

高性能ネガ型リフトオフレジストの開発

A High Performance Negative-type Photoresist for Lift-off Process



新事業本部
(現 CM研究所
第4研究部)
今井玄見
Genji
Imai



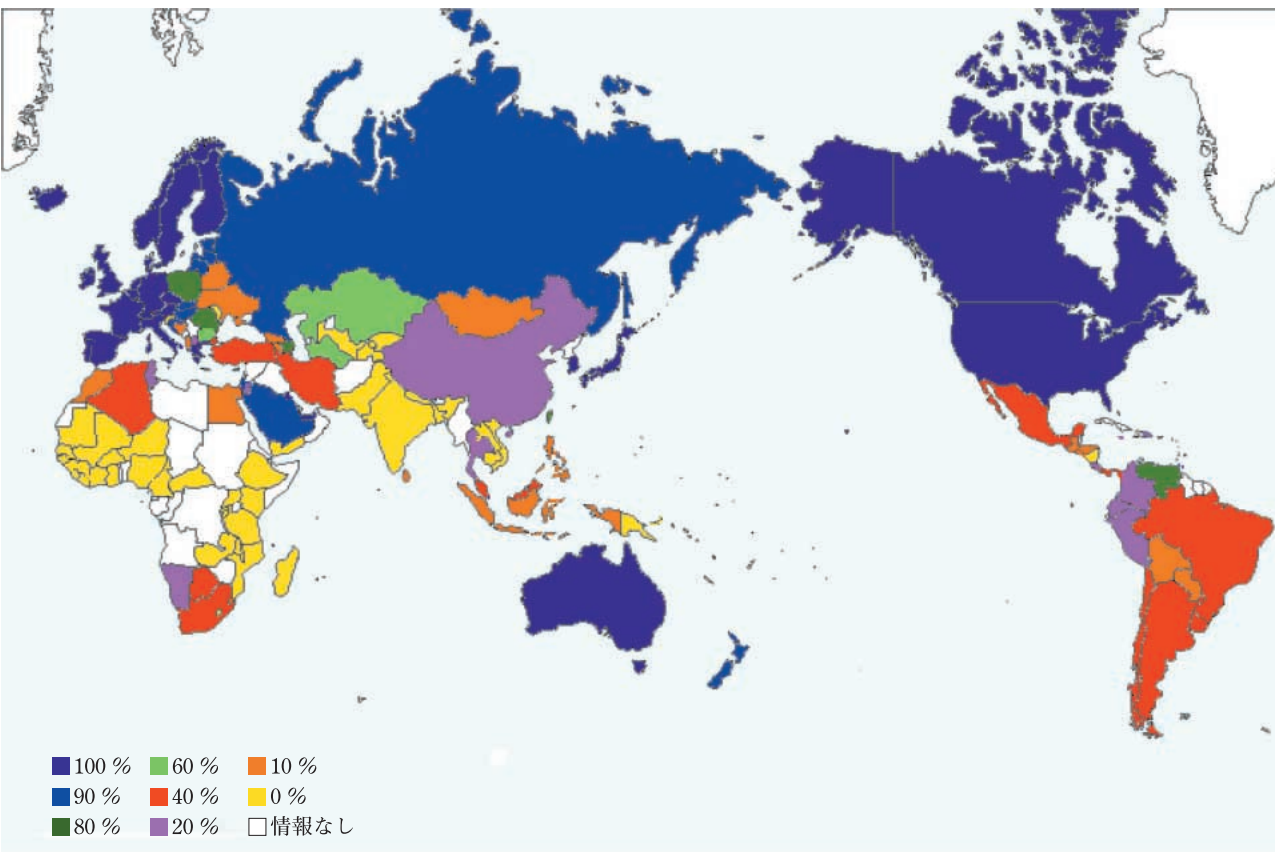
新事業本部
(現 自動車塗料本部
技術開発部)
酒井健次
Kenji
Sakai

