

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 18 年度

修士論文

カンチレバーの熱ゆらぎを用いた
表面計測システムの研究

2007年1月30日提出
指導教員：三尾 典克 助教授

56111：川浪 徹

目次

第1章	はじめに	4
第2章	原子間力顕微鏡	5
2.1	概要	5
2.2	試料とチップの間に働く力	7
2.2.1	フォースカーブ	7
2.2.2	試料とチップの間に働く力	9
2.2.3	試料とチップの間に働く力(非接触領域)	9
2.2.4	試料とチップの間に働く力(接触領域)	10
2.3	C-AFM	10
2.4	NC-AFM	11
2.5	その他	11
第3章	カンチレバーの力学特性	13
3.1	バネ定数	13
3.1.1	長方形のカンチレバー	13
3.1.2	V字型のカンチレバー	17
3.2	共振周波数	19
3.2.1	長方形のカンチレバー	19
3.2.2	V字型のカンチレバー	20
3.3	試料との相互作用	20
3.3.1	概説	22
3.3.2	接触領域における共振周波数の変化	22
3.3.3	長方形のカンチレバーの例	23
3.3.4	V字型のカンチレバーの例	24
第4章	カンチレバーの熱ゆらぎ	26
4.1	カンチレバーの熱ゆらぎ	26
4.2	AFMにおける熱ゆらぎの応用	27
4.2.1	バネ定数の校正	27
4.2.2	ストカスティック・レゾナンス	27
4.3	まとめ	28
第5章	周波数決定法	29
5.1	周波数推定を工夫する必要性	29
5.2	最大エントロピー法	29
5.2.1	ARモデル	29
5.2.2	MEM	30
5.2.3	MEMの問題点	30

5.2.4	MEMの周波数誤差	31
5.2.5	MEMの改良	33
5.3	FFTの改良	34
5.3.1	FFTの周波数分解能	34
5.3.2	Bunemanの周波数推定アルゴリズム	34
第6章	実験	39
6.1	カンチレバーの選択	39
6.2	実験構成	39
6.3	表面の観察	41
第7章	考察とまとめ	43
7.1	考察	43
7.2	まとめ	43

第1章 はじめに

走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope)¹⁾ は、物質表面における光の波長以下のスケールの構造を観察するツールとして広く用いられている。とりわけ、走査型プローブ顕微鏡の一種で、原子間力によるカンチレバーのたわみを利用している原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope)^{2,3,4)} は、力学測定を応用したものであり、試料が伝導体であるか否かを問わず観察することができ、高分子や生体試料の観察などを含む広い応用分野に用いられている。

本研究室では、これまで数年にわたり、AFMの既存の測定方法に大きな変更を加えることなく新たな情報を引き出すことができないかどうかを検討し、それぞれ独立な視点からいくつかの研究が行われてきた。そして、高橋⁵⁾ による AFM の熱ゆらぎの測定に関する研究や、大前⁶⁾ による VE-AFM のカンチレバーの振動の位相変化に基づいた試料の弾性率の評価などによって、AFM のカンチレバーの力学特性や、その試料との相互作用についてある程度の知見を得ている。しかしながら、実際にカンチレバーを走査して試料表面の 2 次元の情報を得るにはいたっていない。

本研究は、上記に挙げたようなこれまでの研究結果を踏まえ、カンチレバーの熱ゆらぎに着目し、これを用いて表面の構造を観察することを目標にした。実際に 2 次元像を観察するにはいくつかの大きな問題が伴う。とりわけ、カンチレバーの熱ゆらぎのような振動を用いる場合には、振動の周波数の決定に要する時間が問題となる。仮に 1 回の周波数決定に 10 ms かかったとすると、典型的な大きさの 2 次元像 (256 × 256 点) を得るのにフィードバックに要する時間を考慮に入れても少なくとも 11 分かかることになる。このような長い時間スケールでの測定では、装置のドリフトの影響や試料の変形などの影響で、2 次元像を得ることは困難である。

このような現状も考慮に入れ、本論文は、次のような構成で書かれている。まず第 2 章で原子間力顕微鏡について説明し、いくつかの測定モードについて紹介する。第 3 章ではカンチレバーの力学特性について扱い、第 5 章でカンチレバーの熱ゆらぎの信号をいかに高速に処理するかについて考察する。これらの結果を踏まえて実験した結果は第 6 章で取り上げる。

第2章 原子間力顕微鏡

2.1 概要

原子間力顕微鏡（以下 AFM という）は 1986 年に Binnig ら²⁾ により発明された。カンチレバーの先についた非常に鋭い針，すなわちチップと試料表面との間に働く局所的な原子間力などの力を画像化する顕微鏡のことである。

図 2.1 に AFM の模式図を示す。チップにかかる力はカンチレバーのたわみに影響するため，この力はカンチレバーの変位情報¹⁾から求めることができる。カンチレバーの変位情報は多くの場合，光てこによって測定される。すなわち，カンチレバーによって反射された光を四つ割フォトディテクター (QPD) で受けることにより，カンチレバーの先端の角度の変化をとらえ，これによって変位情報を求めるのである。

多くの場合，チップに働く力が一定になるように試料表面とチップの間の距離を試料を電圧変位変換器 (PZT) を用いてフィードバック制御をしながらチップを走査し，チップの位置と表面との距離を記録する。これにより，力が一定の凹凸像を得ることができる。ある距離だけ離れた試料表面とチップに働く力は試料によって変わらない仮定すると，これは表面形状の凹凸像を意味する。これを力一定モードという。これはちょうど，我々が目の見えないときに行うように，対象物に指で触れ，対象物をなでることによって，指に感じる圧覚から対象物の形状を把握することに似ている。一方，チップと試料表面の距離を制御することなく走査し，チップの位置とカンチレバーの変位情報を記録することによっても凹凸像を得ることもできる。これをたわみモードという。たわみモードでは，表面の凹凸がある程度小さくなくてはならず，さらに形状の高さの絶対値を得るには，チップと試料の間の距離に対するチップにかかる力を求め，高さを逆算しなければならない。チップと試料の間の距離を変化させたときのチップにかかる力を示したグラフをフォースカーブ^{7,8)} という。

図 2.2 にフォースカーブの概略図を示す。この図で，横軸 z は PZT によって動かした試料全体の高さ方向の位置²⁾を表しており，チップと試料の間の距離が大きくなる方向を正にしている。また縦軸はチップと試料表面の間に働く力である。縦軸の正の領域は，チップと試料表面の距離を離す方向の力，すなわち斥力を表しており，負の領域は引力を表している。最初，チップと試料表面の間の距離は十分離れており (A)，徐々に距離を小さくしてゆくと，チップが引力を受けるようになる。さらに距離を小さくしていくとある点 (B) に達したところでチップが試料表面に引き付けられ接触する (B')。さらに試料をチップと試料の間の距離が小さくなる方向に動かすと，カンチレバー全体として斥力を感じるようになる (C)。今度はチップと試料の間の距離を離す方向に徐々に動かす。やがてカンチレバー全体として引力を感じるようになり，ある点 (D) に達したところでチップが突如，試料から離れる (D')。この試料から離れるときの力 F_{ad} を粘着力という。フォースカーブの詳細については第 2.2 節で扱うが，フォースカーブの形状から，チップと試料の間の距離は次の 3 つの領域に区分される。すなわち (1) ゼロライン，(2) 接触領域 (Contact region)，(3) 非接触領域 (Non-contact region) である。ゼロラインは試料表面とチップの間の距離が十分離れており，ほとんどカンチレバーが変位しない領域を表しており，図 2.2 中の A-D' の間

¹⁾ここで変位情報とは，後述するようにカンチレバーのたわみや共振周波数などを指す。

²⁾第 2.2 節で述べるようにカンチレバーがたわむため実際のチップと試料の間の距離 D とは異なる。

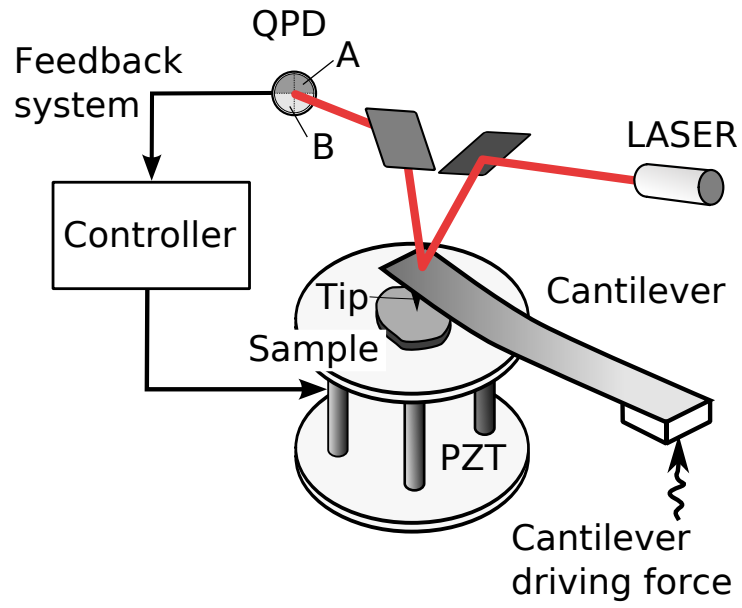


図 2.1: 原子間力顕微鏡

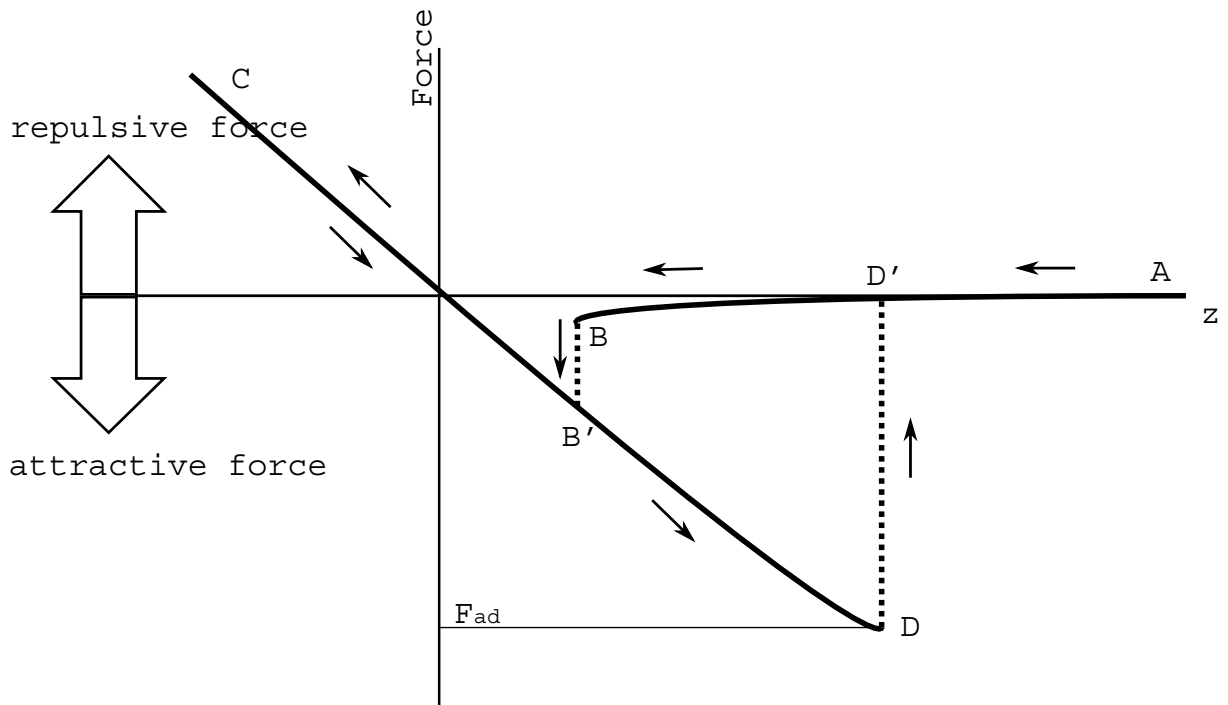


図 2.2: フォースカーブの概略図

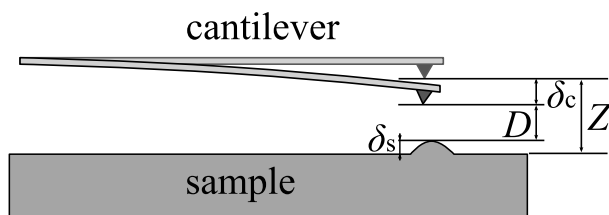


図 2.3: 試料とチップの関係

に相当する．また，接触領域はチップが試料表面に接触した状態のことを指し，同図中の B'-C, C-D 間に相当する．そして，非接触領域はチップが試料表面に接触していないが引力を感じている領域を指しており，同図中の B-D' の間にあたる．

とりわけ試料表面の凹凸を観測したいときに注目できるのは，接触領域と非接触領域である．AFM には非常に多くの測定モードが存在するが，それらを大雑把に 2 つに分類すると，接触領域におけるカンチレバーのたわみから凹凸像を得る接触モード AFM (Contact mode AFM: C-AFM) と，非接触領域におけるカンチレバーの共振周波数の変化から凹凸像を得る非接触モード AFM (Non-contact mode AFM: NC-AFM) に大別される．ただし実際には，カンチレバーを大きく振動させて，一時的に試料に接触するタッピングモード AFM (Tapping mode AFM または Dynamic AFM^{9,10}) とも呼ばれる) など接触とも非接触とも分類できないモードもいくつかある．これらのモードについては第 2.3 節以下で簡単に説明する．

2.2 試料とチップの間に働く力

2.2.1 フォースカーブ

前述したように，フォースカーブとはチップと試料表面の相互作用による力とチップと試料表面の間の距離の関係を表した曲線のことである．実際には，横軸に，チップと試料の間の距離の代わりに，試料表面とカンチレバーの自然位置の間の距離 Z をとる (図 2.3 参照)．チップにかかる力によって，カンチレバーが δ_c ほどたわみ，チップは試料表面に近づく．また，試料表面もチップとの相互作用により， δ_s ほど変形する．したがって，実際のチップと試料表面の間の距離 D は

$$D = Z - (\delta_c + \delta_s) \quad (2.1)$$

$$\approx Z - \delta_c \quad (2.2)$$

で与えられる．式 (2.2) は試料が十分硬いときに成り立つが，通常は δ_s は無視できるほど小さい．

また，チップと試料の間に働く力 F は，カンチレバーのバネ定数 k_c を用いて次のように書くことができる．

$$F = -k_c \delta_c \quad (2.3)$$

図 2.2 の縦軸は，この δ_c をとったものであり，横軸に Z をとったものとなる．したがって，真の意味でチップと試料の間の力 $F(D)$ を得るには式 (2.2) を用いて，距離を変換しなければならない．図 2.4 にその様子を直感的に示す．図 2.4 において，図中の A, B, B', C, D, D' は図 2.2 中の各々が指示する場所に対応しており，その点に対応する $F(D)$ の点を a, b, b', c, d, d' で表す．たとえば，チップが試料に引き付けられる B, B' 点に注目する．このときの Z の値を Z_B とし，B 点において力 f_B がかかっているとすると，カンチレバーのたわみは f_B/k_c で与えられる．したがってチップと試料の間の距離は $D_B = Z_B - f_B/k_c$ で与えられる．ちょうどこれは，図にあるように，

