

1

フォトポリマーの材料設計

信州大学 ファイバーイノベーション・インキュベータ
上野 巧

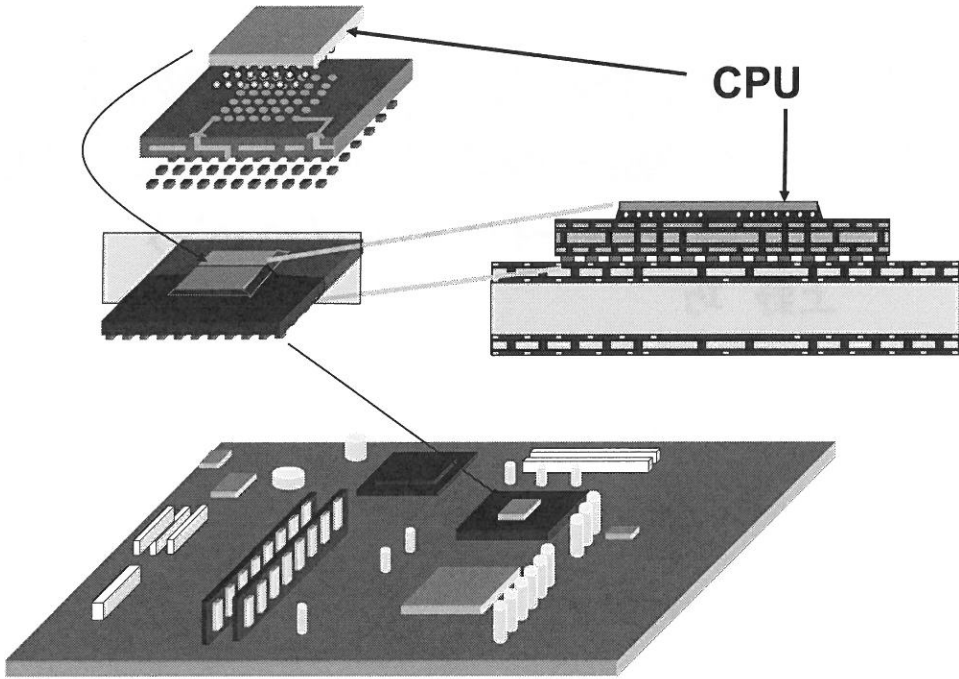
フォトポリマー

2

- フォトポリマーの利用
- フォトポリマー(感光性材料)の種類
- 組成

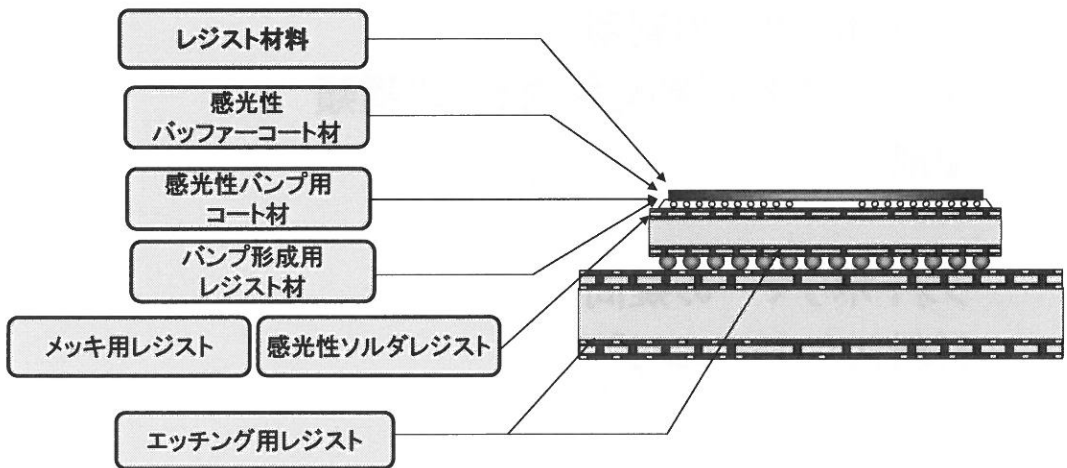
- フォトポリマーの疑問
- 材料スクリーニング

LSI実装



3

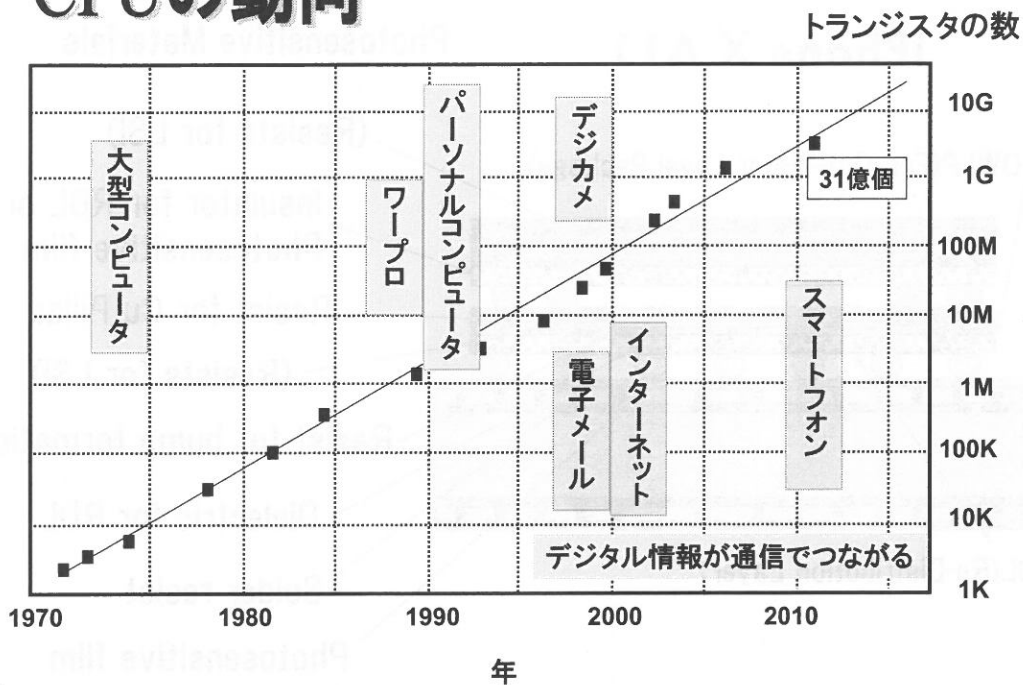
LSIで用いられる感光性材料



4

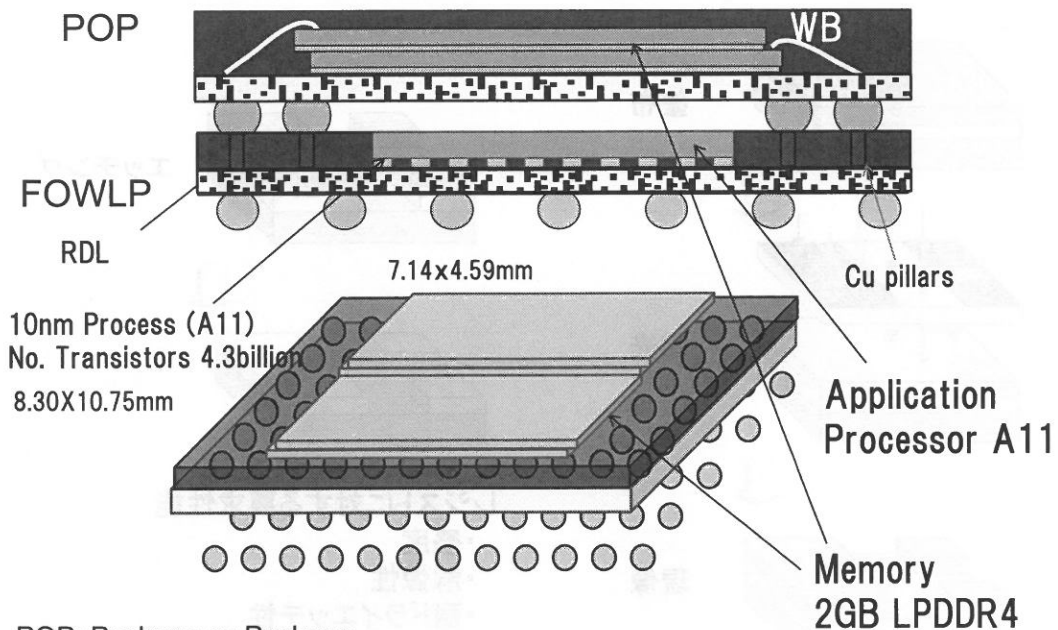
LSI: Large Scale Integrated Circuits

CPUの動向



iPhone X A11

Wire bonding are located outside

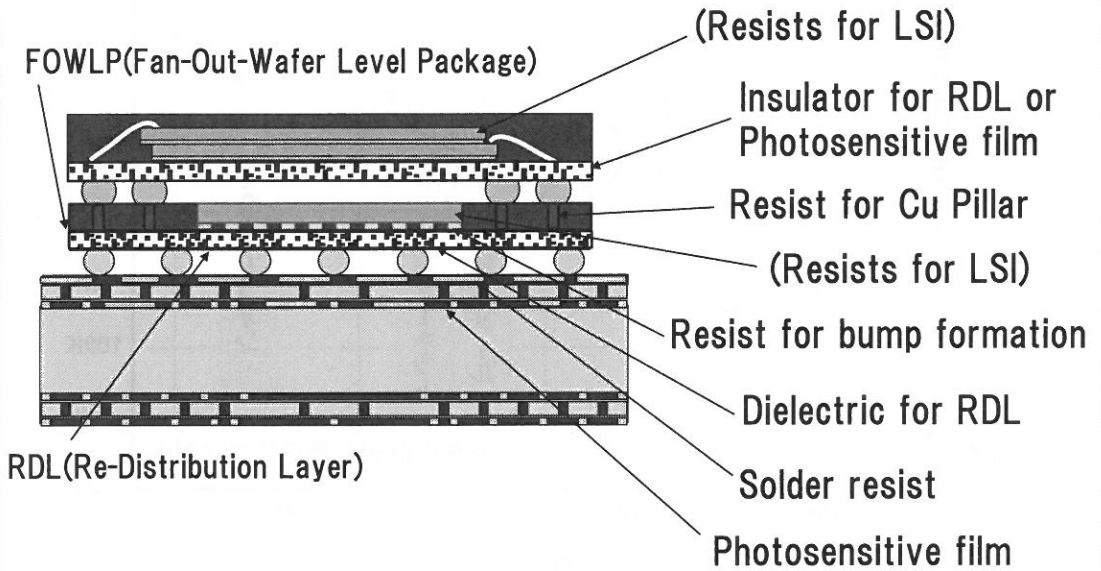


POP: Package on Package
FOWLP: Fan-out Wafer Level Package

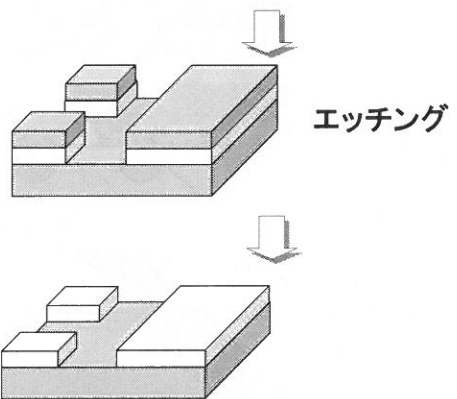
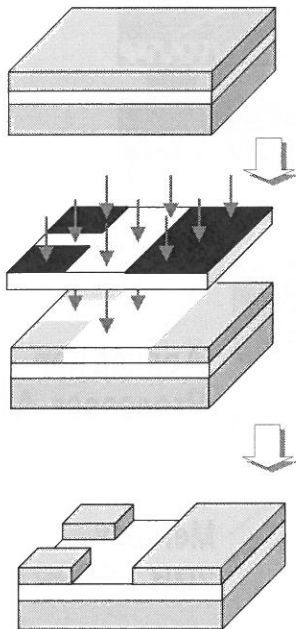
LSIで用いられる感光性材料

iPhone X A11

Photosensitive Materials



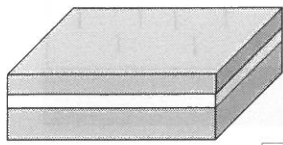
リソグラフィプロセス



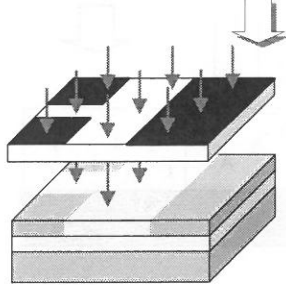
レジストに対する要求性能

- ・感度
- ・解像性
- ・耐ドライエッチ性

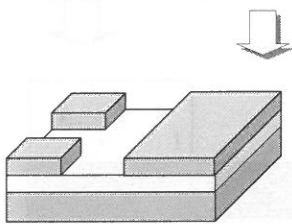
フotpリマープロセス



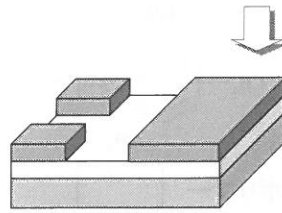
塗布



露光



現像



キュア

永久膜

感光性材料が残る

9

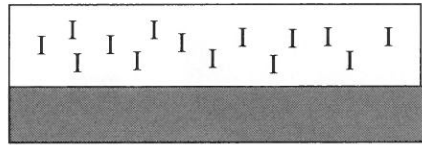
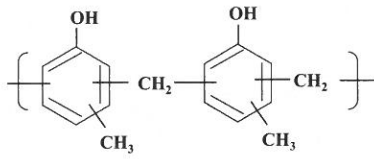
感光性材料の種類

10

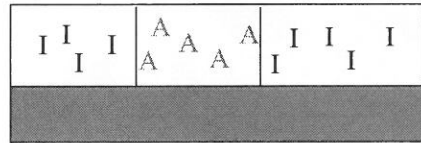
- ポジ型 ジアゾナフトキノン(DNQ)系
- 光重合
- 化学増幅系

- 逐次反応
- 連鎖反応
- 触媒反応

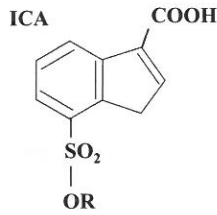
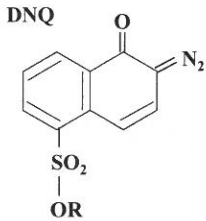
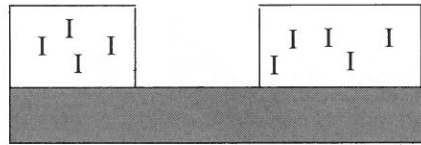
ポジ型感光性材料



露光

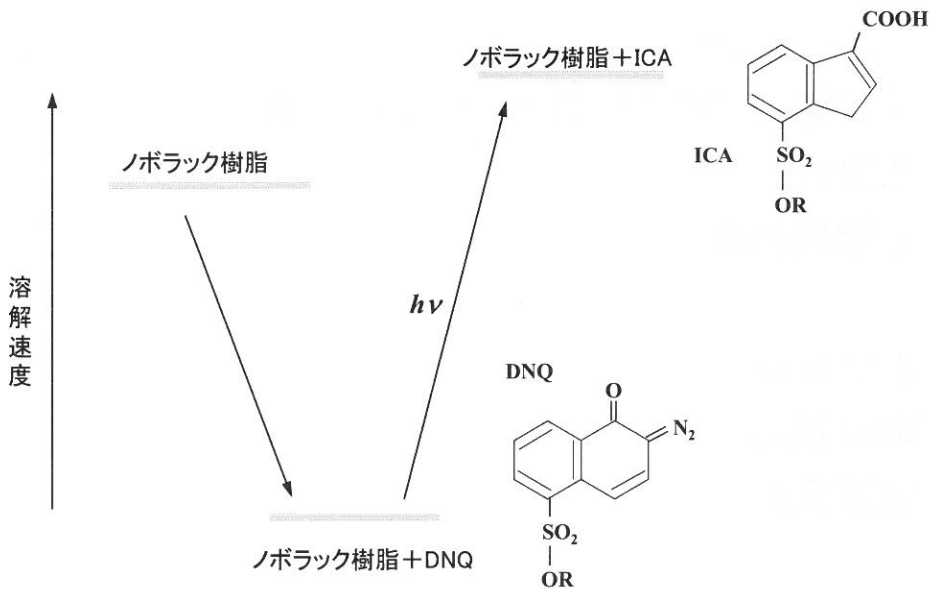


現像

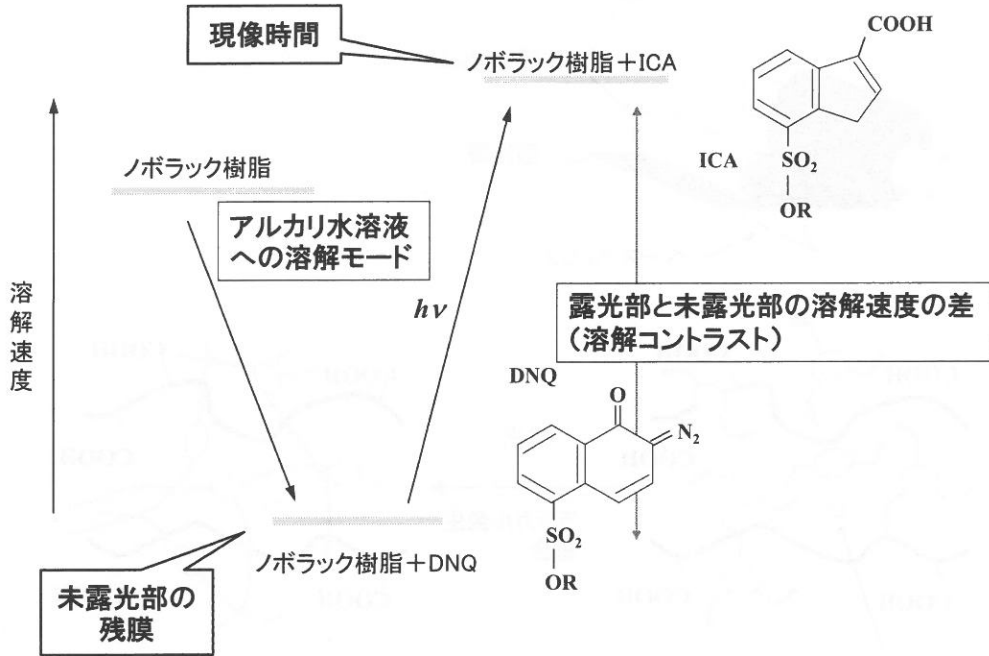


11

ジアゾナフキノン系ポジ型レジストの溶解特性



ジアゾナフキン系ポジ型レジストの溶解特性

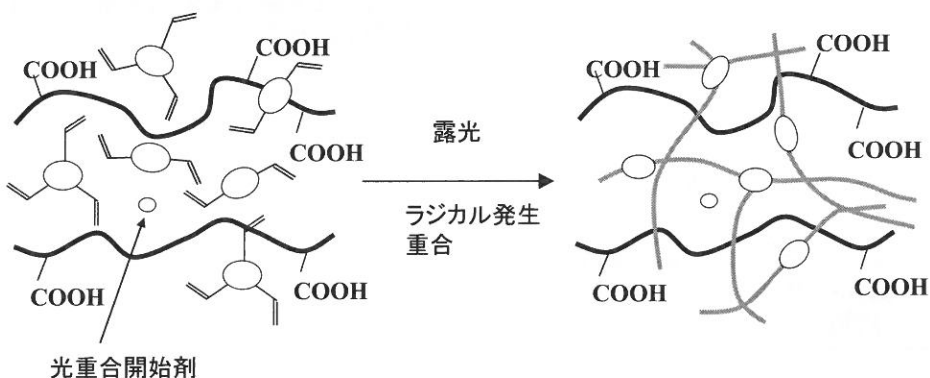
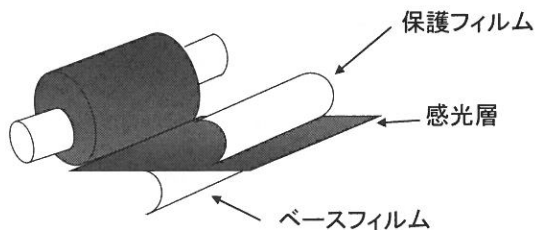


