

レーザー表面改質を用いたポリイミド膜上の微細導電チャネルの作製

Micro-size electrical conductive channel production in polyimide by laser surface modification

代表研究者 慶應義塾大学理工学部助教授 神 成 文 彦
Assoc. Prof., Faculty of Science and Technology, Keio Univ.
Fumihiko KANNARI

Electrical conductivity of polyimide film has increased permanently, when irradiated by 248-nm KrF, 193-nm ArF, or 157-nm F₂ lasers at laser fluence around their ablation thresholds. The conductivity increases up to 14-15 orders of magnitude depending on the total laser fluence delivered. Results of XPS and FTIR analyses show that C-O-C, C=O, and C-N bonds are broken and relative carbon concentration near the surface increases after the laser irradiation. Using a holographic technique, an array of permanently electrical conducting channels with a width of 0.1 μm have been produced on polyimide.

研究目的

導電性を有する高分子材料は、元来絶縁物であるがゆえに静電気を蓄える性質を持っていた高分子の欠点を改善し、高分子を電極としたバッテリー、機能電極、センサーなどの応用に研究が続けられている。高分子の導電性発現のメカニズムは、ドーピングあるいは熱処理によりグラファイト的構造を形成することによって分子鎖中に共役連鎖を導入し、 π 電子状態を変化させて導電化するのが主流である。一方、絶縁体としての高分子は、ポリイミド系高分子材料を層間絶縁膜として用いる樹脂絶縁多層配線技術、バイポーラICを中心とした2層配線素子の実用化において半導体用途には欠かせない材料となっている。しかし、これらの半導体製造過程では、依然として絶縁材料と導電性材料とを高い空間分解能をもって積層する多重プロセスが必要であり、プロセス全体のスピードを制限している。一方、エキシマレーザーに代表される紫外レーザーによるプロセス技術は、空間的あるいは深さ方向に高い分解能を付加した微細加工ができるため、マイクロ電子デバイス加工または半導体プロセスにおいて実用化されつつある。機械的加工のみならず、表面処

理・改質のような物理的特性を変化させることもレーザー波長で強い吸収を有する材料については可能であることも示されている。そこで、本研究では、元来絶縁性を示すポリイミド材料が付加的(熱)処理によって導電性を有するようになることに着目し、紫外および真空紫外レーザーによる表面改質により、高分子材料の永続的導電性を絶縁物から導電物まで連続的に、かつ高い空間分解能で変化できることを実験的に明らかにするとともに、そのメカニズムを調べることを目的とする。

研究経過

実験は、縦1 mm 横13 mmのスリットを開けた金属性のマスクを厚さ50 μm のポリイミド(Kapton, DuPont社製)に密着させてマスク上から均一にレーザーを照射させるコンタクト照射法を用いた。レーザー照射強度は、スリットを透過したレーザーエネルギーを試料を外して直接ジュール・メータで測定しスリット寸法で割ることによって見積った。照射エネルギーの調整はスリットと集光レンズの距離およびレーザーの動作条件そのものを変化させて行った。レーザーのパルス幅は、いずれのレーザーも約25 nsである。

改質された試料の抵抗は、超高抵抗測定器を用

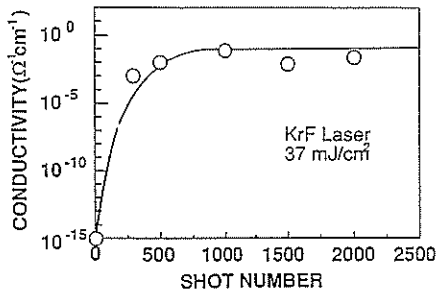


図1. KrF レーザ照射によるポリイミドの体積導電率変化。

いて行った。導電性チャンネルが形成された試料を同心円状に配置された主電極と保護電極間に配置し流れる電流からシート抵抗値が測定できる。体積抵抗値 (Ωm) を求めるためには、チャンネル部の厚さが必要であるが、本実験では測定することができなかったため、各レーザ波長での吸収長をもって仮定した。たとえば KrF レーザ (248 nm) の吸収長は約 $0.1\ \mu\text{m}$ である。また、測定においては、電極との接触抵抗を低減させるために同心円状のアルミ電極をポリイミド表面に蒸着生成させて行った。印加電圧は $1\ \text{kV}$ であり、電圧-電流特性は抵抗性を示した。レーザ未照射の導電性チャンネルの形成されていない試料を前述と同じ方法で測定すると表面抵抗が測定されるのみであるから、この場合は、試料を対向する二つの電極で挿み、厚さ方向の体積抵抗をもって比較した。その結果、未照射のポリイミドフィルムの体積導電率は約 $1 \times 10^{-15}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

