

AFM 探針とポリスチレンラテックス(直径 42 nm~1 μ m)凝集粒子間の付着力解析[†]

—DMT 理論に基づく微粒子系の相互作用力の補正式—

堀口 博司・河合 晃*

長岡技術科学大学工学部電気系 ☎ 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

(1998 年 2 月 16 日受付 ; 1998 年 5 月 6 日掲載決定)

Analysis for Adhesion Force between Atomic Force Microscope Tip
and Condensed Particles of Polystyrene Latex—Revised Equation of Interaction Force between Micro Particles
Based on DMT Theory—

Hiroshi HORIGUCHI and Akira KAWAI

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology
1603-1 Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188

(Received February 16, 1998 ; Accepted May 6, 1998)

Dependence of interaction force between condensed polystyrene-latex (PSL) particles and atomic force microscope (AFM) tip on diameter of PSL particle is studied from the force curve measured in dry atmosphere. In the diameter range of PSL particle from 42 nm to 1 μ m, it is found that this dependence is different from that of geometric mean radius which is derived from DMT theory. These results can be analyzed in terms of PSL particle deformation effect and contribution of surrounding PSL particles.

1. 緒 言

van der Waals (vdW) 力は表面間に作用する相互作用力の一つで、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、Hamaker¹⁾、Derjaguin²⁾、Lifshitz³⁾のものがある。その後、実験的研究が表面力測定装置 (Surface Force Apparatus)⁴⁾などによって行われてきた。近年、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)⁵⁾を用いた vdW 力に関する研究は、理論的、あるいは実験的に盛んに行われている^{6~8)}。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くなされている^{9~12)}。著者らは、これまでにジャンプアウト時の付着力と試料の表面自由エネルギーの極性成分との間に、正の相関があることを見出している^{13, 14)}。

微粒子の付着および凝集挙動は、JKR (Johnson-Kendall-Roberts) 理論¹⁵⁾や DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) 理論¹⁶⁾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。しかしながら、膜厚数百 nm の薄膜材料の弾性率は、形状効果によってバルクに対して変化すると考えられる¹⁷⁾。そのため、粒径数百 nm の微粒子同士の付着挙動は、粒径数 μ m の微粒子やバルクの付着挙動と異なることが考えられる。また、Marquardt らは、直径 10 nm~10 μ m 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¹⁸⁾。

[†] 第 17 回表面科学講演大会 (1997 年 12 月 2 日~12 月 4 日) にて発表

* 問合先: 河合 晃 長岡技術科学大学工学部電気系 TEL 0258-47-9512 FAX 0258-47-9500 E-mail: kawai@vos.nagaokaut.ac.jp

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 ULSI (Ultra-Large-Scale-Integration) プロセスにおいては、1 Gbit DRAM の設計寸法は $0.1\ \mu\text{m}$ に迫ってきている。ショート、断線等の歩留まり低下の原因となる付着微粒子のサイズの目安は、デザインルール $1/3$ 程度と考えられる。このため、洗浄プロセスや微細加工プロセスなどにおいては、数百 nm 以下の粒径の微粒子の付着力低減技術の確立が重要になると考えられる。

本論文では AFM 探針先端を球近似し、フォースカーブを用いて、AFM 探針と粒径 $42\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ のポリスチレンラテックス粒子 (Polystyrene latex; PSL) の間に作用するジャンプアウト時の付着力とジャンプイン時の近距離引力の粒径依存性を解析した結果について示す。DMT 理論を基本に、PSL 粒子の変形の効果および隣接している PSL 粒子の相互作用の影響の点を考慮して粒子間の相互作用の理論式を補正し、その妥当性を検討する。

2. 実 験

PSL 粒子 (日本合成ゴム, STADEX シリーズ) は、平均粒径 $42, 73, 100, 136, 206, 298, 1001\ \text{nm}$ のものを用いた。粒径の標準偏差は、それぞれ $12.8, 4.79, 2.58, 2.83, 1.81, 1.53, 2.36\%$ である。HF 洗浄処理により自然酸化膜を除去した Si(100) wafer に、これら PSL 粒子の分散された電解液を滴下し、自然乾燥させたものをサンプルとした。バルクのサンプルとして、ポリスチレンシート (PS sheet: 三菱樹脂, ヒシプレート) を用いた。

