〈綜 説〉

(受理:平成11年11月4日)

原子間力顕微鏡による表面特性の解析

Analysis of Interaction Force between Material Surfaces by Using Atomic Force Microscope (AFM)

河 合 晃*
Akira KAWAI

1. はじめに

1986年にBinnigらによって開発された原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) は、多くの科学および産業分野において用いられており、分析技術における解析装置の主力として位置付けられてきた¹⁾。また、付着力などの固体間の表面相互作用力を直接測定できることから、接着分野における相互作用力、凝集および破壊現象の解析に有利である²⁻⁵⁾。一方、近年の半導体メモリに代表される電子デバイスの高集積化が加速するにつれて、ミクロンおよびナノサイズの物質の物理特性解析および微細構造構築に関する期待が強まりつつある⁹⁻¹³⁾。また、電子デバイスにおいても、基板表面に付着するナノ微粒子の制御技術が重要になっている。特に、21世紀において主流となるギガビットクラスの集積度を有するメモリデバイスでは、その最小線幅が100nm以下になろうとしている。よって、数10ナノスケールの微粒子凝集の制御技術が、これらデバイスの動作に影響を及ぼすことは言うまでもない。一方、これらの表面現象を支配する相互作用要因の一つとして、van der Waals (vdW) 力がある。vdW力は物質の表面間に働く相互作用力の一つであり、表面物理、コロイド化学、生化学などの分野を中心に活発に研究が行われてきた。vdW力の理論的な研究には、Hamaker¹⁴⁾、Derjaguin¹⁵⁾、Lifshitz¹⁶⁾のものがあつた。その後、実験的研究が表面力測定装置 (Surface Force Apparatus)¹⁷⁾ などによって行われてきた。また、AFMを用いたvdW力に関する研究も、理論的、あるいは実験的

に盛んに行われている¹⁸⁻²⁰⁾。たとえば、Larsonらのように、直径10 μ m程度の球状粒子をカンチレバーに取り付け、溶液中での粒子の付着挙動をDLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論を用いて解析した報告も多々なされている²¹⁻²⁴⁾。

著者はこれまでにAFMを用いて、固体間の相互作用に関する様々な解析法を提案してきた。それには、固体の表面自由エネルギー成分解析^{2,5)}、固体間の付着力予測⁴⁾、表面硬化層解析⁶⁾、周期パターン像歪みによる摩擦解析²⁵⁾、微粒子凝集状態の制御技術²⁶⁾、微細パターン付着力の直接解析^{27,28)} などがある。これらの測定には高精度な高真空設備を必要とせず、大気中の環境で容易に測定が可能である。本報では、これらの実験および解析結果を中心に述べる。

2. 原子間力顕微鏡の基本構成および相互作用力測定²⁾

AFM研究の初期は、測定の分解能や安定性の向上、

河 合 晃

略歴: 1983年長岡技術科学大学工学部修士課程修了。
同年三菱電機株式会社入社 LSI 研究所勤務。
1994年長岡技術科学大学社会人博士課程修了。
1995年長岡技術科学大学助教授
博士 (工学)。
研究歴: 走査型プローブ顕微鏡によるナノテクノロジー。
ナノ領域での付着現象解析。
量子効果デバイス。
超清浄技術。
趣味: 旅行。史跡めぐり。水泳。

* 長岡技術科学大学
新潟県長岡市上富岡町 1603-1 〒940-2188
Nagaoka University of Technology
1603-1, Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188 Japan

および探針と表面間の相互作用に関する研究が多かった。まず、AFMの装置構成の基本概念をFig. 1に示す。AFMは、基本的に次の三つの部分から構成されている。(1) ナノメーターの精度で試料位置を三次元に移動できるピエゾ素子、(2) 試料表面の相互作用力を検出するカンチレバー、(3) カンチレバーのたわみ量を検出するレーザー光学系。また、探針および探針先端の電子顕微鏡(SEM)写真をFig. 2(a)~2(b)にそれぞれ示す。カンチレバーの材質は Si_3N_4 膜などが多く用いられ、長さは $200\mu\text{m}$ 、厚さは $20\mu\text{m}$ 程度である。その先端には、

Fig. 1 The construction of atomic force microscopy system.

