

イオン化蒸着重合法による配向ポリマー薄膜の成膜技術

白井博明

有機材料の光・電子デバイスへの応用が注目されるに伴い、高品質の有機薄膜を形成する技術が求められるようになった。受動的機能の光学薄膜であっても、膜物性が均質であり、損失の少ないこと、基板への付着性がすぐれること、多層膜が形成できることなどが要求される。さらに分子中の双極子配向を制御することによって光非線形性などの能動的機能を発現する有機材料もあり、配向制御薄膜形成も重要な課題となる。有機材料は溶媒に溶解する物質が多く、溶液をコーティングすることによって簡単に薄膜を形成できる利点がある。しかしながらそのような方法では結晶性の低分子材料の均質な薄膜を形成することは困難であり、高分子材料であってもピンホールの発生、不純物の混入、膜の微視的構造を制御できないなどの問題もあり、多層積層構造の形成も容易ではない。このような問題を解決する手法として、物理的蒸着法による製膜を考えることができる。蒸着法はコスト的には必ずしも有利とはいえないが、低分子材料の薄膜形成には最もよく用いられる手法であり、真空中の清浄な環境で製膜できるため、光・電子デバイスの作製へ向けた高分子薄膜形成法としても有意義であると期待される。本稿ではイオンを援用した蒸着法をひとつの柱として高分子薄膜形成法、配向制御、および光・電子機能の発現について解説する。

1. イオンを用いた薄膜形成

通常の真空蒸着法は図1(a)に示すように、真空中で蒸発させた材料を基板表面に凝縮させて薄膜を形成する手法である。基板と蒸着分子の相互作用を利用すると、分子配向制御やエピタキシャル成長も可能である。しかしながら

成膜条件を制御する主なパラメーターは蒸発速度と基板温度のみであり、膜形成の自由度と制御性が十分とはいえない。また、基板に入射する分子の運動エネルギーは、蒸発温度を T 、ボルツマン定数を k とするとおおよそ $kT/2$ 程度であるが、蒸発温度は材料によってほぼ決まるので運動エネルギーを自由に制御することは困難である。そこで、成膜条件の自由度を増すとともに入射分子に運動エネルギーを与える方法として、イオンを援用した成膜法が提案されている¹⁾。その例としてプラズマ中で成膜する方法や希ガスイオンを照射しながら成膜する方法もあるが、イオン化蒸着法は蒸着分子の一部をイオン化して成膜する手法である。その原理を図1(b)に示す。高真空中で蒸発した分子に低エネルギー電子流を照射して一部イオン化し、その電流量と運動エネルギーを操作しながら薄膜を形成する。イオンの運動エネルギーは電荷を q 、基板とイオン発生源の電位差を V_a とすると qV_a で与えられ、電氣的に自由に制御できるのみならず、熱エネルギーに比べて数桁高い値を容易に与えることができる。

図2に薄膜形成におけるイオンの運動エネルギーの代表的な効果を模式的に示す。それらは基板表面原子に変位を与えて結晶成長核を作る効果 (a)、分子の表面移動 (マイグレーション) を促進する効果 (b)、表面の吸着不純物をスパッタークリーニングする効果 (c)、イオン注入により界面の密着性を向上させる効果 (d)、などである。通常の成膜に用いられるイオン加速電圧は数百 V 以下であり、過度のエネルギーはセルフスパッタリング、表面への照射損傷、分子内結合の解裂などを生ずる可能性もある。一方、イオンの電荷がもつ効果としては図3に示すように、(i) 電荷の表面エネルギー効果による核成長の促進、(ii) 電子励起効果による化学反応・重合の促進、(iii) 基板表面に形成した電界による双極子配向の制御、

