

## 縮合系高分子の超薄膜化技術

## Thin Film Technology of Condensation Polymers

柿本 雅明\*・今井 淑夫\*\*

Masa-aki Kakimoto Yoshio Imai

表1 高分子超薄膜の作成法

乾式薄膜形成法
蒸着重合法
プラズマ重合法
物理気相成長法
湿式薄膜形成法
溶液塗布法
電解重合法
水面展開法
(ラングミュアプロジェクト法)

## 1. はじめに

最近、エレクトロニクス関連分野を中心として、高分子超薄膜に大きな関心が寄せられている。この背景には、より高性能化（軽薄短小化）された材料の開発と、本来絶縁体として取り扱われてきた高分子材料の高機能化による新しい機能素子への応用という期待が込められている。一般に、超薄膜とはどの程度の厚さの膜を指すのか、その厚さの定義ははっきりしていないが、ここでは1 μm以下の膜を指すとしたい。その中で最も薄いものは、0.5~2 nmの単分子膜であり、本稿ではここまで言及したい。

高分子超薄膜の作成法には、大きく分けて乾式法と湿式法があり、これらはさらに大まかに表1のように分類される。本稿においては、表1の分類に従い、かつ、高性能、高機能を持った高分子の多い縮合系高分子を中心に取り上げ、これを超薄膜化する方法について概観したい。

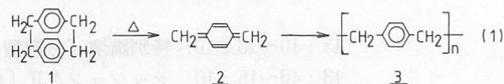
## 1. 乾式薄膜形成法

## 2.1 蒸着重合法

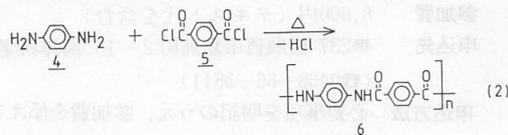
表1にあげた三種の乾式薄膜形成法のうち、純粋に化学的と言える方法が蒸着重合法であり、化学構造の明確な重合体薄膜を与えるが、他の二つの方法においては、その化学構造が必ずしも明確ではない。

蒸着重合法の最初の例は、〔2.2〕パラシクロファン<sup>1</sup>の熱分解蒸着重合によるポリ-p-キシリレン（PPX）フィルムの製造である<sup>1)</sup>。〔2.2〕パラシクロファン1を真空下に蒸発させ、高温に加熱すると式(1)に示すように、高反応性のp-キシリレンモノマー2が生成する。これを室温まで急冷すると自然に重合して、反応器壁面ないしは基板上にPPX 3の薄

膜（分子量：約50万）を形成する。融点が420 °C、ガラス転移点T<sub>g</sub>が80 °Cの特異なエンジニアリングプラスチックであり、UCC社から“Parylene-N”フィルムとして商品化されている<sup>2)</sup>。最近、エビタキシャル重合が試みられている<sup>3)</sup>。



Ikedaはp-フェニレンジアミン4とテレフタル酸クロリド5を常圧下で高温に加熱して気化させ、加熱基板上で蒸着重合を起こさせて、式(2)に示す反応によりアラミド（PPTA）6の薄膜を得ることに成功した<sup>4)</sup>。蒸着温度が170 °C以上するとき、基板（アルミホイル）上に密着した高分子量〔固有粘度>2.5（硫酸中）〕の透明なアラミド薄膜が得られている。



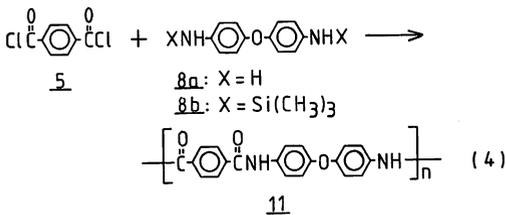
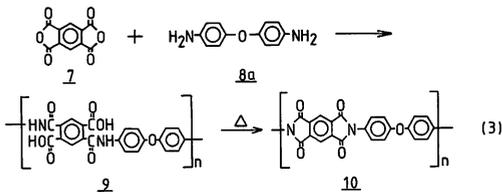
高橋ら<sup>5)</sup>とSalemら<sup>6)</sup>は、それぞれ独立に、無水ピロメリト酸7とビス（4-アミノフェニル）エーテル8aを高真空下で加熱して金属やセラミックスなどの基板上に蒸着させ、次いでこの基板を加熱して重縮合反応を進行させることにより、1 μm程度のポリイミ

