

レーザー付着加工技術による AI 上への 高抵抗・高熱伝導硬質膜形成技術開発

国立高等専門学校機構 仙台高等専門学校 総合工学科
教授 鈴木 勝彦
(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017209)

キーワード：レーザー，混合微粒子，付着加工，絶縁性高熱伝導膜

1. 研究の目的と背景

アルミナのモース硬度は 9 と大きな値を持ち、バンドギャップが約 6[eV] と大きい絶縁体であり、その熱伝導率は、黒アルミナの場合、22~31[W/(m・K)] 程度と比較的大きい。更に低コストなためヒートシンクの AI 基材上の被膜として多用されている。また、炭化ケイ素 (SiC) とダイヤモンドのモース硬度はそれぞれ 9 と 10 であり、アルミナ同等もしくはそれより堅い材料である。これらの熱伝導率は、それぞれ 200~300[W/(m・K)] 程度と 1000[W/(m・K)]~2000[W/(m・K)] と黒アルミナと比べて非常に大きな熱伝導率を有しているので、耐久性に優れ機械的にも有利である。

高価な真空装置を使用せず低コストで成膜する技術として、レーザー援用して基板に微粒子ジェットして成膜する技術「レーザー援用微粒子ジェット成膜法」^{1~4)}が開発されている。その技術を活用することによりモース硬度が 2~3 と低く安価な AI 基材に成膜すれば、上記の微粒子の硬質特性・高熱伝導性をコスト的に有利に活かせる。

上記のダイヤモンドは高価な材料なので比較的low価格な工業用のモノを活用し、比較のため同素体で電気伝導性を有する低価格のグラファイト又は高価格のグラフェン(約 5000[W/(m・K)])を代わりに添加して検討した。更に、なるべく特性を低下させずに低価格化を促進させるため、a 軸方向の熱伝導率が 200~300[W/(m・K)]以上の特性を持ち電気的絶縁性の高い h-BN も活用した。

レーザー光のエネルギー吸収を活かすため、グレー色で高熱伝導性を有する SiC 微粒子を主成分にして試料膜を形成し、形成膜の熱膨張特性、熱伝導特性、原子間力顕微鏡観察、放射光(X 線吸収端近傍構造 (XANES))測定及び X 線光電子分光 (XPS) 測定を行い検討した。

2. 実験方法

2.1 新方式による膜形成技術

熱可塑性樹脂のポリアセタール (POM) 基板の特性を活かし、レーザー援用微粒子ジェット成膜法により、これまで配線や積層型キャパシタなどの受動素子をミクロンサイズで埋込形成し、OP アンプは既製品を使用し、埋込型のローパス・フィルター回路、反転増幅回路や非反転回路を形成した⁵⁾。いずれも正常に作動し、計算結果と非常に良い一致が得られている。

今回この技術を機械分野に応用展開するため、マイクロ

サイズからミリサイズに形成出来るように開発を試みた。これまで類似技術として、バイモルフ圧電素子を使用して POM 基板に矩形溝状に加工が可能なが確認⁶⁾されている。しかし、圧電素子の振れ幅が小さいため、線幅は 1[mm]程度までしか形成できていない。

そこで、今回、ステッピングモーターにノズルを固定して振り子運動する方法を試みた。図 1 にその技術の概要を示す。以下「レーザー援用微粒子付着加工技術」と呼ぶことにする。ステッピングモーターの軸の先端にノズルを固定し、数 Hz で振り子運動させながら、波長 532[nm]、CW 型のレーザー光を、平凹レンズを通して振り子の振れ幅程度に広域に照射しながら、不活性の Ar ガスをキャリアガスとし、微粒子をジェット噴射して成膜を試みた。

