

超低弾性率ポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール(5)

東邦大理 横塚 英征、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】

半導体素子の保護膜であるバッファコート膜として超低弾性率ポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール (PBO) を検討した。柔軟成分に鎖長の長いジアミノシロキサンを共重合することで超低弾性率化を達成できたが、疎水性の高いジアミノシロキサンの導入は現像液であるアルカリ水溶液 (水酸化テトラメチルアンモニウム; TMAH) への溶解性を著しく減少させ、ポジ型のレリーフパターン形成を困難にした。本研究では、これら問題点を解決 (低弾性率とアルカリ現像性を両立) するための分子設計について検討したので報告する。

【緒言】

近年、タブレット端末に代表されるような情報端末は、小型・薄型・軽量化、そして多機能化が進んでいる。これらの傾向は、情報端末を構成する半導体素子などの電子部品、及び、それらを実装する基板に対して、今まで以上の高集積化・高密度化への要請となり、新たな技術課題が生じている。例えば、半導体素子に用いられるシリコンウェハーがますます薄くなりつつあり、シリコンウェハーと半導体素子の保護膜であるバッファコート膜との線熱膨張係数 (CTE) のミスマッチによる素子の反りが問題となっている。反り防止の方策として、バッファコート膜の弾性率を下げる方法が有効である。しかしながら、アルカリ水溶液現像が可能で高解像度が得られる従来のバッファコート膜としてのポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール (PBO) は、弾性率が高く、この問題は未だ解決されていない。そこで、高い弾性率を有する従来の PBO に柔軟構造を導入して超低弾性率と感光 (アルカリ現像) 性を有する新規なバッファコート膜用 PBO について検討した。以下に目標特性を示す。

【本研究の目標値】

- ・弾性率 $E < 0.3$ GPa
- ・ i -線透過率 $T_{365} > 50$ %
- ・解像度 (ライン&スペース) $< 10\mu\text{m}$

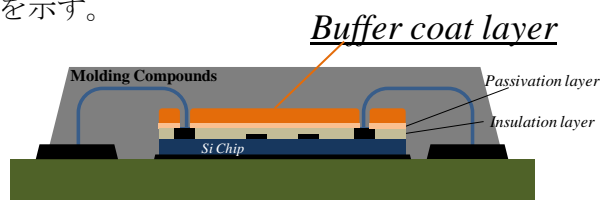


図1 半導体素子

【実験】

本研究で用いたモノマーを図2に示す。6FAPを γ -ブチロラクトン (GBL) に溶解し、トリメチルクロロシランとピリジンを加えて6FAPの官能基を全てシリル化した (A液)。別の反応容器中、6FAPより過剰量のジクロリド [イソフタロイルクロリド (IPC) またはオキシジベンゾイルクロリド (OBC)] をGBLに溶解した。これをシリンジにてゆっくりとA液に加え攪拌した。更にこの反応溶液に残りのジアミン成分としてSiloxanediamine (SiDA) を加え、最後にシリンジにてピリジンをゆっくりと加え、室温で24時間攪拌して均一で粘稠なPBO前駆体 (ポリヒドロキシアミド; PHA) 溶液を得た。これを大量の酸性水中に滴下して析出させ、洗浄・乾燥してPHA粉末を得た。IPCの一部をテトラカルボン酸二無水物 (PMDA) に置き換えた4元共重合系も同様に合成した。PHA粉末をGBLに再溶解して石英板にスピンコート製膜し、 $100\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ で乾燥して、PHA膜 (膜厚 $10\mu\text{m}$) を作製し、 i -線透過率 (T_{365}) を測定した。また、銅箔にキャストしたPHA膜を真空中、 $300\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 加熱してPBO膜に変換した。その後銅箔をエッチング処理し、得られたPBO膜について弾性率 (E)、破断伸び (ϵ_b)、窒素雰囲気中での5%重量減少温度 ($T_d^5\text{ N}_2$) を測定した。またPHA溶液にポジ型感光剤: ジアゾナフトキノン (DNQ) を加え、シリコンウェハーに塗布・乾燥 ($100\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$) して感光性フィルム (DNQ=30 wt%、膜厚 $5\mu\text{m}$) を作製した。フォトマスクを介して超高压水銀ランプで露光 ($3000\text{ mJ}/\text{cm}^2 @ 365\text{ nm}$) し、2.38%

