

電気・電子デバイスの高機能化を目的としたポリイミドの新規微細加工技術の開発

Development of advanced microfabrication method of polyimide for electrical and electronic devices

広島大学大学院工学研究院 物質化学工学部門 助教 春木 将司

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University
Masashi Haruki

1. はじめに

ポリイミド(以下、PI)は機械的強度、熱的安定性および電気絶縁性に優れ、且つ、金属材料に比べ軽量であるため、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、封止材及び保護膜等として利用されている。また、近年では、PI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[1]。一般的にPI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中間体であるポリアミド酸を合成した後、脱水閉環化により生成される。PIを工業的に利用する際には目的形状への加工が必要となるが、PIは物理・化学的に非常に強固であり不融不溶であるため、中間体であるポリアミド酸溶液をスピncerコーターや鋳型等を用いて薄膜化や成形した後、加熱によって脱水閉環化し所望する形状のPIを得る方法が用いられている[2]。これに対し、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進み、PI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PIの成膜(被覆)や埋めこみに関しては、既往の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細孔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わたり空隙が発生する。従って、PI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PI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)が注目を集めている[3]。SCFD法は超臨界二酸化炭素(以下、 scCO_2)が持つ、低粘性、低表面張力および無機材料前駆体である金属錯体に対する高い溶解性を利用した成膜・埋めこみ法であり、CVD等の既存成膜法に比べ高アスペクト比パターン底部まで高い原料供給濃度が達成できる。このような技術的課題および学術的背景に対し、本研究では scCO_2 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PI加工法を確立することを目標とした。この目標達成のために、本研究では可視窓付き高圧重合装置を作製し、中間体であるポリアミド酸生成時の相状態の変化、ならびに操作条件とポリアミド酸分子量の関係を調べた。さらに高圧成膜装置を作製し、成膜条件の検討を行った。

2. scCO_2 中におけるポリアミド酸重合

本研究ではPIのモノマーとしてテトラカルボン酸二無水物に pyromellitic dianhydride (PMDA) ジアミンに 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA)を用いた。一般的にPIの分子量は中間体であるポリアミド酸と同等であるとされていること、ならびに scCO_2 中におけるポリアミド酸の生成挙動に関する知見が皆無であることから、本研究ではPIの微細加工に関する基礎的知見を得るため、はじめにポリアミド酸重合条件と重合中の相挙動ならびに生成ポリアミド酸分子量の関係について検討した。

本研究において作製したポリアミド酸高压重合装置を Fig.1 に示す。装置は大別して、可視窓付き高压重合セル、CO₂ 供給部ならびに PMDA 供給部より構成される。重合方法は以下の通りである。まず、あらかじめ重合温度に昇温した高压セルに所定量の ODA ならびに助溶媒である N,N-dimethylformamide (DMF)を導入した。次に HPLC ポンプを用いて所定量の CO₂ を導入した。攪拌子によりセル内を十分攪拌し、ODA を CO₂+DMF 溶媒中へ溶解させた。その後、DMF に溶解させた PMDA を別の HPLC ポンプによって所定量導入し、重合を開始させた。重合中のセル内の相状態を CCD カメラを取り付けたボアスコープにより観察した。60 分間重合した後、セル内を減圧し DMF に溶解したポリアミド酸を回収し、gel permeation chromatography (GPC) により分子量の測定を行った。なお本研究では、重合温度および圧力をそれぞれ 50°Cならびに 20、30MPa とした。また、高分子量のポリアミド酸を合成するためには等モルの ODA と PMDA を重合すべきであるが、本研究では PMDA の失活等を考慮し、ODA と PMDA のモル比をおおよそ 1:1.1 とした。ODA および PMDA の導入量は電子天秤より求め、一方、CO₂ 導入量は CO₂+DMF 系の混合密度の文献データ[4]を用いて決定した。

重合時のセル内相挙動の経時変化を Fig.2 に示す。Fig.2(a)は本実験において最も低いモノマー濃度である ODA : $3.5 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ 、20MPa における重合時のセル内の様子、Fig.2(b)は最も濃度の高い ODA : $2.4 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ 、30MPa の様子である。どちらのモノマー濃度においても PMDA 導入前は攪拌子が明確に確認できる透明な相(均一相)が確認されたが、PMDA 導入直後より白濁し、攪拌子が確認できなくなった。これは scCO₂ がポリアミド酸に対して貧溶媒であるため、重合開始直後からポリアミド酸が析出したものと考えられる。特にモノマー濃度が高い Fig.2(b)については、非常に多くのポリアミド酸の析出が観察されたが、どちらの濃度における重合でも、実験終了である 60 分までには白濁相は透明相に変化していた。なお、Fig.2(b)の浮

