

原子間力顕微鏡における探針のねじれ固有振動を用いた可視化手法

Mapping of Lateral Vibration Amplitude of The Tip in Contact Mode Atomic Force Microscopy

河 岸 孝 昌*・星 泰 雄*・加 藤 篤*・川 井 茂 樹*・川 勝 英 樹*
Takayoshi KAWAGISHI, Yasuo HOSHI, Atsushi KATO, Shigeki KAWAI and Hideki KAWAKATSU

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscopy) は 1982 年, IBM チューリッヒ研究所の G. Binnig と H. Rohrer によって開発された表面観察装置である¹⁾. STM は, 固体試料表面からのトンネル電流を検出物理量とし原子や分子の実空間像の観察が可能である. しかし, 観察可能な試料は電流の流れる導電体に限られる. 一方, 絶縁体においても, 原子を観察できる原子間力顕微鏡 (以下 AFM: Atomic Force Microscopy) が, 1986 年に G. Binnig らにより開発された²⁾. AFM は, 試料表面と探針間に働く力を検出物理量としているため絶縁体も観察することが可能となった. 近年, STM や AFM のような装置を「走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope)」と呼び, 様々な分野で使用されている. また, AFM は比較的簡便な装置で原子レベルの凹凸を可視化できることから AFM を基本とした様々な改良, 改造が提案されている.

まず, 試料を探針のたわみ方向 (面外方向) に振動させ, 試料の粘弾性特性による探針のたわみ振動の振幅や位相の変化を計測する力変調法 (Force Modulation Microscopy)³⁾ が提唱され, ナノスケールの物性評価技術として発展してきた⁴⁾. しかし, 試料の接触弾性が探針のばね定数より著しく大きい場合, 力変調法では試料の弾性の検出が困難になる. 逆に, 柔らかい試料に硬いばね定数の探針を用いると試料の柔らかい部分を損傷する恐れがある. そこで K. Yamanaka らは探針を 1 次なたわみ固有振動数よりも高い振動数で励振し, 慣性による振動抑制により柔らかい探針による硬い試料の材料評価を可能にした⁵⁾. この超音波原子間力顕微鏡 (UAFM: Ultrasonic Atomic Force Microscopy) と呼ばれる手法は Non-contact AFM に用いられている FM

検波技術 を応用し, 共振周波数トラッキング⁶⁾ や振動数, Q 値マッピング測定による試料の弾性評価⁷⁾, などに改良されている.

これに対して, 試料または探針を面内方向に励振することにより励起された探針のねじれ振動やたわみ振動を検出し, 面外方向の振動を利用した AFM とは異なった表面特性を可視化する手法が提案されている. 面内振動を利用した手法は, 大きく分けて, Fig. 1 のように 3 種類に分類される. 1 つは Fig. 1-(a) のように試料台を面内方向に励振し, 励起された探針のバックリングによるたわみ振動を干渉計で検出する手法である. この手法は, たわみ振動の振幅変化により摩擦力⁸⁾ や摩擦によるエネルギー散逸像の可視化⁹⁾ などが可能であると報告されている.

次に, Fig. 1-(b) に示すように試料台を面内方向に励振

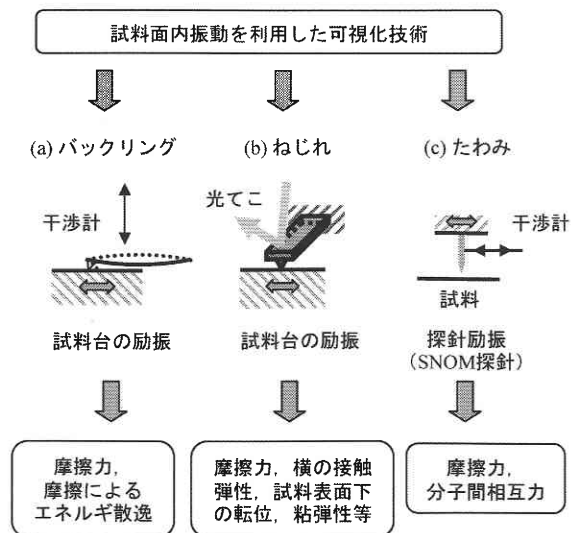


Fig. 1 面内振動を利用した可視化技術

- ・ねじれ固有振動数以上の振動を利用した可視化手法は少ない
- ・試料台励振, 探針励振の違いについては考慮されていない

*東京大学生産技術研究所 マイクロメカトロニクス国際研究センター

し、励起された探針のねじれ振動振幅、位相を検出し、試料の表面特性を可視化する例が挙げられる。この手法は原子間力顕微鏡を探針先端-試料間の距離制御に用いていることや探針のねじれ振動を利用していることから、本研究の可視化手法と密接な関係がある。この手法により可視化された表面、材料特性は、摩擦力¹⁰⁻¹⁵⁾、試料表面下の転位¹⁶⁾、横の接触弾性¹⁷⁾、粘弾性¹⁸⁾などが挙げられる。