TMAH 水溶液で現像 (@ 23 °C) した。これを熱処理して PBO へ変換し、走査型電子顕微鏡 (SEM) によってパターン形状を観察した。

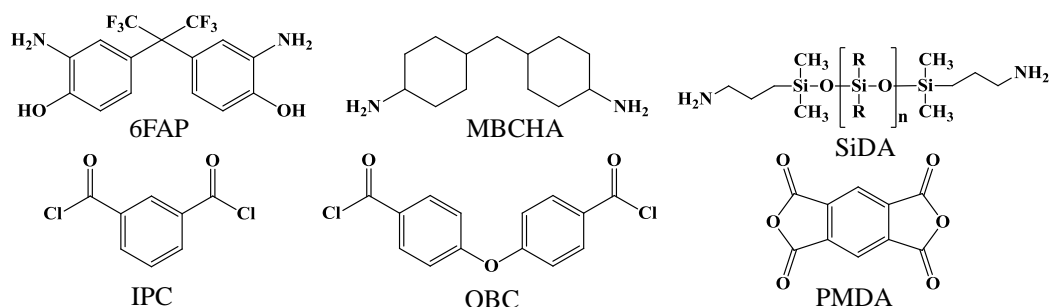


図 2 使用したモノマー

【結果および考察】

1. OBC 系 PBO

柔軟成分を含まない従来の PBO(OBC/6FAP)は優れた感光 (現像) 特性を示すが、弾性率 ($E = 2.34 \text{ GPa}$) が高く、シリコンウェハの反りが懸念される。そこで、超低弾性率化するために柔軟成分としてジアミノシロキサン (SiDA) を任意の割合 (30~70 mol%) で PHA に共重合した (表 1)。PHA の重合結果は、固有粘度 η_{inh} が 0.25 dL/g 以下と低いにも関わらず、比較的靱性の高い PHA 膜を製膜できた。これは、高分子鎖の十分な絡み合いが鎖長の長い SiDA (平均分子量 = 1290 g/mol) によって生じた効果と考えられる。一方、SiDA 成分の増加に伴い、PBO 膜の弾性率が低下し、SiDA が 70 mol% では 0.04 GPa と超低弾性率を示した。しかしながら、SiDA 成分の増加は PHA の疎水性を高め、TMAH に対する溶解性が著しく低下し、ポジ型のレリーフパターン形成が困難となった。そこで低弾性率を維持しつつアルカリ溶解性を高める検討を行った。

表 1 OBC 系 PHA および PBO 膜の特性

Monomer			PHA		PBO		
OBC (mol%)	6FAP (mol%)	SiDA (mol%)	η_{inh} (dL/g)	T_{365} (%)	E (GPa)	ϵ_b (%)	$T_d^5 N_2$ (°C)
100	100	0	0.37	58.1	2.34	14	532
100	70	30 [42.2 wt%]	0.14	42.9	0.61	64	416
100	50	50 [58.4 wt%]	0.25	55.3	0.18	64	409
100	30	70 [69.8 wt%]	0.10	63.1	0.04	282	419

