原著論文 (5)

MgF₂ 蒸着膜の特性に及ぼす PMMA 基板の プラズマ処理の効果

檜垣孝志・加峯茂行・小林利夫・野村健次

三菱電機(株)材料研究所 〒661 尼崎市塚口本町八丁目1番1号

(1988年2月29日 受理)

Properties of Evaporated MgF₂ Thin Films Influenced by the Plasma Treatments of the PMMA Substrates

Takashi HIGAKI, Shigeyuki KAHU, Toshio KOBAYASHI
and Kenji NOMURA

Materials & Electronic Device Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation
1-1, Tsukaguchi Honmachi 8 Chome, Amagasaki, Hyogo 661

(Received February 29, 1988)

The effect of a low temperature plasma treatment on the surface properties of polymethylmethacrylate (PMMA) was investigated. The adhesion strength of MgF₂ thin film deposited on the treated surfaces was studied in detail.

PMMA substrates were treated in an rf (13.56 MHz) plasma reactor, then MgF₂ thin film was physically deposited on the treated PMMA substrates. The experiment was carried out for 4 types of source gases, O₂, N₂, Ar, and H₂. The adhesion strength of MgF₂ thin film was measured by means of a topple test.

The adhesion strength increased significantly after a few minute plasma treatment, particularly with O₂ source gas. The formation of oxygen containing groups on the treated PMMA surface was identified by XPS analysis. The decrease of the water contact angle (θ) on the treated surface was also observed, and the adhesion strength was proportional to $\cos \theta$. The additional treatment decreased the adhesion strength in spite of the increase in $\cos \theta$. It is identified by XPS analysis that a weak layer is formed just below the surface of additionally treated PMMA. This may be caused by the damage on the main chain of PMMA by UV radiation during the treatment.

1. はじめに

プラスチック材料は、低コスト、軽量、量産性が優れるなどの利点を有するため、構造材料や機能材料として多く用いられている。中でもポリメチルメタクリレート(以下 PMMA という)は透明性が高い、耐候(光)性に優れる、成形性が良い等の理由でオーディオ製品やメータ類のカバー、意匠部品、光学部品等として用いられている。

しかし、一方ではプラスチック材料は表面硬度が低く

傷が付きやすい、帯電して塵埃等が付着しやすい等の固有の欠点を有している。これらの欠点を解消したり、新たな表面機能(磁気的機能、光学的機能)を創出するために金属薄膜や誘電体薄膜の形成が行われることも多い。

例えば、一般にガラス製光学部品においては、その屈折率から一義的に決まる表面反射($n=1.52$ の場合、片面につき約4%)があるため、それを低減するために低屈折率材料(例えば、MgF₂, LiF, CaF₂等の弗化物、SiO₂等の酸化物)がコーティングされる¹⁾。PMMA($n=1.49$)においても表面反射が片面につき約3.8%あ

第7回表面科学講演大会(1987年12月2,3日)にて発表。

るため、 MgF_2 ($n=1.38$) などをコーティングすれば反射を低減できる。

しかし、これらの薄膜はプラスチックの表面エネルギーが本質的に小さいことや、熱膨張係数の差が大きいためには付着力は総じて弱く、成膜後、膜が剥離したりクラックが発生することがあり、実用に耐えられないことが多い。

一方、プラスチックに対する接着剤や塗料の付着力を改善したり、生体適合性を改善するために種々の湿式処理、乾式処理が提案されている²⁻⁶⁾。これらの中で難接着性材料であるポリエチレン、ポリプロピレンなどの前処理として特に不活性ガスによる放電処理を行うと表面が架橋し、接着性が改善されることが報告されている (CASING 法)⁷⁾。