最後に、Fig. 1-1-(c)の近接場光顕微鏡(SNOM: Scanning Near Field Optical Microscopy)で用いられているシアフォース制御法が挙げられる。この手法は、探針試料間の距離を変化させた時の探針のたわみ固有振動振幅の変化を干渉計で検出することにより、摩擦力や分子間相互作用を検出する手法である^{19),20)}。

これらの例では、探針の熱振動や探針の励振振動数にねじれ固有振動数以上の振動数を用いた例は少なく、試料台励振と試料台励振の違いは考慮されていない。従って、本研究では探針のねじれ固有振動に注目し、走査に伴う探針先端と試料表面との相互作用によるねじれ固有振動振幅の変化をマッピングし、励振手法、励振振動数と可視化される像との関係を明確にしたいと思う。

2. 装置の構成と試料について

2.1 面内振動振幅マッピングについて

ねじれ固有振動の走査に伴う振幅、位相変化をFig. 2に示すような回路構成によりマッピングを行った。基本的な構成はコンタクトモードAFMを利用しており、探針先端

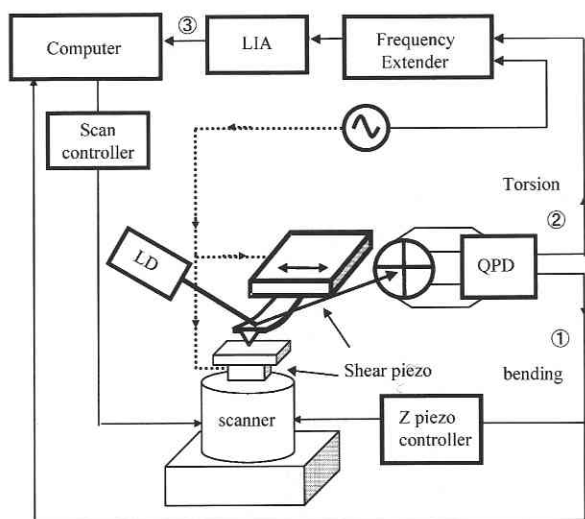


Fig. 2 ねじれ固有振動振幅マッピングの回路構成

ねじれ振動の励振方式は探針励振と試料台励振であり、励振振動数は10 kHz ~ 550 kHzである。

と試料表面の距離制御にはたわみ信号を一定(押し付け力を一定(20 nN以下))にし、励振振動数を10 kHz ~ 550 kHzに変化させ実験を行った。

各励振振動数の主旨を以下に示す。

(i) 励振振動数が10 kHzの場合

励振振動数を10 kHzにすると、横振動モードAFM(LM-AFM: Lateral Force Modulation Atomic Force Microscopy)と呼ばれる方式^{10,11)}に相当する。この手法は、試料に接する探針先端を支点として探針を振動させ、その振幅の大小に基づいて摩擦力像の取得をする。これにより、凹凸による影響を低減した摩擦像が取得可能である。また、固有振動数で励振した時との違いを検証するために本実験を行った。

(ii) 励振振動数がねじれ固有振動数近傍($f_0 \pm 5$ kHz)の場合

励振振動数をねじれ固有振動数(f_0)の上下5 kHzにすることで、Q値の違いや固有振動数の局所的な変化(振動数シフト)が像にどのような変化をもたらすかを確認するためにを行った。

(iii) ねじれ固有振動数以上の励振振動数の場合

400 kHz オーダーのねじれ固有振動数以上の励振振動数で取得される表面特性とねじれ固有振動数以下で可視化される表面特性の違いを評価するためにを行った。

ねじれ振動の励振は、探針基板もしくは、試料台に取り付けたせん断ピエゾ素子(3 mm × 3 mm × 1 mm, 富士セラミック社製)により行った。振幅を電圧として取り込む方法としては、4分割フォトダイオードから出力されるねじれ信号(2)を周波数エクステンダーを介し、ロックインアンプ(LIA)に、入力し、ねじれ固有振動数とほぼ等しい振動数の参照信号と演算を行い、振幅、位相の信号をコンピュータに入力する(3)方法を用いた。

2.2 試料について

本研究で可視化した主な試料は、マイクロコンタクトプリント法²¹⁾により異なる末端基を持つ自己組織化単分子膜(SAM: Self Assembled Monolayer)を分布させた試料(以下 μ CP試料)である。 μ CP法によるSAM試料は、比較的簡単に異なる表面特性(親水性、疎水性)を持った平坦な試料を作製でき、大気中でSiO₂メサ試料のように疎水領域が酸化されずに安定であるということから、本研究での観察対象とした。

