

研究論文

電子部品や金属部品を模した金属酸化膜の厚みと表面電気抵抗値の関係について

中尾俊章*¹、加藤裕和*¹、山田圭二*¹

Correlation between Electrical Resistance and Oxide Film Thickness Imitated Electronic Components and Metal Parts

Toshiaki NAKAO*¹, Hirokazu KATO*¹ and Keiji YAMADA*¹Research Support Department*¹

金属表面の経時変化として起こる現象のひとつに酸化膜の成長がある。導通不良や表面変色を起こすなどその程度により製品の不具合の原因となることから、酸化膜の厚みを評価することが必要となる。電子顕微鏡を用いた断面観察や表面分析装置のイオンスパッタリング機構を用いて深さの分析を行う方法もあるが、これらの手法では破壊解析となってしまう、適応できないケースがある。表面の非常に薄い酸化膜を破壊することなく、簡易的に直流電気抵抗値を測定することを検討し、酸化膜厚と電気抵抗値の相関を明らかにした。

1. はじめに

電子部品や金属部品で表面の変化が原因でよく発生する不具合に導通不良と変色がある。そのような不具合が発生すると、金属部品がさらされた温度や雰囲気等の条件等から酸化膜が厚くなったと想定し、その厚みを評価することで、使用環境下において何が起こったかの推定を試みる場合が多い。直接的な方法としては断面を作製し、電子顕微鏡で観察することができる。しかし、そのような不具合のほとんどの場合、酸化膜の厚みは 1 μ m 以下であることが多く、電子顕微鏡での断面観察も組成分析も難しい。また、酸素は蛍光 X 線分析に対して感度がよくない。そこで、X 線光電子分光(XPS)やオージェ電子分光(AES)など電子分光を用いた酸素を含む元素濃度の測定が選択肢となる。深さ方向への分析は、電子分光装置に備わるイオンスパッタリング装置で試料表面を削りながら、元素組成を繰り返すことでプロファイルが得られる。しかし、それらの手法もサンプルの形状が複雑な実製品の表面の分析には適応できないことが多い。また、電子顕微鏡による方法も XPS・AES による方法も破壊分析であり、試料を破壊したくない事例には不向きである。そこで本研究では、非破壊で酸化膜厚を推定する方法として表面電気抵抗値を直流で測定することを試みた。これまでも、酸化膜や汚染の程度を調べる目的で直流伝導率を測定する試みがなされている¹⁾。しかし、電解質溶液を用いることや平坦な先端部が一定面積を必要と

するなど、実際の部品を対象とする場合は難しい側面がある。また、非常に薄い酸化膜は測定端子によって物理的に破壊される可能性もある。そこで、端子の接触を安定化するため、マイクロマニピュレーターに電気抵抗測定用プローブを装着して測定することを試みた。測定試料は、電気部品でよく使われる材料として Cu と Ni を選び、それぞれ熱処理条件を変えて酸化膜厚の異なる試料を作製し、XPS 測定で求めた酸化膜厚と表面電気抵抗値の相関を求めた。

2. 実験方法

2.1 熱酸化膜の試料作製

熱酸化膜は文献等を参考にして熱処理条件を決め作製した^{2),3)}。Cu は厚さ 0.5mm の圧延板を電気炉にて 220 $^{\circ}$ C で 1、2、5、60、120、300、600、900 分間と 240 $^{\circ}$ C で 120 分間、260 $^{\circ}$ C で 120 分間熱処理をし、表面に酸化膜を作製した。Cu 圧延板は 280 $^{\circ}$ C 以上の熱処理では酸化膜が剥離した。Ni は厚さ 0.2mm の圧延板を 450 $^{\circ}$ C で 5、10、30、60、120、300、600、900 分間、500 $^{\circ}$ C で 120 分間、550 $^{\circ}$ C で 120 分間、600 $^{\circ}$ C で 120 分間熱処理をし、表面に酸化膜を作製した。

2.2 酸化膜厚の測定

Cu、Ni 表面に作製した酸化膜厚を調べるため、XPS 装置(アルバック・ファイ製 VersaProbe II)を用いた。Ar イオンスパッタリング条件は加速電圧 3kV、ラスタ

