(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102124136 B
(45)授权公告日 2013.05.29

(21)申请号 200980100663.8
(22)申请日 2009.08.24
(30)优先权数据
2008-263193 2008.10.09 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.04.12
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2009/064731 2009.08.24
(87)PCT申请的公布数据
WO2010/041524 JA 2010.04.15
(73)专利权人 新柯隆株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 盐野一郎 长江亦周 姜友松
菅原卓哉
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 李贵亮
(51)Int.Cl.
C23C 14/02(2006.01)
C03C 17/42(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开平 5-320874 A,1993.12.07,
JP 特开平 8-337874 A,1996.12.24,
JP 特开平 10-193489 A,1998.07.28,
JP 特开平 5-239243 A,1993.09.17,
JP 特开平 11-246690 A,1999.09.14,
JP 特开 2007-155802 A,2007.06.21,

审查员 程三飞

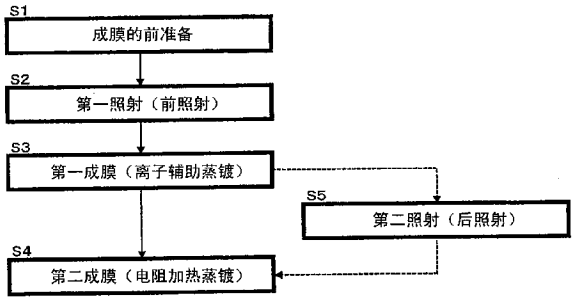
权利要求书2页 说明书22页 附图8页

(54)发明名称

成膜方法

(57)摘要

本发明的成膜方法具有:对基板(101)的表面照射具有能量的粒子的第一照射工序;使用干式法在所述第一照射工序后的基板(101)的表面成膜第一膜(103)的第一成膜工序;在第一膜(103)的表面成膜具有防油性的第二膜(105)的第二成膜工序。根据该发明,能够提供可以制造具有防油性膜的防油性基材的成膜方法,其中的防油性膜具备能够耐用的耐磨损性。



CN 102124136 B

1. 一种成膜方法，其特征在于，包括：

以 300 ～ 900 秒的照射时间对基板的表面照射具有能量的粒子，在所述基板的表面形成凹凸的第一照射工序；

通过使用离子束的离子辅助蒸镀法在所述第一照射工序后的所述基板的凹凸面成膜第一膜，将所述基板的凹凸面的形状转印赋予到所述第一膜的表面的第一成膜工序；

在所述第一成膜工序后的所述第一膜的凹凸面成膜具有防油性的第二膜的第二成膜工序，

所述第一成膜工序使所述第一膜满足下述表面特性，中心线平均粗糙度 (Ra)：0.1 ～ 1000nm、十点平均高度 (Rz)：5 ～ 2000nm、最大谷深度 (Pv)：15 ～ 2000nm，其中，任一数值均是按照 JIS-B0601 测定的值。

2. 一种成膜方法，其特征在于，包括：

以 300 ～ 900 秒的照射时间对基板的表面照射具有能量的粒子，在所述基板的表面形成凹凸的第一照射工序；

通过反复进行溅射处理和等离子体处理在所述第一照射工序后的所述基板的凹凸面成膜第一膜，将所述基板的凹凸面的形状转印赋予到所述第一膜的表面的第一成膜工序；

在所述第一成膜工序后的所述第一膜的凹凸面成膜具有防油性的第二膜的第二成膜工序，

所述第一成膜工序使所述第一膜满足下述表面特性，中心线平均粗糙度 (Ra)：0.1 ～ 1000nm、十点平均高度 (Rz)：5 ～ 2000nm、最大谷深度 (Pv)：15 ～ 2000nm，其中，任一数值均是按照 JIS-B0601 测定的值。

3. 一种成膜方法，其特征在于，包括：

以 300 ～ 900 秒的照射时间对基板的表面照射具有能量的粒子，在所述基板的表面形成凹凸的第一照射工序；

通过真空蒸镀法在所述第一照射工序后的所述基板的凹凸面成膜第一膜，将所述基板的凹凸面的形状转印赋予到所述第一膜的表面的第一成膜工序；

在所述第一成膜工序后的所述第一膜的凹凸面成膜具有防油性的第二膜的第二成膜工序，

所述第一成膜工序使所述第一膜满足下述表面特性，中心线平均粗糙度 (Ra)：0.1 ～ 1000nm、十点平均高度 (Rz)：5 ～ 2000nm、最大谷深度 (Pv)：15 ～ 2000nm，其中，任一数值均是按照 JIS-B0601 测定的值。

4. 如权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的成膜方法，其特征在于，

通过所述第一成膜工序成膜的所述第一膜的厚度为 5 ～ 50nm。

5. 如权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的成膜方法，其特征在于，

通过所述第二成膜工序成膜的所述第二膜的厚度为 1 ～ 20nm。

6. 如权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的成膜方法，其特征在于，

在所述第一照射工序中使用加速电压为 100 ～ 2000V 的具有能量的粒子。

7. 如权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的成膜方法，其特征在于，

在所述第一照射工序中使用电流密度为 1 ～ 120 μ A/cm^2 的具有能量的粒子。

8. 如权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的成膜方法，其特征在于，

在所述第一照射工序中，以 5×10^{14} 个 /cm^2 ～ 5×10^{17} 个 /cm^2 的数量照射所述粒子。

9. 如权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的成膜方法，其特征在于，

所述粒子至少由氩或氧生成。

10. 如权利要求 1 所述的成膜方法，其特征在于，

在所述第一成膜工序中使用加速电压为 100 ～ 2000V 的离子束。

11. 如权利要求 1 或 10 所述的成膜方法，其特征在于，

在所述第一成膜工序中，使用电流密度为 1 ～ 120 μ A/cm^2 的离子束进行照射。

12. 如权利要求 1 或 10 所述的成膜方法，其特征在于，

在所述第一成膜工序中照射所述离子束 1 ～ 800 秒。

13. 如权利要求 1 或 10 所述的成膜方法，其特征在于，

在所述第一成膜工序中，以 1×10^{13} 个 /cm^2 ～ 5×10^{16} 个 /cm^2 的数量照射所述离子束。

14. 如权利要求 1 或 10 所述的成膜方法，其特征在于，

用于所述离子辅助蒸镀法的离子束是氧、氩或氧与氩的混合气体的离子束。

成膜方法

技术领域

[0001] 本发明涉及成膜方法。

背景技术

[0002] 公知有如下所述的成膜方法，其在玻璃及塑料等基板的表面上以具有规定方向的条纹状微细凹凸面的方式刻出深度为 10 ～ 400nm 的刻痕，之后，在所述微细凹凸面上形成规定组成的防油性膜，从而制造防油性物品（专利文献 1）。

[0003] 专利文献 1 ：日本特开平 9-309745 号公报。

[0004] 当在这种防油性物品的防油性膜的表面附着有指纹等的油分时，可以用擦拭布等擦去该油分。

[0005] 利用专利文献 1 的现有方法形成的防油性物品在基板表面以规定深度形成有规定方向的条纹状的刻痕。因此，当使擦拭布等沿与刻痕的方向交叉的方向滑动来擦拭所述油分时，容易将形成在最表面的防油性膜擦去，从而存在因这种磨损而使防油性膜的防油性消失的问题。

[0006] 尤其是在横向滑动试验（トラバース摺動试验）中，以对帆布施加 0.1kg/cm^2 左右的轻负荷的状态进行滑动试验（参照专利文献 1 的段落 0038）的情况下，不能说用专利文献 1 的方法形成的防油性物品具备能够耐用的耐磨损性。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的课题是提供一种能够制造具有防油性膜的防油性基材的成膜方法，该防油性膜具备能够耐用的耐磨损性。

[0008] 本发明通过以下所述的解决手段来解决上述课题。在以下所述的解决手段中，在示出发明的实施方式的附图上标以对应的符号进行说明，但该符号旨在便于理解发明，而对本发明没有限定作用。

[0009] 本发明的成膜方法具有 ：对基板 (101) 的表面照射具有能量的粒子的第一照射工序 ；使用干式法在所述第一照射工序后的基板 (101) 的表面成膜第一膜 (103) 的第一成膜工序 ；在第一膜 (103) 的表面成膜具有防油性的第二膜 (105) 的第二成膜工序。

[0010] 在上述发明中，可以在第一照射工序中使用加速电压为 100 ～ 2000V 的具有能量的粒子。

[0011] 在上述发明中，可以在第一照射工序中使用电流密度为 1 ～ 120μA/cm^2 的具有能量的粒子。

[0012] 在上述发明中，可以在第一照射工序中照射所述粒子 60 ～ 1200 秒。

[0013] 在上述发明中，可以在第一照射工序中，以 5×10^{14} 个 /cm^2 ～ 5×10^{17} 个 /cm^2 的数量照射所述粒子。

[0014] 在上述发明中，具有能量的粒子可以是至少包含氩或氧的离子束。

[0015] 在上述发明中，可以在第一成膜工序中，通过使用离子束的离子辅助蒸镀法来成

膜第一膜 (103)。

[0016] 在上述发明中，可以在第一成膜工序中使用加速电压为 100 ～ 2000V 的离子束。

[0017] 在上述发明中，可以在第一成膜工序中使用电流密度为 1 ～ 120 μ A/cm^2 的离子束。

[0018] 在上述发明中，可以在第一成膜工序中照射所述离子束 1 ～ 800 秒。

[0019] 在上述发明中，可以在第一成膜工序中，以 1×10^{13} 个 /cm^2 ～ 5×10^{16} 个 /cm^2 的数量照射所述离子束。

[0020] 在上述发明中，在第一成膜工序中使用的离子束可以是氧、氩或氧与氩的混合气体的离子。

[0021] 在上述发明中，可以在第一成膜工序中，通过反复进行溅射处理和等离子体处理来成膜第一膜 (103)。

[0022] 另外，第二膜 (105) 可以不需要成膜于在第一照射工序后的基板 (101) 的表面形成的第一膜 (103) 的表面，而可以成膜于第一照射工序后的基板 (101) 的表面。即，本发明的成膜方法包括 :对基板 (101) 的表面照射具有能量的粒子的照射工序 ;在照射工序后的基板 (101) 的表面成膜具有防油性的膜 (105) 的成膜工序。

[0023] 在上述发明中，可以在第二成膜工序之前，具有对第一膜 (103) 照射具有能量的粒子的第二照射工序。

[0024] 在上述发明中，可以在第二照射工序中，使用加速电压为 100 ～ 2000V 的具有能量的粒子。

[0025] 在上述发明中，可以在第二照射工序中，使用电流密度为 1 ～ 120 μ A/cm^2 的具有能量的粒子。

[0026] 在上述发明中，可以在第二照射工序中照射所述粒子 1 ～ 800 秒。

[0027] 在上述发明中，可以在第二照射工序中，以 10^{13} 个 /cm^2 ～ 5×10^{17} 个 /cm^2 的数量照射所述粒子。

[0028] 在上述发明中，在第二照射工序中使用的具有能量的粒子可以是至少包含氩的离子束。

[0029] （发明效果）

[0030] 根据上述发明，由于对基板的表面照射具有规定能量的粒子（第一照射工序），因此，在照射后的基板表面形成有适当的凹部。若在基板表面形成有适当的凹部，则在之后成膜的第一膜的表面也形成适当的凹部。从而，在第一膜的凹部能够附着之后成膜的、具有防油性的第二膜的构成成分（防油分子）。由此，能够使形成于第一膜的表面的第二膜的耐磨损性提高至能够耐用的程度。

附图说明

[0031] 图 1 是示出第一实施方式的防油性基材的剖面图。

[0032] 图 2 是从正面观察能够制造图 1 的防油性基材的第二实施方式的成膜装置的剖面图。

[0033] 图 3 是从正面观察能够制造图 1 的防油性基材的第三实施方式的成膜装置的剖面图。

[0034] 图 4 是从侧面观察图 3 的成膜装置的主要部分剖面图。

[0035] 图 5 是对图 3 的成膜装置的溅射区域周边进行了放大的说明图。

[0036] 图 6 是对图 3 的成膜装置的等离子体处理区域周边进行了放大的说明图。

[0037] 图 7 是表示使用图 2 的成膜装置的成膜方法的流程的流程图。

[0038] 图 8 是表示使用图 3 ～图 6 的成膜装置的成膜方法的流程的流程图。

[0039] 图 9 是实施例 1 中的试验例 7 的防油性膜的表层 AMF 图像照片。

[0040] 图 10 是试验例 7 的防油性膜 105 的表层 AMF 图像的俯视照片。

[0041] 图 11 是沿图 10 的线 L 的剖面图。

[0042] 符号说明

[0043] 100--- 防油性基材，101--- 基板，103--- 第一膜，105--- 防油性膜（第二膜），1、1a--- 成膜装置，2--- 真空容器，30A--- 蒸镀处理区域，34、36--- 蒸镀源，34a、36a、38a--- 闸板（シャッタ），34b、36b--- 坩埚，34c--- 电子枪，34d--- 电子枪电源，38--- 离子枪，38b--- 调整壁，5--- 中和器，5a--- 调整壁，4--- 转筒，4a、4a'--- 基板支架，40--- 电动机，50--- 石英监视器，51--- 膜厚检测部，52--- 控制器，53--- 电加热器，54--- 温度传感器，60A--- 等离子体处理区域，60--- 等离子体发生装置，70--- 反应性气体供给装置，71--- 反应性气体瓶，72--- 质量流控制器，80A--- 溅射区域，80--- 溅射装置，81a、81b--- 溅射电极，82a、82b--- 对象靶，83--- 变压器，84--- 交流电源，90--- 溅射气体供给装置，92--- 溅射气体瓶

