

平成 2 2 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「サブ 10 μm 線幅電子回路印刷技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 3 年 9 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公立大学法人大阪府立大学

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1 - 1 研究開発の背景・研究目的及び目標 1
- 1 - 2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者） 4
- 1 - 3 成果概要 7
- 1 - 4 当該研究開発の連絡窓口 8

第2章 本論

- 2 - 1 高感度・高解像性・高強度なポジ型レジストの開発 9
- 2 - 2 SUS スクリーン上でのレジストパターン形成と解像特性の評価 18
- 2 - 3 スクリーン版の耐久性評価 18
- 2 - 4 スクリーン版を用いた導電ペースト印刷特性の評価 21

第3章 全体総括

- 22

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究の背景

携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ、パソコンなどの通信機器や電子機器は、いろいろな電子部品・電子デバイスによって構成されている。これら機器等の小型化・高機能化や動作の高速化に伴い、電子部品・電子デバイスも微小化・高密度化・高集積化が必要とされている。複数チップを限られた面積に搭載するために、部品内臓技術と同時に、より微細な回路形成を図ることが重要であり、材料・製造設備・製造工法や生産管理を含めた対応が必要である。これらの電子部品や電子デバイスの動作には、付属の導電性回路形成が不可欠であり、回路配線幅の微細化が求められている。半導体技術ロードマップ専門委員会が作成した2005年度版ロードマップでは、ビルドアップ構造サブストレートの場合、2014年に要求される最小導体幅および最小導体間隔は、クラスB（先端的）では、ともに $7\mu\text{m}$ であり、クラスC（超先端的）では、ともに $5\mu\text{m}$ である。また、クラスA（一般的）の用途では、最小導体幅及び最小導体間隔は $15\mu\text{m}$ である。

これら電子部品・電子デバイスの回路パターンは、Au、Ag、Cu等の導電性金属を用いて行われるが、その手法には、フォトリソグラフィ法、スクリーン印刷法、およびインクジェット法がある。微細化度、高アスペクト比、量産性、コスト面、環境負荷の観点から、スクリーン印刷法が回路形成に最適である。また、現在注目されているプリンタブル・エレクトロニクス分野に於いてもスクリーン印刷法による回路形成技術の高度化が求められている。

従来のスクリーン印刷では、スクリーン版作製用フォトレジストとして、ポリビニルアルコール(PVA)-ジアゾ系を主体にし、アクリル系架橋剤を用い、光により架橋(ネガ型)させて製作していた。PVAを主剤にするネガレジストでは架橋樹脂が現像時に膨潤すると共に、SUSスクリーンとの接着性も十分ではなく、スクリーン版上でのパターンサイズは $20\sim 30\mu\text{m}$ 程度が限界である。我々は、H18～H19年度の「地域新生コンソーシアム研究開発事業」において、アクリル系樹脂を主剤とする特殊ポジ型レジストを用いた場合には、 $10\mu\text{m}$ 程度の線幅を有するSUSスクリーン版の作製が可能である事を実証した。しかしながら、導電ペーストの印刷におけるスクリーン上のレジストパターンの耐久性が十分ではなく、実用上重要な未解決の問題を抱えていた。本研究開発では、高感度性と $10\mu\text{m}$ 以下の高解像性とを有し、かつ印刷耐久性を有するポジ型レジスト材料を開発し、それを用いた高精度スクリーン版を開発する。また、開発したスクリーン版を用いた微細導電回路印刷技術を確立する。

(2) 研究の目的および目標

情報通信機器に関する高度化目標において、超高密度実装を実現する技術開発として、印刷技術を活用する立場から、インプリント技術、インクジェット技術、及びオフセット印刷等の候補が上げられているが、スクリーン印刷技術は、微細化度、高アスペクト比、量産性、コスト面、環境負荷の観点から、導電性微細回路形成には優位性を持っている。本研究開発では、最小導体幅および最小導体間隔が $5\sim 7\mu\text{m}$ でアスペクト比0.5以上の回路印刷技術の開発を目標にした。

研究開発課題(サブテーマ)は4つであり、個々の課題の達成目標は以下の通りである。

高感度・高解像性・高強度なポジ型レジストの開発

- 1. 架橋剤の選定およびレジスト特性評価

レジストの高感度化はハイスループット・省エネルギー化などの観点から極めて重要である。本研究で開発するレジストでは、レジストパターンを得るために365nm光で露光し、パターン化したレジストの高強度化のためには、254nm露光を用いる。高感度化レジストの特性指標として、ポジ型パターン形成に必要な365nm光照射での露光量が 2000 mJ/cm^2 以下になるように設計する。また、254nm光露光でも、 2000 mJ/cm^2 以下の露光量を目標にした。高感度を維持しつつ、解像性は $5\sim 7\mu\text{m}$ の線幅でアスペクト比1.0以上のレジストパターンの形成を目指した。レジストの高強度化には、架橋剤を広範囲に選定し、高感度・高解像なポジ型レジストの開発を目指した。

- 2. フォーミュレーションの最適化およびレジスト特性評価

開発するポジ型レジストは、現像後の未露光部分を紫外線照射で硬化し、スクリーン印刷時の耐久性を得るという特殊な機能を有するものである。したがって、レジスト組成は、レジストベース樹脂、光酸発生剤、光ラジカル発生剤、および架橋剤からなる複雑な組成物である。レジストでは、それぞれの成分が相溶すること、塗布したレジスト膜のタック性が無いこと、露光時のマスク汚染が無いことを目指して、レジストフォーミュレーションを行い、高性能のレジストを得ることを目標にした。柔軟性評価としては、塗膜屈曲試験機により円筒形マンドレル法による塗膜屈曲試験を実施し、直径5mmの円筒に巻いたときのヒビ割れが生じないレジスト膜の開発を目指した。

- 3. レジスト膜の特性評価

レジスト膜の強度・硬度特性としては、JIS標準の鉛筆硬度試験を行い、未露光レジストにおいてはタック性がなく、露光・現像・紫外線硬化処理後のレジスト

硬化膜においては 2B ~ 2H の値を示すものの開発を目指した。また、引張り試験機を用いて伸縮サイクル試験を行いネガ型レジストと同じ曲線を描き、塗膜屈曲試験にて直径 5mm の円筒に巻いたときのヒビ割れが生じないレジスト膜の開発を目指した。

レジスト膜の耐溶剤性は、トルエン、酢酸ブチルカルビトール、シクロヘキサノ等の有機溶剤に対する重量膨潤率が 10%以下、重量溶出率 5%以下のものの開発を目指した。レジスト膜の耐アルカリ性は、良好な解像を得るため、現像液である水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液 (2.38wt%濃度) に対して重量溶出率が 5%以下になるようにレジストを設計した。

SUS スクリーン上でのレジストパターン形成と解像特性の評価

開発したポジ型レジストをステンレススクリーン上に塗布し、365nm の紫外線を照射し、アルカリ解現像でパターンを得る。パターンの解像特性として、線幅 $L = 5 \sim 7 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 1.0 以上のものを目指した。パターンの直線特性として、線幅公差 $\pm 1 \mu\text{m}$ のパターン形成を示すレジスト開発を目指した。また、紫外線硬化処理はレジスト膜の収縮を発生させパターン間寸法精度に狂いが生じることが多い。この寸法精度は 200mm 間で $20 \mu\text{m}$ 以内を目標にした。