付着力と近距離引力は、AFM (セイコー電子工業 (株) 製, SPA-300) を用いて、Fig. 1 に示すフォースカーブで求めた。付着力と近距離引力には、それぞれ Fig. 1 中に示すジャンプアウトした時とジャンプインした時の力を用いた。カンチレバーにはサンプルの帯電の影響を除去するため Au コートされた Si_3N_4 (オリンパス光学, OMCL-TR 400 PB-1, バネ定数 $0.1\ \text{N/m}$) を用いた。Fig. 2 に示す AFM 探針の SEM 観測の結果、先端曲率半径は $40\ \text{nm}$ であった。吸着水によるラプラス力の影響を除去するため¹⁹⁾、測定は乾燥雰囲気中 ($4\% \text{ RH}$, 20°C) で行った。フォースカーブは、AFM 表面像観察の後、AFM 探針を任意の PSL 粒子の頂点直上セットし測定を行った。付着力と近距離引力は、面内の各 PSL 粒子に対しランダムに 20 回行い、平均値およびその標準偏差で評価した。

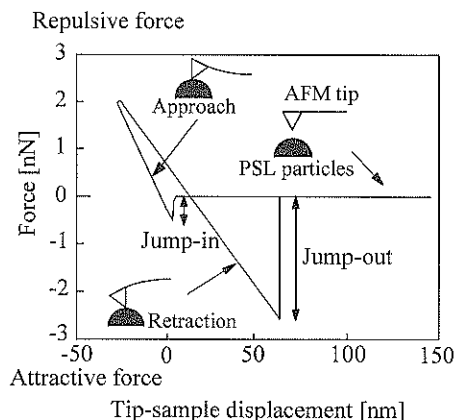


Fig. 1 Typical force curve between AFM tip and PSL particles. Diameter of PSL particles is $42\ \text{nm}$. Force curve measurement is carried out in dry atmosphere ($4\% \text{ RH}$, 20°C).

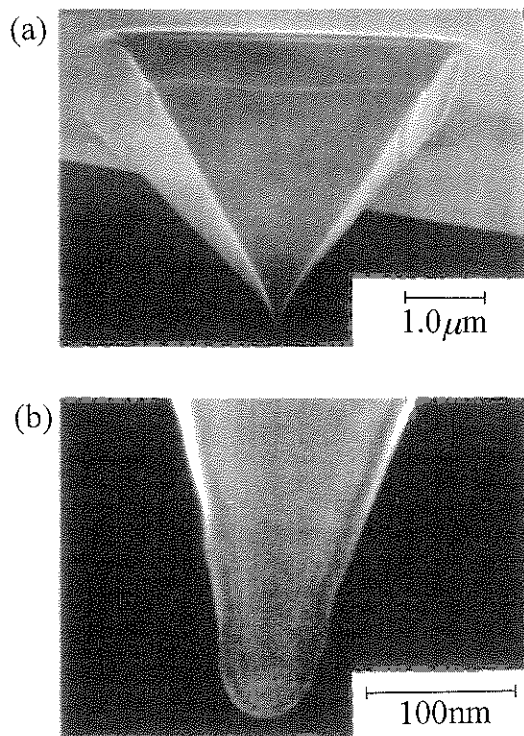


Fig. 2 SEM images of AFM tip. (a) Cantilever tip. (b) The apex of Si_3N_4 tip covered with Au film ($20\ \text{nm}$ in thickness). Radius of curvature of tip apex is approximately $40\ \text{nm}$.

PSL 粒子の弾性変形を、二次元有限要素法で解析した。ここで、AFM 探針と PSL 粒子のヤング率はそれぞれ $150\ \text{GPa}$, $2.7\ \text{GPa}$ とし、ポアソン比はそれぞれ $0.24, 0.34$

