Si 単結晶のマイクロトライボロジーに及ぼす雰囲気と温度の影響

高木 誠¹ 長江 昂亮^{2,*1} 木内 亮介^{2,*2} 岩田 博之³ 坂 公恭⁴

¹愛知工業大学工学部機械学科

²愛知工業大学大学院工学研究科

³愛知工業大学工学部電気学科

⁴愛知工業大学総合技術研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 84, No. 9 (2020), pp. 304-309

© 2020 The Japan Institute of Metals and Materials

Effects of Atmosphere and Temperature on Microtribology between Silicon Single Crystals

Makoto Takagi¹, Kosuke Nagae^{2,*1}, Ryosuke Kiuchi^{2,*2}, Hiroyuki Iwata³ and Hiroyasu Saka⁴

¹Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology, Toyota 470-0392

²Graduate School of Engineering, Aichi Institute of Technology, Toyota 470-0392

³Department of Electrical and Electronics Engineering, Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology, Toyota 470-0392

⁴Research Institute for Industrial Technology, Aichi Institute of Technology, Toyota 470-0392

Microtribology of silicon single crystals is one of the key technologies from the viewpoint of reliability of practical application in micro electro mechanical system (MEMS). In the study, a silicon single crystal (100) wafer was scratched by a silicon single crystal tip under a very small loading force in various atmospheres and temperatures, which was characterized using an atomic force microscope. In air and water, the silicon single crystal tips were worn greatly. However, the morphology of the scratched wafer surface was quite different; in air the scratched area of the wafer surface was forming a terrace. In vacuum, the tips were worn slightly. In terms of the effects of temperature, the silicon single crystal softened at 473 K was worn. At 673 K, the silicon single crystal wafer was worn greatly and stick-slip like phenomenon occurred between the silicon single crystals significantly softened. As a result, microtribology is affected by atmospheres or temperatures. [doi:10.2320/jinstmet.J2020014]

(Received March 27, 2020; Accepted June 17, 2020; Published August 25, 2020)

Keywords: silicon single crystal, microtribology, atomic force microscope, transmission electron microscope

1. 諸 言

近年、Si 単結晶は MEMS (マイクロシステム) の構造材料としての使用が期待されているが、これまで電子材料として用いられてきたため、機械的性質は十分に調べられているとはいえず、なかでも微小荷重下の摩擦摩耗、すなわちマイクロトライボロジーについてはほとんど未解明である¹⁾。そうしたなか、ナノスケールの表面形状を測定可能にするだけでなく、探針に微小荷重を作用させて走査することで摩擦を行うこともできる原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、カーボン膜²⁾や高分子材料³⁾、シリコン単結晶^{4,5,8)}など種々の材料のマイクロトライボロジーや、原子スケール^{6,7)}の摩擦の研究が行われるようになった。しかし、摩擦に伴う材料の微構造変化まで調べた例はほとんどなく、摩擦を材料の微構造の視点から解明することで摩擦現象を原理的に捉えることができ

ると考えられる。

Si 単結晶は、高純度なうえ転位などの欠陥がない極めて完全度の高い結晶であるため、摩擦に伴うその微構造変化を調べることで、摩擦・摩耗現象を基礎的かつ原理的な視点から解明する上で適している。そのため著者らは、AFM を用いてダイヤモンド探針に微小荷重を作用させて Si 単結晶表面の摩擦を行い、それに伴い Si 単結晶の微小な摩擦領域に生じる構造変化を、集束イオンビーム (FIB) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いることで断面観察することを可能にした^{9,10)}。さらに、その摩耗面に発生する転位などの微構造変化について高分解能 TEM 観察も実施して詳細に解明してきた^{11,12)}。

摩擦・摩耗現象を微視的に捉えるマイクロトライボロジーは、表面状態により敏感で、それを左右する雰囲気や温度に大きく影響されると考えられるが、その詳細は調べられていない。そこで本研究では、種々の雰囲気や温度で AFM を用い Si 単結晶探針に微小荷重を作用させて Si 単結晶ウエハの引掻き摩擦を行い、摩擦に伴う微形状変化や微構造変化を TEM などにより詳細に調べた。それにより、Si 単結晶間のマイクロトライボロジーに及ぼす雰囲気および温度の影響を

*1 愛知工業大学大学院生 (Graduate Student, Aichi Institute of Technology)

*2 愛知工業大学大学院生、現在：(株)三五 (Graduate Student, Aichi Institute of Technology, Present address: SANGO Co., Ltd.)

