シリコン表面のナノトライボロジー

文 元鐵・吉信達夫・岩崎 裕

大阪大学産業科学研究所 ☎ 567 0047 大阪府茨木市美穂が丘 8-1

(2001年2月1日受付; 2001年5月9日掲載決定)

Nanotribology of Clean and Oxidized Silicon Surfaces

Won-chul MOON, Tatsuo YOSHINOBU and Hiroshi IWASAKI

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567 0047

(Received February 1, 2001; Accepted May 9, 2001)

Atomic force microscopy (AFM) has been used for nanotribological studies of silicon surfaces covered by oxide layers of various kinds: chemical oxides prepared by SC 1 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) and SC 2 ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) treatments, a thermally treated silicon surface and a H-terminated oxide-free silicon surface. Only in the case of SC 1 chemical oxide, scratching of the oxide and ploughing of the silicon by a Si_3N_4 AFM tip were observed. On the other hand, no wear of the sample was noted on other surfaces. By annealing the SC 1-treated surface in N_2 gas above 200 °C for 30 min, the oxide layer could not be scratched. By soaking the thermal oxide in KOH, the oxide layer was then scratched. It is suggested that the presence of OH bases is a requirement for the nano-scratching of the oxide layers.

1. はじめに

原子間力顕微鏡 (AFM) の出現によって、ナノメートルからマイクロメートルのスケールにおいて材料表面のトライボロジーの研究が盛んに行われるようになってきている。中でもシリコン酸化膜のナノトライボロジーは集積回路技術やマイクロマシン技術における基板表面平坦化に関連して重要なテーマである^{1,2)}。

我々は以前の研究において、水素終端化膜、熱酸化膜表面および SC 1 処理により形成される化学酸化膜表面が、接触モードの AFM 探針によって研削される様子を比較した³⁾。その結果、前 2 者では研削が起こらないのに対して、後者では化学酸化膜のみならずシリコン基板まで研削されることがわかった。一般的に市販されているシリコンウエハは、多くの場合、SC 1 処理をして薄い酸化膜を付け半導体の製造メーカーに出荷されている。これは SC 1 処理によってシリコン基板を安定な状態に保つためであるが、その意味でも、SC 1 処理表面

を扱う際のトライボロジー的性質を理解することは重要と思われる。本研究では、さまざまな方法で準備した酸化膜表面およびシリコン表面について AFM 探針による研削の有無を調べ、OH 基の関与について検証を行った。

2. 実験方法

実験に使った AFM (原子間力顕微鏡) は NanoScope IIIa, Digital Instruments である。実験に使った試料は抵抗率 8-12 Ωcm 、厚さ 250 μm の n 型 $\text{Si}(111)$ 基板、熱酸化膜の $\text{Si}(001)$ 基板である。AFM による研削実験には、 Si_3N_4 製の探針を用い、大気中で 20-60 μN の応力を加えながら正方形領域を 30 分間走査した。研削後の表面形状の測定には再び AFM を用いたが、その際表面上に生じた形状に影響が少ないように、走査方向を 45° 回転して行った。

3. 実験結果と考察

3.1 SC 1 処理表面

本研究では、シリコンの化学酸化膜中に存在する水酸基の影響を考察するため、SC 1 化学酸化膜上で起こる

E-mail: moon31@sanken.osaka-u.ac.jp

研削機構に関する実験を行った。SC 1 化学酸化膜は以下の手順で作製した。まず、アセトンによる3分間の超音波洗浄を2回行った。そして、SC 1 溶液 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10$) 中 80℃ で 15 分間処理を行い、その後超純水で 10 分間リンスした。Fig. 1 (a) は上記の実験方法で準備した SC 1 化学酸化膜表面上の $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の領域を、探針で $50 \mu\text{N}$ の力を加えながら走査速度 $25 \mu\text{m}/\text{s}$ で 30 分間走査した後の AFM 像である。この像の中心部分では削られたものがはきよせられているのが観察される。Fig. 1 (b) は化学酸化膜表面の研削により Fig. 1 (a) の化学酸化膜をフッ酸溶液 (pH 1) 中、23℃ で 3

分間の化学エッチングにより除去した後の AFM 像である。シリコン表面上の SC 1 化学酸化膜を除去すると AFM 探針の走査方向に沿って水平な溝が現れた。これは AFM 探針の走査により、酸化膜のみならずシリコン基板も研削されていたことを示す結果である。

