

Fe-Ni合金めっきにより作製した微細構造体の組成 及び3次元形状に及ぼす電解条件の影響

表面処理チーム 山本 貴代, 永山 富男, 小谷有理子,
中村 俊博

要 旨

Fe-Ni合金めっきとフォトリソグラフィを組み合わせた微細加工技術により、種々合金組成のFe-Ni合金構造体を作製し、得られた構造体の組成及び3次元形状を調べた結果、以下のことが判明した。

1. 鉄含有率15~62mass%の鉄-ニッケル合金構造体（開口部100 μm 角、ピッチ200 μm 、高さ12~15 μm ）が得られた。
2. 得られた構造体の合金組成によって、組成及び厚さの分布の程度に差異が生じることが判明した。特に、鉄含有率が約58mass%の構造体においては、合金組成及び厚さ分布に大きなばらつきが生じたため、均質な組成及び厚さの構造体を得るためには、めっき条件の最適化が必要であることが判明した。
3. めっき条件の最適化として、サッカリン濃度について検討した結果、サッカリン濃度を増加させることにより、3次元構造体の組成及び厚さが均一化し、レジスト形状の追従性が向上した均質な構造体を得られた。

本プロセスを用いることにより、今後、次世代MEMS部材等に対応した鉄-ニッケル合金微細構造体の作製が可能となる。

1. はじめに

金属微細構造体は、情報機器、家電製品、高度医療機器などの精密機器のマイクロ金型、マイクロセンサ・アクチュエータなどに活用されている¹⁾。その微細加工技術としては、フォトリソグラフィ技術と、めっき法やエッチング法あるいはドライ成膜法等を融合させた技術が用いられている。中でも、めっき法とフォトリソグラフィ技術を組み合わせた微細加工技術は、寸法精度及び成膜速度が高い、大面積化が容易なため高スループットであるといった特徴をもつ^{2,3)}。現在は、銅めっきによる微細配線形成⁴⁾ やニッケルめっきによるナノインプリント金型⁵⁾、金めっきによる偏光素子作製⁶⁾ などが実用化あるいは検討されている。しかし、このような単一金属めっきによる構造体では、物性が限定されてしまうため、最終製品の高機能化に限界が見えつつある。そこで、合金化した金属構造体の作製が期待されている⁷⁾。

例えば、鉄-ニッケル（以下、Fe-Ni）合金は、その合金比率によって、低熱膨張特性、高初透磁率、高強度などの特徴的な物性を示すことから、我々は、これまでに、機械加工法やエッチング法では作製が困難な100 μm から1 μm までの微細形状の高機能Fe-Ni合金構

造体の作製を行ってきた^{8,9)}。したがって、このめっきプロセスにおいて、組成・3次元形状を、さらに高度に制御することで新たな次世代MEMS（Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム）金属部材等の製造が可能であると期待される。しかし、Fe-Ni合金めっきは、異常共析型であることから¹⁰⁾、組成及び3次元形状の制御は難しく、これまでこれらについての詳細な検討は行われていない。

そこで今回、種々のめっき条件でFe-Ni合金構造体作製を行い、得られためっき膜の微小領域の組成及び3次元形状の評価を行ったので報告する¹¹⁾。

2. 実験方法

2.1 レジスト基板の形成

ドライフィルムラミネーター（ML-300D、エム・シー・ケー製）により、ステンレス板（SUS304、山本鍍金試験器製ハルセル板）上に、フォトレジストとしてネガ型感光性フィルム（HM-4075、日立化成工業(株)製、厚さ15 μm ）を2層（厚さ30 μm ）圧着した。さらに、図1に示すパターン（パターン面積60 \times 60mm）のフォトマスク（エマルジョンマスク、中沼アートスクリーン製）を用いて、マスクアライナー（MA-20型、ミカ

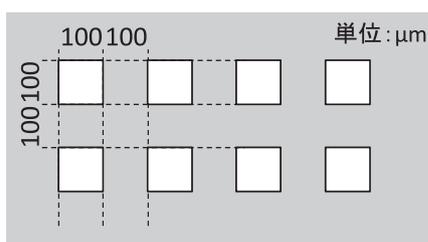


図1 テストパターン
パターン面積60×60mm

サ製)で露光した。露光条件は、使用した感光性フィルムの標準露光条件を採用した。露光後、現像装置(00A/-1200型、滝沢産業製)を用いて現像し、ステンレス板上にフォトレジストパターンを形成した。現像液には、室温で1%炭酸ナトリウム水溶液(和光純薬工業製特級)を使用し、室温を用いた。

