

低ウェハ応力 i 線対応感光性ポリイミド

Low Wafer Stress i-line Definable Polyimide

佐々木顕浩* Akihiro Sasaki 宮坂昌宏* Masahiro Miyasaka
廣 昌彦* Masahiko Hiro

近年のシリコンウェハの大径化，薄型PKGに対応するため，半導体用途の感光性ポリイミドには，硬化後のウェハの反り（ウェハ応力）がより小さいことや，高パターン精度・解像性が求められている。これらの特性を達成するため，ポリイミド前駆体の i 線透過性が高く，イミド化後の熱膨張係数が小さいベースポリマを設計した。そして，このポリマに感光性基を導入し，感光特性と硬化膜物性を評価した結果，高感度，高解像度，高耐熱性，低ウェハ応力などの特長を併せ持つ材料であることを確認した。本報はこの開発材の材料設計と代表的な特性をまとめたものである。

In order to cope with the recent technical trend; larger size wafer production and thinner packaging, a new photodefinable polyimide is demanded that can produce smaller wafer curvature (wafer stress) after curing and also can attain higher pattern accuracy and finer pattern performance. For this purpose, we have designed a new base polyimide with high i-line transparency as a precursor and a low coefficient of thermal expansion after curing. After introducing of a photosensitive group into this polymer, we evaluated the patterning performance and cured film properties of the polyimide. We found that this material has the advantages of high sensitivity, high resolution, high heat resistance, and low thermal expansion, which resulting in low wafer stress. This paper describes the material design and the typical characteristics of this newly developed material.

〔1〕 緒 言

半導体素子の信頼性向上のため，半導体表面保護膜（バッファコート膜）として，ポリイミドが多く用いられている。最近ではワンマスクプロセスを含めたプロセスの簡略化が可能な感光性ポリイミドに移行が進んでいる。

一方，メモリやマイクロプロセッサなど主要デバイスの生産性向上のためにシリコンウェハの大型化が，また情報機器用デバイスの薄型PKGに対応するためにシリコンウェハの薄型化が進んでいる。これらの技術動向において予想される問題点の1つは，シリコンウェハとバッファコート材（ポリイミドなどの有機材料）の熱膨張係数差によるシリコンウェハの反りが大きくなることである。熱膨張係数を比較するとシリコンウェハは $3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるのに対し，一般的なポリイミドは $3 \sim 5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であり，一桁（けた）違う値である。この熱膨張係数差から生じるウェハの反りは，製造工程での加工不良，搬送不良，割れの要因，あるいはデバイス特性への影響を考えると好ましくないものである。

本報では，このような課題に対し，硬化後のウェハ応力が小さく，かつ i 線ステップでの加工性にも優れる低応力感光性ポリイミドを設計・開発したので，以下これについて報告する。

〔2〕 ベースポリマの設計

バッファコート感光性ポリイミドは，**図1**に示すプロセスにより処理される。そこでベースポリマの構造設計では，まず露光時に用いられる i 線（365nm）ステップに対応するため，ポリイミド前駆体の状態では高 i 線透過性であること，そして硬化後には低熱膨張性となることが必要と考えた。

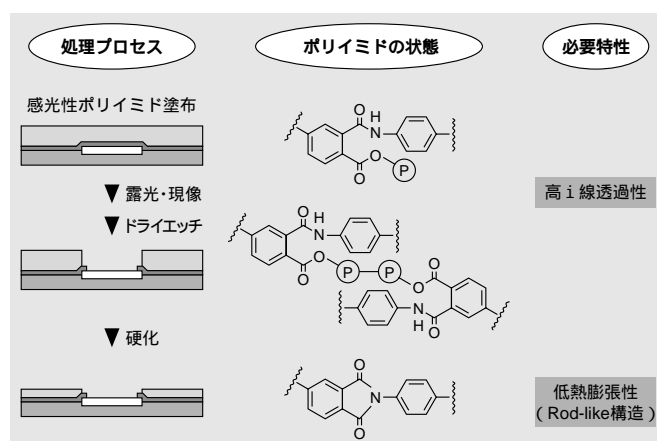


図1 感光性ポリイミド処理プロセスの概略 ポリイミド前駆体では高 i 線透過性であり，硬化後は低熱膨張性となるベースポリマを設計した。

Fig. 1 The outline of the photosensitive polyimide processing High i-line transparency of the precursor and low coefficient of thermal expansion after curing is expected of a new polyimide.