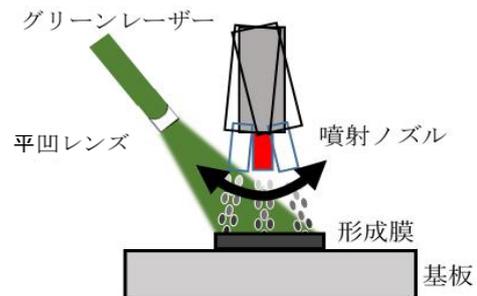


図 1. レーザー援用微粒子付着加工技術。

2.2 未付着微粒子回収・再利用可能な成膜システム

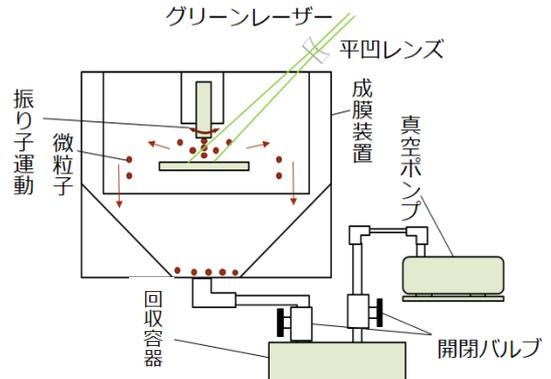


図 2. 未付着微粒子回収装置付き成膜システム。

図 2 に作製・構築した未付着微粒子回収・再利用可能な成膜システムを示す。微粒子として、ダイヤモンドやグ

ラフェンのような高価な微粒子はもちろん、資源を有効利用するため回収・再利用できるシステムとして開発した。2.1 で記載した振り子運動させるためのステッピングモーターとそれに設置したノズルと基板保持台及び未付着微粒子落下誘導円筒(下を円錐状に加工)と飛散防止円筒、回収機構から構成されている。

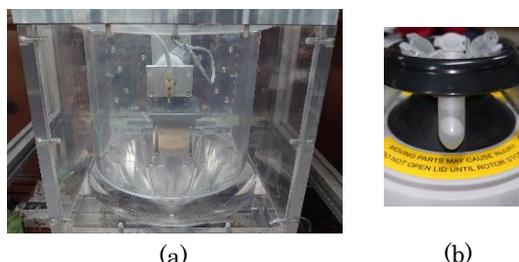


図 3. (a)成膜・回収システムと
(b)遠心分離後の様子。

図 3(a)の示すようにレーザー光線が入射可能にするため透明なアクリル容器を使った。微粒子回収については成膜前に予め回収容器を真空引きしておき、成膜終了後に、成膜容器側のバルブのみを開き未付着微粒子を回収した。また、複数の微粒子による混合微粒子の未付着微粒子は遠心分離機で分離を試みた。その様子を図 3(b)に示す。

2. 3 膜の熱膨張率測定装置

不透明膜の膜厚測定として、楔形空気層とレーザー光源を利用する方法が良く知られている。この方法を用いて共焦点走査型レーザー顕微鏡を使い熱膨張測定した報告がある⁸⁾。今回、低価な顕微鏡を活用する手法を試みた。図 4 に今回開発した装置概観を示す。

熱膨張率の測定は室温から 200[°C]の範囲で実施した。また、試料を含む周辺部材の酸化を防ぎ熱膨張測定への影響を低減させるため透明アクリル容器を真空ポンプで真空引きして測定した。温度制御はシリコンラバーヒーターと熱電対により温度コントローラーで行った。測定感度を上げるため可視光で波長の長い He-Ne レーザー(632.8 [nm])を使用した。透明ガラスは熱膨張率の小さく(使用材料の中で小さいダイヤモンドの 1/10 程度)、平坦性の優れた石英ガラスを使用した。

