

力変調モードAFMと超音波力顕微鏡

— 材料のミクロな粘弾性 —

山 中 一 司

機械技術研究所 ☎305 つくば市並木 1-2

(1995年9月18日受理)

Force Modulation Mode AFM and Ultrasonic Force Microscopy

Kazushi YAMANAKA

Mechanical Engineering Laboratory
1-2 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received September 18, 1995)

原子間力顕微鏡における力変調法、試料の横振動によるカンチレバーの捩れ振動を用いた横振動モードAFM(LM-AFM)、および探針と試料間に超音波振動力を作用させ、その結果誘起されるカンチレバーの曲げ振動を測定して、固い試料でも弾性率が計測でき、表面下の欠陥が検出できる超音波力顕微鏡(UFM)を紹介する。これらの方法は、材料のミクロな粘弾性の計測法として、従来の技術(粘弾性試験や超音波計測法)の空間分解能の限界である $1\mu\text{m}$ の壁を破り、微小な素子や材料組織、細胞、分子などの力学的物性の多様な側面を浮き彫りにすることができる。そこで、通常の原子間力顕微鏡や摩擦力顕微鏡を補って、電子工学、機械工学、生命科学、トライボロジーなどの研究や機器/部材の品質管理などに役立つと期待される。

1. はじめに

走査型プローブ顕微鏡¹⁾においては、形状の観察以外にも、弾性率や硬さなどの機械的性質の評価を目的として、探針を振動させて、試料に伝達された振動²⁻⁵⁾や探針の振動状態の変化⁶⁾を計測する試みが行われてきた。最近、通常のAFMの装置構成を利用できる方式として、試料を縦方向に振動させて試料の粘弾性に応じて振幅と位相が変化するカンチレバーの曲げ振動を計測する「力変調法」(Force Modulation Mode)⁷⁾が提唱された。この方法を生体分子や高分子材料などへ適用する研究が進められている。一方、探針と試料間の力学的相互作用としては垂直力だけでなく、摩擦力やせん断力も重要である。摩擦力顕微鏡(Friction Force Microscope; FFM)⁸⁾はこの力を計測するものである。FFMは摩擦力の空間分布をnmの空間分解能で観察する手法として注目され、結晶格子の周期の摩擦力の変動⁹⁾などサブナノメートルのトライボロジーへの応用に成功している(たとえば、本号森田参照)。しかし、磁気媒体の潤滑膜や部品表面の清浄度検査など表面粗さをもった実在表面への応

用になると後述するような課題がある。そこでこの課題を解決するアプローチとして、FFMに力変調法の概念を適用し、カンチレバーの捩れ振動を映像化に用いる横振動モードAFM(Lateral Force Modulation AFM; LM-AFM)が提案されている⁹⁻¹²⁾。また、AFMの試料を共振周波数よりずっと高い周波数で振動させると、カンチレバーは低周波時とは異なった興味ある振舞いをする^{13,14,23)}。この高周波振動への応答を利用して、力変調法とは異なり、金属、セラミックス、複合材料など硬い材料の弾性の評価ができる超音波力顕微鏡(Ultrasonic Force Microscope; UFM)などが提案されている^{15,16)}。本稿では、これらの方法の原理、応用例、今後の課題などについて紹介する。

2. 装置の構成と動作原理

筆者らが開発して使用している装置の構成を図1に示す。この装置は市販の原子間力顕微鏡(セイコー電子工業SPI3700)を改造して作成したものである。この装置の特徴は、方向と周波数を制御した振動をつぎの方法で励起するところにある。

