TR-AC-0030 003

原子間力顕微鏡による超微細構造の作製

坂田　成司

1999. 3.31

ATR環境適応通信研究所

目次

	(ページ)
第一章　序論	1
第二章　実験	5
2-1　AFMによる金属薄膜の陽極酸化の原理	
2-2　実験方法	
第三章　結果および考察	9
3-1　実験結果	
3-2　考察	
第四章　まとめ	16
謝辞	17
参考文献	18

第一章　序論

電子デバイスあるいは光デバイスの作製において、その特性向上を図るためや、あるいはより新しい物理現象をデバイスの中で実現するために、超微細加工の探求が続けられている。従来超微細加工プロセスといえば電子ビーム露光が主流であったが、近年はより微細な加工が可能な走査型トンネル顕微鏡（STM：Scanning Tunneling Microscope）や原子間力顕微鏡（AFM：Atomic Force Microscope）を用いた超微細加工プロセスの研究が盛んである。

これまで半導体産業を支えてきたパターン形成方法は光露光法であったが、使用する光源の波長による限界から、0.1μm以下のパターンを形成することは不可能であることが予測される。これを解決するには、光より短い波長の電子ビームを使用すればよい。しかし、電子ビームを照射して感光させるレジストの分解能がパターンの最小寸法を規定し、有機レジストを用いた場合パターンサイズは数十nmにとどまる。

これらの光，電子ビームと全く異なった手法で、かつより小さい微細パターンの形成が可能となる方法が、STMあるいはAFMを用いた超微細加工方法である。

STMはIBMのBinnigらによって1981年に開発された[1]。図1-1に示すように、STMは試料表面とその上を走査する探針，および探針をX，Y，Z方向に駆動するピエゾ素子からなっている。探針の先端をZ方向のピエゾ素子を伸ばして試料表面から数十Å以下の距離に近づけると、両者の間にトンネル電流が流れる。フィードバック回路によりトンネル電流を一定に保持しながら探針先端を試料方面の凹凸に沿って走査すると、針の変位から試料表面の形状が原子オーダーの分解能で観測できる。

AFMは、STMの開発に引き続き、類似の概念の走査プローブ顕微鏡（SPM：Scanning Probe Microscope）として考案された[2]。AFMの概念図を図1-2に示す。STMは探針先端のトンネル電流を検知するのに対し、AFMはカンチレバー先端で原子間力を検知し、カンチレバーの変異をレーザー光の反射光で検知する点が異なる。よって、トンネル電流が流れないためSTMでは表面形状の観察が不可能な絶縁物でも、AFMでは観察可能である。

これら本来は表面観察に用いるSTM/AFMを、超微細構造作製に利用する研究が近年行

われている。STMの探針あるいはAFMのカンチレバーを、化学反応を生じさせる超微細な電極として用い、ナノスケールの微小酸化細線を形成することが出来る。金属薄膜上に適用した例として、これまでチタン[3],[4]，クロム[5]，アルミニウム[6]，ニオブ[7]などで報告がある。中でもチタンは、STM/AFMナノ酸化プロセスに最適な材料と考えられてきた。例えば松本らは、SiO_2形成済みのSi基板上にチタンあるいはニオブを蒸着し、STM/AFMナノ酸化プロセスにより10～20nm幅の酸化細線を形成し、これを用いて単電子トランジスタを作製した[8]。また、これら金属薄膜以外の微細加工としては、Si基板上[9]やGaAs基板上への適用[10]が報告されている。

今回我々は、従来報告がなかったバナジウム金属薄膜に、AFMを用いて微細加工を行った。同条件でチタン金属薄膜に形成した場合と比較したところ、バナジウムはより微細な加工が可能であるという結果を得た。本報告では、このAFMによるバナジウム金属への超微細構造の作製について述べる。