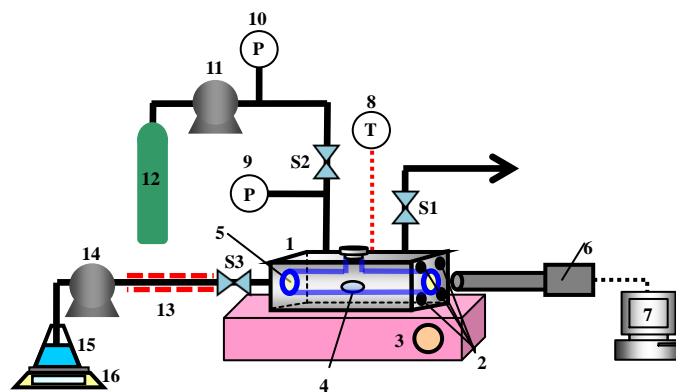


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for polymerization in scCO₂. 1. high pressure cell; 2. cartridge heaters; 3. ceramic hot stirrer; 4. Teflon coated stirring bar; 5. Pyrex window; 6. borescope and CCD camera; 7. personal computer; 8. thermocouple; 9. pressure gauge (for high pressure cell); 10. pressure gauge; 11. HPLC pump (for CO₂); 12. CO₂ cylinder; 13. line heater; 14. HPLC pump (for PMDA solution); 15. PMDA solution in a glass flask; 16. electric balance; S1-S3. stop valves

遊しているように観察されるポリアミド酸の析出物は可視窓面に付着したものである。

次に、重合されたポリアミド酸の GPC 分析の結果について述べる。標準ポリスチレンによって分子量を同定したポリエチレングリコール(PEG)により作成した検量線から算出した各操作条件におけるポリアミド酸の分子量と ODA 濃度の関係を Fig.3 に示す。ポリアミド酸の分子量は ODA 濃度に対し、ほぼ直線的に増加した。また、ODA 濃度: $1.2 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ においては、圧力の影響を確認するため 20MPa および 30MPa において重合をおこなったが、生成されたポリアミド酸の分子量に大きな違いは見られなかった。一方、Fig.3 に示すようにポリアミド酸に対して良溶媒である DMF 中で重合したポリアミド酸に対して、scCO₂ 中で重合したポリアミド酸の分子量は約 50%であった。これは、scCO₂ 中ではポリアミド酸が析出し、不均一相での重合になるためであると考えられる。しかしながら、本実験より scCO₂ 中でもある程度の分子量のポリアミド酸が生成されることが確認でき、また、モノマー濃度をコントロールすることによりポリアミド酸分子量を広い範囲で制御できることが明らかになった。

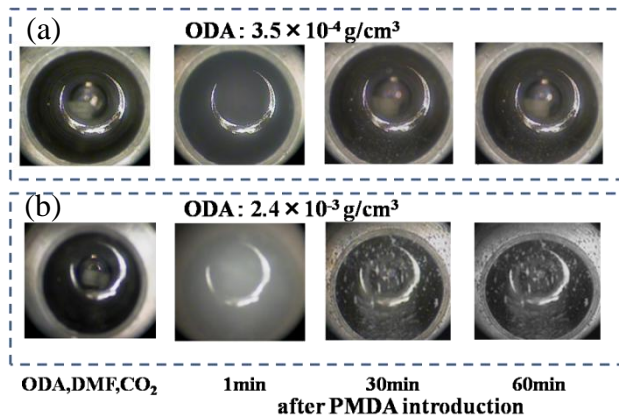


Fig.2 Phase behaviors in the high pressure cell during polymerization

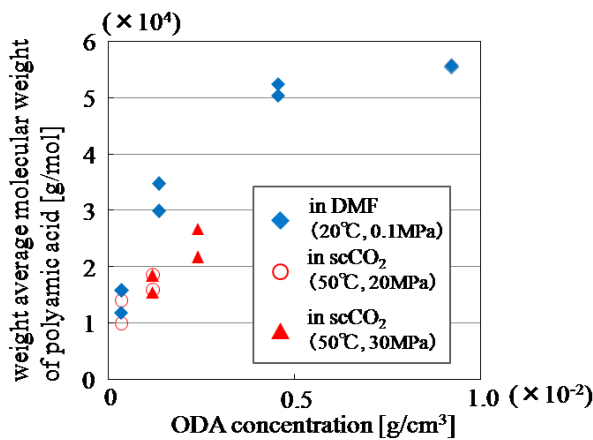


Fig.3 Relationship of ODA concentration and weight average molecular weight of polyamic acid

