(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3837159号
(P3837159)
(45)発行日　平成18年10月25日(2006.10.25)　(24)登録日　平成18年8月4日(2006.8.4)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 9/00	(2006.01)	B32B	9/00	A
B32B 7/02	(2006.01)	B32B	7/02	
C23C 14/32	(2006.01)	C23C	14/32	F
C23F 4/00	(2006.01)	C23F	4/00	A

請求項の数 2　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平7-523076
(86)(22)出願日　平成7年3月1日(1995.3.1)
(65)公表番号　特表平10-500633
(43)公表日　平成10年1月20日(1998.1.20)
(86)国際出願番号　PCT/US1995/002762
(87)国際公開番号　WO1995/023652
(87)国際公開日　平成7年9月8日(1995.9.8)
審査請求日　平成14年2月25日(2002.2.25)
(31)優先権主張番号　08/205,898
(32)優先日　平成6年3月3日(1994.3.3)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
モーガン　ケミカル　プロダクツ　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　ジョージア州　３０２６９　ピーチトゥリー　シティー　クーパー　サークル　１００
(74)代理人
弁理士　中村　稔
(74)代理人
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人
弁理士　宍戸　嘉一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高度な耐摩耗性コーティングの蒸着のためのイオンビーム法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基体表面上に、耐摩耗性保護コーティングを製造する方法であって、以下の工程：

（ａ）前記基体表面を化学洗浄して汚染物質を除去する工程；

（ｂ）前記基体表面を真空蒸着チャンバー内で強力イオンのビームでスパッターエッチングし、残りの汚染物質を更に除去して前記表面を活性化する工程；

（ｃ）イオン源からのイオンビームを使用して耐摩耗性コーティング材料の層をイオンビーム蒸着する工程であって、前記イオンビームが、Ｓｉ及びＣ；Ｓｉ、Ｃ及びＨ；Ｓｉ及びＮ；Ｓｉ、Ｎ及びＨ；Ｓｉ及びＯ；Ｓｉ、Ｏ及びＨ；Ｓｉ、Ｏ及びＮ；Ｓｉ、Ｏ、Ｎ及びＨ；Ｓｉ、Ｃ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ及びＯ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ及びＯ；Ｓｉ、Ｃ、Ｏ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ、Ｏ及びＮからなる原子の組み合わせの１つを有する活性ガスを含む工程；

（ｄ）真空チャンバーの圧力を実質的に大気圧に上昇させ、耐摩耗性が向上した被覆基体製品を回収する工程；

を有し、前記イオンビーム中の活性ガスの少なくとも一部が、イオンビームの内側で、かつ、イオン源と基体との間に位置する入口を通じて、イオン源のイオンビームの下流に直接導入されることを特徴とする方法。

【請求項２】

基体ホルダー(３)、イオン源(４)、及び、イオン源(４)のイオンビームの下流であって、該イオンビームの内側かつイオン源と基体との間に位置する活性ガスを導入するための入

口(８)を含む、真空ポンプ(２)によって脱気された蒸着チャンバー(１)を有するイオンビーム蒸着システム。

【発明の詳細な説明】

発明の属する分野

本発明は、一般に、すりへり及び摩耗から基体を保護する蒸着コーティングの方法に関する。特に、本発明は、プラスチック製サングラスレンズ、眼科用レンズ、バーコードスキャナーウインドウ及びひっかき傷及び摩耗からの産業上のすりへり部分等の基体を保護する方法に関する。

発明の背景

基体の性能、例えば、耐用年数及び耐摩損性等を向上させるための基体のコーティング方法に関する先行技術は多数存在する。例えば、プラスチック製サングラスレンズ又はプラスチック製処方アイウエアが考えられる。プラスチックの傷つきやすさのため、耐摩耗性コーティングがプラスチックレンズ表面上に蒸着されている。この硬度の表面コーティングはレンズの耐用年数を増大させる。そのようなコーティングを売れるようにするために、硬度コーティングの蒸着は、安く、信頼でき、再生可能でなければならない。

眼科用のレンズ市場で得られたプラスチック製レンズは、アクリル製かポリシロキサンのディップコーティング又はスピンコーティングによって大部分がコーティングされている。これらのコーティングは、コーティングされていないレンズに比べ、コーティングされたレンズの耐摩耗性を非常に改善している。これは、大変に摩耗されやすいポリカーボネートの場合に特に当てはまる。けれども、コーティングされたレンズの耐摩耗性は、未だに眼科用レンズの産業においては重要な問題である。産業の目標はガラスレンズと同様の耐摩耗性を示すプラスチックレンズを得ることである。現在の商業的なプラスチックレンズは、ガラスと比べると乏しい耐摩耗性の特質を有する。従って、レンズを購入する時、人は耐摩耗性は良いが重いガラスか、軽いが耐摩耗性に劣るプラスチックとから選ばなければならない。

レンズを含むプラスチック基体のために、他のコーティングが提案されている。これらのコーティングの殆どは、主としてシロキサン前駆体ガスからのプラズマによって製造される、いわゆる「プラズマ重合体」である。基体は、プラズマにさらされるが、それらは、強力なイオン照射を起こすバイアスではない。プラズマ重合体の性質は、ポリシロキサン、アクリルスピン及びディップコーティングより、わずかに良く、これらの性質は、ガラスの性質には近づかない。これらのフィルムは、しばしば、かなり柔軟であり、極端に柔軟な基体を除いて保護コーティングとして使用することができない。

他のコーティング工程は、強力イオン照射が強力電極上の基体を高周波（ＲＦ）プラズマ系に取り付け、一部分をプラズマにさらし、それによって、基体表面上にマイナスのバイアスを製造することによって起こされると提案されている。得られたコーティングは、しばしば、プラズマ重合体より耐摩耗性に優れている。これらのプラズマ系は、大量生産のために必要な処理能力を容易にきわめないが、再生産可能な、製造環境の中で制御された方法で容易に機能する。ＲＦプラズマ法も、このプラズマ工程を経験し、得られたコーティングの性質は、コーティングすべき基体が電気伝導体であるか絶縁体であるかに依存する。更に、基体が絶縁体であるなら、基体の厚みは、蒸着工程のエネルギー論及び得られるコーティングの性質に強く影響を及ぼす。これは、異なる大きさ及び形の絶縁基体、例えば、プラスチックレンズは、それぞれのタイプの基体について異なるコーティング工程を有することが必要である。これは、製造中の使用のための工程の適応性を減少させる。更に、広い面積の電極のあるシステムは、広く利用することができない。大きい電極（即ち、少なくとも１メートルの直径）を有する容易に利用可能な商業的な平衡板ＲＦ蒸着システムは存在しない。下記の参考文献は、プラズマが基体表面との直接的接触に用いられるコーティング方法についての先行技術を示す。

Rzadら、米国特許第5,156,882号明細書は、改良された保護層を有する透明プラスチック物品の製造方法を開示する。保護層は化学蒸気蒸着を向上させるプラズマによって蒸着される（ＰＥＣＶＤ）。

Balianらの米国特許第5,206,060号明細書は、プラズマ化学蒸気蒸着（ＰＣＶＤ）を用いて基体上に薄い層を蒸着する方法及び装置を開示する。基体は伝導性のあるものでなければならず、ＰＣＶＤ法において電極として用いられる。
Reedらの米国特許第5,051,308号明細書は、耐摩耗性物品及びその製造方法を開示する。該物品は、プラスチック基体、及びＰＥＣＶＤ法により段階的に塗布されたコーティングを含有する。
Devinsらの米国特許第4,842,941号明細書は、耐摩耗性物品及びその製造方法を開示する。該物品は、ポリカーボネート基体、該基体上の接着樹脂成分の中間層、及びＰＥＣＶＤにより該中間層の上に塗布された耐摩耗性層を含有する。
Brochotらの米国特許第5,093,153号明細書は、ＰＥＣＶＤ法によりコートされた有機鉱物フィルムを有するガラス基体を開示する。
Kubackiの米国特許第4,096,315号明細書は、プラスチックの耐久性を向上させるために光学プラスチック基体を単層コーティングでコーティングするための低温プラズマ重合法を開示する。
Enkeら、米国特許第4,762,730号明細書は、プラスチック光学基体表面上に透明保護コーティングを製造するためのＰＥＣＶＤ法を開示する。
すりへり及び耐摩耗性の適用のための先行技術のプラズマ蒸着法の全ては、下記の１又はそれ以上の短所及び欠点を有する。
（1）蒸着前の基体の前洗浄の困難さ；
（2）保護、耐摩耗性コーティングの接着性；
（3）コーティングの水蒸気及び酸素による透過性；
（4）高密度コーティングとの密着構造；
（5）蒸着中のコーティング特性及びコーティング特性のバッチ間の変化の制御；
（6）コーティングの厚み制御及び厚みの再現性；
（7）コーティングの均一性の、部分的及びバッチ間の制御
（8）複雑な形態又は構造の基体のコーティングの困難性；
（9）大量生産のための蒸着法のスケールアップの準備及び能力。
これらの欠点は、プラスチック製光学基体上の耐摩耗性コーティングの蒸着のための２つの先行技術の以下の点、即ち、プラズマ重合及びバイアスＲＦプラズマ重合において強調される。
両者の方法により遭遇する最初の問題は接着層又は耐摩耗性フィルムの蒸着前の基体の予備洗浄の困難さである。典型的な基体は、蒸着前に不活性ガス又はグロー放電で予備洗浄される。この予備洗浄技術は低洗浄速度、基体の裏側に蒸着されるスパッター汚染による基体の再汚染の問題がある。
光学を含む、様々な基体上の保護コーティングの１つの必要条件は、湿気、酸素及び他の環境要素に対し障壁を与える必要性である。これは、最適の原子充填密度をもってコーティング構造の形成を要求する。この原子充填密度はフィルム製造の際にイオン照射の高密度によって最大となり、先行技術のプラズマ重合法によっては容易に達成又は最適化することができない。
一度の蒸着及びバッチ間のコーティングの制御に関しては、プラズマ蒸着法では制御が困難なことは周知である。バイアスＲＦプラズマ技術によって電気伝導体基体上に電気絶縁体を蒸着する場合は、蒸着コーティングの厚みが増加し、フィルム製造により表面バイアスが段階的に減少することがMeyersonら、米国特許第4,647,494号明細書の第６段６７行～第７段３行により知られている。この減少は、蒸着コーティングの性質の変化、即ち、硬度、ひずみ及び水素濃度の変化を引き起こす。
コーティングされる特定部分の大きさ及び形に、また、その方法が、プラズマの均一性及び特定部分の周囲のプラズマ密度に影響を及ぼすので、先行技術のプラズマ蒸着法を用いた単独コーティングでは、複数部分の蒸着厚みの均一性を予想し、制御することは困難である。
プラズマ蒸着法が高い蒸着速度を提供する間、プラズマ蒸着法で広い面積において、蒸着

