

	つじ としひろ
氏 名	辻 俊宏
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料加工プロセス学専攻
学位論文題目	超音波原子間力顕微鏡によるナノ領域弾性特性評価法
指 導 教 官	東北大学教授 山中 一司
論文審査委員	主査 東北大学教授 山中 一司 東北大学教授 池田 圭介 東北大学教授 進藤 裕英

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序論

ナノテクノロジーを用いた製品において信頼性を確保するためにはナノスケールの空間分解能を持つ非破壊評価法が必要である。非破壊評価では内部欠陥の映像化と弾性特性の測定が重要であるが、従来の超音波を用いた音響測定では nm 分解能の評価が困難だった。これを実現するために原子間力顕微鏡(AFM)を振動または超音波と組合せて nm 分解能で弾性特性分布を映像化する方法が提案されてきた。しかし堅い材料(金属・セラミックス等)に適用する場合、従来法では高精度なトポグラフィと定量的な弾性特性映像を両立することができなかった。

これらの問題を解決する方法として超音波原子間力顕微鏡(UAFM)が開発された(図 1)。UAFM では柔軟なカンチレバーを用いるため高精度なトポグラフィが得られる(図 1(a))。たわみ 1 次共振振動を用いた UAFM はカンチレバーの慣性力を利用して堅い材料の弾性特性を評価できる(図 1(b))。さらにたわみ 2 次共振振動を用いた UAFM はカンチレバー中央部の節がレバーの長さを半分にしてバネ定数を実効的に高める効果を持つため、より堅い材料の評価に有用である(図 1(c))。これまでに基本原理の有効性の確認および共振周波数と接触弾性の定量的関係の定式化が行われた。しかし UAFM を実用化するにあたって、定量的な弾性特性を表す映像の迅速な測定法の開発、客観的基準に基づいた弾性特性評価の空間分解能の評価、性質の規定された内部欠陥の評価への適用、異方性弾性体で測定した接触弾性の解析法の研究はなされていなかった。

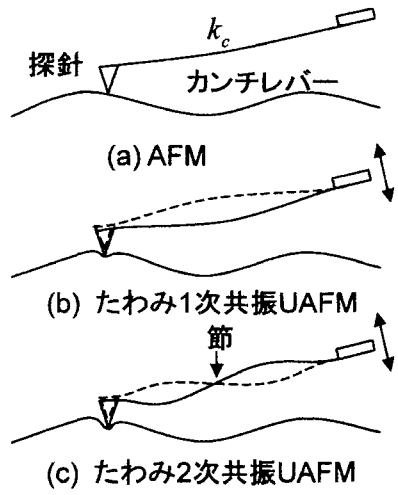


図1 UAFMの原理

そこで UAFM を用いたナノ領域における非破壊評価法を確立するために上記課題を解決する研究を行った。本論文は研究成果をまとめたものであり全編 6 章よりなる。第 1 章では序論として研究の背景および目的を述べる。第 2 章では共振周波数と Q 値を迅速に映像化するための共振周波数トラッキング回路を開発して炭素繊維強化樹脂(CFRP)に適用した結果を述べる。第 3 章ではナノスケールの組織の弾性特性評価が求められる耐熱 Ni 基超合金および圧電材料の評価に適用した結果を述べる。第 4 章では層状結晶(高配向性グラファイト(HOPG)、二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>))の刃状転位をナノスケールにおけるき裂のモデルとみなして、その観察および挙動の評価を行った結果を述べる。第 5 章では有限要素法(FEM)を用いて異方性弾性体と探

針の接触を解析する。そして均質異方性弾性体の場合に等価実効弾性率を用いて解析を単純化することを提案する。さらに UAFM による欠陥の定量評価の可能性を検討するために表面下にき裂状欠陥を含むモデルの FEM 解析を行い実験値と比較する。第 6 章は結論である。

## 第2章 共振特性計測システムの高度化

UAFM による詳細な定量的解析を行うためには試料各部における共振周波数と Q 値の詳細な分布を映像化する必要がある。これらの値は共振スペクトルの測定により得られるが詳細な映像化には長時間を要するため実用的でなかった。本章では詳細かつ迅速な映像化のために共振周波数トラッキング回路を提案し(図2)、CFRP に適用してシステムの有効性を実証する。ここで炭素繊維は特性の向上のために繊維内部における弾性特性の有無の評価が求められている。

