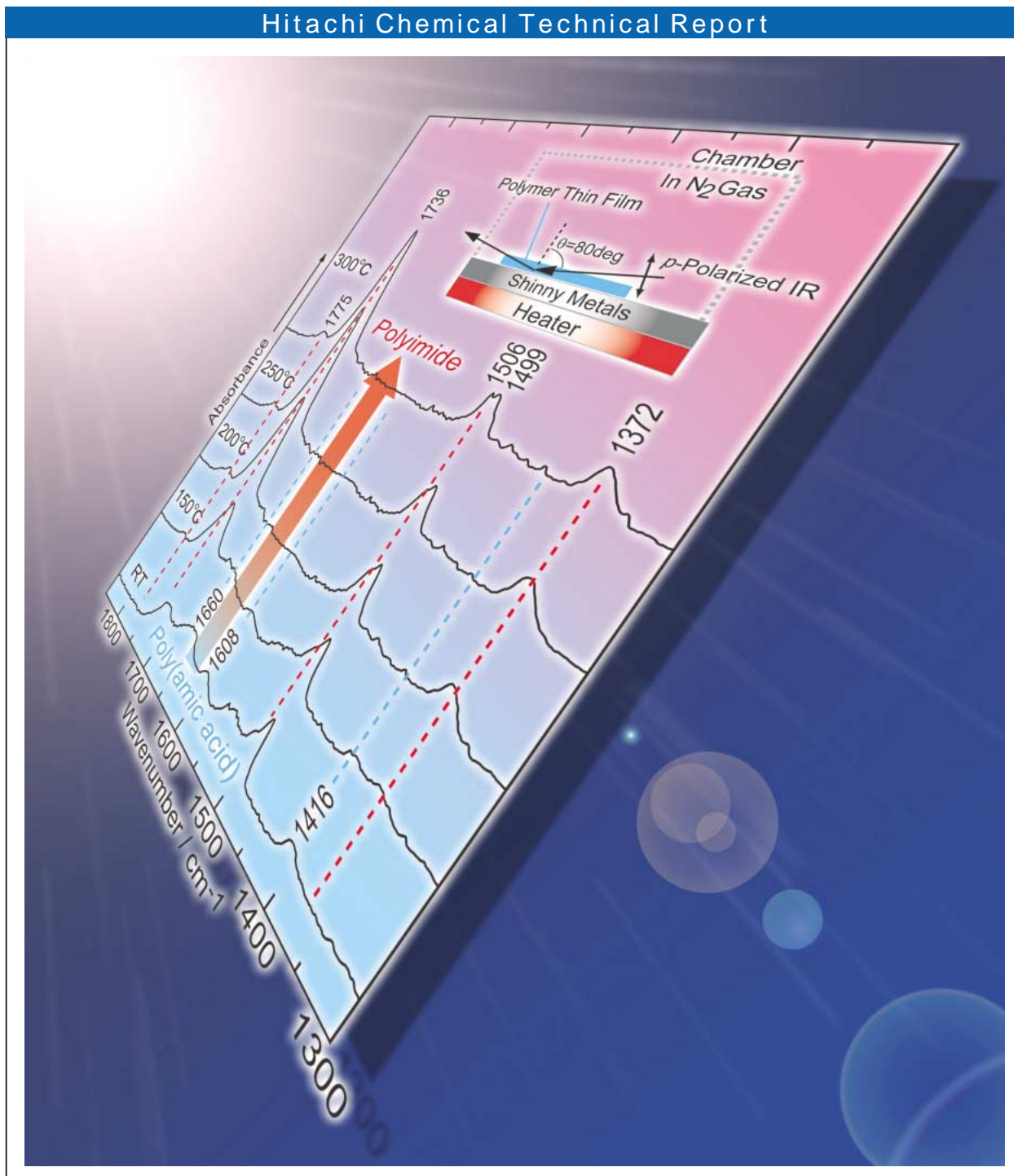


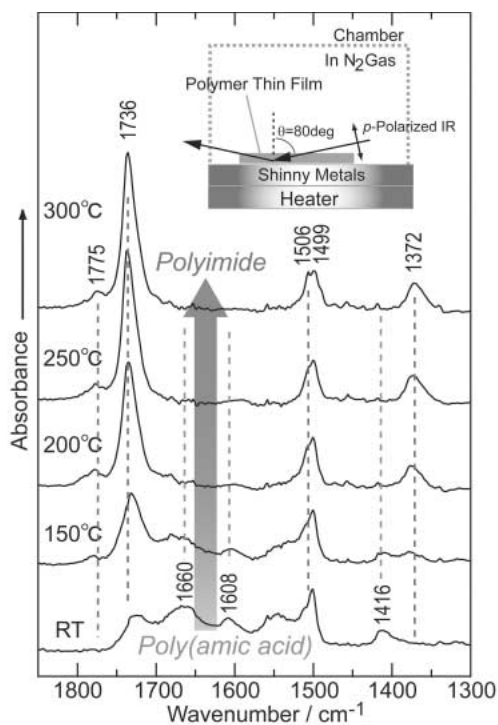
# 日立化成

第 37 号  
平成13年7月

## テクニカルレポート

Hitachi Chemical Technical Report





#### 赤外反射吸収分光法（IR-RAS法）によるポリアミック酸イミド化反応のその場観察

平行偏光の赤外光を大きな入射角度で金属表面に入射させると、その金属表面にある薄膜の赤外スペクトルを容易に測定することができる。この測定法は、高感度反射赤外分光法或いは反射吸収分光法（IR-RAS法）と呼ばれている。表紙の図は、金表面にスピコートしたポリアミック酸薄膜（数百nm）を、窒素雰囲気中で室温から300℃まで加熱しながら、各温度で測定したIR-RASスペクトルの温度依存性である。すなわち、ポリアミック酸からポリイミドへのイミド化反応を「その場」観察した例である。この測定法は、金属表面薄膜の熱硬化過程を追跡するためのツールに留まらず、接着、摩擦、摩耗、及び潤滑などの現象や過程の解明にも役立っている。

## 巻頭言

光の風（高分子光部品の時代へ）  
戒能俊邦

5

## 総 説

光情報通信における材料・部品の役割と技術動向  
宮寺信生

7

## 論 文

低複屈折光学用樹脂 オプトレッツシリーズ

山下幸彦・鈴木 実・吉田明宏・岩田修一

17

レーザ露光用感光性フィルム

村上泰治・日高敬浩・大橋武志

21

感光性カバーレイフィルム レイテック FR-5000

土屋勝則・吉田哲也・笹原直樹・上面雅義

25

ハロゲンフリー高剛性ビルドアップ材料 MCF-6000G

小川信之・堀内 猛・高橋敦之・田邊貴弘・熊倉俊寿

29

高温リフロー対応低弾性率ダイボンドフィルム

稲田禎一・岩倉哲郎・富山健男・住谷圭二・松崎隆行

33

ウェハレベルCSP用低弾性耐熱印刷ペースト

森下芳伊・矢野康洋・田中俊明

39

Cu配線用砥粒フリーCMP研磨剤

上方康雄・倉田 靖・内田 剛・島村泰夫

43

## 製品紹介

電気温水器一体型ソーラシステム

浴室リフォーム用新カベピタ WFK-1601SA

戸建住宅向けシステムバスルーム スパジア21 トップシャワー

マイクロチップ電気泳動解析用デバイス i-チップ

ハロゲンフリー ポリイミド ノーフロー プリプレグ GIA-671N (GN)

環境対応ハロゲンフリー多層材

CSPモールド用離型シート RM-4100

QFNパッケージ用成形テープ RTシリーズ

高温リフロー対応液状封止材 CEL-C-7400シリーズ

低温短時間接続可能入力用異方導電フィルム アニソルム AC-9051

反射型LCD用カラーレジスト PD-410

47 ~ 54

## Contents

<b>Commentary</b>	5
Toshikuni Kaino	
<b>Trend in Optical Fiber Communications Technology and the Expected Role of Materials and Components in Developing FTTH</b>	7
Nobuo Miyadera	
<b>Low-Birefringent Polymer Series of OPTOREZ</b>	17
Yukihiko Yamashita • Minoru Suzuki • Akihiro Yoshida • Shūichi Iwata	
<b>Photosensitive Film for Laser Direct Imaging</b>	21
Yasuharu Murakami • Takahiro Hidaka • Takeshi Ohashi	
<b>Photosensitive Coverlay Film Raytec FR-5000</b>	25
Katsunori Tsuchiya • Tetsuya Yoshida • Naoki Sasahara • Masayoshi Jomen	
<b>Halogen-free High Elastic Modulus Build-up Material MCF-6000G</b>	29
Nobuyuki Ogawa • Takeshi Horiuchi • Atsushi Takahashi • Takahiro Tanabe • Toshihisa Kumakura	
<b>Low-Modulus Die Bonding Adhesive Film Applicable to High Temperature Pb-Free Solder Reflow Process</b>	33
Teiichi Inada • Tetsuro Iwakura • Takeo Tomiyama • Keiji Sumiya • Takayuki Matsuzaki	
<b>Low-modulus Thermostable Stenciling Paste for Wafer Level Chip Scale Package</b>	39
Yoshii Morishita • Yasuhiro Yano • Toshiaki Tanaka	
<b>Abrasive-Free CMP Slurry for Cu Interconnection</b>	43
Yasuo Kamigata • Yasushi Kurata • Takeshi Uchida • Yasuo Shimamura	
<b>Products Guide</b>	47 ~ 54



東北大学多元物質科学研究所 教授

戒能俊邦

戒能俊邦 (かいのうとしくに) Toshikuni Kaino

略歴：東京都立大学工学部工業化学科卒業  
学位：工学博士（東京工業大学）

職歴：

1968年 日本電信電話公社（現NTT）電気  
通信研究所 入社  
新規液晶，高分子用難燃剤，電  
波吸収体，半導体封止樹脂の研究

1980年 同茨城電気通信研究所  
プラスチック光ファイバー，有  
機非線形光学材料の研究

1992年 NTT厚木研究開発センター  
非線形光学素子の研究

1996年 東北大学反応化学研究所教授  
電気光学高分子，有機光導波路，  
有機結晶素子の研究

2001年 東北大学多元物質科学研究所教  
授

専門：有機・高分子光材料

著書（分担執筆）：

'Linear Optical Properties of Organic  
Solids', in W. Jones Ed., "Organic  
Molecular Solids", CRC Press, New  
York (1997)

'Plastic Optical Fibers', in J. C.  
Salamone Ed., "POLYMERIC  
MATERIALS ENCYCLOPEDIA", CRC  
Press, Florida (1996)

'Polymer Optical Fibers', in L. A.  
Hornak Ed., "Polymers for Lightwave  
and Integrated Optics", Marcel Dekker  
Inc., New York (1992)

趣味：登山，山スキー，園芸（雑草とり），  
読書（ミステリー），日本酒

## 光の風 （高分子光部品の時代へ）

5月の下旬，スペインのバスク地方で開かれた国際ワークショップに参加した。フライトスケジュールの関係でバルセロナでの宿泊を余儀なくされたが，この機会にガウディの設計によるサグラダファミリア（聖家族）教会を訪ねた。「神はお急ぎにならない」とのことで，着工以来100年以上経った今も未完成，竣工はさらに100年以上先とも言われる。エレベーターを利用したのち，数階分の階段を登ると尖塔の先端であり，バルセロナの街が一望できる。土曜日だったせいもあって工事は行われていなかったが，4本ずつ2組立ち並ぶ尖塔群の中間（ここに，中央塔が建設される）は工事現場そのものであった。土産コーナーで入手したマウスパッドには聖家族教会の現在の姿と，中央塔を含めた2020年以降の姿が描かれている。しかしもし20年後に中央塔完成があっても，足腰がいうことを利かず，階段を登るのは無理になっているであろう。神は急がないが，限りある人生を送る人間としては急いで欲しいという思いがある。

近世ヨーロッパ各国やフロンティア期の米合衆国において，ある集落にいったん街の形が出来上がったとき，人々はその中央に教会を建設した。民衆は建設を急いだ。民衆にとって教会は祈りの場であると同時に日曜の情報交換の場であった。一刻も早く教会を造り上げることが必要であった。

しかるに情報社会である。日曜の教会が情報センターであった時代とは異なり，今やあらゆる場所が情報発信基地となり，情報量の増大は光の使用をいや応なく促進している。電子メールあるいはホームページの活用増大にも見られるように21世紀初頭の高度情報社会の到来は社会生活の大きな変革をもたらしている。神は急がないかも知れない。しかし必要な情報を正しく受け取ることに関し，限りある人生を送る我々は待てない。携帯端末のない生活が考えられなくなっている若者たちのように。

ところで光による信号伝送・処理システム構築は，かつての教会建築のように民衆にとって必須のものなのだろうか。情報技術革命は，光信号伝送・制御を基に展開することは疑いないと思われるのだが，一方で携帯端末の増大，衛星放送，有線，ケーブルテレビの活用など，光の使用がアプリオリに保証されているわけではない。米国クリントン政権時代のゴア構想，情報スーパーハイウェイも，光技術にとって追い風ではあったが，それがゆえに一般家庭まで光が導入されたわけではない。光技術開発のタイミングは，時代の要請をいかに見極めるかにかかわるのは言うを待たない。

|||||

例えば現在は波長多重による光伝送・処理が光の中心システムとなっているが、10年前を考えると我が国では時分割多重に関する研究開発の方が華やかであった。しかしいったん波長多重の風が吹くと、それは時分割、空間分割を巻き込み、カンザスで発生した竜巻きのごとく、我々をオズの国へ連れて来てしまったのである。光部品として現在最高の売れ筋であるアレイ導波路格子（AWG）がその最大の産物である。もし波長多重の風が吹かなかったとき、光情報端末部品の必要性がこれほど高まったであろうか。しかしAWGは、最近出版された書物、石英光導波回路開発にかかわった男たちの夢の実現物語にみられるように、光の風を自らが起こし、かつそれに乗ることが出来た者達が生み出したものである。

超高速性、高効率性に特長を有する機能性有機材料は、光信号伝送・処理技術の高度化に不可欠であり、高度情報社会の展開にブレークスルーをもたらすと考えられる。高性能高分子光部品にかかわる研究開発者は、これから憶病なライオンやブリキのきこり、かかし達と共に、新しい光の世界を求めて旅にでなければならぬ。宇宙からの信号受信ではなく、家庭内・オフィス内での光信号送受の世界を可能とする高分子光部品を実現するために。

光技術の開発は、ややもすると時代の要請に先行してしまう。例えば20年以上も前、筆者が当時所属していた電電公社茨城電気通信研究所では、高分子光部品として光回路、光コネクタ、およびプラスチック光ファイバー（POF）の研究開発を進めていた。現在光部品として重要な位置付けを占め、あるいは話題を呼んでいるものである。しかしスターカブラーなどの光導波路、成型による光コネクタ用フェルール、20dB/kmの低損失POF、を開発したにもかかわらず15年前に研究は終了した。取り組みが早すぎ、時代はこれらの光部品を求めていなかった。基幹伝送分野では光の風は強かったが、高分子光部品に対しては微風であった。

しかるに今後高分子光部品の竜巻きはいづれ現れるであろうか。ほこりを舞い上げる小さな渦巻きがあちらこちらに見受けられる。しかし、これを大きくまとめ上げることが可能かどうかは研究開発の集中力に依存する。高分子光部品がインパクトの高い新技術としてアピールができるかどうかにかかっている。電気光学高分子を用いた変調電圧1V以下の光スイッチに関する昨年の米国の報道はインパクトに富み、高分子を基盤とした光新時代を到来させるに十分な起爆剤であったと思う。しかし高分子光部品の信頼性、再現性に対する不安感が壁となり、大風になることを妨げているようである。

とは言いながらも光技術普及への、すなわち低価格かつ高性能な光部品への要望の強さを考えるとき、産学官が一体となり集中力をもって高分子光部品に取り組むことが、自らが風を巻き起こすことにつながるであろう。オズの魔法の世界の話は青い鳥の寓話（ぐうわ）と同様ホームカミングの物語であり、実は身近かなところに求める物があることを示している。我々も、高分子光部品をベースとした光技術のホームユースが、光の世界の求められる姿であることを確信したい。

# 光情報通信における材料・部品の役割と技術動向

## Trend in Optical Fiber Communications Technology and the Expected Role of Materials and Components in Developing FTTH

当社 オプト事業推進部 宮寺信生 *Nobuo Miyadera*



光情報通信分野においてポリマ光導波路の可能性および要求される特性について述べる。IT革命と称され、コミュニケーションのあり方が大きく変わりつつある現在、長距離情報通信で実績をあげている光ファイバ通信の家庭までの普及が国家的課題として急がれている。膨大なインフラ整備コストの壁を乗り越えるために、コンテンツ、システム、装置、部品、材料の技術開発が世界的競争を繰り広げている。ポリマ光導波路は量産性、経済性に優れているため、光ファイバ網の家庭側端末として使用されるハイブリッド集積型ONU（Optical Network Unit）として実用化されつつある。使用される材料には、フッ素化ポリイミドが屈折率制御、低損失、耐熱性、信頼性の観点から有力候補となっている。

The performance requirements of polymer waveguides used in optical telecommunication and their future opportunities are described in this paper. The Internet technology supported by optical fibers has significantly facilitated the means of communication, causing so-called information technology revolution. However, the global expansion of the optical network is still limited by high installation costs, which is a most important national issue in every country all over the world. Many technologies for services, systems, equipment, components, and materials have been developed competitively. The polymer waveguide is suited for mass production and has an excellent cost performance ratio; therefore, it is to be utilized in the hybrid integrated optical network units for home terminals. Fluorinated polyimides will be used for these units because they have good optical properties, high heat resistance, and long-term reliability.

### 〔1〕 緒言

最近のパソコンやインターネットの普及により、情報伝送の需要が急激に増大している。これに対応するためには情報伝送の大容量化が重要であり、光伝送化がその最有力候補であると考えられている。当初、メタルケーブルから光ファイバへの置き換えは長距離伝送に限られていたが、その大容量化の利点を生かすために、各家庭まで光ファイバを引く計画（FTTH：Fiber To The Home）が具体化してきた。FTTHの普及のためには、光部品の小型化・低コスト化が必須であり、光導波路構造が実用または適用検討されている。中でもポリマ光導波路は他の材料に比較して加工性、成形性や経済性に優れた特長を有し、フッ素化ポリイミドが有力な候補材料となっている。本報ではFTTHに向けた光情報通信における光導波路の位置付けを明らかにし、ポリマ光導波路に要求される特性および可能性について概説する。

### 〔2〕 光情報通信を取り巻く環境

#### 2.1 社会的背景

近年の情報のデジタル化技術は、表1に示したように文字、音声、映像といった情報の種類ごとに異なったメディアの必要性を排し、情報を圧縮、加工、複製、制御することを容易にしたばかりでなく、情報の伝送すなわちコミュニケーションのあり方に大きな変革をもたらした<sup>1)</sup>。コミュニケーションの変革は、単なる技術革新にとどまらず、世界的な経済活動や社会生活に変化をもたらしつつあり、この社会現象は、農業革命、産業革命になぞらえてIT（情報通信技術）革命と呼ばれている。

IT革命を支えているのは、パソコンとインターネットの普及である。平成11年度のパソコンの国内出荷台数は、カラーテレビの国内出荷台数に迫る勢いで伸びており、パソコンは、単独で計算機やワープロとして使用される形態からインターネット接続端末、すなわち、コミュニケーションの手段へと

# 総 説

表1 情報の種類と記録メディア 情報がアナログからデジタルへ変化する  
と情報の種類によらず同一の形態で記録可能となるため、通信手段によ  
って情報を運ぶことが容易になり、インターネットの爆発的普及を招いている。

Table 1 Relationship between information contents and storage media  
Any kind of digital information can be stored in the same manner, whereas  
the analog information needs specific storage media. Therefore, the digital  
information can be easily delivered through the Internet, which will lead to an  
explosive increase in the Internet use.

情報の種類	記録メディア	
	アナログ記録	デジタル記録
文字	新聞、書籍	HD, CD, DVDなど記録 メディアを選ばない。
音声	カセットテープ、レコード	
画像	写真、絵画	
映像	ビデオテープ、LD、映画	

その役割を変えてきている。インターネット利用人口は、加  
速度的な増加を続け、世界で2億7,500万人(2000年2月現在、  
前年同期比79.5%増)、国内で2,706万人(1999年末、前年同  
期比59.7%増)を数えるに至っている<sup>2)</sup>。

インターネットの普及は、個人から企業まで、新しい消費  
形態、ビジネス形態を生んでいるばかりでなく、教育、行政  
のあらゆる分野への利用の拡大へつながり、更なる利用人口  
の増加に拍車をかけている。総務省(旧郵政省)が開催した  
「次世代ネットワーク構想に関する懇談会」の報告書の中  
では、インターネットの普及は、ネットワークがアプリケーション  
、コンテンツを規定する時代からアプリケーション、コン  
텐츠がネットワーク構築をリードする時代へ転換をまね  
き、2005年までに各家庭で動画像を含む現在の100倍の高速  
データ量を扱う通信社会(バックボーン網で10Tbps、アクセ  
ス網については家庭で5~10Mbps、企業で10M~1Gbps)の  
到来を展望している。

## 2.2 光ファイバ網

上述のような情報通信社会を支えるインフラは、各家庭と  
地域局を結ぶアクセス系、大都市圏の地域局-オフィス間を  
結ぶメトロ系、海底ケーブルを含む長距離を結ぶバックボ  
ーン系と階層構造で構成されている。

バックボーン系で光ファイバの利用が進化する一方で、ア  
クセス系でのFTTHの普及は十分とはいえない。日本政府は  
今年1月にIT政策の一環としてe-Japan重点計画を示し、「競  
争及び市場原理の下、5年以内に超高速アクセス(目安とし  
て30~100Mbps)が可能な世界最高水準のインターネット網  
の整備を促進することにより、必要とするすべての国民がこ  
れを低廉な料金で利用できるようにする。(少なくとも3,000  
万世帯が高速インターネットアクセス網に、また、1,000万  
世帯が超高速インターネットアクセス網に常時接続可能な環  
境を整備することを目指す。)」という一歩進んだ具体的数値目  
標を盛り込んだ<sup>3)</sup>。

NTTは、FTTHサービスを2000年末から開始し、光ファイ  
バ網が一般家庭にとっても身近なものとなりつつある。一方、  
ケーブルテレビ会社は、番組放送だけでなくインターネット  
接続、CATV電話、ホームセキュリティなどのフルサービス

化を目指して、2005年を目標にバックボーンを中心とした施  
設の光ファイバ化を進めている<sup>4)</sup>。

オフィス内などでパソコン・サーバなどをつなぐLAN  
(Local Area Network)の分野でも、ギガビットイーサネット  
などの高速LANでは光ファイバが利用されている。最近、有  
線ブロードネットワークス(USEN)は、高速LANの技術を利用  
して低価格で、FTTHによるインターネット接続サービ  
ス事業を開始した。また、並列計算機<sup>5)</sup>や大容量交換機<sup>6)</sup>  
に適用される並列光インターコネクションも、コストを意  
識した形で技術開発が進められており、情報伝送需要の増加  
と共に光伝送の実用化技術開発がますます加速化している。

一方、光ファイバ網の整備の遅れを補う形で既存の電話線  
を利用したDSL(Digital Subscriber Line)方式や無線通信  
方式によるインターネット接続が急速な伸びを示している。  
これらの方式は、光ファイバ網に比べてインフラ整備に時間  
がかからないことから、すぐにでもサービスを開始したい新興  
サービスプロバイダにとって有利な選択肢であろう。しかし、  
光通信の帯域が無限の可能性を有しているのに対し、無線  
通信では帯域が有限であることなど本質的な限界があり、5  
年後、10年後の情報伝送需要を考慮した場合、モバイルを前提  
とした用途では無線通信、オフィスや家庭などでのパソコン  
やテレビなどを利用する用途では光通信という棲み分けが明  
確化してくるものと予測される。

## 2.3 光情報通信の技術動向

情報伝送容量は、単位時間当たりに運べる情報量で測られ、  
帯域と呼ばれるbps(bits per second)の単位で表される。通  
信インフラのアクセス系、メトロ系、バックボーン系におい  
て、おおざっぱに言ってこれまでそれぞれKbps、Mbps、  
Gbpsのオーダの帯域で結ばれていたものが、それぞれMbps、  
Gbps、Tbpsのオーダに広帯域化が進んでいるのが現状である。  
将来には、これがそれぞれGbps、Tbps、Pbpsのオーダにな  
ると言われている<sup>7)</sup>。

帯域を広げる方策としては、1bitの情報を刻む時間を短く  
する時分割多重(TDM: Time Division Multiplex)、1本の光フ  
ァイバ当たりに複数の波長を用いてそれぞれの波長ごとに独  
立の情報を同時に伝送する波長分割多重(WDM: Wavelength  
Division Multiplex)、多数本の光ファイバを並列に利用する並  
列光インターコネクションがあげられる。WDMは、中継設備  
を簡略化する光ファイバアンプの技術とともに、バックボ  
ーン系の情報伝送量を半年で2倍のペースで伸ばしている立役  
者である。

アクセス系に必要とされる帯域は、バックボーン系に比べ  
れば狭くても十分である。しかし、バックボーン系で実績が  
積まれた技術を、そのままアクセス系に適用していけば  
FTTHが実現できるわけではない。その一因には、アクセス  
系に必要とされる光ファイバが全光ファイバ需要の80%を占  
める(一説には95%を越えるとも言われる<sup>8)</sup>)ことから、光フ  
ァイバの敷設に時間(すなわちコスト)を要することがあげ  
られる。また、大都市圏の集合住宅から人里はなれた一軒家  
に至るまで、人口の密集度や個々の家屋の形態がさまざま  
であることが、画一的なシステム・設備の適用を困難にしてい  
る。さらに、局(あるいはセンタ)に設置された高価な通信  
設備を利用している人数が少ないことで、1人当たりの通信

インフラに対するコスト負担が大きくなる。

例えば、前述のe-Japan計画では30Mbpsを超える光ファイバによるブロードバンドサービスに対する料金水準を月額30,000円以上としている。一家庭当たりの通信インフラ利用への対価の支出額、すなわち情報消費者の価値観は、通信インフラを通して家庭へ運ばれるか、あるいは家庭から全世界へ発信されるコンテンツに依存する部分が大であり、各種サービス事業者がさまざまなコンテンツ・利用方法の提案を繰り返して、淘汰が進行しているのが現状である。

このように通信の付加価値を高めようとする状況の中、アクセス系通信インフラを低コスト化する技術的取り組みが、システムコストおよび部品コストの両面から進められている。システム面では、世界中のキャリア、ベンダなどからなる業界団体FSAN ( Full Service Access Network ) の活動によって、低コスト化技術の世界標準化が2000年に完了した。このATM-PON ( Asynchronous Transfer Mode-Passive Optical Network ) と呼ばれる新しい通信規格は、図1に示したように、従来の電話中心のシステムから、インターネット、CATVなどのサービス多重に対応しており、今後の通信インフラに不可欠な機能を備えている。また、ATM-PONでは、パッシブな分岐によりユーザ多重を実現し、局に設置される高価な設備を有効にシェアすることで1ユーザ当たりの設備コストを大幅に低減している。さらに、DBA ( Dynamic Bandwidth Allocation ) 技術によって帯域のむだを省くための工夫が盛り込まれている。

アクセス系の低コスト化に向けた部品面からの取り組みとしては、ONU ( Optical Network Unit ) 用光モジュールのハイ

ブリッド集積化があげられる<sup>9)</sup>。ONUは、アクセス系光ファイバ網の最もユーザ側に使用される装置で、光信号と電気信号とを相互に変換し、パソコンなどの光ファイバ網への接続部品である。FTTHでは各家庭に最低1台のONUが使用されるので、大量に必要となる光伝送装置であり、FTTHの普及のためにはONUの経済化・量産化技術の確立が欠かせない。ONUの主要部品であるONU用光モジュールは、現在個別部品を組み合わせる機能を実現する形態 ( ディスクリット・モジュールあるいはマイクロオプティクス・モジュール ) が主流である。これらのモジュールを低コスト化するために、後述する光導波路を利用したハイブリッド集積化PLC ( Planar Lightwave Circuit ) に期待が集まっている。PLCに半導体レーザー ( LD: Laser Diode ) , 受光素子 ( PD: Photo Diode ) , WDMフィルタ, 光ファイバなどをハイブリッド実装することで、複数の機能を集積し、小型化できると共に、レンズなどが不要となり、部品点数を低減できるため、光モジュールの低コスト化が可能である。また、PLCに光素子, 光ファイバを簡易実装する仕組みを設けることで光モジュールの組立時間とコストが大幅に低減できる。さらに、PLCは半導体製造工程に使用される一般的な装置を使用して製造できるため、量産化によるコスト低減効果も期待できる<sup>10), 11)</sup>。

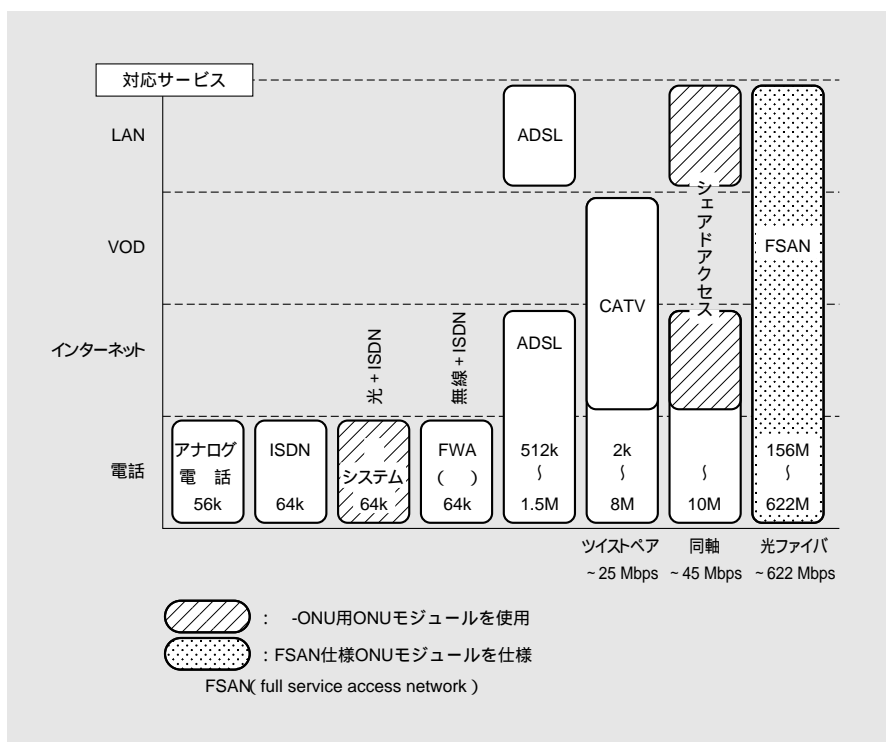


図1 フルサービス化の流れ サービスの種類ごとに異なる通信手段を用いるのではなく、多様なサービスに対応した統一した通信システムが求められている。

Fig. 1 Technology trend toward full service access networks

A unified communication system capable of dealing with any kinds of service is needed, instead of a different means of communication for each service.

