技術解説

エッチング用フォトリジスト—その種類と応用

横田 晃* 竹内 康次*

Photoresist in Etching Process

Akira YOKOTA* and Koji TAKEUCHI*

1. はじめに

エッチング保護皮膜としてレジスト材料が使用され、各分野に応用されている。皮膜の形成方法としてはスクリーンを通してインクを転写する方法とフォトリジストを用いる方法が主に行われ、エッチングする材料によってエッチング液も異なるが、ほとんどのエッチング液は酸性またはアルカリ性の液で、レジストとしてはこれらの液に耐性のあるものでなければならない。これまで多くの材料の開発がなされている。微細なものの加工にはフォトリジストが優れ、更に超微細化の方向としてEB、X線、Deep UV 用の材料も近年開発が進んでいる。

フォトリジストには光の当たった部分が溶剤に不溶性となるネガタイプフォトリジストと、光の当たった部分が可溶性になるポジタイプフォトリジストに分類される。ネガタイプフォトリジストには水溶性レジスト、環化ゴム系のフォトリジストとケイ皮酸系フォトリジストがありまたポジタイプフォトリジストにキノンジアジド系フォトリジストが実用されている代表的なものとしてある。

フォトリジストに要求される条件としては解像力、感度、寸法精度が高く、耐薬品性、密着性が良く、ふんい気の影響を受けず安定していることなどであるが、電子工業に利用されるものは、更に純度の高いことが挙げられる。

以下実用されている材料について述べる。

2. 水溶性フォトリジスト

天然コロイドと重クロム酸塩とよくなるフォトリジストは、1800年代より使用されているが、天然コロイドのため、品質が一定せず腐敗しやすい。これらの点を改善

するため、水溶性高分子化合物が用いられ、さらにすすんで溶剤型の有機合成フォトリジストが使用されるようになった。

近年になり溶剤による大気汚染、火災、作業環境とクロム酸塩系フォトリジストによる環境公害の問題から、非クロム系の水溶性フォトリジストが求められている。

また現在用いられているスクリーン用感光剤はほとんど水溶性であり、感光機構を同じにするものは一緒に説明する。

2-1 重クロム酸塩系

重クロム酸塩と親水コロイドが共存することにより、感光性となり、水溶媒、水現像タイプのフォトリジストで、親水コロイドとしては、卵白、カゼイン、グルー、アラビアゴム、ポリビニルアルコールなどが使用されている。

このタイプのスクリーン用感光剤は、ポリビニルアルコールの水溶液にポリ酢酸ビニルエマルジョンを混合することにより、感光膜の画像形成能力を高めてある。

感光機構^{9),10)}は重クロム酸塩の6価クロムイオン Cr^{6+} が、光により3価のクロムイオン Cr^{3+} に光還元されて共存する親水性コロイド物質と錯化合物形成、または配位結合をして、高分子間に架橋し網状構造となって、水不溶性となるものと考えられている。

このタイプのフォトリジストは、感光特性が温度や湿度に敏感で、ばらつきを生じやすく、感光液及び塗布後の経時安定性が悪い。また特定の金属上でカブリを生じたり、画像形成しないなどの特異反応がある。しかしながら安価で、水現像ができ強固な硬化膜が得られること、またカイゼン、グルーなどの天然コロイドを使用したものは、アルカリで簡単に溶解はく離できるなどの利点があるためにジャドウマスク、リードフレームなどのエッチングレジストとして、広く利用されている。

市販されているカイゼンを用いたエッチング用感光剤には、G-90（東京応化）などがあり、スクリーン用と

* 東京応化工業㈱

(〒253-01 神奈川県高座郡寒川町田端1590)

Tokyo Ohka Kogyo Co. Ltd. (1590, Tabata, Samukawa-machi, Koza-gun, Kanagawa, 253-01)

