蒸着重合薄膜の電気部品材料への応用

高橋善和 日本真空技術(株)筑波超材料研究所
Yoshikazu TAKAHASHI

蒸着重合の推移を概観し、湿式法や他のドライプロセスによる薄膜形成方法と比較して蒸着重合法の特徴を述べ、この方法を活かした電気部品材料への応用例および将来の薄膜材料への展望について解説する。

1. はじめに

ここ数年、パソコン、携帯電話、ICカード、電子手帳などの情報通信機器や半導体を搭載した家電機器が急速に普及している。このため、使用される電気部品材料のいっそうの小型化・軽量化・低価格化が求められるようになってきているのが現状である。高分子材料は、その優れた電気絶縁性・軽量性のゆえに電気部品への応用には必要不可欠の材料となっている。このような状況下、高分子材料を電気部品材料に応用するには薄膜化技術のような加工技術が重要となってきた。近年、電気部品材料に使用される高分子材料の加工法としてドライプロセスで薄膜を作製する蒸着重合法が着目され始めている。この小文では蒸着重合法によって作製する高分子薄膜の電気部品材料への応用について述べる。

2. 蒸着重合法

蒸着重合法は、物理的な真空蒸着法を基に熱エネルギーによりモノマーを蒸発、活性化させ、基板上でモノマーを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。この方法は、単純な装置で高分子薄膜を作製できること、無触媒、無溶媒で重合できること、真空中での乾式法であるため不純物の混入が避けられること、分子配列の制御が可能であることなど、数多くの利点をもっている。

蒸着重合法は、モノマー分子の重合機構の観点から2つの種類に分類できる。すなわち、ラジカル重合系と縮合系(重縮合と重付加)である。

2-1. ラジカル重合系蒸着重合法

蒸発材料が基板に搬送される過程で高熱により解離し、ラジカルを生成し、基板上で再結合して高分子薄膜を形成する方法を1966年 Gorham¹⁾が報告した。

これは、真空中、蒸発材料であるジパラキシリレン(DPX)を130℃で昇華させ、蒸発分子を基板に輸送する途中で650℃の熱分解ゾーンでラジカルを生成させ、室温の基板上で重合し、ポリパラキシリレン(PPX)薄膜を生成させる方法である(図1)。得られる薄膜は、電気絶縁性、耐薬品性に優れ、気体透過率が低いなどの特徴があり、工業的に実用化されている薄膜形成技術である²⁾。

この方法で使用される蒸発材料はジパラキシリレンおよびその誘導体の数種類に限られていたが、最近、タングステンフィラメントの熱で二重結合をもつオクタデシルメタクリレート(ODM)をラジカル化し、基板上で重合反応させると、ポリオクタデシルメタクリレート(PODM)薄膜が得られることが報告されている³⁾。

2-2. 縮合系蒸着重合法

2種類のモノマーを同時蒸着し基板上での重合反応(重縮合、重付加)により高分子薄膜を得る方法である。

図1 ラジカル重合系(ポリパラキシリレン用)蒸着重合装置

高橋善和 日本真空技術(株)筑波超材料研究所(300-26 つくば市東光台5-9-7)有機材料部部长, 工博
1975年弘前大学理学部化学科卒, 1975年日本真空技術(株)入社, 専門は有機薄膜。〈趣味〉囲碁

Polymer Thin Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization and Their Applications to Electric Devices

ポリイミドのモノマーであるビス(4-アミノフェニル) エーテルと無水ピロメリト酸を同時蒸着し、ポリアミド酸(ポリイミドの前駆体)膜を生成し、加熱によるイミド化反応でポリイミド薄膜を得られることが日本⁴⁾(1985年)と米国⁵⁾(1986年)で、ほぼ同時に報告された(図2)。

この方法では2種類のモノマーの官能基の反応を利用してモノマーの種類を変えることにより、ポリアミド^{6),7)}、ポリアゾメチン^{8),9)}、ポリ尿素¹⁰⁾、ポリオキサジアゾール¹¹⁾、ポリウレタン¹²⁾、ポリエステル¹²⁾などの薄膜が得られる。

