同時蒸着法によるテトラフルオロエチレンオリゴマー (TFEO)-Au 複合膜の作製*

野坂 俊紀**・小川 倉一**・滝口 勝美**
吉竹 正明**・岡本 昭夫**・藤井 勝***

(受付1988年12月21日, 掲載決定1989年2月17日)

Tetrafluoroethylene Oligomer-Gold Composite Films
Prepared by Co-Evaporation Method

Toshikazu NOSAKA**, Soichi OGAWA**, Katsumi TAKIGUCHI**,
Masaaki YOSHITAKE**, Akio OKAMOTO** and Masaru FUJII***

** (Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, Nisiku, Osaka)

*** (Osaka Electro-Communication University, Neyagawashi, Osaka)

(Received December 21, 1988, Accepted February 17, 1989)

1. はじめに

有機材料と金属の複合膜はその成分割合を変えることにより、単独材料では発現できないような、たとえば電気的に絶縁性の膜から金属的な膜に、その機能を付与できセンサ、光学フィルターなどへの応用が盛んに研究されている。このような複合膜はモノマープラズマ中金属を蒸着したり¹⁾、揮発性の有機金属化合物²⁾を用いるプラズマ重合法、有機物—金属ターゲットを用いるスパッタ法³⁾、及び有機物と金属を同時に蒸着する真空蒸着法⁴⁾で作製されている。プラズマ重合法、スパッタ法で作製された膜は、成膜中、有機材料に元素引き抜きや強度の橋かけが起こりバルクの性質を変えてしまうが、真空蒸着法で作製した膜はバルクの性質を保持している。

筆者らは、材料の性質を変えない同時蒸着法を用いて作製したポリエチレン-Ag 複合膜の電気伝導様式が膜中の Ag 量の割合により金属的から半導体となり、光学的性質も大きく変化することを報告した⁴⁾。

本研究では、有機材料にポリエチレンより優れた絶縁性、低誘電率及び低屈折率等の特徴を持つ含ふっ素化合

物として分子量、構造が明確なテトラフルオロエチレンオリゴマー (TFEO) を用い、金属は良導体で化学的に安定、そして赤外領域を良く反射する Au を用いて、作製した TFEO-Au 複合膜のその作製条件と光学的特性、結晶性と表面モルフォロジー及び電気的特性との関係について検討したので報告する。

2. 実験方法

複合膜の作製は前報⁴⁾と同じ装置を使用した。TFEO [セントラル硝子(株)製] は分子量1350、融点250°Cの粉末を用いガス抜き後 BN るつぽから、また Au は高純度金線を用いて W ポートから抵抗加熱によって同時に 10^{-5} Torr の真空中で蒸着した。蒸発源と基板との距離は100 mm とした。組成比と膜厚は蒸着時の投入電力と蒸着時間により調整した。基板は7059無アルカリガラスを用いた。

複合膜の光学的性質は分光光度計により可視 (340~750 nm) から近赤外 (750~2500 nm) の透過率、反射率を測定した。また NaCl 基板上に作製した試料は FT-IR により赤外領域も測定した。膜の結晶構造は X 線回折で調べ、表面は SEM で観察した。膜厚の測定は触針式の膜厚計を用いた。電気的特性として抵抗測定を行い、高抵抗膜は Hight Resistance Meter (YHP 社製) を

* 昭和63年11月11日 第29回真空に関する連合講演会で講演 (11Aa-4)

** 大阪府立産業技術総合研究所 (大阪市西区江之島島)

*** 大阪電気通信大学 (寝屋川市初町)

用い、その他は四端子法により測定した。

3. 実験結果

Fig. 1 はそれぞれ TFEO, Au の投入電力による蒸着速度を示す。

図から明らかなように、いずれも投入電力の増加にともない蒸着速度はほぼ直線的に増すことが判る。このような蒸着特性を示す TFEO, Au を同時に蒸着し複合膜を作製した。作製した代表的な複合膜と単一膜の膜組成と膜厚を Table 1 に示す。膜中の Au の割合はいずれも蒸着速度から求めた。

Fig. 2 は作製した TFEO 膜、複合膜の FT-IR スペクトルを示す。

1213, 1155 cm^{-1} の吸収は C-F 伸縮振動による。図から複合膜のスペクトルは TFEO 膜のスペクトルと較べほとんど差がなく、複合化による TFEO の化学構造は変化していない。

Fig. 3, 4 は作製した TFEO 膜、Au 膜及び複合膜の

Fig. 1 Deposition rate of TFEO and Au films as a function of input power.

Fig. 2 FT-IR spectra of TFEO film and composite film: TFEO film thickness was 8000 Å. Composite film appeared to have a red colour in transmittance and the film thickness was 6000 Å.

