

桜島溶岩を用いたプラズマコーティング膜の作製技術と評価

吉村幸雄* , 袖山研一**

Fabrication Technology and Evaluation of Plasma Coating Films using Sakurajima Lava

Yukio YOSHIMURA and Kenichi SODEYAMA

桜島溶岩をスパッタリング技術を活用することで薄膜化したプラズマコーティング膜（以下：溶岩コーティング膜）を製品化していくには、基材との相性、目的とする膜厚の制御、コーティング膜の安定作製、コーティング膜の特性評価が求められる。そこで、本研究では、溶岩コーティング膜の膜厚制御技術の検討と再現性の確認および高温試験などの耐環境試験による評価を行った。その結果、膜厚は成膜条件で任意に制御でき、再現性も確認した。また、環境試験後においても親水性能と保護膜性能を維持することがわかった。

Keyword : 桜島溶岩, コーティング, 膜厚, めれ性, 耐環境試験

1. 緒 言

鹿児島県の火山噴出物としては、シラス台地を形成している火砕流堆積物のシラスが有名だが、その他にも溶結凝灰岩、桜島溶岩、桜島火山灰がある。溶結凝灰岩は、火砕流堆積物の一部において高温の火山灰が溶結した岩石であり、溶岩は火山噴火時に火口から流れ出たマグマが固まってできた岩石である。これらの天然珪酸塩の岩石は、固い、熱に強い、化学的に安定などの性質がある。このような性質を活かし、溶結凝灰岩や桜島溶岩のような塊状の岩石は、切断や表面研磨などの機械加工により、数十cm～数mのサイズに加工され、建築資材、サウナ用石材、溶岩プレートなどで利用されている。一方、粒状の桜島火山灰は、篩選別や粉砕により、アクセサリや陶磁器の釉薬などに使われている。当センターでも県内企業と共同で、火山灰焼結体の熱膨張収縮を抑える技術確立¹⁾することで、直火でも割れにくい火山灰プレート【HAI】を製品化した。これらは、いずれも火山噴出物をほぼ単体で利用した最終製品として完結していた。筆者らは新たな用途開発を図るため、焼結体や溶岩プレートを中間製品と位置づけ、コーティング用の原料（ターゲット）としての価値を見出すこととした。すなわち、火山噴出物を薄膜化し、金属、ガラス、繊維、プラスチックなどの各種基材の表面に直接コーティングすることで複合化させ、機能性材料としての利用を目指すものである。そのコーティング手法として、スパッタリング法を用いた。

既報²⁾では、スパッタリング法（物理気相堆積法）を取り上げ、焼結したシラスを用いて薄膜化できることを報告

した。このスパッタリング法は、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、イオン化させたガスをターゲットに叩き付けることで、弾き出した原子レベルの原料成分を基材上に堆積させてコーティング膜として形成する方法である。ターゲットの作製には、原料のみで焼結が可能な放電プラズマ焼結法（SPS法：Spark Plasma Sintering）を用いた。その結果、ガラス基材に剥離や失透のないシラスの薄膜を作製できることを見出した。しかし、成膜の度に繰り返しプラズマを照射することによって、ターゲットが破損する課題が残った。そこで、続報³⁾では、ターゲットの作製において、桜島火山灰では一般的な焼結法、溶結凝灰岩と桜島溶岩では石材から削り出し加工する方法を考案し、ターゲットとしての可能性およびコーティング膜の特性を評価した。石材からの削り出し加工は、焼結法に比べ、高温での焼結が不要となり、少ない工程数で作製できるという優位性がある。ターゲットの作製方法を図1に示す。また、桜島溶岩を削り出し加工で作製したターゲットによるコーティング膜でも、金属、ガラス、繊維生地などの各種基材の表面に直接コーティングできる技術を開発⁴⁾し、そのコーティング膜の虹色装飾、親水性、高い赤外線放射率などの特徴を見出した。しかし、火山噴出物から作製したコーティング膜を製品化するには、基材や用途に合わせたコーティング膜の提供や、目的とする膜厚^{5) 6)}の制御、コーティング膜の安定作製、コーティング膜の特性評価が必要である。

