The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	EEM(Elastic Emission Machining)によるSi(001)表面の平坦化（第2報） : 加工表面の原子像観察と構造評価
Author(s)	山内, 和人; 三村, 秀和; 久保田, 章亀 他
Citation	精密工学会誌論文集. 2004, 70(4), p. 547-551
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/86993
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

The Japan Society for Precision Engineering

論文

EEM(Elastic Emission Machining)による Si(001)表面の平坦化（第2報）*

—加工表面の原子像観察と構造評価—

山内和人** 三村秀和** 久保田章亀† 有馬健太**
稲垣耕司** 遠藤勝義*** 森 勇藏***

Flattening of Si (001) Surface by EEM (Elastic Emission Machining)
- Atomic Structure Identification of Processed Surface -

Kazuto YAMAUCHI, Hidekazu MIMURA, Akihisa KUBOTA, Kenta ARIMA,
Kouji INAGAKI, Katsuyoshi ENDO and Yuzo MORI

Ultraprecision surface preparation techniques to make atomically flat semiconductor surfaces are strongly demanded toward the next-generation semiconductor technology age including nanotechnology age, in which extremely integrated and functionally enhanced devices will be realized. Particularly, Si(001) surface is the most important and widely utilized surface because of the controllability of the interfacial electronic state density at the surface oxidized film. This will be the case into future nanotechnology age. However, Si(001) surface is the most difficult surface to be flattened, and no industrially promising method exists. The only possible technique is a heating method in ultra-high vacuum and is unfortunately not useful from viewpoints of industrial applications. In this work, a new EEM (elastic emission machining) system is developed and tried to apply to the preparation of ultrasmooth Si(001) surface. Processed surfaces are observed and characterized by AFM (atomic force microscope), STM (scanning tunneling microscope) and LEED (low energy electron diffraction). Obtained STM images show that EEM surfaces have an atomic-level flatness, and about 95% of a extended area having a dimension of 100nm × 100nm is constructed by only three atomic layers having a structure of 1 × 1 surface lattice.

Key words: EEM, ultraprecision machining, atomic-level flatness, Si(001) surface, Hydrogen-terminated Si surface, AFM (Atomic Force Microscope), STM (Scanning Tunneling Microscope)

1. はじめに

Si(001)表面は，Si 電子デバイスの製造工程において，ゲート酸化膜の界面準位の制御性から，半導体デバイス用基板として最も重要かつ最も広範に用いられる表面である[1]．そして，デバイスサイズの更なる微細化や，新しい動作原理の超微細デバイスの構築が精力的に研究・開発される中で，原子レベルで平坦かつ結晶学的に欠陥の無い Si(001)表面の製作技術を実用化への発展性のある方法により確立することが極めて重要であり，強く求められている．現在，Si 表面の原子スケールでの平坦化技術は，2 種類に大別できる．一つは，超高真空中で 1000℃以上に加熱することによって，表面の不純物の除去と熱力学的な表面原子の拡散と再配列の制御を行う方法であり，もう一つが薬液を用いたウエットエッチングプロセスによって，これを行う方法である．前者は，古くより，表面科学の基礎研究において，原子レベルの平坦面を得る方法として広く利用されている．しかし，大面積を処理するためには，莫大な熱エネルギーと全面において極めて高精度な温度および応力の管理が必要であり，産業レベルの技術として現実性が皆無に近い．一方，ウエットプロセスによる平坦化は，フッ化水素酸やフッ化アンモニウム水溶液中での処理により，完全な Si(111)表面を得ることが可能である[2)3)]．しかし，Si(001)表面では，その表面エネルギーの大きさから，OH^-による選択性エッチングにより，より表面エネルギーの小さい（111）方位のファセットからなるマイクロピットやマイクロバンプが形成され[4)5)]，原子レベルで平坦な Si(001)表面を得ることができていない．本研究では，EEM (elastic emission machining)[6)~24)]により，Si(001)表面の平坦化を試みた．原子分子サイズの反応種によるウエットエッチングと異なり，EEM では原子のスケールと比較して極めて大きな微粒子表面上の原子の反応性を利用するため，成長初期のマイクロピットが存在しても，その底部の原子は微粒子表面と作用せず，表面の凸部の原子が選択的に加工される．このことは，加工速度を OH^-によるエッチピット形成速度より速い条件に設定すれば，ピットが形成されること無く Si(001)平坦表面の作製が可能であることを示唆している．本報では，前報で開発した EEM システムを用いて Si(001)表面の加工を試み，AFM（atomic force microscope），STM（scanning tunneling microscope）を用いて加工表面の原子レベルの凹凸形状，微細構造の評価を行った．その結果，EEM による加

