

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420765

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素を利用した新規ポリイミド微細加工技術の基盤構築

研究課題名(英文) Development and sophistication of new microfabrication technique of polyimide using supercritical carbon dioxide

研究代表者

春木 将司 (Haruki, Masashi)

金沢大学・機械工学系・准教授

研究者番号：90432682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界二酸化炭素を利用した新しい蒸着重合技術の基板構築に取り組んだ。その結果、フッ素系モノマーである2,2-bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)-hexafluoropropane (6FDA)と2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl (TFDB)よりなるフッ素系ポリイミドならびにpyromellitic dianhydride (PMDA)とTFDBの組み合わせであるカプトン系フッ素系ポリイミドを、モノマー供給濃度を高くすることでSiウエハ上に形成したマイクロスケールのトレンチ内部に充填することができた。

研究成果の概要(英文)：In the present work, the new deposition technique of polyimide using supercritical carbon dioxide was developed and sophisticated. The polyimides that were consisted of 2,2-bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)-hexafluoropropane (6FDA) and 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl (TFDB) (fluorinated polyimide), and pyromellitic dianhydride (PMDA) and TFDB (Kapton-fluorinated polyimide) could be fully deposited inside the microscale trenches of Si wafer at the high level of feed monomer concentration.

研究分野：プロセス工学、熱工学

キーワード：ポリイミド 超臨界二酸化炭素 微細加工 重合速度 高圧蒸着重合

### 1. 研究開始当初の背景

ポリイミド (以下 PI) は機械的強度、電気絶縁性に優れ、且つ、軽量であるため、電子産業から航空宇宙産業に至るまで幅広い産業分野で絶縁材、封止材および保護膜として利用されている。その中で半導体製造の分野においては、電子デバイスや精密機器の小型化・高集積化が急速に進み、基板を積層し高集積化を図ることが試みられている。基板の積層化では、基板と基板の間には薄化した基板の破損を防ぐ補強材、絶縁材として PI 等の樹脂が注入されるが、集積度を高めるためには基板間隔を狭くする必要があり、さらに、基板間の信号速度を向上させるために多数のバンプ電極や貫通電極が用いられるため基板間は非常に微細、且つ、複雑な形状となる。現状、微細構造への PI の成膜、埋め込みには溶液法と蒸着重合法の2つの加工法が用いられているが、それぞれ、微細空間への浸透性、加工速度 (成膜速度) に問題がある。これに対し、当研究グループでは、超臨界二酸化炭素 (以下  $scCO_2$ ) が有する優れた溶質溶解力と微細な空間への拡散・浸透性に着目し、 $scCO_2$  を利用した PI の微細加工技術の開発に取り組み、4,4'-Oxydianiline (以下 ODA) と無水ピロメリット酸 (以下 PMDA) から成るカプトン系 PI について、マイクロスケールのトレンチ内部に薄膜を形成することに成功したり。しかしながら、ODA と PMDA から生成される PI の前駆体であるポリアミド酸 (PAA) は生成速度が速く、反応器内で速やかに PAA の分子量が大きくなり  $scCO_2$  相から析出する<sup>2)</sup>。したがって、本技術を高度化するためには、PAA の溶解性を向上させること、ならびに PAA が生成する重合速度を低下させることが必要であると考えられた。

### 2. 研究の目的

本研究では  $scCO_2$  との親和性が良く、且つ、カプトン系モノマーに比べ反応性の低いフッ素系のモノマーを添加することによって、 $scCO_2$  への PAA の溶解性を上げるとともに、重合速度を低下させ  $scCO_2$  からの析出を防ぎ、PI の加工性を向上させること、ならびに  $scCO_2$  中での PI の蒸着重合のメカニズムを検討することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、PI のモノマーには、カプトン系モノマーとして PMDA (テトラカルボン酸二無水物)、ODA (ジアミン)、フッ素系モノマーとして 2,2-bis(3,4-anhydrodicarboxy-phenyl)-hexafluoropropane (以下 6FDA, テトラカルボン酸二無水物)、ならびに 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl (以下 TFDB, ジアミン) を用いた。まず、可視窓付き高圧重合反応器を利用し、テトラカルボン酸二無水物—ジアミンそれぞれの組み合わせ (PMDA-ODA, PMDA-TFDB, 6FDA-ODA, 6FDA-TFDB) において、重合開始