# 総 説

## 〔 3 〕 光通信における光導波路の役割

### 3.1 光通信技術

光通信では、電気信号に変換された各種デジタル情報を送信側で光信号に変換して（EO: Electro-Optic変換）、光ファイバを使って遠方に伝送し、受信側で光信号を電気信号に変換（OE: Opto-Electric変換）後、元の情報を再現する。したがって、送り手、受け手双方にEO/OE変換装置が必要となる。前章で述べたONUもその例である。EO/OE変換装置の心臓部は、光送受信モジュールと呼ばれるLDから出た光信号を効率よく光ファイバに入力し、光ファイバを通して送られてきた光信号を効率よくPDへ導く機能が必要とされる。



図2 光導波路が光を導く原理 ある特定の角度より浅い角度で光導波路に入射された光は、コアとクラッドの境界面で全反射を繰り返し、コアに閉じ込めながら伝搬する。

Fig. 2 Principle of the optical waveguide

A light beam incident on the waveguide within a specific angle to the axis propagates through the core by being totally and repeatedly reflected at the interface.

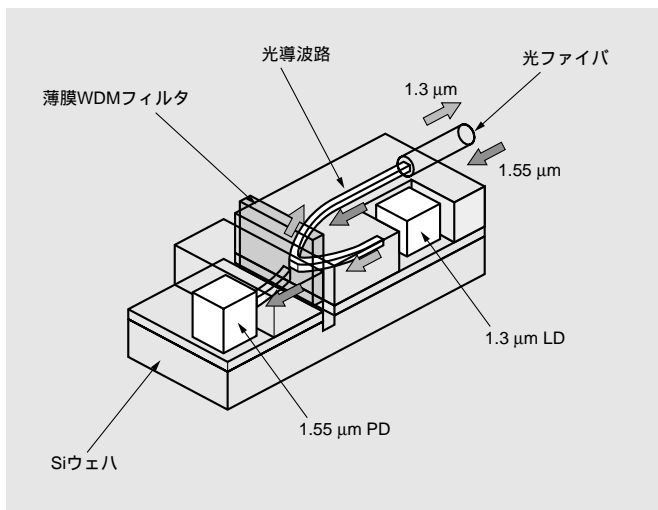


図3 ONU用光送受信モジュールの概念図 局側から光ファイバを通して1.55μm帯の波長で伝送されてきた光信号は、薄膜WDMフィルタを透過し、PDで受信され電気信号に変換され端末へ送られる。一方、端末側からの電気信号は、LDで1.3μm帯の波長の光信号に変換され、薄膜WDMフィルタで反射され、光ファイバに導かれて局へ届けられる。

Fig. 3 Schematic view of the optical transceiver module for optical network units

A downstream optical signal (1.55 μm) transmitted from the central office through the optical fiber passes through a thin film type wavelength division multiplexing filter. It is converted into an electrical signal by the photo diode on the planar lightwave circuit, then is processed by the terminal equipment. An upstream electrical signal that has been converted into an optical one (1.3 μm) by the laser diode is reflected by the thin film filter, which is then guided to the optical fiber connected to the central office.

前章で述べたATM-PONシステムの場合、局から家庭へは1.55μm帯、家庭から局へは1.3μm帯の波長を用いるWDMを利用して、1本の光ファイバで送受信を行っている。次世代の高速LANとして2000年に規格が決定された10ギガビットイーサネット（10GbE: Gigabit Ethernet）では、CWDM（Coarse Wavelength Division Multiplexing：波長間隔の広い低コスト波長多重通信方式）が規格のうちのひとつとして採用されている。CWDMの場合、一对の光ファイバを用いるが、それぞれの光ファイバには、4波長の光信号が伝送される。こうした高速LANの技術を、PONの技術を融合させて（EPON: Ethernet Passive Optical Network）アクセス系に利用しようとする動きも出てきている。

### 3.2 光導波路

光導波路は、電気回路中を電子が流れるように、屈折率の違いを利用して基板上に形成した回路に光信号を導くことができるようにしたもので光の配線板に相当する。広い意味では光ファイバも光導波路である。光導波路では、図2のようにコアと呼ばれる屈折率の高い線路をクラッドと呼ばれる屈折率の低い周辺部分の中に作りこむことで、コアに入射した光を全反射によってコア内に閉じ込めつつコアの線路に沿って伝搬させることができる。そのため光導波路を用いると空間では直進しかりしない光を曲げたり、分岐させたりすること

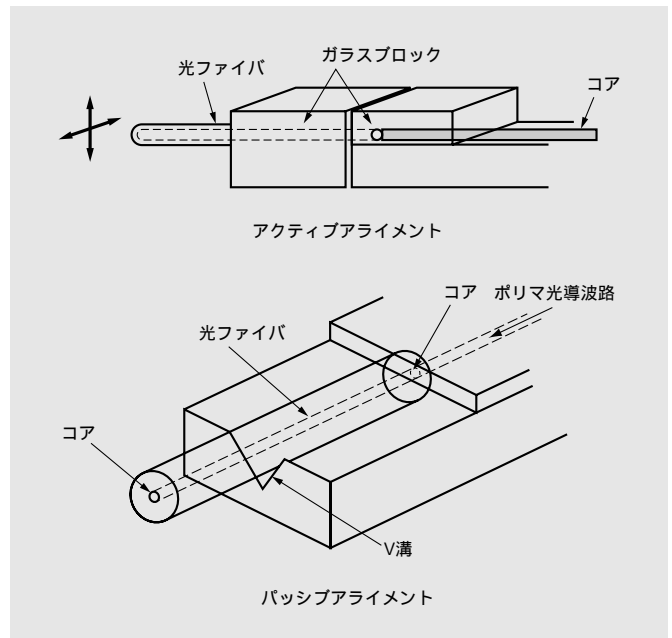


図4 光ファイバ実装方式比較 ガラスブロックを用いたアクティブアライメント光ファイバ実装では、コアを通る光をモニタしながら上下左右に動かし位置決めを行うのに対し、V溝を用いたパッシブアライメント光ファイバ実装では、V溝をガイドとして位置決めを行うので、光ファイバ実装工程が容易になる。その分PLCには、V溝と光導波路の高精度な製造が必要となる。

Fig. 4 Comparison of optical fiber alignment methods

The active alignment method optimizes the relative alignment by monitoring the light intensity through the interconnection. The passive alignment method uses the optical fiber mounting V-groove as a guide without monitoring light intensity, resulting in an easier assembling procedure. However it requires the fabrication of the planar lightwave circuit and the V-groove to be very precise.

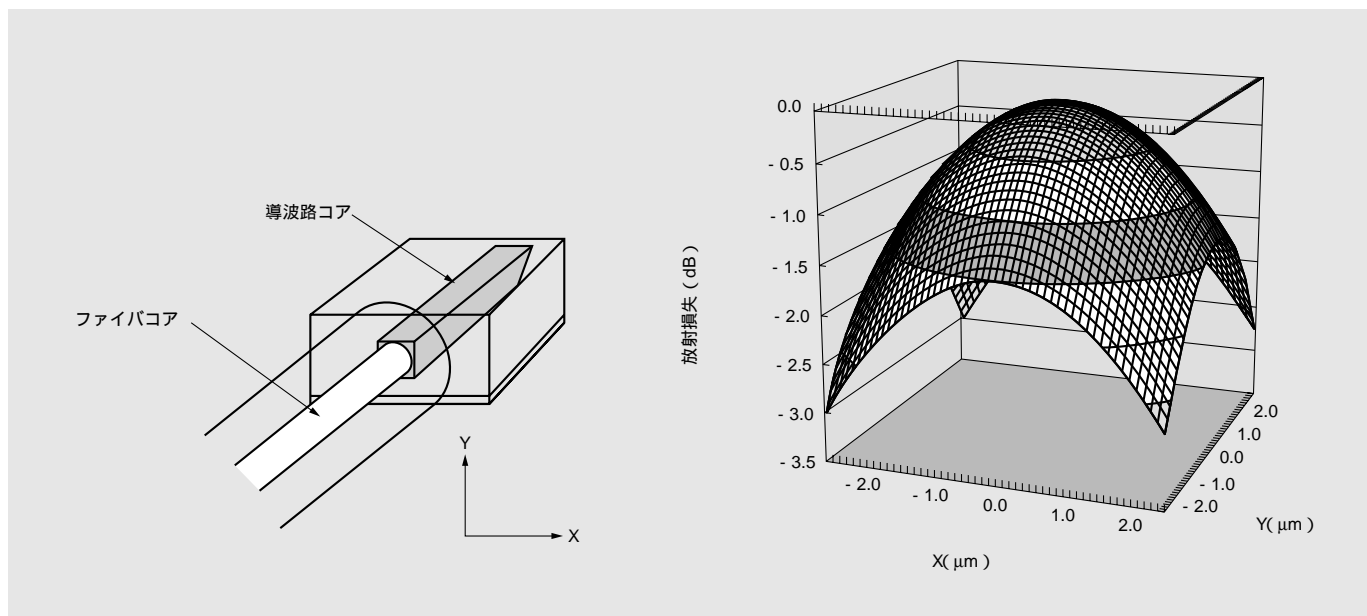


図5 光ファイバと光導波路の軸の位置合わせずれの損失に及ぼす効果（シミュレーション） 光ファイバをXまたはY方向にずらした場合の損失増加をシミュレーションで計算した結果、2μmのずれで約1dB程度損失が増加する。図には示していないが、シミュレーション結果は、実験結果とよく一致した。

Fig. 5 Effect of the misalignment of the center of optical fibers and optical waveguides on the coupling loss (simulation results)  
Misalignment distance of 2 μm brings an excess loss of about 1dB. The experimental results (not shown in this figure) were in good agreement with the simulation results.

ができる。光導波路を用いると、例えば図3のように、ONUの光送受信モジュール用にLDとPDの両者をひとつのPLC上で光ファイバと接続したりすることができ、従来複数の光部品を組み立てて実現してきた機能を小さなPLC上に集積化することができる。集光レンズやプリズムのようなかさばる部品が不要となるため小型化でき、カードサイズONUも実現可能となる<sup>12)</sup>。

また、光ファイバによって長距離を伝送されてきた光信号を電気回路と受け渡す光送受信モジュールでは、それ自身での信号強度の減衰（損失）が小さいことが重要とされる。損失要因としては、光導波路の材料および構造に起因する伝搬損失、光信号を曲げたり分岐したりする際の過剰損失、部品間の接続部分での反射・漏洩などによる過剰損失が挙げられる。損失を低減するためには、使用する材料および加工プロセスの選択、光導波路設計、ハイブリッド集積化と高精度位置合わせが重要である。

### 3.3 光ファイバと光導波路の接続

光ファイバと光導波路の接続方式は、図4に示すようにアクティブアライメントとV溝を使用したパッシブアライメントとがある。後者の方が、光ファイバのPLCへの接続が容易である。アクティブアライメントで確保していた光ファイバと光導波路との位置合わせ精度は、パッシブアライメントでは、PLCに形成されたV溝と光導波路コアとの位置精度によって決まることになる。平面横方向では、V溝と光導波路コアとの位置関係に高精度が要求される。高さ方向では、V溝のエッチング深さのばらつきと光導波路コア高さのばらつきをそれぞれ最小限に抑える必要がある。

どの程度のずれが許容されるかは、シミュレーションと実

験で容易に確認できる。シミュレーションの結果（図5）は実験結果とよい一致が見られ、2μmのずれで約1dB程度損失が増加する。0.1dB以下に損失増加を抑えるためには±0.7μm以下のずれ量にすることが必要である。図6に、当社で125mmウェハを用いて試作したPLCのV溝と光導波路コアとの位置ずれ量をウェハ内全素子（約600個）についてプロット

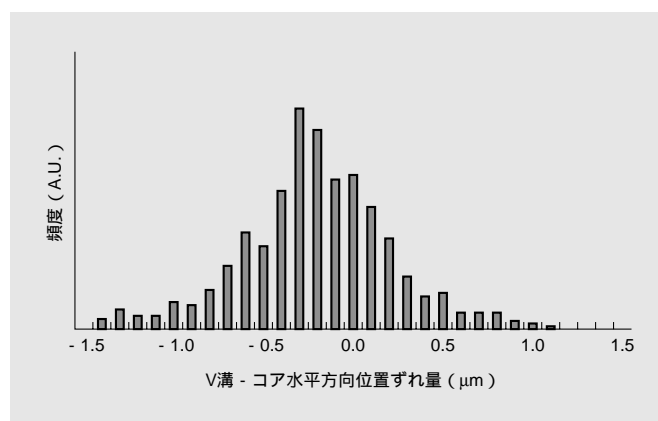


図6 光ファイバをPLCに接続するためのガイド溝（V溝）と光導波路コアの位置ずれ量 ウェハ内での位置ずれ量のばらつきは±1.5μmで加工できており、0.5dBの過剰損失に抑えることができる。

Fig. 6 Experimental results of the misalignment between the centers of V grooves (guides for mounting optical fibers) and the cores of optical waveguides

The measured variation of the misalignment was within ±1.5 μm, resulting in an excess loss of 0.5dB.

# 総説

トした。約 $\pm 1.5\mu\text{m}$  (3) のばらつきが観測された。V溝深さ、光導波路コアの高さのばらつきを考慮しても、約0.5dB (3) の過剰損失に抑えることができています。

光ファイバと光導波路の接続については、相対的軸ずれの問題とは別に、モードフィールドのカプリング損失の問題がある。前節では、光導波路中の光がコア中を全反射しながら進行すると説明したが、実際には、クラッド中にも光がしみだしている。ちょうど、井戸型ポテンシャルのなかの電子が、ポテンシャルの壁を越えて有限の存在確率を持つとの類推で理解すればよい。図7に示したような広がりをもちながら光は進行している。光ファイバと光導波路の接続面では、両者のモードフィールドが一致していることが望ましい。実際には、光ファイバのモードフィールドは決まっているので、光導波路の屈折率差、コアサイズなどを調整してあわせこむようにする必要がある。このため、屈折率を高精度に再現できる材料を選択し、コアを望みどおりのサイズに高精度加工する技術が必要となる。

### 3.4 光素子と光導波路の接続

PLCに形成された光導波路と光素子の位置合わせについても高精度が要求される。平面方向の実装位置は、PLCにつけられたアライメントマークと光素子につけられたアライメントマークとを読み取って決定されるので、PLCのアライメントマークと光導波路コアとの位置関係に高精度が要求される。また高さ方向については、電極高さのばらつきと光導波路コア高さのばらつきを、それぞれ最小限に抑える必要がある。しかし光導波路を形成するコアおよびクラッドは、それぞれ数 $\mu\text{m}$ から十数 $\mu\text{m}$ に及ぶため、通常の半導体プロセスに

比べてはるかに大きな段差がある基板での高精度位置決めが、また光導波路および電極の形成工程では高精度な厚さの制御が必要となる。

## 〔4〕 ポリマ光導波路

### 4.1 ポリマ光導波路の特長

光導波路に用いられる材料としてはガラス、半導体、ポリマ材料が知られている。これらの中でポリマ材料は他の材料に比較して材料が安価であり、製造工程に拡散、蒸着、エビタキシなどの真空プロセスを含まず、スピスコートなどの簡易でかつ膜厚の高精度制御が可能な製法がとれることで製造コストが低減できる<sup>13)</sup>。また、ポリマと $\text{SiO}_2$ の屈折率差を利用してクラッドを薄膜化できるため、光ファイバ搭載用V溝と光導波路、および光素子搭載電極と光導波路の位置合わせを高精度化しやすい<sup>14)</sup>。さらに、比較的大面積の基板を用いて製造することができるため、同一基板上に多数個の光導波路素子を製作することが可能となり量産化に適している。このため、特に低コストで大量に必要とされる光部品であるアクセス系のONUや、LAN、光インターコネクション用光導波路の有力な候補材料として、実用化を目指した研究が進められている<sup>15)</sup>。

特に、フッ素化ポリイミドは、古くからポリマ光導波路用材料として検討が進められてきた<sup>16~23)</sup>。

最近では、フッ素化エポキシ樹脂のような熱硬化型ポリマを利用した積層型マルチモード光導波路<sup>24)</sup>や、ポリマ・シリカハイブリッド材料を用いたUV硬化成型による光導波路<sup>25)</sup>などが検討されており、光導波路構造や加工方法に最適なポリ

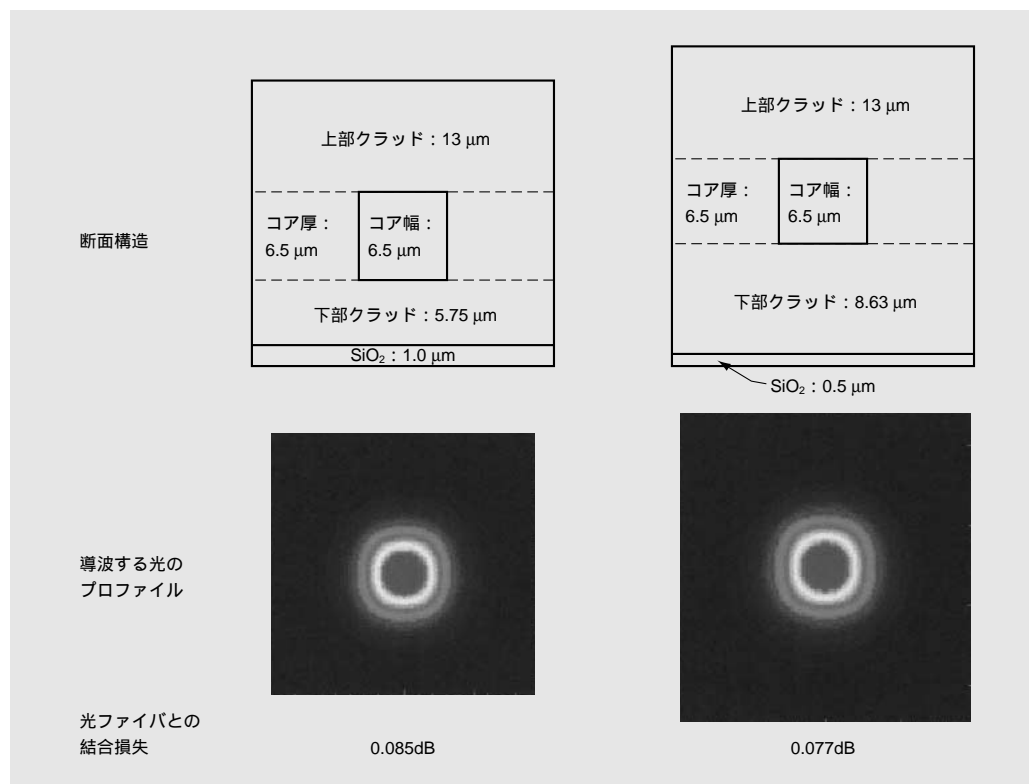


図7 光導波路の断面構造の設計とカップリング損失 屈折率差、コア寸法を最適化することで、光導波路の光ファイバとの接続端面でのモードフィールドを、光ファイバのモードフィールドと合致させる必要がある。

Fig. 7 Examples of cross-sectional designs of optical waveguides and the coupling losses across the junctions to single mode optical fibers

The optical mode field at the facet of the optical waveguide on the optical fiber side must coincide with that at the end face of the optical fiber.

表2 フッ素化ポリイミドOPIの諸特性 フッ素化ポリイミドは、フッ素化率を変化させることで、屈折率を正確に制御することができるが、複屈折はほぼ一定に保たれるので任意の組み合わせを光導波路のコアとクラッドとして使用することができる。また、いずれの型番においても低損失であり、ガラス転移温度が高はんた耐熱性に優れた材料である。

Table 2 Properties and performance of fluorinated polyimide OPI  
The refractive indices of fluorinated polyimides can be designed by selecting their monomer content ratios at the synthesis stage. Since the birefringence of OPI is constant for any selection of monomer content ratio, a desirable combination of materials can be found for both the core layer and cladding layer of the waveguide. OPI has a low optical loss and a high glass transition temperature, being of great advantage to the application of high temperature solder in fabricating optical modules.

特 性		単位	N1005	N3205	N3305	N3405	
ワニス	粘度	dPa·s	50				
	樹脂濃度	wt%	15				
	膜厚 <sup>1)</sup>	μm	3~8				
フィルム <sup>2)</sup>	屈折率	1.3mmTE		1.518	1.527	1.531	1.536
			TM	1.509	1.518	1.522	1.528
		(TE-TM)		0.009	0.009	0.009	0.008
			TM	1.516	1.525	1.529	1.534
		(TE-TM)		1.508	1.517	1.521	1.526
			TM	0.008	0.008	0.008	0.008
	損 失	1.3mmTE	dB/cm	0.5	0.5	0.5	0.5
			TM	dB/cm	0.5	0.4	0.6
		1.55mmTE	dB/cm	0.4	0.4	0.4	0.4
			TM	dB/cm	0.4	0.4	0.4
ガラス転移温度			326	316	313	308	
線熱膨張係数		ppm/K	43	50	50	54	

注) <sup>1)</sup> : 塗布回転数は1,500~5,000rpm  
<sup>2)</sup> : 最終硬化温度は350

マ材料の選択がなされるようになってきた。それぞれ一長一短があり、用途や加工方法に応じて適切な材料を選択することが大切である。ONU用PLCにおいては、はんた耐熱性の観点からフッ素化ポリイミドが好適と考えられる。

当社は、光導波路材料として耐熱性に優れたフッ素化ポリイミド (OPI) を製品化している。表2にOPI-N3000シリーズ

の特性を示す。表の特性は、Siウェハなどの基板上に形成したスラブ膜の典型的な値である。後述するように、OPIは、屈折率の制御、低損失、低複屈折などの光学特性と、高耐熱性、高信頼性、加工性などを高度にバランスさせた光導波路製作に好適な材料である。以下、フッ素化ポリイミドを中心に、光導波路用材料の要求特性をどのようにして満足させているかについて説明する。

#### 4.2 光導波路用材料への要求特性

光導波路用材料に求められる要求条件としては、屈折率制御が可能で各種光導波路設計に応じたクラッド材料、コア材料を提供できること、光信号の伝搬損失が小さいこと、ハイブリッド集積光モジュールにおけるはんた実装工程などの製造プロセスでの高温に耐えること、光部品としての長期信頼性が高いこと、が挙げられる。

#### 4.3 屈折率の制御

光導波路での光の閉じ込められ方は、コアおよびクラッドの屈折率、サイズ、伝搬する光の波長によって異なるので、所望の性能の光導波路を製作するためには、設計どおりの屈折率を持つ材料を提供することが重要である。一般的に、ポリマ材料の屈折率はその構成要素である原子の種類や部分構造によってほぼ決定される<sup>26)</sup>。図8に示すように、ポリイミ

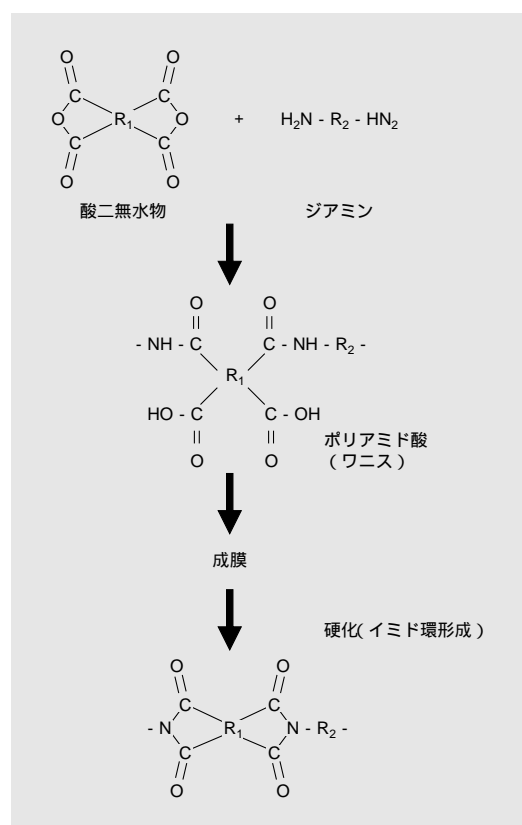


図8 ポリイミド樹脂の反応 ポリイミドは、酸二無水物とジアミンとから合成され、合成時点で屈折率が決定する。ポリイミド前駆体のポリアミド酸は、有機溶媒に溶解したワニスとしてスピコートなどで成膜された後、硬化反応によって、ポリイミドとなる。ポリイミドは、溶媒に不溶となるので、重ね塗りによって容易に積層構造を形成することができる。

Fig. 8 Reaction scheme of polyimide  
Polyimides are polymerized from two kinds of monomers called dianhydrides and diamines; the refractive indices of the resulting polyimides are determined at this stage of synthesis. Varnishes of polyimide precursors called polyamicacids can be spin-coated on the wafer. Once imidization reaction occurs by baking, the polyimides become insoluble to the organic solvents; therefore, the piled structure required for optical waveguides can be easily fabricated by repeating spin-coating and baking processes.

# 総 説

ドは、モノマとして酸二無水物とジアミンとの共重合により合成される。ポリマの屈折率は、フッ素の含有量が増加するにしたがって減少する傾向がある。そこで、例えば、高屈折率の酸二無水物と低屈折率の酸二無水物とを所定の割合で混合し、ジアミンと共重合させると酸二無水物の混合割合に応じて連続的に屈折率の異なる一連のポリイミドを得ることができる。このように所望の屈折率を得ることで自由な光導波路の設計が可能である。

## 4.4 伝搬損失

伝搬損失の要因は、表3に示すように、ポリマの分子構造に起因する材料固有の損失と光導波路作製時に発生される不純物や欠陥などによる非固有の損失とに分類できる。一方、損失の発生機構から分類すると、吸収損失と散乱損失とがある<sup>27)</sup>。光通信に利用される波長の1.3 $\mu\text{m}$ 帯および1.55 $\mu\text{m}$ 帯は、光ファイバの材料である石英中のO-H結合に基づく吸収損失の少ないところを選んで選定された<sup>28)</sup>。ポリマに含まれるC-H、O-H、N-Hなどの化学結合に基づく振動吸収波長は、通常2.5~3 $\mu\text{m}$ であり、その倍音( $\frac{1}{2}$ 波長)域の弱い吸収が通信波長帯に存在する。したがってN-H結合を多く有するポリアミドや、O-H結合を多く有するフェノール樹脂などは、この観点では不利な材料である<sup>29)</sup>。

C-H結合はほとんどの有機化合物に含まれているが、芳香族C-H結合の方が脂肪族C-H結合より振動吸収の影響が少ない。これは、ベンゼン環などの芳香族では共鳴効果によって振動吸収がシャープになるため、吸収ピークの裾の影響が少なくなることによる。また、C-H結合をC-D(重水素)やC-F結合に置き換えることによって、吸収波長を長波長側にシフトさせてしまう方法も、伝搬損失低減には有効である<sup>30)</sup>。重水素化する手法では、1.3 $\mu\text{m}$ 帯には効果があるが、1.55 $\mu\text{m}$ 帯にはC-D結合由来の吸収のため利用できない。OPIでは、芳香族C-H結合以外のすべてのC-H結合をC-F結合に置き換えることによって、通信波長帯での伝搬損失の低減を図っている。

表3 伝搬損失の要因 光の伝搬損失の要因には、分子構造に起因する材料固有の損失のほか吸水や不純物などの間接的要因や、光導波路作製時の構造不正に起因するものもある。

Table 3 Factors influencing the propagation loss of optical waveguides

The factors can be classified according to: causes that are either intrinsic or extrinsic to the material, or by either absorption or scattering. The dominant causes in the near infrared region are vibrational absorption and the imperfect waveguide structure of a sub-micrometer range at the core/cladding interface.