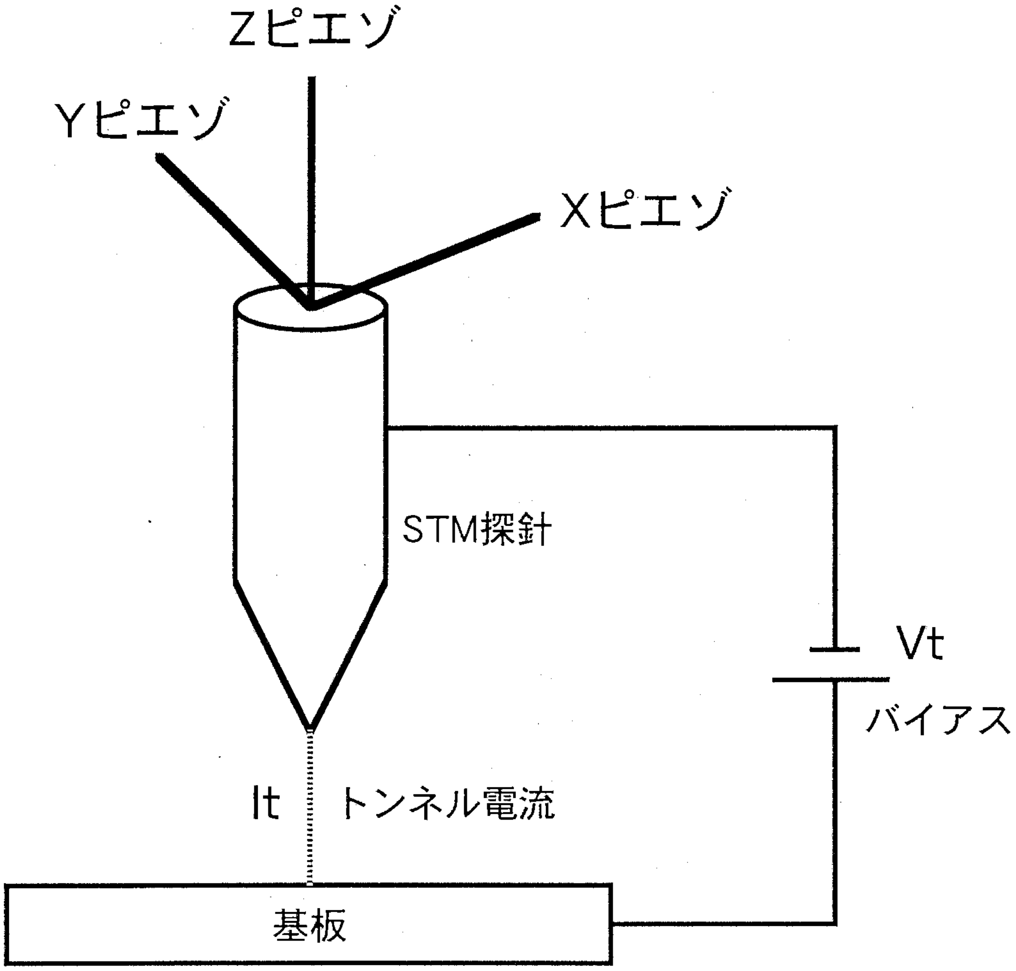

図1-1　STMの概念図

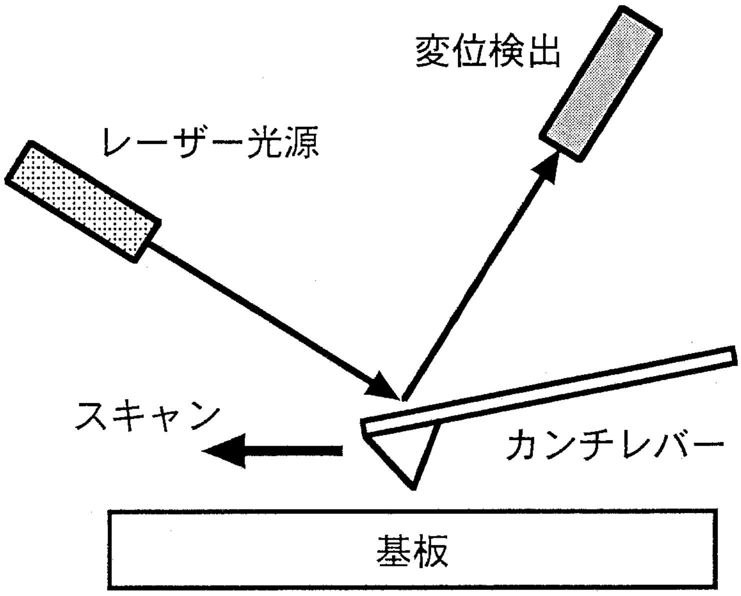

図1-2　AFMの概念図

第二章　実験方法

2-1　AFMによる金属薄膜の陽極酸化の原理

図2-1に、AFMによる微細加工の模式図を示した。ここではチタン金属薄膜の場合を示しているが、バナジウムなど他の金属の場合も同様である。導電性を持つAFMカンチレバーを陰極、試料を陽極として電圧を印加すると、大気中の水分を介在し陽極酸化反応が起きると考えられている[11]。すなわち、陽極である試料では

$$Ti + 4h^{+} + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^{+}$$

なる反応が起き、陰極であるAFMカンチレバーでは

$$4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2 \uparrow$$

なる反応が起きることにより、カンチレバー直下のみが酸化され試料表面に二酸化チタンが形成される。ここで、カンチレバーを基板に対し相対的に走査させれば、酸化細線が得られる。この微小酸化細線は電子に対してエネルギーバリアとして働くため、電子デバイスを作製できる。

図2-2に、チタン金属薄膜上にATRロゴを形成した例を示した。このように、カンチレバー走査のプログラムにより、任意な形状のパターンを作成することが可能である。

2-2　実験方法

表面に二酸化シリコンを形成したシリコンウェハを準備し、アセトン・超音波洗浄五分→メタノール・超音波洗浄五分→水洗による基板洗浄を行った後、抵抗加熱真空蒸着装置

（日電アネルバ社製EVC-400B）を用いてチタンあるいはバナジウムを3～4nm蒸着した。蒸着金属の膜厚制御は蒸着装置の膜厚計を目安とし、正確な厚さはAFMによって測定した。

