

1.2 蒸着重合法によるポリイミド薄膜の作製

日本真空技術(株) 筑波超材料研究所
高橋善和, 飯島正行

1.2.1 はじめに

蒸着重合法(vapor depositio polymerization)^{1) 2)}は、溶媒を用いないドライプロセスによる高分子膜の作製方法である。この方法は真空蒸着法を基本とするため、膜厚の精密な制御が可能で均一性に優れ、他の真空処理法と組み合わせが容易であるなどの特徴を持つ。また、ドライプロセスの特徴を生かした蒸着重合法独自の応用により、従来にない高分子薄膜を得る有用な手段である^{3, 4)}。

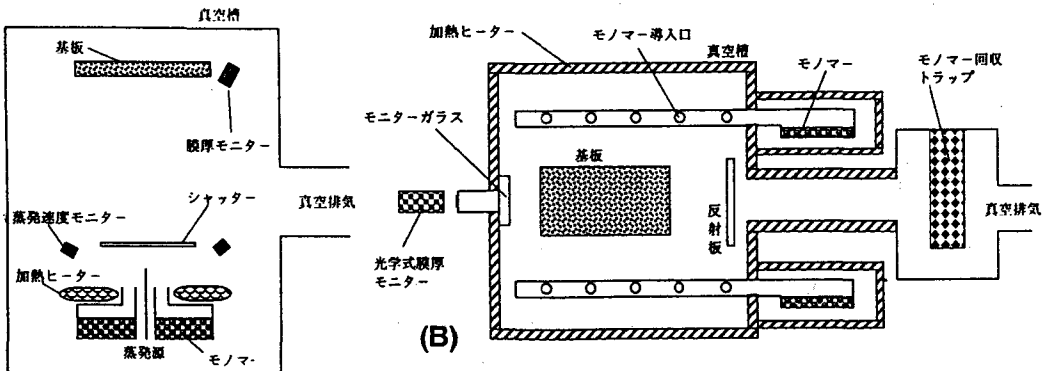
ポリイミド薄膜の実用的応用を考えた場合、絶縁膜などとして複雑にパターン形成された基板や複雑な形状を有する部品等へ被覆しようとする場合が多い。蒸着重合法は高真空中でモノマーを加熱蒸発させるため、通常の真空蒸着法と同様にモノマーの蒸気流には方向性があり、蒸発源に対向した基板面にしか薄膜を作製できない。従って従来の蒸着重合法は、平坦な基板にポリイミド膜を被覆する場合には有効な方法であるが、複雑な形状表面へポリイミド被覆を施そうとする場合はモノマー蒸気流が入射する方向によって膜厚の不均一な部分を生じる。

そこで筆者らは、こうした複雑形状表面や部品の全面をポリイミド薄膜で被覆する方法として、高温反応槽を用いた蒸着重合法を提案し、検討を行ってきた⁵⁾。この方法は、減圧下でピロメリット酸二無水物(PMDA)とビス(4アミノフェニル)エーテル(ODA)を加熱、蒸発させて高温(200℃程度)に保った反応槽に導入することによって反応槽内に置かれた基板全面にポリイミド薄膜を形成する方法である。

この小文では、成膜過程の考察を行うとともに高温反応槽を用いた蒸着重合法で得られるポリイミド薄膜と通常の蒸着重合法で得られるポリイミド薄膜および代表的なポリイミドフィルムであるKAPT ON⁶⁾との電気的・機械的・熱的特性比較について述べる。

1.2.2 成膜装置

実験に用いた2種類の蒸着重合装置(VEP-100A, VEP-3040日本真空技術)の模式図を図1(A)(B)に示した。通常の蒸着重合装置(A)では、真空槽内に2つの蒸発源を設置し、そ



(A)

図1 蒸着重合装置模式図 A: 通常の蒸着重合装置
B: 高温反応槽を用いる蒸着重合装置

それぞれ独立に蒸発速度モニターによって蒸発速度の調整を行う。基板温度は特に制御せず室温である。

高温反応槽を用いる蒸着重合装置 (B) では、真空槽全体をヒーターおよび温度調節器によって 200°C に制御する。基板は槽内に設置し、膜厚分布を均一化するための基板回転機構により毎分 1 回転の速度で回転させる。各モノマーの蒸発源容器は反応槽の端面フランジに 2ヶ所取り付け、それぞれ加熱用ヒーターの温度を制御することにより各モノマーの蒸発量を制御する。さらに蒸発したモノマーが反応槽内に均一に導入されるように槽内にモノマー導入管を設けてある。各導入管にはモノマー導入口が反応層の壁に対向して、複数個開口してあり、導入されたモノマーは一旦反応槽壁に吸着した後、再蒸発する。一方、反応槽の排気口には未反応モノマーが直接入射排気されないように反射板を設置してある。膜厚および成膜速度を監視するために反応槽のもう一方の端面にモニターガラスを取り付け光学式膜厚モニターによりガラスに付着した膜厚を測定する。

