セラミックスのフォトエッチングのための 環化ポリブタジエンレジスト膜の形成条件

牧野 英司*, 柴田 隆行*, 山田 礼彦*

Formation of Cyclized Polybutadiene Resist Film for Ceramic Photoetching

Eiji MAKINO*, Takayuki SHIBATA* and Yoshihiko YAMADA*

This paper describes the effects of conditions, such as prebaking length, exposure energy, and postbaking temperature, on polybutadiene resist film formation, when obtaining high chemical resistance to hot phosphoric acid etchant. After alumina ceramic was etched at temperatures from 260°C to 320°C, we measured the change in resist thickness, resist film breakdown ratio, and etch factors. Polybutadiene molecules are cross-linked both photolytically and pyrolytically, so postbaking critically affects the enhancing of the resist's thermal and chemical stability. Prebaking at 80°C for 30min, exposure at 7-9mJ/cm², and postbaking at 300°C for 30min yielded a highly chemically resistant, strongly adhesive, optimal resist film. The etch factor increased with increasing etching temperature, probably due to decreased acid viscosity, becoming about 2 at an etching temperature of 300°C. At higher etching temperatures, however, the etch factor decreased and the resist breakdown ratio increased, indicating that the applicable maximum etching temperature was 300°C for the polybutadiene resist.

Key Words: Photoetching, Fine Ceramics, Photoresist, Cyclized Polybutadiene, Phosphoric Acid

1. 緒 言

各種のファインセラミックスを機能材料や基板材料として用いて、センサやアクチュエータなどのマイクロデバイスを形成することを目的に、ファインセラミックスのフォトエッチングの研究を行ってきた。高温のリン酸によってアルミナなどの代表的なセラミックスを数 μm /min程度の実用的なエッチレートでエッチングできることを報告してきたが^{1), 2)}、一方ではフォトレジストの選定という問題が残されている。この目的に対して、環化ポリブタジエンレジストの適用の可能性を既に報告した³⁾。本研究は、このレジストの性能を十分に発揮させるためのレジスト膜形成条件の影響を詳細に検討したものである。

天然ゴムやイソpreneゴム、ブタジエンゴムを原料とし、鎖状分子の一部を環化して二重結合を減少させたものに、感光基としてビスアジド化合物を添加した環化ゴム系フォトレジストはネガ型レジストの代表的なものである^{4)~10)}。紫外光の照射によってビスアジド化合物は環化ゴムの二重結合を開き、そこに結合して分子間を架橋する。これによって網状の三次元分子が形成されて、レジストは現像液に不要となる。このような環化ゴム系のレジストの中でも、ポリイソpreneレジストは熱軟化型でレジストフローを生じやすいのに対して、ポリブタ

ジエンレジストは熱硬化型であり耐熱性が著しく高いことを特長としている。

本研究では、環化ポリブタジエンレジストの高い耐熱性、密着性を活かして、過酷なエッチング条件に対して高い耐性を引き出すためのレジスト膜形成条件を検討した。プリベーク時間、露光量、ポストベーク温度を種々変えてレジスト膜形成を行い、エッチングに伴うレジスト膜厚の変化、はがれ率、エッチファクタを測定した。これらの結果に基づいて、環化ポリブタジエンレジストと高温リン酸の反応を推定しながら、適正なレジスト膜形成条件について考察した。

2. 実験装置および方法

実験に用いた環化ポリブタジエンレジストは、JSR CBR-M 901 (日本合成ゴム)である。シス-1,4-ポリブタジエンのキシレン溶液を原料として、有機ハロゲン化アルミニウム触媒を用いて環化反応を進行させ、60%程度の環化率としたものに、光架橋剤として数%のビスアジド化合物を添加したものである^{6)~10)}。このレジストは400°C以下では分解せず、熱的に安定である。また、熱硬化性のため300°C近くまでレジストフローを生じないこと、200°C程度のポストベークで高い密着性が得られることが明らかにされている⁶⁾。

