

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.43 July 2008



レーザダイレクトイメージング用レジスト材料

日立化成工業（株）電子材料研究所
鍛 治 誠

レーザダイレクトイメージング法 (Laser Direct Imaging 以下 レーザDI法、またはDI法と呼ぶ)は、通常用いるフォトマスクを介したイメージ露光に対し、文字通りレーザを用いてパターンデータに従ってパターン露光する方法である。近年レーザDI法に対し、光源やスイッチングデバイスなど装置の進展と電子部品製造技術としてのニーズが高まり注目を集めている。

電子部品用には '80年頃Arイオンレーザの青色発振 (488nm)を光源とするDI装置が開発されている¹⁾。このものは一般化するには至らなかったが '90年頃ArイオンレーザのUV発振 (351nm、364nm)を光源に用いる装置が現れイエロー灯下や無紫外灯下で作業ができるようになった。半導体励起固体レーザの第三高調波 (355nm)²⁾、さらに紫色半導体レーザ (405nm)が光源となり、性能に優れる装置が現れ、プリント配線板を中心に採用検討が活発になっている。

マスクを介する一括露光に対し、DIでは(通常複数の)レーザビームを走査し、画像情報に従いAOMのようなスイッチングデバイスを介してON/OFFをかけることによりイメージ露光をする。電子部品製造におけるレーザDI法の利点は、1)設計から製品までの工程時間の短縮、2)マスク製造コスト低減、3)基板毎のスケーリングによる位置合わせ精度向上、4)マスク損耗がないことによる不良の低減である。プリント配線板以外にも、印刷ステンシル版の作製、大型FPD (Flat Panel

Display) のマスクレス化のためのDI法は大きなメリットと考えられる。

描画方式として、代表的なものに多面体 (ポリゴン)ミラーによる高速一軸スキャンとフラットベッドのゆっくりしたスキャンを組み合わせたポリゴンDI¹⁾²⁾がある。これはポリゴンタイプと呼ばれることもある。音響光学変調素子 (AOM)をON/OFF変調素子 (スイッチングデバイス) に用いられることが多い。近年テキサスインスツルメント (TI) 社の開発したマイクロミラーアレイを用いたDI機³⁾ (以下、ミラーアレイ-DIと呼ぶ) が現れ、装置技術が多様化した。光源として紫外固体レーザや紫色半導体レーザ (LD) が使用できるようになったため寿命が長くランニングコストやメンテナンスが良好になっている。表1にDI機の光源とスイッチングデバイスの代表的な組み合わせを示した。

表1 スwitchングデバイスと光源によるDI機分類

SW Device		AOM	μ MA
光源	WL(nm)	数ns	数十 μ s
		オーダー	オーダー
Ar ion(vis)	488	○	—
Ar ion(UV)	351,364	○	—
LD pumped SL*	355 (第三高調波)	◎	—
violet LD	405	—	◎

AOM : acoustic optical modulator

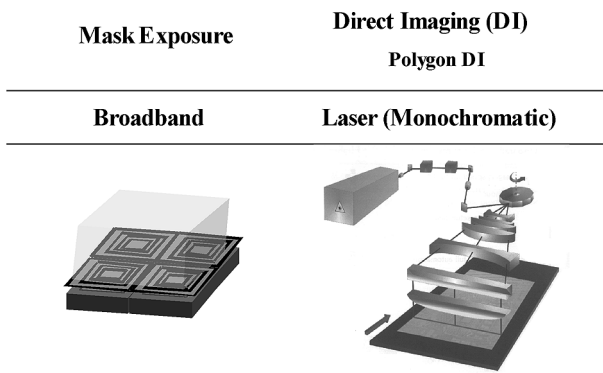
μ MA : micro-mirror array

LD pumped SL:半導体励起固体レーザ

プリント配線板ではすでに、より均一な感光層を簡便に形成できる感光性フィルムレジストが多用されている。多くは下地のエッチングレジストやめっきレジストとして使われるがサンドブラストや永久レジスト向け感光性フィルムもあり、いずれも基本的にDI対応材とすることができる。現在、ポリゴンDIおよびミラーアレイDIに適用可能な感光性レジストフィルム、および液状・フィルム感光性ソルダレジストが開発・上市されている。