(a)

(b)

Fig. 2 (a) SEM images of AFM tip. (b) The apex of Si_3N_4 tip covered with Au film.

通常、長さ $20\mu\text{m}$ で先端曲率半径が 25nm のピラミダル型の微細探針がマウントされている。探針の先端角は 69° である。次に、相互作用力測定において中心となるフォースカーブについて説明する。Fig. 3には、フォースカーブの一例を示している。これは横軸にAFM探針と試料表面との距離を、縦軸にレバーのたわみから換算した力(引力と斥力)を表わしている。ここで、カンチレバーが試料側にたわんでいる場合を引力とし、逆に反る場合を斥力領域としている。今、試料が探針から十分に離れている場合、レバーのたわみはゼロである。その後、ステージが上昇して探針に試料表面が近づくと探針は突然に試料表面に引き込まれて接触する。さらにステージが上昇すると、カンチレバーは水平位置を過ぎて、上向きに反ることになる。実際の固体表面形状の観察は、この状態で測定が実行される。その後、再びステージを下げると、水平位置を過ぎても探針は試料表面に吸着したままとなる。そして、最大の吸着力を示した後に、突如、探針は試料表面から離れることになる。これが一連のカンチレバーの動作となる。光学系により測定したカンチレバーのたわみとばね定数から、探針の最大の吸着

Fig. 3 The schematic diagram of force curve obtained from AFM measurement. This curve reflects the interaction between tip and surface based on Lenard-Jones potential.

力 F (N)を求めることができる。

3. 表面相互作用力解析 (表面自由エネルギー成分解析)^{2,5)}

表面間の相互作用の一つとして、電子雲の重なりを伴わないvdW相互作用があることは述べた。AFMの探針と固体表面間や、接触角測定の基本となる液滴と固体表面間の相互作用は、vdW相互作用を基本として解析

することができる。vdW 相互作用の本質は、一組みの電気双極子間の静電的相互作用である。また、vdW 相互作用は、別名、分子間力とも呼ばれているが、本質的には分子間に限った相互作用ではない。原子間、および金属や誘電体などの無機固体間にも働く基本的な相互作用である^{16, 29)}。この相互作用力は、AFM を用いて直接測定することが可能である。しかしながら、AFM は多くの特長的な分析機能を有しているが、試料の材質同定ができないという短所を有している。近年では、分光機能を有し材質同定を試みる AFM も開発されてきたが、表面間の相互作用力を基本した材質同定が望まれるところである。ここでは、固体試料の材質と表面自由エネルギーとの間に密接な相関があることに注目し、表面自由エネルギー成分(分散・極性)の違いを利用して、基板材質の同定を試みる。

ここで、相互作用力と表面エネルギーとの相関について考察する。一般に、半径 R の球(探針先端)と平面間の付着力 F は、(1) 式で表される¹⁵⁾。

$$F = 2\pi RW \quad (1)$$

ここで、 W は付着仕事である。探針および固体の表面エネルギーをそれぞれ γ_t , γ_s とすると(1) 式は次のように表される³⁰⁾。

$$F = 4\pi R(\gamma_t \gamma_s)^{1/2} \quad (2)$$

一方、物質の表面自由エネルギー γ は、分散 γ^d や極性 γ^p のような成分の和として表される^{31, 32)}。

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3)$$

ここで、分散成分 γ^d と極性成分 γ^p は、vdW 相互作用の London 効果と、Keesom および Debye 効果の寄与によるものとして考えられる。すなわち、探針と固体表面間の相互作用力 F は、表面自由エネルギー成分を用いて以下のように表される³³⁾。

$$F = 4\pi R(\gamma_t^d \gamma_s^d + \gamma_t^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (4)$$

