化技研で試作した定エネルギー照射型光感度測定装置

1. はじめに

感光性高分子材料とは“高分子を含む系が光エネルギーを吸収し、それにより分子内または分子間に生ずる化学的・物理的变化を利用する機能性材料”と定義され^{1,2)}、広義には感光樹脂だけでなく光導電性材料、光電変換・光エネルギー蓄積材料、光記録・表示(フォトリソグラフィなど)材料などをも含むものと解釈される。しかし、一般には感光性樹脂、さらに狭義には特にエレクトロニクス分野において使われている“フォトレジスト”を意味するようになっている。それは1954年 Eastman Kodak 社で開発されたポリケイ皮酸ビニルの商品名 KPR(Kodak Photo Resist)に由来し、その利用は電子工業において飛躍的に発展し、半導体・プリント配線板などの製造上きわめて重要な役割を果たし、その後各種感光性樹脂の開発を促し、今日の電子、情報、印刷、精密加工、医療などの広い産業分野で活用されているためである。そこで、本稿での感光性高分子とは、ポリケイ皮酸ビニル、ノボラック樹脂とキノンジアジドとの縮合物、ポリイソブレン環化ゴムとビスアジドの混合物、あるいは可溶性ナイロンやアクリルモノマーと重合開始剤を混合した光重合性組成物などに代表される、光(特に電子

表1 感光性高分子の要求性能

画像特性	感度・分光感度、解像度、コントラスト、現像性、S/N比、光照射時のふん囲気の影響
被膜特性	密着性(接着性)、膜厚均一性、寸法安定性、柔軟性(ぜい性)、ピンホール、易はく膜性、耐薬品性(耐エッチング性)、耐めっき性、耐熱性、耐候性、耐刷性、インキ受着性
化学特性	保存安定性、組成均一性、水分含有量、不純物含有量、臭い、安全性、廃棄物処理の簡易性、プロセス許容性、経済性

Photosensitive Polymers

高分子 33巻 2月号 (1984年)

感光性高分子材料

矢部 明

Akira Yabe, 工業技術院化学技術研究所

線やX線は対象としない)照射により高分子の溶解性の変化に基づく材料を中心として扱うことをお断りしておく。

感光性高分子はその利用技術と新材料開発を中心として急速に進展してきたために、基礎的研究、基本物性データ、性能評価技術などは必ずしも十分ではない。ここでは感光性高分子の基本性能(特性)と性能評価技術に関する現状と問題点について考察してみたい。

2. 感光性高分子に要求される性能

フォトレジスト (PHOTOsensitive RESIST) の名前に現われているように、主な機能は光照射による画像形成と高分子膜による耐性被膜の形成であり、これに加えて化学品として備えるべき特性が要求される。表1に各分野から要求される性能の主な項目を列挙したり^{3,4)}、感光性高分子の使用分野が非常に多岐にわたっているため、各々のユーザーによりこれらの項目の内容、基準は異なっており一概には定められない。また、要求される項目も要、不要もあり、各性能の重要度も異なる。たとえば、エレクトロニクスや印刷製版材料としては、画像特性に対して特に厳しい基準が要求されるが、光接着剤、紫外線硬化性インキ・コーティング塗料などの分野では画像特性としては感度(光硬化速度)が要求される程度であり、むしろ被膜特性や化学特性の方に重点がおかれる。

さらに具体的には、画像特性のコントラストにおい

矢部 明 工業技術院化学技術研究所 (305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1) 合成化学部第4課長・理博
昭和41年横浜市立大学文理学部卒。同年日本電気(株)入社。43年東京工業試験所(現化学技術研究所)入所。46~48年チューリッヒ工科大学留学。専門は光機能性材料、有機光化学。
<趣味> 山岳地図・写真観賞

て集積回路やプリント配線板用には画像エッジの鮮明なオン・オフ型の微細な高解像力画像を必要とし、コントラスト（ガンマ）の大きいことが要求されるが、微細な薄膜の厚さが情報記録となるホログラフィ用材料やハーフトーンを表現させる樹脂凸版印刷用材料としてはレリーフ型の膜厚画像が必要であり、ガンマの小さいものが要求される。被膜特性における耐薬品性や耐めっき性も当然エッチングやめっきの処方、処理条件によっても要求性能は著しく異なる。

