論文特集「表面・界面の機能化」

(日本化学会誌, 1985, (6), p.1317~1323)
© 1985 The Chemical Society of Japan

高周波イオンプレーティング法により作製した コバルト金属薄膜とポリ(エチレンテレフタ レート)フィルムとの接着性¹⁾²⁾

(1984 年 10 月 30 日受理)

角谷 賢二*・宮田 照久・山口 勝也・渡谷 誠治**
宮田 一司**・中前 勝彦・松本 恒隆

高周波イオンプレーティング法によりポリ(エチレンテレフタレート)(PET) フィルム上に作製したコバルト金属薄膜の接着性および接着のメカニズムについて検討し、つぎの結果を得た。1) 高周波イオンプレーティング法では、高周波電界出力 50 W 以上、加速電圧 750 V 以上にすると、PET フィルムに対して従来得られなかった非常に優れた接着性を有するコバルト金属薄膜を作製することができた。2) 接着性に優れた PET フィルムとコバルト金属薄膜との接着界面においては、金属コバルトは酸素を介して PET と結合しており、さらには Co_2O_3 などの酸化物を形成していることが XPS 法および FTIR-ATR 法により明らかになった。さらに、このことが優れた接着性を生み出す原因であると考えた。

1 緒 言

乾式による金属薄膜作製技術は 1920 年代に起源をもっており、その応用としてはレンズ表面の反射防止膜、選択吸収性多重膜などの光学技術に広く用いられている。また、最近では半導体素子、IC 基板、磁気記録材料などの電子技術の分野においても利用されている。

ところで、金属薄膜作製方法には、大別して真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法があるが、これらの技術を Plastic Metalizing に適用する場合、高分子基板に対する金属薄膜の接着性が重要な問題となる。真空蒸着法に関しては、すでに著者ら³⁾ は各種高分子基板上に真空蒸着されたコバルト薄膜について検討し、その接着力が高分子基板の表面自由エネルギーの極性力成分と直線関係にあることを明らかにした。また、Burkstrand^{4)~6)} は、蒸着金属-高分子基板の接着性を X 線光電子分光法(XPS)により詳細に検討し、接着界面では Metal-O Complex を形成していることを見いだした。一方、スパッタリング法に関しては、Soeda ら⁷⁾ はポリ(エチレンテレフタレート)

(PET) 表面に形成したパラジウム薄膜の接着性を XPS により検討し、パラジウム酸化物が接着力向上に大きく関与していることを示した。しかしながら、イオンプレーティング法に関しては、1964 年に Mattox⁸⁾ が直流グロー放電型イオンプレーティング装置を報じて以来装置面での改良がなされ、近年村山ら⁹⁾ により高周波イオンプレーティング装置が考案されるまでにいたっているにもかかわらず、これらの方式が生み出す優れた接着性について界面化学的な立場から解明しようとした研究例はきわめて少ない¹⁰⁾。

そこで、本報では、高周波イオンプレーティング法に着目し、PET フィルム上に高周波イオンプレーティング法により作製したコバルト薄膜の接着性について界面化学的な見地から詳細に検討した。

2 実験方法

2.1 試 料

蒸着金属には、電子ビーム加熱の場合は純度 99.9% の協同インターナショナル(株)製コバルトインゴットを用いた。また抵抗加熱の場合は純度 99.99% で 80 メッシュ以下の和光純薬(株)製

神戸大学工学部工業化学教室, 657 神戸市灘区六甲台町

** 日立マクセル株式会社, 618 京都府乙訓郡大山崎町小泉

1) この報文を“記録用磁性材料および複合磁性材料に関する研究(第 11 報)”とする。

2) 前報(第 10 報), 角谷賢二, 平山直人, 泰井俊明, 中前勝彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 41, 273(1984)。

3) 角谷賢二, 泰井俊明, 中前勝彦, 松本恒隆, 日本接着協会誌, 18, 345(1982)。

4) J. M. Burkstrand, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1072 (1979)。

5) J. M. Burkstrand, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 363(1979)。

