

シラスを利用した機能性薄膜の研究

吉村幸雄*, 袖山研一*

Study of Functional Thin Film Formed by Shirasu

Yukio YOSHIMURA and Ken'ichi SODEYAMA

シラス等の火山ガラス質堆積物は、研磨材や洗顔原料など粉粒体の形態で商品化されているものが多い。シラスは、火山ガラス質であるため融点が1,000℃以上と高いことから、原料のみで固めたり（焼結体）、薄く均一に加工（薄膜）した事例はほとんど見当たらない。

そこで本研究では、放電プラズマ焼結（SPS）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について検討を行った。また、作製した薄膜の基礎物性を測定し、機能性薄膜としての可能性を探った。その結果、シラスSPSターゲットを用いたスパッタリング法により、剥離や失透のない薄膜を形成できることが分かった。

Keyword : シラス, 火山ガラス, 放電プラズマ焼結法, スパッタリング法, 薄膜

1. 緒 言

火山噴出物であるシラスは、主成分が火山ガラスから成り、微粒化させて研磨材や洗顔料などとして商品化されている。これらは、火山ガラス粉体を充填材として母材に混ぜることで用いられている。

火山ガラスにはシリカ成分（ SiO_2 ）が多く含まれており、この成分は、化学的・熱的に安定で、耐摩耗性や耐食性に優れる特徴を持っている。これをマイクロレベルの薄膜にできれば、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期待できる。一方で、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の効果も期待できる。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、薄膜作製法のひとつとして、物理気相堆積法（スパッタリング法）を取り上げた。この手法は、固体の薄膜原料（以下、ターゲット）を用い、真空中でプラズマを発生させ、イオン化したガスをターゲットに叩き付けることで、弾き出した成分を基板上に堆積させて薄膜を作製する方法である。野口ら^{1) 2)}は、シラス焼結体をターゲットに用いた薄膜を報告している。我々は、シラス以外の成分を混入させないため、ターゲットの作製には、焼結助剤（バインダ）を用いず、原料のみで焼結が可能な放電プラズマ焼結法（Spark Plasma Sintering）（以下、SPS法）を用いた。この手法は、難焼結材料やバインダ無添加での焼結が容易、短時間での処理が可能という特徴があり、特殊なセラミックスや金属間化合物に適用されている。川野ら³⁾は、

シラスを原料とし、処理温度と硬さの関係を検討し、850℃でφ20mmの焼結体を作製している。

本研究では、スパッタリング法で使用するターゲットに必要なφ75mm×t6mmの大型サイズのシラスSPS焼結体の作製も併せて行った。

2. 実験方法

2. 1 SPS法によるターゲットの作製

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61μm）フルイ上を用いた。この原料を（国研）物質・材料研究機構が所有するSPS装置（住友石炭鉱業(株)製、SPS-1050）を用いて、真空雰囲気中で、加圧、加熱することで焼結体を作製した。焼結条件は、シラス原料をφ76mmのグラファイト製の型に詰め、92kNの加圧下で、850℃で20min保持で行い、焼結体2枚を作製した。その時の最大電流は、それぞれ4,300A、2,800Aだった。

円板状（φ75mm）に作製した2枚のシラスSPS焼結体を図1に示す。



図1 シラスをSPS法で作製した焼結体
（左：相対密度98%，右：94%）

*地域資源部シラス研究開発室

これらのアルキメデス法による見掛け密度と熱伝導率（京都電子工業(株)製，QTM迅速熱伝導率計DⅡ）を測定した。その結果，最大電流値が高かった方では， $2.34\text{g}/\text{cm}^3$ （相対密度98%）， $0.63\text{W}/\text{mK}$ ，低い方では， $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ （相対密度94%） $0.57\text{W}/\text{mK}$ となった。このことから，SPS焼結時の最大電流が高い方が高密度の焼結体となっていることが分かった。

スパッタリング用のターゲットとして用いる場合，脱ガスや異常放電の抑制のため，高密度の焼結体を用いることが多く，相対密度98%の焼結体を選定し，銅製のバックイングプレートに貼り付けてターゲットに加工した（図2）。