1.2.3 2種類の蒸着重合法で作製したポリイミド薄膜の比較

表 1 に高温反応槽を用いる蒸着重合法 (VDP-H: vapor deposition polymerization at high substrate temperature) と通常の蒸着重合法 (VDP-L: vapor deposition polymerization at low substrate temperature) の主な成膜条件を示す。両方法の大きな違いは真空槽および基板の温度である。以下、それぞれ VDP-H 法, VDP-L 法と表現する。

表 1. 蒸着重合条件

	VDP-L	VDP-H
真空槽・基板温度 (°C)	室温	200
モノマー蒸発温度 (°C)		
PMDA	133	200
ODA	120	180
成膜速度 (nm/s)	0.2	0.9
蒸着中圧力 (Pa)	1×10^{-3}	1×10^{-1}

VDP-L 法では、室温に保った基板には PMDA, ODA 各モノマーを蒸着により単独で付着させることが可能であるが、基板温度を高くするにつれ再蒸発が起り、再蒸発量が基板への蒸着による入射量を越すと膜は付着しない。表 1 の条件では基板温度が 80°C 以上になると膜が形成されないことは実験的に確かめられている⁷⁾。得られた膜は、図 2 に示した IR スペクトルからわかるように、1850 および 1780 cm^{-1} に PMDA のカルボニル基に起因する吸収があり、一部に未反応末端基が存在するポリアミド酸のオリゴマー状態と考えられる。

VDP-H 法では、基板温度が 200°C であるので、モノマーは常に反応槽壁や基板への吸着と再蒸発を繰り返す起こし、この際基板上に滞留している一方のモノマー (例えば PMDA) に他方のモノマー (例えば ODA) が衝突して重合反応を起こすと考えられる。得られた重合体はある程度の大きさになると蒸気圧が低くなり、再蒸発せずに次々に反応して高重合体となり膜が形成されると考えられる。成膜直後の膜は、図 3 に示すように未反応末端基に起因する IR 吸収はなく、50% 以上イミド化が進行していることがわかる。モノマー分

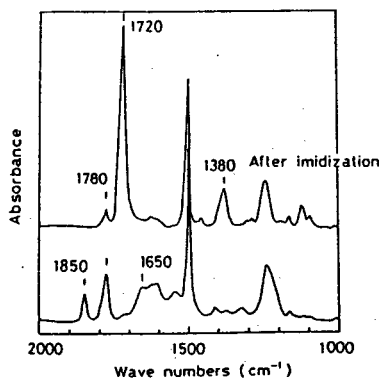


図 2 蒸着重合膜 (VDP-L) の IR スペクトル

子の基板表面上での滞留時間や反応速度論的な解釈は十分に解明できていないが、反応槽壁面全面がモノマーの供給源となるためあらゆる方向からモノマーが基板に入射し、基板全面にわたって膜が形成されるという説明が可能である。

それぞれの成膜機構からVDP-H法で得られるポリイミドは、VDP-L法により得られるポリイミドより重合度が大きいと考えられる。そこで、それぞれの方法で得られた膜を真空中で300℃1時間のイミド化処理を行った後、膜をナイフで削り取り、窒素雰囲気中で熱重量分析を行った。KAPTONフィルムとの比較を含めて結果を図4に示す。この図から5%および10%重量減少温度を読みとると、VDP-L法で作製したポリイミドはそれぞれ541℃、552℃、VDP-H法で作製したポリイミドは551℃、567℃、KAPTONが552℃、566℃である⁸⁾ VDP-H法で作製したポリイミドはVDP-L法で作製したポリイミドより、5%10%重量減少温度が10℃程度高く、またKAPTONフィルムと同等であることがわかった。

