

氏 名	ボグダン コンスタンチン ドノセ Bogdan Constantin Donose
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2586 号
学位授与の日付	平 成 17 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 化 学 工 学 専 攻
学位論文題目	Silica - Silica Nanotribology in Electrolyte Solutions Studied by Atomic Force Microscopy (水溶液中のシリカ表面間ナノトライボロジーの原子間力顕微鏡による研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 東 谷 公 教 授 大 嶋 正 裕 教 授 宮 原 稔

論 文 内 容 の 要 旨

シリコンウエハーの超平坦化技術 (Chemical Mechanical Polishing: CMP) は電子デバイスの性能を決定する重要な技術で、現在、研磨表面の凹凸は Å オーダにまで達している。CMP では研磨粒子の他に種々の薬剤を添加したスラリーが用いられ、ウエハーは研磨粒子との摩擦により平坦化されるとされているが、個々の薬剤の基礎的役割は殆ど明らかにされていない。本研究では、その第一段階として、ウエハー表面とシリカ粒子の摩擦に関する基礎的理解を得ることを目的とし、原子間力顕微鏡 (AFM) にシリカコロイドプローブを取り付け、種々の電解質溶液中で、摩擦力が何に依存しているかを分子オーダで明らかにすることを目的とした。すなわち、種々の方法で表面の不純物を除去し完全に親水化された表面に対し、垂直相互作用力は勿論のこと、AFM のラテラルフォース法を用いて、押え付け力を変えながら摩擦力を測定した。

第 1 章ではまず、本研究の背景と工業的ならびに科学的重要性を述べ、付着、摩擦、潤滑の基礎理論とその特徴並びに AFM による測定原理を述べている。

第 2 章では、最初、基礎的な実験手法と表面の親水化法を述べた後、純水中、並びに種々の一価の陽イオンの電解質 (LiCl, NaCl, CsCl) の影響を検討した。まずシリカ表面間の垂直相互作用力を測定したところ、行き帰りのフォースカーブは全く一致し、van der Waals 力の影響が現れず、表面が完全に親水性吸着膜に覆われていることが示唆された。

次に摩擦力を測定したところ、純水、電解質溶液中での押え付け力と摩擦力はいずれも直線関係にあり、古典的な Amonton の法則に従うことが分かった。しかし電解質溶液の場合は、濃度の増加と共に、純水に比べて、摩擦力が低下するという現象を初めて確認した。その上、摩擦力は陽イオンの水和エンタルピーの増大と共に低下し、1M の LiCl 溶液の場合は純水の約 1/4 まで低下することを見出した。また、摩擦力はそれぞれ走査速度の増大と共に、最初、大きく低下し、その後一定になることを明らかにした。これらの結果は、古典的な Stribeck の法則と定性的には矛盾しないが、イオンの吸着構造が大きく関係すること、から、新規な現象と考える方が妥当と推定された。すなわち、表面の分子オーダの吸着構造が摩擦力を大きく支配し、分子オーダの柔らかい吸着層の方が摩擦力をより低下させることが示唆された。

第 3 章では、種々の二価の電解質 (BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) の影響について検討した。水和エンタルピーの小さい陽イオンでは、ほぼ一価の電解質と同様の傾向を示したが、水和エンタルピーの大きい陽イオン Mg^{2+} の場合、摩擦力が、純水より大きくなると共に、走査速度の増大と共に摩擦力は一旦増大し、その後減少するという複雑な傾向を示した。陰イオンを Cl^- から NO_3^- に変えても同様の結果が得られ、これらの結果により、二価の陽イオンの水和エンタルピーが大きい場合、陰イオンがその水和殻を破壊し、吸着カチオン間を橋掛けしていることが示唆された。

中間の水和エンタルピーを持つ Ca^{2+} の場合、濃度の低い場合の摩擦力は一価の電解質と同様の傾向を示すが、濃度が増大すると、極めて大きな摩擦力を示し、特異な挙動を示すことが明らかになった。

第 4 章では、三価の電解質 LaCl_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ の影響を検討した。電解質 LaCl_3 では MgCl_2 とほぼ同様の傾向を示した。

すなわち、 La^{3+} の場合も、その強い電荷の為、陰イオンが表面に吸着した陽イオン間の橋掛け作用をし、摩擦力が増大するものと推定された。しかし、イオンサイズの大きい陰イオンを持つ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ では、濃度の増加と共に一旦摩擦力は増加するが、 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ を境に減少することが確認された。これは、濃度の増加と共に $(\text{NO}_3)^-$ が両表面に吸着した La^{3+} に橋掛けするが、イオン半径が大きく、その橋掛け力が弱いため、高濃度領域では反対に潤滑剤としての作用をするためと考えられた。

