

熱ナノインプリント法による微細回路形成技術の開発

斎藤 隆之, 片山 直樹, 見山 克己*

Development of Fine Circuit Fabrication Process by Thermal Nanoimprint

Takayuki SAITOU, Naoki KATAYAMA, Katsumi MIYAMA*

抄 録

熱ナノインプリント法は、熱可塑性材料へ微細構造を転写できる加工技術である。この方法により樹脂基材上へ幅 $1\ \mu\text{m}$ の微細回路形成を試みた。基材として高耐熱性の液晶ポリマー (LCP) を選び、転写型として 15mm 角の領域に幅 $1\ \mu\text{m}$ 、深さ $5\ \mu\text{m}$ の直線状トレンチを多数有するシリコン型を用い、適切なナノインプリント条件により、全面に型側の形状を保った転写を実現した。その後、半導体の銅の溝埋めめっき技術であるダマシン法を適用することで、LCP表面のトレンチ内部への銅フィリングめっきを実現した。さらに過剰な銅の表面層を、硫酸と過硫酸アンモニウムの混合溶液でソフトエッチングすることにより、ほぼ 10mm 角の領域に独立したトレンチ状の銅パターンを形成できた。次世代に求められると考えられるが、まだ未確立の $10\ \mu\text{m}$ 以下のパターンを有するプリント基板製造技術への熱ナノインプリント法の応用可能性を見いだした。

キーワード：熱ナノインプリント法、液晶ポリマー、微細回路形成、プリント基板

Abstract

Thermal nanoimprint is a fabrication method to transcribe fine structures of a mold to thermoplastic materials. This method was applied to fine circuit fabrication on polymer substrate. Liquid crystal polymer (LCP) with high heat resistance was used for the substrate and Si mold with linear trench structure of $1\ \mu\text{m}$ width and $5\ \mu\text{m}$ depth on the surface was used for the master mold. Applying to the substrate thermal nanoimprint, Cu filling electro-plating on “Damascene process” and soft etching the excessive Cu surface with the mixed solution of H_2SO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, we fabricated isolated linear Cu patterns of $1\ \mu\text{m}$ width on domain of an about 10mm square. It is found that thermal nanoimprint will be applicable to manufacture of printed circuit board with pattern width under $10\ \mu\text{m}$, still the technique is not established.

KEY-WORDS : Thermal nanoimprint, Liquid crystal polymer (LCP), Fine circuit fabrication, Printed circuit board.

1. はじめに

ナノインプリント法とは、凹凸のパターンを形成した型(モールド)を材料に押し付け、その形状を転写する加工技術である。大別すると光硬化性樹脂に光透過性の型を押し当てた状態で紫外線を照射することで型の微細構造を転写する光ナノインプリントと、型を高温で熱可塑性材料に加圧成形することで微細構造を形成する熱ナノインプリントがある¹⁾。

この技術は従来のリソグラフィによる半導体加工技術と比べて設備コストが安く、多様な材料への応用が利くと考えられる²⁾。

一方、IC、抵抗、コンデンサー等の部品を搭載し、電気回路を構成するプリント基板は、電子機器の高機能化、軽量、薄型化に伴い、高密度配線化が進んでいる。現在、回路形成法として、サブトラクティブ法*やセミアディティブ法**が一般的に行われている。これらの手法では、形成可能な導体幅と間隙(L/S)の下限がサブトラクティブ法で $30/30\ \mu\text{m}$ 、

* 北海道工業大学 創生工学部 * Faculty of Advanced Engineering, Hokkaido Institute of Technology

事業名：重点研究

課題名：ナノインプリント法による高機能微細構造の創製と応用に関する研究 (平成20～22年度)

セミアディティブ法で15/15 μm とされており、工程が複雑で、フォトリソグラフィに用いる露光機やエッチング等の装置性能に依存するとともに、設備導入によるコスト負担が課題となっている。さらに次世代に求められる電子機器の多機能・小型化には、10 μm 以下の高密度配線が必要になると考えられる。そこで、本研究では、リソグラフィを用いずに、簡易に微細回路形成する手法として、ナノインプリント技術の応用を試みた。