μ CP試料の作製方法をFig. 3に示す。但し、SiO₂メサ試料とは、シリコン基板上に酸化シリコンのメサ(突起)が約10 μ mピッチで配列した試料を指す。

SAMは規則正しく原子配列をした表面(例えば、Au(111))を用いると2次元規則構造を示す。金の111面

研 究 速 報

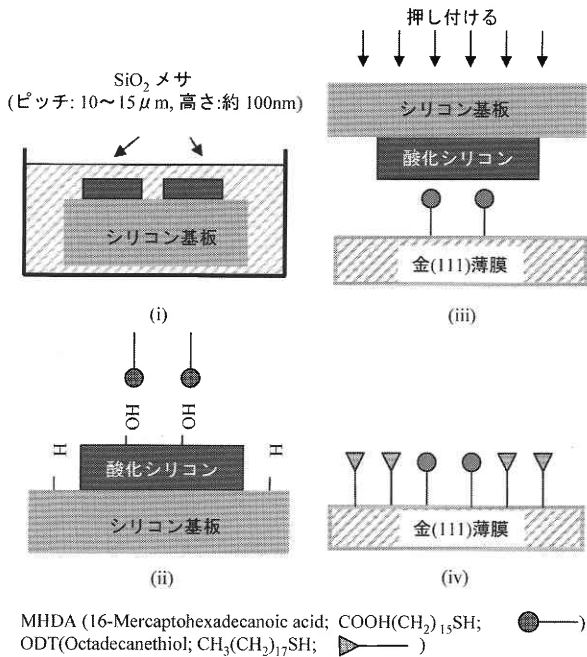


Fig. 3 マイクロコンタクトプリント (μCP) による試料作製手順

- (i) SiO₂ メサ試料を 1 mM の MHDA 溶液に 24 h 浸す
- (ii) MHDA の親水基が酸化シリコン部分に引き寄せられる
- (iii) SiO₂ メサ試料を金基板に押し付け MHDA をトレース
- (iv) (iii) で作製した金基板をエタノール中で超音波洗浄した後、1 mM の ODT 溶液に 24 h 浸す
- (v) (i) ~ (iv) のプロセスを 2 回繰り返す

の作製方法としては、マイカ基板を 550 °C 程度に保持しながら金を蒸着し、そのまま 3 時間程真空アニール (金薄膜表面温度は約 350 °C) をする手法が報告されているが²²⁾、本研究では、基板を加熱しながら金の蒸着を行うことができなかったため、以下の方式で金薄膜の作製を行った。まず、金をアセトン洗浄したマイカ基板に真空蒸着装置で約 30 nm 蒸着 (10⁻⁷ torr) した後、チャンバーから取り出し、すぐに真空中 (10⁻⁵ torr) で 400 °C、1 時間のアニールを行い作製した。アニール処理を施すことにより、同様に金の (111) 面の形成促進が期待できると考えられる。

2.3 探針の修飾について

AFM 探針の先端を自己組織化単分子膜で修飾し、通常の AFM 探針より、探針先端と試料表面における化学的相互作用を強めることができる。例えば、エタノール溶液中での化学的相互作用の強さは COOH/COOH > CH₃/CH₃ > COOH/CH₃ の順番になると報告されており^{23),24)}、修飾した探針によりフォースカーブや摩擦力像を取得することで試料上の分子の種類や分子の分布状況を把握、特定するといったことが可能になる²⁵⁾。本研究のねじれ振動振幅変化の要因の一つとして、探針先端と試料表面における化学的

相互作用を考慮する必要がある。素性の分かる有機分子で探針先端を修飾し、探針先端の状態と面内振動振幅像の関係を考察することは重要である。

本研究で作製した SAM 試料は主に (i) のチオール系有機分子 (ODT, MHDA) を用いていることから、探針の修飾も ODT によりを行うことにした (Fig. 4-8)。また、試料作製に用いる場合、金を真空アニールして金の 111 面の形成を促進したが、探針の場合アニール中に変形や破壊する恐れがあるため、アセトン中で超音波洗浄した探針に金を 30 nm 蒸着した後、直ちに ODT 溶液に浸漬し、探針修飾を行った。

4. 実験結果

本節では、前述の μCP により作製した試料 (以下 μCP 試料) の同じ領域において、探針基板または試料台を固定振動数で励振を行い、走査に伴うねじれ振動振幅、位相のマッピングを行った結果について述べる。励振振動数については固有振動数より十分低い 10 kHz (横振動モード AFM に相当)、ねじれ固有振動数、ねじれ固有振動数の上下 5 kHz、ねじれ固有振動数以上の 5 種類について行い、励振源としては試料台励振と探針励振の 2 種類について行った。また、本実験ではシリコンナイトライド製の探針 (以下 Si₃N₄ 探針) と探針先端を ODT により疎水修飾した時のマッピング像の比較も行った。

まず、Si₃N₄ 探針で行った各振動数、各励振手法による μCP 試料表面のマッピング結果を Fig. 4 に一覧としてまとめる。Fig. 4(a) は凹凸像、Fig. 4(b) は摩擦力像、Fig. 4(c) ~ (g) は試料台励振によるねじれ振動振幅像、Fig. 4(h) ~ (l) は探針励振によるねじれ振動振幅像、Fig. 4(m) ~ (q) は試料台励振による位相シフト像、Fig. 4(r) ~ (v) は探針励振による位相シフト像を表している。励振振動数は、10 kHz、441 kHz、446 kHz (ねじれ固有振動数)、451 kHz、550 kHz である。