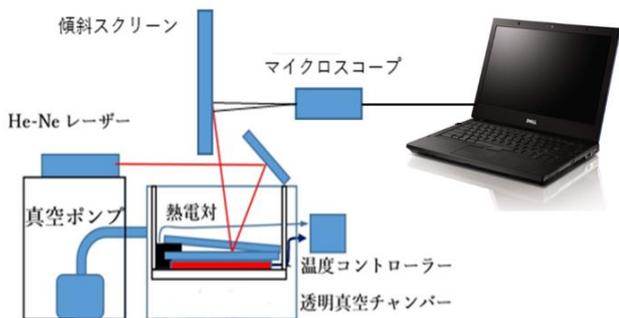


図 4. 膜の熱伝導率測定装置の概観。

2. 4 膜の熱伝導率測定装置

パルクの熱伝導率を測定するときは熱電対やサーミスターなどの温度センサーが使用可能であるが、薄膜用の場合には不適切である。薄膜の熱伝導率測定法としてレーザーフラッシュ法があるが、熱拡散率の他に密度、比熱のデータが必要とされる。膜の形成条件で密度、比熱も変化することがあるので、不確定要素が介在してしまうことになる。そこで、図 5 に示すように、温度センサーを遠隔で非接触測定できる小型サーマルセンサーとタブレットを連動させて測定する手法を今回試みた。加熱は伝導性接着剤を試料に付着し、通電して行った。また、断熱のため試料と試料台の間に断熱材を敷き、測定の際は容器内を事前に排気し、また放射熱の影響を極力低減させるため黒紙で内部を覆った。

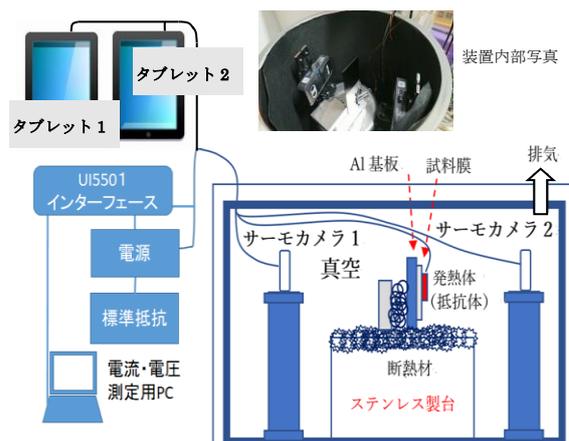


図 5. 膜の熱膨張測定装置の概観。

2. 5 膜表面及び内部測定

形成膜のマイクロ・ナノレベルでの表面状態の情報を得るため原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。また、表面層の様子を明らかにするため、放射光 (XANES) 測定と X 線光電子分光 (XPS) 測定を実施した。

3. 実験結果及び検討

3・1 膜形成と AFM 像

既述のように膜は、レーザー援用微粒子ジェット付着加工技術で成膜した。この技術で、最大幅約 18.5[mm]の膜を形成可能ことが確認された。また、金属、樹脂及びセラミックス基板上にもしっかりと形成されることが確認された。樹脂として、POM を選び、その基板に成膜可能ことが確認されているが、吸着膜用⁷⁾に天然鉱石微粒子を成膜した例を図 6 に示す。矩形状に一樣な膜が出来ているのが分る。この膜幅は約 8.6[mm]で長さ約 4.4[mm]ある。

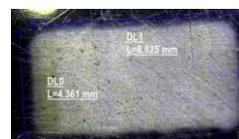


図 6. 天然鉱石微粒子膜。

層状物質である活性炭を粒径数ミクロンレベルにボールミルした微粒子を用いて、ノズルの振り子運動で POM 基板に成膜した膜表面の AFM 像を図 7(a)に示す。図から分かるように、基板に垂直状に配向した状態が観察⁷⁾された。シート状物質を気流中で落下させると空気抵抗が少なくなるように床に垂直状態で落下するが、それと同様な現象が、Ar のジェット流で層状材料が基板に到達する間に起きて、基板に垂直状になり、そのまま衝突して垂直状に膜が形成されたと推察される。SiC 微粒子は硬質性と高熱伝導性を持つ半導体であるものの、僅かな導電性不純物混入で伝導性が增大してしまう。そこで絶縁性を高め、熱伝導性を高めるため結晶方位により高い熱伝導性を有する絶縁性層状化合物の h-BN を 40[at. %] 混合させて膜を形成した。その膜表面の AFM 観察を行ったところ、層状化合物でない SiC が 60[at. %] 含有された混合微粒子であっても図 7(b)に示すように h-BN が活性炭と同じように基板に垂直状になって膜形成されたことが AFM 像で観察された。h-BN のみでも図 7(c)に示すように基板に垂直状に形成される様子が観察された。しかし、h-BN は活性炭と違い付着がし難かったが、現在のところ原因は不明である。SiC は層状化合物でないためか Al 基板に付着し易いので、基板に h-BN が到着して基材上ですべるのを防ぐ役目をして付着性が高くなったのではないかと考えられる。

