

# サーマルレーザー対応新規ポジ型レジストシステムの研究・開発

Research and Development of Novel Posi-type resist system for Thermal Laser Imaging.



AT 研究所  
今井玄児  
Genji  
Imai



新事業本部  
技術部  
小嶋大輔  
Daisuke  
Kojima

## 1. はじめに

光照射により分子量・架橋構造・極性に变化を生じるフォトリソグラフィは、種々の分野で活用されている。特に印刷分野での製版材料や電子・表示材分野での微細加工用フォトリソグラフィは、産業上重要な位置を占めている。

多くのフォトリソグラフィは紫外線領域で感光するが、最近の超 LSI 製造プロセスでは 100nm 前後の微細加工に対応するため、遠紫外光 (Deep UV Light) も利用されている。またコンピューター上の設計 (Computer Aided Design=CAD) データから直接照射光を制御することでフォトリソグラフィを必要としない Computer To Plate (CTP) やレーザー直描 (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。

これまで当社では、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幅広い LDI システムに高感度レジスト材料を供給してきた (図 1)<sup>1)~12)</sup>。

Ar<sup>+</sup>レーザー (488nm 青色) や YAG-SHG (532nm 緑色) などの可視光レーザーは、高出力が得られることから LDI 光源に利用されてきたが、レジスト感光波長域が可視光となることから、レジスト材料を赤色灯下で取り扱う必要があった。

また紫外域の Ar<sup>+</sup>レーザー (365nm 紫外) や GaN 半導体 (405nm 紫外) レーザー対応レジストは、黄色光下で取り扱いが可能だが、レーザーの変換効率が未だ低い状況にある。

一方、(近) 赤外半導体レーザーは、最近のレーザー技術の目覚ましい発展により、数十から百 W クラスのレーザーが実用化されており、長寿命かつ低コストで入手可能となってきた。さらに (近) 赤外波長域に感光性を有するレジスト材料は、通常の白色灯下で使用可能という特徴を有する。

本報では、従来と異なる画像形成原理に基づく波長 830nm の近赤外線レーザー (サーマルレーザー) で露光可能なサーマルモード※1 対応ポジ型レジストシステムについて紹介する。

