

# 装飾めっきを代替するスパッタリング成膜プロセスの開発

齋藤 隆之, 坂村 喬史, 土永 賢治\*

## Development of the Sputtering Deposition Process Replacing to Decorative Electroplating

Takayuki SAITOU, Takashi SAKAMURA, Kenji TSUCHINAGA\*

キーワード：めっき, スパッタリング, 自動車外装部品, 耐久性, ステンレス

### 1. はじめに

樹脂基材への金属装飾は、特に耐久性が重視される自動車外装部品（フロントエンブレムなど）では、クロムを最外層とする複層めっきが用いられている。しかし前処理工程を含めて工程が非常に煩雑であり、有害な六価クロムなどを含む廃液を伴う。需要の大きな樹脂基材への金属装飾を道内で普及させるためには、有害物質の排出がなく、かつ工程が簡便な代替技術の開発が重要と考えられる。

薄膜の成膜方法にはめっき等のウェットプロセスの他、真空（減圧）装置内で行なうドライプロセスがある。スパッタリング（sputtering）、蒸着、CVD（Chemical Vapor Deposition）及びイオンプレーティング法など様々な種類があるが、特にスパッタリングと蒸着はガスも含めて廃棄物がほとんど排出されず、金属やセラミックスの成膜方法として広く普及している。さらにスパッタリングについては、材料を問わず供給物質とほぼ同一の薄膜が形成できる特徴がある。

本研究は、めっきと比較して操作が簡便なスパッタリングを用い、自動車外装部品の耐久性規格に適合する樹脂基材への金属成膜プロセスを開発することを目的とした。

### 2. スパッタリングとめっきの比較及び開発の方針

#### 2.1 スパッタリングとめっきの比較

スパッタリングは、真空容器内に基材とターゲットと呼ばれる薄膜の供給物質を配置し、ターゲットにアルゴンガスなどのイオンを衝突させ、飛び出した粒子を基材に成膜する方法である。イオン化は高電圧で起こすが、このときプラズマが発生する。その飛び出した粒子の運動エネルギーが大きい

ため、基材の前処理が無くとも皮膜の密着性は高いとされる。

電気めっきは、金属イオンが溶解した溶液中に電極と基材を入れ、電解により基材に金属皮膜を形成する。基材が樹脂の場合、あらかじめ無電解めっきで導電性にする。また、皮膜の密着性を確保するため、最初に樹脂表面の表面粗化処理が必要である。自動車外装部品規格に適合するめっき工程例を簡略化して図1に示した。規格では密着性・耐食性と共に、耐摩耗性、耐ヒートサイクル性（温度の変動に対する耐久性）、耐洗剤性など多くの耐久性が求められる。これに適合するためこのような煩雑なプロセスが必要で、省略した洗浄等まですべて含めると数十工程にもなる。

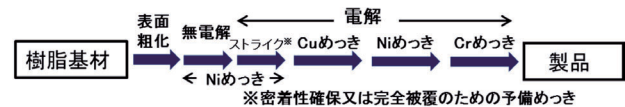


図1 自動車外装部品規格に適合するめっき工程例

本研究では、めっきと同等の金属光沢などの意匠性ととも耐久性を、スパッタリング単独で実現できるプロセスを目指した。特に密着性は薄膜で必須の特性であり、外装用という使用目的から耐食性も特に重要と考えられたため、これらを満たすべく二つの方針を立てて開発を行った。一つは経験的に金属密着性の良いABS樹脂上に、安価な金属皮膜を成膜し、最外層をスパッタリングによる透明な保護皮膜で覆う方法である。もう一つは、樹脂上に耐食性の高い金属を単独で成膜する方法である。前者を保護皮膜法、後者を単独金属膜法と呼ぶこととし、それぞれについて先行技術を調査し、これらを参考にさらに具体方針を設定した。

#### 2.2 保護皮膜法での具体方針

金属皮膜の上に透明な保護皮膜を成膜すれば、意匠性を保ちながら耐食性向上が見込まれる。スパッタリング成膜可能で透明な材料としては、二酸化珪素（SiO<sub>2</sub>）が主成分であるガラスが考えられるが柔軟性が乏しく、樹脂基材が変形した際に剥離する懸念がある。一方、有機高分子（ポリマー）は

\* 上原ネームプレート工業株式会社, \*Uehara Name Plate Industry Co., Ltd.

