

# ウェットプロセスによる3次元微細構造体の デバイス応用に関する研究

- 微細部品形成を目的としたスルファミン酸ニッケル浴からのポイドフリー析出 -

北 垣 寛\*

## 【要 旨】

微細ニッケル金型の均一析出性を向上させることを目的として、スルファミン酸ニッケルめっき浴について、従来方法では微細構造物が形成できない電流密度においても、数秒間隔で通電と通電なし（休止）を交互に繰り返す間欠電流方法により、めっき液の攪拌を行わなくても、ポイドなく析出できることを確認した。また、攪拌を併用することで、ポイド発生抑制効果が上昇することを確認した。

## 1 緒 言

マイクロマシン（MEMS：Micro Electro Mechanical Systems）技術の一つであるLIGAプロセスは、超微細な3次元部品を成形できる方法として着目されているが、LIGAプロセスにはシンクロトロン放射光施設等の強力なX線発生装置が必要である。しかし、近年優れた紫外光（UV）反応性高分子が開発され、X線の代替としてUV光を用いるUV-LIGAプロセスにより、LIGAプロセスに準じた加工精度を達成できるようになり、このプロセスの応用が期待されており、当センターにおいても各種応用について検討している。

一連のUV-LIGAプロセスのうち、微細金属構造体形成工程では析出物の内部応力が低いスルファミン酸ニッケルめっきが一般的に使用される。微細でアスペクト比の高い構造体をめっきにより形成する場合、陰極近傍をバドル移動により攪拌する方法が用いられるが、部位によりポイドが発生することが課題となっている。ポイド発生を抑制するためには、めっき液の攪拌をより強くする

対策や電極下部から空気を送り込むバブリング等による対策がとられるが、析出する構造物が微細でアスペクト比が高くなった場合、その効果には限界がある。あるいは、電流密度を低くする対策も考えられるが加工速度が遅くなるため必ずしも有効とは言えない。一方、プリント配線板におけるめっき技術に、微細ビアホールに銅めっきを充填する技術があるが、この場合めっき電流を時間的に変化させることでポイド発生を抑制できるとの報告がある。<sup>1)2)</sup>

そこで、本法ではアスペクト比が1程度の微細穴を有する厚膜レジストを金属表面に形成した試料に対して、電流を間欠的に通電することにより電流密度を下げることなくポイド発生を抑制する検討を行ったので報告する。ここでポイドとは、微細析出物に生じたくぼみを指す。

## 2 実験方法

### 2.1 評価サンプル

評価サンプルとして縦横20mm、厚さ0.5mmの黄銅基板上に、厚膜レジスト（THB-151：JSR社製）により、縦50 $\mu$ m、横50 $\mu$ m、深さ55 $\mu$ mの微細四角穴を上下左右100 $\mu$ mピッチで約4万個

\* 研究開発課 主任

を形成した。厚膜レジストの形成条件は別報<sup>3)</sup>のとおりである。

## 2.2 めっき条件

めっき装置は、山本鍍金試験器社製の精密めっき実験装置及び電源を用いた。めっき電極間距離は20mmとした。また、めっき時間は電流効率が100%とした場合に微細四角穴内でのニッケル析出高さの平均が50 $\mu$ mとなる積算電流値(150C)が通電される時間とした。

本実験では、めっき条件として、従来どおり常に一定の電流を通電させながらパドルによる攪拌を行う条件。数秒間隔で通電と通電なし(休止)を交互に繰り返す通電(以下、間欠電流方法とする。)を用いてパドルによる攪拌を行わない条件。間欠電流方法を用いながらパドルによる攪拌を併用する条件。の以上3条件を検討した。なお、間欠電流方法では、通電時間(Ton)を5秒、休止時間(Toff)を1秒~15秒、各通電時における陰極電流密度を2~15A/dm<sup>2</sup>とした。めっき浴組成、浴温度及びpHを表1に示す。

表1 めっき浴組成とめっき条件

スルファミン酸ニッケル	375 g/L
ホウ酸	30 g/L
ラウリル硫酸ナトリウム	0.3 g/L
浴温	50
pH	4.5

## 2.3 評価方法

微細析出物におけるボイド発生の有無、および析出物の断面形状は、厚膜レジストの剥離後、走査型電子顕微鏡(SEM: 日立製作所社製S-800)を用いた外観観察により評価した。微細析出物表面の化学状態をX線光電子分光分析装置(アルバック・ファイ社製 ESCA5800)で評価した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 間欠電流方法のボイド抑止効果