振波長を有するDI機に対しては長波長増感の難しさが軽減されている。また、単色光露光であること、高照度短時間露光であることはDIの通常のパターン露光と大きく異なる点である。すなわちファイン用途で必要とされるレジスト形状や所望の耐薬品性が得られない場合がある。可視光である405nm対応とした感光性材料は、無紫外灯下ではなくイエロー灯下での使用環境が必要である。ファイン対応セミアディティブ工法向け感光性フィルムレジストを用いてDI機にてパターン化した結果の例を図3に示した。

半導体レーザ励起固体レーザやワイドバンドギャップ半導体レーザの出現、MEMS光学デバイスの出現によりマイクロミラーアレイDIが開発され、実用的な電子部品向けレーザDI装置技術が大いに進展した。プリント配線板を中心にDIの適用拡大が見込まれる。レーザ感光特性を主としたレジストパフォーマンスに優れたレジスト材料をタイムリーに開発してゆくことが重要と考えている。



(イメージ露光) の比較

レーザDI用レジストには、1)光源波長に対し十分な感度と、2)所定の加工目的に適する耐薬品性などプロセス適合性を有し、かつ3)保管安定性やイエロー灯下の作業安定性に優れる必要がある。すなわち、まず光源波長に十分な感度を与え安定な光開始剤設計がキーとなる。感光性フィルムの感度が50-150mJ.cm⁻² (汎用プリント配線板用途) のところ、DI用材料ではその約五倍程度 (10-30mJ.cm⁻²) の感度が必要である。かつての可視光レーザを光源とするDI対応には特殊な感光剤設計が必要であった⁵⁾が、最近の355nmあるいは405nmの発

参考文献

1. G. C. Koutures, PC `80 WEST, Los Angels, 22-3/001/IMAGING
2. B. B. Ezra, Advanced Technologies, **11**, 20, (1998)
3. A. Ishikawa, J.Photopolym. Sci. Technol., **15**, 707, (2002)
4. L. Roos and R. Barr, Printed Circuit World Convention IV, 1987, Tokyo
5. Y. Ichihashi, and M. Kaji J.Photopolym. Sci. Technol., **17**, 135(2004)

連絡先 鍛冶 誠

TEL: 0294-23-8973 FAX:0294-22-3793

e-mail: m-kaji@hitachi-chem.co.jp

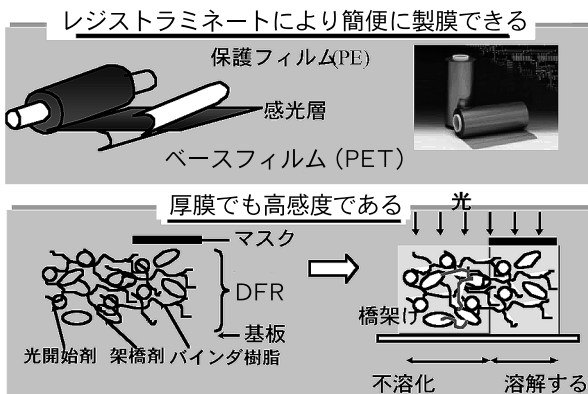


図2 感光性ドライフィルムの構成と特徴

	ミラーアレイタイプDI	ポリゴンタDI
SEM		
露光料	45 mJ/cm ²	30 mJ/cm ²
波長	405 nm	355 nm
L/S幅	11/11 μm	10/26 μm

図3 DIパターン化結果 (現像後、レジスト膜厚 25 μm)

【研究所紹介】

ダイセル化学工業株式会社 研究所

有機合成カンパニー 企画開発室 主席研究員 三宅弘人

弊社は、1919年セルロイド会社8社の合併により大日本セルロイド株式会社として創立された化学メーカーです。1979年に社名をダイセル化学工業株式会社と改称しました。セルロイドを出発点に、セルロース化学、有機合成化学、高分子化学、火薬工学をコア技術として様々な分野で事業を行っております。1980年には、上記コア技術の更なる発展と新たな技術創出を目的に、兵庫県姫路市に総合研究所が新設されました。