* 原稿受付 平成 15 年 4 月 21 日
** 正 会 員 大阪大学大学院工学研究科（吹田市山田丘 2-1）
*** 正 会 員 大阪大学大学院工学研究科附属超精密科学研究センター
† 学生会員 大阪大学大学院工学研究科

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Precision Engineering

工表面は，ダイハイドライドSiの1×1表面格子を持ち，測定領域（100nm×100nm）の約95%が3原子層（原子層間隔0.14nm）によって構成される平坦面であることを明らかにした．また，STM観察では，原子個々を完全に解像することにも成功した．

2. 加工装置および加工条件

微粒子表面と加工物表面間の化学反応に基づくEEM加工法において原子レベルで平滑な表面を得るためには，加工環境の清浄化が極めて重要である．例えば，加工表面に存在する有機不純物は，微粒子と加工物表面間の化学反応を阻止するマスクとして作用する場合があり，加工表面のマイクロラフネスの発生原因となっている[15]．また，加工液中に溶存する酸素は極めて活性なため，Si表面を高速に酸化することが分かっている[17]．本研究では，加工液中のTOC（total organic carbon），溶存酸素，溶存金属イオン濃度の低減のために，様々な清浄化対策を施し，すべてにおいて1ppbオーダを達成している．加工ヘッドは，**図1**に示すノズル型を採用し，これに関するパラメータを**表1**に示す．また，Si(001)表面の加工条件を**表2**に示す．超純水中でのマイクロピットの成長速度は0.5nm/h以下[25)~27)]であり，これに対して一桁以上速い加工速度を得ている．目標加工深さは，2種類を設定し，2nmおよび8nmとした．また，加工後の洗浄方法は**表3**に示したとおりである．加工後は，表面を乾燥させることなく，PTFE（poly-tetra fluoro-ethylene）バス内で超純水リンスし，さらに，石英バス内で約10分の超音波洗浄（周波数1MHz）を超純水中で行い，付着微粒子の除去を行った．このとき，加工表面は僅かに親水性があるが，超音波発振の停止後は，洗浄バス内に濃度が1%となるようにフッ化水素水を加え，1～2分後に完全な疎水面となった段階で取り出し，自然乾燥して，評価試料とした．

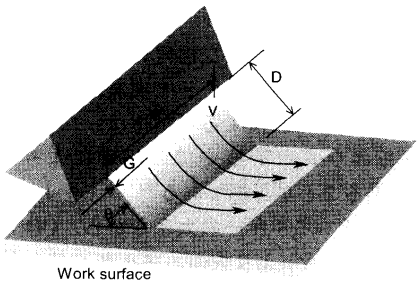


Fig.1 Schematic drawing of nozzle-type head.