\* 東京工業大学工学部有機材料工学科助手

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

\*\* 東京工業大学工学部有機材料工学科教授

ド薄膜を得る方法を開発した〔式(3)〕。基板温度が室温の場合、蒸着直後の薄膜はポリアミド9と両モノマー7, 8aの混合物であるが、これを200℃に加熱すると速やかにポリイミド10に転化することを認めた。ポリイミドの真空蒸着重合については別の報告もある<sup>7)</sup>。同様な手順により、8aと5とから相当するアラミド11の薄膜も得られている〔式(4)のX=Hの場合〕<sup>4)</sup>。



興味あることに、ポリイミド10の真空蒸着重合においては、各モノマーの蒸着量を1:1になるように制御する必要があるが、アラミド11の場合には、各モノマーの蒸着速度が等しくなくても良好な薄膜を与える。また、アラミドの場合、基板の温度は100℃程度でよく、耐熱性がそれほど良くない高分子フィルムへの高耐熱性アラミド薄膜の被覆が可能である。ジアミン成分としてシリル化されたジアミン8bを使用するとアラミド11の合成の際の基板温度を60℃程度まで下げることができる〔式(4)のX=Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の場合〕<sup>9)</sup>。

真空蒸着重合の特徴として、薄膜の生成速度が毎分1μmと速いこと、溶媒を使用しない上に、モノマーを常に気化させているので、溶液塗布法等で作製された膜に比べ、不純物の混入の少ない薄膜を得ることができること、膜厚を10μm以上になると平坦化も可能であること、などがあげられLSIへの応用も期待できる。

その後この方法に改良が加えられ、「全方向同時蒸着重合法」が開発された<sup>10)</sup>。これは、上記の真空蒸着重合の際に基板および器壁を加熱するものである(ポリイミド10の合成の場合は180℃、シリル化法によるアラミド11の合成の場合は80℃)。このようにすると、例えば、ビスの穴などの入り組んだ部品等への被覆が

可能となり、さらに応用範囲の広い技術となった。

厳密には蒸着重合法ではないが、重合触媒を基板の上に塗布し、重合性モノマーガスと接触させて、その表面で重合を進めて製膜する方法も確立されている。この方法により、BCl<sub>3</sub>を含ませた適当な高分子フィルム上でピロールを重合させ、表面に導電性のポリピロールを持つ複合フィルムを作成することができる<sup>11)</sup>、<sup>12)</sup>。また、触媒を含んだ高分子フィルムを使用する代わりに、触媒の水溶液を使用し、気-液界面でポリピロール薄膜を生成させる方法もある<sup>13)</sup>。なお、ピロールのベンゼン溶液とFeCl<sub>3</sub>水溶液との二相系溶液をそのまま放置しておく、有機相-水相の界面でポリピロールの薄膜が成長することが報告されている<sup>14)</sup>。

化学的な重合過程は含まないが、ポリ-p-フェニレン14を真空下、630℃で基板の上に蒸着させることにより直接14の薄膜が得られている〔式(6)参照〕<sup>15)</sup>。