してはスクリーンコート(富士薬品), エピコンPR(大日化工)などがある。

2-2 非クロム系

重クロム酸塩素系フォトレジストは, 上述のごとく保存性, 環境公害等に問題があり, クロムイオンの代りに, 水溶性ビスアジド化合物や水溶性ジアゾ化合物を, 親水コロイド物質の架橋に利用する方法が試みられている。アジド化合物を高分子に混入し光硬化させることは, 1930年頃から Kalle で研究されており, その後スルホン酸基やカルボキシル基をその側鎖に導入して, 水溶性とした芳香族ビスアジド化合物が考案されている⁷⁾。

これらアジド化合物をポリアクリルアミド, ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子と混合して使用することが試みられ, 暗反応がなく保存性も優れているが, 反面感度が非常に低く, 光硬化膜も耐エッチング性がない, などの理由で実用化されていない。

図1 ジアゾ樹脂の分光感度

図2 スクリーン製版工程

ジアゾニウム塩は光に不安定で, 窒素を放出してラジカルを生成する。この反応をフォトレジストに利用する場合は, 普通P-アミノジフェニルアミンのジアゾニウム塩と, ホルムアルデヒドとを縮合させたジアゾ樹脂が用いられる。ジアゾ樹脂は水溶性であるが, 光分解により水溶性基のジアゾ基が失われ, 水不溶性となる。このときにポリビニルアルコールのような水酸基をもつポリマーが存在すると, ジアゾ基が分解して生じたラジカルが水酸基と反応してエーテル結合を生じ, ポリビニルアルコール分子間に架橋がおこり, 網状構造となり, 水に不溶性となる⁴⁾。

ジアゾ樹脂は, 塩酸塩, 硫酸塩もしくは塩化亜鉛などとの複塩として実用されるが, このため金属上に直接塗布した場合, 金属面と反応して水素ガスを発生し, ジアゾ基の一部が還元されて不溶性のアミン樹脂にかわり, 感光性がなくなる⁸⁾。しかし, ジアゾ樹脂を芳香族スルホン酸, 芳香族カルボン酸などとの複塩にすれば, この金属面との反応をある程度おさえることができる^{1), 2), 8)}。

ジアゾ樹脂を用いたフォトレジストで実用化されているものに, ノンクロン(東京応化)がある。これは特殊水溶性高分子とジアゾ樹脂の水溶液に添加剤を加えることにより, ジアゾ樹脂と金属面との反応を防ぎ, さらに

露光現象後に有機酸系の硬膜液で処理することにより, クロム酸塩系のフォトレジストに劣らない耐エッチング性能を持たせたものである。

図1に分光感度を示す。

2-3 スクリーン用フォトレジスト

直接法スクリーン感光剤は, ポリビニルアルコール溶液とポリ酢酸ビニルエマルジョンとの混合物に, ジアゾ樹脂を添加して, 感光性を付与したものが主流となっており, ジアゾ樹脂を用いたものは, 重クロム酸塩を

用いたものに比べ、暗反応が格段に遅く感光性スクリーン乾板として2〜3ヶ月は保存でき、また解像力も良いという長所をもっている。

市販されているこの種の感光剤には、アゾコール（コロニアル社）、エンコゾール（ナズダー社）、スクリーンコート No. 850（富士薬品）、スーパーキング BS（東京応化）などがある。

図2にスクリーン製版工程を示す。

スクリーン印刷は、正確な織り方をした布地（紗あるいはスクリーン）の上に画線部以外の目を版膜（レジスト）でふさぎ、インキを画線部のスクリーンを通して印刷する方法である。

フォトレジストによる形成パターンは、きわめて繊細、高精度にできるが、フォトレジストによる皮膜は一般的に薄く、また強アルカリや強い酸化性酸のエッチング液には弱い。またフォトレジストによるマスキング工程は長く繊細な注意が必要である。

このようなことから比較的精度を必要としない、しかも大量生産するものには、スクリーン印刷によりマスカントパターンを得ている。このスクリーン印刷版製版用に上述以外に種々の感光剤が考案⁹⁾されており、製版方法には直接スクリーンに感光剤を塗布する直接法と、支持体フィルム上に設けられた感光層を露光現像し、画像形成してからスクリーン上に転写する間接法と、支持体フィルム上の皮膜をスクリーンに貼りつけてから露光現像して版膜を得る直間法がある。

