

# ウェットエッチングにおける感光性樹脂の密着度評価

幡手 泰雄・戸井田 剛・上村 芳三・  
吉澤 秀和・小野 輝生\*  
(受理 平成6年5月31日)

## Adhesion strength of Photo-resist in Photoetching Process

Yasuo HATATE, Go TOIDA, Yoshimitsu UEMURA,  
Hidekazu YOSHIZAWA and Teruo ONO

Adhesion strength is one of the most important aspects of water-soluble photo-resist in photo-fabrication techniques. However, no adequate and convenient method to estimate adhesion strength to metal has been proposed.

In this study, we have developed a convenient method to evaluate the adhesion strength of water-soluble photo-resist when such a specimen is immersed only into an aqueous hydrochloric acid solution. A specimen covered with casine after the development treatment was used. The testing solution used was 0.5N aqueous hydrochloric acid at 293K. The effects of preparation conditions in photo-fabrication process on adhesion strength of photo-resist were studied. It was found from the results of measurements with commercial photo-resists that adhesion strength of casine was stronger than that of PVA.

### 【緒 言】

現在、産業界において製品にはコンパクト化が求められると同時に、高性能であり、より多くの機能を備えていることが要求されている。それを実現した金属の微細加工技術として、「フォトファブ리케이션」がある。これはFig. 1のように、加工素材である金属表面に、紫外線によって架橋したレジストの画像を形成して、露出している金属部分を腐食反応で加工する技術<sup>1)</sup>である。しかし、この技術にも限界があり、その限界はフォトレジストの解像度に依存している。そこで更に高い解像度を得るには、より密着性の高いフォトレジストが必要となる。

フォトファブ리케이션に使用するフォトレジストとして、油溶性のものと水溶性のものがある。水溶性フォトレジストは、Fig. 2に示すように紫外線の照射によって、6価のクロムイオンが還元し3価になっ

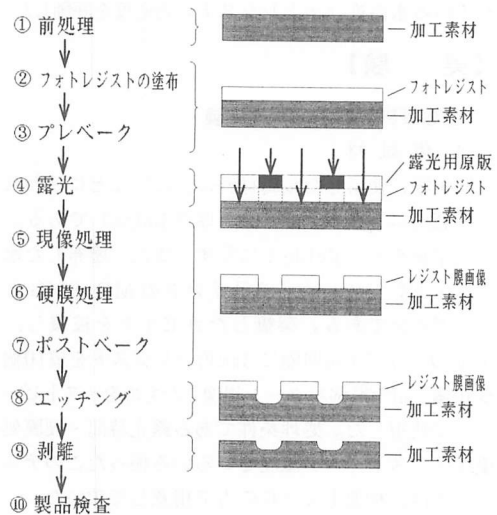


Fig. 1 フォトファブ리케이션による加工工程

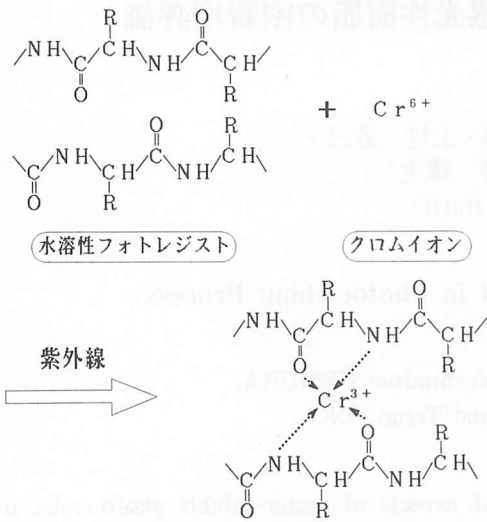


Fig.2 光架橋反応

たことで水溶性高分子が架橋反応<sup>2)</sup>を起こし、金属表面に水に不溶性レジスト膜の画像を形成する。この水溶性フォトレジストは、古くから知られ広い分野で使用されているが、油性レジストに比べ開発が遅れている。

そこで本研究では、より密着性の高い水溶性フォトレジストを開発するために次の様に研究を進めた。現在、フォトレジストの密着度を測定する方法がないため、レジストの密着度の測定方法を確立し、現在市販されている水溶性フォトレジストの密着度を評価した。

