

# ポリ尿素薄膜コンデンサの作製と評価

福島県ハイテクプラザ ○渡部一博、伊藤嘉亮、本田和夫、藤井正沸、酒井勝雄

## 1.はじめに

一般的な有機材料の特徴に軽量性、柔軟性があるが、それらの他にも、官能基や分子構造の多様性から分子デバイスの可能性などが最近大きな関心を集めている。

芳香族ポリ尿素（以下PUと記す）は主鎖中に尿素結合（ $-NH-CO-NH-$ ）をもつポリマーである。NHとCOは分子間水素結合をするため、PUは主鎖に $-NH-CO-O-$ を含むポリウレタンや $-NH-CO-$ を含むポリアミドに比べNHの密度が高く、分子間相互作用が強く高結晶性である。このため、有機溶媒に不溶であり従来の方法、すなわちウエットプロセスでは薄膜形成が困難であった。

これに対し、蒸着重合法を採用することにより溶液、溶媒が不要となりPU薄膜のようなポリマー薄膜形成が可能となる。また、この手法を用い、かつ尿素結合部にある大きな双極子モーメントを一方向にそろえる（配向処理する）ことにより圧電性、焦電性、非線形光学効果などの特異な機能をもった薄膜を作製することが可能となる<sup>1~4)</sup>。また、最近では光透過性（透明性）および組成を選択した薄膜形成の可能性から光導波路など光学素子への応用研究も盛んになってきている<sup>5, 6)</sup>。

PUの特徴としては、前述した尿素結合に由来する圧電機能の他に、絶縁体あるいはドープや原料、構造変更による半導体機能などの電子機能性がある。現在、パッシベーション膜をはじめ基板材料にも用いられている最も有名な耐熱性絶縁有機材料としてポリイミドがある。これに対しPUは、付加重合反応により合成できるため、加熱脱水による副生成物や体積収縮がなく、また、金属との密着性も良く複合化にも適している。これらのことは、コンデンサなどの基本的電気素子やセンサ材料としてPU薄膜を用いる際に有利なことである。

このように、他のポリマーと異なる経緯でPUは最近注目を集めているものの、研究の歴史が長いポリイミドなどと比較すると未だに研究報告は少ない。

現在、有機薄膜は分子デバイスなどの基礎研究だけでなく、以下のように実用化も期待されている。

電気素子に有機薄膜を応用することによって従来小型化が困難であった部品、製品を薄膜化、軽量化したり、高周波対応にしたり、フレキシブル基板の特性を生かしたまま機能を発現したりすることが可能になる。コンデンサなどの基本的な電気素子についても例外ではなく、小型化などのニーズは特に携帯機器の部品で根強い。

しかしながら、ポリマーの構造を制御し、かつ薄く形成することが難しいため、安定な高機能性ポリマー薄膜の実用化は非常に少ない。蒸着重合法がこれに対する解決法として提案されたが、その蒸着重合法についても反応速度、均一性や無機薄膜との密着性など不明な点が多く、研究開発する必要性が高い。これまでの蒸着重合に関する研究報告においては、学問的な面から分子構造や配向性、機能性に興味をおいたものが多く、より実用的な面、すなわち生産技術的な面から均一性や再現性、ノウハウを報告したものは少ない。

そこで、本研究では蒸着重合法によるPU薄膜の作製について蒸発源の構造やバッチ時間にも着目しながら、実用的な面から取り組み、成膜のノウハウを蓄積することとした。

構造を制御して機能性薄膜を得るためには、成膜条件が重要である。そこで、モノマーの蒸発温度とPU薄膜の組成の関係および均一性を確認するため、膜厚や組成のムラを調べた。さらに、作製した薄膜の電気特性を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1. 実験装置

PU薄膜の成膜装置としては有機薄膜形成装置VEP-1000（日本真空技術（株）製）を用いた。蒸発源は基板の中心に向かって傾いて対向している。また、ヒータからの輻射熱が基板に到達しない構造になっている。