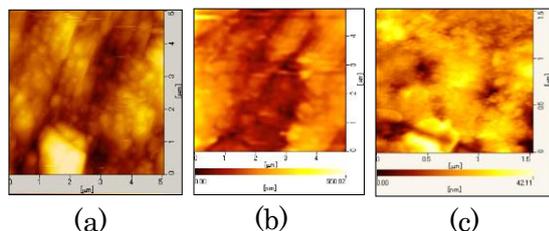


図 7. 振り子運動レーザー支援微粒子付着加工膜
(a)活性炭膜, (b)SiC 60[at. %] / h-BN 40[at. %],
(c)h-BN 膜.

3・2 X線吸収端近傍構造と X線光電子分光

次に、形成膜の表面を含む内部状態を調べるため、X線放射光測定を行った。放射光測定は、Si, B, N, O, C の軟 X線の K 吸収端近傍構造 (XANES) を KEK のフォトンファ

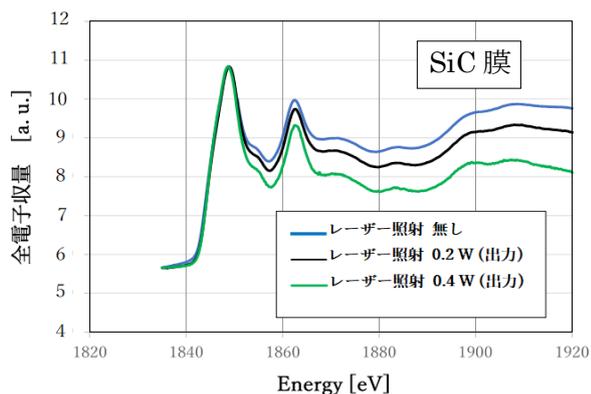


図 8. Si の K 吸収端近傍構造測定結果.

クトリーで測定した。XANES 測定により膜の 10[nm]~100[nm]程度の表層に関する情報が非破壊で得られる。

図 8 に SiC 微粒子により Al 基板にレーザー支援微粒子付着加工した膜とレーザーなしで付着加工させた膜の測定結果を示す。

未校正データのため僅かなずれが見られるので、不確定要素を含んだ検討となるが、 β 型 SiC のスペクトル特有の Si に由来するピークを持ち形状と値が類似⁹⁾していることから形成膜は Al 基板にしっかり形成されていることが推定される。また、Li 等による α -SiO₂ と方珪石の結晶形の混合度合いに関する Si K 吸収端近傍構造スペクトル¹⁰⁾の 1855[eV]近傍の変化と本実験で成膜したデータと比較すると、レーザー照射により β 型 SiC から一部が非結晶質 SiO₂ に変化したと考えられる。付近スペクトル形状からレーザー出力の大きい方がさらにそれが進行したように推察される。また、酸化の進行程度について、1840[eV]近傍の形状変化と、SiO の熱処理温度による形状変化(与儀等¹¹⁾)比較からもレーザー出力の増大で酸化の進行が促進されることが推察される。これらのことから酸化を抑える工夫をしながら結晶性を向上させるためのレーザーを照射する必要があると考えられる。

