連載 高分子科学最近の進歩

LIGA プロセス

マイクロマイシンの加工技術

外林 秀人

Hideto Sotobayashi

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Ges.

1. はじめに

LIGA はドイツ語の Lithographie (リソグラフィ), Galvanoformung (電着成形), Abformung (成形) の略で, 種々の素材のマイクロ構造体を多量生産できる可能性のある技術で, ドイツのカールスルーエ原子核研究所 (KfK=Kernforschungszentrum Karlsruhe) で, 1980 年頃開発された¹⁾.

電子回路関係のミニ化, 集積化が進んでいる反面, マシン関係のミニ化はおくれており, 最近になってマイクロマシン技術に関心が高まっている^{2),3)}. その主流は半導体のシリコン加工技術であるが, 素材がシリコンに限定され, マイクロ構造体の厚さが数 μm しか得られず, 力や構造が小さすぎて応用分野が限定される. このなかで, LIGA 技術で, 厚さが数 $100\mu\text{m}$ のマイクロ構造が作製でき, 現在世界で本気に取り組んでいるのはドイツだけだが, 最も注目されている技術である⁴⁾.

筆者は, LIGA の専門家ではないが, 1979 年より 1986 年まで, 西ドイツの X 線リソグラフィの国家プロジェクトに参加し, レジストの開発に従事し, LIGA の最初の製品であるウランアイソトープの分離ノズル要素が発表された 1982 年頃より LIGA の発展を眺めてきた者である. LIGA プロセスは高分子科学者にあまり知られてないようで, ここでその基本原理とその成果を紹介したい.

2. LIGA プロセス

シンクロトロン放射光の X 線リソグラフィにより, 高さ数 $100\mu\text{m}$, 幅数 μm の高アスペクトのレジスト

図1 X線リソグラフィの工程原理

のマイクロ構造体を, さらに電着により金属の構造体をつくり, それを型にして, 種々の素材 (金属, プラスチック, セラミック) の構造体を作製するのが, LIGA プロセスの基本的ステップである.

2-1. X 線リソグラフィ

図1にその原理を示す. マスクを通し, シンクロトロン放射 X 線をレジストに照射し, 現像により, マスクのパターンを転写する. 照射部分が除去されるレジストをポジ型, 残るのをネガ型レジストという. レジストの厚さ d (図1) が, 半導体微細加工では, 数 μm であるが, LIGA プロセスでは数 $100\mu\text{m}$ で深いリソグラフィといわれている. 厚いレジストを用いることにより, レジストの塗布の問題, 照射 X 線の波長の問題, マスクの問題等, いろいろと深いリソグラフィ特有の問題がおきてくる.

外林 秀人 Fritz-Haber-Institut der Max Planck Gesellschaft (Faradayweg 4-6, 14195 Berlin Germany) 研究員, 工博. 1953 年京大工学部高分子化学科卒. 1965 年 Fritz-Haber-Inst. 研究員, 1977 年ベルリン工科大非常勤教授. 専門は LB 単分子膜, 高分子膜のモルホロジー, 電子構造, <趣味>音楽, スポーツ, 旅行

(A) X線レジスト

ポリメチルメタクリレート (PMMA) はポジ型レジストで、感度はよくないが、レジスト特性がよいので深いリソグラフィでもっぱら使用されている。半導体用の(浅い)リソグラフィでは、厚さ数 μm のレジストの塗布を、レジストの溶液を回転する基板に滴下する、スピニング法で、行っているが、深いリソグラフィに必要な数100 μm の厚さの均一塗布は、溶液粘性増大のため、この方法ではできない。

KfK では、PMMA の反応混合物 (PMMA の MMA 溶液で、重合開始剤、架橋剤を含み、Röhm 社の商品) を基板上に注ぎ、ガラス板で押さえ、空気の流れを防ぎ、重合硬化させ、その後ダイヤモンド鋸で希望の厚さに切断し、数100 μm のフィルムを得ている。重合による内部緊張をとるために、110°C で1時間熱処理して、15°C/時間の速度で冷却している。