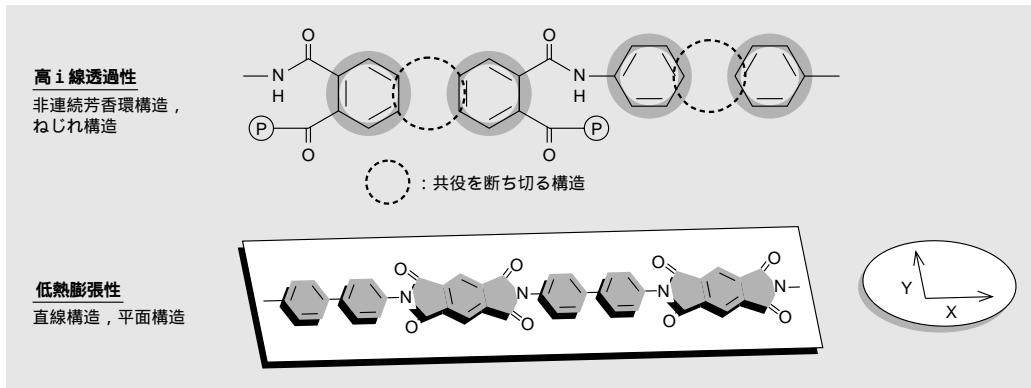


図2 i 線対応低ウェハ応力感光性ポリイミドの分子設計 高 i 線透過性には非共役芳香環構造, ねじれ構造を導入し, 低ウェハ応力とするため, イミド化後に直線構造となるような分子設計を行った。

Fig. 2 Design of molecular structure for highly i-line compatible low wafer stress polyimide

A discontinuous system and twisted structure was introduced into the aromatic system to attain high i-line transparency; straight line structure after thermal imidization was designed to attain low wafer stress.

ウェハ応力は, 基本的には式(1)で表される¹⁾熱応力で, シリコンウェハとポリイミド膜間に生じると考えた。

$$\sigma_t = (\alpha_F - \alpha_S)(T_f - T)E_f \dots \dots \dots (1)$$

σ_t : 熱応力, α_F : ポリイミドの熱膨張係数, α_S : シリコンウェハの熱膨張係数, T_f : ポリイミドのガラス転移温度, T : 測定温度, E_f : ポリイミド膜の2軸の弾性率

この式より, 低ウェハ応力化にはポリイミドの熱膨張係数, ガラス転移温度または弾性率を低くすることが有効であることがわかる。この中で, ガラス転移温度と弾性率を低くすると本来要求される重要な特性や機械的強度が低下すると考え, 熱膨張係数を低くすることとした。

熱膨張係数を低くするためにはポリイミド主鎖の直線構造化が有効である²⁾。これまで当社(現日立化成デュポンマイクロシステムズ: 以下, HDMSと略す)は, ポリイミド主鎖を直線的構造とした低熱膨張タイプPIX-L110SXほかを開発・上市している。しかしながら, このような既知材料ベースでネガ型感光性ポリイミドにしてi線露光すると, 膜表面に近い部分だけが光硬化し, 現象後の基板面近くの寸法がマスク寸法よりも広がり, 高精度なパターンが得られない問題があった³⁾。この原因は主として, ポリイミド前駆体のi線透過性が低いことにある。

ポリイミド前駆体の光透過性は, テトラカルボン酸部位とジアミン部位とのドナー・アクセプタ性, 立体因子, 電子共役系の広がりなどの影響を受ける⁴⁾。なお吸収波長域の短波長化に有効な脂肪族系やフッ素系ポリイミドは, 耐熱性や接着性に問題があったため, 今回は用いなかった。

そこで, ポリイミド前駆体のi線透過性が高く, イミド化後に直線構造(低熱膨張係数, 低ウェハ応力)となる, 図2に示すような非フッ素系芳香族ポリイミド構造を設計した。すなわちポリイミド前駆体構造内の電子共役系が短くなるように, 非連続芳香環構造や芳香環間でねじれ構造をとるようにした。このことによって, ポリイミド前駆体での高i線透過性と硬化後の低熱膨張性が可能になると考えた。このように設計したポリイミドをベースに, これまでの蓄積によりネガ型感光性ポリイミドとした開発材HD-LSXBについて以下述べる。

【3】HD-LSXBのウェハ応力

シリコンウェハ上にHD-LSXBと, 比較のためHDMS製品i線対応感光性ポリイミド(PL-3708)をそれぞれ塗布, プリベークし, 硬化, 冷却過程におけるウェハ応力を測定した結果を図3に示す。ここでウェハ応力は, シリコンウェハ上にポリイミド前駆体膜またはポリイミド膜を形成し, シリコンウェハの反り量からウェハ応力を算出する装置(KLA-Tencor社製FLX-2320)を用いて求めた。