2. IPC 系 PBO

前検討でジクロリドとしてジフェニルエーテル構造を有する OBC を用いたが、本検討では、OBC よりも分子量の小さいイソフタロイルクロリド (IPC) を用いてアミノフェノール (6FAP) 由来のヒドロキシル基を相対的に増やし、PHA 膜のアルカリに対する溶解性改善を検討した。この系の PHA 重合は、OBC に比べゲル化しやすく、精密な重合操作を必要としたが、表 2 に示すように SiDA 成分が 50 mol% 共重合された IPC 系 PBO 膜の弾性率は、 0.04 GPa となり、表 1 の同組成比である OBC 系 PBO の弾性率 0.18 GPa より、かなり低い値を示した。これは、IPC への変更によって、SiDA 成分の含有率が 62.6 wt% へと相対的に増加したためである。つまり、IPC 系 PBO では、目標値の弾性率 0.3 GPa まで 6FAP 成分を更に増量でき、アルカリ現像性が高められると考えられる。現在、ゲル化を生じにくい安定した重合方法を検討中である。

表2 IPC系PHAおよびPBO膜の特性

Monomer			PHA		PBO		
IPC (mol%)	6FAP (mol%)	SiDA (mol%)	η_{inh} (dL/g)	T_{365} (%)	E (GPa)	ϵ_b (%)	$T_d^5 N_2$ (°C)
100	50	50 [62.6 wt%]	0.10	51.7	0.04	36	331

3.テトラカルボン酸二無水物 (PMDA) を加えた 4 元共重合系 PBO

新たな分子設計として、第 4 成分にテトラカルボン酸二無水物を共重合し、PHA 構造中にアミノフェノール (6FAP) 由来のヒドロキシ基に加え、ヒドロキシ基より pK_a の低いテトラカルボン酸二無水物由来のカルボキシ基を新たに導入することでアルカリ溶解性を高める検討を行った。テトラカルボン酸二無水物としては、酸成分の相対的増量を狙って分子量の小さいピロメリット酸二無水物 (PMDA) を選んだ。ゲル化を生じやすい IPC

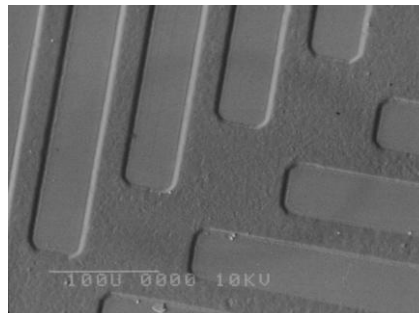


図3 PMDA 20mol% 共重合したPBO膜のポジ型パターン(L&S 40μm)のSEM写真

系PHAの重合は、PMDAとの共重合により比較的安定した重合が可能となった。恐らく、高分子鎖の連鎖が4元共重合化によって乱された結果であると考えられる。SiDAの含有率を約55 wt% (40 mol%) に固定し、PMDAの量を変化させ、PHA膜の現像時間とPBO膜の弾性率の変化を調べた(表3)。PMDAの共重合比を10~20 mol%まで変化させたが、弾性率に大きな影響を与えないことが分かった。一方、感光性PHA膜の現像時間は、PMDAが10 mol%で96秒、20mol%の時は15秒へと劇的に改善することができ、L&S=75 μmのポジ型パターンの現像が可能となった。しかし、L&S=50 μmより細かいパターンは、基板との接着性が不十分で、現像時に樹脂が剥離してしまった。そこで、シランカップリング剤処理を基板(シリコンウェハー)に施し、樹脂にも添加することで、L&S=40 μmのレリーフパターンを得ることが出来た(図3)。

表3 PMDA 共重合系PHAおよびPBO膜の特性

Monomer				PHA		PBO		
IPC (mol%)	PMDA (mol%)	6FAP (mol%)	SiDA (mol%)	η_{inh} (dL/g)	T_{365} (%)	E (GPa)	ϵ_b (%)	$T_d^5 N_2$ (°C)
90	10	60	40 [54.9 wt%]	0.36	46.0	0.15	11	399
85	15	60	40 [54.8 wt%]	0.11	44.0	0.26	9	364
80	20	60	40 [54.8 wt%]	0.11	44.8	0.44	9	394

