

## 特集

## エレクトロニクスにおける化学工学

エレクトロニクス産業は日本の主要産業の一つであり、その製品はほぼ全ての電気および機械製品に組み込まれ、広く世界中の人々の生活に深く関わっている。一方、本産業技術の成長は世界的にも最も非常に速く、その熾烈なる競争は周知の事実である。これら製品に関連する製造工程は、多岐にわたり非常に細分化・複雑化し、また技術進歩が非常に速い。このように非常に複雑であり、かつ新陳代謝の早い商品の製造であるがため、技術の体系化がなされずに今日に至っている。このエレクトロニクス製造技術における要素技術の体系化が本部会の目指すところであり、この体系化に関する手法は化学工学に期待するものが非常に大きい。一方で化学工学会会員に対する認知度は非常に低く、本特集をもってエレクトロニクス技術および現時点の問題点を概説する。

本特集では、エレクトロニクス部会の設立経緯からエレクトロニクス技術に関して紹介する。今回は広くエレクトロニクス技術一般に言及し、化学工学が関与する要素技術を紹介しながら現状と今後の発展を概説する。

(編集担当：はばき広顕)<sup>†</sup>

## 半導体コート用ポジ型感光性PBO樹脂の開発

番 場 敏 夫

## 1. はじめに

近年、半導体の高集積化にともない、素子の配線回路はますます微細化し、これにともない半導体デバイスの信頼性向上が重要な問題になってきている。このため半導体素子表面にバッファコートと言われる有機膜を塗布し、半導体を外部ストレスや汚染などから保護することが一般的におこなわれている。以前はネガ型感光性ポリイミド樹脂が用いられていたが、現在はアルカリ水溶液現像が可能で、高解像度が得られるポジ型の感光性樹脂が用いられている。当社のCRC-8000シリーズは、世界で初めて実用化に成功したアルカリ水溶液で現像可能な半導体コート用ポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール(PBO)樹脂である。

以下にポジ型感光性PBO樹脂の特徴と特性および半導体への適応例について述べる。



Development of Positive-Type Photosensitive Polybenzoxazole for Semiconductor Coatings  
Toshio BAMBA

1989年 関西大学大学院工学研究科修了  
現 在 住友ベークライト(株)情報・通信材料総合研究センター 電子デバイス材料第二研究所 研究部長  
連絡先；〒321-3231 栃木県宇都宮市清原工業団地20-7

2010年10月22日受理

## 2. 特徴

ポジ型感光性PBO樹脂はベースポリマーにポリベンゾオキサゾール前駆体、感光剤にナフトキノンジアジド化合物からなる組成物である<sup>1)</sup>。ポリベンゾオキサゾール前駆体はアルカリ水溶液に可溶となる水酸基を有したポリマーであるが、加熱するとポリイミドと同様に閉環し(図1)、機械的特性、電気的特性に優れた硬化膜を得ることができる。ナフトキノンジアジド化合物はポジレジストで使用されている物質で光があたるとアルカリ水溶液可溶性のインデンカルボン酸に変化し、現像液に溶解する(図2)。

ポジ型感光性PBO樹脂の特徴を以下に示す。

- ① 環境にやさしいアルカリ水溶液での現像、純水でのリンスが可能である。
- ② 硬化後7 $\mu\text{m}$ の膜厚で3 $\mu\text{m}$ のビアホールの解像が可能で、パッシベーション膜のドライエッチング用マスクを兼ねるワンマスクプロセスが可能である。
- ③ 低吸水性で封止材との密着性に優れ、半導体素子の信頼性が向上する。
- ④ 低誘電率で銅マイグレーションが少なく、銅配線を使用する次世代半導体に対応している。
- ⑤ トータルコストダウンが可能である。

<sup>†</sup> Habaki, H. 平成21, 22年度化工誌編集委員(2号特集主査)  
東京工業大学大学院理工学研究科

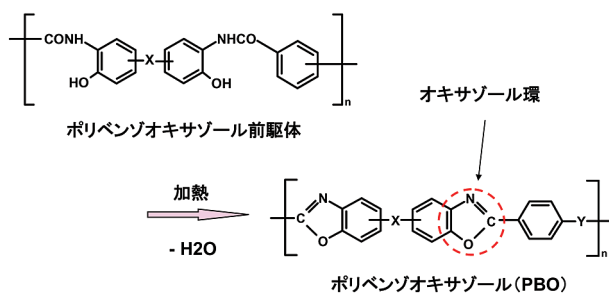


図1 ポリベンゾオキサゾール(PBO)の構造

表1 標準加工条件

工程 / 条件		タイプ
樹脂		CRC-8800
現像液		TMAH *水溶液
リンス		純水
工程	単位	
塗布	rpm・s	800 × 10 + 2300 × 30
プリバーク	°C/min	120 × 4
露光	mJ/cm <sup>2</sup>	200
現像		
パドル	rpm/s	0/50
リンス	rpm/s	1000/10
風乾	rpm/s	3000/20
硬化	°C/min	150 × 30 + 320 × 30