間接法は直接法に比べエッチの立った平滑な膜面が得やすく、特殊な焼粋を必要とせず、作業時間が短縮できるなどの長所がある。しかし版膜とスクリーンとの接着力が弱く耐刷力がない、版膜の伸縮が起こりやすいなどの欠点がある。直間法は、スクリーン上の一定の厚さの感光膜が短時間に形成されるので、直接法でおこなわれるような感光液の塗布、乾燥の繰返し作業が省力化されることと、スクリーンへの接着力が間接法より優れている。

ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルをベース樹脂とするスクリーン用感光剤は、本質的に耐水性が悪いという欠点をもっており、これを改良するためベース樹脂

にアルコール可溶性のナイロンを用いたナイロンスクリーンレジスト（東京応化）が市販されている¹⁰⁾。これは、炭素数5〜8のアルコールを増感剤的に少量添加したメタノール溶液となっており、使用時に重クロム酸アンモニウムを混合して感光性を付与し、現像は含水メタノールを用いる。この版膜は良好な耐水性を示し、また低級アルコール以外、ほとんどの有機溶剤に耐える。

クロム酸塩やジアゾ化合物以外に、鉄塩類を感光要素とするスクリーン用感光剤があり、これは既感光性の間接フィルムや直間法フィルムとして利用されている。この既感光性フィルムは、ゼラチン、アクリルアミドモノマー、NN'メチレンビスアクリルアミドモノマー、クエン酸第二鉄アンモニウム、ラウリル硫酸ソーダなどよりなる感光層を露光した後、低濃度の過酸化水素溶液に浸してから温水で現像をおこない、レジスト画像を得る。この感光機構は、まず光の作用で組成物中の3価の鉄イオンが2価に還元され、過酸化水素処理の際に水酸ラジカルを生成する。この水酸ラジカルが共存する2官能性のNN'メチレンビスアクリルアミドやアクリルアミドをラジカル重合やラジカル架橋させ、画像形成するものである。

また最近活性化された二重結合をもつ多官能性のモノマーや、プレポリマーを用いたスクリーン用感光剤が市販されている。

スクリーンPS版MSP-1（村上スクリーン）はペンタエリスリットトリアクリレート、ペンタエリスリットテトラアクリレート、トリメチロールプロパン、トリアクリレートなどの感光性要素と部分ケン化ポリビニルアルコールなどの感光性要素結合剤、それに光重合開始剤などを組合わせたものである。また光重合タイプのスクリーン製版法フィルムとして市販されているオーカスター（東京応化）は、特殊水溶性樹脂に多官能性のアクリレート類、光重合開始剤などよりなる感光層をベースフィルム（ポリエステル）と、カバーフィルム（ポリプロピレン）の間に設けたもので、弱アルカリ水で現像でき、1ミリちかい厚膜の製版が可能である。これは、使用方法としては、直間法に属している。

間接法、直間法フィルムの市販品を表1、2に示す。

表1 間接法フィルム

(非感光性) マックグロー (No.77, No.78) プラス2、レディコ2 ポリエックススーパーフォト	ゼラチン— 重クロム酸塩	マックグロー社(米)
	"	オートタイプ社(英)
	"	ウラノ社(米)
(既感光性) ファイブスター マックグローNo.4272 ブルーポリ2 スーパーフォトタイプA	ゼラチン— 鉄塩	オートタイプ社(英)
	"	マックグロー社(米)
	"	ウラノ社(米)

表2 直接法フィルム

(非感光性) クロマライン カット67 エビコンフィルム ブルーコート	PVA— 重クロム酸塩	クロマグロー社(米)
	"	テイクレックス社(仏)
	"	大日化工
(既感光性) Di-azo Seritone オーカスター	PVA—ジアゾ 光重合タイプ	大日化工 東京応化