*¹ 共同研究支援部 計測分析室

サイズ 1mm×1mm、シリカ換算 20nm/分のスパッタリング速度とした。測定元素は Cu または Ni と C 及び O とし、酸化膜の組成はそれぞれ 3つの元素からなるものとして、相対感度係数を用いて元素濃度とした。元素濃度は質量濃度ではなく、原子の数の割合であり、化学組成を意味している。

2.3 表面電気抵抗測定

表面電気抵抗測定は、ソースメジャーユニット(横河メータ&インスツルメンツ製 GS610)を用いて電圧を印加し、電流値を測定した。測定端子としてマイクロマニピュレーター(マイクロサポート製 QJ-1)と電極プローブ(AP-DH)を用いた。マイクロマニピュレーターを用いるメリットは、平らでなく複雑な形状であっても、また、変色などの関心領域が微小であっても、わずかな面があれば測定できることであり、更にマニピュレーターの精密な操作により端子と被測定試料面の接触圧を一定にすることもできる。したがって、壊れやすいナノオーダーの酸化膜の物理的な破壊を防ぐことが期待される。しかし、複数回の試験測定の結果、先端が 10 μ m のタングステン製の電極プローブはそれでも酸化膜に対して十分に硬く、測定は安定しなかった。そこで、酸化膜の破壊を防ぐために柔らかい金属でできた In 箔 0.1mm 厚をプローブの先端を挟むように装着した(図 1)。

本測定方法は金属表面の接触抵抗を直流で測定する。接触抵抗は接触する物質間の酸化膜などによる皮膜抵抗と、真に接触する部分の接触面積に依存する集中抵抗の和となる⁴⁾。皮膜抵抗は膜物質の比抵抗や厚みに比例するため、電気抵抗は膜の厚みに相関があると仮定できる。集中抵抗は、真の接触面積、接点の圧力、端子の硬さ、酸化皮膜の硬さなど要因が複雑で、理論的に当てはめることは難しい。そこで、本研究では集中抵抗のばらつきを小さくするため、マニピュレーターの精密な接触操作により、端子と被測定試料面の接触圧を一定にすること、更に In 箔を用いて、電極プローブ側の金属の変形を容易にし、被測定物の硬さに依らず接触面積がばらつかないように工夫した。測定条件は端子間距離 0.5mm、印

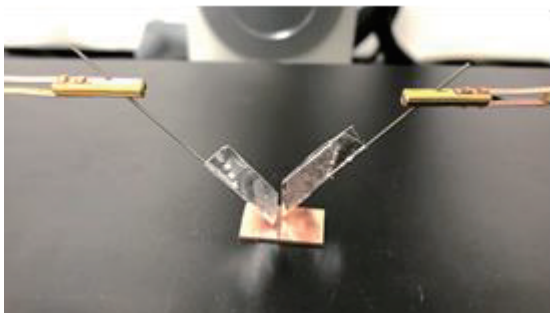


図 1 In 箔を端子に取り付けて電気抵抗を測定している様子

加電圧は Cu の場合で 0V~0.5V、Ni の場合で 0V~4V とした。絶縁破壊を起こさない範囲で 0V から電圧を掃引すれば電流と電圧が比例する VI カーブが得られ、その傾きから抵抗値を求めた(図 2)。測定は 5 回行い、その平均値を電気抵抗値とした。

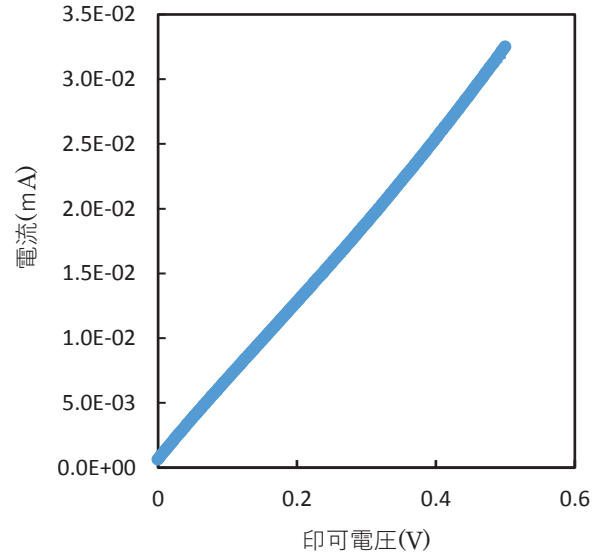


図 2 Cu(220°C、60 分処理)表面の電流電圧曲線

3. 実験結果及び考察

3.1 熱処理による酸化膜厚と組成について

熱処理して作製した Cu の酸化膜の厚みについて XPS から求めた結果を示す(図 3)。Cu に関しては、熱処理温度 220°C で、処理時間を増加させると、300 分程度までは時間に比例して酸化膜が増加するが、膜厚が 600nm 程度まで成長すると、それ以上処理時間を長くしても、膜成長は進まず鈍化した。処理温度を 240°C、260°C と

