

# ポリイミドのエレクトロニクスへの応用

日立製作所 日立研究所 三輪 崇夫

## 1. ポリイミドの特徴

### 1.1 耐熱性

エレクトロニクス関連のプロセスはLSI製造工程はもとより、チップを基板に搭載する際のはんだ付けに至るまで多くの高温工程を含む。素子の構成材料や実装材料はそれらの高温プロセスの履歴を受けることになる。LSIを製造し配線基板に実装（素子を電氣的、光学的につなぎ合わせ特定の機能を持たせる技術）するまでを例にとって説明する。

まず、LSIの配線工程では、配線金属のでデポジションやアニーリングに約400℃で1時間程度の熱処理を必要とする。この工程は各配線層について必要となるため最下層の層間絶縁膜材料はこの工程を配線層数回だけ通過する。この間、熱分解ガスの発生は直ちに配線金属の品質の致命的低下をもたらすため極めて高い熱安定性が要求される。

完成したLSIは、私たちが通常目にする形のLSIパッケージに加工される（LSI実装）。ここではLSIと外部との導通のための接続（ワイヤボンディング、はんだボールなど）を施した後、エポキシ樹脂などで封止しパッケージとする。これらのLSI実装工程はパッケージの種類によって様々であるが、180℃以上の工程を含むのが一般的である。

さらに、これらのLSIパッケージを配線基板に実装（計算機実装）する際には、赤外線加熱によって一気に約250℃まで昇温される。これらの過酷な熱履歴に十分な信頼性を持って応えうる材料だけがエレクトロニクス用絶縁材料として使用される。ポリイミドはこれらの耐熱性を満足する数少ない有機材料である。

### 1.2 微細加工性

LSI配線の微細化が進展しているのは衆人承知のことである。64M DRAMでは0.3-0.2ミクロンを窺い来世紀初頭には0.1ミクロンに迫る情勢である。LSI層間絶縁膜材料としては、この微細加工を実現できることが必須となる。

また、配線基板についても、LSIの微細化の進展に従い微細化の要求が強い。従来は、100ミクロン程度のL/Sであったものが、数十ミクロン、最も微細なところでは10ミクロンを切る配線基板に対する要求も出てきている。従来配線基板の絶縁層としてはガラスクロスに樹脂を含浸したものやセラミックスを用いてきたが、表面平坦性の点でこれらの材料を用いた場合の微細化限界は数10ミク

表1 各種材料の比誘電率

| 高分子            | 比誘電率      |
|----------------|-----------|
| ポリテトラフルオロエチレン  | <2.1      |
| ポリ4-メチルペンテン    | 2.1       |
| ポリエチレン         | 2.25-2.35 |
| フッ素化ポリアリレート    | 2.4       |
| ポリイミド (含むフッ素化) | 2.5-3.5   |
| ポリフェニルキノキサリン   | 2.7       |
| ポリベンゾオキサゾール    |           |
| ポリベンゾシクロブテン    |           |
| ポリエステル         | 3.0-4.3   |
| ナイロン           | 3.1-3.4   |
| ポリエーテルケトン      | 3.2-3.3   |
| SiOF           | 3.4       |
| メタクリル樹脂        | 4         |
| SiO            | 4         |
| エポキシ樹脂         | 4-5       |
| フェノール樹脂        | 4.2-5.2   |
| ポリアミドイミド       | 4.5-7.3   |
| ポリ塩化ビニリデン      | 4.65      |

ロンと考えられる。

ポリイミドの加工についてはこれまで1ミクロン程度の微細加工が確立されており配線基板としては十分な能力を備えている。LSI層間絶縁膜としては今後も検討が必要である。

### 1.3 低誘電性

電子機器の高性能化はLSIの動作周波数の向上と配線基板内での電気信号の高速伝送が鍵となる。これらの特性はともに絶縁材料の比誘電率の関数となり、動作周波数は比誘電率の逆比例し、伝送速度は比誘電率の1/2乗に逆比例する。従って、低誘電率の絶縁膜材料が必要となる。表1は、無機絶縁材料及び高分子材料の誘電率の概略を示したものである。ポリイミドはテフロンやポリエチレンなどの材料を除き最も低い誘電率を与える材料であることが分かる。