これらの高分子薄膜の中でポリ尿素は尿素結合中に大きな双極子モーメントを有しており、高電界下で配向させることにより、**焦電性**を発現することが1989年に報告され¹³⁾、さらに**圧電性**¹⁴⁾・**強誘電性**¹⁵⁾・第2高調波発生(SHG)機能^{16),17)}なども報告されるようになり、蒸着重合法が高機能性薄膜の作製方法として注目されるようになった。

3. 蒸着重合法の特徴

高分子薄膜を工業的に電気部品材料へ応用することを考慮すると、膜厚の制御性、均一性、大面積化、処理速度の高速化、膜性能の再現性などの諸条件を満たす製膜方法が要求される。これらの観点から薄膜形成法を眺めると工業的に実用化されている手法は、ウェットプロセスではレジストの塗布に使われているスピコート法、感光体ドラムの製造に使われているディップコート法¹⁸⁾が挙げられる。LB法は、膜厚の制御性・均一性に最も優れた手法ではあるが大面積化・高速製膜に難点があるため実用化には至っていない。

ドライプロセスである蒸着重合法の特徴として、①溶媒を使用しないため高純度の薄膜が得られる、②薄膜が容易に得られ膜厚制御性がよい、③薄膜の電気特性は溶液法で作製した膜と同等である、④難加工性高分子の薄膜化法として最適である、⑤マスク蒸着が可能であるため膜のパターン形成が簡単にできる、などが挙げられ

図2 縮合系蒸着重合装置

る。

他のドライプロセス(真空蒸着¹⁹⁾、イオンプレーティング²⁰⁾、スパッタリング²¹⁾、プラズマ重合²²⁾など)の手法では、分子構造の破壊や架橋などにより化学構造を安定化させるのが難しい。ただし、シロキサン系モノマーを使用したプラズマ重合膜は自動車用ヘッドライトのアルミニウム反射鏡の保護膜として実用化されている。

4. 蒸着重合薄膜の電気部品材料への応用

実際に工業的に実用化されている蒸着重合薄膜の電気部品材料への応用例を以下に数例紹介する。

4-1. 電気絶縁膜

情報通信機器用超小型リレーの構成部品である磁気回路の鉄芯に対して、磁気特性の安定化(絶縁膜の膜厚均一性)、摩耗防止、低コストなどの項目が要求されている。溶液を使用する製膜方法では液溜まりなどによる膜厚の不均一部分が生じこれらの項目を満足できないが、ポリパラキシリレンの蒸着重合技術によって解決された²³⁾。特徴として、①複雑な形状の部品表面に均一な絶縁薄膜を形成できる、②溶剤を使用しないのでピンホール発生や不純物混入のない薄膜形成が可能、などを挙げることができる。

表面実装型のリレーでは、より耐熱性が要求されること、あるいはポリパラキシリレンが柔らかい素材であり、保護膜としてはより強度の高いものが要求されることから、現在では耐熱性の高いポリイミドの蒸着重合膜が使用されている。

蒸着重合法では、蒸発または昇華したモノマー分子が蒸発源から基板にまっすぐに入射する性質があるため、蒸発源に対向している基板の面에만高分子薄膜が成長する。しかし、ポリイミドを上記部品の絶縁膜として使用するには複雑形状の部品の全面に被覆する必要がある。このような要求に応える方法として開発されたのが

図3 全方向同時蒸着重合装置

全方向同時蒸着重合法²⁴⁾である。

この方法では、図3に示した構造の装置を使用する。基板および真空槽壁をモノマー分子の蒸発温度以上に加熱しておき、この中に2種類のモノマー分子を導入する。1種類のモノマーだけを導入した場合には、真空槽壁および基板上にモノマーは付着できず、再蒸発して排気されてしまう。ここで、2種類のモノマーを同時に導入すると、両者が基板上で反応して蒸気圧の低い二量体や三量体となり基板上に付着し、さらに反応して高分子薄膜へと成長する。モノマー分子が真空槽壁面全体から再蒸発するため均一な膜厚分布の薄膜が得られる。このようにして、複雑形状の基板、部品などに均一な膜厚のポリイミド薄膜を被覆することができる。