(B) シンクロトロン放射 X線

シンクロトロン放射光は高平行性、高輝性の特徴をもち、リソグラフィの光源に適している。半導体はリソグラフィでは、数 μm の厚さのレジストを切るため、軟X線が用いられるが、深いリソグラフィでは、数100 μm の厚さのレジストを切る必要があり、さらに短波長の0.5 nm 近辺の硬いX線を用いる。

KfK はボン大学の ELSA⁸⁾ を利用して LIGA をやっており、臨界波長は0.14 nm のX線である。また英国の Daresburg⁹⁾ やフランスの Orsay のシンクロトロンでも、ドイツの研究者と共同で LIGA の仕事をしている。ベルリンのシンクロトロン放射光源 BESSY I⁷⁾ は、半導体リソグラフィに最適化しており、臨界波長が約2 nm で、LIGA の深いリソグラフィに適していない。しかし、波長シフト装置を用い、短波長にシフトして、1994年の春より、KfK の研究者が、BESSY I でも深いリソグラフィの実験を行う予定である。ベルリンのアドラスホーフに BESSY II が建設中で、1997年に稼動予定であるが、その臨界波長は0.5 nm 付近で、深いリソグラフィの研究が重要なプロジェクトの一つで、KfK の LIGA 研究室が予定されている。住友重機の小型超電導シンクロトロン放射光装置‘オーラ’でも、ウィグラーを組み込むことにより、深いリソグラフィのできることを報告している^{8),9)}。

(C) X線用マスク

硬X線で通常の感度のレジスト数100 μm の厚さを切るためには、マスクの吸収体の金の厚さが10 μm を必要とする。KfK では、金の厚さが約3 μm の中間マスクを半導体微細加工技術で製作し、それより、次章で述べる電鍍法により、金の厚さが10 μm

のワーキングマスクをえている。深いリソグラフィでは、照射時間がながく、かつ吸収体の厚さが厚いので、基板の安定性が強調されるが、硬X線を用いるため、マスク材料への透過性が強く、マスク基板として Be や Ti など機械的強度の強い金属を用いることができる。Be の厚さが20~30 μm の膜が理想的だが、毒性のため、KfK では Ti 膜が使用されており、少なくとも60%のX線透過率をうするためには、厚さを2 μm 以下にしないとけない。

(D) X線照射

PMMA レジストを照射後、現像により、未照射部分と照射部分を分離するためには、最低4 KJ/cm²の吸収量が必要で、20 KJ/cm²をこすとガス発生がおきる¹⁰⁾。表面の吸収量が20 KJ/cm²となった時、吸収量が4 KJ/cm²になる深さが推定され、これにより与えられたレジストの厚さを切るために、何回照射現像を繰り返すかがきまる。ボンの大学の実験によると、臨界波長0.7 nm のX線で、500 μm のPMMAを切るために、4回の照射が必要で、臨界波長0.2~0.3 nm のX線では1回の照射で切れる。放射光は高指向性なので、大面積を均一照射するためには、試料を光の上下に走査する必要あり、照射時間はそのために増加する。

(E) 現像

一般的にいえることは、弱い現像液では、現像時間が比較的長くかかるが、膨潤が少なく、ミクロ構造体の損傷が少なく、強い現像液では、現像時間が短くなる反面、膨潤が大きく、ミクロ構造がこわされる。PMMA の場合、KfK ではエタノール、オキサジン、アミノエタノール、水の混合液の非常に弱い現像液¹¹⁾を使用している。現像温度35°Cで、最初の10分で、照射部分の60%、100分で90%が除去され、400~600分で平衡に達している。

(F) 考察

図2に深いリソグラフィで製作されたPMMAのテストマイクロ柱(高さ400 μm 、厚さ7.3 μm)の走査顕微鏡写真(a)と、厚さの高さによる変化(b)を示しており、0.1 μm の精度で切れている。

照射時間を減少するためには、PMMA より感度のよい、さらに感度範囲の広い、ポジのみならずネガのレジストを試作すべきで、以前にX線レジストに関し総説を書いたので参照していただきたい¹²⁾。半導体加工では、現像は湿式より乾式に変わった時代で、プラズマを利用した乾式現像を、もうすこし系統的に検討すべきであろう。レジスト開発をやっていた時代、プラズマエッチングで問題がおきると、すべてレジストの責任となり、その改善を要求されたものだが、種々

