

# 新規ポジ型レーザー直描レジストシステム

A Novel Laser Direct Imaging (LDI) Positive-type Photoresist System



技術研究所  
第5部  
今井玄児  
Genji  
Imai



技術研究所  
第5部  
長谷川剛也  
Takeya  
Hasegawa



技術研究所  
第5部  
岩島智明  
Chiaki  
Iwashima

## 要 旨

新規レーザー直描ポジ型レジストについて報告する。フォトリソを必要としないレーザー直描(LDI)技術は、高精度・多品種・短納期・省人化の切り札として注目を浴びてきた。関西ペイントは、プリント基板からディスプレイガラス基板および印刷製版用途に至る幅広いLDIシステムに超高感度ネガ型液状レジストを供給してきた。しかし最近のプリント基板市場では、半導体パッケージ用途等、高精度・高多層基板製造プロセスに対応出来るレジストの要求が高まっている。本稿では、これら新規高精細用途に最適と考えられるレーザー直描ポジ型レジストシステムについて報告を行う。

レーザー直描ポジ型レジストは、LDIシステムの超高速露光・高感度に対応するため化学増幅型機構を採用した。レジストシステムは、カルボン酸、フェノール等のアルカリ可溶性基を有するポリマーおよび多官能ビニルエーテル化合物と光酸発生剤より構成される。すなわち、プリベークプロセスでレジスト基体樹脂中のアルカリ可溶性基と多官能ビニルエーテルが反応し、ケタール構造を生成することでレジスト膜を全面架橋させた後、光照射部で光酸発生剤より酸を生成し、続く露光後加熱プロセスにて酸加水分解反応により選択的に架橋構造を切断・アルカリ可溶性基を再生してアルカリ現像液に可溶化する機構である。

このように本システムは、従来のジアゾナフトキノン系ポジ型レジストとは異なる画像形成機構により、高感度・高コントラスト・高信頼性が期待され、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の露光量で $10\mu\text{m}$ オーダーのパターン形成が可能である。そして更に我々は、本レジスト技術を拡張し、従来の液状レジストとネガ型ドライフィルムの長所を併せ持つ、画期的なポジ型転写レジストシステムの開発にも成功した。以上、レーザー直描プロセスに対応可能なネガ型・ポジ型レジストを開発する事で、内層・外層用途毎に最適なレジスト材料を選択出来るようになった。これにより、従来型プリント基板製造工程からLDIシステムへの切り替えを提案するものである。

## 1. はじめに

近年、電子機器の小型化、軽量化、高密度化が進み回路集積度が高まった結果、情報の入出力に要する端子数の増大と高速化への要求が著しい(図1、図2)<sup>1)</sup>。この動きの中で、半導体チップ内の配線サイズの微細化は言うまでもなく、電子部品の実装方法にも種々の改良が加えられ、次々と新しい技術が生まれている。中でもBGA(Ball Grid Array)<sup>1)</sup>、CSP(Chip Size Package)<sup>2)</sup>、MCM(Multi Chip Module)<sup>3)</sup>など的高密度実装方法が主流技術となりつつある。それら実装方法の実現に欠かせないプロセスが「ビルドアッププロセス」と呼ばれる多層配線技術であり、高解像度・高信頼性配線パターン形成に必要なプロセスおよびレジスト材料が求められている。

一方、フォトリソを必要としないレーザー直描(Laser Direct Imaging=LDI)技術は、高精度・多品種・短納期・省人化の切り札として注目を浴びてきた。関西ペイントは、プリント基板からディスプレイガラス基板・印刷製版用途に至る

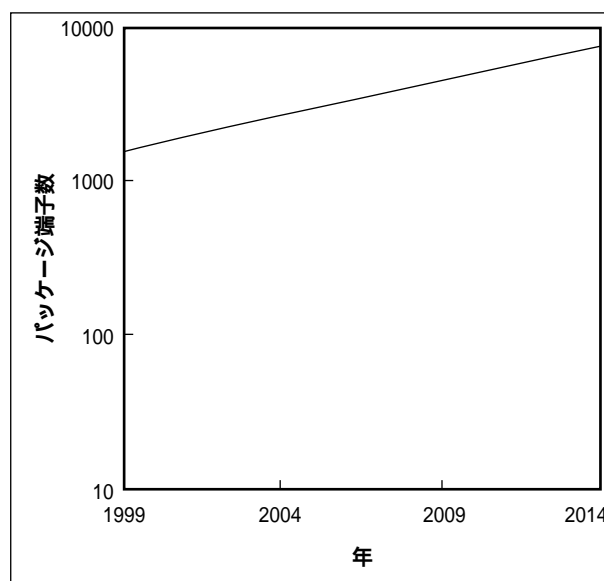


図1 入出力端子数

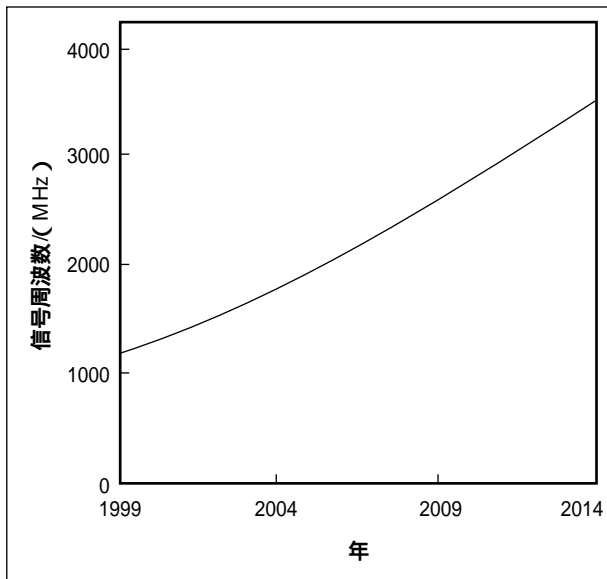


図2 クロック周波数

幅広いLDIシステムに超高感度ネガ型液状レジストを供給してきた(図3)が、今回我々は、迎え来る21世紀のプリント配線板(Printed Wired Board = PWB)製造プロセスに要求される、新規高精細パターン用途に最適と思われるレーザー直描ポジ型レジストシステムの開発を行ったので報告する。

\*1 BGA : Ball Grid Arrayの略。多ピンLSI用の表面実装パッケージ。部品の電極としてリードピンの代わりに球状の半田を基板の底面に格子(Array)状に並べたもので、パ

ッケージの4方向(各辺)にリード(端子)の出た偏平なパッケージであるQFP(Quad Flat Pack Package)に比べると端子のピッチが広いにもかかわらず、パッケージの寸法を小さくでき、より高密度な実装と多ピン化が可能となっている。

