オージェ電子分光分析装置内に構築した計測システムによる 固体間凝着力の支配機構の検討*

水野 亮二**, 高橋 邦夫***, 恩澤 忠男***

Mechanism of adhesion force between solids by measurement system constructed
in Auger electron spectroscopy*

by Ryoji Mizuno**, Kunio Takahashi*** and Tadao Onzawa***

The force curves were measured in the ultra high vacuum (UHV) chamber of an Auger electron spectroscopy (AES) which is generally used for surface analysis. Contacts were made between a gold sphere of about 200 μm radius and a silicon wafer. The specimens were sputtered by argon ion to clean their surfaces before the contact. No adsorbates were observed in Auger spectra obtained from the sputtered surfaces.

Contact theory for adhesion between an elastic sphere and a rigid plane is described. This theory is based on Johnson, Kendall and Roberts (JKR) theory and Takahashi theory. The total energy in this system is a sum of the elastic energies in the sphere and the stiffness for the measurement system, the change of the surface energy within the contact region and surface-surface interaction outside of the contact region. The force curves are determined by the stiffness and the characteristic distance parameter of Lennard-Jones potential.

Experimental force curves were compared with the theoretical curves. Experimental force curves were influenced by vibration of experimental apparatus. It was suggested that surface-surface interaction was negligible under the order of radius of a gold sphere used to measure. Surface-surface interaction does not become negligible as radius of sphere becomes small. The developed measurement system revealed informations of interatomic interaction and surface roughness.

Key Words: Adhesion force, Force curve, Contact theory, Lennard-Jones potential, Surface-surface interaction

1. 緒 言

固体間凝着力は接合・潤滑プロセスにおいて重要な因子の一つである。固体間凝着力を物理的に理解し、プロセスに役立てるためには、実験的に計測した固体間凝着力を理論に基づいて比較検討し、支配機構（メカニズム）を明らかにする必要がある。我々は表面形状および表面状態を的確に把握した上で様々な材料間で固体間凝着力を計測するために、超高真空の表面分析装置内で固体間凝着力を計測するシステムを試作している^{1,2)}。

固体間凝着力に関する理論としては JKR 理論³⁾、DMT 理論⁴⁾、MYD 理論⁵⁾ がある。JKR 理論は接触部の表面エネルギーと界面エネルギーの差と弾性ひずみエネルギーのエネルギー平衡より接触している二固体を引き離すのに必要な力を求めている。DMT 理論は接触部とその外側の表面間相互作用を考慮して凝着力を求めているが、接触における形と接触部の応力分布は Hertz の解に従うとしている。MYD 理論は JKR 理論と DMT 理論をまとめた理論であり、接触部の応力分布は Hertz の解と Boussinesq の解の重ね合わせとしている。著者らは更に JKR 理論と MYD 理論を基にして計測系の剛性を考慮に入れた変位-力曲線を得ている⁶⁾。また、Burnham ら⁷⁾ の AFM の実験によると表面間の相互作用が無視できないことが示唆されている。本研究の計測においても接触部以外の表面間の相互作用が凝着力に影響を及ぼす可能性がある。高橋ら⁸⁾ は著者らの理論に更に表面間の相互作用を考慮して変位-力曲線を得ている。本研究では、高橋らの理論による変位-力曲線と本研

究で計測した変位-力曲線とを比較検討する。そして、本研究で用いた計測システムにより固体間凝着現象の支配機構について検討を行う。

2. 計測系の剛性と表面間相互作用*)を考慮した弾性接触理論

計測系の剛性と原子間相互作用を考慮に入れた理論はすでに報告されている⁸⁾。本研究の考察に用いるため、もう一度簡単にこの章で述べておく。Fig. 1 (a) の様な弾性球と剛体平面の接触を考える場合、その系の全エネルギーは弾性球に蓄えられる弾性ひずみエネルギーと表面から界面にな

Fig. 1 Models of elastic contact for adhesion. (a) JKR model, (b) Measurement model.