2002年には、カンパニー制を導入し、ユニークな過酢酸を用いた酸化技術をコアとした脂環式エポキシ樹脂の開発、製造、販売を推し進める有機機能品カンパニーが誕生し、その後、弊社有機合成技術を更に高める為、高度な有機合成技術を有する有機合成カンパニーと統合され、2006年に新たに有機合成カンパニーが誕生しました。

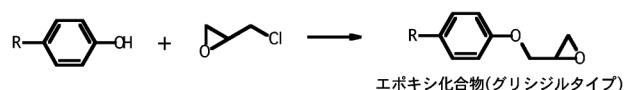
弊社は、「モノづくり」とは、「新たに意義ある価値を創造していくこと」と位置付け、「モノづくり」を大切に考え、一生懸命にこだわり続け、広く社会に貢献して行きたいと考えております。なお、本稿では特にフォトポリマーに関連した部分に焦点をあて弊社の研究所を紹介させていただきます。



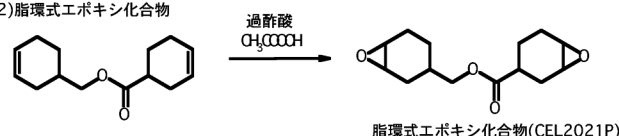
有機合成カンパニーでは、過酢酸の特徴を最大限に発揮できるシクロ環に直接エポキシ基の付いた脂環式エポキシにこだわり、その誘導体の開発を進めてきました。特に、過酢酸を用いて製造する脂環式エポキシは、従来のエピクロロヒドリンから製造するグリシジル型と異なり、環境汚染で知られるダイオキシンを発生する塩素等

を含まない環境に優しいエポキシ化合物です。反応性も脂環式エポキシは、グリシジル型エポキシと大きく異なり、酸を発生する開始剤(PAG: Photo Acid Generator)を用いるカチオン重合において高い反応性を示します。

1) グリシジル型エポキシ化合物



2) 脂環式エポキシ化合物



当カンパニーの研究所(姫路及び広島県大竹市)では、カチオン重合技術の深耕化を行い、光及び熱によるカチオン硬化性及びその応用展開の検討を長年にわたり研究・開発してきております。最近では、カチオン重合性に特に優れるビニルエーテル化合物も新たに関西大学の石井康敬教授と共同で開発したIr系触媒により、温和な条件で製造できる技術をコーポレート研究所であるコーポレート開発センターにて確立し、従来技術では製造出来なかった多種多様なビニルエーテル化合物の製造が可能となってきております。また、コーポレート開発センターにてNHPI(N-ヒドロキシフタルイミド)触媒により、簡便且高効率に空気酸化出来る技術も石井康敬教授と共同で開発しており、その中で生まれたアダマンタン誘導体を用いた半導体用ArFレジスト材料の研究・開発に成功し、この分野で材料の製造販売を有機合成カンパニーで進めております。

コーポレート研究所で開発したユニークな基盤技術と有機合成カンパニーの得意とする光カチオン硬化技術・光ラジカル硬化技術を駆使して超微細加工に期待されているナノインプリント用材料、オンデマンド印刷において期待されているフォトインクジェット用材料の開発も姫路研究所内で進めており、市場において高い評価を得るに至っております。

我々は、「モノづくり」を基本理念として、コーポレート及びカンパニーの各研究所が連携し総力を挙げ、新規技術の創造、新規機能商材の開発を通してフォトポリマーの今後の発展に向け努力し、社会貢献に努めたいと考えております。

