

# シラスを利用した機能性薄膜の研究

地域資源部シラス研究開発室 ○吉村幸雄, 袖山研一

## 1. はじめに

シラス等の火山ガラス質堆積物は、化学的・熱的に安定な特徴を持っているが、原料のみで固めたり、薄く加工した事例はほぼ見当たらない。これを原料のみで、マイクロレベルの薄膜に加工できれば、プラスチックの保護膜や繊維の難燃性膜などの機能性薄膜としての利用が見込める。また、ミネラル成分や鉄分なども含有しているため、遠赤外線放射やヒーター特性なども期待できる。しかしながら、融点が1,000℃以上と高く、多くの成分を含んだ火山ガラス質を均一に分散させ、薄膜化するのは容易でない。

そこで本研究では、放電プラズマ焼結法による焼結体（ターゲット）の作製と、このターゲットを用いた物理気相堆積法（スパッタリング法）による薄膜作製技術を検討し、機能性薄膜としての可能性を探ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 ターゲットの作製と薄膜化

シラス原料には、清新産業(株)製の加久藤シラス(AS100)の250メッシュ(目開き61 $\mu$ m)フルイ上を用い、放電プラズマ焼結法(SPS装置)により焼結体を作製した。焼結条件は、原料を $\phi$ 76mmのグラファイト製の型に詰め、92kNの加圧下で、850℃で20min保持で作製した。作製したシラスSPS焼結体のうち、高密度2.34g/cm<sup>3</sup>(相対密度98%)となった焼結体を銅製のバックリングプレートに貼り付けてターゲットとした。

薄膜の作製装置には、RFマグネトロンスパッタリング装置を用いた。薄膜を作製する際の下地基板には、単結晶シリコン(Si)基板と、スライドガラスの2種類とし、ターゲットには、前述した高密度のシラスSPS焼結体( $\phi$ 75mm)を用いた。

スパッタガス種類は、アルゴン(Ar)のみと、アルゴン-酸素の混合ガスとし、基板加熱を行わない条件で薄膜の作製を行った。調整した主な作製条件の項目と範囲は、表1のとおりである。ガス圧力、作製出力(高周波:RF)、作製時間をそれぞれ調整することで薄膜を作製した。なお、ターゲットと基板間の距離(T/S)は60mmと一定とした。

表1 作製条件の範囲

ガス種類	Arのみ, Ar:O <sub>2</sub> (1:1)
ガス圧力	0.5, 0.8, 1.0, 2.0 Pa
作製出力 (RF)	20, 50, 100, 200, 400, 500 W
作製時間	40, 60, 90 min
T/S間距離	60 mm (一定)
基板加熱	なし
基板回転	なし (基板固定)

### 2.2 薄膜の評価

作製した薄膜において、剥離等が発生しなかった試料について、成分分析、表面観察、膜厚測定の実験に供した。薄膜の成分分析と平面領域の分布状態は、電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)にて行った。薄膜の膜質および膜厚測定には、電子顕微鏡(FE-SEM)による断面観察およびオージェ電子分光装置(AES)による深さ方向分析で評価した。

### 3. 結果

#### 3. 1 薄膜の形成範囲

調整した作製条件では、下地基板による違いは見られず、形成範囲は同様な結果となった。作製出力が高いほど薄膜が形成しやすい傾向があり、作製出力RF400Wで薄膜が形成できた。

図1にスライドガラス下地基板上に作製出力をRF400Wで作製した薄膜を示す。若干着色しているが、剥離や失透のない薄膜の形成ができた。

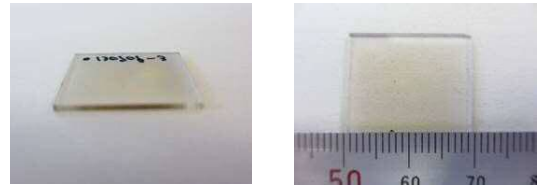


図1 スライドガラス基板に形成した薄膜

#### 3. 2 成分分析

スライドガラス基板に作製出力をRF400Wで作製した薄膜をEPMAにより表面観察および成分分析を行った。拡大観察では所々に2 $\mu$ m程度の小さな凸粒状はあるものの、表面の剥離や目立ったクラックは見られず、均質で滑らかな薄膜表面で、細孔なども見られず、緻密な膜構造だった。この領域の成分分析では、図2に示すように、Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, Oの成分が検出された。スライドガラスの表面分析ではガラス成分(Si, Na, K, Ca, Mg, O)が検出され、Al, Feの成分は検出されなかった。このことから、薄膜表面からは、シラス特有の成分であるAl, Feが検出されたことで、シラス成分から形成されていることが示された。