具体实施方式

[0044] 以下，根据附图说明上述发明的实施方式。

[0045] （第一实施方式）

[0046] 在本实施方式中，对通过上述发明的成膜方法得到的防油性基材的一例进行说明。

[0047] 如图 1 所示，本实施方式的防油性基材 100 包括基板 101，在该基板 101 的至少一个面上形成有第一膜 103。在第一膜 103 上形成有具有防油性的第二膜（以下称为“防油性膜”）105。

[0048] 作为基板 101，除了塑料基板（有机玻璃基板）及无机基板（无机玻璃基板）之外，可以使用不锈钢等金属基板，其厚度例如为 0.1 ～ 5mm。作为基板 101 的一例的无机玻璃基板，例如能够举出钠钙玻璃 (6H ～ 7H)，硼硅酸盐玻璃 (6H ～ 7H) 等。无机玻璃基板的括弧内的数字是按照 JIS-K5600-5-4 的方法测定的铅笔硬度的值。

[0049] 第一膜 103 首先采用干式成膜法进行成膜。例如，当用 SIO_2 来构成第一膜 103 时，在利用溶胶 - 凝胶法等湿式成膜法来进行成膜的情况下，不会赋予足够的耐擦伤性，其结果是，可能无法对具有能够耐用的耐磨损性的后述的防油性膜 105 进行成膜。第一膜 103 优选由例如 SiO_2、ZrO_2、Si_3N_4、Al_2O_3 等材质构成，上述材质的铅笔硬度例如依照 JIS-K5600-5-4 方法进行测定为超过 9H。这样，通过在基板 101 的表面形成由硬度比基板 101 高的材质构成的第一膜 103，容易将后述的防油性膜 105 的耐磨损性提高到能够耐用的水平。

[0050] 其次，第一膜 103 以在其表面形成适当凹部的方式对表面特性（表面粗糙度）进行适当调整。具体而言，对中心线平均粗糙度 (Ra)、十点平均高度 (Rz) 以及最大谷深度

(Pv) 进行适当调整。Ra、Rz 以及 Pv 均是表示第一膜 103 表面的凹凸情况的指标。在本实施方式中，第一膜 103 的表面粗糙度 (Ra、Rz、Pv) 是按照 JIS-B0601 进行的定义，例如是通过非接触表面粗糙度计或原子力显微镜 (AFM) 等进行测定的微小区域、微小尺寸中的表面粗糙度。

[0051] 本申请发明人为了将后述的防油性膜 105 的耐磨损性提高到能够耐用的水平，以在第一膜 103 的表面形成适当凹部的方式，关注于与表面特性有关的特定指标进行了研究，发现：通过将与数个表面特性相关的参数中的与表面粗糙度相关的 Ra、Rz 以及 Pv 的值进行适当调整并在第一膜 103 的表面形成适当凹部，能够将之后形成的防油性膜 105 的耐磨损性提高到能够耐用的水平。即，由于对本实施方式的第一膜 103 的表面特性进行了适当调整，因此，能够将后述的防油性膜 105 的耐磨损性提高到能够耐用的水平。

[0052] 在本实施方式中，第一膜 103 的 Ra 优选调整为 0.1nm 以上，更优选调整为 1nm 以上，进一步优选调整为 3nm 以上。通过将第一膜 103 的 Ra 调整为规定值以上，即使在用钢丝棉擦伤后述的防油性膜 105 的表面之际，也能够在第一膜 103 的凹部残存所附着的防油性膜 105 的构成成分（防油分子）。其结果是，能够确保显现防油性。而当第一膜 103 的 Ra 过大时，有防油性膜 105 的防油性劣化的倾向。因此，在本实施方式中，第一膜 103 的 Ra 优选调整为 1000nm 以下，更优选调整为 100nm 以下，进一步优选调整为 20nm 以下。

[0053] 在本实施方式中，第一膜 103 的 Rz 优选调整为 5nm 以上，更优选调整为 7nm 以上，进一步优选调整为 10nm 以上。通过将第一膜 103 的 Rz 调整为规定值以上，即使在用钢丝棉擦伤后述的防油性膜 105 的表面之际，也能够在第一膜 103 的凹部残存所附着的防油性膜 105 的构成成分（防油分子）。其结果是，能够确保显现防油性。而当第一膜 103 的 Rz 过大时，有防油性膜 105 的防油性劣化的倾向。因此，在本实施方式中，第一膜 103 的 Rz 优选调整为 2000nm 以下，更优选调整为 200nm 以下，进一步优选调整为 50nm 以下。

[0054] 在本实施方式中，第一膜 103 的 Pv 优选调整为 15nm 以上，更优选调整为 20nm 以上，进一步优选调整为 30nm 以上。通过将第一膜 103 的 Pv 调整为规定值以上，即使在用钢丝棉擦伤后述的防油性膜 105 的表面之际，也能够在第一膜 103 的凹部残存所附着的防油性膜 105 的构成成分（防油分子）。其结果是，能够确保显现防油性。而当第一膜 103 的 Pv 过大时，有防油性膜 105 的防油性劣化的倾向。因此，在本实施方式中，第一膜 103 的 Pv 优选调整为 2000nm 以下，更优选调整为 300nm 以下，进一步优选调整为 150nm 以下。

[0055] 在本实施方式中，优选第一膜 103 被调整为在其表面形成有适当的凹部，且在该表面观察到的凸部以规定的周期存在。具体而言，以直线扫描来测定第一膜 103 的表面粗糙度时所观察到的凸部优选调整为以 0.1 ～ 5000nm 的周期存在，更优选调整为以 1 ～ 1000nm 的周期存在，进一步优选调整为以 1 ～ 50nm 的周期存在。

[0056] 这里，所谓在第一膜 103 的表面存在的凸部的周期是指在第一膜 103 的表面轮廓中，从某一凸部隔着凹部到下一个凸部的间隔 λ，可以通过直线扫描（测定）的长度除以所计数的峰值个数来进行计算。通过将凸部的周期调整至上述的范围内，即使在用钢丝棉擦伤后述的防油性膜 105 的表面之际，也可以在第一膜 103 的凹部中残存所附着的防油性膜 105 的构成成分（防油分子）。其结果是，能够确保显现防油性。

[0057] 这种在第一膜 103 的表面存在的凸部的周期测定与上述 Ra、Rz 等同样地例如可以使用非接触表面粗糙度计或原子力显微镜 (AFM) 等进行测定。

[0058] 根据上述理由，本实施方式的第一膜 103 可以采用非湿式成膜法的例如真空蒸镀法（包括离子辅助蒸镀法）、溅射法、离子镀敷法、电弧放电法等干式镀敷法 (PVD 法）等干式成膜法，通过对其成膜条件进行适当控制来形成。

[0059] 利用真空蒸镀法或溅射法等，既可以以单层形成在基板 101 上形成的第一膜 103，也可以以多层形成。

[0060] 第一膜 103 的厚度例如为 0.1 ～ 500nm，优选 5 ～ 50nm。第一膜 103 的厚度无论是过薄还是过厚，都有无法充分获得形成后述的防油性膜 105 之后的表面耐擦伤性之虞。

[0061] 在本实施方式中，对基板 101 照射具有能量的粒子（第一照射处理。前照射），之后在该前照射后的基板 101 的表面成膜第一膜 103。之所以在第一膜 103 成膜之前对基板 101 照射具有能量的粒子，是为了将在基板 101 的表面成膜的第一膜 103 的表面特性调整到上述范围。

[0062] 作为具有能量的粒子，例如可以举出离子枪产生的离子束或等离子体中的反应性气体的活性种等。因而，当利用基于离子束的离子辅助蒸镀法来形成第一膜 103 时，例如在蒸镀开始前，以规定的照射条件向基板 101 照射离子束，之后一边继续离子束的照射，一边对前照射后的基板 101 进行离子辅助蒸镀即可。另一方面，当通过反复进行溅射工序和反应工序来形成第一膜 103 时，在该处理开始前，以规定的照射条件对基板 101 照射离子束即可。并且，可以对基板 101 照射反应工序中的等离子体中的活性种。

[0063] 防油性膜 105 具有防止油污附着的功能。这里，所谓“防止油污附着”不单指不附着油污，还表示即使附着也会被轻易擦去。

[0064] 即，防油性膜 105 维持防油性。具体而言，本实施方式的防油性膜 105 的耐磨损性被提高到能够耐用的水平，使得即便将 1kg/cm^2 负荷的钢丝棉 #0000 往复超过 500 次（优选 1000 次），也能够擦去油性笔的墨液。耐磨损性之所以如上述得以提高，是由于通过上述的能量粒子的照射处理，在防油性膜 105 的形成基底（第一膜 103）的表面形成适当的凹部，调整了表面特性。

[0065] 防油性膜 105 例如可以由下述有机化合物（也简称为“疏水性反应性有机化合物”）等构成，该有机化合物在一个分子中具有至少一个能够结合至少一个疏水性基团以及羟基的反应性基团。作为疏水性反应性有机化合物，例如能够举出包括聚氟乙醚基或聚氟烷基的含氟有机化合物等。

[0066] 防油性膜 105 的厚度优选为 0.5 ～ 100nm，更优选为 1 ～ 20nm。

[0067] 防油性膜 105 例如使用真空蒸镀法、CVD 法等，通过适当控制其成膜条件而形成。

[0068] 虽然可以利用与形成第一膜 103 的装置不同的装置单独形成防油性膜 105，但优选在同一装置内连续进行。这可以通过将蒸镀源从形成第一膜 103 的成膜材料置换为形成防油性膜 105 的成膜材料来进行。另外，也可以通过配置多个蒸镀源而在一个（单一）成膜装置中进行。

[0069] 根据本实施方式的防油性基材 100，能够对在基板 101 的至少一个面上形成的第一膜 103 的表面特性如上所述地进行适当调整。因此，在第一膜 103 的表面形成的防油性膜 105 的耐磨损性提高到能够耐用的水平。

[0070] 从而，本实施方式的防油性基材 100 优选适用于下述被要求有防油性的用途，例如 :各种显示器（例如等离子显示面板 PDP、显像管 CRT、液晶显示器 LCD、场致发光显示器

ELD 等）；陈列橱；钟表及计量仪器的罩玻璃；银行 ATM 及售票机等触摸屏式电子仪器的触摸面；具有上述各种显示器的便携式电话及电子计算机等各种电子设备。

[0071] （第二实施方式）

[0072] （成膜装置）

[0073] 在本实施方式中，对能够制造图 1 的防油性基材 100 的成膜装置的一例进行说明。本实施方式的成膜装置能够实现上述发明的成膜方法。

[0074] 如图 2 所示，本实施方式的成膜装置 1 具有纵向放置的圆筒状的真空容器 2。真空容器 2 利用排气装置（省略图示）被排气至规定的压力。真空容器 2 可以通过门与加载互锁真空室（ロードロック室）连接。当具备加载互锁真空室时，能够在保持真空容器 2 内的真空状态的状态下进行基板 101 的搬入搬出。

[0075] 在真空容器 2 的内部上方保持有不锈钢制球面状的基板支架 4a’，该基板支架 4a’能够绕垂直轴转动。在基板支架 4a’的中心设有开口，在该开口处配置有石英监视器 50。石英监视器 50 通过在其表面附着薄膜而引起共振频率的变化，因此，可根据共振频率的变化用膜厚检测部 51 检测物理膜厚。膜厚的检测结果被送往控制器 52。

[0076] 在真空容器 2 的内部以包入基板支架 4a’的方式配置有电加热器 53。通过热电偶等温度传感器 54 来检测基板支架 4a’的温度，并将其结果发送给控制器 52。控制器 52 利用来自该温度传感器 54 的输出来控制电加热器 53，从而对基板 101 的温度进行适当管理。

[0077] 在真空容器 2 的内部下方配置有蒸发源 34、36 和离子枪 38，所述蒸发源 34、36 使成膜材料附着在保持于基板支架 4a’的基板 101 上，所述离子枪 38 向基板 101 照射正离子。

[0078] 蒸发源 34 具有坩埚（蒸发皿）34b、电子枪 34c 以及闸板 34a，所述坩埚 34b 在上部具有用于承载成膜材料的凹坑，所述电子枪 34c 向成膜材料照射电子束 (e-) 并使之蒸发，所述闸板 34a 可开闭地设置在对从坩埚 34b 朝向基板 101 的成膜材料进行遮断的位置处。在成膜材料载置于坩埚 34b 上的状态下，由电子枪电源 34d 对电子枪 34c 供电，从电子枪 34c 产生电子束，当将该电子束向成膜材料照射时，加热成膜材料并使之蒸发。若在该状态下打开闸板 34a，则从坩埚 34b 蒸发的成膜材料在真空容器 2 的内部朝向基板 101 移动，并附着在基板 101 的表面。

[0079] 蒸发源 36 在本实施方式中是直接加热方式或间接加热方式等电阻加热方式的蒸发源，具有坩埚（蒸发皿）36b 和闸板 36a，所述坩埚 36b 在上部具有用于承载成膜材料的凹坑，所述闸板 36a 可开闭地设置在对从坩埚 36b 朝向基板 101 的成膜材料进行遮断的位置处。在直接加热方式中，在金属制的蒸发皿中安装电极并使之通电流，直接对金属制的蒸发皿进行加热，从而将蒸发皿自身作为电阻加热器，对装入其中的成膜材料进行加热。在间接加热方式中，蒸发皿不是直接热源，而是通过在与蒸发皿分体设置的加热装置、例如由过渡金属等稀有金属等构成的蒸镀丝中通电流来进行加热。在成膜材料承载于坩埚 36b 上的状态下，利用蒸发皿自身或与蒸发皿分体设置的加热装置来对成膜材料进行加热，若在该状态下打开闸板 36a，则从坩埚 36b 蒸发的成膜材料在真空容器 2 的内部向基板 101 移动，并附着在基板 101 的表面。