ここでは、PMMA への MgF_2 コーティングにおける、PMMA の高周波 (13.56 MHz) 低温プラズマ処理の効果の検討を行った。

ガス種、放電出力、処理圧力、処理時間を変えて PMMA 基板を処理した後、 MgF_2 を抵抗加熱蒸着法により成膜し、膜の付着力の測定を行った。また、プラズマ処理表面に対する水の接触角 θ についても調べた。さらに、プラズマ処理面、 MgF_2 の剥離面について XPS 法により表面分析を行った。

その結果、特に酸素プラズマ処理の場合、短時間の処理で付着力は大幅に増加し、その効果が顕著であることが判った。この時、水の接触角 θ は急激に低下し、付着力と $\cos \theta$ の間に相関関係が認められた。

2. 実験方法

2.1 基 板

基板としては、厚さ 3 mm の市販の PMMA 注形板を用いた。この平板は次に述べる工程により洗浄を行った。

アルカリ洗浄剤 (3% 水溶液, 60°C, 20 分)
(RBS 25: 丸本工業 KK) ↓
水道水洗 ↓
蒸留水超音波洗浄 (2 分, 2 回繰り返し)
(VS-100 型: ヴェルボクリア商会, 周波数:
50kHz, 出力: 100 W) ↓
乾燥 (60°C, 30 分以上)

2.2 低温プラズマ処理

1) 装 置

内部平行平板電極方式のプラズマ処理装置を用いた。装置概略図を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Schematic diagram of the plasma reactor.

この装置の反応器は直径 200 mm のシリンダリカル型で、プラズマ励起用高周波は周波数 13.56 MHz, 最大出力は 150 W である。

基板は接地極側に置いて処理を行った。また、基板温度の上昇による処理効果への影響を防ぐため、接地極側電極は水冷した。

2) 導入ガス

市販の 99.99% の酸素、アルゴン、窒素、および水素ガスを用いた。

3) 処理方法

接地極側に基板をセットした後、反応容器内を 1 Pa まで真空引きを行った。その後、ガスを導入し所定の圧力を維持するための流量を設定した。

所定の圧力になった後、10 分間ガスを流し続けた状態で放電を開始し、所定の放電出力で所定の時間、処理した。処理が完了後、導入ガスを停止し大気を導入した。

2.3 MgF_2 の成膜

MgF_2 の薄膜形成は、モリブデンボートを用いた抵抗加熱蒸着法により行った。蒸着材料としては、市販のグラニュー状 (3~5 mm) のものを用いた。

成膜は、圧力 $4 \sim 5 \times 10^{-4}$ Pa, 成膜速度 $0.6 \sim 0.7$ nm/sec の条件で行った。また、膜厚は 140~150 nm とした。

なお、成膜速度および膜厚の監視は水晶発振式モニタを用いた。

2.4 付着力の測定

1) 装 置

付着力の測定は、Fig. 2 に示す自作の引き倒し式付着力測定器を用いた。

これは、圧縮型ロードセルに取り付けたくさび状器具

により、成膜した基板上に接着剤で接着したステンレス製の丸棒の所定の高さ (5 cm) の位置を一定の速度で引き倒し、破壊するときの力を測定するものである。引き倒し速度は 20 mm/min で行った。

2) 測定試験片の作製

MgF₂ を成膜した PMMA 上にエポキシ系接着剤を用いて 6 mmφ×60 mm のステンレス棒を接着した。接着剤が十分に硬化した後、測定に供した。

3) 付着力の計算

付着力は次に示す式により求めた⁸⁾。

$$\sigma = 4 h F / \pi r^3$$

ここで、 σ : 付着力 (kgw/cm²)

h : 力点/作用点間距離 (cm)

F : 引き倒しに要した力 (kg)

r : ステンレス棒断面半径 (cm)

2.5 接触角の測定

接触角の測定は蒸留水を用いて行った。

水平に置いた基板上に、マイクロシリンジにて 3~4 μ l の蒸留水を滴下し、滴下後 2 分経過した時点の接触角を測定した。測定は室温で行った。なお、滴下後 2~5 分の間は接触角の変化はほとんど無かった。

