特許からみたラジエーション キュアリングの応用

伏見隆夫 通産省特許庁
Takao FUSHIMI

ラジエーションキュアリングのプロセス的応用技術の研究開発動向を特許情報をもとに紹介する。オプトエレクトロニクスデバイス、メカトロニクス部品、マイクロマシン等でのフォトレジストを用いたマイクロリソグラフィ技術の利用例や、ラドキュア系コート剤の新しい応用例、光造形技術の動向等を紹介する。

1. はじめに

ラジエーションキュアリングのプロセス応用技術を中心に特許情報からみた最近の研究開発動向を紹介する。

ラドキュア技術の応用分野は広範多岐にわたり、一方、紙数はごくわずかなので、多様な新規開発事例のいくつかをトピック的に紹介して、応用展開の広がりやラドキュアプロセス技術の深まりを理解していただこうと思う。

ラドキュアプロセス技術にかかわる最も重要な産業的応用は、フォトレジストを用いたマイクロリソグラフィ技術であろう。半導体素子製造のために開発されたマイクロフォトリソグラフィ技術は、液晶ディスプレイ等のオプトエレクトロニクスデバイス製造でも活用され、さらに、小型化、高性能化を求められる磁気ヘッドやインクジェットヘッド等のメカトロニクス部品の製造にも応用され始めている。また、後述のDMD等のマイクロマシン製造や鋼板圧延加工機のような機械加工の分野でも、マイクロリソグラフィ利用で加工性能向上が図られる等、あらゆる産業分野に応用が広がりつつある。これに伴い、レジスト資材への要求特性も複雑化、高度化しつつある。照射度合に応じた硬化膜形成、熱処理温度に応じた溶融流動性や収縮特性、高透明性、高耐久性・耐熱性などさまざまである。

(なお、文中の文献番号は、特許公開公報の発行年と番号を略記したものである。例えば、「7-99172」は、「特許公開公報平成7年第99172号」を示す。)

2. オプトエレクトロニクス関連

高感度固体撮像素子の製造に関する特許出願が急増し

Application of Radiation Curing Viewed from
Patent Documents

ている。ビデオカメラ等に用いられる固体撮像素子は高感度化するためマイクロレンズを組み合わせて光電変換部への光の取り込み率(開口率)を高める改良が進められている。数cm角の固体撮像素子の表面に数十万個の光電変換部が設けられているので、各光電変換部にマイクロレンズを設置・形成するのも容易ではない。そこで各光電変換部にフォトリソグラフィ法でのせた小円盤状のフォトレジストを加熱溶融流動させて凸レンズ形状に形成する手法が各社で試みられている(図1参照)。フォトリソグラフィ時点でのUV照射強度と溶融加熱温度や時間のコントロールで、ほぼ希望どおりの曲率半径をもつマイクロレンズが得られるという。(6-112456, 松下電子工業(株)など)(図1a, b参照)

凸レンズの下側に、凹レンズを組み込んでおけば、集光された光はロスなくまっすぐ下に進んで光電変換効率が高くなるので、凹レンズ配列を形成する試みもある。(図1d, eの状態を経て図1cの素子が得られる)。(7-99296, シャープ(株))

また、マイクロレンズ単体の改良製法も種々提案されている。ドライエッチング技術を併用した非球面レンズアレイ製法(7-104106, 旭硝子(株))、金型プレス内フォトレジストUV硬化成形法(2P成形法)の改良(5-228946, クラレ(株))等である。

このほか、光ディスクの原盤をマイクロフォトリソグ

伏見隆夫 通産省特許庁審査第三部(100 東京都千代田区霞が関3-4-3) 前任上席審査官
1974年名古屋工業大学高分子工学科卒、同年特許庁入庁。以来、高分子合成、触媒、樹脂系複合素材等の審査を担当。現在、流通包装資材等の応用分野の審査を担当。

図1 開口率の高い高性能固体撮像素子の製造

ラフィで作成する改良製法も多数出願されている。(7-302443, ソニー(株)). ラドキュア接着剤を使用した防湿性・耐久性の良いエレクトロルミネッセンス発光素子の製法なども注目される。(7-226294, テック(株))

液晶表示素子(LCD)では大型化, 複雑化, 高精細化の流れが急であるが, これをより高効率で製造しようと研究が進められており, ラドキュアコート剤, ラドキュア接着剤等を使用した改良製法が種々特許出願されている。(7-294897, 日本合成ゴム(株)など)

