高分子蒸着薄膜

久保野 敦 史^{*1}・奥 居 徳 昌^{*2}

1. は じ め に

現代におけるエレクトロニクス技術の中核をなすシリコン素子は、ミクロンオーダーの大きさをもつ原子集合体としての機能を利用しているため、高密度素子の作成には本質的な限界をもっている。そこで、従来のシリコン素子とは異なる機構で機能発現するエレクトロニクス素子の開発が、今後の科学技術の発展において大きな鍵となってくる。このような新機能をもつ素子として、原子を積木細工のように積層化したガリウム砒素等の半導体「超格子」素子¹⁾や、セラミック「超格子」による高温超電導体薄膜²⁾等の研究が盛んに行われている。更に、有機分子が持つ高い機能性を利用した「分子素子」^{3),4)}等の研究も注目されている。これらポストシリコン素子の中でも、特に「分子素子」は分子一個のもつ機能を利用することができるため、高密度化・高機能化への大きな可能性を秘めている。また、生体における高い機能性を利用した「バイオセンサー」,「バイオチップ」^{3),4)}も、次世代の科学を担う技術の一つである。更に、エレクトロニクスとオプティクスを結び付けた光変調素子、光導波路などの「オ

プトエレクトロニクス」素子においても有機分子は優れた潜在的能力を秘めており、早期の実用化が望まれている³⁾。

このような「分子素子」等の機能性有機薄膜素子を実現するためには、有機分子を積木細工のように配列制御し、熱的・機械的・化学的に安定した薄膜を作製する必要がある。しかし、有機低分子物質の薄膜は、一般的に安定性に乏しいという欠点をもっている。この欠点を解決する方法として、薄膜を高分子化することが考えられる。このような高分子薄膜の作製法としては表1に示すように数多くの方法があり、ウェットプロセス(湿式法)とドライプロセス(乾式法)に分類できる。

代表的なウェットプロセスであるラングミュアープロジェクト(LB)法は両親媒性直鎖状低分子の薄膜を作製する方法として知られているが、この方法によって高分子薄膜を作製する試みについても多くの報告がある^{5~9)}。この高分子LB膜の作製法は、低分子物質を水面上に展開した単分子膜を基板上に累積した後、光などによって重合させて高分子化する方法^{5~7)}と、水面上に展開した高分子、又は水面上で重合させた高分子の単分子膜を基板上に移し取る方法^{6~8)}の2種類に分ける

^{*1} 東京工業大学工学部有機材料工学科(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)文部技官, 工学修士(写真左)。平成3年, 東京工業大学大学院博士後期課程中退, 同年, 東京工業大学工学部技官。

^{*2} 東京工業大学工学部有機材料工学科(同上)教授, 工学博士(写真右)。昭和48年, 東京工業大学大学院博士課程修了。英国 Leeds 大学, 米国 Pittsburgh 大学で Post Doctor Fellow。52年, 東京工業大学工学部助手, 57年, 助教授, 平成2年, 教授。

表1 代表的な高分子薄膜の作製法

ことができる。このLB法により分子鎖を配向させた高分子薄膜の作製も可能であるが、重合時及び累積時に膜構造に乱れが生じるという欠点がある。また湿式法であるため、不純物が膜中へ混入したり、大面積の薄膜を作りにくく、膜の作製に時間がかかる等の問題点がある。

このようなLB法などによる湿式法に比べて、高分子薄膜を乾式法で作製することは量産性や膜の純度などの面で有利であると考えられる。この乾式法は、単純な真空蒸着法やスパッタ法等の物理気相成長(PVD)法とプラズマ重合等の化学気相成長(CVD)法に大別できる。この両者の差異は、PVD法では蒸発物質と得られる薄膜の化学組成が同一であるのに対し、CVD法では化学反応を伴うため化学組成が異なるという点にある。

