

# 平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「シンクロトロン光を利用する、ナノテクノロジー・MEMS関連の  
部品・金型製造におけるめっき技術の研究開発」

## 研究開発成果等報告書

平成24年3月

委託者 九州経済産業局  
委託先 佐賀県商工会連合会

再委託先 田口電機工業株式会社  
〃 国立大学法人 九州大学

## 目 次

第 1 章	研究開発の概要	1
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1-2	研究体制	5
1-3	成果概要	7
1-4	当該研究開発の連絡窓口	8
第 2 章	平成 22 年度 本論	
1-1	はじめに	9
2-1	平成 22 年度の研究成果	11
2-1-1	本研究に関連する装置開発	11
2-2	フォトレジストの光化学特性	12
2-2-1	フォトレジストの感光波長依存	12
2-2-2	UVによる照射実験	12
2-2-3	高輝度 2 次蛍光の効果	14
2-2-4	X線マスク性能によるレジスト熱劣化効果	18
2-2-5	高輝度 X 線による 2 次 X 線のレジスト熱劣化	18
2-2-6	照射高輝度 X 線によるレジスト熱劣化	21
第 3 章	平成 23 年度 本論	
3-1	高精度めっき装置の開発	23
3-1-1	高精度めっき装置の概要	23
3-2	めっき前処理の照射レジスト現像装置	25
3-3	各種の LIGA マイクロパーツ	27
3-4	完成品のめっき精度向上	30
3-4-1	めっき精度の計測	30
3-4-2	めっき硬度測定	33
3-4-3	内部応力測定、耐食性、耐摩耗性	35
第 4 章	本研究のまとめ	
4-1	平成 22 年度	36
4-2	平成 23 年度	37
4-3	今後の研究課題	39

## 第1章 研究開発の概要

本研究の目的は、マイクロマシン、MEMSなどを構成する部品や金型製造において、数百マイクロメートルに及ぶ高さの高い（アスペクト比の高い）製品の開発を目指し、LIGA微細加工技術を応用し、九州シンクロトロン光研究センター（以下、佐賀LS）において、シンクロトロン放射光という高エネルギー・短波長の高輝度エックス線を使用して、フォトリソグラフィ技術によりマイクロ・ナノサイズの三次元構造体を高精度のめっき加工によって可能にしようとするもので、ナノテクノロジーにおけるめっき技術の研究開発である。

初年度までに、主要な工程の大部分の技術開発において、試作サンプルの製作まで相応の成果を上げることができたが、この後の2年間の研究は、研究の法認定の中でも特に重要な問題として考えていた、熱劣化・変形などのレジスト劣化を抑えるための装置を開発し、レジスト膜のシンクロトロン光による劣化防止対策を施すために、重点的に研究を行っていく。

更に、最終的なめっき工程において、高精度の厚膜めっき法を完成し、試作品の精度向上のため、めっき装置の開発や、製品の評価試験方法の確立を行い、硬度や摩耗性、内部応力、耐食性などの評価を行う。

具体的には、深刻X線リソグラフィを基礎とするLIGA微細加工に関して、シンクロトロン光・高輝度X線による熱劣化・変形などのフォトレジスト劣化を抑えるための装置開発を実施する。この装置開発のために、**デジタルマイクロスコープ、高輝度紫外線照射装置、真空乾燥機システム、X線スキャナー用(X, Z)軸駆動装置、X線基盤温度コントローラ**などに関連する機器製作および改造を行い、これらの装置を利用してフォトレジスト熱劣化の発生機構を系統的、総合的に調べて、レジスト熱劣化の防止対策を確立する。

また、高精度めっき装置を新たに開発し、高厚膜で高精密度なめっき製品の試作を行い、得られた試作品の物性評価を行う。

## 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

### (1) 研究の背景・研究目的

情報家電業界のものづくりの中で、製品の信頼性や機能性向上、高密度実装などの目的のために、めっき分野での役割も重要な位置づけとなってきた。

中でも、製品の性能向上のために、単なる防蝕防錆目的のめっきではなく、高機能付与のためのめっき技術は製品の小型化、高密度化などに伴って、膜硬度や、平滑化、耐摩耗性、耐熱性、離型性など、色々な要求をかなえるめっき被膜の形成が求められてきている。

このため本研究開発により、これらの要求の中でも小型化に伴う部品の製造技術である微細加工の分野において、機械加工では製造不可能とも言えるマイクロサイズあるいはナノサイズのマイクロパーツをLIGA微細加工技術(Lithograph Galvanoformung und Abformung)を元にして、高精密のめっき技術によってマイクロマシンやMEMSに不可欠なマイクロパーツを作り出すことを目的とした。

### (2) 研究の目標

現在の所、マイクロマシニング技術は情報家電などの高密度実装に伴い、ますます高精細化、高密度、高度化していく方向にあるが、今の技術では、数ミクロンから数十ミクロンまでの加工技術についてのみ電子接点やセンサーなどで一部実用化されているが、これはあくまでも平面的な二次元の加工技術であり、単純な形状のみに限られているのが現状である。

また、その用途も一部の半導体デバイスやセンサーなどの微少接点などの利用に限定されており、これから近い将来の情報家電業界などにおけるマイクロマシニングやMEMSなどの部品製造技術に対しては、更に複雑な形状で、高集積化、高積層化された製品の製造技術が求められる。

今回の研究開発は、このような要求・問題点を解決するために従来のUV紫外光による微細加工技術を発展させ、更に強度を増した高エネルギーのUV紫外光や、高エネルギー短波長のシンクロトロン放射光エックス線を利用して、従来のめっき技術をさらに高めて、完成品の高さが今までの数倍から数十倍もの高さを持ち、めっき金属の高硬度、高耐摩耗性、高耐食性、高耐熱性など、従来の加工技術では製造できないような複雑な三次元構造体などのマイクロパーツを製造し、マイクロマシンやMEMSなどの部品や金型に応用して、低コストで量産化できる技術開発を目標とした。

### (3) 具体的な実施目標

①九州シンクロトロン光研究センターでの照射実験において、ターゲットの角度を変えて、エックス線の照射角度を精密に変更し、三次元立体構造の物を作り上げるための三次元駆動装置内蔵のエックス線スキャナー装置の開発

②マイクロサイズからナノサイズまでのマイクロアレイや接点、スイッチ、ギヤなどのフォトマスク設計・製作

③レジスト膜の厚膜化・平滑化（数十ミクロンから数百ミクロンまで）  
目標値 500 ミクロン 平滑度  $\pm 1 \mu\text{m}$

④シンクロトロン光照射実験で、基盤とのシンクロトロン光の反射による拡散劣化、温度劣化などの影響を取り除き、製品が基盤上で平行、かつ垂直、均一な被膜をレジスト上に作り上げられるようにすること。

⑤高輝度UV紫外光照射装置の実験装置の設計・製作

光の拡散を収束し、直線度を向上させ、照射が垂直に、かつ平行に照射させる装置の開発。光の軸がぶれないような機器を開発する必要がある、光の拡散により断面が凸凹の面にならないようにする。

⑥エッチングの手法確立

エッチング液の組成・条件などを確立し、オーバーエッチングによる必要部分の溶解や基盤素地とのエッチング溶液中での剥離などの諸問題点を解決する。

めっき手法の確立と同じであるが、温度、攪拌方法、揺動など色々なファクターが関与するため、その関連を見いだして、最適な条件を設定する必要がある。

⑦めっき技術の手法確立（めっき液の組成・条件など）

めっきに関しての部分は最重要項目で、従来の手法とは全く異なるレベルの高さでめっきをすることになり、非常に厚膜を均一に形成させる必要がある。また、その膜の内部に気泡やピンホールなどが皆無のめっきを形成させることが、製品の信頼性や特性・物性の向上のために不可欠である。

このためには、めっき液の組成条件は、主材料の内容成分の組成比率も重要であるが、添加剤の使用の可否や、可能な場合はその成分の配合比率や条件などを適正に配置する必要がある。

また、めっきの条件としては、液温、電流密度、電圧、攪拌条件、電流波形など様々なファクターが関係するため、その組合せとなる条件の全てを適正に設定する必要がある。

⑧めっきの厚膜化 目標値500ミクロン

前項目のめっき条件の解明が重要項目であるが、膜厚は製品の要求度によっては、更に厚く立体的に行う必要もあり、高さと穴径などの比率がきわめて高い、高アスペクト比の対象物でもめっきが均一に内部欠陥がなく、正確に析出するための条件を明確にする必要がある。

⑨めっき装置の開発 厚膜化、均一化に向けためっき装置の開発

めっき条件が整った後には、今度は量産に向けて、その再現性と、高速化によってコストダウンを踏むことも重要である。そのために、今まで行ってきた実験室レベルから試作段階のプラント施設を設計・製作し、試作品や金型製品の受注を可能にするためのめっき装置を開発する必要がある。

試験装置もナノレベルの精度が必要になるため、精密駆動装置を組み込んだめっき装置が必要となり、高速・高厚膜電鍍めっきが可能な設備を開発する。

⑩高精度めっき装置の開発 (田口電機工業、九州大学)

めっき条件(電流・電圧・組成・条件など)改良、付帯装置(攪拌・ろ過・振動・揺動・電極など)の開発、めっき速度の高速化のための諸条件を確立します。

⑪めっき完成品の物性向上の目標としては次の通りである

ア めっき精度 要求精度 ±1ミクロン目標

イ 硬度測定 目標値 マイクロビッカース硬度 Hv400 以上(焼き入れ硬度以上の硬さ)

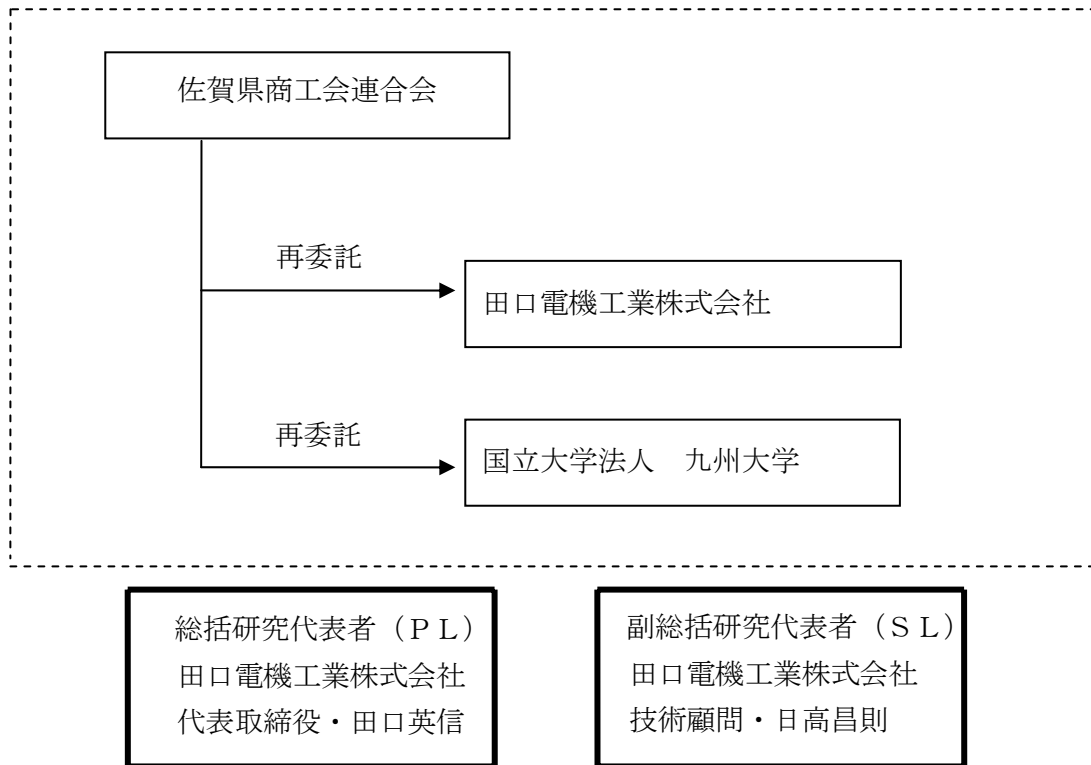
ウ 内部応力測定 目標値 応力ゼロ

エ 耐食性 試験装置の検討も必要。現在の市販の装置では、測定不可能。

オ 耐摩耗性 目標値 摩擦係数 0.5以下(硬質クロム 0.5)