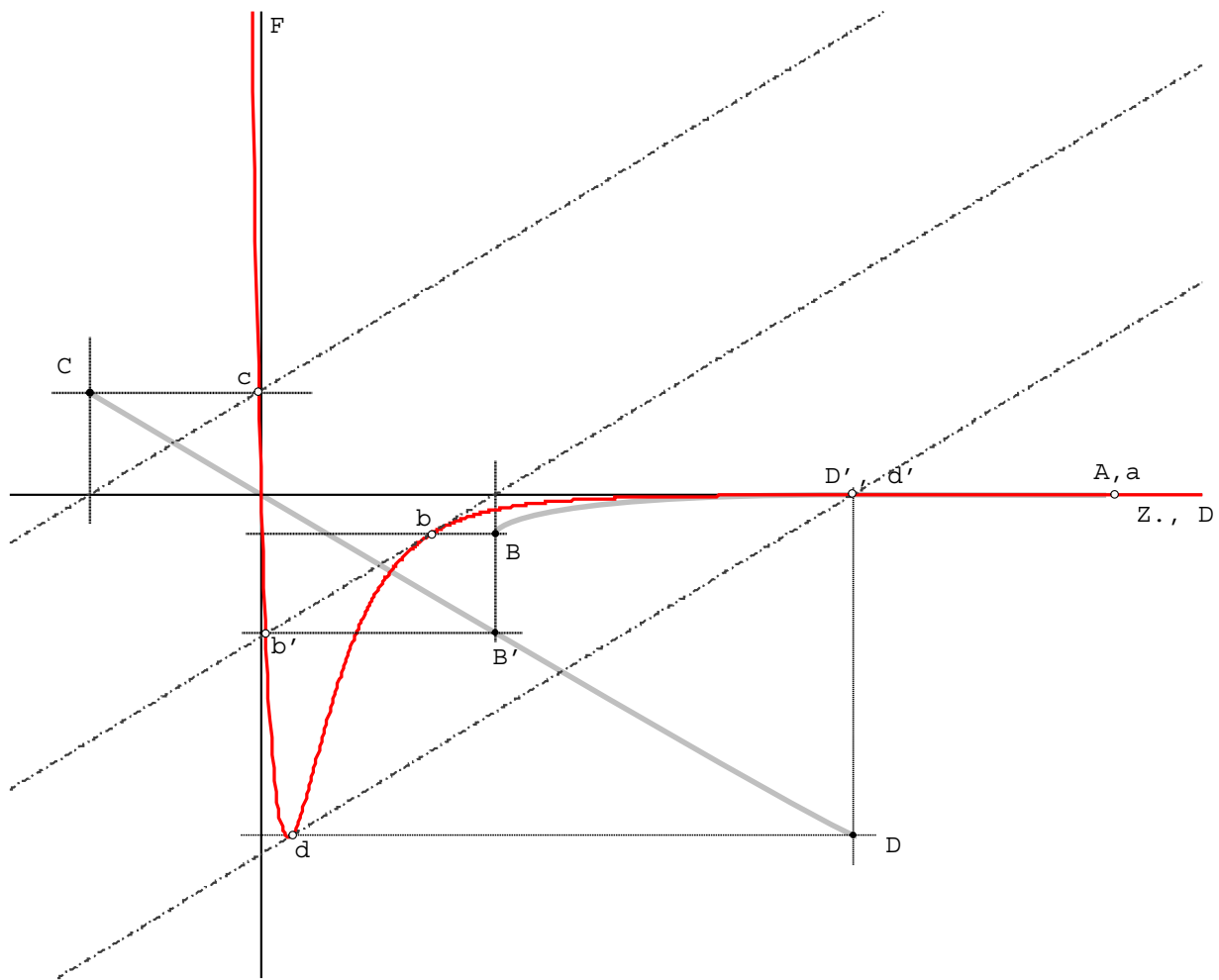


図 2.4: フォースカーブと $F(D)$ の関係

赤い線で $F(D)$ を表しており、灰色の線で図 2.2 と同形のフォースカーブを表している。

点 B の Z の値をとる Z 軸上の点を通る傾きがカンチレバーのバネ定数に等しい直線を引き、この直線が点 B と同じ力を与える点 b を求めることに相当する。このように各点を計算することにより、 $F(D)$ が求められる。実際には、カンチレバーのたわみの大きさが B 点、D 点でジャンプするため、 $F(D)$ の b と d の間の区間は測定することができない。バネ定数の大きな硬いカンチレバーを用いると、この区間は短くなり、 $F(D)$ の傾きがカンチレバーの傾きより常に小さい時に、カンチレバーのたわみはジャンプしなくなる。

2.2.2 試料とチップの間に働く力

試料とチップの間に働く力の形は、一般的に図 2.4 に示したような、表面近傍のごく短い範囲で斥力が働き、表面から少し離れた領域のやや長い範囲に引力が働く。このようなチップと試料の間の距離を、一般化して

$$F(D) = \sum_n -\frac{C_n}{Z^n} \quad (2.4)$$

のように表すことができる¹¹⁾。とりわけ、チップの先端の原子と、それに最も近い試料表面の原子の間の相互作用だけに目を留めて、大雑把に Lennard-Jones 力に似た形の力で次のように近似することもしばしば行われる^{8, 11, 12)}。

$$F(D) = -\frac{A}{D^7} + \frac{B}{D^{13}} \quad (2.5)$$

実際には、チップと試料の間にはあらゆる種類の相互作用があり、それらを個別に考える必要がある。以下に本研究と直接関係の深い代表的なものに重きを置いて概説する。

2.2.3 試料とチップの間に働く力 (非接触領域)

非接触領域における代表的な力として、クーロン力と van der Waals(vdW) 力が挙げられる。また、試料表面に付着している試料とは異なる液体の表面張力に起因するメニスカス力などもある。ここでは、特に代表的な vdW 力について述べる。vdW 力は電磁氣的相互作用に起因しており、電荷と誘起された双極子の間の相互作用による誘起力、双極子の配向による配向力、そして量子力学的な相互作用も考慮に入れた分散力などをあわせたもので、いずれもそれぞれの距離の 6 乗に反比例する力である^{13, 8, 14)}。

試料表面とカンチレバーのチップのようなマクロなスケールの相互作用を扱うには、それぞれの体積要素中に働く相互作用の効果を積分することになる^{15, 16, 14)}。詳細はここでは述べず、その結果だけを用いるが、最近接距離 D だけ離れた半径がそれぞれ R_1 , R_2 の球の間の vdW 相互作用エネルギーは

$$w(D) = -\frac{A}{6D} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.6)$$

で与えられる。したがって、力は

$$F(D) = -\frac{d}{dD} w(D) \quad (2.7)$$

$$= -\frac{A}{6D^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.8)$$

とりわけ、チップと試料の先端のように球と平面のようにみなせるときは、どちらかの半径の無限大の極限を用いて

$$F(D) = -\frac{A}{6D^2}R_c \quad (2.9)$$

となる．ここで R_c はカンチレバーの先端の曲率半径， A は試料やチップの状態に依存した Hamaker 定数である．真空中や様々な液体中における試料の種類やチップのコーティングによる A の値は文献⁸⁾ に載せられている．

2.2.4 試料とチップの間に働く力 (接触領域)

チップが試料表面に接触すると、試料とチップ双方にひずみが生じる．このような、接触の問題を扱ったのが Hertz 接触^{17,8,18)} の問題である．チップと試料はお互いが変形することによって、半径 a の円形の領域が接触し、そこを通して力がかかる．このとき、チップと試料の双方のひずみの和を δ とする．チップにはカンチレバーを通して力 F がかかって試料に押し付けられているとすると、 a 、 δ はそれぞれ次のように表される．

$$a = \sqrt[3]{\frac{4R_c F}{3E^*}} \quad (2.10)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \frac{4F}{3E^*a} \quad (2.11)$$

ここで、 E^* は実効的な弾性率であり、

$$\frac{1}{E^*} = \left(\frac{1 - \nu_s}{E_s} + \frac{1 - \nu_t}{E_t} \right) \quad (2.12)$$

であり、 E_s 、 E_t 、 ν_s 、 ν_t はそれぞれ試料とチップの弾性率とポアソン比である．実際には、試料とカンチレバーの間には粘着力が働くので、カンチレバーを通して力がかからなくてもチップは試料に押し付けられる．その点を考慮に入れて、

$$a = \sqrt[3]{\frac{4R_c}{3E^*}(F + F_{ad})} \quad (2.13)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \frac{4}{3E^*a}(F + F_{ad}) \quad (2.14)$$

となる¹⁹⁾．

ここまでの議論は、カンチレバーを通してかかる力が非常に弱く、チップと試料のひずみ δ が非常に小さい場合に正しい．さらに強く押し付ける場合などには、非線形性や塑性変形などが問題になる^{19,20,21,18,22)} が、ここでは詳細には立ち入らない．

2.3 C-AFM

C-AFM は、前述した接触領域におけるカンチレバーのたわみを直接利用した測定モードである．最初の AFM²⁾ はこのモードであり、後述する NC-AFM と区別するため、C-AFM と呼ばれるようになった．

前節を見ても分かるように、チップは引力領域にも斥力領域にもなりうる．チップを強く押し付けると、表面がチップによって変形する問題が生じることに留意する必要がある．

2.4 NC-AFM

NC-AFM は、非接触領域におけるカンチレバーのたわみを利用した測定モードである。カンチレバーのたわみを直接検出する DC モードもあるが、非接触領域におけるカンチレバーのたわみは非常に小さいため、多くの場合、図 2.1 中にあるようにカンチレバーに振動力を加え、カンチレバーの共振周波数の変化を測定する事が行われる。

カンチレバーをひとつの調和振動子とみなし (質点モデル)、チップの有効質量を m^* 、バネ定数を k_n とすると、その運動方程式は次のようになる。

$$m^* \ddot{D} + m^* \gamma \dot{D} = k_n(Z - D) + F(D) + F_{\text{drive}}(t) \quad (2.15)$$

ここで、 γ は実効的な粘性係数であり、 $F_{\text{drive}}(t)$ はカンチレバーに外部から加えられた力である。 $F(D)$ を考慮に入れないとき、式 (2.15) より、共振振動数 ω は

$$\omega = \sqrt{\frac{k_n}{m^*}} \quad (2.16)$$

となる。一方、 $F(D)$ を考慮に入れた場合は、大雑把ではあるが次のように考えることができる。 $F(D)$ は一般には複雑な関数なので式 (2.15) は非線形であるが、カンチレバーの振動振幅が十分小さいとき、これは線形化できて、

$$k_{\text{int},n}(D) = - \left. \frac{dF(s)}{ds} \right|_{s=D} \quad (2.17)$$

$$F(D) = F(0) - k_{\text{int},n}(D)D \quad (2.18)$$

と置く事ができる。これを式 (2.15) に代入し、 D に依存する項だけをまとめると、式 (2.16) は

$$\omega = \sqrt{\frac{k_n + k_{\text{int},n}}{m^*}} \quad (2.19)$$

となる。式 (2.9) より、非接触領域では $k_{\text{int},n} < 0$ となるので、共振周波数の減少が観測される。NC-AFM はこの共振周波数の変化を、FM 検出や Slope 検出法などを用いて検出し、これを制御信号として用いて表面の凹凸像を得る。

2.5 その他

C-AFM にも NC-AFM にも該当しないものについて、簡単に解説しておく。C-AFM では、接触により試料表面が損傷し、NC-AFM は多くの場合、C-AFM よりも分解能が劣るという傾向があった。C-AFM と NC-AFM の両方の良いところだけを取り入れた方式として、タッピングモードが取り上げられる。タッピングモードは、共振周波数付近でカンチレバーを振動させる。振動しているチップが試料表面に接触すると、振動振幅が減少する。

チップの先端の振動振幅が A であるとする、振動の力学的エネルギーは

$$\frac{1}{2} k_n A^2$$

である。したがって、試料表面に接触したことによって、振幅が A_0 から A に変化したとすると、試料表面に与えられたエネルギーは

$$\Delta E = \frac{1}{2} k_n (A_0^2 - A^2)$$

になる．これは非常に小さい量であり，試料に与えるダメージも小さい．したがって，この振幅の減少量が一定になるように制御をかけることによって表面の凹凸像を得ることにより，C-AFMとNC-AFMの両方の良いところだけを利用することができる．

また，表面上の各点でフォースカーブを測定し F_{ad} の値を記録するパルスフォースモード AFM は，表面の粘着力のマッピングに力を発揮する．

第3章 カンチレバーの力学特性

ここまで、AFMの様々な測定方法について説明してきたが、この章ではカンチレバーの力学的な性質について扱う。カンチレバーの代表的な形状は薄く細長い長方形であり、また2本の直方体の先端を交差させたV字形のカンチレバーもしばしば用いられる。この章では、まずはじめにカンチレバーのバネ定数の算出法について扱い、続く第3.2節で、共振振動数について、さらに試料表面との相互作用による影響について述べる。

3.1 バネ定数

まず、カンチレバーの力学特性のうち最も重要なものとも言うことのできるバネ定数について扱う。

チップの先端にかかる力は、チップの変位から読み取ることができるが、この変位は、チップ自身が変形することを無視すれば、カンチレバーのたわみとして観測される。カンチレバーの先端の変位とチップを通してカンチレバーにかかる力の間にはHookeの法則が成り立つものとする。すなわち

$$\begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

ここで、 c_{ij} は、バネ定数の逆数の次元を持った定数である。また、この章において、 x, y, z は図3.1のようにとる。

一般的に、カンチレバーの変位は光てこによって測定される。光てこはカンチレバーの先端の2方向の角度の変化を捕らえることができる。すなわち、 z 方向のたわみによる角度 α の変化と、 x 方向のねじれによる角度 β の変化である。このような、角度の変化もHookeの法則を用いて次のようにも書くことができる。

$$\begin{pmatrix} \Delta \alpha \\ \Delta \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{\alpha x} & b_{\alpha y} & b_{\alpha z} \\ b_{\beta x} & b_{\beta y} & b_{\beta z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

3.1.1 長方形のカンチレバー

以下に長方形のカンチレバーのバネ定数について述べる。バネ定数の形状に関しては図3.1にあるとおりであり、長さが l 、幅が w 、厚さが t であるとする。カンチレバーは $y=0$ のところ固定されており、カンチレバーの先端 $y=l$ のところにチップが取り付けられている。またチップの根元から先までの長さを l_{tip} とする。