	吸収損失	散乱損失
材料に固有の損失	分子振動 C-H N-H 電子遷移 C=O C=C	レイリー散乱
非固有の損失	吸湿水 O-H 有機不純物 高分子末端基	密度/屈折率の揺らぎ 不純物 マイクロボイド コアサイズの変動 コアクラッド界面不整

## 4.5 耐熱性

ハイブリッド集積光モジュールの製造工程において、LDやPDをPLC上に実装する際に広く用いられているAuSnはんだの融点は280 であり、はんだ実装工程に耐えるためには300 以上の耐熱性が必須となる。ポリマ材料の耐熱性を議論するには、ガラス転移温度(Tg)と呼ばれる特性温度が重要である。Tg以下ではポリマ材料の主鎖の分子運動が凍結されガラス状態となるのに対し、Tg以上では緩和時間の急激な減少、弾性率の急激な低下、物質の拡散速度が速くなり、熱分解をはじめとする各種の反応速度が速くなるなど、種々の物性の急激な変化が生じる。多くのポリマ材料のTgは300 以下であるため、はんだ実装工程が必要となる用途に使用できる光導波路用ポリマ材料は限られてしまう。OPIのTgは、いずれの組成でも300 以上であり、TGA(熱重量測定)による重量減少開始温度(3%重量減少点)は、いずれの組成でも500 以上と非常に高耐熱である。

## 4.6 耐湿信頼性

一般的な傾向としてポリマをフッ素化すると疎水性が高まるため、OPIの吸湿性は約0.2%と、通常のポリイミドに比べて低い。このため、耐湿信頼性が高く、後述するように高温高湿試験においても吸湿劣化が見られない。

## 4.7 ポリマ光導波路の加工プロセス

ポリマ光導波路の加工法としては、選択重合法<sup>31)</sup>、感光法<sup>32)</sup>、フォトリソング法、トレンチ&フィル法などポリマならではの方法が多々提案されている。シングルモード光導波路の加工では設計どおりの高精度が要求されるため、図9に示したRIE(Reactive Ion Etching)法が最適である。クラッドをスピコートなどで塗布・成膜・硬化して形成し、続いてコア層を同様に形成する。次にRIEのためのマスクをフォトリソグラフィ技術により形成し、このマスクパターンに沿ってコアのパターンをRIEで形成する。マスク材料にはSi含有レジスト、金属、ガラスなどの蒸着膜、SOG(Spin On Glass)などを用いることができる。コアパターン形成後、上部クラッドを塗布・硬化してコアを埋め込めば光導波路の完成である。さらに、ONU用PLCのように光素子を搭載する場合は、必要な部分の光導波路を除去して電極などを形成する。ポリマ光導波路では、石英系光導波路と異なり、成膜が塗布・硬化のみであり、硬化温度が低温ですむので、光導波路形成前に電極を形成しておくことも可能である。

## 4.8 重ね塗りに性及び成膜精度

OPIは、フッ素化ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)溶液(ワニス)の状態ですピンコートすることで、容易に成膜することができる。これを熱硬化すると溶剤が蒸発すると同時にイミド化反応が起こる。イミド化した塗膜は溶剤に不溶となるため、重ね塗りが可能である。このためOPIは、クラッド層とコア層の多層構造を形成する必要がある光導波路用材料に適している。膜厚精度が光導波路コアの高さ方向の位置精度を決定することになるが、典型的なシングルモード光導波路を形成した場合のコア高さは、 $\pm 0.5\mu\text{m}$ (3 )の精度を得ることが可能である。散乱損失の要因の1つであるコア断面形状の上面と下面の平滑性は、ワニスの粘度、樹脂分、膜厚、スピコート条件、硬化条件により決定される。OPIの粘度、樹脂分は、標準的なシングルモード光導波路を形成す

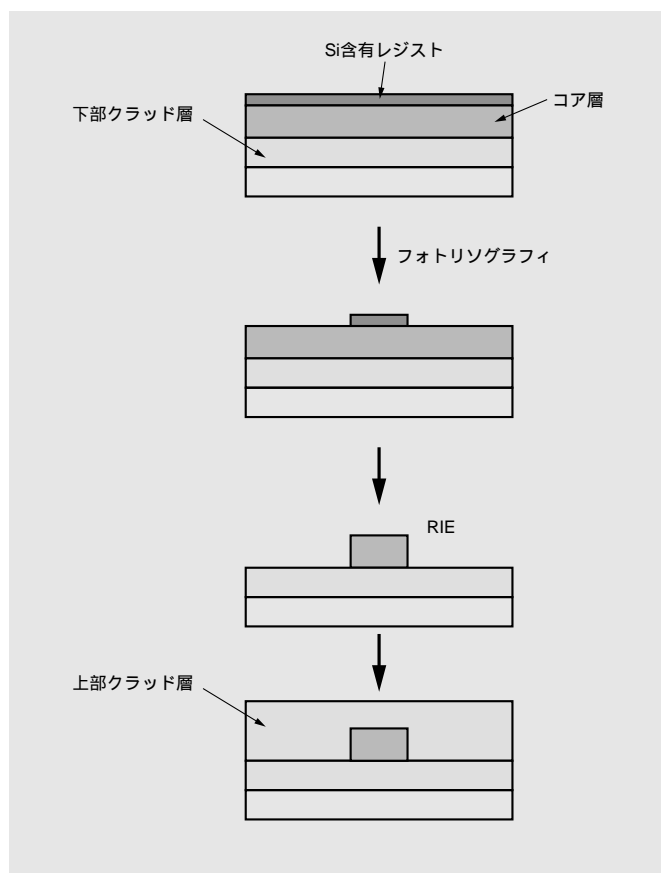


図9 ポリマ光導波路の加工法 下部クラッドをスピンコートなどで塗布・硬化して形成し、続いてコア層を同様に形成する。次にRIEのためのマスクをフォトリソグラフィ技術により形成し、このマスクパターンに沿ってコアのパターンをRIEで形成する。その後、上部クラッドを塗布・硬化してコアを埋め込めば光導波路の完成である。

Fig. 9 Fabrication process of polymer optical waveguides

The under cladding material is spin-coated on the substrate, followed by baking, then the core material is coated and baked in the same manner. The core layer pattern is made by reactive ion etching with photo lithography technique. Finally, the over cladding material is spin-coated and baked.

る場合に最適となるよう調製されている。

#### 4.9 熱膨張係数

ポリマ材料の熱膨張係数は、Siなど光導波路の基板として使用される材料に比べて1桁以上大きな値であり、内部応力を発生する要因となっている。特に耐熱性の高いポリイミドの場合には、Tgと室温との温度差が大きいため、内部応力が大きくなってしまふ。内部応力のため、Si基板上に形成したフッ素化ポリイミド光導波路では基板にそりが生じ、特に大面積の基板を用いる場合や厚膜の光導波路を形成する場合などは、微細加工を困難にする要因となる。大面積、厚膜へ適用する場合、ポリマ材料や成膜プロセスの一層の改善が必要になる。

#### 4.10 接着性

低損失化のためにフッ素化すると、一般的な傾向として基板への接着性が犠牲になる。OPIの場合、Si基板上への接着性を改善するために、専用のOPIカプラを使用することで、PCT（プレッシャークッカーテスト）100時間の加速劣化試験後における、基盤目試験（JIS K 5400）においても剥離は見られない。

#### 4.11 ポリマ光導波路の諸特性

表4に当社で試作したOPI光導波路を用いたPLCの典型的な仕様を示す。

#### 4.12 ポリマ光導波路の信頼性

ポリマ光導波路の信頼性試験として、高温高湿試験（85℃，85%RH，1,000時間）および温度サイクル試験（-40/85℃，1,000サイクル）後の伝搬損失の変化を測定したところ、いずれも損失劣化は見られず、OPIが非常に安定な材料であることが確認された。

### 〔5〕 今後の課題

OPIを用いたポリマ光導波路の特性は、小型の光モジュール用途に対しては十分と考えられる。石英導波路に比べて低コスト化が容易であることから、今後光ファイバ網の家庭への普及に伴って、数量が必要とされるONUなどに使用される光導波路に最適と考えられる。今後は、大面積の光導波路や

表4 フッ素化ポリイミドOPIを用いて試作したONU用光導波路の典型的仕様値 ONU用PLCは、光導波路のコアを寸法精度よく作製するばかりでなく、LDやPDなどの光素子を実装するための電極と光導波路、光ファイバを接続するためのV溝と光導波路を高精度に位置合わせすることが重要である。

Table 4 Typical specifications for polymer planar lightwave circuits for optical network units fabricated with fluorinated polyimide OPI

The sizes of optical waveguide cores for such usage must be accurately fabricated according to the proper design. More important, the core must be precisely aligned both to the V-groove for attaching optical fibers and to the electrodes for mounting the optical devices.

	項目	標準設計	備考
基板	材料	SiO <sub>2</sub> (0.1-2.0μm) /Si	
	サイズ	厚さ 1mm	
導波路	材料	フッ素化ポリイミド	
	コアサイズ/高さ	6.5x6.5μm <sup>2</sup> /8μm	
	損失	0.35dB/cm@1.31μm 0.50dB/cm@1.55μm	
	カプラ	過剰損失 < 0.5dB	
電極	1.3/1.5μm合波器	フィルタ挿入型	
	位置合わせ精度	±0.5μm	(導波路に対して)
はんだ	材料	Au-Sn	
	位置合わせ精度	±0.5μm	(電極に対して)
ファイバ固定 (V溝)	位置合わせ精度	±1μm	(導波路に対して)

# 総 説

干渉タイプの光導波路に適用範囲を広げるため、材料・プロセスの両面からの更なる低損失化、低複屈折化、低応力化などの特性向上が必要と考える。

## 参考文献

- 1) 村井：インターネットII，岩波新書（1998）
- 2) 郵政省編，平成12年度版通信白書，(株)ぎょうせい（2000）
- 3) 首相官邸ホームページ
- 4) (財)日本情報処理開発協会編：情報化白書2000，(株)コンピュータ・エージ社，p.161（2000）
- 5) 西村：オプトロニクス，223，181（2000）
- 6) 安東：オプトロニクス，223，160（2000）
- 7) 近間：第10回光インターコネクト情報処理研究会，特集セミナー「IT革命を支える光ネットワーク技術」テキスト，p.49（2000）
- 8) 小池，石樽，高分子，49（7），431（2000）
- 9) 三木，青山監修：xDSL/FTTH教科書，(株)アスキー，p.183（1999）
- 10) 蔵田：オプトロニクス，208，129（1999）
- 11) 上塚，大内：オプトロニクス，208，150（1999）
- 12) 松村：NTT-AT技術セミナー，「ONU高性能化技術の現状および今後の課題と展望」テキスト（2000）
- 13) 小林：光集積デバイス，共立出版，p.28（1999）
- 14) T. Ido, M. Koizumi, H. Inoue：OFC'98, WH6, p.148（1998）
- 15) Y. S. Liu：Optoelectronic Packaging and Interconnect for Board and Backplane Application, 46th ECTC, 308（1996）
- 16) C. T. Sullivan：SPIE Optoelectronic Materials, Devices Packaging and Interconnect. II, 994, 92（1998）
- 17) R. Reuter, H. Franke, C. Feeger：Appl. Opt., 27, 4565（1988）
- 18) R. Lytel：SPIE Nonlinear Optical Materials and Devices for Photonic Switching, 1216, 30（1990）
- 19) T. Matsuura et. al.,：Macromolecules, 27, 6665（1994）
- 20) A. J. Beuhler et. al.,：SPIE Optoelectronic Interconnects, 1849, 92（1993）
- 21) 小林，他：信学技報，OME95-52（1995-10）
- 22) T. Matsuura et. al.,：Electron. Lett., 29（3），269（1993）
- 23) 小林，他：信学技報，OME97-49（1997-07）
- 24) 疋田，今村：応用物理学会（高性能高分子光導波路シンポジウム），30p-ZG-4（2001）
- 25) A. Bräuer, P. Dannberg, Crit.Rev.Opt.Sci.Technol., CR63, 334（1996）
- 26) 神戸：分子科学講座10 光と分子，共立出版（1972）
- 27) 小池：高分子の光物性，共立出版（1994）
- 28) G. Keiser：Optical Fiber Communications, McGraw-Hill, p.11（1991）
- 29) 宮寺：光アライアンス，10（2），13（1999）
- 30) T. Kaino, J. Polym. Sci. Part A, 25, 37（1987）
- 31) 奈良：エレクトロニクスと高分子'89，(財)高分子素材センター，p. 21
- 32) 佐藤，二瓶：昭56信学総全大，No. 997（1981）

# 低複屈折光学用樹脂 オプトレッツシリーズ

## Low-Birefringent Polymer Series of OPTOREZ

山下幸彦\* Yukihiko Yamashita 鈴木 実\* Minoru Suzuki  
吉田明宏\* Akihiro Yoshida 岩田修一\* Shūichi Iwata

光記録，映像，表示の分野では，ガラスに代わって，プラスチックレンズが多量に用いられているが，最近の光学機器の高性能化と偏光系光源の増加により，レンズ用樹脂には，低吸水性と低複屈折性の両立が求められている。これにこたえるため，インデン系共重合体とスチレン系共重合体のポリマブレンドによる新たな光学用樹脂を開発した。また，併せてインデン系共重合体の合成に最適なカチオン重合触媒も開発した。開発した新規光学用樹脂は，飽和吸水率0.12%の低吸水性と10nmの低複屈折性を示し，さらに，高耐熱，高屈折率でもある。今後実用化へ向けて開発を進めていく予定である。

In the fields of optical data storage, imaging, and display, plastics are widely used in place of glass. The growing need for higher performance optical devices and the widening application of polarized light sources are increasing demands for optical plastics that have both lower water absorption and lower birefringence.

To meet these requirements, we have developed a new type of optical plastic by blending indene copolymer with styrene copolymer. We have also developed a cationic polymerizing catalyst for the indene copolymerization.

The newly developed optical plastic demonstrated a low saturated water absorption of 0.12% and a low birefringence of 10 nm. In addition, it has a high glass-transition temperature (T<sub>g</sub>) and a high refractive index.

We are going to commercialize this new series of optical plastics shortly.

### 〔1〕 緒 言

一般にプラスチックは短時間で容易に大量生産でき，軽量で安価という特長をもっている。それを生かして，光学分野においてはプラスチックレンズがガラスに代わり様々なデバイスに用いられている。しかし，従来のプラスチックレンズに用いられてきたポリメタクリル酸メチル（PMMA）は，ガラスと比較して吸水率が大きい問題がある。そこで，当社は極性が小さく立体的に剛直な脂環基をポリマ側鎖に導入することにより，PMMAに比べて吸水率を約半分まで低減した脂環式アクリル樹脂（オプトレッツOZ-1000，OZ-1100）を開発し，CDピックアップレンズ，カメラ，ファクシミリなどの各種非球面レンズに実用化の範囲を広げてきた<sup>1)</sup>。

さらに，他社からアクリル樹脂の欠点である吸水率をほぼゼロにした環状ポリオレフィン樹脂も開発された。この材料は，高温高湿下においてもほとんど吸水しないため，屈折率の変動が著しく小さく，ガラスと同様の耐環境性能を有する材料として評価され，その需要を大きく伸ばしている。しかし，この環状ポリオレフィンは，PMMAと比較して複屈折が非常に大きい。

最近，記録密度がCDよりも大きく，書き換え可能な光ディスク（MD，DVD）に代表される記録媒体の高密度化という技術動向と，偏光系光源の需要増加に伴い，これらのドライ

ブに用いられるピックアップ対物レンズ，回折格子，コリメータレンズなどには，より正確な情報の読み取りや書き込みを行うために，複屈折がほとんど発生しない樹脂が求められている<sup>2)</sup>。また，レーザビームプリンタ（LBP）のf レンズ，液晶プロジェクタの投射レンズなどにも，高精細化，高明度化のために同じことが求められている<sup>2)</sup>。そして，脂環式アクリル樹脂の吸水率を維持しつつ，複屈折をゼロに近い水準まで低減した樹脂が開発され（オプトレッツOZ-1310，OZ-1330），上記の用途に実用化されつつある<sup>3)</sup>。

今後の高精度レンズの品質向上には，現行の樹脂（表1）に比べてさらなる低吸水性と低複屈折を両立した樹脂が強く望まれている。

そこで我々は低吸水性と低複屈折性を共に満足する射出成形可能な新規光学用樹脂の開発に着手した。

表1 光学用樹脂の複屈折と吸水率の比較 さらなる低吸水性と低複屈折を両立させた新しい樹脂が求められている。

Table 1 Birefringence and Water Absorption of Conventional Optical Polymers  
New polymer must have both lower water absorption and lower birefringence.

項目	単位	PMMA	ポリオレフィン	OZ-1000	OZ-1310
成形品複屈折	nm	50	80	40	< 10
飽和吸水率	%	2.2	< 0.01	1.2	1.2

\*当社 化成品事業部

## [ 2 ] 低吸水・低複屈折樹脂の分子設計

樹脂が吸水すると、重量増加による単位体積当たりの電荷密度が増加するため屈折率は増加する。屈折率が0.03%程度変動しても、高精度レンズにおいては、焦点距離や波面収差の変動による読み取りと書き込みのエラーが生じる恐れがある。

樹脂の吸水現象は原理的な問題であり、樹脂を構成する原子の種類に依存する。電荷密度の高い酸素原子を多く含むアクリル樹脂の吸水率が高いのは、エステル基の酸素原子がもつ孤立電子対に水分子が、水素結合またはファンディアールス力により吸着されるためである。したがって、低吸水性を達成するためには、炭素と水素のみから構成される樹脂を設計する必要がある。

また複屈折とは、屈折率が異方性の材料に光が入射した時、X方向に偏光面を持つ光とY方向に偏光面を持つ光の位相がずれる現象である(図1)。複屈折の発生は、偏光光源を用いる光学系では重大な障害となる可能性がある。一般に樹脂は、それを構成する繰り返し単位が多少は分極率を持つため屈折率異方性を有するが、分子鎖がランダムコイルの形態をとり、全体としてアモルファス状態の樹脂であれば複屈折は生じない。しかしこのような樹脂でも射出成形のような剪(せん)断力を受ける加工プロセスを経ると、分子鎖が延伸された状態になるために複屈折が生じてしまう。

複屈折の理論式を式1に示した。

$$n = n_A f_A + n_B f_B \dots\dots\dots(1)$$

$n_A, n_B$ : ポリマA, Bの固有複屈折  
 $f_A, f_B$ : ポリマA, Bの配向度

$f_A, f_B$ : ポリマA, Bの体積分率

ポリマブレンドにおいては、正と負の固有複屈折を持つポリマを用い、それぞれの配向度と体積分率を制御することによって、複屈折を低減できる。共重合体の場合は、式1の右辺第1項のみから複屈折を予測することができる。

光学レンズ用樹脂として、ほかの重要な性能に耐熱性と屈折率が挙げられる。高精度レンズは、形状が多岐にわたりがつ、複雑化してきている。そのため、レンズにかかる熱による微小な永久変形も許されない。屈折率が高く、耐熱性が高いほど、形状設計の自由度が広がると同時にレンズにかかる熱の影響が軽減できるため、デバイスとしての設計の裕度が広がることになる。

新規光学用樹脂の開発に当たり、以上の様々な点を勘案して材料選択を行った結果、正の固有複屈折を持つインデン共重合体と負の固有複屈折を持つスチレン共重合体を組み合わせる系を着想した。ポリインデン(PIN)およびポリスチレン(PS)の立体構造を図2、図3に示した。分子軸に対するベンゼン環の配置が、PINではほぼ平行に、PSではほぼ垂直になっていることがわかる。すなわち、これらのポリマの固有複屈折は、正負逆の値を持っていることが予測される。

低吸水性については、ベンゼン環の電荷密度が高いためゼロにはならないが、PSの飽和吸水率0.14%以下にはできることから、経験的に実用上問題ない低さと予想された。

分子設計上の具体的なポリマ構造は、ランダム共重合体、ポリマブレンド、ブロック重合体、グラフト重合体、さらにはスターブランチ重合体などを挙げることができるが、今回はポリマブレンドの検討を行った結果を報告する。

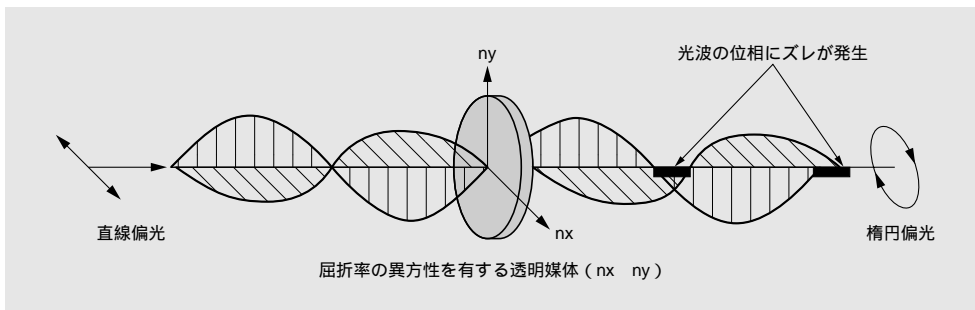


図1 光の複屈折発生現象 屈折率の異方性により、光波の位相にズレが発生する。  
 Fig. 1 Optical Birefringent  
 The anisotropy of the refractive index causes a difference in the phase of the light wave.

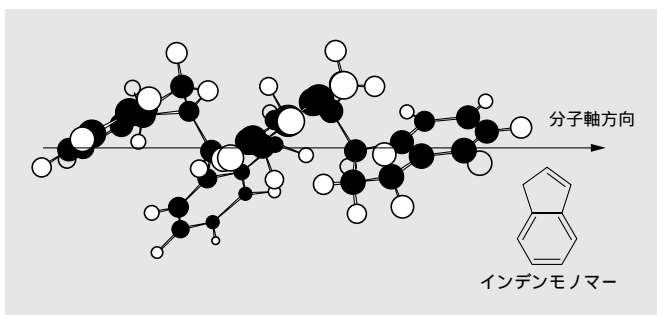


図2 ポリインデンの立体構造(4ユニット) 分子軸に対するベンゼン環の配置がほぼ平行である。  
 Fig. 2 Three-Dimensional Structure of Poly(indene) (4 units)  
 The benzene-rings are nearly parallel to the molecular axis.

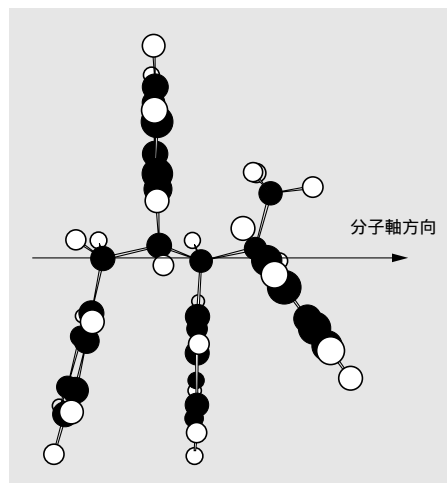


図3 ポリスチレンの立体構造(4ユニット) 図2と異なり配置はほぼ垂直である。  
 Fig. 3 Three-Dimensional Structure of Poly(styrene) (4 units)  
 In contrast to the case shown in Figure 2, the benzene-rings are nearly normal to the molecular axis.

### 〔 3 〕 ポリマブレンドの予備検討

インデンは、スチレンの置換体の1種である。通常置換体は重合反応性が極めて低いとされているが、カチオン重合、Ziegler-Natta重合による研究例がある<sup>4),5)</sup>。カチオン重合では、重合温度を室温から低温（-50 程度）まで変えることにより、数千から数万程度の分子量の重合体を得ることができる。そこで、カチオン重合により、塩化メチレン中でまず重量平均分子量（Mw）2000のPINを合成し、PSと種々のブレンド比率で作製したポリマブレンドの150%延伸時の複屈折を調べた（図4）。その結果、PINとPSの複屈折は正負逆であり、ブレンド比率が約50wt%付近で複屈折をゼロにできる可能性のあることがわかった。次に、PINの分子量とポリマブレンドの透明性、耐熱性の測定結果を表2に示す。単純なPINおよびPSの組み合わせによるポリマブレンドでは、透明性と耐熱性（Tg 125）は両立できないことがわかる。そこで次にインデン系重合体およびスチレン系重合体の共重合組成を検討した。

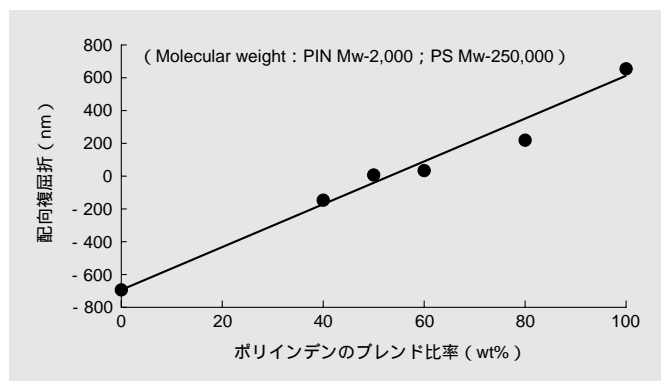


図4 ポリインデン（PIN）のブレンド比と配向複屈折の関係 複屈折が負のPSに、正のPINをほぼ1：1でブレンドすることにより複屈折をほぼゼロにできる。

Fig. 4 Dependence of Oriented Birefringence on Blended Content of Poly (indene)

Nearly 1:1 blending of PSt (minus birefringence) and PIN (plus birefringence) results in nearly zero birefringence.

表2 ポリインデンの分子量と透過率、Tgの関係 単純なPINとPStのポリマブレンドでは透明性と耐熱性を両立させることができない。

Table 2 Dependence of Transparency and Tg on Molecular Weight of Poly (indene)

High Tg (125) is not consistent with high transparency in a simple polymer blending of PIN and PS.

項目	単位	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
分子量 (Mw)	g/mol	2,000	5,000	20,000	40,000
透過率(650nm)	%	85	65	32	20
Tg		115	125	PINとPSのそれぞれのTgが観測される(>125,105)	

注) ポリスチレン分子量 (Mw) : 250,000, PIN/PS=50/50 (wt/wt)

### 〔 4 〕 カチオン重合の検討

インデンの重合反応にはカチオン重合を用いるが、通常は反応系中の水分を完全に除去して行う。しかしそれでは工業化が困難なため、汎用溶媒を用いて室温で通常の水分存在下（30ppm）でもカチオン重合が可能な触媒系の開発も同時に進めた。

カチオン重合の場合は反応系中に水分があると、ポリマ分子鎖のカチオン活性末端が水と反応して活性を失うために、分子量が増加しない。反応系中に安定化剤としてジメチルスルホキシドを添加すると、活性末端との間で相互作用し、水との反応を抑える効果があることが報告されている<sup>6)</sup>。そこで、カチオン活性末端と相互作用すると思われる一連の化合物について、その安定化剤としての効果を調べた。その結果、高い置換基を持つアミノ化合物（略称をMPMとする）に高い効果のあることを見いだした（図5）。溶媒にトルエンを用い、温度23℃で系中の含水率30ppmの条件下においても、無添加の場合と比較して約3倍の高分子量体が得られることがわかった。この触媒系において、安定剤の添加量と多少の反応温度を調整（0～30℃）することで、分子量を比較的容易に制御できるようになった。

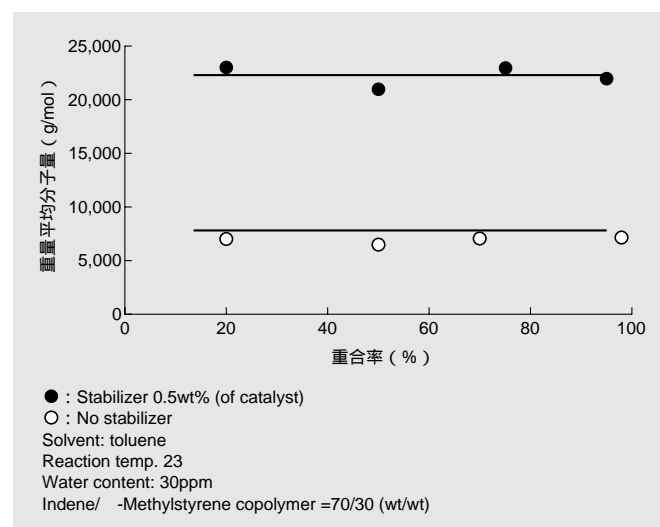


図5 インデン系共重合体における安定剤の効果 安定化剤MPMは室温で通常の含水率のもとでも、重合反応をスムーズに進める。

Fig. 5 Effect of Stabilizer on Cationic Copolymerization of Indene/ -Methylstyrene

The MPM stabilizer promotes smooth cationic polymerization in the presence of 30 ppm water at room temperature.

### 〔 5 〕 共重合組成の検討

共重合体の組成は、相溶性と耐熱性の向上に加えて、式1に示した配向度を制御するためにも重要である。PINの固有複屈折は正であるが、その配向度 $f_A$ を大きくすることによりポリマブレンド中に必要なインデン量を低減できる。そこで、特にインデン系共重合体について検討した結果、ランダム共重合性の高いスチレン誘導体を用い、分子量を厳密に規定することにより可能性を見いだした。その一例として、インデン/メチルスチレン共重合体を用いたポリマブレンドを作製し、射出成形した成形品の基本的特性を表3に示した。この

表3 開発品の基本的特性 開発品では低吸水性と低複屈折性が両立し、さらに耐熱性、屈折率ともに現行の光学用樹脂に比べて十分である。

Table 3 Typical Properties of Newly Developed Plastic Compared to Conventional Plastics

In our newly developed plastic, low water absorption is consistent with low birefringence. In addition, the refractive index and thermostability are sufficiently high compared to those of conventional optical plastics.

