高分子薄膜作製技術—蒸着重合—

飯島 正行*・高橋 善和*

(受付1989年2月22日, 掲載決定1989年4月8日)

Polymer Thin Film Preparation Technology
by Vapor Deposition Polymerization

Masayuki IIJIMA and Yoshikazu TAKAHASHI

(Institute for Super Materials ULVAC JAPAN Ltd. 5-9-7 Tohkohdai, Tsukuba, Ibaraki 300-26 Japan)

(Received February 22, 1989, Accepted April 8, 1989)

1. はじめに

近年, 機能性材料としての高分子が注目され, その薄膜化が広く研究されるようになってきた。

この高分子薄膜の作製技術はドライプロセスとして蒸着法¹⁾, プラズマ重合²⁾などの手法, ウェットプロセスとしてはLB法³⁾, 電解重合法⁴⁾などが主流となっている。また, 機能面からみると⁵⁾, 導電性高分子, 光機能性高分子, 圧電焦電性高分子などのように様々な機能が研究されている。

高分子材料のもつ機能的特徴を発現させるには, 第一にその構造を制御することが必要となり, 単純に薄膜を作製できればよいというものではない。無機材料の薄膜作製に一般的に用いられるスパッタ法が有機高分子材料の薄膜作製にあまり使われないのはその例である。

機能性高分子材料と成膜技術の関係は言わば車の両輪であり, 高分子材料の優れた特徴とそれを活かす成膜技術があって始めて機能性高分子薄膜の実用化が可能となる。この考え方から様々な高分子材料がそれに適した方法により, 成膜され評価されている。

ここで述べる蒸着重合法は, ポリイミドなどの高分子材料の合成と成膜を真空中で同時に行う技術である。この方法は溶液法(ウェットプロセス)で得られる高分子膜と同じ一次構造(化学構造), 耐熱性, 化学的安定性, 電気的特性などを保ったまま, 溶液からの成膜では困難

であった膜厚の均一化が可能であり, 数100 Å程度の薄膜をドライプロセスで作製できることが特徴である。

2. ドライプロセスによる高分子薄膜作成法

広く知られているようにポリイミドは液晶の配向膜をはじめ半導体素子の層間絶縁膜など多様な要求がある⁶⁾。ドライプロセスによる成膜技術はこれらの要求に応えるためのひとつの手段である。これまで実際に行われているポリイミド薄膜を得る方法は, 溶液からのキャスト法, スピンコート法, スクリーン印刷法などがある。ドライプロセスでの成膜法としてプラズマ重合法, および高分子材料をそのまま蒸発材料とする真空蒸着法が一般的であるが, ポリイミドについての報告は少ない。ドライプロセスでの成膜法に限って考えるならば, プラズマ重合法では, モノマーとして脂肪族炭化水素系モノマー, それらのフッ素含有系モノマー, 窒素含有系モノマーなどが主な研究対象となっている。これらのモノマーは, 自己重合性がないため, プラズマ雰囲気による励起が不可欠であり, 成膜された高分子の一次構造の制御は困難である⁷⁾。高分子材料を直接蒸着する方法では, 高分子が熱分解して蒸発するため, 用いた高分子の分子量によらず低分子量化の傾向がある⁸⁾。また分子構造が単純なポリエチレンなどでは, 一次構造を維持した膜となるが, ポリイミドなどの複雑な構造の芳香族系高分子を直接蒸着した場合, 主鎖の切断部分が何箇所か有り, 基板上で再結合した膜の構造は, 蒸発源材料と構造が違ったものとなる。

* 日本真空技術(株)筑波超材料研究所 (〒300-26 茨城県つくば市東光台 5-9-7)

1. 蒸発源
2. 仕切板
3. ハロゲンランプ
4. シャッター
5. レートモニター
6. 膜厚モニター
7. 基板
8. モノマー回収トラップ
9. 排気系
10. 仕切・取出槽

