

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4295614号
(P4295614)

(45) 発行日 平成21年7月15日(2009.7.15)

(24) 登録日 平成21年4月17日(2009.4.17)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C 16/40	(2006.01)	C 2 3 C 16/40	
C 2 3 C 16/44	(2006.01)	C 2 3 C 16/44	A
H O 1 L 21/316	(2006.01)	H O 1 L 21/316	X

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-513707 (P2003-513707)	(73) 特許権者	503097956
(86) (22) 出願日	平成14年7月16日(2002.7.16)		ザ・リージェンツ・オブ・ザ・ユニバーシ テイ・オブ・コロラド
(65) 公表番号	特表2004-535514 (P2004-535514A)		アメリカ合衆国、コロラド・80309、 ボウルダー、デイスカバリー・ドライブ・ 4001、スイート・390、588・エ ス・ワイ・エス
(43) 公表日	平成16年11月25日(2004.11.25)	(74) 代理人	100110249
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/022742		弁理士 下田 昭
(87) 国際公開番号	W02003/008110	(74) 代理人	100113022
(87) 国際公開日	平成15年1月30日(2003.1.30)		弁理士 赤尾 謙一郎
審査請求日	平成17年5月16日(2005.5.16)	(72) 発明者	ジョージ、スチーブン・エム
(31) 優先権主張番号	60/306,521		アメリカ合衆国 コロラド州 80303 、ボウルダー、ストーンウォール・プレー ス・5592
(32) 優先日	平成13年7月18日(2001.7.18)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ポリマー表面に無機薄膜を成膜する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー基質の表面上で少なくとも2つの自己停止反応を連続して行い、該ポリマー基質の表面上に無機材料を成膜させることから成り、該自己停止反応が、該ポリマーがその物理的形狀を失うのに十分なほど劣化、溶融又は軟化する温度よりも低い温度で行われ、かつ反応条件下で気相である反応物質を用いて行われ、該自己停止反応の反応物の少なくとも1つが該ポリマー基質の表面を湿潤させ、該ポリマー基質が、ハロゲン原子、水酸基、カルボニル基、カルボン酸基、第一級アミノ基または第二級アミノ基の官能基を含まず、該無機材料が膜厚が0.5~200nmの連続薄膜の形態である、無機材料をポリマー基質材料上に成膜する方法。

【請求項 2】

前記方法が原子層成膜方法である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記ポリマー基質がフィルム形状である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリマー基質が粒子形状である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 5】

前記粒子状ポリマー基質の層を流動化することによって行われる請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記無機材料がアルミナである請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記アルミナの上に追加の無機材料が成膜される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記追加の無機材料が窒化チタン又は窒化タンタルである請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリマー基質が、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、実質的線状ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ(ナフタレン)、共役ジエンのポリマー、PTFE、又はオルガノシリコンポリマーである請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法によって無機材料がその上に成膜されたポリマー基質から成るポリマー組成物。

【請求項 11】

請求項 10 に記載のポリマー組成物を用いて製造された袋、ビン又はその他の容器。

【請求項 12】

前記無機材料が気体及び蒸気拡散障壁として用いられている請求項 11 に記載の袋、ビン又はその他の容器。

【請求項 13】

請求項 10 に記載のポリマー組成物を熔融加工することにより製造されたナノコンポジット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、原子層成膜法により有機ポリマー表面上へ無機薄膜を成膜する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機ポリマーは、多くの好ましい特性を有することから無数の用途で使用されている。種々のポリマーは特定の用途に対して望ましい属性を有する。そのような属性には低コスト、強度、絶縁性、生体適合性及び可撓性が含まれ得る。しかし、ポリマー表面に無機薄膜を付着させることにより向上し得る特性が多い。

様々な理由により、無機被膜を有するポリマーは望ましい特性を実現することが期待されている。例えば、炭化水素、 H_2O 及び O_2 などの気体に関しては、ほとんどのポリマーを通るガス透過率が非常に高い。このようなガス透過率は、食品及び医療用包装に使用されるポリマーの品質に影響を及ぼす。 H_2O 及び O_2 は、外部から包装内部へ拡散して内容物の品質を低下させる場合がある。 Al_2O_3 及び SiO_2 膜などの無機薄膜は、ポリマーと比較して透過率が非常に低い。そのような薄膜は、潜在的にポリマーフィルムへのガス透過を防ぐ拡散隔壁を形成し得る。

【0003】

乗物、建造物やその他、日光及び環境に対する耐性が要求される用途に使用されるポリマー性パネルの合成品において、 Al_2O_3 及び SiO_2 酸化膜などの無機薄膜は、紫外線、熱、摩耗及び化学物質から防護することができる。そのような膜は、製造されたポリマー製製品の外側に、環境からの保護のために適用される。

その他の用途に関しては、有機ポリマー上へ触媒材料の付着性被膜を成膜させて担持触媒を形成することが望ましいであろう。そのようなポリマーを担体とする触媒は気相重合工程に有用であろう。現在、シリカやアルミナが触媒の担体として使用されている。これは、シリカやアルミナの残留物による新しいポリマーの汚染につながる。このような汚染は、一体構造のシリカ又はアルミナベースの触媒担体を、ポリマー担体と置き換えることができれば、最小限に抑えることができる。

超小型電子機器の分野では、低誘電率 (low-k) 絶縁層としてポリマーが使用されてい

10

20

30

40

50

る。それら低誘電率薄膜の成膜は困難である。ポリマー基質表面上へ酸化物層を成膜させることにより、他の物質の成膜を可能にするベース表面を与えることが可能である。そのような物質の一つが窒化チタンであり、銅拡散隔壁として使用されるものである。酸化物層は又、ポリマー表面上で直接生成できる場合より簡単に金属エッチングを容易にし得る。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

無機薄膜の有機ポリマー表面への成膜には困難を伴う。化学気相蒸着 (CVD) 法は、その温度がポリマーの軟化温度や、分解温度を上回る温度であることから、大半の場合用いることができない。Al₂O₃及びSiO₂などの酸化物膜を形成するのに、物理的なスパッタリング法やプラズマ蒸着法を低温で用いることができる。しかし、スパッタリングにはポリマー表面に対する視線 (line-of-sight) が必要であり、さらには陰影構造又は粒子に対しては効果を有さない。プラズマ蒸着法は、ポリマー表面を損傷させ腐食させ得る高エネルギー粒子を利用する。スパッタリング法、プラズマ蒸着法のいずれも又、蒸着した無機薄膜に損傷とピンホールを残し、無機薄膜を通じてH₂O及びO₂気体が拡散する経路を与えてしまう。いずれの特徴も、ポリマー表面上に透明な拡散隔壁が要求される食品及び医療用包装用途に関しては重要である。

【0005】

さらに、スパッタリングは特別な装置や高額な維持費のかかるスパッタリングターゲットを必要とする。より重大なことは、スパッタリングでは限定的な領域しか被覆することができず、かつポリマー表面に対する視線が必要であるということである。そのため、スパッタリングは陰影構造体や粒子を被覆するのに効果的ではない。プラズマ蒸着法は又、プラズマ発生源を必要とするため、高エネルギーの粒子を利用する。それら粒子は、ポリマーと反応して表面を機能性とすることができるが、ポリマーを腐食する場合もある。従って、酸化物薄膜のプラズマ蒸着は、下層の有機ポリマー基質に損傷を与える可能性がある。

