

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	基板上に形成された薄膜の残留応力と構造
Title(English)	
著者(和文)	野村秀史
Author(English)	Hideshi Nomura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9069号, 授与年月日:2013年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鞠谷 雄士
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9069号, Conferred date:2013/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成24年度 学位論文

基板上に形成された薄膜の残留応力と構造

東京工業大学大学院

理工学研究科 有機・高分子物質専攻

鞠谷 研究室

野村 秀史

目次

第1章 序論

1. 1	マイクロエレクトロニクス用薄膜	1
1. 2	ポリイミド膜	1
1. 3	ITO膜	5
1. 4	薄膜中の応力の定義	10
1. 5	薄膜中の応力の測定方法	11
1. 6	ポリイミド膜中の応力に関する従来の研究	12
1. 7	ITO膜中の応力に関する従来の研究	16
1. 8	本論文の目的	17
1. 9	本論文の構成	17
	参考文献	19

第2章 感光性基の導入がポリイミド膜中の応力に及ぼす影響

2. 1	緒言	22
2. 2	実験方法	23
2. 2. 1	使用した材料	23
2. 2. 2	膜中の応力の測定	25
2. 2. 3	ポリイミド膜の熱膨張挙動の測定	27
2. 2. 4	熱重量減少および揮発物の蒸発挙動の測定	28
2. 3	結果と考察	28
2. 3. 1	膜中の応力への感光性基の影響	28
2. 3. 2	ポリイミド膜の熱膨張挙動への感光性基の影響	31
2. 3. 3	加熱処理過程での重量減少と揮発物の蒸発挙動	33
2. 4	結言	36
	参考文献	38

第3章 揮発物の拡散距離がポリイミド膜中の応力と構造に及ぼす影響

3. 1	緒言	3 9
3. 2	実験方法	3 9
3. 2. 1	使用した材料	3 9
3. 2. 2	膜中の応力の測定	4 0
3. 2. 3	ポリイミド膜の熱膨張挙動の測定	4 0
3. 2. 4	ポリイミド膜の赤外吸収スペクトルの測定	4 0
3. 3	結果と考察	4 1
3. 3. 1	応力の膜厚による変化	4 1
3. 3. 2	熱膨張挙動の膜厚による変化	4 7
3. 3. 3	面内配向の膜厚による変化	4 9
3. 3. 4	残留溶媒が応力と熱膨張挙動に及ぼす影響	5 4
3. 4	結言	5 7
	参考文献	5 9

第4章 加熱条件がポリイミド膜中の応力と構造に及ぼす影響

4. 1	緒言	6 0
4. 2	実験方法	6 0
4. 2. 1	使用した材料	6 0
4. 2. 2	膜中の応力の測定	6 0
4. 2. 3	ポリイミド膜の熱膨張挙動の測定	6 1
4. 2. 4	熱重量減少の測定	6 1
4. 2. 5	ポリイミド膜の赤外吸収スペクトルの測定	6 1
4. 2. 6	ポリイミド膜の偏光解消度の測定	6 1
4. 3	結果と考察	6 2
4. 3. 1	応力の加熱処理時の昇温速度による変化	6 2

4. 3. 2	熱応力から算出された熱膨張率と弾性率	7 2
4. 3. 3	加熱処理時の昇温速度による熱膨張挙動の変化	7 8
4. 3. 4	昇温速度による熱重量減少挙動の変化	8 0
4. 3. 5	面内配向の加熱処理時の昇温速度による変化	8 1
4. 3. 6	加熱処理時の昇温速度による偏光解消度の変化	8 4
4. 4	結言	8 5
	参考文献	8 6

第5章 成膜条件が透明導電膜中の応力と構造に及ぼす影響

5. 1	緒言	8 7
5. 2	実験方法	8 7
5. 2. 1	I T O膜の形成	8 7
5. 2. 2	I T O膜中の応力の測定	8 8
5. 2. 3	I T O膜の比抵抗の測定	8 8
5. 2. 4	I T O膜表面の観察	8 8
5. 2. 5	I T O膜のX線回折分析	8 9
5. 2. 6	I T O膜断面の観察	8 9
5. 3	結果と考察	8 9
5. 3. 1	基板温度およびアニール処理と応力	8 9
5. 3. 2	基板温度およびアニール処理と比抵抗	9 7
5. 3. 3	基板温度およびアニール処理と表面形態	9 7
5. 3. 4	基板温度およびアニール処理とX線回折パターン	1 0 2
5. 3. 5	基板温度と断面構造	1 0 9
5. 4	結言	1 1 2
	参考文献	1 1 4

第6章 結論

1 1 5

第1章 序論

1. 1 マイクロエレクトロニクス用薄膜

マイクロエレクトロニクス産業の中核製品である大規模集積回路（L S I）や液晶ディスプレイ（L C D）などには金属、半導体、無機酸化物、有機高分子などからなる薄膜が数多く用いられている。L S I ではアルミニウムや銅からなる導電膜、多結晶シリコンからなる半導体膜、シリコン酸化物からなる絶縁膜などがシリコン基板上に形成されている。¹⁾一方、L C D では顔料が分散した高分子からなる画素膜、液晶分子を並べるための液晶配向膜、液晶分子に電圧を印加するための透明導電膜などがガラス基板上に形成されている。²⁾

これらの薄膜の電氣的あるいは光学的特性がデバイスの性能に多大な影響を及ぼすことは明らかである。このため、マイクロエレクトロニクスの分野では薄膜の電氣的あるいは光学的特性に関する研究が数多く行われてきた。これらに比べると、薄膜の機械的特性に関する研究はそれほどなされていない。しかし、デバイスの信頼性を高めるためには薄膜中に発生する応力を低減することが必要であり、薄膜の機械的特性を理解することは重要である。

1. 2. ポリイミド膜

L S I チップでは耐熱性高分子であるポリイミドが図 1-1 に示すようにバッファークコート膜として用いられている。³⁾半導体封止材料中に微量に含まれるウランやトリウムから放射されたアルファ線が衝突して生じるリーク電流によって、L S I が誤動作する問題があった。⁴⁾アルファ線を遮蔽するためにポリイミド膜が用いられたことにより、ポリイミド膜はマイクロエレクトロニクス分野での地位を確立した。⁵⁾ポリイミド膜はアルファ線を遮蔽するほか、樹脂封止時やリードフレームへの装着時など、パッケージングの際の熱・機械的衝撃から L S I チップを保護するバッファークコート膜として働いている。

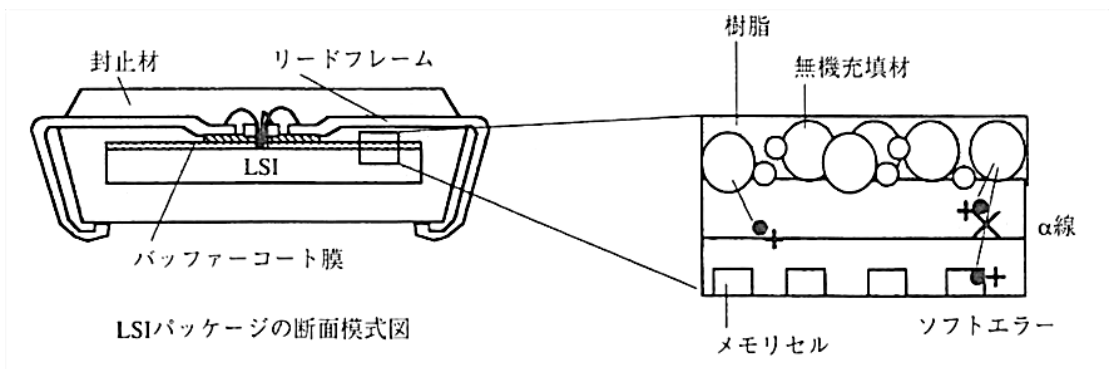


図 1-1 L S I 用ポリイミドバッファークコート膜³⁾

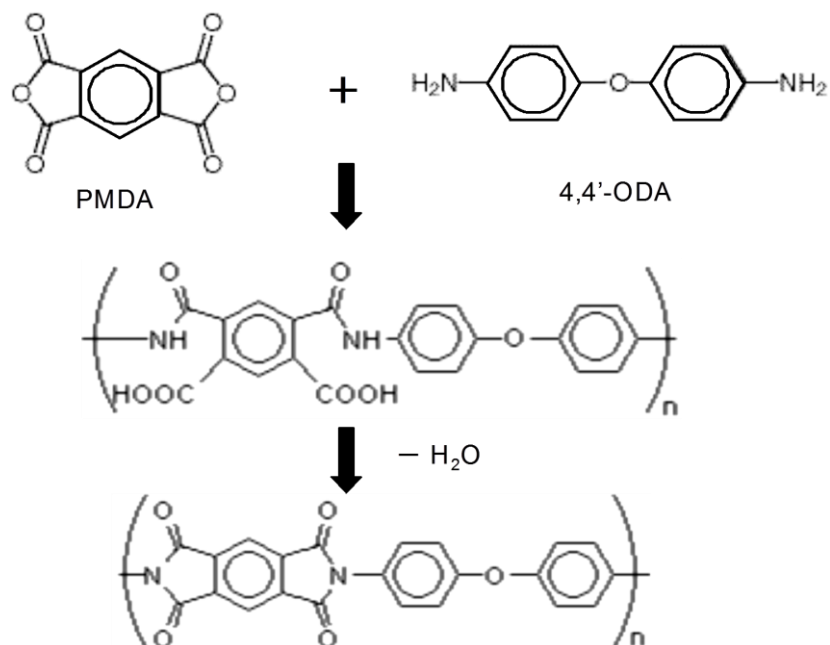


図 1-2 PMDA／ODAポリイミドの製造工程

ポリイミドは広く実用に供されている耐熱性高分子のひとつである。一般にテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られたポリアミック酸を脱水縮合することにより得られる。代表的なポリイミドフィルムである“カプトン”は、図 1-2 に示すようにピロメリット酸二無水物（PMDA）と 4,4’-オキジアニリン（ODA）を反応させポリアミック酸とし、その後イミド化することによって製造される。⁶⁾イミド化は化学処理⁷⁾、または、加熱処理⁸⁾により行われるが、加熱処理によるイミド化が一般的に用いられている。

バッファークート膜としてポリイミド膜を使用する場合、電極部分を露出させるためにパターン加工を行う必要がある。ポリイミド膜のパターン加工の方法としては、フォトリジストを使用する方法とポリイミド前駆体に感光性基を導入する方法が通常採用されている。図 1-3 にポジ型フォトリジストを用いてポリイミド前駆体膜をアルカリ水溶液でエッチングする場合と、ネガ型感光性基を導入してポリイミド前駆体膜を有機溶媒でエッチングする場合のパターン加工の手順を示す。感光性基を導入することにより、パターン加工工程を簡略化することができる。

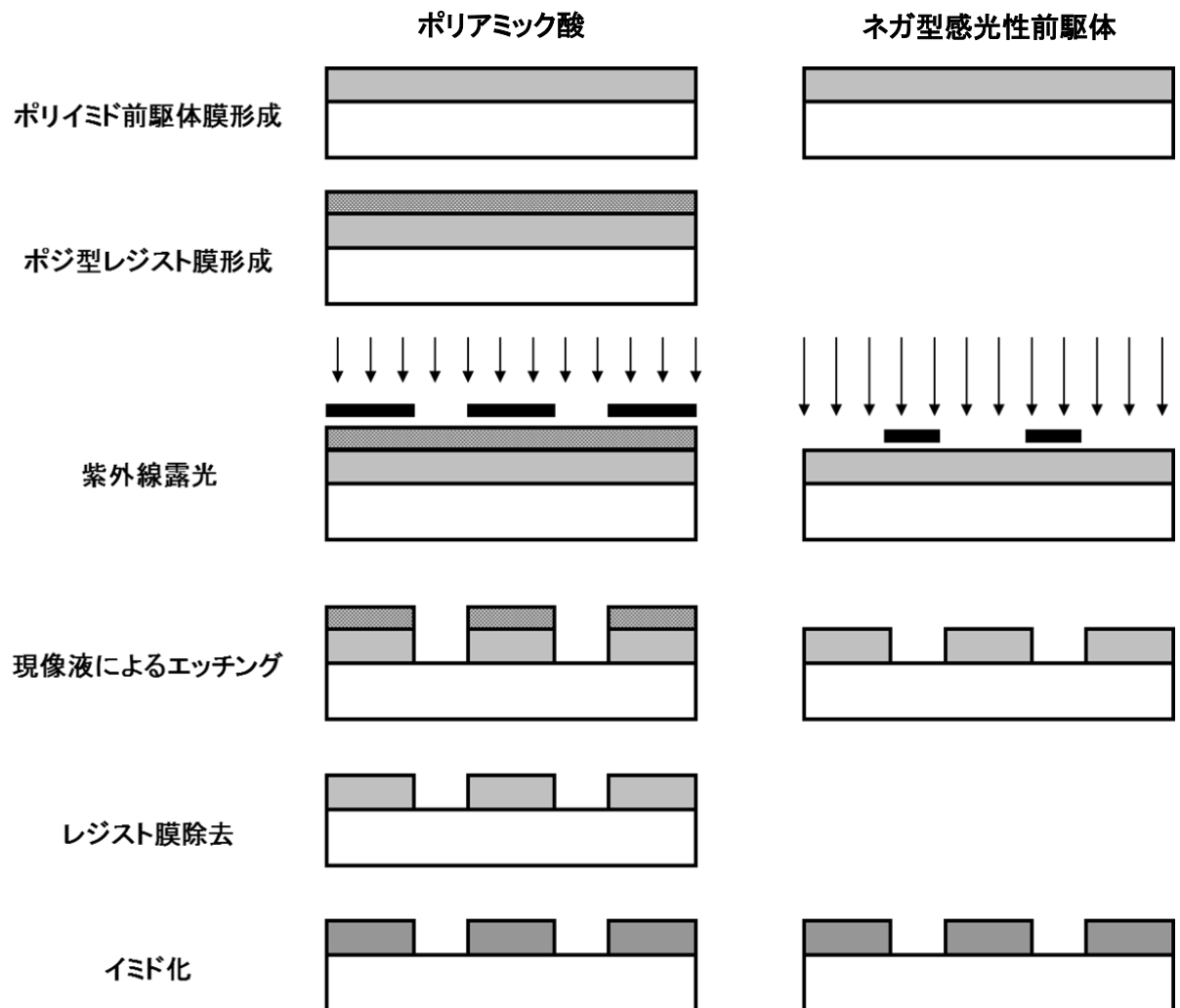


図 1-3 ポリイミド膜のパターン形成方法

ネガ型感光性基を有するポリイミド前駆体には代表的な二つのタイプがある。一つは、エステル結合を介してラジカル重合性を有するメタクリレート部位からなる感光性基を導入しものである。⁹⁾ もう一つは、イオン結合を介してアクリロイル基をからなる感光性基を導入したものである。¹⁰⁾

エステル結合を介して感光性基が導入されたポリイミド前駆体には、光ラジカル発生剤が混合される。紫外線照射によりメタクリレート部位でビニル重合による架橋反応が起こり、有機溶剤からなる現像液に対して不溶化する。

イオン結合を介して感光性基が導入されたポリイミド前駆体では、ビニル重合の開始による架橋反応は生じない。ポリイミド前駆体に混合された増感剤と感光性基の間で電荷移動錯体が形成されて現像液に難溶化する。

感光性基の導入により工程は簡略化されるが、感光性基を導入したポリイミド前駆体から形成したポリイミド膜は、ポリアミック酸から形成したポリイミド膜に比べて揮発成分が多い。このため、パターン形成後の熱処理によるイミド化の段階で、膜厚の減少が大きい。最終的に得られるポリイミド膜の膜厚がパターン加工前の膜厚の半分程度までに減少するという問題を有している。

ポリイミド膜はLSIチップのバッファークコート膜として使用されているだけでなく、図 1-4 に示すように、LSIチップ搭載するセラミック多層回路基板の上に樹脂絶縁層による薄膜配線を形成したハイブリッド構造の多層基板において、層間絶縁膜としても使用されている。¹¹⁾ 層間絶縁膜として用いられる場合、ポリイミド膜は平坦化膜としての機能も果たしている。¹²⁾

多層基板用途では、ポリイミド膜形成工程時に発生する応力が深刻な問題となる。基板の面積が大きく、多層のポリイミド膜が形成されるため、ポリイミド膜中の応力により基板の反りが大きくなる。また、セラミック基板の割れや、銅配線の剥離が起こる可能性が高まる。さらに、フォトリソグラフィーによる精密なパターン加工が困難になるという問題も生じる。

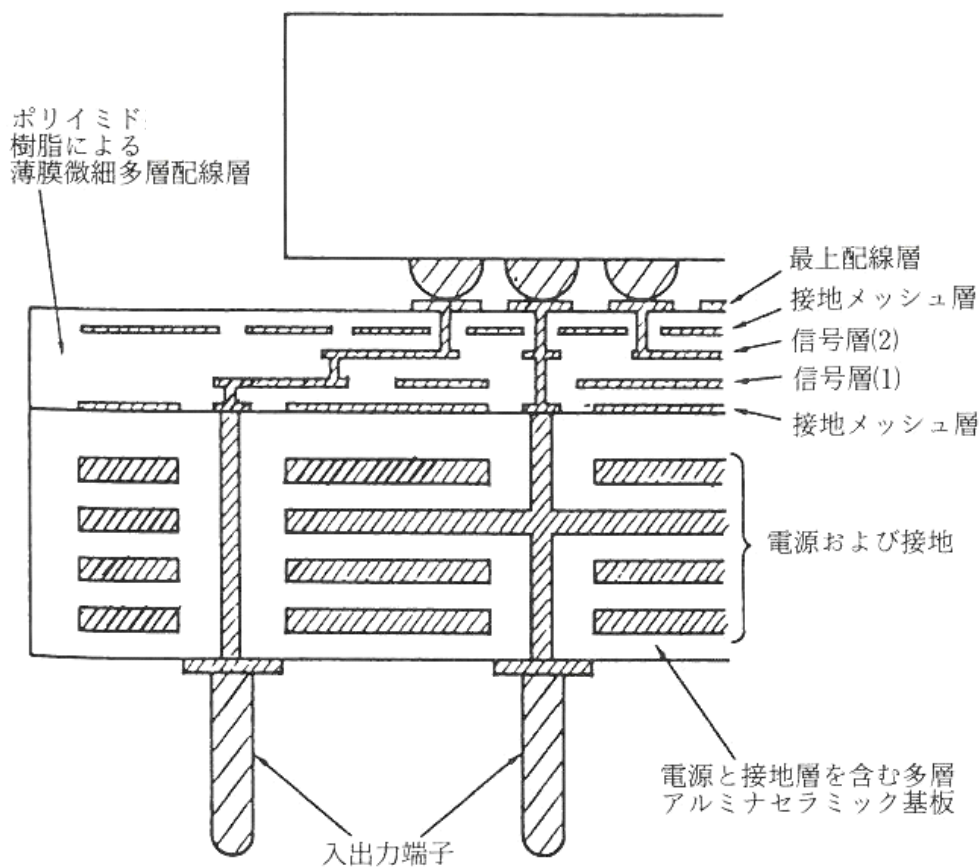


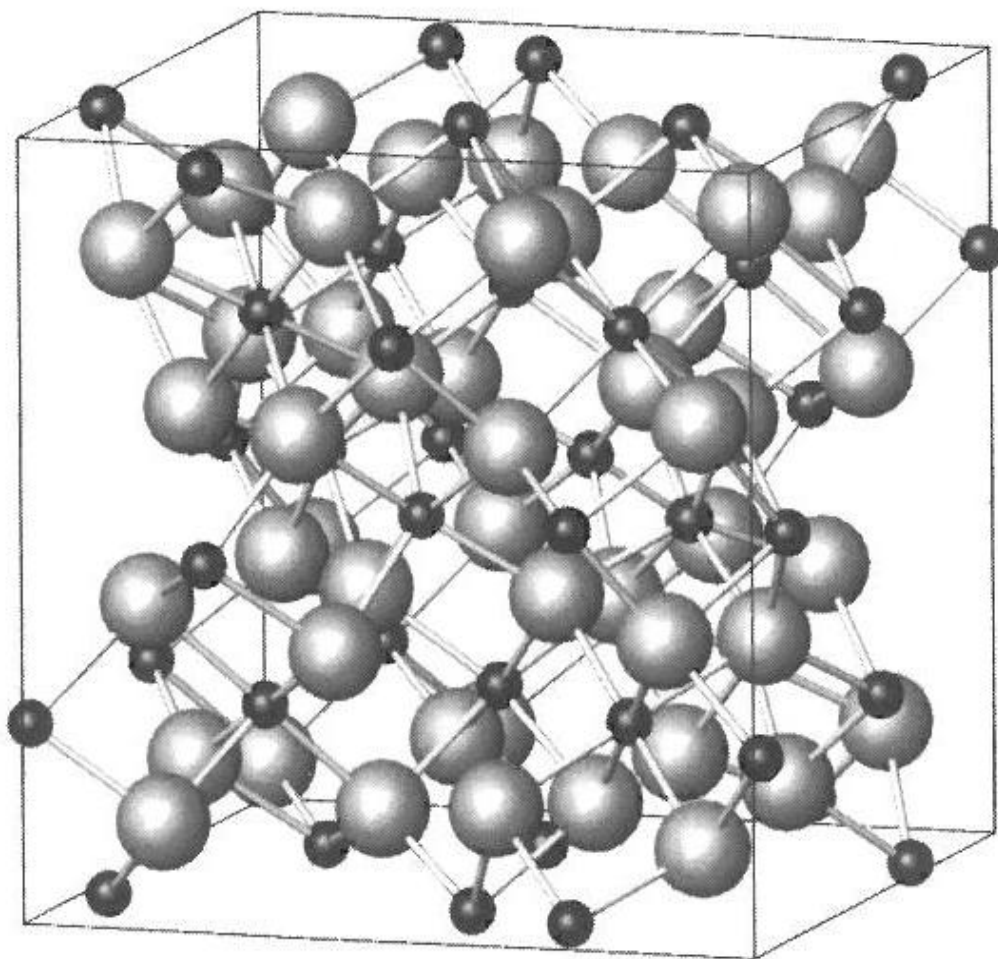
図 1-4 ポリイミド絶縁膜を用いた回路基板¹¹⁾

1. 3. ITO膜

錫ドープ酸化インジウム（ITO）膜は比抵抗が小さく可視光線透過率が高いため、透明電極としてLCD、プラズマディスプレイパネル（PDP）、有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイ（FPD）や、太陽電池、タッチパネルなどに使用されている。ITO膜の形成方法としては、スパッタリング法や真空蒸着法、イオンプレーティング法に代表される真空中での物理現象を利用した物理的作製法と、スプレー法やディップ法、化学気相成長（CVD）法などの化学反応を利用した化学的作製法がある。¹³⁾ この中で物理的作製法であるスパッタリング法が現在の主流の生産技術である。

酸化インジウム (In_2O_3) はバンドギャップが 3.75eV のワイドギャップ半導体である。¹⁴⁾ In^{3+} 原子の 5s 軌道が伝導帯を、 O^{2-} 原子の 2p 軌道が価電子帯を形成していると推定されている。¹⁵⁾

In_2O_3 は立方晶系に属するビックスバイトと呼ばれる結晶構造を有している。格子定数は 1.0118nm と非常に大きい。 In_2O_3 の結晶構造を図 1-5 に示す。一つの単位胞は、 In_2O_3 で 16 分子、合計 80 個の原子（インジウム原子：32 個、酸素原子：48 個）により構成されており、対称性の低い複雑な結晶構造である。¹³⁾



* 小さい球がインジウム、大きい球が酸素を表す。

図 1-5 In_2O_3 の結晶構造¹³⁾

インジウムイオン周辺の酸素イオンの配置を図 1-6 に示す。インジウムイオンに対して酸素イオンが立方体形に 6 配位し、残りの二つの陰イオンサイトは空となっている（準陰イオンサイトと呼ばれる）。この準陰イオンサイトはインジウムイオンを取り巻く単純立方格子位置で二通りの選び方が可能で、インジウム原子には結晶学的に等価でない 2 種類のサイトがある。¹⁶⁾

結晶構造が崩れない程度のわずかな還元で近接したインジウム原子の 5s 軌道が酸素空孔の位置で重なる。酸素空孔が 2 個の電子を放出するドナー準位を形成し、室温において $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリア密度を有する。¹⁷⁾ これに対し 5~10% の錫をドーピングすることによって $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア密度を安定して得ることができる。¹⁸⁾

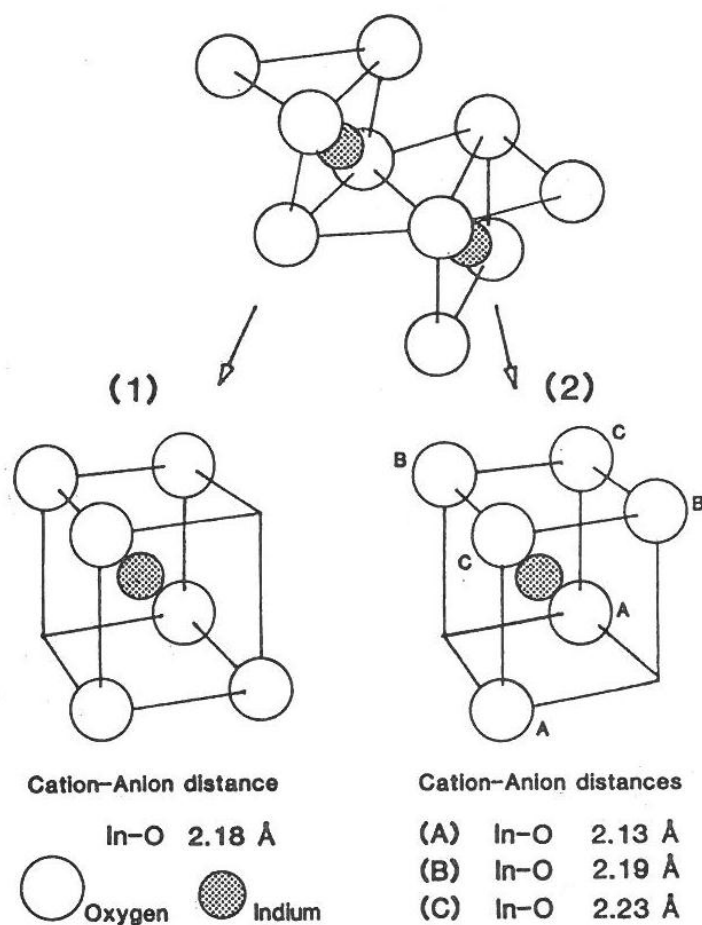


図 1-6 In_2O_3 の結晶構造でのインジウム原子周辺の酸素原子の配置¹⁶⁾

テレビ画面に用いられているカラーLCDの基本構造は図 1-7 に示すようなものである。²⁾液晶駆動用のスイッチング素子である薄膜トランジスタ (TFT) が形成された基板とカラーフィルター基板の間に液晶が封入されたパネルが偏光フィルムに挟まれている。

LCDの画像表示の原理は、液晶への電圧の印加により液晶分子の配向状態および複屈折を制御することにある。エッジライトから発した光が導光板を通過してパネルに入射する際に、偏光フィルムにより直線偏光に変換される。電圧の印加によって調節される液晶の配向状態変化にともなう複屈折の変化によって、直線偏光の向きや偏光の状態が変わる。このようにして、対向して置かれた偏光フィルムを透過する光量が変わり、画像が表示される。

液晶分子への電圧印加のために、表示電極がTFT基板に、共通電極がカラーフィルター基板に形成されている。光を透過させるために表示電極と共通電極として透明なITO膜が使用されている。

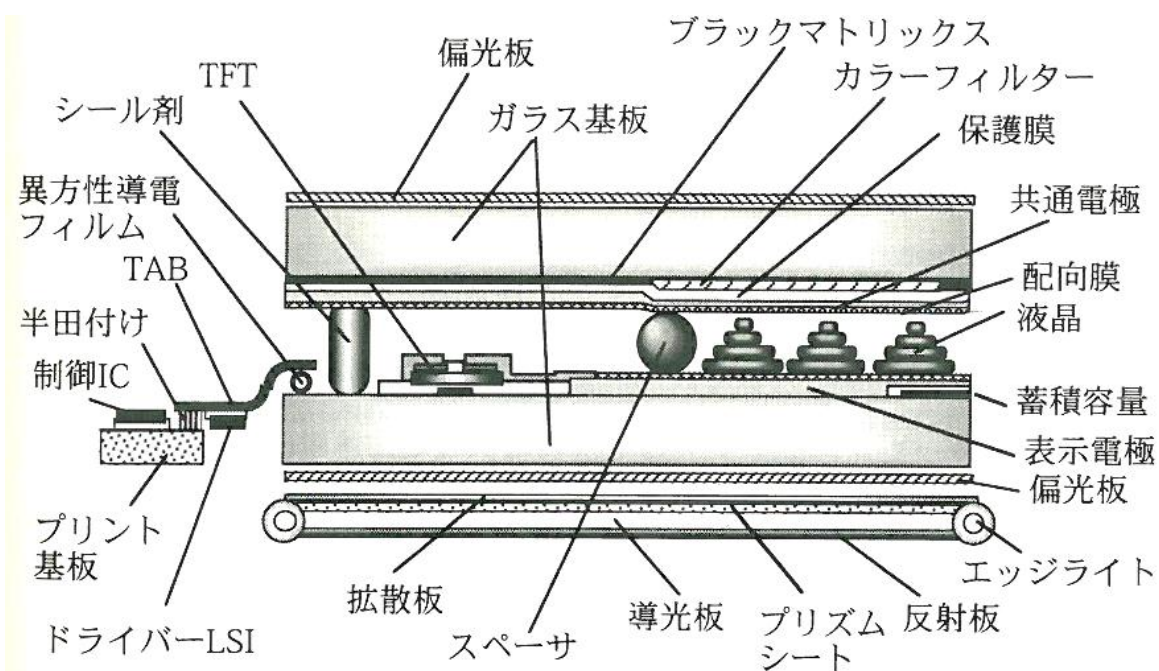


図 1-7 カラーLCDの構造²⁾

カラーフィルター基板は図 1-8 に示すように、レッド (R)、グリーン (G)、ブルー (B) の着色膜のパターンがガラス基板上に形成されたものである。¹⁹⁾ 着色膜は有機顔料が分散した高分子からなる。着色膜のパターンの端部にある段差がオーバーコート膜で埋められ、平坦化されている。オーバーコート膜の上に、液晶に電圧を印加するための透明電極として ITO 膜が形成されている。

ITO 膜はスパッタリングによりオーバーコート膜上に形成されるが、スパッタリングの過程で ITO 膜中には応力が発生する。ITO 膜中に大きな応力が存在すると、図 1-9 に示すように R、G、B の着色膜がブラックマトリクスに乗り上げた段差部分で、ITO 膜にクラックが発生する場合がある。このようなクラックが生じると、ディスプレイの表示品位が低下する。

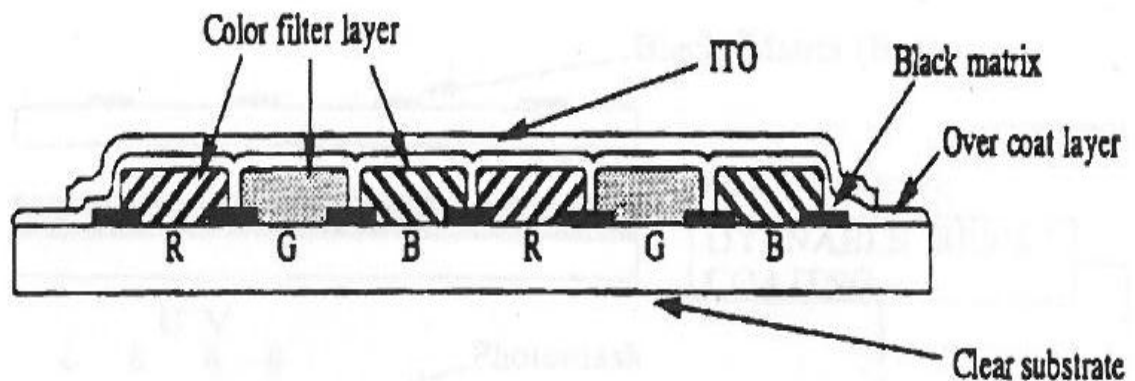
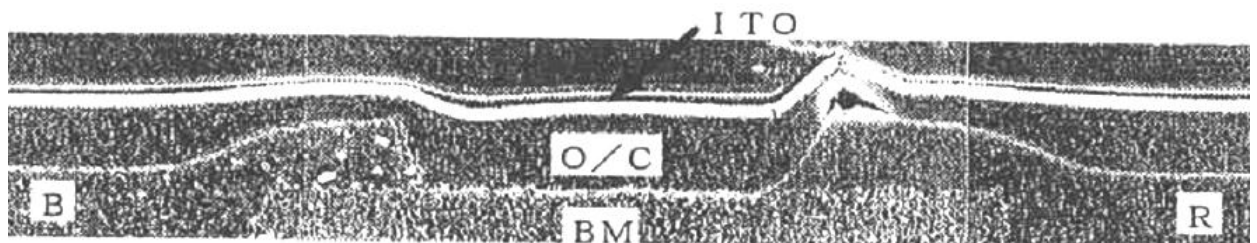


図 1-8 カラーフィルター基板の構造¹⁹⁾



* BM はブラックマトリクス、O/C はオーバーコートを意味する。

図 1-9 カラーフィルター基板上の ITO 膜に生じたクラック

1. 4 薄膜中の応力の定義

薄膜中の応力とは膜中の基板面に垂直な断面を仮想的に考えたとき、この面の単位面積あたりに加わる力である。力の方向がこの面を両側から押す場合を圧縮応力、引っ張る場合を引張応力と呼ぶ。応力は通常、記号 σ で表され、圧縮側がマイナス、引っ張り側がプラスで表記される。薄膜中の応力の膜厚方向の分布は、測定方法が確立していないために通常は無視される。²⁰⁾

薄膜中に存在する残留応力は熱応力と真性応力の和で、次式で表される。²⁰⁻²²⁾

$$\sigma_f = \sigma_T + \sigma_i \quad (1.1)$$

ここで σ_f は薄膜中の残留応力、 σ_T は熱応力、 σ_i は真性応力である。

熱応力は成膜中に温度が上がり、成膜終了後、温度が室温まで低下した時、基板と薄膜との熱膨張率の差に起因して生じる応力である。温度 T_1 と T_2 の間で生じる熱応力は次式で表される。²³⁾

$$\sigma_T = \int_{T_2}^{T_1} \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s) dT, \quad (1.2)$$

式中の E_f は薄膜のヤング率、 ν_f は薄膜のポアッソン比、 α_f は薄膜の熱膨張率、 α_s は基板の熱膨張率、 T は温度である。なお、この式における $(E_f / 1 - \nu_f)$ は薄膜の2軸弾性率を表す。

真性応力は薄膜の構造変化に付随して発生する応力である。例えば金属の蒸着膜では、成膜初期に島状に発生した成長基点が連続膜になる際に合体するため、引っ張り側の真性応力が発生すると考えられている。²⁴⁾ 真性応力の発生原因としては、空孔消滅、相変化に伴う体積変化、界面不一致、粒成長なども知られている。²⁵⁾

1. 5 薄膜中の応力の測定方法

薄膜中の応力の測定には、一般的に二つの方法が用いられている。一つは薄膜の格子定数の変化などを測定して薄膜の歪みを求める方法である。もう一つは基板の反りを測定する方法である。²⁰⁾

薄膜の歪みを求めるために薄膜の格子定数の変化を測定する方法は、基板と平行な結晶面の格子定数が、圧縮応力下では伸び、引張応力下では縮むという事実を用いる。格子定数の変化はX線回折により測定する。^{26, 27)}

薄膜の歪みを求める方法として、ラマン分光法や蛍光分光法などの光学的手法もある。これらは光学顕微鏡と組み合わせることにより、優れた空間分解能を得ることが可能である。

結晶に応力を加えて結晶歪みが生じると、原子間の結合力が変化するために、ラマンピークが無応力時のラマンピークの位置からシフトした位置に現れる。このラマンピークのシフトから応力を求めるのがラマン分光法である。²⁸⁾

膜を構成する結晶中の蛍光体に波長の短いレーザーを照射すると、電子が励起され、電子が基底状態に戻る過程でピークをもった蛍光スペクトルが発せられる。応力により生じた歪みによって、結晶格子間の距離が変化し、電子状態や振動状態の遷移エネルギーが変化すると、蛍光のピーク波数が変化する。蛍光のピーク波数のシフト量より応力を算定するのが蛍光分光法である。²⁹⁾

基板の反りを測定する方法は、力学定数が既知である薄い基板を用い、成膜前後で基板の反り量を測定して薄膜中の応力を算出する。基板の反りの測定法として片持ち梁法がある。³⁰⁾短冊型基板の一端を固定し、他端を自由にする。成膜により基板は円弧状に反る。成膜前後における自由端の反り量の変化から応力を測定する。短冊形基板の代わりに円形の基板を用いた場合には、成膜により基板は碗状に変形する。成膜前後における基板の曲率半径の変化から応力が算定できる。³¹⁾

1. 6 ポリイミド膜中の応力に関する従来の研究

ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）のジエチルエステルと 4,4'-メチレンジアニリン（MDA）からなるポリイミド前駆体をシリコン基板上に形成し、加熱イミド化を行った後に、冷却過程でポリイミド膜中の応力測定が行われている。³²⁾ BTDA/MDAポリイミドは図 1-10 に示すような分子構造を有する。図 1-11 に 400℃まで加熱してイミド化した後の冷却過程で観測された膜中の応力を示す。室温では膜中に 75MPa の残留応力が存在し、残留応力は膜厚 3~24 μm の範囲ではポリイミドの膜厚に依存せず、ほぼ一定であると報告されている。

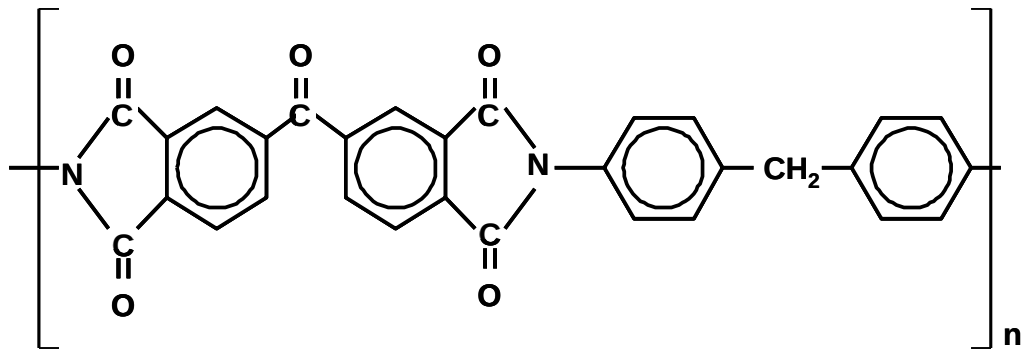


図 1-10 BTDA/MDAポリイミドの化学構造

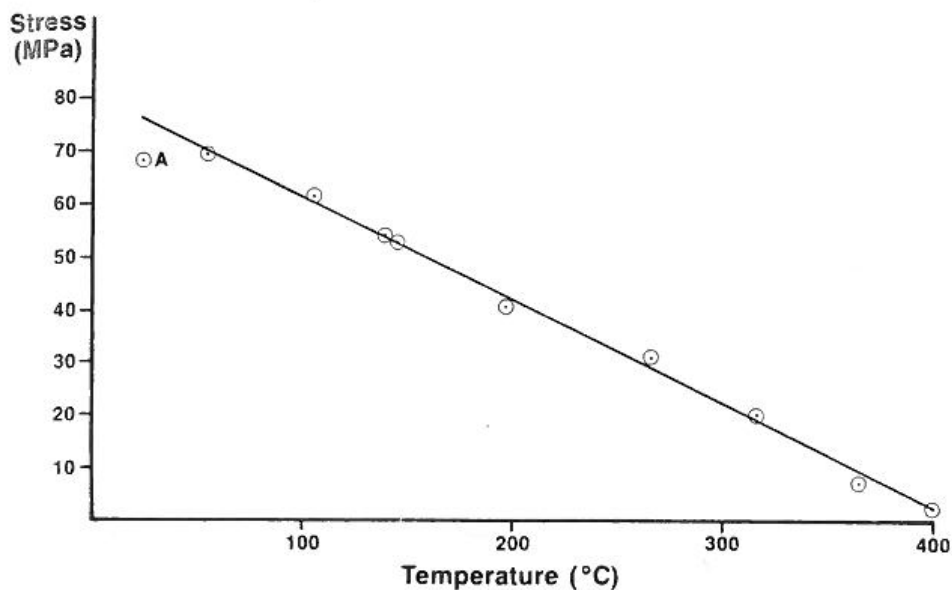


図 1-11 冷却過程で生じる BTDA/MDAポリイミド膜中の応力³²⁾

シリコン基板上でのPMDA/ODAポリイミド膜中の応力についても測定が行われている。400℃まで加熱してイミド化した後に室温まで冷却した場合、室温での膜中の残留応力は60MPa程度と報告されている。^{33, 34)}

従来の研究からは、基板上に形成されたポリイミド膜中の残留応力は、ほぼ熱応力に等しいと考えられる。式(1.2)より、熱応力を小さくするためには、ポリイミド膜と基板との熱膨張率差を小さくする、あるいは、ポリイミド膜の弾性率を小さくする必要がある。

ポリイミドの化学構造と熱膨張率の関係を網羅的に調べた報告がある。³⁵⁻³⁷⁾ さまざまな芳香族ジアミンとPMDA、BTDA、および、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)の3種類の酸二無水物を組み合わせて熱膨張率の測定を行った。ポリイミド分子鎖の直線性を基準として図1-12に示す5種類のグループ分けが行われ、直線性が高いほど熱膨張率が小さくなる傾向にあることが示された。^{35, 37)} また、表1-1に示すポリイミドの熱膨張率の一覧表が作成された。^{36, 37)}

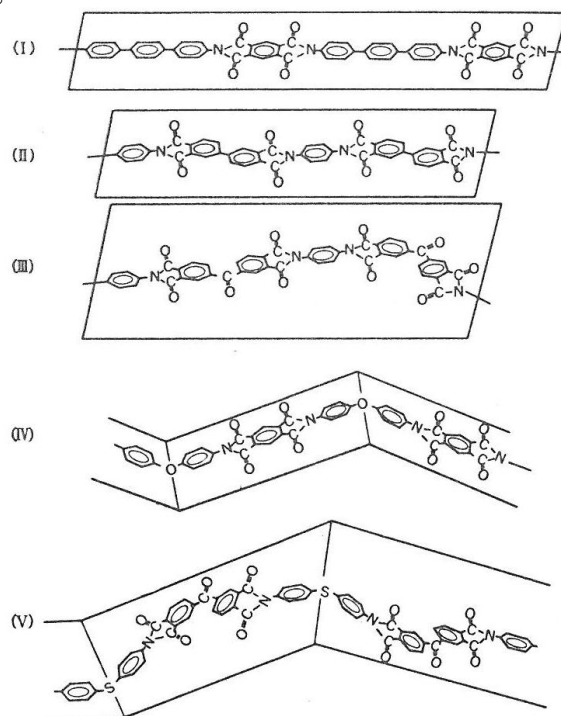
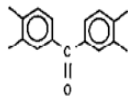
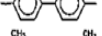
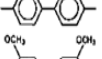
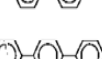
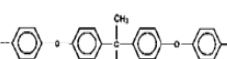
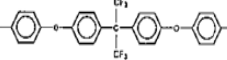
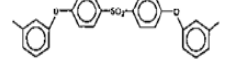


図1-12 ポリイミドの化学構造と直線性^{35, 37)}

							
		Bifix	Free	Bifix	Free	Bifix	Free
A		—	—	2.10	4.34	0.26	1.90
B		3.20	3.70	2.94	3.67	4.00	4.22
C		—	—	3.95	4.70	3.19	4.67
D		0.04	1.65	2.59	4.06	0.58	2.45
E		3.48	—	3.95	—	4.00	4.24
F		1.61	—	—	3.89	—	—
G		0.59	1.83	2.17	4.37	0.54	0.92
H		0.20	0.64	1.54	4.44	0.56	2.77
I		1.37	2.29	4.91	6.37	4.64	5.28
J		0.56	0.94	1.83	3.10	0.59	1.38
K		—	—	—	—	1.72	—
L		1.58	2.71	1.60	2.97	1.13	1.92
M		2.16	4.78	4.28	5.52	4.56	5.20
N		4.15	5.89	5.24	5.78	4.61	5.43
O		4.57	4.66	4.50	4.99	4.18	5.03
P		5.76	5.87	5.36	5.67	4.85	5.54
Q		—	—	2.61	—	1.00	—
R		5.33	6.32	5.43	5.58	5.32	6.17
S		5.01	6.17	5.39	5.59	5.69	5.80
T		4.57	6.37	5.47	5.59	5.61	5.74
U		5.14	5.22	—	—	4.90	4.98

* 熱膨張率の単位は $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$

表 1-1 ポリイミドの化学構造と熱膨張率^{36, 37)}

表 1-1 では2種類の熱膨張率が示されている。一つはポリアミック酸膜を金枠に固定してイミド化した場合の熱膨張率、もう一つはポリアミック酸膜を固定せずにイミド化した場合の熱膨張率である。金枠に固定してイミド化した場合のほうが固定しない場合よりも熱膨張率が小さい傾向が、特に分子鎖の直線性の高いポリイミド膜でみられる。金枠により反収縮を妨げたことにより、みかけ上の2軸延伸が行われ、ポリイミド分子鎖の面内配向が促された結果と解釈されている。なお、膜が1軸延伸された場合には、延伸方向の熱膨張率がより小さくなることが報告されている。³⁸⁾

基板上に形成されたポリイミド膜は、基板への拘束により反収縮が妨げられる。みかけ上の2軸延伸が行われるため、金枠固定されたポリイミド膜と同様の熱膨張率を示すと考えることができる。

低熱膨張性のポリイミドは弾性率が大きく、低弾性率のポリイミドは熱膨張率が大きい傾向にある。³⁶⁾式(1.2)で膜の弾性率および膜と基板との熱膨張率差を同時に小さくすることはできない。弾性率を小さくするには限度があるため、基板との熱膨張率差を小さくすることが熱応力の低減に有効と思われる。

マイクロエレクトロニクス分野で用いられる代表的な無機材料と有機材料の熱膨張率が図 1-13 のように比較して報告されている。³⁷⁾ 適当な低熱膨張性のポリイミドを選択すれば、分子鎖の面内配向の状態が適当である場合に、無機物質からなる基板材料と熱膨張率を同等にすることができる。

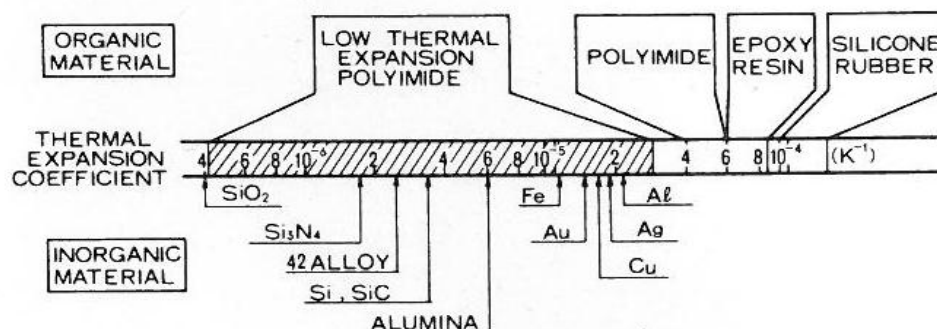


図 1-13 マイクロエレクトロニクス分野で用いられる材料の熱膨張率³⁷⁾

なお、熱膨張率は測定温度範囲で変化する。図 1-13 ではアルミナ (Al_2O_3) の熱膨張率は $6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と表示されている。一方、 $25 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲での熱膨張率は $7.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であるとの報告がある。³⁹⁾

分子鎖の直線性が高い剛直な分子骨格をもつポリイミドを用いることで、基板との熱膨張率差が低減され、熱応力を小さくすることが可能となる。しかし、PMDA とパラフェニレンジアミン (PDA) を組み合わせたポリイミドのように分子骨格が剛直すぎると、膜が脆くなるという問題が生じる。³⁶⁾ 剛直すぎる化学構造を有するポリイミド膜には、パターン形成時に現像液に浸漬されるとクラックが生じやすいなどの問題がある。靱性の低いポリイミド膜は、バッファークコート膜や層間絶縁膜として実用的ではない。適度に剛直な分子骨格を有するポリイミドが、基板上で残留応力の小さい膜を形成するのに適していると期待される。

1. 7 ITO 膜中の応力に関する従来の研究

スパッタリングにより基板上に形成した ITO 膜中の応力を測定し、膜厚と膜中の残留応力の関係が調べられている。シリコン基板上に形成された ITO 膜では、膜厚 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲で、残留応力は膜厚に依存せずに一定で、 -1.8GPa の圧縮応力が観測されている。⁴⁰⁾ 一方、膜厚 100nm 以下の範囲において、膜厚の増大にともない膜中の圧縮残留応力が大きくなるという測定結果が、ガラス基板上に形成された ITO 膜に関して報告されている。⁴¹⁾

プラズマアシスト蒸着により、ガラス基板上に室温および 200°C にて ITO 膜を形成し、膜中の応力が測定されている。⁴²⁾ 放出ガスとしてヘリウムおよびアルゴンが用いられ、膜厚はほぼ一定で ITO 膜が形成された。表 1-2 に測定結果を示す。放出ガス種と基板温度により、ITO 膜中の残留応力の大きさは変化するが、どの条件に置いても膜中には圧縮応力が存在したと報告されている。

Sample No.	Discharge gas	Reactive gas	Substrate temperature (°C)	Film thickness (μm)	σ_{int} (GPa)
1	Helium	Oxygen	RT	1.33	-0.14
2	Helium	Oxygen	200	1.40	-0.37
3	Argon	Oxygen	200	1.46	-0.67
4	Argon	Oxygen	RT	1.43	-0.89

RT = room temperature.