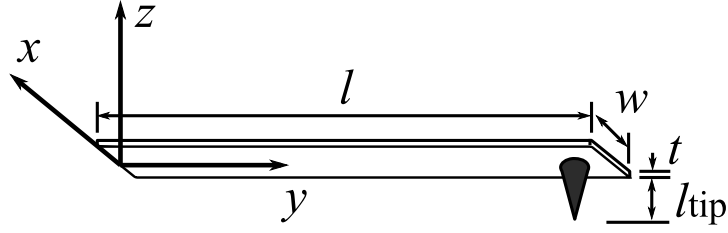


図 3.1: 長方形のカンチレバー

試料表面に垂直な方向の力による変形 試料表面に対して，垂直な方向の力 F_z のみが加わった場合の変形を考える．式 (3.1) より

$$\Delta x = c_{xz} F_z \quad (3.3)$$

$$\Delta y = c_{yz} F_z \quad (3.4)$$

$$\Delta z = c_{zz} F_z \quad (3.5)$$

となる．そして，対称性より $\Delta x = 0$ は明らかである．

たわんでいるカンチレバーの一部分を切り取って考える．切り取った両端面の形状は平面を保ち，カンチレバーの形状は円弧を描く．カンチレバーのたわみによるカンチレバーの中心の面の曲率半径を R とする．カンチレバーの厚さ方向の中心の長さは変わらず，曲率中心に近いほうは縮み，曲率中心から遠いほうは伸びている．その長さの変化を ΔL とすると，カンチレバーの断面の面積要素 dS の感じる力 dF は，ヤング率 E_c を用いて次のように表される．

$$dF = E_c \Delta L dS \quad (3.6)$$

$$= E_c \frac{z'}{R} dS \quad (3.7)$$

ここで， z' は，長さが変わらない中心の面，すなわち中立面からの z 軸方向の位置である．この力が原因となって曲げモーメントが生じる．

$$M_z = \int_S z' dF \quad (3.8)$$

$$= \frac{E_c}{R} I_z \quad (3.9)$$

ここで， \int_S は，カンチレバーの横断面全体に対する積分を意味している．また，

$$I_z = \int_S z'^2 dS \quad (3.10)$$

は断面 2 次モーメントである．式 (3.10) は

$$\begin{aligned} I_z &= \int_{-t/2}^{t/2} \int_{-w/2}^{w/2} z'^2 dx dz \\ &= \frac{wt^3}{12} \end{aligned}$$

となる．

カンチレバーの固定端 ($y = 0$) から見た y におけるカンチレバーのたわみの大きさを $u(y)$ と置く．カンチレバーのたわみによる曲率半径が $1/R = d^2 u / dy^2$ であることを考えると，

$$M_z = E_c I_z \frac{d^2 u}{dy^2} \quad (3.11)$$

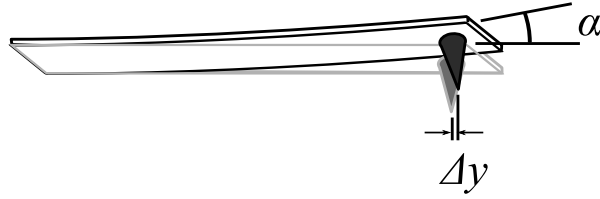


図 3.2: F_z がかったときのたわみ

と表される .

つりあいの条件は , カンチレバーの自重を無視すると , $y = l$ の点に加えられた力 F_z による y における曲げモーメントとつりあっていることであるから ,

$$E_c I_z \frac{d^2 u}{dy^2} = F_z (l - y) \quad (3.12)$$

となる . したがって , 両辺を $u(0) = 0$, $du/dy(0) = 0$ の条件のもとに積分すると

$$u(y) = \frac{F_z}{6E_c I_z} (3l - y)y^2. \quad (3.13)$$

カンチレバーの先端の変位 $\Delta z = u(l)$ は

$$\Delta z = \frac{l^3}{3E_c I_z} F_z \quad (3.14)$$

で与えられる . したがって , Hooke の法則より

$$c_{zz} = \frac{l^3}{3E_c I_z} \quad (3.15)$$

であり , カンチレバーの長手方向のバネ定数は

$$k_n = \frac{1}{c_{zz}} = \frac{3E_c I_z}{l^3} = \frac{E_c t^3 w}{4l^3} \quad (3.16)$$

である .

また , α は , $du/dy(l)$ で近似できる . したがって

$$\alpha = \frac{3}{2l} c_{zz} F_z \quad (3.17)$$

$$b_{\alpha z} = \frac{3}{2l} c_{zz} \quad (3.18)$$

である .

図 3.2 を見ても明らかのように , カンチレバーの先端が α だけ傾いたために , チップの先端は y 方向に動く . そのずれは $\Delta y = \alpha l_{\text{tip}}$ である . したがって

$$\Delta y = \frac{3}{2} \frac{l_{\text{tip}}}{l} c_{zz} \Delta z \quad (3.19)$$

$$c_{yz} = \frac{3}{2} \frac{l_{\text{tip}}}{l} c_{zz} \quad (3.20)$$

である . しかしながらこの項は , カンチレバーの長さに対してチップの長さが非常に短いとき , 無視できる .

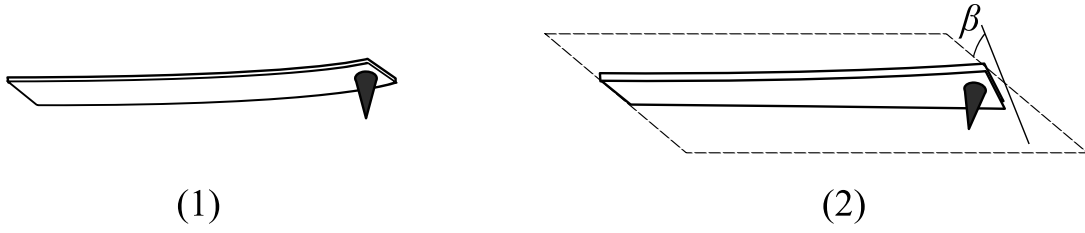


図 3.3: 力 F_x が働いたときに (1) たわみと (2) ねじれの 2 種類の変形が生じる

長手方向の力による変形 今度は F_y のみ力が加わっているときを考える． F_y によって曲げモーメント $M = F_y l_{\text{tip}}$ が生じ，カンチレバーはたわむ．これまでと同様に力の平衡を考えて計算すると

$$\Delta z = \frac{l_{\text{tip}} l^2}{2EI_z} F_y = \frac{3}{2} \frac{l_{\text{tip}}}{l} c_{zz} F_y \quad (3.21)$$

$$c_{zy} = \frac{3}{2} \frac{l_{\text{tip}}}{l} c_{zz} \quad (3.22)$$

さらに， α に関しても同様に計算して

$$c_{yy} = \frac{3l_{\text{tip}}^2}{l^2} c_{zz} \quad (3.23)$$

$$b_{\alpha y} = \frac{3l_{\text{tip}}}{l^2} c_{zz} \quad (3.24)$$

を得る．長手方向のバネ定数 $k_t = 1/c_{yy}$ は

$$k_t = \frac{l^2}{3l_{\text{tip}}^2} k_n \quad (3.25)$$

である．また，対称性から $c_{xy} = 0$ ， $b_{\beta y} = 0$ は明らかである．

横方向の力による変形 最後に F_x のみが加わっている場合のカンチレバーの変形について考える． x 方向に力が働いた結果，カンチレバーには図 3.3 に示すように 2 種類の変形が生じる．ひとつはたわみであり，もうひとつはねじれである．このたわみは，カンチレバーの先端の角度の変化には寄与しないので，光でこで読み取ることができない．したがって重要になるのは，ねじれの方である．

たわみに関しては，垂直方向の力で考えた結果を w と t を交換することによりそのまま利用することができる．すなわち，

$$c'_{xx} = \frac{4l^3}{E_c w^3 t} \quad (3.26)$$

である．

ねじれに関してはやや複雑であり，ここでは結果だけを引用する²³⁾．

$$\beta = \frac{3l}{G_c w t^3} l_{\text{tip}}^2 F_x \quad (3.27)$$

$$k_{\text{lat}} = \frac{G_c w t^3}{3l_{\text{tip}}^2 l} \quad (3.28)$$

ここで、 $G_c = E_c/2(1 + \nu_c)$ はカンチレバーのせん断弾性係数であり、 ν_c はカンチレバーのポアソン比である．このままでは、他のバネ定数と比較することが難しいので、一般的なポアソン比の値 $1/3$ を代入して

$$k_{\text{lat}} = \frac{l^2}{2l_{\text{tip}}^2} k_n \quad (3.29)$$

以上をまとめると、長方形のカンチレバーの試料表面に垂直な方向のバネ定数は式 (3.16) で与えられ、長手方向のバネ定数は式 (3.25)、横方向のバネ定数は式 (3.29) で与えられる．たとえば、MikroMasch 社製の長方形カンチレバー CSC37(B) は、長さ $l = 350 \pm 5 \mu\text{m}$ 、幅 $w = 35 \pm 3 \mu\text{m}$ であり、厚さ $t = 2.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ である．チップの長さ $l_{\text{tip}} = 10 \mu\text{m}$ 、素材のシリコンの弾性定数を、 $E_c = 170 \text{ GPa}$ とし、ポアソン比は $\nu_c = 1/3$ と仮定する (実際は 0.28^{24}) と次のようになる．

$$k_n = 0.28 \text{ N/m}$$

$$k_t = 110 \text{ N/m}$$

$$k_{\text{lat}} = 170 \text{ N/m}$$

2桁目は有効数字の関係上 重要な値ではないが、それぞれの違いを明白にするため記載した．ここで注意が必要なのは、式 (3.16) に t^3 の項が入っていることである．しかも厚さ t は非常に薄く作っているため、ばらつきが他のパラメータに比べて大きく、カンチレバーのバネ定数は大きな個体差がある．たとえば、CSC37(B) を例にとると $t = 1.7 \text{ N/m}$ のときは $k_n = 0.17 \text{ N/m}$ しかないのに対し、 $t = 2.3 \text{ N/m}$ のときは $k_n = 0.42 \text{ N/m}$ もある．

したがって、カンチレバーの変形を用いて力学測定を行うときには、何らかの方法で校正をする必要がある．

3.1.2 V字型のカンチレバー

V字型のカンチレバーの形状を図 3.4 に示す．1本の腕の幅を w とし、カンチレバーの根元から先までの長さを l 、それぞれの梁と土台の間の角 θ とする．カンチレバーのバネ定数を計算するときには、多くの場合、数値計算によって行われるが、V字型のカンチレバーを平行な2本の同じ太さのカンチレバーと近似する並行梁近似 (Parallel Beam Approximation: PBA) ^{25,26,27} も用いられる．

このPBAによる垂直な方向のバネ定数は、式 (3.16) の w を $2w$ に変更して

$$k_{n-v} = \frac{E_c t^3 w}{2l^3} = 2k_n \quad (3.30)$$

で与えられる．この近似はかなり正確に成り立つが、Sader は、上の式をさらに改良し、 k_n とし、 t を次のように与えている ²⁶) ．

$$k_{n-v} = \frac{E_c t^3 w}{2l^3} \cos \theta \left\{ 1 + \frac{4t^3}{w^3} (3 \cos \theta - 2) \right\}^{-1} \quad (3.31)$$

横方向のバネ定数 $k_{\text{lat-v}}$ を考えるに際して、カンチレバーのたわみによる力学的エネルギーを考える ²⁸) ． Δy に寄与する変形は、たわみとねじれの両方が関係している．すなわち、片方のカンチレバーが上に、もう片方が下にたわむ変形と、それに伴って生じるねじれである．したがって、エネルギー U は、たわみによる項 U_b とねじれによる項 U_t の足し合わせとなる．

$$U = 2(U_b + U_t) \quad (3.32)$$

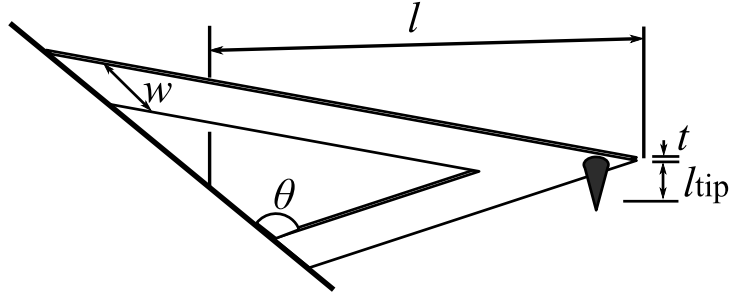


図 3.4: V字型のカンチレバー

ここで、右辺の因子 2 は、カンチレバーが 2 本あるとみなしていることによる。一般に、単純支持梁のたわみのエネルギーは $M^2 l / 2 E_c I_z$ (M はカンチレバー 1 本あたりにかかるねじれに寄与する曲げモーメント) であり、ねじれのエネルギーは $T'^2 L / 2 C_c$ (T' はカンチレバー 1 本あたりのねじれに寄与するトルク、 C_c はカンチレバーのねじれ剛性率) である。しかし、Hazel ら²⁵⁾ が指摘しているように、2 本のカンチレバーがつながっているため、運動の方向が限られていることを考慮に入れ

$$U = 2 \left(\frac{M^2 l}{8 E_c I_z} + \frac{T'^2 l}{2 C_c} \right) \quad (3.33)$$

となる。カンチレバーのねじれ剛性率は

$$C_c \simeq G_c \frac{wt^3}{3} \quad (3.34)$$

と表される^{29,17)}。ここで G_c はカンチレバーの素材のせん断弾性係数である。また、カンチレバー全体にトルク T がかかっているとすると、カンチレバー 1 本当たりのトルクが $T/2$ になるので、曲げとねじれに寄与するものだけを取り出すと、

$$M = \frac{T}{2} \cos \theta \quad (3.35)$$

$$T' = \frac{T}{2} \sin \theta \quad (3.36)$$

となる。したがって

$$\begin{aligned} U &= 2 \left(\frac{\frac{T^2}{4} l \cos^2 \theta}{8 E_c \frac{wt^3}{12}} + \frac{\frac{T^2}{4} l \sin^2 \theta}{2 G_c \frac{wt^3}{3}} \right) \\ &= \frac{3 T^2 l}{2 E_c wt^3} (\cos^2 \theta + 2 \sin^2 \theta (1 + \nu_c)) \end{aligned} \quad (3.37)$$

バネ定数 $k_{\text{lat-v}}$ は

$$\begin{aligned} k_{\text{lat-v}} &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2} \right)^{-1} \times \left(\frac{1}{l_{\text{tip}}^2} \right) \\ &= \frac{E_c wt^3}{3l} \frac{1}{(\cos^2 \theta + 2 \sin^2 \theta (1 + \nu_c))} \left(\frac{1}{l_{\text{tip}}^2} \right) \\ &= \frac{4}{3} \frac{1}{(\cos^2 \theta + 2 \sin^2 \theta (1 + \nu_c))} \left(\frac{l}{l_{\text{tip}}} \right)^2 k_n \end{aligned} \quad (3.39)$$

で与えられる．

たとえば，MikroMasch 社製の V 字型カンチレバー CSC11(A) を考えると，長さ $l = 200 \pm 5 \mu\text{m}$ ，幅 $w = 40 \pm 3 \mu\text{m}$ ，厚さ $t = 1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ ，それぞれの梁と土台の間の角 $\theta = 45^\circ$ であるから，バネ定数は式 (3.31)，式 (3.39) から

$$k_{n-v} = 0.30 \text{ N/m}$$

$$k_{\text{lat-v}} = 48 \text{ N/m}$$

となる． $k_{\text{lat-v}}$ が同程度のバネ定数を持つ長方形のカンチレバーの k_{lat} よりも小さいことに注目できる．

3.2 共振周波数

この節ではカンチレバーの共振周波数について考える．まず自由端の時を考え，第 3.3 節で，試料と相互作用した際の共振周波数について考える．

3.2.1 長方形のカンチレバー

先ほどと同じように，長さが l ，幅が w ，厚さが t で $y = 0$ のところで固定されており， $y = l$ のところにチップが取り付けられているカンチレバーを考える．またチップの根元から先までの長さを l_{tip} とする．