事業名：経常研究 他

課題名：めっき代替性能を有するスパッタリング成膜プロセスの開発

柔軟であり透明な材料も多く、耐食性も付与できることが期待される。有機高分子のスパッタリング成膜の研究は金属・セラミックスのように多くないが、例えば、ポリイミド (PI)<sup>1),2)</sup> やポリテトラフルオロエチレン (PTFE)<sup>3),4),5)</sup> を主として、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリエチレン (PE) 及びナイロン 6 (PA6) 等の事例がある。特に PTFE はその誘電特性、光透過性および低摩擦性などからスパッタリングによる成膜に古くから関心が持たれて来たとされる<sup>4)</sup>。また成膜速度が、他の有機高分子と比べて非常に速い<sup>5)</sup>。そこで保護皮膜として、これらの特徴を持つ PTFE を利用することとした。

### 2.3 単独金属膜法での具体方針

この方法の樹脂基材には、ABS よりもより硬さや強度を有する PMMA とポリカーボネート (PC) を選定した。金属膜としては白金や金などの貴金属は耐食性が良いが、ターゲット材料が非常に高価である。また耐食性の高いニッケルやクロム単独も、貴金属ほどではないがやはり高価である。比較的安価でありながら、耐食性の高い金属としてはステンレス合金が挙げられる。ステンレスのスパッタリング成膜は研究例がいくつかあるが<sup>6),7)</sup>、いずれも SUS304 のガラス基板への成膜である。樹脂基材へのステンレス成膜が可能としている企業の受託広告もあるが、研究報告はほとんど見受けられない。本研究では、樹脂基材へ複数のステンレス品種での成膜を実施した。

## 3. 実験

### 3.1 保護皮膜法

#### 3.1.1 ABS へのスズ及び PTFE ターゲットでの成膜

基材は ABS (50×50×2 mm) とし、比較的安価な金属としてスズを選択した。スズはスパッタリングに頻りに利用され知見が多く、成膜速度は非常に速い。成膜にはキャノンアネルバ製の RF スパッタリング装置 SPF-332H を用いた。操作条件は、到達真空度：1～2×10<sup>-3</sup>Pa、投入電力：100W、ガス圧力 (Ar)：1 Pa、成膜時間：30sec であった。このときの膜厚は約 60nm である。なお、今後の実験では装置と到達真空度は今回とすべて同様である。

この皮膜上に、スパッタリング装置内で連続して PTFE を成膜した。PTFE ターゲットは市販されていないため、厚さ 1 mm のシート (ニチアス製：ナフロンシート) を円盤状 (直径 76.2mm) に切り取り、同直径のアルミ合金の円盤に貼り付けてターゲットとした。その際、通常の耐熱性両面テープでは熱伝導率が低く、ターゲット背面から冷却をしてもスパッタリング中に短時間で PTFE が焼損した。そこで、PTFE シートの貼付面をやすりで荒らした上で、導電性 (熱伝導性も有する) 接着剤で貼付して用いた。

さらにスパッタリング操作は、自己スパッタリング<sup>8)</sup>で行っ

た。これはターゲットを構成する原子 (分子) と同じ原子 (分子) からなるイオンがターゲットに衝突して生ずるスパッタリングで、化学反応が起こりにくい。図 2 に PTFE でのアルゴン圧力・投入電力とスパッタリングの関係を模式的に示した。スパッタリングはある投入電力以上では、アルゴンの供給を停止しても継続する<sup>4)</sup>。これが自己スパッタリングであり、揮発したターゲット分子のフラグメント (断片) が十分に発生することにより、アルゴンを絶ってもスパッタリングが続く。実験では、先ずアルゴン圧力を 10Pa、投入電力 100W 程度でスパッタリングを起こし、圧力を徐々に絞り最終的に完全に供給停止した。この上で、電力：80W、圧力：0.3Pa (自己スパッタリングによる圧力)、成膜時間：6 min で PTFE ターゲットによる成膜を行った。