*原稿受付 平成7年11月28日 平成7年度秋季全国大会で発表

**学 生 員 東京工業大学 Student Member, Tokyo Institute of Technology

***正 員 東京工業大学 Member, Tokyo Institute of Technology

*ここで言う、表面間相互作用は非接触分子間の長距離相互作用である。

ることによるエネルギー変化の和で表されている。凝着力を計測する場合には、計測系の剛性部に蓄えられる弾性ひずみエネルギーを考慮に入れなければならない。また、微視的なレベルでは表面同士の原子間相互作用（接触前の原子間相互作用あるいは接触後の接触部以外の原子間相互作用）も影響する可能性がある。

計測系の剛性と表面間相互作用を考慮に入れた系を Fig. 1 (b) に示す。この系の全エネルギーは次のように表される。

$$E_{total} = E_{elastic} + E_{interface} + E_{stiffness} + E_{surface} \quad (1)$$

ここで、 $E_{elastic}$ は弾性球に蓄えられるひずみエネルギー、 $E_{interface}$ は表面から界面が変わるときのエネルギー変化で $-\pi a^2 \Delta\gamma$ で表される。 a は接触円の半径、 $\Delta\gamma$ は接触している球と平面を無限に引き離すのに必要な単位面積当たりのエネルギーで次式のように定義される。

$$\Delta\gamma = \gamma_{sphere} + \gamma_{plane} - \gamma_{sphere-plane} \quad (2)$$

γ_{sphere} は球の表面エネルギー、 γ_{plane} は平面の表面エネルギー、 $\gamma_{sphere-plane}$ は球と平面の界面エネルギーである。また、 $E_{stiffness}$ は計測部の剛性に蓄えられるひずみエネルギーで $\frac{1}{2}k(x-\delta)^2$ である。 k は計測系の剛性率、 x は変位、 δ は弾性球の変形量である。 $E_{surface}$ は表面間相互作用で(3)式で表されるレナード-ジョーンズポテンシャルの重ね合わせにより導いている。

$$V(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (3)$$

ここで、 ϵ はエネルギーに関するパラメータ、 σ は距離に関するパラメータ、 r は原子間距離である。レナード-ジョーンズポテンシャルは分子間ポテンシャルであり、重ね合わせは球の非接触要素と半無限固体の全体積間で積分する。球と半無限固体の原子密度と ϵ は、球と平面を無限大に引き離すのに必要なエネルギー $\Delta\gamma$ の定義より $\Delta\gamma$ に含まれる。

熱力学的平衡条件である(4)式を解くことによって変位と力の関係を求めることができる。

$$\left. \frac{\partial E_{total}}{\partial a} \right|_x = 0 \quad (4)$$

Fig. 2 Force curves calculated from theory in which the stiffness of the measurement system and surface-surface interaction is taken into account.

(4)式より解析解を得ることは難しいが、すべての方程式とすべての物理量を無次元化することができている。そこで無次元化した方程式を用い数値解析を行う。

Fig. 2 は数値解析によって得られた変位-力曲線である。横軸は変位で正方向への変位が接近過程、負方向への変位が分離過程である。球と平面が無限に離れているときの弾性球の先端の位置を変位 $x=0$ とした。縦軸は力で正方向が圧縮力、負方向が引張力である。変位と力の関係は計測部のコンプライアンス ($1/k$) とレナード-ジョーンズポテンシャルの距離に関するパラメータ (σ) の二つのパラメータにより決定される。それぞれのパラメータは長さ h を用いて無次元化して用いている。

$$h = [\pi^2 R (1-\nu)^2 \Delta\gamma^2 / 2^5 E^2]^{1/3} \quad (5)$$

$$\bar{x} = x/h \quad (6)$$

$$\bar{F} = F/\pi R \Delta\gamma \quad (7)$$

$$1/\bar{k} = (1/k)/(h/\pi R \Delta\gamma) \quad (8)$$

$$\bar{\sigma} = \sigma/h \quad (9)$$

ここで、 x は変位、 F は球と平面の間に働く全部の力、 R は弾性球の半径、 E と ν はそれぞれ弾性球のヤング率とポアソン比である。Fig. 2 において球と平面を近づけていくと原子間相互作用により引力が働き ($\bar{\sigma}=0$ の時は働かない)、J 点 (J_1 , J_2 および J_3 と記す) で点接触し凝着により面接触となり C 点 (C_1 , C_2 および C_3 と記す) に移行する。C 点より更に接近させると、力は C 点上の曲線に沿って変化する。球と平面を離していくと S 点 (S_1 , S_2 および S_3 と記す) で分離する。計測系の剛性率が小さくなると球と平面が離れるときの変位が大きくなる。 σ が大きくなると接触前の引力が強くなっている。また、分離するときの力も強くなる。

3. 実験装置及び実験方法

変位-力曲線の計測は金とシリコンウェハーの間で行った。金は純度99.95%、線径100 μm の金ワイヤーの先端を大気中でガス炎中で溶融させ、凝固させることによって球状にした。その形状を Fig. 3 の SEM 写真に示す。球の半径は $200 \pm 30 \mu\text{m}$ であり、その中でなるべく凹凸の少なく球状であるものを選択して用いた。計測装置の詳細については前報に述べている²⁾。

Fig. 3 SEM image of gold wire spherically terminated.