表 1-2 プラズマアシスト蒸着により形成した ITO 膜中の残留応力⁴²⁾

1. 8 本論文の目的

マイクロエレクトロニクスデバイスに用いられる薄膜には、成膜過程で応力が発生する。薄膜中に大きな残留応力が存在すると、基板の反りや割れ、薄膜の剥離やクラックの発生などにより、デバイスの品質が大きく低下するおそれがある。

本論文では、基板上に形成したポリイミド膜および ITO 膜中の残留応力について、その発生の様子を詳細に調べ、残留応力の発生メカニズムについて検討する。残留応力と膜の熱機械的特性および構造との関係を明らかにし、基板上の薄膜中に存在する残留応力を低減するための指針を得ることを目的とする。

1. 9 本論文の構成

本論文ではマイクロエレクトロニクスデバイスに保護膜や絶縁膜として用いられるポリイミド膜および透明導電膜として用いられる ITO 膜に発生する応力について検討した。

第 1 章では、ポリイミド膜および ITO 膜のマイクロエレクトロニクス分野での用途と形成方法を紹介し、応力の低減がデバイスの信頼性向上に必要であることを示した。応力の定義と測定法について記述し、過去に行われたポリイ

ミド膜およびITO膜中の応力に関する研究を振り返った。そして、本論文の目的を述べた。

第2章では、低熱膨張性を示す適度に剛直な分子骨格をもつポリイミド膜に変換されるポリイミド前駆体に感光性基を導入し、感光性基の導入が膜中の応力の発生挙動に及ぼす影響を評価した。ポリイミド膜中の残留応力と、膜の熱膨張挙動、加熱イミド化過程での膜の重量減少と揮発物の蒸発挙動の関係について調べた。

第3章では、加熱イミド化過程で基板面近傍の揮発物が膜表面に達するまでの距離に依存して、適度に剛直な分子骨格をもつポリイミドの前駆体膜中に発生する応力が変動する様子を調べた。形成されたポリイミド膜の熱膨張挙動と、分子鎖の配向度を測定した。前駆体膜中の残留溶媒の有無によりポリイミド膜中の応力と膜の熱膨張挙動がどのように変化するか検討した。

第4章では、加熱イミド化時の昇温速度によって、適度に剛直な分子骨格をもつポリイミドの前駆体膜中の応力がどのように変化するか調べた。異なる基板上に同一加熱条件でポリイミド膜を形成し、それぞれの基板上での熱応力から熱膨張率と弾性率の算出を試みた。加熱時の昇温速度が、ポリイミド膜の熱膨張挙動、ポリアミック酸膜の重量減少挙動、ポリイミド分子鎖の配向状態に及ぼす影響について検討した。

第5章では、透明導電膜であるITO膜中の応力が、スパッタリング時の基板温度とアニール処理によって変化する様子を測定した。異なる基板上に同一条件でITO膜を形成してそれぞれの基板上での熱応力を求め、熱膨張率と弾性率を算出した。アニール処理前後でのITO膜の比抵抗、表面形態、結晶状態の変化を調べた。アニール処理後のITO膜断面の観察を行った。

第6章では、以上の結果を総括した。

参考文献

- 1) 伊藤隆司, 石川元, 中村宏昭: VLSIの薄膜技術 (丸善, 東京, 1986) .
- 2) SEMIスタンダードFPDテクノロジー部会: カラーTF T液晶ディスプレイ (共立出版, 東京, 1996) .
- 3) 日本ポリイミド研究会: 最新ポリイミド (エヌ・ティー・エス, 東京, 2002) .
- 4) T. C. May and M. H. Woods: Proc. 1978 Intern. Reliability Phys. Symp. San Diego, 33(1978).
- 5) A. Sasaki, S. Harada, T. Okubo, K. Mukai and T. Kimura: J. Electrochem. Soc. **124**, 1619(1977).
- 6) C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edward and K. L. Olivier: J. Polym. Sci. Part A **3**, 1373(1965).
- 7) M. L. Wallach: J. Polym. Sci. Part A **6**, 953(1968).
- 8) G. M. Bower and L. W. Frost: J. Polym. Sci. Part A **1**, 3135(1963).
- 9) R. Rubner, H. Ahne, H. E. Kuhn and G. Koloddieg: Photogr. Sci. Eng. **23**, 303(1979).
- 10) N. Yoda and H. Hiramoto: J. Macromol. Sci., Chem. **A21**, 1641(1984).
- 11) ハイブリッドマイクロエレクトロニクス協会: エレクトロニクス実装技術基礎講座<第1巻>総論 (工業調査会, 東京, 1994) .
- 12) L. B. Rothman: J. Electrochem. Soc. **127**, 2216(1980).
- 13) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会: 透明導電膜の技術 (オーム社, 東京, 1999) .
- 14) R. L. Weiher and R. P. Ley: J. Appl. Phys. **37**, 299(1966).
- 15) J. C. C. Fan and J. B. Goodenough: J. Appl. Phys. **48**, 3524(1977).
- 16) 重里有三, 安井至: ニューセラミックス **9**, 5(1996).
- 17) R. L. Weiher: J. Appl. Phys. **33**, 2834(1962).

- 18) I. Hamberg and C. G. Granqvist: J. Appl. Phys. **60**, R123(1986).
- 19) R. W. Sabnis: Displays **20**, 119(1999).
- 20) 日本学術振興会薄膜第131委員会: 薄膜ハンドブック (オーム社, 東京, 2008) .
- 21) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: Thin Solid Films **171**, 5(1989).
- 22) L. Eckertova: 薄膜物性入門 (内田老鶴圃, 東京, 1994) .
- 23) W. R. Hoffman: in Physics of Thin Films, ed. G. Hass and R. E. Thun (Academic Press, New York, 1966) Vol. 3, p. 211.
- 24) 生田文也: 表面技術 **40**, 1350(1989).
- 25) 須藤一: 残留応力とゆがみ (内田老鶴圃, 東京, 1988) .
- 26) M. Murakami, Acta Metall. **26**, 175(1978).
- 27) M. F. Doerner and S. Brennan: J. Appl. Phys. **63**, 126(1988).
- 28) 伊藤忠, 東博純, 野田正治: 豊田中央研究所 R & D レビュー **29**, 43(1994).
- 29) 垣澤英樹, 川添敏, 香川豊: 生産研究 **52**, 547(2000).
- 30) E. Klokholm and B.S. Berry: J. Electrochem. Soc. **115**, 823(1968).
- 31) F. J. von Preissig: J. Appl. Phys. **66**, 4262(1989).
- 32) C. Goldsmith, P. Geldermans, F. Bedetti and G. A. Walker: J. Vac. Sci. Technol. **A1**, 407(1983).
- 33) P. Geldermans, C. Goldsmith and F. Bedetti: in Polyimides Synthesis, Characterization and Application, ed. K. L. Mittal (Plenum Press, New York, 1984) Vol. 2, p. 585.
- 34) G. Elsner: J. Appl. Polym. Sci. **34**, 815(1987).
- 35) S. Numata, S. Oohara, K. Fujisaki, J. Imaizumi and N. Kinjo: J. Appl. Polym. Sci. **31**, 101(1986).

- 36) S. Numata, K. Fujisaki and N. Kinjo: Polymer **28**, 2282(1987).
- 37) S. Numata, N. Kinjo and D. Makino: Polym. Eng. Sci. **28**, 906(1988).
- 38) S. Numata and T. Miwa: Polymer **30**, 1170(1989).
- 39) O. Abe, Y. Taketa and M. Haradome: Thin Solid Films **162**, 7(1988).
- 40) M. Just, N. Maintzer and I. Blech: Thin Solid Films **48**, L19(1978).
- 41) T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag, J. E. A. M. van den Meerakker: Thin Solid Fims 266, 145(1995).
- 42) S. Suzuki, N. Hashimoto, T. Oyama and K. Suzuki: J. Adhesion Sci. Technol. **8**, 261(1994).

第2章 感光性基の導入がポリイミド膜中の応力に及ぼす影響

2. 1 緒言

本章ではシリコン基板上に形成した感光性ポリイミド前駆体膜の加熱イミド化過程および室温までの冷却過程での膜中の応力変化について検討した。イオン結合型感光性前駆体膜およびエステル結合型感光性前駆体膜と、感光性基を導入していないポリアミック酸膜について比較を行った。

本検討には酸二無水物成分としてBPDA、ジアミン成分としてPDAから構成される、図2-1に示すポリイミドを用いた。BPDA/PDAポリイミドは実用的な靱性を示す適度に剛直な分子構造を有している。表1-1に示されているように、金枠固定して膜形成を行うと $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ という低熱膨張性を示すことが知られている。シリコン基板との熱膨張率差が小さいため、熱応力が小さくなることが期待される。

低熱膨張性を示すBPDA/PDAポリイミドについてポリアミック酸膜および、イオン結合型感光性前駆体膜、エステル結合型感光性前駆体膜の加熱イミド化過程および室温までの冷却過程での膜中の応力を測定した。応力測定終了後、シリコン基板からポリイミド膜を剥離し、熱膨張挙動を調べ、冷却終了後のポリイミド膜中の残留応力と対比した。イミド化過程におけるポリイミド前駆体膜の重量減少率の温度依存性を測定し、揮発成分の蒸発挙動と加熱イミド化過程での膜中の応力との対応関係を調べた。

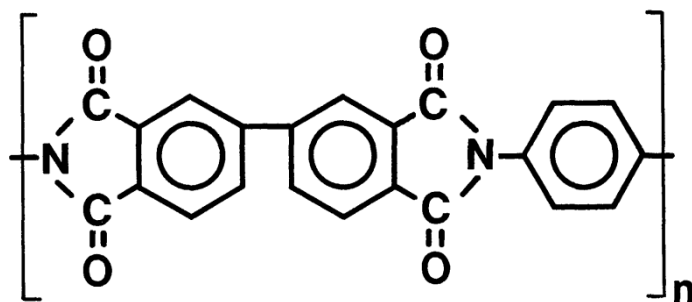


図2-1 BPDA/PDAポリイミドの化学構造

2. 2 実験方法

2. 2. 1 使用した材料

ポリイミド前駆体を溶解する溶媒として図 2-2 に示すN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いた。NMPは分子量 99、沸点 202℃の非プロトン性極性溶媒である。¹⁾

1 モル当量のPDAをNMPに溶解させた後、窒素雰囲気下で1 モル当量のBPDAを攪拌しながら加えて反応させた。これにより、図 2-3(a)に示すポリアミック酸のNMP溶液を得た。

ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMM）をポリアミック酸の2 倍モル当量添加して図 2-3(b)に示すイオン結合型前駆体とした。ポリアミック酸に対して増感剤を9wt%添加し、イオン結合型感光性前駆体溶液を作製した。

2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）をNMP中でBPDAに2 倍モル当量反応させてエステル化した。エステル化反応は、触媒としてトリエタノールアミン、重合禁止剤としてハイドロキノンを少量添加して行った。塩化チオニルをHEMAと等モル当量加え、ピリジンを用いてBPDAジエステルを酸クロライド化した。BPDAジエステルと等モル当量のPDAを混合して重合を行い、図 2-3(c)に示すポリアミック酸エステルを合成した。反応生成物を純水に滴下した後に乾燥して再びNMPに溶解させるという操作により、塩化チオニルを除去した。光重合開始剤をポリアミック酸エステルに対して4wt%添加して、エステル結合型感光性前駆体溶液を作製した。

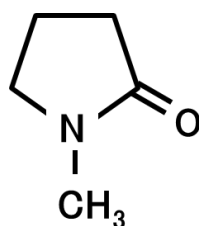


図 2-2 NMPの化学構造

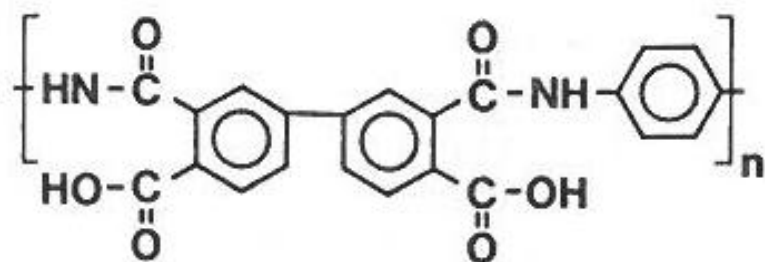


図 2-3(a) BPDA/PDAポリアミック酸の化学構造

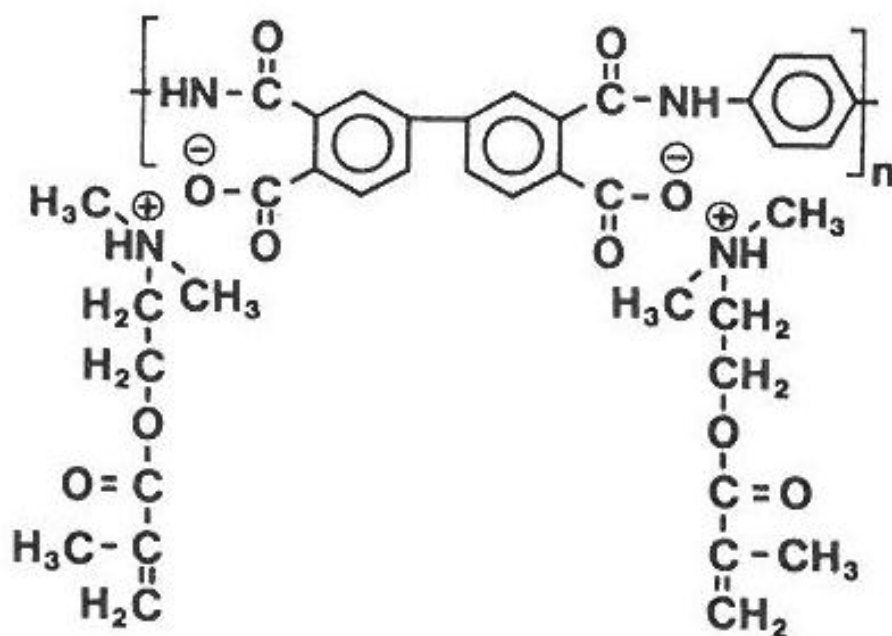


図 2-3(b) イオン結合型感光性ポリイミド前駆体の化学構造

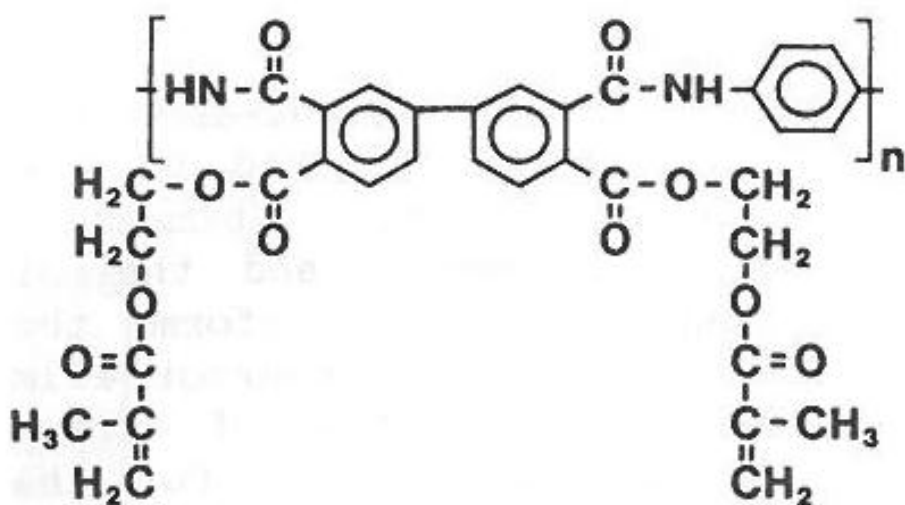


図 2-3(c) エステル結合型感光性ポリイミド前駆体の化学構造

2. 2. 2 膜中の応力の測定

基板として4インチの(1 0 0) シリコンウェファを用いた。シリコンとポリイミドの接着を良好とするために、アミノシランを用いた。²⁾ポリイミド前駆体溶液を塗布する前に、アミノシランの希薄溶液をシリコンウェファ上に滴下し、スピンドライにより極薄膜接着助層を形成した。

アミノシラン処理を施したシリコンウェファ上に、ポリイミド前駆体溶液をスピコートした。スピコートの回転数は、加熱イミド化が終了した後に膜厚 $10\ \mu\text{m}$ のポリイミド膜が得られるような回転速度に調整した。

ポリイミド前駆体溶液を塗布したシリコンウェファを 80°C のホットプレート上に置き、30 分間加熱処理を行ってNMPを揮発させポリイミド前駆体膜を形成した。シリコンウェファは予め、厚みをマイクロメーターで、曲率半径を応力測定装置 (F2300、Flexus 社製) で測定したものを使用した。

ポリイミド前駆体膜をシリコンウェファ上に形成した後、感光性前駆体膜に対してはアライナー (PLA-510F、キヤノン) を用いて $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。シリコンウェファを応力測定装置中のホットステージにセットし、窒素雰囲気下に置いた。装置中において 80°C で 30 分間放置することにより、ポリイミド前駆体膜中の水分の蒸発除去を行った。

昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 400°C まで加熱し、 400°C で 30 分間保持してイミド化を終了した後、室温まで冷却した。この過程で応力の測定を行った。応力測定終了後、得られたポリイミド膜の膜厚を表面粗さ・輪郭形状測定機 (サーフコム 1500A、東京精密) で測定し、応力値の補正を行った。

シリコンウェファのような円形の基板上に形成された薄膜中に応力が発生した場合、基板がどのように変形するかを模式的に図 2-4 に示す。薄膜中に引張応力が生じた場合は薄膜側を凹としたお椀型に、薄膜中に圧縮応力が生じた場合は薄膜側を凸としたお椀型に変形する。

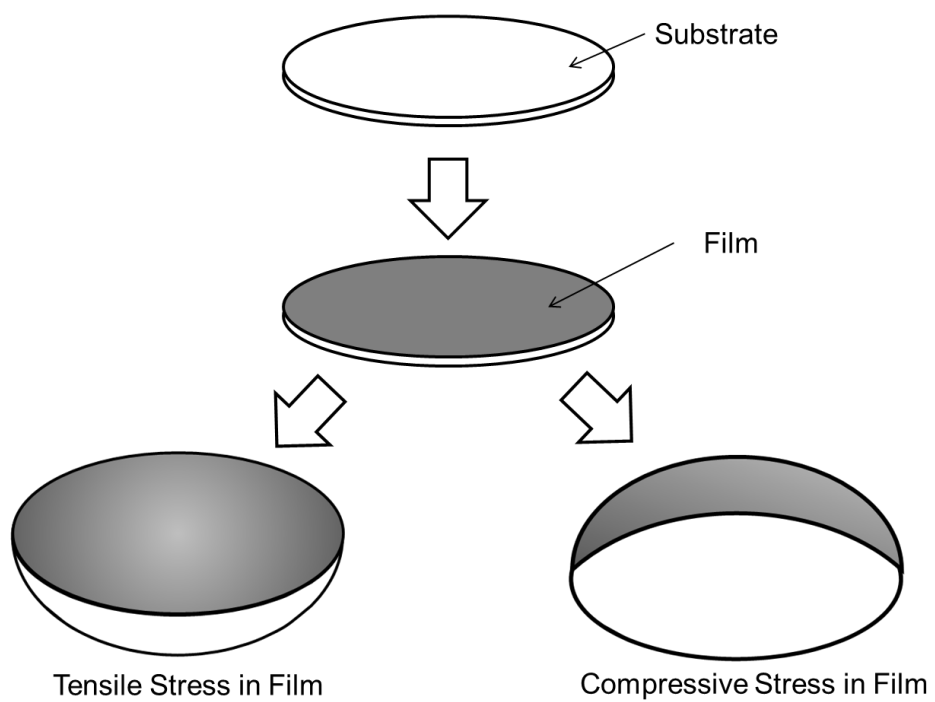


図 2-4 被着した薄膜中の応力による円形基板の変形

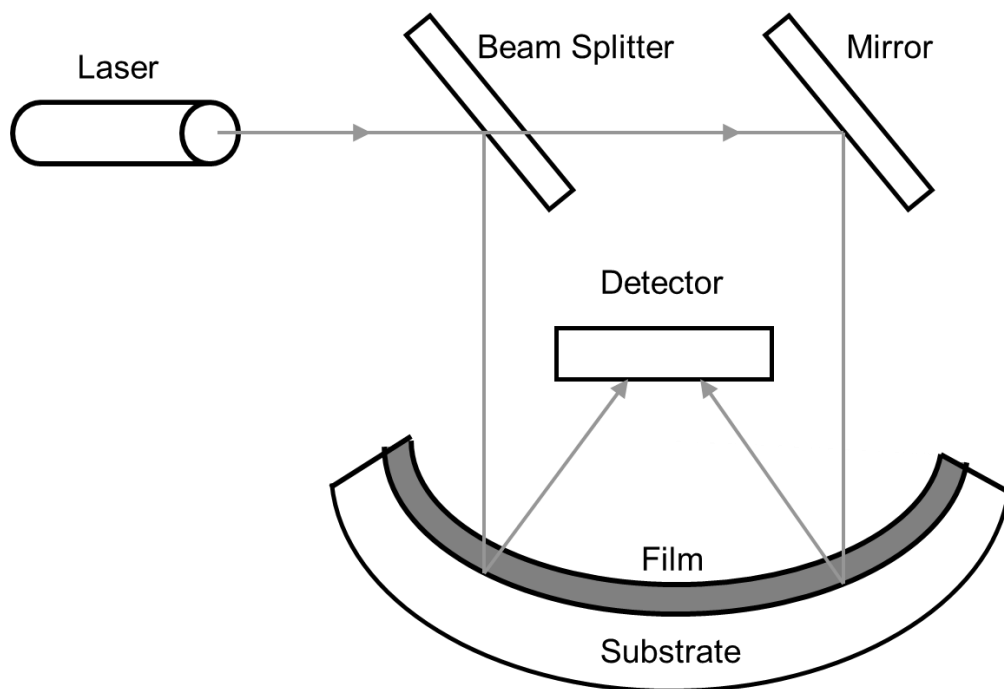


図 2-5 応力測定装置の構成

本研究で使用した応力測定装置は、図 2-5 に示すような構成となっている。被膜した基板にレーザー光を照射し、入射光と反射光の角度のずれをフォトダイオードにより検知し、膜の被着前後での基板の曲率半径の変化を求めるという光楕子の原理に基づくものである。^{3,4)}

基板の厚みが膜の厚みより十分大きい場合、膜中の応力は以下の式により求めることができる。⁵⁾

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \frac{E_s t_s^2}{(1 - \nu_s) t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_\infty} \right) \quad (2.1)$$

この式で、 σ_f は膜中の応力、 t_f は膜厚、 E_s は基板のヤング率、 ν_s は基板のポアソン比、 t_s は基板の厚み、 R_∞ と R_f は被膜前と被膜後の曲率半径である。

本測定で使用したシリコンウェファの厚みは $525 \mu\text{m}$ であり、ポリイミドの膜厚 $10 \mu\text{m}$ よりも十分大きい。式(2.1)中の $E_s / (1 - \nu_s)$ は基板の 2 軸弾性率を表している。(1 0 0) シリコンウェファの 2 軸弾性率は 180.5 GPa である。⁶⁾

2. 2. 3 ポリイミド膜の熱膨張挙動の測定

膜厚の測定を終えたサンプルを弗硝酸（弗化水素酸：硝酸＝3：1）中に浸漬し、ポリイミド膜をシリコンウェファから剥離した。数回水で洗浄した後、 100°C で加熱乾燥した。

適当な大きさにポリイミド膜を切断し、円筒状にして微少定荷重熱膨張計（TMA8141BS、理学電機）にセットし、 20 ml/min の窒素を流した。 5°C/min の昇温速度で 400°C まで加熱した後に 25°C まで冷却して、膜中に残存する水分と残留歪みを除去した。 5°C/min の昇温速度で 400°C まで加熱し、この間に 25°C での試料長を基準とした試料長の変化量を測定した。試料長の変化量を温度差で除すことにより熱膨張率を求めた。

2. 2. 4 熱重量減少および揮発物の蒸発挙動の測定

熱重量測定装置（TGC-30、島津製作所）とガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS-QP1000、島津製作所）および昇温速度を制御する熱分析装置（DT-30、島津製作所）を連結したシステムを用いた。このシステムにより、ポリイミド前駆体のヘリウム中での熱重量減少と揮発物の蒸発挙動を同時に測定した。

前記の応力測定用に作製したのと同様にして、ポリイミド前駆体膜をシリコンウェファ上に形成し、紫外線を照射した。剃刀を用いて、ポリイミド前駆体膜をシリコンウェファから剥離した。剥離した膜片約 20mg を熱重量測定用の小型容器の上に置き、容器を測定装置にセットした。ヘリウムを 50ml/min の流速で流しながら 80℃で 30 分間保持した後、昇温速度 5℃/min で 450℃まで加熱した。試料の重量減少と揮発物の蒸発挙動を 80℃から 450℃までの昇温過程で測定し、それぞれのポリイミド前駆体の重量減少曲線とガスクロマトグラフを得た。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 膜中の応力への感光性基の影響

ポリアミック酸、イオン結合型感光性ポリイミド前駆体とエステル型感光性ポリイミド前駆体の加熱イミド化を、5℃/min の昇温速度で行った時の、昇温過程と冷却過程での膜中の応力変化を図 2-6 に示す。いずれの膜もイミド化終了後の膜厚は 10 μm である。

加熱イミド化開始前の 80℃においてポリアミック酸膜中には 41MPa の初期応力が存在する。この初期応力は溶媒（NMP）の蒸発にともなう体積収縮により生じると考えられる。イオン結合型では初期応力は 5MPa、エステル結合型では初期応力は存在しない。前駆体膜中の感光性基が可塑剤として作用しているためと推定される。

温度の上昇にともない、ポリアミック酸では初期応力が低下し、200℃近傍でゼロに達する。応力低下は温度上昇による熱膨張と弾性率の低下によると思われる。初期応力がゼロになる約 200℃がポリアミック酸のガラス転移温度と考えられる。同様に、イオン結合型感光性前駆体のガラス転移温度は約 120℃であり、エステル結合型感光性前駆体のガラス転移温度は 80℃以下といえる。

エステル結合型は昇温過程で 200℃付近において応力が極大値をとる。応力が極大値をとる温度で揮発物が大量に蒸発し、揮発物の蒸発にともなう体積収縮によって応力が発生したと思われる。さらに温度が上昇すると応力は緩和される。イオン結合型でも、それほど明瞭ではないが、応力の極大値がみられる。ポリアミック酸では応力の極大値は観測されない。

温度が 400℃に達した時点で全ての膜中の応力がゼロとなる。しかし、30 分間の 400℃での保持の間に、エステル結合型感光性前駆体で 7MPa の応力が生じている。この応力は膜の構造変化にともない発生する真性応力と考えられる。

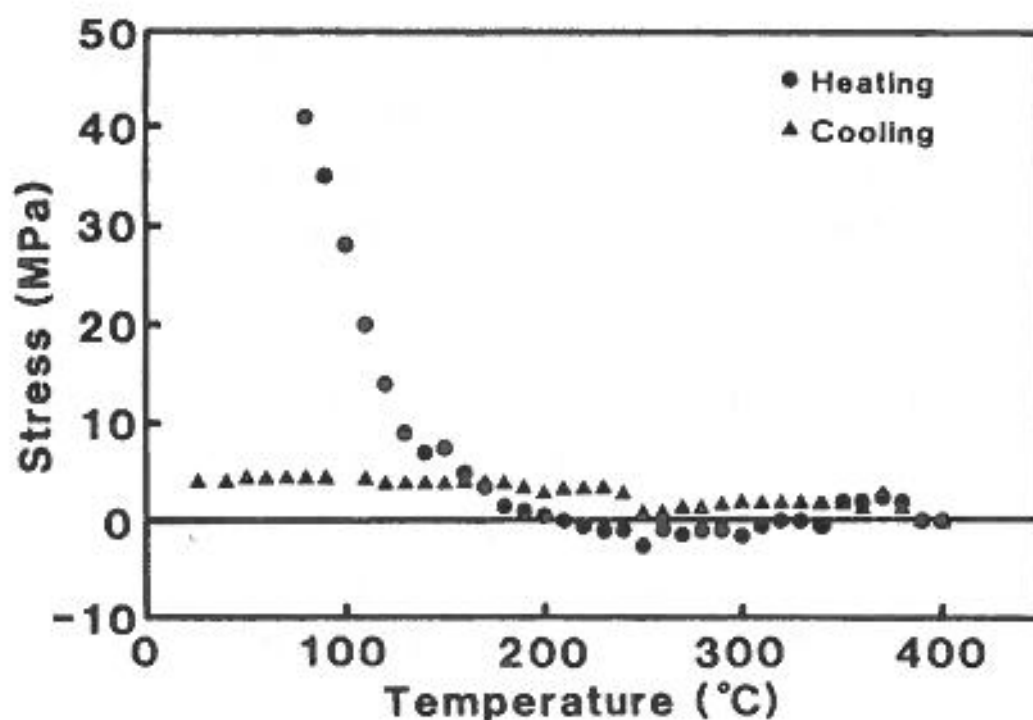


図 2-6(a) ポリアミック酸膜における応力

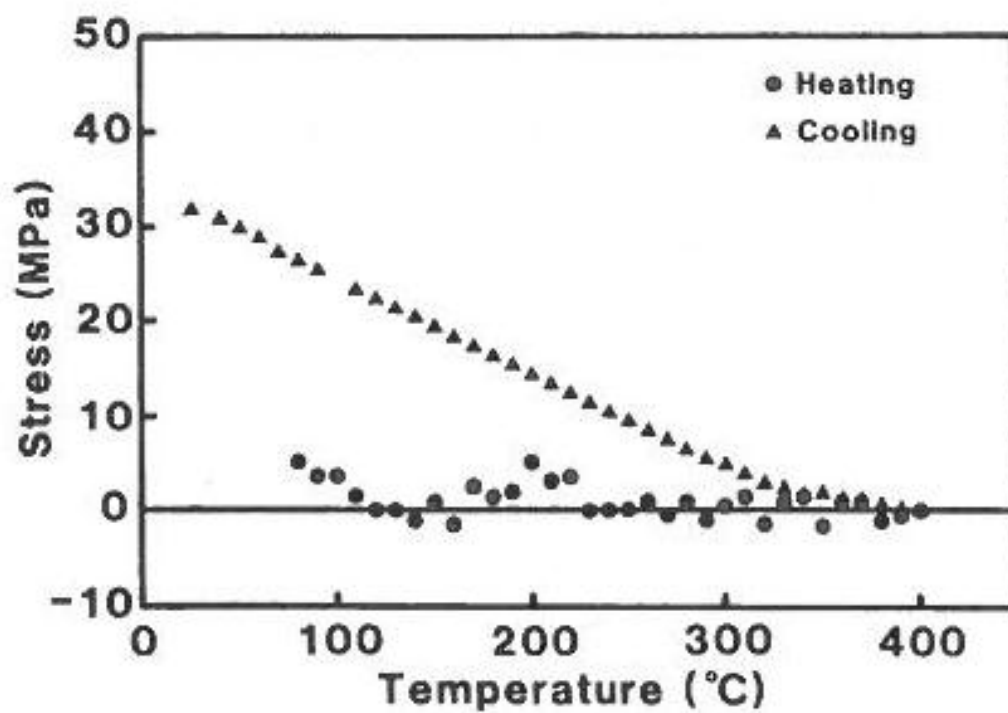


図 2-6(b) イオン結合型感光性前駆体膜における応力

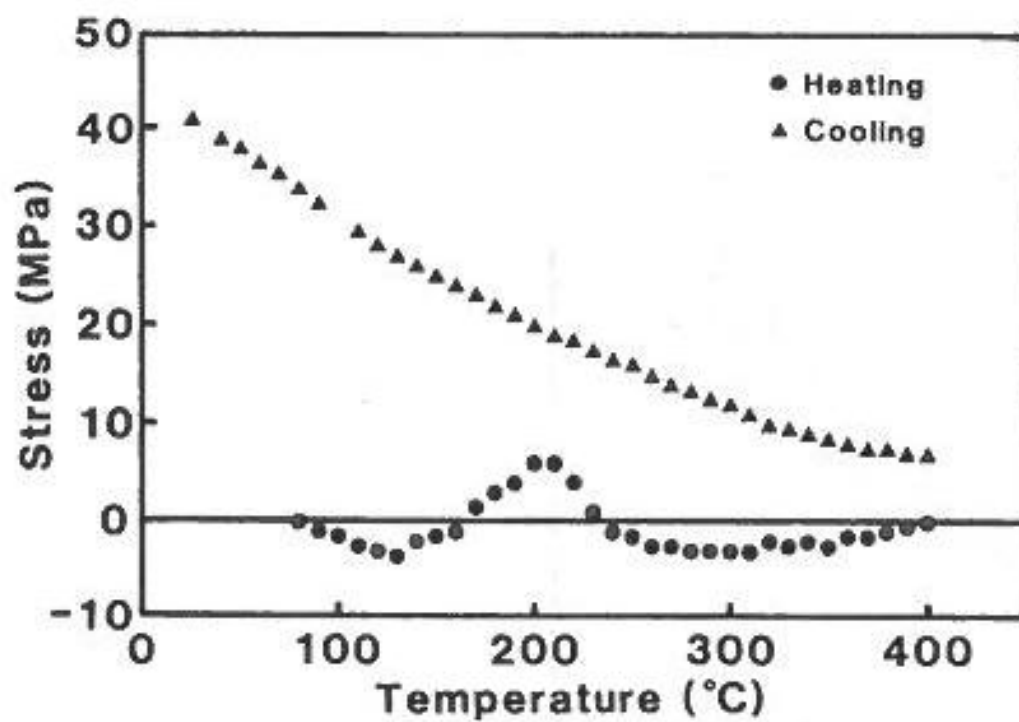


図 2-6(c) エステル結合型感光性前駆体膜における応力

ポリアミック酸とイオン結合型感光性前駆体では 400℃で 30 分間放置しても応力はゼロのままである。真性応力は発生しない。

400℃から室温（25℃）までの冷却時に、ポリイミドとシリコンの熱膨張率差に起因する熱応力が発生する。イオン結合型およびエステル結合型感光性前駆体から形成されたポリイミドでは、温度の下降にともない、ほぼ単調に熱応力は増大する。一方、ポリアミック酸から形成されたポリイミドでは、熱応力はほとんど観測されない。

冷却終了後の室温における残留応力は、ポリアミック酸から形成したポリイミドでは 4MPa と小さい。一方、イオン結合型感光性前駆体では 32MPa、エステル結合型感光性前駆体では 41MPa と大きな残留応力が存在する。エステル結合型感光性前駆体の残留応力は真性応力と熱応力の和である。一方、ポリアミック酸とイオン結合型感光性前駆体の残留応力は熱応力のみである。

2. 3. 2 ポリイミド膜の熱膨張挙動への感光性基の影響

微小定荷重熱膨張計により測定した、ポリアミック酸、イオン結合型感光性前駆体、エステル結合型感光性前駆体から形成したBPDA/PDAポリイミド膜の熱膨張挙動を図 2-7 に示す。パーセントで表示されている寸法変化は、各温度での膜切片の試料長を、水分と残留歪みを除去した膜切片の 25℃での試料長で除した値である。

異なる 2 点の温度間の寸法変化をその温度差で除したものが熱膨張率である。各ポリイミド前駆体から形成したBPDA/PDAポリイミド膜について 25℃から 400℃の間の熱膨張率を算出した。加熱イミド化開始前の 80℃における応力である初期応力、400℃30 分間の保持により発生した真性応力、室温まで冷却した時点で膜中に存在する残留応力とともに、ポリイミド膜の熱膨張率を表 2-1 に示す。

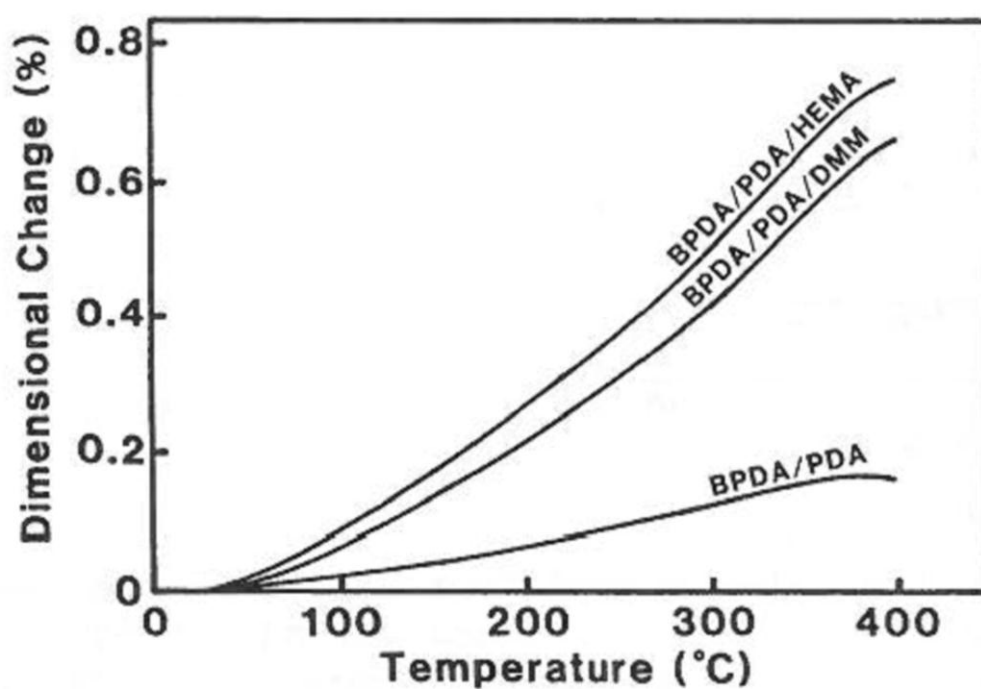


図 2-7 B P D A / P D A ポリイミド膜の熱膨張挙動

	ポリアミック酸	イオン結合型 感光性前駆体	エステル結合型 感光性前駆体
初期応力(MPa) @80°C	41	5	0
真性応力(MPa) @400°C	0	0	7
残留応力(MPa) @25°C	4	32	41
熱膨張率($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 25-400°C	4	18	20

表 2-1 膜中の応力と熱膨張率

感光性前駆体の初期応力は、ポリアミック酸の初期応力は比べ著しく小さい。前駆体膜形成時に、溶媒蒸発にともなう体積収縮に起因する応力が発生するが、前記のように感光性基が可塑剤として作用するため、応力緩和が起きたためと考えられる。

真性応力はポリアミック酸とイオン結合型感光性前駆体ではゼロであるが、エステル結合型感光性前駆体では 7MPa 存在する。400℃での 30 分間の保持の間に体積収縮が起こったことが示唆される。

残留応力と熱膨張率の間には正の相関が見られる。感光性基を導入すると熱膨張率が大きく、シリコン基板との熱膨張率差が大きくなる。このため、熱応力が大きくなり、残留応力が増大するといえる。エステル結合型感光性前駆体の残留応力には熱応力のほかに真性応力も付加される。

表 1-1 に示されているように、BPDA/PDAポリイミド膜は、拘束した状態でイミド化を行うと、みかけの延伸により、分子鎖が面内配向して熱膨張率が小さくなると考えられている。一方、拘束せずにイミド化を行うと、熱膨張率が大きくなると報告されている。感光性基の導入は、分子鎖の面内配向の度合いを低下させ、熱膨張率を増大させると推定される。

2. 3. 3 加熱処理過程での重量減少と揮発物の蒸発挙動

図 2-8 にポリイミド前駆体膜の加熱イミド化過程での熱重量減少曲線と揮発物のマスキロマトグラムを示す。ポリアミック酸では揮発物として、脱水縮合により生じる質量数 18 の水と残留溶媒である質量数 99 の NMP が検出された。イオン結合型感光性前駆体では質量数 18 の水と DMM が分解することにより生じる質量数 69 のフラグメント、質量数 99 の NMP が検出された。エステル結合型感光性前駆体では HEMA が分解することにより生じる質量数 69 のフラグメントと質量数 99 の NMP が検出された。

イオン結合型感光性前駆体の重量減少が最も低温で進行し、ポリアミック酸、エステル結合型感光性前駆体の順であった。ポリアミック酸では水の蒸発ピークが約 150℃にあるのに対し、イオン結合型感光性前駆体では約 120℃に水の蒸発ピークがある。

ポリアミック酸にアミンを添加するとイミド化が促進されることが知られている。⁷⁾イオン結合型感光性前駆体ではアミノ基を有するDMMがイミド化触媒として作用し、イミド化にともない脱離する水が、より低温で検出されと考えられる。^{8,9)}なお、DMMの蒸発のピークは約190℃にあり、イミド化と同時にではなくイミド化に遅れてDMMが揮発するといえる。ポリアミック酸とイオン結合型感光性前駆体で残留溶媒NMPの蒸発挙動はほとんど同じで、約230℃に蒸発ピークがある。

エステル型感光性前駆体では、重量減少が2段階で起こっている。HEMAの蒸発ピークが約230℃と約370℃にある。重量減少の勾配の極大がHEMAの蒸発ピークと一致している。PMDA/ODAポリイミドのエステル結合型感光性前駆体で加熱によるイミド化反応が2段階に進むことが知られている。¹⁰⁾感光性基のうちビニル重合していないものが低温で、ビニル重合したものが高温で揮発している可能性がある。

