

機関番号：12101
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21760095
 研究課題名(和文) 短パルスレーザーを用いた絶縁基板内部へのレーザーアシスト3次元微細配線技術の開発
 研究課題名(英文) Development of laser-assisted three-dimensional-wiring technology inside insulated substrates by short pulse irradiation
 研究代表者
 山崎 和彦 (YAMASAKI KAZUHIKO)
 茨城大学・工学部・助教
 研究者番号：30436240

研究成果の概要(和文)：

短パルスレーザーを用いたレーザーアシスト3次元微細配線技術の実現性の把握のため、ポリイミド基板内部に短パルスレーザーを照射したところ、数～20 μm の無数の微小空洞からなる幅約20～30 μm 、長さ約250～270 μm の改質領域の形成を確認した。基板内部への連続的なマイクロチャンネルの加工には至らなかったものの、無酸素濃度環境下での銀ナノ粒子のレーザー焼結に成功し、マイクロチャンネル内にあるナノ粒子のレーザー焼結の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：

To confirm the feasibility of the laser-assisted three-dimensional-wiring technology, near-infrared short pulses were irradiated inside polyimide substrates. As a result, formation of modified polyimide with 20-30 μm in width and 250-270 μm in length was observed. The regions consist of a lot of micro voids with 20 μm or less in size. Although fabrication of continuous micro-channels inside the substrate could not be achieved, we succeeded in carrying out laser sintering of Ag nano-particles under oxygen-free condition. This indicates possibility of the laser sintering of the particles in micro-channels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野： 工学、機械工学

科研費の分科・細目： 機械工学、生産工学・加工学

キーワード： ナノ・マイクロ加工、レーザー焼結

1. 研究開始当初の背景

短パルスや超短パルスレーザー光による微細加工技術は、被加工材料への熱影響が非常に少なく、また波長に対して透明な材料においては、多光子吸収反応により材料内部に波長オーダーの微細加工が可能となる。そのため金属材料の微細加工のほか、半導体製造工

程におけるレーザークリーニング技術、情報記録技術など、様々な分野への応用が期待され、これまでに、短パルスレーザーを用いた微細加工技術を、高分子材料内部への3次元マイクロチャンネル加工技術などに適用し、多くの研究成果が得られている。

一方、半導体実装において主流となる半導

体露光技術は、絶縁基板材料への金属膜蒸着、フォトリソ材料のコーティング、露光および現像、ウェット（ドライ）エッチングなど、非常に煩雑なプロセスを伴う。

そこで、微細配線技術の完全ドライプロセス化を目指し、ポリイミド（PI）基板上に塗布した金属ナノ粒子ペーストのレーザー焼結を実施し、2次元配線の形成条件について得られてきた。

以上のことから、短パルスレーザーの集光照射によりPIなどの高分子材料内部に、3次元マイクロチャンネルを加工し、それに金属ナノ粒子ペーストを充填した後、レーザー焼結を行う、レーザーアシスト3次元微細配線技術を提案した。このような基板内部への埋没配線技術は、多品種少量生産に適した3次元高密度実装技術の要素技術としての可能性を有する。

2. 研究の目的

短パルスレーザーによる高分子基板内部の3次元微細加工技術と、金属ナノ粒子ペーストの充填およびレーザー焼結技術を組み合わせた、全く新しいレーザーアシスト3次元微細配線技術を提案し、以下に関する基礎研究を行い、その実現性について明らかにする。

まず短パルスレーザーによるPI基板材料の3次元加工特性を把握する。選別したPI基板内部の微細加工を行い、最小加工直径、加工の均一性や不連続性、クラック形成の有無などを確認する。

続いて、PI基板内部の加工領域に、金属ナノ粒子ペーストが、均一かつスムーズに充填できる方法について検討する。また最適な金属ナノ粒子ペーストの焼結方法を決定する。PI基板に対して影響のない焼結温度の調査や、焼結時の空洞およびクラック形成の有無、配線サイズ、配線間隔について評価する。

3. 研究の方法

(1) 被加工材料の選定

配線用基板として、熱的/化学的に非常に安定な2種類のPI基板（デュポン株式会社製のベスペル®SP-1ならびにTP-8000series、以下SP、TP）を入手し、表面研磨後の透過率および反射率を測定することで、レーザー波長に対して透明なPI基板を選定した。