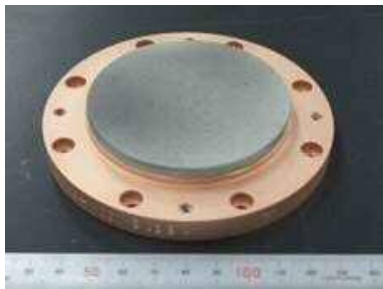


図2 ターゲット加工したシラスSPS焼結体

2.2 スパッタリング法による薄膜化

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（アルバック九州(株)製，SBH-3000）（以下，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（ 20mm 角 \times t 0.5mm ）と，スライドガラス（ $75\text{mm}\times 26\text{mm}\times$ t 1mm ）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（ $\phi 75\text{mm}$ ）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 と一定にした。

2.3 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

表1 作製条件の範囲

ガス種類	Arのみ，Ar:O ₂ （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）

ついて，成分分析，表面観察，膜厚測定の実験に供した。薄膜の成分分析は，電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA：日本電子(株)製，JXA-8621MX）にて，波長分散型検出器（WDS）を用いて成分の検出を行った。また，薄膜表面を観察した平面領域における成分の分布状態を面分析で確認した。薄膜の膜質および膜厚測定には，電子顕微鏡（FE-SEM：日本電子(株)製，JSM-6330F）による断面観察およびオージェ電子分光装置（AES：日本電子(株)製，JAMP-7810）による深さ方向分析で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 薄膜の形成範囲

図3に，調整した作製条件で得られた薄膜の形成範囲を示す。下地基板がシリコンとスライドガラス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される傾向が分かり，作製出力RF400Wで薄膜を形成できた。作製出力が低い領域では，薄膜の形成が確認できず，ガス圧力を高くしても状況に変化は見られなかった。作製出力をRF100W以上と大きくすると，薄膜らしい形成が確認されるものの剥離が生じ，安定した薄膜が得られなかった。スパッタガス種類をAr/O₂にしても薄膜の形成に大きな効果は見られなかった。

図4にスライドガラス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が形成されている。

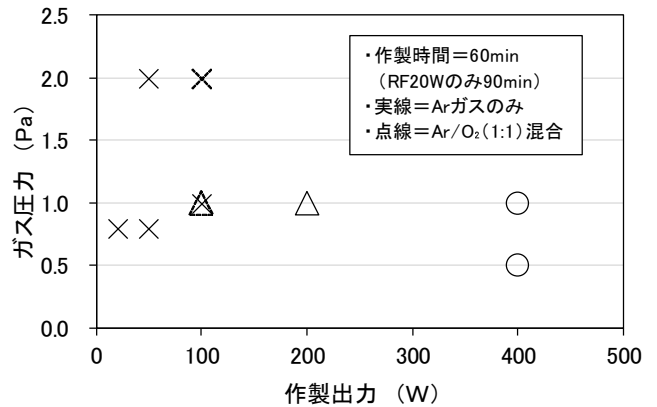


図3 薄膜の形成範囲

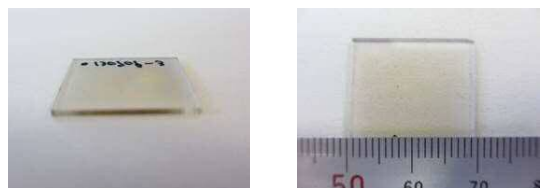


図4 スライドガラス基板に形成した薄膜

3. 2 膜厚測定

図5に作製出力をRF400Wで作製した薄膜のFE-SEM断面観察を示す。50,000倍で観察したが、基板表面に付着粒子や数十nm程度の層状の形態らしきものが観察されるが、明確に薄膜としての層状の断面は観察できなかった。

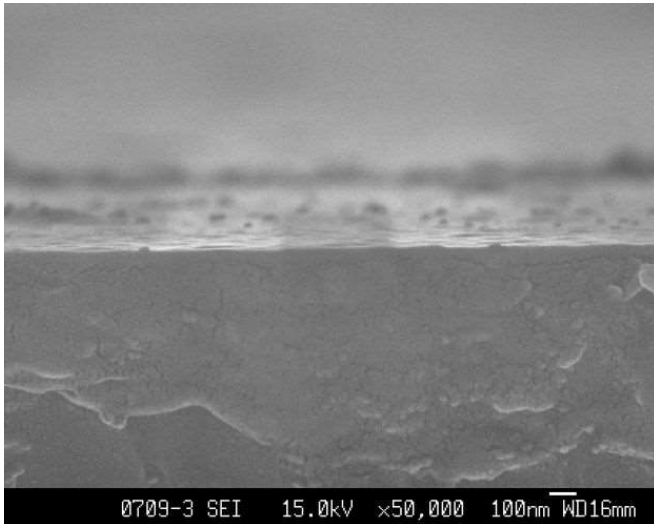


図5 FE-SEMによる薄膜の断面観察 (RF400W作製)