DNQ系ポジ型材料開発

14

- アルカリ現像可能感光剤
- 基本組成はベースポリマーとDNQ
- アルカリ可溶性ベースポリマー
- DNQの感光領域(g線(436nm)とi線(365nm))
- DNQとベースポリマーとの相互作用で溶解抑制
- 露光による溶解促進
- 露光部と未露光部の溶解速度の差

光重合系感光材料

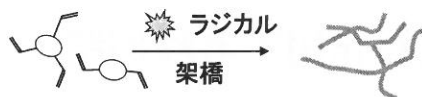


光重合系の感光性

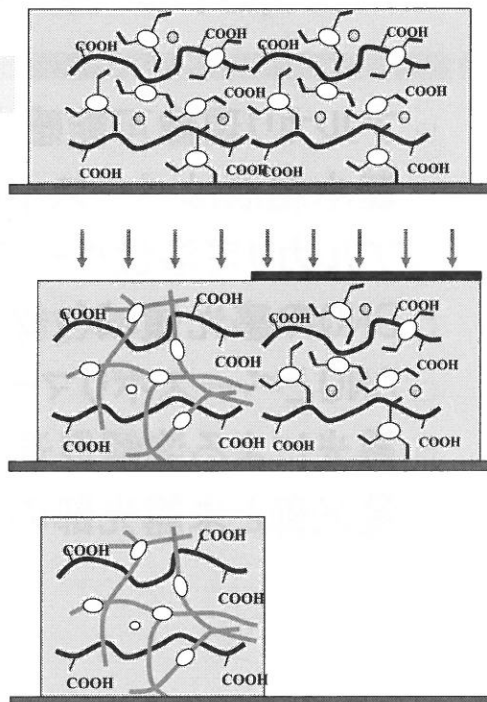
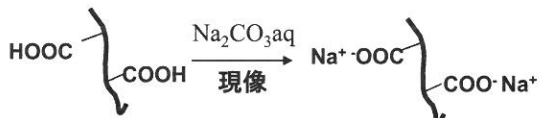
光開始系：光照射でラジカル発生



光架橋剤：ラジカルにより重合



ポリマ：未露光部の溶解除去



16

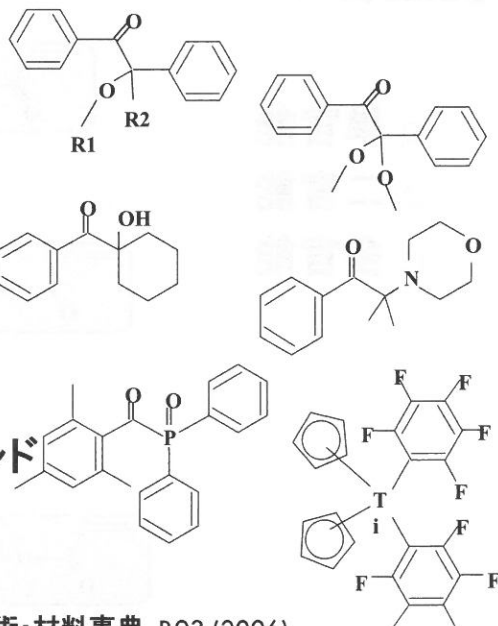
光重合系感光性材料

17

- アルカリ現象が多い
- 組成はベースポリマー、光重合開始剤、ラジカル重合モノマー
- ラジカルの発生する光開始剤の感光領域および発生するラジカル
- ラジカル重合の進展
- ラジカル重合による溶解性の抑制
- 未露光部の溶解性確保

光重合開始剤

- ベンゾイン
- ベンジルケタール
- ヒドロキシアセトフェノン
- アミノアセトフェノン
- アシルフォスフィンオキシド
- チタノセン

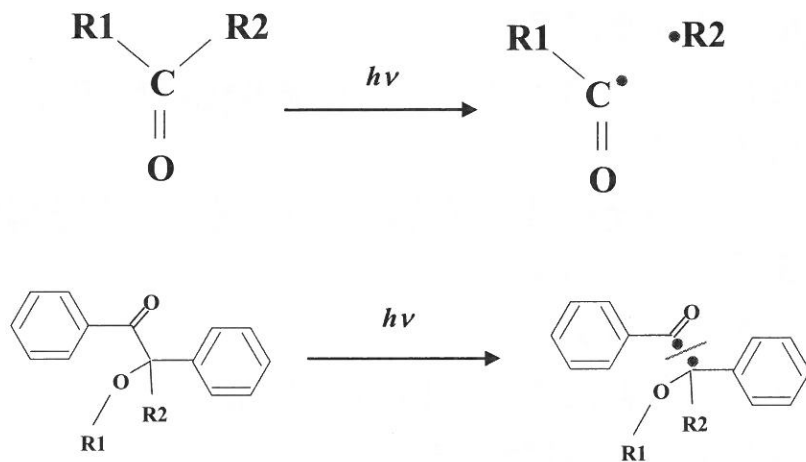


岡 英隆,「光重合開始剤」, 光応用技術・材料事典. P.93 (2006)

倉 久稔,「光重合促進剤」, 光応用技術・材料事典. P.104 (2006)

18

光重合開始剤 Norrish反応

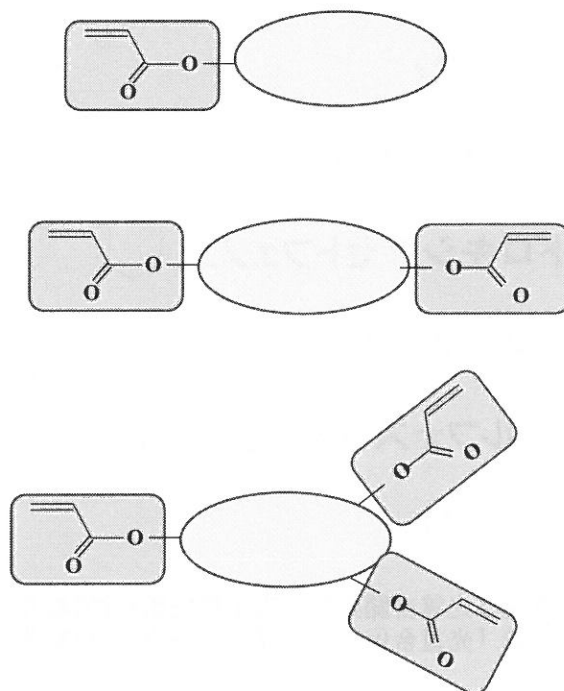


永松元太郎 乾 英夫, 「感光性高分子」, 高分子サイエンティフィック(1977)

19

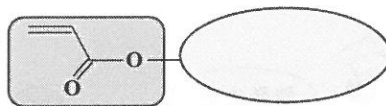
光重合モノマー

- 単官能
- 二官能
- 多官能

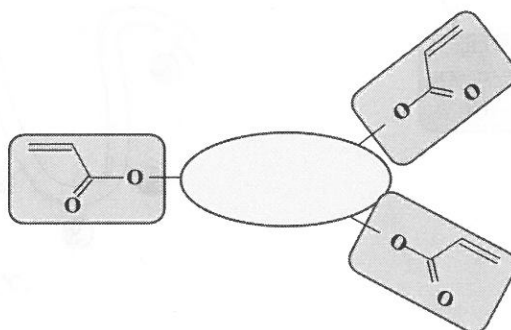


20

光重合モノマー



- 剛直性
- 柔軟性
- 現像性
- 耐熱性
- 接着性
- 粘度
- 屈折率



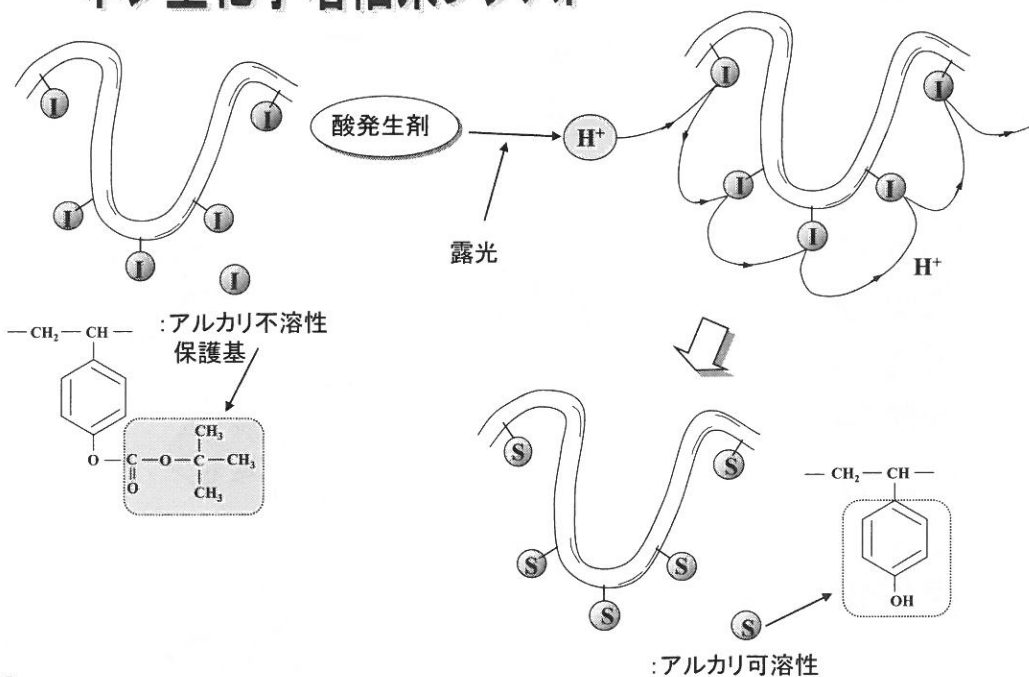
21

光重合モノマー

- 光応用技術・材料事典 反応性モノマー、プレポリマーの表
- 稲田和正, 「UV/EB硬化材料」, 光応用技術・材料事典. P.133 (2006)
- 例えばビスフェノールA骨格二官能モノマー 東亜合成、共栄社化学、新中村化学、日本化薬、荒川化学、サートマー、第一工業製薬、大阪有機化学、サンプロコ、ダイセルUCB、日立化成

22

ポジ型化学増幅系レジスト



23

化学増幅型レジストとは

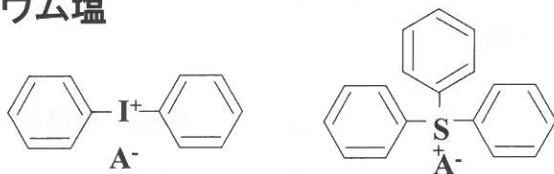
- 光によって触媒発生
- 触媒反応が起こる(多数)
- 反応生成物の溶解性が初期と異なる
- 実効的量子収率 > 1

量子収率: 生成物の数/吸収光子1個当たり

24

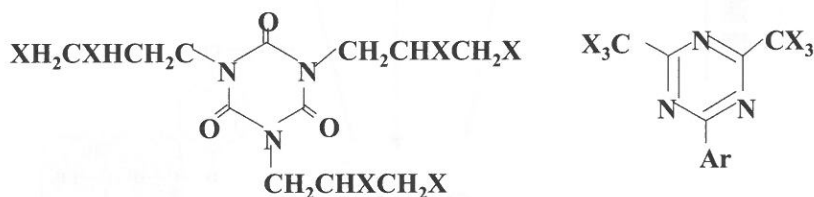
酸発生剤

オニウム塩



A⁻: CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, C₈F₁₇SO₃⁻

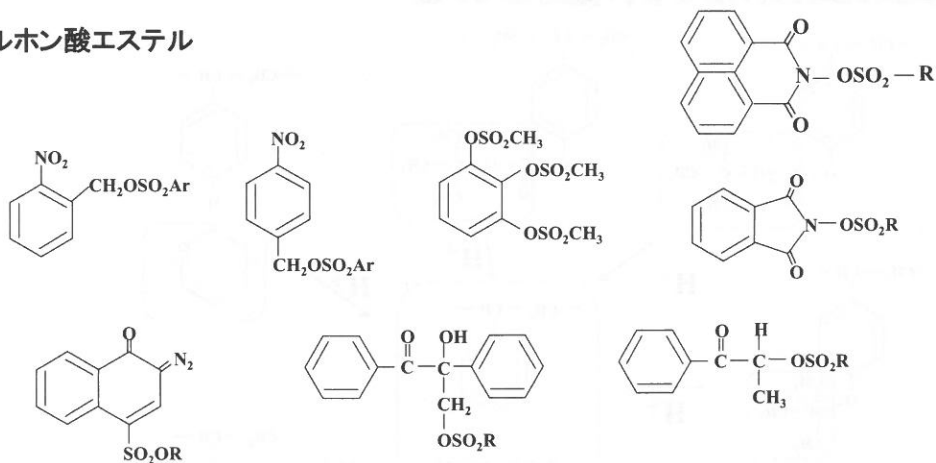
ハロゲン系



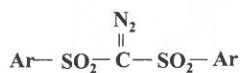
25

酸発生剤

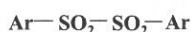
スルホン酸エステル



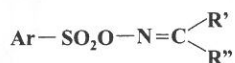
スルホニルジアゾメタン



ジスルホン

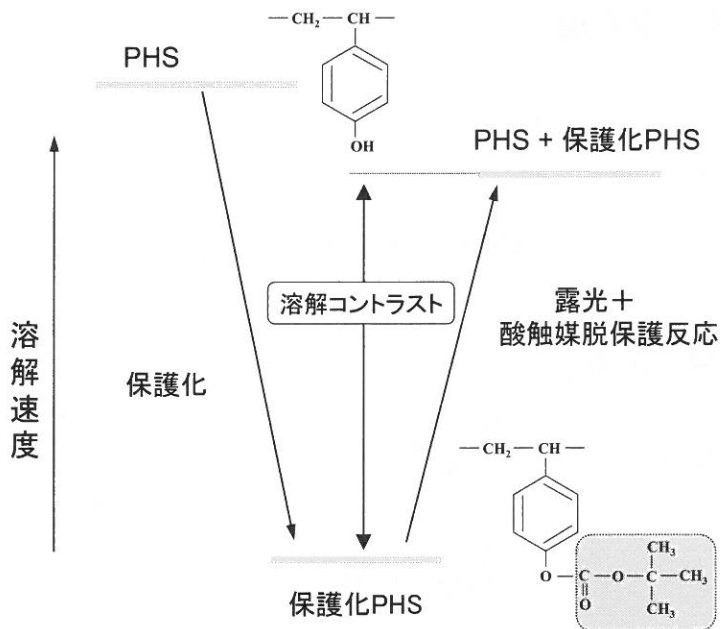


オキシムスルフォネート



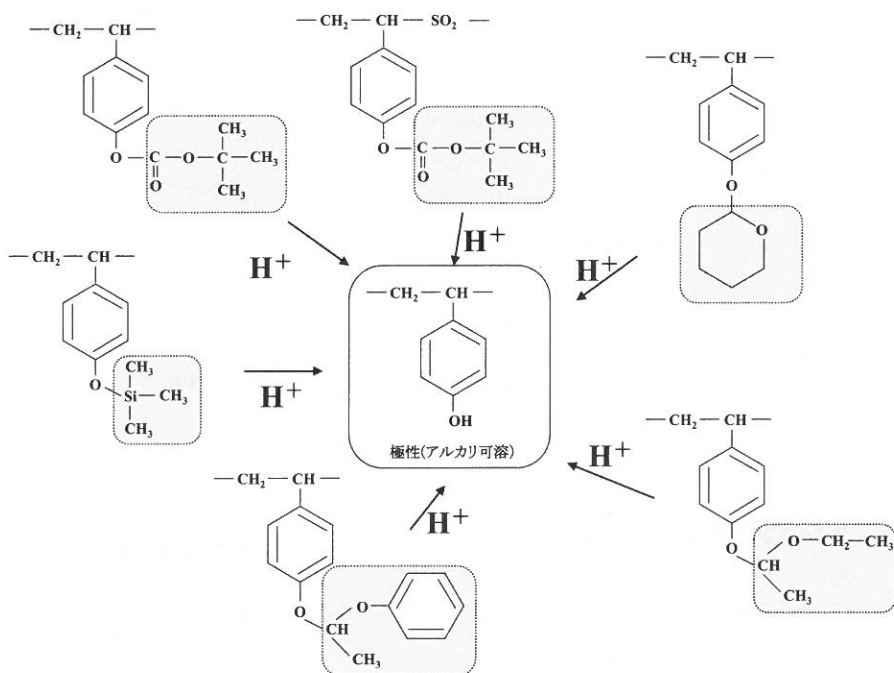
26

ポジ型化学増幅系レジスト



27

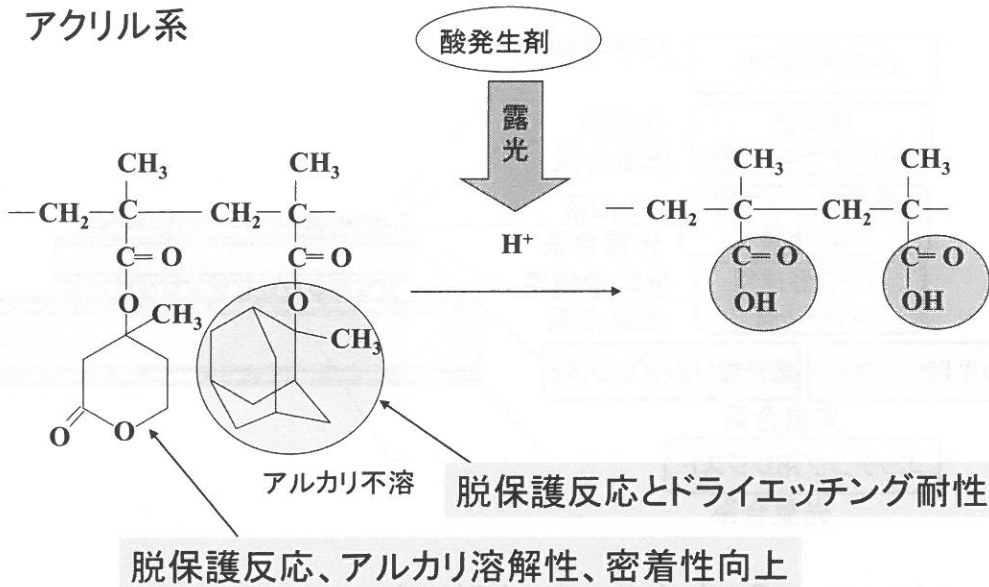
酸触媒脱保護反応



28

Arレジスト(第三世代)