※サブトラクティブ法：絶縁基板上に銅箔を張った基板にレジストを形成し、不要な銅箔の部分をエッチングにより取り除き、回路パターンを形成する方法。

※※セミアディティブ法：絶縁基板上に薄い導電層をあらかじめ形成し、めっきレジストを形成した後に電解銅めっきで回路パターンを形成する方法。

2. 実験方法

2.1 熱ナノインプリント法による微細回路形成プロセス

本研究では、図1に示した熱ナノインプリント、銅めっきおよびソフトエッチングを組み合わせることにより、微細回路の形成を目指した。これは大きく4つのプロセスからなる。

- ① 熱可塑性基材に熱ナノインプリントを施し、表面にトレンチ（溝）構造を形成する。
- ② 触媒処理などの、めっき前処理を行う。
- ③ 無電解銅めっきと電解銅めっきによりトレンチ部のフィリング（充填）めっきを行う。
- ④ エッチングによって、基材表面に析出した余分な銅を除去し、独立したパターンを形成する。

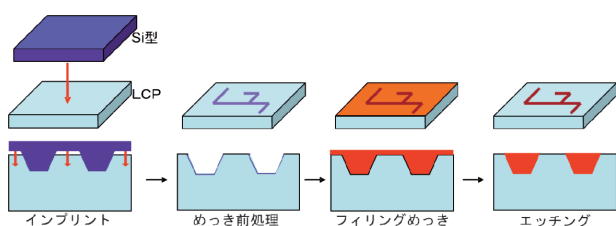


図1 熱ナノインプリント法による微細回路形成プロセス

2.2 基材の選定と熱物性測定

プリント基板として用いるため、基材にははんだ接合に対する耐熱性ととも、絶縁性や誘電特性などの電気的特性が求められる。これらの観点から、熱可塑性でありながら耐熱性が高く（ $>260^{\circ}\text{C}$ ）、高周波数（GHz帯）の誘電正接が小さい液晶ポリマー（LCP）を選定した。実際に用いたのは（株）プライマテック製のBIAC[®]である。これは全芳香族ポリエステルで、耐薬品性が極めて高く、寸法安定性も高いという特長も持つ。

樹脂などの非晶質の固体において温度上昇に伴い完全に溶融する融点以前で、急激に弾性と粘性が低下する温度をガラス転移点 T_g と呼ぶ。熱ナノインプリントは、高温で基材を変形できる状態にして微細構造を転写するため、 T_g または融点近傍での粘弾性の温度変化を知ることが、初期条件設定のため重要である。ここで用いたLCPは明確なガラス転移点が存在しないため、インプリントは融点付近で実施する必要がある。

LCPについて、熱分析装置EXTER6000（SIIナノテクノロジー製）を用いDSC（示差走査熱量測定）およびDMA（動的粘弾性測定）を行った。前者は試料を徐々に昇温しながら、その吸発熱を測定することにより相転移、分解および融解などを捕らえる。後者は試料に曲げ、引っ張り/圧縮などの振動変位を与え、応力を測定することにより E' （縦弾性率またはヤング率）の実数部である貯蔵弾性率（ E' ）と虚数部である損失弾性率（ E'' ）の温度変化を得る。 E' は樹脂の硬さを E'' は粘性を反映している。なお、変位としてせん断やねじり振動を用いた場合では G （横弾性率または剛性率）が得られ両者には $E=2G(1+\nu)$ （ ν ：ポアソン比）の関係がある。