## 2.2 プラズマ重合法

プラズマ重合においては、反応器内に真空下でモノマーの蒸気を導入し、グロー放電等によりプラズマを発生させ、基板の上に蒸着させて高分子薄膜を作成する。この方法によれば、重合性モノマー(通常のビニルモノマーなど)のほか、脂肪酸、芳香族炭化水素を含むほとんどあらゆる有機化合物を重合させることができる<sup>16)</sup>、<sup>17)</sup>。プラズマ放電により、モノマー中でラジカルの発生、成長、異性化、二量化、環化などが起こり、重合と同時に架橋が進行するため、一義的な化学構造では表すことができない複雑な構造を持った重合体が生成する。このため、ピンホールのない均一膜が得られるものの、化学構造ならびに高次構造の制御された高分子薄膜を得ようとする目的には向いていない。なお、重合性モノマーを用いて重合開始のエネルギー源としてプラズマを利用する方法があるが、これはプラズマ開始重合と呼び、プラズマ重合とは区別する。

## 2.3 物理気相成長法

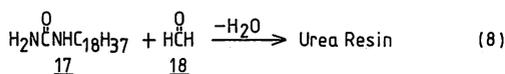
加速されたイオン粒子を高分子物質(蒸着物質)に打ち込み、イオンと高分子物質の衝突によって固体表面から分子をたたき出し、これを基板上に付着させるのが、いわゆるスパッタ法である。高周波スパッタ法で高分子材料を薄膜化した例はあまり多くないが、ポリフェニレンスルフィドPPSにおいて、蒸発源温度を400℃、基板温度を180-200℃に設定すると10nmの超薄膜でもピンホールのない高結晶性のものが得られると報告されている<sup>18)</sup>。ただし、この方法によると高分子鎖の切断がかなり激しく起こり、分子量は



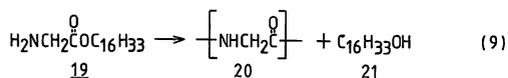
め調整した高分子の溶液から、直接気/水界面上に単分子膜を生成させるものである。ビニル系のポリマーにおいても、これらの方法により高分子LB膜を作成できることが報告されているが、ここでは、縮合系高分子における例を中心に眺めてみたい。

第一の方法の例として、オクタデシル尿素17とホルムアルデヒド18からLB法により長鎖アルキル基を有する尿素樹脂薄膜を得た報告がある〔式(8)〕<sup>32)</sup>。

この場合、気/水界面での17の単分子膜もしくは、基板上に累積した累積膜を18の蒸気にさらすことで重合を進行させ、長鎖アルキル基を持つ尿素樹脂を得ている。また、累積による秩序構造を持っていない17は18と反応しないという事実を見つけている。

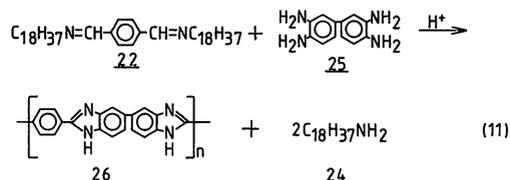
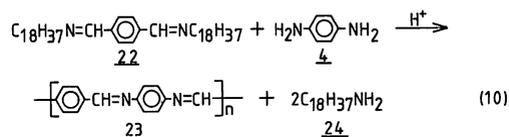


さらに、長鎖アルキル基を重合体LB膜生成のための道具として利用し、重合体構造中にアルキル基を残さない薄膜形成法が開発されている。福田らは、式(9)に示すように、アミノ酸ヘキサデシルエステル19の重合が気/水界面の単分子膜中で、また累積基板上で長鎖アルコール21の脱離を伴って容易に進行し、ポリアミノ酸20が生成することを見出した<sup>33)</sup>。そしてこの重合反応においては、累積膜におけるアミノ酸長鎖エステル分子の配列が重縮合を規制することを明らかにしている。

