

走査型プローブ顕微鏡と圧電応答力顕微鏡への応用

宝 田 隼*

Scanning Probe Microscopy and Application to Piezoresponse Force Microscopy

Jun TAKARADA

1. 走査型プローブ顕微鏡

近年、マイクロ/ナノテクノロジーの発達とともに、微細構造の計測技術が急速に発達している。一般的に顕微鏡と言えば光学顕微鏡を思い浮かべる方も多いが走査型プローブ顕微鏡は、鍬のような形をしたプローブの先端を物体表面に近づけ、表面凹凸を調べる顕微鏡である。プローブは数十 μm の大きさで、その先端は針のようになっている。針先が物体表面に近づくことで物体表面との間に力が生じてプローブが曲がる。曲がった角度を検出することで物体の高さを調べることができる。物体が乗った台を水平に走査することで、物体表面の凹凸がわかる。針先の曲率半径は数十 nm となっているため、高さ及び水平面ともに数十 nm の分解能があり、物質表面の微細な粒子の凹凸やその形状を計測できる装置である。それに加え、プローブと物体との相互作用を活かして表面粒子の機械/電気/磁気/光学物性を計測することができる。そのため無機/有機物、金属/半導体/誘電体等幅広い材料の物性計測装置の一つとして使用されている。

その中でも圧電応答力顕微鏡は、表面の粒子形状に加え、各粒子の圧電応答の強度や配向方向などの計測ができる。ここで圧電性とは物体に電圧を加えた時に物体が変形する性質を指す。その変形量が大きければ応答強度は大きく、加えた電圧の位相に対して同位相か逆位相かで配向方向がわかる。一般的に圧電応答の大きさは、結晶性が高くかつ強誘電性を兼ね備えた圧電セラミックスのような物質において大きく、計測が

容易である。しかし、強誘電性を示すが結晶性の低い圧電高分子の試料を計測しようとする、検出される信号が雑音に埋もれてしまう¹⁾。

一方で圧電応答力顕微鏡は、一般的に図1に示すような光てこ方式を採用している。プローブは一端が固定されており、片持ち梁（カンチレバー）構造となっている。長さ l_1 のカンチレバーが物体の圧電変形 u_1 により曲がる。その曲がり角度 θ_1 は $l_1 \gg u_1$ より

$$\theta_1 = \tan^{-1} \left(\frac{u_1}{l_1} \right) \approx \frac{u_1}{l_1} \quad (1)$$

となる。その角度の2倍がカンチレバーに当たったレーザー光の反射角度の変化となる。反射した位置からフォトダイオードまでの距離 l_2 を長くすることでフォトダイオードにあたるレーザー光の位置変化量 u_2 を大きくしている。

$$u_2 = 2\theta_1 l_2 \approx 2 \frac{u_1}{l_1} l_2 \quad (2)$$

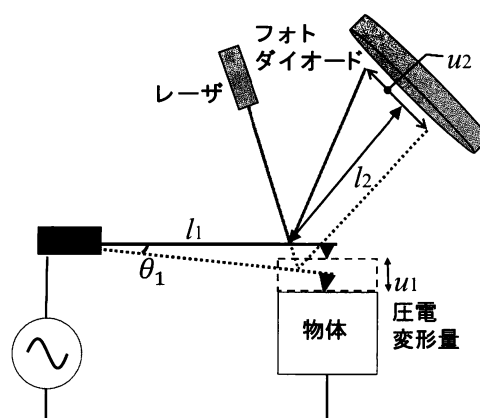


図1 光てこ方式

式(2)の形より光でこ方式と呼ばれ、レーザの当たる位置が大きくなるため検出される信号も大きくなる。しかしこの方式を用いてもなお、圧電応答の小さな高分子の信号は小さく計測は困難である。この問題点を解決するために、カンチレバーを共振させる手法を提案する。接触点の圧電振動を駆動源としてカンチレバーを共振させる周波数の信号を粒子に印加することでカンチレバーの曲がり角度を大きくする。これにより圧電応答力顕微鏡の感度を向上させる。