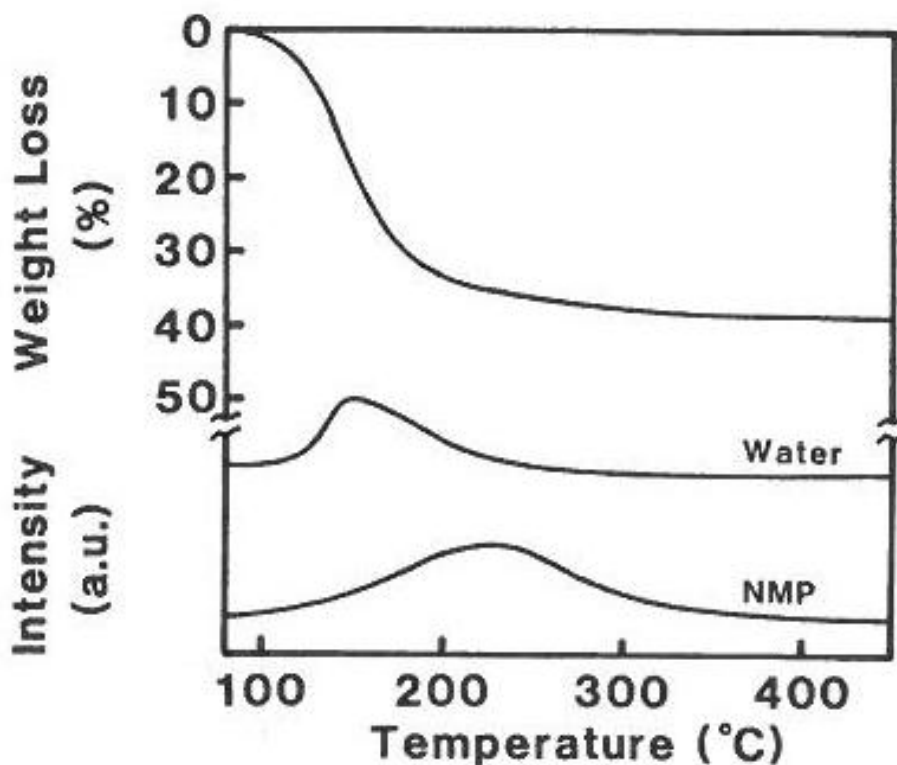


図 2-8(a) ポリアミック酸膜の重量減少と揮発物の蒸発挙動

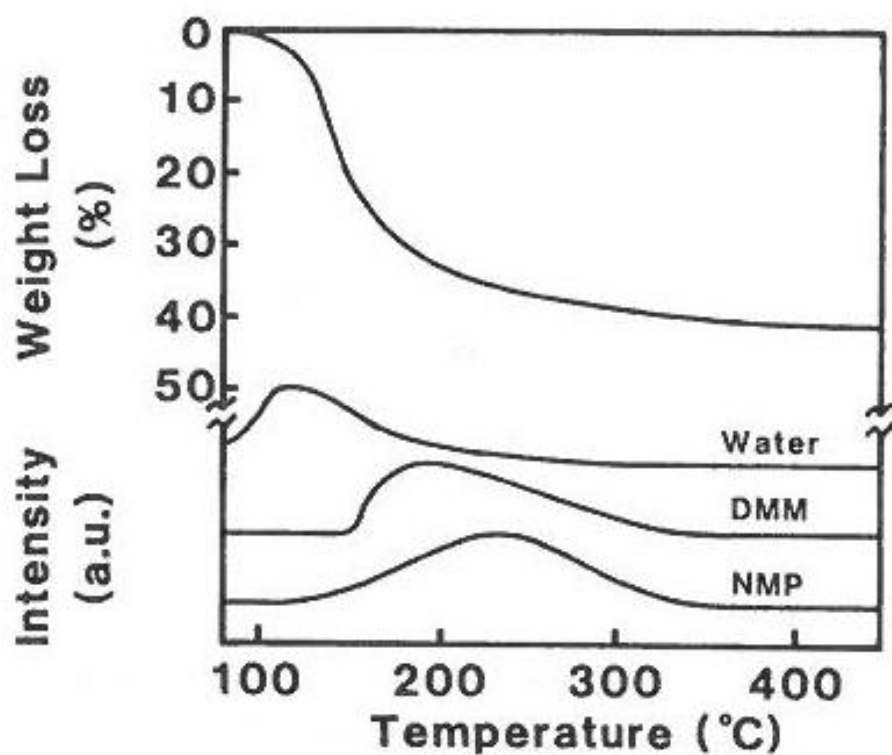


図 2-8(b) イオン結合型感光性前駆体膜の重量減少と揮発物の蒸発挙動

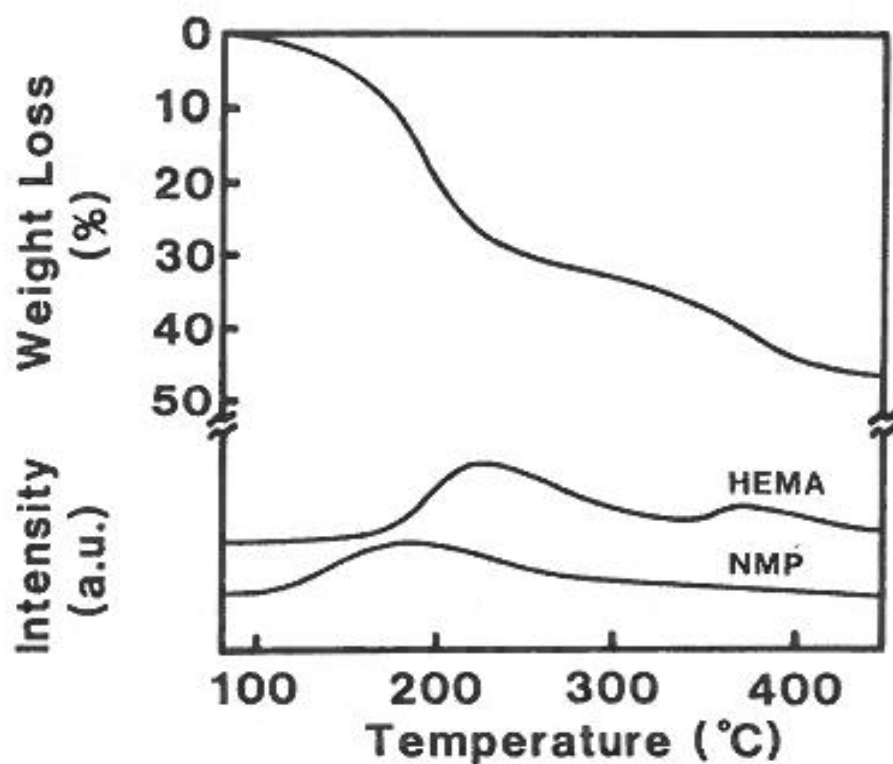


図 2-8(c) エステル結合型感光性前駆体膜の重量減少と揮発物の蒸発挙動

エステル結合型感光性前駆体ではNMPが、ポリアミック酸、イオン結合型感光性前駆体に比べて、より低温で蒸発している。NMPはカルボキシル基と水素結合を形成することが知られている。^{11,12)}ポリアミック酸とイオン結合型感光性前駆体にはカルボキシル基が存在するが、エステル結合型感光性前駆体にはカルボキシル基が存在しないためにNMPが揮発しやすいと考えられる。

図 2-6(c)のようにエステル結合型感光性前駆体には昇温過程で 200℃付近に応力の極大値が存在する。HEMAフラグメントは約 230℃、NMPは約 190℃で蒸発のピークを迎えている。重量減少曲線の勾配が最も急峻になるのは 200℃付近であり、この温度でHEMAフラグメントとNMPからなる揮発物の蒸発がピークとなり、体積収縮が起こるため、応力が極大を示すものと思われる。

ポリアミック酸とイオン結合型感光性前駆体では 400℃において重量減少はほぼ停止しているが、エステル結合型感光性前駆体ではHEMAフラグメントの蒸発による重量減少が継続している。イミド化がかなり進行して硬化した状態でエステル結合型感光性前駆体では体積収縮が起こるため、真性応力が発生すると思われる。

2. 4 結言

本章では、基板上に形成された適度に剛直な分子骨格をもつポリイミド膜中の応力が、ポリイミド前駆体への感光性基の導入によりどのように変化するかについて検討した。

ポリアミック酸、イオン結合型感光性前駆体、エステル結合型前駆体からなる膜をシリコン基板上に形成した。窒素雰囲気下において昇温速度 5℃/min で 400℃まで加熱し、イミド化過程および冷却過程での応力変化を測定した。形成された膜厚 10 μ m のポリイミド膜の熱膨張挙動と、加熱イミド過程での重量減少挙動および揮発物の蒸発挙動を調べた。

ポリイミド前駆体膜形成時には、溶媒蒸発にともなう体積収縮により、膜中に初期応力が発生した。感光性前駆体膜中の初期応力は、ポリアミック酸膜中の初期応力に比べて非常に小さい値であった。感光性基が可塑剤として作用するためと考えられる。

エステル結合型前駆体から形成された膜では、400℃での 30 分間の放置により真性応力が発生した。ポリアミック酸およびイオン結合型前駆体から形成された膜では真性応力は発生しなかった。

イミド化を終えて室温まで冷却した時点で、エステル結合型前駆体から形成したポリイミド膜中の残留応力が最も大きく、ついでイオン結合型前駆体、ポリアミック酸という順序であった。

ポリイミド膜の熱膨張率は、エステル結合型前駆体から形成したポリイミド膜が最も大きく、ついでイオン結合型前駆体、ポリアミック酸という順序であり、室温での残留応力と同じ順序であった。感光性基の導入により、分子鎖の面内配向が乱され、熱膨張率が増大し、熱応力が大きくなったためと考えられる。

イミド化過程において、ポリアミック酸とイオン結合型前駆体の熱重量減少は、350℃でほぼ終了した。これに対し、エステル結合型前駆体では 400℃でも重量減少が起こった。この重量減少は HEMA の分解物が揮発したためと推定された。エステル結合型前駆体では真性応力が発生した。400℃でも感光性基の揮発により体積収縮が起こることが原因であると思われる。

参考文献

- 1) 浅原照三： 溶剤ハンドブック（講談社，東京，1976）。
- 2) H. G. Linde: J. Appl. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **20**, 1031(1982).
- 3) J. T. Pan and I. Blech: J. Appl. Phys. **55**, 2874(1984).
- 4) D. S. Gardner and P. A. Flinn: J. Appl. Phys. **67**, 1831(1990).
- 5) R. J. Jaccodine and W. A. Schlegel: J. Appl. Phys. **37**, 2429(1966).
- 6) W. A. Brantley: J. Appl. Phys. **44**, 534(1973).
- 7) J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay and C. E. Sroog: J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. **4**, 2607(1966).
- 8) R. W. Snyder and P. C. Painter: Polym. Mater. Sci. Eng. **59**, 57(1988).
- 9) R. W. Snyder and P. C. Painter: ACS Symp. Ser. **407**, 49(1989).
- 10) H. Ahne, W. D. Domke, R. Rubner and M. Schreyer: ACS Symp. Ser. **346**, 457(1987).
- 11) M. J. Brekner and C. Feger: J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. **25**, 2005(1987).
- 12) M. J. Brekner and C. Feger: J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. **25**, 2479(1987).

第3章 揮発物の拡散距離がポリイミド膜中の応力と構造に及ぼす影響

3. 1 緒言

第2章での検討で、ポリイミド前駆体膜中の揮発物の蒸発挙動が、膜中の応力と深く関係していることが明らかになった。本章では、膜中の揮発物が表面まで拡散して蒸発するまでの距離が、BPDA/PDAポリイミド膜中の応力にどのような影響を及ぼすかについて、一定の加熱処理条件の下で検討する。基板上に形成されたポリイミド膜の熱膨張率が、揮発物の拡散距離によりどのように変化するか調べる。揮発物の拡散距離に由来する現象を理解しやすいように、より単純な系で検討を行うこととし、実験を行う対象をポリアミック酸に絞る。

熱膨張率と密接に関連しているポリイミド分子鎖の配向状態を、全反射減衰(ATR)赤外(IR)分光法により、膜表面と基板との界面について評価する。ポリマー鎖の構成成分を選択的に捕捉することができるために、IR吸収スペクトルの測定はポリマー鎖の配向状態を分析するのに有用である。^{1,2)}表面での分子鎖の面内配向度を調べるために、偏光IRを使用したATR-IR分光測定が一般に広く用いられている。^{3,4)}

加熱イミド化を行う前に、ポリアミック酸膜中の残留溶媒を抽出により除去する実験を行う。脱水縮合により発生する水と残留溶媒からなる揮発物のうち、残留溶媒がポリイミド膜中の応力および膜の熱膨張率に及ぼす影響について検討する。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 使用した材料

酸二無水物としてBPDA、ジアミンとしてPDAを用い、ポリアミック酸のNMP溶液を2. 2. 1と同様の方法で作製した。

3. 2. 2 膜中の応力の測定

2. 2. 2と同様にして、アミノシランの極薄膜接着助層を形成した4インチの(1 0 0)シリコンウェファ上にポリアミック酸溶液をスピコートした。スピコートの回転数を、加熱イミド化過程が終了した後に、種々の膜厚のポリイミド膜が得られるように調整した。

ポリアミック酸溶液を塗布したシリコンウェファを80℃のホットプレート上に30分間置き、ポリアミック酸膜を形成した。溶媒抽出実験用のサンプルについては、ポリアミック酸膜を形成したシリコンウェファを室温にてメタノールに24時間浸漬した。

サンプルを応力測定装置中のホットステージ上にセットし、窒素雰囲気下において80℃で30分間保持した後、昇温速度5℃/minで400℃まで加熱し、400℃で30分間保持した後に室温まで冷却した。昇温過程、および冷却過程で応力を測定した後、ポリイミド膜の膜厚を測定して応力値の補正を行った。

3. 2. 3 ポリイミド膜の熱膨張挙動の測定

膜厚の測定を終えた後、2. 2. 3と同様にして、ポリイミド膜をシリコンウェファから剥離した。適当な大きさに切断し、2. 2. 3と同様に、微量定荷重熱膨張計を使用して昇温速度5℃/minで25～400℃の範囲においてポリイミド膜の膜面方向の熱膨張挙動を測定した。

3. 2. 4 ポリイミド膜の赤外吸収スペクトルの測定

シリコンウェファから剥離したポリイミド膜の一部を使用して、ATR-IR分光測定を行った。測定はフーリエ変換(FT)IR分光器(FTS-15E/D、Bio Rad Digilab)、ATRアセンブリ(モデル50、Wilks)、および、金線格子偏光子(IPG225、Cambridge Physical Sciences)を用いて行った。

I R スペクトルは、水銀-カドミウム-テルル化合物検出器によって、分解能 4cm^{-1} で得た。内部反射エレメントとして、 45° カットのゲルマニウムを使用した。膜の基板との界面および表面での、ポリイミド分子鎖の面内配向度を分析するため、全ての測定において膜面に平行な電場振動ベクトルをもつ T E 波を使用した。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 応力の膜厚による変化

図 3-1 にシリコン基板上に形成した種々の膜厚の B P D A / P D A 膜の加熱イミド化時、および、冷却時の膜中の応力を示す。膜厚は応力測定終了後に測定したポリイミド膜の厚みである。

加熱イミド化開始前に、溶媒蒸発にともなう体積収縮に起因する初期応力が 80°C においてポリアミック酸膜中に存在する。ポリアミック酸膜中の初期応力と膜厚の関係を図 3-2 に示す。初期応力は膜厚が大きくなるにしたがい単調に減少している。ただし、応力の値は応力測定終了後のポリイミド膜の厚みを用いて算定している。ポリアミック酸膜の厚みはポリイミド膜よりも大きいため、図に示されている初期応力の値は、実際のポリアミック酸膜中の応力よりも小さい。

膜中を揮発物が拡散する過程は、拡散媒体が均質、等方性で、拡散が膜厚方向だけに起こり、温度が一定である場合、フィックの法則により次の式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.1)$$

ここで C は揮発物の濃度、 D は拡散係数、 t は時間、 z は拡散距離である。

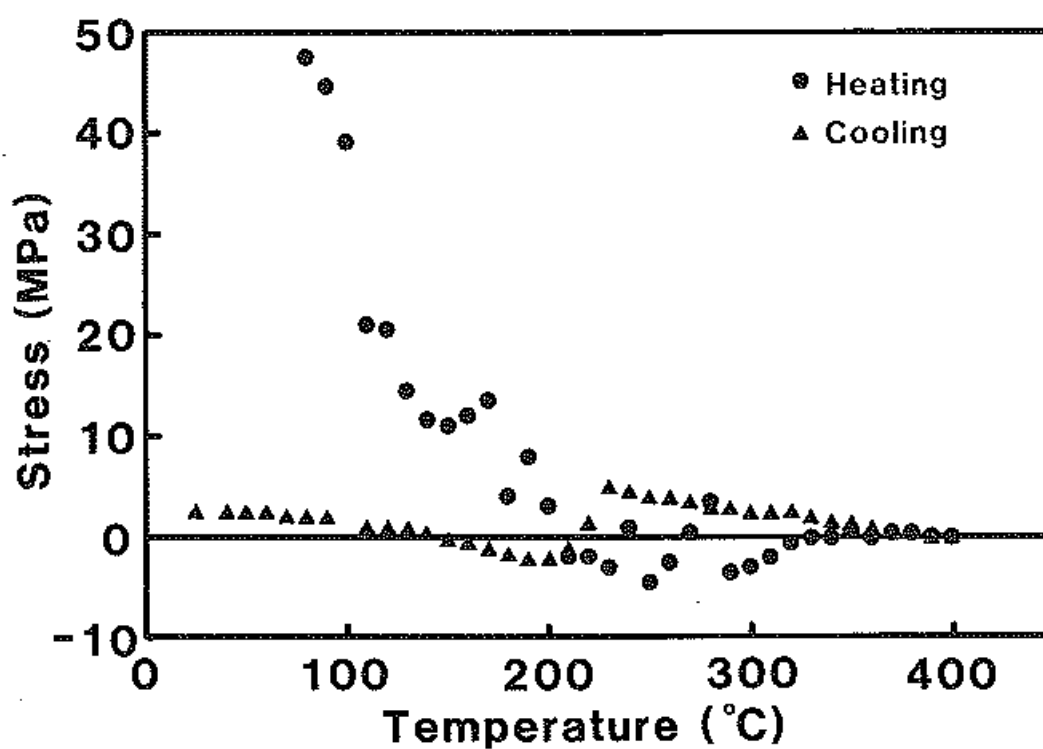


図 3-1(a) 昇温および冷却過程でのBPDA/PDA膜中の応力 (膜厚 $6\mu\text{m}$)

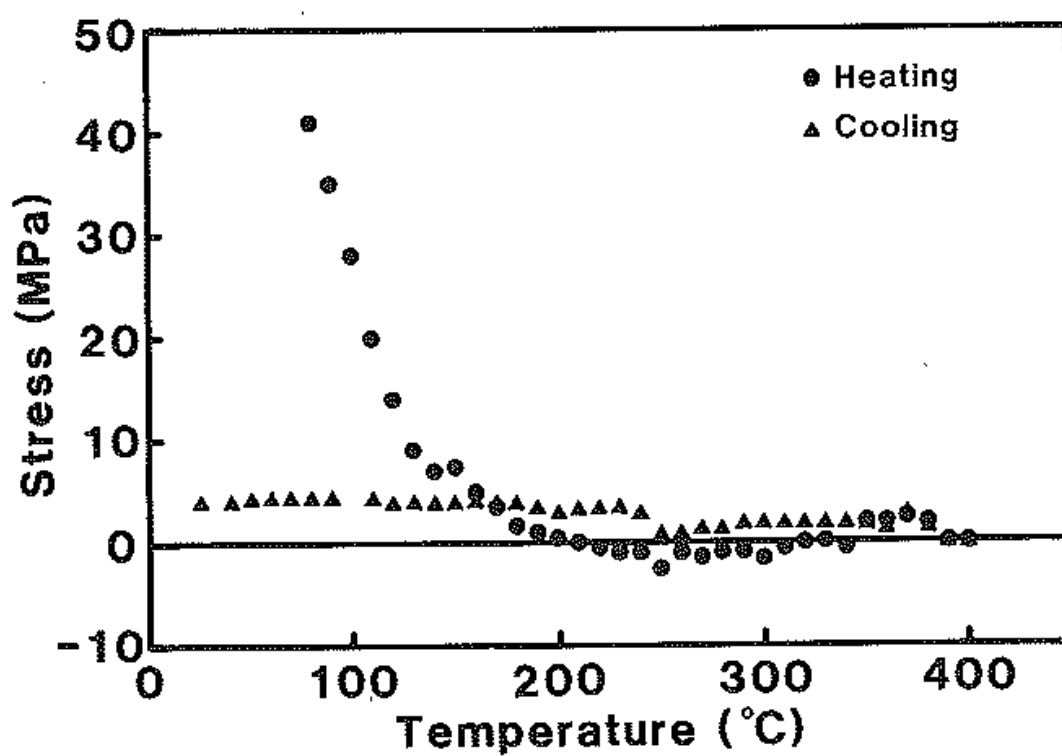


図 3-1(b) 昇温および冷却過程でのBPDA/PDA膜中の応力 (膜厚 $10\mu\text{m}$)

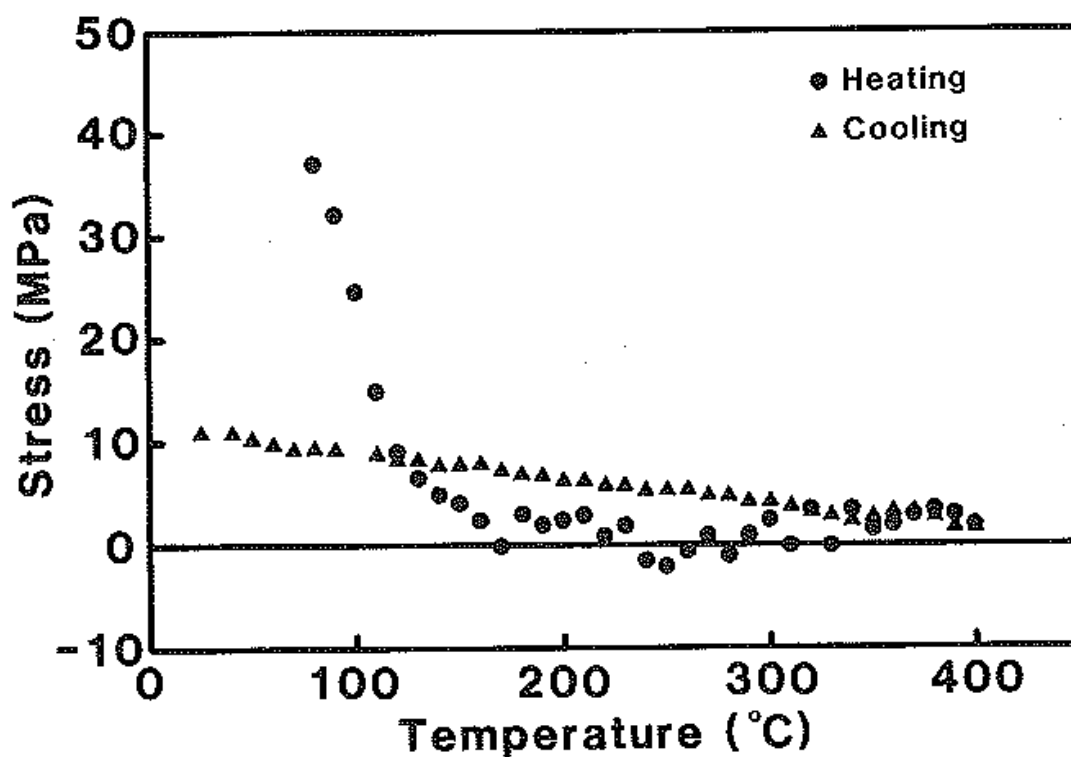


図 3-1(c) 昇温および冷却過程でのBPDA/PDA膜中の応力(膜厚 $16\ \mu\text{m}$)

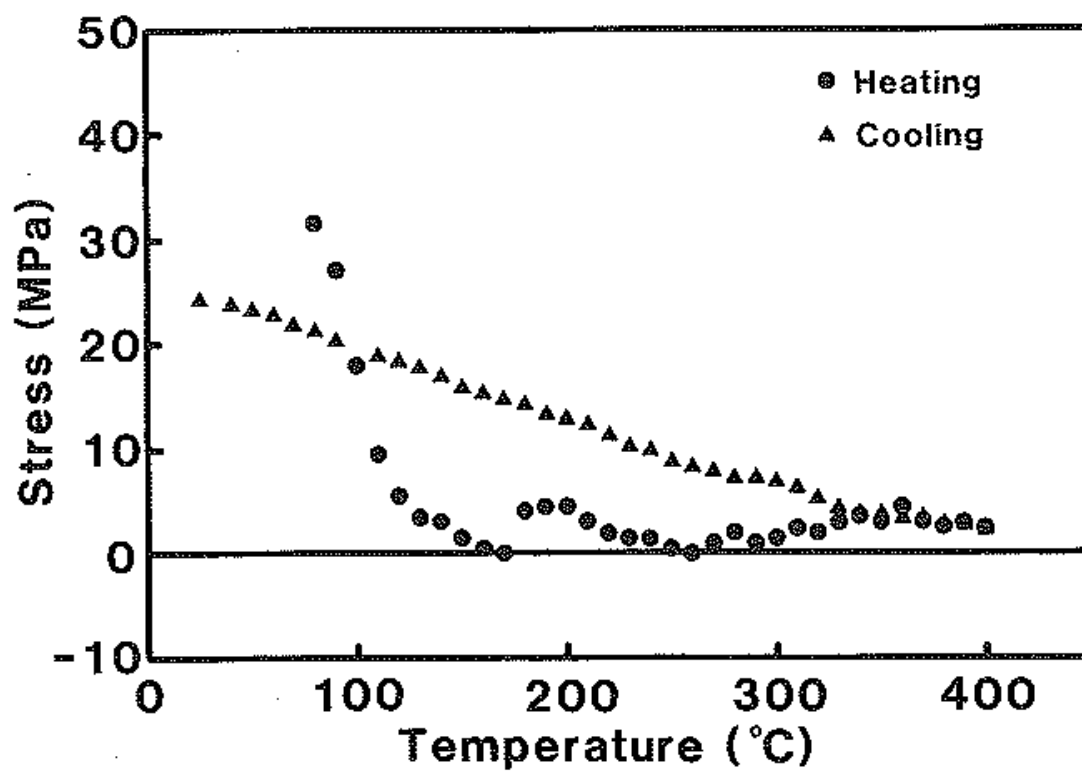


図 3-1(d) 昇温および冷却過程でのBPDA/PDA膜中の応力(膜厚 $19\ \mu\text{m}$)

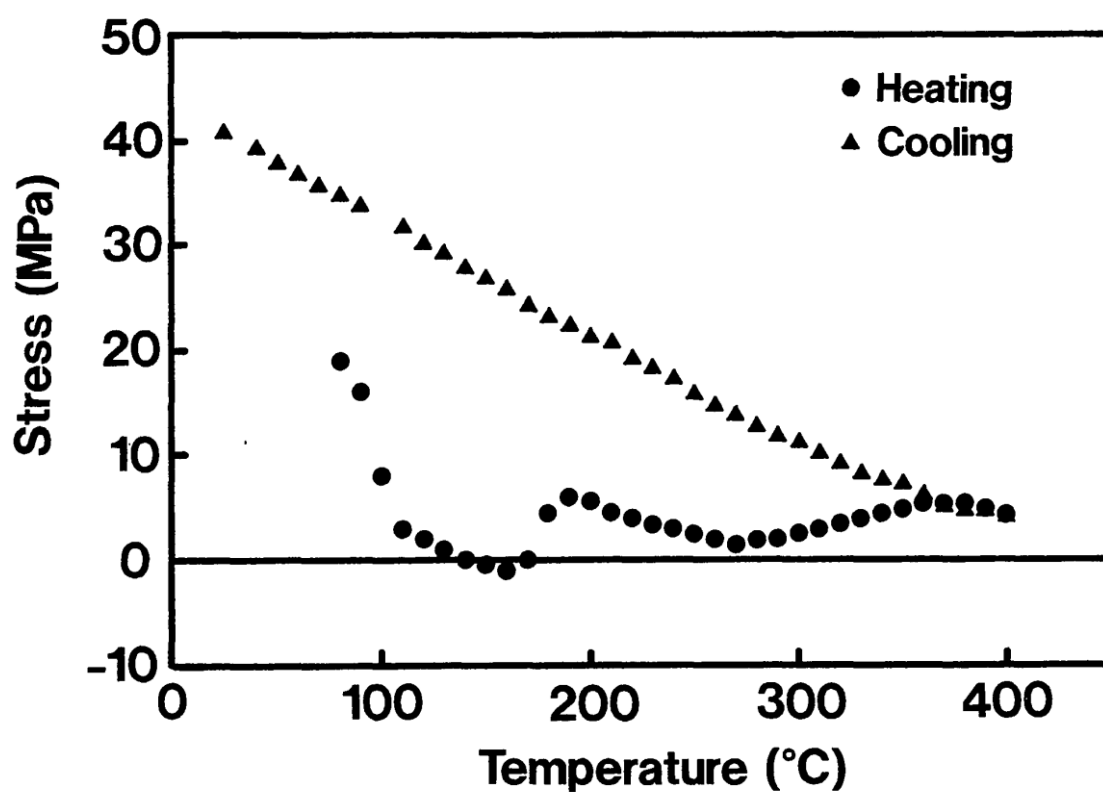


図 3-1(e) 昇温および冷却過程でのBPDA/PDA膜中の応力(膜厚 $26\ \mu\text{m}$)

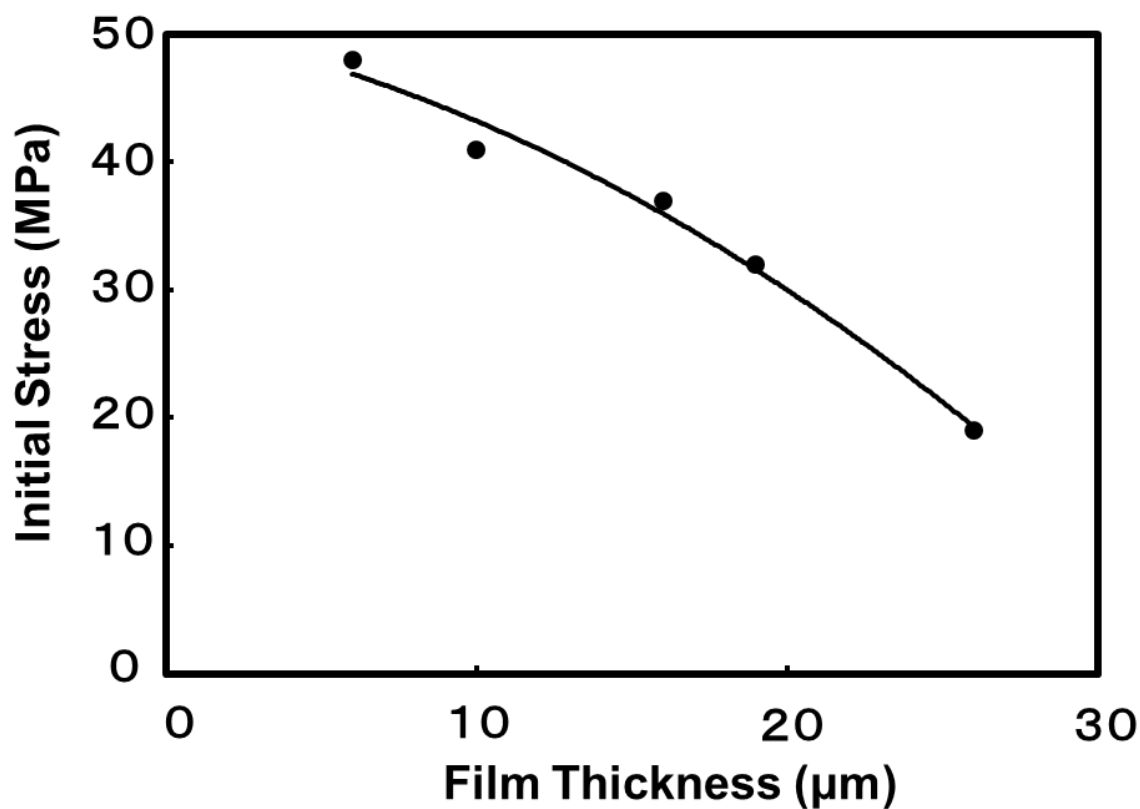


図 3-2 加熱イミド化前のBPDA/PDA膜中の初期応力

膜表面 ($z=0$) での蒸発速度に制限が無く、揮発物の膜中での初期濃度を C_0 とすると、揮発物の濃度は

$$C(z,t) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2(Dt)^{1/2}} \right) \quad (3.2)$$

で表される。⁵⁾ここで erf は式(3.3)で表される誤差関数である。

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-x^2) dx \quad (3.3)$$

ホットプレート上において 80℃という一定の温度で基板上に形成したポリアミク酸膜中の界面近傍に存在する揮発物の濃度は、膜厚が大きくなると拡散距離が大きくなるため、式(3.2)にしたがい図 3-3 のように大きくなっていくと考えられる。膜中に残存する揮発物の濃度が高いと、揮発物の蒸発にともなう体積収縮の度合いが小さくなる。また、残留揮発物が可塑剤として作用する。このため、膜厚が大きいと初期応力が小さくなると考えられる。

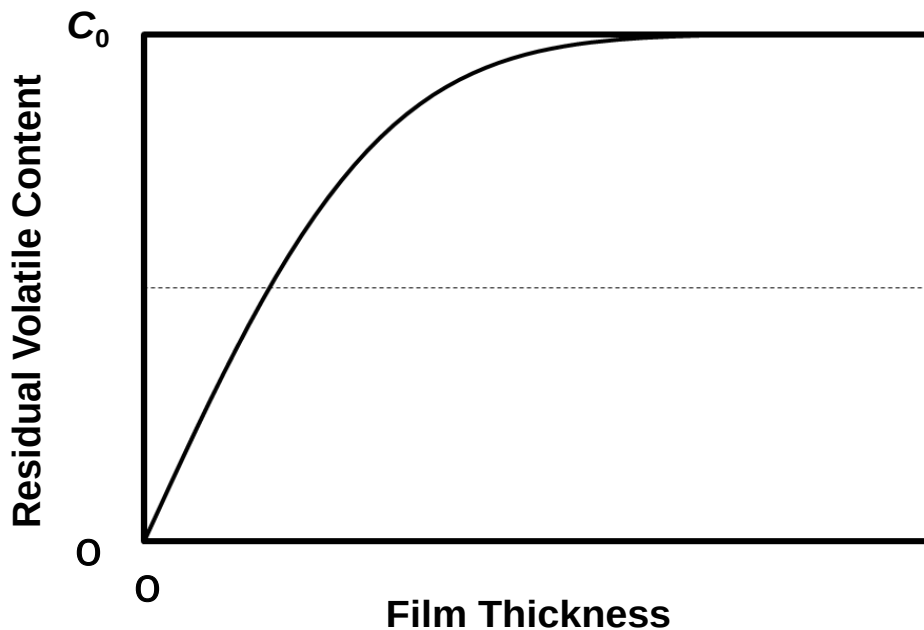


図 3-3 残留揮発物濃度の膜厚による変化

図 3-1 に示されているように、ポリアミック酸膜の熱膨張と柔軟化のために、昇温過程で膜中の応力は減少し、200℃前後で応力は 0MPa になる。膜厚が 10 μm 以下の薄い膜では、200℃より高温において、若干の変動があるものの、応力は小さいままで、昇温過程が終わる 400℃で膜中の応力はほぼ 0MPa となる。

膜厚が 19 μm 以上の厚い膜では、応力は一度 0MPa になった後にピーク値を示す。応力がピーク値を示す温度はNMPの沸点である 202℃付近であり、NMPの蒸発にともなう体積収縮に起因してピーク値が観測されると思われる。ピーク値を示した後、応力は温度上昇にともない減少するが、300℃付近で上昇に転じる。400℃で応力が存在し、30 分間保持しても変化しない。300℃以上で膜がイミド化の進行により硬化した段階で、昇温にともないある程度以上の揮発物が蒸発して体積収縮が起こり、真性応力が発生したと考えられる。

図 3-4 に 400℃でのポリイミド膜中の真性応力と膜厚の関係を示す。膜厚が 10 μm 以下の薄いポリイミド膜中には真性応力は存在しないが、それよりも膜厚が大きい場合は、膜が厚くなるにしたがい真性応力は増大する。

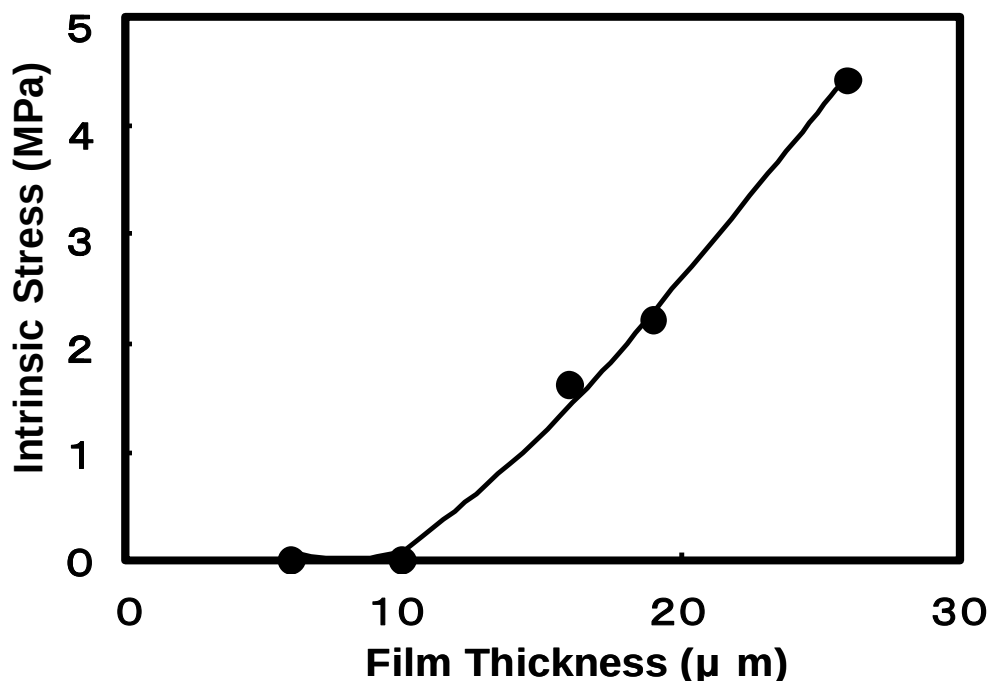


図 3-4 BPDA/PDAポリイミド膜中の 400℃における真性応力

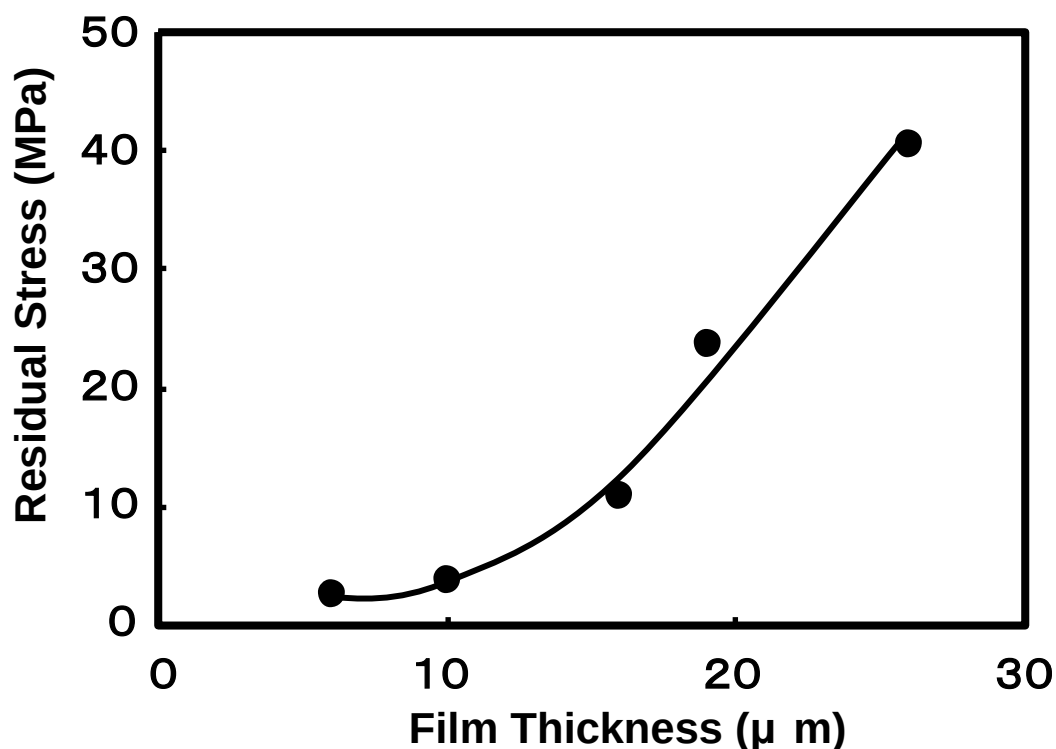


図 3-5 BPDA/PDAポリイミド膜中の室温における残留応力

400℃から室温までの冷却過程で、ポリイミド膜とシリコン基板との熱膨張率差に起因する熱応力が発生する。図 3-1 で示されているように、厚い膜では温度低下とともに単調に応力が増大する。一方、薄い膜では温度低下にともなう応力の変化は小さい。

図 3-5 にBPDA/PDAポリイミド膜中の室温における残留応力と膜厚の関係を示す。膜厚が大きくなるにしたがい、残留応力が単調に大きくなる。残留応力は真性応力と熱応力の和である。真性応力と熱応力のどちらも、膜が厚くなると大きくなるので、残留応力も膜が厚くなると増大するといえる。

3. 3. 2 熱膨張挙動の膜厚による変化

図 3-6 に 25～400℃の範囲におけるBPDA/PDAポリイミド膜の膜面方向の熱膨張挙動を示す。膜厚が大きいほど 25～400℃の範囲での寸法変化が大きい。

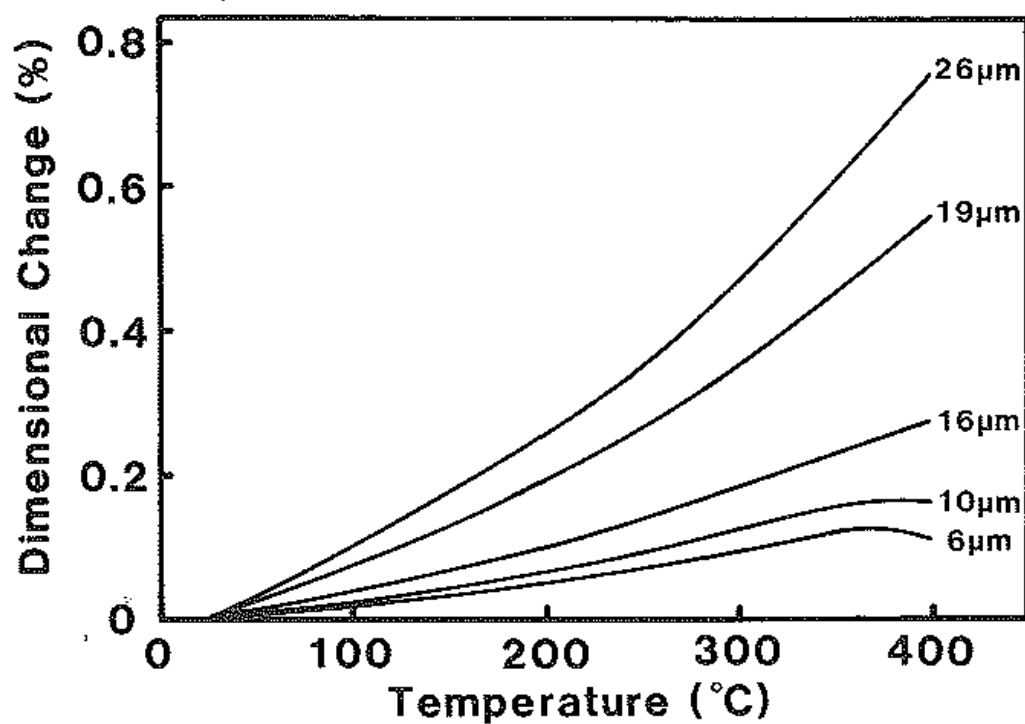


図 3-6 基板上に形成されたBPDA/PDAポリイミド膜の熱膨張挙動

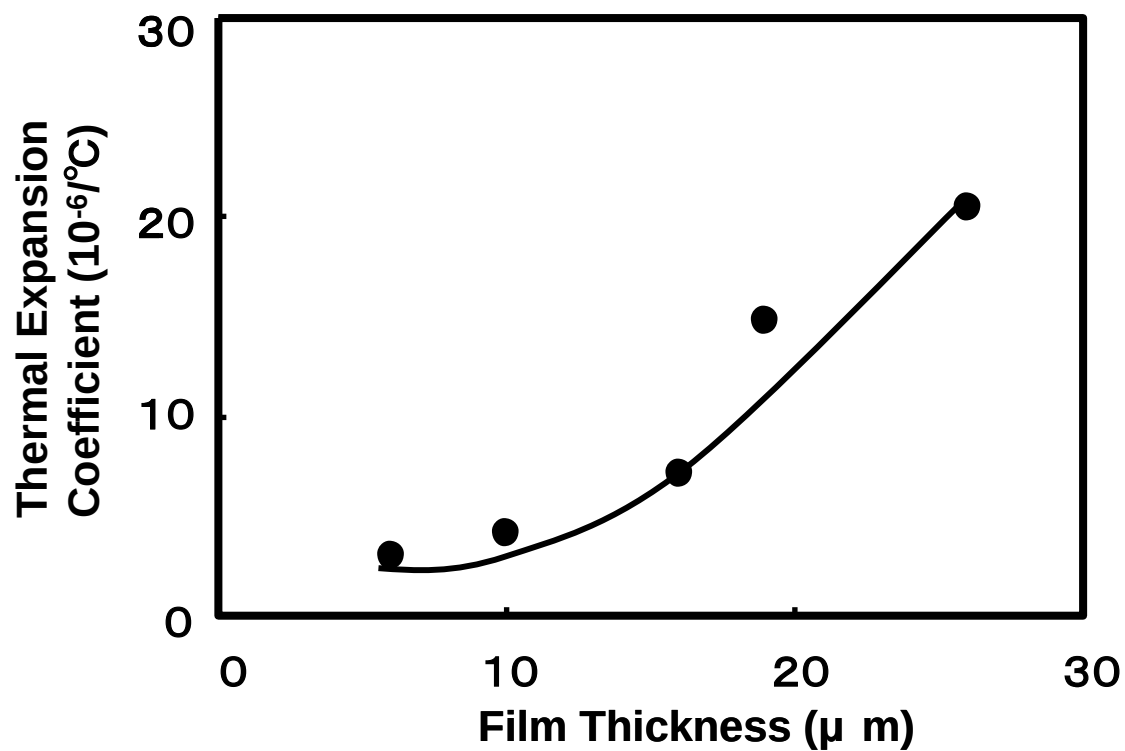


図 3-7 基板上に形成されたBPDA/PDAポリイミド膜の熱膨張率

図 3-7 に 25～400℃ の寸法変化を温度差で除した熱膨張率と膜厚の関係を示す。膜厚が 6 μm と小さい場合、基板上に形成された B P D A / P D A ポリイミド膜の熱膨張率は金枠により固定された状態で加熱イミド化された膜の熱膨張率とほぼ同等であり、膜厚が 26 μm と大きい場合は、固定せずに加熱イミド化された膜の熱膨張率と同等の値となる。図 3-7 に示されている熱膨張率と膜厚の関係は、図 3-5 に示されている残留応力と膜厚の関係と非常に似ている。揮発物の拡散距離が大きくなると、ポリイミド膜の熱膨張率が大きくなり、基板との熱膨張率差に起因する熱応力が増大するため、室温での残留応力が増大すると言える。