縦方向の振動 z 方向の振動の運動方程式は

$$E_c I_z \frac{\partial^4 u}{\partial y^4} + \rho_c S \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (3.40)$$

で与えられる．ここで， S は断面積 wt である．解として

$$u(x, t) = (a_1 e^{ky} + a_2 e^{-ky} + a_3 e^{iky} + a_4 e^{-iky}) e^{-i\omega t} \quad (3.41)$$

を代入すると， k と ω の間の関係

$$E_c I_z k^4 + \rho_c S \omega^2 = 0 \quad (3.42)$$

が導かれる．境界条件

$$u|_{y=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \quad (3.43)$$

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right|_{y=l} = 0, \quad \left. \frac{\partial^3 u}{\partial y^3} \right|_{y=l} = 0 \quad (3.44)$$

を考慮すると， a_1, \dots, a_4 が 0 以外の解を持つために k のとりうる値は制限され，次の式に従う．

$$\cos k_i l \cosh k_i l + 1 = 0 \quad (3.45)$$

ここで $k_i (i = 1, 2, \dots)$ は小さいほうから数えて i 番目の k のとりうる値である． k_i が求まると式 (3.42) から共振周波数が求まる．

$$\omega_i = \frac{(k_i l)^2}{l^2} \sqrt{\frac{E_c I_z}{\rho_c S}} \quad (3.46)$$

$$= (k_i l)^2 \frac{t}{l^2} \sqrt{\frac{E_c}{12\rho_c}} \quad (3.47)$$

最初のいくつかの $k_i l$ のとりうる値を表 3.1 に示す．

表 3.1: 長方形のカンチレバーの共振振動数

i	$k_i l$	ω_i/ω_1
1	1.875	1.000
2	4.694	6.267
3	7.855	17.54
4	10.996	34.39
5	14.137	56.84

ねじれの振動 次にねじれの振動について考える．ねじれの運動方程式は

$$\rho_c I_p \frac{\partial^2 \beta}{\partial t^2} = C_c \frac{\partial^2 \beta}{\partial y^2} \quad (3.48)$$

となる．ここで I_p はカンチレバーの断面 2 次極モーメントであり

$$I_p = 4 \int_0^{w/2} \int_0^{t/2} (x^2 + z^2) dz dx \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{12} (wt^3 + w^3t) \\ &\simeq \frac{w^3t}{12} \end{aligned} \quad (3.50)$$

である．また， C_c はねじれ剛性率 式 (3.34) である．ここから，位相速度は

$$v_{\text{tor}} = \lambda_{\text{tor}} f \sqrt{\frac{C_c}{\rho_c I_p}} \quad (3.51)$$

となり，ここから，固有共振周波数

$$f_j = \frac{2j-1}{2l} \frac{t}{w} \sqrt{\frac{G_c}{\rho_c}} \quad (3.52)$$

が導き出される．

3.2.2 V 字型のカンチレバー

V 字型のカンチレバーに関しては解析解が見つかっていない．有限要素法を用いた数値計算によって共振周波数を求めた例がいくつか存在する^{11,25,30,31}．V 字型のカンチレバーには，左右 2 本のカンチレバーが対称な動きをする対称モードと，非対称な動きをする非対称モードがある．対称な動きのモードは光がこの縦方向の信号としてのみ検出される．Stark ら³¹ の計算によると，周波数の低いほうから順に固有モードを数えて，1 から 10 までのモードのうち，(1, 3, 5, 6, 8, 10) のモードが対称モードであり，(2, 4, 7, 9) が非対称モードである．また，(1, 3, 5, 6, 10) のモードに関しては PBA による最初の 5 つのモードによく対応している事を示している．

3.3 試料との相互作用

カンチレバーはチップと試料の間の相互作用によって，その動的特性が変化する．この節では，このカンチレバーの動的特性について考える．

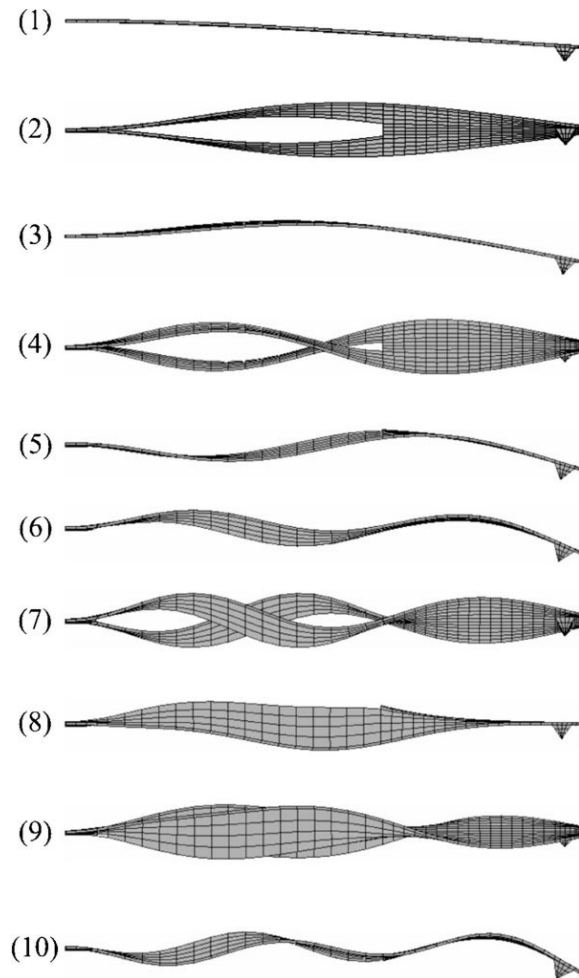


図 3.5: V 字型カンチレバーの最初の 10 個のモード³¹⁾ . これらのモードは (1, 3, 5, 6, 8, 10) の対称モードと, (2, 4, 7, 9) の反対称モードに分類できる . 対称モードは光がこの縦方向の信号にのみ寄与する .

3.3.1 概説

第2章で概説したように，カンチレバーの試料平面と垂直な方向の振動の共振振動数は

$$\omega_n = \sqrt{\frac{k_n + k_{\text{int},n}}{m^*}} \quad (2.16)$$

で与えられる．上記の方法は，カンチレバーのたわみを考慮に入れたものであるが，ねじれを考えた場合も同様に

$$\omega_t = \sqrt{\frac{k_\phi + k_{\text{int},\phi}}{J^*}} \quad (3.53)$$

と考えることができる．ここで J^* は，カンチレバーの有効慣性モーメントであり， k_ϕ はカンチレバーそのものの，そして $k_{\text{int},\phi}$ は試料との相互作用によるねじれバネ定数であり，これらは，横方向のバネ定数 k_{lat} とそれぞれ次のような関係がある．

$$k_{\text{lat}} = \frac{k_\phi}{l_{\text{tip}}^2} \quad (3.54)$$

$$k_{\text{int, lat}} = \frac{k_{\text{int},\phi}}{l_{\text{tip}}^2} \quad (3.55)$$

もちろん，これらはカンチレバーの振る舞いの性質を大雑把に表現しているに過ぎず，厳密な議論は弾性体論による．

さて，式 (2.19)，式 (3.53) から分かるように，チップと試料表面の間に相互作用力が働くとカンチレバーの共振周波数は変化する．この共振周波数の変化は，多くの場合，チップが試料表面に触れていない非接触領域においては減少し，チップが試料表面に触れている接触領域では増加する．

3.3.2 接触領域における共振周波数の変化

接触領域における $k_{\text{int},n}$ ， $k_{\text{int},\phi}$ の値は Hertz 接触の問題を解くことによって求められる．すなわち，試料表面とチップの先端を平面と半径 R_c の球との接触とみなし，カンチレバーを通してかかっている力 F によって双方が変形し，接触面積は半径 a の円になる．このとき， a と，双方のひずみの和 δ は粘着力 F_{ad} を考慮に入れて次のように表される．

$$a = \sqrt[3]{\frac{4R_c}{3E^*}(F + F_{\text{ad}})} \quad (3.56)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \frac{4}{3E^*a}(F + F_{\text{ad}}) \quad (3.57)$$

ここで， E^* は実効的な弾性率，

$$\frac{1}{E^*} = \left(\frac{1 - \nu_s}{E_s} + \frac{1 - \nu_t}{E_t} \right) \quad (3.58)$$

であり， E_s ， E_t ， ν_s ， ν_t はそれぞれ試料とチップの弾性率とポアソン比である．また同様に剛性率は

$$\frac{1}{G^*} = \left(\frac{2 - \nu_s}{G_s} + \frac{2 - \nu_t}{G_t} \right) \quad (3.59)$$

で表される． $k_{\text{int},n}$ は式 (3.57) から見積もることができ， $k_{\text{int, lat}}$ は

$$k_{\text{int, lat}} = 8G^*a \quad (3.60)$$

から見積もることができる．

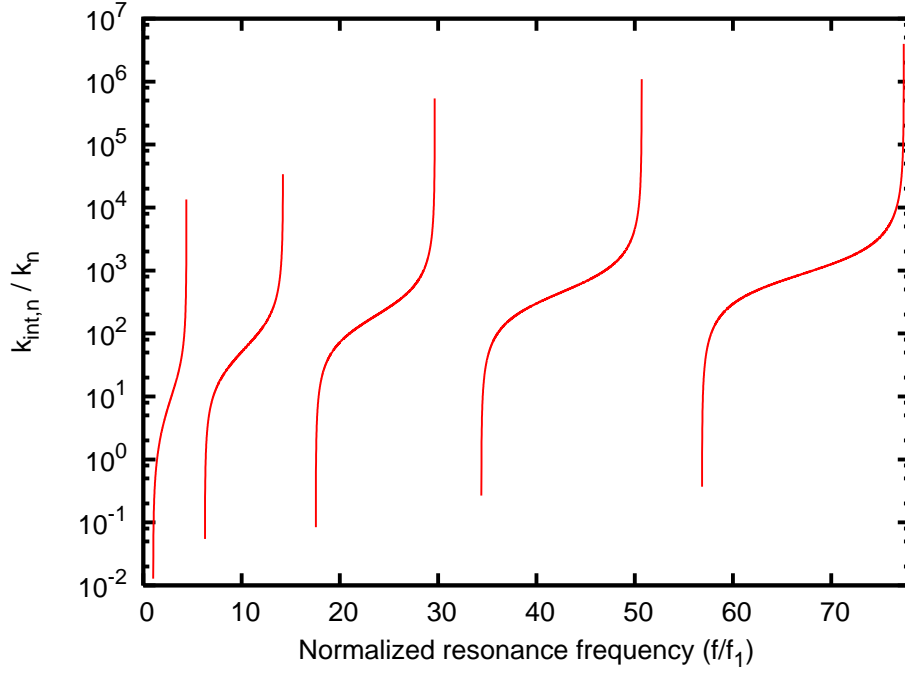


図 3.6: 接触領域におけるカンチレバーの共振周波数の変化

3.3.3 長方形のカンチレバーの例

ではもう少し具体的に、弾性論的な扱いから固有振動数の変化について考えることにしよう。これは、長方形のカンチレバーの試料表面と垂直な向きの振動の運動方程式である式 (3.40) を境界条件

$$u|_{y=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \quad (3.61)$$

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right|_{y=l} = 0, \quad E_c I_z \left. \frac{\partial^3 u}{\partial y^3} \right|_{y=l} = k_{\text{int},n} u|_{y=l} \quad (3.62)$$

で解くことに相当する。この方程式が自明な解以外の解を持つためには

$$\frac{k_{\text{int},n} l}{E_c I_z} = \frac{(kl)^3 (1 + \cos kl \cosh kl)}{\cos kl \sinh kl - \sin kl \cosh kl} \quad (3.63)$$

を満たさなければならない。式 (3.16) のカンチレバーのバネ定数を代入すると

$$\frac{k_{\text{int},n}}{k_n} = \frac{(kl)^3 (1 + \cos kl \cosh kl)}{3(\cos kl \sinh kl - \sin kl \cosh kl)} \quad (3.64)$$

となる^{32,6)}。これが、カンチレバーの共振条件を定める。上式より計算した共振周波数の変化を図 3.6 に示す。

この図からわかるように、チップを試料に押し付けて、 $k_{\text{int},n}$ が大きくなると、共振周波数は増加するが、その振る舞いはモードによって多少異なっている。この図は直感的に次のように説明できる。試料が硬くなるにつれ、チップが試料表面に食い込めなくなり、共振周波数への影響は小さくなる。しかしながら、高次モードのバネ定数は実効的に「硬く」なるので、低いモードに比べて硬い試料にも食い込むことができる。このような性質は超音波 AFM(UAFM: Ultrasonic Atomic Force Microscope)^{33,11,34,10)} に用いられている。

3.3.4 V字型のカンチレバーの例

V字型のカンチレバーに関してはいくつか有限要素法による数値計算例がある^{11,30,31)}が、先ほど扱ったように、振動のモードによって対称モード、非対称モードとも振る舞いが異なっている。Drobekら³⁰⁾の計算は、対称モードは図3.7に示すように $k_{\text{int},n}$ の変化に敏感であり、非対称モードも対称モードもともに図3.8に示すように $k_{\text{int},\text{lat}}$ の変化に応じて共振周波数が変わることを示した。したがって、非対称モードは $k_{\text{int},\text{lat}}$ の変化にのみ応じて共振周波数が大きく変わると考えることができる。

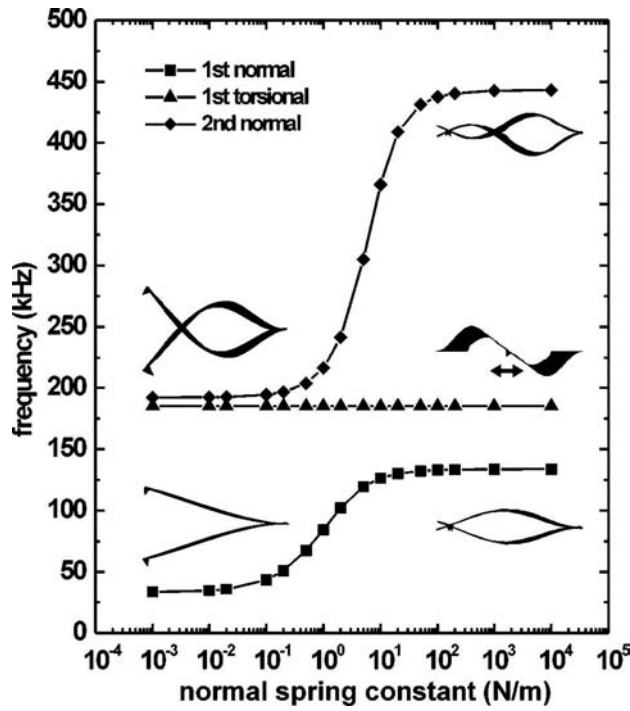


図 3.7: $k_{\text{int},n}$ を変化させたときの V 字型カンチレバーの共振周波数の変化³⁰⁾

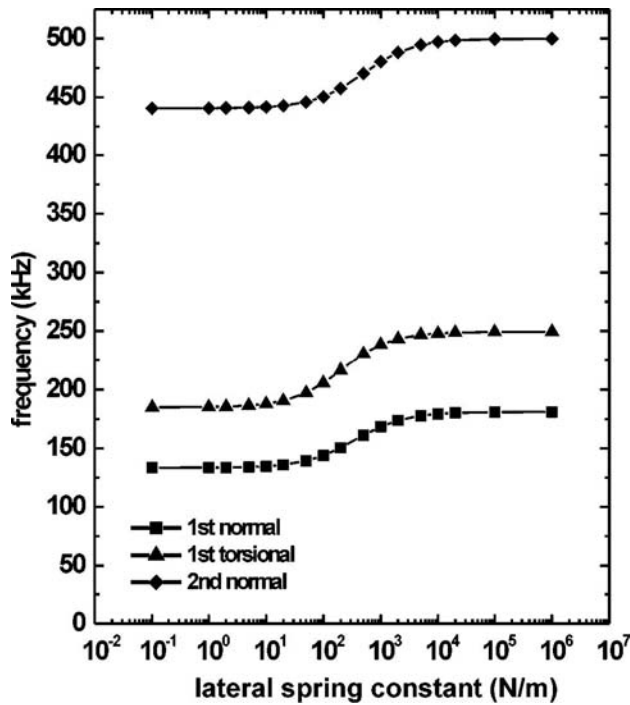


図 3.8: $k_{\text{int},\text{lat}}$ を変化させたときの V 字型カンチレバーの共振周波数の変化³⁰⁾

第4章 カンチレバーの熱ゆらぎ

ここでは、カンチレバーの熱ゆらぎによる影響と、SPMにおける応用について概観する。

4.1 カンチレバーの熱ゆらぎ

AFMはカンチレバーの先端の変位と式(2.3)によってチップと試料の間の力を測っているため、先端 u が何らかの原因によってゆらぐと、そのゆらぎによって測定される力にもゆらぎが生じる。そのゆらぎの大きさは次のようになる。

$$\sqrt{\langle F_{\text{obs}}^2(D) \rangle} = k_c \sqrt{\langle u^2 \rangle} \quad (4.1)$$