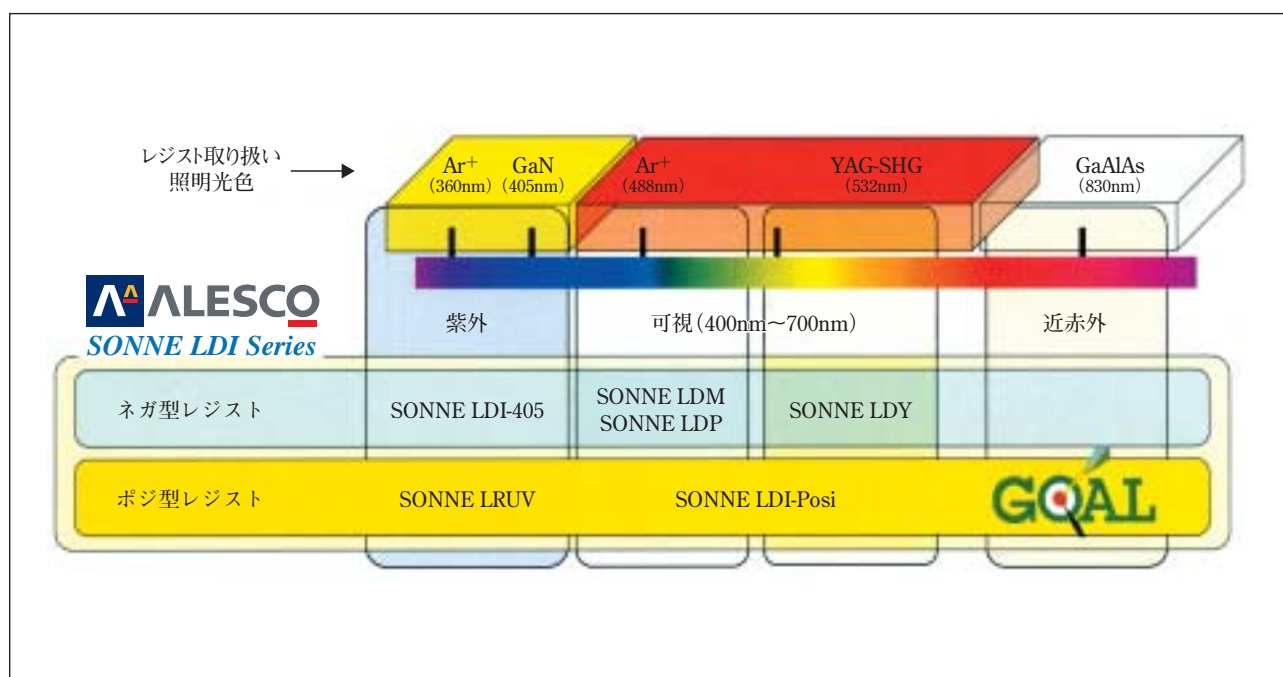


図 1 感光波長領域とレジスト取り扱い安全光および当社 LDI レジストラインナップ

新技術

## 2. 画像形成

### 2.1 画像形成プロセス

近赤外線感光レジストは、光反応に基づくフォトンモードと熱反応に基づくサーマルモードに大別される。また照射部分の変化によりネガ型とポジ型にも分類出来る。図2に代表的なネガ画像形成プロセスとポジ画像形成プロセスを示す。

サーマルネガプロセスは、化学増幅型プロセスである。露光により生じた酸を触媒として露光後一後加熱工程で架橋させる。

代表的なサーマルポジプロセスは、サーマルモードによる相変化プロセスである。これは、1973年に Agfa によって明らかにされた原理であり<sup>13)</sup>、ノボラック樹脂等の会合性ポリマーに熱を与えると、非加熱部分と加熱部分に溶解度差が生じることを利用している。図3に模式図を示す。

