平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「めっき法によるナノ結晶合金と それを用いた超高密度接続子の開発」

研究開発成果等報告書

平成22年3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 株式会社ヴィック戦略経営センター

目 次

第1章	研究開発の概要
1 - 1	研究開発の背景・研究目的及び目標・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
1 - 2	研究体制······2
1 - 3	。 成果概要·············6
1 - 4	当該研究開発の連絡窓口・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
第2章	本論 ······10
<u>2 - 1</u>	高強度・高均質ナノ結晶合金の安定した量産技術の開発
	電析合金中のボイド発生を防止する電解液撹拌技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
_	電析合金膜厚の均一性制御と多層化による電気伝導特性の改善・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
_	電解浴の高寿命化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
_	ナノ結晶合金の材料・機械特性評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
<u>2 - 2</u>	微細電鋳用鋳型構造体の安定化と剥離技術の開発
_	高アスペクト比レジスト構造体の作製と電析時の耐久性確保・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
_	残留レジスト材の完全剥離・除去技術・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25
_	ナノインプリント法による鋳型構造体の形成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・28
_	X線ビーム蒸散法による鋳型構造体の形成と除去・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
<u>2 - 3</u>	3次元マイクロ成形技術と実装技術の開発
_	精密温度制御による熱可塑性能の信頼性向上と結晶粒径成長のデータベース拡充・・・・33
_	超多接点接続子の最適設計と試作・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
_	超高密度と高接圧を実現できる3次元形状接続子(SC)成形技術の確立・・・・・・・41
_	プローブ用接続子(SC)の性能評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
_	セルの超高密度実装技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
第3章	全体総括······ 57

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究の目的と概要

研究開発の背景

半導体デバイスの微細化により、電子機器の高速通信化と大集積化がなされてきたが、 その実装技術においては、集積回路の周辺端子型パッケージからパッケージ下面部に端子 を出すエリアアレー端子型が多ピン化対応のパッケージになり、更にファインピッチ化へ と目覚しく発展してきた。最近ではチップをスタックする3次元実装技術の開発・導入も進 み、端子数は益々増大の一途を辿っている。更に、デバイスの高速化に伴い、優れた高周 波特性を持ったソケットが求められている。これらの半導体パッケージ実装技術の高度化 のために必須な技術の一つは、(1)プローブ(接触子・接続子)カードによる検査(測定) 技術である。一方、配線基板による複数個の素子の高密度・最短距離実装、さらには基板 への受動素子や能動素子の埋め込み技術によりトータル実装システムの三次元機能モジュ ール化が期待されている。その三次元積層に於いては、より高密度で高速データ転送が可 能な最短距離実装として(2)高密度インターコネクト(接続)技術が益々重要になってい る。

本研究は、めっき材料の高機能化とその精密成形加工性の両者を向上して新型接続子を 実現し、さらに当該接続子の量産性に優れた実装技術を確立することによって、ダウンサ イジングに資する電子回路検査デバイスの高集積化と高度化の実現を目的とする。

研究の目的と概要

ダウンサイジングを目指し、半導体デバイス検査用高機能微細コンタクトプローブや高 密度回路実装、三次元積層を可能とする革新的超高密度2次元マイクロアレイコンタクタ (接続子)の実用化を行う。接続子としてはスパイラル型接続子(SC)に焦点を絞り、 新開発の高強度Ni-Wナノ結晶合金によるSCを用いた超高密度スパイラルコンタクタ型 2次元マイクロアレイ接続子デバイスを製品化する。主な目標仕様は150-200µmピッチ で、100-130µmのストロークを持ち、150m以下の電気抵抗で最大許容電流は0.5Aであ る。その為、本研究では(1)高強度・高靭性ナノ結晶電析合金の均質性を保証し、安定 に生産する製造技術を開発するとともに、(2)本合金の精密マイクロ電鋳加工用鋳型構 造体の安定化と剥離技術を開発する。さらに、(3)3次元マイクロ成形技術、並びに接 続子組立実装技術の開発を行い、上記デバイスを量産レベルにて実現する。

1-2 研究体制

Z

(1) 研究組織及び管理体制





(2)研究組織及び管理体制
 事業管理者



(3)管理員及び研究員

【事業管理者】株式会社ヴィック戦略経営センター

管理員

氏名	所属・役職	<u>実施内容(番号)</u>
吉田広作	監査1課・主任	
五百蔵 政彰	監査1課	

【研究員】

再委託先

株式会社ニースラボラトリーズ

氏名	役職	<u>実施内容(番号)</u>
望月 孝晏	取締役事業技術企画部長	~ ~
山崎徹	取締役技術開発部長	~ ~
鍋島隆行	技術開発部 技術課長	~ ~
園部 昌子	技術開発部部員	~ ~
岡本 佳奈	技術開発部部員	~ ~

株式会社アドバンストシステムズジャパン

氏名	役職	<u>実施内容(番号)</u>
中村 賢治	MEMS 開発部 シニアマネージャ	~
三田 和哲	MEMS 開発部 スペシャリスト	~
北村 寛樹	R & D部 スタッフ	~
森啓太郎	R & D部 スペシャリスト	~
姜相求	R&D部 スペシャリスト	~
新保浩二	MEMS 開発部 スタッフ	~

明昌機工株式会社

氏名	役職	<u>実施内容(番号)</u>
片瀬 徹也	神戸開発センター	
利根 克彦	神戸開発センター	

兵庫県立大学

氏名	役職	<u>実施内容(番号)</u>
菊池 丈幸	大学院工学研究科助教・助教	
内海裕一	高度産業科学技術研究所・准教授	

宇部工業高等専門学校

氏名	役職	<u>実施内容(番号)</u>
藤田 和孝	機械工学科教授	

1-3 成果概要

本研究は、めっき材料の高機能化とその精密成形加工性の両者を向上して新型接続子を実現 し、さらに当該接続子の量産性に優れた実装技術を確立することによって、ダウンサイジング に資する電子回路検査デバイスの高集積化と高度化の実現を目的としている。当該研究開発の 成果概要を以下にまとめた。

実施項目 : 電析合金中のボイド発生を防止する電解液撹拌技術の開発

Ni-W めっきでは電解液の水が電気分解されて、大量の水素ガスが発生するため、その気泡が 電解析出合金中に残留して空洞(ボイド)を形成すると、合金の機械的強度が低下する。その 為、基板上に吸着されるガス気泡を除去するための電解液の撹拌技術の開発を行った。新規型 撹拌装置では撹拌棒の駆動方法、基板の固定方法、撹拌棒の取付方法等を従来型撹拌装置とは 違った方法を用い、結果として、基板上に吸着されるガス気泡を除去できる見通しがたった。

実施項目 : 電析合金膜厚の均一性制御と多層化による電気伝導特性の改善

- (1) Ni-W合金めっきにおいて、電極間距離を減少させると、残留応力の減少と膜厚の均一性の 増加が観察された。最適条件下においては、試料厚さが平均100µmで、端部と中央部との 膜厚差は、10µm以内となった。局部的なめっき電流密度を制御できる多電極アノードを 試作して、めっき合金膜厚の均一性を比較した。多電極型32分割アノードでは、さらなる 残留応力の低減に効果が見られ、広範囲のめっきにおいても多電極アノードが有用である ことがわかった。
- (2) 高強度 Ni-W 合金と高電気伝導性の Ni、Pd、Rh、Au 等を組み合わせた高強度・高電気伝導 性材料の開発について、金属相界面における高密着性界面処理技術の開発を進めるととも に、多層めっきの電気伝導性、機械的特性についても検討を加え、機械的特性を低下させ ることなく、電気伝導性を制御する技術を確立した。

実施項目: : 電解浴の高寿命化

- (1) めっき浴の評価方法について検討を行った。銅(Cu)めっき浴については、ハルセル試験 と塩素、金属、硫酸濃度の分析方法を確立し、浴の管理方法として導入した。Ni-W浴につ ては、蛍光X線分析機によるNiとWの分析を導入した。これらの評価結果に基づき、Cu およびNi-Wめっき浴の補充液について、必要な薬剤の種類と量及び補充のタイミングの最 適化を行った
- (2) Cu めっき浴に対しては、使用回数を2回/日として、浴の寿命は従来の3ヶ月から2倍の6 ヶ月以上に延びた。Ni-W めっき浴に対しては、使用可能回数10回以上の目標を達成した。

実施項目 :ナノ結晶合金の材料・機械特性評価

実用寸法域である幅 50~100µm の試験片を作製し,引張試験と疲労試験を室温および実用 使用温度である 150 下で実施し、それぞれヤング率と引張強さ、疲労限度を調べた。また常 温下の引張試験においては試験片表面の研磨の有無がそれらに及ぼす影響も調べた。

その結果、室温から 150 に温度が上昇しても、めっき浴使用回数を増やしても、また研磨の有無も、引高張強さ約 2.8 GPa と剛性に関係するヤング率約 120 GPa、および高疲労限度約 1.5~1.8 GPa には基本的に影響を及ぼさないことが明らかになった。

実施項目 : 高アスペクト比レジスト構造体の作製と電析時の耐久性確保

(1) アスペクト比が5程度のマイクロレジスト構造体の作製と、めっき処理中のレジストの膨 潤の抑制、密着性の確保を目的として、レジスト厚、露光時間、Cu めっき厚、Ni-W めっき 厚及びNi-Wのアルカリ/酸性浴の5つの主要因子に対して実験計画法によって実験し、各因子の影響を確認した。

