Technical report

Journal of the Ceramic Society of Japan 114 [8] 713–715 (2006)

スパッタ及び真空蒸着重合法によるアルミナ/ポリイミド積層材料の作製

長沼　環*・垣澤英樹*・Arcan F. Dericioglu*,**・香川　豊*,***

*(独)物質・材料研究機構，コーティング・複合材料センター，複合材料グループ，305–0047 茨城県つくば市千現 1–2–1
**Middle East Technical University, Metallurgical and Materials Engineering Department, Inönü Bulvari 06531 Ankara, TURKEY
***東京大学先端科学技術研究センター，153–8904 東京都目黒区駒場 4–6–1

Fabrication of Alumina/Polyimide Multi-Layered Material by Sputtering and Vapor Deposition Polymerization

Tamaki NAGANUMA,* Hideki KAKISAWA,* Arcan F. DERICIOGLU*,** and Yutaka KAGAWA*,***

*Composite Materials Group, Composites and Coatings Center, National Institute for Materials Science (NIMS), 1–2–1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305–0047
**Metallurgical and Materials Engineering Department, Middle East Technical University, Inönü Bulvari 06531 Ankara, TURKEY
***Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 4–6–1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153–8904

The alumina/polyimide multi-layers were fabricated by dry process using sputtering and vapor deposition polymerization. The alumina layer and polyamic acid layer as a polyimide precursor were coated on a Si substrate at room temperature. The layered structure was prepared under the continuous and discontinuous depositions; the former was to evaporate continuously under vacuum, while the latter was to expose in air after each layering process and to form the next layer under vacuum. After alternating depositions of up to 7 layers, the layered composites were heated to 573 K for 1 h to induce thermal imidization. Under the discontinuous deposition, cracks and delaminations occurred in the laminate. As for continuous deposition, the alumina/polyimide composite remained a multi-layered structure without cracks and delaminations.

[Received April 17, 2006; Accepted June 15, 2006]

Key-words : *Alumina layer, RF-magnetron sputtering, Multi-layered structure, Polyimide, Vapor deposition polymerization*

1. 緒　　言

セラミックス基の積層材料は，見掛け上の破壊靭性を著しく向上することが可能である[1)~5)]．積層構造のディメンジョンを下げると，高強度化，高靭化にさらに大きな効果が得られると考えられる．例えば，アワビの貝殻の真珠層は数百ナノメートルの炭酸カルシウム（アラゴナイト）層と，数十ナノメートルの有機層が交互に積層されたナノ複合材料で，単体のアラゴナイトと比較して1000倍以上の破壊エネルギーを有している[6)~8)]．

貝殻真珠層や骨が持つ有機/無機ナノ複合構造が調べられた結果，大きな変形能をもつ有機層が高靭化に重要な役割を果たしていることが明らかになってきた[7)~12)]．そこで，破壊エネルギーの大きい材料を界面の中間層に配したサブミクロンオーダーの積層構造を作る試みが行われている[13)~16)]．

一方，セラミックス/ポリマー積層材料の使用温度は，耐熱性の劣るポリマー層の耐熱温度に依存する．523～673 K の温度環境に耐えうるポリイミド（PI）を中間層とし，セラミックス層との積層構造が実現できれば，汎用ポリマー材料を用いた場合に比べて使用温度を100 K 以上上回る積層材料が得られる．しかし，湿式法による PI 層の成形では，PI の前駆体であるポリアミド酸（PAA）を反応させるために用いる溶媒の完全除去が必要となる．更に，PI 合成時には，脱水閉環反応により水分が放出される．したがって，PI をセラミックスの中間層として用いる場合には，水蒸気や溶媒を透過しにくいセラミックス層が揮発成分の拡散を妨げるため，セラミックス層と PI 層の界面付近に気泡やはく離を生じる可能性がある．

本研究では，ドライプロセスであるスパッタと真空蒸発重合法を用い，セラミックス/ポリイミド積層材料を作製する．1 層成膜ごとに大気中に曝し不連続的に成膜した積層材料と，真空中にて連続的に成膜した積層材料の構造について比較，検討する．

