

SU8 微細パターンの剥離に対する添加剤を加えた N-メチル-2-ピロリドンの有効性

安井 学, 黒内 正仁, 金子 智 (電子技術部 電子材料グループ)

中野 一史, 川野 伸一 (野村マイクロ・サイエンス)

1. はじめに

エポキシ樹脂をもとに開発されたネガ型レジストである SU8 は機械的性質, 耐熱性, 耐薬品性, 低誘電率などに優れた性能を示すとともに, 容易にアスペクト比の高いマイクロ構造体を作製できる。そのため, SU8 は電鍍金型¹や筆者らが研究しているガラスインプリントを対象とした Ni-W 製熱インプリント金型^{2,3}の原盤に利用されている。しかしながら, 耐熱性, 耐薬品性に優れる SU8 で形成したパターン (SU8 パターン) は小さくなるほど剥離が困難になる⁴。

SU8 の剥離が困難な理由は, 高分子の主鎖間で架橋反応が起こり, 分子構造が 3 次元の網目構造に変わるためである。SU8 の剥離方法として, 酸素プラズマエッチング^{5,6}や湿潤オゾンによる除去⁷が研究されている。しかしながら, 酸素プラズマエッチングでは SU8 に含有されるアンチモンが基板表面に残るといった問題がある。また, 湿潤オゾンでは, オゾン水により配線などを構成する金属薄膜が腐食される点が問題である。

一方, アルカリ金属と微量の水分を添加した有機溶剤は, 常圧下でプリント配線板材料である臭化エポキシ樹脂を溶解することが報告されている⁸。これを参考に, 筆者らが開発した方法⁴では, ラインアンドスペースと凹型のホールパターンにおいて, 5 μm 以上の微細な SU8 パターンを剥離できることを確認している。

本報告では, 5 μm 未満の凸パターン形成を目指して, SU8 の剥離に焦点を絞り, 5 μm 以上の SU8 ドットパターンの剥離に対して良好だった塩化リチウム (LiCl) と水 (H₂O) を加えた N-メチル-2-ピロリドン (NMP) の有効性を検討した⁹。

2. 実験方法

ガラスインプリントを対象とした Ni-W 製熱インプリント金型では, ガラスに対する離型性から金型の基板に W が適している。そこで, 基板には精密研磨により表面粗さを 2nm に仕上げた W 基板を用いた。スピコートにより W 基板上に SU8-2 (マイクロケム製) を 3000rpm, 30 秒間で塗布した。そして, 65°C で 1 分間と 95°C で 3 分間の 2 段階でプリベイクを行い, 自然に冷却させた。これにより, 厚さ約 2 μm の SU8 膜を形成した。波長が 365nm の紫外線を SU8 膜に照射して, フォトリソグラフィを行った。露光量は 100mJ/cm² である。その後, SU8 膜の内部に酸を発生させ, 3 次元架橋反応を起こさせるために, 露光後ベイクを行った。露光後ベイクは 65°C で 1 分間と 95°C

で 1 分間の 2 段階である。

露光後ベイクを行ったサンプルをプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタートに 2 分間浸漬し, 現像した。更に, イソプロピルアルコールに 2 分間浸漬してリンスし, 窒素ブローによりサンプル上のイソプロピルアルコールを蒸発させた。観察対象となる 2 μm 角から 50 μm 角の SU8 凸パターンが W 基板上に形成できた。その後, 剥離後の SU8 のパターン位置を明確にすることと実際の金型作製において SU8 パターンを剥離できることを示すために, W 基板上の開口部に Ni-W 合金めっきを行った。Ni-W 合金めっき液の組成は, スルファミン酸ニッケル: 0.5mol/L, タングステン酸ナトリウム: 0.5mol/L, クエン酸アンモニウム: 1mol/L, ギ酸ナトリウム: 0.5mol/L である。めっき液の温度は 60°C, 電流密度は 1500A/m², めっき時間は 2.5 分に設定した。