東京農工大学工学部応用化学科 (〒184-8588 小金井市中町 2-24-16)
E-mail: usui@cc.tuat.ac.jp

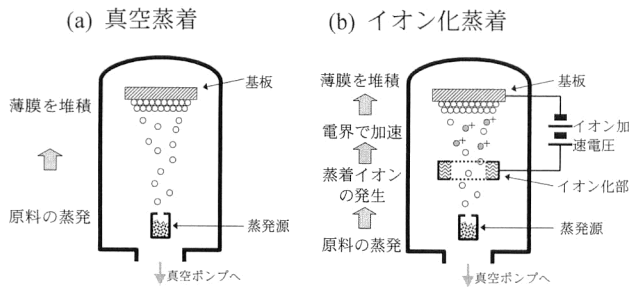


図1 (a) 真空蒸着法および (b) イオン化蒸着法の原理。

などが考えられる。イオン化蒸着法で用いられるイオン化率は通常 0.1~1% 程度である。

イオンを用いた手法はこれまで無機材料の薄膜形成を中心に用いられてきたが、筆者らは有機薄膜形成におけるイオン化蒸着の効果を検討してきた。その結果、低分子材料の成膜では、結晶性の改善²⁾ や不純物低減効果³⁾、それに伴う電気・光学的性質の改善⁴⁾ などが得られている。一般には高分子材料を蒸着することは容易でないが、材料によっては配向薄膜を直接蒸着することも可能であり、基板表面での反応による重合膜形成も可能である。本稿では、イオン化蒸着による高分子膜形成の例を紹介する。

2. 高分子の直接蒸着

分子量が比較的低く、分子間相互作用の弱い高分子材料の中には、直接加熱・蒸発させて薄膜を得ることができるものもある。その代表例がポリエチレン (PE) とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) である。いずれの場合でも

蒸着膜は分子量数千の直線状分子で構成されるため、分子が配向して結晶性のすぐれた膜が得られる。PE をガラス基板上に蒸着すると、分子鎖が基板面に垂直に配向した膜が得られ、500~1000 V のイオン加速を行うことによって結晶性が向上した²⁾。

PTFE は屈折率・誘電率が低く、光学的・電氣的損失が少ない特徴をもち、化学的にも安定性の高いすぐれた材料であるが、溶媒に不溶なため溶液法では製膜できない。そこで蒸着法による製膜が有意義となる。PTFE をガラス基板上にイオン化蒸着すると、分子鎖が基板面に平行に配向した膜が得られる。分子配向は基板温度の上昇とともに乱れる⁵⁾。この材料ではイオン加速は分子配向に大きな影響を与えなかったが、500 V 程度のイオン加速をすることにより膜の表面平坦性が向上し、ピンホール密度の減少や絶縁特性の向上が得られた⁶⁾。

3. 重合を伴う薄膜形成

高分子量のポリマー薄膜を蒸着するためには、モノマーを蒸着して基板表面で重合する手法を用いる必要があり、蒸着重合と呼ばれている。蒸着重合として最もよく知られている手法は、2種類の二官能性モノマーを共蒸着して基板上で縮重合または重付加によって高分子膜を生成する方法である⁷⁾。一方の成分にジアミンを用い、他の成分として酸二無水物を用いてポリイミドが得られ、ジカルボン酸塩化物を用いてポリアミド、ジイソシアナートを用いてポリ尿素などの膜を形成できる。これらのモノマーは比較