3.2 SC 1 化学酸化膜の熱処理

フーリエ変換赤外吸収分光分析による研究では⁴⁾ SC 1 化学酸化膜を 400℃ 以上で熱処理することにより、 $\text{SiO}-\text{H}$ 結合に起因するピークが消滅することが報告されている。そこで本研究では SC 1 化学酸化膜を熱処理した場合に、AFM 探針による研削が起こるかどうかを調べた。

Fig. 1 (a) AFM image of a SC 1-chemical-oxide-covered surface after 30 min of scanning by the AFM tip with a force of $50 \mu\text{N}$ at a scan velocity of $25 \mu\text{m}/\text{s}$. (b) AFM image of the same surface region after removal of the surface oxide layer by etching in dilute HF at 23℃ for 3 min. The typical size of the structure is $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Fig. 2 AFM image of the annealed SC 1-oxide-covered surface after 30 min of scanning by the AFM tip. The SC 1-oxide-covered surface was annealed at 400 °C in N₂ for 30 min prior to the scanning.

SC 1 処理は SC 1 溶液 (NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:1:10) 中 80 °C で 15 分間行い、その後超純水によるリンスを 10 分間行った。SC 1 化学酸化膜の厚さは約 0.6 nm である。熱処理は乾燥室素雰囲気中で最高 400 °C、30 分まで行った。

Fig. 2 は上記方法で形成した SC 1 化学酸化膜を 400 °C、乾燥室素雰囲気中で 30 分間熱処理した後、前節と同様の条件で AFM 探針による走査を行った後に観察した AFM 像である。表面上には走査の痕跡が認められるが、Fig. 1 (a) のような研削は起こらなかった。

Fig. 3 は SC 1 処理により形成した SC 1 化学酸化膜をさまざまな温度で 30 分間熱処理した後に、前節と同様の条件で AFM 探針による走査を行った場合に形成される凹部の深さを熱処理温度に対してプロットしたものである。加熱前の研削深さは約 2.7 nm であるが、これは酸化膜のみならずシリコン基板まで研削されていることを示している。一方、200 °C 以上の加熱処理を行った場合には研削は全く起こらなくなっている。

フーリエ変換赤外吸収分光分析の結果を合わせて考えると、以上の結果は酸化膜中の OH 基が研削機構に関与しているという仮説と符合するものである⁴⁾。

3.3 SC 2 処理表面

SC 1 処理表面以外の化学酸化膜表面として SC 2 処理表面の研削について調べた。実験に使用した試料は、SC 1 処理の場合と同じ Si (111) 基板である。SC 2 化学酸化膜表面の作製には SC 2 溶液 (HCl:H₂O₂:H₂O = 1:1:6) を用い、その他の条件は SC 1 洗浄と同じ方法で用意し

Fig. 3 Dependence of the average depth of the grooves on the annealing time of the SC 1-oxide-covered surface.

た。Fig. 4 は AFM 探針による研削実験の結果であり、準備した SC 2 化学酸化膜表面上の 5 × 5 μm² の領域を、探針で 50 μN の力を加えながら走査速度 25 μm/s で 30 分間走査した後の AFM 像である。走査を行った領域が周囲より 0.3 ~ 1.3 nm 高くなっているように観察されているが、これは表面の親水性の変化による見かけ上の変化である可能性があり、いずれにしても SC 1 化学酸化膜表面で見られたような研削は起こっていない。また、この試料をフッ酸溶液 (pH 1) に 45 秒間浸して酸化膜を除去したところ、この形状は観察されなくなったので、シリコン基板も研削されていないことがわかる。

Fig. 4 AFM image of a pattern formed on a SC 2 surface after 30 min of scanning by the AFM tip.