項目	単位	開発品	OZ-1000	OZ-1310	汎用アクリル	ポリオレフィン
飽和吸水率	%	0.12	1.2	1.2	2.2	< 0.01
複屈折	nm	10	40	5	50	80
透過率 (650nm)	%	89	92	91	91	90
Tg		128	115	130	108	140
荷重たわみ温度		125	105	115	100	122
屈折率 (d線)		1.6028	1.4985	1.5048	1.4960	1.531

注) インデン/メチルスチレン = 70/30 (wt/wt), Mw = 10,000  
 スチレン/メチルスチレン = 90/10 (wt/wt), Mw = 250,000

結果をみると、低吸水性と低複屈折性が両立していることがわかる。また、耐熱性、屈折率ともに、現行の光学用樹脂に比べて十分である。特に、屈折率が高いことはレンズの肉厚を薄くできる点で、レンズを設計する上で有利である。図6には、この成形板を直交ニコル状態に配置した2枚の偏光板

の間に配置して、光を投射した写真を示した。この写真からも、光の漏れが少なく複屈折が非常に小さいことが確認できる。図7には、オプトレットOZ-1310と開発品について吸水時の屈折率の変化を示した。OZ-1310の飽和吸水時と乾燥時の屈折率差が0.0012であるのに対し、開発品は0.0002まで低減していることが確認できた。

#### 〔4〕 結 言

インデン系共重合体とスチレン系共重合体のポリマブレンドにより、低吸水性と低複屈折性を両立できる新規な光学用樹脂を開発できた。今後はさらに詳細な実用化検討を進め、早い時期に上市を行う予定である。

本研究を行うに当たり、懇切なご指導をいただいている京都大学大学院工学研究科 澤本光男教授に深く感謝致します。



図6 射出成形品の偏光板間に配置した写真 成形板は直交ニコル状態に配置した2枚の偏光板の間にはさんである。

Fig. 6 Photograph of Injection-Molded Slabs in Polarizing Systems

The slab is sandwiched between two polarizing filters in Nicol's orthogonal arrangement.

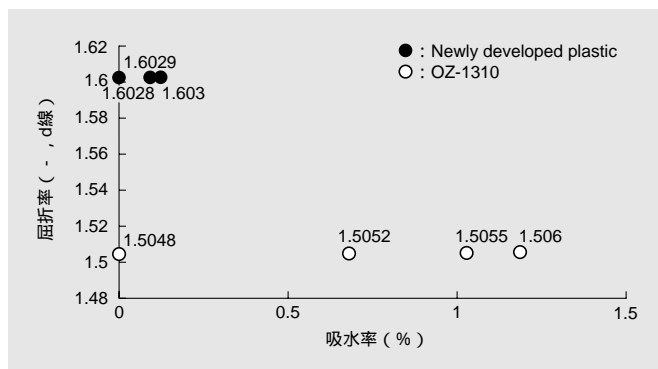


図7 吸水率と屈折率の関係 飽和吸水時と乾燥時の屈折率差は、OZ-1310の0.0012に対して、開発品では0.0002にまで低減されている。

Fig. 7 Relationship between Refractive Index and Water Absorption

The difference in refractive indexes between wet (saturated water absorption) and dry conditions is as small as 0.0002 for our newly developed plastic; that of OZ-1310 is 0.0012.

# レーザー露光用感光性フィルム

## Photosensitive Film for Laser Direct Imaging

村上泰治\* Yasuharu Murakami 日高敬浩\*\* Takahiro Hidaka 大橋武志\*\*\* Takeshi Ohashi

レーザーダイレクトイメージング(LDI)法は、プリント配線板(PWB)製造においてパターン露光のためのフォトツールの作成・管理が不要なことから、歩留まりおよびサイクルタイム短縮の面で有利であり、注目されている。この方法に適合する紫外LDI用感光性フィルムSL 1000シリーズの開発を行った。高感度な新規光開始剤系の開発により、8~10mJ/cm<sup>2</sup>の感度を得た。試作したフィルムはLDIによりライン・アンド・スペース(L/S)=30~35μmの良好なレジストパターンを形成できた。

The Laser Direct Imaging (LDI) system is advantageous for manufacturing printed wiring boards (PWB) since a sequence of photo-tool processes is not needed. The LDI system is drawing the attention of PWB manufacturers which intend to improve yields and shorten the cycle time. We have developed new photosensitive films, the SL-1000 series, that are suitable for UV-LDI systems. A novel highly effective photoinitiator system was selected through a comprehensive photochemical study of the photosensitivity. The films have a photosensitivity of 8-10 mJ/cm<sup>2</sup> and can produce resist patterns with a stable resolution of 30-35μm using the LDI system.

### 〔1〕 緒 言

現在、プリント配線板のパターン形成は、主にフォトツールを用いたコンタクト露光により行われている。しかし近年、プリント配線板の多層化と多様化が進んだため、用途によってはフォトツールの作成、およびその管理にかかるコストと時間が問題となっている。また、フォトツールへのゴミの付着あるいはキズによる不良の発生は、歩留まり低下の重要な要因である。これらの問題を解決する1つの手法として、レーザーダイレクトイメージング(以下、LDIと略す)法がある。

従来法およびLDI法での露光工程を図1に示した。LDI法では、フォトツール作成工程をすべて省くため、コストとサイクルタイムを低減できる。さらにフォトツールを用いないので、ゴミの付着、キズなどの影響がないという利点を持つ<sup>1)</sup>。フォトツールや基板の伸縮による位置ずれも、スケールングによりある程度補正が可能であることから、近年、位置合わせ精度の向上による歩留まり向上を目的とした用途への期待も増大してきた。

光源に可視レーザーを用いたLDI法は早くから実用化されていたが、暗室での作業が必要などの理由から、限られた適用にとどまっていた<sup>2)</sup>。当初はアルゴンイオンレーザーの紫外領域の発振が可視領域の発振と比べて弱いため、紫外LDI装置は現実的ではなかった。現在は光学・装置技術の進歩により実用レベルとなり、無紫外またはイエロー光下で使用可能な高性能紫外LDI装置が上市され、LDI法が再び注目されている<sup>3)</sup>。

図2にLDI装置の模式図を示す。レーザー光源から発振されたレーザー光は、ビームスプリッターで数本のビームに分割され、

音響光学モジュレータで独立にスイッチングされる。さらに、ポリゴンミラーによる高速走査、ならびにステージの移動を行うことで、基板上に形成したフォトレジスト上にレーザービームをパターン露光する。

このように、LDI法では、基板全体を数本のレーザービームで走査露光することから、レジストの感度が高いことが必要である。例えばOrbotech社のLDI装置DP-100では、12.9mJ/cm<sup>2</sup>以下の感度を持つレジストが必要とされている<sup>1)</sup>。通常露光用の感光性フィルムの感度は50-100mJ/cm<sup>2</sup>程度であるので、この目的には使えない。そこで当社では、紫外LDI法に対応

従来法	LDI法
CADデータ	CADデータ
ラスタデータ	ラスタデータ
フォトツール露光	↓
現像	
伸縮チェック	
検査/修正	
ワークフィルム作成	
検査	
レジストラミネート	レジストラミネート
露光	露光

図1 従来法とLDI法の工程 LDI法はフォトツール作成工程を省略できるため、歩留まり向上とサイクルタイム短縮に有効である。

Fig. 1 Steps in conventional process and in LDI system

The LDI system does not require a sequence of photo-tool processes, improves the yield, and shortens the cycle time.

\*当社 総合研究所 博士(工学) \*\*当社 総合研究所 \*\*\*当社 山崎事業所

できる高感度感光性フィルムの開発に着手した。目標感度は紫外LDI装置の性能を考慮し、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下とした。また、解像可能線幅（ライン・アンド・スペース：L/S、以下解像度とする）は、 $50\mu\text{m}$ を再現性良く解像できることとした。また、使用用途は多層配線板の外層、内層基板用とし、テンディングが可能なこととした。高感度化のために行った光開始剤の検討と、LDI法で評価したパターンニング性能について以下に述べる。

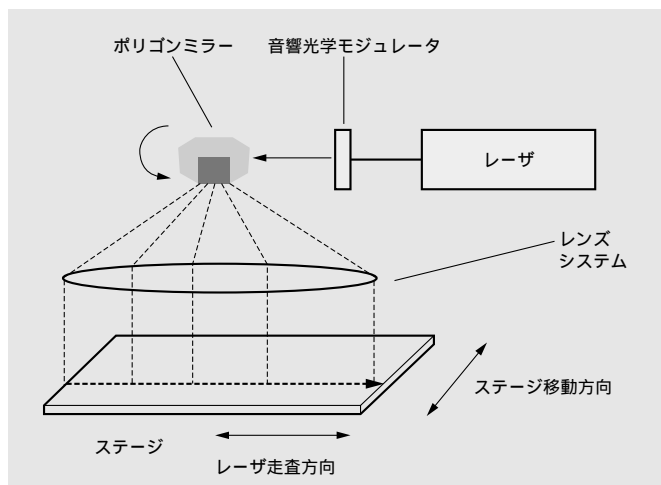


図2 LDI装置模式図 LDI法では、レーザービームでパターンを基板のフォトリソト上に直接描画する。

Fig. 2 Schematic diagram of LDI system

Patterns are directly drawn on the photoresist layer with laser beams.

## 〔2〕 光開始剤の検討

高感度化のために、光開始剤の検討を行った。本検討では、光開始剤として主光開始剤/光増感剤/促進剤の三元系を選択し、各成分の最適化を行った。ここで促進剤とは、水素供与体のように添加によって反応効率を上げる働きを持つものを指す。図3に主光開始剤の光開始能の比較をフォトDSCによって調べた例を示す。照射波長は $365\text{nm}$ である。

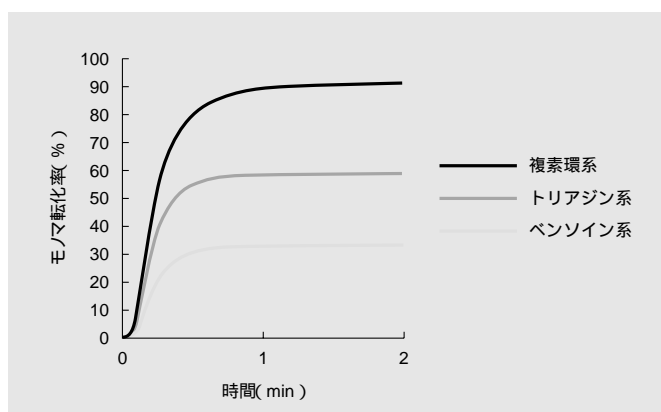


図3 種々の主光開始剤を用いたときのモノマ転化率と反応時間 複素環系が最も優れた光開始能を示したので選択した（測定値の一例）

Fig.3 Conversion rate and reaction time for photosensitive films using various main photoinitiators (one of our data)

A heterocyclic photoinitiator was selected because it had the highest photosensitivity.

この例では複素環式の主光開始剤を用いた場合に光重合速度、モノマ転化率が最も高いことが示されている。そこで主光開始剤としては、これを用いることにした。光増感剤にベンゾフェノン誘導体を使用し、この濃度を調整してレーザー光源波長である $364\text{nm}$ の吸光度が異なるフィルムを作成し、光重合速度を比較した結果を図4に示す。

光重合速度は吸光度 $=0.3$ 付近で極大となった。光重合速度は、別途行ったLDI法でのパターン性評価の結果と良く対応することを確認している。

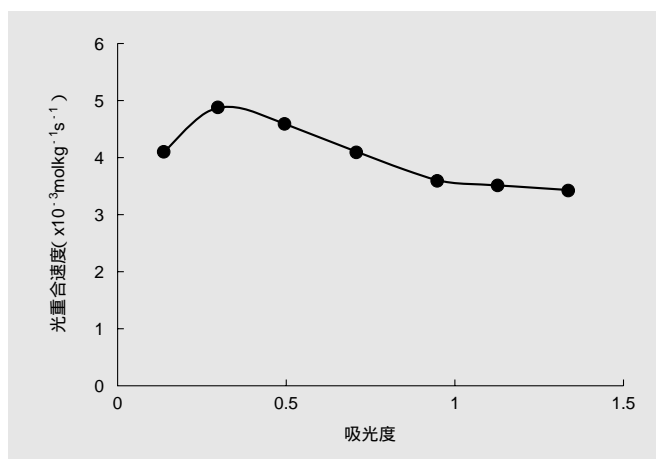


図4 フィルム吸光度と光重合速度 光重合速度はレジストの吸光度： $0.3$ 付近で最大となる。

Fig. 4 Absorbance and rate of photopolymerization

The maximum  $R_p$  was obtained at an absorbance of ca.  $0.3$ .

## 〔3〕 促進剤による高感度化

促進剤として水素供与体を用いた三元系光開始剤は、連鎖移動性が高く、重合連鎖長が短くなるために、これを用いた試作フィルムでパターン形成を行うと、細線が流れやすい問題があった。これを改良する目的で新規に四元系光開始剤を開発した。

単官能モノマの光重合速度およびモノマ転化率をフォトDSCで調べ、生成したポリマの分子量をGPCで分析した結果、四元系では、三元系と比べ、光重合速度、モノマ転化率、数平均分子量のすべてが向上している（表1）。すなわち、四元系光開始剤の適用で重合連鎖長を伸ばすことができた。この新規光開始剤を用いた試作フィルムは通常露光機により $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の感度を示した。

表1 光開始剤と速度論パラメータおよび分子量 新規の四元系光開始剤が優れた光開始能を示したので選択した。

Table 1 Effect of photoinitiator type on kinetic parameters and molecular weight

A new four-component photoinitiator was selected because it had higher photosensitivity.

光開始剤	光重合速度 ( $\times 10^{-2} \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	モノマ転化率 (%)	数平均分子量
三元系	4.1	83	44,000
四元系	4.3	94	107,000

#### 〔 4 〕 レーザ露光でのパターン性

以上の知見を基に、LDI用感光性フィルム、SL 1000シリーズを開発した。以下は、紫外レーザー露光機：オルボテックDP 100Mで行ったパターン性のデータを示す。図5に示したように、SL 1030（レジスト厚：29 $\mu\text{m}$ ）は8mJ/cm<sup>2</sup>以上で安定にライン・アンド・スペース（L/S）= 30 $\mu\text{m}$ のパターン形成が可能である。DP 100Mにより457×610mmサイズのパターン露光を行った場合のスループットは、約100面/hである。

レーザー走査方向に対して、走査方向および垂直方向の線幅変化を図6に示す（設計値：L/S = 50 $\mu\text{m}$ ）。線幅の方向依存性はほとんどなかった。

表2に、SL 1000シリーズの感光特性をまとめた。SL 1040（レジスト厚：38 $\mu\text{m}$ ）は10mJ/cm<sup>2</sup>で、L/S=35 $\mu\text{m}$ のパタ

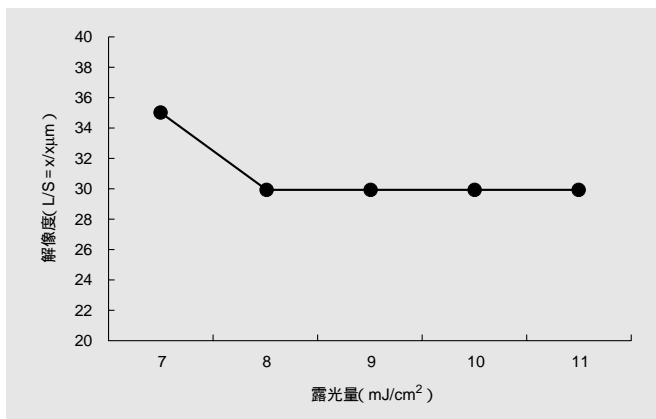


図5 LDI法における露光量と解像度 SL 1030は8～11mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で安定した解像性を示す。

Fig. 5 Exposure dose and resolution in the LDI system

The SL-1030 films have stable resolution in a UV-laser irradiation dose of 8～11mJ/cm<sup>2</sup>.

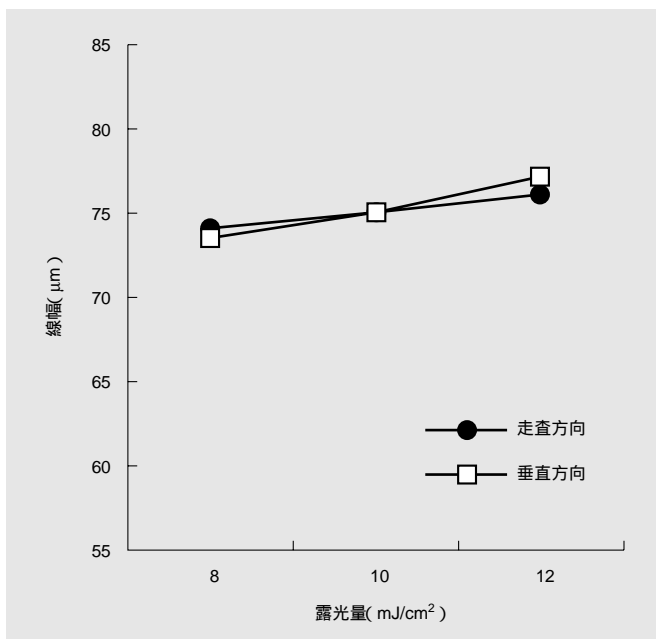


図6 LDI法における露光量と線幅 LDI法において、線幅の方向依存性はほとんどない。

Fig. 6 Exposure dose and line width in LDI system

The line width had little dependence on the line direction.

ーン形成が可能で、レーザー露光後のテンティング性も良好であった。

図7にレーザー露光後のレジスト形状を示す。SL 1000シリーズのレジスト形状はアンダーカットなどがなく、ラインエ

表2 SL-1000シリーズの特性 SL-1000シリーズは優れた感光特性に加えてプロセス対応性でも優れている。

Table 2 Properties of SL-1000 series

The SL-1000 series films have sufficient processability as well as superior photosensitivity.

品名	SL-1030	SL-1040
レジスト厚 (μm)	29	38
感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	8	10
解像度 (L/S=x/λμm)	30	35
テンティング性 <sup>1)</sup>		
はく離性 <sup>2)</sup>	はくり時間 (s)	40
	はくり片サイズ (mm)	< 10
		< 10

注) \*1 : 6mm のスルーホールのテンティング可能

\*2 はく離液：3%水酸化ナトリウム水溶液 (50 )

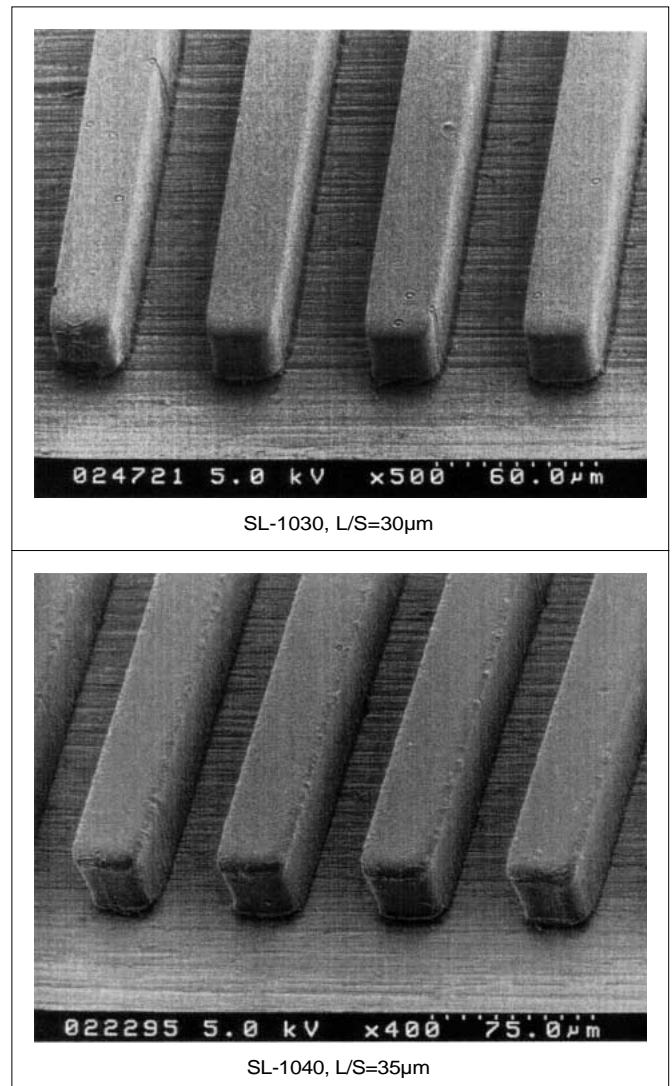


図7 SL 1000シリーズのレジスト形状 アンダーカットなどが無い良好なパターンが得られる。

Fig. 7 Resist shape of SL-1000 series

The SL-1000 series films give a sharp resist pattern without any defects such as undercuts.

ツジもシャープだった。

LDI用感光性フィルムは、通常タイプに比べて高感度であるため、その使用上の安定性を確認した。SL 1000シリーズはラミネート後の安定性が高く、ラミネートから暗所に放置した場合、イエロー光下に放置した場合のいずれも、感光特性は7日間変化しなかった。また、露光後に放置し、3日後に現像した場合も特性に変化はなかった。

## 〔5〕 結 言

LDI法に対応した高感度感光性フィルムの開発を目的に、光開始剤の検討他を行い、SL 1000シリーズを開発した。

SL 1000シリーズは、

10mJ/cm<sup>2</sup>以下の露光量で、解像度L/S=30μmのアンダーカットのない良好なパターンを与える。

イエロー光下での安定性が高く、従来の感光性フィルムと同様な取り扱いができる。

という特長を持つ。

本製品は、現行の多層配線板の外層、内層パターン形成加工ルールを満足しており、この用途での適用が期待される。

終わりに、レーザ露光実験の際、ご協力いただいた日本オルボテック株式会社の米田文彦氏、杉山博守氏、ウヴェ・アルトマン氏、植木祐一氏に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) B. B. Ezra : Laser Direct Imaging, Meeting the Challenges for Cost-Effective Production, Advanced Technologies, 11, 20-21 ( 1998 )
- 2) K. H. Dietz : High Speed Photoresists for UV Laser Direct Imaging( LDI ), Electronic Circuits World Convention Tokyo99, PO4-1, 1-4 ( 1999 )
- 3) J. Murry : Laser Direct Imaging, PC Fab, 22, 22-28 ( 1999 )

# 感光性カバーレイフィルム レイテック FR-5000

## Photosensitive Coverlay Film Raytec FR-5000

土屋勝則\* *Katsunori Tsuchiya* 吉田哲也\* *Tetsuya Yoshida*  
 笹原直樹\* *Naoki Sasahara* 上面雅義\*\* *Masayoshi Jomen*

携帯電話など情報伝達ツールの小型化，軽量化に，軽くて薄く，折り曲げが可能なフレキシブルプリント配線板（Flexible Printed Circuits Board；以下，FPCと略す）が多用されている。これら電子機器の高機能，多機能化に対して，FPCの高精細化の障害となっている導体保護膜であるカバーレイフィルムの感光性フィルム化が求められている。当社では感光性フィルムの技術をベースに耐折性，はんだ耐熱性，耐湿絶縁性および難燃性に優れた感光性カバーレイフィルムFR-5000を開発した。FR-5000はその柔軟性，信頼性から携帯電話の液晶モジュールのドライバ基板に使用され，さらに用途拡大が期待されている。

Flexible printed circuit boards (FPCs) are widely used in portable communication devices, such as cellular phones, because they are thin, flexible, and lightweight. They will make communication tools more effective and multi-functional. Conventional coverlay films do not provide fine conductor protection for such applications, and a photosensitive coverlay film is needed. On the basis of photosensitive-film technology, we have developed a new photosensitive coverlay film, FR-5000, that has excellent flexibility, heat resistance during soldering, ion-migration resistance, and non-flammability. The new film has been applied to the driver boards of liquid-crystal display modules of cellular phones because of its flexibility and reliability. Wider application is expected.

## 〔1〕 緒 言

IT革命が進展する現在の情報化社会ではモバイルPCや携帯電話など情報伝達ツールの需要が拡大している。これらの機器は時間，場所にかかわらず情報の送受信が望まれるため，小型，軽量化が進んでいる。そのため，これら機器の限られたスペースに効率よく実装できるFPCが多用されている<sup>1)</sup>。しかし，電子機器の多機能化はFPCに対して搭載するICの形態，サイズ，入出力端子数などの変化に対応できることを要求しており<sup>2)</sup>，従来のFPCの材料，製造技術では対応が困難になりつつある。従来のFPCは導体の保護にポリイミドフィルムベースのカバーレイフィルムを用いている。カバーレイフィルムは金型で所定のパターンに打ち抜かれ，人手で基材に張り合わされるため，図1に示すように位置精度が低く，高精細なFPCを形成することが困難である<sup>3)</sup>。そこで微細な導体部分には感光性ソルダレジストを部分的に適用しているが，形成工程が煩雑になり，プロセスコストの増大につながっている。そのため図2に示すように微細パターンを位置精度良く形成できる感光性カバーレイフィルムが望まれている。

## 〔2〕 FR-5000の開発

### 2.1 材料設計

感光性カバーレイフィルムには現行のポリイミドカバーレイフィルムに相当する耐折性，耐熱性，絶縁性に加え，感光性と現像性を付与しなければならない。ここで開発品の主要目標特性をアルカリ現像と180°折り曲げが可能なこと，なら

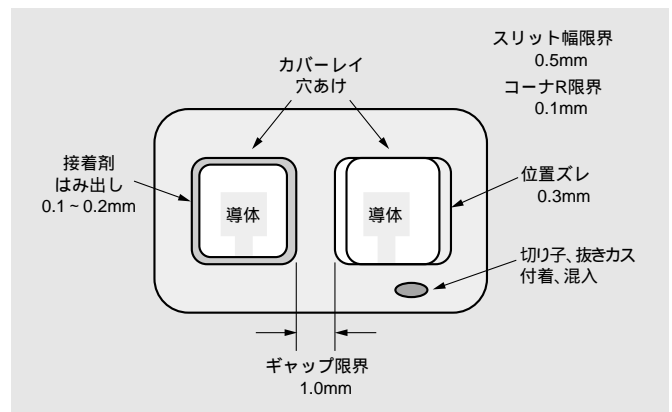


図1 従来のカバーレイ加工の問題点 従来のカバーレイは金型加工や張り合わせにより高精細化が困難である。

Fig. 1 Problems in conventional coverlay process

Conventional coverlay process is difficult to apply to high-density circuit boards because of the limitations of metal-mold manufacturing and film registration.

びにノンハロゲン，ノンアンチモンによる難燃化とした。まずアルカリ現像については作業性を重視して，建浴，廃液処理などのシステムが完成して取り扱いに慣れている1%炭酸ナトリウム水溶液でできることとし，現像性を左右するベース樹脂には現行の感光性フィルムと同様の（メタ）アクリル酸，（メタ）アクリル酸エステル共重合体を選んだ。ここでカバーレイフィルムの特長である耐折性を高めるために，

\*当社 感光性フィルム事業部 \*\*当社 電子基材事業部

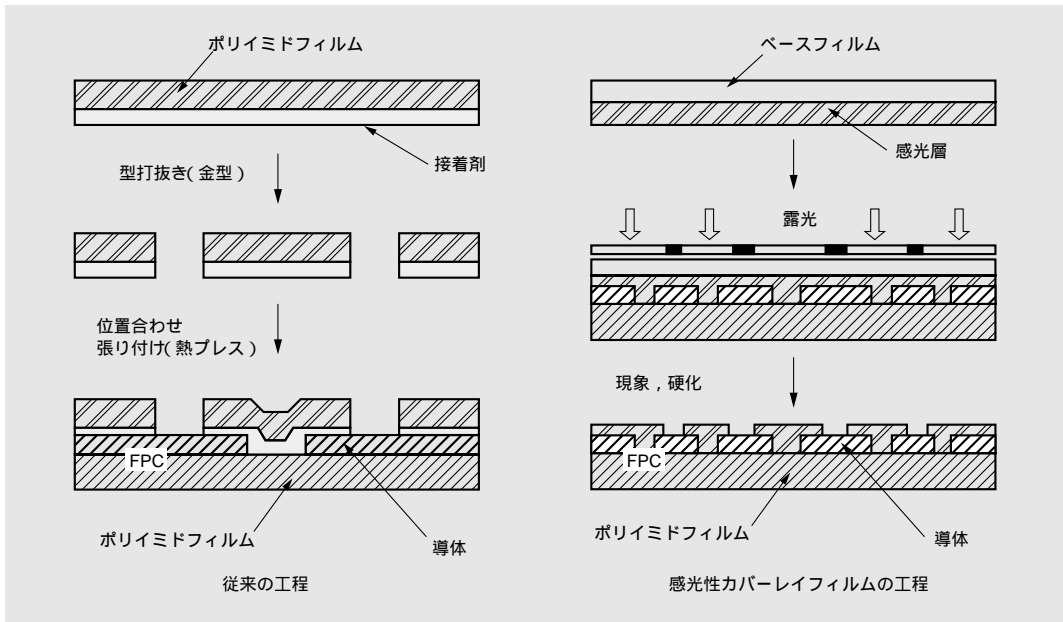


図2 従来の工程と感光性カバーレイフィルムを用いた工程の比較 感光性カバーレイフィルムの工程は微細なパターンを位置精度良く形成できる。また、FPCの薄板化も可能である。  
Fig. 2 Comparison of process using conventional film and with that using photo coverlay film  
Photosensitive coverlay film can achieve more accurate registration. It is also thinner.

一般の感光性フィルムのベース樹脂に比較して分子量を高く、 $T_g$ は保存安定性を低下させない程度に低く設計した。  
次に像形成に必要な光架橋材料には、180°折り曲げ可能な柔軟性をもたせるため架橋点間距離の長い材料を検討した。しかし、架橋密度の低下により十分な耐溶剤性、耐熱性を得ることができなかった。そこで図3に示すような、分子構造中に伸縮性の高いセグメントと分子間相互作用の強いセグメントを交互に配置した直鎖状分子を設計した。この直鎖状分子は分子間相互作用により並列な集合体構造をとり、末端の架橋点を局在化させることで高い反応性を示す。このセルフアライメント型の光架橋材料は、表1に示す引っ張り試験と図4に示す動的粘弾性測定の結果から、従来の感光性フィルムに比較して大きな伸び率と低弾性率をもち、カバーレイフィルムとして必要な柔軟性を達成していることがわかった。  
材料の難燃性を高めるためには芳香環やNを含む複素環などの酸素指数の高い官能基を骨格に組み込むことが必要であるが<sup>4)</sup>、これら官能基を有する材料は一般に光架橋に必要な紫外光領域の透過率が低く、またアルカリ現像性も容易でな

い。そこで、本開発品では難燃剤の添加を検討した。難燃剤として効果の高いハロゲンや三酸化アンチモンは環境問題で使用を敬遠されていることから、りん化合物を検討した。難燃剤は燃焼反応時に発生する活性OHラジカルのトラップ、酸素遮断、吸熱反応によって難燃効果を示す。りん化合物の場合は燃焼時にメタりん酸からポリメタりん酸へと変化し、

表1 引っ張り試験による物性比較 従来の感光性フィルムに比較して高伸び率、低弾性率となっており、カバーレイフィルムとしての特性を有する。  
Table 1 Results of pulling test  
Compared with the conventional photosensitive film, our photosensitive coverlay film has higher elongation and lower elastic modulus, which is preferred as the coverlay film.