ポリマー基質上へ非常に薄い無機材料被膜を成膜させる方法を提供することが望まれている。さらには、ポリマーに付着させた無機材料の薄い成膜を有する有機ポリマーを提供することが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、一態様においては、ポリマー基質の表面上で連続する少なくとも2つの自己停止反応を行い、前記ポリマー基質の表面上に無機材料を成膜させることから成る無機材料をポリマー基質材料上に成膜するための方法である。

別の態様において、本発明は、厚さが200nm以下の薄膜又はそれぞれが独立した粒子の形態の無機材料をその上に有するポリマー基質である。好ましい態様では、この無機材料は、その上に第2の無機材料が成膜される付着層として機能する。付着層は、それが無い場合にはポリマー基質に対してほとんど付着しないような材料を成膜することを可能とする。

第3の態様において、本発明は、第2の態様のポリマー基質から製造されたナノコンポジットである。

第4の態様において、本発明は、第2の態様のポリマー基質から作られたる製造部品である。

第5の態様において、本発明は、第2の態様のポリマー基質で絶縁された銅又はアルミニウムの配線から構成される半導体素子である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明において、無機材料は原子層成膜法 ("ALD"、又はALE ("原子層エピタキシ") としても知られる) を用いて有機ポリマー表面上に成膜される。ALD技術により、無機材料の分

10

20

30

40

50

子間距離とほぼ等しい、典型的には反応サイクル毎に最大約0.3nmずつ、その無機成膜の形成が可能となる。ALD工程において、無機成膜は、連続した2つ又はより多くの自己停止反応において形成され、これはほとんどの場合に（薄膜の場合などにおいて）無機成膜が所望の寸法又は厚さに達するまで、追加材料を続けて製造するよう反復することが可能である。

【0008】

多種多様なポリマーを基質として使用することが可能である。基質ポリマーは熱可塑性又は熱硬化性、架橋型又は非架橋型のものであってもよく、架橋型でない場合には、直鎖又は分岐のものであってもよい。さらには、基質ポリマーは、無機材料を成膜させる際にいずれの物理形態であっても構わないが、基質ポリマーが固体であるような温度でなければならぬ。例えば、基質ポリマーは、例えば、約0.001ミクロン(μm)、好ましくは約0.05ミクロン、さらに好ましくは約1ミクロン~1ミリメートル又はそれ以上、特に約200ミクロンまで、より好ましくは約50~200ミクロンの所望の粒径を有するいずれの粒子状材料であってよい。好ましい粒子状ポリマーは、約0.1~200m²/g以上の範囲内の表面積を有し得る。

10

【0009】

ポリマーフィルム、例えば、0.0005~0.010インチ(約0.0127~0.254mm)の膜厚を有する単分子フィルム又は(例えば、同時押し出し法で作られた)多分子フィルムなどのポリマーフィルムは基質として特に関心が高い。0.01インチ(約0.254mm)以下の膜厚を有するポリマーシートも同様に基質として有用である。いかなる種類の(例えば、押し出し成形、圧縮成形、真空成形、熱成形、射出成形などの適切な成形方法で作製された)成形物品を基質として用いることができる。

20

【0010】

基質ポリマーの化学組成は、非常に広範囲であってよい。ハロゲン、水酸基、カルボニル基、カルボン酸基、第一級アミノ基若しくは第二級アミノ基などの官能基を含む基質ポリマーは、それら官能基によりポリマーと無機材料との間に化学結合を形成し得る部分が提供されることから有用である。そのような官能基を有するポリマーの例には、ポリウレタン、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレートを含む、脂肪族及び/又は芳香族化合物)、エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂、フェノール樹脂、セルロースエーテル及びエステル(ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロリド、ポリアミド(種々のナイロン等)、ポリアミン、ポリビニリデンクロリド、ハロゲン化又はアミノ化ポリ(アルケニル芳香族化合物)ポリマー、ポリアクリル酸、ポリアクリレート、特にアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルのポリマー又はコポリマー、ポリアクリルアミド、ポリイミド、ポリカーボネート等がある。ある種の熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシノボラック樹脂などの場合、固体Bステージ樹脂を基質として使用することができ、完全硬化樹脂も同様に使用できる。

30

【0011】

しかし、そのような官能基を含有しないポリマーも又基質として有用である。この種のポリマーとしては、ポリオレフィン、例えば、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、実質的線状ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、及び、モノアルケンの種々のコポリマー、ポリスチレン及びポリ(ナフタレン)などのポリ(アルケニル芳香族)ポリマー、ポリブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンのポリマー、PTFE、並びに前述のポリマーのブロック及び/又はランダムコポリマーのいずれかなどがある。オルガノシリコンポリマーは同様に有用である。

40

【0012】

いくつかの場合において、所望の官能基をポリマー基質の表面へ導入するのに、前駆体反応を実施することが可能である。特定のポリマーに依存して、水プラズマ処理、オゾン処理、アンモニア処理及び水素処理などの技術は、中でも有用な官能基導入法である。

50

ポリマー基質は、反応工程開始前に、表面上へ吸収されたかもしれない揮発性物質を取り除くような処理をされるべきである。これは、基質を高温及び/又は真空状態におくことによって容易になされる。次いでポリマー基質を順次的に気体反応物質に接触させる。反応は、有機ポリマーがその物理的形狀を失うのに十分なほど、劣化したり、溶融したり軟化したりするに温度よりも低い温度で実施する。多くのポリマーは中程度の上昇温度(例えば、400~550K)で劣化したり、溶融したり軟化する。従って、ALD反応が実施される温度は、一般的に550K、好ましくは400K、より好ましくは約373K、特に好ましくは350Kより低く、その上限温度は被膜される特定の有機ポリマーに依存する。反応物質は、反応が実施される温度において気体である。特に好ましくは、反応物質は300Kの温度において少なくとも10torr(約133Pa)以上の蒸気圧を有する。さらに、反応物質は、上述の温度において無機材料を形成する反応に従事可能なように選択される。要求される温度での反応を促進するのに触媒を使用してもよい。

10

【0013】

軟化点に近い温度において、ポリマー中の鎖は熱運動及び熱移動の状態にある。ポリマーの熱分解は、ポリマーからモノマーを放出することによってポリマーを劣化させるように始まる。モノマーのこのような損失により、フリーラジカル炭素鎖が近傍のポリマー表面に露出する。ポリマー鎖の熱的な動きとポリマーからのモノマー単位の放出によりALD反応物質と反応するポリマー表面上の官能基が提供されると考えられている。さらに、ALD反応物質の吸収は、ポリマーの移動性によって促進されると考えられる。従って、ポリマー基質の軟化温度に近いが、それよりは低い温度においてALD反応工程を実施することは、ある場合においては望ましい。

