

半導体素子の発展に寄与した高分子材料

Polymer Materials which contributed the Development of Semiconductors

金城徳幸*・柿本雅明** 宮寺 博***

KINJO Noriyuki, KAKIMOTO Masaaki, and MIYADERA Hiroshi

高分子材料、半導体素子、ポリイミド、実装材料、フォトレジスト、ムーアの法則、技術革新の同期化、
Polymers, Semiconductor, Polyimides, Packaging Materials, Photoresists, Moore's Law, Synchronization of Technology Innovation,

要旨

半導体素子の発展にはさまざまな技術分野における弛みない技術革新の連鎖と連携があり、技術蓄積と相乗効果によって、所謂「ムーアの法則」が保持されてきた。この現象を「技術革新の同期化」と命名し、高分子材料の中で半導体素子の発展に重要な寄与をした3つの材料を取り上げた。即ち、ポリイミド、封止樹脂、フォトレジストである。いずれの材料も半導体に応用された後は、新規な製品や機能展開、実装方式の開拓等、独自の発展を遂げてエレクトロニクス産業の主要材料に成長した。

1. 半導体素子の発展に寄与した三大高分子材料

半導体素子の発展に大きく寄与した重要な高分子材料の代表例としては、次の3つが挙げられる。フォトレジスト、封止剤樹脂(エポキシ系)、パッシベーション膜用ポリイミドである。まず、フォトレジストはシリコンの微細加工技術のためのキー材料として、リソグラフィ技術の発展と共に著しい進展を遂げた。次に重要な高分子材料は半導体の封止材である。トランジスターが誕生した当時は、半導体素子を金属やセラミックスの容器に封止する、所謂、ハーメチックシールが行われていたが、低廉さと量産性の追求の中で、エポキシ樹脂を用いた樹脂封止技術が開発され、半導体素子の高機能化と多ピン化のトレンドと実装技術の発展の中で、著しい技術革新の波に曝されて進化した。3番目の高分子材料が、これから詳述するポリイミドである。1947年のトランジスターの誕生は世界の産業界を揺り動かす巨大な技術革新であった。それ以後の半導体素子の発展は、次々と新しい産業ピラミッドを構築し、それに伴って、高分子材料分野のみならず、いろいろな異分野の技術開発を誘発し、全体を歴史的に鳥瞰すれば、『技術革新の同期化』(各種異分野技術が同期的に開発され、相互触発と相乗的な集積技術として飛躍的な発展)を引き起こしたのである。上記3つの高分子材料と半導体素子の発展との年次的関係を図1にまとめた。今回の発表では、半導体素子用ポリイミドに的を絞って議論する。

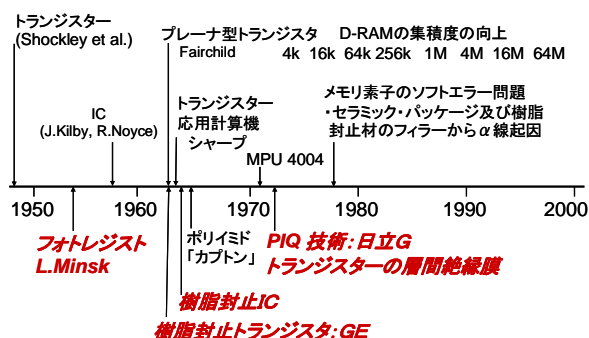


図1. 半導体素子の発展に寄与した高分子材料

2. 日立グループのポリイミド「PIQ: Polyimide-isindoloquinazolinedion」

日立グループでは1960年頃より、耐熱エナメル線開発を目的にいろいろな耐熱ポリマーの研究が進められた。1969年頃より、電線被覆用のエナメルワニスとしてのPIQにある程度の絞った開発研究に注力された。ポリイミド耐熱絶縁ワニス「トレニース」が東レから販売されたのは、1971年であるから、各社がポリイミドのような耐熱高分子の開発を進めていたと推察される。その頃、ポリイミド用のワニスは電気機器のエナメル線の被覆材や耐熱コーティング剤として用いられていたが、一般的に言って、ポリイミドは耐熱性には優れていても耐磨耗性に欠点があった。ポリイミドに関するデュポン社の特許対策を念頭に置きながら、純ポリイミドの耐磨耗性を改良することと、より高い耐熱性を実現する為に、イミド環と他のヘテロ環から成る共重