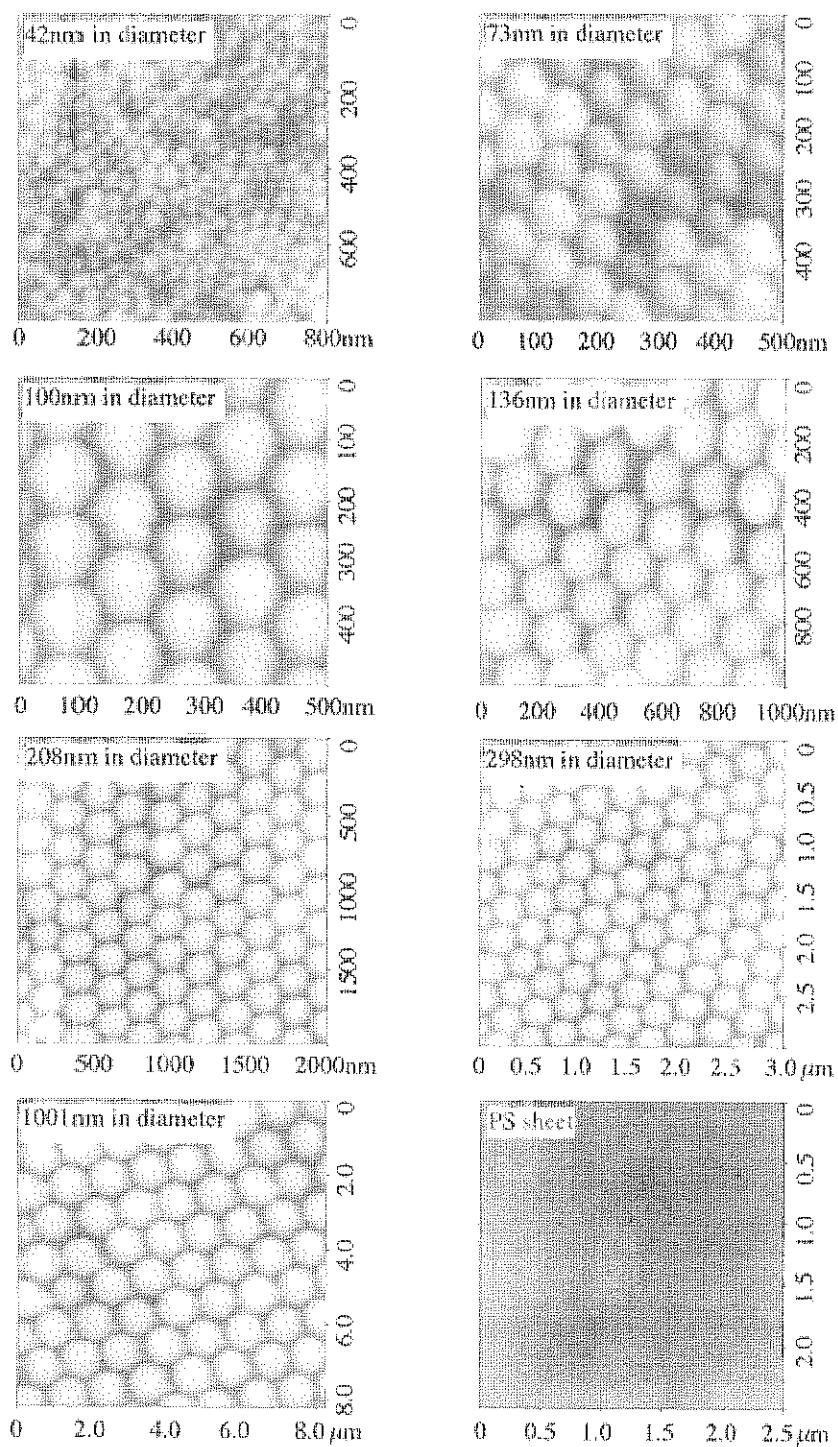


Fig. 3 AFM images of PSL particles condensed on Si(100) surface. The particles condense into closed-pack structure. As a flat surface, PS sheet is used in this experiments.

とした^{20, 21)}。

3. 結 果

Fig. 3は各粒径におけるPSL凝集体のAFM像を示している。各PSL粒子は基板上で最密充填構造をとって凝集している。これらの粒子1個の中心位置において、AFM探針に働くジャンプアウト時の付着力とジャンプイン時の近距離引力をFig. 4 (a), (b)に示す。付着力と近距離引力は、粒径の減少に伴い減少することがわかる。

球状粒子間の相互作用力の粒径依存性は、DMT理論により幾何平均半径に比例することが知られている¹⁰⁾。

$$F_{vdW} = \frac{A}{6D_0^2} \frac{R_{Tip}R_{PSL}}{R_{Tip} + R_{PSL}} \quad (1)$$