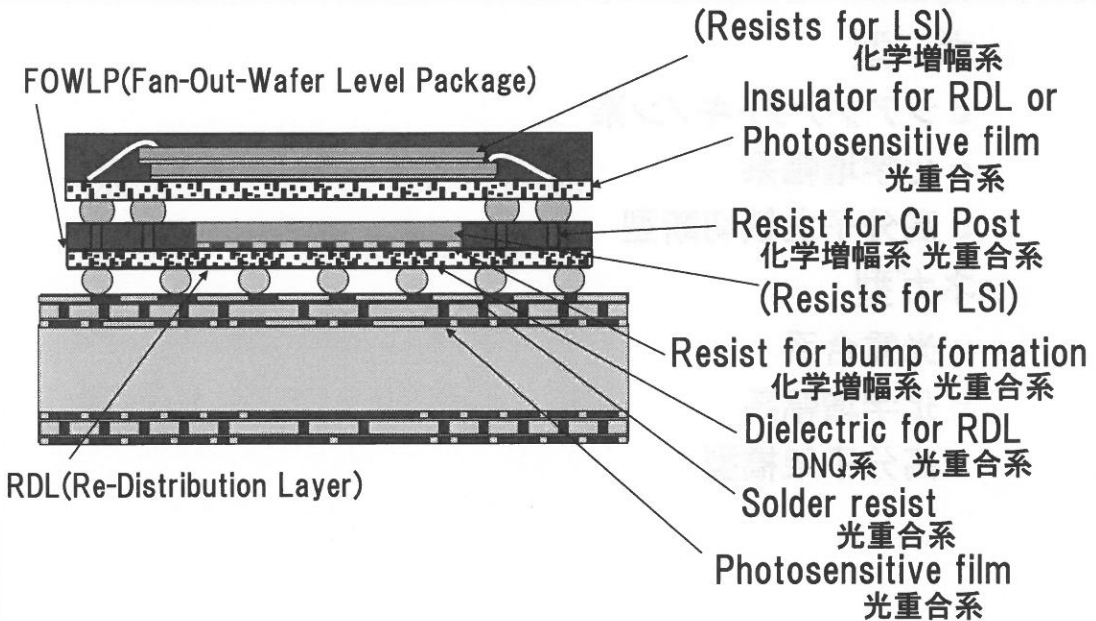
アクリル系



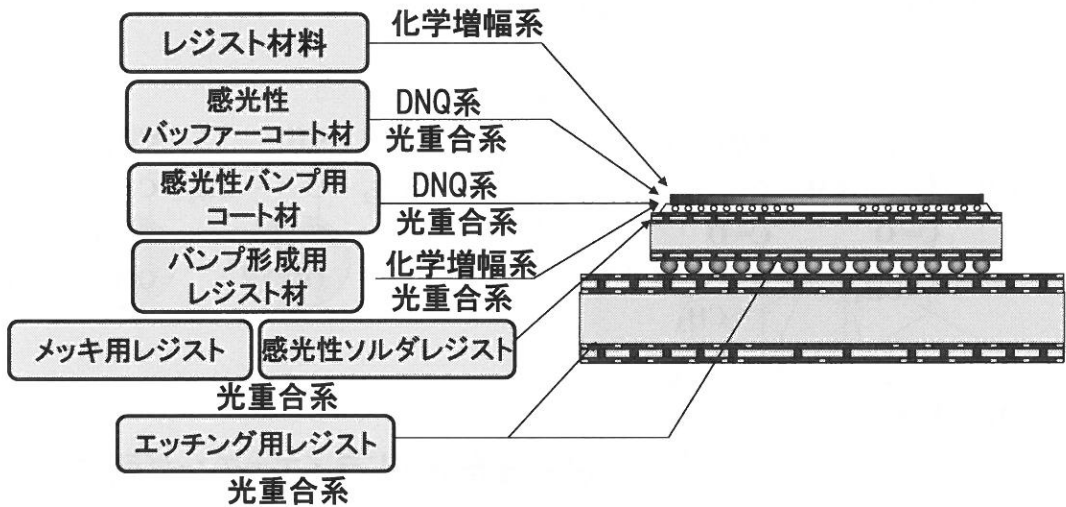
29

iPhone X A11

Photosensitive Materials



LSIで用いられる感光性材料



31

LSI: Large Scale Integrated Circuits

ポジ型とネガ型

32

- ポジ型
 - ジアゾナフトキノン系
 - 化学増幅系
 - 高分子主鎖切断型
- ネガ型
 - 光重合系
 - 化学増幅系
 - 高分子架橋型

感光性材料の種類

33

- レジスト
 - ポジ型 ジアゾナフトキノン(DNQ)-ノボラック系:TFT用
 - 光重合 プリント基板用
 - 化学増幅系 LSI製造用(ArF、KrF、EUV用)、マスク製造(EB用)、厚膜レジスト(SU-8)
- 永久膜タイプ
 - ポジ型 ジアゾナフトキノン(DNQ)系 感光性PBO
 - 光重合 感光性ネガ型ポリイミド、カラーレジスト、各種感光性永久膜
 - 化学増幅系 感光性PBO、カチオン重合系

フォトポリマーの疑問

34

- フォトポリマーの種類？
- なぜ光を用いる？
- 光化学反応は選択的？
- 光吸収が起これば反応は進む？
- Lambert-Beer則？
- 光はまっすぐ進む？
- 固体内反応？
- 現像プロセスはなぜ重要か？
- 感度の注意点は？
- 解像度を決める要因は？

なぜ光を用いる？

35

**光化学反応と熱反応
との違いは？**

36

波長と光量子のエネルギー

$$\Delta E = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda}$$

400 nmのとき

$$= 6.63 \times 10^{-34} (J \times s) \times \frac{3 \times 10^8 (m/s)}{400 \times 10^{-9} (m)}$$

$$= 4.97 \times 10^{-19} J$$

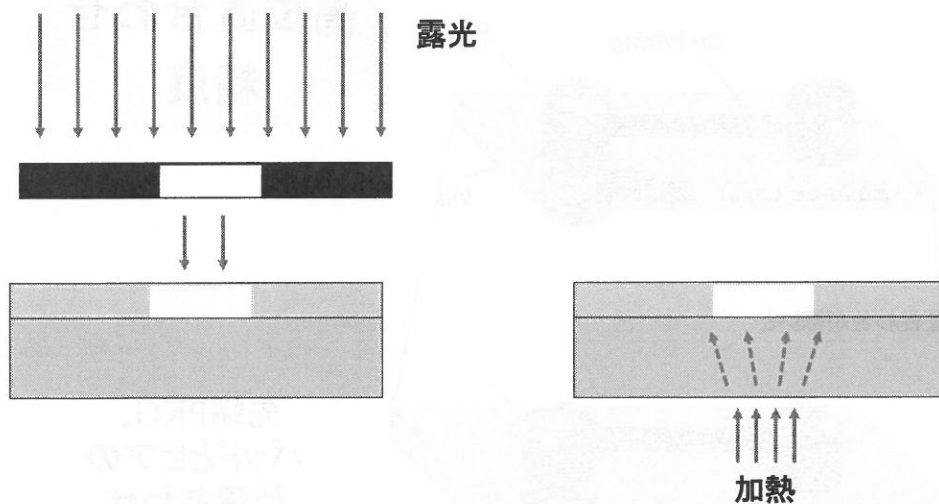
波長に依存する

$h\nu = kT$ としたとき

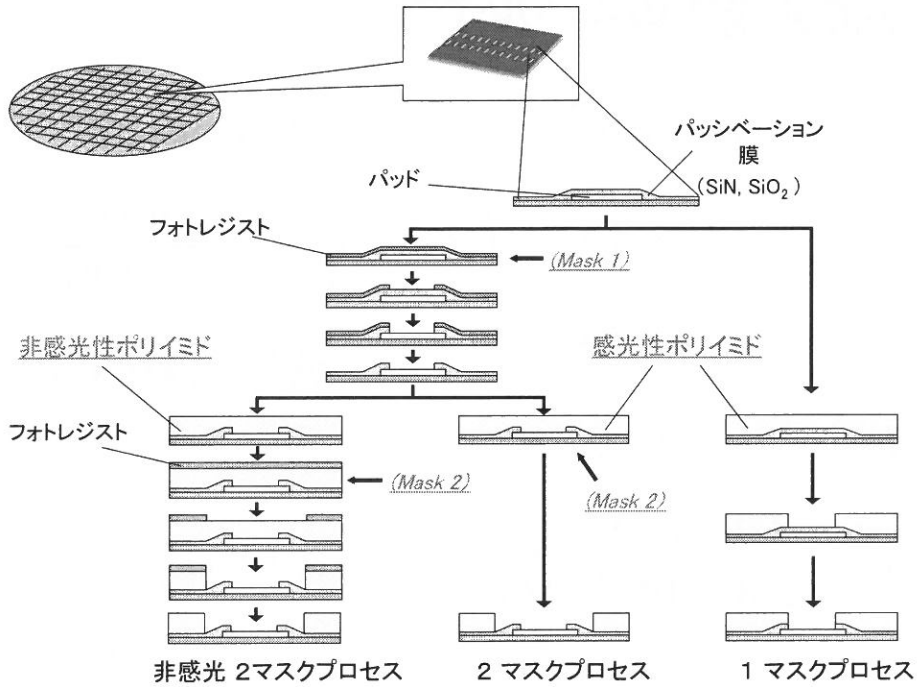
$$T = \frac{4.97 \times 10^{-19} (J)}{1.38 \times 10^{-23} (J/K)} = 3.59 \times 10^4 (K)$$

37

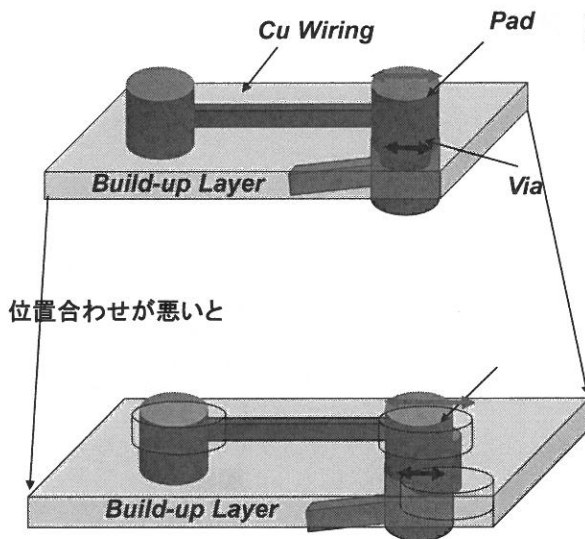
光反応と熱反応



感光性材料の利点



位置合わせの重要性



高精度位置合わせ

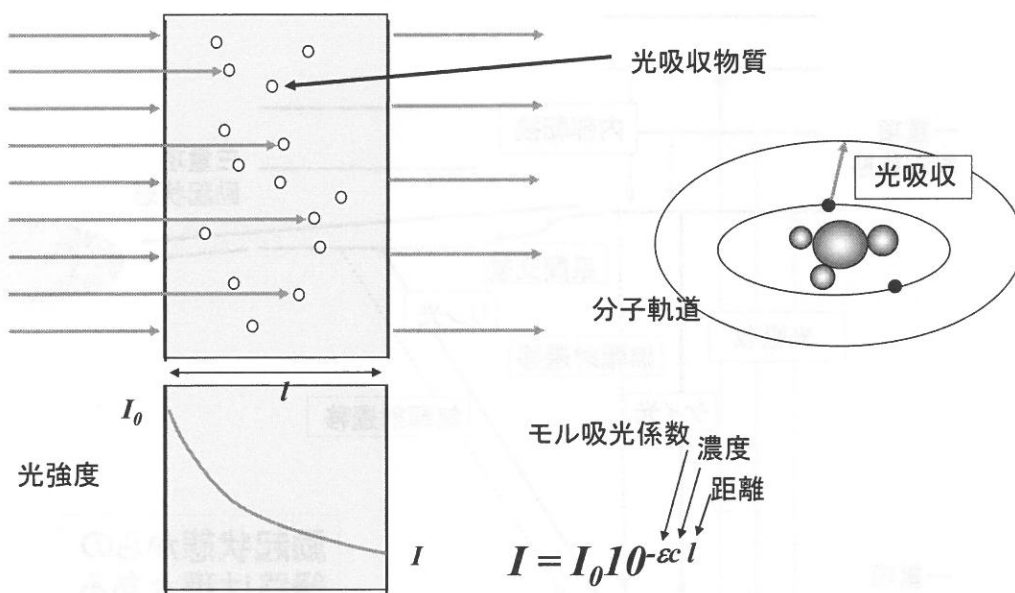
先端PKG、パッドとビアの位置合わせ

光化学反応は選択的？

光吸収が起これば反応は進む？

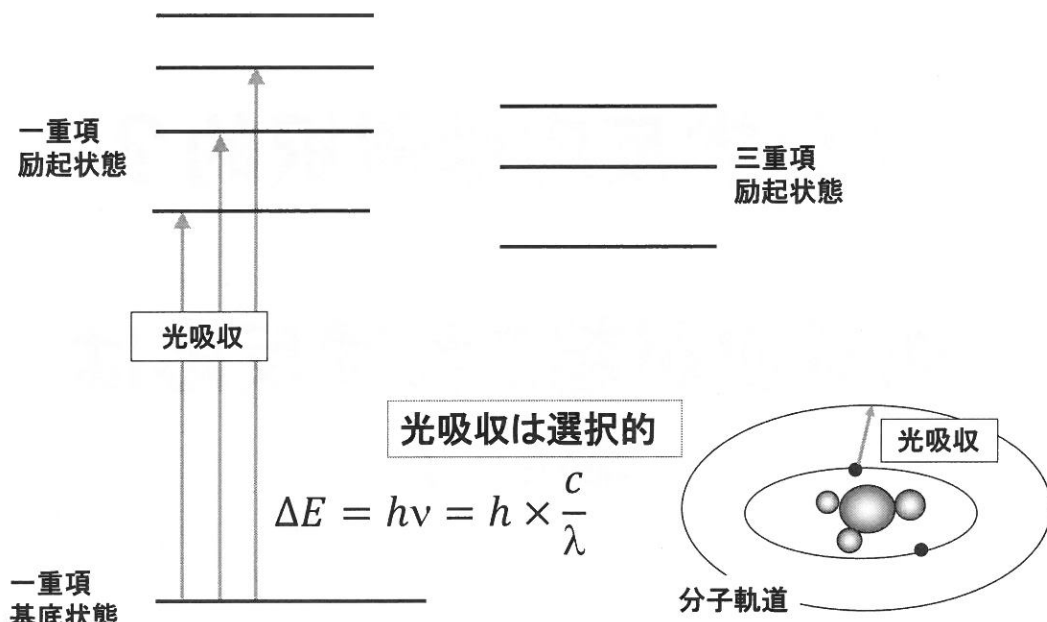
41

光の吸収



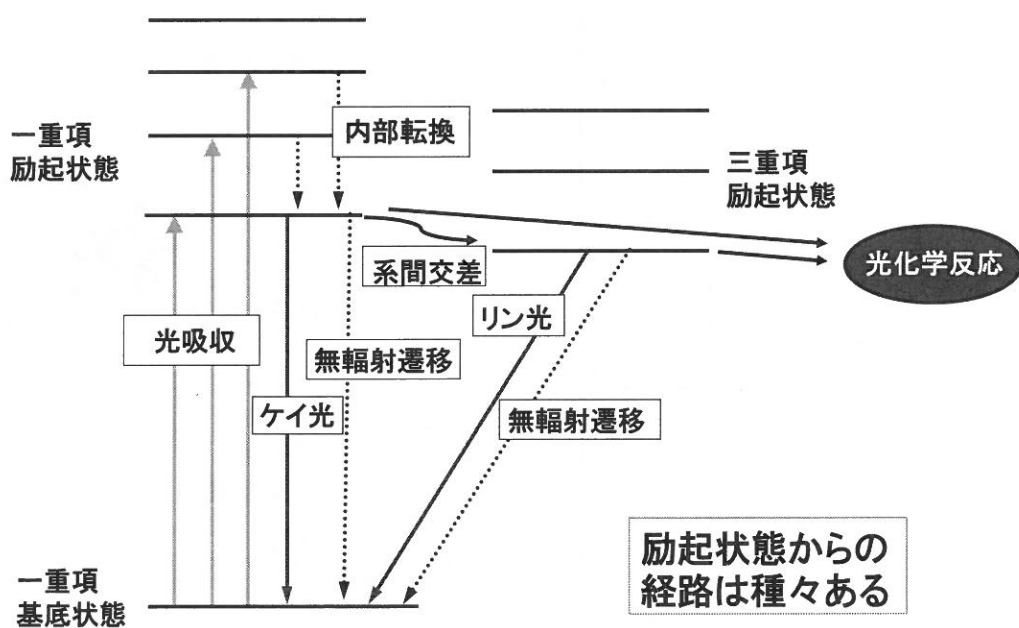
42

光吸収(光励起)



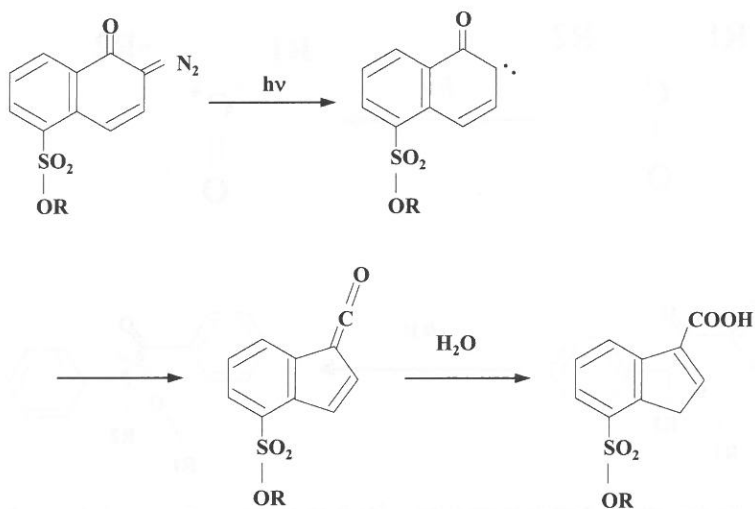
43

励起状態の変遷

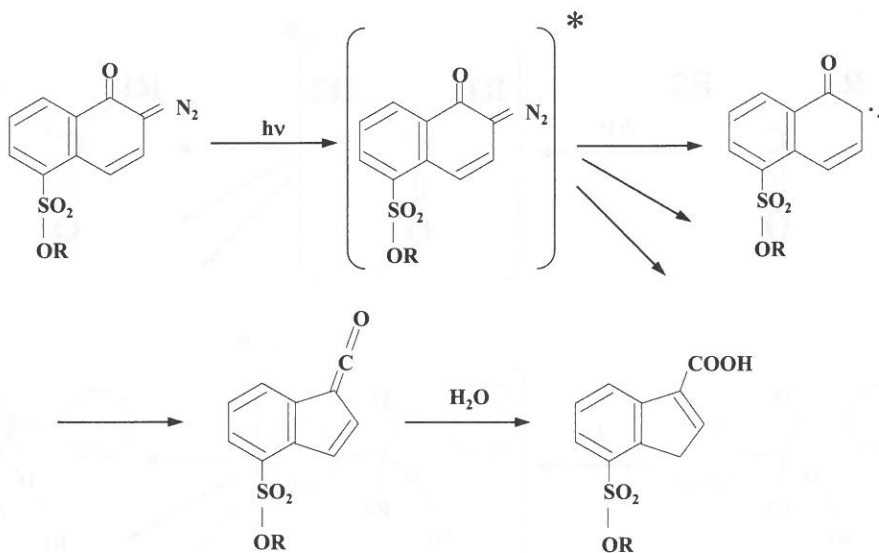


44

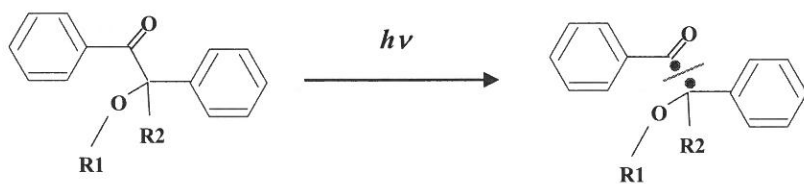
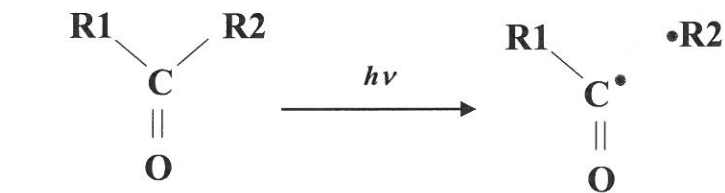
ジアゾナフトキンの光化学