図1 蒸着重合装置

3. 蒸着重合法のメカニズム

このようにポリイミドを成膜するには、従来のドライプロセスでは事実上困難とされてきた。しかしながら数年前、著者らは、ポリイミドのモノマーである芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを二元蒸着するだけでポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の高分子膜が得られることが明かにした^{9,10)}。これが蒸着重合法である。蒸着重合法は図1に示すような装置を用いる。ガラス容器にモノマーが入っており、赤外線ランプによる副射加熱によって蒸発（モノマーの多くは昇華）させる。

蒸着速度は、温度・モノマーの分圧により制御され、水晶振動式の膜厚モニターにより監視される。基板は室温に保たれ、蒸発源の上方に置かれる。

ポリイミド合成に用いられるモノマーは粉末状であり単に混合しても重合は起こらない。従って通常は溶媒が必要となり、溶媒中でモノマー分子個々に運動性をあたえ、分子間、あるいは官能基同士の衝突の場を作ってやるのが溶液重合法の概念である。このことから、蒸着重合法において重合反応が起こるのは、モノマーの官能基同士の衝突が基板上での移行（マイグレーション）によって起こっていると考えれば説明できる。基板上でのモノマーの移行と考える理由は、個々のモノマーの蒸発源は分離されており、かつ蒸着中の圧力が 10^{-4} Pa 台であることから、雰囲気中での衝突が考えにくいことによる。

そこで、実験に用いたモノマーの移行現象の観察を走査型電子顕微鏡（SEM）により行った。

なお、用いたモノマーは、ピロメリット酸二無水物（PMDA）および4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（別

図2 PMDA 蒸着膜の SEM 写真

図3 ODA 蒸着膜の SEM 写真

名オキシジアニリン）（ODA）であり、蒸着重合は(1)式の反応で表される。

ポリイミドの生成は(2)式であり蒸着重合後、加熱することによりポリイミドが得られる。

図4 PMDA と ODA の同時蒸着膜の SEM 写真

図2, 図3はシリコン基板上に PMDA および ODA を単独に蒸着した場合の SEM 写真である。図中に示した点線は、基板の前面におかれたマスク端のおおよその位置を表している。蒸着されたモノマーは熱的な運動エネルギーとそれぞれのもつ結晶性あるいは凝集性により基板上を動き、ある点から多数島状に成長していることが観察出来る。また、マスクされた部分にも数ミクロン入り込んでおり基板上で移動していることが確認出来る。図4は、両モノマーの蒸発量を1対1の割合で同時蒸着した場合の SEM 写真である。モノマー単独の場合と異なり、非常に平坦で均一な膜として成長していることがわかる。このことから真空中におかれた基板上で溶液中と同様、モノマー同士そして官能基同士の衝突が起こることが判かる。

実際に反応が起こったことは IR により確認されているが、他にもその証拠を示すことができる。図5は成膜後の可視部における吸収スペクトルの経時変化である。340 nm から530 nm にわたって時間とともに吸収が小さくなっていく。この領域の吸収は電荷移動錯体 (Charge Transfer (CT) Complex) による吸収バンドとして知られている^{11,12)}。最近の報告によれば、芳香族ジアミンおよび PMDA などではそれぞれがドナーおよびアクセプターとしての性質が示されており¹²⁾、CT 錯体の形成が考えられる。さらに、吸収スペクトルに経時変化があることから膜中において反応が徐々に進行しているものと思われる。それは、成膜後の膜の電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルからも観測される。図6は蒸着直後の膜の ESR スペクトルの微細構造と経時変化である。ESR スペクトルの観察から成膜時の膜中にはラジカルが存在していることが明かとなった。さらに、CT バンドの減衰曲線から求められる半減期と ESR スペクトルの減衰曲線から求められる半減期がほぼ一致し (半減期 $t_{1/2}$ = 210~230 min) 両者が同じ反応による結果であると考えられる。以上のように、モノマーの基板上での移行は真空中における基本的な現象であり、そのために起こる両モノマーの官能基間の衝突とそれによって引き起