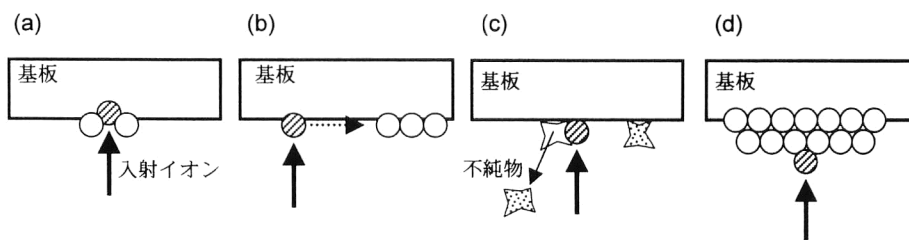


図2 薄膜形成におけるイオンの運動エネルギーの役割。(a) 核形成、(b) 表面マイグレーション、(c) スパッタークリーニング、(d) 密着性向上。

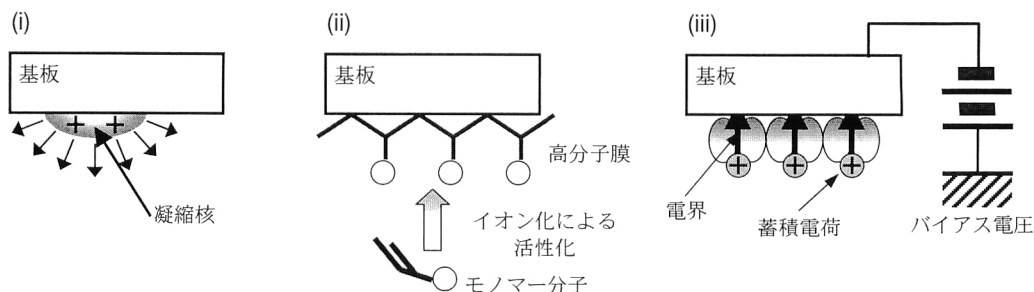


図3 薄膜形成におけるイオンの電荷の役割。(i) 核成長の促進、(ii) 化学反応の促進、(iii) 双極子の配向制御。

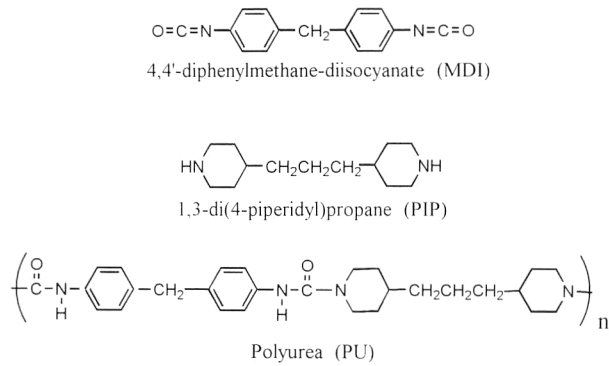


図4 ポリ尿素蒸着重合における原料モノマー PIP, MDI および生成するポリマー PU の分子構造。

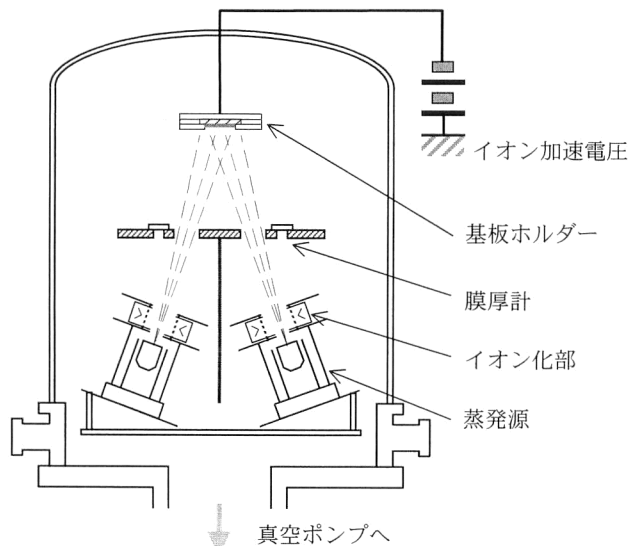


図5 イオン化蒸着重合装置の概略。

的反応性が高く、共蒸着によって容易に重合が進行する。ただし基板表面への両モノマーの供給速度をバランスさせる必要がある。

一方、単純な真空蒸着では重合しないが、蒸着時に何らかの方法で分子を活性化することにより、重合膜が得られる材料もある。たとえばアクリレートモノマーを紫外線照射⁹⁾あるいはイオン化⁹⁾して蒸着することによって、ビニルポリマーを得ることができる。この手法では単一のモノマーから連鎖反応によって重合膜が得られるため、共蒸着型に比較して技術的にも容易であり、高分子量の膜を得やすい。イオン化蒸着により電荷輸送性ビニルポリマーを合成し、有機発光素子へ応用することもできる⁹⁾。