(a) 走査顕微鏡写真

(b) 幅寸法の高さ依存性

図 2 深いリソグラフィで製作された架橋 PMMA のテストマイクロ柱
(高さ: 約 400 μm , 幅寸法: 7.2~7.4 μm)

のガスを混合した混合プラズマエッチングなど、プラズマの方でもうすし努力してくれたらと思うことが多かった。最近、NTT の沢田¹³⁾ が、フッ素化ポリイミドと磁場制御型反応性イオンエッチング装置の開発により、立体加工性能を改善してマイクロポンプの試作を報告しており、この方向の発展が、LIGA プロセスに大きく貢献するであろう。

2-2. 電気沈着による金属構造体作製 (電鍍成形)

図 3 にその原理を示す。リソグラフィで作製されたレジストのマイクロ構造体全体をメッキ液につけ、電導性基板を陰極として電気分解を行うと電極表面に金属が折出し、レジストの構造の谷間を、金属で埋める。レジストを除去し、レジスト構造体の陰型が金属で作製される。図 3 に例としてレジスト (a) と Ni

(高さ 100 μm , 厚さ 8 μm , 穴の径 80 μm) の走査顕微鏡写真: (a) レジスト, (b) ニッケル (Ni)

図 3 電鍍成形 (Galvanoformung, electroforming) の工程原理と蜜蜂構造体

図4 鋳造によるプラスチック構造体作製ならびに多量生産工程原理

(b) の蜜蜂構造 (空の径 $80\text{ }\mu\text{m}$, 厚さ $8\text{ }\mu\text{m}$, 高さ $100\text{ }\mu\text{m}$) の走査顕微鏡写真を示した。電気分解による Ni の陰極の電着は、

の還元反応により、副反応として

水素ガス発生がおきる。欠陥のない電鍍を行うためには、ガス発生をできるだけおさえねばならない。Ni の標準電解液は Barrett 処法¹⁴⁾ により、Ni はスルファミン酸塩として含まれ、温度 52°C 、電流密度 $1\sim 10\text{ A/dm}^2$ で、電着速度は $12\sim 120\text{ }\mu\text{m/h}$ である。

2-3. 金属型よりマイクロ構造体作製

(モールディング)

電鍍により作製された金属の型を用い、射出成形や鋳造法により、プラスチック、セラミックのマイクロ構造体が生産できる。射出成形法には、反応射出成形法と熱可塑性成形法があり、現在多く用いられている。図4に、最近 KfK で開発された鋳造法¹⁵⁾ の原理を示す。まずプラスチック成形物を厚く基板に塗布するが、リソグラフィで厚いレジストを塗布したと同じ技術を用いる。次いでプラスチックをそのガラス転移温度以上に加熱し、例えば PMMA で 165°C で金属の型を押し込み鋳造し、 80°C 近くまで冷却し、型を分離し、プラスチック構造体をうる。LIGA プロセスの魅力の一つは、多量生産であり、図4に示すように、一つの鋳型より、プラスチックの、またその電鍍によ

図5 段のついたプラスチック構造体より、可動性部分をもった金属のマイクロ構造体作製原理

り金属のマイクロ構造体が多量生産できる。最初の鋳型をつくるためには、マスクの作製、リソグラフィ、電鍍等の複雑なステップを踏む必要があるが、図4に示すように生産した金属の構造体は、元の鋳型と同じで、鋳型も比較的簡単に再生産できる。