スクリーン版の耐久性評価

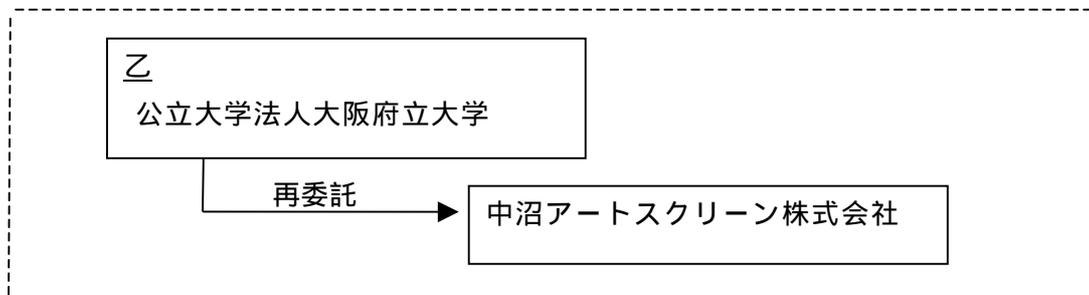
スクリーン版の印刷耐久性は、導電回路用スクリーン印刷機で連続印刷 2000 ショット以上において、レジスト膜の割れの発生が無く、パターンエッジの磨耗が無いものの開発を目指した。また、印刷によるパターン間の寸法変動は $20 \mu\text{m}/200\text{mm}$ 以内を目指した。

スクリーン版を用いた導電ペースト印刷特性の評価

被印刷基板はセラミックス、PET フィルム、ポリイミドフィルムとし、各種導電ペーストの印刷を行い、印刷された導電回路の特性評価を行う。導電回路用スクリーン印刷機で実施し、導電ペースト印刷回路の線幅 $5 \sim 7 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 0.5 を目標にした。

1 - 2 研究体制

(1) 研究組織 (全体)

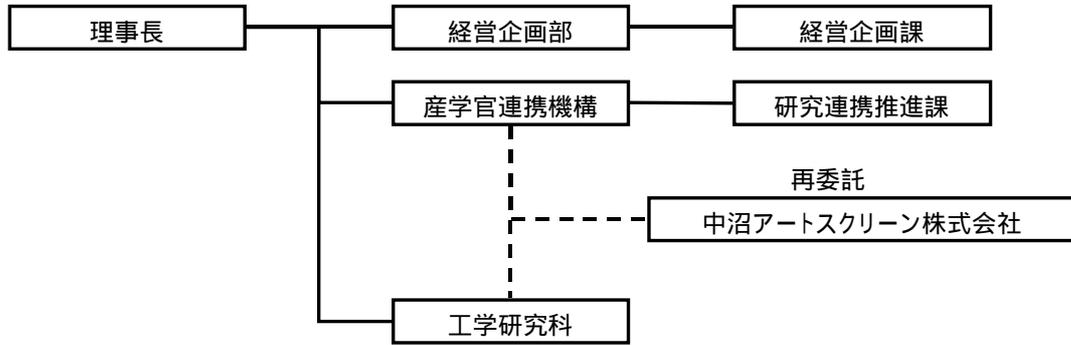


総括研究代表者 (P L)	副総括研究代表者 (S L)
所属： 公立大学法人大阪府立大学 大学院工学研究科	所属： 中沼アートスクリーン株式会社 企画本部 研究開発部
役職： 教授	役職： マネージャー
氏名： 白 井 正 充	氏名： 中 尻 英 幸

(2) 管理体制

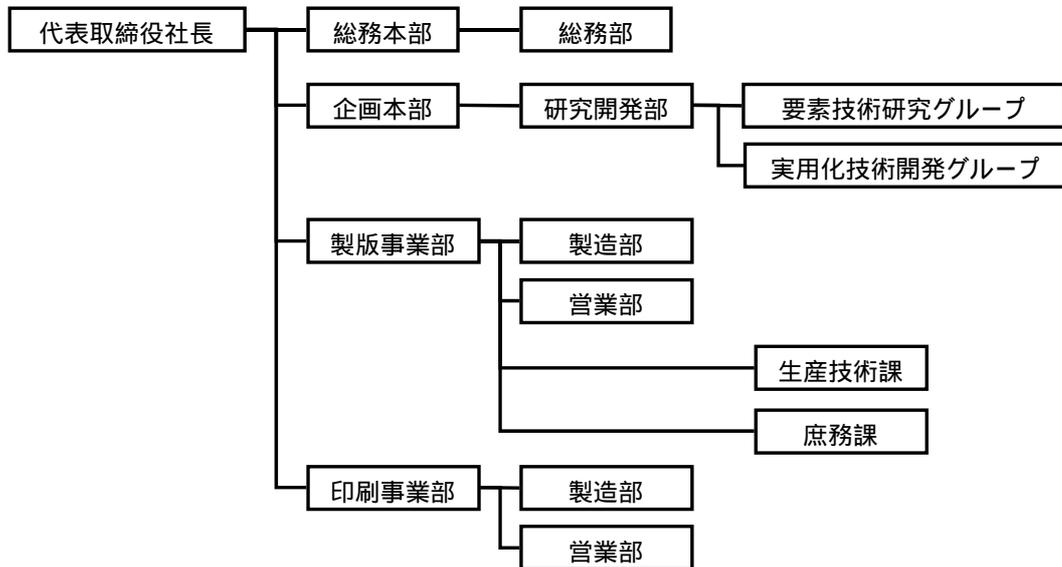
事業管理機関

[公立大学法人大阪府立大学]



(再委託先)

[中沼アートスクリーン株式会社]



(3) 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公立大学法人大阪府立大学

管理員

氏名	所属・役職	実施内容
川口 幸男	産学官連携機構研究連携推進課課長 補佐	プロジェクトの 管理・運営

研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
白井 正充	大学院工学研究科 教授	
岡村 晴之	大学院工学研究科 助教	

【再委託先】 研究員のみ

中沼アートスクリーン株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
中尻 英幸	企画本部 研究開発部、マネージャー	、 、 、
村松 慶子	企画本部 研究開発部、リーダー	、 、 、
井落 亮伸	企画本部 研究開発部、研究員	、
辻田 祐貴	企画本部 研究開発部、研究員	、

1 - 3 成果概要

4つの課題（サブテーマ）について研究開発を行い、以下の成果を得た。

高感度・高解像性・高強度なポジ型レジストの開発

1 架橋剤の選定およびレジスト特性評価

化学増幅型アクリル系ポジ型レジストをベースポリマーとし、このものに架橋剤と光ラジカル発生剤および光酸発生剤を加えたものを開発した。レジストの性能を向上させるため、架橋剤、光酸発生剤、光ラジカル発生剤を探索した。365nm 光照射によるパターン露光時のレジスト感度、254nm 光照射によるレジストパターンの架橋・硬化後のレジスト硬度、耐屈曲性、溶剤耐性を評価した。光酸発生剤は、365nm に感光する高感度光酸発生剤を探索した。光ラジカル発生剤として、365nm に感光せず 254nm に感光する新規光ラジカル発生剤 BA0BE を新規に開発した。架橋剤については、多官能ウレタンアクリレートと多官能アクリレートの併用が有用であることを見出した。また、多官能チオールを共架橋剤として使用することにより、感度の向上とレジスト硬度の調整が可能になる事を見出した。レジストパターンを得るために 365nm 光で露光し、アルカリ水溶液で現像した。パターン化したレジストの高強度化は、254nm 光を照射することで達成した。

2 フォーミュレーションの最適化およびレジスト特性評価

スクリーン版上に形成したレジストパターンの高強度化を達成するため、種々の架橋剤を検討し、多官能ウレタンアクリレートと多官能アクリレートのブレンドが最適である事を見出した。また、多官能チオールの添加も高強度化に有効である事を見出した。感光剤として、365nm光を全く吸収しないが、254nm光で効率よくラジカルを発生する光ラジカル発生剤を用いることにより、高効率な光架橋・硬化系を構築した。高感度特性を維持しつつ、ライン/スペース = 6 μ m / 6 μ m でアスペクト比1.3の解像特性を達成した。

3 レジスト膜の特性評価

パターン化したレジストの架橋・硬化後の膜の強度・硬度は、JIS標準の鉛筆硬度試験法により評価し、2B～2Hを達成した。耐屈曲性評価を円筒形マンドレル法により実施し、マンドレル最小直径を2mmまで小さくすることができた。伸縮サイクル試験により、従来のネガ型レジストと類似の曲線を描くレジストを開発した。また、パターン化したレジストの架橋・硬化膜の耐溶剤性は、トルエン、酢酸ブチルカルピトール、シクロヘキサノン等の有機溶剤に対する重量膨潤率は10%以下、重量溶出率は5%以下であった。レジスト膜の耐アルカリ性は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（2.38wt%濃度）に対して重量溶出率は5%以下であった。