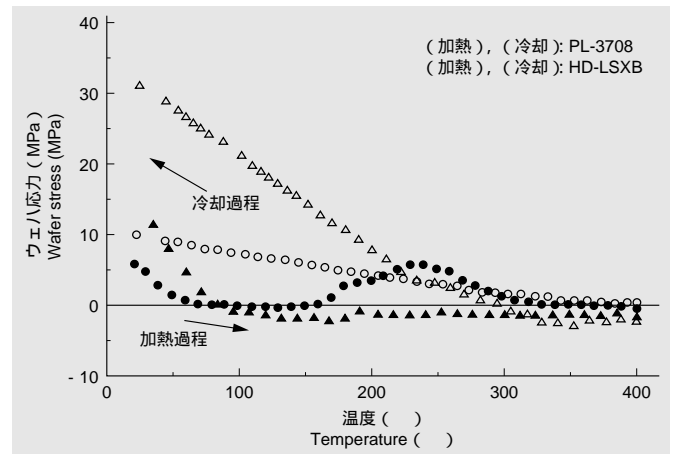


図3 ウェハ応力の温度プロファイル HD-LSXBはシリコンウェハとの熱膨張係数差が小さいため低ウェハ応力である。

Fig. 3 Temperature profiles of the wafer stress HD-LSXB has smaller difference in the coefficient of thermal expansion from the silicon wafer, resulting in lower wafer stress.

HD-LSXBは冷却開始温度(400°C)からウェハ応力が発生しているが, 冷却過程におけるウェハ応力の増加量が小さく, 最終的な室温におけるウェハ応力は低く, 10MPa程度であった。昇温による熱硬化の間に応力は緩和されているが, ガラス転移温度と推定される温度からの冷却過程でウェハ応力が蓄積することから, 前述の式(1)に従う熱応力であることが確認できた。硬化後の膜質は, 表1に示すようにガラス転移温度が400°C以上, 弾性率が7.0GPaおよび線熱膨張係数が $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であったことから, 設計どおりに低熱膨張性

化ができ、このことによって低ウェハ応力となったことが確認できた。

低熱膨張性は、ポリマ主鎖を図2のように膜面内配向させることで得られたと考えるが、この面内配向度は光学異方性（複屈折）を測定することにより確認した¹⁾。一般的なポリイミドであるベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）とジアミノジフェニルエーテル（DDE）からなるポリイミドの硬化膜（熱膨張係数： $43 \times 10^{-6} \cdot ^{-1}$ ）の複屈折¹⁾（0.013）に比べ、HD-LSXBの硬化膜の複屈折は0.160であり、非常に高い値であった。このことから、HD-LSXBは設計どおりポリマ分子が面方向に高度に配向しているために低熱膨張性となったことが確認できた。

HD-LSXBの硬化温度とウェハ応力の関係を図4に示す。350 - 400 の範囲では高温ほど低ウェハ応力である。比較に用いたHDMS製品 i 線対応感光性ポリイミド（PL-3708）に比べ、いずれの硬化温度においても低応力であった。さらに、硬化後膜厚とウェハ応力の関係を調べた結果を図5に示す。HD-LSXBは実用硬化後膜厚5 μ m、10 μ mのいずれにおいても10MPa程度の低いウェハ応力であった。

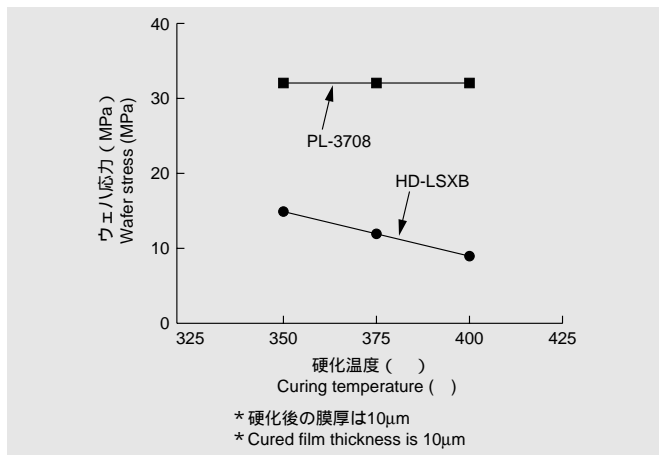


図4 硬化温度とウェハ応力 硬化温度により、ウェハ応力は変化するが、350 - 400 の温度範囲では低ウェハ応力である。

Fig. 4 Curing temperature and wafer stress

Although the wafer stress for HD-LSXB varies in the curing temperature range of 350-400, it is smaller compared with that for PL-3708.