6) J. M. Burkstrand, *Physical Review B*, **20**, 4853(1979)。

7) F. Soeda, K. Hayashi, A. Ishitani, *J. Electron Spectrosc.*, **27**, 205(1982)。

8) D. Mattox, *Electrochem. Technol. Sept. Oct.*, **2**, 295 (1964)。

9) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏, 応用物理, **43**, 687 (1974)。

10) K. Suzuki, K. Matsumoto, T. Takatsuka, *Thin Solid Films*, **80**, 67(1981)。

Fig. 1 Schematic diagram of an apparatus for RF ion plating

A : Ingod, B : Electron beam power supply, C : RF power supply, D : Matching box, E : RF coil, F : DC power supply, G : Substrate, H : Shutter, I : Ionization gauge

コバルトスポンジを用いた。一方、ポリ(エチレンテレフタレート) (PET) フィルムは、東レ(株)製の市販品(厚さ 75 μm)をそのまま用いた。

2.2 高周波イオンプレーティング法によるコバルト薄膜の作製

図1には、本研究で用いた高周波(RF)イオンプレーティング装置の概略を示した。この装置の作製には村山ら⁹⁾の考案した装置を基本にした。本方式では、特別なガスの導入を行なわなくても、高真空状態でコバルトのプラズマ状態をつくりだすことができる。蒸発源には電子ビームを用い、雰囲気は空気とした。また、蒸発源と基板との距離は 15 cm に設定した。まず、PET フィルムを基板ホルダーに設置し、系内を 2.7×10^{-4} Pa まで排気したのち、電子ビーム(ビーム電圧: 4 kV, エミッション電流: 150 mA)によりインゴッドを加熱熔融し、コバルトを蒸発させた。同時に、周波数 13.56 MHz の高周波電界を印加してコバルト蒸気を励起し、放電を起こさせてから、基板に加速電位(0~1000 V)を加え、シャッターの開閉操作により所定時間のイオンプレーティングを行なった。なお、高周波電界の有効出力 P_e は、供給電力 P_f からベルジャー内の反射による電力損失 P_r を引いた値で示した。また、コバルトの析出速度は約 $1.0 \sim 1.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、膜厚は実験目的に応じて変化させた。

2.3 PET フィルムに対するコバルト薄膜の接着強度の測定

図2には、引張接着強度試験法⁹⁾を示した。この試験片は、両面にコバルトを高周波イオンプレーティングあるいは真空蒸着した PET フィルムの片面をエポキシ樹脂接着剤で鉄板に接着固定し、もう一方の面に 10 mm ϕ の金具を同様に接着固定したものである。コバルト薄膜と PET フィルムとの接着力(図2の a 界面の接着力)は、引張試験機(島津製作所(株)製オートグラフ IM 100 型)を用い、クロスヘッドスピード 10 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で室温で測定した。

Fig. 2 Schematic representation of specimen for the tensile strength test

A : Steel plate, B : Epoxy resin, C : Cobalt layer, D : PET film, E : Cobalt layer, F : Epoxy resin, G : Steel bar

Fig. 3 Schematic representation of specimen for the peel test

A : Steel plate, B : Epoxy resin, C : Cobalt layer, D : PET film

また、図3には、90°はく離試験法を示した。この試験片は、PET フィルムの片面にコバルトを高周波イオンプレーティングあるいは真空蒸着し、その蒸着面をエポキシ樹脂接着剤で鉄板に固定したのちに PET フィルムを 1 cm 幅に切断したものである。PET フィルムに対するコバルト薄膜の 90°はく離強度は、引張試験機を用い、クロスヘッドスピード 200 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で室温で測定した。これらの試験で用いた試料のコバルト層の厚さは約 100 nm である。

2.4 Fourier 変換赤外全反射吸収 (FTIR-ATR) スペクトルの測定

測定用の試料としては、厚さ約 5 nm の薄膜を高周波イオンプレーティング法(高周波電界: 50 W, 加速電圧: 1000 V)あるいは真空蒸着法にて析出させた PET フィルムを用いた。