1. はじめに

地上波デジタル放送の開始、ブロードバンド化の進展、光ディスクの普及拡大などにより、映像のデジタル化、多チャンネル化の時代を迎えている。その結果、市場環境の変化に対応して、従来のブラウン管タイプからフラットパネルディスプレイ (FPD : Flat Panel Display) への移行が加速し、画面の大型化・薄型化が著しい。調査機関によれば、「FPD テレビ需要予測を基に100世帯当たりの保有台数を推計すると、2009～2010年に100台、すなわち「1世帯に1台」を超える見通しである¹⁾」という(図1)。

現在上市されているFPDは、液晶(LCD : Liquid Crystal Display)、プラズマ (PDP : Plasma Display Panel)、有機EL (OLED : Organic Electro Luminescence Display)、FED (Field Emission Display) など多種多様である。各方式とも高解像度、高輝度、高コントラストに加え、低コスト化を目指した開発が継続されている。

本報では、高性能化・大型化・コストダウンが急速に進む各種FPDの表示電極パターンニングに最適なりフトオフプロセス用ネガ型液状レジストについて紹介する。



『LCDパネル・メーカーの事業戦略研究2008』¹⁾より転載

図1 2011年国別FPDテレビ潜在保有台数(%)

表1 各種表示電極材料と特徴

電極材料	各材料の特徴	
金属電極	Cr	信頼性・加工性に優れ非常に使いやすい材料だが、環境負荷が大きい。
	Al	代表的金属電極材料だが、耐アルカリ性が低い。
	Mo	比較的低抵抗で加工性も良いが、高コストで耐水性が悪い。
	Ta	非常に安定な物質であるが、ガラス密着性が悪くエッチング性にも問題がある。
	Cu	電気特性は良好だが、ガラスとの密着性が悪く、膜が酸化されやすく耐熱変化が大きい。単層での使用は困難で、積層若しくは合金化が必要である。
透明電極	ITO	現在のFPDの標準材料。価格と資源枯渇が問題視されている。
	SnO ₂	耐熱・耐久性に優れ安価であるが、耐薬品性が高くエッチングしにくい。導電性がやや低い ⁴⁾ 。
	ZnO	ITO代替有力候補だが、耐薬品性が低く現像・エッチング・剥離制御が難しい。
	TiO ₂	抵抗率と可視光透明性はITO並みだが、SnO ₂ と同じく酸に不溶でエッチングしにくい。
	Ga ₂ O ₃ ^{5), 6)}	ITO代替の可能性もあるが、薄膜データが乏しく、今後の開発が必要である。

2. 開発背景

2.1 画素構成と表示電極および材料

表示画像を構成する各画素を電気的に制御するため、画素数に応じた電極および配線パターンを形成する必要がある。例えば、デジタルフルハイビジョンの場合、1920×1080×3色×2の画素から構成されており、その数は1200万個以上となる。これら多量のパターンを精確かつ確実に効率良く生産する方法として、現状ではフォトリソグラフィが最適である。

電極や配線を構成する材料として、Al、Cr、Mo、Ta、Cuの様な金属に加え、各画素で構成された画像を目で見える様にするために、表示側の電極には透明性の導電材料が不可欠である。その代表格として、「スズをドープした酸化インジウム(In₂O₃:Sn)、通称ITO」が採用されている。しかし、ITOの主原料であるインジウム(In)は、地殻埋蔵量が少なく高価な希少金属であり²⁾、価格高騰が深刻である。加えて、Inの輸入をほぼ中国だけに頼っており、安定供給に対する強い懸念から代替材料の検討が進められている³⁾。

表1に代表的な各種表示電極材料とその特徴を示す。

2.2 リフトオフプロセス

リフトオフプロセスは、フォトレジストでパターンニングした後に電極材料の成膜を行い、フォトレジストを剥離して電極を形成することから、電極パターン精度および成膜電極材料の自由度が高い。またエッチング工程が不要であり、環境負荷の大き