ジアゾナフトキンの光化学



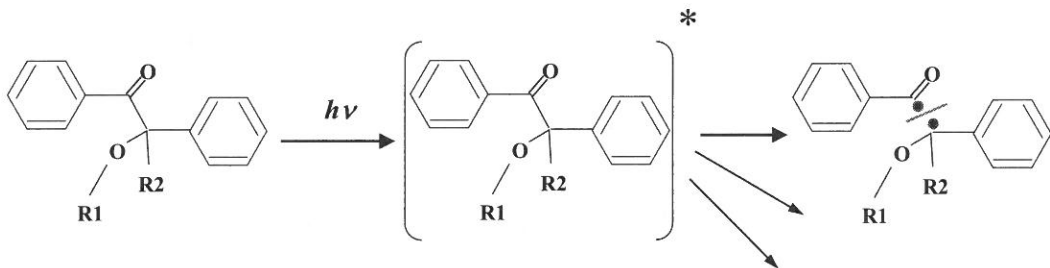
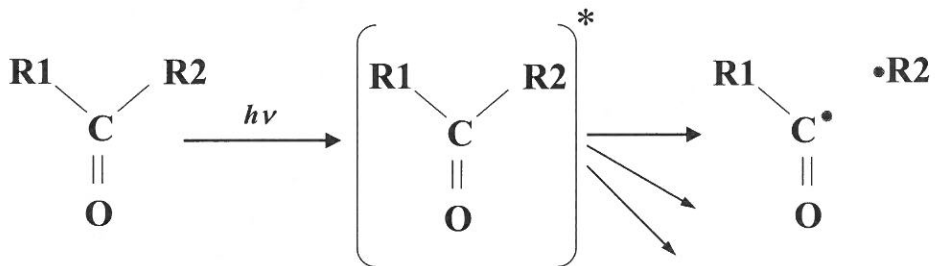
光重合開始剤 Norrish反応



永松元太郎 乾 英夫,「感光性高分子」,高分子サイエンティフィック(1977)

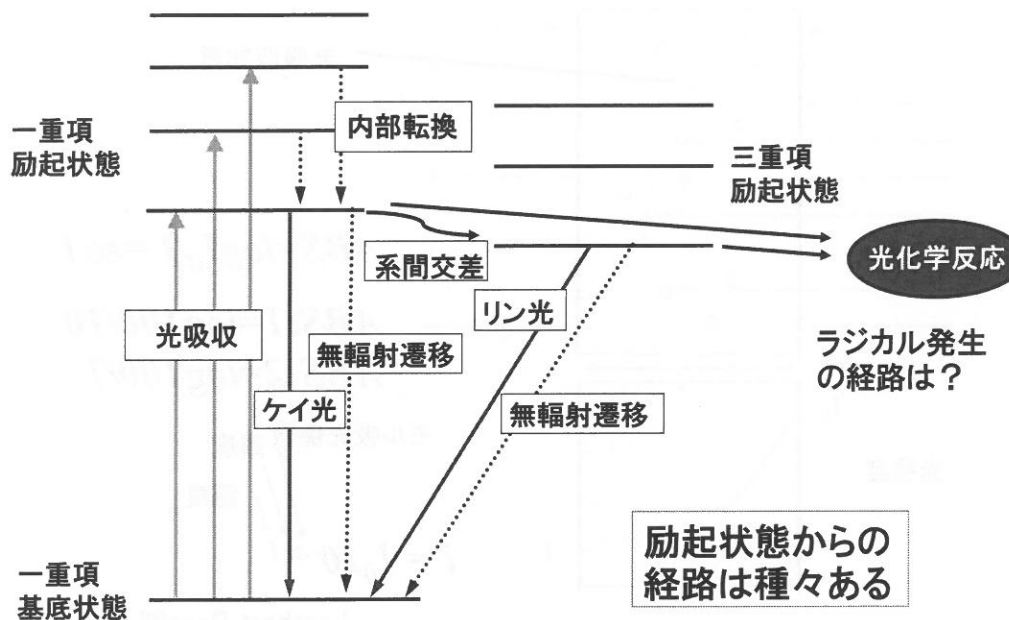
47

光重合開始剤 Norrish反応



48

励起状態の変遷

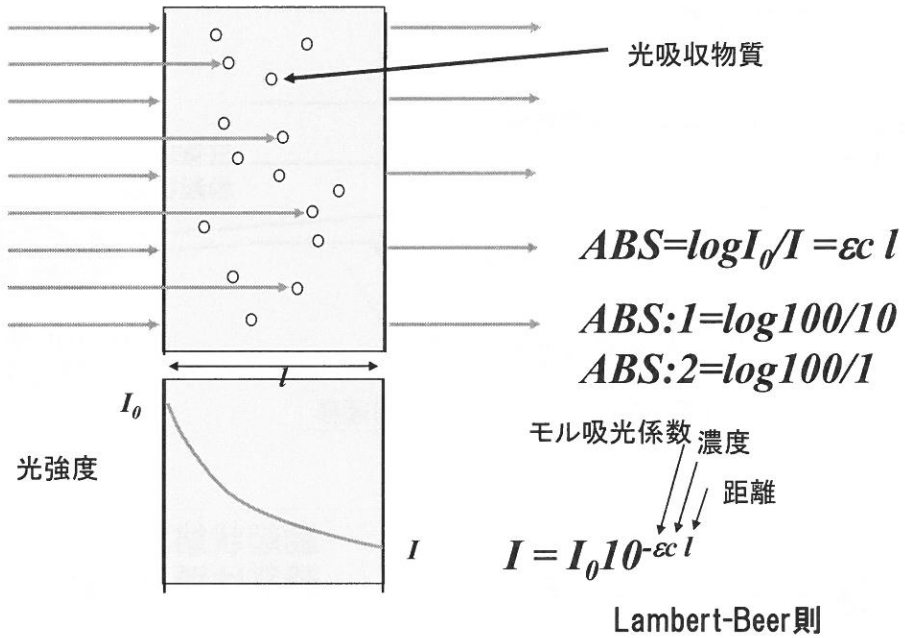


49

Lambert-Beer則?

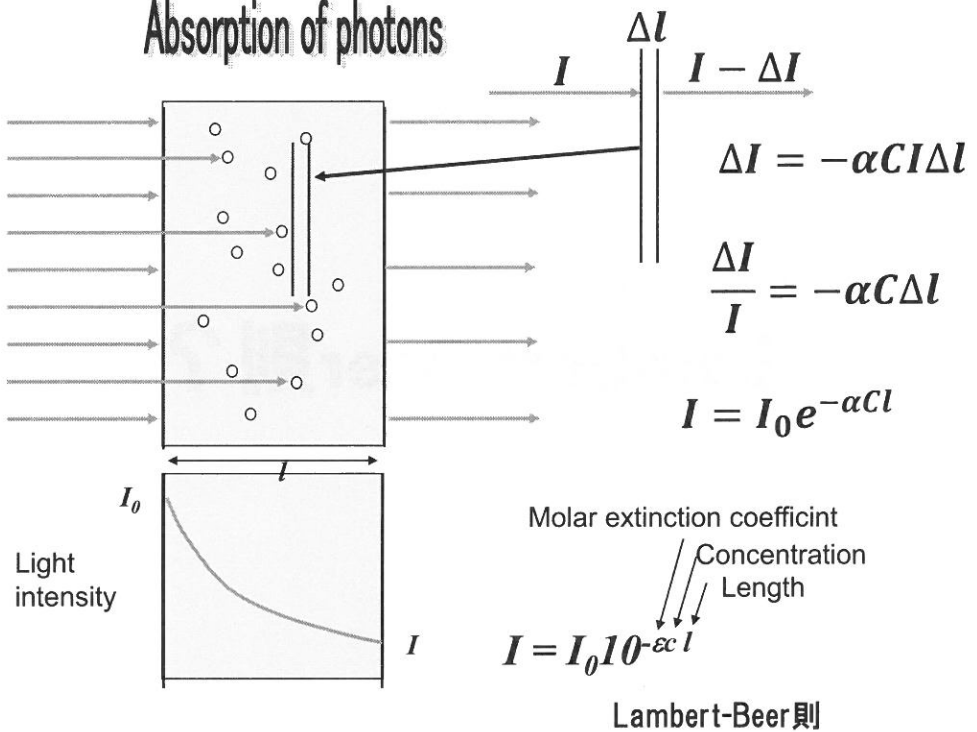
50

光の吸収



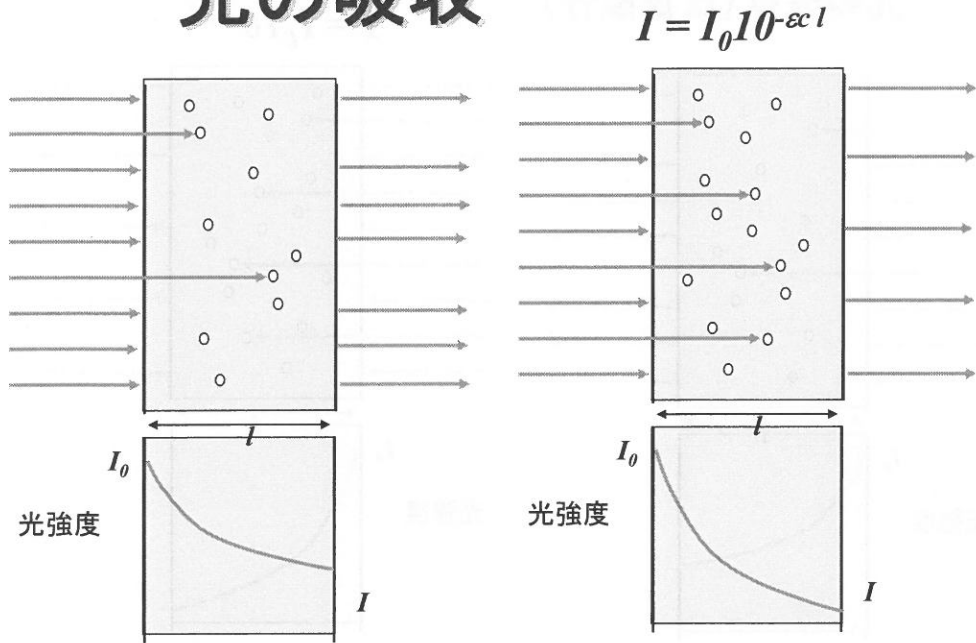
51

Absorption of photons



52

光の吸収

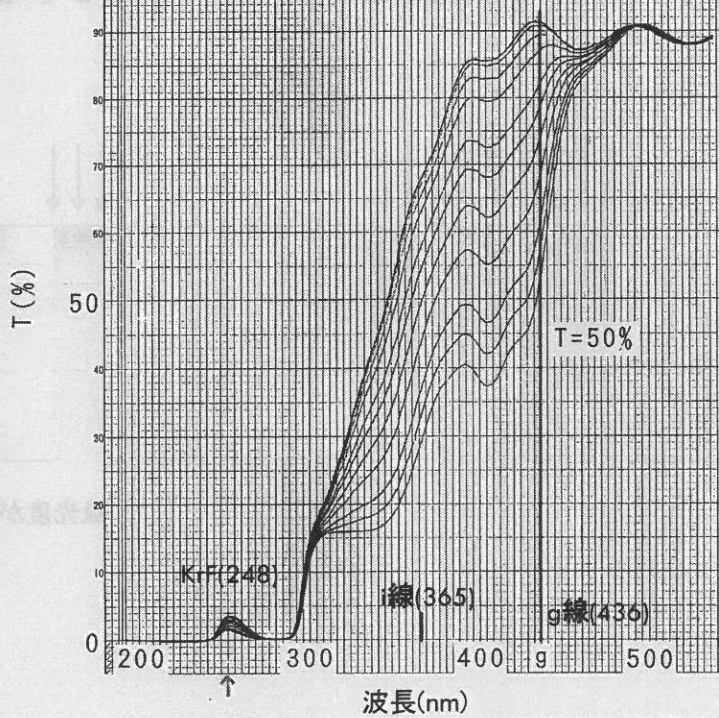


53

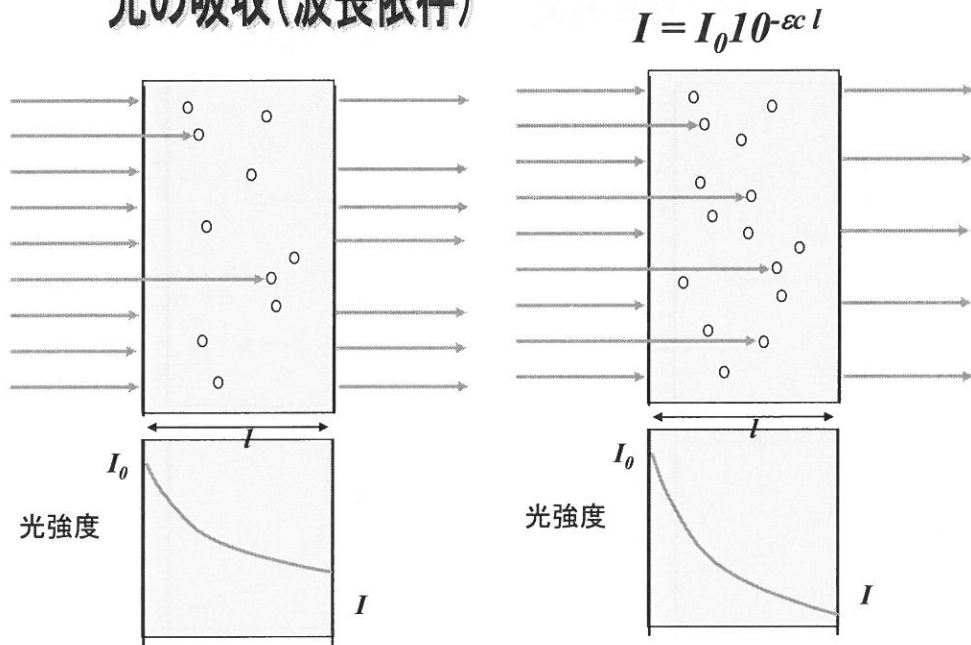
$ABS:1 = \log 100/10$

$ABS:2 = \log 100/1$

ポジ型フォトレジストの透過スペクトル



光の吸収(波長依存)

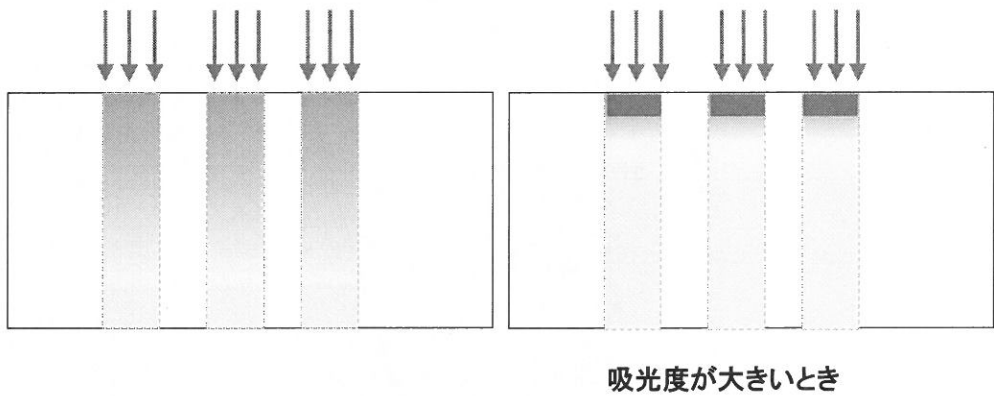


55

$ABS(\lambda_1): l = \log 100/10$

$ABS(\lambda_2): 2l = \log 100/1$

光強度の膜厚方向分布



光化学反応のまとめ

57

- 光化学反応の第一歩は光吸収
 - 膜厚方向の光強度
- 光吸収は光の波長のエネルギー相当分
- 光化学反応は100%ではない
- 熱反応では起こしえない反応も可能
- 光化学反応を局所的に起こす(パターンニング)

なぜ光を用いる？

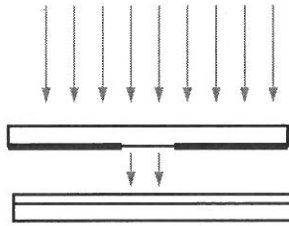
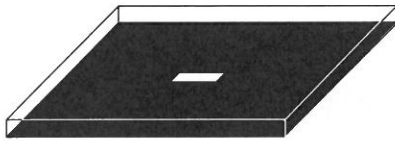


- 思ったところにパターン
- 熱をかけたくない

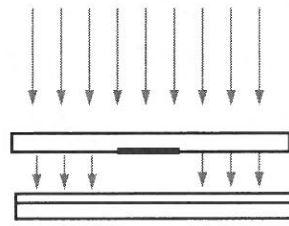
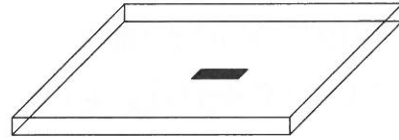
58

光はまっすぐ進む？

ポジ型マスク



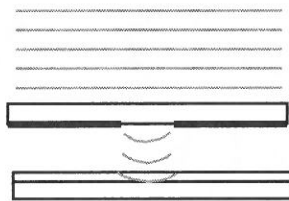
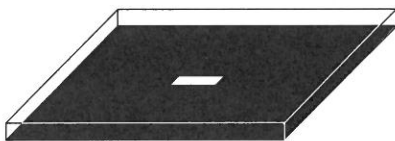
ネガ型マスク



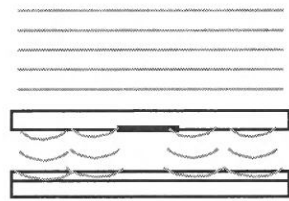
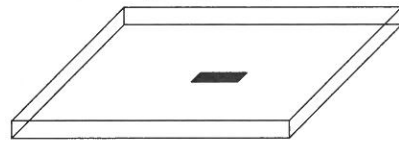
59