PVD法の代表的な方法である真空蒸着法は、フタロシアニン¹⁰⁾・パラフィン¹¹⁾・脂肪酸¹²⁾等の低分子有機物質の配列制御薄膜作製法として利用されている。更に、ポリエチレン(PE)^{13),14)}、ポリプロピレン(PP)¹⁵⁾、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)^{16),17)}等の高分子物質の真空蒸着薄膜においても、分子鎖の配向及び結晶型の制御等が可能である。ただし、高分子を真空蒸着する場合に、高分子鎖が熱分解し、分子量が数百から数千に低下するという問題点がある。また、ジアセチレンモノマーの真空蒸着薄膜に、成膜後紫外線を照射するなどして、固相重合させることによりポリジアセチレン薄膜を作製することも可能であ

る¹⁸⁾。また、金属薄膜や無機薄膜等の作製で良く知られているスパッタ法によって、高分子薄膜を作製した例もあるが、分解や副反応を伴う¹⁹⁾。

一方、CVD法にはプラズマ重合法や紫外線などによる光重合法等があるが、一般に生成する膜は架橋を含む無配向の非晶構造をとり、分子鎖の配列制御は困難である²⁰⁾。

また、PVD法とCVD法の両面をもつ「蒸着重合法(Vapor Deposition Polymerization: (VDP))」²¹⁾は、単純な真空蒸着法を基にモノマーを加熱蒸発させ、モノマーを基板上で重合させることにより高分子薄膜を作製する方法である。一般のCVD法の特徴は何等かのエネルギーを与えることによってモノマー物質を活性化することであるが、縮合系高分子の蒸着重合においてはその必要がなく単にモノマーを蒸着するだけで基板上での重合反応が進行する。したがって、蒸着重合法は本質的にCVD法よりもむしろPVD法に近い方法であるといえることができる。この蒸着重合法は単純な装置で高分子薄膜を作製できること、無触媒で重合できること、真空中での乾式法であるために不純物の混入を避けられること、成膜速度の広範囲な制御が可能であること(真空蒸着法と同程度、1 nm/分～100 nm/分)、そして分子配列の制御が可能であること等、数多くの利点をもっている。

以上のように薄膜作成法には数多くの種類があるが、本稿ではドライプロセス(乾式法)による高

分子薄膜の作製法について概説し、中でも特に単純な方法である「真空蒸着法」及び「蒸着重合法」による高分子薄膜を中心に紹介する。

2. 乾式成膜法

乾式成膜法には表に示したように様々な方法があるが、この節では特に各種 CVD 法について概略を説明する。

CVD 法は前節でも説明したように蒸発物質と膜上の堆積物の化学構造が異なる成膜法である。そのため成膜過程において化学反応が生じる必要があるが、このような化学反応を引き起こす活性化化学種を作る方法によって CVD 法は大きく次の 3 種類に分類することができる。

まず最も単純な熱 CVD 法では、モノマー物質を加熱することによって蒸発させ、蒸発と同時にしくは蒸発後にさらに熱を加えることによって反応性の高い化学構造に変え、基板上に高分子薄膜を作製する。例えば、パラシクロファンを真空中、600°C で熱分解させ、その蒸気を基板上に導くことによりポリパラキシリレン (PPX) 薄膜 (図 1) が作製できる²²⁾。この方法は活性化化学種を特別な方法で作らないことから、後述の蒸着重合法の一種とみなすこともできる。更に、アルカリハライド単結晶基板上においては、PPX 結晶がエピタキシャル成長した薄膜が得られている²³⁾。一方、光 CVD 法は気化したモノマーを紫外線等の光によってラジカルのような化学活性な化学種に変え、高分子薄膜を作製する方法である。また、プラズマを利用してモノマーを活性化するプラズマ CVD 法による高分子薄膜の研究についても数多くの報告がある。図 2 に代表的なフッ素ポリマーの反応を示す²⁴⁾。このことから、プラズマ CVD においては重合のみならず原子の再配置、分子の分解等も起こっていることがわかる。

3. 真空蒸着法

乾式成膜法の代表的な作製法である真空蒸着法は、金属、無機物の薄膜作製に広く利用されているが、有機低分子物質や高分子物質の蒸着にも応用されている。

最も単純な構造を持つ高分子物質であるポリエチレンの真空蒸着薄膜^{13), 14)}では、分子鎖が基板に対して水平に配向し、アルカリハライド結晶基板上では¹⁴⁾分子鎖が基板結晶の [110], [1 $\bar{1}$ 0] 方向