[0080] 离子枪 38 是离子辅助用的离子源，其从反应性气体 (O_2 等）或惰性气体 (Ar 等）的等离子体中抽出带电离子 (O_2^+, Ar^+)，在规定的加速电压的作用下加速而向基板 101 射出。闸板 38a 可开闭地配置在离子枪 38 的上方。在闸板 38a 的上方设有调整壁 38b、38b，调整

壁 38b、38b 用于调整从离子枪 38 抽出的离子的方向性。

[0081] 从蒸发源 34、36 朝向基板 101 移动的成膜材料在从离子枪 38 照射的正离子的碰撞能量的作用下，高致密性且牢固地附着在基板 101 的表面。此时，基板 101 在离子束所包含的正离子的作用下带正电。

[0082] 并且，通过在基板 101 蓄积从离子枪 38 射出的正离子（例如 O_2^+），产生基板 101 整体带正电的现象（充电）。如果发生充电，则在带正电的基板 101 和其他部件之间产生异常放电，由放电产生的冲击有时会破坏在基板 101 的表面形成的薄膜（绝缘膜）。另外，由于基板 101 带正电会使从离子枪 38 射出的正离子产生的碰撞能量下降，因此薄膜的致密性以及附着强度等也会降低。

[0083] 因此，在本实施方式中，以电中和 (neutralize) 在基板 101 蓄积的正电荷为目的，在真空容器 2 的侧壁中间配置有中和器 5。中和器 5 是在离子枪 38 照射离子束的过程中向基板 101 放出电子 (e^-) 的部件，其从 Ar 等惰性气体的等离子体抽出电子，在加速电压下加速而射出电子。从这里射出的电子对由基板 101 的表面上附着的离子引起的带电进行中和。并且，在中和器 5 的上方设置有用于调整从中和器 5 放出的电子的方向性的调整壁 5a、5a。

[0084] （成膜方法）

[0085] 下面，说明使用了成膜装置 1 的成膜方法的一例。

[0086] 在本实施方式中，对于使用金属硅 (Si) 或氧化硅 (SiO_2) 来作为填充在蒸发源 34 的蒸发皿中第一成膜材料的情况进行例示。对于填充在蒸发源 36 的蒸发皿中的作为防油性膜的形成原料的第二成膜材料没有特别的限定。

[0087] 另外，在本实施方式中，对于对基板 101 用离子枪的离子束进行第一照射处理（前照射）之后，通过使用了该离子枪的离子束辅助蒸镀法 (IAD：Ion-beam Assisted Deposition method) 来成膜第一膜 103，并进而通过电阻加热方式的真空蒸镀法来成膜防油性膜 105 的情况进行例示。

[0088] 作为第一成膜材料的形态没有特别限定，例如可以使用球状 (pellet) 的材料。另外，第一成膜材料的加热不限定于电子束加热方式，而是可以使用卤素灯、封装加热器、电阻加热、感应加热等为了使蒸镀材料气化而能够充分加热的热源。

[0089] 作为第二成膜材料的形态没有特别限定，例如可以使用 (a) 使多孔质陶瓷含浸了疏水性反应性有机化合物的材料、或 (b) 使金属纤维或细线块含浸了疏水性反应性有机化合物的材料。这些材料能够迅速吸收大量的疏水性反应性有机化合物并使之蒸发。从加工性的观点出发，多孔质陶瓷优选使用球状。

[0090] 作为金属纤维或细线，例如可以举出铁、铂、银、铜等。金属纤维或细线优选使用有缠绕形状、例如织布状或无纺布状的材料，以能够保持足够量的疏水性反应性有机化合物。金属纤维或细线块的空孔率根据保持多大程度的疏水性反应性有机化合物来决定。

[0091] 当使用金属纤维或细线块来作为第二成膜材料时，优选将其保持在一端开放的容器内。保持在容器内的金属纤维或细线块也可以视为小球。对于容器的形状没有特别限定，可以举出克努曾（クヌーセン）形、逐渐扩展喷嘴形、直筒形、逐渐扩展筒形、蒸发皿形、丝形等，可以根据蒸镀装置的规格进行适当选择。开放容器的至少一端，使疏水性反应性有机化合物从开放端蒸发。作为容器的材质，可以使用铜、钨、钽、钼、镍等金属，矾土等的陶瓷、

碳等，根据蒸镀装置或疏水性反应性有机化合物进行适当选择。

[0092] 多孔质陶瓷球以及由保持在容器中的金属纤维或细线块构成的球的尺寸均没有限定。

[0093] 当使多孔质陶瓷、金属纤维或细线块含浸疏水性反应性有机化合物时，首先，制作疏水性反应性有机化合物的有机溶剂溶液，利用浸渍法、落滴法、喷雾法等使溶液含浸于多孔质陶瓷、金属纤维或细线中，之后使有机溶剂挥发。由于疏水性反应性有机化合物具有反应基团（易水解基团），因此优选使用惰性有机溶剂。

[0094] 作为惰性有机溶剂，可举出氟改性脂肪族碳氢系溶剂（全氟庚烷、全氟辛烷等）、氟改性芳香族烃系溶剂（六氟间二甲苯、三氟甲苯等）、氟改性乙醚系溶剂（甲基全氟丁基醚、全氟（2-丁基四氢呋喃）等）、氟改性烷基胺系溶剂（全氟三丁基胺、全氟三戊基胺等）、烃系溶剂（甲苯、二甲苯等）、酮系溶剂（丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等）等。上述有机溶剂既可以单独使用也可以混合两种以上。疏水性反应性有机化合物溶液的浓度没有限定，可以根据含浸疏水性反应性有机化合物的载体的形态来适当设定。

[0095] 第二成膜材料的加热不限定于电阻加热方式，可以使用卤素灯、封装加热器、电子束、等离子体电子束、感应加热等。

[0096] (1) 首先，在基板支架 4a’固定多个基板 101。固定于基板支架 4a’的基板 101 可以由形状被加工成例如板状或透镜状等的玻璃、塑料或金属构成。并且，优选在固定前或固定后对基板 101 预先进行湿式清洗。

[0097] (2) 接着，将基板支架 4a’放置在真空容器 2 的内部后，将真空容器 2 内例如排气至 10^{-4} ～ 10^{-2}Pa 左右。若真空度低于 10^{-4}Pa，则真空排气需要太多时间而导致生产率降低。若真空度高于 10^{-2}Pa，则有时成膜不充分，可能导致膜的特性劣化。

[0098] (3) 接着，对电加热器 53 通电使之发热，使基板支架 4a’低速旋转。通过该旋转使多个基板 101 的温度和成膜条件均匀。当控制器 52 根据传感器 54 的输出判断基板 101 的温度例如为常温～ 120℃、优选 50 ～ 90℃时，进入成膜工序。在基板温度低于常温时成膜的第一膜 103 的密度低，有不能获得足够的膜耐久性的倾向。若基板温度超过 120℃，则当使用塑料基板来作为基板 101 时，可能引起该基板 101 的劣化或变形。也有时使用适于不加热成膜的材料而在常温下成膜。

[0099] 在本实施方式中，在进入成膜工序之前预先将离子枪 38 置于空载运转状态。另外，蒸发源 34、36 也预先做好准备，使得能够根据闸板 34a、36a 的开动作直接使第一成膜材料以及第二成膜材料扩散（放出）。

[0100] 以上是在图 7 的步骤（以下称为“S”）1 的成膜的前准备。

[0101] (4) 接着，在图 7 的 S2 中，控制器 52 使离子枪 38 的照射功率 (power) 从空载状态增大到规定的照射功率，打开闸板 38a，向旋转中的基板 101 的表面照射离子束。该工序是第一照射处理（前照射）的一例。在本实施方式中，特征在于，在成膜后述的第一膜 103 之前对基板 101 的表面进行前照射。通过对基板 101 进行前照射，削去基板 101 的表面的一部分，其结果是，能够对之后成膜于基板 101 的表面上的第一膜 103 的表面赋予适当的凹部。

[0102] 前照射的条件如下所述。

[0103] 作为导入离子枪 38 的气体种类，至少包含氩或氧即可，也可以是氩和氧的混合气

体，优选是氩和氧的混合气体。上述气体种类的导入量（混合气体时为合计导入量），例如为 10 ～ 100sccm，优选 20 ～ 70sccm。“sccm”是“standard cc/m”的简称，是指 0℃、101.3kPa(1 个大气压）时的流量单位。

[0104] 离子的加速电压 (V3) 例如是 100 ～ 2000V，优选 200 ～ 1500V。离子的电流密度 (I3) 例如是 1 ～ 120μA/cm^2，优选 5 ～ 50μA/cm^2。

[0105] 离子照射的时间 (T3) 例如是 60 ～ 1200 秒，优选 120 ～ 900 秒，更优选为 180 ～ 720 秒。用上述电子元电荷 e(＝ 1.602×10^{-19}C) 除 I3 和 T3 的积 (＝ (I3×T3)/e) 表示照射的离子的照射个数，在本实施方式中，该离子的照射个数例如是 5×10^{14} ～ 5×10^{17} 个 /cm^2，优选 10^{15} ～ 10^{17} 个 /cm^2，更优选为 10^{16} ～ 10^{17} 个 /cm^2 的范围，优选在该范围下照射离子束。

[0106] 另外，例如通过在增大照射功率密度时缩短照射时间 (T3)，而在减小照射功率密度时延长照射时间 (T3)，也能够控制照射能量密度 (＝ V3×I3×T3)。

[0107] 无论前照射的条件强度是过小还是过大，都有可能不能对成膜于基板 101 的表面的第一膜 103 的表面赋予适当的凹部。并有不能赋予第一膜 103 充分的耐擦伤性之虞。其结果是，可能无法成膜具有能够耐用的耐磨损性的第二膜 105(防油性膜）。

[0108] (5) 接着，在图 7 的 S3 中，控制器 52 在保持打开闸板 38a 的状态的同时，将离子枪 38 的照射功率变更为规定的照射功率，继续离子束的照射。在该状态下，控制器 52 打开闸板 34a，进行第一成膜材料的离子辅助蒸镀 (IAD)(第一成膜处理）。此时，还开始中和器 5 的工作。即，对基板 101 的成膜面并行进行使第一成膜材料从蒸发源 34 飞散的工序、照射从离子枪 38 抽出的导入气体（这里为氧）的离子束的工序、以及照射电子的工序（第一成膜处理）。

[0109] 基于离子束的离子辅助条件如下所述。

[0110] 作为导入离子枪 38 的气体种类，例如优选氧、氩或氧和氩的混合气体。导入离子枪 38 的上述气体种类的导入量（混合气体时为合计导入量），例如为 1 ～ 100sccm，优选 5 ～ 50sccm。

[0111] 离子的加速电压 (V1) 例如是 100 ～ 2000V，优选 200 ～ 1500V。离子的电流密度 (I1) 例如为 1 ～ 120μA/cm^2，优选 5 ～ 50μA/cm^2。

[0112] 离子照射的时间 (T1) 例如是 1 ～ 800 秒，优选 10 ～ 100 秒。用电子元电荷 e(＝ 1.602×10^{-19}C) 除 I1 和 T1 的积 (＝ (I1×T1)/E) 表示照射的离子的照射个数，在本实施方式中，该离子的照射个数例如在 1×10^{13} ～ 5×10^{16} 个 /cm^2，优选 5×10^{13} ～ 5×10^{14} 个 /cm^2 的范围中，可以在上述范围内照射离子束。

[0113] 另外，例如通过在增大照射功率密度时缩短照射时间 (T1)，而在减小照射功率密度时延长照射时间 (T1)，也能够控制照射能量密度 (＝ V1×I1×T1)。

[0114] 中和器 5 的工作条件如下所述。

[0115] 作为导入中和器 5 的气体种类例如为氩。上述气体种类的导入量例如为 10 ～ 100sccm，优选 30 ～ 50sccm。

[0116] 电子的加速电压例如为 20 ～ 80V，优选 30 ～ 70V。电子电流只要是供给离子电流以上电流的电流即可。

[0117] 对于第一膜 103 而言，首先，在成膜初始阶段，在基板 101 上岛状形成三维的核，接

着，这些核随着成膜量（蒸镀量）的增加而成长并合为一体，不久便成长为连续的膜（岛成长（島成長））。

[0118] 这样，在基板 101 的表面以规定厚度形成由 SiO_2 构成的第一膜 103。控制器 52 利用石英监视器 50 对形成在基板 101 上的薄膜膜厚进行持续监视，在成为规定膜厚时停止成膜。

[0119] (6) 接着，在图 7 的 S4 中，控制器 52 使离子枪 38 的照射功率返回空载状态，关闭闸板 34a、38a 的同时打开闸板 36a，进行作为防油性膜的形成原料的第二成膜材料的基于电阻加热方式的真空蒸镀（第二成膜处理）。即，对于第一膜 103 的表面，从蒸发源 36 飞散第二成膜材料例如 3 ～ 20 分钟，进行成膜处理（第二成膜处理）。其结果是，在第一膜 103 上以规定厚度（例如 1 ～ 50nm）形成防油性膜 105。控制器 52 通过石英监视器 50 持续监视在第一膜 103 上形成的薄膜的膜厚，并在达到规定膜厚后停止蒸镀。通过上述工序制造图 1 所述的防油性基材 100。

[0120] 根据使用了本实施方式的成膜装置 1 的成膜方法，在第一膜 103 的成膜之前，对基板 101 的表面照射作为能量粒子的一例的导入气体的离子束（前照射）。因此，在离子束照射后的基板 101 的表面形成适当的凹部。随之，在成膜于基板 101 的表面的第一膜 103 的表面上也形成适当的凹部。从而，能够使之后成膜的防油性膜 105 的构成成分即防油分子附着在第一膜 103 的凹部。通过在第一膜 103 的凹部附着防油性膜 105 的构成成分，即使用重负荷（例如 $1kg/cm^2$ 左右的负荷）擦拭附着在防油性膜 105 的表面上的指纹等的油分，也能够在最表面有效残存防油性膜 105 的构成成分。即，根据本实施方式，可以形成具有能够耐用的耐磨损性的防油性膜 105。