よって、(4) 式より、表面自由エネルギー成分 (γ_t^d , γ_t^p) が既知であり、かつ値の異なる 2 種類以上の探針を用いて吸着力測定を行うことで、固体の未知の表面自由エネルギー成分 (γ_s^d , γ_s^p) を求めることが可能になる。すなわち、物質の表面自由エネルギー成分は材質に固有な値であるため、別途データベースを構築しておくことで、材料の識別が可能になってくる。よって、AFM による表面自由エネルギーを基礎としたナノメートルスケールでの材質解析の可能性を有している。ここで、実際の測定結果について述べる³³⁾。Fig. 4 は、測定に用いた試料および探針材料の表面自由エネルギーの分散および極性成分を示している。探針材料である Si_3N_4 膜および Au 膜は、それぞれ極性および分散の高い材料であるこ

Fig. 4 Component map of surface energy for substrate and tip materials.

Fig. 5 Correlation between adsorption force F and theoretical force F_{th} . (a) Si_3N_4 tip. (b) Au coated tip.

とが分かる。また、Fig. 5 (a), 5 (b) は、探針材料として Si_3N_4 および Au の 2 種類の探針を用いた場合、各基板における表面相互作用力をそれぞれ示している。グラフ中の点線は (4) 式で表される理論値を示している。両方のグラフとも理論値からずれているが、正の相関があることが分かり本手法の妥当性を示している。この理論値からのずれは、固体表面の微小凹凸、探針の先端曲率半径のずれ、および残存する吸着水などが影響したものと考えられる。しかしながら、この誤差要因を定量化して測定精度が向上することにより、表面自由エネルギー成分をデータベースとした AFM による固体表面の材質同定が可能になると考えられる。

4. 微細レジストパターンの付着力解析²⁷⁾

エッチング用マスクとして用いられるフォトレジストの微細パターンのように、基板上に形成された微細な高分子凝集体の付着力改善が重要な課題となりつつある³⁴⁻³⁶⁾。特に、半導体集積回路および液晶表示素子などに代表される電子デバイスでは、集積化が促進されることによりデバイス作製時の加工寸法はサブミクロンに達している。このような微細な寸法になると、ウェット処理時において、隣接するフォトレジストパターン間に働くラプラス力の影響が大きくなり、パターンが基板から剥離するなどの問題が生じてくる。また、今後は KrF (248nm) および ArF (193nm) エキシマーレーザーを光源とする光リソグラフィー技術の進歩により、線幅が 100nm 前後であるフォトレジストパターンの付着力の安定性が要求されている。しかし、現在では、実験的にミクロンスケールの構造物の接着、凝集および破壊特性などを直接かつ定量的に測定する手法は少なく、固体のバルク的な物性値を用いて解析が行われている。著者は、原子間力顕微鏡の微細探針を用いて、平坦基板上に作製したサブミクロンサイズのレジストパターンを直接倒壊させることで付着特性の解析を行うことを提案してきた^{27, 28)}。ここでは、その解析結果について述べる。

フォトレジストパターンの倒壊は、Fig. 6 (a)~6 (b) に示すような実験フローにより行う。(a)：低荷重 (0.01nN 程度) において変形前のフォトレジストパターン像を測定する。この時、探針との接触によるパターン変形は殆ど生じていない。(b)：探針に荷重をかけながら基板を上下に移動させることにより、選択したフォトレジストパターンに荷重を加えて変形および剥離させる。この時、探針から加える荷重は常に一定値になるようにフィードバック制御されている。その後、再び低荷重を掛けながら試料表面像を測定し、フォトレジストパターンの倒壊および剥離を確認する。レジストパターンの作

Fig. 6 Schematic illustration of the direct pattern collapse method with the AFM tip. (a) Setting of the contacting position of the AFM tip. (b) Collapse of the resist pattern by indentation with the AFM tip.

