

高速通信半導体パッケージ向け感光性層間絶縁フィルムの技術動向

株式会社レゾナック

高分子研究所/○今野憂子・雪岡諒・阿部宏平・山田薫平・松谷寛・野尻剛・村上泰治

感光性材料開発部/ 鮎ヶ瀬友洋・高瀬有司・木村伯世

茨城県つくば市和台 48, Tel: +81-29-864-4105, E-mail: konno.yuko.xinaz@resonac.com

【要旨】

高速移動通信システムの進化に伴い、半導体パッケージに用いられる絶縁材料は低誘電化が求められている。また、電子デバイスは小型化が加速し、微細配線や高密度実装への対応が要求されている。当社では、感光性層間絶縁膜 PV-F を開発しており、背反特性となる感光特性、電気特性、機械特性の支配因子を見極めて、構成成分の分子量制御、極性基の変性及びレジスト表面粗さの適正化等によって、全ての特性を改善できる見通しを得た。

【1. 高速移動通信システムの動向と課題】

近年、IoT によるエレクトロニクス関連製品インターネット接続や人工知能(AI)、仮想現実(VR)の技術革新が加速しており、我々の生活の質が向上してきている。これらの普及には、超高速、大容量、低遅延、同時多数接続を可能にする第 5 世代移動通信システム(5G)が不可欠である。

第 4 世代移動通信システム(4G)は 5G と比較して低周波領域を使用しており、広く電波を届けられるものの、周波数帯域幅が狭く一度に通信できるデータの量は限られる。一方、5G は混雑していない高周波数帯を使用しているため、広大な周波数帯域幅を獲得でき、高速通信を実現している。しかし、高周波帯域は伝送損失が大きくなるため、高周波向け半導体パッケージには伝送損失の低減が求められている。伝送損失は、一般的に導体損失、散乱損失、誘電体損失の和で表され、半導体パッケージに適用される絶縁材料は誘電体損失への寄与が大きくなっている^[1]。誘電体損失は式(1)で示され、比誘電率及び誘電正接を低くすることで低減できる。

$$\text{誘電体損失} = K \cdot F/C \cdot \sqrt{Dk} \cdot Df \quad (1)$$

(K:定数、F:周波数、C:光速、Dk: 比誘電率、Df: 誘電正接)

比誘電率(Dk)は、誘電体に電場を加えた際に、分極のしやすさを表す指標である。Dk が高いほど、交流電場印加時に発生する電荷が大きくなり、正負が反転する際の電荷の量が大きくなる。従って Dk が高いほど熱発生が大きくなり損失が増大する。

Dk は、Clausius - Mosotti の式(2)で推定できる。

$$Dk = [1 - 2(P_m/V_m)] / [1 - (P_m/V_m)] \quad (2)$$

(P_m :原子団のモル分極率、 V_m :原子団のモル体積)

低 Dk 化するためには、 P_m/V_m を小さくすることが有効であり、表 1 に示す代表的な原子団のモル分極率、モル体積から絶縁材料の設計指針を設定できる^[2]。

また誘電正接(Df)とは、誘電体に交流電場を印加した時に、そのエネルギーの一部が熱に変換される比率を数値で表したものである。高周波により、分極が交互に変化する際の振動によって Df が増大する。低 Df 化には、樹脂中の極性基を低減すること、分子骨格を剛直にして運動性を抑制することが有効である。

表1 官能基に対するモル分極率とモル体積

官能基	モル分極率 P_m	モル体積 V_m	P_m/V_m
CH ₃	5.6	23.9	0.24
-CH ₂ -	4.7	15.9	0.29
>CH-	3.6	9.5	0.38
-C ₆ H ₅	25.5	73.7	0.35
-C ₆ H ₄ -	25.0	65.5	0.38
-O-	5.2	10.0	0.52
>C=O	10.0	13.4	0.75
-COO-	15.0	23.0	0.65
-OH	20.0	9.7	2.06

【2. 電子デバイスの小型化】

移動通信システムの変化に伴い、電子デバイスは年々小型化や高機能化が求められている。それに伴い、半導体パッケージのプリント配線板も複雑化し、回路配線のピッチも年々微細化して高密度実装へ進化している。その代表的な例として、ビルドアップ基板を図1に示す。ビルドアップ基板は、コア層とビルドアップ(Bu)層で、貫通穴の代わりに不貫通ビア(および埋め込みビア)を使って内部配線を実現する。同じ面積でより多くのレイアウトを可能にし、機能を低下させることなく基板を小さくすることが出来るのが特長である^[3]。