めっき条件を従来方法(直流、攪拌併用)、間欠電流方法(Ton: 5秒、Toff: 5秒)攪拌なし、及び間欠電流方法(Ton: 5秒、Toff: 5秒)攪拌併用として、電流密度を5A/dm<sup>2</sup>、10A/dm<sup>2</sup>、15A/dm<sup>2</sup>と変化させた場合の微細析出物の走査型電子顕微鏡による観察像を図1に示す。従来方法の場合、電流密度5A/dm<sup>2</sup>(図a)および10A/dm<sup>2</sup>(図b)では、一部ボイドが発生しているものの、概ね微細析出物が形成されるが、電流密度15A/dm<sup>2</sup>(図c)では四角柱形状を全く形成できていないことがわかる。一方、間欠電流条件(攪拌なし)の場合、電流密度15A/dm<sup>2</sup>(図f)では一部ボイ

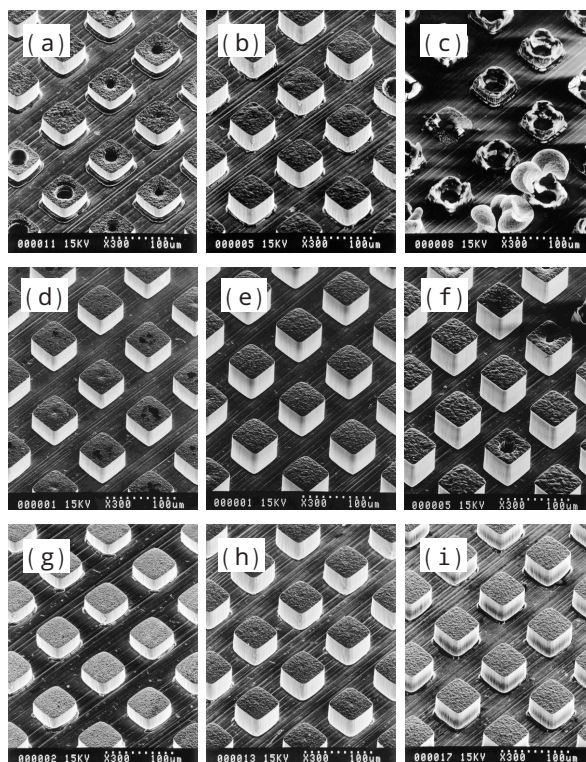


図1 析出物のSEM像(45°傾斜) 100 $\mu$ m

- (a) 従来方法(直流、攪拌併用): 電流密度 5A/dm<sup>2</sup>
- (b) 従来方法(直流、攪拌併用): 電流密度 10A/dm<sup>2</sup>
- (c) 従来方法(直流、攪拌併用): 電流密度 15A/dm<sup>2</sup>
- (d) 間欠電流方法(攪拌なし): 電流密度 5A/dm<sup>2</sup>
- (e) 間欠電流方法(攪拌なし): 電流密度 10A/dm<sup>2</sup>
- (f) 間欠電流方法(攪拌なし): 電流密度 15A/dm<sup>2</sup>
- (g) 間欠電流方法(攪拌併用): 電流密度 5A/dm<sup>2</sup>
- (h) 間欠電流方法(攪拌併用): 電流密度 10A/dm<sup>2</sup>
- (i) 間欠電流方法(攪拌併用): 電流密度 15A/dm<sup>2</sup>

ドがあるものの、電流密度  $5 \sim 10\text{A/dm}^2$  (図 d、図 e) では良好に四角柱形状が形成されていることがわかる。また、間欠電流方法(攪拌併用)場合、電流密度  $5 \sim 15\text{A/dm}^2$  (図 g ~ 図 i) のすべて良好に四角柱形状が形成されていることがわかる。

次に、各めっき条件において析出したサンプル中央部の238個の微細析出物をSEM観察し、これらのうち、明確にポイドが発生している割合をポイド発生率として比較したものを表2に示す。