\*2 CSP : Chip Size Packageの略。LSIの半導体ベア・チップ(シリコンウェハーから切り出した大元)とほぼ同じ大きさにまで小型化した表面実装パッケージ。1900年代後半からマイコン、メモリなどのLSIに使われ出した。構造的にはBGAのピン・ピッチを0.8mm~0.5mm程度にまで狭くしていったものなどがある。

\*3 MCM : Multi Chip Moduleの略。半導体のベア・チップを複数個、一つの配線基板に表面実装したもの。

## 2. レーザー直描技術とレジストシステム

### 2.1 レーザー直描プロセスの概要

図4にプリント基板製造フォトリソグラフィプロセスについて、現行プロセスとLDIプロセスの比較を示す。LDIプロセスでは、微小スポットに集光された高出力レーザービームが、移動するステージ上に置かれたレジスト塗布基板を高速にスキャンしながら露光を行う。レーザービーム強度は、CAD/CAMシステムで設計されたデータにしたがって直接的に超高速で変調される。(図5)

従来のフォトツール使用プロセスと比較したLDIプロセスの優位性を以下に示す。

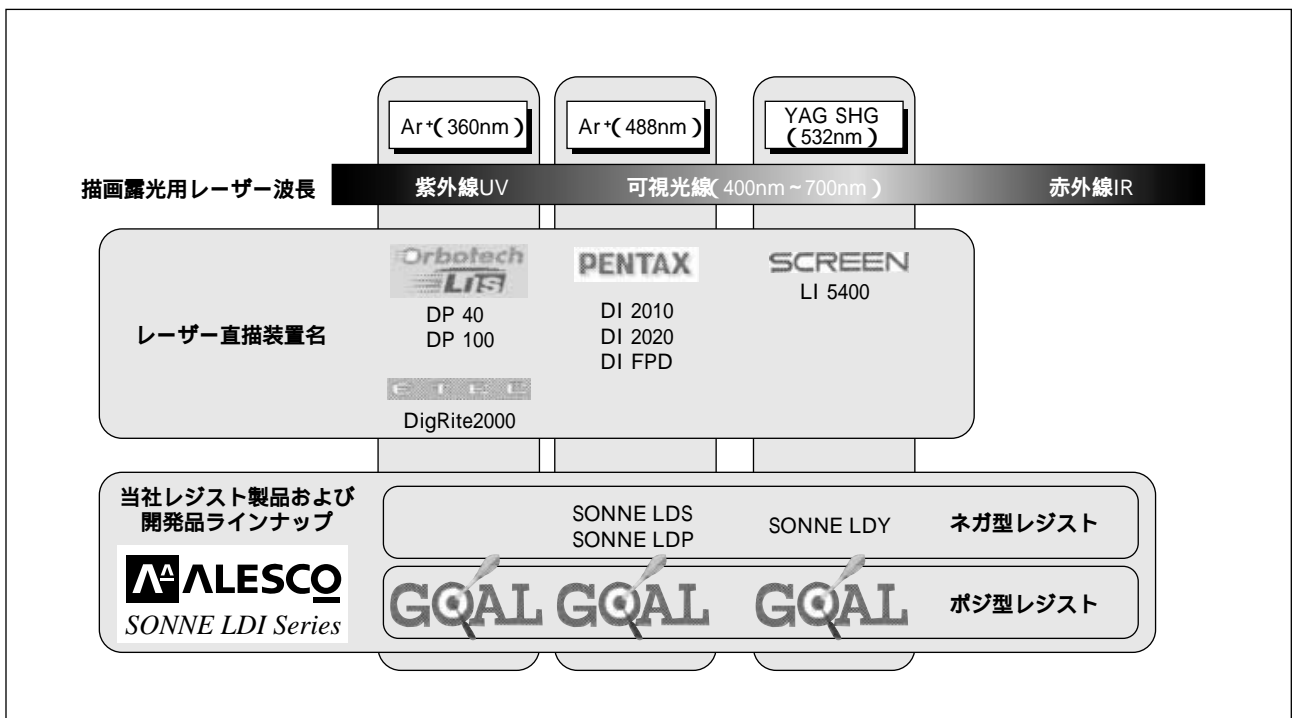


図3 LDI描画システムと関西ペイントレジストラインナップ

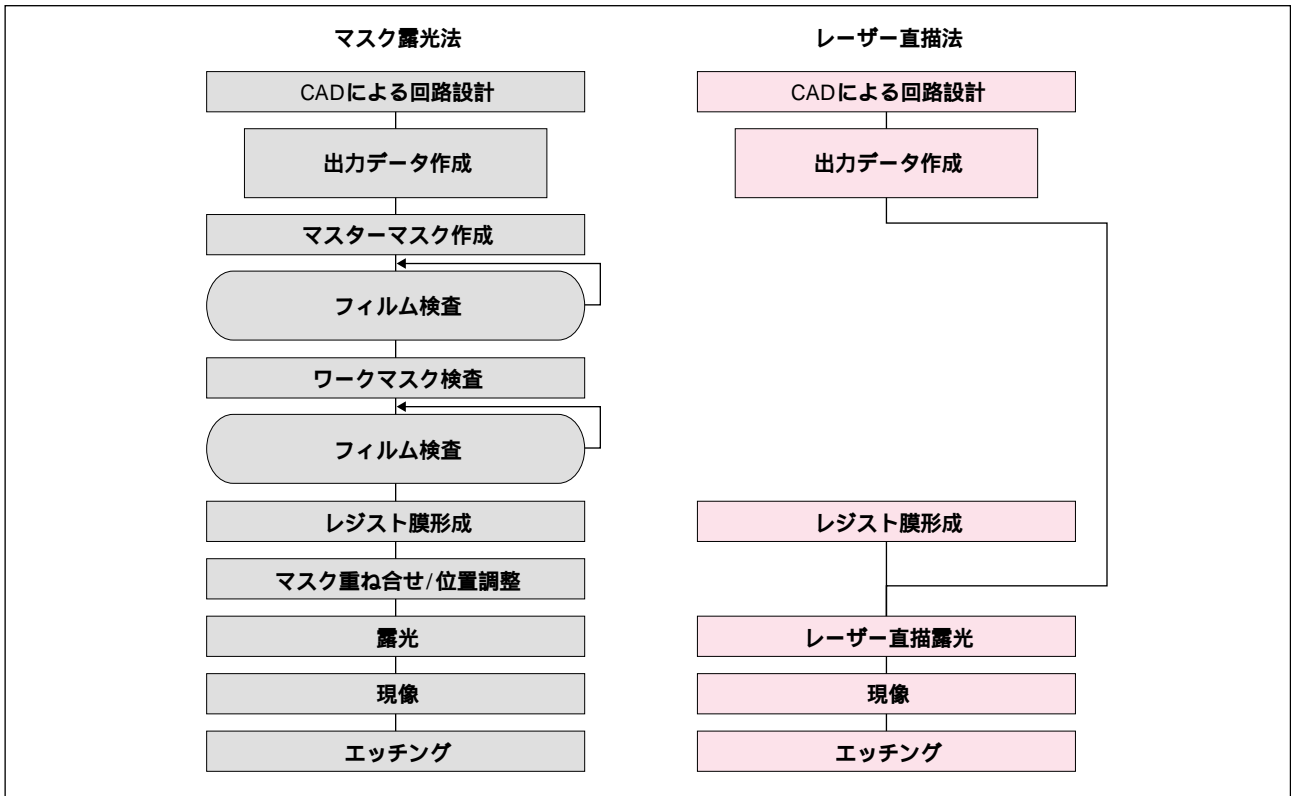


図4 現行マスク露光プロセスとLDIプロセスの比較

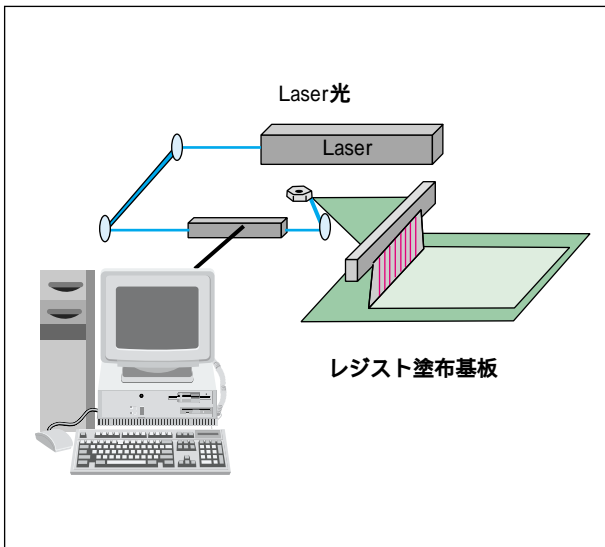


図5 LDI描画システム模式図

- (1) フォトソールの作成が不要であり、フォトソールに起因する、
  - a. キズなどの欠陥による歩留まり低下を防げる。
  - b. フォトソールの温度・湿度伸縮によるパターン精度低下を防げる。
  - c. フォトソール作成時間を短縮出来る。
  - d. フォトソール保管場所の確保が不要。
- (2) 回路設計の変更が容易。
- (3) 基板内位置精度に優れる。
- (4) フォトソール透過光を使用しないため高解像度である。

また、描画は全て電子データで処理されるため、アライメント処理<sup>\*4</sup>等多彩な画像処理プロセスが適用出来ると同時に、完全無人化プロセスの実現や多品種少量生産等、柔軟な生産体制を構築することが可能である。

<sup>\*4</sup> アライメント処理：多層プリント基板製造時に下層パターンとの電気的導通をとるために行う露光パターン位置整合操作。

これらの優位性により、最近種々の露光波長を有するLDI描画装置が上市されてきた。表1に現在市場展開されているLDI描画装置一覧を示す。

何れの描画システムも、その波長や光学系に特徴を有するが、何れの装置も並列処理が不可能な為、レジスト感度が露光スループットに直接影響する。何れの装置に於いても、最大スループットを引き出す為には、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下のレジスト感度を必要としており、現行UVレジストに比べてかなりの高感度化が必要となる。

関西ペイントでは、各波長に対応する超高感度液状ネガ型レジストシステムを開発(図3)し対応している。

## 2.2 ポジ型レジストシステム

現在のPWB製造市場では、ネガ型ドライフィルムのようなネガ型レジストが広く使用されている。ネガ型レジスト材料は、