な酸やアルカリ性薬液を使用しなくても良い事も特徴である。

図2にリフトオフプロセスとエッチングプロセスによる電極パターン形成プロセスフローの比較図を示す。

2.3 基板大型化と高精細化への対応(=ネガ型液状レジストの必要性)

昨今の画面サイズ大型化と多面取りによるパネル単価低減を狙い、パターンニング対象基板の大型化が進んでいる。これに対して、ドライフィルムを使用したプロセスでは、レジス

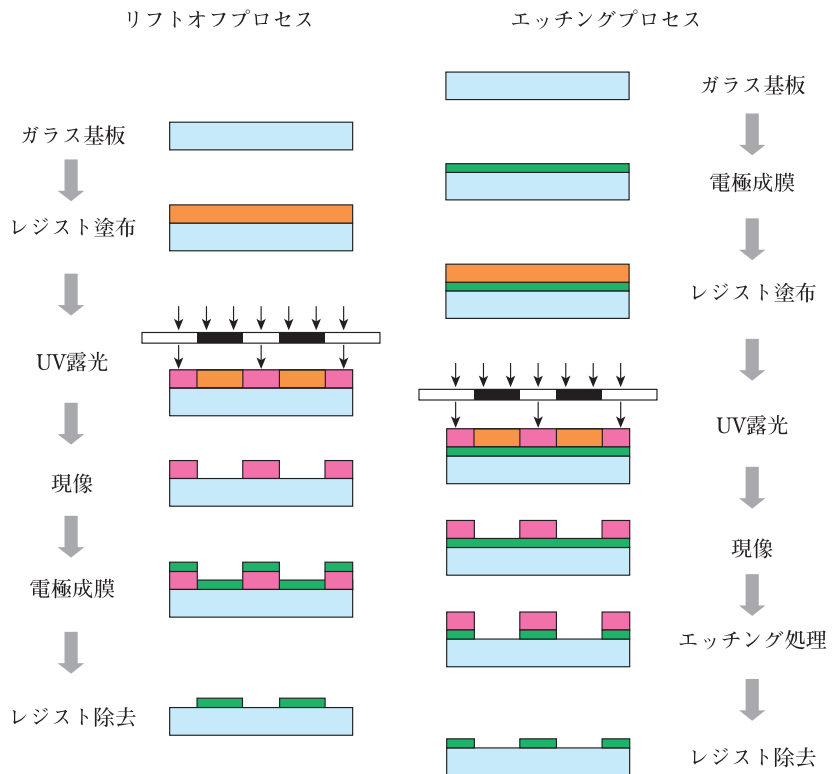


図2 リフトオフプロセスとエッチングプロセスによる電極パターン形成プロセスフロー比較図

表2 各種レジストのリフトオフプロセスへの大型・高精細基板対応性比較

必要特性	ネガ型液状レジスト	ネガ型ドライフィルム	ポジ型液状レジスト
ガラス密着性	○良好	△不足	○良好
薄膜化	○可能	×不可能	○可能
解像性	○良好	△不足	○良好
リフトオフ成膜 欠陥モード	ゴミ・ハジキ 短絡 (=ショート)	浮き・シワ・ヨレ 短絡 (=ショート)	ゴミ・ハジキ 断線 (=オープン)
欠陥修正可否	容易 (レーザーリペア)	容易 (レーザーリペア)	困難 (局所成膜リペア)

トフィルムのシワやヨレに起因する欠陥や、レジスト密着力不足によるFPDパネル製造歩留まりの低下に対する対応が急務となっている。また、フルハイビジョン用高解像表示に対応する上で、レジスト膜厚の薄膜化による高解像度化が求められて来た。表2にドライフィルムレジストと液状レジストの大型・高精細基板対応性比較を示す。

2.4 電極品質の向上

上記リフトオフプロセスで成膜された電極の導電率を向上させるため、電極成膜時の高真空・昇温環境下で、レジスト膜から揮散される水分や有機成分（アウトガスという）が少ないレジスト材料が必要である。