Table 1 Nozzle head parameters

Gap of slit : G	100μm
Width of slit : W	30mm
Incident angle : θ	35°
Facing distance : D	1mm
Initial velocity of fluid : V	30m/s

Table 2 Process parameters and conditions

Work piece	Si(001)
Material of fine powder particle	SiO_2
Shape of fine powder particle	Sphere
Diameter of fine powder particle	2μm
Volume-concentration of fluid	3.0w%
Temperature of fluid	23℃
Phenomenal removal rate	0.2nm/min

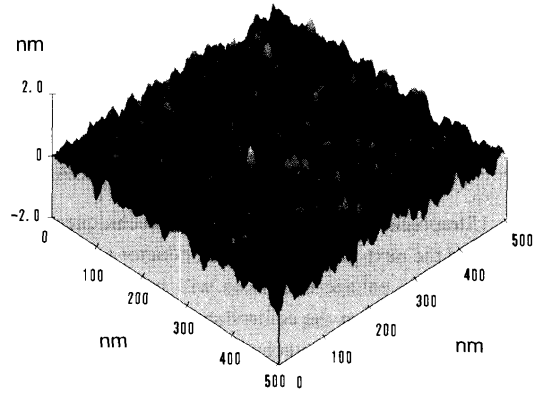
Table 3 Cleaning procedures before AFM or STM observation

UPW（Ultrapure water）rinse	10min
Ultrasonic cleaning in UPW	10min
DHF (HF : H2O=1 : 99) rinse	1～2min
Drying in clean room	～1min

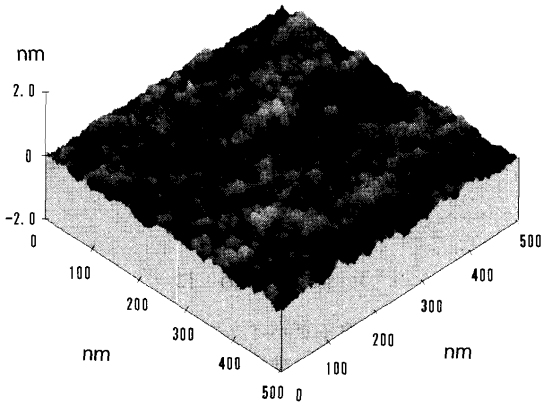
3. 単結晶Si(001)加工表面の観察

3.1 AFMによる加工面の観察

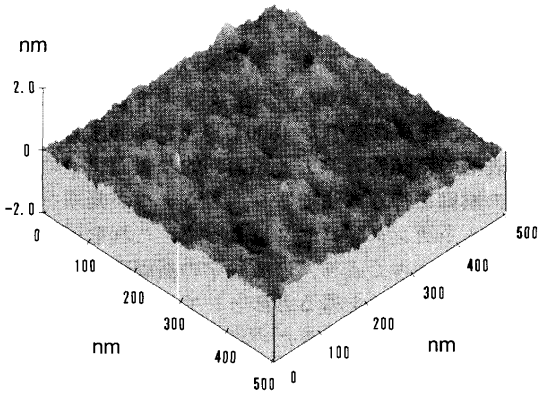
AFMによって各表面のマイクロラフネスを測定した結果について述べる．



(a) Pre-machined surface (As-received Si(001) wafer surface)
P-V : 1.603nm, RMS : 0.183nm, Ra : 0.146nm