剥離実験は以下の 2 種類を行った。1) スターラーにより攪拌しながらサンプルを NMP に浸漬した。加熱温度は 90°C, 浸漬時間は 1 時間とした。2) LiCl (2g) と H₂O (1ml) を加えた NMP (50ml) (以下, 添加剤入り NMP) を作製した。そして, スターラーにより攪拌しながらサンプルを添加剤入り NMP に浸漬した。加熱温度は 90°C とした。浸漬時間については, はじめに 1 時間浸漬して取り出した後, 更に 2 時間浸漬した。

剥離液に浸漬する前の SU8 凸パターンと各剥離液に浸漬した SU8 凸パターンを観察し, 微細パターンの剥離に対する添加剤を加えた NMP の有効性を検討した。

3. 実験結果

剥離液に浸漬する前の SU8 凸パターンを図 1 に, NMP に浸漬した SU8 凸パターンを図 2 に示す。図 1 と図 2 を比較した結果, 全て剥離できた SU8 凸パターンの大きさは 50 μm であった。そして, 図 2 の全体には, めっきにより形成された Ni-W 合金めっき面と SU8 凸パターンの剥離によって露出した W 基板との段差が生じた。この段差により SU8 凸パターンの剥離跡が鮮明に観察された。また, 図 2 の右下では剥離した SU8 凸パターンが W 基板上に再付着していた。剥離した SU8 凸パターンが存在したことにより, SU8 は溶剤に溶けて消失する可溶型レジストではなく, 膨潤して基板から剥離する膨潤剥離型レジストであること¹⁰を確認した。

SU8 凸パターンが剥離するプロセスとして, NMP により膨潤した SU8 凸パターンのひずみが大きくなり, ひず

みの増加に伴って SU8 の内部応力も増加したため、W 基板から剥離したことが考えられる。そして、SU8 凸パターンが大きいほどひずみも大きくなり、本実験における NMP を用いた SU8 の膨潤では、パターンの幅が最大となる 50 μm 角の SU8 凸パターンのみが剥離したと考えられる。

次に、添加剤入り NMP に 1 時間浸漬した SU8 凸パターンを図 3 に、その拡大写真(白線内)を図 4 に示す。20 μm 角以上の全ての SU8 凸パターンを剥離できた。SU8 の剥離に対して、NMP よりも添加剤入り NMP は優れていた。図 5 に示すように更に 2 時間浸漬することで、最小寸法が 2 μm ドットの SU8 凸パターンを含む全ての SU8 凸パターンを剥離できた。また、10 μm 以下の微細な SU8 凸パターンにおいても、露出した W 基板と Ni-W 合金めっき膜との段差により、SU8 凸パターンの剥離跡を鮮明に観察できた。10 μm 以下の微細な SU8 凸パターンを剥離する場合においても、SU8 凸パターンの膨潤を促進させ、SU8 凸パターンのひずみを大きくする添加剤入り NMP が有効であると考えられる。

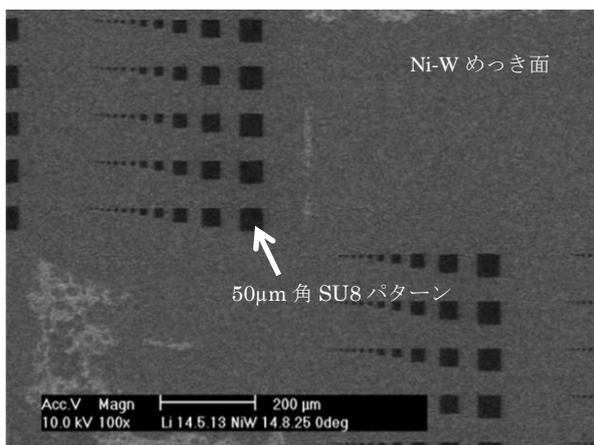


図 1 剥離液に浸漬する前の SU8 凸パターン (MNC2016, 11P-11-4, Copyright 2016 The Japan Society of Applied Physics).