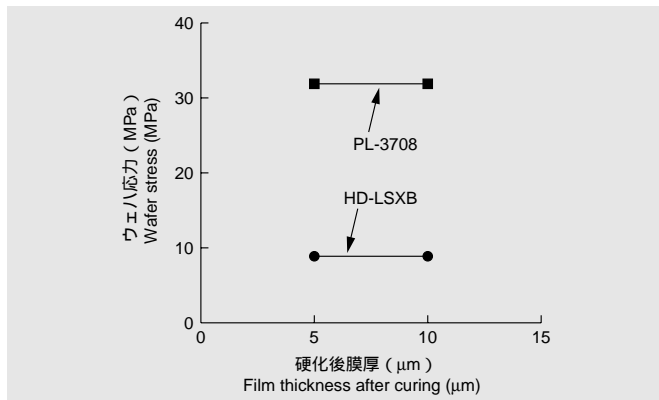


図5 硬化後膜厚とウェハ応力 実用的な膜厚である5 μ m、10 μ mにおいて低ウェハ応力である。

Fig. 5 Film thickness and wafer stress

The wafer stress for HD-LSXB is lower than that for PL-3708 in the practical film thickness of 5-10 μ m.

〔4〕 HD-LSXBの硬化後膜質

HD-LSXBの硬化膜物性を表1に示す。HD-LSXBは、半導体に広く使用されている非感光性ポリイミドPIX-3400よりも、さらに引張り強度、伸びなどに優れ、かつ低熱膨張性である。また、比誘電率も低いという特長を有している。

表1 HD-LSXBの膜物性 HD-LSXBは非感光性ポリイミドと同等以上の膜物性を有している。

Table 1 Film properties of HD-LSXB

HD-LSXB has physical properties superior to those of non-photosensitive polyimide.

項目 Items	HD-LSXB	PIX-3400
引張り強度 (MPa) Tensile strength (MPa)	300	152
引張り伸び (%) Elongation (%)	20	15
弾性率 (GPa) Elastic modulus (GPa)	7.0	2.7
線熱膨張係数 ($\times 10^{-6} \cdot ^{-1}$) Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6} \cdot ^{-1}$)	10	55
ガラス転移温度 (°C) Glass transition temperature (°C)	> 400	296
重量減少温度 (1%) (°C) 1% weight loss temperature (°C)	410	450
接着性 (h)* Adhesion (h)	> 500	> 500
比誘電率 (1KHz, 50%RH, 23°C) Dielectric constant (1KHz, 50%RH, 23°C)	2.9	3.2

*基板: SiO₂, PCT: 125, 2×10^5 Pa, 碁盤目試験

*Substrate: SiO₂, PCT: 125, 2×10^5 Pa, Cross-cut test

〔5〕 HD-LSXBのパターン化プロセスとパターン性

薄膜仕様および厚膜仕様（硬化後の最終膜厚が5 μ mと10 μ m）として樹脂分濃度や感光剤配合を調整・検討し、最終的なパターン化するための代表的プロセス条件を表2に示す。塗布条件はいずれも大型ウェハ塗布時に求められる低速スピン速度2,000r/minで均一な塗膜形成が可能であった。200mmウェハ面内の膜厚ばらつき（ σ)は0.1 μ mであった。i線ステップでの露光量100~200mJ/cm²により現像後の残膜率90%以上が得られ、高感度、高コントラストであった。厚膜仕様（プリベーク後膜厚20 μ m）の現像後のライン&スペース断面SEM写真を図6に示す。4 μ mライン&スペースが開口しており、高アスペクトパターンが得られた。

良好なパターン性が発現した理由をポリマ側鎖感光性基の光反応性から調べた。光熱量反応解析装置（Photo DSC,セイコーインスツルメント製SSC/5200-PDC121）を用い、光重合熱から光反応率を求めた。なお、比較として低i線透過性の低熱膨張ポリイミドを用いた。その結果を図7に示す。HD-LSXBに比べ、低熱膨張ポリイミドの光反応速度は遅かった。この結果から、ベースポリマのi線透過性が感光性基の反応速度に影響を与えていると推定される。

