

JAERI-M
93-196

重イオン照射によるポリイミドの細溝形成
(電子実装基板用ポリイミド)
(共 同 研 究)

1993年10月

松本 安世*・松浦 裕紀*・日比野 豊*・川上 幸一*
古牧 隆英・石川 二郎・桜井 勉・立川 圓造

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1993

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

重イオン照射によるポリイミドの細溝形成
(電子実装基板用ポリイミド)

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部
松本 安世*・松浦 裕紀*・日比野 豊*・川上 幸一*
古牧 瞳英・石川 二郎・桜井 勉・立川 圓造

(1993年9月7日受理)

銅板に熔着した35 μ m厚のポリイミド膜層にマスク越しに重イオンを照射した後エッチングして、切断面を顕微鏡写真にとり、重イオン照射、エッチング、およびエッチング速度等と細溝形成の関係を電子実装基板作製に關与して考察した。

銅を溶かさず、接着面に損傷を与えず照射ポリイミドを効率よく溶解するためには、エッチング剤として次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)水溶液が適することが分かった。照射ポリイミドは重い質量のイオン照射の時の方が、軽いイオンによる時よりも、形成される溝は鋭角的にエッチングされる。溝形成には、注入イオン量は $10^{10} \sim 10^{12}$ / cm²が望ましい。また、エッチングに先立ち、ガンマ線を1 MGy以上照射してからエッチングすると、より優れた形状のエッチング溝が形成できる。短波長紫外線照射も、同様のエッチング効果を示したが、ガンマ線照射程顯著ではなかった。エッチング後のポリイミド内に残るイオン量を、放射化分析法によって調べた。イオンの入射エネルギーに相当する飛程と等しい距離の照射部分が溶け去った後、計算上の飛程の全長より10%くらい余分に深く溶解すると、残留イオンは検出感度以下になることが確認できた。 $\sim 10^{12}$ / cm²のイオン注入に対して、照射部分の溶解速度から算出したエッチング時間内においては、なお、数%の残留イオンがポリイミド内に残る可能性が指摘された。重イオン照射時のポリイミドの物性変化は、イミド基が分解しC=O、CO及びCN基が増大することが分かった。エッティングされ易さは、カルボキシル基、過酸化物、水酸基等の生成が原因であることが推定された。

本研究は、日本原子力研究所と住友電気工業(株)との間の共同研究の成果である。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

*住友電気工業株式会社

Microchannel Formation in Polyimide by Heavy Ion Irradiation
(for the Electric Packaging Board)

Yasuyo MATSUMOTO*, Yuki MATSUURA*, Yutaka HIBINO*, Koichi KAWAKAMI*
Yoshihide KOMAKI, Niro ISHIKAWA, Tsutomu SAKURAI and Enzo TACHIKAWA

Department of Chemistry and Fuel Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 7, 1993)

The relations between the formation of microchannels and the conditions of heavy ion irradiation and the etching have been examined for 35 μm thick polyimide mounted on copper plate, which was irradiated over a mask by the heavy ions.

A NaClO aqueous solution was suitable for etching the irradiated polyimide without any attack for copper and the adhesion. The sharp etched pattern of micro-channels in polyimide was obtained by irradiation of heavier ions($10^{10}\sim 10^{12}/\text{cm}^2$). The sharp pattern was also obtained by the subsequent exposure of the irradiated polyimide to γ -ray (more than 1 MGy) prior to etching. The short-wave ultraviolet light was less effective than γ -ray. The residual ions in etched polyimide was confirmed by activation analysis. Dissolution of the polyimide up to the calculated range of ion was found to leave yet the residual ions therein and the excess dissolution of 10% over the calculated range to decrease the residual ions in the etched polyimide below the detection limit. Injected

This report presents part of result based on coworks between JAERI and Sumitomo Electric Industries Co. Ltd. for the period of June 1990 to March 1993 concerning the production of electric packaging board by the heavy ion irradiation and etching method.

* Sumitomo Electric Industries Co. LTD.

ions increase their ranges during the time of irradiation, because the characteristics of polymer change in irradiation. For the period calculated from the track etching rate, about several % injected ions were estimated to remain in etched polyimide. Irradiation by heavy ions leads to degradation of imide group and increase in groups of C=O, CO, and CN in polyimide, which results in easy etchability.

Keywords: Polyimide, Heavy Ion, Chemical Etching, Micro-channel, Gamma-ray, Optical and Electrical Microscopes, Etching Rates(V_T, V_B)

目 次

1. 序論	1
2. 実験	1
3. 結果と検討	2
3.1 エッチング効果	2
3.2 重イオンとエッチング速度	3
3.3 ガンマ線や光照射の効果	4
3.4 残留イオン量の評価	6
3.5 ポリイミド構造とエッチング性	8
3.6 その他、絶縁抵抗値測定	8
4. 結語	9
謝 辞	10
参考文献	11

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
3. Results and Discussion	2
3.1 Effect of Etching	2
3.2 Heavy Ion Irradiation and Etching Rates	3
3.3 Effects of Gamma-ray and Ultraviolet Light Exposure	4
3.4 Estimation of Residual Ions in Etched Polyimide	6
3.5 Structure of Polyimide and Etchability	8
3.6 Measurement of Insulating Resistance	8
4. Conclusion	9
Acknowledgement	10
References	11

1. 序 論

近年、エレクトロニクスの発展は目ざましく多種多様の電子機器が実用化され、その上、一層の多機能化、小型軽量化、薄型化、高信頼性化、低コスト化等の要求が提唱されている。電子機器の構成に不可欠な電子回路部品等では、このような要求に対応するための技術開発が益々重要になってきた。

例としてTAB(Tape Automated Bonding)に使用されるAL(Adhesive less)基板やFPC(Flexible Printed Circuits)等の電子回路部品に対しては、より微細な回路形成の技術開発が不可欠である¹⁾。基本的なAL基板やFPCには、電気導体である銅と絶縁体であるポリイミドから構成された各種回路パターンが形成されている。より微細な回路パターン形成には、銅の微細化技術のみでなくポリイミドの微細化技術も重要である。通常の回路パターンの形成課程では、銅板上のポリイミドは単に絶縁体であり、回路形成はポリイミド上に光レジスト材を接着し、これを露光処理した後行われなければならない。この工程では、レジスト材の耐熱性能が回路の細密化の限界となり、また、残留レジストの除去を含み複雑化する。

ポリイミドは、一般には、直接露光処理技法には適さないが、ポリイミドを何らかの方法で直接蝕刻できれば、工程の単純化とポリイミドの耐熱性がともに利用できて好都合である。本研究はポリマーに重イオン照射し、化学的にエッティングして、照射損傷部分を除去する技術に着目した。即ち、ポリマーに重イオンを照射し化学的にエッティングすると、重イオン飛跡がシリンドラ状に穿孔される事実が知られており^{2), 3), 4), 5), 6), 7)}、実用的には、核分裂片照射を利用してポリマーメンブレンフィルター(ニュクレポア)として製品化されている。この技術を応用し加速器の重イオンを利用し、その種類や照射量を検討して、ポリイミドの回路パターン形成の可能性を調べる研究を進めた。

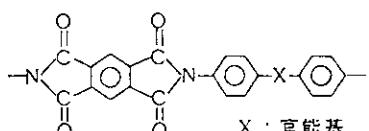
図1に、通常の典型的なフレキシブルプリント配線板の写真を示す。蝕刻して得た線状銅線配線が、フレキシブルポリイミド板に埋め込まれて多層を形成し、透明な樹脂膜にて覆われて保護されている。種々の規格の細線部分は、単位間隙に幾本も装着され、また、細孔も随所に見られ、その間をつないで多層板を高機能化させるのに役立つ構造を持っている。

本報告は、重イオン照射加工技術を細線化や細孔化加工に応用するための初期的知見を得るために検討したものである。

2. 実 験

微細回路形成に用いるAL基板は住友電工(株)にて銅箔上に厚さ35μmにポリイミドを塗布焼き付けして作製したものを使用し、原研にて重イオン照射した。両者にて化学エッティングを実施し、エッティング速度と細溝形成との関係を検討した。

ポリイミドの構造式



重イオン照射は原研・東海研究所20 MVタンデム加速器により、エネルギー120~200 MeVのSi,

1. 序 論

近年、エレクトロニクスの発展は目ざましく多種多様の電子機器が実用化され、その上、一層の多機能化、小型軽量化、薄型化、高信頼性化、低コスト化等の要求が提唱されている。電子機器の構成に不可欠な電子回路部品等では、このような要求に対応するための技術開発が益々重要になってきた。

例としてTAB(Tape Automated Bonding)に使用されるAL(Adhesive less)基板やFPC(Flexible Printed Circuits)等の電子回路部品に対しては、より微細な回路形成の技術開発が不可欠である¹⁾。基本的なAL基板やFPCには、電気導体である銅と絶縁体であるポリイミドから構成された各種回路パターンが形成されている。より微細な回路パターン形成には、銅の微細化技術のみでなくポリイミドの微細化技術も重要である。通常の回路パターンの形成課程では、銅板上のポリイミドは単に絶縁体であり、回路形成はポリイミド上に光レジスト材を接着し、これを露光処理した後行われなければならない。この工程では、レジスト材の耐熱性能が回路の細密化の限界となり、また、残留レジストの除去を含み複雑化する。

ポリイミドは、一般には、直接露光処理技法には適さないが、ポリイミドを何らかの方法で直接蝕刻できれば、工程の単純化とポリイミドの耐熱性がともに利用できて好都合である。本研究はポリマーに重イオン照射し、化学的にエッティングして、照射損傷部分を除去する技術に着目した。即ち、ポリマーに重イオンを照射し化学的にエッティングすると、重イオン飛跡がシリンドラ状に穿孔される事実が知られており^{2), 3), 4), 5), 6), 7)}、実用的には、核分裂片照射を利用してポリマーメンブレンフィルター(ニュクレポア)として製品化されている。この技術を応用し加速器の重イオンを利用し、その種類や照射量を検討して、ポリイミドの回路パターン形成の可能性を調べる研究を進めた。

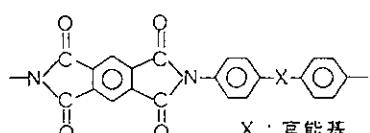
図1に、通常の典型的なフレキシブルプリント配線板の写真を示す。蝕刻して得た線状銅線配線が、フレキシブルポリイミド板に埋め込まれて多層を形成し、透明な樹脂膜にて覆われて保護されている。種々の規格の細線部分は、単位間隙に幾本も装着され、また、細孔も随所に見られ、その間をつないで多層板を高機能化させるのに役立つ構造を持っている。

本報告は、重イオン照射加工技術を細線化や細孔化加工に応用するための初期的知見を得るために検討したものである。

2. 実 験

微細回路形成に用いるAL基板は住友電工(株)にて銅箔上に厚さ35μmにポリイミドを塗布焼き付けして作製したものを使用し、原研にて重イオン照射した。両者にて化学エッティングを実施し、エッティング速度と細溝形成との関係を検討した。

ポリイミドの構造式



重イオン照射は原研・東海研究所20 MVタンデム加速器により、エネルギー120~200 MeVのSi,

Ni, BrおよびAgイオンを照射量 $10^{10} \sim 10^{11}$ p/cm²の範囲内で行った。ポリイミド表面を一定形状の金属マスクにて覆い重イオンを照射すると、イオン照射部分は濃厚に着色するが、マスクで覆われイオン照射を受けない部分では着色は見られない。この部分的に照射された試料を化学的にエッティング除去してマスクの图形に沿って形成された溝の形状を評価した。本来のポリイミドは薄黄～茶色の着色を示すが、局所的にイオン照射された部分は照射量に応じて、より濃厚な茶～黒色化に転じる。化学的エッティングには10%NaClO水溶液に、フッ素系界面活性剤のFluorad SC-128(3M製品)を0.01wt%添加して用いた^{8), 9), 10), 11), 12)}。エッティングの主要因子である温度と時間はポリイミドのエッティング速度を算出しやすいように60°C, 7.5時間を選定した。光学顕微鏡と走査電子顕微鏡(SEM)を用い、エッティング中に溶出し去ったポリイミド層の厚み変化を測定して、エッティング速度を算出した。

重イオン照射部分のエッティング速度をV_T、未照射部分のエッティング速度をV_Bとし、V_T/V_Bの比によってポリイミドの選択的エッティング速度を検討した。形成された細溝は、断面像の輪郭が明白で、且つ、バルク表面が鋭くカットされ深い溝を形成している方が望ましい。これにはV_T/V_Bの比の大きい条件を求めることが必要と考え、イオン種とエッティング条件とを変えて検討した。

なお、エッティングに先だって重イオン照射済みポリイミドにガンマ線または紫外光を照射してからエッティングすることを検討した¹³⁾。ガンマ線照射は原研の⁶⁰Co線源を利用し、イオン照射部分のみの損傷を増大させるため 7 kg/cm²の酸素雰囲気下で最高6 MGy照射した。紫外光はXeClエキシマレーザーの波長307 nm, 43mJ/cm²/pulseを用い、大気中にて89~445 mJ照射した。

また、エッティングの後、流出されずにポリイミド中に残留する重イオンの有無を調べるために、一定量の重イオンを注入した30 μm厚のポリイミドを数段階に分けてエッティングして得た個々の膜を熱中性子照射し、注入イオンを放射化し、残留イオンの放射能を分析して検討した¹³⁾。

3. 結果と検討

3.1 エッティング効果

重イオン照射済みポリイミドのエッティングは、一般には水酸化カリウムや水酸化ナトリウムのようなアルカリ液や過マンガン酸カリウムや次亜塩素酸ナトリウムのような酸化剤溶液等を用いる。今回、アルカリ水溶液ではポリイミドが膨潤してしまい、また、過マンガニ酸カリウム水溶液ではポリイミド表面を二酸化マンガンの析出物が覆い、銅部分も腐食されるのでポリイミドのみの溶解には不都合であることが分かった。次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いると、銅の腐食がほとんどない状態で、ポリイミドの溶出が可能であった。また、エッティング液のポリイミド表面に対する濡れ性の向上をはかるため、エッティング液に界面活性剤を添加した。エッティング中分解されずに、界面張力を小さく保持できるフッ素系の界面活性剤を用い¹⁴⁾、未添加の場合と比較検討した。

130 MeVのBrイオンを約 10^{10} p/cm²照射した試料をエッティングして得た溝の断面を光学顕微鏡下で観察して図2に示す。図2のAとBの図は、共にエポキシ樹脂内に埋めた後の切断面を示し、写真上、横に延びる黒色太線の上部がエポキシ樹脂(断面の顕微鏡写真を撮影するため銅板付きのポリイミドをエポキシ樹脂内に埋め込んだ後、切断面を作製する)、黄色部分は銅板、黒色部分と

Ni, Br および Ag イオンを照射量 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ p/cm}^2$ の範囲内で行った。ポリイミド表面を一定形状の金属マスクにて覆い重イオンを照射すると、イオン照射部分は濃厚に着色するが、マスクで覆われイオン照射を受けない部分では着色は見られない。この部分的に照射された試料を化学的にエッティング除去してマスクの图形に沿って形成された溝の形状を評価した。本来のポリイミドは薄黄～茶色の着色を示すが、局所的にイオン照射された部分は照射量に応じて、より濃厚な茶～黒色化に転じる。化学的エッティングには $10\% \text{ NaClO}$ 水溶液に、フッ素系界面活性剤の Fluorad SC-128 (3M 製品) を 0.01 wt\% 添加して用いた^{8), 9), 10), 11), 12)}。エッティングの主要因子である温度と時間はポリイミドのエッティング速度を算出しやすいように 60°C , 7.5 時間を選定した。光学顕微鏡と走査電子顕微鏡(SEM)を用い、エッティング中に溶出し去ったポリイミド層の厚み変化を測定して、エッティング速度を算出した。

重イオン照射部分のエッティング速度を V_T 、未照射部分のエッティング速度を V_B とし、 V_T/V_B の比によってポリイミドの選択的エッティング速度を検討した。形成された細溝は、断面像の輪郭が明白で、且つ、バルク表面が鋭くカットされ深い溝を形成している方が望ましい。これには V_T/V_B の大きい条件を求めることが必要と考え、イオン種とエッティング条件とを変えて検討した。

なお、エッティングに先だって重イオン照射済みポリイミドにガンマ線または紫外光を照射してからエッティングすることを検討した¹³⁾。ガンマ線照射は原研の ^{60}Co 線源を利用し、イオン照射部分のみの損傷を増大させるため 7 kg/cm^2 の酸素雰囲気下で最高 6 MGy 照射した。紫外光は XeCl エキシマレーザーの波長 307 nm , $43 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ を用い、大気中にて $89 \sim 445 \text{ mJ}$ 照射した。

また、エッティングの後、流出されずにポリイミド中に残留する重イオンの有無を調べるために、一定量の重イオンを注入した $30 \mu\text{m}$ 厚のポリイミドを数段階に分けてエッティングして得た個々の膜を熱中性子照射し、注入イオンを放射化し、残留イオンの放射能を分析して検討した¹³⁾。

3. 結果と検討

3.1 エッティング効果

重イオン照射済みポリイミドのエッティングは、一般には水酸化カリウムや水酸化ナトリウムのようなアルカリ液や過マンガン酸カリウムや次亜塩素酸ナトリウムのような酸化剤溶液等を用いる。今回、アルカリ水溶液ではポリイミドが膨潤してしまい、また、過マンガニ酸カリウム水溶液ではポリイミド表面を二酸化マンガンの析出物が覆い、銅部分も腐食されるのでポリイミドのみの溶解には不都合であることが分かった。次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いると、銅の腐食がほとんどない状態で、ポリイミドの溶出が可能であった。また、エッティング液のポリイミド表面に対する濡れ性の向上をはかるため、エッティング液に界面活性剤を添加した。エッティング中分解されずに、界面張力を小さく保持できるフッ素系の界面活性剤を用い¹⁴⁾、未添加の場合と比較検討した。