項目	単位	開発品	従来品
破断強度	Pa	25	55
伸び率	%	40	5
ヤング率	Pa	700	2,000

注) 測定温度: 25

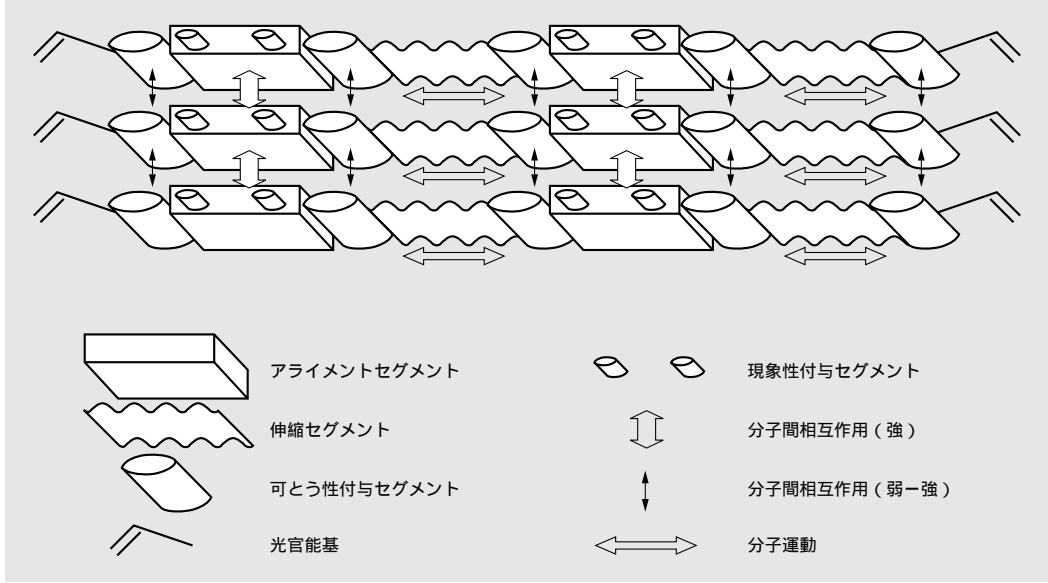


図3 セルフアライメント型光架橋材料の概念図 アライメントセグメント間に働く分子間相互作用によって直鎖状分子の集合体を形成して、光官能基の局在化により光反応性を向上させる。  
Fig. 3 Conceptual figure of photosensitive cross-linked self-alignment type material  
Straight chain molecules line up in rows because of the interaction between the aligned segments. Photo-reaction activity is raised as a result of the localization of the photo-functional groups.

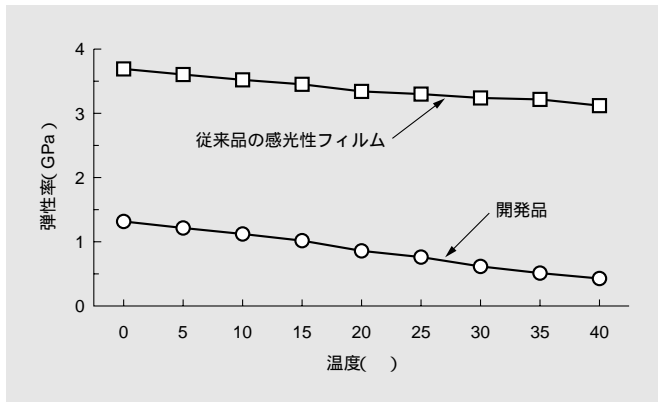


図4 弾性率の比較 開発品は従来の感光性フィルムより低い弾性率を示し、カバーレイフィルムに必要な柔軟性を有している。

Fig. 4 Comparison of elastic modulus

Our photosensitive coverlay film has excellent flexibility, which is important for coverlay films. Its elastic modulus is lower than that of conventional photosensitive film.

さらに熱分解してりん酸層の保護皮膜を形成して酸素を遮断する。また、ポリメタリン酸による脱水作用によって有機物の炭化と炭化被膜を形成して難燃性を示す<sup>5)</sup>。

難燃剤の適用は図5に示すように、被難燃材料が熱分解を始める温度より数十度低い温度で揮発または分解を始める難燃剤Aと、同じく数十度高い温度で同様の挙動を示す難燃剤B

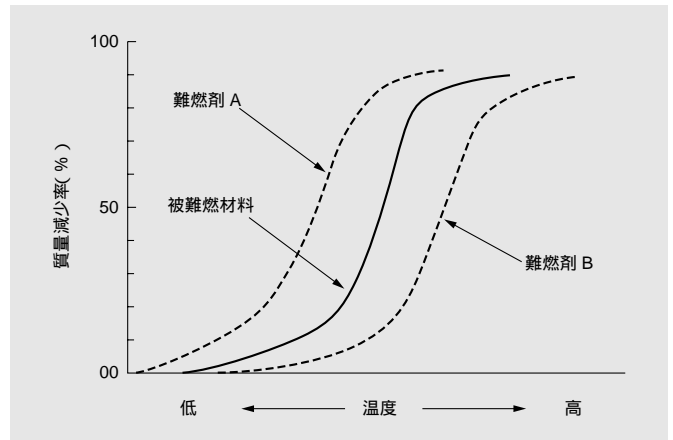


図5 難燃剤の熱分解挙動と難燃効果 被難燃材料の熱分解温度の前後に揮発、分解する難燃剤を組み合わせると高い難燃効果を得られる。

Fig. 5 Pyrolysis of flame retardant of preferred combination

The most effective flame retardation is obtained by combining two agents - one that decomposes at a little lower temperature (A) and one that decomposes at a little higher temperature (B) than the substrate material.

を組み合わせることで、被難燃材料の燃焼を最も効果的に阻害する。本開発品ではこの観点から最適な熱分解温度を有する難燃剤を選び、表2に示すように難燃性の規格であるUL94に規定されたVTM法で最も高い難燃グレードのVTM - 0を達成した。

表2 燃焼試験結果 開発品はUL94に規定された燃焼試験<sup>6)</sup>でVTM - 0の難燃性を示した。

Table 2 Results of flammability test

Our photosensitive coverlay film met Class VTM-0 of the UL94 standard.

条 件	単位	VTM - 0の基準	開発品	
			25μm	63μm
燃焼時間 ( $t_1^{*1}$ または $t_2^{*2}$ )	s	10	1	1
残炎時間 (5枚の試験片 $t_1 + t_2$ )	s	50	5	25
2回目着火後の各試験片の燃焼時間とグローイング時間の合計 ( $t_2 + t_3^{*3}$ )	s	30	5	15
125mm標線までの燃焼	-	しない	しない	しない
発煙物質、滴下物質での綿の着火	-	なし	なし	なし

注) <sup>\*1</sup>: 試験片に炎を10秒間当てた後に試験片が燃焼している時間。

<sup>\*2</sup>: 1回目の燃焼終了後直ちに再度炎を10秒間当てて燃焼している時間。

<sup>\*3</sup>: 2回目の燃焼後に炎は消えているが炭火のように燃焼しているグローイング時間。

表3 FR-5000の一般特性 (測定値の一例) 開発品FR-5000は良好な感光特性と優れた硬化膜特性を有する。

Table 3 General properties of FR-5000 photosensitive coverlay film

FR-5000 has excellent imaging processability and protection properties.

項 目	単位	開発品 レイテックFR-5050	従来品 感光性ソルダレジスト
フィルム厚	μm	50	50
感度 (ステップタブレット8段)	mJ/cm <sup>2</sup>	110	210
解像度 (ステップタブレット8段)	μm	60	80
細線密着性 (ステップタブレット8段)	μm	60	60
丸穴解像度 (ステップタブレット8段)	μm	100	150
耐折性 (MIT試験 <sup>1)</sup> )	回	50	10
はんだ耐熱性 (260℃, フロート)	s	60	60
耐薬品性	2N-HCl	15	5
	イソプロパノール	15	15
耐金めつき性 <sup>2)</sup>	-	異常なし	もぐりあり
絶縁抵抗	-	$1.0 \times 10^{12}$	$1.0 \times 10^{12}$
難燃性 (UL94)	-	VTM-0 <sup>3)</sup>	V-0 <sup>4)</sup>

注: 1) JIS C 5016に準拠, 張力4.9N, 折り曲げ部曲率半径0.38mm

2) 電解ニッケルめっき6μm + 電解金めっき2μm

3) ニカフレックスF-30VC<sub>2</sub> (ニッカン工業製) 組み合わせ

4) FR-4組み合わせ

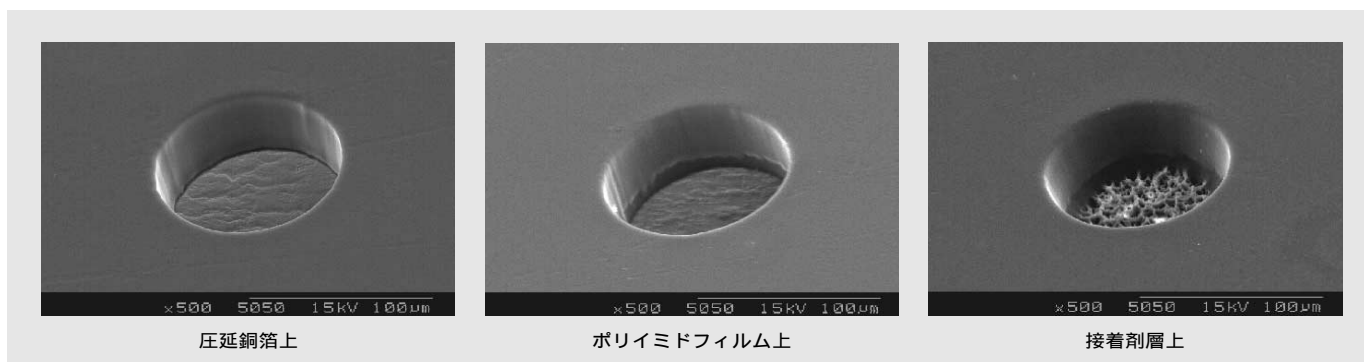


図6 FR-5000の丸穴解像性 下地が変わっても良好な解像性を示す。写真は 100μmの丸穴を解像した。

Fig. 6 Circular hole resolution of FR-5000

FR-5000 has good resolution on various surfaces. Each photo shows the resolution of a 100-μm-diameter hole.

## 2.2 FR-5000の特性

FR-5000の一般特性を従来の感光性ソルダレジストと比較して表3に示す。FR-5000は高感度で作業性に優れ、硬化膜は優れた耐折性を有し、はんだ耐熱性、耐薬品性、絶縁抵抗も感光性ソルダレジストと同等である。また図6に示すように銅、ポリイミド、接着剤と下地表面の状態が異なっても良好なパターン形成性を示し、高精細FPCに最適な材料であることがわかる。

## 〔3〕 FR-5000の適用

### 3.1 FR-5000の適用例

図7にFR-5000が適用された携帯電話用の液晶ドライバ基板の拡大図を示す。最近の携帯電話はiモードに代表されるように多くの情報を表示させるため、液晶ドライバ基板もICチップをFPC上に実装するチップオンフィルム(Chip on

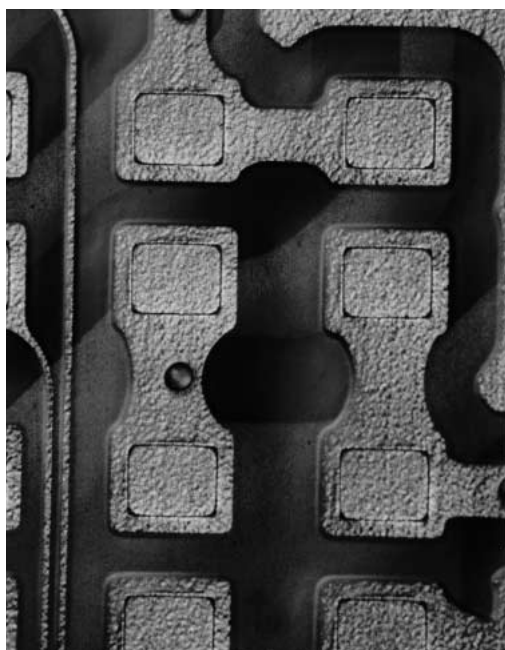


図7 FR-5000の適用例 適用された携帯電話用液晶ドライバ基板(×25)

Fig. 7 Application of FR-5000

FR-5000 has been applied to the driver boards of liquid-crystal display modules installed in cellular phones.

Film; 以下COFと略す)の形態が多く採用されるようになってきている。COFで用いられるカバーレイフィルムは携帯電話の筐(きょう)体に組み込むための柔軟性に加え、ICチップを実装するための高位置精度のパッド形成が必要となる。そのため柔軟性に優れ、高精細パターン形成可能なFR-5000が採用された。

## 〔4〕 結 言

最近の携帯電話に代表される携帯情報通信端末はその開発方向が小型、軽量化からインターネット接続、音楽、映像情報のダウンロード、ゲーム機能、さらにこれらの使用環境を向上させるためのカラー化、高精細表示や大きな記憶容量など多機能、高機能化へ変わりつつある<sup>7)</sup>。この傾向は電子機器に組み込まれるFPCの需要を増やすと共に、FPCには安価で高精細、高信頼性を求めることになる。これらの傾向を考えれば、今後携帯電話などの携帯情報端末の表示素子としてCOF接続による高精細液晶画面の利用は拡大するものと見込まれる。本報告のFR-5000はこれらの要求を満足させるものであり、当分野での利用が拡大するものと予想している。今後FPCは銅箔(はく)がさらに薄くなることから、硬化時の収縮の少ない特長を有した次期品の開発も進めていく。

## 参考文献

- 1) 松本: 電子材料, 37, No.10, 57-62 (1998)
- 2) 沼倉: エレクトロニクス実装技術, 16, No.5, 66-72 (2000)
- 3) 沼倉: フレキシブル基板の機能設計, 54-57, 178-179 (1992)
- 4) 西沢: ポリマーの難燃化, 45-61, 62-97 (1992)
- 5) J. W. Lyons: The chemistry & Uses of Fire Retardant (1970)
- 6) 青木: プリント配線板のUL取得, 110-114 (1994)
- 7) 日経エレクトロニクス, No.791, 59-66 (2001)

# ハロゲンフリー高剛性ビルドアップ材料 MCF-6000G

## Halogen-free High Elastic Modulus Build-up Material MCF-6000G

小川信之\* Nobuyuki Ogawa 堀内 猛\* Takeshi Horiuchi 高橋敦之\* Atsushi Takahashi  
田邊貴弘\*\* Takahiro Tanabe 熊倉俊寿\*\* Toshihisa Kumakura

電子機器の小型化，軽量化に伴い，配線板の高密度化を可能にするビルドアップ配線板の生産量が伸長している。ビルドアップ材はガラス布などの強化材を含まないが，基板の薄型化の影響で基板の強度が重要視されるようになってきたため，当社は高剛性ビルドアップ材料の開発に取り組んできた。一方環境に対する配慮から，配線板においても鉛含有はんだやハロゲン系難燃剤を規制する動きがある。そこで，ビルドアップ材料の高剛性化技術に，新規なハロゲンフリー難燃化手法を組み合わせ，さらに今後の鉛フリーはんだに対応した高耐熱性を付与することにより，ハロゲンフリーの高剛性ビルドアップ材料MCF-6000Gを開発した。

難燃性付与には，芳香環を多く含有する樹脂の採用，金属水酸化物の添加，無機充填（てん）剤の高充填化，炭化触媒の採用などの複合的な難燃技術を適用し，UL94のV-0相当の耐燃性を達成した。

MCF-6000Gは，高剛性，高ガラス転移温度（ $T_g$ ），低熱膨張率で実装性に優れた，環境に優しいビルドアップ配線板用材料である。

Build-up printed wiring boards (PWBs) are increasingly being used for various kinds of electronic devices to make them lighter and smaller. As these build-up PWBs become thinner and thinner, their decreasing low mechanical strength has come to limit further applications. This pressing problem led to our developing a new build-up material with a higher elastic modulus.

Another topic of worldwide interest is the environmental requirements for future PWBs. In particular, the amount of halogenated flame retardant and lead used in PWBs will be reduced, possibly to zero.

We have developed a build-up material that conforms to the environmental requirements and has an incombustibility of UL94 level V-0. This material, called MCF-6000G, was developed by using four techniques: adoption of aromatic-ring rich resin and carbonizing catalyst, addition of suitable metal hydroxide and special fibrous filler, and filler/resin interface control.

MCF-6000G contains no halogen and has a high elastic modulus, a high  $T_g$ , a low coefficient of thermal expansion, and sufficient processability. It is a promising environment-friendly material for PWBs.

### 〔1〕 緒 言

近年の電子機器の小型化，軽量化の要求から配線板の高密度化，絶縁層の薄型化が進んでいる。このような要求に対して，必要な部分だけを非貫通穴で接続するIVH構造を有するビルドアップ多層配線板の生産量が伸長している<sup>1)</sup>。当社では，基板の薄型化に伴い，基板の強度および剛性が重要になっていることから，ビルドアップ材料の高剛性化に着目し，高剛性ビルドアップ材料MCF-6000Eを開発し，上市している<sup>2)</sup>。

一方，環境に対する配慮から，プリント配線板においても，鉛含有はんだやハロゲン系難燃剤を規制する動きがある<sup>3)</sup>。さらに鉛フリーはんだの採用により，リフロー温度が約20高くなることから，配線板の耐熱性のレベルアップも要求されている。

当社では，前述の高剛性ビルドアップ材料MCF-6000Eの高

$T_g$ 高剛性の特長を保ちながら，新たにハロゲンフリー難燃化手法を適用することで，環境対応のハロゲンフリー高剛性ビルドアップ材料MCF-6000Gを開発した。MCF-6000Gは，今後の鉛フリーはんだに対応する高耐熱性と，レーザによる優れたIVH加工性を併せ持つ材料である。

### 〔2〕 MCF-6000Gの開発

開発コンセプトを図1に示す。基板の薄型化，高密度化，高信頼性化，および環境対応を実現するためには，ビルドアップ材料として高剛性，低熱膨張率，高 $T_g$ ，成形時の高フロー性，ハロゲンフリー，鉛フリーはんだ対応といった特性が必要になる。これらの特性を達成するため，以下の指針に基づいて開発を行った。

高剛性化や低熱膨張率化はMCF-6000Eの開発手法と同様に特殊な繊維状の充填剤を添加して達成した。エポキシ樹脂中

\*当社 総合研究所 \*\*当社 電子基材事業部

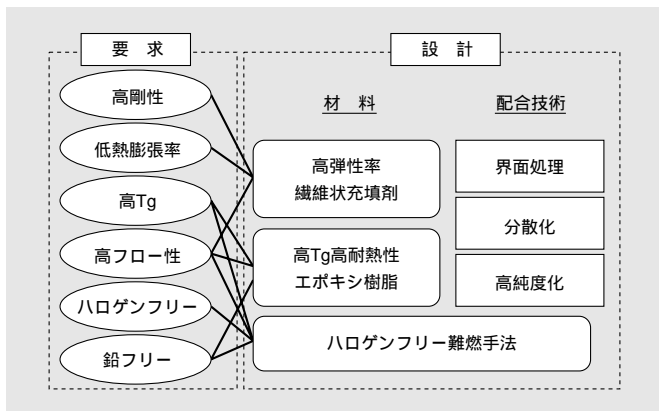


図1 MCF-6000Gの開発コンセプト MCF-6000Gは高弾性率繊維状充填剤,高Tgエポキシ樹脂,ハロゲンフリー難燃システムの組み合わせにより開発した。

Fig. 1 Concept used in developing MCF-6000G

MCF-6000G was developed by combining high-elastic-modulus fibrous filler, high-Tg epoxy resin, and halogen-free flame retardant system.

にこの繊維状充填剤を添加すると、エポキシ樹脂硬化物の弾性率が従来の粒子状充填剤を添加したものよりも高くなることわかる(図2)。またマトリックス樹脂には、流動性が優れ、かつ高Tg化が可能である多官能エポキシ樹脂を選択した。さらに臭素系難燃剤を使用しない新規難燃化手法の採用により、目的の材料を開発した。

表1にハロゲンフリー難燃化手法を示す。難燃化は、炭化物が生成しやすい芳香環を多く含有する樹脂の適用、無機充填剤の高充填率による燃焼成分の減少、脱水して冷却効果を有する金属水酸化物系充填剤の適用、樹脂の炭化反応を促進する触媒の適用、の組み合わせにより達成した。以下にそれぞれの効果を説明する。

(1) 芳香環を多く含有する樹脂の適用: 図3から芳香環の割合によって、難燃性が異なることがわかる。芳香環の割合が多くなるほど難燃性が高まるが、これは樹脂の炭化残量が増えるためと考えられる。MCF-6000Gのマトリックス樹脂には、この芳香環を多く含有する樹脂を選択した。

(2) 無機充填剤の高充填率化: マトリックス樹脂中に無機充

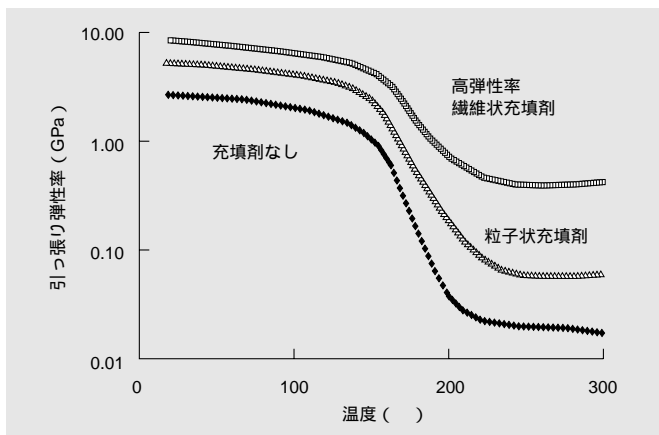


図2 エポキシ樹脂硬化物の弾性率への充填剤の影響 特殊な繊維状充填剤の採用により、樹脂の高弾性率化を達成した。

Fig. 2 Effect of filler type on elastic modulus

The high-elastic modulus of the cured resin was achieved by applying a special fibrous filler.

填剤を多量に添加し、燃焼成分であるエポキシ樹脂の割合を可能な限り低減することで、難燃性の向上を図った。難燃性は無機充填剤の添加量が多いほど向上する。

しかし一般に充填率の高い系は、図4に示す凝集による欠陥ができやすく、絶縁性の劣化や吸水率の増加などの各種特性低下を起こす傾向がある。さらに樹脂中に充填剤が凝集していると、成形時に樹脂のみが流動して充填剤の偏在化が起こり、むらが発生する(図5)。MCF-6000Gでは、充填剤に

表1 ハロゲンフリー難燃化手法 下記難燃手法の組み合わせで対処した。

Table 1 Concept of halogen-free flame-retardant system Four methods were combined to meet the halogen-free requirement.

難燃化手法	効果
芳香環を多く含有する樹脂	炭化性良好 熱分解温度向上
無機充填剤の高充填化	燃焼成分の低下
金属水酸化物	脱水、冷却効果
炭化触媒	脱水素反応促進

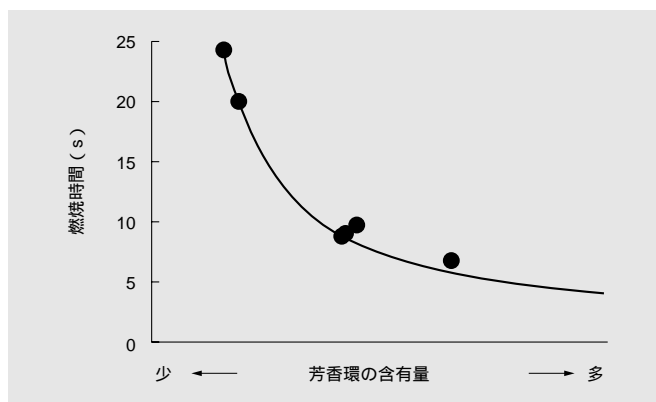


図3 難燃性に与える樹脂中の芳香環の影響 樹脂中の芳香環の割合が多いほど難燃性は高くなる。

Fig. 3 Effect of aromatic-ring content in resin on flammability

The resin became more flame-retardant as the aromatic-ring content was increased.

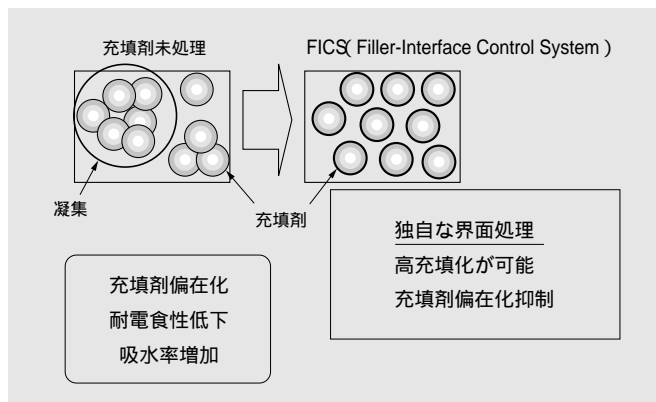


図4 独自の充填剤界面処理技術 FICS採用により高充填率化が可能であり、かつ充填剤偏在化を解決できる。

Fig. 4 The unique filler-Interface control system

The FICS will make possible a higher filler content and more uniform distribution of filler.

独自の界面処理（Filler Interface Control System：FICS）を施し、分散性を向上して高充填率化を達成するとともに、成形時に発生する偏在化を抑制した。

(3) 金属水酸化物の適用：金属水酸化物は燃焼時に結晶水を放出して、燃焼系を冷却することにより、難燃剤として作用する。そこで充填剤として、先の繊維状充填剤と金属水酸化物を併用することにした。ただし、充填剤を添加した樹脂の最低溶融粘度は充填剤の添加量が多いほど高くなり、成形性が低下する（図6）。そのため、無機充填剤の総量は成形性を低下させない範囲に限定される。

充填剤の総添加量を一定とした場合、それぞれの充填剤量の弾性率および難燃性への影響を図7に示す。図7から、難燃性は繊維状充填剤の影響を受けず、金属水酸化物量に依存していることがわかる。一方弾性率は金属水酸化物量の影響を受けず、繊維状充填剤量に依存していることがわかる。そこで、弾性率と難燃性、並びに成形性のバランスを考慮して、それぞれの充填剤の配合量を決定した。

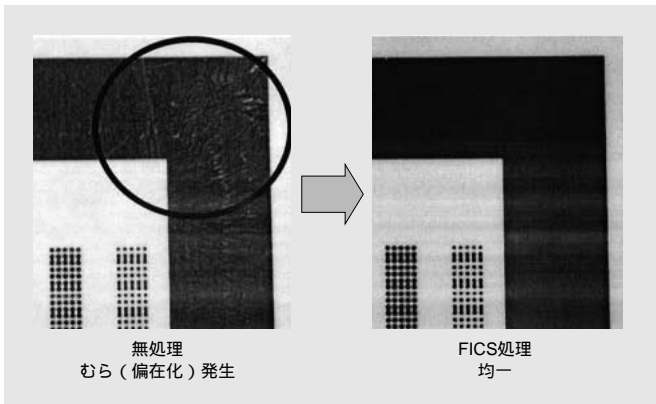


図5 FICSの効果 FICS採用により、成形時の偏在化によるむらを解消した。無処理系にはむらが発生した。

Fig. 5 Effect of FICS

Irregular distribution of fillers disappeared with application of FICS.

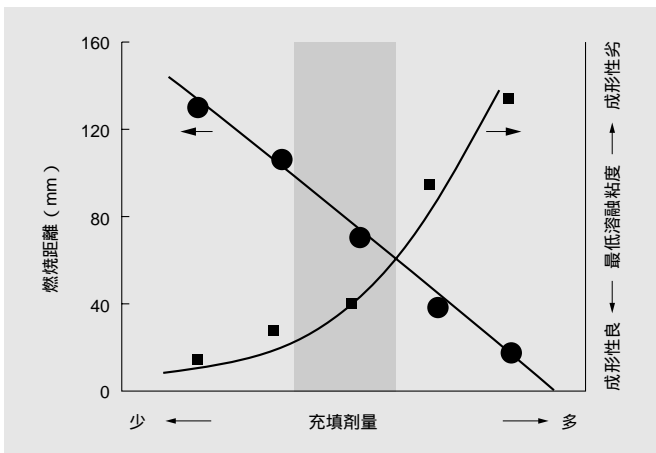


図6 燃焼性および最低溶融粘度と樹脂中の充填剤量 燃焼性は充填剤量が多いほど向上するが、溶融粘度は反対に高くなり、フロー性や成形性が低下する。成形性と難燃性のバランスを考慮して、充填剤量を決定した。

Fig. 6 Effect of filler content on flammability and resin flow

As the filler content was increased, the resin became more flame-retardant but more viscous, resulting in worse processability. The appropriate filler content was determined by balancing both properties.