速度、蒸着厚み及び蒸着の均一性を再現性よく制御することは困難である。圧力、ガス流量、パワー及び基体バイアス等の、工程変数の相互依存のために、蒸着厚みの正確な制御は困難である。従って、０.１ミクロン未満のコーティング層を形成すること、および製造毎の厚みの変化を約１０％未満に制御することは困難である。これは、光学的コーティング（特に、反射防止コーティング等の、異なる屈折率の薄い層を多数用いる）を蒸着するための先行技術のプラズマ蒸着技術における重大な不利な点である

結局、基体の形態に対するプラズマ蒸着工程の感度のため、複雑な形態又は構造の部分をコーティングするのは、しばしば不可能である。複雑な形態の例は、様々な形で縁取られた矯正パワーを有する光学レンズ、プラスチック部分を製造するために用いられる工業用成形品、及び、シャフト、ギア、ベアリング等を含む他の工業機械部分を含有する。最近の産業の流行は、電気的絶縁体プラスチック及びセラミックから多くの産業機械部分を製造することである。電気絶縁産業機械部分は、プラズマ蒸着法によって均一にコーティングするのが特に困難である。

上記困難の全ては、先行技術のプラズマ蒸着法によって様々な基体に保護、耐摩耗性コーティングを大量生産することを非常に問題のあるもととした。明らかに、適応性があり、再現性があり、且つ質のよい、耐摩耗性コーティングの大量生産法が求められている。

多数の材料のイオンビームエッチング及び蒸着は先行技術において知られている。例えば、半導体処理においては、イオンエッチングが一般に用いられている。イオンビームシステムは、一般的にＲＦプラズマシステムよりも、例えば、プラズマ電位、基体バイアス、プラズマ電流、ガス流量及びチャンバー圧力等のＲＦプラズマ処理においては強固に連結していない、蒸着及びエッチング処理パラメーターを制御しやすい。プラズマ処理と比較すれば、これは、イオンビーム処理のためのより広いプロセスウインドウ及びより良い制御の結果となる。更に、バッチ当たり１０００スクエアを上回った処理能力を有するイオンビーム蒸着装置が利用できる。スケールがこのレベルまで接近しているＲＦ装置は商業的に得ることができないと信じられる。イオンビーム処理のための高度の制御及び広い面積での能力の結合は、容易に動き、強い処理を考慮に入れられる。けれども、イオンビーム蒸着処理の先行技術に対する主要な不都合、例えば、ＤＬＣフィルムの蒸着は、蒸着速度が相対的に低く、薄いコーティングの長い生産時間及び高い生産コストの原因となる。

公表された文献Clinical Materials, Vol.12, pages 237-244(1993)において、G.Dearnaleyは、コーティングすべき物品の上で低蒸気圧材料を濃縮し、同時に高エネルギー窒素イオンビームで照射する方法を記載している。この場合には、必要とするイオンエネルギーは１０ｋＶ超である。この高電位は制御するのが困難で、生産環境において問題となる。更に、この方法で製造されたコーティングは不透明であり、透明なコーティング製品が必要な場合には用いることができない。

Kimockらの米国特許第5,135,808号明細書、同第5,190,807号明細書及び同第5,268,217号明細書は、基体、及び光学的レンズ、サングラスレンズ、及びバーコードスキャナーウインドウとして有用な実質的透明ダイヤモンド様炭素（ＤＬＣ）の硬度表層を含有する耐摩耗性製品を製造するための炭化水素ガス又は炭素蒸気を用いたイオンビーム蒸着工程を開示する。

発明の概要

本発明は、基体上に耐摩耗性コーティングを蒸着する改良法を提供する。特に、本発明は、高度な接着性を有し、耐摩耗性が向上し、且つ環境耐久性を有する、基体表面上のイオンビーム蒸着コーティングを提供する。更に詳細には、本発明は、耐摩耗性が改良され且つ優れた耐用年数を有する被覆基体の低コスト且つ効率的な大量生産法を提供する。

本発明の方法においては、第１に、好ましくない材料及び他の汚染物質を除去するため、基体を化学洗浄する。第２段階において、基体を真空チャンバー内に導入し、蒸気チャンバー内の空気を脱気し、残りの炭化水素、表面酸化物等の残留汚染物質を除去し、表面の活性化を補助する強力イオンのビームによって基体表面をスパッターエッチングする。基体表面をスパッターエッチングした後、保護、耐摩耗性コーティングを選択された前駆体ガスを用い、イオンビーム蒸着により蒸着する。イオンビーム蒸着コーティングは１又は

それ以上の層を含有する。いったん、最上コーティング層の厚みの選択が行われると、基体上の蒸着工程は終了し、真空チャンバーの圧力を大気圧まで上昇させ、耐摩耗性が向上した、被覆された基体を真空チャンバーから取り出す。

本発明は、Ｃ、Ｓｉ、Ｈ、Ｏ及びＮからなる群から選択される原子の組み合わせを含有する、非晶質かつ相似の耐摩耗性を有するコーティングを提供する。本発明のコーティングは、特に、下記の原子の組み合わせから選ばれる少なくとも１つから選択される。即ち、Ｓｉ及びＣ；Ｓｉ、Ｃ及びＨ；Ｓｉ及びＮ；Ｓｉ、Ｎ及びＨ；Ｓｉ及びＯ；Ｓｉ、Ｏ及びＨ；Ｓｉ、Ｏ及びＮ；Ｓｉ、Ｏ、Ｎ及びＨ；Ｓｉ、Ｃ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ及びＯ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ及びＯ；Ｓｉ、Ｃ、Ｏ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ、Ｏ及びＮ。

このコーティングの蒸着処理は、下記群からなる群から選択される原子の組み合わせを少なくとも１つ含む、前駆体ガスを操作するイオンビーム源を用いる；即ち、Ｓｉ及びＣ；Ｓｉ、Ｃ及びＨ；Ｓｉ及びＮ；Ｓｉ、Ｎ及びＨ；Ｓｉ及びＯ；Ｓｉ、Ｏ及びＨ；Ｓｉ、Ｏ及びＮ；Ｓｉ、Ｏ、Ｎ及びＨ；Ｓｉ、Ｃ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ及びＯ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ及びＯ；Ｓｉ、Ｃ、Ｏ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ、Ｏ及びＮ。本発明の方法は、おあつらえの硬度、ひずみ、及び化学的性質を有する光学的に透明なコーティングの製造に特に適する。これらの特性は、本発明のコーティングを、サングラス及び眼科用レンズ等のプラスチック基体に理想的に応用される。ガラス様又は石英様の特性を示すコーティングは、本発明の方法で製造される。炭化ケイ素、窒化ケイ素、及びこれらの材料の水素化及び酸素化された形態は、この方法によって製造することができる。

更に、ダイヤモンド様炭素コーティングは、本発明の方法によって製造することができる。「ダイヤモンド様カーボン」なる用語は、ダイヤモンドと性質が似ているが同一ではない、炭素及び水素を含有する非晶質材料を含むことを意味する。これらの性質のいくつかは、高硬度（ＨＶ＝約1000～約5000kg/㎟）、低摩擦係数（約０.１）、電磁スペクトルの大部分に対する透明度、及び化学的に不活性である。ＤＬＣ中の炭素原子の少なくともいくつかは、長い範囲の結晶オーダーを有するものではないが、ダイヤモンドと同様の化学構造で結合している。このＤＬＣ材料は、５０原子％までの水素を含むことができる。ＤＬＣコーティングは硬度で、化学的に不活性であり、滑りやすく、非光学的応用と同様に光学的用途にとって理想的である。