【新技術・新製品紹介】

光抗体固定化法を用いたマイクロチップイムノアッセイの開発

関西ペイント株式会社 新事業本部 宮川堅次

弊社では光硬化技術、および樹脂合成技術を基盤に、新規事業として電着フォトレジスト、光ファイバー用UV塗料、レーザ直描フォトレジストなどのフォトポリマー関連製品を上市しております。さらにバイオ関連技術を融合し、微生物・酵素を光固定化する技術BEL (Bio-Entrapping by Light) による、バイオエタノール発酵用や医薬中間体製造用の担体、最近では東京大学発ベンチャーであるマイクロ化学技研株式会社と高感度で簡易な酵素固定化残留農薬検査キット「アグリケム」など、特色ある製品開発を行っております。今回はマイクロ化学技研と開発しました、高感度で簡易な操作で分析できる新しい光抗体固定化法を用いたマイクロチップイムノアッセイをご紹介します。

イムノアッセイとは抗体（特定の相手（抗原）とのみ一対一の反応性を持って結合するタンパク質）の持つ高い分子認識能を利用した分析法で、マイクロチップ内に作製された微細流路（マイクロチャンネル）にポリマー製の微粒子（ビーズ）を充填し、その表面で抗原-抗体反応を行わせるマイクロチップイムノアッセイがすでに開発されています。しかし、この方法では専用の送液システム（ポンプ、バルブ、試料・試薬導入用キャピラリーチューブなど）や検出システムが必要なため、病院などに設置する小型分析装置としては実現できても、個人レベルの簡易検査を実現するには、更なる簡便化が必要です。そこで、抗体を固定したより小さなビーズを用いて光硬化性硬化樹脂と混合し、フォトリソグラフィーの手法にてそのビーズをマイクロチャンネル内に固定化することを考案しました。その結果、ポンプやバルブ、キャピラリーチューブなどが要らない、新しいマイクロチップイムノアッセイが構築できました。次に、その技術概要を示します。

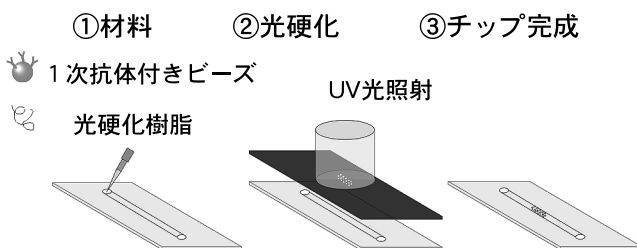


図1. 光硬化性樹脂を利用したマイクロチップイムノアッセイ用のマイクロチップの作製法

マイクロチップの作製

図1に光硬化性樹脂を利用した新しいマイクロチップイムノアッセイ用のマイクロチップの作製法を示します。1次抗体が固定化されたポリスチレンビーズ（直径：0.1～10μm）と開発された特殊光硬化性樹脂の混合液をストレート型マイクロチャンネルに導入します（図1①）。これにフォトマスクを通してUV光を照射することで、マスクパターンを反映した構造物がチャンネル中に形成されます（図1②）。最後に未反応の樹脂を洗い流すことでチップが完成します（図1③）。

図2にマイクロチップ（ガラス製）と流路部の拡大写真を示します。写真のチャンネルは、幅1mm、深さ100μmで、光硬化により作製された円柱状の構造体の直径は約400μmです。構造体の表面および内部には1次抗体が固定化されたビーズが大量に存在しています。

測定の操作手順および性能評価

図3に測定の操作手順を示します。試料や洗浄液等は、ピペットで導入口に1滴滴下すると毛細管現象で導入できます。導入された試料・洗浄液等は、排出口からピペットで吸引することもできますが、遠心力による排出や、吸水性の材料で吸い取ることも可能です。また、ビーズ充填型の場合は、試料の入ったマイクロシリンジとマイクロチップを接続するためにキャピラリーチューブ等を用いたため、測定に必要な試料および試薬量は、実際の分析に必要な量の10倍以上必要でしたが、本法は試料および試薬類は全て1滴で分析が可能となります。代表的腫瘍マーカーであるα-フェトプロテインを用いて試験した結果、従来ビーズ充填型と同等の検出限界1ng/mLで、かつ分析時間は10分と若干短くなりました。