ここで、 A はHamaker定数、 D_0 はAFM探針とPSL粒子の最表面間距離、 R_{Tip} 、 R_{PSL} はAFM探針の曲率半径とPSL粒子の半径である。PSL粒子の半径、およびAFM探針の先端曲率半径は既知である。測定では同一のAFM探針を用い、サンプルには同一のポリスチレンを用いていることから、Hamaker定数 A を一定と仮定すると、測定系の相互作用力と近距離引力は幾何平均半径を用いて解析することができる。そこで、(1)式で表わされる

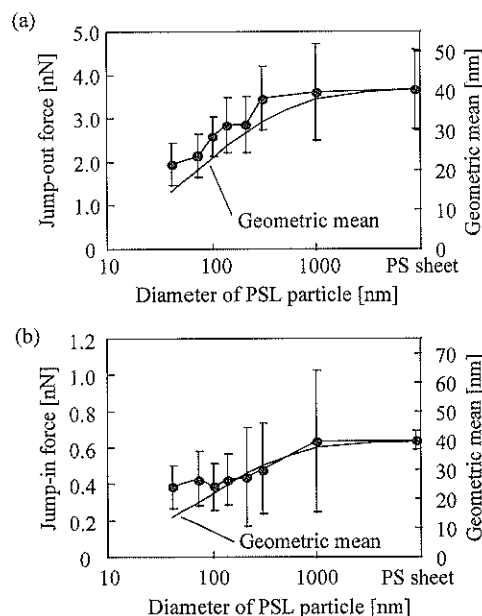


Fig. 4 Dependence of interactive force on diameter of PSL particles. (a) Jump-out force. (b) Jump-in force. Interaction forces are mean value obtained from 20 runs on various points on the PSL particles. Error bar indicates standard deviations. Geometric mean value ($R_{Tip}R_{PSL}/(R_{Tip} + R_{PSL})$) is also plotted.

vdW力との比較を行うため、Fig. 4 (a), (b)に幾何平均半径のPSL粒径依存性を示した。ジャンプアウト時の付着力は、どのPSL粒径についても、(1)式(R_{Tip} と R_{PSL} から計算される幾何平均半径)と比べて大きくなっている。一方、ジャンプイン時の近距離引力は、粒径100 nm以上のPSL粒子に対して(1)式と一致しているが、粒径100 nm以下のPSL粒子に対してはジャンプイン時の近距離引力が大きくなっている。

4. 考 察

4.1 ジャンプアウト時の付着力のPSL粒径依存性

Fig. 4 (a)において、幾何平均半径の実験値と計算値が合わない原因は、AFM探針との接触によるPSL粒子の変形の寄与によるものと考えられる。そこで、PSL粒子の変形の付着力への効果に関して、以下の考察を行った。

Fig. 5は、溶液中のPSL粒子のTEM像を示している。Fig. 5より明らかなように、PSL粒子間の接触面は大きく歪んでいる。これは、vdW引力に起因する付着力の作用で互いに吸着し、接触部でPSL粒子の表面が弾性変形を起こしたためと考えられる。そこでAFM探針との接触変形により変化したPSL粒子の曲率半径を補正する目的で、有限要素法解析によりシミュレーションを行った。シミュレーションした結果をFig. 6に示す。ここで、PSL粒子の押し込まれる距離をTEM像と同程度と仮定し、シミュレーションではPSL粒子の半径の10%とした。これより、PSL粒子の歪みによる表面形状の変形が定量化できる。特に接触部付近において、PSL粒子表面の曲率半径は、変形前の半径の約1.7倍に達して

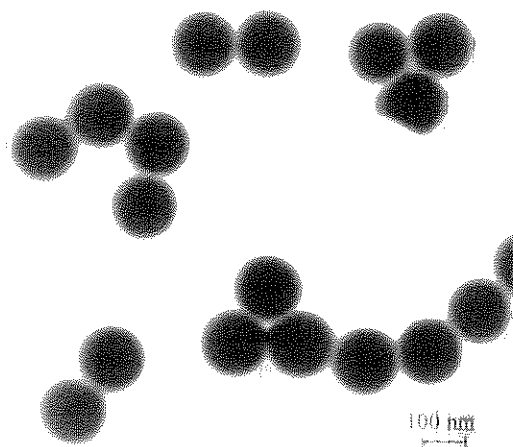


Fig. 5 TEM photograph of PSL particles (136 nm in diameter) dispersed in an electrolyte.