20

【0014】

ポリマー基質は、一般的に低圧まで排気可能なチャンバ内に保持される。各反応物質は、順次反応領域に導入され、典型的には不活性ガスと共に導入される。次の反応物質を導入する前に、反応副生成物と未反応試薬を除去する。これは、例えば、各反応ステップ後に高真空、例えば、約 10^{-5} torr(約 133×10^{-5} Pa)以下に基質を供することによって可能である。他の実現方法とは、より工業用途に容易に適用できるものとして、反応ステップ間に不活性パージガスで基質を掃引するものである。このパージガスはまた、試薬の担体としても作用し得る。次の反応物質を次いで導入し、ここで反応物質は基質表面で反応する。前と同様、過剰な試薬と反応副生成物を除去した後、所望の寸法又は厚さの無機成膜が生成されるまで、必要に応じて反応工程を繰り返すことができる。

30

【0015】

ALD法を導入するための一般的な方法は、例えば、J. W. Klaus等の"Atomic Layer Controlled Growth of SiO₂ Films Using Binary Reaction sequence Chemistry", Appl. Phys. Lett. 70, 1092 (1997) 及びO. Sheh等の"Atomic Layer Growth of SiO₂ on Si(100) and H₂O using a Binary Reaction Sequence", Surface Science 334, 135 (1995) に開示されている。

【0016】

特定のポリマー基質上へ無機材料を成膜させるのに好都合な方法とは、粒子の流動層を形成し、次いで反応条件下で種々の試薬を順にその流動層を介して移動させるものである。流動化粒子材料の方法は周知であり、一般的に多孔性のプレート又はスクリーン上に粒子を担持させることを含む。流動化ガスが上方に向かってプレート又はスクリーンを通過し、粒子をある程度持ち上げて層の容積を膨張させる。適切な膨張により、粒子はほぼ流体のように作用する。その試薬を、粒子表面との反応のために層内へ導入することができる。本発明においては、流動化ガスも又、未反応試薬と揮発性又はガス状反応生成物を除去する不活性ガスとして、及び試薬の担体として作用可能である。非常に微細な粒子を流動化する場合、流動化工程を促進させるのに振動法を適用することができる。振動力は、流動化を妨害する傾向のある粒子間のファンデルワールス力を抑え、層内での粒子のプラグ流れを促進させるのに役立つ。超微細な、特にサブミクロンサイズの粒子及び微小なミクロンサイズの粒子は、粒子の凝集体を形成する傾向があり、これは層内での流動化を維

40

50

持して流出ガスと共に流れ出ない。振動力の適用により、単に凝集粒子を被覆する代わりに、層におけるそれぞれの主要な粒子を個々に被覆させることができる。

【0017】

特定のポリマー基質上に無機材料を成膜させる他の方法とは、ロータリーチューブ式反応器の使用によるものである。ロータリーチューブ式反応器は、粒状ポリマーを収容する中空のチューブを含む。チューブ式反応器は、水平に対して所定の角度に保持され、粒状ポリマーは重力作用によってチューブを通過する。チューブの角度により、チューブを通る粒子の流量が決定される。個々の粒子を分散させ、全粒子を反応物質に接触させるためにチューブを回転させる。チューブ反応器の設計により、粒状ポリマーをプラグ流れ状態に近い状態で流すことができ、特に連続操作に適している。反応物質は、優先的に粒状ポリマーの方向とは逆向きに、個別かつ順次的にチューブを介して導入される。

10

【0018】

本発明に従って好ましく処理されたポリマー粒子は凝集化しない。「凝集化しない」とは、基質粒子を無機材料で被覆する工程の間、粒子が顕著な量の凝集体を形成しないという意味である。(a) 被膜が成膜した結果、平均粒径が約5%未満、好ましくは約2%未満、より好ましくは約1%未満だけ増大した(粒径の増大とは別に被膜そのものに起因する)場合に、又は、(b) 無機材料の成膜工程中に、粒子の2重量%だけ、好ましくは1重量%だけが凝集化した場合に、粒子は凝集化していないものと見なされる。

【0019】

反応前駆体は全てが気相であるため、ALD法は、複数の二分子膜を成膜させる「視線 (line-of-sight)」法ではない。代わりに、前駆体が反応チャンバに収容され、除去される際のそれら前駆体の経路上に直接基質がない場合でさえ、反応物が基質表面全てを覆うことができる。さらに、反応物は自己停止型であり、前駆体は反応中に基質表面上に単分子膜の成膜のみを形成するため、結果として反応サイクルごとに適用された成膜は膜厚において高度に均一なものとなる。これにより、多種多様な幾何学的形状を有する基質表面において、高品質成膜の形成が可能となる。

20

【0020】

反応物の選択は、無機材料の良好な付着を得るのに重要である。少なくとも1つの反応物は、それらをポリマー基質に大量に接触させる場合、ポリマー基質表面を湿らせる('湿潤'反応物)ものであることが好ましい。基質表面が官能基を含む場合、第一の反応物は前述の反応温度でそれらの官能基とも反応し得るものであり、その結果ポリマーと化学結合して、無機材料を形成するためのさらなる反応に従う表面物を形成することができる。

30

本発明はいずれの理論にも限定されないが、湿潤反応物はALD条件下で適用された場合にポリマー基質の表面上へ吸着されると考えられる。湿潤反応物は、ポリマー表面の微小な孔や欠陥内や、又は分子レベルにおけるポリマー鎖間へなど、ポリマー表面下へある程度浸透する傾向がある。湿潤反応物分子は、よって、ポリマー表面上へ吸着され、その他の反応物が付着して無機材料を形成するよう反応可能な部分を作る。ALD反応物の1つがポリマー表面へ吸着された場合、1つ以上のその他のALD反応物がポリマー表面を湿潤させない場合でさえ、ALD反応工程が開始して無機被膜付着層の形成が可能となる。例えば、反応物として水を使用するALD法、ポリオレフィンやオルガノシリコンなどの高度に非極性基質においてでさえも、トリメチルアルミニウムなどの湿潤反応物を使用すれば、効率よく実施することができる。

40

【0021】

ポリマー表面は微小な孔及び欠陥を有する傾向があるため、多数の反応サイクルが完了するまでは、当初、無機材料は不連続に又は不均一に成膜する場合がある。しかし、より多くの反応サイクルが反復される際、個々の無機材料成膜は一緒に成長して内部配線し、連続的な被膜を形成する傾向がある。従って、ポリマー基質を選択し、多回数のALD反応工程を実施することにより、無機成膜を複数の個々の粒子、あるいは連続的な又は半連続的な被膜として形成し得る。本発明をいずれの原理に限定することなく、最初の少数の反応サイクルで形成された無機材料の個々の成膜を内部配線することにより、無機材料がそ

50

れら成膜間に"橋"を作る。そのような"橋"はポリマー基質と機械的に(分子又はより大きなスケールで)連結することができ、無機材料をそのように基質に固定することができる。この機械的連結は、ポリマーが1つ以上のALD反応物と結合を作り得る官能基を有する場合には化学結合によって補強され得る。この効果は以下の実施例2~4に詳述しており、それら例において、連続的な無機被膜を形成する際、初期の反応サイクルの間に多量な反応物が取込まれ、続いて後期の反応サイクルの間により少量が取込まれて、ポリマー基質の孔へはもはや反応物が浸透できないのがわかる。

