ベルジャー内におけるエチレンのグロー放電条件とガラス基板上の
プラズマ重合膜生成の様相

穂積啓一郎, 北村桂介, 増井一英, 砂川雅之
京都薬科大学¹⁾

Glow Discharge Condition of Ethylene in Glass Bell Jar and Mode of
Deposition of Plasma-Polymerized Film on Glass Substrate

KEIICHIRO HOZUMI, KEISUKE KITAMURA, KAZUhide MASUI and MASAYUKI SUNAGAWA

Kyoto College of Pharmacy¹⁾

(Received April 3, 1979)

Deposition of plasma-polymerized ethylene film on a glass substrate loaded in a bell-jar type plasma apparatus was examined by varying plasma parameters such as high frequency power, monomer flow rate, and location of the substrate. Variation of high frequency power resulted in a fairly small change of the deposition rate of the polymer film, presumably because of an external electrode system employed for plasma break down of argon entering from the upper side of the bell jar. Effective transparency of the film having 10000 Å thickness was obtained throughout the visible light range while enhanced light absorbance was observed with shorter wavelengths in the ultraviolet range so that it is possible to estimate the film thickness by simply measuring absorbance of the polymer deposited on a quartz glass slide at 300 nm. An increase of ethylene flow rate resulted in higher deposition rate, but an abrupt drop in the deposition rate was experienced under flow rate exceeding a certain limit, while an adhesion of powder material was observed at the same time. Varying height of the sample stand on which the substrate was placed also affected the deposition rate but the optimum height could be found from the uniform film thickness throughout the surface of the glass slide. Deposition rate at various locations other than on the sample stand also differed greatly but a gas chromatographic study revealed a considerably uniform ethylene concentration within the bell jar so that it was assumed that the mode of polymer deposition in a given apparatus was mainly derived from the gas discharge condition at the surface of the substrate.

Keywords—plasma polymerization; ethylene; polymer film deposition; coating; glow discharge; bell jar

低圧空間にいろいろな有機モノマーを拡散させ、グロー放電により重合物を固体基材上に生成させる薄膜製造技術は物体のコーティングや新しい性格をもった素材の作り方として研究が進められている。²⁾ プラズマ重合膜は数十 Å から数万 Å まで膜厚のコントロールが自由であり、かつピンホールのないこと、膜厚が均一であることなどで一般的に特徴づけられているが、実際に膜製造実験を行なうと装置の構造や放電条件、基材の形状や位置によって膜生成状況や生成物の性格がかなり変ることが観察される。著者らはプラズマ重合膜によるコーティングおよび逆浸透膜の製造に関する一連の研究を進めているが、今回はベンチスケールのガラス製ベルジャー内でのエチレンのプラズマ重合^{2a-c)} をとり上げ、ガラス基板上に生成する膜の観察を通じて放電条件や基板上の膜生

1) Location: Misasagi Nakauchi-cho, Yamashina-ku, Kyoto.

2) a) J.R. Hollahan, A.T. Bell, "Techniques and Applications of Plasma Chemistry," John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974; b) 穂積啓一郎編, "低温プラズマ化学," 南江堂, 東京, 1976; c) M. Shen, "Plasma Chemistry of Polymers," Marcel Dekker, Inc., New York, 1976; d) H. Kobayashi, A.T. Bell, M. Shen, *J. Appl. Poly. Sci.*, **17**, 885 (1973); e) *Idem*, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A8**, 373 (1974); f) *Idem*, *Macromolecules*, **7**, 277 (1974); g) H. Yasuda, C.E. Lamaze, *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 2277 (1971); h) *Idem*, **17**, 201 (1973); i) J.R. Hollahan, T. Wydeven, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 923 (1977); j) 北村桂介, 森義雄, 堀井通代, 穂積啓一郎, 薬誌, **96**, 880 (1976); k) 穂積啓一郎, 北村桂介, 北出達也, 薬誌, **99**, 521 (1979).