いる。また、PSL 粒子の曲率半径は AFM 探針との接触点から離れるにつれて減少している。ここで接触変形による PSL 粒子の曲率半径を R_{PSL}^* とし、(1) 式の PSL 粒子の半径 R_{PSL} を R_{PSL}^* と置き換える。これより、補正後の相互作用力は (2) 式ようになる。

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A}{6D_0^2} \frac{R_{\text{Tip}} R_{\text{PSL}}^*}{R_{\text{Tip}} + R_{\text{PSL}}^*} \quad (2)$$

Fig. 4 (a) のジャンプアウト時の付着力の PSL 粒径依存性にフィッティングした結果、 $R_{\text{PSL}}^* \approx 1.7 R_{\text{PSL}}$ が得られた。 R_{PSL}^* を用いて求めた幾何平均の PSL 粒径依存性を Fig. 7 に示す。これより、ジャンプアウト時の付着力は、AFM 探針との接触により変形した PSL 粒子の曲率半径の増加に依存していると考えられる。

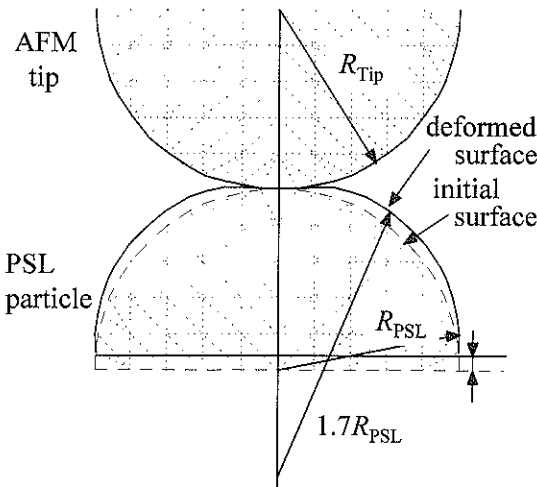


Fig. 6 Elastic deformation of PSL particle by contacting with the AFM tip estimated by finite element method. The value of Poisson's ratio for AFM tip and PSL particle are 0.24 and 0.34, respectively. The value of Young's modulus for AFM tip and PSL particle are 150 GPa and 2.7 GPa, respectively.

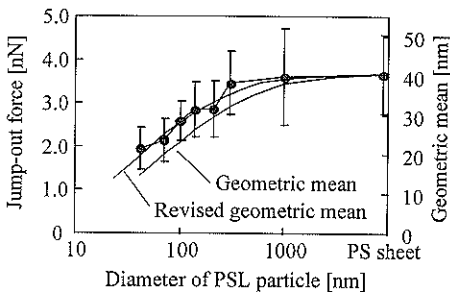


Fig. 7 Effect of PSL particle deformation on jump-out force. Revised geometric mean curve is derived from eq. (2), where $R_{\text{PSL}}^* = 1.7 R_{\text{PSL}}$.

4.2 ジャンプイン時の近距離引力の PSL 粒径依存性

ジャンプイン時の近距離引力には、AFM 探針の接触による PSL 粒子の変形は影響しないと考えられる。しかし、Fig. 4 (b) にあるように、粒径 100 nm 以上の PSL 粒子では、実測値は (1) 式に従っているが、それより小さい PSL 粒子との近距離引力は、(1) 式より大きくなっている。そこで、隣接する周囲の PSL 粒子の影響を考察する。

(1) 式は、一对の球状粒子間に作用する相互作用力に関する記述である。実験で用いた PSL 粒子は、Fig. 3 に示す AFM 像より明らかなように最密充填構造を取っている。このため、AFM 探針は探針直下の一つの PSL 粒子のみと相互作用しているのではなく、Fig. 8 にあるように隣接する周囲の PSL 粒子とも相互作用をしていると考えられる。そこで、(1) 式の拡張を試みた。これより、補正後の相互作用力は (3) 式のように表わせる。

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A}{6} \sum_i \frac{n_i}{D_i^2} \frac{R_{\text{Tip}} R_{\text{PSL}}}{R_{\text{Tip}} + R_{\text{PSL}}} \quad (3)$$

ここで、 D_i は i 番目の PSL 粒子と AFM 探針間の距離で、 n_i は距離 D_i に存在する PSL 粒子の数である。表面間距離 D_i と最小表面間距離 D_0 の比 (D_i/D_0) を c_i とすると、