130 MeV の Br イオンを約 $10^{10}/\text{cm}^2$ 照射した試料をエッティングして得た溝の断面を光学顕微鏡下で観察して図 2 に示す。図 2 の A と B の図は、共にエポキシ樹脂内に埋めた後の切断面を示し、写真上、横に延びる黒色太線の上部がエポキシ樹脂（断面の顕微鏡写真を撮影するため銅板付きのポリイミドをエポキシ樹脂内に埋め込んだ後、切断面を作製する）、黄色部分は銅板、黒色部分と

下方の黄色部分との間がポリイミド、黄色銅板の下方はエポキシ樹脂部分である。黒色太線部の左方がマスク越しにイオン照射され、エッティングによって溶解する。未照射領域のポリイミドの変化は界面活性剤の有無にかかわらず同じであったが、照射損傷領域では界面活性剤の有無によるエッティング像には明らかな差が認められ、界面活性剤の添加によりエッティング速度が1.2倍に増加する傾向が認められた。以下のエッティング実験には界面活性剤を添加して使用した。

次に、照射イオンの質量の相違がエッティングの結果に及ぼす効果を調べ、図3と図4に示した。

図3の3葉は、上からA; virginフィルム、B; Niイオン及びC; Agイオン照射、エッティングの結果を示し、各段の左方の写真はエッティング後の銅板添着ポリイミドの縦切断面を示し、写真上の各々の層は、図2の説明と同じである。各写真右方はイオン照射後のポリイミド層俯瞰写真像であり、⁵⁹Niイオンと¹⁰⁷Agイオン照射ではマスクに沿って照射面が濃厚に着色し、未照射面の明るい薄茶色の面と区別されている様子を示す。

図4はA; ²⁸SiイオンとB; ⁷⁹Brイオンを照射した後のエッティング像縦断面写真である。

それぞれ、図3とは写真倍率が異なる。Ni < Ag及びSi < Brの順位に、照射部分のエッティング形成像が明解であり、重いイオン照射ほど、同一時間内にエッティングされ易く、質量が小さいイオンになるに従って、エッティング像が明瞭さを欠く。図4によると、²⁸Siイオン照射では、Brイオンの場合とエッティング条件は同じであるにもかかわらず、照射後のエッティング切断面の像がほとんど現出しなく、わずかにくぼみが観察できる程である。このことから、ポリイミドに重イオンを照射してエッティングする時のエッティング像現出に対する照射イオン質量に関しては、シキイ値の存在が予想され、²⁸Siに近く、Siより小さい質量にあると推定できる。従って、例えば、¹²⁰Cイオン等の軽イオン照射によってはエッティング像は現出されないと予想される。この結果は、次節のエッティング速度をまとめた図5に示すように、Cイオン照射ポリイミドの飛跡当たりのエッティング速度はバルクのそれと同一であった。これはポリイミド中のイオン通過の飛跡沿いに与えられた損傷度が、質量の大きいイオン程大きく、質量が小さいイオンの場合は、損傷度が小さく、エッティングの結果、飛跡部分がバルク部分の溶解とほとんど区別がつかないことを意味している。

3.2 重イオンとエッティング速度

ポリイミドに重イオンを照射し化学的にエッティングすると、照射損傷部分のみが未照射部分より早く溶解する。マスクで覆ったポリイミドに一定エネルギーの重イオンを充分量照射すると、マスクの形状に沿って照射部分は着色する。エッティングすると着色部分が溶解し、深さ一定の溝が形成される。重イオン照射ポリイミドでは高分子鎖の主鎖が切断し、低分子化やラジカルが生成し、イオン種により効果は異なる。このような現象は高分子膜に照射した重イオンのトラックをエッティングして多孔性膜物質を形成する時、トラックがシリンドー状の穿孔を形成し、穿孔の有無や形状がイオンの種類により異なるという研究結果から理解できる^{2), 3), 4), 5)}。即ち、質量の大きいイオンのstopping powerは小さい質量のイオンより大きいので、照射損傷が大きく、化学的エッティング速度を増大させる²⁾。表1に結果を示す。また、表の結果を図5のように整理すると、エッティング速度V_TとZ*/βとの間には一定の関係があると云える。ここでZ*はイオンの有効電荷、βは光速度に対するイオンの相対速度比である。

実験の範囲内で、 V_T と Z^*/β とはポリイミドのエッティングに際して、直線として示され、次式の関係を得た。

$$V_T = a(Z^*/\beta)b, \quad a=1/10^{4.61}, b=1.83$$

図から、使用したポリイミドへの重イオン照射は、同一エッティング条件下において、イオン照射部分のエッティング速度が、 Z, β のみの関係で定まることを示唆している。同様の結果はB.Grabez等がCR-39について報告¹²⁾している。

3.3 ガンマ線や光照射の効果

ガンマ線や電子線などの電磁放射線をポリマーに照射すると架橋や分解を起こすことが知られている¹⁵⁾。一方、ポリイミドは全てのポリマー中で、耐放射線性が最も大きいものの一つとみなされている。しかしながら、このようなポリイミド膜を重イオン照射し、エッティングすると多孔膜が作製できた⁵⁾。従って、ポリイミドを重イオン照射してできた飛跡部分の損傷は、局所的には、バルクと比べて大きいとみなすことが出来る。飛跡部分の高分子鎖は切断化、低分子化あるいはラジカル化を経由して脱ガスを生じ、分子は相互にゆるく結合し合っている状態と考えられる。この時、電磁放射線を照射すると、バルクのポリイミドは影響されず、弱い結合にて保たれているイオン照射部分のみの損傷化が増大する。続いてエッティングすると、バルクとイオン飛跡部分との選択的エッティング速度の比が拡大する。ガンマ線照射に際し、酸素を共存させると、これらの効果（即ち、放射線損傷化）が助長されることが知られており¹⁶⁾、そのため、7 kg/cm²の高压酸素を封入して照射した。これにより、カルボキシル基や水酸基の生成が促進され、エッティングに際し、イオン照射部分がより溶解し易くなる。その結果、シャープな断面像をもつ溝形成が達成できると期待される。Ag及びNiイオンを $10^{11} p/cm^2$ 照射したポリイミドについてガンマ線再照射・エッティングを行いエッティング速度を算出した。

ガンマ線照射量を2及び6 MGyとした。AgとNiイオン照射済み膜について、ガンマ線照射後の膜表面の光学顕微鏡写真を図 6に、エッティング後の膜の縦切断面写真を図 7に示した。

図 6の濃い着色部分はイオン照射部分であり、淡色部分は銅マスクにて覆われていた未照射部分を示す。イオン照射部分をガンマ線照射した時のエッティング効果は、図 7の切断面の目視によつても観察できるが、溶解部分の寸法を実測して数値を比較して確認した。実測数値から溶解速度が分かる。図 7にはイオン照射部分の溶解速度 V_T とバルク溶解速度 V_B の比を合わせ記した。図中 Niイオン照射の場合、ガンマ線量 $6 \times 10^8 Rad$ の V_T の値が0となっているが、これはイオンビームの均一性が悪く、エッティングのために切りとったこの部分が、充分量のイオン束が照射されていなかったためである。

図 8は、ガンマ線量 $1 \times 10^7 Rad$ のNiイオン(A)とAgイオン照射膜(B)について、それぞれのエッティング像を示した。同一エッティング条件内で、NiイオンよりもAgイオン照射膜のエッティング像が鋭利であり、且つ、ガンマ線の効果も図 7のガンマ線量 0の時と比較すると効果が大きいことが分かる。図中の右方は、マスク越しにNiイオンとAgイオン照射したポリイミド膜を垂直方向から撮影した俯瞰写真である。

ガンマ線照射量に対する V_T と V_B の変化をグラフに示すと図 9になる。重イオン未照射領域では、ガンマ線照射によってエッティング速度に変化が見られず、ポリイミドがガンマ線に対して影響を

受け難いことを示し、耐放射線性に優れている事実を裏づけている。一方、重イオン照射領域のエッチング速度は、最大1.5倍に向ふことが分かった。

図10には、Niイオン照射したポリイミドに、B； 1×10^7 RadとC； 1×10^8 Radのガムマ線を照射してから一定時間エッチングした後のポリイミド膜切断面を示す。ガムマ線照射無しでエッチングした場合をAとする。3葉の写真の各下方、横に幅広くのびた銅板に接着して、図上方の横にのびた帯状部分がポリイミドであり、その左方上部がイオン照射を受けてエッチングにより溶出した後の写真像であり、ガムマ線照射量が増大すると共にイオン照射部分の溶解度が大きくなることが分かる。同様の切断面をSEM(走査電子顕微鏡)によって観察した結果をNiイオン照射膜について図11と図12に示す。それぞれ 2×10^8 radと 6×10^8 radのガムマ線照射を行った。ガムマ線図11では矢印の右方が削り取られた面であり、図12では矢印の左方が削り取られている。それぞれイオン未照射面と接する場所からイオン照射部分のみが流出して、その境界で断層を示す。SEM写真は撮影部位が不適切であったので、断層の傾斜角の比較は困難であるが、ポリマーの溶解の様子を表している。エッチングされたイオン照射部分が未照射部分に比べて照射量の多い膜の切断面の方が照射量の少ない膜よりも、表面の凹凸が大きく荒れて残るようである。イオン照射はポリイミドに大きな損傷を与えており、溶解をミクロ的に見ると、照射部分が局所的にのみ溶けており、エッチングの進行と共に膜全体に波及した様子を示している。

次に、ガムマ線照射にかわり、波長307nmのXeClエキシマレーザー光を空气中にてイオン照射済みポリイミド膜に照射して、エッチングした結果を示す。

照射光量を別々に89, 178及び445mJづつ照射した。図13はAgイオン照射膜について、図14はNiイオン照射膜について、それぞれ4種類の試料のエッチング後の切断面とエッチングの様子を写した光学顕微鏡写真である。(なお、エッチング以前に、レーザー光を照射したAgイオン及びNiイオン照射膜表面の様子は図6にまとめて示した。)膜の写真では濃着色部分がイオン照射領域であり、淡着色領域がマスクにて覆われていた部分を示す。図13のAgイオン照射膜と図14のNiイオン照射膜とでは、Agイオン照射膜の方の切断面は、Niイオンの場合よりも溶解部分の溝の切れ込みが大きい様子であるが、レーザー光照射量を89から445mJと増加させた効果は、NiおよびAgイオン照射膜のいずれの場合にも明確に認められなかった。

図13及び図14の結果をグラフに示すと、図15のようになり、紫外光照射量に対して、 V_T がほとんど変化を示さないことが分かる。

SEMを用いて、より詳細に観察した切断面を、図16、図17、図18及び図19に示す。図16はNiイオン照射膜試料1から試料3のそれについて、紫外光照射無しの場合を示し、図17はNiイオン照射膜試料4の紫外光照射無しの場合を示している。

試料4についてSEM領域に拡大して、図18はNiイオン照射膜にて紫外光を178mJ、図19は光量445mJを照射した後のエッチング効果を調べた。紫外光の効果が認められ、紫外光量が178mJより445mJと多い時のエッチングの方が、断面が鋭く、深くなる。また、照射光量を増やした時のエッチング後は、光量が少ない時と比べてポリイミドは切断面の溶解による荒れ方が小さく、なめらかに溶解している様子であるが、今後、更によく検討の必要がある。図14のように光学顕微鏡観察では、紫外線の効果が判断できなかったのは、顕微鏡の解像力よりも小さい映像($<1\mu m$)を明確に示すことが出来ないためであることが分かる。

高分子膜に短波長紫外光を照射した時の効果については、古くから多くの研究例があるが¹⁷⁾、光損傷に関して、1982年のR. SrinivasanとV. Mayne-Banton¹⁸⁾等の報告にあるポリマーのablation現象が注目される。ポリエチレンテレフタート(PET)膜に、空気中にて波長193nm、出力 pulseあたり370mJ/cm²のArFエキシマレーザー紫外光を照射すると120 nmの深さまで表面のablationが生じると報告された。引き続いて翌年、波長307nmのXeClエキシマレーザーをポリイミドに照射すると、ablation が生じ、60 mJ/cm²の光照射量がablationの成否のシキイ値であるとの報告があった¹⁹⁾。本実験では、波長307 nmの紫外光照射に際して、膜の重量変化からはablationを確認出来なかつた。pulse当たりの出力が一段と大きいレーザーを用いる必要があるのかも知れない、また、ポリイミドのエッティングに対する紫外線照射効果もはつきり認められなかつた。ポリイミド内の紫外線透過深度は、約 1 μmに過ぎないと推定され、一方、イオン照射部分のエッティング速度は1 μm/h以上あるので、ポリイミドが化学エッティングにより溶解する速度を考慮すると、光学顕微鏡下で光照射効果を、明確に確認することは困難であろうと考えられる。

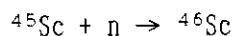
3.4 残留イオン量の評価

ポリイミド中の重イオン照射部分は、バルク部分よりも優先的にすみやかにエッティングされる。その際、大部分のイオン群はポリイミド内で、入射エネルギーに対応した飛程の長さに相当する深さに沈積する。しかし、一部は斜め入射するとか、より深部へ入射する等の可能性がある。平行ビームから逸れる入射として次のような原因が考えられる。粒子同志の衝突、金属製マスク材や真空ラインの管壁およびビームスリット等との衝突、また入射粒子間の運動エネルギーの差による飛程の違いなどがある。

高密度にイオン照射された部分では、飛跡同志が近接しているので、エッティングに際して、照射ポリイミドの溶解速度は、一個当たりの重イオン飛跡よりも大きいと予想される。従つて、高密度イオン照射部分が大部分溶解した後でも、少数イオン入射部分には、未だ溶出しない入射イオンが残留する可能性がある。

重イオンが残留すれば、イオン種によってはポリイミドの電気特性に影響を及ぼす懸念がある。しかし、現時点では入射残留重イオンをポリイミド中にて一つづつ検出する分析方法は見あたらない。そこでポリイミド内に入射した放射性核種の放射能をエッティングと共に検出する方法が考えられた。しかしながら、タンデム加速器においては、放射性核種の加速照射は許容されない。そこで、非放射性核種イオンを入射し、このイオンを原子炉内熱中性子照射して放射化し²⁰⁾、エッティングによる流出に伴う放射能変化を調べることにした。

効率のよい分析とタンデム加速器の照射特性を配慮すると、注入重イオンの熱中性子断面積が大きく、且つ、生成核種の半減期が長いこと、また充分量の該当重イオンが加速器により、短時間に容易に得られる等の条件が必要である。種々検討の結果、⁴⁵Scイオンが最も実現性があり、これを用いた。次の反応により⁴⁶Scを得る。



⁴⁵Scの熱中性子断面積、 $\sigma=17$ barn、天然存在比は100%、⁴⁶Scの半減期は84日、 γ 線エネルギーは0.889 MeVと1.127 MeV(共に100%)等である。また⁴⁵Scイオンは、タンデム加速器にて最大20~30 nAの電流値が得られる。 γ 線検出は計数効率13%のGe-Detectorを使用し波高分析した。

放射化分析に用いられる一般式は次の通りである²⁰⁾。

$$W = (100A \cdot M) / 6.02 \times 10^{23} \cdot \theta \cdot f \cdot \sigma (1 - e^{-Dt}) \cdot e^{-DT}$$

ここで

$$A = N \cdot f \cdot \sigma (1 - e^{-Dt})$$

W : ターゲット元素重量(g)

A : 生成放射能(Bq;dps)

M : 分析対象元素の原子量

θ : 安定同位体の存在比(%)

f : 热中性子の密度(n/cm² · s)

σ : 放射化反応の核反応断面積(10⁻²⁴cm²)

D : 0.693/T,

T : 生成核種の半減期(s)

t : 照射時間

N : ターゲット核の数(W/M · $\theta / 100 \cdot 6.02 \times 10^{23}$)

T : 放射化後、測定までの経過時間

求めた値は表 2に示した。

図 20のaからdはScイオン注入ポリイミド膜を熱中性子照射して、約48日冷却した後に測定したガンマ線スペクトルである。aは未エッチング膜、bはエッチング3h、cは4h 及びdは5hエッティング後を示す。889 keVは⁴⁶Scのγ線のエネルギーであり、bからdの図を見ると、エッティング時間と共に、γ線強度が減少する様子が分かる。エッティングによりポリイミド中の⁴⁶Scがエッティング液中に流出するためである。

なお、イオンを注入していないvirginのポリイミド膜を中性子照射して得たγ線スペクトルを図 21に示す。48日冷却したので短寿命核種の同定は出来ないが、ポリイミドは元来、構成分子以外に数種類以上の核種を含み、その中に⁴⁵Scも含まれ、その量は、測定値から約42(dps/g)であり、重量にては<10⁻⁶ μg/gと算定された。

図 22は熱中性子照射により生じた⁴⁶Scを含むポリイミド膜のエッティングによる重量変化と放射能値とをエッティング時間に対して示した。重量は当初急速に減少し(A)、次いでゆるやかに減少する(C)ことを示す。前者ではイオン照射部分が溶出し、後者ではバルクが溶解する速度に対応する。従って、両直線の交差する接点のエッティング時間(B)、約3.3hにて、大略のイオン照射部分は溶出し終わると考えられる。図の勾配からAとCの溶解速度は大略5.8と0.1 μm/hとなる。 $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ のイオン分布密度を計算すると、平均 >1 ion/10nm × 10nmとなるので、この部分の溶解速度は重イオン一個当たりの溶解速度よりも、飛跡同志の近接効果により相乗的に大きい値を示す。しかし、ポリイミド中の放射能変化を見ると、4h後も0.2(dps)あり、5hに至って放射能値がやっと検出感度以下となる。