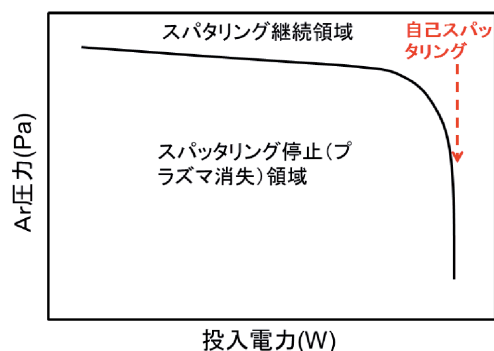


図 2 PTFE での Ar 圧力・投入電力とスパッタリングの関係

#### 3.1.2 PTFE ターゲットによる皮膜の XPS 分析と結果

スパッタリングは原子 (分子) やフラグメント又はそれらの集合粒子が真空中を飛行して基板に沈着するため、高分子の分子構造がそのまま保たれるとは考え難い。そこで、PTFE ターゲットで成膜した皮膜について、X線光電子分光装置 (XPS) (島津/KROTOS 製：AXIS-HSi) で組成を分析した。試料は、ABS へスズを成膜した上にさらに PTFA 成膜した試料である (スズ PTFA 試料)。比較のため、PTFE シートのみも測定した。

いずれも表面からは、ふっ素と炭素のみが検出された。このスペクトル強度から組成を求めると、スズ PTFA 試料についてはふっ素：66、炭素：33 (Wt%) で、PTFE シートについてはふっ素：74、炭素：26 (Wt%) となった。PTFE の分子式 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> から計算するとふっ素は 76Wt% で炭素は 24Wt% でありシートの分析値はこれにほぼ一致している。スズ PTFA 試料の分析値から、皮膜中のふっ素含有率はもとのシートよりやや減っていることが分かる。このことはもとのターゲット材料と分子構造が変化していることを意味する。しかし、保護皮膜は下地への耐食性付与が目的で、必ずしもターゲットと同一物質の成膜を意図していない。以後、自己スパッタリングで PTFE ターゲットから成膜された膜を、分子構造は完全に保たれてはいないが PTEF 膜と呼ぶことにする。

### 3.1.3 密着性と耐食性の評価

ABS上のスズPTFA 試料についてテープ試験で密着性を評価した。テープは幅25mm, 密着力が10N/cmのものを用い、皮膜面に強く貼り付けた後、約30度の角度で素早く引きはがし、状態を観察した。

耐食性評価は当場の複合サイクル試験機（スガ試験機製：CYP-90）で実施した。条件はJIS H8502「めっきの耐食性試験」中性塩水噴霧サイクル試験（8時間）に準拠し21サイクル（168時間）行った。試験後に、表面状態を目視評価した。

### 3.1.4 密着性の改善

結果の詳細は4章で示すが、ABS上のスズは密着性を有していたが、さらにスズPTFA 試料は上記のテープ試験で簡単にPTFA膜が剥離した。そこで2層の界面に中間層として、透明な樹脂であるナイロン6（PA6）のターゲットで成膜を行った。このときスパッタリングガスは窒素とした。条件は、投入電力：50W, ガス圧力（N<sub>2</sub>）：0.4Pa, 成膜時間：5 minである。これによりABS上の膜の構成は、基材側からスズ→PA6 ターゲットによる膜→PTFE ターゲットによる膜となる。

## 3.2 単独金属膜法

### 3.2.1 ステンレスの選定と結果

スパッタリングは金属やセラミックスではターゲットと同一の皮膜を形成できるとされているが、合金の場合、スパッタリング率（イオンがターゲット物質に衝突したとき、衝突イオン1個あたりから放出されるターゲット物質の原子またはイオンの個数）の差により組成が変化する場合もある。これを確認するため、ステンレス3種類を選びABS（50×50×2mm）に成膜を行った。条件は、投入電力：100W, ガス圧力Ar：1 Pa, 成膜時間：5 min等とした。成膜した皮膜の組成は蛍光X線分析装置（堀場製作所製：XGT-5000）で測定した。結果をターゲットの組成と共に表1に示した。SUS304とSUS310Sではターゲットとほぼ同一組成の皮膜が形成され、SUS316についてはターゲット中の成分であるMoが皮膜から欠落していた。この結果から、皮膜の耐食性が最も高いと判断されるSUS310Sを以後の実験に用いた。

