無電解ニッケルめっきによる微細パターン加工

本間 英夫*・水島 信也**

A Process for Producing Micro-pattern by Electroless Nickel Plating

Hideo HONMA* and Shinya MIZUSHIMA**

An electroless nickel deposit on glass has been studied to use as a micro-pattern. For this purpose, metal to glass adhesion and the surface smoothness is substantially important. Good adhesion strength between glass and the deposited nickel obtained by immersing the glass in a the conventional chromic-sulfuric acid etching solution and by treating with sodium hydroxide solution. A high levelling nickel deposit was also obtained by using sodium citrate or ammonium citrate as a condition complexing agent in the electroless nickel bath. The optimum etching composition and operating for the production of micro-patterns were found to be 8 % HNO_3 -70% H_3PO_4 -22% H_2O , temperature : 25°C, etching time : 5-7 min.

1. はじめに

現在、超LSIなどに代表される小形電子部品の高性能化にともない、金属薄膜による微細パターンが要求され始めて久しい。従来のパターンニング法^{1)~4)}としては、パターンを形成する絶縁基板上に金属クロムを真空蒸着で皮膜形成し、フォトリソグラフィにより転写形成する方法が一般的である。しかし蒸着法で形成した皮膜には蒸発源に起因する皮膜厚の不均一、真空容器中の微細な塵や蒸発源からの微粒子の飛散などによるピンホール、皮膜の残留応力による基板との密着強度の低下など多くの問題点をかかえている。したがって今後さらに要求されるであろうパターンの高密度化に限界をもたしている。そこで本研究においては従来のクロム蒸着皮膜にかわり無電解ニッケル皮膜形成による微細パターンニングを試みた⁵⁾。微細パターンニングを行う際に重要なことは、皮膜形成基板と無電解ニッケル皮膜との密着性および無電解ニッケル皮膜の平滑性がそれぞれ良好でなければならない。またフォトリソグラフィ法においては、エッチング液の選択が大きくパターン分解能を左右する^{6),7)}。そこで本研究では微細パターンニングに最適なニッケルエッチング液組成の解明、基板と皮膜との密着性および皮膜

の平滑性、パターン分解能、光学的特性などについて種々の実験を行なった結果、従来の蒸着皮膜の代替材料として無電解ニッケル皮膜により良好な微細パターンを形成することが出来たので報告する。

2. 実験方法

2-1 基板

基板とその基板上に形成された皮膜との密着強度を測定するため25×25×8 mmの普通厚板ガラスを用い、またガラス基板上に形成された皮膜の表面状態および皮膜厚の測定用基板としては、50×50×2 mmの普通板ガラス、さらに微細パターンニング用の基板としては、50×50×2 mmの写真乾板用高平面板ガラスを用いてパターンニングを行なった。

2-2 無電解ニッケル皮膜形成

無電解ニッケル皮膜形成の前処理法を表1に示した。

Table 1 Solution composition and operating condition.

Etching (I)	CrO ₃	400g/l	60°C-1Hr
	H ₂ SO ₄ (conc)	100ml/l	
Etching (II)	NaOH	10mol/l	25°C-2min
Sensitization	SnCl ₂	1g/l	25°C-2min
Activation (I)	AgNO ₃	1g/l	25°C-2min
Activation (II)	PdCl ₂	0.5g/l	25°C-2min
	HCl (conc)	1ml/l	
Electroless			
Ni solution	NiSO ₄	0.1mol/l	60°C
	NaH ₂ PO ₂	0.2mol/l	
	Na-Cit	0.1mol/l	
			pH-6.0

*関東学院大学工学部 (〒236 横浜市金沢区六浦町4834)

Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsu-ura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama 236)

**防衛大学校機械教室 (〒239 横須賀市走水1-10-20)

National Defense Academy. (1-10-20 Hasirimi-zu, Yokosuka 239)