FTIR-ATR スペクトルは、Nicolet 社製 Fourier 変換赤外分光装置 Model-7199 により測定した。プリズム結晶は KRS-5 を用い、赤外線入射角 60°, 全反射回数 10 回、積算回数 500 回で測定を行なった。さらに、各赤外波長における実効分析深さ Z_p は、式(1)により求められるとして求めた。

$$Z_p = \frac{\lambda}{(2\pi \sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2)^{1/2} n_1} \quad (1)$$

ここで、 λ は赤外線の波長、 θ は赤外線の入射角、 n_1 と n_2 とは

それぞれ結晶板と高分子フィルムの屈折率である。この式(1)によると、本実験の 1717 cm^{-1} における Z_p は約 660 nm であった。

また、差スペクトルは、 $1341, 1410, 1471, 1506\text{ cm}^{-1}$ および 1578 cm^{-1} のピーク強度がゼロになるように、コバルトを蒸着した PET フィルムのスペクトルからコバルトを蒸着していない PET フィルムのスペクトルを差し引いて求めた。

2.5 X線光電子分光 (XPS) の測定

PET フィルム上にコバルトを高周波イオンプレーティング(高周波電界: 50 W , 加速電圧: 1000 V)あるいは真空蒸着した試料の Co/PET のはく離界面をデュボン島津製 ESCA-650 B 型およびデータ処理システム ESCAPAC 760 を用いて分析した。

3 結果および考察

3.1 PET フィルムに対するコバルト薄膜の接着性

図4には、電子ビーム加熱方式を用いて PET フィルム上に高周波電界 50 W でイオンプレーティングされたコバルト薄膜の引張接着強度と加速電圧との関係を示した。抵抗加熱方式を用いた真空蒸着で得られる引張接着強度は $35 \pm 6\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で、この場合の引張試験後の試料の破壊状態は見かけ上コバルト薄膜/PET フィルム界面の破壊であった³⁾。これに対して、図4に示した値は、いずれの条件においても抵抗加熱方式による真空蒸着の場合よりも大きかった。そして、引張接着強度は高周波電界を印加した場合のほうが印加しない場合よりも大きく、試験後の試料の破壊状態も高周波電界を印加した場合にはすべて PET フィルムの凝集破壊であった。一方、高周波電界を印加しない場合には、加速電圧が 500 V 以下では PET フィルム表面層の凝集破壊とコバルト薄膜/PET フィルム界面の破壊とが混合した破壊状態であったが、加速電圧が 750 V 以上では PET フィルムの凝集破壊であった。一般の PET フィルムでは延伸方向の引張強度はかなり大きい、厚手方向の引っ張りに対しては雲母のように層間で破壊

Fig. 4 Relationships between the tensile strength of the Co/PET interface of cobalt ion plated PET film and accelerating voltage (Evaporation method: Electron-bombardment heating)

○: Supplying only acceleration voltage

●: Supplying RF power (50 W) and accelerating voltage

し、はく離が起こるという欠点がある。これは、フィルムを作製するときの冷却過程において PET フィルムの表面から内部にかけて温度勾配が存在し、表面から内部へ順次結晶化度の異なる層が形成されているためである。実際、FTIR-ATR で 898 cm^{-1} の PET の非結晶性バンド¹¹⁾を利用して結晶化度を半定量的に調べた結果、結晶化度は表面層のほうが内部より高かった。このため、既報³⁾で採用した引張試験では、PET フィルムの層間にはく離が起こり、接着力の強いイオンプレーティングの効果を十分評価できなかった。そこで、つぎに 90° はく離試験法について検討した。

図5には、高周波電界を印加した場合としない場合との PET フィルムに対するコバルト薄膜の 90° はく離強度と加速電圧との関係を示した。高周波電界を印加しないで加速電圧がゼロの場合、 90° はく離強度は $10 \sim 20\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ であったのに対して、高周波電界 50 W で加速電圧 1000 V を印加した場合には $700\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ まで向上した。そして、 90° はく離強度は高周波電界を印加した場合のほうが印加しない場合よりも大きく、また加速電圧が大きくなるにしたがって増大した。はく離試験後の試料の破壊状態は、高周波電界を印加した場合にはいずれの条件においても PET フィルム表面層での凝集破壊が観察されたが、その度合いは加速電圧の増加とともに大きくなった。一方、高周波電界を印加しない場合には、加速電圧が 250 V 以下では見かけ上コバルト薄膜/PET フィルム界面のはく離であった。しかし、加速電圧が 500 V 以上になると、次第に PET フィルム表面での凝集破壊が観察されるようになり、加速電圧の増加とともにその度合いが大きくなった。