(b) EEM surface（Removal depth : 2nm）
P-V : 0.910nm, RMS : 0.100nm, Ra : 0.078nm



(c) EEM surface（Removal depth : 8nm）
P-V : 1.41nm, RMS : 0.087nm, Ra : 0.068nm

Fig.2 AFM observations of pre-machined and machined surfaces

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Precision Engineering

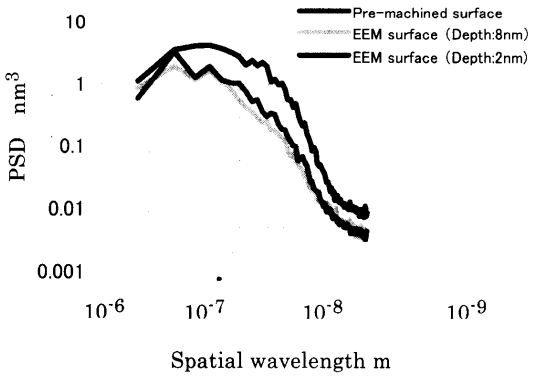


Fig.3 PSD analysis of the profiles obtained by AFM

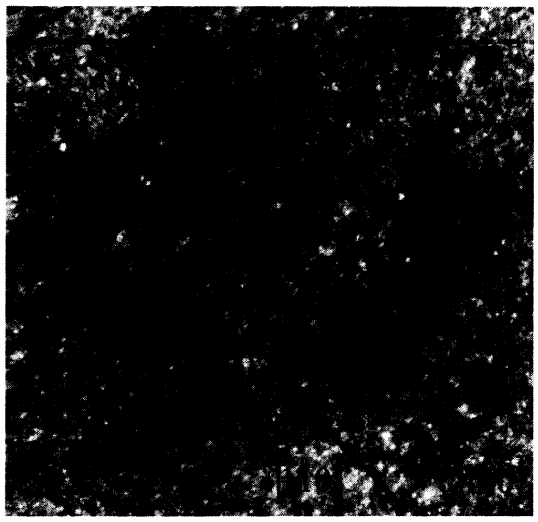
測定に用いた AFM は，デジタルインスツルメンツ社製 NANOSCOPE IIIa であり，大気圧下で，タッピングモードにより測定した．**図2**は測定結果である．前加工表面のマイクロラフネスは Ra:0.146nm [P-V:1.603nm, RMS:0.183nm] であるのに対して，EEM 加工表面では，加工量が 2nm の場合で，Ra:0.078nm [P-V:0.910nm, RMS:0.100nm]，8nm の場合で Ra:0.068nm [P-V:1.41nm, RMS:0.087nm]であった.このことから，高々nm レベルの除去量であっても，加工とともに表面の凹凸が急激に減少していることがわかる．また，**図3**は AFM によって測定された表面プロファイルの PSD (power spectral density) 解析[28] を行った結果である．空間波長 0.1 μm を中心に，ほぼ全波長領域で 1/3 から 1/10 に改善されていることがわかる．加工量が，前加工表面のマイクロラフネスの peak-to-valley に相当する 2nm の段階で，原子レベルの平坦度が得られていることからも，EEM では，加工物表面の凸部から選択的に加工が進むことが実証された．

3.2 STMによる加工面の観察

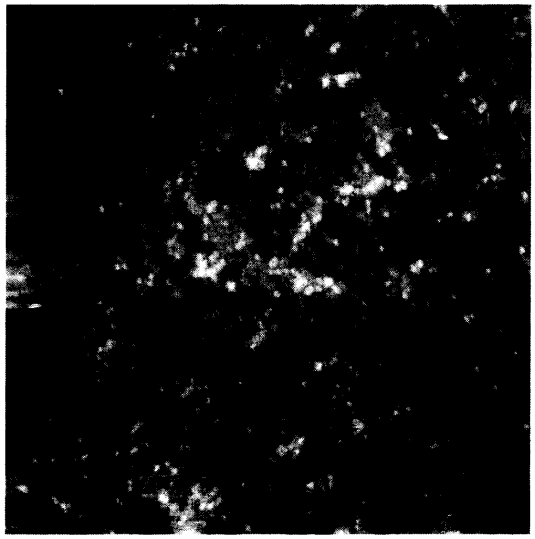
本研究では，得られた表面の原子構造を明らかにするため，STM による表面の測定を行った．試料は加工量 8nm の EEM 加工表面である．加工に用いた Si(001)ウエハの電気特性ならびに STM の計測条件を**表4**に示す．また，観察された STM 像を**図4**に示す．測定に用いた STM は日本電子製の超高真空 STM (JSTM-4500XT) であり，既に述べた洗浄処理の後，ロードロックチャンバーを介して，超高真空の測定チャンバー内にセットし，一切の加熱処理を行うことなく観察した.図4(a)は EEM 加工面の 100nm×100nm の領域，図4(b)は 40nm×40nm の領域，さらに，図4(c)は 20nm×20nm の領域を観察したものである．なお，STM 測定は，加工面の異なる場所で数点行っており，すべて同様の像を確認している．ここで，微粒子の運動方向は，各像の左下から右上方向である．図 4(b)(c)では，原子一つひとつが完全に解像できていることが分かる．