まず各種ガラス基板の表面調整方法として、クロム酸-硫酸混液および水酸化ナトリウム溶液にて二段階の基板エッチングを行ない、次に塩化第一スズ溶液で感受性化処理 (Sensitizing) をした後、活性化処理 (Activating) として硝酸銀溶液と塩化パラジウム溶液にて二段階活性化処理を行なった。以上の前処理の後、硫酸ニッケル 0.1 mol/l, 次亜リン酸ナトリウム 0.1 mol/l, クエン酸ナトリウム 0.1 mol/l からなる無電解ニッケルめっき浴にて基板の上に皮膜を形成させた。またニッケル皮膜の表面状態や膜厚、基板との密着強度に与える錯化剤の影響について調べるために、クエン酸ナトリウムの他にクエン酸第二アンモニウム、グリコール酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、以上四種の錯化剤についてそれぞれ検討した。

Fig. 1 Test specimens and jig used for adhesion strength measurements

Fig. 2 Schematic representation of patterning sequence

2-3 密着強度試験

ガラス基板上に形成された皮膜の密着強度測定方法としては図1で示した $25 \times 25 \times 8$ mm の基板を皮膜形成後、接着面積 1 cm^2 に加工された黄銅製テストロッドをエポキシ系接着剤により接着、24時間硬化し、テストロッドの円周に切り込みを入れた後、引張試験機 (インストロン1127型) により密着強度を測定した。また加熱処理 (Baking) 後の密着強度もあわせて測定した。

2-4 表面状態および膜厚測定

無電解ニッケル皮膜の表面状態を観察するために電子顕微鏡 (日本電子 JEM-120U), 同じく種々の条件下における膜厚の変化を調べるためには、表面あらさ計 (東京精密 Surfcom) を用いて膜厚測定を行なった。

2-5 光学的特性

無電解めっき皮膜の光学的特性評価として、反射率、透過率 (日立自記分光光度計 323 型) density (さくら光電濃度計 PDA-60) をそれぞれ用いて評価した。

2-6 パターニング

パターニング工程を図2に示したが、まず皮膜形成条件の良好な状態で作製したニッケル皮膜上に、フォトレジスト (東京応化製, OMR-83, OFPR-II, OFPR-77, OFPR-78) をスピナー (1500rpm) により表面に均一に塗布する。フォトレジスト塗布後レジスト層を乾燥硬化するためにプレベーク (87°C) を行ない硬化完了後、テストパターンを、真空密着露光装置により基板と密着させ紫外線露光を行なう。次に紫外線露光により感光された基板を現像し、フォトレジスト表面にテストパターンを転写する、次いでポストベーク (100°C) によって乾燥固化、最後にガラス基板上のニッケル皮膜をニッケルエッチング液によって溶解し、残ったフォトレジストを有機溶剤により溶解除去し、ガラス基板上にニッケルのパターンを得る。

2-7 テストパターン

微細パターニング用のテストパターンを図3に示した。材質は石英製で寸法 $50 \times 50 \times 3$ mm のクロムマスクからなる解像力テストパターンを使用した。この解像力テストパターンは同一のスリットパターンが四段階に順次縮小され、分解幅の大きい方から $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, と区別し各集団における最少スリット幅はそれぞれ $158.6 \mu\text{m}$, $31.2 \mu\text{m}$, $7.8 \mu\text{m}$, $1.3 \mu\text{m}$ となっている。またこのテストパターンにより作製されたパターンの解像力判定方法としてはレジスト上に形成されたパターン、それをエッチングして出来たパターンさらにレジストを有機溶剤によって除去した後の状態の三段階の各パターン状態を光学顕微鏡によって写真撮影を行ない、 γ, δ 部を解像力の判定規準とした。

- bridged oxygen ion
- Si ion
- unbridged oxygen ion
- ○ ⊕ network modifier ion

Fig. 5 Etching mechanism of glass.