使用した蒸発セルは、真鍮製るつぼに銅リボンを巻き、シースヒータ管に接触した構造になっている。200℃以上までは加熱できないものの、熱伝導の良い材料で構成されているため局所加熱がなく、熱の出入りがスムーズなので熱安定性の低いあるいは熱伝導率の悪い有機物に対しても均一な加熱が可能である。比較的低い温度で蒸着する有機物に非常に適した蒸発セルである。ここでは、モノマー温度のモニターにK型熱電対を用い、るつぼ受け制御用熱電対および電離真空計とともに出力をポータブルハイブリットレコーダHR1300/3750（横河電機（株）製）に記録した。

電極薄膜の成膜装置としては、無機薄膜形成装置VEP-1000（日本真空技術（株）製）を用いた。

薄膜の評価装置としては、以下に示したものを使用した。

評価項目	評価機器
膜厚測定	DEKTA K3030（日本真空技術（株）製）
元素分析	CHNS-O元素分析装置EA-1108（Fisons社製）
示差走査熱量測定（DSC）	モジュレイテッド示差走査熱量計2920型M-DSC（TA Instrument社製）
赤外線吸収分光（IR）	WINSPEC100（日本電子（株）製）
インピーダンス周波数特性（1kHz）	LF IMPEDANCE ANALYZER HP4192A（日本ヒューレット・パッカード（株）製）
インピーダンス周波数特性（100kHz～500MHz）	NETWORK/SPECTRUM ANALYZER HP4195A（治具はIMPEDANCE TEST ADAPTER 41951-61001およびSPRING CLIP FIXTURE. 16092A）（日本ヒューレット・パッカード（株）製）

### 2.2. PU薄膜の作製

PU薄膜の作製においては、以下のような重要性から、膜作製確認後は成膜条件と作製される薄膜の組成および均一性を調査した。

ここで組成とは、従来のウェットプロセスにおける原料モノマーの混合比と同等の意味であり、得られる膜特性に影響する重要な要素の一つである。ポリイミドにおいても組成によって分子量の大小が変化し、膜が脆くなったりすることが知られている。PU薄膜の圧電性や焦電性についても原料モノマーのバランスが取れたものほど高い機能を示すことが分かっている<sup>7)</sup>。このように、機械的特性だけでなく電気的特性についても組成が影響するので、組成を調整することは多様な特性を持たせる上で重要なことである。

一般的な無機薄膜や単一有機物の蒸着において膜厚分布は蒸発源と基板の配置のみによって決まるが、蒸着重合においては成膜がモノマーの反応を伴うため、反応ムラがどの程度発生するか膜厚や組成評価によって把握することが重要である。

### 2.2.1. PU 薄膜の作製

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (以下MDAと記す) と 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (以下MDIと記す) (両試薬は和光純薬工業 (株) 製) をそれぞれ 103℃、69℃で蒸発させ、Al膜付きガラスにPU薄膜を形成した (Fig. 1)。

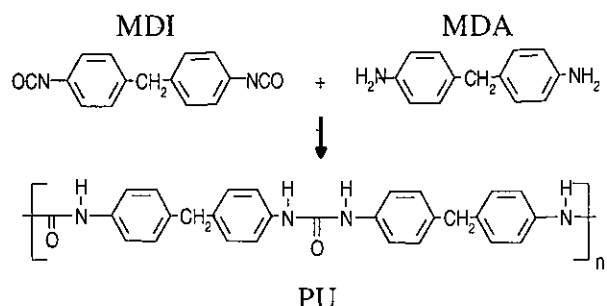


Fig. 1 PUの生成反応

真空度が安定してから成膜を行った。なお、この時モノマー加熱から成膜までに要する時間は約40分間であり、成膜後は、約30Paまで窒素を導入し、MDIが融点37℃まで冷却されるのに約90分間であった。

### 2.2.2. PU 薄膜の組成評価

MDAを90~110℃、MDIを60~80℃、真空度2~9×10<sup>-3</sup>Pa、基板温度20℃の条件で成膜を行った。それらの試料について、元素分析およびDSCにより組成および重合反応の確認を行った。

### 2.2.3. PU 薄膜の均一性評価

□70mmのAl膜付きガラスを基板として一辺5mmの格子状にPU薄膜を成膜し、面内の膜厚ムラ、組成ムラ評価試料を作成した。PU薄膜はMDA:109℃、MDI:68℃、基板温度20℃、真空度2.5×10<sup>-3</sup>Pa、成膜時間10分で作製した。