それぞれの性能で互いに関連性があるもの、あるいはあい反する関係にあるものなどがある。たとえば、解像度、コントラストおよび現像性などは互いに関連性があり、微細加工用レジストとして分子量分布を狭くした感光性高分子を調製し、現像時の膜残りとエッジの直線性をよくするために現像性を調製した現像液を調合して高コントラストで高解像力化を達成している。一方、基板との密着性と易はく膜性とは逆の関係にあり、優れた密着性の被膜としての役割を果たしたのち、基板を傷めずに被膜をはく膜除去する方法が求められ、難しい問題を呈する。

実際の感光性高分子材料の使用にあたっては要求性能のすべてを十分満足する材料を求めるのは無理な場合が多く、開発された材料のそれぞれの特性を比較し最適なものを選定する必要がある。たとえば、集積回路やプリント配線板を製作する全工程において、感光性高分子の使用工程は数段階以上もあり、少なくとも数種類の感光性高分子が使い分けられている。このように、各種材料の性能を評価しておくことは、メーカーにとっては新材料の開発と用途拡大の指針として、またユーザーにとっては適正な材料の選択と使用材料の最適使用工程を設定するために不可欠な重要なことである。

3. 性能評価法の現状

各種の性能のうち、被膜特性に関するものはユーザーの分野別、さらに個々のユーザーごとに要求性能の基準が異なり、独自の使用工程に即した実践的な性能評価が行なわれており、一般的な評価法は特になのが現状である。感光性高分子の基幹となる性能は画像特性であり、化学構造・組成との関連性を解析し材料設計に活用する点でも重要であり、ここでは画像特性の性能評価法を扱う。

a. 感度・分光感度 感度 (S) は定義としては照射された光の量 (E) に対する変化した量 (R) の割合 $S=R/E$

である。ポリケイ皮酸ビニルを開発した Minsk ら⁵⁾はカーボンアーク灯を光源として照射露光量を光量計で

測定し、変化量は現像後に生成された膜に染料が完全に着色された点とまったく着色されなかった点との中間点を求め、この点における照射光量 (E) をグレースケールから算出し、未増感ポリケイ皮酸ビニルの感度 2.2×10^{-8} (燭光・メートル・秒)⁻¹ を求め、数値を扱いやすくするために 10^8 倍をとり感度値 2.2 を定めた。以後、これを基準にして種々の感光性高分子 (増感剤添加も含め) の感度値 (相対感度) が報告されたが、現在ではこの値は意義が薄れている。それは (1) 光源、露光、現像処理などを同一条件で比較することに問題があり、(2) 現在の感光性高分子の光源の多様化 (ランプの種類、単色光の利用など) のためでもある。なお、グレースケールは同一条件での最適露光量の決定や特性曲線の作成のためには非常に便利な方法であるが、直接に感度基準として使う場合には考慮すべき点が多い。

その後、感度の評価基準に関する次のような考えが提案された。

- (ア) 残膜収率が最大収率の 1/2 になる露光時間 (量)⁶⁾
- (イ) 感光基の量子収率と吸収光子数の積で与えられる量子感度⁷⁾
- (ウ) 一定のパターンを露光し、現像後パターンが 100% 被膜されるに要する最小露光エネルギーの逆数⁸⁾
- (エ) 特性曲線 (残存膜厚-露光量) から一定膜厚 (例、 $0.5 \mu\text{m}$) を得るのに必要なエネルギーの逆数⁹⁾
- (オ) 感光基の反応を吸収スペクトルで追跡し、すべて反応するに要する露光エネルギー¹⁰⁾ など

現在では、残膜収率 (%) - 露光量 ($\log E \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) の特性曲線上から最小の変化量を起こすのに必要な露光量を光源と照射光の波長 (範囲) とともに示するのが最も普遍性があり、多く使われるようになっている (次項 b 参照)。