表 1 LDI描画装置一覧

LDI描画機メーカー	型 式	搭載レーザー	露光レーザー波長
Orbotech/LIS	DP-100M	Ar <sup>+</sup> Laser	350 - 365nm
ETEC	DigiRite2600e	Ar <sup>+</sup> Laser	351 - 364nm
AUTOMA・TECH	DI-2700/1700	Ar <sup>+</sup> Laser	333 - 364nm
BARCO	GEMINI	Solid State Laser	355nm
旭光学	DI-2020	Ar <sup>+</sup> Laser	488nm
大日本スクリーン製造	LI-5400	YAG-SHG Laser	532nm

光照射によって開始される多官能ビニルモノマーの重合反応で、露光部を架橋・不溶化させ画像形成を行う。またネガ型レジストは、重合連鎖により比較的高感度が得やすいという特徴を有する。

一方、ポジ型レジストは、ネガ型レジストと比べ以下の特徴を有し、その解像性の高さからLSI製造フォトリソグラフィプロセスで使用されてきた。

- (1) 高解像性。
- (2) タックフリー塗膜が得られる。
- (3) 酸素重合阻害を生じない。
- (4) レジスト貯蔵性が良好である。
- (5) レジスト膜欠陥確率が低い。
- (6) 最終剥離工程前に全面露光することで、溶解型剥離若しくは現像液で剥離可能となる。

アルミニウムなどの強アルカリ処理が不可能な両性金属材料系や、粗化銅箔等の密着性強化基板への適用が可能である。

ポジ型フォトレジストで最も一般的な材料系は、ジアゾナフトキノン(DNQ)の光変性反応による溶解度差を利用するものであるが、感度が低くLDIプロセスへ適用することは出来ない。またDNQレジストの問題点として、ネガ型レジストと比べてプロセス管理幅が狭いことが挙げられる。すなわちレジスト膜の未露光部が現像液に対して完全に不溶で無いため、現像時に部分的に溶解したり膨潤することからエッチング耐性が低下することがある。

### 2.3 新規ポジ型LDIレジストシステムと、その画像形成機構

上述した問題点を解決するため、我々は化学増幅型レジストシステム<sup>2</sup>の概念を導入した。化学増幅機構は酸触媒反応を利用したシステムであり、近年のサブミクロンレベルLSI製造プロセスに使用不可欠なエキシマレーザー用フォトレジストに利用されている。そして我々は、さらに新規概念の導入により露光部と未露光部の溶解度差を高めることに

成功した。

本新規ポジ型レジストは、活性水素基を有するアクリル基体樹脂(三井化学社製)<sup>[1]</sup>、多官能ビニルエーテル化合物<sup>[2]</sup>、および光酸発生剤(Photo Acid Generator= PAG)<sup>[3]</sup>より構成される。基体樹脂組成においてメチルヒドロキシスチレンユニットは薬液耐性、アクリル酸ユニットおよびアクリルモノマーユニットは、ビニルエーテル化合物との反応性およびアルカリ現像液への溶解性を制御している。

レジストプロセスメカニズムを解析するために行った、各プロセスステップにおけるIRスペクトル測定結果を図6に示す。そしてこれらの結果は、以下の反応機構モデルを示唆した(スキーム1)。