製には、365nm の紫外線 (i 線) に感度を有するポジ型フォトレジストを使用した。このフォトレジストは、ノボラック樹脂、感光剤、溶剤の 3 成分から成っている。一辺 600nm の正方形マスクパターンをフォトレジスト膜中に転写し、TMAH (tetramethylammoniumhydroxide) 2.38% 水溶液中に浸し、露光部の溶解除去を行った。熱処理は 150~300°C までの各温度でホットプレートを用いて 5 分間行い、フォトレジストパターン全体を硬化させた。Fig. 7 には、実際に倒壊によって基板から剥離したフォトレジストパターンの SEM 像を示している。個々のパターンが倒壊している様子が明確に分かる。また、ほとんどのパターン倒壊は残さを伴っていないことから、レジスト材料の凝集破壊は生じていないことが分かる。この場合のパターンの倒壊荷重は 7.0nN であり、本手法を用いた場合の倒壊荷重の測定分解能は約 0.1nN になる。これは非常に高い分解能であるといえる。そこで、Fig. 8 には、パターン倒壊に要した荷重の熱処理温度依存性を示している²⁷⁾。熱処理温度の増加に従い倒壊に要する荷重も増加することから、フォトレジストパターンと基板との付着力が増大していることが分かる。これは、マクロなサイズでの評価法である引っ張り破壊試験の結果とも対応している。この付着力の増大は、熱処理によるフォトレジスト材料の硬化などが顕著に反映

Fig. 7 SEM photographs of the collapsing patterns. No residue of photoresist pattern can be confirmed on the substrate.

Fig. 8 Dependency of the applied load on the heating temperature required to collapse the resist pattern. As a comparison, the separation load measured by the conventional peeling test is also plotted.

したものと考えられる。これまでにも微細凝集体の凝集特性に関する研究は数多くなされているが、無機および金属材料を中心に行われてきたといえる⁹⁻¹³⁾。しかし、本研究のように凝集性の低い高分子材料からなる微細構造体の研究には、AFMなどの精密な制御機能が必要になってくる。本手法によれば、溶液中での微細パターンの付着挙動解析も可能で、付着界面における溶液の浸透力解析などに有効であると考えられる。また、本手法は、微粒子の付着凝集解析およびマイクロマシンなどの微細デバイスの構造強度解析など、今後多くの分野へ適用できるものと考えられる。

5. 微粒子の付着凝集挙動解析^{26, 33)}

微粒子の付着および凝集挙動は、JKR (Johnson-Kendall-Roberts) 理論³⁴⁾やDMT (Derjaguin-Muller-Toporov) 理論³⁵⁾に基づき、表面自由エネルギーや弾性率などの物性値を用いて解析される。一般に、微粒子の直径が微小になるに従い、その解析は容易でなくなるとともに、凝集挙動も複雑になると考えられる。特に、微小凝集体においては、その物理的性質がバルクのものから変化することが考えられる。これは、球形の微粒子の場合、凝集エネルギーに対する表面自由エネルギーの割合が、その半径に反比例することからも推測される。たとえば、Marquardtらは、直径10nm～10μmの金属微粒子の誘電関数がバルクに対して異なることを報告している³⁶⁾。一方、微粒子間の相互作用力に関する研究も、近年活発になってきている。例えば、微粒子を主原料とするトナーインクや顔料などの技術分野においては、凝集性や付着挙動が重要になる。また、洗浄プロセスや微細加工プロセスでは、粒径が数100nm以下の微粒子の付着力制御が重要になる。しかしながら、近年では、固体基板上に付着した50nm径の微粒子の検出は、光散乱法を原理としたパーティクルカウンターでは困難である。ここでは、原子間力顕微鏡を用いて微細探針とポリスチレンラテックス (PSL) 間の吸着力を測定することにより、PSL間の凝集挙動を解析する²⁶⁾。また、微細探針を用いてPSL凝集体から1個のPSLの除去を行うことで凝集性の解析を行う³³⁾。

