

スパッタリング法によるセラミックス上への 銀、銅薄膜の作成

後藤喜良 安藤敏夫* 光松正人 田中正洋

Preparation of Silver and Copper Film
on Ceramics by Sputtering Method
By

Kiyoshi GOTO, Toshio ANDO, Masato MITSUMATSU
and Masahiro TANAKA

電気絶縁性に優れたセラミックスに導電性機能を付与するために、スパッタリング法により、ガラス、アルミナおよびフォスファイトの基板上に銅や銀の薄膜を作成し、成膜条件と薄膜の性質との関係を調べ、次の結果を得た。

- (1) 膜厚は、銀、銅ともにスパッタ時間及び放電電力に比例するが、付着速度は異なる。また、膜厚制御を精密に行うには、ターゲット-基板間の距離を一定にする必要がある。
- (2) 薄膜は基板表面の凹凸に沿って付着するため、基板の表面状態は、薄膜の付着力および電気抵抗に影響を与え、付着力は基板の表面粗さが粗いほうが強く、膜の導電性はガラス面や研磨面のような平滑な表面のほうが良い。
- (3) 基板表面の洗浄が付着力に及ぼす影響は大きく、アセトンなどの薬品洗浄と併せて800℃の加熱洗浄が効果的であり、薬品洗浄のみに比べ3.6倍の付着力が得られた。
- (4) ガラスのように表面が非常に平滑な基板に対する付着力の向上策は、基板表面をアルゴンイオンでエッチングする逆スパッタリングを行うのが有効であり、付着力は3倍に増加する。
- (5) 銅薄膜の電気抵抗値は、膜厚が厚くなるにしたがって、数百から数mΩへ抵抗が減少する。したがって、抵抗値の制御は基本的には膜厚によるが、厳密な設定には基板の表面状態の影響を避けるため、表面粗さを一定にする必要がある。

1. 緒 言

瀬戸地域における電気絶縁用及び理化学・工業用陶磁器は、完成品の一部または部品の材料を供給しているのが現状である。これに各種の機能を付与し付加価値を高めることは、販路の拡大及び技術力の向上につながると考える。

そこで、一般的には電気絶縁材料として回路基板、抵抗体の芯、導体支持物などに使用されているセラミックスに物理的成膜法の一つであるスパッタリング法により、銀や銅の薄膜を作成して導電性機能を付与するためのスパッタリング条件（放電電力、放電ガス圧力、スパッタ時間）を検討し、薄膜の性質（膜厚、付着力、電気抵抗）との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 基板の作成

2.1.1 基板用原材料

基板は一般に用いられているアルミナ及びフォスファイトの2種類とし、原料のアルミナはスプレー顆粒（共立

窯業原料製、AL-99）を用い、フォスファイトは粉末（共立窯業原料製、KYORIX MSI-IC）と蒸留水（5%）と結合剤のポリビニールアルコール（0.05%）を混合、造粒し、粒径200~600μmのものを使用した。

また、主に膜厚測定用基板として50×25×1mmのソーダライムガラス板を用いた。

2.1.2 基板の成形及び焼成

基板は1軸プレス成形により、圧力98MPaでφ35×t7mmの円板を成形した。成形密度はアルミナ2.01g/cm³、フォスファイト1.88g/cm³であった。

焼成はカンタルスーパー発熱体の電気炉により、焼成温度1650℃（アルミナ）及び1350℃（フォスファイト）、昇温速度2℃/min、保持時間1時間の条件で行った。焼結密度及び焼成収縮率は、アルミナ3.97g/cm³、17.1%、フォスファイト3.11g/cm³、13.4%であった。

2.1.3 基板の研削、研磨

基板の表面粗さが薄膜の付着力に及ぼす影響を調べるため、以下の条件で基板の表面加工を行い、表面粗さの異なる

る基板を4種類作成した。基板の厚さは約4mmに揃えた。

研削：平面研削盤（黒田精工製、GS-BMHF）を用いダイヤモンドレジノイドボンド砥石で行った。

研削条件

A：砥石粒径#200、切込み深さ5 μ m、総切込み量500 μ m

B：砥石粒径#600、切込み深さ5 μ m、総切込み量100 μ m

C：砥石粒径#1500、切込み深さ2 μ m、総切込み量20 μ m

研磨：ダイヤモンド砥石（#1500）で研削を行った後、研磨機（マルトー製、ダイヤラップML-150）を用い、6 μ mダイヤモンドスラリにより回転数220rpmで5分間行った。