図示する例は軽量化のためガラス基板と樹脂基板とを貼り合せてLCDを製造しようとするもので, ガラス基板上にアクティブ素子を形成し, 対向基板は軽く薄いプラスチック基板を使用してカラーフィルターを形成し, 両基板の組み合わせで, 薄型・軽量のLCDを製造する. 両基板のUV硬化型接着剤(アクリル系など)による貼合せ・硬化では, CO₂レーザーとUV光レーザーとを同時にスポット照射して, 接着剤の加熱流動化による密着化と光硬化とを促し, 両基板の異質性, 熱膨張係数の差にもかかわらず, 強力な接着が得られるよう工夫している。(8-6039, シャープ(株))(図2参照)

また, LCDのカラーフィルターでは, 素材の着色レジスト組成物を高解像度化, 高耐熱性化したり(6-194827, 住友化学工業(株)), インクジェットでパターン着色して光硬化する製造法(7-77607, 日本化薬(株))などの提案が続いている.

一方, マルチドメイン液晶構造LCDなど新しいタイプのLCDの例もある.

液晶骨格をもつ光重合性アクリレート樹脂材料を数%配合した液晶を基板で挟持し, その液晶セルに電圧印加下, UV照射して樹脂材料を重合させると, 液晶層がマルチドメイン化したLCDが得られる. このLCDは視角特性が均一で視野角が広い特徴をもつ.

また, 光偏光記憶膜を用いて微小領域に積極的配向処理を施したLCDの製造も示されており, 注目される。(8-15707, 小林駿介, スタンレー電気(株))(図3参照)

図2 プラスチック基板とガラス基板とを接合する液晶表示素子の製造方法

3. メカトロニクス関連

メカトロニクス関連でも, 小型化, 高性能化を求められる機能部品の製造にあたっては, マイクロフォトリソグラフ技術が利用されつつある. インクジェットプリンタ用のプリンタヘッドは, 微細なインク流路を正確に形成し, その周辺にインク吐出力発生のための電気・熱変換体や, 圧電素子を配設する必要がある. 光酸発生剤を使用する化学増幅型の高感度・超微細加工用レジストを利用したマイクロリソグラフィによる製造が試みられている。(5-147224, キヤノン(株))

さらに, ノズル形成後の内部表面への撓インク性処理でもフォトレジストマスクが活用されたりしている。(7-125220, セイコーエプソン(株))

光学ピックアップの二軸アクチュエータ(光ディスクの情報トラックのフォーカス方向とトラッキング方向の2軸の駆動制御をする)の組み立てでは, UV硬化性流動性ゲルを使用して板バネ周囲に注入し, UV照射で硬化させて板バネを位置決め固定させ, さらに, ダンパー材(制振材)として活用する例がある。(7-121893, ソニー(株))

磁性体メモリとの接触, リード・ライトに好適な優れ

図3 マルチドメイン
液晶表示素子の製造工程と、マルチドメイン概念図

た形状で電磁変換効率の良い薄膜磁気ヘッドを製造する応用例もある。

小型化しつつ高性能化するため、コイル層のまわりの絶縁層はフォトリソで形成するが、平面形状をフォトリソグラフィで規制、断面形状を加熱処理で規制、さらに減圧下 UV 硬化して形状を厳密にコントロールする。その上に重ねられる上部コアも含めた全体形状は電磁変換効率に優れたものとなっている。(8-17016, 三洋電機(株)) (図4 参照)

4. マイクロマシン関連

マイクロマシン製造分野でも、マイクロフォトリソグ

図4 電磁変換効率の優れた形状の薄膜磁気ヘッドの製造

ラフ技術は種々活用されている。例えば光造形による樹脂製微小機械製造などはよく知られている。

まず紹介するのは、デジタル光学像作成用 DMD (デジタル・マイクロミラー・デバイス) チップの製造技術である。DMD チップと、それを応用したデジタル光学処理技術は、米国テキサス・インスツルメンツ社が十年ほど研究開発を続けてきた実用化直前のユニークな発明である。