Fig. 9には透過型電子顕微鏡 (TEM) で測定した粒径136nmのPSLの凝集状態を示している。微粒子間は点接触ではなく、変形を伴う有限の接触面積を有している。この変形は微粒子間のファンデルワールス (vdW) 力に基づいて生じている。JKR理論によれば、変形面の半径 a は、(5) 式で表わされる。

$$a^3 = 6W_A \pi R^2 = 12\gamma \pi R^2 / K \quad (5)$$

ここで W_A は熱力学的な接着仕事、 R は粒子半径、 K は体積弾性率を表わす。また、 γ はPSLの表面自由エネルギーである。Fig. 10は、AFM探針の吸着力のPSL半径依存性を示している。相対湿度が45%の雰囲気では、吸着力はかならずばらついており、半径依存性は見られない。これは表面吸着水によるラプラス力が大きく働くため、吸着力に大きく影響したものと考えられる。しかし、相対湿度が4%以下の乾燥雰囲気中では、AFM探針の吸着力はPSLの半径の減少とともに小さくなるのが分かる。一般に、球と平面基板間に働く相互作用力は以下のDMT理論により表わされる³⁵⁾。

Fig. 9 TEM photograph of PSL particle (136nm in diameter) dispersed in an electrode.

Fig. 10 Dependency of adsorption force of AFM tip on radius of PSL particles. The error bar indicates each standard deviation.

$$F = AR/6D_0^2 \quad (6)$$

ここで、 A は Hamaker 定数を表わし、 D_0 は 2 つの球間の距離を表わす。また、2 つの球の半径を、それぞれ、 R_1 と R_2 とした場合、球間に働く力は以下のように表わされる。

$$F = (A/6D_0^3) \cdot (R_1 \cdot R_2) / (R_1 + R_2) \quad (7)$$

よって、Fig. 10 の実際の吸着力データは、PSL 半径が約 $1 \mu\text{m}$ 以下になると幾何平均曲線から大きめに外れることが分かる。この理由を有限要素法による AFM 探針の接触による微粒子の変形解析により考察する。Fig. 11 には、AFM 探針の接触による微粒子の変形解析結果を示している。微粒子の変形により、vdW 力の働く有効範囲が広がっていることが分かる。ここで、AFM 探針による測定結果は、PSL 球の有効曲率半径が 30% 増加したとした場合の補正後の幾何平均曲線にはば一致することになる²⁶⁾。結論として、探針との接触

Fig. 11 Elastic deformation of PSL particle by contacting with the AFM tip estimated by finite element method. The value of Poisson's ratio for AFM tip and PSL particle are 0.24 and 0.34, respectively. The value of Young's modulus for AFM tip and PSL particle are 150 Gpa and 2.7 Gpa, respectively.

Fig. 12 Inner stress distribution in PSL particle by direct removal using AFM tip. Two arrow heads face each other represent compressive stress, and those directed in opposite represent tensile stress.

による PSL 球の変形効果を考慮することで、Fig. 10 の AFM 探針の吸着特性をよく説明することが出来る。

次に、AFM 探針を用いて、凝集体からの PSL 球のマニピレーションを試みる³³⁾。Fig. 12 には、AFM 探針を用いて PSL 球に負荷を加えたときの応力分布および変形図を示している。PSL 球に接触点で 10nm の変位が生じるように横方向の負荷を加えた場合、A 点あるいは B 点の界面近傍には、それぞれ引っ張り圧縮応力が集中することが分かる。それに伴い PSL 球に変形が生じている。また、Fig. 13 には、これらの点で生じる PSL 球内の応力値の粒径依存性を示している。図より、粒径が 100nm 以下になると集中する応力値

Fig. 13 Stress concentration at the PSL-substrate interface as a function of PSL diameter. On the simulation, same deformation is applied to each sized particle.

