

原子間力顕微鏡 (AFM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた シリコン単結晶のマイクロ摩耗プロセスの解明

Study on Microwear Process of Silicon Single Crystal Using AFM and TEM

高木 誠[†], 松室 昭仁[†], 岩田 博之^{††}

Makoto TAKAGI, Akihito MATSUMURO, Hiroyuki IWATA

Abstract The change of microstructure of a Si single crystal surface after scanning-scratching tests under very small loading forces by AFM was investigated by cross-sectional TEM observations in order to clarify the micro/nanowear process and the modification. The cross sectional TEM observations indicated wear process of Si single crystal; (1) introduction of dislocations and residual strain, and amorphization of Si single crystal, (2) the amorphous Si region was worn off and the formation of new amorphous Si phase became difficult.

1. 緒 言

地球環境問題や資源問題などに起因する省エネルギー化や高齢化社会の到来といった時代背景のなかで、より高性能な機械システムや、それを実現するための高度な技術の開発が必要とされている。そうしたなかで特に、医療分野をはじめ様々な分野で、マイクロシステムやナノデバイス (MEMS/NEMS) といった、これまでにない高精細な機器の開発が期待されている。それらの実現には、サイズダウンに伴ってこれまで以上に材料技術が重要になり、マイクロ/ナノスケールの摩擦・摩耗などの極微細な現象の解明が一つのキーテクノロジーになる。

近年、比較的簡便にナノスケールの表面形状の高精度な測定が可能な方法として、原子間力顕微鏡 (AFM) が注目されている。さらにそれを用いると、ナノスケールの加工や摩擦も可能になる。これまでに AFM やナノインデントを用いてマイクロ/ナノスケールの摩擦や加工について研究はされているが^{1)~11)}、MEMS/NEMS に主要な構造材料として使用されるシリコン単結晶について、微小領域・微小荷重下での摩擦・摩耗に伴う微細組織の変化を系統的に詳細に調べ、その摩擦・摩耗現象を解明した例はほとんどない。

そこで本研究では、AFM を用いて微小領域・微小荷重の摩擦・摩耗を行い、それに伴う微細組織の変化を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて詳細に調べることにより、シリコン単結晶のマイクロ/ナノスケールの摩擦・摩耗現象を解明することを試みた。その際に、筆者らがこれまでの研究において開発した、任意の微小領域の断面を TEM で観察可能なナノレベルの構造解析技術を利用した。

2. 実験方法

(1) 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた引掻き摩擦試験

図1に示すように、AFMを用いて、 $200\mu\text{N}$ の微小荷重をダイヤモンド探針に作用させて、Si単結晶ウエハの(100)面に[110]方向に長さ $10\mu\text{m}$ の1ラインの引掻き摩擦を行い、それを繰り返し走査させることで $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の範囲に面状に摩擦を行った。その際に摩擦条件として、探針の走査ライン数(走査間隔)を種々変化させることによって、各走査ラインに対応して生じる摩耗部間の重なり状態(重なり具合)を変えることにより、摩擦・摩耗プロセスの種々の段階を再現した。すなわち、走査ライン数が小さい場合は、ライン状の摩耗部間の重なりが少ないので摩擦・摩耗の初期段階にあたり、走査ライン数が増加するにつれて摩擦・摩耗が進行していくことに対応している。

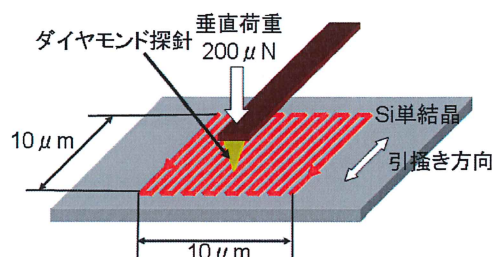


図1 AFMを用いた引掻き摩擦試験の模式図

引掻き摩擦試験に伴って生じる摩耗部の形状を、AFMで高精度に測定した。それにより、走査ライン数の増加、すなわち摩擦・摩耗の進展に伴い、表面形状がどのように変化するかを明らかにする。

(2) 摩耗粉の観察および分析

上記のAFMによる表面形状測定とともに、走査型電子顕微

[†] 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)