3. 可動性部分を持つマイクロ構造体

マイクロ構造体に基板に密着しない可動部分を入れることは、応用面から非常に利点がある。LIGA プロセスでは、まず約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの Ti の表面構造体を作り、半導体リソグラフィで基板上につくり、その上に LIGA プロセスでマイクロ構造体を作製し、最後に Ti 層をエッチングで除去する。いわゆる犠牲層技術 (sacrificial layer technique) で、基板より離れた可動部分を構造体に入れている。しかし Ti の厚さはただか数 μm で、したがって可動部分と基板の離れは数 μm ばかりで、実用面より必要な数 $10\text{ }\mu\text{m}$ のものは、この方法では、できない。最近、鋳造法¹⁵⁾ により、比較的簡単に、数 $10\text{ }\mu\text{m}$ の可動部分を構造体を導入できるようになった。図5に示すように、段のついた鋳型より、鋳造法 (a) により、段のついたプラスチック構造体 (b) をつくる。その際電導性電着開始剤の上に薄いプラスチック層が残るようにする。酸素プラズマでエッチング (c) で、その層を除去し、電鍍 (d) し、プラスチック、附着層を除去することにより、可動性部分を持った金属構造体 (e) がえられる。

(3個の電極でコンデンサを形成，中央の電極のみ基板から浮いており，加速度に応じて振動する)：厚さ $200\mu\text{m}$ ，電極ギャップ $3\mu\text{m}$ ：可動電流を支持している染幅 $10\mu\text{m}$

図6 Ni製の容量型加速度センサー

4. マイクロシステム

マイクロ構造体は，マイクロ電子回路と結合し，マイクロシステムとなり，高機能化，高集積化ができる．そのためには，電子回路をもつ基板上に，構造体を，回路に欠陥がおきないように形成する必要がある．反応射出形成法では，重合による体積変化を補償するため，100バールの圧をかける必要あり，電子回路に影響を与える．鋳造形成法で，型を押し込む際に，電

子回路をもった基板に完全に押し込まず，約 $2\mu\text{m}$ を残すよう鋳造し (図5 (b) のように)，型はづし後酸素プラズマで $2\mu\text{m}$ の層を除去することにより，電子回路に欠陥を与えることなしにマイクロ構造体を作製できることを報告している¹⁵⁾．

5. LIGA プロセスの加工例

LIGA プロセスは，幅広い実用分野に適用でき，特にマイクロシステムとして医学分野への応用が注目をあびている^{16),17)}．次に代表的な加工例を示す．

(a) 加速センサー¹⁶⁾

図6に Ni 製の容量型加速センサーを示す．3個の電極でコンデンサを形成し，中央の電極のみ基板から浮いており，加速度に応じて振動するセンサーで，厚さ $200\mu\text{m}$ ，電極ギャップ $3\mu\text{m}$ ，可動電極を支持している染幅 $10\mu\text{m}$ である．

(b) マイクロコネクタ¹⁷⁾

電子回路の小型，高集積化の進んでいる一方，コネクタの小型は進んでなく，コネクタの大きさが，チップの数倍となっている現状である．図7に Ni 製のコネクタを示しており，高さ $180\mu\text{m}$ ，中心間隔 $80\mu\text{m}$ ，密度 $130\text{ピン}/\text{cm}$ であり，(c) に示すよう，位置決め用のガイドもついている．光ファイバーコネクタも作製できる¹⁸⁾．

(c) マイクロモーター，マイクロタービン，マイクロ機械部品 (ギヤ，スプリング等) の作製も報告されている．

6. おわりに

以上解説したように，LIGA プロセスは，深い X 線リソグラフィ，電鋳，モールドイングの技術を組み合わせ，高アスペクトの種々の素材のマイクロ構造体を

(a)

(b)

(c)

図7 Ni製のマイクロコネクタの走査顕微鏡写真：高さ $180\mu\text{m}$ ，中心の間隔 $80\mu\text{m}$ ，密度 $130\text{ピン}/\text{cm}$

多量生産でき、マイクロシステムの作製にも適用できる技術として発展が期待されている。

しかし、LIGA は、はっきりいって、実験室でテストケースをデモする段階で、経済的多量生産技術確立のためには、各プロセスでの基礎研究、詳細な検討が必要である。マイクロマシンの技術開発において、技術の多様化は重要なことで、現状では、LIGA、シリコン微細構造加工法、各々が独立しているが、LIGA の犠牲層技術にみられるように、適材適所の観点より、両者の結びつきが大切である。LIGA 技術を勉強してみると、各ステップの学問的、技術的問題、さらにそれをこえた種々の問題が関連してくる点で、大変興味深く、アイディアを出したい研究者、技術者にとっては無視できない存在といえる。