次に、Fig. 5 は ODT により疎水修飾した探針で Fig. 4 と同様に μCP 試料表面をマッピングした結果である。

すべての像における測定条件は、走査範囲が 1 μm × 1 μm、走査速度が 1.85 μm/s、走査時間が 278 s とした。

Fig. 4 と Fig. 5 に共通する結果を以下にまとめる。

- ・ 10 kHz で励振を行った場合、FFM と同様なコントラストが得られた。
- ・ ねじれ固有振動数 f₀ 付近で励振を行うと低振動数 (f₀-5 kHz) で励振を行った場合に、振幅像にコントラストの反転が見られた。このコントラストの反転は、探針先端と試料表面の吸着水によるねじれ振動の減衰量の変化に伴うねじれ固有振動数の変化に起因すると

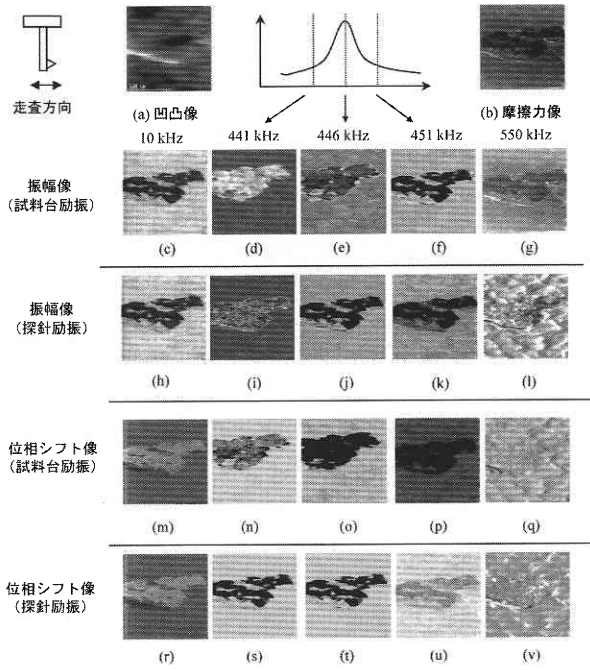


Fig. 4 各振動数, 励振手法によるマッピング像の比較 (Si_3N_4 探針)

走査範囲: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, 走査速度: $1.85\mu\text{m/s}$, 走査時間: 278 s.
 同じ領域において能動励振の振動数を 10 kHz から 550 kHz まで変化させマッピングを行った。

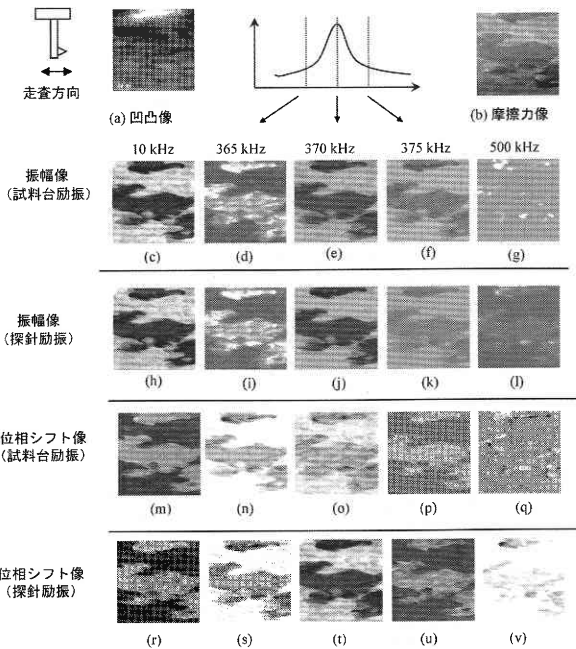


Fig. 5 各振動数, 励振手法による像の比較 (疎水探針)

走査範囲: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, 走査速度: $1.85\mu\text{m/s}$, 走査時間: 278 s.
 同じ領域において能動励振の振動数を 10 kHz から 500 kHz まで変化させマッピングを行った。

考えられる。
 ・ねじれ固有振動数以上で励振を行うと, 他の励振振動数とは異なった振幅像が得られた。たわみ振動において 1 次の固有振動数以上で試料 (又は探針) を励振すると探針は駆動変位に追従することができず試料を変形させる。その時のたわみ振幅変化をマッピングすることにより試料の硬さや表面より下層の欠陥などを可視化する手法が報告されている¹⁶⁾。この理論が, ねじれ振動にも拡張できるとすると, 本実験結果は試料の横の接触弾性と関連が深いと考えられる。ねじれ振幅像においてねじれ振幅が大きい部分では試料の横方向の接触弾性が大きく (硬い), ねじれ振幅が小さい部分では試料の横の接触弾性が小さい (柔らかい) と考