フォトレジスト膜の形成プロセスは次のとおりである。セラミックス基板にはアルミナを用いた。洗浄した基板に環化ポリブタジエンフォトレジスト (粘度26.4cP) をスピン塗布 (800rpm, 30s で2回塗布) した後、温度80°Cで時間を変化させてプリベークを行った⁶⁾。次

*北海道大学 工学研究科 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Grad. School of Eng., Hokkaido Univ. (Kita-13 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

いで、超高压水銀ランプを用いて光強度 $3.3\text{mW}/\text{cm}^2$ (365nm)の下で露光時間を変化させてコンタクト露光を行った。メーカー推奨の適正露光量は約 $9\text{mJ}/\text{cm}^2$ である¹¹⁾。適正なレジストパターンを得るためのプリベーク条件は 80°C で30min以内、露光条件は $5\sim 12\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった³⁾。したがって、プリベーク、露光の実験はこれらの範囲でおこなった。プリベーク、露光に続いて、専用現像液 (JSR M 530) で超音波現像 (32°C , 2 min) を行った後、酢酸-n-ブチルで15s間超音波リンスした。ポストベークは、乾燥窒素気流中で種々の温度で30min間行った。ポストベーク後のレジスト膜厚は、 $2\sim 2.5\mu\text{m}$ であった。

エッチングはリン酸 (関東化学製 85%リン酸) によって行った。加熱時に発生する水蒸気を冷却して還流することによって、縮合によるエッチング中のリン酸組成の変化を防止した¹⁾。用いたエッチング装置は前報¹⁾と同じである。

フォトマスクは前報³⁾と同様にライン・アンド・スペースパターンと碁盤目パターンを用いた。エッチング中のレジスト膜厚の変化の測定にはライン・アンド・スペースパターンを、また、エッチング中のレジストパターンののがれ率とエッチファクタの測定には碁盤目パターンを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 プリベーク時間の影響

プリベーク温度を適正温度とされている 80°C に固定し、時間を変化させてプリベークを行ったレジスト膜について、種々のエッチング温度で30minのエッチングを行った。露光量は $8.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、ポストベークは 200°C , 30minとした。

図1は、エッチングによるレジストの膜厚変化をプリベーク時間に対して測定した結果である。プリベークのいずれの条件においても、膜厚はエッチングに際して初期値よりも増加している。この膜厚増加は、プリベーク時間とともに減少している。

プリベークの目的はキシレン溶媒の除去であるが、実験結果は、プリベークの段階で溶媒の除去が不十分であるとエッチングによって膜厚の増加が大きくなることを示している。プリベーク時間が短いと溶媒が完全には除去されずに膜中に残存し、レジストの光感度が低下して露光における光架橋反応が阻害される¹²⁾。ポリブタジエンとリン酸の間の化学反応および生成物の同定は詳細な分析によらなければならないが、光架橋反応が十分進行しないことによって、未架橋の環状あるいは鎖状ポリブタジエン分子がリン酸と反応し、その結果、レジスト膜厚の増加をもたらしているものと推測している。

図1において、膜厚の増加はエッチング温度が高いほ

Fig. 1 Effect of pre-bake time on change in resist thickness during etching.

Fig. 2 Effect of pre-bake time on resist breakdown ratio during etching.

ど大きい。このことは、膜厚変化をもたらすポリブタジエンとリン酸の反応の速度が高温ほど大きくなることから説明できる。また、後述するように (図10)、膜厚はエッチング時間とともに徐々に増加する。このことも、エッチング中のレジスト膜厚の増加にポリブタジエンとリン酸の間の反応が関与していることを示唆するものと考えることができる。

図2は、プリベーク時間とエッチング中のレジスト膜のはがれ率の関係である。プリベーク時間によらず、膜はエッチング中にはほとんどはがれることなくよく密着している。しかし、 320°C の高温エッチングではレジスト膜のはがれが生じており、特にプリベーク時間の短い膜のはがれ率が高くなっている。

図3は、エッチファクタとプリベーク時間の関係である。エッチファクタはプリベーク時間とともに増加して

Fig. 3 Effect of pre-bake time on etch factor.

