AFMプローブを用いたアルミニウムの表面微細加工

学位論文内容の要旨

現在、高度情報化社会の発展により、パーソナルコンピューター、携帯電話などの電子機器においては、高速化、高性能化、小型・軽量化が求められている。このため、各種電子部品のプリント基板の配線は、サブミクロンから数十nmの加工精度が要求されるようになってきている。また、実装技術においては、これまでのはんだホールによる基板と電子部品の接合からバンプによる接合へと移行しており、マイクロバンプの作製法の確立が急がれている。さらに、ハードディスクなど磁気記録装置においては、面内記録方式から垂直記録方式への移行が期待されている。これまで、これらの技術を支えてきたのは、フォトリソグラフィ技術である。この技術は、多段階に及ぶ製造工程を要し、有害な薬品を使用するなどの問題点を有している。また、パターンの微細化には、高価な装置が必要である。

このため、フォトマスクを用いない、溶液中におけるダイレクトパターニングの研究が広く行なわれている。溶液中においてパターニングを行なうことにより、化学的および電気化学的作用を利用できるため、連続プロセスが可能になる。これまで、溶液中において、レーザーを照射することにより、アルミニウム上に化成したアノード酸化皮膜を局部的に除去したのち、エッチング、電気めっきおよび無電解めっきを連続的行なった報告例がある。この方法は、レーザービームを小さく集光することが難しく、サブミクロンのパターンを形成することは困難である。さらに、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた例として、金属イオンを含む溶液中において、STMチップに端子電圧を印加することにより、チップ先端部に金属を電析させたのち、チップを基板表面にコンタクトさせて金属クラスターを基板上に析出させる方法があるが、この方法は導電性基板を必要とし、絶縁性酸化物を有する金属および有機物基板に適用できない。

原子間力顕微鏡 (AFM) は、導電性基板のみならず絶縁性基板においても観察および加工が可能であり、また、プローブのチップはピラミッド状の形をしており、その先端部の曲率半径は数十 nm であるので、ナノメートルスケールの研削・切削加工に適している。また、レーザービーム位置検出器およびピエゾ素子からなる3次元走査素子を用いるため、0.1nm 程度の精密な位置制御を行なうことができる。

そこで、本研究においては、AFM を用い、溶液中における新規なダイレクトパターニング法の開発を試みた。この方法は、AFM プローブを用い、アルミニウム基板上に形成したアノード酸化皮膜を局部的に除去したのち、除去部のみに金属を析出させるものである。この方法は、連続プロセスが可能であるばかりでなく、加工部の形状を *In situ* 観察できる利点を有し、極めて有効なダイレクトパターニング技術と期待される。

本論文は全5章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、材料研究における表面処理の変遷を述べ、エレクトロニクス産業の発展にともなう微細表面処理の重要性を述べている。また、気相および溶液中におけるダイレクトパターンニングに関して概説し、AFMを用いた新規なダイレクトパターンニングの開発の工学的意義とその目的について述べている。

第2章においては、大気および種々の溶液中において、シリコンおよびダイヤモンドチップのAFMプローブを用い、プローブと試料の間に荷重 $F = 3\text{--}20 \mu\text{N}$ を印加してスクラッチすることにより、アノード酸化皮膜を施したアルミニウム表面にサブミクロンの溝を形成するさいの溝の形成速度について検討しており、以下のことを見出している。大気および二回蒸留水中における溝の形成速度はほぼ等しいが、大気中では溝のまわりに削りくずが堆積するのに対し、溶液中では削りくずが溶液中に飛散する。溝の深さは時間とともにほぼ直線的に増大するのに対し、溝の幅は初期に急激に増大したのちほとんど変化せず、その値はチップの幅の5倍程度である。実験結果の解析により、溝はプローブのスクラッチによりアノード酸化皮膜の除去と再生を繰り返しながら深くなっていくが、プローブの熱的・機械的ドリフトにより溝の幅はチップの幅よりかなり大きくなるというメカニズムを提案している。溝の形成速度は、荷重、溶液組成およびpHに大きく依存し、pH9.2の希釈水酸化ナトリウム水溶液中においては、二回蒸留水中に比べて約5倍大きいのに対し、pH9.2の無電解銅めっき溶液中においては、0.5倍程度となる。この挙動は、酸化皮膜の溶解と銅金属の析出による溝底部の表面構造の変化により説明できることを述べている。また、ダイヤモンドチップの研削・切削能は、シリコンチップのそれに比べて約3倍大きく、耐摩耗性も格段に優れていることを述べている。

第3章においては、無電解銅めっき溶液中において、シリコンチップのスクラッチによりアノード酸化皮膜を除去するさい、試料の自然浸漬電位と皮膜除去挙動との関係を調べるとともに、生成した溝の内部および周辺に銅がどのように析出・堆積するかを、AFM *In situ* 観察した結果、以下のことを見出している。プローブ・試料間に $F = 25 \mu\text{N}$ 以上の荷重を印加してスクラッチすると、アルミニウム素地が溶液に露出して溶解するため、試料の自然浸漬電位は急激に低下し、溝周辺部に銅が析出する。スクラッチ終了後、試料をそのまま溶液中に浸漬しておくこと、銅の析出により溝周囲の析出物の成長および溝の深さの減少が起こるが、この銅の析出はスクラッチのさい生成する銅が析出核となることを推論している。