が急激に増加することが分かる。以上の特性に基づいて Fig. 14 (a)~(c) は、PSL の細密充填表面に対して AFM 探針を用いたスクラッチングの結果を示している。100nm の粒径ではラインが明確に描画されることから、粒子間の付着力が高く PSL 粒子が塑性変形していることがわかる。それに対し、73nm と 42nm の粒径の場合は凝集表面が大きく掘れてしまうことが分かる。この場合、PSL 粒子間の付着力が弱いことを示しており、粒径が小さくなると粒子間の吸着力の減少 (Fig. 10)、および応力集中の増加 (Fig. 13) が影響するものと考えられる。次に Fig. 15 は、AFM 探針を用いて、粒径 100nm の PSL 球をスクラッチング、インデンテーション (押し込み)、マニピュレーションによって、基板か

Fig. 14 AFM images of PSL particles after scratching by the AFM tip. Scan area is $2\mu\text{m}$ in square.

Fig. 15 Removal of one of PSL particles condensed on Si substrate. The diameter is 100nm. Scan area is $1\mu\text{m}$ square.

ら取り除いた結果を示している。スクラッチングによって、前述のようにPSL球上には直線が引かれ変形していることが分かる。また、細密充填構造にAFM探針を押し込むことでいくつかのPSL球が盛り上がり、その中心にボイド(穴)が形成されることが分かる。一方、マニピレーションによって、凝集面の端面(テラス)に存在するPSL球は比較的容易に取り除くことができる。よって、細密充填面を構成している微粒子群から1個の球を取り除くのは困難であるが、テラス部の微粒子を除くのは比較的容易であることが分かる。このように、AFMを用いることで、微粒子の凝集挙動を直接解析することが可能になる。

6. 摩擦解析 (周期ドットパターン像の歪解析)²⁵⁾

従来、表面観察機器として主流であった走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた場合、レジストなどの絶縁物試料ではチャージアップの影響のため測定分解能が極端に低くなる。しかし、AFMは探針と試料表面間に働く相互作用を検出することを基本原理としており、試料の表面プロファイル等の情報を測定環境や試料の導電性に影響されずに測定できる。しかしながら、AFMの微細探針を用いて、コンタクトモード(探針を試料表面に接触させるモード)で像観察を行う場合、探針と試料表面間の摩擦に起因すると考えられる像歪みが局所的に生じる。これは、探針と試料表面間の摩擦に応じてカンチレバーがゆがむことに起因している。ここでは、この像歪みが生じる要因を解析するとともに、逆に、この現象を用いて探針と試料表面間の摩擦挙動を解析する²⁵⁾。

試料として、80~300℃の範囲でベーク処理したフォトリソ膜を用いた。フォトリソ膜は、前述のようにLSI基板のエッチング時のマスク材料として用いられており、精密な寸法精度が要求されている。テストパターンとして、直径 $0.4\mu\text{m}$ のホールが $1.0\mu\text{m}$ の周期で並び、さらに6列に配置されているパターンを用いた。Fig. 16 (a)、16 (b)には、AFMおよびSEMを用いたレジストホールパターンの観察像をそれぞれ示す。AFM観察像ではFig. 16 (a)の左端(A点)、すなわち探針走査の初期においてホールパターンの間隔が一番長く、その後短くなり最終的には等間隔になる。SEM観察像では、ホールパターンの位置は設計どおりに周期的になっている。このように、AFM像には探針走査の初期に歪みが含まれることがわかる。このホールパターン周期の歪みは、Fig. 17 (a)、17 (b)のようなカンチレバーのたわみモデルで説明できる。摩擦力が小さい場合、カンチレバーのたわみはなく、カンチレバーとステ

Fig. 16 The images of the hole pattern arrays observed by AFM (a) and SEM (b).

Fig. 17 Schematic diagram of cantilever distortion caused by friction between tip and resist surface.