4. イオン化蒸着によるポリ尿素膜形成

4.1 ポリ尿素の成膜

蒸着重合の原理をイオン化蒸着法に適用し、ジアミンとジイソシアナートを共蒸着すると、ポリ尿素薄膜を合成す

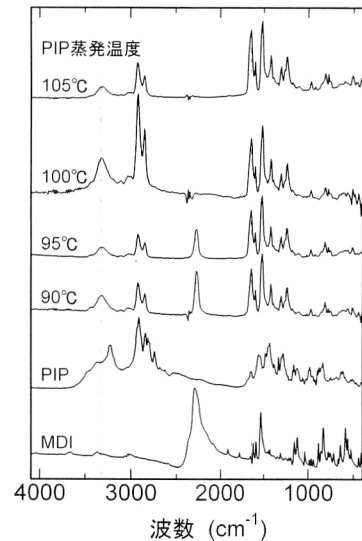


図6 蒸発温度を変えて作製した膜および蒸着原料モノマーの赤外吸収スペクトル。

ることができる¹⁰⁾。ポリ尿素は透明性が高く熱的安定性にもすぐれているのみならず、尿素結合が双極子モーメントをもつため、これを配向させることにより非線形光学効果、圧電効果などの機能を発現させることができる¹¹⁾。従来非線形高分子材料の双極子配向を制御するためには、膜に高い電界を加えて加熱するポーリング処理が行われてきた。しかしながらガラス転移点以下の温度であっても配向が徐々に熱緩和する問題がある。これを解決するためには剛直な高分子の主鎖に双極子をもたせるなど、熱的安定性の高い分子設計が必要となるが、そのような材料は逆にポーリングが困難となる。イオン化蒸着重合では、基板に印加したイオン加速電圧と成長中の膜表面に蓄積したイオンの電荷によって発生する強い電場のもとで重合と膜成長が進行する。したがって移動度の高いモノマーや自由度の大きい成長末端が配向しながら高分子固体薄膜が構築されるので、安定な双極子配向を作り付けることが可能になると予想される。

図4に蒸着原料モノマーである1,3-ジ(4-ピペリジル)プロパン (PIP) と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、および生成が予想されるポリ尿素 (PU) の構造式を、図5にイオン化蒸着重合装置の構造を示す。各モノマーを独立の蒸着源にセットして同時蒸着し、基板にはイオン加速表面電界形成のためのバイアス電圧を加える。基板温度は室温でも重合が進行した。逐次重合において重合度を上げるためには、両モノマーが等モルで供給される必要があり、蒸発温度の選定が重要となる。図6にMDIの蒸発温度を140°Cに固定し、PIPの蒸発温度を変えて作製した薄膜および各モノマーの赤外吸収スペクトル

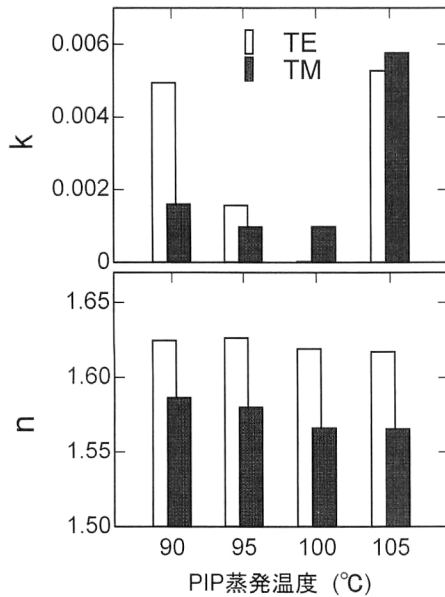


図7 蒸発温度を変えて作製した膜の屈折率 n および消衰係数 k .