いる。プリベーク不足による溶媒の残存、これによる光架橋反応の進行の不足はレジスト膜の耐食性および基板への密着力の不足をもたらす。プリベーク時間の増加とともにこの悪影響が消失し、エッチファクタの増加をもたらしているものと考えられる。

エッチファクタは、エッチング温度とともに増加している。これについては、3.4項で考察する。しかし、320°Cとより高いエッチング温度では、エッチファクタは300°Cの場合より小さくなる傾向を示している。このことは、後述するようにポストベーク温度の影響を調べたときも同様である(図9)。図2のはがれ率から判断して、エッチング温度320°Cは、環化ポリブタジエンレジストの高温リン酸中の密着力、耐食性の限界を示しているものと考えられる。

3.2 露光量の影響

80°Cで20minのプリベークを行った後、露光量を変化させてパターンを形成したレジスト膜を用いて、種々の温度で30minのエッチングを行った。ポストベークは200°C、30minとした。

図4は、エッチングによるレジスト膜厚の変化と露光量の関係である。膜厚変化は露光量とともに減少している。レジスト膜は露光によって光架橋反応が進行して硬化し、耐食性と密着性を獲得していく。露光量が不足すると架橋していない分子とリン酸の反応が生じ、これによってレジスト膜厚の増加が生じたものと推測される。なお、エッチング温度が300°Cの場合、露光量5 mJ/cm²ではエッチング中に膜が基板からはく離してしまった。

図5は、エッチング中のレジスト膜のはがれ率と露光量の関係である。エッチング温度280°Cでははがれ率はほぼ0%であるが、300°Cでは露光量5 mJ/cm²と少ない場合、はがれ率は高い値を示した。露光はレジスト膜

Fig. 4 Effect of exposure energy on change in resist thickness during etching.

Fig. 5 Effect of exposure energy on resist breakdown ratio during etching.

の表面から進行するが、露光量が不足するとレジスト膜と基板の界面付近の光架橋反応が十分には進行しないことになり、このことが高温エッチングに対するレジスト膜の密着力不足の原因と考えられる。

図6は、エッチファクタと露光量の関係である。最初、露光量とともにレジスト膜の耐食性と密着性が増していくのに対応して、エッチファクタは増加している。しかし、さらに露光量を上げていくと、約8 mJ/cm²(メーカ推奨の適正露光量は約9 mJ/cm²)を境にしてエッチファクタは減少した。このことは、図5から得られた露光量とともにレジスト膜の密着性は増加するという知見と矛盾しているが、その理由については不明である。エッチファクタから判断する限り、露光量としては8 mJ/cm²程度が適正值と言える。

3.3 ポストベーク温度の影響

80°C、20minのプリベーク、8.3 mJ/cm²の露光に続

Fig. 6 Effect of exposure energy on etch factor.

Fig. 8 Effect of post-bake temperature on resist breakdown ratio during etching.

Fig. 7 Effect of post-bake temperature on change in resist thickness during etching.

いて、種々の温度で30minのポストベークを行って形成したレジスト膜を用いて、種々の温度で30minのエッチングを行った。

図7は、エッチングによるレジスト膜厚の変化とポストベーク温度の関係である。いずれの場合もポストベーク時間は30minである。250℃までの比較的低温のポストベークでは、膜厚の増加が顕著である。また、この温度範囲では、膜厚の増加量はポストベーク温度によってほとんど変化しない。

ポストベークは、熱架橋によってレジスト膜を硬化させ耐食性をあげることで、また膜中の残留溶剤やしみ込んだ現像液が十分に除去することによってレジスト膜の基板への密着性を改善することを目的としている。250℃以下の比較的低温のポストベークでは熱架橋が十分に進行せず、残存した未架橋の環状あるいは鎖状ポリブタジ

エン分子とリン酸の反応によって膜厚の増加が生じたものと考えられる。この場合、エッチング温度が高いほど反応速度は大きくなり、これによって膜厚増加の割合も大きくなっている。