Table 4 Conditions in STM observation

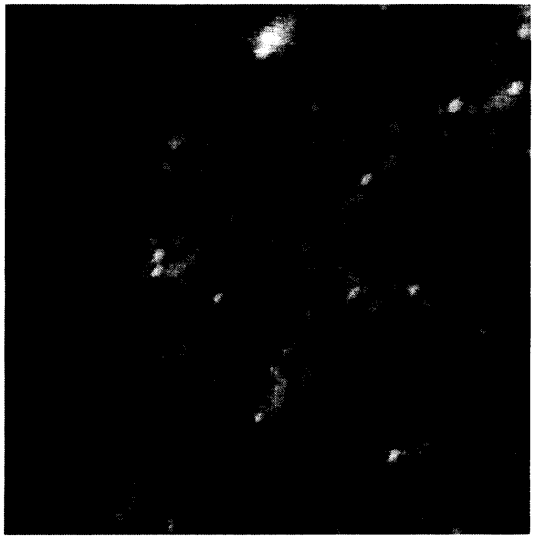
Work piece	p-type Si(001) wafer
Electrical conductivity	10～15 Ω・cm
STM conditions	
Sample bias	-2.0V
Tunnel current	0.3nA



(a) STM image of EEM surface (100nm×100nm)



(b) STM image of EEM surface (40nm×40nm)



(c) STM image of EEM surface (20nm×20nm)

Fig.4 STM observations of EEM

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Precision Engineering

Si 原子に対応する像が［110］および［$\bar{1}$10］方向にまゆ状に伸びているが，これは，表面の Si 原子が 2 つの水素原子と結合したダイハイドライド構造をとっているためと考えられる [27)29)]．このことは，まゆ状に伸びる方向がテラスごとに［110］方向と［$\bar{1}$10］方向の間で交互に繰り返していることからも推察できる．STM による観測結果より，表面は 3 から 4 層の原子面で構成された極めて平坦な表面であることを確認することができる．STM によって得られた像を観察すると，孤立した SiH_2 分子やこれが［110］や［$\bar{1}$10］方向にライン状に並んだ構造，さらには(111)ファセットで構成された原子 2 層分のピラミット構造などがテラス上に存在しており，表面科学の立場からも興味深い特徴を挙げることができる．その形成メカニズムについては今後の検討課題としたい．

図 5 は，ステップおよびテラスの構造が明確に解像できる図 4(a)の 100nm×100nm 領域の STM 像をもとに，各原子層の分布を調べた結果である．このとき全領域に対する各層に占める割合を**表 5** に示す.この結果より，加工表面は第 4 層目の原子面により，全体の約 50%の領域が占められていることがわかる．さらに±1 原子層の合計 3 層により全体の約 95%が占められ，±2 原子層の合計 5 層により，ほぼ全面が構成されている．この Si(001)表面は，大気雰囲気中や液相中での積極的な平坦化すなわちポリシングにより得た表面の中で，最も平坦かつ原子構造が特定された世界初の表面である．

図 6 は，LEED（low energy electron diffraction）により，STM によって観察した表面を同時観察した結果である．表面原子はダイマー形成等の再配列を行っておらず，基本格子が 1×1 構造であることが分かる．これは STM による原子像からも推察できる．著者等の研究から，EEM の加工メカニズムが固体表面間の化学反応に基づくものであり，微粒子のもつ力学的エネルギーは，表面間の化学反応の活性化エネルギーにのみ必要であることが，第一原理分子動力学シミュレーション等から明らかになりつつある．本加工法では結晶学的な原子配列の乱れを伴わないことが様々な理論検討や観察から推察されてきたが，これらの結果は，原子像および回折像の直接観察によって，これを実証したものといえる．