[0121] 并且，在上述实施方式中，对在基板 101 上仅形成 SiO_2 薄膜作为第一膜 103 的情况进行了例示，但也可以与该 SiO_2 薄膜层叠例如 Si_3N_4 薄膜或 ZrO_2 薄膜等其他薄膜。另外，作为在基板 101 上形成的第一膜 103，例如也可以形成 Si_3N_4 薄膜或 ZrO_2 薄膜等其他薄膜来代替 SiO_2 薄膜。总之，在该情况下，可以对填充在蒸镀源 34 中的第一成膜材料的材质和形态进行适当变更。

[0122] 另外，在上述实施方式中，也可以在第二成膜处理之前对第一膜 103 的表面照射具有能量的粒子（第二照射处理。后照射。参照图 7 的 S5）。该情况下，控制器 52 在停止第一成膜处理时仅关闭闸板 34a，同时保持打开闸板 38a 的状态。在该状态下，控制器 52 将离子枪 38 的照射功率变更为规定的照射功率，继续离子束的照射即可。通过在对基板 101 的表面的前照射后继续对第一膜 103 的表面进行后照射，能够对第一膜 103 的表面赋予适当的凹部。

[0123] 后照射的条件可以是与上述前照射相同的条件，也可以是不同的条件。例如，后照射的条件如下所述。

[0124] 作为导入离子枪 38 的气体种类，至少包含氩或氧即可，也可以是氩和氧的混合气体，优选至少包含氩。上述气体种类的导入量（混合气体时为合计导入量），例如为 10 ～ 100sccm，优选 20 ～ 70sccm。

[0125] 离子的加速电压 (V2) 例如是 100 ～ 2000V，优选 200 ～ 1500V。离子的电流密度 (I3) 例如是 1 ～ 120 μ A/cm^2，优选 5 ～ 50 μ A/cm^2。

[0126] 离子照射的时间 (T2) 例如是 1 ～ 800 秒，优选 10 ～ 100 秒。用电子元电荷 e（＝

1.602×10^{-19}C) 除 I2 和 T2 的积 (= (I2×T2)/e) 表示照射的离子的照射个数，该离子的照射个数例如是 10^{13} ～ 5×10^{17} 个 /cm^2，优选 10^{13} ～ 10^{17} 个 /cm^2，更优选为 10^{14} ～ 10^{16} 个 /cm^2 的范围，可以在该范围内照射离子束。另外，例如通过在增大照射功率密度时缩短照射时间 (T2)，而在减小照射功率密度时延长照射时间 (T2)，也能够控制照射能量密度 (= V2×I2×T2)。

[0127] 另外，在上述实施方式中，对基板 101 实施前照射，之后经由第一膜 103 成膜作为第二膜的防油性膜 105，但是也可以省略第一膜 103 的成膜，在前照射后的基板 101 的表面直接成膜防油性膜 105。虽然稍微差于设有第一膜 103 的情况，但本发明的发明人已确认了根据该方式也能够实现发明目的。

[0128] (第三实施方式)

[0129] (成膜装置)

[0130] 在本实施方式中说明能够制造图 1 的防油性基材 100 的成膜装置的另一例。并且，对与第二实施方式相同的部件标以相同的符号并省略说明。根据本实施方式的成膜装置也能够实现上述发明的成膜方法。

[0131] 如图 3 所示，本实施方式的成膜装置 1a 包括真空容器 2。在真空容器 2 的内部上方保持有转筒 4，该转筒 4 能够绕与垂直轴正交的轴旋转。作为基板保持机构的转筒 4 是用于将作为成膜对象的基板 101 保持在真空容器 2 的内部的筒状部件。

[0132] 如图 4 所示，转筒 4 包括多个基板支架 4a、机架 4b、连接基板支架 4a 和机架 4b 的连接件 4c。

[0133] 基板支架 4a 在板面中央部沿基板支架 4a 的长度方向具有一列用于保持基板 101 的多个基板保持孔。基板 101 收纳在基板支架 4a 的基板保持孔中，以不脱落的方式利用螺钉部件等固定于基板支架 4a 上。另外，在基板支架 4a 的长度方向 (Z 方向) 的两端部的板面上设有能够插通连接件 4c 的螺钉孔。

[0134] 机架 4b 由上下 (X 方向) 配设的两个环状部件构成。在各环状部件的与基板支架 4a 的螺钉孔对应的位置处设有螺钉孔。基板支架 4a 和机架 4b 例如使用由螺栓以及螺母构成的连接件 4c 来固定。

[0135] 转筒 4 被构成为能够在真空容器 2 的内部和经由门与真空容器 2 连接的加载互锁真空室之间移动。转筒 4 以圆筒的筒方向 (Z 方向) 的中心轴线 Z1 成为真空容器 2 的前后方向 (Z 方向) 的方式配设在真空容器 2 的内部。

[0136] 在将基板支架 4a 向机架 4b 安装或从机架 4b 拆下基板支架 4a 时，将转筒 4 搬送到加载互锁真空室中，在该加载互锁真空室内将基板支架 4a 安装到机架 4b 上或从机架 4b 上拆下基板支架 4a。另一方面，在成膜时将转筒 4 搬送到真空容器 2 的内部，使之在真空容器 2 内处于能够旋转的状态。

[0137] 转筒 4 的后表面中心部是与电动机旋转轴 40a 的前表面相卡合的形状。转筒 4 和电动机旋转轴 40a 以电动机旋转轴 40a 的中心轴线与转筒 4 的中心轴线 Z1 相一致的方式进行定位，二者通过卡合来连接。转筒 4 后表面的与电动机旋转轴 40a 相卡合的面由绝缘部件构成。由此，能够防止基板 101 的异常放电。另外，真空容器 2 和电动机旋转轴 40a 之间通过 O 形密封圈保持气密性。

[0138] 在维持真空容器 2 的内部的真空状态的状态下，通过驱动设在真空容器 2 的后部

的电动机 40 使电动机旋转轴 40a 旋转。伴随该旋转，与电动机旋转轴 40a 连接的转筒 4 以轴线 Z1 为中心旋转。由于各基板 101 保持在转筒 4 上，因此，通过转筒 4 的旋转，以轴线 Z1 为公转轴进行公转。

[0139] 在转筒 4 的前表面设有转筒旋转轴 42，转筒旋转轴 42 伴随转筒 4 的旋转也旋转。在真空容器 2 的前壁面（Z 方向）形成有孔部，转筒旋转轴 42 贯通该孔部而通到真空容器 2 的外部。在孔部的内面设有轴承，能够顺畅地进行转筒 4 的旋转。真空容器 2 和转筒旋转轴 42 之间通过 O 形密封圈保持气密性。

[0140] （溅射区域、溅射装置）

[0141] 返回图 3，在真空容器 2 的铅垂方向（X 方向）的侧方的与转筒 4 相对的位置处竖立设有分割壁 12。分割壁 12 是与真空容器 2 相同的不锈钢制的部件。分割壁 12 由在上下左右各配置一个的平板部件构成，成为从真空容器 2 的内壁面朝向转筒 4 而包围四方的状态。由此，在真空容器 2 的内部划分出溅射区域 80A。

[0142] 真空容器 2 的侧壁形成为向外方突出的横截面凸状，在突出的壁面上设有溅射装置 80。

[0143] 溅射区域 80A 形成为由真空容器 2 的内壁面、分割壁 12、转筒 4 的外周面、溅射装置 80 围绕的区域。在溅射区域 80A 中进行向基板 101 的表面附着膜原料物质的溅射处理。

[0144] 如图 5 所示，溅射装置 80 包括：一对对象靶 82a、82b；保持对象靶 82a、82b 的一对溅射电极 81a、81b；向溅射电极 81a、81b 供电的交流电源 84；作为调整来自交流电源 84 的电量的电力控制装置的变压器 83。

[0145] 真空容器 2 的壁面向外方突出，在该突出部的内壁以贯通侧壁的状态配设有溅射电极 81a、81b。该溅射电极 81a、81b 隔着绝缘部件固定在位于接地电位的真空容器 2 上。

[0146] 对象靶 82a、82b 是将第一成膜材料形成平板状而成的，如后所述，以与转筒 4 的侧面相对的方式分别保持在溅射电极 81a、81b 上。在本实施方式中，作为对象靶 82a、82b，使用经过氧化、氮化、氮氧化而具有比基板 101 的硬度高的硬度的、例如金属硅（Si）、铝（Al）、锆（Zr）等材料。在本实施方式中，对使用 Si 对象靶的情况进行了例示。

[0147] 溅射电极 81a、81b 具有在规定方向配置多个磁铁的构造。溅射电极 81a、81b 经由变压器 83 与交流电源 84 连接，被构成为能够对两电极施加 1k ～ 100kHz 的交变电场。在溅射电极 81a、81b 上分别保持有对象靶 82a、82b。对象靶 82a、82b 的形状为平板状，如图 2 所示，对象靶 82a、82b 的长度方向与转筒 4 的旋转轴线 Z1 相平行。

[0148] 在溅射区域 80A 的周边设有供给氩等溅射气体的溅射气体供给装置 90。溅射气体供给装置 90 具有：作为溅射气体储藏装置的溅射气体瓶 92；作为溅射气体供给路的配管 95a 和配管 95c；作为调整溅射气体流量的溅射气体流量调整装置的质量流控制器 91。

[0149] 作为溅射气体，可以举出例如氩及氦等惰性气体。

[0150] 溅射气体瓶 92 和质量流控制器 91 均设置在真空容器 2 的外部。质量流控制器 91 经由配管 95c 与储藏溅射气体的单一的溅射气体瓶 92 连接。质量流控制器 91 与配管 95a 连接，配管 95a 的一端贯通真空容器 2 的侧壁延伸至溅射区域 80A 内的对象靶 82a、82b 的附近。

[0151] 配管 95a 的前端部配设在对象靶 82a、82b 的下部中心附近，在该前端，朝向对象靶 82a、82b 的前面中心方向开口有导入口 95b。

[0152] 质量流控制器91是调节气体流量的装置，包括：来自溅射气体瓶92的气体流入的流入口；使溅射气体向配管95a流出的流出口；检测气体的质量流量的传感器；调整气体流量的控制阀；检测从流入口流入的气体的质量流量的传感器；根据由传感器检测的流量来进行控制阀的控制的电子回路。对于电子回路而言，能够从外部设定所希望的流量。

[0153] 来自溅射气体瓶92的溅射气体由质量流控制器91调节流量后，导入配管95a内。流入配管95a的溅射气体从导入口95b导入在溅射区域80A配置的对象靶82a、82b的前面。

[0154] 从溅射气体供给装置90向溅射区域80A供给溅射气体，在对象靶82a、82b的周边成为惰性气体气氛的状态下，若从交流电源84向溅射电极81a、81b施加交变电极，则对象靶82a、82b周边的溅射气体的一部分放出电子而被离子化。由于通过在溅射电极81a、81b配置的磁铁在对象靶82a、82b的表面形成泄漏磁场，因此，该电子在发生于对象靶82a、82b的表面附近的磁场中，一边描绘螺旋曲线一边转圈。沿该电子轨道产生强等离子体，溅射气体的离子朝该等离子体加速，通过撞击而碰击出对象靶82a、82b的表面的原子或粒子（当对象靶82a、82b为Si时碰击出Si原子或Si粒子）。碰击出的Si原子或Si粒子附着在基板101的表面而形成超薄膜。

[0155] （等离子体处理区域、等离子体发生装置）

[0156] 返回图3，在真空容器2的配置于铅垂方向（X方向）的上内壁中，在与转筒4相对的位置处竖立设有分割壁14。分割壁14例如由与真空容器2相同的结构部件即不锈钢等构成。分割壁14由在上下左右各配置一个的平板部件构成，成为从真空容器2的上内壁面朝向转筒4而包围四方的状态。由此，在真空容器2的内部划分出等离子体处理区域60A。这样，在本实施方式中，在夹着转筒4与蒸镀处理区域30A相反的方向（真空腔2的铅垂方向的上方。大致180°的方向）设有等离子体处理区域60A，该等离子体处理区域60A与溅射区域80A相隔大致90°，并与蒸镀处理区域30A以及溅射区域80A在空间上相分离。

[0157] 真空容器2的上内壁形成为向外方（上方）突出的横截面凸状，在突出的壁面上，以与等离子体处理区域60A相对的方式设有等离子体发生装置60。

[0158] 等离子体处理区域60A形成为由真空容器2的内壁面、分割壁14、转筒4的外周面、等离子体发生装置60包围的区域，在溅射区域80A对附着到基板101的表面上的超薄膜进行反应处理，形成由Si的化合物或不完全化合物构成的薄膜。

[0159] 如图6所示，在与等离子体处理区域60A相对应的真空容器2的上壁面，形成有用于设置等离子体发生装置60的开口2a。另外，在等离子体处理区域60A连接有配管75a。配管75a的一端与质量流控制器72连接，该质量流控制器72进而与反应性气体瓶71连接。因此，能够从反应性气体瓶71向等离子体处理区域60A内供给反应性气体。

[0160] 等离子体发生装置60具备壳体61、电介质板62、天线63、匹配盒64、高频电源65。

[0161] 壳体61具有堵塞在真空容器2的壁面上形成的开口2a的形状，通过螺栓以堵塞真空容器2的开口2a的方式进行固定。通过将壳体61固定在真空容器2的壁面上而将等离子体发生装置60安装到真空容器2的壁面上。壳体61由不锈钢形成。

[0162] 电介质板62由板状的电体形成。在本实施方式中，电介质板62由石英形成，但作为电介质板62的材质不仅有石英，也可以由Al_2O_3等陶瓷材料形成。电介质板62通过固定框固定在壳体61上。通过将电介质板62固定在壳体61上而在由壳体61和电介质板62包围的区域形成天线收容室61A。