解明することにより、摩擦・摩耗現象に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

本研究では、Fig. 1 に示すように、CZ 法で作製した P 型の Si(100) 単結晶ウエハ(三菱マテリアル(株)製、抵抗率 2.38–2.57 Ωcm) を試料として、AFM(日本電子(株)製: JSPM-5200) を用いて、N 型の Si 単結晶探針(オリンパス(株)製: OMCL-AC160TS-C3) に微小荷重を加えながら Si 単結晶ウエハ表面を走査させることで、Si 単結晶間の引掻き摩擦試験を行った。探針に荷重 800 μN を作用させた状態で、10 $\mu\text{m/s}$ の速度で長さ 5 μm 走査させる 1 ラインの引掻き摩擦を、少しずつ位置をずらして重ね合わせながら、最終的に 512 ラインで 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の領域に引掻き摩擦を行った。引掻き摩擦時の結晶方位は、試料の Si(100) 単結晶ウエハでは $\langle 110 \rangle$ が、Si 単結晶探針では $\langle 100 \rangle$ がそれぞれの引掻き方向になり、荷重作用方向はともに $\langle 100 \rangle$ である。すなわち、引掻き摩擦時に接触する試料と探針の結晶方位は異なっている。

本実験では、摩擦現象に及ぼす雰囲気および温度の影響をそれぞれ調べるために以下の条件で摩擦を行った。雰囲気の影響を調べる実験では、大気中、真空中(真空度 1.0×10^{-2} Pa)、真空中でヒーターにより 573 K まで加熱冷却後(以下、真空中加熱後と記す)、および試料表面を精製水で覆った水中の 4 条件で、室温で引掻き摩擦を行った。一方、温度の影響を調べる実験では、真空中でヒーターにより Si 単結晶試料を 373 K、473 K、673 K に加熱した状態で引掻き摩擦を行った。

引掻き摩擦試験後に Si 単結晶試料表面の形状を AFM で測定した。摩擦の相手材である Si 単結晶探針の摩擦試験後の形状変化は、走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子(株)製: JSM-6700F) を用いて観察した。さらに、引掻き摩擦試験に伴う Si 単結晶試料表面の微構造変化を調べるために、透過型電子顕微鏡(日本電子(株)製: JEM-2100Plus) を用いて、摩擦部の断面観察を行った。なお、この TEM 観察試料の作製には FIB(SII ナノテクノロジー(株)製: SMI2050) を使用した。

また引掻き摩擦試験と並行して、AFM を用いて、Si 単結晶探針-Si 単結晶試料間に生じる摩擦力を上記のすべての摩

擦条件下で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 摩擦に及ぼす雰囲気の影響

大気中、真空中、真空中加熱後、および水中の 4 条件で、AFM を用いて Si 単結晶探針に微小荷重を作用させて、Si 単結晶試料表面に室温で引掻き摩擦を行った。それらの摩擦後の試料表面の形状を測定した AFM 像およびその断面プロファイルを Fig. 2 に示す。大気中 Fig. 2(a) では、Si 単結晶試料表面に約 6 nm の盛り上がりが生じた。この盛り上がりは、著者らのこれまでの研究より、探針側の Si 単結晶が試料側の Si 単結晶に接合したものであり、盛り上がり部は試料側に整合した単結晶になることが明らかになっている¹³⁾。真空中 Fig. 2(b) では上記の大気中とは異なり Si 単結晶試料表面に約 3 nm の摩耗が生じた。一般的に材料表面には厚さ 3 nm 程度の水分などからなる吸着層が存在しており、真空にするとその一部は除去されるが、残った吸着層が摩耗したものと考えられる。真空中加熱後 Fig. 2(c) では、Si 単結晶表面に大きな形状変化は起こらなかった。真空加熱したことによって、Si 単結晶表面の水分などの吸着層は大幅に除去され、Si 単結晶間の直接接合が生じるため、同じ真空中でも Fig. 2(b) とは異なる結果になったと考えられる。水中 Fig. 2(d) では、わずかに摩耗跡が見られるが、大きな形状変化は生じなかった。水の潤滑効果により摩耗は起こりにくと考えられる。

Fig. 3 は、大気中、真空中、真空中加熱後、および水中の 4 条件で、引掻き摩擦試験を行った後の Si 単結晶探針の SEM 像である。大気中では Si 単結晶探針がかなり摩耗し、探針の先に摩耗粉(SiO_2)が付着している。真空中および真空中加熱後では Si 単結晶探針がわずかに摩耗する程度であった。水中では Si 単結晶探針はかなり摩耗しており、摩耗量は大気中とはほぼ同等であった。

