

マイクロディップコーターを用いたポリマー薄膜の作製

大阪大学大学院工学研究科 長山 智男

Fabrication of polymer thin films by using the Micro-dip-coater.
Graduate School of Engineering, Osaka University, Norio Nagayama

There are many fabrication methods of polymer thin film. In this report, dip-coating method, which is the one of such methods using polymer solution, was examined using commercially available resin. As the result, thicknesses of polymer films were dependent on the concentration of polymer solution and on the withdrawing speed. Although that dependence for the speed did not agreed with the theoretical formula, the widely control of the thickness is possible by the withdrawing speed and the solution concentration.

1. はじめに

通常、ポリマー膜の製膜は、ポリマー溶液からのウェットプロセスが用いられる。その手法には、スピコート法、ワイヤーバーコート法、キャスト法などの様々なものがあり、所望する膜厚によりそれぞれが使い分けられている。

今回、マイクロディップコーター(株式会社SDI、MD-0408)を用いたポリマー薄膜作製に関する基礎実験結果を報告する。

2. 汎用樹脂の製膜

将来的には、FET素子の半導体層に用いる絶縁膜や半導体薄膜の製膜を視野に入れているが、ここではまず、汎用ポリマーを用いて、試料溶液濃度やマイクロディップコーターの引き上げ速度により、製膜膜厚にどのような違いが生じるかを検討した。

2-1 製膜条件

汎用ポリマーには、poly(4,4'-cyclohexylidene-diphenylcarbonate) (PCz: 京セラミタより提供、分子量は不明) および poly(methyl methacrylate) (PMMA: Ardrich 製、Mw=101,000) の2種類を用いた。試料溶液はそれぞれのポリマーをトルエンおよびTHFに濃度 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0wt.%で約3mLとなるように調製した。調製試料の濃度を wt.%および g/dL の単位で標記したものを Table 1 に示す。基板には、スライドガラスを 8mm×35mm にカットしたものをを用いた。

今回用いたマイクロディップコーター(株式会社SDI、MD-0408)は、移動速度が 0.001~40.000mm/sec で可変であり、移動および停止を8段階までプログ

Table 2 Experimental parameters of dip-coating.

	speed (mm/sec)	position (mm)	stopping (sec)
Start		0	
Step1	10.000	-35	5
Step2	0.100 - 10.000	-12	0
Step3	20.000	0	0

ラミングすることができる。ここでは、Table 2 に示すステップで、基板の下方から 10.0~15.0mm の部分に製膜する条件で行った(この部分の長さは、液面高さにより差を生じている)。引き上げ速度は、0.100, 0.200, 0.500, 1.000, 2.000, 5.000, 10.000 の7種類とした。

また、製膜環境としては、実験室を 25 の除湿設定のエアコンを3時間稼働後の状態とした。

2-2 膜厚評価方法

製膜後の試料の膜厚評価には、触針式段差計(DekTak 3st)を用い、各試料の異なる場所4点において基板上部(つまり製膜開始点)側から 2.0mm の地点から製膜部 8.0mm までの長さ 10.0mm のラインプロファイルを用いて、膜厚を決定した。

典型的なラインプロファイルを図.1 に示す。この試料は、ポリマーに PCz を用いて、溶液濃度が高く(10wt.%)、引き上げ速度が早い条件であったため、急激な乾燥が引き起こされることでポリマー膜表面に樹脂特有の凹凸構造を生じている。このような試料の場合には、比較的平坦な部分(図中(c)の範囲)の平均値をこの試料の膜厚とした。

Table 1 Concentrations of sample polymer solutions.

		toluene		THF	
		g/dL	wt. %	g/dL	wt. %
PMMA	(A)	0.046	0.534	0.044	0.489
	(B)	0.083	0.952	0.096	1.064
	(C)	0.176	1.989	0.185	2.037
	(D)	0.460	5.040	0.480	5.126
	(E)	0.999	10.336	1.000	10.118
PCz	(A)	0.044	0.505	0.045	0.504
	(B)	0.088	1.005	0.090	1.003
	(C)	0.176	1.989	0.180	1.985
	(D)	0.460	5.039	0.450	4.819
	(E)	0.970	10.066	0.998	10.107