4.脂肪族ジアミン (MBCHA) 系 PBO

最後に、新たな共重合成分として脂肪族ジアミン (MBCHA) の効果を検討した。脂肪族ジアミンを導入することで、電荷移動相互作用が抑制されて高い*i*線透過率が期待でき、更に MBCHA との連結部は親水性の脂肪族アミド結合が発生するため、アルカリ溶解性が高まると期待した。前検討の PMDA10 mol% 共重合した PHA 中のアミノフェノール (6FAP) の一部を MBCHA 10 mol% に置き換え共重合した結果、*i*線透過率が 72% と、これまで検討してきた PHA 膜に比べ、光透過性が極めて高くなった (表 4)。次に現像性を評価したところ、L&S=40/40 μm のレリーフパターンが得られたものの (図 4)、現像に要する時間は 25 分であった。恐らく、脂肪族アミド結合の存在よりも 6FAP (フェノール性 OH 基) の減少の方がアルカリ溶解性に対して強く影響していたためと考えられる。

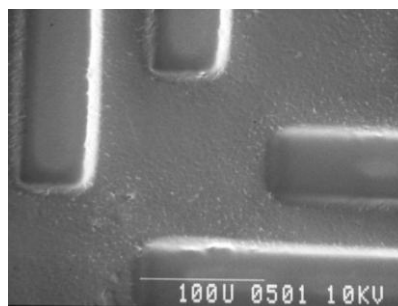


図 4 MBCHA 10mol% 共重合した PBO 膜のポジ型パターン (L&S 40 μm) の SEM 像

表 4 MBCHA 共重合系 PHA および PBO 膜の特性

Monomer					PHA		PBO		
IPC (mol%)	PMDA (mol%)	6FAP (mol%)	MBCHA (mol%)	SD (mol%)	η_{inh} (dL/g)	T_{365} (%)	E (GPa)	ϵ_b (%)	$T_d^5 N_2$ (°C)
90	10	50	10	40 [55.8 wt%]	0.43	72.0	0.31	5	350

【まとめ】

図 5 に柔軟成分としてのジアミノシロキサン (SiDA) の導入率と弾性率の関係を示す。SiDA の共重合は、PBO 膜の低弾性率化に有効であるが、シロキサン部位の疎水性が TMAH 水溶液に対する溶解性を著しく悪化させ、図 5 中の全ての「◆」で微細なレリーフパターンを得ることができなかった。しかしながら、テトラカルボン酸二無水物 (PMDA) を僅かに (10~20 mol%) 共重合することで現像性は劇的に改善された (図 5 中の●)。一方、解像度は目標の 10 μm 以下には及ばないものの、L&S=40/40 μm のレリーフパターンがシランカップリング剤による表面改質と樹脂への内部添加によって形成することができた。

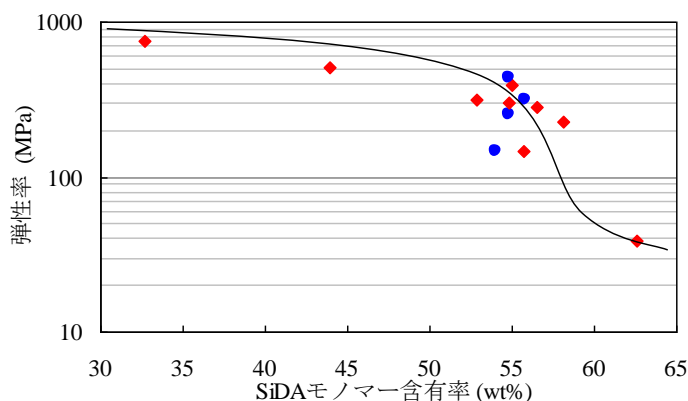


図 5 弾性率と SiDA モノマー含有率の関係
(● : パターン形成可能, ◆ : パターン形成不可)