\* Tetra Methyl Ammonium Hydroxide

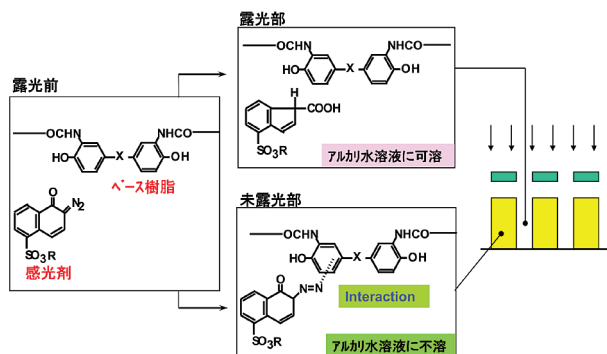


図2 感光性メカニズム(ポジ型)

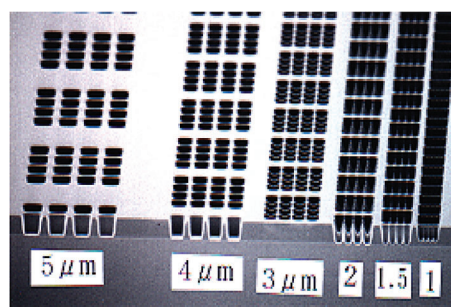


図3 ポジ型感光性PBO樹脂の硬化後のSEM写真

表2 硬化膜特性

試験項目	単位	ポジ型感光性PBO樹脂		非感光性 ポリイミド	ネガ型感光性 ポリイミド
		バッファーコート用 CRC-8800	WL-CSP用 CRC-8600		
強度	MPa	122	150	130	120
弾性率	GPa	2.9	2.8	3.3	2.8
伸び率	%	> 40	> 40	> 40	> 40
体積抵抗率	Ω - cm	1 × 10 <sup>16</sup>	1 × 10 <sup>16</sup>	1 × 10 <sup>16</sup>	1 × 10 <sup>16</sup>
誘電率	-	2.9	3.1	3.5	3.5
誘電損失	-	0.010	0.010	0.010	0.010
絶縁破壊強度	KV/mm	> 300	> 300	> 300	> 300
熱分解開始温度	°C	380	400	420	380
熱分解温度	°C	565	550	580	540
線膨張係数	1/°C	5.0 × 10 <sup>-5</sup>	3.1 × 10 <sup>-5</sup>	4.3 × 10 <sup>-5</sup>	5.5 × 10 <sup>-5</sup>
吸水率	%	0.4	1.0	1.5	1.0

### 3. 感光特性

表1に示した標準加工条件を用いて、露光、現像、硬化したビアホールの電子顕微鏡写真を示す(図3)。硬化後もパターンの変形などが見られず、3μm以下の解像が可能となっている。

### 4. 硬化膜特性

表2にCRC-8000シリーズの硬化膜特性を示す。比較のため、非感光性ポリイミドとネガ型感光性ポリイミドを合成し、硬化膜の特性を評価した。CRC-8800は低誘電率、低吸水性という点において非感光性ポリイミド、ネガ型感光性ポリイミドより優れている。

### 5. 半導体分野での適応例

半導体分野においてはバッファーコート膜(BC)として使用される。半導体チップの表面に塗布し、封止材からの熱・機械的な衝撃からチップを保護する働きをする(図4)。その際、重要な性能として封止材との密着性が挙げられる。密着性が悪い場合、上で挙げた機能を果たすことができないとともに、生じた界面への水の混入により、半導体デバイスの信頼性を低下させる。図5に封止材との密着性の評価結果を示した。ポジ型感光性PBO樹脂は従来使用されているネガ型感光性ポリイミドと比較して高い密着性を示す。

半導体動向としては300mmウエハの量産適用拡大、ウエハの薄型化やLowk材料の使用が挙げられ、それによりバッファーコート材にはより低応力化が求められると考え

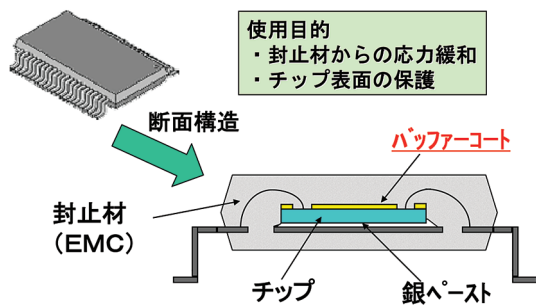


図4 バッファコート膜として使用例

表3 硬化膜特性

試験項目	単位	低温硬化 PBO 樹脂		
		180℃	200℃	250℃
強度	MPa	120	110	130
弾性率	GPa	4.0	4.0	2.9
伸び率	%	> 40	> 40	> 40
熱分解開始温度	℃	260	270	370
線膨張係数	1/℃	$4.4 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$
吸水率	%	1.6	1.6	1.1