【0022】

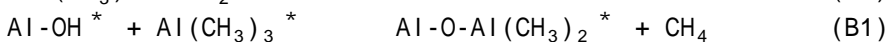
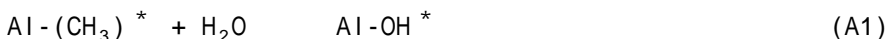
トリメチルアルミニウム(TMA)は、ポリオレフィンポリマー、ポリ(アルケニル芳香族化合物)ポリマー及びオルガノシリコンポリマーなどの非極性ポリマーを含む多種多様なポリマー基質へ良好に吸着される。そのため、TMAを反応物として使用するALD工程は、広範囲の有機ポリマーに無機材料を成膜させるのに特に適している。通常、TMA・ALD反応によりアルミナ(Al_2O_3)が形成される。この種の反応全体を示す例は、



である。

【0023】

ALD工程では、この反応は以下の半反応(最初にTMAをポリマー基質に導入後)として実施される。



アスタリスク(*)は、無機材料表面における物質を示す。アルミナを成膜する、この特定の反応順序は、反応が350Kを下回る温度で進行するため、特に好ましい。この特定の反応工程はABサイクルごとに約1.2の速度で Al_2O_3 を成膜させる傾向がある。ポリマー基質において、特に最初の25~50回のAB反応サイクル間で、いくぶん速い成長速度が見られることがある。このことは、初期の反応サイクルの間にTMAがポリマー基質内へ浸透して Al_2O_3 成膜を形成することに起因すると考えられる。トリエチルアルミニウム(TEM)も又、この反応工程においてTMAの代わりに使用することができる。

【0024】

多くのALD反応工程は、良好な湿潤反応物を包含するものではない。そのような場合でも、ポリマー基質へ所望の無機材料を成膜できる。これを達成するための1つの方法が、良好な湿潤反応物を備えるALD反応工程によって「前駆体」無機材料の基質へ成膜させることである。前駆体無機材料における反応性の種は、第二のALD工程を所望の無機材料を成膜させるよう開始させることのできる反応部分となり得る。特に適切な「前駆体」無機材料はアルミナであり、これは、上記反応工程A1/B1を用いて好ましく成膜される。「前駆体」無機材料を形成する反応サイクルを単に二回程繰り返してもよい。「前駆体」無機材料を成膜させる反応サイクルの好ましい回数は、2~約200サイクル、特に約5~25反応サイクルである。

【0025】

金属層を生成するための二元性反応工程の例が、同時係属出願第09/523,491号、名称"A Solid material Comprising a Thin Metal Film on its Surface and Methods for Producing the Same"に開示されている。そこに開示の具体的な反応体系には、基質表面がハロゲン化金属に続きハロゲン化金属還元剤と逐次的に反応することが関与する。ハロゲン化金属の金属は、好ましくはタングステン、レニウム、モリブデン、アンチモン、セレン、テルル、白金、ルテニウム及びイリジウムなどの遷移金属又は半金属元素である。ハロゲン化物は、好ましくはフッ化物である。還元剤は、シラン、ジシラン、トリシラン及びそれらの混合物などの好適なシリル化剤である。その他の好適な還元剤とはジボランなどのハロゲン化ホウ素である。

【0026】

タングステン被膜を成膜させるためには、例えば、総合反応、



10

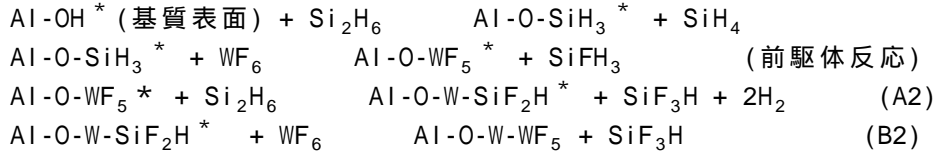
20

30

40

50

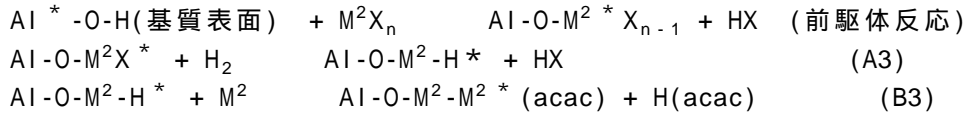
を、以下に示す反応順序に分割することができる。いずれの反応物も良好な湿潤反応物ではないため、アルミナ付着層を上述のように最初に形成することができる。アルミナ層は、以下のタングステン形成反応を開始させる部文を作るAl-OH表面物を含む。



アステリスク(*)は、基質表面又は適用膜に存在する表面物を示す。前駆体反応が一旦完了した後、所望の膜厚のタングステン層が形成されるまで反応A2及びB2を交互に実施する。

【0027】

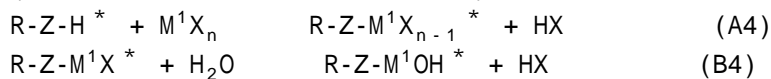
アルミナ付着層に金属(M²)薄膜を成膜させるのに好適なその他の二元性反応体系を以下に示すことができる。



"Acac"は、アセチルアセトネート配位子であり、Xは置換可能な求核基である。前記同様、アステリスク(*)は表面物を示す。十分な温度まで加熱することにより、M²-Hが表面からH₂として熱的に放出するため、水素が表面と結合し、それにより、M²原子からなる最終表面が生成される。コバルト、鉄及びニッケルは、反応式A3/B3によって被膜するのに好ましい金属である。

【0028】

以下のように二元性(AB)反応工程を用いることにより、下方にある表面水素基又はアミン基を有する基質又は層の上に酸化物層を作製することができる。以下の反応式において、Rはポリマー基質表面上の原子を意味する。アルミナ又はその他の付着層が使用される場合、Rは金属原子(付着層がアルミナである場合にはアルミニウム)である。付着層を使用しない場合、Rはポリマー上の原子である。アステリスク(*)は表面に存在する原子を示し、Zは酸素又は窒素(アルミナ付着層が使用される場合には酸素)である。M¹は金属の原子(又はケイ素などの半金属)であり、特に、3又は4の価数を有するものであり、Xは置換可能な求核基である。以下に示す反応は平衡ではなく、単に粒子表面における反応(即ち、層内又は層間反応ではない)を示すことを意図するものである。



【0029】

反応A4において、試薬M¹X_nは、表面上でR-Z-H*基と反応して-M¹-X_{n-1}の形態を有する新しい表面の基を作る。M¹は1個以上のZ(窒素又は酸素)原子を介して結合する。-M¹-X_{n-1}基は反応B4において水と反応して1個以上の水酸基を再生成することが可能な部分を提供する。反応B4で生成された水酸基は官能基として作用し、それにより、反応A4とB4を反復することができる。それぞれの反応でM¹原子の新たな層が追加される。いくつかの場合(例えば、M¹がケイ素、ジルコニウム、チタン、ホウ素又はアルミニウムである場合には、水酸基は水として除去され、M¹-O-M¹結合を層内又は層間に形成できることに留意されたい。この縮合反応は、所望であれば、例えば、昇温及び/又は減圧での焼きなましなどによって促進することができる。