180 MeV⁴⁵Sc¹²⁺のポリイミド中の飛程はL.C.Northcliffe and R.F.Schilling(N.S)の方法²¹⁾に基づいて計算すると、約51 μm ± 3 μmである。実験では、⁴⁵Sc(180 MeV)は12.4 μm厚のポリイミド膜(d=1.47)の3枚重ねを貫通し、問題としている30 μmのポリイミド(d=1.4g/cm³)中にて止まり、その長さは溶解速度のグラフから約20 μmと算定される。従って、全飛程は57 μm ± 1 μmとなる。N.S.法による高分子内の飛程計算値は、必ずしも正しい値を示すとは限らないが、計算値との差

は次のように考えられる。 $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ のイオンの注入には、電流密度1 nAでは約2h以上にわたって照射する必要がある。一方、イオンが注入され続けている間の照射ポリイミドの物性値は変化し続けると考えねばならない。例えば、比重を調べると、未照射ポリイミドでは $1.47(\text{g}/\text{cm}^3)$ であるが、 $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ のイオンが貫通したポリイミドでは $1.28(\text{g}/\text{cm}^3)$ となり、照射による低下を示す。即ち、照射ポリイミドでは、脱ガスや低分子化等が生じた結果^{8), 15)}、比重は小さくなる。従つて、照射部分ではイオンのstopping powerは減少し、重イオンは大きな飛程を示す。

図 22のエッティング4h後においても、なお放射能が示されるのは、照射時間の後半の入射イオンが、損傷ポリイミド部分を貫通するので当初入射のイオンに比べて飛程が大きく、ポリイミド内より深部へ注入され、大量照射された照射部分が、大半エッティングされた後、少量照射部分として残留放射能の一部として示されるためであろうと考えられる。損傷化ポリイミド層を貫通する飛程を示す割合は、図 22の曲線のB点における残留放射能値を初期値で除して $0.25/7.2 = 3\text{(\%})$ 程あると算出される。全イオン量を除去するためには、溶解グラフから読み取れる充分時間をエッティングする必要があり、イオン照射によって溶解する深さは $(1-51\mu\text{m}/57\mu\text{m})=0.11$ 、即ち、N.Sの計算値から想定される深さ（エッティング時間）より10%程深くエッティングすると、ポリイミド中残留するイオン量は検出感度以下となると云える。しかし、それでも残留イオンは一個ごとに計量出来ないので、多くとも $< 10^{10}\text{p}/\text{cm}^2$ であるとしか云えない。

なお、放射能の測定値から注入したイオン量を計数すると、 $4.3 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ と得られた。これは照射チャンバー内で入射イオンビーム束を計数するFaraday Cup(F.C.)から得られる数値と比べて若干小さい。原因としては、照射中のイオンビーム束の不安定さやイオンの散乱による計数もれ等が考えられる。

3.5 ポリイミド構造とエッティング性

ESCAを用いて重イオン照射したポリイミドの構造とエッティングされ易さとの関係を考察した。

図 23に結果を示す。

図 23から重イオン照射によりポリイミドが分解し相対的にベンゼン環の強度が減少し、C=O, CO及びCNの強度が増大することが分かった。照射によりカルボキシル基、パーオキサイド、水酸基等のCO結合を示唆する極性基が増大し、化学的に不安定な構造をとるためエッティングされ易くなると推定される。エッティングのされ易さはAgイオンのほうがNiイオンより大きく、C_{1s}スペクトルの結果とよい対応を示す。表 3にスペクトル結果から得た強度をイオンごとにエネルギーに対して示した。

3.6 その他、絶縁抵抗値測定

エッティングのそれぞれの段階において、重イオン照射後のAL基板の絶縁性を知ることは重要である。しかしながら、本報の当面の目標は、マスク越しに照射した重イオン多重飛跡をエッティングした時の細溝形成挙動を調べることにある。AL基板の絶縁性の検討は数種の試料のチェック程度に止め、本格的な検討は次期にゆずる。

JIS K6911に準拠して積層板（銅板接着のポリイミド膜）の電気抵抗を測定した。

AL基板の一方の銅板を一つの電極とし、対極にはポリイミド面に銀製導電性樹脂を塗布して、

両極間の電気抵抗値を測定した。絶縁計の電圧は10Vを用い、未照射膜と重イオン照射膜及びエッティング後の1~2の基板について測定し、いづれの場合も $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の値を得た。これによるとイオン照射後もエッティング後も、未照射膜と同様の良好な絶縁性を示した。

重イオンを注入して絶縁体としてのポリイミドの物性特性を変える試みの中で電気伝導性の変化を調べた。重イオン注入が電気伝導性に影響を与えるのは、2つの原因が考えられ、1つは重イオンそのものの電気特性の影響による場合であり、2つめは重イオン注入によってポリイミド中に引き起こされた高分子鎖の切断、分解によって生成したカーボン層形成による場合である²²⁾。後者の変化は、例えば700KeV, Xe⁺を $>10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した後に観測されるが²³⁾、これより少ない場合では電気伝導度の変化は検出されない。本実験は、エッティングによって損傷部分を溶解するので、前者の検討が主目標となる。この場合、高分子中のイオンの残留がポリイミドの電気特性に影響を与えるのは、注入イオンがXe, Kr, Ar等の希ガスイオンの場合よりも、電導性のハロゲン類や金属類イオン等による時の可能性が大きいように思える。しかしながら、上述の予備的検討によれば、 $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ のNiやAgイオン注入量においては、マクロ的測定に限って云えば、たとえ全量が残留する場合をとりあげてもポリイミドの電気絶縁性の変化は検出できなかつたし、その限りでは影響はないと言える。なお、細部に亘る相違の知見には、より精密な測定器の準備が求められる。

4. 総合 言語

- ① 型に沿って $10^{11}\text{p}/\text{cm}^2$ 前後の高エネルギー重イオン照射したポリイミドは、NaClO水溶液（界面活性剤添加）にてエッティングすると、一定深さの溝を形成できる。深さはイオンの入射エネルギーにより定まる。
- ② $\sim 10^{11}\text{p}/\text{cm}^2$ 前後の重イオン種（飛跡のエッティング像現出を可能にする質量のイオン）を照射する時には、溝の深さを、飛程の計算値よりも10%ほど深くエッティングすると、ポリイミド内の残留イオンは、放射能的に検出感度以下となる。
- ③ 照射イオンは、質量の大きいイオンの方が、鮮明な形状を蝕刻する。
- ④ エッティングに先だってガンマ線を(10^8Rad)以上に照射すると、エッティング像はより鮮明になる。
- ⑤ エッティングにより溝が形成される際、溶解で形作られた溝の縁の鋭角度はトラックとバルク部分のエッティング速度の比 V_T/V_B の比較で評価が可能で、比が大きい時、溝の切れ込み角が鋭角である。
- ⑥ 重イオン入射方向の直線性と、重イオン一個当たりの飛跡損傷が局所性であることから、適当なマスク材を用いれば、精細な細溝をもつパターンをポリイミド上に直接形成できる可能性が大きい。

両極間の電気抵抗値を測定した。絶縁計の電圧は10Vを用い、未照射膜と重イオン照射膜及びエッティング後の1~2の基板について測定し、いづれの場合も $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の値を得た。これによるとイオン照射後もエッティング後も、未照射膜と同様の良好な絶縁性を示した。

重イオンを注入して絶縁体としてのポリイミドの物性特性を変える試みの中で電気伝導性の変化を調べた。重イオン注入が電気伝導性に影響を与えるのは、2つの原因が考えられ、1つは重イオンそのものの電気特性の影響による場合であり、2つめは重イオン注入によってポリイミド中に引き起こされた高分子鎖の切断、分解によって生成したカーボン層形成による場合である²²⁾。後者の変化は、例えば700KeV, Xe^+ を $>10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した後に観測されるが²³⁾、これより少ない場合では電気伝導度の変化は検出されない。本実験は、エッティングによって損傷部分を溶解するので、前者の検討が主目標となる。この場合、高分子中のイオンの残留がポリイミドの電気特性に影響を与えるのは、注入イオンがXe, Kr, Ar等の希ガスイオンの場合よりも、電導性のハロゲン類や金属類イオン等による時の可能性が大きいように思える。しかしながら、上述の予備的検討によれば、 $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ のNiやAgイオン注入量においては、マクロ的測定に限って云えば、たとえ全量が残留する場合をとりあげてもポリイミドの電気絶縁性の変化は検出できなかつたし、その限りでは影響はないと言える。なお、細部に亘る相違の知見には、より精密な測定器の準備が求められる。

4. 統合 語

- ① 型に沿って $10^{11} p/\text{cm}^2$ 前後の高エネルギー重イオン照射したポリイミドは、NaClO水溶液（界面活性剤添加）にてエッティングすると、一定深さの溝を形成できる。深さはイオンの入射エネルギーにより定まる。
- ② $\sim 10^{11} p/\text{cm}^2$ 前後の重イオン種（飛跡のエッティング像現出を可能にする質量のイオン）を照射する時には、溝の深さを、飛程の計算値よりも10%ほど深くエッティングすると、ポリイミド内の残留イオンは、放射能的に検出感度以下となる。
- ③ 照射イオンは、質量の大きいイオンの方が、鮮明な形状を蝕刻する。
- ④ エッティングに先だってガンマ線を(10^8 Rad)以上に照射すると、エッティング像はより鮮明になる。
- ⑤ エッティングにより溝が形成される際、溶解で形作られた溝の縁の鋭角度はトラックとバルク部分のエッティング速度の比 V_T/V_B の比較で評価が可能で、比が大きい時、溝の切れ込み角が鋭角である。
- ⑥ 重イオン入射方向の直線性と、重イオン一個当たりの飛跡損傷が局所性であることから、適当なマスク材を用いれば、精細な細溝をもつパターンをポリイミド上に直接形成できる可能性が大きい。

研究成 果

発表：

- Y. Matsumoto, Y. Matsuura, Y. Hibino, K. Iwata(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES);
Y. Komaki, N. Ishikawa, T. Sakurai, and E. Tachikawa, Ion Beam Radiation Effects
on Polyimide., Proc. Int. Conf. on Evolution by Beam Applications, Takasaki, Nov. 5 ,
639, 1991.
- Y. Komaki, N. Ishikawa, T. Sakurai, and Y. Matsumoto., Elusion of residual ions
with etching the heavy ion injected polyimide. in press. 1993.

特許：

- 松本安世、松浦裕紀、古牧睦英、石川二郎、桜井 勉、立川圓造、
”絶縁体の蝕刻パターン形成方法” 申請中、1993年

謝 言

本論文は、平成2年6月から平成5年3月に至る期間、日本原子力研究所（原研）と住友電気工業株式会社、大阪研究所（住友電工）との間にとりかわされた共同研究契約【高度電子実装基板作製に関わる重イオン照射・エッティング法の研究】に基ずいて行われた成果をまとめたものである。まとめるにあたり諸々の関係諸氏に世話をになりました。厚く御礼申し上げます。

共同研究は、そもそも原研に於ける「重イオン照射による高分子多孔性膜作製研究」がきっかけとなり、辻村重男（元原研化学部、現放射線照射協会）及び大島裕之助（元原研高崎研究所、現日新電気株式会社）の両氏が仲立ちされ立ち上がったものであります、著者等は両氏に深く感謝の意を申し上げます。共同研究は、重イオン照射技法を電子部品加工技術へと展開した発想に基づくものであります。この間の成果を仕上げるに際し、住友電工側の電子顕微鏡やESCA等の測定に係わる関係諸氏、放射能測定について原研の燃料研究部物理化学研究室の高橋 昭氏、放射化分析法の適用について多くの有益な教示を賜った原研分析センター米沢仲四郎氏及び重イオンの照射の技術について原研レーザー化学研究室古川勝敏氏に感謝します。なお、重イオン照射については原研東海のタンデム加速器関係諸氏および熱中性子照射についてはJRR-3の諸氏に感謝いたします。

研究成 果

発表：

- Y. Matsumoto, Y. Matsuura, Y. Hibino, K. Iwata(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES);
Y. Komaki, N. Ishikawa, T. Sakurai, and E. Tachikawa, Ion Beam Radiation Effects
on Polyimide., Proc. Int. Conf. on Evolution by Beam Applications, Takasaki, Nov. 5 ,
639, 1991.
○Y. Komaki, N. Ishikawa, T. Sakurai, and Y. Matsumoto., Elusion of residual ions
with etching the heavy ion injected polyimide. in press. 1993.

特許：

- 松本安世、松浦裕紀、吉牧睦英、石川二郎、桜井 勉、立川圓造、
”絶縁体の蝕刻パターン形成方法” 申請中、1993年

謝 言

本論文は、平成2年6月から平成5年3月に至る期間、日本原子力研究所（原研）と住友電気工業株式会社、大阪研究所（住友電工）との間にとりかわされた共同研究契約【高度電子実装基板作製に関わる重イオン照射・エッティング法の研究】に基づいて行われた成果をまとめたものである。まとめるにあたり諸々の関係諸氏に世話をになりました。厚く御礼申し上げます。

共同研究は、そもそも原研に於ける「重イオン照射による高分子多孔性膜作製研究」がきっかけとなり、辻村重男（元原研化学部、現放射線照射協会）及び大島裕之助（元原研高崎研究所、現日新電気株式会社）の両氏が仲立ちされ立ち上がったものであります、著者等は両氏に深く感謝の意を申し上げます。共同研究は、重イオン照射技法を電子部品加工技術へと展開した発想に基づくものであります。この間の成果を仕上げるに際し、住友電工側の電子顕微鏡やESCA等の測定に係わる関係諸氏、放射能測定について原研の燃料研究部物理化学研究室の高橋 昭氏、放射化分析法の適用について多くの有益な教示を賜った原研分析センター米沢伸四郎氏及び重イオンの照射の技術について原研レーザー化学研究室古川勝敏氏に感謝します。なお、重イオン照射については原研東海のタンデム加速器関係諸氏および熱中性子照射についてはJRR-3の諸氏に感謝いたします。

参考文献

- (1) 柴田 熱、日比野 豊., サーキットテクノロジイ, 3, 1(1988)
- (2) R.L. Fleischer,P.B. Price, and R.M. Walker., Nuclear Tracks in Solids; Principle and Applications(University of California,Berkely)(1975).
- (3) B.E. Fischer and R. Spohr., Reviews of Modern Physics,55,907(1983).
- (4) Y. Komaki., Nuclear Tracks,3,33 (1979)
- (5) Y. Komaki,Y. Matsumoto,N. Ishikawa and T.Sakurai., Polymer communis.30,43(1989).
- (6) B.G. Cartwright,E.K. Shink, and P.B. Price., Nucl.Instrum.and Methods 153,457 (1978)
- (7) P.Yu. Apel., Nucl.Tracks,6,115 (1982)
- (8) K. Yoshida and M. Iwaki., Nucl.Instrum.and Methods,B19/20,878 (1987)
- (9) T. Okada,S. Nishijima,K. Takahata, and K. Katagiri., Nucl.Instrum.and Methods,
B37/38,720 (1989)
- (10) S.L. Koul,I.D. Campbell,D.C. McDonald,L.T. Chadderton,D. Fink, J.P. Biersack and
M. Muller., Nucl.Instrum.and Methods,B32,186 (1988)
- (11) Zhu Tian-cheng,R. Brandt,P. Vater, and J.Vetter., GSI Scientific Report,253 (1987)
- (12) B. Grabez,P. Vater, and R. Brandt., GSI Scientific Report,249 (1987)
- (13) Y. Matsumoto,Y. Matsuura,Y. Hibino,K. Kawakami,Y. Komaki,N. Ishikawa,T. Sakurai,
and E. Tachikawa., Proc.Int.Conf.on Evolution in Beam Appli.,639(Takasaki,Japan,
Nov. 5,(1991)
- (14) Y. Komaki and S. Tsujimura., J.Appl.Phys,47,1355(1976)
- (15) A. Chapiro., Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Int.Sci.,(1962)
- (16) A. Chapiro., Nucl.Instr & Meths in Phys.Res.,B32,111(1988)
- (17) W. DeSorbo., Nucl.Tracks.,3,13(1973)
- (18) R. Srinivasan and V. Mayne-Banton., Appl.Phys.Lett.41(6),576(1982)
- (19) J.E. Andrew,P.E. Dyer,D. Forster, and P.H. Key., Appl.Phys.Lett.43(8),717(1983)
- (20) アイソトープ便覧 (改訂3版), 丸善 (東京) 127,10章,(1984)
- (21) L.C. Northcliffe and R.F. Schilling., Nuclear Data Tables,A7,233(1970)
- (22) T. Venkatesan, L. Caicagno, B.S. Elman and G. Foti., in: Ion Beam Modification of
Insulators, P. Mazzoldi and G.W. Arnold(Eds)., Elsevier, Amsterdam, 1987, chap. 8,301.
- (23) J. Davenas, G. Boiteux and X.L. YU, and E. Adem., Nucl.Instr & Meths.in Phys.Res.,
B32,131(1988)

表1 ポリイミドのエッティング速度に対するイオン種の影響

 V_T と V_B の定義は図7と同じ

Ion Species	Energy (MeV)	V_T ($\mu\text{m}/\text{hr}$)	V_B ($\mu\text{m}/\text{hr}$)	V_T/V_B
Ag^{+12}	200	1.1	0.1	11
Br^{+1}	130	1.0	0.1	10
Ni^{+12}	200	0.4	0.1	4
Si^{+4}	140	0.17	0.1	1.7
C^{6+}	90	0.1	0.1	1.0

表2 ポリイミド中の ^{46}Sc と重量変化とエッティング

熱中性子照射条件やエッティング条件は図22と同じ。

Polyimide	10%NaClO, 60°C		Activity (^{46}Sc) (dps),	Amount of Sc (particles)
	Etching time (h)	Weight (g) $\times 10^{-3}$		
No. 1	0	2.63	10.4(0.07)	4.4×10^{11}
2	1	2.23	10.7(0.07)	4.5×10^{11}
3	2	1.56	6.55(0.06)	2.8×10^{11}
4	3	1.07	1.46(0.03)	6.1×10^{10}
5	4	0.83	0.33(0.01)	1.3×10^{10}
6	5	0.66	-0.03	< 10^{10}
7	6	0.54	-0.02	< 10^{10}

Activity of ^{46}Sc in virgin polyimide is 42(dps/g).
(0.07) is the error.