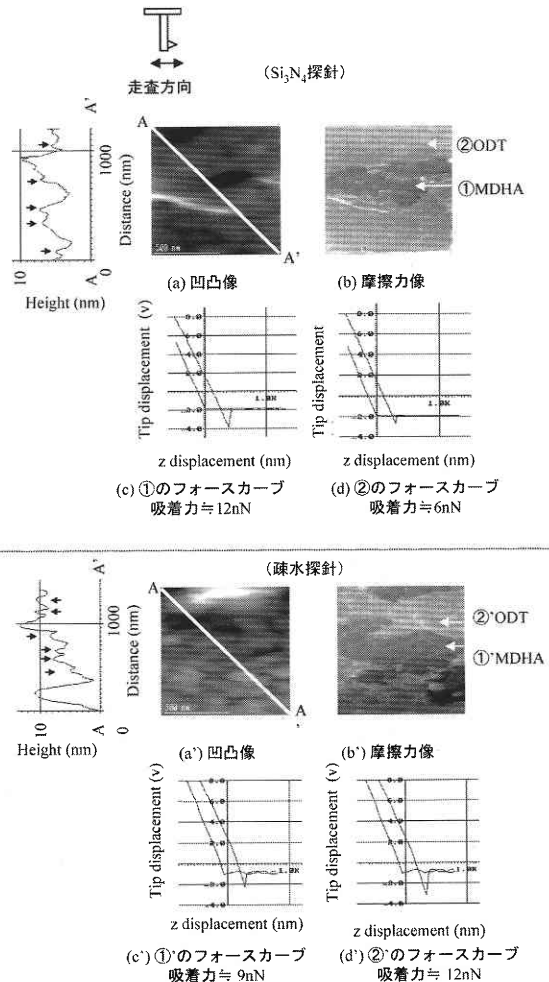


Fig. 6 μCP 試料の凹凸像, 摩擦力像とフォースカーブ

各領域における探針と試料表面の吸着力の大小関係
 ・ Si_3N_4 探針の場合 $\rightarrow \text{MHDA} (12 \text{ nN}) > \text{ODT} (6 \text{ nN})$
 ・ 疎水探針の場合 $\rightarrow \text{MHDA} (9 \text{ nN}) < \text{ODT} (12 \text{ nN})$

研 究 速 報

えられる。

領域の違いや測定時間が異なることから、Fig. 4 と Fig. 5 を厳密に比較することはできないが、全体的に Si₃N₄ 探針での実験結果より鮮明であった。また、次に示すように、化学的相互力の違いにより、探針と試料表面の吸着力に違いが見られた。

Fig. 6-(a) は Si₃N₄ 探針により取得した μCP 試料の凹凸像、Fig. 6-(b) は摩擦力像であり、Fig. 6-(c) は ODT 領域、Fig. 6-(d) は MHDA 領域でのフォースカーブである。また、Fig. 6-(a') は疎水修飾探針により取得した μCP 試料の凹凸像、Fig. 6-(b') は摩擦力像であり、Fig. 6-(c') は ODT 領域、Fig. 6-(d') は MHDA 領域でのフォースカーブである。Fig. 6-(a) や Fig. 6-(a') の凹凸像の断面図において矢印部分で示した部分に SAM 分子の約 2 nm の凹凸が見られ、ほぼ一様に SAM 分子が配列していることが分かる。フォースカーブにより算出した各領域における探針と試料表面の吸着力の大小関係は、Si₃N₄ 探針の場合は、MHDA (12 nN) > ODT (6 nN) なのに対し、疎水探針の場合の吸着力は、MHDA (9 nN) < ODT (12 nN) となった。この結果は、疎水基同士の相互力が疎水基と親水基の組み合わせよりも強いことを示しており、COOH 基と CH₃ 基の組み合わせによる化学的相互力の強さが COOH/COOH > CH₃/CH₃ > COOH/CH₃ となる結果と一致する。但し、本実験はすべて大気中で行っているため化学的相互力以外にも吸着水によるメニスカス力も含んでいると考えられる。

5. 考 察

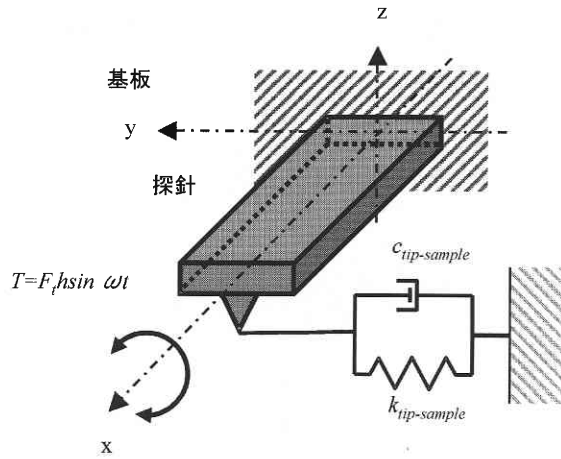
本章では Fig. 7 に示すモデルを元に励振振動数をねじれ固有振動数から 5 kHz 上下にずらした時に、振幅像にコントラストの反転が見られたことについて考察を行う。また、探針励振系と試料台励振系の違いについても考察を行なう。