しかし、カンチレバーの共振特性（共振周波数付近の信号振幅や位相差）は試料の粒子の形状や固さ粘り気などに左右されるため、針先を置いた場所によってその共振周波数、 Q 値が異なることが報告されている²⁾。そのため単一の周波数の信号では正確に測定できない³⁾。本報告では帯域周波数をもった入力信号により各場所におけるカンチレバーの共振特性を測定している。得られた特性を単振動モデルの特性式を用いて Fitting を行うことで、非共振時における振幅、入力信号と出力信号の位相差、共振周波数、 Q 値の情報を抽出した。その振幅及び位相を通常の圧電応答力顕微鏡で得た振幅及び位相と比較したのでその結果を報告する。

2. 圧電応答力顕微鏡とカンチレバーの共振

圧電応答力顕微鏡の概略を図2に示す。圧電応答力顕微鏡は、試料とカンチレバーの間に交流電圧を印加し、その際に生じた試料の歪み（圧電応答量）をフォトダイオードで感知する。通常の圧電応答は低周波の正弦波電圧を印加し、フォトダイオードが受ける出力電圧の中で印加した周波数に同期した信号成分のみを

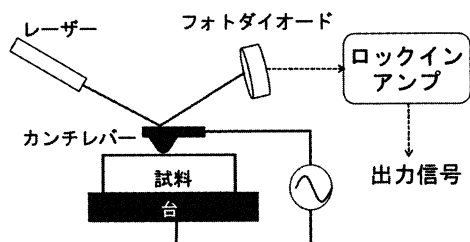


図2 圧電応答力顕微鏡

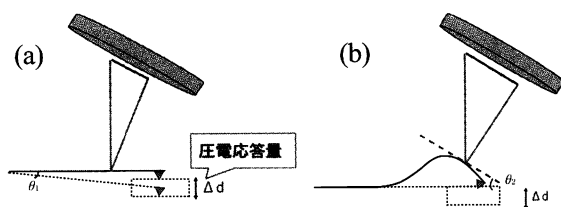


図3 (a) 非共振時及び (b) 共振時との角度

ロックインアンプにより抽出する。ここにカンチレバーの共振周波数の正弦波電圧を印加すると試料の歪みが駆動源となりカンチレバーが共振する。

ここでカンチレバーを共振させることでどの程度検出させる信号が大きくなるかについて考える。非共振時及び共振時のカンチレバーの振動の様子を図3 (a) 及び (b) に示す。この時レーザ光の反射角度の変化はカンチレバーの曲がり角度に比例する。それぞれの曲がり角度に着目する。非共振時のたわみ角度はカンチレバーの長さに対する圧電応答の試料変形量の正接 $\tan \theta_1 \approx \theta_1$ となる。これに対して共振時のたわみ角度はカンチレバー共振時の振動形状に対してレーザを当てる点での接線と水平線がなす角度 θ_2 となる。カンチレバーを機械の力学や振動工学などの教科書で出てくるような梁の横振動とみなし、境界条件としてカンチレバーの根元を固定、試料との接触点を支持として、共振時の振動形状を計算した。その後、カンチレバーの各場所における傾きを算出し、非共振時に対する共振時の角度倍率 θ_2/θ_1 を算出した。その理論角度比を図4に示す。これを実験的に証明するため、カンチレバー共振時における信号強度をカンチレバーにレーザを当てる場所を変化させて測定した。その後非共振時に対する信号強度を測定し、その比を算出した。実測信号比を図4に示す。カンチレバーは日立ハイテク社製のSI-DF3Rを使用し、その長さは450 μm である。カンチレバーの根元から400 μm での計算した角度倍率および実測した信号強度比はそれぞれ約250及び140倍となり、式(1)及び(2)からもわかるように信号強度を100倍以上増幅させることを確認した。またその実測値と計算値の曲線が似ていることから振動形態も仮定した固定支持条件下の1次共振モードであるとわかる。