2. 1. 4 基板の洗浄

基板は研削、研磨加工を行う際に、軟鉄板に固定するため蜜ろうで接着しており、この蜜ろうを除去するのに石油ベンジン液中で、超音波洗浄を15分間行った。さらに、清浄度を上げて膜の付着力に及ぼす影響を調べるため、アセトン液中で超音波洗浄を15分間行ったものと800℃で加熱洗浄をしたものを各々用意した。

2. 2 スパッタリング試験

スパッタリング実験はスパッタ装置（日電アネルバ製、SPF-210H）を用いた。装置の主な仕様を表1に示す。

表1 スパッタ装置の主な仕様

装置構造	平行平板
スパッタリング方向	down
カソードタイプ	プレーナーマグネトロン
ターゲットサイズ	ϕ 4インチ1個
基板ホルダーサイズ	ϕ 80mm
基板、ターゲット間距離	42mm
高周波電源	600W
直流電源	1.5kW
逆スパッタ機能	高周波電源で可能

また、スパッタリング条件は以下のとおり。

ターゲット 銀（三菱マテアル製、4N）

銅（三菱マテアル製、4N）

スパッタガス アルゴン（日本酸素製、純ガスB）

プリスパッタ 直流放電電力：100W

スパッタ時間：3分

スパッタ圧力：1Pa

正スパッタ 直流放電電力：200、400、800W

スパッタ時間：30秒～10分

スパッタ圧力：1、3、5Pa

逆スパッタ 高周波放電電力：50、100、150W

スパッタ時間：30秒、1分、3分、5分

スパッタ圧力：8Pa

2. 3 薄膜の特性評価

2. 3. 1 膜厚の測定

放電電力、スパッタ時間及びスパッタ圧力と膜厚の関係を調べるため、触針式表面粗さ計（東京精密製、サーフコム200B）を用い、粗さ曲線から膜厚を求めた。

2. 3. 2 表面粗さの測定

基板及び薄膜の表面粗さは同じく触針式表面粗さ計により、カットオフ値0.8mm、駆動速度0.3mm/sで断面曲線を測定し中心線平均粗さ（Ra）を求めた。

2. 3. 3 付着力の測定

薄膜の基板に対する付着力は薄膜（ ϕ 5mm）と銅棒（ ϕ 4 $\times$ 50mm）を2液性エポキシ樹脂で接着し、万能試験機（米倉製作所製、CATY-200BL）により、クロスヘッドスピード0.5mm/minで引き剥がし、その破壊荷重の8個の平均値を算出した。試作したドリルチャックつかみ具、試験方法の概略を図1に示す。

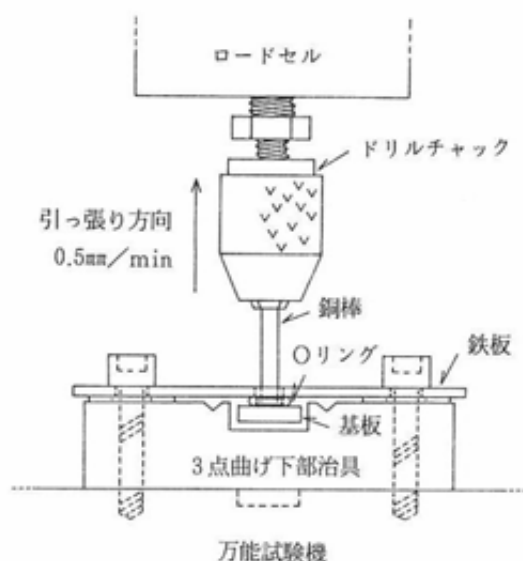


図1 付着力測定方法及び測定用具

2. 3. 4 薄膜の電気抵抗の測定

薄膜の電気抵抗は4端子4探針法の抵抗率計（油化電子製、ロレスタAP）により、V/Iモードで測定した。

2. 3. 5 電子顕微鏡観察

薄膜の表面の状態観察には走査型電子顕微鏡（日立製S-2360N型）を用いた。

3. 実験結果と考察

3. 1 スパッタ条件と膜厚

薄膜の膜厚がスパッタ条件によりどのように変化するかを調べるため、基板表面が平滑で同じ表面粗さを持ったガラス板にスパッタ条件（放電電力、スパッタ圧、スパッタ時間）を変化させ成膜した。銀薄膜の膜厚の変化を図2、図3に、銅薄膜のそれを図4、図5に示す。

