

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.28 October 2004



あっと驚くフォトポリマー？

千葉大学工学部情報画像工学科

高 原 茂

大学の学部の学生さんに自分の将来やりたい技術開発や未来の技術について、講義などのなかで質問しても、あまり期待できる答えは返ってこないことが多い。入学したての学生さんにいっては、学問や工業技術に対するイメージが比較的がちがちで、ほとんどが口にするのは、テレビや新聞などで話題になったようなものか、すでにごく一般的になっている技術ばかりで、そんなものはあなたが卒業する頃とはとくに過去のものになっているでしょうよとつい言いたくなってしまいます。

よく考えてみればそれはそれで、優秀な学生からみれば、きらめくアイデアをもし持っていたなら、それは人に簡単に教えるものではないだろうし、一生懸命勉強中の学生からみれば、自分達はこれから勉強するのであって、そういうことを考えられる基礎をまず教えるのがあなたの仕事でしょということになる。しかし、毎回毎回の講義で、この手の質問をしていると「いろいろ考えさせられた」などという感想もでてくるから全くの無駄ということでもないらしい。

ついにこちら「フォトポリマーのあっと驚く使い方は？」などと短刀直入に“そんなものがあつたらすぐやるさレベル”の質問をしてしまったところ、大半は例によって授業中のキーワードを並べたものなのだが、もちろんおもしろいものも多々あって、この機会にこれらの学生さんに感謝を込めていくつか御紹介したい。

「建築物の構造体」；光硬化パテなど補修用の材料はよく知られているけれども建物を支えられるような構造体ができたらあっと驚くかも。その場で高速に建築物や橋、道路などいろいろな形になっていく超強度光硬化樹脂というのもひとつの究極の目標だろう。ただ、前にトンネルを掘ったところに光硬化型の材料を張り付けて固

めるという製品もあったので、意外性という点は大きくないかもしれない。

建築物に関係するものでは「調光窓ガラス」という提案もあった。「日が強くなったら変色して光を通らなくする。しかし戻らないかも…」という自分で降りた説明付きである。調光窓ガラスはいろいろな形のもが実用化されていて目のつけどころとしてはどうかと思われる。しかし、窓ガラス全面にべったりと塗ってしまおうという強引さで光硬化ガラス補修剤という緻密な発想に至らないところが豪快である。似たようなものでは「日傘に使う」というのがあった。説明としては「日光によって性質が変化し、さしている人は驚く」のだそうだ。光によってぼろぼろになったり、形や色が変わったりするのだろうか。私などの発想では「周りの人が驚く」なのだが、「さしている人は驚く」という意外な発想がある。

このような意外性を求めたものとしては「博物館にある標本などの立体模型」という一見、3D造形などで知られている答えがあった。ところが、この説明が「模型を目の前で作り出してはまた溶けてゆき、これで見学者が驚く」である。「また溶けてゆく」のであっと驚くのだそう。この手のものとしては「あぶりだしみたいな手紙」なんてものもあった。光があたると字がもこもこ浮き上がってくるとか。ああ、それをローティーンの女の子がみてかわいいとかいうのだろう。形に関する執着としては「魚拓！」というのがあった。釣り師がこだわる特異的なニーズが存在するかもしれない。

犯罪多発の社会現象を反映してか、「指紋採取」「犯人像の仮面づくり」などがあった。もちろん従来の方法はあまり知らないのだがその意気込みは買える。犯人像の仮面をつくってどうするのだろうか。平面的なものより迫

力があって、いろいろな角度から見る事ができるから
検挙率が上がるかもしれない。

ええと思う巨大科学への挑戦的なものとして「ニュートリノの検出につかう」という感ニュートリノ材料の開発という答えがあった。ここまでくればニュートリノの検出の技術的な背景はさておいて、発想として「あっと驚く」に値するかも。また、少し意味不明だが「空気中での物質固体化」という答えがあった。これは「○○の錬金術師」などのマンガの見すぎかもしれないとも思ったが、ガスのサンプリングや温室ガスの固定化というのもありかもしれないと思い直した。少年少女へ影響のあるマンガにでてくる技術は、主体的な未来技術として重要なものとなることもある。オリンピックでも日本のマンガをみてバレー選手になったという外国人選手の紹介があった。映画やマンガにでてくる夢の技術を見て、やってみたくて動機付けされた人はこの分野でもかなりおられるのでは。