を示す。MDI 末端のイソシアナート基の吸収 (2290 cm^{-1}) は PIP の蒸発温度の上昇とともに減少し、PIP 蒸発温度が 100°C 以上ではほとんど検出されなかった。一方で尿素結合の $\text{C}=\text{O}$ に起因する吸収 (1640 cm^{-1}) が増大した。また膜には PIP 末端の $\text{N}-\text{H}$ の吸収 (3227 cm^{-1}) は見られず、尿素結合の $\text{N}-\text{H}$ のブロードな吸収が 3330 cm^{-1} 付近に現れた。この結果より MDI 蒸発温度 140°C に対し PIP 蒸発温度を 100°C とするのが重合に最適な蒸着条件であると考えられる。この条件で PU の成長速度は毎分約 15 nm であった。図7に各 PIP 温度で作製した膜の屈折率 n および消衰係数 k をモードライン法で測定した結果を示す。蒸発温度を最適化することによって屈折率が減少し、異方性が增大するとともに、消衰係数が減少した。

4.2 非線形光学効果

イオン化蒸着 PU 膜の光非線形性を調べる目的でメーカーフリッジ法による第二高調波発生 (SHG) を測定した結果を図8に示す。一次光は Nd-YAG レーザー (波長 1064 nm) であり、一次光、二次光いずれも p 偏光とした。イオン加速電圧 (V_a) が 550 V 以下で作製した膜は双極子が垂直配向した場合に見られる典型的なフリッジパターンを示し、加速電圧の印加によって SHG 強度が増大した。一方 V_a を 1050 V まで上昇すると、一次光入射角度が 0° でも SHG が観察され、通常の垂直配向膜とは異なる特異なメーカーフリッジとなった。なお、 V_a を印加しなくても SHG が得られるのは、蒸着膜が自発的に配向する性質を反映している。この測定結果から算出した非線

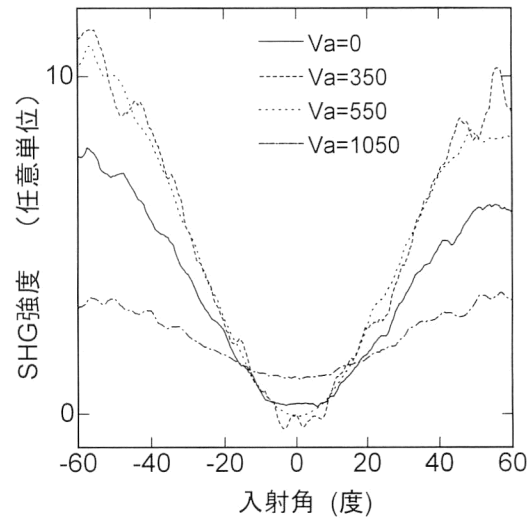


図8 イオン加速電圧 V_a を変えて作製したポリ尿素薄膜のメーカーフリッジ曲線。

表1 イオン加速電圧 V_a を変えて作製した PU 膜の非線形光学定数 d .

	V_a (V)			
	0	350	550	1050
d_{31} (pm/V)	0.13	0.15	0.16	—
d_{33} (pm/V)	0.04	0.18	—	—

形光学定数 d_{31} および d_{33} を表1に示す。加速電圧の増大に伴い d 定数が増加するが、通常のポーリング膜とは異なり $d_{33}=3d_{31}$ の関係は成立しない。さらに、加速電圧が高い試料では一軸配向モデルでは d 定数の算出が不可能であった。これらの結果から、イオン加速電圧が膜の双極子配向に影響を与えることがわかる。なお、通常のポーリング膜とは異なった特殊な配向が生ずる可能性が示唆されるが、これは後述するように分子構造に起因するものと考えられる。

4.3 電気光学・圧電効果

双極子配向によって発現する機能としては、高調波発生以外にも電気光学効果や圧電効果があり、これらを利用すると光変調素子への応用も可能となる。ガラス基板上に金 (46 nm)/PU (600 nm)/金 (40 nm) からなるサンドイッチ構造を作製し、電場変調全反射減衰 (ATR) 法による電気光学効果の測定を行った。図9に測定系の概念図を示す。基板裏面よりカップリングプリズムを介してヘリウムネオンレーザー光を入射し、基板側の金電極を通してしみ出すエバネセント波によって PU 膜中に導波モードを励起する。レーザー光の入射角度を走査すると、導波モードが共鳴する条件で反射率にディップが現れる。さらに2枚の金電極に交流電圧を印加して、反射率の変調成分を検出す