SUS スクリーン上でのレジストパターン形成と解像特性の評価

直径 13 μm のステンレス繊維で作製した 590 メッシュの SUS スクリーン上に開発したボジ型レジストを塗布したものにマスクを通して 365nm 光を照射した後、アルカリ水溶液で現像してパターンを得、次いで 254nm 光照射で架橋・硬化するというパターン形成法を確立した。この方法によりスクリーン版上に、ライン/スペース = 6 μm /6 μm でアスペクト比 1.3 の架橋・硬化パターンを作製することに成功した。また、フォトマスクに対する製版後の寸法変動が 20 μm /200mm のスクリーン版を作製することができた。

スクリーン版の耐久性評価

導電性回路用スクリーン印刷機で銀ペーストを連続印刷して評価した。ライン/スペース = 6 μm /6 μm のパターンを形成したスクリーン版の場合、2000 ショットにおいても、レジスト膜の割れの発生やパターンエッジの磨耗が無い優れた耐久性を有するスクリーン版が開発できた。

スクリーン版を用いた導電ペースト印刷特性の評価

ライン/スペース = 6 μm /6 μm のスクリーン版を用いて、銀の導電ペーストをポリイミドフィルム上に印刷した。ライン/スペース = 8 μm /4 μm 、アスペクト比 0.23 の導電ペーストの回路印刷が達成できた。スクリーン版のパターンサイズと印刷された回路のパターンサイズに若干のずれが認められた。また、アスペクト比は 0.23 であり、当初の目標値(0.5)よりも小さい値であった。ペーストの粘度や含有金属粒子の大きさなど、ペースト種の最適化を行うことにより、目標値が達成できるものと考えられる。また、レジスト膜の平滑性や膜厚条件等の版仕様および印刷条件の最適化により、目標値を達成することが可能であると考えられる。

1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

公立大学法人大阪府立大学産学官連携機構 研究連携推進課

課長補佐 川口 幸男

〒599-8570 大阪府堺市中区学園町 1 番 2 号

Tel: 072-254-9107、Fax: 072-254-9874

E-mail: kawaguchi@ao.osakafu-u.ac.jp

第2章 本論

2-1 高感度・高解像性・高強度なポジ型レジストの開発（実施担当：公立大学法人大阪府立大学、中沼アートスクリーン株式会社）

2-1-1 架橋剤の選定およびレジスト特性評価（実施担当：公立大学法人大阪府立大学）

高解像スクリーン版作製のため、化学増幅型アクリル系ポジ型レジストをベースとした樹脂を開発した。本系では、365nm 光を用いたパターン露光と 254nm 光を用いた現像後のパターン化レジストの高強度化プロセスを用いた。高解像性と高強度化を達成するため、架橋剤、光酸発生剤、光ラジカル発生剤を探索した。365nm 光照射によるレジスト感度、254nm 光照射あるいは全波長光照射によるレジストの硬度、耐屈曲性、溶剤耐性について評価した。光酸発生剤は、市販のスルホニウム塩型光酸発生剤と比較して、チアントレンベースの非イオン型 i 線用光酸発生剤が特に優れていることがわかった。図1に本研究で用いた光酸発生剤（CPI-100P、SIN-01 および SIN-11）および光ラジカル発生剤（TB-393、BAOBE）の化学構造式を示す。

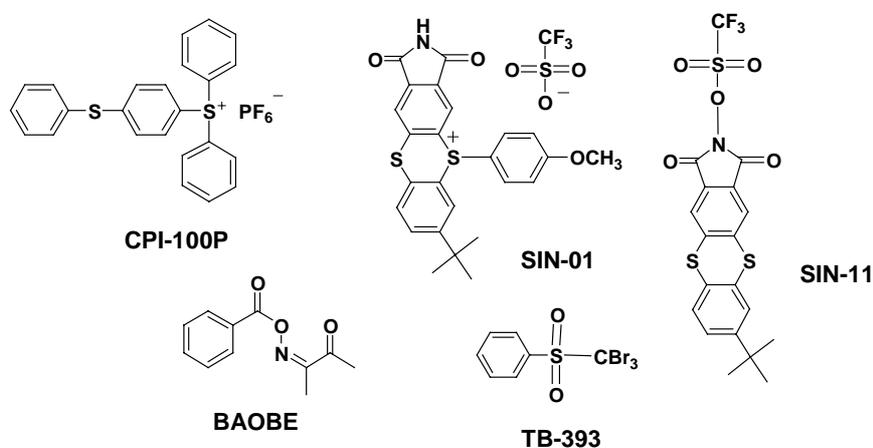


図1 光酸発生剤および光ラジカル発生剤の化学構造式

図2にアセトニトリル中における光酸発生剤および光ラジカル発生剤の紫外可視スペクトルを示す。

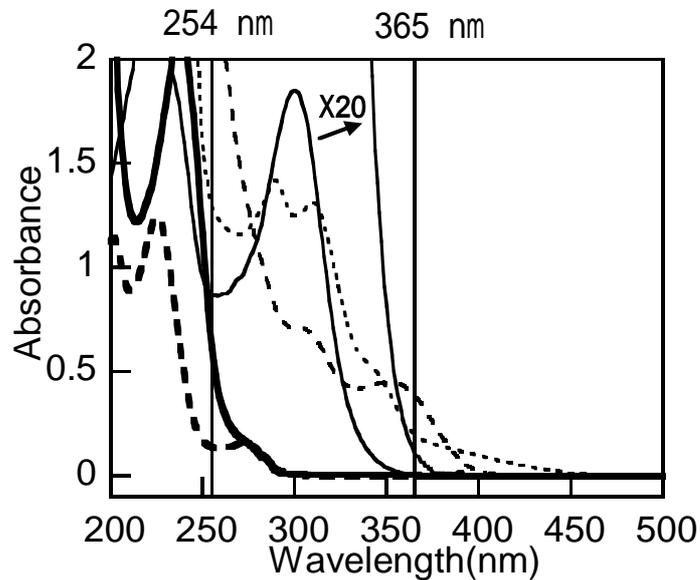


図2 光酸発生剤と光ラジカル発生剤の紫外可視吸収スペクトル。

TB-393 (太点線)、BA0BE (太線)、CPI-100P (実線)、SIN-01 (点線)、SIN-11 (破線) のアセトニトリル中 (1.0×10^{-4} M)。比較のため、CPI-100P (2.0×10^{-3} M) のスペクトルも併せて示した。

光酸発生剤 CPI-100P は SIN-01 や SIN-11 と比較して、365nm 光を 1/20 以下しか吸収しない。パターン露光時における脱保護反応において、吸光度、量子収率、生成する酸の強さが影響する。量子収率および生成する酸の強さは CPI-100P の方が SIN-01 や SIN-11 より大きいと予想されるものの、吸光度を含めると、SIN-01 や SIN-11 は CPI-100P より優れていると考えられる。本研究で新規に開発した BA0BE は、汎用の光ラジカル発生剤 TB-393 とは異なり、365nm 光を全く吸収しないが、254nm 光のみを吸収してラジカルを発生する。後露光時の光反応を効率よく進行させるものと期待される。

架橋剤は、ウレタニアクリレートと汎用多官能アクリレートの組み合わせが有用であることを見出した。また、架橋剤に多官能チオールを共架橋剤として使用することにより、レジスト硬度の調整および感度の向上が可能であり、チオール共架橋剤の添加は、スクリーン版の印刷耐性を向上させることを見出した。

2 - 1 - 2 . フォーミュレーションの最適化およびレジスト特性評価 (実施担当: 中沼アートスクリーン株式会社)