まず、Fig. 7-(a) は探針励振系のモデルであり、Fig. 7-(b) は試料台励振系のモデルである。各励振系の運動方程式を以下に示す²⁶⁾。

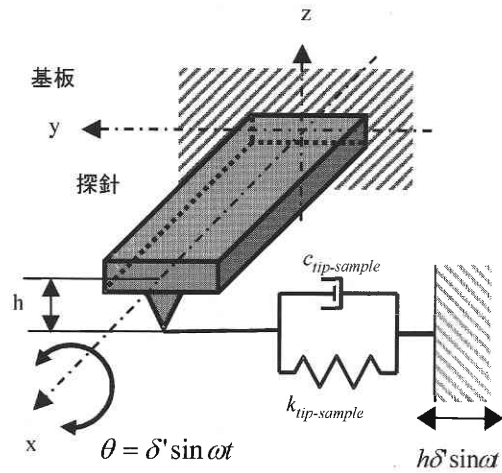
(i) 探針励振系

探針の励振力を F_t とするとトルク T は T = F_th sin ωt となる。また、探針の x 軸に対する探針の慣性モーメントを J、探針先端の長さを h、探針のねじれ方向のばね定数を k_{lever}、探針試料間のばね定数を k_{tip-sample} とし、探針自体の粘性減衰定数を c_{lever}、探針試料間の粘性減衰定数を c_{tip-sample}、系全体のばね定数、粘性減衰定数を k_{total}、c_{total} とおくと探針励振系の運動方程式は式 (1) のようになる。

$$J\ddot{\theta} + c_{total}\dot{\theta} + k_{total}\theta = F_t h \sin \omega t \quad \dots\dots\dots (1)$$



(a) 探針励振系のモデル



(b) 試料台励振系のモデル

Fig. 7 探針励振系と試料台励振のモデル

但し、

$$\frac{1}{k_{total}} = \frac{1}{k_{lever}} + \frac{1}{k_{tip-sample}}, c_{total} = c_{lever} + c_{tip-sample} \quad \dots\dots\dots (2)$$

とする。

この方程式特殊解は、以下のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{\delta} &= \frac{1}{\sqrt{(1-\Omega^2)^2 + (2\xi\Omega)^2}} \sin(\omega t + \alpha) \\ &= \Theta \sin(\omega t + \alpha) \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

但し、

$$\tan \alpha = -\frac{2\zeta\Omega}{1-\Omega^2}, \sqrt{\frac{k_{total}}{J}} = \omega_0, \frac{c_{total}}{J} = 2\zeta\omega_0,$$

$$\delta = \frac{Fh}{k_{total}}, \frac{\omega}{\omega_0} = \Omega, \zeta = \frac{c_{total}}{2\sqrt{Jk_{total}}} \dots \dots (4)$$

(ii) 試料台励振系

試料台の変位を $y = h\delta \sin \omega t$ とすると、試料台励振系のモデルは Fig. 7-(b) のようになり、運動方程式は式 (5) のようになる。

$$J\theta + c_{total}\dot{\theta} + k_{total}\theta = k_{total}\delta \sin \omega t + c_{total}\dot{\delta} \cos \omega t \dots (5)$$

この特殊解は、以下のようになる。

$$\theta = \frac{1}{\sqrt{(1-\Omega^2)^2 + (2\zeta\Omega)^2}} \left\{ \sin(\omega t + \alpha) + 2\zeta\Omega \cos(\omega t + \alpha) \right\}$$

$$= \frac{\sqrt{1 + (2\zeta\Omega)^2}}{\sqrt{(1-\Omega^2)^2 + (2\zeta\Omega)^2}} \sin(\omega t + \alpha + \beta)$$

$$= \Theta \sin(\omega t + \alpha + \beta) \dots \dots (6)$$

但し、 $\tan \beta = 2\zeta\Omega$ $\tan \alpha = -\frac{2\zeta\Omega}{1-\Omega^2}, \sqrt{\frac{k_{total}}{J}} = \omega_0, \frac{c_{total}}{J} = 2\zeta\omega_0,$