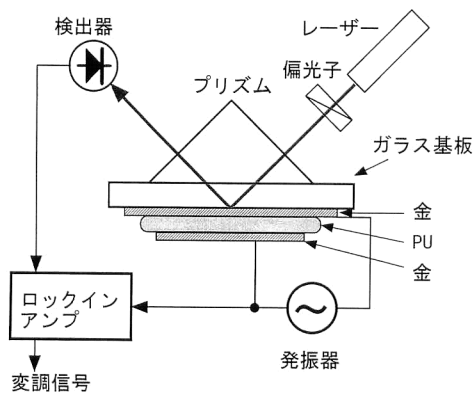


図9 電場変調全反射減衰 (ATR) 測定系の概念図。

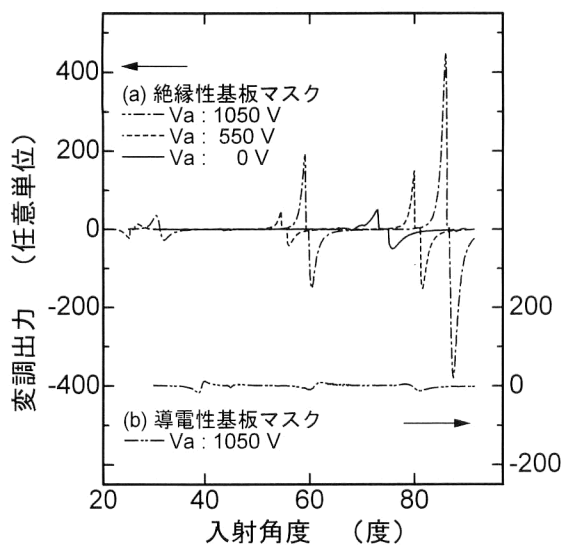


図10 イオン加速電圧を変えて作製した膜の ATR 変調出力。基板表面の蒸着マスクが絶縁性の場合(a)と導電性の場合(b)で比較を行った。

ることによって屈折率と膜厚の変化が算出でき、電気光学効果と圧電効果を評価することができる¹²⁾。

図10に異なったイオン加速電圧で作製した膜の電場変調 ATR の変調出力を比較する。高いイオン加速電圧を印加することにより変調出力が増大しており、製膜時の電界によって双極子配向を制御できることが示唆される。なお、図中の曲線 (b) は基板ホルダーの蒸着マスクに導電性材料を用い、膜表面の電荷の蓄積が少ない条件で成膜した場合の結果であり、大きな変調出力は得られなかった。このことからイオンの電荷が基板表面に作る電界が双極子配向に重要な役割を果たすことがわかる。図10の結果から求めた膜の圧電定数 d および電気光学定数 r を図11に示す。一般にイオン加速電圧の増大に伴いこれらの定数が大きくなる傾向があるが、図10と対比すると、ATR 反射率の変調には圧電効果が大きく寄与することが示唆される。