次に、SiC だけでなく h-BN とダイヤモンド微粒子との 3 種類を混合した微粒子で成膜した膜の 10[nm]~100[nm]近傍の内部の様子を放射光(B の X 吸収端近傍構造)測定した結果を図 9 (図の α はダイヤモンド) に示す。膜は h-BN の成分組成を 50[at. %]の一定にして、レーザー照射(出力 0.2[W])の有無、ダイヤモンド微粒子の粒径と成分組成を変えて成膜した。

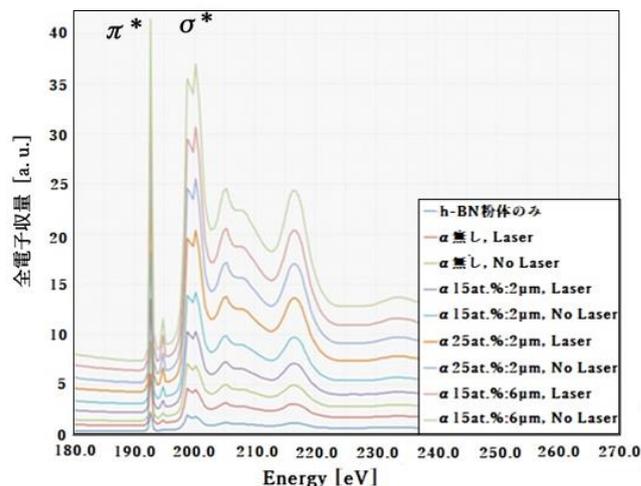


図 9. B の K 吸収端近傍構造測定結果.

図 9 から分かるように、スペクトルは h-BN の粉体の結果とほとんど同じ形状で過去の報告¹²⁾とも一致しており、h-BN は付着加工技術を使用により、しっかり成膜されていることが確認された。CVD 法で SiO₂ の酸化膜付き Si(100)基板上に形成された h-BN 膜の XANES(PEY 法)測定¹³⁾が報告されているが、1000[°C]まで昇温して成長させる手法のためか、酸化に関連するピーク群が観測されてい

る。一方、本付着加工法では上記報告と違い、低温での成膜法で形成したためか、h-BNのXANES (TEY法) 測定では同様の酸化に関連するピークは全く観測されなかった。このようにSiCと違い、本付着加工法は高熱伝導性を有するh-BNにおいては、膜の酸化は極微のようである。また、Nの吸収端近傍構造測定でも成膜性の良さは確認されている。さらに、図9の π^* ピーク値と σ^* ピーク値との比 π^*/σ^* について、h-BN粉体の比と付着加工した膜の比との比較から膜は基板に対して少なくとも内部表面層においてSiCだけでなくダイヤモンドを含んでいても垂直状になっていることを強く示唆することが解析から分った。この結果は、AFM像の結果と一致している。ナノレベルで膜をAFM観察したところ原子間距離が約3.3[Å]であった。この事はAl基板上にa軸方向(バルクでの熱伝導率が200[W/(m・K)]~300[W/(m・K)])が垂直状に成膜されていることを強く示唆している。また、Cの結果はSiCとダイヤモンド膜内で本来の結晶形状を保持している結果が得られている。さらに、酸素(O)の結果からは膜が酸化されていることを示す結果が得られている。図9ではダイヤモンドの影響は不明であったが、Cの結果において、ダイヤモンド添加試料と比べてグラファイト、グラフェンを添加した方が酸化の度合いが少ない傾向が見られた。これらの微粒子形状がシート状なので、この結果はSiCやh-BN微粒子との接触面積が大きくなり還元作用がより大きく作用したためではないかと推察される。