2.3 熱ナノインプリントと形状の評価

図1での回路形成プロセスを実現するため、はじめに熱ナノインプリントによる適切な転写条件について検討した。使用した熱ナノインプリント装置であるSCIVAX社製X-200を図2に示す。また型は、（株）協同インターナショナル製のシリコン（Si）製の型（ $20\times 20\text{mm}$ 、厚み1mm）2種類を用いた（図3）。転写されるLCPは $25\times 25\text{mm}$ 、厚み0.5mmを用いた。図4にナノインプリント実験の構成を示す。実験では、まず（a）の型で幅 $5\mu\text{m}$ 、深さ $5\mu\text{m}$ の線と隙間（L/S）の横パターン（○で示した部位）のLCPへの転写を目的としたインプリントを行い、コンフォーカル顕微鏡（レーザーテックHD100D）での断面評価で十分な転写条件が得られた後、15mm角の領域に幅 $1\mu\text{m}$ 、深さ $5\mu\text{m}$ のL/Sを有する（b）の型を用いてトレンチ（溝）形成を行い、電界放射型走査電子顕微鏡：FE-SEM（日本電子JSM-7001F）と原子間力顕微鏡：AFM（SIIナノテクノロジーL-trace II）で評価した。2段階でインプリントと評価を実施したのは、コンフォーカル顕微鏡は容易に断面形状の定量評価が可能だが、画像分解能から評価可能なのは幅 $5\mu\text{m}$ までの制約があったためである。（a）の型を用いた実験では熱物性測定で得られた融点などから初期値を設定し基材と型の温度、成形荷重、成形時間について断面評価結果をもとに条件調整を行った。この条件で（b）の型でインプリントし、転写面全体を評価した。両型の表面には型の汚れとなるインプリント時のLCPの移着を防止し離型性も向上させるためにフッ素系単分子膜の形成処理を行っている。

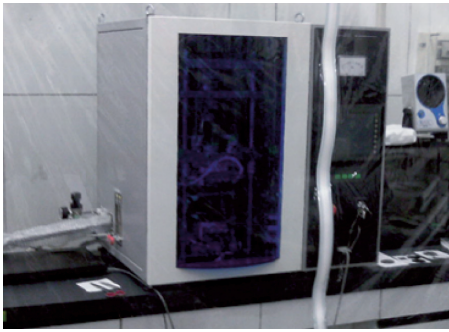


図2 熱ナノインプリント装置X-200

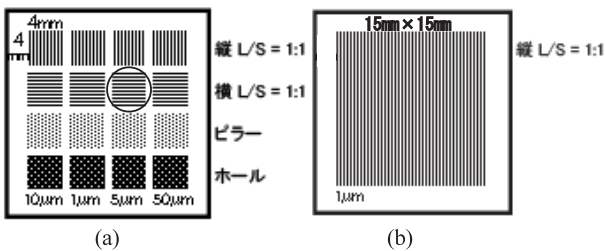


図3 実験に用いた型

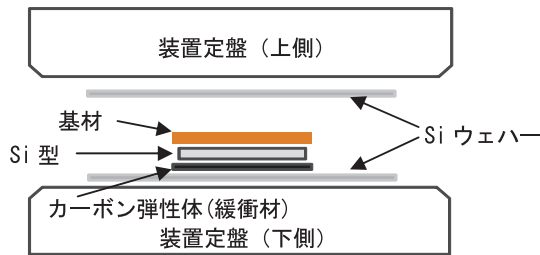


図4 ナノインプリント実験の構成

用いた型 (a) の幅 $5\mu\text{m}$ 、深さ $5\mu\text{m}$ のL/Sパターンのコンプォーカル顕微鏡による断面形状を図5に、型 (b) のパターンのAFMによる断面形状を図6に示した。図5の結果から型 (a) の平均深さ R_c を求めると $4.9\mu\text{m}$ で、誤差範囲で $5\mu\text{m}$ と一致した。一方、図6の結果から、型 (b) の R_c は $4.7\mu\text{m}$ で、 $5\mu\text{m}$ より有意に小さかったが、これは計測する針の長さがほぼ $5\mu\text{m}$ で針の支持部がトレンチ上部と接触しているためと考える。