この結果は熱酸化膜表面の場合と同様である。また、自然酸化膜表面や水素終端化表面においても上記の条件下で研削は起こらなかった。

3.4 熱酸化膜のアルカリ処理

最後に、AFM 探針による走査で研削が起こらなかった熱酸化膜について、アルカリ処理により意図的に OH 基を導入する実験を行った。

はじめに Si(001) 基板を乾燥酸素雰囲気中 900 °C で熱酸化することにより、厚さ 8.3 nm の熱酸化膜を形成した。次にこの試料を 1 M の KOH 水溶液に室温で最大 10 分間浸漬し、この浸漬による膜厚変化がなかったことを分光エリプソメトリにより確認している。前節までと同じ方法で AFM 探針による走査を行った。

Fig. 5 はそれぞれ (a) アルカリ処理を行わない熱酸化膜表面および (b) アルカリ処理を 10 分間行った表面を探針で走査した場合に得られる表面形状の AFM 像である。アルカリ処理を行わない熱酸化膜表面では研削は起こらないが、アルカリ処理後の表面では Fig. 5 (c) の断面プロファイルに示す通り最大深さ約 15 nm の凹形状が形成されている。

ガラスの研磨においては OH ラジカルによる O-Si-O 結合の切断が研磨機構に関与していることが知られており、SC 1 化学酸化膜の研削においても膜中の OH 基が関与している可能性が示唆される^{5, 6)}。

Fig. 6 は形成された凹部の深さをアルカリ処理時間に対してプロットしたものである。処理が進むにつれて、より深い凹形状が形成されていることがわかる。

さらに、熱酸化膜をアルカリ処理した後、400 °C で 30

分間アニーリングした表面で、研削実験を行った。

その結果、熱酸化膜の場合に得られた実験結果と同様の結果が得られ、これは OH 基がなくなったためだと思われる。

Table 1 は、以上の結果を総括的に示した一覧表である。これらの結果は酸化膜表面での研削機構に、OH 基が関与していることを示唆している。

4. ま と め

本研究ではさまざまな方法で準備した酸化膜表面およびシリコン表面の AFM 探針による研削について調べた。SC 1 化学酸化膜表面の場合は酸化膜のみならずシリコン表面も研削されたのに対して、熱酸化膜表面、SC 2 化学酸化膜表面、自然酸化膜表面および水素終端化表面では研削は起こらなかった。

SC 1 化学酸化膜を熱処理したところ研削は起こらなくなり、逆に熱酸化膜をアルカリ処理したところ研削が起こるようになった。これらの結果は酸化膜の研削機構に OH 基が関与している可能性を強く示唆している。

今後、熱処理やアルカリ処理による酸化膜中の OH 基密度の変化を測定し研削速度との相関を調べることで、OH 基の関与をより詳細に確認する必要がある。また、酸化膜が研削される場合にシリコン基板まで研削される機構については、表面がアルカリ性の状態でシリコン基板表面の酸化と研削が同時に進行している可能性が考えられるが、この点についても今後明らかにする必要がある。

Fig. 5 AFM images of the scratched surface of (a) the thermal-oxide-covered sample and (b) the sample soaked in a 1 M KOH solution at room temperature for 10 min. (c) Cross-sectional profile along the line A in the AFM image of Fig. 5 (b). The size of the square structure is $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

謝 辞

我々の研究遂行にあたり、近藤英之博士（三菱マテリアル）に有用な助言を賜った。熱酸化膜付のシリコン試料は丹羽正昭博士（松下電器）から頂いた。本研究の一部はCOEの協力を頂いたものである。ここで深く謝意を表する。

文 献

- 1) B. Bhushan: Proc. Inst. Mech. Eng. J.J. Eng. Tribol. **212**, 1 (1998).
- 2) B. Bhushan and V.N. Koinkar: J. Appl. Phys. **75**, 5741 (1994).
- 3) W.C. Moon, S. Antoranz Contera, T. Yoshinobu and H. Iwasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 272 (2000).
- 4) Fujitsu Laboratory, Nihon Kougyou Shinbun, March

Fig. 6 Dependence of the average depth of the thermal-oxide covering the surface on the immersion time in 1 M KOH solution at room temperature.

23rd, 1999.

5) L.M. Cook: J. Non-Crystalline Solids. **120**, 152 (1990).

6) D.O. Ouma: Doctoral Thesis, MIT (1998).

Table 1 Formation of the scratch / plough in silicon substrates on micro-scale ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$).

Si_3N_4 tip (50 μN , 30 min)

		Scratch/plough
SC 1 *-oxide layer	as grown	
	annealed ¹	×
SC 2 **-oxide layer		×
Native-oxide layer		×
H-terminated surface		×
Thermal-oxide layer	as grown	×
	KOH ²	

*SC 1 : $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10$

**SC 2 : $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:6$

1: Not scratched below 400 in N_2

2: 10 min in 1 M KOH