ホールを形成するとき

ポジ型マスク

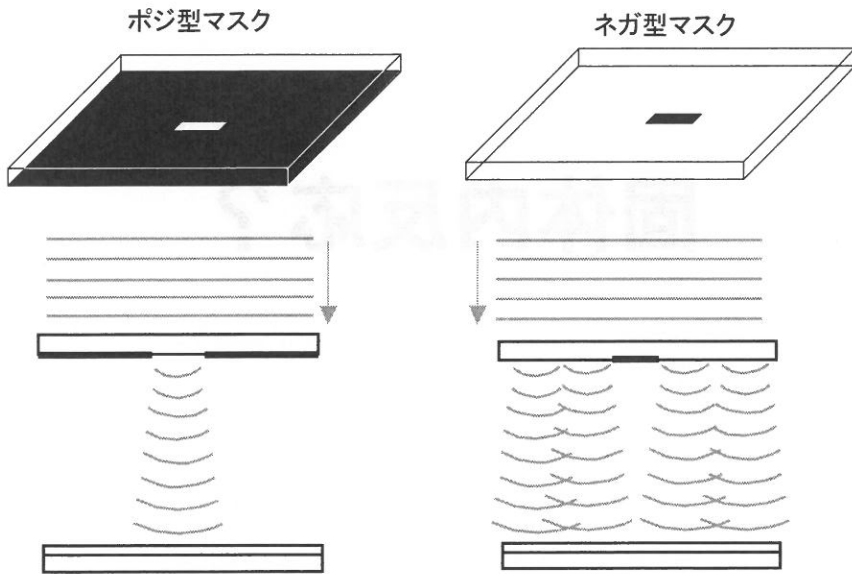


ネガ型マスク



60

ホールを形成するとき



61

解像限界では光の波動性を考慮



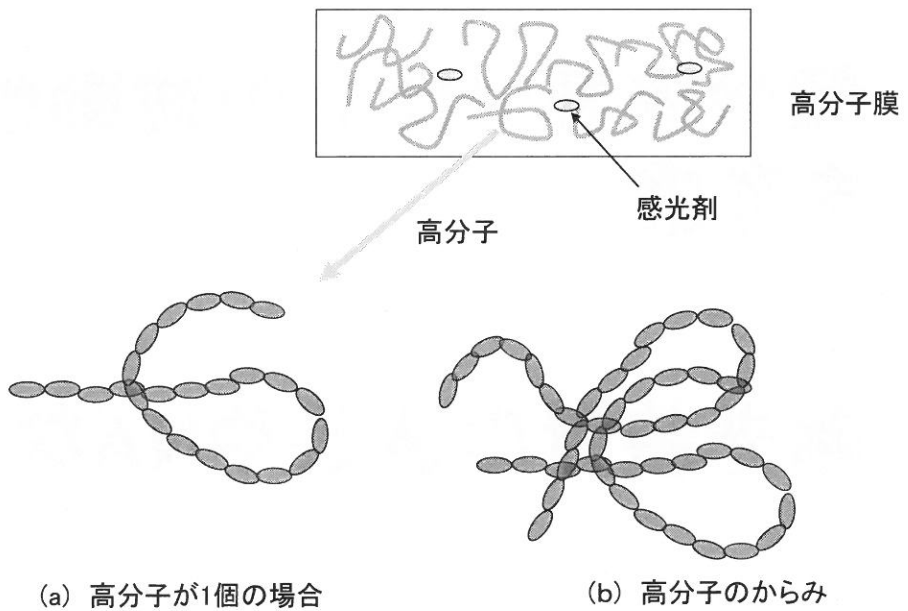
露光装置の波長やNAなど

62

固体内反応？

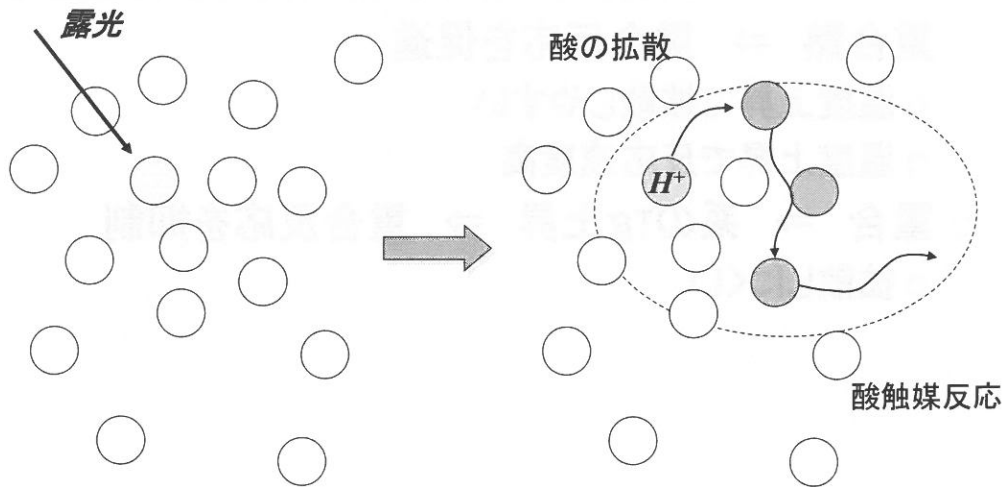
63

高分子のイメージ？



64

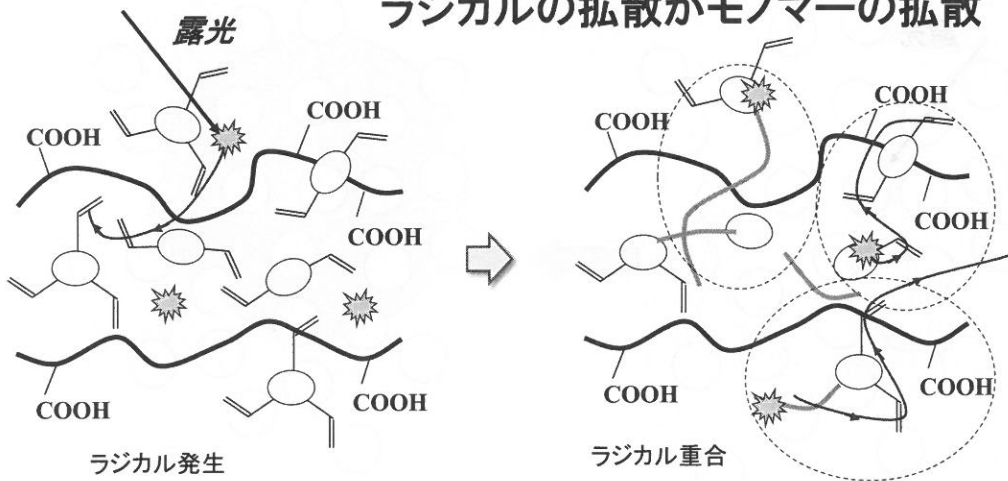
化学増幅系レジスト



65

光重合系

ラジカル重合
ラジカルの拡散かモノマーの拡散



重合熱
重合とともに系のTg変化

66

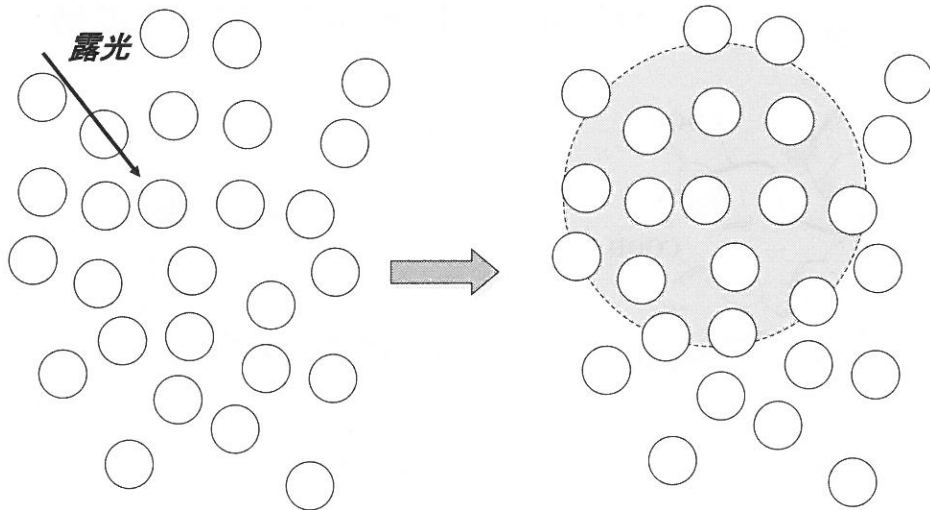
光重合系

67

- 重合熱 ⇒ 重合反応を促進
 - 温度上昇で拡散しやすい
 - 温度上昇で反応速度高
- 重合 ⇒ 系のTg上昇 ⇒ 重合反応を抑制
 - 拡散しにくい

固体内反応

反応系の距離
拡散(粘度、温度)

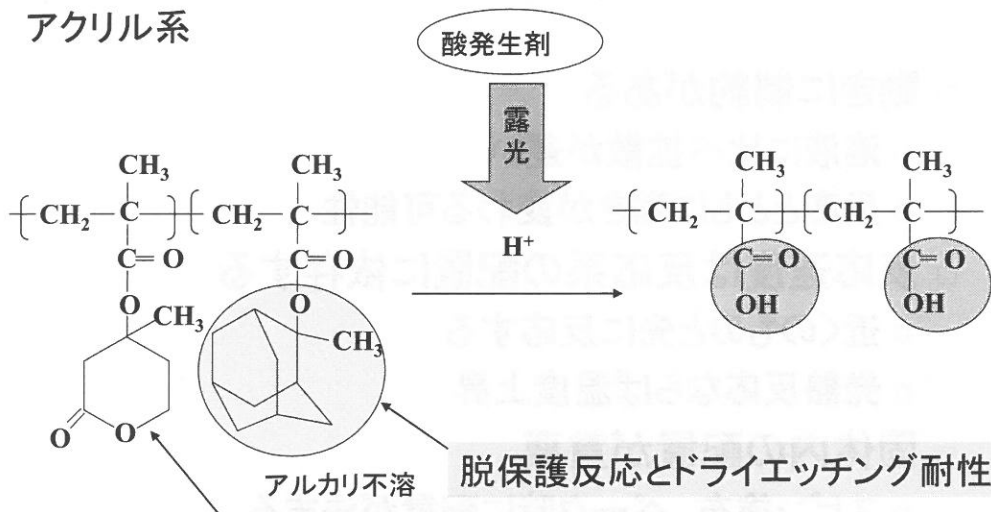


拡散内ではすべて反応？

68

ArFレジスト(第三世代)

アクリル系



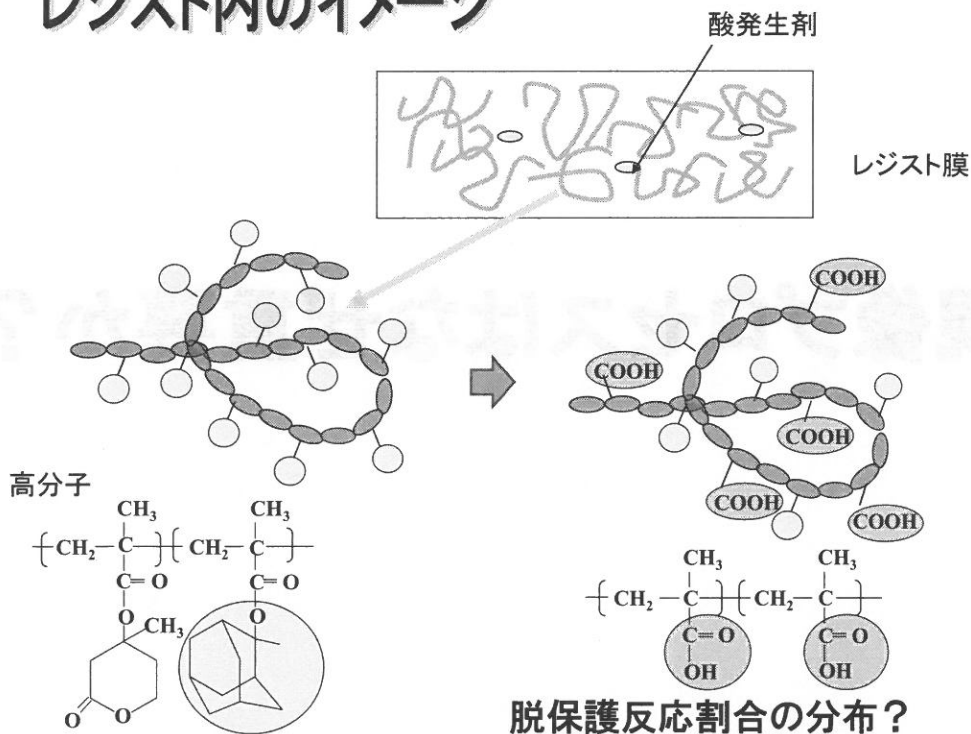
脱保護反応、アルカリ溶解性、密着性向上

ArFレジストの世代分類:

野崎 耕司、半導体・液晶ディスプレイフォトリソグラフィ技術ハンドブック、石橋、上野、鞆飼、嘉代、田中 編集、リアライズ理工センター、p.139(2006)

69

レジスト内のイメージ



70

固体内反応まとめ

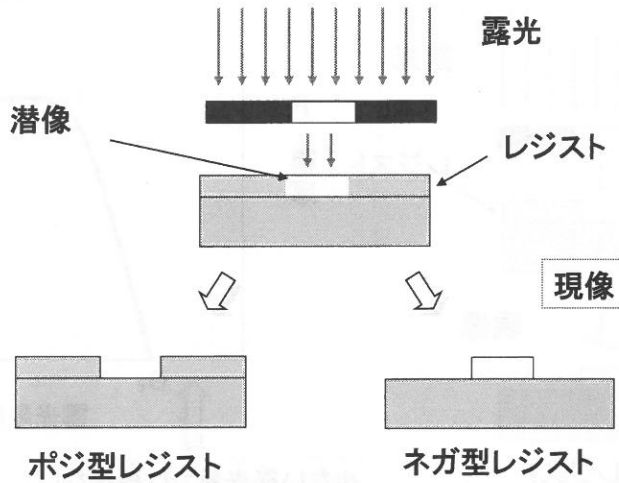
- 動きに制約がある
 - 溶液に比べ拡散が遅い
 - 反応とともに動きが変わる可能性
- 反応速度は反応系の配置に依存する
 - 近くのものと共に先に反応する
 - 発熱反応ならば温度上昇
- 固体内の配置が重要
 - スピン塗布、ベーク時に配置が決まる