なお、基板上に形成されたポリイミド膜は膜面方向と膜厚方向で熱膨張率が大きく異なる。⁷⁾膜厚により膜面方向だけでなく膜厚方向の熱膨張率も変化すると思われる。しかし、膜面方向の熱膨張率は膜中に発生する熱応力と関係するが、膜厚方向の熱膨張率は熱応力とは関係しない。

3. 3. 3 面内配向の膜厚による変化

膜厚 6 μm および 26 μm の B P D A / P D A ポリイミド膜の表面および基板との界面での偏光 I R スペクトルを図 3-8 に示す。強い吸収が 1710、1515、1353 cm^{-1} 付近に認められる。従来の研究⁷⁻⁹⁾より、最も大きいピークを示している 1353 cm^{-1} 付近の吸収はイミド環の C-N-C 伸縮モードに帰属するといえる。次に大きい 1710 cm^{-1} 付近の吸収はイミド環の C=O の伸縮モードに、そして 1515 cm^{-1} 付近の吸収は P D A 成分中の C₆H₄ 環の正接リング伸縮モードに帰属するといえる。

赤外吸収スペクトルの測定では、ポリイミド膜の表面および基板から剥離した界面に T E 波を入射させた。T E 波は図 3-9 に示すように膜面に平行な電場振動ベクトルをもつ。図 3-10 のようにプリズムを介して膜面に入射した T E 波は多重反射されて減衰する。

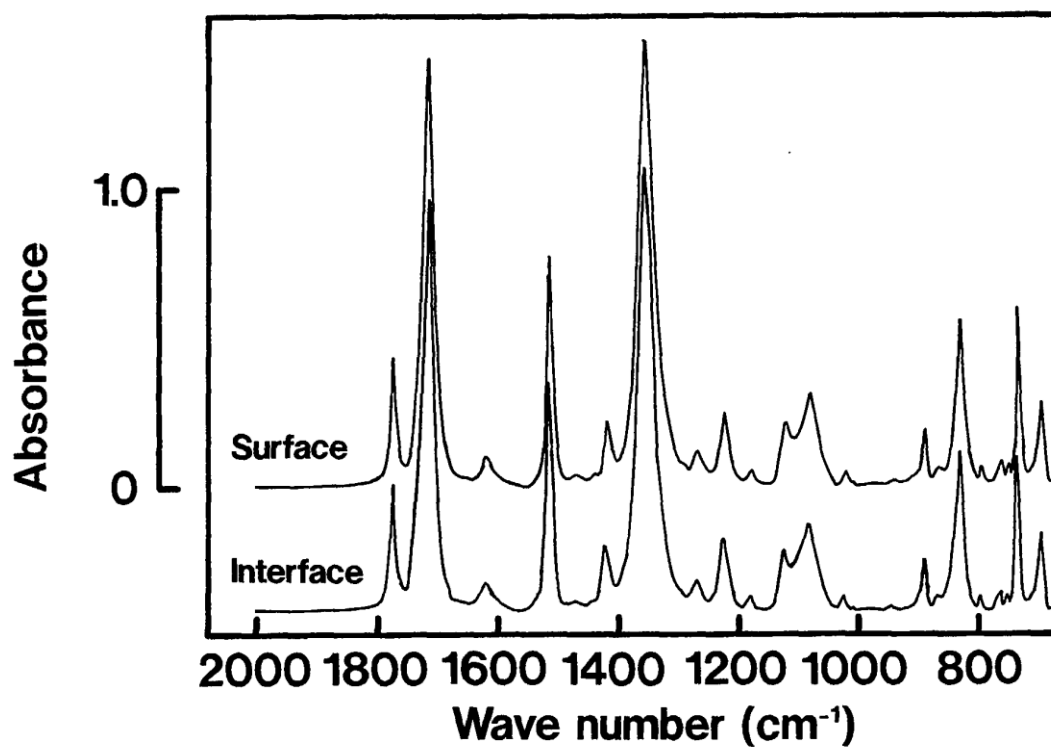


図 3-8(a) ポリイミド膜面での偏光 I R 吸収スペクトル (膜厚 6 μm)

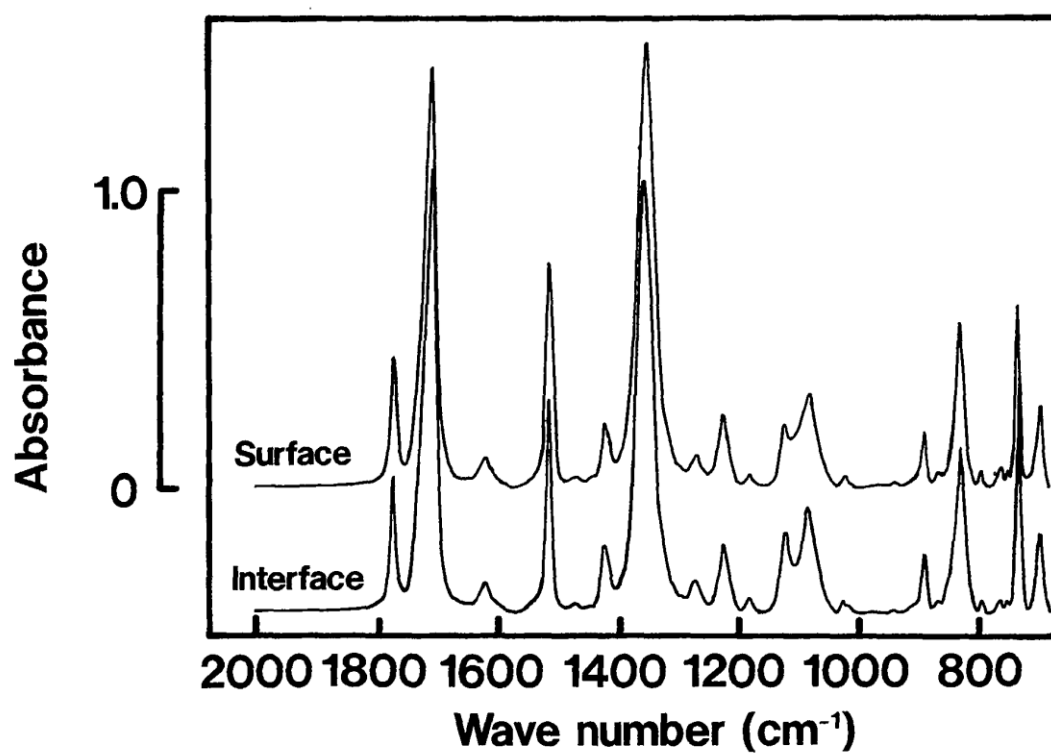


図 3-8(b) ポリイミド膜面での偏光 I R 吸収スペクトル (膜厚 26 μm)

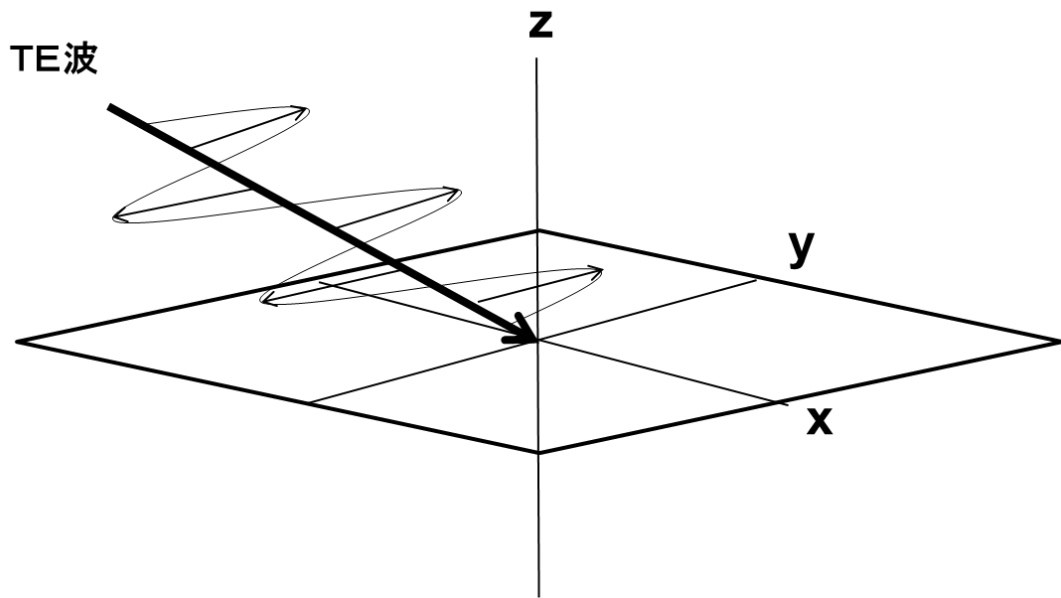


図 3-9 膜面（ xy 平面）に入射する T E 波

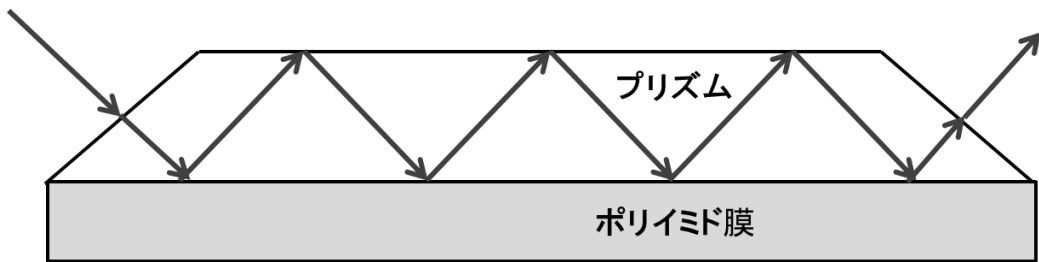


図 3-10 プリズムを介した赤外線反射挙動

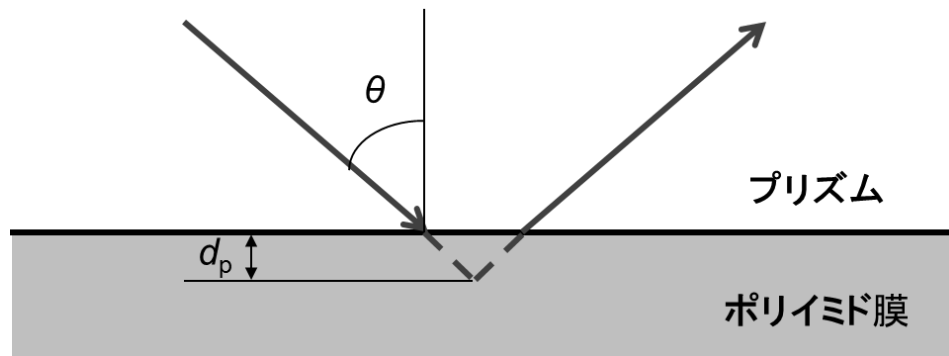


図 3-11 赤外線のポリイミド膜への侵入

膜面への入射角 θ とプリズムの屈折率 n_1 と膜の屈折率 n_2 が式(3.4)の関係にあるとき、入射した赤外線は全反射され、図 3-10 のような多重反射が起こる。

$$\sin \theta \geq n_2/n_1 \quad (3.4)$$

多重反射する際に、赤外線は図 3-11 に示すように膜中に侵入する。赤外線の膜中への侵入深さ d_p は式(3.5)で表される。¹⁰⁾

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1} [\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{-1/2} \quad (3.5)$$

ここで、 λ は赤外線の波長である。赤外線の波長を $6\mu\text{m}$ 、ポリイミド膜の屈折率を 1.7 とする。¹¹⁾ 今回の測定でプリズムとして使用したゲルマニウムの屈折率は 4.0 であり、入射角は 45° であるので、赤外線のポリイミド膜中への侵入深さは $0.4\mu\text{m}$ と算出される。図 3-6 に示されている偏光 IR 吸収スペクトルは、膜の表面から深さ $0.4\mu\text{m}$ までの領域の吸収スペクトルと言える。

図 3-12 に BPDA/PDA ポリイミドの分子骨格を示す。イミド環の C=O の伸縮方向はポリイミド分子鎖の主鎖方向に対してほぼ垂直な向きにあるといえる。

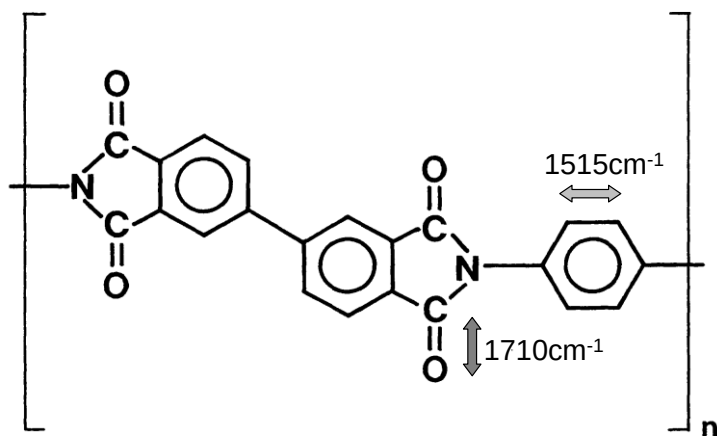


図 3-12 BPDA/PDA ポリイミドの化学構造と IR 吸収モード

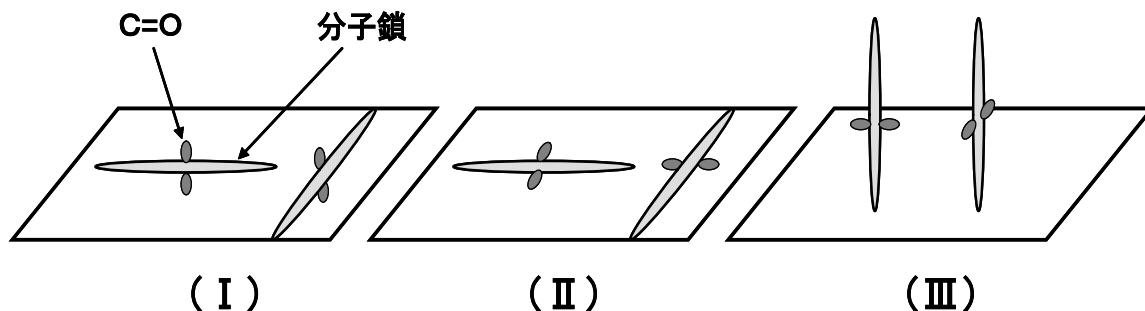


図 3-13 代表的な分子鎖の配向状態

ポリイミド分子鎖の配向は図 3-13 に示すように膜面に対して次の 3 種類の場合によって代表される。

(I) 分子鎖が膜面に平行で C=O が膜面に垂直

(II) 分子鎖が膜面に平行で C=O も膜面に平行

(III) 分子鎖が膜面に垂直で C=O が膜面に平行

C=O 伸縮モードによる IR の吸収は、(I) の場合には、膜面に平行な電場振動ベクトルをもつ TE 波では検出されない。(II) の場合には、C=O 伸縮モードによる IR の吸収は、 C_6H_4 環の正接リング伸縮モードによる IR の吸収と同じように起こる。(III) の場合には、 C_6H_4 環の正接リング伸縮モードによる IR の吸収は TE 波では検出されない。したがって、C=O 伸縮モードと C_6H_4 環の正接リング伸縮モードでの吸光度比 $1515\text{cm}^{-1}/1710\text{cm}^{-1}$ が大きいほど、分子鎖の面内配向度が高いと言える。

図 3-14 に B P D A / P D A ポリイミド膜の表面および基板との界面での $1515\text{cm}^{-1}/1710\text{cm}^{-1}$ の吸光度比と膜厚との関係を示す。表面では吸光度比は膜厚によらずほぼ一定である。界面では膜厚が大きくなるにしたがい吸光度比が小さくなる。すなわち、表面では膜厚によらず分子鎖の面内配向度は膜厚によらず一定であるが、界面では膜厚が大きくなると面内配向度が低下する。

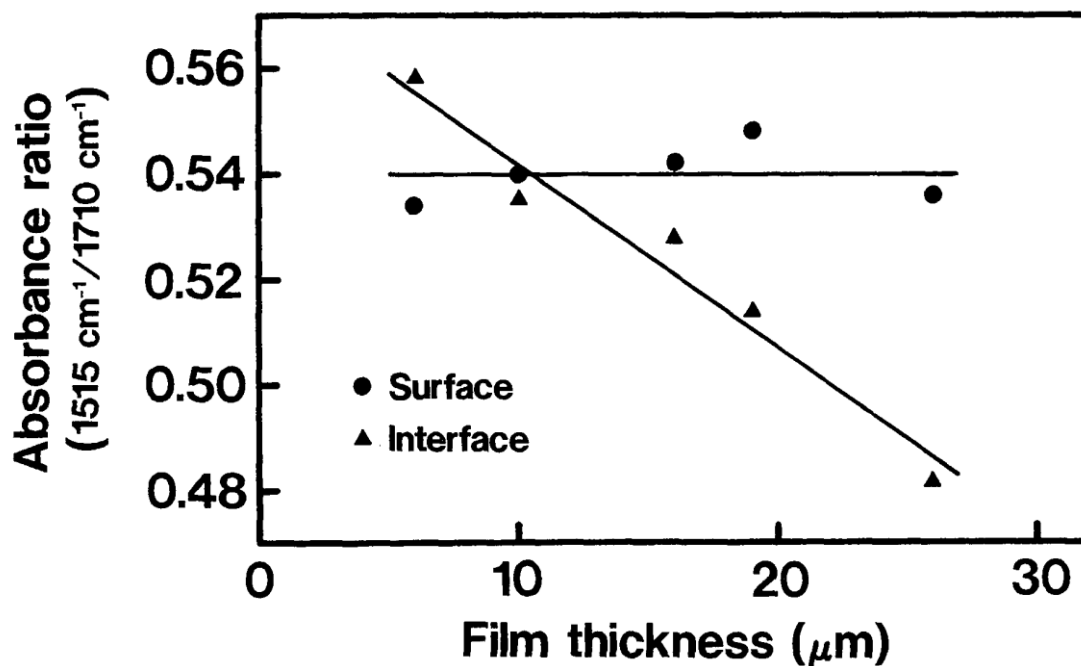


図 3-14 表面および基板との界面での ($1515\text{cm}^{-1}/1710\text{cm}^{-1}$) 吸光度比

ポリイミド膜をシリコンウェファから剥離した際、厚い膜は表面を外側にしてカールした。基板との界面での熱膨張率が表面での熱膨張率よりも大きく、冷却による収縮量が界面部分のほうが大きいためと解釈することができる。厚い膜の界面での面内配向度が表面の面内配向度よりも小さいという図 3-10 に示されている結果と膜のカールは符合する。薄い膜はシリコンウェファからの剥離時にカールすることはなく、これも薄い膜では表面と界面で面内配向度が同程度であるという結果と合致する。

3. 3. 4 残留溶媒が応力と熱膨張挙動に及ぼす影響

ホットプレート上で 30 分間 80°C に加熱して形成したポリアミック酸膜を、メタノール中に室温で 24 時間浸漬し、膜中の残留 NMP を抽出した後、応力測定装置中で昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱イミド化を行った。膜中の応力を図 3-15 に示す。イミド化後の膜厚は $26\text{ }\mu\text{m}$ である。

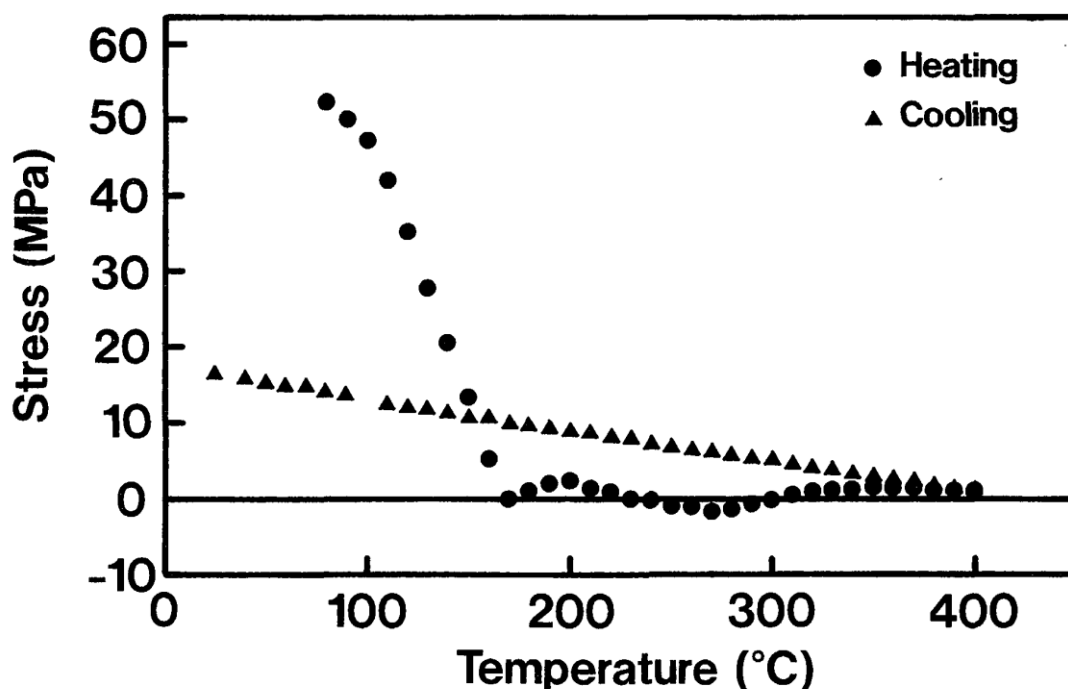


図 3-15 溶媒抽出を行った B P D A / P D A 膜中の応力 (膜厚 $26 \mu\text{m}$)

加熱イミド化前の 80°C におけるポリアミック酸膜には 50MPa を越える大きな初期応力が存在する。大きな初期応力は、残留 NMP が完全に除去されているため、体積収縮が非常に大きくなった結果と考えられる。イミド化後の膜厚が同じで溶媒抽出を行わない場合には、図 3-1(e)に示されているように初期応力は 20MPa 程度である。この初期応力の大きさの違いが、厚いポリアミック酸膜中に存在する残留 NMP 量を反映している。

昇温とともに応力は低下し、 170°C で応力が 0MPa になる。その後、 200°C で 2MPa の小さなピーク値を示す。溶媒抽出を行わない場合には、図 3-1(e)に示されているように 200°C 付近で 6MPa のピーク値が観測される。溶媒抽出を行った場合、 200°C 付近では NMP の蒸発による体積収縮は起こらない。脱水縮合により生じる水の蒸発にともなう体積収縮のみが生じる。このため、体積収縮に起因するピーク値が小さくなると考えられる。

図 2-8(a) では水の蒸発のピークは 150℃付近にみられる。一方、図 3-15 では水の蒸発が原因と思われる応力のピークは 200℃にみられる。図 2-8(a)に示されているのは、NMP が膜中に存在した状態で測定された結果である。NMP がイミド化を促進することが報告されている。¹²⁾ NMP が存在すると、NMP が存在しない場合に比べて、より低温で脱水縮合が起きて水が蒸発することが、図 2-8(a) と図 3-15 で示されていると考えられる。

溶媒抽出を行った場合には、厚膜であっても 400℃において真性応力はほとんど存在しない。加熱イミド化開始前に NMP が除去され、昇温過程で NMP の蒸発にともなう体積収縮が起こらないためと考えられる。

400℃で 30 分間保持した後の冷却過程で熱応力が発生する。温度の低下にともない応力は単調に増加し、室温で残留応力が 17MPa に達する。溶媒抽出を行わない場合、同じ厚さ 26 μm の膜の室温での残留応力は 41MPa であり、残留溶媒の除去により残留応力は低減されている。しかし、残留溶媒が除去されていない厚さ 16 μm 以下のポリイミド膜中の残留応力よりも大きい。脱水縮合により生じる水の拡散距離が長いために、16 μm 以下の薄い膜よりも残留応力が大きくなったのではないかとと思われる。

溶媒抽出を行った場合と行っていない場合の厚さ 26 μm のポリイミド膜の熱膨張率の温度変化を図 3-16 に示す。溶媒抽出を行わなかった膜の熱膨張率は各温度で、溶媒抽出を行った膜の熱膨張率より約 3 倍大きい。

熱膨張率は室温から 350℃付近までは温度の上昇にともない大きくなるが、350℃近傍から 400℃までは、温度上昇により熱膨張率が小さくなる。動的粘弾性測定によれば、BPDA/PDA ポリイミド膜の弾性正接 ($\tan \delta$) の極大が 350℃に観測されており、350℃が BPDA/PDA ポリイミドのガラス転移温度といえる。¹³⁾ 熱膨張率が極大を示す温度がガラス転移温度に対応していると思われる。

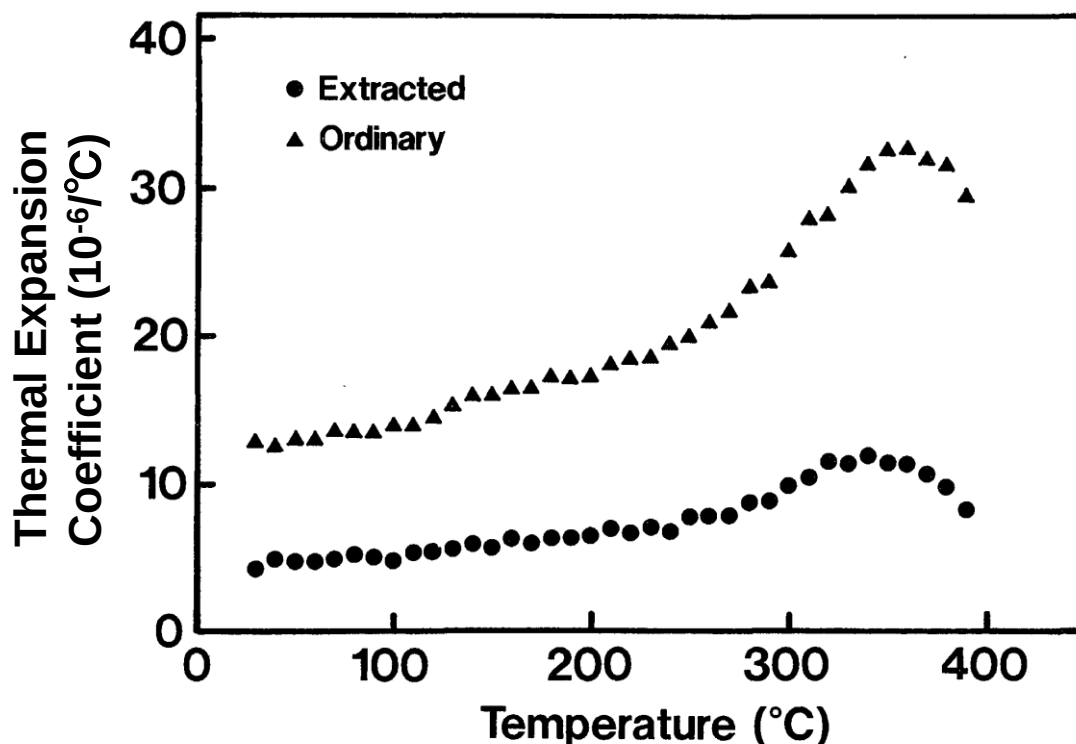


図 3-16 BPDA/PDAポリイミド膜の熱膨張率（膜厚 $26\mu\text{m}$ ）

3. 4 結言

本章では、基板上に形成された適度に剛直な分子骨格をもつポリイミド膜中の応力が、ポリイミド前駆体膜中の揮発物の拡散距離に相当する膜厚により、どのように変化するかについて検討した。

所望の膜厚が得られるように塗布条件を調節してBPDA/PDAポリアミック酸膜を基板上に形成し、加熱イミド化により $6\sim 26\mu\text{m}$ の範囲で膜厚を変えてポリイミド膜を得た。ポリアミック酸膜を窒素雰囲気下において昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 400°C まで加熱し、イミド化過程および冷却過程での応力変化を測定した。形成されたポリイミド膜の熱膨張挙動と、分子鎖の配向状態を調査した。また、ポリアミック酸膜中の残留溶媒がポリイミド膜中の応力と膜の熱膨張挙動に及ぼす影響について調べた。

ポリアミック酸膜中の加熱イミド化前の初期応力は、膜厚が大きくなるほど小さくなった。膜が厚いほど、拡散距離が長くなるため、基板との界面近傍の残留溶媒濃度が高くなる。残留溶媒が可塑剤として作用するため、発現する応力が小さくなったと考えられる。

昇温過程終了時の 400℃で、厚い膜には真性応力が生じた。一方、薄い膜には真性応力はなかった。厚い膜では、揮発物が拡散して蒸発しきる前に、イミド化が進行して膜が硬化し、揮発物の蒸発にともなう体積収縮に起因する応力が緩和されないため、真性応力が発現すると思われる。

イミド化を終えて室温まで冷却した時点で、膜厚が大きいほどポリイミド膜中の残留応力が大きくなった。ポリイミド膜の熱膨張率も膜厚が大きいほど大きくなった。

ポリイミド分子鎖の面内配向度は、基板との界面では膜厚が大きくなるほど小さくなった。一方、膜表面では面内配向度は膜厚によらずほぼ一定であった。

ポリアミック酸膜から溶媒抽出により残留溶媒を除去すると、膜厚 26 μm のポリイミド膜中の応力が小さくなることが確かめられた。膜の熱膨張率も小さくなることが確認された。

以上のことより、基板との界面近傍では膜厚が大きくなると拡散距離が長くなるため残留溶媒が揮発しにくくなり、残留溶媒がポリイミド分子鎖の面内配向を乱すと推定される。しかし、残留溶媒を除去しても、膜厚 26 μm のポリイミド膜は残留溶媒が存在する膜厚 16 μm 以下の膜と同等までは応力は低減されなかった。残留溶媒が分子鎖の面内配向を阻害するのと同様に、脱水縮合により生じる水も面内配向を阻害すると思われる。膜厚が大きいと基板との界面近傍では水の拡散距離が長くなるため、分子鎖の面内配向が乱されることが考えられる。

参考文献

- 1) B. Jasse and J. L. Koenig: J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. **C17**, 61(1979).
- 2) A. Garton, D. J. Carlsson and D. M. Wiles: Appl. Spectrosc. **35**, 432(1981).
- 3) F. M. Mirabella, Jr: Appl. Spectrosc. Rev. **21**, 45(1985).
- 4) D. J. Wallis: Appl. Spectrosc. **45**, 1193(1991).
- 5) 権藤靖夫：薄膜（共立出版、東京、1992）。
- 6) G. Elsner, J. Kempf, J. W. Bartha and H. H. Wagner: Thin Solid Films **185**, 189(1990).
- 7) H. Ishida, S. T. Wellinghoff, E. Baer and J. L. Koenig: Macromolecules **13**, 826(1980).
- 8) W. H. Tsai, J. T. Boerio and P. P. Hong: Langmuir **7**, 745(1991).
- 9) C. A. Pryde: J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. **27**, 711(1989).
- 10) 錦田晃一、岩本令吉：赤外法による材料分析（講談社、東京、1986）。
- 11) S. Herminghaus, D. Boese, D. Y. Yoon and B. A. Smith: Appl. Phys. Lett. **59**, 1043(1991).
- 12) R. Ginsburg and J. R. Susko: in Polyimides Synthesis, Characterization and Application, ed. K. L. Mittal (Plenum Press, New York, 1984) Vol. 1, p. 237.
- 13) T. L. Smith and C. S. Kim: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **227**, 219(1991).

第4章 加熱処理時の昇温速度がポリイミド膜中の応力と構造に及ぼす影響

4. 1 緒言

第3章での検討で、適度に剛直な分子骨格をもつポリイミド膜中の応力が、ポリアミック酸膜中での揮発物の拡散距離が長くなると増大することがわかった。揮発物により基板との界面近傍でポリイミド分子鎖の面内配向秩序が乱され、熱膨張率が大きくなるためと推定された。本章では、膜中の揮発物が表面まで拡散して蒸発するまでの距離が長い場合について、加熱イミド化時の昇温速度によって、BPDA/PDA膜中の応力がどのように変化するかについて検討する。また、異なる材質の基板上に同一の昇温速度でポリイミド膜を形成した場合の熱応力の値より、ポリイミド膜の熱膨張率と弾性率の算出を試みる。

加熱イミド化時の昇温速度によるポリイミド膜の熱膨張挙動および膜の重量減少挙動の変化を測定する。偏光IRを用いた測定により、昇温速度が膜の表面および基板との界面でのポリイミド分子鎖の配向状態に及ぼす影響について評価する。ポリイミド膜の膜厚方向における偏光解消度について調べる。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 使用した材料

3. 2. 1 で作製したポリアミック酸溶液を使用した。

4. 2. 2 膜中の応力の測定

加熱イミド化後の膜厚が $26\ \mu\text{m}$ になるような条件でスピンコートを行い、種々の昇温速度で 80°C から 400°C まで加熱して、3. 2. 2 と同様にシリコンウェファ上での膜中の応力の測定を行った。また、シリコンウェファの代わりに石英ウェファを用いて同様に応力の測定を行った。基板の曲率半径より応力を計算するのに用いた石英の2軸弾性率の値は 88.0GPa である。¹⁾

4. 2. 3 ポリイミド膜の熱膨張挙動の測定

ポリイミド膜をシリコンウェファから剥離し、3. 2. 3と同様にしてポリイミド膜の熱膨張挙動を測定した。

4. 2. 4 熱重量減少の測定

ポリアミック酸溶液を、応力測定時と同じ条件でシリコンウェファ上にスピコートし、80℃のホットプレート上に30分間ウェファを置いてポリアミック酸膜を形成した。剃刀を用いて膜をウェファから剥離し、約10mgの膜片に切断した。膜片を折り畳んで白金の小皿に載せ、熱重量分析装置（TMA-50、島津製作所）にセットした。窒素流入下で80℃まで昇温し、30分間80℃に保持した。その後、窒素雰囲気下で400℃までの昇温時の重量変化を、応力測定時と同一の昇温速度で測定した。

4. 2. 5 ポリイミド膜の赤外吸収スペクトルの測定

シリコンウェファから剥離したポリイミド膜の一部を使用して、3. 2. 4と同様にしてATR-IR分光測定を行った。

4. 2. 6 ポリイミド膜の偏光解消度の測定

熱陰極管（FL8A-EX/70、明拓システム）を内蔵したアクリル拡散板の窓を持つ黒色のライトボックスを偏光解消度測定用の光源として用いた。アクリル拡散板の窓の上に偏光フィルム（NPF-G1220DUN、日東電工）を粘着させたガラスプレートを置いた。ライトボックスを回転ステージ上に設置し、回転ステージはパーソナルコンピュータによって制御されるステッピングモーターにより駆動した。回転ステージとは独立に、もう1枚の偏光フィルムを粘着されたガラスプレートを、前記の偏光フィルム上に間隔を約2mmおいて配置した。

ポリイミド膜を形成した石英基板を2枚の偏光フィルムの上に置いた。ステージが回転する間、石英基板と偏光フィルムを透過する光の強度が、ステッピングモーターを制御しているパーソナルコンピュータと接続した色彩輝度形(BM-5A、トプコン)によって測定された。以上の測定は暗幕の中で行われた。偏光解消度は次式により計算される。²⁾

$$\rho = 1 - \frac{(I_{//} - I_{\perp})}{(I_{//} + I_{\perp})} \quad (4.1)$$

ここで ρ が偏光解消度、 $I_{//}$ が偏光子と検光子が平行な場合の透過光強度、 $I_{\perp}$ が偏光子と検光子が垂直な場合の透過光強度である。本測定では、ステージの回転中に計測された透過光強度の最大値を $I_{//}$ 、最小値を $I_{\perp}$ として偏光解消度を算出した。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 応力の昇温速度による変化

図 4-1 にシリコン基板上に形成した種々の昇温速度で加熱イミド化を行ったBPDA/PDA膜の加熱イミド化時、および、冷却時の膜中の応力を示す。応力測定終了後に測定したポリイミド膜の厚みは全て26 μm である。

加熱イミド化開始前の80℃において、ポリアミック酸膜を形成する際の溶媒蒸発にともなう体積収縮により、20MPa 弱の初期応力が存在する。80℃付近では、ポリアミック酸とNMPの間で、ポリアミック酸分子鎖の繰り返し単位当たりNMP 2分子の割合で強く水素結合が形成されていることが知られている。³⁾ポリアミック酸とNMPの間の強い水素結合は、ポリアミック酸分子鎖を引き延ばし、分子鎖の運動性を低下させる作用を及ぼす。⁴⁾このため、膜中に含まれるNMPの量が多いにも関わらず、ポリアミック酸膜は高弾性率を示す。

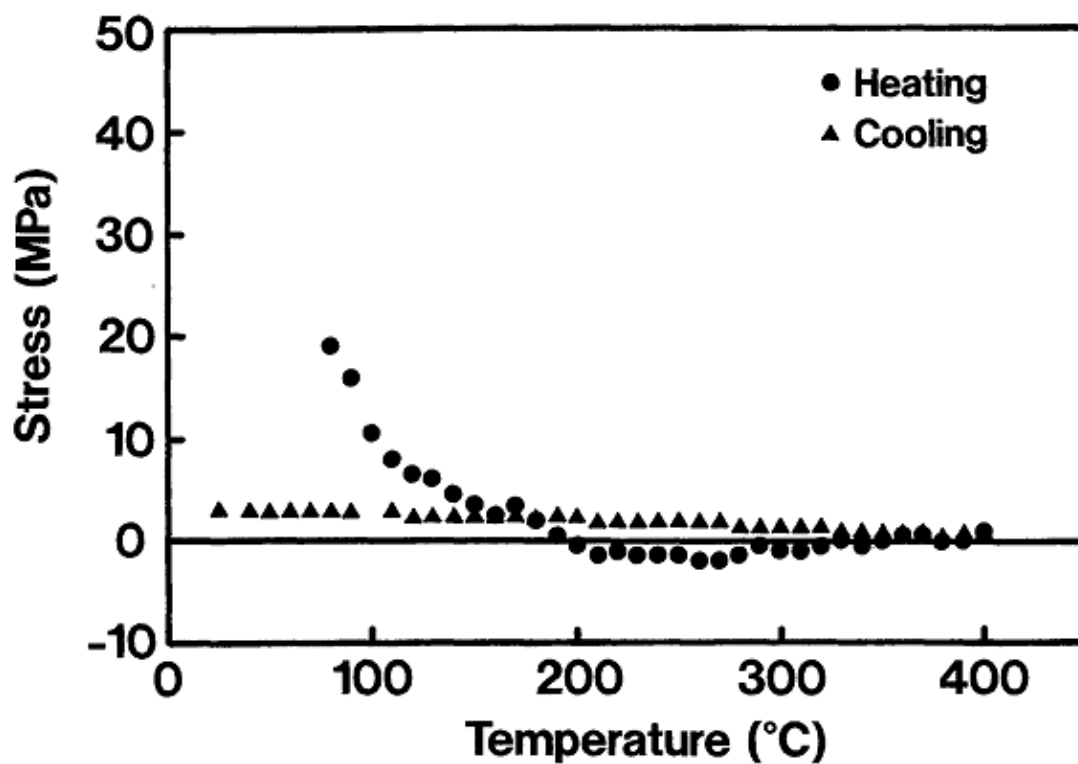


図 4-1(a) BPDA/PDA膜中の応力（昇温速度 1°C/min）

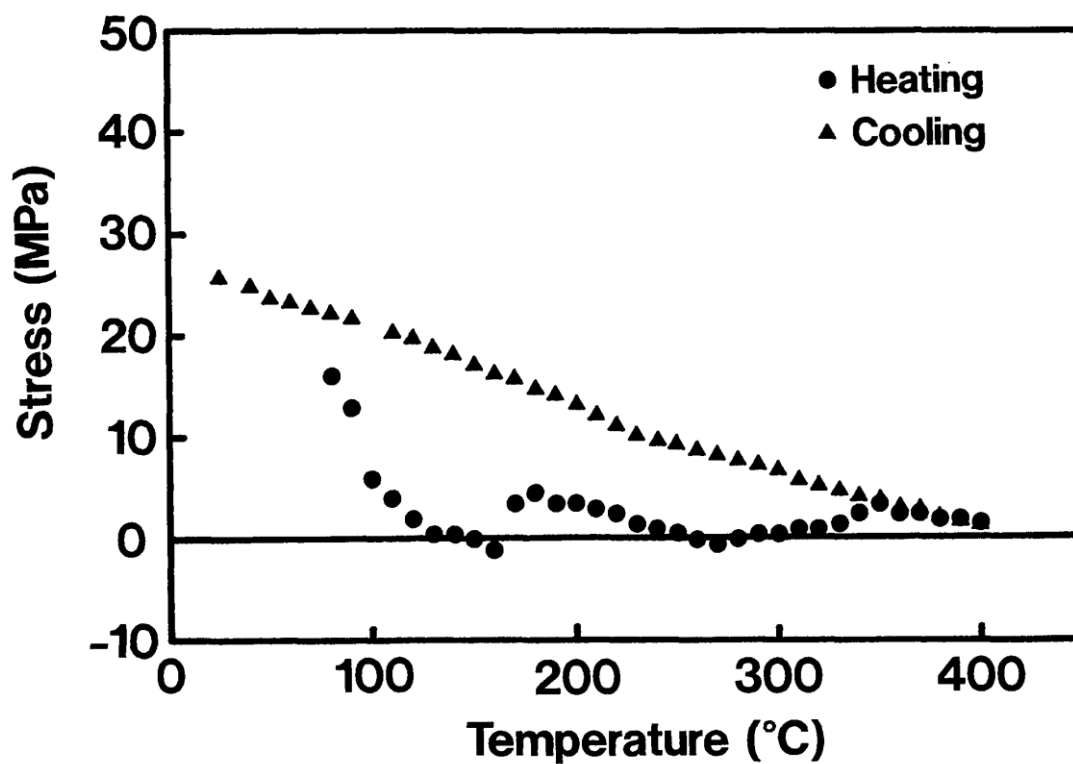


図 4-1(b) BPDA/PDA膜中の応力（昇温速度 2.5°C/min）

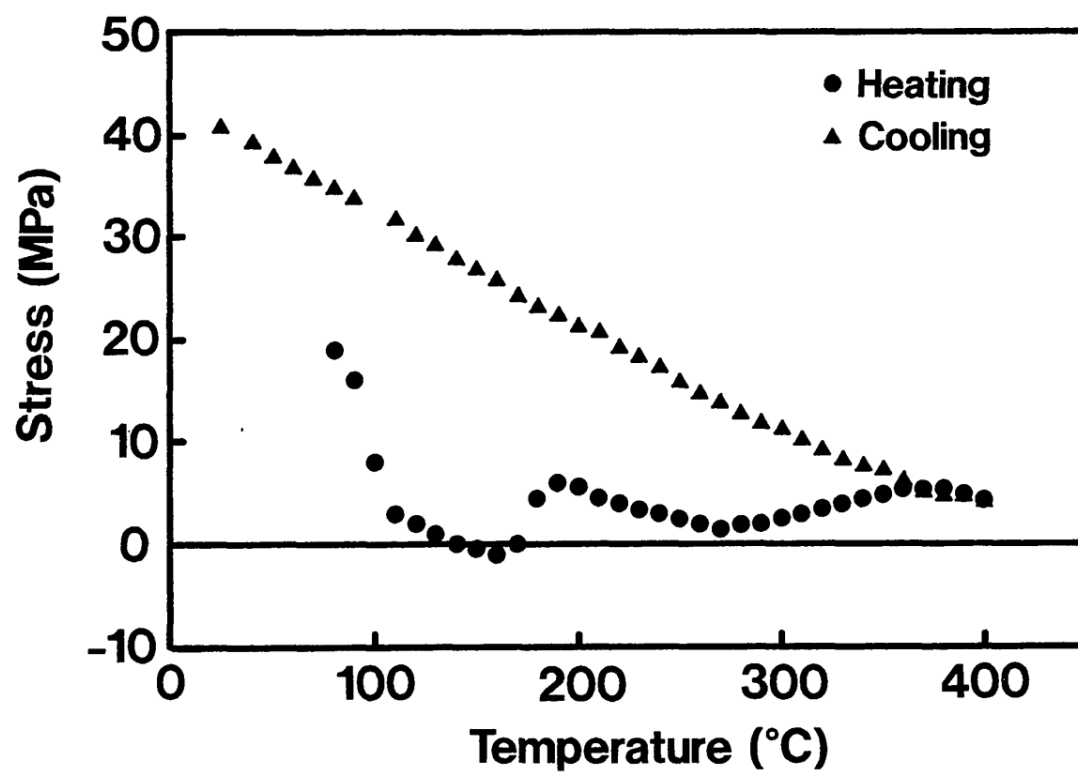


図 4-1(c) BPDA/PDA膜中の応力（昇温速度 5°C/min）

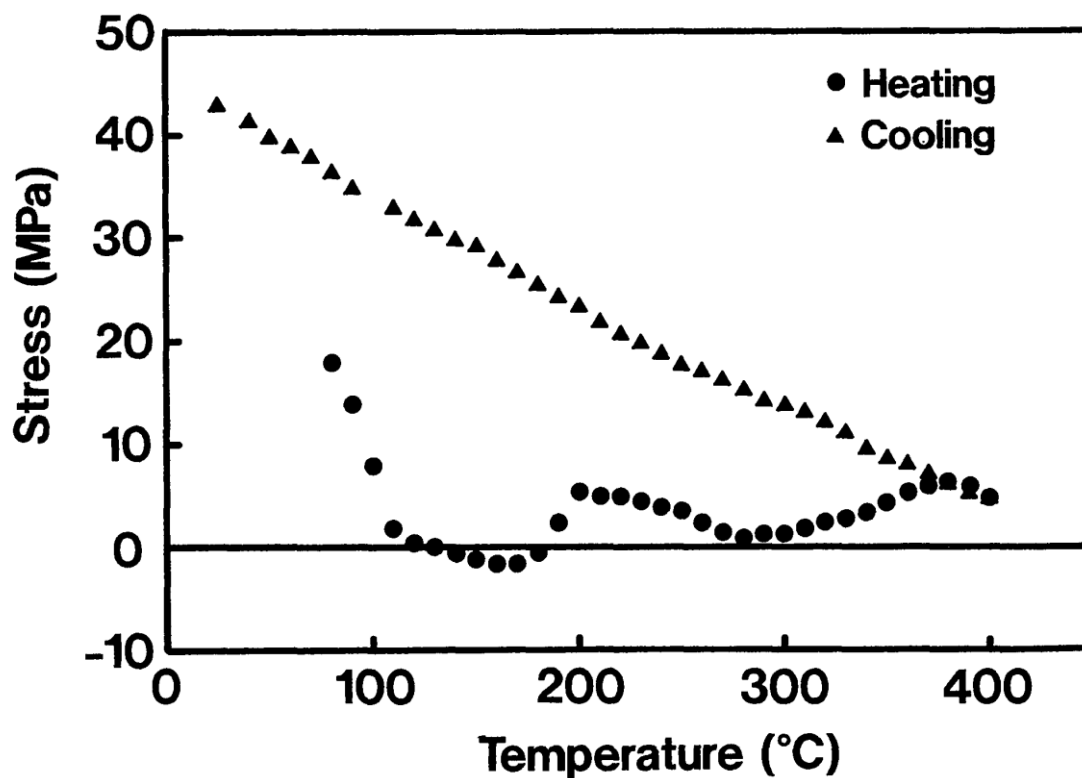


図 4-1(d) BPDA/PDA膜中の応力（昇温速度 7.5°C/min）

膜厚が大きく、基板近傍に存在する溶媒が表面まで拡散する距離が長い場合、ポリアミック酸膜中には分子鎖と水素結合しうる量以上のNMPが80℃において存在すると考えられる。加熱イミド化前の初期応力が膜厚に依存することが図3.2に示されているが、初期応力はポリアミック酸分子鎖に水素結合していないNMPの量に依存していると考えられる。

