

プラズマ重合プロセス成膜装置の開発

●Development of Plasma Polymerization Process Film Coating Machine

要旨

当社ではこれまで各種の蒸着装置やスパッタリング装置を開発してきたが、これらの応用分野の拡大をはかるために、プラスチック製品の表面改質（耐候性、耐摩耗性、装飾品、ミラーなど）に着目し、スパッタリングとプラズマ重合を組み合わせた連続生産装置を開発した。これは、主に自動車用ランプのリフレクタ（反射鏡）に適用することができる。

従来の生産方式では、プラスチックでできたリフレクタの表面に反射率向上のための下地塗装を行い、乾燥してアルミ蒸着を行い、アルミの酸化防止のため透明塗料を上塗りし乾燥させて製品にしていた。

今回的方式では、生産性向上のためアルミ蒸着をアルミスパッタに変え、次工程で、プラズマ重合による酸化防止保護膜を形成し最終製品となる。このため、塗料不要、乾燥不要による省エネなど製品のコストダウン、環境問題改善に寄与することができた。

ABSTRACT

Hitherto, ShinMaywa has developed a variety of vacuum evaporation and spattering-related machines. To further extend the applicability of such technology, we directed our attention to the surface reforming of plastic products (formation of weatherproof, wear resistant or mirror finished surface, beautification of surface, etc.). Recently we have developed a combination spattering-plasma polymerization film coating machine for mass-production purposes. The machine is expected to be used for coating the reflector surface of the automobile lamp fixtures most suitably.

In the conventional method, the plastic reflector surface is first undercoated with painting to increase reflectance and then dried. After that, aluminum ion is deposited on the surface through the vacuum evaporation and then transparent finish coat is further applied to prevent the aluminum film surface from oxidation and again dried. In the present method, the surface is first treated in the aluminum spattering process avoiding use of the vacuum evaporation method and then in the plasma polymerization process to form the oxidation protection film in order to obtain the final product. As a result, the productivity is remarkably enhanced and moreover since the new method does not need any painting or drying, the production costs and consumed energy have been significantly decreased and also the slime removal process is reduced by half giving a final product that is advantageous not only cost-wise but also in terms of improvement of environmental issues.

① まえがき

これまで当社が真空成膜装置の開発を手がけて12年が経過した。この間、各種レンズの反射防止、選択透過膜用蒸着装置、ハードディスク、水晶振動子用のスパッタリング装置などを開発してきた。

真空成膜にかかる事業では、顧客の要求仕様に基づく成膜装置を製作し、これを納入することが主体であり、商品固有の成膜条件は顧客がノウハウとして保有し、それをもとに加工し商品を生産していた。しかし、成膜処理とその対象が多様化するにともなって、成膜処理装置のメーカー側が成膜処理商品の性能と品質を保証するところまで踏み込んで装置を開発し、顧客に提案することが必要になってきている。真空成膜事業の流れのこのような変化に対応して、このたび当社のもつ成膜プロセス

のノウハウを織り込んだプラズマ重合プロセス成膜装置を開発した。

最近の自動車部品は軽量化、低燃費の観点からエンジニアリングプラスチックの使用比率が極めて高くなってきたおり、サイドウインドにまでその採用検討がなされている。自動車の樹脂部品の表面は、その使用目的によって様々な表面処理が行われている。その内でもランプ回りのリフレクタ、エクステンション、サイドマーカー、リアコンビネーションなどの樹脂部品では、3~4年前からその表面上にアルミ反射膜を形成し、その酸化防止のためさらに、プラズマ重合保護膜を形成する要求が高まっている。本プロセスに使用するプラズマ重合の基本特許はすでに消滅しており、ヨーロッパの大手真空