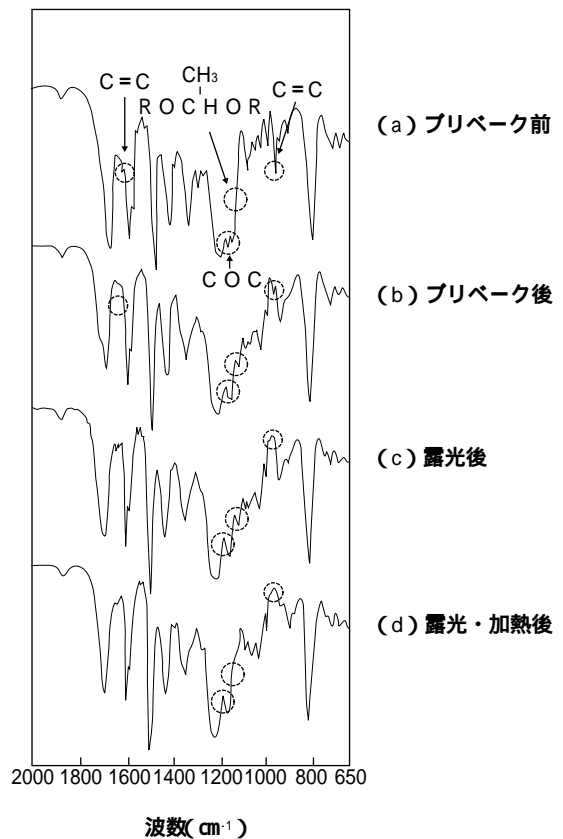
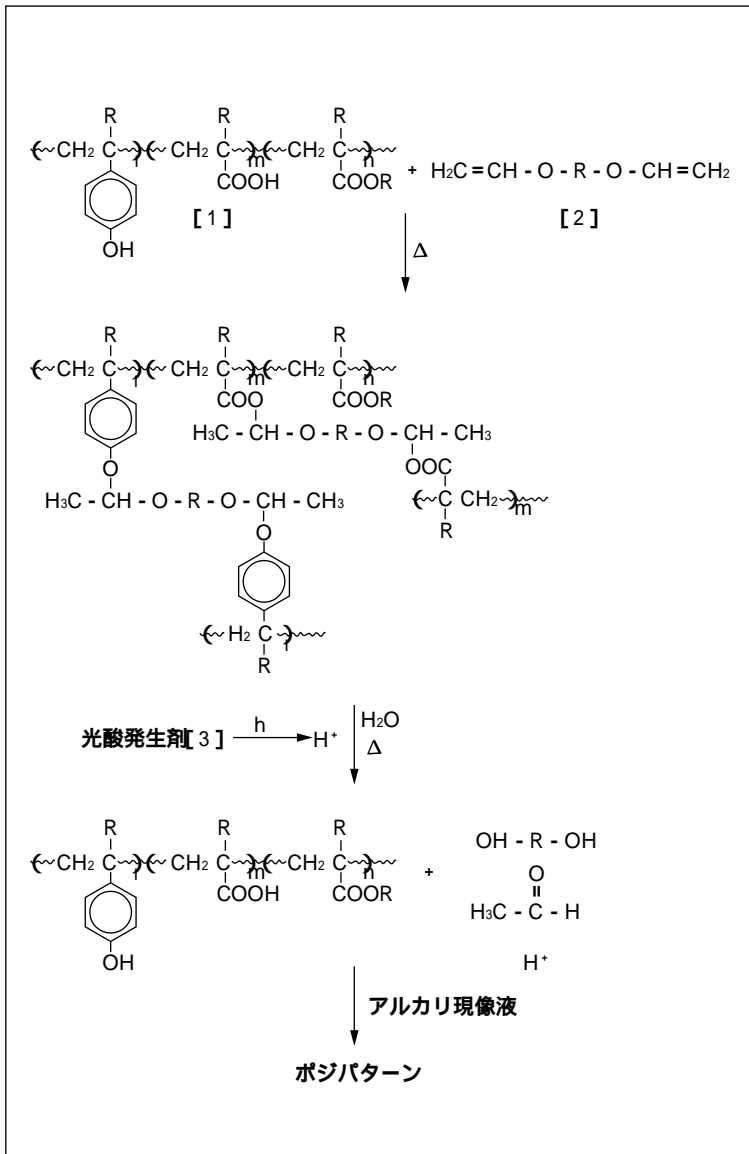


図6 IRスペクトル測定結果



スキーム 1 レジスト反応機構モデル

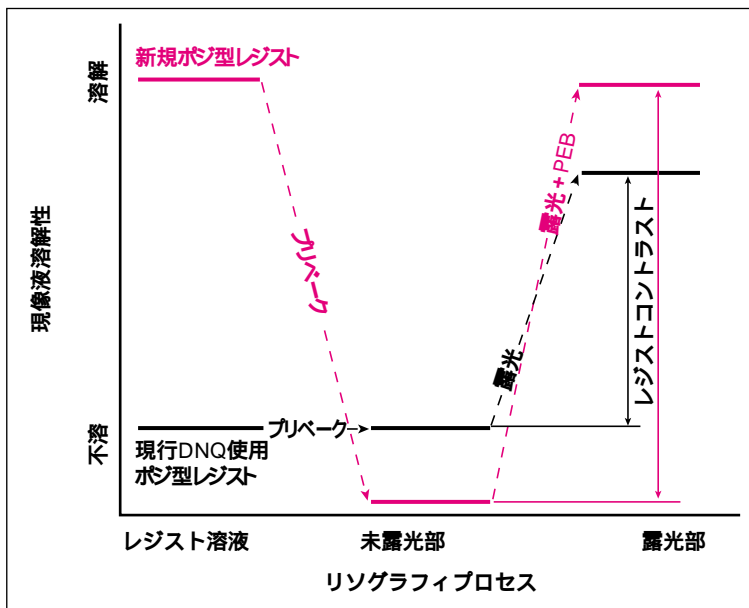


図7 レジストの現像液溶解速度に関するプロセスダイアグラムの比較

(1) プリバークステージ

活性水素とビニルエーテル基との付加反応によりケタール構造が形成される。すなわち、レジスト塗布溶液は、プリバークによって溶剤成分が揮発すると同時にアルカリ可溶性基がブロックされ、全面架橋構造が生成し、アルカリ現像液に対して完全に不溶となる。

(2) 露光ステージ

光照射部では、光酸発生剤が分解し強力な酸を発生する。

(3) 露光後加熱 (Post Exposure Bake = PEB) ステージ

光照射部では、発生した酸を触媒とする酸加水分解反応によってケタール構造が切断され、架橋構造が切断されると同時にアルカリ可溶性基が再生し、現像処理によって露光部が溶解する。