加熱イミド化過程で、80℃以上に温度が上昇すると、残留NMPと脱水縮合により発生する水からなる揮発物の蒸発が起こり、体積が収縮するにも関わらず、膜中の応力は低下する。昇温速度が1℃/minの場合は200℃、2.5℃/minの場合は150℃、5℃/minの場合は140℃、7.5℃/minの場合は130℃で膜中の応力は0MPaになる。応力の低下は膜の熱膨張と軟化によると推定される。応力が0MPaになる温度がポリイミド前駆体膜のみかけのガラス転移温度と考えられる。ポリイミド前駆体膜のみかけのガラス転移温度は、昇温速度が大きくなると低下すると言える。

膜中の応力が0MPaになった後、全ての膜で応力は負の値を示す。膜の熱膨張が揮発物の蒸発による体積収縮に勝る結果と思われる。

昇温速度が速い場合には、170℃と190℃の間の温度で応力は再び正の値に復帰する。昇温速度が2.5℃/minの場合には180℃、5℃/minの場合には190℃、7.5℃/minの場合には200℃で、応力は小さな極大値を示す。極大値を示した後、270℃で再び応力がほぼ0MPaになる。温度上昇にともない応力は徐々に増大して350～380℃の間で再び極大値を示した後、400℃まで応力は低下する。温度上昇にともなう応力の小さな振動は次の二つのせめぎ合いにより生じていると考えられる。ひとつは、熱膨張と揮発物の蒸発による体積収縮、もうひとつは、温度上昇にともなう軟化とイミド化の進行にともなう硬化である。

昇温速度が1℃/minの場合には、膜中の応力は200℃で0MPaになった後、320℃まで負の値を示す。その後、400℃まで応力はほぼ0MPaのままである。

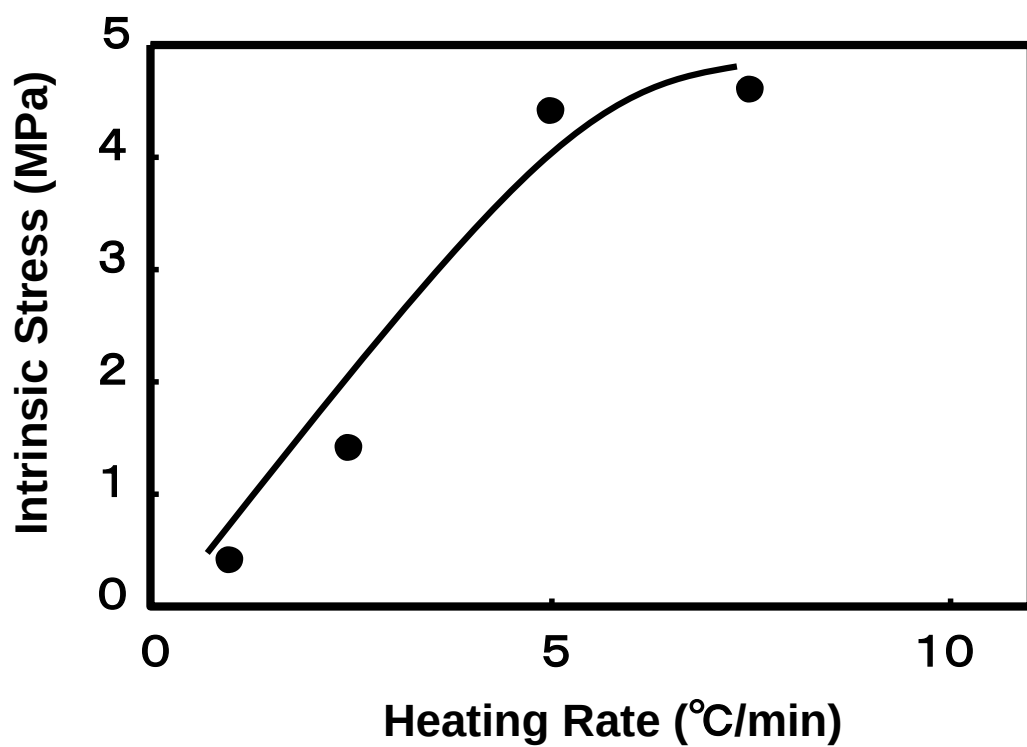


図 4-2 BPDA/PDAポリイミド膜中の 400°Cにおける真性応力

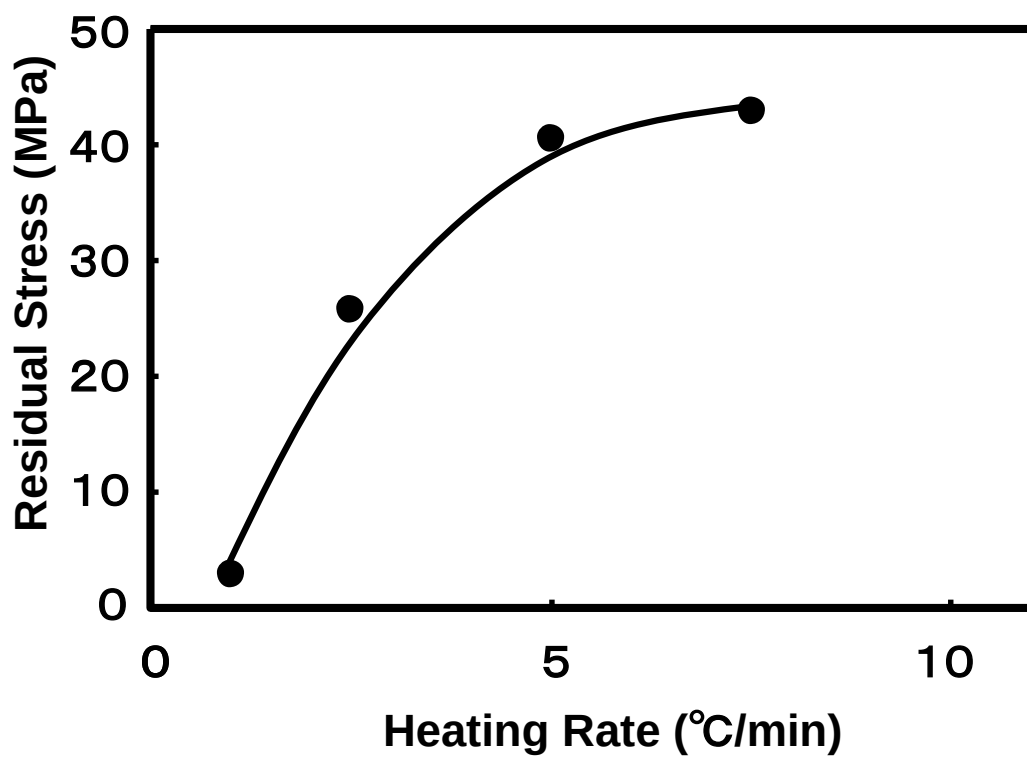


図 4-3 BPDA/PDAポリイミド膜中の室温における残留応力

加熱イミド化終了時の 400℃において、昇温速度が 1℃/min の場合には膜中の応力は 0MPa であるが、昇温速度が大きくなると真性応力が発現する。図 4.2 に昇温速度と 400℃における真性応力の関係を示す。昇温速度が速い場合、ポリマー鎖がイミド化により剛直な構造に変換された後に、膜中の揮発物の蒸発が完了すると考えられる。分子運動性が乏しくなった後に体積収縮が起こるため、応力が緩和されずに真性応力が発現すると思われる。

400℃から室温までの冷却過程で、ポリイミド膜とシリコン基板との熱膨張率差に起因する熱応力が発生する。昇温速度が 2.5℃/min、5℃/min、7.5℃/min の場合、温度低下にともない応力は単調に増加する。一方、昇温速度が 1℃/min の場合には、温度が低下しても応力はほとんど変化しない。

図 4.3 に加熱イミド化時の昇温速度と室温におけるポリイミド膜中の残留応力の関係を示す。室温での残留応力は加熱イミド化時の昇温速度が速くなるにしたがい増大する。

加熱イミド化過程におけるポリイミド前駆体膜中の分子鎖の運動性は、膜中の可塑剤として作用する揮発物である NMP と水の含有量と、イミド化率に大きく影響される。⁵⁾可塑剤として作用する NMP には 2 種類ある。ひとつは加熱イミド化開始前から存在していたポリアミック酸分子鎖に水素結合していない NMP である。もうひとつは、温度上昇にともないポリアミック酸分子鎖との水素結合が外れて遊離したものである。可塑剤として作用する水はイミド化反応によって生成される。ポリイミド前駆体膜中の可塑剤の量は、可塑剤が生成される量と、可塑剤が膜表面まで拡散し蒸発する量に依存して変化する。

温度の上昇は、可塑剤の生成と熱運動の活発化により、分子鎖の運動性の増大をもたらす。しかし一方では、拡散と蒸発による可塑剤の喪失とイミド化という化学構造の変化にともなう剛直化により、分子鎖の運動性の低下も同時にもたらす。

拡散方程式の解である式(3.2)を用いて、基板との界面（ $z = t_f$ ）におけるポリミド前駆体膜中の揮発物の濃度を時間の関数として記述すると次式のようにになる。

$$C(t) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{t_f}{2(Dt)^{1/2}} \right) \quad (4.2)$$

この式により、膜中の基板との界面での揮発物の濃度の時間変化は図 4-4 のように描写される。

昇温速度と温度の関係は次式で表すことができる。

$$T = T_0 + m t \quad (4.3)$$

ここで T_0 は初期温度、 m は昇温速度である。

膜中の基板との界面での揮発物の濃度と温度の関係は、式(4.2)と式(4.3)より次式で表される。

$$C(T) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{m^{1/2} t_f}{2\{D(T-T_0)\}^{1/2}} \right) \quad (4.4)$$

この式では、温度上昇による可塑剤の生成、揮発物の種類による拡散係数の違い、拡散係数の温度依存性、分子鎖の化学構造変化にともなう拡散係数の変化、および、揮発物の蒸発にともなう膜厚の減少が無視されている。しかし、この式により図 4-5 のように示される、基板との界面での揮発物の濃度減少挙動が昇温速度の違いにより変化する傾向は妥当なものと思われる。昇温速度が速くなると、揮発物の濃度が一定以下になるためには、より高温である必要があるといえる。

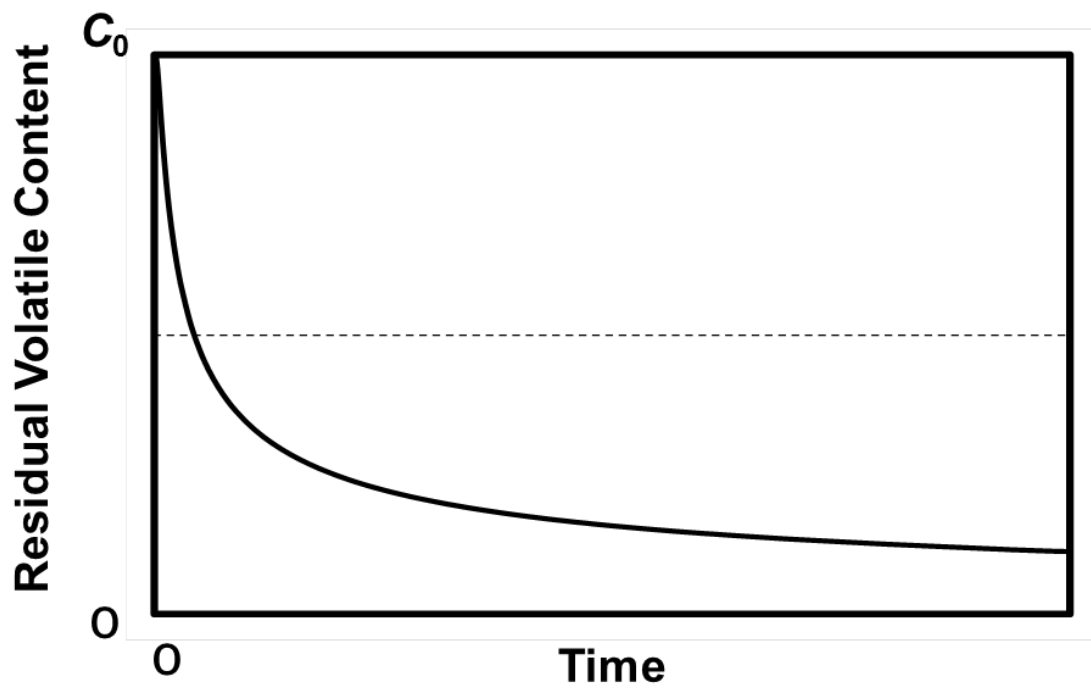


図 4-4 揮発物濃度の時間による変化

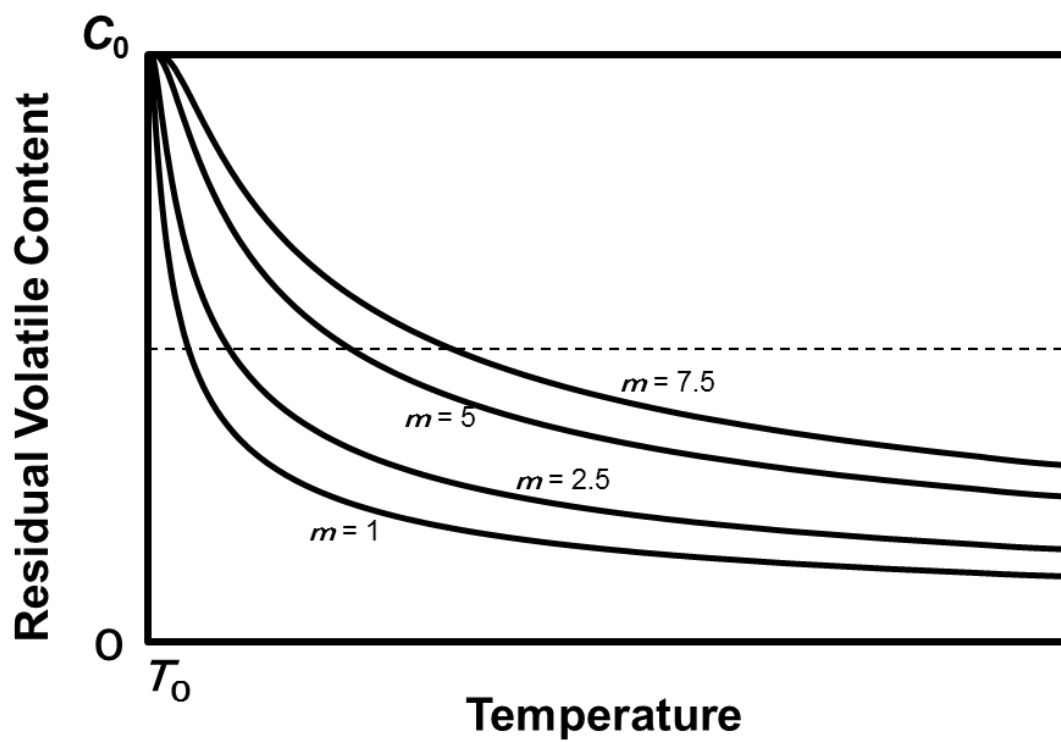


図 4-5 揮発物濃度の温度による変化

NaCl ディスク上にPMDA/ODAポリアミック酸のNMP溶液を 5000rpm でスピコートして膜を形成し、種々の昇温速度で加熱しながら 90～230℃の範囲でイミド化率の変化を赤外分光法により測定した結果が報告されている。⁶⁾ 昇温速度が 6.245℃/min の場合、温度とイミド化率には図 4-6 のような関係があることが示されている。また、異なる昇温速度で加熱した場合のイミド化率と温度の関係も図 4-7 のように示されている。

昇温速度が非常に速ければ、一定のイミド化率に達するにはより高温である必要があるが、昇温速度が 9℃/min 以下であれば、イミド化反応は測定温度において平衡に達する、すなわち、昇温速度が十分遅ければイミド化反応の加熱による進行は昇温速度に依存しないと報告されている。なお、この報告では膜厚が開示されていないが、5000rpm という高速でスピコートしているため、形成された膜はかなり薄いと推定される。このため、膜中の残留溶媒はイミド化反応に影響を及ぼすほど存在していないと考えられる。

残留溶媒がイミド化反応に及ぼす影響については、溶媒の含有率が高いとイミド化反応がより速く進むとの報告がある。⁷⁾ イミド化率は主に分子鎖の運動性に依存するため、固体状態よりも溶液状態のほうが分子鎖は運動しやすく、環化反応が速く進行するためとされている。

基板との界面での揮発物の濃度変化と昇温速度との関係を示す図 4-5 のシミュレーション結果と、昇温速度が 9℃/min 以下であればイミド化率は昇温速度とは無関係に温度に依存するという報告、および、イミド化反応は残留溶媒量が多いとより速く進行するという報告を踏まえると、残留応力が発生する過程について、以下のように考察することができる。

昇温速度が遅い場合、温度が上昇する間に、生成された可塑剤が膜表面まで拡散して窒素雰囲気中に蒸発するのに十分な時間がある。膜中の可塑剤の濃度が小さいため、ポリイミド前駆体膜のみかけのガラス転移温度は高い。

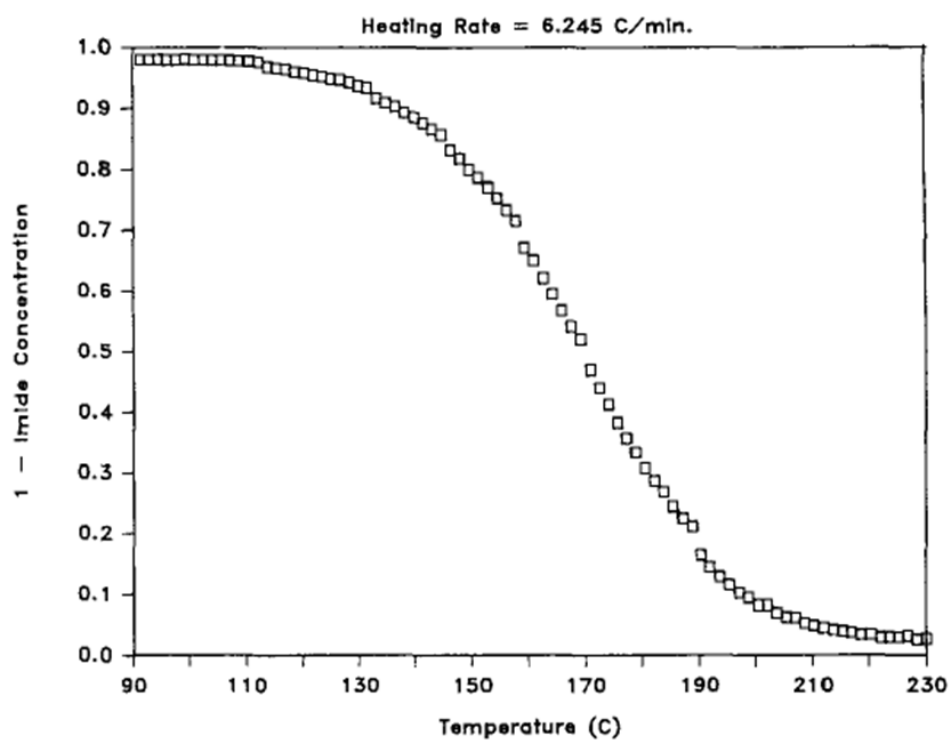


図 4-6 イミド化率の温度上昇による変化⁶⁾

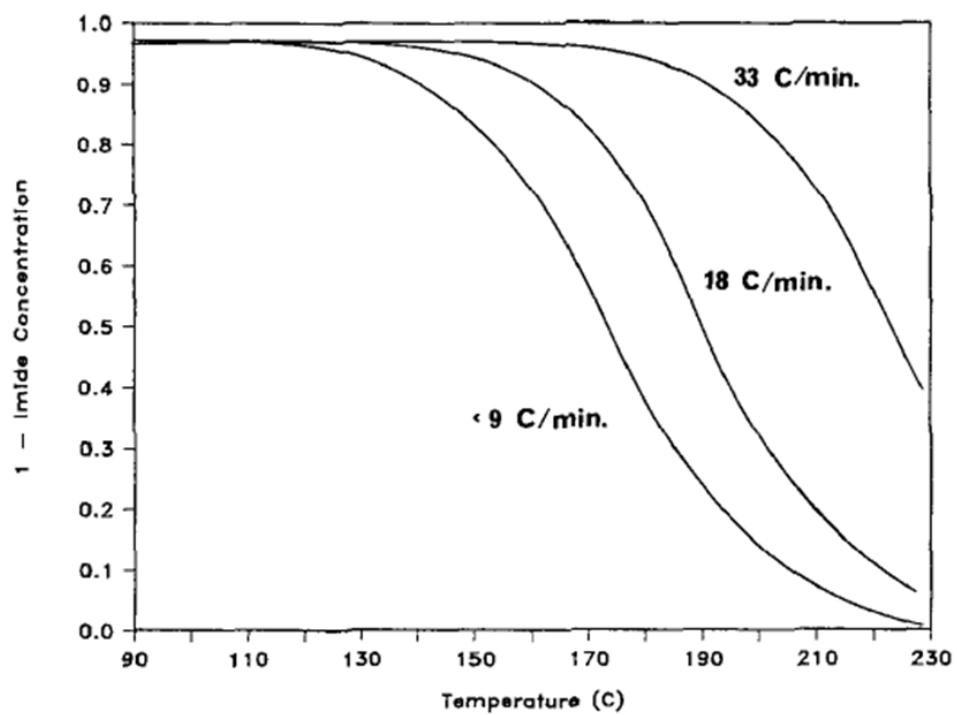


図 4-7 昇温速度によるイミド化率の温度依存性の変化⁶⁾

分子鎖が運動しにくいため、イミド化反応速度は遅くなる。基板との界面近傍では、イミド化反応速度に比べ、揮発物の濃度減少の速度が相対的に速くなる。分子鎖の配向を乱す可塑剤が拡散して蒸発した後に、イミド化反応が進行するため、分子鎖の面内配向度が高くなる。分子鎖の面内配向度が高いために熱膨張率が小さくなり、シリコン基板との熱膨張率差が小さいため熱応力が小さく、室温での残留応力が小さくなる。

昇温速度が速い場合は、温度が上昇する間に、生成された可塑剤が膜表面まで拡散して窒素雰囲気中に蒸発する十分な時間がない。膜中の可塑剤の濃度が基板との界面近傍で大きくなるため、ポリイミド前駆体膜のみかけのガラス転移温度は低くなる。

分子鎖が運動しやすいため、基板との界面近傍でイミド化反応速度は速くなる。分子鎖の配向を乱す可塑剤の濃度が高い状態でイミド化が進行して分子鎖の剛直化が起こるため、面内配向度が小さくなる。分子鎖の面内配向度が小さいために熱膨張率が大きくなり、シリコン基板との熱膨張率差が大きいため熱応力が大きく、室温での残留応力が大きくなる。

4. 3. 2 熱応力から算出されたポリイミド膜の熱膨張率と弾性率

図 4-4 に、400℃から 25℃までの冷却過程における、シリコン基板および石英基板上に形成された B P D A / P D A ポリイミド膜中の応力を示す。全ての膜の厚みは 26 μm と同一である。

加熱イミド化時の昇温速度と 400℃から 25℃までの冷却過程で膜中に生じる熱応力との関係を図 4-5 に示す。シリコン基板上でも石英基板上でも、熱応力は昇温速度が速くなるにしたがい大きくなる。

温度 T_1 と T_2 の間で生じる熱応力を表す式(1.2)は、熱膨張率と 2 軸弾性率の温度依存性を無視した場合、異なる 2 種類の基板に対して次式で表される。

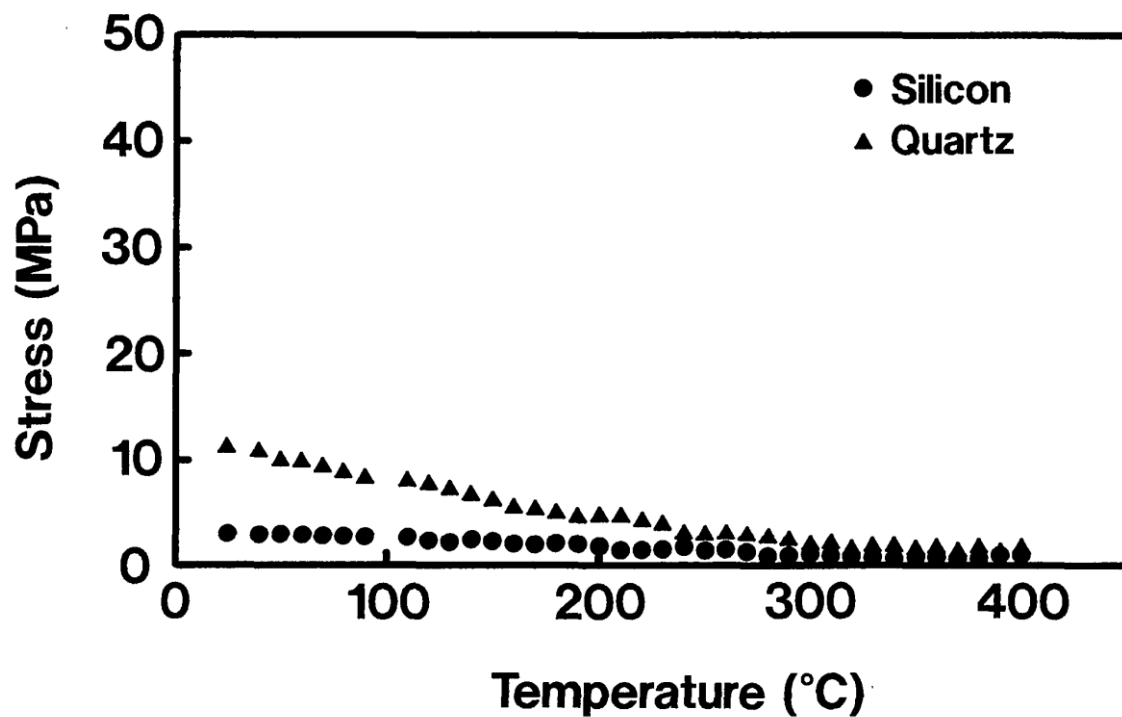


図 4-4(a) 冷却過程での 2 種類の基板上の膜中の応力 (昇温速度 1°C/min)

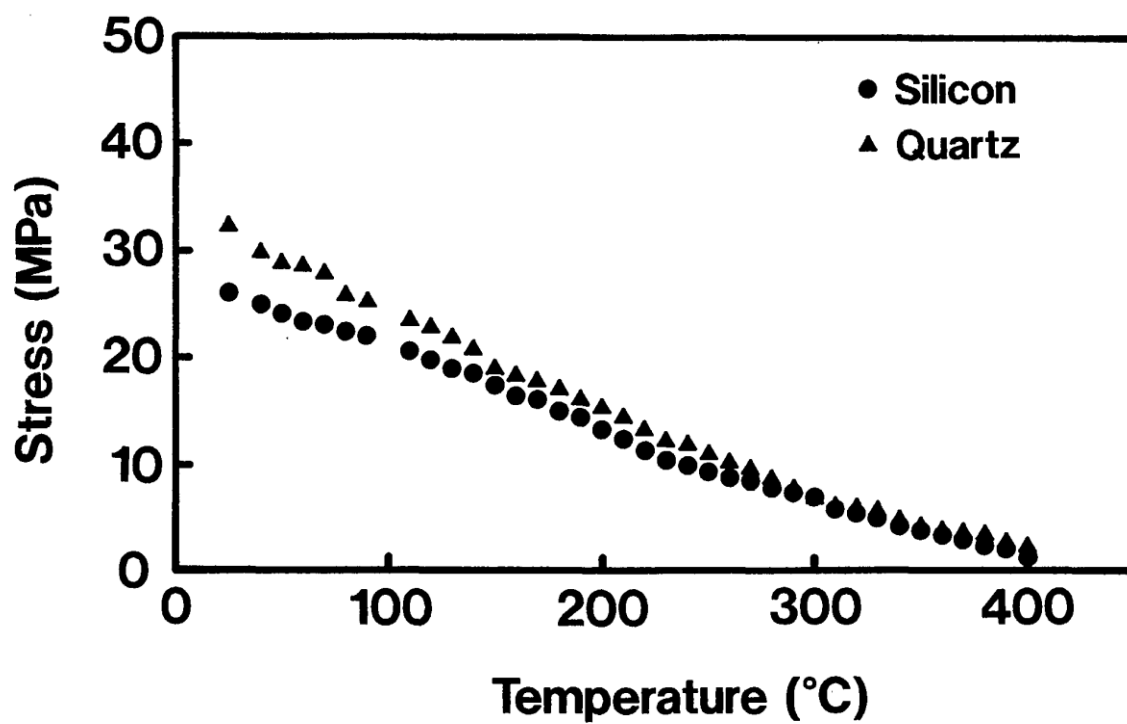


図 4-4(b) 冷却過程での 2 種類の基板上の膜中の応力 (昇温速度 2.5°C/min)

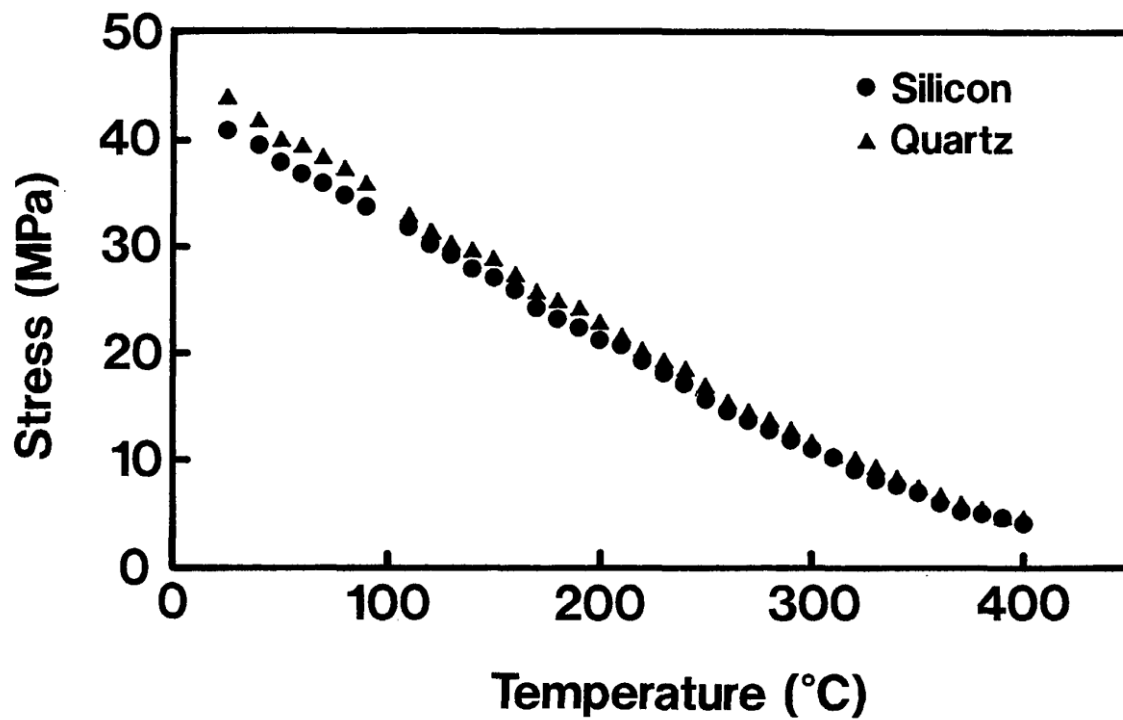


図 4-4(c) 冷却過程での 2 種類の基板上の膜中の応力 (昇温速度 5°C/min)

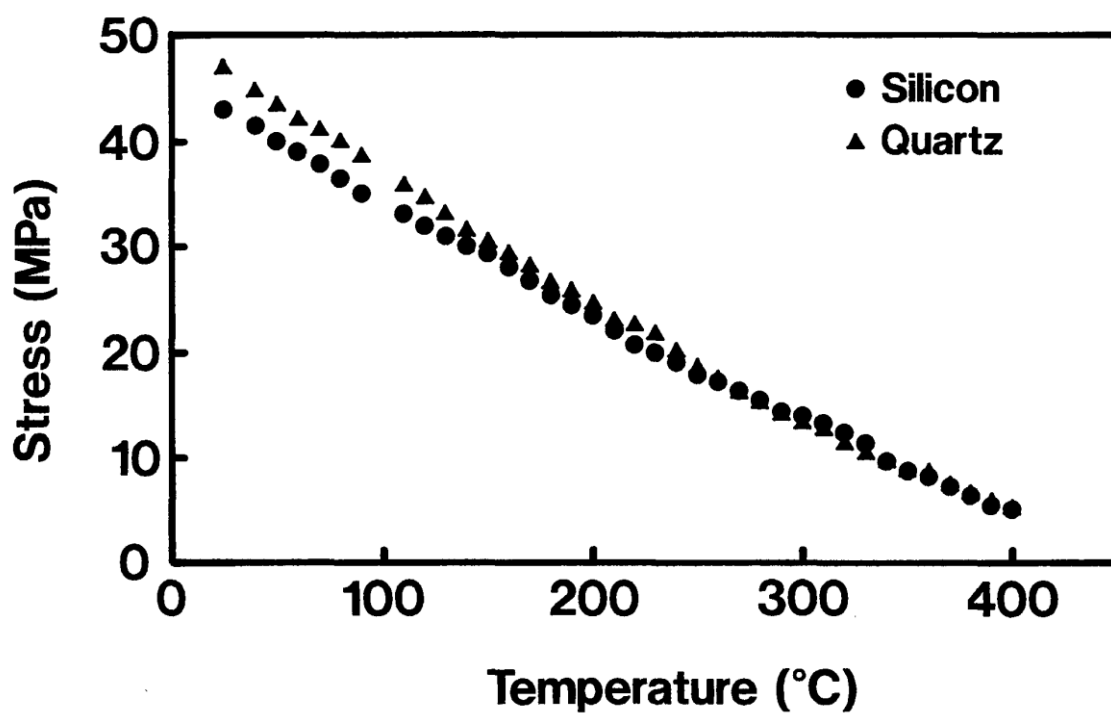


図 4-4(d) 冷却過程での 2 種類の基板上の膜中の応力 (昇温速度 7.5°C/min)

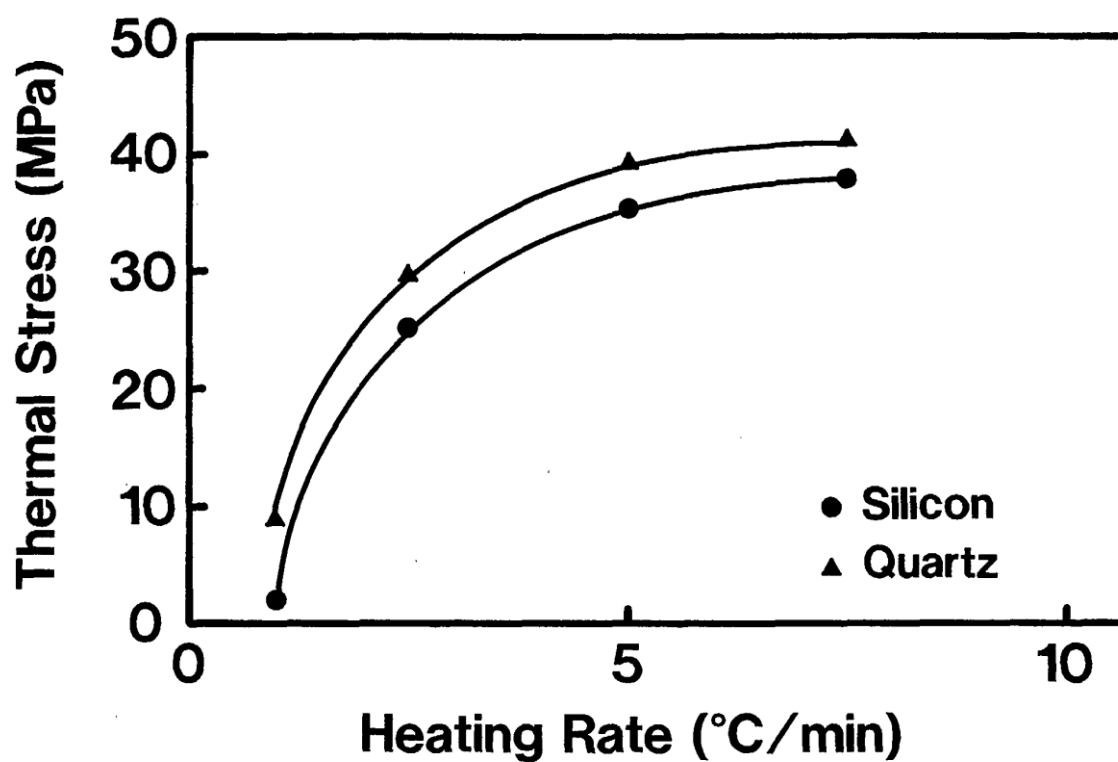


図 4-5 冷却過程で2種類の基板上のポリイミド膜中に発生する熱応力

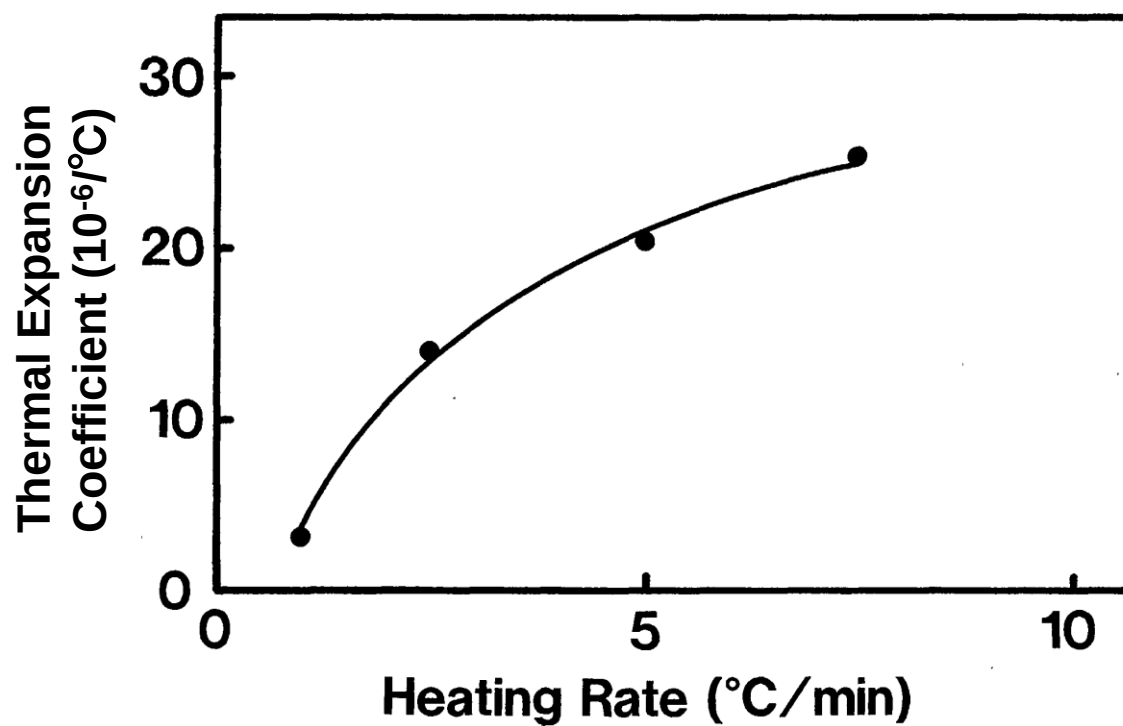


図 4-6 膜中の熱応力から計算されたポリイミド膜の熱膨張率

$$\sigma_{T,i} = \frac{E_f}{(1 - \nu_f)} (\alpha_f - \alpha_{s,i})(T_1 - T_2) \quad (4.5a)$$

$$\sigma_{T,ii} = \frac{E_f}{(1 - \nu_f)} (\alpha_f - \alpha_{s,ii})(T_1 - T_2) \quad (4.5b)$$

ここで $\sigma_{T,i}$ と $\sigma_{T,ii}$ は基板 i および基板 ii の上に形成された膜中に発生する熱応力、 E_f は膜のヤング率、 ν_f は膜のポアッソン比、 α_f 、 $\alpha_{s,i}$ 、 $\alpha_{s,ii}$ はそれぞれ膜と基板 i および基板 ii の熱膨張率である。式(4.5a)を式(4.5b)で割ることにより次式が導かれる。

$$\alpha_f = \frac{(\sigma_{T,ii} \alpha_{s,i} - \sigma_{T,i} \alpha_{s,ii})}{(\sigma_{T,ii} - \sigma_{T,i})} \quad (4.6)$$

既知のシリコンの熱膨張率 $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{(8)}$ 、石英の熱膨張率 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{(9)}$ 、および図 4-5 に示されている熱応力の値よりポリイミド膜の熱膨張率が式(4.6)より計算される。計算により得られたポリイミド膜の熱膨張率の値を用いて次式によりポリイミド膜の 2 軸弾性率が求められる。

$$\frac{E_f}{(1 - \nu_f)} = \frac{\sigma_{T,i}}{(\alpha_f - \alpha_{s,i})(T_1 - T_2)} \quad (4.7)$$

異なる 2 種類の基板上で膜中に発生した熱応力の値を用いて、式(4.6)により計算したポリイミド膜の熱膨張率を図 4-6 に、熱膨張率から式(4.7)により得られた 2 軸弾性率を図 4-7 に示す。ポリイミド膜の熱膨張率は加熱イミド化時の昇温速度が速くなるにしたがい大きくなる。これに対し、2 軸弾性率は加熱イミド化時の昇温速度が速くなるにしたがい小さくなる。ポリイミド膜の熱膨張率と 2 軸弾性率には図 4-8 に示すように負の相関が認められる。