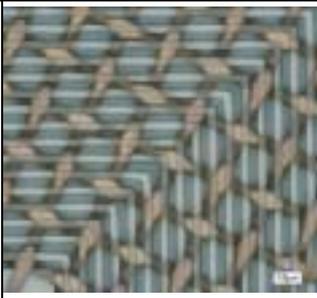
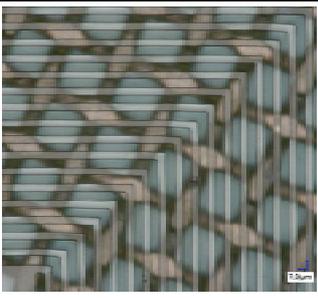
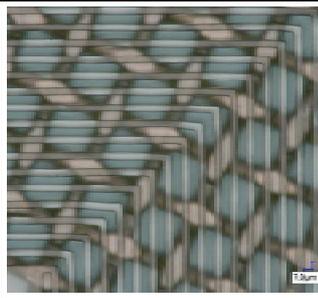
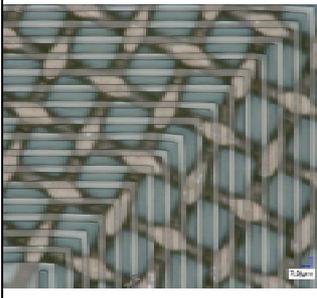
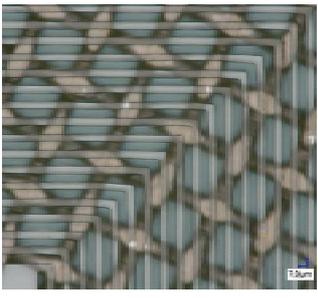
2 - 1 - 2 - 1 レジストベースポリマー構造が解像性に及ぼす影響

レジスト強度の向上を目的としてポリマーの構造を検討した。ガラス転移温度 (T_g) が室温付近のものでは、製版作業環境の温度の影響を受け、形成したパターンを保持することができず、形成パターンのうねりが発生し解像性低下すること、また、導入する官能基によってはレジスト膜のベタツキが大きくなることがわかった。

2 - 1 - 2 - 2 架橋剤の構造が解像性に及ぼす影響

パターン化レジストの強度向上を目的として、高解像性が維持できる架橋剤を検討した。架橋剤として柔軟性で実績のあるウレタンアクリレートを選定し、解像性に及ぼす影響を調べた。架橋剤の組合せと解像性の結果を表 1 に示す。

表 1 架橋剤の種類と解像性 (Line/Space=7/7 μm)

架橋剤の種類	A-DPH 3500mJ/cm ²	UA-1248BK 4375mJ/cm ²	UA-1468BK 5000mJ/cm ²
			
架橋剤の種類	UA-1248BK (20%) + A-DPH (80%) 3500mJ/cm ²	UA-1468BK (20%) + A-DPH (80%) 3500mJ/cm ²	
			

4 官能ウレタンアクリレート UA-1248BK および 2 官能ウレタンアクリレート UA-1468BK を単独で架橋剤として用いた場合、パターン形成に必要な露光量 (365nm) は増える傾向にあるが、解像度は 6 官能アクリレート A-DPH と同等であった。また、A-DPH と UA-1248BK を 80 : 20 (重量比) で混合して用いた場合、A-DPH と UA-1468BK を 80 : 20 (重量比) で混合

して用いた場合にも Line/Space=7/7 μm の解像を得ることができた。本実験の結果から、架橋剤としてウレタンアクリレートを用いた場合にも解像度には問題なく高解像パターンが得られることがわかった。

2 - 1 - 2 - 3 共架橋剤が解像性に及ぼす影響

レジスト膜の強度向上を目的として、多官能チオールを共架橋剤として配合することを検討した。チオール化合物が持つ-SH 基は架橋反応に関与するため、架橋反応の効率が向上し、強度が向上する可能性がある。多官能チオールを配合した場合、開口部に所々つまりが見られた。レジスト膜が残存していると考えられる。チオールは反応活性が高いため、露光前に架橋反応が一部進行し、現像液に不溶化したレジストが残ったと推測される。この系では、レジスト溶液の保存安定化を図る事が不可欠である事がわかった。

2 - 1 - 3 . レジスト膜の特性評価 (中沼アートスクリーン株式会社)

2 - 1 - 3 - 1 光ラジカル発生剤が強度に及ぼす影響

光ラジカル発生剤の強度への影響を調べた。従来より用いていた光ラジカル発生剤 TB-393 は露光により酸を発生する。そのためポリマーの脱保護反応を進行し、架橋反応を阻害することによりポリマーとの相溶性低下を起こす可能性がある。一方、BAOBE は 254nm に対する感度が高く、露光しても酸を発生しないため、ポリマーとの相溶性低下を抑え可とう性が向上する可能性があると考えられる。

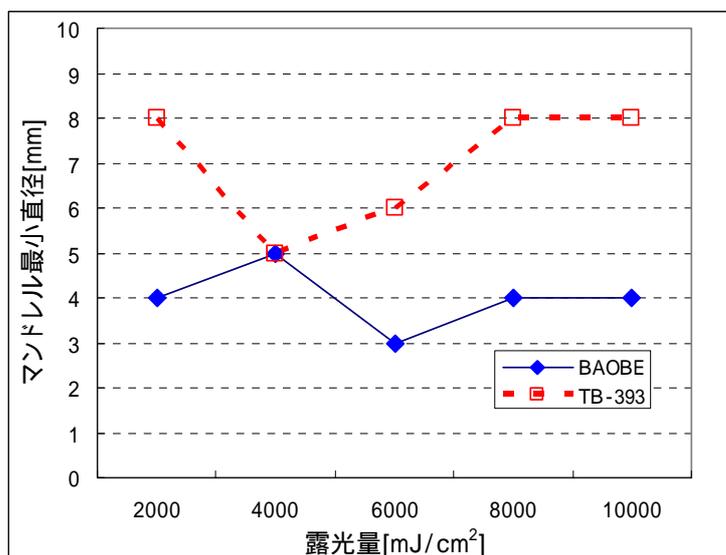


図 1 光ラジカル発生剤の違いによる耐屈曲性比較

耐屈曲性評価の結果、露光量 $8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上ではいずれの光ラジカル発生剤を用いた場合もマンドレル最小直径の変化がなくなり架橋反応は十分進行しているものと考えられる。TB-393 に比べて BAOBE の方がマンドレル最小直径は小さく、耐屈曲性が向上していることがわかった(図 1)。露光による酸の発生がないため、脱保護反応が抑制され、相溶性低下が抑えられたためと推測される。本実験の結果から、光ラジカル発生剤としては耐屈曲性が向上した BAOBE が優れている事がわかった。

2 - 1 - 3 - 2 ポリマー構造が強度に及ぼす影響

ポリマーの構造変更によるレジスト膜強度の改善を検討した。強度改善の手段として、 T_g を下げる、伸縮性を高める、強靱性を高めることが有用であると考えられる。 T_g を下げたレジストベースポリマー AP-HAR-216-1、側鎖に分子鎖の長い成分を導入することにより伸縮性を高めた AP-HAR-1000、かさ高い官能基の導入により強靱性を高めた AP-HAR-1500 を用い、耐屈曲性、膜硬度、耐溶剤性(トルエン)を比較した。AP-HAR-216-1 の耐屈曲性は、AP-HAR-201-1 と同等であることがわかった。AP-HAR-1000 が最も割れが発生しにくく、マンドレル径 2mm でも割れが発生しないことがわかった。AP-HAR-1500 については $8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上では AP-HAR-201-1 と差が見られなかった。本実験の結果から、側鎖の延長により伸縮性を向上させることで、耐屈曲性が向上することがわかった。

硬化したレジストパターン膜の硬度を調べた。AP-HAR-1000 にて膜硬度が 5B と、目標値の 2B~2H よりも大分柔らかくなることがわかった。AP-HAR-1500 の膜硬度は 3B であり AP-HAR-1000 よりも高いが、AP-HAR-201-1 の膜硬度 H よりも低下した。本実験の結果から、側鎖を延長して伸縮性を高めることにより硬度も低下する傾向が見られた。