この他にも光重合型やアブレーション、サーマルマスク等種々提案されている。詳細は割愛するが、これまで用いられてきたサーマルレジストプロセスの特徴を表1に示す。

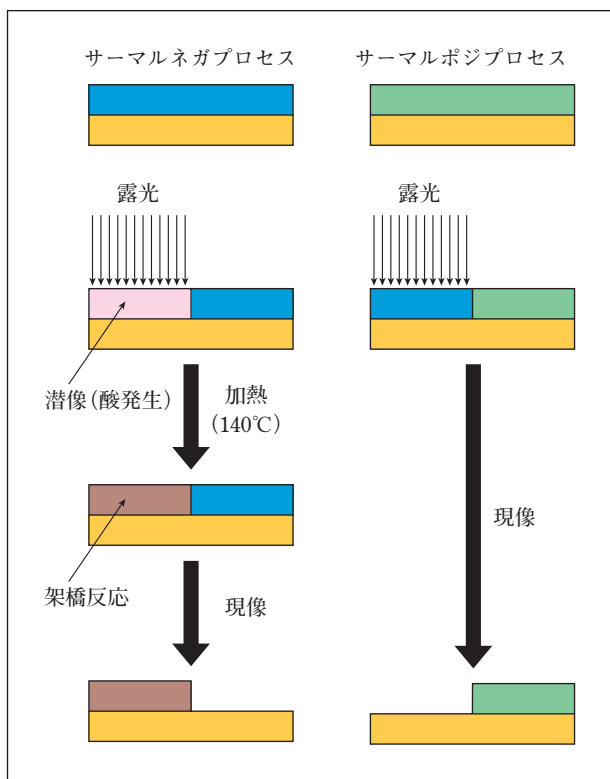


図2 ネガ・ポジ画像形成プロセス

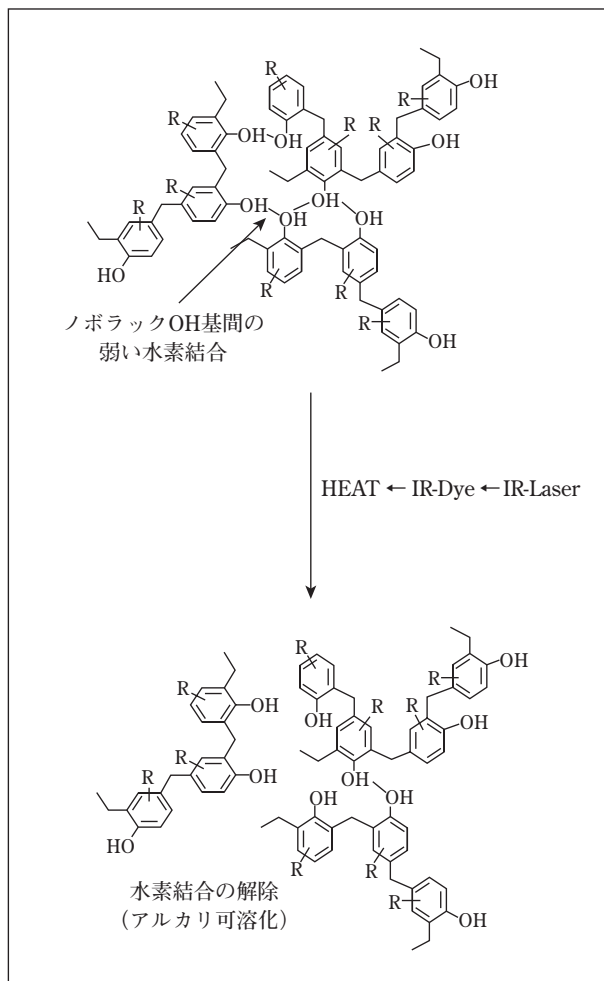


図3 一般的なサーマルポジレジスト原理模式図

### 2.2 新規サーマルレジスト開発コンセプト

すでに表1に示した通り、従来レジスト技術には一つ以上のプロセス課題を抱えており、新規サーマルレジストでは全てのプロセス課題を解消することを目標とした。

すなわち、

- (1) 明室取り扱い可能
- (2) プレヒート不要で常温乾燥型
- (3) 酸素による反応阻害なし
- (4) 後加熱工程が不要

の実現である。

表1 各種サーマルレジストに関するプロセス比較

モード プロセス	架橋型	光重合型	相変化型	架橋切断型
	ネガ	ネガ	ポジ	ポジ
明室取り扱い	△	○	○	○
プレヒート	不要	不要	必要	必要
酸素の影響	無し	有り	無し	無し
後加熱	必要	不要	不要	必要

新技術

## 2.3 新規サーマルレジストケミストリー

上記レジストプロセスを満足するために、新規レジストケミストリーの開発を行った。

### 2.3.1 光熱変換系

近赤外線サーマルレーザー光エネルギーは、紫外線に比べて

紫外光 ( $\lambda = 365\text{nm}$ ) の光エネルギー =  $78\text{kcal/mol}$

→ 化学反応

近赤外光 ( $\lambda = 830\text{nm}$ ) の光エネルギー =  $34\text{kcal/mol}$

→ 分子回転・振動

と約半分程度の光エネルギーしか有さないため、直接化学結合を切断することが不可能である。そこで近赤外光を光熱変換色素と呼ばれる赤外域に吸収をもつ化合物へ吸収させることで光エネルギーを分子の回転・振動エネルギーへ変換し、色素分子を発熱源として作用させることで、瞬間的な温度上昇を反応へ利用するものである(図4)。