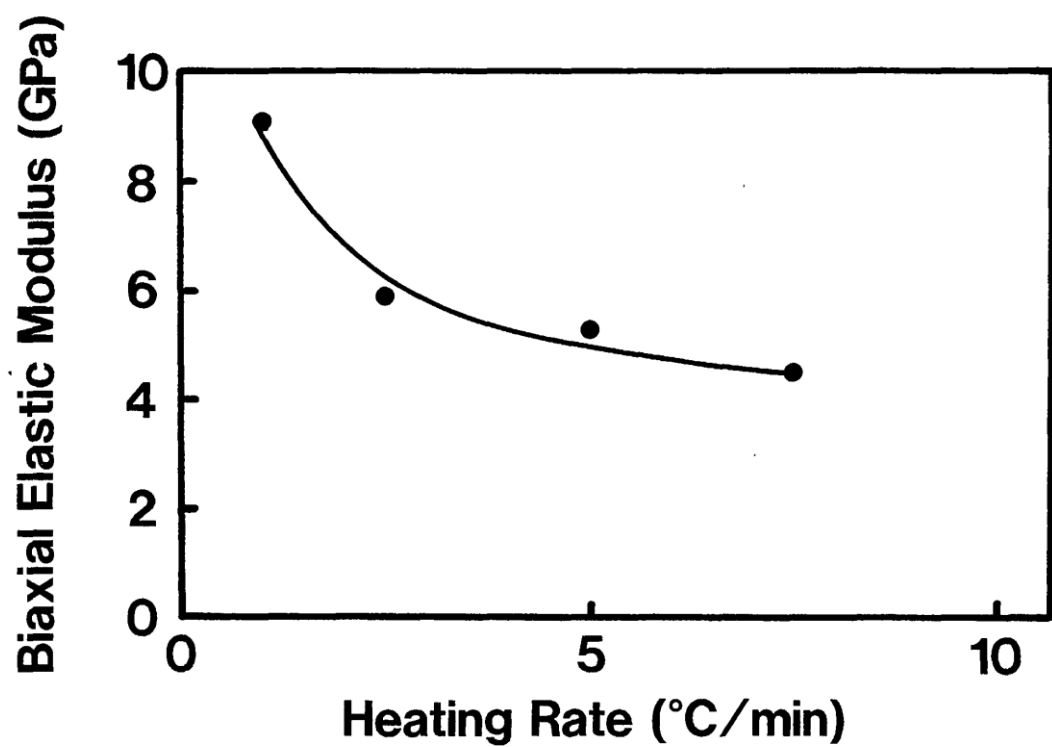


図 4-7 膜中の熱応力から計算されたポリイミド膜の 2 軸弾性率

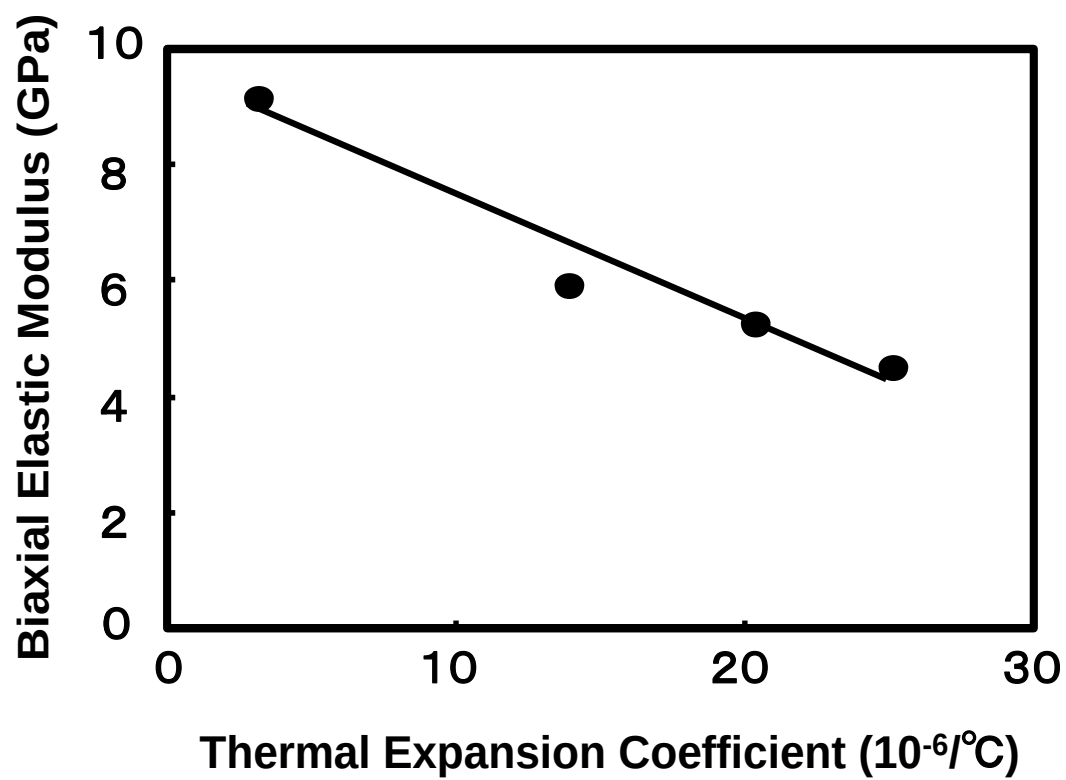


図 4-8 ポリイミド膜の熱膨張率と 2 軸弾性率

4. 3. 3 加熱イミド化条件によるポリイミド膜の熱膨張挙動の変化

種々の昇温速度で加熱イミド化を行った膜厚 $26\mu\text{m}$ のBPDA/PDAポリイミド膜の、膜面方向における $25\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲での寸法変化を図 4-9 に示す。加熱イミド化時の昇温速度が速い場合、温度上昇にともないポリイミド膜の寸法は単調に増大する。一方、昇温速度が $1^\circ\text{C}/\text{min}$ と遅い場合、 360°C 付近から膜は温度上昇にともない収縮し始める。

図 4-10 に各温度での寸法変化から求めたポリイミド膜の熱膨張率の温度依存性を示す。全ての膜で熱膨張率はBPDA/PDA膜のガラス転移温度と推定される 350°C 付近で増加から減少に転じている。¹⁰⁾

$25\sim 400^\circ\text{C}$ の間の熱膨張率と加熱イミド化時の昇温速度との関係を図 4-11 に示す。昇温速度が速い場合の熱膨張率が図 4-6 と比較して若干小さい値となっているが、昇温速度とともに熱膨張率が増大する傾向は一致している。

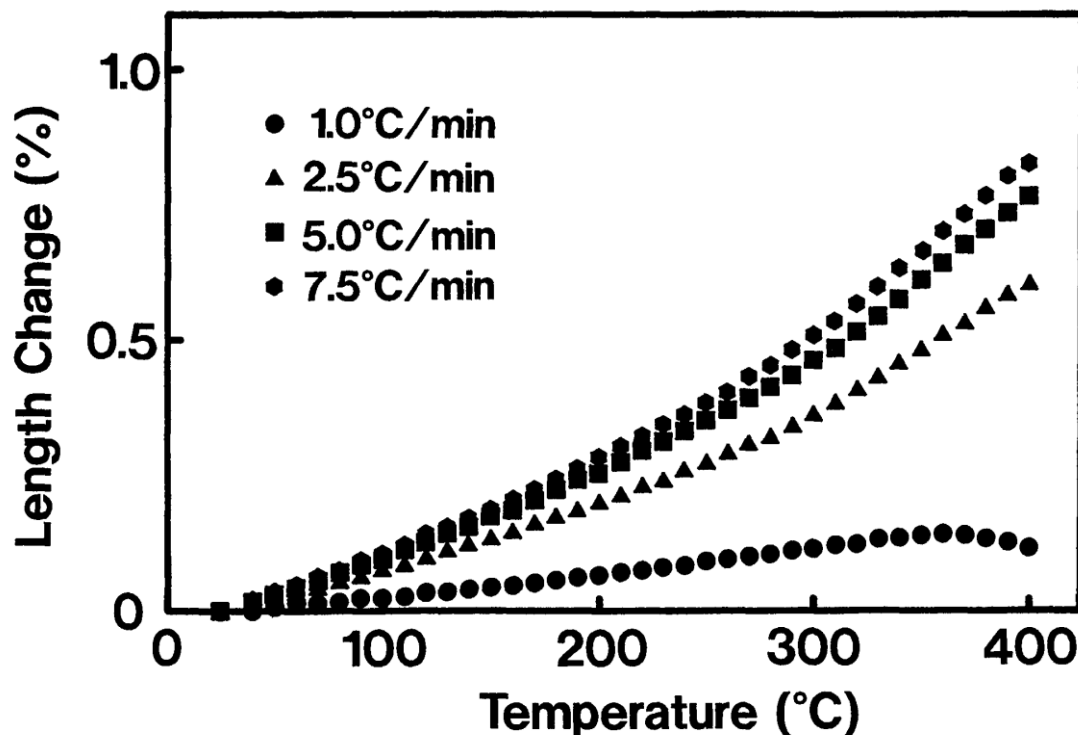


図 4-9 BPDA/PDAポリイミド膜の寸法変化 (膜厚 $26\mu\text{m}$)

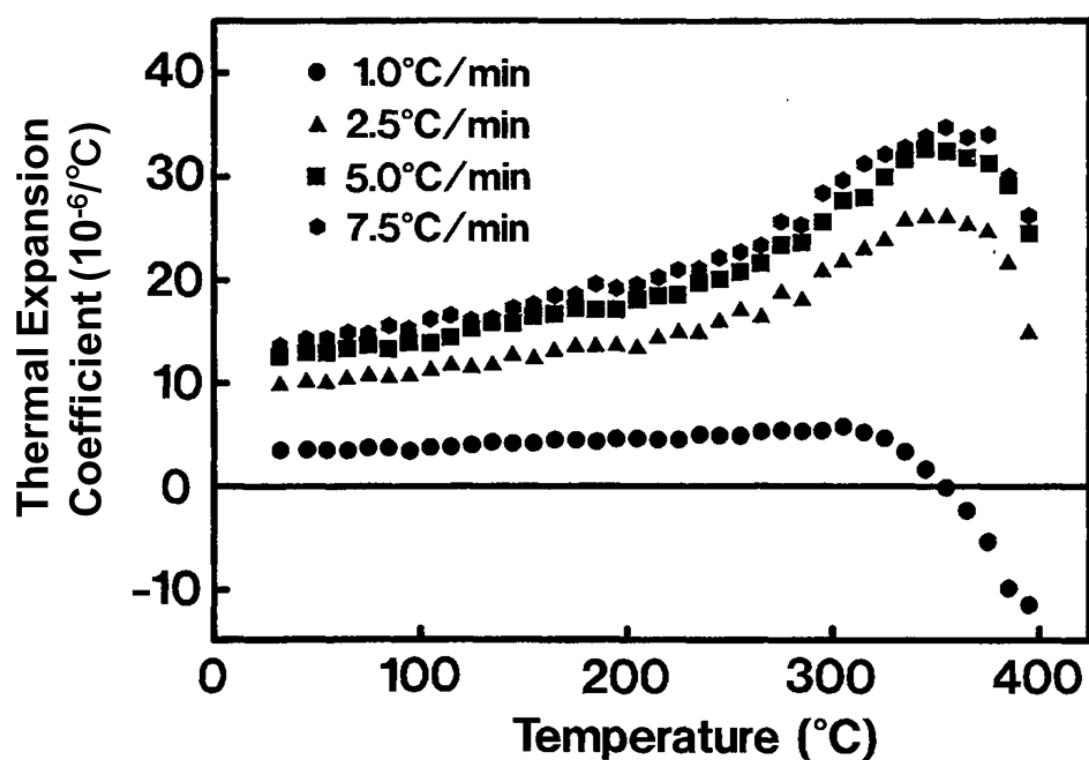


図 4-10 BPDA/PDAポリイミド膜の熱膨張率（膜厚 $26\mu\text{m}$ ）

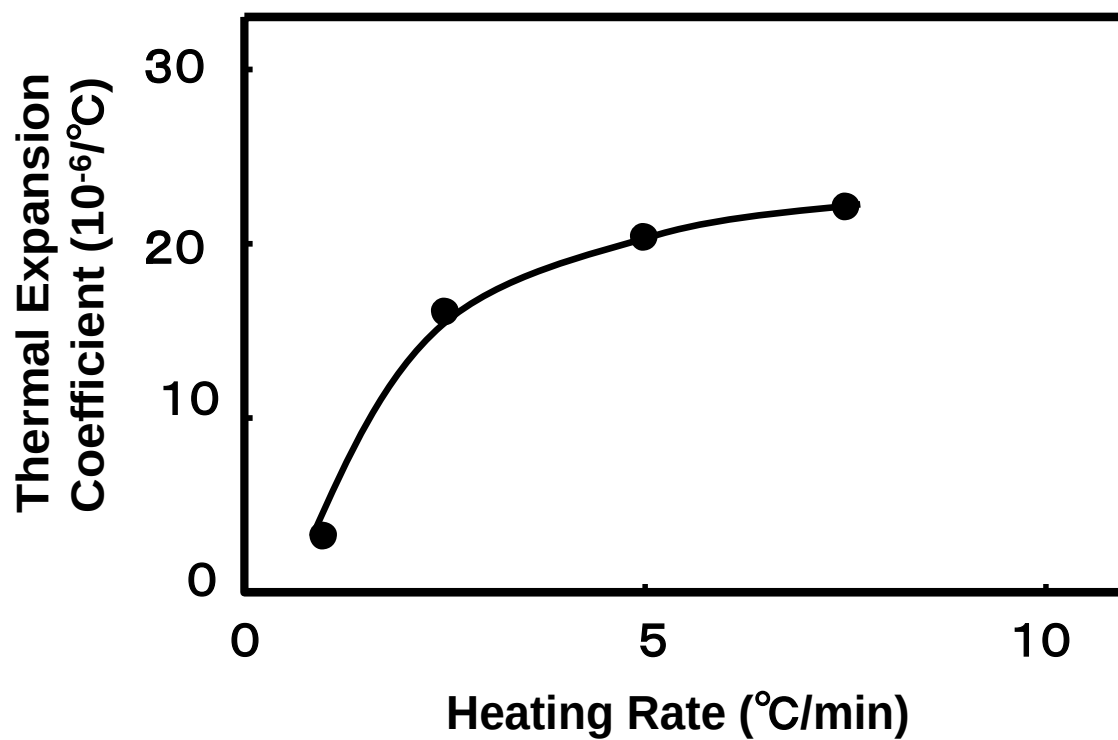


図 4-11 加熱イミド化時の昇温速度とポリイミド膜の熱膨張率

4. 3. 4 昇温速度による熱重量減少挙動の変化

図 4-12 に種々の昇温速度で測定した膜の熱重量減少曲線を示す。この曲線は 80～400℃の間のトータルの重量減少量を 1 と規格化して作成されている。膜の重量は初期値の 58wt%に減少しており、重量損失は 42wt%である。

ポリアミック酸分子鎖の繰り返し単位当たり NMP 2 分子の割合で水素結合しているとする。³⁾このように仮定した場合、ポリアミック酸とポリイミドの繰り返し単位の分子量、NMP と水の分子量から、重量損失の内訳を計算することができる。重量損失 42wt%の内訳は、水素結合している NMP が 33wt%、遊離した NMP が 3wt%、イミド化により生成された水が 6wt%である。

熱重量減少測定を行う際、ポリアミック酸膜は折り畳まれて試料皿に置かれている。応力測定時と熱重量減少測定時では膜の比表面積が異なるため、揮発物の蒸発挙動は厳密には異なる。しかし、昇温速度が速いほど、揮発物の蒸発が高温側にシフトする傾向は同じと思われる。

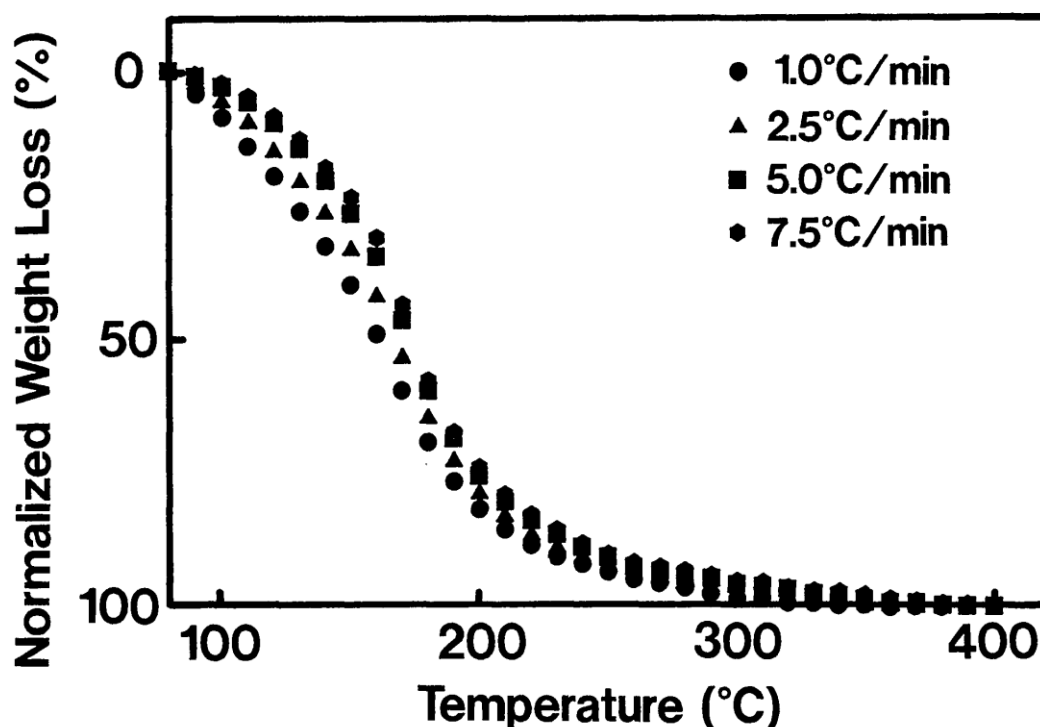


図 4-12 ポリアミック酸膜の加熱イミド化時の重量減少

4. 3. 5 面内配向の昇温速度による変化

異なる昇温速度で加熱イミド化を行ったBPDA/PDAポリイミド膜の偏光IRスペクトルを図4-13に示す。3. 3. 3に記したように、 1710cm^{-1} 付近の吸収はイミド環のC=Oの伸縮モードに、 1515cm^{-1} 付近の吸収はPDA成分中の C_6H_4 環の正接リング伸縮モードに帰属する。そして、これらのモードの吸光度比 $1515\text{cm}^{-1}/1710\text{cm}^{-1}$ が大きいほど、分子鎖の面内配向度が高いと考えられる。

表面および基板との界面での $1515\text{cm}^{-1}/1710\text{cm}^{-1}$ の吸光度比を図4-14に示す。表面においても界面においても、吸光度比は加熱イミド化時の昇温速度が速くなるにしたがい減少した。ただし、界面では吸光度比は昇温速度に大きく依存するが、表面では吸光度比の昇温速度依存性はそれほど大きくない。昇温速度が $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の場合、表面と界面で吸光度比はほぼ等しい。昇温速度が速くなると、表面での吸光度比のほうが界面での吸光度比よりも大きくなる。

BPDA/PDAポリイミド膜をシリコンウェファから剥離した際、加熱イミド化時の昇温速度が大きい場合には、膜は表面を外側にしてカールした。昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱イミド化が行われた膜は、剥離した際にカールしなかった。昇温速度が速い場合、界面の熱膨張率が表面の熱膨張率より大きく、冷却による収縮量が界面のほうが大きいため、表面を外側にしてカールしたものと考えられる。界面での分子鎖の面内配向度が表面での面内配向度より小さいというIR測定で示された結果を反映していると思われる。昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱イミド化が行った場合には、面内配向度が界面と表面で同じなので、熱膨張率が等しくカールしないといえる。

昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱イミド化された膜は、図4-10で示されているように、ガラス転移温度以上の温度では加熱により膜面方向に収縮する。分子鎖があらかじめ面内で良く配向しているため、配向が乱れてエントロピーが大きくなるように、温度上昇にともない膜が収縮すると推定される。¹¹⁾

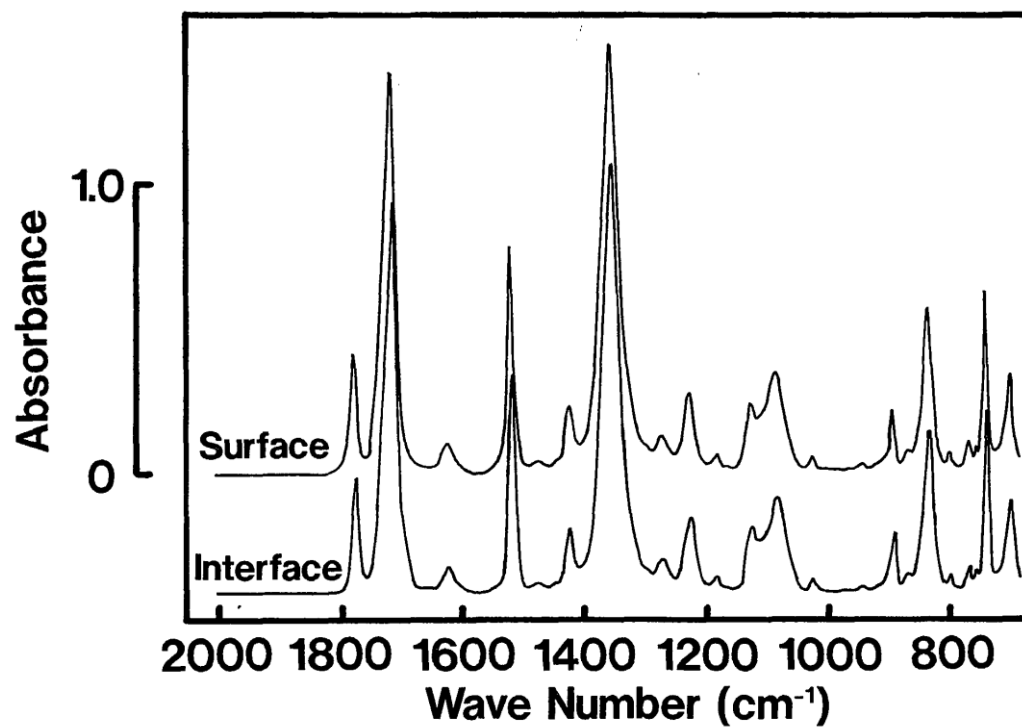


図 4-13(a) ポリイミド膜面での偏光 I R 吸収スペクトル (昇温速度 1°C/min)

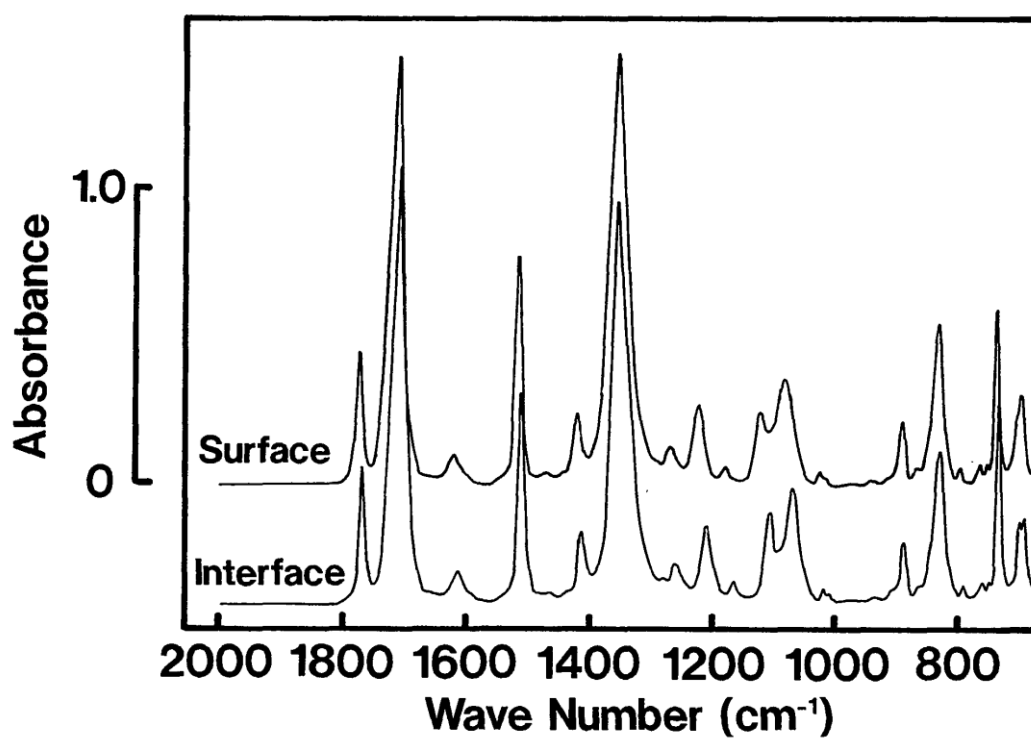


図 4-13(b) ポリイミド膜面での偏光 I R 吸収スペクトル (昇温速度 7.5°C/min)

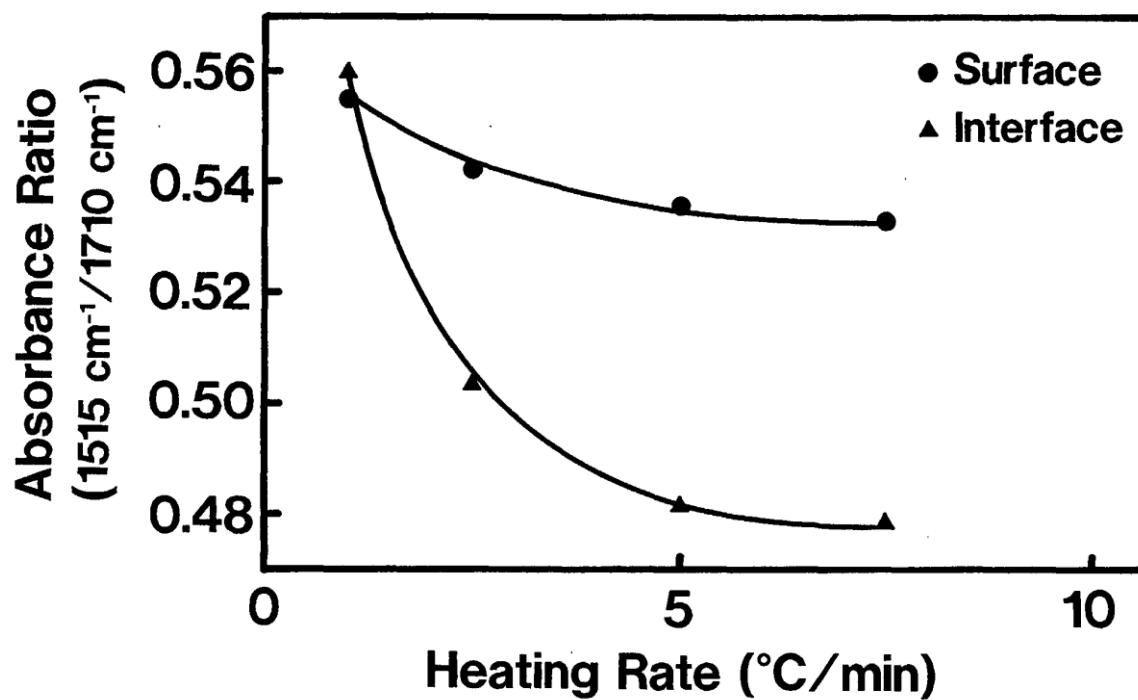


図 4-14 表面および基板との界面での (1515cm⁻¹/1710cm⁻¹) 吸光度比

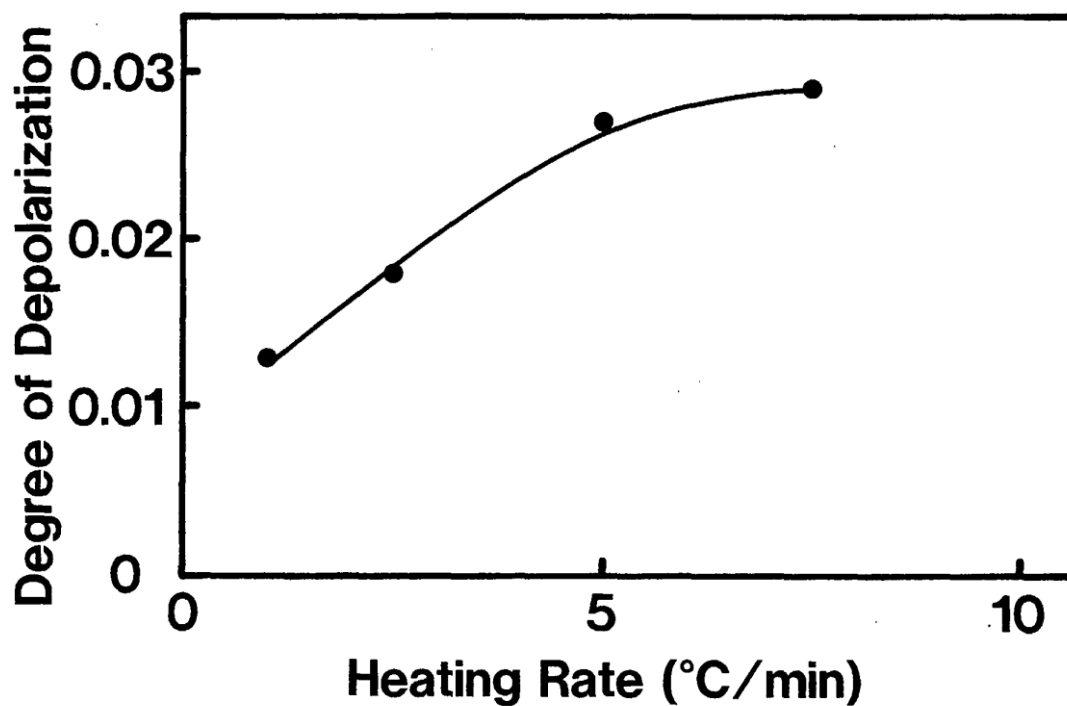


図 4-15 B P D A / P D A ポリイミド膜の偏光解消度 (膜厚 26 μ m)

4. 3. 6 昇温速度による偏光解消度の変化

図 4-15 に石英ウェファ上に形成された膜厚 $26\mu\text{m}$ の B P D A / P D A ポリイミド膜の加熱イミド化時の昇温速度と偏光解消度の関係を示す。なお、本測定系では、偏光フィルム間に石英ウェファを単独で挿入した場合の偏光解消度は 0.001 であった。

加熱イミド化時の昇温速度が速くなるにしたがい、ポリイミド膜の偏光解消度は大きくなった。B P D A / P D A ポリイミドは結晶性のポリマーであり、分子鎖は凝集して結晶ドメインを形成すると考えられる。¹²⁾ 図 4-15 に示されている結果は、図 4-16 に示すような結晶ドメインの配列を仮定することにより説明することができる。

昇温速度が遅い場合、ポリイミド分子鎖が形成する結晶ドメインが、光軸が膜面に平行になるように配列している。膜面に垂直に入射する光は、あまり散乱されずに透過する。これに対し、昇温速度が速い場合、結晶ドメインが基板との界面近傍でランダムに配列している。膜に入射する光は、結晶ドメインが乱雑に配列しているほど強く散乱され、偏光解消が起こる。

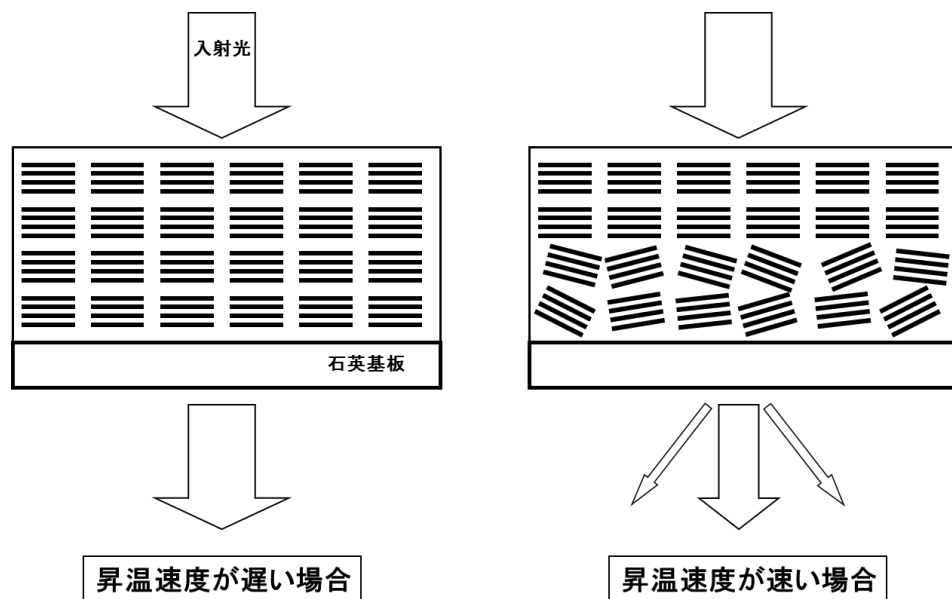


図 4-16 膜中のポリイミド分子鎖からなる結晶の配列

4. 4 結言

本章では、基板上に形成された適度に剛直な分子骨格をもつポリイミド膜中の応力が、ポリイミド前駆体膜を加熱イミド化する際の昇温速度により、どのように変化するかについて検討した。

ポリアミック酸膜を基板上に形成し、窒素雰囲気下で $1\sim 7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の範囲で昇温速度を変動させて 400°C まで加熱し、イミド化過程および冷却過程での応力変化を測定した。異なる基板上に同一条件でポリイミド膜を形成し、熱応力の値から熱膨張率と弾性率の算出を試みた。ポリイミド膜の熱膨張挙動と、ポリアミック酸膜の重量減少挙動、ポリイミド分子鎖の面内配向度に及ぼす、加熱イミド化時の昇温速度の影響を調べた。

加熱処理時の昇温速度が遅いほど、冷却後のポリイミド膜中に生じる残留応力は小さかった。熱応力の値から算定したポリイミド膜の熱膨張率は小さくなり、弾性率は大きくなった。直接測定したポリイミド膜の熱膨張率も同様に、加熱イミド化時の昇温速度が遅いほど小さくなるという結果が得られた。

昇温速度が遅いほど、より低温で重量減少が起こることが確認された。昇温速度が遅いと、残留溶媒と脱水縮合にともない生成される水からなる揮発物は、より低温で蒸発すると推定される。

ポリイミド分子鎖の面内配向度は、基板との界面では昇温速度が遅いほど大きくなった。一方、膜表面では面内配向度は昇温速度にあまり依存せず、ほとんど変化しなかった。ポリイミド膜の偏光解消度は昇温速度が速いほど大きかった。

昇温速度が遅いと、より低温で揮発物が蒸発する。揮発物がポリイミド分子鎖の面内配向を阻害しないために面内配向度が大きくなる。このため、ポリイミド膜の熱膨張率が小さくなり、基板との熱膨張率差が低減され、膜中の応力が小さくなると推定される。

参考文献

- 1) S. Spinner: J. Am. Ceram. Soc. **45**, 394(1962).
- 2) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五: 理化学事典 (岩波書店、東京、1998) .
- 3) M. J. Brekner and C. Feger: J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. **25**, 2005(1987).
- 4) N. Takahashi, D. Y. Yoon and W. Parrish: Macromolecules **17**, 2583(1984).
- 5) C. Feger: Polym. Eng. Sci. **29**, 347(1989).
- 6) R. W. Snyder and C. W. Sheen: Appl. Spectrosc. **42**, 655(1988).
- 7) R. Ginsburg and J. R. Susko: in Polyimides Synthesis, Characterization and Application, ed. K. L. Mittal (Plenum Press, New York, 1984) Vol. 1, p. 237.
- 8) K. G. Lyon, G. L. Salinger, C. A. Swenson and G. K. White: J. Appl. Phys. **48**, 865(1977).
- 9) T. A. Hahn and R. K. Kirby: AIP Conf. Proc., eds. M. G. Graham and H. E. Hagy (American Institute of Physics, New York, 1972) Vol. 3, p. 13.
- 10) T. L. Smith and C. S. Kim: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **227**, 219(1991).
- 11) R. H. Baughman: J. Chem. Phys. **58**, 2976(1973).
- 12) J. H. Jou, R. Huang, P. T. Huang and W. P. Shen: J. Appl. Polym. Sci. **43**, 857(1991).

第5章 成膜条件が透明導電膜中の応力と構造に及ぼす影響

5. 1 緒言

LCDの大型化にともない、透明導電膜であるITO膜の表面抵抗の低減が求められてきた。大面積において液晶を駆動する場合、ITO膜の表面抵抗が大きければ、画面の周辺部と中央部とに大きな電位差が発生する。このため、周辺部と中央部で、表示の明るさに差が生じてしまう。

ITO膜の比抵抗は高温でスパッタリングを行えば小さくすることができる。しかし、高温でスパッタリングを行うとITO膜中の残留応力が大きくなるという問題が生じる。

本章では、膜中の残留応力が小さく、かつ、比抵抗が小さいITO膜を形成することが可能な条件を探索する。スパッタリング時の基板温度がITO膜中に発生する応力に及ぼす影響について検討を行う。アニール処理後のITO膜中の熱応力の値から、ITO膜の熱膨張率と弾性率を算定する。アニール処理により、ITO膜中の応力および比抵抗が、どのように変化するかについて測定を行う。アニール処理前後のITO膜について、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により表面形態を、X線回折により結晶状態を調べる。透過型電子顕微鏡(TEM)によりアニール処理後のITO膜の断面を観察する。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 ITO膜の形成

酸化物ターゲットを用いた直流(DC)マグネトロンスパッタリング法によりITO膜を基板上に形成した。基板としては、4インチの(100)シリコンウェファとソーダライムガラスウェファを用いた。

酸化物ターゲットは、純度99.99%、密度7.0g/cm³、酸化スズ(SnO₂)濃度10%の高密度ITOターゲット(三井金属鉱業、コールドプレス95%品)を使

用した。スパッタガスとしてはアルゴンを用い、微量の酸素を反応性ガスとして使用した。真空薄膜形成装置（シンクロン、BSC-7033）を用いて、酸素濃度 1.0%、ガス圧 0.72Pa、磁場強度 0.04 T、出力 1.4kW の条件で成膜を行った。基板温度を種々の条件に設定し、630 秒間スパッタリングを行った。

5. 2. 2 ITO膜中の応力の測定

スパッタリング前に、ウェファの厚みをマイクロメーターで、また、曲率半径を応力測定装置で予め測定しておいた。ITO膜を形成した後、ウェファを応力測定装置にセットし、窒素を 2 l/min で流した。

装置中において、5°C/min の昇温速度で 250°Cまで加熱した。そして、窒素中において 30 分間、250°Cに保持してアニール処理を行った後、室温まで冷却した。

昇温過程およびアニール処理後の冷却過程で応力を測定した。基板の曲率半径より応力を計算するのに用いたソーダライムガラスの 2 軸弾性率の値は 93.6GPa である。応力測定終了後、ITO膜厚を測定し、応力値の補正を行った。

5. 2. 3 ITO膜の比抵抗の測定

定電流 4 端子法抵抗率計（三菱化学、MCP-TESTER FP）を使用して、アニール処理前後に、シリコンウェファ上の ITO膜の表面抵抗を測定した。得られた表面抵抗値に ITO膜厚を掛けることにより、比抵抗を求めた。

5. 2. 4 ITO膜表面の観察

SEMにより ITO膜の表面形態を観察した。ITO膜が形成されたシリコンウェファを適当な大きさに切断し、超高分解能電界放射型走査電子顕微鏡（日立製作所、S-5000）を用い、加速電圧 5kV の条件下で観察を行った。

5. 2. 5 ITO膜のX線回折分析

シリコンウェファ上に形成されたITO膜について、広角X線回折法により結晶学的な評価を行った。シリコンウェファを適当な大きさに切断して、シンチレーションカウンタ（理学電機、CN5738E1）付きのゴニオメータ（理学電機、2155D）にセットし、X線源としてCuK α 線（波長 1.54178 Å）を使用した湾曲結晶モノクロメータ（理学電機、CN2726E1）が付属している回転対陰極型X線発生装置（理学電機、RU-200R）を用いて、X線回折実験を行った。走査速度 2°/min の連続走査により、2 θ が 20°～60° の範囲でX線回折パターンを得た。

5. 2. 6 ITO膜断面の観察

ITO膜が形成されたシリコンウェファを用いて、アルゴンガスによるイオンエッチング法にて薄膜試片を作製した。透過型電子顕微鏡（日立製作所、H-9000 UHR）を使用して、加速電圧 300kV の条件下でITO膜断面の観察を行った。断面観察はアニール処理を行ったITO膜に対して行った。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 基板温度およびアニール処理と応力

30℃から 250℃までの昇温過程と、250℃での 30 分間のアニール処理後の 250℃から 30℃までの冷却過程において、種々の基板温度でスパッタリングにより形成したITO膜中に存在する応力を、図 5-1 に示す。昇温速度は 5℃/min、ITO膜の膜厚は 120±10nm である。

昇温開始前、30℃において、全てのITO膜中に圧縮応力が存在した。昇温にともない、シリコン基板上のITO膜では圧縮応力が増大し、ガラス基板上のITO膜では圧縮応力は減少した。

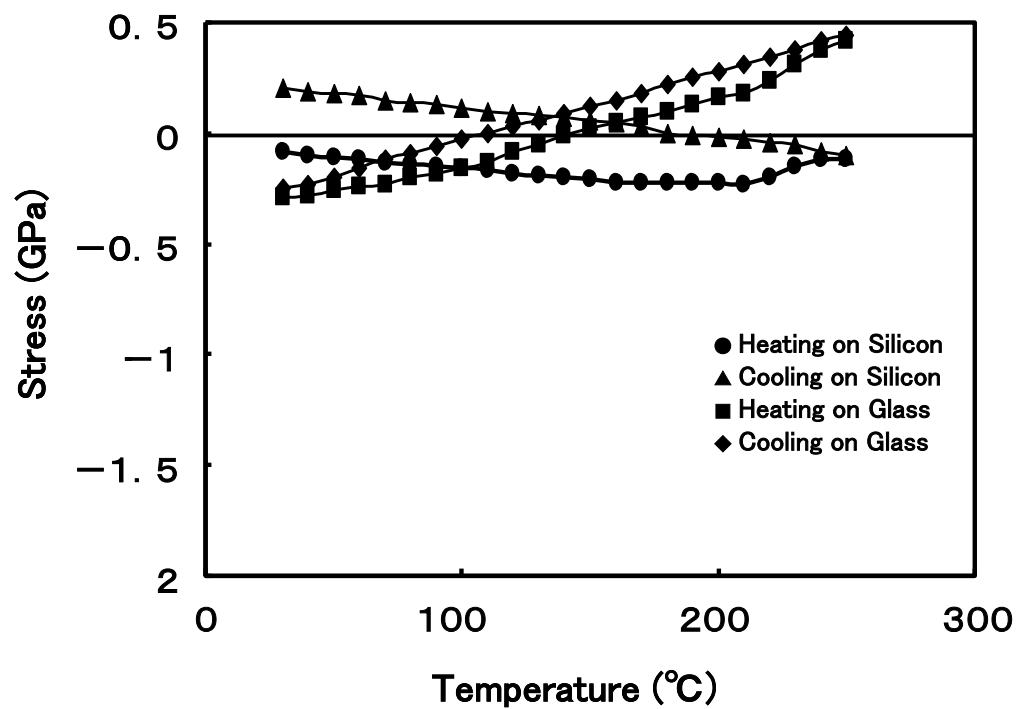


図 5-1(a) ITO膜中の応力（スパッタリング温度 100°C）

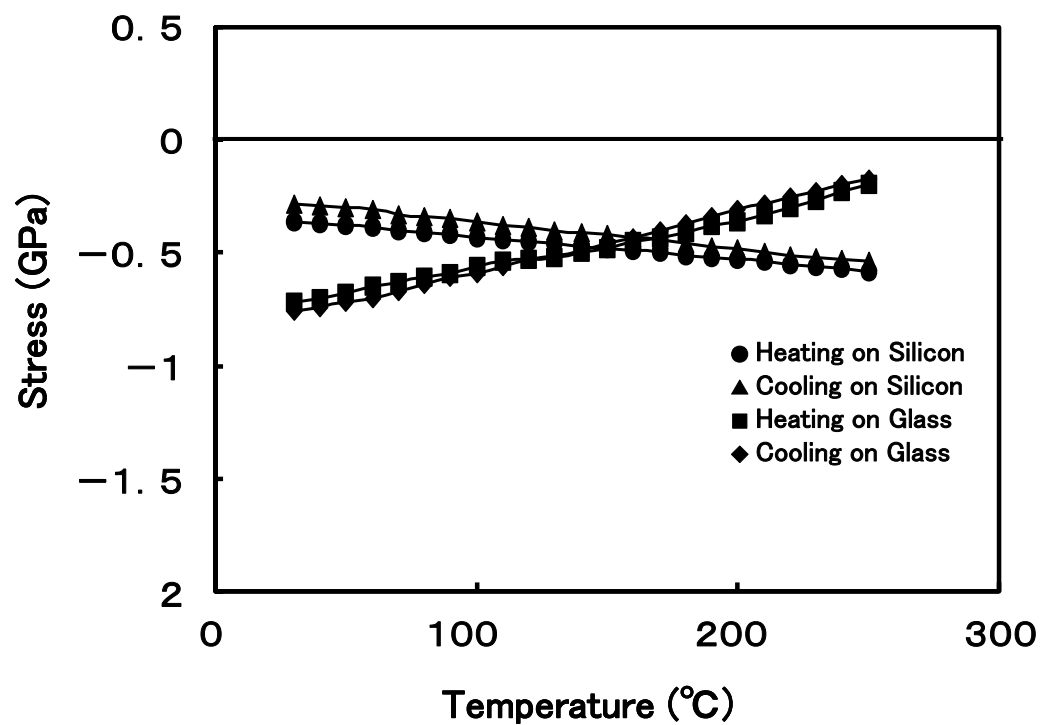


図 5-1(b) ITO膜中の応力（スパッタリング温度 150°C）

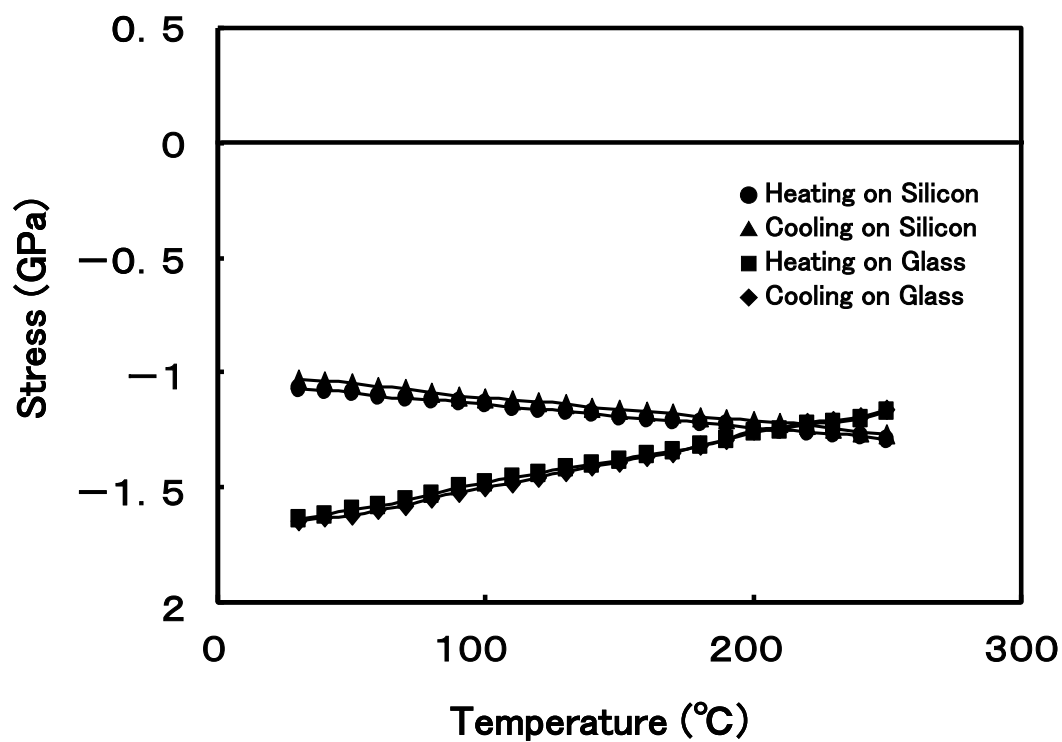


図 5-1(c) ITO膜中の応力（スパッタリング温度 200°C）

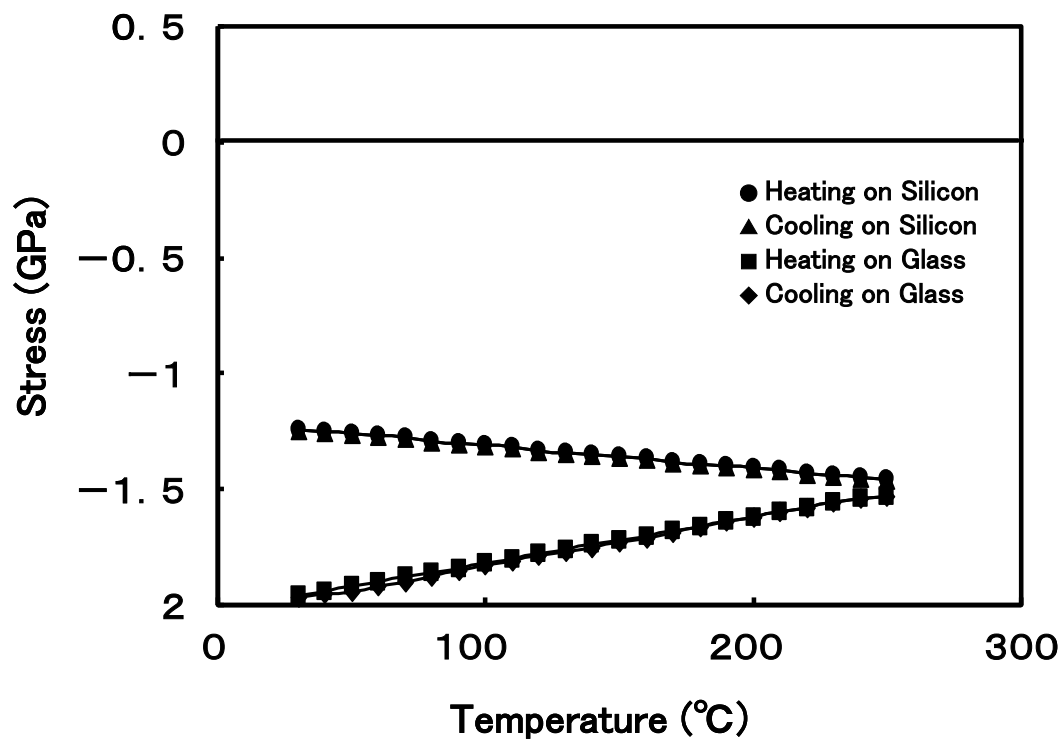


図 5-1(d) ITO膜中の応力（スパッタリング温度 250°C）

スパッタリング時の基板温度が 100℃の場合には、昇温過程と降温過程の応力の間に大きなヒステリシスがみられた。シリコン基板上の ITO 膜中の応力は 200℃から 250℃の間で圧縮応力が減少した。冷却過程終了後の 30℃において引張応力が発現した。昇温過程と冷却過程の間に存在するヒステリシスはスパッタリング時の基板温度が高くなるにしたがい小さくなった。基板温度 250℃でスパッタリングが行われた場合には、ヒステリシスは観測されなかった。