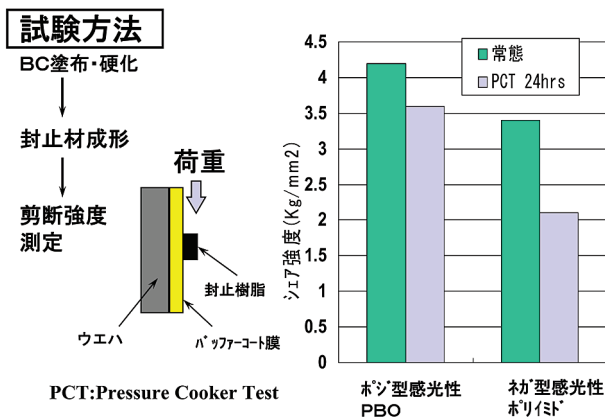


図5 封止材との密着性評価

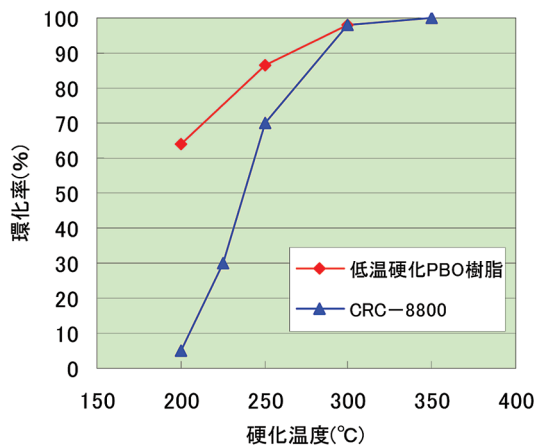


図7 硬化温度と環化率

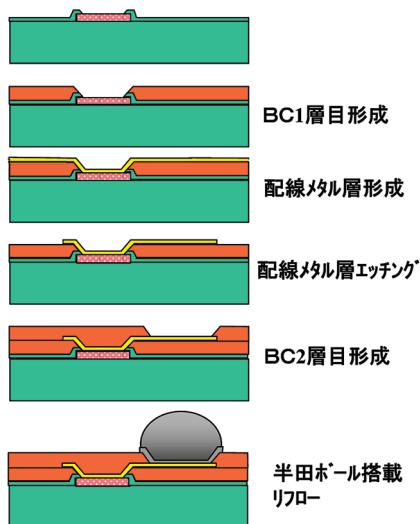


図6 WL-CSP への適応

られる。また図6に示すようなウエハーレベルチップサイズパッケージ(WL-CSP)が登場し、再配線材料として適応も検討されている<sup>2)</sup>。

これらの再配線材料に求められる特性としては、低応力性、厚膜加工性、低温硬化性、耐溶剤性と各種金属との高密着性である。とくに銅配線の適応により、銅との密着性が良好なこと、また銅マイグレーションがないことが重要な課題となってくる。ポジ型感光性PBO樹脂のベース樹脂であるポリベンゾオキサゾールは銅との相性がポリイミド

と比べ良好であることから<sup>2)</sup>、次世代の半導体バッファコートとしてますます重要な位置を占めると考えられる。WL-CSP用に開発したCRC-8600の硬化膜特性を表3に示す。

また、近年、高温熱処理によるデバイス性能の劣化や歩留まり低下が懸念されるため、これまでのように300℃以上の温度での硬化が難しく、低温で硬化できる材料が求められている。そこで現在、ポリベンゾオキサゾールをベースにした低温硬化型ポジ型感光性樹脂の開発をおこなっている。図7に環化特性を示したが、従来材と比較して低温での環化特性が向上している。

また、表3には膜特性を示したが、本材料も良好な機械特性、低吸水性を示しており、次世代用メモリー用途やWL-CSP用途においてもその適用が期待される。

## 6. おわりに

以上、バッファコート膜として使用されるポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂について紹介したが、半導体用の材料開発においては、顧客と同じ生産設備を用いた適合性評価が非常に重要となる。我々はCASMAT(次世代半導体材料技術研究組合)に参加し、材料のプロセス評価を検証し、顧客へ提供している。

今後も半導体の進歩を支える材料開発を進め、ニーズを先取りした製品を提供していく。

### 引用文献

- 1) Makabe, H., T. Banba and T. Hirano; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **10**, 307-312 (1997)
- 2) Yamamoto, K. and T. Hirano; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 173-176 (2002)