^{††} 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

鏡 (SEM) による表面観察を併用して、摩耗粉の発生を調べた。発生した摩耗粉の形状は SEM および TEM で調べ、その微構造は TEM による高分解能観察および電子線回折で、また組成は TEM-EDS 分析により調べた。

(3) 摩耗面の断面 TEM 観察

種々の走査ライン数で引掻き摩擦試験を行うことにより生じた、 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ サイズの微細な摩擦・摩耗部の断面を TEM で観察して、摩耗の進展に伴うシリコン単結晶の微構造変化を詳細に調べた。微細な摩擦・摩耗部から断面 TEM 観察用の試料を作製する方法は、あらかじめシリコン単結晶表面に形成しておいたピッカース圧痕のアライメントマークをたよりにして、微細な摩擦・摩耗部を集束イオンビーム装置 (FIB) を用いて薄片化することによって行った。

(4) マイクロ摩耗プロセスの推定

種々の走査ライン数で引掻き摩擦試験を行うことにより生じた摩擦・摩耗部についての、AFM による形状変化測定結果や TEM による微構造変化の観察結果、および摩耗粉の SEM と TEM による観察・分析結果を統合して、シリコン単結晶のマイクロ摩耗プロセスを推定する。

3. 実験結果及び考察

(1) 摩擦に伴う形状変化

図 2 及び図 3 は、それぞれ種々の走査ライン数で引掻き摩擦を行ったシリコン単結晶表面の AFM 像及びその断面プロファイルをもとめたものである。走査ライン数 32 ラインでは、引掻き摩擦で生じた摩耗部に、1 ラインごとの摩耗痕が明瞭に現われている。32~128 ラインでは、走査ライン数の増加に伴い摩耗深さは増加し、摩耗面は平滑化していく。しかし 256 ライン以上では、摩耗に伴い Si から剥離した摩耗粉が表面に堆積するため、大きな凹凸が観察された。走査ライン数の増加に伴い摩耗深さは増加して平滑化する傾向にあると考えられるが、摩耗粉の堆積により実際の摩耗形状が不明瞭となっている。

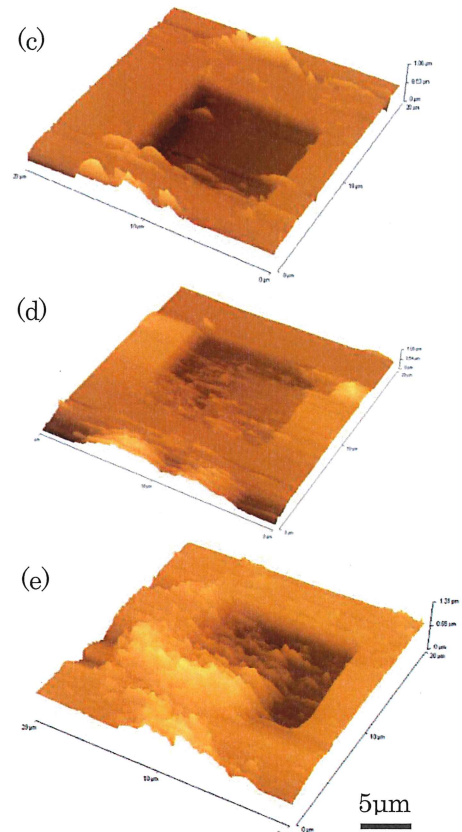
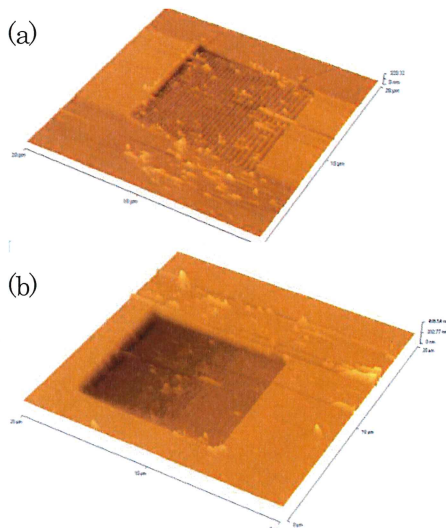