[0163] 固定在壳体 61 上的电介质板 62 隔着开口 2a 面对真空容器 2 的内部（等离子体处理区域 60A）设置。此时，天线收容室 61A 与真空容器 2 的内部相分离。即，天线收容室 61A 和真空容器 2 的内部在由电介质板 62 分割的状态下形成独立的空间。另外，天线收容室 61A 和真空容器 2 的外部在由壳体 61 分割的状态下形成独立的空间。在本实施方式中，在如上述作为独立空间而形成的天线收容室 61A 中设置有天线 63。并且，在天线收容室 61A 和真空容器 2 的内部、天线收容室 61A 和真空容器 2 的外部之间分别通过 O 形密封圈保持气密性。

[0164] 在本实施方式中，从配管 16a-1 分支出配管 16a-2。该配管 16a-2 与天线收容室 61A 连接，在将天线收容室 61A 的内部排气而形成真空状态时作为排气管发挥作用。

[0165] 在配管 16a-1 中，在从真空泵 15a 连通至真空容器 2 的内部的位置处设有阀 V1、V2。另外，在配管 16a-2 中，在从真空泵 15a 连通至天线收容室 61A 的内部的位置处设有阀 V3。通过关闭阀 V2、V3 的任一个来阻止气体在天线收容室 61A 的内部和真空容器 2 的内部之间的移动。真空容器 2 的内部压力以及天线收容室 61A 的内部压力由真空计来测定。

[0166] 本实施方式的成膜装置 1a（参照图 3）具备控制装置。真空计的输出被输入该控制装置。控制装置根据所输入的真空计的测定值，控制真空泵 15a 进行的排气，从而具备调整真空容器 2 的内部和天线收容室 61A 的内部的真空度的功能。在本实施方式中，控制装置通过控制阀 V1、V2、V3 的开闭，能够同时或独立地对真空容器 2 的内部和天线收容室 61A 的内部进行排气。

[0167] 在本实施方式中，通过适当控制真空泵 15a，能够使溅射区域 80A 的成膜气氛稳定化。

[0168] 天线 63 是从高频电源 65 接受电力供给，在真空容器 2 的内部（等离子体处理区域 60A）产生感应电场，从而在等离子体处理区域 60A 产生等离子体的装置。天线 63 具备由铜形成的圆管状的主体部以及被覆主体部的表面并由银形成的被覆层。即，用廉价且易于加工的电阻低的铜将天线 63 的主体部形成圆管状，并用电阻比铜低的银被覆天线 63 的表面。由此，能够降低天线 63 对于高频的阻抗，通过使电流高效流过天线 63 而提高产生等离子体的效率。

[0169] 在本实施方式的成膜装置 1a（参照图 3）中，从高频电源 65 对天线 63 施加频率为 1 ～ 27MHz 的交流电压，使得在等离子体处理区域 60A 产生反应性气体的等离子体。

[0170] 天线 63 经由收容匹配回路的匹配盒 64 与高频电源 65 连接。在匹配盒 64 内设有未图示的可变电容器。

[0171] 天线 63 经由导线部与匹配盒 64 连接。导线部由与天线 63 相同的原材料构成。在壳体 61 中形成有供导线部插通的插通孔，天线收容室 61A 内侧的天线 63 和天线收容室 61A 外侧的匹配盒 64 经由插通在插通孔中的导线部连接。在导线部和插通孔之间设有密封部，使天线收容室 61A 的内外保持气密性。

[0172] 也可以在天线 63 和转筒 4 之间设置作为离子消灭装置的栅格 66。栅格 66 使在天线 63 产生的离子的一部分或电子的一部分消灭。栅格 66 是由导电体构成的中空部件，并接地。为了使冷却介质（例如冷却水）流向由中空部件构成的栅格 66 的内部，在栅格 66 的端部连接有供给冷却介质的软管。

[0173] 另外，在等离子体处理区域 60A 的内部及其周边设有反应性气体供给装置 70。本

实施方式的反应性气体供给装置 70 具备 :储藏反应性气体（例如氧气、氮气、氟气、臭氧气体等）的反应性气体瓶 71 ;对由反应性气体瓶 71 供给的反应性气体的流量进行调整的质量流控制器 72 ;将反应性气体导入等离子体处理区域 60A 的配管 75a。

[0174] 当转筒 4 在电动机 40（参照图 4）的作用下旋转时，保持在转筒 4 的外周面的基板 101 公转，从而在面对溅射区域 80A 的位置和面对等离子体处理区域 60A 的位置之间往复移动。这样，通过基板 101 的公转，依次反复进行溅射区域 80A 的溅射处理和等离子体处理区域 60A 的等离子体处理，从而在基板 101 的表面形成薄膜（第一膜 103）。尤其是，在从反应性气体瓶 71 通过配管 75a 将反应性气体导入等离子体处理区域 60A 的状态下，当从高频电源 65 向天线 63 供给电力时，在等离子体处理区域 60A 内的面对天线 63 的区域产生等离子体，在基板 101 的表面形成的第一成膜材料被致密化，成为具有足够特性的薄膜（第一膜 103）。

[0175] （蒸镀处理区域、蒸镀源、离子枪）

[0176] 返回图 3，在真空容器 2 的铅垂方向（X 方向）的下方设有蒸镀处理区域 30A。蒸镀处理区域 30A 是在形成于基板 101 的表面的第一膜 103 的表面上通过蒸镀法形成防油性膜 105 的区域。

[0177] 在蒸镀处理区域 30A 的下方（真空腔 2 的内底壁）设有电阻加热方式的蒸镀源 36。蒸镀源 36 的结构由于与第二实施方式相同，因此省略其说明。

[0178] 在真空容器 2 的内底壁连接有排气用的配管 23，在该配管 23 上连接有用于对蒸镀源 36 附近进行排气的真空泵 24。能够通过真空泵 24 和控制器（省略图示）调节真空容器 2 内的真空度。

[0179] 在真空容器 2 的侧方（Z 方向）设有门 3，门 3 通过滑动或转动来开闭。在门 3 的外侧另外连接加载互锁真空室。

[0180] 在本实施方式中，在真空容器 2 的铅垂方向（X 方向）的下方还配设有离子枪 38。离子枪 38 的结构由于与第二实施方式相同，因此省略其说明。

[0181] （成膜方法）

[0182] 下面，对使用了成膜装置 1a 的成膜方法的一例进行说明。

[0183] 在本实施方式中，对使用作为第一成膜材料的金属硅（Si）来作为对象靶 82a、82b，并在蒸发源 36 的蒸发皿中装入作为防油性膜的形成原料的第二成膜材料的情况进行了例示。另外，对使用氮气来作为反应性气体的情况进行例示。

[0184] 在本实施方式中，对在通过离子枪的离子束对基板 101 进行第一照射处理（前照射）之后，通过溅射法成膜第一膜 103，进而通过电阻加热方式的真空蒸镀法来成膜防油性膜 105 的情况进行例示。

[0185] 通过溅射法进行的第一膜 103 的成膜例如如下所述，即，通过在基板 101 的表面附着比目的膜厚薄很多的薄膜的溅射工序和对该薄膜进行氮化处理以变换薄膜组成的反应工序，在基板 101 的表面形成中间薄膜，通过反复多次上述溅射工序和反应工序，将中间薄膜叠层多层，从而在基板 101 的表面形成具有目的膜厚的最终薄膜即第一膜 103。具体而言，在基板 101 的表面形成通过溅射工序和反应工序而使组成变换后的膜厚平均值为 0.01 ～ 1.5nm 左右的中间薄膜，通过反复上述工序，形成作为最终薄膜的第一膜 103，所述最终薄膜具有作为目的的几个 nm ～几百 nm 左右的膜厚。

[0186] (1) 首先，在真空容器 2 之外将基板 101 放置于转筒 4，并将其收容在真空容器 2 的加载互锁真空室内。基板 101 在放置前或放置后，优选预先进行湿式清洗。

[0187] 接着，使转筒 4 沿导轨在真空容器 2 的内部移动。同时，将溅射区域 80A 中的对象靶 82a、82b 保持在各溅射电极 81a、81b 上。并且，密闭真空容器 2 内，使用真空泵 15a 将真空容器 2 内减压至规定压力。

[0188] (2) 接着，通过驱动在真空容器 2 的后部设置的电动机 40，使转筒 4 开始旋转。转筒 4 的旋转速度 (RS) 例如选择为 25rpm 以上，优选 30rpm 以上，更优选为 50rpm 以上。若 RS 的值过小，则对 1 张基板 101 的溅射时间变长，其结果是，在基板 101 上形成的薄膜的膜厚变厚，有不能在等离子体处理区域 60A 充分进行等离子体处理的倾向。与之相对，若 RS 的值过大，则对 1 张基板 101 的溅射时间变短，在各基板 101 上堆积的粒子数变少，薄膜的膜厚过薄，从而会影响作业效率。因此，RS 的上限优选为 250rpm，更优选为 200rpm，更进而优选 100rpm。

[0189] 以上是在图 8 的 S1 进行的成膜的前准备。

[0190] (3) 接着，在图 8 的 S2 中，使离子枪 38 的照射功率 (power) 从空载状态增大到规定的照射功率，打开闸板 38a，向旋转中的基板 101 的表面照射离子束。该工序是第一照射处理（前照射）的一例。在本实施方式中，特征也在于，在成膜第一膜 103 之前对基板 101 的表面进行前照射。前照射可以在与第二实施方式相同的条件下进行。

[0191] (4) 接着，使离子枪 38 的照射功率返回空载状态，关闭闸板 38a。同时，在图 8 的 S3 中，从溅射气体供给装置 90 向溅射区域 80A 内导入氩气，在该状态下，从交流电源 84 对溅射电极 81a、81b 供给电力，溅射对象靶 82a、82b。氩气的流量在 250 ～ 1000sccm 左右的范围内设定为适当的流量。在该状态下，使转筒 4 旋转，将前照射后的基板 101 搬送到溅射区域 80A，在基板 101 的表面形成金属硅 (Si) 的堆积物（超薄膜）。此时，不需要加热基板 101（室温）。但是，例如在 220℃以下左右，优选 150℃以下，更优选为 100℃以下，进而优选为 80℃以下，如果优选为 50℃以上左右的低温，则也可以加热基板 101。

[0192] (5) 接着，在图 8 的 S32 中，在从反应性气体供给装置 70 向等离子体处理区域 60A 的内部导入氮气的状态下，从高频电源 65 对天线 63 施加交流电压，从而在等离子体处理区域 60A 的内部产生氮气的等离子体。在该状态下，使转筒 4 旋转，将前照射后的基板 101 搬送到等离子体处理区域 60A。由于在等离子体处理区域 60A 的内部产生了氮气的等离子体，因此，在基板 101 的表面附着的 3 摩尔的金属硅 Si 和 2 摩尔的氮气反应而成为作为中间薄膜的 1 摩尔的氮化硅 (Si_3N_4)。并且，在本工序中也无需对基板 101 进行特别加热（室温）。

[0193] 本工序的时间例如为在 1 ～ 60 分钟左右的范围内的适当时间。对氮气的流量也同样适当确定为 70 ～ 500sccm 左右，从高频电源 65 供给的电力也在 1.0 ～ 5.0kW 的范围内进行适当确定。导入等离子体处理区域 60A 的氮气的压力（成膜压力）优选为 0.3 ～ 0.6Pa 左右。可以通过质量流控制器 72 来调整氮气的流量，通过匹配盒 64 调整从高频电源 65 供给的电力。

[0194] 在本实施方式中，使转筒 4 连续旋转，通过依次反复进行溅射处理和等离子体处理来层叠多个中间薄膜，从而在前照射后的基板 101 的表面形成所希望厚度的由 Si_3N_4 薄膜构成的第一膜 103（第一成膜处理。参照图 8 的 S31、S32）。

[0195] (6) 接着，在停止溅射区域 80A 和等离子体处理区域 60A 的工作的同时，打开闸板

36a，使蒸镀过程区域 30A 工作。具体而言，对在坩埚（蒸发皿）36b 中填充的作为防油性膜的形成原料的第二成膜材料进行加热。并且，密闭真空容器 2 内，使用真空泵 15a 将真空容器 2 内减压至规定压力。

[0196] (7) 接着，在图 8 的 S4 中，与上述 (2) 相同，通过使设置在真空容器 2 的后部的电动机 40 驱动而使转筒 4 开始旋转。转筒 4 的旋转速度 (RS) 以与上述 (2) 相同的条件进行旋转。

[0197] 当开放闸板 36a 时，被加热的第二成膜材料向蒸镀过程区域 30A 扩散，其一部分附着在成膜于基板 101 表面的第一膜 103 的表面上，形成规定厚度的膜（第二成膜处理。参照图 8 的 S4），其中，该基板 101 保持在旋转中的转筒 4 上。在本实施方式中，第二成膜材料的成膜率例如为 0.1nm/ 秒以上，优选 0.2 ～ 0.4nm/ 秒。其结果是，在第一膜 103 上以规定厚度形成防油性膜 105。经过上述工序，能够制造图 1 所示的防油性基材 100。

[0198] 根据使用了本实施方式的成膜装置 1a 的成膜方法，也可以起到与第二实施方式相同的作用效果。

[0199] 并且，在上述实施方式中，对在基板 101 上仅形成 Si_3N_4 薄膜来作为第一膜 103 的情况进行了例示，但也可以与该 Si_3N_4 薄膜一起层叠例如 SiO_2 薄膜或 Al_2O_3 薄膜等其他薄膜。此时，只要适当变更在溅射区域 80A 设置的溅射装置 80 的对象靶 82a、82b 的材质即可。另外，作为在基板 101 上形成的第一膜 103，例如可以形成 SiO_2 薄膜或 Al_2O_3 薄膜等其他薄膜来代替 Si_3N_4 薄膜。此时，只要将对象靶 82a、82b 的材质适当变更为例如 Al、Zr、Cr 等各种金属或多种金属，或者将反应性气体的种类变更为例如氧气、氟气、臭氧气体等即可。