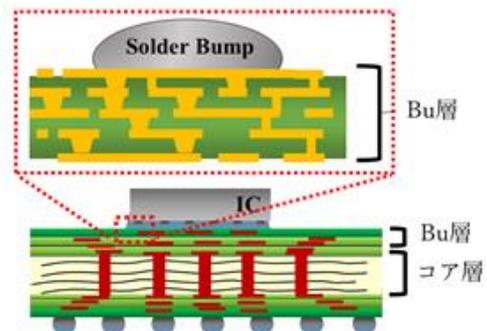


図1 ビルドアップ基板の構造

ビアの小径化の需要が高まる中、現在主流のCO₂レーザーでは解像度に限界があることが課題となっており、露光・現像でビアを形成するフォトリソグラフィーが再度注目されている。特長としては、高解像度、一括開口による高スループット、設計自由度が高いことが挙げられる。

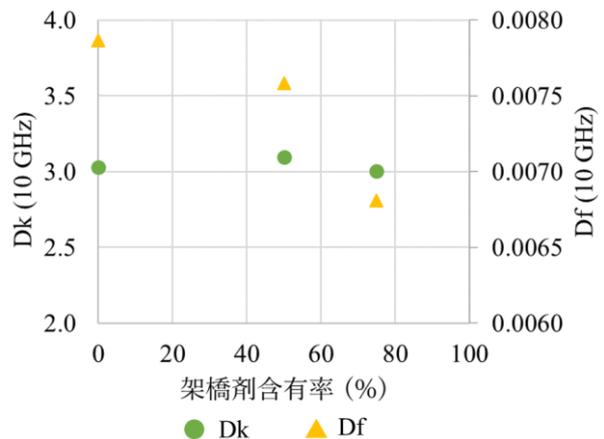


図2 熱架橋剤含有率による誘電特性の変化

感光性樹脂は、カルボキシル基を有するアルカリ可溶樹脂と光反応性モノマーなどが混在している状態であり、アルカリ可溶樹脂が他の不溶性成分を乳化し、ミセルを形成することで炭酸ナトリウム水溶液などのアルカリ現像液に溶解可能となる^[4]。このように、アルカリ現像にはカルボキシル基等の極性基が必要となり、伝送損失の低減には不利である。微細加工と高速通信を両立させることが困難である要因の一つである。

【3. 感光性層間絶縁膜 (PV-F: Photo Via Film) の開発】

微細加工と高速通信対応を満足させるため、感光性層間絶縁フィルム Photo Via Film : PV-F を開発している。PV-F は、露光・現像でビアの一括形成が可能なビルドアップ基板用層間絶縁膜である。PV-F の必須特性として、主に感光特性、電気特性、機械特性、化学特性の4つが挙げられる。これら特性は、背反の関係にある場合が多く、全てを満足することが難しい。各特性の具体的検討内容を説明する。

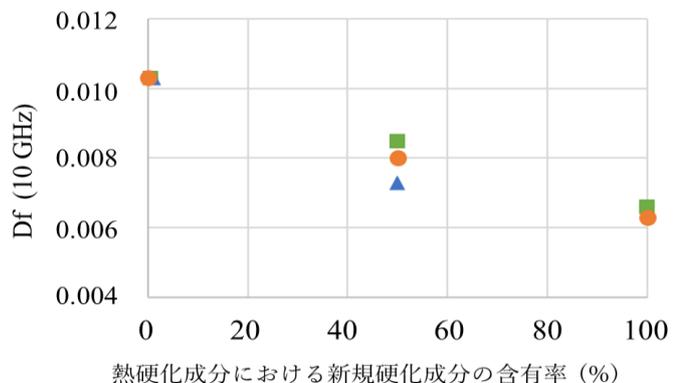


図3 新規硬化成分に対する誘電特性の変化

3.1 感光特性

露光・現像によって得られる理想的なビアは残渣のない矩形である。未露光部の現像残渣の課題は、高分子量成分の低分子量化で解決でき、またビア底部の硬化不十分に起因するアンダーカット(レジストが基板から部

分的に剥離する現象)は、吸光度の調整、疎水化、分子量の増大等の対策が有効であり、これら対策によってビアは30 μm まで形成可能となった。

3.2 電気特性 (比誘電率: Dk、誘電正接: Df)