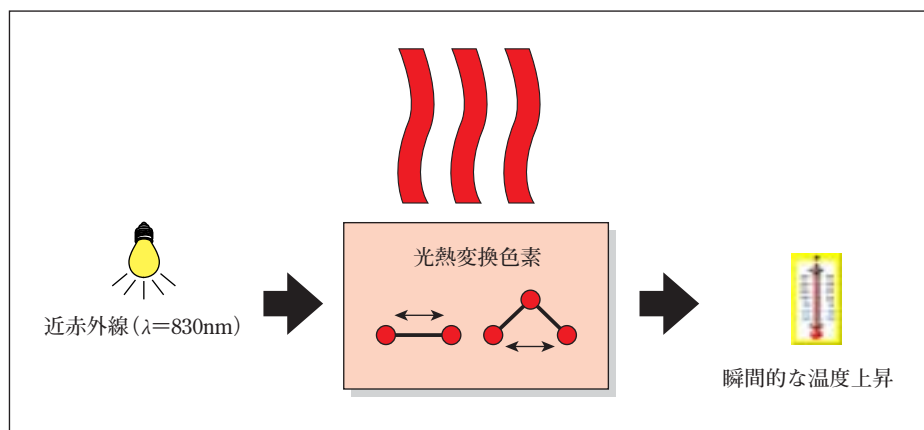


図4 光熱変換系スキーム

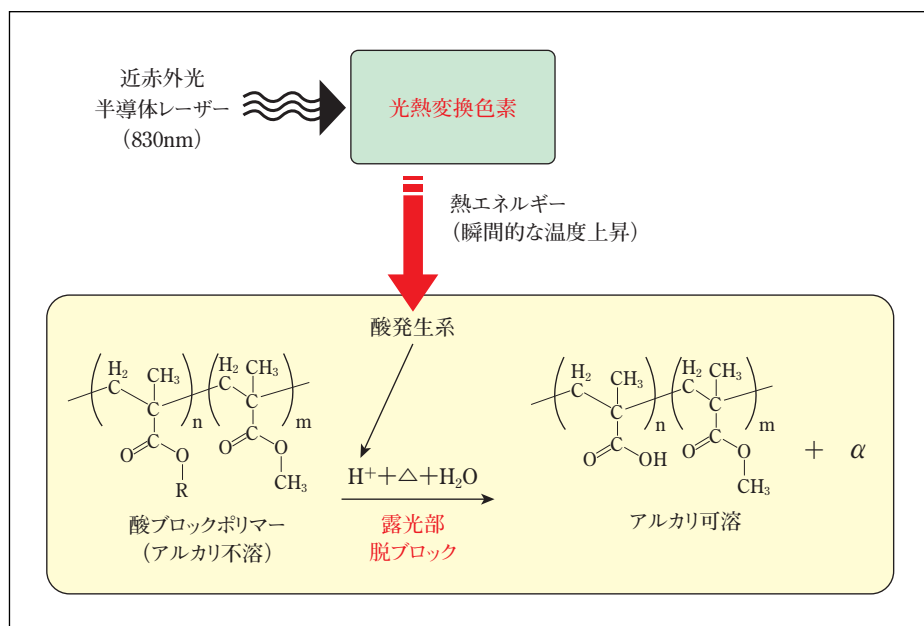


図5 画像形成スキーム

### 2.3.2 画像形成系

さきに図3に示したノボラック系樹脂の水素結合を利用した系では、露光部の会合解離という非化学的变化のみであり、露光/未露光部の溶解速度差を充分得ることが出来ない。

これに対して本系では、レーザー照射時の瞬間的な加熱反応を効率的に捉え、画像形成に必要な露光/未露光部の現像液溶解度差を得ようとするものである。本系の画像形成スキームを図5に示す。

カルボン酸をブロックしたアルカリ不溶ポリマーに、上記光熱変換系で生成した熱により酸を発生させて露光部を選択的に脱ブロックさせることでアルカリ可溶性にし、露光部/未露光部の現像液溶解性を制御して画像形成することでサーマルポジ型レジストシステムを実現した。本システムは、熱で発生した酸によって分子中の局所的な部位を変化させることで瞬間的な温度変化を捉えることに成功したものと考える。

## 3. 組成化合物検討

レジストを構成する基体樹脂と光熱変換色素の検討結果について報告する。

### 3.1 基体樹脂

従来のフェノール樹脂系レジストと新規樹脂系レジストについて露光/未露光部の現像速度比較結果を図6に示す。

グラフは、未露光部および露光部の現像液への溶解速度を示す。当社基体樹脂は、完全にアルカリ可溶性基をブロックしていることから未露光部はほとんど現像液に溶解しない。一方露光部では、脱ブロックによりアルカリ可溶性基が再生し、高い溶解速度を示している。この様に未露光/露光部の溶解速度をレジストの現像コントラストと定義し、大きい方が解像性の高いレジストと位置づけられる。