図5 蒸着重合膜の吸収スペクトルと経時変化

図6 蒸着重合膜の ESR スペクトルと経時変化

こされる重合反応が蒸着重合の本質である。

4. モノマーの反応性と蒸着重合

高分子の重合反応は、モノマー溶液に重合開始剤などを用いて行うもの、解媒を用いて行うもの、2種類のモノマーを溶液中で混合して反応させるもの、非混合系溶媒界面で重合させるもの、モノマーを溶融して重合させるものなど様々の反応様式がある。分子構造の観点から分類すると、モノマー自身に例えば二重結合のような結合を有するもの、モノマー分子内に2つの官能基を有するもの、特有の官能基を個々のモノマーが有するもの等に分けることができる。これらの中で現在までに蒸着重合の適用が可能であるものは、特有の官能基を個々のモノマーが有し、かつ、各官能基同士の反応性が高いものに限られている。つまり触媒等の補助なしで重合反応をするモノマーの組み合わせに限られている。代表例は表1に示すように酸成分と塩基成分 (特にアミン類) による反応である。

表1 蒸着重合が可能なモノマーの組み合わせ

アミン成分	酸成分
$\left. \begin{array}{c} -\text{NH}_2 \\ \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{S}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{Cl}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \\ \text{O}=\text{C}=\text{N}- \\ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \end{array} \right.$	<p>ポリイミド</p> <p>ポリアミド</p> <p>ポリ尿素</p> <p>ポリアゾメチン</p>

実際の例で示す。分子内に二重結合を有する、例えばメタクリル酸メチルは、二重結合が切れて付加重合しアクリル樹脂を生成するがモノマーは真空中では気体となりプラズマ重合のような方法でないと重合を起こさない((3)式)。

メタクリル酸メチル

ビスマレイミドも同様な二重結合をもつモノマーであるが、これは真空中で加熱すると固相内で重合してしまいほとんど蒸発しない((4)式)。

芳香族ポリアミドを作製する時のモノマーは、二官能性モノマーとしてパラアミノ安息香酸 ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$) ((5)式)、また、それぞれの官能基を別々のモノマー内に有するパラフェニレンジアミン (p-PDA) とテレフタル酸 ((6)式)、であり、それぞれ触媒を用いて溶液重合されるが、二元蒸着した場合にはそれぞれのモノマーが単に基板上に付着混合するのみで全く反応は起こらない。

表2 モノマー骨格構造の多様性

それに対し、ジカルボン酸を高反応性の酸クロリドにかえたテレフタル酸ジクロリド (TPDC) と p-PDA の反応は非常に速い。それぞれのモノマーを、同時蒸着した場合は重合が起こり、芳香族ポリアミドの薄膜が形成される ((7)式)。

さらに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートと p-PDA ではポリ尿素の薄膜が形成され ((8)式) だが p-PDA のかわりに N,N'-ジフェニル-パラフェニレンジアミンを用いる反応では、アミンの水素がフェニル基で置換されているために反応性が落ち、両者の間で反応は起こらない ((9)式)。

高分子の多様性は、分子骨格の組み合わせによっている。低熱膨張性ポリイミドは、イミド結合以外の分子の骨格構造をかえることにより実現された¹³⁾。蒸着重合においても表2に示すように、官能基が存在すれば骨格構造を自由に変えることが可能であることはこれまでの報告でも述べた通りである¹⁴⁾。

ただし、真空中でモノマーを蒸発させる必要があるため蒸気圧のひくいモノマー、例えばペリレンテトラカルボン酸二無水物のような材料について重合膜を得ることは困難である。

図7 基板温度と成膜速度の関係

5. 蒸着重合の反応様式

図2と図3によって基板表面が反応の場となることが明らかになった。各モノマーの反応性、官能基の反応性が蒸着重合可能かどうかの大きな要因になっていることを示した。これらのことから、蒸着重合法を理解するうえで反応速度論的な検討をする必要がある。しかしながらその検討が不十分であるのが現状である。ここでは、真空技術固有のパラメーター、基板温度の影響およびモノ