表2 めっき条件によるポイド発生率の比較

めっき条件	電 流 密 度			
	$2\text{A/dm}^2$	$5\text{A/dm}^2$	$10\text{A/dm}^2$	$15\text{A/dm}^2$
従来方法 (直流、攪拌併用)	0%	34%	46%	100%
間欠電流方法 (攪拌なし)	0%	0%	0%	11%
間欠電流方法 (攪拌併用)	0%	0%	0%	0%

従来方法では、電流密度が  $5\text{A/dm}^2$  でポイドが発生し、電流密度が  $15\text{A/dm}^2$  の場合、全ての析出物にポイドが発生しているのに対して、間欠電流方法(攪拌なし)では、電流密度  $10\text{A/dm}^2$  以下では全く発生せず、 $15\text{A/dm}^2$  の場合でも発生率が11%にとどまっていることがわかる。更に、間欠電流方法(攪拌併用)では、全ての電流密度でポイドが発生していない。また、間欠電流方法(攪拌併用)電流密度  $15\text{A/dm}^2$  で析出した微細析出物の断面の電子顕微鏡像を図2に示す。析出物内部にもポイドを含まず良好に析出していることがわ

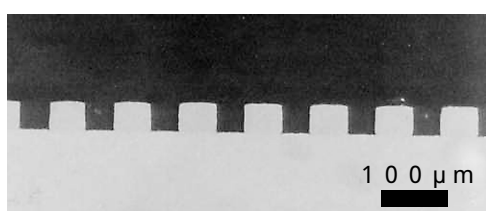


図2 微細析出物の断面の電子顕微鏡像  
めっき条件：間欠電流方法(攪拌併用)  
電流密度  $15\text{A/dm}^2$

かる。

以上の実験結果から、めっき析出における電流を間欠化することでめっき液の攪拌を行わなくても、ポイド発生を抑制できること。さらに、攪拌を併用することで高い電流密度においてもポイド発生を抑止できることが確認できた。

高電流密度領域におけるニッケルめっき液へのホウ酸の添加作用は、水素発生反応を強く抑制し、その結果、めっき表面への水酸化ニッケルの析出を抑制するとの報告がある<sup>4)</sup>。そこで、本実験におけるポイド発生は析出物表面の水酸化ニッケル形成によるものと予測し、間欠化によるポイド発生抑止効果が顕著であった電流密度  $15\text{A/dm}^2$  の条件において、従来方法及び間欠電流方法(攪拌なし)により析出したサンプル表面のX線光電子分光スペクトルを図3に示す。従来方法では、主スペクトルである  $2p_{3/2}$  スペクトルのピーク値は、金属ニッケルを示す  $853\text{eV}$  及び水酸化ニッケルを示す  $856\text{eV}$  に分極しており、各ピークが占める面積比から微細析出物表面は、ニッケル金属及びニッケル水酸化物が概ね1対1で占められているこ

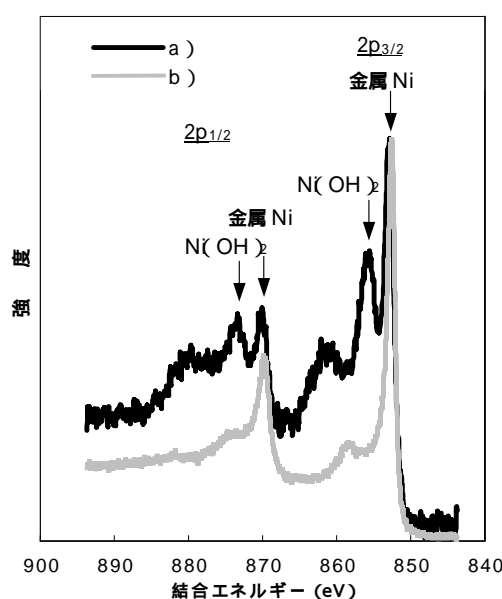


図3 析出物表面のX線光電子分光分析スペクトル  
a) 従来方法(直流、攪拌併用): 電流密度  $15\text{A/dm}^2$   
b) 間欠電流方法(攪拌なし): 電流密度  $15\text{A/dm}^2$



