

善積 章  
A. Yoshizumi

20世紀における高分子化学の成長はすばらしいものであった。その恩恵は、社会のすみずみにまで及んでいる。当社でもシリコン樹脂からエンジニアリングプラスチック、ポリイミド樹脂に至る多種多様なポリマーが新製品の創出、品質の向上を目的に広範に使われている。21世紀を迎える知的情報化社会においても、ポリマー材料は、その性能の多様性、大量生産の容易さから、情報・画像処理機器などをはじめとする次世代機器に広く応用されると考えられる。

ここでは、ポリマー材料に新しい機能を付与できるポリマー構造の開発と、さらなる高性能化に向け、当社および東芝シリコン(株)、東芝ケミカル(株)が取り組んでいるポリマー材料開発の現状ならびに材料技術の将来動向について述べる。

The polymer industry has shown remarkable development this century, with people throughout the world having benefited from the production of various types of polymer materials. In Toshiba also, polymers from silicone resin to polyimide resin are widely used in newly developed electrical and electronic products. In the next century, which will be the era of the intellectual information-oriented society, new polymers will be used in many types of information and imaging devices.

This paper describes current trends in new polymers and newly developed polymer materials in Toshiba and companies belonging to the Toshiba Group, from the standpoint of achieving new functional properties.

### 1 まえがき

ポリマー材料は当社で絶縁材料、構造材料、接着剤、さらに光機能材料などとして広く使用され、部品に組み込まれて新製品の創出に寄与している。

フェノール樹脂の実用化から始まったポリマー材料の開発は、ナイロン、ポリエチレン、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂などの特徴ある合成樹脂を次々と生み出し、広範な機能をもつポリマー製品群を形成している。

また、以上のように多くのポリマーが生み出され、新しい構造をもつポリマーはもう出ないのでは、と言われてきたなかで、ポリシランなどの新規分子構造のポリマー、またシリコンラダーポリマーのように構造制御されたポリマー、耐熱性の高いスーパーエンブラ(エンジニアリングプラスチック)をさらに架橋させて耐熱性をよりいっそう高める合成技術、など多くの新しい技術の潮流が生じている。

今回、それらの技術動向の一部を紹介する。

### 2 ポリシラン機能性高分子

ポリマー材料の耐熱性を向上させる手段としては、ポリイ

ミド高分子のように有機分子を素材に用いて分子に剛直性をもたせる方法と、そのように分子構造の剛直化を耐熱性向上手段とするのではなく無機系の分子を有機高分子に導入する方法がある。すなわち、シリコン樹脂やフッ素樹脂である。

当社はシリコン樹脂の研究に早くから取り組み、絶縁用を始めとして多くのシリコン応用製品を生み出し、シリコン樹脂の研究分野で先駆的な役割を果たしてきた。シリコン樹脂は、無機原子のケイ素と酸素原子が連なった鎖状の高分子にメチル基などの有機分子が多数結合した構造をもつポリマーであり、その優れた耐熱性、撥(はっ)水性、安全性、などから各種分野で広範に使用され産業への寄与はきわめて大きい。

これに対し、最近とみに注目を集めているのが、より無機高分子としての性格の強いポリシランポリマーである。その構造は、ケイ素原子が鎖状に連なった主鎖をもつ高分子である。すなわち、主鎖は半導体基板に使われているシリコン構造をもち、側鎖が有機分子からなる無機-有機複合ポリマーである。その主鎖構造から、光導電性、光反応性、光学機能などをもつ機能性ポリマーの実現が期待でき、一方、側鎖の構造からは有機分子のもつ多様な反応性と機能性を付与することができる。

表1. 各種ケイ素化合物の特性比較  
Properties of various silicon materials

	シリコン	ポリシラン	シリコン
化学構造式 (代表例)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\   & &   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   & &   \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   &   \\ -\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}- \\   &   &   \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   &   &   \\ -\text{Si}- & \text{Si}- & \text{Si}- \\   &   &   \\ -\text{Si}- & \text{Si}- & \text{Si}- \\   &   &   \\ -\text{Si}- & \text{Si}- & \text{Si}- \end{array}$
物質状態	液体-固体(熱溶解・溶剤可溶)	固体(熱溶解・溶剤可溶)	固体(不溶不融)
導電性(Ωcm)	~10 <sup>15</sup>	~10 <sup>1</sup> (イオンドープ品)	~10 <sup>-2</sup> (イオンドープ品)
特長	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ゴム・エラストマー化が可能</li> <li>・硬化反応を自在にコントロールできる</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・励起発光する</li> <li>・有機基修飾によりホールの移動が可能</li> <li>・酸化により無機化する</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・半導体化が可能</li> <li>・熱酸化が可能</li> </ul>