AP-HAR-1500 の耐溶剤性(トルエン)を調べた結果、露光量を $10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ まで増やしてもスクリーンからの部分剥離が発生し、耐トルエン性が不十分であることがわかった。導入した官能基の構造に由来すると考えられる。AP-HAR-1000、AP-HAR-201-1 では $6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上ではスクリーンからの部分剥離はなく、残膜率もほぼ 100%で耐トルエン性は十分であることがわかった。

2 - 1 - 3 - 3 架橋剤構造が強度に及ぼす影響

a-1) 架橋剤の選定

架橋剤の構造はレジスト膜の強度に大きく影響を与えるものと考えられる。従来より用いている 6 官能アクリレート A-DPH は硬化皮膜が脆く割れやすい。柔軟性を高めて強度を改善するために、種々の架橋剤の検討を行った。ソフトセグメントを持つウレタンアクリレート、また分子鎖の延長による可とう性の向上を期待して、長鎖炭化水素ジアクリレート、長鎖ポリエーテルジアクリレートを検討した。検討した架橋剤の種類を表 1 に示す。

表1 評価に用いた架橋剤の構造

架橋剤タイプ	サンプル	官能基数
ウレタンアクリレート	UA-122P	2
	U-200PA	2
	UA-1282BK	2
	UA-1248BK	4
	UA-1468BK	2
長鎖炭化水素アクリレート	A-NOD-N	2
	A-DCP	2
長鎖ポリエーテルアクリレート	A-PTMG-65	2
	APG-400	2
	A-200	2
多官能アクリレート	A-DPH	6
	AD-TMP	4

架橋剤の特性として、まず後露光 (254nm) で硬化皮膜が形成されることが重要である。そこで、架橋剤と光ラジカル発生剤のみの混合物に後露光を行い、硬化性を調べた。架橋剤に対して光ラジカル発生剤 TB-393 を 3% 添加し、硬化性を調べた。その結果、2 官能の架橋剤と光ラジカル発生剤 TB-393 のみの混合物ではいずれも硬化皮膜が形成されなかった。2 官能架橋剤は反応性が低く単独では硬化皮膜を形成しにくいと考えられる。そこで、4 官能架橋剤 AD-TMP と混合し、硬化性を調べた。ウレタンアクリレートおよび長鎖ポリエーテルアクリレートは 4 官能架橋剤 AD-TMP との混合比によっては硬化皮膜を形成することがわかった。炭化水素アクリレートについては、A-DCP は AD-TMP との混合により硬化皮膜を形成したが、A-NOD-N は AD-TMP と混合しても全く硬化皮膜を形成しなかった。

硬化皮膜が形成された配合にてポリマーおよび光酸発生剤と混合し、耐屈曲性を調べた。耐屈曲性試験の結果、ウレタンアクリレート UA-1282BK を AD-TMP に対して 80% 以上配合した場合にマンドレル最小直径が小さくなり、耐屈曲性が向上することがわかった。

a-2) 架橋剤の改良と強度特性評価

a-1) の結果からウレタンアクリレート UA-1282BK で耐屈曲性の向上が見られた。UA-1282BK は 2 官能で、反応性が低い。そこで、UA-1282BK の反応性を高めたウレタンアクリレート UA-1248BK および UA-1468BK を用いて強度特性の評価を行った。光ラジカル発生剤としては TB-393 より感度の高い BA0BE を用いた。耐屈曲性評価の結果、UA-1468BK にて最も割れにくく耐屈曲性の向上が見られた。UA-1248BK についても 10000mJ/cm² でマンドレ

ル最小直径は 2mm であり、6 官能アクリレート A-DPH の場合に比べて耐屈曲性の向上が見られた。また、UA-1248BK と A-DPH の混合物 (20 : 80)、UA-1468BK と A-DPH の混合物 (20 : 80) を用いた場合にも、10000mJ/cm² のマンドレル最小直径は 2mm であり、ウレタンアクリレートと 6 官能アクリレート A-DPH を併用した場合にも耐屈曲性が向上することがわかった。

膜硬度を評価した結果、ウレタンアクリレート UA-1248BK および UA-1468BK を架橋剤として単独で加えると、鉛筆硬度が低下し、目標値よりも低くなりすぎる傾向が見られた。ウレタンアクリレートと 6 官能アクリレート A-DPH と併用した場合にも硬度は低下した。UA-1248BK と A-DPH を併用した場合、10000mJ/cm² にて鉛筆硬度は HB であり、目標値内であった。ウレタンアクリレートの配合により、膜硬度が低下し、柔軟化する傾向が見られた。

耐溶剤性(トルエン)を評価した結果、ウレタンアクリレート UA-1248BK および UA-1468BK を架橋剤として単独で加えた場合にはすべての露光量でスクリーンからの部分剥離が見られ、耐トルエン性が低いことがわかった。ウレタンアクリレートと 6 官能アクリレート A-DPH を併用したところ、6000mJ/cm² 以上ではスクリーンからの部分剥離が抑制され、残膜率はほぼ 100%と膜厚減少もなかったことから、耐トルエン性が改善されることがわかった。

耐屈曲性、鉛筆硬度、耐トルエン性の結果から、最も有望であるのは UA-1248BK と A-DPH の 20 : 80 の混合物である事を見出した。この配合のレジスト硬化膜にてトルエン以外の溶剤を含めた耐溶剤性試験を実施した。また、現像時の耐アルカリ性を調べることを目的として、未露光のレジスト膜の 2.38wt% TMAH 水溶液への重量溶出率を調べた。レジスト硬化膜の重量膨潤率を評価した結果、UA-1248BK と A-DPH を併用した場合にトルエンや酢酸ブチルカルビトール (BCA) に対する重量膨潤率は 10%以下であり、目標値内であることがわかった。重量溶出率を評価した結果、重量溶出率は 5%以内であり、溶出率についても問題ないことがわかった。

また、未露光レジスト膜の耐アルカリ (現像液 TMAH) 性試験の結果、2.38wt% TMAH 水溶液浸漬にて重量の減少が見られた。架橋剤として 6 官能アクリレート A-DPH を単独で用いた場合に比べてウレタンアクリレート UA-1248BK と併用した場合に TMAH 水溶液浸漬による重量減少が緩やかで、溶出が抑えられることがわかった。浸漬時間 3 分以内では重量溶出率は目標の 5%以内に入っている。現像時間は 30 秒程度でパターンが形成されるため、耐アルカリ (現像液 TMAH) 性には問題がない事がわかった。

架橋剤として UA-1248BK と A-DPH を混合して用いた場合のレジスト膜の引張り強伸度を調べた。図 1 に引張り試験の結果を示す。図 2 は図 1 のストローク 5mm までの部分を抜粋したものである。図 2 より、UA-1248BK と A-DPH を 20 : 80 で混合して用いた場合、また A-DPH を単独で用いた場合ともに、ネガ型レジストに比べると立ち上がりの傾きが大きいことから、ヤング率が高く高強度であることがわかる。また、試験力 10N に注目すると、UA-1248BK と A-DPH を併用したもののほうが、A-DPH を単独