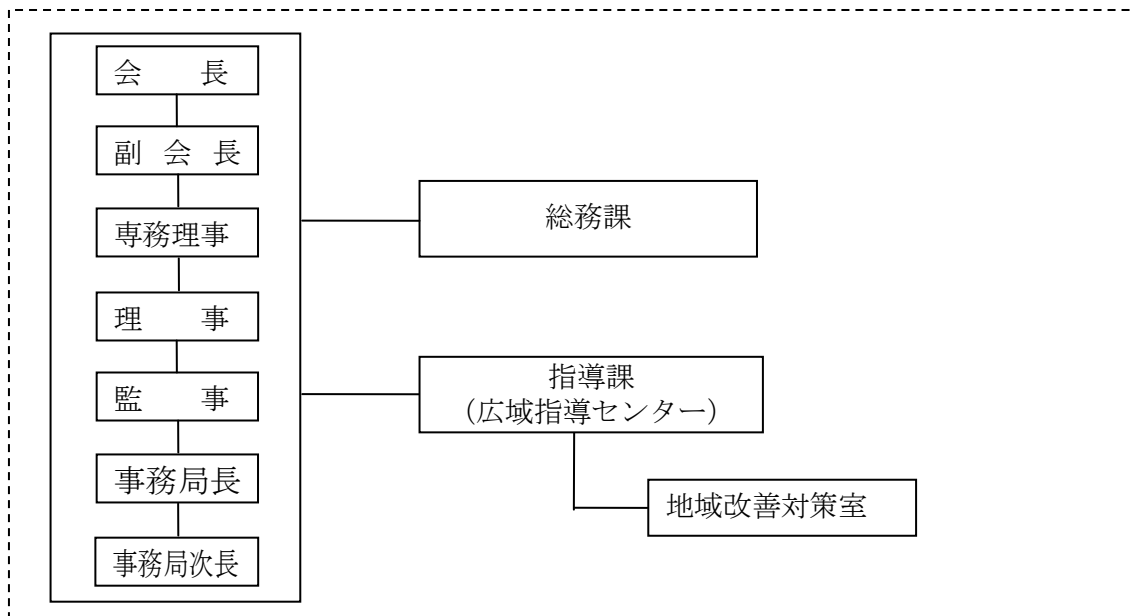
## 1 - 2 研究体制

### (1) 研究組織 (全体)

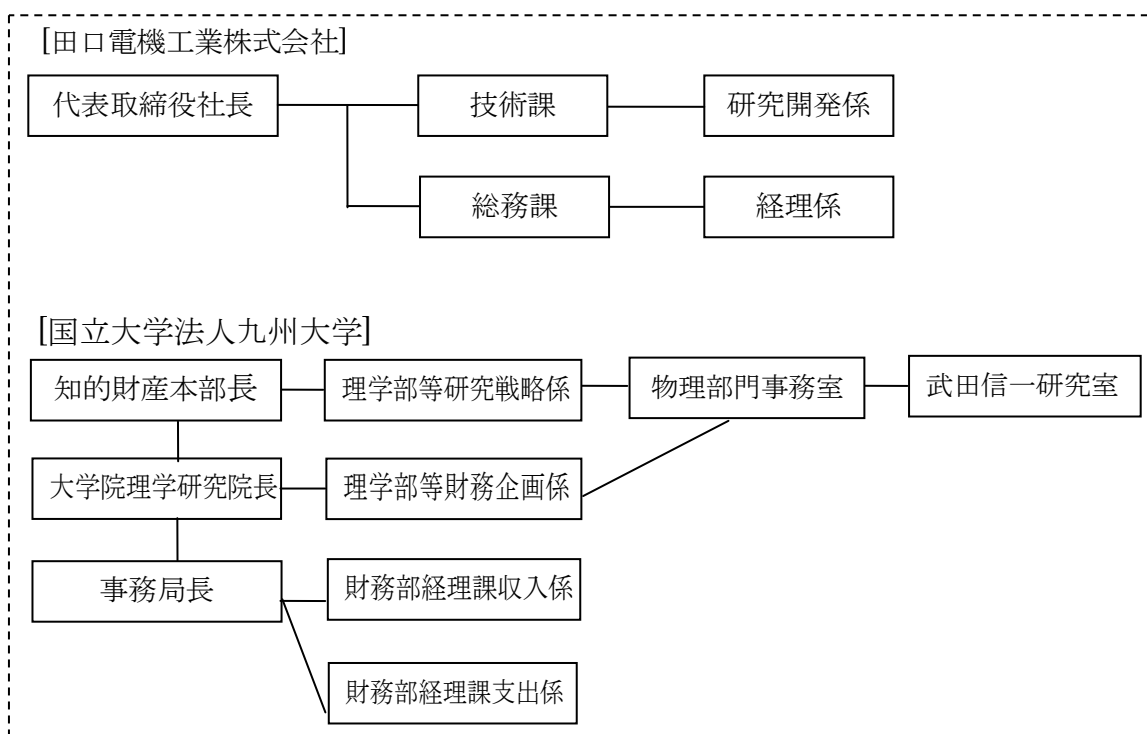


### (2) 管理体制

#### ①事業管理者 佐賀県商工会連合会



②再委託先 田口電機工業株式会社、国立大学法人九州大学



(3) 管理員及び研究員

【事業管理者】 佐賀県商工会連合会

氏名	所属・役職
陣内 一博	専務理事
古賀 尚美	総務課 事務局次長
川崎 正	指導課 専門経営指導員
吉村 慎祐	指導課 経営指導員

【再委託先】

田口電機工業株式会社

氏名	所属・役職
田口 英信	田口電機工業(株)代表取締役兼技術課長
日高 昌則	田口電機工業(株)技術顧問
常葉 信生	技術課研究開発係 研究員
河崎 将市	技術課研究開発係 研究員

国立大学法人 九州大学

氏名	所属・役職
武田 信一	九州大学大学院理学研究院 物理学部門教授 理学博士



### 1-3 成果概要

22年度の研究では、シンクロトン光高輝度エックス線によるフォトレジストの熱劣化の発生原因を解明するのが主目的である。

21年度に行ってきた研究においては、LIGA微細加工技術の基礎的工程を確立し、電鋳めっきによる各種のマイクロパーツ・金型の製作に成功した。

しかし、めっき完成品の詳細な分析・計測を行っていく内に、フォトレジスト基板の界面近傍での“R状”の形状や、めっき精度に大きく関連するマイクロ構造細孔壁の斜傾などのマイクロ構造変形が観測された。

これらの局所的な歪変形は、シンクロトン光照射によるフォトレジストの熱劣化現象に大きく関係することが推測された。

従って、22年度では、この様なフォトレジストのマイクロ構造変形の発現機構を系統的に、総合的に調査してその改善対策を行った。

マイクロ構造変形の発現の主な要因は、

- ①フォトレジストシートの製作工程、
- ②照射フォトレジストの現像処理工程、
- ③シンクロトン光高輝度X線によるフォトレジストの熱劣化、
- ④X線フォトマスク性能によるフォトレジストの熱劣化

などがマイクロ構造変形に影響を与えることが明らかになった。しかも、これらの要因は、その後の電鋳めっき工程も複合的に絡んでいることが検証された。

高品質・高精度のマイクロ構造をもつマイクロパーツを製作するためには、これらの諸問題を解明し、改善策を施すことが不可欠である。

本研究の成果としては、①に関しては、積層法により照射用フォトレジストシートを作製する際の条件を改善し、積層フォトレジストの硬化条件を明らかにした。②に関しては、照射フォトレジストの現像条件、③に関しては、照射実験での高輝度X線により加熱されるレジスト基板の冷却条件、④に関しては、X線マスク基板の作製条件、X線マスクを作製する電気めっき条件(金属Au製マイクロ構造の厚さ、均一性など)で改善できることが明らかになった。

また、本研究で行ったマイクロ構造変形の発現機構の解明途上で、照射フォトレジストのエッチング現像処理や高厚膜電鋳めっき工程の諸条件(攪拌機構・電流条件・他)等が各種のマイクロ構造に大きく依存していることが新たに判明した。

通常では、現像液槽の底に設置した小型の磁器回転子で現像液を攪拌しながら、レジスト基板上の照射フォトレジストシートを現像する。しかし、マイクロパターンの形状がこの現像処理で生じるマイクロ構造と現像液との界面反応に鋭敏に影響することが明らかになった。

また、電鋳めっき工程に関しても、めっき中におけるジュール熱の発散や電気分解で発生する水素バブルの発散を効率的に行うための機器改善が必要であることも判明した。

これらのことから23年度の研究では、現像液槽中での界面反応の最適化を研究し、高精度めっきに関する問題点を解決し、総合的な研究の成果を上げることができた。

## 1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

### (1) 事業管理者

佐賀県商工会連合会 〒840-0831 佐賀県佐賀市松原 1-2-35  
TEL 0952-26-6101 FAX 0952-24-0929  
E-mail : koga@sashoren.or.jp

### (2) 再委託先

田口電機工業株式会社 〒841-0201 佐賀県三養基郡基山町小倉 399  
TEL 0942-92-2811 FAX 0942-92-5623  
E-mail : hidenobu-t@taguchi-dk.co.jp

国立大学法人九州大学 〒812-0053 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1  
TEL 092-642-3915  
E-mail : takeda@phys.kyushu-u.ac.jp

## 第2章 平成22年度 本論

### 1-1 はじめに

これまで、電子蓄積リングから放出されるシンクロトロン光・高輝度X線を利用する深刻X線リソグラフィーに基づくLIGA微細加工に関する技術開発研究を実施してきた。特に、この微細加工で使用される各種の工程（照射用フォトレジスト製作、X線フォトマスク製作、照射フォトレジストの現像処理、フォトレジスト細孔部の電気めっき処理、剥離処理）の開発・改良を行ってきた。これらの研究結果より、LIGAマイクロパーツやマイクロ鋳型による製品の実用化のためには、更に以下の技術開発の必要性が明らかになった。従って、本研究では、①および②はそれぞれ平成22年度、平成23年度に分けて技術開発を行う。

- ①照射フォトレジストから製作されるマイクロ構造の高質化・高精度化
- ②各種の金属製マイクロパーツおよびマイクロ鋳型の高質化・高精度化に直結する電気めっき技法の開発・確立

#### <平成22年度>

これまでの当研究において、各種のマイクロパーツやマイクロ金型などの製造技術の基礎的技術を開発することが出来た。しかし、電気めっきで製作されたマイクロ構造は、これらのマイクロ細孔のフォトレジスト・基板界面付近での“R状”の形状や、細孔壁の斜傾化を示した。特に、これらの“マイクロ構造変形”はフォトレジストの厚さの増加に伴い顕著に観測された。このような現象の発生原因を解明して、より高精度なマイクロ構造を製作する技術開発を行うのが主目的である。

マイクロ構造変形の発現要因としては、フォトレジストシートに照射されるシンクロトロン光からの高輝度X線によるレジストの熱劣化が推定される。しかし、高輝度X線を利用することに利点があるLIGA微細加工の技術開発では、このようなマイクロ構造変形の発現メカニズムを系統的に、総合的に調査することが重要である。その理由は、単に照射高輝度X線によるレジスト熱劣化だけではなく、いくつかの要因が絡まっている可能性が推測されるからである。例えば、本開発研究では、近い将来における各種マイクロパーツやマイクロ鋳型による製品の実用化を考慮して、フォトレジストとして国内製の使用に限定している。現在、国内外のシンクロトロン光研究機関においては、LIGA微細加工用としては高価な英国製のフォトレジストが多く使用されている。しかし、国内では、LIGA微細加工専用のフォトレジストは製造、販売されていない。現在使用している国内製フォトレジストも半導体回路設計に使用されているものであり、高輝度X線の照射に適しているかの検証も必要である。マイクロ構造変形の発現としては、現段階では以下のような要因が挙げられる。これらの要因が複合的に絡んでいると推測される。

- (1) フォトレジストシートの製作工程
- (2) フォトレジストの感光波長依存
- (3) 照射フォトレジストの現像処理工程

- (4) フォトレジスト基板ホルダー（フォトレジスト、X線マスク素材も含む）からの高輝度2次蛍光による影響
- (5) 照射高輝度X線によるフォトレジストの熱劣化
- (6) X線マスク性能によるフォトレジストの熱劣化
- (7) X線マスクからの2次蛍光X線の影響
- (8) フォトレジスト基板の陰電極からの反跳2次蛍光X線の影響
- (9) その他

従って、本研究では、これらの複合的な要因を総合的に、系統的な調べるために、現有の装置の改良、および購入装置の機能性を向上させるために、部分的改造を行った。

#### <平成23年度>

これまで実施してきた LIGA 微細加工の基礎的な技術開発では、各種の処理工程（X線フォトマスク・マイクロパターンの照射用フォトレジストへの等倍転写、照射フォトレジストの現像処理、電気めっき工程、マイクロパターンのフォトレジスト基板からの剥離処理など）の更なる改良・改善が要請された。しかし、これらの開発研究のためには、市販の関連装置は、機能上、価格上の問題からほとんど利用できない状況である。従って、当研究では、幾つかの実用的な装置開発・製作が不可欠であった。本研究では、高精度で高質な各種の PMMA 製・金属製マイクロパーツやマイクロ鋳型によるプラスチック製・セラミックス製のマイクロパーツ製作技術の開発が主目的である。この目的達成のためには、機能的な高精度なめっき装置および現像処理装置の開発・製作が必要であった。特に、照射・現像フォトレジスト細孔中で形成されるマイクロサイズの金属部品を構成する金属的 grain 群の微結晶・非結晶化、結晶配向、grain 間に局在する界面歪の緩和などのナノスケールの構造的制御を可能にするために、数時間～数十時間、数日間に渡るめっき電力およびめっき槽内の物理的・化学的環境の安定した電気めっき処理工程が必要である。

本研究で開発・改良する LIGA 微細加工の装置系を使用して、各種の金属製のマイクロパーツやマイクロ鋳型を試作する。しかし、これらのマイクロ構造の製作精度を評価するために個々のマイクロパーツの構造形状精度、硬度、時間依存変形、表面腐食など材料物性特性の計測も実施する。ただし、この様なマイクロサイズの製品に対して、これらの材料物性を計測する市販の装置がほとんど無いのが現況である。従って、近い将来、種々のマイクロパーツおよびこれらを構成部品として製造される各種のマイクロシステム（圧力センサー、歪センサー、匂いセンサー、アクチュエーター、速度センサーなど）の品質管理には、各種の材料物性を数値化する計測装置の開発・製造が要請されてくるだろう

## 2-1 平成22年度の研究結果

### 2-1-1 本研究に関連する装置開発

LIGA 微細加工により各種の実用的なマイクロスケールの PMMA 製・金属製マイクロパーツやマイクロ鋳型によるプラスチック製・セラミックス製マイクロパーツを製作することは技術的には可能である。しかし、現実的にはこれらを製品化する上で大きな障害が存在した。その主な原因は、LIGA 微細加工の各処理工程を行う関連装置系が市販されていないことにある。現存するのは、半導体製品を製造するために開発・製作された極めて大型で、高額の装置のみであった。従って、LIGA 微細加工に関する技術開発研究を実施するには、独自の装置開発・製作が必須であった。

平成22年度では、照射フォトレジストが示すマイクロ細孔の基板界面付近やこの細孔壁で観測された微小なマイクロ構造変形の発現機構を解明して、より高質で高精度なマイクロ構造を製作する技術開発を行うのが主目的である。しかし、上述の様な社会的背景により、先ず、LIGA 微細加工に利用可能な市販の装置を改造し、独自の新装置の開発・製作を行った。詳細については触れないが、デジタルマイクロスコープ、低真空高温乾燥機システム、X線スキャナー用（X、Z）軸駆動装置、X線基板温度コントローラ、フォトレジストシート作製装置、高輝度紫外線照射装置の改造、製作であった。



マイクロスコープ偏光改造



新型 X Z 軸駆動装置



高輝度紫外線照射装置



低真空高温乾燥機

## 2-2 フォトレジストの光化学特性

前述したように、シンクロトロン光・高輝度X線を利用する深刻X線リソグラフィ・LIGA 微細加工では、使用するフォトレジストシートの光化学的な素材特性が重要になってくる。佐賀 SL の LIGA 微細加工用のビームラインでは、照射シンクロトロン光の有効エネルギー領域は約 2~20keV(約 0.6~0.06nm)である。このような照射高輝度X線はフォトレジストを加熱して、フォトレジストに局所的な熱劣化を与える。しかし、マイクロパターンのR状歪を含む“マイクロ構造変形”は、LIGA 微細加工の各種処理工程で発現する多くの要因が複合的に絡んで誘起されていると推測される。例えば、使用するフォトレジストシートでの原料・PMMA ポリマーの重合過程、感X線波長依存性、照射フォトレジストの現像処理、フォトレジスト基板ホルダー(フォトレジスト、X線マスク素材も含む)からの高輝度2次蛍光、照射高輝度X線によるフォトレジストの熱劣化などが列挙できる。従って、これらの要因に関して、総合的、系統的な研究が必要である。

### 2-2-1 フォトレジストの感光波長依存

これまでの研究で明らかになったマイクロ構造変形の発現要因を探求するために、シンクロトロン光からの高輝度X線による照射フォトレジスト熱劣化のみでなく、当研究の技術開発に使用しているフォトレジストの光特性も系統的に調査した。一般に、半導体部品の製造では、基板上の PMMA フォトレジストシートに紫外線を用いて UV マスクパターンの縮小転写を行っている。現在、当研究で使用しているフォトレジストの感光領域は 360~440nm 付近である(赤線の領域)。しかし、現在世界で実施されている深刻X線リソグラフィ・LIGA 微細加工では、約 4~0.1nm の波長領域の高輝度(軟・硬)X線を使用する。従って、現在半導体部品の製造に使用されている現有の国内フォトレジストが LIGA 微細加工に適しているかの調査が必要となる。

### 2-2-2 UVによる照射実験

高輝度X線による照射実験の前に現有のUV照射装置を利用して、UVマスク上に描かれているマイクロパターンの等倍転写を行った。このマスクパターンは透明石英板上に金属 Cr で描かれている。現有の UV 照射装置を使用して UV マスクパターンを等倍転写した後、現像処理されたフォトレジスト基板の厚さ約 30 $\mu$ m フォトレジストでは鮮明なマイクロ構造配列が確認された。図 1 には、上写真のフォトレジスト製のマイクロ歯車、マイクロコネクターの拡大が示されている。マイクロコネクターの一部が明るいのは、撮影しているマイクロスコープの照明反射光のためである。

