

外2-7

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

無電解めっき薄膜の電子デバイスへの応用
－特に無電解ニッケル合金薄膜の研究－

申請者

澤井 秀夫

H I D E O S A W A I

平成2年6月

電子産業の発展とともに、電子デバイスの高機能化、小型化への要望は年々大きくなり、電子デバイスを構成するための材料および加工技術もいっそう高度なものが要求されている。その中でも膜材料および成膜方法に関する技術は、新しい機能を持った部品、あるいは複合化した新しい部品を形作る際に、極めて重要なものとなる。成膜技術を分類すると、大きく分けて乾式法と湿式法とがある。前者は蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVD (Chemical Vapor Deposition) など、真空機器を用いて成膜する方法であり、後者は電気めっき、無電解めっき、印刷技術などを用いて成膜する方法である。これらの中で無電解めっきによる薄膜形成技術は、均一析出性、選択析出性に優れ、さらに量産性にも有利と言う他の方法では得ることができない特性を持っている。そのため、近年無電解めっきの電子デバイスへの応用が期待され、いくつかのデバイス分野で利用されるようになってきた。

本論文では、無電解ニッケル合金薄膜を電子デバイスへ適用することを目的とする研究成果を述べる。論文の前半は、無電解めっきによるニッケル合金薄膜の基本的な特性について、後半ではその結果を基に具体的な実施例について研究した成果を述べる。具体的な電子デバイスとしては、印字のための記録デバイスを中心に検討している。

本論文は7章で構成されている。

第1章では、本研究の背景について述べた。無電解めっき技術そのものの歴史および電子産業での実施例について、ニッケル合金薄膜を中心に従来の研究を述べ、さらに無電解めっきの基本的な原理についても解説した。

第2章では、二元系のニッケル-りん (Ni-P) 合金めっきについて述べた。無電解めっき浴の組成と皮膜の性質を基本的に理解するためには、このNi-Pめっきは重要な皮膜である。本章ではNi-P合金中のりん含有量を因子として膜物性を系統的にまとめ、特にめっき皮膜の熱処理前後の特性を比抵抗値と飽和磁化値に注目して検討した。熱処理温度に関して、従来の研究で不十分であった500℃以上の場合も取り上げ、皮膜を十分結晶化させた場合についても検討を加えた結果、ニッケルとニッケル-りん化合物の構成比と皮膜の特性の関係が明らかとなった。すなわち、500℃以上の加熱処理を施した皮膜は、結晶化したニッケルとNi₃P化合物で構成され、皮膜の比抵抗値および飽和磁化値は結晶化したニッケルの量に強く依存した。

第3章ではNi-P皮膜にタングステンを共析させた三元系のニッケル-タングステン-りん (Ni-W-P) 合金薄膜について述べた。Ni-P皮膜にタングステンを共析させることにより、皮膜中のりん含有量は減少し、結晶性の高い皮膜を得ることができた。しかも、この皮膜は結晶化が進んだ皮膜にも拘らず、高い抵抗値を有し、また加熱による抵抗値の変化も比較的高温まで安定であった。さらに、皮膜は析出の初期から、均一性に優れ、薄膜抵抗体としても優れた特性を示した。

これらの特性は、従来、工業的に使用されているNi-P皮膜やNi-B皮膜にはない性質であり、Ni-W-P皮膜が電子デバイスへの適用に大きな期待をもたらすことになった。また、タングステンを共析させるためにめっき液中に添加したタングステン酸ナトリウム (Na₂WO₄) は次亜りん酸ナトリウムの還元効率を増加させる働きがあることも、電気化学的解析法により、明らかになった。

第4章ではNi-P皮膜にモリブデンを共析させた三元系のニッケル-モリブデン-りん (Ni-Mo-P) 合金薄膜について述べた。皮膜の組成を変えることにより、めっきしたままで非結晶状態のものと結晶状態のものを合計16種類作製し、皮膜の特性を検討した。皮膜組成の制御は、めっき浴中に添加するモリブデン酸ナトリウム (Na₂MoO₄) 濃度を変えることによりモリブデン含有量やりん含有量を変えることが可能であった。めっきしたままの状態、モリブデン含有量が5 at%以下の場合、りん含有量は13.9 at%以上となり、皮膜構造は非晶質性を示した。一方、モリブデン含有量が6 at%以上の場合、りん含有量は非常に低くなり皮膜構造は結晶性を示した。非結晶皮膜の比抵抗値はモリブデン含有量に依存せず高い値を示した。また、結晶皮膜の比抵抗値はモリブデン含有量の増加に伴い大きくなる傾向を示した。この際、格子面間隔の値はモリブデン含有量の増加とともに、ほぼ直線的に増大した。さらに、これらの皮膜に加熱処理を施した時の比抵抗値の変化についても検討した。X線回折、電子線回折により解析した結果、加熱後の比抵抗値は、ニッケルが合金化していない部分とNi-Mo合金の部分との割合により定まり、また、その割合は結晶質グループと非晶質グループで異なることが明らかになった。