[0200] 另外，在上述实施方式中，也可以在第二成膜处理之前，对第一膜 103 的表面进行与第二实施方式相同的第二照射处理（后照射）（参照图 8 的 S5）。

[0201] 并且，在上述实施方式中，对在真空容器 2 的铅垂方向的下方配设离子枪 38 的情况进行了例示，但并不需要一定设置该离子枪 38。此时，优选设置对作为基板保持机构的转筒 4 主动施加偏压的机构。当对转筒 4 施加偏压时，在该偏压的作用下对等离子体发生装置 60 的热等离子体中的离子赋予方向性。若被赋予了方向性的离子在适当的条件下与旋转中的基板 101 的表面撞击，则在该基板 101 的表面形成适当的凹凸，并伴随于此，在成膜于基板 101 的表面的第一膜 103 的表面也形成适当的凹部

[0202] （实施例）

[0203] 下面，举出将上述发明的实施方式更具体化了实施例，对发明进行更加详细的说明。

[0204] （实施例 1）

[0205] 在本例中，准备进行离子束辅助蒸镀的结构的图 2 所示的成膜装置 1，在表 1 所示的条件下进行成膜，从而得到防油性基材样本。

[0206] 并且，对于基板 101 使用铅笔硬度为 6H 的玻璃基板。这里的“硬度”是以按照 JIS-K5600-5-4 的方法测定的铅笔硬度的值。

[0207] 基板 101 在第一照射处理前进行湿式清洗。使用 SiO_2 作为第一成膜材料。第一成膜处理时的基板温度为 150℃。

[0208] 除试验例 2 之外的中和器的工作条件被设为：加速电压：30 ～ 70V，电子电流：1A，导入气体种类：(O_2+Ar)，该气体的导入量：50sccm。SiO_2 薄膜的硬度是用上述方法测定的铅

笔硬度值。

[0209] SiO_2 薄膜的“中心线平均粗糙度 (Ra)”、“十点平均高度 (Rz)”以及“最大谷深度 (Pv)”是使用作为原子力显微镜 (AFM) 的精工电子工业社制造的扫描型探针显微镜“SPI-3700”,以动态力模式,在测定区域为 5μm×5μm 方形 (5μm 四边形) 的条件下测定的值。

[0210] 作为第二成膜材料,使用佳能奥普龙公司 (Canon Optron Inc) 制造的防油剂 (商品名为 :OF-SR,成分名为 :含氟有机硅化合物)。并且,仅对试验例 6、7,在该第二成膜材料的成膜 (第二成膜处理) 之前,对 SiO_2 薄膜 (第一膜) 的表面进行规定时间 (20 秒) 的使用离子枪 38 的第二照射处理 (后照射) (离子的照射个数 :3.7×10^{15} 个 /cm^2)。后照射的条件被设为 :加速电压 :1000V,电流 :30μA/cm^2,导入气体 :氩 (Ar),气体导入量 :40sccm。

[0211] [表1]

（实施例1）

实施例	第一照射（前照射）						第一成膜（离子辅助蒸镀）								SiO_2薄膜		第二照射（后照射）									SiO_2薄膜			第二成膜（电压加热蒸镀）			最大擦伤往复次数
	加速电压 V3 (V)	电流密度 I3 ($\mu A/cm^2$)	导入气体 种类	导入气体 导入量 (sccm)	时间 T3 (秒)	照射个数 ($个/cm^2$)	离子辅助条件 加速电压 V1 (V)	离子辅助条件 电流密度 I1 ($\mu A/cm^2$)	导入气体 种类	导入气体 导入量 (sccm)	成膜速度 (nm/秒)	厚度 (nm)	硬度	加速电压 V2 (V)	电流密度 I2 ($\mu A/cm^2$)	导入气体 种类	导入气体 导入量 (sccm)	时间 T2 (秒)	照射个数 ($个/cm^2$)	Ra (nm)	Rz (nm)	Pv (nm)	材质	成膜速度 (nm/分钟)	厚度 (nm)	
1	1000	30	$Ar+O_2$	20+30	600	1.1E+17	1000	30	O_2	40	0.125	15	9H	–	–	–	–	–	–	0.77	7.17	22.87	OF-SR	0.8	5	800
2	1000	30	$Ar+O_2$	20+30	600	1.1E+17	–	–	–	–	0.25	15	8H	–	–	–	–	–	–	0.81	9.38	27.68	OF-SR	0.8	5	600
3	1000	30	$Ar+O_2$	20+30	600	1.1E+17	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.87	7.93	20.23	OF-SR	0.8	5	700
4	750	20	Ar+O2	20+30	300	3.7E+16	1000	30	O_2	40	0.125	15	8H	–	–	–	–	–	–	0.78	8.41	28.17	OF-SR	0.8	5	1300
5	500	30	Ar+O2	20+30	900	1.7E+17	1000	30	O_2	40	0.125	15	9H	–	–	–	–	–	–	0.83	7.18	20.29	OF-SR	0.8	6	800
6	–	–	–	–	–	–	1000	30	O_2	40	0.125	15	9H	–	–	–	–	–	–	0.86	4.99	11.03	OF-SR	0.8	5	300
7	1000	30	$Ar+O_2$	20+30	600	1.1E+17	1000	30	O_2	40	0.125	15	9H	1000	30	Ar	40	20	3.7E+15	0.86	21.28	83.09	OF-SR	0.8	5	2800
8	1000	30	$Ar+O_2$	20+30	300	5.6E+16	1000	30	O_2	40	0.125	15	9H	1000	30	Ar	40	20	3.7E+15	1.09	14.48	65.76	OF-SR	0.8	5	2200

[0212] （实施例2）

[0213] 在本例中，准备进行磁控管溅射的结构的图3～图6所示的成膜装置1a，在表2所示的条件下进行成膜而得到防油性基材样本。

[0214] 并且，对于基板101使用铅笔硬度为6H的玻璃基板。这里的“硬度”是按照JIS-K5600-5-4的方法测定的铅笔硬度的值。

[0215] 基板 101 在第一照射处理前进行湿式清洗。作为对象靶 82a、82b，使用平板状且材质为金属硅 (Si) 的对象靶。

[0216] 转筒 4 的旋转速度 (RS) 为 100rpm。第一成膜处理时的基板温度为 100℃。Si_3N_4 薄膜的硬度是用上述方法测定的铅笔硬度值。对于 Si_3N_4 薄膜的 Ra、Rz 以及 Pv，是使用与实施例 1 相同的“SPI-3700”，以相同的条件测定的值。

[0217] 作为第二成膜材料，使用佳能奥普龙公司 (Canon Optron Inc) 制造的防油剂（商品名为 :OF-SR，成分名为 :含氟有机硅化合物）。并且，仅对试验例 10、11，在该第二成膜材料的成膜（第二成膜处理）之前，对 Si_3N_4 薄膜（第一膜）的表面进行规定时间 (20 秒）的使用离子枪 38 的第二照射处理（后处理）(离子的照射个数 :3.7×10^{15} 个 /cm^2)。后照射的条件被设为 :加速电压 :1000V，电流 :30μA/cm^2，导入气体 :氩 (Ar)，气体导入量 :40sccm。

[0218]

[表2]

(实施例2)

实施例	第一照射(前照射)						第一成膜(溅射处理和反应处理)										第二照射(后照射)									第二成膜(电阻加热蒸镀)			最大擦伤往复次数
							溅射区域				等离子体处理区域				Si_3N_4薄膜														
	加速电压 V3 (V)	电流密度 I3 (μA/cm²)	导入气体		时间 T3 (秒)	照射个数 (个/cm²)	投入功率 (kW)	导入气体		成膜速度 (nm/秒)	投入功率 (kW)	交流电压频率 (MHz)	导入气体		厚度 (nm)	硬度	加速电压 V2 (V)	电流密度 I2 (μA/cm²)	导入气体		时间 T2 (秒)	照射个数 (个/cm²)	Si_3N_4薄膜			材质	成膜速度 (nm/分钟)	厚度 (nm)	
			种类	导入量 (sccm)				种类	导入量 (sccm)				种类	导入量 (sccm)					种类	导入量 (sccm)			Ra (nm)	Rz (nm)	Pv (nm)				
9	1000	30	$Ar+O_2$	20+30	600	1.1E+17	5	Ar	100	0.25	1	13.58	N_2	100	10	9H	–	–	–	–	–	–	1.53	8.01	18.11	OF-SR	0.8	5	800
10	–	–	–	–	–	–	5	Ar	100	0.25	1	13.58	N_2	100	10	9H	–	–	–	–	–	–	1.03	5.88	12.18	OF-SR	0.8	5	300
11	1000	30	$Ar+O_2$	20+30	600	1.1E+17	5	Ar	100	0.25	1	13.58	N_2	100	10	9H	1000	30	Ar	50	20	3.745E+15	0.94	25.89	78.91	OF-SR	0.8	5	2800
12	1000	30	$Ar+O_2$	20+30	300	5.6E+16	5	Ar	100	0.25	1	13.58	N_2	100	10	9H	1000	30	Ar	50	20	3.745E+15	1.22	27.93	83.48	OF-SR	0.8	5	3100

[0219] (评价)

[0220] 在所得到的防油性基材样本的防油性膜105的表面上载置1cm²的钢丝棉#0000,

在施加 1kg/cm^2 负荷的状态下，以 1 次往复 1 秒的速度在 50mm 的直线上进行擦伤试验。每往复进行 500 次该擦伤试验，便用油性标记笔（有机溶剂型标识器，商品名：马基（マッキ一）极细，赛博拉公司（セブラ社）制）在试验面（防油性膜 105 面）上划线，并评价能否用干燥布擦去油性标记笔的有机溶剂型墨液。其结果，能够擦去有机溶剂型墨液的最大擦伤往复次数如上述表 1 以及表 2 所示。

[0221] （考察）

[0222] 根据表 1，通过与试验例 5 的样本进行比较，能够确认试验例 1、2、7、8 的样本的有用性。尤其是，通过比较在第二成膜处理（电阻加热蒸镀）之前对 SiO_2 薄膜的表面实施规定时间的第二照射（后照射）的情况（试验例 7、8）与不实施该第二照射的情况（试验例 1、2），能够确认最大擦伤往复次数的大幅增加。当前照射的时间从 10 分钟缩短至 5 分钟时，虽然最大擦伤往复次数减少至 2200 次（试验例 8），但在该状态下仍能确认充分的最大擦伤往复次数。并且，即使变更第一照射（前照射）条件，也能够确认可获得与试验例 1、2 大致相同的评价（试验例 4、5）。另外，能够确认：虽然在没有成膜 SiO_2 薄膜的情况下在第一照射后的基板 101 的表面成膜防油性膜 105（试验例 3），与成膜 SiO_2 薄膜的情况（试验例 1）相比，最大擦伤往复次数减少至 700 次，但与试验例 6（300 次）相比，能够获得充分的最大擦伤往复次数。

[0223] 根据表 2，通过与试验例 10 的样本进行比较，能够确认试验例 9 的样本的有用性。即使变更第一照射（前照射）条件，也能够确认可获得与试验例 9 大致相同的评价（试验例 11、12）。

[0224] 并且，如表 1 以及表 2 所示，利用试验例 1 ～ 5、7 ～ 9、11、12 的样本，即使最大擦伤往复次数超过 500 次，也能够用干燥布擦去油性标记笔的有机溶剂型墨液，但其理由却未必明确。一般认为，通过对基板 101 表面进行前照射，对基板 101 的表面赋予适当的凹凸，该凹凸被转印到成膜于前照射后的基板 101 表面的第一膜 103（SiO_2 薄膜、Si_3N_4 薄膜）的表面上。在被赋予第一膜 103 的凹凸中，利用凸部来确保耐擦伤性，并通过凹部来残存防油性膜 105 的成分，由此，能够确保样本表面的防油性，从而可以赋予能够耐用的耐磨损性。

[0225] 作为参考，图 9 示出实施例 1 中的试验例 7 的防油性膜 105 的表层 AMF 图像照片（5μm 四边形）。在图 9 中，X-Y 方向的满标度是 5μm，Z 方向的满标度是 30nm。图 10 示出试验例 7 的防油性膜 105 中的表层 AMF 图像的平面照片（5μm 四边形），图 11 示出沿图 10 的线 L 的截面解析图。

[0226] 实施例 1 中的试验例 7 的防油性膜 105 表面的 Ra 为 1.61nm、Rz 为 16.29nm、Pv 为 36.26nm。在该试验例 7 中，由于成膜防油性膜 105 之前的 SiO_2 薄膜的 Ra 为 0.86nm、Rz 为 21.26nm、Pv 为 83.9nm（参照表 1），因此，通过在 SiO_2 薄膜的表面成膜防油性膜 105，会在形成于 SiO_2 薄膜表面的凹部中附着防油性膜 105 的构成成分，由此，可以认为防油性膜 105 的表面状态比 SiO_2 薄膜的表面状态平。

