。構成としてはAFMヘッドと同様で、試料台がエミッション用の穴を有する。カンチレバーホルダーがエミッターホルダーとして機能し、10 kV程度の耐圧を有する。

報が得られる。AFMと分光の組み合わせ、AFMへのポンプ-プローブ法の導入など、組成同定や時間分解能の向上など、なお多くの成果が期待される。

6. センシングへの応用

カンチレバーアレイを用いたターゲット物質の捕捉検出は、AFMの発明後盛んに行われている。AFMの発明者の一人、Gerberのノーズプロジェクト¹⁷⁾などが有名である。非常に多くのカンチレバーアレイの読み取りの実現方法として、MEMS (micro-electro-mechanical system) 加工的にあらかじめ変位や周波数センサーをカンチレバーごとに仕込んでおくことが考えられるが、診断用などの使い捨てカンチレバーアレイを想定した場合、レーザーキャンなど検出チップを簡便にする方法が検討可能である。図9にカンチレバーアレイを示す。ガルバノスキャナーを用いて計測光と励振光をカンチレバーを横切るようにスキャンすることによって、周波数でアドレッシングを行いながら各カンチレバーの周波数変化をトラッキングすることが可能となっている(図10)。便宜上このセンサーシステムをナノピアノと呼んでいる。各種物質検出への応用が始まっている¹⁶⁾。

ここで紹介した光学系では、カンチレバーの励振と計測をともに光学的手法で行っており、また各光スポットを対物レンズを用いてカンチレバーに位置決めするだけで計測が可能となるため、簡便にさまざまな応用への展開が可能である。ここで紹介した、液中AFM、TEM-AFM、FIM-AFM、UHV (ultra-high vacuum)-AFMなどはすべて同じ光学モ

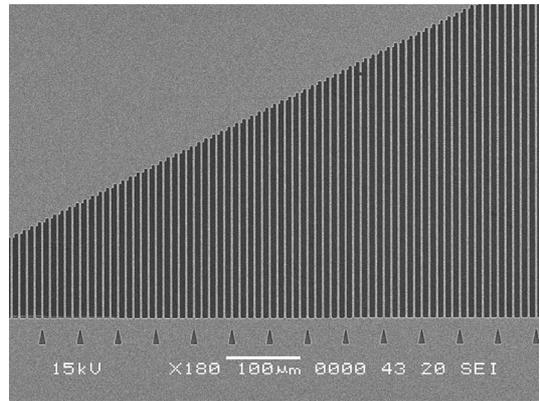


図9 両持ち梁をシリコン加工で作製した例。計測光と励振光を同軸にしたものをガルバノスキャナーで走査し、振動子アレイの周波数変化の追跡を行う。ナノピアノと呼んでいる。

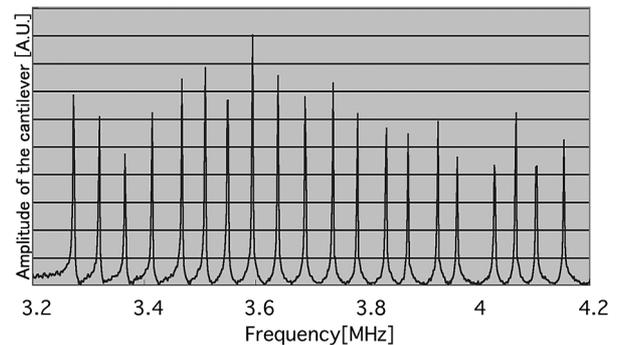


図10 ナノピアノの計測結果。アドレッシングの簡便化のため、周波数で棲み分けを行っている。

ジュールを用いている。数少ない差異としては、対物レンズが真空中にあるか、液浸対物レンズであるか、AOMの周波数が数十MHzであるか、GHzであるか、という程度である。AFMヘッドの設計の自由度の高さや、励振用ピエゾ素子を有さないため、高温でカンチレバーのアニーリングが可能であることや、探針に10 kVオーダーの高電圧を印加できる点も利点として挙げられる。極低振幅での撮像、高速元素同定撮像、マルチモード撮像等、AFMにより可視化可能な領域を広げる道具として今後とも有用であると考えられる。