銀薄膜、銅薄膜とも膜厚は放電電力、スパッタ時間に比例する。野上ら¹⁾はアルミナ、窒化けい素への高周波による銅スパッタを行い、やはり、膜厚は出力とスパッタ時間に比例して増大しており、高周波出力とスパッタ時間を変えることによって、膜厚を制御することは容易であるとし

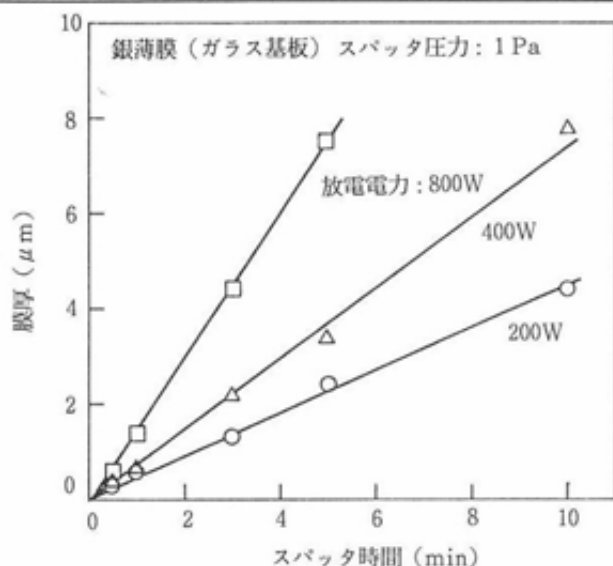


図2 銀薄膜のスパッタ時間と膜厚の関係

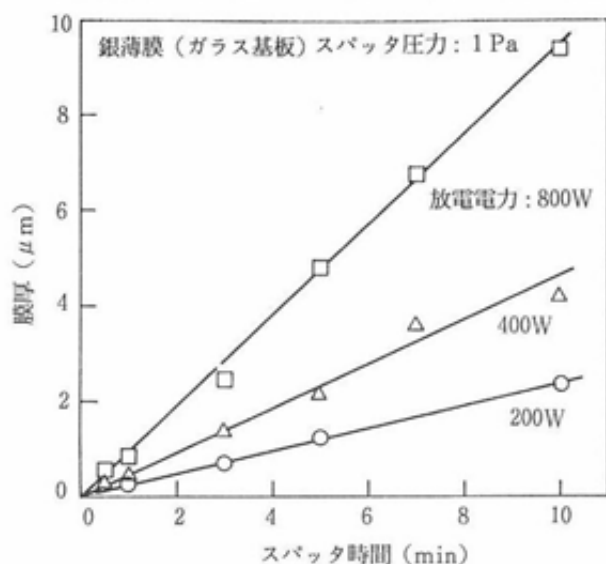


図4 銅薄膜のスパッタ時間と膜厚の関係

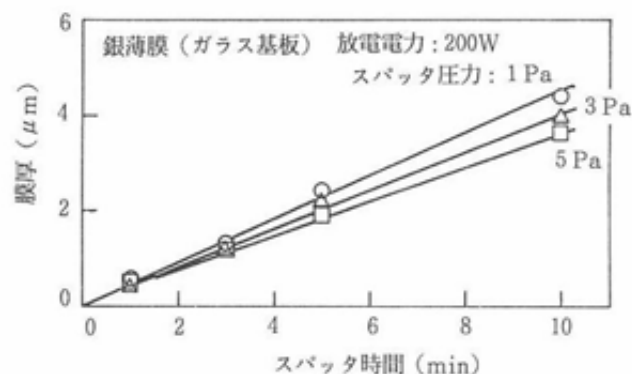


図3 銀薄膜のスパッタ時間と膜厚の関係

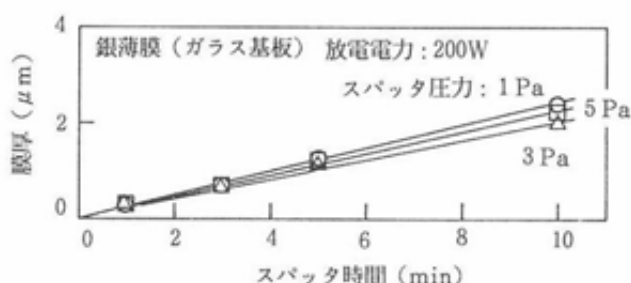


図5 銅薄膜のスパッタ時間と膜厚の関係

ている。銀と銅を比較すると、放電電力200W、スパッタ圧1 Paにおいて銀は $0.44 \mu\text{m}/\text{min}$ 、銅は $0.24 \mu\text{m}/\text{min}$ と付着速度に約1.8倍の差がある。銀と銅で付着速度が異なるのは、基本的にアルゴンイオンによるスパッタ率に相違があり²⁾、前者は $2.8 \text{ atoms}/\text{ion}$ 、後者は $1.6 \text{ atoms}/\text{ion}$ と約1.7倍の差となり、付着速度の差と一致する。

図3、図5のスパッタ圧による膜厚の変化は、図2、図4の放電電力による膜厚の変化ほど大きな差はなく、スパッタ圧の影響は少ない。図5の付着速度の遅い銅の場合は、 $1 \text{ Pa} > 5 \text{ Pa} > 3 \text{ Pa}$ の順であるが、図3の銀の場合に顕著に現れているように、 $1 \text{ Pa} > 3 \text{ Pa} > 5 \text{ Pa}$ とスパッタ圧の低いほうが付着速度が早い。したがって、 0.4 Pa 以上の放電が安定に起こる範囲であれば、スパッタ圧は低いほうが効率的といえる。