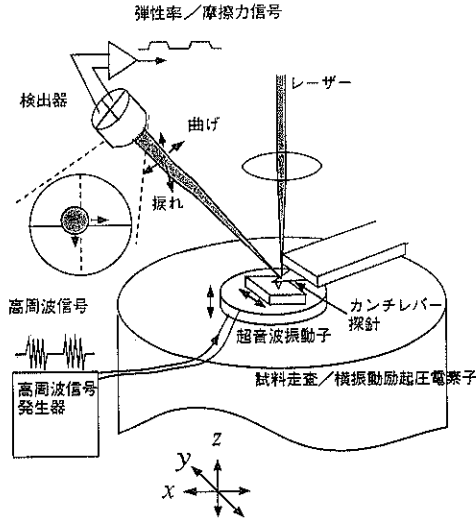


図1 LM-AFMおよびUFMの構成

- ・映像形成のための試料走査用の圧電素子に交流信号を入力して縦/横方向に振動
- ・超音波振動子を試料台に接着し、試料をこの上に接着して振動励起

後者は試料走査用の圧電素子が応答できない高周波の振動励起に用いる。周波数1~10MHzではPZT振動子を使うが、50MHz以上では、集束型のZnO薄膜トランスデューサを用いる。これらの試料の振動の結果励起されるカンチレバーの曲げおよび振れ振動は、4分割フォトダイオードの上下および左右のチャンネルの差信号における交流成分として検出する。この信号が弾性率や摩擦力の情報をもたらす。

まず力変調法の原理⁷⁾を説明する。AFMの探針と試料の間には、ファンデアワールス力、静電気力、試料上に大気中で存在する水の膜によるメニスカス力などの引力が働くが、ここでは最も基本的な球と平面の弾性接触（ヘルツ接触）モデルを考える。この場合、接触力が F の場合の接触半径は、

$$A = \left(\frac{RF}{E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

となる。ここで R は探針の曲率半径、

$$E^* = \frac{4}{3} \left[\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right]^{-1}$$

は探針と試料の実効的弾性率で、 E はヤング率、 ν はポアソン比、添え字1, 2はそれぞれ試料、探針に対応する。また、弾性論的解析によると、試料への探針の押し込み距離は $d = \frac{A^2}{R}$ となる。そこで(1)から、

$$d^3 = \frac{A^6}{R^3} = \frac{R^2 F^2}{R^3 E^{*2}} = \frac{F^2}{R E^{*2}} \quad (2)$$

一般に、 F の d による変化 $s = \partial F / \partial d$ は接触弾性と呼ばれ、今の場合、実効弾性率と

$$E^* = \left(\frac{8s^3}{27RF} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

の関係がある。力変調法では周波数が低いので接触弾性とカンチレバーの復元力に力の準静的釣り合い

$$kz_c = s(z_s - z_c) \quad (4)$$

を仮定できる。ここで、 k はカンチレバーのバネ定数、 z_c はカンチレバーの変位振幅、 z_s は試料台の変位振幅である。 z_s は光干渉計などを用いて測定しておき、 z_c は(剛体とみなせる試料を用いて)感度校正された光てこにより測定する。任意の試料についてカンチレバーの相対振幅 $\gamma \equiv \frac{z_c}{z_s}$ (< 1) を求めると、(3)、(4)式から導かれる関係式⁸⁾

$$E^* = \left(\frac{8k^3}{27RF} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\gamma}{1 - \gamma} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

を用いて実効弾性率が求められる。

図2に炭化水素(HC; arachidic acid)/フッ化炭素(FC; PFECA)からなる2層構造のLB膜^{17,18)}の凹凸像(a)および力変調像(b)を示す。測定条件は、バネ定数0.09N/m、窒化ケイ素探針をもつカンチレバーを使用し、荷重は0.9Nである。凹凸像で丸い島状の部分はHC部で、それを取り囲む海状のFC部より2~2.5nm高い。これはFC部の単一分子膜の上に部分的にHC部が2階建になっている構造^{17,18)}を表わしている。力変調像ではHC部のほうがFC部より明るく、弾性率が20~30%高いように見える¹⁷⁾(ただしこの理由はまだよくわかっておらず今後の課題である)。このように力変調法は、数ナノメートルという高い空間分解能で、単分子膜の弾性率の評価が行える画期的な方法であり、トライボロジー、薄膜工学、生物学など多くの応用分野が広がりつつある。