【実験】

(1) 密着度評価方法の確実実験

1.1 供試材

今回実験に使用した金属材料は、LSIなどに使われている42%ニッケル/鉄合金(厚さ150μm)である。その化学組成を、Table 1に示す。また、塗布した水溶性フォトレジストは、諸星インクのMR-SMGというカゼインである。架橋したカゼインを被覆し、Fig. 3のように1mm間隔に3mm角のレジストを縦10個\*横10個、計100個パターン現像したものをテストピースとして使用した。処理条件である露光時間・硬膜処理濃度・ポストバーク温度をいろいろ振ったこのテストピースは、(株)測上マイクロの方で用意して頂いた。

1.2 密着度評価の実験方法

Fig. 4のようにして、次の手順で密着度評価を行った。

Table 1 加工素材の化学組成

加工素材	42%ニッケル/鉄合金					
組成	C	Si	Mn	Ni	Al	Fe
wt%	0.015	0.3	0.8	42	0.1	56.785

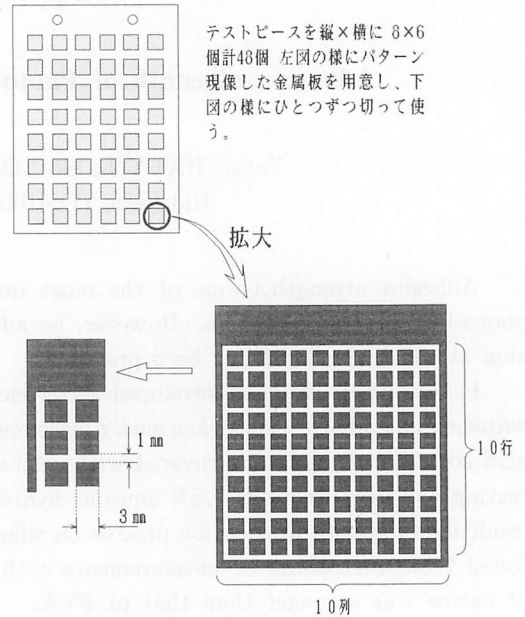


Fig.3 密着度評価に使用したテストピース

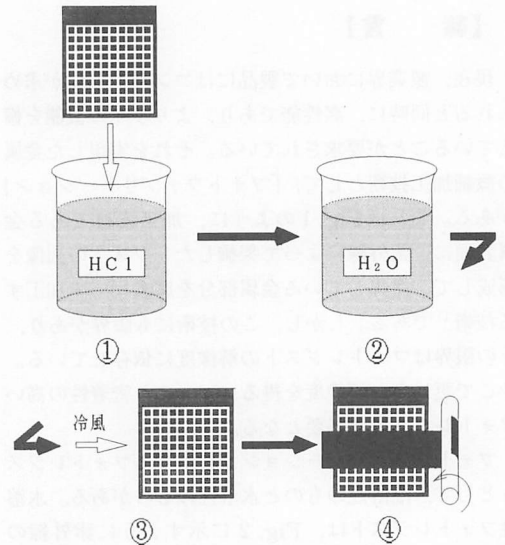


Fig.4 密着度評価方法

- ①一定濃度・一定温度の塩酸中に漬ける。
- ②所定時間経過後、蒸留水中で水洗する。
- ③軽く水をきった後、ドライヤーの風で乾燥させる。
- ④テストピースの表面に空気が入らないよう粘着テープを貼り、棒でそのテープを巻き取る。

密着度は、剥がれたレジストの枚数（剥離率）とテストピースを塩酸につけていた時間の関係から評価した。つまり、所定枚数レジストが剥がれるために塩酸中につけておく時間が長くなれば、それだけ密着度が高くなったと評価した。

### 1. 2. 1 密着度評価に及ぼす溶液条件の影響

テストピースが一定条件で処理され密着度が均一であったとしても、溶液条件の違いで密着度評価に違いが生じるようでは正しい評価ができない。よって、密着度評価に及ぼす溶液条件の影響を見るため、処理条件を露光時間150count、硬膜処理濃度3wt%、ポストバーク温度400℃一定（以後、標準条件とする）としたテストピースを用い、溶液である塩酸の濃度と温度の条件を振って密着度評価を行った。溶液濃度の条件は、温度を20℃と一定にし、濃度を0.5N, 1N, 3N, 5N, 8Nと振った。また溶液温度の条件は、濃度を0.5Nと一定にし、温度を10℃, 20℃, 30℃と振った。