から  $scCO_2$  から PAA が析出し反応器内部が白濁するまでの時間を計測し、これを重合速度・PAA 溶解性の指標とした。

さらに、Cold wall 型の蒸着重合反応器を利用し、マイクロスケールのトレンチを付したシリコンウエハ (以下 Si ウエハ) への超臨界蒸着を行い、蒸着挙動に対するモノマー種の影響、蒸着温度・モノマー供給濃度などの操作条件の影響について検討した。また、Si ウエハ上に蒸着された PI を FT-IR ならびに TG-DTA によって分析することにより、得られる蒸着物の化学構造ならびに耐熱性について検討した。

### 4. 研究成果

図 1 に  $scCO_2$  に共溶媒としてジメチルホルムアミド (以下 DMF) を 20 mol% 溶解させた重合溶媒中、50 °C、30 MPa における 4 種のタイプの PAA の生成について、重合開始から反応器内部が白濁するまでの時間とモノマー濃度の関係を示す<sup>3)</sup>。図に示すように PMDA-ODA ならびに 6FDA-ODA 系では重合直後に PAA が析出し反応器内が析出したのに対し、両方のモノマーがフッ素系モノマーである 6FDA-TFDB 系および PMDA-TFDB 系においては、重合開始後一定時間 PAA は析出せず、透明な相を維持した。また、析出するまでの時間はモノマー濃度の低下とともに大きくなった。これは、フッ素基の影響により PAA の  $scCO_2$  への溶解性が向上したこと、ならびに、TFDB の導入によってモノマーの反応性が低下したためであると考えられる。

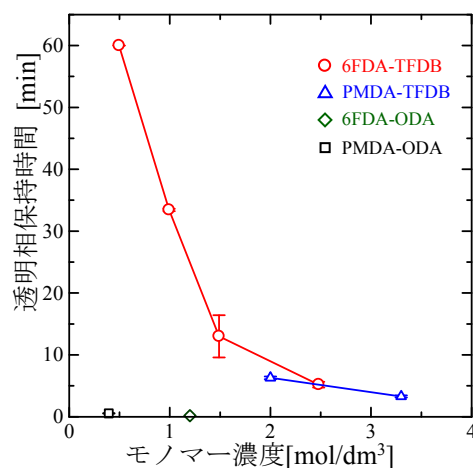


図 1  $scCO_2$  + 20mol%DMF 中の PPA 生成における重合開始時からの透明相保持時間とモノマー濃度の関係 (50 °C、30 MPa)

PAA 生成時の相状態の観察結果を踏まえ、実際に  $scCO_2$  を利用した蒸着を試みた。蒸着に使用した装置の概略図を図 2 に示す。装置は大別してテトラカルボン酸二無水物、ジアミンそれぞれの供給部ならびに高圧蒸着反応器より成る。蒸着実験ではまず、50°C の空恒温槽内に設置された蒸着反応器内部に所定の圧力で  $scCO_2$  + DMF (DMF の濃度は実験の目的に依る) を充填し、その後、所定の

濃度で DMF に溶解させたモノマーをそれぞれのラインから供給し、scCO<sub>2</sub> に溶解させた。反応器直前までのラインにモノマーを溶解させた scCO<sub>2</sub> + DMF 溶媒を充填し、バルブを開け反応器内へ化学量論比 1:1 で供給することによって蒸着を開始した。前述のように反応器は基板のみを高温に加熱する cold-wall タイプのものであり、本研究ではほとんどの実験において基板を天井側へ設置し、モノマーを下方から供給した。所定の時間蒸着した後、モノマーの供給を停止し、pure な CO<sub>2</sub> によって反応器内を洗浄した後、PI が蒸着された Si ウエハを回収した。