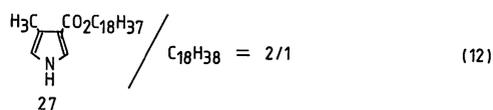


緒方らは、ジオクタデシルテレフタルアルドイミン22とp-フェニレンジアミン4からオクタデシルアミン24の脱離を伴う重縮合を気/水界面の単分子膜中で行ない、次いで基板上に累積することにより芳香族ポリアゾメチン薄膜23を得た〔式(10)〕<sup>34)</sup>。また、式(11)に示すように、22と3,3'-ジアミノベンジン25から同様な方法によりポリベンゾイミダゾール26の超薄膜を得ている<sup>35)</sup>。これらの累積膜は、一層当りの膜厚が約3 nmと報告されており、単分子膜累積構造をとっていないようであるが、400℃以上という高耐熱性を有している。

最近、ピロール骨格を持った両親媒性物質27とオクタデカンとの混合LB膜を電極板上に形成させ、累積膜の状態では電解重合を行なわせたところ、膜面方向が $10^{-1} \text{ S/cm}$ で、膜厚方向が $10^{-11} \text{ S/cm}$ という導電率



異方性を持つポリピロール超薄膜が得られたという報告がなされた<sup>36)</sup>。また、この重合膜は、基板である電極表面上から引き剥すことが可能であるという。



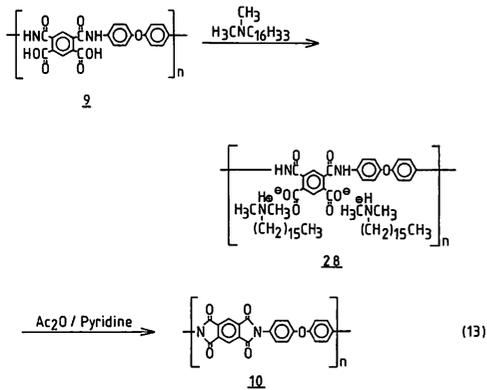
以上のような気/水界面、もしくは累積膜での重合においては、必ずしも高重合度の高分子薄膜が得られなかったり、重合に伴って膜が収縮するなどの問題がある。第二の方法においては、高分子量の高分子物質を直接LB膜とするので、製膜性がよく、第一の方法で生ずるような問題はかなり抑えられる。

ある両親媒性物質がLB膜になるかどうかは、その親水基と疎水基のバランスによるところが大きい。高分子のLB膜の場合には、これに加えて、分子鎖がある程度剛直であることが必須である。そのような例として、ビニル系高分子においては、ポリアクリル酸長鎖アルキルエステル<sup>37)</sup>や長鎖アルキルアミド<sup>38)</sup>などの櫛形ポリマー、また興味ある例として、軽置換型のポリフマル酸エステルなどが良好なLB膜となることが報告されている<sup>39)</sup>。

縮合系高分子においては、セルロース<sup>40)</sup>やシクロデキストリン<sup>41)</sup>などの多糖類の長鎖アルキルエステルが、気/水界面で単分子膜を形成し、さらに基板上に累積してLB膜となることが報告されている。

筆者らは、超耐熱性樹脂であるポリイミドの超薄膜を作成する新しい方法を開発した<sup>42, 43)</sup>。まずポリイミドの前駆体であるポリアミド酸9を長鎖アルキルアミン塩28にして、気/水界面で単分子膜とする。このものを基板上に累積して28の累積膜とし、さらに無水酢酸-ピリジンで処理すると長鎖アルキルアミンの脱離と脱水環化が起ってポリイミド10の累積膜となる

〔式(13)〕. 気/水界面での単分子膜の挙動を詳細に検討した結果, 28の芳香環が水面上にほぼ横たわっている構造をとっていることがわかった. このようにして得られたポリイミド累積膜の層当りの厚さは, 種々の測定結果から0.4 nmであり, 今まで作られた膜の中で最も薄いものであることが判明した. 最終的に得られたポリイミド累積膜の電気的性質などを表2に示すが<sup>44)</sup>, その諸性質は, 市販のポリイミドフィル



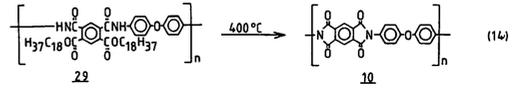
ム (Kapton-H) のそれとほとんど同等であった.