原理的にアルゴンイオンの濃度の濃い(アルゴンイオンの粒子数が多い)ほうが付着速度が早いと予想されるが、実際はスパッタされた銀粒子がアルゴンイオンに衝突する機会も多くなり、基板までに到達する確率が低くなると考えられ、アルゴンイオンの数の効果よりも平均自由行程が小さくなる効果のほうが大きいと考えられる。

アルミナ、フォスフェイト基板の銅薄膜の膜厚の変化を表2に示す。これと同じ条件(銅薄膜、放電電力200W、スパッタ圧1 Pa、スパッタ時間10分)におけるガラ

表2 銅薄膜のスパッタ時間と膜厚の関係 (単位: μm)

スパッタ時間	1分	3分	5分	10分
膜厚 アルミナ	0.3	0.9	1.4	3.0
膜厚 フォスフェイト	0.3	0.9	1.3	2.8

スパッタ条件: スパッタ圧1 Pa、放電電力200W
基板研削: #600

ス基板の膜厚を比べると、 $2.9 \mu\text{m}$ (アルミナとフォスフェイトの平均値)と $2.4 \mu\text{m}$ (図5参照)になり、同じ厚さにならない。これは本実験ではターゲット-基板置き台の距離は 42 mm 固定としており、アルミナ、フォスフェイト基板の厚みが 4 mm 、ガラス基板が 1 mm と異なるため、ターゲット-基板間距離に長短の差が生じ、ターゲット粒子が放射状に飛散することから、膜厚の相違となって表れたものと考えられ、ターゲットに近いと厚く着くことになる。したがって、膜厚の制御、設定は基本的には放電電力とスパッタ時間によるが、厳密にはターゲット-基板間の距離も考慮する必要がある。

3.2 銅薄膜の膜厚と表面粗さ

基板の表面粗さと付着力との関係を調べるため、アルミナ及びフォスフェイトを研削、研磨して4種の表面粗さを持つ基板を作成した。仕上げ面の粗さを図6に示す。

フォスフェイトは#1500研削で $\text{Ra}0.07 \mu\text{m}$ になるが、アルミナは $\text{Ra}0.20 \mu\text{m}$ である。研磨をするとアルミナは $\text{Ra}0.04 \mu\text{m}$ になるが、フォスフェイトは Ra が小さくなっ