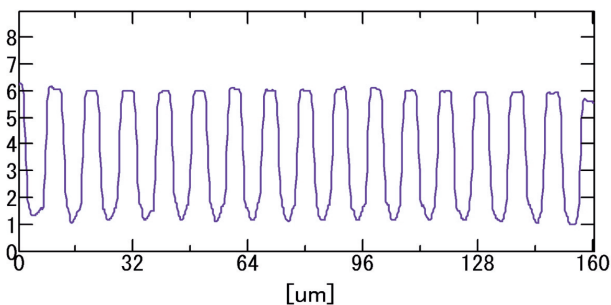


図5 (a)型の幅 $5\mu\text{m}$ 深さ $5\mu\text{m}$ のL/Sパターンの断面形状

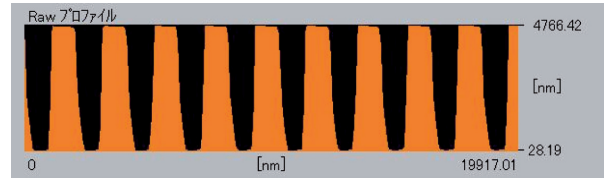


図6 (b)型のパターンの断面形状

2.4 銅フィリングめっき

形成されたトレンチ内部に銅をフィリング（充填）するために、予め、酸化剤によるLCP表面処理を行った上で、半導体への銅の溝埋めめっき技術であるダマシン法の適用を行った。酸化剤による表面処理は通常樹脂めっきの際、表面粗化するための必須の工程であるため、めっき工程に先だって実施した。これらの処理については、保有する設備装置では対応できなかったため、めっき関連企業へ依頼した。

2.5 銅のソフトエッチング

トレンチ部以外の余分な銅の表面層を除去し、基板上に独立した銅パターンを形成するために、均一に銅を溶解させるソフトエッチングを行った。図7のように、容器内でエッチング液を攪拌した状態で試料を投入し、エッチングを行った。この際に前処理として、プラズマ処理装置を用いて表面の汚れ除去と親水性の向上を図った。エッチング液には、硫酸 (H_2SO_4) 5vol%, 過硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 100g/L の混合溶液を原液として、純水で希釈して濃度調整を行い、希釈濃度及びエッチング時間の最適な条件について検討した。

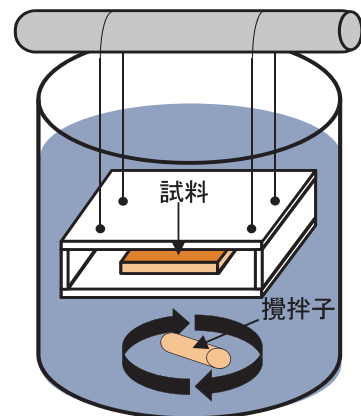


図7 ソフトエッチング処理装置

3. 実験結果と考察

3.1 基材の熱物性測定結果

図8にLCPのDMS測定結果を示す。なお図中の点線は、DSC測定で得た融点 T_m ： 323°C である。融点の近傍で急激に損失弾性率（粘性）と貯蔵弾性率（硬さ）が低下している。

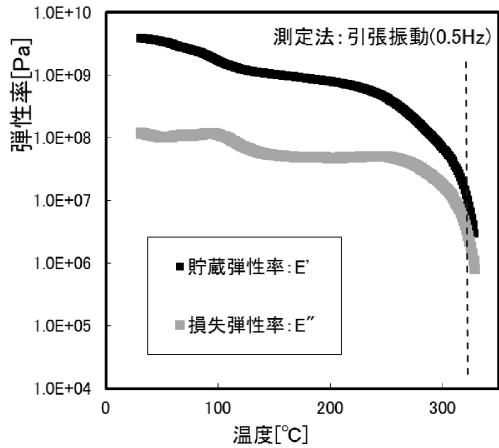


図8 LCPの動的粘弾性 (DMS) 測定結果

この結果は、引っ張り振動0.5Hzにおける動的結果でありナノインプリント時の成形圧力に抗する静的な粘弾性とは異なるが、融点近傍では 10^7 Pa程度の圧力で成形可能だと考えられる。

3.2 熱ナノインプリント ((a) 型による結果)