(2) 短パルスレーザーによる微細加工特性の把握

① 近赤外波長（基本波）による加工

選定したPI基板を $22 \times 22 \times t0.35 \sim 2$ mmの大きさに切断し、 $120^\circ\text{C} \times 2$ h加熱して残留水分を除去した後、近赤外波長の短パルスレーザー（Nd:YAG、波長1064 nm、繰り返し周波数1 kHz、パルス幅 ~ 60 ps）を、PI基板内部に集光照射した。このとき、レーザー光の焦点位

置の確認は赤外線ビューワを用いて行った。

使用した対物レンズは、倍率10倍（開口数0.26）、倍率50倍（開口数0.65）の2種類で、その加工特性を比較した。このときレーザースポットの理論直径は、倍率10倍の対物レンズで約 $5.0 \mu\text{m}$ （エムスクエア値1.5と仮定すると約 $7.5 \mu\text{m}$ ）、倍率50倍のレンズで約 $2.0 \mu\text{m}$ （同約 $3.0 \mu\text{m}$ ）である。

図1にレーザーの照射方法を示す。レーザー光は、ステージを光軸方向または垂直方向に走査させながら照射した。ステージ走査速度は、光軸方向には $2 \mu\text{m/s}$ 、光軸と垂直方向には200、1000、2000 $\mu\text{m/s}$ とした。

レーザー照射後、基板表面や断面の光学顕微鏡観察やSEM観察を行い、最小加工直径、加工の均一性、連続性、クラックの有無などを確認した。また最適な加工条件（レーザー波長、パルス幅、出力、照射パルス数など）を決定した。

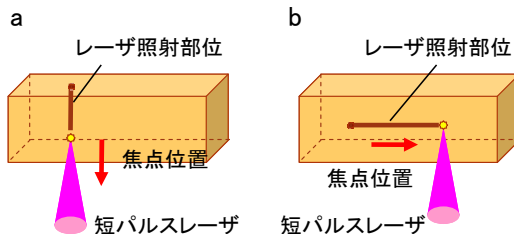


図1 レーザー照射方法：ステージ走査方向が (a) 光軸方向、(b) 光軸に垂直方向

② 可視光波長（第2高調波）による加工

集光スポットおよび加工のさらなる微細化のため、加工光学系に第2高調（波長532 nm）波発生素子（非線形光学結晶）を導入し、図1bに示すように、ステージを光軸方向と垂直方向に走査させながら、PI基板内部に集光照射し、その断面を観察した。

③ 改質部位のエッチング

短パルスレーザーの集光照射により改質された領域において、薬品耐性の低下が確認された。そこで改質部位に溶媒を接触させ、ゲージ圧 $-0.3 \sim -0.4$ MPaの減圧状態で保持し、改質領域の選択的除去を試みた。溶媒には、わずかながらPIの溶解性を示すジクロロメタン（化学式 CH_2Cl_2 ）および、金属ナノ粒子ペーストの溶媒であるテトラデカン（化学式 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ ）を選択し、エッチング前後の改質部位を比較した。またEDX分析による改質部位の組成分析を行い、改質メカニズムを検討した。

(3) 金属ナノペースト充填方法の確立

これまで知見のある $\phi 5$ nmの銀ナノ粒子ペースト（ハリマ化成、NPS-J、表1参照）を、レーザー照射のみ、およびレーザー処理およびエッチング処理を行ったPI基板のペースト充填口に接触させ、ゲージ圧 $-0.3 \sim -0.4$ MPaの減圧状態で保持した。その後、大気環境下で

220°C×2 h の炉焼成を行い、充填口付近の銀ナノ粒子の様子を観察した。ここで、焼結後のナノペーストの体積減少率が 60~80%と推測されるため、その影響を確認した。

表 1 銀ナノ粒子ペーストの特性

項目	特性、物性値
色	ダークブルー
粒径/平均粒径 (nm)	φ 3-7/ φ 5
金属含有量 (mass%)	62-67
溶媒 (化学式)	テトラデカン (C ₁₄ H ₃₀)
溶媒の沸点 (°C)	253
粘性 (mPa·s)	7-11
比重	1.8-2.2
炉焼成時の焼結温度 (°C)	220
炉焼成時の焼結時間 (min)	60~