表1にポリシランポリマーの特長をまとめた。

ポリシランの研究は現在、これまでの基礎研究を基に実用技術の開発に取り組んでいる段階にある。その研究トレンドを以下に述べる。

すなわち、ポリシラン骨格の耐熱性を生かした超耐熱ラダーポリマーの合成、ポリシランの光酸化もしくは熱酸化反応を応用した無機膜合成など、さらにポリシラン主鎖の電子共役を応用した導電性、半導電性回路の形成、ポリシラン主鎖に基因する光学的特異性を利用した非線形光学材料の開発、側鎖の反応性分子を利用した配向性超薄膜による表面改質、などの技術開発が進められている。

当社は、将来の新しい半導体デバイスの創出に向けて機能回路の形成技術、すなわち、ポリシラン主鎖の電子共役を利用したシリコンウェーハ上への導電性回路の形成と酸化反応による絶縁膜の形成について研究を進めている。さらに、当社のもつ化学合成技術を基に光機能膜の開発に向け反応性のポリシラン超薄膜の研究を推進している。ポリシランは、無限の可能性をもつポリマーであり、その本来もつ機能を十分に生かせるように研究と開発を進める。

### 3 半導体回路形成用フォトレジスト

メモリをはじめとする最先端半導体デバイスの高集積化は回路パターンをどこまで微細加工できるかにかかっており、なかでも回路露光用のフォトレジストポリマーの役割はきわめて大きい。

現在、短波長化による微細加工を目的に、露光源が従来のi線光(365 nm)からKrFエキシマレーザ光(248 nm)に移行する過渡期にあり、さらに次世代リソグラフィシステムの開発に向け、より短波長のArFエキシマレーザ光(193 nm)用のステップおよびフォトレジストの研究が盛んに行われている。

i線光からKrFエキシマレーザ光への光源の転換は、リソグラフィ技術を大きく変えた。なぜなら、光源の変化によりレンズおよびフォトレジストに対してより厳しい性能が要求されたからである。すなわち、現状のエキシマレーザの出力が従来の光源よりもかなり小さいために、光透過率の高いレンズと、より高感度のフォトレジスト材料が必要とされた。

このことから、化学増幅型と呼ばれる高感度レジストがKrFエキシマレーザ光用レジストの主力となっている。主力となるポジ型化学増幅レジストは、触媒反応により十分な感度を得る。そのプロセスは、現像液への溶解性を抑止したベースポリマーと、光により酸を発生する光酸発生剤からなるレジストにエキシマレーザ光を照射することから始まる。その後、加熱することで感光部の酸が触媒的にベースポリマーに作用し、ポリマーに結合している溶解抑止基を連鎖反動的に切り離すことでポリマーが一気に現像液に溶ける構造に変わる。

KrFエキシマレーザ光用レジストは、化学増幅化に伴う不安定性の問題も新しい添加剤の開発によりほぼ解決し、0.25 μmレベルの解像が可能となっている。

一方、1 GビットDRAM以降の0.15 μmレベル以下の微細加工に向けたArFエキシマレーザ光用レジストは、まだ研究の段階にある。KrFエキシマレーザ光(248 nm)からArFエキシマレーザ光(193 nm)への転換は、短波長化によりレジスト材料にとってさらに大きな課題を抱えることとなった。

従来のレジスト用ベースポリマーは、フェノールを基本骨格とした構造のため193 nmに強い光学吸収をもつ。そのため、ArF光がレジスト膜内で減衰し、パターニングが不能となる。そこで、193 nmに吸収帯をもたず加えて半導体プロセス上からは欠かせない性能である耐ドライエッチング性に優れた新規レジスト組成の開発が必要となっている。