スクリーン印刷用の耐エッチングインキは、表3のように各種のものがあ、エッチング後は、アルカリ除去ができる。また最近、紫外線硬化型のエッチング用インキも使用され始めており、これらは大日インキ、太陽インキなどで市販されている。

3. ゴム系フォトレジスト

ゴム系フォトレジストは後述するケイ皮酸系フォトレジストに比べ接着力が強く、作業環境の影響を受けないで取扱いが容易で品質が安定しているなどの特徴を有し、また市販品の種類も多く微細加工用フォトレジスト材料としては主流をなしている。

市販されている代表的なものとして高純度品としてOMRシリーズ（東京応化）、KMR-747（Kodak 社）、Waycoat（Hunt Chem. 社）などが一般用としてEPPR（東京応化）、FSR（富士薬品）などがある。

ゴム系フォトレジストは、いずれも天然または合成のcis-1, 4ポリイソプレンを出発原料として環化反応により得られた環化ゴムが主成分となっている。原料生ゴムは、天然、合成いずれも薄膜にすると耐摩耗性、塗膜

性が乏しく粘性があり、溶剤に対する溶解性が悪いが、環化反応をすることにより得られる環化ゴムの薄膜の性質は非常に優れた特性を持っている。

ゴムの環化反応は環化触媒、例えば無水塩化第二スズ、無水塩化第二鉄、三フッ化硼素、トルエンスルホン酸など強酸性酸類などが用いられ反応が行われる。

生ゴムは主成分が1, 4-cis-ポリイソプレンで、その他3, 4-, 1, 2-の構造のものがわずかに含まれ環化されると次式の構造のものが得られる¹¹⁾。

このようにして環化反応が行われ、これに光架橋剤としてビスアジドが添加されてフォトレジストとなる。光架橋剤としては次式の構造のものが報告されている¹²⁾。

このように環化ゴム、架橋剤と溶剤から構成されたゴム系フォトレジストの感光波長は230nm～480nmにある。図3に分光感度を示す。

ゴム系フォトレジストに光を照射するとビスアジドが次のように分解してN₂ガスを放出してナイトレンラジカルとなり、ゴムの二重結合と反応するか、水素引き抜き(>CH₂→>CH-)反応によって溶剤に不溶化する。

架橋反応は次のようになる。

表3 スクリーン印刷用耐酸インキ

サンワ化学	DA-180C
	DA-300C
太陽インキ製造	E-66
	E-70P
	X-65
	X-66
	X-77
山栄化学	SER-400
	CM-A
アサヒ化学	WR-410B
	WR-410C
	WR-520C
ナツダ	NO-226 半乾燥で使用できる
	NO-229 ファインパターン用

図3 ゴム系フォトレジストの分光感度写真

4. ポリケイ皮酸系フォトレジスト

ポリケイ皮酸系フォトレジストは有機系フォトレジストとして始めて実用化され Kodak 社より商品名を KPR として販売された。

現在市販されているものは一般用として KPR (Kodak 社), TPR (東京応化), 高純度品として SVR, O SR (東京応化) などである。

ポリケイ皮酸系フォトレジストはポリビニルアルコールとケイ皮酸クロライドを縮合した形のもので、ピリジン中で反応させるピリジン法¹³⁾と廉価なアルカリ水溶液を用いる東京工業試験所で開発した東工試法¹⁴⁾があり、両方法共にポリマーと感光基であるケイ皮酸を縮合したものである。また別にビニルモノマーに感光基であるケイ皮酸基を反応させた後重合しポリマーとする方法によるものが、繊維高分子材料研究所で開発され、繊維高研法¹⁵⁾と称しているものがある。

次に反応式を示す。

繊維高研法:

KPRはピリジン法, TPR, SVRは東工試法, O SRは繊維高研法によるものである。

ポリケイ皮酸系フォトレジストは合成法によって特長がある。ピリジン法はエステル化度が80~95%と高く有機溶剤に溶解性の良いものが得られるが、エステル化度にばらつきが多く、製法上固形として取り出し乾燥する工程を経るので、乾燥条件により溶解性の悪いものを生ずる恐れがある。東工試法によるものはエステル化度が