三川 道夫*



飯野 伸行*



小泉 康浩*

*開発技術本部

装置メーカーによってプラズマ重合の成膜装置が開発され、市場にでている。

一方、国内や韓国でもランプメーカーがプラズマ重合成膜装置の導入を検討しており、需要の急拡大が予想されている。今回、このような市場の要求に呼応するものとして、既存装置の性能をうわまわる成膜装置を開発した。これは、スパッタリングとプラズマ重合を組み合わせた連続生産方式の成膜装置で、自動車用ランプ回りのリフレクタの生産に適用することができる。また、この装置はプラスチックでできた製品に装飾膜、鏡面膜、耐摩耗性膜といった表面改質膜を形成することによって付加価値を高めることができる。たとえば、パソコンなどのプラスチック部品に、アルミ膜による電磁波シールド機能をもたらせるなど、その応用範囲は極めて広い。本稿では以下に最も需要が多い自動車部品への適用を例にプラズマ重合プロセスの概要を述べる。

② プラズマ重合保護膜が要求される背景とそのプロセス原理

図1に現状のリフレクタ生産工程を示す。アルミの反射率をあげる目的で、まず熱硬化性樹脂の表面にウレタン系の下地塗装膜を形成し、表面の平滑度を高める。これを、紫外線または赤外線で乾燥したあと、アルミを真空蒸着し一旦製品を真空蒸着装置から取り出す。つぎに、アルミ反射膜が酸化して反射率が低下するのを防止するとともに、耐候性や耐水性を保持するために、透明の保護塗装膜を形成し、再び乾燥して製品にしている。このような生産工程では塗料が高価なうえ塗布率も約30%程度のため、塗料の約70%は無駄になっている。

このことは、コストダウンの妨げとなるばかりでなく、塗料廃棄物の処理にかかる環境対策も必要となる。また、2つの乾燥工程により乾燥のための消費エネルギーが大きく、省エネルギー化のうえでも、大きな問題をかかえている。

今回開発した生産工程では、図1に示すように、アルミの蒸着、保護塗装、乾燥の3つの工程を、アルミのスパッタ成膜とプラズマ重合保護膜の2つの工程に簡略化することができた。

図2に、プラズマ重合の原理を示す。

有機物を含む気体を真空容器内に導入し、高電圧を印加させることによって、放電によるプラズマ励起状態をつくる。このときプラズマ中に存在する電子の持っている熱エネルギーが気体の化学反応を促進させ、プラズマ空間やプラスチック製の成膜対象品の表面に重合物の生成が起こる。これをプラズマ重合と呼び、放電条件を選べば重合物の薄膜を形成することができる。今回はヘキサメチルディシロキサン(HMDS)と呼ばれる有機物を用いたプラズマ重合プロセスを検討したが、有機物の種類を変化させたり反応条件を変えることによって、無限の可能性を秘めたプロセスであるといえる。

③ プラズマ重合プロセスの成膜実験

図1に示した新方式で連続して2つの成膜処理を行い生産できるかどうかを判断するために実験装置を製作し、アルミスパッタ膜と重合保護膜の膜品質が従来の塗布方式による膜品質の仕様値を満足するためのプロセス条件を検討した。