力変調法を適用するには、条件 $s \approx k$ を満たす必要がある。有機薄膜や生体分子の場合はこの条件を満足する。しかし、通常の金属やセラミックスのような固体の場合、 $F=1\text{ nN}$ 、 $R=20\text{ nm}$ 、 $E^*=28\text{ GPa}$ (グラファイト)とすると $s=45\text{ N/m}$ となり、柔らかいカンチレバー($k<1\text{ N/m}$)では $k \ll s$ となる。このとき、カンチレバーの相対振幅 γ はほとんど1となり、物質の相違を検知できない。

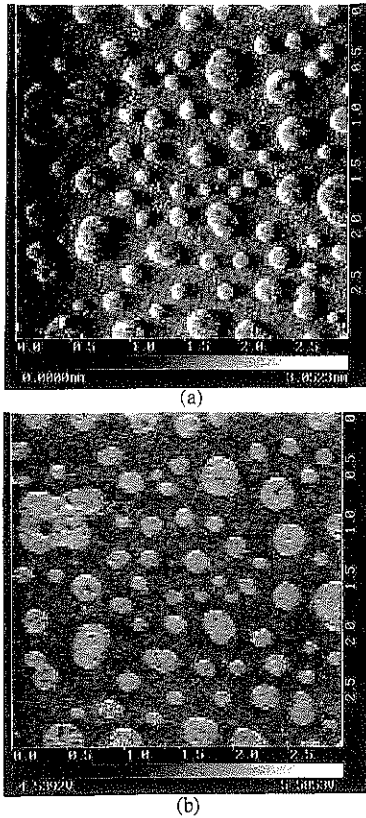


図 2 炭化水素 (HC ; arachidic acid) / フッ化炭素 (FC ; PFCEA) からなる 2 層構造の LB 膜 (スケールの単位は μm) (a) 凹凸像 (b) 力変調像

3. 横振動モード AFM(LM-AFM)

摩擦顕微鏡 FFM の問題点は

- ・ 試料の凹凸の影響を受ける。
- ・ 摩擦力の実時間計測ができない。

の二つである。まず第 1 点の理由を 図 3 を用いて説明する。試料上の点 $S(y', z')$ と探針上の点 $T(y, z)$ が接

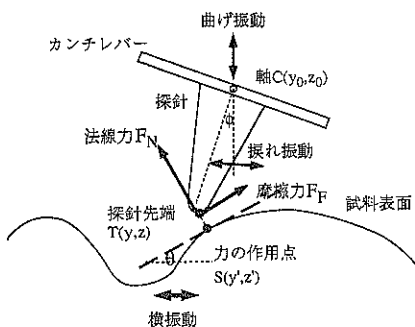


図 3 凹凸のある試料と深針 / カンチレバーの接触状況

(a)

(b)

(c)

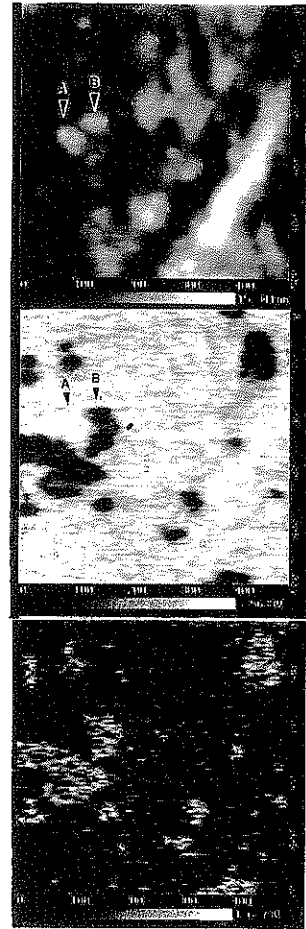


図 4 金蒸着膜のコンタミネーションの観察

- (a) 凹凸像
- (b) 摩擦力の分布を与える LM-AFM 振幅像
暗く見える部分は摩擦力が小さい
- (c) LM-AFM 位相像
明るい部分は位相遅れが小さい

近すると、法線力 F_N と摩擦力 F_F が作用する。試料が傾斜している場合法線力がカンチレバーの軸を通らないので振れのトルクが生じ、この結果、カンチレバーには上方向の曲げ変位 z_c と振れ ϕ とが発生する。この状態で試料表面の傾斜角 θ が変化すると法線力 F_F の向きが変化してカンチレバーの振れ ϕ が変化する。FFM ではこの振れ角を検出して映像化するので、摩擦力によらない試料の傾斜に基づくコントラストが混入する。