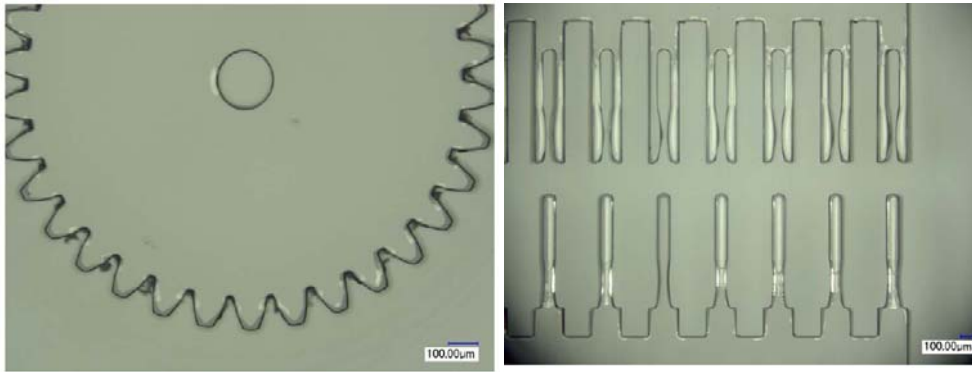


図1 LIGAによるマイクロパーツ（歯車、コネクタ）

これまでの当研究では、高速回転の改造遠心機を使用して厚いフォトレジスト(50～300  $\mu\text{m}$ )を作製してきた。しかし、この処理工程で残されていた課題は、厚いフォトレジストに内含されているフォトレジスト溶媒をいかに除去するかであった。通常の半導体製造では、スピンドーターを用いて作製された厚さ約 5～10  $\mu\text{m}$  のフォトレジストシートであるが、このシート中の PMMA ポリマーの重合・硬化は低真空の高温乾燥で処理される。当研究で観測されたR状歪のマイクロ構造変形は図2(左図)のような現象である。図2(右図)は正常な電気めっき

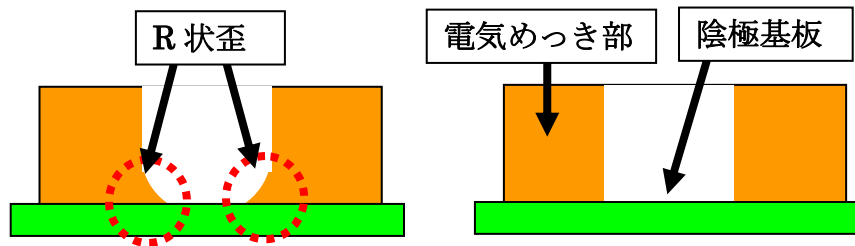


図2 R状のマイクロ構造変形

き状態である。R状歪は照射フォトレジストの陰電極の基板界面付近で形成されている。シンクロトロン光・高輝度X線の直線的な指向性を考慮すると、フォトレジスト中での照射X線の屈折現象はR状歪に寄与していないことが推測されるので、他の要因の一つとしてフォトレジストシート中のフォトレジスト溶媒の残留が考えられる。この要因調査のために低真空乾燥機システムを製作した。一連の照射実験により、低真空高温乾燥はマイクロ構造の鋭角先端部の特異的な現象処理に大きく影響を与えることが確認できた。

図3は昨年度までの手法で得られた照射・現像フォトレジスト中のマイクロ歯車を示す。本研究で製作した偏光型改造デジタル顕微鏡の表面および偏光クロス下の透過撮像である。観測のために、このフォトレジストは透明な基板に塗布されていて、この厚さは約 70  $\mu\text{m}$  である。これらの撮像から、マイクロ構造がレジスト基板界面付近で大きく削除されていることが確認される。厚いフォトレジストに作成された他のマイクロパターンでも、この事象がしばしば観測された。これは、UVマスクのマイクロパターンの等倍転写後に行う現像処理により PMMA ポリマーが溶解されたことを示唆する。

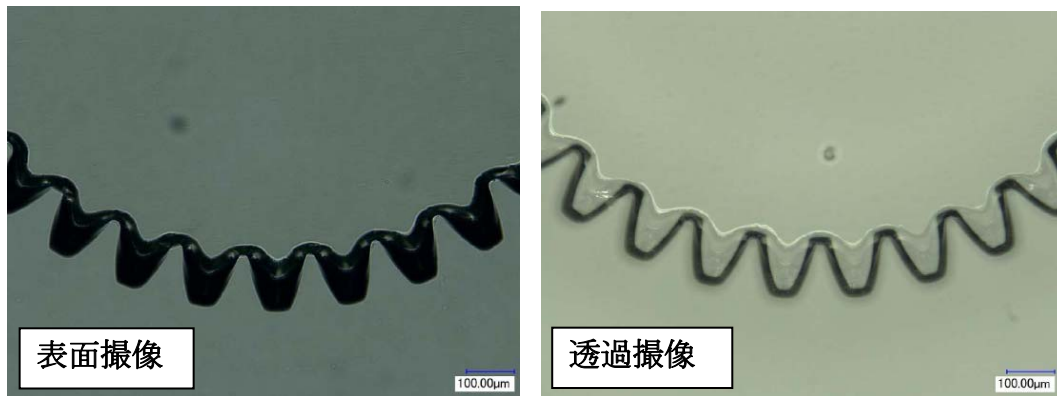


図3 マイクロ歯車のマイクロ스코ープ拡大撮像

このようなマイクロ構造変形は、UV 照射がマイクロ歯車の先端ギヤ部では不十分であることを示唆する。しかし、このマイクロ歯車の本体部では十分な露光であることが確認される。従って、マイクロ構造の鋭角先端部がフォトレジストとレジスト基板界面とで特異的な現像処理を受けていることが推測される。

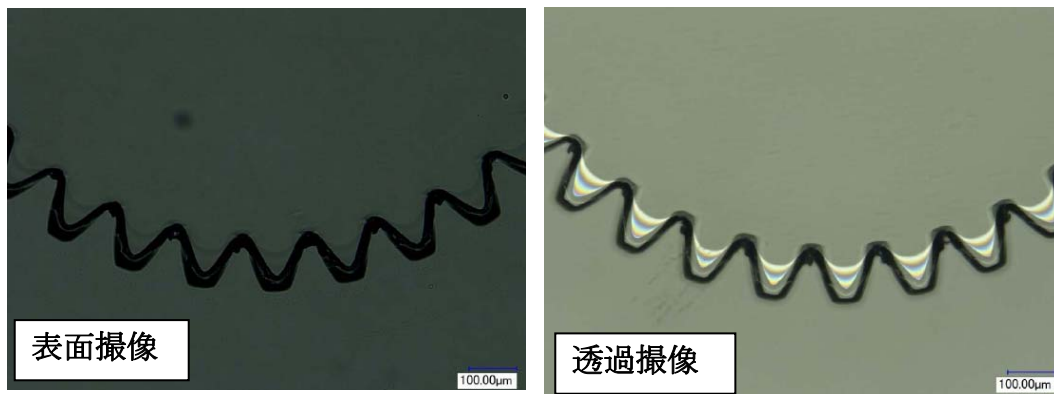


図4 マイクロ歯車のマイクロ스코ープ拡大撮像

マイクロ構造の特異的な現像効果を調べるために、フォトレジスト中の PMMA ポリマーの重合・硬化と低真空の高温乾燥との関係を研究した。図4は、低真空高温乾燥により作製されたフォトレジスト中のマイクロ歯車を示す。この厚さは約  $70\mu\text{m}$  である。これらの撮像から、低真空高温乾燥はマイクロ構造の鋭角先端部の特異的な現像処理に大きく影響を与えることが確認できる。特に、照射・現像フォトレジストはレジスト基板界面付近で微小な内部歪を示すが、前述した様な大きな構造変形は生じていない。

### 2-2-3 高輝度2次蛍光の効果

佐賀LSにおける白色光ビームライン9Aでは、このビームラインのエンドステーションで利用できるシンクロトロン光の有効エネルギー領域は約  $2\sim 20\text{keV}$ (約  $0.6\sim 0.06\text{nm}$ )である。しかし、この高エネルギーのX線は、X線スキャナーに搭載されているレジスト基板ホルダー上のX線マスク、フォトレジストシート、レジスト基板などから放出される高輝度の励起2次蛍光(可視光線を含む)、2次蛍光X線(光電子)を発生させる。従って、本研究では、先ず、高感度のデジタルマイクロ스코ープと CCD カメラを現有のX線チャンバーに搭載して、この高輝度の放出2次蛍光が照射用フォトレジストに及ぼ



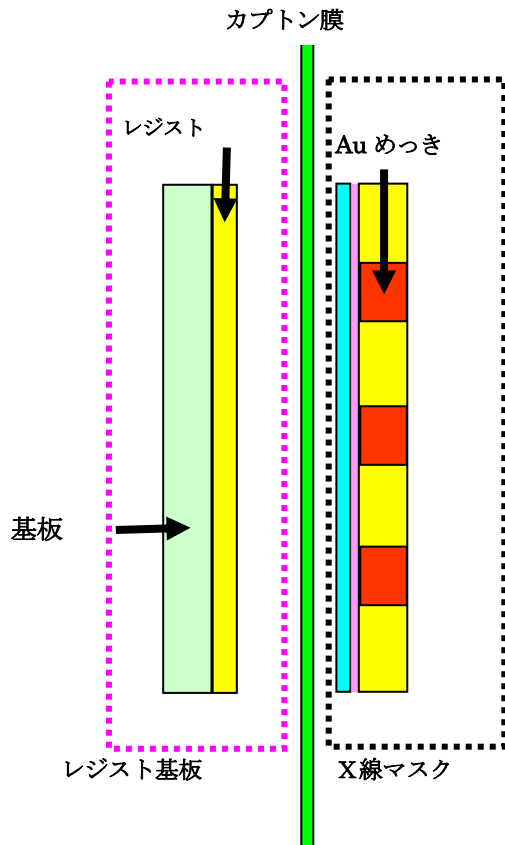


図5 レジスト基板ホルダー

す影響を調べた。詳細な実験装置系の設置状況は記述しないが、本研究のシンクロトロン光・高輝度X線による照射実験では、X線スキャナー上のレジスト基板ホルダーには、図5の様なX線マスクとレジスト基板およびこれらに薄いカプトン膜(約 $50\mu\text{m}$ )が設置されている。また、X線マスクのマイクロ構造のパターンは $20\mu\text{m}$ 程度のAuめっきで形成されている。高輝度X線により、フォトリソ表面から放出されるレジスト剤がX線マスク後面を汚染しないようにカプトン膜が挿入されている。従って、デジタルマイクروسコープによりX線マスク前面、CCDカメラによりレジスト基板の後面からの2次蛍光の同時測定を行った。高輝度X線照射中の励起2次蛍光の観測は世界初である。これまでの当研究では、X線マスクとレジスト基板は、薄いカプトン膜を挟んで密着して照射実験を行ってきた。

高輝度X線の照射中の励起2次蛍光測定で、CCDカメラは上下駆動するフォトリソ基板から放出される高輝度2次蛍光の鮮明な連続撮像を示した。また、このレジスト基板からの励起2次蛍光は、X線マスクのマイクロパターン像を明瞭に表示した。従って、照射シンクロトロン光は、電気めっきで作製されたX線マスク上のネガ型金属部(Au)では吸収され、PMMA製フォトリソ部では透過していることが確認される。この光(X線)透過はフォトリソPMMAポリマーの重合・硬化を促進して、各種のマイクロパーツを作製する。非透過部は、現像処理により除去される。本実験の連続撮像により、高輝度な2次蛍光は、レジスト基板から放出されていることが確認される。この様な励起2次蛍光が照射フォトリソのマイクロ構造形成に与える影響(熟劣化など)を調べる必要がある。

レジスト基板から放出される高輝度な2次蛍光の影響を調べるためには、実際に照射フォトリソを現像して、デジタルマイクروسコープによりフォトリソに形成されたマイクロ構造を測定して解析する必要がある。レジスト基板の代わりに透明な観測用レジスト基板を使用した。このレジスト基板は高輝度X線により形成された放射線損傷による変色部を示した。これらの変色部から高輝度な2次蛍光が発生される。変色したマイクロパターンをデジタルマイクروسコープにより観測すると、鮮明なマイクロ構造の転写像を示すことが確認される。更に、X線マスクとレジスト基板とを密着せずに互いの間隔を $10\text{mm}$ 離して同様な照射実験を行ったが、レジスト基板の変色部のマイクロパターンの転写像は鮮明なマイクロ構造を示した。従って、この様な変色転写像は照射高輝度X線の高い指向性を確認する。

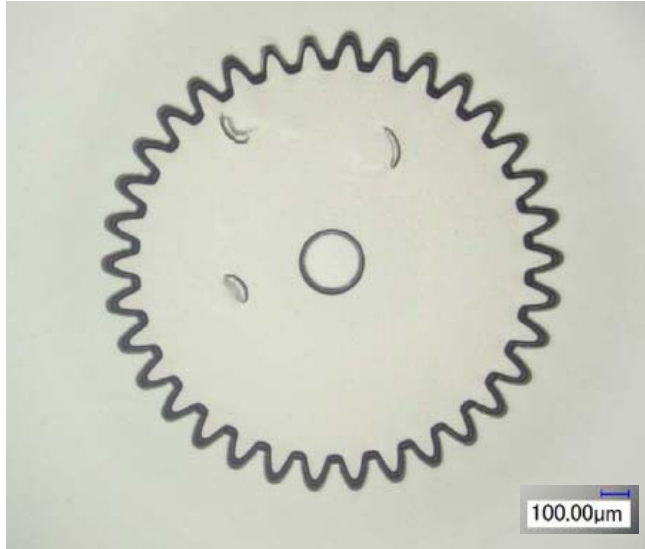


図6 マイクロ歯車

図6には、この現像フォトレジスト中のマイクロ歯車のデジタルマイクロスコープによる表面撮像が示されている。このマイクロ歯車の撮像からは、レジスト基板からの2次蛍光がX線マスクの等倍転写へ影響することは確認できない。この照射実験ではX線マスクとレジスト基板は薄いカプトン膜を挟んで密着している。このカプトン膜を照射フォトレジスト表面から剥離する際に、この表面に形成された損傷が観測される。この剥離損傷は、高輝度な照射X線が

フォトレジストの温度上昇を誘起して、フォトレジスト熱劣化現象の発生を示唆する。

一方、本研究で改造した偏光型デジタルマイクロスコープによる撮像は図7になった。ただし、この照射実験で使用したフォトレジストは従来の手法により作製されていて、約80µmの厚さをもつ。マイクロ歯車のレジスト基板側で特異なマイクロ構造変形が観測される。同様な現象は、昨年度までに試作してきたマイクロパーツでも観測された。このマイクロ構造変形の発生原因として、フォトレジスト基板から放出される高輝度の2次蛍光、X線マスクパターンを形成している金製めっき部からの2次X線などが推測される。

