

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23760722

研究課題名（和文） 超臨界二酸化炭素中のポリイミド生成挙動解明と微細加工技術への応用

研究課題名（英文） Clarification of production mechanism of polyimide in supercritical carbon dioxide and application to microfabrication technique

研究代表者

春木 将司 (HARUKI MASASHI)

広島大学 大学院工学研究院・助教

研究者番号：90432682

研究成果の概要（和文）：本研究では、まず、超臨界二酸化炭素中においてポリイミド中間体であるポリアミド酸生成時における流体相状態の変化を明らかにするとともに、重合条件と生成ポリアミド酸の分子量の関係を明らかにした。さらに、高圧ポリイミド微細加工装置を新規開発し、超臨界二酸化炭素中における操作条件とポリイミド薄膜成膜速度ならびに膜形状の関係を明らかにした。また、微細加工を付した基板上への埋め込みについて検討した。

研究成果の概要（英文）：In the present work, the changes of phase behaviors were clarified during reaction of production of polyamic acid, which is intermediate of polyimide, in supercritical carbon dioxide. And the relationship between the polymerization condition and the molecular weight of produced polyamic acid. Moreover, the high-pressure apparatus for microfabrication of polyimide was newly developed, and the relationships operating condition, deposition rate and morphology of polyimide thin film were clarified. Finally, the implantation of polyimide into the microscopic space on the surface of the substrate was discussed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ポリイミド、超臨界二酸化炭素、薄膜、埋め込み、微細加工

1. 研究開始当初の背景

ポリイミドは機械的強度、熱的安定性および電気絶縁性に優れ、且つ、軽量であるため、電子産業をはじめ、様々な産業分野で絶縁材、封止材及び保護膜として利用されている。さらに近年で、はポリイミドフィルム中に金属材料をナノスケールで分散させることによって電磁気特性に非常に優れたコンポジット材料が得られることが報告されている。一般的にポリイミドはテトラカルボン酸二無水物とジアミンを有機溶媒中で混合し、ポリアミド酸を合成した後、脱水・閉環化によって生成される。ポリイミドを目的形状へ成形

加工する場合には、ポリイミドが非常に強固であるため、中間体であるポリアミド酸を所望する形状に加工した後イミド化する。

近年、電子機器の小型化・大容量化に伴う半導体の高集積化や複雑な3次元構造を有するデバイスの開発が急速に進み、ポリイミドの加工に関しても数 μm 以下の微細加工（複雑な微細空間への成膜・埋めこみ）が要求されている。しかしながら、例えば、ピッチ幅の小さな高アスペクト比表面（深さ/溝幅が大きい表面）へのポリイミドの成膜（被覆）や埋めこみについては、ポリアミド酸溶液からの成形では、溶液の粘度や表面張力によって底

部の加工不良が生じ、さらに、乾燥時の溶媒の蒸発によって広範囲に渡り空隙が生じる。したがって、ポリイミド加工の微細化には微細孔底部までモノマーを供給でき、脱溶媒・乾燥を必要としない重合法が求められる。

これに対し半導体の成膜分野では、高アスペクト比表面への成膜・埋めこみに対して超臨界流体堆積法(SCFD法)が注目を集め、国内外で活発に研究され無機薄膜の成膜に関する多くの成果が報告されており、この技術をポリイミド加工に適用することにより、微細な空間へのポリイミド加工が実現できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、超臨界二酸化炭素を利用することによって、既存技術では加工困難となる微小スケールのポリイミド及び金属/ポリイミドコンポジット材料加工法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

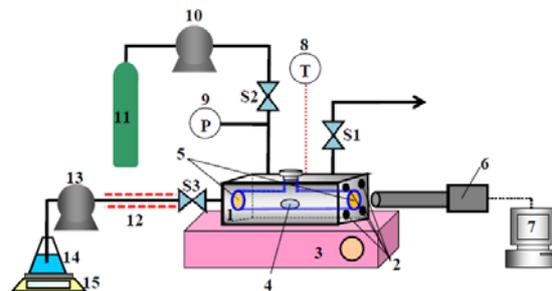
本研究ではカプトン系ポリイミドのモノマーである、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物(以下PMDA)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下ODA)を用いた。