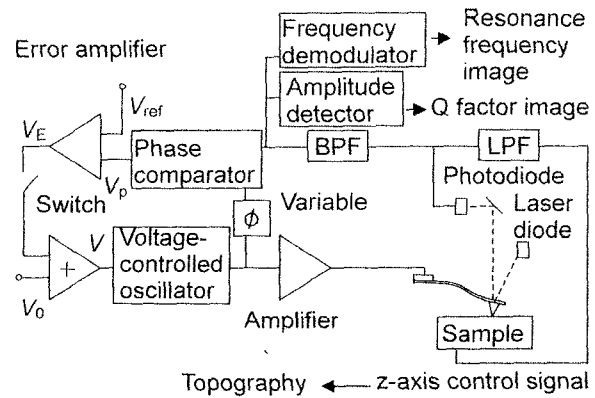


図2 共振周波数トラッキング/マッピング型UAFM

その結果共振周波数と Q 値の詳細な分布が得られ、炭素繊維の中心から半径  $1\mu\text{m}$  の領域において共振周波数と Q 値が低下していた(図 3)。従って炭素繊維の中心部は周辺部よりも弾性が低く振動エネルギーの損失が大きいことがわかった。これは炭素繊維の製造プロセスの改善に役立つと考えられる。なおこのシステムによりスペクトルの測定よりも 121 倍高速に定量的な映像が得られた。さらに第 4 章で議論する HOPG や  $\text{MoS}_2$  の観察において表面下の転位に対応する映像が 1365 倍も高速に得られた。

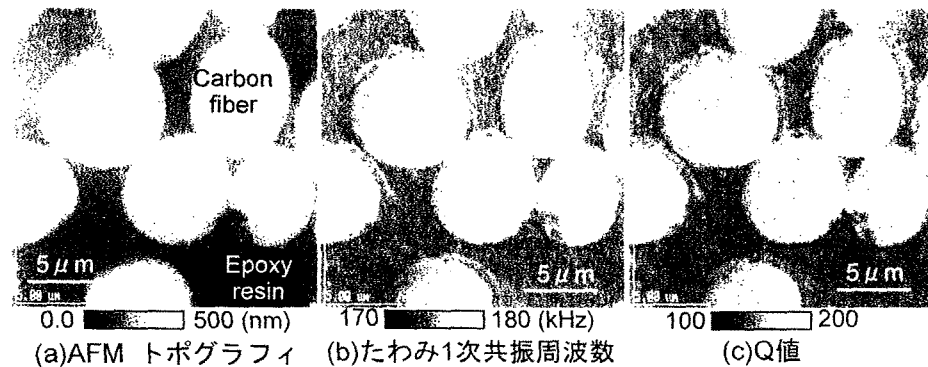


図3 CFRPの炭素繊維の弾性特性評価( $F=200\text{ nN}$ , ( $F_c=-70\text{ nN}$ ))

## 第3章 弾性特性の評価

非破壊評価では内部欠陥の評価とともに弾性特性評価が重要である。本章では弾性特性評価の空間分解能を客観的に評価するためにナノスケールの組織を持ち工業的に重要な材料である耐熱 Ni 基超合金および圧電材料の弾性特性評価を行った結果を述べる。

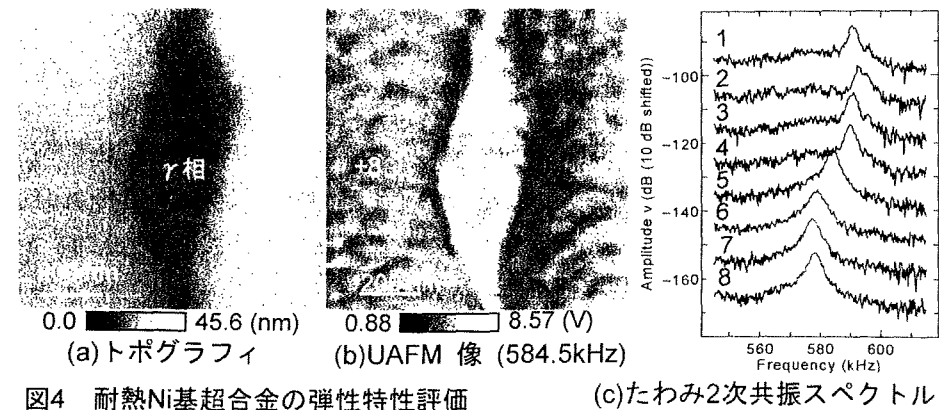


図4 耐熱Ni基超合金の弾性特性評価

耐熱 Ni 基超合金ではクリープ変形時における硬さの低下の原因を解明するために  $\gamma$  相と  $\gamma'$  相の機械的特性を直接測定する方法が求められている。そこでクリープ変形が生じたものを試料として堅い材料の評価に