透過率、反射率の波長依存性を示す。

TFEO 膜の透過率、反射率は測定領域でそれぞれ 95%, 5% を示しポリエチレン膜より高い透過率を示す。

Au 膜は可視から近赤外にわたり 600 nm 以上の長波長側で反射率 100% の特有なスペクトルを示す。TFEO-Au 複合膜の透過率、反射率は Au 含有量により著しく変化した。特に Au 量の少ない複合膜①は可視領域で透過せず長波長側で著しく透過し、1500 nm 以上で 90% 以上の透過率を示した。そして、その反射率は可視から近赤外領域まで 10% 以下を示した。複合膜中の Au 含有量の増加にともない透過率は著しく減少したが、反射率はあまり増加せず試料③でおおよそ 50% を示した。複合膜の透過

Table 1 Au content and film thickness of composite films

Sample	Au content (vol%)	Film thickness (Å)	Deposition rate (Å/min)
TFEO	0	2000	400
①	40	3300	660
②	50	2500	500
③	65	3300	660
Au	100	1500	300

Fig. 3 Transmittance spectra of composite films: ①, ② and ③ correspond to ①, ② and ③ in Table 1.

Fig. 4 Reflectance spectra of composite films: ①, ② and ③ correspond to ①, ② and ③ in Table 1.

光は赤色（試料①）から青色（試料③）に変化した。このような光学的性質を示す原因として、複合膜は小さい粒径の Au 粒子が低屈折率の TFEO 中に分散し、Maxwell-Garnett の理論⁵⁾から短波長の光が強く散乱され長波長のみが透過すると考えられる。そして Au 含量が増すと Au 粒子間が接触し透過率は著しく減少するが低屈折率の TFEO に覆われているため反射率は余り増加しないとされる。

Fig. 5 はこれら複合膜の X 線回折パターンを示す。TFEO 膜は 18° に(100)のものと思われる配向したピークが見られる。試料①から③と Au の割合が増すにしたがい、TFEO(100)のピークは試料②でわずかに認められるものの、試料③ではまったく認められなくなる。そして、Au の(111)、(200)ピークは反対に鋭いピークとなり、その半値幅の減少から Au の結晶粒径が大きくなっていくことが判る。

Fig. 6 はそれぞれ試料表面の SEM 写真を示す。

TFEO 膜はポリエチレン膜⁴⁾とよく似た木の葉状の結晶が見られる。複合膜試料①は TFEO 膜に比べ、TFEO の結晶が短くなり密になったように見える。試料②では木の葉状結晶がわずかとなり、試料③ではまったく認められない。これは X 線回折パターンとよく一致し、Au の増加にともない TFEO はアモルファスとなることが判る。X 線回折、SEM 写真の結果から、Au の割合が 50 vol% あたりで TFEO の配向性が著しく低下するのは、TFEO の分子間凝集エネルギーが小さく、

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of composite films: ①, ② and ③ correspond to ①, ② and ③ in Table 1.

また蒸着時に TFEO の橋かけ等の化学反応が起こっていないためと考えられる。

Table 2 は作製した複合膜の比抵抗値を示す。TFEO 膜は $3.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ の高い絶縁性を示す。試料①, ②は

Fig. 6 Scanning electron micrographs of composite films: ①, ② and ③ correspond to ①, ② and ③ in Table 1.

Table 2 Resistivity of composite films

Sample	Au content (vol%)	Film thickness (Å)	Resistivity (Ωcm)
TFEO	0	2000	3.0×10^{12}
①	40	3300	3.4×10^6
②	50	2500	5.7×10^5
③	65	3300	9.3×10^{-5}
Au	100	1500	4.0×10^{-6}

高抵抗膜であり $10^5 \sim 10^6 \Omega\text{cm}$ の値を示すが、Auの割合の多い試料③の比抵抗は著しく低下し $9.3 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ の金属的な値を示した。これは、Au粒子間接触が著しく進み金属的な伝導性を示したと考えられる。このような比抵抗の変化は前述の光学的特性、X線回折ピークおよび表面のSEM写真の結果とよく一致した。

4. ま と め

同時蒸着法により作製したTFEO-Au複合膜の諸特性を調べた結果、以下のことが明かとなった。

a) FT-IRスペクトルの測定結果から、TFEO-Au複合膜中のTFEOの化学構造はTFEO単一膜と較べ変化しておらず、蒸着時における橋かけ等の高分子化反応が起こっていないことを示す。

b) 可視および近赤外の透過および反射スペクトルから、TFEO-Au複合膜は、その光学的特性がAuの割

合により著しく変化し、特にAuの割合の少ない試料①は可視領域で透過せず近赤外領域で著しく透過し、反射率も非常に小さい特徴を持つ。このことから、TFEO-Au複合膜は光学フィルターとして利用できるかもしれない。

c) Auの割合が増すことによるb)のような複合膜の光学的特性変化はX線回折、表面のSEM写真および電気的特性の変化とそれぞれよく一致する。すなわち、Auの割合が増すとX線回折におけるTFEOの(100)ピークは著しく減少し、SEM写真から膜表面はTFEOの木の葉様の結晶は消失して平坦になり、またその比抵抗値から複合膜は絶縁物から金属的な伝導を示す膜へと変わった。

謝辞

本研究を進めるに当たり、蒸着試料を提供して下さいましたセントラル硝子株式会社 宇部研究所 荒牧 稔氏に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) R F Wielonski, H A Beale: Thin Solid Films 84 (1981) 425.
- 2) R K Sathir, W J James and R A Auerbach: Thin Solid Films 97 (1982) 17.
- 3) H Biederman: Vacuum 34 (1984) 405.
- 4) 岡本, 小川, 滝口, 吉竹, 野坂: 真空 30 (1987) 318.
- 5) 金原 稔, 藤原英夫: 薄膜 (裳華房, 1987) p 220.