2. 実験方法

溶媒を使用しないドライプロセスによってセラミックス/ポリマー積層材料を作製するために，高周波マグネトロンスパッタと真空蒸着重合装置を連結させた 2 槽連結型成膜装置を用いた．**図 1** に高周波スパッタ連結型真空蒸着装置（ULVAC, Inc.）の概略図を示す．まず，高周波マグネトロンスパッタ法により，室温のシリコン基板(100)面上にセラミックス層としてアルミナ膜を形成した．基板寸法は20×20×1 mm とした．装置内圧力を 5×10^{-4} Pa 以下まで到達させた後 Ar ガスを導入し，高周波出力200 W で60 min の成膜により，アルミナ層を形成した．次に，真空蒸着重合法によりアルミナ層の上にポリイミド層を成膜した．このとき，ポリイミドのモノマーである PMDA（Pyromellitic dianhydride）と ODA（4,4'-oxydianiline）を同時に昇華させることにより，アルミナ薄膜上にポリイミドの前駆体であるポリアミド酸（PAA）を反応させた．各モノマー加熱温度は PMDA, ODA においてそれぞれ443, 423 K とし，基板温度288 K で10 min の成膜を行った．同様のプロセスを繰り返し，各層を交互に積層させ，1～7 層のアルミナ/ポリアミド酸積層膜を得た．このとき，1 層成膜するごとに大気中に曝す「不連続成膜」と真空中ですべての成膜プロセスを行う「連続成膜」を施した．不連続成膜における層構造を**表 1** に示す．一方，基板上の第一層目をアルミナとし，真空中で 7 層「連続成膜」した積層膜を作製した．ただし，第 1 層成膜後に一度大気中に曝されている．

得られた積層材料は，昇温速度 3 K/min で573 K まで加熱

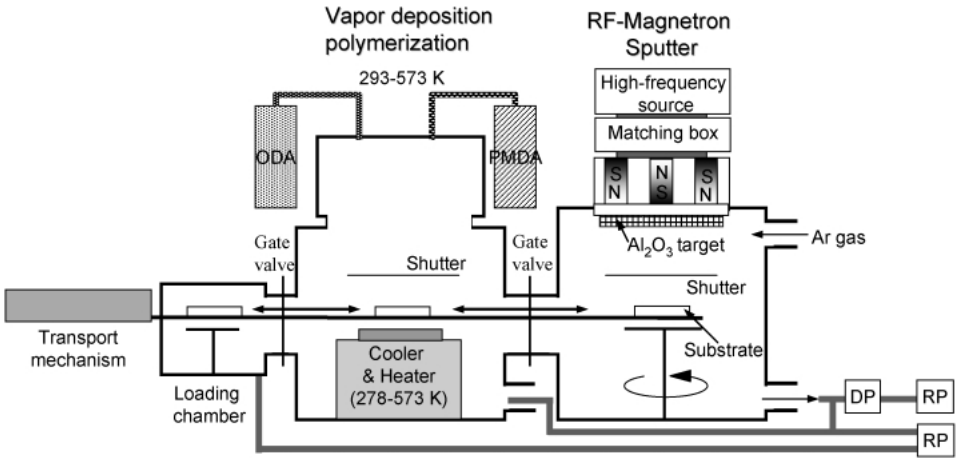


Fig. 1. Schematic drawing of the deposition instrument for a ceramic/polymer multi-layered composite, which consists of RF-magnetron sputtering and Vapor deposition polymerization processes.

Table 1. Structure of Layered Composite as Discontinuous Deposition

Layer	Structure
1	S/A
2	S/A/P
3	S/A/P/A
4	S/A/P/A/P
5	S/A/P/A/P/A
6	S/A/P/A/P/A/P
7	S/A/P/A/P/A/P/A

S: Substrate
A: Alumina, 60 min
P: Polyamic acid, 10 min

し，大気中60 min で熱イミド化を行った．シリコン基板上に成膜されたアルミナ/ポリイミド積層膜及びアルミナ単層膜は，フーリエ変換赤外分光計（FT-IR, Spectrum 2000, PerkinElmer Inc.）にて波数範囲700～1900 cm^{-1} で反射赤外光スペクトルを測定した．このとき，入射角及び検出角は60°一定とし，窒素ガス雰囲気にて検出を行った．更に，積層膜は液体窒素中で二つに割り，積層膜の断面構造を走査型電子顕微鏡（FE-SEM, S-4800, Hitachi High-technology, Corp.）にて観察した．

3. 実験結果及び考察

積層したアルミナ/ポリイミド膜は，ポリイミドの光吸収によりわずかに黄色に着色するが，透明な材料である．ただし，膜厚に応じて干渉色が見られる．

図 2 に不連続に成膜した積層材料表面の光学顕微鏡写真を示す．3 層積層した膜には(a)のように直径10 μm 以下の白い円形状の影が観察され，(b)4 層になると小さな円から亀裂のような線状の影が見られる．更に，層数が増えるとともに，亀裂の量が増え，(d)7 層になると100 μm 以上の大きな層間はく離が生じ，膜の積層構造は破壊されている．アルミナ単層膜の表面を SEM 観察すると，**図 3** のように直径20 μm 以下の中空円形状の突起物が観察された．この突起物は，図 2(a)の形状や寸法とほぼ一致することから，積層材料のアルミナ層において生じていることが分かる．アルミナ膜上の突起物形成の要因としては，大気中の液相成分の付着や，ターゲット表面の温度上昇による異常放電，ターゲットの腐食などによるアルミナ粉末や塵などの付着物落下，成膜開始時のプラズマやターゲット温度の不安定性などが考えられる．