照射光源としてはカーボンアーク灯、キセノン灯、水銀灯、ハロゲン灯、レーザーあるいは電子線、X線など近年ますます多様化し、用途により使い分けられており、新材料の開発やユーザーの光源の選択のためにも分光感度が重要となる。各単色光に対する感度を測定するためには分光照射できる装置が必要であり、銀塩写真用に準じた装置¹¹⁾、対数プリズムを使用した小穴法¹²⁾、あるいは帯状に分光した一定時間ずつ段階的に光量を変える東京工業試験所 (現化学技術研究所) 法¹³⁾ などが開発された。しかし、これらはいずれも光源の分光強度に依存するもので、各波長で定量的な感度を求めるためには光源の強度に対する補正を必要があった。最近、化学技術研究所では 200~800

図 1 特性曲線¹⁵⁾

nm を 1 mJ 単位で走査できる定エネルギー照射型分光感度測定装置を日本分光工業(株)と共同で開発した¹⁴⁾。分光感度や特性曲線の重要性から本装置はきわめて有効なものと考えている。

b. コントラスト (ガンマ) 画像エッジの形態, 膜厚, 解像度などにも関連し実用的に重要な性能である。要求値は用途によりさまざまであり, 的確なコントラスト評価法と正確なデータが要望される。コントラスト値を求めるためには前述の露光量と残膜収率との関係を示す特性曲線の作成が必須である。

露光量の測定は波長選択性のない熱電堆などで計測する。膜厚測定は重量法, 光干渉法, 力学的方法, 放射線法, 顕微鏡法などいろいろあるが, 材質に依存せず精度もよい力学の針圧方式による装置 (最高 0.5 nm±2%) が最も多く使用されている。こうして作成された特性曲線からコントラストの値を定める方法として, Bell 研究所から次の基準が提案されている¹⁵⁾。

コントラスト値 (C: Contrast Requirement)

$$= E_{\max}/E_{\min}$$

$E_{\max}$ = 初期の膜厚の最大値を保持し, 現像により最高の解像力を得るのに必要な露光エネルギー

$E_{\min}$ = (1) ポジ型レジスト: 現像後の膜厚 (残存膜厚の最大である平らな部分) に相当する縦座標と特性曲線の直線部を逆方向に補外した交点での露光量, (2) ネガ型レジスト: 特性曲線上の直線部を補外した横座

標との交点の露光量

実例として図 1 の特性曲線に基づいて表 2 に示すコントラスト値が求められている。これらのデータは塗布された膜厚や現像条件に依存するもので同時にこれらも示す必要がある (本稿では省略, 詳細は文献¹⁵⁾参照)。また, 写真の場合のように標準規格を設定するためには基準光と露光条件の規定も必要となる。

c. 解像度 (解像力) 1 mm 中に何本の線まで区別して再現できるかを本/mm で表わすもので, 各段階の線幅が等間隔に並んだ線と線からなる解像力テストパターンが使われる。テストパターンを密着露光後, 現像して顕微鏡により区別できる限界値を求める。解像度は基板の種類, 膜厚, 露光, 現像条件などに依存するのでデータにはこれらの条件を明記するべきである。

感光性高分子の最も重要な利用技術であるマイクロリソグラフィにおける高解像力化の要請のために, 材料の組成 (分子量と分子量分布), 露光, 現像条件などの特性解析の研究も活発に行なわれている。

d. S/N 比 照射された光 (S: 信号) に対して形成された画像のノイズ (N) の比で定義され, 画像の均一性, 解像力および感度に関連する因子であり, 特に銀塩写真のように化学増感による増幅率が高い場合に重要であるが, 感光性高分子は増幅率も小さく低感度であり問題は少ない。しかし, 投影露光法のための高感度化を図るような場合には S/N 比に影響する材料の屈折率 (光の散乱) と吸収率なども忘れてはな

表 2 コントラスト値¹⁵⁾

タイプ	材 料 名 商品名 (メーカー)	塗布膜厚 (μm)	露光量 ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)		コントラスト値
			log $E_{\max}$	log $E_{\min}$	
ネガ	KPR-II (コダック)	0.41	2.6	1.85	5.6
ネガ	KTFR (コダック)	0.37	1.8	0.8	10.0
ネガ	KMER (コダック)	0.39	2.0	1.2	6.3
ポジ	AZ-1350 (シブレイ)	0.33	2.2	1.64	3.6
ポジ	AZ-111 (シブレイ)	0.89	2.2	1.72	3.0
ポジ	PR-115 (GAF)	1.25	2.05	1.30	5.6