これに対し、LM-AFM では試料を横 (y) 方向に振動させる。すると探針との振動摩擦係数によりカンチレバーの振れ角 ϕ は釣り合い位置を中心に振動する。摩擦力の向きは、試料と探針の相対速度の向きに応じて振動の 1 周期の間に反転するのに対して、法線力の向きは大きな

変動を示さない。そのため、振れ振動の駆動力としては、法線力の変化よりも摩擦力のほうがはるかに大きい。このため、摩擦力の映像は凹凸から受ける影響が小さい。

以上の原理の確認のため金の蒸着膜の摩擦力の分布の観察結果を示す。ガラス基板上の金の蒸着膜の観察を行った。図4(a)は、カンチレバーの曲げ変位が一定の条件で走査して得た凹凸像(視野500nm)である。斜めに横断する溝のほか、微小な凹凸が観察される。(b)は試料にy方向の横振動を加えた場合の同じ場所の振れ振動の振幅像である。凹凸像とは異なり、一様な明るさの映像中に暗く見える斑点状のコントラスト、すなわち振動の振幅が顕著に小さい領域が明瞭に観察された。さらに(c)は、振動の位相による映像で、振幅像(b)で暗く見える場所で逆に明るい(位相遅れが小さい)。位相は摩擦力によるエネルギー散逸やすべりに関する情報を与えるもので、最近その物理的意味が明らかにされた。紙数の都合で詳細は文献を参照いただきたい^(12,21)。

LM-AFMはすでに実用化され表面の摩擦が問題とな

る分野で使われている。代表的な例に磁気媒体の表面の潤滑膜がある⁽¹⁰⁾。磁気媒体は、ヘッドとの摺動による摩擦を防ぐために潤滑剤が含浸または塗布してある。図5(a)はフロッピーディスク表面のナノメートルスケールの凹凸の分布で、主にフェライトの針状結晶の形を表わしている。一方(b)は同じ場所のLM-AFM振幅像で、非常に異なった特徴を呈している。すなわち、フェライト結晶は摩擦が高いものと低いものにはっきり分かれている。これは潤滑剤が均一ではなく、特定の結晶の集団に偏析していることを示す。このような潤滑剤の均一性は磁気媒体の寿命、信頼性にとって重要であるが、膜厚が単一分子程度の場合も多く、電子顕微鏡などによる観察は困難である。したがってLM-AFMによるこのような観察が有用である。

FFMの第2の問題点、一地点での摩擦力の実時間計測ができないのは、映像化のための試料走査と摩擦測定のためのせん断力の負荷が独立でないことから生じる。しかし、微小振幅の横振動を用いるLM-AFMでは当然これができる。この結果、摩擦力のさまざまなパラメータ(荷重、周波数、環境変数など)への依存性が同一地点で計測できる。特に、カンチレバーの振れ振動の位相と振幅を、試料と探針の接近量を変えながら測定することにより、垂直荷重と振動摩擦力の振幅および位相の関係を測定したものを摩擦力カーブ(Friction Force Curve; FFC)と呼び、物性計測に利用されている^(11,12)。