成状況についての検討を行った。

実験の部

器材および方法

プラズマ重合装置 Fig. 1 に示すように外径約 30 cm, 高さ約 30 cm. のガラス製ベルジャー (1) の上部に外径 5 cm, 長さ約 20 cm の円筒部 (2) をとりつけ、接地したステンレス鋼製の円形底板 (3) 上に O-リング (4) を介して装着した。底板中央に高さを加減できるステンレス鋼製の円筒状試料スタンド (5) (直径 7 cm) を置

Fig. 1. Schematic Diagram of Plasma Polymerization Apparatus

1: glass bell jar (O.D. 30 cm), 2: discharge tube, 3: base plate, 4: O-ring, 5: sample stand (20 nozzles drilled in circumference on table, height=15±5 cm), 6: liquid nitrogen, 7: cold trap, 8: MacLeod gauge, 9: flow meter I, 10: needle valve I, 11: aluminum electrodes, 12: flow meter II, 13: needle valve II, 14: reversed funnel, 15: silicone rubber stopper, 16: H.F. power source (13.56 MHz), 17: SWR meter, 18: matching network.

のように組み立てる。バルブ (10) および (13) を閉じ、装置内を減圧にし、0.1 Torr 以下となつてからバルブ (10) を徐々に開きアルゴンを約 5 ml/min (STP) の流量で導入する。つぎにバルブ (13) を開きエチレンを 1～数 ml/min (STP) の流量で導入して最終的に装置内が 1 Torr 前後となるよう流路抵抗を調節する。高周波電力を加えアルゴンをプラズマ化し、マッチングネットワーク (18) を加減して SWR 計 (17) が最小反射率を示すよう調節する。強いピンク色のプラズマ発光が電極間に発生するが、同時にスタンド (5) の上部空間にもうすい色のグロー放電が拡がる。

試料のガラス基板上にはエチレンの重合膜が生長するが、指定の時間後高周波電源を切り、ガスの導入を止め、ロータリーポンプを停止させて装置内を常圧に戻しガラス基板を取り出す。膜の厚さはガラス基板の重量増加を微量化学はかりで測定し、プラズマ重合ポリエチレンの密度 ($d=1.12$)^{2b)} および基板の表面積から平均膜厚として計算した。

実験と考察

光学的膜厚測定

プラズマ重合ポリエチレンの赤外スペクトルや化学構造の推定はすでに一部報告されているが、装置や重合条件が変わると分子量分布や架橋度、混在する不飽和基の量も多少異なると思われる。そこで石英ガラススライドを基板として重合膜を生成させ、その中央部での紫外、可視透過特性を測定すると Fig. 2 のようになった。

き、スタンド上面の周囲に径 0.5 mm の小孔 20 個をあけエチレンモノマーの噴出口とした。ベルジャー内の排気は底板中央より液体窒素 (6) で冷却したトラップ (7) を介して排気速度 150 l/min のロータリーポンプで行なった。装置内の圧力はマクロード真空計 (8) で測定する。放電維持気体としてはアルゴンを用い、流量計 (9) およびニードルバルブ (10) を通って円筒部 (2) で容量結合させた外部電極 (11) から高周波エネルギーを入力した。エチレンは同様に流量計 (12) およびニードルバルブ (13) を通って装置に供給される。またエチレンが電極部分に拡散して多量の重合物を内壁に生じないよう拡散防止用漏斗 (14) をシリコンゴム栓 (15) を用いて下向きにとりつけた。

高周波電源 (16) は最大出力 150 W (13.56 MHz) のものを定在波率計 (SWR 計) (17) およびマッチングネットワーク (18) を介して重合装置と結合した。

エチレンおよびアルゴン 高圧ボンベ入り、製鉄化学製。

紫外分光光度計 島津 UV-210A 形。

ガスクロマトグラフ 柳本 G500 形, カラム充てん剤; Porapak N, カラム温度; 60°, ヘリウムキャリアー流量; 25 ml/min, セル電流; 130 mA, 感度; 1 mV に設定した。

実験操作法 顕微鏡用のスライドガラスを長さ 5 cm に切り、中性洗剤で清浄し、試料スタンド (5) の上に載せ、装置を Fig. 1

Fig. 2. Absorption Spectra of Plasma-Polymerized Ethylene

Film thickness; I: 5000 Å, II: 10000 Å.