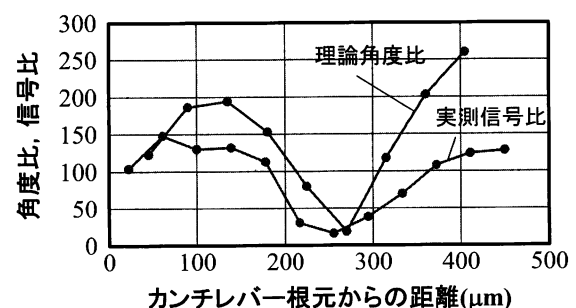


図4 角度倍率と信号強度比

3. 単振動モデルによるフィッティング

共振させた状態で測定を行うことで、信号は増幅する。しかし、カンチレバーの共振は試料の表面形状や粘弾性の影響を強く受けるため、測定場所によってその共振周波数や Q 値が異なる。したがって帯域周波数を持つ信号を試料に印加して測定を行った。入力信号及びフォトダイオードからの出力信号を図5に示す。入力信号には2 ms 間に110~140 kHz まで線形的に上昇するチャープ波を用いた。出力信号からある周波数において出力が大きくなっていることが確認できる。出力信号は図2に示すロックインアンプに入力するのではなく、そのままの波形を取得し、電気電子計測の教科書で出てくるような離散フーリエ変換を施し共振特性を取得した。その後、力学の教科書で出てくるような単振動モデルに当てはめ、実験で得られた共振特性のデータと合うようにモデルの式の数値を最

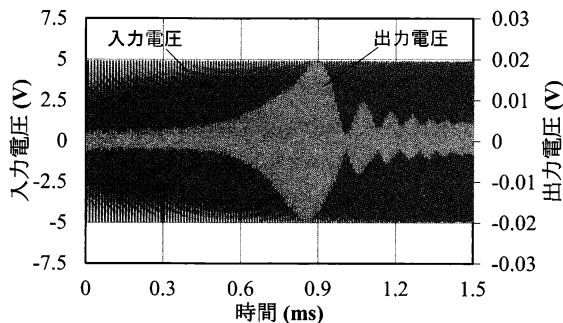


図5 入力チャープ波とフォトダイオード出力信号

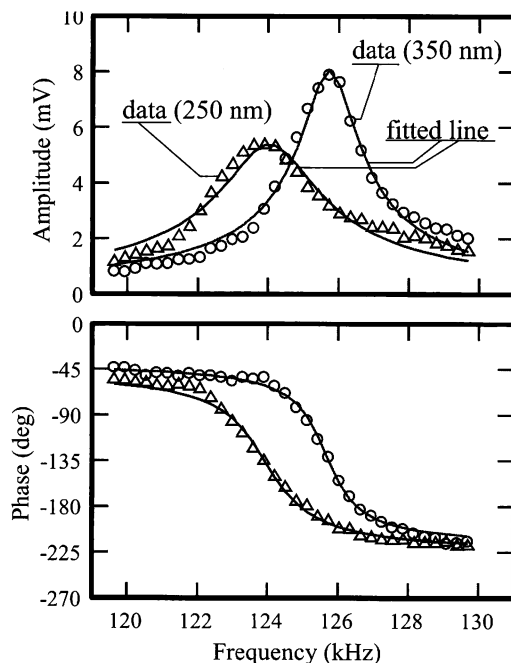


図6 共振特性と単振動モデルによる回帰曲線

小二乗法により算出してフィッティングを行った。図6に取得した振幅と位相の共振特性とフィッティング結果を示す。二つのプロットデータは異なる場所で測定した時の共振特性であり、共振周波数及びその鋭さが異なることがわかる。このため単一周波数での測定では、試料表面の影響を受けた信号強度となり正確な圧電応答による信号を検出できない。

次に単振動モデルから計算した共振特性の振幅式 $A(\omega)$ 及び位相式 $\varphi(\omega)$ をそれぞれ式(3)及び(4)に示す。

$$A(\omega) = A_0 \frac{\omega_r^2}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_r^2)^2 + \left(\frac{\omega\omega_r}{Q}\right)^2}} \quad (1)$$

$$\varphi(\omega) = \varphi_0 + \tan^{-1} \left[Q \left(\frac{\omega}{\omega_r} - \frac{\omega_r}{\omega} \right) \right] \quad (2)$$

ここで、 A_0 、 φ_0 、 ω_r 及び Q はそれぞれ非共振時の振幅、非共振時の位相、共振角周波数及び Q 値である。 A_0 及び φ_0 は圧電応答量及び配向方向を示し、通常の圧電応答力顕微鏡で得られる信号と比較できる数値である。 ω_r 及び Q は形状や測定場所の粘弾性に関係がある考えられる数値である。図6の data と fitted line を比較するとほぼ一致しており、単振動モデルの有用性も確認することができる。