ベースポリマーとしては、フェノール系から193 nmに吸収帯をもたない脂環式タイプのポリマー、例えばノルボルネン分子構造などの導入が多く試みられている。

当社は、従来のベンゼン環を含むフェノール系ポリマーの優れた作業性、安定性を維持しながら193 nmに吸収をもたないポリマー分子構造を見いだすためにコンピュータを用いて量子化学的に最適構造をシミュレーションし、ベンゼン環類似の構造をもつナフタレン環分子が193 nmでArF光をよく透過することを突き止めた。

この結果に基づき、ベースポリマー、溶解抑止剤などのレジスト成分を、ナフタレン環をもつ化合物で構成し、0.15 μmレベルに近い微細パターンの露光に試験的に成功している(図1)。

次世代露光システムとして現在X線露光、電子線露光、などがあげられているがArFエキシマレーザ光が採用される可能性は高い。シミュレーション技術とポリマー合成技術を駆使して次世代リソグラフィプロセスが必要とするレジスト材料を用意する。

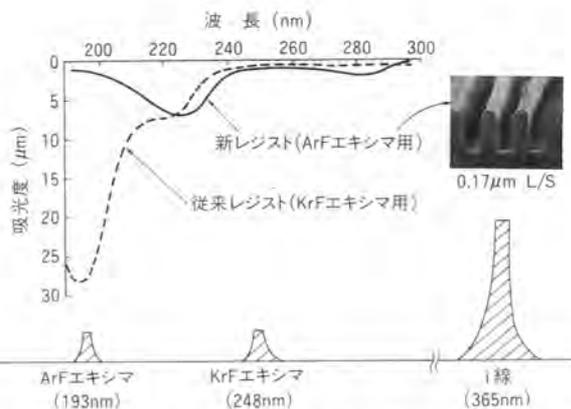


図1. ArFエキシマレーザー用レジストの光吸収特性 ArFエキシマレーザー光による露光を阻害する従来レジストの193nm近傍の吸収をレジスト構造を改良することでシフトさせ、0.17 $\mu$ mレベルの微細パターンへの解像が可能となった。

Photoabsorbance of new photoresist material for ArF excimer laser

#### 4 半導体用ポリイミド絶縁膜

ポリイミド樹脂は、高い耐熱性と優れた機械特性から高性能材料としてエレクトロニクス用や宇宙航空産業用として、広い分野で使用されている。ポリイミド樹脂は、ワニスやフィルムとして用いられる縮合型のポリイミド樹脂と成型材料に用いられる付加型のポリイミドに大別できる。付加型のポリイミドは反応性の二重結合をもつマレイミド化合物から合成されるためマレイミド樹脂とも呼ばれる。付加型のポリイミド樹脂は、最近半導体封止用エポキシ樹脂の後継樹脂の候補として盛んに研究が行われている。

ここでは、縮合型のポリイミド樹脂の動向について説明する。以下で述べるポリイミド樹脂はすべて縮合型のポリイミド樹脂である。

これまでポリイミド樹脂は、主にその耐熱性を生かして重電機器の絶縁用にワニスやフィルム形で使用されてきた。その後、ポリイミド樹脂はTAB(回路基板テープ)用フィルム、半導体素子の表面保護膜、半導体チップ用マウント剤、LCD(液晶表示デバイス)用液晶配向膜などのエレクトロニクス分野への応用が急増した。エレクトロニクス分野への展開に伴い、低膨脹ポリイミド、感光性ポリイミドなどの新しい機能性ポリイミドが開発され現在に至っている。しかし、より厳しい条件下、特に樹脂にとっては超高温と位置づけられる400 $^{\circ}$ C以上の耐熱性を要求されるなど、ポリイミド樹脂にはよりいっそうの高性能化、高機能化が望まれている。

特に、これからの情報通信分野の飛躍的な情報処理量に対応するためには、高速、低電力駆動のロジック、CPUの開発が不可欠であり、そのためには電力ロスを少なくできる低誘電率かつ低誘電損失の絶縁材料が必要となっている。