図7に、各リソグラフィプロセス毎の溶解速度変化をモデルダイアグラムで示す。新規ボジ型レジストは、既存のDNQと比べ充分な溶解度差を確保可能である。

3. 実験

3.1 レジスト組成およびプロセス

レジスト溶液は、-メチルヒドロキシシチレン共重合体と光酸発生剤、ビニルエーテル化合物をシクロヘキサノンに溶解して調製した。0.5mm厚FR-4コアに18μm圧延銅箔を両面ラミネートした銅張り積層板および200μm厚銅箔を基板として使用した。レジストの製膜は、ワイヤーバーコーターでレジスト溶液を銅基材へ乾燥膜厚5μmになるように直接塗布し、クリーンオープンにて120-10分間プリバークして調製した。露光は、350nm~360nmに幾つかの発振線を有するUVレーザーを搭載したLDI描画装置で描画した。PEBプロセスはクリーンオープンにて120-10分間加熱した。現像は、10%の炭酸ナトリウム水溶液を現像液とし、25、1分間浸漬・揺動処理を行った。エッチングは、塩化第2銅/塩酸系エッチング液を50-2kg/cm<sup>2</sup>で所定時間スプレー処理して行った。剥離は、30%の水酸化ナトリウム水溶液に50、3分間浸漬・揺動し処理するか、全面にUV光を照射後、PEBプロセスおよび現像プロセスを適用した。

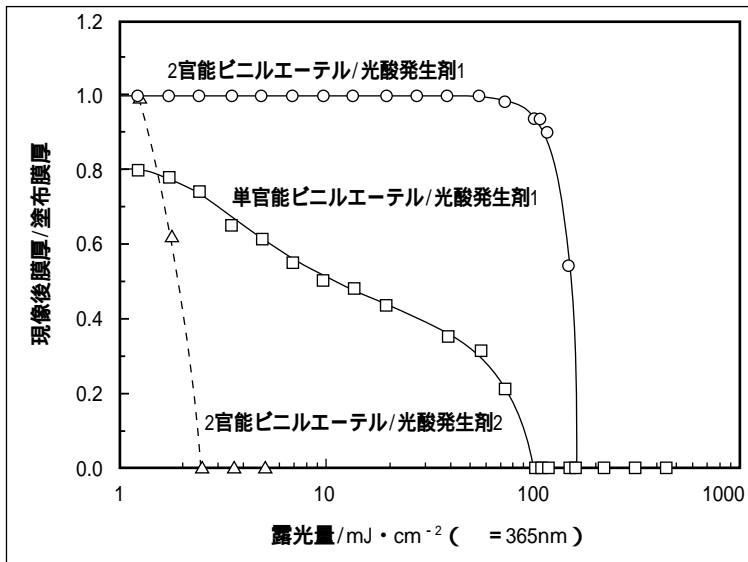


図8 新規ポジ型レジスト特性曲線

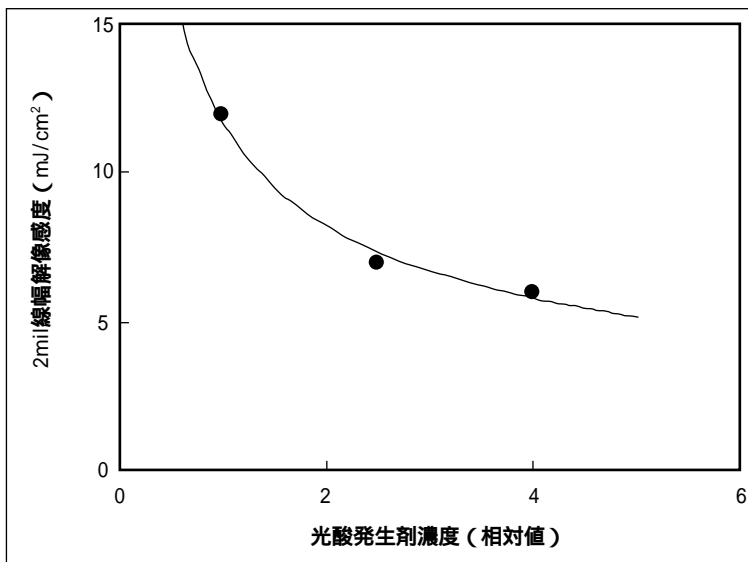


図9 新規ポジ型レジスト感度の光酸発生剤濃度依存性

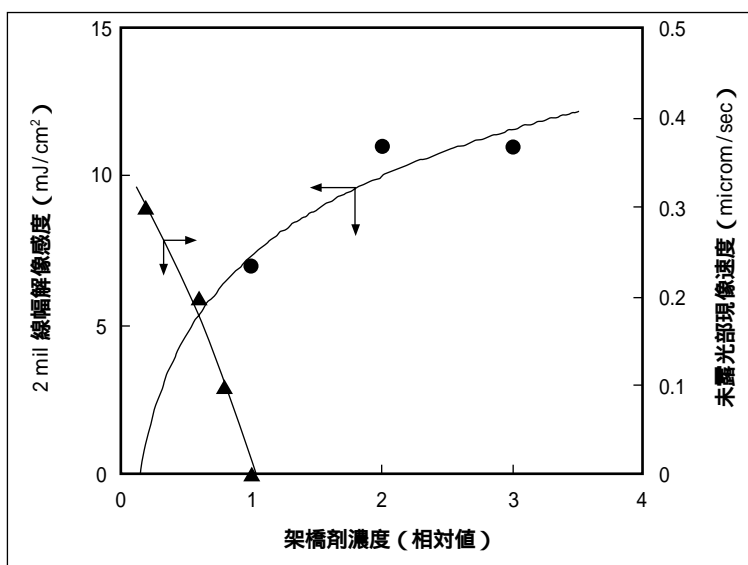


図10 新規ポジ型レジスト感度および未露光部現像液溶解速度の架橋剤濃度依存性

### 3.2 キャラクターゼーション

露光特性曲線は、露光前のレジスト膜厚と露光現像後のレジスト膜厚をテンコールインストルメント社製アルファステップ500にて測定し、その比を対数露光量に対してプロットした。

## 4. 結果および考察<sup>3)</sup>

### 4.1 レジスト感度および特性曲線

レジストの露光特性曲線を図8に示す。スキーム1に示される様な2官能ビニルエーテル化合物を使用したレジストは、単官能ビニルエーテルの使用に比べ非常に良好なコントラストを示している。これは、レジスト基体樹脂中のアルカリ可溶性基のブロックだけでなく、架橋構造の導入・崩壊がレジストコントラストを向上させる大きな要因になっていると思われる。また光酸発生剤種による感度変化は著しく、この結果より、2官能ビニルエーテルと光酸発生剤2の組み合わせを採用した。