これまで弊社では、プリント基板からディスプレイガラス基板・印刷製版用途に至る幅広いエッチングプロセス用液状レジスト材料を供給してきた^{7)~18)}。

本開発では、その液状ネガ型レジストで培った各種要素技術を活かし、リフトオフプロセスに対応可能な液状ネガ型レジストの開発を行った。

3. レジスト開発機能目標

本開発レジストの要求機能目標を表3に示す。

4. 開発経過

要求機能目標を満足するために必要な重要項目の開発経過について概説する。

4.1 ガラス基板への密着性付与

ガラス基板は表面が高極性のため、密着助剤としてHMDS（ヘキサメチルジシラザン）処理を行った後、レジストを塗布することが一般的であるが、本レジストではガラス表面と相互作用する成分の検討を行い、HMDS前処理無しで微細レジストパターンの密着性を確保することに成功した。

密着付与成分の添加は、レジスト解像性と塗布後レジスト膜の経時安定性に大きく関与しており、その化学構造および添加量の最適化が必要である。図3に相対添加量とレジ

表3 レジスト要求機能目標一覧

要求項目	機能目標
レジスト形態	液状
レジストタイプ	紫外線硬化型ネガ型レジスト
ガラス密着性能	現像 / 電極成膜プロセスにて剥離しないこと
レジスト膜厚 (μm)	3 μm
必要露光量 (J/m^2)	500~1000 J/m^2
パターン解像性 (μm)	10 μm
アウトガス性能 TDS-MS分析 RTIC (A)	既存レジストに比べて少ないこと
剥離性能	アルカリ剥離液にて剥離可能なこと
大型基板塗工性	スリットコーターで塗工可能なこと
レジスト貯蔵性	6ヶ月間貯蔵可能なこと

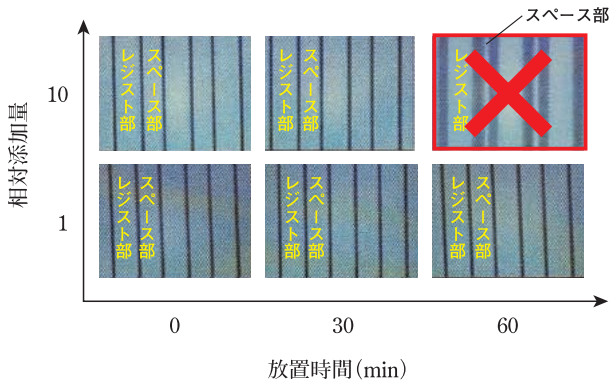


図3 ガラス密着付与成分の相対添加量とレジスト塗布後の放置時間によるレジスト解像度変化

スト解像度の関係を示す。過剰なガラス基材との密着力向上は、レジスト塗布後の膜貯蔵経時で解像性を低下させた。

4.2 表示電極成膜時のアウトガス抑制

表示電極を成膜する際、一般的に 1.3×10^{-4} Pa 程度の高真空下でターゲット材をスパッタリングする。その際、レジストパターン膜から水分や有機成分が脱離して、成膜電極の導電特性を低下させる。図4に電極成膜時のアウトガス発生による電極劣化モデル図を示す。

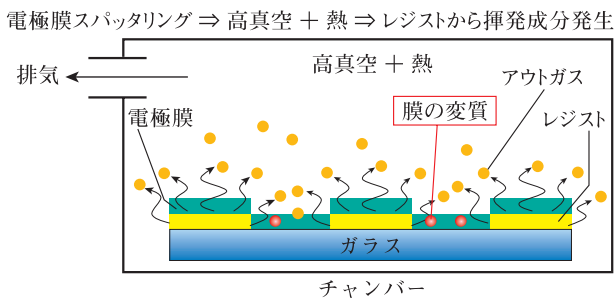


図4 電極成膜時のアウトガス発生による電極劣化モデル図

基体樹脂は、造膜特性ならびにタックフリー性を付与するために、ある程度以上の分子量とT_g点(ガラス転移温度)を有するポリマーであり、アルカリ現像性を付与するカルボキシル基などの酸性官能基を持ち、更に他の構成成分との相溶性付与、および架橋構造形成を目的に官能基(例えば、不飽和基や水酸基等)を導入している。