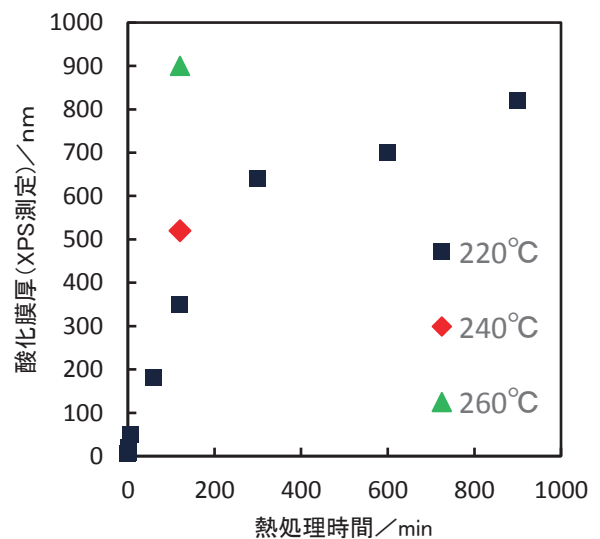


図 3 Cu 熱処理条件と酸化膜厚

上げると、より厚い酸化膜が形成され、260°C 120 分の条件で 900nm の厚みとなった。Cu を 220°C 120 分で熱処理した試料表面について、XPS による深さ分析を行った結果を図 4 に示す。表面近傍では、Cu の元素濃度が 65%、O の元素濃度が 35%程度であるので、Cu:O が 2:1 からやや酸素が多い組成となっていることがわかった。酸化膜が膜全体で Cu₂O の組成に近く、熱酸化の影響を最も受ける最表面には CuO も存在していると推察できる。この傾向はその他の Cu の熱処理条件の試料でも一致し、熱処理で生成する酸化膜は CuO ではなく Cu₂O に近い組成であった。XPS 測定から得た熱処理時間/温度と Ni の酸化膜の厚みの関係を図 5 に示す。Ni に関しては、450°C にて処理時間が 120 分を超えると処理時間を長くしても、300nm 程度で膜の成長が鈍化する。処理温度を 500°C 以上に上げると、より厚い酸化膜