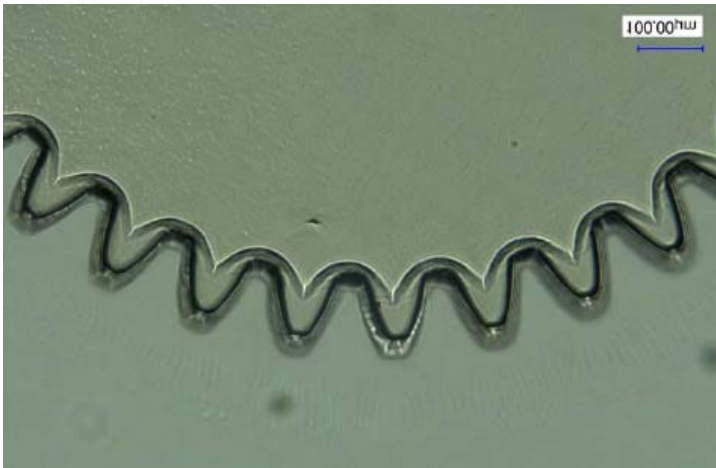


図7 マイクロ歯車の拡大撮像

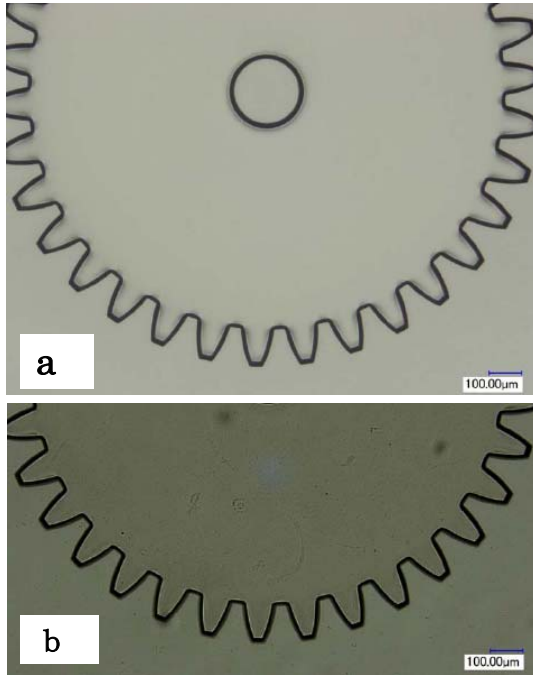


図8 低真空高温乾燥によるマイクロ歯車

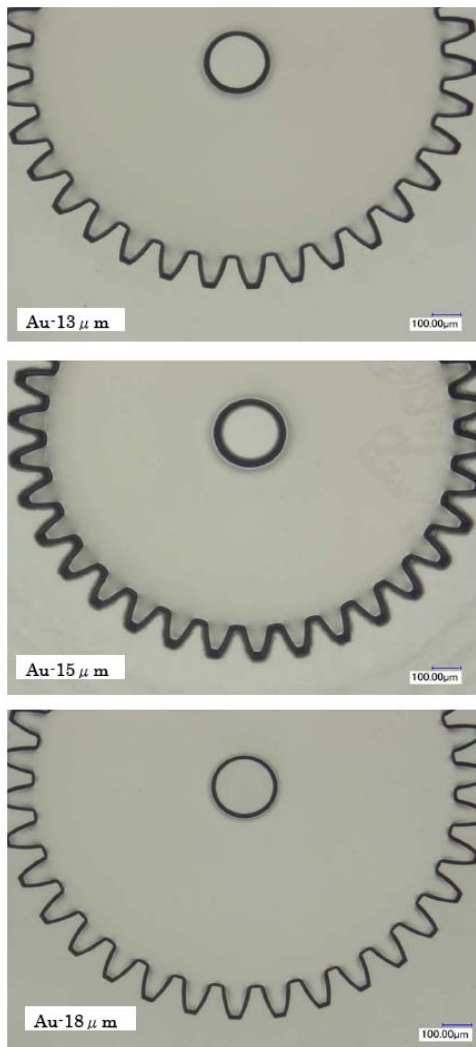


図9 マイクロ歯車のX線マスク依存

半導体部品の製造工程では、スピ  
ンコーターでシリコンウェハー上に  
塗布されたフォトレジスト(厚さ 5~  
10  $\mu$  m程度)は、一度、低真空で排気  
しながら加熱・乾燥される。

この処理は、レジスト剤に含有さ  
れている PMMA ポリマーの溶媒を  
除去するためである。前述した様に、  
現有のUV照射装置による本研究の  
予備実験では、フォトレジストシー  
トの低真空下での高温乾燥処理は現  
像フォトレジスト上のマイクロ構造  
をより鮮明に彫ることが明らかにな  
った。この改善は、厚い(30~300  $\mu$   
m程度)フォトレジスト作製で大きな  
課題であるレジスト剤中の溶媒除去  
を可能にする。

従って、本研究の高輝度X線の照  
射実験で、先ず、フォトレジストの  
従来の作製方法を変更した。図8(a)、  
(b)は、低真空高温乾燥を行ったフォ  
トレジストに上写真の同じ条件で照  
射実験を行って、現像処理したマイ  
クロ歯車を示す。

両写真では、偏光型デジタルマイ  
クロスコープレンズ下に配置された  
2枚の偏光性を変えている。これら  
の写真から、上写真に観測されるマ  
イクロ構造変形は、フォトレジスト  
の硬化特性に大きく依存することが  
明らかになった。従って、照射シン  
クロトロン光・高輝度X線によりレ  
ジスト基板から放出される高輝度な  
励起2次蛍光は、フォトレジストの  
マイクロ構造に光学的損傷を与えな  
いことが確認された。この事象は、  
使用している国内フォトレジスト剤  
の感光波長領域がこの励起2次蛍光  
を含有していないことを示唆する。

#### 2-2-4 X線マスク性能によるレジスト熱劣化効果

高輝度X線の照射によりX線マスクのマイクロパターンをフォトレジストに等倍転写する際に、X線マスクの性能がフォトレジストの熱劣化に影響する。本研究では、Au膜をコートした薄いカプトンシートにフォトレジストを塗布した後、UV照射によりUVマスクパターンをそのフォトレジストシート上に等倍転写する。その後、UV照射フォトレジストを現像して、基板のAu膜を陰電極板としてAu電気めっきを行う。

図9はフォトレジスト基板上的の現像フォトレジストの転写マイクロ歯車を示している。このX線マスクでは、転写像がより鮮明になっているが確認される。これは、X線マスクのマイクロパターンのAu厚さが転写マイクロ構造の淵形状に影響を与えることを示唆する。照射高輝度X線に対して、十分な遮光効果を果す均一なAu厚さが必要である。また、電気めっきの電力も、ネガ型、ポジ型金属製マイクロ構造に大きく影響することが確認できた。従って、マイクロパターンに応じた適正な電流値の選択が必要である。

#### 2-2-5 高輝度X線による2次X線のレジスト熱劣化

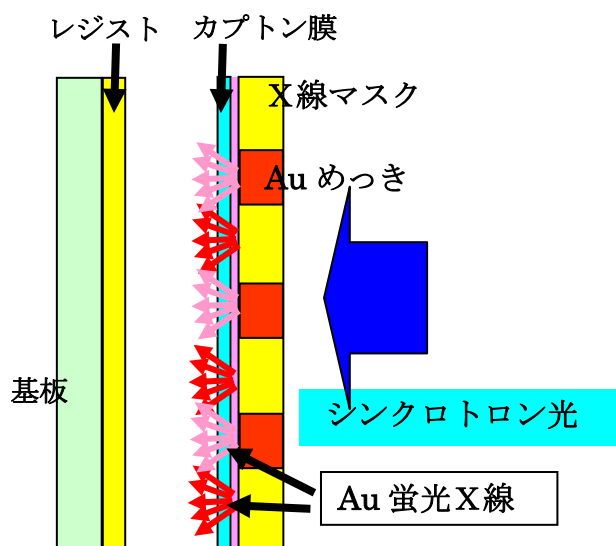


図10 レジスト基板ホルダー

照射シンクロトロン光・高輝度X線を利用する深刻X線リソグラフィのLIGA微細加工では、各種のネガ型、ポジ型転写マイクロパターンはX線マスク上に描かれる。一般に、照射X線の高い物質透過性により、X線マスクのパターン素材にはAuが使用されている。しかし、図10の様に、シンクロトロン光は紫外線から硬X線領域に渡る連続光であるので、このAu部から極めて輝度の高い2次光電子(蛍光X線)が放出される。

佐賀LSの9Aビームラインの実験エリアでは、有効X線は約2~20keVである。一方、Au-L蛍光X線は約9.5~14.5keVに発生する。従って、フォトレジストの照射実験では、X線マスクのAu部から放出される2次蛍光X線の影響を調べる必要がある。

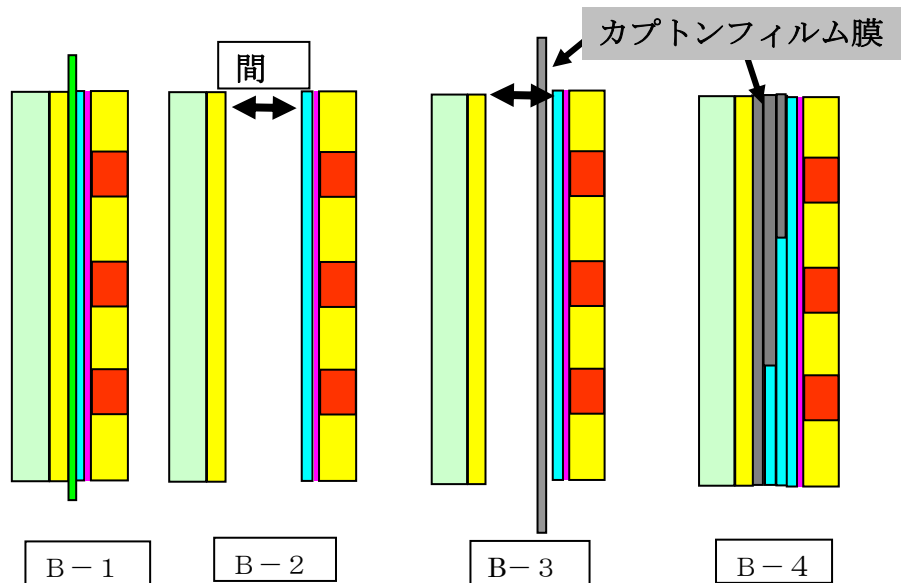


図 1 1 高輝度 X 線による照射実験配置

本研究では、図 1 1 のような X 線マスクとフォトリソ基板との配置で照射実験を行った。B-1 では、薄いカプトン膜を挟んで X 線マスクとレジスト基板とを密着させた。この設置条件で得られた照射フォトリソの現像後のマイクロ歯車が図 1 2 である。この写真は改造した偏光型デジタルマイクロスコープで透過撮像を示す。PMMA 製のマイクロ歯車の形状は鮮明である。

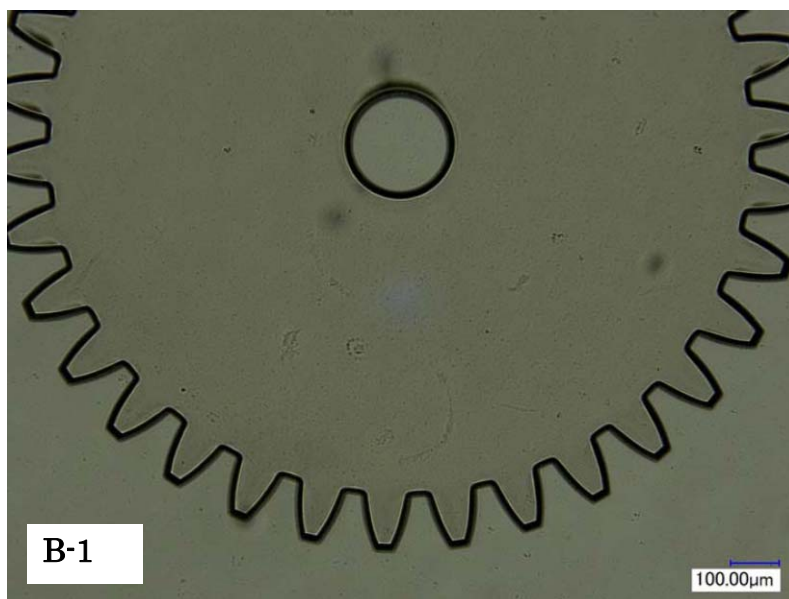


図 1 2 マイクロ歯車の拡大撮像

照射実験 B-2 では、X 線マスクの金属 Au 部から放出される 2 次蛍光 X 線の影響を調べるために、X 線マスクとフォトリソ基板とを 10mm 離して照射実験を行った。しかし、照射フォトリソ上のマイクロパターンは、実験 B-1 で得られたマイクロパターンとの相違は確認されなかった。また、前述した様なフォトリソ基板上に形成された放射線損傷による変色像からも、X 線マスクとフォトリソ基板との 10mm 隔離の影響は観測されなかった。これは、X 線マスクの金属 Au 部から等方的に放出さ

れる2次蛍光X線がフォトレジストの光重合・硬化に寄与していないことを示唆する。

Au-L 蛍光X線(L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>)のエネルギー領域は、約 9.5~14.5 keV である。Ni のX線-K 吸収端(8.33keV)を利用して、これらの L 蛍光X線を吸収することを試みた。

このために、ニッケルを両面コートした厚いカプトン膜をX線マスクとフォトレジスト基板と間に挿入して照射実験B-3を行った。この実験結果では、B-2実験と同様にB-1との相違は確認されなかった。従って、実験B-3も、X線マスクの金属 Au 部から放出される2次蛍光X線がフォトレジストの光重合化に寄与していないことを示唆する。

また、このX線マスクの Au 部から放出される2次蛍光X線の影響を検証するために、厚さの異なる Ni 吸収膜を使用する照射実験を行った。実験B-4の様に、X線マスクの後側に3種類の Ni コートした厚いカプトン膜を設置した。ただし、Ni コートの厚さはほぼ同じである(約 1 μm)が、コート場所はB-4図の様に異なる。前述した様に、使用したX線マスクは上下方向に、大きさの異なるマイクロ歯車のマイクロパターンの配列を持つ。照射実験では、マイクロ歯車のマスクパターン大、中、小がそれぞれ3枚、2枚、1枚の無電解 Ni カプトン膜が重なるように配置した。

図13は、それぞれの偏光型デジタルマイクロスコープの透過撮像である。従って、いずれの撮像も鮮明なマイクロ構造を示す。これは、X線マスクからの Au 2次蛍光X線が照射フォトレジストのマイクロ構造に影響しないことを示唆する。

一連の実験 B シリーズの結果から、佐賀 S L の 9 A ビームラインの実験エリアで使用する高輝度 X 線(約 2~20keV)は X 線マスクから高輝度な Au-L 蛍光 X 線を放出するが、この 2 次蛍光 X 線は照射フォトレジストの転写マイクロパターンに大きな影響は与えないことが確認された。また、佐賀 S L の照射高輝度 X 線のエネルギー領域は、LIGA 微細加工に適していることが確認される。