表1 各ステンレスのターゲットとABS上の皮膜の組成(%)

元素	SUS304			SUS316				SUS310S		
	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	Mo	Fe	Cr	Ni
ターゲット	73	18	9.2	72	16	11	1.7	55	23	22
皮膜	74	17	8.9	73	16	11	0.0	54	25	20

### 3.2.2 PMMAとPC基材へのステンレスの成膜と密着性向上

PMMAには実用的にめっきができないとされ、スパッタリングにおいても金属とは難密着性基材として知られている。PCも金属によっては直接スパッタリングをしても密着性に

乏しい。予備実験として平板なPMMA 基材にステンレスSUS310S, クロム, スズ及びアルミニウムをそれぞれ直接スパッタリングしても全く密着しなかった。PCにはスズ, クロムは密着したが、ステンレスやアルミニウムとは密着性が悪かった。これらの基材への密着性向上の前処理として、有機塗装を施す方法もある。またPMMA 基材への密着性付与のため、あらかじめ装置内でシロキサン結合（Si-O）を有する有機膜をCVD前処理した研究事例がある<sup>9)</sup>。

ステンレスをスパッタリング単独で密着させるため、基材にも皮膜中の鉄にも親和性が高いと期待される純カーボンのターゲットを用い、この中間層をアルゴンガスによるスパッタリングで導入した。これをプロセス1と呼び、その処理条件を図3に示した。また密着性の付与のため、基材を逆スパッタリングする方法が知られている。これは、通常はターゲットに負の電位を与えガスイオンを衝突させるが、極性を反転し基材にガスイオンを衝突させる操作をいう。ステンレス成膜に先立ちあらかじめ基材側に対しアルゴン, メタン, 純空気, 水素それぞれのガスでの逆スパッタリングを試みた。これをプロセス2とし、図4に示した。いずれの方法でもステンレス成膜した直後に、簡易的に幅25mmで密着力が10N/cmのテープの貼付-引きはがしで1次評価した。

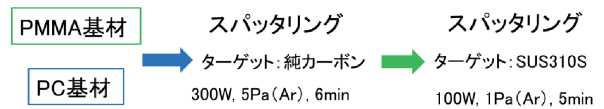


図3 プロセス1の処理条件

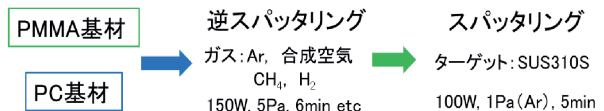


図4 プロセス2の処理条件

### 3.2.3 ステンレス皮膜の耐久性評価

ステンレスSUS310Sを成膜した2種類の基材の試験体について、自動車メーカーの自動車外装部品用規格（約10項目）のうち、最も重要と判断した以下の3つの耐久性試験を行った。

#### ① 密着性

カッターナイフで、素地まで達する2mm間隔の5×5=25マスの基盤目状の切り込みを入れ、セロハンテープを密着させ面と約30度に保ち手前に引き剥がす。

判定基準：剥離しないこと

#### ② 耐食性

腐食溶液（NaCl：4.0～6.0%, CuCl<sub>2</sub>：0.26g/L, CH<sub>3</sub>COOH：0.1～0.3%の水溶液）を50℃で噴霧する（JIS H8502のCASS試験）。

判定基準：32時間後に外観上異常がないこと



③ 耐ヒートサイクル性

【80℃×4時間→室温×0.5時間→-40℃×1.5時間→室温×0.5時間→50℃、湿度98%RH×3時間→室温×0.5時間→-40℃×1.5時間→室温×12.5時間】=合計24時間を2サイクル行う。