(4) レーザ焼結法の最適化及び評価

PI 基板表面または内部に充填した金属ナノ粒子ペーストのレーザ焼結条件について検討した。焼結用レーザは連続発振の Nd:YAG レーザ(波長 1064 nm)とし、得られた知見から基板表面や内部での焼結メカニズム、PI 基板に対して熱影響の少ないレーザ焼結法について提案した。

また、マイクロチャンネル内部では、基板表面よりも低酸素雰囲気と考えられる。一方で、金属ナノ粒子ペーストの炉焼成には、ナノ粒子の分散剤の分解のため、10%前後の酸素が必要とされる。そこで、銅基板上に塗布したペーストの、低酸素濃度環境下 (0、3%)でのレーザ焼結を行い、断面観察や基板との密着性評価、EDX 分析を行うことで、マイクロチャンネル内部にあるナノ粒子のレーザ焼結の可能性について確認した。

4. 研究成果

(1) 被加工材料の選定

表面研磨後の 2 種類の PI 基板 (SP、TP) の透過率および反射率を測定した。このとき研磨後の算術平均表面粗さ (Ra) は、測定範囲 50 μm×50 μm において約 0.06 μm であった。その結果、SP は可視光および近赤外領域において透過性がなく、一方 TP は、加工用のレーザ波長 (1064 nm) において透過率約 80% (吸光度約 0.1、吸収係数約 1.1 cm⁻¹) の高い透過性を示した (図 2 参照)。また波長 600 nm より短波長側に強い吸収があり、近赤外領域の波長のレーザ照射による 2 光子吸収の誘起が期待される。

以上のことから、PI 基板として TP を選択

した。この材料の構造式を図 3 に示す。またこの基板は、~240°C の高い耐熱特性を有し、本研究で用いる銀ナノ粒子ペーストの焼結開始温度の 220°C にも耐える。

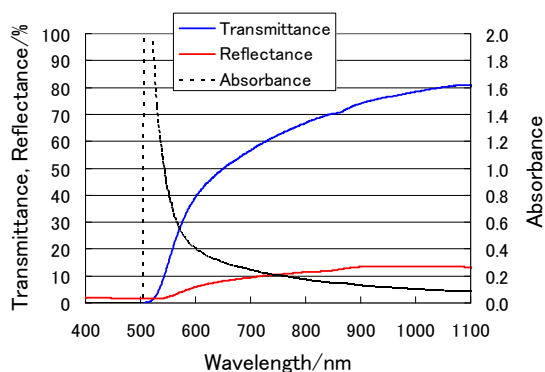


図 2 PI 基板 (TP) の反射率と透過率

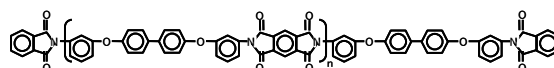


図 3 PI 基板 (TP) の構造式

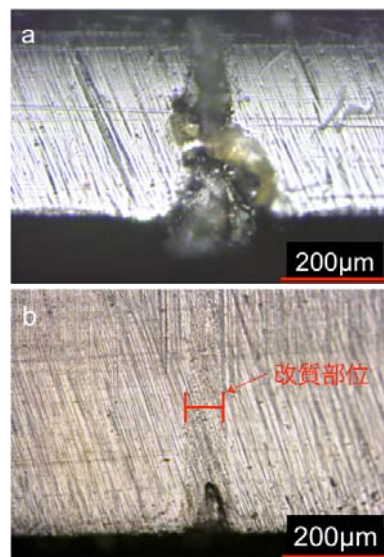


図 4 レーザ照射後の PI 基板断面の顕微鏡像 (走査方向: 光軸方向): (a) 10 倍の対物レンズ、(b) 50 倍の対物レンズ

(2) 短パルスレーザによる微細加工特性の把握

① 近赤外波長 (基本波) による加工

図 1a に示すように、ステージを光軸方向に走査速度 2 μm/s で走査させながらレーザを照射した。図 4 に照射後の PI 基板断面の光学顕微鏡像を示す。倍率 10 倍の対物レンズ、パルスエネルギー約 25 μJ のとき、基板表面に直径約 205 μm、加工深さ~約 330 μm の加工が観察された (図 4a 参照)。一方、倍率 50 倍の対物レンズで、パルスエネルギー約 13 μJ の場合は、直径は約 96 μm、加工深さは約 100 μm であった (図 4b 参照)。