AFMは、セイコー電子工業社のSPI3700を用いた。導電性樹脂を用いて試料端とステージ間に導通を取り、図2-1のように試料ーカンチレバー間に電圧を印加することが出来る状態にした。その後、カンチレバーを試料にアプローチさせ、電圧を印加しカンチレバーを走査させることにより、酸化細線を形成した。この時のカンチレバー走査速度は0.1μm/secとし、酸化細線を得るために印加した電圧（以後酸化電圧と称す）は1.0～9.9Vの間で変化させた。また、酸化時の温度は約23℃，湿度は約40％であった。

酸化細線形成後、試料の表面をAFMで観察し、酸化細線の断面形状より高さおよび幅（半値幅）を調べた。

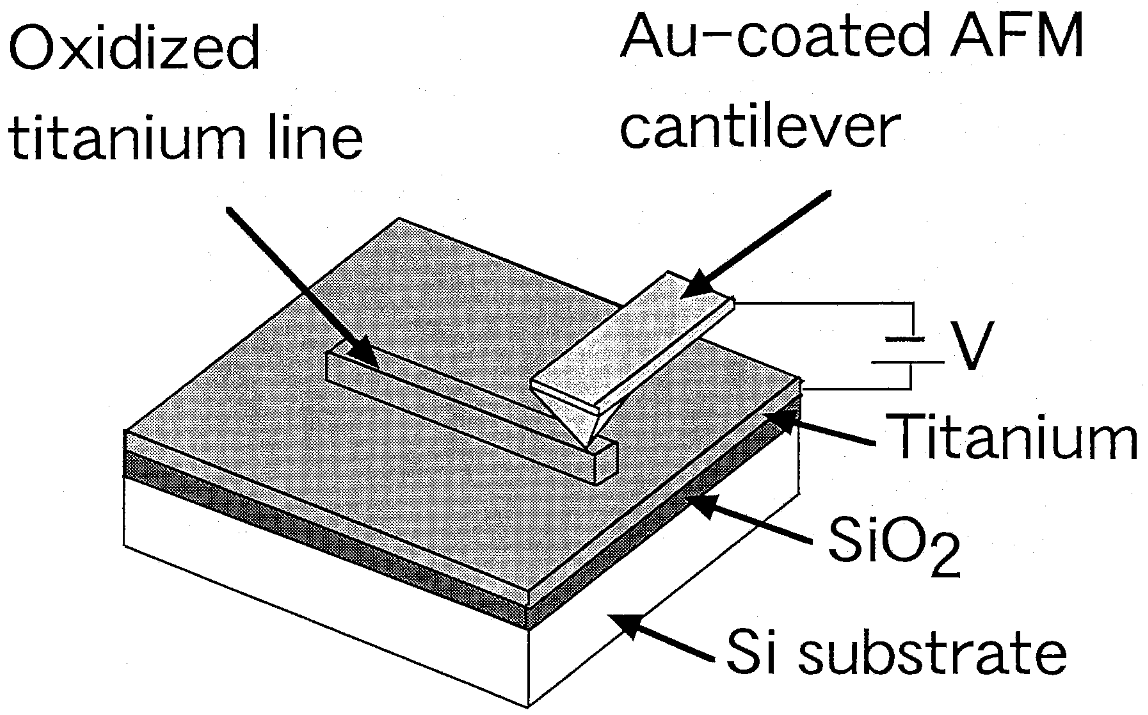

図2-1　AFMによる微細加工の模式図

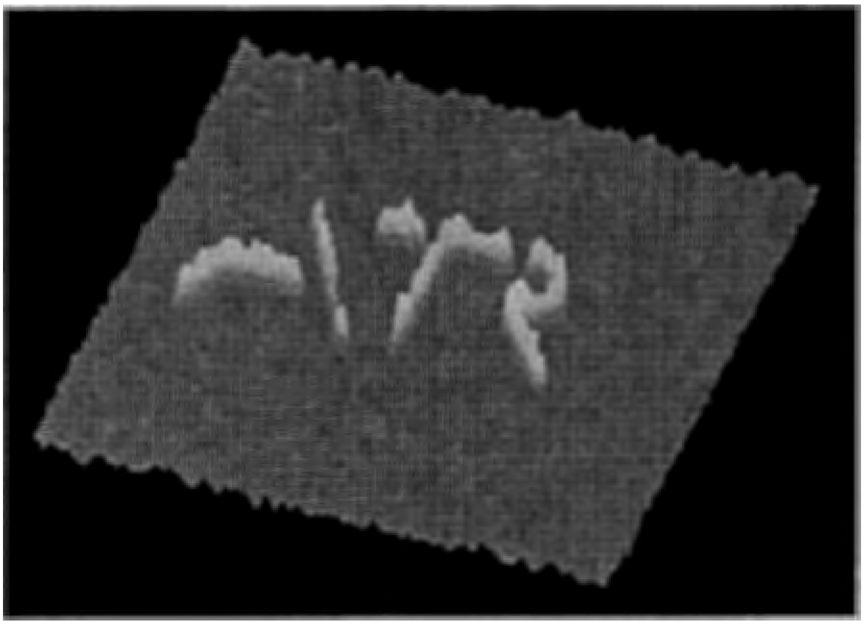

図2-2　チタン金属薄膜上に描いたATRロゴ

第三章　結果および考察

3-1　実験結果

バナジウム薄膜およびチタン薄膜に形成した酸化細線において、図3-1に酸化細線幅の酸化電圧依存性を、図3-2に酸化細線高の酸化電圧依存性を示した。この時、バナジウム薄膜の厚さは3.5nm，チタン薄膜の厚さは4.0nmである。バナジウム薄膜に描いた酸化細線は、酸化電圧1V付近から出現する。酸化細線高に関しては、1V～2Vでは約3.7nm/Vで成長し、約2V以上では飽和している。また酸化線幅に関しては、1V～2Vの間で約15nm/Vで成長し、約2V以上では約32nm/Vで成長している。一方、チタン薄膜に描いた酸化細線は、バナジウム薄膜と同じく酸化電圧約1Vから出現し始める。酸化細線高に関しては、1V～4Vの間で約0.8nm/Vで成長し、約4V以上では飽和している。また酸化線幅に関しては、1V～4Vの間で約10nm/Vで成長し、約4V以上では約22nm/Vで成長している。すなわち、バナジウムの場合酸化細線高，酸化細線幅ともに2V付近に変曲点があり、チタンの場合同じく4V付近に変曲点がある。このバナジウムでの変曲点をV_b^V，チタンでの変曲点をV_b^{Ti}とする。

3-2　考察