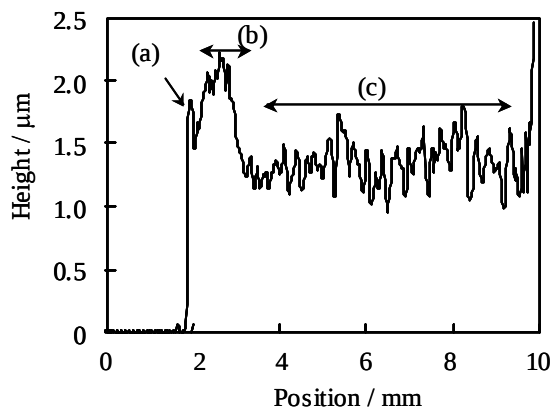


Fig. 1 Line-profile of polymer surface and its edge.

ここで製膜初期の形状を見てみると、開始点(a)ではエッジ効果のために他の部分より盛り上がり観察される。奇妙なことに、その後約 2.0mm の部分までに緩やかな盛り上がりを生じた後に、平坦部分が得られた。この形状は、表面形状が nm オーダーで平坦な薄膜を形成した他の試料に置いても観察されており、濃度や引き上げ速度に因るものではないと考えられる。これは、初期には基板に付着した溶液が重力により下方引っ張られるが、製膜が振興し溶液が上部にも存在する場合にはその張力と重力が釣り合った状態が続くために均一な液膜が得られると考えられる。これらの結果は、マイクロディップコーターを用いたポリマー製膜は、引き上げ液面から約 2mm 以降から均一な膜を得られることを意味している。

2 - 3 膜厚と引き上げ速度の関係

各試料の膜厚と引き上げ速度の両対数プロットを Fig.2 に示す。全ての条件において、両対数プロットに直線関係が得られた、またこの時の傾きを、最小自乗法を用いて計算したところ、0.4~0.5 の値でほぼ一定となった。このことは、マイクロ

ディップコーターを用いて作製したポリマー薄膜の膜厚は、その試料溶液の違い因らず、同一の引き上げ速度依存性を示すことを意味している。これは、同一溶液から製膜する場合には、ある速度での試料を作製してその膜厚が分かれば、他の速度で作製した試料の膜厚を容易に推測することが出来ることを意味している。

ここで、ディッピング法により形成した薄膜の厚みは次式で表現出来ることが知られている¹。

$$t=0.946[(\mu U)^{2/3}/(\rho g)^{1/2}] (1/\sigma_{LV})^{1/6} \quad (\text{eq.1})$$

t : 膜厚 μ : 溶液粘度 U : 引き上げ速度
 ρ : 密度 g : 重力加速度 σ_{LV} : 表面張力

この式を考慮すると、引き上げ速度以外の他の条件が全て同じ時に膜厚は速度の 2/3 乗に比例することになる。つまり両対数プロットをしたときの傾きが 2/3 となるはずである。しかしながら、実験値のプロットからは 0.4~0.5 と若干小さな値が得られている。