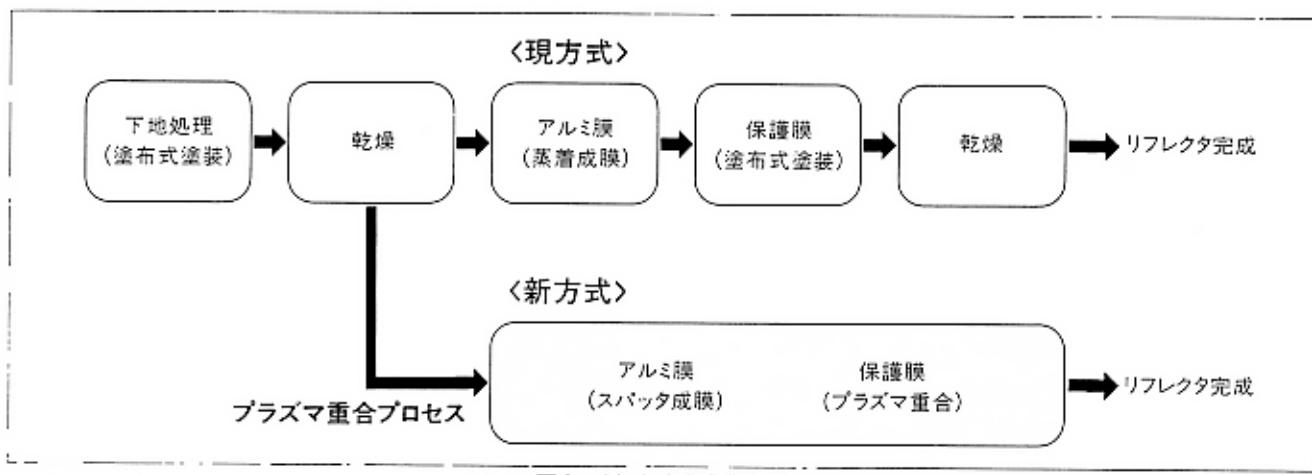


図1 リフレクタ生産工程

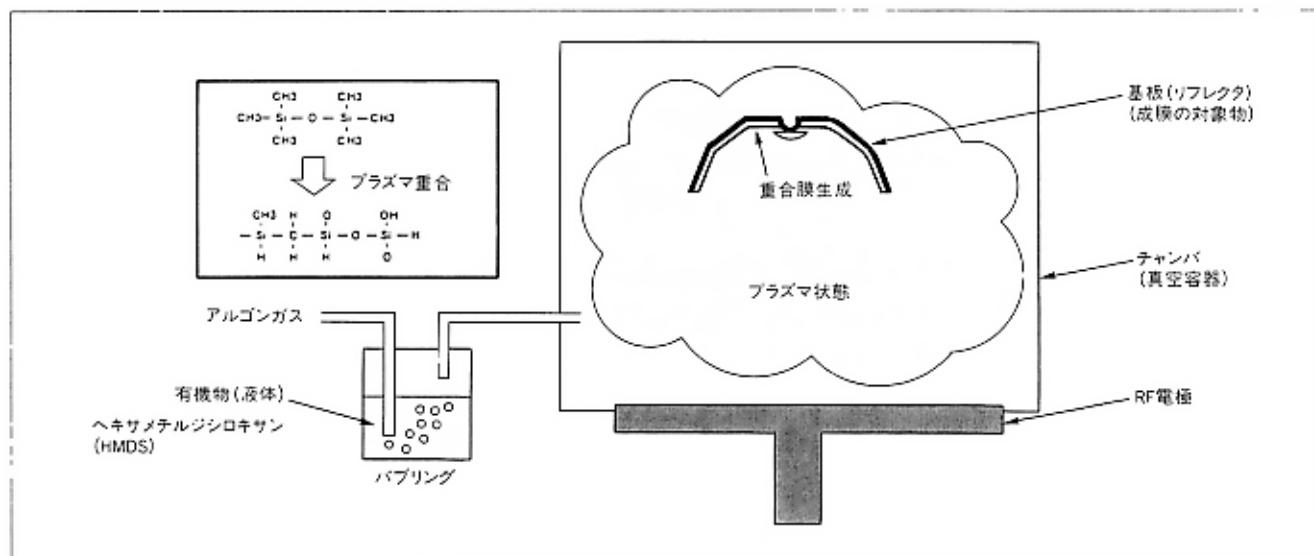


図2 プラズマ重合の原理

表1 膜品質の要求仕様

No	項目	仕様値、試験条件、方法
1	外観	変色、干渉色、くもり、ピンホール、異物の付着がないこと
2	膜密着性	著盤目密着試験 (ASTM-D3359) を実施し剥がれないこと
3	アルミ膜厚	製品の有効面にガラス板を貼り付けて測定 400~800nm波長域の絶対反射率を80%以上とし、膜厚50nm以上あること
4	重合膜厚	製品の有効面にガラス板を貼り付け、プラズマ重合された有機物膜の膜厚が20nm以上あること
5	耐アルカリ性	1%KOHに10分浸漬し、膜の膨れ、白化、アルミの剥がれ、消失がないこと
6	耐水性	40°C水中に240時間浸漬し、膜の膨れ、白化、アルミの剥がれ、消失がないこと