2.2 Fe-Ni合金めっき浴組成及び電析条件

Fe-Ni合金電解浴組成は、硫酸ニッケル六水和物0.95mol/L(250g/L)、塩化ニッケル六水和物0.17mol/L(40g/L)、ホウ酸0.49mol/L(30g/L)(いずれもJX金属商事製)、硫酸第一鉄七水和物0.05~0.35mol/L(14~97g/L)、マロン酸(和光純薬工業製特級)0.05mol/L(5g/L)及びサッカリンナトリウム二水和物(和光純薬工業製特級)0.008mol/L(2g/L)とした。電解浴のpHは硫酸(和光純薬工業製特級)を用いてpH 2.0に調整した。浴温度はウォーターバスを用い、浴全体を50°Cに保持した。

素地には2.1項で作製したレジスト基板(陰極面積10×10mm)を、陽極には鉄板(山本鍍金試験器製ハルセル板、陰極面積250mm²)を用いた。電源には、直流安定化電源を(YPP-15100A、山本鍍金試験器製)用い、200rpmの回転速度でスターラー攪拌を行いながら、電流密度2及び4A/dm²で定電流電解を行った。

電解後、得られた合金構造体を水洗し、ドライヤーで冷風乾燥し、供試料とした。

2.3 Fe-Ni合金構造体の評価

構造体の表面形態は、電界放射型走査電子顕微鏡(JSM-6700F、日本電子製、以下、FE-SEM)により観察した。

構造体の3次元形状は、白色光干渉式非接触3次元表面形状・粗さ測定機(New View7000、Zygo製)を用いて、対物レンズ10倍、測定視野698×523μmの条件

で測定を行った。カットオフ値15μmの低域フィルタを適用した。

構造体の合金組成は、電子線マイクロアナライザ(JXA-8230、日本電子製)を用いて、加速電圧20kV、試料電流50nA、測定径25μmφとし、測定した。

3. 結果及び考察

3.1 フォトリソグラフィにより作製したレジスト基板の形状

ステンレス板上に形成したテストパターンレジストの形状をFE-SEMにより観察し、図2に示す。ドットサイズ100μm角、パターンピッチ200μm、高さ30μmのドットパターンのレジストが形成されていることが確認された。

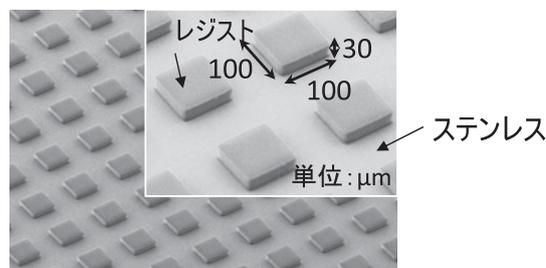


図2 ステンレス板上に形成したレジストパターン

3.2 Fe-Ni合金メッシュ構造体の3次元形状及びFe含有率

Fe²⁺濃度0.05、0.30及び0.35mol/Lのめっき浴から、それぞれ得られたFe-Ni合金メッシュ状構造体の中心部の代表的な視野の形態を図3に示す。また、図3中に、×印で示した箇所のFe含有率の測定結果を示す。さらに、図中には、図中5点のFe含有率の平均値を付記した。

いずれのFe²⁺濃度のめっき浴からも、レジストパターン形状が転写された開口部100μm角、パターンピッチ200μmのメッシュ状の構造体を得ることができた。

今回の電解条件において、Fe含有率は、15~62 mass%を示した。このFe含有率は、Fe²⁺濃度を増加させる、もしくは電流密度を増加させると増大した。

次に、これら構造体の3次元形状について詳細に調べるために、非接触表面粗さ計を用いて同一視野の観察を行った。図4に得られた構造体の3次元形状を示す。なお、表面3次元形状を明確に示すために、構造