図3-1および図3-2において、バナジウムでは酸化細線高・幅ともに2V付近で変曲点が(V_b^V=2V)、チタンでは同じく4V付近で変曲点が(V_b^{Ti}=4V)あった。これは、次のように説明できる。

図3-3に、酸化細線の成長過程を示した。酸化電圧が低いときは、酸化細線は金属薄膜中を垂直方向・水平方向ともに成長できる。しかし、ある酸化電圧で金属薄膜の底に達すると、その後酸化電圧を上げても垂直方向には成長できないため、酸化細線高は飽和し、逆に酸化細線幅は増加すると考えられる。

酸化細線は絶縁性であるから、酸化領域が金属薄膜の底に達し二酸化シリコンに接すれ

ば、酸化細線で囲まれた領域の内側と外側に電圧をかけると電流は流れないはずである。そこで、図3-4のように金属薄膜上に四角形のパターンを酸化電圧を変化させてそれぞれ描き、その内側と外側間に9Vのバイアスを印加してそのとき流れる電流値を調べた。この電流値の酸化電圧依存性を、図3-5に示した。バナジウムでは酸化電圧約2Vから急激に電流が流れにくくなり、チタンでは酸化電圧約4Vで電流が流れにくくなっている。この結果は図3-1および図3-2で示したV_b^V=2V, V_b^{Ti}=4Vとよく一致しており、酸化細線成長率の変曲点における酸化電圧で、酸化領域は金属薄膜の底に達することが証明できた。

よって、約4nmの金属薄膜において、酸化領域が金属薄膜邸に達したときの酸化細線幅および酸化細線高は以下のようになった。

・バナジウム→幅50nm
　　　　高さ5nm

・チタン→幅100nm
　　　　高さ2nm

すなわち、バナジウムはチタンと比較して、1/2の酸化細線幅と2.5倍の酸化細線高が得られる。

AFMナノ酸化プロセスにより得た酸化細線を電子のトンネル障壁として単電子トランジスタなどのデバイスに用いる場合、酸化細線は金属薄膜の底まで達している必要があり、またその酸化線幅は電子がトンネリング出来るだけ細くなくてはいけない。従来チタンはSTM/AFMナノ酸化プロセスに最適な材料と考えられていたが、以上の結果よりバナジウムはチタンと比べて1/2の酸化線幅が得られ、より急峻なパターンを作成することが可能であることより、バナジウムは非常に魅力的な材料であるといえる[12],[13],[14]。

