② 固体凝着の原子直視観察*

木 塚 徳 志**

Direct Atomistic Observation of Adhesion*

by Tokushi KIZUKA**

キーワード：高分解能電子顕微鏡，その場観察，原子直視観察，凝着，摩擦，接合

I. は じ め に

凝着が生じているときの実際の構造ダイナミクスを、解き明かすことは容易ではない。凝着が接触境界の一部の局所領域で生じ、しかもその時しか観察できない動的過程であるという2つの特徴が、その原因となっている。原子間力顕微鏡観察に代表されるように、凝着と静的な表面観察を繰り返すこれまでの手法では、凝着前後の平均的な表面構造はわかっていても、真に接触する2つの領域の結晶構造と方位、表面層の有無と厚さ、および表面構造を対応させることは難しい。これができたとしても、最も重要な接触中の境界構造の変化を、直接調べることはできない。凝着の構造ダイナミクスの研究が、コンピューターを用いた解析に頼らざるを得なかった理由もここにある¹⁾。

著者は、凝着を含めた力学現象を原子レベルで直接観察する方法を、これまでに開発してきた。原子レベルで観た凝着についての結果を、数例紹介したい。

II. 観 察 方 法

凝着過程を連続して観察するために必要な条件を説明する。まず、(1) 接触境界内部を観察するため、透過型の顕微鏡法、を用いなければならない。観察対象が、微小な局所領域であるため、その顕微鏡法は (2) 原子レベルの空間分解能をもつこと、さらに動的過程を解析するために、(3) 十分な時間分解能をもつ動的観察法である

こと、が要求される。動的記録装置を備えた高分解能透過電子顕微鏡法は、これら(1)~(3)の条件を満足する。あとは、(4) 顕微鏡試料室内で凝着を生じさせるその場観察装置、があればよい。電子顕微鏡内部で、試料の接触、摩擦を行うには、3次元的に原子スケールで変位させなければならない。このために、著者は、ピエゾ素子駆動方式を用いて、特殊な電子顕微鏡サイドエントリー型試料ホルダーを開発した²⁾。図1に、この試料ホルダーと、動的観察システムの模式図を示す。可動側試料支持台は、微小変位用の円筒状ピエゾ素子と粗動変位用のモーターに接続している。ピエゾ素子駆動によるx方向の最小変位量は、3 pm 程度、y および z 方向では、30 pm 程度である。ピエゾ素子によって±100 nm 変位させた後の履歴による移動量は、数 nm であり、実験時に全く問題にはならない。

ここで紹介する観察例では、多結晶の金と単結晶シリコンを、試料として用いている。それぞれ2つの試料の先端を、ナノメートル程度に研磨して、それらが向かい合うように上記の試料ホルダーの可動側、および固定側試料支持台に固定する。この試料ホルダーを電子顕微鏡に入れ、ピエゾ素子を駆動して、接触・摩擦を起こす。その過程を、その場で100~150万倍の直接倍率で、観察し、像をビデオテープに記録する。記録後に1/30 s のフレームごとに、像を分解して、構造変化を解析する。このシステムの観察時の空間点分解能は0.2 nm である。

III. 凝着現象の観察例

1. 金における凝着

図2は、ナノメートルサイズの清浄表面をもつ2つの金の針先端同士の凝着過程を、連続的に観察した高分解

*原稿受付 平成12年1月13日

** 名古屋大学 Nagoya Univ.

図1 ピエゾ素子駆動方式の電子顕微鏡サイドエントリー型試料ホルダーと動的電子顕微鏡観察システムの模式図。

図2 金同士の凝着過程の高分解能観察像。

能像である³⁾。接触前、試料ホルダーの移動側と固定側の試料台上に固定した金線の先端は、1~2 nm に尖鋭化している (図 2 (a))。その周囲は真空である。2つの試料上には、{111} と {200} 格子縞が観察されている。 piezo素子を駆動して、移動側試料を固定側試料に接近、接触させる (図 2 (b))。このときの境界の幅は、3 原子間隔である。移動側試料を、さらに固定側試料の方向へ変位させると、接触境界近傍で、{111} 面上の格子すべりが生じ、接触境界の幅は増加する (図 2 (c))。次に、逆方向に

移動側試料を変位させると、すべりは逆方向に生じ、境界幅は減少する (図 2 (d))。このとき、2つの結晶の相対位置は、図 (b) のときとほぼ同じであるが、その境界幅は、増加している。変形によって、原子が接触境界近傍に集積し、ネック成長が生じたことになる。このことは明らかに、2つの金が常温での接触によって、結晶学的に接合することを示している。移動側試料を、さらに引張り側に変位させると、境界は {111} にそってすべり変形し、数原子幅の細長いくびれを形成する (図 2 (e))。こ