このように、微細化を図る上では倍率 50 倍の対物レンズが好ましいが、照射深さが $100\ \mu\text{m}$ を超えた穴加工はできなかつた。材料のレーザ加工特性は、照射波長に対する吸光度や、分子量、ガラス相転移温度などで異なるため、高耐性で難加工性を示す PI 基板は、これまで成功しているアクリル系高分子よりも高閾値で、焦点位置でのフルエンスが空洞形成閾値に達していないことが分かる。

ここで、図 4b の基板内部のレーザ照射部位に幅約 $72\ \mu\text{m}$ の変化が確認された。断面 SEM 観察での明らかなコントラスト変化や、この部位の薬品耐性の低下も確認されたことから、この部位は、近赤外波長の短パルスレーザの集光照射によって、焦点位置で 2 光子吸収が誘起され、局所的に形成した PI の改質領域と考えられる。

② 可視光波長 (第 2 高調波) による加工

短パルスレーザの第 2 高調波 (波長 $532\ \text{nm}$) を、50 倍の対物レンズを用いて集光照射したところ、パルスエネルギー約 $2.2\ \mu\text{J}$ で、波長 $1064\ \text{nm}$ の場合と同様の改質現象が形成された。しかしながら、PI 基板の波長 $532\ \text{nm}$ における透過率が約 4% (吸光度約 1.4、吸収係数約 $16\ \text{cm}^{-1}$) と吸収端近くであるため、焦点位置の照射深度が深くなるに従って基板に吸収され、焦点におけるエネルギーが減衰する。したがって、加工のレーザ波長としては適していないことが分かった。

③ レーザ改質部位のエッチング

図 1b に示すようにステージを走査させながら、PI 基板内部に集光照射し、基板を切断後、ジクロロメタンによる改質領域の選択的除去を試みた。

図 5a にレーザ照射後の様子を示す。倍率 50 倍の対物レンズ、パルスエネルギー約 $13\ \mu\text{J}$ 、ステージ走査速度 $200\ \mu\text{m/s}$ のとき、形成された改質領域の幅は約 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 、また光軸方向の長さは幅の約 10 倍の約 $250\sim 270\ \mu\text{m}$ であった。この改質領域は、数~ $20\ \mu\text{m}$ の無数の微小空洞または改質部位の集合体で、またマイクロクラックの形成もない。

図 5b に、同条件で作製したサンプルを 1.5 h エッチングした後の様子を示す。改質部位の選択的除去が進行し、コントラストの増加および改質領域の拡大が確認された。またステージ走査速度が早くなるほど、改質領域の幅や長さが減少する傾向にあった (図 6 参照)。

しかしながら、改質部位全体に溶媒が行き届かなかったことから、基板内部では PI の分子間距離を広げるに止まり、膨張や膨潤したのみとなった。他方、同じく減圧方法を用い、テトラデカンによるエッチングを行ったところ、8 h のエッチング後でも、改質部位の除去効果は観察されていない。

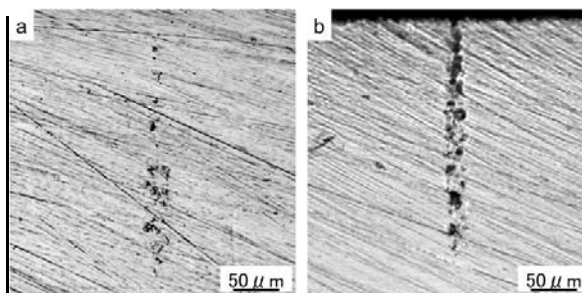


図 5 レーザ照射後の PI 基板断面の光学顕微鏡像 (走査方向: 光軸と垂直方向): (a) エッチング処理前、(b) 処理後

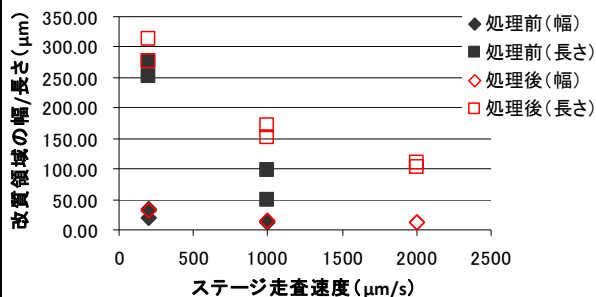


図 6 PI 基板内部に形成した改質領域: エッチング前後の変化

このような減圧方法を用いて PI 基板のエッチングを行う場合、少なくとも 72 h はクラックの発生がないことを確認しているが、超音波法を用いると、延べ 10 h 程度の侵食でも基板全体へのマイクロクラックの形成が観察された。これは、一般の暴露試験よりも溶液の浸透および腐食が進行することを意味している。