マーの蒸気圧（または分圧）の影響について述べ、また、蒸着重合を3つの反応様式に分けそれぞれについて解説する。図7はPMDAとODAを用いてポリイミドを成膜する場合、およびTPDCとp-PDAを用いてポリイミドを成膜する場合の基板温度と基板への付着率の関係を示している（基板温度20°Cのときの付着率を1とする）。

図のように基板温度が上昇すると付着率が減少していることがわかる。これは基板温度の上昇とともに、モノマー分子の基板上での滞留時間が短くなり、反応の起こる確率が減少することによって考えられる。PMDAとODAの組み合わせでは80°Cで成膜は困難となるが、TPDCとODAでは80°Cにおいても室温の30%程度の成膜速度が得られ、かつ曲線の傾斜がゆるやかである。これは、ポリイミドの生成反応速度が、ポリイミド酸の生成反応速度に比べかなり大きいことに起因している。

蒸着重合に用いるモノマーは有機物であるため一般に蒸気圧が高い。蒸着重合ではモノマーの蒸気圧によって以下のように2種類に分類出来る。

A：単独で蒸着した場合に室温基板に付着するモノマー（室温付近での蒸気圧が低いモノマー）

B：単独で蒸着した場合に室温基板に付着しないモノマー（室温付近での蒸気圧が高いモノマー）

これらの組み合わせにより3種類の様式が存在する。

(1) A+Aの組み合わせ

図2と図3からわかるように PMDA、ODA 共にモノ

表3 蒸着重合条件とそれぞれの反応様式

酸無水物 酸クロリド	ジアミン	反応のタイプ	蒸着速度 (Å/sec)	反応中圧力 (Torr)	比誘電率	生成高分子
PMDA	ODA	A+A	4	2×10^{-6}	3.5	PI
PMDA	Si-ODA	A+A	4	5×10^{-6}	—	PI
TMAC	ODA	B+A	4	5×10^{-5}	4.6	PAI
TPDC	ODA	B+A	3	8×10^{-4}	6~7	PA
PMDA	p-PDA	A+B	7.6	2×10^{-4}	4	PI
PMDA	Si-p-PDA	A+B	max1.3	1×10^{-3}	—	PI
TMAC	p-PDA	B+B	6	2×10^{-4}	5.2	PAI
TPDC	p-PDA	B+B	10	2×10^{-3}	5~8	PA
TPDC	Si-p-PDA	B+B	1	2×10^{-3}	—	PA

PMDA：ピロメリット酸二無水物

TMAC：無水トリメリット酸クロリド

TPDC：テレクタル酸ジクロリド

ODA：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

Si-ODA：N,N'-ビス（トリメチルシリル）ビス（4-アミノフェニル）エーテル

p-PDA：p-フェニレンジアミン

Si-pPDA：N,N'-ビス（トリメチルシリル）-p-フェニレンジアミン

A：室温基板に付着可能なモノマー

B：室温基板に付着しないモノマー

マー単独で室温基板に付着する。この種のモノマーの蒸気圧は小さく、蒸発源温度が130°C付近におけるモノマーの分圧は 10^{-4} Pa から 10^{-3} Pa 台である。これらは基板上で重合反応を起こし、平坦な膜を形成する。

(2) A+Bの組み合わせ

A+Bの例は、ODAとTPDCの場合である。TPDC単独では室温基板に付着しない。40°C程度で昇華させるが、この時のTPDCの分圧は 5×10^{-2} Pa から 10^{-1} Pa 程度である。ODAを同時蒸着するとポリアミドの膜が作製できる。この成膜過程は次のとおりである。

ODAは室温基板に付着する。TPDCも基板に到達し短い滞留時間内にODAと反応し、未反応のTPDCは再蒸発すると考えられる。分圧から見積もると、TPDC分子はODA分子に比べ3~2桁多く基板に入射し、ODAと当量分だけが反応することになる。