(2) レジスト膨潤を考慮したマスクパターンの設計補正・試作を繰返すことにより、セルパタ ーンの形状精度を向上させ、実用上、使用可能なマスクパターンおよび作製仕様を完成さ せた。繰返しの作製に対しても工程のバラツキは安定していることを確認した。 多層めっき構成についても、Ni-W単層の場合と同様の精度でセルを作製できる条件を確立 した。

実施項目 : 残留レジスト材の完全剥離・除去技術

- (1) マイクロレジスト構造体中へのめっき処理後の、レジスト除去について検討した。ここでは、 化学的剥離・除去、並びにプラズマアッシャー等の物理的剥離・除去の技術の開発を目的と した。プラズマアッシャーによる物理的な方法においては、通常の高周波(RF)励起による 酸素プラズマを用いたアッシング方法と、マイクロ波による高密度な酸素プラズマ源と反応 場を分離したリモートプラズマによるアッシング方法の2方法の適用が可能な表面処理装 置を開発した。
- (2) プラズマによる物理的剥離では、剥離速度が遅く、当テーマの20~40µmの厚いレジストに 適用するには実用的でないことが判明した。一方、化学的剥離方法は、プロセスに独自の工 夫をすることよって、ほぼ満足のいく剥離性能が得られた。 剥離薬剤の補充方法を規定して、5回までの使用を確認し、これにより製造コストも削減で きる。

実施項目 : ナノインプリント法による鋳型構造体の形成

Ni-W めっきによる電鋳成形では光リソグラフィーで使用可能な光レジスト材の種類は極め て限られている。レジスト樹脂をナノインプリント法(NIP)によりパターニングできれば製造 コストの低減と形状精度の向上に役立つ可能性がある。最適型押込み条件、型抜き条件と鋳型 の表面修飾による剥離性の向上、最適アスペクト比形状とレジスト材の選定などについて研究 した。熱硬化性樹脂である BCB (CYCLOTENE3022-63 日産化学販売)を厚さ70µm で大きさが 130mm × 130mm の銅板上にスピンコートにより塗布を行った。塗布膜厚 10µm 以上の BCB 膜にニ ッケルモールド 100mm × 100mm を使用し、転写基板ほぼ全面にパターン転写できた。その結果、 ナノインプリント法により BCB 樹脂を用いて鋳型構造体を作製し、NI-W めっきすることができ た。したがって、本方法による鋳型構造体形成の見通しを得た。

実施項目 : X線ビーム蒸散法による鋳型構造体の形成と除去

Ni-Wめっきによる電鋳成形には極めて限られた光レジスト材しか鋳型として使えず、しかも 電解浴に必ずしも安定でない。そこで耐薬品性、耐熱性に優れた PTFE(ポリテトラフルオロエ チレン)を鋳型とすべく放射光 X線による構造体形成プロセスの検討を行った。1) PTFE と金 属基板との直接接合、2)放射光による X線蒸散を用いた PTFE の鋳型加工、3)電鋳による 接続子構造体の形成、4) PTFE 鋳型の除去(再 X線蒸散)の4段階からなる微細鋳型構造体の 形成プロセスを逐次的に実現し、微細鋳型構造体の形成に成功した。また2)の段階で、新た なナノメーターレベルの表面平滑化効果や融点の降下を見出した。PTFE を鋳型とすることによ り、現像及びめっき処理中のレジスト膨潤を抑制し、電鋳による接続子の形状精度の向上とさ らなる微細化・高密度集積化が期待される。

<u>実施項目 :精密温度制御による熱可塑性能の信頼性向上と結晶粒径成長のデータベース拡充</u> (1) 光リソグラフィーなどにより2次元形状に成形されたNi-Wナノ結晶合金を、3次元形状接 続子(SC)にフォーミングするため、精密温度制御による結晶粒サイズの制御と、熱可 塑性による塑性変形条件との定量的データベースの拡充を目的とした。Ni-Wナノ結晶合金 は、室温においては、硬質・難加工性材料であるが、100 以上で、降伏応力に比べて低い 引張応力下でもクリープ伸びが生ずることが明らかとなった。約350 付近から、結晶粒 成長の開始に伴って、大きなクリープ伸びが観察された。

- (2) Ni-Wナノ結晶合金のクリープ特性はW含有量により大きく変化し、アルカリ浴で作製した Ni-17 at. % W 合金では高温クリープ変形が顕著に生ずるのに対して、酸性浴で作製した Ni-22 at. % W 合金では高温クリープ変形量が大きく抑制される。透過電子顕微鏡観察を 行ったところ、Ni-17 at. % W 合金では、Ni-rich のナノ結晶領域と、W-rich のナノ結晶 領域の 2 相混合組織の形成が確認され、Ni-rich ナノ結晶領域が塑性変形を促進している と考えられた。一方、酸性浴で作製した Ni-22 at. % W 合金では、ほぼ均質なアモルファ ス状の組織が観察された。
- (3) Ni-W めっきにおいて、その下地の金属と表面状態はめっきの特性に影響を及ぼす重要な要 因である。本研究で標準的に使用している下地のCu めっきの表面状態を変化させて、Ni-W ナノ結晶合金の組織の状態とともに機械的特性との関連性、さらに、100 から600 まで の広範囲温度で熱処理を行い、結晶粒サイズの成長挙動と機械的特性の関連を明らかにし た。

実施項目 : 超多接点接続子の最適設計と試作

半導体デバイスの狭ピッチ多ピン化の動向に対応し、200 µm ピッチ対応の Ni-W バネ接点(ス パイラルコンタクト)の開発を行った。プロセス面でフォトレジストの膨潤の問題や Cu エッ チング液の影響があったものの、それぞれ対応して試作完成した。設計および基本的な製造プ ロセス技術を確立できた。

<u>実施項目</u>: 超高密度と高接圧を実現できる3次元形状接続子(SC)成形技術の確立

バネ接点(スパイラルコンタクト)の3次元形成技術として治具による形成技術を検討した。 光造形技術と多段電鋳技術の二つの検討を並行して進めたが、前者はプロセス上必要となる高 温環境に耐えられず開発を断念した。後者については高温による変形が生じたものの基材の見 直しによって改善できた。最終的に後者の技術により当初目標としていた通りの3次元形成が 可能となった。

実施項目 : プローブ用接続子(SC)の性能評価

設計・試作したバネ接点(スパイラルコンタクト)の耐熱性、接触抵抗値、バネストローク、 機械耐久性を評価項目とし、設計へのフィードバックを実施した。耐熱性は Ni-W 材の特性が 発揮され、150 環境下でも性能低下が小さく、十分な性能を有していることが確認できた。 接触抵抗値は初回試作で5 程度あり大きな課題となった。改善のために Ni-W 材単体ではなく 他の導電材料とのハイブリッド構造の検討を進めた結果、2 程度まで抵抗値を下げられたが、 継続した課題として残った。

バネストロークは機械耐久性と相関関係があり、一般論として一方を進めると他方が難しく なる。バネ接点に負荷される最大応力値を下げる工夫として多段構造(マルチプルタイプ)の スパイラルコンタクトを試作したが十分な結果は得られなかった。更にマルチプルタイプでは 接触抵抗値が不安定になるという別の問題も生じたので検討を中断した。続いて最大応力値と 同時に3次元形状にも留意して試作したところ、60 µm の有効ストロークと700k 回以上の機械 耐久性を両立することができた。 実施項目 : セルの超高密度実装技術の開発

<インターポーザー>

インターポーザーはバネ接点 (スパイラルコンタクト)を実装する基板として用いられる。 構造、製造技術および熱による寸法の伸縮といった点が開発課題であった。当初複数パーツの 組み合わせによる構造を検討したが、製造技術上の課題があって断念した。続いて熱に対して 特殊な性能を保有する材料を見出し、それによるプロセス開発を進めたが、材料メーカーで製 造中止となり頓挫してしまった。結果として本事業期間内に狙った性能のインターポーザーは 完成できなかった。現在は他社製の似たような特性の材料による製品化を進めている。 <実装部構造>

インターポーザーの実装部は、非常に小さなバネ接点であるスパイラルコンタクトを実装す る必要性から、特殊な構造を求められる。当初この構造をレジスト材で形成することを進めた が、品質の安定性の維持が難しいことがわかった。改めてレジスト材ではなくて基板のランド 形状そのものを実装に適したものとして開発し完成させた。

<実装技術>

スパイラルコンタクトをインターポーザーに実装する技術としてマウンター装置の開発を 行った。画像認識性やマウント方法などの基礎的な部分は開発できたが、位置精度が十分には 得られず開発を一時保留した。一方で、マウンター装置によらない一括実装技術を検討し、そ れに必要な治具類も含めて開発を完了した。これにより開発途上のインターポーザーを用いた 試作品を完成することができた。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