で用いた場合に比べて伸度が大きくなっていることから、ウレタンアクリレート UA-1248BK の配合により柔軟性が向上したと考えられる。

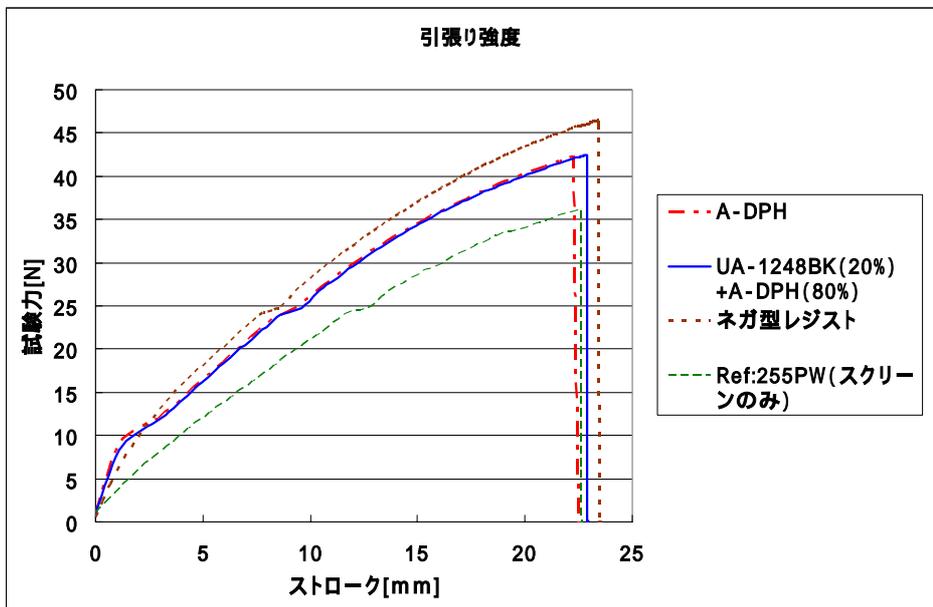


図1 引張り試験結果

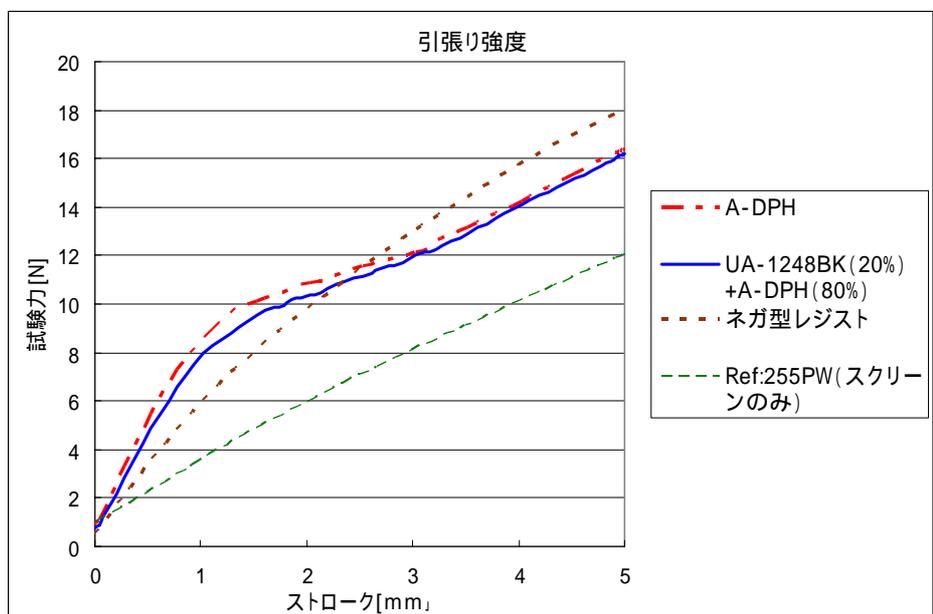


図2 引張り試験結果 (ストローク 5mm までの拡大)

伸縮サイクル試験の結果を図3に示す。図3の各繰り返し回数時の最大伸度を縦軸に、時間を横軸にプロットしたものを図4に示す。図4より、繰り返し回数5回までの試験結果に注目すると、A-DPHを単独で加えた場合に比べてUA-1248BKを20%添加したもののほうが、ストロークが大きく、伸度が向上していることが分かる。ウレタンアクリレートUA-1248BKを配合することにより、伸度が向上し既存のネガ型レジストの曲線に近づく傾向が見られた。

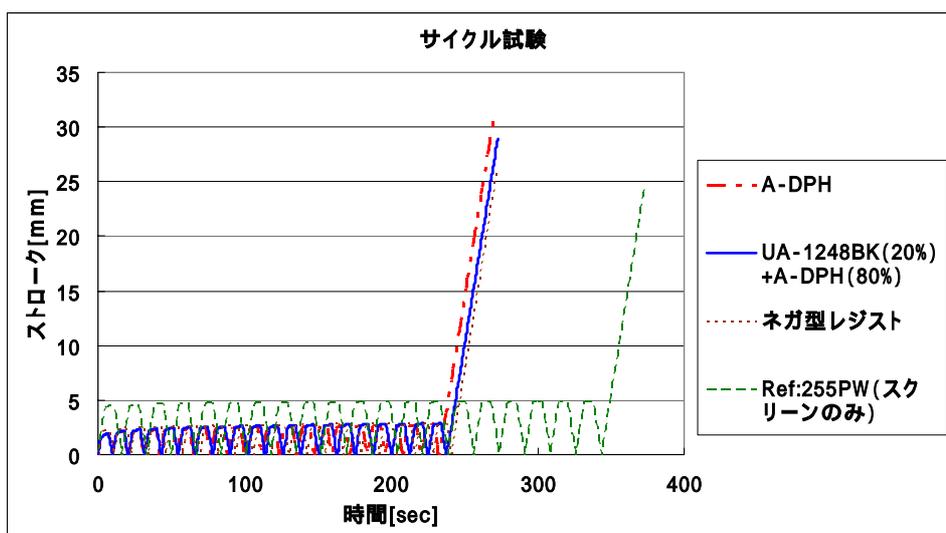


図3 サイクル試験結果

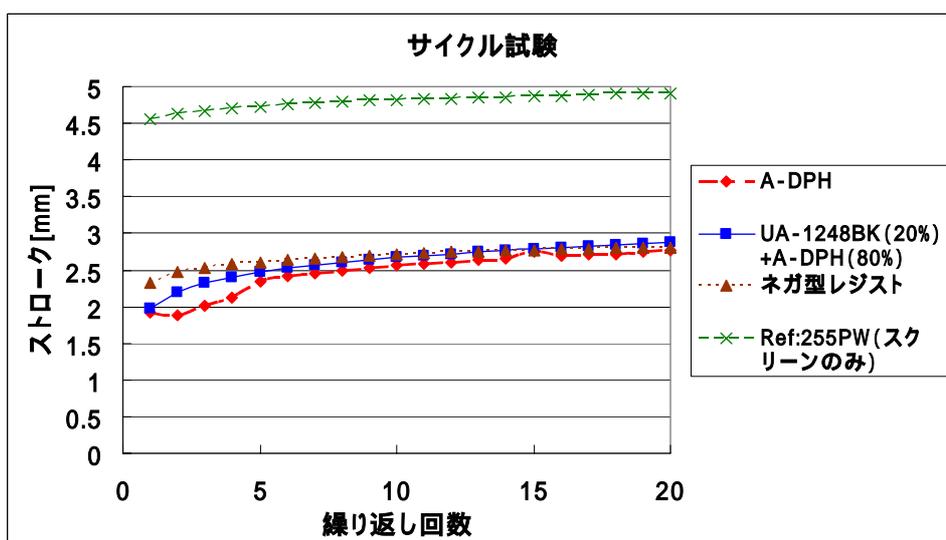


図4 サイクル試験結果 (繰り返し回数とストロークの関係)

a-3) 共架橋剤が強度に及ぼす影響

共架橋剤としてチオール化合物を加えることにより、架橋反応の効率が向上し、強度が改善される可能性が考えられる。そこで、チオール化合物 PEMB を配合し、強度特性の評価を行った。耐屈曲性評価の結果、チオールなしの場合は $6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上ではマンドレル 2mm 径で割れが発生したのに対してチオールを添加した場合は 2mm で割れが発生しなかった。よって、チオールの添加が耐屈曲性の向上に効果があることがわかった。また、鉛筆硬度に関してはチオールの添加の有無で差は見られなかった。耐トルエン性についてはチオールの添加の有無で顕著な差は見られなかった。

2 - 2 SUS スクリーン上でのレジストパターン形成と解像特性の評価 (実施担当：中沼アートスクリーン株式会社)