ここで、倍率 50 倍のレンズにおけるレーザスポットの理論径は約 $2.0\ \mu\text{m}$ (エムスクエア値 1.5 と仮定すると約 $3.0\ \mu\text{m}$) であることから、ステージ走査速度 1000 や $2000\ \mu\text{m/s}$ のときに得られた最小の加工幅約 $12\ \mu\text{m}$ はその 4 倍 (開口数 0.16 相当) となり、光軸に対して垂直方向に細長い断面の加工部位となっている。この加工幅 $12\ \mu\text{m}$ の場合、連続した改質領域の形成には、パルス重なり率が 8 割以上必要とすると、ステージ走査速度は $\sim 2.4\ \mu\text{m/pulse}$ (繰返し周波数 $1\ \text{kHz}$ ならば $\sim 2400\ \mu\text{m/s}$) となる。

次に、エッチング処理前後の改質部位の EDX 分析を行った。図 7 にエッチング前後の EDX マッピング像を示す。また、表 2 に各点 ①~④ における分析結果を示す。この結果、エッチング前の改質部位には、Si が約 4.2 wt% (バルク部位は 0.09 wt%) 観察され、エッチング後にはその割合が約 1.7 wt% まで減少し、反対に Cl が 0.34 wt% に増加した。

これらの結果から、2 光子吸収の誘起によって形成した PI の改質部位または微小空洞の周囲では、比較的結合エネルギーの小さい

C-C や C-H 間が切断および活性化され、それに伴い強度が低下し、研磨剤の Si や C が入り込んだ。その後、ジクロロメタンによるエッチング処理により、自由表面近傍の改質部位が除去され、結果として溶媒中の塩素が残留したと推測される。

以上のことから、基板表面の微細加工、光

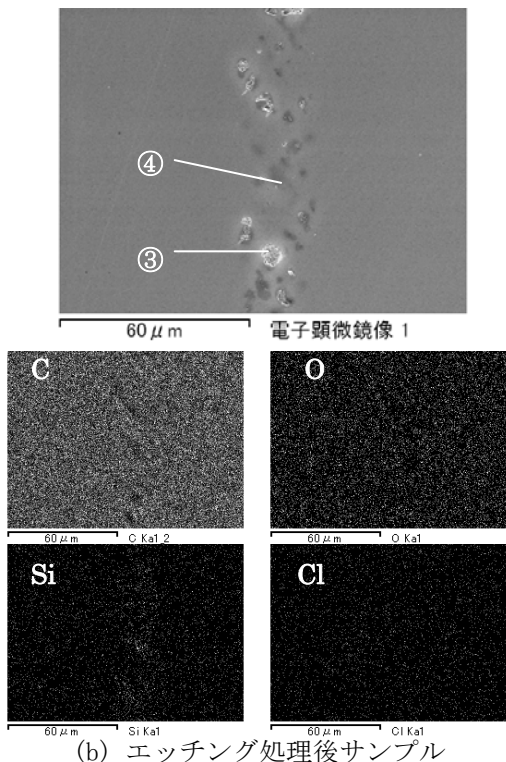
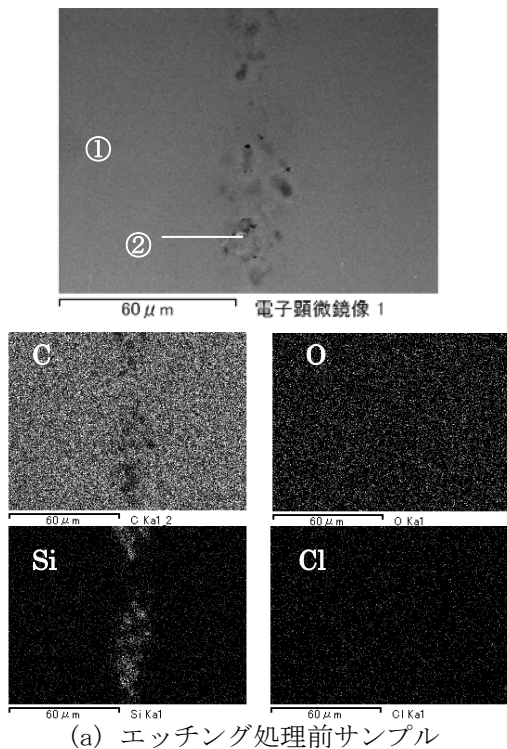