3-1 膜品質の要求仕様

最終製品に要求される膜品質の評価項目は15項目にのぼるが、特に重要な仕様（表1）を満足させることを目標とした。

3-2 膜品質と特性要因の関係

成膜後の膜品質の要求仕様を満足させるためには、真空中で複雑に絡み合う様々な反応状態を推測、確認しながらプロセスの諸条件を変化させていく、最終的なプロセス条件を絞り込むことが要求される。このため成膜プロ

セスの評価実験はデータと時間の戦いともいえる。

一例をあげると、膜厚が厚くなると干渉色が出たり、プラスチック（以下基板という）からの放出ガスが多い場合には、膜と基板との密着が悪くなり、またアルミの成分や膜厚によって反射率が変化するなどといった問題が発生する。

表1に示した膜品質の要求仕様に影響する特性要因を

表2 膜品質と主な特性要因

No	項目	膜品質に影響する主な特性要因
1	外観	チャンバからの放出ガス、基板からの放出ガス、空気中の水分持ち込み、膜厚分布差、密着不良、静電気による異物付着、異常放電、アルミ材の不純物、チャンバの汚れ、真密度、成膜速度
2	膜密着性	前処理不良、放出ガス、電流、電圧、放電時間、温度、真密度、成膜速度
3	アルミ膜厚	アルミ材純度、基板-ターゲット距離、電流、電圧、キャリアガス流量、真密度、成膜速度（時間）、放出ガス
4	重合膜厚	有機物ガス濃度、キャリアガス流量、放電領域とエネルギー、基板-電極距離
5	耐アルカリ性	密着不良、重合反応不安定、放出ガス、濃度、有機物温度
6	耐水性	密着不良、重合反応不安定、放出ガス、濃度、有機物温度