4. おわりに

本研究では，EEM による Si(001)表面の原子レベルの平坦化加工を行い，AFM と STM により，表面のマイクロラフネスおよび原子構造の観察を行った．以下に，本研究で得た成果ならびに知見をまとめる．

(1) 表面のマイクロラフネスが約 2nm(P-V)の Si(001)ウエハを EEM 加工したところ，加工深さ 2nm の段階で原子レベルの平坦化がほぼ完了していることを示した．通常の化学加工と異なり，EEM では原子スケールでは平面に近い微粒子表面の反応性を利用していることから，表面の凸部から選択的に微粒子表面と反応し，極めて能率的に平坦化が進むことを実証した．

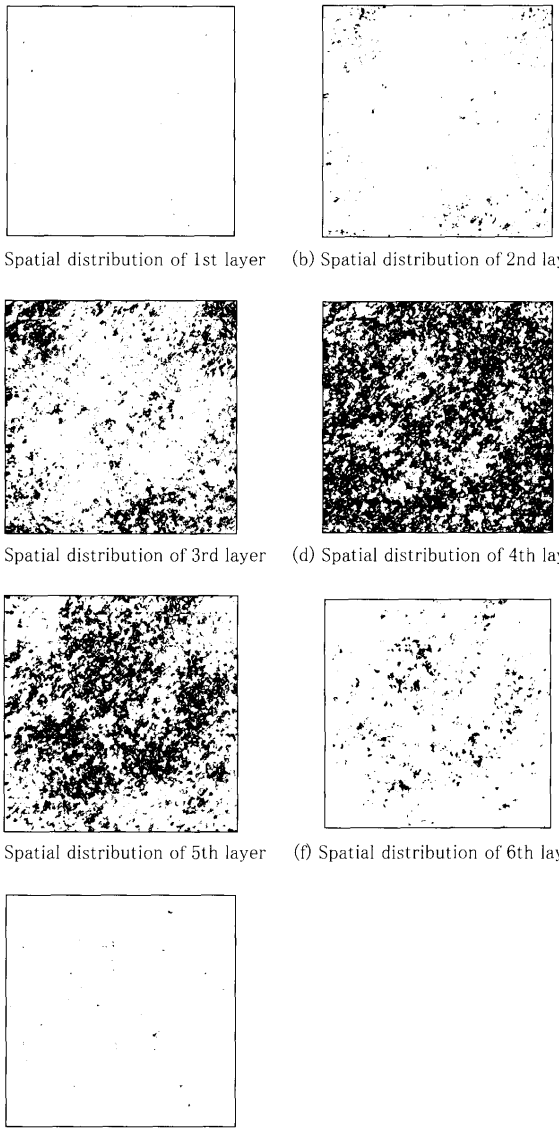


Fig.5 Spatial distribution of each atomic layers of EEM surface analyzed from the STM image of the observing area of 100nm×100nm surface with the atomic resolution

Table 5 Occupancy of each atomic layer

Layer	Occupancy (%)
1st	0.034
2nd	1.4
3rd	16.0
4th	47.9
5th	30.7
6th	4.0
Others	0.13

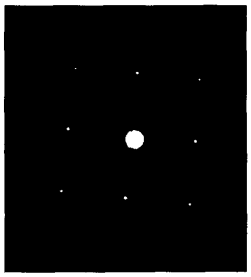


Fig.6 LEED pattern of EEM surface

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Precision Engineering

(2) STM 観察の結果，EEM 加工された Si(001)表面は Si ダイハイドライド構造となっており，1×1 表面格子を持つことを明らかにした．また，超高真空等を利用しない実用雰囲気下で積極的な平坦化（いわゆるポリシング）を行った Si(001)表面において世界で始めて原子像の観察に成功した．