前述のようにポリイミドは中間体であるポリアミド酸を経て生成される。したがって、本研究ではまず、超臨界二酸化炭素中におけるポリアミド酸重合時の流体相状態を観察するため、Fig. 1に示すような可視窓付き高圧重合装置を作製し、50℃・1hにおいて重合実験を行い、相状態ならびにポリアミド酸分子量に対するモノマー濃度と圧力の影響を検討した。

次にFig. 2に示すような流通型高圧ポリイミド加工装置を作製した。本装置の特長は、PMDAならびにODAを反応器内に流入するまでそれぞれ別のラインから供給し、反応器以外での重合を防いでいること、さらに、反応器はバルク温度、基板温度をそれぞれ独立に制御できるようにし、基板加熱部を断熱材で覆うことによって、バルク温度の上昇を抑制したことである。本装置を用いアルミニウム平板を基板とした成膜実験を行い、モノマー濃度ならびに基板温度が生成ポリイミド薄膜の性状に与える影響を検討した。さらに、高アスペクト比を有するマイクロメートルスケールの微細構造を付したシリコンウエハ上への埋め込みを実施し、微小スケールのポリイミドの加工性について検討した。

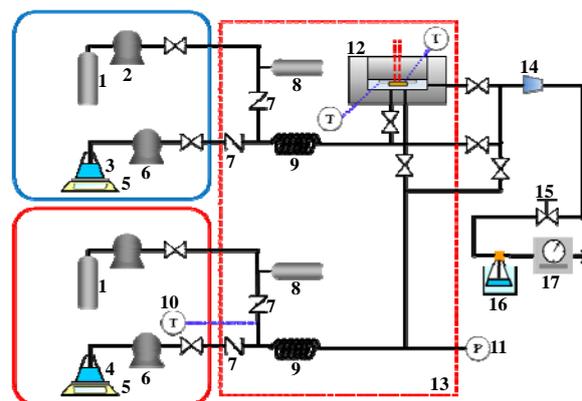
また、ポリイミド加工の反応器内において、バルク温度は比較的低温が低く、基板上は高温としなければならない。したがって、金属/ポリイミドコンポジット材料の作製には、広い温度領域の超臨界二酸化炭素に対する金属錯体(金属材料前駆体)の溶解度データ

が必要となる。したがって、本研究ではこれまでに蓄積した低い温度領域における溶解度データに加え、高温での溶解度測定を行い新規データの蓄積を目指した。



1: high-pressure cell; 2: cartridge heaters; 3: ceramic hot stirrer; 4: Teflon-coated stirring bar; 5: Pyrex windows; 6: borescope with CCD camera; 7: personal computer; 8: thermocouple and temperature indicator; 9: pressure gauge and indicator; 10: HPLC pump for CO₂; 11: CO₂ cylinder; 12: line heater; 13: HPLC pump for DMF + PMDA solution; 14: DMF + PMDA solution in a glass flask; 15: electric balance; S1-S3. stop valves.

Fig. 1 ポリアミド酸高圧重合装置の概略図



1. CO₂ cylinder; 2. HPLC pump for CO₂ supply; 3. PMDA + DMF solution; 4. ODA + DMF solution; 5. Electric balance; 6. HPLC pump for monomer + DMF solution; 7. Check valve; 8. buffer tank; 9. preheating tube; 10. Thermocouple and indicator; 11. Pressure gauge and indicator; 12. Deposition reactor; 13. Thermostatic air bath; 14. Filter; 15. Precision pressure controller; 16. Waste collection flask; 17. Wet type gas flow meter.