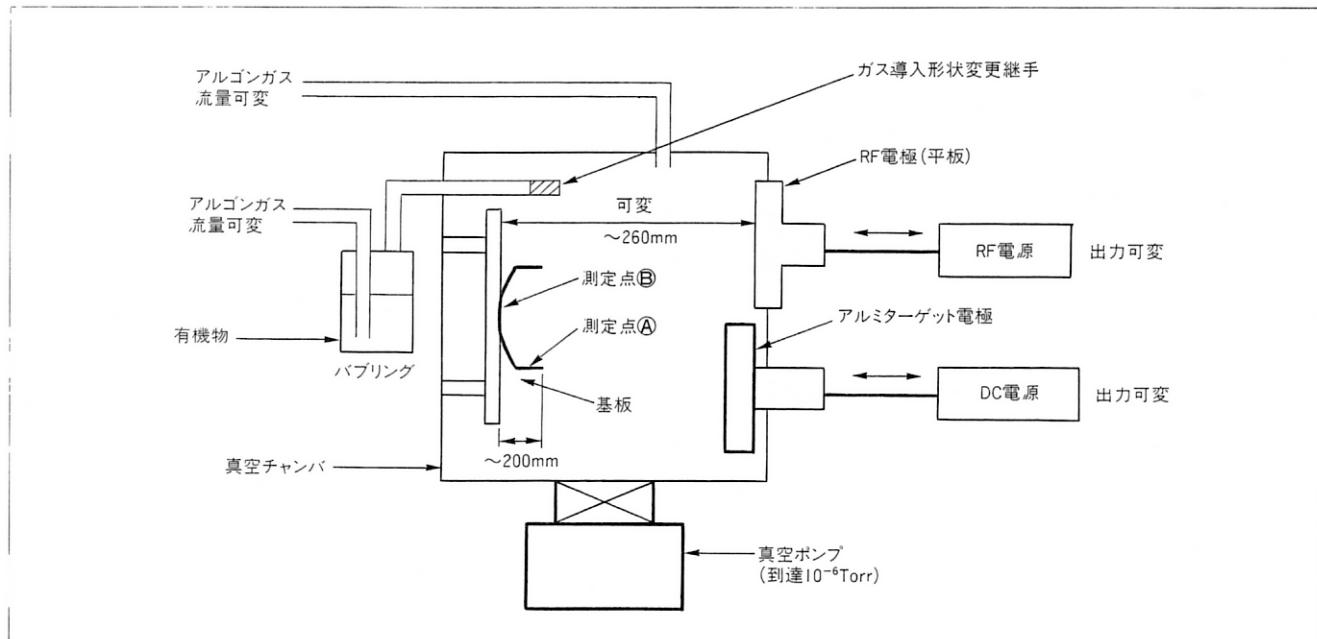


図3 実験装置概念図

整理し表2に示した。諸条件が複雑に絡み合っていることがよくわかる。

3-3 実験装置

最適なプロセス条件を決定するために製作した実験装置の概念図を図3に、また外観写真を図4に示す。

実験装置は、アルミのスパッタ膜とプラズマ重合保護の2つの成膜加工を1つの真空チャンバで行えるように扉を2つ設けるなどの工夫をした。

3-4 実験結果

プロセス条件を絞り込むために、実験にあたっては、図5に示すように基板上に2つの測定ポイントⒶ、Ⓑを

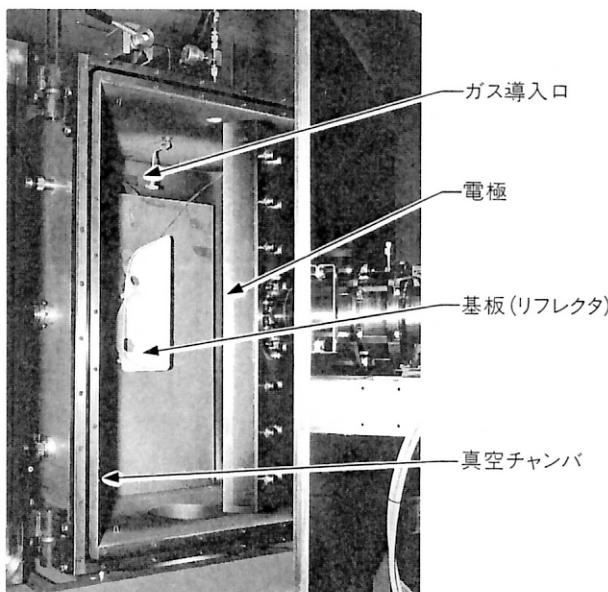


図4 プラズマ重合実験装置

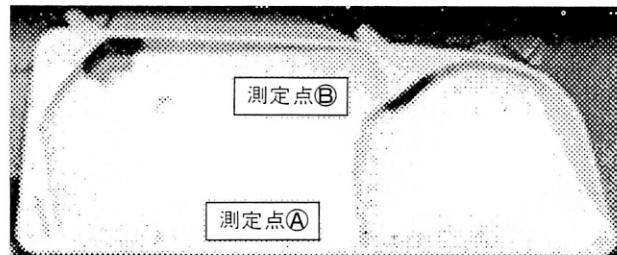


図5 基板(リフレクタ)と膜品質の測定点

決め、それぞれに評価用スライドガラスを貼り付けて成膜サンプルをつくり、膜品質を評価した。

(1) アルミスパッタ膜の試験

(a)アルミターゲットは、その純度が99.99%以上になるとアルミ膜の反射率は高いが高価であるため、製品コストに影響する。そこで、材料コストが1/3以下になる純度99.5%の構造材用のアルミを用いて種々実験した。その結果、成膜条件が①成膜真空度：4mTorr ②スパッタ電力：1 kW ③成膜時間：400秒 ④電極間隔：260mm ⑤膜厚：90nmという条件のときに、表3に示すように絶対反射率80%以上という要求仕様を満足できることができた。

(b)同一条件で基板にアルミスパッタを行った結果、全体が茶色に変色したが、この原因は成膜速度が400秒と

表3 反射率の比較

測定波長	400nm	500nm	600nm	700nm	800nm
反射率(アルミ純度99.99%)	89%	88%	88%	86%	86%
反射率(アルミ純度99.5%)	86%	86%	85%	85%	85%