そのオリンピックもあってか、「体に塗って光をあてて固めて体に密着した水着にしてオリンピックを勝ち抜

く」というのはおもしろかった。「あっと驚く使い方」として「オリンピックを勝ち抜く」という意志が強いのがよい。なぜ光でなくてはいけないのかなんてことはあるものの、「化粧」などと同じようにフォトポリマーの人体・生体とのハイブリッド機能化・生体物質化の発想は今後続くだろう。今年の7月にスペインのグラナダで開催されたXX IUPAC Symposium on Photochemistryの会場で気がついたことは、欧州の多くの大学院生や若い光化学の研究者が、DNAなど生体物質がらみの研究発表があると自分の研究発表のポスターの場所からささっといなくなり、それを聞きにいつているのだ。多くの発表が基礎的なもので必ずしも材料的な発表が多い学会ではないのだが、光化学が関連する材料の大きな流れとしては注目されよう。

最後に、今回の答えのなかで私が選んだ最優秀作は「料理の味付け」：「味を微細にパターンニングしておく」である。うーんどんな微細パターンニングなのだろう。先生を手玉にとった心憎い回答に座布団一枚いやいや+5点。

【第21回フォトポリマーコンファレンス・併設国際シンポジウムの報告】

フォトポリマーコンファレンス組織委員

松下電器産業(株)半導体社 事業本部 プロセス開発センター 遠藤 政孝

第21回フォトポリマーコンファレンスは千葉大学けやき会館にて6月22日(火)～25日(金)に開催された。参加者は300名以上と例年同様であった。国際シンポジウムの講演数は昨年を上回る55件であった。業績賞はProf.Yamaoka(千葉大)が受賞された。本年はF2からArF液浸へのパラダイムのシフトを受け、講演件数もArFが多くなった。ArF液浸も基調講演のLin氏(TSMC)とDammel氏(クラリアント)をはじめ3件の講演があり興味深い内容であった。

コンファレンスの講演は以下の7部門であった。

- A 国際シンポジウム2004「マイクロリソグラフィとナノテクノロジー 材料とプロセスの最前線」
- B1 シンポジウム「ポリイミド-機能化と応用」
- B2 シンポジウム「プラズマ光化学と高分子表面機能化」
- B3 シンポジウム「光・レーザー・電子線を活用する合成・重合システムと加工プロセス」
- B4 シンポジウム「光機能性デバイス材料」
- パネル形式シンポジウム「フォトポリマー及び関連技術を用いたナノスケール加工」
- C 一般講演 講演数は以下の通りであった。
- A 講演51件、 基調講演4件

- B1 講演15件、基調講演1件
- B2 講演10件
- B3 講演12件、基調講演1件
- B4 講演11件、基調講演1件
- C 講演13件
- 合計 講演112件、基調講演7件

国際シンポジウムは、下記の8部門に分かれて講演が行われた。

1. EUVリソグラフィ
2. DUVリソグラフィ
3. マイクロマシニングとナノテクノロジー
4. 次世代リソグラフィと新技術
5. ArFリソグラフィ
6. EBリソグラフィ
7. 液浸リソグラフィ
8. F₂リソグラフィ

トピックスとしては以下の通りである。

次世代リソグラフィと新技術：長岡技科大よりリンス水乾燥の挙動分析が行われた。水が乾燥するに従ってairトンネルができ、水は上部と下部に分かれる。airトンネル部でストレスが濃縮しパターン崩壊が起こる。

ArFリソグラフィ：TSMCよりRAFT重合（リビングラジカル重合）による狭分散ポリマーが示された。エチルアダマンチルメタクリレート（EAdMA）-ノルボルネラクトンアクリレート（NLA）-ヒドロキシアダマンチルアクリレート（HAdA）はラジカル重合では分散度は2.24であったが、RAFT重合では1.38となった。

液浸リソグラフィ：東京応化より現像液に可溶性トップコートが示され、70nm厚のレジストで45nm L/Sを形成した。

F₂リソグラフィ：旭硝子の改良した環状フッ素ポリマーであるアルカリ可溶性基としてHFAメチル基をつけたポリマーは吸収係数0.1 μm⁻¹、溶解速度>600nm/sと良好であった。アダマンチルメトキシメチル（AdMOM）基18%保護のレジストで吸収係数0.96 μm⁻¹、エッチングレート1.54X KrFレジスト、解像性60nmであった。