$$\zeta = \frac{c_{total}}{2\sqrt{Jk_{total}}} \text{ とした。}$$

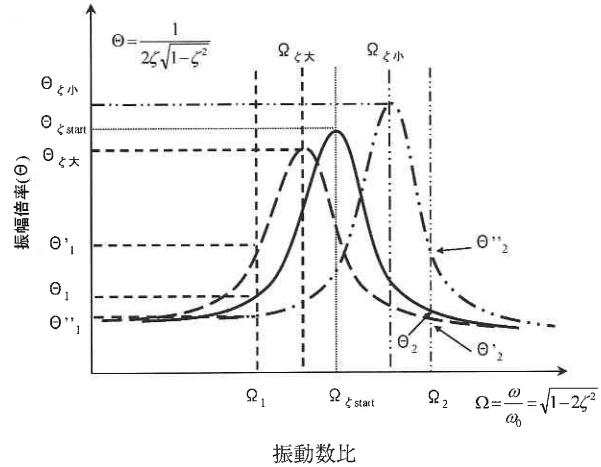
以上より、試料台励振の場合は探針励振に比べ、伝達率が大きく、励振角振動数 ω 対する位相シフトが大きくなる傾向がある。従って、試料台励振の方がの違いが位相に現れやすいと考えられる。しかし、実験においてはそういった傾向は、顕著には見られなかった。

式 (3), (6) の共振曲線の模式図は Fig. 8 のように表され、コントラスト反転メカニズムはこの図を用いて、以下のように説明される。

Ω_1 で励振を行った場合、相対的に減衰の大きい領域では、共振振幅倍率は、 $\Theta_{\zeta start}$ から $\Theta_{\zeta 大}$ に下がるが、変位共振振動数比が $\Omega_{\zeta start}$ から $\Omega_{\zeta 大}$ のように低振動数側へシフトするため振幅倍率が Θ_1 から Θ'_1 に増加する。逆に、相対的に減衰の小さい領域では共振振幅倍率が $\Theta_{\zeta start}$ から $\Theta_{\zeta 小}$ に上がるが、変位共振振動数比が $\Omega_{\zeta start}$ から $\Omega_{\zeta 小}$ のように高振動数側へシフトするため振幅倍率が Θ_1 から Θ''_1 に減少する。振動数シフトの要因としては、

$$\zeta = \frac{c_{total}}{2\sqrt{Jk_{total}}} \left(\zeta \propto c_{total}, \zeta \propto \frac{1}{\sqrt{k_{total}}} \right)$$

より、探針先端と試料表面の相互力により発生する粘性による影響が支配的であると考えられる。また、Fig. 5, Fig.



- Ω_1 で励振を行った場合
- (i) 粘性の大きい領域では、振幅倍率は低下 ($\Theta_{\zeta start} \rightarrow \Theta_{\zeta 大}$)
 - (ii) 変位共振振動数比が低振動数側へシフト ($\Omega_{\zeta start} \rightarrow \Omega_{\zeta 大}$)
 - (iii) 振幅倍率が Θ_1 から Θ'_1 に増大
 - (iv) 粘性の小さい領域では振幅倍率がに増大 ($\Theta_{\zeta start} \rightarrow \Theta_{\zeta 小}$)
 - (v) 変位共振振動数比が高振動数側へシフト ($\Omega_{\zeta start} \rightarrow \Omega_{\zeta 小}$)
 - (vi) 振幅倍率が Θ_1 から Θ''_1 に低下
従って、 $\zeta 大 \rightarrow$ 振幅大, $\zeta 小 \rightarrow$ 振幅小
- Ω_2 で励振を行った場合
- (i) 粘性の大きい領域では、振幅倍率は低下 ($\Theta_{\zeta start} \rightarrow \Theta_{\zeta 大}$)
 - (ii) 変位共振振動数比が低振動数側へシフト ($\Omega_{\zeta start} \rightarrow \Omega_{\zeta 大}$)
 - (iii) 振幅倍率が Θ_2 から Θ'_2 に低下
 - (iv) 粘性の小さい領域ではに振幅倍率が増大 ($\Theta_{\zeta start} \rightarrow \Theta_{\zeta 小}$)
 - (v) 変位共振振動数比が高振動数側へシフト ($\Omega_{\zeta start} \rightarrow \Omega_{\zeta 小}$)
 - (vi) Θ_2 から Θ'_2 に振幅倍率が増大
従って、 $\zeta 大 \rightarrow$ 振幅小, $\zeta 大 \rightarrow$ 振幅小

以上により、粘性による振動数シフトによる振幅の変化は励振振動数の位置により逆になる事がわかる。

Fig. 8 探針励振, 試料台励振, における共振曲線の模式図

6の実験では振動数シフト量は 1 kHz 以下であり、そのシフト量は固定振動数励振の幅 (± 5 kHz) をまたがない範囲である。

これに対して、 Ω_2 で励振を行うと減衰の大きい領域では、同様に $\Theta_{\zeta start}$ から $\Theta_{\zeta 大}$ へ振幅倍率は下がり、変位共振振動数比が $\Omega_{\zeta start}$ から $\Omega_{\zeta 大}$ へ低振動数側へシフトするため振幅倍率が Θ_2 から Θ'_2 に減少する。また、相対的に減衰の小さい領域では $\Theta_{\zeta start}$ から $\Theta_{\zeta 小}$ に振幅倍率が上がるが、変位共振振動数比が $\Omega_{\zeta start}$ から $\Omega_{\zeta 小}$ のように高振動数側へシフトするため Θ_2 から Θ''_2 に振幅倍率が大きくなるは低くなり、振幅倍率も小さくなる。