3・3 X線光電子分光(XPS)測定結果

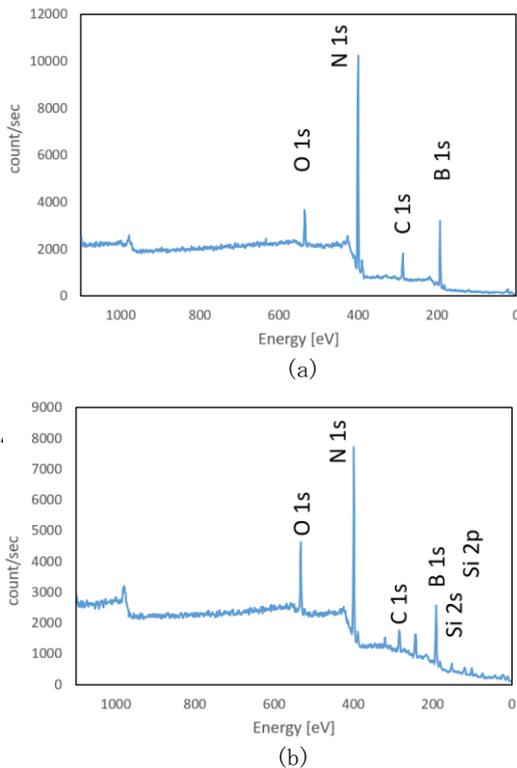


図10. (SiC 60[at.%] / h-BN 40[at.%])微粒子膜。
(a)スパッタ前, (b)5分スパッタ後。

図10に(SiC 60[at.%] / h-BN 40[at.%])微粒子膜(レーザー照射無し)のXPSの測定結果を示す。図11(a)はスパッタ前のデータで(b)は5分間スパッタ後のデータである。200[eV]以下のSi由来のピークが、表面(凡そ10[nm])において図10(a)から分かるようにほとんど検出されなかった。しかし、図10(b)から分かるように、5分間スパッタした後のデータでは存在を示すあきらかなピークが観測された。他のレーザー照射しない試料でも同様の結果が得られている。また、5分スパッタ後のデータではしっかりと、構成元素のSiの他のC, Nピークが確認された。又、XANES測定でも見られたように、試料が酸化されたことを示す酸素(O)のピークも確認され、96[eV]~108[eV]のスペクトルの詳細データからSiCの形成が確認されている。その他にKaur等によるSi基板上に、コーティングしたPMMA膜の上に空气中でKrFエキシマレーザーを照射してSiC/Siダイオードを作製した報告¹⁴⁾において発生したSiO₂の形の同様のスペクトルが104[eV]付近にも見られている。これは5分スパッタ後のデータに見られたもので、成膜後に酸化されたのではなく、成膜時に酸化されたものと見るのが妥当と考えられる。

3・4 膜の熱膨張率測定結果

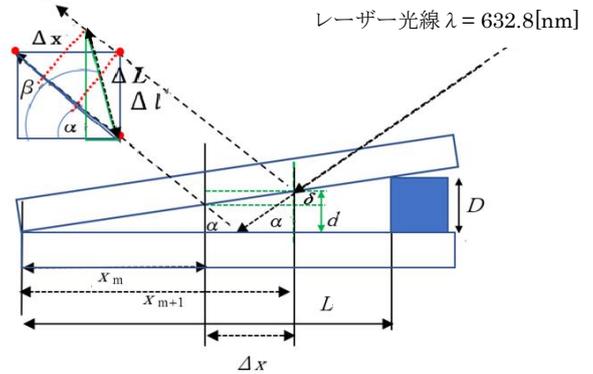


図11. 楔形空間層による光の干渉計の構成。

2枚の石英ガラスに、レーザーを斜め入射させた場合の様子を図11に示す。図から干渉による明線間距離 ΔL は、式(1)のように表される。よって、角 α を 90° 近くに保持し、角 $(\beta - \alpha)$ を 0° になるべく近くなるように配置させる事により100倍以上に感度を上げられることが分る。

$$\Delta L = \frac{\Delta x (\sin \alpha)}{\sin(\beta - \alpha)} = \frac{L \lambda (\sin \alpha)^2}{2D \sin(\beta - \alpha)} \dots (1)$$

実際、図4に示す装置構成で、アルミ箔10[μm]と110[μm]の厚さのものを数枚使用し ΔL の厚さとの関係を予め求めたところ。その逆数は厚さに非常に良く比例し正常に動作することが確認された。