熱物性の測定結果を参考に、型の温度は 300°C 、基材の温度をそれより低い 250°C 、成形圧力・時間は $3\text{MPa} \cdot 300$ 秒を初期条件として、図3の(a)の型により幅 $5\mu\text{m}$ の線と隙間(L/S)パターンの転写状態を評価しながら条件の最適化を行った。その結果、型の温度： 310°C 、基材の温度： 210°C 、成形時間： 300 秒でほぼ条件を固定すべきことが分かった。この評価に当たっては、転写されたトレンチパターン形状の正確さ・深さおよび基材そのものの破損・変形の少なさを基準とした。これら条件のもと圧力について最適化を目指した。 2MPa 、 2.5MPa 、 3.0MPa 、 3.5MPa で転写を行い転写形状と深さをさらに評価した。コンフォーカル顕微鏡による 2.5MPa と 3.5MPa の条件での断面形状を図9、10に示す。それぞれ平均深さ R_c として $5.07\mu\text{m}$ 、 $4.21\mu\text{m}$ を得ている。 2MPa では歪みは少ないが、 R_c が $5\mu\text{m}$ に達せず、 3.0MPa 以上では深さの不均一と形状歪みがみられた。荷重が大きすぎると形成されるトレンチに亀裂や歪み等の変形が発生すると考えられる。これらの結果から、液晶ポリマーへの転写での適正な成形圧力を 2.5MPa とした。

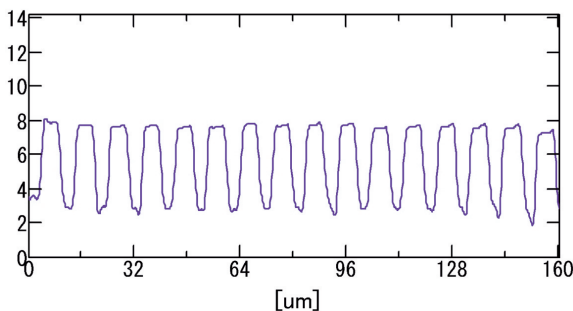


図9 LCPの成形圧力 2.5MPa における断面形状

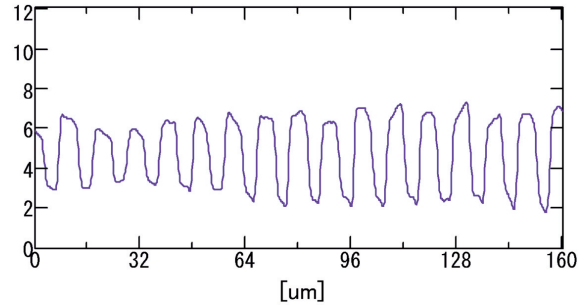


図10 LCPの成形圧力 3.5MPa における断面形状

3.3 熱ナノインプリント ((b) 型による結果)

前項で決定されたナノインプリント条件で大面積パターンを有する(b)の型でLCPへ転写を行い、表面のトレンチ形状の評価を行った。図11にLCPのFE-SEMによる表面画像を示す。部分的に“壁”が割れたような欠陥が見られるが、Si型の周期と形状を良く保ったまま転写されている。ただ、このような欠陥の他、異物や傷が位置によってはまれに存在した。これは最初から材料自体にあったものと試料の取り扱いやナノインプリント操作時に生じたもの両方が考えられる。パターンの存在する 15mm 角ほぼ全域でトレンチが形成されていた。