摩擦・摩耗現象には摩擦力が関係すると考えられるため、AFM を用いて室温下で、上記引掻き試験と同様の種々の雰囲気下で、Si 単結晶探針-Si 単結晶試料間の引掻き摩擦力を測定した。Fig. 4 はその結果で、摩擦力は走査距離に関わらずそれぞれの雰囲気下ではほぼ一定の安定した値をとった。大気中の摩擦力が最も小さく、これには同種材料である Si 単結晶間の摩擦に伴う半溶融化や、試料表面に存在する水分などの吸着層による潤滑効果の影響が考えられる。真空中の摩擦力は大気中よりも大きくなった。真空中では試料表面の水分などの吸着層が減少し、潤滑効果が弱まるためであると考えられる。真空中加熱後では摩擦力が著しく大きくなった。真空加熱により試料表面の水分などの吸着層がほとんど除去され、潤滑効果が大幅に低下し、Si 単結晶探針-Si 単結晶試料間の直接接合が生じたことが、摩擦力が大幅に増加した原因と考えられる。水中の摩擦力は大気中より少し大きな値になった。これは、水による潤滑効果は大きくなるが、水中では探針が水の抵抗を受けるために、大気中よりも摩擦力が見かけ上大きくなったと考えられる。

種々の雰囲気下で引掻き摩擦を行った、Si 単結晶試料表

Fig. 1 Schematic illustration of scratching test between a silicon single crystal wafer and a silicon single crystal tip using AFM.

Fig. 2 AFM images and A-A' depth profiles of silicon single crystal surface scratched by silicon crystal tip (a) in air, (b) in vacuum, (c) after heating in vacuum and (d) in water.

Fig. 3 SEM images of silicon single crystal tips after scratching (a) in air, (b) in vacuum, (c) after heating in vacuum and (d) in water.

Fig. 4 Friction forces of silicon single crystal wafer scratched by silicon single crystal tip in various atmospheres by AFM.

面の摩擦部の微構造変化を TEM により調べた。Fig. 5 は、大気中、真空中、真空中加熱後、水中の 4 条件で引掻き摩擦した各試料の摩擦部の断面 TEM 像である。4 条件全てにおいて、摩擦表面に転位等の格子欠陥や酸化層の発生などの明らかな構造変化は見られなかった。

以上に述べてきた種々の実験結果をもとに、Si 単結晶間の微視的な摩擦・摩耗現象に及ぼす雰囲気の影響を以下に考察する。大気中では Si 単結晶試料の摩擦面に盛り上がりが生じ、水中では表面形状に変化はなかったが、ともに探針は真空中および真空中加熱後に比べて大きく摩耗した。また摩擦力は、大気中および水中では真空中および真空中加熱後に比べて明らかに小さくなった。以前の研究から、大気中で試料に生じる盛り上がりは、探針側の Si 単結晶が試料側の Si 単結晶に接合したもので、探針と試料の結晶方位が異なるに

Fig. 5 Cross-sectional TEM images of silicon single crystal surface scratched by silicon single crystal tip (a) in air, (b) in vacuum, (c) after heating in vacuum and (d) in water.

もかわらず、盛り上がり部の原子配列が試料側に整合していることから、摩擦に伴い探針と試料の接触部が半溶融状態になり、探針側が試料側に整合して盛り上がり形成したと考えられる。水中では盛り上がりは形成されないものの、探針は大気中と同程度に大きく摩耗した。これらの結果から推測すると、Si 単結晶間の微視的な摩擦には水が関与していると考えられる。大気中の摩擦では大気に含まれる水蒸気や Si 表面の吸着水分が、水中の摩擦では Si を取り囲む水が、それぞれ関与したと思われる。その水の影響により、大気中では Si が摩擦時に半溶融状態になって試料側に整合した状態で接合する。水中では大気中よりも多量の水が探針-試料間に存在するため、接合は起こらず試料側に盛り上がりは生じないと考えられる。それに対して、真空状態では水分が大幅に減少し、摩擦時に Si 単結晶は水の影響を受けないため、探針の摩耗は小さく摩擦力は大きくなると考えられる。以上のように、Si 単結晶間のマイクロトライボロジーには水が大きな影響を及ぼすと言える。