一方、250℃以上の高温のポストベークではエッチングによる膜厚の変化は減少し、350℃ではエッチング後も初期膜厚とほぼ同じである。このような高温のポストベークでは、ベーク中にレジスト膜の熱架橋が十分に進行して硬化し、レジストとリン酸との反応が生じにくくなるのがエッチングによる膜厚変化が少ない理由と考えられる。

図8は、エッチングによるレジスト膜のはがれ率とポストベーク温度の関係である。ポストベーク温度が200℃よりも低いときエッチング温度260℃ではレジスト膜のはがれは認められないが、これ以上のエッチング温度では常にはがれが発生している。これに対して、250℃以上のポストベークでは、エッチング温度300℃まではレジスト膜のはがれは観察されていない。さらに、エッチング後にテープはく離試験(JIS-H8504)を行った場合でも、ポストベーク温度300℃でははがれ率は20%以下と低い値を示し、レジスト膜は基板に強く接着していることがわかった。これは、高温のポストベークによってレジスト膜が熱架橋で安定になるとともに、膜中に残留していた溶剤や現像液が十分に除去されることによってレジスト膜の基板への密着性が改善されたためと考えられる。

エッチング温度が320℃と高い場合には、350℃でポストベークした場合でもはがれの発生を避けることはできない。

図9は、エッチファクタとポストベーク温度の関係である。エッチファクタは、エッチング温度260℃、280℃ではポストベーク温度とともに直線的に増加し、

Fig. 9 Effect of post-bake temperature on etch factor.

300°C以上の場合も増加の傾向を示している。これは、ポストベーク温度が高い場合ほど熱架橋によってレジスト膜は硬化、安定化し、耐食性、密着性は改善されるためと考えられる。

しかし、エッチング温度300°Cにおいて、ポストベーク温度350°Cではエッチファクタは大きく減少し、高温ポストベークがエッチファクタ減少の原因になることを示唆している。環化ポリブタジエンの分解温度は約400°Cであるが、実際には300°Cを越えるとレジストフローが始まることから⁶⁾、この温度をもってレジスト膜としてのこの材料の耐熱性の限界と考える必要がある。さらに、実際にエッチングを行ったときの図7、8、9の結果から、ポストベーク温度の適正範囲は250~300°Cと判断される。

また、図3の結果と同様に、エッチファクタはエッチング温度とともに増加している。しかし、320°Cとより高温になると、300°Cのエッチングの場合よりも小さなエッチファクタとなった。320°Cではアンダーカットが急増しており、図8の結果とあわせて、この温度ではリン酸に対する環化ポリブタジエンレジストの耐食性、密着性の限界がきていることがわかる。

3. 4 エッチング温度の影響

図3や図9に示したようにエッチファクタはエッチング温度とともに増加する。エッチング温度とともにエッチング速度は上昇するので、温度を変えて同じ時間エッチングすると、エッチング深さが変化することになる。したがって、図3や図9の結果は、エッチング深さに依存していることも考えられる。

そこで、このことを確認するために、エッチング温度を280°C一定とし時間を変化させてエッチングを行って、そのときのエッチング深さ、レジスト膜厚、エッチファクタの時間変化を測定した。その結果を図10に示す。

Fig. 10 Change in depth of etch, resist thickness, and etch factor with etching time.

なお、このときのレジスト膜の形成条件は、プリベーク：80°C、20min、露光量：7.3mJ/cm²、ポストベーク：300°C、30minである。図から明らかなように、エッチング深さは時間とともに直線的に増加している。また、レジスト膜厚もリン酸との化学反応の進行にしたがって時間とともに増加している。これに対して、エッチファクタはこの間ほぼ一定である。

エッチファクタはレジスト膜の基板への密着性に強く依存するので、図の結果はエッチング中、一定の密着力が維持されていることを示すものである。このことは、レジスト膜とリン酸の間の化学反応は膜の表面で進行し、この反応はレジスト膜の密着性には直接には影響していないことを示唆している。一方、エッチング深さが時間とともに直線的に増加しているのにエッチファクタが一定であることは、これがエッチング深さに依存しないことを示している。このことから、膜の密着力以外では、エッチング温度そのものがエッチファクタを決める要因になっていると言える。