その手段の一つが、誘電特性に優れたポリイミド樹脂を半導体デバイスの層間絶縁膜として用いることであり、多くの

試みが行われている。当社では、低誘電率を実現できる分子構造を量子化学に基づく分子軌道計算法を用いて推定し、ポリイミド樹脂の分子容積を大きくすることで低誘電率化を実現した。すなわち、分子容積の大きなフッ素原子をポリイミド分子に付加させるとともに、ポリイミド主鎖を分子容積の大きな屈曲構造に変えることで、熱分解温度が450 $^{\circ}$ C以上で誘電率が2.6と、きわめて優れた耐熱性と誘電性能をもつポリイミド樹脂の合成に成功した。

さらに、低温硬化型のポリイミドおよび感光性ポリイミドの開発にも成功している。従来のポリイミド樹脂は、硬化温度が300 $^{\circ}$ C以上であった。開発した低温硬化ポリイミド樹脂は新しい触媒の開発により180 $^{\circ}$ C以下での低温硬化が可能となった。一方、感光性ポリイミドは、フォトレジスト技術を活用し、i線用ポジ型ポリイミドを完成させた。

ポリイミド樹脂の最大の特長である耐熱性を大幅に向上させ450 $^{\circ}$ Cにまで達する新規ポリイミドを開発した。今後も、ポリイミド樹脂に対する新機能の獲得といっそうの耐熱性の向上を目指して新しい分子構造の探索を推進する。

#### 5 半導体封止用耐熱樹脂

半導体素子の高集積化は、メモリに代表されるように急速に進んでいる。一方で、半導体パッケージは年々小型・薄型化している。このような高集積化、小型化に加えて回路基板への半導体パッケージの実装方法の変化がプラスチックパッケージに要求される性能をきわめて高度なものに変えている。すなわち、高密度実装を実現するために従来のスルホール実装から表面実装へと基板実装が変化した。そして表面実装の導入により、プラスチックパッケージの信頼性の良否が表面実装時の高温に耐えられるかどうか依存することとなった。なぜなら、放置により吸湿の進むプラスチックパッケージでは、VPS(フロロカーボン蒸気加熱:約215 $^{\circ}$ C)リフローやIR(赤外線加熱:約240 $^{\circ}$ C)リフローなどの方法で表面実装を行うと、パッケージ内部での水分の急激なガス化による内圧の上昇を招く。その結果としてパッケージクラックという形で不良が発生することになる。

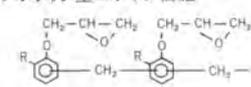
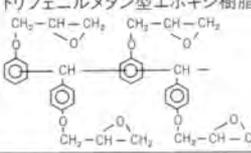
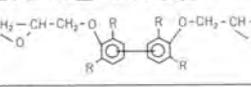
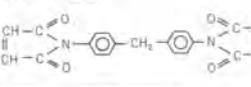
従来タイプのエポキシポリマー、すなわち、ノボラックタイプのエポキシ樹脂は表面実装加熱に弱く、信頼性の保証が困難であった。

そこで、高温での強度を高めるために剛直な分子構造のポリマー材料の採用が図られ、分子間に多くの架橋構造を形成できる耐熱性エポキシ樹脂や前述したマレイミド樹脂が検討された。当社は、耐熱性の目安であるガラス転移温度がほぼ200 $^{\circ}$ Cの耐熱性エポキシ樹脂をすでに開発し実用化している。一方マレイミド樹脂は、耐熱性については優れるものの成形性が不十分で、現在改良中である(表2)。

また、最近より高度の耐はんだリフロー性を付与するため

表2. 半導体封止用樹脂の構造とその特長

Chemical structure and properties of encapsulation resins

	樹脂名と化学構造式	硬化物の性質	樹脂の特長
従来樹脂	ノボラック型エポキシ樹脂 	ガラス転移温度 150~160℃	<ul style="list-style-type: none"> <li>成形性に優れる</li> <li>電気絶縁性に優れる</li> <li>樹脂の純度が高い</li> </ul>
	トリアニルメタン型エポキシ樹脂 	ガラス転移温度 190~200℃	<ul style="list-style-type: none"> <li>高温での強度が高い</li> <li>高温での電気絶縁性に優れる</li> <li>耐薬品性に優れる</li> </ul>
新規樹脂	ビフェニル型エポキシ樹脂 	ガラス転移温度 130~140℃	<ul style="list-style-type: none"> <li>接着性に優れる</li> <li>樹脂の粘度が低い</li> <li>柔軟性に優れる</li> </ul>
	マレイミド樹脂 	ガラス転移温度 200~250℃	<ul style="list-style-type: none"> <li>高温での強度が高い</li> <li>接着性に優れる</li> <li>樹脂の粘度が低い</li> </ul>

