研究論文

電析ニッケルマイクロプローブの形状制御に及ぼす 添加剤構造の影響

浅 富士夫^{**,****}, 河南 賢^{*}, 杉本怜子^{*}, 横島時彦^{*},
門間聰之^{***}, 松田五明^{**}, 本間英夫^{****}, 逢坂哲彌^{*,**,***}

^{*}早稲田大学 理工学部 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

^{**}早稲田大学 理工学総合研究センター (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

^{***}早稲田大学大学院 理工学研究科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

^{****}関東学院大学 工学部 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

^{*****}上村工業(株) 東京支社 (〒111-0054 東京都台東区鳥越 1-1-2)

Influence of the Molecular Structure of Organic Additives on the Shape Control of Electrodeposited Nickel Microprobes

Fujio ASA^{**,****}, Masaru KAWAMINAMI^{*}, Reiko SUGIMOTO^{*}, Tokihiko YOKOSHIMA^{*},
Toshiyuki MOMMA^{***}, Itsuaki MATSUDA^{**}, Hideo HONMA^{****} and Tetsuya OSAKA^{*,**,***}

^{*}School of Science and Engineering, Waseda University (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555)

^{**}Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555)

^{***}Graduate School of Science and Engineering, Waseda University (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555)

^{****}Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1, Mutsuura-higashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

^{*****}C. Uyemura & Co., Ltd. Tokyo Branch Office (1-1-2, Torigoe, Taito-ku, Tokyo 111-0054)

The shape of electrodeposited nickel microprobes changed from a flat to an oval shape with the addition of propargyl alcohol in a nickel sulfamate bath; propargyl alcohol is considered to have the function of the shape control. To research the effect of this organic additive on the function of the shape control, several alcohols having different structures, that is, states of carbon to carbon bonding, numbers of hydroxyl groups bonded to the terminal carbon, and numbers of carbons in the molecule, were investigated.

From the result of preparing nickel microprobes electrodeposited from the bath containing the additive, an alcohol with a carbon-to-carbon triple bond and hydroxyl groups was effective to control the shape, and an alcohol without a triple bond did not have the function of shape control.

Key Words : Electrodeposition, Microprobe, Shape Control, Organic Additives

1. 結 言

センサーIC分野で使用されている、動作確認用小型プローブカード製造の生産性向上とコストダウンを目的として、電気ニッケルめっきによるプローブ作製手法の検討を行ってきた^{1),2)}。この方法の一つとして、薄膜レジストでパターン化したマイクロドットアレイに、各種添加剤を加えたスルファミン酸ニッケル浴から電析させ、レジスト表面より高く電析物を成長させる方法を検討してきた。その結果、ニッケルめっきの第二種光沢剤と知られているプロパギルアルコール(以後PAと略す)を10ppm程度添加することにより、横方向の成長を抑制し、アスペクト比が高く、上に凸型で丸みを帯びた形状の電析物が得られることを見出し²⁾、この方法をベースにして小型ICプローブカードの試作を行ってきた³⁾。

また、プローブ形状を著しく変化させるPAの機能を検討するために、PAの拡散-吸着-還元モデル⁴⁾を仮定して、PAの拡散速度、界面濃度および表面被覆率の相関をシミュレーションし、PAの形状制御機能を説明することが可能であった^{5),6)}。その結果、PAの形状制御機能には、その濃度に応じた最適電位があり、電析物が成長するにしたがって等方的な成長になることが示唆された⁶⁾。

本論文では、これら従来行ってきた我々の本研究の実験的まとめを行うとともに、特に、添加剤のプローブ析出形状制御機能を炭素間の不飽和結合状態、結合OH基の数および炭素数が異なる有機アルコール系添加剤を用いて検討、添加剤としてこのような要素が形状制御機能にどのように寄与するかについて総合的に解釈することを試みた。

2. 実験方法

2.1 めっき浴および浴条件

プローブの作製はスルファミン酸ニッケル電析浴を基本浴とし、ビーカーにて浴温 50°C、pH 4.0、マグネティックスターラーによるかく拌条件下で定電流めっきを行った。表 1 に浴組成および操作条件を示し、本検討で用いた添加剤の一覧を表 2 に示す。めっき前処理は 10%リン酸溶液、10%硫酸溶液中にそれぞれ基板を 1 分間浸漬させて脱脂、酸活性を行った。