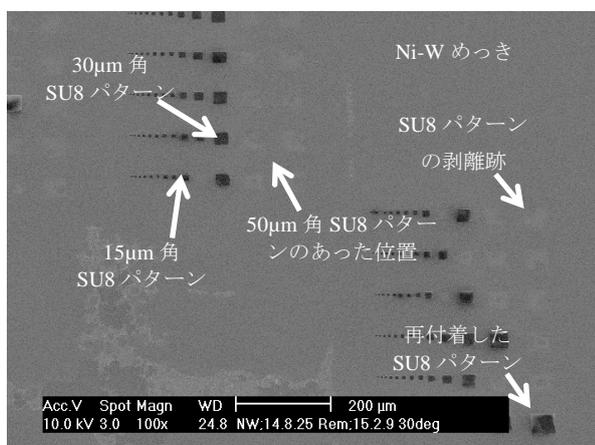


図 2 NMP に浸漬した SU8 凸パターン(1 時間浸漬, MNC2016, 11P-11-4, Copyright 2016 The Japan Society of Applied Physics).

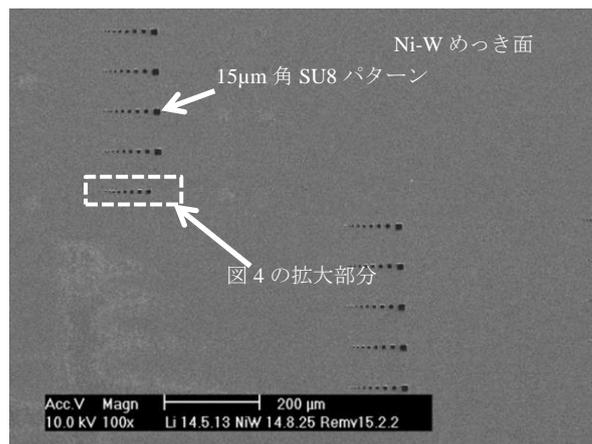


図 3 添加剤入り NMP に浸漬した SU8 凸パターン(1 時間浸漬, MNC2016, 11P-11-4, Copyright 2016 The Japan Society of Applied Physics)

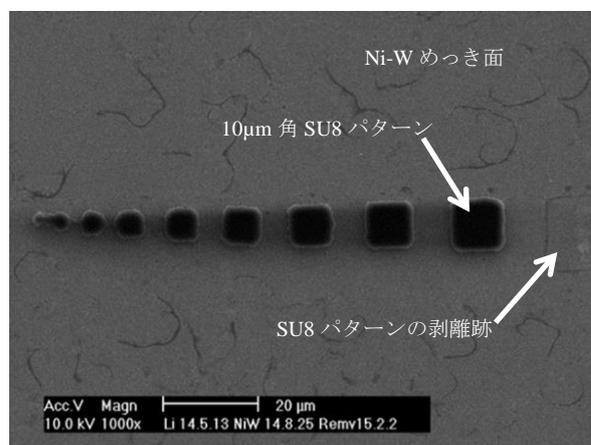


図 4 図 3 の拡大写真 (1 時間浸漬, 白線内 (MNC2016, 11P-11-4, Copyright 2016 The Japan Society of Applied Physics)).

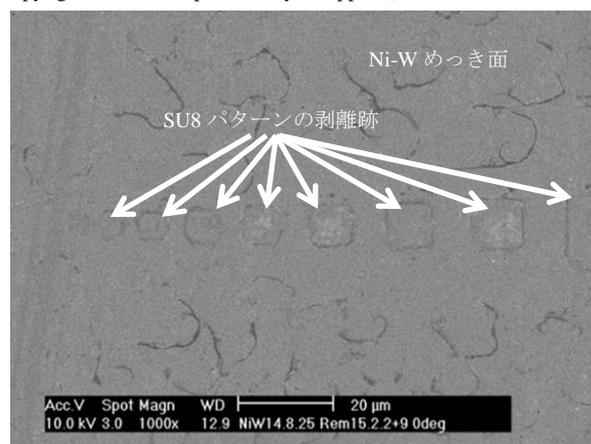


図 5 添加剤入り NMP に更に 2 時間浸漬した SU8 凸パターン (MNC2016, 11P-11-4, Copyright 2016 The Japan Society of Applied Physics).