第5章では、代表的な3種類の表面親水化法（Plasma 法、RCA 法、UV/Ozone 法）を比較検討した。その結果、シリコンウエハー表面の凹凸、並びにそのパワースペクトルはほぼ同じで、垂直相互作用力も全く変わらないが、摩擦力の値は、表面の親水化法で大きく変わることを明らかにした。すなわち、Plasma 法、UV/Ozone 法は表面の有機物汚れの除去、RCA 法は表面の有機物汚れは勿論であるが、シリカ表面のエッチングと創生を同時に行うことが示唆された。これらの結果を通して、摩擦力が如何に表面の超マイクロ特性に敏感であるかを明らかにした。

第6章は、研究の総括の章である。

以上の内容により、本研究の結果は、溶液中の摩擦力における電解質の役割を明らかにし、CMP は勿論のこと、摩擦力の本質的メカニズムに対する知見を与えるもので、本論文は博士（工学）学位審査の請求に値するものと認めた。

論文審査の結果の要旨

シリコンウエハーの超平坦化技術（Chemical Mechanical Polishing: CMP）は電子デバイスの性能を決定する重要な技術である。CMP では、研磨粒子の他に種々の薬剤を添加したスラリーが用いられ、ウエハーは研磨粒子との摩擦により平坦化されるとされているが、個々の薬剤、研磨粒子の基礎的役割は殆ど明らかにされていない。本研究は、ウエハー表面とシリカ粒子の摩擦力に関する基礎的理解を得ることを目的とし、原子間力顕微鏡（AFM）にシリカコロイドプローブを取り付け、種々の電解質溶液中で、摩擦力が電解質溶液に如何に依存するかを分子オーダーで検討し、得られた結果をまとめたものである。その主な成果は次のとおりである。

1) 純水中、並びに種々の一価陽イオンの電解質（ LiCl 、 NaCl 、 CsCl ）の影響を検討した。摩擦力の測定では、純水、電解質溶液中での押え付け力と摩擦力はいずれも直線関係にあり、古典的な Amonton の法則に従うことが分かった。しかし電解質溶液の場合は、濃度の増加と共に、純水に比べて、摩擦力が低下するという現象を初めて確認した。その上、その摩擦力は陽イオンの水和エンタルピーの増大と共に低下し、1M の LiCl 溶液の場合は純水の約1/4まで低下することを見出した。また、摩擦力はそれぞれ走査速度の増大と共に、最初、大きく低下し、その後一定になることを明らかにした。これらの結果は、表面の分子オーダーの吸着構造が摩擦力を大きく支配し、柔らかい吸着層の方が摩擦力をより低下させることを示唆している。

2) 次に、種々の多価の電解質の影響について検討した。二価の水和エンタルピーの小さい陽イオンでは、ほぼ一価の電解質と同様の傾向を示したが、水和エンタルピーの大きい陽イオン Mg^{2+} の場合は、摩擦力が、純水より大きくなると共に、走査速度の増大と共に摩擦力は一旦増大し、その後減少するという複雑な傾向を示した。この原因としては、陰イオンが Mg^{2+} の水和殻を破壊し、吸着カチオン間を橋掛けしていることが示唆された。

三価の電解質 LaCl_3 では MgCl_2 とほぼ同様の傾向を示した。すなわち、 La^{3+} の強い電荷の為、 Cl^- が吸着した陽イオン間の橋掛け作用をし、摩擦力が増大するものと推定された。しかし、イオンサイズの大きい陰イオンを持つ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ では、濃度の増加と共に一旦摩擦力は増加するが、 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ を境に減少することが確認された。これは、濃度の増加と共に $(\text{NO}_3)^-$ が両表面に吸着した La^{3+} に橋掛けするが、イオン半径が大きく、その橋掛け力が弱いため、その柔らかい吸着層が潤滑剤としての作用をするためと推定された。

3) 代表的な3種類の表面親水化法（Plasma 法、RCA 法、UV/Ozone 法）を比較検討した。その結果、シリコンウエハー表面の凹凸、並びにそのパワースペクトルはほぼ同じで、垂直相互作用力も全く変わらないが、摩擦力の値は、表面の親水化法で大きく変わることを示し、摩擦力は如何に表面の超マイクロ特性に敏感であることを明らかにした。

以上の内容により、本論文は、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年9月27日、論文内容とそれに関連した事項に関し試問を行った結果、合格と認めた。