使用した基板は Cu/Cr (200 nm/100 nm) を真空蒸着した 6 インチ Si ウェハを用い、その上にポジ型フォトレジスト (PMER P-MH 600 PM T-1, 東京応化工業㈱) をスピコート法により厚さ 3~4 μm 塗布した後、フォトリソグラフィ法により縦横 10×10 個、120 μm 間隔の 32 $\mu\text{m}\phi$ ホール型パターンを作製し所定サイズ (15 mm×40 mm) にカットしたものをを用いた (図 1-a) 参照)。32 $\mu\text{m}\phi$ ホール型パターン 100 個の総面積は $8.04 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ である。

プローブの析出形状は触針段差計 (Dektak 3030, ULVAC 製) を用いて測定し、表面観察は走査型電子顕微鏡 (SEM: S-2500, HITACHI 製) を用いて行った。

2.2 プローブの作製

本検討では、特に断らない限り 0.6 mA、60 分の電析条件でプローブを作製した。この条件で電析すると、ほとんどの

場合、プローブの横方向の成長半径が 50~60 μm となった。作製したプローブの体積を概算し、理論析出量との比較を行ったところ、通電量の約 40~60% がプローブの電析に使用されているという結果となった。これは、電流効率が低いことが原因とも考えられたが、実際にはプローブを形成させるホール型パターン以外の部分 (基板側壁、ウェハ裏面など) への電析が無視できないものと考えられる。ホール型パターン以外の部分は絶縁物によるシールを行っていない。したがって、実際の電流値はここで実験を行っている値よりは低くなるが、半定量的にこの方法で各種添加剤について、濃度を変えてプローブを作製し、プローブの断面プロファイルと比較評価した。形状制御機能は横方向と垂直方向の成長比で評価した。

プローブの析出形状を触針段差計により測定し、プローブ底部円周部から中心最高点までの波形を断面プロファイルとした。

横方向と垂直方向の成長比 GR は

$$\text{成長比 GR} = H / (L - 30)$$

と定義した。ここで、H はレジスト表面から測定したプローブの高さ、L はプローブ底部における半径である (図 1 参照)。なお、上式の分母 (L-30) は無添加浴から成長した

Table 1 Bath composition and operating conditions for forming nickel microprobes.

Chemicals	Concentration/g dm ⁻³
Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ · 4H ₂ O	350
H ₃ BO ₃	40
Additive	0 - 500
pH	4.0 (with NaOH)
Bath temperature	50°C
Current	0.6 mA
Agitation	Magnetic stirring
Deposition time	60 min.

a) mask design b) cross sectional view of cathode

Fig. 1 The schematic view of patterned substrate and cross sectional profile of the microprobes electrodeposited onto micro-pattern substrate.

Table 2 Molecular structure and bath concentration of the organic additives in this study.

Additives	molecular structure	concentration (ppm)	number of carbons	unsaturated bond	numbers of hydroxyl groups
1-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	10, 100	3	none	1
1,3-propandiol	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	100, 300	3	none	2
allyl alcohol	H ₂ C=CHCH ₂ OH	10, 100, 200	3	double bond	1
propargyl alcohol	HC≡CCH ₂ OH	10	3	triple bond	1
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	10, 100, 300	4	none	1
butane-1,4-diol	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	10, 100, 300	4	none	2
2-butene-1,4-diol	HOCH ₂ C=HCHCH ₂ OH	10, 100	4	double bond	2
3-butyne-1-ol	HC≡CCH ₂ CH ₂ OH	5, 10	4	triple bond	1
2-butyne-1-ol	CH ₃ C≡CCH ₂ OH	5, 10, 100	4	triple bond	1
2-butyne-1,4-diol	HOCH ₂ C≡CCH ₂ OH	100, 200, 300, 500	4	triple bond	2
4-pentyne-1-ol	HC≡CCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	5, 10, 100	5	triple bond	1

Fig. 2 Shape profiles of microprobe electrodeposited from the nickel sulfamate bath at 0.6 mA for 60 min. with propargyl alcohol, 3-butyne-1-ol, 4-pentyne-1-ol and without additives.

The value of growth ratio (GR) and concentration of each additive are shown in figure.