Fig. 3. Light Absorbances relative to Polymer Film Thickness

5000 Å 膜では可視部で平坦な透過特性を示し、無色である。紫外部では 400 nm から次第に透過率は低下し、200 nm で約 2% となる。10000 Å 膜では僅か黄味を帯びてくるがまだ無色に近く、紫外部では前者より急激に透過率は低下する。

膜厚といろいろな紫外波長における吸光度をプロットすると Fig. 3 のようになった。これによると 250—325 nm において膜厚と吸光度は比較的よい勾配の直線関係が得られており、このうち測光誤差の少ない吸光度 1.0 以下の範囲では 300 nm が測定波長として適当であり、この波長の吸光度で膜厚が簡便に測定できることがわかった。重量測定ではかなり広い面積の平均膜厚しか求められないが本法ではスポットの膜厚が求められ、この点でも有利である。

放電条件と膜生成速度

アルゴン流量およびエチレン流量をそれぞれ 3.8 ml/min, 3.0 ml/min とし、圧力を 0.8 Torr としたとき、アルゴンに入力した実効高周波電力と膜生成速度との関係をしらべると Table I のようになった。

膜生成速度はどの電力においても時間に対しほぼ直線的であるが、やや意外な点は 20—50 W の電力の変化が平均膜生成速度にあまり大きな差を与えない点である。20 W 以下の電力では放電の維持が困難になるので状況は不明であるが、実用電力範囲で生成速度がほぼ一定化していることは膜厚の再現に好都合である。有機モノマーを直接プラズマ化する方式ではこのような傾向はないので、本装置のように主としてアルゴンを励起して間接にエチレンをラジカル化する方式の特長ではないかと思われる。また電極のある放電円筒部が比較的細く、この部分に電気エネルギーが集中するためアルゴンのプラズマ化が飽和に近づき、余分な電力が熱エネルギーとなって消費されるため化学的インプット量が水平化すると考えられる。電力効率の悪い重合装置ともいえるが、半面膜生成速度の再現に関してはモノマーの直接プラズマ化法より有利な構造といえる。

供給ガス流量と膜生成速度

アルゴン流量を 3.8 ml/min とし、異なる流量のエチレンを導入し、圧力を 0.8—1.0 Torr に調節しながら高周波電力 20 W を入力したときの 5 分当り膜生成を比較すると Table II のようになった。

TABLE I. Rate of Polymer Film Deposition relative to HF Power

Input power (W)	Film thickness for 5 min deposition (Å)	Film thickness for 10 min deposition (Å)	Average rate of deposition (Å/min)
20	2895	5818	580
30	2895	6626	621
40	3371	5980	636
50	3428	6265	657

TABLE II. Rate of Polymer Film Deposition under Various Flow Rates of Ethylene

Flow rate of ethylene (ml/min)	Film thickness grown in 5 min (Å)
3.0	2900
4.4	4013
5.8	1168
8.4	66

Flow rate of argon: 3.8 ml/min, pressure: 0.8—1.0 Torr, power: 20 W.

TABLE III. Rate of Polymer Film Deposition under Various Flow Rates of Argon

Flow rate of argon (ml/min)	Pressure (Torr)	Film thickness grown in 5 min (Å)
1.5	0.6	2280
3.0	0.8	2907
4.5	0.9	2987
6.1	1.1	779

Flow rate of ethylene: 3.0 ml/min, power: 20 W.

Fig. 4. Deposition Rate relative to Height of Sample Stand

A: film thickness grown in 5 min, Å
 B: coefficient of variation of film thickness grown at different locations on glass slide, %.

Flow rate of ethylene: 3.0 ml/min, flow rate of argon: 3.8 ml/min, pressure: 0.8 Torr, power: 20 W.