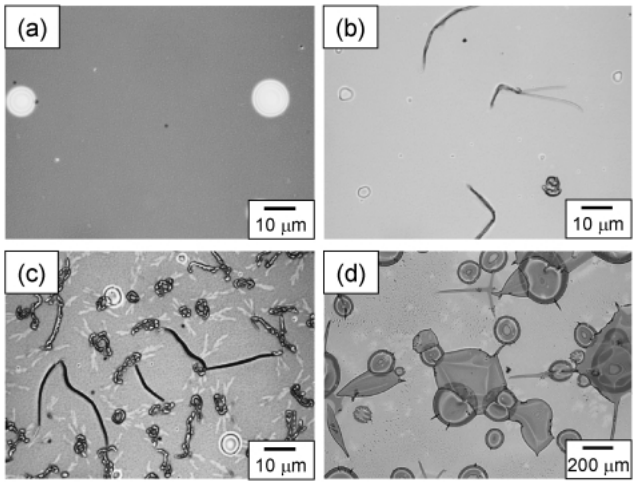
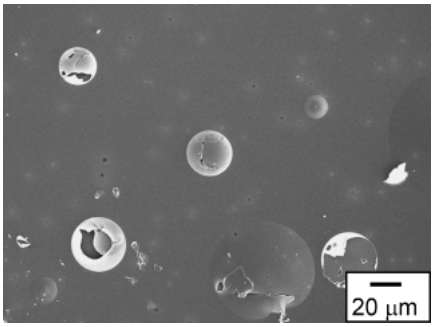


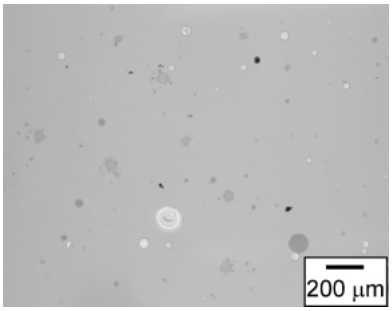
Fig. 2. Typical observations of (a) 3, (b) 4, (c) 6 and (d) 7 layers as discontinuous deposition after imidization by optical microscope.

一方，真空中で「連続成膜」した 7 層積層材料表面の光学顕微鏡写真を**図 4** に示す．「連続成膜」では，図 2(d)のような100 μm 以上の大きな層間はく離は生じず，亀裂も見られないが，直径10 μm 以下の円形状の影がわずかに見られる．

「連続成膜」した 7 層積層材料の断面 SEM 写真を**図 5** に示す．基板と平行な各層が交互に 7 層並んでいる．各層の膜厚と成膜速度は，アルミナ層で約150 nm，約2.5 nm/min，ポリイミド中間層では約30 nm，約3.0 nm/min である．7 層連続成膜した積層材料の赤外光スペクトルを**図 6** に示す．このとき，アルミナ単層膜のスペクトルをバックグランドとした．積層材料の反射スペクトルでは，ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の1550, 1660 cm^{-1} 付近[17]のピークが消え，芳香族イミド基特有のピークである725, 1380, 1720, 1780 cm^{-1} 付近[17]のピークが現れている．したがって，積層膜内の中間層では，ポリアミド酸から脱水閉環反応によってポリイミドが合成されていることが分かる．

ポリアミド酸層をイミド化するために積層膜を加熱すると，イミド化反応によりポリアミド酸が収縮するのと同時に，各層





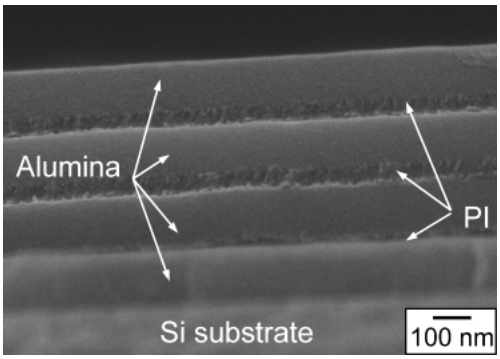


Fig. 3　　Fig. 4　　Fig. 5

Fig. 3. Surface observation of alumina monolayer as deposition by SEM.
Fig. 4. Typical observation of 7 layers as continuous deposition after imidization by optical microscope.
Fig. 5. Typical SEM observation of 7 layers as continuous deposition after imidization.