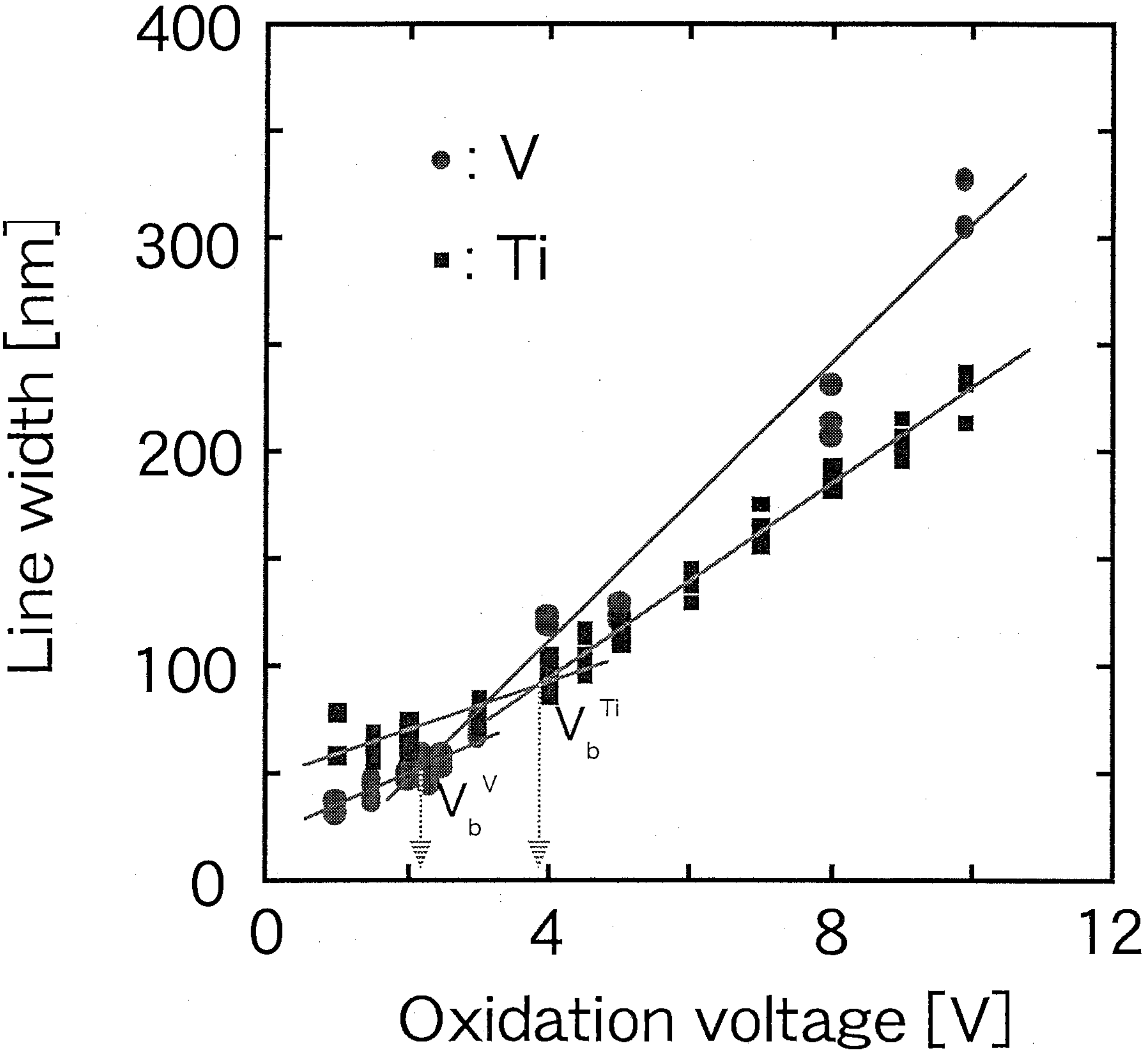

図3-1　酸化細線幅の酸化電圧依存性

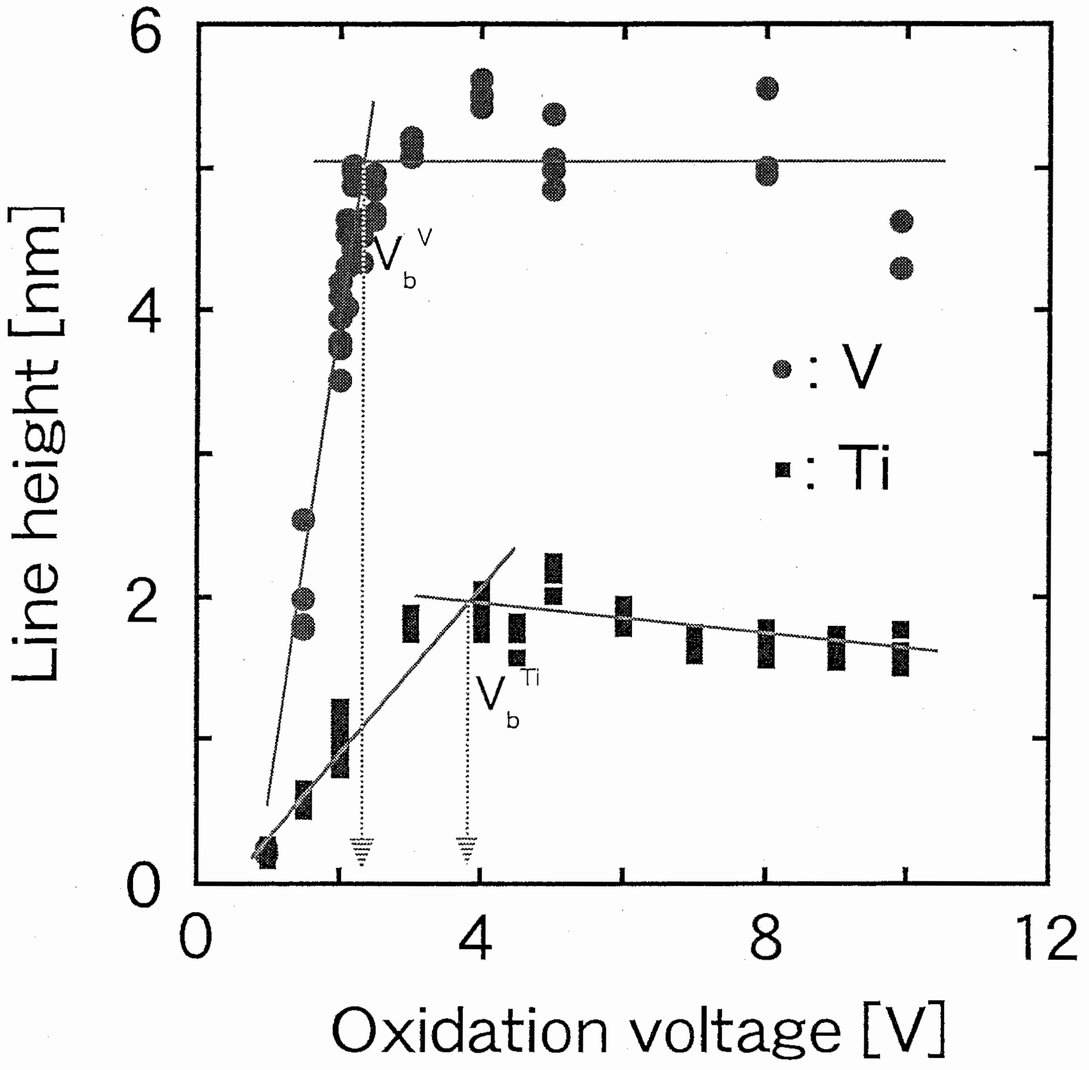

図3-2　酸化細線高の酸化電圧依存性

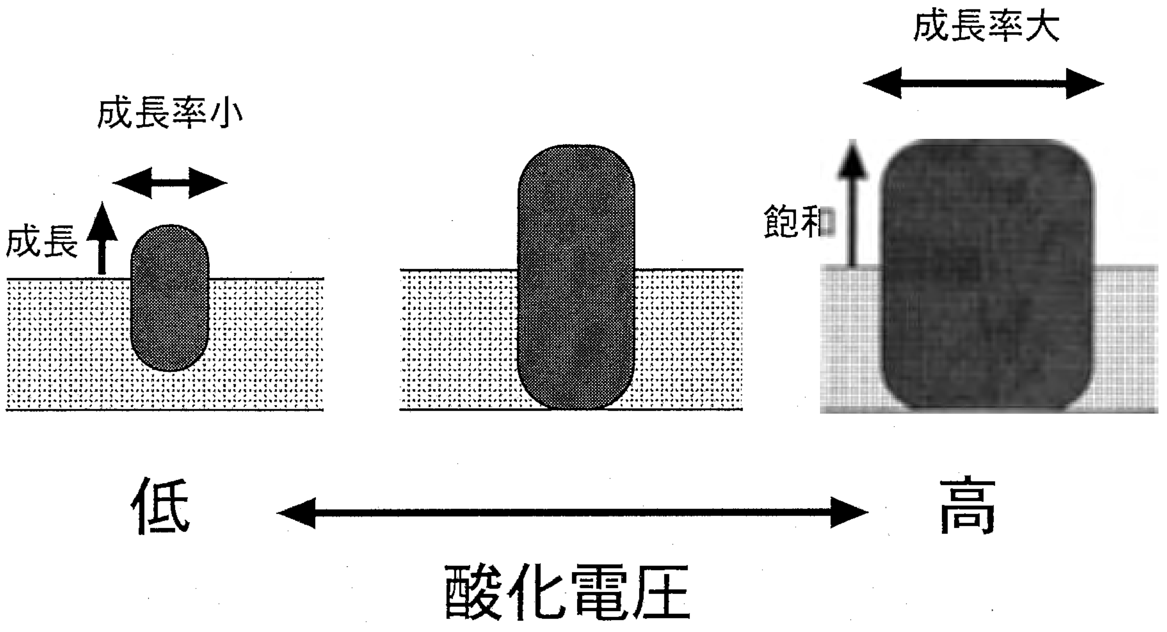

図3-3　酸化細線の成長過程

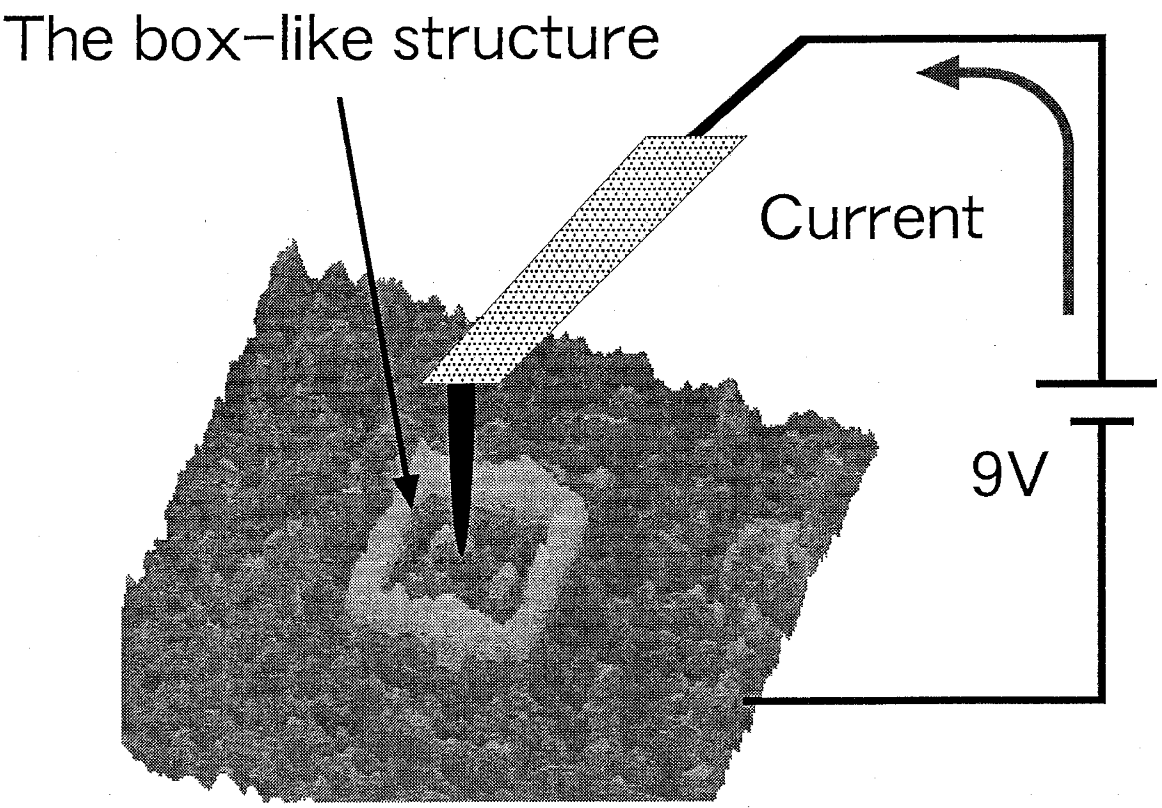

図3-4　金属薄膜上への四角形パターンの形成と電流値の測定

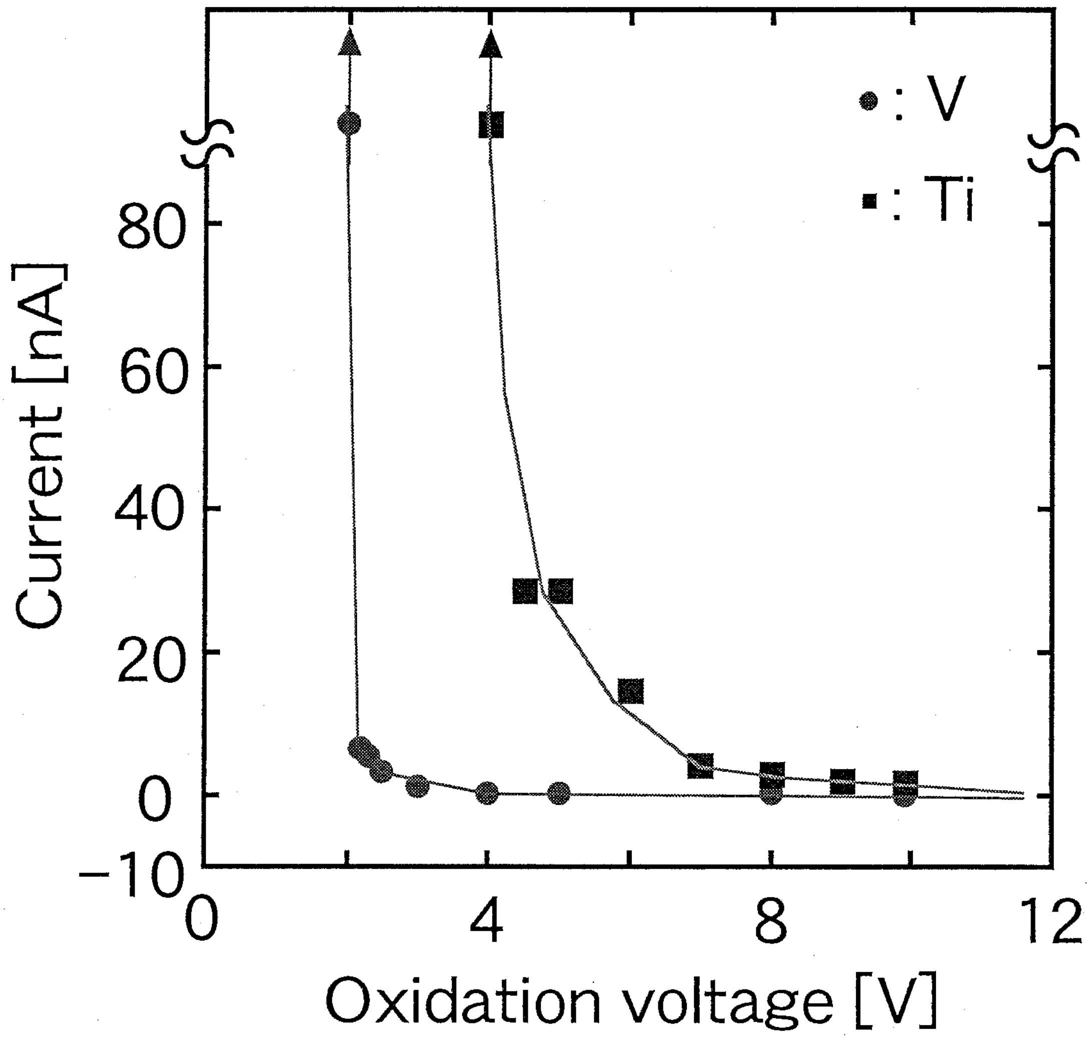

図3-5　図3-4における電流値の酸化電圧依存性

第四章　まとめ

従来報告がなかったバナジウム金属薄膜に、AFMを用いた超微細加工を行った。同条件でチタン金属薄膜に形成した場合と比較したところ、バナジウムは1/2の線幅と2.5倍の線高のパターンが作製可能であることを示した。従来チタンはSTM/AFMナノ酸化プロセスに最適な材料と考えられていたが、バナジウムはより急峻なパターンを作成することが可能である。AFMナノ酸化プロセスにより得た酸化細線を電子のトンネル障壁として単電子トランジスタなどのデバイスに用いる場合など、バナジウムは非常に魅力的な材料であるといえる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、その機会を与えてくださったATR環境適応通信研究所の小宮山牧兒社長に深く感謝します。