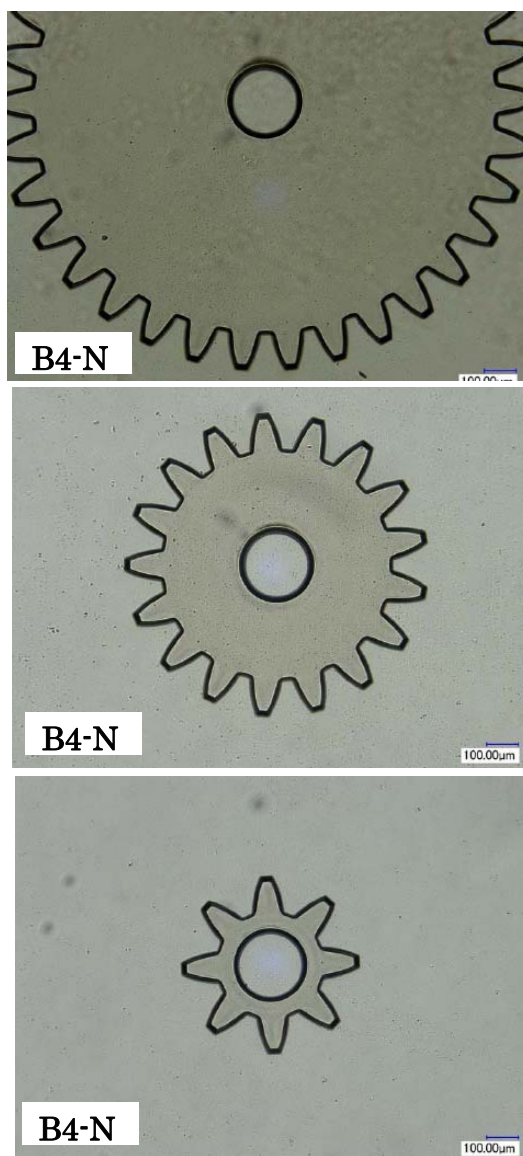


図13 マイクロ歯車

## 2-2-6 照射高輝度X線によるレジスト熱劣化

シンクロトロン光・高輝度X線がX線スキャンに搭載されているレジスト基板に照射すると、フォトレジストシートは局所的に温度上昇を示す。この加熱状態がレジストの熱劣化を誘起する。このために、照射実験ではシンクロトロン光の照射場所をレジスト基板上で移動させる必要がある。高輝度X線による照射実験では、X線スキャナーに搭載されたレジスト基板ホルダーは電子リング加速器中の電子軌道面に対して垂直方向に往復運動を行っている。また、X線チャンバー内では、外部からフォトレジスト基板を冷却する必要がある。このような往復運動、冷却効果がフォトレジストの熱劣化に与える影響に関して調べた。

これまでの照射実験では、フォトレジストシートを搭載するレジスト基板はX線スキャナー上のレジスト基板ホルダー・金属アルミ製板に固定されていた。従って、照射高輝度X線により加熱されるレジスト基板はその熱をこのアルミ製板に放熱して、さらにこの基板ホルダーを小型ファンにより空冷(He ガス中)した。このような実験条件で得られた照射・現像フォトレジストを偏光型改造デジタルマイクロスコープで撮影したのが、図14(左・表面撮像、右・透過撮像)である。この照射実験は前述したX線マスクとフォトレジスト基板の配置(B-1)で行った。これらの照射実験では、これまでに行ってきた照射実験で経験的に得られたレジスト基板の上下往復運動の速さ、および冷却法が使用されている。このパルスモータによる駆動速さ(通常とする)は毎秒1000パルスで行った。

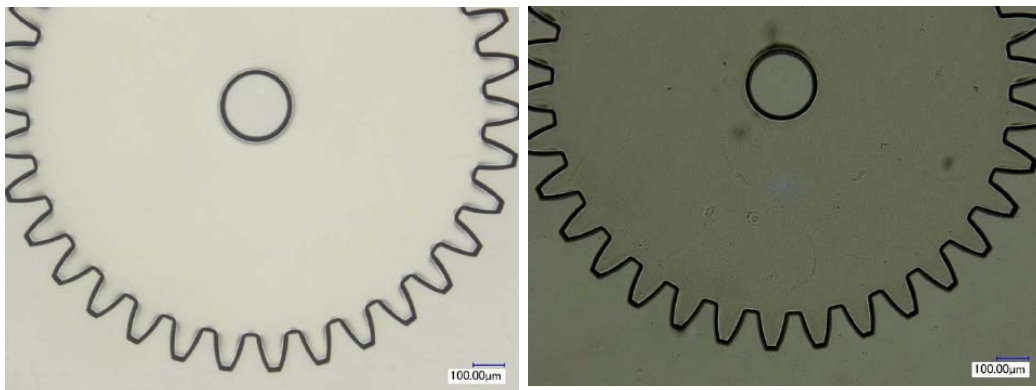


図14 冷却基板によるマイクロ歯車

しかし、フォトレジスト基板の通常の上下往復運動は保ちながら、レジスト基板ホルダーの冷却を止めて得られた照射・現像フォトレジストを図15(左・表面、右・透過撮像)に示す。明瞭にフォトレジストの熱劣化が確認される。使用したX線マスクはネガ型であるので、このマイクロ歯車は照射高輝度X線によるフォトレジスト剤のPMMAポリマーの重合・硬化で形成されている。従って、高輝度X線の照射により誘起されるフォトレジストの温度上昇は現像フォトレジストのマイクロ構造の歪を発生しているが確認される。特に、これらの写真では、現像エッチングが行われているマイクロ歯車のギヤ淵部にマイクロ構造歪が集中していることを示す。従って、高輝度X線は照射フォトレジストの熱劣化は現像処理に大きく影響することが確認される。

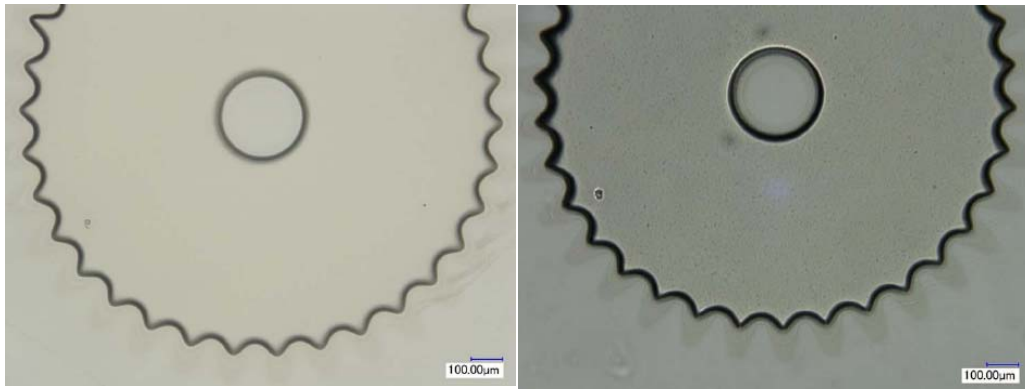


図15 冷却なし基板によるマイクロ歯車

一方、フォトリソ基板の冷却は保ちながら、より低速往復運動で照射実験を行った。ただし、この照射実験では、上下往復運動は低速毎秒 50 パルスのモーター駆動である。図16は、この様な一回のレジスト低速駆動で得られた照射・現像フォトリソのマイクロ歯車を示す。表面撮像（左）は、通常の照射実験(B-1)の様に鮮明なマイクロ構造を示している。しかし、デジタルマイクروسコープの偏光状態で観測した透過撮像（右）では、マイクロ歯車の本体や先端ギヤ部分でマイクロ構造の変調が確認される。上記の“冷却なし”および“1回スキャン”の照射実験では、いずれも低真空高温乾燥で作製されたフォトリソシートである。従って、照射高輝度X線によるレジスト基板の温度上昇、即ち、照射フォトリソの熱劣化現象は LIGA 微細加工によるマイクロパターンの製作に重要な課題となる。

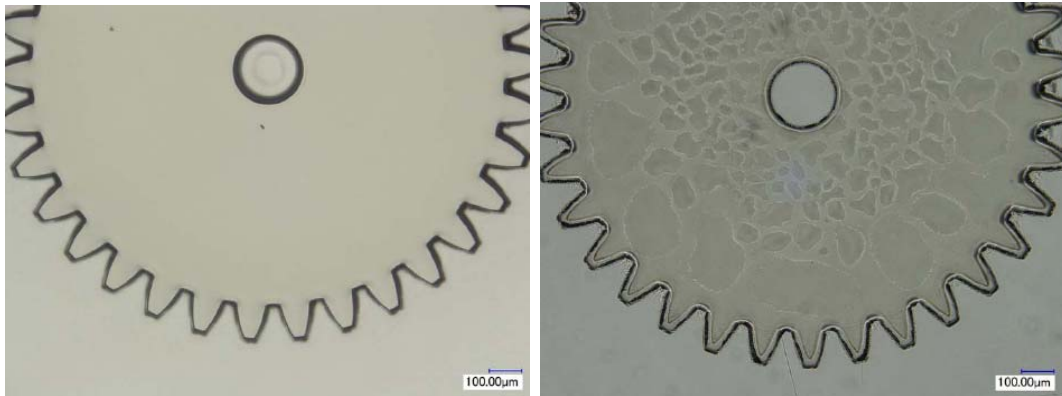


図16 低速レジスト基板駆動によるマイクロ歯車

理想的な照射実験として、フォトリソ基板の上下往復運動およびこの冷却法の最適な選択が重要である。また、シンクロトロン光・高輝度X線の出力は指数関数的に時間と共に減衰する。従って、加速器の電子軌道へのパルス電子塊の入射時以降、この出力変化も考慮しながら照射実験を実施する必要がある。一般に、この出力変化をモニターするのに、電子電流  $I$  (佐賀 SL では、入射時は約 200mA、約 10 時間後は約 100mA) と、照射時間  $h$  を使用して  $Ih$  (mA 時間) で表示する。しかし、偏向電磁石から放出される高輝度X線の放出空間分布はビームラインのエンドステーションでは変化することがあり、この変化を考慮した照射条件を選択する必要があるようである。特に、高輝度X線領域は電子軌道面付近に収束されているので、この変化は深刻リソグラフィー・LIGA 微細加工では照射条件を決めるのに重要となる。



## 第3章 平成23年度 本論

### 3-1 高精度めっき装置の開発

LIGA 微細加工によるマイクロパーツの製作には、関連する高精度な電気めっきの技術開発が重要である。このために、めっき条件（電流・電圧・組成・条件など）の改良、付帯装置（攪拌・ろ過・振動・揺動・電極など）の開発、めっき速度の高速化・高精度化のための諸条件確立を目指す。これらの開発研究のために、高精度めっき装置の開発・製作、電気めっき処理工程の改良、電気めっきの前処理工程であるレジスト現像工程の改良を実施した。以下に本研究で開発・製作した高精度めっき装置の概要を示す。

#### 3-1-1 高精度めっき装置の概要

これまで本研究で技術開発を行ってきた LIGA 微細加工では、各種の金属製マイクロパーツおよびマイクロ鋳型のテスト製作を行ってきた。しかし、100x100mm サイズ、厚さ 100~500 $\mu\text{m}$  の照射・現像フォトレジストに対する通常の電気めっき電力では、マイクロパターンに応じて数時間~数十時間を有することが確認された。また、後述する様に、同じ電気めっき仕様で製作された厚さ 80~190 $\mu\text{m}$  では、Hv200~270 程度の硬度が計測された。従って、これらの硬度値を向上させるには、より低いめっき電流値が要請され、数日間におよぶ安定しためっき処理工程が必要になる。一方、厚さ 20~50 $\mu\text{m}$ 、数十 $\mu\text{m}$  のメッシュ細孔、シート面積 200~300mm 角をもつマイクロマイクロメッシュ製作の電気めっきでは、通常のめっき電力を使用しても更に数日間の処理工程が求められる。この様な電気めっき工程は、各種のマイクロパターンのマイクロ構造の高質化に大きな影響を与える。例えば、(a) 使用するめっき溶液の化学的、物理的性質の変性、(b) マイクロ細孔内の陰電極界面での水素バブルの付着、(c) めっき溶液内での正電荷マイクロバブルの形成・成長、(d) めっき装置系の不安定性(出力、温度制御、溶液一様性)などがあげられる。従って、高質なマイクロ構造を製作するには、高速・高精度な電気めっき処理が必要である。

上記の仕様を満たすために、新しい機能的な電気めっき装置の開発・製作を検討した。LIGA 微細加工では、UV フォトマスク上の各種のマイクロパターンを X 線フォトマスク上に転写する際に使用する Au めっき高精度めっき装置と、照射フォトレジストから各種の Ni 製マイクロパターンや Ni 製鋳型を製作する際に使用する Ni めっき高精度めっき装置が必要となる。しかし、これらの関連する電気めっきの技術開発を総合的、系統的に実施するために、両高精度めっき装置は同一仕様にして、めっき陽極板の材質のみを Au と Ni とに変更することにした。また、LIGA 微細加工によるマイクロパーツ製品の事業化を考慮して、これらの陰極側のめっき試料サイズは最大 300x300mm サイズが可能である。

電気めっき槽内のめっき溶液が、その容量を一定に保ってポンプで循環させるために、めっき溶液をめっき槽・前方底面部から注入して、後方上面部から放出する。この循環めっき溶液は中間のバイパスでフィルターを通過することにより洗浄されて、電気めっき槽内では長時間に渡り温度制御される。

陰極・試料ホルダーは陽極から約 45mm [1]、90mm[2]が利用可能である。また、この高精度めっき装置内のめっき溶液槽は大きいので、溶液槽内での溶液対流を十分に発生させるために、精密攪拌器を装備する。この攪拌器により溶液中での密度、温度の均一性を保っている。前述した様に、各種のマイクロパーツ製造には、数時間～数日間におよぶめっき処理工程が要請されるので、この高精度めっき装置はめっき条件（電流・電圧・組成・条件など）の各種の計測モニターの装備、陽極板および陰極・試料台の定期的な振動・揺動を行う仕様をもつ。

図19には、本研究で製作した高精度めっき装置の概要が示されている。詳細な仕様に関しては述べないが、電気めっき処理工程における諸条件：めっき電力（電流、電圧）、めっき溶液 pH・温度、陽極・陰極試料ホルダーの駆動、精密攪拌器の駆動を制御、モニターする機器類が装備されている。



図19 高精度めっき装置



図 2 0 制御パネル

図 2 1 電気制御系部

図 2 0 はこれらの制御機器類の操作パネル、図 2 1 にはこれらの機器の電気系統が格納されている。この格納室は種々の電気トラブルのチェック、修理が容易に行えるように設計されている。

### 3-2 めっき前処理の照射レジスト現像装置

これまで、照射フォトレジストの熱劣化などにより誘起されるマイクロ構造変形の発現機構が明らかになった。これらの研究で、現在使用しているフォトレジストの現像処理工程の改良も必要であることが判明した。特に、デジタルマイクロスコープやレーザー顕微鏡の撮像により、マイクロ構造の鋭利な箇所でのわずかな未現像が確認された。この事象は、マイクロ細孔内で現像液の十分な対流が形成されていないことを示唆する。また、非照射フォトレジスト部の PMMA ポリマーは、現像液中に逐次融解される。しかし、このポリマーは現像処理能力を減少させる。従って、融解された現像液の状態変化をモニターする必要がある。