$450\text{mm} \times 450\text{mm}$ サイズの版上でのパターン作製を行った。レーザ 3D 顕微鏡でのプロファイル観察より、開口幅は $5.5\ \mu\text{m}$ 、高さは $7.2\ \mu\text{m}$ であった。開口幅については、フォトマスクのライン/スペース = $6/6\ \mu\text{m}$ に対して線幅公差 $\pm 1\ \mu\text{m}$ 以内であることを確認した。なお、アスペクト比は 1.3 であった。製版後のパターンの SEM 写真を図 1 に示す。寸法変動についてはフォトマスクに対して製版が少し大きくなる結果であり、寸法変動は $10\ \mu\text{m}/100\text{mm}$ と収縮の影響は問題ないと判断した。この結果から、目標値 $20\ \mu\text{m}/200\ \text{mm}$ を満たすものであった。

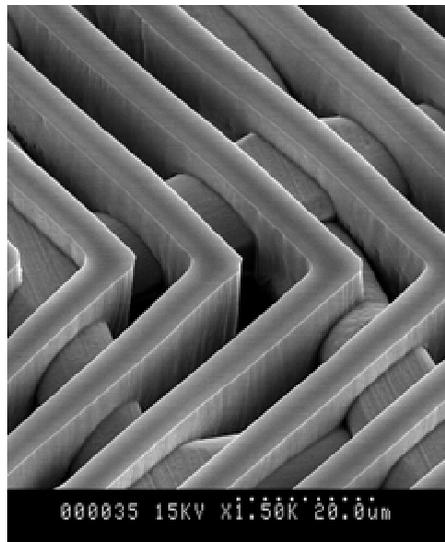


図 1 パターンの SEM 写真 (Line/Space= $6/6\ \mu\text{m}$)

2 - 3 スクリーン版の耐久性評価 (実施担当：中沼アートスクリーン株式会社)

実際にスクリーン印刷を行う際には、連続して何ショットもの印刷を行う。そのため、スクリーン上のレジストパターンには連続印刷に耐える耐久性が求められる。本項目では、

開発したレジストについて、連続印刷での耐久性評価を行った。印刷耐久性は、2000 ショットでレジスト膜の割れ、磨耗なしを目標にした。スクリーン版の印刷耐久性は、導電性回路用スクリーン印刷機を用い、標準速度での連続印刷を行い、印刷ショット数と、スクリーン上のレジスト硬化膜の割れ発生および、パターンエッジの磨耗発生の有無を調べた。

回路用スクリーン印刷機 MT-550TVC（マイクロテック株式会社製）にて試験を行い、銀ペースト印刷前の版と 2000 ショット後の版を観察したところ、レジストのエッジ部に欠けや割れは共に認められなかった(図 1~4)。



図 1 2000 ショット後拡大写真

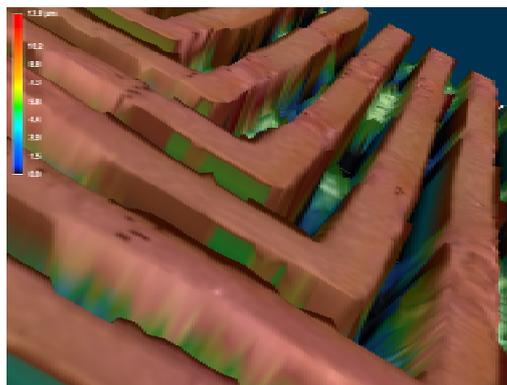


図 2 2000 ショット後レーザ 3D 顕微鏡観察

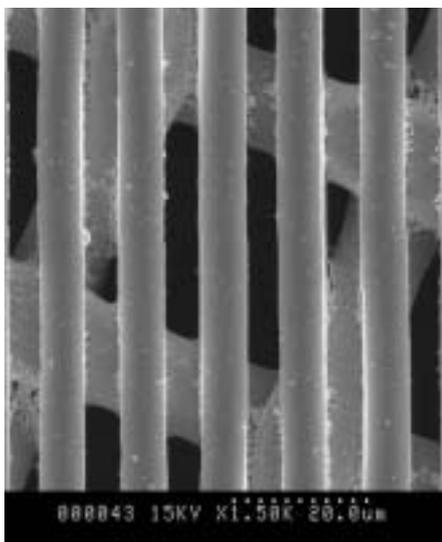


図 3 2000 ショット印刷後版の SEM 写真
(正面像)

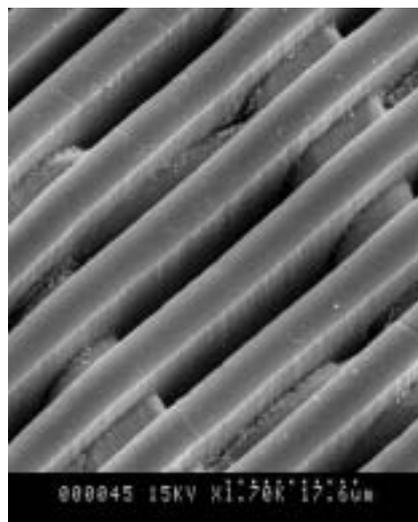


図 4 2000 ショット印刷後の SEM 写真
(斜面像)

パターン間の寸法変動を画像測定装置 VMR-6555 T2C にて測定した。印刷による寸法変動の結果を図 5 に示す。1 ショット印刷物に対して 2000 ショット印刷物の寸法は大きくなる傾向が見られたが、変動は $10\mu\text{m}/100\text{mm}$ 以内であり、目標値である $20\mu\text{m}/200\text{mm}$ を達成するものと判断した。寸法変動の結果から、レジストの割れ等による変形はないと考えられる。

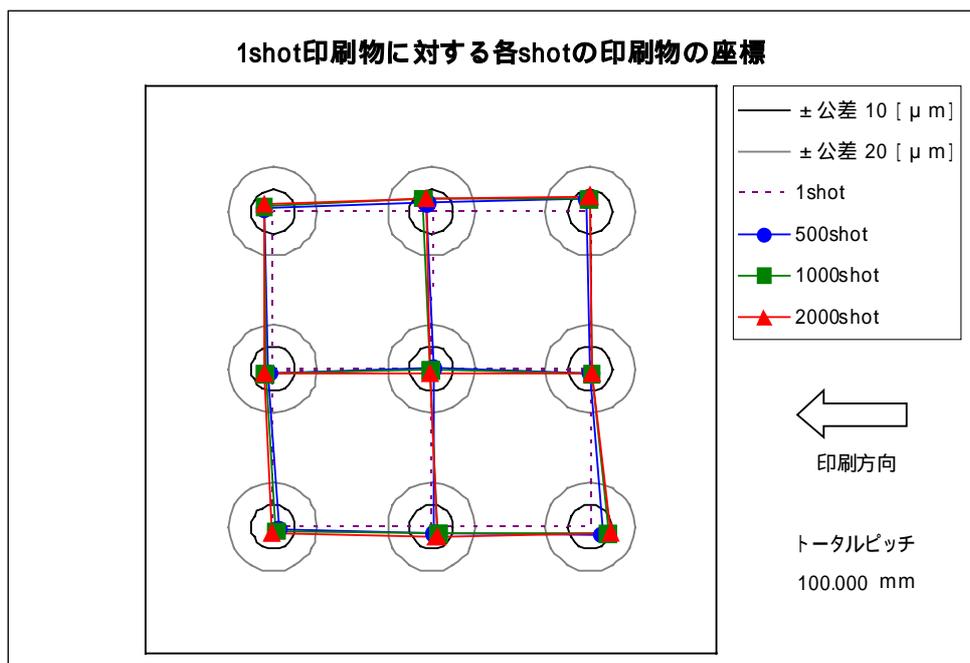


図 5 印刷による寸法変動測定結果

2 - 4 スクリーン版を用いた導電ペースト印刷特性の評価（実施担当：中沼アートスクリーン株式会社）

開発したポジ型レジストを用いて、実際に導電性微細回路形成の試作を行った。被印刷基板は PET フィルム、ポリイミドフィルムとし、導電ペーストを用い、導電回路用スクリーン印刷機を用いて印刷を行った。スクリーン版上のレジストパターンの線幅、アスペクト比が導電ペーストの印刷特性に及ぼす影響を明らかにした。