【図面の簡単な説明】

更なる特徴及び利点が、添付図面に示されたように、以下の、本発明の好ましい具体例の詳細な記載より明らかになるだろう。

図１は、本発明の被覆基体の製造に用いられるイオンビーム装置を図解する線図である。

発明の詳細な説明

本発明の方法は、下記（1）～（8）を提供することにより、従来技術に関連する不都合及び欠点を実質的に減少又は除去する。

（1）金属、セラミック、ガラス及びプラスチックを含有する、様々な基体への高い耐摩耗性コーティングの蒸着；

（2）レンズ等の光学的に透明なプラスチック基体への高度に光学的に透明で高い耐摩耗性コーティングの蒸着；

（3）基体の電気伝導性と厚みとに依存しない、高い耐摩耗性コーティングの蒸着；

（4）層厚み及びコーティングの均一性が高い精度で再現性を制御されている、基体表面への保護、耐摩耗性コーティングの蒸着、

（5）高い再現性及び信頼性の耐摩耗性コーティングの塗布；

（6）容易に、広い面積にスケールアップでき、大量生産において高い処理能力を有する；

（7）基体が、特定の材料又は形態に制限されない方法；及び

（8）正常の、又は厳しい使用条件の際に、摩耗、すり減り及び腐食の損傷から基体を保護し、基体の耐用年数を延長させる。

本発明のコーティングを製造するためのイオンビーム蒸着方法が種々の基体、特に柔軟な光学的レンズの顕著な特性を生産することが、予期せず見出された。先行技術と対比した

顕著な特性は、臨界的な特徴、及び以下に列記した属性の結合の結果である。本発明の方法は、以下の特性を有する。

（1）形態、電流及びエネルギーを制御したイオンビームを用いて基体をスパッターエッチングすることにより原子的清浄表面を得る困難性の克服。イオンビームの「形態」は、静電又は磁場でビームを焦点制御される。このように、ビームは、製造される基体に最大の利用を供給する。表面汚染物質層の除去の際に、硬度の繰り返し且つ予想可能な速度での、１％の範囲内のイオンビーム電流及びビームエネルギーの制御が達成できることが、見出された。更に、イオンビームスパッターエッチング工程は、高い真空状態（コーティングシステム中の残留ガスのある表面の酸化又は汚染は無視できるようなもの）で行われる。最後に、装置の形態は容易に構成され、スパッター汚染物が真空チャンバーの壁に蒸着され、それらは、スパッターエッチングされると、表面部分に再蒸着されるわけではない。

（2）コーティングの蒸着前に、原子的に清浄した表面をイオンビームで蒸着することによって、保護するイオンビームの優れた接着性がひきおこされる。最もよい適用においては、蒸着された保護層はケイ素を含有する。コーティングの最上層における適用はケイ素を含有しておらず、接着性は、例えば、ＤＬＣ等のコーティングと基体との間に接着性を向上させる層を用いることにより向上する。いずれにせよ、基体の最大の接着性を達成するために、イオンビームスパッターエッチング工程の達成の直後に、イオンビーム蒸着層を蒸着するのが好ましい。イオンビームスパッターエッチング工程の直後のコーティング層の蒸着は、スパッターエッチングされた表面と、真空チャンバーの残留ガス又は他の汚染物質との再汚染の可能性を最小にする。シリコン含有層は、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、オキシ窒化ケイ素、炭化ケイ素、オキシ炭化ケイ素、炭化窒素ケイ素、いわゆるシリコン含有ＤＬＣ、これらの混合物及びこれらの化合物等の様々な非晶材料を含有する。それぞれのシリコン含有中間層は水素を含有していてもよい。

（3）本発明の方法によって蒸着されたコーティングにおける過剰の圧縮応力の制御及び最小化は、高い接着性コーティングの蒸着を許容する。

（4）高密度イオンビーム保護コーティングを製造する。これは、コーティングを、水蒸気及び酸素に対する優れた障壁とする。先行技術と対比し、イオンビーム蒸着されたコーティングの高密度は、フィルム製造に際しての極端に高いイオン照射の程度に起因する。

（5）層厚みによって変化しない特性を有するコーティングの製造が、ＲＦプラズマ蒸着法の先行技術の変わりに見出された。この属性は、コーティング蒸着工程が中性に荷電したイオンビームによって行われるために達成される。中性に荷電したイオンビーム蒸着法は、工程に対する妨害のない複雑な形態のある部分のコーティングを許容する。形態が変化する部分が、蒸着状態に対する不利な影響なしで、単層のコーティングの範囲内でコーティングされる。例えば、様々な大きさのレンズは一度の作業で同一のコーティング材料で容易にコーティングされる。コーティングのための基体の固定の容易さは、本発明の極めて重要な技術的利点及び顕著な特徴的なの１つである。

（6）電気伝導体及び電気絶縁体材料を含有する全ての部分のコーティングは同一の高質のコーティングである。プラズマ蒸着法の場合、異なる特性のＤＬＣコーティングは、部分が電気伝導体又は電気絶縁体の何れで覆われているか、及び基体と真空チャンバーとの電気的接続に依存して、同じ基体の異なる場所に蒸着されるかもしれない。基体の伝導性は、本発明のイオンビーム蒸着コーティングの性質の影響を及ぼさず、先行技術のプラズマ蒸着法と非常に対照的である。

（7）バッチ間のコーティング特性の最小の変動の達成。

イオンエネルギー、イオン電流密度、ガス流量及び蒸着チャンバー圧力等の工程パラメーターは、本発明のイオンビーム法において大いに衝撃を和らげられ、これらの工程パラメーターは１％の範囲内で正確に制御され高程度に再現されるので、問題となる。更に、工程の終点のコーティングの厚みは容易に決められ、再現性がある。

（8）部分間の厚みの均一性が得られる。即ち、２％未満の変化が達成される。これは、動き、即ち回転及び／又は惑星運動を含んでいる商業的に得られる基体ホルダーを有する

本発明の方法の適合性のために問題である。
（9）大きいスケールのイオンビーム源は商業的に得られるので、大量生産に適合したスケールアップが容易である。例えば、商業的に得られる３８ｃｍのイオンビーム源は同時に±２％未満の全ての部分に亘って厚み変化のある４枚の４５．７２ｃｍ（１８インチ）直径のプラテンを同時にＤＬＣコーティング蒸着することに用いられている。同様のイオンビーム源システムが、本発明の方法を実施するために用いられる。耐摩耗性コーティングの塗布のためのプラズマ蒸着システムはこのスケールでは現在市販されていない。
本発明の好ましい具体例を実施するための装置を概略的に図１に示す。コーティング工程は、この分野で知られている技術に従って構成される高度真空チャンバー１内で行う。真空チャンバー１は、間に合わせの真空ポンプ（図示せず）による第１のポンプ、及びそれに続く高度の真空ポンプ２によるポンプ操作により、高度に真空にされる。ポンプ２は拡散ポンプ、ターボモレキュラーポンプ（turbomolecular pump）、低温ポンプ（cryopump）、又はこの分野で周知の高度真空ポンプであることができる。極低温に冷却されたコイルと共に拡散ポンプを用いることは、本発明の高度の真空ポンプ操作にとって好ましい。炭素吸着剤と共に低温ポンプを用いることは、他の高度真空ポンプよりも、いくぶん不利である。なぜなら、このような低温ポンプは、本発明の方法において用いられるイオンビーム源による水素の発生能力が低いからである。水素の低発生能力は、頻繁に、低温ポンプ中に吸着剤を再生させる必要とする結果を招く。
本発明の製品の好ましい製造方法は、バッチタイプの真空蒸着システム、ロードロック蒸着システム又はインライン工程真空蒸着チャンバーで実施することができる。上記バッチタイプの真空蒸着システムにおいては、主要な真空チャンバーが脱気され、一群の部品の蒸着後にチャンバーは大気圧にもどされる。上記ロードロック蒸着システムにおいては、主要な真空蒸着チャンバーは常時減圧下に維持されるが、被覆されるべき一群の部品が真空－空気ロードロックを通じて蒸着ゾーンの中及び外を往復する。上記インライン工程真空蒸着チャンバーにおいては、一群の部品が、異なるポンプゾーンを通じて大気から蒸着チャンバーに流入し、異なるポンプゾーンを通じて大気圧に戻る。
コーティングすべき基体を基体ホルダー３上に配置して傾け、簡単に回転させ、惑星運動をさせるか、又はそれらを同時に行う。コーティングレンズの製造においては、半球形惑星ホルダーが用いられる。基体ホルダーは、垂直方向又は水平方向、又はそれらの間の何れの角度にも置かれる。垂直方向は、基体の粒子汚染を最小にするので好ましいが、もし、真空ポンプの低い混乱及び注意深いチャンバーの保守等の特別の予防措置が行われるなら、基体は水平方向に配置され、重力によって支えられる。水平方向の配置は、容易に固定することができない小さい基体を容易に固定できるという観点から有利である。この水平方向の幾何学は、最も容易に、図１のイラストを１～９０°で回転させることによって目に見ることができる。
蒸着に先んじて、基体について、イオンビーム源４から生じた強力イオンビームでイオンビームスパッターエッチングを行う。イオンビーム源４は、この分野で周知のいかなるイオンビーム源でもよく、Kaufman型直流放電イオン源、高周波又はプラズマ放電イオン源、マイクロ波電子サイクロトロン共鳴イオン源が含まれ、それぞれは、１、２又は３のグリッドを有し、又は、米国特許第４,８６２,０３２号明細書のHall Accelerator and End Hallイオン源等のグリッドのないものが含まれる。記述されたものは、本明細書において参考文献として組み込まれる。イオンビームは、典型的にはニュートラライザー（neutralizer）（図示せず）中へ電子を導入することにより中性に荷電しており、熱電子フィラメント、プラズマ橋、くぼみ陰極又はこの分野で周知の他の型のものである。
イオンビーム源４は、イオン源プラズマチャンバー内に直接ガスを導入するための入り口５及び６を供給される。５は、スパッターエッチングに用いられるアルゴン、クリプトン及びキセノン等の不活性ガスの導入のために用いられる。更に、スパッターエッチングの段階において、酸素は、入口６に導入されるかもしれず、独立に用いられるか、化学的に補助的なスパッターエッチング、例えばプラスチック基体を供給するために不活性ガスと混合される。入口６は、コーティング蒸着に用いられる炭化水素（メタン、アセチレン、