株式会社ヴィック戦略経営センター (担当:吉田 広作、五百蔵 政彰) 連絡先 tel 079-277-3499

fax 079-276-3932

第2章 研究の内容と成果

2-(1)高強度・高均質ナノ結晶電析合金の安定した量産技術の開発

実施項目 電析合金中のボイド発生を防止する電解液撹拌技術の開発

担当:株式会社ニースラボラトリーズ、明昌機工株式会社

本研究テーマの概要

Ni-W めっきでは電解液の水が電気分解されて、大量の水素ガスが発生するため、その気泡が電解 析出合金中に残留して空洞(ボイド)を形成すると、合金の機械的強度が低下する。その為、基板 上に吸着されるガス気泡を除去するための電解液の撹拌技術の開発、最適界面活性剤の選定、電解 浴組成の高濃度化やパルス通電技術を用いた電流効率の向上(ガス発生量の低減)を試みる。また、 同様に合金の機械的強度を低下させる電析中の微小混入物を完全除去する技術を開発する。結果と して、直径3ミクロン以上の気泡・欠陥を除去する技術の確立を目指す。

研究内容と成果

1-1 従来型撹拌装置の問題点、改善点の解析

従来から研究室にある電解液撹拌装置では、めっき中に発生する気泡を基板上から除去するには 不十分な装置であった。写真 1-1 に示す試料は従来型装置で Ni-W めっきを無地の銅板上に行ったものである。



写真 1-1 従来型撹拌装置にて作製した試料

1-2 新規型撹拌装置の設計・製作

新規型撹拌装置では撹拌棒の駆動方法、基板の固定方法、撹拌棒の取付方法等を従来型撹拌装置 とは違った方法を用いて設計を行った。 従来型での撹拌棒の駆動は、円運動を直線運動に変換して往復運動を行う市販の揺動装置を使用 しており、摺動部分が抵抗の大きい、また磨耗の激しいすべりガイドになっているため、最大でも 0.5 往復/sec でしか往復運動ができない。新規型では高速で動作できる高精度ガイドを使用するこ とで速い往復速度でも撹拌動作ができる設計とした。

本仕様の設計で製作した装置を写真 1-2 に示す。装置の構成は、陽極部、基板ホルダー(陰極) 部、撹拌棒及びその駆動部、基板ホルダーステージ部からなっている。



写真 1-2 新規型撹拌装置

1-3 めっき試作評価

新規型撹拌装置を用いて、Ni-Wめっきを無地の銅板上に行い、めっき性について従来型装置との比較評価を行った。

写真 1-3 に新規型撹拌装置で作製した試料を示す。試料表面は光沢があり、従来型装置で作製した試料表面に見られたボイドがまったく見受けられない。

写真1-3 新規型撹拌装置で作製した試料



1-4 成果

新規撹拌技術により基板上に吸着されるガス気泡を除去できる見通しがたった。

電析合金膜厚の均一性制御と多層化による電気伝導特性の改善

担当:株式会社ニースラボラトリーズ

本研究テーマの概要

SCのエッジがスパイラル状に正しく相手電極ボールの表面に沿って均一に接触するためには均一なめっき厚さが必要である。また、Ni-Wの電気伝導度はNiの約7分の1であるため、そのままでは電気接点材料としての用途は限られる。

めっき合金膜厚の均一性を実現するため、最適電極形状を検討し、基板表面の高平滑化によるめっき膜の高均質化を行う。このめっき膜の高均質化技術を基に、高強度 Ni-W 合金と高電気伝導性の Cu や Ni を組み合わせた(積層化した)高強度・高電気伝導材料の開発を行う。特に多層界面の密 着性の検討、金属相界面における高密着性界面処理技術を開発する。 結果として、膜厚均一性5%以内(但し、70×70 mm²以下の基板面積にて)と Ni と同等な電気伝導度を実現することを目標と する。

研究内容と成果

2-1 Ni-W めっきの膜厚方向の合金組成の均一化

大面積(110×110m²)の銅基板上に、均一な厚さでNi-Wナノ結晶合金をめっきするための最適 めっき条件を検討した。通常のめっき時に使用される単電極型アノードを用いるとともに、局部的 なめっき電流密度を制御できる多電極型アノードを試作して、めっき合金膜厚の均一性を比較した。 図 2-1 に、単電極型アノードを用いて、アノードと合金析出側のカソードとの距離を、1~10cm まで変化させたときのめっき厚さ分布を示す。電極間距離を接近させるほど、めっき厚さの均一性 は向上することがわかる。



図 2-1 単電極型アノードを用いて、アノードと合金析出側のカソードとの距離を、1~10cm まで変化させたときの Ni-W ナノ結晶合金めっき厚さ分布。銅 基板サイズは 110×110mm²。めっき時間はいずれも5時間。

図 2-2 に、32 分割型多電極アノードを用いて、大面積(110×110mm²)の銅基板上に、Ni-Wナノ 結晶合金をめっき処理した結果を示す。32 電極の内、図中に示す外周部分の16 電極を平均電流値 の70%の電流量に制限し、中心部分の16 電極を平均電流値の130%の電流を流すように調整したと ころ、5 時間めっき後も、大面積の銅基板全面に渡って、高均一なめっき厚さを示した。



図 2-2 32 分割型多電極アノードを用いて、めっきした時の Ni-W ナノ結晶合金めっき厚さ分布。銅基板サイズは 110 × 110mm²。めっき時間はいずれも 0.5、 2 及び 5 時間。

図 2-3 に示すように、単電極型アノードを使用した場合に比べて、多電極型アノードを使用する と、残留応力の軽減効果が見られた。



図2-3 単電極型アノードと32分割型多電極アノードを用いてめっきした時のNi-Wナノ結晶 合金のめっき時に発生する残留応力の変化。

2-2 多層めっき

Ni-W単層では抵抗値が高いという課題があり、抵抗率の低い他の金属を付加した多層めっき構成 を検討した。

2-2-1 多層めっきの構成と抵抗値

代表的なめっき構成とその構成で作製した場合のセルの抵抗値を表2-1 に示す。

				各層の厚さ				全体の厚さ	抵抗値		
						(μ_m)				t(μm)	R(mΩ)
め	っき構成		Au	Rh	Ni	Pd	Ni-W	Ni	Pd		
単層	Ni-W						12			12.0	5654
	Rh+Ni+Ni-W+Ni	1		0.3	0.5		12	2		14.8	1567
		2-1		0.3		0.5	12		2	14.8	1662
多層	Rh+Pd+Ni-W+Pd	2-2		0.3		1	12		3	16.3	1194
		2-3		0.3		1.5	12		4	17.8	932
	Au+Pd+Ni-W+Pd	3-1	0.5			0.5	12		2	15.0	1009
		3-2	0.5	[2	12		2	16.5	815

多層めっきの構成により、抵抗値(電気伝導性)を制御できている。

2-2-2 機械的強度

2-2-1で示す多層めっき構成の中の、主要な仕様となっているRh + Pd + Ni-W + Pdについて機 械的強度の評価を行った。

(1)試料

表2- に示す多層めっきの1及び2-1, 2-2, 2-3を、Ni-W単層と比較する。

(2)評価方法

(1)のめっき構成で標準の引張試験片を作製し引張試験を行う。

(3)結果

Ni-W単層に対する多層 Rh+Ni+Ni-W+NiとRh+Pd+Ni-W+Pdの破断応力の結果を表2-2 およ び図 2-4 に示す。破断応力はめっき厚に影響されるので、ほぼ同等のめっき厚のNi-W単層 の試料と比較している。Ni-W単層と、ほぼ同等の強度である。

表2-2 単層、多層のめっき厚と破断応力

めっき構成	厚さ(µm)	破断応力(Mpa)
Ni-W	19.2	2111
Rh+Ni+Ni-W+Ni	16.3	2241
Rh+Pd+Ni-W+Pd 2-1	16,9	2191
Rh+Pd+Ni-W+Pd 2-2	19,4	2057
Rh+Pd+Ni-W+Pd 2-3	21.5	1979



図2-4 単層、多層のめっき厚と破断応力

<u>まとめ</u>

- (1) Ni-W 合金めっきにおいて、電極間距離を減少させると、残留応力の減少と膜厚の均一性の 増加が観察された。最適条件下においては、試料厚さが平均100µmで、端部と中央部との 膜厚差は、10µm以内となった。局部的なめっき電流密度を制御できる多電極アノードを 試作して、めっき合金膜厚の均一性を比較した。多電極型32分割アノードでは、さらなる 残留応力の低減に効果が見られ、広範囲のめっきにおいても多電極アノードが有用である ことがわかった。
- (2) 高強度 Ni-W 合金と高電気伝導性の Ni、Pd、Rh、Au 等を組み合わせた高強度・高電気伝導 性材料の開発について、金属相界面における高密着性界面処理技術の開発を進めるととも に、多層めっきの電気伝導性、機械的特性についても検討を加え、機械的特性を低下させ ることなく、電気伝導性を制御する技術を確立した。

実施項目 電解浴の高寿命化

担当:株式会社ニースラボラトリーズ

本研究テーマの概要

従来、Ni-W合金を析出するめっき液の寿命はめっき1~3回程度の寿命しかないため、製造コストを低下できない要因となっている。その為、金属イオン補充条件の精密化、錯化剤の酸化防止対策(電極の種類、溶存酸素量の低減)を行う。めっき合金組成、電解析出効率等の経時変化に関するデータベースを構築する。結果として、めっき液使用可能回数は10回以上の実現を目標とする。