(3) LEED 観察の結果から，加工表面は広範囲にわたって 1×1 表面格子を持つことを示した．

(4) 原子個々を解像可能な STM 像から，加工表面には単独の SiH_2 分子やこれが［110］や［$\bar{1}$10］方向にライン状に並んだ構造，さらには(111)ファセットで構成された原子 2 層分のピラミット構造など，表面科学の立場からも興味深い構造がテラス上に存在することが明らかになった．

(5) 加工表面は，STM によって観察された 100nm×100nm の全領域の約 95%が原子層 3 層（原子層間隔 0.14nm）によって構成されており，ほぼ完全な Si(001)表面の作製とその観察に成功した．

(6) 超高真空等の特殊環境を用いることなく，産業レベルでの実用化への発展性のある手法により，Si(001)表面の原子スケールでの平坦化を始めて実現した．

謝　　辞

本研究の一部は文部省科学研究費（COE 形成基礎研究費 08CE2004）ならびに新技術事業団（現科学技術振興事業団）からの研究費を受けて行われたものであることを付記し，ここに深く謝意を表す．

参 考 文 献

1) H. Kageshima and K Shiraishi: First-Principles Study of Oxide Growth on Si(100) Surfaces and at SiO_2/Si(100) Interfaces, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 5936.
2) Y. Nakagawa, A. Ishitani, T. Takahagi, K. Kuroda, H. Tokumoto, M. Ono and K. Kajimura: Scanning tunneling microscopy of silicon surfaces in air Observation of atomic images, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** (1990) 262.
3) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, & Y. Nagasawa: The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 3516.
4) K. Endo, K. Arima, T. Kataoka, Y. Oshikane, H. Inoue and Y. Mori: Atomic structures of hydrogen-terminated Si(001) surfaces after wet cleaning by scanning tunneling microscopy, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1853.
5) K. Arima, K. Endo, T. Kataoka, Y. Oshikane, H. Inoue and Y. Mori: Atomically resolved scanning tunneling microscopy of hydrogen-terminated Si(001) surfaces after HF cleaning, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 463.
6) Y. Mori: Activities on perfect Surfaces in Osaka University, in *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, Y. Furukawa, Y. Mori & T. Kataoka (eds.), JSPE, Tokyo, (1999) iii.
7) 森 勇藏，山内和人，遠藤勝義:極限精密加工技術，精密工学会誌，**57**, 1 (1991) 36.
8) 森 勇藏，井川直哉，奥田 徹，杉山和久，山内和人: EEM(Elastic Emission Machining)による超精密数値制御加工に関する研究，精密機械，**49**, 11 (1983) 1540.
9) 森 勇藏，奥田 徹，杉山和久，山内和人: EEM(Elastic Emission Machining)による超精密数値制御加工，精密機械，**51**, 5 (1985) 1033.
10) Y. Mori, K. Yamauchi and K. Endo: Elastic Emission Machining, *Precision Engineering*, **9**, (1987) 123.
11) Y. Mori, K. Yamauchi, and K. Endo: Removal Mechanism in Elastic Emission Machining, *Precision Engineering*, **10**, (1988) 24.
12) Y. Mori, K. Yamauchi, K. Endo, T. Ide, H. Toyota, K. Nishizawa and M. Hasegawa: Evaluation of Elastic Emission Machined Surface by Scanning Tunneling Microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (1990) 621.
13) Y. Mori, K. Yamauchi, K. Sugiyama, K. Inagaki, S. Shimada, J. Uchikoshi, H. Mimura, T. Imai, and K. Kanemura: Development of Numerically Controlled EEM (Elastic Emission Machining) System for Ultraprecision Figuring and Smoothing of Aspherical Surfaces, in *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, Y. Furukawa, Y. Mori & T. Kataoka (eds.), JSPE, Tokyo, (1999) 207.