### 1. 2. 2 密着度評価に及ぼす処理条件の影響

1. 2. 1の結果と操作上の点から、溶液条件を0.5N, 20℃と一定にした。今まで使用したテストピースは、

Table 2 テストピースの処理条件

シート No.	露光時間 (count)	硬膜濃度 (wt%)	ポストバーク温度 (℃)
1	80	3	400
2	120	3	400
3	150	3	400
4	200	3	400
5	300	3	400
6	150	0	400
7	150	1	400
8	150	3	400
9	150	5	400
10	150	7	400
11	150	3	0
12	150	3	100
13	150	3	300
14	150	3	400
15	150	3	560

標準条件で処理していたが、この処理条件を変えれば、密着度が落ちたりあるいは良くなるのが考えられる。従って、この密着度評価方法で、この処理条件の変化が評価できれば、水溶性フォトレジストの密着度評価が確立できる。よって、密着度評価に及ぼす処理条件の影響を見るため、標準条件を基準にして、露光時間・硬膜処理濃度・ポストバーク温度の条件を Table 2 のように振ったテストピースを用い、密着度評価を行った。

## 〔2〕 実験室レベルの塗布装置による塗布実験

### 2. 1 塗布装置

実験室に暗室を設置し、その中で市販の水溶性フォトレジストを塗布するために、Fig. 5 に示したようなプレバーク処理まで行える浸漬・引き上げ型のレジスト塗布装置を製作した。

- ①オリエンタルモーター製のリニアヘッドを付けたスピードコントロールモーター
- ②42%ニッケル／鉄合金の板 (150mm\*100mm)
- ③レジスト槽 (1.3ℓ)
- ④温度計
- ⑤通風孔
- ⑥ドライヤー
- ⑦金属板の出し入れをするための窓
- ⑧金属板の上下移動と、乾燥BOX内の熱によってレジストが劣化しないための窓

### 2. 2 塗布実験方法

モーター①によって、前処理で脱脂等をしてある42%ニッケル／鉄合金の板②をMR-SMGの入ったレジスト槽③に浸漬・引き上げし、フォトレジストを塗布した。引き上げると同時に、⑥にセットしたドライヤーによって所定温度まで上げられた乾燥BOX内で、プレバークを行った。露光には、400Wの高圧水銀灯

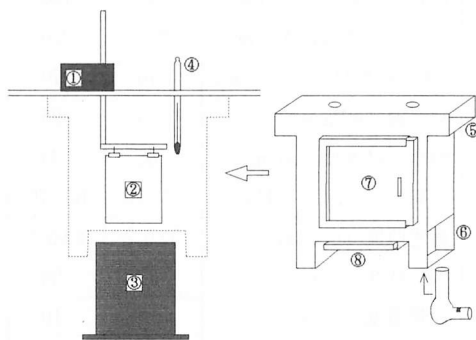


Fig. 5 浸漬・引き上げ型レジスト塗布装置

を、ポストバークには電気炉を用いた。上記のテストピースのようにパターン現像することが困難なため、表面にカッターで3mm間隔に格子状の傷をつけることによって、上のテストピースと同じように3mm角のレジストを縦10個\*横10個、計100個あるテストピースを作った。そして、上記の密着度評価を行った。塗布実験の処理条件は、Table. 3に示す。

### (3) 市販の水溶性フォトレジストの密着度評価

市販の水溶性フォトレジストを、カゼイン4種類とPVA3種類用意した。それらを上記と同様に実験室で塗布し、密着度評価を行った。処理条件は、Table. 4に示す。

Table 3 塗布実験の処理条件

	MR-SMG (諸星インク)		
	1回目	2回目	3回目
調合比 レジスト (ml)	1		
蒸留水 (ml)	0.4	←	←
重クロム酸アンモニウム (g)	12.5		
粘度 (mPa·s)	25	←	←
引き上げ速度 (cm/min)	85	←	←
プレバーク温度 (°C)	65~75	←	←
露光照度 (mw/cm)	5±0.2	←	←
時間 (min)	13	16	30
硬膜濃度 (wt%)	3	←	←
ポストバーク温度 (°C)	220	←	←

## 【結果】

### (1) 密着度評価方法の確性実験

#### 1. 1 密着度評価に及ぼす溶液条件の影響

密着度評価に及ぼす溶液濃度・温度の影響を調べた結果が、各々Fig. 6, 7に示してある。

濃度が高くなるにつれ剥離し始める時間（以後、剥離開始点とする）は早くなるが、ある濃度を越えると剥離開始点は遅くなった。これは、発生した水素がテストピースの金属露出部分に多量に付着し始めたため、塩酸の進行が妨げられたためと思われる。