表2 パターン形成プロセス条件の一例

Table 2 Example of patterning process conditions

プロセス Process	薄膜仕様 Thin film specification	厚膜仕様 Thick film specification
塗布 Coating	1,000r/min, 10s	
	2,000r/min, 10s	
プリバーク Prebaking	80 , 100s	95 , 100s
	95 , 100s	110 , 100s
プリバーク後膜厚 Film thickness after prebaking	10 μ m	20 μ m
露光 (i 線ステッパ) Exposure (i-line stepper)	100mJ/cm ²	200mJ/cm ²
現像 (バドル法) Development (Puddle method)	30s x 2	60s x 2
現像後膜厚 Film thickness after development	9 μ m	19 μ m
開口マスク寸法 (L&S) Opening mask size (L&S)	3 μ m	4 μ m
熱硬化 (拡散炉 , 窒素雰囲気) Post baking (Diffusion tube, N ₂ atmosphere)	400 , 60min	
硬化後膜厚 Film thickness after post baking	5 μ m	10 μ m

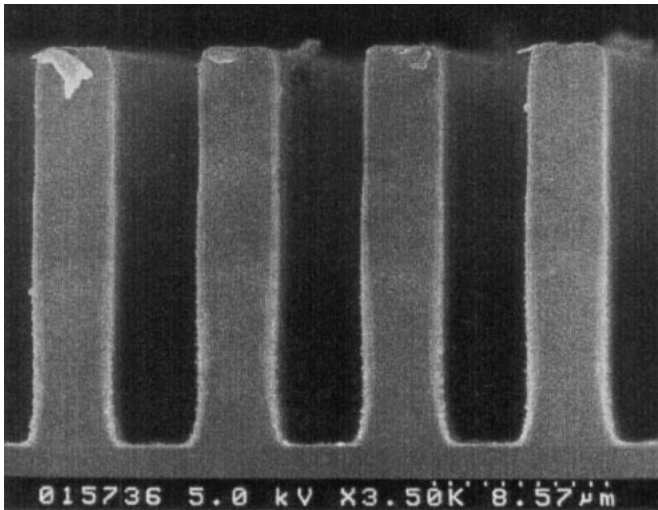


図6 現像後のSEM写真 プリバーク後膜厚20 μ mでライン&スペース4 μ mのパターンが得られる。

Fig. 6 SEM photograph after development
4 μ m line and space was obtained at 20 μ m thickness of prebaked film.

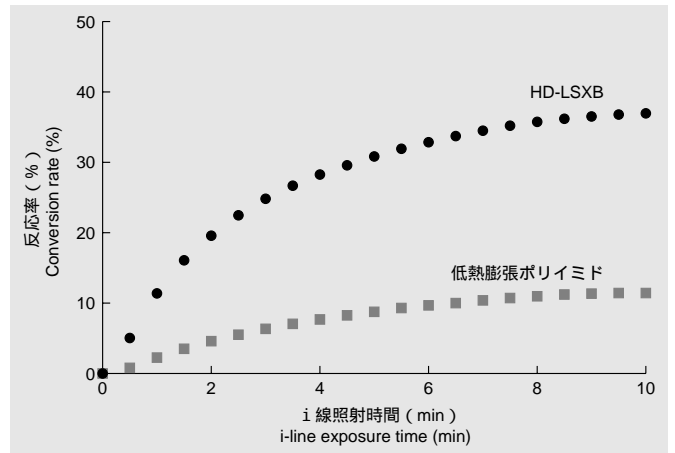


図7 i 線照射時間と光反応率 HD-LSXBは既存の低熱膨張ポリイミドに比べ、感光性基の光反応速度が速い。

Fig. 7 Photo conversion rate and i-line exposure time
Compared with the conventional polyimide with low coefficient of thermal expansion, HD-LSXB has higher photo reaction rate.

〔6〕 結 言

半導体素子の表面保護膜用低ウェハ応力 i 線対応感光性ポリイミドを、ポリマの硬化前光透過性と、硬化後の面内配向性を考慮した設計とすることにより開発した。

開発したHD-LSXBは、高い感度と高い解像度を有し、硬化膜特性（特に低ウェハ応力性と低誘電性）にも優れていることから、今後求められる300mmウェハプロセスや、薄型パッケージ用途に適した i 線対応感光性表面保護膜材料として期待できる。

参考文献

- 1) M. Ree et al. : J. Appl. Phys. 75 (3), 1 February, 1410-1419 (1994)
- 2) 金城, 外 : 熱硬化性樹脂, Vol.8, No.4, 22-35 (1987)
- 3) 鍛冶, 外 : i 線ステッパ対応感光性ポリイミドPL-3708, 日立化成テクニカルレポート, 27, 15-18 (1996)
- 4) N. N. Rukhiyada et al. : Vysokomol. Soedin. Ser. A34 (3), 91-98 (1992)