

AFM を用いた金属スパッタ膜のナノスケール陽極酸化加工に関する基礎研究

宇都宮大学大学院 ○佐藤翔平, 佐藤隆之介, 上野秀夫

Basic Study on Nano-oxidation of Metal Sputtered film with AFM

Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, Shohei SATO, Ryunosuke SATO, Hideo UENO,

In this study, nanoscale anodization processing was performed to Si, Cu sputtered film, and Ti sputtered film using atomic force microscope(AFM). The larger oxides formed on all the samples become, the higher bias voltage becomes. The size of oxides is large in order of Ti, Cu, and Si.

1. 緒言

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) は、試料表面形状を原子レベルの分解能で測定する装置だが、表面形状の測定だけでなく、ナノスケールでの微細加工も可能にする装置である。AFM によるナノスケール加工の一つとして挙げられるのが、表面吸着水を利用した電気化学反応による陽極酸化である。この方法は、真空中・溶液中等といった特別な環境を用意する必要がなく、大気圧下で(多くの場合は大気中で)の実験の実行が可能であること、重要な電子材料である Si を含め比較的多種多様な金属材料の微細加工に適用できることが特徴である。しかし、その電気化学的物性や自然酸化皮膜との相違は明らかにされておらず、また金属表面に対する陽極酸化の報告は数少ない状況である。

本研究では、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)を用いた陽極酸化によるナノスケール加工のメカニズムを解明するための基礎研究の一環として、Cu スパッタ膜試料表面と Ti スパッタ膜試料表面、比較のため Si 試料表面について、原子間力顕微鏡によるスポット陽極酸化加工実験を行い、実験により生成された酸化物高さ、酸化物径、酸化物体積について検討した。

2. 実験装置と方法

陽極酸化によるナノ加工実験は、クローズド AFM システム Dimension Icon(Veeco 社)を用いて行った。原子間力顕微鏡探針に負極の電圧をかけることで試料表面を陽極として、陽極酸化の加工を行っている。実験に用いた原子間力顕微鏡探針の仕様を Table 1 に示す。この探針は Si 探針で、探針先端には Rh によるコーティングが施されている。

今回使用した試料は、Cu スパッタ膜試料、Ti スパッタ膜試料、Si(100)試料となる。スパッタ膜の成膜条件を Table 2 に示す。

加工はそれぞれの試料表面に対してスキャンを行い、同探針を用いて加工時間を 15 秒、探針接触圧を 50nN とし、探針印加電圧を 1V~12V と変化させながらスポット加工を行った。その後、加工後試料表面を同探針でスキャンし、酸化物の形成を確認した。加工条件を Table 3 に示す。

3. 実験結果と考察

探針印加電圧 12V によって加工された Ti スパッタ膜試料表面の加工後の三次元 AFM 画像を Fig.1 に示す。試料表面中央に酸化物が生成されているのが確認できる。次に、酸化物断面図を Fig.2 に示す。断面プロファイルより酸化物高さ、酸化物径を測定した。また生成した酸化物を円錐形とみなして酸化物高さ、直径より体積を算出した。各電圧において加工を行った際の酸化物高さ、径、体積についての結果を Fig.3~Fig.5 に示す。

Table 1 Cantilever specification

Coating material	Rh
Spring constant of the cantilever	13.0N/m
Cantilever resonance frequency	129kHz
Tip radius	30nm
Tip height	12.5 μ m
Cantilever length	225 μ m
Cantilever width	33 μ m
Cantilever thickness	5 μ m

Table 2 Sputtering conditions

	Film thickness	Pressure	Power	Pre-SP	SP time
Cu	200nm	0.67Pa	500W	300s	340s
Ti	50nm	0.67Pa	500W	300s	240s

Table 3 Experimental conditions

Temperature	25.0°C
Relative humidity	60%
Contact pressure	50nN
Bias voltage	1V~12V
Processing time	15s
Workpiece	Si(100),Cu,Ti

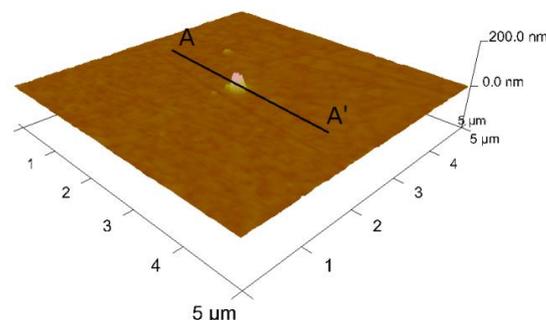


Fig.1 AFM 3D image of processing surface of Ti sputtered film at bias voltage 12V

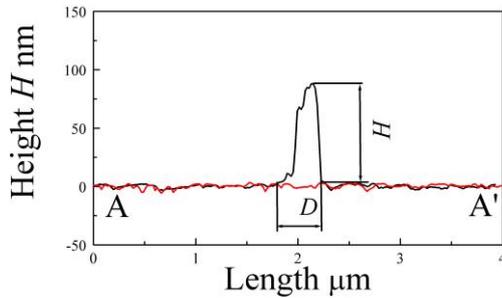


Fig.2 Cross-section A-A'