低誘電化を目的に、①側鎖の極性基に架橋物質を反応させて、側鎖の運動性を抑制する手法、②反応した際に極性基が発生しない反応系の導入を検討した。

まずは①の手法として、残存する極性基に対して熱架橋剤を反応させて側鎖の運動抑制を試みた。結果を図2に示す。熱架橋剤自体のDkが高く、極性基低減によるDk低減効果が相殺されたため、硬化物のDkの変化は認められないものの、熱架橋剤含有率を高めることによってDfを低減することができた。

また、熱硬化時に極性基が発生しない新規硬化系(手法②)の検討結果を図3に示す。構造が異なる3種類の新規硬化成分いずれも含有率を高めることによって低Df化の効果が確認できた。また、これら対策によって、従来品よりも伝送損失を低減できることも確認している。

3.3 機械特性

層間絶縁膜には、SAP(Semi Additive Process)によってめっき銅が形成されており、層間絶縁膜の樹脂とめっき銅との接着力確保が信頼性向上のために必須である。接着力向上のための方法として、界面接着強度における化学的または物理的手法、樹脂強度における機械的手法が挙げられる。化学的手法は、めっき銅/樹脂間に極性基を付与することで、めっき銅と樹脂との化学結合により接着強度を高めるものであるが、極性基の増加によって伝送損失の悪化が懸念されるため、今回は物理的及び機械的手法の観点で検討した例を紹介する。

物理的手法は、めっき銅と樹脂との間に緻密な表面凹凸を形成することでめっき銅が食込み、接着強度が高められる(アンカー効果)ものである。銅をめっきする際に、樹脂成分の溶解や粒子の脱落で樹脂表面を細かく粗化することで実現できる。なお、表面粗化形状は、粗化処理の時間や温度、粗化成分で制御可能である。図4に示すように、表面粗さ増大に伴い、めっき銅接着力は向上する。一方、表面粗さが大きくなるに従って散乱損失は増大し、伝送損失が悪化傾向となることが分かっている。そこで、図5に示すコンセプト

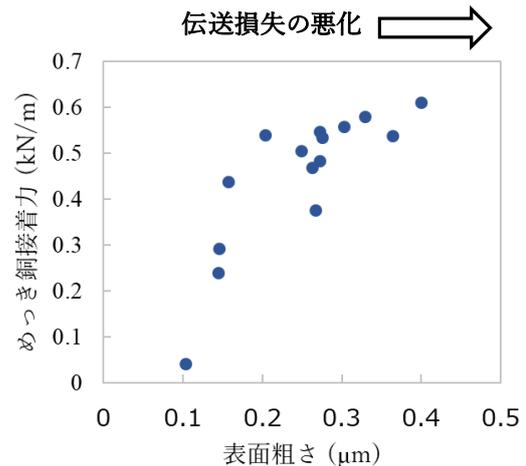


図4 表面粗さに対する銅めっき接着力の変化

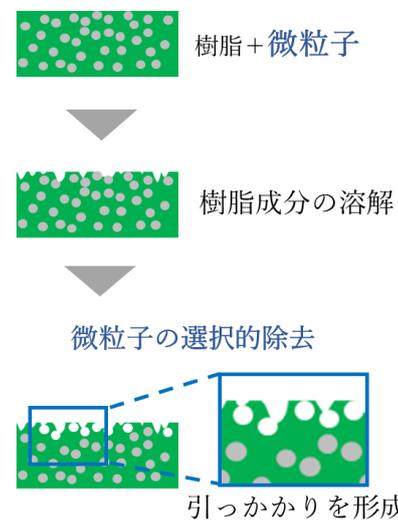


図5 低粗度における接着力向上コンセプト

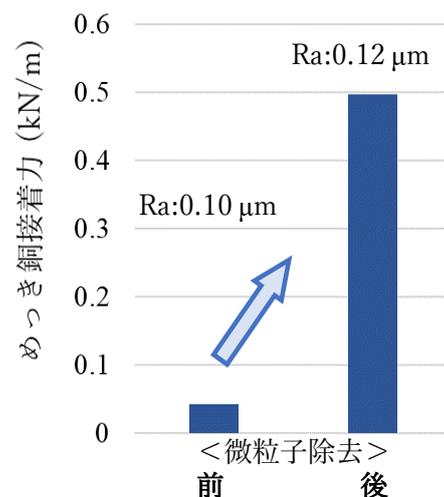


図6 微粒子除去前後でのめっき銅接着強度

に従い、樹脂に微粒子を適用し、緻密な粗化形状を形成することで低粗度と接着力向上の両立を図った。実際に検証した結果を図6に示す。樹脂を溶解せず微粒子を選択的に除去することによって、低粗度でも接着力を高めることができた。