Fig. 6 Effect of baking on adhesion strength

8.00%, density 2.27 であった。

3-4 エッチング状態およびパターン分解能

ニッケル皮膜を速やかに溶解でき、なおかつ剥離などの異状を起こすことなくエッチングできるエッチング溶液を検討した。塩化第二銅水溶液、水酸化ナトリウム-フェリシアン化カリウム-水系、塩化第二銅-水酸化ナトリウム-フェリシアン化カリウム-水系、リン酸-水系、硫酸-リン酸-水系、リン酸-酢酸系、リン酸-酢酸-水系の各溶液でエッチングを行なうと、ニッケル膜が不均一に溶解するか剥離してしまう。硝酸-酢酸-水系のエッチング液では、常時溶液からガスの発生がみられ、液面より上部にあるニッケル面が浸され、液面と接触している部分が剥離した。酢酸-塩化第二銅-水系では、ニッケル面が黒く変色して溶解したり、粉状の膜が残留した。また、硝酸-酢酸-塩化第二銅-水系ではニッケルの大部分が溶解するが、液面の上部は浸され剥離が起こる。硝酸-リン酸-水系については、全体に良好な溶解を示し、剥離も起こらず速やかにエッチングできることから、微細パターンニング用ニッケルエッチング液に適していることがわかった。そこで硝酸-リン酸-水系で

Fig. 7 Triangular diagram for ternary system $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ on showing suitable composition for patterning

安定したエッチング状態を示す混合比の範囲を検討した結果を図7に示す。この結果よりクエン酸第二アンモニウム浴による皮膜をエッチングした場合は、硝酸2~15%、リン酸42~75%、水15~45%の範囲内で安定した溶解を示し、クエン酸ナトリウムの場合は、硝酸5~20%、リン酸22~75%、水3~58%、グリコール酸ナトリウムの場合は、硝酸3~20%、リン酸20~80%、水1~60%の各範囲内において正常にエッチングされる組成範囲であることがわかった。また各錯化剤に共通してエッチング可能な組成範囲としては、硝酸5~15%、リン酸42~75%、水13~46%であり、それぞれ $\text{HNO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ が、8 : 70 : 22の組成が最適エッチング組成であることを確かめた。クエン酸第二アンモニウム浴とクエン酸ナトリウム浴により皮膜形成をし、パターンニングした結果を図8に示した。エッチング最適時間は、いずれも5~7分であった。またエッチング時間が長くなると、アンダーカット現象などが生じδ部の最微少パター

Fig. 8 Test pattern view of the γ and δ region

ン部がしだいに消滅することがわかった。

4. 結 論

無電解ニッケル皮膜による微細パターンニングを行ない次の結論を得た。

(1) 基板とニッケル皮膜との密着性は、クロム-硫酸混液によるエッチングに続いて水酸化ナトリウムに浸せきする二段処理により向上し、さらに皮膜形成後の熱処理が密着強度を著しく増大することが確認された。また無電解液中の錯化剤、クエン酸第二アンモニウムが皮膜の表面状態、密着性および良好な微細パターン皮膜となることがわかった。

(2) 微細パターン用皮膜として十分な光学濃度に達するには、膜厚を2000Å程度形成すれば良く、それに要する時間は5分程度で良好な皮膜を得ることができた。従来のパターン材料であるクロム蒸着皮膜の代替材料として無電解ニッケル皮膜を考えた場合の光学的性能についても十分に光学皮膜としての機能をそなえていることを確認した。

(3) 微細パターンニングの重要な要素である分解能の向上には、フォトレジストを転写現像後のニッケルエッチ

ング液組成に分解能が大きく依存していることがわかった。(1979-9-28受理)

本論文の非SI単位のSI単位に対する換算表

量	単位記号	SI単位に対する換算率
圧力	kg/cm ²	1 kg/cm ² = 9.80665 × 10 ⁴ Pa

文 献

- 1) 菊池, 井上; 印写工学Ⅲ, 画像形成論, 共立出版(1970)
- 2) 伝田精一; 集積回路技術, 工業調査会(1967)
- 3) 角田隆弘; 感光性樹脂, 印刷学会出版部(1972)
- 4) N. Feldstein; Electroless Plating in the Electronics Industry, Plating 2, 164 (1974)
- 5) 本間, 保坂; 日本化学会誌 11, 1614 (1977)
- 6) M. C. Cretella and H. C. Gatos; J. electrochem. Soc., 105, 487 (1958)
- 7) P. J. Holmes; The Electrochemistry of Semiconductors, p. 264 (Academic. Press, London and New York)