

氏 名	エレナ タラン Elena Taran
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2726 号
学位授与の日付	平 成 18 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	Molecular-Scale Friction Characteristics of Silica Surfaces in High pH Solution Studied by Atomic Force Microscopy (原子間力顕微鏡による高 pH 溶液中のシリカ表面間の分子オーダー摩擦特性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 東 谷 公 教 授 増 田 弘 昭 教 授 大 嶋 正 裕

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、個々の粒子表面特性や薬剤特性の基礎的役割は殆ど明らかにされていない。本研究では、CMP のメカニズムを知る基礎として、実際の操作溶液である高 pH 溶液中での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た。すなわち、実際のプロセスで用いられる RCA 法を主に用いて、表面の不純物を除去し、完全に親水化された表面、並びに原子間力顕微鏡 (AFM) を用い、高 pH 溶液中の種々の条件下で、シリカコロイドブローブとシリカ平板間の垂直相互作用力は勿論のこと、対応する摩擦力を分子オーダーで測定し、そのメカニズムを検討した。

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、AFM による測定原理、高 pH 溶液中でのシリカ表面の特徴を述べている。

第 2 章では、代表的な 2 種類の表面親水化法 (Plasma 法, RCA 法,) を比較検討し、その特徴を明らかにした。すなわち、2 種類の親水化法で得られた表面は、その親水性や表面間垂直相互作用力は全く変わらないが、摩擦力の値は、RCA 法の方が圧倒的に大きく、また RCA 反応は 5 分以内で終了するが、反応温度と共に摩擦力が著しく増大することが示された。これは、RCA 法では温度と共にシリカ表面のエッチング度が増大するためと推定された。これらの結果は、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示すものと考えられた。

第 3 章では、摩擦力の pH 依存性を検討した。垂直相互作用力に関しては pH 3.6~pH 8.6 では表面間斥力が徐々に大きくなるが、pH 8.6~pH 10.6 では変化しなかった。これは、表面電位が pH 3.6~pH 8.6 で増加し、pH 8.6~pH 10.6 では一定になることを示している。一方、摩擦力では、pH 3.6~pH 8.6 では一定で、pH 8.6~pH 10.6 で大きく減少することが明らかになった。これは、摩擦力は、表面荷電には鈍感であるが、表面のマイクロ構造には極めて敏感であることを示すと考えられた。

第 4 章では、強い垂直印架力場での影響を検討した。純水中では、高印架力場下でも、摩擦力は印架力に線形に依存する。一方、高 pH 溶液中では、弱い印架力領域では、潤滑作用を示すが、強い印架力領域では急激に増大し、純水中より大きくなる非線形性を示すことが明らかになった。また、これらの非線形性は、高 pH 溶液中でシリカ表面が溶けて出来た Hairy 層によるものであることが推察され、その厚さも AFM の動的測定手法により、約 1.5 nm であることが推定された。また、摩擦力は純水中では Å オーダの凹凸で影響されるが、高 pH 中では、Hairy 層の存在のため、その凹凸には関係なく、1 本の Master Curve で表せることが明らかになった。これは、これは Hairy 層が表面の凹凸より極めて厚いためと考えられた。また高 pH における非線形性は、高印架力場下における Hairy 層の絡み合いで生じることが推定された。

第 5 章では、高 pH 溶液中の電解質 (CsCl, KCl, NaCl, LiCl) の影響を検討した。濃度が 10^{-3}M ではいずれの電解質に

においても表面間相互作用に大きな違いが無いが、1M 溶液になると大きな違いが生じた。CsCl の場合は、固体表面のような吸着状態を示し、対応する摩擦力は、その濃度によらずほぼ同様な傾向を示した。これは、脱水和し吸着した Cs イオンが、直接、摩擦に関係するためと推定された。一方、LiCl の場合は、シリカ表面に柔らかい吸着層を形成すると共に、両表面間の架橋の役目も担っていることが明らかになり、対応する摩擦力は濃度と共に極めて大きくなることが明らかになった。この大きな摩擦力は脱水和した Li^+ が強力な表面間架橋剤として働くためと考えられた。KCl, NaCl の場合は、CsCl と LiCl の中間的な挙動を示した。