(4) 炭化触媒の適用：燃焼時に樹脂の脱水素反応を促進して炭化させる、金属系酸化物およびリン化合物を炭化触媒として添加した。

以上の組み合わせにより、ハロゲンフリーでUL94のV-0相当の耐燃性を達成した。

さらに、信頼性を高めるための樹脂および充填剤の高純度化を行い、最終的にMCF-6000Gを開発した。

### 〔3〕 MCF-6000Gの特長

MCF-6000Gの一般特性を表2に示す。これから、MCF-6000Gは高Tgで高弾性率、低熱膨張率であることがわかる。特に弾性率は、充填剤を含まない一般のビルドアップ材と比較して、室温で約3倍、250℃では約10倍の高い値を示す。またハロゲンフリーの内層コア基板との組み合わせで、UL94のV-0相当の耐燃性を示す。さらに、鉛フリーはんだを想定した288℃のはんだ耐熱性にも優れ、今後の環境対応基板用材料として有望と考える。

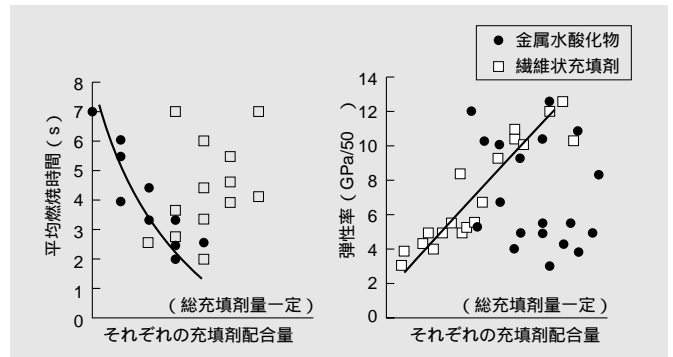


図7 難燃性、弾性率への充填剤種類の影響 難燃性は金属水酸化物量に依存して向上するが、弾性率は繊維状充填剤量に依存する。

Fig. 7 Effect of filler type on flammability and elastic modulus

Metal hydroxide enhanced flame retardancy, while fibrous filler enhanced the elastic modulus.

表2 MCF-6000Gの特性 MCF-6000Gは、弾性率が高く、ハロゲンフリーでV-0相当の耐燃性を達成した。さらに、高Tgや低熱膨張ではんだ耐熱性にも優れた材料である。

Table 2 General properties of MCF-6000G

MCF-6000G demonstrated high elastic modulus, low CTE, high heat resistance, and an incombustibility of UL94 level V-0 without halogen.

項目	単位	MCF-6000G	一般材 (充填剤無系)
形態	-	MCF*	MCF
引っぱり弾性率	/50	9 - 11	3 - 4
	/250	0.3 - 0.5	0.04
耐燃性**	-	V-0 (ハロゲンフリー)	V-0
はんだ耐熱性/288 フロート	s	> 180	60 - 120
銅接着性/外層12μm銅箔(はく)	kN/m	1.0 - 1.2	1.1 - 1.3
熱膨張係数 (< Tg) /X,Y	ppm/	15 - 25	70 - 100
	/Z	50 - 70	70 - 100
Tg/DMA		175 - 190	120 - 130

\*MCF：Metal Clad Film（銅箔付き絶縁材）

\*\*当社ハロゲンフリーFR-4材：MCL-RO67G t0.2mm品に両面0.12mm積層品

図8に炭酸ガスレーザーを用いて加工したIVHの断面写真を示す。通常のデスマ処理を行うことで樹脂残膜を完全に除去でき、良好なIVHを形成できることを確認した。また表3には種々のレーザー加工条件で製造したIVHの接続信頼性試験結果を示す。熱衝撃試験（ホットオイル試験；20 /10秒 260 /10秒）で100サイクル後、熱サイクル試験（MIL-STD-107；-65/30分 125 /30分）で2,000サイクル後も異常が発生せず、高い接続信頼性を示すことを確認した。

図9には絶縁信頼性試験結果（130℃，85%RH，印加電圧DC50V）を示す。高温高湿条件下で1,000時間後も十分な絶縁性を保ち、マイグレーションを生じにくい信頼性に優れた材料である。

図10には部品実装性を示す。一般のビルドアップ材料では基板の弾性率が低くなるために、リフローなどの部品実装時に部品の重量により反りが発生する場合がある。この反りはリフロー実装後も保持されるため、反対側の実装工程において不良が発生しやすくなる。MCF-6000Gは250 GPaの弾性率が高いため、基板全体の弾性率を高く設計することが可能であり、その結果反りが発生しにくく、実装性の改善（不良の低減）が可能である。

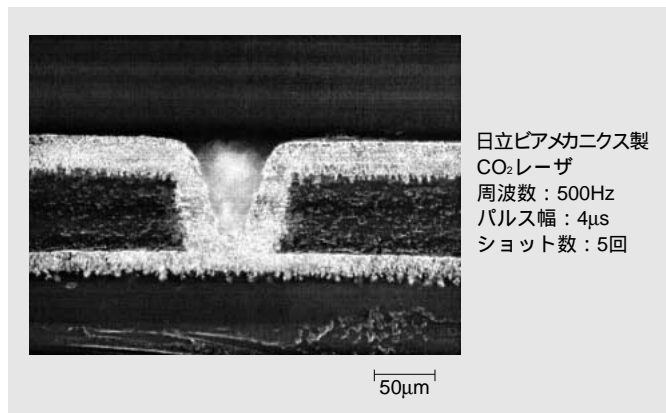


図8 IVH断面観察写真 MCF-6000Gは充填剤を含んでいるが、レーザー加工性は良好である。

Fig. 8 Cross-section of IVH structure

IVH structures can be easily formed on highly inorganic filled MCF-6000G by using laser process.

表3 MCF-6000GのIVH接続信頼性 MCF-6000Gにレーザーにより作製したIVHの接続信頼性は、-65℃～125℃の熱サイクル試験および20℃～260℃の熱衝撃試験においても優れた信頼性を有している。

Table 3 Reliability of IVH connections formed on MCF-6000G

IVH connections formed on MCF-6000G using a CO<sub>2</sub> laser demonstrated sufficient connection reliability throughout thermal-cycle and heat-resistance testing.

レーザー*	周波数	Hz	500	500	500	2,000	2,000
条件	パルス幅	μs	4	8	12	4	8
	ショット数	回	5	5	5	5	5
IVH径top	mm	0.105	0.106	0.111	0.101	0.116	
IVH径bottom	mm	0.074	0.097	0.096	0.077	0.097	
MIL-STD-107	サイクル	>2,000	>2,000	>2,000	>2,000	>2,000	
ホットオイル	サイクル	>100	>100	>100	>100	>100	

\*日立ピアマカニクス製 CO<sub>2</sub>レーザー

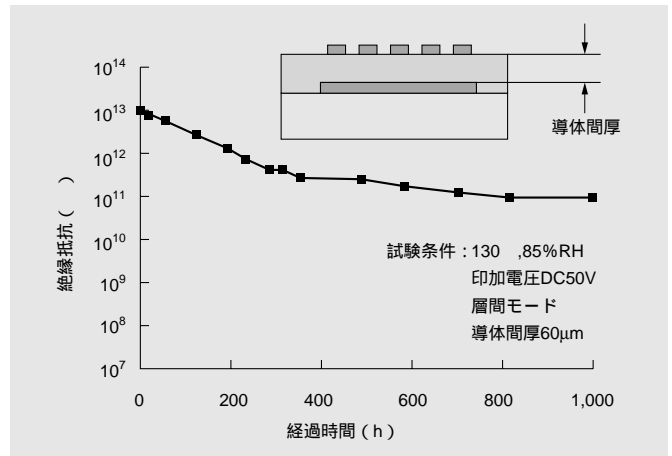


図9 開発材の絶縁信頼性試験評価結果 MCF-6000Gは、高温高湿条件下でも絶縁抵抗は低下せずに良好である。

Fig. 9 Results of electrical reliability

Insulating resistance of MCF-6000G testing did not degrade after many hours under high temperature and humidity conditions.

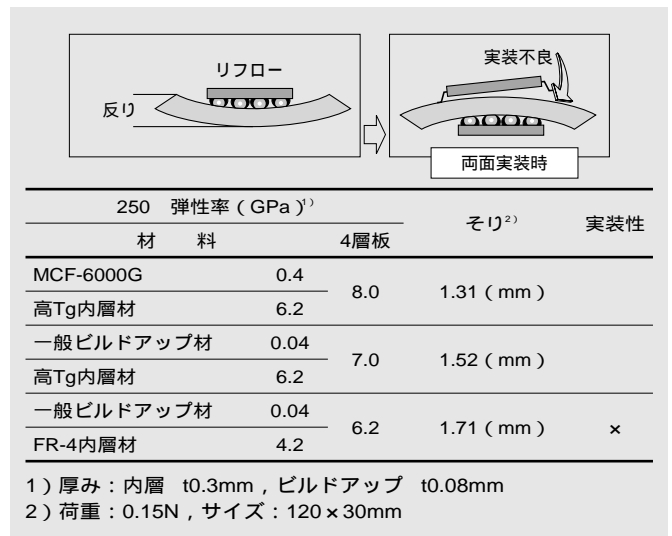


図10 部品実装性 MCF-6000Gを使用した基板は弾性率が高いため、反り量が少なく、実装性が良好である。

Fig. 10 Assembly processability

PWBs build-up with MCF-6000G had a higher elastic modulus, resulting in better processability with less warpage.

#### 〔4〕 結 言

難燃性、耐熱性に優れる高Tgエポキシ樹脂に繊維状の充填剤を添加し、さらにハロゲン系難燃剤を用いない新規難燃手法を適用することで、ハロゲンフリーの高剛性ビルドアップ配線板用材料MCF-6000Gを開発した。開発材は、UL94法のV-0相当の耐燃性を達成し、耐熱性および信頼性にも優れており、ビルドアップ配線板における環境負荷低減に適した新製品として期待できる。

#### 参考文献

- 1) 近藤：実装基板・電子基板の市場動向，Electronic Journal，78，50-51（2000）
- 2) 小林，外：日立化成テクニカルレポート，30，25-28（1998）
- 3) 本田：環境調和型樹脂難燃対策と今後の行方，エレクトロニクス実装学会誌，3，1，74-78（2000）

# 高温リフロー対応低弾性率ダイボンドフィルム

## Low-Modulus Die Bonding Adhesive Film Applicable to High Temperature Pb-Free Solder Reflow Process

稲田禎一\* *Teiichi Inada* 岩倉哲郎\* *Tetsuro Iwakura* 富山健男\* *Takeo Tomiyama*  
住谷圭二\* *Keiji Sumiya* 松崎隆行\*\* *Takayuki Matsuzaki*

電子機器の高速化や小型化に適したCSP (Chip Size/Scale Package) には、応力緩和性に優れた低弾性率ダイボンドフィルムが必要である。特に、最近のPbフリーはんだの普及に伴い、高温でのリフロープロセスに対応可能であることが求められている。そこで、主に低弾性アクリルポリマと高耐熱エポキシ樹脂からなる新規な低弾性率ダイボンドフィルム (HS-230) を開発した。このHS-230を使用した $\mu$ BGAの信頼性を評価した結果、265 °Cでの高温リフローでJEDECレベル1を満足するほか、優れた耐温度サイクル性、耐湿性を示した。HS-230は、今後の増加が期待されるBGA、CSPなどの新規パッケージ用途に有用な、高温リフロー対応の低弾性率ダイボンドフィルムであることを確認した。

注： $\mu$ BGAは米国テセラ社の登録商標である。

Low-modulus die bonding adhesive films are commonly used in chip size/scale packages (CSPs), which are suitable for compact electronic products with high calculation speeds. To cope with the growing use of Pb-free solders, the films should have excellent reliability during high temperature reflow.

We have developed a low-modulus die bonding adhesive film, HS-230, consisting of low-modulus acrylic polymer and high heat resistant epoxy resin. This film showed superior reflow crack resistance (JEDEC level 1) at 265 °C as well as sufficient connection reliability and PCT resistance, in a  $\mu$ BGA package (a type of CSP).

## 〔1〕 緒 言

近年の電子機器の高速・高性能化、小型化に伴い、チップとほぼ同サイズのエリアレイ型半導体パッケージであるCSP (Chip Size/Scale Package) が普及している<sup>1), 2)</sup>。CSPは配線が短く電気特性に優れており、高速素子に適したパッケージである反面、チップと実装基板の熱膨張係数の差を吸収する役目を果たすリードフレームをもたないため、接続信頼性の確保が大きな課題となっている<sup>3), 4)</sup>。CSPの構成材料の中で、前述の熱膨張係数の差を吸収できる応力緩和が可能な材料としては、ダイボンド材、インターポーザ、はんだボールが挙げられる。これらの中で、ダイボンド材は最も広い範囲で特性の制御が可能であるため、効果的に応力を緩和できる材料である。

当社では、このようなダイボンド材として、低弾性率ダイボンドフィルム“ハイアタッチ HSシリーズ”を開発中である。HSシリーズは、低弾性アクリルポリマの海相に、高耐熱エポキシ樹脂の島相が分散したポリマアロイ構造を形成しているため、低弾性アクリルポリマによる応力緩和性と高耐熱エポキシ樹脂による耐熱性の2つの機能を発現できることが特長である<sup>5), 6)</sup>。また、弾性率と熱膨張係数の適正化により、パッケージに使用した場合の耐温度サイクル性を確保してい

る<sup>7)</sup>。さらに、それぞれの材料の流動性や反応性を調整することによって、接着界面のボイドや端部からの過剰な樹脂フローがないなどの優れた組立作業性を確保している<sup>8)</sup>。

一方、近年、廃棄された半導体部品から人体に有害な鉛 (Pb) が溶け出すことが問題となっており、Pbフリーはんだへの転換が進められている<sup>9)</sup>。したがって、これまでのPbはんだで要求されていた240 °Cでの耐リフロー性では不十分であり、Pbフリーはんだに対応可能な265 °Cでの耐リフロー性を満足する (高温リフロー対応) ダイボンド材が望まれていた。

本報告は、優れた応力緩和性と耐熱性の機能を有するポリマアロイ構造の低弾性率ダイボンドフィルム“ハイアタッチ HSシリーズ”として、“高温リフロー対応”の機能を付与した新規な低弾性率ダイボンドフィルムHS-230を開発したので、その特性およびCSPの1種である $\mu$ BGA<sup>10)</sup>に適用した結果をまとめたものである。

## 〔2〕 実験方法

### 2.1 高温引き裂き強度<sup>11)</sup>

高温での引き裂き強度を開口モード (180 °剥 (はく) 離モード) で測定した。フィルム単体では、フィルムの伸びが大

\*当社 総合研究所 \*\*当社 半導体事業部

きくて正確に測定できないため、ダイボンドフィルムの両面にポリイミドフィルム（ユープレックスS、厚さ50μm）を積層し、170 で1hキュアした試験片を作製した。この試験片を幅10mmに切断し、240 の恒温槽中でポリイミドフィルムの両端を50mm/minの速度で荷重をかけた場合に、ダイボンドフィルム内部で凝集破壊が生じ始める応力を引き裂き強度とした。

## 2.2 弾性率

170 で1hキュアしたダイボンドフィルムについて、30 または240 で引っ張り弾性率を測定した。

### 〔3〕 高温リフロー対応低弾性率ダイボンドフィルムの開発

まず、低弾性率ダイボンドフィルムに“高温リフロー対応”機能を付与するための設計指針を得るために、既存の低弾性

率ダイボンドフィルムを吸湿させ、規格外の高温で熱処理して発生する現象を解析した。例として、吸湿後に280 の熱処理を加えてクラックを発生させたフィルムのクラック破断面のSEM写真を図1に示す。図1から明らかなように、海相である低弾性アクリルポリマは平滑に破断するとともに、島相である高耐熱エポキシ樹脂が露出している現象を観測した。

そこで、この観察結果とこれまでの知見<sup>12)</sup>を参考にして、高温リフロー工程におけるクラック発生機構を次のように推定した(図2)。

(1) 吸湿したダイボンドフィルム中の水分が、高温条件で気化し、フィルム内部に圧力がかかる。

(2) 生じた圧力によって、フィルムが変形し、海相に亀裂が発生する。

(3) 海相内での亀裂拡大と海相/島相界面に沿った亀裂の進展

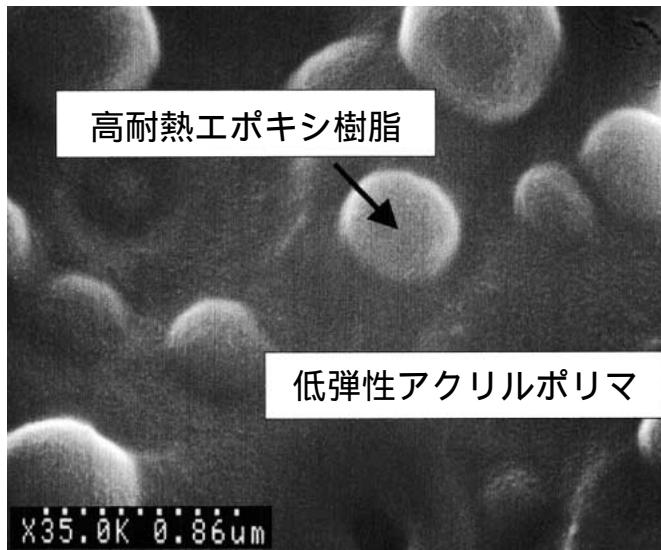


図1 リフロークラック破断面のSEM写真 島相である高耐熱エポキシ樹脂が露出している。

Fig. 1 SEM photograph of reflow cracked surface  
Epoxy resin islands are seen in the surface.

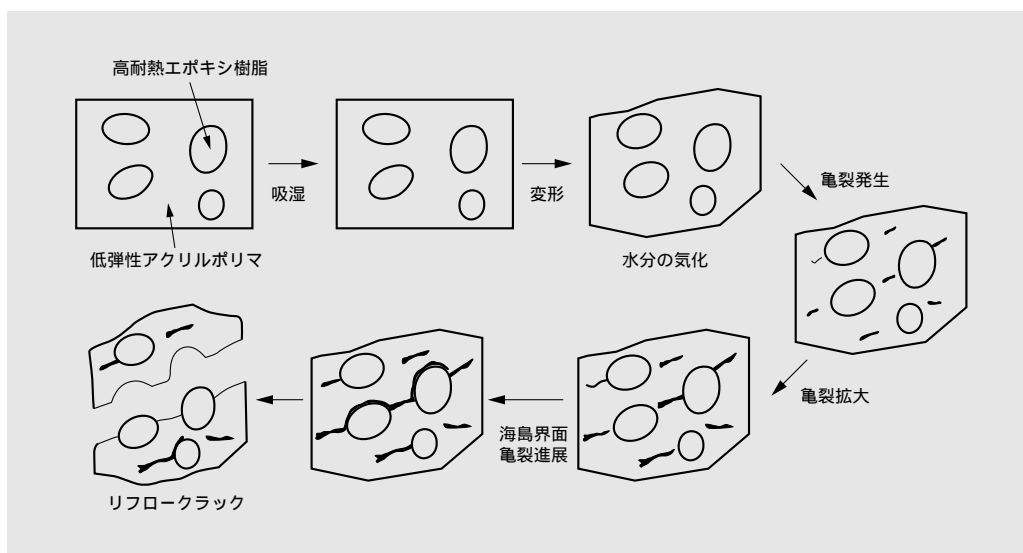


図2 リフロークラック発生 の推定機構 水分の気化、フィルム変形、亀裂発生、亀裂拡大、亀裂進展を経て、リフロークラックが発生すると推定される。

Fig. 2 Expected mechanism of reflow crack formation during high temperature reflow

Cracks forming through the following process : water vaporization film deformation crack generation and propagation reflow cracking.

によって、クラックに至る。

したがって、“高温リフロー対応”の機能を付与するためには、前述のクラックが発生しないことが必須となる。前述のクラック発生機構に基づいて、このようなクラックを発生させない方法として、下記～を考えた。

ダイボンドフィルムが、ほとんど吸湿しないようにする。

高温条件でのフィルムの変形により発生する海相の亀裂を抑制する。

海相/島相界面に沿った亀裂の進展を抑制する。

しかしながら、ほとんど吸湿しないようにすることは、根本的に困難であると考え、高温でのフィルムの変形と海相の亀裂抑制ならびに海相/島相界面に沿った亀裂の進展抑制に絞って、高温リフロー対応低弾性率ダイボンドフィルムの開発を行った。

高温でのフィルムの変形と海相の亀裂抑制は、フィルムの高温弾性率の向上と海相構成材料の高温引き裂き強度の向上によって達成した。

まず、海相内の架橋反応を抑制することにより、海相構成材料の高温引き裂き強度を向上した。具体的には、この架橋反応は、低弾性アクリルポリマ中でのエポキシ樹脂/フェノール樹脂硬化剤/触媒の関与する硬化反応であることから、低弾性アクリルポリマ中に染み込むエポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤および触媒の量を調節する目的で、それらの低弾性アクリルポリマとの相溶性を考慮して、種類、量を最適化した。例えば、エポキシ樹脂は固定したまま、低弾性アクリルポリマ中のフェノール樹脂硬化剤/触媒の量を変化させたフィルムの特性を測定した結果を図3に示す。図3から明らかのように、低弾性アクリルポリマ中のフェノール樹脂硬化剤と触媒の量を同時に減少させることにより、高温(240℃)での弾性率が低く、高温引き裂き強度の高いフィルムが得られた。これらは、明らかに、低弾性アクリルポリマ中での架橋反応が抑制され、低弾性アクリルポリマ本来の応力緩和性を発現できた結果であると考え<sup>13, 14)</sup>。

次に、海相構成材料の高温引き裂き強度は高い値を維持し

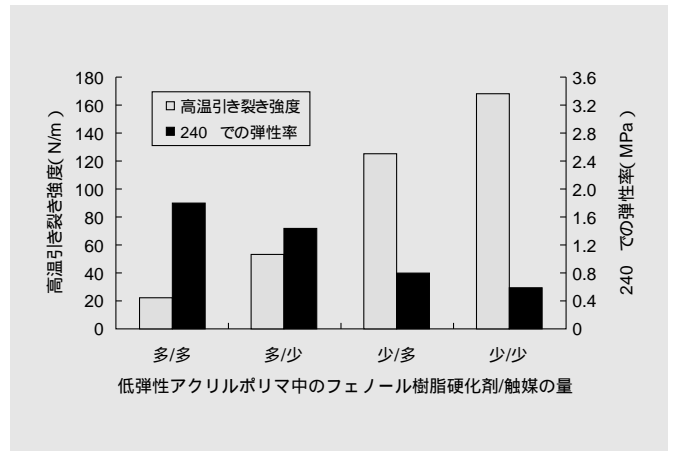


図3 低弾性アクリルポリマ中のフェノール硬化剤または触媒量を変化させたダイボンドフィルムの特性 低弾性アクリルポリマ中の硬化剤と触媒量をともに減少させると、引き裂き強度が大幅に向上する。

Fig. 3 Properties of films with various amounts of a phenol hardener and a catalyst

Parallel reduction of the hardener and the catalyst in acrylic polymer improved the tear strength.

たまま、高温での弾性率を向上させた。一般に、フィルムとしての高温弾性率を向上するためには、フィラを含有させることが有効であることが知られている<sup>15)</sup>。また、フィラを含有させた際に期待できるもう1つの効果として、フィラが島相の周りに局在化し、海相/島相界面の表面積を増大させて接着性向上(図4)にも寄与して、海相/島相界面に沿った亀裂の進展抑制も可能となるのではないかと考えた。ただし、フィラの含有量が多くなると、高温だけでなく室温付近の弾性率も大きくなることも知られている。そこで、室温付近の弾性率に変化を与えず、高温での弾性率を向上させることのできるフィラの種類、粒径、量などを最適化した結果、図5に

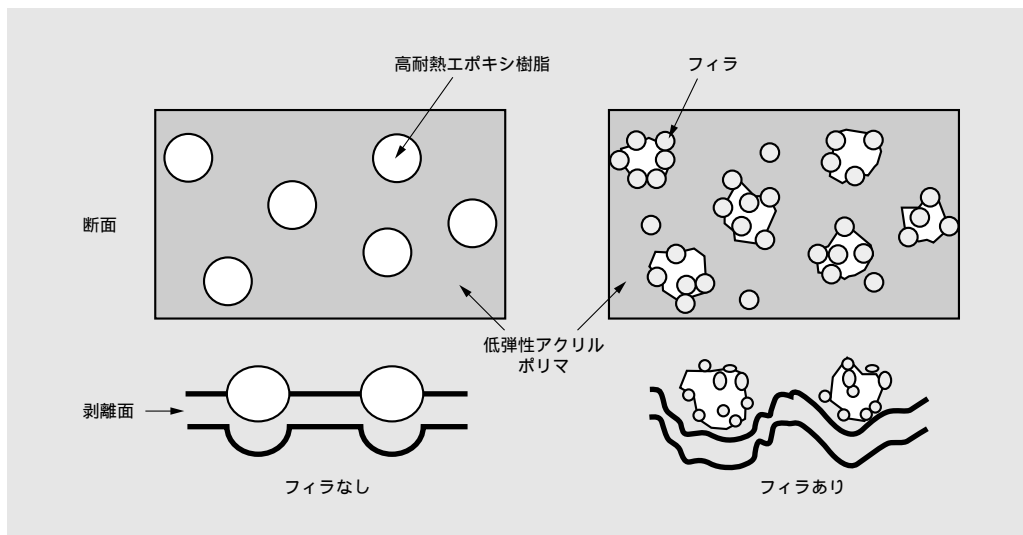


図4 フィラ含有による海相/島相界面での接着性向上の概念図 フィラが海相/島相界面に局在化し、界面を増大させることにより、亀裂の抑制が可能と考えた。

Fig. 4 Schematic diagrams of adhesion improvement in acrylic polymer/epoxy resin interface with the aid of fillers Reinforcement with fillers prevented crack propagation.

示す特性を有するダイボンドフィルムを得た。図5から明らかかなように、このフィルムの弾性率は、30 °Cではフィラの有無によってほとんど差はないが、240 °Cではフィラを含有する場合に、顕著に大きな値を示した。

この挙動は、フィラ/樹脂界面の“表面効果”<sup>16), 17)</sup>を用いて説明できる(図6)。一般に、フィラ含有フィルムの弾性率は、式(1)により表される。

$$E_c = (1 + 1.5 \cdot e) E_r / (1 - e) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $E_c$ はフィラ含有フィルムの弾性率、 $E_r$ は樹脂の弾性率、 $e$ は見掛けのフィラ体積分率を示す。“表面効果”を考慮しない場合、 $e$ はフィラの体積分率であるが、“表面効果”を考慮すると、 $e = \frac{V_f}{V_f + V_r} \cdot (1 + \Delta / R_o)$ で表されるようになる。ここで、 $\Delta$ は拘束層の厚さ、 $R_o$ はフィラ半径を示す。つまり、図6に示すように、“表面効果”によってフィラ表面に樹脂鎖が吸着され、拘束された層(拘束樹脂層)が形成されると、見掛けのフィラの体積分率  $e$ は、フィラと拘束樹脂層の体積分率の和で表されるようになるため、予想以上に大きな $E_c$ が観測される。

実際に、フィラの平均半径 $R_o$ 、体積分率  $e$  および樹脂の弾性率 $E_r$ の実測値を用い、拘束樹脂層の厚さを16nmと仮定して、式(1)により計算して求めたフィラ含有フィルムの弾性率と実測の弾性率をまとめて表1に示す。表1から明らか

なように、フィラ含有フィルムの実測の弾性率は、30 °Cでは、“表面効果”を考慮しない計算値とよい一致を示し、240 °Cでは“表面効果”を考慮した計算値とよく一致した。これは、低弾性アクリルポリマ硬化物の $T_g$ が40 °Cであるため、測定温度30 °Cでは“表面効果”が発現せず、測定温度240 °Cでは、“表面効果”が発現したことを表している。

次に、このフィラを使用した場合の海相/島相界面の接着性向上効果を、高温引き裂き試験後の凝集破壊面を観察することによって確認した(図7)。図7から明らかかなように、フィラのない場合に比べて、フィラを含有するダイボンドフィルムは、凝集破壊面の凹凸が複雑であり、凝集破壊面に島相界面の露出がほとんど見られず、予想どおり、海相/島相界面の接着性が高いことを示した。

以上に結果を示したように、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、触媒およびフィラを最適化して、高温でのフィルムの変形と海相の亀裂抑制ならびに海相/島相界面に沿った亀裂の進展抑制を達成することにより、新規な低弾性率ダイボンドフィルム(HS-230)を開発した。HS-230の一般特性を表2にまとめて示す。表2から明らかかなように、HS-230は、現行のものに比べて、35 °Cでの弾性率、熱分解温度、 $T_g$ 、吸湿率は同等であるが、240 °Cでの弾性率、引き裂き強度が著しく向上しており、高温リフローに対応できる材料であると考

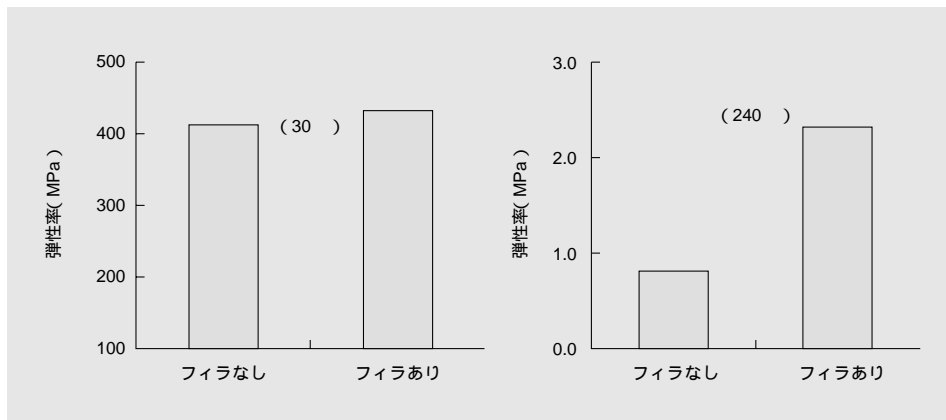


図5 フィラ含有ダイボンドフィルムの弾性率 フィラ含有フィルムの240 °Cでの弾性率は、フィラを含まないものに比べて、著しく高い値を示す。  
Fig. 5 Modulus of die bonding adhesive films with certain fillers  
At 240 °C, the modulus was high compared to that without filler.