図 2 種々の走査ライン数で引掻き摩擦を行ったシリコン単結晶表面の AFM 像、走査ライン数 (a) 32、(b) 64、(c) 128、(d) 256、(e) 512

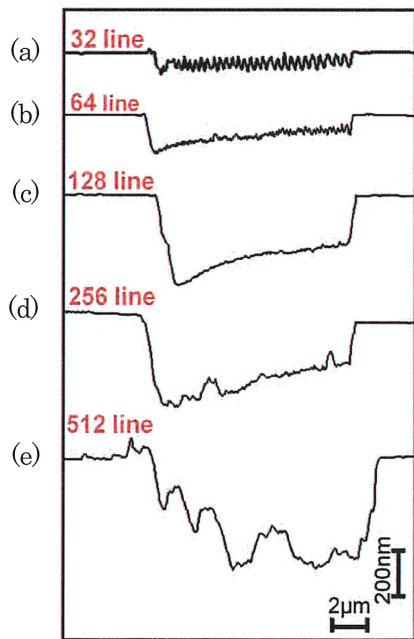


図 3 種々の走査ライン数で引掻き摩擦を行ったシリコン単結晶表面の断面プロファイル、走査ライン数 (a) 32、(b) 64、(c) 128、(d) 256、(e) 512

(2) 摩擦に伴う微構造変化

図 4 (a)～(e)は、種々の走査ライン数での引掻き摩擦により生じたシリコン単結晶の摩耗断面の TEM 像である。

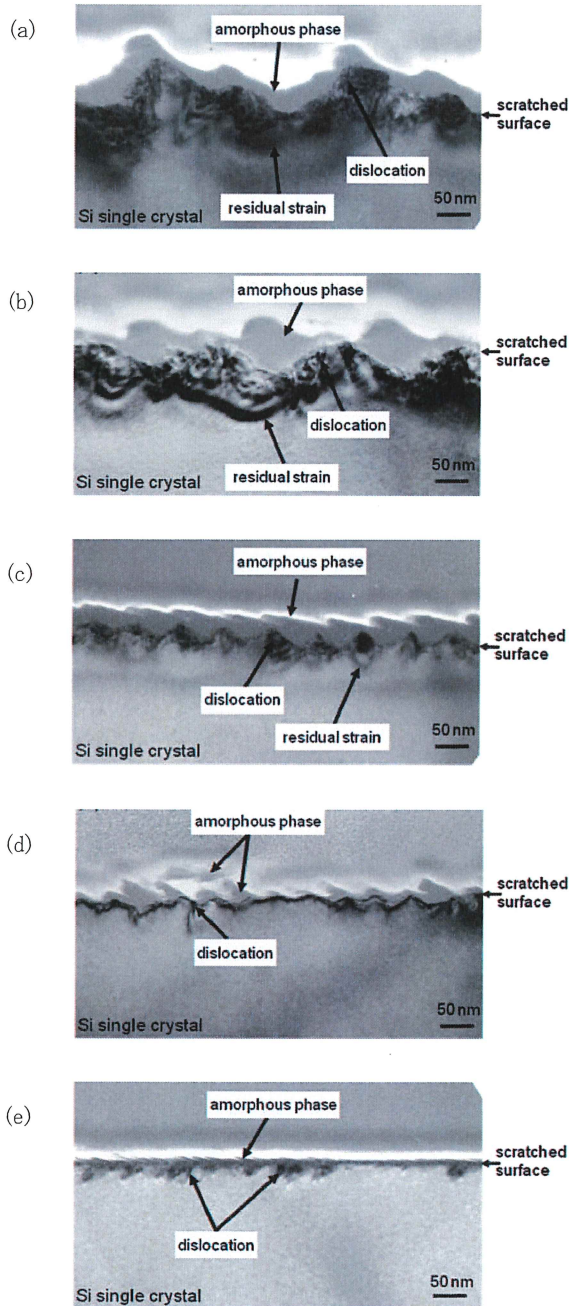


図 4 種々の走査ライン数での引掻き摩擦により生じたシリコン単結晶の摩耗断面の TEM 像
走査ライン数 (a) 32、(b) 64、(c) 128、(d) 256、(e) 512