そこで、本研究では、桜島溶岩から作製した溶岩コーティング膜の膜厚の制御技術の検討と再現性の確認および高温試験などの耐環境試験による評価を行ったので報告する。

* シラス研究開発室

** 研究主幹

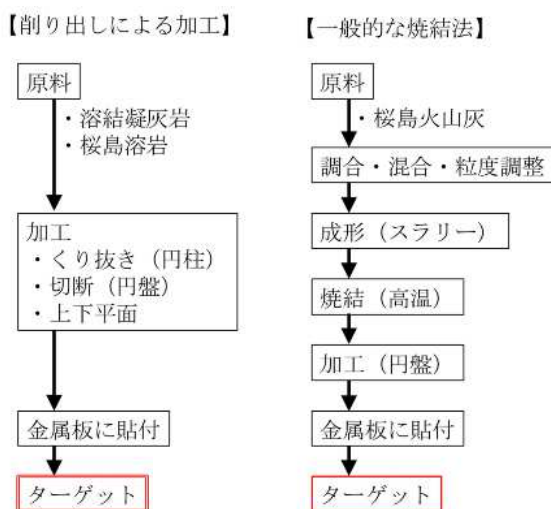


図1 ターゲットの作製方法

2. 実験方法

2. 1 膜厚の制御技術の検討

溶岩コーティング膜の作製には、高周波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）を用いた。原料となるターゲットは、桜島から採取した溶岩を直径φ75mm×厚さ6mmの円盤形状に切り出し加工し、銅製のバックングプレートに貼り付けたものを使用した。溶岩には不規則に多くの鬆（す）や穴が存在する。これがターゲット表面に多く存在するとスパッタ成膜時にアーキングなどの異常放電が発生するため、表面を平滑に加工した後、表面の空隙率が25%以下となる部位を選定した溶岩をターゲットとして用いた。溶岩コーティング膜の作製条件は、表1のとおりとし、各種基材に溶岩コーティング膜を作製した。スパッタリング装置の構造は、ターゲットと基材が向き合った状態で、下側のターゲットから、上側にセットした基材表面にコーティングされる平行平板型のデポアップ方式であり、基材裏面は冷却水を循環させている。コーティング膜の剥離等の評価には目視観察、薄膜の断面観察はフィールドエミッション走査電子顕微鏡（日本電子（株）、JSM6330F）、膜厚の測定はオージェ電子分光分析装置（日本電子（株）、JAMP7810）による深さ方向分析で行った。

表1 溶岩コーティング膜の作製条件

作製出力（高周波RF：W）	40, 100, 200
作製時間（min）	30, 60, 120, 240
ガス種類	アルゴン（Ar）のみ
Arガス圧力（Pa）	0.2, 0.5, 1.0, 2.0
T/S間距離（mm）	70
基材回転	なし
基材加熱	なし

2. 2 溶岩コーティング膜の再現性の確認

溶岩コーティング膜の作製条件は、RF200W, 1h, Ar=0.5Pa, T/S=70mmで一定とし、ステンレス板（50×50mm）に作製した。評価サンプルは、2019年10月から2022年6月の期間で随時作製した溶岩コーティング膜の中から任意に作製時期の異なる4枚抜き取ったものを用いた。再現性の確認は、目視観察と膜厚による評価を行った。