表3 イオン照射ポリイミドのESCAスペクトルから得られた結合基の強度比 (%)

C 1 s スペクトルの結合エネルギーと強度比 (%)

結合エネルギー	構造	オリジナル	N i イオン	A g イオン
288 eV	C = O	6. 77	6. 65	11. 65
285	C - O、 C - N	10. 10	15. 41	26. 02
284	ベンゼン環	83. 13	78. 05	62. 33

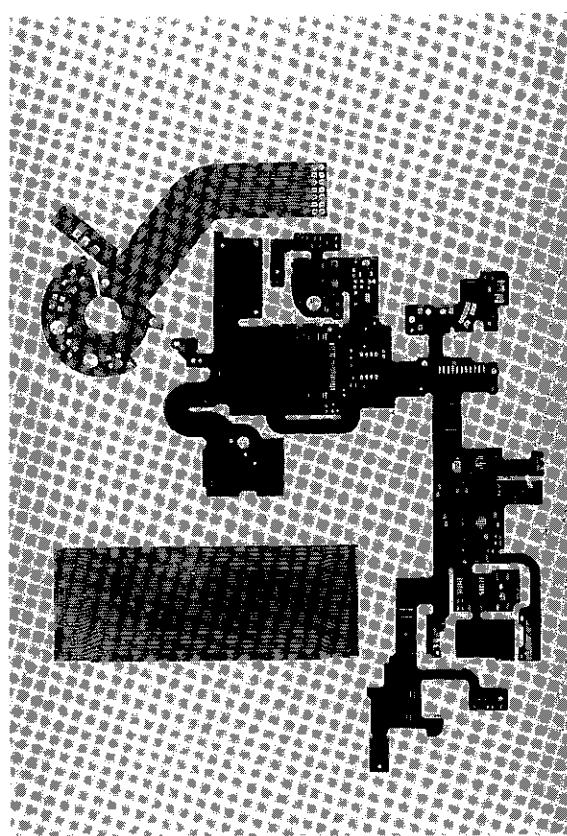
Niイオン: 200MeV, $10^8 \sim 10^{10}$ p/cm²Agイオン: 250MeV, $10^8 \sim 10^{11}$ p/cm²

図1 フレキシブルプリント配線基板実像写真

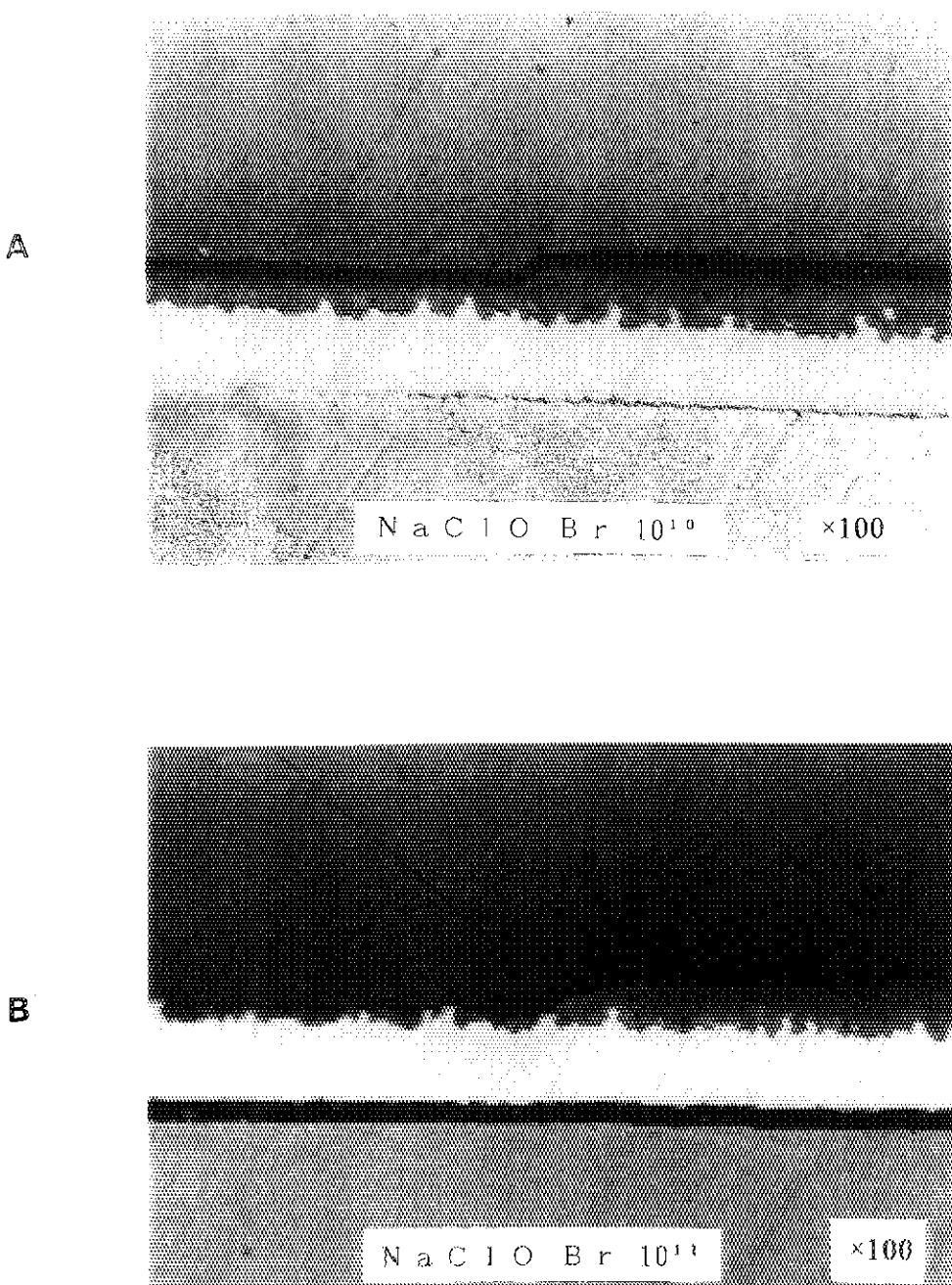


図2 Brイオン照射ポリイミドのエッティング後の縦断面光学顕微鏡写真像

界面活性剤を、A；含む (0.01% SC-128) 時と B；含まない時のイオン照射ポリイミド膜。AとB図の黒色太線と幅広の黄色帯(銅板)の間がポリイミド、上方と下方は充填したエポキシ樹脂。

イオン照射条件, $^{78}\text{Br}^{9+}$, 130 MeV, $10^{10} \sim 10^{11}/\text{cm}^2$

エッティング条件, 10% NaClO水溶液, 65°C, 7.5h

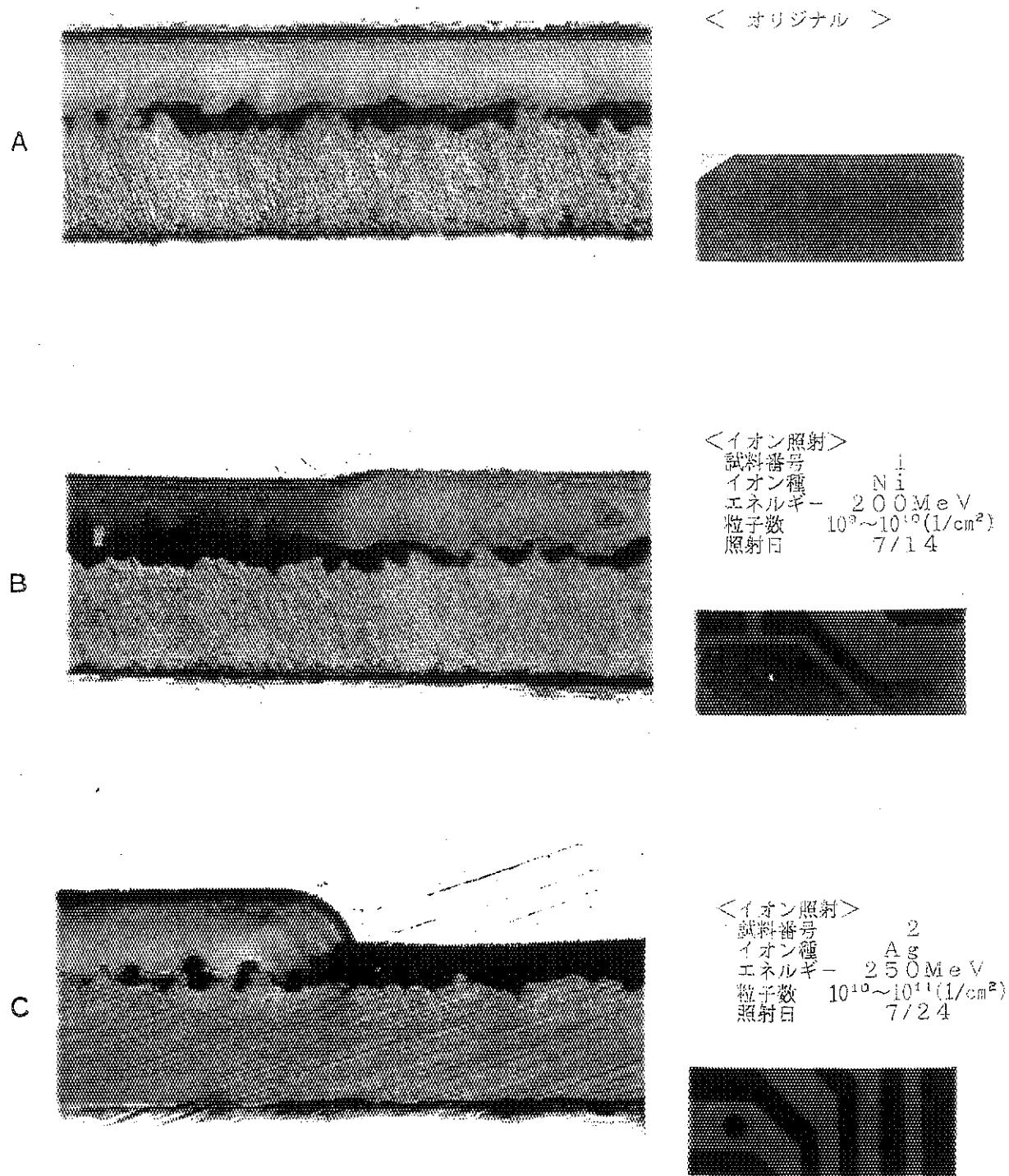


図3 イオン照射によるポリイミドのエッティング像（写真倍率：×630）

A : オリジナル, 黄色上層部がポリイミド, 茶色下層部は銅板,

B : Niイオン(200MeV), $\sim 10^{10}/\text{cm}^2$, 左方黄色部のへこみがエッティング部分,

C : Agイオン(250MeV), $10^{11}/\text{cm}^2$, 右方黄色部がエッティング部分。

それぞれの右方図は、照射ポリイミド膜の俯瞰写真であり、濃厚着色部分はイオン照射部分、茶～黄着色部分は未照射ポリイミドを示す。

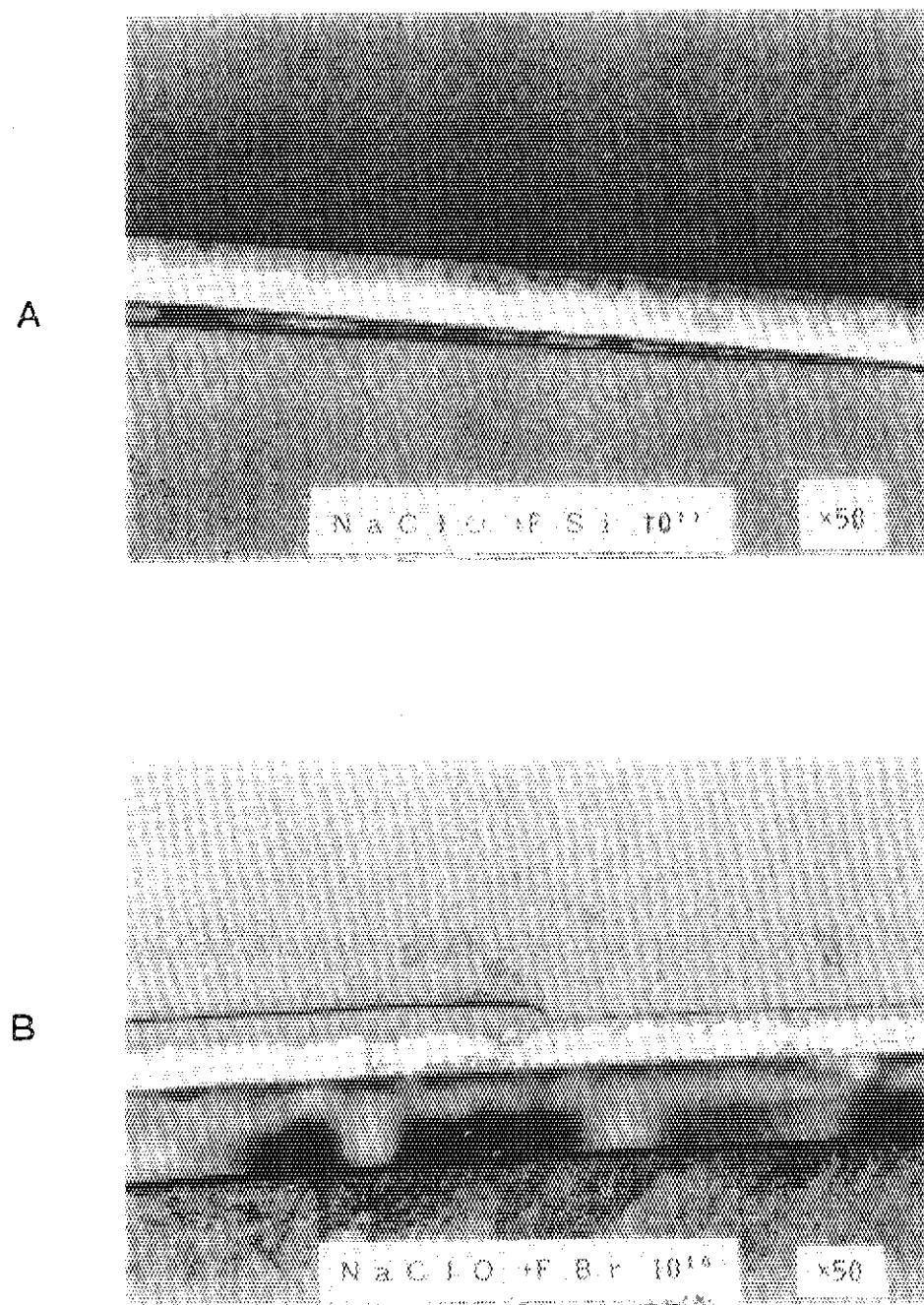


図4 イオン照射によるポリイミドのエッチング像

A : Siイオン照射膜, 黒線がわずかにくぼむ。

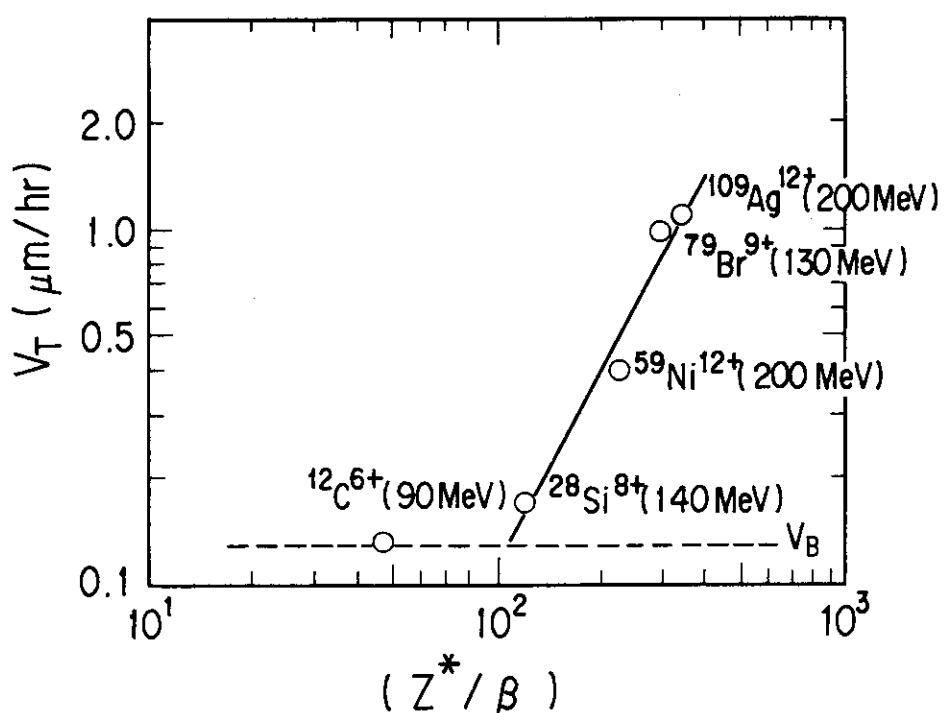
B : Brイオン照射膜, 図右方黒線がエッチング部分。

両図とも, 図中央の幅広帯とその上方の黒線の間がポリイミド, 図の上部と下部はエポキシ樹脂。

イオン照射条件, $^{28}\text{Si}^{8+}$, 140MeV, $10^{11}/\text{cm}^2$,

$^{78}\text{Br}^{9+}$, 130MeV, $10^{10}/\text{cm}^2$

エッチング条件, 10%NaClO+0.01%SC-128, 65°C, 7.5h

図5 (Z^*/β) に対するエッティング速度 V_T のイオン種による影響 Z^* : 入射粒子の有効電荷, β : 光速度に対するイオンの相対速度比, (v/c) V_T : トラックの溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)