また温度が高くなるにつれ剥離開始点は早くなるし、剥離し終わるまでにかかる時間が短くなった。

#### 1. 2 密着度評価に及ぼす処理条件の影響

Fig. 8に、密着度評価に及ぼす露光時間の影響を調べた結果を示す。

露光時間が長くなれば、それだけ剥離開始点は遅くなり、密着度は増したと評価できる。これは、紫外線の照射によって光架橋反応が進み、密着度が増したためと考えられる。

Fig. 9に、密着度評価に及ぼす硬膜処理濃度の影響を調べた結果を示す。

硬膜処理濃度が高くなれば、それだけ剥離開始点が遅くなり、密着度は増したと評価できる。これは、重クロム酸水溶液によってテストピース上の未反応であるレジストの架橋反応が進められ、密着度が増したためと考えられる。

Fig. 10に、密着度評価に及ぼすポストバーク温度

Table 4 市販の水溶性フォトレジスト処理条件

	富士薬品工業(株)			ウエノ(株)		ユニオン化学工業(株)
	FR-15	FR-16	FR-17	コンジスト1000	コンジストB	PG-15
調合比 レジスト (ml)	700	700	700	700	500	400
蒸留水 (ml)	250	270	270	200	350	700
重クロム酸アンモニウム (g)	70	70	70	7	18	4
粘度 (mPa·s)	25	25	25	25	25	25
引き上げ速度 (cm/min)	85	85	85	85	85	85
プレバーク温度 (°C)	60~70	60~70	60~70	60~70	55~60	55~60
露光照度 (mw/cm)	5±0.2	5±0.2	5±0.2	5±0.2	5±0.2	5±0.2
時間 (min)	30	30	30	40	40	35
硬膜濃度 (wt%)	10	10	10	7	5	4
ポストバーク温度 (°C)	190	190	190	220	150	190