さらに架橋密度の向上を狙って、多官能オリゴマーも配合しているが、高温時・真空下での蒸気圧や耐熱性を考慮して選定を行った。

アウトガス量の評価は、TDS-MS (Thermal Desorption Spectroscopy-Mass Spectrometer: 昇温脱離ガス質量分析) 装置*で行った。

TDS-MSは、超高真空中に置いた試料を一定の割合で加熱(昇温)し、そのときに発生するガスを測定する装置である。図5にアウトガス量の評価結果を示す。

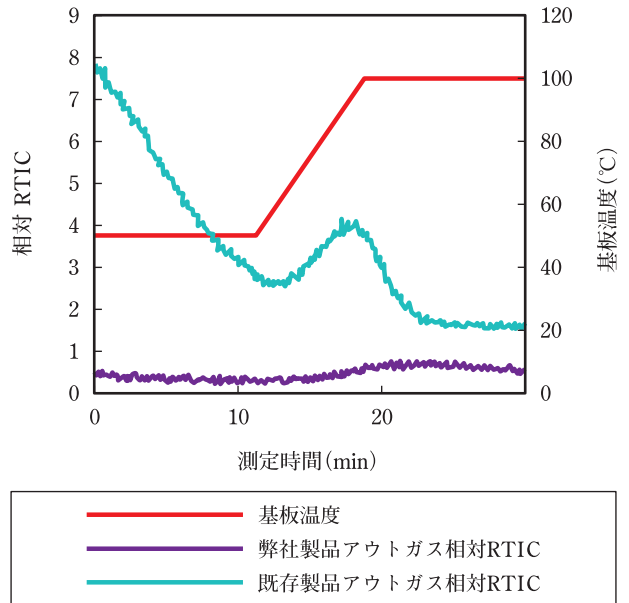


図5 成膜温度100℃条件下でのアウトガス量測定結果

グラフより、弊社レジスト製品は、既存品に比べアウトガスに伴う相対再構成全イオンクロマトグラム(相対RTIC)が小さく、アウトガス量が少ないことがわかる。

*TDS-MS (昇温脱離ガス質量分析計): 半導体ウェハからの脱離ガスを分析するために開発された装置である。高真空容器内で加熱・昇温し、昇温中に試料表面から脱離、発生するガス成分を分析する。検出器は一般的に、四重極質量分析計が用いられている¹⁹⁾。

4.3 レジスト剥離性の向上

リフトオフプロセスでは、レジストパターン上に電極膜が成膜されるため、テンプレートとなるフォトリソの最終工程での剥離性が問題となることが多い(図2 プロセスフロー参照)。

本システムでは、処理プロセスの改良を行った結果、アルカリ系剥離液にて一般的なタクトタイムの範囲で、レジスト剥離処理が可能となった。

4.4 スリットコータ塗布適性

FPD用大型基板へのレジスト塗布には、通常スリットコータ等のスピンレスコータが用いられる。図6にスリットコータの塗布モデル図を示す。スリットコータは、省液性やタクトタイム短縮性に優れ、フリッジ(基板端部の厚塗り領域)や裏面への回り込みが無いため、EBR(エッジ・バック・リンス)処理も必要が無い。スリットコータ用レジストの要求特性としては、スピンコータ用よりも高いレベリング性が必要である。スピンコータの場合は、基板に対して水平方向の力が液に働くため、強制的にレジスト塗膜表面がレベリングされる。一方、スリットコータの場合は、液を基板に乗せるだけでレベリングさせる外力は働かない。したがって、塗布時に液自体の