シクロヘキサン）、シロキサン、シラザン、酸素、窒素、アンモニア、及び同様のガスの導入のために用いられる。コーティング蒸着に際し、活性ガスは、得られたコーティングの性質を修飾しイオン源の安定性を向上させるために、不活性ガスと混合される。活性ガスも、また、イオン源プラズマチャンバーから離れて導入されるが、入口７によってイオンビームに導入することもできる。入口７は、反応ガスの導入のための多数の穴を含有するか、または、ガス分布輪になっていることもできる。最後に、例えば、酸素及びアンモニア等の蒸着に用いる活性ガスは、入口８によって基体上に、又は基体の近くに、又は入口９によってチャンバー内に導入される。入口８によって導入された活性ガスは、蒸着の際のコーティング表面における化学反応によってコーティングの性質を修飾する。

更に、蒸着速度及びコーティング機の処理能力を向上させるため、多数のイオン源４が利用され、同時に操作される。イオン源の操作は、異なるコーティング材料がそれぞれのイオン源から蒸着されるように、そのケースによって配列することができる。米国特許第４，４９０，２２９明細書に記述されたように、付加的なイオン源（図示せず）を、フィルムの性質を変化させるために、コーティング蒸着の際に基質をいっしょに攻撃させるために用いることができる。

本発明の方法においては、残留炭化水素及び他の汚染物等の汚染物質を、製造し処理すべき基体から除去するために、先ず、基体を化学洗浄する。超音波洗浄、又はこの分野で知られている水性洗剤が効果的である。洗浄操作の詳細は、製造及びそれに続く処理の後に残る汚染の性質に依存する。化学洗浄工程が、表面の汚染物質及び残留物を取り除くことに効果的であること、また、コーティングの結果として生じる接着性が乏しいことは重大である。

工程の第２段階において、基体を真空チャンバー内に挿入し、チャンバー内の空気を脱気する。典型的には、真空チャンバー内を１×１０^{-5}Torr以下の圧力にまで真空とし、チャンバー内の水蒸気及び他の汚染物質の除去を確実にする。けれども、次の工程の開始に先んじて達成すべき必要な真空の程度は、実験によって決定されるべきである。真空の正確な程度は、基体材料の性質、スパッターエッチングの速度、真空チャンバー内の残留ガスの構成、及びコーティング処理に依存する。必要以上に低圧まで真空とするのは好ましくなく、処理を遅くし、コーティングシステムの処理能力を減少させる。

工程の第３段階において、基体表面は、例えば、炭化水素、表面酸化物及び第１段階で除去されない好ましくない材料等の残留汚染物質を除去するため、及び表面を活性化するために、強力イオンの衝撃を加えられるか、又は反応種にさらされる。「イオンビーム」なる用語においては、それは、基体からはなれたプラズマから生成されるイオンのビームを意図する。イオンは、プラズマから多種の技術、例えば、Kaufman型イオン原等の用イオン抽出を促進するバイアスである静電グリッド、又はEnd Hall型イオン源及びHallアクセレーター等の静電バイで結合する磁場等によって抽出することができるが、これらに限定されない。抽出後、イオンは、イオン（プラズマ）源と基体との電位の相違によって（典型的には設置された電位において又は近くで）、イオン源から基体に向けられる。イオンビームは典型的には多種の可能な源から得られる電子によって中性に荷電し、該源としては、熱電子熱フィラメント、プラズマ橋中和剤が含まれるが、これらに限定されない。イオンビームの中性荷電は、基体の電位が維持されるので、非常に安定な方法で電気的に絶縁の基体の処理を許容する。本発明における基体周囲の蒸着域における典型的な圧力は約１０^{-6}Torr～約５×１０^{-3}Torrの範囲であり、イオン－ガス衝突を最小化し、その結果、高密度で高度なコーティングの形成に必要なイオン照射の高エネルギーが維持される。この基体表面のスパッターエッチングは、基体表面及びコーティング層の間の高い接着力を達成するために必要である。スパッターエッチングは、アルゴン、キセノン及びクリプトン等の不活性ガスで行われる。更に、表面活性化を補助するためにイオンビームに、水素又は酸素を加えることができる。スパッターエッチング源ガスが異なる多種の方法、イオン源のプラズマチャンバーへの直接導入、直接導入ではないイオン源に接近した導入等の方法で導入される。即ち、入り口７を通した導入、入り口９を通し真空チャンバーの裏面からの、源から離れた位置からの導入等がある。典型的には、能率的且つ迅速なイオンス

パッターエッチングを達成するためには、イオンエネルギーは２０ｅＶより大きい。２０００ｅＶのような高いイオンエネルギーが用いられるが、５００ｅＶ未満のイオンエネルギーは表面に、最小量の原子スケールの損傷を生じる。
基体表面をスパッターエッチングした直後に、Ｃ、Ｓｉ、Ｈ、Ｏ、Ｎ又はこれらの原子のサブグループの２又はそれ以上を含むイオンビームによって、基体上にコーティング層を蒸着させる。イオンビームは、Ｃ、Ｓｉ、Ｈ、Ｏ、Ｎ又はこれらの原子のサブグループの２又はそれ以上を含む前駆体ガスを、イオン源プラズマ、イオン源プラズマの近く、又はイオン源から離れて導入することによって形成される。前駆体ガスは、例えば、他の不活性ガス（例えば、アルゴン）と混合されてもよい。前駆体ガスは、イオン源プラズマ中又はイオンビーム中で活性化される。活性化の例は、単純な電子刺激、イオン化、他の種との化学反応、電子的に刺激されるイオン及び中性原子、電子的に刺激される単純なイオン種又は中性種への分解を含むが、それらに限定されない。イオンは、電子の追加によって中性に荷電した形式で遠隔のプラズマから抽出される。それから、活性化された前駆体種のいくつかは、コーティングされるべき基体の表面で濃縮される。イオンは、約１０～約１５００ｅＶのエネルギーによってコーティングされる表面を攻撃する。イオン衝突エネルギーは、イオンの起源点及び試料の間の電界、基体上のイオンの衝突に先立つイオン及び他のイオン性又は中性種との間に生ずる衝突によるエネルギーの消失に依存する。他の活性化種も基体表面で濃縮されるかもしれない。中性種は、中性起源に依存する、多種のエネルギー（熱から１００ｅＶまで）によって、表面を攻撃するだろう。高度の強力蒸着工程は、高度の接着力、高密度及び硬度のコーティングを基体表面上に生じさせる。密度、硬度及びコーティングの他の性質は、全て、使用した前駆体ガスと同様に、蒸着工程のエネルギーに依存する。
以下は、イオンビーム蒸着された耐摩耗性コーティングのいくつかの異なる形態を記述する。最も簡単なケースでは、コーティング工程中に蒸着条件を変化させず、結果として単層コーティングとなる。層の厚みは、適用によって要求される耐摩耗性の程度によって決まるが、約５０Å～約１００ミクロンである。一般的に、厚いコーティングは、大きい耐摩耗性を付与する。
第２のケースでは、基体上に複数の層を供給するのが好ましい。この状態の１つの例は、非反射コーティングを有するプラスチック製眼科用レンズである。このケースでは、厚く、透明なコーティングが、先ず耐摩耗性を供給するために蒸着される。本発明の方法を用いて、異なる屈折率を有する材料は、前駆体ガスの組成又はイオンビームのエネルギー等の蒸着条件を変えることにより、容易に製造される。厚い層の正確な厚さ及び屈折率を充分に変化させることにより、非反射プラスチックレンズ製品は製造される。異なる屈折率を有する同一のタイプの材料を用いることは、特定の反射する色、例えば、先行技術で知られている技術を用いることによって、４分の１波長のデザインをすることができる。
第３のケースは、高度、耐摩耗性又は低摩擦層が基体に良く接着しない状態で適用できる。この状態では、第１の接着促進層又は中間層を用いるのが好ましい。このような層は、耐摩耗性又は低摩擦層の基体への化学結合を向上し、又はフィルム引張を減少し基体への接着性を向上させるために、異なる前駆体ガス又は異なる蒸着条件を利用する。従って、第１の層は基体とよく接着し、それに続いて、耐摩耗性層は第１の層によく接着する。この状態においては、薄い（１ミクロン未満）の接着促進層は典型的に厚い（約２～約１００ミクロン）の耐摩耗性最上層とともに用いられる。
薄く、耐摩耗性層が基体と良く接着するが、低摩擦等の特性を欠き、そのため１又はそれ以上の付加的層が必要であるような、他のケースがある。この状態の例は、Kimockら、米国特許第5,268,217号明細書で、耐摩耗性ガラス製バーコードスキャナーウインドウについて議論されている。この製品について、殆どの状態で耐摩耗性を示す、厚く、高度で、オキシ窒化ケイ素を含有する層材料が用いられている。ガラス片をオキシ窒化ケイ素層とこすると、ガラスとオキシ窒化ケイ素との間の高摩擦によるコーティング表面のガラス破片が残留する。もし、低摩擦ＤＬＣ又は他の低摩擦材料をオキシ窒化ケイ素に蒸着すると、ガラスとこすっても表面にガラス破片は残留しない。本発明は、接着層、厚く、耐摩耗