図 2 2 は開発された簡易型の現像処理装置の概要を示す。照射フォトレジスト基板は、DCモーターに連結されたカム型アームにより現像液中で微小振動を行う。照射フォトレジスト上に形成されているマイクロ構造細孔部での現像エッチング能力を向上させるために、このフォトレジスト基板の振動によりフォトレジスト界面付近での現像液の攪拌も行う。さらに、現像溶液槽内の現像液全体の対流を発生させるために、この溶液槽底に小型マグネットスターラーが置かれている。



図 2 3 簡易型の現像処理装

図 2 3 は本研究で開発した簡易型現像処理装置を示すが、マグネットスターラーを磁器駆動させるホットプレート上に設置されて、現像液の温度制御ができる。また、この処理装置の現像溶液槽は透明なアクリル板で製作されている。これは、現像時に照射フォトレジスト表面での現像状況を観察するためである。特に、高輝度X線の照射時間の過剰・不足、フォトレジストの低真空高温乾燥による作製時の材質状態、マイクロ細孔の現状状況などが即座に評価できる。現在、図 2 3 簡易型現像処理装置を基にして、大型のフォトレジスト現像処理装置(図 2 4)を製作した。



図 2 4 大型レジスト現像処理装置

### 3-3 各種の LIGA マイクロパーツ

LIGA 微細加工の技法を使用して、これまで各種の Ni 金属製マイクロパーツ（歯車、コネクタ、細孔、メッシュなど）を試作してきた。本研究で開発したフォトリソ製成法により 10~500 $\mu\text{m}$  程度の照射フォトリソシートを製作することが可能になったので、用途により各種のサイズのマイクロ構造が製造できるようになった。以下に、Ni 金属製の製品を列挙する。

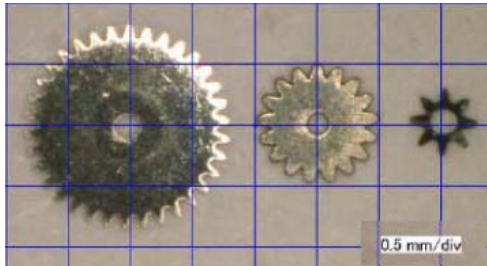


図 25 マイクロ歯車

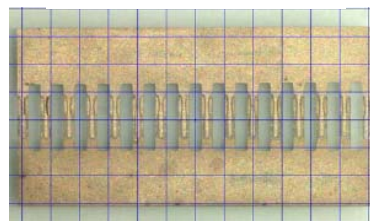
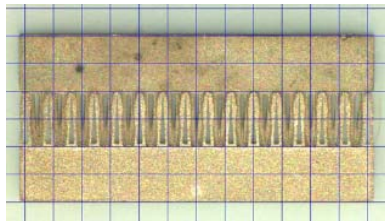
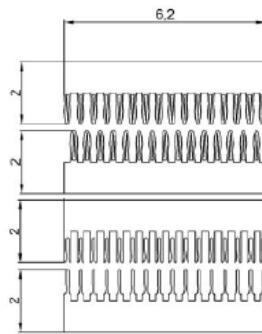
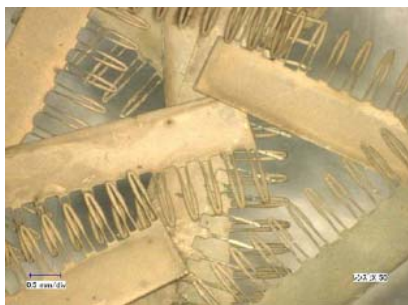


図 26 マイクロコネクタ

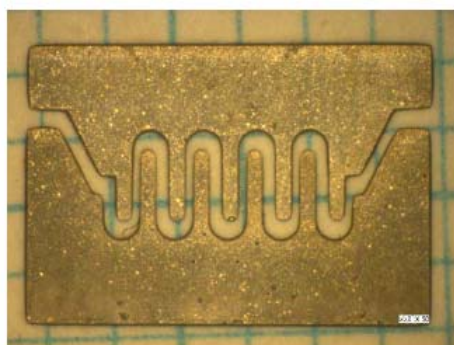


図 27 フィラメント型細孔

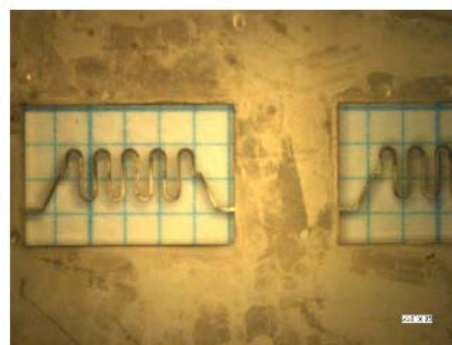


図 28 フィラメント

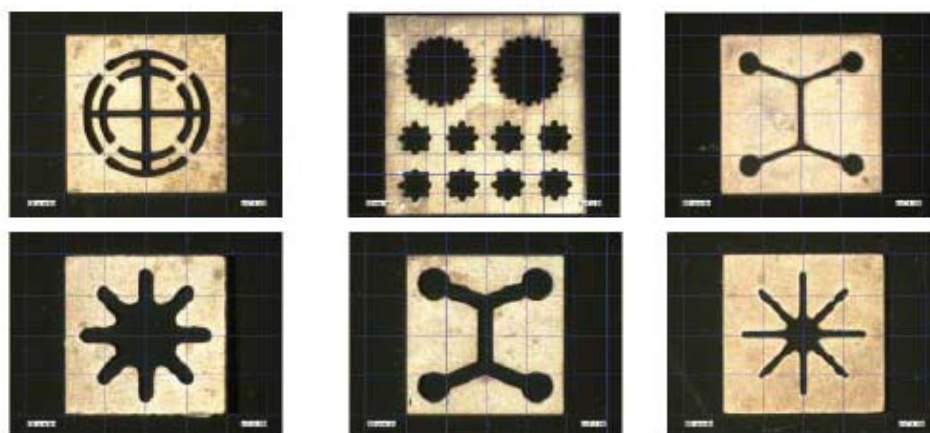


図 2 9 各種の細孔金属板 0.5mm/div

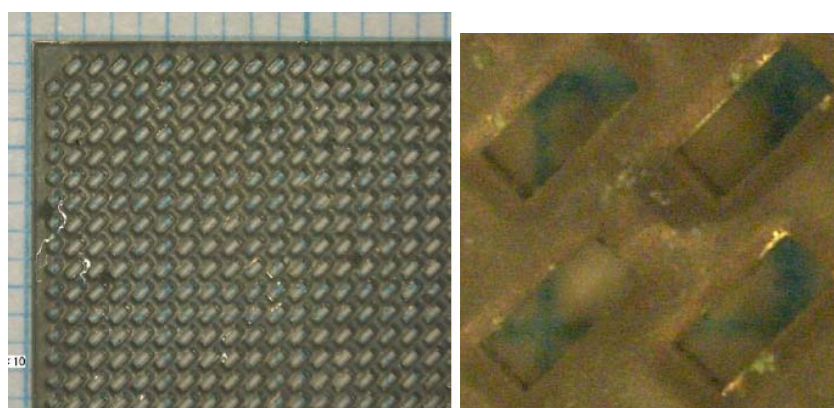


図 3 0 角型細孔配列 1mm/div

本研究では、種々の方形型およびハニカム型の細孔をもつマイクロメッシュも試作した。これらのマイクロメッシュ製作技法を基にして、前述した高精度めっき装置で使用するバイアス電極も製作する。また、マイクロメッシュ製作は印刷業界でも重要な技術開発の研究課題になっている。

図 3 1 は線幅  $200\mu\text{m}$ 、細孔  $300\mu\text{m}$  の方形型マイクロメッシュ、図 3 2 は線幅  $80\mu\text{m}$ 、細孔辺  $100\mu\text{m}$  のハニカム型マイクロメッシュである。いずれも厚さは約  $100\mu\text{m}$  で、サイズは  $100\times 100\text{mm}$  である。これらのマイクロ撮像は、方形型もハニカム型もマイクロ構造配列が高精度に形成されていることが確認される。他に製作したバイアス電極は、方形型メッシュとして線幅・細孔； $(100\mu\text{m}\cdot 100\mu\text{m})$ 、 $(50\mu\text{m}\cdot 50\mu\text{m})$ 、ハニカム型メッシュとして線幅・細孔； $(80\mu\text{m}\cdot 120\mu\text{m})$ 、 $(40\mu\text{m}\cdot 120\mu\text{m})$ 、 $(40\mu\text{m}\cdot 80\mu\text{m})$ があるが、これらのマイクロ構造配列も高質なマイクロ構造を示す。現在、本高精度めっき装置を使用して線幅・細孔； $20\sim 30\mu\text{m}$ 、面積； $200\times 200\text{mm}$ 、 $300\times 300\text{mm}$ サイズの方形型・ハニカム型マイクロメッシュを試作している。

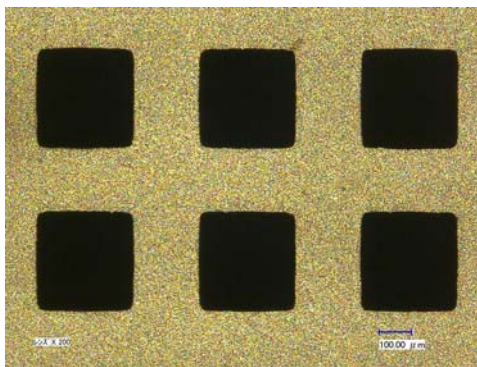
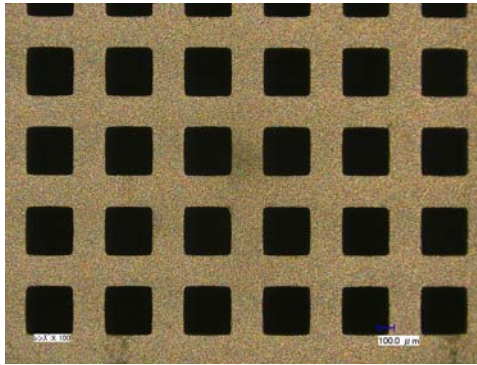
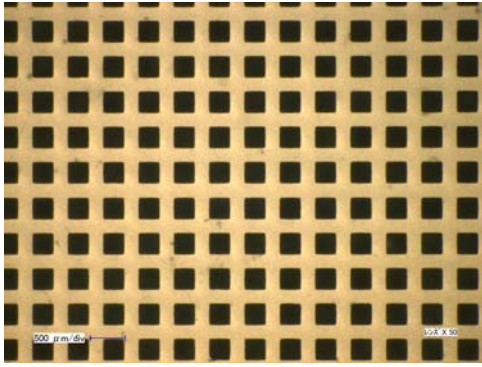


図 3 1 方形型マイクロメッシュ

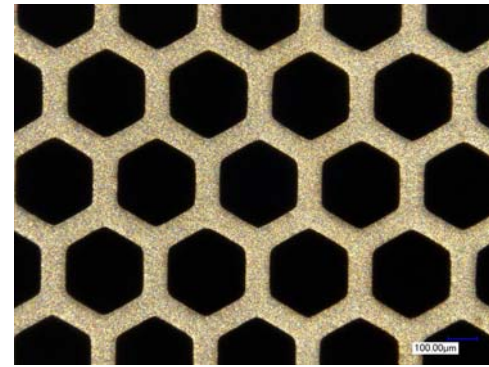
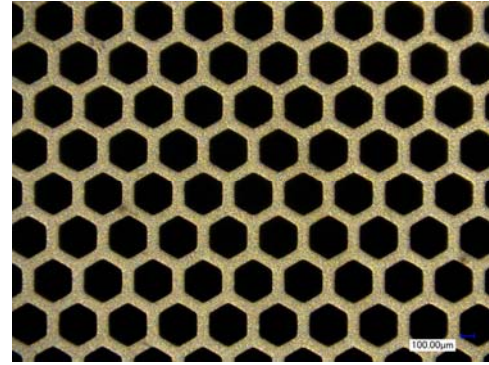
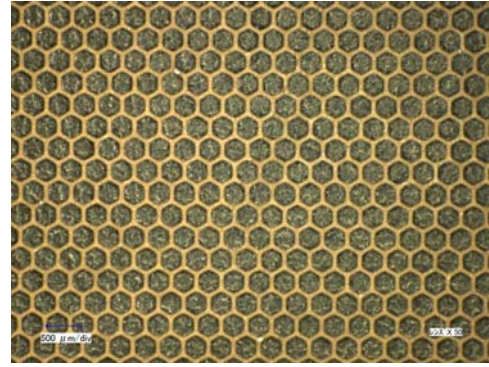
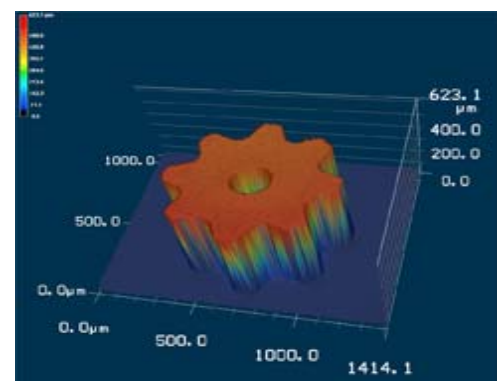
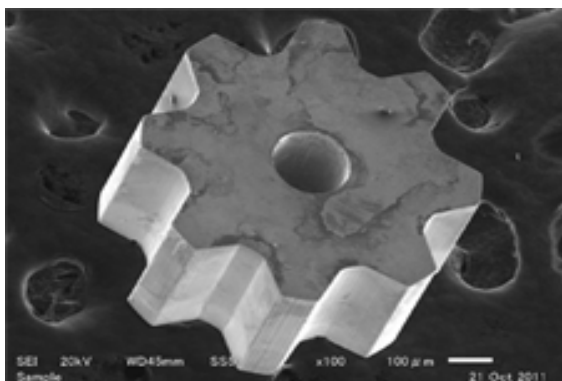


図 3 2 ハニカム型マイクロメッシュ



本高精度めっき装置により製作した、高さ 623.1  $\mu\text{m}$  の高精度ギヤ試作品

### 3-4 完成品のめっき精度向上

LIGA 微細加工で製作された金属製マイクロパーツが実用化製品としての機能性をもつには、電気めっきによる製品の数値的な材料物性の評価が求められる。特に、個々のマイクロパーツの構造形状精度、硬度、時間依存変形、表面腐食などの計測は重要となる。本研究で取得した LIGA 微細加工に関する一連の技術開発を基にして、電気めっきマイクロパーツ試作品は以下の様な材料物性特性をもつ。

#### 3-4-1 めっき精度の計測

この計測値はマイクロ構造の形状評価になる。前図の幾つかの電気めっき製品に関して行ったレーザー顕微鏡による測定撮像例が図 3 3 に示されている。この製品は厚さ  $509 \mu\text{m}$  のマイクロ細孔(図 2 9 参照)のレーザー撮像である。金属表面の平滑精度は約  $\pm 0.5 \mu\text{m}$  である。ただし、細孔内部壁の高面—底面の差は約  $4 \mu\text{m}$  で、約  $0.45$  度の勾配を示す。