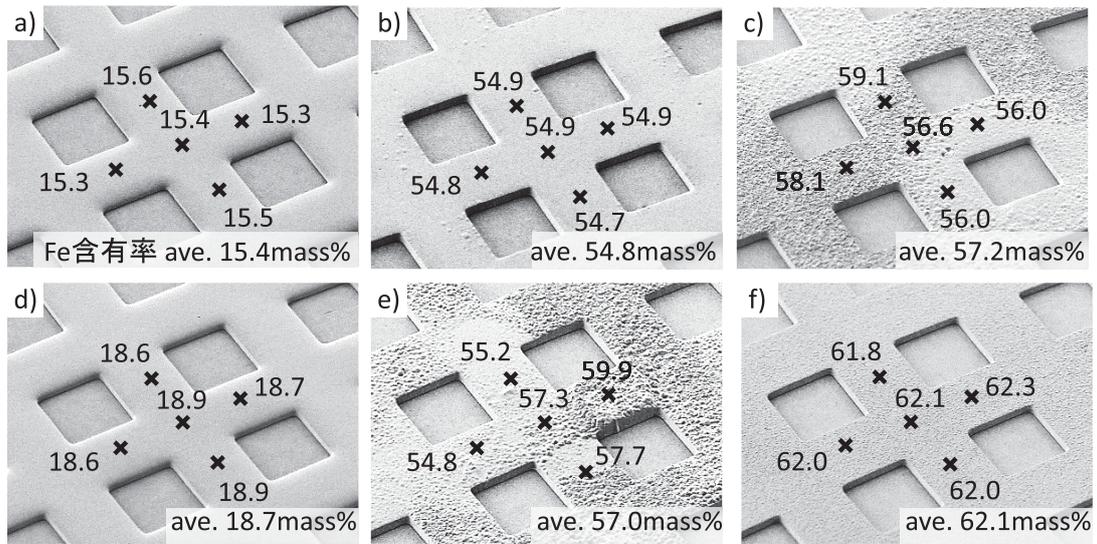


図3 Fe-Ni合金メッシュ構造体の形態およびFe含有率
FE-SEM像 視野300µm ×：組成測定箇所
2A/dm²：Fe²⁺濃度 a) 0.05, b) 0.30, c) 0.35 mol/L
4A/dm²：Fe²⁺濃度 d) 0.05, e) 0.30, f) 0.35 mol/L

100µm

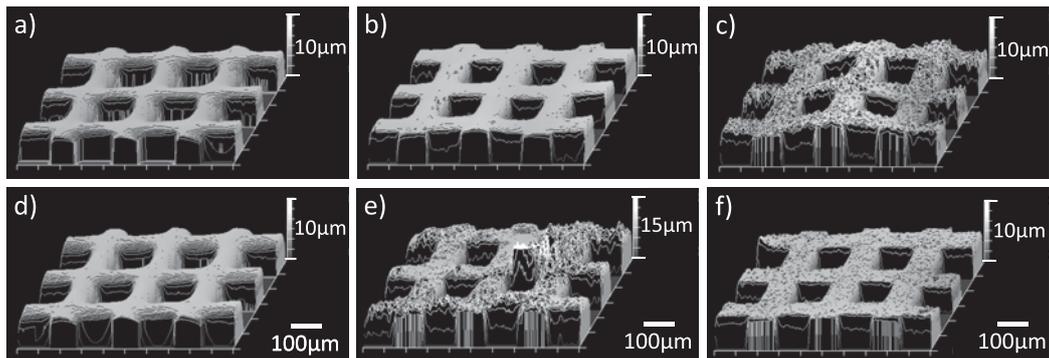


図4 Fe-Ni合金メッシュ構造体の3次元形状
2A/dm²：Fe²⁺濃度 a) 0.05, b) 0.30, c) 0.35 mol/L
4A/dm²：Fe²⁺濃度 d) 0.05, e) 0.30, f) 0.35 mol/L
構造体上部を拡大

体の上部の形状のみを示す。図3及び4のe)より、局部的に高いFe含有率を示した部分の構造体の厚さは、他のFe含有率に比べその厚さが厚いことが観察された。図5には、3次元形状から算出した平均厚さ、すなわち構造体の高さを示す。いずれの条件においても、12~15µm程度の厚さの構造体を得られていた。その構造体厚さのばらつき(図5中エラーバー)は、Fe²⁺濃度0.30mol/L、電流密度4A/dm²を除く5つの電解条件では、4µm以下のばらつきを示したのに対し、0.30mol/L、4A/dm²の電解条件では10µm以上の大きなばらつきを示した。