昇温過程と冷却過程の間に存在するヒステリシスはアモルファス状態から結晶状態へ相転移するのにともなう体積収縮に由来すると推測される。酸化インジウムの結晶化温度が約 150℃であることが知られている。¹⁾ 基板温度 100℃でスパッタリングを行った場合には、ITO 膜はアモルファス状態で形成され、アニール処理により大きな体積収縮が起こり、応力に大きなヒステリシスが観測されると考えられる。一方、基板温度 250℃でスパッタリングを行った場合には、完全に結晶化した状態で ITO 膜が基板上に形成されるため、アニール処理による体積収縮は起こらず、ヒステリシスは観測されないと思われる。

図 5-2 にスパッタリング時の基板温度とアニール処理前後の 30℃における残留応力の関係を示す。基板温度が高くなるにしたがい、大きな圧縮応力が存在した。

250℃から 30℃への冷却過程で ITO 膜中に発生する熱応力とスパッタリング時の基板温度の関係を図 5-3 に示す。アニール処理後、シリコン基板上に形成された ITO 膜中の熱応力は引張であり、ガラス基板上に形成された場合には圧縮であった。基板温度が高くなるにしたがい、引張応力、圧縮応力とも小さくなる傾向を示した。

熱応力の値と基板の熱膨張率より式(4.3)を用いることにより ITO 膜の熱膨張率が計算される。算定された ITO 膜の熱膨張率を図 5-4 に示す。なお、計算に使用したソーダライムガラスの熱膨張率は $9.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。

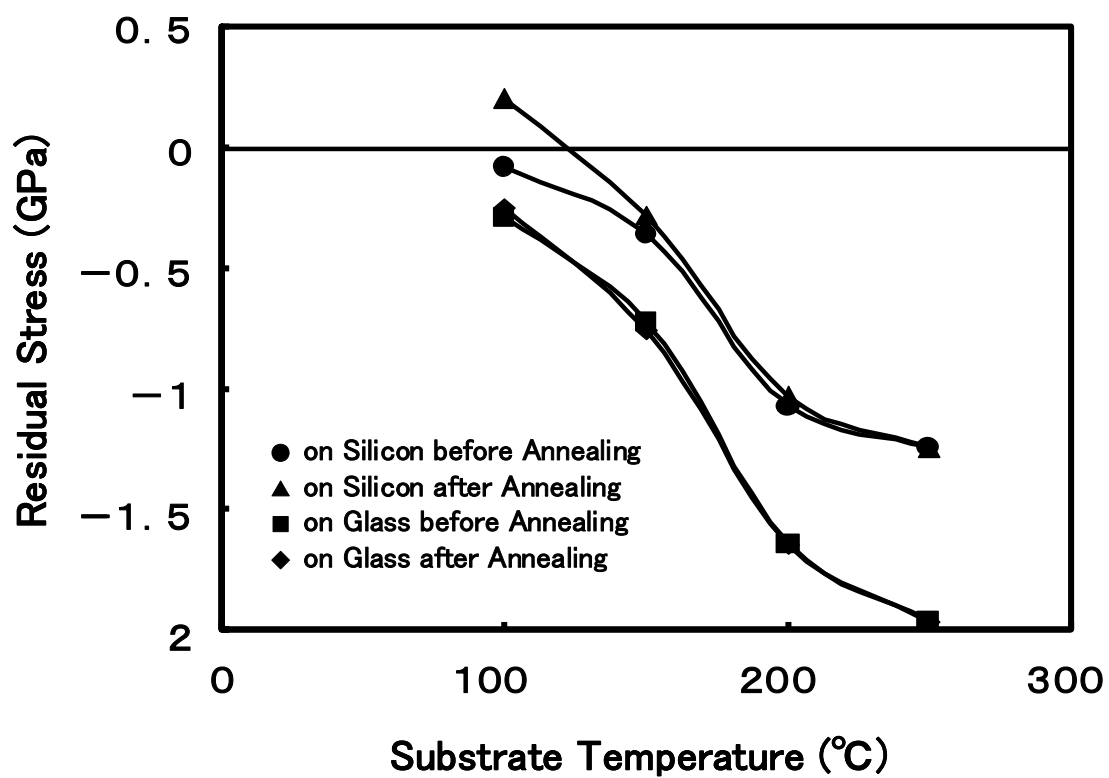


図 5-2 ITO膜中の 30°Cにおける残留応力

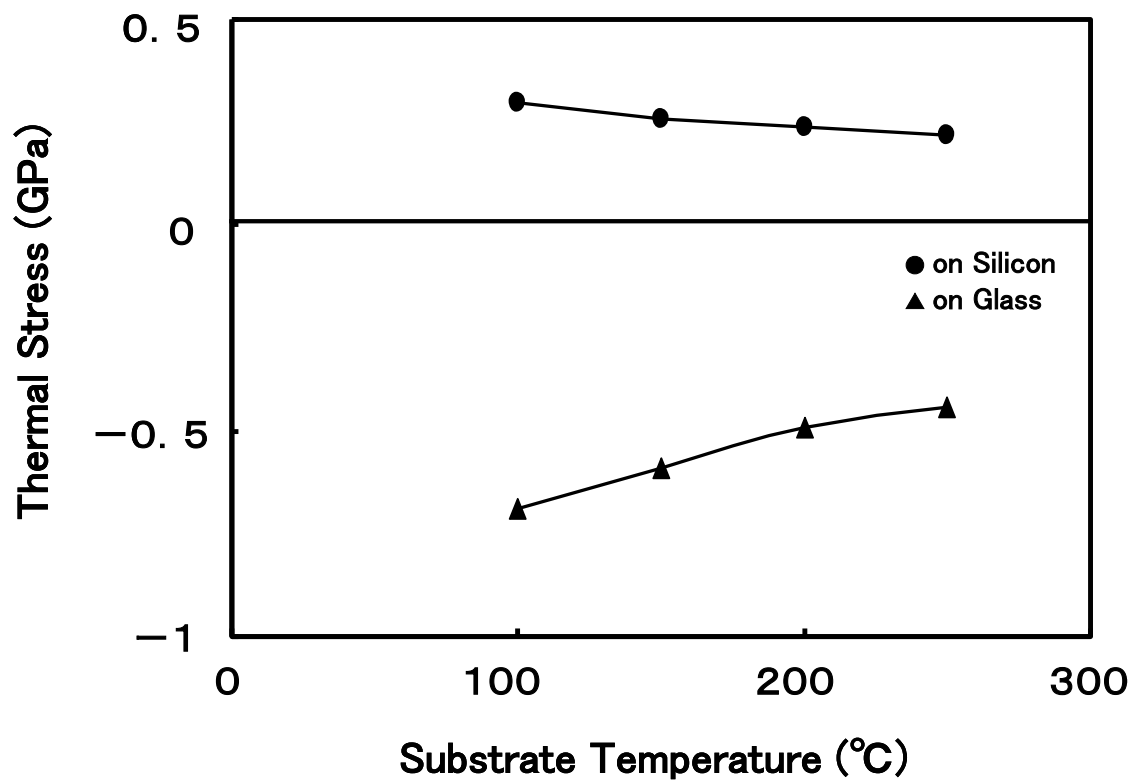


図 5-3 アニール処理後の冷却過程で発生する熱応力

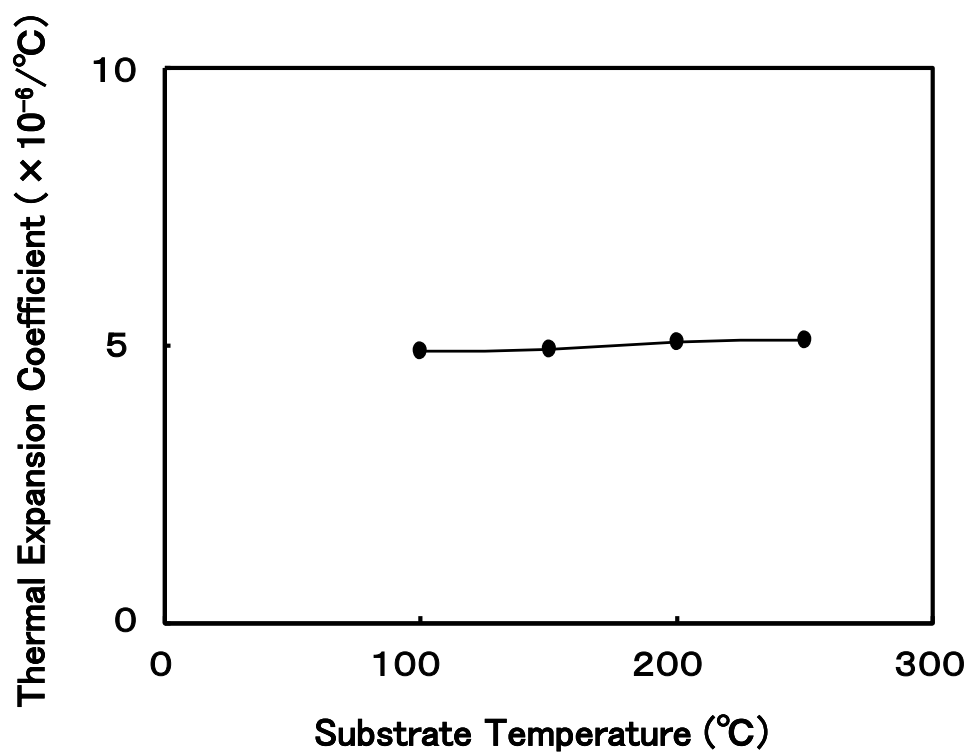


図 5-4 アニール処理後の I T O 膜の熱膨張率

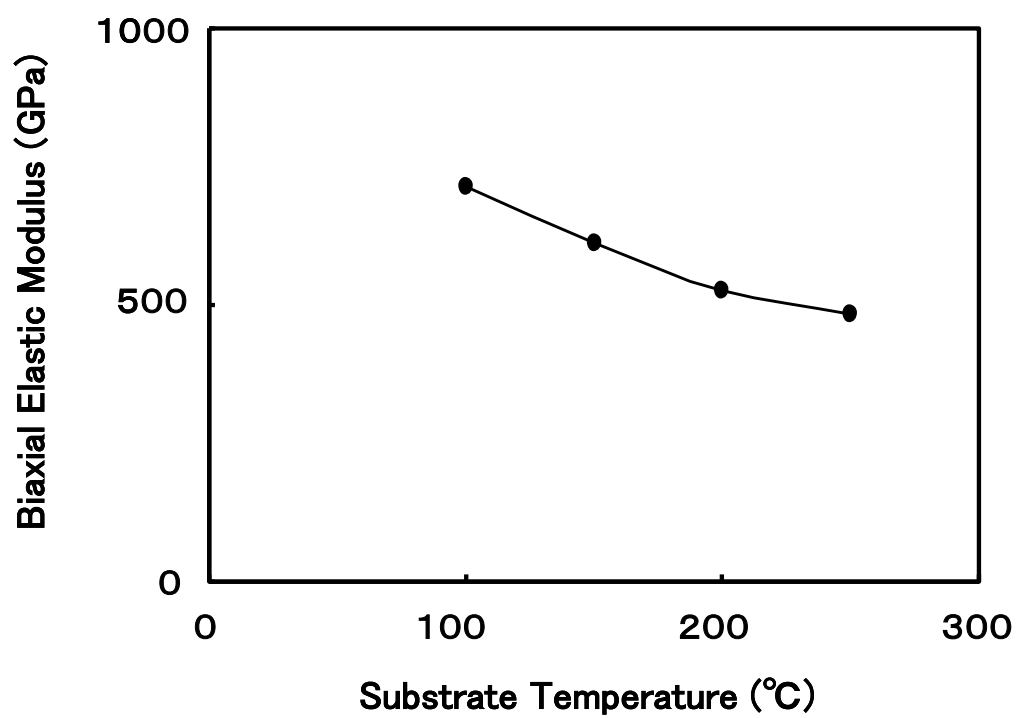


図 5-5 アニール処理後の I T O 膜の 2 軸弾性率

I T O膜の熱膨張率はスパッタリング時の基板温度によらず $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とほぼ一定であった。酸化インジウムのバルクでの熱膨張率は $7.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と報告されている。²⁾ 算定された I T O膜の熱膨張率はこれよりも小さい。

I T O膜の熱膨張率より式(4.4)を用いて I T O膜の2軸弾性率が求められる。図 5-5 に I T O膜の2軸弾性率とスパッタリング時の基板温度の関係を示す。2軸弾性率はスパッタリング時の基板温度が高いほど減少する。立方晶では、2軸弾性率は型方向 $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ で最大となり、型方向 $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ で最小となる。³⁾ たとえば、基板として用いたシリコンは $(1\ 0\ 0)$ 面の2軸弾性率が 180.5 GPa であるのに対し、 $(1\ 1\ 1)$ 面の2軸弾性率は 229.0 GPa である⁴⁾。基板温度による I T O膜の2軸弾性率の変化は、膜面の結晶方位の変化に起因することが示唆される。

アニール処理前の昇温過程でのスパッタリング時の基板温度での I T O膜中の応力を図 5-6 に示す。この応力は真性応力に相当する。基板温度が高くなるにしたがい、膜形成時に発生する圧縮応力が大きくなった。

スパッタガスとしてアルゴンを用いてスパッタリングにより基板上に膜を形成する場合、電界により加速されたアルゴン原子が高速で膜表面に衝突して膜表面の原子を叩くピーニングが起こる。⁵⁾ 膜表面の原子が膜内部の結晶粒界や格子の隙間に侵入することにより、膜面方向への膨張が誘発されるが、膜が基板に拘束されているために膨張できず、圧縮応力が発生する。

基板温度が高くなるにしたがい、格子振動が大きくなり、膜表面の原子が膜内部に侵入しやすくなる。このため、基板温度が高いほど圧縮応力が大きくなると思われる。基板温度が結晶化温度よりも低い場合は、膜表面の原子が侵入する膜内部はアモルファス状態である。膜表面の原子が侵入しても、アモルファス状態であるために原子配列が容易に変化する。このため、応力緩和が起こり、真性応力が小さくなると考えられる。

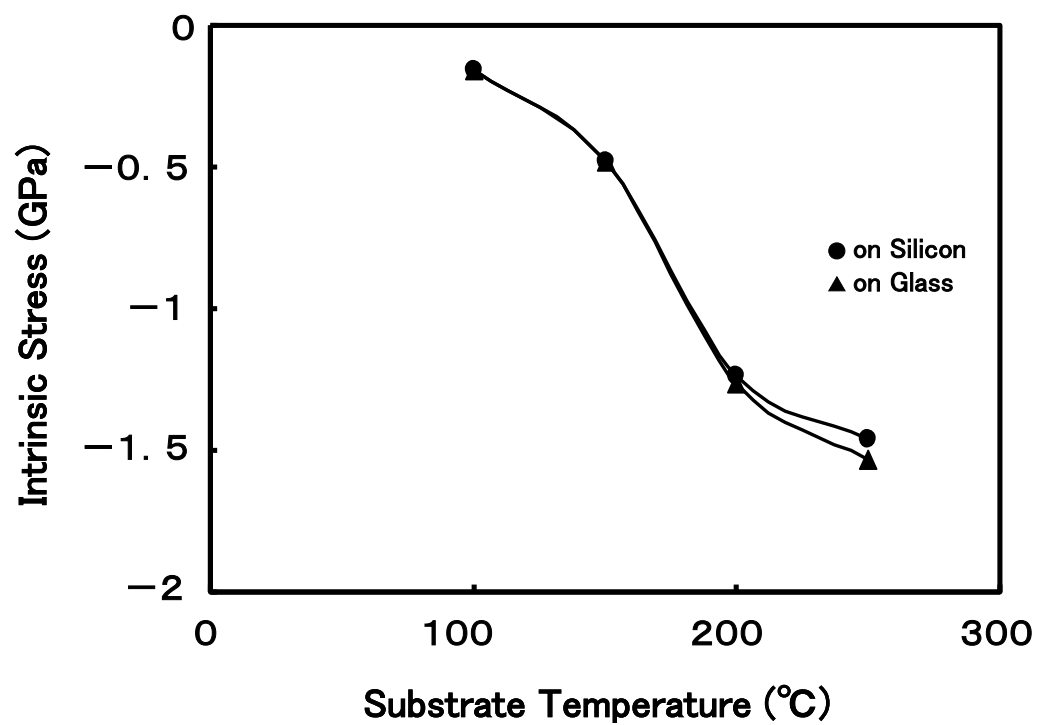


図 5-6 スパッタリング時に発生する真性応力

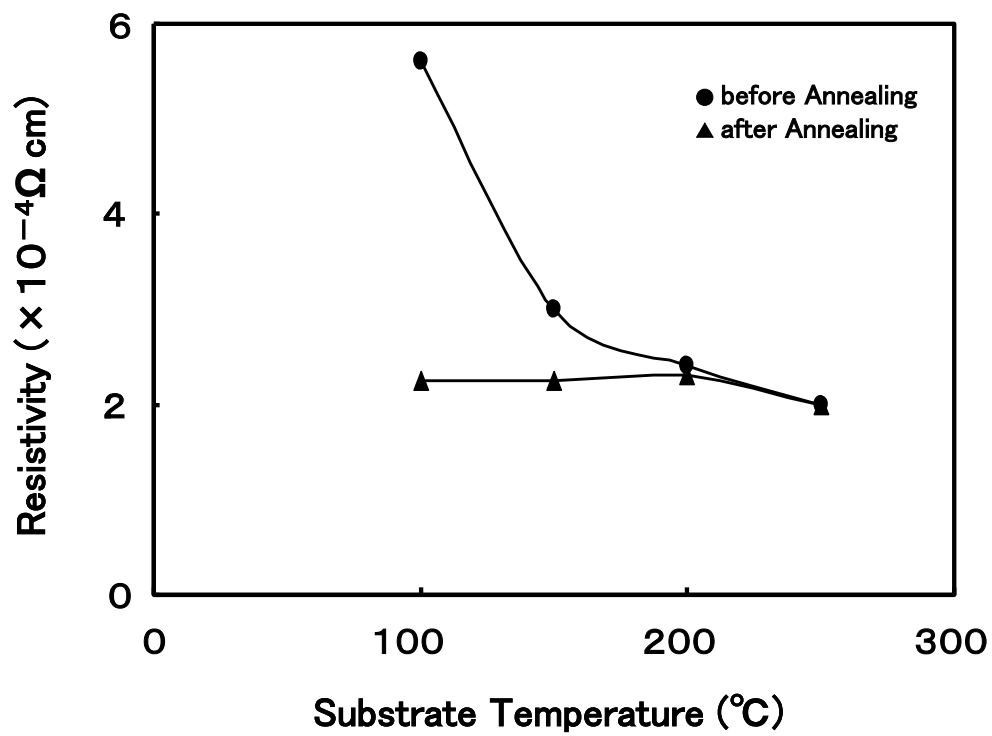


図 5-7 アニール処理前後の I T O 膜の比抵抗

5. 3. 2 基板温度およびアニール処理と比抵抗

シリコン基板上に形成されたITO膜のアニール処理前後での比抵抗とスパッタリング時の基板温度との関係を図 5-7 に示す。アニール処理前は基板温度が高いほど比抵抗は小さかった。スパッタリング時の基板温度が 100℃の場合には、アニール処理前の比抵抗は $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と大きな値であった。しかし、アニール処理後では比抵抗は基板温度に依存せずにはほぼ一定であった。

基板温度 100℃でスパッタリングを行ったアニール処理前のITO膜はアモルファス状態であり、結晶格子の欠陥準位にキャリアがトラップされ、導電性が低下するため、比抵抗が大きいと考えられる。アニール処理により結晶化が進み、結晶格子の欠陥準位が低減され、比抵抗が小さくなると思われる。⁶⁾ 結晶性の乱れのために電氣的に活性でなかった Sn や酸素空孔の一部が結晶性の向上によって電氣的に活性となったためともいえる。⁷⁾

5. 3. 3 基板温度およびアニール処理と表面形態

種々の基板温度でスパッタリングを行ったITO膜表面の、アニール処理前のSEM写真を図 5-8 に、アニール処理後のSEM写真を図 5-9 に示す。スパッタリング時の基板温度が同じであれば、表面形態はアニール処理の有無によって変化していないように見える。

基板温度 100℃でスパッタリングを行ったITO膜表面では、結晶粒の境界面がぼやけているが、粒径が 30~60nm の結晶粒が表面を均一に覆っているのが観察される。基板温度が高くなると、結晶粒の境界面がはっきりと識別できるようになる。配向のそろった結晶粒がドメインを形成している。

基板温度が高くなるにしたがい、表面が荒れてくる。結晶粒がより大きなドメインが形成されている。スパッタリング時の基板温度が 250℃のITO膜では、結晶粒が配向した 200~400nm の大きさのドメインが観察される。

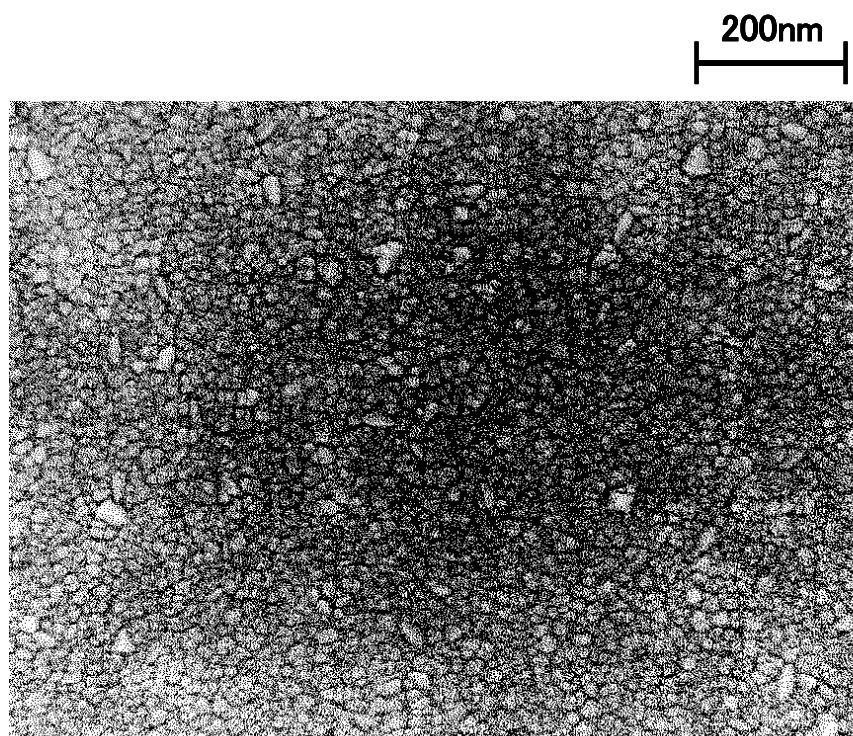


図 5-8(a) アニール処理前の ITO 膜表面（基板温度 100°C）

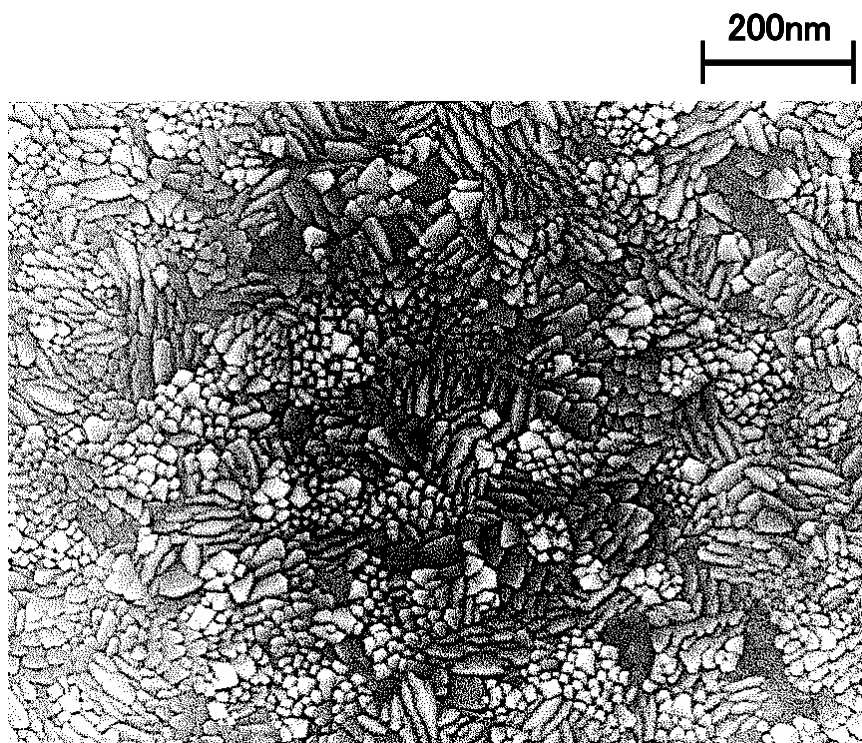


図 5-8(b) アニール処理前の ITO 膜表面（基板温度 150°C）

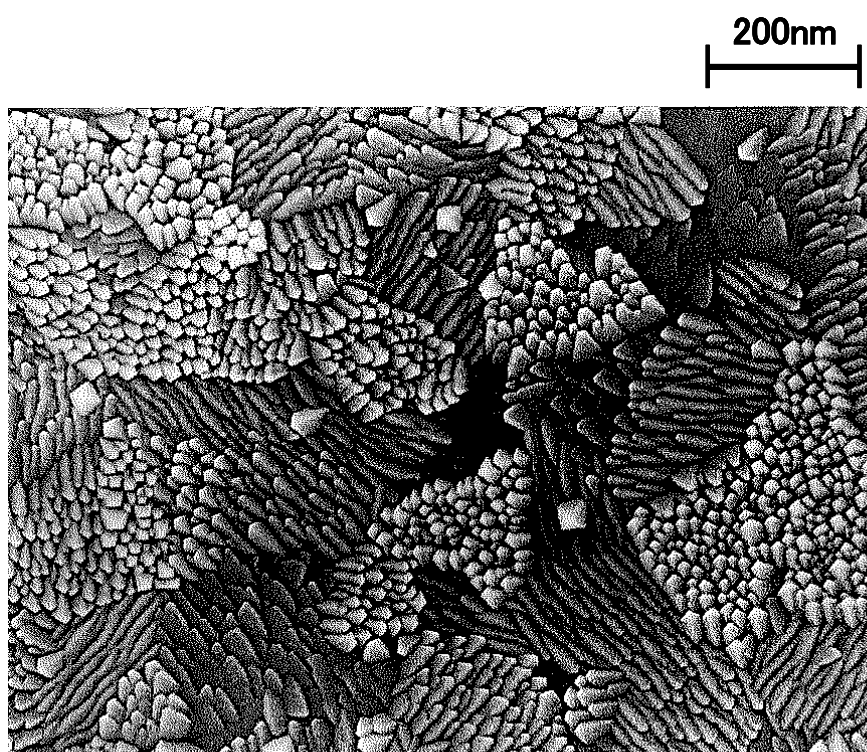


図 5-8(c) アニール処理前の ITO 膜表面（基板温度 200°C）

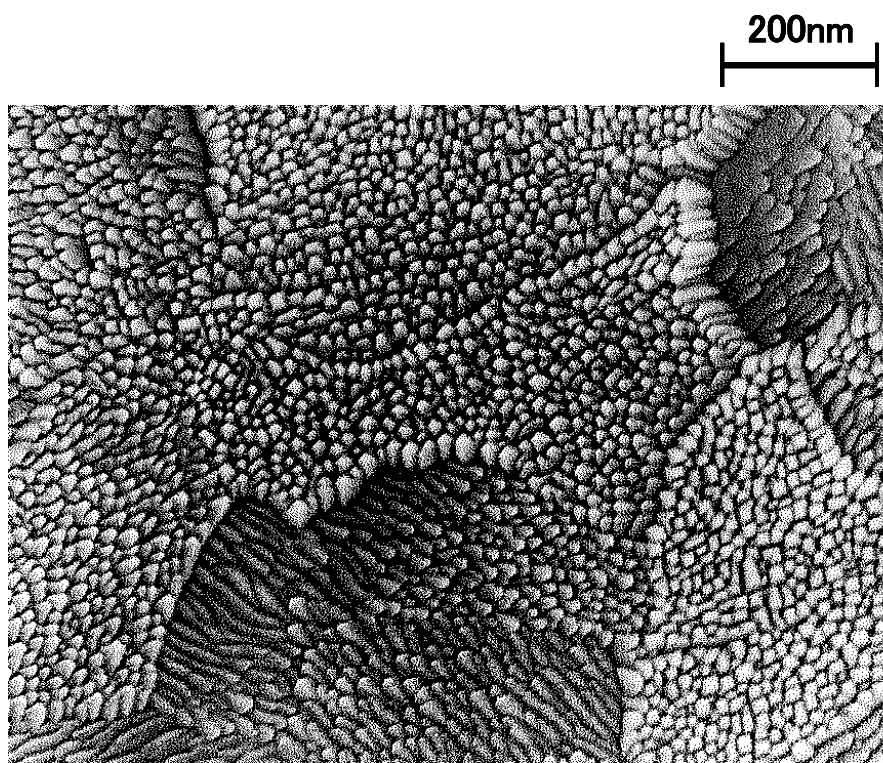


図 5-8(d) アニール処理前の ITO 膜表面（基板温度 250°C）

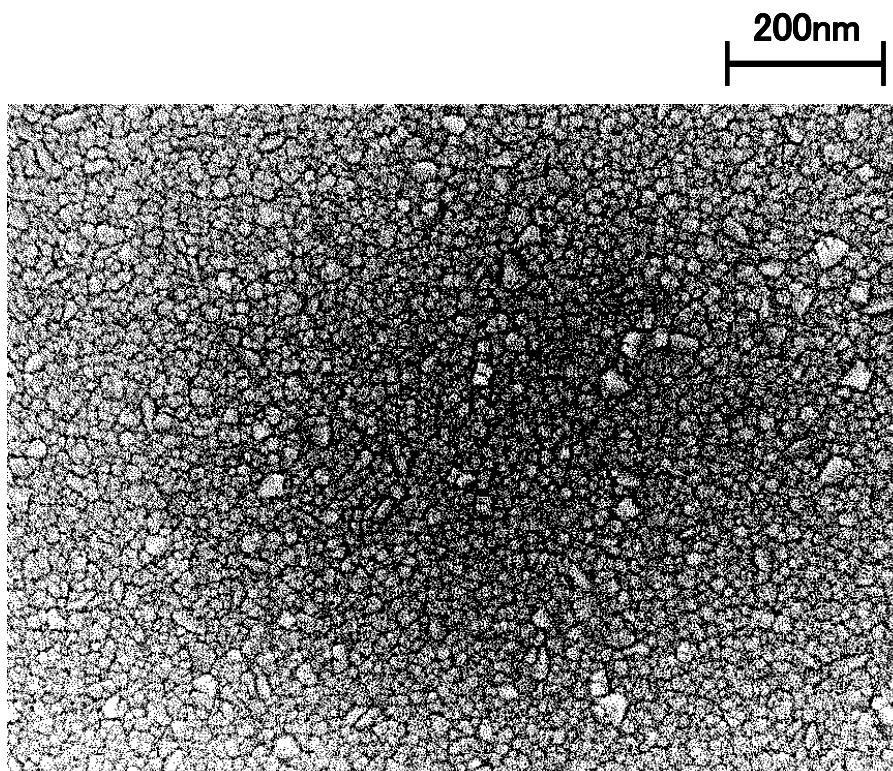


図 5-9(a) アニール処理後の I T O 膜表面（基板温度 100℃）

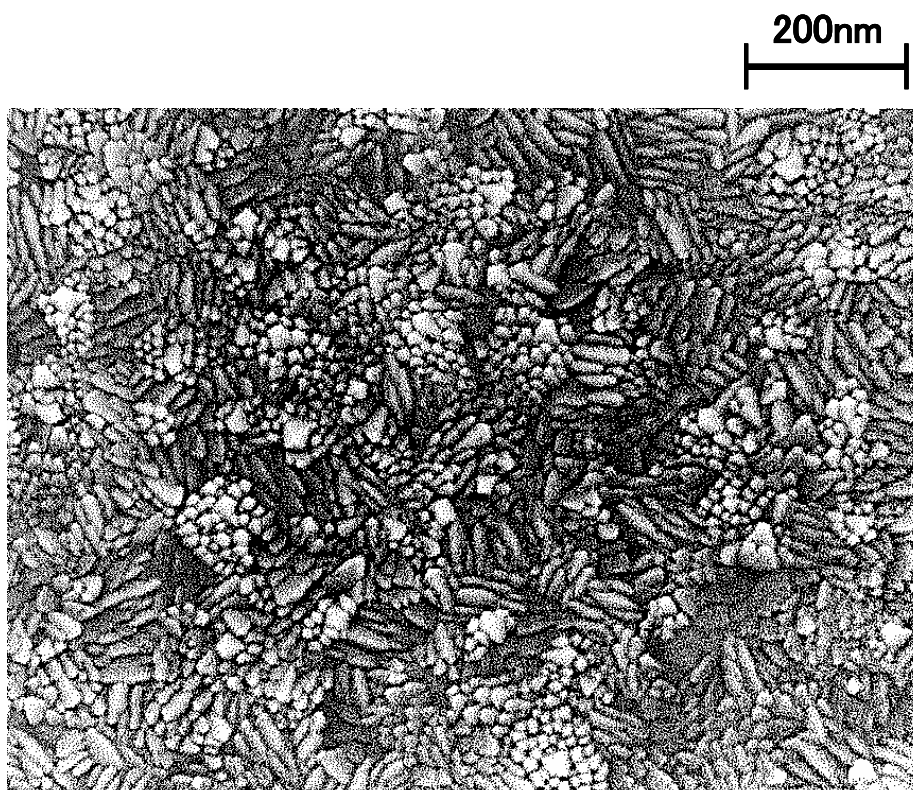


図 5-9(b) アニール処理後の I T O 膜表面（基板温度 150℃）

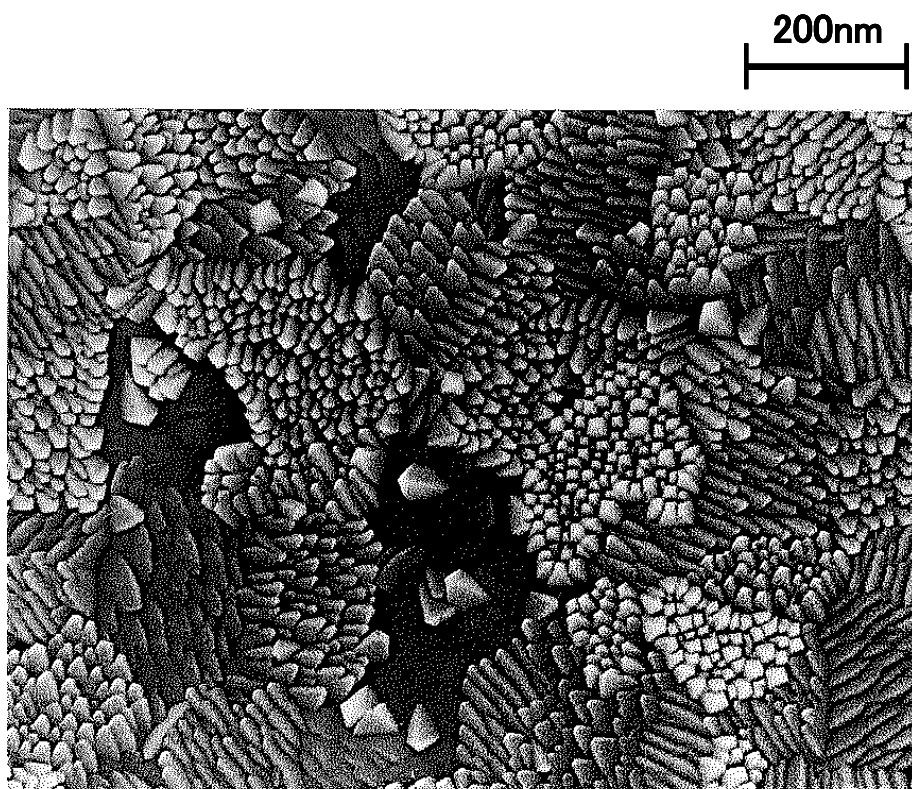


図 5-9(c) アニール処理後の I T O 膜表面（基板温度 200℃）

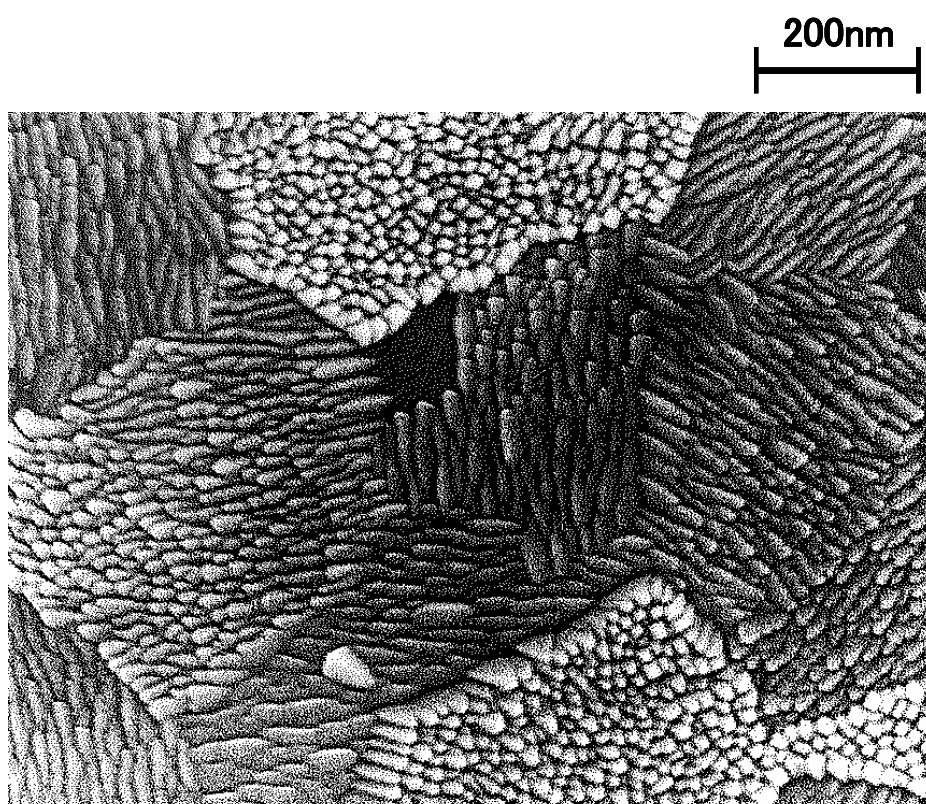


図 5-9(d) アニール処理後の I T O 膜表面（基板温度 250℃）

高温でスパッタリングを行った場合、ITO膜形成過程で、膜表面が削られるリスパッタリングが起こる。リスパッタリング率は結晶の面方位によって異なる。リスパッタリングにより、(2 2 2)面のほうが(4 0 0)面のほうが大きく削り取られたため、高温でスパッタリングを行った場合、(4 0 0)面に配向した表面形状が四角形であるドメインが形成される。⁸⁾

5. 3. 4 基板温度およびアニール処理とX線回折パターン

種々の基板温度でスパッタリングによりシリコン基板上に形成されたITO膜のアニール処理前とアニール処理後のX線回折パターンを図5-10に示す。X線回折分析は、基板面に平行な結晶面に対して行われている。実際にはシリコン基板の(2 0 0)面の回折ピークが最も大きく観測されたが、このシリコン基板のピークは削除されている。

アニール処理前、基板温度100℃でスパッタリングを行ったITO膜には、他の膜では(2 2 2)面と(4 0 0)面の回折ピークが観測される領域で散漫散乱が認められ、膜がほとんどアモルファス状態であることがわかった。アニール処理後には散漫散乱は消失し、(2 2 2)面の回折ピークと(4 0 0)面の回折ピークが観測された。

基板温度が150℃以上の場合には、アニール処理の前後で、回折ピークの大きな変化は認められない。スパッタリング時の基板温度250℃で形成されたITO膜では、(4 0 0)面の回折ピーク強度が(2 2 2)面の回折ピーク強度より大きくなった。一方、基板温度200℃以下で形成されたITO膜では、(4 0 0)面の回折ピーク強度は(2 2 2)面の回折ピーク強度より小さかった。基板温度が高くなるにしたがい(4 0 0)面の回折ピーク強度が大きくなる傾向は、基板温度が高くなると(4 0 0)面に配向した表面形状が四角形であるドメインが増大するという膜表面のSEM観察の結果と一致する。