71

現像プロセスはなぜ重要か？

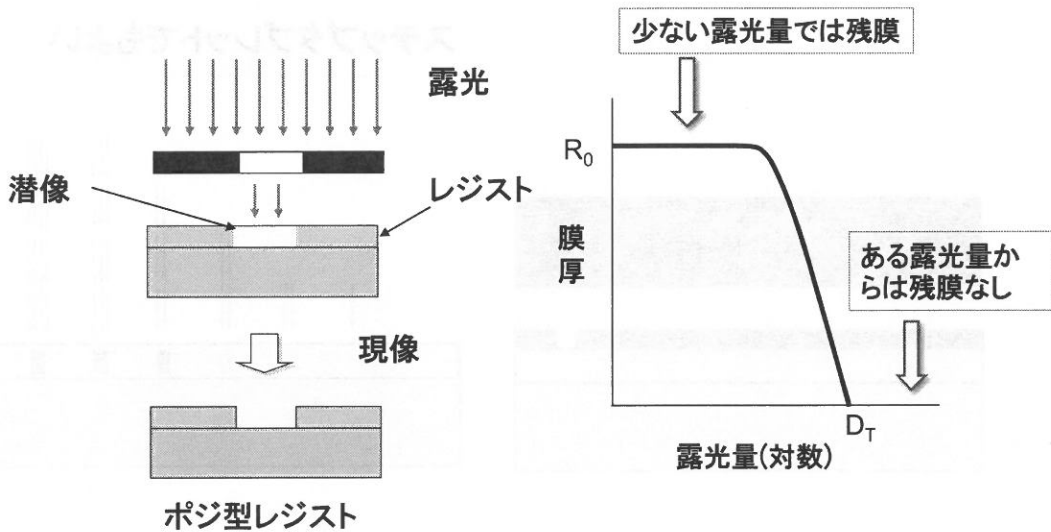
72

ポジ型、ネガ型レジスト

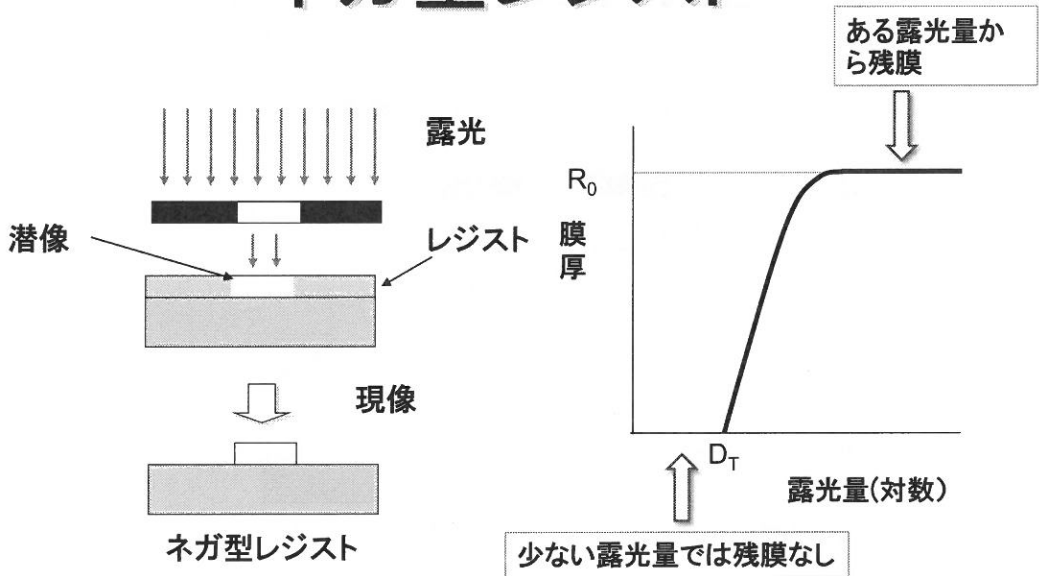


現像によって膜が残るか、
なくなるか決まる

ポジ型レジスト

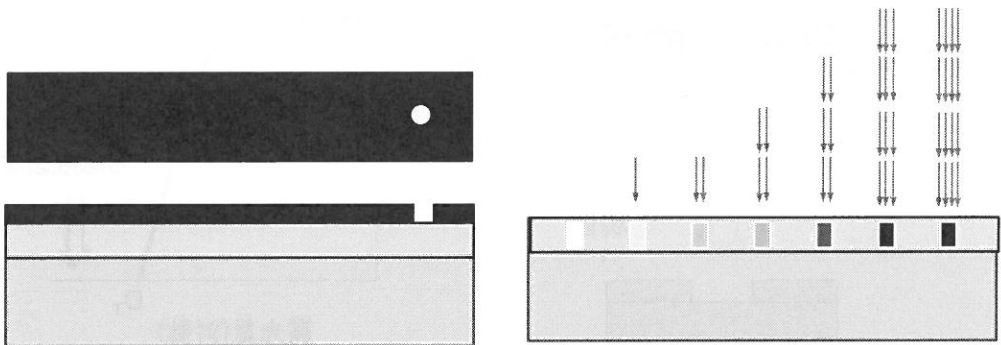


ネガ型レジスト

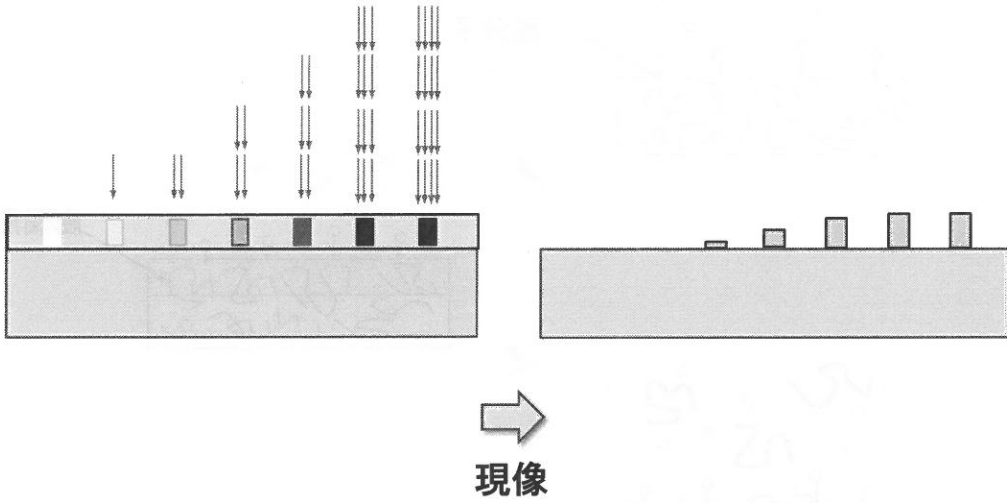


感度曲線の求め方

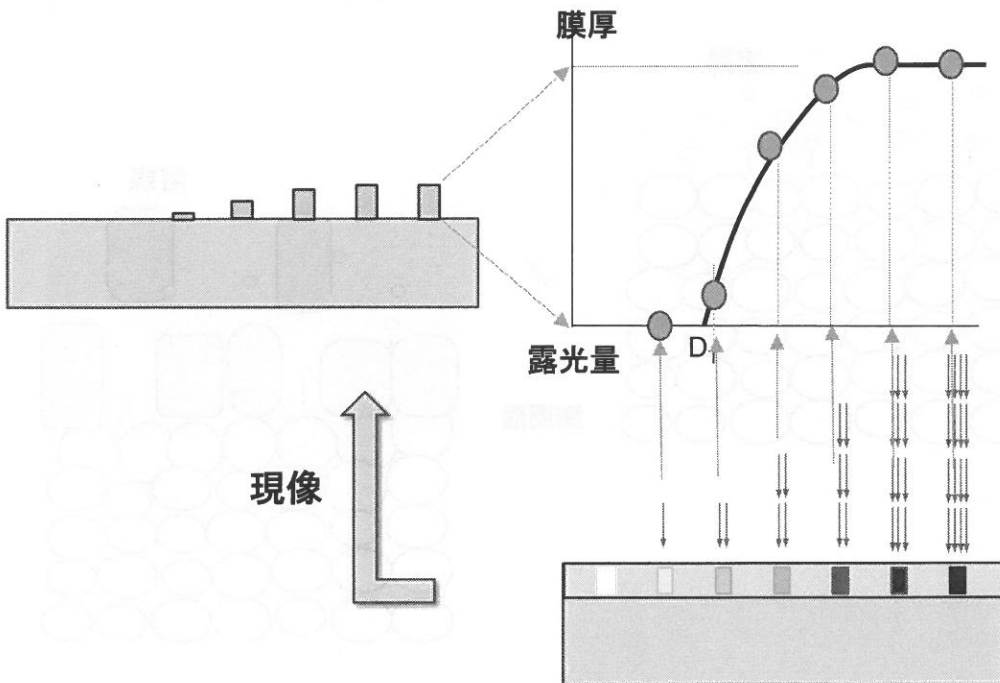
ステップタブレットでもよい



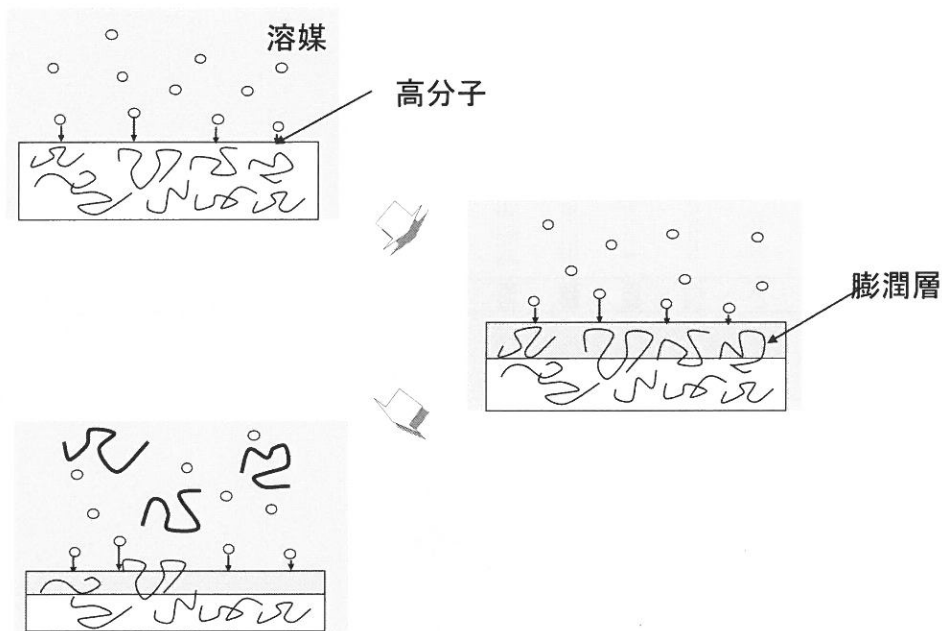
感度曲線の求め方



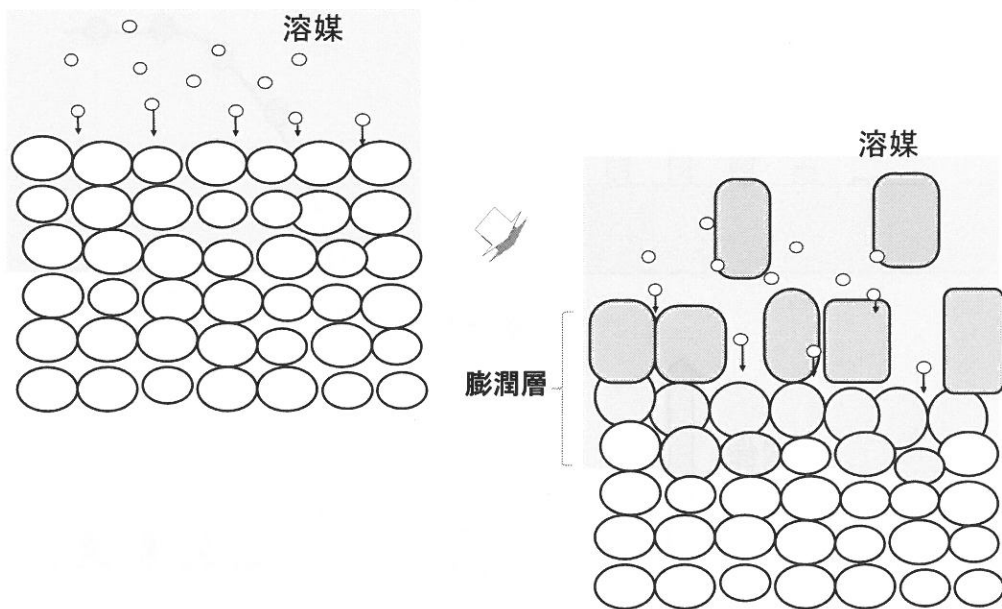
感度曲線の求め方



高分子の溶解



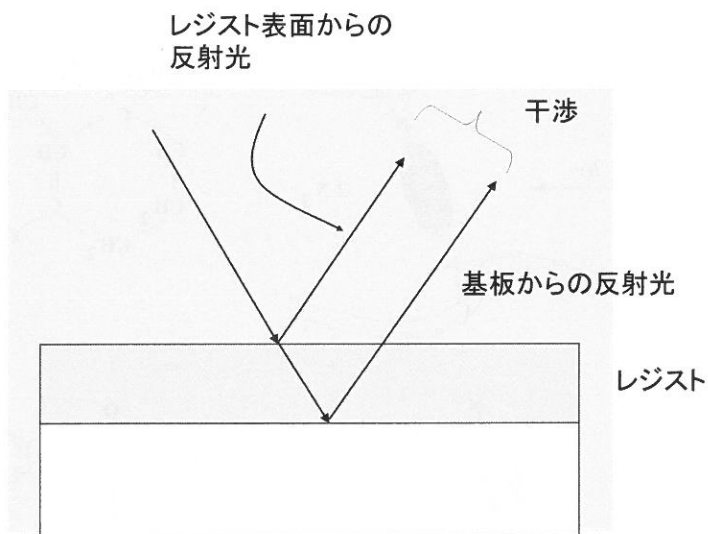
高分子の溶解



高解像度現像とは？

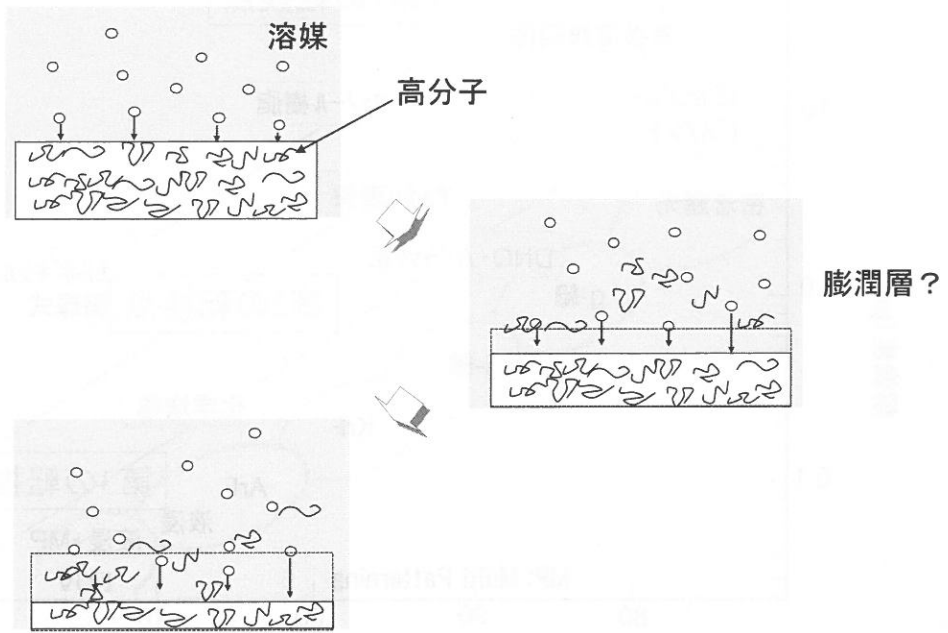
83

非膨潤現像のとき

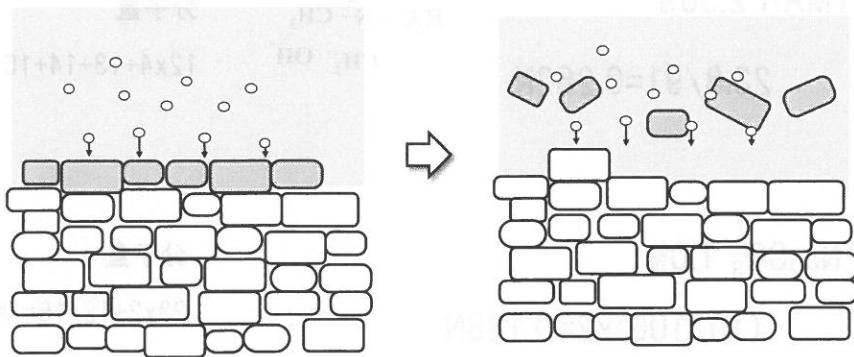


84

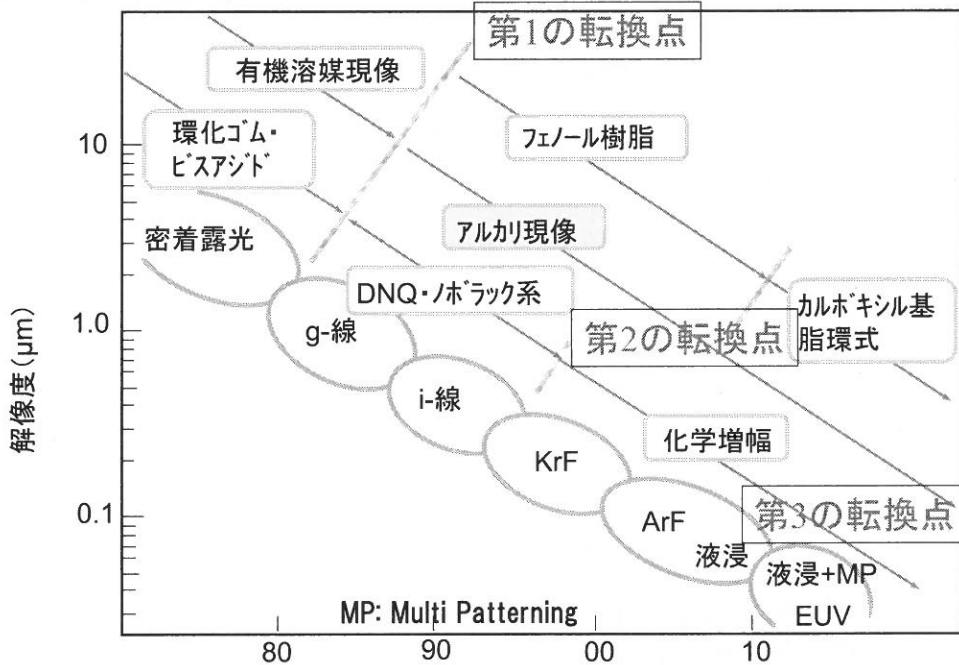
高分子の溶解(非膨潤)



高分子の溶解(非膨潤)



リソグラフィ・レジストの動向

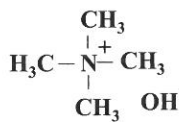


87

TMAH現像液とNa₂CO₃現像液

TMAH 2.38%

$$23.8/91=0.262N$$



分子量

$$12 \times 4 + 13 + 14 + 16 = 91$$

Na₂CO₃ 1.0%

$$(10/106) \times 2 = 0.188N$$

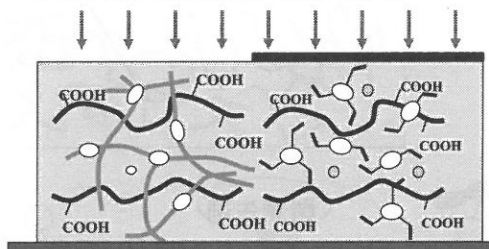
分子量

$$23 \times 2 + 12 + 16 \times 3 = 106$$

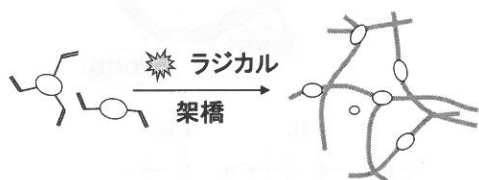


88

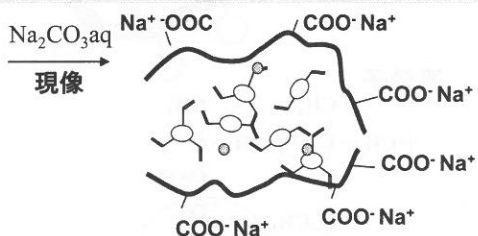
現像(未露光部の溶解)



光重合モノマー：ラジカルにより重合



ポリマ：未露光部の溶解除去

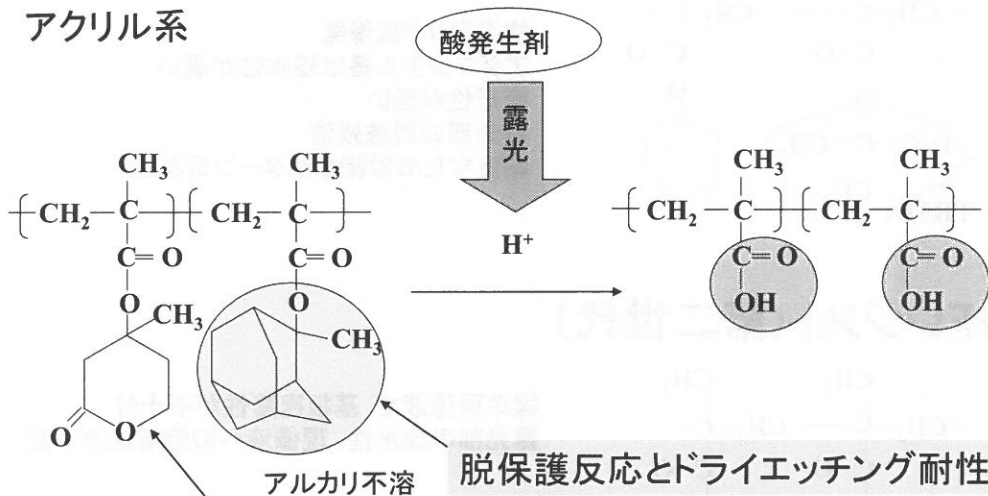


小田通郎「レジスト材料・プロセス技術」
p.193 技術情報協会(1991)を参考に

89

Arレジスト(第三世代)