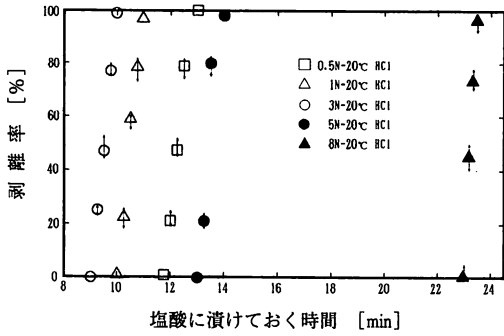


Fig. 6 密着度に及ぼす溶液濃度の影響

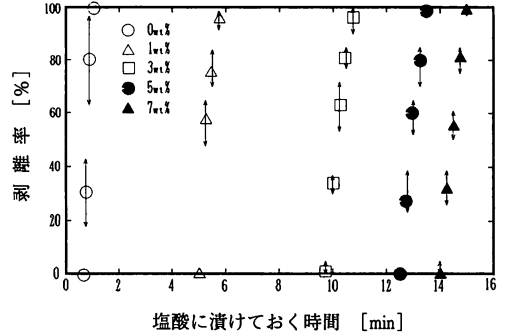


Fig. 9 密着度に及ぼす硬膜処理濃度の影響

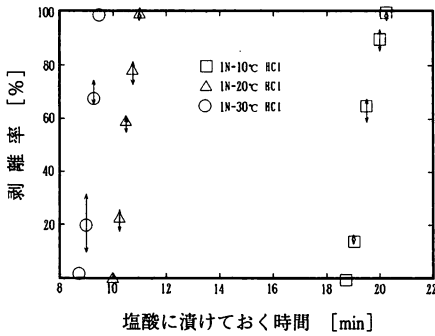


Fig. 7 密着度に及ぼす溶液温度の影響

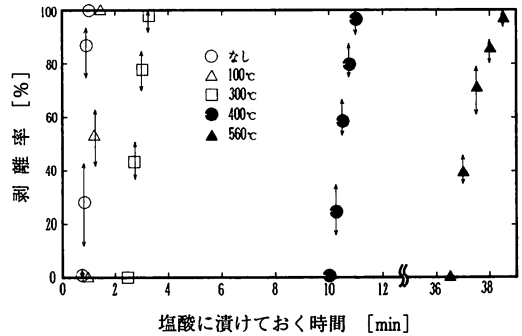


Fig. 10 密着度に及ぼすポストバーク温度の影響

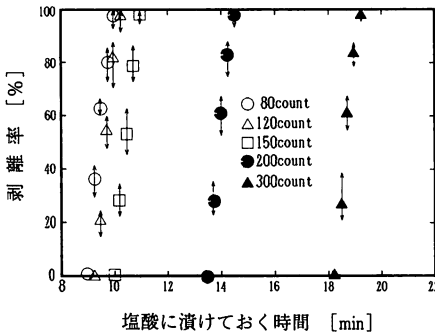


Fig. 8 密着度に及ぼす露光時間の影響

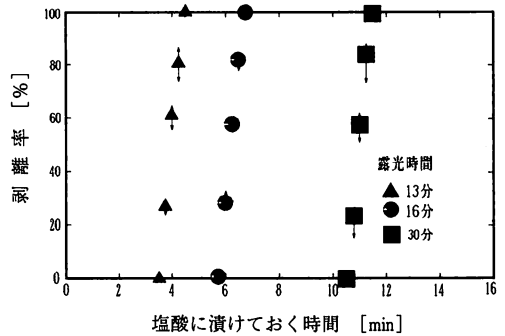


Fig. 11 塗布装置による塗布実験の密着性評価

の影響を調べた結果を示す。

ポストバーク温度が上がれば、それだけ剥離開始点は遅くなり、密着度は増したと評価できる。これは、架橋反応が熱によって進められ、密着度が増したためと考えられる。

〔2〕 実験室レベルの塗布装置による塗布テスト

実験室の塗布装置を用いて塗布したテストピースは、均一にレジストが塗布されているか検討するため、密

着度評価を行った。その結果を、Fig. 11に示す。

露光時間が長くなれば、それだけ剥離開始点が遅くなった。また、剥離開始点から剥離し終わる点までの軌跡が、上の処理条件の密着度への影響で得られた結果に似ていた。

〔3〕 市販の水溶性フォトレジストの密着度評価

実験室の塗布装置を用いて、市販の水溶性フォトレジストを塗布し、密着度を評価した。その結果を、

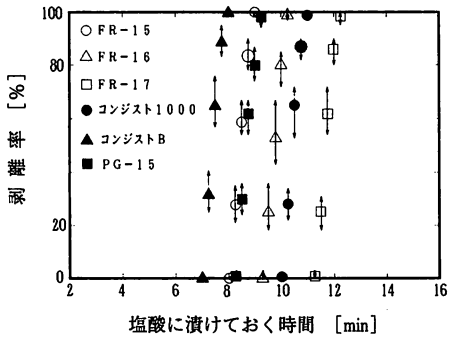


Fig. 12 市販の水溶性フォトレジストの密着度評価

Fig. 12に示す。

各々の水溶性フォトレジストに対して、実験室において出来る限りの最適な条件で塗布を行った結果、PVA系レジストよりカゼイン系レジストの剥離開始点の方が遅かった。

## 【結 言】

### 〔1〕 密着度評価方法

溶液である塩酸の条件が定温・定濃度であれば、塩酸によって相対的に弱められた水溶性フォトレジストの金属に対する密着度が正しく評価できることがわかった。また、溶液条件を低温にすれば、剥離の進行が緩

やかになり観察し易くなることもわかった。

### 〔2〕 実験室レベルの塗布装置による塗布テスト

溶液条件を一定にし密着度評価を行った場合、均一にレジストが塗布できていると、密着度評価に処理条件の違いが顕著に現れることが上の1, 2の結果よりわかっている。よって、塗布実験で露光時間に違いをつけた結果、顕著にその処理条件の違いが密着度評価に現れたので、実験室レベルの塗布装置でもフォトレジストの塗布は均一にできることを確認した。ただし、実験室の環境には、レジストの密着度に対してマイナスとなる点が多いので、できる限り温度や紫外線に注意して塗布を行うことが必要である。

### 〔3〕 市販の水溶性フォトレジストの密着度評価

市販の水溶性フォトレジストであるカゼイン系レジストとPVA系レジストでは、比較的酸に強いカゼイン系レジストの方がPVA系レジストに比べて金属に対する密着度が高いということがわかった。

これら結果が、今後より密着性の高い水溶性フォトレジストを開発していくうえで役立つと思われる。

## 〔参考文献〕

- 1), 2) 高橋貴夫著; “図解フォトファブリケーション”, 総合電子出版.