【0030】

M¹がケイ素の場合の式A4とB4で説明した一般的な種類の二元性反応は、J. W. Klaus等の"Atomic Layer Controlled Growth of SiO₂ films Using Binary Reaction Sequence Chemistry", Appl. Phys. Lett. 70, 1092 (1997) 及びO. Sheh等の"Atomic Layer Growth of SiO₂ on Si(100) and H₂O using a Binary Reaction Sequence", Surface Science 34, 135 (1995) により完全に開示されている。M¹がアルミニウムの場合の式A4とB4で説明した一般的な種類の二元性反応は、A. C. Dillon等の"Surface Chemistry of Al₂O₃ De

10

20

30

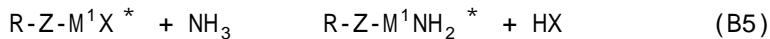
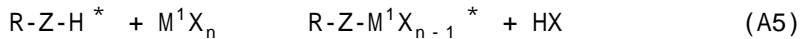
40

50

position using $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ and H_2O in a Binary reaction Sequence", Surface Science 322, 230 (1995) 及びA. W. Ott等の" Al_2O_3 Thin Film Growth on Si(100) Using Binary Reaction Sequence Chemistry", Thin Solid Films 292, 135 (1997) に開示されている。ここに開示されるような反応の一般的条件は、本発明による粒状材料上への SiO_2 及び Al_2O_3 の被膜を構築するのに適合させることが可能である。 TiO_2 及び B_2O_3 などのその他の金属酸化物を成膜させる類似の反応は、Tsapatsis等の(1991) Ind. Eng. Chem. Res. 30:2 152-2159及びLin等の(1992), AIChE Journal 38: 445-454に開示されている。

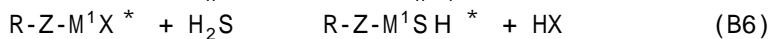
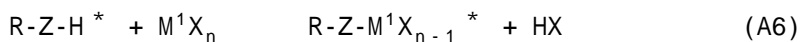
【0031】

窒化物及び硫化物被膜を生成するのに、別の反応工程を実施することができる。窒化物被膜を生成するための例示的反応工程は、以下の通りである。



アンモニアを除去して層内又は層間に $\text{M}^1\text{-N-M}^1$ 結合を形成することができる。この反応は、所望であれば、例えば、昇温及び/又は減圧での焼きなましによって促進可能である。

硫化物被膜を生成するための例示的反応工程は、以下の通りである。



硫化水素を除去して層内又は層間に $\text{M}^1\text{-S-M}^1$ 結合を形成することができる。この反応は、前記のように、所望であれば、例えば、昇温及び/又は減圧での焼きなましによって促進可能である。

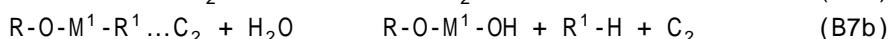
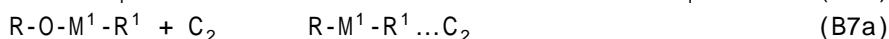
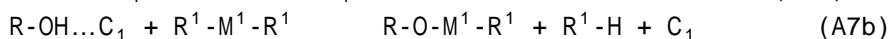
【0032】

無機リン化合物被膜を成膜させるための好適な二元性反応は、Ishii等のCrystal. Growth 180 (1997) 15に開示されている。

前述の反応工程における好適な置換可能な求核基は、 M^1 によってある程度変わるが、例えば、フッ化物、塩化物、臭化物、アルコキシ、アルキル、アセチルアセトネートなどが含まれる。特に重要な M^1X_n 構造を有する具体的な化合物は、四塩化ケイ素、オルトケイ酸テトラメチル($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)、オルトケイ酸テトラエチル($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、トリメチルアルミニウム($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルアルミニウム($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)、その他のトリアルキルアルミニウム化合物などである。

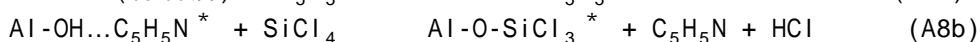
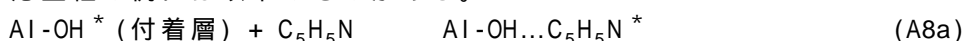
【0033】

さらに、米国特許第6,090,442号公報に記載されるような触媒作用二元性反応技術は、特に酸化物、窒化物又は硫化物被膜、最も好ましくは酸化物被膜を生成するのに適している。この種の反応は以下のように示すことができる。



【0034】

C_1 及び C_2 は、A7b及びB7b反応の触媒を示しており、同一でも異なってもよい。各 R^1 は、官能基(同一でも異なってもよい)を示し、 M と M^1 は前記で定義した通りであり、同一でも異なってもよい。反応A7aとA7bは互いに二元性反応工程の前半部分を構成し、反応B7aとB7bは互いに二元性反応工程後半部分を構成する。そのような触媒作用二元性反応工程の例には以下のものがある。



ここでアステリスク(*)は表面における原子であることを再度示しておく。この一般的な方法は、シリカ、ジルコニアや二酸化チタンを含む種々の被膜の形成に応用できる。

【0035】

10

20

30

40

50

ALD反応の進行を監視するのにいくつかの技術が有用である。例えば、フーリエ変換赤外分光法を用いて高表面積シリカ粉体に対して振動分光法を実施することができる。形成された被膜は、分光学的偏光解析法を用いて検査することができる。原子間力顕微鏡検査法は、基質表面の粗さに対する被膜の粗さを特徴付けるのに使用することができる。X線光電子分光及びX線回折は、深さ方向解析を行い被膜の結晶学的構造を確認するのに使用可能である。

ALD法で形成された無機成膜は、独立した粒子形態又は連続的あるいは半連続的な薄膜の形態をとり得る。成膜の物理的形状は、ポリマー基質の物理的形状及び反応工程の反復回数などの因子に影響される。最初の1回又は数回の反応工程で形成された無機材料が不連続的に成膜する傾向がある場合が非常に多いことが判明している。反応工程が継続する場合、初期の不連続な成膜は、さらに無機材料が成膜すると相互結合することが多々ある。

10

【0036】

多くの好ましい実施例において、無機材料の成膜は超薄型のコンフォーマル被膜を形成する。「超薄型」は、被膜厚が最大約100nm、好ましくは約0.1~50nm、より好ましくは約0.5~35nmのものを意味し、最も好ましくは約1~20nmのものを意味する。これら膜厚は、良好な蒸気及び気体障壁特性を呈する可撓性被膜を提供する。「コンフォーマル」とは、被膜の厚さが粒子表面全体にわたって比較的均一(そのため、例えば、被膜の最も厚い領域の厚さは、最も薄い領域における厚さのせいぜい3倍、好ましくは1.5倍である)なことを意味し、そのため、被覆された基質の表面形状は下層の基質表面の形状と非常に似ている。コンフォーマル性は、10nm以下の分解能を有する透過型電子顕微鏡検査(TEM)などの方法によって測定される。より低い分解能技術では、そのスケールで非コンフォーマルな被膜とコンフォーマルな被膜とを区別できない。望ましい基質表面は又、実質的にピンホールあるいは欠陥なしに好ましく被膜される。