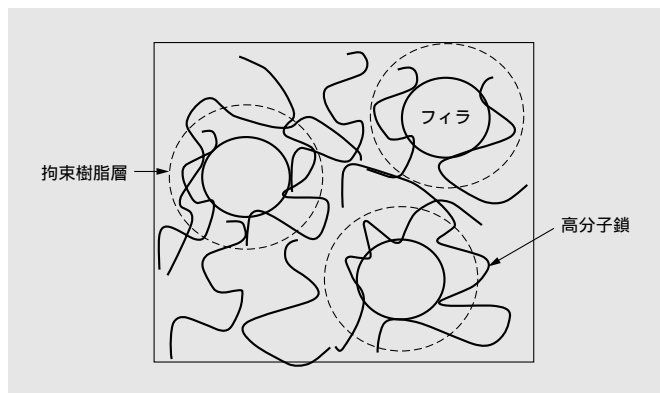


図6 フィラ/樹脂界面の“表面効果”の概念図 “表面効果”によって、フィラ表面には拘束樹脂層が形成される。

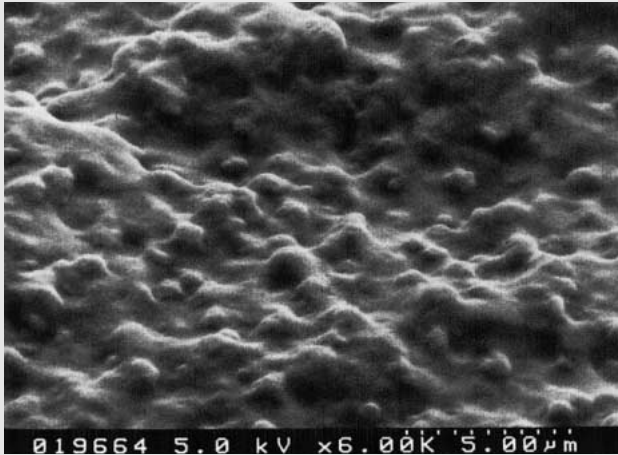
Fig. 6 Schematic diagram of surface effect around fillers  
Restricted resin layer formed around fillers due to surface effect.

表1 フィラ含有フィルムの弾性率の実測値と推定値 240 °Cにおける弾性率は、“表面効果”を考慮した計算値に近い値を示す。

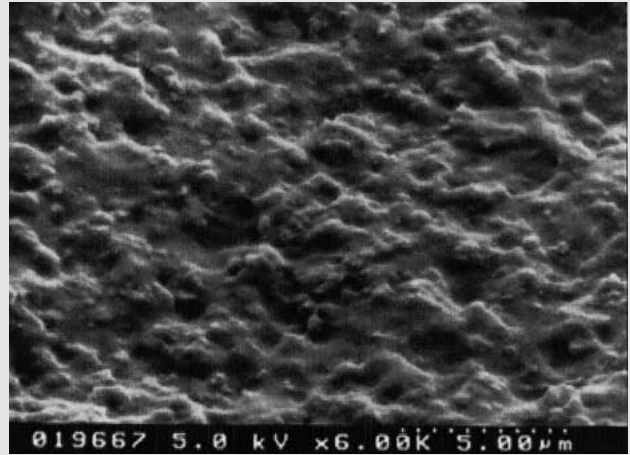
Table 1 Measured and estimated modulus of a die bonding adhesive film with fillers

Measured modulus at 240 °C was similar to that estimated using surface effect.

測定温度 (°C)	弾性率 (MPa)		
	実測値	計算値	
		“表面効果”あり	“表面効果”なし
30	432	1,200	430
240	2.3	2.4	0.8



フィラなし



フィラあり

図7 ダイボンドフィルムの高温引き裂き試験後の凝集破壊面のSEM写真 フィラ含有フィルムの凝集破壊面は、複雑な凹凸形状を呈する。

Fig. 7 SEM photographs of cohesive broken surface of die bonding adhesive films with and without fillers  
The surface of the film with fillers after a tearing test showed a complicated surface profile.

表2 低弾性率ダイボンドフィルムHS-230の一般特性 HS-230は240 °Cでの弾性率、引き裂き強度が著しく高い値を示す。

Table 2 General properties of a low-modulus die bonding adhesive film HS-230  
It showed a remarkably high tearing strength and modulus at 240 °C.

評価	条件	単位	現行品	HS-230
引っ張り弾性率	30	MPa	420	432
	240	MPa	1.3	2.3
熱分解温度	TG/DTA		338	349
Tg	TMA		164	165
吸湿率	85 /85%RH	%	0.63	0.6
引き裂き強度	室温	N/m	1,710	2,300
	240	N/m	33	120

える。そこで、HS-230を実際の半導体パッケージに適用して、高温リフローに対応できる組立作業性と信頼性について確認した。

#### 〔4〕 HS-230の半導体パッケージへの適用

HS-230を用いて3層化したフィルム（フィルム厚175μm、コア材として厚さ25μmのポリイミドフィルムを使用し、その両面に厚さ75μmのHS-230をラミネートしたもの）を用いて米国Tessera社が開発したCSPであるDRAM用μBGA（図8）へ適用した場合を例にして、組立作業性および信頼性を評価した。μBGAは、3層化したフィルムを所定の形状に打ち抜き、基板のTABテープへ熱圧着し、その上にチップを熱圧着した後、リードボンディング、封止を行う工程により作製した。その結果、HS-230では、現行品と同様のプロセス条件で過剰な樹脂の染み出しやボイドなく、基板やチップを熱圧着できることを確認した。

表3にはHS-230を用いたDRAM用μBGAの信頼性を示すが、

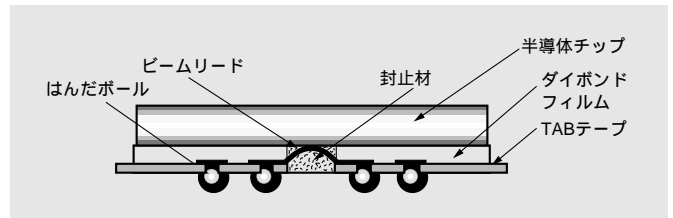


図8 DRAM用μBGAの構造 半導体チップとTABテープ間にダイボンドフィルムを使用している。

Fig. 8 Structure of μBGA for DRAM  
Die bonding adhesive film is used between chip and TAB tape.

表3 HS-230を使用したDRAM用μBGAの信頼性評価結果 HS-230を使用したDRAM用μBGAは、265 °Cでの耐リフロー性レベル1を達成した。

Table 3 Results of reliability evaluation of μBGA fabricated with HS-230  
The reflow resistance was excellent at 265 °C.

項目	単位	ダイボンドフィルム	
		現行品	HS-230
耐温度サイクル性 <sup>*1</sup>	サイクル	> 1,000	> 1,000
高温耐リフロー性 <sup>*2</sup>	JEDEC規格	レベル2	レベル1
耐PCT性 <sup>*3</sup>	h	> 168	> 168

（μBGA：チップサイズ9×15mm，封止材：日立化成工業（株）製 CEL-C-4100）

注）\*1：FR-4基板実装後 - 55 ~ +125 °C，\*2：IRリフロー：265 °C /10s×3，\*3：121 °C /100%RH剥離

265 °Cでの高温リフローでJEDECレベル1を満足し、Pbフリーはんだプロセスに対応可能であることがわかった。これはHS-230のリフロー温度での高い弾性率、高い引き裂き強度に起因していると考えられる。また、実装後の耐温度サイクル

試験1,000サイクル後においても、はんだボール部やリード接合部の断線不良が観察されないことから、HS-230の優れた応力緩和効果を確認できた。さらに、168hのPCT処理後にも剥離は発生せず、優れた耐湿性を示した。

## 〔5〕 結 言

優れた応力緩和性と耐熱性の機能を有するポリマアロイ構造の低弾性率ダイボンドフィルム“ハイアタッチ HSシリーズ”として、高温リフロー対応のHS-230を開発した。HS-230は、240 での弾性率、引き裂き強度が著しく向上しており、DRAM用 $\mu$ BGAに適用した場合に、265 での高温リフローでJEDECレベル1を満足し、Pbフリーはんだプロセスに対応可能であるとともに、実装後の耐温度サイクル試験1,000サイクル後のはんだボール部やリード接合部の接続不良がなく168hのPCT処理後にも剥離が発生しない信頼性に優れた材料である。

今後、ダイボンドフィルムに対する要求特性は、ますます高度化、多様化すると予想される。例えば、高速デバイスの放熱性を確保するための高熱伝導性、ダイボンド温度の低下や低応力化などであり、作業性などについても要求は厳しくなってくる。引き続き、このような様々な要求に対応できるように、新規な材料開発を行う予定である。

## 参考文献

- 1) 本多：CSP開発の現状と課題，回路実装学会誌，11，2，77（1996）
- 2) 藤田：チップサイズパッケージCSPがユーザの手元に；日経エレクトロニクス，626，79（1995）
- 3) 韓国Samsung ElectronicsがすべてのDRAMに対し「 $\mu$ BGA」を採用；日経マイクロデバイス，158，148（1998）
- 4) CSPの信頼性が危ない；日経マイクロデバイス，147，11（1997）
- 5) 島田，外：日立化成テクニカルレポート，33，17（1999）
- 6) 加藤，外：成形加工，12，5（2000）
- 7) 富山，外：日立化成テクニカルレポート，35，13（2000）
- 8) 富山，外：ネットワークポリマー，21，3（2000）
- 9) 菅沼：鉛フリー化を迫られるはんだ開発，回路実装学会誌，12，2，83（1997）
- 10) T. H. Di Stefano et al.：Electro. Prod.，2，327（1996）
- 11) 成沢：高分子材料強度学，オーム社，192（1982）
- 12) 幸島，外：日立化成テクニカルレポート，23，15（1994）
- 13) P.J. Flory：Ind. Eng. Chem.，38，417（1946）
- 14) 深堀：日本ゴム協会誌，71，11，654（1998）
- 15) 佐藤：充填高分子の物性，理工出版，71（1970）
- 16) 西：日本ゴム協会誌，71，9，541（1998）
- 17) K. D. Ziegel et al.：J. Appl. Polymer Sci.，17，1119（1973）

# ウェハレベルCSP用低弾性耐熱印刷ペースト

## Low-modulus Thermostable Stenciling Paste for Wafer Level Chip Scale Package

森下芳伊\* Yoshi Morishita 矢野康洋\*\* Yasuhiro Yano 田中俊明\*\*\* Toshiaki Tanaka

半導体パッケージの小型・高性能化，さらに低コスト化が可能な技術として，ウェハ状態でパッケージを製造するウェハレベルChip-Scale Package (WL-CSP) が提案され，なかでも，アンダーフィルが不要な応力緩和型WL-CSPが注目されている。そこで，成膜コスト低減可能なステンシル印刷法に着目し，ポリアミドイミドなどの耐熱性樹脂をベースに，加熱時に溶解する樹脂フィラによるチキソトロピー性制御，および低弾性ゴムによる弾性率制御技術を確立して，応力緩和型WL-CSPに適用可能な低弾性耐熱印刷ペーストを開発した。開発した印刷ペーストは，信頼性確保に適した弾性率0.5～1GPa，線膨張係数200ppm/以下 の範囲にあり，ステンシル印刷で75μm以上の厚膜印刷パターンを，必要な部分のみに一括形成することが可能である。さらに，応力緩和型WL-CSPの応力緩和層に適用することで，アンダーフィルがない場合でも，応力緩和機能なしでアンダーフィルを用いた場合と同等以上の実装信頼性が得られた。

The wafer level chip scale package (WL-CSP), which is directly formed on wafer substrate, is a promising technology for reducing the manufacturing cost of semiconductor packages. The WL-CSP with an embedded compliant layer is particularly promising, because underfill is not needed to improve reliability. We have developed a new low-modulus highly thermostable stenciling paste applicable to this type of WL-CSP by using our unique pasting technology and modulus control technology. Using this paste, we have printed film patterns as thick as 75μm with one touch. In addition, the paste has a low modulus (0.5～1GPa) and a low coefficient of thermal expansion (<200ppm/), which is effective for improving the reliability of the WL-CSP. The reliability test results of sample packages assembled on PWB substrates without underfill demonstrated that the embedded compliant layer made from the novel paste will provide equal or higher reliability, compared with that made from the conventional underfill.

### 〔1〕 緒 言

電子機器の小型化・高性能化に伴って，チップとほぼ同サイズのChip Scale Package (以下，CSPと略す) と呼ばれる半導体パッケージが急速に増えている。さらに，これまで分離していたウェハプロセスとパッケージプロセスを一体化して，半導体パッケージをウェハ状態で作るウェハレベルCSP (以下，WL-CSPと略す) プロセスが提案されている (図1)。従来のCSPがそのほかの半導体パッケージと同様にチップ個片に切断してパッケージ化されるのに対して，WL-CSPは切断工程までウェハ状態で処理される。そのため，チップ個片による個別処理工程がなくなり，パッケージ製造コストの低減が可能となる<sup>1)</sup>。これまでに，多くのパッケージ構造および製造プロセスが提案され，主にコスト低減と信頼性の確保が検討された<sup>1)~4)</sup>。なかでも，応力緩和型WL-CSPは実装信頼性向上のためのアンダーフィルが不要であるため注目されている<sup>4)</sup>。応力緩和型WL-CSPに適用される材料に関しては，ヒートサイクルやはんだリフロー時の信頼性確保のために，シリコンチップと実装基板との熱膨張係数の差で生じるひずみをいかに緩和するかが重要な課題となっている<sup>4)~6)</sup>。

WL-CSPの製造コストを低減する手段として，フォトリソグラフィを用いることなく必要な部分だけにパターンを形成

できるステンシル印刷法が注目されている<sup>7)</sup>。この方法では，印刷パターン端部の形状が斜面構造になるため，印刷パターン上に形成した配線への応力集中を低減できる利点が考えら

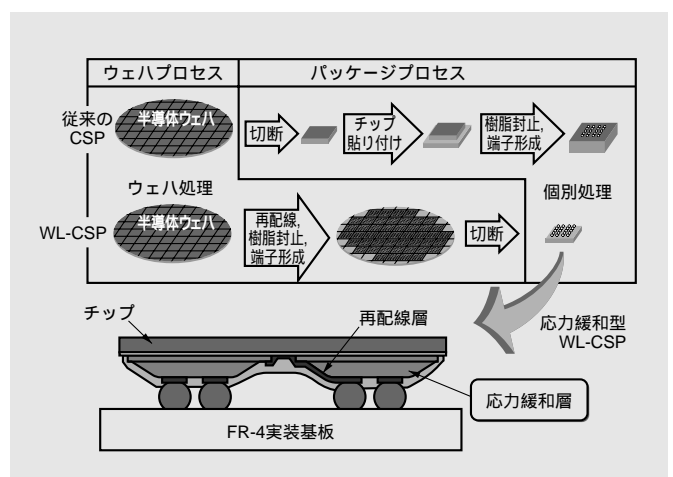


図1 プロセスの比較 応力緩和型WL-CSPではウェハ状態で直接応力緩和層が形成され，パッケージ化される。

Fig. 1 Comparison of CSP and WL-CSP processes

The WL-CSP with an embedded compliant layer is directly formed on the wafer substrate.

\*当社 総合研究所 \*\*当社 半導体材料事業所 \*\*\*当社 総合研究所 工学博士

れる<sup>9)</sup>。そこで、当社が開発した半導体絶縁膜材料向け高耐熱高絶縁性ポリイミドペーストのペースト化技術をベースとして<sup>9), 10)</sup>、応力緩和型WL-CSPのコスト低減と信頼性確保に適したステンシル印刷材料を検討した。その結果、応力緩和型WL-CSPに適用可能な低弾性耐熱印刷ペーストを開発することができたので報告する。

## 〔2〕 材料設計

図1に示すように、応力緩和型WL-CSPはチップと実装基板の熱膨張係数差に起因するひずみを応力緩和層が吸収する構造になっている。そのため、応力緩和層は低弾性かつ厚膜である必要がある。そこで、これまでの熱応力解析の研究結果から、本研究の低弾性耐熱印刷ペーストの目標特性値として樹脂膜の弾性率1GPa以下、膜厚75 $\mu$ m以上を設定した<sup>9), 11)</sup>。

また、応力緩和層はWL-CSPの製造プロセスにおける再配線形成、ソルダレジスト形成、はんだボール搭載および実装工程での熱履歴や使用溶剤にさらされるために、それら工程に耐える耐熱性および耐溶剤性が必要である<sup>12)~14)</sup>。さらに、

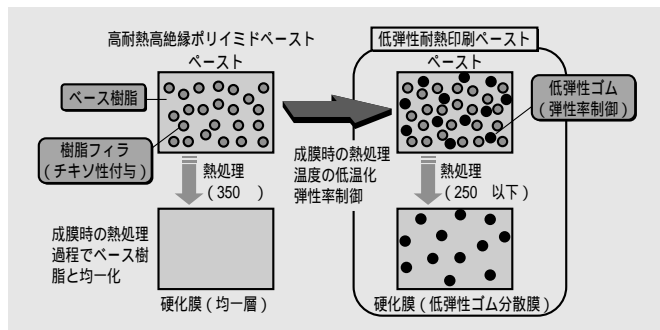


図2 低弾性耐熱印刷ペーストの開発コンセプト 低弾性耐熱印刷ペーストはベース樹脂、熱処理過程で溶解する樹脂フィラ、低弾性ゴム粒子から材料設計される。

Fig. 2 Concept of the new low-modulus thermostable paste formation The paste should consist of base resin, low-modulus rubber-like fillers, and resin fillers which bring about a thixotropic feature to the base resin and melt in during the heating process.

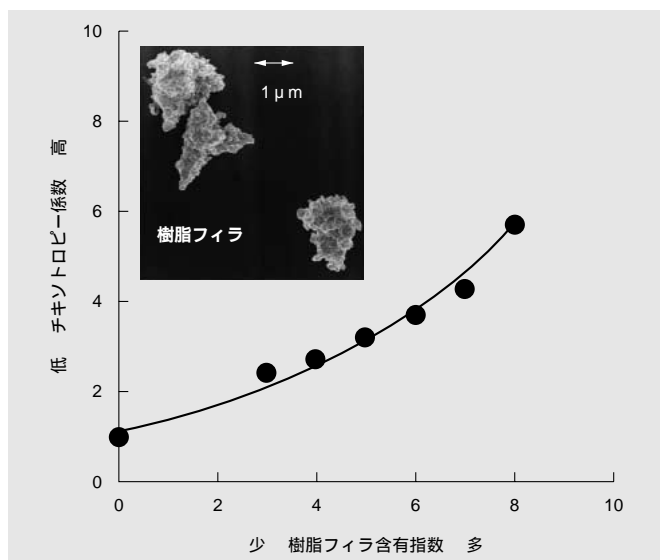


図3 樹脂フィラ量とペーストのチキソトロピー性 樹脂フィラ量の調整でペーストのチキソトロピー性を制御できる。

Fig. 3 Influence of the resin filler content on the thixotropic property of the paste

The level of thixotropy of the paste can be controlled by varying the resin filler content.

成膜時の熱処理工程を高温で行うと、常温に戻したときに熱応力によるひずみが発生して基材の反りが発生する可能性が高い<sup>15)</sup>。そこで、大口径ウェハに適用した場合の反りの低減のために、成膜時の熱処理温度を250以下に設定した。

250以下で乾燥または硬化が可能で、かつ耐熱性と耐溶剤性に優れることが必須条件であることから、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの耐熱性樹脂をベースにしてペースト化と弾性率制御を検討した(図2)。

ペースト化には、室温では溶剤に溶解しないが加熱すると溶解する性質を持つ樹脂フィラを利用した。耐熱性と機械特性に優れるベース樹脂と、加熱時に溶解する樹脂フィラを組み合わせることで、チキソトロピー性の発現と樹脂膜の優れた特性を実現できる<sup>9), 10)</sup>。弾性率制御は、耐熱性と両立を達成するため、樹脂フィラを適用してペースト化したベースペーストに低弾性ゴム粒子を添加する手法を用いた。

なお、本報告では当社ポリアミドイミド樹脂HIMALをベースにした印刷ペーストの検討結果を中心に述べる。

## 〔3〕 印刷ペーストのチキソトロピー特性

溶剤に対する溶解性が異なる樹脂フィラとベース樹脂を用いてペーストを得た。HIMAL系ペースト中の樹脂フィラは、平均粒径2~3 $\mu$ mである(図3)。ベース樹脂への樹脂フィラの配合量がペーストのチキソトロピー性に与える影響を調べた結果、図3に示すように樹脂フィラ配合量を調整することによってペーストのチキソトロピー性を制御できることを確認した。

## 〔4〕 印刷ペーストの樹脂膜特性

図4に示すように、低弾性ゴム粒子添加量を調整することによって、ベースペーストから得られる樹脂膜のガラス転移温度などの熱特性を犠牲にすることなく、目標値の1GPa以下の弾性率に制御できることがわかった。さらに、-80から180における弾性率変化の温度依存性が小さいことを確認した。

一方、線膨張係数は図5に示すように弾性率の低下に伴い上昇する。線膨張係数が200ppm/以上になると応力緩和層上の配線に応力が集中すると考え<sup>11)</sup>、弾性率0.5GPa~1GPa、線膨張係数200ppm/以下が得られる組成範囲を適性とした。

以上の検討に基づき開発した低弾性耐熱印刷ペーストの樹

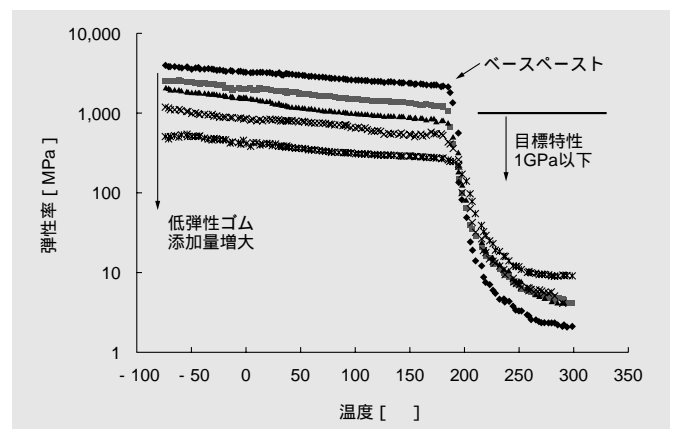


図4 印刷ペースト樹脂膜の動的粘弾性特性 低弾性ゴム粒子添加量を調整することで弾性率の制御ができる。

Fig. 4 Elastic modulus of the film made from the paste Elastic modulus of the film can be controlled by varying the low-modulus rubber-like filler content.

脂膜特性を表1に示す。HL-P200はHIMALをベースとしたペーストである。本報告では詳細を割愛したが、半導体絶縁材料向けポリイミドペーストをベースに硬化温度を低温化し、HL-P200と同様の手法で弾性率を調整したポリイミド前駆体ペーストGH-P800-1Gの特性を併せて表1に示した。両者ともに、その樹脂膜特性は目標特性を満足し、さらに弾性率と線膨張係数の温度依存性が小さいことを確認できた。

### 〔5〕 低弾性耐熱印刷ペーストの印刷特性

続いて、HL-P200を用いた印刷条件の一例を表2に示す。通常の高粘度型ステンシル印刷インクとほぼ同様の条件で印刷できるが、厚膜パターンを一括形成する場合は、メッシュレスメタルマスクを用いる。印刷パターンを一例を図6に示す。

HL-P200の印刷パターン面積はマスク開口面積と等しく、その印刷パターンはパターン両端に斜面構造を有する形状に

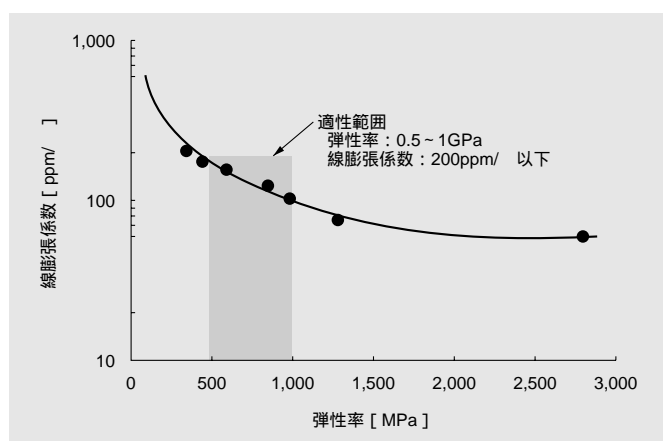


図5 印刷ペースト樹脂膜の弾性率と線膨張係数 弾性率0.5GPa~1GPa、線膨張係数200ppm/°C以下を与える組成範囲が適性である。

Fig. 5 Relation between the elastic modulus and coefficient of thermal expansion of the film made from the paste

The marked area will be the objective for the stenciling paste with an embedded compliant layer.

表1 低弾性耐熱印刷ペースト樹脂膜の特性 樹脂膜特性は目標特性を満足し、さらに弾性率と線膨張係数の温度依存性が小さい。

Table 1 Characteristics of the films made from the newly developed stenciling pastes

The films have a low-modulus and a temperature-independent low coefficient of thermal expansion besides fulfilling all required properties.

項目	単位	HL-P200	GH-P800-1G
加熱・硬化温度		250	250
弾性率	- 55	1.2	1.3
	25	0.9	1.0
	125	0.6	0.8
線膨張係数	- 55	89	83
	25	100	90
	125	93	86
ガラス転移温度		198	200
熱分解温度		400	390
吸湿率 (85 /85%RH/168h)	wt%	0.65	0.40
誘電率 (1kHz)	-	3.5	3.2
誘電正接 (1kHz)	-	0.003 ~ 0.004	0.001
イオン性不純物濃度	Na <sup>+</sup>	0.31	0.17
	K <sup>+</sup>	0.30	0.06
	Cl <sup>-</sup>	0.26	0.23

なった(表2)。また、図7に示すように、平坦部膜厚は目標以上の85±5μm、傾斜角度は約14度となり、マスク開口面積によらず一定になった。膜厚85±5μmの場合、40mm<sup>2</sup>以上のマスク開口面積で80%以上の平坦部占有率を示す。なお、GH-P800-1Gについても印刷条件を適正化することで同様な印刷特性を得ている。

以上のことから、HL-P200およびGH-P800-1Gは、上記のような印刷条件によって必要な部分のみに75μm以上の厚膜パターンを一括形成できることがわかった。

### 〔6〕 低弾性耐熱印刷ペーストの適用例

株式会社日立製作所殿のご指導とご協力を得て、HL-P200およびGH-P800-1Gを図1に示すような応力緩和型WL-CSPの応力緩和層に適用した。表3に示すように、開発した低弾性耐熱印刷ペーストを応力緩和層に用いることで、アンダーフィルなしでも実装信頼性は1,400サイクル以上となった。さらに、鉛フリーはんだが適用できる高温(260°C)のリフローで耐リフロー性JEDEC Level 1を達成した。この実装信頼性は応力緩和機構なしでアンダーフィルを用いない場合の100サイクルを大きく凌駕し、アンダーフィルを用いた場合と同等以上であった。また、温度サイクル試験時に抵抗値が上昇する原因は、応力緩和層上の再配線層の断線ではないことが

表2 印刷条件の一例 通常の高粘度型ステンシル印刷インクとほぼ同様の条件で印刷できる。

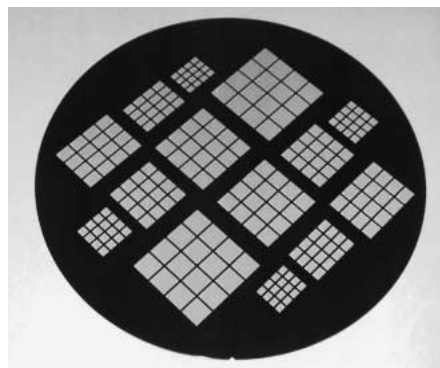
Table 2 Typical specifications for the stenciling process  
The specifications for the developed pastes are practically identical to those for the conventional high-viscous stenciling ink.

項目	内容	
版	マスク	メッシュレスメタルマスク
	厚さ	200μm
	開口寸法	3×4~6×8mm, 4×4~10×10mm
スキージ	材質	硬質プラスチック
	形状	Jスキージ
印刷基材	基材	8インチシリコンウエハ
	表面膜	感光性ポリイミド膜
印刷機	クリアランス	0mm (コンタクト印刷)
	スキージ速度	15~50mm/s
印刷雰囲気	温度	23±2
	相対湿度	55±5%RH
成膜時の熱処理条件	100 /10min + 150 /10min + 250 /1h	
印刷パターン形状		

図6 印刷パターンの一例(8インチウエハ) ステンシル印刷で8インチウエハ上に厚膜パターンを一括形成できる。

Fig. 6 Printed pattern on 8-inch wafer

Thick film patterns can be printed with one touch by using the new paste.