図 1 PPX の生成²²⁾

プラズマ重合体

(a) 重合, (b) 転位, (c) 分解

図 2 プラズマ重合の特徴²⁴⁾

図 3 ポリエチレン蒸着膜の分子量分布¹⁴⁾

に配向することが知られている。更に、基板温度が高い場合には (100°C) 垂直に配向することがわかっている。また、得られた薄膜の赤外線吸収スペクトルから蒸着の際に化学構造が変化していないことが確認されたが、分子量は図 3 に示すように低下し、かつ分布の狭いものとなっている。このことは蒸着の際に熱分解による主鎖の切断が起こり、低分子化して気化していることを示している。また、蒸発温度が分子量に依存することから、蒸着源温度により蒸発源から飛び出す分子の分子量は制限され、更に基板に付着する際にも分子量の選別が行われることから、狭い分子量分布が得られるものと考えられる。

ポリプロピレンにおいても同様な水平配向の薄膜が得られるが、100°C の岩塩上においても水平配向するという結果が得られている¹⁵⁾。

圧・焦電性を示す高分子として知られているポ

図4 PVdF 薄膜構造の基板温度，蒸着速度依存性¹⁷⁾
(⊥：分子鎖が基板表面に垂直，||：分子鎖が基板表面に平行， α ， β ， γ ：結晶型)

リフッ化ビニリデン(PVdF)^{16),17)}の薄膜も真空蒸着法によって作製することが可能であり，図4に示すように，蒸着速度，基板温度によって，分子鎖の配列，結晶型の異なる薄膜が得られる．ここで， β 又は γ 型は自発分極をもつ構造であり，圧・焦電性や2次の非線形光学効果等が発現する．このPVdFの場合においても蒸着の際に低分子量化し狭い分子量分布をもち，この分子量分布は蒸着源温度によって大きく変化する(図5)．ここで，300°C以下の低い蒸発源温度では熱分解が起こらずポリマー中に含まれる低分子量成分が蒸発する．また，蒸着過程において基板上に電場を印加することによりPVdF分子の双極子(分子鎖に垂直な方向)が配向し，圧電性を示す薄膜が得られる．この薄膜は，蒸着後に同一の電場を印加しポーリング処理した薄膜よりも大きな圧電性を示す．

ジアセチレンモノマーの蒸着薄膜を作製し，その後，紫外線を照射することによりポリジアセチレンの薄膜が得られる¹⁸⁾．このとき，ジアセチレンモノマー蒸着膜をラビング処理したものを基板として，更にジアセチレンモノマーを蒸着し紫外線照射すると分子鎖がラビング方向に配向したポリジアセチレン薄膜が得られる．

4. 蒸着重合法

蒸着重合装置は，図6に示すように油拡散ポンプ等の真空ポンプで排気される真空槽とその中に置かれたモノマーの蒸発源(モノマーによっては真空系外から供給される場合もある)及び基板が

図5 PVdF 蒸着薄膜の分子量分布¹⁶⁾
(基板温度：破線 300°C，実線 350°C)

図6 蒸着重合装置

ら構成される．この装置中で蒸着重合薄膜は次のような過程で形成される．まず，真空槽中で加熱蒸発させたモノマーの分子を基板上に吸着させる．吸着モノマー分子は基板上を動き回り，基板の表面エネルギーや基板温度などによって決まる分子と基板の相互作用により，一定の時間だけ基板上に滞在した後，再蒸発する．この滞在期間中に他の分子と基板上で衝突することにより重合反応が生じ，高分子の薄膜が基板上に生成する²¹⁾．表2に蒸着重合法による高分子薄膜の研究を年代順に示す．