アクリル系



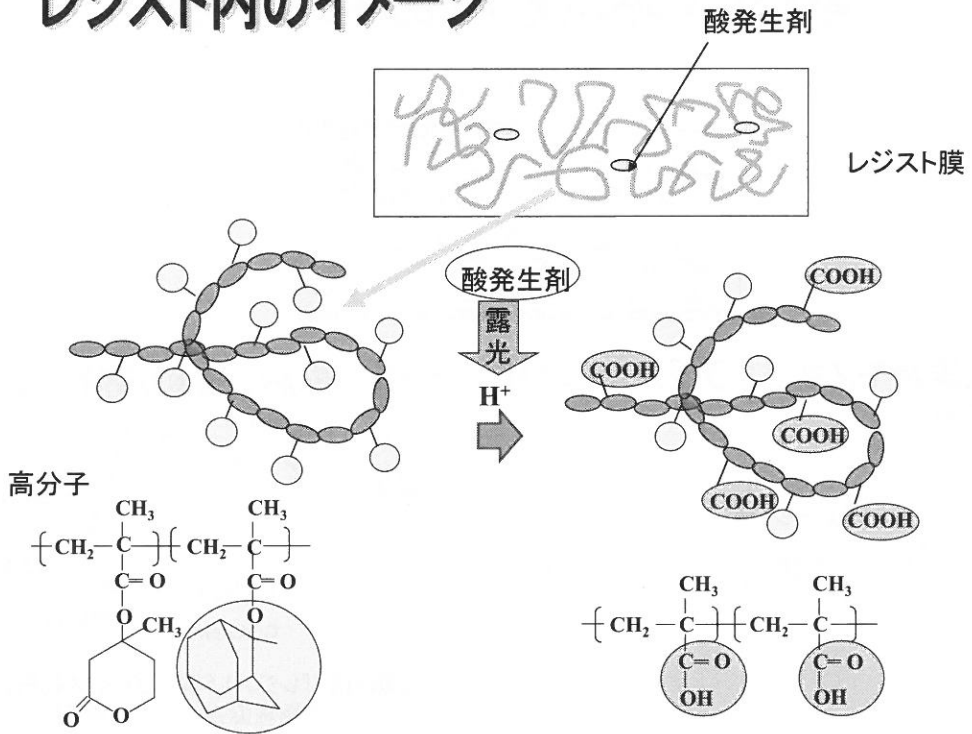
脱保護反応、アルカリ溶解性、密着性向上

Arレジストの世代分類：

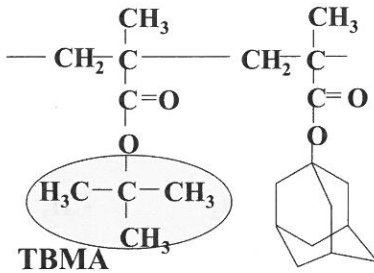
野崎 耕司、半導体・液晶ディスプレイフォトリソグラフィ技術ハンドブック、石橋、上野、鶴飼、嘉代、田中 編集、リアライズ理工センター、p.139(2006)

90

レジスト内のイメージ

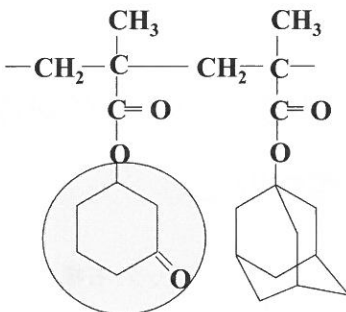


Arレジスト(第一世代)



標準TMAH現像難
 アダマンチル基は疎水性が高い
 密着性が低い
 露光部の現像残渣
 剛直なため微細なパターン折れ

Arレジスト(第二世代)



標準現像液で、基板密着性が不十分
 露光部の疎水性、現像液への溶解性が不足

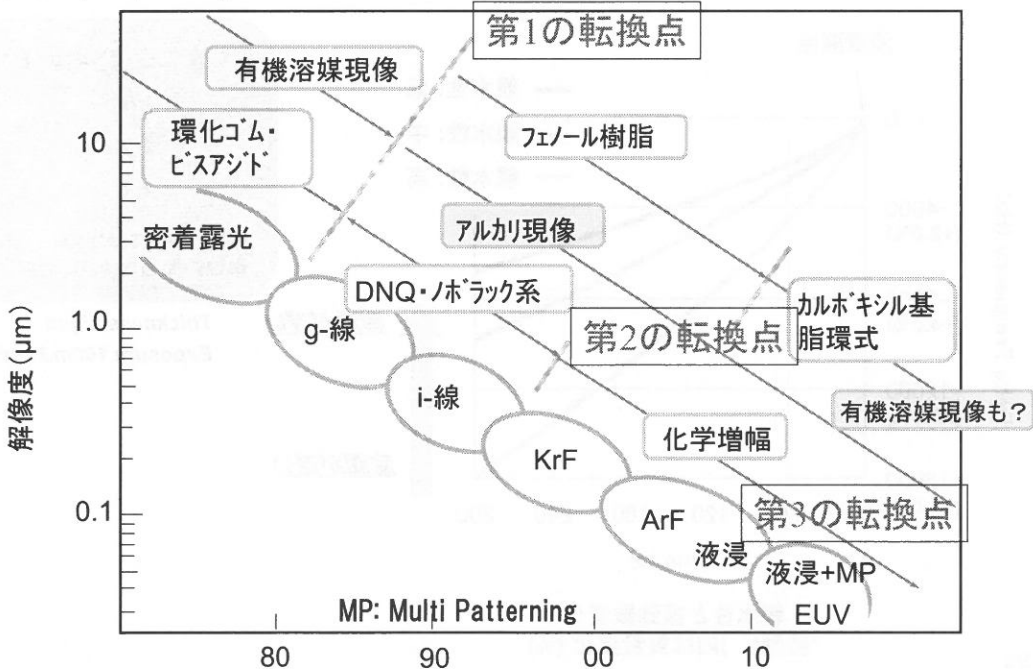
標準現像液で、高解像性を得るためには、
 ⇒保護基(高い極性の付与、高い酸脱離性)

現像プロセスの直接観察法

J. J. Santillan and T. Itani, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **26** (2013) 611. (EIDEC)

93

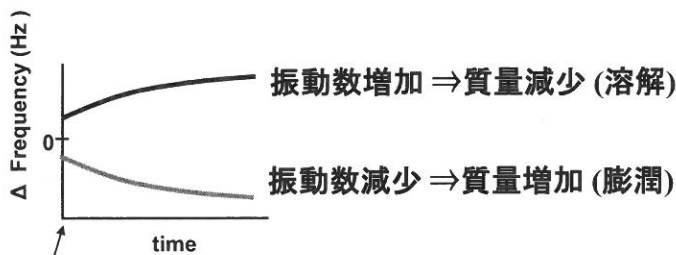
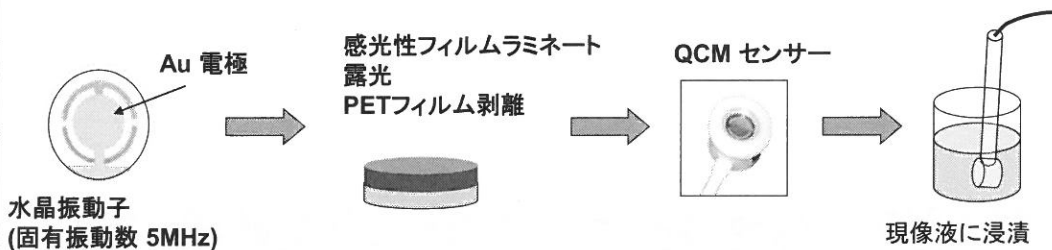
リソグラフィ・レジストの動向



94

現像時の膨潤の観測手法

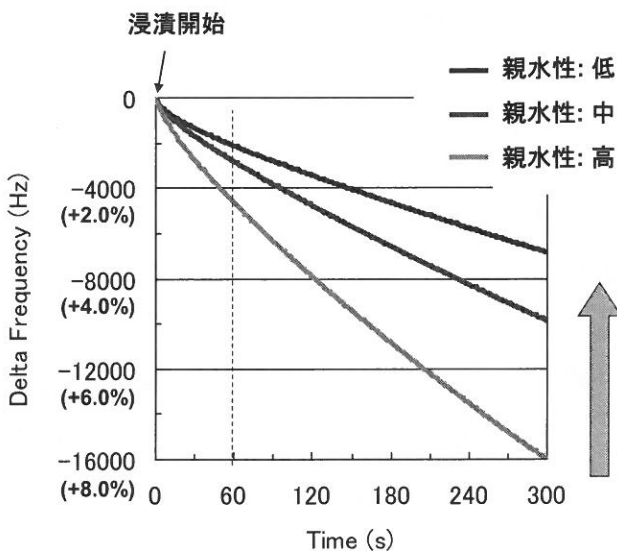
QCM (Quartz Crystal Microbalance)



現像液に浸漬開始

95

親水性と質量変化



質量変化速度* $\times 10^{-4} (s^{-1})$

1.8

2.3

3.8

*浸漬後0~60sでの
単位時間当たりの質量変化

Thickness 25 μ m
Exposure 100mJ/cm²

膨潤が遅い

膨潤が速い

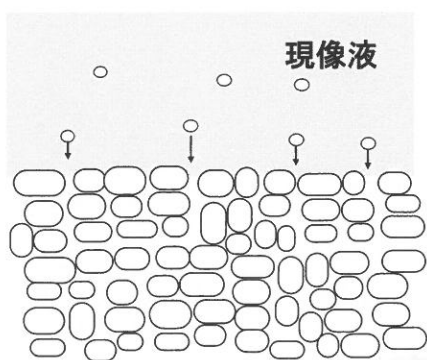
親水性と振動数変化
*縦軸()内は質量変化 (%)

96

なぜ現像の理解は 進まないか？

97

現像プロセス



分子サイズ Mw:10k 27Å
Mw: 15k 33Å

現像液の膜への浸透 ←



COOHのイオン化



イオン化の進展



チャンネルの形成



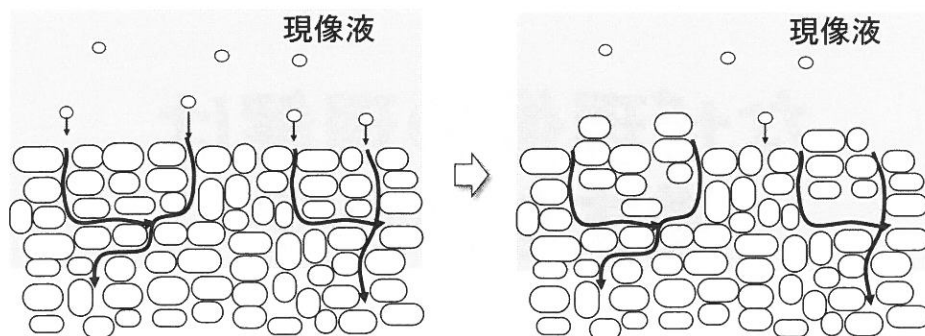
OH⁻、水の拡散、水和



溶解

98

チャンネルの形成と溶解



99

溶解 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{aq}$ による現像

100

- 現像液の浸透
- COOH のイオン化
- イオン化の進展
- チャンネルの形成
- 現像液や水の浸透、水和

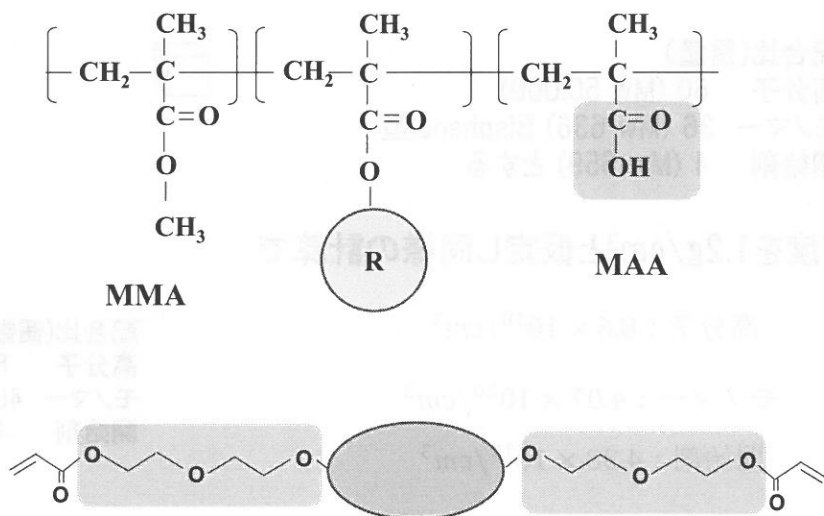
- これらの過程は膜構造に依存
 - 親水性基、疎水性基の分布
- 溶解が進むとともに新しい界面

露光部を不溶にする原因

101

- 高分子化による溶解性低下
- カルボン酸をブロックして現像液が浸透してもイオン化しにくい
- イオンチャネルをブロック
- 溶解する集団を溶けにくく
 - 高分子化によるからみ

現像性



102

1cm立方体中の個数の計算

配合比(重量)

高分子 60 (Mw 50,000)
モノマー 36 (Mw 636) Bisphenol型
開始剤 4 (Mw 659) とする



密度を1.2g/cm³と仮定する

高分子1個の重さ	$\frac{50000}{6.02 \times 10^{23}}$	配合比(個数)
高分子の1cm ³ の中の重さ	1.2×0.60	高分子 8.6
1cm ³ 中の個数は	$\frac{1.2 \times 0.60}{\frac{50000}{6.02 \times 10^{23}}} = 8.6 \times 10^{18}$	モノマー 407
		開始剤 44

1cm立方体中の個数の計算

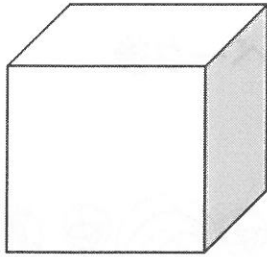
配合比(重量)

高分子 60 (Mw 50,000)
モノマー 36 (Mw 636) Bisphenol型
開始剤 4 (Mw 659) とする



密度を1.2g/cm³と仮定し同様の計算で

高分子 : $8.6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$	配合比(個数)
モノマー : $4.07 \times 10^{20}/\text{cm}^3$	高分子 8.6
開始剤 : $4.38 \times 10^{19}/\text{cm}^3$	モノマー 407
	開始剤 44



10 μm立方体中の個数

高分子 : $8.6 \times 10^9 / (10\mu\text{m})^3$

モノマー : $4.07 \times 10^{11} / (10\mu\text{m})^3$

開始剤 : $4.4 \times 10^{10} / (10\mu\text{m})^3$

配合比(重量)

高分子 60

モノマー 36

開始剤 4

$10\mu\text{m} = 10 \times 10^{-3}\text{mm} = 10 \times 10^{-4}\text{cm}$

$(10\mu\text{m})^3 = (1 \times 10^{-3})^3 = 10^{-9}\text{cm}^3$

$1\mu\text{m} = 1 \times 10^{-3}\text{mm} = 1 \times 10^{-4}\text{cm}$

$(1\mu\text{m})^3 = (1 \times 10^{-4})^3 = 10^{-12}\text{cm}^3$



1 μm立方体中の個数

高分子 : $8.6 \times 10^6 / (10\mu\text{m})^3$

モノマー : $4.07 \times 10^8 / (10\mu\text{m})^3$

開始剤 : $4.4 \times 10^7 / (10\mu\text{m})^3$

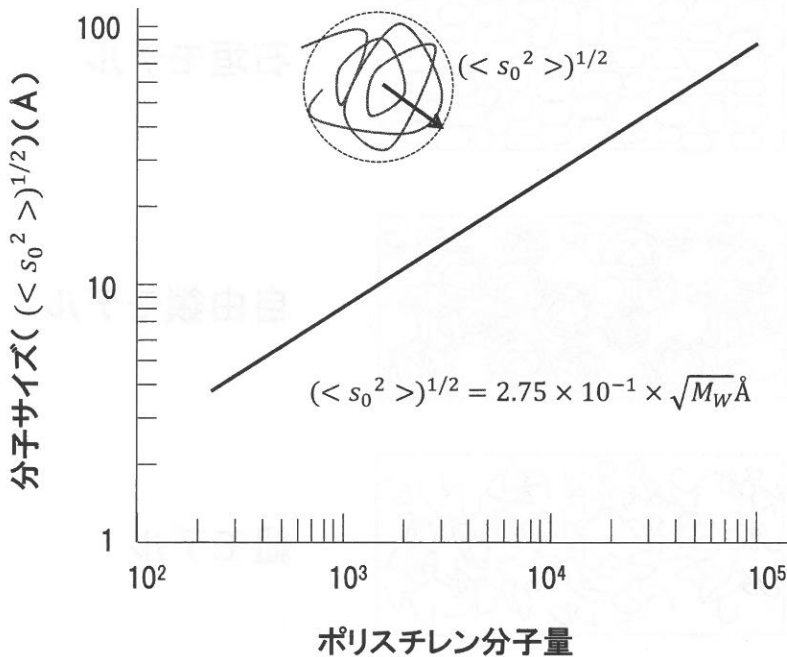
配合比(個数)

高分子 8.6

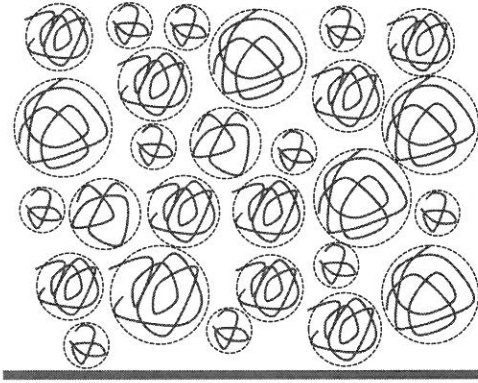
モノマー 407

開始剤 44

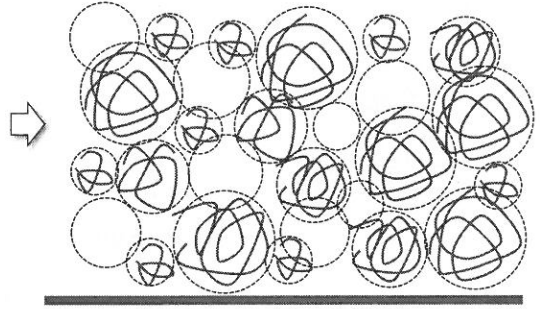
ポリスチレンの大きさとMw



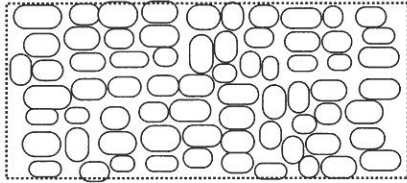
塗布後



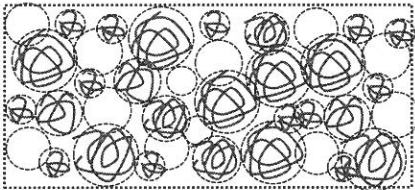
ベーク後



107



石垣モデル



自由鎖モデル



紐モデル

108

フォトポリマーの疑問

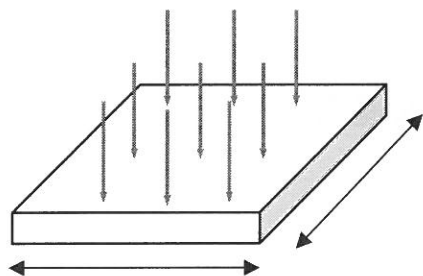
109

- フォトポリマーの種類？
- なぜ光を用いる？
- 光化学反応は選択的？
- 光吸収が起これば反応は進む？
- Lambert-Beer則？
- 光はまっすぐ進む？
- 固体内反応？
- 現像プロセスはなぜ重要か？
- 感度の注意点は？
- 解像度を決める要因は？

感度の注意点は？

110

露光量 (mJ/cm² mJ/m²)



単位面積当たりの
光のエネルギー

単位面積当たりの
フォトン数

111

波長と光量子のエネルギーと露光量

$$\begin{aligned} \Delta E &= h\nu = h \times \frac{c}{\lambda} && 400 \text{ nmのとき} \\ &= 6.63 \times 10^{-34} (\text{J} \times \text{s}) \times \frac{3 \times 10^8 (\text{m/s})}{400 \times 10^{-9} (\text{m})} \\ &= 4.97 \times 10^{-19} \text{ J} && \text{波長に依存する} \end{aligned}$$