性の層、例えば、オキシ窒化ケイ素、及び低摩擦ＤＬＣ層の蒸着に用いられる。更に、ＤＬＣは、他の公知の方法で蒸着される。結局、窒化ホウ素、酸化すずチタニウム、酸化アルミニウム及び酸化ジルコニウム等の他の低摩擦上層を用いることができる。

ＤＬＣは最高の耐摩耗性材料である。従って、本発明のコーティングは、ＤＬＣのために優れた接着層となる。ＤＬＣ層の蒸着前に基体上に蒸着されるケイ素原子を含有する材料の中間層の蒸着が、最高の耐摩耗性を有し、高い接着性を有するＤＬＣ層となることが見出された。中間層材料中のケイ素原子とＤＬＣ層中の炭素原子との反応が、優れた接着性を示すのに重要であると一般的に信じられている。ケイ素、及び水素、酸素、炭素及び窒素原子の１又はそれ以上を含有する中間層の蒸着は、上記原子を含有するガスの上でイオン源４を操作することにより本発明に従って実施される。例えば、イオン源４は、ケイ素、炭素及び水素を含有する中間層を生成するために、ジエチルシランガス上でイオン源４を操作することができる。中間層の厚みは、典型的には、約１０Å～１ミクロンの範囲である。

本発明のケイ素含有層が、下記の原子の組み合わせを含有することは前もって言及される。即ち、Ｓｉ及びＣ；Ｓｉ、Ｃ及びＨ；Ｓｉ及びＮ；Ｓｉ、Ｎ及びＨ；Ｓｉ及びＯ；Ｓｉ、Ｏ及びＨ；Ｓｉ、Ｏ及びＮ；Ｓｉ、Ｏ、Ｎ及びＨ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ及Ｏ；Ｓｉ、Ｃ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ及びＯ；Ｓｉ、Ｏ、Ｃ及びＮ；Ｓｉ、Ｃ、Ｈ、Ｏ及びＮが、非晶質の炭化ケイ素、窒素ケイ素、酸化ケイ素、オキシ窒化ケイ素、これらの混合物、及び炭化窒化ケイ素、オキシ炭化ケイ素及びオキシ炭化窒化ケイ素等の化学的結合物等の名で言及される。窒化ケイ素については、ケイ素原子及び炭素原子から、あるいは、及び水素原子からなる材料を含むであろう。ケイ素及び炭素の理論的及び非理論的な量は、この炭化ケイ素材料の定義に含まれる。窒化ケイ素については、ケイ素原子及び窒素原子、あるいは及び水素原子からなる材料を含むであろう。ケイ素及び窒素の理論的及び非理論的な量は、この窒化ケイ素材料の定義に含まれる。酸化ケイ素については、ケイ素及び酸素、あるいは及び水素からなる材料を含むであろう。オキシ窒化ケイ素については、ケイ素、酸素及び窒素、あるいは及び水素からなる材料を含むであろう。化学式$SiO_xN_yH_z$で定義される材料は、このオキシ窒化ケイ素材料の定義に含まれると考えられる。本発明の方法で蒸着された非晶しつのオキシ炭化ケイ素（Ｓｉ、Ｏ、Ｃ、Ｈ）及びオキシ炭化窒化ケイ素（Ｓｉ、Ｏ、Ｃ、Ｎ及びＨ）材料は、プラスチック基体の耐摩耗性コーティングとして特に有利である。

真空チャンバーの残留ガス又は他の汚染物質で中間層表面の再汚染の可能性を最小にする接着促進層の蒸着の直後にＤＬＣ層を蒸着させるのは好都合である。イオンビーム蒸着されたＤＬＣ層の厚みは約５０Å～約１００ミクロンの間であることができる。５０Åオーダーの、薄いＤＬＣコーティングはＤＬＣ層の主要な機能が低摩擦表面又は化学保護を供給するのに有用である。厳格な摩耗からの保護が必要な場合は、厚いＤＬＣ層が有用である。

本発明のＤＬＣコーティングの形成には、いくつかのイオンビーム蒸着法が用いられ、前記米国特許第４,４９０,２２９号明細書に記載の直接イオンビーム蒸着、及びイオン補助直接イオンビーム蒸着が挙げられる。

本発明のために、工程を簡便にし、迅速な蒸着をし、大量生産のスケールアップを容易にするためには、炭化水素ガスからの直接イオンビーム蒸着は最も好ましい方法である。メタン又はシクロヘキサンは、炭化水素源ガスとして好ましいが、アセチレン、ブタン及びベンゼン等の炭化水素ガスも同様に用いることができる。ＤＬＣフィルムの特性を修飾するために、水素、及びアルゴン、クリプトン及びキセノン等の不活性ガスをイオン源プラズマに導入することができる。ＤＬＣ蒸着において用いられるイオンエネルギーは、約２０ｅＶ～約１０００ｅＶの範囲である。蒸着の際の基体の加熱を最小にするために、イオンエネルギーは２０ｅＶ～３００ｅｖの範囲が最も好ましい。

いったん、最上コーティング層の厚みの選択が行われると、基体上の蒸着工程が終了し、真空チャンバーの圧力が大気圧まで上昇し、コーティングされた基体が真空チャンバーから取り出される。

以下に示す実施例は、本発明の方法の優れた性能を説明する。実施例は、説明のためだけであって、どんな場合でも、請求の範囲を制限することを意味しない。

比較例Ａ

直径７.６２ｃｍ（３インチ）のＳｉ（００１）ウェハー及び２.５４ｃｍ（１インチ）×２.５４ｃｍ（１インチ）の石英ガラス片をイソプロピルアルコールで洗浄し、窒素ガスで乾燥し、カプトンテープ（Kapton tape）でグラファイトディスクにのせた。グラファイトプレートを２５.４ｃｍ（１０インチ）直径の拡散ポンプによりステンレス鋼真空チャンバーに導入し、真空チャンバーを９.２×１０$^{-6}$Torrの圧力に減圧した。基体を、陽極電位が１７２ボルト、陽極電流が１.０８アンペアのEnd Hallイオン源（MarkII Commonwealth Scientificとして製造されたもの）から生成したアルゴンイオンビームで、５ｓｃｃｍのアルゴンを用いて１分間スパッターエッチングを行った。アルゴンガスをイオン源のプラズマチャンバー内に直接導入した。チャンバー内の圧力は７.４×１０$^{-5}$Torrであった。電子源として熱フィラメントを用いた。スパッターエッチング後、イオン源のプラズマチャンバー内にメタンガスを１０ｓｃｃｍの流量で直接導入し、６.６×１０$^{-5}$Torrの圧力とした。陽極電位は１７２ボルトであり、陽極電流は１.０８アンペアであった。この条件で５分間操作した後、固定された２８８０ÅのＤＬＣコーティングを蒸着した。圧縮応力は１.５×１０^{10}dyne/cm^{2}であった。石英ガラス基体のコーティングは可視光で見ると、茶色であった。

比較例Ｂ

直径７.６２ｃｍ（３インチ）のＳｉ（００１）ウェハー及び２.５４ｃｍ（１インチ）×２.５４ｃｍ（１インチ）の石英ガラス片をイソプロピルアルコールで洗浄し、窒素ガスで乾燥し、カプトンテープ（Kapton tape）でグラファイトディスクにのせた。グラファイトプレートを２５.４ｃｍ（１０インチ）直径の拡散ポンプによりステンレス鋼真空チャンバーに導入し、真空チャンバーを２.３×１０$^{-6}$Torrの圧力に減圧した。基体を試料を、陽極電位が１７０ボルト、陽極電流が１.２５アンペアのEnd Hallイオン源（MarkII Commonwealth Scientificとして製造されたもの）から生成したアルゴンイオンビームで、５ｓｃｃｍのアルゴンを用いて２分間スパッターエッチングを行った。アルゴンガスをイオン源のプラズマチャンバー内に直接導入した。チャンバー内の圧力は４.８×１０$^{-5}$Torrであった。電子源として熱フィラメントを用いた。スパッターエッチング後、アルゴンを止め、イオン源のプラズマチャンバー内にシクロヘキサンガスを直接導入し、１.４×１０$^{-4}$Torrの圧力とした。陽極電位は２６.６ボルトであり、陽極電流は１アンペアであった。この条件で１５分間操作した後、固定された２６５０ÅのＤＬＣコーティングを蒸着した。圧縮応力は３.６×１０^{9}dyne/cm^{2}であった。石英ガラス基体のコーティングは可視光で見るとき黄色であった。