なお、高周波電界を印加しなくても PET フィルムに対するコバルト薄膜の接着性が加速電圧の影響を受けたのは、蒸発源として電子ビームを用いているため、蒸発源近傍でコバルトが若干イオン化されたことによるものと考えられる。

Fig. 5 Relationships between the 90° peel strength of the Co/PET interface of cobalt ion plated PET film and accelerating voltage (Evaporation method: Electron-bombardment heating)

○: Supplying only accelerating voltage

●: Supplying RF power (50 W) and accelerating voltage

11) R. G. J. Miller, H. A. Willis, *J. Polym. Sci.*, **19**, 485 (1956).

Fig. 6 Relationships between the peel strength of the Co/PET interface of cobalt ion plated PET film and RF power (Evaporation method: Electron-bombardment heating)

- : Supplying only RF power
●: Supplying RF power and accelerating voltage (250 V)

図6には、PETフィルム上に高周波イオンプレーティングされたコバルト薄膜の90°はく離強度と高周波電界出力との関係を示した。これによると、90°はく離強度は加速電圧を与えなくても高周波電界出力の増加とともに増大した。また、加速電圧を与えた場合には、高周波電界出力が15 Wでも90°はく離強度はいちじるしく増大した。試験後の試料の破壊状態は、高周波電界の出力が0 Wのときには見かけ上コバルト薄膜/PETフィルム界面のはく離であったが、その他の場合にはすべてPETフィルム表面層での凝集破壊が観察された。この結果はコバルトを積極的にイオン化するだけでも接着性が向上するということを示している。このことから、高周波イオンプレーティングにより生み出されるこのような優れた接着性には、イオン化したコバルトが加速

Fig. 7 Relationships between the 90° peel strength of the Co/PET interface of cobalt ion plated PET film and accelerating voltage (Evaporation method: Resistive heating)

- : Supplying only accelerating voltage
●: Supplying RF power (50 W) and accelerating voltage

されてPETフィルムへくい込む効果だけでなく、そのさいに生じるPETフィルム表面層の化学的な変化およびコバルトの励起種とPETフィルムとの直接的な結合も関与していると考えた。

図7には、比較のため蒸発源として抵抗加熱方式を用いて図5の場合と同様の検討を行なった結果を示した。90°はく離強度は高周波電界を印加しない場合には加速電圧によらずほとんど一定で、非常に小さい値であったが、高周波電界を印加した場合には印加しない場合よりもやや大きくなった。しかし、蒸発源として電子ビームを用いた場合よりもはるかに小さかった。また、試験後の試料の破壊状態はすべて見かけ上コバルト薄膜/PETフィルム界面のはく離であった。ところで、一般的に、蒸発源に電子ビーム加熱方式を用いたほうが、抵抗加熱方式を用いたときよりも蒸発原子のイオン化率が高いと考えられている。今回の接着性に関する結果もこのことを反映している。

3.2 コバルト薄膜/PETフィルム界面での結合状態

つぎに、高周波イオンプレーティング法により生み出される優れた接着性の要因を明らかにするため、PETフィルム上にコバ

Fig. 8 FTIR-ATR spectra of (a) and (d): cobalt deposited PET film (The thickness of cobalt layer: ca. 0.1 μ m), (b) and (e): raw PET film, (c): (a)-0.6788 (b), (f): (d)-0.9233 (e)
(A) Cobalt ion plated PET film
(B) Cobalt vacuum deposited PET film

ルトを高周波電界 50 W, 加速電圧 1000 V の条件下で高周波イオンブレイティングした試料および抵抗加熱方式により真空蒸着した試料の接着界面での結合状態を FTIR および XPS により解析した。