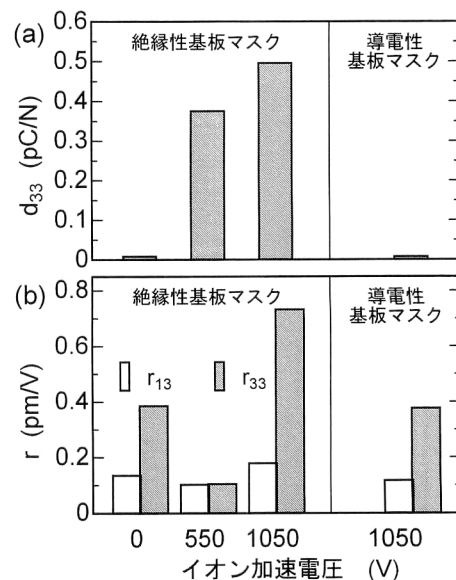


図11 ATR 測定より求めた圧電定数 d および電気光学定数 r 。

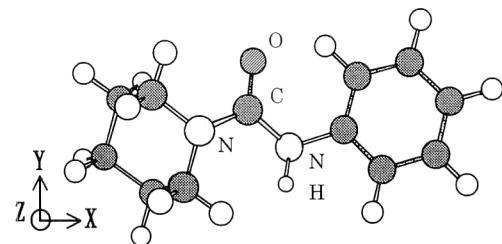


図12 ポリ尿素を構成する基本分子ユニット。

4.4 分子構造と双極子配向

SHG 測定、ATR 測定いずれの結果でも、イオン化蒸着による電界中での重合膜形成が双極子配向に影響を与えるが、非線形光学定数や電気光学定数は必ずしも単調な増大を示さない。その理由はこのポリ尿素のもつ特異な分極の性質に関係すると考えられる。図12にこのポリ尿素を構成する基本ユニットを示す。半経験的分子軌道プログラムパッケージ (MOPAC) による計算を行うと、分子軸を X 方向にとった場合、双極子モーメント μ はほぼ Y 軸の尿素 $C=O$ 結合の方向となるが、分極率 α の最大成分は α_{YY} (3.55×10^{-23} esu, esu は静電単位) ではなく α_{XX} (4.95×10^{-23} esu) である。さらに二次の超分子分極率 β の最大成分も β_{YYY} (-0.157×10^{-30} esu) ではなく、 β_{YXX} (0.962×10^{-30} esu) である。このことは双極子を一軸に配向させても必ずしも非線形光学効果が最大にはならないことを示している。

このような問題を避けるための分子設計例として、図13に示すようにアゾ色素を側鎖にもつポリ尿素の重合を考慮することができる。この例では超分子分極率に最も大きな寄与をするのはアゾ基であり、この部位を配向させるこ

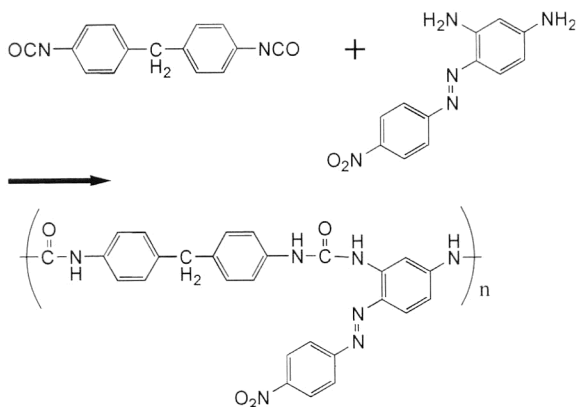


図13 アゾ色素を側鎖にもつポリ尿素の重合反応。

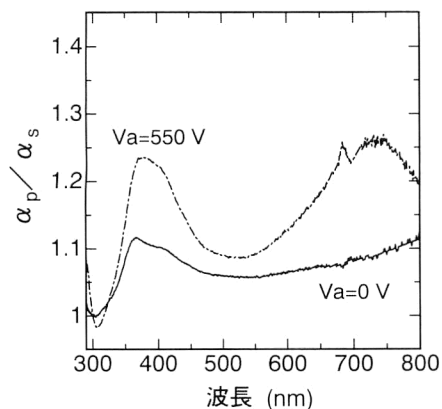


図14 イオン加速電圧0 Vおよび550 Vで蒸着重合したアゾ含有ポリ尿素薄膜のpおよびs偏光での吸収係数 α_p 、 α_s の比。

とによって大きな非線形光学定数を得ることができる。イオン加速電圧0 Vおよび550 Vで作製したアゾ含有ポリ尿素膜の光吸収の二色性を図14に示す。ここでは膜面に45°の角度で入射したp偏光とs偏光での吸収係数 α_p と α_s の比をとった。電圧を印加して成膜することにより明らかに二色性が増大しており、イオン化蒸着によってアゾ色素を配向できることがわかる。