走査ライン数 32～128 ラインの摩擦条件では、摩擦面近傍に摩擦時に生じた弾性歪みの発生を示す湾曲した模様がはっきりと見られた。また、走査ライン数 32～1024 ラインの全ての摩擦条件で転位が発生し、特に摩耗が進行した 512 ラインでは転位のサイズが増大して、転位が明瞭に観察されるようになった。それらは Si 単結晶 (100) 表面に対して 55° 傾いた (111) 面上の転位または転位ループであった。一方、摩擦に伴い Si 単結晶がアモルファス化することによって生じるアモルファス Si 相は、走査ライン数 32～128 ラインの摩擦条件では、走査ライン数の増加に伴ってその量が增大しながら表面全体を均一に覆うようになり、走査ライン数に対応した周期的なくさび形の形状に変形する様子が観察された。このことより、アモルファス Si 相は延性的な性質を持つものであると考えられる。しかし走査ライン数 256 ライン以上になると、アモルファス Si 相の量は走査ライン数の増加に伴って減少傾向へと転じ、走査ライン数 256 ラインの TEM 像には表面から剥離したアモルファス Si 相も観察された。この傾向は走査ライン数の増加に伴って大きくなり、走査ライン数 512 ラインではアモルファス Si 相は摩耗面にごくわずか残るのみとなった。

アモルファス Si 相の厚さと摩耗深さとの関係を図 5 に示す。走査ライン数の増加に伴い、すなわち摩耗の進行に伴い、摩耗深さは増加し、アモルファス Si 相の厚さは減少する。

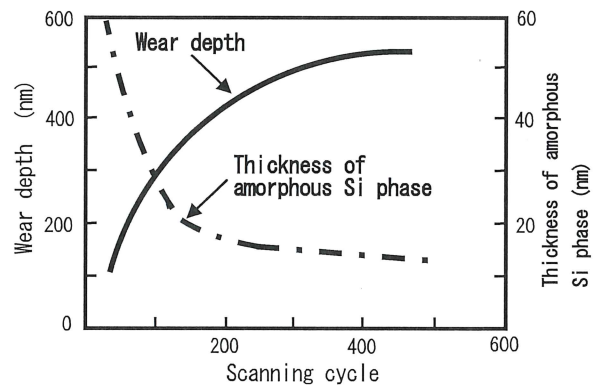


図 5 アモルファス Si 相の厚さと摩耗深さの関係

(3) 発生した摩耗粉の形状と微構造

図 6 は、走査ライン数 512 の引掻き摩擦によって生じた摩耗粉を SEM で観察したものである。摩耗面の周りに観察された摩耗粉の形状は、通常の切削加工で発生する切り粉に似た薄片状をしていた (図 6 (a))。また、摩耗面上に残っていた摩耗粉の形状は、同様に薄片状ではあるものの、摩耗面の周りに観察された摩耗粉に比べて大きさが小さかった (図 6 (b))。

図 7 は、走査ライン数 512 の引掻き摩擦によって生じた摩耗面の断面を TEM で観察したもので、摩耗粉を残したまま固定した状態で観察していた。厚さが約 20nm で 100～

150nm 程度の大きさを有する薄片状の摩耗粉が、摩耗面上に積層している様子が観察された。この TEM 像は摩耗粉が多く存在した領域を観察したもので、摩耗面においては摩耗粉が存在しない領域が多くを占めていた。