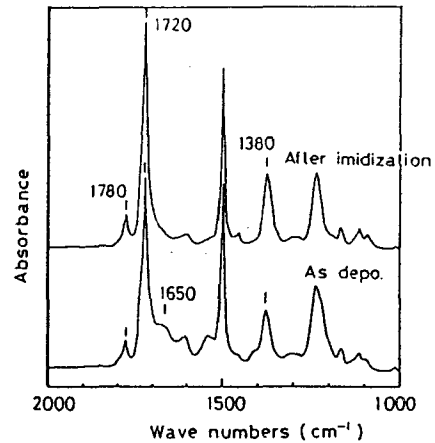


図3 蒸着重合膜 (VDP-H) のIRスペクトル。

熱重量分析の結果から、VDP-H法で作製したポリイミドは、KAPTONと同等の分子量を持つと考えられることから単独フィルムとして取り出し、機械的な特性評価が可能と思われる。そこでポリイミドとは密着性の弱いガラス基板に成膜し、イミド化後膜に適当な傷をいれ水中に浸すことによって剥離させポリイミドフィルムを得た。一方、VDP-L法で得たポリイミドは同様の手

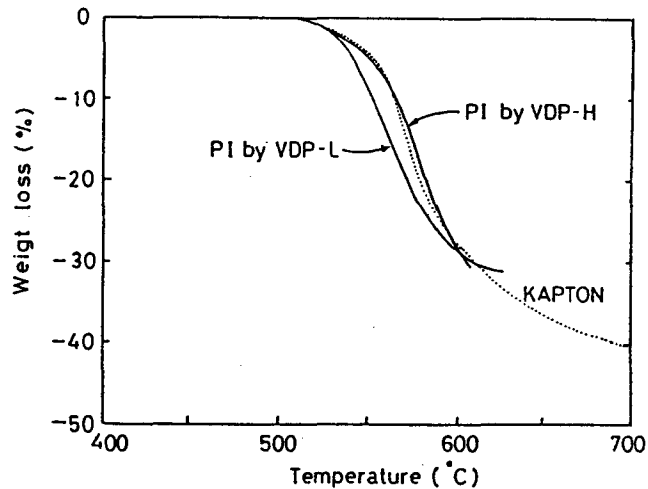


図4 ポリイミドの熱重量曲線。

法で基板から剥離させることは出来たが、機械的な強度が弱く、水面を波立たせると、膜に割れが生じ、フィルムとして取り出すことは出来なかった。

以上のようにして作製した短冊状の厚さ8.3μmのフィルムを用いて引張弾性率の測定および各温度での引張伸長率の測定を行った。図5は25℃から250℃までの引張弾性率を示す。室温でのKAPTONの引張弾性率は、3.8GPa (3.8×10⁹N/m²)であり、昇温とともに低下する。VDP-H法により作製したポリイミドは、約25℃で約4.0GPa (4×10⁹N/m²)でKAPTON同様昇温とともに低下するが、25℃では5%、250℃では約30%程度KAPTONの値を凌いでいる。この結果は、図6に示すように引張伸長率においても現れている。図6は、大気中、25℃、200℃、300℃で測定した引張応力とそのときの伸び率を示している。VDP-H法で作製したポリイミドは各温度ともKAPTONに比べ同じ引張応力を加えた場合伸びにくいことを示してい

る。具体的にはKAPTONは25℃で65%程度の伸びに対しVDP-H法で作製したポリイミドは22%、200℃、300℃ではKAPTONが100%以上伸びるのに対し、28-29%の伸びである。なお、VDP-H法で作製したポリイミドは、25℃で17.0 kg/mm²、200℃、300℃でそれぞれ11 kg/mm²の力で破断した。

以上のようにVDP-H法で作製したポリイミドフィルムは、KAPTONに比べ引張弾性率が高く、高温においても伸びにくい性質があることがわかった。

VDP-L法、VDP-H法で作製したポリイミドおよびKAPTONの電気的性質・機械的性質・熱的性質を表2に示す。電気的性質では薄膜という測定上の原因と思われるが、絶縁耐圧がKAPTONに比較して劣る他は、機械的性質、熱的性質で同等以上であり、本法が優れたポリイミド薄膜の形成法であると考えられる。