図 8 には, 高周波イオンブレイティングの場合 (A) および真空蒸着の場合 (B) の ATR 法による FTIR スペクトルを示した。ATR 法による FTIR の測定で検出される深さの式(1)による計算値は 660 nm であるが, blank のスペクトルを差し引いて差スペクトルを求めることにより非常に微量な変化をも精度よく検出することができる。実線 (a) には約 5 nm の厚みのコバルトを高周波イオンブレイティングした PET フィルム表面のスペ

クトル, 点線 (b) にはイオンブレイティング前の PET フィルム表面のスペクトル, 実線 (c) には (a) から (b) を差し引いた差スペクトルをそれぞれ示した。また, 実線 (d) には約 5 nm の厚みのコバルトを真空蒸着した PET フィルム表面のスペクトル, 点線 (e) には蒸着前の PET フィルム表面のスペクトル, 実線 (f) には (d) から (e) を差し引いた差スペクトルをそれぞれ示した。差スペクトル (c) から明らかなように, 高周波イオンブレイティング後の PET フィルム表面では, 1717 cm^{-1} のカルボニル基伸縮振動に基づくピークが減少し, 1702 cm^{-1} 付近に新しいピークが出現した。真空蒸着の場合の差スペクトル (f) においても同様の挙動がみられたが, その変化の程

Fig. 9 XPS spectra of (a) raw PET film surface, (b) PET film surface of peeled interface, (c) Cobalt layer surface of peeled interface, (d) Ar⁺ etched cobalt surface

(A) Cobalt ion plated PET film

(B) Cobalt vacuum deposited PET film

度は高周波イオンプレーティングを行なった場合とくらべて約1/2であった。このことは、PET フィルム表面のカルボニル基の伸縮振動の妨げられる割合が真空蒸着の場合よりも高周波イオンプレーティングの場合のほうが大きいことを示している。したがって、高周波イオンプレーティングを行なった場合には、真空蒸着の場合よりもコバルト原子が PET フィルム表面のカルボニル基と強く結合しており、このことが接着性を増大させる一要因になっていると考えられる。つぎに、この点についてより詳細に検討するために Soeda ら⁷⁾がスパッタリング法により作製したパラジウム薄膜と PET フィルムとの接着界面に試みた方法とほぼ同様の方法により分析した。

図 9(A) には、100 nm の厚さにコバルトを PET フィルム上にイオンプレーティングした試料のコバルト薄膜と PET フィルムとの離界面 (図 5 の A 点の試料) の XPS スペクトルを示した。(a) にはイオンプレーティングしていない PET フィルムのスペクトル、(b) には離界面の PET フィルム側のスペクトル、(c) には離界面のコバルト層側のスペクトル、(d) には Ar⁺ エッチングしたコバルト薄膜表面のスペクトルをそれぞれ示した。イオンプレーティングでは接着性が良好なため、はく離のさいに PET フィルム表面の凝集破壊がかなり観察され、はく離面の PET フィルム側では深くくい込んで強固に付着したコバルトのスペクトルが検出された。さらに、この系ではコバルトも凝集破壊していることがわかった。また、逆に離面のコバルト層側では凝集破壊した薄い鱗片状の PET でコバルトの表面がおおわれていたため、PET の C1s は観測されたが、コバルトはほとんど検出されなかった。つぎに、コバルト酸化物について考察すると、Ar⁺ エッチングしたコバルト薄膜表面の Co2p スペクトルについては 779 eV にピークをもつコバルト金属のスペクトルが主であるのに対して、はく離界面の PET 側に付着した Co2p スペクトルは 781 eV のコバルトの酸化物のスペクトルが主になる。このことより、接着界面のコバルトはおもに酸化物を形成していると考えられる。この現象は、スパッタリング法により PET フィルム表面にパラジウム薄膜を作製したときの Soeda ら⁷⁾の解析結果と非常に類似している。

図 9(B) には、100 nm の厚さのコバルトを PET フィルム上に真空蒸着した試料 (図 7 の B 点の試料) のコバルト薄膜と PET フィルムとの離界面の XPS スペクトルを示した。真空