比較例Ｃ

直径７.６２ｃｍ（３インチ）のＳｉ（００１）ウェハー及び２.５４ｃｍ（１インチ）×２.５４ｃｍ（１インチ）の石英ガラス片をイソプロピルアルコールで洗浄し、窒素ガスで乾燥し、カプトンテープ（Kapton tape）でグラファイトディスクにのせた。グラファイトプレートを２５.４ｃｍ（１０インチ）直径の拡散ポンプによりステンレス鋼真空チャンバーに導入し、真空チャンバーを２.５×１０$^{-6}$Torrの圧力に減圧した。基体を試料を、陽極電位が１６０ボルト、陽極電流が０.９８アンペアのEnd Hallイオン源（MarkII Commonwealth Scientificとして製造されたもの）から生成したアルゴンイオンビームで、６.４ｓｃｃｍのアルゴンを用いて２分間スパッターエッチングを行った。チャンバー内の圧力は２.１×１０$^{-5}$Torrであった。電子源として熱フィラメントを用いた。スパッターエッチングが完了した後、イオン源のプラズマチャンバー内にテトラメチルシクロテトラシロキサンを導入し、アルゴンを止め、チャンバー内の圧力を６.７×１０$^{-5}$Torrとした。イオン源を陽極電流１.５６アンペアにおける陽極電位１００ボルトで処理した（イオンビーム電流は約０.３１アンペア）。この条件で４分間操作した後、イオン源を止め、冷却し、チャンバーを排出した。蒸着が固定されたコーティングは３７７５Åの厚みであり、コーティングの圧縮応力は１.０５×１０^{10}dynes/cm^{2}であった。蒸着速度は約９

４５Å／分であった。コーティングは可視光に対して透明であり、屈折率は１.８であった。

実施例Ｄ

２.５４ｃｍ（１インチ）×２.５４ｃｍ（１インチ）の石英ガラス片、ＣＲ－３９レンズ、５.０８ｃｍ（２インチ）×５.０８ｃｍ（２インチ）×０.３１７５ｃｍ（０.１２５インチ）のＣＲ－３９試料、５.０８ｃｍ（２インチ）×５.０８ｃｍ（２インチ）×０.３１７５ｃｍ（０.１２５インチ）のポリカーボネート試料、及びケイ素片を全てイソプロピルアルコールで洗浄し、窒素で乾燥した。試料を２５.４ｃｍ（１０インチ）直径の拡散ポンプによりステンレス鋼真空チャンバーに導入し、真空チャンバーを2.4×10^{-6}Torrの圧力に減圧した。基体を試料を、陽極電位が１５０ボルト、陽極電流が１.０２アンペアのEnd Hallイオン源（MarkII Commonwealth Scientificとして製造されたもの）から生成したアルゴンイオンビームで、４.７ｓｃｃｍのアルゴンを用いて１０分間スパッターエッチングを行った。アルゴンガスを、イオン源のプラズマチャンバー内に直接導入した。チャンバー内の圧力は1.1×10^{-4}Torrであった。スパッターエッチング後、アルゴンガスを３７.５ｓｃｃｍに増加し、陽極電位を５０ボルトまで減少した。ヘキサメチルジシロキサン蒸気を、イオン源プラズマの約２.５４ｃｍ（１インチ）下流に位置するノズルを通してアルゴンイオンビームに導入した。イオン源を５.１０アンペアの陽極電流で操作した。この条件で３０分間操作した後、２５００Å厚みの固定コーティングが得られた。可視光で、石英ガラス上には黄色の色が現れた。

実施例Ｅ

２.５４ｃｍ（１インチ）×２.５４ｃｍ（１インチ）の石英ガラス、ＣＲ－３９レンズ、５.０８ｃｍ（２インチ）×５.０８ｃｍ（２インチ）×０.３１７５ｃｍ（０.１２５インチ）のＣＲ－３９試料、５.０８ｃｍ（２インチ）×５.０８ｃｍ（２インチ）×０.３１７５ｃｍ（０.１２５インチ）のポリカーボネート試料、及びケイ素片を、全てイソプロピルアルコールで洗浄し、窒素で乾燥した。試料を２５.４ｃｍ（１０インチ）直径の拡散ポンプによりステンレス鋼真空チャンバーに導入し、真空チャンバーを2×10^{-5}Torrの圧力に減圧した。基体を試料を、陽極電位が１１５ボルト、陽極電流が３.５６アンペアのEnd Hallイオン源（MarkII Commonwealth Scientificとして製造されたもの）から生成したアルゴンイオンビームで、１４ｓｃｃｍのアルゴンを用いて１０分間スパッターエッチングを行った。チャンバー内の圧力は2.5×10^{-4}Torrであった。電子源は３ｓｃｃｍのアルゴンガスで操作される中空陰極であった。スパッターエッチング後、アルゴンガスを７ｓｃｃｍに減少し、陽極電位を６７ボルトまで減少させ、ヘキサメチルジシラザンを、イオン源プラズマの約２.５４ｃｍ（１インチ）下流に位置するノズルを通してアルゴンイオンビームに導入した。イオン源を５.１アンペアの電流で操作し、蒸着を３０分間続けた。チャンバー内の圧力は1.1×10^{-3}Torrであった。固定された、２.１ミクロン厚みのフィルムが得られ、それは、可視光で見ると、非常に透明で水白であった。

比較例Ｆ

２.５４ｃｍ（１インチ）×２.５４ｃｍ（１インチ）の石英ガラス片及び７.６２ｃｍ（３インチ）直径のＳｉ（００１）ウェハーをイソプロピルアルコオールで洗浄し窒素ガスで乾燥した。試料を１５.２４ｃｍ（６インチ）直径のグラファイトプレートにのせ、ステンレス鋼真空チャンバーに導入し、２５.４ｃｍ（１０インチ）直径の拡散ポンプを用いて1.3×10^{-5}Torrの圧力に減圧した。試料を、１１ｃｍ直径のグリッドを有するKaufman型イオン源中で生成したアルゴンイオンビームで、５００ｅＶ、１３７ミリアンペアで、３０分間スパッターエッチングを行った。基体をスパッターエッチングし、アルゴンを止めた後、テトラエトキシシランをイオン源中に導入した。イオン源を、陽極電位５００ボルト、ビーム電流６２ミリアンペアで操作した。固定された、２３００Å厚みのコーティングが蒸着された。圧縮応力は6.1×10^{9}dynes/cm^{2}であった。可視光で、コーティングは黄色に見えた。

実施例Ｇ

５.０８ｃｍ（２インチ）×５.０８ｃｍ（２インチ）×０.３１７５ｃｍ（０.１２５イン

チ）のＣＲ－３９平板基板、ＣＲ－３９レンズ、５．０８ｃｍ（２インチ）×５．０８ｃｍ（２インチ）×０．３１７５ｃｍ（０．１２５インチ）のポリカーボネート基体及び７．６２ｃｍ（３インチ）直径のＳｉ（００１）ウェハーをイソプロパノール中で超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥した。試料を、カプトンテープ（Kapton tape）で直径４５．７２ｃｍ（１８インチ）のアルミニウムプレートにのせ、該プレートをステンレス鋼真空チャンバーに導入し、２５．４ｃｍ（１０インチ）直径の拡散ポンプにより真空チャンバーを４．４×10^{-5}Torrの圧力に減圧した。試料を、イオン源のプラズマチャンバーに直接導入する１０ｓｃｃｍのアルゴンガスを用いて、End Hallイオン源（上記実施例で用いた）で生成したアルゴンイオンビームで５分間スパッターエッチングを行った。陽極電位は、電流が５．８アンペアである間３０ボルトであった。End Hallイオン源の電子源は、３ｓｃｃｍのアルゴンガスで操作される中空陰極であった。基体をスパッターエッチングした後、約１６ｓｃｃｍのオクタメチルシクロテトラシロキサンを、イオン源の約２．５４ｃｍ（１インチ）下流に位置するノズルを通してイオンビーム内に導入した。陽極電位は、５８ボルトであり、陽極電流は５．８アンペアであった。この条件で３．５分間操作した後、１０ｓｃｃｍの酸素を導入した。更に３０秒間操作した後、酸素流量を３０ｓｃｃｍに増加した。更に３０秒後、酸素流量を５０ｓｃｃｍに増加した。更に３０秒後、酸素流量を７０ｓｃｃｍに増加し、アルゴンを止めた。陽極電位は５６ボルトであり、陽極電流は５．７２アンペアであった。チャンバー内の圧力は１．４４．５×10^{-3}Torrであった。イオン源プラズマ及びイオンビームは最初のオクタメチルシクロテトラシロキサンを導入して４０分後に消去した。チャンバーを大気圧までもどし、試料を取り出した。コーティングされた試料は可視光で見ると、透明であった。約５．５ミクロンのコーティングが試料上にエッチングされた。