以下講演のいくつかを紹介する。

業績賞記念講演（“Reaction of Vinyl Ethers and Application to Photoreactive Polymers”）でProf. Yamaokaはビニールエーテルを用いたレジストのレビュー講演を行った。ポリヒドロキシスチレンとはプリベーク温度により化学増幅過程での反応が異なる。プリベーク温度が高い（100~130℃）ではアセタール架橋が起こり、ポジ型の化学増幅になる。

EUVリソグラフィでは、兵庫県立大のWatanabe氏が“Mitigation of Low Outgassing and Small Line Edge Roughness for EUVL Resist”の講演で、EUVレジストのラインエッジラフネス（LER）、アウトガスについて述べた。主鎖切断型の非化学増幅型レジストのZEPのLERが小さいことから、新たに化学増幅であるが主鎖切断も起こるタイプのレジストを開発した。高感度でLERが小さいことが期待される。結果としてはラクトン-アダマンチルメタクリレートの化学増幅型が小LERだった。

DUVリソグラフィでは、JSRのNagai氏がKrFレジストの組成のLERに対する影響を調べた（“Influence of Acid Diffusion Length on Line Edge Roughness in KrF Photoresists”）。アセタール型はアニーリング型にくらべてLERが大きい。これはアニーリング型の方が酸拡散が大きいことによる。拡散係数が大きく、PEB温度に対して敏感である。酸移動度は酸にかかわらずアセタール型の方が少しよい。酸発生剤のアニオンサイズについてはサイズが小さいトリフレートがノナフレートよりも拡散が大きい。高温PEBは拡散大につながり、低LERとなる。この点でもアニーリング型の方が少しよい。

Micromachining & Nanotechnologiesでは、Hannan Univ.のProf. K.-S. Leeが“Recent Progress of Lithographic Microfabrication by the TPA-Induced Photo-polymerization”の基調講演で、2光子吸収による3次元造形について述べた。780nmのファイバーレーザーを用いて10 μm以下の3D構造が得られた。ゾル・ゲルprecursor反応でも造形でき、1時間の超音波でも安定であった。

“Step and Flash Imprint Lithography Modeling and Process Development”の講演（Johnson氏（Univ. Texas））では光硬化性樹脂を用いたインプリントの性能が示された。テンプレートとのCD変化はない。最小解像度は30nm1:5であった。レジストの高さは20%減であった。

次世代リソグラフィと新技術では、東京応化のHirayama氏が“Photoresist Based on Amorphous Low Molecular Weight Polyphenols”の講演で、低LERを目指したEB用アモルファス低分子量ポリフェノールレジストについて述べた。ポリヒドロキシスチレンの分子量8400、分散度2.65に対してポリフェノールは分子量777、分散度1.03であった。エトキシエチル基を保護基として用いて、ポリフェノールレジストの解像性60nmでポリヒドロキシスチレンよりもよかった（膜厚150nm）。RMSも7.24nmとポリヒドロキシスチレンよりもよかった（16.0nm）。

Ishikawa氏（長岡技科大）は平行した薄膜パターン間のリンス水乾燥のメニスカス分析を行った（“Meniscus Analysis in Micro Gap During Liquid Drying Process”）。分析のためのモデルとして、パターンはポリエチレンテレフタレート、基板はガラス、パターンのギャップは1mmとした。水が乾燥するに従ってairトンネルができ、水は上部と下部に分かれる。airトンネル部でストレスが濃縮しパターン崩壊が起こることになる。ギャップがミクロン以下ではよりエンハンスされる。またモデルと実際の蒸発時間の差は上記考察に問題ない。

ArFリソグラフィでは、“Design and Development of Novel Monomers and Copolymers for 193 nm Lithography”の講演で、ArF用の新モノマーとして開発した5-シアノ-2-ノルボルナンメタクリレート（CNNMA）について述べた（Otake氏（三菱レイヨン））。水素結合がないため酸拡散を制御してLER向上が期待できる。エッチングレートもメタクリル系に比べて0.87倍と向上した。膜厚300nmでγ-ブチロラクトンメタクリレート（GBLMA）（56）/メチルアダマンチルメタクリレート（MAdMA）（44）では接触角78.6°（透過率66.7%）であったが、γ-ブチロラクトンメタクリレート（40）/メチルアダマンチルメタクリレート（40）/5-シアノ-2-ノルボルナンメタクリレート（20）は接触角75.1°と親水性が向上した（透過率65.9%）。