まず，ホルムアルデヒドの存在下でトリオキサンを昇華させ，ガラス基板上にポリオキシメチレン(POM)を蒸着重合(図7(a))した例がある²⁵⁾．

また，6アミノカプロン酸をアルカリハライド単結晶基板とともにガラス容器中に封入し，真空に排気した後170°Cに加熱すると，ナイロン6(図

表 2 蒸着重合法の歴史

年	高 分 子 種	薄膜の特性, 重合条件	文献
1932	Polyoxymethylene (POM)		25)
1966	Poly-p-xylylene (PPX)	高強度, 透明	22)
1972	Alkyl Polyamide (Nylon 6)		26)
1980	Aromatic Polyamide (Kevlar)	気体透過膜	27)
1983	Poly-p-xylylene (PPX)	エピタキシー	23)
1985	Aromatic Polyamide	アラミド	28)
	Aromatic Polyimide (Kapton)	高絶縁性	29)
1986	Aromatic Polyimide (Kapton)	レジスト膜	30)
1987	Alkyl Polyamide (Nylon 1010)	配列制御	31)
	Aromatic Polyimide (Kapton)	基板への化学吸着	32)
1988	Aromatic Polyurea	焦電性	33)
	Alkyl-Aromatic Polyamide	脂肪酸-芳香族, 配列制御	34)
1989	Aromatic Polyimides	シロキサン, フッ素含有	35)
	Alkyl-Aromatic Polyimide	脂肪酸-芳香族, 配列制御, 光電導	36)
1990	Alkyl-Aromatic Polyimide	脂肪酸-芳香族, 配列制御	37)
	Polyimides	THG 測定	38)
	Aromatic Polyamide (Kevlar)	ラビングによる面内配向	39)
	Polyoctadecylmethacrylate (PODM)	フィラメント点火, 配列制御	40)

図 7 蒸着重合反応

7(b))の球晶が基板上に生成する²⁶⁾。

真空中での作製例ではないが、加熱蒸発させたモノマーの蒸気を大気圧の窒素気流下、基板温度170°C以上で重合させると、高分子量のアラミド(ケブラー)薄膜(図7(c))が得られる²⁷⁾。

真空中でビス-4-アミノフェニルエーテルとテレフタル酸ジクロリドの両モノマーをそれぞれ加熱して蒸発させると、室温に保ったNaCl基板上に芳香族ポリアミドの薄膜が形成する²⁸⁾。また、ビス-4-アミノフェニルエーテルとピロメリット酸二無水物からポリアミド酸の薄膜をステンレス基板上に作製し、その後190°Cで60分間熱処理するとポリイミド(カプトン)(図7(d))の薄膜が得られる^{29),30)}。

上述した蒸着重合薄膜は、一般に非晶又は無配向の多結晶構造を示す。次に、蒸着重合による高分子薄膜の分子配列制御について述べる。

パラフィンや脂肪酸等の直鎖状低分子の蒸着膜における分子配列特性^{11),12)}を利用して、分子末端に反応性官能基をもつ分子を真空蒸着により分子を垂直配向させ、重合反応を逐次起こさせることにより、基板上に高分子鎖を配向させた薄膜が得られる。例えば、図8に模式的に示した薄膜形成機構のように、直鎖状分子が基板上に垂直配列する性質、及び同種分子では付着せず異種分子のみが付着して反応するという性質を利用する。すなわち、AとA又はBとBでは付着せず、AとBのみが付着して反応し、交互に積層する条件(実際には真空度及び基板温度を制御する)を設定する。このような真空蒸着条件下では、A、B両分子を同時に蒸発させて基板上に蒸着しても、A分子の層の上にはA分子は付着せずB分子のみが付着するためB層がA層の上に形成し、同様にB層の上にはB分子が付着せずA層が形成する。その結果、A層とB層が交互に累積した有機薄膜が基板上に成長する。このような配向高分子薄膜の作製例として、脂肪族ポリアミド(ナイロン1010)の蒸着重合薄膜がある^{31),41)}。ここで、分子鎖が垂直に付着成長(エピタキシャル的)するように、基板上にあらかじめ一方のモノマーである1,10-ジアミノデカン(DAD)分子を蒸着し、分子が基板に対して垂直に配列した下地薄膜を形成させてある。この垂直配列したDAD薄膜基板上に、DAD、セバシン酸ジクロリド(SCI)の2種類のモノマーを同時に蒸着させると、脂肪族ポリア