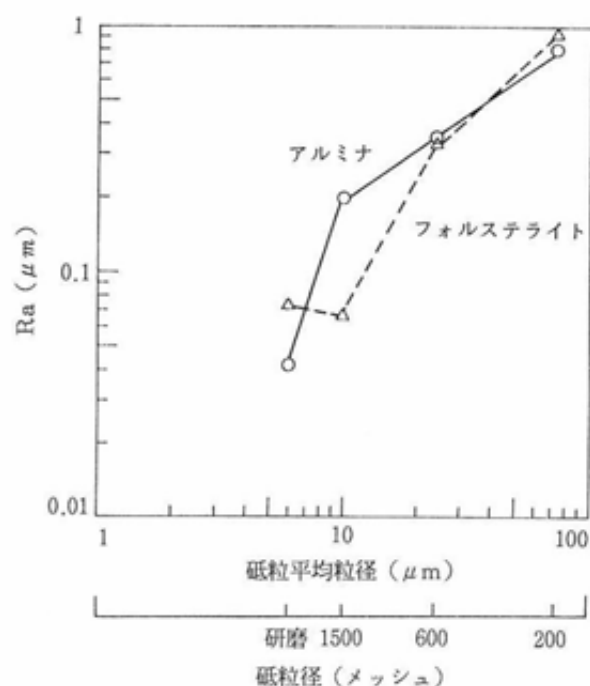


図6 研削砥石の砥粒径による基板表面粗さの変化
(研削方向に直角)

ていない。これはフォステライトが易削材であることから研磨により傷をつけてしまったか、あるいはフォステライトは液相焼結性が強くその特徴である気孔が表面に多く残っているためにRaとしては大きく表示されたと考えられるが、研磨面の断面曲線を#1500研削のものと比較したり、両方の基板表面を目視観察したとき、やはり、研磨面の方が平滑さは増しているように見受けられた。

これらのセラミックス基板に膜厚を変えて銅薄膜を作成し、基板と薄膜の表面粗さを測定した。その結果を表3に示す。また、各種研削、研磨をしたアルミナ基板の銅薄膜の電子顕微鏡観察を行った。その結果を写真1、2、3に示す。薄膜の厚さはすべて0.9μmである。

どの膜厚においても基板と薄膜の表面粗さには差がないことと、写真1の研削条痕の残り具合や写真3の気孔の分布状況から見て、膜は基板の凹凸に沿って付着し、穴や谷の部分埋めるような形では付着しないことが判る。