東京応化のOgata氏は新しいArF用モノマーとして2-アダマンチルオキシメチルメタクリレート（AdOMMA）を開発した（“Effects of Protecting Group on Resist Characteristics of Acryl Polymers for 193 nm Lithography”）。ノルボルナンヘキサフルオロアルコールアクリレート（NBHFAA）との組み合わせでレジストとした。AdOMMA-NBHFAAはGBLMA-MAdMAよりもパターン露光量が少ない。これは低Tgのため拡散が増えたためである。LERも5.6nmとGBLMA-MAdMAの7.6nmよりもよくなった。AdOMMAは脱保護の反応性が高く、110nmパターンは弱い酸で得られた。

TSMCのJ.-H. Chen氏は“Thermal Flow Property for 193

nm Photoresist with Low Dispersion Polymer"の講演で、RAFT重合（リビングラジカル重合）による狭分散ポリマーを用いたサーマルフロー用レジストについて述べた。エチルアダマンチルメタクリレート（EAdMA）ーノルボルネンラクトンアクリレート（NLA）ーヒドロキシアダマンチルアクリレート（HAdA）はラジカル重合では分散度は2.24であったが、RAFT重合では1.38となった。パターン形成後のサーマルフローは狭分散ポリマーがよかった。これは低分子量成分がないために安定化したためと考えられる。サーマルフローレートは通常の1.4nm/°Cから1.0nm/°Cとなった。140nmC/Hを120nmC/Hにシュリンクできた。

Immersion Lithographyでは、基調講演でTSMCのLin氏が液浸リソグラフィの現状と課題をレビューした（"The Present and Future of Immersion Lithography"）。液浸リソグラフィの主な課題は、コンタミ、浸漬液アップテイク、マイクロバブル、高屈折率浸漬液である。装置の課題としては、マイクロバブル、レジストのトップコート（レンズの保護）、スループット（水のハンドリングで10%ロス）である。

F2リソグラフィでは、Prof. Ober (Cornell Univ.) が基調講演で開発してきたF2レジストのレビューを述べた（"Exploring New Approaches to Advanced Lithography"）。特に透過性が向上するのはヘキサフルオロカルビノールを用いた（4-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピルシクロヘキシル）ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート[1.9 μm²]、トリフルオロメチルアセトンを用いた（1-トリフルオロメチル-3-トリフルオロメチルヒドロキシ-4-オキソ-5-ジトリフルオロメチル）シクロヘキシルアクリレートであった。

Sasaki氏（旭硝子）は"A New Monocyclic Fluoropolymer for 157-nm Photoresists"の講演で開発してきた環状フッ素ポリマーの改良について述べた。アルカリ可溶性基としてHFAメチル基をつけたASF-1とHFA基をつけたASF-2を比較して特性を調べた。ASF-1は吸収係数0.18 μm⁻¹、溶解速度7.9nm/s、エッチングレート1.7XKrFレジスト、ASF-2は吸収係数0.1 μm⁻¹、溶解速度>600nm/s、エッチングレート1.85XKrFレジストであった。ASF-1とASF-2の溶解速度の大きな差については、HFAのOH基の位置に起因し、ASF-1はinsideにあるのに対してASF-2はoutsideにあるために溶け易い。ASF-2に

保護基を付与してレジストとした。アダマンチルメトキシメチル（AdMOM）基を18%付与して60nmパターンを形成できた。吸収係数は0.96 μm⁻¹と低下したが、エッチングレートは1.54XKrFレジストと向上した。

"Application of a New BARC Material for 157 nm Lithography"の講演でSeleteのShigematsu氏は開発してきたF2用BARCの特性を述べた。NCA660はヘテロサイクリックポリマーのエステル部にクロモフォアとして2-ヒドロキシ-3,5-ジヨードニウムベンゼンを導入している。クロモフォアのハロゲンがBrの場合にはパターン形状に影響を与えた。ヒドロキシ基がメタ位ではフッティング形状となり、パラ位ではパターンが形成できなかった。Brの場合k=0.27、エッチングレートX1.9KrFレジスト、Iの場合k=0.41、エッチングレートX2.0KrFレジストとなり、ヨウ素の方がよかった。パターンのフッティングが発生した場合にはNCA660に酸発生剤（トリフェニルスルフォニウムトリフレート）を混入してOKとなった。ただしトリフェニルスルフォニウムトリフレート5%混入でエッチングレートは10%低下した。