* 東京工業大学国際高分子基礎研究センター 特任教授

** 東京工業大学 有機・高分子物質専攻 教授

*** 元大阪工業大学 情報科学科 教授

* Tokyo Institute of Technology, Research Professor

** Tokyo Institute of Technology, Department of Organic & Polymer Materials, Professor

*** Osaka Institute of Technology, former Professor

合体を開発するのが日立の狙いであった。この開発の方針は新ポリイミドを目標とした東レの場合と同様であろう。その結果、日立ではポリイミドの対磨耗性を改良し、電線被覆用にポリイミド「PIQ」を開発した。PIQの特徴はモノマー原料として、カプトンに用いている DDE(Diamino-diphenyl ether)とカルボンアミド基が側鎖についている DDEC(Diamino-diphenyl- ether carbonamide)を無水酸と共重合して合成する点である。最終合成物にイソインドロキナゾリンジオン環が生成するために、共重合体のガラス転移温度が、カプトン相当品より高くなる²⁾。

PIQ は基本的にイミド環とイソインドロキナゾリンジオンと言うヘテロ環からなる共重合体である。東レがベンゾオキサゾール環とイミド環から構成される共重合体に化学構造上と物性上の特徴を持たせようとしたのと同様の発想で開発したものであろう。東レも日立もデュボンの特許への抵触の問題については発表していないが、いずれも独自の材料であることは間違いないと考える。東レは最終的に、経営戦略としてカプトンの輸入販売を選択したが、日立では別の戦略をとった。

PIQ には、可撓性に問題があったが、思いがけない応用分野が拓けた³⁾。このポリイミドを半導体素子の多層配線構造の層間絶縁膜に適用する技術が開発されたのである(1973)。日立では、これを PMP (Planer Metallization with Polymer) 技術と命名した³⁾。

3. PMP 技術の誕生³⁾

1970 年代、集積度が 4-16 キロビットの半導体素子の回路形成には、アルミニウムを配線材として気相成長した SiO₂ のような無機系の絶縁膜を用いていた。しかし、半導体素子が高集積化するにつれて、配線の高密度化と多層化が進むのは必定であった。気相成長法では、絶縁膜や配線材の被覆性が良くないため、層間絶縁層に段差ができて、微細加工が難しくなる上に回路の断線につながる恐れがあった。従って、半導体素子の多層配線構造においては、絶縁層の平坦化は必然的な要求であったが、気相成長法による無機系の絶縁膜では平坦化は難しいと予想された。日立製作所中央研究所では、多層配線構造における平坦技術を検討していたが、最終的に、耐熱性の高分子を用いて平坦な絶縁層を有する多層配線構造を開発した³⁾。この技術は PMP と呼ばれた。