ジの位置は一致している。(Fig. 17 (a))しかし、摩擦によりカンチレバーがたわんだ場合、ピエゾステージの

位置とカンチレバーの位置にずれが生じる。(Fig. 17 (b)) これにより、実像と観察像の位置の間にずれが生じる。このずれは探針走査の初期に大きくなるため、レジスト表面での探針の静止摩擦力が起因しているものと考えられる。AFM 探針を走査させるにつれ、ホール間隔はしだいに狭くなり、やがて SEM の測定結果と一致する。この挙動は動摩擦特性に対応しており、探針走査の初期に比べて摩擦力が減少していることを示している。ここで、摩擦力 F_f [N] は、探針のたわみ量の平衡値 D [m] とカンチレバーのばね定数 k ($=0.09\text{N/m}$) との積として求めることができる。

$$F_f = kD = 0.09D \quad (8)$$

以上の様な探針とレジスト表面間の摩擦挙動を解析するために、80~300°C でベーク処理したレジスト膜を試料として用いた。まず、各温度でベーク処理されたレジスト膜の表面特性解析を行う。Fig. 18 には、ベーク処理後の探針の吸着力 F と吸着水膜厚 t を示している。縦軸の吸着力 F および吸着水の膜厚 t は、Fig. 3 のフォースカーブにおける最大の吸着力 F と初期吸着によるそり量 t を用いている。この結果より、150°C 付近のベーク処理により探針の吸着力 F が一番小さくなることがわかる。また、この吸着力の変化は、吸着水の膜厚 t にも対応している。また、一般にラプラス力 F_L は (9) 式にあるように、吸着水の膜厚に比例する。

$$F_L = (\gamma/r)2\pi Rt \quad (9)$$

ここで、 r は探針先端と基板界面に形成されたメニスカス半径を表わす。 γ は吸着水の表面エネルギーを表わす。よって、Fig. 18 の吸着力 F のベーク温度依存性は、レジスト表面の吸着水(膜厚 t) によるラプラス力に起因していると考えられる。

一方、一般に摩擦力 F_f は、アモントン・クーロンの法則により (10) 式で表わされる³⁷⁾。

$$F_f = \mu W \quad (10)$$

ここで、 μ は摩擦係数、 W は基板に対する垂直荷重を表わす。AFM 探針の場合、垂直荷重 W に対応するものとして、探針が基板を押し付ける力が考えられる。しかし、この場合、探針に加える荷重はほぼ 0 [N] に設定されているため、レジスト表面の吸着水に基づくラプラス力が垂直荷重の主要因であると考えられる。よって、ラプラス力の小さい 150°C 付近でベーク処理したレジスト膜の摩擦力が、比較的小さくなると予想される。そこで、Fig. 19 には 80°C、150°C、300°C の各温度でベーク処理したレジスト膜に対する摩擦力を示す。予想された通り、摩擦力 F_f は 150°C のベーク温度で小さくなることと、探針の走査速度が速いほど大きくなる事が分かる。

Fig. 18 Dependency of adsorption force F and thickness of adsorbed water layer on baking temperature of photoresist film.

Fig. 19 Friction F_f obtained by this method at various baking temperature.

る。また、これらの摩擦特性は、フォトレジスト膜の表面粗さ、硬度、表面エネルギーなどの物理量にも強い相関があることを確認している²⁵⁾。以上のように、摩擦現象の要因は複雑であるが、本研究の周期パターン歪解析法とフォースカーブを用いることで妥当な結果が得られることが分かる。

7. おわりに

AFM を用いた固体の表面特性解析について、著者の測定結果を中心に報告した。AFM の微細探針を用いる

ことにより、固体の表面自由エネルギー解析、微細レジストパターンの付着力解析、PSL 微粒子の凝集および付着特性を解析することができる。また、AFM 探針から PSL 球に直接負荷をかけて移動させることで凝集挙動の解析が可能である。また、固体表面の摩擦挙動の要因解析にも有効である。現在、AFM は分析装置としても小型で低価格になり、汎用性が極めて高くなってきている。また、一方では、表面の分子および原子像観察等の先端技術分野でも多く用いられている。今後も単なる表面形状観察といった用途だけでなく、多くの分野で様々な利用法が開発されると考えられる。