研究内容と成果

- 3-1 Cu めっき浴
- (1) 浴の評価と液の補充

浴の状態を評価・管理するため次のように化学分析法を導入した。

<u>ハルセル試験</u>

定常試験としてめっき作業前に実施している。データを蓄積し分析結果と実際のめっき品 質と良好な相関があることを確認した。



陽極

陰極

1: 全電流(A) 図 3-1 ハルセル試験原理と構造

C.D = I (5.10 - 5.24 logL) C.D: 電流密度 (A/dm²)

塩素濃度・金属銅濃度・硫酸濃度分析

原則1回/週の頻度で分析しデータを蓄積した。Cuめっき浴と同様に分析結果とめっき品 質との相関を求めた。



塩素濃度



金属銅濃度 図 3-2 分析の様子



硫酸銅濃度

図 3-3 に示すように、これらのハルセル試験及び塩素濃度、金属銅濃度、硫酸濃度分析のデ ータに基づき、Cu めっき浴を補充液で調整する。補充液の量については、実験により最適量を 求めた。



図 3-3 浴の分析と調整のフロー

(2) 結果

上記の導入により、Cu めっき浴の寿命は次のように延びた。 浴の使用回数 : 平均 2回/日として 3ヶ月 ⇒ 6ヶ月以上

3-2 Ni-W めっき浴

めっき浴を繰り返し使用するためには、めっき毎に金属イオン補充と pH の調整が必要である。 使用回数に対する浴の変化の評価は、引張試験片での機械強度と浴の成分分析で行った。

<u>液の分析と補充</u>

液をサンプリングし、蛍光X線分析機でNiとWの2元素を分析する方法を導入した。 補充液については、めっき析出量と上記の分析結果に基づき、 補充液の量と補充するタイミングを最適化した。

機械的強度の評価

図 3-4 に示す標準の試験片を引張試験機で引張り、破断応力 を求める。



(3)結果

めっき回数に対するNiとWの成分分析を図3-5に示す。



Ni

-w



図 3-5 めっき回数に対する成分分析

めっき回数に対する破断応力を図3-6に示す。



図 3-6 めっき回数に対する破断応力

- <u>まとめ</u>
 - (1) めっき浴の評価方法について検討を行った。銅(Cu)めっき浴については、ハルセル試験 と塩素、金属、硫酸濃度の分析方法を確立し、浴の管理方法として導入した。Ni-W浴につ ては、蛍光X線分析機によるNiとWの分析を導入した。これらの評価結果に基づき、Cu およびNi-Wめっき浴の補充液について、必要な薬剤の種類と量及び補充のタイミングの最 適化を行った
 - (2) Cu めっき浴に対しては、使用回数を2回/日として、浴の寿命は従来の3ヶ月から2倍の6 ヶ月以上に延びた。Ni-W めっき浴に対しては、使用可能回数10回以上の目標を達成した。

実施項目 ナノ結晶合金の材料・機械特性評価

担当:宇部工業高等専門学校、兵庫県立大学

本研究テーマの概要

ナノ結晶合金の各種材料物性評価、並びにナノ結晶粒成長過程の考察を行う。 特に、ナノ結晶粒サイズと、熱可塑性、応力緩和特性、クリープ変形特性との相関性の調査、並び に引張試験、疲労試験等の実施と試験片のマイクロ化によるサイズ効果の検討を行う。

研究内容と成果

実用寸法域である幅50~100µmの試験片をアルカリめっき浴使用1回目~4回目で作製し,引張 試験と疲労試験を室温および実用使用温度である150 下で実施し、それぞれヤング率と引張強さ、 疲労限度を調べた。また常温下の引張試験においては試験片表面の研磨の有無がそれらに及ぼす影響も調べた。

その結果、室温におけるヤング率はめっき浴使用回数と研磨の有無に拘わらず差異は見られず、 約 120 GPa を示した。150 におけるヤング率もめっき浴使用回数の影響は見られなかった。その 値は室温よりも 150 の方がやや大きい 140 GPa を示した。室温における引張強さも、めっき浴使 用回数と研磨の有無によって明瞭な差異は見られず、約 2.8 GPa と極めて高い値を示した。150 における引張強さは室温と変わらなかった。

室温における疲労限度はめっき浴使用回数によらず、約1.5 GPa と高い値を示した。また、50 における疲労限度もめっき浴使用回数によらず概ね1.8 GPa を示し、室温中よりもやや高い値となった。

以上より、室温から 150 に温度が上昇しても、めっき浴使用回数を増やしても、また研磨の有 無も、引高張強さと剛性に関係するヤング率、および高疲労限度には基本的に影響を及ぼさないこ とが明らかになった。

2-2 微細電鋳用鋳型構造体の安定化と剥離技術の開発

高アスペクト比レジスト構造体の作製と電析時の耐久性確保

担当:株式会社ニースラボラトリーズ

本研究テーマの概要

マイクロ精密電析(めっき)加工では光リソグラフィーによりレジスト材をパターン露光して、2 程度のアスペクト比で成形される鋳型用3次元構造体として成形するが、めっきにより最終的に形 成されるめっき合金の形状精度を保つためにレジストの膨潤防止対策、最適めっき形状の検討を行 う。一方、めっき処理中はレジスト底面が基板から剥離してはならない。その為、基板とレジスト との高密着性条件の検討、高密着性能を発現する基板表面制御技術の開発とデータベースの構築を 行う。特に、対剥離耐久性は実施番号 のナノインプリント法による鋳型構造体においても検討し ている。結果として、アスペクト比5程度でもめっき中に剥離しない技術を確立する。

研究内容と成果

5-1 主要因子の影響と効果に関する実験

このテーマはレジストとめっきの二つの工程を組み合わせた最適条件を得ることが要点で、レジストの膨潤、密着性に関して、実験の効率化の手段として一般に知られている実験計画法によりレジスト厚、露光時間、Cu めっき厚、Ni-W めっき厚及びNi-W めっき浴のアルカリ/酸性の5つの主要因子に対する効果と条件を求めた。



実験サンプルの構造

(3) 因子と水準

製作工程において、影響を及ぼす多くの要因があるが、従来の研究結果より、次の要因を主 因子として取り上げた。

			水準 1	水準2	
Α	レジスト厚	μm	30	50	
В	露光時間	sec	100	300	
С	Cuめっき厚	μm	10	20	
D	Ni-Wめっき厚	μm	10	30	
E	Ni-Wめっき液		アルカリ性	酸性	
19					

(4) めっき工程の3つの因子に対して

Cuめっき厚:有意な結果は出ていないが、厚さが薄い方が良い傾向が出ている。

指針:めっき表面の状態を考慮し、必要以上に厚くしない。

Ni-Wめっき厚:薄い短い方が、有意で効果が出ている。

指針:Ni-Wの要求される仕様の範囲で、薄いめっきとする。

Ni-W めっき浴:アルカリ性浴では、レジストの剥がれが大きい。酸性浴の方が良好で、サークルパターンにおいて、有意で効果が出ている。バーパターンにおいても有意ではないがその傾向は出ている。めっき表面の状態についても、酸性浴の方が、表面の凹凸が小さく滑らかである。

指針:酸性浴に対する詳細な条件の検討と引張強度、応力緩和の評価。

5-2 セルパターンの形状精度の改善

めっき工程中にパターンのレジストが膨潤するため、出来上がっためっきパターン寸法が、目標寸 法に対して誤差が生じる問題がある。この問題に対する主要な対策は、レジストの膨潤を考慮した マスクパターンを設計することである。しかし、その設計方法は確立されていなく、従来のデータ に基づいて、試行錯誤的に補正する必要がある。従来のパターンを基に3回の補正を行った。

(1) 従来の問題点

スパイラルの幅が細くなる。 ex. 先端部が目標値 10 µm に対して 7 µm 図 5-1 に示す X、Y、Z 部が細くなる。

(2) 補正と結果

マスクパターンの形状及び寸法について、3回の補正 を繰り返した。

その結果を図5-2 に示す。補正前の図5-1 と比較して、 改善されていることがわかる。 図5-3 は電子顕微鏡(SEM)による写真を示す。

Y、Zの寸法に関して、補正毎の経過を表5-1に示す。 目標値に近づき、実用上は問題ないレベルに達した。







Х

7 図 5-1 セルの問題点の部分



図 5-2 補正後のセル

表 5-1 Y、Z 部の補正の経過

(µm)

	目標値	補正-1	補正-2	補正-3
Y	16	8~11	12~13	14~15
Z	31	21~23	26~27	28~29

5-3 多層めっき化

セルの抵抗値を下げるために、Ni-W めっきに他の金属を付加した多層めっき構成が必要となって いる。 今までに検討した多層めっき構成を図 5-4 に示す。これらの多層化されたセルにおいても、 セルの形状、寸法は Ni-W 単層の場合と同等の形状精度で作製できることを確認している。抵抗値、 機械的強度に関する評価は、実施番号 に述べている。

	I	П	Ш	IV	V	VI	VII	VIII
G						Ni		
F						Ni-W	Ni-W	
G		Ni-W				Rh	Rh	
D	Ni	Cu		Ni	Pd	Cu	Cu	Pd
С	Ni-W	Ni-W	Ni	Ni-W	Ni-W	Rh	Rh	Ni-W
В	Cu	Cu	Ni-W	Ni	Pd	Ni-W	Ni-W	Pd
A	Ni-W	Ni-W	Ni	Rh	Rh	Rh	Rh	Au