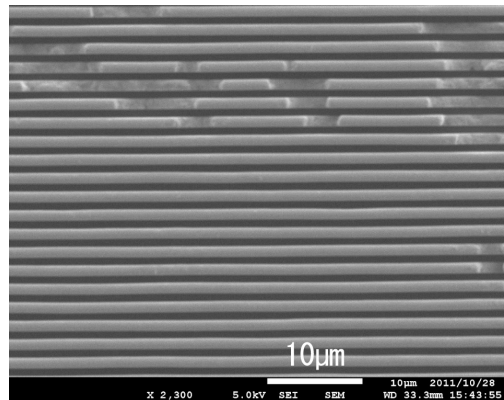


図11 FE-SEMによる転写されたLCPの表面

図12に同一試料のAFMによる断面形状を示す。トレンチの山の幅がSi型(空隙に対応する)に比べ $1.6\mu\text{m}$ と広がっているとともに、谷の深さも $4.0\mu\text{m}$ と浅くなっている。幅については、AFMでは有限の幅の針で物理的に試料をなぞるため、原理的にトレンチの山の幅は真の値より大きめに検出される。しかし転写時に弾性変形が起こることにより、実際に山の幅が型より広がっている可能性が高い。谷の深さも、幅が狭くなった谷に阻まれて $0.5\mu\text{m}$ 程度の幅の針が底まで到達できない可能性とともに、弾性変形のため $5\mu\text{m}$ より浅くなったことも考えられる。しかしトレンチが形成され少なくとも $4.0\mu\text{m}$ の深さを有するので、目的とする独立した銅のパターン形成には支障がないと判断し、銅めっきを実施した。

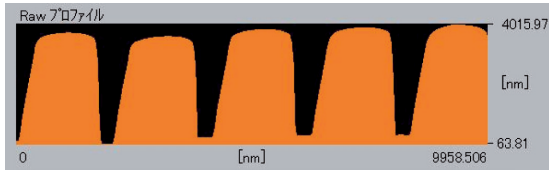


図12 AFMによる転写されたLCPの断面形状

3.4 銅フィリングめっきの結果

トレンチ形成したLCPに銅フィリングめっきを施した後、その断面を金属顕微鏡により観察した結果を図13に示す。観察の結果、LCP基材に形成された深さ4~5 μm のトレンチ内部は銅が十分充填（フィリング）されており、基材の表面を膜厚2~3 μm の銅が被覆していた。

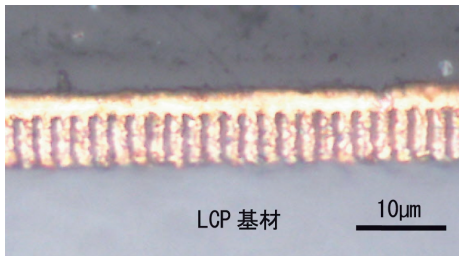


図13 金属顕微鏡による銅めっき後のLCPの断面

3.5 銅のソフトエッチング条件とエッチング結果

純銅板により2.5項で示した組成の溶液を1~10倍希釈し、予め銅のエッチング状況を調べた。時間を要するが10倍希釈で最も均一なエッチングが可能だった。この溶液で2 μm をエッチングするのに約10分要した。この10倍希釈液を用い、めっき後のLCPに対しエッチングを行った。目視で観察しながら過剰な銅を除去できたと判断した時間で直ちに溶液から出し、希硫酸洗浄でエッチングを停止した。さらに表面状態を金属顕微鏡で評価しながら、追加エッチングを繰り返し最適な時間を見積もった。独立した銅パターンの形成が達成されたエッチング時間は13分であった。このエッチング前後の表面状態を図14に示す。また図15に、金属顕微鏡で観察したエッチング後の表面画像を示す。明るい部分が銅である。