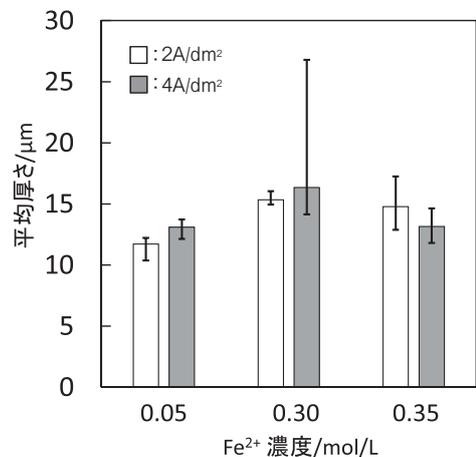


図5 Fe-Ni合金メッシュ構造体の厚さ分布
エラーバーの最大値は最大厚さ、最小値は最小厚さを表す

さらに、中心部から上下左右3mmの点についても、同様に組成及び3次元形状を測定した。図6に、各測定箇所でのFe含有率及び厚さの平均値及びエラーバーにはその標準偏差を示す。得られたFe含有率58mass%付近の構造体 (Fe^{2+} 濃度0.35mol/L, 電流密度2A/dm², 及び Fe^{2+} 濃度0.30mol/L, 電流密度4A/dm²) が、他のFe含有率の構造体に比べ、エラーバーの範囲が広く、メッシュ内において組成及び厚さのばらつきが大きく生じ

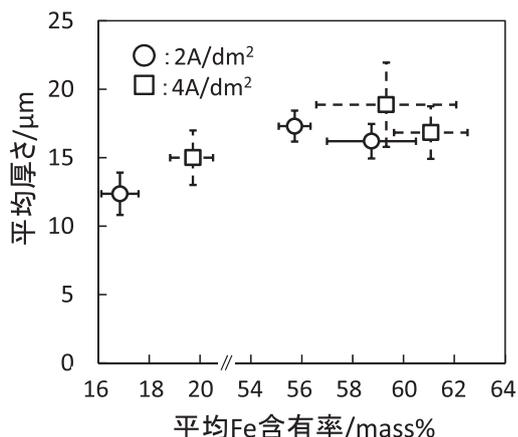


図6 Fe-Ni合金メッシュ構造体の平均厚さに及ぼすFe含有率の影響
X軸, Y軸のエラーバーはそれぞれFe含有率, 厚さの標準偏差を表す

ていることが観察された。

以上の結果より、機械加工法やエッチング法では作製することが困難なレジスト形状を転写したFe含有率15~62mass%のFe-Ni合金構造体が、めっき法により作製することが可能であった。今回、構造体の成膜レートは、10μm/h以上であり、ドライ成膜法より、優位性が高いと考えられる。しかし、Fe含有率58mass% (42アロイ) 近傍のFe-Ni合金メッシュ構造体の作製においては、局所的に高いFe含有率を示す箇所において、構造体の厚さも厚く、組成及び厚さのばらつきを均質化する必要があることが判明した。

3.3 Fe-Ni合金メッシュ構造体の表面粗さ及び表面形態

組成及び厚さのばらつきが観察されたFe含有率58mass%付近のFe-Ni合金メッシュ構造体について詳細に検討するために、構造体の表面粗さ及び表面形態について調べた。

図7に、各条件で得られた構造体中心部の組成測定

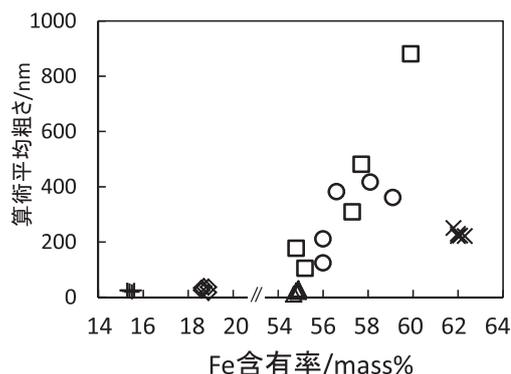


図7 Fe-Ni合金メッシュ構造体の表面粗さに及ぼすFe含有率の影響

2A/dm²: Fe^{2+} 濃度 +: 0.05, Δ : 0.30, \circ : 0.35 mol/L
4A/dm²: Fe^{2+} 濃度 \diamond : 0.05, \square : 0.30, \times : 0.35 mol/L