このA+Bの組み合わせでは、重合反応の反応速度が大きく、モノマーの基板内でのわずかな滞留時間内で反応が起こることが必要である。

(3) B+Bの組み合わせ

モノマーの両方が単独では室温基板に付着できない組み合わせである。この組み合わせで成膜が可能となるには、お互いが基板上に存在する短い滞留時間内に反応が起こり、かつ基板上に膜として残るだけの低い蒸気圧をもつ分子量にまで重合反応が進む必要がある。

また、蒸着中の分圧は両者ともに 5×10^{-2} Pa から 10^{-1} Pa 程度であるため蒸着中の圧力は、 10^{-1} Pa から 2×10^{-1} Pa になる。

TPDCとp-PDAの場合、およびテレフタルアルデヒド(TPA)とp-PDA(10式)の場合がこの組み合わせの例である。

TPDCとp-PDAからはポリアミドの薄膜が形成される。また、TPAとp-PDAの場合は中間体をへてポリアゾメチン(ポリシッフベースのポリマー)が形成される。これらの場合は、供給されるモノマーの量に比べ

成膜される量(効率および成膜速度)は先の2つの組み合わせに比べ小さくなるのが普通である。ポリアゾメチンの場合モノマーと中間体が可逆反応であるので成膜速度は一層小さくなり、現在までの最大 $1.3 \text{ \AA/sec}$ が得られている。表3はポリイミド(ポリアミド酸)、ポリアミドイミド、ポリアミドについての蒸重合条件とこれらを3つの様式に分類し、示したものである。

以上のことから同じ名称のポリマーであってもモノマーの真空中における蒸気圧(分圧)によって、それぞれ蒸重合の様式が異なることがわかる。

6. おわりに

蒸重合法は開発されて4年たち、最近、いくつかのグループで研究が行われるようになった^{15~17)}。

しかしながら蒸重合に関しては未知の部分も多く、解明すべき点が数多く残されている。今後、蒸重合についてより多くの研究がなされることが望まれる。

〔文 献〕

- 1) K. Hara and H. Hiramoto: J. IEE Japan, **107**, No. 9, 879 (1987)
- 2) T. Mizutani: J. IEE Japan, **107**, No. 9, 885 (1987)
- 3) K. Saitoh and M. Sugi: J. IEE Japan, **107**, No. 9, 874 (1987)
- 4) N. Oyama and T. Ohsaka: J. IEE Japan, **107**, No. 9, 891 (1987)
- 5) 加藤政雄: 電子材料, **12**, 22 (1986)
- 6) T. Fushimi: The Invention, **82**, No. 3, 72 (1985)
- 7) 稲垣訓宏: 高分子, **35**, 764 (1986)
- 8) 服部幸和, 芦田道夫, 渡辺禎三: 日本化学会誌, 496 (1975)
- 9) M. Iijima, Y. Takahashi, K. Inagawa and A. Itoh: J. Vac. Soc. Japan **28**[5] 437 (1985)
- 10) Y. Takahashi, M. Iijima, K. Inagawa and A. Itoh: J. Vac. Sci. **A5** 2253 (1987)
- 11) G. Saito, Y. Matsunaga: Bull. chem. Soc. Jap, **45** 2214 (1972)
- 12) S. C. Freilich: Macromolecules, **20**, 973 (1987)
- 13) 沼田俊一: 東海シンポジウム講演要旨集P49 (1988)
- 14) 高橋善和, 飯島正行: 電気・情報関連学会連合大会資料P2-163 (1988)
- 15) J. R. Salem, F. O. Sequeda, J. Duran, and W. Y. Lee: J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 369 (1986)
- 16) R. N. Lamb, J. Baxter, M. Grunze, C. W. Kong, and W. N. Unertl: Langmuir **4**, No2, 249 (1988)
- 17) 野副尚一, 堀江秀和, 中根亮, 若林勝彦, 留吉浩: 日本化学会第57秋季年会講演予稿集, (1988)