エチレンの流量の増加によって膜生成速度は大きくなるが 5.8 ml/min では急激に低下し, 8.4 ml/min ではほとんど停止する. ガラス基板上を観察すると粉末の点在が認められ, このことから気相中エチレン濃度を限度以上高くすると生成するオリゴマーが飽和に達し, 気相から微粒子となって分離したのち, さらに粉末に成長しながらガラス基板上に落下するものと解釈される.

エチレン流量を 3.0 ml/min に固定し, アルゴン流量をかえたときの同様実験では Table III のようになった. エチレン流量の変化ほど大きな影響はなかったが, それでも 5 ml/min を超えると膜生成速度はかなり低下する. ただし粉末重合物の生成は認められなかった. 電極部におけるアルゴンの滞留時間の短縮やエチレン濃度の低下が原因と考えられる. 何れにしてもエチ

レンとアルゴン流量は与えられた装置に関して適正な組み合わせが存在するものとしてよい.

試料スタンドの高さと膜生成速度

基板を載せる試料スタンドは Fig. 1 の高さ (底面から 15 cm) より上下 5 cm の調節が可能である. そこでスタンドの高さと膜生成速度の関係をエチレン流量 3.0 ml/min, アルゴン流量 3.8 ml/min, 圧力 0.8 Torr において測定したところ Fig. 4 の曲線 A のようになった. これによるとスタンドの高さを 15 cm より上げてゆくと, 膜生成速度はゆるやかに増加して行くが, 反対に下げて行くと急速に生成速度は低下し, 13 cm では粉末が膜と共に沈着した.

基板位置を下げることは Fig. 1 のプラズマ空間中で弱電界の方向に移動させることであり, ガラス表面に到達するエチレンやオリゴマーのラジカル種の濃度も減少し, 膜生成速度は低下すると共に強電界の空間中に拡散した一部のエチレンは気相中での滞留時間が長いので, その間に粉末を形成して落下するものと解釈される.

Fig. 5. Deposition of Polymer Film on Glass Slide supported vertically on Sample Stand

A: front view of glass slide, B: longitudinal profile of film thickness,
C: side view of glass slide. Plasma conditions: refer to Fig. 4.

スタンドの高さとその上に載せた基板の膜厚の均一性については石英ガラス板の長さ方向に等間隔の4点を取り、それぞれの場所における吸光度を測定してそのばらつきを変動係数で表わした。この数値は Fig. 4 の曲線 B で示されている。この結果では 15—16 cm のときに最小値を示しているが、膜厚の均一性に関しても与えられた装置でよい場所を選ぶ必要のあることがわかる。

試料スタンド上方空間に保持したガラス基板における膜生成パターン

ガラス基板をスタンド上面から離し、いろいろな位置や方向に置いて放電空間内における膜生成パターンを視覚的にとらえようとしてつぎの実験を行った。

まずガラス基板を長軸を垂直にして高さ 15 cm のスタンド上に立て、下部を小さい紙枠で固定した。プラズマ条件を Fig. 4 のときと同じように調節して 5 分間の重合処理を行なうと、ガラスの両面において Fig. 5-A のような膜を生成した。基板上の縞目はニュートンリングで、中央部はほぼ平坦膜を形成していることがわかる。長軸の中央に沿って吸光度を測定すると Fig. 5-B のようなパターンとなり、上、下両端とも膜厚に関してはかなりの末端効果が観察される。下端のやや広い部分には膜のほか少量の白い粉末が沈着し、上端の小部分にはやや黄色い粉末が付着した。

与えられたプラズマ条件ではスタンド上に水平に置いたガラス基板には透明な膜が生成するのみで粉末は全く観察されない。本実験のようにガラス基板を立てた場合上端と下端に粉末が沈着するのは理解が困難であるが、ガラス基板を横から観察するとピンク色の放電域とガラス基板との間には Fig. 5-C のようなイオンシース³⁾の暗帯があり、この空間では電子の進入が妨げられ、陽イオンと中性分子、ラジカルの拡散が主体となっている。またこのイオンシースの外側のプラズマ発光の強度は上端部に強く、下方に向って電界強度分布と共にしだいに弱まってゆくが、最後に下端の金属製試料スタンド面に沿った水平部分で再び強くなっている。またイオンシースの深さも場所によって異なり、両者の効果が本実験のような縦方向の膜生成パターンをもたらすものと考えられる。プラズマ強度の大きい空間ではラジカル濃度も大きいので気相中での粉末形成が起り易い状況にあり、一方イオンシースの深さは膜生成速度に関連するので Fig. 5-A の膜形成がある程度説明できる。