箇所の算術平均粗さRaを示す。Fe含有率が約15~20mass%の構造体のRaは40nm以下を示したが、Fe含有率が約55mass%では、Raが約40nmもしくは約100nmを示し、そのばらつきが観察されるとともに増大し始め、Fe含有率が約60mass%の構造体においては、Raが約900nmまで著しく増大した。一方、さらにFe含有率が増大した約62mass%の構造体のRaは、Fe含有率が約60mass%の構造体のRaに比べ低下し、約230nmを示した。

図8には、Fe含有率及び厚さの著しいばらつきが観察されたメッシュ構造体 (Fe^{2+} 濃度0.30mol/L, 電流密度4A/dm²) の中心部のFE-SEM像及び算術平均粗さRaを併せて示す。Fe含有率が低い部位(約55mass%, 図中A)の表面形態は、球状の形態が観察され、Raは105nmであった。一方、Fe含有率が高い部位では(約58mass%, 図中B)、角状となる表面形態が観察され、Raは880nmであった。

以上の結果より、Fe-Ni合金めっき構造体の表面粗さ

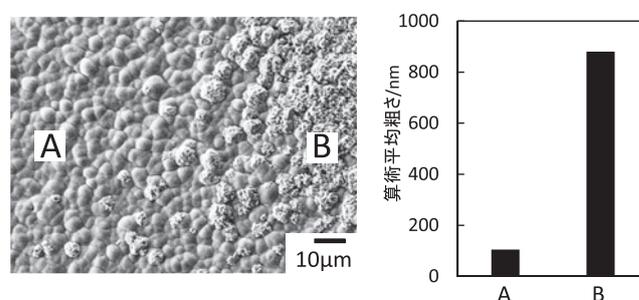


図8 Fe-Ni合金メッシュ構造体の表面形態及び算術平均粗さ

A: 鉄含有率約55mass%, B: 鉄含有率約58mass%
電解条件: 4A/dm², Fe^{2+} 0.30mol/L

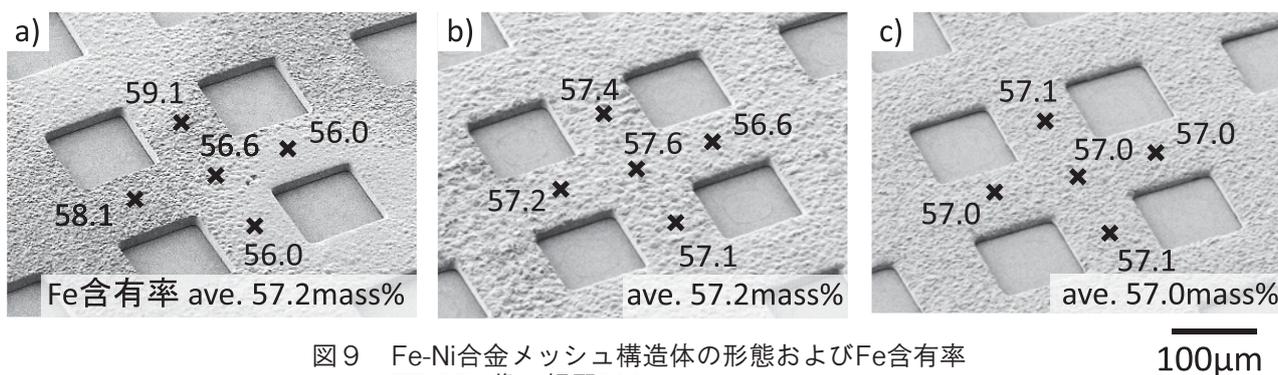


図9 Fe-Ni合金メッシュ構造体の形態およびFe含有率
FE-SEM像 視野300 μm
2A/dm² : サッカリン濃度 a) 0.008, b) 0.02, c) 0.04 mol/L

