

超臨界炭酸ガスを用いた微粒子のパターン化

高温高压流体技術研究所

黄 锦涛

【緒 言】

近年の半導体技術の発展に伴い、一層の高密度化・高精度化が求められている。一方、ナノオーダーまでの微細化が進むチップ・コンポーネント製造プロセスに対して、印刷基板への高密度実装化技術の開発にも注目されている。例えば、現在、大量生産される電子機器用の高精度印刷機では、300 μm ピッチまでの印刷に対応可能であるが¹⁾、「100 μm 線幅以下のファインパターン形成が極めに困難である」といった声が聞かれる。こうした背景から、マイクロデバイスの機能充実のため、新たな微細構造体の作製技術への要求が高まっている。

本研究では、超臨界炭酸ガス (Supercritical CO₂:SC-CO₂) の特性を利用することによって微粒子を配列し、微細構造体を製造する技術開発に着目し、研究を行った。その結果、30 μm レベルの微細構造の形成にも対応できる微粒子を用いたパターン化技術 (Supercritical CO₂-assisted printing : SCAP) を開発した^{2),3)}。

【SACP法】

SC-CO₂は液体に比べて物質移動特性に優れているので、粒子などの輸送に有利であることが分かる。特に臨界点付近で、わずかな温度や圧力の変化によって粘性率が大きく変化する (図1参照)⁴⁾挙動が、SC-CO₂の大きな特徴のひとつになっている。従って、SC-CO₂の物性を制約することによって、輸送特性の最適化も可能であると考えられる。

急速膨張法 (RESS) の研究結果を発展させて、溶液から微粒子を生成するのではなく、既製の微粒子をSC-CO₂中に分散し、ノズルを通して基板に吹きつけることにより製膜を行うことができた。この技術では、SC-CO₂を分散媒体及び輸送媒体として用いることが大きな特徴である。図2は、使用したSCAP法装置の概要を示す。

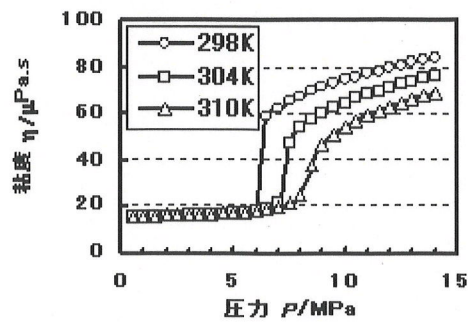


図1：圧力と温度によるCO₂の粘度変化

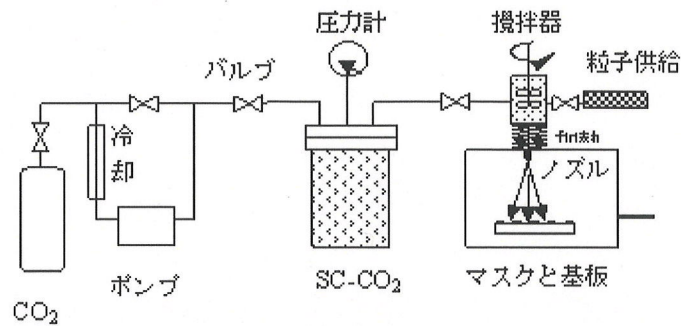


図2：

SCAP装置

【半田パターニング結果】

最近の半導体チップをパッケージするために、高密度微細な半田バンプの形成が望まれていることから、微細な半田パターンについて検討した。図3から図6は、SACP法で厚み30μmの金属製マスクを用いて作製した半田パターンを示す。分解能30-50μmぐらいの微細パターン化が可能であった。