プローブのHをLに対してプロットし、 $H=0$ に外挿した値 $L=30$ である。すなわち、ホールがニッケルで埋められて、レジスト表面と同じ高さとなる時点では $L=30$ となり、便宜上この点を成長の出発点とした。

3. 実験結果および考察

不飽和結合状態、OH 基数、および炭素数が PA と異なる有機アルコール系添加剤を用いて、プローブの析出状態および成長比の比較検討を行った。使用添加剤は表 2 に示した。

3. 1ⁱ 添加剤構造の影響

まず、末端炭素が三重結合で、もう一方の末端炭素に OH 基が結合し、それぞれ炭素数が異なる PA、3-ブチン-1-オール、4-ペンチン-1-オールを 10 ppm 添加して作製したプローブの断面プロファイルを図 2 に示す。比較のため、無添加浴から得られたプローブの断面プロファイルを図 2 に示した。3-ブチン-1-オール添加浴と 4-ペンチン-1-オール添加浴から得られたプローブは、PA 添加浴から得られたものと同様に、上部が凸型で丸みを帯びたプローブが作製された。成長比はそれぞれ 1.5 となった。一方、無添加浴から得られたプローブは高さが低く上部が平坦で、成長比は 1.1 であった。この結果から、3-ブチン-1-オールと 4-ペンチン-1-オールは PA と同様にプローブの形状制御に効果的な添加剤であることが確認された。

続いて、3-ブチン-1-オールと同じく三重結合を持つが、三重結合の位置が異なり、末端炭素に OH 基が 1 個結合している 2-ブチン-1-オールと末端炭素両側に OH 基が 2 個結合している 2-ブチン-1,4-ジオールを添加して作製したプローブの断面プロファイルを図 3 に示した。2-ブチン-1-オール 10 ppm 添加浴と 2-ブチン-1,4-ジオール 300 ppm 添加浴から得られたプローブは、大きさは異なるが、両添加

Fig. 3 Shape profiles of microprobe electrodeposited from the nickel sulfamate bath at 0.6 mA for 60 min. with 2-butyne-1-ol and 2-butyne-1,4-diol.

The value of growth ratio (GR) and concentration of each additive are shown in figure.

Fig. 4 Shape profiles of microprobe electrodeposited from the nickel sulfamate bath at 0.6 mA for 60 min. with butane-1,4-diol, 2-butene-1,4-diol and 2-butyne-1,4-diol.

The value of growth ratio (GR) and concentration of each additive are shown in figure.

剤共に上部が凸型で丸みを帯びたプローブが作製された。成長比はそれぞれ 1.4, 1.5 であり、プローブの形状制御に効果的な添加剤であることが確認された。また、三重結合の位置は、プローブの形状制御機能に影響を与えないことが判った。

図 2, 図 3 の結果から、PA と同様に三重結合と OH 基を持つ添加剤は、プローブの形状制御に効果的な添加剤であり、三重結合の位置、OH 基の数、炭素数は形状制御機能にあまり影響を与えないことが確認された。

次に、炭素間の不飽和結合状態の影響について、結合状態

がそれぞれ単結合、二重結合、三重結合で、炭素数が4個、末端炭素両側にOH基が2個結合しているブタン-1,4-ジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-ブチン-1,4-ジオールを添加して作製したプローブの断面プロファイルを図4に示す。三重結合を有する2-ブチン-1,4-ジオール100ppm、300ppm添加浴からは上部が凸型で丸みを帯びたプローブが作製された。なお、100ppm添加浴は析出形状が小さいが、形状制御機能は強く見られる。一方、結合状態が単結合のブタン-1,4-ジオール300ppm添加浴および二重結合の2-ブテン-1,4-ジオール100ppm添加浴から得られるプローブは、上部が平坦で成長比が低く、無添加浴から得られるプローブとほとんど差はなく、添加剤の形状制御機能は認められなかった。

また、PAと同様に炭素数が3個で、炭素間の結合状態がそれぞれ単結合、二重結合となっている1-プロパノール、アリルアルコールを添加してプローブの作製を試みた。両者から得られたプローブの形状は、無添加浴から得られたものとほぼ同様で、添加剤の形状制御機能は認められなかった。

Fig. 5 Relation between horizontal growth (L-30) and growth ratio $\{H/(L-30)\}$

1) triple bond + hydroxyl groups

* : propargyle alcohol, 10 ppm, under several conditions

Δ : 2-butyne-1,4-diol, 200, 300, 500 ppm, 0.6 mA, 60 min.

□ : 4-pentyne-1-ol, 5, 10 ppm, 0.6 mA, 60 min.

◇ : 3-butyne-1-ol, 5, 10 ppm, 0.6 mA, 60 min.

○ : 2-butyne-1-ol, 10 ppm, 0.6 mA, 60 min.

2) single and double bond + hydroxyl groups

× : no additive, under several conditions

▲ : butane-1,4-diol, 100, 300 ppm, 0.6 mA, 60 min.

■ : 2-butene-1,4-diol, 10, 100 ppm, 0.6 mA, 60 min.