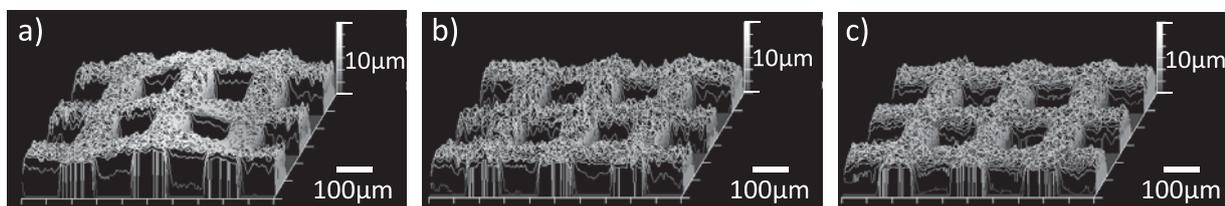


図10 Fe-Ni合金メッシュ構造体の3次元形状
2A/dm² : サッカリン濃度 a) 0.008, b) 0.02, c) 0.04 mol/L

は、Fe含有率55mass%以上で著しく増大し始め、Fe含有率60mass%では約900nmを示したが、Fe含有率62mass%の構造体の表面粗さは230nmまで低下した。特に、組成・厚さのばらつきが観察されたFe含有率58mass%近傍の構造体は、局所的に表面粗さの小さい球状及び表面粗さの粗い角状の異なる2つの表面形態から形成されていることが判明した。

そこで、次にめっき皮膜の析出形態を制御するため、種々の電解条件の中から、今回は応力減少剤として用いられているサッカリン濃度について検討を行った。

3.4 Fe-Ni合金メッシュ構造体のFe含有率、3次元形状及び表面形態に及ぼすサッカリン濃度の影響

サッカリン濃度を0.008, 0.02, 0.04mol/L (2, 5, 10g/L)とし、得られたメッシュ構造体のFE-SEM像を図9に示す。いずれのサッカリン濃度においても、レジストパターン形状が転写された開口部100μm角、パターンピッチ200μmのメッシュ状の構造体を得ることができた。これらのFe含有率は、全ての構造体において約57mass%を示し、各々のFe含有率のばらつきは、サッカリン濃度の増加に伴い減少した。

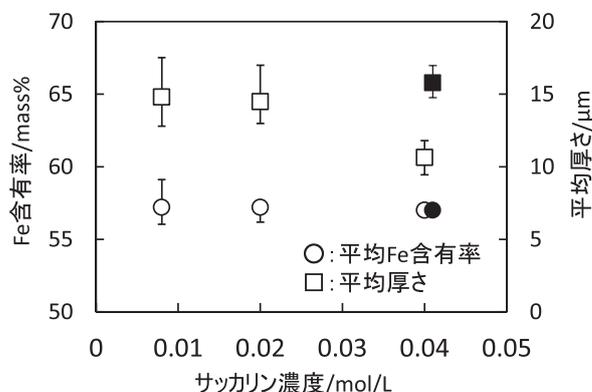


図11 Fe-Ni合金メッシュ構造体の平均Fe含有率及び平均厚さに及ぼすサッカリン濃度の影響
中空：72C電解，中塗り：108C電解
エラーバーはそれぞれの最大厚さ，最小厚さを表す

図10には得られた構造体の3次元形状を、図11には、Fe含有率と厚さの平均値及びばらつきを示す。サッカリン濃度の増加とともに、Fe含有率及び厚さのばらつきは減少した。さらに、サッカリン濃度0.04mol/Lにおいて、他の構造体と同様に厚さを15μmまで増加させた場合においても(図11中、中塗り)、ばらつきが減少し