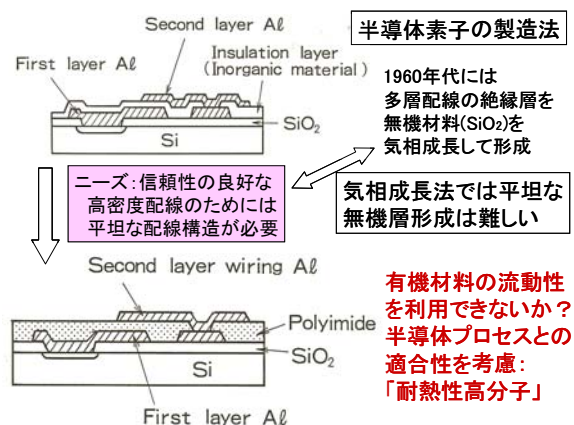


図 2. 半導体素子の多層配線における平坦化構造の要請と PMP 技術誕生の必然性³⁾

原理は次のようなものである。ポリアミド酸ワニス をスピナーで塗布し、加熱硬化させることによってポリイミドの絶縁膜を形成する。図 2 に示したように、ワニスの流動性によって、段差が緩和されて絶縁層表面の平坦性がよくなり、多層配線の信頼性および歩留まりが向上する。しかし、この場合、配線材や下地パッシベーション膜(SiO₂)に対する接着性に関する信頼性やイミド化の完結も重要な課題である。というのは、接着性が悪かったり、イミド化が不十分だと、絶縁層の電気的性質が劣り、半導体素子におけるリーク電流増大の原因になるからである。日立グループでは、バイポーラ・トランジスタやリニア IC の実デバイスを作成して信頼性試験を行っただけでなく、図 3. に示した「目明き MOS」のモデル素子を用いて、半導体デバイスの特性に影響するポリイミドの諸因子を明らかにした点も、価値の高いものであった⁴⁾。半導体開発の過程で、1965 年頃に「ナトリウム・パニック」と称せられる製品不良事件があった⁶⁾。これは、突然に MOS 素

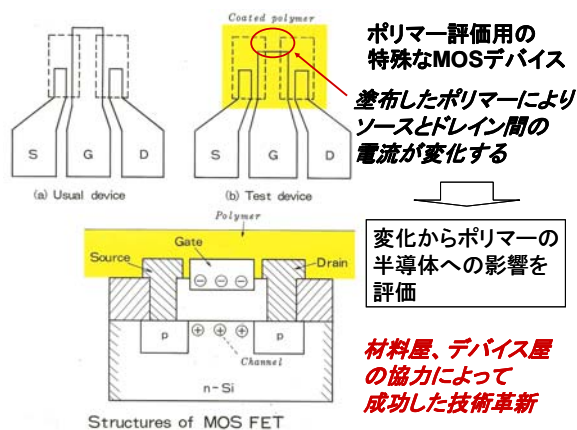


図 3. 正規 MOS と評価用 MOS の構造比較

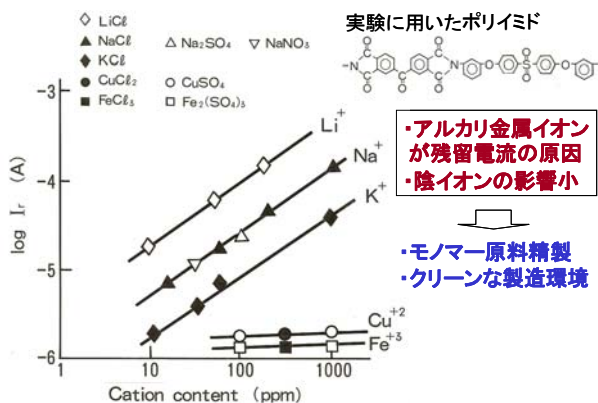


図4. 目明きMOSを用いて、ポリイミド中のイオン不純物が残留電流に及ぼす影響を検討した結果⁴⁾

子の製造歩留まりがゼロになったり、動作が不安定化して特性が劣化する現象であり、MOS LSIの致命的な欠点に思えたようだ。原因を究明したのはフェアチャイルド社の技術者たちで、1965年にナトリウムが原因であることを突き止めた。ナトリウムは作業者の汗、尿、ふけ、体液等によって、製造現場を汚染する。従って、製造現場のクリーンルーム化の発想は必然的であった。ともあれ、半導体に適用するポリイミド中のナトリウム等イオン性不純物が半導体素子の挙動にどのように影響するかは、重要課題の一つであった。横山の博士論文には、「目明きMOS」を用いて、残留電流 I_r がイオン性不純物の種類と量によってどのように変化するかが纏められている。例を図4に示す。原料モノマーの精製や製造プロセスのクリーン化が必然的な要請であった。

以上の開発経緯から判断して、「ポリイミド PIQ を用いた PMP 技術」と言う技術革新は、半導体素子の技術開発史上において燦然たる価値を有している。それは、ポリイミドが高温の半導体プロセスに耐える耐熱性を持ち、かつ半導体特性にも影響しない材料としての条件を明らかにして、マイクロエレクトロニクス分野のいろいろな製品に実際に適用できることを証明したトリガー技術であった。以後、エレクトロニクス分野でポリイミドの新機能開発と応用製品の飛躍的な拡大をもたらすことになった。ポリイミドの機能開発と応用製品の例を図5にまとめた。このようにして、トランジスターを核として始まったエレクトロニクス分野における『技術革新の同期化』の中にポリイミドが繰り込まれたのであるが、有機材料を半導体の製造ラインに持ち込むことには、製造現場から大変な抵抗を受けたというエピソードが残っている。