に、パッケージへの吸湿を抑えることができ、かつ内部のデバイスとの接着性に優れたビフェニル型のエポキシ樹脂が開発された。

このタイプの封止樹脂は、ビフェニル型エポキシ樹脂の低い溶融粘度を生かしてフィラーを90%程度まで高充填(てん)し、封止材料に要求される低熱膨張化を図り、かつビフェニル樹脂特有の高接着性により半導体チップとの一体性を確保できる。現在、耐はんだリフロー性にもっとも優れた樹脂は、このビフェニル樹脂である。しかし、この樹脂は、成形性、硬化性の点からは従来樹脂に及ばない。この点の改良を続けている。

さらに次世代の封止樹脂として注目されているのがエンブラと呼ばれる熱可塑性耐熱樹脂の導入である。すでに、この10年間エンブラ製封止樹脂の開発が行われてきた。しかし、いまだパッケージに封入される半導体素子との接着性を十分確保できず信頼性保証の点が不十分で、LSI用途には実用化されていないのが実情である。

ただ、エンブラ製封止樹脂は、リサイクル化が可能である、成型時間が短い、容易に難燃化できる、常温での保管が可能など、従来のエポキシ樹脂やマレイミド樹脂にない優れた性能をもつ。最近になって接着性も改善されつつあり、樹脂の性能が実用レベルに近づいている。

以上述べたように半導体封止用の次世代ポリマーは、エンブラやマレイミド樹脂など、耐熱性に優れかつ強靱(じん)なポリマー系になるものと考えられる。

## 6 あとがき

これまでポリマー材料は、硬化して不溶不融になる熱硬化性樹脂と、高温では溶融してプラスチック化する熱可塑性樹脂に分類されてきた。熱硬化性樹脂は、耐熱性の高い点に最大の特長があり、一方熱可塑性樹脂は、衝撃に強い、すなわち強靱性の高さに特長があった。

この熱硬化性と熱可塑性樹脂の特長を合わせもつ材料を合成することがポリマー研究者の長年の夢であった。最近、熱可塑性樹脂の中でも耐熱性の高いエンブラであるPPE(ポリフェニレンエーテル)樹脂に反応性の分子を結合させて、高温で熱架橋させることによりガラス転移温度を40℃も向上させることのできる樹脂技術が開発されている。さらに、はしご状ポリマーのようなポリマーの構造を精密に制御できる技術も立ち上がりつつある。例えば、シリコン樹脂やポリシランのラダーポリマーである。

今後はポリマーに対して光機能を与えるにしろ、導電性機能を与えるにしろ、高性能のポリマーを得るためには精密な分子制御が必要になる。すなわち、ポリマー技術もこれまでのランダムな重合による合成から分子制御された重合の段階に入っており、その実現にはコンピュータシミュレーションが欠かせない。一方、重合反応の高度のコンピュータシミュレーションによって、まったく新しい先端ポリマー素材を合成するのも夢ではない。

21世紀に向け、ライフサイクルアセスメント(LCA)、すなわち、ポリマーの合成から最終製品の廃棄に至るライフサイクルの環境負荷をコントロールするLCAの考えを取り入れながら新規製品の創出につながる新しいポリマー材料の研究開発を続ける。

## 文献

- 田中正人：ケイ素系高分子材料の研究開発の現状と成果概要，第2回ケイ素系高分子材料シンポジウム予稿集，pp.1-12 (1994)
- 内丸祐子：ラダー型構造のケイ素系高分子の合成とその性質，第2回ケイ素系高分子材料シンポジウム予稿集，pp.51-62 (1994)
- 早瀬修二，他：機能性ポリシランの合成とそれを使った配向薄膜，東芝レビュー，48，9，pp.699-702 (1993)
- 沢井和弘，他：超LSI用半導体封止材料，東芝レビュー，48，5，pp.388-391 (1993)



善積 章 Akira Yoshizumi

1971年入社。高分子材料の研究・開発に従事。現在、研究開発センター 材料・デバイス研究所研究第七担当ラボラトリーリーダー。

Materials & Devices Research Labs.