Fig. 2 Schematic view of apparatus for adhesion strength measurement. (Topple test)

3. 結 果

3.1 ガス種の影響

各種ガスによりプラズマ処理した PMMA 上の MgF₂ 膜の付着力および接触角を Table 1 に示す。また、それらの大気中放置における接触角の経時変化を Fig. 3 に示す。

これらの結果より、各々酸素、アルゴン、窒素ガスを用いたプラズマ処理では水の接触角は大幅に低下し、無処理の場合と比較して付着力も大きくなっていることが判る。また、水素の場合は他のガスと異なりプラズマ処理により、水の接触角は大きくなるのに対して付着力は上昇している。

また、酸素、アルゴン、窒素の場合、空气中放置により接触角は再び大きくなるが酸素、窒素の場合、無処理のレベルまでは復帰しない。

経時的に接触角が大きくなる原因としては、大気中の浮遊物質による汚染のためとも考えられるが、我々は表面に生成した極性基の反転、もしくは内部への移行に基

Fig. 3 Variation in the contact angle as a function of aging time. (100 Pa, 20 W, 10 minutes)

Table 1 Adhesion strength of MgF₂ thin film and contact angle of water on plasma treated PMMA.

Gases	O ₂	N ₂	Ar	H ₂	Untreated
Adhesion strength (kgw/cm ²)	373	329	249	245	125
Contact angle of water (°)	42	52	52	76	67

discharge power: 20 W, pressure: 100 Pa, treatment time: 10 min

づくものであると述べている⁹⁾。このことはプラズマ処理後、大気中に長時間放置した後に成膜すると十分な付着力が得られないことを示唆している。

一方、水素プラズマの場合、接触角が上昇するにもかかわらず付着力が増大していることより、必ずしも接触角の低下のみが付着力の向上に寄与しているのではないことを示唆している。

これらの結果より、付着力の向上には酸素プラズマが最も有効であることが判ったので以下、酸素プラズマに絞ってさらに詳細な検討を行った。

3.2 プラズマ処理時間の影響

プラズマ処理時間と膜の付着力、およびプラズマ処理面に対する水の接触角 θ とその余弦 $\cos \theta$ の関係を Fig. 4 に示す。

わずか数 10 秒から 1 分の処理でも付着力は大幅に増加し、その効果が顕著であることが判る。この時、処理面に対する水のぬれ性も急激に向上しており、付着力と $\cos \theta$ は短時間側で良い相関が得られた。このことより、

Fig. 4 Variation in the adhesion strength and contact angle of water as a function of treatment time. (100 Pa, 20 W)

Fig. 5 Variation in the adhesion strength and $\cos \theta$ as a function of O_2 pressure. (20 W, 10 minutes)

処理面のぬれ性の向上が付着力の増大に大きく寄与していることが判る。しかし、処理時間が長くなると、 $\cos \theta$ はさらに大きくなるのに対して、付着力は逆に低下する傾向を示した。

付着力向上の見地からは、最適処理時間はこの条件では約 10 分であった。

3.3 処理圧力の影響

プラズマ処理時の圧力（すなわち導入ガス量）と、付着力および $\cos \theta$ の関係を Fig. 5 に示す。

この場合も、付着力が極大値を示す条件が存在し、100 Pa のとき最大値を示した。また、 $\cos \theta$ は 200 Pa のとき最大値を示し、最大付着力を与える条件とは異なった。

3.4 放電出力の影響

放電出力と付着力および $\cos \theta$ の関係を Fig. 6 に示す。

この場合も、放電出力が増加するにしたがって、 $\cos \theta$ は上昇するのに対して付着力は、やや低下する傾向を示した。

3.5 表面のキャラクタリゼーション

これまでの結果から、本実験で用いたプラズマ処理装置においては、酸素を用いて圧力 100 Pa、放電出力 20 W、処理時間 10 分の場合、最も良好な付着力が得られることが判った。