日本で取り組まれている先端技術は何もないのかのごとく考えられている状況下で、LIGA 技術はまだ本格的に取り組まれてない極めてまれな技術である。日本機械工業連合会、先端加工機械技術振興協会らが、1992 年より LIGA プロセスに関する調査研究¹⁹⁾、講演会⁹⁾をやっており、通産省のなかにも LIGA 委員会ができたときいている。ドルトムントのマイクロパーツ (Micro Parts) 社が LIGA の商業化の権利をもっており、三菱商事が日本での総代理的契約を結び、日本での窓口となっている。

レジスト、プラスチック形成等で高分子が、LIGA プロセスで重要な役割りをしており、LIGA の発展のために高分子科学者の活発な参加が必要である。マイツのマイクロ技術研究所 (所長 Ehrfeld 教授) とマイツのマックスプランク財団の高分子研究所との LIGA についての共同研究を、フォルスクパーゼル財団が経済援助することを、1993 年初めに報道しており、まさに時期をえたもので、その成果が期待されている。日本でも、LIGA の研究、普及発展に、高分子科学者の活発な参加を期待し筆をおく。

謝辞：本論文中のマイクロ構造体の走査顕微鏡写真と図 2 はマイツのマイクロ研究所の Ehrfeld 教授か

ら、また多くの論文資料をカールスルーエのマイクロ技術研究所の Menz 教授より提供をうけた。厚くお礼申し上げます。ソニー (株) 中央研究所の高橋 昇博士、ドイツ三菱商事ベルリン支店長則満洋祐氏に、日本における資料を集めていただきお礼申し上げる。

文 献

- 1) E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer: *Microelectronic Eng.*, **4**, 35 (1986)
- 2) G. Stix: *Sci. Amer.*, No., 73 (1992)
- 3) 藤田博之: 精密工学会誌, **59**, 30 (1993)
- 4) 日経産業: 1993 年 6 月 18 日
- 5) J. Hormes, J. Langen: *Synchrotron Radiation News*, **6**, 13 (1993)
- 6) N. Marks, P. Barnes: 同上, **6**, 7 (1993)
- 7) 外林秀人: 放射線化学, **19**, 22 (1985)
- 8) 高田博史: 金属, 3 月号 (1993)
- 9) 山田広成, 高田博史: 新しいマイクロ加工技術 (先端加工機械技術振興会講演会, 東京), 1993. 10/12, p.5, 6
- 10) W. Ehrfeld, D. Münchmeyer: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A303, 523 (1991)
- 11) V. Ghica, W. Glashauser: ドイツ特許 DE3039110
- 12) W. Schnabel, H. Sotobayashi: *Prog. Polym. Sci.*, **9**, 297 (1983)
- 13) 沢田廉士: 高分子, **42**, 1005 (1993)
- 14) R.C. Barrett: *Plating*, **41**, 1027 (1954)
- 15) A. Michel, M. Marmening, R. Ruprecht, W. Bacher: IMT-Bericht, Nr. 105/29 Kernforschungszentrum Karlsruhe (1993)
- 16) 増田関一ほか: 応用物理, **58**, 383 (1989)
- 17) KfK (Kernforschungszentrum Karlsruhe)-Nachr.: **25**, 293 (1993)
- 18) C. Burbaum, J. Mohr, P. Bley, W. Menz: *Sensors and Materials*, **3**, 75 (1991)
- 19) W. Ehrfeld, E.W. Becker, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer, D. Schmidt: VDI-Bericht Nr. 673, VID-Verlag Düsseldorf (1988) p.35
- 20) A. Rogner, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, P. Bley, C. Burbaum, J. Mohr: *J. Micromech. Microeng.*, **1**, 167 (1991)
- 21) 日本機械工業連合会, 先端加工機械技術振興協会: LIGA プロセスに関する調査研究 (平成 4 年度), 平成 5 年 5 月