Fig. 2 流通型高圧ポリイミド加工装置の概略図

4. 研究成果

超臨界二酸化炭素中におけるポリアミド酸重合時の相状態の経時変化をFig. 3に示す。図のように、いずれの重合条件においても、重合開始後速やかにポリアミド酸が析出

し、透明相から白濁相に変化した。しかしながら、析出したポリアミド酸の流体相中への分散状態は重合条件により異なっていた。つまり、高圧・低モノマー条件では析出は見られたものの重合終了時までポリアミド酸は流体相中に分散していた。また、各操作条件で得られたポリアミド酸の分子量をGPC(Gel Permeation Chromatography)によって測定した結果、数平均分子量はモノマー濃度に強く依存し、圧力の影響はほとんど見られなかった。一方、重量平均分子量はポリアミド酸の分散状態に依存することが分かった。

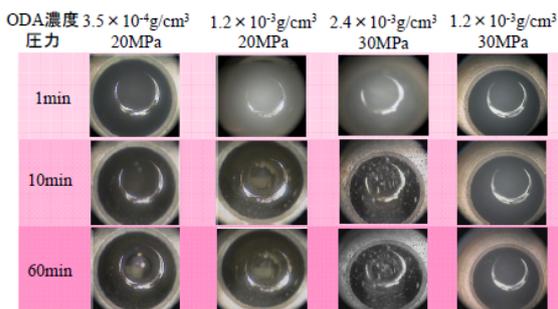


Fig. 3 超臨界二酸化炭素中におけるポリアミド酸重合時の相状態の経時変化

次に、ポリアミド酸の重合結果を踏まえ、Fig. 2に示す高圧加工装置で実施したポリイミドの微細加工実験について述べる。まず、アルミニウム平板を用い、モノマー供給濃度ならびに基板温度が薄膜性状に与える影響について検討した。成膜時間を1.5h、基板温度を200℃、圧力を30MPaとし、供給する各モノマーのモル分率を 2.5×10^{-5} とした時のアルミ基板上的ポリイミド薄膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)撮影結果をFig. 4に示す。図のように作製された薄膜は表面が粒子状の膜であった。Table 1に供給モノマーモル分率と、表面粒子の粒子径および膜厚の関係を示す。モノマー濃度を下げることにより、粒子径は減少したが膜厚は小さくなった。この粒子は、Fig. 3で示したように、中間体であるポリアミド酸に対して超臨界二酸化炭素が貧溶媒であることが原因の一つであると考えられる。

次に、各モノマーの供給モル分率を 5×10^{-5} 、圧力を30MPaとし、基板温度を150~250℃まで変化させ成膜を行った。得られた基板温度と表面粒子の粒子径、膜厚の関係をTable 2に示す。基板温度を150℃とした場合、作製された薄膜表面は粒子状ではなく膜状であった。一方、200℃と250℃はともに表面は粒子状であり、その径は250℃の方が小さかった。一方、膜厚は基板温度の上昇とともに減少した。本検討では、X線電子分光法(XPS)により得られた薄膜の表面分析も実施し、得られた薄膜の原子組成はポリイミドの構造式より得られる理論組成に非常に近い値を

示した。また、膜全体の分子構造を確認するため、フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)によって薄膜を分析した結果、ポリイミドの構造に帰属するピークが得られ、ポリアミド酸に帰属するピークはほとんど見られなかった。したがって、得られた薄膜はポリイミド薄膜であると考えられる。

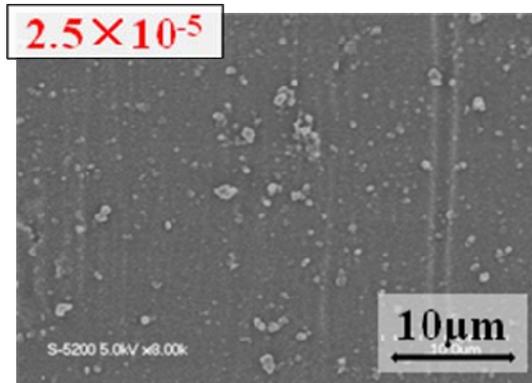


Fig. 4 モノマーモル分率 2.5×10^{-5} 、基板温度200℃、圧力30MPa、成膜時間1.5hで得られたポリイミド薄膜の表面SEM写真

Table 1 供給モノマーモル分率と膜性状の関係 (基板温度: 200℃、圧力: 30MPa、成膜時間: 1.5h)