第5章は第3章で得たNi-W-P合金薄膜を実際の電子デバイスに適用した例を示した。具体的にはサーマルヘッドの薄膜抵抗体に用いた例を示した。サーマルヘッドは、感熱記録方式のプリンタの印字部に使用されるもので、抵抗体を基板上に微細に並べて形成し、さらに、駆動ICも搭載したものである。抵抗体に通電し、その時発生するジュール熱により感熱紙が変色して、印字が行われる。サーマルヘッドを用いた印字方式は取扱が容易で、小型、低コストの印字が可能であることから、ファクシミリをはじめとして盛んに使用されている。サーマルヘッドの抵抗体は従来、スパッタリングによる五酸化タンタル (Ta₂O₅) などが用いられているが、ファクシミリの低コスト化が進む中でサーマルヘッドもその性能を保ちながら、新しい製法による低コスト化が強く求められている。本研究の成果はこの要求を満たすものであり、このような無電解めっき皮膜をサーマルヘッドの抵抗体に用いる試みはこれまで発表された例はなく、本研究により初めて実用化したと言える。Ni-W-Pめっき膜の均一析出性、熱的安定性の利点を活かし、良好な特性を有するサーマルヘッドを試作した。このサーマルヘッドを用いて、B4判、8ドット/mm、速度20 ms/lineの印字が可能であった。発熱抵抗体をNi-W-P皮膜で形成した際、2560ドットの抵抗値のばらつきは±3%以内で

あり、この皮膜の析出の均一性が立証され、薄膜抵抗体として極めて優れた特性を示した。抵抗体で発生した熱の伝播を差分法を用いてシミュレーションを行い、その結果と実際に試作したデバイスの測定結果との比較から、印字に必要な電力の減少化が可能になり、さらに印字速度と印字品質の関係も明らかになった。発熱体の基板には従来のアルミナセラミックスに替え、ポリイミドフィルムを用いたので、蓄熱性が高く、印字の際の消費電力が従来の2/3程度になった。この利点を活かし、乾電池で駆動する携帯型ファクシミリに適用し、実用化した例を示した。

第6章にはサーマルヘッド以外の電子デバイスに試作適用した例を3つ示した。1番目は、LSIのヴィアフィル技術である。シリコン基板上に多層配線をする際、その集積密度が高くなると、1層目と2層目の接続を介するための穴（ヴィアホール）のアスペクト比（穴の深さと穴径の比）が高くなり、いわゆる段切れによる断線が発生する。この問題を解決するために無電解Ni-B合金を用いて穴を埋める（ヴィアフィル）ことを試み、良好な結果を得た。アルミ配線上に設けられた絶縁層に径2 μm 、深さ0.6 μm の穴を明け、無電解Ni-B皮膜を析出させることにより、平坦化が可能になった。2番目は透明電極であるITO（Indium Tin Oxide）の上に選択的にNi-W-Pめっきを施すことを検討した結果を示した。ガラス基板上にパターンニングしたITO上にのみ選択的に無電解めっきを析出させるには基板の脱脂を十分に行い、まためっき液中の溶存酸素量を多くすることが重要であった。3番目は光プリントヘッドの陰極材料にNi-W-P皮膜を適用した結果を示した。光プリントヘッドは電子写真方式のプリンタの光源として用いられるものである。本プリントヘッドの発光はプラズマ放電に伴い発生する光を利用し、全く従来にない独自のものである。開発に当り、優れた陰極材料および加工方法を探索することが最も重要であった。ITO上に形成したNi-W-P薄膜は微細パターンを大面積で得るのに適し、また、陰極材料として放電特性も極めて優れたものであった。微細加工に当たっては、先に述べたITO上の選択析出性の検討結果を利用した。Ni-W-P皮膜を陰極とするプリントヘッドを用いたプリンタは、密度300 dpi (dots/inch)、幅8.5 inch、速度8 ppm (pages/min.)の印字が可能であった。

第7章は本論文の総括であり、本研究で得られた知見をまとめて示した。