らない。評価法は直線的なエッジ部分を顕微鏡で観測する。

e. 現像性 現像液の組成や現像条件（現像方法，温度，時間，リンス条件）などは他の画像特性と強い関連性をもつ。現像性の評価は他の特性（たとえば感度や解像度）に対する再現性と安定性（寛容度）で表わされる。

f. ふん固気の影響 空気，温度および湿度は感光性高分子の各種性能に全般的に影響を及ぼし，最終的には保存性の問題となって示される。特に露光時の酸素の存在による画像特性上の影響は重要である。感光基が三重項状態やラジカルを経由する場合に膜の表面層での反応を酸素が阻害し，感度の低下をもたらす。特に投影露光の場合は感度の著しい低下が報告されている。酸素濃度-膜厚に対応する感度や解像度などの性能評価は新材料の分子設計と利用技術の両面から重要である。

以上，画像特性に関する性能評価基準と評価方法を中心に述べてきたが，表3に性能評価のために基盤となる特性解析法を含めて性能との関連を示す。

4. お わ り に

感光性高分子が飛躍的發展を遂げる緒となったポリケイ皮酸ビニルが登場してから30年を経た今日，その地位，重要性は不動のものとなっているが，基盤となる性能評価技術は整然とは確立されてないのが実情である。学術雑誌の報文やメーカーのデータシートに記載されている画像特性値はそれぞれ測定方法，条件が異なっており，他の特性も主観的な評価法や文章で表わされている。確かに，日本の感光性高分子の製造技術水準は高く，そのために各メーカーは独自の性能評価試験や化学分析データ（GPCによる分子量分布，IR，NMR，UVなどのスペクトル，樹脂含有量，粘度など）による優れた品質管理を行なっている。しかし，今後ますます高度利用，用途拡大，高品質化が期待されている感光性高分子をさらに発展させるためには，性能評価技術の向上と基準の統一化を検討すべき時期と考える。

本稿では限られた紙数のためいっせにできなかった点や端的に私見を述べた点が多く，ご理解されにくい点が

表3 性能と評価法の関連

性能(特性)	評価(特性解析)法
感度・分光感度	グレースケール，分光感度測定
コントラスト	特性曲線(光量，膜厚測定)
解像度	解像力テストパターン
現像性	分子量・分子量分布(GPC)
S/N比	化学的組成(IR,NMR,UVなど)
光照射時のふん固気の影響	高分子-現像液の溶解度
	高分子の光学的物性(屈折率，透過率)
	光化学反応機構，感光基の反応性

あることを危惧しているが，現在，化学技術研究所では「感光性樹脂の特性評価に関する研究」を進めており，関係各位からのご批判，ご意見をいただければ幸いです。

本稿の執筆に際して，筆者の共同研究者である川崎正美，小水秀男氏の協力を得たことに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 大河原 信ほか：高分子，**19**，93 (1970)
- 2) 永松元太郎，乾 英夫：感光性高分子，講談社 (1977)
- 3) 山岡亜夫：印刷雑誌，**63**，15 (1980)
- 4) 加藤政雄ほか：記録用材料と感光性樹脂，篠原功，土田英俊，草川英昭編，学会出版センター (1979) p. 229
- 5) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright: *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 302 (1959)
- 6) 吉永忠司，簡 永川，菊池真一：工化，**66**，665 (1963)
- 7) 中村賢市郎，菊池真一：工化，**87**，930 (1966)
- 8) M. S. Htoo: *Photogr. Sci. Eng.*, **12**，169 (1968)
- 9) K. S. Lyalikov, K. A. Kovaleva, G. L. Gayeva: *Photogr. Korresp.*, **105**，61 (1969)
- 10) F. J. Loprest, E. A. Fitzgerald: *Photogr. Sci. Eng.*, **15**，260 (1971)
- 11) E. M. Robertson, W. P. Van Deusen, L. M. Minsk: *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**，308 (1959)
- 12) Z. Koana: *Int. Congress Photogr. Sci.*, Tokyo (1967)
- 13) 津田 穰：日本印刷学会論文集，**16**，41 (1976)
- 14) 川崎正美，小水秀男，矢部 明：昭和58年度日本写真学会秋季大会講演要旨 (1983)
- 15) M. R. Goldrick, L. R. Plauser: *Photogr. Sci. Eng.*, **17**，386 (1973)