各モノマーモル分率	粒子径	膜厚
5×10^{-4}	数十 μm	30~50 μm
5×10^{-5}	数 μm	20~30 μm
2.5×10^{-5}	<1 μm	1~5 μm
5×10^{-6}	<100nm	(<1 μm)

Table 2 基板温度と膜性状の関係 (モノマーモル分率: 5×10^{-5} 、圧力: 30MPa、成膜時間: 1.5h)

基板温度	粒子径	膜厚
150℃	膜状	70~80 μm
200℃	10 μm	20~30 μm
250℃	1 μm	10 μm

アルミニウム平板を用いた検討結果を踏まえ、次に基板温度200℃において幅5 μm 、深さ30 μm の格子状微細孔を付したシリコンウエハへの埋め込み実験を行った。その結果、埋め込まれたポリイミドには若干の疎密が生じたが、細孔底部までポリイミドを埋め込むことができた。

また、本研究では微細な金属/ポリイミドコンポジット材料作製のため、高温域における金属錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度を測定した。測定した金属錯体はコバルト(III)アセチルアセトナート、クロム(III)アセチルアセトナート、コバルト(III)ヘプタンジオナートならびにクロム(III)ヘプタンジオナート(III)である。いずれの錯体の溶解度についても、温度一定下では超臨界二酸

化炭素の密度増加につれ溶解度は上昇し、二酸化炭素密度一定下では温度の上昇に伴い溶解度は上昇した。溶解度測定結果より、広い金属錯体濃度範囲でポリイミド微細成型とコンポジット化を同時に行うことが可能であると考えられる。

以上、2年間の本課題遂行によって、超臨界二酸化炭素中におけるポリイミドモノマーの重合挙動、ならびに成膜条件と生成される薄膜形状の関係に関する多くの知見を得ることができ、微細孔へのポリイミドの埋め込みにも成功した。また、コンポジット材料作製に重要な知見となる超臨界二酸化炭素中への金属錯体の溶解度データを高温域において蓄積した。

． 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) M. Haruki, M. Ohara, S. Kihara, S. Takishima, Solubilities of cobalt(III) and chromium(III) acetylacetonates in supercritical carbon dioxide at elevated temperatures, Fluid Phase Equilib., in press. 査読有

(2) M. Haruki, N. Fukui, S. Kihara, S. Takishima, Measurement and prediction of the solubilities of aromatic polyimide monomers in supercritical carbon dioxide with acetone, J. Chem. Thermodyn., 54 (2012) 261-265. 査読有

〔学会発表〕(計5件)

(1) M. Haruki, M. Ohara, M. Morioka, S. Kihara, S. Takishima, Measurement and calculation of solubilities for the organic metal complexes in supercritical carbon dioxide, 13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design, Iguazu Falls, Argentina, May 29, 2013.

(2) 長谷川優美、福井直也、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微細加工に関する基礎的検討、化学工学会第78年会、豊中市、2013年3月18日。

(3) 森岡美帆、大原未奈美、春木将司、木原伸一、滝島繁樹、金属錯体の昇華圧と超臨界二酸化炭素に対する溶解度、第15回化学工学会学生発表会北九州大会、北九州市、2013年3月2日。

(4) Y. Hasegawa, M. Haruki, N. Fukui, S. Kihara, S. Takishima, Polymerization of

polyimide monomers in supercritical carbon dioxide, 6th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation, Higashi-Hiroshima, Japan, Sep. 27, 2012.

(5) 長谷川優美、福井直也、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酸の重合、第14回化学工学会学生発表会宇部大会、宇部市、2012年3月3日。

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：ポリイミド膜の成膜方法、半導体の製造方法及び成膜装置

発明者：春木将司、滝島繁樹、木原伸一、堀川貢弘、大出裕之

権利者：国立大学法人広島大学、エルピーデータメモリ株式会社

種類：特許

番号：特願 2012-172344

出願年月日：2012年08月02日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/highpres/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

春木 将司 (HARUKI MASASHI)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：90432682

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：