単一分子膜におけるFFCの応用例として、図6にLB

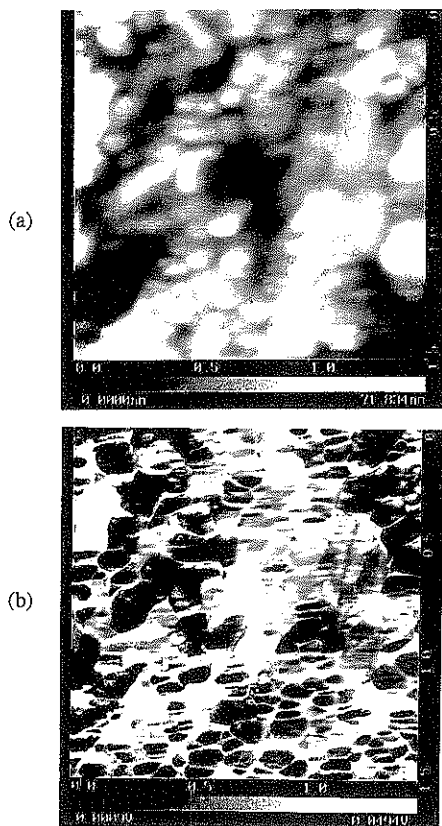


図5 フロッピーディスクの組織
(a) 凹凸像
(b) 摩擦力の分布を与える LM-AFM 振幅像

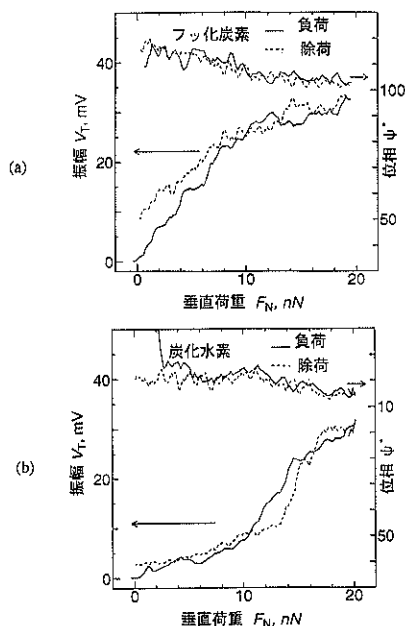


図6 LB膜の摩擦力カーブ

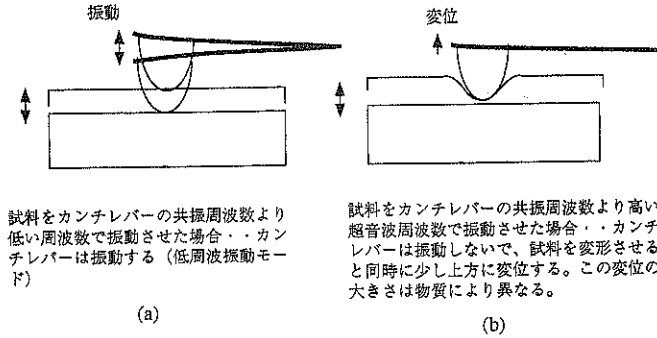


図 7 原子間力顕微鏡における弾性率と欠陥の映像法の比較

(a) 力変調法 (b) 超音波力顕微鏡法 (UFM)

膜について、水中で、横振動周波数 1kHz、振幅約 1nm で測定した摩擦カールを示す¹⁹⁾。まず垂直荷重 10nN 以下では、(b) の HC 部でのカンチレバー振れ振動の振幅は (a) の FC 部での値の約 1/4 と低い値を示した。この FC 部と HC 部の摩擦力の比率は、通常の摩擦力顕微鏡 FFM により大気中で測定されている結果¹⁷⁾とほぼ一致する。しかし 10nN 以上の荷重では、振幅は急増し FC 部と同程度になった。これは探針が HC 膜を貫通して、その下にある FC 膜に接触したためであると解釈できる。その後除荷すると最初の HC 部のレベルまで減少した。これは、荷重が除かれると HC 部の穴が自然に修復された可能性を示しており、興味深い。摩擦力の可逆性に対する変形の程度および環境の影響は、ナノメートルスケールの（人工および生体）膜構造の安定性に関して重要な問題であり、これを評価するには LM-AFM が役にたつと期待される。

4. 超音波力顕微鏡

第 2 節で述べたように、力変調法には硬い試料での限界がある。すなわち図 7 (a) のように探針が試料と同じ振幅で振動する。(4) 式を用いると、カンチレバーが柔らかく、そのバネ定数 k と接触弾性 s との比 $K(=k/s)$ が 0.1 より小さい場合、 K が 3 桁変化しても、カンチレバーの振動振幅はほとんど変化しないことが示せる（図 8 $\omega \ll \omega_0$ ）¹⁵⁾。すなわち、この変化は映像として観察できないことになる。しかしもちろん、柔らかいカンチレバーは表面形状を精密に映像化する AFM としての機能には本質的に重要なので、簡単に硬いバネのカンチレバーに取り替えるわけにはいかない。