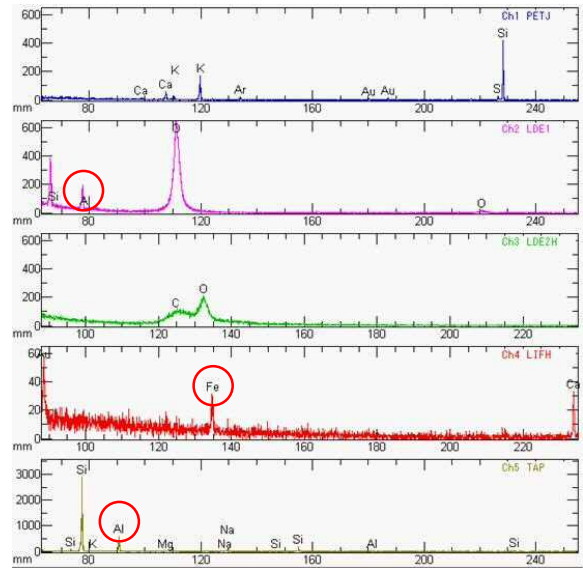


図2 EPMAによる薄膜表面の成分分析

次に、倍率4,000倍で薄膜表面を観察した視野(30 $\mu$ m平方領域)における成分の平面分布状態を分析した。シラス特有のSi, Al, Fe, Oの4成分を指定し、平面分解能1 $\mu$ mで面分析を行った。その結果は図3に示すように各成分の偏りやムラが見られず、それぞれの成分が均一に分散している薄膜であることが分かった。

#### 4. おわりに

シラスを原料にSPS法によるターゲットの作製と、このターゲットを用いたスパッタリング法による薄膜作製技術を検討し、以下のことが明らかとなった。

- (1) 250メッシュのフルイ上のシラスを用い、SPS法による焼結を行った。円板状の焼結体は、高密度、大型のスパッタリング用のターゲットを作製できた。
- (2) シラスSPSターゲットを用いたスパッタリング法による薄膜作製では、作製出力を調整することで剥離や失透のない薄膜を形成でき、シラス特有の成分(Al, Fe)を均一な分散状態で転写していた。

以上のことから、シラス等を原料とし、マイクロレベルの薄膜に加工することができた。

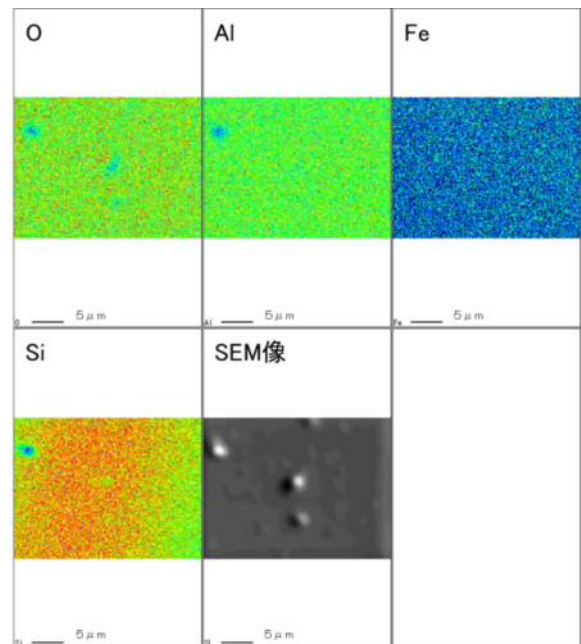


図3 EPMAによる薄膜表面の面内分布