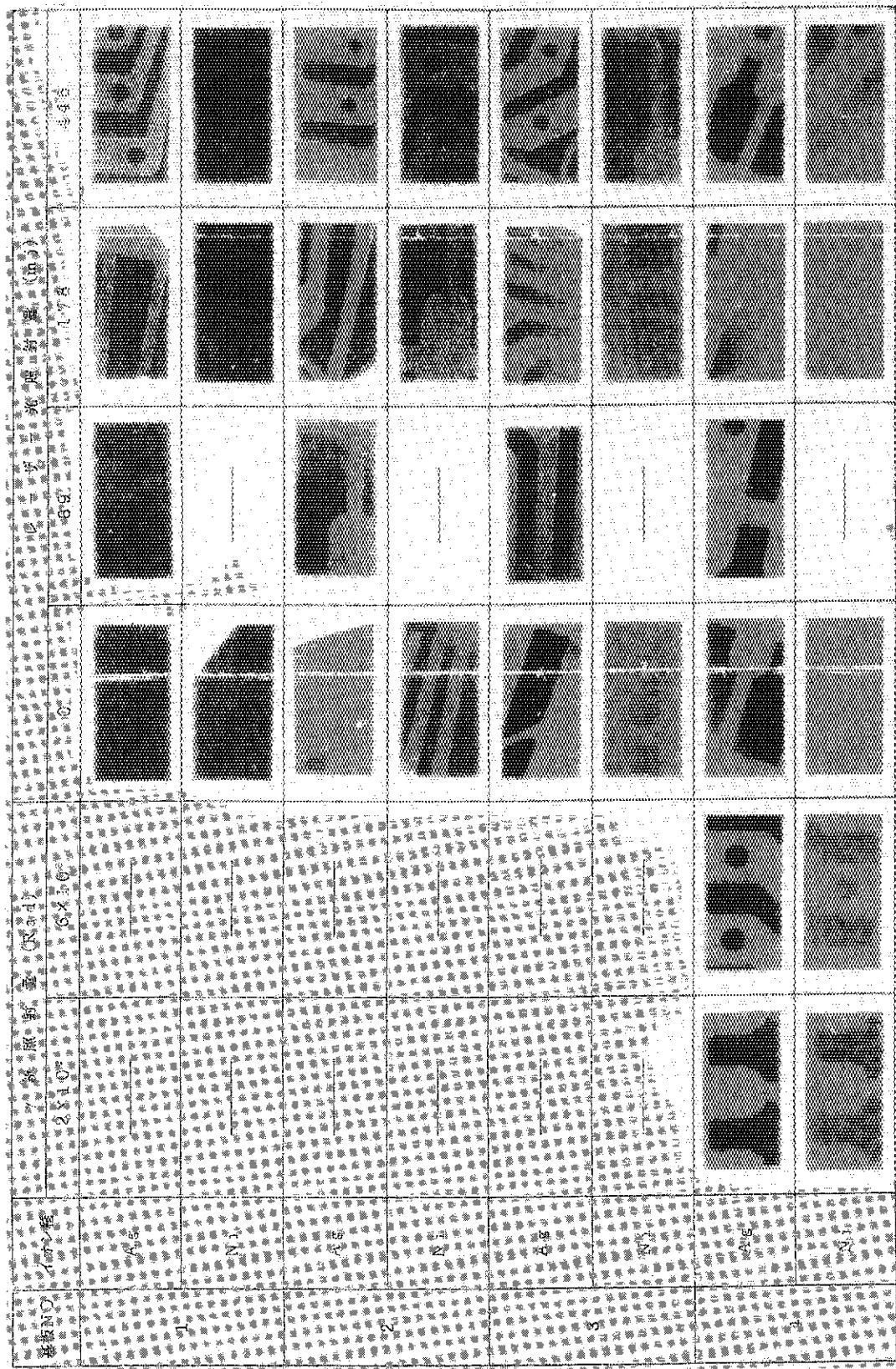


図 6 AgまたはNiイオンにて照射後、ガンマ線または紫外線を照射したポリイミド膜の俯瞰写真
ガンマ線 : 2×10^8 と 6×10^8 Rad, 紫外光 : 89, 178, 445mJ 淡色は未照射, 濃色はイオン照射ポリイミド

イオン種	γ 線 照 射 量 (Rad)			$O_2, 7 \text{ Ke/cm}^2$ にて充填、室温下で照射			
	0	2×10^6	6×10^6	$V_r (\mu \text{m}/\text{Hr})$	V_r / V_B	$V_r (\mu \text{m}/\text{Hr})$	V_r / V_E
Ag				3) $V_r / 2, V_B$			
Ni	1.05	10.5	1.31	1.31	1.3	1.64	1.64
	0.33	3.3	0.99	0.99	0.9	0	0

図7 AgまたはNiイオンにて照射し膜をガンマ線照射しエッチング後の切削面とエッチング速度

• 照射条件, $\frac{\text{Ag}}{\text{Ni}}$ エッチング速度:

- イオン種 : $\text{Ag}^{12+} : \text{Ni}^{7+}$ $V_B = \{(\text{元のポリイミド} + \text{銅箔}) - (\text{エッチング後の未照射部分} + \text{ポリイミド} + \text{銅箔})\} / \text{エッチング時間}$
- イオン数 ($\times 10^{10} / \text{cm}^2$) : 1.1 : 3.0 $V_r = \{(\text{元のポリイミド} + \text{銅箔}) - (\text{エッチング後の照射部分} + \text{ポリイミド} + \text{銅箔})\} / \text{エッチング時間}$
- エネルギー (MeV) : 200 : 120

• ガンマ線照射量, 2×10^6 と $6 \times 10^6 \text{ Rad}$

• エッチング条件, 10%NaClO+Fluorad SC-128(0.01%) , 60°C, 7.5h

6つの写真は、幅広の赤色帯が銅板、銅板の上部の幅の狭い黒ないしは赤色部分がポリイミド層、その他はエボキシ樹脂である。6つの図の下方の数字はエッチング速度を表す。

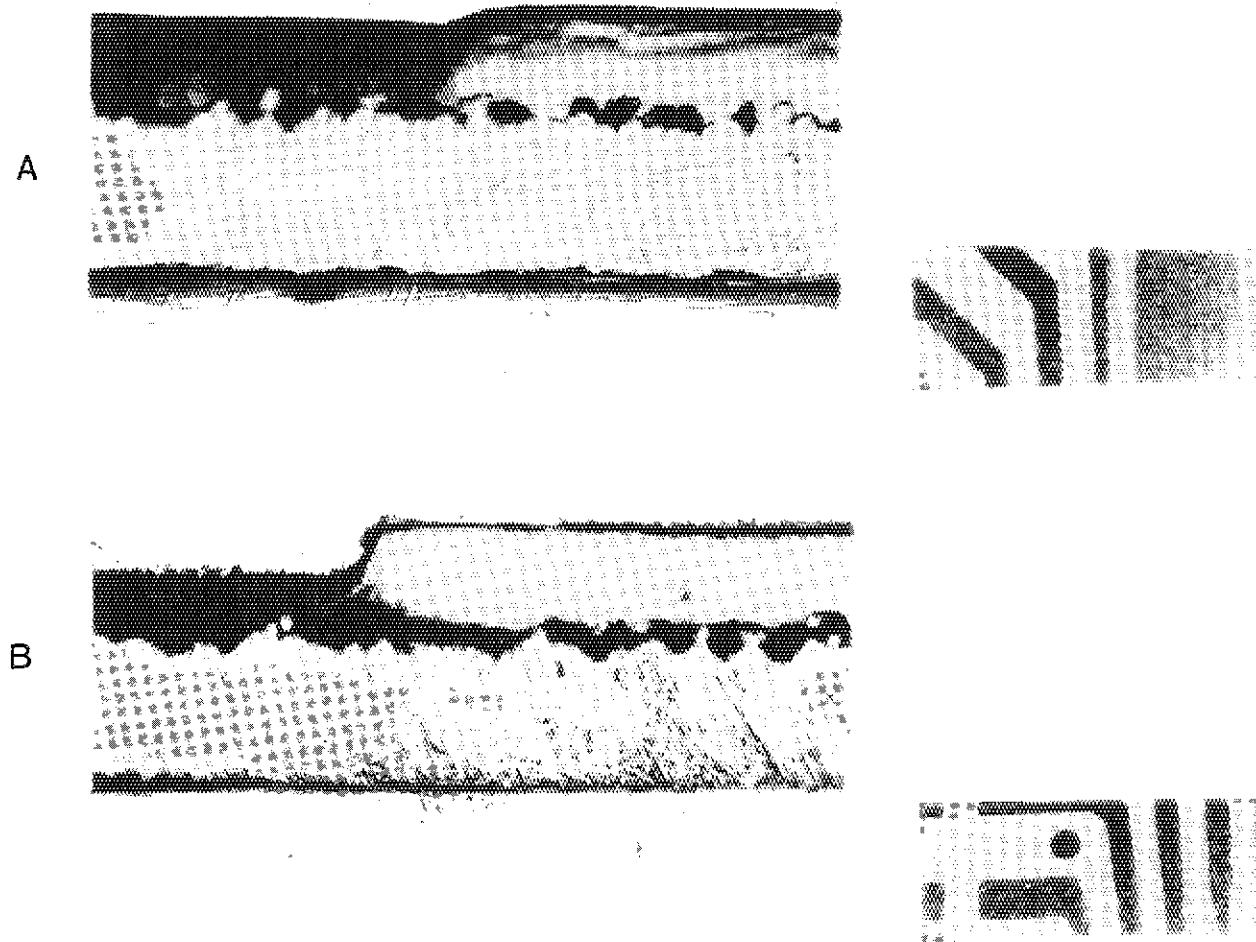


図8 NiイオンとAgイオン照射膜エッティングに対するガンマ線照射の影響

Niイオン ($200\text{MeV}, 10^{11}/\text{cm}^2$) とAgイオン ($250\text{MeV}, 10^{11}/\text{cm}^2$) 照射後, 一定時間エッティング後の切断面とイオン照射ポリイミド膜の俯瞰写真。図の説明は図3の説明と同じ。

ガンマ線, $1 \times 10^7 \text{Rad}$

エッティング, $10\% \text{NaClO} + 0.01\% \text{SC-128}, 60^\circ\text{C}, 7.5\text{h}$

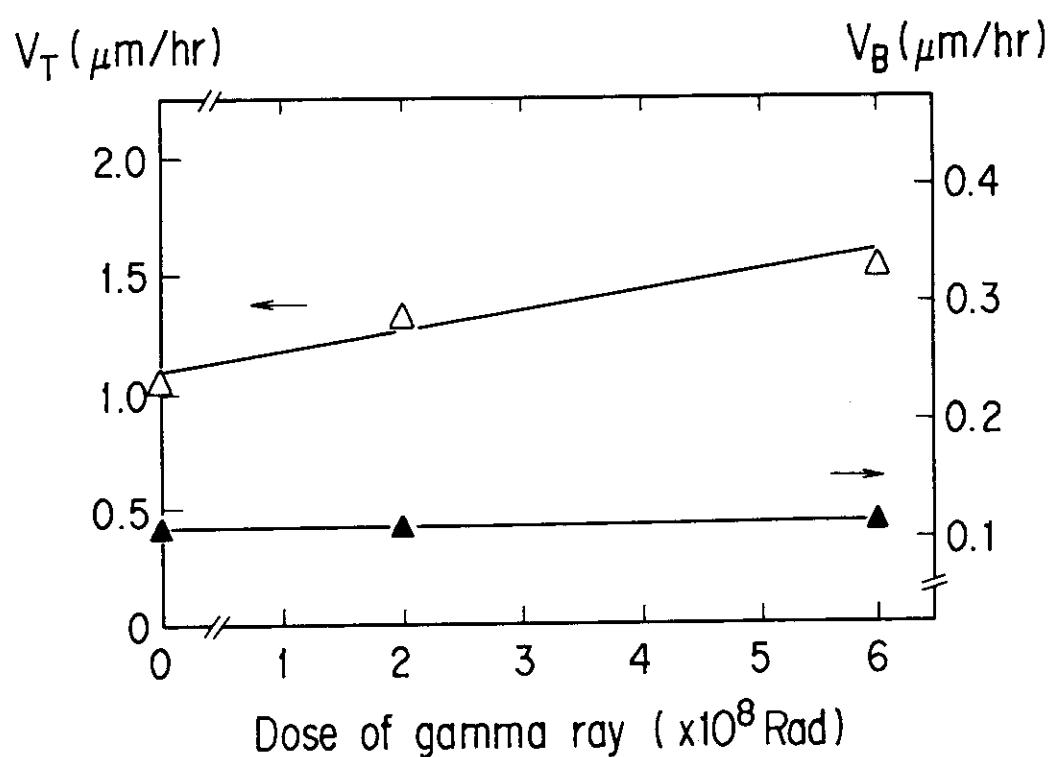


図9 Agイオン照射膜のエッティング速度 (V_T , V_B) に対するガンマ線照射の影響

V_T : イオン照射部分のエッティング速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$), \triangle

V_B : 未照射部分のエッティング速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$), \blacktriangle

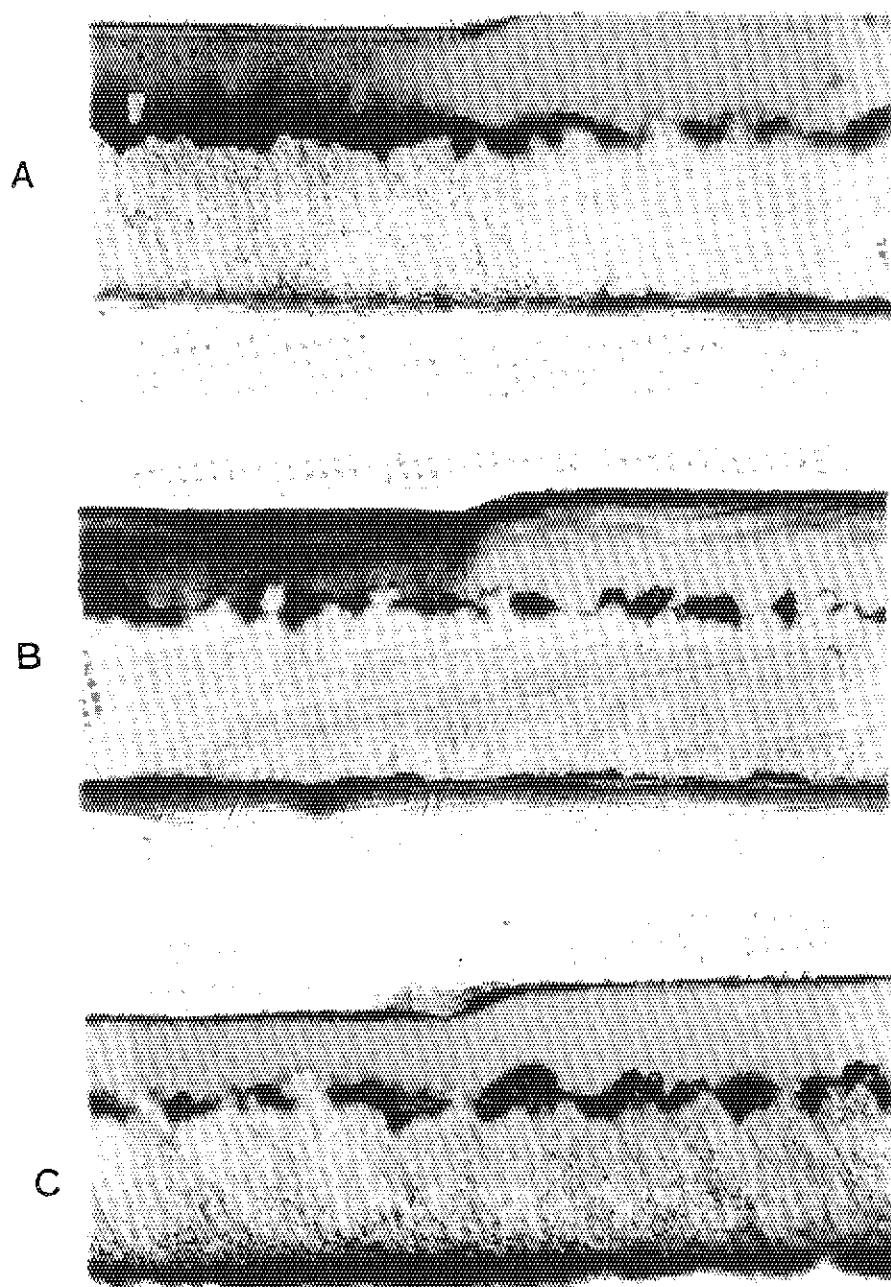


図10 Niイオン照射膜エッチングに対するガンマ線照射の影響

Niイオン照射条件, イオン種: Ni^{7+} , イオン数: 10^{10} p/cm^2 , エネルギー: 200MeV
エッチング条件, 10%NaClO + 0.01%Fluorad SC-128, 60°C, 7.5h
 γ 線照射条件, A : ガンマ線照射無し, B : ガンマ線照射, $1 \times 10^7 \text{ Rad}$,
C : ガンマ線照射, $1 \times 10^8 \text{ Rad}$