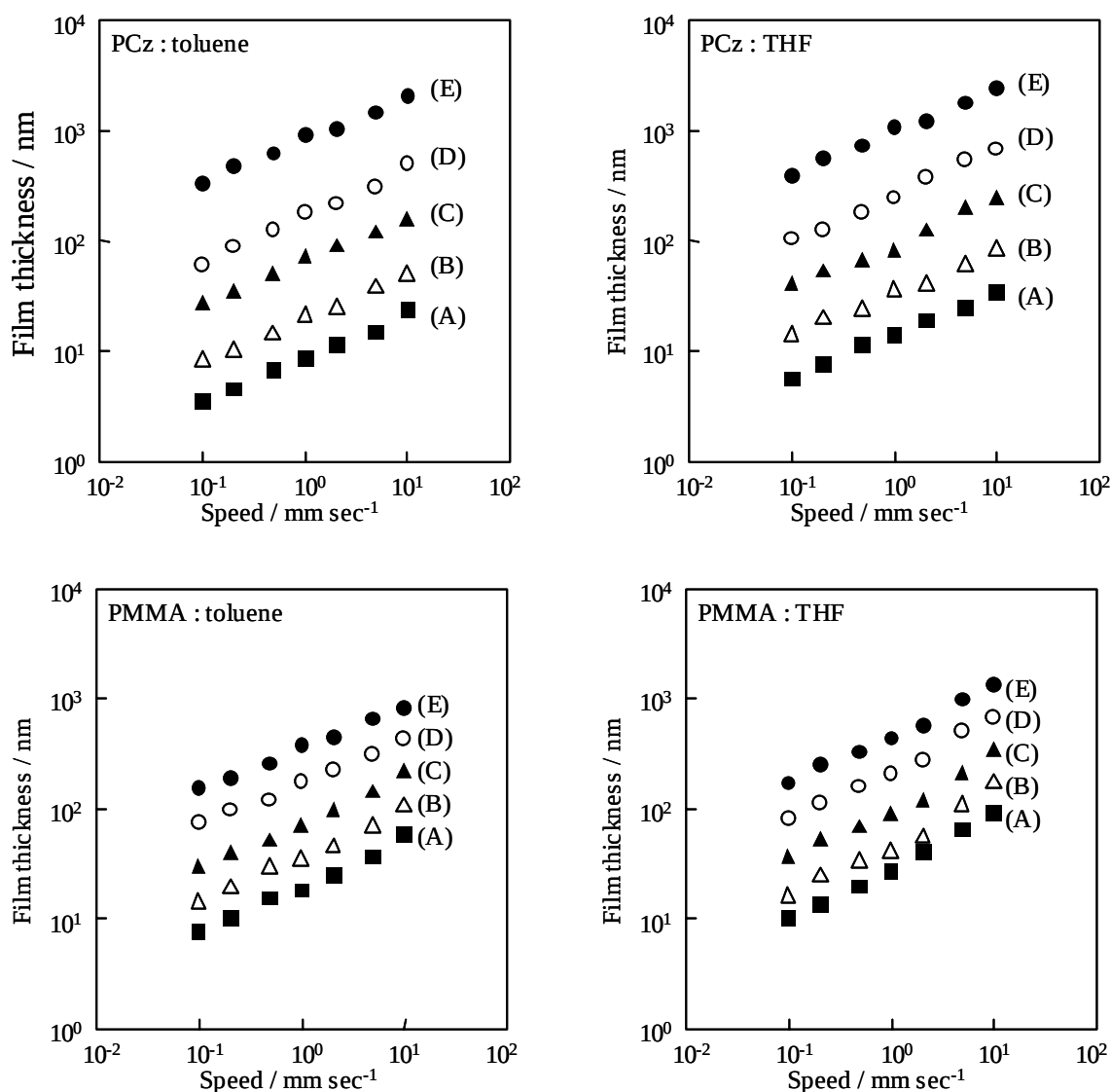


Fig.2 Withdrawn speed dependence of thicknesses of polymer films fabricated by dip-coating.

2 - 4 膜厚と試料溶液濃度の関係

次に各膜厚の溶液濃度に対する両対数プロットを Fig.4 に示す。先ほどと同様に、ほぼ全ての条件で、両対数プロットは直線関係を示している。このことは、膜厚が濃度に対しても指数的な依存を示していることを表している。式(1)において、濃度の項が影響するのは、溶液粘度、密度、表面張力となると考えられる。しかしながら、それぞれの因子と溶液濃度の関係式は非常に複雑であり、その直線の傾きとなる指数部を見積もるのは困難である。

先ほどの引き上げ速度依存では、その傾きはポリマーや溶媒の種類に依存せず一定の値を示していた。しかし、Fig.4 ではポリマーの違いにより傾きに違いがあるのが確認できる（上下のグラフの違い）。実際に、最小自乗法によりその傾きを求めたところ、PCz では 1.4 程度、PMMA では 0.9 程度の値が得られた（Table 3）。また溶媒による差はわずかなが、toluene で大きく THF で小さい値となった。

これは、溶液粘度、密度、表面張力がポリマーの種類によって大きく異なることを意味している。特に溶液粘度は、ポリマーの構造に依存することから、今回得られた傾きの差は、溶液粘度の違いに因るものであると推測した。

Table 3 Slope of $\log d - \log C$ plot.