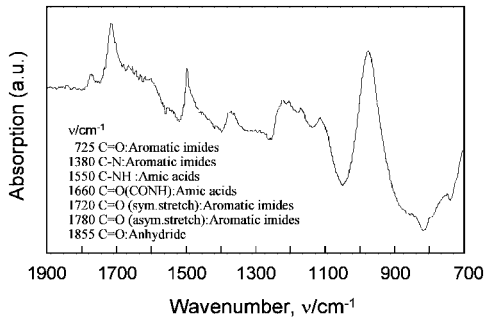


Fig. 6. FT-IR spectrum of alumina/polyimide 7-layered composite on silicon.

はそれぞれの熱膨張係数に応じて膨張・収縮する．このとき，積層構造内に突起物があると突起物と層の界面近傍に応力集中が生じ，突起物近傍から亀裂が発生したと考えられる．「不連続成膜」では，図 2 のように層数の増加に伴い突起物量が増加した．そのため，突起物量の増加に伴い亀裂量も増加し，最終的に層間はく離を引き起こしたと考えられる．一方，「連続成膜」では，突起物の形成が少なかったため，「不連続成膜」に比べて亀裂が発生しにくく層間はく離は生じなかったと考えられる．したがって，積層構造内の亀裂や層間はく離の形成は，図 3 に見られるようなアルミナ層の突起物の存在に大きく起因していると考えられる．アルミナ層に中空突起物が形成する要因については，大気中成分や塵の付着，スパッタプロセス条件，シリコン基板とアルミナ層との相関性などが考えられるが，今後の更なる検証及び考察が必要である．

4. 結　　言

ドライプロセス法である 2 槽連結型成膜装置を用いて，アルミナ/ポリイミド積層膜を作製した．各層を成膜するごとに大気中に曝す「不連続成膜」を施した後に熱イミド化を行うと，アルミナ層の中空突起物から亀裂が生じ，層間はく離により積層構造を維持することができなかった．しかし，真空中で「連続成膜」を施すと，亀裂や層間はく離を発生させず，積層構造を維持したアルミナ/ポリイミド積層膜を作製できた．

References

1) Chan, H. M., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 27, pp. 249–282 (1997).
2) Harmer, M. P., Chan, H. M. and Miller, G. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, pp. 1715–1728 (1992).
3) Clegg, W. J., *Acta Metall. Mater.*, Vol. 40, pp. 3085–3093 (1992).
4) Phillips, A. J., Clegg, W. J. and Clyne, T. W., *Acta Metall. Mater.*, Vol. 41, pp. 805–817 (1993).
5) Oechsner, M., Hillman, C. and Lange, F. F., *J. Am, Ceram. Soc.*, Vol. 79, pp. 1834–1838 (1996).
6) Ashby, M. F., "Materials Selection in Mechanical Design, 3rd ed.," Elsevier, Amstrdam (2005) pp. 398–398.
7) Jackson, A. P., Vincent, J. F. V. and Turner, R. M., *Proc. R. Soc. Lond. B*, Vol. 234, pp. 415–440 (1988).
8) Curry, J. D., *Proc. R. Soc. Lond. B*, Vol. 196, pp. 443–463 (1977).
9) Evans, A. G., Suo, Z., Wang, R. Z., Aksay, I. A., He, M. Y. and Hutchinson, J. W., *J. Mater. Res.*, Vol. 16, pp. 2475–2484 (2001).
10) Wang, R. Z., Suo, Z., Evans, A. G., Yao, N. and Aksay, I. A., *J. Mater.*, Vol. 16, pp. 2485–2493 (2001).
11) Wang, R. Z., Wen, H. B., Cui, F. Z., Zhang, H. B. and Li, H. D., *J. Mater. Sci.*, Vol. 30, pp. 2299–2304 (1995).
12) Smith, B. L., Schaffer, T. E., Viani, M., Thompson, J. B., Frederick, N. A., Kindt, J., Belcher, A., Stucky, G. D., Morse, D. E. and Hansma, P. K., *Nature*, Vol. 399, pp. 761–763 (1999).
13) Kato, T., Sugawara, A. and Hosoda, N., *Avd. Mater.*, Vol. 14, pp. 869–877 (2002).
14) Okai, Y. and Imai, H., *Avd. Funct. Mater.*, Vol. 15, pp. 1407–1414 (2005).
15) Deville, S., Saiz, E., Nalla, R. K. and Tomsia, A. P., *Science*, Vol. 311, pp. 515–518 (2006).
16) Kakisawa, H., Minagawa, K., Takamori, S. and Osawa, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 808–811 (2005).
17) Ghosh, M. K. and Mittal, K. L., "Polyimides: Fundamentals and Applications," Marcel Dekker, New York (1996) pp. 18–18.