2日目にはパネル形式シンポジウムが行われた。主題は「フォトポリマー及び関連技術を用いたナノスケール加工」であった。従来の短波長光リソグラフィ、EUVリソグラフィに対して、レーザードライプロセス、極端パルスレーザー加工、近接場表面微細加工技術、2光子光重合、2光子3D加工の新技术をナノスケール微細加工の観点より比較した。3D加工など光リソグラフィでは不可能な加工ができる点など、将来の期待が述べられた。

3日目にはThe Photopolymer Science and Technology Awardの授賞式が行われた。

本年度の受賞は2件で以下の通りであった。

- ・業績賞 Prof. Yamaoka（千葉大）
- ・Cornell Univ. : Prof. Ober他

コンファレンス期間中、第1日目夕方のGet Acquainted Together Party、第3日目夜のBanquetはコンファレンス参加者間の交流を広げ、情報交換の場として非常に有意義であった。

全体の感想として、今年度のコンファレンスも多くの参加者が集まり、また議論も活発で非常に盛況であった。来年度以降も一層充実した学会となるよう組織委員の一員として努力していきたい所存である。

【会告】

【第150回講演会・例会】

会期 10月19日（火）13時～17時
 会場 森戸記念館（東京理科大学）新宿区神楽坂4-2-2
 協賛 日本化学会
 テーマ 『実装関連技術』

1. ウェハーコート用感光性耐熱材料
 日立化成工業 服部孝司氏
2. ポリマー材料とLSI実装技術
 NEC 松井孝二氏
3. 厚膜レジスト

JSR 岩永伸一郎氏
 4. ポリマーの電子絶縁とナノ界面の帯電現象
 東工大 岩本光正氏
 参加費 会員：1社2名まで無料、協賛会員：3,000円、
 学生：2,000円、いずれも予稿集代を含む。
 参加申込 FAXにて事務局（043-290-3462）まで。

【第151回フォトポリマー懇話会・第145回有機エレクトロニクス
 合同講演会】
 会期 12月7日（火）13時～17時
 会場 DIC本社ビル 16階研修センター
 千代田区日本橋3-7-20
 （いつもと会場が違います）

協賛 日本化学会
 テーマ 『ナノマテリアルの実用化へのチャレンジ』
 1. フラワーレンレジスト材料
 理化学研究所 田島右副氏
 2. 有機・無機ナノコンポジットUV硬化膜
 JSR（株） 宇加地孝志氏
 3. 新しい微粒子応用導電性材料とパターンニング
 藤倉化成 本多俊之氏
 4. 低分子アモルファスレジスト
 東工大 芝崎祐二氏
 参加費 会員：1社2名まで無料、協賛会員：3,000円、
 学生：2,000円、いずれも予稿集代を含む。
 参加申込 FAXにて事務局（043-290-3462）まで。

【ピックアップスケジュール】

2004年度有機EL講習会
 会期 2004年10月6日
 会場 タワーホール船堀（東京都江戸川区）
 問い合わせ先 （社）高分子学会2004年度
 有機EL講習会係
 Phone: 03-5540-3770, -3771 FAX: 03-5540-3737
 URL: <http://www.spsj.or.jp/>

ISOM2004
 International Symposium on Optical Memory 2004
 会期 2004年10月11日-15日
 会場 済州島ロッテホテル（済州島、韓国）
 問い合わせ先 e-mail: isom-ho@bcasj.or.jp
 ホームページ: <http://cisd.yonsei.ac.kr/isom2004/>

光化学討論会
 会期 2004年11月1日-3日
 会場 エポカルつくば（つくば市）
 問い合わせ先 2004年光化学討論会事務局 新井達郎
 Phone: 029-853-4315
 e-mail: arai@chem.tsukuba-u.ac.jp
 URL: <http://www.pc2004.chem.tsukuba.ac.jp/>

13回ポリマー材料フォーラム
 会期 2004年11月11日-12日
 会場 名古屋国際会議場2号館（名古屋市）
 問い合わせ先 （社）高分子学会第13回ポリマー材料フォーラム係

Phone: 03-5540-3770, -3771 FAX: 03-5540-3737
 URL: <http://www.spsj.or.jp/c8/pmf/13pmf.htm>