$n \times h\nu$ が露光量

多波長のとき

$$n_1 \times h\nu_1 + n_2 \times h\nu_2 + n_3 \times h\nu_3$$

112

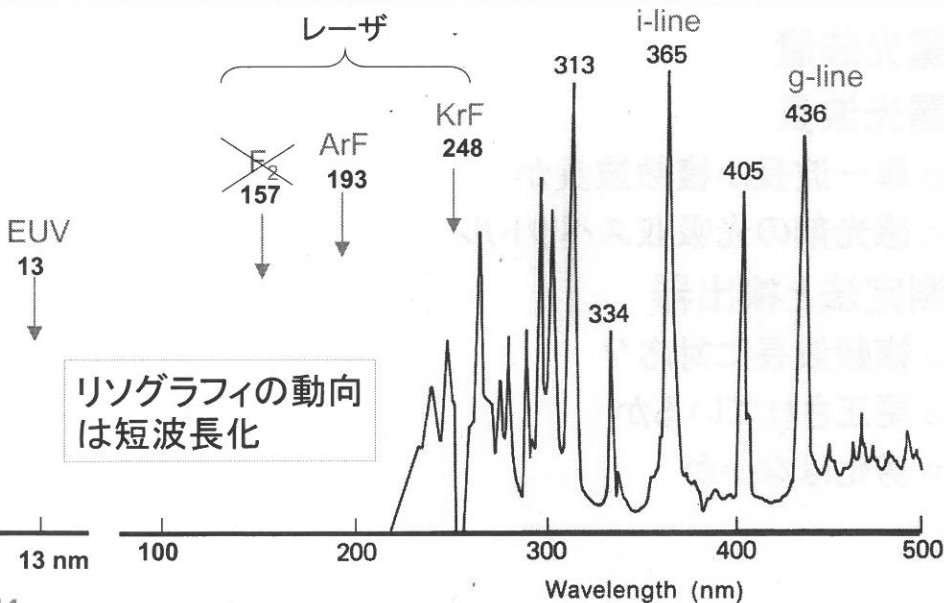
- 波長が短いほど1個のフォトン
のエネルギー高い
- 同じ露光量では波長が短い
ほどフォトン数は少ない

$$\Delta E = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{露光量} \quad n \times h\nu = n \times h \times \frac{c}{\lambda}$$

113

エキシマレーザと高圧Hgランプの発光スペクトル



114

多波長露光の反応性

多波長のとき

$$n_1 \times hv_1 + n_2 \times hv_2 + n_3 \times hv_3$$

115

感度の注意点

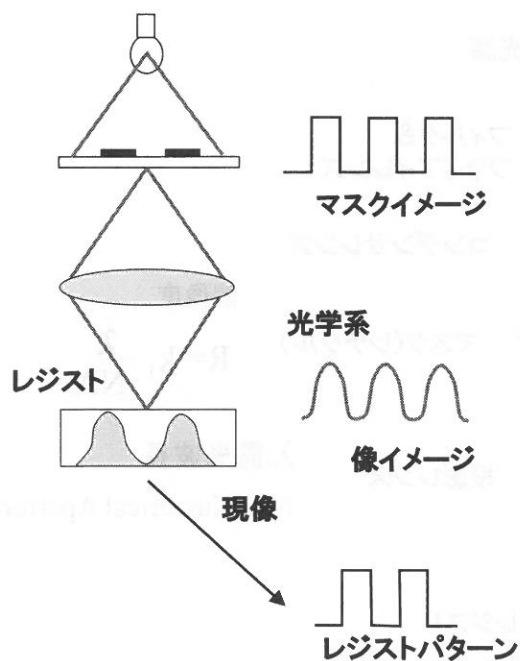
116

- 露光装置
- 露光波長
 - 単一波長か複数波長か
 - 感光剤の光吸収スペクトル
- 測定法と検出器
 - 複数波長に対応？
 - 更正されているか
 - 劣化はないか

解像度を決める要因は？

117

感光性材料によるパターン形成



■ 光源: 露光波長、波長分布

■ 露光装置: 露光プロファイル

■ レジスト: 透過率、感度、
光化学反応、固体内反応

■ 現像特性

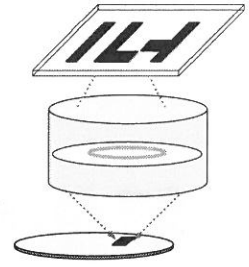
■ レジストに望む特性
永久膜、エッチング耐性
めっき耐性 etc.

118

露光装置

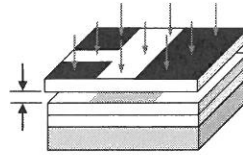
■ 投影露光装置

- ミラー光学系 BB露光
- 屈折光学(レンズ)系 i線、g線
- 混在光学系(Ultratech) BB露光

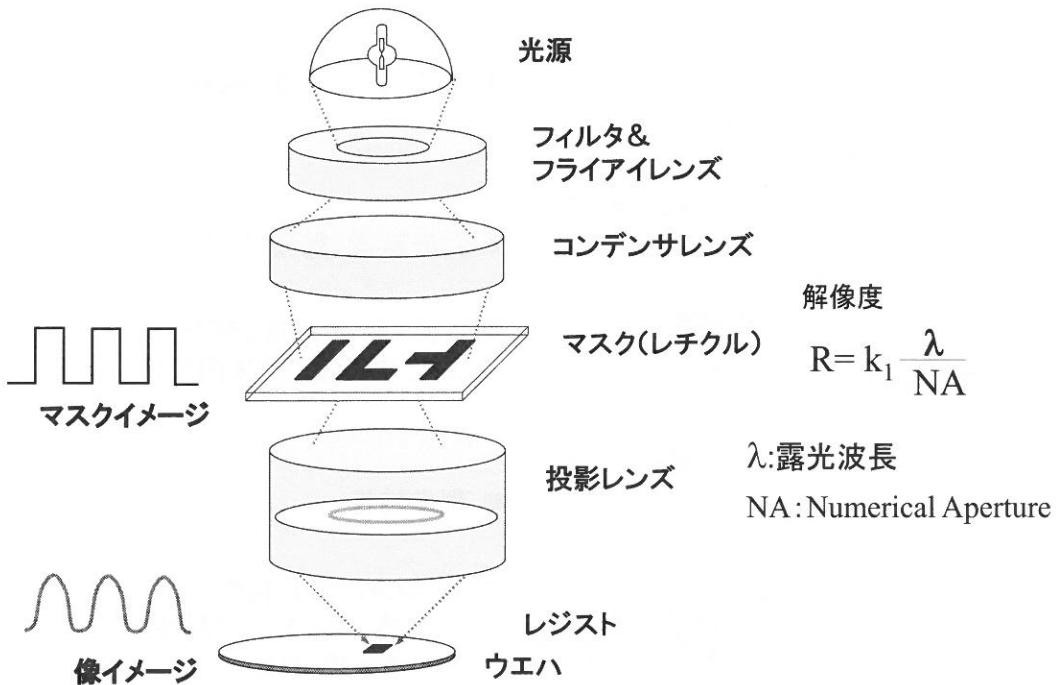


■ 密着露光装置

- 密着、プロキシミティ BB露光



縮小投影露光装置(ステツパ)



液浸ArFリソグラフィ

解像度

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

λ : 露光波長

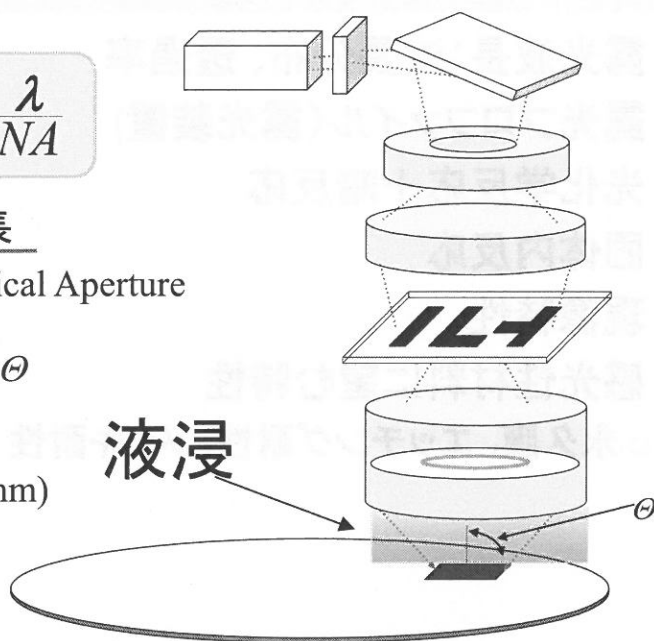
NA: Numerical Aperture

$$NA = n \sin \Theta$$

液体の屈折率

水 $n=1.44$ (@193nm)

液浸

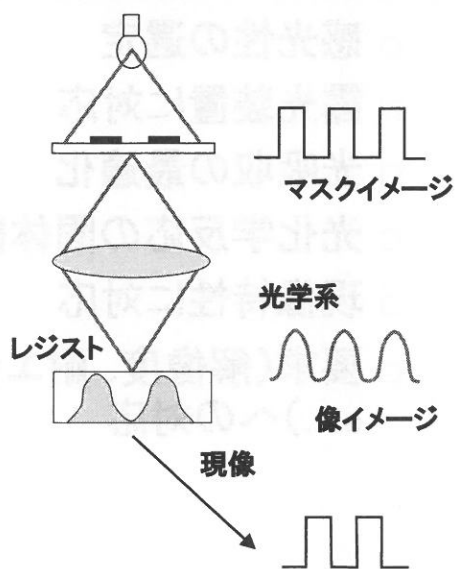


121

露光部と未露光部の差

122

- 露光プロファイル
- 膜厚方向の光強度分布
- 光化学反応
- 光化学反応生成物の分布
- 現像特性
 - 現像液への溶解性増加
 - 現像液への溶解性低下



感光性材料の留意点

123

- 露光波長:波長分布、透過率
- 露光プロフィール(露光装置)
- 光化学反応+暗反応
- 固体内反応
- 現像特性
- 感光性材料に望む特性
 - 永久膜、エッチング耐性、メッキ耐性 etc

フォトポリマーの設計まとめ

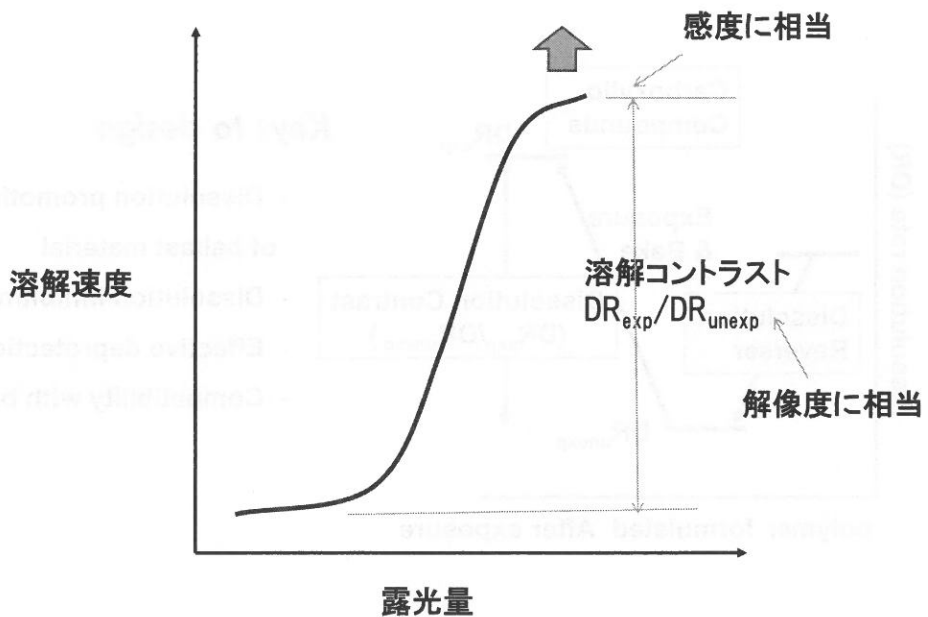
124

- 感光性の選定
- 露光装置に対応
- 光吸収の最適化
- 光化学反応の固体内反応に配慮、環境考慮
- 現像特性に対応
- 要求(解像度、耐エッチング、耐めつき、耐熱性 etc.)への対応

材料のスクリーニング？

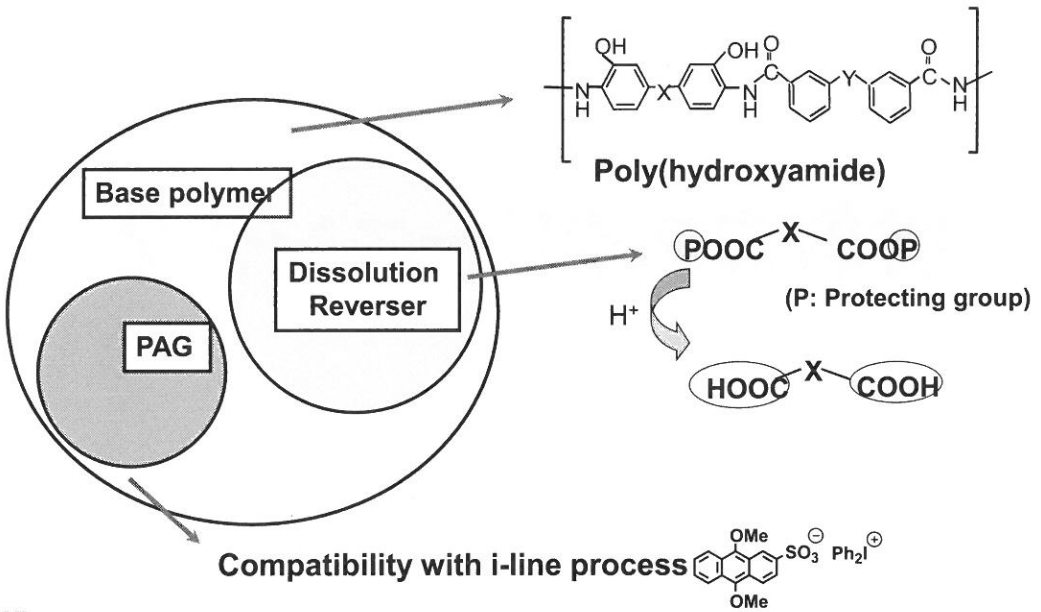
125

DNQ-ノボラック系



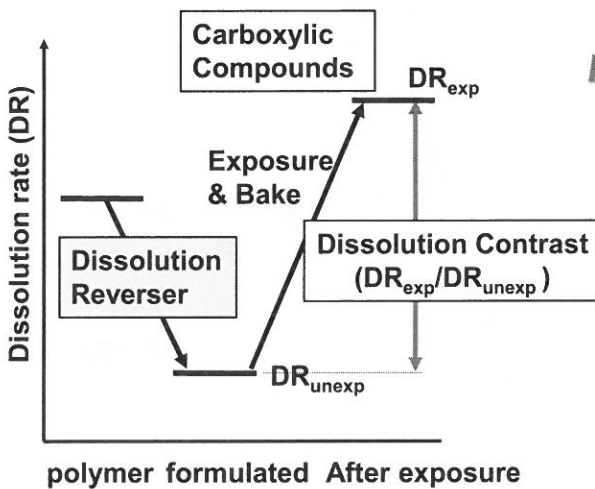
126

化学増幅システム



127

化学増幅システム

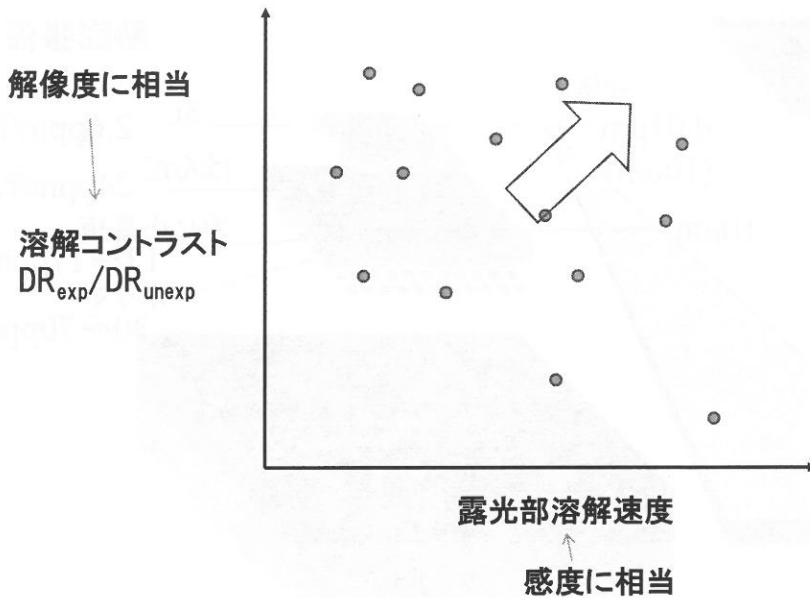


Keys to design

- Dissolution promoting ability of ballast material
- Dissolution inhibiting ability
- Effective deprotection
- Compatibility with backbone

128

化学増幅システム



129

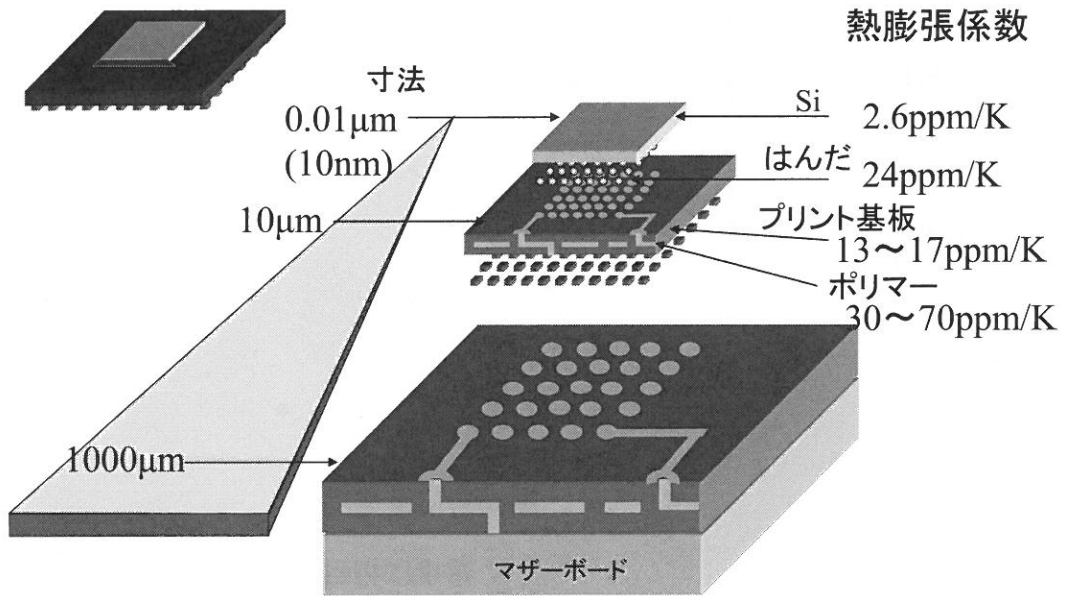
残す場合と残さない場合

130

- 残さない感光性材料
 - 解像度優先
 - 露光装置とのマッチング
 - 剥離工程への対応

- 残す感光性材料
 - 残った膜の信頼性
 - 感光特性と信頼性のバランス
 - パターン形成後のキュア工程を利用

LSI実装とパターン寸法



131