2. 3 環境試験

ニッケル板（50×50mm）に桜島溶岩をスパッタリング装置でRF200W, 2h, Ar=0.5Pa, T/S=70mmの条件でコーティング膜を作製したものを用いた。膜厚は1μm程度である。また、比較用として、未処理（ニッケル板のみ）と、浸漬法による親水処理を施した市販品をサンプルとして用いた。この膜厚は600μm程度である。環境試験の項目は、親水処理メーカーが採用している試験⁷⁾を参考に表2の条件で行った。高温試験、恒温恒湿試験、耐紫外線試験、サイクル試験のそれぞれの試験ごとに、サンプル表面の目視観察と水滴を滴下させた時の液滴の状態を観察した。装置には、恒温恒湿器（エスペック（株）製、PR-2J）、紫外線ロングライフ・フェードメーター（スガ試験機（株）製、FAL-5）を使用した。次に、これらの一連の環境試験を施した後にぬれ性を評価した。ぬれ性の測定は、超純水の液滴1.0μL（針サイズ20G）をサンプル表面にゆっくりと近づけ、液滴がサンプルに接触した後、速やかに針を離し、その時に形成された液滴とサンプルがなす角度を測定した。測定装置には、接触角測定機（（株）あすみ技研、B100W）を用いた。

表2 環境試験の項目と条件

試験項目	試験条件
高温試験	100℃, 150時間
恒温恒湿試験	60℃, 90%, 150時間
耐紫外線試験	カーボンアーク灯/386nm, 96時間
サイクル試験	-20℃⇔50℃/各1hr保持, 100回

2. 4 促進耐久性試験

3種類の金属板（アルミニウム、銅、ステンレス）とシリコンに溶岩コーティングを施したサンプルを中性塩水噴霧試験（JIS Z 2371）により促進耐久性試験を行った。装置は、複合サイクル試験機（スガ試験機（株）製、CYP-90）を使用した。溶岩コーティング膜の作製条件は、膜厚が0.8μmとなるように調整（RF200W, 1h, Ar=0.5Pa, T/S=70mm）した。塩水噴霧試験の条件は、塩水濃度5%, 塩溶液pH6.5～7.2, 噴霧室温度35℃の環境下とし、サンプルを長期間暴露することで試験を行った。評価は、最大58日間で約1週間ごとに目視により腐食状態を観察した。

3. 実験結果

3. 1 膜厚の制御技術の把握

作製出力 (RF100W) を一定とし、アルゴン (Ar) ガス圧力および作製時間を変えた時の膜厚との関係を図2, 3に示す。図2からも分かるように、本実験の範囲ではArガス圧力を変化させても膜厚への影響は見られなかった。一般的に、ガス圧力はスパッタされた粒子が基材に到達するまでの輸送過程に作用するために、膜構造に影響すると報告⁸⁾されているが、溶岩コーティング膜は非晶質 (ガラス質) となるために影響がほぼなかったと推測される。また、本研究で用いた桜島溶岩は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主成分としており、酸化物材料のために、スパッタ率⁹⁾が低く膜厚に目立った影響を及ぼさなかったと思われる。図3からは、作製時間が30~240分において膜厚は0.1~1.2 μm の範囲となり、作製時間と正比例の関係が確認でき、Arガス圧力は0.2~2.0 Paの範囲では膜厚に影響を与えないことがわかった。そこで、Ar=0.5Paに固定し、作製時間の異なる条件での作製出力と膜厚の関係を調べた (図4)。その結果、作製時間で膜厚は異なるが、作製出力40~200Wの範囲では膜厚と作製出力は正比例の関係あることがわかった。