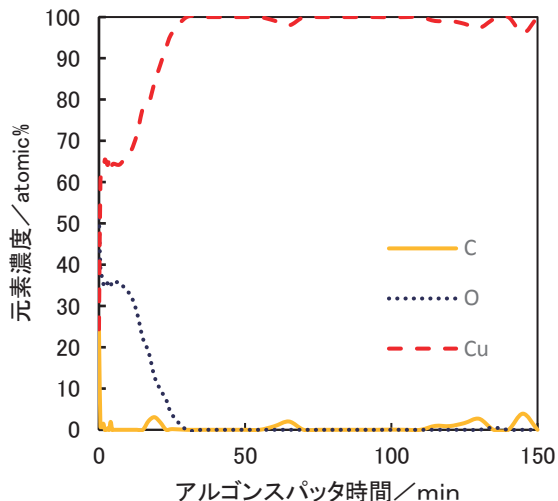


図 4 Cu の 220°C、120 分熱処理試料の組成分布とアルゴンスパッタ時間

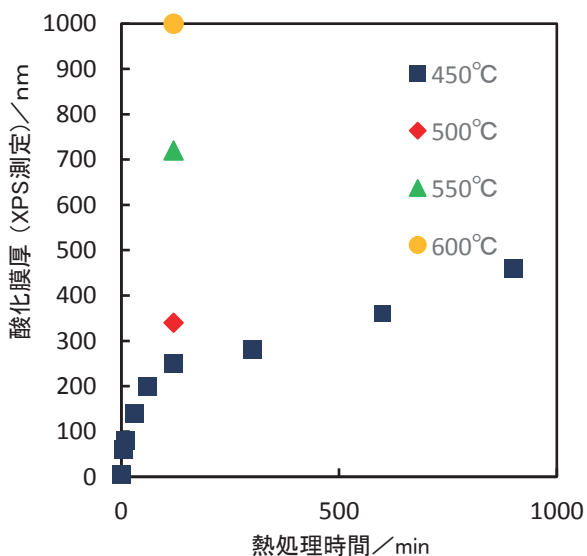


図 5 Ni 熱処理条件と酸化膜厚

が形成され、600°C 120 分の条件でおおよそ 1 μ m の厚みとなった。Ni を 450°C 120 分で処理した試料の XPS による深さ分析プロファイルを図 6 に示す。深さプロファイルの酸素の強度が半値になるのが、スパッタ時間 13 分後、シリカ換算で 260nm であり、そのとき Ni55%、O45%程度であり、Ni:O が 1:1 より Ni がやや多い組成であるが、酸化膜全体で NiO に近いことがわかった。この傾向は Cu の場合と同様で、その他の Ni の熱処理条件試料でも一致し、熱処理で生成する酸化膜は NiO 組成に近いものであった。

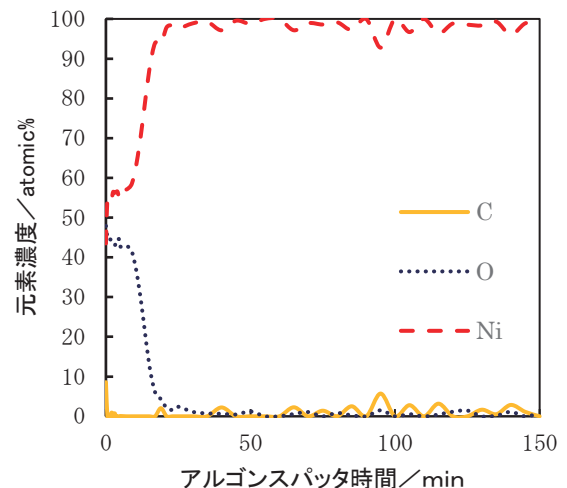


図 6 Ni の 450°C、120 分熱処理試料の組成分布とアルゴンスパッタ時間

3.2 酸化膜厚と電気抵抗値の関係について

Cu 熱処理試料の電気抵抗値と酸化膜厚の関係を図 7 に示す。熱処理温度に依らず、酸化膜の厚みと電気抵抗値が比例することがわかる。この結果、Cu 酸化膜の抵抗値は 1nm 当たり 70 Ω 程度である。Ni の熱処理試料の電気抵抗値と酸化膜厚の関係を図 8 に示す。600°C 熱処理の試料は測定した電気抵抗値のばらつきが非常に大きい。熱処理温度に依らず、酸化膜の厚みと電気抵抗値は正の相関を示し、図 8 のプロット全体の傾きから Ni 酸化膜の抵抗値は 1nm 当たり 180k Ω 程度である。文献値では CuO の比抵抗が 10 Ω m、Cu₂O の比抵抗が 10⁶⁻⁷ Ω m、NiO の比抵抗が 10¹¹ Ω m であり⁵⁾、本研究での電気抵抗値で Cu 酸化膜と Ni 酸化膜で 4 桁異なることと一致している。また、Cu の熱処理した酸化膜が膜全体で Cu₂O の組成に近いという深さ分析の元素組成比の結果と電気抵抗値の結果も一致している。したがって、本研究の簡易的な直流電気抵抗測定により、集中抵抗等のばらつきが抑えられ、膜厚に依存する皮膜抵抗を反映した抵抗値が測定できていると言える。しかし、Cu、Ni の熱酸化膜で、In 箔の端子面積を 0.04mm² と単純化した場合、それぞれ比抵抗が、2.8 \times 10³ Ω m と 7.2 \times 10⁶ Ω m