参 考 文 献

- 1) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
- 2) 河合 晃, 日本接着学会誌, **31**, 237 (1995).
- 3) 河合 晃, 日本接着学会誌, **33**, 103 (1997).
- 4) A. Kawai, H. Nagata and M. Takata, *J. Ceramic Soc. Japan*, **102**, 1102 (1994).
- 5) A. Kawai, H. Nagata and M. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L977 (1992).
- 6) A. Kawai, *Thin Solid Films*, **273**, 308 (1996).
- 7) 河合 晃, 日本接着学会誌, **32**, 39 (1996).
- 8) 河合 晃, 日本接着学会誌, **33**, 395 (1997).
- 9) S. Johansson, J. Schweitz, L. Tenerz, and J. Tiren, *J. Appl. Phys.*, **63**, 4799 (1988).
- 10) C. J. Wilson, A. Ormeggi, and M. Narbutovskih, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2386 (1996).
- 11) M. J. Matthewson, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1426 (1986).
- 12) D. Tomanek, G. Overney, H. Miyazaki, S. D. Mahanti, and H. J. Guntherodt, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 876 (1989).
- 13) M. Heuberger, G. Dietler, and L. Schlapbach, *Nanotechnology*, **5**, 12 (1994).
- 14) H. C. Hamaker, *Physica*, **4**, 1058 (1937).
- 15) B. V. Derjaguin, *Kolloid. Zeits*, **69**, 155 (1934).
- 16) E. M. Lifshitz, *Soviet. Phys. JETP*, **2**, 73 (1956).
- 17) J. N. Israelachvili and G. E. Adams, *Nature*, **262**, 774 (1976).
- 18) U. Hartmann, *Phys. Rev. B*, **42**, 1541 (1990).
- 19) F. O. Goodman and N. Garcia, *Phys. Rev. B*, **43**, 4728 (1991).
- 20) J. L. Hutter, and J. Bechhoefer, *J. Appl. Phys.*, **73**, 4123 (1993).
- 21) I. Larson, C. J. Drummond, D. Y. C. Chan and F. Grieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11885 (1993).
- 22) W. A. Ducker, T. J. Senden and R. M. Pashley, *Langmuir*, **8**, 1831 (1992).
- 23) Y. Q. Li, N. J. Tao, A. A. Garcia and S. M. Lindsay, *Langmuir*, **9**, 637 (1993).
- 24) S. Biggs, *Langmuir*, **11**, 156 (1995).
- 25) 河合 晃, 日本接着学会誌, **33**, 465 (1997).
- 26) 堀口博司, 河合 晃, 表面科学, **19**, 491 (1998).
- 27) A. Kawai, *J. Vac. Sci. & Tech. B*, **17**, 1090 (1999).
- 28) 河合 晃, 川上喜章, 日本接着学会誌, **36**, 1 (2000).
- 29) 河合 晃, 日本接着学会誌, **33**, 103 (1997).
- 30) N. A. Burnham, D. D. Dominguez, R. L. Mowery, R. J. Colton, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1931 (1990).
- 31) F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem. Sci.*, **56**, 40 (1964).
- 32) H. Hata, Y. Kitazaki, T. Saito, *J. Adhesion*, **21**, 177 (1987).
- 33) A. Kawai, K. Shimada, E. Ando, *Solid State Phenomena*, **65**, 191 (1999).
- 34) K. L. Johnson, K. Kendal and A. D. Roberts, *Proc. Roy. Soc. London*, **A324**, 301 (1971).
- 35) B. V. Derjaguin, V. M. Muller and Yu. P. Toporov, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 314 (1975).
- 36) P. Marquardt and G. Nimtz, *Phys. Rev. B*, **43**, 14245 (1991).
- 37) 松原 清, “トライボロジ” 産業図書 p 31.