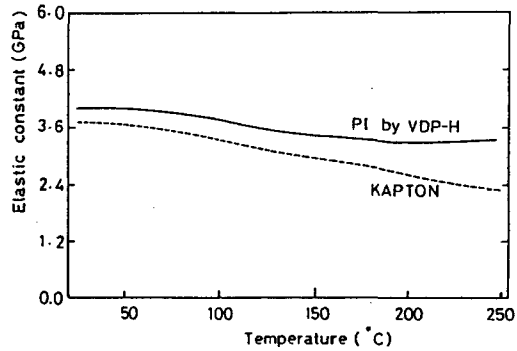


図5 ポリイミド膜の引張弾性率の温度依存性

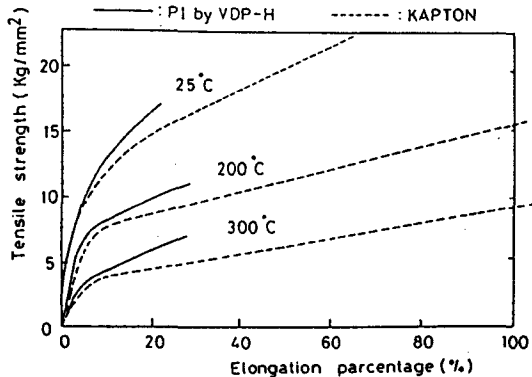


図6 引張応力 VS 引張伸張率

表2. ポリイミド膜の各種物性

	VDP-L	VDP-H	KAPTON
比誘電率(10kHz)	3.5	3.5	3.5
誘電正接(1kHz)	0.001	0.002	0.003
絶縁破壊強さ(25℃) kV/mm	180(4μm)	180(8μm)	276(25μm)
体積抵抗率(25℃) Ωcm	10 ¹⁶	10 ¹⁷	10 ¹⁶
引張強さ(25℃) kg/mm ²	--	17.0	17.6
弾性率(25℃) GPa	--	4.0	3.8
密度(25℃) g/cm ³	1.39	1.40	1.42
屈折率(25℃)	1.78		1.78
5%重量減少温度 (窒素中)℃	541	551	553 ⁰⁾
10%重量減少温度 (窒素中)℃	552	567	566 ⁰⁾

1.2.4 蒸着重合法の応用

従来、ポリイミド被覆を行う場合にはワニスなどに被覆したい部品を浸し乾燥させてイミド化する方法がとられているが、複雑な形状に均一な厚みのポリイミド膜が必要な場合でも穴や凹部分に液だまりなどが生じ不都合があったが、VDP-H法はその問題を解決することもできる。実際には、図7の写真に示すようなシリコンウェハを真空中で搬送する場合に用いる静電チャックの絶縁膜として利用されるなど、絶縁膜形成の新しい手法として発展しつつある。さらに、反応槽内に置かれたあらゆる耐熱性の材質に成膜が可能であることを利用して新しい黒鉛繊維の開発が工業技術院資源環境技術総合研究所で行われた⁹⁾。図8はVDP-H法により炭素繊維(CF)上にポリイミド膜を形成し、窒素ガス雰囲気中800℃および2800℃で1時間処理した複合繊維のSEM像である。図中(a)は、800℃で熱処理した複合繊維の断面である(HT800)。蒸着膜は、均一に付着していて基板であるCFと明確に区別がつく。2800℃で熱処理した繊維(HT2800)(b)-(d)では黒鉛化したポリイミド膜の構造が観察できる。