有用なたわみ 2 次共振を用いて評価を行った(図 4)。図 4(a)はトポグラフィである。図 4(b)は  $\gamma$  相における共振周波数を用いた時の UAFM 振幅像であり、各相で弾性特性が異なることがわかった。1~8 の場所で共振スペクトルを測定した結果、 $\gamma$  相における共振周波数は  $\gamma'$  相よりも高いため接触弾性がより高いことがわかった(図 4(c))。定量的解釈は今後の課題であるが  $\gamma$  相と  $\gamma'$  相の弾性特性を明瞭に識別して評価できた。ここで図 4(b)のプロファイルを調べると弾性特性評価の空間分解能は 20nm にも達することがわかった。さらに圧電材料である PZT( $\text{PZ}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ )および  $\text{LiTaO}_3$  のドメイン構造の評価に適用し、ナノスケールのドメインに対応した弾性特性の分布の測定に成功した。

#### 第 4 章 表面下の欠陥の観察

非破壊評価では表面下の欠陥の映像化および評価が重要である。本章では UAFM による表面下の欠陥の評価技術を確立するために、刃状転位に伴われたくさび状の空隙がナノスケールにおけるき裂のモデルとみなせることに着目して、層状結晶(HOPG、 $\text{MoS}_2$ )の表面下の刃状転位の観察に適用して欠陥挙動を調べた結果を述べる。

図 5(a)は HOPG の劈開面(0001)に生じた平坦なテラスにおける共振周波数像である。幅 20nm の線状に共振周波数が低下

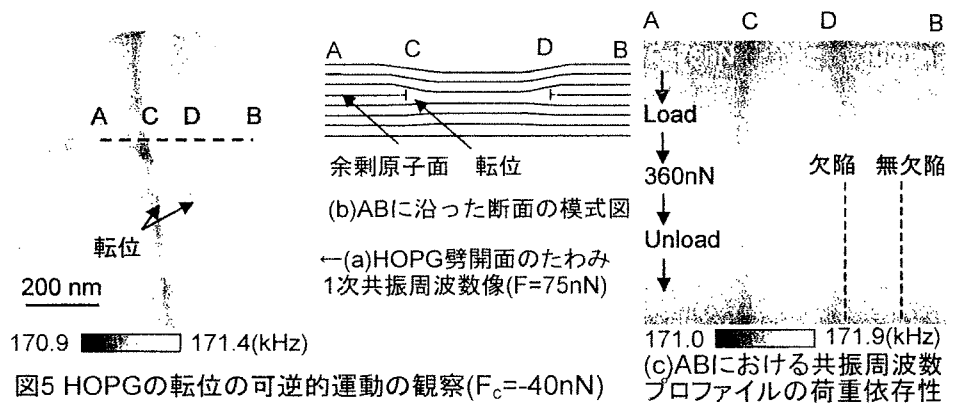


図5 HOPGの転位の可逆的運動の観察( $F_c = -40\text{nN}$ )

した領域(C、D)が見られた。これらは図 5(b)のような表面下の刃状転位を表す。そこで表面下の欠陥の挙動を解析するために、探針により転位に応力を作用させてその挙動を調べた(図 5(c))。その結果、荷重負荷により転位が余剰原子面を圧縮する方向に移動し、除荷すると可逆的に元の位置に戻る現象を発見した。これらの転位は上昇運動の方向に余剰原子面の格子定数の数百倍も可逆的に運動した。これは従来知られている転位の運動に該当しないので、層状結晶の結晶構造を考慮して、余剰原子面の弾性的圧縮による転位の可逆的な長距離運動のモデルを提案した(図 6)。さらに HOPG と類似の層状結晶である  $\text{MoS}_2$  においてもこの運動が生じることを検証した。

