

超低弾性率ポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール(3)

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、疎水性の高いシロキサンユニットの導入は現像液である2.38% TMAH水溶液への溶解性を著しく減少させ、鮮明で微細なポジ型のレリーフパターン形成が困難となる問題が生じた。本研究では、低弾性率を維持したままアルカリ現像性を改善することを検討した。

【緒言】

近年、タブレット端末に代表される情報端末の小型・薄型・軽量化、そして多機能化が進んでいる。これに伴い、情報端末を構成する半導体素子などの電子部品に対して、更なる高集積化・高密度化への要請が増々強くなり、新たな技術的課題が生じている。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。反り防止のための1つの方策として、バッファコート膜の弾性率を大幅に下げる方法が有効である。しかしながら、現行のバッファコート膜材料であるポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール(PBO)は2~3GPa程度の弾性率を有しており、従来技術ではこの問題に対応できないのが現状である。そこで本研究では、柔軟構造を導入して超低弾性率と感光性(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 $T_{365} > 50$ % (10 μ m 厚)
- ・ γ -ブチロラクトン(GBL)製膜性
- ・解像度(L & S) $< 10\mu$ m
- ・適切な現像速度 (2.38% TMAH)

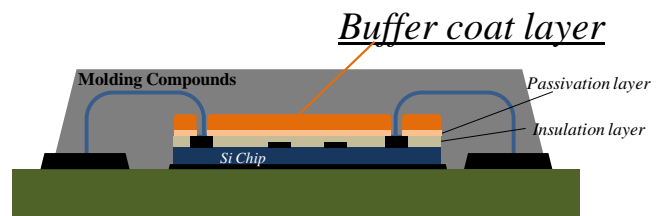


図1 半導体素子

【実験】

本研究で用いたモノマーを図2に示す。6FAPを脱水した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ジアミノシロキサン(DASi、平均分子量 = 1290 g/mol)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に再溶解してガラス板に流延し、100 $^{\circ}$ C/10 minで乾燥して、PHA膜(膜厚10 μ m)を作製し、*i*-線透過率(T_{365})を測定した。PHA膜を真空中、300 $^{\circ}$ C/1 h加熱してPBO膜に変換し、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)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、ガラス基板に塗布・乾燥(100 $^{\circ}$ C/10 min)して感光性フィルム(DNQ=30 wt%、膜厚5 μ m)を作製した。フォトマスクを介して超高圧水銀ランプで露光(3000 mJ/cm^2 @ 365 nm)し、2.38% TMAH水溶液で現像(@ 23 $^{\circ}$ 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。

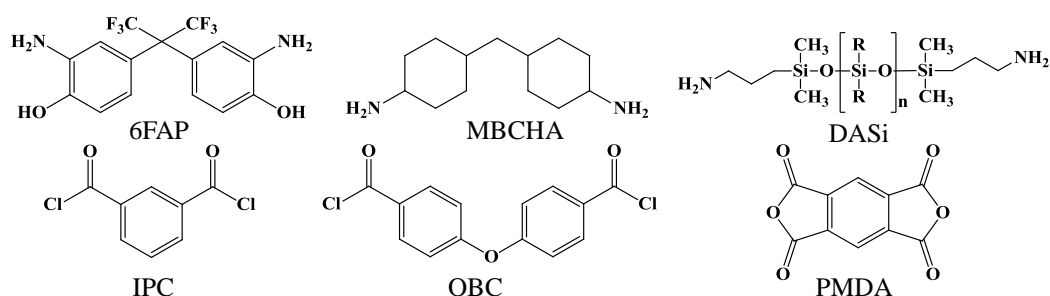


図2 使用したモノマー

【結果および考察】

1. OBC系PBO

柔軟成分を含まない PBO(OBC/6FAP)系は優れた感光(現像)特性を示すが、弾性率は $E = 2.34 \text{ GPa}$ でありシリコンウェハの反りを引き起こす。そこで、超低弾性率化するために柔軟成分として DASi を任意の割合 (30~70 mol%) で PHA に共重合した(表 1)。得られた PHA は、固有粘度 η_{inh} が 0.25 dL/g 以下とかなり低いにも関わらず、比較的靱性の高い PHA 膜が得られた。これは、シロキサブロックが高分子鎖間の絡み合いに寄与した結果であると考えられる。一方、DASi 成分の増加に伴い、PBO 膜の弾性率が低下し、DASi が 70 mol% では 0.04 GPa と超低弾性率を示した。しかしながら、DASi 成分を増加しすぎると、PHA の疎水性を高め、TMAH に対する溶解性を著しく低下させることになり、ポジ型のレリーフパターンを得ることができなかつた。そこで低弾性率を維持しつつアルカリ溶解性を改善するための検討を行った。

表 1 OBC 系 PHA および PBO 膜の特性

Monomer			PHA		PBO		
OBC (mol%)	6FAP (mol%)	DASi (mol%)	η_{inh} (dL/g)	T_{365} (%)	E (GPa)	ϵ_b (%)	T_d^5 (°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

前述の検討では、ジクロリド成分としてジフェニルエーテル構造を有する OBC を用いたが、OBC よりも分子量の小さいイソフタロイルクロリド (IPC) に変更した。これによりアミノフェノール (6FAP) 由来のヒドロキシル基コンテンツが相対的に増加し、PHA 膜のアルカリ溶解性が改善されるのではないかと期待される。表 2 に示すように、DASi 成分を 50 mol% 共重合した IPC 系 PBO 膜の弾性率は、 0.04 GPa となり、表 1 中、同じ共重合 mol% の 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、DASi 成分の重量含有率が 62.6 wt% へと相対的に増加したためである。このことは、IPC 系 PBO では、目標値の弾性率 0.3 GPa まで 6FAP 成分を更に増量可能となることを意味しており、これにより、アルカリ現像性も改善されると期待される。この効果については現在検討中である。