このことは、エッチャントであるリン酸そのものの性質の温度特性に起因すると考えるのが妥当である。縮合したリン酸の粘度は低温では大きい、温度とともに極端に低下することが知られている¹³⁾。このことが、高温エッチングにおいて、沸騰しているエッチャントのかく拌あるいは衝撃の作用を高めることになり、その上、その効果はエッチングしている穴や溝の底部において顕著である。このことによって、エッチング部分への新鮮なエッチャントの供給、あるいはエッチング部分からのエッチング生成物の除去が促進され、より高いエッチファクタがもたらされるものと推測される。

一方では、エッチファクタはレジスト膜の基板への密着性に強く依存し、320°Cのような高温のエッチングで

は密着力が低下し、エッチファクタの低下を引き起こす。したがって、高温リン酸中でのエッチングでは、エッチング温度はエッチファクタにとって反対の効果をもつことになる。これらの総合的な効果の結果として、高温におけるエッチャントの粘度の低下によるかく拌、衝撃の効果が上回ることによって、エッチファクタは温度とともに増加しているものと考えられる。

4. 結 言

ファインセラミックスのフォトエッチングを目的として、高温リン酸に対する環化ポリブタジエンレジストの耐食性、耐熱性、密着力に関するプリベーク、露光、ポストベークの効果およびその条件の影響をエッチング温度と関係づけながら調べた。

レジスト膜は、露光による光架橋とポストベークによる熱架橋によって硬化し、耐熱・耐食性と基板との密着力を高めていく。プリベークと露光に関しては、レジストパターンを適正に形成するという観点からの条件選定が優先する。したがって、レジスト膜形成の最終工程であるポストベークの条件はリン酸中でのエッチングにおける耐熱・耐食性、密着力にとって決定的な要因である。プリベークや露光、現像の工程を経て膜中に残留した夾雑物を除去するとともに、ポリブタジエン分子の熱架橋を十分に進行させる必要がある。

パターン形成および耐熱・耐食性、密着力の観点から、環化ポリブタジエンレジスト膜形成の適正条件は、プリ

ベーク：80℃、30min、露光量：7～9mJ/cm²、ポストベーク：300℃、30minである。また、このようにして形成したレジスト膜が耐え得るエッチング温度の上限は300℃である。

リン酸の粘度は温度とともに減少し、これによってエッチャントのかく拌・衝撃効果が促進される。この効果は高温エッチングにおいてレジスト膜の密着力が低下するという負の効果を上回り、高温はどエッチファクタの大きいエッチングが可能である。

(Received October 27, 1997 ; Accepted March 30, 1998)

文 献

- 1) 牧野英司, 山田礼彦, 佐藤敏一; 精密工学会誌, **55**, 1103 (1989)
- 2) 牧野英司, 柴田隆行, 野村慶一; 表面技術, **44**, 796 (1996)
- 3) E. Makino, T. Sato and Y. Yamada; *Precision Engineering*, **9**, 153 (1987)
- 4) 榎岡清威, 二瓶公志; フォトエッチングと微細加工, p. 18 (総合電子出版, 1977)
- 5) 野々垣三郎; 微細加工とレジスト, p. 11 (共立出版, 1987)
- 6) 渡辺 徹; 電子材料, p. 119 (1978, 8)
- 7) 池田弘治; 高分子, **29**, 460 (1980)
- 8) 渡辺 徹; 石油と石油化学, **27**, 30 (1983)
- 9) C. Azuma, T. Hiramatsu, H. Tanaka, K. Sanui, and N. Ogata; *J. App. Polymer Sci.*, **29**, 481 (1984)
- 10) 讃井浩平, 小口 清; 日本ゴム協会誌, **58**, 35 (1985)
- 11) 日本合成ゴム カタログ JSR CBR-M901
- 12) 榎岡清威, 二瓶公志; フォトエッチングと微細加工, p. 66 (総合電子出版, 1977)
- 13) 佐治 孝; 工業化学雑誌, **66**, 528 (1963)