特集／プラスチックのドライプレーティング

プラスチックへのイオンプレーティング

Ion Plating on Plastics

村山 洋一*, 柏木 邦宏**

Youichi Murayama, Kunihiro Kashiwagi

ドライ方式による新しいプラスチックコーティング法として、イオンプレーティング法を紹介する。それによって得られた膜構造などを、従来からある真空蒸着法、スパッタリング法などと比較し、反応性イオンプレーティングによる化合物薄膜作製についても触れた。

1. まえがき

ドライプロセスによる、プラスチック材料への表面処理が、最近話題になっている。多くは、従来からの湿式処理（めっき）で行なわれているが排水処理の公害問題などのため、ドライ方式に移行しようという傾向が現われている。ドライ方式には、古くから真空蒸着法、スパッタリング法などがあり、広く応用されているが、さらに最近ではイオンプレーティング法が注目されている。

イオンプレーティング (Ion Plating) という言葉は、S. Sparvins¹⁾ や D. M. Mattox²⁾ らが発表した論文の中に見られる。この当時の目的は、湿式めっきでえられる皮膜よりも、耐熱性、耐食性、耐摩耗性に優れた皮膜をえるのが目的であった。わが国でも初期の頃は、これと同じ目的で研究が行なわれていたが、研究が進むにつれ、色々の方式が考案され、えられた薄膜の物性が従来からの方法でえられた膜と若干異なる事が見出された。最近ではその特性を活かして表

面処理はもとより、電子部品への応用、プラスチックフィルムへの処理などに利用されている。

イオンプレーティングの言葉の定義を、「真空中での薄膜形成法において、蒸発された粒子の一部を種々な方式でイオン化して成膜を行なう方法」と考えれば、基礎は真空技術と蒸着技術にあると考えられる。イオンプレーティングは、イオン生成法により大別すると、ガスプラズマを使う方式とイオン・ビームを使う方式になる。数あるイオンプレーティング法をまとめてみると、表1のようになる。

これら全部を解説するのは、紙面の都合で不可能なため、本稿では従来から行なわれている真空蒸着法と放電（プラズマ）を組合せた、直流方式と高周波方式について述べる。これらの方式は、従来からの真空蒸着法と気体放電現象（プラズマ）を組合せてイオン作りを行なうため、他の方式と比較すると、割と簡単であり作業性も真空蒸着法とほとんど変わらない。従って、今迄蒸着法を用いた作業工程で、今一つの物足りなさを感じていたところ（例、密着力、膜硬度）や、アンダーコ

* 東洋大学 工学部 電気工学科 教授

** 東洋大学 工学部 電気工学科 講師

〒350 埼玉県川越市鯨井中野台 2100

☎0492-31-1211

Toyo University

2100, Nakanodai, Kujirai, Kawagoe-shi, 350

表1 各種のイオンプレーティング方式

低温プラズマを利用する方式	イオンビームを利用する方式
<ul style="list-style-type: none"> ○ 直流放電方式 (D.C 法) ○ 高周波放電方式 (R.F 法) ○ ホローカソード型電子ビーム蒸着法 (Hollow Cathode Discharge Deposition) ○ 活性化反応蒸着法 (Activated Reactive Evaporation) 	<ul style="list-style-type: none"> ○ クラスターイオンビーム蒸着 (Cluster Ion Beam Deposition) ○ イオンビームエピタキシー法 (Ion Beam Epitaxy) ○ イオンビーム蒸着 (Ion Beam Deposition) ○ イオンビームスパッタリング (Ion Beam Sputtering)

ートを必要としていた蒸着工程などは、イオンプレーティング法を用いる事により、密着力の改善や、アンダーコートが必要とせず^{*}に目的の膜形成が行なえるようになっている。

2. 放電現象とプラズマ³⁾

一般に放電とは、気体中に設けた一組の電極に電圧を印加して電界を作り、この電界内で電子が気体分子や両電極と作用し合い、電極間に電子の流れができる導電現象の状態を呼んでいる。

図1 圧力と温度の関係

Tg ; ガス温度
Te ; 電子温度

また、プラズマとは、電子と(+)イオンとが等しい密度で、しかも高密度で共存する状態をいい、1929年 Langmuir や Tonks らによって命名されている。