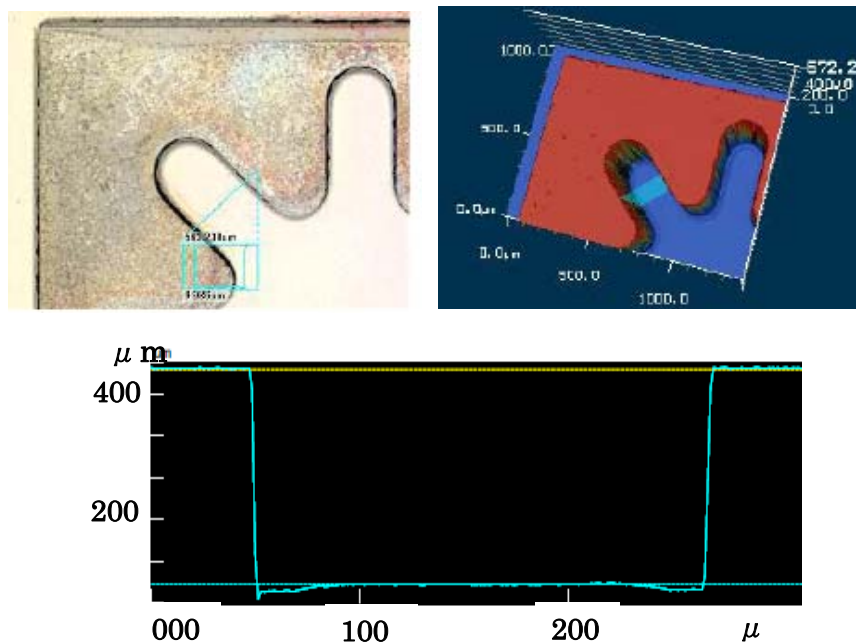


図 3 3 細孔金属板

図 3 4 はフィラメント(図 2 8 参照)のレーザー撮像であり、厚さ  $520 \mu\text{m}$  の金属表面の平滑精度は約  $\pm 0.7 \mu\text{m}$  である。ただし、細孔内部壁の高面—底面の差は約  $1 \mu\text{m}$  で、約  $0.11$  度の勾配を示す。



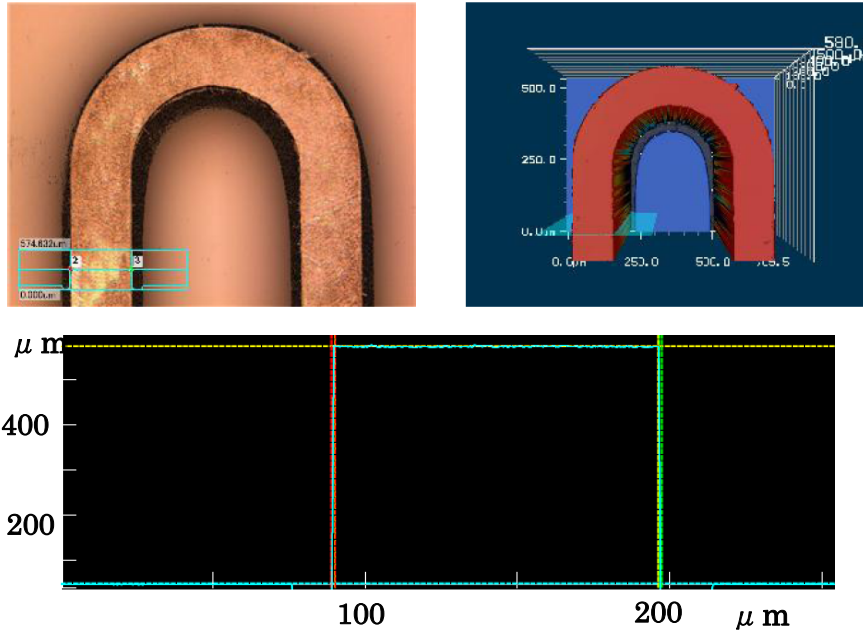


図 3 4 フィラメント

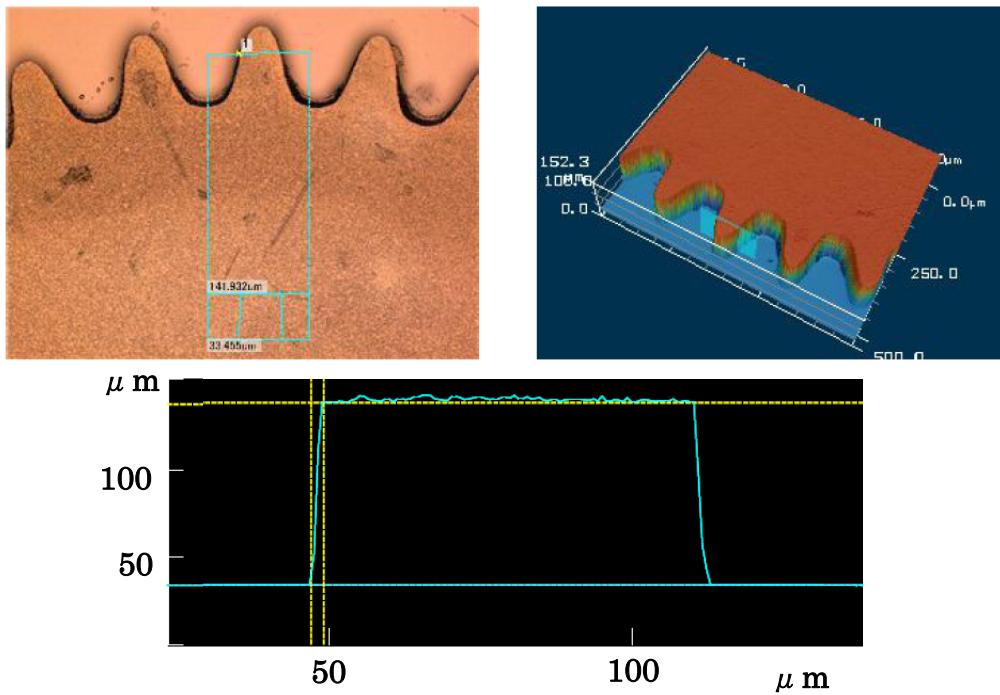


図 3 5 マイクロ歯車

図 3 5 はマイクロ歯車大(図 2 5 参照)のレーザー撮像であり、厚さ  $103 \mu\text{m}$  の金属表面の平滑精度は約  $\pm 1.5 \mu\text{m}$  である。ただし、細孔内部壁の高面—底面の差は約  $2 \mu\text{m}$  で、約  $1.1$  度の勾配を示す。従って、マイクロ歯車に関しては、さらにめっき精度の向上が求められる。

図 3 2 のハニカムメッシュのマイクロ構造の高質化を調べるために、レーザー顕微鏡によるレーザー解析を行った。

解析結果が図3 6に示されている。このマイクロメッシュの厚さは $98\mu\text{m}$ で、メッシュ線表面の精度は $\pm 0.3\mu\text{m}$ である。

また、図3 7は、図3 2のハニカムメッシュの走査電顕による撮像を示す。この様なマイクロメッシュは印刷業界のマイクロプリンターヘッドにも有効である。

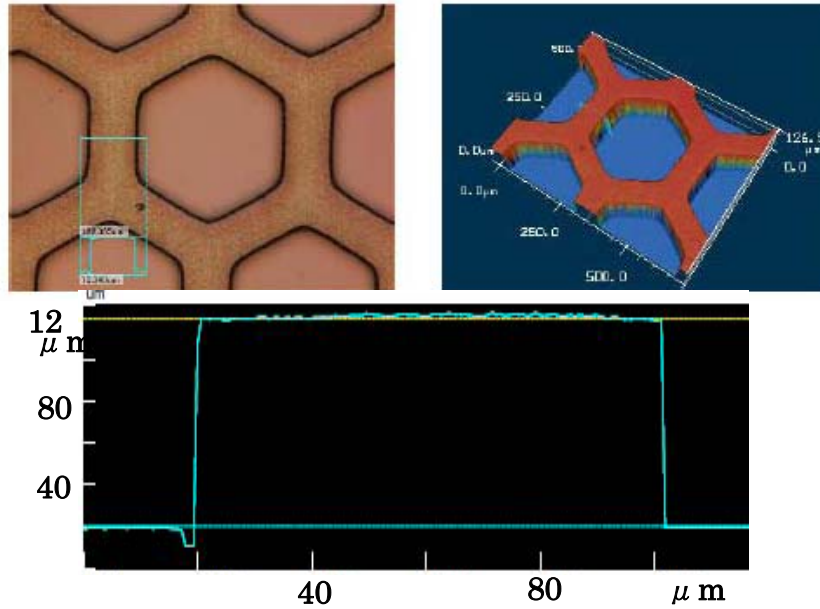


図3 6 ハニカムメッシュ

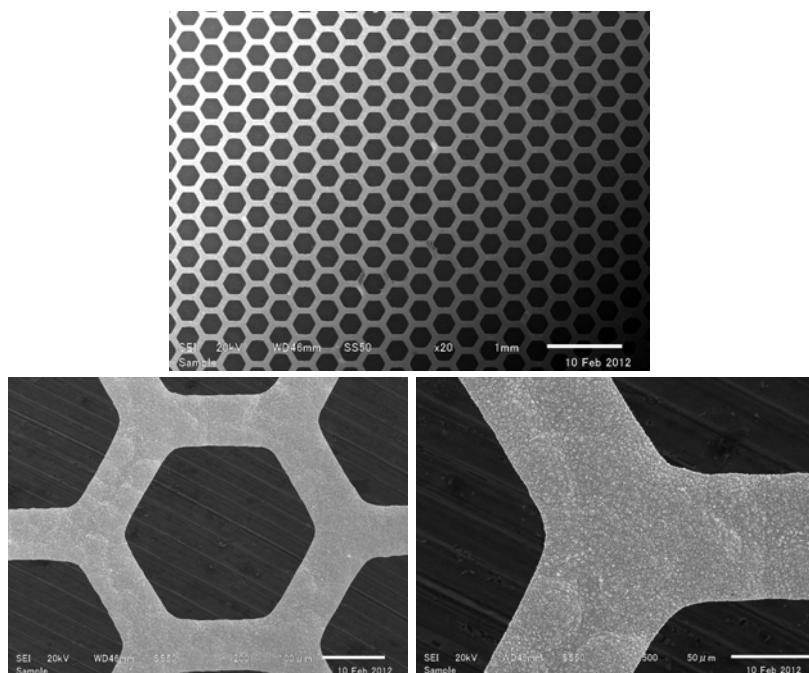


図3 7 ハニカムメッシュの走査電顕撮像

### 3-4-2 めっき硬度測定

通常市販されている金属製品の硬度計測には各種の機種があるが、本研究で製作されるマイクロサイズの製品の硬度計測は利用できない。従って、本研究では㈱マツザワ製の自動微小硬さ試験システム (AMT-X7FS) (図38) で硬度測定を行った。この装置の試験力; 500gf、対物レンズ; 40倍、測定方法; 手動で、各マイクロパーツ表面部の5点測定による平均値である。硬度測定のための角型痕跡は試験力針先端のダイヤモンドで作られる。各マイクロパーツ表面において、これらの痕跡形状 (図39) は試料の表面硬さに依存するが、この対角線サイズは約40~70 $\mu\text{m}$ で、表面からの進入深度は約5~10 $\mu\text{m}$ であった。



図38 自動微小硬さ試験システム

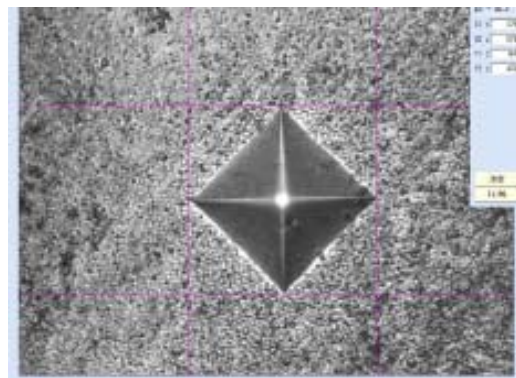


図39 表面痕跡パターン

これらの硬度計測結果を表1に示す。マイクロギヤ (図25)、フィラメント (図28) では、厚さが370 $\mu\text{m}$ 以上でマイクロビッカース硬度400 Hv以上が計測された。厚さ80~190 $\mu\text{m}$ では、200~270 Hvが計測された。前述したように、本研究で使用した硬度計測装置では、硬度はマイクロパーツ表面に形成された角型痕跡で解析された。しかし、微細加工により製作されるマイクロパーツに関しては、この痕跡下部に存在する試料部からの内部抗力の評価も重要である。表1には、試料の厚さ $t$ で規格化した数値 ( $H/t$ ) も記載している。厚さ80~190 $\mu\text{m}$ のマイクロパーツで硬度400 Hv以上を持たせる技法として、この内部抗力の増大も選択肢の一つである。一方、マイクロ角型細孔配列 (図30) の厚さは740 $\mu\text{m}$ であるが、硬度は313 Hvである。この硬度低下の主な要因としては、電気めっき電流の増大が微細加工で形成されるマイクロ Ni 金属粒 (grain) サイズを大きくしたことによると推測される。

表1 LIGA 微細加工により製作されたマイクロパーツの硬度測定

マイクロパーツ (Ni 電気めっき)	硬度 H Hv	厚さ t $\mu\text{m}$	H/t	電流 mA	備考
ギヤ 大	510	370	1.4	60	外径 1.7mm
ギヤ 小	475	415	1.1	60	外径 0.57mm
ギヤ 大	216	180	1.2	60	外径 1.7mm
マイクロギヤ配列	270	190	1.4	60	基板上固定
フィラメント型細孔	217	80	2.7	60	
フィラメント	500	455	1.1	60	
多細孔金属板	229	80	2.9	60	
角型細孔配列	313	740	0.4	150	

金属の硬さ、強さは素材中の grain サイズ、grain 内微結晶配向、grain 界面間での構造的(整合-不整合)状況に大きく依存する。従って、厚さ  $200\mu\text{m}$  以下のマイクロパーツの硬度を向上させる一技法として、電気めっき電流値の減少が考えられる。この減少は grain サイズの微小化、grain 界面間での内部歪を緩和して、マイクロパーツ表層部での外力に対する内部抗力も増大させる。しかし、電気めっき電流の減少は長時間に渡るめっき処理工程が必要になる。本研究で技術開発した高精度めっき装置はこの要請に対応できる仕様を持つ。