このことから分かるように、NC-AFMのような、カンチレバーの先端を振動させる測定方法の感度は、究極的にはチップの振幅に依存している。したがって、できるだけ小さな振幅を用いることが考えられるが、外部から加えられる力が0であったとしても、カンチレバーの先端は揺らいでいる。熱ゆらぎによる効果があるからである。

温度 T において熱平衡状態にあるカンチレバーの先に取り付けられたチップの変位には、

$$\frac{1}{2} k_c \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.2)$$

という関係がなりたつ。ここで、 k_B はボルツマン定数、 k_c は観測している振動モードにおける有効バネ定数である。

したがって、室温における力の測定感度限界を定めるのは

$$\Delta F = k_c \sqrt{\frac{k_B T}{k_c}} \quad (4.3)$$

$$= \sqrt{k_B T k_c} \quad (4.4)$$

となる。

もう少し詳しく熱ゆらぎによるカンチレバーのゆらぎを考察するに当たって、式(2.15)において、熱ゆらぎを引き起こすランダムな力 $F_{\text{drive}} = F_{\text{th}}(t)$ のみがカンチレバーに加えられた力であるとする。両辺をフーリエ変換して

$$(-m^* \omega^2 + im^* \gamma \omega + k_n + k_{\text{int},n}) \hat{D}(\omega) = \hat{F}_{\text{th}}(\omega) \quad (4.5)$$

となる。

熱ゆらぎによる力 $F_{\text{th}}(\omega)$ と力学系の間には

$$\hat{F}_{\text{th}}^2(\omega) = 4k_B T \text{Re}(Z(\omega)) \quad (4.6)$$

で与えられる関係がある。ここで、 $Z(\omega) = \hat{F}/\hat{D}$ は力学系のインピーダンスである。また同様に、 $\hat{D}(\omega)$ のパワースペクトルについても

$$\hat{D}^2(\omega) = \frac{4k_B T \text{Re}(Y(\omega))}{\omega^2} \quad (4.7)$$

で与えられる．ここで， $Y(\omega)$ は力学系のアドミッタンスである^{35,36)}．これは一種の揺動散逸定理の表現である．

ここで，インピーダンスは，上式より

$$Z(\omega) = m^*\gamma + i\omega m^* + m^* \frac{\hat{\omega}^2}{i\omega} \quad (4.8)$$

となる．ここで， $\hat{\omega}^2 = (k_n + k_{\text{int},n})/m^*$ を用いた．ここから，

$$\begin{aligned} \text{Re}(Y(\omega)) &= \text{Re}\left(\frac{1}{Z(\omega)}\right) \\ &= \frac{\omega^2\gamma}{m(\hat{\omega}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 m\gamma^2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

となるので，

$$\hat{D}^2(\omega) = \frac{4k_B T\gamma}{m(\hat{\omega}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 m\gamma^2} \quad (4.10)$$

が共振付近のスペクトルを与える．

4.2 AFM における熱ゆらぎの応用

4.2.1 バネ定数の校正

前述のようにバネ定数は個体差が激しいため，力学測定を行う際にはバネ定数を何らかの方法で校正しなければならない．バネ定数の測定には，何らかの質量を針先に加えることによって有効質量を変化させ，それによる共振周波数の変化などから求めることができるが，この方法はカンチレバーを破壊してしまう恐れがある．そこで，カンチレバーの共振周波数付近における熱ゆらぎを測ることによりバネ定数を校正することが行われている³⁷⁾．

また，前述したとおり，チップを試料に押し当てることによって，共振周波数が変化する．この共振周波数の変化から試料の弾性率の情報を得ることも可能である¹¹⁾．

4.2.2 ストカスティック・レゾナンス

チップの先端のポテンシャルは，試料表面とチップとの間に働く力とカンチレバーのたわみによるエネルギーのふたつを足し合わせたものになるため，比較的柔らかいカンチレバーを使えば，そのポテンシャルは2準位系となりうる．したがって，条件をきちんと出すことさえできれば，SPM を用いてストカスティック・レゾナンス (SR) を起こすことも可能である^{38,39,40,41,42,12,43,44)}．SR とはシステムに入力した物理量がノイズと協調 (共鳴) して強められる現象のことである．以下に簡単に SR について述べる．ポテンシャル $V(D)$ についての Langevin 方程式

$$m^*\ddot{D} = -m\gamma\dot{D} - V'(D) + R(t) \quad (4.11)$$

について，十分ダンピングが効いていると仮定して，左辺が0となる場合を考える．ここで，ドットは時間微分を表し，プライムは D による微分を表す．試料に近い側のポテンシャルの最小を与える点を D_1 ，遠い側のポテンシャルの最小を与える点を D_2 とし，その間にあるポテンシャルが最大の位置を D_m とする．カンチレバーの位置を調節して， $V(D_1) \simeq V(D_2)$ のとき，チップの先端の D_1 から D_2 への遷移確率は Kramars の式⁴⁵⁾ を用いて

$$W = \frac{\sqrt{|V''(D_m)|}V''(D_1)}{2\pi} \exp\left(\frac{-\Delta V}{k_B T}\right) \quad (4.12)$$

となる．ここで， $\Delta V = V(D_m) - V(D_1) = V(D_m) - V(D_2)$ であり，ポテンシャル障壁の高さを表す．この系を 2 準位とみなし，1 から 2 へ遷移するものを +，その反対を - とする．系に小さな摂動，たとえばカンチレバーを振動数 ω_s で揺る場合を考える．すなわち，

$$V(D_1) = V(D_1) + \frac{V_1}{2} \sin \omega_s t \quad (4.13)$$

$$V(D_2) = V(D_2) - \frac{V_1}{2} \sin \omega_s t \quad (4.14)$$

のようにである．このとき，上記遷移確率は，次のように書くことができる．

$$W_{\pm} = \frac{\sqrt{|V'''(D_m)|V''(D_1)}}{2\pi} \exp\left(\frac{\Delta V \pm V_1 \sin \omega_s t}{k_B T}\right) \quad (4.15)$$

$$= \frac{1}{2} \langle W \rangle \pm \epsilon \sin \omega_s t \quad (4.16)$$

ただし，ここで

$$W(t) = W_-(t) + W_+(t) \quad (4.17)$$

$$\epsilon = \frac{\langle W \rangle V_1}{k_B T} \quad (4.18)$$

このように，摂動によって一方向へ遷移しやすくなる．この遷移時間と摂動の周期が上手い具合にバランスしたときに， D の振幅は大きくなる． D の振幅が大きくなる条件は

$$\Delta V = 2k_B T \quad (4.19)$$

で与えられる．Basso ら¹²⁾ は，AFM を用いた SR の実験に成功しているが，ポテンシャル障壁の大きさが上式にあうように試料に応じてバネ定数を調節しなければ，室温の熱ゆらぎのみを用いて SR を実現することは難しい．

4.3 まとめ

このように，カンチレバーの熱ゆらぎを利用して SPM の測定に新たな意味を付加しようという試みはいくつか行われている．しかしながら，熱ゆらぎによってもたらされる振動を直接利用して表面像を取得した例は，室温においてはいまだ見られない．室温におけるカンチレバーの熱ゆらぎは，カンチレバーの共振周波数付近において，カンチレバーを振動させる最も小さな力であると考えれば，カンチレバーの熱ゆらぎを用いて表面の凹凸像を得るという課題は大変興味深い．なぜなら，このとき，カンチレバーの力感度は最高になり，非線形性や摩擦などによる悪影響は最も小さくなるからである．

そこで，カンチレバーの熱ゆらぎを用いた表面計測システムの構成について考えた．つまり，カンチレバーの非接触あるいは接触領域における共振周波数の変化を計測し，それを制御信号として SPM コントローラーに返すことによって，表面の凹凸像を得るというシステムである．そのため欠かすことのできない技術として，高速な周波数推定が求められる．続く章では，周波数推定法について考察する．

第5章 周波数決定法

このセクションではカンチレバーの熱ゆらぎレベルの共振周波数をどのように決定することができるか検討する。

5.1 周波数推定を工夫する必要性

試料表面の凹凸が少なく、たわみモードで試料表面を走査する場合を考える。典型的な像のサイズ ($256 \times 256 = 65536$ 点) の像を得るのに、1 点の周波数推定に 10 ms かかったとすると、像全体の像を取得するのに 655 秒、すなわち 11 分程度かかることになる。このような長い時間スケールで測定することは、装置のドリフトや試料の状態が変化する可能性を考えると望ましいことではない。したがって少なくとも、1 点の周波数推定を 10 ms 以内に済ませたいと考える。

周波数推定に FFT を用いた場合、時間スパン $\Delta T = 10$ ms のデータの周波数の決定精度はたかだか

$$\Delta f = \frac{1}{\Delta T} = 100 \text{ Hz} \quad (5.1)$$

程度であるから、ごく微小な周波数の変化を捉えることは難しい。また、FFT の結果は周波数が離散化されているため、FFT の結果の最大値を単に探したただけであれば正確な周波数を得ることができない。そこで適当な補間をする事が求められる。

さらに、熱ゆらぎの信号は小さくて不安定であるために、通常は長時間積分して平均化するという方法により精密な測定が行われるが、そのようなことをすると、SPM の制御信号としてはふさわしくないほど時間がかかってしまう。

そこで、古典的な FFT 以外の新たな周波数推定法を考える必要があった。実際に検討したいいくつかの周波数推定法をここでは考える。まず最初に取り上げるのが最大エントロピー法 (MEM: Maximum Entropy Method) である。

5.2 最大エントロピー法

5.2.1 AR モデル

Δt 秒間隔でサンプリングした系列データ $\{x_i\}$, $n = 1, \dots, N$ の AR モデルは、

$$x_n = - \sum_{k=1}^m a_{m,k} x_{n-k} + n_n \quad (5.2)$$

のように与えられる。また、このパワースペクトラムは

$$P_{AR}(f) = \frac{\sigma_m^2 \Delta t}{\left| 1 + \sum_{k=1}^m a_{m,k} \exp(-i2\pi f k \delta t) \right|^2} \quad (5.3)$$

で与えられる．ここで， σ_m^2 は，ガウシアンノイズ n_n の分散であり， $a_{m,k}$ は次数 m の AR 係数である．式 (5.2) は，時系列の過去の m 点のデータから今のデータを予測することに対応し，この予測と真の値との誤差が最小になるように $a_{m,k}$ を定めなければならない．この前進予測誤差 (FPE:Forward Prediction Error) は

$$e_{n,m} = \sum_{k=0}^m a_{m,k} x_{n-k} \quad (5.4)$$

と表すことができる．ここで， $a_{m,0} = 1$ である．同様に，未来の値から現在の値を推定することも可能であり，後方予測誤差 (BPE:Backward Prediction Error) を

$$b_{n,m} = \sum_{k=0}^m a_{m,k}^* x_{n+k-m} \quad (5.5)$$

と書く．ここで，* は複素共役を表している．

5.2.2 MEM

MEM^{46,47)} とは，情報エントロピーを最大にするように時系列の自己相関関数を外挿する方法であり，このような考え方に基づいて AR 係数を求めるアルゴリズムは，発明者にちなんで Burg アルゴリズムと呼ばれている．

Burg アルゴリズムによれば，次数 $i-1$ の AR 係数が求まっているとき， $a_{i,i}$ は

$$a_{i,i} = \frac{-2 \sum_{k=i+1}^N b_{k-1,i-1}^* e_{k,i-1}}{\sum_{k=i+1}^N (|b_{k-1,i-1}|^2 + |e_{k,i-1}|^2)} \quad (5.6)$$

で与えられる． $a_{i,i}$ は反射係数とも呼ばれる． $a_{i,i}$ が求まると，その他の AR 係数は Levinson の漸化式

$$a_{i,k} = a_{i-k,k} + a_{i,i} a_{i-1,i-k} \quad (5.7)$$

で与えられ， σ_i に関しても

$$\sigma_i^2 = \sigma_{i-1}^2 (1 - |a_{i,i}|^2) \quad (5.8)$$

で求められる．これを $i=1$ から順に m まで進めていき，求められた $a_{m,1}, \dots, a_{m,m}, \sigma_m$ を式 (5.3) に代入することにより，パワースペクトラムを推定することができる．

図 5.1 に FFT と MEM の比較を示す．カンチレバーのたわみを 100 kSPS でサンプリングし，32 点分のデータそれぞれについて，FFT と MEM を用いてスペクトル推定をしたものである．FFT よりも MEM のほうがはるかに解像度が高く，また FFT と MEM の結果はよい対応が取れていることが分かる．

5.2.3 MEM の問題点

MEM の問題点として次数の m をいくつに取るかによって振る舞いが大きく変わることが挙げられる．また次数を大きくしすぎると，計算量が多くなり計算に時間がかかる．また，スペクトルのピークを探すために式 (5.3) を用いて，さらに大量の計算が必要となる．