機械的手法は、架橋密度を高めたり、高延伸樹脂を適用することで樹脂を高靱性化するものである。光硬化成分及び熱硬化成分の架橋密度を高め、硬化物の貯蔵弾性率を向上して樹脂の高靱性を図った。貯蔵弾性率とめっき銅接着力の関係を図7に示す。樹脂の弾性率を上げることで、樹脂がめっき銅の引きはがしに追従し、接着力が向上した。

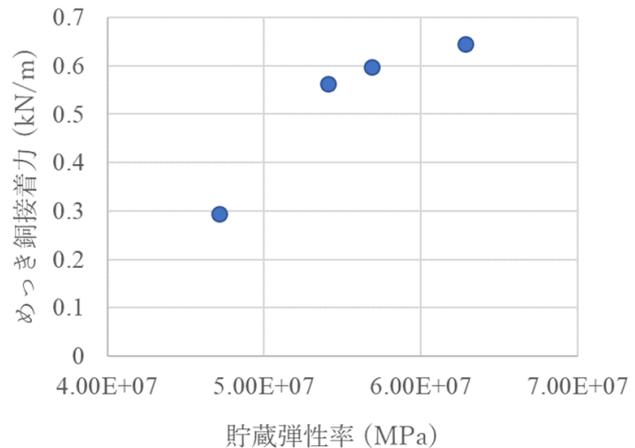


図7 貯蔵弾性率に対するめっき銅接着力

【4. 今後の展開】

今後、ますます加速する高速通信に対応できるよう更なる低誘電化検討を進めている。具体的には、低誘電骨格の樹脂を適用する手法、アルカリ現像に寄与するカルボキシル基を現像後に加熱除去する手法(脱炭酸システム)などである。今回、脱炭酸システムについて詳細説明する。図8に示すように、βケト酸は加熱によって環状六員環遷移状態となり、酸素がカルボキシ水素と結合するのに理想的な位置にあるため、脱炭酸を起こしやすくなっている。脱炭酸前は現像性に有利なカルボキシル基を有し、脱炭酸後は誘電特性に有利な構造に変えることで、現像性と誘電特性の両立が可能となる^[5]。

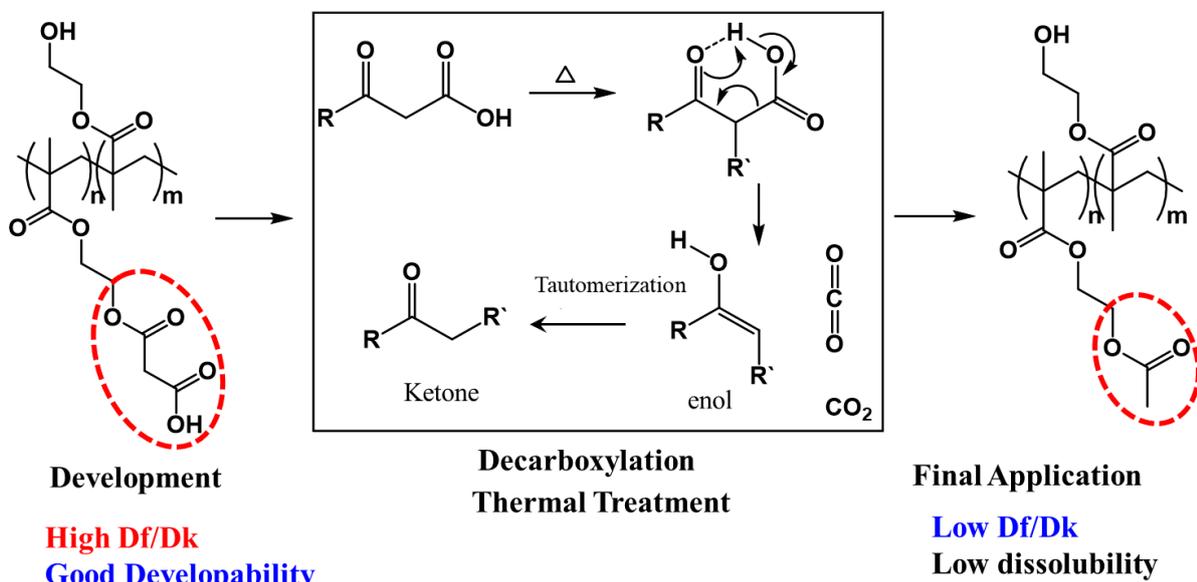


図8 脱炭酸システム

加熱前後の化学構造を IR で比較したところ、反応前後でカルボキシル基のピークが減少しており、脱炭酸が起きていることを確認している。βケト酸を有するポリマーを 150℃で加熱し、経時で Dk、Df を測定した結果を図9に示す。加熱することによって、脱炭酸が進行し、Dk、Df は共に低減した。