サブミクロン粒径の銀ペーストを用いた場合、受容層つきポリイミドおよび受容層つき PET に対して断線や短絡なく印刷することができた。デジタルマイクロスコープを用いた観察結果により、線幅はタテ方向約 $7.7\mu\text{m}$ 、ヨコ方向約 $7.8\mu\text{m}$ であり、版のエッジ開口幅 $5.5\mu\text{m}$ に対して $2\mu\text{m}$ 程度大きくなる事がわかった(図 1)。レーザ 3D 顕微鏡観察結果により印刷厚みはタテ方向約 $1.7\mu\text{m}$ 、ヨコ方向約 $1.9\mu\text{m}$ であり、印刷物のアスペクト比はタテ 0.22、ヨコ 0.24 であった(図 2)。

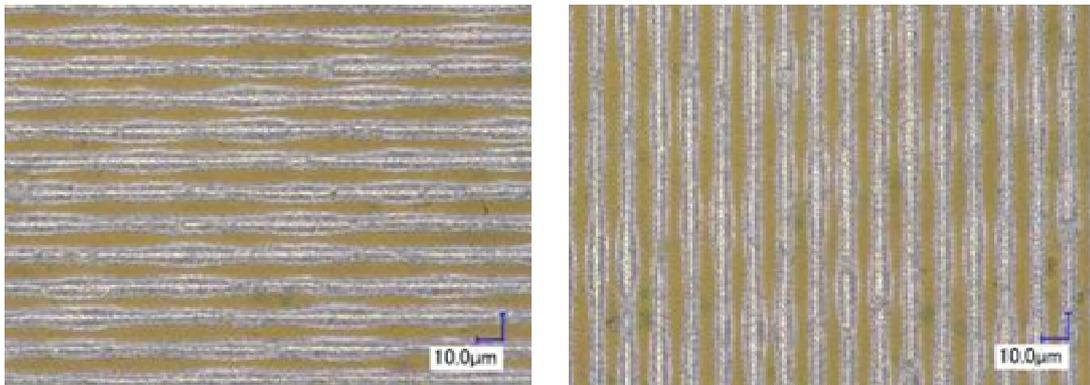


図 1 ポリイミド(受容層あり)への印刷物拡大写真(左：タテ、右：ヨコ)

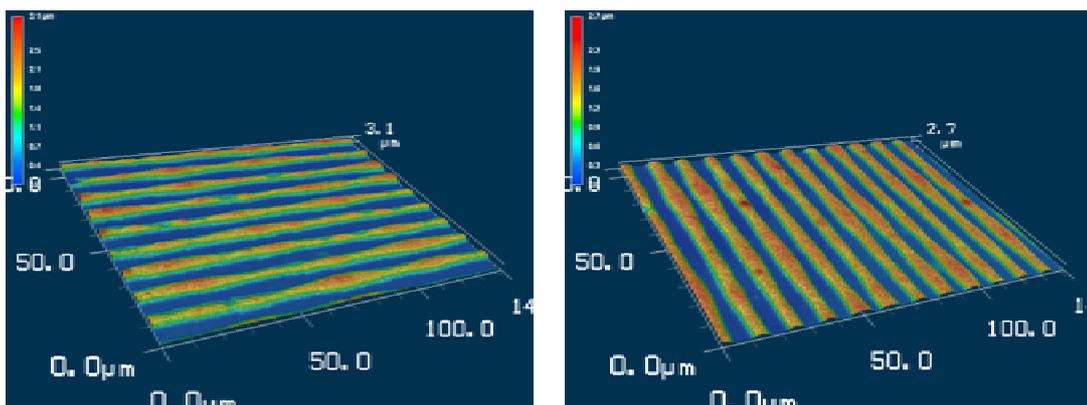


図 2 ポリイミド(受容層あり)への印刷物レーザ 3D 顕微鏡観察結果
(左：タテ、右：ヨコ)

第3章 全体総括

情報通信機器に関する高度化目標において、超高密度実装を実現する技術開発として、印刷技術を活用する立場から、インプリント技術、インクジェット技術、及びオフセット印刷等の候補が上げられているが、スクリーン印刷技術は、微細化度、高アスペクト比、量産性、コスト面、環境負荷の観点から、導電性微細回路形成には優位性を持っている。本研究開発では、高感度性と10 μm 以下の高解像性とを有し、かつ印刷耐久性を有するポジ型レジスト材料を開発し、それを用いた高精度スクリーン版を開発する事を目的に行った。4つの課題を設定して実施した。

1) 高感度・高解像性・高強度なポジ型レジストは、化学増幅型アクリル系ポジ型レジストをベースポリマーとし、このものに架橋剤と光ラジカル発生剤および光酸発生剤を加えたものを開発した。レジストパターンを得るために365nm光で露光し、アルカリ水溶液で現像した。ライン/スペース=6 μm /6 μm でアスペクト比1.3を達成した。

スクリーン版上のレジストパターンの高強度化のために種々の架橋剤を検討し、多官能ウレタンアクリレートと多官能アクリレートのブレンドが最適である事を見出した。また、多官能チオールも高強度化に有効である事を見出した。感光剤として、365nm光を全く吸収しないが、254nm光で効率よくラジカルを発生する光ラジカル発生剤を新規に開発し、高効率な光架橋・硬化系を構築した。パターン化したレジストの架橋・硬化後の膜の強度・硬度は、JIS標準の鉛筆硬度試験法により評価し、2B~2Hを達成した。また、パターン化したレジストの架橋・硬化膜の耐溶剤性は、トルエン、酢酸ブチルカルピトール、シクロヘキサノン等の有機溶剤に対する重量膨潤率が10%以下、重量溶出率5%以下であった。レジスト膜の耐アルカリ性は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(2.38wt%濃度)に対して、重量溶出率は5%以下であった。

2) SUSスクリーン上でのレジストパターン形成と解像特性を評価した。SUSスクリーン上に開発したポジ型レジストを塗布したものにマスクを通して365nm光を照射した後、アルカリ水溶液で現像してパターンを得、次いで254nm光照射で架橋・硬化するというパターン形成法を確立した。この方法によりスクリーン版上に、ライン/スペース=6 μm /6 μm でアスペクト比1.3の架橋・硬化パターンを作製することに成功した。

3) スクリーン版の耐久性評価は、導電性回路用スクリーン印刷機で導電ペーストを連続印刷して評価した。ライン/スペース=6 μm /6 μm のパターンを形成したスクリーン版の場合、2000ショットにおいても、レジスト膜の割れの発生やパターンエッジの磨耗が無い優れた耐久性を有する事を確認した。

4) スクリーン版を用いた導電ペースト印刷を行い、その特性を評価した。ライン/スペース=6 μm /6 μm のスクリーン版を用いて銀の導電ペーストをポリイミドフィルム上に印刷した。ライン/スペース=8 μm /4 μm 、アスペクト比0.23の回路印刷が達成できた。アスペクト比は満足できる値ではないが、本研究で開発したスクリーン版に適合した導電

ペーストの開発、およびレジスト膜の平坦化や膜厚条件等のスクリーン版仕様や印刷条件の最適化により、アスペクト比0.5が達成できるものと考えられる。

以上のように、高感度・高解像性・高印刷耐久性を有するポジ型レジストを開発し、それを用いた微細回路印刷用の高精度スクリーン版の開発に成功した。また、開発した高精度スクリーン版を用いた導電ペーストの印刷では、十分なスクリーン版の印刷耐久性が確認でき、本研究開発の目標を概ね達成することができた。今後、開発した高精度スクリーン版のサンプル出荷を通してユーザーの要求を精査し、事業化につなげる。