試料をセットし超高真空チャンバー内でアルゴンイオンスパッタリングを行い、表面が清浄化していることを表面分析によって確かめた。試料同士はモーターにより0.5 $\mu\text{m/s}$ の一定速度で接近・分離させることができる。金のボールとシリコンウェハーを接触させ数秒間保持した後試料同士が分離するまで引き離した。加圧による抵抗の変化を電圧に変換して、増幅率4万倍程度のアンプにより増幅してA/Dコンバーターを通してコンピューターで記録した。計測中の真空度は 10^{-8} Pa 台の超高真空中である。

4. 実験結果及び考察

Fig. 4 に計測結果の一例を示す。横軸に時間 t をとり、接触開始を $t=0$ とした。縦軸は力で加圧を正としている。試料同士を一定速度で近づけていくと、あるところで試料同士は接触し引張力が生じる。一定荷重で保持した後一定速度で引き離す過程において、荷重が零の状態では分離せずにある程度引張荷重をかけたところで試料は分離している。

Table 1 に計測システムの特長および試料の物性値を示す。 R は金の球の半径で Fig. 3 の SEM 写真から200 μm とした。 E と ν は金球のヤング率とポアソン比でそれぞれ78 GPa と0.44とした。 $\Delta\gamma$ は金とシリコンの界面エネルギーがわからないので、オーダーを評価するため2.0 J/m² とした⁹⁾。計測系の剛性率は $k=42$ N/m であるので $1/\bar{k}=10000$ 程度になる。Fig. 5 は Table 1 のパラメータを用いて本研究の計測システムで計測される変位-力曲線を理論的に求めた結果である。 σ の正確な値はわからないが原子間距離程度のオーダーなので $\sigma=0.05$ とした。Fig. 2 に示した変位-力曲線より $1/\bar{k}$ がかなり大きく σ が小さいため接触前の原子間相互作用はなく、接触直後に引き合う力はほとんど零である。また、分離するときの力は、ほぼ $-1.5\pi R\Delta\gamma$ である。

Fig. 6 は変位と力の関係に Fig. 4 を変換した図である。

Fig. 4 An example of experimental results.

Table 1 The characteristic of the measurement system and material properties of specimens.

R (μm)	E (GPa)	ν	$\Delta\gamma$ (J/m ²)	k (N/m)	$1/\bar{k}$
200	78	0.44	2.0	42.0	10000

Fig. 5 Theoretical force curve to measure from the measurement system.

Fig. 6 An example of force curve obtained from experiment.

Fig. 7 Comparison between theoretical and experimental force curve.

試料台を一定速度で動かしているため、時間変化を距離変化に変換することができる。Fig. 6 の分離過程において力が零になる時の変位は Fig. 5 より零であるので、 $F=0$ の時を $x=0$ とした。実線が接近過程であり、破線が分離過程を示している。 $x=-0.75\text{ }\mu\text{m}$ で接触し、 $x=-1.7\text{ }\mu\text{m}$ のとき、 $F=-73\text{ }\mu\text{N}$ で分離している。

Fig. 7 は実験結果と理論による変位-力曲線を比較した図である。特に、接触直後の状態が理論と実験で異なるためその部分を比較した。横軸は無次元化した変位、縦軸は無次元化した力である。左側の縦軸が理論、右側の縦軸が実験に対する軸である。同じ軸に描写すると重なるので縦軸をずらしてある。実線が理論値、破線が実験値を表している。Fig. 7 の実験値において、試料を接近させる際に生じる最初の引力は変位-力曲線の形状により、接触と同時に生じたものと考えられる、最初に接触が生じる変位 (Fig. 7 の A 点) が実線の変位値 (Fig. 7 の B 点) と一致するように σ の値を推定すると $\sigma=8.4$ となる。 $\sigma=8.4$ は、この場合 $\sigma=25\text{ nm}$ に相当し原子間距離と比較しても約二桁大きい。また、 $\sigma=8.4$ とした計算結果では接触前の引力が働くことが予測されているにも関わらず、実験結果ではほとんど働いていない。このことから $\sigma=8.4$ は計測結果に当てはまらなると考えられる。