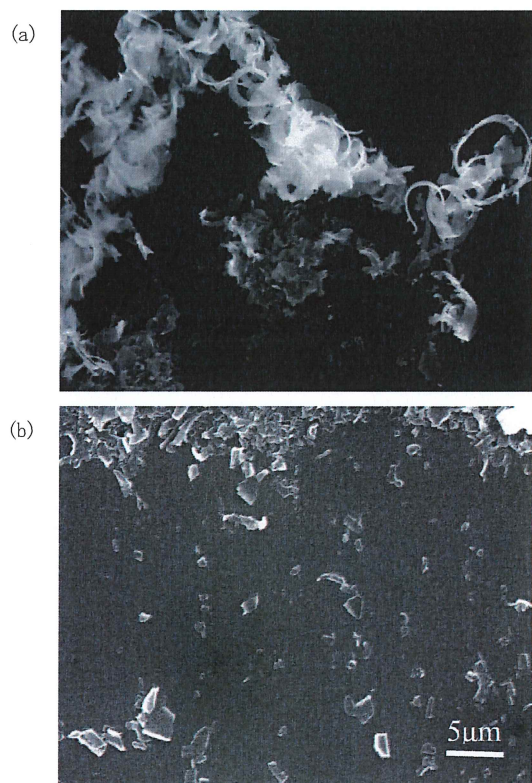


図 6 走査ライン数 512 の引掻き摩擦によって生じた摩耗粉の SEM 像

- (a) 摩耗面の周りにある摩耗粉
- (b) 摩耗面上に残っている摩耗粉

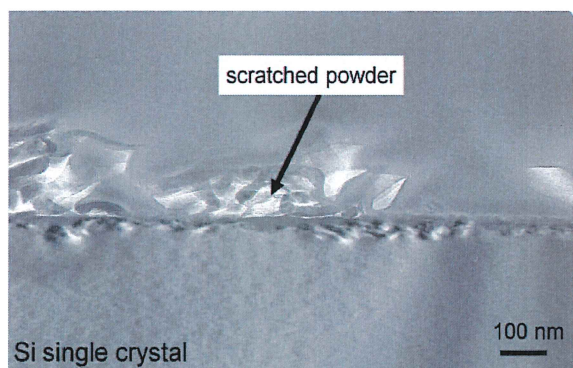


図 7 走査ライン数 512 の引掻き摩擦によって生じた摩耗面の断面の TEM 像 (摩耗粉を残した状態で観察している)

図 8 は、引掻き摩擦によって生じた摩耗粉の単体を、TEM で観察した結果である。摩耗粉の形状は薄片状で、電子線を透過するほど厚さが薄いことがわかる (図 8(a))。この摩耗粉の高分解能 TEM 観察を行った結果、Si 単結晶の規則的な結晶構造は見られず、アモルファス構造をしていた (図 8(b))。さらに、摩耗粉の電子線回折を行うと、アモルファスを示すハローリングと共に、結晶のスポットがわずかに観察された。このことより、摩耗粉の大部分はアモルファス構造で、微結晶が微量混在していると言える (図 8(c))。

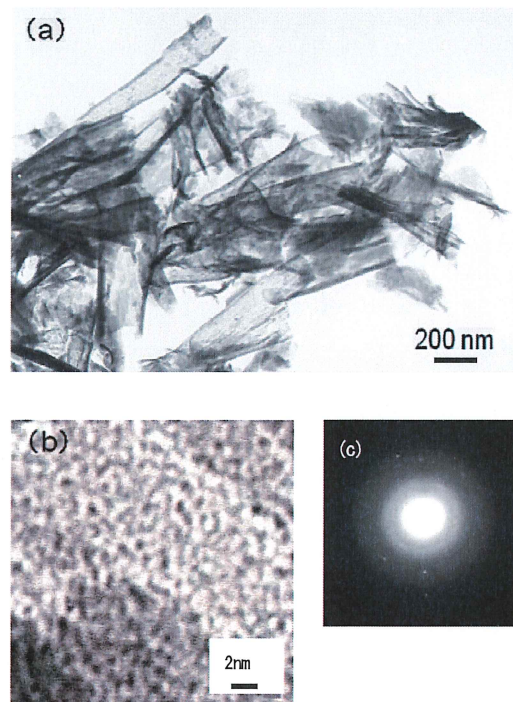


図 8 摩耗粉の TEM 観察結果

- (a) TEM 像、(b) 高分解能 TEM 像、
- (c) 電子回折図形

EDS 元素分析をした結果、摩耗粉は Si から成っていた。以上の摩耗粉に関する種々の観察・分析結果、および前述 (2) の摩擦に伴う微構造変化に関する実験結果から考えると、摩耗粉は、引掻き摩擦時に表面に生じるアモルファス Si 相が、摩擦の進行に伴い剥離したものであると言える。