この装置を使い室温から200[°C]の温度範囲で膜の熱膨張の測定を行った。(a)Al箔のみ、(b)Al箔にSiC膜形成された試料、(c)Al箔に(c-1)SiC 35[at.%], h-BN 50[at.%], ダイヤモンド 15[at.%]と

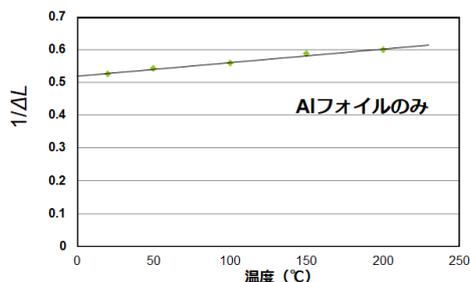


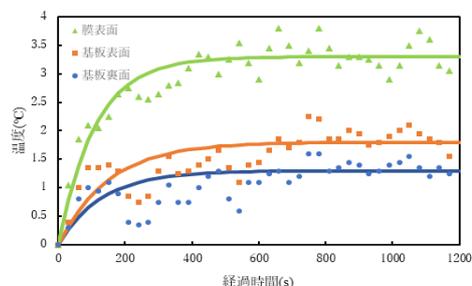
図 12. Al フォイルの熱膨張相当測定結果.

(c-2) SiC 25[at.%], h-BN 50[at.%], ダイヤモンド 25[at.%]の混合微粒子膜形成された計 4 試料について測定した. また, 室温でこれらの膜厚は, (a)100 μ m, (b)115 μ m, (c-1) 107[μ m], (c-2) 106[μ m]程度であった. 熱膨張は, ΔL をマイクロスコップで観察・測定し, その逆数を熱膨張相当測定結果 (図 12) として, 相対比較を行った. Cu フォイルと Al フォイルのバルクの熱膨張の温度変化の参考文献と比較し妥当な測定が可能なが確認された. その熱膨張計において, Al フォイルに成膜した試料の測定をおこなった. その結果, (a)の熱膨張率を 1 として比べると, (b)は 0.43 倍, (c-1)は 0.12 倍, (c-2)は 0.094 倍であり, 想像以上に小さい温度変化が得られた. 真空度は樹脂容器のため 0.1 気圧程度のため, 測定中に膜が酸化されて小さい値になったものと推察される. Al フォイルは 100[μ m]と薄いので表面酸化(アルミナ化)は熱膨張率に大きな影響を及ぼし, SiC は一部 SiO₂に変化し, h-BN はそもそも負の膨張率を持ち, しかもダイヤモンドはシート状でないため還元へ寄与が少なく, 元々 1.1×10^{-6} [1/K]とアルミの 0.047 倍となっていることが要因と推察される. 酸化を極力避ける工夫と傾斜組成にする等の改善が必要と考えられる.

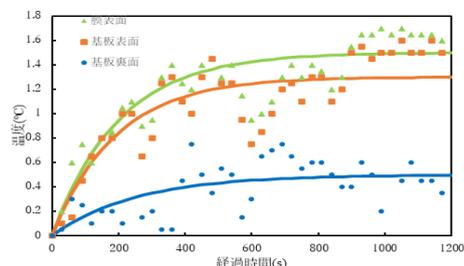
3・5 膜の熱伝導率測定結果

サーモカメラ 2 の一つの画面のポイントで膜表面温度と, もう一つのポイントで Al 基板表面温度及びサーモカメラ 1 の画面のポイントで Al 基板裏面温度を測定した. その時間変化の結果を図 13(a), (b)に示す.

図 13 の(SiC 60[at.%] / h-BN 40[at.%])微粒子膜の結果を使い, 平衡になった状態での上記 3 点の温度を読みよりその結果を使い膜の熱伝導率を求めた. (a)から約 26 [W/(m \cdot K)], (b)から約 38[W/(m \cdot K)]と得られた. 図から分るように膜の裏面すなわち Al 基板表面の温度は後で測定した(b)の方が (a) より大きくなっている. (b)の方が加熱履歴により基板と膜との密着性が高まり, より大きな熱伝導性を示す結果になったのかもしれない. この値は黒アルミナより大きな熱伝導率を持つ膜が形成されたことを示している.