図 5-4 多層めっきの構成

A が Cu 基板側

<u>まとめ</u>

- (1) アスペクト比が5程度のマイクロレジスト構造体の作製と、めっき処理中のレジストの膨 潤の抑制、密着性の確保を目的として、レジスト厚、露光時間、Cu めっき厚、Ni-W めっき 厚及びNi-Wのアルカリ/酸性浴の5つの主要因子に対して実験計画法によって実験し、各 因子の影響を確認した。
- (2) レジスト膨潤を考慮したマスクパターンの設計補正・試作を繰返すことにより、セルパタ -ンの形状精度を向上させ、実用上、使用可能なマスクパターンおよび作製仕様を完成させ た。繰返しの作製に対しても工程のバラツキは安定していることを確認できた。 多層めっき構成について、Ni-W単層の場合と同様のセルを作製できる条件を確立した。

実施項目 残留レジスト材の完全剥離・除去技術

担当:株式会社ニースラボラトリーズ、兵庫県立大学

本研究テーマの概要

めっきプロセス中には安定に基板に密着していて、剥離してはならない鋳型としてのレジスト材 はめっき完了後には除去しなくてならない。しかし、レジスト材が硬化しているためや、めっき完 了後は密着面に薬液が届きにくいなどのため、残留レジスト材の除去は容易ではない。その為、化 学的剥離・除去、並びにプラズマアッシャー等の物理的剥離・除去の技術を開発する。めっき形状 と剥離・除去効率との関係を調査する。

研究内容と成果

6-1 物理的剥離

(1) 装置

H19年度に導入した図 6-1の表面処理装置を用いてプラズマアッシャーと称する物理的方法によるレジスト剥離の条件を検討・実験した。



図 6-1 表面処理装置外観(左)、プラズマ処理チャンバー内(右)

(2) 結果

図 6-2 にプラズマ照射前の試料と条件 No.0~3 に対するプラズマ照射後の試料の SEM 写 真を示す。





照射後(照射時間1h) 図 6-2 プラズマ照射前後のレジストの状態

条件により剥離量は多くなっているが、全体としてこのプラズマ処理は剥離速度が遅く、当 テーマのようなレジストが20~40µmと厚いものには適していないことがわかった。

6-2 化学的剥離

市販されているレジスト用化学的剥離剤について検討を行った。メーカー推奨の条件では、満足 な結果が得られなかったので、工程条件の見直しを行った。

(1) メーカー推奨の条件での結果

図 6-3 に処理前後の状態を示す。処理後もレジストが残っている。



処理前

図 6-3 処理前後の状態

(2) 工程条件を見直した結果

工程の時間およびサイクルについて、条件を変えて実験を行い、図6-4に示す結果を得た。



図 6-4 4条件の比較

条件-4で殆ど残渣は認められない。

(3) 剥離剤の補充と使用回数

剥離剤は使用回数とともに、蒸発し、レジスト剥離の残渣も多くなる。 現状の標準的試料 と工程において、剥離剤の補充量を規定し、使用回数に対するレジスト剥離状態を調べた。 5枚の試料をレジスト剥離し、5回目後も剥離状態は良好であることを確認した。製造コス

トの面から、補充をしながら使用する。

<u>まとめ</u>

- (1) マイクロレジスト構造体中へのめっき処理後の、レジスト除去について検討した。ここでは、 化学的剥離・除去、並びにプラズマアッシャー等の物理的剥離・除去の技術の開発を目的と した。プラズマアッシャーによる物理的な方法においては、通常の高周波(RF)励起による 酸素プラズマを用いたアッシング方法と、マイクロ波による高密度な酸素プラズマ源と反応 場を分離したリモートプラズマによるアッシング方法の2方法の適用が可能な表面処理装 置を開発した。
- (2) プラズマによる物理的剥離では、剥離速度が遅く、当テーマの20~40µmの厚いレジストに 適用するには実用的でないことが判明した。一方、化学的剥離方法は、プロセスに独自の工 夫をすることよって、ほぼ満足のいく剥離性能が得られた。 剥離薬剤の補充方法を規定して、5回までの使用を確認し、これにより製造コストも削減で きる。

ナノインプリント法による鋳型構造体の形成

担当:明昌機工株式会社、株式会社ニースラボラトリーズ

本研究テーマの概要

Ni-Wめっき液はアルカリ性のため、光リソグラフィーで使用可能な光レジスト材の種類は極めて 限られている。しかし、対アルカリ性の樹脂をナノインプリント法(NIP)によりパターニングできれ ば製造コストの低減と形状精度の向上に役立つ可能性がある。最適型押込み条件、型抜き条件と鋳 型の表面修飾による剥離性の向上、最適アスペクト比形状とレジスト材の選定などについて研究す る。結果として、鋳型構造体形成の見通しを得る。

研究内容と成果

7-1 鋳型構造体の作製方法

ナノインプリント法には熱式とW式との2種類 がある。微細な凹凸パターン形状を持つモールド を樹脂に型押しし、樹脂にその微細パターンを転 写させる技術である。射出成型に比べ、転写精度 が良くナノオーダーレベルまで達する。また、基 板上の樹脂膜に直接転写ができ、残膜をドライエ ッチングで除去すれば、従来のフォトリソとよく 似た工程で鋳型構造体を形成することができる。

ナノインプリントによる鋳型構造体は右の模式 図にある工程で作製できる。

はじめに基板上に熱可塑性樹脂または熱硬化性 樹脂をスピンにより塗布する。次にナノインプリ ント法によりモールドのパターンを塗布した樹脂 に転写する。成型された樹脂の残渣部分を反応性 イオンエッチング(RIE)で除去を行い、基板表面を 露出させて、鋳型の完成となる。

7-2 BCB 樹脂による鋳型構造体の作製

熱硬化性樹脂である BCB(CYCLOTENE3022-63 日 RIE 産化学販売 写真 7-1)を厚さ 70µm で大きさが 130mm × 130mm の銅板上にスピンコートにより塗 布を行った。BCB の塗布膜厚は、回転数 1500rpm(60 秒保持)の塗布条件でカタログ値によると19.9µm となる。280 で 10 分間保持によるサーマルキュアを行い、 膜圧分布を測定した。結果は、中心位置の膜厚が 12.9µm、 外周部で 13.1µm となり均一に塗布できていることがわか った。ただし、実際の膜厚はカタログ値と 7µm ほど違うが、 10µm 以上の膜厚を塗布できることが確認できた。 ナノインプリントによる転写は、無負荷の状態で 150





写真 7-1 CYCLOTENE3022-63

まで加熱し、その後すぐに 10MPa の圧力で型押した状態で 280 まで加熱し、その温度と圧力 で3分間保持する条件で行った。モールドは100mm × 100mmの大きさを持つニッケルモールド(写 真 7-2)を使用し、転写を行った。

写真 7-3 に示すように転写基板ほぼ全面にパターン転写できている。また、転写したドットパターンの光学顕微鏡写真を写真 7-3 に示す。



写真7-2 モールド



写真7-3 転写した基板

エッチングは、CF4 と 02 の混合ガスを使用し、それぞれの流量を 60sccm にして 5Pa の圧力 下において出力 100W の条件で行った。その時のエッチング速度は 150~160nm/min である。塗 布膜厚が 13 µm でパターン深さが 10 µm であり、残渣が 3 µm 以上あるものと考えて、25 分間 エッチングを行った。転写後にエッチングした基板にあるドットパターン形状を光学顕微鏡に て撮影したものを写真 7-5 に示す。モールドと基板にあるドットパターンの直径を十カ所測定 し、その平均値の比較を行った結果、モールド及び基板とも 20.0 µm であり、モールドの形 状を確実に転写しているのがわかる。また、鋳型の深さも 10 µm あり、構造体を形成するには 十分な深さである。



写真 7-4 モールドのドットパター



写真 7-5 転写基板のドットパターン (RIE 後)

7-3 Ni-₩めっき

作製した鋳型構造体にNi-Wめっきを行った。写真7-6のNi-Wめっき後の光学顕微鏡写真に 示すように、ドットパターン内に再現よくNi-Wめっきされている様子がわかる。



写真7-6 Ni-Wめっき後

7-4 成果

ナノインプリント法により BCB 樹脂を用いて鋳型構造体を作製し、NI-W めっきすることができた。

実施項目 X線ビーム蒸散法による鋳型構造体の形成と除去

担当:兵庫県立大学

本研究テーマの内容

耐薬品性、耐熱性に優れた PTFE (ポリテトラフルオロエチレン)を鋳型とする構造体形成プロセスの検討を行う。X線のエネルギーや基板温度等の加工条件の最適化、さらには PTFE / 基板間の直接接合により、1)蒸散加工、2)電鋳、3)剥離の3段階からなる微細鋳型構造体の形成プロセスの見通しを得る。PTFEを鋳型とすることにより、現像及びめっき処理中のレジスト膨潤を抑制し、電鋳による接続子の形状精度の向上とさらなる微細化・高密度集積化が期待される。