3. scCO_2 中におけるポリイミド薄膜の作製

次に PI の高圧微細加工(成膜・埋めこみ)装置を作製し、 scCO_2 中における PI 加工の基礎的検討を行った。超臨界成膜の操作パラメータはモノマー濃度、 CO_2 /モノマー供給流量(流速)、加工時間、バルク温度・圧力、基板温度等が挙げられるが、本研究では第一段階の検討としてモノマー濃度の影響について検討した。

作製した高圧微細加工装置の概略図を Fig.4 に示す。装置は大別して微細加工用高圧セル、ODA 供給部、PMDA 供給部ならびに残留モノマー・ポリアミド酸回収部より成る。実験方法を以下に示す。空気恒温槽ならびにセラミックプレートヒーターによってセル内バルク温度ならびに基板温度を所定の温度に昇温した。セル内バルク中での PI 生成を防ぎ、基板表面のみ

でイミド化反応を進行させる必要があるため、バルク温度 50°C 、基板温度 200°C とした。次に所定の濃度に調整した ODA+DMF 溶液ならびに PMDA+DMF 溶液をそれぞれ別のフラスコに準備し、それぞれ CO_2 と混合しながら系内へ供給した。バイパスラインを利用することによってそれぞれのラインのモノマー供給速度を調整し、モノマーが等モル供給されていることを確認後バルブ操作によって、モノマーを加工セル内へ供給し、成膜を開始した。系内の圧力はセル出口に設置された全自動圧力制御弁にて一定に保たれた。成膜終了後、純粋な CO_2 にてセル内を洗浄し、未反応モノマーならびにポリアミド酸を除去した後、減圧して成膜された基板を取り出し、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) によって薄膜表面および断面を観察し、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) によって膜組成を調べた。

各モノマー濃度をモル分率基準で 5.0×10^{-4} および 5×10^{-5} 、加工時間を 1.5 時間とし、アルミニウム基板上に PI を成膜した際の膜表面ならびに断面の FE-SEM 観察結果を Fig.5 に示す。断面写真の PI 膜とアルミニウム基板の境界は写真でもおおよそ判別可能であったが、エネルギー分散型 X 線分析装置を利用した元素分析により境界を識別した。つまり Al 原子の濃度が非常に高い部分と PI 構成元素である C ならびに O 原子の濃度が高い部分の境界から判断した。断面写真に示すようにどちらの濃度においても膜厚は約 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であり、モノマー供給組成による大きな違いは見られず、成膜速度は約 500nm/min であった。一方、表面写真に鮮明に表れているが、供給モノマー組成 5.0×10^{-4} においては、膜が数十 μm の粒子およびそれらが癒着し結合したようなものから構成されているが、 5.0×10^{-5} においては数 μm 程度の粒子で構成されており、粒子の境界が明確に確認できた。ODA および PMDA を原料モノマーとした PI 膜がこのような形状を示すのは先の scCO_2 中におけるポリアミド酸重合挙動の検討の際に示したように、 scCO_2 が ODA-PMDA 系のポリアミド酸に対して貧溶媒であるためと

考えられる。つまり、基板に到達するまでに ODA と PMDA が反応しポリアミド酸が生成し、重合度が上昇することによってポリアミド酸が粒子状に析出し、モノマー濃度が低い場合には凝集体の径が小さくなり、高い場合には系が大きくなったものと考えられる。

次に作製した PI 膜を FT-IR によって分析した結果を Fig.6 に示す。Fig.6 には比較対象として、室温下の溶媒中でポリアミド酸を重合し、低温で穏やかに溶媒を除去し回収したポリアミド酸、およびそれを 250°C の高温槽にて 24 時間静置することによってイミド化した PI の測定結果も示している。まず、溶液重合により得たポリアミド酸は 3300cm⁻¹ 付近にカルボン酸由来のブロードなピークが観察され、これをイミド化したものは、カルボン酸由来のピークは消失し、1366 および 1725cm⁻¹ に PI の C-N 由来のピークが表れている。これらと、scCO₂ 中で成膜された PI のスペクトルを比較すると、モノマー組成 5.0×10⁻⁴ で作製した PI 膜には PI 由来のピークが明確に確認できたが、ポリアミド酸のカルボン酸由来のピークも若干見られた。一方、モノマー組成 5.0×10⁻⁵ において作製した PI 膜ではポリアミド酸のピークは消失し、PI 由来のピークのみ観察されたことから、このモノマー濃度での成膜では、ほぼ純粋な PI 膜が作成できていることが分かった。モノマー組成 5.0×10⁻⁴ の場合も基板温度を高くすることによって、純粋な PI 膜が得られると考えられる。