50%と低く、残存ヒドロキシ基(-OH)が多いため有機溶剤に溶解性の良いものが限定されるが、エステル化度のばらつきはなく安定していて廉価である。繊維高研法によるものはエステル化度が100%で安定し、分子内可塑性があり、密着性、耐薬品性、解像度が前二法に比べ優れ、また感度もネガタイプフォトレジストの中では高感度で非常に優れた性質を持っている。

これらポリケイ皮酸系フォトレジストはゴム系フォトレジストのように露光時に酸素の影響を受けて残膜率が低下することはないが、オゾン、有機ラジカルなどの影響を受けやすく現像液に不溶解物を残す性質があるので使用する環境にも注意する必要がある。図4にオゾンの影響を示す。

ポリケイ皮酸系フォトレジストは樹脂自体感光性があり、感光波長を230~340nm 持っている。フォトレジストとして実用するのに増感剤(例えばケトン類, キノン類, アンスロン類など)を添加して480nm 付近までの光に感光するようにして高感度化をしている。

図5に分光感度と表4に増感剤と相対感度を示す¹⁶⁾。光を照射すると光のあたった部分は次式のように架橋反応を起して三次元の網状巨大ポリマーになり溶剤に難溶性となる。

5. キノンジアジド系フォトレジスト

キノンジアジド系フォトレジストはポジタイプのフォ

図4 ケイ皮酸系フォトレジストに対するオゾンの影響

図5 ケイ皮酸系フォトレジスト分光感度写真

表4 ポリケイ皮酸ビニルの増感剤と相対感度

増 感 剤	相対感度	感光極大 (nm)	感光端 (nm)
ナ シ	2.2	320	340
2,4-ジニトロアニリン	88	360	440
1,9-ベンズアンスロン	90	320	330
アンスラキノ	99	320	420
P-ニトロアニリン	110	370	400
P-ニトロジフェニル	180	360	380
2-クロロ-4-ニトロアニリン	290	380	410
ピクラミド	400	450	480
1,2-ベンズアンスラキノ	510	420	470
P,P'-テトラメチル ジアミノベンゾフェノン	640	380	420
3-メチル-1-ジアザ-1,9- ベンズアンスロン	1,100	470	490

トレジストでネガタイプに比べて解像度が高く、画線の切れが良い点が優れている。しかし感度、接着性、耐薬品性と可塑性がなく、もろい点などの劣る性質をもっている。

市販品として Az-1350, 1350 J, 2400, 111 (Shipley 社), Waycoat LSI Posi Resist (Hunt Chemical 社), OFPR-2, 77, 78 (東京応化) などがある。

キノンジアジド系フォトレジストは一般に光分解剤としてベンゾキノンジアジド (I) またはナフトキノンジアジド (II) が用いられ、これとアルカリ可溶性ノボラ

ック樹脂との組合せにより製造されている。

光分解剤は通常キノンジアジドとヒドロキシ基 (-OH) を持つポリマーまたはモノマー、例えばポリマーとしてフェノールノボラック樹脂 (III) クレゾールノボラック樹脂、またモノマーとしてハイドロキノ

Az-1350, 1350J, Waycoat LSI posi Resist, OFPR シリーズなどはナフトキノンジアジドを光分解剤とし Az-2400, Az-111 などはベンゾキノンジアジドを光分解剤として使用し、分光波長はベンゾキノンジアジドの方がナフトキノンジアジドより短波長側にある。分光感度を図6に示す。