図8 A、Bモノマーの付着特性及び分子鎖の垂直配列特性を制御することにより、A、Bモノマーが交互に付着し、単分子層ずつ積層して成長する有機薄膜の形成機構

図9 ナイロン1010蒸着重合薄膜の対称反射法X線回折パターン^{31),41)}
(a)蒸着重合直後の薄膜
(b)蒸着重合薄膜を90°Cで10分間熱処理した薄膜

ミド(ナイロン1010)(図7(e))分子が整然と配列した薄膜が得られる(基板温度は室温であるが、この温度においてはDAD、SCI共に単独では付着せず、先に述べた条件が満たされている)。このポリアミド薄膜の対称反射法X線回折パターン(図9(a))には、(00*l*)面による反射が高次まで出現しており、分子鎖が基板に対して垂直方向に配列していることがわかる。また、両モノマーを室温に保ったシリコンウェハ基板上で直接蒸着重合した場合には、配向した高分子薄膜は得られない。こ

のような DAD 蒸着膜上でポリアミド分子が垂直配向して成長する理由としては、図10に示すように、DAD 層には SCI のみが付着(重合)し、SCI の単分子層が形成され、SCI 層上には DAD 単分子層が形成する機構が考えられる。この過程を繰り返すことにより、エピタキシャル的に下地の DAD の配向性を反映させながら、DAD と SCI 分子が交互に累積重合した垂直配列高分子薄膜が生成するものと考えられる。

この配向ポリアミド薄膜を90°C10分間熱処理すると、X線回折パターンが図9(b)のように変化する。この変化は、ナイロン分子が熱処理により分子鎖軸を中心に回転し、水素結合の形態が変化した結果生ずるものと考えられる。そこで、蒸着重合時の基板温度を90°Cに設定し、直接シリコンウェハ基板上にポリアミド薄膜を成膜する

と、図9(b)と同様なX線回折パターンが得られる⁴³⁾。このように下地の配向薄膜を用いなくとも配向した高分子薄膜が基板上に直接生成する機構として、図11のようなモデルが考えられる。各モノマーは単独では基板に付着することがないが、基板上に入射してきたモノマー分子は非常に短い時間基板上に滞在しその後再蒸発するという過程を繰り返している。もしその短い間に異種分子が衝突・重合し、二量体・三量体のような長い分子が生成すれば、これらの多量体化した分子は蒸気圧が低下するため比較的長時間基板上に滞在できるようになる(図11(a))。パラフィンや脂肪族カルボン酸等と同様に、基板温度が高い場合に分子鎖は基板に対して垂直に配列する傾向があり、反応した二量体・三量体等の分子が垂直配列した薄膜が形成されるものと考えられる(図11(b, c))。そ

図10 ナイロン1010の分子鎖が垂直配向しながら蒸着重合するモデル

(▷—◁: ジアミンモノマー, ○—○: ジクロリドモノマー, ◀●—: 両モノマーの末端が反応したアミド結合)^{31), 41)}

図11 基板上で二、三量体が形成され(a)、分子鎖の基板上での運動性、再蒸発などにより、多量体化した分子鎖が基板上で垂直配列(b)し、薄膜が形成(c)される機構⁴³⁾

図12 蒸着重合ポリイミド薄膜の透過赤外線吸収スペクトルにおける、基板温度(A, B), 熱処理温度(a, b, c, d, e)の影響⁴¹⁾ 基板温度: (A) 125°C, (B) 175°C

の後は、図4に示した機構と同様に、各モノマーがエピタキシャル成長・重合して垂直配列薄膜が生成すると考えられる。

DAD 及びテレフタル酸ジクロリド(TCI)両モノマーを、スライドガラス上に蒸着重合すると、脂肪族—芳香族ポリアミド薄膜(図7(f))が形成する³³⁾。TCIの蒸発速度が小さい条件で作製した薄膜のX線回折パターンには、ポリアミド結晶の(00 l)面による高次反射ピークが観測され、分子鎖は基板に対して垂直方向に配列していると考えられる。しかし、TCIの蒸発速度の比較的大きい条件で作製した薄膜においては、ポリアミド結晶の反射が出現せず、またTCIの蒸発速度が非常に大きい条件では高分子薄膜は形成されずに、TCIモノマーの微結晶が基板上に成長することがわかった。