判定基準：サイクル終了後、異常がないこと

なお、耐食性についてはJIS H8502に複数の方法が規定されているが、ここで用いた自動車外装部品規格ではCASS試験を指定している。

3.2.4 前処理したPMMA表面のXPS分析

PMMAについてプロセス1及びプロセス2の水素処理後の表面について、XPSで表面分析を行った。装置は3.1.2項と同様である。

4. 評価結果と考察

4.1 保護皮膜法について

4.1.1 ABSへの成膜結果と密着性及び耐食性

ABS基材とABS基材にスズを成膜した試料を図5に示した。成膜後の金属光沢を判断し易いように、背景に間隔1cmのチェッカーフラッグ模様を配置している。

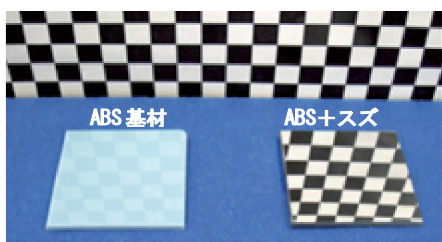


図5 ABS基材とスズを成膜した試料

スズの上にさらにPTFEのターゲットから成膜した試料(スズPTFE試料)の外観を図6に示した。膜はほぼ無色透明であったが、円環状の干渉模様はやや見られた。これは膜厚が可視光波長に近く、なおかつ厚さが不均一であるためと考えられた。

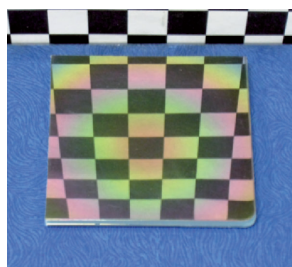


図6 スズPTFE試料例

次に耐食性試験の結果について示す。図5のABS基材にスズを成膜した試料と図6のスズPTFE試料は複合サイクル試験21サイクル(168時間)の結果、スズのみは激しく腐食しABS素地が部分的に露出したが、スズPTFE試料は全く変化せず、PTFE膜が下地のスズに耐食性を付与できることが分かった。最後に密着性の結果を示す。スズのみ成膜試料は、テープの貼り付け引きはがしでは全く剥離しなかった。しかしスズPTFE試料は、スズ皮膜を残して

PTFE膜が完全に剥離した。これはPTFE等のフッ素系ポリマーは、一般的に表面自由エネルギーが非常に低く、化学結合しない限り他の物質とは密着しにくいと考えられる。

4.1.2 ナイロン6によるPTFEの密着性改善と耐食性

前項の結果から、スズとPTFEの間に中間層を導入し密着性を高める物質を検討した。ナイロン6(PA6)は透明で、既に述べたようにスパッタリング成膜された事例がある。PTFEと同様にナイロン6シートからターゲットを作製し、窒素ガスでのスパッタリングにより中間層として導入した。この中間層導入試料はスズPTFE試料とほとんど変わらない外観であり、テープ試験でもPTFE層は剥離しなかった。スズのみ、スズPTFE試料及びこの中間層導入試料について複合サイクル試験を実施した前後の外観を図7に示した。中間層導入試料も、スズPTFE試料と同様に十分な耐食性が確認できた。

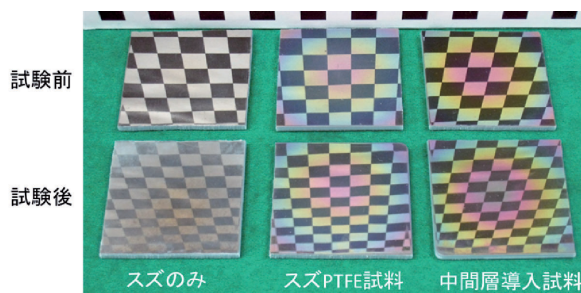


図7 3種類の試料の複合サイクル試験前後

4.2 単独金属膜法について

4.2.1 PMMAとPCへのステンレス皮膜の密着性

PMMA及びPCにプロセス1でステンレスSUS310Sを成膜した試料に、3.2.3項①のテープ試験を行った結果、いずれも剥離せず密着性を有していた。また、両基材にプロセス2の処理をした場合、逆スパッタリングで水素を用いたときのみ密着性を有していた。ただし、プロセス1、2とも処理時間が短すぎると密着が乏しくなるが、長すぎると基材が熱変形するため、3.2.2項で示した条件の最適化が必要だった。