キノンジアジド系のフォトレジストは光照射すると次

のように変化してアルカリ可溶性となる¹⁸⁾。

この反応は古くから Osker Süss によって研究され Süss 反応と呼ばれている。

上記のように反応して無機あるいは有機のアルカリ水溶液に溶解する性質を有し、現像液にリン酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、カセイソーダなどの無機アルカリ水溶液が用いられ各々のレジストの市販品により専用のものがある。また半導体用フォトリソストに用いられるものは Na などアルカリ金属の影響を後工程で受け、特性上に問題を起こす恐れのある場合には有機アルカリの現像液が望ましい。市販品として有機アルカリ水溶液のものに NMD-20, NMD-3 (東京応化), MF-312 (Shipley社) などがある。キノンジアジド系フォトリソストの現像液は、ネガタイプフォトリソストに用いられる溶剤系の現像液に比べ、アルカリ水溶液を用いるので空気中の炭酸ガスを吸収して劣化することと、現像液温度によって現像性が変化する点に特に注意が必要である。図7に現像液温度と感度曲線を示す¹⁷⁾。

6. フィルム状フォトリソスト (ドライフィルム)

前述フォトリソストは液状で市販されているものがあるが、ここに述べるものはフィルム状で市販されているものであり、乾燥されたフィルムを基板に熱圧着して使用するものである。

市販品としてネガタイプのものだけで、リストン (Du Pont 社) とラミネー (Dyna-chem 社) がある。用途に応じて数種のタイプのものが両社ともに用意され、フィ

図6 ポジティブフォトリソストの分光感度写真

図7 ポジティブフォトリソストの現像液温度と感度曲線の関係

ルムの厚さは薄いもので 17μ で、プリント基板の加工、ケミカルエッチングなど数十 μ の加工分野に応用されている。

フォトレジスト材料として次のような組成物が調製され、フィルム化する方法が考案されている¹⁹⁾。

- ポリ(メタアクリル酸メチル/アクリロニトリル/アクリル化グリシジルアクリル酸エステル, 65/10/25) 1196 g
- ポリ[メタアクリル酸メチル/アクリル酸(β-ヒドロキシエチル)90/10] 557 g
- トリエチレングリコールジ酢酸エステル 262 g
- 第三ブチルアントラキノン 142 g
- 2・2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-第三ブチルフェノール) 34.5 g
- エチルバイオレット染料 2.5 g
- メチルエチルケトン 8806 g

上記組成物を0.003mmの厚さのポリエチレンテレフタレート透明フィルム上に連続して均一にフォトレジスト層を形成し、乾燥して厚さ約0.009mmの皮膜にして、この上に厚さ0.003mmのポリエチレン保護膜をゴム加圧ローラを用いて積層する工程によりサンドイッチ型材料がつくられる。

このようにして造られた材料は使用するときポリエチレン保護膜をはがし、基板に120°Cのローラを用いて熱圧着して用いる。

フィルム状フォトレジストの特長は基板への圧着が簡単であらかじめ乾燥フィルムにしてあり溶剤を使用していないことと、液状のレジストの場合にレジストを塗布して乾燥する乾燥工程が必要であるが、フィルム状フォトレジストは基板に熱圧着をして露光を行なう工程により用いられるので乾燥工程が不要で(図9参照)、プリント基板のスルホールの加工に対して孔の中に入らない点などが挙げられる。欠点としては膜厚が厚いため(17μm)解像度が50μm以上と液状レジストに比べ劣る点が特に微細なものの加工に不向きである。

7. 超微細加工用レジスト材料

前述まではフォトレジストとして波長を350nmから

表5 電子線レジストと感度

	レ ジ ス ト 名	感度C/cm ²	構造式No.
ネガタイプ	エポキシ化ポリブタジエン	5×10 ⁻⁸	1
	ポリグリシジルメタアクリレート	1×10 ⁻⁷	2
	グリシジルアクリレートスチレン共重合体	2×10 ⁻⁷	3
	グリシジルアクリレート、エチルアクリレート共重合体	4×10 ⁻⁷	4
ポジタイプ	ポリメチルメタアクリレート	5×10 ⁻⁵	5
	ポリメタアクリルアミド	4×10 ⁻⁷	6
	メチルメタアクリレート-アクリロニトリル共重合体	5×10 ⁻⁷	7
	ポリブテン-1-スルホン	1×10 ⁻⁶	8
	ポリメチルイソプロペニルケトン	1.3×10 ⁻⁶	9