20

【0037】

適用された無機材料は、特定の基質、無機材料及び最終的な用途に依存して、数多くの望ましい特性をポリマー基質に付与することが可能である。多くの場合、無機材料はポリマー基質の表面上に連続的な薄膜を形成する。この連続的な薄膜は、炭化水素、水及び酸素などの気体及び蒸気が被覆されたポリマー通じて拡散するのを防止する障壁を形成することができる。ポリマー基質が薄膜の場合、被覆ポリマーは、包装用フィルム、袋、ピン、その他の型の保存容器、手袋、保護用衣料品、又はその他の種類の障壁特性が所望される製品に容易に加工することができる。これら包装用材料は、食品、医薬品、あるいは脱水又は酸化により劣化しやすい他の物質を梱包するのに特に適している。超薄型の無機層は、超薄型フィルムが非常に可撓であるため、非常に優れた拡散障壁を形成する。そのため、超薄型フィルムは、別の方法で適用されたものより厚みのある層と比較して、微細な割れにより気体透過性がより大きくなることが少ない。

30

【0038】

無機材料の連続薄膜を約10nm又はそれ以下、好ましくは約20~200nm、最も好ましくは約20~50nmで成膜した場合に、良好な障壁特性が見られる。

あるいは又、無機材料の障壁層を、前述のALD法を用いて予め製造した袋、ピン又は他の型の保存容器、手袋又は保護用衣料物品に適用してもよい。そのような物品を製造するさらに別の方法は、ポリマー粒子に無機被膜を成膜し、次いでその被覆ポリマー粒子から、物品上にポリマーフィルムを形成する方法である。ポリマー全体及び製造物品の表面全体に拡散した障壁を作るのにそれら方法を組み合わせて用いることができる。

40

障壁特性が所望される別用途には、テニスボール、その他の運動用具、風船、空気タイヤなど、膨張性物品がある。ブチルゴムなどの弾性ポリマーは、本発明による無機材料薄膜で被覆し、そのような膨張性物品の障壁層として好ましい材料を形成することができる。

【0039】

成膜した無機材料は又、付着層としても機能し、その付着層を介して別の無機材料をボ

50

リマー基質に付着させることができる。ポリマーがALD反応物と反応する官能基を有さない場合には、アルミナなどの無機材料成膜がそのような官能基を与える。後続のALD反応は、最初に成膜した無機材料によって与えられた官能基を利用し、それらと反応して強い結合力を有する結合を作ることができる。

そのような実施例は、low-k誘電性ポリマーにおけるTiN又はTa₂Nなどの拡散障壁である成膜である。半導体素子は、SiO₂誘電体層で絶縁したアルミニウム合金内部配線を用いる場合が多い。半導体素子は、微細な寸法形状で組み立てられると、内部配線の抵抗-コンデンサ(RC)時定数が最終的に素子の応答速度を制限する。RC時定数を減少させる一つの戦略は、アルミニウムを銅で置換することである。

【0040】

素子性能のさらなる改善は、内部配線間の誘電体容積を低減することによって達成される。SiO₂を使用し、より低い誘電率材料("low-k"素材)に変更することでこれを達成してもよい。有機ポリマーは低誘電率素材と見なされている。低誘電率素材として有機ポリマーを使用する際の問題が銅の拡散である。銅原子は電界の存在下での高温において有機ポリマーを通じて内部配線から移動することがあるため、素子が破損してしまう場合がある。TiNなどの拡散障壁材料を、銅成膜の前に有機ポリマーに成膜させて銅の拡散を防ぐことができる。拡散障壁材料は連続的で好ましくは均一な被膜を確保するようコンフォーマルでなければならない。

【0041】

成膜した無機材料は、ポリマー基質上に電気絶縁層又は導電層を提供し得る。導電ポリマーは、有機発光ダイオード(OLED)などの様々な電気的用途に使用することができる。これら導電性ポリマーはその他の導電層から絶縁する必要がある場合が多い。OLED素子は適切な素子の性能を定めるために特に絶縁層を必要とする。Al₂O₃などの無機材料で形成される薄膜は、そのような導電性ポリマー上に絶縁層を形成する。導電性ポリマー層の間に挟まれた成膜Al₂O₃層は、電気発光表示装置などの電子トンネル効果装置を組み立てる手段を提供し得る。ポリマー基質により、表示装置を可撓性とするのが可能となる。

Al₂O₃/ZnO混合物は、導電層を様々な抵抗率に定めるのに使用することができる。Al₂O₃/ZnO合金系は、抵抗率が実に10の18乗の範囲にわたるため、本発明による非導電性ポリマー基質上に成膜された場合、ポリマー基質に対して制御可能な導電率を有する導電層を提供できる。

【0042】

成膜した無機材料は又、衝撃強度、張力などいくつかの望ましいポリマーの機械的特性を向上させ得る。無機薄膜は又、ポリマー基質に耐食性を付与することもできる。

本発明によるポリマー粒子は、多種多様な被覆用途用被膜を製造するための、水性相及び/又は有機液相中の分散物として形成することができる。

多くの場合、成膜された無機材料はポリマー基質の保護被膜として機能し得る。例えば、ほとんどの場合、そのような被膜は紫外線、化学薬品又は侵食防壁特性を被覆ポリマーに付与する。これら防壁特性により、例えば、広範囲の機器、自動車又は建築用途の構成部品として使用されるポリマーの耐用年数を向上又は延長することができる。無機材料は、様々な構造的及び工学的用途のポリマーから作製される成形部品に成膜しても、又は後に構造的部品を作製するよう形成されるポリマーシート又は粒子上に成膜してもよい。

【0043】

本発明によるポリマー粒子はナノコンポジット及び/又は有機/無機合金を作製するのに有用である。ナノコンポジットの作製方法の一つは、被覆された粒子を溶融加工することである。「溶融加工」には、それにより、粒子を溶融して、例えば、押し出し成形法や溶融紡糸又は成形加工などに用いる溶融塊を作る方法が含まれる。溶融塊は、ある種の所望の物品に直接形成する、又は後に製造加工するためのペレット又は粒子に押出成型することができる。溶融加工は無機材料をナノスケールの粒子状態のポリマー中で密接に混合させる。溶融加工されたポリマーは、次に適切な方法により、特に、機器、乗物又

10

20

30

40

50

は建築用途における構造的構成部品を作製するべく製造加工される。得られるナノコンポジットは、多くの場合、未加工のポリマー基質と比較してより高い衝撃強度を有する。補強材料を除去したり、そのような材料をポリマー中へ分散させる必要性がもはやないため、本発明のナノコンポジット製造方法により、従来のナノコンポジット製造方法で見られた困難性のほとんどが解消される。

【0044】

他の場合において、ナノ分散粒子は、ポリマーに向上した難燃性を与え得る。特に、成膜された金属被膜を有する本発明によるポリマー粒子は、亜リン酸含有の難燃剤化合物と組み合わせた場合、引火試験において低減されたポリマー可燃性及び増大された炭化性を有するナノコンポジットを形成するよう押出成形することができる。本発明によるポリマー粒子に適用された酸化物被膜は、追加の難燃剤あるなしに関わらず、同様に引火試験の際に増大した炭化特性を生じ得る。

10

別の用途において、本発明により被覆されたポリマー粒子は、封入電子部品に使用することができる。特に重要なのが、アルミナで被膜された固体エポキシ樹脂である。アルミナ層は、ポリマー粒子とAlN、BN又はSi₃N₄などの様々な充填剤との適合性を強化する。さらにはそれら窒化物の被膜をポリマー粒子自体に(好ましくはアルミナ付着層を用いて)適用できる。