導電率のレーザ照射強度依存性を調べるために、KrF レーザを光源として照射強度一定の条件でショット数を変えてポリイミドに照射した。照射強度はアブレーションによって著しいエッチングの生じない $37\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で行った。なお、KrF レーザによるポリイミドのアブレーションしきい値は約 $27\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ である。図1に照射回数と導電率の関係を示す。照射回数とともに照射部の導電率が単調に低下し、しだいに飽和する傾向を示しており、導電性の発現機構が飽和性のものであることが予想される。得られた最大導電率は約 $10^{-1}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ で未照射のものより 10^{14} 倍大き

く、室温における Si, Ge よりも大きい。実際に生成されたチャンネル寸法を幅 $1\ \text{mm} \times$ 長さ $13\ \text{mm} \times$ 厚さ $0.1\ \mu\text{m}$ とすると長さ方向の抵抗値は約 $13\ \text{M}\Omega$ 、厚さ方向には約 $7.7 \times 10^{-4}\ \Omega$ である。改質された部分は黒く変色しており、アセトンなどの化学溶媒に対しても安定である。

アブレーションしきい値を越える $150\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で照射を行ったところ、照射部はエッチングされ大幅な抵抗値の低下は認められなかった。著しいアブレーションに伴い生じた飛散物と思われる黒いパウダー状の物質がエッチングされた表面の周りで認められたが容易に拭い取られ、アブレーションしきい値近傍で改質したのとは全く様相が異なっていた。

導電性が発現した部分を走査電子顕微鏡 (SEM) によって観察すると、照射部には直径約 $20\ \mu\text{m}$ ぐらいの半球状の突起が密集している。ショット数を少なくして導電性が発生しない程度の試料ではこのような突起は観察されない。

同様のレーザ照射による導電性発生の実験を XeF レーザ ($351\ \text{nm}$)、 F_2 レーザ ($157\ \text{nm}$) を光源として行った。 F_2 レーザを用いた場合には、KrF レーザと同様の導電性の発生が得られたが、XeF レーザでは $37\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射強度において 500 パルス後も抵抗値に変化は見られなかった。 F_2 レーザは照射強度を $40\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ に保ち N_2 ガス中で照射した。 F_2 レーザの吸収長を約 $0.06\ \mu\text{m}$ と見積ると、約 $1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の導電率が約 1800 パルス照射で得られた。

これらの導電性発生のメカニズムを明らかにするため、X線光電子分光 (XPS) によって表面近傍の元素組成および結合状態について調べた。図2に、C, O, N の光電子スペクトルを示す。XeF レーザ照射試料については、未照射のものと同様に C, O, N スペクトル比が保たれたままであるが、KrF レーザを照射強度 $42\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で 1000 パルス照射した後の光電子スペクトルでは、炭素のスペクトルが相対的に強くなり、逆に O, N が弱くなっている。この結果を裏付けるために、KrF レーザ照射試料の赤外吸収スペクトルを測定したところ、やはり $1720\ \text{cm}^{-1}$ 付近の >C=