◆ : 1-butanol, 10, 100 ppm, 0.6 mA, 60 min.

● : 1,3-propanediol, 100, 300 ppm, 0.6 mA, 60 min.

The solid line (a) shows the calculated isotropic growth based on the point $(L=40, H=20)$ ⁹⁾; that is, $L=40+\alpha$, $H=20+\alpha$ which α is changed from -5 to $20\mu\text{m}$.

The dotted lines (b) show the calculated isotropic growth.

以上の検討より、添加剤構造の違いによるプローブの析出形状および成長比について検討した結果、プローブの形状制御に効果的な添加剤は炭素間に三重結合を持ち、かつ末端炭素にOH基を持つ構造のものであることが確認された。また、三重結合の位置、OH基の数、炭素数はプローブの形状制御機能に影響を与えないことが確認された。

次に、プローブの成長にともなう成長比の変化を検討した。図5はPA添加浴、無添加浴および各種添加浴から作製したプローブについて、横方向への成長量(L-30)に対して成長比 $\{H/(L-30)\}$ をプロットしたものである。実線(a)は前報⁹⁾のシミュレーション結果から得られたPA添加浴の成長に対して、等方成長に移る過程を示した曲線である。実線(a)は $L=40\mu\text{m}$, $H=20\mu\text{m}$ を基点とし、その前後で等方成長させた場合、すなわち、 $(H+\alpha)$ と $(L+\alpha)$ の α を -5 から $+20\mu\text{m}$ の間で変化させた場合の曲線である。実線(a)で $\alpha=15$ の場合、 $L=55$ となり、 $(L-30)=25$, $H=35$ で $GR=1.4$ となる。また、破線(b)は、 $L=30\mu\text{m}$, $H=0\mu\text{m}$ を基点として等方成長させた場合を示す。

図中プロット(×)は無添加浴の成長にともなう成長比を示し、成長比はめっき初期段階から低く、無添加浴の成長はめっき初期段階からほぼ等方的に成長していることが判る。一方、図中プロット(*)はPA添加浴の成長にともなう成長比を示し、成長比は無添加浴と比べて高く、めっき初期段階で横方向の電析速度が抑制され、垂直方向の電析速度が相対的に速くなるため⁹⁾、めっき初期段階で添加剤による形状制御効果が強く表れている。また、プローブの成長は実線(a)に類似し、 $L=40\mu\text{m}$, $H=20\mu\text{m}$ 前後ではすでに等方的な成長に移っていることが判る。このことは、前報⁹⁾で示したシミュレーションおよび実験結果と良く一致している。成長比の高いプローブを得るためには、電析初期段階で可能な限りプローブ末端部の電析を抑制することが重要であることを示している。

各種添加剤から得られた結果では、不飽和結合状態が三重結合でOH基を持つ添加剤は、実線(a)の曲線に沿って、PA添加浴の成長に近いことから、めっき初期段階で横方向の電析速度が抑制され添加剤による形状制御効果が表れていることが推測できる。しかし、炭素間の結合状態が単結合、二重結合の添加剤は、成長比が低く破線(b)に沿って、等方的な成長に近いことから、添加剤による形状制御効果が認められない。

図6はプローブの形状制御に効果的な添加剤であるPA、4-ペンチン-1-オールおよび2-ブチン-1,4-ジオール添加浴と形状制御に効果のなかったブタン-1,4-ジオール添加浴から得られたプローブの全体像および表面形態を示すSEM像である。三重結合を持つものは、上に凸で丸みを帯びた形状になっている。しかし、PA、4-ペンチン-1-オール10ppm添加浴の場合はプローブの表面が荒れており、表面の平滑作用は現れていない。一方、2-ブチン-1,4-ジオール300ppm添加浴は他の添加剤と比べて平滑な表面形態を示している。この相違は、添加剤の濃度の差、10ppmと300ppmによるものではないかと思われる。また、プローブの作製において各添加剤の濃度は結合OH基の数により、適正範囲が異なる

Fig. 6 SEM Images (Left : over view, right : surface morphology) for microprobes electrodeposited from the nickel sulfamate bath at 0.6 mA for 60 min. with propargyl alcohol, 2-butyne-1,4-diol, 4-pentyne-1-ol and butan-1,4-diol.

The value of growth ratio (GR) and concentration of each additive are shown in figure.

Fig. 7 Shape profiles of microprobe electrodeposited from the nickel sulfamate bath at 0.6 mA for 60 min. with 100 ppm–500 ppm of 2-butyne-1,4-diol.