一方従来品では、ケミストリーの違いにより未露光部も溶解することから、コントラストが低下していることが判る。

### 3.2 光熱変換材料

光熱変換材料として赤外線吸収色素・顔料ならびにカーボンブラックからスクリーニングを実施し、フタロシアニンおよびシアニン系色素(図7)を選定した。

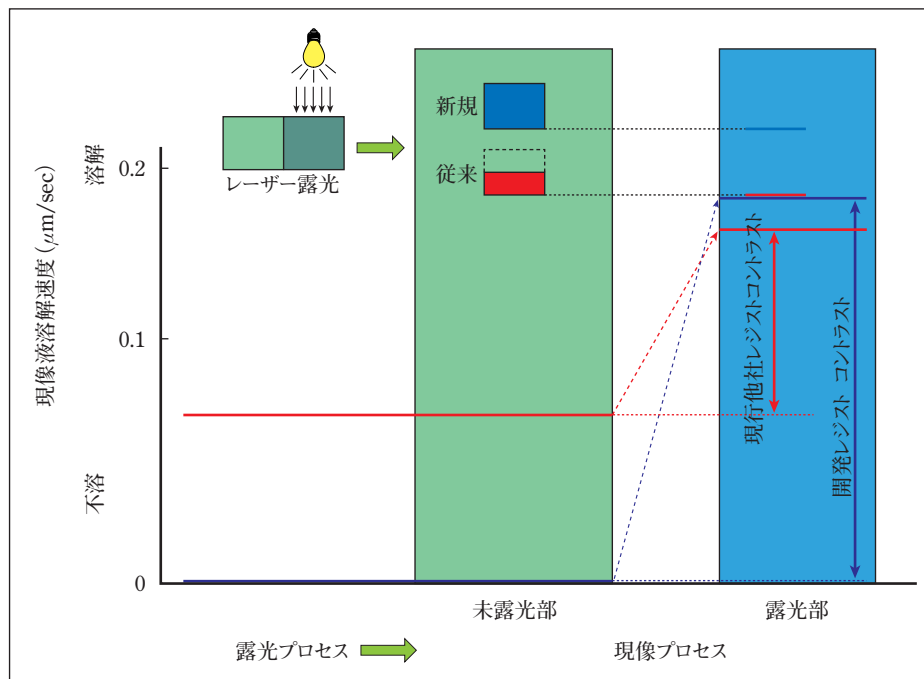


図6 従来品と新規レジストの現像コントラスト比較検討結果

#### 4. 画像形成プロセスおよび結果

##### 4.1 プロセスフロー

図8に本レジストシステムの標準処理プロセスを示す。

##### 4.2 画像形成結果

本レジストを発振波長 830nm の半導体レーザーダイオードを搭載した露光装置にて露光量 5000J/m<sup>2</sup> で画像形成したレジストパターンの走査型電子顕微鏡観察結果を図9に示す。写真より 7 × 3 μm の最小網点パターンを解像可能であり、7 μm Line & Space パターンの細線再現性も良好であった。