そこで、作製出力をRF500Wまで上げて作製した薄膜の断面観察を図6に示す。作製時間60minで作製している途中、ターゲットが割れてしまい40minでの作製となった。FE-SEMによる断面観察から膜厚はおおよそ1 μ mであることが観察できた。また、薄膜表面に目立った凹凸もなく滑らかであり、膜質やクラック等もなく緻密膜であることが分かった。

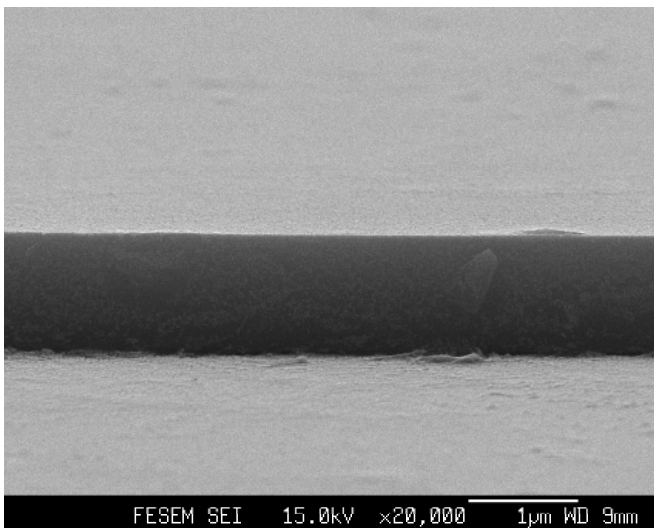


図6 FE-SEMによる薄膜の断面観察 (RF500W作製)

次に、膜厚と薄膜の成分の分散状態をASEによる深さ方向分析により測定を行った。指定成分には、Si, Al, Fe, O, Cとし、イオンガンによるエッチング速度を31nm/minに設定し、薄膜表面から薄膜内部を通して基板側への成分の

分布状態を分析した。この成分の分布状態から薄膜の厚さを評価する。深さ方向分析の結果を図7に示す。グラフの左側が薄膜表面であり、右側に進むほど薄膜内部(基板側)となる。薄膜表面では、Si, O成分が顕著に存在しており、Al, Fe成分もやや検出されている。薄膜内部(右側)に分析を進めても、Si, O, Al, Fe成分の強度が変化しないことから、薄膜中の成分は均一に存在していることが分かった。さらに、基板側に分析を進めると、Si成分が増加し、O成分が減少する境界が現れた。これに併せてAl, Fe成分も減少した。この地点が薄膜と基板の境界となる。そこで、膜厚は表面から分岐点までの分析時間とエッチング速度から換算して求めると、シラス薄膜の膜厚は1 μ mとなり、FE-SEM観察結果とも一致した。薄膜内の成分分布も均質な薄膜であることが分かった。

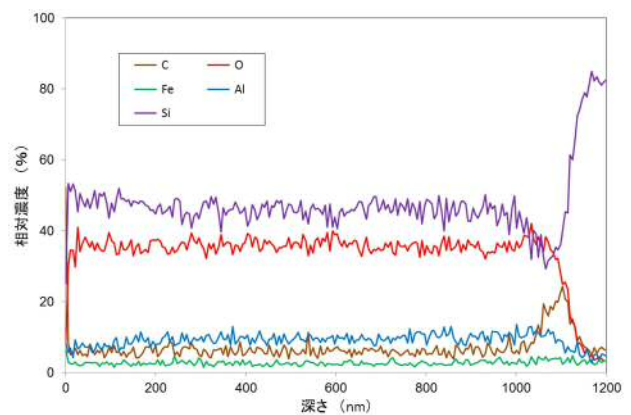


図7 ASEによる薄膜の深さ方向分析

3. 3 成分分析

スライドガラス基板に作製出力をRF400Wで作製した薄膜について、EPMAで表面観察および成分分析を行った結果を図8と9に示す。薄膜が薄かったため断面観察は十分に行うことはできなかったが、薄膜表面からの評価を試みた。図8はSEMにより薄膜の表面を観察したものであり、拡大倍率は2,000倍と4,000倍である。所々に2 μ 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が形成されていた。また細孔なども見られず、緻密な膜構造となっていた。