4-2. 誘電体膜 (コンデンサー)

汎用プラスチックフィルム (ポリエチレンテレフタレート (PET), ポリプロピレン (PP) など) は、誘電体としての性能を有している。この誘電体の性質を利用してのがフィルムコンデンサーである。

コンデンサーの静電容量 C は次式で表される。

$$C = \epsilon S / d \quad (1)$$

ϵ : 誘電体の誘電率

d : 誘電体の膜厚

S : 誘電体の電極ではさまれた部分の面積

最近の携帯用電子機器の急速な普及によりコンデンサーも軽薄短小化が求められている。そこで、(1)式からコンデンサーを小型化し、しかも容量を大きくする方法

として①誘電体材料の誘電率 (ϵ) を大きくする、②コンデンサーの面積 (S) を大きくする、③誘電体材料の厚さ (d) を薄くする、という3種類の方法が考えられる。

プラスチックフィルムコンデンサーの場合は、図4(A)に示すように両面に電極材料であるアルミニウム (Al) を蒸着したプラスチックフィルムと蒸着していないフィルムを重ねて巻くことによりコンデンサー面積を大きくして小型化している。プラスチックフィルムは厚さの均一性に優れていて、耐電圧性

に優れている (通常 200 MV/m) ことから現在、一般的に用いられているフィルム材料は、安価で安定した供給が可能であり、薄膜化 ($\sim 6 \mu\text{m}$) が可能で吸水性が小さいという特徴をもつポリエチレンテレフタレートフィルムが主流である。

フィルムコンデンサーは、フィルムの膜厚を薄くする方法と、フィルムを巻いてコンデンサー面積を大きく取るといった概念でつくられたコンデンサーであるが、製作できるプラスチックフィルムの膜厚には限度があり、誘電体材料の膜厚がサブミクロン ($1 \mu\text{m}$ 以下) のフィルムコンデンサーは作製できない。

そこで新しくプラスチックフィルム基板上に電極と誘電体材料薄膜を交互に積層した薄膜コンデンサーが開発された²⁵⁾ (図4(B))。

この誘電体薄膜は、膜厚が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、さきに述べたフィルムコンデンサーと比較して1~2桁ほど薄くなっている。誘電体薄膜材料としては、蒸着重合法で作製する芳香族ポリ尿素膜が使用されている。重縮合系の高分子材料では反応の際に生ずる副生成物を膜中から除去する必要があり、多層化に時間がかかるが、ポリ尿素のように重付加反応により合成される高分子薄膜は副生成物がないので多層化が簡単にできる。

誘電体、電極ともプラスチック基板を動かしてパターン蒸着し、任意の形状のコンデンサーが形成される。誘電体薄膜の膜厚、面積、積層数で静電容量値を変えられるので1素子に複数の異なる容量のコンデンサーを形成できる。しかも薄膜はフレキシブルなため、曲げ応力にも強い。非接触ICカードのような薄型電子デバイスに内蔵でき、信頼性も高い²⁶⁾。

5. 将来の薄膜材料への展望

最初に述べたように、蒸着重合法で得られるポリ尿素膜は尿素結合部に大きな双極子モーメントを有しているため双極を配向させると焦電性・圧電性・強誘電性・第2高調

(A) プラスチックフィルムコンデンサー

(B) 薄膜コンデンサー

図4 コンデンサー構造

蒸着重合法で扱えるモノマーの組み合わせは何十万種類もあり、この中からさらに高機能の材料が出現することに期待しても間違いない。また、蒸着重合法自体も配向させながら膜を構築する方法⁹⁾が研究されていて、新たな高機能性蒸着重合薄膜が出現する日が間近であると確信している。

- 1) W. F. Gorham: *J. Polym. Sci.*, A-1, 4, 3027 (1966)
- 2) 高井吉明, 水谷照吉, 家田正之: 表面技術, 41, 9 (1990)
- 3) M. Tamada, M. Asano, M. Yoshida and M. Kumakura: *Polymer*, 32, 2064 (1991)
- 4) 高橋善和, 飯島正行, 稲川幸之助, 伊藤昭夫: 真空, 28, 440

- 127