第23回固体・表面光化学討論会
 会期 2004年12月3日-4日
 会場 名古屋大学環境総合館レクチャーホール
 （名古屋市）
 問い合わせ先 名古屋大学大学院 由井
 Phone: 052-789-3196 FAX: 052-789-5581
 e-mail: tyui@apchem.nagoya-u.ac.jp

SPIE International Symposium
 Smart Materials, Nano-, and Micro-Smart Systems
 会期2004年12月12日-15日
 会場University of New South Wales, Sydney, Australia
 問い合わせ先 SPIE
 e-mail: meetinginfo@spie.org
 URL: <http://spie.org/conferences/calls/04/au/>

IDW '04
 第11回ディスプレイ国際ワークショップ
 会期 2004年12月8日-10日
 会場 新潟コンベンションセンター（新潟市）
 問い合わせ先 映像情報メディア学会
 Phone: 03-3423-4180 FAX: 03-3423-4108
 URL: <http://idw.ee.ucc.ac.jp/home.html>

【研究室紹介】

東京理科大学工学部 山下研究室
山下 俊

東京理科大学工学部は醤油で名高い野田にキャンパスがある。最寄駅は東武野田線「運河」駅で、その名が示すとおり、江戸川と利根川を結ぶ全長8キロの利根運河のほとりに広大なキャンパスが広がっている。運河のほとりの桜並木は初夏にはやわらかな新緑の影をおとし、秋には赤や黄色に染まった樹々が風に揺れている。西に沈む太陽が運河の彼方の地平線に接する頃にはあたりは何もかもが金色に染まって、いっそう美しい。

私がかこ野田に赴任してはや4年が過ぎた。その間に研究室もようやく体裁を整えることができ、私と助手の加藤君に加え、20人ほどの学生が在籍している。

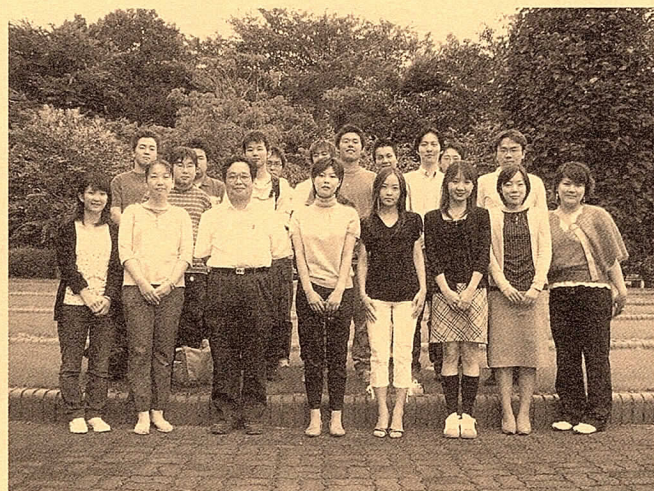
私は学生の頃は純粋な有機合成化学から出発し、助手になってポリイミドの電荷移動と光物性について研究をはじめた。現在でも「合成と物性の両面から新しいものを生み出す」ということを研究室のモットーとして、自分自身で新しい分子を合成し、その光機能を解明することによってよりすぐれた材料設計へとフィードバックすることを目指している。光化学反応によって分子構造を変える（合成）ことと、分子の状態によって光学物性が決まること（物性）を組み合わせたフォトオプティカル効果の研究はさまざまな方向へ発展し、現在では「光反応誘起屈折率制御」、「二光子励起過程を利用した光機能材料の開拓（重合、屈折率制御など）」、「電子線感受性材料の開拓、光重合開始剤の高性能化」、「高分子の表面修飾」、「超分子の光ダイナミクス」および「高分子の自由体積分布の解明」など、学生1人につき1テーマで、発

散しつつも楽しく研究に取り組んでいる。

装置は汎用の分析機器類に加え、フェムト秒、ピコ秒、ナノ秒のパルス光源を組み合わせた時間分解発光および過渡吸収測定系、および光応用の定常光源がある。また手作りで、屈折率測定用のm-ライン測定系やマイケルソン干渉計などを組み立てた。このほかに年に2週間程度東海村の線形加速器を用いて測定を行っている。

理科大には学外の研究者が滞在できるゲストハウスもあり、昨年は農工大から学生が2、3週間泊り込みで訪れ、測定を行った。ゲストハウスは3DKほどの広さがあり、夜にはここで研究室の学生と餃子パーティーを開いたりして楽しんだ。