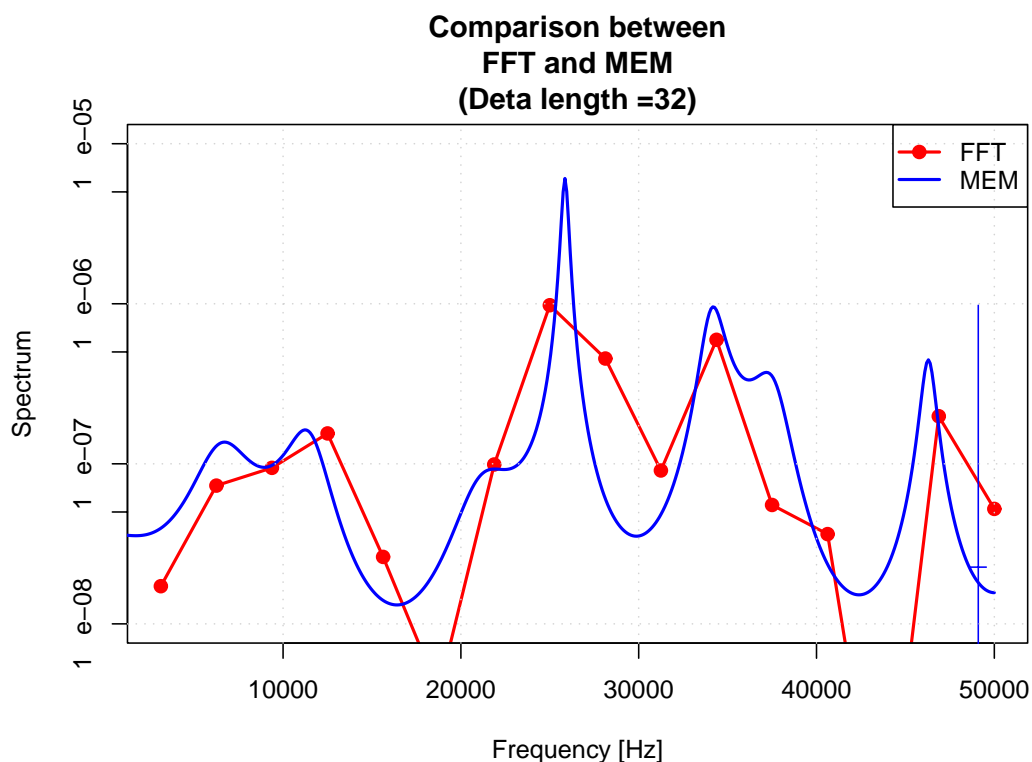


図 5.1: FFT と MEM の比較

また、実験を通して、MEMの周波数推定量は、入力波形の位相に大きく依存していることが分かった。以下に実験について説明する。データはカンチレバーのたわみを観測している光でこの信号をBPFで共振周波数付近だけを切り出し1MSPSでサンプリングしたものの2000点である。そのうちの300点を次数30のMEMで周波数推定を行ない、データの切り出しの起点を2000点のデータのうち1点目から1701点までスイープした。図5.2に、その周波数推定の様子を示す。この横軸はデータの起点を表しており、縦軸が周波数の推定量である。

図を見ても分かるように、周波数の推定量は500 Hzほど激しく振動しているのが見える。この周期はおおよそ15-16点であり、ヒストグラムからほぼ正弦波振動をしていることが確認された。1MSPSの時系列信号における16点は62kHzに相当し、これは共振周波数に近い。このことは、周波数の推定量が、カンチレバーの振動と同じタイムスケールで振動していることを示唆している。

5.2.4 MEMの周波数誤差

Swingler⁴⁸⁾はMEMの周波数推定量の誤差についての理解を与えている。時系列データとして

$$x_k = \cos(\theta k + \phi) \quad k = 1, \dots, N \quad (5.9)$$

の信号を仮定すると、1次の反射係数 $a_{1,1}$ は次のようになる。

$$a_{1,1} = -\frac{\cos \theta + \cos[(N+1)\theta + 2\phi] \left[\frac{\sin[(N-1)\theta]}{(N-1)\sin \theta} \right]}{1 + \cos \theta \cos[(N+1)\theta + 2\phi] \left[\frac{\sin[(N-1)\theta]}{(N-1)\sin \theta} \right]} \quad (5.10)$$

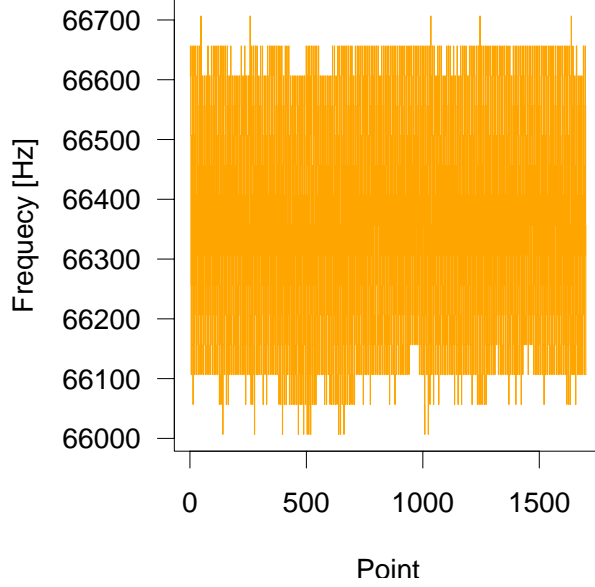


図 5.2: MEM による周波数推定

ここで, $\sin[(N-1)\theta]/(N-1)\sin\theta \ll 1$ なので,

$$a_{1,1} \simeq - \left\{ \cos\theta + \sin^2\theta \cos[(N+1)\theta + 2\phi] \left(\frac{\sin[(N-1)\theta]}{(N-1)\sin\theta} \right) \right\} \quad (5.11)$$

となる. $a_{1,1} = -\cos(\theta - \delta)$ のように書くと, δ が非常に小さいとき

$$a_{1,1} \simeq -(\cos\theta + \delta\sin\theta) \quad (5.12)$$

となるので, 上のふたつの式を比較して

$$\delta \simeq \frac{1}{N-1} \cos[(N+1)\theta + 2\phi] \sin\theta(N-1) \quad (5.13)$$

となる. さらに, 計算を進めて $a_{2,2}$ を求めると, δ が非常に小さいとき,

$$a_{2,2} \simeq 1 \quad (5.14)$$

となる. また, Levinson の漸化式, 式 (5.7) から, $a_{2,1} = a_{1,1} + a_{2,2}a_{1,1}$ なので, $a_{2,1} \simeq 2a_{1,1}$ となる. 以上から, 2 次の AR 係数 $(a_{2,0}, a_{2,1}, a_{2,2})$ は, $(1, -2\cos(\theta - \delta), 1)$ となる. 直感的に分かりやすくするために, $\theta = 2\pi f\delta t$ とする. すなわち, 入力した波形を

$$x_k = \cos(2\pi f\delta t k + \phi) \quad k = 1, \dots, N \quad (5.15)$$

とすると, 2 次の AR 係数は

$$(1, -2\cos(2\pi(f - \Delta f_{\text{MEM}})\Delta t), 1) \quad (5.16)$$

と書くことができる. この Δf_{MEM} がまさに MEM の周波数推定の誤差を与えるものであり, これと式 (5.1) と比較するために, Δf_{MEM} と Δf の比をとると,

$$\frac{\Delta f_{\text{MEM}}}{\Delta f} = \frac{1}{2\pi} \cos(2\phi + 2\pi f(N+1)\delta t) \sin(2\pi f(N-1)\Delta t) \quad (5.17)$$

表 5.1: MEM の周波数推定誤差の検証

データ長	周波数推定の平均	周波数推定の標準偏差
15	66750	337
16	67165	2552
17	67118	3406
データ長	周波数推定の平均	周波数推定の標準偏差
29	66909	1764
30	66806	290
31	66906	1256

となる。つまり、MEM の周波数推定誤差を最も小さくするには、 $2\phi + 2\pi f(N + 1)\Delta t$ が π の半奇整数倍となるような位相を選ぶか、 $2\pi f(N - 1)\Delta t$ が π の整数倍になるようなデータ数を選ばなければならない。

MEM の周波数推定誤差の検証を行った。図 5.2 で用いたものと同じデータを用い、切り出すデータの長さを 15-17, 29-31 点と変化させ、周波数推定を行った。周波数推定は、次数は 2 の AR 係数に対し、

$$f = \frac{\cos^{-1}\left(-\frac{a_{2,1}}{2}\right)}{2\pi\Delta t} \quad (5.18)$$

を用いて計算した。切り出す起点をスリーブさせて、それぞれの周波数推定量の平均値と標準偏差を計算した。表 5.1 にその結果を示す。

この結果と図 5.2 の結果をあわせて考えると、式 (5.17) とよい対応が取れていることがわかる。この結果をみると、ある一定の条件を満たしたときのみ、MEM の結果は信用できるという悪い面が強調されているように見えるが、実際は、FFT を用いるよりはるかに決定精度がよく (式 (5.1) と比較)、さらに次数が 2 ないしは 1 の AR モデルで合ったとしても周波数推定ができるため非常に高速であるという利点がある。しかしながら、式 (5.18) で計算できるのは、対象とする信号がよくフィルター処理化などがされていて単色波とみなすことができる場合に限られる。

5.2.5 MEM の改良

上記の周波数推定の誤差を改善するためにいくつかの研究が行われている。とりわけ、Kaveh と Lippert⁴⁹⁾ は、反射係数を計算する際に、データの誤差が最も小さくなる重み付けの仕方を明らかにした。そして、式 (5.19) の代わりに

$$a_{i,i} = \frac{-2 \sum_{k=i}^{N-1} b_{i-1,k-1} e_{i-1,k} W_{i,k-i}^O}{\sum_{k=i}^{N-1} (|b_{i-1,k-1}|^2 + |e_{i-1,k}|^2) W_{i,k-i}^O} \quad (5.19)$$

を用いる。ここで、 $W_{i,k}^O$ は最適テーパー、

$$W_{i,k}^O = \frac{6(k+1)(N-i-k)}{(N-i)(N-i+1)(N-i+2)} \quad (5.20)$$

である．このようなアルゴリズムは OTB(Optimum Taperd Burg Algorithm) として知られている⁵⁰⁾．

また，Ibrahim⁵¹⁾ は $a_{1,1}$ の推定量として，

$$a_{1,1} = \frac{\sum_{k=2}^{N-1} (x_{k-2}x_{k-1} + x_{k-1}x_k)W_{2,k-2}^O}{\sum_{k=2}^{N-1} x_{k-1}^2 W_{2,k-2}^O} \quad (5.21)$$

を用いることを提案している．

ここまでで，MEM に関する考察をしてきたが，ここに挙げた改良によって，どれだけ周波数がよく決まるようになるかを最後に示すことにする．図 5.3 に，これまで挙げた様々な方法について，図 5.2 と同じ条件で行ったものに関して重ねて示す．また，OTB における周波数推定は，図 5.4，図 5.5 に示すコードを使用した．

5.3 FFT の改良

前述の MEM の最大の問題点は，入力する波形がよくフィルタリングされていて，単色波とみなされる場合でなければならないという点である．実際には，カンチレバーの共振周波数に非常に近いところにノイズがあったり，他のモードの共振があったりして，信号の分離をすることは難しい．そこで，このようなフィルタリングに依存しない周波数推定法が必要になった．FFT を用いる方法では，この問題を解決することができ，スペクトルを計算した後，観測したい周波数成分をみればそれで十分である．しかしながら，前述のとおり，FFT の周波数は離散化されており，短時間のスパンを持つ時系列データに対してごくわずかな周波数変化をみることができない．この問題を解決する方法を考えた．

5.3.1 FFT の周波数分解能

Δt 秒間隔でサンプリングした系列データ $\{x_i\}$ を考える．このうち N 点のデータを FFT した場合， $0-1/(2\Delta t)$ の周波数の間に， $N/2$ 点のスペクトルデータがある．したがって周波数分解能 Δf_{FFT} は

$$\Delta f_{\text{FFT}} = \frac{1}{N\Delta t} \quad (5.22)$$

となる． $\Delta T = N\Delta t$ であることを考えると，式 (5.1) が与えられる．

したがって，式 (5.1) で与えられる以上に小さな周波数変動を捕らえようと考えているときは，スペクトルデータの補間などを行って求めなければならない．以下に，その補間の方法について説明する．

5.3.2 Buneman の周波数推定アルゴリズム

ある特定の周波数の信号を入力したときの m 点 DFT を考える．周波数 F_b と F_{b+1} (b は整数) の間に求めたい信号の周波数 F_β (β は実数) が入っていることは分かっているとす．スペクトルデー

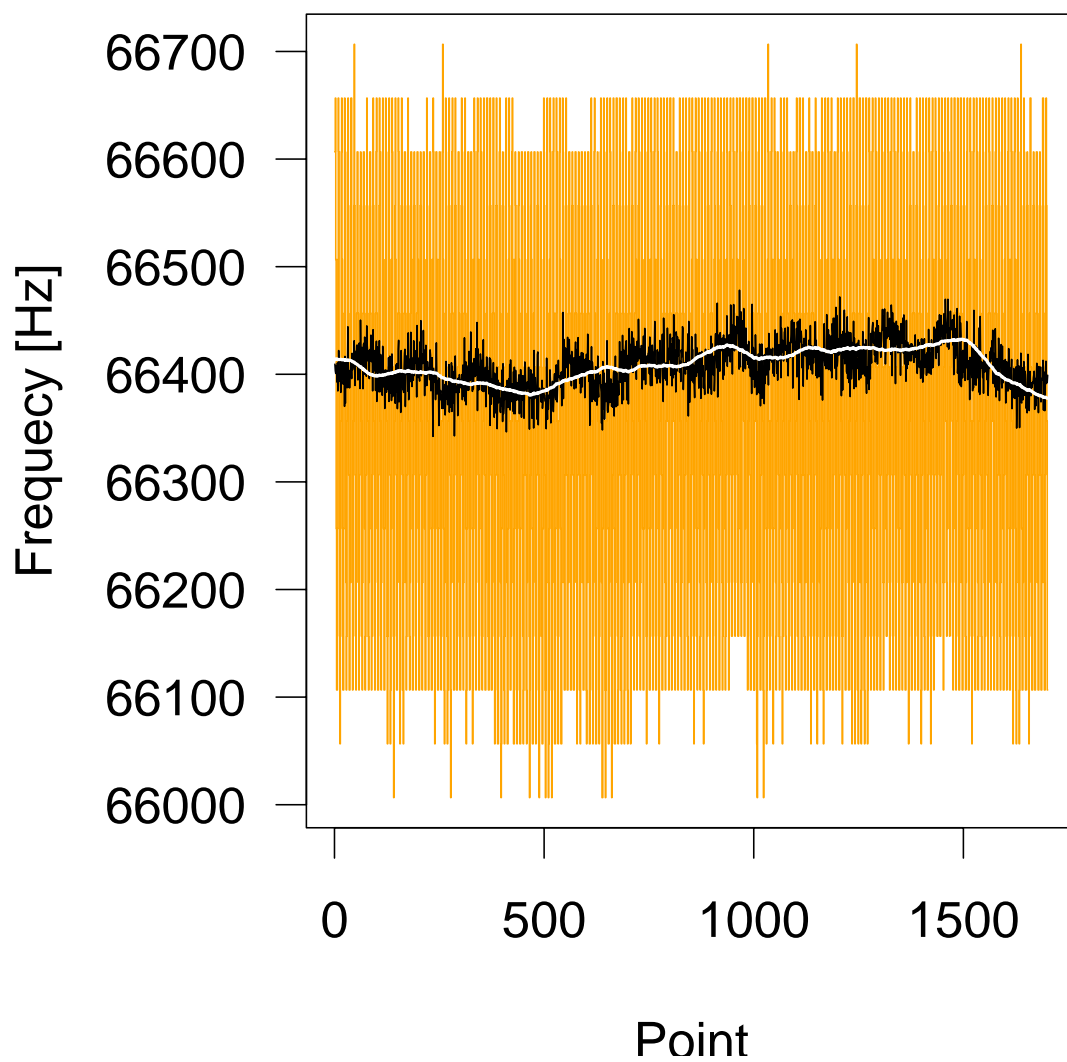


図 5.3: MEM の改善と比較

背景にあるオレンジが通常の MEM , 黒が式 (5.18) を用いたもの , 白い線で示しているのが OTB による周波数推定量である .

```

//Set Window
void setW(int i,int NN, double W)
{
int k;
for(k=0;k<MAX_POINTS;k++) W[k]=0.0;
for(k=0;k<NN;k++){
W[k] = 6.*(k+1.)*(NN-i-k)/((NN-i)*(NN-i+1.)*(NN-i+2.));
}
}

//AR Model
double ar_model(int NN,double x,double w)
{
int i;
double a11;
double mean;
double bo,si;
double temp[MAX_POINTS];
mean=0.0;
bo=0.0; si=0.0;
for(i=0;i<NN;i++){
mean += x[i];
}
mean = mean / NN;
for(i=0;i<NN;i++){
temp[i] = x[i] - mean;
}
for(i=0;i<(NN-2);i++){
bo += (temp[i]+temp[i+2])*temp[i+1]*w[i];
si += temp[i+1]*temp[i+1]*w[i];
}
a11 = - bo/si /2;
return a11;
}