4. 共振 / 非共振法での測定信号の精度比較

カンチレバーの共振 / 非共振法を圧電応答力顕微鏡の測定信号比較を行うために厚さ100nmの圧電高分子P (VDF/TrFE) 薄膜試料を用意した。まずその測定精度の比較を行った。カンチレバーを試料に接触させた任意の場所一点において、共振及び非共振法にて圧電応答振幅を100回測定した。測定した圧電電圧振幅の頻度分布を図7に示す。測定電圧は非共振法に比べ共振法のばらつきが小さいことがわかる。測定電圧が正規分布に従っていると仮定したときの標準偏差は共振及び非共振法においてそれぞれ、 $1.5 \mu\text{V}$ 及び $14 \mu\text{V}$ であった。このことから共振法により精密さが

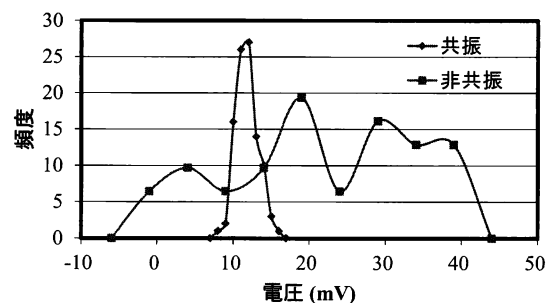


図7 共振及び非共振法によって測定される信号頻度分布

約10倍向上したことがわかる。

5. 共振 / 非共振法を用いた圧電応答顕微鏡の信号比較

図8(a)に示す $3 \times 3 \mu\text{m}$ の領域について測定する。前処理として分極処理を施す。分極処理とは高い電圧を物体に加え、物体の配向方向を膜厚方向に揃え、圧電応答を出やすくする処理である。導電性のカンチレバーを接地し、膜底面に+10Vの直流電圧を印加しながら $2 \times 2 \mu\text{m}$ の領域を走査する。その後膜底面に-10Vの直流電圧を印加して $1 \times 1 \mu\text{m}$ の領域を走査することで分極処理を施した。試料の $3 \times 3 \mu\text{m}$ の領域の表面形状、圧電応答振幅、圧電応答位相を通常の非共振法で測定した。なお正弦波電圧の振幅及び周波数はそれぞれ5V及び15kHzとした。その結果像を図8(b)、(c)及び(d)に示す。図(b)は通常の捜査プローブ顕微鏡でも得ることのできる表面凹凸像である。図8(c)及び(d)は圧電応答力顕微鏡により得られた振幅及び位相像である。図8から分極処理によって配向した領域毎に圧電応答が異なることがわかる。圧電応答振幅像(図8(c))から分極処理領域では圧電振幅が大きく未処理領域では小さいことがわかる。さらに1回のみ分極処理を施した $2 \times 2 \mu\text{m}$ の領域に対して、2回分極処理を施した $1 \times 1 \mu\text{m}$ の領域の方が圧電振幅は大きくなっていることがわかる。また分極領域同士の境目では圧電振幅が小さくなっていること

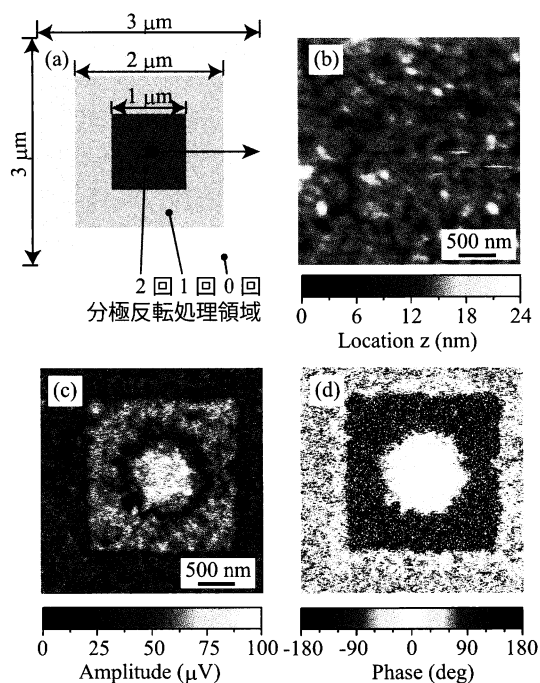


図8 分極処理領域と従来の圧電応答力顕微鏡測定像：(a) 分極処理と測定領域、(b) 表面凹凸像、(c) 圧電振幅像、(d) 圧電位相像

がわかる。さらに圧電位相像(図8(d))に着目すると分極操作を行った二つの領域の位相が反転しており、分極操作を行った試料の配向方向が確認できる。また、2回分極した領域においてはどの場所においても約 0° の位相を示すのに対して1回のみ分極した領域においては約 180° を示す場所と 0° に近い位相を示す場所が存在することがわかる。