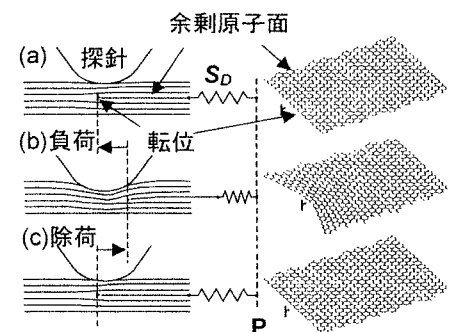


図6 余剰原子面の弾性的圧縮による転位の長距離の可逆的運動モデル

#### 第5章 弾性異方性を考慮した接触弾性の解析

従来 AFM の分野において等方弾性体の接触弾性の解析法は定式化されてきたが、異方性弾性体の接触弾性の解析法は研究されていない。このため第 3 章の圧電材料や第 4 章の層状結晶で得られた接触弾性の定量的解析ができなかった。本章では有限要素法(FEM)を用いて異方性を厳密に考慮した解析を行い、均質異方性弾性体の場合に等価実効弾性率を用いて解析を簡単化することを提案する。さらに表面下にき裂状欠陥を持つ FEM モデルの解析により UAFM による欠陥の定量評価の可能性を検討する。

まず異方性弾性体における荷重-押し込み変位( $F$ - $d$ )特性を得るためには FEM 解析を用いて異方性を厳密に考慮する必要があることを検証した。しかし探針の曲率半径  $R$  や押し込み荷重  $F$  が異なる条件で解析する場合、毎回 FEM 解析を行うのは煩雑である。そこで荷重が押し込み変位  $d$  の  $3/2$  乗に比例することに着目して、ヘルツの式と同形の式

$$F = K^* R^{1/2} d^{3/2}$$

で定義される等価実効弾性率  $K^*$  を求めて解析に用いることを提案した(図 7)。そして HOPG の  $c$  軸方向の等価実効弾性率を用いて無欠陥部で測定した共振周波数の荷重依存性を高精度に再現できることを実証した。

均質異方性弾性体の解析法を定式化できたので、表面下にき裂状欠陥を含んだ異方性弾性体の FEM 解析を行い(図 8(a))、 $F$ - $d$  特性から計算した接触弾性を UAFM における共振周波数に換算して、HOPG の欠陥部で得られた測定値と比較した(図 8(b))。その結果、表面下の幅 20nm 程度のき裂状欠陥を定量的に解析できることがわかった。

## 第6章 結論

UAFM によるナノ領域における非破壊評価法を確立するために、第 2 章から第 5 章までの研究を行った。第 2 章において UAFM の実用化に重要な定量的弾性特性を表す映像を詳細かつ迅速に測定できる計測システムを開発した。第 3 章において UAFM による非破壊評価の基礎となる弾性特性評価の空間分解能が 20nm に達することを実証した。さらに第 4 章において表面下の欠陥の観察においても 20nm の空間分解能を持ち探針の荷重負荷によりき裂状欠陥を評価できることを実証した。第 5 章において均質異方性弾性体の接触弾性の解析を単純化するために等価実効弾性率を提案して有効性を実証した。さらにき裂状欠陥を含む FEM モデルを解析することで表面下の幅 20nm の欠陥を定量評価できることがわかった。以上の研究により、UAFM によるナノ領域弾性特性評価技術の基盤技術を確立することができた。本研究の成果は、工学的に重要な材料のナノスケールの評価に適用され、ナノテクノロジー・材料分野の発展に貢献すると期待される。