遅いため、基板内部より放出されるガスとアルミ膜が酸化反応したためと考えられる。

そこで、スパッタ電力を5kW、成膜時間を80秒、膜厚を90nmで成膜したところ変色はなくなった。

なお、このときの反射率も表3と同様であり、要求仕様を満足している。

(c)図3で示した基板の奥行(深さ)が200mm以上になると電極間隔260mmを変化させる必要がある。

(2) プラズマ重合膜の試験

(a)高周波電力500Wで真空度(5~30mTorr)を変化させ、成膜時間10分、ガス導入バーリングなしの条件でプラズマ重合膜の形成実験を行った。その結果、真空度が5mTorrのときに成膜速度が最も早いことがわかった。

(b)上記条件での耐アルカリ性試験(1%KOH)では、約20nm以上の膜厚のとき10分の浸漬では異状はない。膜に膨れや白化が発生するのは15分を超えてからであり、要求仕様を十分満足している。

(c)基板での耐アルカリ性評価においては、ガス流量を最大にし、真空度5mTorr、高周波電力2kW、成膜時間45秒で保護膜を形成した。その結果、プラズマが入り

にくいと考えられる角部は、成膜速度が平面部よりも遅く、成膜時間が45秒では膜厚がうすいため耐アルカリ性を満足できなかった。その後の実験の結果、角部が耐アルカリ性を満足する成膜時間は上記条件で120秒必要であることがわかった。

(d)図3に示したガス導入変更継手を利用して導入口の形状や導入位置を変更し膜質への影響を調べた。その結果、基板にガス導入口からのガスが直接あたると、その近傍のみ白い粉が付着するが、それ以外の形状や導入位置では、大きな影響はなかった。

④ インライン式プラズマ重合装置

実験装置によって、塗布保護膜のプロセスを必要としないアルミスパッタ膜とプラズマ重合保護膜の2つのプロセスから成る簡便な成膜生産プロセスの実現性を確認した。

その結果に基づき、図6に示すようなインライン式プラズマ重合装置を提案し、生産ラインとして開発した。インライン方式の最大の特長は、スパッタ室、プラズマ重合室が真空状態のまま、連続して成膜加工ができるこことある。基板は、取付ステーションで搬送治具にセッ