このプラズマ状態は、真空放電に限らず、アーク、炎、オーロラ、電離層などに見られている。プラズマの系全体が、高エネルギーに均一化された状態を、“高温プラズマ”と呼び、低圧の電離気体のようにガス分子のエネルギーに比べ、電子の方が高エネルギー状態にあるものを“低温プラズマ”と呼んで区別している。

低温プラズマの特長は、電子温度 (T_e) とガス温度 (T_g) の間が、熱的に非平衡状態の場合である。気体放電を例にとり図1に気体圧力とプラズマ温度の関係を示してある。この低温プラズマ領域では、電子、ガス粒子ともに運動エネルギーが異なり、低圧力領域では $T_e \gg T_g$ となる。よって系全体の温度は低いが、高い温度の電子との衝突によって多くの粒子が励起し、化学的に活性で、イオン、励起粒子、原子、ラジカル粒子などの化学種が生成される。図1からもわかるように低温プラズマ領域は、気体圧力が低い領域にあるため放電維持のために高周波 (13.56 MHz) やマイクロ波 (2450 MHz) が励起電源として使われている。

^{*}表面の平滑性はあまり問題でなく蒸着膜の密着性や耐サーマルクラック性などが問題になるような場合。

詳細は後述するが、真空中での膜作りには、プ

ラズマを使うにしろ低圧力中での成膜に心がける必要があるため、上記のように 10^{-4} Torr $\sim 10^{-5}$ Torr 迄放電維持が可能な方法が良い結果を生む事と思われる。

3. イオンプレーティング法⁴⁾

3-1 直流イオンプレーティング法

この方式は、1964年アメリカのMattoxによって考案され、我が国でも初期はこの方式で研究が進められていた。これは二極放電管の陽極を蒸発源とし、陰極に基板をおいてコーティングを行なう方式である。原理図を図2に示す。

装置内を 10^{-5} Torr 程度まで排気したのち、Arガスを導入し、($10^{-2}\sim 10^{-1}$ Torr) 直流を印加して放電を起させる。続いて、放電中で金属を蒸発させると電荷の交換が行なわれ金属イオンが生成される。この金属イオンは、陰極に印加されている電圧によって、ダークスペース部分で加速され、運動エネルギーを持って基板に付着する。従って真空蒸着法よりも基板に対する付着力は強くなる。

直流電界での放電は、

$$V_s = F(pd)$$

(V_s ; 放電開始電圧, p ; 圧力, d ; 電極間距離) のパッシュンの法則によって定まる領域で放電が

維持される。図2の装置では、 d が一定であるため、圧力 p が低くなると放電維持が不可能になる。

従って、通常は、 10^{-2} Torr 程度での放電を利用した膜作りが行なわれるため、Arイオンによる基板の衝撃のために、基板温度が上昇してしまう。従って、低軟化点を持つプラスチックなどの樹脂系基板へのコーティングは、かなり難しい事は事実である。

3-2 高周波イオンプレーティング法⁵⁾

これは、直流放電と異なり、低圧でも安定な放電がえられ、高真空中での成膜法を目的としたイオンプレーティング法である。13.56 MHzの高周波電界を利用し、 $10^{-4}\sim 10^{-5}$ Torr の低いガス圧力中でも十分放電が維持でき、ベルジャー内全空間に均一な放電が分布するようにした方式である。装置の概略図を図3に示す。

通常の蒸着装置に、高周波放電を起こすための電極(コイル)とガス導入の可変リークバルブを設け、基板には、直流電界が印加できるようになっている。(直流電界は、必要時のみ利用する) この系は、蒸発領域、コイル付近のイオン化領域、イオン(励起粒子、高速中性粒子も含む)を加速して基板に付着させる加速領域の3つに分けて考える事ができる。

これらは、各々独立にコントロールするので、これによりある程度の膜の物性や特性

図2 直流電界方式イオンプレーティング装置

図3 高周波イオンプレーティング装置

を変える事ができる。高周波方式では、通常の蒸着でえられるものの他に、蒸着法では比較的困難とされている化合物薄膜（酸化物、窒化物、炭化物など）や、合金薄膜、セラミック系薄膜も容易にえられる。

化合物薄膜は、プラズマの化学反応性を利用し、装置内に酸素、窒素、メタン、などの活性な反応ガスを導入して行なう方法である。詳しくは後述するが、これらプラズマを利用した反応性イオンプレーティングも、大きな特長の一つといえる。