480nm程度に感光する材料について紹介してみたが、特に近年超LSIのサブミクロンの加工に必要な方法として電子線、軟X線、Deep UV リソグラフィ-技術開発が進められてきている。

これらのリソグラフィ-に実用可能な材料もいくつか開発され、一部市販され始めている。市販品としては電子線ネガタイプレジストでCOP(ミードアソシエート社)、OEBR-100(東京応化)、SEL(ソマール工業)、などが、また電子線ポジタイプレジストとしてPBS(ミードアソシエート社)、OEBR-1030(東京応化)、FMR(富士薬品)などがある。

Deep UV 用材料としてネガタイプでODUR-100(東京応化)、ポジタイプでODUR-1010シリーズ(東京応化)などが市販されている。

これらはこれまでに数多く感度、解像度について検討され報告されているが、その主な電子線レジストと感度を表5に示す²⁰⁾。

化学構造は各々次のものである。

超微細加工を行う目的で電子線、軟X線、Deep UVなどの手法が研究され実用化されようとしているが、それぞれ特長があり電子線、軟X線リソグラフィーは装置が高価でしかも電子線リソグラフィーでは真空中で行なうため、大面積の照射は難しく、軟X線リソグラフィーは線源、マスク材料、マスク合せ方法に難点を有する。Deep UV リソグラフィーは波長を200~300nmの光を用い、従来のフォトリソグラフィーの光源とマスクを変更することで高解像度(〜0.2 μ)が得られ、ウェハへの一括転写の点でフォトリソグラフィーの延長上にあり、有望視されている。図8に Deep UV 用レジストの分光感度を示す。

8. レジスト応用

エッチング用耐食性レジストは前述したスクリーン法に用いられる耐食性インクと紫外光またはX線、電子線を利用して化学反応が行われパターンを転写するレジスト材料とに大別される。

耐食性マスク材料としてレジストが用いられるがスクリーン法、液状フォトレジストとドライフィルムの工程概略を図9に示す。

レジストの応用はプリント配線の加工、カラーテレビのブラウン管に用いるシャドウマスク、電卓、時計に用いる液晶表示の電極の配線、トランジスタから超LSIなど半導体デバイスの加工とネームプレートや電子部品の加工など広くエッチング用レジストとして応用されている。細かなものでは特に近年超LSIの加工として2~3 μ の加工手法の確立が進められている。

微細加工を有利に行う方法としては、液状のフォトレジストが一般的であり、その工程を概略すると、

1) レジストの塗布

表面を清浄にした基板にスプレー、ロールコート、回転塗布(スピナー、ホイラー)、ディップなどの方法で均一に塗布をする。

2) プリベーク

塗布されたレジスト膜中から完全に溶剤を除去する目的で、遠赤外線、熱風循環オーブンなど基板を均一に加熱する方法で行なう。レジストの膜厚にも左右されるが温度が高過ぎても低過ぎてもフォトレジストに悪影響を与えるので注意が必要である。一般に温度としては80°Cから100°C程度の範囲で選択するのが望ましい。

3) 露光

図8 Deep UV 用ポジレジスト分光感度

図9 各種レジストの工程概略

図10 プラズマエッチングガスによるレジスト厚さの減少, Apparatus: OAPM-300, RF: 200W, Vac: 0.55 Torr, Gas: CF₄ 95%, O₂ 5%, Flow Rate: 1.2 liter/min, Temp.: 130°C

マスクと基板を密着させて行うコンタクト露光が一般的であるが、半導体関係ではマスクと基板を10~20 μ 離れたプロキシミティ露光、数十センチ離れたプロジェクション露光などにより行われる。照度と時間によって解像度を左右するので最適露光条件の選択をすることはいうまでもない。コンタクト露光が解像度の点では有利である。

4) 現像, リンス

それぞれのレジストに合った専用の現像液, リンス液を用いディップ法あるいはスプレー法で行う。ディップの場合は液のかくはんが十分行われている状態で処理するのが望ましい。