(a)



(b)

図 13. 各測定点の温度変化結果.

4. 結び

今回の研究結果は以下のようにまとめることが出来る.

- (1) XANES 測定と AFM 測定から, 付着加工技術で形成された h-BN を含有する膜は, 高熱伝導特性を有する h-BN の a 軸が基板に垂直状に配向して形成していることが分った. 低コスト化するため, ダイヤモンド添加量を低減し, h-BN を多く添加することが重要であることを示唆している.
- (2) 希ガスの Ar をキャリアガスとして使い膜の酸化防止処置をしたためか, h-BN の放射光測定結果から本付着加工法によるその物質の酸化は観測されなかった. 一方, SiC においては, 放射光及び XPS 測定から成膜時に希ガスを使ってもレーザー照射により SiO₂ が形成されることが判明した. 又, この酸化は微粒子形状の影響もあることが推察される. 膜の特性向上のため, 酸化防止の成膜環境改善策が必要である.
- (3) 熱膨張特性の温度変化測定結果にも酸化による影響が見られたが, 付着加工法により形成された膜の熱伝導測定から, 有機バインダーなしで, 黒アルミナより大きな熱伝導率を有する膜に形成されていることが確認された.

謝 辞

本研究の遂行あたり, 公益財団法人天田財団の一般研究開発助成を賜りましたことに, 深く感謝の意を表します. 又, 放射光測定について支援頂いた KEK のフotonファクトリー施設の北島義典 講師に深く感謝致します.

参考文献

- 1) 鈴木勝彦, プラスチックス 4 月号 解説記事 2013 年, p57~p61.

- 2) K. Suzuki, M. Miura, A. Konno, K. Miura, T. Yuzawa, M. Watanabe and T. Kuriyagawa: Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 06GN09-1~4.
- 3) K. Suzuki, T. Saito, T. Sugai, S. Watanabe, S. Kameya, K. Miura and T. Kuriyagawa: Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 06GM12-1~5.
- 4) K. Suzuki, S. Kameya, T. Sugai, T. Ohuchi, K. Miura and T. Kuriyagawa: Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 06GL02_1~4.
- 5) K. Suzuki, T. Takahashi, D. Katoh, R. Watanabe, K. Miura, T. Yuzawa, T. Kuriyagawa :27th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf. 2014, 6P-7-97.
- 6) 鈴木勝彦, 天田財団研究報告書, 2016年 Vol.29.
- 7) K. Suzuki, T. Satoh, K. Otomo, D. Yamakawa, T. Omori, M. Takeda, K. Sato, N. Ishikawa, I. Homma, E. Kaneda, S. Koyama and T. Kuriyagawa, MNC2019, 30P-6-13 in Hiroshima Japan.
- 8) 三浦誠司・岡和彦・大久保賢二・毛利哲雄: 実験力学, 5巻3号(1996), 197~202.
- 9) L. Liu, Y.M. Yiu, T.K. Sham, L. Zhang and Y. Zhang, J. Phys. Chem. C **114** No.15 (2010) 6966~6975.
- 10) D. Li, M. Bancroft, M. Kasrai, M. E. Fleft, R. A. Secco, X. H. Feng, K. H. Tan, B. X. Yang, American Mineral. **79** (1994) 622~632.
- 11) 与儀千尋, 浅田敏広, 真田貴志, 今井英人, 立命館大学 SR センター研究報告, R1405.
- 12) I. Caretti and I. Jimenez, J. Appl. Phys. **110**, (2011) 023511.
- 13) 圓谷志郎, 境誠司, 滝沢優, 立命館大学 SR センター研究報告, R1502.
- 14) A. Kuar, P. Chahal and T. Hogan, IEEE Electron Device Letters, **37**(2016) 1~4.