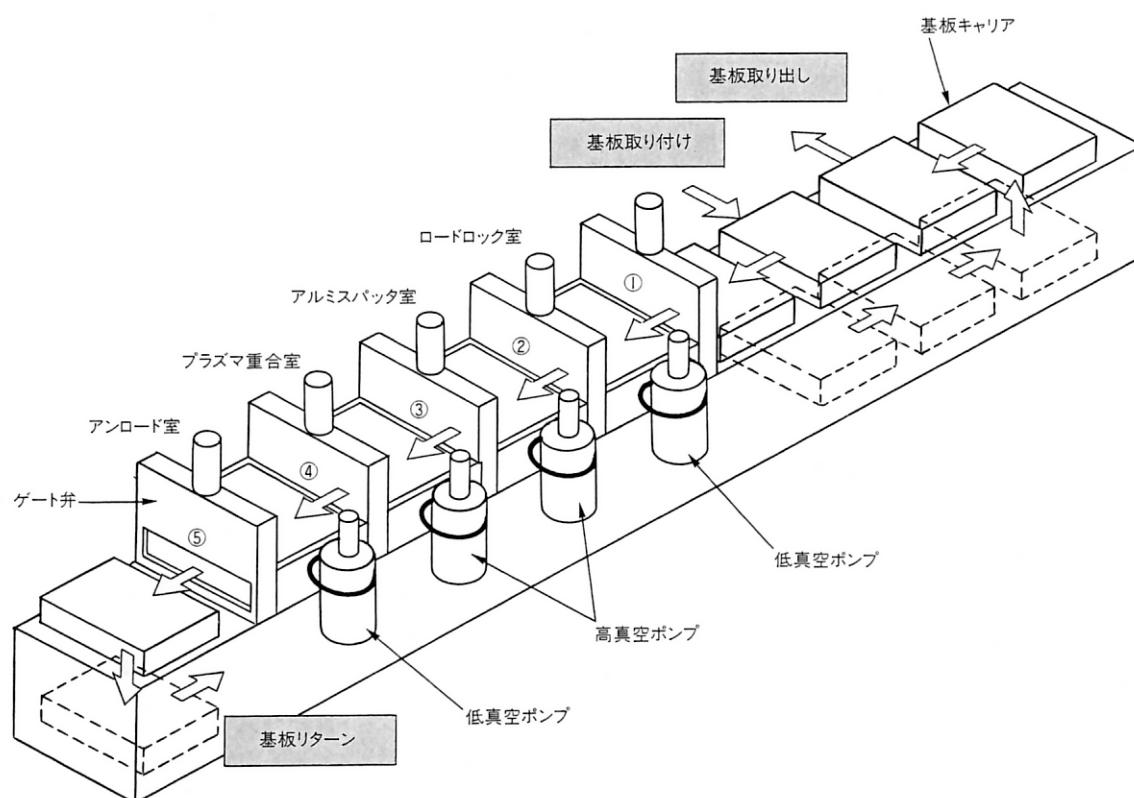


図6 インライン式プラズマ重合装置概念図

トされ、真空と大気を遮断するゲート弁①を介してロードロック室に搬送される。ロードロック室では、ゲート弁①を閉じたあと、低真空引きを行い、基板の表面に付着している水分を除去し、ゲート弁②を介してスパッタ室に送られる。スパッタ室ではゲート弁②を閉じたあと、さらに高真空引きを行い、基板に含まれるガスを放出除去して、アルミのスパッタ膜を形成する。このとき、つぎの基板は、ロードロック室で低真空引きされ待機している。このようにして、基板は搬送治具にセットされた状態で、基板取り出しステーションで製品を次工程のプラズマ重合、アンロード室、回収コンベヤを介して連続的に取り出される。開発した装置は本年6月より稼働中であるが、開発段階での知見を以下に紹介する。

- (1) 当初、アルミスパッタ成膜とプラズマ重合成膜を別室で行うと、両者を同一タクトとした場合、成膜時間の長いプラズマ重合にタクトタイムが支配され、生産効率が低下すると考えた。しかし、今回の装置においては基板からの放出ガスの影響が大きく、アルミ反射膜の反射特性を確保するためにアルミスパッタ成膜の直前に高真空排気時間を設けた。この結果、プラズマ重合のタクトに合わせることになったが、膜質の安定には寄与することができた。
- (2) 長期安定のアルミスパッタ成膜を実現するため、アルミターゲットに特殊な機械加工を施した(特許申請中)。これは、イニシャルコストを多少アップさせることになったが、100時間以上の連続運転可能が実験機により立証され、生産機に採用した。
- (3) 基板の奥行(深さ)が変化すると、電極からの距離が変化するので、プラズマ反応に強弱が生じ、膜分布や反射率の条件出しがむずかしい。今後、多品種の基板の膜分布、反射率を保証するためには、電極間隔自動可変機構を付加する必要がある(図3参照)。
- (4) インライン生産方式であるため、スパッタ室、重合室とも大気導入の影響を受けない。このため空気中の水分が入り込みます、装置クリーニングインターバルが長くなり、メンテナンス上も効果が大きい。
- (5) 自動車用部品の生産ラインを担う装置としての評価は、まず「長期に渡る安定した稼働の信頼性」にあり、少なくとも1万時間以上経過後の評価が妥当と考えられるが、とりあえず現時点での定性的評価を表4にまとめた。

表4 他社比較

No	項目	仕様値	新明和	他社
1	外観	表1	○	○
2	膜密着性	表1	○	○
3	アルミ膜厚	表1	分布±20%	分布±30%
4	重合膜厚	表1	○	○
5	耐アルカリ性	表1	20分以上	15分以上
6	耐水性	表1	○	△
7	装置コスト	—	0.75	1.0
8	最終製品コスト	塗布式100	75	80

5まとめ

プラズマ重合プロセス技術を開発することによって、従来のバッチ生産方式を連続生産方式にかえる新しいインライン式プラズマ重合装置を実現することができ、Just In Timeシステム構築に大きく寄与することができた。また、排気系からチャンバ、電極電源に至る装置全体についてモジュールアップの設計手法を確立することができた。