```

図 5.4: OTB の C ソース (1)

```

//テンプレート
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include "burg.h" //<- ar_model setW など
#define MAX_POINTS 1024

int main(){
char filename[]="data.txt";
double x[MAX_POINTS];
double W[MAX_POINTS];
double fc;
FILE fp;
int i;
// 急いでいるときは下三行はコメントアウト
for(i=0;i<MAX_POINTS;i++){
x[i]=0.0;
}
// よみこみ
fp = fopen(filename , "r"); //
for(i=0;i<2000;i++){
fscanf(fp,"lf",&x[i]);
}
fclose(fp);

// 本題
setW(2,300,W);
i=0; //データを切り出し始める点を指定
fc= acos(- ar_model(300,x+i,W))*1000/(3.141592*2);
printf("g\n",fc);
return 0;
}

```

図 5.5: OTB の C ソース (2)

タの絶対値 $|f_b|$, $|f_{b+1}|$ はそれぞれ解析的に求めることができ , 次のようになる .

$$|f_b| = \frac{\sin(\pi(\beta - b))}{\sin(\pi(\beta - b)/m)} \quad (5.23)$$

$$|f_c| = \frac{\sin(\pi(-1 - b + \beta))}{\sin(\pi(-1 - b + \beta)/m)} \quad (5.24)$$

ここで , 解析的に求めた $|f_b|/|f_{b+1}|$ を計算すると次のようになる .

$$\frac{|f_b|}{|f_{b+1}|} = \frac{\sin(\pi\delta) \sin(\pi(\delta - 1)/m)}{(\sin(\pi(\delta - 1)) \sin(\pi\delta/m))} \quad (5.25)$$

$$= \sin(\pi/m) \cot(\pi\delta/m) - \cos(\pi/m) \quad (5.26)$$

ただし , ここで

$$\delta = \beta - b \quad (5.27)$$

である . ここから , β を求めると , 次のようになる⁵²⁾ .

$$\beta = \frac{m}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{\sin(\pi/m)}{(|f_b|/|f_{b+1}| + \cos(\pi/m))} \right) + b \quad (5.28)$$

したがって , 次のように周波数を求めることができる . まず , 目標とする対象がある周波数領域でスペクトルの絶対値の最大値を与える周波数 F_j を探す . $|f_{j-1}|$ と $|f_{j+1}|$ を比較して , その大きいほうと F_j の間に F_β が入っている . 選んだ 2 点の周波数とそのスペクトルデータを用いて , 式 (5.28) から β を推定し , ここから周波数を計算する .

このような三角関数補間法は Buneman の周波数推定アルゴリズムとして知られている .

第6章 実験

以上の理論的考察を踏まえて実験を行った。まず、はじめにカンチレバーの力学特性に関する予備実験について第 6.1 節で説明し、その後、第 6.3 節において、実際に力一定モードで取得した凹凸像について説明する。

6.1 カンチレバーの選択

熱ゆらぎの大きさはカンチレバーのバネ定数の大きさに依存しているため、検出系の感度の要求からできるだけ柔らかいカンチレバーを用いる必要があった。しかし、柔らかいカンチレバーを用いると、表面力で大きくたわむため、光てこの出力信号の増幅率を大きくとることができない。したがって、柔らかいカンチレバーを選択したが、たわみモードではなく、ねじれモードの共振を見ることにした。

長方形のカンチレバーよりも V 字型のカンチレバーのほうがねじれモードの共振周波数が低く、バネ定数も小さい。このことを考慮に入れ、カンチレバーは MikroMasch 社製の V 字型のカンチレバー CSC11(A) を選んだ。カンチレバーの代表的な特性は長さ $l = 200 \pm 5 \mu\text{m}$ 、幅 $w = 40 \pm 3 \mu\text{m}$ 、厚さ $t = 0.7 \pm 0.3 \mu\text{m}$ であって、典型的な共振周波数は $f_1 = 28 \text{ kHz}$ 、バネ定数 $k_n = 0.35 \text{ N/m}$ である。

図 6.1 に、CSC11(A) の共振の様子の様子を示す。赤い線がたわみの信号、黒い線がねじれの信号を表している。試料はマイカのへき開面を使用した。各々の曲線は下に行くほどチップが試料に押し付けられ、上に行くほどチップと試料の間の力は弱くなる。試料とチップの間の力は光てこの縦方向の信号の直流値で制御したが、正確な値を得ることができなかったので省略した。一番上の曲線は、試料とチップが完全に離れたところである。グラフの上に、共振モードの番号を振っている。赤い字で書かれているものが対称モード、黒い字が反対称モードである。試料とチップが完全に離れているところでは、第 3.2 節で取り上げた、V 字型の共振の理論とよく対応付けられる。一方、接触領域では、対称なたわみの共振と反対称なねじれの共振の違いをスペクトルの値から見出すことは難しくなっている。これは、チップが試料に接触したことにより、カンチレバーが若干傾き、QPD が縦方向の振動と横方向の振動をきれいに分離できなかったためと考えられる。モードが 3 の場合も 5 の場合も、すぐ近くに対称モードが存在することに留意する必要がある。なお、50 kHz 付近に見えるのは真空ポンプによるノイズである。カンチレバーの共振周波数が、チップを試料に押し付けることにより上昇することが確認できる。

6.2 実験構成

実験の構成を図 6.2 に示す。レーザービームはカンチレバーの先端で反射された後、QPD で受け止められる。QPD の横方向の信号成分を増幅し、いくつかのフィルターを通した後、200 kSPS の DAQ で A/D 変換して PC で取り込んだ。アンチエイリアシングフィルターとして、6 次の Chebyshev LPF を作成した。そのカットオフ周波数は、68 kHz であり、リップルは 1 dB 以下、100 kHz における減衰率 36.76 dB となっている。見たいモードの共振振動数が 68 kHz より高いときのために、アナログ乗算器を製作し、そこに適当な正弦波を入力することによってダウンコンバートできるよ

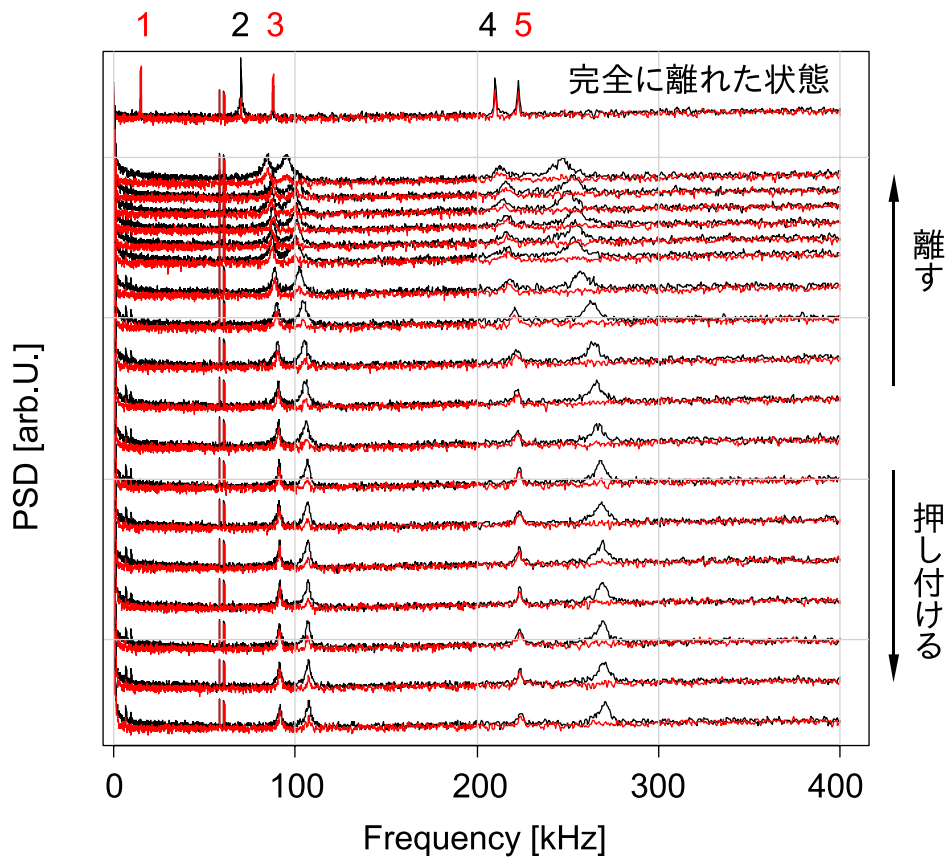


図 6.1: CSC11(A) の共振の様子．赤い線がたわみの信号，黒い線がねじれの信号を表している．各々の曲線は下に行くほど，チップは試料に押し付けられ，上に行くほどチップと試料の間力は弱くなる．一番上の曲線は，試料とチップが完全に離れたところである．グラフの上に，共振モードの番号を振った．赤い字で書かれているものが対称モード，黒い字が反対称モード (第 3.2 節参照) である．

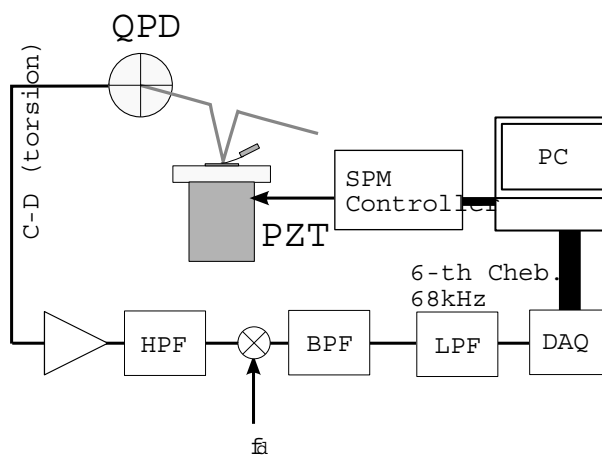


図 6.2: 実験のダイアグラム

うにした．PCに取り込まれた信号は，周波数が推定され，その推定量がSPMのコントローラーに入力されて，PZTによって試料全体の高さを共振周波数が一定になるように制御する．

フィルター処理によって，隣接するモードの共振を落とすことができなかったため，周波数推定法としてFFTとBunemanアルゴリズムを組み合わせたものを用いた．FFTは200kSPSのデータのうち64点を用い，その2回分を指数関数で重み付けをして平均をとったものを用いた．したがって，1回の周波数推定に要した時間は約1msとなる．周波数推定プログラムはLabVIEWを用いて作成した．

6.3 表面の観察

以上の構成を作成し，実際に試料表面を操作して表面の観察を行った．現段階では，試料に適度な凹凸があるものでなければならなかったため，マイカの表面に塩化ナトリウムの結晶を成長させたものを用いた．

カンチレバーの最初のねじれモードの共振が80kHz付近に見られたが，これを試料に押し当てることによって119kHzに変化した．60kHzの正弦波と掛算してダウンコンバートし，200kSPSでA/D変換してPCに取り込み，64点分のデータの周波数を前述のBunemanの推定アルゴリズムを用いて推定した．周波数の推定値は先の2回分を平均して変化をなだらかなものにし，この周波数データをSPMコントローラーに送って，カンチレバーの共振周波数が95kHz付近で一定になるようにフィードバック制御した．制御のかかった状態で，チップを1464nm/sの速度で走査した．

熱ゆらぎを用いた制御により得られた凹凸像を図6.3に示す．比較対照として，同じ領域を通常のC-AFMによって測定した結果を図6.4に示す．どちらも形状は同じ傾向を示しており，熱ゆらぎを用いて表面の凹凸像を取得することができたといえる．

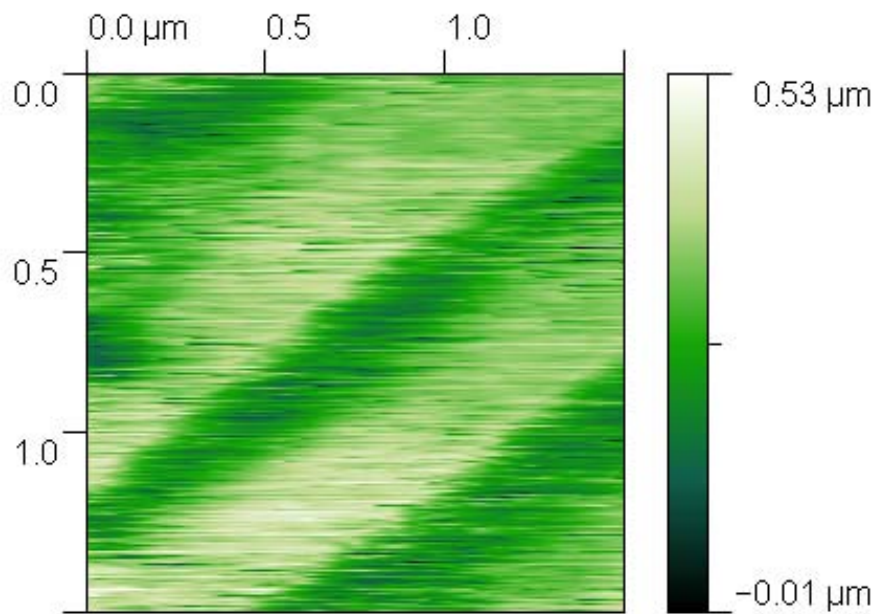


図 6.3: 熱ゆらぎを用いた制御による表面の凹凸像

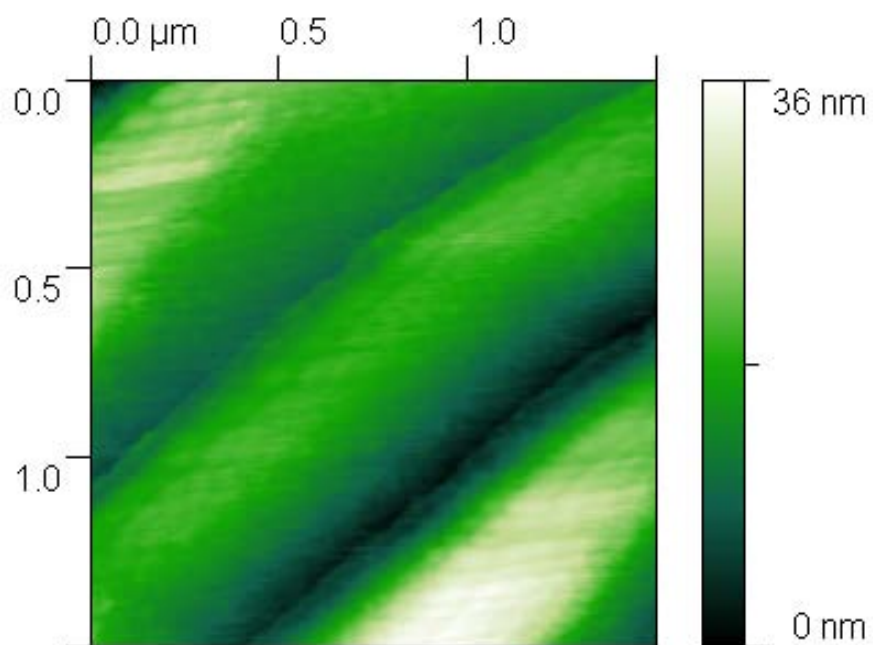


図 6.4: コンタクトモードによる表面の凹凸像

第7章 考察とまとめ

7.1 考察

まず、走査中のカンチレバーの熱ゆらぎに関してであるが、走査によって表面の凹凸によりカンチレバーの共振が励起されているという要素もあるので、正確には熱ゆらぎレベルの信号ということになる。いずれにせよ、PZTなどを通して能動的に力を与えていないという点で、これまでの一般的なSPM実験とは異なっている。