3) 八田吉典, “東北大学基礎電子工学入門講座 4 巻, 気体放電,” 近代科学社, 東京, 1968, p. 126.

末端効果を除けば空間中に立てた基板上でも一応膜生成が行なわれるが、膜厚に関しては上下方向の電界強度分布を反映する。このことから、ガラス基板をそれより広い面積のスタンド上に水平に密着して置くときはイオンシースや電界強度も基板全体に均等であり、これによって真に均一な重合膜が形成可能であることがわかった。

つぎにガラス基板を水平にして、スタンド面から少し持ち上げて保持し、その上面、下面に生成する膜厚を測定してプラズマの回りこみ効果を観察した。実際には2枚の同じ大きさのスライドガラスを重ね、小さい紙の円筒をスタンド中央に置いてその上に静かに載せた。重合処理後上下2枚のガラス板に生成するそれぞれの膜厚を測定した。Table IV はスタンドとの間隔 5—30 mm における上面と下面との膜厚の比較である。なお膜厚の測定は下面中央ではできないので長さ方向に端から 1/4 の位置で行った。上面の膜生成速度は 5 mm 持ち上げた

TABLE IV. Polymer Film Thickness grown on Upper and Lower Surfaces of Glass Slide kept raised from Sample Stand

Distance between glass slide and stand (mm)	Film thickness on upper surface ($\text{\AA}$) ^{a)}	Film thickness on lower surface ($\text{\AA}$) ^{a)}
0	3533 ^{b)}	—
5	2410	260
10	1690	780
15	1810	830
20	1830	1020
25	1830	940
30	1890	920

a) Mean values of three repeated tests. b) Datum transcribed from Fig. 4 for comparison.
Plasma conditions: Refer to Fig. 4, height of sample stand: 15 cm.

Fig. 6. Polymer Deposition Profile at Different Locations of Substrate

A,B,C: transparent film only, D,E,F,G: film with powder.
Plasma conditions: refer to Fig. 4.

Fig. 7. Gas Sampling System and Concentration Profile of Ethylene in Glass Bell Jar

1: copper tube (O.D. 3 mm), 2: gas sampler (7 ml).
Numerals in contour lines indicate mol concentration in %.
Flow rate of argon: 3.8 ml/min, flow rate of ethylene: 3.0 ml/min.

ときとスタンド面上に置いたときとあまり差はないが、10 mm 以上では若干低下する。しかし 30 mm 程度までの間では顕著な生成速度の差は見られなかった。下面の生成速度ではすきまが 5 mm のときと 10 mm のときとで大きな差が認められ、プラズマの回りこみは 10 mm で急に良好となりそれ以上では似た状況となる。

なおガラス基板を絶縁性の材料でプラズマ空間中に水平に保持した場合は、同じ基板を接地された金属スタンド上面に密着して置いた場合と異なり、電荷の蓄積が自由でいわゆるフローティング状態となる。予測の困難な表面電位によって基板周辺のプラズマ状態が影響を受けることも考えられ、膜生成速度も Fig. 4 の場合とはかなり相違している。

スタンド上以外の場所における膜生成

チャンパー内ではスタンド以外の場所にも放電域が広がっており、これらの場所における膜生成状況を比較のために調査した。Fig. 6 において A—C は膜生成の領域となり、この部分は明らかなピンク色の放電域である。D—G は膜と粉末の生成する領域となったが D はわずかにピンク色の放電域であり、E—G では観察できる放電色は認められなかった。なおこれ以外の場所では何も基材上に生成物を認めない。膜生成速度に関しては A (1500 Å/5 min) > B (1200 Å/5 min) > C (極薄膜)、粉末沈着量に関しては D, E > F, G の順になった。