脂肪族ジアミンとピロメリット酸二無水物からポリアミド酸の垂直配列薄膜を作製し、その後この薄膜を熱処理することによりポリイミド(図7(g))の分子鎖が垂直に配列した薄膜が作製できる^{36), 37), 42)}。図12(A)に基板温度125°Cにおける赤外線吸収スペクトルの熱処理による変化を示す。蒸着直後のスペクトルにはアミド結合による吸収(1640 cm^{-1})が顕著であるが、熱処理とともに減少し、イミドの吸収(1710 cm^{-1})が増大する。それに対して基板温度が175°Cの場合(図12(B))では、蒸着直後においてもイミドの吸収が存在し、

ポリアミド酸を経由せずに直接ポリイミドの垂直配列薄膜が得られる^{37), 42)}。

芳香族ジアミンと芳香族ジイソシアナートとの重付加反応によりポリウリア(図7(h))の蒸着重合薄膜が生成する。ここで、蒸着薄膜を作製後、230°Cで200 MV/mの電場を印加し分極処理を施すと、分子鎖と垂直な双極子が電場と平行に配向し、焦電性を示す薄膜が得られる³³⁾。

種々の材料で表面をラビングした基板上にポリアミド(図7(i))を蒸着重合すると、分子鎖が基板面内で一軸配向した薄膜が得られる³⁹⁾。ここで、ラビング材の表面張力とポリアミド薄膜の配向性に相関があることも報告されている。

二重結合をもつオクタデシルメタクリレート(ODM)モノマーをタングステンフィラメント存在下で真空蒸着させると、基板上にポリオクタデシルメタクリレート(PODM)(図7(j))の薄膜が形成する⁴⁰⁾。この方法是一种の熱CVD法と考えることもできる。この結果は、タングステンフィラメントによりODMの一部が熱分解し、ラジカル化されて基板上で重合反応が生じることによるものと考えられる。ここで、基板温度、フィラメント温度を制御することにより、脂肪鎖が基板に垂直に配列した薄膜が得られている。また、この構造はLB法によってODM単分子膜を累積後重合させた高分子薄膜と同様であった。

5. ま と め

真空蒸着法並びに蒸着重合法による高分子薄膜の作製法について解説してきたが、これらの結果から「モノマー分子の形状」、「基板の表面形態」、「基板温度」、「モノマーの蒸発速度」等の蒸着条件が膜構造に多大な影響を及ぼすことが明らかになった。このように分子配列を制御できる真空蒸着法及び蒸着重合法は、機能性有機薄膜の構築に非常に大きな役割を果たすと思われる。また、固体物理学の観点から有機材料を更に詳細に検討することによって、必要な物性を発現させるための構造が確実に推測できるようになれば、これら的高分子薄膜が、オプトエレクトロニクス等の科学技術分野に更に大きな貢献をすることは間違いないだろう。