実験の結果、酸化物高さ、酸化物径、酸化物体積において Ti がもっとも大きく、Cu、Si と続く傾向が見られた。

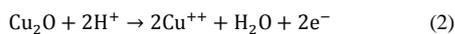
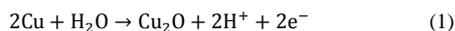
酸化物高さは、それぞれの試料について、電圧が上がっていくにつれて値が上昇していく傾向があり、特に、Cu スパッタ膜試料、Ti スパッタ膜試料の方が Si 試料より高い酸化物が形成されることが確かめられた。

また、径に関しては Ti、Cu ともばらつきが大きいですが、酸化物径も電圧の上昇に伴い大きくなり、Ti のほうが Cu、Si よりも径が大きくなることが確認された。

酸化物体積に関しては、電圧を上げると Ti が Cu、Si よりも大きくなり、より多くの陽極酸化が起きたと推測される。

こうした傾向が見られたことには、それぞれの試料の物性の一つである電気抵抗率が関わっていると考えられる。Si の抵抗率は 20°C で $10^3 \Omega \cdot \text{m}$ であるのに対して、Ti は 20°C で $550 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ 、Cu は 20°C で $16.78 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ とともに非常に抵抗が小さく、Si と比較してより電気の流れやすい物性を持っている。そのため、同じ印加電圧をかけた場合でも Ti、Cu の方がより大きな電流が流れ、より大きい酸化物が形成されたと考えられる。

電気抵抗率が Cu より大きい Ti の方が大きな酸化物が形成されたのは Cu の電気化学反応が関係していると考えられる。空気の溶存した中性溶液で、Cu 試料表面では(1)のような被膜形成が主体となり、(2)のような被膜の溶解を伴うような反応が行われている。¹⁾



このような化学反応がスポット陽極酸化中にも起きていると考えられ、酸化物が溶解するような反応が行われているため、Ti に比べ、Cu の酸化物が小さくなったと考えられる。

4. 結言

AFM 探針を用いた Si 試料、Cu スパッタ膜試料、Ti スパッタ膜試料表面へのスポット陽極酸化加工実験を行い、探針印加電圧の変化による加工への影響を検討した。

- (1) Si、Cu、Ti 試料ともに、探針印加電圧の上昇に伴い、酸化物高さ、酸化物径、酸化物体積は増大していく傾向にあることが把握された。
- (2) 酸化物の最大高さ、径、体積について、Cu スパッタ膜試料に比べ、Ti スパッタ膜試料の方がより大きい酸化物が形成されるのが確認できた。

参考文献

- 1) 仲田進一: 銅のおはなし, 財団法人 日本規格協会, (1985), 172.

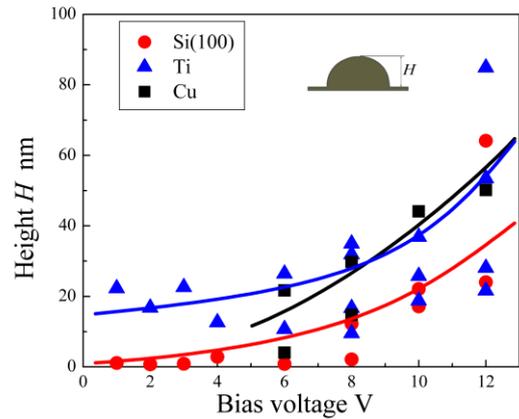


Fig.3 Relationship between bias voltage and oxide height

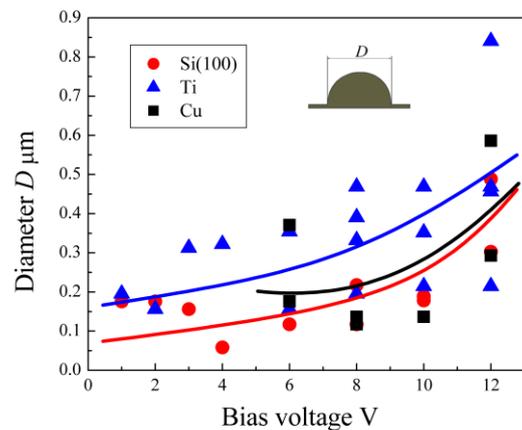


Fig.4 Relationship between bias voltage and oxide diameter

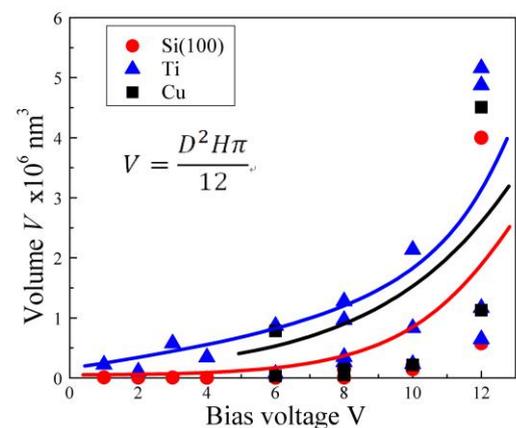


Fig.5 Relationship between bias voltage and oxide volume.