プロセス1の場合、純カーボンを不活性なアルゴンでスパッタリングしているため、基材表面には炭素のみからなる層が成膜され、この層は基材中の炭素と分子間力で容易に密着できるだろう。その上に成膜するステンレスは鉄が主成分のため、ステンレスターゲットから飛び出した粒子の運動エネルギーによりこの層と反応し、鉄と炭素の化合物であるFe<sub>3</sub>C等が生じ密着すると考えられたが、確認には至っていない。未処理のPMMA表面にステンレスが密着しないのは、その表面に水酸基(-OH)やカルボニル基(>C=O)が存在するためと思われる。プロセス2で水素による逆スパッタリングでのみ密着性が付与できるのは、水素による還元で酸素が引き抜かれて、炭素に富んだ表面が生成するためと考えられる。

4.2.2 ステンレス皮膜の耐久性評価結果

PMMA及びPCにプロセス1でカーボン中間層を導入したステンレス皮膜について、3.2.3項の自動車外装規格の耐久性試験結果を表2に示した。PMMAについては、基材自体の耐熱性が80℃程度のため、耐ヒートサイクル性は未実施である。それ以外の試験では、いずれの試験後も両基材とも十分な金属光沢を保ち、割れや剥離なども認められず、規格に適合した。

表2 カーボン中間層導入ステンレス皮膜の耐久性

	① 密着性	② 耐食性	③ 耐ヒートサイクル性
PMMA	○	○	—
PC	○	○	○

4.2.3 前処理したPMMA表面のXPS分析結果

未処理のPMMAを含めて、プロセス1,2で処理した表面のXPS分析を行った。まずワイドスペクトルを図8(a~e)に示す。比較のため、グラファイト(黒鉛)も測定を行った。a:未処理PMMAでは酸素と炭素が同程度の強度である。e:グラファイトは炭素のみから成るため酸素はほとんど検出されない。b:PMMAのプロセス1による1分処理では炭素を基準に相対的に酸素が少なくなり、c:プロセス1の6分処理分では非常に少なくなる。実際にはステンレスの十分な密着性は後者のみで得られている。プロセス1の処理時間とともに酸素が減少する結果は、4.2.1項で述べた炭素のみからなる層が生成していることに対応する。一方、d:プロセス2(水素6分処理)でも酸素強度は弱くなり、その相対強度はプロセス1の1分と6分処理の間である。従って、4.2.1項で推測したように炭素に富んだ表面が生成していると裏付けられる。

さらにXPSで価電子帯の測定を行った。価電子とは原子の最も外側の軌道の電子で、他の原子との結合に関与し、化合物の形態(状態)でスペクトル形状変化が大きい。具体的にはスペクトル横軸で概ね0~20eV付近である。図9に5つの試料の価電子帯スペクトルを重ねて示した。図でPMMA(未処理)の25eVを中心に強く認められるピークはO<sub>2s</sub>軌道のスペクトルで価電子帯ではない。対応する範囲を、図に灰色で示した。グラファイトは炭素のみからなるため、この領域にピークは無く、18eVを中心として炭素のみの価電子ピークが広がっている。一方、PMMA(未処理)はそのO<sub>2s</sub>の低エネルギー側にやや複雑な構造を有する酸素と炭素の価電子ピークがあり、グラファイトと比較して中心は明らかに低エネルギー側である。有機化合物どうして炭素、酸素及び窒素などの内核電子ピークのそれぞれの比較だけでは区別が困難でも、化合物ごとに価電子帯の形状が様々に異なりおたがいが区別できることが多く有用な情報を持つ。プロセ