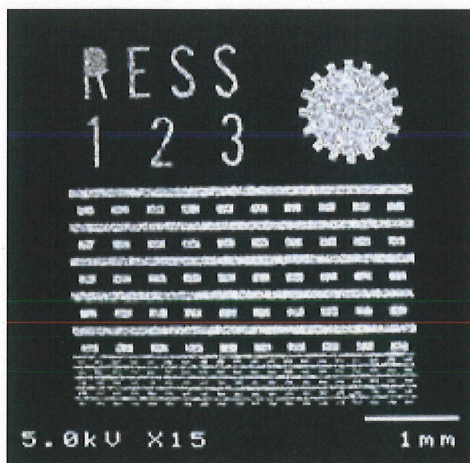


図3 半田パターン

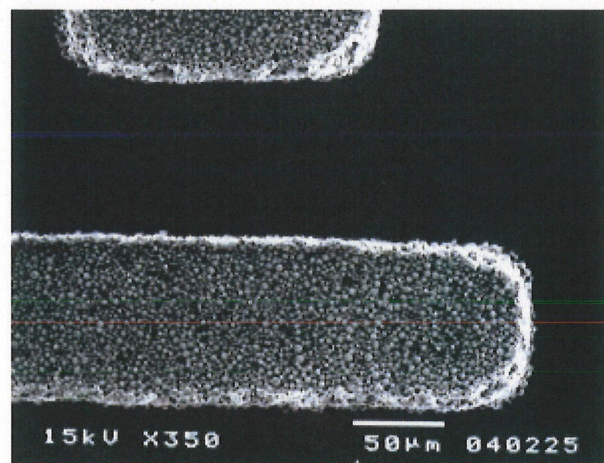
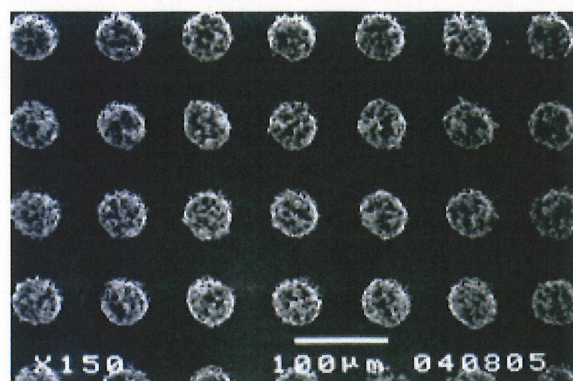
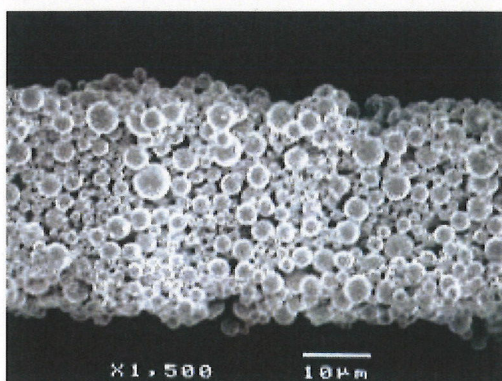


図4 線幅100μm 半田パターン



【SACP法による微粒子からの製膜の特徴】

本技術では、パターンを瞬間的に形成できる、厚みを μm オーダーの薄膜から mm オーダーの厚膜まで製膜できる、耐熱性のない基板に対して常温でも製膜できる、微粒子の凝集を解消できる；粒子の電気的特性に影響されない、などの利点がある。30 μm レベルのパターニング量産化に大きく寄与することが期待される。SACP法を用いた微粒子からの微細パターニングに関しては、一般的に以下に述べるような特徴がある。

・環境への負荷の低減

二酸化炭素は化学的に安定で、生体に対して毒性がないので、安全な製品を作ることができる。SC-CO₂が一種の潤滑媒として機能するので、有機溶媒を使わなくて済むか、或いは使用しても少量で済むなどの利点がある。

・強い分散効果

SC-CO₂の表面張力は小さく、ゼロに近い。従って、SC-CO₂は微粒子の表面にたいしてぬれ易く、しかも細かい空隙や微細孔に入り易い。こうした特性を活用して、SC-CO₂は微粒子凝集の抑制剤として使われている。

・幅広い応用

粒子や基板への制限はほとんどなく、SC-CO₂に溶けない限り、どんな粒子にも適用可能である。また、必要であれば、多元粒子から複合材料構造体を作製することも可能であると考えられる。当研究所で実際にテストした粒子は、金属粒子（銅、銀）、酸化物粒子（TiO₂、Fe₂O₃、ZnO、MnO₂など）、非金属粒子（カーボン）、高分子粒子等であった。一方、基板として金属板、セラミックス板（Al₂O₃）、ガラス板、プラスチック板（ABS）、紙等を使用してパターン形成することができた。形成された膜は、スクラッチしない限り基板から剥離しないので、焼結などの硬化処理も行うことができる。

・高い効率

SC-CO₂の優れた移動特性・分散特性を利用して、大量の粒子を使用し、高濃度での噴射が可能になる。実際に、直径1.5mm、厚み約0.4mmの半田ペーストパターンは、数秒間の噴射で形成されたことから、成膜効率は非常に高いことが分かった。瞬間形成なので、SC-CO₂の急速膨張による温度低下の影響をほとんど受けないので、基板を加熱しなくても成膜ができる。常温でのパターニングは、熱安定性の悪い基板や粒子にとっても有利である。

【今後の展望】

SACP法におけるSC-CO₂中の粒子の輸送状態、噴射状態、成膜機構などについてまだ不明な点が多く、詳しいメカニズムを解明する必要がある。保有のメタルマスクを用いて、30 μm の微細配線が可能であったが、現在のメタルマスクの製作限界があるから、本技術で鮮明なパターニングを得る限界は最小数10 μm までと考えられる。次の問題は、マスクと基板との密着性である。特に、表面が粗い基板を使用する時には、微粒子が隙間に入らないように工夫する必要がある。現在、より高い微細なパターニングの可能性を探索するために検討を行っている。将来、需要が見込まれるマイクロデバイスを製造することを目的として、半導体工業用の回路印刷や微細配線などの応用が期待される。

【参考文献】

- 1) 林 康介：電子材料、第39巻第6号、2000年, p44-48
- 2) 森吉孝、黄锦涛、真鍋寿一：特願2004-278544
- 3) J.Huang, T.Moriyoshi and H.Manabe, "Patterning of fine particles by means of supercritical CO₂", J.Materials Sci., 2005(in press). Proceeding of the 6th International Conference on Solvothermal Reactions, p47, 2004, Mysore, India.
- 4) A. Fenghour and W.A.Wakeham: J.Phys.Chem.data, Vol.27 (1998),No.1, p43

本研究は、四国計測工業株式会社との共同研究成果である。