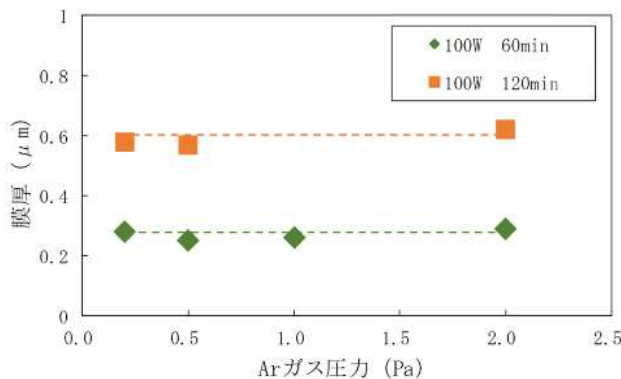


図2 作製時間の異なる膜厚とArガス圧力の関係

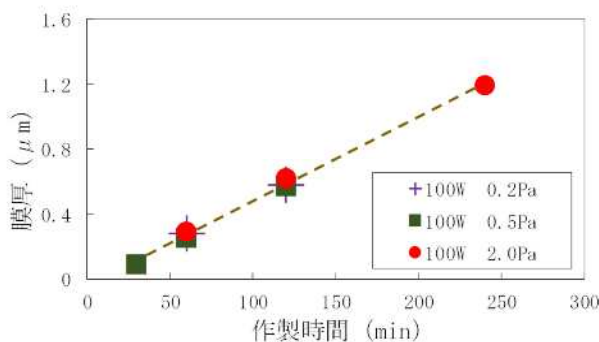


図3 膜厚に及ぼす作製時間の影響

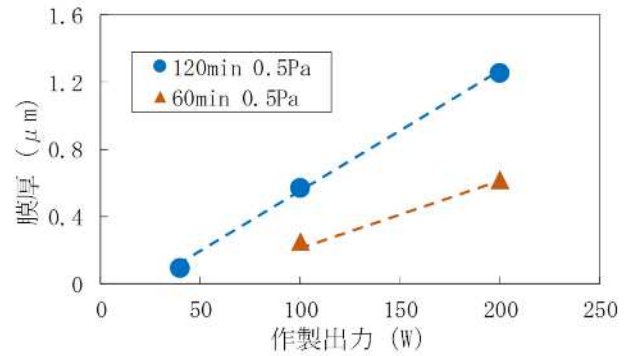


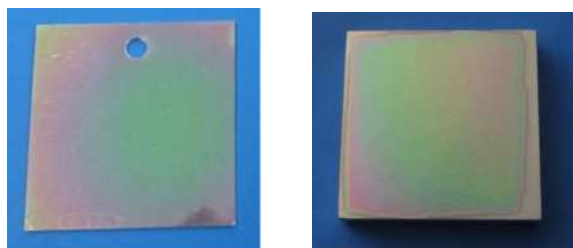
図4 膜厚に及ぼす作製出力の影響

以上のことから、膜厚は、作製出力および作製時間と正比例の相関があり、膜厚を任意に制御できることがわかった。そのため、厚い膜厚が必要な場合は、高い作製出力で長い作製時間に設定し、細かい膜厚の制御が必要な場合は、低い作製出力に設定することで目的とする膜厚に制御しやすいことがわかった。

3. 2 コーティング膜の再現性の確認

2019年10月に溶岩ターゲットで安定したプラズマを発生できるように電源マッチングを調整した以降、溶岩コーティングを同一条件 (RF200W, 1 h, Ar=0.5Pa, T/S=70mm) で作製した作製日の異なる4枚について、目視による膜質観察と膜厚を測定した。図5には溶岩コーティングしたサンプルの写真、表3に作製日と膜厚を示す。また、図6には溶岩コーティング膜の断面を観察した電子顕微鏡写真を示す。図5からも示されるように、2020年4月と2022年6月に作製した溶岩コーティングともに、剥離もなく、約2年が経過した後の成膜でも同様な虹色のコーティング膜が得られていることが確認できた。この虹色は、薄膜干渉による現象で、無色透明な膜が存在することで生じ、わずかな膜厚の違いで色味が変わる。シリコンウェーハ表面の薄い透明な膜の場合は、おおよそ膜厚が460nmで紫色、500nmで緑色、550nmで黄色、620nmで赤色とされている¹⁰⁾。この傾向を踏まえると、本実験で作製した溶岩コーティングは緑色~赤紫色をしており、膜厚が600nm前後と推察できる。実際にオージェ電子分光分析装置による膜厚の分析結果から550~620nmと確認することができた。また、電子顕微鏡による断面観察からも同等の膜厚で均一に作製されていることが確認できた。