フォトポリマー懇話会の皆様もお近くにお越しの節にはぜひお立ち寄りください。



【新製品紹介】

半田バンプ用厚膜レジスト

JSR (株) 精密電子研究所 プロセス材料開発室 岩永伸一郎

近年の携帯電話に代表される電子機器の小型化、高性能化に伴い、パッケージの小型化、高密度化が進んでおり、フリップチップ接合に用いられる半田バンプの狭ピッチ化も急ピッチで進んでいます。JSRでは電解メッキ法によるストレートバンプに適した高解像度のアクリルネガ型の厚膜レジストおよび、レジストを利用した半田ペーストの直接刷り込み法に対応したレジスト (THBシリーズ) の開発を行っています。

1. メッキ用厚膜レジスト

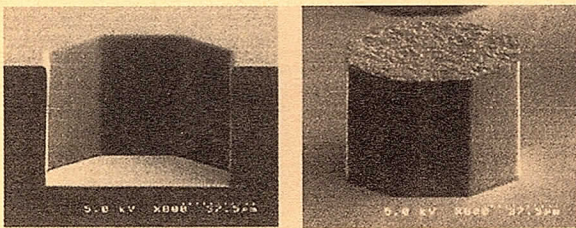
従来は20~40 μ m程度の膜厚のレジストを用い、メッキをオーバーフローさせるマッシュルームバンプが

主流でしたが、マッシュルームバンプでは狭ピッチ化が困難なことから、現在では70 μ m以上の高膜厚のレジストを用いるストレートバンプが主流となってきています。NQDポジ型レジストは高膜厚となると、解像性能、感度に問題があり、更にその感光機構から、N₂ガスを発生するため発泡する問題があり、厚膜化には限界があります。これに対してアクリルネガ型レジストは、非常に透明な設計が可能なることから、70 μ m以上の高厚膜でも矩形にパターンニング可能であり、かつ高感度化が可能です。また露光部が3次元架橋構造をとるために耐薬品性、密着性が高いためにメッキ液耐

性が高くメッキ液の選択範囲が広い特徴を有します。

ネガ型は一般に剥離が難しいと言われてますが、THBシリーズは特殊なポリマー設計技術により専用剥離液（THB-Sシリーズ）の使用で（分散剥離ではなく）完全な溶解剥離が可能であり、微細なパターンであっても残渣無く剥離することが出来ます。

図1に半田バンプ用の代表グレードであるTHB-151Nを使用した半田バンプの形成例を示しました。ほぼ垂直なバンプが、しかも全く剥離残り無く形成可能であることが分かります。



レジストパターン(膜厚70) 半田バンプ(剥離後)

図1 THB-151Nによる半田バンプ形成例

図2にTHB-151Nの解像性能を示しています、ほぼアスペクト比3の矩形のパターンが形成可能で、かつ露光量も1000mJと高感度です。この性能を利用してハイアスペクトの銅ポストの形成にも応用されています。

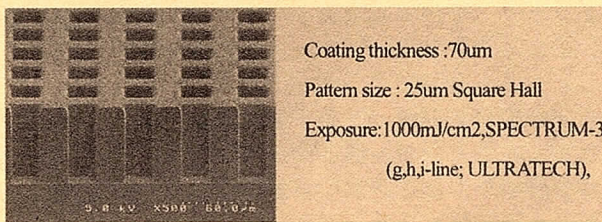


図2 THB-151N解像性能

2. 半田ペースト刷り込み法

電解メッキ法は微細なバンプを確実に形成できる方法ではありますが、半田の場合2元ないし3元の合金であるため、メッキ液の管理が煩雑、メッキに時間を要し生産性が悪い等のコスト面の問題があります。この点を改善するためにレジストを隔壁として、半田ペーストの刷り込み—リフローにより狭ピッチバンプを形成する方法が提案されています。この隔壁がないと狭ピッチとなると隣同士のバンプがリフロー時に繋がってしまう問題が発生します。

ペースト刷り込み法は、径10~20 μm程度の微小な半田ボールをフラックスに練り込んだペーストを、レジストの開口部に刷り込み、その後リフロー工程を通して、半田を熔融—融着させ半田ボールを形成させる方法です。