### 4.2 光酸発生剤濃度と感度の関係

2mil線幅ラインを形成する最適露光量に対する光酸発生剤濃度の関係を図9に示す。レジスト感度は、光酸発生剤濃度の増加とともに高まり、漸近的に飽和した。

### 4.3 架橋剤濃度

2mil線幅ラインを形成する最適露光量に対するビニルエーテル架橋剤濃度と未露光部のアルカリ現像液溶解速度の関係を調べた結果を図10に示す。未露光部レジスト膜は、現像液に対して架橋剤濃度の増加と共に不溶化してくるが、レジスト感度も低下の傾向を示す。これは、架橋剤濃度の増加でプリバーク時の架橋確率および密度が増加して、未露光部の現像液溶解速度を抑制するものと考えられる。一方、レジスト感度は光照射領域の架橋切断量に依存するため、過剰な架橋の存在は、より多くの光酸発生を必要とする。最適架橋剤量は、未露光部の現像液溶解速度が0となり、且つエッチングプロセス等で必要な膜強度を得るのに必要最低限な添加量となる。

### 4.4 露光後加熱時間

2mil線幅ラインを形成する最適露光量に対するPEB時間との関係を図11に示す。PEB時間の増大と共に感度は増加しており、光照射部で

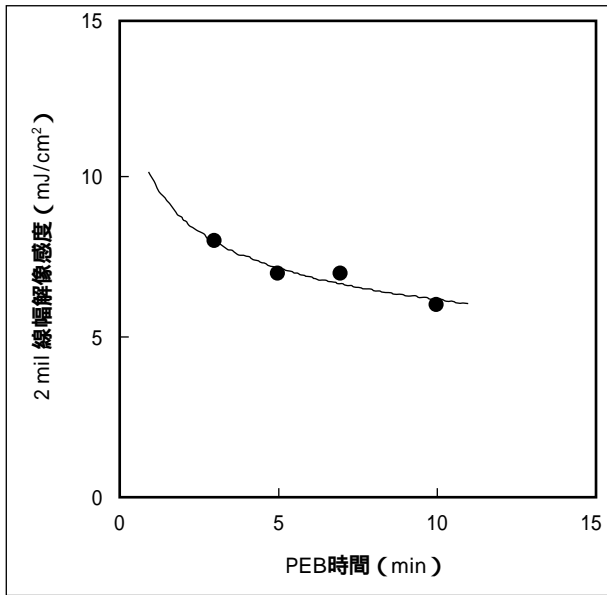


図11 レジスト感度PEB時間依存性

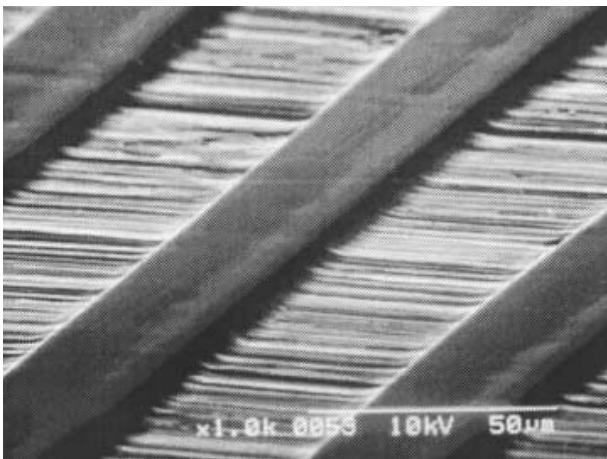
生じた酸の加熱拡散および触媒反応が示唆される。一方、PEB時間に対して感度は飽和の傾向を示しており、PEBプロセスは、プロセスコントロール可能なパラメータであると考えられる。

#### 4.5 画像形成評価

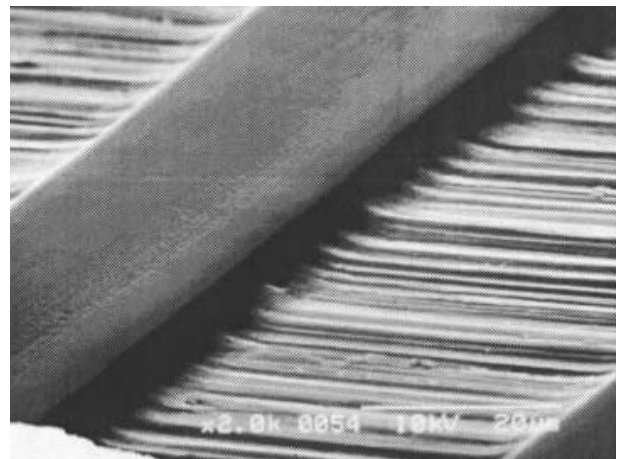
レジストのパターニング評価は、Orbotech/LIS社製UV-LDI描画装置DP-100システムを使用して行った。評価結果を図12および図13の電子顕微鏡写真で示す。図12で示される様に1milのLine & Spaceパターンを解像可能であり、図13で示される様に十分なエッチング耐性と良好なエッチング特性を有することがわかった。