このジレンマを解決するため考案されたのが UFM である。図 7 (b) のように、振動の周波数がカンチレバーの基本共振周波数より著しく高いとカンチレバーの慣性のため、試料が上に振れるときは探針が試料に押し込ま

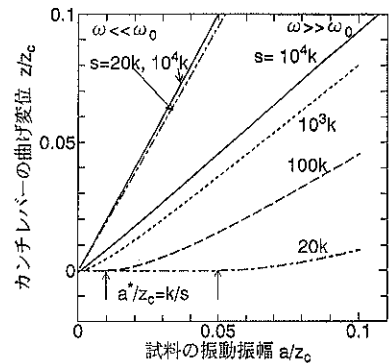


図 8 力変調法および UFM におけるカンチレバー変位振幅の試料振動振幅依存性。 ω は試料の振動の周波数、 ω_0 はカンチレバーの基本共振周波数を表す

れ下に振れるときは離れる。この結果、探針は試料から周期的な押し上げ力を感じ、これがカンチレバーを上方に変位させる。試料の振動波形を三角波で近似した場合のカンチレバー変位の解¹⁵⁾を用いて計算すると、この変位は試料の振動振幅があるしきい値 a^* （図 8 に $\uparrow$ で示す）以上の場合、カンチレバーが柔らかくても s の変化に敏感に反応することがわかった（図 8 の $\omega \gg \omega_0$ の曲線）。したがって、この変位を用いて、試料の弾性率や、接触応力場の内にあり接触弾性を变化させる表面下の特徴（原子集合、クラスター、欠陥）を映像化できる。信号の計測は、高周波振動を低周波で振幅変調して、カンチレバーの変調周波数の振動を測定する非線形検出法^{13,14)}を用いる。

上記の原理を確認するため、グラファイト結晶の格子欠陥の観察を行った。バネ定数 0.09N/m、共振周波数 40kHz、厚さ 400nm の窒化ケイ素カンチレバーを用いた。超音波振動は振幅変調し、変調信号の周波数で振動するカンチレバーの曲げ振動の振幅をロックイン増幅器で測定して映像化した。同時に曲げ変位の低周波成分が一定になるように試料の z 位置をフィードバック制