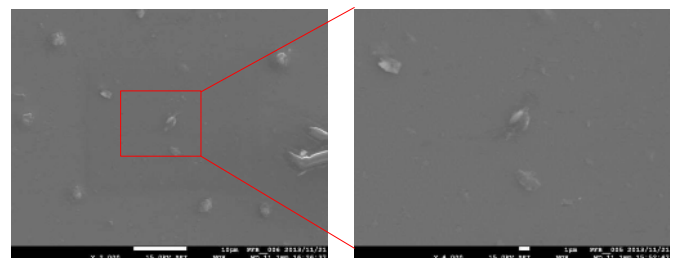


図8 SEMによる表面観察 (左: 2000倍, 右: 4000倍)

4,000倍で観察した領域(30 μ m平方領域)における成分分析を行った。図9に示すように、Si, Al, Na, K, Ca,

Mg, Fe, Oの成分が検出された。比較用として、スライドガラスのみの表面を分析した結果を図10に示す。スライドガラスを構成しているソーダガラスの成分 (Si, Na, K, Ca, Mg, O) は検出されるものの, 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, スライドガラス基板上にシラス成分が転写されていることが示された。

なお, 蛍光X線装置 (リガク製, RIX-3000) によるシラスSPS焼結体の成分分析では, 主な成分としてSi, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, Oを検出しており, これと比較しても薄膜中に多元素のシラス成分を転写できていることが分かった。

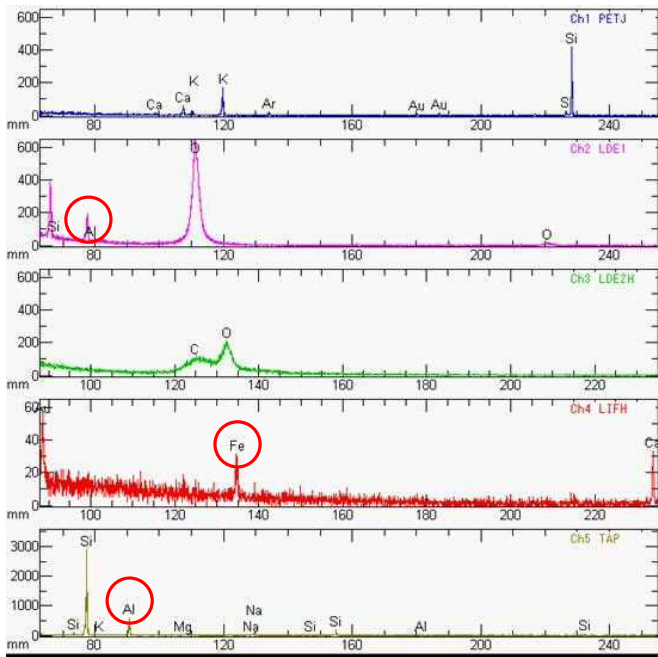


図9 EPMAによる薄膜表面の成分分析

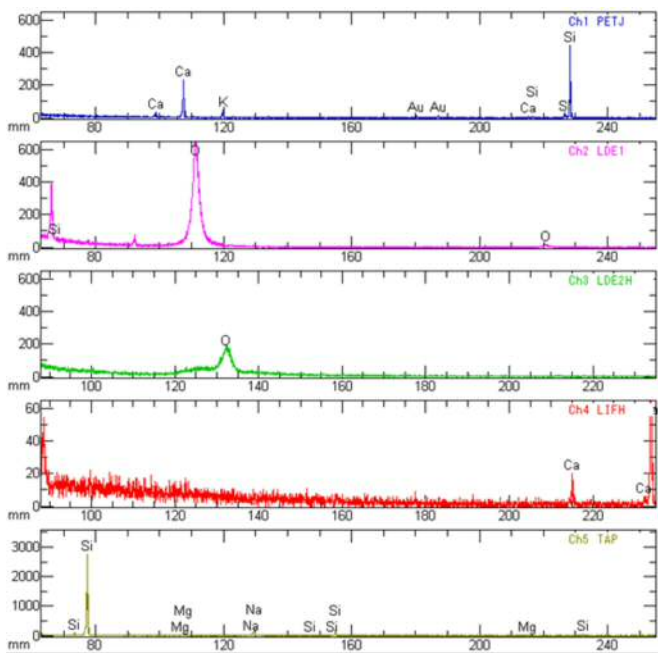


図10 EPMAによるスライドガラス表面の成分分析

3. 4 面内分布

倍率4,000倍で薄膜表面を観察した視野(30 μ 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 μ mで面分析を行った。その結果を図11に示す。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。