CMOS-SRAM 半導体素子の上に、 $16\mu\text{m}$ 角のアルミニウム製マイクロミラーを $1\mu\text{m}$ 以下の間隙で数千個配列して、各ミラーの真下の SRAM を作動させることにより、静電力を發揮させ、それぞれのマイクロミラーを傾斜させる動作を高速で行う素子である。光源から SRAM 半導体素子を照射する光は、各マイクロミラーごとに分割されて反射される。前方スクリーン上のデジタル光学像は、ピクセル単位ごとに光の強弱が多段階にコントロールされたものとなっている。このような DMD チップを応用して投影型テレビ (5-196880, TI 社) や、ゼログラフィー印刷機 (6-91923, TI 社)、ホログラム像作成装置 (6-19381, TI 社)、大型劇場用スクリーン投影装置 (6-142491, TI 社)、高速アクセス光メモリ (5-94638, TI 社) など多種多様な光学装置が試みられている。

DMD チップ製造プロセスは、Si ウェハに SRAM を完成させた後、その上にフォトリソのマスクパターニング等を重ねて、Al スパッタリングによるミラー層形成、バイアスホール堆積金属による支柱形成、Si 酸化膜形成、Al 層エッチングのミラー配列およびヒンジ形成、プラズマエッチングによるミラー下支えポリマー除去、Si ウェハ切断時の UV キュア接着テープによる要部保護加工、等からなり、さまざまなラドキュアポリマー資材が活用されている。(7-99172, 6-308397, 7-153823, 7-7002, 7-287177 など, TI 社) また、ミラー動作を確実にするため、ヨーク先端ランディング部と、対応する基盤箇所とに、フォトリソのマスクパターニングで F 系重合体をコートして膠着防止する技術 (8-19754, TI 社) や、Y (黄), M (マゼンダ), C (シアン) の三色染料を各ミラー上にフォトリソのマスクパターニングの繰り返しでマッピングしつつ熱昇華定着させて、ワンチップでフルカラー表示対応の DMD チップを製造する技術 (5-203888, TI 社) 等の改良技術もある。(図5 参照)

マイクロマシン関連の特許出願は、最近増加しており、それらのうちの多くでラドキュア系樹脂資材のさまざまな活用技術が開示されており興味深い。加速度セン

図5 デジタル光学像作成用 DMD チップの構成と動作原理

サー内蔵 IC (8-83941, シーメンス AG), マイクロモータ (5-300758, 富士通(株)), ダイアフラム型マイクロアクチュエータ (7-139520, アイシンコスモス研究所) 等がある。

5. 光造形関連

容器内の光硬化性樹脂液の表面に、光源（主としてレーザー）より光線を照射し、その液面を走査して硬化層を形成し、この硬化層を順次積み上げることにより所望の形状の造形物を形成する光造形技術は、実用化されて数年を経ているが、高精度化や低コスト化、多用途化すなわち機能モデル作成、加工マスター作成、ロストワックス式金型作成（例えば 7-329188, 新技術事業団）などにむけて改良が続けられており、特許も年間数十件のペースで出願が続いている。最近の例を示すと、光硬化性樹脂液中への光線の透過深度を検出して、光学系制御や造形用走査データを補正する高精度光造形装置 (8-34064, ソニー), 圧電アクチュエータで照射光線を制御する低コスト光造形装置 (8-1795, 旭化成), 光造形法で作成した透明型を使用した金型プレス内フォトレジスト UV 硬化成形法 (8-34023, 日本合成ゴム), シラン表面処理シリカ粉末を均一分散させておき、光造形物の物理的特性（硬度や曲げ強度など）を改善する成形法 (8-25486, 東芝セラミックス, 山梨県) 等がある。

造形速度向上を意図して光源を照射域の狭いレーザーから照射域の広い UV ランプに換え、液晶パネルを光照射時のパターン制御シャッターとして活用する光造形法は、各社が試みる共通のアプローチとなっている。(7-232383, 東芝(株)など) 液晶パネルの UV 光による劣化を防ぐため、特定の光源と UV カットフィルタを組み込んだ改良法 (7-329191, デンケンエンジニアリング(株)) や、液晶パネルの構成画素と同じレンズ配列パターンをもつマイクロレンズアレイを光軸一致するよう追加配置して、高解像度でコントラストの強いマスク露