### 1.4 設計裕度

これまで述べてきた耐熱性、微細加工性、低誘電性などの特性は、特定のポリベンゾオキサゾール、ポリキノキサリン、フッ素化ポリアリアルエーテルなどの材料でも実現できる部分もある。しかし、ポリイミドはDu pontのSroogらによって開発されて以来長い歴史を有している<sup>1</sup>。その間に多くの研究者、技術者によって数多くのモノマーや合成方法が開発され今日に至っている。エレクトロニクス分野での応用では、適用場所や条件により様々な特性が要求される。このような状況の中で分子設計の自由度の大きさがポリイミドの強みである。

## 2. LSI層間絶縁膜材料としてのポリイミド

LSI層間絶縁膜は最も困難なターゲットであり、また実現できた場合のインパクトも大きい。ポリイミドが実装材料として満足すべき多くの特性が集約されている応用分野でもある。以下、熱膨張係数と比誘電率について述べる。

### 2.1 低熱膨張性

LSI製造工程は先に述べたように、高温工程を多く含むために異種材料間での熱応力が大きな問題となる。低熱膨張ポリイミドは熱応力の問題を解決した点でエレクトロニクス分野への応用の可能性を飛躍的に高めたと言える<sup>2-4</sup>。直線状の一次構造を有するものが低熱膨張性を発現するとする設計指針が沼田等によって明らかにされている<sup>4</sup>。

低熱膨張ポリイミドを絶縁膜とする多層配線LSIに対する検討で高い信頼性が確認されている<sup>5-9</sup>。

低熱膨張ポリイミドを層間絶縁膜材料として実用化するに際しては、製造プロセスと特性の関係を明確にする必要がある。低熱膨張性ポリイミドのイミド化条件やフィルムの厚さと熱応力及び熱膨張係数に関わるいくつかの研究で、これらの特性がプロセスや膜厚に強く依存する事が明らかにされている<sup>10-14</sup>。

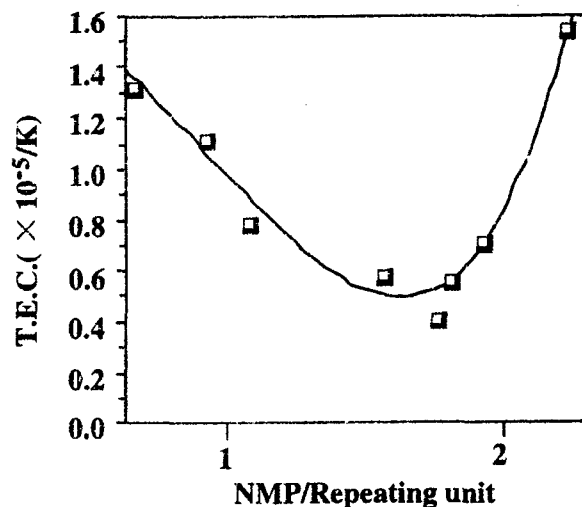


図1 残留NMPによる熱膨張係数の制御

図1はPI(BPDA/PDA)についてポリアミド酸のNMP溶液をシリコンウエハー上に塗布し、乾燥した後のフィルム中の残留NMP量とそのフィルムを350℃でイミド化して得られたフィルムの熱膨張係数を示したものである<sup>10</sup>。乾燥温度は80℃から120℃、乾燥時間は0.5時間から3時間、得られたポリイミドの厚さは5ミクロンから20ミクロンと多岐にわたっている。ポリアミド酸の繰り返し単位あたり2分子のNMPが残留した場合に熱膨張係数は最低になり、残留NMP量によって低熱膨張ポリイミドの熱膨張係数を制御できることが分かる。ポリアミド酸の繰り返し単位は2分子のNMPと熱的に安定な結晶性分子化合物を形成することが知られている<sup>15-17</sup>。この分子化合物が低熱膨張性の発現に関わっていると考えられる。