Speed (mm/sec)	PCz		PMMA	
	toluene	THF	toluene	THF
10.0	1.429	1.362	0.850	0.854
5.0	1.436	1.376	0.914	0.883
2.0	1.427	1.356	0.935	0.877
1.0	1.453	1.367	0.978	0.896
0.5	1.421	1.331	0.883	0.899
0.2	1.461	1.337	0.949	0.929
0.1	1.405	1.340	0.974	0.921
average	1.433	1.353	0.926	0.894

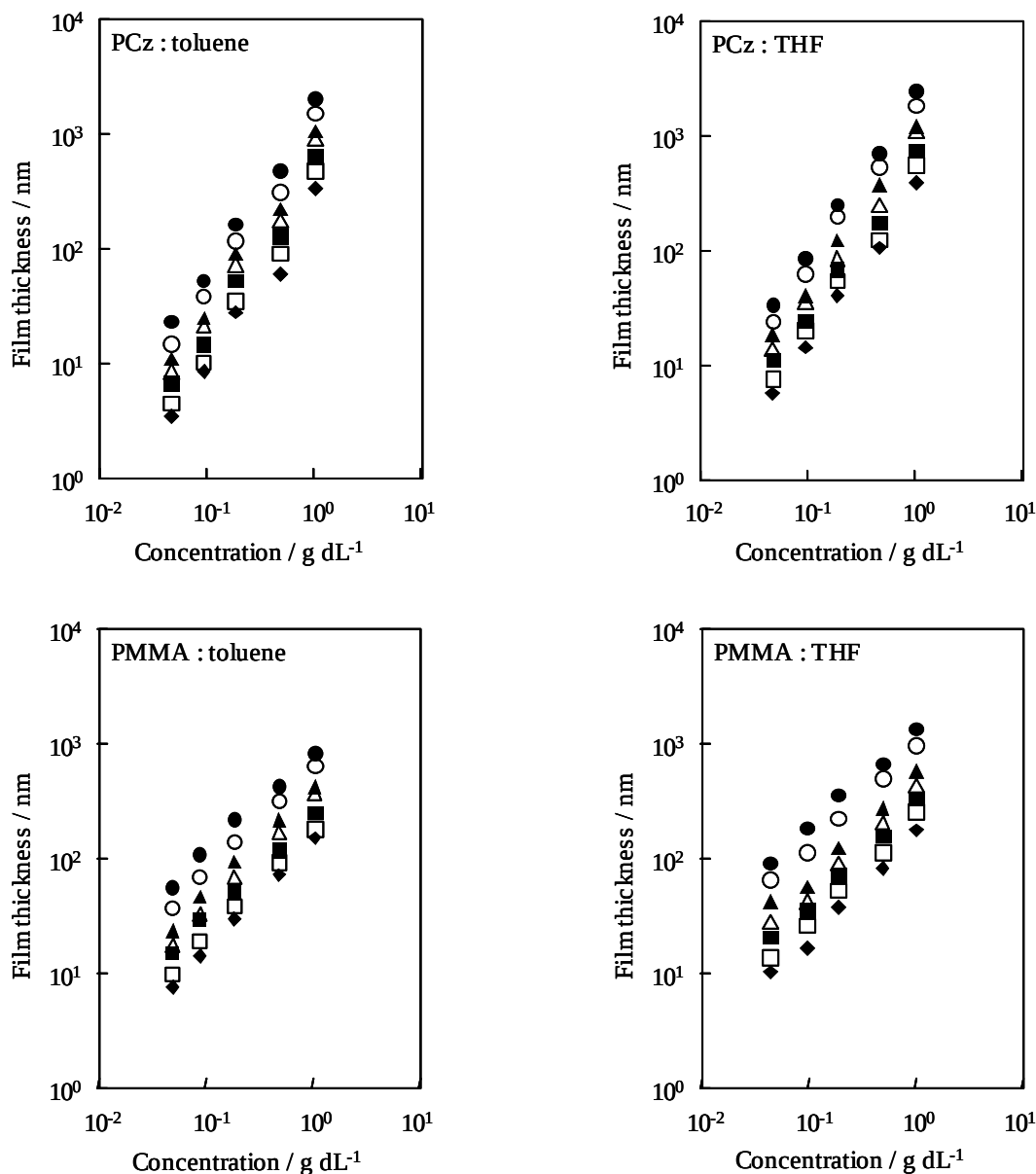


Fig.4 Solution concentrations dependence of thicknesses of polymer films fabricated by dip-coating.

2 - 5 高濃度溶液 - 低速引き上げ時の問題点

上述のように、マイクロディップコーターを用いることで非常に広範囲な膜厚制御が可能であることが分かった。しかしながら、厚膜を得るためには、溶液濃度を濃くしなければならず、液垂れといった現象が大きく影響してしまうと考えられる。実際に、今回行った実験で、濃度が 5wt.%以上の試料溶液を用いた場合には、乾燥時の白濁や樹脂構造の形成以外にも、時間が経過するにつれて液が若干垂れてくるのが観察された。前者の、白濁はスピンコートやワイヤーバーコートなど他の方法でも問題となる点で、溶媒の揮発という過程で生じる表面荒れによるものであり、溶液調整時の溶媒選択により除去することが可能である。後者については、2 - 1 節で述べたように、製膜開始点(厚い部分が生じるものの、中央部分を利用すれば問題ではない。