図7 PIの改質部位のエッチング前後のEDXマッピング像

表2 EDX点分析結果 (wt%)

	測定場所	元素				計
		C	O	Si	Cl	
処理前	① PI	80.9 3	18.9 8	0.09	0	100
	② 改質	78.8 9	16.8 7	4.24	0	100
処理後	③穴 形成	87.4 4	10.4 8	1.73	0.34	99.9 9
	④ 改質 まま	82.3 4	17.3 8	0.17 6	0.09 6	99.9 9

軸方向や垂直方向への改質領域の形成、数~20 μmの不連続なボイド形成のみに止まり、目標である7 μmのマイクロチャンネル形成は達成できていない。この原因は、PIの加工閾値の高さに由来し、PI基板の吸収と波長のマッチングと、レーザー光の低フルエンスが原因と考えられる。また観察された光軸方向の改質領域の長さは最小で100 μm程度と、目標の配線間隔20~35 μmを実現するには、さらに1/3程度に狭める必要がある。

今回使用したPI基板内部への、微小爆裂またはエッチングによる連続的な微小空洞形成、マイクロチャンネル加工のためには、より効果的に2光子吸収の誘起が可能な、波長800 nm(PI基板の透過率:約67%@800 nm、0%@400 nm)付近の短パルスレーザー光の使用が適していると考えられる。また、使用した対物レンズの開口数や、低い透過率も原因となるが、開口数が1に近い対物レンズの使用において、スポットの微細化やフルエンス増加が可能となるものの、レンズのワーキングディスタンス(WD)がサブミリメートルとなり、3次元加工には適さない。

(3) 金属ナノペースト充填方法の確立

基板内部に形成されたPIの改質領域の、エッチング後に除去された領域を把握するため、減圧法によるペーストの導入を試みた。倍率50倍の対物レンズ、パルスエネルギー約15 μJで、まず、PI基板表面から照射深度約1 mmの位置において、ステージを光軸に垂直な方向に、走査速度200、1000、2000 μm/sで走査しながら集光照射し、続け様に光軸方向に走査速度2 μm/sで照射し、3次元加工を施した。その後、減圧法でジクロロメタンによるエッチングを41.5 h行った。基板を切断後、充填口にペーストを接触させた状態で、ゲージ圧-0.3~-0.4 MPaの減圧状態で1.2 h保持し、その後金属ナノ粒子ペーストの炉焼成を行った。

図8に金属ナノ粒子ペースト導入前後、および炉焼成後のPI基板表面の様子を示す。また、図9に炉焼成後のサンプルの充填口断面の様子を示す。これらの図から、基板表面

に形成された加工直径は約 $120\ \mu\text{m}$ 、加工深さ約 $200\ \mu\text{m}$ のすり鉢状で、また PI 基板内部の改質幅は約 $70\ \mu\text{m}$ であった。

ここで、反射率の違いによって充填口近傍と改質部位内部に銀焼結膜が観察された。ペーストの高い体積減少率のため、焼結膜はまばらに存在し、その膜厚は $3\sim 7\ \mu\text{m}$ であった (図 9(c))。さらには加工穴の底部から約 $100\ \mu\text{m}$ の位置の改質領域まで、銀焼結膜の形成が確認された (図 9(b))。これは、約 42 h のエッチングで、改質領域に存在する数 $\sim 20\ \mu\text{m}$ のポイドが拡大、またはその周辺が除去され、少なくとも $100\ \mu\text{m}$ 程度の深さまで微小空洞が結合したためと推測される。このことから、微小空洞に導入するペーストの濃度や粘性、減圧による充填方法は問題ない。しかしながら、現状では除去領域や焼結膜形状がランダムで、高周波信号の配線への利用も困難と言える。このことはたとえ $20\ \mu\text{m}$ 以下の連続したマイクロチャンネルを加工できたとしても、均一なペーストの導入や膜形成が困難であることを示唆している。