次にカンチレバー共振法によって図8(a)に示す中心部から矢印で示した方向 $1.5 \mu\text{m}$ の圧電応答振幅及び位相を測定した。測定では110~140kHzの信号成分を持った振幅5Vのチャープ波を印加した時の受信波形から共振特性を算出し、式(1)及び(2)を用いて圧電応答振幅及び位相の場所依存性を測定した。その結果を図9に示す。図9の0~700nm、700~1200nm及び1200~1500nmの領域の信号はそれぞれ2回、1回及び0回分極反転処理をした領域の信号を示す。図9の圧電振幅の場所依存性から共振及び非共振法いずれも処理をした回数が多い領域ほど圧電振幅が大きくなっていることがわかる。また場所毎に圧電振幅が異なることが確認できる。しかし、共振法の振幅は非共振法の振幅に比べ、ばらつきが小さくなっており、特に1回分極及び未分極の領域における非共振の振幅はノイズレベルと信号が同等である考えられるが、共振法の振幅は信号が検出されている。このことは圧電位相の場所依存性からも確認できる。特に1回のみ分極処理した700~1200nmの領域における非共振法の位相は雑音の影響でばらつきが大きいが、共振法の位相はばらつきが少なく一定値を保っている。また共振

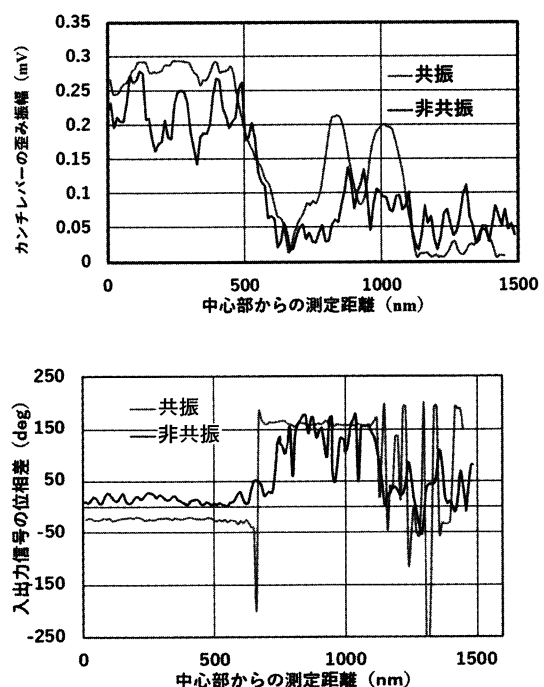


図9 圧電振幅及び位相の場所依存性。

法では700nm 付近を境に位相が急峻に反転していることがわかる。これらのことより共振法を用いることで圧電応答力顕微鏡の感度が向上していると考えられる。

6. ま と め

圧電性の小さい試料の評価をすることを目的として圧電応答力顕微鏡の感度を向上させるため、カンチレバーの共振を用いた測定法について検討を行った。単一周波数ではなく帯域周波数を印加し得られた共振特性を単振動モデルにより回帰解析することで、従来の非共振法による圧電応答測定のとらつきに比べ提案する共振法によるそのとらつきは1/10程度に抑えられ

ることがわかった。さらに圧電応答の場所依存性結果からS/Nの向上により正負反転領域の境目がより鮮明になり、小さな圧電応答の測定にも適用できる。

今後は形状や表面の粘弾性により変化すると考えられる共振周波数やQ値との比較を行い、さらなる共振法による圧電応答測定の優位性を示す。

参考文献

- [1] S. V. Kalinin et al, Ultramicroscopy 106, 334 (2006).
- [2] H. Okino et al., Jpn. J. Appl. Phys. 42, 6209 (2003).
- [3] S. Jesse et al., Nanotechnology, 21, 405703 (2010).