3.3 基板の洗浄方法と付着力

基板の研削や研磨の際に金属板に固定するため、蜜ろうを用いている。作業終了後、これを除去するのに石油ベンジンで洗浄をしているが、少しは残留していると考えられ

る。そこで、更にアセトン洗浄をした基板と800℃で加熱後アセトン洗浄をした基板を用い付着力を測定した。比較のために平滑な面を持つガラス基板でも測定した。その結

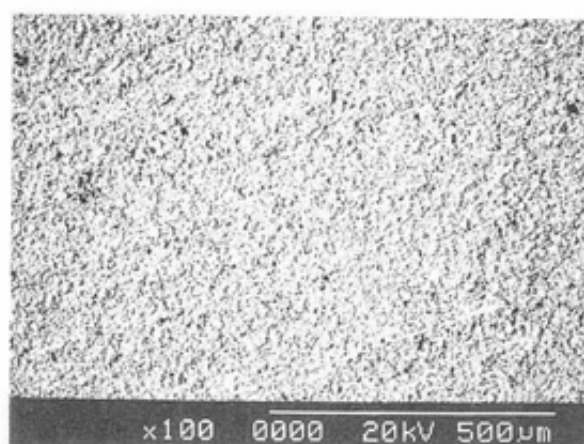


写真1 アルミナ基板上(#200研削)の銅薄膜

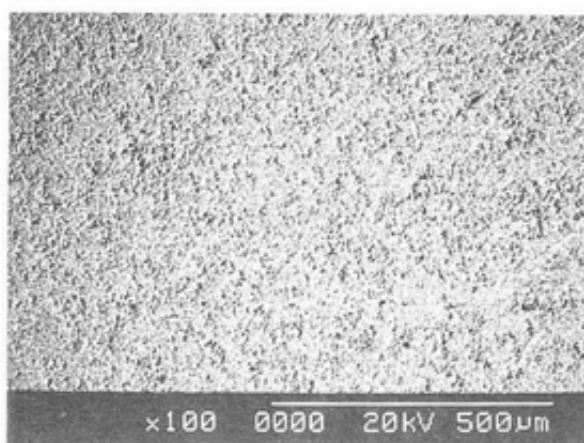


写真2 アルミナ基板上(#1500研削)の銅薄膜

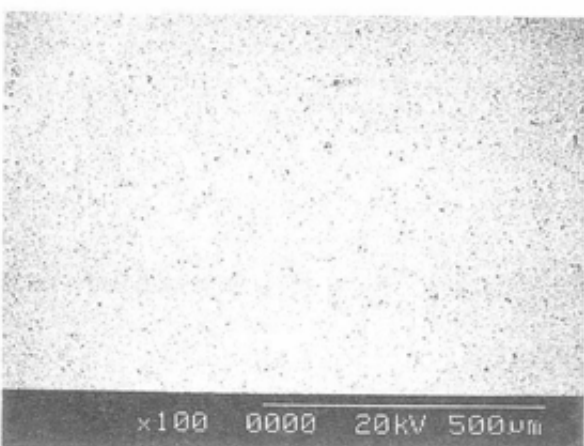


写真3 アルミナ基板上(研磨面)の銅薄膜

表3 各基板上の銅薄膜の膜厚と表面粗さ(Ra)の関係		(単位: μm)				
膜厚 (μm)		0.3	0.9	1.4	2.9	平均値
アルミナ	薄膜	0.38	0.43	0.42	0.38	0.40
	基板	0.38	0.43	0.40	0.38	0.40
フォステライト	薄膜	0.41	0.41	0.50	0.46	0.44
	基板	0.38	0.46	0.48	0.46	0.45

スパッタ条件: スパッタ圧力1Pa、放電電力200W

基板研削: #600

果を表4に示す。ここで「以上」と示したのは8本の試験体のうちのほとんどが銅棒と接着剤間で剥がれ薄膜が基板側に残ったもので、基板と薄膜の界面の付着力はこれより大きいことを示す。

アルミナ基板では石油ベンジン洗浄だけの場合は3~5 MPaのものが、アセトン洗浄をすると8~12MPaと約3

表4 基板洗浄が付着力に及ぼす影響 (単位:MPa)

洗浄方法	石油ベンジン 超音波15分	石油ベンジン +アセトン 超音波15分	800℃加熱 +アセトン 超音波15分
研削砥石			
#200	4.3 3.4	11.4以上 ——	—— 17.8以上
#600	5.2 4.4	8.4以上 ——	—— 12.8以上
#1500	2.9 4.1	12.0 ——	15.2 17.0以上
6 μm 研磨	4.6 5.4	8.4 ——	16.7 15.3以上
ガラス基板	3.4 (アセトン洗浄 超音波15分)		

* 上段アルミナ基板、下段フォルステライト基板

スパッタ条件: スパッタ圧力1 Pa、放電電力200W、
スパッタ時間3分

倍に強度が上がった。このアセトン洗浄をしたピーカーの液面には白く蜜ろうが浮いており、石油ベンジン洗浄だけでは不完全であることが判った。#200及び#600研削基板は銅棒と接着剤間で剥がれ薄膜が基板側に残ったので、薄膜と基板間で剥がれた#1500研削基板と研磨基板について更に洗浄度を上げるため、800℃で加熱しその後アセトン洗浄をしたところ、強度は15~17MPaに向上した。このものの洗浄後のピーカーの底には白い研削くずが沈殿しており、基板の清浄さが増したものと思われる。

上記のようにアルミナ基板で加熱洗浄が有効であることが判ったので、フォルステライト基板で石油ベンジン洗浄だけの基板と加熱洗浄の基板とを比較した。この場合も3~5 MPaから13MPa以上と3~5 倍の強度向上となった。また、加熱洗浄の基板はすべて銅棒と接着剤間で剥がれ薄膜が基板側に残った。