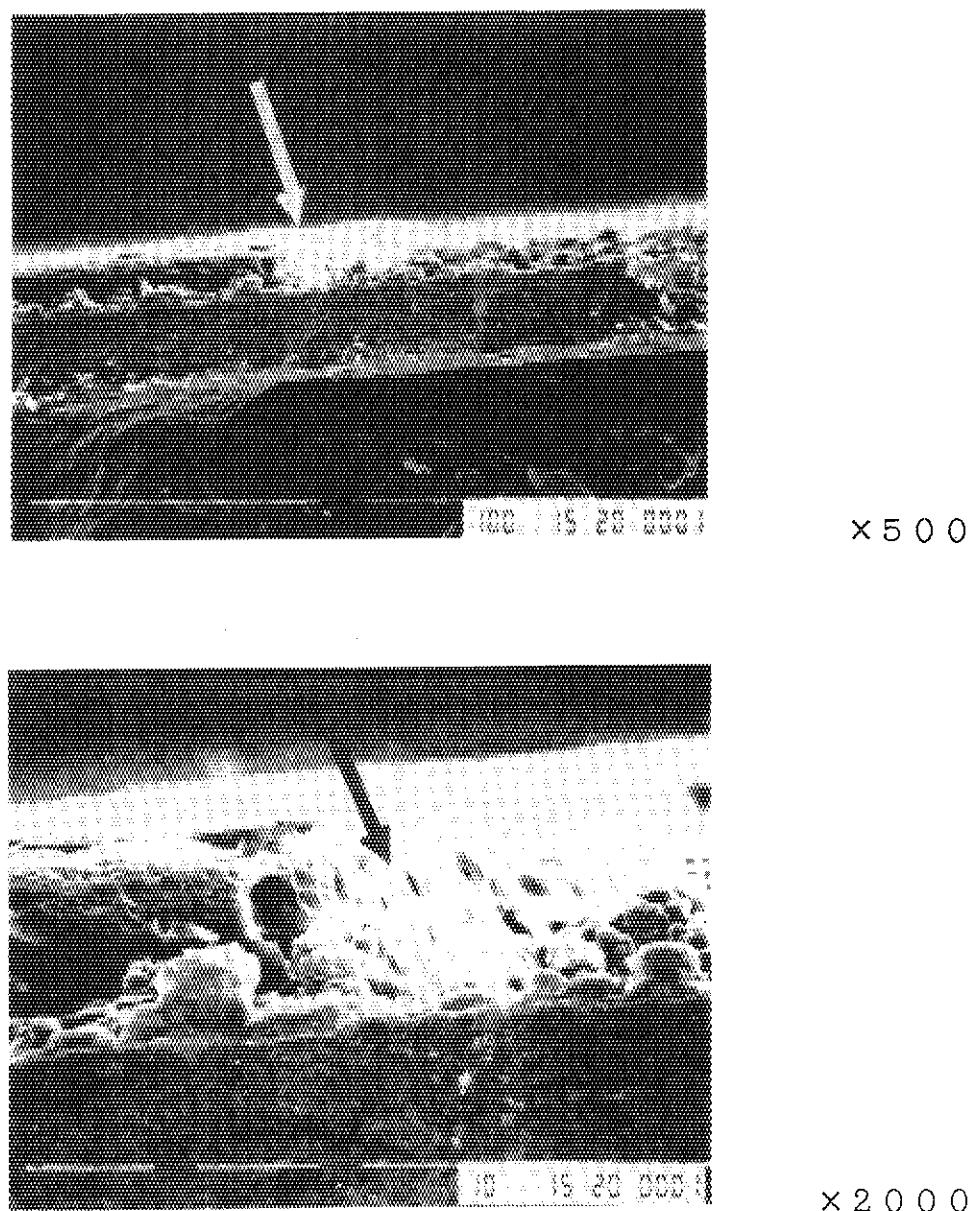


図11 Niイオン照射ポリイミド膜をガンマ線照射した後エッチングした時の切断面の走査電子顕微鏡写真, 1 / 2

Niイオン照射条件, イオン種 : Ni^{7+}
イオン数 : $3.0 \times 10^{10}/\text{cm}^2$
エネルギー : 120MeV
 γ 線照射量条件, $2 \times 10^8 \text{ Rad}$
エッチング条件, 図8の説明と同じ。

矢印の斜面部分の右方がエッチングされて溶出した。

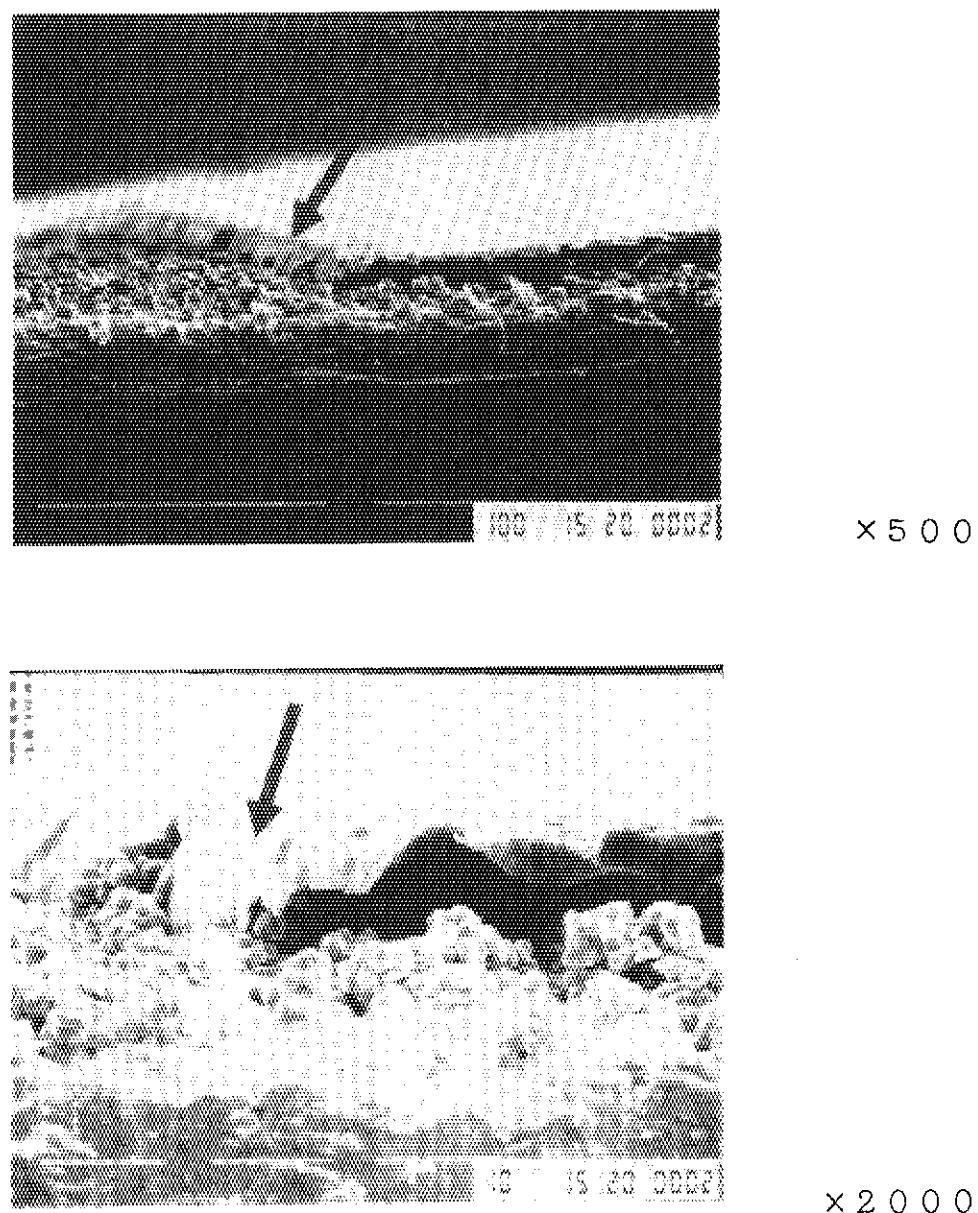


図12 Niイオン照射ポリイミド膜をガンマ線照射した後エッチングした時の切断面の走査電子顕微鏡写真, 2 / 2

Niイオン照射条件, イオン種 : Ni^{7+}
イオン数 : $3.0 \times 10^{10}/\text{cm}^2$
エネルギー : 120MeV
 γ 線照射量条件, $6 \times 10^8 \text{ Rad}$
エッチング条件, 図8の説明と同じ。

矢印の斜面部分の左方がエッチングされて溶出した。

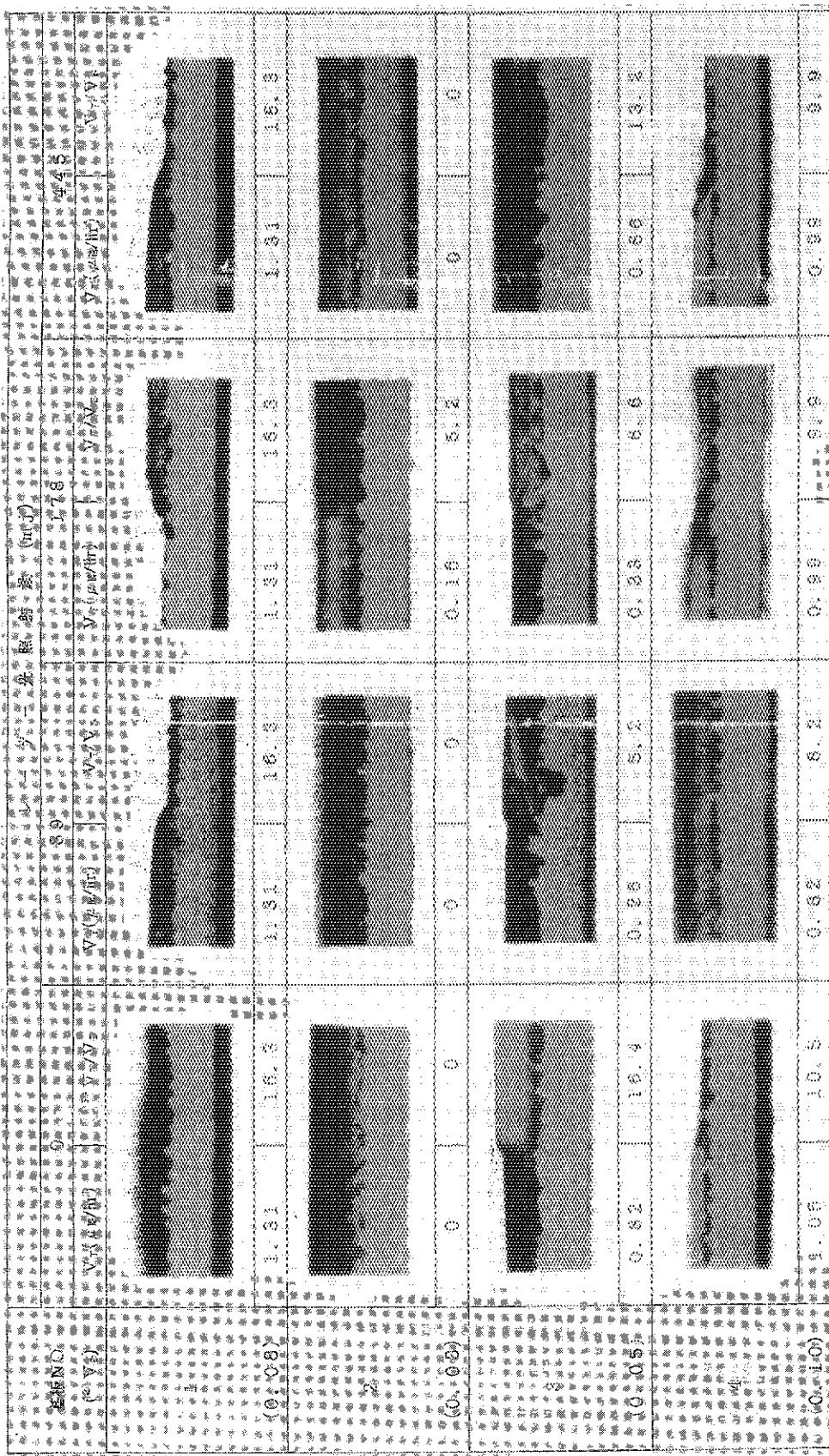


図13 Agイオンにて照射した膜を紫外光照射しエッチングの後の切断面とエッチング速度, 1／2

イオン照射条件, イオン種: Ag^{12+} , イオン数: $1.4 \times 10^{10}/\text{cm}^2$, エネルギー: 200MeV

紫外光照射条件, エキシマレーザー (XeCl), 307nm, 43mJ

写真の着色部分と数字部分と数字の説明およびエッチング条件と V_B , V_T の定義等は図7の記載と同じ。

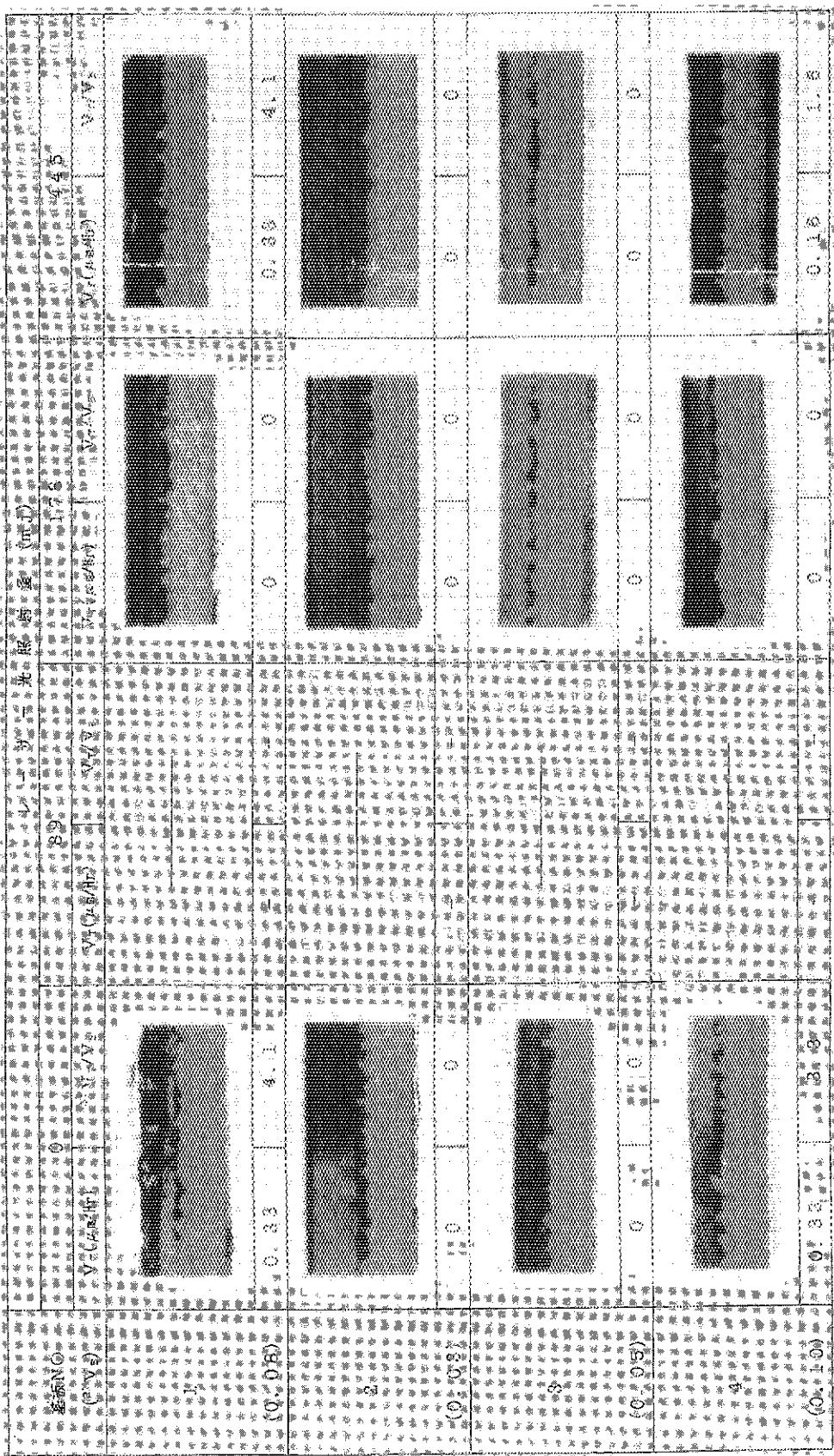
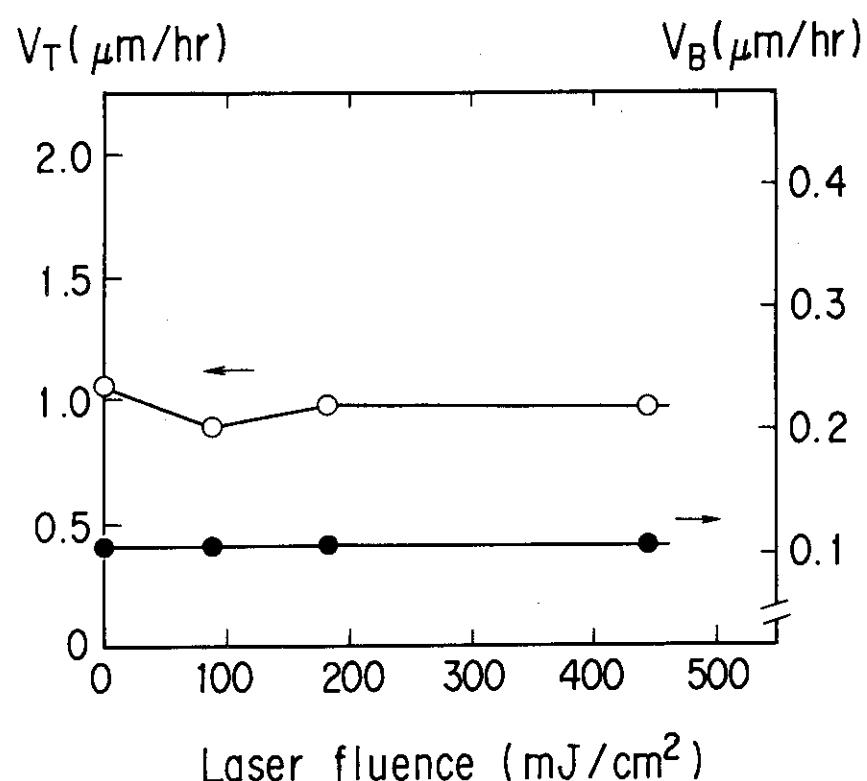