平成21年度の研究内容と成果

真空プラズマ表面処理による PTFE と金属基板の直接接合

上記4段階からなる微細鋳型構造体の形成プロセスを行うにあたり、PTFE と金属基板との接合 強度が十分に得られていないと、2)3)(特に3))のプロセス中にニッケル構造体が基板から剥 離してしまう。十分な接合強度が得るために、PTFE 表面処理方法として、「表面処理装置(H19年度 導入)」を用いた RF プラズマ重合法の検討を行った。これは真空中で酢酸プラズマを PTFE シートに 照射して表面にラジカル(反応活性種)を生成させ、プラズマ重合によって官能基同士を結合しよ うとする方法である。官能基として、カルボキシル基等の親水基を選ぶことにより、表面の付着性 の向上が期待できる。プラズマの生成条件を検討した結果、酢酸ガス圧 0.032Torr、RF 電力 300W において重合膜が形成されることを電子顕微鏡により確認した。親水化処理の指標である水の接触 角は照射時間5秒以上で大きく低下し(102度から76度),重合膜形成による効率的な親水化処理 が可能となった(図8-1)。さらに親水化処理を行った PTFE シートは、熱間プレス機を用いて黄銅 基板(無処理)表面に熱圧着可能なことを確認した。熱圧着条件は、加熱温度:320~370、印加 応力:4~40 N/cm²、加圧時間:10min とした。







図 8-2 X 線蒸散加工結果

放射光による X 線蒸散を用いた PTFE の金型形成

PTFE は、機械加工やプラズマ加工における先端技術を用いてもミクロンレベルの高精度微細加 工が困難であり、微細構造体への応用が殆どなされていない。一方、兵庫県立大学では、所有する 放射光施設 NewSUBARU (蓄積電子エネルギー、1.0, 1.5GeV)の BL-2 を用いることにより、PTFE 表 面への高エネルギーX 線照射によって蒸散が起こり、光照射部のみ高い選択性を持ったエッチング が可能なことを見出した(図8-2)。加工条件として 3keV 以上のX線光子エネルギ - 含んだ X 線を 用い、照射時の基板表面温度を 200 度前後に保つことで、PTFE の融点以下で直接蒸散による超高ア スペクト比の高精度加工に成功した。また X 線ビームの照射により、本来焼結粉体からなる多孔質 構造の PTFE の表面荒さが数十 nm から数 nm まで大幅に低減することも見いだした。この機構は高エ ネルギーの高輝度 X 線ビームに特有の現象であり、新たな PTFE 微細加工法の展開をもたらすもので ある。

さらにこの PTFE の微細加工構造体を鋳型としてニッケル電鋳を行ったが、鋳型中に電鋳液が浸潤 されないことに因ると考えられるパターン抜け(図 8-3)が観察され、電鋳前に親水化処理が必要 な事が判明した。親水化処理として、0,プラズマ処理を行うことにより、本課題を解決した。



図 8-3 電鋳工程後のパターン抜け



図 8-4 電鋳後に X 線蒸散した際の残渣

次に、残存鋳型 PTFE を除去するための2 回目の X 線蒸散法を試みたが、一部に蒸散出来なかった 残存 PTFE が見られた(図8-4)。この PTFE 残渣の詳細な分析は行っていないが、長時間 X 線を照射 し続けても除去できないことから、 PTFE 自体が変質しているものと推定された。この原因として X 線照射雰囲気中の炭化水素等のコンタミによる PTFE 表面の汚染の影響が考えられたが、ニッケル電 鋳液の乾燥後の残渣によるものと判明した。この問題に対しては、ニッケル 電鋳後に有機溶媒と純 水による洗浄を行うことにより解決した。また、ニッケル電鋳液中に浸漬することによる PTFE 自体 の変化は観察されなかった。

以上の検討を経て、最終的に2回目のX線蒸散に成功し、本手法によって、PTFEをX線蒸散加工して得たニッケル電鋳用鋳型の形成と、次のニッケル電鋳、さらには2回目のX線蒸散によるPTFE 鋳型の除去によって精度の高い微細なニッケル金型構造体を得ることに成功した(図8-5)。

PTFE の X 線蒸散法においては PTFE が変性すると蒸散加工が停止してしまうが、2 回目の蒸散 が可能であったことから、電鋳浴液による溶解や腐食などの化学的な影響はみられないものと推定 できる。オリジナルの X 線マスクに対する最終的に得られた PTFE 金型の実測寸法変化は、2.0%の 減少であった。X 線蒸散中の加熱温度は 200 であり、この時に熱膨張した PTFE は X 線蒸散加工後 に収縮する。加熱時の PTFE の熱膨張は 2.2% であるため、実測値とほぼ一致する。寸法変化がこの 熱膨張によるものと推定すると、ニッケル電鋳中の膨潤(寸法変化は増大の方向)は殆ど無いもの と考えられる。今後、電鋳金型の精度を上げるには、熱膨張による寸法変化を考慮した X 線マスク パターンをあらかじめ形成しておく必要がある。



図 8-5 X 線蒸散法による微細金型構造体の形成

まとめ

PTFE 鋳型を用いた接続子の形成を行うには、1)PTFE と金属基板との直接接合、2)放射光による X 線蒸散を用いた PTFE の鋳型加工、3)電鋳による接続子構造体の形成、4)PTFE 鋳型の除去(再 X 線蒸散)の4段階からなる微細鋳型構造体の形成プロセスの実現が必須となる。研究開発の結果、全ての段階のプロセスを逐次的に実現し、微細鋳型構造体の形成に成功した。また2)の段階で、新たなナノメーターレベルの表面平滑化効果や融点の降下を見い出した。

2-3 3次元マイクロ成形技術と実装技術の開発

実施項目 精密温度制御による熱可塑性能の信頼性向上と結晶粒径成長のデータベース拡充

担当:株式会社ニースラボラトリーズ

本研究テーマの概要

光リソグラフィーなどにより2次元形状に成形されたNi-Wナノ結晶合金を次に、3次元形状接続子(SC)にフォーミングするため、精密温度制御による結晶粒サイズの制御と、熱可塑性による 塑性変形条件との定量的データベースを拡充し、フォーミング用熱処理の最適条件を得る。

研究内容と成果

9-1 Ni-W 合金の高温における塑性変形挙動

常温では硬質、難加工性材であるNi-Wナノ結晶合金の高温における塑性変形挙動をしらべる ため、定引張荷重型熱機械試験機を用いて高温クリープ試験を行った。 図 9-1 に本実験に用いたクリープ試験片の形状を示す。図 9-2 に純 Ni 材とアルカリ浴で作製した Ni-W合金(低W合金)に、一定の引張応力を負荷した状態で,600 まで定速加熱を行なった温度-伸びの関係を示す。引張応力 1.96 MPa の純 Ni 材では温度上昇に伴って、熱膨張により伸び歪がほ ぼ直線的に増加しているが、同じ引張応力の Ni-W 合金では約 100 付近から収縮挙動がみられた。 しかしながら、引張応力を 49.0 MPa に増やすと収縮挙動はなくなり、温度上昇とともに連続的な伸 びが観察された。従って、本合金は硬質・難加工性合金であるにも関わらず、100 付近から、塑性 変形伸びが生ずることを示している。



図 9-2 純Ni, Ni-Wナノ結晶合金の高温伸び測 定。昇温速度 10 /minの連続加熱中で測定。

図 9-3 にアルカリ浴により作製した Ni-W 合金(低W含有合金)と、酸性浴により作製した Ni-W 合金(高W含有合金)の連続昇温中の伸び測定結果を示す。両 Ni-W 合金ともに、約 350 付近から、 大きな伸びが観察され、X 線回折測定の結果から、結晶粒成長の開始とともに、伸び変形が顕著に 進行することが明らかとなった。また、その伸び変形量は、低W含有材の方が非常に大きく、引張応力が 326.7 MPa と 600 MPa において、600 まで加熱すると、それぞれ、6.4 %及び 9.9 %の伸びを示した。一方、高W含有材における同様の条件下での伸びは、それぞれ 2.7 %及び 7.2 %となり、高温でのクリープ変形挙動は大きく抑制されることが明らかとなった。

陽電子消滅測定を行ったところ、低W含有材の結晶粒界面は、Ni 原子が多量に偏析していたことから、高温クリープ変形が顕著に生ずると推定された。このことから、W含有量が増加すると、粒界面に偏析するNi 量が減少し、高温クリープ変形量が大きく抑制されると考えられた。これらの知見を利用すれば、実用化に適したクリープ性能を有する合金設計が可能になるといえる。



図 9-3 アルカリ浴によるNi-W合金(低W含有合金)と酸性浴によるNi-W合金(高W含有合金)の高温伸び測定。昇温速度10 /minの連続加熱中で測定。

9-2 Ni-₩の透過電子顕微鏡観察

上述のように、Ni-W電析合金のクリープ伸び特性は、W含有量が変化すると大きく変化すること が明らかとなった。その原因を明らかにすることを目的として、透過電子顕微鏡観察を行った。図 9-4 にアルカリ浴で作製した Ni-17at. %W合金の透過電子顕微鏡写真を示す。結晶粒サイズが、5nm 程度のナノ結晶組織から形成されていることが観察され、さらに、ナノ結晶組織は均一ではなく、 白いコントラストの不均質でネット状につながった界面構造が観察される。この白いコントラスト の界面部分を分析すると、内部に比べて Ni 濃度が富化していることが明らかとなっている。