そこで、この条件において処理した PMMA 表面、および付着力測定における破壊面（PMMA 側および MgF_2 側）を XPS 法により表面分析を行った。

Fig. 6 Variation in the adhesion strength and $\cos \theta$ as a function of discharge power. (100 Pa, 10 minutes)

Fig. 7 XPS spectra of O_2 plasma treated PMMA
A. upper: O_2 plasma treated (100 Pa, 20 W, 10 minutes) lower: untreated

3.5.1 PMMA の処理面

PMMA を前述した最適条件で処理した後、2時間以内に測定した XPS スペクトルを **Fig. 7** に示す。

C_{1s} スペクトルおよび O_{1s} スペクトルから明らかなように酸素プラズマ処理により CH_3 が減少し、 $C=O$ が増加することが判った。すなわち $-C-H_3$ が酸化され新たに $-C=O$ が形成されている。

以上のように、XPS による解析の結果から酸素プラズマ処理により、PMMA のメチレン基 ($-CH_2-$) もしくはメチル基 ($-CH_3$) が酸化され、含酸素基が導入されることが判ったが、PMMA のどの位置が酸化されどのような官能基が生成するかを明らかにするためには、さらに詳細な検討が必要である。

ともかく、これらの結果から $-C=O$ 、 $-COOH$ 基などの官能基が導入されぬれ性が向上、すなわち表面エネルギーが大きくなって MgF_2 との相互作用が大きくなった結果、付着力が向上したものと考えられる。

3.5.2 付着力測定による破壊面

本実験に用いた系の破壊モードとしては、**Fig. 8** に示すように3種類が考えられる。ここで、Aは MgF_2 層内の凝集破壊、Bは PMMA と MgF_2 の界面破壊、Cは PMMA 層内の凝集破壊である。

MgF_2 破壊面を XPS により測定した結果を **Fig. 9** に示す。これは、XPS の検出角を変えて分析深さを変化させたものである。即ち、上から順に分析深さが深く

Fig. 8 Three types mode of failure.

Fig. 9 XPS spectra of pin (stainless steel) after peeling MgF_2 layer on O_2 plasma treated PMMA. (d: effective sampling depth)

なっている。

これらの何れもが PMMA のシグナルを示し、 MgF_2 の剥離面に PMMA が残留していることが判る。すなわち、**Fig. 8** のモードのうちCであることが判る。さらに、分析深さの浅い方 (PMMA 内部) は PMMA そのもののスペクトルに近いのに対して、深い方 (MgF_2 との界面に近い方) は、 $-C=O$ が増加しているプラズマ処理を受けている層であることが判る。すなわち破壊は、PMMA の酸化されていない比較的深い層で生じていることが判った。

一方、無処理の PMMA に成膜したものの MgF_2 破壊面の XPS スペクトルの測定の結果、PMMA は検出されず **Fig. 8** における B のモード (界面破壊) に近いと判断できた。

4. 考 察

低温プラズマ処理の高分子表面に影響を与える因子と

しては、電子、イオン、の荷電粒子、酸素ラジカルのような中性粒子、真空紫外線がある。これらのうち荷電粒子、中性粒子による反応は表面との衝突により進行するため、高分子表面の 1〜数分子層で起こる。

一方、真空紫外線による光反応プロセスはフリーラジカルの生成を経てさらに深い層にまで及ぶと言われている。プラズマ処理によって生ずる高分子表面の構造変化としては 1) 極性基の導入、2) 表面層の架橋、3) 表面のエッチング、4) 高分子主鎖の切断による劣化などが挙げられる¹⁰⁻¹²⁾。

本実験において酸素プラズマを用いた場合、非常に短時間で MgF_2 の付着力の向上がみられ、そのとき水の接触角も大幅に低下した。これは含酸素基の導入が進んでいるためであることが判った。しかし、過剰処理（長時間、大電力）においては、接触角の低下はさらに進行するのに対して付着力は逆に低下する傾向を示した。この場合、PMMA 表面の酸化層よりさらに深い層で破壊が生じていることが判った。