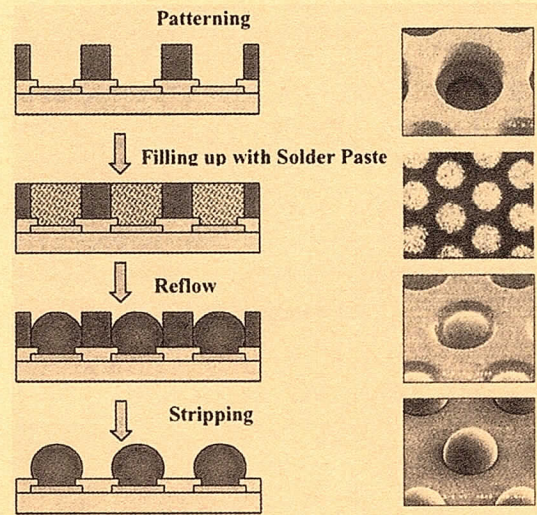
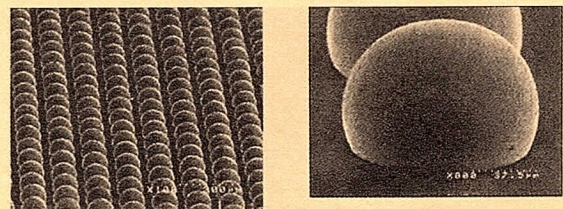


図3 半田ペースト法プロセスフロー

このため、ペーストの刷り込みに耐えるレジスト膜の強度、高温時に溶融しない耐熱性が必要です。さらに最大の課題が最後のレジストの剥離工程です。260℃以上の高温に曝されるためレジストが熱架橋反応を起こし、剥離が困難となるケースが多いのですが、THBシリーズは剥離性良好な設計としているため、このプロセスが可能です。図4に150 μmピッチの半田バンプをこの方法で形成した例を示しました。メタルマスクを使用した単なる印刷法と異なり、レジストによりペーストの充填量が一定となるため、高さバラツキが非常に小さいのが特徴です。また、この方法ではレジストの開口径、膜厚を変えることにより、自由に半田バンプの高さをコントロールできます(図5)。

今後ますます、狭ピッチ半田バンプの需要は増すものと予想されており、目的に応じて電解メッキ法、ペースト刷り込み法と、いずれの方法にも対応できるTHBシリーズは今後のパッケージの小型化、高集積化に貢献できるものと期待しております。



ボール径=116 μm、ボール高さ=78 μm

図4 150 μmピッチ半田バンプ

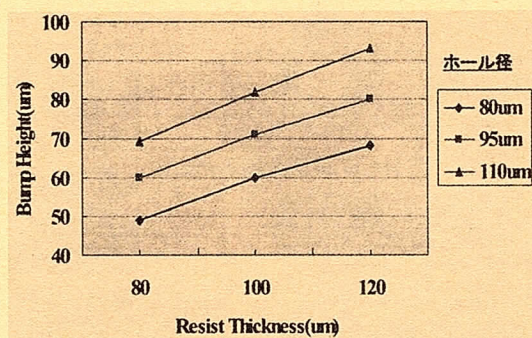


図5 パンプ高さ VS レジスト膜厚、ホール径

【韓国の新事情】

韓国の首都はソウルであるが、韓国の人口の21%もソウル市に、46%がソウル圏に集中して、ソウル市内と郊外は車社会の韓国では著しい車の渋滞が問題となっていた。また、ソウルは北朝鮮に近いことから、従来も万が一を考えて、ソウルの南160kmにある太田（テジョン）に、行政首都の機能を準備していたようだが、今年これをさらにすすめてソウルの首都機能のうち77機関を太田の北15-25kmの燕岐（Youngji）-公州（Konjyu）地区に移転する事が決まった。

筆者が属するADMS TECH Co., Ltd.はその燕岐にあるが、4年半前に本社、工場の土地を購入したときに較べて、地価が本年度は10倍になり、燕岐郡に移入した人口も昨年比べて4倍ほどに増加したそうである。首都機能が移転する場所は今はまったくの田舎であるが、やがて太田の西北に開発されている地下鉄が入る高層住宅群がさらに北に伸びて、新首都付近も都市らしくなるのではないかと思う。なお、三星電子の第7世代のLCD新工場は新首都の北40km程の所に作られている。

坪井 當昌

編集者 坪井當昌
 発行人 加藤政雄
 発行所 フォトポリマー懇話会事務局
 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33
 千葉大学工学部情報画像工学科 微細画像プロセス工学研究室内
 電話/FAX 043-290-3462
 E-mail : poffice@ppi.tp.chiba-u.ac.jp

2004年10月 1 日発行