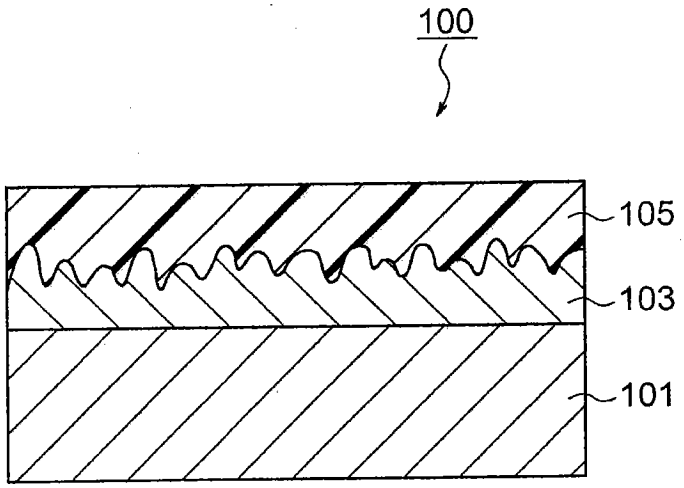


图 1

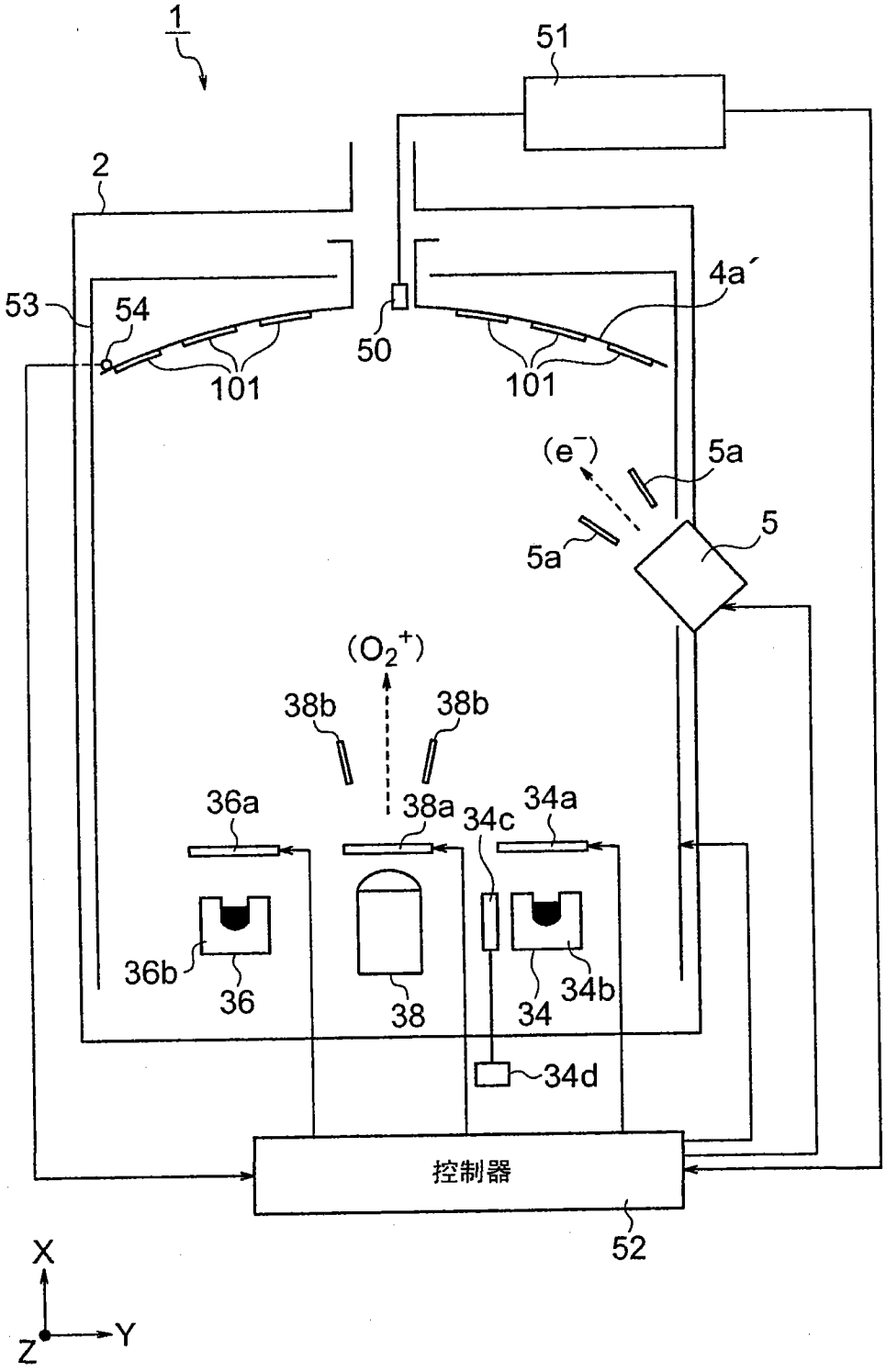

1
51
2
4a´
53
54
50
101
101
(e⁻)
5a
5a
5
(O2+)
38b
38b
36a
38a
34c
34a
36b
36
38
34
34b
34d
控制器
52
X
Y
Z

图 2

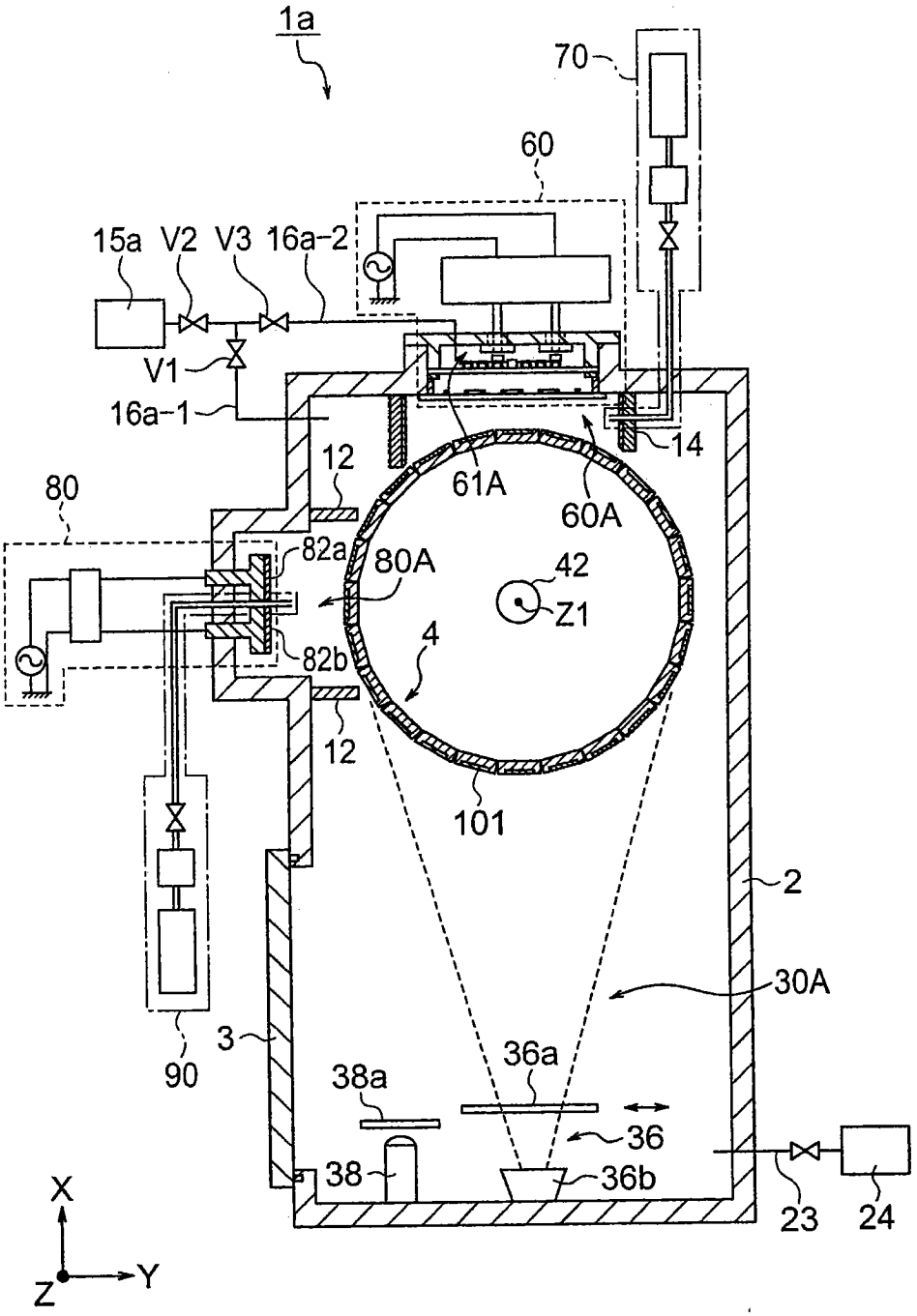

1a
70
60
15a
V2
V3
16a-2
V1
16a-1
12
80
61A
60A
14
82a
80A
42
Z1
4
82b
12
101
2
30A
3
90
36a
38a
36
38
36b
23
24
X
Y
Z