本解説では材料自体やデバイス構造ではなく、薄膜形成の立場から有機光機能薄膜について述べた。これまでのデバイス開発では材料の開発と素子の開発は独立に進められることが多く、前者は化学系、後者は物理系の仕事と考えられがちであった。しかしながら材料の高機能化とデバイスの薄膜化が進むにつれて、両者を統合して考えることも必要となってくる。本解説で示したように、薄膜形成は単なるコーティング技術ではなく、高分子の合成や分子構造制御と密接な関連をもつ。工業的にはスピコーティングやブレードコーティングがコスト的には有利であるが、今後開発される新しい薄膜形成の手法では、分子レベルでの材料開発をコンセプトとして取り入れる必要があると考え

られる。

本稿ではイオン化蒸着の光非線形高分子薄膜形成への応用を中心に解説したが、低分子系有機材料や電荷輸送性高分子薄膜の形成にも応用することができ、有機発光素子の作製も試みている。今後ともドライプロセス、ウェットプロセスを問わず、材料・デバイス開発における薄膜形成技術への認識が高まることを期待したい。

文 献

- 1) 高木俊宜：“薄膜形成におけるイオンの役割”，日経エレクトロニクス，No. 279，188-214.
- 2) H. Usui, I. Yamada and T. Takagi: “Anthracene and polyethylene thin film deposited by ionized cluster beam,” J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) 52-60.
- 3) H. Usui, H. Kameda and K. Tanaka: “Ionization-assisted deposition of Alq₃ films,” Thin Solid Films, **288** (1996) 229-234.
- 4) H. Usui, K. Tanaka, H. Orito and S. Sugiyama: “Ionization-assisted deposition of 8-hydroxyquinoline aluminum for organic light emitting diode,” Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 987-992.
- 5) H. Usui, H. Koshikawa and T. Tanaka: “Effect of substrate temperature on the deposition of polytetrafluoroethylene by an ionization-assisted evaporation method,” J. Vac. Sci. Technol., **A13** (1995) 2318-2324.
- 6) H. Usui, H. Koshikawa and K. Tanaka: “Characteristics of polytetrafluoroethylene thin films prepared by ionization-assisted deposition,” IEICE Trans. Electron., **E-81-C** (1998) 1083-1089.
- 7) Y. Takahashi, M. Iijima, K. Inagawa and A. Itoh: “Synthesis of aromatic polyimide film by vacuum deposition polymerization,” J. Vac. Sci. Technol., **A5** (1987) 2253-2256.
- 8) M. Tamada, H. Koshikawa, F. Hosoi, T. Suwa, H. Usui, A. Kosaka and H. Sato: “UV polymerization of triphenylamine-methylacrylate thin film on ITO substrate,” Polymer, **40** (1999) 3061-3067.
- 9) 小坂篤司, 田中邦明, 佐藤壽彌, 白井博明, 玉田正男, 越川博, 諏訪 武: “トリフェニルアミン誘導体薄膜の蒸着重合”, 電気学会誘電・絶縁研究会資料, **DEI-97-84** (1997) 29-34.
- 10) H. Usui, H. Kikuchi, T. Tanaka, S. Miyata and T. Watanabe: “Deposition polymerization of polyurea thin films by ionization-assisted method,” J. Vac. Sci. Technol., **A16** (1998) 108-113.
- 11) X. T. Tao, T. Watanabe, D. C. Zou, S. Shimoda, H. Sato and S. Miyata: “Polyurea with large positive birefringence for second harmonic generation,” Macromolecules, **28** (1995) 2637-2643.
- 12) V. Dentan, Y. Lévy, M. Dumont, P. Robin and E. Chastaing: “Electrooptic properties of a ferroelectric polymer studied by attenuated total reflection,” Opt. Comm., **69** (1989) 379-383.

(1999年9月29日受理)