像の取得には、力一定モードを用いた。制御をかけなくてもよいという点では、たわみモードを採用するほうがコストが低い。しかし、表面の凹凸が大きいとき、制御をかけて試料の高さを調節しなければ、走査する際に凹凸にチップが引っかかって、カンチレバーが大きくなじれる。この大きなねじれが原因で、図6.2の初段のアンプがあふれて誤動作する。このような理由もあり、力一定モードを用いる必要があった。

図6.3と図6.4の凹凸像の高低差の幅を比較してみても分かる通り、熱ゆらぎを用いた制御による表面の凹凸像の高低差はC-AFMによる像の高低差よりも10倍程度大きい。この原因として一番考えられるのは、フィードバックがきちんとかかっていなくてオーバーシュートしたためだと考えられる。既存のSPMコントローラを使用するのではなく、このシステムに見合ったコントローラを作ることによってこの問題は大幅に改善するものと考えられる。また、制御の応答が速いにもかかわらず、周波数推定量が新しい値に更新されず古い値のまま一定であれば、これも大きな誤差を与える原因となる。制御系の最適化と、より速い周波数推定法の導入が今後の課題である。

図6.1のグラフには現れていないが、このグラフの実験を行っているときや、その後の実験を通して、チップが試料から離れる直前にほとんど共振が見えなくなる領域が存在した。これは、チップと試料がほとんど接しておらず、カンチレバーは大きく振動するが、試料表面との摩擦によってQ値が非常に大きくなり、スペクトルとして共振を見出すことが難しくなったのではないかと考えられる。もっとも、チップが試料にごく近い領域では複雑な挙動をすることがあり、この詳細については今後の課題である。

7.2 まとめ

本研究でカンチレバーの熱ゆらぎを用いた表面計測システムの可能性を示し、実際にカンチレバーの熱ゆらぎを用いて表面の凹凸像を取得することができた。熱ゆらぎレベルのカンチレバーの振動を用いたSPM実験は何例も見出すことができるが、室温における熱ゆらぎレベルの振動を実際に用いて表面の凹凸像を取得した例はいまだ見つからない。

本実験のように、熱ゆらぎそのものを用いて表面像を見ることもできるが、StarkとHeckl¹¹⁾が提案しているように、通常のC-AFMで力を制御した上で、カンチレバーの熱ゆらぎレベルの信号の共振の様子を観察することによって、粘弾性像を取得することも可能であると考えられる。多くの場合、粘弾性像を得るには、試料を振動させて、チップの振動と試料の振動の位相差や振幅の違いを見ることが行われる。しかし、試料を大きな振幅で振った場合、その振動によってチップが試料表面を滑ってしまい、正確な粘弾性像を得ることができない。熱ゆらぎレベルの振動は、

室温における最も小さな振動を与えるため，本研究で示した方法を使うことにより，良好な粘弾性像を得ることができると考えられる．

謝辞

指導教員である三尾典克助教授から、興味深い研究テーマを与えて下さったことに加え、研究をする上で必要なあらゆるご指導を頂いた。また森脇成典助手には、種々の実験装置の使い方の指導や電気回路の製作その他、具体的に研究を進めるにあたって不可欠な技術を寛大に時間を割いて教えていただいた。両氏の親身な指導と心遣いに感謝の意をここに記す。

修士2年の太斎 徹氏には、研究する上でさまざまな相談をすることができ、氏との会話で疑問が解けることもあった。修士1年の大前宣昭氏の、AFMに対する深い知識をはじめ、難しい計算にも果敢に挑む態度に励まされた。また本論文執筆中、何度も目を通してくださり、おかしな点や誤字脱字を指摘していただいた。

博士3年の堀 輝人氏は、お会いするとにこやかに必ず実験の進捗状況を心配して下さいました。また学部4年生の町田幸介氏、森 匠氏は、研究室の雰囲気をもよくし、ときに鋭い疑問を投げかけたりして下さいました。

ここに挙げた方々はもちろん、挙げることのできなかった沢山の方々にこの場を用いて感謝の気持ちをお伝えしたい。

参考文献

- 1) 特許庁：表面構造の原子領域分析, https://www.jpo.go.jp/shiryuu/s_sonota/hyoujun_gijutsu/spm/01_mokuji.htm.
- 2) Binnig, G., Quate, C. F. and Gerber, C.: Atomic Force Microscope, *Phys Rev Lett*, Vol. 56, pp. 930–933 (1986).
- 3) Giessibl Franz, J.: Advances in atomic force microscopy, *Rev Mod Phys*, Vol. 75, No. 3, p. 949 (2003).
- 4) Giessibl Franz, J.: AFM's path to atomic resolution, *Materials Today*, Vol. 8, No. 5, pp. 32–41 (2005).
- 5) 高橋優樹：原子間力顕微鏡用カンチレバーの熱揺らぎの精密測定, 卒業論文.
- 6) 大前宣昭：プローブ顕微鏡による制振材料の粘弾性測定, 卒業論文.
- 7) Cappella, B., Baschieri, P., Frediani, C., Miccoli, P. and Ascoli, C.: Force-distance curves by AFM, *Engineering in Medicine and Biology Magazine, IEEE*, Vol. 16, No. 2, pp. 58–65 (1997).
- 8) Cappella, B. and Dietler, G.: Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surf Sci Rep*, Vol. 34, No. 1-3, pp. 1–104 (1999).
- 9) Garcia, R. and Perez, R.: Dynamic atomic force microscopy methods, *Surf Sci Rep*, Vol. 47, No. 6-8, pp. 197–301 (2002).
- 10) Mark, E. G., Kinser, C. R., Donald, E. K., Liam, S. P. and Hersam, M. C.: Application of scanning probe microscopy to the characterization and fabrication of hybrid nanomaterials, *Microscopy Research and Technique*, Vol. 64, No. 5-6, pp. 415–434 (2004).
- 11) Stark, R. W. and Heckl, W. M.: Determination of shear stiffness based on thermal noise analysis in atomic force microscopy: Passive overtone microscopy, *Phys Rev B*, Vol. 64, No. 4, p. 045401 (2001).
- 12) Basso, M., Dahleh, M., Mezic, I. and Salapaka, M.: Stochastic resonance in AFM's, *American Control Conference, 1999 Proceedings of the 1999*, Vol. 6, pp. 3774–3778 (1999).
- 13) Dzyaloshinskii, I.E., Lifshitz, E.M., Pitaevskii, and L.P.: The general theory of van der Waals forces, *Advances in Physics*, Vol. 10, No. 38, pp. 165–209 (1961).
- 14) Israelachvili, J. N.: *Intermolecular and Surface Forces (Colloid Science)*, Academic Pr, 2nd edition (1992).

- 15) Argento, C. and French, R. H.: Parametric tip model and force–distance relation for Hamaker constant determination from atomic force microscopy, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, pp. 6081–6090 (1996).
- 16) Hamaker, H.: The London–van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, Vol. 4, pp. 1058–1072 (1937).
- 17) Landau, L. D. and Lifshitz, E. M.: *Theory of Elasticity (Theoretical Physics, Vol 7)*, Butterworth-Heinemann, 3rd edition (1986).
- 18) Adams, G. G. and Nosonovsky, M.: Contact modeling — forces, *Tribology International*, Vol. 33, pp. 431–442 (2000).
- 19) Derjaguin, B. V., Muller, V. M. and Yu, P. T.: Effect of contact deformations on the adhesion of particles, *J Colloid Interface*, Vol. Sci.53, No. 2, pp. 314–326 (1975).
- 20) Muller, V. M., Yushchenko, V. S. and Derjaguin, B. V.: On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane, *J Colloid Interface Sci*, Vol. 77, pp. 91–101 (1980).
- 21) Johnson, K. L.: Mechanics of adhesion, *Tribology International*, Vol. 8, No. 3, pp. 413–418 (1998).
- 22) Tymiak, N. I., Kramer, D. E., Bahr, D. F., Wyrobek, T. J. and w, W. G.: Plastic Strain And Strain Gradients At Very Small Indentation Depths, *Acta mater* 49, pp. 1021–1034 (2001).
- 23) Timoshenko, S. P. and Goodier, J.: *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill Publishing Co. (1970).
- 24) Wortman, J. and Evans, R.: Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio in Silicon and Germanium, *J Appl Phys*, Vol. 36, No. 1, pp. 153–156 (1965).
- 25) Hazel, J. and Tsukruk, V.: Spring constants of composite ceramic/gold cantilevers for scanning probe microscopy, *Thin Solid Films*, Vol. 339, No. 1-2, pp. 249–257 (1999).
- 26) Sader, J. E., Larson, I., Mulvaney, P. and White, L. R.: Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 66, No. 7, pp. 3789–3798 (1995).
- 27) Albrecht, T. R., Akamine, S., Carver, T. E. and Quate, C. F.: Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 8, No. 4, pp. 3386–3396 (1990).
- 28) Noy, A., Frisbie, C. D., Rozsnyai, L. F., Wrighton, M. S. and Lieber, C. M.: Chemical Force Microscopy: Exploiting Chemically-Modified Tips To Quantify Adhesion, Friction, and Functional Group Distributions in Molecular Assemblies, *J Am Chem Soc*, Vol. 117, No. 30, pp. 7943–7951 (1995).
- 29) Liu, Y., Wu, T. and Evans, D. F.: Lateral Force Microscopy Study on the Shear Properties of Self-Assembled Monolayers of Dialkylammonium Surfactant on Mica, *Langmuir*, Vol. 10, No. 7, pp. 2241–2245 (1994).

- 30) Drobek, T., Stark, R., Graber, M. and Heckl, W.: Overtone atomic force microscopy studies of decagonal quasicrystal surfaces, *New J. Phys*, Vol. 1, pp. 15–1 (1998).
- 31) Stark, R., Drobek, T. and Heckl, W.: Thermomechanical noise of a free v-shaped cantilever for atomic-force microscopy, *Ultramicroscopy*, Vol. 86, No. 1-2, pp. 207–215 (2001).
- 32) Rabe, U., Janser, K. and Arnold, W.: Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment, *Rev Sci Instrum*, Vol. 67, No. 9, pp. 3281–93 (1996).
- 33) Kazushi, Y. and Shizuka, N.: Ultrasonic Atomic Force Microscope with Overtone Excitation of Cantilever, *Jpn J Appl Phys*, Vol. 35, pp. 3787–3792 (1996).
- 34) Kazushi, Y., Yoshiki, M., Toshihiro, T. and Keiichi, N.: Resonance frequency and Q factor mapping by ultrasonic atomic force microscopy, *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 13, pp. 1939–1941 (2001).
- 35) Callen, H. and Greene, R.: On a Theorem of Irreversible Thermodynamics, *Physical Review*, Vol. 86, No. 5, pp. 702–710 (1952).
- 36) Saulson, P.: Thermal noise in mechanical experiments, *Physical Review D*, Vol. 42, No. 8, pp. 2437–2445 (1990).
- 37) 中島秀郎 : 走査型プローブ顕微鏡, 特開平 10-282128 (1998).
- 38) Hänggi, P. and Thomas, H.: Stochastic processes: Time evolution, symmetries and linear response, *PhysRep*, Vol. 88, No. 4, p. 207 (1982).
- 39) Bruce, M. and Kurt, W.: Theory of stochastic resonance, *Phys Rev A*, Vol. 39, pp. 4854–4869 (1989).
- 40) Tapson, J.: Stochastic resonance and cooperative behavior in scanning probe microscopy, *Appl Phys A*, Vol. 66, pp. S17–S22 (1998).
- 41) Gammaitoni, L., Hänggi, P., Jung, P. and Marchesoni, F.: Stochastic resonance, *Rev Mod Phys*, Vol. 70, pp. 223–287 (1998).
- 42) Wiesenfeld, K. and Jaramillo, F.: Minireview of stochastic resonance, *Chaos*, Vol. 8, No. 3, p. 539 (1998).
- 43) Rajaram, R., Salapaka, M., Basso, M. and Dahleh, M.: Experimental study of stochastic resonance in atomic force microscopes, *American Control Conference, 2000 Proceedings of the 2000*, Vol. 3, pp. 2129–2133 (2000).
- 44) Jung, P.: Thermal activation in bistable systems under external periodic forces, *ZPhysB*, Vol. 76, p. 521 (1989).
- 45) Kramers, H. A.: Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions, *Physica* 7:284-304, Vol. Physica7, pp. 284–304 (1940).
- 46) 日野幹雄 : スペクトル解析, 朝倉書店 (1977).
- 47) Childers, D.: *Modern spectrum analysis*, IEEE Press New York (1978).

- 48) Swingler, D.: Frequency errors in MEM processing, *Acoustics, Speech, and Signal Processing [see also IEEE Transactions on Signal Processing]*, *IEEE Transactions on*, Vol. 28, No. 2, pp. 257–259 (1980).
- 49) Kaveh, M. and Lippert, G.: An optimum tapered Burg algorithm for linear prediction and spectral analysis, *Acoustics, Speech, and Signal Processing [see also IEEE Transactions on Signal Processing]*, *IEEE Transactions on*, Vol. 31, No. 2, pp. 438–444 (1983).
- 50) Campbell, W. and Swingler, D.: Frequency estimation performance of several weighted Burg algorithms, *IEEE Transactions on Signal Processing*, Vol. 41, No. 3, pp. 1237–1247 (1993).
- 51) Ibrahim, M.: On line splitting in the optimum tapered Burg algorithm., *IEEE TRANS. ACOUST. SPEECH SIGNAL PROCESS.*, Vol. 35, No. 10, pp. 1474–1479 (1987).
- 52) Bailey, D. and Swarztrauber, P.: The Fractional Fourier Transform and Applications, *SIAM Review*, Vol. 33, No. 3, pp. 389–404 (2006).