のとき、すべり変形の直後に、原子が流動して、歪んだ構造が緩和する。この構造の緩和があるから、接触領域が、細長く伸びると言ってもよい。さらに引張ると、くびれの幅は、1原子間隔ずつ減少していき、最後に破断する。破断後、くびれを構成していた原子は、両側の結晶表面に拡散し、くびれは消失する(図2(f))。この例では、表面と境界近傍の数原子層だけが関与しているが、両側の金先端がより強く圧縮されるときには、試料内部側が大きく変形するようになる。このときには、すべり変形の他に、双晶形成が寄与する⁴⁾。また先端の形状によっては、接触の寸前に、針の移動ではなく、表面原子拡散によって1~2原子幅の接触境界が形成されることもある³⁾。このように、凝着の原子的挙動は複雑である。

固定側の試料表面を平坦にして、針状試料でその上を接触させながら移動させると、接触部のくびれは、針と一緒に移動するようになる⁵⁾。このくびれ形成のために、摩擦が生じ、ピエゾを一定に駆動しても、針は、断続的な動き(stick-slip motion)を示す。針の移動後は、針に印加する荷重がどんなに小さくても、凝着が生じるために、対向する試料の表面数原子層の原子配列は変化する。この現象を利用すると、原子レベルの表面加工が可能になる⁵⁾。

2. シリコンの凝着

清浄表面ではなく、表面層があるときの凝着の例を紹介する。図3は、非晶質の自然酸化膜で覆われたシリコン同士を、接触させ、引き離したときの高分解能観察像である⁶⁾。規則正しく黒点の並んでいる領域が、結晶であり、表面の厚さ1 nm程度の不規則な模様を示している領域が、自然酸化膜である(図3(a))。移動側の試料を動かして、このシリコン同士を常温で接触させると、酸化物を中間層とする接触境界が形成される(図3(b))。接触境界の位置は、中間層の中央である。接触後、さらに圧縮しても、この中間層の厚さは変化しない。逆に引き離すと、中間層の酸化物が、粘性流動的に変形し、破断する(図3(c))。破断は、接触した境界ではなく、図3(c)のように結晶と非晶質酸化物の界面や、結晶領域内部で生じる。図4に、低倍率で観察した後者の場合の例を示す。倍率表示に注意されたい。黒い領域は、割れたシリコンの先端部である。矢印Aが接触部、矢印Bが破断部である。割れている領域の幅は、接触部のその10倍以上ある。破断して切り離された中央部の三角形の先端は、紙面垂直方向の重力を受けながら、接触部Aだけで支えられている。常温で接触させて形成されたこのような境界の強度特性は実測されているが⁷⁾、図4の結果だけを見ても、十分な接合強度を持っていることはわかる。

2つの先端を接触させた後に、接触方向に圧縮するのではなく、接触境界と平行方向にこすりあわせると、酸化物中間層は、次第に除去され、最終的には2つの先端

図3 自然酸化膜に被覆されたシリコン同士の凝着過程の高分解能観察像。

は結晶面と結晶面で接合する⁸⁾。つまり、摩擦によってシリコン結晶/シリコン結晶直接接合境界が形成されるようになる。加熱やイオン照射によって、表面層をあら

擦を組み合わせ、結晶接合境界が得られる。

IV. 最 後 に

凝着は、材料とその表面の構造・組成、接触時の温度、応力等、条件によって複雑に変化する。凝着を総合的に理解するためには、これまでの凝着研究の成果をふまえ、より多くの条件の下で、凝着の原子過程を観察することが必要である。

参 考 文 献

- 1) U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, R. J. Colton, Science, **248**, 454 (1990).
- 2) T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi and M. Naruse, J. Electron Microscopy, **46**, 151 (1997).
- 3) T. Kizuka, Phys. Rev. Lett. **81**, 4448 (1998).
- 4) T. Kizuka, Phys. Rev. B **57**, 11158 (1998).
- 5) T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi and M. Naruse, Phys. Rev., **B 55**, R 7398 (1997).
- 6) T. Kizuka and K. Hosoki, Appl. Phys. Lett., **75**, 1743 (1999).
- 7) H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T. R. Chung and T. Suga, Appl. Phys. Lett. **68**, 2222 (1996).
- 8) T. Kizuka, K. Hosoki, S. Deguchi and M. Naruse, Mat. Sci. Forum, **304-306**, 561 (1999).

図4 シリコンの常温接合後、結晶領域内部で生じた破断。

かじめ除去しておかなくても、このような常温接合と摩

[テキスト販売]

溶 接 構 造 シ ン ポ ジ ウ ム '99

— 「21 世紀のものづくり」への要素技術の展開—

社団法人溶接学会

溶接構造研究委員会

1999年12月発行 定価 10,000円

ご注文その他については下記へお問い合わせ下さい。

社団法人 溶接学会

〒101-0025 東京都千代田区神田佐久間1-11

☎03-3253-0488 ファックス03-3253-3059