ガラス基板は研削及び研磨を行っていないので、アセトン洗浄をしたものをを用いた。強度のばらつきはなく、すべて薄膜と基板間で剥がれたが、付着力は3.4MPaであった。その表面粗さはセラミックスを研磨したもの(アルミナの研磨面のRa: 0.044 μm)より平滑でRaは0.011 μmである。

基板の作成段階で切断、研削及び研磨の作業が避けられず、その際に冷却液、研削液、研削くず及び蜜ろうなどで基板が汚染される。これをいかに取り除くかが強い付着力を持った薄膜を作成する重要な点である。セラミックス基板は高温で焼成してあるので、有機物が分解する800℃前後の加熱ではセラミックスの特性を損ねることがなく、熱

可塑性樹脂や蜜ろうなどの有機物を完全に除去するには、加熱洗浄を行うのが有効である。

初期の研究目的であった基板の表面粗さと付着力の関係は洗浄度をあげていくにしたがって、銅棒と接着剤間で剥がれ薄膜が基板側に残るようになったため、付着力の正確な数値を把握できず明らかにできなかった。しかし、表4のデータから考えられることは、石油ベンジン洗浄の場合アルミナ、フォルステライト基板とも研磨基板の付着力が強い。これは研磨基板は表面が平滑であるため洗浄され易く、研削基板は基板の凹凸の谷の部分に蜜ろうが残りやすいためと思われる。石神ら³⁾によると、反応性イオンプレーティング法で超硬合金上にTiN被覆した場合、ポリッシング仕上げのR_{max}0.2 μmとしたものはラッピング仕上げのR_{max}1.0 μmとしたものよりスクラッチ試験において2~3 倍の臨界荷重を示した例などを上げ、基板表面はなるべく平滑に仕上げておいたほうが密着性が高いとする報告が多いと述べている。しかしながら、本研究ではアセトン洗浄を併用して洗浄度を上げた場合のアルミナ基板では、#200及び#600研削基板は銅棒と接着剤間で剥がれ薄膜が基板側に残っており、#1500研削基板は12MPa、研磨基板は8 MPaと付着力が段々小さくなることと最も平滑な表面を持つガラス基板が3.4MPaと最も付着力が小さいことから、基板の表面が平滑になるにしたがって付着力も小さくなる傾向があると考えられる。800℃加熱洗浄の場合フォルステライト基板ではすべてが銅棒と接着剤間で剥がれ薄膜が基板側に残ったことから、その数値が接着剤の強度と考えられるが、一定せずばらつきがある。

接着剤の強度に関しては、真壁ら⁴⁾は引っ張り法は接着剤の性質変化により強度にばらつきが出ると指摘している。接着剤はエポキシ樹脂系以外にアクリル系やシアノアクリレート樹脂でも実験をしたが、エポキシ樹脂系が一番強度があり、安定していた。はんだ付けやろう付けの方法もあるが、熱膨張差による応力の発生と銅薄膜がはんだやろうと反応する可能性があるため行わなかった。

3. 4 ガラス基板の付着力の向上

スパッタリング法では一般に、基板のクリーニングやエッチングをするためにアルゴンイオンで基板をたたき逆スパッタ法が行われる。前述のように平滑なガラス基板は付着力が小さいので、このガラス基板の付着力を向上させるために、逆スパッタを行ってから銅薄膜をつけた。その結果を表5に示す。逆スパッタ時間を一定(5分)にして高周波電力を50、100、150Wと変化させると、付着力は著しく増加し、アセトンで超音波洗浄したものに比べ、3 倍以上の強度が得られた。150Wのものは薄膜と基板間で剥離したが、ほとんどのものが銅棒と接着剤間で剥がれ、薄膜が基板側に残った。中にはガラスを剥離させたものもあり、ガラス基板にダメージを与えているのではないかと考えられるので、放電電力を一定(50W)とし、逆スパッタ時間を30秒、1分、3分と短くした。ガラスの剥離はなくなり、強度は3 倍以上のままですべて銅棒と接着剤間で剥がれた。ガラスのような非常に平滑な基板に対して、付着力の向上

表5 ガラス基板の逆スパッタによる付着力の影響

(単位:MPa)

