

課題番号 : F-14-RO-0022  
 利用形態 : 技術代行  
 利用課題名 (日本語) : 超臨界二酸化炭素を利用した微細空間内へのポリイミドの成膜・埋め込み法の開発  
 Program Title (English) : Deposition of polyimide in microscopic-scale space using supercritical CO<sub>2</sub>  
 利用者名 (日本語) : 春木将司  
 Username (English) : M. Haruki  
 所属名 (日本語) : 広島大学大学院工学研究院  
 Affiliation (English) : Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

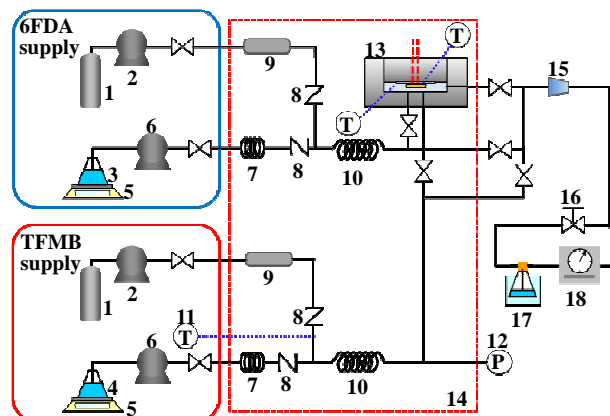
## 1. 概要 (Summary)

近年、半導体製造において、基板の高密度な積層化が求められており、基板間の狭い隙間や貫通電極用微細孔壁への絶縁材であるポリイミド(PI)の成膜・埋め込み技術が必要とされている。現状、PIの生成・加工方法には溶液重合法と蒸着重合法が用いられているが、それぞれ微細孔への浸透性が低い、成膜速度が非常に遅いといった欠点がある。これに対し超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)は低粘性、高拡散性、有機化合物に対する溶解性を有しているため、微細構造中への迅速な成膜・埋め込みに適した溶媒であると考えられる。本研究では、フッ素系PIに着目し、scCO<sub>2</sub>を利用した微細構造中への成膜・埋め込みについて検討した。

## 2. 実験 (Experimental)

本研究では、モノマーとしてジアミンに 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TFMB)、テトラカルボン酸二無水物に 4,4'-[ペルフルオロ(プロパン-2,2'-ジイル)]二無水フタル酸(6FDA)、助溶媒として N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を使用した。

本研究で使用した成膜装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置は大別して、CO<sub>2</sub>および2種類のモノマーの供給部、成膜部ならびにトラップ部から構成される。成膜方法は以下の通りである。TFMBと6FDAをDMF中に溶解させ、それぞれのラインを通してCO<sub>2</sub>と混合した後、基板加熱用ステージを天井側に設置した成膜セル内へ化学量論比(1:1)にて供給することで成膜を開始した。所定の時間成膜した後、CO<sub>2</sub>を流すことによって基板を洗浄し、基板を回収した。本研究では、基板には幅5μm、深さ30μmのトレンチを格子状に付したシリコンウエハ(設計・T-CAD用ワークステーション、マスクレス露光装置、エッチング装置(Si深掘用)により作製)を用いた。



1. CO<sub>2</sub> cylinder; 2. HPLC pump for CO<sub>2</sub> supply; 3. 6FDA + DMF solution; 4. TFMB + 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.

Fig. 1 Experimental apparatus for deposition of PI

## 3. 結果と考察

### ( Results and Discussion)

各モノマーモル分率  $5.0 \times 10^{-4}$ 、基板温度 200°C、セル内圧力 30

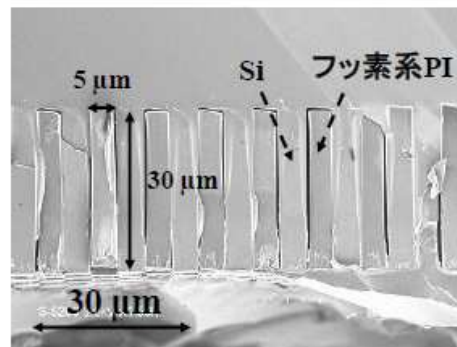


Fig. 2 SEM image after deposition of PI DMF 組成を 10 mol%として3時間蒸着した基板断面のSEM像を Fig. 2 に示す。図のようにフッ素系PIが細孔深部まで埋め込まれていることが確認された。

4. その他・特記事項 (Others) なし。

### 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

(1) 小田ら, 化学工学会第46回秋季大会, 平成26年9月17日。

6. 関連特許 (Patent) なし。