図14 Niイオンにて照射した膜を紫外光照射しエッチングの後の切断面とエッチング速度、2／2

イオン照射条件、イオン種：Ni⁷⁺、イオン数： $1.6 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 、エネルギー：200MeV

紫外光照射条件、エキシマレーザー (XeCl)、307nm、43mJ

写真の着色部分と数字の説明およびエッチング条件とV_B、V_Tの定義等は図7の記載と同じ。

図15 Niイオン照射膜のエッティング速度 (V_T , V_B) に対する紫外光照射の影響

- V_T : イオン照射部分のエッティング速度, ($\mu\text{m}/\text{h}$), ○
 V_B : 未照射部分のエッティング速度, ($\mu\text{m}/\text{h}$), ●
 横軸 : 紫外光照射量 (mJ/cm^2)

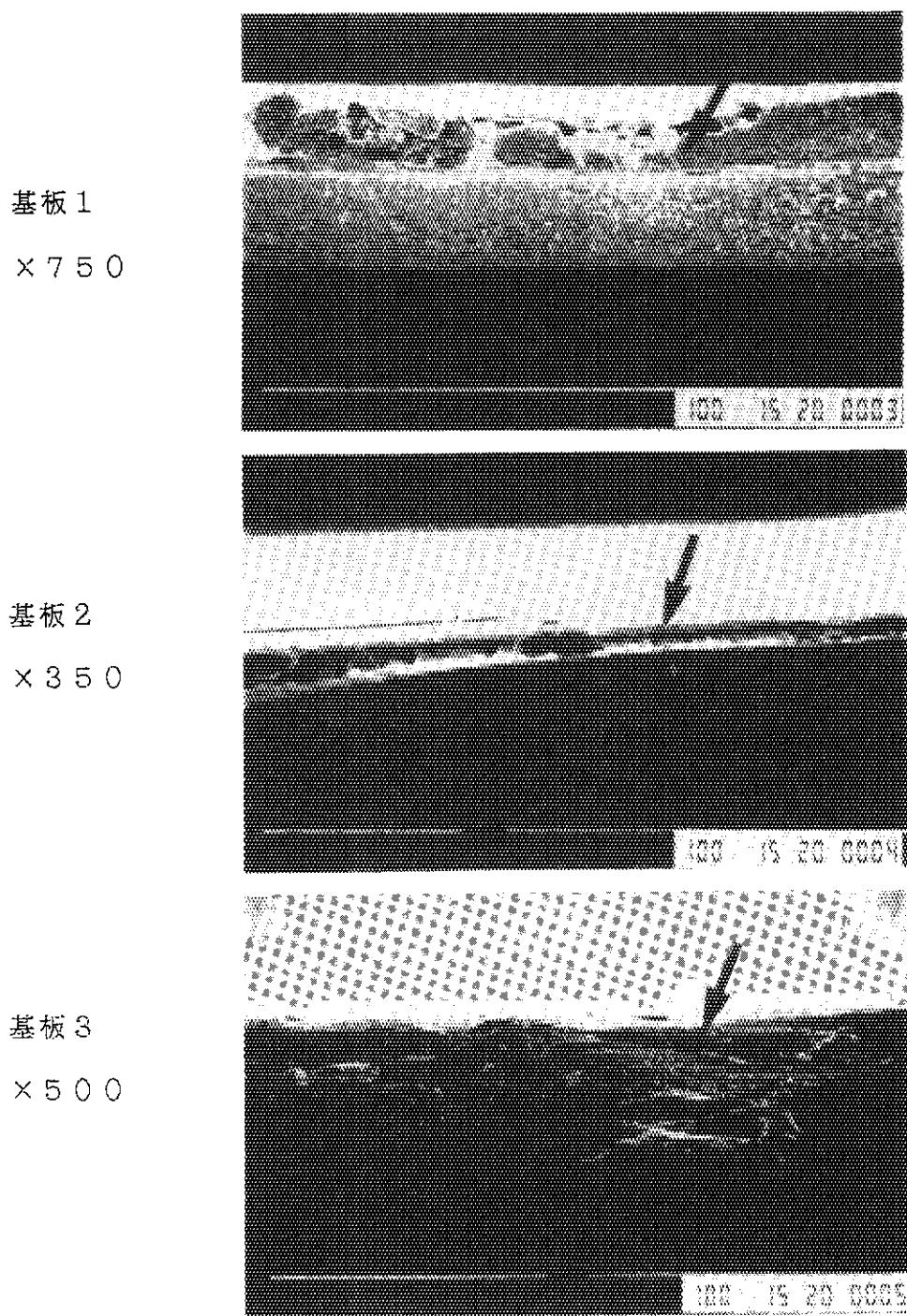


図16 Niイオン照射膜を紫外光照射無く、エッティングした後の切断面の走査電子顕微鏡
写真、1／2

イオン照射条件、イオン種： Ni^{7+} 、イオン数： $3.0 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 、エネルギー：120MeV
紫外光照射量、無し

基板試料No. 1, 2, 3

エッティング条件、 $10\% \text{NaClO} + 0.01\% \text{Fluorad SC-128}$, 60°C , 7.5h

3葉の写真の矢印部分がエッティングされて溶出している。

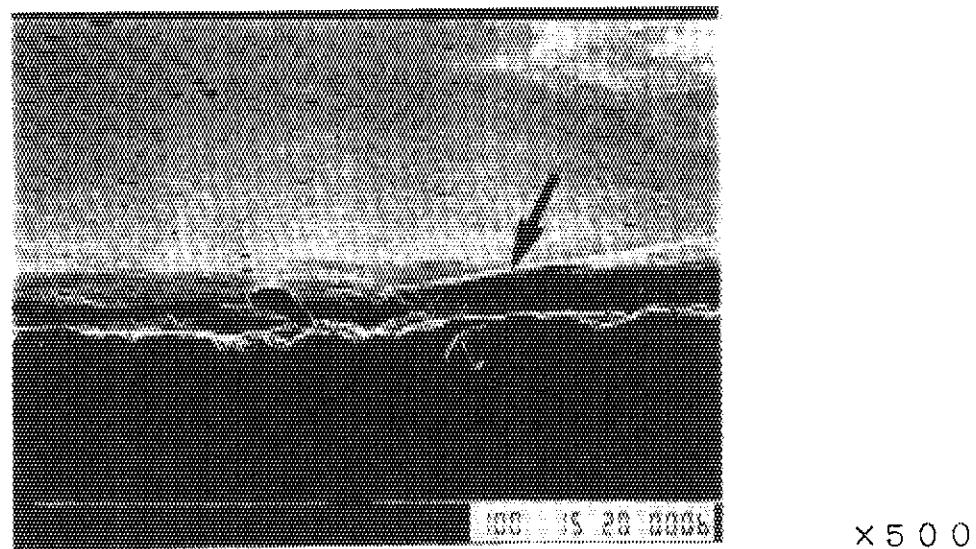


図17 Niイオン照射膜を紫外光照射無く、エッティングした後の切断面の走査電子顕微鏡写真、2／2

イオン照射条件、紫外光照射条件およびエッティング条件は図16と同じ
基板試料No. 4

写真の矢印部分がエッティングされて溶出している。

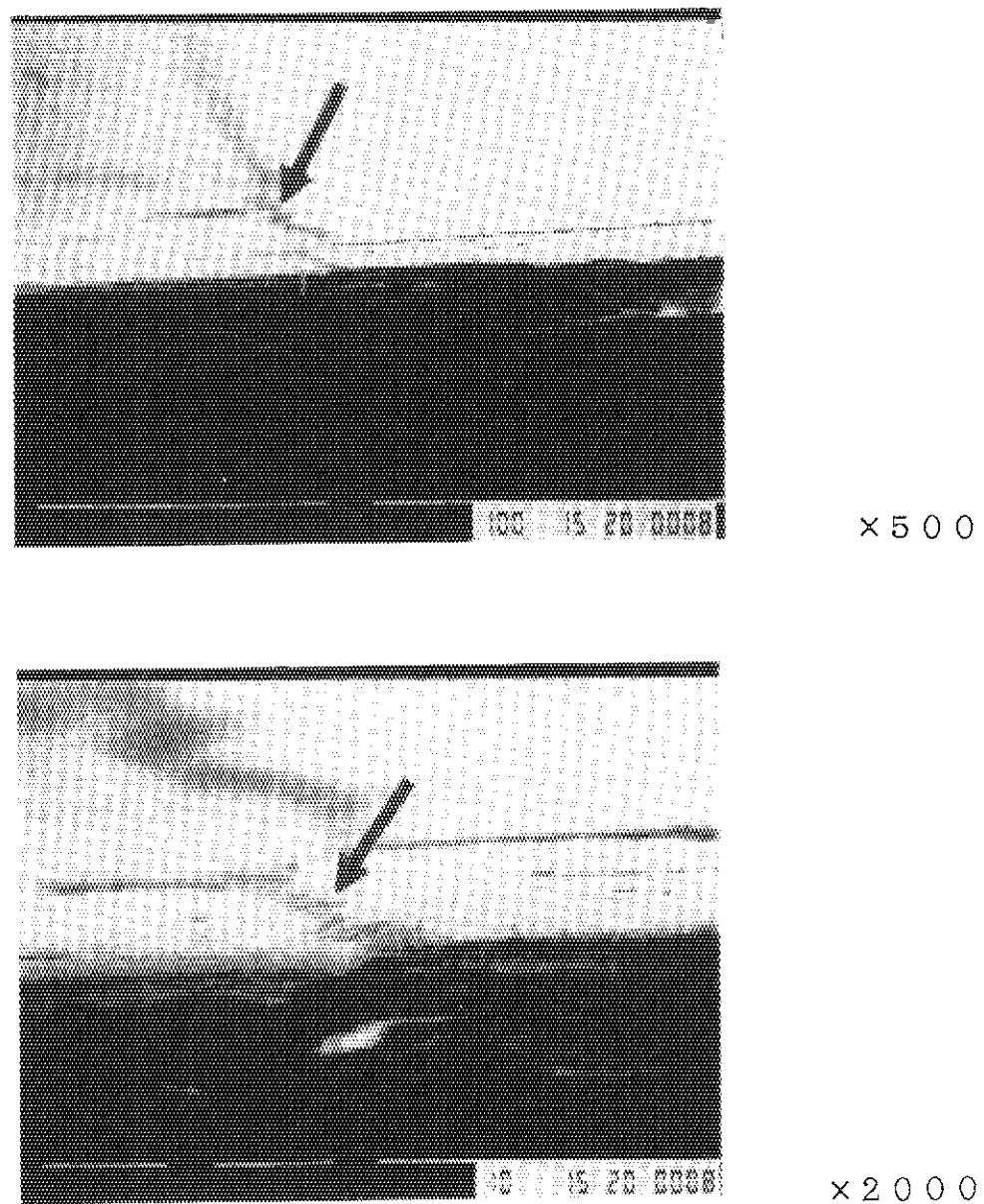


図18 Niイオン照射膜を紫外光照射してエッティングした後の切断面の走査電子顕微鏡写真

Niイオン照射条件, イオン種 : Ni^{7+}
 イオン数 : $3.0 \times 10^{10}/\text{cm}^2$
 エネルギー : 120MeV
 紫外光照射量, エキシマレーザー (XeCl), 307nm, 178mJ
 基板試料No. 4
 エッティング条件, 図16と同じである。

写真の矢印部分がエッティングされて溶出している。

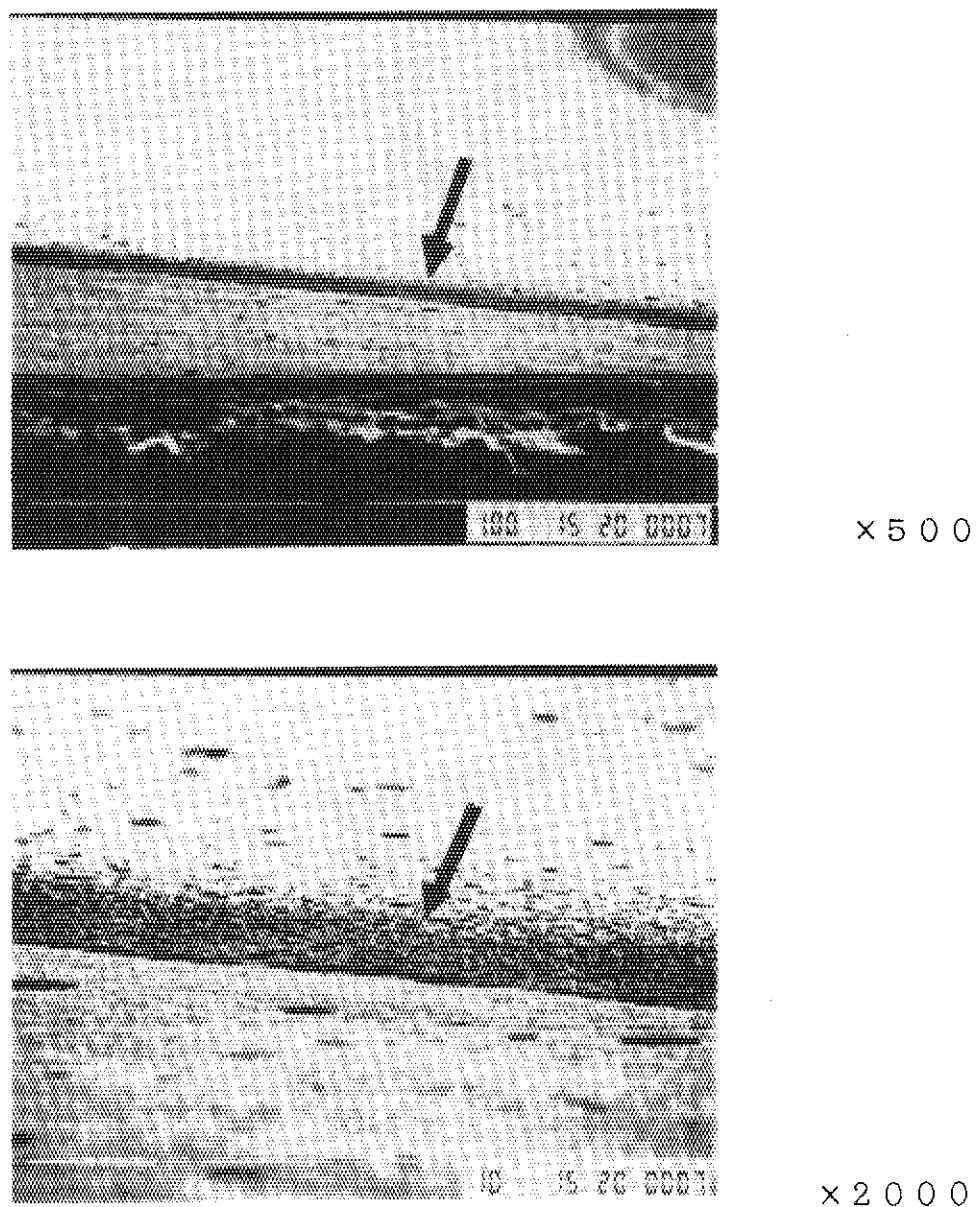


図19 Niイオン照射膜を紫外光照射してエッティングした後の切断面の走査電子顕微鏡写真

Niイオン照射条件, イオン種 : Ni^{7+}
 イオン数 : $3.0 \times 10^{10}/\text{cm}^2$
 エネルギー : 120MeV
 紫外光照射量, エキシマレーザー (XeCl) , 307nm, 445mJ
 基板試料No. 4
 エッティング条件, 図15と同じである。