光が広範囲で短時間に完結するようにした改良法 (7-225362, NTT(株)) 等研究が進展している。

6. 各種エレクトロニクス部品関連

高密度小型セラミックス多層基板製造例がある。セラミックス未焼成シート上に施した導電体（ないし抵抗体、誘電体）感光性ペーストをフォトリソグラフィで微細パターン化し、これを積層化、焼成して目的物を製造するものであるが、未焼成シート表面に一時的保護層として UV 硬化樹脂の超薄膜層を設けておくこと、感光性ペースト中の配合粉末による光散乱やパターン乱れを防ぐため、アゾ系染料等の UV 吸収剤を添加しておくこと等、種々、高解像度化のための工夫がなされている。(8-34096, 東レ(株)) (図 6 参照) 薄膜シート電池の製造では、集電体配列フィルムの上にリチウム等負極活物質印刷、その上に高分子固体電解質を印刷、EB 硬化し、次に正極活物質を印刷、EB 硬化して、最後に、加圧プレス中レーザー照射して接着密着した厚さ 100~200 μm の電池を得る例がある。(7-57743, ユアサ)

7. 大型機械加工関連

大型機械加工の分野でも、圧延加工ロール表面にマイクロフォトリソグラフィにて凹凸付加しプレス成形性を向上させる例がある。これは、自動車ボディー等に使用される塗装性の良い圧延プレス鋼板を製造する圧延加工機の改良であって、圧延加工機のワークロール表面に、直径数十 μm 、高さ約 10 μm の凸部を規則正しく設け、さらにその凸部中央に深さ数 μm のくぼみの加工油溜りをつくり込んだものである。この加工機は、プレス成形性、表面潤滑性が優れ、得られる鋼板は規則正しく均一な塗膜受容凹部をもつので、塗装後の表面の鮮映性が高い。このロール表面は、フォトレジストを露光するとき強度分布をつけてレーザービーム照射し、現像後のレジストに膜厚分布を設けた上で、化学腐食剤等による異方

- 1 感光性導電体ペーストの
フォトリソグラフィに
よる超微細パターン
- 2 UV 硬化樹脂超薄膜層の
未焼成シート保護層
- 3 セラミックス未焼成シート

高密度・小型の
セラミックス多層基板
($L(\text{線幅})/S(\text{幅間隔}) = 30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ のパターンも可能.)

図6 セラミックス未焼成シート上でのフォトリソグラフィ超微細パターン形成と高密度・小型セラミックス層基板の製造

図7 圧延加工機ワークロール表面の加工による成形性改良

性エッチングを行い, 規則正しく微細な凹凸パターンを形成してつくられる。(6-7802, 新日本製鉄(株)) (図7 参照)

8. ラドキュア系コート剤関連

容器包装リサイクル法が本格的に施行され PET ボトルの回収, リサイクルが業者負担で実施されようとしている。異なる素材の帯ラベルや印刷インキは不純物となり, リサイクル樹脂の品質を落とす。このため, PET ボトル表面に直接スクリーン印刷によりラベル相当の美しいデザインが可能で, 使用・廃棄後のアルカリ水洗浄により脱離・除去できるラドキュア型ポリエステルオリゴマーインキ組成物が開発されている。(8-34868, (株)吉野工業所, 早川ゴム(株))

ゾル・ゲル法で調製した特殊構造の無機フィラーを配合した無機-有機複合の耐摩耗性ラドキュア型コート剤もある。例えば Co, Mg 等を中心厚子とする八面体層構造の両側に, アルコキシ基とそれ以外の有機基をもつ

Si 中心四面体層構造が発達したフィラーを用いて堅牢緻密な重合体被膜が得られている。(8-12899, トヨタ自動車(株))

液晶ディスプレイの最外層に可視光波長の約 $1/4$ 膜厚 (100 nm) の低屈折率物質膜を形成すると干渉効果により表面反射が減少し透過率が向上する。フルオロシクロアルキル基等をもつ含フッ素多官能性重合性単量体を主成分とするコート剤をスピコートして電子線照射・硬化させ, 屈折率 1.4 以下で耐久性, 反射防止性の良い反射防止膜を形成することが提案されている。(8-48935, 日本油脂(株))

最近住宅設備等で利用が増えてきた樹脂強介木材でも木材表面を物理的にしごいて多孔化し, UV 硬化性樹脂液を圧入して光照射する改良製法がある。(7-207824, 大日本印刷(株))

このようにラドキュア技術の応用分野は近年ますます広範多岐に及んでいる。