今後の課題のひとつは、本生産工程のプラスチック基板の下地塗装を、プラズマ重合プロセスに置き換える、ドライプロセスオンリーの真空成膜装置を実現することである。

本稿で紹介したプラズマ重合プロセスは、プラスチック基板上で金属膜と耐候性の高い保護膜とを組み合わせた、基本的な表面改質の手段であるといえる。今後は、家電品や装飾品などにも対象を広げ、技術の発展と市場の拡大を図っていきたいと考えている。

光学多層膜を設計するには、設計ツールであるコンピュータソフトだけでは用をなさない。光学膜用に使用される広範囲な物質と基板となる光学用ガラスとプラスチックのデータが必要である。現在まとまつた形で発行されているものはガラス以外にはないが、ひととおりのものを収集した。^{2~5)}

目的とする分光特性を決めることができても、膜物質、膜厚、層構成の組み合わせは無限にあるため、参照例なしに設計を始めてもなかなか良い膜構成は得られない。そこで、膜構成がはっきりわかっている目的別の設計事例が必要であり、現在作成中である。

4. コールドビーム用光学膜の仕様

ハロゲンランプに使われている光学多層膜の仕様は、これまでに公表されている資料^{6~8)}および現物を調査し、これを目標値にしてコンピュータによる自動設計で分光特性のシミュレーションを行い、膜構成を決定した。この結果を表1に示す。

膜構成を変えて設計した例を図4に示す。層数を増やすことにより可視光の反射率と赤外光の透過率が上がり、光学性能がより向上している様子がわかる。

表1 ハロゲンランプ光学膜の設計

	管球	反射鏡
基板	石英ガラス	ほうけい酸ガラス
高屈折率物質	TiO ₂ (2.2~2.7)	ZnS(2.35)
低屈折率物質	SiO ₂ (1.46)	MgF ₂ (1.38)
表面保護物質	—	SiO ₂ (1.46)
全層数	6層	21層
膜構成	 6層調査品 6層設計例	 21層調査品 21層設計例

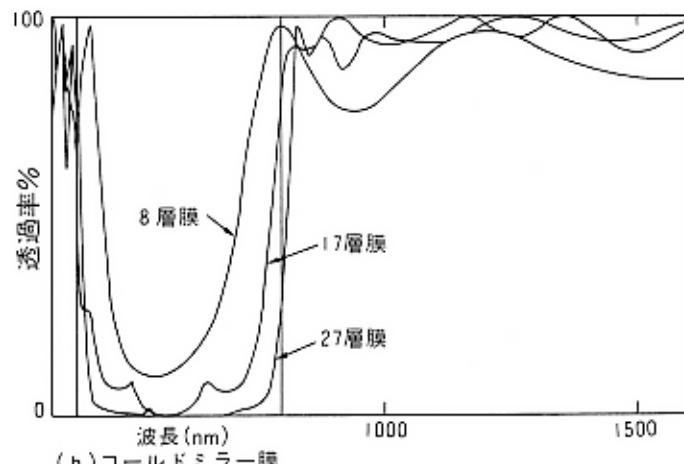
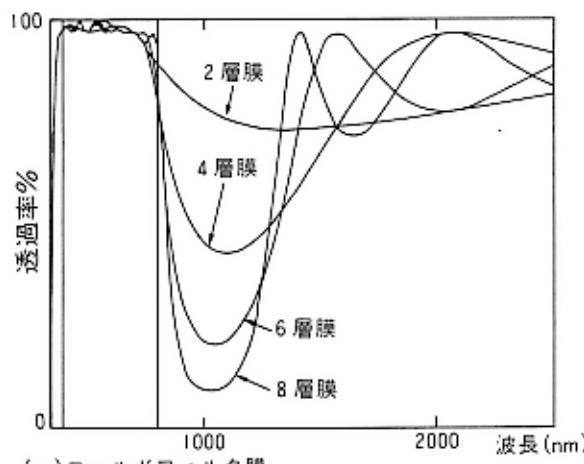


図4 光学多層膜シミュレーション