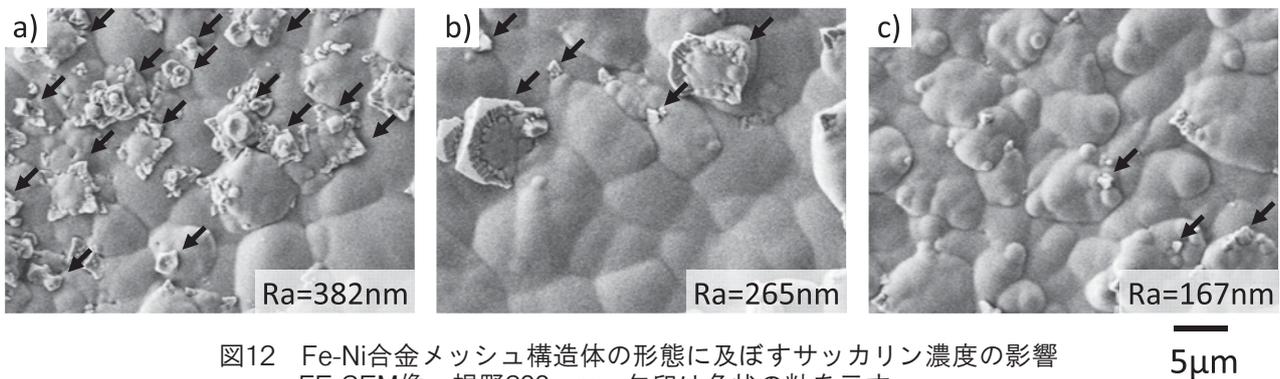


図12 Fe-Ni合金メッシュ構造体の形態に及ぼすサッカリン濃度の影響
FE-SEM像 視野300 μ m, 矢印は角状の粒を示す。
2A/dm²: サッカリン濃度 a) 0.008, b) 0.02, c) 0.04 mol/L

ていることが観察された。

図12には、メッシュ構造体の中心部の表面形態及び算術平均粗さRaを示す。Fe含有率のばらつきが見られたサッカリン濃度0.008mol/Lの条件で得られた構造体は、角状と球状に分かれた表面形態が観察されたが、サッカリン濃度を0.02, 0.04mol/Lと増加させるに伴い、角状の粒成長が抑制されていることが観察された。算術平均粗さRaは、それぞれ約380nm, 約270nm, 約170nmとなり、サッカリン濃度0.008mol/Lの条件で得られた同一Fe含有率のRa比べ、半分以下に軽減された。

以上の結果から、サッカリン濃度を増加させることにより、角状の粒成長が抑制され、得られた3次元構造体の組成及び厚さが均一化し、レジスト形状をより正確に追従した均質な構造体の作製が可能となった。

4. まとめ

Fe-Ni合金めっきとフォトリソグラフィにより、種々合金組成のFe-Ni合金構造体を作製し、得られた構造体の組成及び3次元形状を調べた結果、以下のことが判明した。

1. 平均鉄含有率15~62mass%のFe-Ni合金構造体（開口部100 μ m角, ピッチ200 μ m, 高さ12~15 μ m）が得られた。
2. 得られた構造体の合金組成によって、組成及び厚さの分布の程度に差異が生じることが判明した。特に、Fe含有率が約58mass%近傍の構造体においては、合金組成及び厚さ分布に大きなばらつきが生じたため、均質な構造体を得るためには、めっき条件の最適化が必要であることが判明した。
3. 均質なFe含有率が約58mass%の構造体を得るため、

サッカリン濃度について検討した結果、サッカリン濃度の増加させることによって、角状の粒成長が抑制され、得られた3次元構造体の組成及び厚さが均一化し、レジスト形状の追従性が向上した均質な構造体の作製が可能となった。

本プロセスを用いることにより、今後、次世代MEMS部材等に対応したFe-Ni合金微細構造体の作製が可能となる。

付 記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 A-STEP フィージビリティスタディステージ 探索タイプの研究成果の一部であることを付記して謝意を表します。

さらに、本研究で使用した電界放射型走査電子顕微鏡、及び微小部けい光X線膜厚計は、それぞれ平成15年度、平成23年度にJKA補助金を受けて設置したもので付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 服部正: 表面技術, **62**, 619 (2011).
- 2) 梅田章: 表面技術, **46**, 770 (1995).
- 3) 藤田直幸 他: 表面技術, **49**, 1343 (1998).
- 4) M. Schlesinger, M. Paunovic 編: "Modern Electroplating", p.33, Wiley (2010).
- 5) 電気鍍金研究会 編: "現代めっき教本", p.420, 日刊工業新聞 (2011).
- 6) J. K. Gansel, et.al: Science, **325**, 1513 (2009).
- 7) 電気鍍金研究会 編: "現代めっき教本", p.421, 日刊工業新聞 (2011).

- 8) 水谷 泰, 永山富男: 表面技術, **55**, 237 (2004).
- 9) T. Nagayama, et.al: ECS Transactions, **50**, 117 (2013).
- 10) M. Schlesinger, M. Paunovic 編:
"Modern Electroplating", p.312, Wiley (2010).
- 11) 山本貴代 他: 表面技術協会第131回講演大会要旨集, 4D-26 (2015).
- 12) 山本正興, 佐藤敏一: 電気加工学会誌, **6**, 1 (1972).