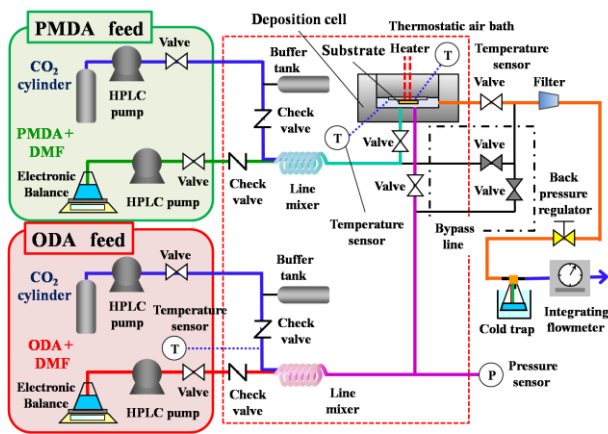


Fig.4 Schematic diagram for microfabrication using scCO₂

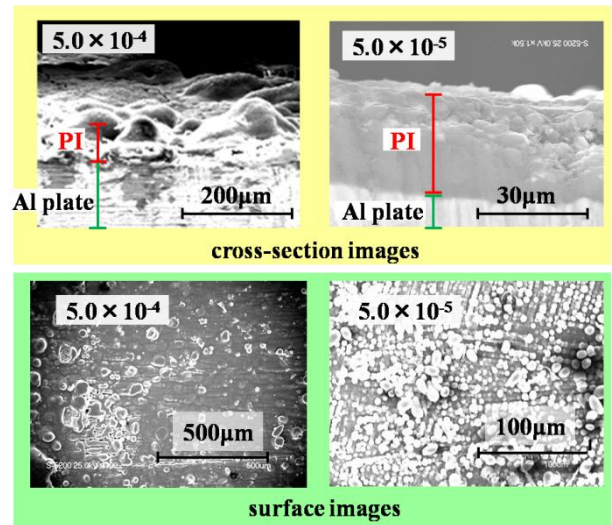


Fig.5 FE-SEM images of polyimide thin films produced by scCO₂

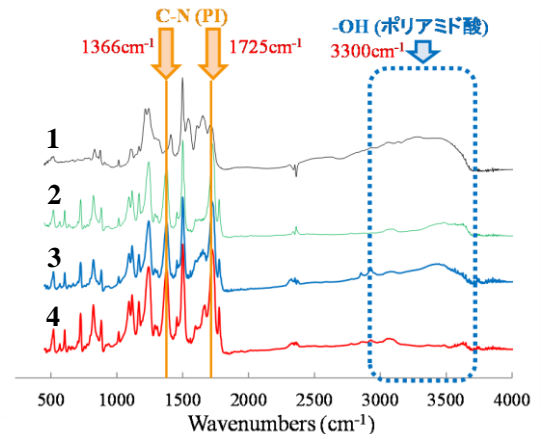


Fig.6 FT-IR spectra of polyamic acid and polyimide. 1. polyamic acid produced in solvent; 2. PI produced by heating polyamic acid at 250°C; 3. PI produced by scCO₂ (5.0×10⁻⁴ of monomer mole frac.); 4. PI produced by scCO₂ (5.0×10⁻⁵ of monomer mole frac.)

4. まとめ

本研究では、scCO₂によるPIの新規加工技術の開発を目指し中間体であるポリアミド酸の重合挙動の解析、ならびにPI成膜・埋めこみの操作条件の基礎的検討を行った。その結果、scCO₂中で十分な成膜速度によってPI成膜が可能であることが明らかになった。本研究で対象としたODA-PMDA系のPIに対してscCO₂は貧溶媒であり得られた膜は微小粒子状のものであったが、操作条件の更なる検討によって構成粒子の大きさを広い範囲で制御でき、膜質を大きく変化させることが可能であると考えられ

る。それにより、加工サイズを大きく変化させることも可能であると考え。また、scCO₂との親和性が高いフッ素系モノマーを用いることによって、ポリアミド酸をscCO₂に溶解させた状態での成膜も可能であると考えられ、今後の検討課題としたい。

参考文献

- [1] 富田智知ら, 金属ナノ粒子コンポジット膜作製方法, 特許第4280221号 (2008).
- [2] 今井淑夫, 横田力男編, 最新ポリイミドー基礎と応用ー, エヌ・ティー・エス (2002).
- [3] 例えば, E. Kondoh and J. Fukuda, J. Supercrit. Fluids, 44 (2008) 466-474.
- [4] A. Zúñiga-Moreno and L. A. Galicia-Luna, J. Chem. Eng. Data, 50 (2005) 1224-1233.

研究成果発表

- [1] 長谷川優美、福井直也、春木将司、木原伸一、滝島繁樹、第14回化学工学会学生発表会宇部大会 J05.