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A}{6D_0^2} \sum_i \frac{n_i}{c_i^2} \frac{R_{\text{Tip}} R_{\text{PSL}}}{R_{\text{Tip}} + R_{\text{PSL}}} \quad (4)$$

で表わされる。

AFM 探針と PSL 粒子の最小表面間距離 D_0 の最小値は、vdW 半径程度と考えられるため、表面間距離 D_0 の最小値は 0.4 nm 程度とした¹⁶⁾。(4) 式に基づく隣接する各 PSL 粒子を考慮した相互作用力の PSL 粒径依存性を Fig. 9 (a), (b) に示す。Fig. 9 (a) のように、隣接する PSL 粒子の影響の項 ($\sum n_i/c_i^2$) は、PSL 粒子の粒径が 20 nm 以下になると、PSL 粒子の粒径の減少に伴い増加している。その結果、相互作用力も、PSL 粒子の粒径 20 nm 以下で増加している。これは、PSL 粒子の粒径が無限小において最密充填している場合の極限、および

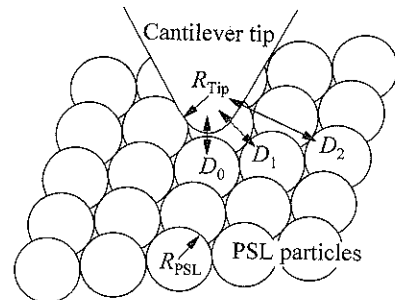


Fig. 8 Schematic definition of interactive length between AFM tip and surrounding PSL particles.

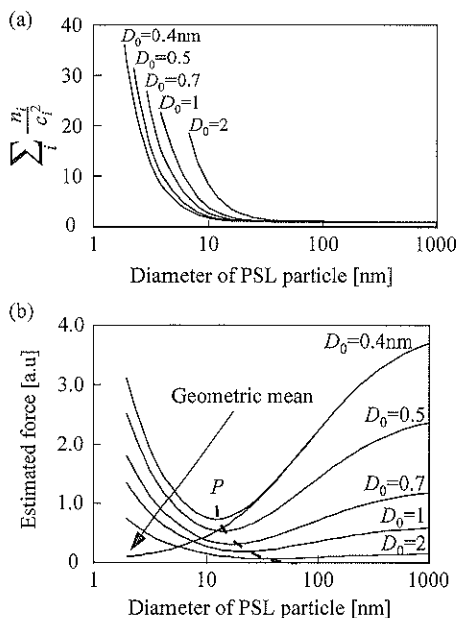


Fig. 9 Simulation result of contribution of surrounding particles affect to size dependence as a function of distance between AFM tip and PSL particles. (a) Contribution of surrounding particles to interaction defined as eq. (4). (b) Revised adhesion force derived from eq. (4).

PSL 粒子の粒径が無限大に増加したときの極限が、共に平面として近似されることを意味している。また Fig. 9 (b) にあるように、表面間距離 D_0 が長くなるに従って相互作用力は小さくなるが、Fig. 9 中に示した付着力の極小点 P における PSL 粒子の粒径が大きくなっている。これは、粒子表面の凹凸に対し表面間距離 D_0 が大きくなったため、相対的に表面凹凸の影響が減少したためと考えられる。ジャンプインは AFM 探針と PSL 粒子が離れている際に生じることから、表面間距離 D_0 はジャンプアウトに比べ大きいと考えられる。実測値に対するカーブフィットを Fig. 9 にて行った。これより、ジャンプイン時の近距離引力の値は、 $D_0 = 4$ nm においてシミュレーションした相互作用力の PSL 粒径依存性とほぼ一致した。したがって、ジャンプイン時の近距離引力には、隣接している PSL 粒子の相互作用の影響が強く反映されていることが考えられる。

一方、ジャンプアウトが起きる表面間距離 D_0 は、前述のように 0.4 nm 程度と考えられる。Fig. 9 (b) のシミュレーション結果で、 $D_0 = 0.4$ nm における補正された幾何平均半径の PSL 粒径依存性は、PSL 粒子の粒径が 20 nm まで幾何平均半径と同じである。したがって、粒径 20 nm 以上の PSL 粒子と AFM 探針間に作用するジ

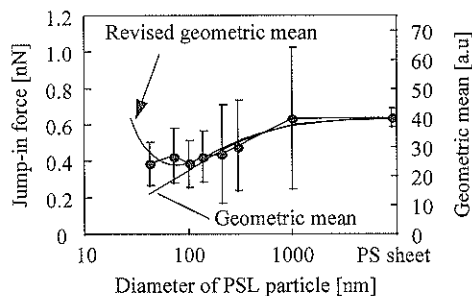


Fig. 10 Effect of contribution of surrounding particles on jump-in force. Revised geometric mean curve is derived from eq. (4), where $D_0 = 4$ nm.