## 2.2 低誘電性

LSIの性能向上には動作周波数の向上が不可欠である。配線が伝送可能な周波数(f)は $f \propto 1/(\rho \cdot \epsilon)$ であらわれ配線の比抵抗( $\rho$ )と絶縁層の比誘電率( $\epsilon$ )に反比例する。従って、低誘電率絶縁膜の採用は直ちにLSIの高性能化につながる。現行のAl配線とSiO<sub>2</sub>絶縁膜(4.0)の組み合わせでは近い将来、性能限界に達することは確実であり、配線材料と絶縁材料両面での検討が進められている。配線材料としては銅の採用が確実と考えられるが、低誘電率絶縁膜についてはフッ素化SiO<sub>2</sub>(3.4~)、低誘電率SOG(2.7~)、フッ素化ポリイミドなどの有機高分子材料(2.4~)などが検討対象となっている( )内は比誘電率)。ポリイミドはこれらの中でも最も低誘電率化が期待できる材料である。低誘電率化のためにはフッ素原子を導入するのが有効である。また、低熱膨張性が要求されるのは上に述べた通りである。

図2はポリイミドの構造と熱膨張係数、比誘電率の関係を示したものである。直線状の骨格を有し、フッ素原子を含むものが低熱膨張性で低誘電率となっているのが分かる。また、ターフェニルテトラカルボン酸二無水物を用い、分子中のイミド基濃度を低下させ比誘電率を下げた低熱膨張ポリイミドが日立化成から報告されている<sup>18, 19</sup>。

今後はこれらの材料を実際の生産に結びつけるための、材料、プロセス両面での検討が重要になってくると考えられる。

## 3. 感光化

LSIパッシベーション膜は、ポリイミドの重要な応用分野の一つである。従来は非感光性のものを用いてきたが、工程合理化の目的で次第に

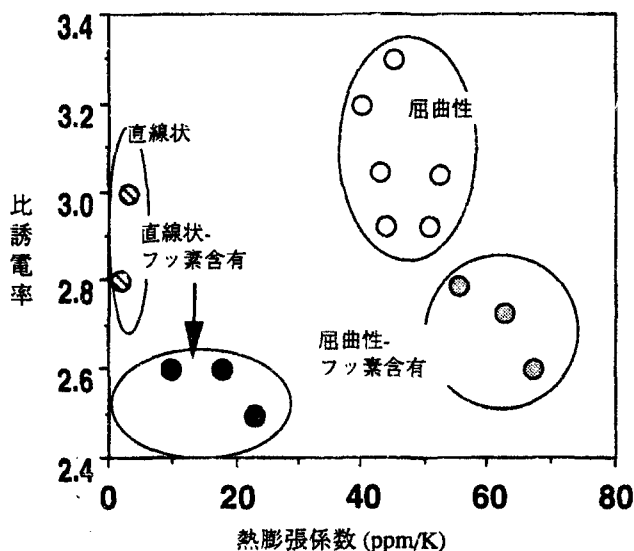


図2 ポリイミドの熱膨張係数と比誘電率

| 項目           | 動 向           |                    |                     |
|--------------|---------------|--------------------|---------------------|
| 材料           | ポリイミド+ポジ型レジスト | 感光性ポリイミド           |                     |
| 現像液          | アルカリ水溶液       | アルカリ水溶液<br>または有機溶剤 |                     |
| 解像度          | 100 μm        | 10 μm              |                     |
| 光源           | g-線           | g-線及びi-線 i-線       |                     |
| 配線用光源        | g-線           | i-線 KrF            |                     |
| DRAM世代<br>年代 | 4M<br>1990    | 16M<br>1995        | 64M<br>256M<br>2000 |

図3 パッシベーション膜形成に関する動向予測

感光性に置き換えられつつある。

図3はLSIパッシベーション膜形成に関する動向予測を示したものである。非感光性のポリイミドをポジレジストをマスクとして穴開けをする現工程は、確実に感光性ポリイミドを用いた工程に置き換えられて行く。