(4) レーザ焼結法の最適化及び評価

連続的なマイクロチャンネルの加工や、内部のナノ粒子ペーストのレーザ焼結プロセスに至らなかったため、PI 基板表面に塗布したペーストのレーザ焼結を試みた。

スピコート法により、PI 基板表面に塗布したナノ粒子ペーストに、連続発振の近赤外領域の Nd:YAG レーザ (波長 $1064\ \text{nm}$ 、スポット径約 $0.4\ \text{mm}$) を集光照射したところ、出力 $130\ \text{W}$ においてもペーストの焼結は確認できなかった。これまで銅基板上や半透明 PI 基板 (デュポン製カプトン®) 上に塗布したペーストでは、それぞれ、出力 $90\ \text{W}\sim 130\ \text{W}$ 、 $5\sim 10\ \text{W}$ での焼結が確認されている。

この原因は、ナノ粒子の焼結メカニズムが、レーザ光が基板に吸収されることで基板が加熱し、間接的にペーストが加熱および焼結されるためと推測される。例えば、銅の波長 $1\ \mu\text{m}$ における吸収率は約 0.4 、カプトン®の吸収係数は $10\ \text{cm}^{-1}$ を超え、今回の PI 基板 (TP) と比較して基板に吸収されやすい。従って、レーザ波長における基板の高い透過率 (低い吸収率) が、焼結開始温度までの温度上昇を妨げている。

さらに銅基板上に塗布した銀ナノ粒子ペーストの、無酸素条件 (酸素濃度 0%) 下でのレーザ焼結を確認した。焼結膜の EDX 分析においても膜中の酸素の存在は確認されず、また、膜と基板との密着性も良好であった。

以上のことから、銀ナノ粒子の焼結メカニズムが炉焼成とレーザ焼結で異なり、低酸素雰囲気マイクロチャンネル内部にあるナノ粒子の焼結には、表 3 のようなレーザ焼結法が適していると考えられる。

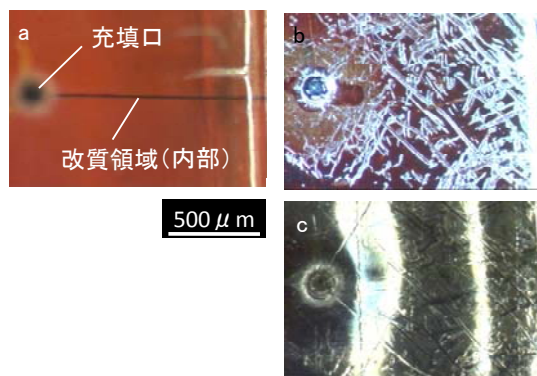


図 8 金属ナノ粒子ペースト (a) 導入前、(b) 導入後、(c) 炉焼成後の PI 基板表面の様子

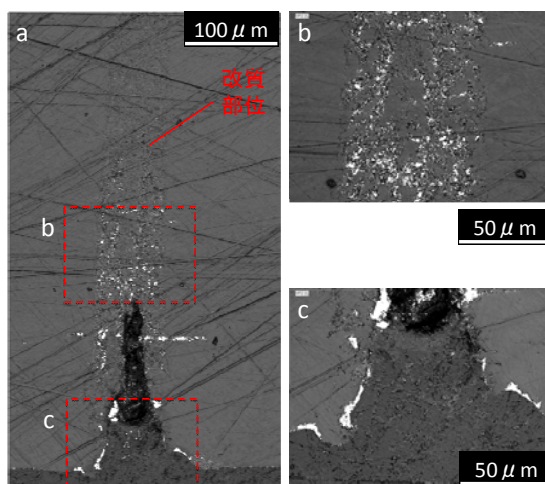


図 9 金属ナノ粒子ペースト導入後および炉焼成後の断面の様子：(b)、(c) 拡大図

表 3 マイクロチャンネル内部にある銀ナノ粒子のレーザ焼結方法

レーザの種類	波長	吸収プロセス
連続発振レーザ	可視域	1光子吸収
短パルスレーザ	近赤外	多光子吸収

本研究を終えて以下の課題が示された。

- ① 微細加工のための短パルスレーザと PI 基板のマッチング
- ② 加工サイズの縮小/配線密度の増加
- ③ 均一なペーストの導入ならびに膜形成
- ④ レーザ焼結条件の最適化
- ⑤ レーザ焼結膜の密着性、電気的評価
- ⑥ ナノ粒子のレーザ焼結メカニズム解明

5. 主な発表論文等 特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 和彦 (YAMASAKI KAZUHIKO)
茨城大学・工学部・助教
研究者番号：30436240