3.2 摩擦に及ぼす温度の影響

真空中で室温、373 K、473 K、673 K の各温度で Si 単結晶試料の表面を、Si 単結晶探針に微小荷重を作用させて引掻き摩擦を行った。摩擦後の試料表面の形状を測定した AFM 像およびその断面プロファイルを Fig. 6 に示す。温度 373 K では、摩耗量は約 1 nm で室温よりも若干少なくなった。これは、加熱により水分などの吸着層が減少し、その層が摩擦で除去されるため、室温よりも摩耗量が少なくなったと考えられる。温度 473 K では、摩擦面は室温および 373 K 同様に平坦であるが、摩耗量は約 6 nm で明らかに増加し、Si 単結晶相が明らかに摩耗している。これは Si 単結晶の硬度が低下したためであり、Si 単結晶の機械的性質は室温～373 K ではほとんど変化しないが、473 K になると変化すると考えられる。温度 673 K では、大きな摩耗が生じ断面形状が不規則になった。この温度では Si 単結晶の硬度はさらに低下し、著しく軟化したために塑性変形したと考えられる¹⁴⁾。

Fig. 7 は、真空中で室温、373 K、473 K、673 K の各温度で引掻き摩擦試験を行った後の Si 単結晶探針の SEM 像であ

る。室温、373 K、473 K では Si 単結晶探針はわずかに摩耗しただけである。673 K では Si 単結晶試料側だけではなく、探針も大きく摩耗した。これは加熱により Si 単結晶の硬度が著しく低下し、軟化した Si 単結晶間で接合が起こり、その状態で摩擦力が作用したため、探針および試料ともに激しく摩耗したものと考えられる。

Fig. 8 は、AFM を用いて真空中で室温、373 K、473 K、673 K の各温度で測定した、Si 単結晶探針-Si 単結晶試料間の引掻き摩擦力である。室温、373 K、473 K において摩擦力は走査距離に関わらずそれぞれ安定した値となった。室温に比べて 373 K、473 K では摩擦力が少し増加したが、これは加熱に伴い、表面の水分などの吸着層が減少し潤滑効果が低下したためであると考えられる。673 K では摩擦力は大きく変動した。これは、著しく軟化した Si 単結晶試料と Si 単結晶探針が摩擦時に接合とはく離を繰り返す、いわゆるスティック・スリップを起こしたと考えられる。すなわち接合時には摩擦力が著しく大きくなって塑性変形し、はく離に伴い摩擦力が急激に減少し探針の慣性によりマイナスになる場合もあると考えられる。

引掻き摩擦を行った Si 単結晶試料表面の摩擦部の微構造変化を、TEM により調べた。Fig. 9 は、室温、373 K、473 K、673 K の各温度で引掻き摩擦した摩擦部の断面 TEM 像である。室温では転位は見られなかったが、373 K では試料表面に小さな転位が発生した。473 K では、373 K よりも大きな転位が表面に入り、表面付近で塑性変形が起こっている。この温度では、前述のように摩耗量も増加している。大きな摩耗が生じた 673 K では、摩擦表面に小さな転位が発生する現象は 373 K や 473 K と同様であるが、試料の摩擦表面から 500 nm 程の深さにはほぼ規則的な間隔で大きな転位が生じていた。これは前述のスティック・スリップ現象と関係して、軟化した Si 単結晶同士が接合時に摩擦力の作用で大きく塑性変形したことを示していると考えられる。

以上述べてきた種々の実験結果をもとに、Si 単結晶間の微視的な摩擦摩耗現象に及ぼす温度の影響を考察する。実験は全て真空中で行っており、実験結果からも酸化の影響はほとんどない。温度 373 K では室温に比べて摩耗量は減少し、

Fig. 6 AFM images and A-A' depth profiles of silicon single crystal surface scratched by silicon crystal tip (a) room temperature, (b) 373 K, (c) 473 K and (d) 673 K.

Fig. 7 SEM images of silicon single crystal tips after scratching (a) room temperature, (b) 373 K, (c) 473 K and (d) 673 K.

Fig. 8 Friction forces of silicon single crystal wafer scratched by silicon single crystal tip at various temperatures in vacuum by AFM.