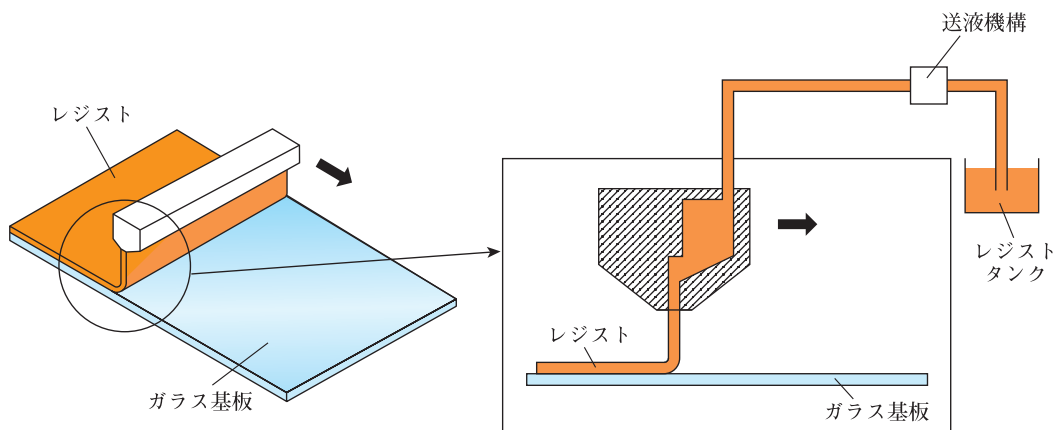


図6 スリットコーターによる塗布モデル

流動性やレベリング性により、塗膜表面全体が平坦化される必要がある。レジストの開発に当たっては、不揮発分濃度、粘度調整、溶剤組成、レベリング剤の最適化を行い、スリットコータ塗布特性に優れた組成を見出した。

5. 画像形成プロセスおよび結果

5.1 プロセスフロー

図7に本レジストシステムの標準処理プロセスを示す。

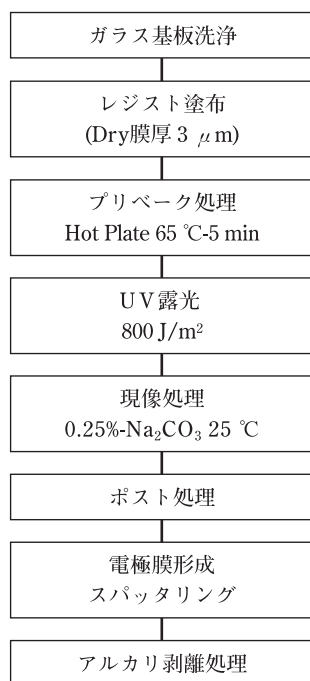


図7 標準画像形成プロセスフロー

5.2 パターニング結果

本レジストのパターニング結果を図8に示す。

SEM (Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡) 写真より $10 \mu\text{m}$ スペースパターンの細線形成性も良好であった。

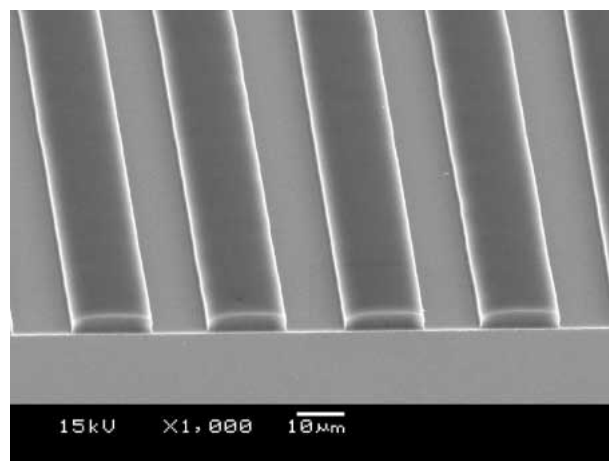


図8 現像後レジストパターンのSEM (走査型電子顕微鏡) 観察結果

5.3 性能概要

本開発品の要求機能と性能概要を表4にまとめる。

本開発の結果、得られたリフトオフプロセス用ネガ型液状レジストによって、高精細・大型FPDパネル用表示電極パターンを高歩留まり・低コストで低環境負荷プロセスにて製造可能となる。