コーティングの応力は７．７×10^{8}dynes/cm^{2}であった。ＣＲ－３９試料で測定した曇り度は０．４％未満であった。５．０８ｃｍ（２インチ）×５．０８ｃｍ（２インチ）×０．３１７５ｃｍ（０．１２５インチ）のコーティングされたＣＲ－３９をＣＳ－１０Ｆハンドル（全量１ｋｇ）で５００ｇ荷重を用いたテーバー摩耗試験器で試験を行った。５００サイクル後、曇り度の変化は０．６５％であった。同様の方法で試験したガラスは、５００サイクル後、曇り度の変化は０．６９％であった。コーティングはケイ素、酸素、炭素及び水素（Ｓｉ、Ｏ、Ｃ及びＨ）を含有していた。

実施例Ｈ

２枚のＣＲ－３９レンズ、及び２枚５．０８ｃｍ（２インチ）×５．０８ｃｍ（２インチ）×０．３１７５ｃｍ（０．１２５インチ）のＣＲ－３９片をイソプロパノール中超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥した。試料を、カプトンテープ（Kapton tape）を用いて直径４５．７２ｃｍ（１８インチ）のアルミニウムディスクにのせた。該プレートを直径２５．４ｃｍ（１０インチ）の拡散ポンプによりステンレス鋼真空チャンバーに導入した。該チャンバーを１．６×10^{-5}Torrの圧力に減圧した。試料を、イオン源のプラズマチャンバーに直接導入する１７．４ｓｃｃｍのアルゴンガスを用いて、陽極電位が８０ボルトで陽極電流が４．２２アンペアであるEnd Hallイオン源（上記実施例で用いた）で生成したアルゴンイオンビームで５分間スパッターエッチングを行った。End Hallイオン源の電子源は中空陰極であった。イオンビームをブロックするため、シャッターをイオン源及び基体の間に置き、１００ｓｃｃｍの酸素ガスをイオン源プラズマチャンバー内に導入し、アルゴンガスを止め、オクタメチルシクロテトラシロキサンをイオン源の約２．５４ｃｍ（１インチ）下流に位置するノズルを通してチャンバー内に導入した。陽極電位は７２ボルトであり、陽極電位は５．５７アンペアであった。該工程中の圧力は１．２５×10^{-3}Torrであった。この条件で７２分間操作した後、イオン源プラズマ及びイオンビームを止め、チャンバーを大気圧に戻し基体を取り出した。試料は可視光で見ると、透明であった。コーティングの厚みは７．６ミクロンであり、圧縮応力は５．７×10^{8}dynes/cm^{2}であった。コーティングの硬度（ナノインデンテーションによる測定）は３．４ＧＰａであった。参考として、同様の方法で測定した石英の硬度は１０ＧＰａであった。

比較例Ｉ

２片のケイ素と６片の合金基体とをトリクロロメタン中で、次いでイソプロパノール中で超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥した。試料を、カプトンテープ（Kapton tape）を用いて直径１５．２４ｃｍ（６インチ）のグラファイトプレートにのせた。該固定物を直径２５．４ｃｍ（１０インチ）の拡散ポンプによりステンレス鋼真空チャンバーに導入した。該チャンバーを１．０×１０$^{-5}$Torrの圧力に減圧した。試料を、陽極電位５００ボルト及び１３７ミリアンペアのビーム電流で６ｓｃｃｍのアルゴンで操作した１１ｃｍのKaufman型イオン源により生成したアルゴンイオンビームで２分間スパッターエッチングを行った。チャンバー内の圧力は１．３×１０$^{-4}$Torrであった。スパッターエッチング終了後、約２００ÅのＳｉ層が、Ｓｉターゲットからのイオンビームスパッタリングによってエッチングされた。７ｓｃｃｍのアルゴンガスで機能する５ｃｍのKaufman型イオン源からの１０００ｅＶ、０．１アンペアのイオンビームをＳｉターゲットをスパッターのために１．５分間用いた。Ｓｉ層を蒸着した後、１１ｃｍのイオン源が１２ｓｃｃｍのメタンガス及び約１２ｓｃｃｍのジエチルシランガスで、陽極電位５００ボルト及びビーム電流０．１８５アンペアで７１分間、操作された。チャンバー内の圧力は１．４×１０$^{-4}$Torrであった。イオン源プラズマ及びイオンビームを止め、チャンバーを大気圧に戻し、試料を取り出した。試料は、炭素、ケイ素及び水素を含有するコーティングで、２μｍの厚みにコーティングされていた。コーティングは、可視光で見ると、つやのある黒であり、ナノインデンテーション高度は１３Ｇｐａであった。

比較例Ｊ

５．０８ｃｍ（２インチ）×５．０８ｃｍ（２インチ）×０．９５２５ｃｍ（０．３７５インチ）の通常のフロートガラスを２枚イソプロパノール中で超音波洗浄した。次いで、該基体を、カプトンテープ（Kapton tape）でアルミニウムディスクにのせ、該ディスクをステンレス鋼真空チャンバーに導入した。チャンバーを５×１０$^{-6}$Torrの圧力に減圧した。試料を、イオン源のプラズマチャンバーに直接導入するのアルゴンガスを用いて、End Hallイオン源で生成したアルゴンイオンビームでスパッターエッチングを行った。試料は陽極電位５０ボルト及び陽極電流５アンペアで２分間スパッターエッチングを行った。アルゴンで機能するイオン源の電子源は中空陰極であり、チャンバー内圧力は５×１０$^{-4}$Torrである。スパッターエッチングを行った後、アルゴンを止め、５０ｓｃｃｍの酸素ガスをイオン源プラズマチャンバー内に導入した。更に、５０ｓｃｃｍのシランをイオン源から２．５４ｃｍ（１インチ）下流のノズルを通して導入した。陽極電位は５０ボルトであり、陽極電流は５アンペアであった。この条件は基体上に非晶SiO_2様フィルムのエッチングを与えた。この条件を３分間維持した。次いで、５０ｓｃｃｍのアンモニアガスをイオン源のプラズマチャンバーに導入し、酸素ガスの流量を５ｓｃｃｍに減少した。陽極電位は５０ボルトであり、陽極電流は５アンペアであった。この条件は、基体上にオキシ窒化ケイ素様材料を生産した。この条件で２時間操作した後、シラン、アンモニア及び酸素ガスの流れを止め、２０ｓｃｃｍのメタンガスをイオン源のプラズマチャンバーに導入する。陽極電位は５０ボルトであり、陽極電流は５アンペアであった。この条件は、基体上にＤＬＣコーティングを生産した。この条件で２分間操作した後、イオン源プラズマ及びイオンビームを止め、チャンバーを大気圧に戻し、コーティングされたガラスウインドウを取り出した。コーティングの合計厚みは５．５ミクロンであり、炭素、ケイ素、水素、酸素及び窒素を含有していた。試料は、可視光で見ると、大変明るい茶色であった。更に、コーティングの接着性、耐摩耗性及び化学耐性が優れていた。

上記実施例Ｊの工程は、非晶質酸化ケイ素様材料の第１層（２０００Å未満の厚み）、非結晶オキシ窒化ケイ素材料の第２層及びＤＬＣの薄い上層（２００Å厚み）のガラス基体を製造した。

実施例Ｋ

１枚のガラス及び１枚のポリシロキサンでコーティングされたポリカーボネートサングラスレンズをイソプロパノール中で超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥した。該レンズを、カプトンテープ（Kapton tape）でアルミニウムディスクにのせ、該ディスクをステンレス鋼真空チャンバーに導入した。チャンバーを５×１０$^{-6}$Torrの圧力に減圧した。試料を、イ

オン源のプラズマチャンバーに直接導入するアルゴンガスを用いて、End Hallイオン源（上記実施例で用いた）で生成したアルゴンイオンビームで、陽極電位５０ボルト、陽極電流５アンペアで２分間スパッターエッチングを行った。イオンビーム源のための電子源は、アルゴンガスで機能する中空陰極である。スパッターエッチングを行った後、アルゴンを止め、５０ｓｃｃｍの酸素ガスをイオン源プラズマチャンバー内に直接導入、５０ｓｃｃｍのシランをイオン源から２．５４ｃｍ（１インチ）下流のノズル１を通して導入した。陽極電位は５０ボルトであり、陽極電流は５アンペアであった。この条件は基体上に非晶二酸化ケイ素様材料の蒸着を与えた。この条件で２分間操作した後、シラン及び酸素ガスを止め、２０ｓｃｃｍのメタンガスをイオン源のプラズマチャンバー内に直接導入した。陽極電位は５０ボルトであり、陽極電流は５アンペアであった。これらの条件は、基体表面上にＤＬＣコーティングを製造した。この条件で１０分間操作した後、イオン源プラズマ及びイオンビームを止め、チャンバーを大気圧に戻し、レンズを取り出した。レンズは、可視光で見ると、金－茶反射色であった。コーティングの接着性、耐摩耗性及び化学耐性は優れている。