4. イオンプレーティングでえられた膜

4-1 イオンの存在

イオンプレーティングの場合は、種々の電界によって作用を受ける粒子として、イオンと電子がある。そして基板上での膜生成には、イオンの膜構造に及ぼす影響が大きい。この効果は、高真空における程明瞭になる。

イオンが膜構造に及ぼす効果は、単結晶になりやすく、エピタキシャル温度（Epitaxial temperature）が下がる場合がほとんどである。これは、解離エネルギーを持った不安定なイオンや励起粒子が安定になるために、他の中性粒子と結び

つくためと思われる。

従って100%イオンのみから成るイオンビーム蒸着では、むしろ結晶化しにくい。

このように、わずかなイオンや励起粒子の存在でも、単結晶化への効果はかなりはっきりと認められるが、まだ定量的な測定は十分行なわれていない。

放電中のガスに含まれるイオンは、基板表面のクリーニングやエッチングにより、基板の表面ポテンシャルを変え、核生成に必要なSiteの分布を一樣にし、これも単結晶膜生成に一役担っている。

4-2 膜構造

図4は、方法の違いによりえられた膜の表断面を走査型電子顕微鏡で観察した写真である。方法の違いはあるが高真空領域での膜が緻密である事がわかる。

真空を利用しての膜作りには、いずれの方法、方式でも、より高真空中での成膜が一番大切な基本的条件である。従ってイオンプレーティング法のようにプラズマを伴う成膜法では、より高真空中放電が可能か否かが膜質に重要な影響を及ぼす。

低真空中（ 10^{-2} Torr 程度）でのイオンプレーティングは、ガス散乱効果によってつきまわりは良いが、膜の密度や密着性などが悪く実用的には

真空蒸着

P : 8×10^{-5} Torr

DCイオンプレーティング

PAr : 2×10^{-2} Torr

VD.C : -2.0 kV

高周波イオン

プレーティング

PAr : 8×10^{-5} Torr

Va : -1.0 kV

PRF : 200W

銅高周波イオンプレーティング膜のSEM像

とHEDD回折図

高周波入力 : 200 W

加速電圧 : -1.0 kV

基板温度 : 200 °C

NaCl上への銅蒸着膜基板温度 : 200 °C

図4 成膜法の違いによりえられた膜構造

図5 圧力の違いによりえられた膜構造

問題が多い。

高周波イオンプレーティング法で得られた膜構造を、放電ガス圧の関数として図示したのが図5である。同じ方法でもガス圧力の高いところ（低真空領域）で作られた膜は、基板表面に対して垂直方向に柱状組織（Columnar Structure）が認められる。そして、ガス圧力の低いところ（高真空領域）で、かつ結晶成長が優先しないような低い基板温度で作られた膜は、この構造が消えて、緻密になっている事がわかる。

以上の事からプラズマ中の膜生成において、膜の形態（Morpholgy）は、成膜中のガス圧力と基板温度に最も影響を受けることがわかる。膜の形態に関しては、D. C. Carmichael⁶⁾らが“Figure of Merit of Morphology”（略してFOM）という考えを導入して説明している。

これによれば膜の滑らかさを「0」から「100」まで分割して、その値で膜構造を判断する方法である。（図6）詳細は文献に譲るが、結果的に一番滑らかなFOM「100」の値を持つ膜を作るには、比較的ゆっくりした蒸着速度と、より低い圧力中での成膜が必要であると言われている。

4-3 反応性イオンプレーティング

不活性ガス放電の利用とは別に、酸素、窒素、アンモニア、アセチレンなどのガスを放電気体として用い、その中で色々な金属を蒸発させれば、放電気体と金属が反応し、化合物薄膜をえる事ができる。これは低温プラズマ内では、系全体の温度は比較的低いが高温の電子のために系内の気体粒子の多くは励起されており、原子、分子は等価的に高温状態と同じになる。