図 9-4 アルカリ浴で作製した Ni-17at.% № 合金の透過電子顕微鏡写真

図 9-5 酸性浴で作製した Ni-22at.% W 合金の透過電子顕微鏡写真

一方、図 9-5 に酸性浴で作製した Ni-22at. % W 合金の透過電子顕微鏡写真を示す。図 9-4 見られたような不均質なネット状の界面構造は観察されず、ほぼ均質な、アモルファス状の構造が観察される。本合金においては、高温クリープ変形は大きく抑制されることから、図 9-4 観察される Ni-rich の不均質相の形成が、高温クリープ特性を助長していると考えられた。

9-3 Cu めっき 表面状態対の Ni-W めっきの強度と組織への影響

Cu 基板の表面状態は粗く、光沢 Cu めっきを行うことにより表面を平滑にすることができる。光沢 Cu めっき時間が長いほど表面は平滑になる。

光沢 Cu めっきの時間を変化させ、基板の表面状態が Ni-W めっきの強度と組織に対して与える影響を調べる。

試料の作製

実施番号 に示す標準の引張試験パターンに光沢 Cu めっき厚さを変えた5仕様(1.1 μm,5.0 μ m,8.6 μm,13.0 μm,16.5 μm)の基板を作製する。(通常は厚さ約15 μm 程光沢 Cu めっきを行う。) めっきの構成を図 9-6 示す。



図 9-6 めっきの構成

9-3-1 Ni-₩ めっきの表面状態の調査

(1)SEM 観察



図 9-7 各仕様の SEM 観察写真

(2) TEM 観察

- ()標準的な平滑な Cu めっき (16.5 µm 厚)上に行った Ni W めっき
 電子回折パターンはハローパターンを示し、図 9-5 に示したように、一様なアモルファ ス的組織であることが確認できた。
- ()粗いCu めっき(1.1µm厚)で作製したNi-W めっき



図 9-8 粗い Cu めっきの TEM 観察写真

9-3-2 引張試験





図 9-10 粗いCu めっきの熱処理温度と破断応力

9-3-3 熱処理温度と結晶粒径



<u>まとめ</u>

- (1) 光リソグラフィーなどにより2次元形状に成形されたNi-Wナノ結晶合金を次に、3次元 形状接続子(SC)にフォーミングするため、精密温度制御による結晶粒サイズの制御と、 熱可塑性による塑性変形条件との定量的データベースの拡充を目的とした。Ni-Wナノ結 晶合金は、室温においては、硬質・難加工性材料であるが、100 以上で,降伏応力に比べ て低い引張応力下でもクリープ伸びが生ずることが明らかとなった。約350 付近から、 結晶粒成長の開始に伴って、大きなクリープ伸びが観察された。
- (2) Ni-Wナノ結晶合金のクリープ特性はW含有量により大きく変化し、アルカリ浴で作製したNi-17 at.%W合金では高温クリープ変形が顕著に生ずるのに対して、酸性浴で作製したNi-22 at.%W合金では高温クリープ変形量が大きく抑制される。透過電子顕微鏡観察を行ったところ、Ni-17 at.%W合金では、Ni-richのナノ結晶領域と、W-richのナノ結晶領域の2相混合組織の形成が確認され、Ni-richナノ結晶領域が塑性変形を促進してNると考えられた。一方、酸性浴で作製したNi-22 at.%W合金では、ほぼ均質なアモルファス状の組織が観察された。
- (3) Ni-Wめっきにおいて、その下地の金属と表面状態はめっきの特性に影響を及ぼす重要な 要因である。本研究で標準的に使用している下地の Cu めっきの表面状態を変化させて、 Ni-Wナノ結晶合金の組織の状態とともに機械的特性との関連性、さらに、100 から 600 までの広範囲温度で熱処理を行い、結晶粒サイズの成長挙動と機械的特性の関連を明らか にした。

実施項目 超多接点接続子の最適設計と試作

担当:株式会社アドバンストシステムズジャパン

研究テーマの概要

プローブバネの有効作動範囲の拡大、プローブバネの接触圧の最適化(接触抵抗の安定化)プロ ーブの耐久寿命の拡大(電気的・機械的)を研究する。その結果、3000 接点以上(60mm×60mm)をも つ2次元接続子アレイ試作品を実現する。

研究内容と成果

<基本構造の設計と試作>

開発仕様を以下のように設定した。 バネストローク・・・・ 150 µm

有効ストローク·····130µm 接触抵抗値 ······150m 許容電流値 ······500mA 使用環境温度·····~~150

これらの条件のうち、まずは接点バネ (スパイラルコンタクト)本体の機能について設計を行い、 合わせて実装部の構造を複数種類検討し、それぞれ試作評価した。



バネ本体設計形状 初回試作品 バネ本体および実装部のいずれについても、基本的なプロセス技術を確立した。

<フォトレジストの膨潤による形状不具合対策>

フォトレジスト材がめっき液で膨潤することがわかり、それがバネ本体の形状に影響していることがわかった。

膨潤する部分を見極め、必要に応じてパターンの寸法を変更したりダミーのパターンを設けたりし て対応を行った。その結果、膨潤による形状への影響はほぼ解消できることがわかった。

<抵抗値への対策>

ー次試作品の接点バネ(スパイラルコンタクト)の評価結果、抵抗値が 5 程度もあることがわ かった。改善のために導電材とバネ材をハイブリッド構成として作成することとした。また、目標 の 150m との乖離が大きいことから、一次目標として 800m を設定した。

< Cu エッチング液の問題 >

プロセス上必要とされる Cu エッチング液について、通常使用する A エッチング液が Ni-W 材料に 影響を及ぼしていることがわかった。外観上明らかに変化している。 性能面では接触抵抗値の多少の上昇が見られたが測定誤差との切り分けはできなかった。 他の薬剤としてNエッチング液も評価した。こちらはNi-W材への影響は見られないが、他のプロ セス部材への影響が大きく、またエッチングレートの管理が難しく採用を断念した。 以降、Ni-W材がAエッチング液に触れないような構造とプロセスを検討し採用した。

<u>実施項目 超高密度と高接圧を実現できる3次元形状接続子(SC)成形技術の確立</u>

担当:株式会社アドバンストシステムズジャパン

研究テーマの概要

露光装置のアライメント技術、並びに三次元接続子形成用フォーミング孔形状の最適化と熱処理 フォーミング治具及び方式を確立する。その結果、接点密度が 1500 接点/cm2 以上の接続子アレイ の実現を目標とする。

研究内容と成果

スパイラルコンタクトの3次元形成技術として治具による形成技術を検討した。

< 光造形技術による治具開発 >

治具そのものは作成できた。しかしプロセス上必要となる 300 の耐熱性を得られなかった。具体的には熱履歴により破損を生じ、また伸縮による寸法ズレを生じた。 光造形による検討は断念した。

<多段電鋳技術による治具開発>

フォトリソグラフィーと電鋳を繰り返して多段構造の治具を作成する基礎技術を確立した。 耐熱性の評価を行ったところ伸縮が見られたが、基材の見直しによって改善できた。



治具の構造



多段電鋳技術による治具

実施番号 プローブ用接続子(SC)の性能評価

担当:株式会社アドバンストシステムズジャパン

研究テーマの概要

繰り返しタッチダウン試験によるバネ特性を含むプローブ用接続子の機械的な耐久性評価と、接 触電気伝導性の耐久性評価試験を実施する。温度雰囲気による、これらの特性への影響を評価する。 50万回のタッチダウン試験で接触電気抵抗に変化がないことを目標とする。

研究内容と成果

<耐熱性評価>

150 環境で 100h 保持したところ、9.5%の性能低下 (バネストローク低下) でとどまった。これ は耐熱性が非常に優れていることを示しており、開発仕様の一項目を達成できた。

<接触抵抗值>

接触抵抗値は初回の評価で約5 あり、大きな課題となった。一次目標仕様として新たに 800m を設定したが Ni-W 材単体では達成できず、他の材料とのハイブリッド構造を基本構造として検討を 進めることとした。

ハイブリッド材料としてN材やP材を評価したが最終的に2 程度までしか到達できず、課題とし て残った。

<バネストローク・有効ストローク>

無理にストロークを稼ごうとすると構造的に負荷が大きくなり、バネとしての耐久性を損ねることとなる。

開発仕様の有効ストローク 130um を達成しようと評価を進めたが破損が回避できず、理論的に必要 とされる 48um を有効ストロークの一次目標として設定した。

性能確保のために重要なパラメーターとして、(1)最大応力値と(2)3次元形状の二つを検討した。 まず(1)の取り組みとして多段構造(マルチプルタイプ)のスパイラルコンタクトを設計、試作した。 多段にすることで負荷を分散し最大応力値を下げることを目指した。



マルチプルスパイラルコンタクト

評価したところやはり性能は十分でなく、しかも抵抗値の安定性が悪くなるという新しい問題も生じた。そこで多段構造の検討は中断し、(1)に留意しつつ(2)の形状の管理によって性能を評価することとした。

その結果、有効ストローク 60um を得られることがわかり一次目標を達成できた。同時に機械耐久 試験でも 730k 回の動作試験を合格し、必要な耐久性能を保持していることがわかった。

実施番号 セルの超高密度実装技術の開発

担当:株式会社アドバンストシステムズジャパン

研究テーマの概要

実装基板に高精度でセル(接続子1個をセルと云う。)を搬送し、半田実装する技術を開発する。 セル実装を安定確実に行える実装基板の端子構造、並びにセルの半田付け部の形状の最適デザイン を開発する。また、保守用にセルの交換が容易に出来る構造を開発する。その結果、超高密度接続 子セルを基板上の2次元アレイ位置に組み立て実装する技術を確立する。