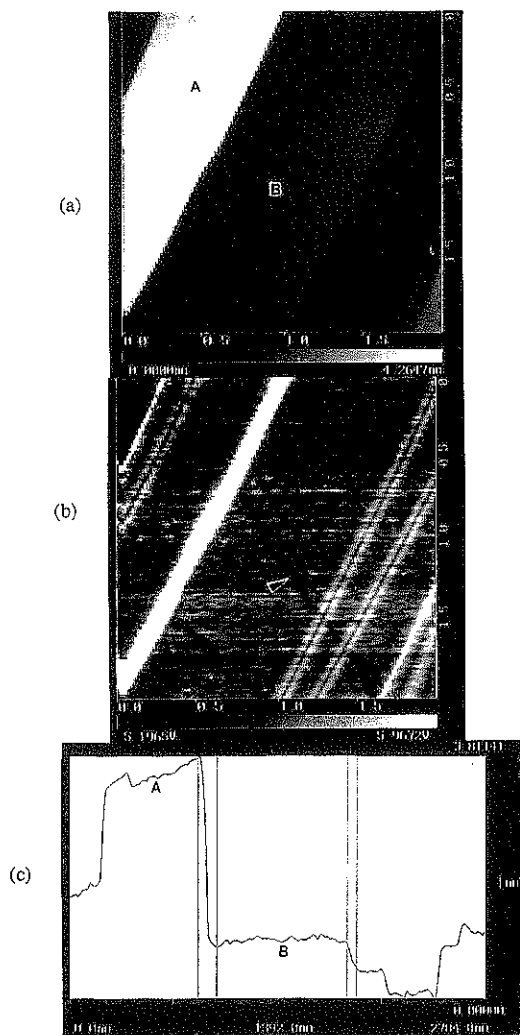


図9 グラファイトへき開面の各種映像の比較

- (a) 凹凸像
(b) UFM 像
(c) 凹凸像の断面プロファイル

御した(力一定モード)。この制御によって、ほぼ凹凸に沿った走査が可能になり、探針と試料の衝突が避けられる。

超音波振動のない場合のへき開面の凹凸像を図9(a)に示す²⁰⁾。(c)は左上から右下に向かう対角線上の断面プロファイルである。へき開によりステップが形成されその間に平坦なテラスが形成されている。図(a)でAとBは原子レベルで平坦なテラスであり、高さの差は3.0nm(原子層分の段差)である。また、Bとその右下のテラスの段差はわずか1原子層しかないことがわかる。このように精密な形状測定ができるのは、AFMの高さの分解能がきわめて高い(0.1nm以上)ためである。

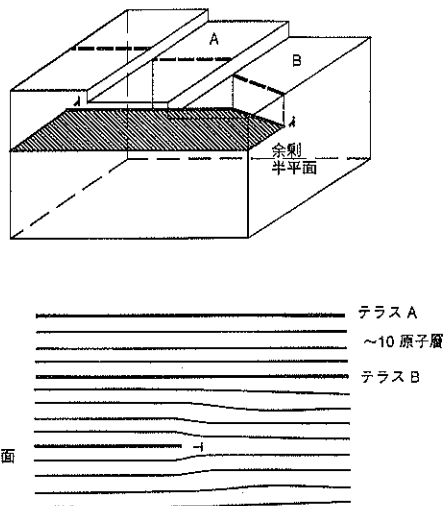


図10 刃状転位の模式図、上：立体概念図、下：立体概念図の右側面から見たときの様子

一方、図9(b)は周波数2.32MHzの超音波振動を変調周波数1kHzで振幅変調したときのカンチレバーの1kHzの振動振幅の分布を表わす超音波力顕微鏡像である。左上から右下にかけて凹凸像では見えない黒いひも状の物体が見える(▼)。これは摩擦力像でも見えないため、表面の物質ではなく表面下の欠陥であると推定される。図10に示したような刃状転位であると仮定すると、転位芯の弾性は他の部分より小さいことから、このコントラストが定性的には説明できる^{15,16)}。格子欠陥の映像化はこれまで主に透過型電子顕微鏡によって行われてきたが、薄片試料作りの困難さだけでなく、透過観察用試料の表面の凹凸観察はできない。UFMは超音波をオフにすればAFMとしての優れた凹凸観察機能が使えという大きな特徴をもっている。

この欠陥は表面からどのぐらいの深さにあるのだろうか。図9の映像では欠陥は低いテラスBの部分にあり、同時にこれより10原子層高いテラスAの部分でも見える。したがって、これが連続的な欠陥であるとすれば、テラスAの部分では少なくとも10原子層(3nm)よりは下にあると推定できる。だが、これはまだ明確にされておらず、深度分解能や観察可能な距離を定量化することは今後の課題である。

なお、この映像では、欠陥はテラス境界のステップの所で折れ曲がっている。転位欠陥とき裂の相互作用は破壊力学の分野ではよく知られており、へき開によるステップの形成は、へき開き裂と表面に交差する(ここで映像化されたのは別種の)転位の相互によるとするモデルもある。今回の発見もこういう見方で説明できると思われる。

5. お わ り に

原子間力顕微鏡を応用したミクロな力学的物性の計測法を紹介した。

紙数の都合でふれられなかった以下の点は文献を参照していただきたい。まず、ヘルツ接触の式の導出を含めた理論的背景は Timoshenko の古典的教科書²⁴⁾に詳しい。また、UFM の各種材料、生体高分子への応用および定量的解析の可能性については筆者の解説²¹⁾および教科書²²⁾で論じた。さらに、最近ではドイツやスイスのグループもカンチレバーの基本共振周波数より高い周波数での試料の振動によりカンチレバーに励起される MHz 帯の振動を測定している²³⁾。AFM における超音波を利用した物性計測技術は、今後さらに拡がりを見せていくと考えられる。