### 2.2.4. PU 薄膜の電気特性評価

PU薄膜の電気特性を調べるため、PU誘電層をAl電極で挟んだ構造に薄膜コンデンサを作製した。作製にあたってはスパッタにより下部電極を形成し、真空を保ったままゲートバルブを介して接続された有機薄膜形成装置に基板を搬送しPU薄膜を形成、再び基板を搬送しスパッタによって上部電極を形成した。

基板としてはスライドガラスを用いた。Al薄膜は、Alターゲット (純度99.999%、真空冶金 (株) 製) から基板-カソード間距離250mmにおいてカソードRF95W、コイルRF27W、真空度2.7×10<sup>-1</sup>Pa、成膜速度2.9nm/分の条件でスパッタ成膜し、PU薄膜をMDA:103℃、MDI:66℃、基板温度25℃、真空度3.7×10<sup>-3</sup>Pa、成膜速度0.6nm/秒で成膜した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1. PU 薄膜の作製

PU薄膜の膜厚は344nmであった。PU膜のIRは、モノマーのスペクトルを単に重ねあわせたものとは異なり1650cm<sup>-1</sup>の尿素結合による吸収が現れている。また、MDAのIRは3330cm<sup>-1</sup>のNH伸縮振動による吸収ピークが鋭いものに対して、PU

膜ではなだらかになっている。MDIのNCO伸縮振動による $2270\text{ cm}^{-1}$ のピークがあり、未反応の官能基が存在することが分かるが、成膜直後のPU薄膜は、5個程度のモノマーを含むオリゴマーからなることが知られており<sup>7)</sup>、これを適当な条件でアニールすることにより重合反応が進む。そのアニール後のPU薄膜のIRスペクトルにおいては、重合反応が進んだことにより、官能基であるNCOやNH<sub>2</sub>に帰属する吸収がなくなった。以上のようにPU薄膜の形成が確認された。

### 3.2. PU薄膜の組成と成膜条件の関係

バランスが取れたPU膜の元素分析においては分子構造からC:H:N:O=75.0:5.4:12.5:7.1の理論値に近く、DSCにおいては120℃付近で重合発熱がある。これらのデータと同条件で成膜した試料のIRを照らし合わせることで、IRのみによりおよその組成を評価できるようにした。なお、本装置において成膜されるPU薄膜の組成は実験した範囲において、MDA温度=MDI温度+(35~25)の範囲でほぼバランスであった。

### 3.3. PU薄膜の均一性

基板上のMDA蒸発源に一番近い箇所とMDI蒸発源に一番近い箇所において、PU薄膜には18%(420nmと350nm)の膜厚ムラがあった。これは、MDAの方がMDIよりも基板滞在時間(吸着-再離脱時間)が長く、反応効率が高いためと考えられる。また、差スペクトルからほとんど組成ムラはないことが分かった。これらのことから、MDIの蒸発量をもう少し増やして成膜を行えば膜厚ムラは減少すると考えられる。

### 3.4. PU薄膜の電気特性

膜厚はAl:90nm、PU:360nmであった。なお、スパッタ中の基板温度は最高45℃であった。作製した薄膜コンデンサの周波数特性評価を行った結果、1kHzにおいて容量3.21nF、誘電損失0.007、比誘電率は4.4であった。作製されたコンデンサは5MHz程度まで安定な容量を保持して動作することが分かった。

## 4. まとめ

蒸着重合法により4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)から芳香族ポリ尿素薄膜(PU)を作製した。このPU薄膜の作製において成膜条件と組成や均一性の関係を調べると共にノウハウを蓄積した。その結果、適切な条件で成膜を行うことにより均一な膜が得られることが分かった。

### 参考文献

- 1) Y. Takahashi, *et. al*: Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989)L2245
- 2) Y. Takahashi, *et. al*: J. Appl. Phys. **70**(1991)6983.
- 3) K. Kajikawa, *et. al*: Jpn. J. Appl. Phys. **30**(1991)L1737.
- 4) H. S. Nalwa, *et. al*: Electron Lett. **28**(1992)1409.
- 5) S. Herminghaus, *et. al*: Ferroelectrics **171**(1995)191.
- 6) H. Usui, *et. al*: J. Vac. Sci. Technol. **A16**(1998)108.
- 7) X. S. Wang, *et. al*: Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)2768.