研究内容と成果

<インターポーザー>

インターポーザーに必要とされる条件として、熱伸縮量がある一定値以下であることと、基板製 造技術に対応できる材料であることがあげられる。

はじめに A 基板と B 基板の組み合わせによるインターポーザー構造を検討した。これはシミュレー ションの結果 A 基板のベンディングによりバネ接点には不利な構造となることがわかり見送った。 次に A 基板と B 基板をドッキングさせる使い方を検討した。この場合は両者を取り付けるための固 定ピンの組みつけ方が問題となった。組みつけについてはレーザー溶接を検討したが必要な強度を 得られず断念した。

続いて特殊な性能を持つI材による試作を進めたが、材料メーカーで製造中止となり頓挫した。 その後の調査検討で似たような性能を持つP材を見出し、これによる試作検討に移行した。

残念ながら必要とされる性能を持ったインターポーザーは本事業期間内には完成することが出来 なかった。現在も引き続きP材による製品化を進めている。

<実装部構造>

スパイラルコンタクトの実装部分の構造として、レジスト材でパターニングしたL字型をインターポーザー上に形成することを検討試作した。



実装部L字型パターン

この構造での実装は可能であるが、レジスト材によるパターニングに難があり品質の維持安定性が 悪いことがわかった。

そこでL字型を形成するのではなくランド形状そのものを実装に適したものにする方針に変更し、 評価し完成した。



実装部ランドパターン

<実装技術>

マウンターによるスパイラルコンタクトの実装技術を検討した。画像認識性やマウント方法など 基礎的な部分は開発できたが、位置精度が十分に得られず開発を一時保留とした。

一方でマウンターによらない実装技術として一括実装技術を検討し、それに必要とされる治具類 も含めて開発完了した。



一括実装治具

これらの技術を踏まえて、試作品を完成させた(下写真)。



プローブ側全体写真 (実装エリア 1cm²)



プロープ実装部拡大 (200um ピッチ 50×50=2500 接点)



プローブ実装部俯瞰写真

第3章 全体総括

本研究開発は大別して(1)高強度・高均質ナノ結晶電析合金の安定した量産技術の開発(2) 微細レジスト構造体の高安定性化と剥離技術の開発(3)三次元マイクロ成形とアセンブル技術の 開発(超高密度接続子の試作と評価)の3分野にて平行して進められた。

(1)では、 <u>電析合金中のボイド発生を防止する電解液撹拌技術</u>が開発され、基板上に吸着されるガス気泡を除去できる見通を得た。さらに<u>-1 電析合金膜厚の均一性制御技術</u>の開発により最 適条件下においては、試料厚さが平均100µmで、端部と中央部との膜厚差は、10µm以内の一様性 が得られた。また<u>-2 多層化による電気伝導特性の改善</u>を行うため、高強度 Ni-W 合金と高電気伝 導性の Ni、Pd、Rh、Au 等との金属相界面における高密着性界面処理技術を開発し、これらを組み合 わせた高強度・高電気伝導性材料を開発した。多層めっきの電気伝導性、機械的特性についても検 討を加え、機械的特性を低下させることなく、電気伝導性を制御する技術を確立した。また、 <u>電</u> <u>解浴の高寿命化</u>を試み、Ni-W めっき浴に対しては、使用可能回数 10 回以上の目標を達成した。 <u>ナノ結晶合金の材料・機械特性評価</u>を行い、その結果、室温から 150 に温度が上昇しても、めっ き浴使用回数を増やしても、また研磨の有無も、引高張強さ約 2.8 GPa と剛性に関係するヤング率 約 120 GPa、および高疲労限度約 1.5~1.8 GPa には基本的に影響を及ぼさないことが明らかになっ た。

(2)では、まず 高アスペクト比レジスト構造体の作製と電析時の耐久性が研究され、 光リソグラフィー手法によりアスペクト比が5程度のマイクロレジスト構造体が作製できるように なった。レジスト膨潤を考慮したマスクパターンの設計補正・試作を繰返すことにより、セルパタ-ンの形状精度を向上させ、実用上、使用可能なマスクパターンおよび作製仕様を完成させた。次に ・残留レジスト材の完全剥離・除去技術として化学的剥離プロセスに独自の工夫をすることよって、 ほぼ満足のいく剥離性能が得られた。剥離薬剤の補充方法を規定して、5回までの使用を確認し、 これにより製造コストも削減できる見通しを得た。バックアップ技術として ナノインプリント法 による鋳型構造体の形成が研究され、本方法による鋳型構造体形成の見通しを得た。但し、金型の 耐久性の実現など実用化には更なる研究が必要である。さらに<u>X線ビーム蒸散法による鋳型構造</u> 体の形成と除去についての可能性検証を行った。耐薬品性、耐熱性に優れた PTFE (ポリテトラフル オロエチレン)の鋳型の実現を目指して、放射光 X 線による構造体形成プロセスを逐次的に実現し、 微細鋳型構造体の形成に成功した。PTFE を鋳型とすることにより、現像及びめっき処理中のレジス ト
膨潤を抑制し、電鋳による接続子の形状精度の向上とさらなる微細化・高密度集積化が期待され るが量産性と生産コストが課題として残った。精密アニール成形に必要な 精密温度制御による熱 可塑性能の信頼性向上と結晶粒径成長のデータベース拡充を行うため、Ni-Wナノ結晶合金の組織の 状態とともに機械的特性との関連性、さらに、100 から 600 までの広範囲温度で熱処理を行い、 結晶粒サイズの成長挙動と機械的特性の関連を明らかにした。

(3)では、半導体デバイスの狭ピッチ多ピン化の動向に対応した200µm ピッチ対応のNi-Wバネ接点(スパイラルコンタクト)の試作を行った。プロセス面でフォトレジストの膨潤の問題やCu エッチング液の影響があったものの、それぞれ対応して試作完成した。その結果、<u>超多接点接続</u> <u>子の最適設計と基本的な製造プロセス技術</u>を確立できた。さらに、バネ接点(スパイラルコンタクト)の3次元形成技術として治具による形成技術を開発し、これに多段電鋳技術を加えて、当初目 標の3次元形成が可能となる<u>3次元形状接続子(SC)成形技術</u>を確立できた。

そして、設計・試作したバネ接点(スパイラルコンタクト)の耐熱性、接触抵抗値、バネストロ ーク、機械耐久性について評価し、 <u>プローブ用接続子(SC)の性能評価</u>とした。耐熱性はNi-W 材の特性が発揮され、150 環境下でも性能低下が小さく、十分な性能を有していることがわかった。 最大応力値と同時に3次元形状にも留意して試作したところ、60µmの有効ストロークと700k回以 上の機械耐久性を両立することができた。

しかし、接触抵抗値は初回試作で5 程度と大きかったため、Ni-W材と他の導電材料とのハイブ リッド構造の検討を進めた。その結果 2 程度まで抵抗値を下げられたが、継続した課題として残 った。

最後に、バネ接点(スパイラルコンタクト)を実装する基板としてインターポーザーの実用化を 目指し、 <u>セルの超高密度実装技術の開発</u>を行った。インターポーザーの実装部は、非常に小さな バネ接点であるスパイラルコンタクトを実装する必要性から、特殊な構造を求められる。そのため、 当初この構造をレジスト材で形成することを進めたが、品質の安定性の維持が難しいことがわり、 改めてレジスト材ではなくて基板のランド形状そのものを実装に適したものとして開発し、完成さ せた。スパイラルコンタクトをインターポーザーに実装する技術としてマウンター装置を開発した が位置精度が十分には得られず、開発を一時保留した。一方でマウンター装置によらない一括実装 技術を検討し、それに必要な治具類も含めて開発を完了した。これにより開発途上のインターポー ザーを用いた試作品を完成することができた。

熱に対して特殊な性能を保有する材料をインターポーザー基板材料として見出し、それによるプロセス開発を進めたが、材料メーカーで製造中止となったため、本事業期間内に狙った性能のインターポーザー製品は完成できなかった。現在は他社製の似たような特性の材料による製品化を進めている。

以上の結果、本研究開発により、ナノ結晶合金の生成、電鋳成形による微細構造体の生産技術は ほぼ確立したと言える。今後、本研究成果は具体的量産に際して設備とプロセスの設計に利用でき るものと期待できる。また、微細構造の電鋳型成形技術のバックアップとしてナノインプリント法 とX線ビーム加工法とが試行され、どちらも可能性を検証することができた。これらの新技術は本 研究開発のスピンオフ技術として発展するものと期待できる。

しかし、プローブカードとしての製品化については以下のような課題が残った。

- (1) インターポーザーの開発
- (2) スパイラルコンタクトの抵抗値低減
- (3) 0.15mm ピッチ対応

まず(1)については、突然の材料供給停止があり方針変更を余儀なくされ完成が遅れてしまったが、 似たような特性を保有する他社製の材料を用いた製品化の検討を進めているところである。(2)につ いては、ハイブリッド構造を基本に、その他の構造も含めて開発を進める必要がある。(3)について は、本事業の当初からテーマの範囲内としていたものの、0.2mm ピッチ対応までしか開発の手が回 らなかった。この3年間に市場環境は更に狭ピッチ化が進行しており0.15mm ピッチ対応がますます 望まれる状態となっている。