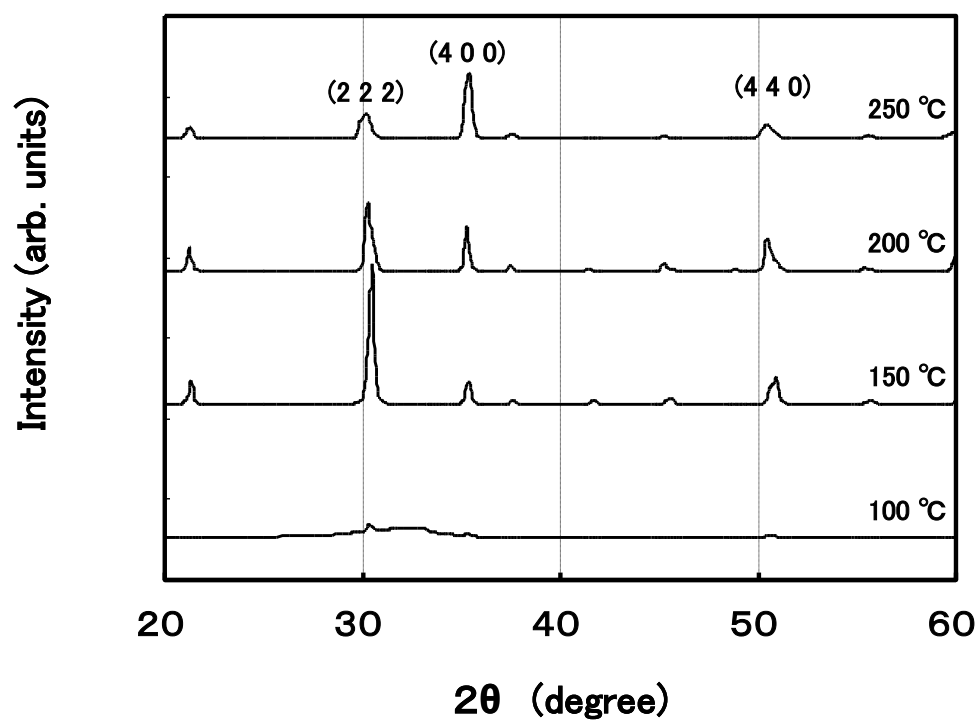


図 5-10(a) ITO膜のX線回折パターン（アニール処理前）

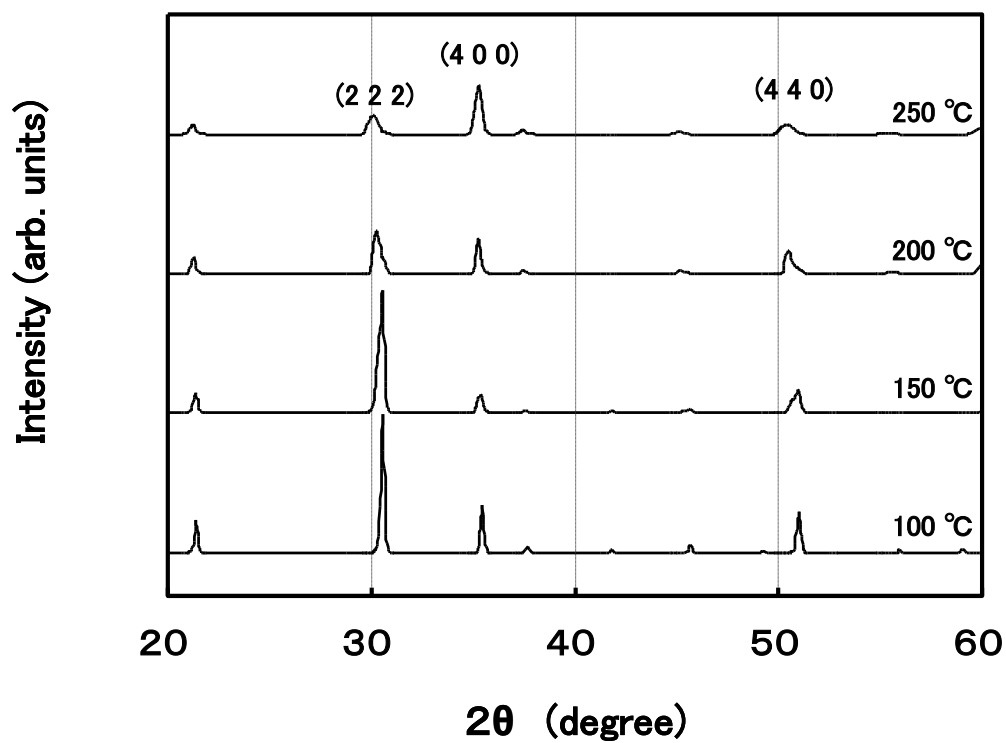


図 5-10(b) ITO膜のX線回折パターン（アニール処理後）

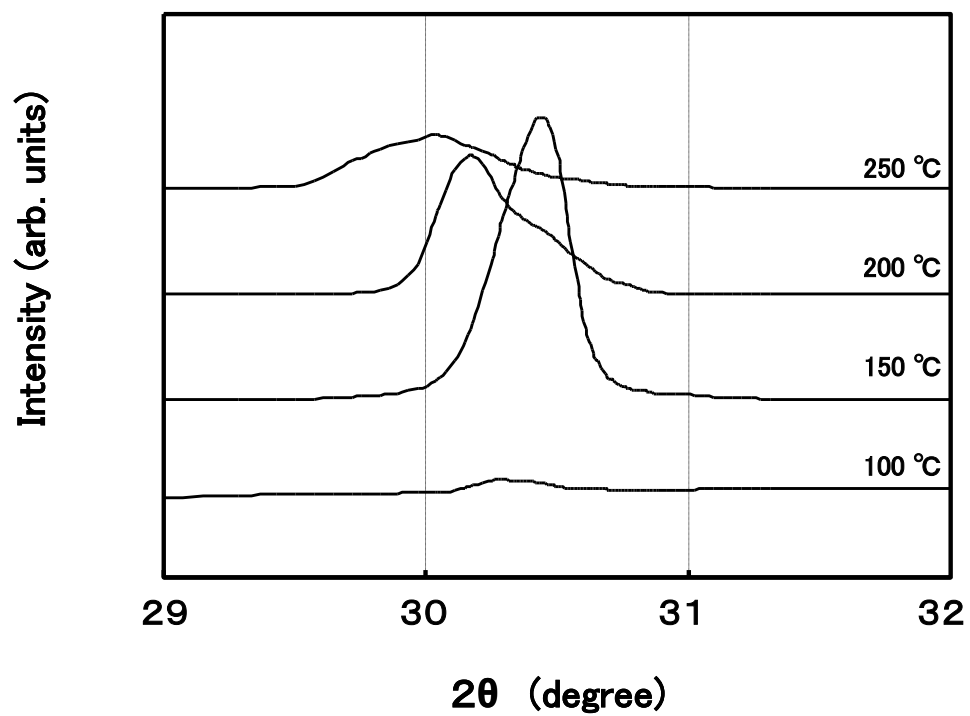


図 5-11(a) ITO膜の(2 2 2)面のX線回折パターン (アニール処理前)

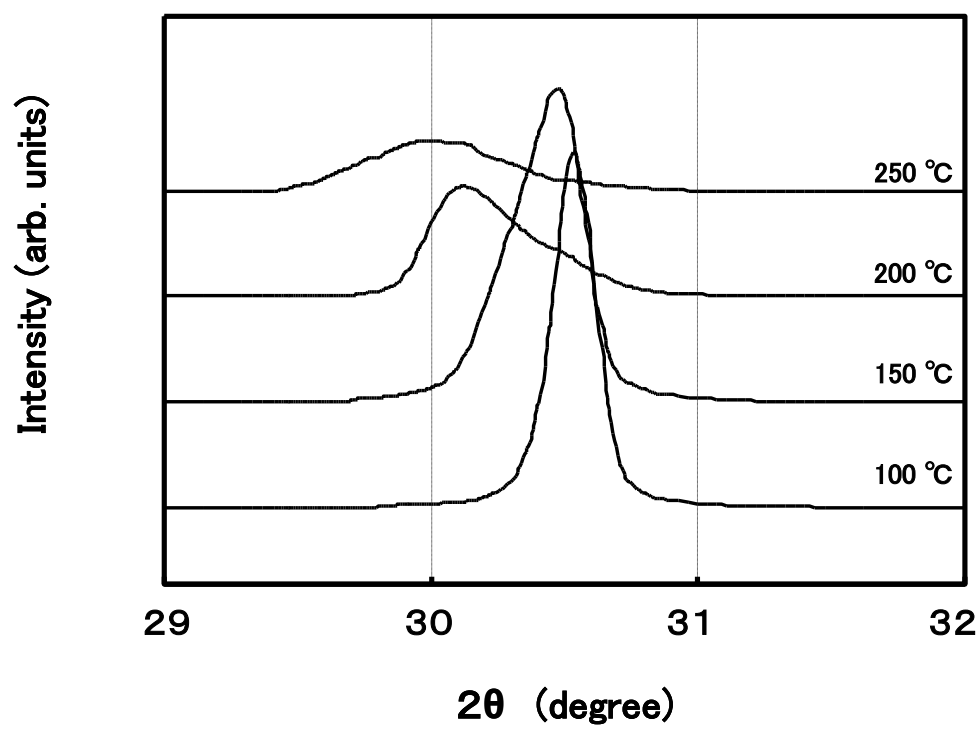


図 5-11(b) ITO膜の(2 2 2)面のX線回折パターン (アニール処理後)

散漫散乱を除去するデータ処理を行ったアニール処理前後の拡大した(2 2 2)面のX線回折ピークを図 5-11 に示す。スパッタリング時の基板温度 200℃で形成されたITO膜の(2 2 2)面の回折ピークは左右非対称であった。非対称性は、基板温度 200℃でスパッタリング中に二つの異なる層が形成されたことを示唆している。

基板温度 200℃でスパッタリングにより膜形成した場合には、膜形成初期に基板上にアモルファス状態で堆積し固相で結晶化した下層と、その上に気相から直接結晶化した上層が形成され则认为られる。⁹⁾基板温度 150℃の場合には、基板上にアモルファス状態で堆積し固相で結晶化した下層が優勢であり、基板温度 250℃の場合には、気相から直接結晶化した上層が優勢であるため、どちらの場合でも、回折ピークに非対称性がみられないと推定される。また、基板温度 250℃では、リスパッタリングによる(2 2 2)面の減少もあるため、非対称性がみられないと思われる。

基板上に形成されたITO膜の2軸弾性率は、異なる2層が並列に結合していることから、膜厚で重み付けした2種類の膜の2軸弾性率の平均値であると考えられる。図 5-5 は、スパッタリング時の基板温度の上昇とともに、(2 2 2)面の結晶からなる膜が減少し、(4 0 0)面の結晶からなる膜が増大していることを示しているといえる。

図 5-4 に示されているように、ITO膜の熱膨張率はほとんど結晶面の方向に依存せずに一定である。(4 0 0)面の結晶からなる膜が増大するにしたがい、熱膨張率はほぼ一定で2軸弾性率が減少するため、図 5-3 に示されているように熱応力の絶対値が減少するといえる。

スパッタリング時の基板温度とアニール処理後のITO膜の(2 2 2)面の回折ピーク角の関係を図 5-12 に示す。アニール処理後の30℃におけるシリコン基板上のITO膜中の残留応力と(2 2 2)面の回折ピーク角の関係を図 5-13 に示す。

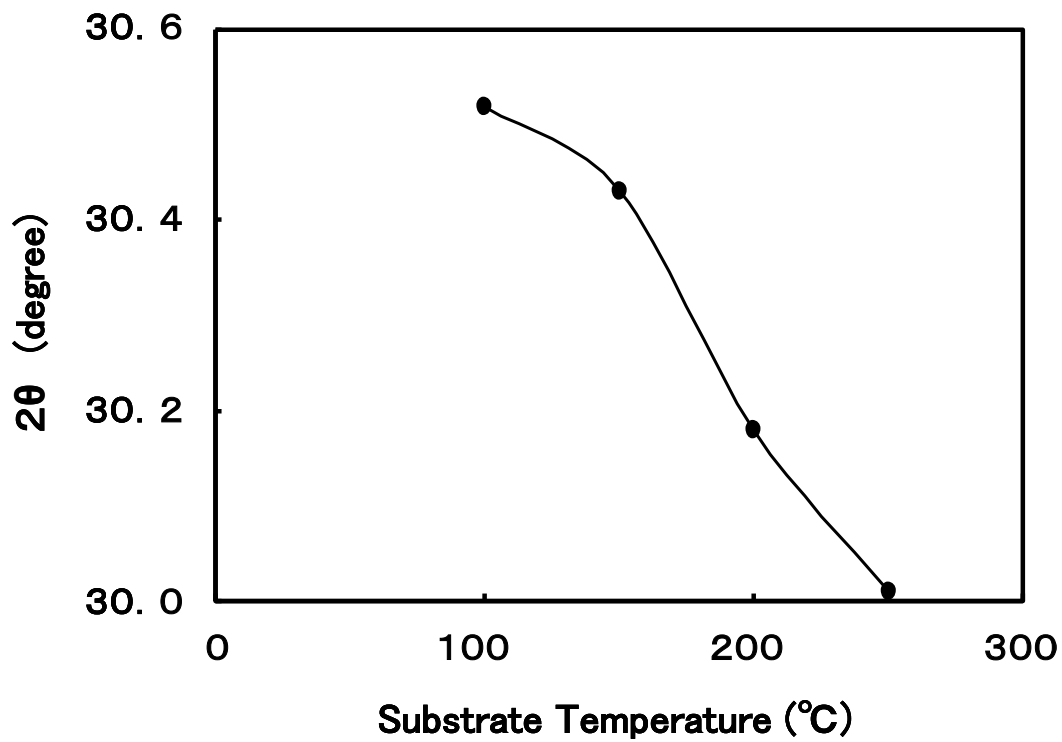


図 5-12 スパッタリング時の基板温度と(2 2 2)面の回折ピーク角

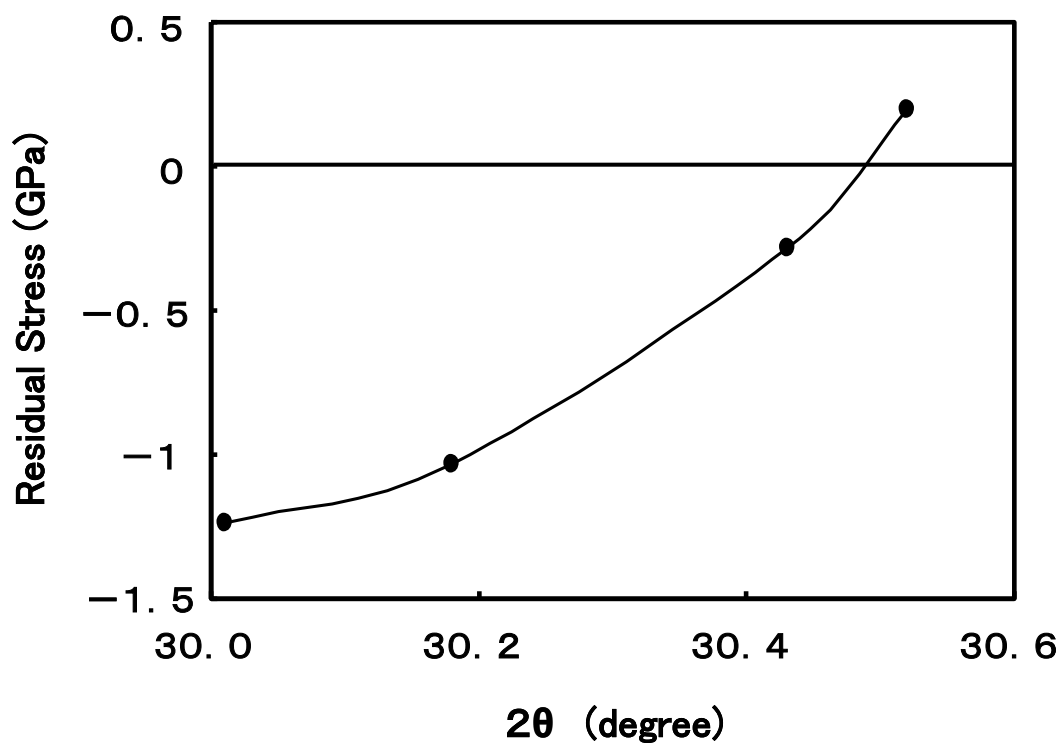


図 5-13 (2 2 2)面の回折ピーク角と残留応力

X線回折ピーク角の変化は結晶格子の均一歪みの指標である。¹⁰⁾ブラッグの法則により、結晶格子の面間隔 d_{hkl} は回折ピークの角度 θ から次式によって求められる。¹¹⁾

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (5.1)$$

ここで、 λ は用いられたX線の波長である。

基板面に平行な結晶面の結晶格子の面間隔と回折ピーク角度の関係を図 5-14 に示す。結晶格子に引張応力が加わると、面間隔は狭くなり、回折ピーク角度は高角度側にシフトする。一方、結晶格子に圧縮応力が加わると、面間隔は広くなり、回折ピーク角度は低角度側にシフトする。

図 5-12 はスパッタリング時基板温度が高いほどアニール処理後の ITO 膜中の結晶の面間隔が広くなることを示している。図 5-13 は結晶の面間隔と残留応力の関係を示しており、 $2\theta = 30.5^\circ$ で(2 2 2)面の結晶の均一歪みがゼロになることがわかる。無応力状態での ITO 膜の(2 2 2)面の面間隔は式(5.1)より $2.93 \text{ \AA}$ と算出される。

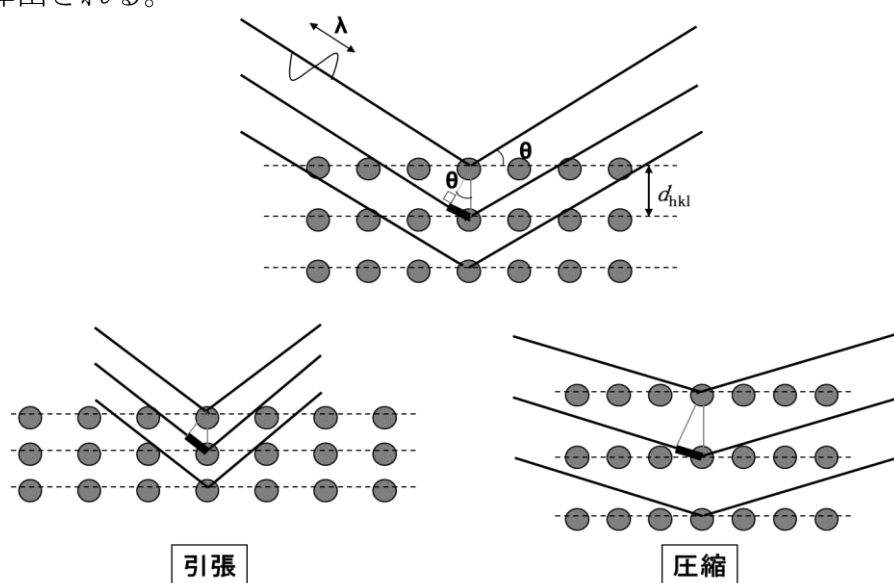


図 5-14 結晶格子の面間隔と回折角度

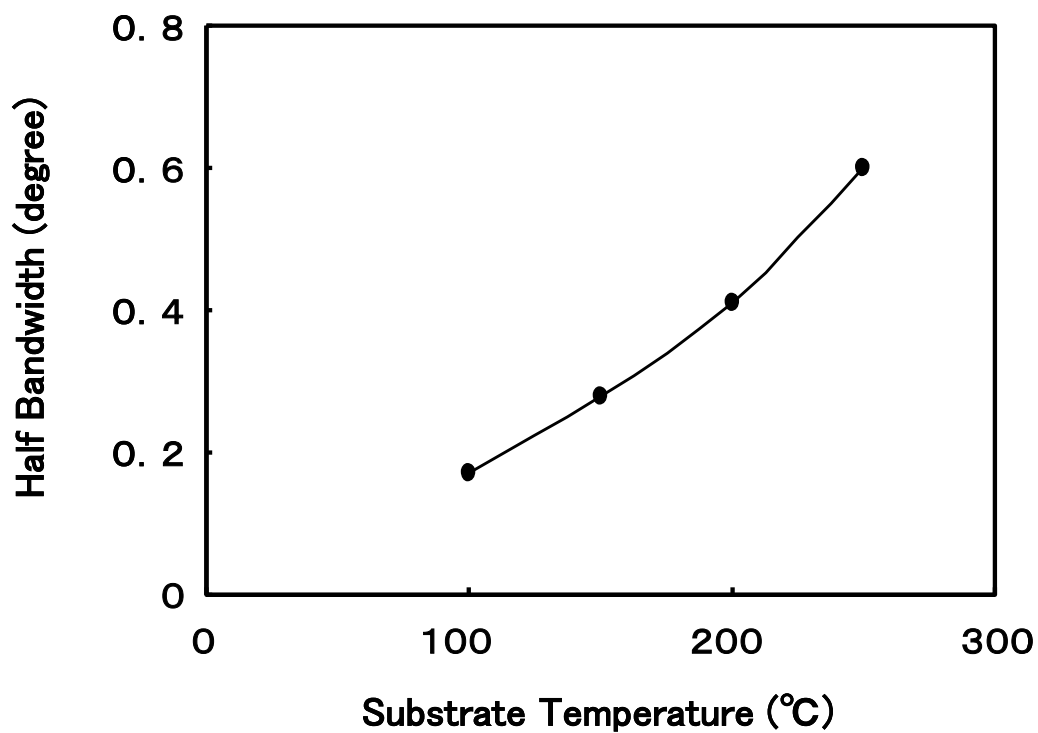


図 5-15 スパッタリング時の基板温度と(2 2 2)面の回折ピークの半値幅

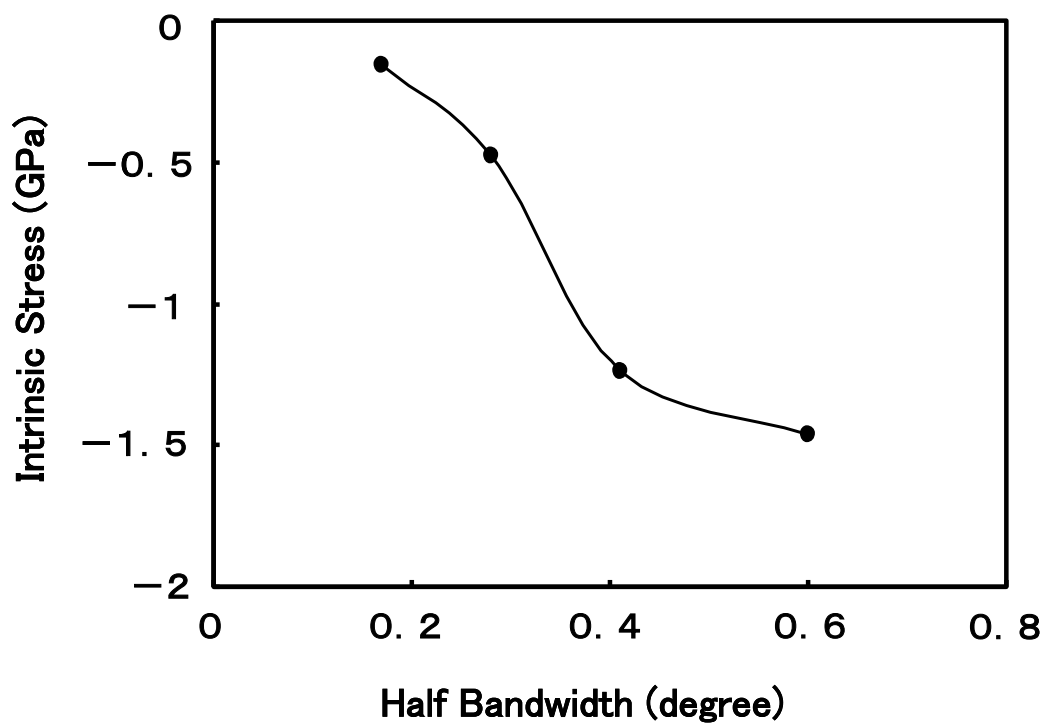


図 5-16 (2 2 2)面の回折ピークの半値幅と真性応力

シリコン基板上に形成したアニール処理後のITO膜の(2 2 2)面による回折ピークの半値幅を図 5-15 に示す。半値幅はスパッタリング時の基板温度が高くなるほど広がった。

X線回折ピークの広がり、結晶粒が曲げられ応力が不均一であることに由来し、互いに少しずつ位置の異なった鋭い回折ピークが合成されて観測されていると解釈される。¹⁰⁾回折ピークの半値幅は、不均一歪みに対応するものであり、塑性歪みの増加とともに増大するために、塑性変形の程度を目安となる。¹²⁻¹⁴⁾

図 5-15 はスパッタリング時の基板温度が高くなるとITO膜により大きな塑性変形が生じていることを示唆する。

アニール処理後のITO膜の(2 2 2)面による回折ピークの半値幅と真性応力の関係を図 5-16 に示す。半値幅は圧縮応力が大きくなるにしたがい広がった。

スパッタリング時には、高速で飛翔するアルゴン原子がITO膜表面を叩くピーニングが起こると考えられる。膜表面の原子が膜内部の結晶粒界や格子の隙間に侵入して、膜を膜面方向へ膨張させようとするが、基板に拘束されているために膨張できない。このため、真性応力として圧縮応力が発現する。原子の侵入により膜面方向への膨張が誘発される際に、塑性変形が引き起こされていると推定される。

5. 3. 5 基板温度と断面構造

スパッタリング時の基板温度 100℃および 250℃でシリコン基板上に形成しアニール処理を行ったITO膜断面の、低倍率TEM写真を図 5-17 に示す。シリコン基板とITO膜の間に観察される厚み 1～ 2nm の層は、シリコン酸化膜である。250℃でスパッタリングを行った場合には、シリコン基板に歪みが観察されるのに対し、100℃でスパッタリングを行った場合には基板に歪みは観察されない。ITO膜中の応力と基板の歪みに対応していることが確認できる。

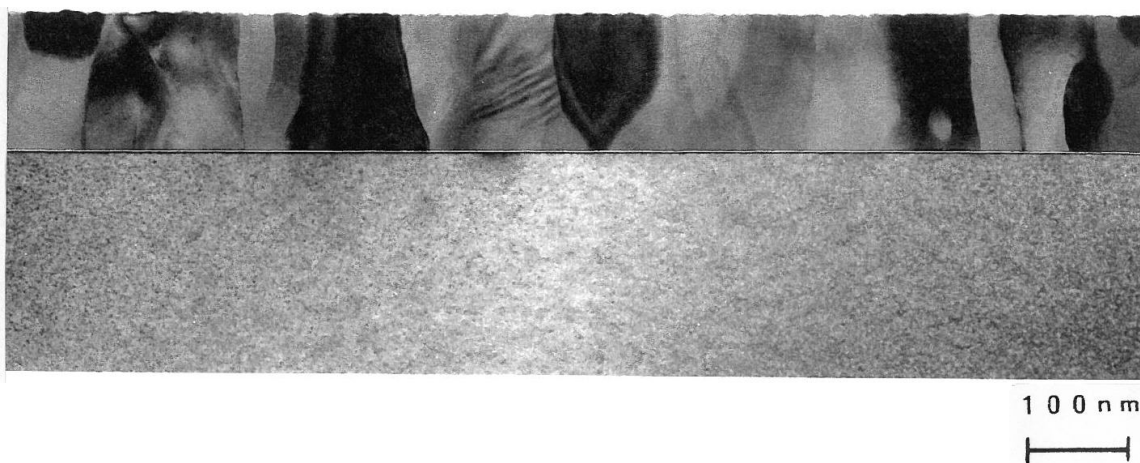


図 5-17(a) アニール処理後の断面の低倍率TEM写真（基板温度 100℃）



図 5-17(b) アニール処理後の断面の低倍率TEM写真（基板温度 250℃）

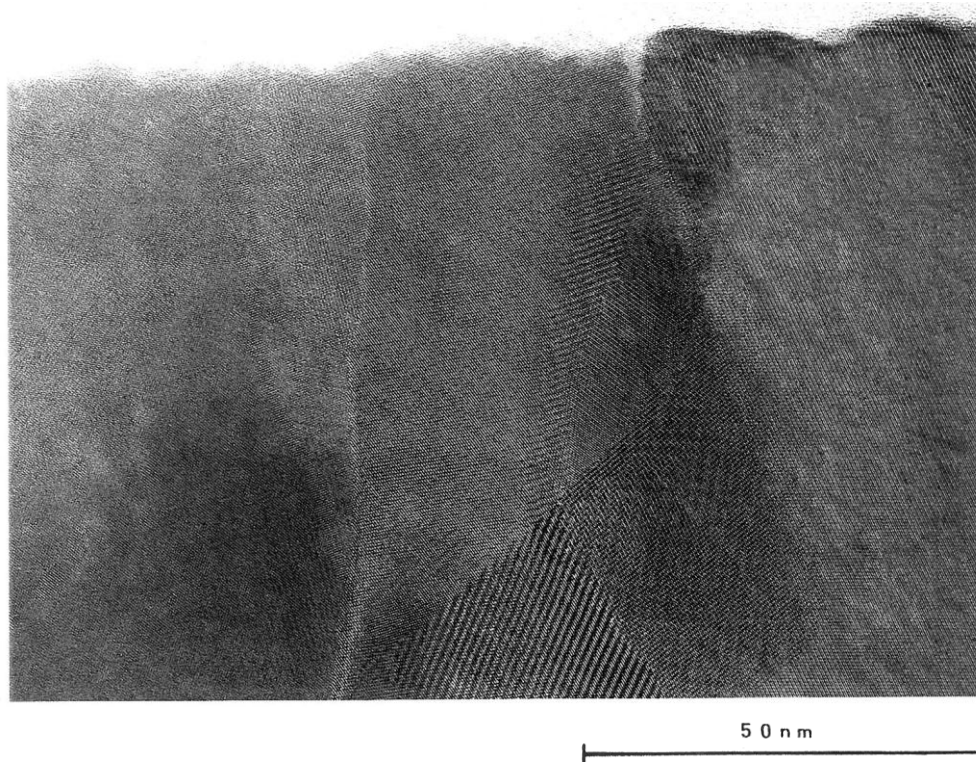


図 5-18(a) アニール処理後の断面の高倍率TEM写真(基板温度 100°C)

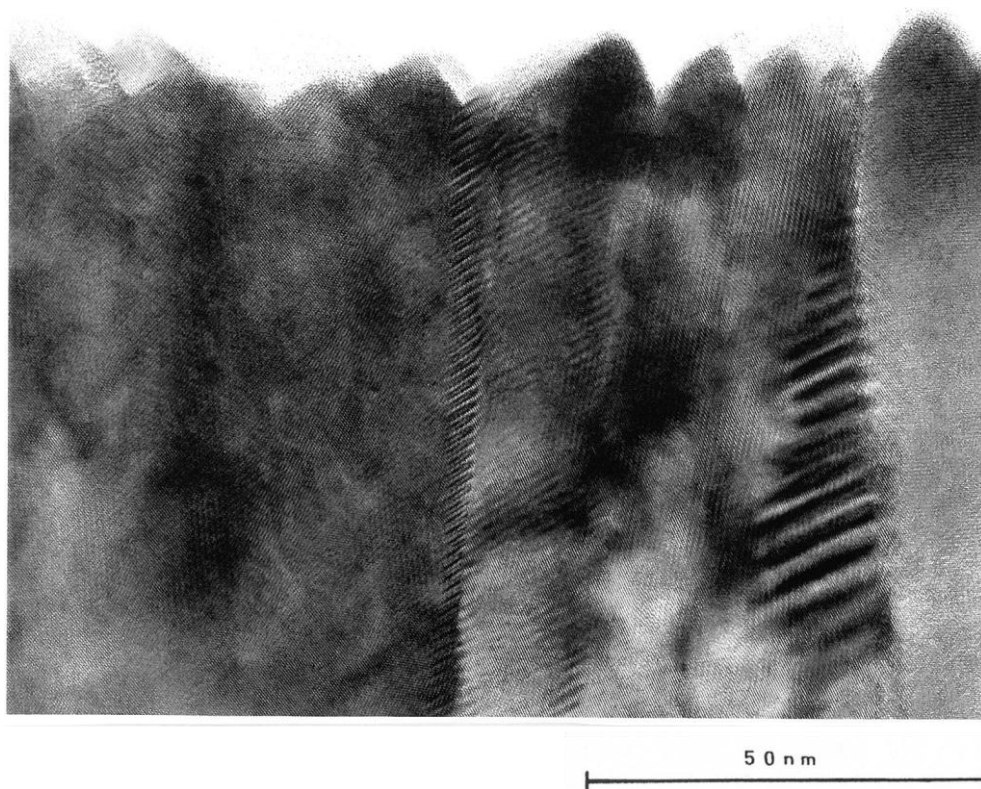


図 5-18(b) アニール処理後の断面の高倍率TEM写真 (基板温度 250°C)

図 5-18 に I T O 膜表面近傍での膜断面の高倍率 T E M 写真を示す。100℃と 250℃でスパッタリングを行った両方の膜で格子状の縞が観察されるが、その縞模様の形態と縞模様の分布のパターンが異なる。縞模様は I T O の結晶を表しており、写真には I T O の結晶面方位が異なることが示されている。また、250℃でスパッタリングを行った膜の表面には突起が観察されるのに対し、100℃でスパッタリングを行った膜の表面は比較的滑らかである。

5. 4 結言

本章では、D C マグネトロンスパッタリング法により基板上に I T O 膜を形成し、スパッタリング時の基板温度と成膜後のアニール処理により、I T O 膜中の応力がどのように変化するかについて検討した。

基板温度を 100～250℃の範囲で変える以外は同一条件で I T O 膜を形成した。窒素雰囲気中でアニール処理を行う過程で応力の測定を行った。異なる基板上に I T O 膜を形成し、アニール処理後の熱応力の値から熱膨張率と弾性率を算出した。アニール処理前後において、I T O 膜の比抵抗の測定、表面形態の S E M 観察、および、X 線回折分析を行った。また、アニール処理後の I T O 膜断面を T E M により観察した。

I T O 膜と基板との熱膨張率差に起因する熱応力は、スパッタリング時の基板温度が高くなるほど小さくなった。この傾向は、アニール処理後の I T O 膜の熱膨張率は、スパッタリング時の基板温度に依存せずにはほぼ一定であるのに対し、2 軸弾性率は基板温度が高くなると小さくなることを反映していた。

スパッタリング時の基板温度による結晶面方位の変化とアニール処理による結晶化度の変化が X 線回折分析により明らかになった。基板温度 100℃で膜が形成された場合、I T O 膜はほとんどアモルファス状態であった。アニール処理により I T O 膜は結晶化し、(2 2 2)面に強く配向した。基板温度 250℃で膜が

形成された場合には、(4 0 0)面に強く配向し、アニール処理による変化はみられなかった。(4 0 0)面に配向した層は、(2 2 2)面に配向した層に比べ、2軸弾性率が小さく、基板温度上昇とともに、(4 0 0)面に配向した層の膜中に占める割合が増大することが示唆された。

電界により加速されたアルゴン原子が膜表面の原子を叩くピーニングによって発生すると思われる真性応力は、スパッタリング時の基板温度が高いほど大きくなった。基板温度が高いほど、膜表面の原子が膜内部へ侵入し、膜面方向への膨張が大きく誘発されるためと考えられた。

アニール処理後のITO膜の(2 2 2)面での回折ピークの半値幅は、真性応力が大きくなるとともに広がった。ピーニングにより膜内部へ原子が侵入して膜面方向への膨張が誘発される際に、塑性変形が引き起こされたことが示唆された。

ITO膜の比抵抗は、アニール処理前はスパッタリング時の基板温度が高くなるほど小さくなった。膜が低温で形成されるほど結晶格子の欠陥準位にキャリアがトラップされ、比抵抗が大きくなると考えられる。アニール処理後は、スパッタリング時の基板温度に依存せずに、ITO膜の比抵抗はほぼ一定になった。アニール処理により、結晶格子の欠陥準位が減少し、キャリア濃度がほぼ一定になったと思われる。本研究により、低温で膜を形成し、高温でアニール処理をすることにより、低抵抗と低応力を両立させうることが明らかになった。

参考文献

- 1) S. Muranaka, Y. Bando and T. Takada: Thin Solid Films **151**, 355(1987).
- 2) K. D. Kundra and S. Z. Ali: J. Appl. Crystallogr. **3**, 543(1970).
- 3) J. J. Wortman and R. A. Evans: J. Appl. Phys. **36**, 153(1965).
- 4) W. A. Brantley: J. Appl. Phys. **44**, 534(1973).
- 5) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: Thin Solid Films **171**, 5(1989).
- 6) M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano and K. Yokogawa: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L244(1995).
- 7) 重里有三, 安井至: 応用物理 **64**, 1225(1995).
- 8) M. Kamei, Y. Shigesato and S. Takaki: Thin Solid Films **238**, 44(1995).
- 9) C. H. Yi, Y. Shigesato, I. Yasui and S. Takaki: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L244(1995).
- 10) カリティ: X線回折要論 (アグネ、東京、1980) .
- 11) I. C. Noyan, T. C. Huang and B. R. York: Crit. Rev. Solid. State Mater. Soc. **20**, 125(1995).
- 12) A. D. Westwood, C. E. Murray and I. C. Noyan: Adv. X-ray Anal. **38**, 243(1995).
- 13) 鈴木賢治, 菖蒲敬久, 田中啓介: 材料 **56**, 217(2007).
- 14) 堺崇弘, 秋田貢一, 大谷眞一, 佐野雄二, 齋藤利之: 材料 **57**, 648(2008).

第6章 結論

本論文では、ポリイミド膜とITO膜中の応力発生メカニズムを詳細に検討した。膜の構造と応力の関係を明らかにし、膜の信頼性を向上させるために、膜中の応力を低減する方法を探った。

第1章「序論」ではポリイミド膜とITO膜の特徴、マイクロエレクトロニクス分野での用途、応力低減の必要性について述べ、これらの膜中の応力に関する既存の研究についてまとめた。また、本論文の目的について述べた。

第2章「感光性基の導入がポリイミド膜中の応力に及ぼす影響」では、シリコン基板上に、イオン結合型感光性前駆体膜およびエステル結合型感光性前駆体膜と、感光性基を導入していないポリアミック酸膜を形成した。窒素雰囲気下において昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 400°C まで加熱し、膜厚 $10\mu\text{m}$ のポリイミド膜を得た。熱イミド化過程および冷却過程で応力を測定した。実験には、適度に剛直な分子骨格を有するBPDA/PDAポリイミドを用いた。

ポリイミド前駆体膜形成時に、膜中に初期応力が発生した。感光性前駆体膜中の初期応力は、ポリアミック酸膜中の初期応力に比べて非常に小さい値であった。初期応力は溶媒蒸発にともなう体積収縮により発生するが、感光性基が可塑剤として作用するため、感光性前駆体膜中の初期応力は小さいと思われた。

熱イミド化過程の最終段階である 400°C での30分間の放置期間に、エステル結合型感光性前駆体から形成された膜に真性応力が発現した。ポリアミック酸およびイオン結合型前駆体から形成された膜では真性応力は発現しなかった。イミド化過程において、揮発物の蒸発によるポリアミック酸とイオン結合型感光性前駆体の熱重量減少は、 350°C でほぼ終了した。これに対し、エステル結合型前駆体では 400°C でも重量減少が起こった。エステル結合型感光性前駆体で観

測される真性応力は、400℃における感光性基の揮発による体積収縮に起因すると考えられる。

イミド化終了後に室温まで冷却した時点で、ポリイミド膜中の残留応力はエステル結合型感光性前駆体から形成したものが最も大きく、ついでイオン結合型感光性前駆体、ポリアミック酸という順序であった。基板から剥離したポリイミド膜の熱膨張率を測定した結果、熱膨張率の大きさの順序は残留応力の順序と同じであった。感光性基がポリイミド分子鎖の面内配向を阻害し、熱膨張率が大きくなるため、熱応力が大きくなったと推定される。

第3章「揮発物の拡散距離がポリイミド膜中の応力と構造に及ぼす影響」では、基板近傍に存在する揮発物の拡散距離に相当する膜厚がBPDA/PDAポリイミド膜中の応力に及ぼす影響について検討した。ポリイミド前駆体としてはポリアミック酸を用いた。異なる膜厚が得られるようにポリアミック酸膜をシリコン基板上に形成し、窒素雰囲気下において昇温速度 5℃/min で 400℃まで加熱してイミド化を行った。加熱イミド化時と冷却時において膜中の応力を測定した。基板から剥離したポリイミド膜の熱膨張率の測定を行うとともに、偏光IR測定により膜表面と基板との界面での分子鎖の面内配向度の評価を行った。また、加熱イミド化前に溶媒抽出を行い、ポリアミック酸膜中の残留溶媒が応力と熱膨張率に及ぼす影響について調べた。

加熱イミド化前の初期応力は、膜厚の増大とともに減少した。基板近傍の揮発物の拡散距離が長くなり、可塑剤として作用する残留溶媒の量が増えたためと思われる。昇温過程終了時の 400℃においては、厚い膜には真性応力が発現したが、薄い膜には発現しなかった。揮発物の拡散距離が長いと、残留溶媒の蒸発が完了する前に膜のイミド化にともなう硬化が進行し、応力が緩和されないためと考えられる。

室温でのポリイミド膜中の残留応力は膜厚が大きいほど大きくなった。同様に、ポリイミド膜の熱膨張率も膜厚が大きいほど大きくなった。ポリイミド分子鎖の面内配向度は、膜表面では膜厚によらずほぼ一定であったが、基板との界面では膜厚が大きくなるほど小さくなった。膜厚の大きいポリアミック酸膜から溶媒抽出により残留溶媒を除去すると、ポリイミド膜の応力と熱膨張率が小さくなった。

揮発物の拡散距離が長くなると基板近傍で分子鎖の面内配向が乱され、熱膨張率が大きくなるために残留応力が大きくなることが明らかになった。膜中の残留溶媒だけでなく、脱水縮合により生じる水も、分子鎖の面内配向を乱すことが示唆された。

第4章「加熱処理時の昇温速度がポリイミド膜中の応力と構造に及ぼす影響」では、加熱イミド化時の昇温速度によってBPDA/PDAポリイミド膜中の応力がどのように変化するかについて検討した。イミド化後の膜厚が $26\mu\text{m}$ になるようにポリアミック酸膜を基板上に形成し、窒素雰囲気下で $1\sim 7.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲で昇温速度を変動させて 400°C まで加熱してイミド化を行った。イミド化過程および冷却過程で応力を測定した。異なる材質の基板上での冷却過程での熱応力の値より、ポリイミド膜の熱膨張率と弾性率を算出した。ポリアミック酸の熱重量減少測定と、ポリイミド膜の熱膨張率、面内配向度、および、偏光解消度の測定を行い、昇温速度との関係を調べた。

加熱イミド化時の昇温速度が遅いほど、 400°C における真性応力および室温における残留応力は小さくなった。昇温速度が遅いほど、応力値から計算したポリイミド膜の熱膨張率は小さくなり、弾性率は大きくなった。直接測定したポリイミド膜の熱膨張率も同様に、昇温速度が遅いほど小さくなった。

昇温速度が遅いほど、より低温で重量減少が起こり、揮発物がより低温で蒸

発することが確認された。ポリイミド分子鎖の面内配向度は、膜表面では昇温速度にほとんど依存せずに一定であったが、基板との界面では昇温速度が遅いほど大きくなった。ポリイミド膜の偏光解消度は昇温速度が遅いほど小さかった。

加熱イミド化時の昇温速度を遅くすることにより、揮発物の蒸発をより低い温度で引き起こし、分子鎖の面内配向が乱れないようにして、熱膨張率を小さくし、残留応力を低減することが可能になる。この場合、表面と基板との界面で分子鎖が同じように配向するために、膜の偏光解消度が小さくなると思われる。

第5章「成膜条件が透明導電膜中の応力と構造に及ぼす影響」では、DCマグネトロンスパッタリング法により基板上にITO膜を形成し、スパッタリング時の基板温度と成膜後のアニール処理が膜中の応力に及ぼす影響について検討した。スパッタリング時の基板温度を100～250℃の範囲で調節し、他の条件は揃えてITO膜を形成し、窒素雰囲気中での250℃までの加熱アニール処理過程と30℃までの冷却過程において応力の測定を行った。異なる材質の基板上での冷却過程での応力測定の結果より、ITO膜の熱膨張率と弾性率を算定した。アニール処理前後でITO膜の比抵抗、表面のSEM観察、X線回折分析を行うとともに、アニール処理後のITO膜断面のTEM観察を行った。

スパッタリング時の基板温度が酸化インジウムの結晶化温度よりも高いと、アニール処理前後で残留応力はほとんど変化しないが、結晶化温度よりも低いと残留応力は変化した。アモルファス状態から結晶状態に相転移することで体積収縮が起こるためと推定される。

スパッタリング時の基板温度が高いほど、ITO膜中には大きな圧縮応力が残留した。電界により加速されたアルゴン原子が膜表面の原子を叩くピーニン

グにより、温度が高いほど膜表面の原子が膜内部へ侵入し、膜面方向への膨張が大きく誘発されるためと考えられる。

アニール処理後のITO膜では、熱膨張率がスパッタリング時の基板温度に依存せずにはほぼ一定であるのに対し、弾性率は基板温度が高くなると小さくなった。スパッタリング時の基板温度が高くなるほど、ITO膜が弾性率の小さい結晶面に配向することが、SEM観察とX線回折分析により示された。

アニール処理後のTEM観察より、スパッタリング時の基板温度が低い場合、ITO膜だけでなく基板中の残留応力も小さく、基板温度が高いと膜と基板中の残留応力が大きくなることが明らかになった。低温でスパッタリングを行い高温でアニール処理を行うことにより、低抵抗でかつ低応力のITO膜を形成することが可能であることが見出された。

論文リスト

- 1) H. Nomura, M. Eguchi, K. Niwa and M. Asano: “Stress Measurement of BPDA/PDA Polyimides from Poly(Amic Acid) and Photosensitive Polyimide Precursors on Silicon”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.22, p195-203(1991).
- 2) H. Nomura, M. Eguchi and M. Asano: “Stress in polyimide films having a rodlike molecular skeleton formed on a silicon substrate”, J. Appl. Phys., Vol.70, p7085-7088(1991).
- 3) H. Nomura and M. Asano: “Molecular Orientation in Polyimide Films Having Rodlike Molecular Skeleton Formed on Silicon Substrate”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, p3933-3937(1993).
- 4) H. Nomura and M. Asano: “Effect of Thermal Curing on Stress in Rodlike Polyimide Films Formed on a Substrate”, J. Photopolym. Sci. Tech., Vol.6, p313-314(1993).
- 5) H. Nomura and M. Asano: “Effect of Thermal Curing on Thermomechanical Properties of Polyimide Films Having Rodlike Molecular Skeleton Formed on a Silicon Substrate”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.34, p6143-6148(1995).
- 6) H. Nomura and M. Asano: “Effect of Thermal Curing on Molecular Orientation in Polyimide Films Having Rodlike Molecular Skeleton Formed on Substrates”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.35, p5825-5830(1996).
- 7) H. Nomura and K. Shimizu: “Stress in Tin-Doped Indium Oxide Thin Films Formed on Substrates by Sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.49, p025501(1-8) (2010).

特許リスト

- 1) 野村秀史、畠中邦宏：「カラーフィルター基板および液晶表示装置」
特許第 3965716 号（2007 年 6 月 8 日登録）。

謝辞

本論文を執筆するにあたりご指導を賜りました鞠谷雄士教授に深く御礼申し上げます。理論的考察を深めるようにとの助言により、精緻なモデルを構築するまでには至りませんでした。膜中の揮発物の拡散に関して多少なりとも理論的な記述ができました。また、中間発表のポスター作成にご助力いただきました宝田亘助教に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、ご協力いただいた東レ株式会社の同僚に御礼申し上げます。エステル結合型感光性ポリイミド前駆体を合成してくださいました丹羽勝弘氏、ポリアミック酸の合成法やポリイミド膜の基板からの剥離法など実技を教示してくださいました江口益市氏、偏光赤外分光法による分子鎖の配向の評価法を教えてくださいましたとともにポリイミドの研究全般にわたりご指導とご支援を賜りました浅野昌也氏に心より感謝いたします。また、ITO膜のサンプル作製にご協力いただいた畠中邦宏氏、ITO膜の研究全般にわたりご指導、ご鞭撻、ご支援を賜りました清水一治氏に厚く御礼申し上げます。

最後に、論文の執筆を暖かく見守ってくれた妻と、時々しか邪魔をしなかった二人の幼い息子達に心より感謝いたします。

2013 年 2 月

野村 秀史