摩擦力は若干上昇した。これは真空中で加熱しているため、表面に存在する水分などの吸着物が室温に比べて除去されたため、潤滑効果が低下して摩擦力が少し増加し、試料の摩擦面に転位がわずかに生じたと考えられる。473 Kでは、373 Kに比べ試料は大きく摩耗した。これは、表面に発生する転位の大きさや数が明らかに増加し塑性変形が起きていることから、Si単結晶の軟化が原因であると言える。これらの結果から、473 KではSi単結晶試料の機械的性質が変化したと考えられる。673 Kでは、さらに大きな摩耗が生じて摩擦断面形状が不規則になり、相手材の探針も大きく摩耗した。これは、673 KになるとSi単結晶の機械的性質が大きく変化し、著しく軟化したためである。摩擦力も他の温度と異なり大きな変動を繰り返した。転位は深さ 500 nm 程のと

Fig. 9 Cross-sectional TEM images of silicon single crystal surface scratched by silicon single crystal tip (a) room temperature, (b) 373 K, (c) 473 K and (d) 673 K.

ころに規則的に生じており、摩擦力のピークの間隔と発生した転位の間隔がおおよそ一致していた (Fig. 8, Fig. 9). これらの結果から、探針と試料間で接合と剥離を繰り返すスティック・スリップが起こり、接合時の摩擦力により塑性変形が起こり、剥離面から深さ約 500 nm 程度の深さに転位が発生したと考えられる。以上のことから、Si 単結晶の機械的性質は 373 K では室温時とほとんど変化がなく、473 K で変化し始め、673 K で大きく変化し、それが摩擦・摩耗現象に大きな影響を及ぼすと言える。

4. 結 論

AFM を用いて、雰囲気および温度を変化させ、Si 単結晶探針に微小荷重を作用させて Si 単結晶試料表面の引掻き摩擦を行い、それに伴う形状変化や微構造変化を調べ、摩擦力も測定することで、Si 単結晶間の微小荷重下における摩擦・摩耗現象に及ぼす環境の影響を考察した。得られた結論を以下に示す。

(1) 雰囲気の影響

摩擦に伴い、大気中では Si 単結晶試料表面に盛り上がりが生じ、真空中ではわずかに摩耗ただけで、真空中加熱後および水中では形状変化は見られなかった。相手材の Si 単結晶は、大気中および水中の摩擦において著しく摩耗した。摩擦力は、大気中が最も小さく、真空中加熱後が最大になっ

た。このように Si 単結晶間の微視的な摩擦・摩耗現象には雰囲気が大きく影響し、水分などが関与すると考えられる。

(2) 温度の影響

Si 単結晶間の微視的な摩擦・摩耗現象には機械的性質の温度依存性が大きく関与し、温度 473 K になると Si 単結晶の硬度低下 (軟化) により摩擦が増加し始め、673 K では著しく軟化した Si 単結晶間でスティック・スリップと考えられる現象が現れ、塑性変形を伴った大きな摩耗が生じる。

文 献

- 1) L-S. Fan, Y-C. Tai and R.S. Muller: Sens. Actuator. **20** (1989) 41-47.
- 2) T. Miyamoto, R. Kaneko and S. Miyake: J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991) 1336-1339.
- 3) E. Hamada and R. Kaneko: J. Phys. D **25** (1992) A53-A56.
- 4) T. Miyamoto, S. Miyake and R. Kaneko: Wear **162** (1993) 733-738.
- 5) B. Bhushan and V.N. Koinkar: J. Appl. Phys. **75** (1994) 5741-5746.
- 6) B. Bhushan and J.-A. Ruan: J. Tribol. **116** (1994) 389-396.
- 7) X. Li and B. Bhushan: Thin Solid Films **340** (1999) 210-217.
- 8) Y. Ohkubo, S. Matsushashi, H. Tajima, S. Umemura, S. Hirono and R. Kaneko: J. Japan Inst. Metals **67** (2003) 281-285.
- 9) N. Arima, M. Takagi, H. Iwata, T. Imura, K. Sasaki and H. Saka: J. Japan Inst. Metals **67** (2003) 269-273.
- 10) M. Takagi, N. Arima, H. Iwata, T. Imura, K. Sasaki and H. Saka: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **750** (2005) 135-140.
- 11) M. Takagi, K. Onodera, H. Iwata, T. Imura, K. Sasaki and H. Saka: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **841** (2005) 247-252.
- 12) M. Takagi, K. Onodera, A. Matsumuro, H. Iwata, K. Sasaki and H. Saka: Mater. Trans. **49** (2008) 1298-1302.
- 13) M. Takagi, I. Turu, H. Iwata and H. Saka: J. Japan Inst. Met. Mater. **79** (2015) 504-510.
- 14) I. Yonenaga: Mater. Trans. **46** (2005) 1979-1985.