### 5. 新規ポジ型レジストシステム基本技術の拡張

以上述べてきた、新規ポジ型レジストシステムに関する基本技術を核として新規材料システムの開発を行った。

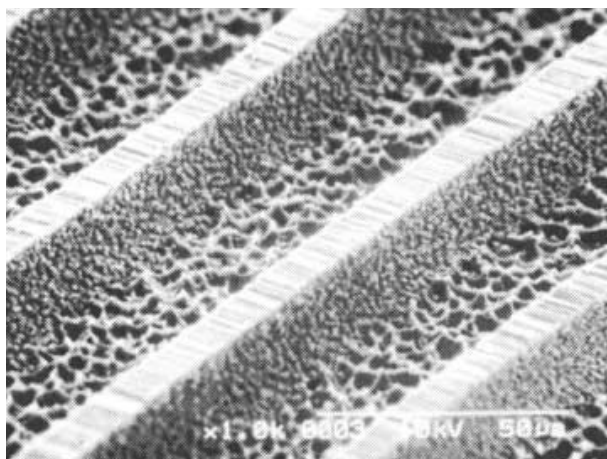


×1000

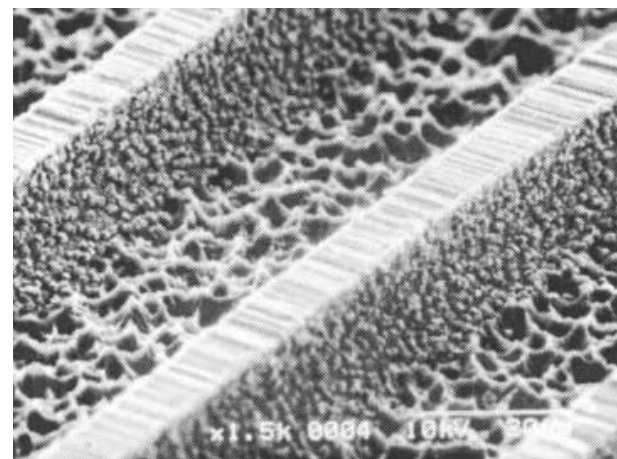


×2000

図12 レジストパターン SEM観察結果



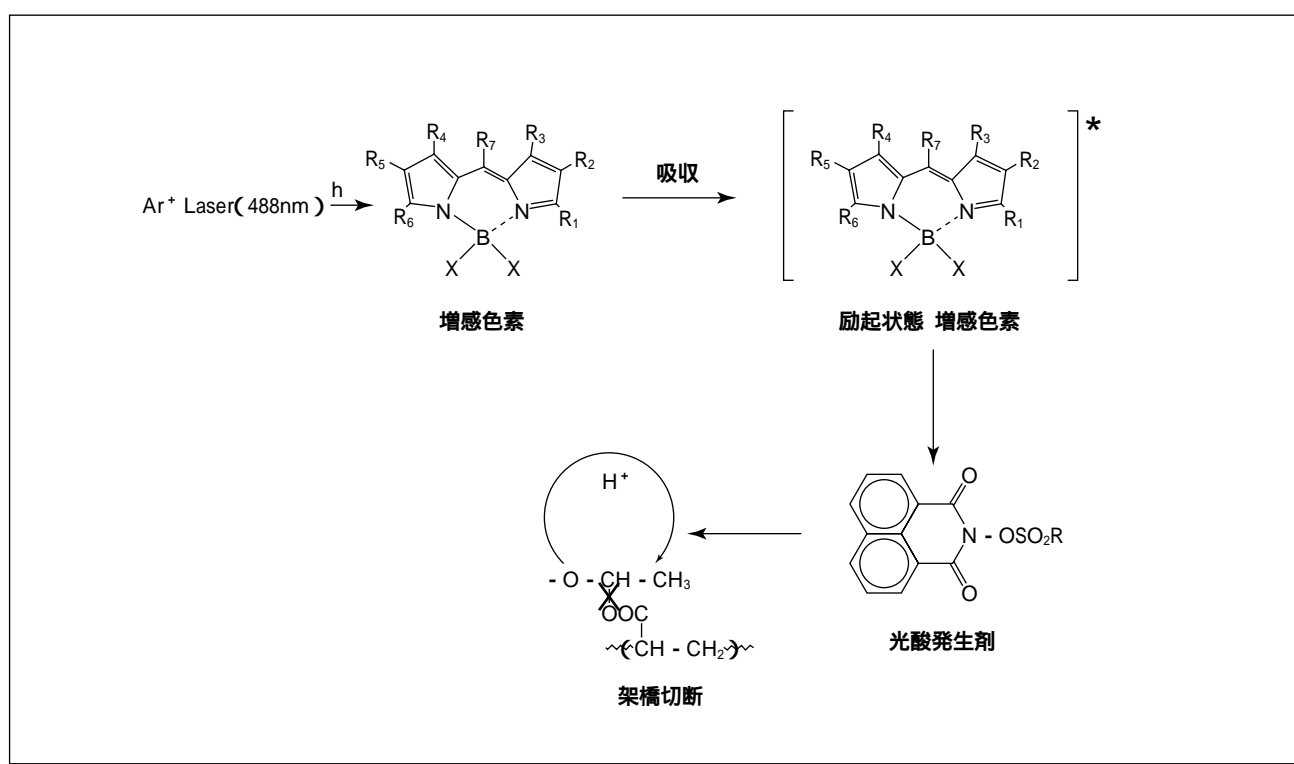
×1000



×1500

図13 エッチング後銅パターン SEM観察結果





スキーム 2

**5.1 可視光対応スペクトル増感技術の開発(可視光レーザー用LDIレジストシステム)**

既存LDI描画装置の一部では、高出力発振線が得られるアルゴンイオンレーザー(波長=488 nm)を使用している。一方、殆どの光酸発生剤は、サブミクロン半導体プロセス用Deep-UV露光用途であることから、300nm以上の長波長露光領域に適用可能な材料が限られていた。

我々は、可視光レーザー描画装置に対応可能な新規ポジ型レジストの開発に向け検討を行った結果、新規可視光増感系の開発に成功した。本システムは、ある特定の可視光増感色素と光酸発生剤より構成されている(スキーム2)。照射された可視光レーザー光は、可視光増感色素により吸

収され、励起増感色素からの分子間エネルギー移動により光酸発生剤が活性化、酸を発生する機構である。本レジストの感度を測定した結果、約10mJ/cm<sup>2</sup>の感度を示した。

**5.2 フィルムレジスト化技術の開発(UV-LDI対応新規ポジ型転写レジストシステム)**

これまで当社は、塗料技術をベースに液状レジスト(電着レジストを含む)を中心とした製品の研究開発および市場展開を図ってきた。液状レジストは、表2に示されるような特徴を有する。

一方、現在プリント基板製造工程のほとんどで、その製造工程のシンプルさ、歩留まりの良さからドライフィルムレジスト

表 2 レジスト比較表

	ネガ型ドライフィルム	液状(電着)レジスト	ポジ型転写レジスト
レジスト膜厚	20~75 μm	5~15 μm	10 μm
穴あき基板への対応		× ( )	
扱いやすさ		×	
設備コスト		×	
VOC		×	
高解像度化	×		
貯蔵性	×		
レジストコスト			



(特徴は表2)が使用されている。しかし最近の半導体パッケージ基板用途等、急激な高精細パターンへの対応要求に対してネガ型ドライフィルムでは、レジスト膜厚が厚いことによる現像・エッチング特性の低下、及び現像時の膨潤が問題となり対応が難しかった。これに対して以前、数社が前述した既存DNQ系反応機構をベースにポジ型ドライフィルムレジストを開発・試験販売していたが、光重合無しの状態でレジスト材料に耐エッチング性、層間導通穴テンディング性などを持たせる必要があり、硬くて脆いなどレジスト諸特性に問題があって普及していない。また高解像性を有する電着(液状)

レジストでは、製造プロセスおよび管理が複雑であることからネガ型ドライフィルムレジストの代替にも至っていない。

そこで我々は、既存ネガ型ドライフィルムの簡便さと電着(液状)レジストの高性能を併せ持つ、ハイブリッドポジ型転写レジストシステムを開発した。(図14)

本報にて報告したレーザー直描ポジ型レジストシステムをコアテクノロジーとすることで、電着(液状)システムと同等の膜厚10 $\mu\text{m}$ でポジ型フィルム状レジストを実現出来た。本ポジ型転写レジスト「ソネLRUV」は、露光前に全面架橋状態であることから、

- (1)一般的なラミネーターでラミネーション可能。
- (2)ネガ型ドライフィルムで必要だったカバーフィルム(LDPE製)が不要。
- (3)導通穴(T/H)上のテンディング耐性を満足。
- (4)非ラジカル重合機構ゆえ露光時のキャリアフィルム(PET製)も不要。

である。その結果、極めてシンプルでありながら高いレジスト性能を有する画像形成プロセスを構築可能である。表2に既存ネガ型ドライフィルムと液状(電着)レジスト、ポジ型転写レジストの比較表を示す。