蒸着の場合、接着破壊面は見かけ上界面はく離であった。また、はく離面 PET フィルム側の XPS スペクトルは、蒸着前の PET フィルムのスペクトルとほとんど同じで、コバルトは検出されなかった。しかし、コバルト層側には PET の C1s スペクトルが Contamination 以上の強度で検出され、ミクロ的には PET は凝集破壊していることがわかった。

3.3 コバルト薄膜と PET フィルムとの接着機構

FTIR および XPS のスペクトルの解析結果からコバルト薄膜と PET フィルムとの接着機構を推定した。図 10 には、高周波イオンプレーティングにおけるコバルト薄膜と PET フィルムとの接着界面のモデル図を示した。高周波イオンプレーティングの初期段階においては、数十 eV の運動エネルギーをもったコバルトイオンなどの励起種が PET フィルム表面を衝撃したさいに、PET フィルム表面の汚染物が除去されるとともに、PET フィルム表面で分解が起こり、O₂ あるいは CO₂ が放出される。つぎに飛来してきたコバルトの励起種の一部は、これらのガスにより酸化されて PET に付着し、また一部はそのまま PET に深くくい込んで PET 分子中の酸素原子と直接反応する。このようにして、接着界面においては、コバルトは酸素を介して PET フィルムと直接結合しており、さらにその界面付近では Co₂O₃ などの酸化物を形成して PET フィルム中のカルボニル基あるいはエステル基と強い作用をおよぼす。これらが、後に付着してくるコバルト粒子と PET フィルムとの間で中間層の役割を果たすことによりコバルト薄膜と PET フィルムとの間に優れた接着性が生み出されたものと考えられる。このことは、Burkstrand⁴⁾の報告した銅/ポリ(ビニルアルコール)の系あるいは Soeda ら⁷⁾の報告したパラジウム/PET フィルムの系と前に述べたように一致している。

4 結 論

高周波イオンプレーティング法により PET フィルム上に作製したコバルト金属薄膜の接着性および接着のメカニズムについて検討し、つぎの結論を得た。

1) コバルト金属薄膜/PET フィルム界面の 90° はく離強度は、真空蒸着で 10~20 g・cm⁻¹ であったものが、高周波電圧 50 W 以上、加速電圧 750 V 以上の高周波イオンプレーティングによれば 700 g・cm⁻¹ 以上のものが得られた。

Fig. 10 Schematic diagram of the ion plating process

2) 高周波イオンプレーティングにより得られた接着性に優れた PET フィルムとコバルト金属薄膜との接着界面においては、コバルトは酸素を介して PET と結合しており、さらにその界面近傍では Co_2O_3 などの酸化物を形成していることが XPS および FTIR-ATR により明らかになった。

終りに、本研究を遂行するにあたり、XPS スペクトルの測定にご協力いただいた日東電気工業株式会社分析センターの大村光男氏に感謝の意を表する。なお、本研究の一部は、第 32 回高分子年次大会 (1983 年 5 月, 京都) において報告した。

Special Articles on Functional Surface and Interface

Adhesion of Ion-plated Cobalt Thin Films on Poly(ethylene terephthalate) Films†

Kenji SUMIYA*, Teruhisa MIYATA, Katsuya YAMAGUCHI,
Seiji WATATANI**, Kazushi MIYATA**, Katsuhiko NAKAMAE
and Tunetaka MATSUMOTO

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kobe University; Rokko, Nada-ku, Kobe-shi 657 Japan*

*** Technical Research Lab., Hitachi Maxell Ltd.; Oyamazaki,
Otokuni-gun, Kyoto 618 Japan*

Cobalt was deposited on poly(ethylene terephthalate) (PET) films by a RF ion-plating technique. The adhesion at the cobalt thin layer-PET film interface was investigated, and the following results were obtained:

By applying a RF power above 50 W and an accelerating voltage above 750 V on the ion-plating process, the cobalt thin films adhered strongly on PET films were prepared. It was confirmed by XPS and FTIR-ATR techniques that the good adhesion of the ion-plated cobalt thin films was attributed to formation of a cobalt oxygen-carbon complex and a cobalt oxide layer at the cobalt layer-PET film interface.

† Studies on Recording Magnetic Materials and Magnetic Composite. XI.