ャンプアウト時の付着力は、隣接している PSL 粒子の相互作用の影響は小さく、PSL 粒子の接触変形の影響が支配的であると考えられる。

PSL 粒子の変形および隣接している PSL 粒子の影響の他に考慮すべき点として、分子レベルでの凹凸（ミニチップ）²²⁾の影響、AFM 探針先端の球近似の限界²³⁾などが考えられる。

5. ま と め

AFM 探針と PSL 凝集粒子間に作用する付着力と近距離引力をフォースカーブを用いて測定し、PSL 粒子の粒径依存性に与える PSL 粒子の変形の寄与と隣接粒子の影響について解析した。ここで、微粒子系での力の粒径依存性の観点から DMT 理論による vdW 力の幾何平均半径の補正を提案した。ジャンプアウト時の付着力は、AFM 探針との接触により変形した PSL 粒子の半径を 1.7 倍と補正することで、DMT 理論式により理解できた。一方、ジャンプイン時の近距離引力は、隣接している周囲の PSL 粒子と AFM 探針との相互作用の影響を考慮した補正式により理解できた。

謝 辞

本研究の一部は、財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の助成金の補助を受けて行われた。

文 献

- 1) H.C. Hamaker: *Physica* **4**, 1058 (1937).
- 2) B.V. Derjaguin: *Kolloid. Z.* **69**, 155 (1934).
- 3) E.M. Lifshitz: *Soviet. Phys. JETP* **2**, 73 (1956).
- 4) J.N. Israelachvili and G.E. Adams: *Nature* **262**, 774 (1976).
- 5) G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).

- 6) U. Hartmann: Phys. Rev. B **42**, 1541 (1990).
- 7) F.O. Goodman and N. Garcia: Phys. Rev. B **43**, 4728 (1991).
- 8) J.L. Hutter and J. Bechhoefer: J. Appl. Phys. **73**, 4123 (1993).
- 9) W.A. Ducker, T.J. Senden and R.M. Pashley: Langmuir **8**, 1831 (1992).
- 10) I. Larson, C.J. Drummond, D.Y.C. Chan and F. Grieser: J. Am. Chem. Soc. **115**, 11885 (1993).
- 11) Y.Q. Li, N.J. Tao, A.A. Garcia and S.M. Lindsay: Langmuir **9**, 637 (1993).
- 12) S. Biggs: Langmuir **11**, 156 (1995).
- 13) 河合 晃: 日本接着学会会誌 **31**, 237 (1995).
- 14) A. Kawai, H. Nagata and M. Takata: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L 977 (1992).
- 15) K.L. Johnson, K. Kendal and A.D. Roberts: Proc. R. Soc. London Ser. A **324**, 301 (1971).
- 16) B.V. Derjaguin, V.M. Muller and Y.P. Toporov: J. Colloid Interface Sci. **53**, 314 (1975).
- 17) S. Johansson, J. Schweitz, L. Tenerz and J. Tiren: J. Appl. Phys. **63**, 4799 (1988).
- 18) P. Marquardt and G. Nimtz: Phys. Rev. B **43**, 14245 (1991).
- 19) T. Thundat, X-Y. Zheng, G.Y. Chen, S.L. Sharp, R.J. Warmack and L.J. Schowalter: Appl. Phys. Lett. **63**, 2150 (1993).
- 20) K.E. Petersen and C.R. Guarnieri: J. Appl. Phys. **50**, 6761 (1979).
- 21) 国立天文台編: “理科年表” (丸善, 1997) p. 444.
- 22) N.A. Burnham, D.D. Dominguez, R.L. Mowery and R.J. Colton: Phys. Rev. Lett. **64**, 1931 (1990).
- 23) C. Argento and R.H. French: J. Appl. Phys. **80**, 6081 (1996).