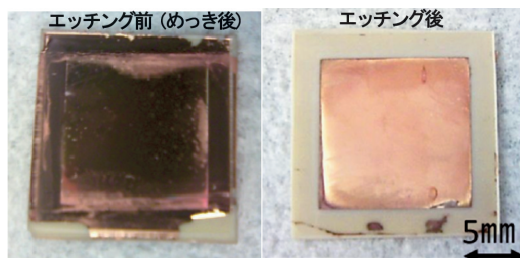


図14 LCPのエッチング前後における表面状態

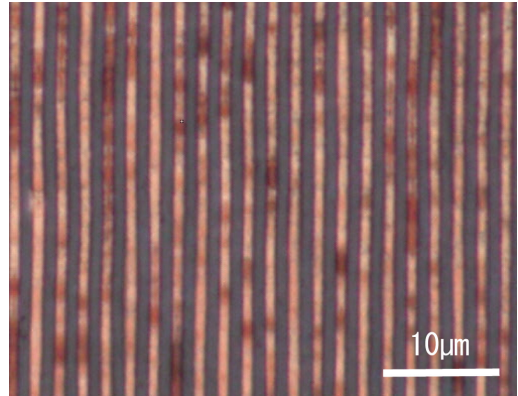


図15 LCPのエッチング後の表面状態

さらに、FE-SEMによるこの試料の表面および断面を図16, 17に示す。灰色の部分がLCP樹脂で白色の部分が銅のパターンである。これらの観察結果から、幅約1 μm の直線状の独立した銅パターンが形成されたといえる。約10mm角の領域で独立パターンが形成されていたが、15mm角のパターン周辺部は、エッチングが不十分な箇所が見受けられた。大面積化のためには、2~3 μm あった過剰な銅の表面層をより薄くすることで広範囲に均一なエッチングが期待される。

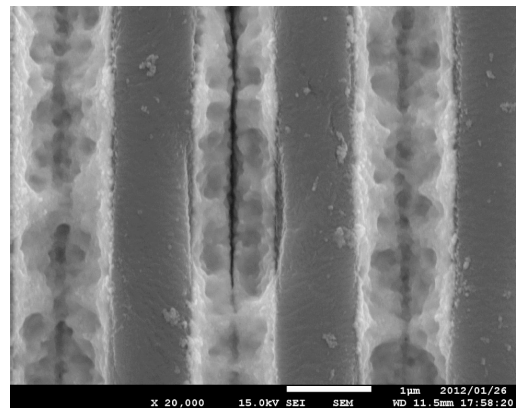


図16 FE-SEMによるLCPのエッチング後の表面状態

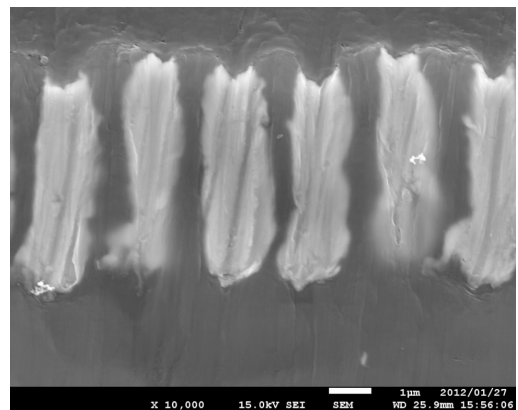


図17 FE-SEMによるLCPのエッチング後の断面

図16では、液晶ポリマーに形成された銅のパターンには、中央部にクラックのような現象が発生している。図17の断面像から銅パターンが表面からV字状にエッチングされていることが分かる。実際の回路になった場合この状態では、銅パターン破損などの障害が発生する可能性がある。従って実用化のためには、局所的にも均一なエッチング条件をさらに検討する必要がある。

4. まとめ

次世代に求められると考えられるが、まだ未確立の10 μ m以下のパターンを有するプリント基板製造技術への、熱ナノインプリント法の応用を目指し、ナノインプリント条件、めっき方法および過剰な銅の表面層のエッチング条件を検討し、次の結果を得た。

- (1) 基材として高耐熱性の液晶ポリマー（LCP）を選び、
型側温度：320℃、基材温度：210℃、成形圧力：2.5MPa、
成形時間：300sの条件により、15mm角に幅1 μ m、深さ5 μ mの直線状トレンチを多数有するSi型の形状をほぼ保ったまま、基材への転写を実現した。
- (2) 酸化剤によるLCP表面処理と半導体への銅の溝埋めめっき技術であるダマシン法の適用により、トレンチ内部への銅の十分な充填が可能だった。
- (3) 過剰な銅の表面層を、硫酸と過硫酸アンモニウムの混合液で適正時間エッチングすることで取り除き、約10mm角の領域に幅約1 μ mの直線状の独立した銅パターンを形成できた。

引用文献

- 1) 平井義彦：ナノインプリントの発展と今後の展望，表面技術，Vol.59 No.10, p p.642-647 (2008).
- 2) 松井真二：ナノインプリント技術，表面科学，Vol.25 No.10, p p.628 -634 (2004).