(4) シリコン単結晶のマイクロ摩耗プロセスの考察

上述の (1)～(3) で述べた、シリコン単結晶の微小荷重・微小領域における摩擦・摩耗挙動と微構造変化に関する実験結果をもとに、シリコン単結晶のマイクロ摩耗プロセスを以下のように考察した。

- ① 摩耗初期段階では、微小な転位や残留弾性歪みが発生し、シリコン単結晶がアモルファス化した厚さ 50nm 程度のアモルファス Si 相がほぼ表面全体を覆う。転位や残留弾性歪みは、アモルファス Si 相直下の単結晶部分に存在する。
- ② 摩耗が進行するにつれ、引掻き摩擦によって表面のアモ

ルファス Si 相が剥離し、それが薄片状の摩耗粉となる。

③ 摩耗の進行に伴ってアモルファス Si 相の厚さは減少していき、新たなアモルファス Si 相の形成はしだいに起こりにくくなる。残留弾性歪みも消滅していき、それに伴い転位の形状が明瞭になってくる。

④ 摩耗がかなり進行すると、表面のアモルファス Si 相は微量またはほとんどなくなり、転位のサイズは大きくなって(111)面上にあることが明瞭にわかるようになる。

以上のように摩耗プロセスを推定したが、①で述べたシリコン単結晶のアモルファス化は、以前の実験^{10), 11)}から、微小荷重の作用により歪みや転位が発生し、それらがもたまってアモルファス化すると考えられる。表面に層状に発生するこのアモルファス Si 相は、形状変化が起こりやすく、単結晶状態に比べて軟らかいように思われる。④で述べた、摩耗が進行するとアモルファス Si 相が新たに発生しにくくなる原因は、シリコン単結晶表面近傍に何らかの変化が生じて、硬化したためと考えられる。

4. 結 言

AFM を用いて、シリコン単結晶を試料として、微小領域・微小荷重の摩擦・摩耗を行い、それに伴う微構造変化を TEM などを用いて詳細に調べることにより、シリコン単結晶のマイクロ/ナノスケールの摩擦・摩耗現象を解明することを試みた。得られた実験結果をもとに、シリコン単結晶のマイクロ摩耗プロセスは、①転位及び残留弾性歪みが発生し、摩耗表面がアモルファス化する。②表面のアモルファス Si 相が剥離して、それが摩耗粉となる。③新たなアモルファス Si 相の発生が抑制される。残留弾性歪みが消滅するのに伴って、(111)面上の転位のサイズが増大する。という過程で推移していく。

参 考 文 献

- 1) R.Kaneko, K.Nonaka and K.Yasuda, J. Vac. Sci. Technol. **A6(2)** (1988) p.363.
- 2) T.Miyamoto, R.Kaneko and S.Miyake, J. Vac. Sci. Technol. **B9** (1991) p.1336.
- 3) B.Bhushan and J.Ruan, ASME J. Tribology **116** (1994) p.389.
- 4) X.Li and B.Bhushan, Thin Solid Films **340** (1999) p.210.
- 5) F.Katsuki and J.Watanabe, Mat. Res. Soc. Symp. Pro. **841** (2005) p.253.
- 6) A.Shimatani, T.Nango, Suprijadi and H.Saka, Mat. Res. Soc. Symp. Pro. **522** (1998) p.71.
- 7) K.E.Puttick, L.C.Whitmore, C.L.Chao and A.E.Gee, Phil. Mag. **A 69-1** (1994) p.91.
- 8) J.-M.Solletti, M.Parlinska-Wojtan, J.Tharian, K.Wasmer, J.Michler, C.Ballif, D.Schulz and A.Karimi, Mat. Res. Soc. Symp. Pro. **841** (2005) p.259.
- 9) M.Takagi, N.Arima, H.Iwata, T.Imura, K.Sasaki and H.Saka, Mat. Res. Soc. Symp. Pro. **750** (2003) p.135.

10) M.Takagi, K.Onodera, H.Iwata, T.Imura, K.Sasaki and H.Saka, Mat. Res. Soc. Symp. Pro. **841** (2005) p.247.

11) M.Takagi, K.Onodera, A.Matsumuro, H.Iwata and H.Saka, Mater. Trans. **49-6** (2008) p.1298.