写真の矢印部分がエッティングされて溶出している。

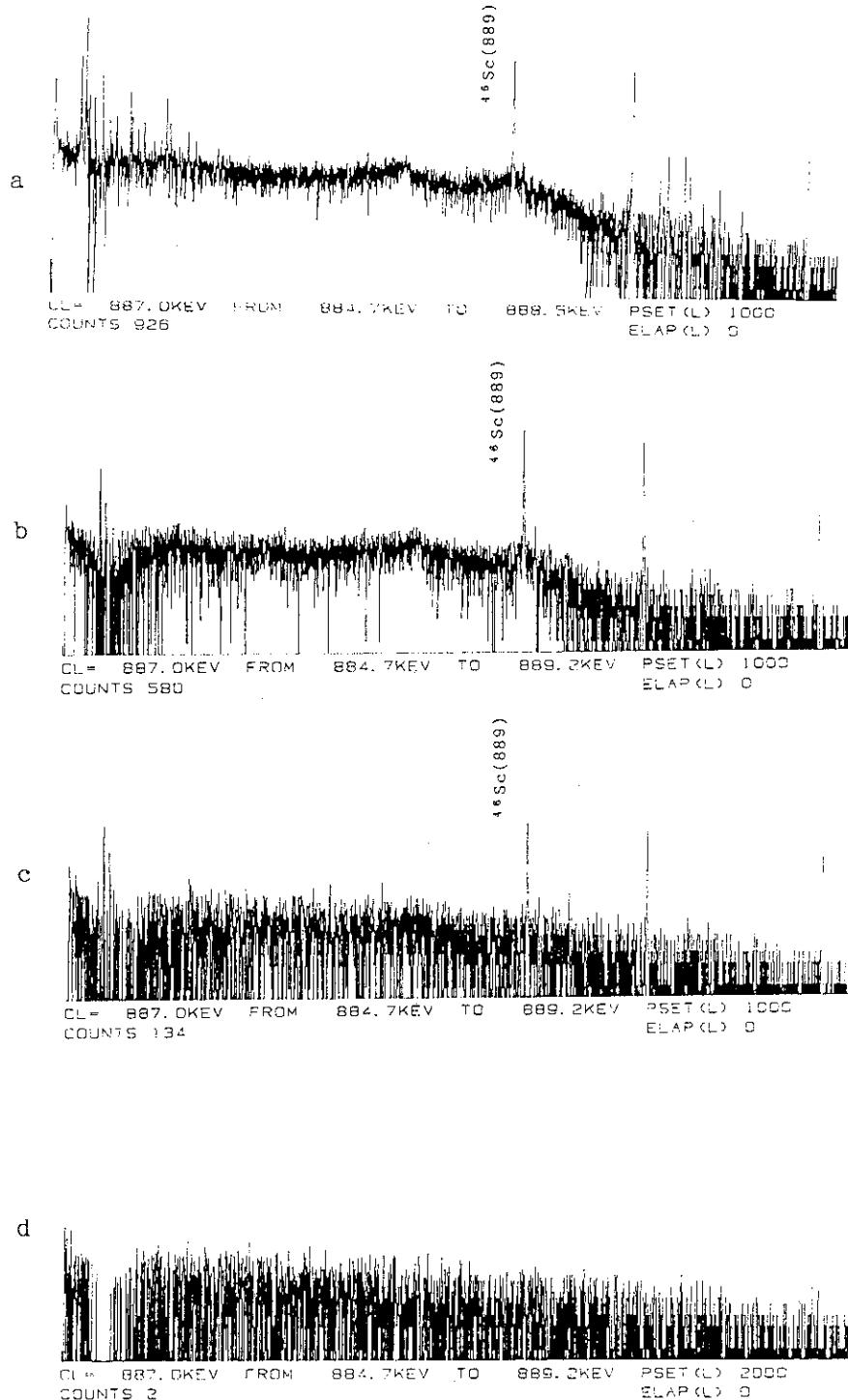


図20 ^{45}Sc を注入したポリイミド膜を熱中性子照射して得た ^{46}Sc のガンマ線スペクトルとエッチングによる変化

イオン照射条件, $^{45}\text{Sc}, 4.3 \times 10^{11} \text{p}/\text{cm}^2$

熱中性子照射条件, $3.1 \times 10^{18} \text{nvt}$

測定条件, Ge-検出器, ガンマ線波高分析器

a : 未エッチング膜, b : エッチング 3 h, c : エッチング 4 h, d : エッチング 5 h

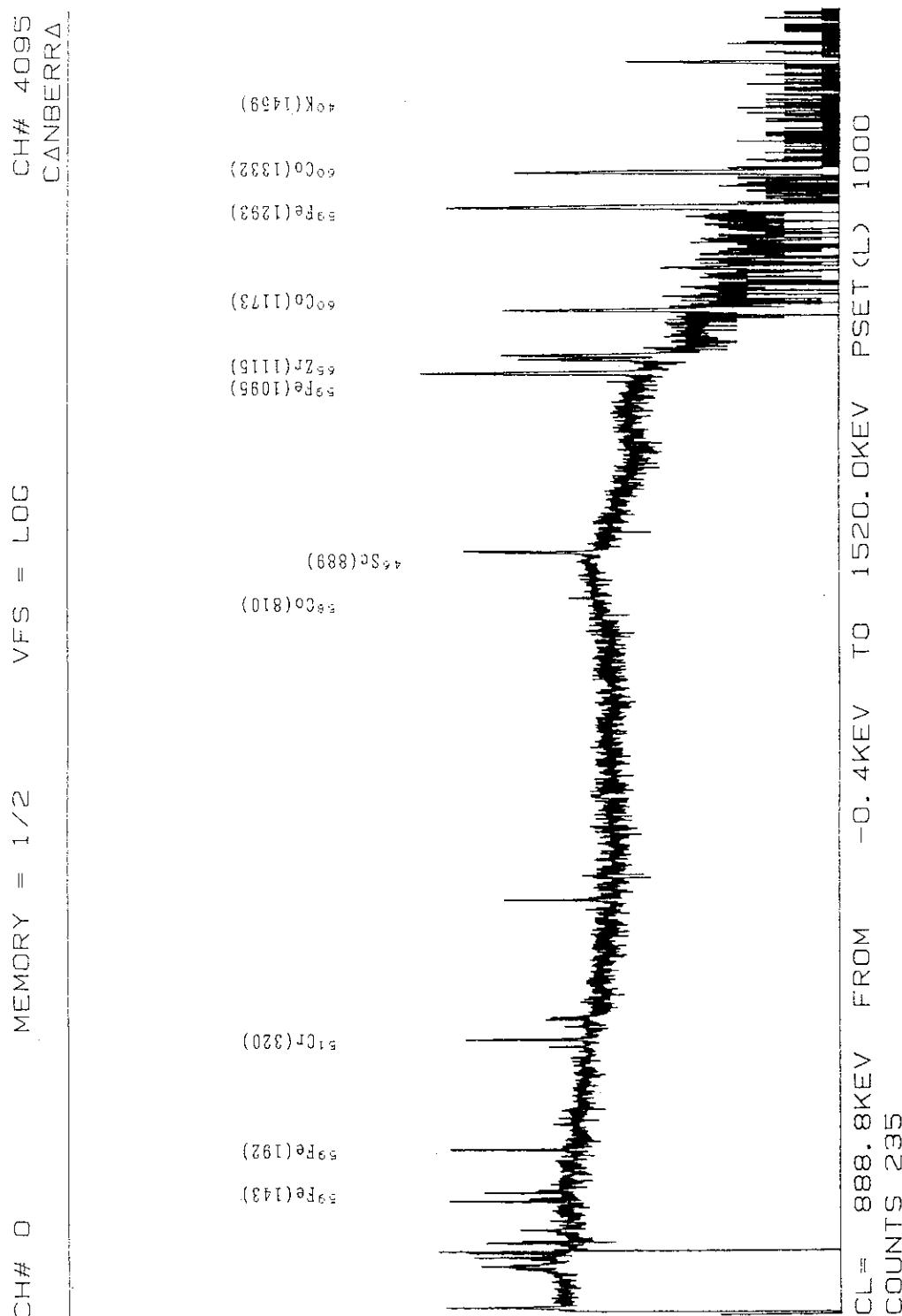


図21 ポリイミド試料を熱中性子照射して得たガンマ線スペクトル

重イオン未照射ポリイミド膜, 35 μ m厚,
 热中性子照射条件, 測定条件等は図20と同じ。
 スペクトル上の文字と数字は生成核種とエネルギー値を示す。

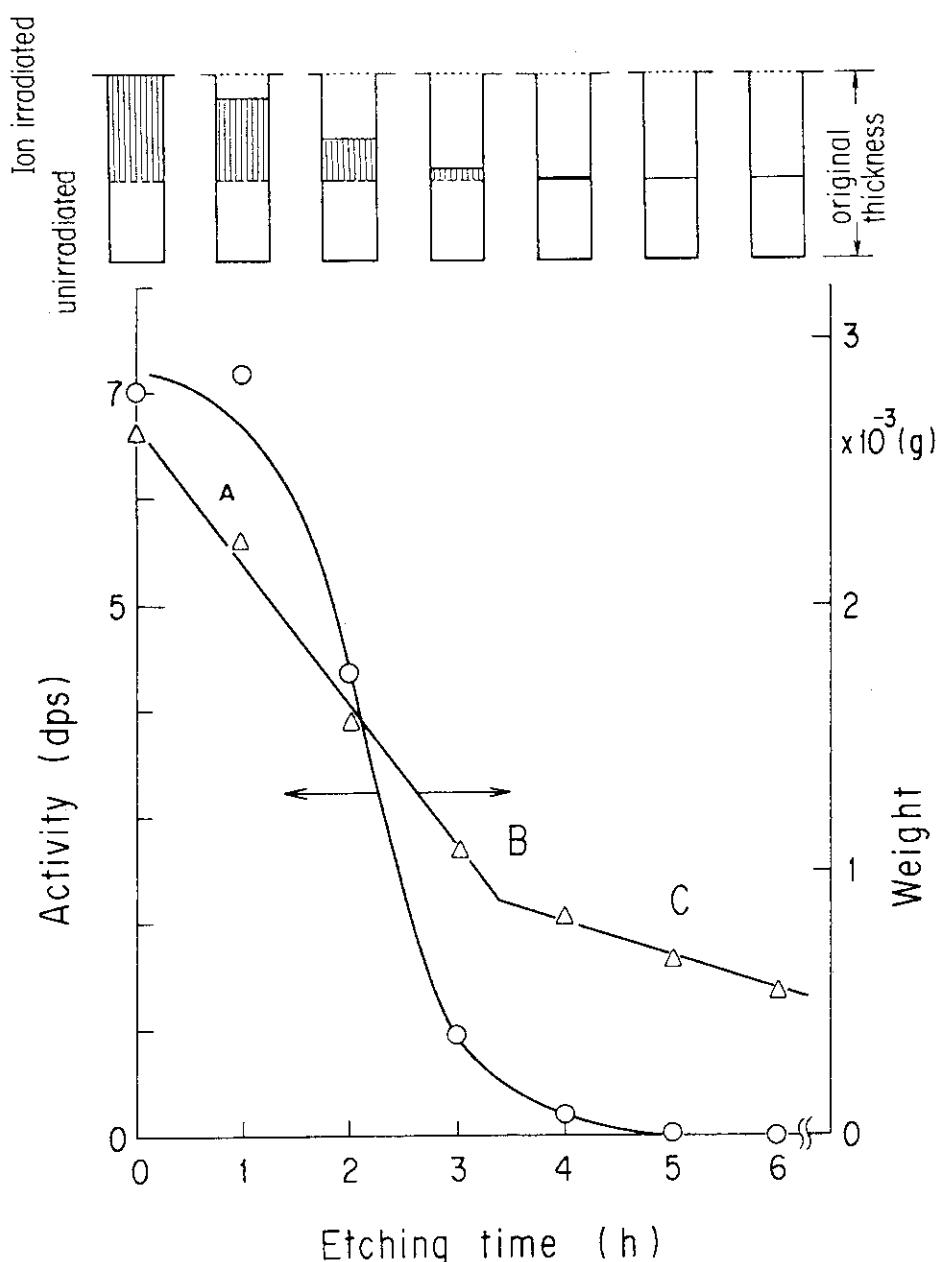


図22 エッティングによるポリイミド中の ^{46}Sc の流出と重量の変化および照射部分が流出する模式図

イオン照射条件, ^{45}Sc , $4.3 \times 10^{11} \text{ p/cm}^2$

熱中性子照射条件, $3.1 \times 10^{19} \text{ nvt}$

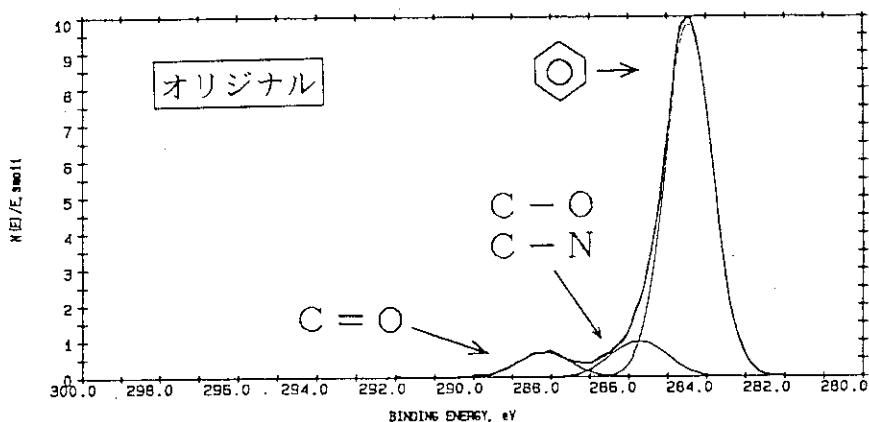
エッティング条件, 10%NaClO水溶液, 60°C

ポリイミド, $30 \mu\text{m}$, $\sim 1 \text{ cm}^2$

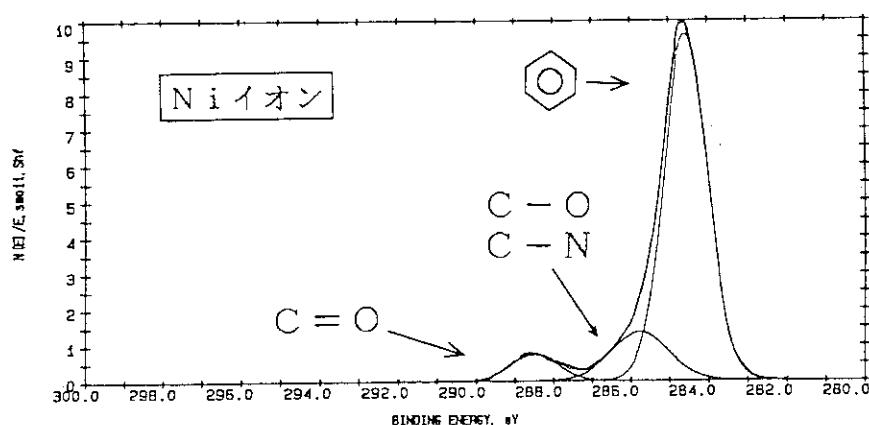
図上方の模式図はポリイミド膜照射部分の断面の短冊状平面図であり、7個の図中、縦細線部がイオン照射部分であり、エッティングの進行と共に下方のグラフに対応して右方に移動し、イオン照射が溶出し、深い溝が形成される様子を示す。

ポリイミドの C 1S ESCA スペクトル

ESCA CURVE FIT 9/4/90 ANGLE= 65 deg ACQ TIME=16.71 min
FILE: Curve_Fit No.0 PI/Cu
SCALE FACTOR, OFFSET= 0.050, 0.000 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Al 500 W



ESCA CURVE FIT 9/4/90 ANGLE= 65 deg ACQ TIME=16.71 min
FILE: Curve_Fit No.1 PI/Cu
SCALE FACTOR, OFFSET= 0.057, 0.000 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Al 500 W



ESCA CURVE FIT 9/4/90 ANGLE= 65 deg ACQ TIME=16.71 min
FILE: Curve_Fit No.2 PI/Cu
SCALE FACTOR, OFFSET= 0.051, 0.000 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Al 500 W

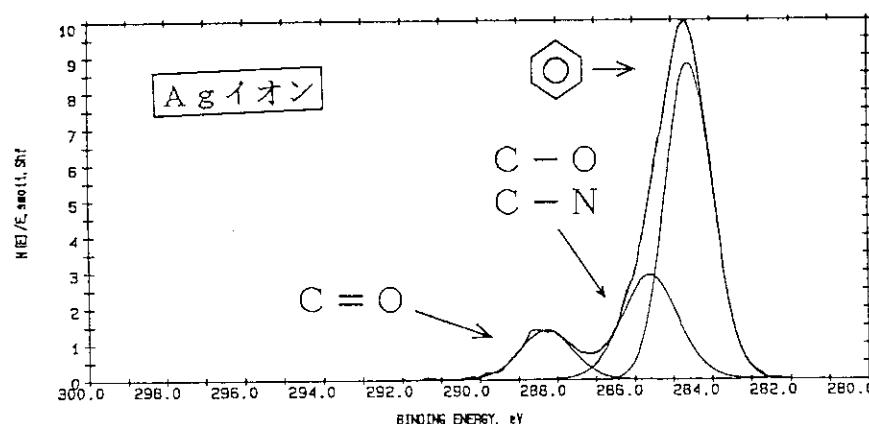


図23 NiまたはAgイオン照射ポリイミド膜のESCA測定スペクトル