4. まとめ

剥離が難しい SU8 に対して、LiCl と H₂O を添加した NMP を用いた剥離方法を提案した。そして、10 μm 以下の微細な SU8 凸パターンを剥離する場合、適切な割合で LiCl と H₂O を添加した NMP は、SU8 凸パターンの膨潤を促進

させ、SU8凸パターンのひずみを大きくすることによりSU8凸パターンの内部応力が大きくなり剥離が進行したと考えられる。加えて、密着性が高い微小なSU8凸パターンの剥離時では、添加剤入りNMPに長時間浸漬することが有効であると考えられる。

【参考文献】

1. L. Yi, W. Xiaodong, L. Chong, L. Zhifeng, C. Denan, Y. Dehui, Swelling of SU-8 structure in Ni mold fabrication by UV-LIGA technique, *Microsystem Technologies*, 11 1272 (2005).
2. M. Yasui, E. Kazawa, S. Kaneko, R. Takahashi, M. Kurouchi, T. Ozawa, and M. Arai, Effects of post exposure bake temperature and exposure time on SU-8 nanopattern obtained by electron beam lithography, *J. Appl. Phys.*, 53 01AA22 (2016).
3. M. Yasui, S. Kaneko, M. Takahashi, H. Ito, M. Arai, Y. Hirabayashi, T. Ozawa, and R. Maeda, Property variation of Ni-W electroformed mold for micro-press molding, *J. Appl. Phys.*, 52 11NJ05 (2013).
4. 中野一史, 川野伸一, 安井学, 黒内正仁, 小沢武, レジスト剥離液及びレジスト剥離方法, 特開2016-95388(2016).
5. F. Walther, P. Davydovskaya, S. Zürcher, M. Kaiser, H. Herberg, A. M. Gigler, and R. W. Stark, Stability of the hydrophilic behavior of oxygen plasma activated SU-8, *J. Micromech. Microeng.*, 17 524 (2007).
6. K. H. Rasmussen, S. S. Keller, F. Jensen, A. M. Jorgensen, and O. Hansen, SU-8 etching in inductively coupled oxygen plasma, *Microelectron Eng.*, 112 35 (2013).
7. 柳田秀彰, 吉田慎哉, 江刺正喜, 田中秀治, MEMS用難除去高分子材料のオゾンエッチング, *電気学会論文誌E*, 131 122 (2011).
8. 柴田勝司, 常圧溶解法によるプリント配線板リサイクル技術, *エレクトロニクス実装学会誌*, 11 408 (2008).
9. 安井学, 中野一史, 黒内正仁, 川野伸一, 金子智, 添加剤を加えたN-メチル-2-ピロリドンによるSU8微細パターンの剥離, *日本機械学会論文集*, 84 18-00091 (2018).
10. F. Cui, W.-Y. Chen, X.-L. Zhao, X.-M. Jing, and X.-S. Wu, Metal foundation construction to consolidate electroplated structures for successful removal of SU-8 mould, *Electronics Letters*, 42 690 (2006).
11. 中井博, 北田俊行, 吉川紀, コンクリートを充てんした鋼製角形柱の鋼板要素の一設計法, *土木学会論文集*, 356 405 (1985).
12. 野上邦栄, 平山博, 清水茂, 古田富保, 鉛直局部荷重を受ける鋼桁腹板の安定照査法に関する一提案, *構造工学論文集 A*, 59 56 (2013).

【外部発表】口頭発表2件, 論文等発表1件