最後に、ここに紹介した方法の現時点での利用可能性について述べる。力変調法および LM-AFM の機能はすでに AFM のメーカーより付属品として製品化されているので、各応用分野のユーザーがすぐに利用できる状況になっている。原理的には弾性率や摩擦係数の定量的評価も可能であるが、実際は探針と試料の接触面積やカンチレバーのバネ定数の不確定性という問題があり、まだ課題が残っている。UFM も超音波振動子を増設するのみで自作できるが、高周波の振動を試料に励起するためには、試料と振動子を接着しなければならず、やや熟練を要すると同時に試料の大きさと形状に制約がある。現在この制約を取り除く方法の検討を進めている²⁵⁾。

なお、UFM の研究開発は平成 3 年度より実施されている科学技術振興調整費総合研究「高度信頼性を要する材料・構造物の定量的知能的非破壊評価法の基盤技術に関する研究」によって行われたものである。

文 献

- 1) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber : Phys. Rev. Lett. **12**, 930 (1986).
- 2) K. Zieniek and A. Latuszek : Proc. 1986 IEEE Ultrasonics Symposium, 1037 (1986).
- 3) K. Takata, T. Hasegawa, S. Hosaka and T. Komada : Appl. Phys. Lett. **55**, 1718 (1989).
- 4) B. T. Khuri-Yakub, S. Akamine, B. Hadimioglu, H. Yamada and C. F. Quate : SPIE **1556**, 30 (1991).
- 5) B. Cretin and F. Sthal : Appl. Phys. Lett. **62**, 829 (1993).
- 6) 魚住清彦 : 応用物理 **58**, 1481 (1989).
- 7) M. Radmacher, R. W. Tillmann and H. E. Gaub : Biophys. J. **64**, 735 (1993).
- 8) C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson and S. Chiang : Phys. Rev. Lett. **59**, 1942 (1987).
- 9) 山中一司, コロソフオレグ, 小木曾久人, 佐藤治道, 甲田寿男 : 93年春音響学会講演論集 889 (1993).
- 10) 富田英介, 山中一司, 藤平正道 : 第41回応用物理学会予稿 p. 446 (1994). およびセイコー電子工業 Application Brief「横振動 FFM について」No.2 1994. 4
- 11) 山中一司, 富田英介 : 第42回応用物理学会予稿 p. 456 (1994).
- 12) K. Yamanaka and E. Tomita : Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3350 (1995).
- 13) W. Rohrbach and E. Chilla : Phys. Stat. Sol. (a) **131**, 69 (1992).
- 14) O. Kolosov and K. Yamanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1095 (1993).
- 15) K. Yamanaka, H. Ogiso and O. Kolosov : Appl. Phys. Lett. **64**, 178 (1994).
- 16) K. Yamanaka, H. Ogiso and O. Kolosov : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 3197 (1994).
- 17) E. Meyer, R. Overney, R. Luthi, D. Brodbeck, L. Howald, J. Frommer, H.-J. Guntherodt, O. Wolter, M. Fujihira, H. Takano and Y. Gotoh : Thin Solid Films **220**, 132 (1992).
- 18) M. Fujihira and H. Kawate : Thin Solid Films **242**, 163 (1994).
- 19) 山中一司, 富田英介, 藤平正道 : 第42回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集 31p-B-8 (1995).
- 20) K. Yamanaka : Thin Solid Films, in press (1995).
- 21) 山中一司 : 計測と制御 **34**, 472 (1995).
- 22) K. Yamanaka : "Advances in Acoustic Microscopy" ed. by A. Briggs (Plenum Press, New York, 1995) pp. 301-340.
- 23) U. Rabe and W. Arnold : Ann. Physik **3**, 589 (1994).
- 24) S. P. Timoshenko and J. N. Goodier : "Theory of Elasticity" (McGraw-Hill, New York, 1987) pp. 409-413.
- 25) 山中一司, 中野 禪 : 走査型トンネル顕微鏡 (9) 1995. 12.7-9 (金沢) 発表予定.