6. おわりに

近年、大型化するガラス基材に対する密着性の良さが見直され、液状レジストが再認識されつつある。一方では、コスト削減のために真空プロセスやフォトリソグラフィを使用しないインクジェットプロセス²⁰⁾やインプリントプロセス等が提案されている。表示電極はFPDのみならず、太陽電池パネル等でも必須であり、今後の進展が見込まれるフィルム基板材料への適用等、さらなる市場の要求に応えられるレジストシステムを提案することにより、今後もより多くのユーザーにとって、弊社がベストパートナーとなれるよう努力して行きたい。

新技術

表4 要求機能目標と開発品到達性能レベル一覧

要求項目	機能目標	開発品の性能
レジスト形態	液状	液状
レジストタイプ	紫外線硬化型ネガ型レジスト	紫外線硬化型ネガ型レジスト
ガラス密着性能	現像 / 電極成膜プロセスにて剥離しないこと	現像 / 電極成膜プロセスにて剥離無し
レジスト膜厚 (μm)	3 μm	3 μm
必要露光量 (J/m^2)	500~1000 J/m^2	800 J/m^2
パターン解像性 (μm)	10 μm	10 μm
アウトガス性能 TDS-MS分析 RTIC (A)	既存レジストに比べて少ないこと	既存レジスト比1/10以下
剥離性能	アルカリ剥離液にて剥離可能なこと	剥離可能
大型基板塗工性	スリットコーター塗工可能なこと	塗工可能
レジスト貯蔵性	6ヶ月間貯蔵可能なこと	30℃-6ヶ月間貯蔵可能

参考文献

- 1) “LCDパネル・メーカーの事業戦略研究 2008”
テクノアソシエーツ (2008年)
<http://sangyo.jp/ri/lcd/article/20080208.html>
- 2) 松阪裕治:工業レアメタル、[122]、118-119(2006)
- 3) 大野守一:工業レアメタル、[123]、6-7(2007)
- 4) 亀矢 伸:月刊 LCD Intelligence、[10]、30-32(1996)
- 5) 南 内嗣:日本学術振興会第166委員会 第5回 研究会資料、11(1988)
- 6) 一杉太郎:日本学術振興会第166委員会 第37回 研究会資料、51(2007)
- 7) 今井玄児、木暮英雄:第5回ポリマー材料フォーラム要旨集、269-270(1996)
- 8) 今井玄児、大西賢午、竹田ユカリ、木暮英雄:第10回 回路実装学術講演大会、103(1996)
- 9) 今井玄児:塗料の研究、129、84-87(1997)
- 10) 市川昭人、大西賢午、今井玄児、木暮英雄:第12回 回路実装学術講演大会、33(1998)
- 11) 小嶋大輔、今井玄児、木暮英雄:第13回 エレクトロニクス実装学術講演大会、107(1999)
- 12) G.Imai:Electronic Circuit World Convention 8 Conference Proceedings、P1-2-1 - P1-2-8(1999)
- 13) 岩島智明、長谷川剛也、今井玄児:第15回 エレクトロニクス実装学術講演大会、141(2001)
- 14) 今井玄児、長谷川剛也、岩島智明:塗料の研究、136、58-67(2001)
- 15) 小嶋大輔、今井玄児:75th JSCM Anniversary Conference、246-249 (2002)
- 16) 今井玄児:第80回ラドテック研究会講演会要旨集、66(2002)
- 17) 竹添浩司、市川昭人、山中一男:塗料の研究、141、49-53(2003)
- 18) 今井玄児、小嶋大輔:塗料の研究、142、50-54(2004)
- 19) “標準技術集 質量分析技術(マスマスペクトロメトリー)”、特許庁ホームページ
URL http://www.jpo.go.jp/shiryous/s_sonota/hyoujun_gijutsu/mass/mokuji.htm (参照 2008/7/11)
- 20) 小松克明、上田正人、浦木信吾、荒川裕明、卯野哲夫:KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT、3、129-132 (2006)