ところで, ポリイミドは液晶配向膜として市販の表示セルに多用されているが, 液晶を配向させるにはラビング処理 (布でポリイミド膜を一定方向にこする) が必要である. ところが, LB法により作成されたポリイミド累積膜の上では, ラビング処理をしなくても液晶物質がLB膜の引き上げ方向に配向することが明らかとなった<sup>45)</sup>. これにより表示セルの作製工程の簡略化が計れるというだけでなく, 現在なお不明な液晶物質とその配向膜の界面での相互作用を明らかにできる可能性があると思われる.

上北らは, 同じポリイミド累積膜10の作成を, 式(14)に示すポリアミド酸長鎖アルキルエステル29の単分子膜を気/水界面上で形成させ, 基板に累積後, 400°Cに加熱することで達している<sup>46)</sup>. この場合には気/水界面での29の単分子膜においては, その芳香環が水面上にほぼ立っていることが明らかとなった.

表2 ポリイミド累積膜の諸性質

	PI 累積膜	Kapton H
誘電率	3.3	3.5
抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$10^{14} - 10^{15}$	$10^{18}$
絶縁破壊強度 ( $\text{V} / \text{cm}$ )	$> 10^7$	$3 \times 10^6$
屈折率	1.85	1.78



#### 4. おわりに

以上, 述べてきたことを総括すると, 蒸着重合法が最も簡便な薄膜形成法と言えよう. 装置が大がかりになる点を除けば, 薄膜形成速度が大きく, 水や有機溶媒を使用しない乾式法であり, 膜厚の制御も比較的容易であるからである. 今後, さらに改良が加えられ, 実用化されることになろう.

一方, 高分子薄膜を保護膜, 絶縁膜, 分離膜といった受動的な材料としてではなく, さらに積極的に機能を付与した薄膜として利用すること (分子素子への接近を含めて) を考えると, 化学構造が明確で, かつ高次構造が制御された高分子薄膜が必要となる. この目的を達成するために, 多様な機能をもつ薄膜を分子レベルで設計できるという点で現在のところLB法が最も適しているように見えるが, 今後, 乾式薄膜形成法においても, 分子レベルで有機薄膜を取り扱える技術が生まれるものと思われる. 色々な角度からの高分子薄膜の研究の展開を期待したい.

#### 文 献

- 1) W. F. Gorham, J. Polym. Sci., A-1, 4, 3027 (1966).
- 2) M. Szwarc, Polym. Eng. Sci., 16, 473 (1976).
- 3) S. Isoda, Polymer, 25, 615 (1984).
- 4) R. M. Ikeda, R. J. Angelo, F. P. Boettsher, R. N. Blomberg, M. R. Samuels, J. Appl. Polym. Sci., 25, 1391 (1980).
- 5) 高橋義和, 飯島正行, 稲川幸之助, 伊藤昭夫; 真空, 28, 440 (1985).
- 6) J. R. Salem, F. O. Sequeda, J. Duran, W. Y. Lee, R. M. Yang, J. Vac. Sci. Technol., A4, 369 (1986).
- 7) M. Grunze, R. N. Lamb, Chem. Phys. Lett., 133, 283 (1987).
- 8) 飯島正行, 高橋義和, 稲川幸之助, 伊藤昭夫; 真空, 28, 437 (1985).
- 9) 飯島正行, 高橋義和, 稲川幸之助, 伊藤昭夫, 大石好行, 柿本雅明, 今井淑夫; 日本化学会第54春季年会, 1 V I D 0 4 (1987).
- 10) 飯島正行; Polyfile, 掲載予定.
- 11) 小塩武明, 宮田清蔵; 高分子学会予稿集, 34, 923 (1985).
- 12) A. Mohammadi, M. A. Hasan, B. Liedberg, I. Lu-