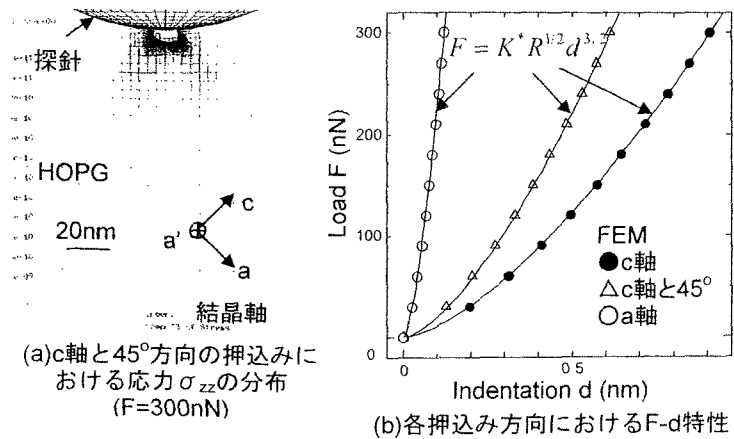


図7 均質異方性弾性体(HOPG)のFEM解析から得た荷重-押し込み変位( $F$ - $d$ )特性

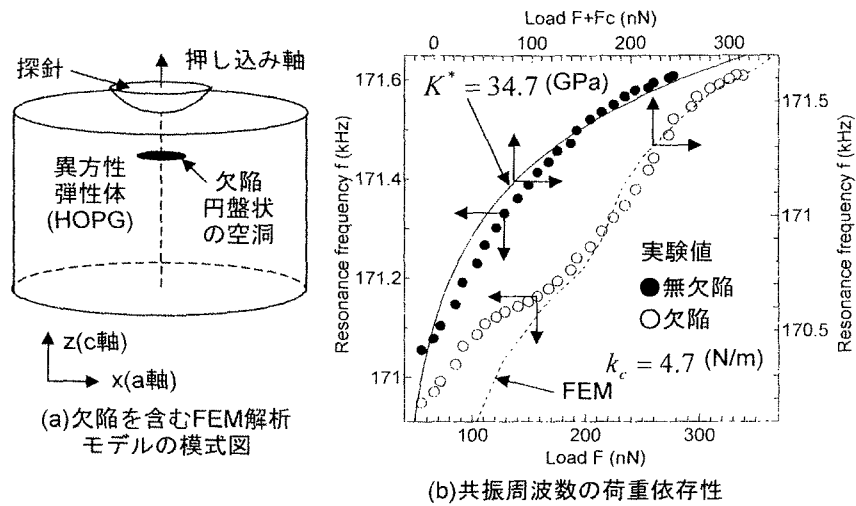


図8 等価実効弾性率を用いたヘルツの式および欠陥を含んだモデルの FEM 解析による共振周波数の荷重依存性の実験値の再現

# 論文審査結果の要旨

本論文は、超音波原子間力顕微鏡(UAFM)によるナノ領域における非破壊評価法を確立するために行った研究成果をまとめたものであり、全編6章よりなる。

第1章は序論であり、研究の背景および目的について述べている。

第2章では UAFM おける共振スペクトルにより試料の詳細な定量的解析を迅速に行うため、試料各部の共振周波数と Q 値の分布を、共振トラッキング回路により迅速に測定できる計測系を提案し、炭素繊維強化樹脂(CFRP)の繊維に適用した結果、従来より 100 倍以上高速に弾性特性の詳細な分布を映像化できることを示している。

第3章では UAFM における弾性特性評価の空間分解能を検証するために、耐熱 Ni 基超合金および圧電材料を観察した結果、耐熱合金のクリープ組織および圧電材料のドメイン構造に対応する弾性特性分布の観測に成功し、その空間分解能は 20nm であることを明らかにしている。

第4章ではナノスケールの表面下の欠陥に対する評価技術を確立するために、ナノスケールのき裂のモデルとして層状結晶の幅 20nm の表面下の転位を明瞭に映像化した。さらに欠陥の挙動を解析するために、UAFM の探針により転位に応力を作用させてその挙動を調べた結果、転位の新しい運動として、余剰原子面の弾性的圧縮による転位の可逆的な長距離運動を見出した結果を述べている。

第5章では弾性異方性を考慮した接触弾性の解析を行った結果、UAFM による均質異方性弾性体の厳密な解析には FEM 解析が必要であることを見出した。しかし、荷重が押し込み距離の 3/2 乗に比例することに着目して等価実効弾性率を定式化し、ヘルツの理論と同様な簡便な式を用いて異方性弾性体の無欠陥部における共振周波数の荷重依存性を高精度に再現する解析法を定式化した。さらに、欠陥を含んだ異方性弾性体の FEM 解析を行い、荷重-押し込み距離特性から計算した接触弾性を共振周波数に換算して、グラファイト単結晶の欠陥部で得られた測定値と比較した結果、表面下の幅 20nm 程度のき裂状欠陥を定量的に解析できることを明らかにしている。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は超音波原子間力顕微鏡によるナノ領域弾性特性評価技術の基盤技術を確立したものであり、材料加工プロセス学の寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。