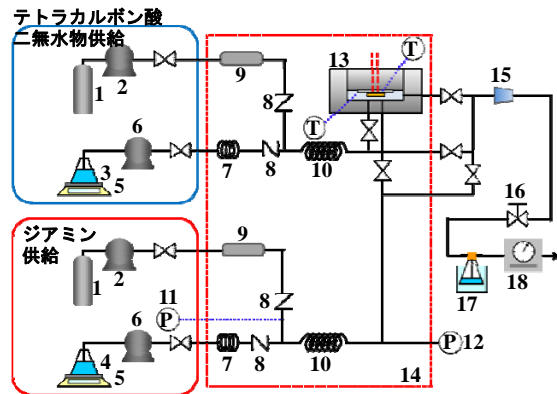


図 2 超臨界蒸着重合装置の概略図

1. CO<sub>2</sub> cylinder; 2. HPLC pump for CO<sub>2</sub> supply; 3. tetracarboxylic dianhydride + DMF solution; 4. diamine + DMF solution; 5. electric balance; 6. HPLC pump for the monomer + DMF solution; 7. preheating tube; 8. check valve; 9. buffer tank; 10. line mixer; 11. thermocouple and indicator; 12. pressure gauge and indicator; 13. cold-wall type deposition reactor; 14. thermostatic air bath; 15. filter; 16. precision pressure controller; 17. waste collection flask; 18. wet type gas flow meter.

回収した Si ウエハは、その断面を走査型電子顕微鏡（以下 SEM）にて観察し、トレンチ内部に埋め込まれた PI の量を目視で評価し、平均充填率を算出した。図 3 にフッ素系 PI である 6FDA-TFDB 系の基板温度 250°C、反応器内圧力 30 MPa におけるモノマー供給濃度とトレンチ内部（幅 5 μm、深さ 30 μm）の PI の平均充填率の関係を示す<sup>4)</sup>。図のようにモノマー供給濃度が高くなるにつれトレンチ内部の平均充填率が増加し、2 つのモノマーそれぞれの供給濃度が  $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  では平均充填率はほぼ 100%であった。

次に PAA 重合時の相状態の観察実験において 6FDA-TFDB 系と同様に、PAA が析出するまでに所定の時間透明相が維持された PMDA-TFDB 系 PI の蒸着を試みた。基板温度 200°C、圧力 30 MPa におけるトレンチ内の PI の平均充填率とモノマー供給濃度の関係を示す図 4 に示す<sup>3)</sup>。図のようにどちらのモノマーもフッ素系である 6FDA-TFDB 系の場合と同様、モノマー供給濃度が上昇するにつれ、平均充填率も上昇したが、基板温度 200°C に

おいては、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  においても埋め込みが不完全な部分も見られた。次に供給モノマー濃度  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  において基板温度と平均充填率の関係について検討した。図 5 に基板温度 100°C で蒸着した後の Si ウエハの断面 SEM 画像を示す。図のように基板表面から底部までポリマー（蒸着温度が低いため PI および PAA）を埋め込むことができた。しかしながら、トレンチ側壁と埋め込まれた PI の間には隙間が生じた。この隙間は、蒸着の際にポリマー中に溶解していた scCO<sub>2</sub> および DMF が洗浄、減圧時に消失し体積収縮を起こしたのではないかと考えられる。本研究ではポリマーによるトレンチの閉塞によって生じた隙間のみを考慮し、ポリマー/壁面間の隙間を無視し平均充填率を算出した。基板温度と平均充填率の関係を図 6 に示す<sup>3)</sup>。図のように基板温度の低下とともに平均充填率が上昇した。

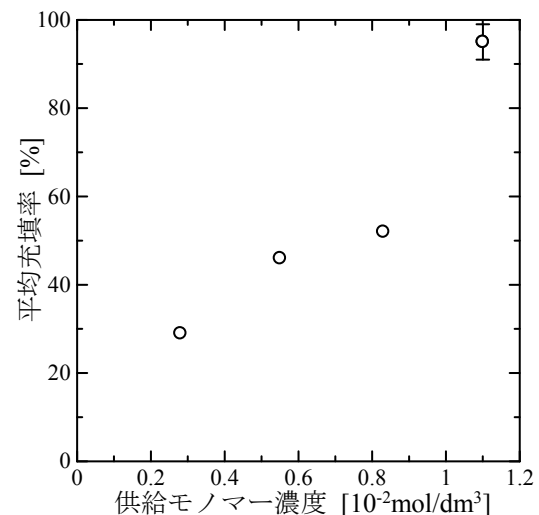


図 3 scCO<sub>2</sub> + 5 mol%DMF 中における Si ウエハ上のトレンチ内部への 6FDA-TFDB 系 PI の平均充填率と供給モノマー濃度の関係（基板温度 250 °C, 30 MPa）