The value of growth ratio (GR) and concentration of each additive are shown in figure.

Fig. 8 Shape profiles of microprobe electrodeposited from the nickel sulfamate bath at 0.6 mA for 60 min. with 5 ppm–100 ppm of 2-butyne-1-ol.

The value of growth ratio (GR) and concentration of each additive are shown in figure.

る結果となった。OH 基が 1 個結合している添加剤では 10 ppm 程度、OH 基が 2 個結合している添加剤では 100 ppm 以上が適正範囲であった。このため、PA、4-ペンチン-1-オール添加浴と 2-ブチン-1,4-ジオール添加浴を比較する場合、添加剤濃度が異なる評価となった。

3. 2 添加剤濃度の影響

次に前節までに検討した添加剤において、顕著にプローブ析出形状に影響を及ぼしている添加剤の濃度依存性について検討を行った。プローブの形状制御に効果的な添加剤として

2-ブチン-1,4-ジオール、2-ブチン-1-オールを添加剤として用いた場合の濃度依存性について、それぞれのプローブ断面プロファイルを図 7、図 8 に示す。

図 7 に示す断面プロファイルより 2-ブチン-1,4-ジオール添加浴は他の添加剤と比べて添加濃度が高く、100 ppm 以上の広範囲の濃度 (100 ppm–500 ppm) で添加剤効果が維持され、上部が凸型で丸みを帯びた平滑性のある成長比の高いプローブが作製されている。

一方、図 8 に示す断面プロファイルより 2-ブチン-1-

オール添加浴は添加剤濃度 10 ppm が最適濃度で添加剤効果が認められるが、低濃度域 (5 ppm) あるいは高濃度域 (100 ppm) では添加剤の効果が弱くなっている。今回の実験は定電流で行っており、プローブの成長にしたがって電流密度が変化し、析出電位も変化する。このような複雑な系に対して、現時点ではシミュレーションを行うことはできなかった。この結果の原因については今後検討を行う必要がある。

以上、添加剤の濃度依存性については、2-ブチン-1,4-ジオールは比較的高濃度で効果を現し、その適正範囲は広いと推定される。一方、2-ブチン-1-オールは低濃度で効果を現すが、その適正範囲は狭い。

本実験のような、薄膜レジストで形成したパターン上への電析は、電析物の成長にともない表面積が増大し、定電流電析では電流密度が大きく変化する。このような場合、電流密度の変化を少なくするために、定電位電析を行うのが通常である。しかし、前報⁶⁾で PA の形状制御機能には、その濃度に対応した最適電位があることが示されており、厳密に検討するためには、各種添加剤およびその濃度に対し、最適電位を捜し、その電位における形状制御機能を比較すべきである。本実験は、定電流 (0.6 mA) で電析を行った結果で、上記のような問題点、またホール型パターン部以外への電析による電流の不正確さなどを含む結果ではあるが、各添加剤の形状制御機能を定性的に評価した内容である。

4. 結 論

炭素間の不飽和結合状態、末端炭素に結合する OH 基の

数、および炭素数において、それぞれ異なる構造を持つ添加剤を用いてニッケル電析プローブを作製し、添加剤の構造と形状制御機能の相関について検討を行った。その結果、炭素間に三重結合を持ち、末端炭素に OH 基を持つ有機アルコール系添加剤を用いることにより、上部が凸型で丸みを帯びた成長比の高いプローブが作製され、炭素間の不飽和結合状態が重要な因子となっていることが確認された。特に、2-ブチン-1,4-ジオールは広範囲の濃度で添加剤効果が維持され、上部が凸型で丸みを帯びた平滑性のあるプローブが作製された。

(Received October 7, 2002 ; Accepted February 3, 2003)

文 献

- 1) Y. Sugai, F. Asa, Y. Okada, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka and T. Ito ; *Electrochemistry*, **67**, 1150 (1999)
- 2) 逢坂哲彌, 浅富士夫, 河南 賢, 横島時彦, 門間聡之, 本間英夫 ; 表面技術, **52**, 130 (2001)
- 3) web page at <http://www.jst.go.jp/giten/announce/result/res101/res101003.pdf>
- 4) C. Madore and D. Landolt ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3936 (1996)
- 5) 松田五明, 浅富士夫, 河南 賢, 小林洋介, 横島時彦, 逢坂哲彌 ; 表面技術, **53**, 744 (2002)
- 6) 松田五明, 浅富士夫, 逢坂哲彌 ; 表面技術, **53**, 751 (2002)