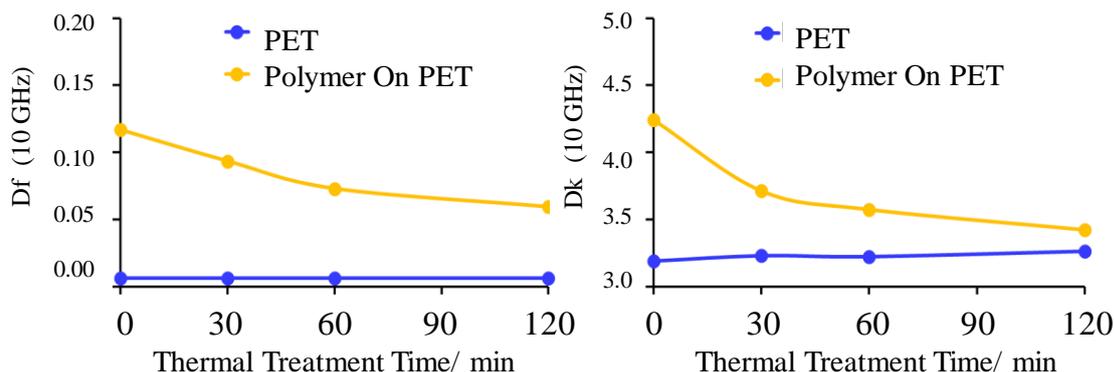


図9 150 °C加熱下におけるβケト酸含有ポリマの誘電特性の経時変化

また、シリコン基板上に形成したポリマー膜を1 wt% 炭酸ナトリウム水溶液に浸漬し、膜厚の変化を測定した結果を図10に示す。脱炭酸前は膜減り速度が52.5 nm/sと良好な数値を示しているのに対して、脱炭酸後では膜減りがなく、現像性が消失していることが分かった。このようにβケト酸を有するポリマーの脱炭酸システムを利用することによって、現像性と誘電特性を両立できる可能性を得た。

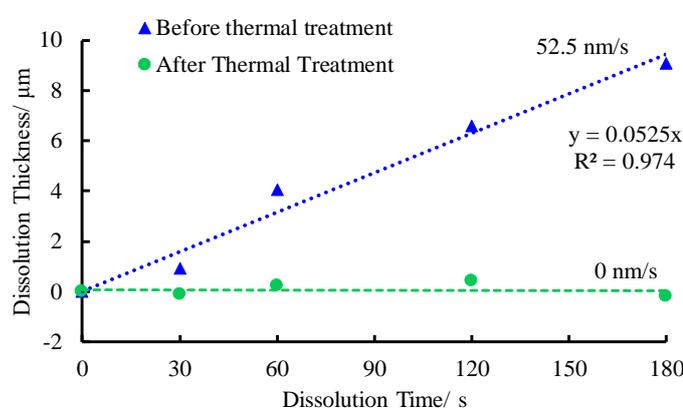


図10 加熱前後におけるβケト酸含有ポリマーの現像挙動の比較

今回、低誘電化手法の一例として、脱炭酸システムの概要を述べたが、今後の高速通信の高密度実装電子デバイスに対応すべく、本システムに限らず、樹脂骨格や光反応性モノマー構造など、種々の手法を駆使してPV-Fの更なる低誘電化を図っていく予定である。

【参考文献】

- [1] Resonac HP 【徹底解説】 伝送損失・誘電損失・誘電正接とは？計算式、低誘電材料、誘電率との関係について詳説
<https://www.resonac.com/jp/solution/tech/transmission-loss.html>
- [2] 三菱ガス化学『接着の技術』、2019、Vol.39、No.1
- [3] 高木清、大久保利一、山内仁、長谷川清久著「トコトンやさしいプリント配線板の本」株式会社日刊工業新聞社、P.46, 47
- [4] 佐藤次郎「ドライフィルムフォトレジストの最近の動向」、『熱硬化性樹脂』1993, Vol.14 No.2, P.37
- [5] B. Li, H. Matsutani, M. Kimura, M. Miyatake, Y. Murakami, S. Katoh, A. Tanimoto, X. Ma, and X. Jiang, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 20926.