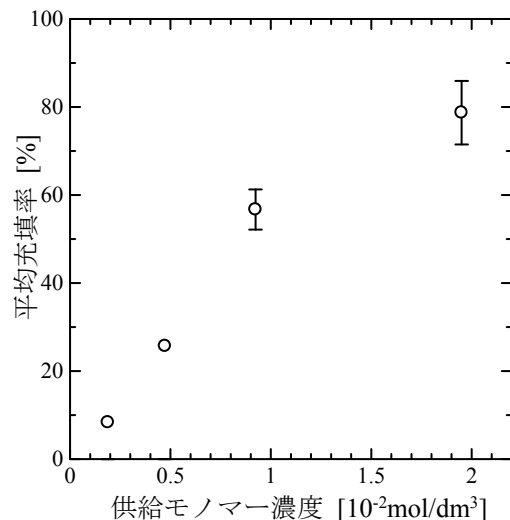


図 4 scCO<sub>2</sub> + 20 mol%DMF 中における Si ウエハ上のトレンチ内部への PMDA-TFDB 系 PI の平均充填率と供給モノマー濃度の関係（基板温度 200 °C, 30 MPa）

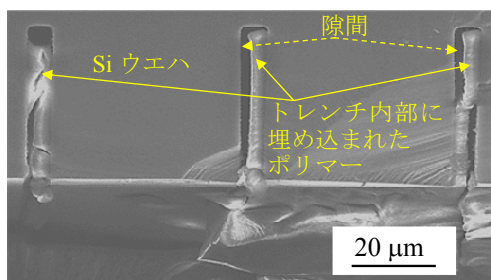


図5 基板温度 100 °Cにおいて PMDA-TFDB 系 PI を蒸着した後の Si ウエハの断面 SEM 画像

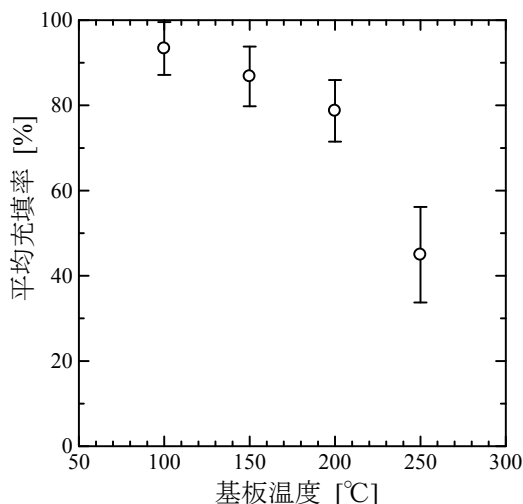


図6 scCO<sub>2</sub> + 20 mol%DMF 中における Si ウエハ上のトレンチ内部への PMDA-TFDB 系 PI の平均充填率と基板温度の関係 (各供給モノマー濃度  $2.0 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>, 30 MPa)

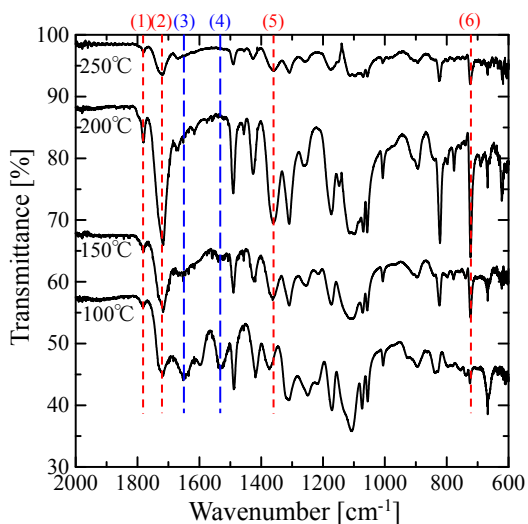


図7 基板上に蒸着させた PMDA-TFDB 系 PI の FT-IR 分析結果; (1), (2), (5), (6): PI の構造に帰属するピーク, (3), (4): PAA の構造に帰属するピーク

さらに FT-IR によって、各基板温度で蒸着されたポリマーのイミド化具合を調べた。100–250°Cにおいて蒸着されたポリマーのスペクトルを図7に示す<sup>3)</sup>。図のように100°C

においては、PI と PAA 両方に帰属するピークが見られ、蒸着されたポリマーには PI と PAA が共存していることが確認された。したがって、蒸着後に別途イミド化する必要があることが分かった。一方、200 °Cならびに 250°C で蒸着されたポリマーには PAA に帰属する顕著なピークは観察されず、蒸着されたポリマーは PI であった。