【0045】

さらに別の用途において、担体としてのポリマー基質で担持された触媒を作製するのに、活性触媒を本発明の被覆ポリマー粒子に成膜させることができる。この目的に特に適したポリマーは、架橋された材料であり、特にゲル及び/又は微小多孔性イオン交換樹脂に使用される架橋ポリスチレンポリマーである。架橋ポリマーは、無機材料の成膜の開始点として作用する官能基(例えば、第一級又は第二級アミノ基、カルボキシル基又はフルホネート基)を有してもよい。本発明のいくつかの実施例はこの用途において有用である。一実施例においては、典型的には白金、パラジウム、コバルト、亜鉛、マンガン、タングステンなどの触媒作用を有する材料を、上述のALD法を用いてポリマー基質上へ成膜させる。アルミナ、シリカ又はその他の付着層は、金属がアルミナ及びシリカ表面の窪みに充填される傾向があることから好ましい。従って、付着層は金属触媒によるポリマー粒子の充填を促進する。原子層成膜が視線には依存しないため、触媒粒子中の孔の内壁に沿って配置するように被覆することが可能である。別の実施例においては、付着層が上述のようにポリマー基質に成膜され、次いで別の技術を用いて、触媒物質が被覆されたポリマー粒子に成膜される。次いで、反応触媒である金属で被覆された粒子の存在下で化学反応が生じる。そのような反応の例には気相重合がある。

20

30

【0046】

無機材料は多くの場合、体積特性を変えなくポリマー基質の表面特性を変える。例えば、被膜により、反応性ポリマー表面が不活性化され、塊状材料又は塊状材料の内容物を周囲環境から保護する障壁がもたらされる場合がときにある。粒子から構成部品を製造する前に被膜をポリマー粒子に形成させた場合、被膜がポリマー基質中で密接に混ざり、製造された構成部品の特性を改善することができる。厳密に改善された化学的效果ではなく、被膜によって、塊状材料にはない望ましい物理特性又は構造的特性も又与えられる。

40

【0047】

本発明によるポリマー粒子は又、火炎溶射法及びその他の方法で被膜を形成するのに使用することもできる。TiO₂被膜を有する粒子は、汚損した成膜を酸化して自己洗浄被膜を提供する光開始触媒として作用し得る。そのような粒子はその目的のために塗料添加剤として使用され得る。金属被膜を有する粒子は、金属仕上げのための金属効果及び/又は真珠光沢効果を与えることができるため、そのような目的で塗料配合物の添加剤として使用することができる。様々な無機被膜を有する粒子は、耐引っかき性及び耐摩耗性を改善するために添加剤として塗料及びコーティング剤に使用することができる。

【0048】

50

特に重要なコーティング剤は、「無溶剤」又は「粉体」コーティング剤と呼ばれるものである。粉体塗装の用途において、乾燥した粒状の粉体が被覆される基質に適用され、適用された粉体は次いで、粒子を合着して滑らかなフィルムとなるよう溶融される。具体的な用途には、木製家具、前加工木製床材用のコーティング剤、光ファイバー用のコーティング剤、ビニル床材カバー、金属コーティング剤(例えば、自動車外側のボディ部品)、及びガラスコーティング剤が含まれる。ポリウレタン、エポキシ、ポリエステル、メラミン-ビニルエーテル樹脂などを含む、熱硬化性及び熱可塑性いずれの種類も使用される。いくつかの場合、次いでフィルムは、完全に硬化させるべく、化学硬化剤やエネルギー(典型的には熱源又は紫外線光)が適用される硬化工程を経る。溶融及び/又は硬化は、典型的に350~400°F(177~204)の温度で行われるが、安全及び扱いやすさを考慮して、250~300°F(121~149)の範囲内へ温度を低減することが望ましい。常温硬化粉体コーティング材料は、通常の室温においてでさえ保管中に凝集する傾向がある。この低温での凝集問題は、本発明を用いることにより解消される。ここで開示したように適用された無機材料の連続的な被膜は、常温でポリマー粒子が互いに付着するのを効果的に防ぐ。無機材料被膜が非常に薄いため、良品質のフィルムを形成するよう高い温度で粒子を同時に溶融できる。無機顔料(TiO₂など)がコーティング配合物中に使用されている場合のほとんどにおいて、無機被膜は顔料としての役割も果たし、コーティング配合物へ添加する追加顔料の必要性を低減又は排除さえできる。

10

【0049】

さらに別の用途では、ポリマーフィルムはアルミナ又はその他の付着層で被覆され、次いでALD又はその他の方法を用いて、付着層に窒化チタン又は窒化タンタルが成膜される。得られた構造体は、プラスチック超小型電子機器実装用の有用なポリマー基質である。窒化チタン又は窒化タンタル層は銅拡散障壁として機能する。無機層は又、ポリマー表面で直接達成可能な場合よりも、より簡単に金属エッチングを容易にする。超小型電子機器実装のその他の形態は、付着層のあるなしに関わらずポリマーフィルムに別の無機物を成膜することによって作製することができる。

20

以下の実施例は、本発明を説明するために提供されるが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。全ての部及びパーセント(%)は、特に説明しない限り重量に基づく。

【実施例1】

30

【0050】

約2ミクロンの粒径を有する低密度ポリエチレン粒子(LDPE)を、タングステンスクリーンに搭載し、フーリエ変換赤外分光器(FTIR)実験用に設計された真空チャンバ内に配置した。LDPE粒子の温度はタングステンスクリーンの抵抗加熱作用によって制御される。

上述の反応工程A1/B1を用いて、Al₂O₃ALDを350Kで実施した。反応の進行を監視するのにFTIRを使用した。反応工程を開始する前に、LDPE粒子のFTIRスペクトルは2960~2840 cm⁻¹において顕著なC-H伸縮振動を、1465 cm⁻¹においてC-C伸縮振動を示した。ポリエチレン炭化水素鎖に起因するさらなる振動の特徴が、720、1110、1300及び1375cm⁻¹で観測された。LDPE粒子を、最初に350KでH₂Oに接触させた。LDPE粒子が疎水性であるため、H₂Oに関連した振動の特徴、特にO-H振動伸縮の特徴は、最初のH₂O接触後のFTIRでは観測されなかった。

40

【0051】

LDPE粒子を次いでTMA反応物に350Kで接触させる。FTIR差スペクトルが、TMAから誘導されたCH₃種からのC-H伸縮振動に帰する約2900 cm⁻¹における新たな振動を明らかにした。FTIRデータは、TMAがポリエチレン粒子で吸収されるか、又はポリエチレン表面上の種と反応することのいずれかを裏付ける。粒子を次いで水に接触させるとき、FTIR差スペクトルは、O-H伸縮振動に属する2900~3600 cm⁻¹において新たな振動特徴を示す。さらに、TMAによって追加された~2900 cm⁻¹におけるC-H伸縮振動をH₂O反応によって除去した。FTIRスペクトルは、水が粒子表面においてTMAと反応したことを裏付ける。