レゾナックの事業領域と主な製品

RESONAC

エレクトロニクス、モビリティ、機能性材料、ライフサイエンスの領域で、
川中(=化学素材)から川下(=複合材)までの幅広い製品群を保有する。



半導体・電子材料

電子材料用 高純度ガス	高純度 溶剤	CMP スラリー	感光性 絶縁材	ダイボンディング フィルム
封止材	銅張 積層板	感光性 フィルム	感光性 ソルダーレジスト	回路接続 フィルム
SiCエピタキシャル ウェハー	ハード ディスク			



モビリティ

樹脂製バックドア モジュール	樹脂ギア
リチウムイオン 電池用負極材	先端電池材料 (VGCF®)
アルミ 冷却器	



イノベーション材料

放熱フィルター	酸化チタン
研削材・ 耐火材	合成樹脂・ その成形品
コーティング 材料	アルミ casting 棒・ 鍛造品



ケミカル

エチレン・ プロピレン	酢酸ノルマル プロピル
アンモニア	炭酸ガス・ ドライアイス
黒鉛電極	



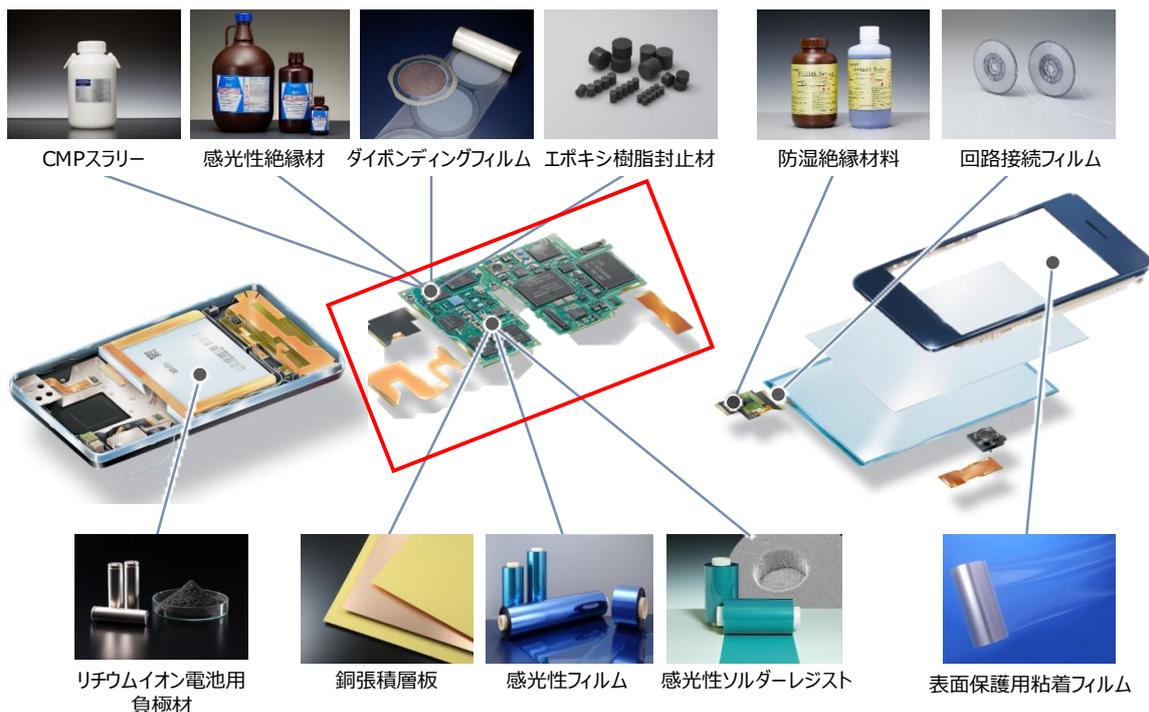
その他

生化学自動分析 装置用試薬
再生医療等製品の 製法開発・受託製造サービス
建材

© Resonac Corporation All Rights Reserved. 1

当社製品使用例: スマートフォン

RESONAC



© Resonac Corporation All Rights Reserved. 2