表 2 IPC 系 PHA および PBO 膜の特性

Monomer			PHA		PBO		
IPC (mol%)	6FAP (mol%)	DASi (mol%)	η_{inh} (dL/g)	T_{365} (%)	E (GPa)	ϵ_b (%)	T_d^5 (°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)を用いた4元共重合系 PBO

第 4 成分として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)由来のヒドロキシル基に加え、ヒドロキシル基より pKa の低いテトラカルボン酸二無水物由来のカルボキシル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成分として最も分子量の小さいピロメリット酸二無水物(PMDA)を選択した。

DASi の重量含有率を約 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、PMDA の効果を調べた(表 3)。PMDA の共重合組成を 10~20 mol% まで変化させたが、全ての PBO 膜の弾性率が目標値である 0.3 GPa 以下となり、PMDA の増量は弾性率に大きな悪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% の時は 96 秒であったが、20mol% の共重合では 15 秒へと劇的に減少した。しかしながらアルカリ溶解性が高くなりすぎたため、現像時に未露光部でも溶解がみられたため、L&S=20 μm 以下の微細なポジ型パターンを得ることは困難であった。図 3 に L&S=100 μm のポジ型パターンを示す。

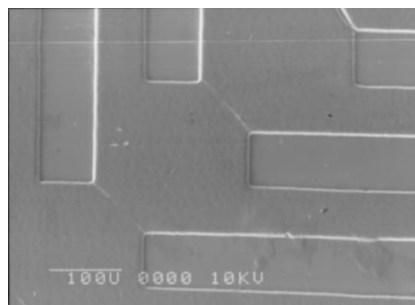


図 3 PMDA 20mol% 共重合した PBO 膜のポジ型パターン(L&S 100μm)の SEM 写真

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%)	DASi (mol%)	η_{inh} (dL/g)	T_{365} (%)	E (GPa)	ϵ_b (%)	T_d^5 (°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	0.30	9	394

4. 脂肪族ジアミン(MBCHA)系 PBO

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。前述の PMDA10 mol% 共重合系をベースとして、PHA 中のアミノフェノール(6FAP)の一部を MBCHA 10 mol% に置き換えた結果、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)。MBCHA を用いた場合、PHA 中に親水性の高い脂肪族アミド結合が導入されるため、現像特性が改善されると期待したが、実際は、アルカリ溶解性が大きく低下し、25 分の現像時間を要する結果となった。また、L&S=20 μm 以下の微細なポジ型パターンを得ることも困難であった。これは恐らく 6FAP 由来のヒドロキシル基の減少によるものである。図 4 に L&S=100 μm のポジ型パターンを示す。

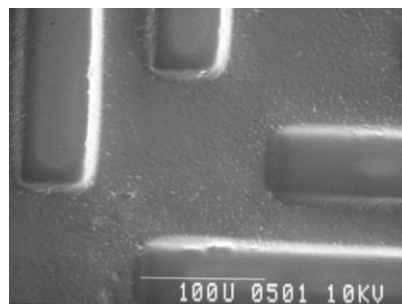


図 4 MBCHA 10mol% 共重合した PBO 膜のポジ型パターン(L&S 100μm)の SEM 写真

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%)	DASi (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

【結論】

柔軟成分として DASi を共重合するアプローチは、PBO 膜の低弾性率化に極めて有効であり、図 5 に示すように、PBO 膜の弾性率は、DASi の重量含有率にほぼ比例することが分かった。一方、DASi 由来のシロキサンプロックの疎水性により、PHA のアルカリ溶解性が著しく悪化し、弾性率が 100 MPa 以下の超低弾性率 PBO 系では、TMAH による現像は困難であった。しかしながら、テトラカルボン酸二無水物 (PMDA) を少量 (20 mol%) 共重合することで、目標値である弾性率 0.3 GPa を満たし、現像時間を 15 秒へと短縮可能であった。一方、解像度については改善が必要であり、現在検討中である。

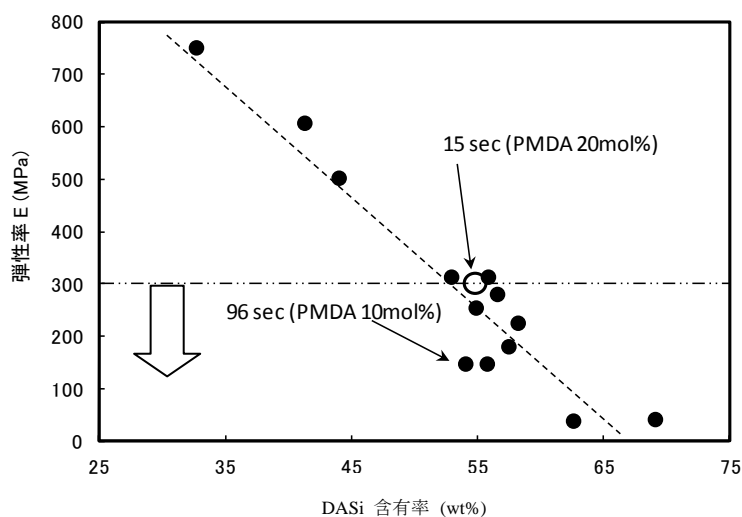


図 5 DASi 含有率と PBO 膜弾性率の関係