逆スパッタ 条件	アセトン 洗浄	50W 30秒	50W 1分	50W 3分	50W 5分	100W 5分	150W 5分
付着力	3.4	12.3以上	10.5以上	10.2以上	14.6以上 ガラス剥離	11.4以上	10.6 ガラス剥離

逆スパッタ電源:高周波電源、周波数13.56MHz

逆スパッタ圧力:8 Pa

正スパッタ条件:放電電力200W、スパッタ圧力:1 Pa、スパッタ時間3分

対策として逆スパッタは有効であり、しかも、放電電力(50W)や時間(30秒)は少なくても効果があることが判った。

3.5 銅薄膜の電気抵抗

各基板上的銅薄膜の膜厚と抵抗値の関係を表6に、表面粗さと抵抗値の関係を表7に示す。

膜厚が厚くなるにしたがって断面積が大きくなるので、

表6 銅薄膜の膜厚と抵抗値の関係 (単位:mΩ)

膜厚(μm)	0.3	0.9	1.4	2.9
抵抗値				
アルミナ	332	136	54	8
フォスファイト	623	121	45	5

スパッタ条件:スパッタ圧力1 Pa、放電電力200W

基板研削: #600

表7 表面粗さが銅薄膜の抵抗値に与える影響(単位:mΩ)

研削砥石	#200	#600	#1500	6 μm研磨
抵抗値				
アルミナ	161	136	55	49
フォスファイト	281	121	42	45

スパッタ条件:スパッタ圧力1 Pa、放電電力200W

スパッタ時間3分

当然抵抗値は小さくなる。アルミナ、フォスファイト基板とも1 μm以下では数百mΩであるが、3 μmになると数mΩに減少し、膜厚の約3倍の変化が抵抗値の二桁の変化になって現れ、膜厚の抵抗値に及ぼす影響は大きい。

また、薄膜は前にも述べたように基板の凹凸に沿って付着するので、基板の表面粗さの差が薄膜の抵抗測定における実効長さの差になり、表面が平滑なほうが抵抗が小さくなる。約1 μmの膜厚においてはダイヤモンド砥石#1500研削、6 μmのダイヤモンドスラリーによる研磨をすると抵抗は50mΩ前後に落ち着く。抵抗値は一次的には膜厚により設定され、二次的に表面粗さの影響を受けることが判った。

4. 結 論

- (1) 膜厚は、銀、銅ともにスパッタ時間及び放電電力に比例し、放電電力200Wにおいて銀は0.44 μm/min、銅は0.24 μm/minの付着速度である。また、膜厚制御を精密に行うには、ターゲット-基板間の距離を一定にする必要がある。
- (2) 薄膜は基板表面の凹凸に沿って付着するため、基板の表面状態は、薄膜の付着力および電気抵抗に影響を与え、付着力は基板の表面粗さが粗いほうが強く、膜の導電性はガラス面や研磨面のような表面の平滑なほうが良い。
- (3) 膜を作成する重要な条件の一つは、基板の表面を洗浄にすることで、アセトンなどの薬品洗浄と合わせて、800℃前後の加熱洗浄が効果があり、特に付着力に及ぼす影響は大きく、薬品洗浄のみに比べ3.6倍の付着力が得られた。
- (4) ガラスのように表面が非常に平滑な基板に対する付着力の向上策は、基板表面をアルゴンイオンでエッチングする逆スパッタリングを行うのが有効であり、付着力は3.4MPaから放電電力50W、スパッタ時間30秒の条件では12.3MPa以上になる。
- (5) 銅薄膜の電気抵抗値は、膜厚が厚くなるにしたがって、数百から数mΩへ抵抗が減少する。したがって、抵抗値の制御は基本的には膜厚によるが、厳密な設定には基板の表面状態の影響を避けるため、表面粗さを一定にする必要がある。

付 記

薄膜の電気抵抗の測定に際し、日本測器株式会社(宮)の平川所長さんにご協力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 野上輝夫、平島康、徳島県立工業技術センター研究報告、2、41-46 (1993)
- 2) 麻時立男、"薄膜作成の基礎"、日刊工業新聞社、p. 130 (1978)
- 3) 石神悦男、三浦健一、網沢栄二、熱処理、33、1、35~43 (1993)
- 4) 真壁達治、田畑三郎、大阪工業技術試験所季報、33、3、78~92 (1984)