新技術

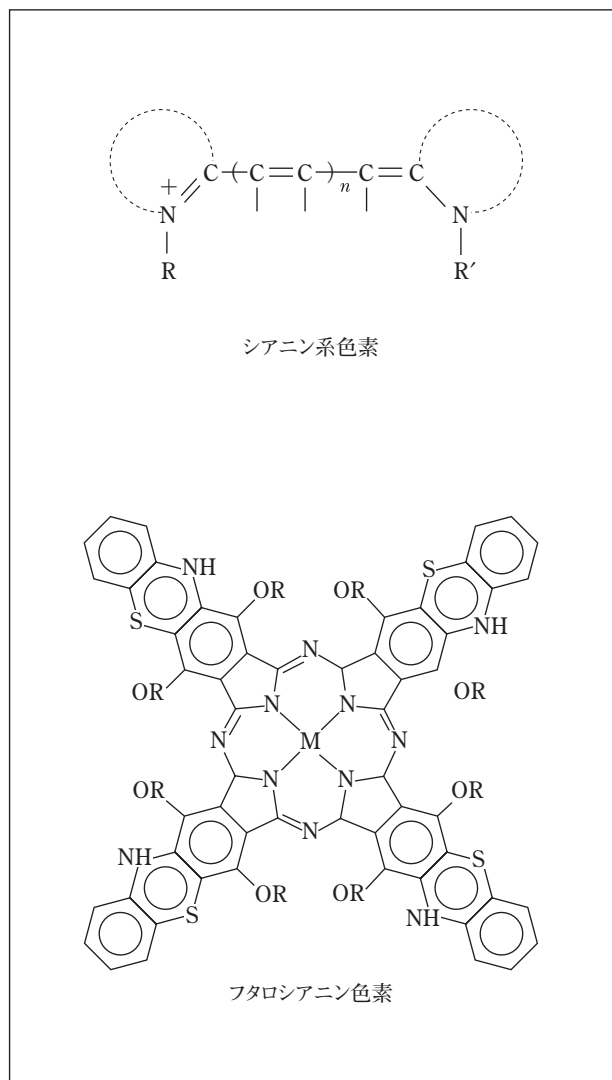


図7 光熱変換色素構造



図8 標準画像形成プロセスフロー

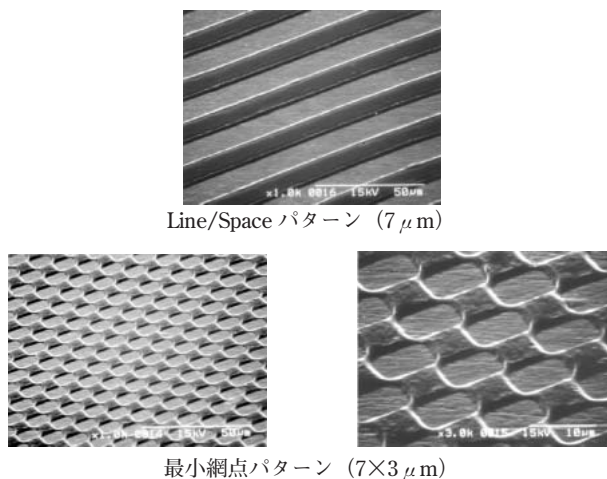


図9 現像後レジストパターンの走査型電子顕微鏡観察結果

## 5. おわりに

半導体レーザー技術の進歩によって高出力サーマルレーザーが低コストで入手可能となった。従来と異なる新規レジスト技術の研究・開発により 明室取り扱い可能で加熱工程完全フリーな高解像度ポジ型レジストシステムを実現した。本レジストシステムの適用により、昨今急速な市場拡大が予想される大型表示パネル関連製造プロセスへの適用等、ダイナミックな展開に期待したい。

## 6. 用語解説

### ※1 サーマルモード

熱(サーモ)によって露光するリソグラフィプロセスの総称。ヒートモードとも呼ばれる。方式はサーマルモードとビジブル(フォトン)モードに大別される。レーザーとして、高出力近赤外レーザーのYAG(1064nm)やIR-LD(830nm)が使われる<sup>14)</sup>。

## 7. 参考文献

- 1) G.Imai : RADTECH ASIA '93 Conference Proceedings p.425 (1993)
- 2) 今井玄児、木暮英雄：第5回ポリマー材料フォーラム要旨集 p.269 (1996)
- 3) 今井玄児、大西賢午、竹田ユカリ、木暮英雄：第10回回路実装学術講演大会 p.103 (1996)
- 4) 今井玄児：塗料の研究、No.129 10 (1997)
- 5) 市川昭人、大西賢午、今井玄児、木暮英雄：第12回回路実装学術講演大会 p.33 (1998)
- 6) 小嶋大輔、今井玄児、木暮英雄：第13回エレクトロニクス実装学術講演大会 p.107 (1999)
- 7) G.Imai : Electronic Circuit World Convention 8 Conference Proceedings p.P1-1. (1999)
- 8) 岩島智明、長谷川剛也、今井玄児：第15回エレクトロニクス実装学術講演大会 p.141 (2001)
- 9) 今井玄児、長谷川剛也、岩島智明：塗料の研究、No.136 4 (2001)
- 10) 小嶋大輔、今井玄児：75th JSCM Anniversary Conference p.246 (2002)
- 11) 今井玄児：第80回ラドテック研究会講演会要旨集 p.66 (2002)
- 12) 竹添浩司、市川昭人、山中一男：塗料の研究、No.141 12 (2003)
- 13) Agfa, USP 3,628,953
- 14) 立川博道：日本印刷学会誌、No.38 6 (2001)