- ndstrom, W. R. Salaneck, *Synth. Metals*, **14**, 189 (1986).
- 13) T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1986**, 1414.
- 14) V. Bocchi, G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1986**, 148.
- 15) M. Komakine, T. Namikawa, Y. Yamazaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 139 (1986).
- 16) 長田義仁, 本田克典; *有機合成化学協会誌*, **44**, 443 (1986).
- 17) 長田義仁編; 「プラズマ重合」東京化学同人(1986).
- 18) 宮田清蔵, 西川智久; *表面*, **22**, 474 (1984).
- 19) 谷口彬雄; *機能材料*, **1985** [3], 14.
- 20) 雀部博之; *工業材料*, **31** [11], 31 (1983).
- 21) 土田英俊; *高分子*, **35**, 124 (1986).
- 22) 小山昇; *化学工業*, **37**, 462 (1986).
- 23) E. Tsuchida, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A21**, 1081 (1984).
- 24) M. Satoh, M. Tabata, K. Kaneto, K. Yoshino, *Polym. Commun.*, **26**, 356 (1985).
- 25) T. T. Wang, S. Tasaka, R. S. Hutton, P. Y. Lu, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 1343.
- 26) H. G. Gilch, *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 1351 (1966).
- 27) 西村正人; *表面*, **23**, 8 (1985).
- 28) 仲川勤; *工業材料*, **34** [2], 26 (1986).
- 29) 福田清成, 中原弘雄; *化学総説*, **40**, 82 (1983).
- 30) 福田清成, 杉道夫, 雀部博之編; 「LB膜とエレクトロニクス」シーエムシー出版(1986).
- 31) M. Breton, *J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem.*, **C21**, 61 (1981).
- 32) C. Rosild, A. R. Teixeira, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2459 (1975).
- 33) K. Fukuda, Y. Shibasaki, H. Nakahara, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A15**, 999 (1981).
- 34) A. K. Engel, T. Yoden, K. Sanui, N. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8308 (1985).
- 35) A. K. エンゲル, 余田知子, 讃井浩平, 緒方直哉; *高分子学会予稿集*, **35**, 291 (1986).
- 36) 安藤昌儀, 彌田智一, 金子武平, 大谷彰, 清水剛夫, 本田健一; *高分子学会予稿集*, **35**, 2706 (1986).
- 37) S. J. Mumby, J. D. Swalen, J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **19**, 1054 (1986).
- 38) 宮下徳治, 吉田宏, 村形忠弘, 松田実, 伊藤博; *高分子学会予稿集*, **35**, 2154 (1986).
- 39) 重原淳孝, 原正彦, 山田瑛, 仲浜秀齊, 宮田清蔵, 村田敬重; *日本化学会第53回秋季年会予稿集*, 881 (1986).
- 40) T. Kawaguchi, H. Nakahara, K. Fukuda, *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 290 (1986).
- 41) Y. Kawabata, M. Matsumoto, M. Tanaka, H. Takahashi, Y. Irinatsu, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, K. Fukuda, *Chem. Lett.*, **1986**, 1933.
- 42) Masa-aki Suzuki, Masa-aki Kakimoto, Toru Konishi, Yoshio Imai, Mitsumasa Iwamoto, Taro Hino, *Chem. Lett.*, **1986**, 395.
- 43) Masa-aki Kakimoto, Masa-aki Suzuki, Toru Konishi, Yoshio Imai, Mitsumasa Iwamoto, Taro Hino, *Chem. Lett.*, **1986**, 823.
- 44) 鈴木正明, 岩本光正, 日野太郎, 柿本雅明, 今井淑夫; *電気学会論文誌A*, **106**, 435 (1986).
- 45) 柿本雅明, 森川敦司, 西片康成, 今井淑夫, 滝口康之, 金本明彦; *日本化学会第54春季年会*, **3 V I A 45** (1987).
- 46) 上北正和, 淡路弘; *第1回コロイドおよび界面化学特別討論会予稿集*, 109 (1986).