参 考 文 献

- 1) 高橋 清(編著): 分子線エピタキシー技術, 工業調査会(1984)
- 2) 鯉沼秀臣, 吉本 護: 応用物理, **60**, 432 (1991)
- 3) 矢部 明, 谷口彬雄, 増原 宏, 松田宏雄: 有機超薄膜入門, 培風館(1989)
- 4) 稲岡紀子生, 八瀬清志: 真空中で分子を並べる, 共立出版(1989)
- 5) 讃井浩平: 高分子, **38**, 258 (1989)
- 6) 宮下徳治, 松田 実: 表面, **28**, 569 (1990)
- 7) Barraud, A., Rosilio, C. and Ruauudel-Textier, A.: *Thin Solid Films*, **68**, 91 (1980)
- 8) 柿本雅明, 今井淑夫: エネルギー・資源, **8**, 40 (1987)
- 9) Fukuda, K., Shibasaki, Y. and Nakahara, H.: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**, 999 (1981)
- 10) Ashida, M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2625, 2632 (1986)
- 11) 奥居徳昌: 表面, **26**, 695 (1988)
- 12) 八瀬清志, 稲岡紀子生, 岡田正和: 高分子, **36**, 270 (1987)
- 13) Luff, P. P. and White, M.: *Thin Solid Films*, **6**, 175 (1970)
- 14) 服部幸和, 芦田道夫, 渡辺禎三, 日本化学会誌, **1975**, 496 (1975)
- 15) Ashida, M., Ueda, Y. and Watanabe, T.: *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **16**, 179 (1978)
- 16) Takeno, A., Okui, N., Muraoka, M., Hiruma, T., Umemoto, S. and Sakai, T.: *Thin Solid Films*, **202**, 205 (1991)
- 17) Takeno, A., Okui, N., Muraoka, M., Hiruma, T., Umemoto, S. and Sakai, T.: *Thin Solid Films*, **202**, 213 (1991)
- 18) Kanetake, T., Ishikawa, K., Koda, T., Tokura, Y. and Takeda, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1957 (1987)
- 19) 鬼頭 諒, 本田好範, 小角雄一: *Polymer Prep. Jpn.*, **33**, 1727 (1984)
- 20) 高瀬三男, 長田義仁: 化学工学, **52**, 663 (1988)
- 21) 飯島正行, 高橋善和: 真空, **32**, 531 (1989)
- 22) Gorham, W. F.: *J. Polymer Sci., A-1*, **4**, 3027 (1966)
- 23) Isoda, S.: *Polymer*, **25**, 615 (1984)
- 24) Inagaki, N., Nakanishi, T. and Kataura, K.: *Polymer Bull.*, **9** 390 (1983)
- 25) Kohlschütter, H. W. and Sprenger, L.: *Z. Phys. Chem.*, **B16**, 284 (1932)
- 26) Macchi, E. M.: *J. Polymer Sci., A-1*, **10**, 45 (1972)
- 27) Ikeda, R. M., Angero, R. J., Boettcher, F. P., Blomberg, R. N. and Samuels, M. R.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **25**, 1391 (1980)
- 28) 飯島正行, 高橋善和, 稲川幸之助, 伊藤昭夫: 真空, **28**, 437 (1985)
- 29) 高橋善和, 飯島正行, 稲川幸之助, 伊藤昭夫: 真空, **28**, 440 (1985)
- 30) Salem, J. R., Sequeda, F. O., Duran, J., Lee, W. Y. and Yang, R. M.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 369 (1986)
- 31) Tanaka, K., Kubono, A., Umemoto, S., Okui, N. and Sakai, T.: *Rep. Prog. Polymer Phys. Jpn.*, **30**, 175 (1987)
- 32) Grunze, M. and Ramb, R. N.: *Chem. Phys. Lett.*, **133**, 283 (1987)
- 33) Takahashi, Y., Iijima, M. and Fukada, E.: *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **28**, 2245 (1989)
- 34) 九曜英雄, 金江宣彦, 田中克史, 久保野敦史, 梅本 晋, 奥居徳昌, 酒井哲也: *Polymer Prep. Jpn.*, **37**, 1135 (1988)
- 35) 飯島正行, 高橋善和: *Polymer Prep. Jpn.*, **38**, 2205 (1988)
- 36) Iida, K., Nohara, T., Totani, K., Nakamura, S. and Sawa, G.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 2552 (1989)
- 37) 樋口浩隆, 久保野敦史, 梅本 晋, 奥居徳昌, 酒井哲也: 繊維学会秋期大会要旨集, p. 15 (1990)
- 38) 匹田政幸, 山田真一, 木村豊明, 水谷照吉: *Polymer Prep. Jpn.*, **39**, 3094 (1990)
- 39) 坂田二郎, 望月みどり: *Polymer Prep. Jpn.*, **39**, 2956 (1990)
- 40) Tamada, M., Asano, M., Yoshida, M. and Kumakura, M.: *Polymer*, **32**, 2064 (1991)
- 41) Kubono, A., Okui, N., Tanaka, K., Umemoto, S. and Sakai, T.: *Thin Solid Films*, **199**, 385 (1991)
- 42) 樋口浩隆, 久保野敦史, 梅本 晋, 奥居徳昌, 酒井哲也: *Polymer Prep. Jpn.*, **40**, 735 (1991)
- 43) 久保野敦史, 樋口浩隆, 梅本 晋, 奥居徳昌, 酒井哲也: *Polymer Prep. Jpn.*, **38**, 2486 (1989)