とがわかる。一方、間欠電流方法では、ニッケル金属を示す853eVにのみピークを有することから微細析出物の表面全面がニッケル金属であることがわかる。一方、厚膜レジストによる微細四角穴を表面に形成しない黄銅基板に、従来方法で電流密度15A/dm<sup>2</sup>の条件で析出させたニッケル皮膜を分析したところニッケル金属を示す853eVにのみピーク示した。これらの結果から、微細パターンへの析出の場合、パターンを有しない表面と比較して、めっき液中イオンの微細穴内部への拡散が制限されるため、従来方法では、低い電流密度でもホウ酸の水素発生抑制効果が低下することにより、析出物表面が絶縁物であるニッケル水酸化物で覆われ、新たな析出が妨げられボイドが発生したと考えられる。一方、間欠電流方法とした場合、5秒間の析出反応の休止期間により、ホウ酸による水素発生抑制効果が回復し、ニッケル水酸化物が形成されなかったためにボイド発生率が低くなったものと考えられる。

### 3.2 間欠電流方法における休止時間とボイド抑止効果

間欠電流方法（攪拌なし）において、オフタイム（Toff）の長さがボイド抑止効果に及ぼす影響を検討した。オンタイム（Ton = 5秒）及び電流密度（10A/dm<sup>2</sup>）を設定し、オフタイム（Toff）長さを0～15秒の範囲で変化させた時のボイド発生率を求めた結果を図4に示す。オフタイム（Toff）を0秒（直流電流）とした場合、ボイド発生率は100%であるのに対し、オフタイムを1秒とすることで、ボイド発生率が20%以下まで大幅に抑制された。更にオフタイムを15秒と長くするとボイド発生率は0%まで抑止することができた。ちなみに、オフタイム15秒では、サンプル全面（20×20mm）の約4万個の析出物を観察してもボイド

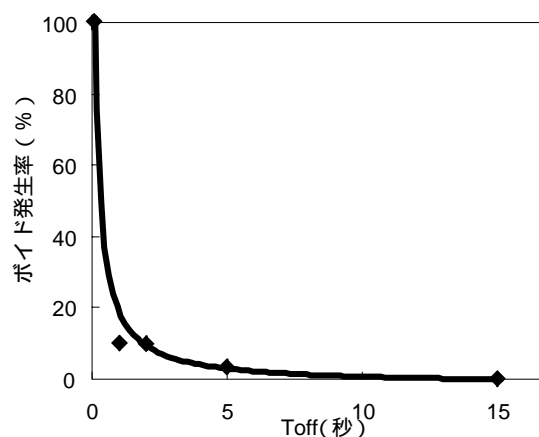


図4 パルス電流条件でのオフタイム（Toff）とボイド発生率の関係

電流密度：10 A / dm<sup>2</sup>  
Ton : 5 秒

の発生はなかった。以上の結果から、オフタイムは1秒間で効果があること、更に長時間化で効果が上昇することが確認できた。

## 4 結論

微細ニッケル金型の均一析出性を向上させることを目的として、スルファミン酸ニッケルめっき液について、電流条件の間欠化がボイド発生抑止に与える効果について検討したところ、以下の知見が得られた。

- (1)従来方法では微細構造物が形成できない電流密度においても、5秒間隔で通電と通電なし（休止）を交互に繰り返す間欠電流方法により、ボイドなく析出できる。さらに、攪拌を併用することで、よりボイド発生抑制効果が上がる。
- (2)間欠電流方法によりボイド発生を抑止できるのは、厚膜レジストによる微細穴によりめっき液中イオンの拡散が抑制された状態において、一定の析出反応休止期間によりホウ酸の水素発生抑制効果が回復するためと考えられる。
- (3)間欠電流方法において、オフタイム時間は1秒で効果が認められること、長時間化でボイド発生を完全に抑止できる。

## 文 献

- 1) 小林健, 川崎淳一, 石橋淳一, 田中健太郎, 本間英夫; 表面技術, 49, 1332 (1998)
- 2) 小山田仁子, 渡邊新吾, 西中山宏, 本間英夫; 表面技術, 54, 539 (2003)
- 3) 北垣寛, 宮内宏哉, 松本賢治, 廣田敦司, 北田良二; 京都府中小企業総合センター技報, 32, 79 (2004)
- 4) 都留豊, 高松亮太, 細川邦典; 表面技術, 44, 39 (1993)