第4章においては、銅析出物の形状の三次元的制御および複数の電析物の形成を行なうため、チップ先端部以外を有機物被覆したAFMダイヤモンドプローブを用い、アルミニウム表面上に形成した酸化皮膜を、硫酸銅溶液中で、プローブを対極として試料のカソード分極を行なうことにより、除去部のみに銅の電析を試みた。このAFMプローブを用いて皮膜を除去したのち、チップ・試料間距離を $L = 2.5 - 15 \mu\text{m}$ に保持しながらカソード分極することにより、皮膜除去部のみに銅を電析させることができる。銅電析物の高さがチップ・試料間に等しくなると、チップと銅が接触し、銅電析物の成長は停止するので、チップ・試料間距離を制御することにより、銅電析物の高さを制御することができることを明らかにしている。また、スクラッチとカソード分極を試料上の位置を変えて繰り返し行なうことにより、銅ドットアレイを連続的に作製することに成功した。

第5章は、本論文の総括である。

本研究により、溶液中において、アルミニウム上に生成したアノード酸化皮膜を局部的に除去することができ、除去部のみに銅を析出させることができることを明らかとなった。こ

の技術は、プリント基板の配線、実装技術および磁気記録装置などにおけるマイクロパターニングに極めて有効であり、マイクロ表面処理工学の発展に多大な寄与をもたらすとともに、電子・電気デバイスの新しい作製技術として用いられると予想される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 大 塚 俊 明

学 位 論 文 題 名

AFM プローブを用いたアルミニウムの表面微細加工

近年の高度情報化社会の発展により、パーソナルコンピューター、携帯電話などの電子機器は、高速化、高性能化、小型・軽量化が強く求められており、このため、これらに使われるプリント基板、磁気記録媒体、IC配線などにおいて、より一層の微細パターンが要求されるようになっている。現在、微細パターン作製には、光リソグラフィが用いられているが、これは多段階に及ぶ製造工程を要し、有害な薬品を使用するなどの問題点を有している。このため、フォトマスクを用いないダイレクトパターニングの研究が広く行なわれている。

本論文においては、原子間力顕微鏡 (AFM) を用い、溶液中における新規なダイレクトパターニング法の開発を試みている。この方法は、AFM プローブを用い、アルミニウム基板上に形成したアノード酸化皮膜を局部的に除去したのち、除去部のみ金属を電気化学的方法により析出させるものである。この方法は、皮膜除去および金属析出のさい、化学的および電気化学的プロセスを適用することができ、連続プロセスが可能であるばかりでなく、加工部の形状を In-situ 観察できる利点を有する。

本論文は全5章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、材料研究における表面処理の変遷を述べ、エレクトロニクス産業の発展にともなう微細表面処理の重要性を述べている。また、気相および溶液中におけるダイレクトパターニングに関して概説するとともに、AFM を用いた新規なダイレクトパターニングの開発の工学的意義とその目的について述べている。

第2章においては、大気および溶液中において、シリコンおよびダイヤモンドチップのAFMプローブで、アノード酸化皮膜を施したアルミニウム表面を、 $F = 3 - 20 \mu\text{N}$ の荷重を与えてスクラッチしたさいの溝の形成速度について検討した結果、以下の新しい知見を見出している。溶液中でスクラッチ操作を行うと、削り屑が溶液中に散逸し、試料表面が汚染されない。溝の形成速度は、プローブにかかる荷重、溶液の pH、化学組成により大きく依存するので、これら条件の適切な選択により溝の形成速度を自由にコントロールできることを明らかにしている。また、溝の形成は、表面酸化皮膜の研削速度と生成速度とのバランスにより進行するメカニズムを提

案している。

第3章においては、無電解銅めっき溶液およびその溶液から還元剤を抜いた溶液中において、アルミニウム試料表面を $F = 25 \mu\text{N}$ の荷重を与えてスクラッチしたのち、その溶液に保持したさいの銅の析出挙動を In-situ 観察した結果について述べている。すなわち、いずれの溶液においても、スクラッチのさい、溝の底部の素地アルミニウムが露出し、これが水和酸化物を形成するとともに、 Cu^{2+} イオンとの反応により、銅微粒子を溝の底部および周囲に析出させることを見出すとともに、スクラッチ操作ののち、試料を溶液中に浸漬しておく、無電解銅めっき溶液中では、銅の析出が、溝の底部および周囲で引き続き起こるのに対し、還元剤を抜いた溶液中では、銅の析出は停止すること明らかにしている。また、無電解銅めっき溶液中における銅の析出は、スクラッチのさい生成する銅が析出核となることを推論している。

第4章においては、プローブのチップ先端部以外を有機物被覆した AFM ダイヤモンドプローブの作製法を考案し、これをスクラッチ探針、アノード電極および AFM 観察探針として用いてアルミニウム上に銅のドットアレイを形成することに成功している。すなわち、ニトロセルロース膜で AFM プローブ全体を被覆したのち、電位をモニターしながらスクラッチ操作を行い、チップ先端部のニトロセルロース膜を再現性良く除去する方法を開発するとともに、このプローブを用いて皮膜を除去したのち、このプローブを対極として試料のカソード分極を行い、皮膜除去部に半球状銅ドットを析出させることができることを明らかにしている。また、カソード分極のさい、チップ先端と試料との距離を $3 - 25 \mu\text{m}$ に調整することにより、銅ドットのサイズを制御すること、およびスクラッチと銅析出の操作を異なる場所で繰り返すことにより、最大九つの銅ドットアレイを形成することに成功している。

第5章は、本論文の総括である。

これを要するに、著者は、溶液中において、AFM プローブ・プロセッシングと電気化学的手法とを組み合わせ、アルミニウム上の酸化皮膜の除去と銅の局部析出の機構を明らかにするとともに、任意の場所に銅ドットを析出させるダイレクトマイクロパターニングの新しい方法を開発したものであり、マイクロ表面処理工学の発展に貢献するところ大である。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。