日頃よりご指導いただいている江上典文室長に深く感謝します。本研究を行うに当たり、有意義な助言をいただいたPablo O. Vaccaro客員研究員，谷山秀昭研究員，藤田和久主任研究員（現住友金属工業）に深く感謝します。また、本研究の共同研究者としてご指導いただいた甲南大学・杉村陽教授および梅津郁朗講師，そしてAFMの操作など実験を進め、本研究内容で修士論文を執筆し学位を取得した山岡真治君に深く感謝します。

参考文献

[1] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49, (1982) 57.

[2] G. Binning, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 56, (1986) 930.

[3] H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, and H. Masuhara, Jpn. *J. Appl. Phys.*, 32, (1993) L553.

[4] K. Matsumoto, S. Takahashi, M. Ishii, M. Hoshi, A. Kurokawa, S. Ichimaru, and A. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, (1995) 1387.

[5] D. Wang, L. Tsau, K. L. Wang, and P. Chow, *Appl. Phys. Lett.*, 67, (1995) 1295.

[6] E. S. Snow, D. Park, and P. M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996) 269.

[7] J. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, (1997) 1120.

[8] K. Matsumoto, *Proceedings of the IEEE,* 85, (1997) 612.

[9] J. Servat, P. Gorostiza, F. Sanz, F. Perez-Murano, N. Barniol, G. Abadal, and X. Aymerich, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, (1996) 1208.

[10] J. A. Dagata, W. Tseng, J. Bennett, J. Schneir, and H. H. Harary, *J. Appl. Phys.*, 70, (1991) 3661.

[11] H. Sugimura, and N. Nakagiri, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, (1996) 1223.

[12] S. Sakata, P. O. Vaccaro, S. Yamaoka, I. Umezu, and A. Sugimura, *Extended Abstracts of the 17th Electronic Materials Symposium*, (1998) 57

[13] S. Sakata, P. O. Vaccaro, S. Yamaoka, I. Umezu, and A. Sugimura, *Extended Abstracts of the 1998 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices*, (1998) 197

[14] S. Sakata, P. O. Vaccaro, S. Yamaoka, I. Umezu, and A. Sugimura, *Proceedings of the IEEE*, (in press)