TMA/H₂Oサイクルを継続すると、Al₂O₃バルク振動特徴の成長が500~950 cm⁻¹で現れる

50

ようになる。この特徴は、反応サイクルを繰り返すと累進的に成長し、LDPE粒子への Al_2O_3 の成膜が確立する。

【0052】

Al_2O_3 被膜LDPE粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)画像によってLDPE粒子への Al_2O_3 薄膜の成膜をさらに確認できる。350Kにおける40回の反応サイクル後に記録したTEM画像は、150~200 間の Al_2O_3 薄膜が生成したことを示している。この膜厚は、40回のABサイクル後における予測よりも大きかった。この厚い Al_2O_3 薄膜は、LDPE表面及び表面領域付近の拡散性質に起因する。TMAはLDPE粒子表面付近のポリマー鎖網へ拡散すると考えられる。TMAは簡単にこの領域に吸着されるか、又は炭素基と反応するのであろう。従って、TMAは、LDPEポリマーの表面領域近くにおける比較的広い範囲全体に分散され、それにより、同様にこの広い範囲にわたって、成膜したアルミナ薄膜が形成される。

10

【実施例2】

【0053】

実施例2

ポリプロピレン(PP)への Al_2O_3 の芳香族化合物層成膜を、石英結晶微量天秤法(QCM)を用いて実施した。QCM法は、質量に対して非常に敏感であるため、 Al_2O_3 の原子層の成膜分画に相当する約 $0.3ng/cm^2$ の質量変化を簡単に測定することができる。QCMセンサー上に種々のポリマーフィルムをスピン被覆することにより、種々の化学種の吸着をポリマーフィルム上で正確に測定することができる。同様に、ポリマーフィルムへの薄い被膜の成長も又非常に正確に監視できる。

20

【0054】

1-20-1-20というt1-t2-t3-t4パルスシーケンスを用いて86 で Al_2O_3 ALDを実施した。t1はトリメチルアルミニウム(TMA)反応パルスであり、t2はTMAパルス後のパーズ時間であり、t3は H_2O 反応パルスであり、t4は H_2O パルス後のパーズ時間であった。全ての時間は秒単位である。

ALD工程中の質量測定により、TMA反応物接触時に質量が大きく増大したことが明らかになった。続いて、TMAパルス後のパーズ時には質量は減少した。この質量の減少は吸着されたTMAのうちのある程度の損失に相当する。質量の減少は H_2O 反応パルスの導入によって停止した。しかし、 H_2O 反応パルスに相応する明らかな質量の増加はなく、これは、 $-CH_3$ 基が $-OH$ 基で置換されたことに一致する。

30

【0055】

第二のTMA反応パルスにより、再びQCM質量における増大を生じさせた。同様に、質量は第二のTMAパルス後のパーズ中に損失した。後続の第二の H_2O 反応パルスもまた同様であった。しかし、全質量は第二の H_2O 反応パルス後に増大した。後続のTMA/ H_2O 反応サイクルは同様の振る舞いを示した。各TMA/ H_2O 反応サイクル後に全質量は増大し、これは Al_2O_3 層の成長を意味する。TMA反応物接触中の顕著な質量の増大は、最初の20回のTMA/ H_2O 反応サイクル中に累進的に大きく減少した。この20回のTMA/ H_2O 反応サイクル後、TMA反応パルス中にわずかな質量増大が生じ、TMA反応パルス後のパーズ中には顕著な質量の減少は生じなかった。TMAはもはやポリマーへ浸透できないため、表面に堆積するしかないのである。この理由のため、TMAの吸着は反応サイクル数が増えるに従って減少するのである。約20回のTMA/ H_2O 反応サイクル後、TMA/ H_2O 反応サイクルの数による質量の増加は本質的に線形的である。

40

【実施例3】

【0056】

実施例3

約6000 の厚さでQCMに成膜させたポリプロピレン薄膜を用いて実施例2を繰り返した。やはり1-20-1-20というt1-t2-t3-t4パルスシーケンスを用いて Al_2O_3 ALDを80 で実施した。実施例2の結果に類似して、TMA反応パルスによってQCMで記録された質量の増大は大きかった。TMA反応パルス後のパーズ中、質量は減少した。この振る舞いも、TMA反応パルス中のPPポリマーへのTMAの拡散として説明される。続いて、TMA反応パルス後のパーズ中に

50

、TMAのいく分かが拡散した。TMAとH₂Oの反応パルスの反復により、Al₂O₃の成長に伴った累進的な質量の増大が生じた。しかし、TMA反応パルス中の質量増大の規模は、TMA/H₂O反応サイクルの数に対して減少した。この大きな減少は、Al₂O₃ALD薄膜の成長に起因する。Al₂O₃ALD薄膜は拡散障壁として機能し、TMAのPPポリマーフィルム中への拡散を妨げる。約15回のTMA/H₂O反応サイクル後、TMA/H₂O反応サイクルの数に伴って質量は非常に線形的に増大した。TMA反応パルス中に質量の増大は減少した。これら両方の観察は、最初の15回のTMA/H₂O反応サイクル中にAl₂O₃の拡散障壁が形成されたことに一致する。PPポリマー表面上に、一旦Al₂O₃ALD拡散障壁が確立すると、平坦な酸化物表面上のAl₂O₃ALDについて予測した通り、Al₂O₃ALD薄膜は線形的に成長する。

【実施例4】

【0057】

参考例1

ポリビニルクロリド(PVC)ポリマーフィルムを用いて実施例2を繰り返した。実施例2と3で見られたようなPPへのAl₂O₃ALDと比較して、非常によく似た振る舞いが観測された。Al₂O₃成膜を、1-20-1-20というt1-t2-t3-t4パルスシーケンスを用いて80 で実施した。

TMAは、TMA反応パルス間にPVCポリマー中へ容易に拡散した。しかし、PPの結果とは対照的に、TMA反応パルス後のパーズ時間中にTMAは拡散しなかった。この振る舞いは、TMAがPPよりも、より強力にPVCに吸着されることを示している。多量のTMAが最初のTMA/H₂O反応サイクル中に吸収された。おおよそ15回のTMA/H₂O反応サイクル後は、TMA反応パルス中に大きな質量増大が観察されることはなかった。この振る舞いはAl₂O₃拡散障壁がPVCポリマーフィルムに形成されたことを示している。さらなるTMA/H₂O反応サイクルについては、質量はAl₂O₃ALD薄膜の成長について予想した通り線形的に増大した。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ファーガソン、ジョン・ディー
アメリカ合衆国 コロラド州 80303、ボールダー、第30ストリート・1300、アパート
メント・B1-24
- (72)発明者 ワイマー、アラン・ダブリュー
アメリカ合衆国 コロラド州 80503、ニオット、スプリングヒル・ドライブ6967
- (72)発明者 ウィルソン、クリストファー・エー
アメリカ合衆国 コロラド州 80301、ボールダー、3487第28ストリート、アパートメ
ント第19

審査官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 特開平11-269647(JP,A)
特開2001-158415(JP,A)
国際公開第00/051139(WO,A1)
国際公開第99/041299(WO,A1)
A.W.Ott and R.P.H.Chang, Atomic layer-controlled growth of transparent conducting ZnO
on plastic substrates, Materials Chemistry and Physics, 1999年, Vol.58, p.132-138
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 16/00-16/56
H01L 21/31-21/32