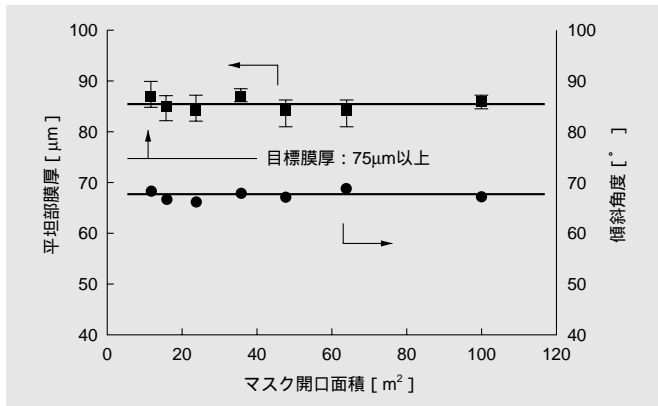


図7 マスク開口面積と平坦部膜厚，傾斜角度 平坦部膜厚および傾斜角度は，それぞれ $85 \pm 5 \mu\text{m}$ ，約14度とマスク開口面積によらず一定である。

Fig. 7 Influence of the opened area of masking on the thickness and edge angle of the printed patterns

The thickness and edge angle of the printed patterns are not affected by the opened area of masking.

わかっている<sup>12)~14)</sup>。

以上のことから，低弾性かつ低線膨張係数で斜面構造を有する応力緩和層が温度サイクル時に発生するひずみを吸収し，再配線層への応力集中を低減するために，アンダーフィルと同等以上の信頼性向上効果を与えたと考えている。

## 〔7〕 結 言

応力緩和型WL-CSPのコスト低減と信頼性確保に適したステンシル印刷材料を検討し，低弾性耐熱印刷ペーストHL-P200およびGH-P800-1Gを開発した。ステンシル印刷に必要な部分のみに $75 \mu\text{m}$ 以上の厚膜パターンを一括形成できるため，それらをWL-CSPに適用した場合にコスト低減に有効である。さらに，それらを応力緩和型WL-CSPの応力緩和層に適用することで，アンダーフィルがない場合でも，応力緩和機能なしでアンダーフィルを用いた場合と同等以上の信頼性確保が可能である。

今後は，簡単に低弾性樹脂層を形成できる特長を活用して，例示した応力緩和型WL-CSPにとどまらない実装関連への応用展開も図りたい。

最後に，HL-P200およびGH-P800-1Gを応力緩和型WL-CSPに適用検討するにあたり，多大なご指導とご協力をいただい

表3 低弾性耐熱印刷ペーストを適用したWL-CSPの実装信頼性 低弾性耐熱印刷ペーストを適用した応力緩和層は，アンダーフィルと同等以上の信頼性向上効果を与える。

Table 3 Results of the thermal cycle test on the WL-CSP mounted PWB  
The embedded compliant layer is as effective as the underfill in providing high reliability.

項目	アンダーフィル	応力緩和機構		サンプル(個)	温度サイクル寿命(回) <sup>2)</sup>		耐リフロー性 <sup>3)</sup>
		応力緩和層	応力緩和材料		20%抵抗値上昇発生	累積不良 50%	
日立殿WPP <sup>1)</sup>	なし	あり(75 $\mu\text{m}$ )	HL-P200	45	> 1,400	> 3,000	JEDEC Level 1
	なし	あり(75 $\mu\text{m}$ )	GH-P800-1G	45	> 1,400	> 3,000	JEDEC Level 1
	なし	なし	-	20	100	-	-
	あり	なし	-	20	> 1,000	-	-

- 注) 1) WPP : Wafer Process Package (チップサイズ: 9.27×9.84mm, パンプ金属: 鉛フリーはんだ)  
2) 実装基板: FR-4 (4層板), 試験条件: -55 ~ 125℃, 不良: 20%抵抗値上昇  
3) 265℃高温リフローにおける耐久性  
JEDEC (Joint Engineering Device Engineering Council) で規定のLevel 1 (吸湿条件: 85 / 85%RH/168h)

た株式会社日立製作所半導体グループはじめ関係者の方々に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 朝倉博史, 外: チップサイズ実装がLSI製造を変える, 日経マイクロデバイス, 8月号, 42-71 (1998)
- 2) 本多進, 外: 特集: CSP技術とそれを支える実装材料・装置, 電子材料, 9月号, 22-52 (1998)
- 3) 榎本亮, 外: ビルドアップ工法によるウエハレベルCSPの開発, MES1999 第9回マイクロエレクトロニクスシンポジウム予稿集, 45-48 (1999)
- 4) 安生一郎: WPP, エレクトロニクス実装技術2000臨時増刊号, 102-106 (2000)
- 5) J.D. Meindl and K.P. Martin: Compliant Wafer Level Package (CWLP), Georgia Institute of Technology Microelectronics Research Center 1997-98 Annual Report, 182-183 (1998)
- 6) T.H. DiStefano: CHIP SCALE REVIEW, May, 20-27 (1997)
- 7) 瀬戸雅晴, 外: ステンシル印刷法を用いたポリイミド塗布技術開発, MES2000第10回マイクロエレクトロニクスシンポジウム予稿集, 159-162 (2000)
- 8) 風間敦, 外: 高信頼ウエハプロセスパッケージの構造設計, MES2000第10回マイクロエレクトロニクスシンポジウムMES2000予稿集, 67-70 (2000)
- 9) 西澤廣, 外: ステンシル印刷法ポリイミド“PIQ-P100”, 日立化成テクニカルレポート, 16, 11-14 (1991)
- 10) 西澤廣: “エレクトロニクス分野における高精度ステンシル印刷技術”, (株)技術情報協会(2001), p.178-186
- 11) 富山健男, 外: 物性指標に基づく高信頼性半導体パッケージ用材料の開発 高速DRAM用CSP (Chip Size/Scale Package) 材料システム, ネットワークポリマー, 21, 3, 20-24 (2000)
- 12) Y. Yamaguchi et al.: A Wafer Level Chip Size Package with an Embedded Compliant Layer, Proceedings of IMAPS ATW CSP Workshop 2000.
- 13) 天明浩之, 外: 応力緩和機能を内蔵したウエハプロセスパッケージの開発, MES2000第10回マイクロエレクトロニクスシンポジウム予稿集, 71-74 (2000)
- 14) 宝蔵寺裕之, 外: A Wafer Level Chip Size Package with a Printed Stress Compliant Layer, 2001 ICEP Symposium, Tokyo Japan, April (2001)
- 15) Moonhor Ree et al.: Influence of chain rigidity, in-plane orientation, and thickness on residual stress of polymer films, J. Appl. Phys., 75, 3, 1410-1419 (1994)

# Cu配線用砥粒フリーCMP研磨剤

## Abrasive-Free CMP Slurry for Cu Interconnection

上方康雄\* Yasuo Kamigata 倉田 靖\*\* Yasushi Kurata  
内田 剛\*\*\* Takeshi Uchida 島村泰夫\*\*\*\* Yasuo Shimamura

半導体素子の高速化に伴い、配線材料は従来のAlから抵抗率の低いCuへ移行しつつある。配線形成法としてはこれまでドライエッチング法が広く利用されてきたが、Cuはドライエッチングが困難であるため、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 技術を用いた埋め込み配線形成法 (ダマシン法) が採用されている。Cu-CMPの最大の課題の一つは、研磨剤に用いる砥粒によって研磨面に研磨傷などのダメージが発生することにあった。そこで日立製作所中央研究所が提案した、研磨傷が少ないことを特長とする砥粒フリー研磨剤技術を基に、研磨剤組成を改良することにより、高研磨速度と高平坦化特性を持つCu用研磨剤HS-C430シリーズを開発した。上記Cu用研磨剤に併せて開発したバリア層用研磨剤HS-T605シリーズを組み合わせることにより、多層Cu配線の形成を可能にした。

To meet the strong demand for faster semiconductor devices, the circuit interconnecting material is shifting from Al to Cu, which has higher electric conductivity. A damascene process using Cu-CMP (Chemical Mechanical Polishing) has been applied for Cu interconnection. However, the process has many problems; in particular, mechanical damage like scratches generated by the conventional CMP slurries containing abrasives. We have developed a novel abrasive-free Cu slurry HS-C430 series with a new formulation based on the abrasive-free polishing technology invented at Hitachi Ltd's Central Research Laboratory. The use of the HS-C430 series results in a low scratch density, a high removal rate and excellent flatness. A combinational use of the HS-C430 series with a concurrently developed barrier metal slurry HS-T605 series will enable a multilayer Cu interconnection.

### 〔1〕 緒 言

近年、半導体素子の高速化が進展している。高速化は配線材料の低抵抗化と層間絶縁膜の低誘電率化の2方向から検討されている。現在、Al配線に代わり、より低抵抗なCu配線の導入が本格化しようとしている。しかし、Cuにはこれまで広く利用されてきたドライエッチング法が適用できないため、Cu配線の形成にはダマシン法が採用されている<sup>1)</sup>。ダマシン法はあらかじめフォトリソ法でSiO<sub>2</sub>などの絶縁膜に配線形成用溝を形成し、この上にバリア層およびCuを堆積した後、配線溝以外のCuおよびバリア層をCMP (Chemical Mechanical Polishing) によって除去する方法である。

バリア層は、CuとSiO<sub>2</sub>絶縁膜の密着性の向上および、CuのSiO<sub>2</sub>絶縁膜中への拡散防止のための薄膜層で、主にTa系金属 (TaまたはTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、以下Taで代表する) が用いられている<sup>2)</sup>。Taは、Cuと化学的特性が大きく異なるため、Cu配線のCMP処理は、Cuを研磨した後にTaを研磨する2段階法が主体である。そこで、当社でもCuおよびTaを別々に研磨する2種類のCMP研磨剤の開発を進めた。

従来のCu用研磨剤はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの砥粒を薬液に分散させた懸濁液であり、高い研磨速度を得るために砥粒は必須と考えら

れていた。しかし、砥粒の添加は研磨傷の発生やCu配線部分の削れ過ぎによる平坦性低下の最大の原因となっていた。なお平坦性の低下とは、ディッシングと呼ばれる幅広配線パターン部で配線断面が皿状に窪む現象と、エロージョンと呼ばれる微細配線部でCuと共に絶縁膜も削れてしまう現象である。研磨傷は配線の断線、平坦性の低下はCu配線の抵抗値の増加につながり、共に素子信頼性を低下させる。このためCu配線用研磨剤には、研磨傷の低減と共にディッシングおよびエロージョンを低減させることが求められている。

これらの課題を解決する方法として、株式会社日立製作所中央研究所では、Cu表面に形成するCu反応層を工夫することにより、研磨パッドとの摩擦力で研磨を可能にした、砥粒フリー (砥粒なし) 研磨剤を世界に先駆けて提案した<sup>3), 4)</sup>。当社はこのアイデアを実現するため、凹凸のあるCMP処理面で凸部を選択的に研磨できる添加剤を見いだすことで、研磨速度が高く、しかも平坦性の良いCu用研磨剤HS-C430シリーズを開発した<sup>5)</sup>。以下、Cu用研磨剤の特性と共に、併せて開発したTa用研磨剤HS-T605シリーズの特性を報告し、最後にこれらのCMP研磨剤を用いて作製したCu配線の特性について報告する。

\*当社 総合研究所(現当社半導体材料事業部) \*\*当社 総合研究所 \*\*\*当社 総合研究所 (現当社知的財産部)  
\*\*\*\*当社 半導体材料事業部

## 〔 2 〕 砥粒フリーCu用研磨剤HS-C430シリーズ

図1に砥粒フリーCu用研磨剤による研磨の進行状況のモデル図を従来品と比較して示す。従来品（砥粒入り）ではCu表面に形成した酸化銅層を、ポリウレタン樹脂からなる研磨パッドとアルミナなどの砥粒で除去している。銅の酸化および酸化膜の除去を繰り返すことによってCuの研磨が進行する<sup>6)</sup>。一方、砥粒フリー研磨剤では、Cu表面に脆（ぜい）弱なCu反応層を形成し、研磨パッドとの摩擦力で除去しているため研磨傷が生じにくい。また、研磨の際に凸部は研磨が進むが凹部はCu反応層で保護されるため、研磨工程で平坦化が自動的に進行するという特長がある。

図2にCu用研磨剤開発の考え方を示す。砥粒フリー研磨剤開発のポイントの一つは、Cuは研磨するがTaは研磨しない（Cu/Ta研磨速度比を大きくする）ことにある。このためCu研磨後の断面図に示すように、微細配線部でのエロージョンの低減が可能になる。しかし開発当初の砥粒フリー研磨剤は、幅広配線部でCuの研磨が進みディッシングが大きくなるという問題があった。そこでディッシングの低減方法として、荷重依存性の大きい（研磨荷重が高い領域ではCuを高速で研磨できるが、低荷重域ではCuの研磨がほとんど進まない）研磨剤の開発を進めた。検討の結果、図に示すように凸部選択研

磨性（荷重の高い凸部では研磨速度が高く、荷重の低い凹部では研磨速度が遅くなる）の高い新しい研磨剤を開発し、凹凸の自動解消およびディッシングの低減を実現した。さらに、改良した研磨剤は研磨速度が遅いという課題も解決している。

図3には本開発で検討したCu用研磨剤の、研磨荷重と研磨速度の関係を示す。添加剤を加えていない基本組成の液ではCuの研磨速度が低く、しかも設定した荷重以上でCuの研磨速度が急増する特性が得られていないことがわかる。そこで、研磨剤組成の改良を検討した結果、基本組成に添加剤を加えることにより、Cuの研磨速度が設定された荷重で急増することがわかった。しかし、図3に示すように添加剤Aでは研磨速度が急増する荷重が高く、しかも高荷重領域でのCuの研磨速度も低いことがわかった。そこで、さらに検討を進めた結果、添加剤をBに換えることにより、研磨速度の急増する荷重を低下でき、しかもCuの研磨速度を増加させることができることを確認した。

添加剤Bの添加がCu反応層にどのような影響を及ぼしているかを調べるため、Cu反応層の解析を進めた。添加剤Bを加えた研磨剤中に24時間浸漬させたCu基板を、SEMで断面観察した結果を図4の写真に示す。この写真から約50nmの反応層が形成されていることがわかる。次いで、このCu反応層をESCAで分析したところ、2価のCuが含まれており、Cu反応

項目	従来品(砥粒入り)	砥粒フリー研磨剤
研磨モデル		
反応層の除去	パッドと砥粒でCuの酸化層を除去	パッドでCuの反応層を除去

図1 砥粒フリーCu用研磨剤の研磨モデル 砥粒フリー研磨剤では脆弱なCu反応層をパッドで除去する。  
Fig. 1 Polishing model of abrasive-free Cu-CMP slurry  
In an abrasive-free Cu-CMP slurry, the Cu-complex layer is removed by the polishing pad.

項目	従来品(砥粒入り)	砥粒フリー研磨剤	
		改良前	改良後
Cu/Ta研磨速度比	小	大	大
研磨荷重-研磨速度曲線			
	凸部の選択研磨性：中	凸部の選択研磨性：小	凸部の選択研磨性：大
断面形状			
	Cu研磨後		

図2 砥粒フリーCu用研磨剤の改良方針 Cu/Taの高選択比と凸部の選択研磨で平坦性を向上できる。  
Fig. 2 Design of abrasive free Cu-CMP slurry  
Flatness is improved by the high selectivity of the Cu/Ta removal rate and the selective polishing of the convex area.

層がCu<sup>2+</sup>の化合物層であることを確認した(図5)。またFT-IRの測定結果から、このCu反応層には添加剤Bの官能基の存在が確認された。これらの結果から、Cu反応層中に添加剤が取り込まれることを確認し、添加剤の選定が砥粒フリーCu用研磨剤の特性に大きく影響することがわかった。

添加剤Bを用いたCu用研磨剤HS-C430シリーズのCMP特性をまとめて表1に示す。この表から、本開発品は550nm/minのCuの高速研磨を実現していること、およびTaとの選択比が5,500と、従来の砥粒入りの研磨剤に比較して約2桁以上大きな値であることがわかる。また、研磨傷数が非常に少ないこともわかる。

### 〔3〕Ta用研磨剤HS-T605シリーズ

Ta用研磨剤としても砥粒フリーが好ましい。しかし、Taは化学的に安定で、水溶液中においてCuのように脆弱な反応層

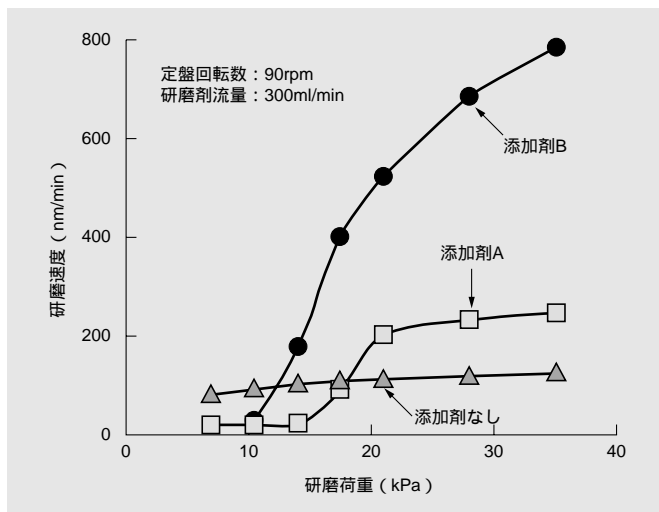


図3 研磨荷重-研磨速度特性に与える添加剤の影響 添加剤を加えることにより、しきい値荷重を持つ荷重依存性曲線が得られる。

Fig. 3 Influence of additives to the down force vs. removal rate Specific additives give a threshold characteristics.

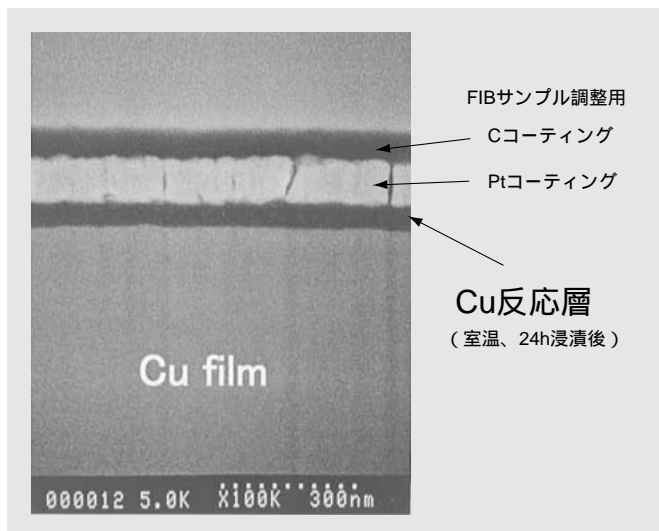


図4 Cu反応層断面のSEM写真 研磨剤への浸漬によりCu表面にCu反応層が形成されることがわかる。

Fig. 4 Cross sectional SEM photo of Cu-complex layer Cu-complex layer is formed on the Cu surface after dipping in the Cu-CMP slurry.

を形成させることは困難であったため、砥粒を添加した。ただし、砥粒は粒子径、分散安定性、硬度などの特性を参考に選定した。また、Cu研磨で得られた平坦性を確保するため、Taの研磨速度は高いがCu およびSiO<sub>2</sub>の研磨速度を低くしたTa用研磨剤を開発した。

表2にTa用に開発したHS-T605シリーズの研磨特性を示す。この表からTaの研磨速度は80nm/min、TaとSiO<sub>2</sub>の選択比は40、TaとCuの選択比は5であることがわかる。また、SiO<sub>2</sub>膜上(8インチ)の研磨傷数は5個と大幅に低減できていることがわかる。

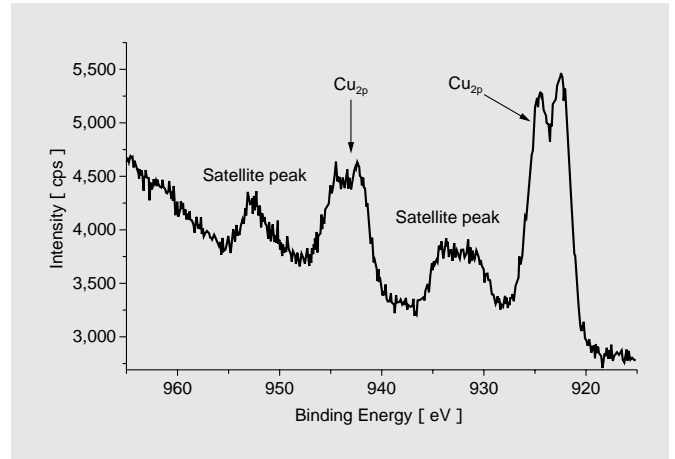


図5 Cu反応層のESCAスペクトル Cu<sub>2p</sub>のサテライトピークが観察されることから、Cu<sup>2+</sup>の状態が存在することがわかる。

Fig. 5 ESCA spectrum of Cu complex layer Cu-complex layer shows Cu<sub>2p</sub> satellite peaks, which means the Cu is in the Cu<sup>2+</sup> state.

表1 HS-C430シリーズの研磨特性(8インチブランケットウェハ評価) 500 nm/min以上の研磨速度と高選択比を示し、研磨傷も少ない。

Table 1 Polishing performance of HS-C430 series (using 8-inch blanket wafer)

The HS-C430 series has a high removal rate and high selectivity and produces very few scratches.

項目	目標値	HS-C430
研磨速度 (nm/min)	Cu	> 500
	Ta	< 1
研磨速度の選択比	> 100	5,500
研磨傷 (個/SiO <sub>2</sub> 膜付きウエハ)	< 50	3

表2 HS-T605シリーズの研磨特性(8インチブランケットウェハ評価) 高いTa研磨速度と高選択比を示し、研磨傷も少ない。

Table 2 Blanket wafer performance of HS-T605 series (using 8-inch blanket wafer)

The HS-T605 series has a high removal rate and high selectivity and produces very few scratches.

項目	目標値	HS-T605
研磨速度 (nm/min)	Ta	> 50
	SiO <sub>2</sub>	< 3
	Cu	< 20
研磨速度の選択比	Ta/SiO <sub>2</sub>	> 20
	Ta/Cu	> 5
研磨傷 (個/SiO <sub>2</sub> 膜付きウエハ)	< 50	5

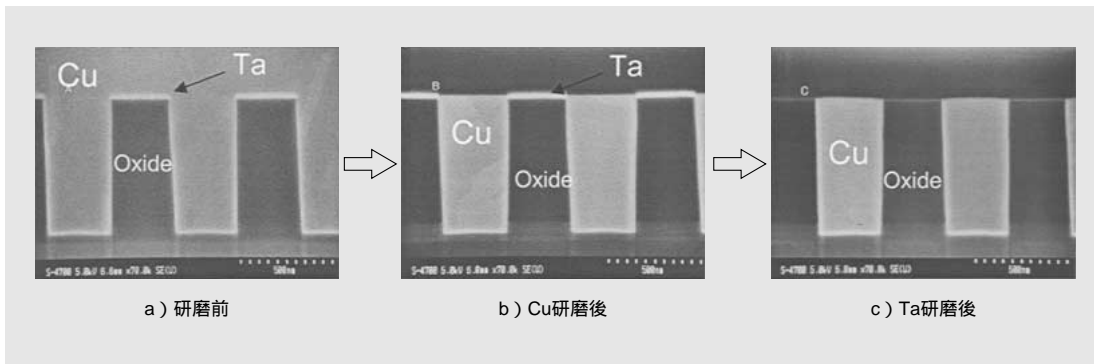


図6 SEMATECH 931ウエハの断面SEM写真(0.35/0.35 $\mu$ mライン/スペース部) Cu研磨後にはTaが残っており、Ta研磨後にもSiO<sub>2</sub>がほとんど削れていないことがわかる。

Fig. 6 Cross-sectional SEM photos of SEMATECH 931 wafer

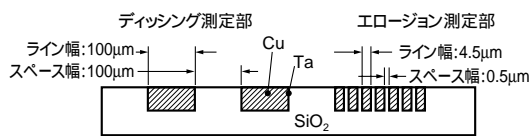
Ta metal remains after Cu removal, and very little SiO<sub>2</sub> loss is observed after Ta removal.

表3 パターン形成ウエハ研磨特性 HS-C430シリーズおよびHS-T605シリーズの組み合わせにより高平坦な研磨が可能である。

Table 3 Topographic wafer polishing performance

High flatness polishing is achieved by the use of both the HS-C430 series and the HS-T605 series.

項目	目標値	Cu/Ta研磨後
ディッシング (nm, L/S=100/100 $\mu$ m 配線密度50%)	< 50	35
エロージョン (nm, L/S=4.5/0.5 $\mu$ m 配線密度90%)	< 50	25
研磨傷 (> 0.16 $\mu$ m)	< 100	36



#### 〔4〕Cu配線付きパターンウエハの研磨特性

テストパターン上にCu/Ta膜を積層した8インチ基板を使用し、Cu膜をHS-C430シリーズで研磨後、Ta膜をHS-T605シリーズで研磨した試料の研磨特性を表3に示す。この表からディッシングは35nm、エロージョンは25nmと、優れた特性を示すことがわかる。また、研磨傷数は36個と非常に少ないこともわかる。

図6に幅0.35 $\mu$ m、スペース0.35 $\mu$ m配線パターン部のCMP処理後の断面SEM写真を示す。b)はCu研磨後、c)はTa研磨後の結果である。写真a)とb)を比べるとTaがほとんど研磨されていないことがわかる。これよりCuのCMP処理はTa膜が露出した段階で自動停止していることがわかる。また、オーバー研磨耐性が優れていることも別途確認した。写真c)からTa層研磨後にも、Taだけが除去されCuの膜減りがほとんど生じていないことがわかる。以上の結果から本開発品は高選択比と凸部選択研磨性を併せ持つため、設計値どおりの膜厚のCu配線形成が可能であることがわかった。

本開発品を用いて作製した半導体素子の断面写真を図7に示す<sup>7)</sup>。本開発品により7層の多層Cu配線形成が行われており、すべての層において完全に平坦なCu配線が形成されていることがわかる。

#### 〔5〕結 言

低研磨傷、高平坦性および高研磨速度を併せ持つ砥粒フリーCu配線用研磨剤HS-C430シリーズおよびTa用研磨剤HS-T605シリーズを開発した。本研磨剤を組み合わせ使用す

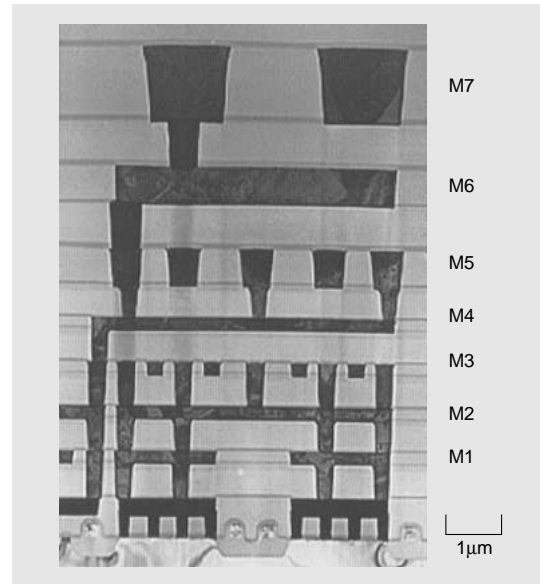


図7 Cu多層配線構造の断面SEM写真(提供:日立製作所殿) 7層のCu配線形成に、HS-C430シリーズとHS-T605シリーズが使用されている。

Fig. 7 Cross-sectional SEM photo of Cu multilayer interconnection

The HS-C430 series and HS-T605 series were used for the seven layer Cu structure.

ことにより、多層Cu配線の形成が可能であることを確認した。今後、低誘電率層間絶縁膜の導入に合わせ<sup>8)</sup>、より高性能な研磨剤の開発を行うと同時に洗浄液などの周辺材料へ展開していく予定である。

最後に開発にあたり、ご指導いただいた日立製作所中央研究所およびデバイス開発センタの関係者に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) D. Edlstein et al. : Tech. Dig. IEDM, 773 (1997)
- 2) 粟屋 : 月刊Semiconductor World, 2, 91 (1998)
- 3) S. Kondo et al. : Proc. IITC, 253 (2000)
- 4) S. Kondo et al. : J. Electrochem. Soc., 147, 3097 (2000)
- 5) M. Hanazono et al. : Proc. MRS Spring Meeting (in the press), (2001)
- 6) 土井俊郎編著 : 半導体CMP技術, 81, 工業調査会 (2001)
- 7) N. Ohashi et al. : Proc. IITC, 140 (2001)
- 8) R. D. Goldblatt et al. : Proc. IITC, 261 (2000)

## 工業材料事業本部

化成品事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5446-9110 FAX(03) 5446-9469
医薬品事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5446-9220 FAX(03) 5446-9467
自動車部品事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5446-9360 FAX(03) 5446-9461
複合材料事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5446-9210 FAX(03) 5446-9450
半導体材料事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5446-9250 FAX(03) 5446-9465
表示材料事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5446-9260 FAX(03) 5446-9465
電子基材事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5446-9300 FAX(03) 5446-9463
電子部品事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5446-9335 FAX(03) 5446-9464
感光性フィルム事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5446-9272 FAX(03) 5446-9112
オプト事業推進部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03) 5546-9375 FAX(03) 5446-9371
住機環境事業本部	〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7(板橋センタービル)
	☎(03) 5248-5500 FAX(03) 5248-5510

### 編集委員

岡村昌彦	中山忠光	松本源一	矢野健
大森英二	前川麦	金田愛三	横澤舜哉
中村吉宏	南好隆	田口矩之	泉多吉郎
加藤考司	須佐憲三	小泉泰伸	村形哲

### 日立化成テクニカルレポート 第37号

発行 平成13年7月

発行元 日立化成工業株式会社

〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号(新宿三井ビル)

電話 (03) 3346-3111(大代表)

事務局 研究開発推進室 電話(03) 5381-2401

編集・発行人 石丸 敏明

印刷所 日立インターメディックス株式会社

〒101-0054 東京都千代田区神田錦町二丁目1番地5号

電話 (03) 5281-5001(ダイヤルイン案内)

©2001 by Hitachi Chemical Co., Ltd. Printed in Japan (禁無断転載)

**日立化成工業株式会社**

ホームページアドレス <http://www.hitachi-chem.co.jp>