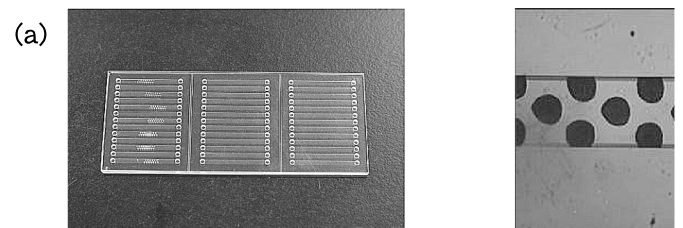


図2. 光硬化性樹脂を利用したマイクロチップイムノアッセイ用マイクロチップの写真 (a) 全体写真 (b) チャンネル部分の拡大写真

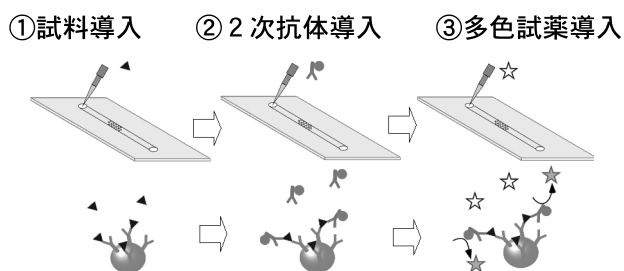


図3. 光硬化性樹脂を利用したマイクロチップ免疫アッセイの操作手順

今回開発しました光硬化性樹脂を利用したマイクロチップ免疫アッセイは、超微量試料を簡便かつ迅速に測定できることが特長です。光硬化樹脂によって形成される構造物（1次抗体固定化ビーズを含む）は、プラスチック製のマイクロチップやガラス製キャピラリーチューブでも作製できることを確認しており、コストおよび操作性からも十分実用化できる技術です。また、複数検査項目を1本のチャンネルで検査することや、目視検査も可能です。免疫アッセイをベースにした検査は、臨床検査のみならず、食品分析や環境分析などに用いられており、本開発技術がそれらの簡易迅速検査法として実用化することを期待しております。

連絡先 宮川堅次

関西ペイント株式会社 新事業本部 技術部

〒284-8562 平塚市東八幡4丁目17番1号

Tel : 0463-23-2100 Fax : 0463-24-0637

e-mail miyagawa@als.kansai.co.jp

【会告】

[第18回フォトポリマー講習会]

会期 8月20日（水）～21日（木）9時30分～17時

会場 森戸記念館（東京理科大学）

第1フォーラム 新宿区神楽坂

協賛 日本化学会

プログラム

1. 基礎編（8月20日）

- 1) フォトポリマーの光化学
千葉大 高原 茂氏
- 2) フォトポリマーの材料設計とリソグラフィ
阪府大 白井正充氏
- 3) フォトポリマーの特性評価
東理大 山下 俊氏
- 4) ラジカルおよびカチオン光硬化型樹脂とその応用
ダイセル化学工業 三宅弘人氏

2. 応用編（8月21日）

- 5) 開始剤と増感剤の利用技術
チバ・ジャパン 倉 久稔氏
- 6) 微細加工用レジスト
JSR 島 基之氏
- 7) コーティング樹脂材料とその特性
DIC 川島康成氏

8) ウエハーコート用感光性耐熱材料

日立化成工業 鍛冶 誠氏

9) 光メモリ材料開発と事業化「開発にまつわる光と陰」

TDK 南波憲良氏

参加費 会員・協賛会員30,000円
非会員40,000円 学生20,000円、
いずれも予稿集代を含む。

申込方法 ホームページ(<http://www.tapj.jp>)のメールフォームにて送信、又は氏名・所属・連絡先を明記の上FAXにて事務局(043-290-3460)までお送り下さい。

定員 95名（定員になり次第締め切らせていただきます。）

[見学会・第169回講演会]

会期 9月17日（水）

見学先 日立化成工業（株）下館工場

参加資格 当会会員のみ

参加申込 FAXにて事務局（043-290-3460）まで。
案内は後日お知らせいたします。