またこの液垂れ以外の問題としては、高濃度溶液を用いて低速引き上げを行った場合に、周期的な表面荒れが形成されることがわかった。Fig.5 はその一例であるが、写真の右端、中央、左の三カ所に筋状の膨らみが形成されているのが確認できる。これは、溶液粘度が高すぎると「溶液が基板にある程度引き上げられて、張力のバランスが崩れたときに液面が下がる」という周期的な液面の揺らぎを生じていることを予測させる。これは、ディッピング時の液面の観察により、今後解明していく予定である。

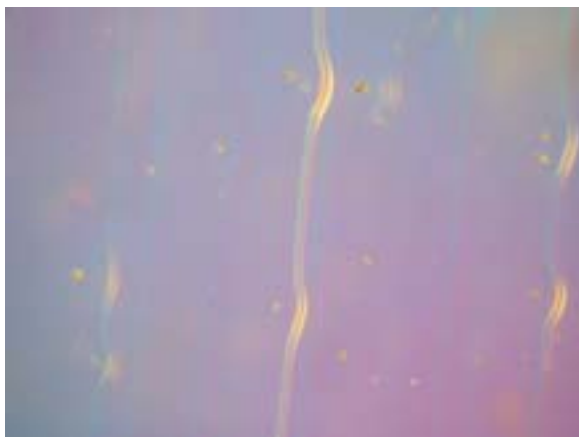


Fig.5 Optical microphotograph of PMMA film surface fabricated by micro-dip-coater from toluene solution (5.04 wt.%) with the withdrawing speed of 0.1 mm sec^{-1} . At center and both sides, there are waveforms.

3. おわりに

本報告では、汎用ポリマーとして PCz および PMMA を用いて、マイクロディップコーターを用いたポリマー薄膜作製時の溶液濃度や引き上げ速度のポリマー膜厚に及ぼす影響を検討した。その結果、引き上げ速度および溶液濃度の選択により広範囲の膜厚で所望するポリマー薄膜を製膜出来ることが分かった。また、高濃度溶液を用いたときには、液膜の乾燥過程が影響した「液垂れ」「白濁」「周期的な表面荒れ」等の問題が生じることがわかった。しかしながら、マイクロディップコーターは均一な液膜を得ることができるので、材料(溶媒)の選択を十分に行うことで、溶液濃度と引き上げ速度の制御

により所望の膜厚を有する薄膜が得られると云える。

参考文献

- 1) L. Landau and B. Levich, "Dragging of a liquid by a moving plate," *Acta Physicochim. URSS* 17, pp43-54 (1942).