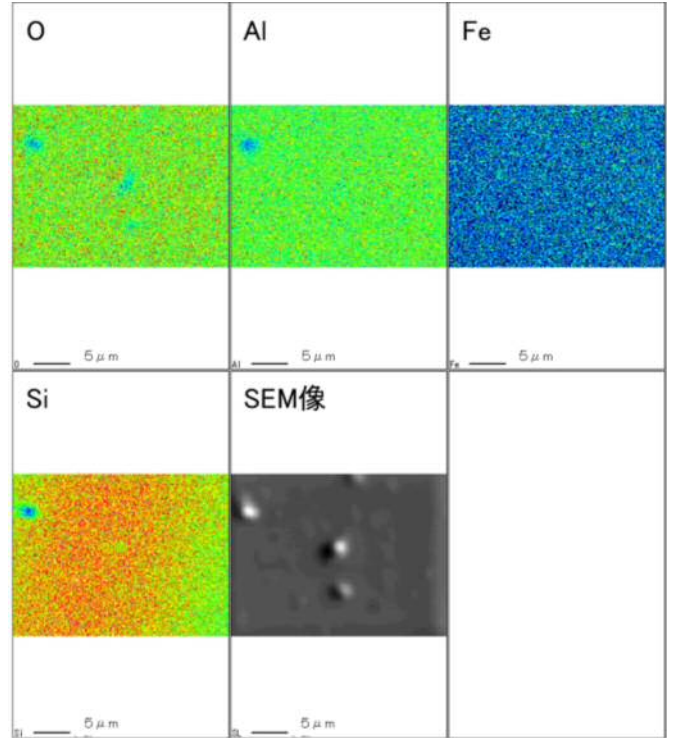


図11 EPMAによる薄膜表面の面内分布

3. 4 ターゲットの検討

前述のとおり, シラスSPSターゲットを用い, スパッタリング法で作製することでシラスを転写した薄膜を作製することが分かった。作製出力がRF400Wの薄膜は非常に薄いものであったが, RF500Wに上げることで膜厚が1 μ mの薄膜を得ることができた。しかしながら, 当初, 作製時間を60minで行うところだったが, 40minが経過した時点でスパッタリング中にプラズマの色が変化し, 出力が不安定



図12 割れが発生したターゲット

になったため緊急停止した。

スパッタリング装置内からターゲットを取り出して確認したところ、図12に示すような割れが発生していた。この割れの原因は、明確ではないが、層間に不純物や欠陥があり、スパッタリングによる熱が加わって、そこが起点となり剥離して割れたと推測している。

今後、シラス等をスパッタリング法で薄膜作製を行うには、熱伝導性や均一性を検討したターゲットの選定が必要となる。

4. 結 言

本研究では、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（相対密度98%）、大型（ ϕ 75mm）であり、スパッタリング用のターゲットとして作製できた。
- (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RF400Wに調整することで剥離や失透のない薄膜を形成できることが分かったが、非常に薄かった。

- (3) 作製した薄膜は、シラス特有の成分（Al, Fe）が転写され、均一な分散状態で構成されていることが分かった。
- (4) 作製出力をRF500Wに上げることで膜厚1 μ mであり、薄膜内の成分分布も均質な薄膜であることが分かった。
- (5) スパッタリングの途中でシラスSPSターゲットが割れたことから、熱伝導性や均一性を検討したターゲットの選定が必要であることが分かった。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、シラスのSPS焼結技術および焼結体作製について、ご助言、試料提供を頂きました(国研)物質・材料研究機構の目義雄氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) (株)高千穂, 国立高等専門学校機構: 特開2014-043644 「シラス構造体およびシラス構造体の製造方法」
- 2) (株)高千穂, 国立高等専門学校機構: 特開2017-106115 「シラス構造体およびシラス構造体の製造方法」
- 3) 川野林斗, マイサラ モハメド バジン他: 放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いたシラスバルーン粉末の低温焼結, 日本機械学会 九州支部 第66期講演会 (2013)