σ は本来 $0.1\sim 0.4\text{ nm}$ のオーダーで、本研究の場合も $\sigma=0.05$ であろう。 $\sigma=0.05$ の場合は Fig. 7 に示したように接触前の引力は無視できるほど小さいものである。また、 $x=-7.6$ で接触しそのとき働く力は $F=-0.001$ である。しかし、計測では $x=-240$ で接触が開始している。これは計測装置の振動が原因であると考えられる。接触開始時の変位は実際の値では約 -750 nm である。計測システムは表面分析装置内に構築されており、真空ポンプの振動や試料台を駆動するときの振動が考えられる。この実験の計測では離れた表面間に働く相互作用は無視できると考えられる。先述のとおり、Burnham らの AFM による実験では表面間力を無視できないことが示唆されている。本研究の計測に用いた金の球の半径は約 $200\text{ }\mu\text{m}$ であり、このオーダーの大きさの半径では表面間相互作用は無視できることになる。しかしながら、球の半径が小さくなると σ は (9) 式により大きくなるため、表面間の相互作用は無視できなくなってくる。表面間の相互作用による最初に引き合う力は球の半径が数十 nm で分離するときの力の約 20% である。

実験と理論では引き離していくときの過程では傾きは一致しているが、球と平面が引き離れるときの力は実験値は理論値 (約 $-1.5\pi R\Delta\gamma$) の十分の一程度の強さであった。

これは接触部の表面粗さによる真実接触面積の低下のためと考えられる。実験で最初に接触するとき、なだらかに接触しているのは、試料が一定速度で移動しているため静的なつりあいを完全に満たしていないことによると考えられる。

5. 結 言

超高真空の表面分析装置であるオージェ電子分光分析装置内で金とシリコンを用いて変位と力の関係を計測した。理論値と実験値の比較から本研究の計測システムでは表面間の相互作用は無視できると考えられる。

実験結果は、計測系の剛性率を考慮に入れた弾性接触論で大まかに説明でき、結果の細部を理解するためには表面粗さや固体間相互作用についてさらなる検討が必要であることがわかった。すなわち、本研究の計測システムにより表面粗さや固体間相互作用の情報を得る可能性が示唆された。

参 考 文 献

- 1) K. Takahashi, T. Iiyama, N. Katoh and T. Onzawa: Instrument for measurement of adhesion forces in UHV surface analysis apparatus, J. Vac. Sci. Technol. A, 295 (1994), 889.
- 2) 水野亮二, 高橋邦夫, 恩澤忠男: 金およびシリコンの間に働く固体間凝着力の計測, 溶接学会論文集, Vol. 14, No. 3 (1996), 523.
- 3) K.L. Johnson, K. Kendall and A.D. Roberts: Surface energy and the contact of elastic solids, Proc. R. Lond. A. 324 (1971), 301.
- 4) B.V. Derjaguin, V.M. Muller and Yu.P. Toporov: Effect of Contact Deformation on the Adhesion of Particles, J. Colloid Interface Sci., Vol. 53, No. 2 (1975), 314.
- 5) V.M. Muller, V.M. Yushchenko and B.V. Derjaguin: On the Influence of Molecular Forces on the Deformation of an Elastic Sphere and Its Sticking to a Rigid Plane, J. Colloid Interface Sci., 77 (1980), 91.
- 6) K. Takahashi, R. Mizuno and T. Onzawa: Influence of the stiffness of measurement system on the elastic adhesional contact, J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 9, No. 11 (1995), 1451.
- 7) N A Burnham, R J Colton and H Pollock: Interpretation of force curves in force microscopy, Nanotechnology, 4 (1993), 64.
- 8) K. Takahashi and T. Onzawa: Effect of the stiffness of the measurement system on adhesion force curves in the elastic continuum limit, J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 10, No. 1 (1996), 17.
- 9) Kunio Takahashi and Tadao Onzawa: Simple formula for the surface energy by a shifted-step-potential approximation, Physical Review B, Vol. 48, No. 8 (1993), 5689.