上記実施例Ｋの工程は、５００Å厚みの非晶二酸化ケイ素様中間層及び１０００Å厚みのＤＬＣ層を有するコーティングサングラスレンズを提供した。

実施例Ｌ

２枚の５．０８ｃｍ（２インチ）×５．０８ｃｍ（２インチ）×０．３１７５ｃｍ（０．１２５インチ）のＣＲ－３９の平らな基体、ＣＲ－３９レンズ、５．０８ｃｍ（２インチ）×５．０８ｃｍ（２インチ）×０．３１７５ｃｍ（０．１２５インチ）のポリカーボネート基体、２０．３２ｃｍ（８インチ）直径×０．３１７５ｃｍ（０．１２５インチ）厚みのポリカーボネート基体、及び７．６２ｃｍ（３インチ）直径のＳｉ（００１）ウェハーをイソプロパノール中超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥した。試料を、カプトンテープ（Kapton tape）で直径２１．５９ｃｍ（８．５インチ）のディスクにのせ、該ディスクをステンレス鋼真空チャンバーに導入し、直径２５．４ｃｍ（１０インチ）の拡散ポンプにより該チャンバーを5×10^{-6}Torrの圧力に減圧した。試料を、イオン源のプラズマチャンバーに直接導入する３ｓｃｃｍのアルゴンガスを用いて、End Hallイオン源（上記実施例で用いた）で生成したアルゴンイオンビームで２分間スパッターエッチングを行った。陽極電位は５０ボルトであり、陽極電流は５．６アンペアであった。End Hallイオン源の電子源は、３ｓｃｃｍのアルゴンガスで機能する中空陰極であった。スパッターエッチングを行った後、約１６ｓｃｃｍのオクタメチルシクロテトラシロキサンを、イオン源から２．５４ｃｍ（１インチ）下流のノズル１を通してアルゴンビームに導入した。陽極電位は５９ボルトであり、陽極電流は５．８アンペアであった（イオンビーム電流は約１．５アンペア）。この条件で３．０分間操作した後、７０ｓｃｃｍの酸素ガスをイオン源のプラズマチャンバー内に導入し、アルゴンガスの流量を０．０ｓｃｃｍに減少した。陽極電位は５７ボルトであり、陽極電流は５．７９アンペアであった（イオンビーム電流は約１．５アンペア）。チャンバー内の圧力は1.4×10^{-3}Torrであった。イオン源プラズマ及びイオンビームを、最初のオクタメチルシクロテトラシロキサンの導入から４０分後に止めた。チャンバーを大気圧にし、試料を取り出した。コーティングされた基体は可視光で見るとき透明であった。約４．８ミクロンのコーティングが基体上にエッチングされていた。

コーティングの応力は6.4×10^{8}dyne/cm^{2}であった。コーティングの微小割れのための引張ひずみは４点曲げ技術（four point bend technique）を用いて測定された。即ち、１ｃｍ×１０ｃｍの被覆されたポリカーボネート片を、２０．３２ｃｍ（８インチ）直径の円板に切断し、４点曲げ装置にのせた。試料をコーティングの微小割れが観察されるまで曲げた。曲率半径を測定し、ひずみを計算した。結果は、ひずみ対微小割れが２．１～２．２％であることを示す。

実施例Ｇ、Ｈ及びＬは、本発明は、プラスチック基体上に、ケイ素、炭素及び水素を含有する、高度な光学的透明、水白、低応力、接着性、硬度、耐摩耗性コーティングを高い蒸着速度で提供することを証明する。これらの材料の高いエッチング速度のためには、高いイオンビーム電流を生産する能力の故に、End Hall源が好ましいイオンビーム源である。

更に、これらの高いイオンビーム電流は低イオンビームエネルギーで生産され、基体の発熱を減少し、コーティングの他の有利な特質の原因となる。
本発明の好ましい具体例においては、約２～約５ＧＰａの範囲のナノインデンテーション硬度、及び約１％より大きいひずみ対微小割れを有するケイ素、酸素、炭素及び水素を含有するコーティングがエッチングされる。ケイ素、酸素、炭素及び水素を含有するコーティングは、同日出願の同時係属出願、Ser.No.(Docket No. 6051/52638)に詳細に示されており、その詳細は本明細書において参考文献として組み込まれる。ケイ素、炭素、酸素及び水素を含有するコーティングをプラスチック基体上に設けると、テーバー耐摩耗性試験の結果はガラスと均等になった。これらのコーティングは、向上した接着性を要求する光学的プラスチック基体（例えば、プラスチック製サングラス又は眼科用レンズ）の用途に特に有用である。実施例Ｅは、本発明が窒素を含有する同様なコーティングも製造できることを証明する。
それらを、非常に魅力的かつユニークにする、実施例Ｅ、Ｇ、Ｈ及びＬのコーティングの性質は、ポリカーボネート及びＣＲ－３９（典型的な硬度は０.２～０.３ＧＰａ）、又はポリマーコーティングより優れた硬度、及び高い微小割れのためのひずみである。構成的に、コーティングはSiO_2でなく、むしろ、炭素を意味のある量（５原子％より多く）含有し、そのため、ガラス又は石英コーティングに示されるような、脆い、割れの失敗を示さない。
これらの材料を製造するイオンビーム法の利用のユニークな利点は、ひずみ及び硬度の関係である。この分野においては、ひずみと硬度とがしばしば強い関係を有することが知られている。一般には、圧縮応力が大きいと、材料が硬度になる。酸素イオンビームにシロキサン前駆体を導入することによって製造されたＳｉ－Ｏ－Ｃ－Ｈ材料の場合は、シロキサン前駆体に対する酸素の比を増加することによってコーティングの硬度が増加し、同時に圧縮応力が減少することが見出された。この方法によれば、引張応力の下、又はストレスのない状態で硬度且つ耐摩耗性を有するコーティングを製造することが可能となる。これは、強力な蒸着工程の意外な結果、及びイオンビーム工程の重要な技術的利点である。硬度を増加させる圧縮応力の減少は、酸素イオンにより増大する表面、又はイオンビーム中の活性化酸素からの炭素のエッチングのためであると信じられている。蒸着されたコーティング中の炭素信号が、シロキサン前駆体の流量に対する酸素流量を増加させることによって減少することがEnergy Dispersive Spectroscopyによって観察された。硬度を増加させる圧縮応力の減少は、本発明のイオンビーム工程に特有である。
本発明の方法を用いると、低い基体温度を維持しながら高い蒸着速度を達成することができる。本発明は、非常に接着性であり且つ最高の耐摩耗性を有するコーティングを製造することができる。例えば、ガラスと同等の耐摩耗性を有するレンズ等のコーティングプラスチック基体を製造することができる。得られる高いコーティングの蒸着速度のために、本発明は経済的な製造方法を提供する。本発明の方法は、商業的に得られる装置を用いて、容易に大量生産のためのスケールアップをすることができる。
上記の記載から、この分野の通常の熟練者は、容易に、本発明が、光学的プラスチック等の多様な基体上に高い保護及び耐摩耗性のコーティングを製造する改良方法を提供することを確認できる。本発明の高度に重要な利点は、コーティングの高度の接着性、高度の耐摩耗性、及び大量生産の容易さ及び適応性を含有する。
本発明の精神及び範囲から離れないで、この分野の通常の熟練者が、種々の利用及び条件に適合するように種々の変化及び修飾をすることができる。そのような、これらの変化及び修正が適切であって、そして、以下の請求の範囲の完全な範囲を意図する。

【図１】

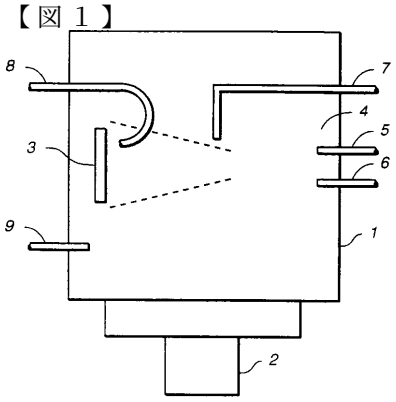

FIG._1

フロントページの続き

(74)代理人
弁理士 竹内 英人
(74)代理人
弁理士 今城 俊夫
(74)代理人
弁理士 小川 信夫
(74)代理人
弁理士 村社 厚夫
(74)代理人
弁理士 西島 孝喜
(74)代理人
弁理士 箱田 篤
(72)発明者 ナップ ブラッドリー ジェイ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 １９５３０ クーツタウン オールド ルート ２２－４０７
(72)発明者 キーモック フレッド エム
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 １８０６２ マックンギー マグノリア サークル ２９６１
(72)発明者 ピートルミークル ルドルフ ヒューゴ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 １８０３４ センター ヴァリー ウェスト ヴァリー ロード ５４２２
(72)発明者 ガルヴィン ノーマン ドナルド
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 １８０４２ イーストン サウス トゥエルヴス ストリート １－２００

審査官 深草 祐一

(56)参考文献 国際公開第９４／００３３３１（WO，Ａ１）
特表平０６－５０１７４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０７００６３（ＪＰ，Ａ）
特公平０６－００８５１０（ＪＰ，Ｂ２）
特開平０５－３０４１０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０７８５０８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B 1/00 - 43/00
C23C 16/00 - 16/56