チャンパー内のガス混合比

本装置では上方よりアルゴン、スタンド表面よりエチレンが供給されており、それらが混合しながらプラズマ化され膜生成に利用されているが、チャンパー内でどのように混合が進んでいるかを見るためガスクロマトグラフィーを用いてチャンパー内濃度分布を測定した。実験法としては Fig. 7 左方に示すように細い銅管をチャンパー内に気密にそう入し、約 7 ml の容積のガラス製ガスサンプラーと圧力計を外部につないでポンプで排気できるようにした。アルゴンおよびエチレンを Fig. 4 の条件のように供給し、主ポンプで排気し、定常状態となったところでガスサンプラー用のポンプを作動させ 2 台の圧力計の指示を等しくした。チャンパー内にそう入した銅管の先端の位置をいろいろにかえ、サンプラーに採取したのちガスクロマトグラフに接続した。

クロマトグラムのピーク高さから混合ガス中のエチレン濃度を測定し、得た等濃度線を描くと Fig. 7 右方のようになった。スタンド上面のエチレン吹き出し口付近でわずかに高い濃度が認められる以外、チャンパー内全体でアルゴンとよく混合されており、混合ガスの濃度分布に関しては本実験のような低圧空間では予想外に良好であることがわかった。なおさらにアルゴンとエチレンの供給量をかえて実験を行なったが全体の濃度が変化するだけで、濃度分布に関しては同じ傾向が見られた。本実験によりチャンパー内のいろいろな位置における膜生成状況の変化はエチレンの濃度分布に関連するものではないことも明らかとなった。このことは同時にチャンパー内のいろいろな位置における膜生成の様相の変化は、主として基材表面付近におけるプラズマ強度すなわち気相中ラジカル濃度に主として関連するものであることを支持する。

結 論

ベルジャー型プラズマ重合装置において、上方からアルゴン、中央の試料スタンド周辺からエチレンを供給しながら、高周波電力、ガス供給量、基材の位置などをいろいろにかえてガラス基板上のプラズマ重合膜生成状況を観察した。外部電極をアルゴン導入部に備える本装置の方式では高周波電力の変動がスタンド上の重合膜生成速度に与える影響はあまり大きくなく、膜厚の再現性に好都合である。生成する重合膜は膜厚約 10000 Å においてほとんど無色透明であるが 400 nm 以下の紫外部では吸収が大きくなり 300 nm における吸光度を測定して膜厚の計算ができることを知った。

他のプラズマ条件を一定にし、エチレン流量を増して行くと膜生成速度はしだいに大きくなるが、限度を超えると急に小さくなり、粉末の生成が認められた。一方アルゴン流量の変化はエチレンほど大きな影響を与えないがやはり膜生成速度に極大を示し、ガス流量に関しては与えられた装置について最適条件があることがわかった。

試料スタンドの高さを変化させると膜生成速度もしだいに变化するが、基板全面にわたる膜厚の均一性に関してはやはり最も良い高さが存在する。基板スタンド上に立てたり、スタンドから持ち上げて保持したときは基板の末端効果などが顕著に現れ、基板全面にわたる均一膜は得られなくなる。この原因としてはイオンシースの深さとこれを取りまくプラズマ強度が平面部と末端部で異なり、イオンシースを抜けて基板表面に到達するラジカ

ル量が不均一となって膜生成速度などに影響を与えたものと想像される。試料スタンド以外の場所での膜生成速度や粉末形成については、場所により著しい相違があるが、一方ベルジャー内のエチレンとアルゴンの混合はガスクロマトグラフィーによって測定したところどの位置でも予想以上に均一化しており、このことから基板位置による膜生成の様相の変化についてはチャンバー内でのエチレン濃度分布はほとんど関与していないことがわかった。膜生成の様相に関してはイオンシースを含め基板表面付近における電子エネルギー分布とこれにつながる気相中のラジカル濃度が主たる要因であるように想像される。