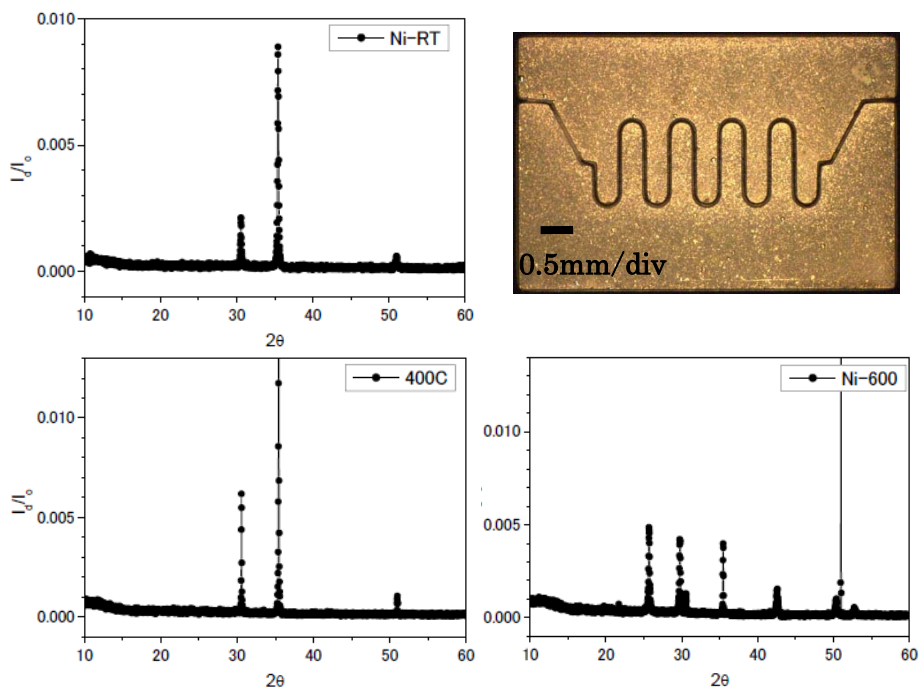


図40 Ni製フィラメント型細孔

表1には、マイクロギヤ配列の硬度計測値が示されている。本研究で製作される各種のマイクロパーツは、レジスト基板表面にコートされたNi薄膜上に製作されている(図4.1参照)。このNi薄膜は電気めっきの陰極板として機能する。電気めっき後に、これらのマイクロパーツは化学的・物理的な剥離工程により基板から回収される。従って、製造されたマイクロパーツの硬度値の品質管理を実施するには、基板上に固定された状態でのランダムな硬度計測が有効である。本研究で使用した自動微小硬さ試験システムは、この基板上に製作されたマイクロパーツ配列の状態での硬度計測を可能にする。

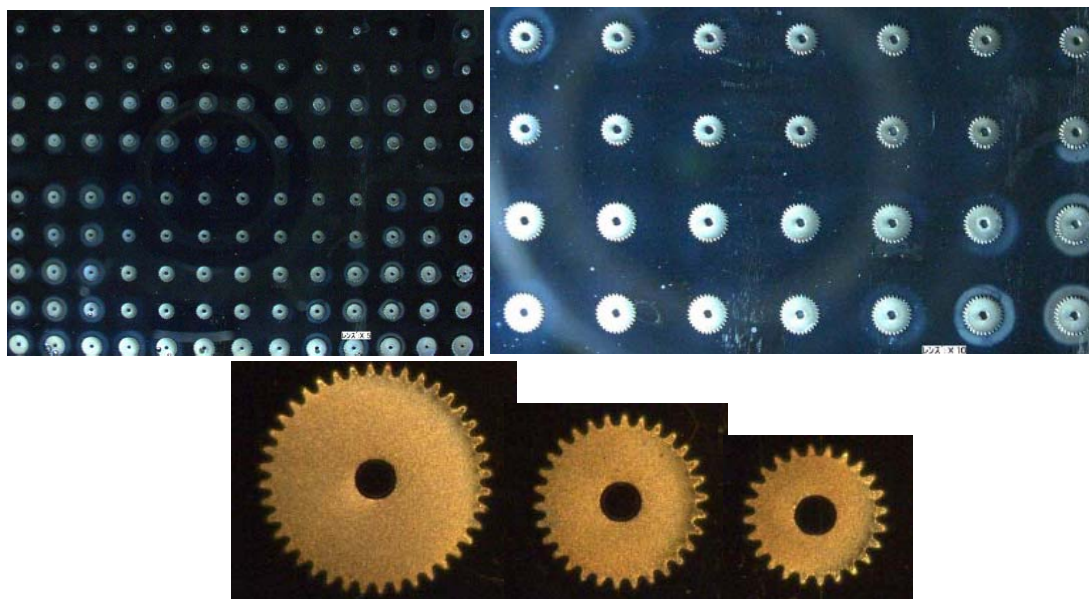


図4.1 Ni薄膜基板上のマイクロギヤ配列

### 3-4-3 内部応力測定、耐食性、耐摩耗性

電気めっきにより製作されたマイクロパーツの材料物性的な特性として、内部応力、耐食性、耐摩耗性が挙げられる。しかし、硬度計測の場合も同様であるが、マイクロサイズの試料に対するこれらの物理量を計測、評価する装置は市販されていないので、現在ではあくまで間接的な評価にとどまらざるえない状況である。内部応力は、主にマイクロパーツ内部で形成される個々のgrain中の結晶構造の欠陥、grain群の異なる結晶軸配向、grain界面間での(整合-不整合)構造歪などが寄与する。本研究では応力ゼロの目標値を挙げているが、内部応力計測は不可能である。しかし、マイクロパーツの有限な内部応力、即ち内部歪はマイクロ構造に影響を与えることが推測される。本研究では、マイクロパーツの形状の時効変化を調べることにした。Ni電気めっきにより製作されたマイクロパーツ(図2.5~3.0)が製作直後と半年、一年後にレーザー顕微鏡により測定された。これらの撮像は個々のマイクロ構造の時効変化が発生していないことを示した(図3.3~3.5)。

## 第4章 本研究のまとめ

### 4-1 <平成22年度>

#### ①照射フォトレジストから製作されるマイクロ構造の高質化・高精度化

これまで実施してきたシンクロトロン光・高輝度X線を使用する深刻X線リソグラフィを基にしたLIGA微細加工で、各種のPMMA製およびNi製マイクロパーツおよびマイクロ鋳型を試作してきた。しかし、フォトレジスト細孔では、この基板の界面近傍での“R状”変形やマイクロ構造細孔壁の微斜傾などのマイクロ構造変形がしばしば観測された。これらの局所的な歪変形は、この照射フォトレジストの熱劣化現象に大きく関係することが推測された。このマイクロ構造の局所的な歪変形は、電気めっきにより製作されるマイクロパーツやマイクロ鋳型の高質・高精度に大きく影響を与える。従って、本年度では、このようなマイクロ構造変形の発現機構を系統的に、総合的に調査した。

マイクロ構造変形の発現は、照射フォトレジストの熱劣化が直接的に、間接的な関与すると思われる以下のような項目について詳細な研究を行った。

- (1) フォトレジストシートの製作工程
- (2) フォトレジストの感光波長依存
- (3) 照射フォトレジストの現像処理工程
- (4) フォトレジスト基板ホルダー（フォトレジスト、X線マスク素材も含む）からの高輝度2次蛍光による影響
- (5) 照射高輝度X線によるフォトレジストの熱劣化
- (6) X線マスク性能によるフォトレジストの熱劣化
- (7) X線マスクからの2次蛍光X線の影響
- (8) フォトレジスト基板の陰電極からの反跳2次蛍光X線の影響

これらの項目で、主に、(1)、(3)、(5)、(6)がマイクロ構造変形に影響を与えることが明らかになった。

(1)に関しては、照射用フォトレジストシートを作製する際の条件：フォトレジスト厚さ・コーティング状態、フォトレジストの硬化条件：低真空高温乾燥器中での排気真空度、排気速度、熱処理時間(加熱上昇時間、到達温度・時間)などが寄与する。

(3)に関しては、照射フォトレジストの現像条件：現像液温度、現像時間、現像液の攪拌、現像後の水洗浄法などが寄与する。

(5)に関しては、照射実験での高輝度X線により加熱されるレジスト基板の冷却条件：レジスト基板の上下往復運動の駆動速度、レジスト基板の配列ペルチエ電子素子による冷却効率などが寄与する。

(6)に関しては、X線マスク基板の作製条件：マスク・フォトレジストシート厚さ、コーティング、硬化、X線マスクを作製する電気めっき条件：金属Au製マイクロ構造の厚さ、均一性などが寄与する。本研究では、“R状”の形状を含むマイクロ構造変形は、これらの要因が複合的に絡んでいることが確認された。従って、高質なマイクロ構造をもつマイクロパターン、マイクロ鋳型を製作するためには、これらの諸条件を段階的に

解明することが重要である。

#### 4-2 <平成23年度>

### ②各種の金属製マイクロパーツおよびマイクロ鋳型の高質化・高精度化に直結する電気めっき技法の開発・確立

各種のマイクロ構造を有する高質・高精度なマイクロパーツおよびそのマイクロ鋳型を製作するには、これらのマイクロサイズの金属部品を構成する金属的 grain 群の微結晶・非結晶化、結晶配向、grain 間に局在する界面歪の緩和などのナノスケールの構造的制御が要請される。このためには、DC,AC 電源の微弱電力の数時間～数十時間、数日間に渡る安定した電気めっき処理工程が必要である。本研究では、[A] 高精度めっき装置の開発を実施した。この開発は、(1) 機能的で高精度な高厚膜電気めっき装置の設計・製作、(2) これらのめっき装置を使用して高精度の電気めっきを行う処理工程の開発、(3) 電気めっきの前処理工程であるレジスト現像工程の改良である。

これらのめっき・現像装置の製作および処理工程の改良後、本研究で開発した LIGA 微細加工により試作した各種のマイクロパーツやマイクロ鋳型に関して、[B] 完成品のめっき精度向上を図るために、個々のマイクロパーツの材料物性特性；構造形状精度、硬度、時間依存変形、表面腐食などのテスト計測を行った。

#### [A] 高精度めっき装置の開発

新しく製作した高精度めっき装置は、特に、長時間に渡る電気めっき処理工程の際に誘起される様々な要因を極力抑制する仕様となっている。LIGA 微細加工での電気めっき処理工程では、UV フォトマスク上の各種のマイクロパターンを X線フォトマスク上に転写する際に使用する Au めっき高精度めっき装置と、照射フォトレジストから各種の Ni 製マイクロパターンや Ni 製鋳型を製作する際に使用する Ni めっき高精度めっき装置が必要となる。しかし、これらの関連する電気めっきの技術開発をできる限りは安価に、総合的、系統的に実施するために、両高精度めっき装置は同一仕様にして、めっき陽極板の材質のみを Au と Ni とに変更することにした。また、マイクロパーツ製造では、高精度マイクロコネクタのように Au 製品も要請される。この際には、高精度 Au めっきめっき装置が利用できる。

これまでの本研究では、従来の電気めっき処理法を使用してきた。しかし、高精度で高質なマイクロ構造をもつマイクロパーツ製造には、電気めっきの新しい手法の技術開発も必要である。照射フォトレジストが保有する各種のマイクロ構造の細孔中で形成される金属的 grain 内微結晶配向、grain 界面間で発生する構造的(整合-不整合)歪などを人為的に制御するために、特殊な機構や補助的な装置を導入し、細孔配列内の grain 群の核形成・成長に影響を与えるよう設計した。

一方、これまでの本研究のデジタルマイクロスコープやレーザー顕微鏡の撮像により、マイクロ構造の鋭利な箇所でのわずかな未現像状態が確認された。この事象は照射フォトレジストのマイクロ細孔内で現像液の十分な対流が生じていないことを示唆する。このために新しい簡易型の現像処理装置を開発・製作した。

この現像処理装置は、現像液の温度制御が可能であり、現像時に照射フォトレジスト表面での現像状況が逐次観察できるので、高輝度X線の照射時間の過剰・不足、フォトレジストの低真空高温乾燥による作製時の材質状態、マイクロ細孔の現状状況などが即座に評価できる。

## [B] 完成品のめっき精度向上

LIGA 微細加工の技法を使用して、これまで各種の Ni 製マイクロパーツ（歯車、コネクタ、細孔、メッシュなど）を試作してきた。これらの金属製マイクロパーツの製造・品質評価には、これらの材料物性；構造形状精度、硬度、時間依存変形、表面腐食などの数値的な計測も重要となる。これまでの研究から明らかになったのは、レーザー顕微鏡の撮像では厚さ約 500  $\mu\text{m}$  程度のマイクロパーツ（Ni 製細孔金属板、フィラメント）では、金属表面の平滑精度は約  $\pm 0.5 \mu\text{m}$  程度であり、細孔内部壁の高面—底面の差は 1 ~ 4  $\mu\text{m}$  であった。また、外形 1.7mm、厚さ約 100  $\mu\text{m}$  のマイクロ歯車では、金属表面の平滑精度は約  $\pm 1.5 \mu\text{m}$  であり、細孔内部壁の高面—底面の差は約 2  $\mu\text{m}$  であった。従って、本研究で試作されたマイクロパーツは、製品化として十分な構造形状精度を示す。

マイクロパーツの製品化の構造変数として硬度計測も重要である。通常市販されている金属製品の硬度計測には各種の機種があるが、本研究で製作されるマイクロサイズ製品の硬度計測装置は利用できない。しかし、市販のマイクロビッカース硬度計を改造することによって微小硬さ試験システムによる硬度計測が可能になった。各種のマイクロパーツの硬度測定から、マイクロパーツ（ギヤ大・小、フィラメント）では、厚さ 370  $\mu\text{m}$  以上でマイクロビッカース硬度 400 Hv 以上、厚さ 80~190  $\mu\text{m}$  で 200~270 Hv が計測された。一方、厚さ 740  $\mu\text{m}$  角型細孔配列の硬度は 313 Hv であった。このような硬度値の変化は、照射用フォトレジストシートの製作工程や使用した電気めっき工程に依存する。特に、このめっき電力（電流、電圧）は金属の硬さ、強さは素材中の grain サイズ、grain 内微結晶配向、grain 界面間での構造的(整合—不整合)状況に大きく影響することが推測される。従って、厚さ 200  $\mu\text{m}$  以下のマイクロパーツの硬度を向上させる一技法として、電気めっき電流値の減少が考えられる。この減少は grain サイズの微小化、grain 界面間での内部歪を緩和する。しかし、電気めっき電流の減少は長時間に渡るめっき処理工程が必要になる。本研究で技術開発した高精度めっき装置はこの要請に対応できる仕様を持つ。

一般に、金属製品の硬度は、構成金属原子群の核形成・成長による金属的 grain 群の微結晶・非結晶化、結晶配向、grain 間に局在する界面歪の緩和などのナノスケールの構造特性により影響を受ける。

まだ他にも解明すべき様々な問題点が見受けられるが、今後の研究によって手法や条件を明らかにしていき、強度的にも十分なマイクロパーツの製作を可能にしていきたい。



#### 4-3 <今後の研究課題>

平成22年度、23年度に実施したシンクロトン光・高輝度X線を使用する深刻X線リソグラフィーを基にした LIGA 微細加工の技術開発により、最小外径・数十 $\mu\text{m}$ 、厚さ・10~500 $\mu\text{m}$ の種々のマイクロ構造をもつ PMMA 製・金属製マイクロパーツ、金属製マイクロ鋳型によるセラミックス製・プラスチック製のマイクロパーツ、および数十 $\mu\text{m}$ サイズの細孔をもつ各種の金属製マイクロメッシュの製造が可能になった。

これらの製造工程ではX線フォトマスク上の各種のマイクロ構造配列が照射用フォトレジストに等倍転写されるので、マイクロパーツ製品の量産ができる。しかし、マイクロマシニングは、LIGA 微細加工の他に MEMS 微細加工がある。MEMS は主に半導体製品を製造するシリコン半導体技法を基礎としている。フォトマスク上のマイクロ構造が照射用フォトレジストに縮小転写されるので、数十 nm~数 $\mu\text{m}$ のマイクロ構造をもつマイクロパーツが製作できる。従って、LIGA で製作される高いアスペクト比をもつマイクロパーツおよび3次元的なセミマイクロ構造物は、MEMS によるマイクロシステムの構成部品や支持基板としても極めて有効である。

今後の方向性としては、当研究の手法である LIGA 微細加工と MEMS とを併用する新しいマイクロマシニングの構築が望まれるだろう。