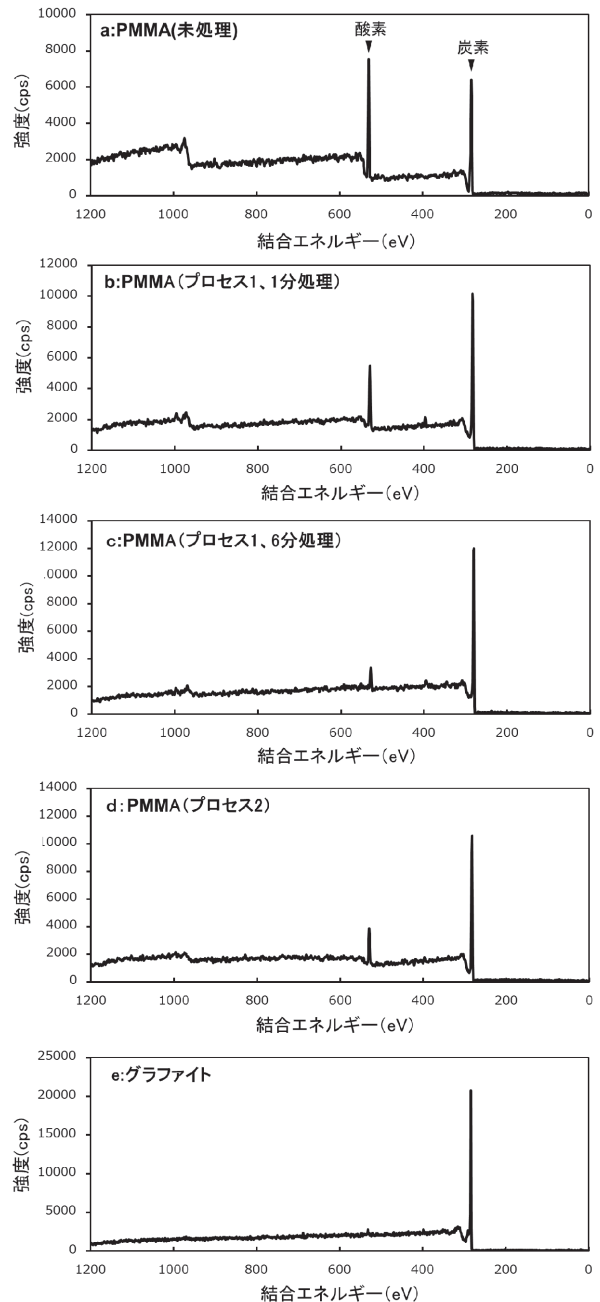


図8 PMMAとグラファイトのワイドスペクトル

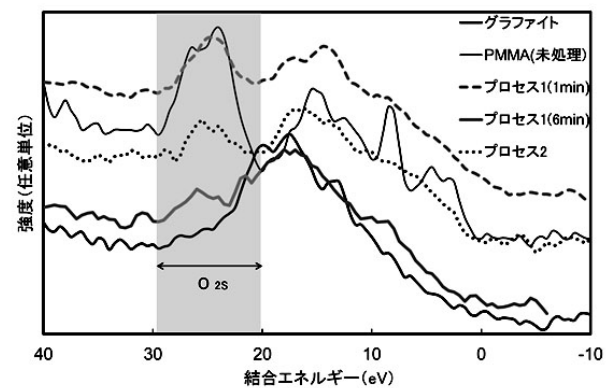


図9 PMMAとグラファイトの価電子帯スペクトル

ス1の1分処理で、 $O_{2s}$ 強度がかなり小さく、6分処理ではほとんど見られなくなる。それと同時に、価電子帯スペクトルが明らかにシフトしてグラファイトにほぼ一致している。これは表面にグラファイトかそれに類似の化合物が形成されていることを意味する。プロセス2のスペクトルはこれらの中間的な $O_{2s}$ 強度と価電子帯のシフト量であり、このことから炭素に富んだ層の形成が支持される。

## 5. 大型基材への成膜試作

PTFEを利用した保護皮膜法では、干渉模様が現れるとともに、耐摩耗性が金属表面より劣ることが考えられた。また、共同開発企業の生産実機のパルスDC電源方式では、非導電性の樹脂は原理的に成膜できないため、