14) K. Yamauchi, K Hirose, H. Goto, K. Sugiyama, K. Inagaki, K Yamamura, Y. Sano and Y. Mori: First-principles of removal process in EEM (Elastic Emission Machining), *Computational Material Science* **14** (1999) 232.
15) 森 勇藏他：「固体表面の電子状態シミュレーションとソフト加工による実証」終了報告書：科学技術振興事業団 (1999) B-349.
16) 山内和人，杉山和久，稲垣耕司，山村和也，佐野泰久，森 勇藏：SPV(Surface Photo-voltage)スペクトロスコピーによる超精密加工表面評価法の開発，精密工学会誌，**66**,4 (1999) 630.
17) 山内和人，片岡俊彦，遠藤勝義，稲垣耕司，杉山和久，牧野修之，森 勇藏：EEM(Elastic Emission Machining)に関する研究－加工液中の溶存酸素が Si ウエハー表面に与える影響－，精密工学会誌，**64**, 6 (1998) 907.
18) K. Yamauchi, H. Mimura, K. Inagaki, and Y. Mori: Figuring with subnanometer-level accuracy by numerically controlled elastic emission machining, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, (2002) 111.
19) K. Yamauchi, K. Yamamura, H. Mimura, Y. Sano, A. Saito, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and Y. Mori: Nearly diffraction-limited line focusing of a hard-X-ray beam with an elliptically figured mirror, *J. Synchrotron rad.*, **9**, (2002) 313.
20) 山内和人，稲垣耕司，三村秀和，杉山和久，広瀬喜久治，森 勇藏：.Elastic Emission machining における表面原子除去過程の解析とその機構の電子論的な解釈，精密工学会誌，**68**, 3 (2002) 456.
21) 森 勇藏，山内和人，杉山和久，稲垣耕司，三村秀和，今井利幸：数値制御 EEM(Elastic Emission Machining)加工システムの開発 - nm オーダでの加工精度の評価 -，精密工学会誌，**67**, 4 (2001) 607.
22) Y. Mori, K. Yamauchi, K. Yamamura, H. Mimura, Y. Sano, A. Saito, K. Ueno, K. Endo, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, and T. Ishikawa: Sub-micron focusing of hard X-ray by reflective optics for scanning x-ray microscopy, Proc. SPIE **4782**, Seattle (2002) 58.
23) K. Yamamura, H. Mimura, K. Yamauchi, Y. Sano, A. Saito, T. Kinoshita, K. Endo, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and Y. Mori: Aspheric surface fabrication in nm-level accuracy by numerically controlled plasma CVM and EEM, Proc. SPIE **4782**, Seattle (2002) 265.
24) 石川哲也，森 勇藏：コヒーレント X 線のための高精度全反射ミラーの開発－，応用物理，**72**, 4 (2003) 439.
25) P. Dumas, Y. J. Chabal and P. Jakob: Morphology of hydrogen-terminated Si(111) and Si(100) surfaces upon etching in HF and buffered-HF solutions, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 867.
26) U. Neuwald, H. E. Hessel, A. Feltz, U. Memmert and R. J. Behm: Wet chemical etching of Si(100) surfaces in concentrated NH_4F solution: formation of (2x1)H reconstructed Si(100) terraces versus (111) faceting. Surface Science, **296** (1993) 8.
27) H. Kanaya, K. Usuda, and K. Yamada: Examination of Si(100) surfaces treated by ultrapure water with 5 ppb dissolved oxygen concentration, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 682.
28) 角田均：シリコンウエハー表面マイクロラフネスの評価－パワースペクトル解析の応用－，応用物理，**66**, 12 (1997) 1316.
29) E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, and T. B. Bright: Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 249.

NII-Electronic Library Service