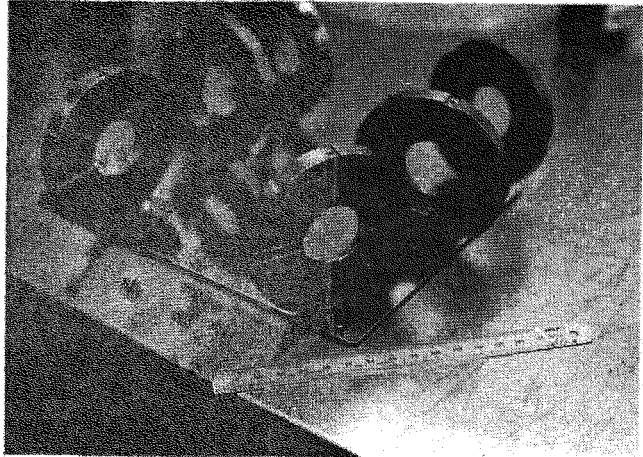


図7 蒸着重合法(VDP-H)によりポリイミドを被覆した静電チャック用部品

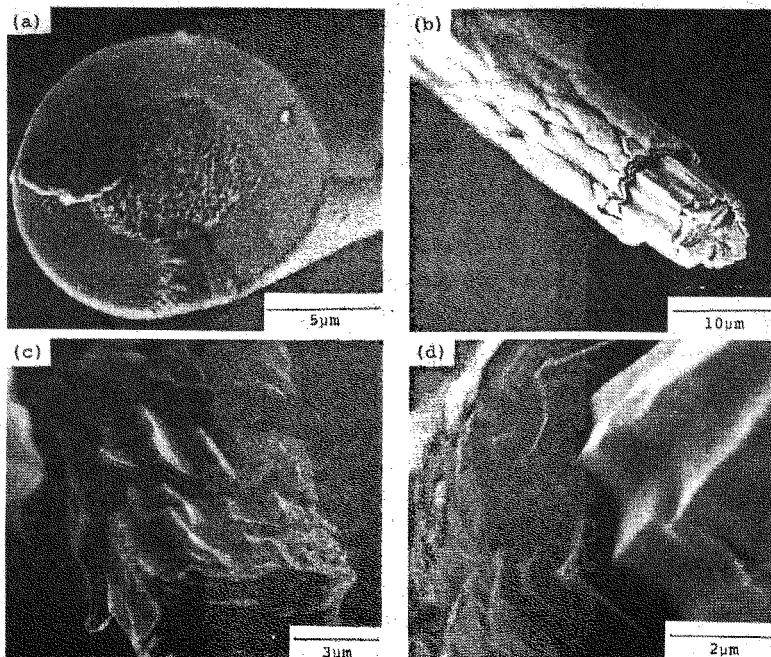


図8 熱処理したポリイミド被覆炭素繊維のSEM観察(a)HT800,(b)-(d)HT2800

図9に示すTEM観察の結果からも良好な黒鉛化が認められた。この繊維の電気的性質その他の物性に関しては現在検討中であるが、黒鉛層の良好な結晶性から軽量高導電性材料としての利用が期待されている。

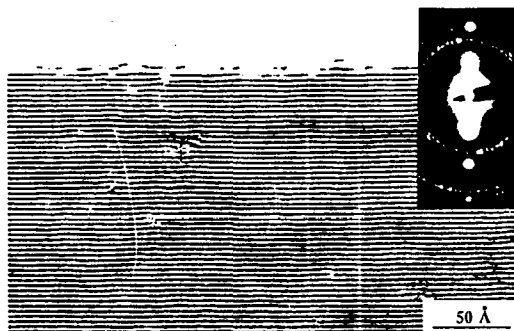


図9 HT2800の黒鉛化した部分の電子顕微鏡写真および電子線回折パターン

1.2.5 むすび

蒸着重合法は、高分子薄膜を作製する新しい方法として展開してきた。ここで述べた高温反応槽を用いた蒸着重合法は、電気部品の絶縁膜形成法として工業的に実用化されている。一方、従来の蒸着重合法も圧電・焦電性^{10, 11)}、光機能性薄膜^{12, 13)}の作製法として注目され、盛んに研究が行われている。近い将来、新しい機能を持ったポリイミド薄膜が蒸着重合法で作製され、実用化されることを期待したい。

文献

- 1) 高橋善和、飯島正行、稲川幸之助、伊藤昭夫, 真空 28, 440 (1985).
- 2) J. R. Salem, F. O. Sequeda, J. Duram, W. Y. Lee, R. M. Yang, J. Vac. Sci. Technol. A4, 369 (1986).
- 3) Y. Takahashi, M. Iijima, Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Imai, Macromolecules 24, 3543 (1991).
- 4) Y. Takahashi, M. Iijima, M. Kakimoto, and Y. Imai, J. Photopolym. Sci. Technol. 5, 351 (1992).
- 5) 高橋善和、飯島正行、柿本雅明、今井淑夫, 第40回高分子討論会講演予稿集 40, 2422 (1991).
- 6) H. Kobayashi, Jpn. Plastics, 34, 871 (1983).
- 7) 飯島正行、高橋善和, 真空 32, 531 (1989).
- 8) 横田力男、崎野隆弘、三田達, 高分子論文集 47, 207 (1990).
- 9) H. Hatori, Y. Yamada, M. Shiraishi, Y. Takahashi, Carbon 29, 679 (1991).
- 10) Y. Takahashi, M. Iijima and E. Fukada, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2245 (1989).
- 11) Y. Takahashi, M. Iijima, and E. Fukada, J. Appl. Phys. 70, 6983 (1991).
- 12) K. Kajikawa, H. Nagamori, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Ukisima, Y. Takahashi, M. Iijima and E. Fukada, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1737 (1991).
- 13) 吉村徹三、辰浦智、外山弥, 応用物理 61, 38 (1991).