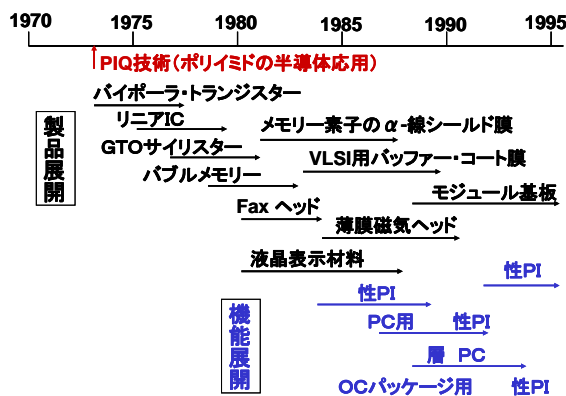


図5. ポリイミドの製品展開と機能

4. 半導体素子の樹脂封止技術

半導体素子は一般に湿気や外界の汚染物質に弱く、特性を損ないやすいので、封止して外界の影響を遮断せねばならない。信頼性の高いハーメチックシールに代わって、低廉かつ量産性に優れた樹脂封止型トランジスターが誕生したのは、1963年、GE社からであった。当初は簡単に作業できる注型法によったと報告された。この発表がきっかけとなり、以後、フェアチャイルド社、東芝等、関連各社が半導体の樹脂封止法の開発と改良に乗り出した^{7,8)}。日立でも半導体特性への影響を鑑みて、いろいろな樹脂を検討した。特に重要なのは、前述の「目明きMOS」のような変形MOS素子を用いて、半導体封止材料であるエポキシ材料系等、いろいろな樹脂の評価を詳細に行った点である。しかし、残念ながら実験データは公開されていないようである。ともあれ、以後の世界の半導体メーカーは樹脂封止型素子の開発に邁進する。現代では、実装技術と相まって、多種多様なパッケージ形態を生み出した(図6)。

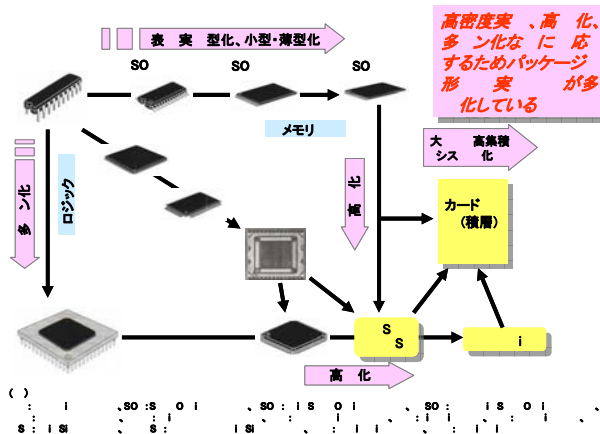


図6. 半導体実装方式の展開と動向⁸⁾

高度レジストと 技術の開発

イーストマン・コダック社のミンスクがオフセット印刷用に感光性樹脂を世界に先駆けて開発したのは1948年である。ポリ桂皮酸ビニル系であったが、1950年代には改良されて、環化ゴム・ビスアジド系のフォトレジストが半導体製造に適用された。以後、微細加工技術の基本的要求として、高解像度、露光の短波長化、高感度化の絶え間のない追及がなされた。この技術革新は単に材料開発のみならず、露光機等の周辺装置の革新をももたらした。まさに、周辺技術における「技術革新の同期化」が起こったのである。一例として、解像度の向上に関係した露光機及び露光技術の変遷を図7に示す。