5) ポストベーク

一般に軟化点寸前の温度条件でポストベークを行うと密着性の良い状態が得られる。レジストの種類とネガタイプレジストの場合には露光条件により軟化点が変わるが、ポジタイプの場合130~150°C、ケイ皮酸系の場合200°C、ゴム系の場合150~160°Cの範囲でポストベークするのが望ましい。

6) エッチング, レジストはく離

上記の工程を経てエッチングして不要の部分を溶解し目的とする加工物を得て、レジストをはく離する。

エッチング方法としてはケミカルエッチングが主であるが、LSIなどの加工にはプラズマエッチング、スパッタエッチングなど実用化してきている。レジストとしては、これらの方法に耐えるものでなければならない。

図10にレジストのプラズマ(OAPM 東京応化製)での耐性を示す²¹⁾。

9. おわりに

以上耐エッチング用材料として市販されているものを主にまとめてみた。各方面に多く用いられているエッチング技術に対してわずかでも参考になれば幸いであるが、今後更に微細化への道として超LSIの加工技術が一つの方向として考えられ、材料及び周辺技術の確立が急がれるところであろう。超微細加工の方法としてドライエッチングプロセスは欠くことのできない技術の一つと考えられ、これに耐えるレジスト材料の開発が必要である。各方面の技術の集結により、その技術の確立が期待される。

文 献

- 1) 栗田武二；特公昭 45—28594, 感光性ジアゾ樹脂の改良方法

- 2) 角田隆弘；特公昭 44—23041, 感光性耐酸皮膜の製造方法
- 3) 滝本靖元；感光性樹脂の印刷版材への応用, 日写誌, **33**, [5] 1~7 (1971)
- 4) 角田隆弘；銀塩類を用いない感光材料, 化学, 246, 511~531
- 5) 角田隆弘；特開昭 51—34003, スクリーン印刷版用感光性樹脂組成物
- 6) 中根久ほか；特開昭 48—63801, スクリーン印刷用感光性組成物
- 8) ポリクローム；特公昭 53—24449, 安定な感光性ジアゾニウム化合物の製造方法
- 9) 吉田弘, 伊藤信義, 江口金満；PVA-重クロム酸アンモニウム感光性樹脂の分子内架橋成分, 日本印刷学会論文集, 16-3 (1976)
- 10) 入江春雄, 菊池真一；工化, **54**, 14 (1951)
- 11) W. L. Hunter, P. N. Crabtree; Characterization of Kodak Metal Etch Resist Resin, *Photographic Science and Engineering* **13**, [5] 271 (1969)
- 12) John J. Sagura et al.; U.S.P. 2940853, Azid Sensitized Resin Photographic Resist, 公開特許 48—100117 フォトレジスト用増感剤
- 13) Louis M. Minsk et al.; U.S.P. 2610120 Photosensitization of Polymeric Cinnamic Acid Esters
- 14) 津田 稔；特公昭 38—1492, ポリビニルアルコール・ケイ皮酸エステル製造法
- 15) 加藤政雄；モノマー重合による感光性樹脂の合成について, 画像技術, **2**, No. 3 (1971)
- 16) E. M. Robertson, et. al.; Sensitization of poly (vinyl cinnamate), *Polymers. II, J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 308 (1959)
- 17) 中根 久ほか；高感度ポジレジスト, 半導体・集積回路技術講演論文集, 第12回, 66 (1977)
- 18) Oskar Süss; Über die Natur der Belichtungsprodukte von Diazoverbindungen. Übergänge von aromatischen 6-Ringen in 5-Ringe. *Annalen der Chem* No. 556, 64 (1944)
- 19) ジャック・リチャード・セレステ；特公昭 45—25231, フォトレジストの製造方法
- 20) 野々垣三郎；微細加工を実現する新しい電子線・X線レジスト, 日経エレクトロニクス, No. 152, 86 (1977)
- 21) 中根 久ほか；Deep UV レジスト—ODUR シリーズ—, 第2回フォトポリマー・コンファレンス要旨集 72 (1979)