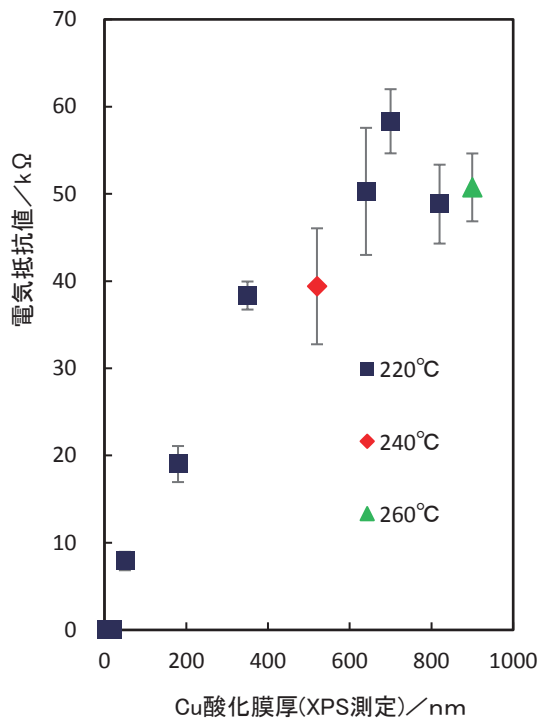


図7 Cuの酸化膜厚と電気抵抗値の関係

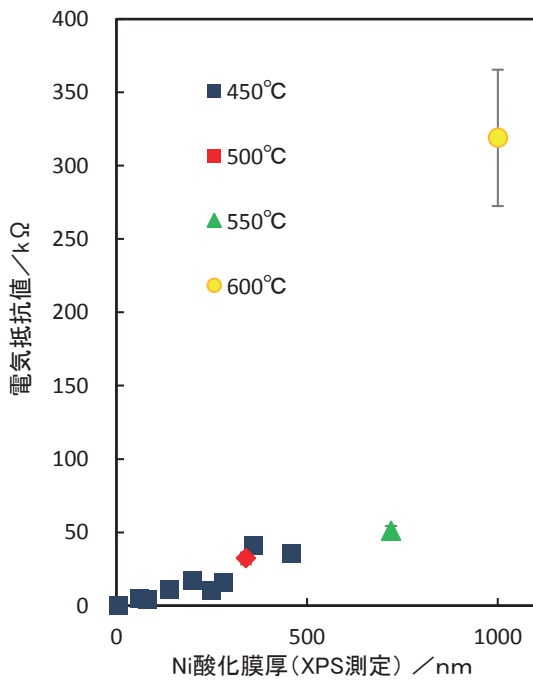


図8 Niの酸化膜厚と電気抵抗値の関係

となり、文献値から4桁程度低くなった。熱酸化膜は100nm以上生成しており、非常に薄い膜で起こりうるショットキー効果が支配的な領域ではなく、また、現実の接触面積は、金属端子の面積より狭いため、比抵抗は高くなるはずである。抵抗値が低くなる理由は、酸化膜組成が均一でなく、酸素と金属元素の組成比が酸化物の化学量論比からずれているため、半導体的な成分が共存する⁶⁾か、測定時の電極の融着などが起こっている可能性⁵⁾がある。金属酸化膜と端子の間で起こりうる接触面積の変化や集中抵抗などそのファクターは複雑と考えられ、現時点で明確に説明できる因子は特定できていない。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) CuとNiの熱酸化膜を作製し、その電気抵抗を測定したところ、1 μ m以下では厚みと電気抵抗値に比例する相関があることがわかった。
- (2) Cu₂OとNiOの電気抵抗値の違いは既知の比抵抗値との違いと同じ傾向であることがわかったが、絶対値は文献値と異なる。実際の試料に応用するためには、金属種ごと酸化膜厚が既知の試料を作製し、電気抵抗値との相関を調べる必要がある。
- (3) マイクロマニピュレーターとIn箔を付けた電極プローブを用いて測定をすることで1 μ m以下の非常に薄い酸化膜を破壊することなく電気抵抗値を再現よく測定できることがわかった。

文献

- 1) 川口明廣：神奈川県産業技術センター研究報告, **14**, 26(2008)
- 2) 玉井輝男：表面技術, **55**(12), 852(2004)
- 3) 渡辺克人, 大和弘之, 小池宏侑：栃木県産業技術センター研究報告, **16**,62(2019)
- 4) 玉井輝男：エレクトロニクス実装学会誌, **3**(3), 256(2000)
- 5) 鶴将嘉, 畚野章：神戸製鋼所技報, **62**(2), 59(2012)
- 6) 中島宏幸, 枘井正義, 金子富士男, 和田達明, 竹内学：表面技術, **45**(12), 90(1994)