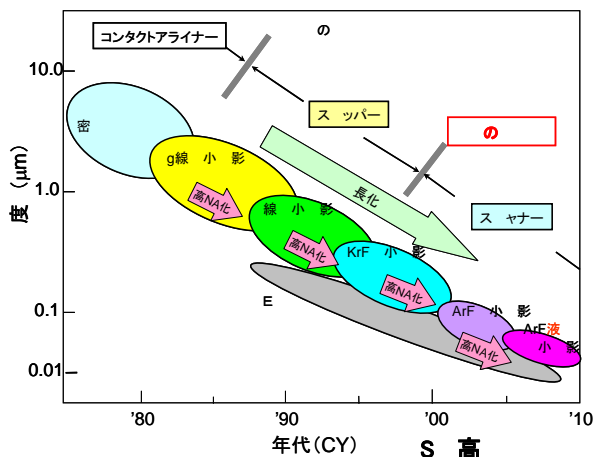


図7. 解像度の向上と露光機の変遷⁹⁾

「ムーアの法則、即ち、半導体素子の集積度は1.5～2年で2倍になる」¹⁰⁾はトランジスター⇒IC⇒LSI⇒VLSIへと半導体素子が高集積化していく発展過程で、関連するあらゆる周辺技術の絶え間のない技術革新の連鎖によって達成されてきたものである。その際、半導体素子の応用分野が産業ピラミッドの頂点として牽引役を担い、関連異種分野の技術開発・進化・発展を誘発し、相乗的な飛躍をもたらしたのである。これが我々の指摘する「技術革新の同期化」である。

半導体素子の発展を牽引した応用分野は、時代とともに変遷してきた。トランジスターが発明された当初は、当時の真空管を置き換えることに注力された。続いて、米国ではもっぱら軍用とメインフレーム応用が市場をリードした。しかし、日本ではラジオ、電卓に始まる民生機器応用が市場を拓いた。その後、パソコンが世界的な牽引役となり、今日ではデジタル機器が中心となり、将来はロボットに期待がかかると、牧本は指摘している¹¹⁾。

6

高分子材料の開発もトランジスターの開発も、当時の強いニーズの申し子として誕生した。開発当初は、各々独立に連続的な技術革新の波の中で技術蓄積されて成長する。しかし、トランジスターがICになり、高集積化のトレンドが走り出すと、コンピューター分野のみならず、他の技術分野をも刺激して新技術を誘発するようになった。半導体と高分子材料との代表的な接点は、フォトレジスト、半導体封止樹脂、ポリイミドであった。これは異分野における『技術革新の同期化』現象の一つである。半導体素子の高集積化に伴う多層配線構造が、ポリイミドの特徴を必要とし、一度、バイポーラトランジスターにポリイミドが適用されると、その実績に基づいて技術革新が促進され、フォトレジスト、封止樹脂と相まって実装技術を始め、いろいろなマイクロエレクトロニクス分野における応用製品と機能開発が展開した。もう一点重要な知見は、技術革新は経営や政策と深く関わっており、その時代の状況を乗り切る為の、個人、企業、組織、業界、政府の弛まない働きかけや営為が存在した点である。

- 1) 金城、柿本、宮寺、化学史研究、**34**, P112, 2007.
- 2) 牧野大輔、宮寺康夫、開発工学 昭和60年度前期号、p32-38, (1985)
- 3) K.Sato, S.Harada, A.Saiki, T.Kimura, T.Okubo, and K.Mukai, IEEE Trans. Parts, Hybrids & Package, PHP-, **3**, p176 (Sept. 1973) A.Saiki, S.Harada, T.Okubo, K.Mukai, and T.Kimura, J.Electrochem.Soc., **124**, p1619 (1977)
- 4) 横山 隆、『半導体素子用高分子保護膜材料に関する研究』学位論文、1989.
- 5) T.Yokoyama, N.Kinjo, and Y.Wakashima, J.Electrochem.Soc., **134**, p975 (1987)
- 6) 相田 洋 『電子立国に本の自叙伝、上、中、下、完結編』日本放送出版協会、1991, 1992.
- 7) 庄次、長島、佐藤、吉村、渡辺、日立評論、**47**, No.8, p85, 1965.
- 8) 尾形正次、鈴木宏、私信
- 9) 高橋俊彦、私信
- 10) D.Takahashi, TechComm,p12,June/July 2005.
- 11) 牧本次生著『一国の盛衰は半導体にあり』工業調査会、2006.