これまでに開発されてきた感光性ポリイミドは、有機溶剤現像ネガ型で有り、一部LSIで実用化されている。今後はポジ型レジストと同じプロセスが利用でき、安全性、生産性に勝るアルカリ水溶液現像ポジ型が主流になると考えられる。まだLSIに適用された例はないがここ数年、信越化学、日産化学、日立化成などからこれらの材料が発表されている。

#### 4.まとめ

80年代までのエレクトロニクス分野でのポリイミドの研究は大型計算機に集約されてきた。本文ではLSIだけについて述べたが、今日では、電子装置が小型化高性能化するのに呼応して、LSI層間絶縁膜、LSIパッシベーション膜、TABテープ、半導体実装用接着剤、液晶配向膜、光導波路材料など応用分野の急激な広がりを見せている。

これまでの豊富な技術蓄積をバネに質・量ともに実装材料のメインパートの一角を占める時期が到来しつつあるのではないかと考えている。

#### 5.参考文献

- 1) Sroog, C. E., J. Polym. Sci.: Macromolecular Reviews, **11**, 161 (1976)
- 2) S. Numata, S. Ohara, J. Imaizumi and N. Kinjyo, Polym. J., **17**, 981 (1985)
- 3) S. Numata, K. Fujisaki, D. Makino, and N. Kinjyo, Polym. Eng. Sci., **28**, 906 (1988)
- 4) S. Numata, S. Ohara, K. Fujisaki, J. Imaizumi and N. Kinjyo. J. Appl. Polym. Sci., **31**, 101 (1986)
- 5) 三沢豊、門馬直弘、沼田俊一、金城徳幸、月刊 Semiconductur World, (11), 40 (1986)
- 6) Y. Misawa, M. Hirao, S. Numata and N. Kinjyo, IEEE Trans. Electron Devices, DE-34, 621 (1987)
- 7) B. Luther, J. F. White, C. Uzoh, T. Cacouris, J. Hummel, W. Guthrie, N. Lustig, S. Greco, S. Zuhoski, P. Agnello, E. Colgan, S. Mathad, L. Saraf, E. J. Weitzman, ISMIC, **102**, 15 (1993)
- 8) J. M. Cech, A. F. Burnett and C-P. Chien, IEEE Trans Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, **16**, 752 (1993)
- 9) J. Paraszczak, D. Edelstein, S. Cohen and J. Hummel, IEEE Proc. IEDM 93, 261 (1993)
- 10) Miwa, T., Okabe, Y., Ishida, M., Hasegawa, M., Matano, T., Sindo, Y., and Sugimura, T., "Proceedings of Fifth International Conference on Polyimide", 1994, 231
- 11) Jou, J. H., Huang, P. T., Chen, H. C., and Liao, C. N., Polymer, 1992, **33**, 967
- 12) Nomura, H., and Asano, M., Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**, 3933
- 13) Nomura, H., and Asano, M., Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **34**, 6143
- 14) Hasegawa, M., Ishii, J., Matano, T., Shindo, Y., Sugimura, T., Miwa, T., Ishida, M., Okabe, Y., and Takahashi, A., ACS Symp. Series, 1995, **614**, 395
- 15) Shibayev, L. A., Dauengauer, S. A., Stepanov, N. G., Chetkina, L. A., Magomedova, N. S., Bel'skill, V. K., and Sazanov, Yu. N., 1987, Polym. Sci. USSR, **29**, 875
- 16) Brekner, M. J., and Feger, C., J. Polym. Sci., 1987, **A-25**, 2005
- 17) Brekner, M. J., and Feger, C., J. Polym. Sci., 1987, **A-25**, 2749
- 18) 菊池宣、斉藤高之, 化学, **43**, 668 (1991)
- 19) 菊池宣、斉藤高之, 日立化成テクニカルレポート, No.12, 15 (1989)