破壊は最も弱い層で生じることから判断すると過剰処理の場合は比較的深い層が弱くなっていることが考えられる。これは上記 4) の紫外線による PMMA の主鎖切断が生じていると考えたとよく説明できる。すなわち処理が進むほど表面と MgF_2 の相互作用は大きくなるが、その下の層（PMMA の内部）が弱くなるため見かけ上、付着力の極大値が存在するものと考えられる。

また、水素プラズマの場合、接触角が大きくなるにもかかわらず付着力の向上が見られたのは、2) 表面層の架橋、や 3) 表面のエッチングだけでも付着力向上に対して効果があることを示唆している。

Burkstrand は銅、ニッケル、クロムなどの金属を種々のポリマ上に成膜した場合、PMMA、PVA（ポリビニルアルコール）、PVAc（ポリ酢酸ビニル）などの含酸素ポリマの場合、PS（ポリスチレン）のように酸素を持たないポリマと比較して、付着力が大きいことを報告している。そして、これは含酸素ポリマの場合、両者の界面において金属-酸素間にキレート様の結合が生成しているためであると述べている¹³⁾。

本研究において、含酸素ポリマである PMMA の表面を酸素プラズマ処理により積極的に含酸素基を導入することにより、 MgF_2 の付着力を向上できることを明らかにしたが、Mg-酸素間に上記と同様の結合が生じている可能性がある。

5. ま と め

PMMA 上への MgF_2 薄膜形成における PMMA の

プラズマ処理の効果を調べるために種々の実験を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 特に酸素ガスを用いたプラズマ処理では、含酸素基が導入され水の接触角は大幅に低下し、それにつれて MgF_2 の付着力は大きくなった。
- 2) 付着力向上の見地からは、最適処理条件が存在し過剰処理においては、接触角はさらに小さくなるのに対して、付着力はやや低下の傾向を示した。

この時、破壊は PMMA 層の凝集破壊であり、プラズマ処理時の真空紫外線により PMMA の比較的深い層において主鎖切断が生じているものと考えられる。

- 3) 水素ガスによるプラズマ処理の場合、接触角が高くなるにもかかわらず付着力の向上がみられた。

このことより、表面層の架橋による表面強化、もしくは表面エッチングによる吸着物質・低分子量ポリマなどの脆弱層の除去、表面積の増大なども薄膜の付着力の向上におけるプラズマ処理の副次的効果と考えられる。

謝辞

本研究において、XPS による解析の御指導、御協力をいただきました倉本一雄氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) O. S. Heavens: "Optical Properties of Thin Solid Films" (Butterworth, London, 1955) p. 209.
- 2) 辻 利哉, 中尾一宗: 日本接着協会誌 **13**, 201 (1977).
- 3) 栗山善之助, 梅沢保男: 塗装技術 **17**, 164 (1978).
- 4) J. R. Holahan and B. Stafford: J. Appl. Polym. Sci. **13**, 807 (1969).
- 5) 井本 稔: 日本接着協会誌 **15**, 581 (1979).
- 6) 広津敏博, 大久保愛二: 繊維高分子材料研究所研究報告 **143**, 40 (1984).
- 7) H. Schonhorn and R. H. Hansen: J. Appl. Polym. Sci. **11**, 1461 (1967).
- 8) D. W. Butler: J. Phys. **E3**, 979 (1970).
- 9) 筏 義人, 松永忠与, 鈴木昌和: 日本化学会誌 **6**, 1079 (1985).
- 10) 広津敏博: 日本接着協会誌 **21**, 111 (1985).
- 11) "電子材料" 編集部編: "超 LSI 時代のプラズマ化学" (工業調査会, 1986) p. 65.
- 12) 筏 義人編: "高分子表面の基礎と応用(上)" (化学同人, 1986) p. 177.
- 13) James M. Burkstrand: J. Appl. Phys. **52**, 4795 (1981)