本報告で示した結果は多くの共同研究者の成果をまとめたものです。ここに諸氏の貢献に深謝いたします。超高真空の撮像は川井茂樹氏、制御系と回路系は小林大氏、液中の撮像は西田周平氏、シミュレーションは佐々木成朗氏、光学系はネオアーク(株)の目黒栄氏、高野修氏、小林善紀氏、斎藤順一氏のご協力によるものです。ここに記して感謝いたします。

文 献

- 1) H. Kawakatsu, S. Kawai, D. Saya, M. Nagashio, D. Kobayashi, H. Toshiyoshi and H. Fujita: "Towards atomic force microscopy up to 100 MHz," *Rev. Sci. Instrum.*, **73** (2002) 2317-2320.
- 2) N. Umeda, S. Ishizaki and H. Uwai: "Scanning attractive force microscope using photothermal vibration," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9** (1991) 1318-1323.
- 3) G. C. Ratcliff, D. A. Erie and R. Superfine: "Photothermal modulation for oscillating mode atomic force microscopy in solution," *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 1911-1913.
- 4) G. M. Kim, S. Kawai, M. Nagashio, H. Kawakatsu and J. Brugger: "Nanomechanical structures with 91 MHz resonance frequency fabricated by local deposition and dry etching," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22** (2004) 1658-1661.
- 5) D. Ramos, J. Tamayo, J. Mertens and M. Calleja: "Photothermal excitation of microcantilevers in liquids," *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) 124904.
- 6) S. P. Jarvis, S.-I. Yamamoto, H. Yamada, H. Tokumoto and J. B. Pethica: "Tip-surface interactions studied using a force controlled atomic force microscope in ultrahigh vacuum," *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 2238-2240.
- 7) S. Nishida, D. Kobayashi and H. Kawakatsu: "Photothermal excitation of a singlecrystalline silicon cantilever for higher vibration modes in liquid," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27** (2009) 964-968.
- 8) S. Kawai, S. Kitamura, D. Kobayashi, S. Meguro and H. Kawakatsu: "An ultrasmall amplitude operation of dynamic force microscopy with second flexural mode," *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 193107.
- 9) S. Kawai and H. Kawakatsu: "Atomically resolved dynamic force microscopy operating at 4.7 MHz," *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 133103.
- 10) S. Kawai, N. Sasaki and H. Kawakatsu: "Direct mapping of the lateral force gradient on Si(111)-7×7," *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 195412.
- 11) N. Sasaki, S. Kawai and H. Kawakatsu: "Dithering-amplitude dependence of STM-regulated dynamic lateral force microscopy maps on Si(111)7×7," *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 193402.
- 12) S. Kawai and H. Kawakatsu: "Atomically resolved amplitude modulation dynamic force microscopy with a high-frequency and high-quality factor cantilever," *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 013108.
- 13) S. Kawai and H. Kawakatsu: "Mechanical atom manipulation with small amplitude dynamic force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 023113.
- 14) Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita and Ó. Custance: "Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy," *Nature*, **446** (2007) 64-67.
- 15) H. Kawakatsu, Y. Hoshi, T. Higuchi and H. Kitano: "Crystalline lattice for metrological applications and positioning control by a dual tunneling unit scanning tunneling microscope", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9** (1991) 651-654.
- 16) J. Park, S. Nishida, P. Lambert, H. Kawakatsu and H. Fujita: "High-resolution cantilever biosensor resonating at air-liquid in a microchannel," *Lab on Chip*, **11** (2011) 4187-4193.
- 17) M. K. Baller, H. P. Lang, J. Fritz, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, U. Drechsler, H. Rothuizen, M. Despont, P. Vettiger, F. M. Battiston, J. P. Ramseyer, P. Fornaro, E. Meyer, H.-J. Güntherodt: "A cantilever array-based artificial nose," *Ultramicroscopy*, **82** (2000) 1-9.

(2013年1月15日受理)