図6 FOMの概念図

従って非常に化学的活性状態にあり、粒子同士の衝突により化学変化が起こりやすい状態に置かれているため、反応が楽に行なわれるのである。

一例として硬度が高いと言われているTiC膜をアセチレンの放電と、電子ビームによるTiの蒸発によりえる場合の化学反応式は次のように考えられる。

この反応は、通常の化学反応では約1,000℃を要するが（CVD法）、イオンプレーティング法では数百度以下で進行する。

以上のような事から、高周波放電を利用したプラズマと金属蒸気の組合せにより、多くの種類の薄膜を形成させる事が可能である。表2に例として反応ガスとの組合せでえられる膜の種類を上げるが、この他にも多彩な膜がえられる。

5. プラスチックへの応用例

プラスチック表面処理は、メガネ、カメラなどの光学機械用レンズが、ガラスに代ってプラスチックになりつつあるために関心が持たれている。現在、プラスチックレンズの表面処理は、表面硬化が主たる目的であるが、SiO₂、TiO₂などをイオ

表2 反応ガスと化合物

反応ガス	えられる化合物
O ₂	SiO, SiO ₂ , TiO, TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZnO, In ₂ O ₃ , SnO ₂ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CrO ₃
N ₂ , NH ₃	TiN, TaN, ZrN, AlN, GaN, Fe ₃ N ₄ , FeN, Si ₃ N ₄ , BN, InN, CrN
CH ₄ , C ₂ H ₂	TiC, SiC, ZrC
H ₂ S	CdS, SnS

ンプレーティングした膜の光学特性も検討され、従来の方法に劣らない特性を示すので、すでに実用化しているところもある。

一方、プラスチックを用いた種々の機器部品のメタライジングは、ABS樹脂を主とした湿式めっきが行なわれているが、樹脂の種類によっては溶液中に浸せないものもある。ドライプレーティングの場合は、樹脂の種類に関係なくコーティングが可能である。

真空蒸着法やスパッタリング法では、被覆をする部品に密着を良くするために、アンダーコートをするが、イオンプレーティング法では、密着性だけが問題の場合にはこれを全く必要とせず、アンダーコートに要するラインが一式いらなくなった例もある。

目的によっては、包装用、印刷用フィルムなどのプラスチックフィルム上へのコーティングも行なわれている。これらも蒸着で充分なものもあるが、フィルムの種類によっては、密着が悪いものがあるが、これも高周波イオンプレーティングにより改善でき、毎分 150 m 以上の速度で、Al 蒸着が行なえる。

また 10 μm の厚さのポリマーフィルムに、10～15 μm の TiN を両面に付けたものもあり、この方式がいかに低温処理が可能で、プラスチックに向いているかが理解できよう。プラスチックの表面処理を行なう場合、主に次のことが要求される。

(1) 低温処理, (2) 密着性, (3) 透明性, (4) 硬度, (5) 精密加工性 など。

以上の適応性が最も基本的なものであり、これらの要求を満足できる処理方法は、ドライ方式であり、スパッタリング法とイオンプレーティング法が考えられるが、その中でも新しい方法として

注目されるのが高周波イオンプレーティング法である。この方式では、特に低温軟化点を持つ材料以外は、基板を冷却する必要は全くない。アクリルやナイロン 66 でも、Cr や Ni を密着良くコーティングできる。

6. む す び

高周波イオンプレーティングを主に、低温プラズマ中での膜作りについて述べたが、他にも種々の方式がある事を申し添えておく。目的により方式の選択が行なわれるのが通例であるが、放電形態、反応性に要するラジカル粒子の存在、膜質や構造、などを良く考慮する必要があると思われる。今日では、各種イオンプレーティングもコンピューター制御されており、作業者は、基材のセッティングと取りはずしのみになってきているが、成膜条件を決めれば、再現性良く作業が行なわれている。

プラスチック材料の表面処理もプラズマやイオンを用いることで大きく進歩し、金属のみでなく化合物のコーティングも行なわれているので、今後の発展が期待される。

参 考 文 献

- 1) T. S. Spalvins; Lubrication Eng., 27, 40 (1971)
- 2) D. M. Mattox; Electrochem. Technol., 2, 295 (1964)
- 3) 穂積啓一郎編; 低温プラズマ化学, 南江堂
- 4) 柏木邦宏; 金属表面技術, 30, 232 (1979)
- 5) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏; 応用物理, 42, 687 (1974)
- 6) C. T. Wan, D. L. Chambers and D. C. Carmichael; Proc. 4th. Int. Conf. Vac. Metallug., 231 (1974)