従って、低振動数側で励振を行うと粘性大 \rightarrow $\zeta 大 \rightarrow$ 振幅大, 粘性小 \rightarrow $\zeta 小 \rightarrow$ 振幅小となるのに対して、高振動数側で励振を行うと粘性大 \rightarrow $\zeta 大 \rightarrow$ 振幅小, 粘性小 \rightarrow $\zeta 小 \rightarrow$ 振

研 究 速 報

幅大となること分かる。この様に、粘性による振動数シフトにより、振幅の変化は励振振動数の位置により反転すると考えられ、励振振動数の選択位置の違いによるコントラストの反転の原因が以上のように説明できる。また、この傾向は試料台励振、探針励振において同様に適用できると考えられる。

6. 結 論

本研究で得られた知見を以下にまとめ結論とする。

- (i) 励振振動数が固有振動数より十分低い 10 kHz の場合には、凹凸の影響を低減した摩擦像が得られ、ねじれ固有振動数近傍での励振振動数では、表面の粘性を反映した振幅像が得られる。また、ねじれ固有振動数よりも高い励振振動数を用いることにより、試料の横弾性と関連のある像が得られる。
- (ii) ねじれ固有振動数近傍での能動励振像にコントラストの反転が見られるのは固有振動数特有の現象であり、この結果からもねじれ固有振動振幅像が表面の粘性特性を可視化していることが分かる。
- (iii) 試料台励振の方が粘性の違いが位相に現れやすいと考えられる。しかし、実験においてはそういった傾向は、顕著には見られなかった。

7. 今 後 の 課 題

本研究の実験は大気中で行ったため、表面の吸着水の影響を受ける。従って、 μ CP 試料に分布した疎水基、親水基と疎水修飾探針における真の分子間相互作用をマッピングできたとは言えない。従って、メニスカス力等の影響を低減するために、液中（エタノール中や蒸留水中）や超高真空（UHV : Ultra High Vacuum）での実験を行う必要がある。

また、本研究で用いた μ CP を改良し、より整然と特性の異なる相が分布した試料を作成し、 μ CP で作成した SAM 分子の構造の検証をすることは重要な課題である。

(2002年3月7日受理)

参 考 文 献

- 1) G. Binnig and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* 55 (1982) 726.
- 2) G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phs. Rev. Lett.* 12 (1986) 930.

- 3) M. Radmacher, R. W. Tillmann, M. Fritz and H. E. Gaub, *Science* 275 (1992) 1900.
- 4) E.-L. Florin, M. Radmacher, B. Fleck, H. E. Gaub *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 639.
- 5) 山中一司, 計測と制御, 34 (1995) 472.
- 6) K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itou, T. Horiuchi, K. Matsushige, *Rev. Sci. Instrum.*, 72 (2001) 4383.
- 7) K. Yamanaka, Y. Maruyama, T. Tsuji, K. Nakamoto *Appl. Phys. Lett.* (2001) 1939.
- 8) T. Göddenhenrich, S. Müller, C. Helden, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 2870.
- 9) A. Szychalski-Merle, K. Krischker, T. Göddenhenrich, C. Heiden, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 501.
- 10) K. Yamanaka, E. Tomita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 2879.
- 11) K. Yamanaka, H. Takano, E. Tomita, M. Fujihira, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 5421.
- 12) V. Scherer, B. Bhushan, U. Rabe, W. Arnold, *IEEE Transaction Magnetics* 33 (1997) 4077.
- 13) H.-U. Krottil, E. Weilandt, Th. Stifter, O. Marti, S. Hild, *surf. Interface Anal.* 27 (1999) 341.
- 14) S. J. O'Shea, M. E. Welland, T. Rayment, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2240.
- 15) H.-U. Krottil, Th. Stifter, O. Marti, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3857.
- 16) K. Yamanaka, H. Ogiso, O. Kolosov, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 178.
- 17) R. W. Carpick, D.F. Ogletree, M. Salmerlon, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1548.
- 18) V. Scherer, W. Arnold, B. Bhushan, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 578.
- 19) L. Vaccaro, M.-P. Bernal, F. Marquis-Weible, C. Duschl, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3110.
- 20) M.-P. Bernal, F. Marquis-Weible, P.-Y. Boillat, P. Lambelet, *proc. of the IEEE* 88 (2000) 1460.
- 21) J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, *Nature* 398 (1999) 495.
- 22) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, O. Takai, *Lamgmuir* 16 (2000) 885.
- 23) A. Noy, C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7943.
- 24) C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, *Science* 265 (1994) 2071.
- 25) R. McKendry, M.-E. Theoclitou, T. Rayment, C. Abell, *Nature* 391 (1998) 566.
- 26) 小寺忠, 矢野澄雄, 演習で学ぶ機械力学, 北森出版株式会社