本レジストにて作成した、レジストパターンSEM写真( Line幅/Space幅=20 $\mu\text{m}$ /20 $\mu\text{m}$ )とT/H上のテンディング状況電子顕微鏡観察写真を図15、図16に示す。

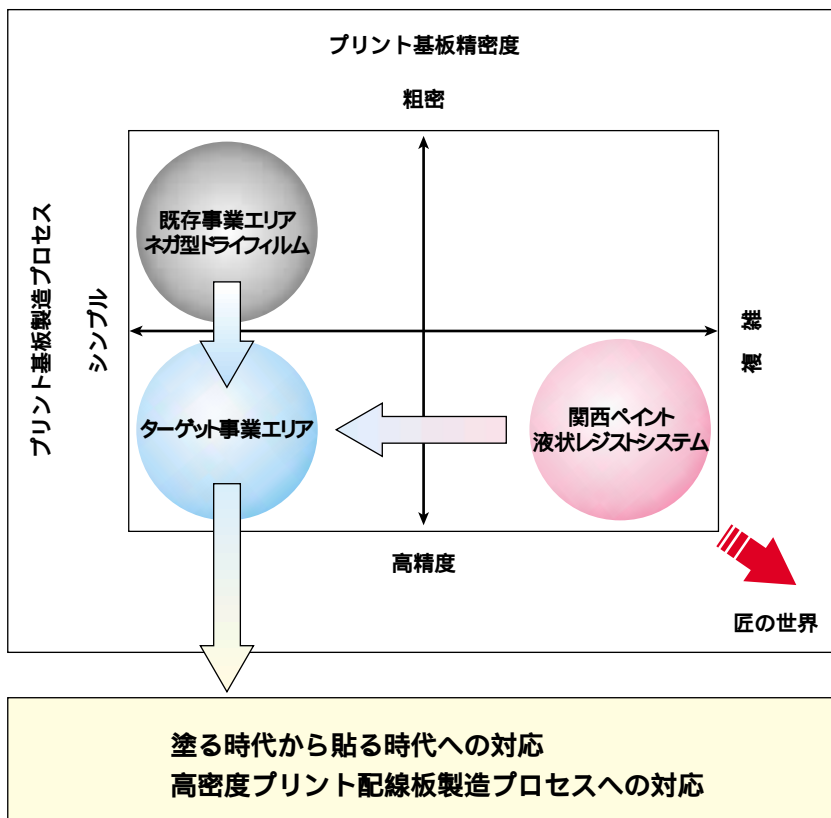


図14 ハイブリッドポジ型転写レジストシステムの創製

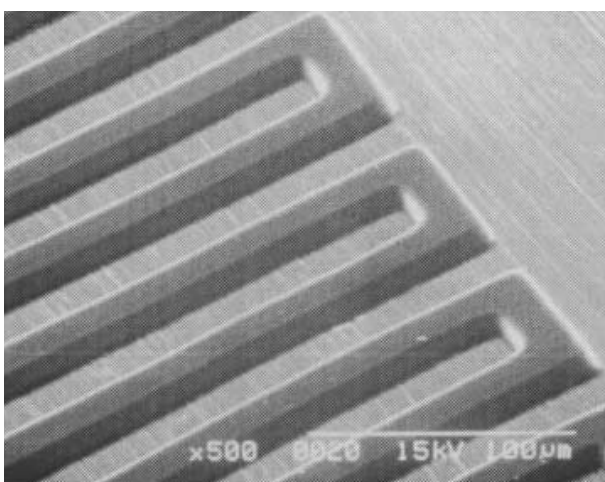


図15 レジストパターン SEM写真 (現像後)

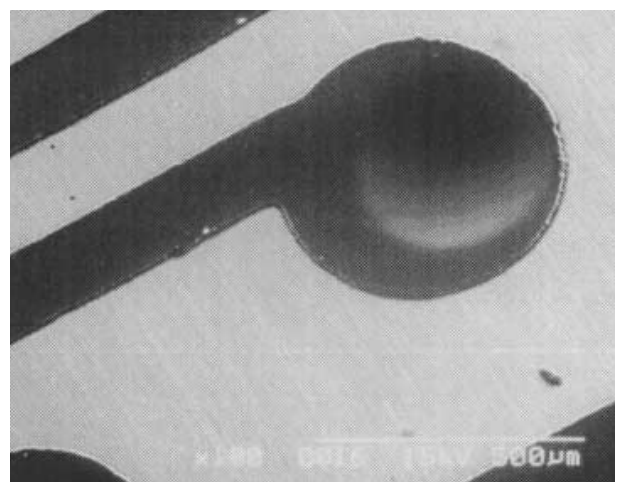


図16 T/Hテンディング SEM写真 (現像後)

表3 LDIレジストレーザー光源対応状況

レジストタイプ	レジスト形態・用途	UV = 365nm (Ar <sup>+</sup> レーザー)	可視光 = 488nm (Ar <sup>+</sup> レーザー)	可視光 = 532nm (YAG-SHGレーザー)
ネガ型	液状PWBエッチング			
ネガ型	液状表示材エッチング			
ネガ型	液状製版用			
ポジ型	液状エッチング			
ポジ型	フィルムPWBエッチング			
ポジ型	フィルム表示材エッチング			

## 6. まとめ

従来のポジ型レジストとは全く異なる、架橋/架橋切断型画像形成システムおよび化学増幅型機構によって、10mJ/cm<sup>2</sup>以下の露光量で10μmオーダーのパターン形成が可能な超高感度新規ポジ型レジストシステムを開発できた。そして更に本レジスト技術を拡張し、従来の液状レジストとネガ型ドライフィルムの長所を併せ持つ、画期的なポジ型転写レジストシステムの開発にも成功した。

以上、表3に示した様な、各種LDIプロセスに対応可能なネガ型・ポジ型レジストを開発・上市する事で、内層・外層用途毎に最適なレジスト材料を選択出来るようになった。これにより、既存プロセスでは困難を極める従来型プリント基板製造工程から次世代LDIシステムによるファインプロダクツ量産対応ソリューションを提案したい。

今後も拡大を続けるであろう電子材料用市場において、グローバル化・シヨンの急速な進展によるアジア地域の生産拠点化と国内市場での生き残り考えると、ファインプロダクトの量産展開とコスト低減が重要であると考え。コーティング材料を供給する我々メーカーとしても、多様化するユーザーニーズへの対応とメインストリームで競争力が得られる高信頼製品の開発に努力したい。

## 7. 参考文献

- 1) [http://public.itrs.net/Files/1999\\_SIA\\_Roadmap/Home.htm](http://public.itrs.net/Files/1999_SIA_Roadmap/Home.htm)
- 2) H.Ito et al, Macromolecules 16, 510(1983)
- 3) G.Imai : Electronic Circuits World Conventiorf 99