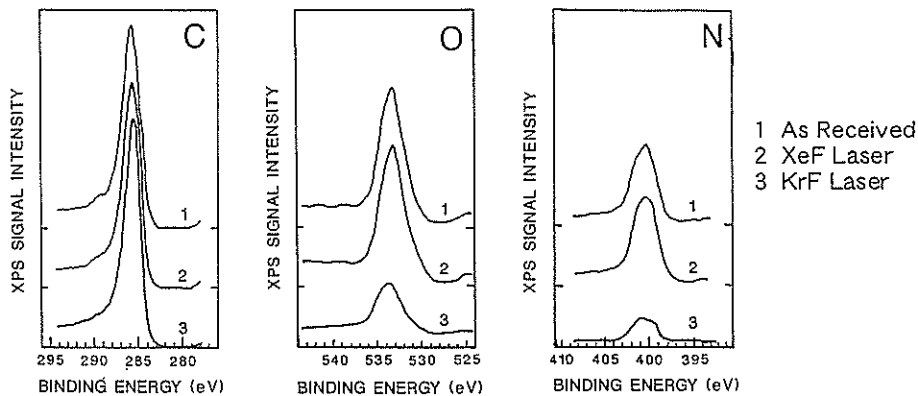


図2. ポリイミドのX線光電子分光スペクトルの比較。

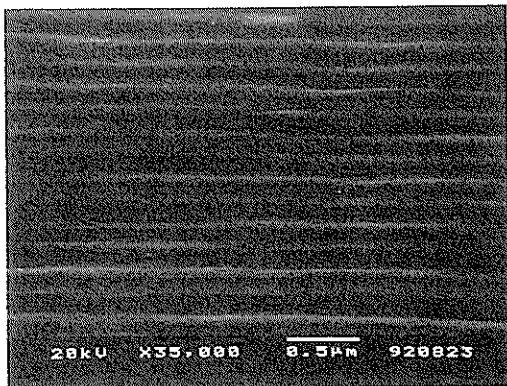


図3. ホログラフィック干渉露光によりポリイミド上に作成した導電チャネルのSEM像。

0 の伸縮振動が照射後に減少していることがわかった。

この結果よりレーザー照射による組成変化として次のようなことが予想される。まず、レーザー照射により高分子が低分子化される。低分子化されたポリイミドは、レーザー照射により結合エネルギーが光子エネルギーより低い部分がさらに解離され、解離されたN, O, H原子は試料から遊離飛散する。一方、Cはその大部分がベンゼン環の形で構成されているため安定であり解離されにくく、逆に単結合の開裂によって安定な二重結合に変わり、ベンゼン環の環数を増す方向に進むと予想される。さらに押し進めるとグラファイト化の方向へ推移する可能性があるが、ラマン分光からはその傾向は認められず、単純な熱プロセスによる場

合とは異なっている。このようなメカニズムによりポリイミド表面に炭素リッチなクラスター状の塊が生成し、レーザーショット数とともにこれらのクラスターが1体化し導電性が生じると考えられる。

これらのプロセスが、光化学的に起きているのか、熱的緩和の結果起きているのかは判断できない。351 nmのXeFレーザーを用いた場合に何も変化が起きなかったのは、単に光吸収がこの波長では著しく小さいので吸収エネルギーの小さいのが原因であろう。

次に、干渉照射法によって微細チャネルを作成する実験を行った。実験では、F₂レーザーを用い、ビーム断面の半分を全反射鏡で折り返しポリイミド上で干渉するようにして照射させた。その結果図3のSEM像で観られるような幅0.1µm、ピッチ0.3µmのレーザー改質されたチャネルが形成できた。

研究成果

紫外・真空紫外レーザーを用いたレーザー改質により、絶縁材料であるポリイミド膜上に、厚さ0.1µm程度の導電チャネルを形成できた。その体積抵抗率は、未照射のもの10¹⁴~10¹⁵分の1であった。また、そのメカニズムは、レーザー照射により化学組成が炭素リッチになるためであることも解明された。また、レーザーの可干渉性を利用したホログラフィ干渉照射法によりサブミクロン・サイズの導電性周期チャネルが形成されることも

実験的に示された。

今後の課題と発展

本研究により光子エネルギーの高い短波長レーザを用いることによって、固体材料の化学結合を選択的に解離し、かつ解離した原子を遊離飛散させ単純な原子組成に改質できることが明らかになった。本研究では、炭素過多による導電性の発現として評価したが、有機高分子表面をグラファイト化して熱特性を改善したり、強度を持たせたりという方向へも発展可能であろう。また材料を替えれば、例えば SiC や Si_3N_4 膜上に 157 nm の F_2 レーザを照射して Si の単結晶を生成するような応用にも発展できる可能性がある。

発表論文リスト

- 1) 上野順紀, 中田恒夫, 山田 忠, 欠端雅之, 神成文彦, 小原 實: 「紫外および真空紫外レーザ照射によるポリイミド高分子膜の導電率変化」第 53 回応用物理学学会学術講演会, 関西大学, 9 月 (1992) (18qR7/Ⅲ).
- 2) F. Kannari, M. Kakehata, and M. Obara: "Recent Progress in F_2 Lasers and Their Applications", IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1992 Annual Meeting, Nov., Boston (1992) (GSWL 4.4).
- 3) M. Kakehata, C.-H. Yang, F. Kannari, and M. Obara: "Comparative Study of the Laser Ablation of Polymer Films by Vacuum Ultraviolet F_2 (157 nm) and ArF (193 nm) Lasers", Proceedings of Laser Advanced Materials Processing (LAMP '92)—Science and Applications—Niigata, Japan, June, pp. 1077-1080 (1992).
- 4) T. Nakata, F. Kannari and M. Obara: "Ultraviolet and Vacuum-Ultraviolet Laser Ablation of Organic Polymers". Optoelectronics—Devices and Technologies—, Vol. 8, No. 2, pp. 179-190 (1993).
- 5) Y. Ueno, T. Nakata, M. Kakehata and F. Kannari, "Mechanism of permanent increase of the electrical conductivity of polyimide induced by ultraviolet laser irradiation", submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*