图 3

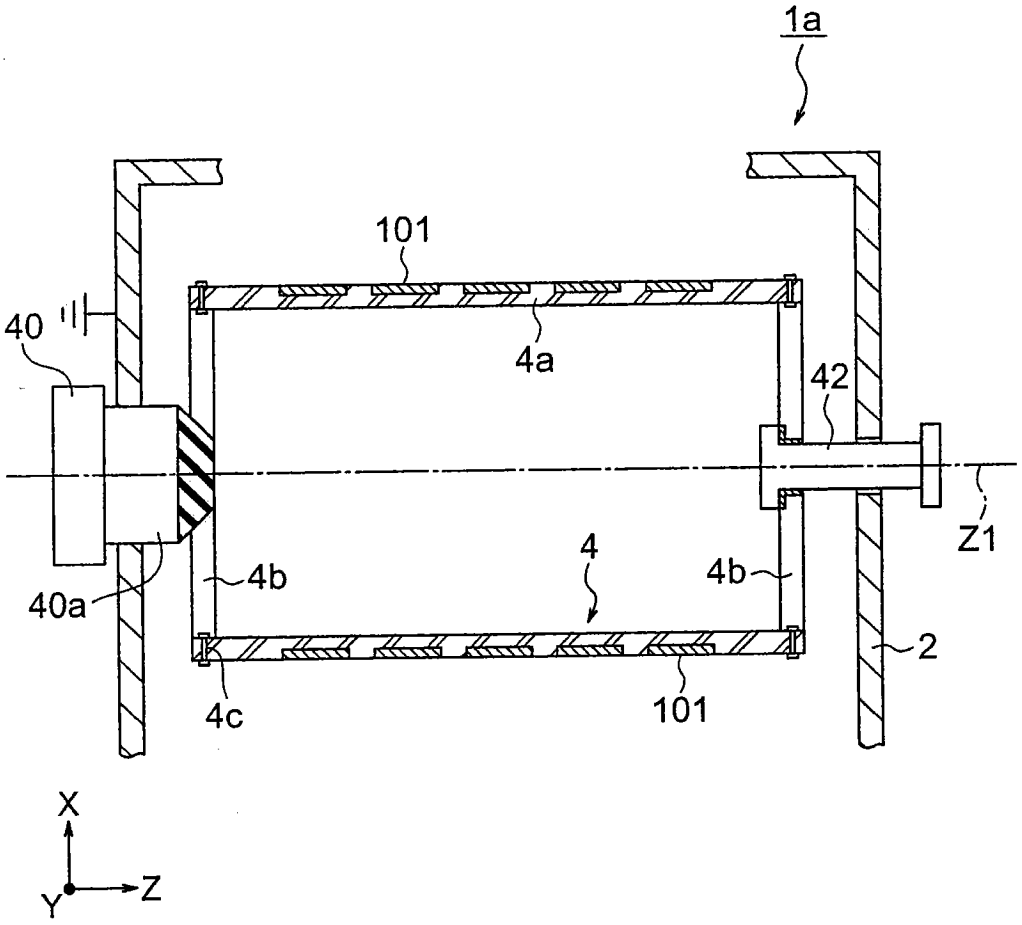


图 4

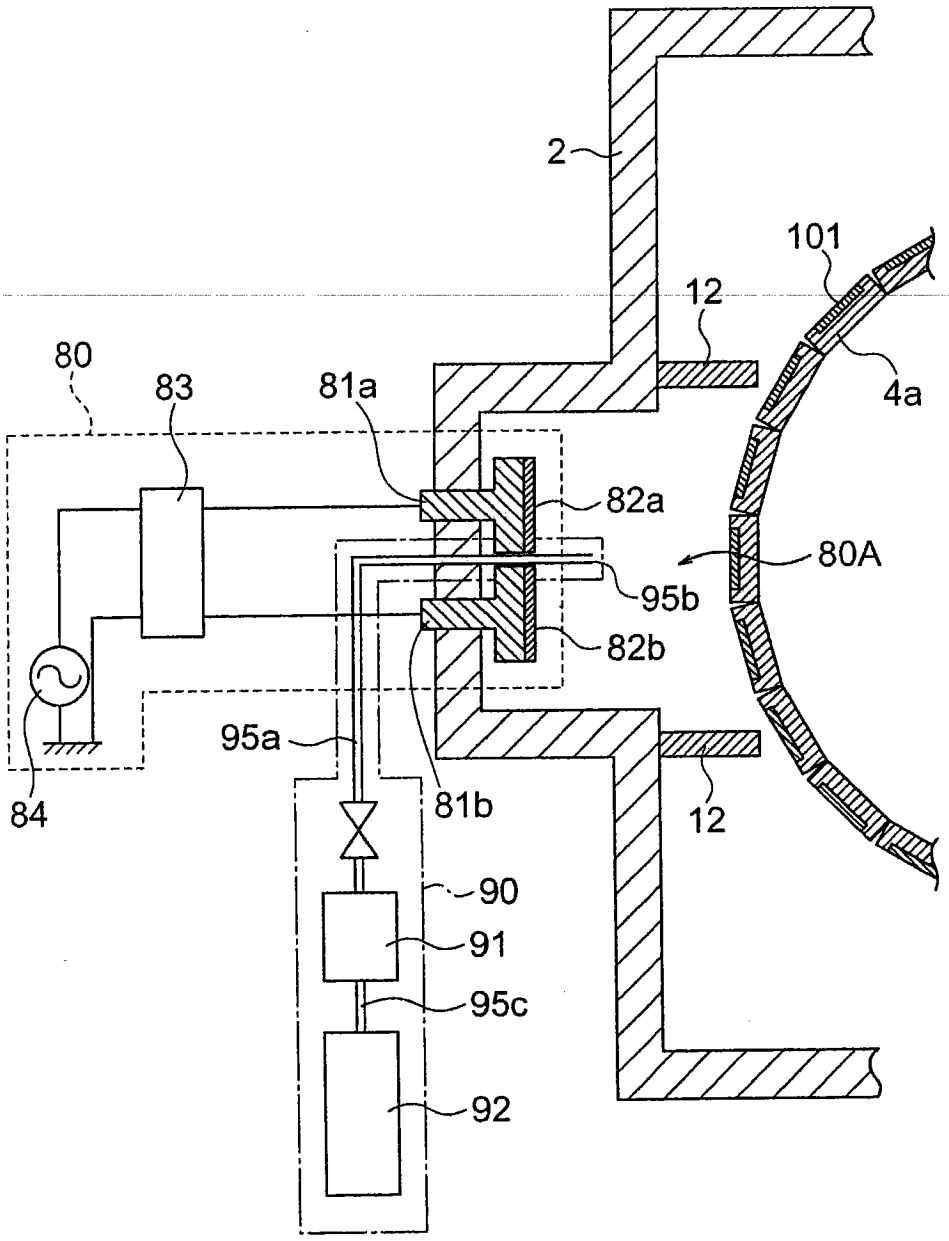


图 5

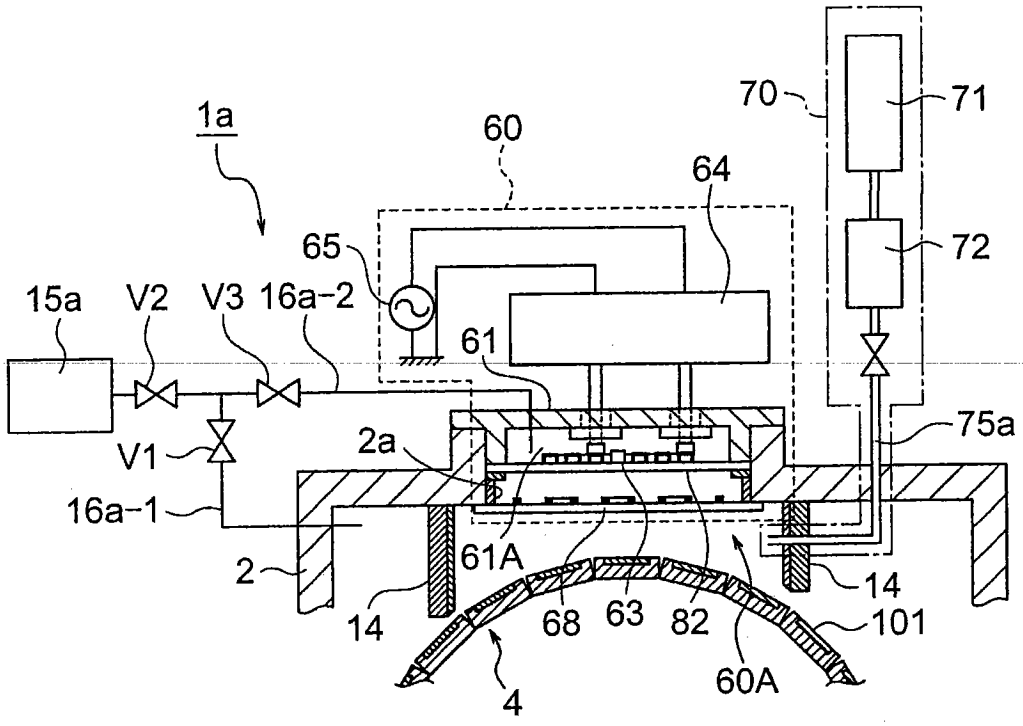

1a
60
64
70
71
72
65
15a
V2
V3
16a-2
61
75a
V1
2a
16a-1
61A
2
14
68
63
82
101
14
4
60A

图 6

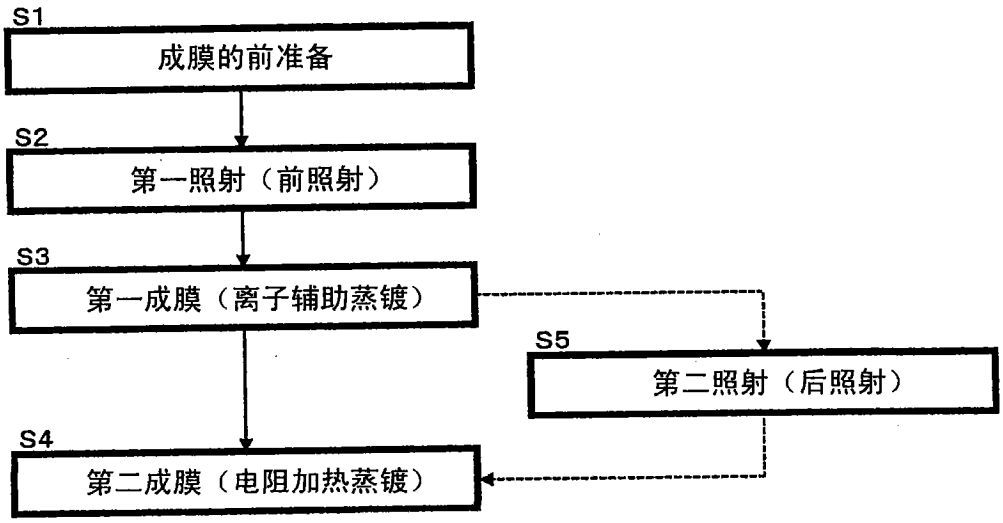

S1
成膜的前准备
S2
第一照射（前照射）
S3
第一成膜（离子辅助蒸镀）
S5
第二照射（后照射）
S4
第二成膜（电阻加热蒸镀）

图 7

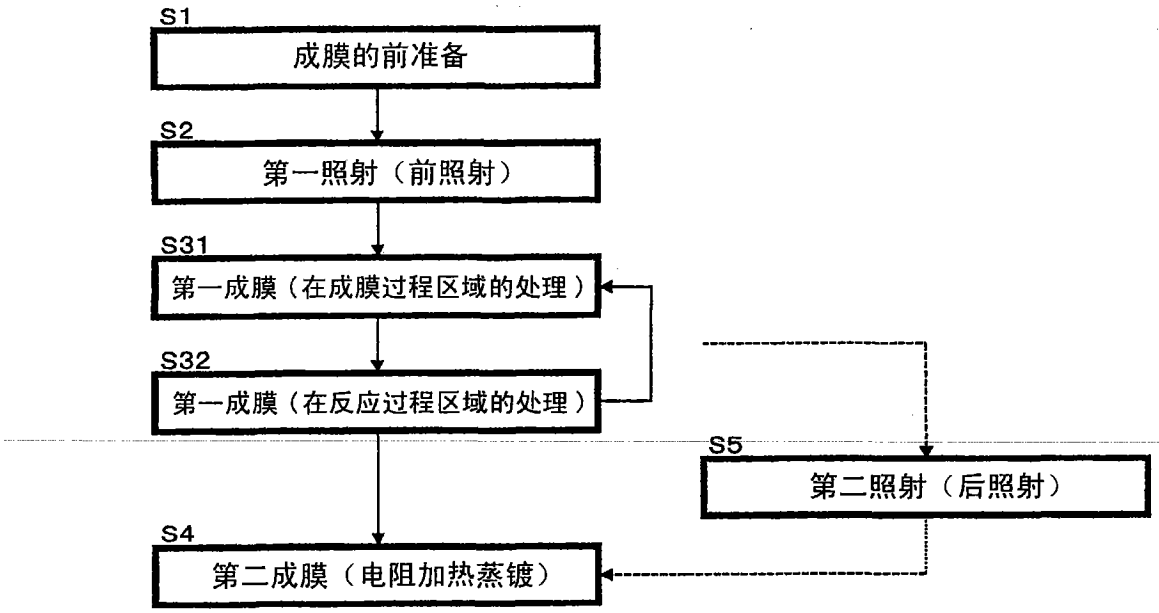

S1
成膜的前准备
S2
第一照射（前照射）
S31
第一成膜（在成膜过程区域的处理）
S32
第一成膜（在反应过程区域的处理）
S5
第二照射（后照射）
S4
第二成膜（电阻加热蒸镀）

图 8

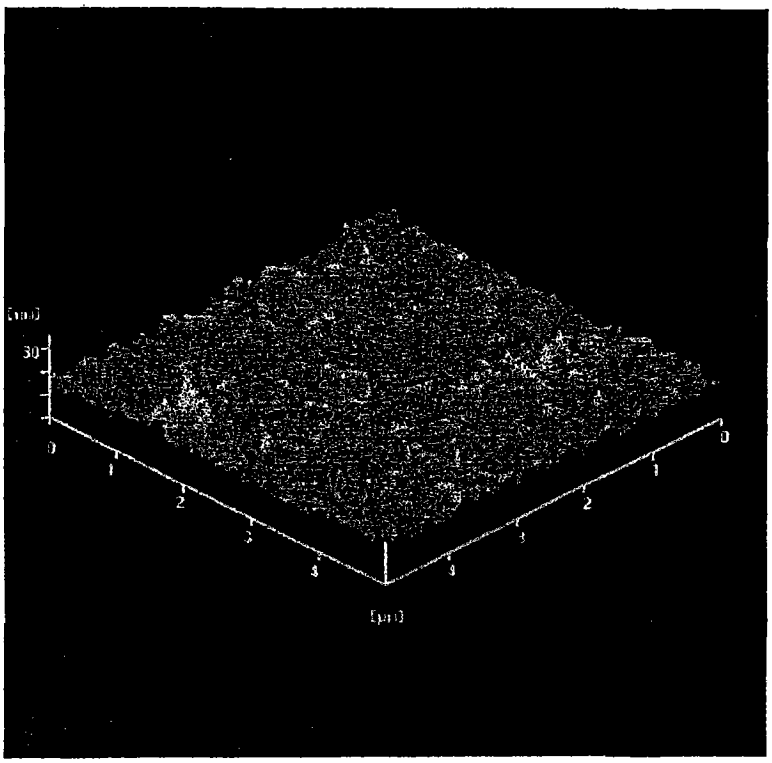


图 9

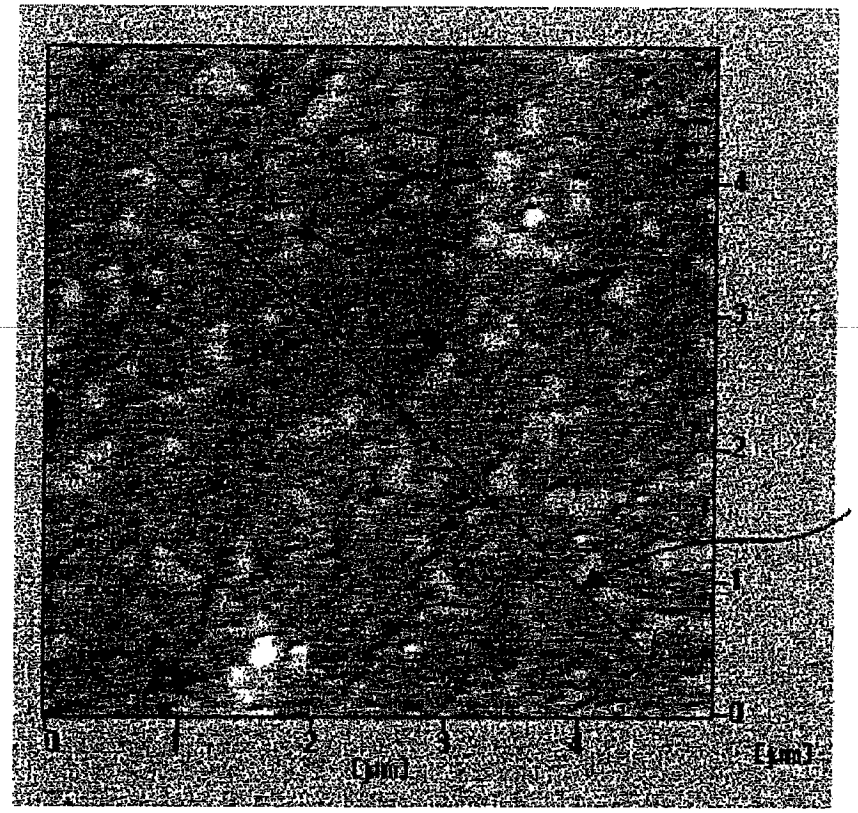


图 10

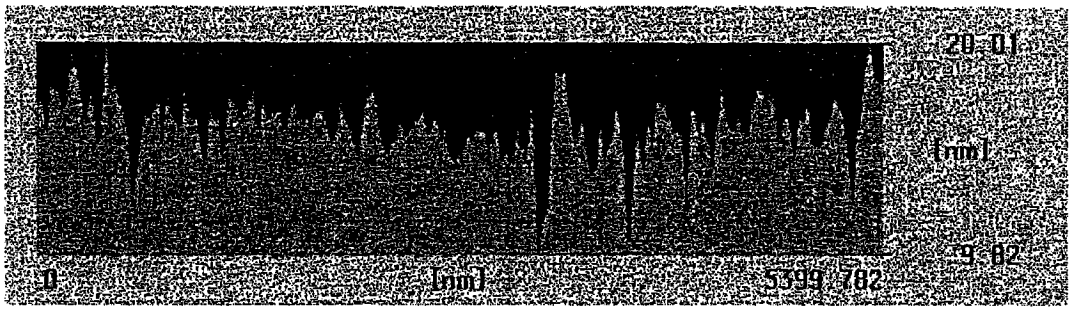


图 11