高濃度の LiCl の場合、表面間に引力の働く場合のスキャン速度依存性は、他の場合と逆の挙動を示すことが明らかになり、これは、Bead-Spring Model で説明可能であることを示すと共に、今まで得られた複雑な挙動は、表面の弾性・塑性、並びに表面間引力・斥力の関係で、pH 5.6 の場合も含めて、CaseA ~ CaseD までの 4 挙動に分類し、統一的に理解できることを示した。

第 6 章では、二価のカチオンのうち、水和エンタルピーの小さい Ba^{++} と大きい Mg^{++} について検討した。いずれの場合も CaseD に分離され、基本的には LiCl と同様の挙動を示すが、 Mg^{++} の場合は、周りの水分子の水和と両表面間の架橋作用の微妙なバランスにより摩擦力が左右されていることが示唆された。

第 7 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、実際の CMP プロセスで用いられる高 pH 溶液中の摩擦力の基本的性質、並びに添加電解質の役割を明らかにし、CMP は勿論のこと、高 pH 下での摩擦力メカニズムの本質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、研磨粒子とウエハーとの摩擦により平坦化されるとされており、表面の凹凸は Å オーダにまで達しているが、その基礎的メカニズムは殆ど分かっていない。本研究では、実際の CMP プロセスで行われる高 pH 領域での、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、種々の条件下で、高 pH 溶液中のシリカ表面間の摩擦力が何に依存しているかを分子オーダで明らかにしたものである。

シリコンウエハーとシリカコロイドプローブの表面を、ウエハー洗浄法として知られている RCA 法を主に用いて不純物を除去し、ほぼ完全に親水化された表面に対し、高 pH 領域での垂直相互作用力と摩擦力を種々の条件下で測定し、その分子オーダのメカニズムを推定した。RCA 洗浄法で洗浄された表面は、マクロな値である接触角測定では完全に親水性であっても、反応温度が 50-90°C まで変わると、摩擦力は 2 倍程度まで変化すること、並びにその原因は、RMS で 1Å 以下、最大的高低差でも約 1Å の表面疎度の違いによることを明らかにした。

摩擦力の pH 依存性については、垂直相互作用力に対しては、pH の増加と共に表面基の解離のため増加し、pH 8.6 以上では一定になる。しかし、逆に摩擦力は、pH 8.6 以上では低下し、pH 10.6 では約 1/10 まで低下することを明らかにした。これにより、摩擦力が、表面荷電には鈍感であるが表面構造には極めて敏感であることを明らかにした。

しかし、垂直印加力を極めて大きくすると、摩擦力は非線形に大きくなり、大きい印加力では pH 5.6 の摩擦力より大きくなり、その場合、スティック・スリッパ現象が起こっていることを明らかにした。また、垂直相互作用力を動的測定法で測定し、pH 5.6 ではゲル層、pH 10.6 では Hairy 層が存在することを推定した。以上の結果から、低印加力領域では、Hairy 層に存在する豊富な水分子が摩擦力を低下させるが、高印加力領域では、Hairy 層が互いに絡み合っており、摩擦力を増加させることが推定された。

pH 10.6 の溶液に電解質を添加すると、pH 5.6 の場合とは大きく異なる現象が現れることを明らかにした。 Cs^+ では固体表面的な表面間力が現れ、1000 倍の濃度変化に対してもほぼ同じ摩擦力となった。一方、 Li^+ の場合は、摩擦力は濃度に大きく依存し、また複雑に変化した。 K^+ と Na^+ はその中間的な挙動を示した。また、2 価の Ba^{2+} 、 Mg^{2+} の場合は、摩擦力の水和エンタルピー依存性が 1 価の場合とは逆になり、複雑なメカニズムの存在が明らかになった。

最後に、以上の複雑な諸現象は、表面の弾性・塑性、並びに表面間引力・斥力の関係で、pH 5.6の場合も含めて、統一的に理解できることを示すことに成功した。

以上の内容により、本論文は、学術上、實際上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18年9月25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。