実際にはステンレスによる金属単独膜法のみが利用可能である。そこで本法のプロセス1でドーム状の亚克力基材（高さ：2.5cm，外形：12cm）を用いて、



図10 金属単独膜法プロセス1の試作品

成膜した試作品を図10に示す。天井照明の反射などから分かるように、外観は十分な金属光沢を有しており、この程度の大きさで立体的な基材にも十分利用できる成膜プロセスであることが分かる。

## 6. まとめ

スパッタリング工程単独で、自動車外装用部品の耐久性規格に適合する樹脂基材上への金属成膜プロセス開発を進め、以下の結果を得た。

保護皮膜法について：

- (1) ABS上のスズにPTFEターゲットから自己スパッタリングで成膜した保護皮膜は、スズに耐食性を付与できたが、保護層は密着性に乏しかった。
- (2) スズと、保護層の間に中間層としてナイロン6ターゲットからの皮膜を導入すると、外観もほとんど変化せず密着性も向上した。
- (3) XPS分析から、PTFEターゲットからの保護皮膜は、PTFEに比べてふっ素の濃度がやや低く、分子構造もやや異なると見られた。

単独金属膜法について：

- (4) PMMAまたはPC基材へのステンレスSUS310S皮膜の密着性は、純カーボンターゲットからのArスパッタリングによるカーボン中間層を導入すると向上した。別法

として、ステンレスの成膜に先立って、基材を水素で逆スパッタリングした場合も同様だった。

- (5) PMMAまたはPC基材でカーボン中間層を導入したステンレスSUS310Sの成膜試料は、自動車外装規格の密着性と耐食性を、PC基材に関してはさらに耐ヒートサイクル性を満たすことができた。
- (6) PMMA基材のカーボン中間層成膜及び水素での逆スパッタリング試料の表面をXPS分析した結果、炭素に富んだ表面層が形成されていることが分かった。

今後、PMMAとPCへのステンレス成膜でカーボン中間層を導入したプロセスについて、生産実機を用いて実用化を進める予定である。このプロセスと基材を水素で逆スパッタリングするプロセス及び成膜した樹脂部材について、既に特許出願を行った。

## 引用文献

- 1) 林 利江, 福島 和宏, 菊地 直人ほか：ポリイミド・ターゲットのスパッタリングによる薄膜作製，表面技術，Vol.53, No.7, p.47-50, (2002)
- 2) 岩森 暁, 上村 彰宏：ターゲットにポリイミドを用いて作製したスパッタ高分子薄膜の摩擦・摩耗特性と銅基板の密着性（窒素ガスの効果），日本接着学会誌，Vol.42, No.3, p.89-96, (2006)
- 3) 山田 良穂, 永山 裕一, 田中 久一郎：PTFEスパッタ膜の摩擦耐久性，トライボロジスト，Vol.38, No.9, p.817-824, (1993)
- 4) Hynek Biederman: Organic films prepared by polymer sputtering, J. Vac. Sci. Technol. A 18(4), Jul/Aug, p.1642-1648, (2000)
- 5) 永山 祐一, 岩森 暁, 山田 良穂：高周波スパッタリングにより金属基板上に形成したポリテトラフルオロエチレン(PTFE)薄膜の機械的特性，真空，Vol.46, No.12, p.827-834, (2003)
- 6) 井上 尚三, 佐伯 俊明, 小寺澤 啓司ほか：SUS304鋼ターゲットを用いた非平衡マグネトロンスパッタ法によるステンレス鋼薄膜，日本金属学会誌，Vol.64, No.12, p.1218-1223, (2000)
- 7) 水谷 光克, 吉木 啓介, 生津 資大ほか：SUS304ターゲットを用いて作製したスパッタステンレス鋼薄膜の機械的性質，2016年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集，p.327-328, (2016)
- 8) 金原 繁：スパッタリング現象，p.86, (1984) 東京大学出版会
- 9) 市岡 聖菜, 吉牟田 利典, 徳田 敏ほか：樹脂上への高速スパッタ成膜機構の研究，島津評論，VOL.72, No.3-4, p.195-201, (2016)