#### <引用文献>

- 1) Masashi Haruki, Yumi Hasegawa, Shin-ichi Kihara, Shigeki Takishima, Deposition of ODA-PMDA types of polyimide thin film inside a microscopic-scale space using supercritical carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 100, 2015, pp. 52-57
- 2) Masashi Haruki, Yumi Hasegawa, Naoya Fukui, Shin-ichi Kihara, Shigeki Takishima, Production of polyamic acid in supercritical carbon dioxide with N,N-dimethylformamide, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 131, 2014, app39878
- 3) Masashi Haruki, Atsuhiko Wasada, Yuki Hosokawa, Shin-ichi Kihara, Shigeki Takishima, Deposition of PMDA - TFDB type polyimide onto microscale trenches patterned on silicon wafer using supercritical carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids, 印刷中, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.008>
- 4) Masashi Haruki, Asuka Oda, Atsuhiko Wasada, Shin-ichi Kihara, Shigeki Takishima, Deposition of fluorinated polyimide consisting of 6FDA and TFDB into microscale trenches using supercritical carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 119, 2017, pp. 238-244

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① Masashi Haruki, Atsuhiko Wasada, Yuki Hosokawa, Shin-ichi Kihara, Shigeki Takishima, Deposition of PMDA - TFDB type polyimide onto microscale trenches patterned on silicon wafer using supercritical carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids, 査読有, 印刷中, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.008>
- ② Masashi Haruki, Asuka Oda, Atsuhiko Wasada, Shin-ichi Kihara, Shigeki Takishima, Deposition of fluorinated polyimide consisting of 6FDA and TFDB into microscale trenches using supercritical carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids, 査読有, Vol. 119, 2017, pp. 238-244, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.10.001>
- ③ Masashi Haruki, Asuka Oda, Atsuhiko Wasada, Yumi Hasegawa, Shin-ichi Kihara, Shigeki Takishima, Phase appearance during polymerization of fluorinated polyimide monomers and deposition into the microscopic-scale trenches in supercritical carbon dioxide, Journal of Applied Polymer

〔学会発表〕(計7件)

①和佐田温彦、細川裕貴、木原伸一、滝島繁樹、春木将司、超臨界二酸化炭素を利用した微細な空間におけるポリイミドの蒸着重合、化学工学会第48回秋季大会、2016年9月8日、徳島大学常三島キャンパス(徳島市)

②春木将司、小田明日香、和佐田温彦、木原伸一、滝島繁樹、超臨界二酸化炭素を利用したフッ素系ポリイミドの蒸着重合、化学工学会第81年会 2016年3月14日、関西大学千里山キャンパス(吹田市)

③細川裕貴、和佐田温彦、小田明日香、春木将司、木原伸一、滝島繁樹、管型反応器を用いたポリイミドの高圧蒸着重合、第18回化学工学会学生発表会(福岡大会)、2016年3月5日、福岡大学七隈キャンパス(福岡市)

④和佐田温彦、小田明日香、春木将司、木原伸一、滝島繁樹、超臨界二酸化炭素中におけるポリイミドの高圧蒸着重合、化学工学会第47回秋季大会、2015年9月9日、北海道大学札幌キャンパス(札幌市)

⑤和佐田温彦、小田明日香、春木将司、木原伸一、滝島繁樹、超臨界二酸化炭素を利用したポリイミドの蒸着、第17回化学工学会学生発表会(徳島大会)、2015年3月7日、徳島大学常三島キャンパス(徳島市)

⑥小田明日香、和佐田温彦、春木将司、木原伸一、滝島繁樹、超臨界二酸化炭素を利用した微細構造中へのフッ素系ポリイミド蒸着、化学工学会中国四国支部大学院生発表会 2014年12月5日、RCC文化センター(広島市)

⑦小田明日香、長谷川優美、春木将司、木原伸一、滝島繁樹、超臨界二酸化炭素を利用した微細構造中へのフッ素系ポリイミド成膜に関する基礎的検討、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月17日、九州大学元岡キャンパス(福岡市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ridb.kanazawa-u.ac.jp/public/detail.php?id=4558>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

春木 将司 (HARUKI, Masashi)

金沢大学・理工研究域・准教授

研究者番号：90432682

### (2)研究分担者

滝島 繁樹 (TAKISHIMA, Shigeki)

広島大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10188120

### (3)研究分担者

木原 伸一 (KIHARA, Shin-ichi)