このことから、目視による色味とオージェ電子分光分析装置および電子顕微鏡観察による膜厚に整合性があり、作製時期が異なっても溶岩コーティング膜の作製において、所定の膜厚の再現性が確保できていることが確認できた。



(作製日：2020. 4. 27) (作製日：2022. 6. 8)

図5 溶岩コーティング膜の目視観察

表3 同一作製条件下での作製日と膜厚

作製日	膜厚(nm) (AESにて中心付近を測定)
2019.10.23	550
2020.4.27	600
2021.9.9	620
2022.6.8	580

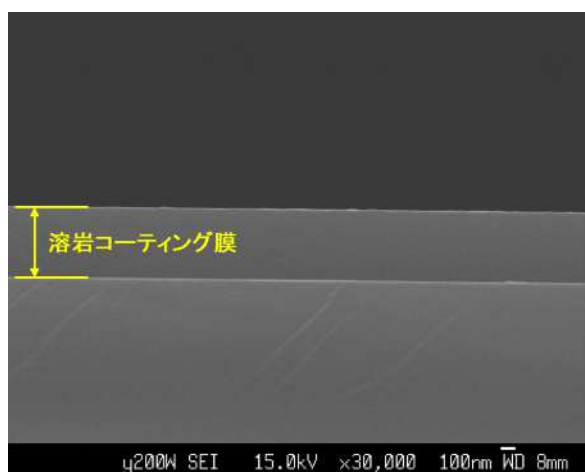


図6 電子顕微鏡による溶岩コーティング膜の断面観察

3. 3 環境試験

表4に環境試験ごとにおける水滴の様子を示す。水滴はパスツールピペットで滴下し、面内のバラツキを見るために2～5箇所とした。未処理では、それぞれの環境試験の前後で水滴の形状に目立った違いは見られず、円形に近く盛り上がりおり広がりは小さかった。一方、溶岩コーティングおよび親水処理した市販品は、各環境試験を行うことで、初期に比べると水滴の広がり若干悪くなったが、未処理と比べるとぬれ広がっている傾向が見られた。それぞれの試験後にコーティング膜や親水膜の状態を目視観察したが、いずれも剥離や変質等は見られず、環境試験によってコーティング膜がダメージを受けていないことがわかった。水滴のぬれ広がりにおける親水処理メーカーからの判断では、溶岩コーティングは市販品と同等の性能であるとの評価を受けた。図7に水滴の広がりを横方向から

観察した写真を示す。未処理の方がコーティングしたサンプルに比べ水滴の高さが高く、水滴の直径が4mmであった。

一方、溶岩コーティングおよび親水処理品では直径が7mmとなり水滴がぬれ広がっていることが分かる。ただし、この場合、パスツールピペットで水滴を垂らしているため同量の水滴になっていない可能性がある。

そこで、さらに精度よくぬれ性を評価するために液滴を1.0μLに統一して、接触角測定機により測定を行った。測定には、一連の4項目の環境試験を行った後のサンプルを用いた。図8にぬれ性の結果を示す。液滴とサンプルのなす角が、未処理では103°，溶岩コーティングでは52°，市販品では75°となった。測定点は5ヶ所としたが、いずれも同じ傾向の数値となった。以上のことから、各環境試験後においても溶岩コーティング膜は膜厚1μmと薄くても剥離や変質せずに、市販の親水処理品（膜厚600μm）とも遜色ないぬれ性を確認した。

表4 4種類の環境試験と目視観察の結果

試験方法	国内の親水処理メーカーからの評価		
	未処理	溶岩コーティング	市販品（親水処理）
①高温試験			
②恒温恒湿試験			
③耐紫外線試験			
④サイクル試験			

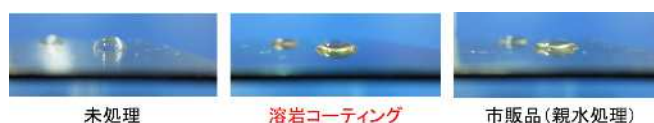


図7 異なる表面状態での水滴の横から見た様子



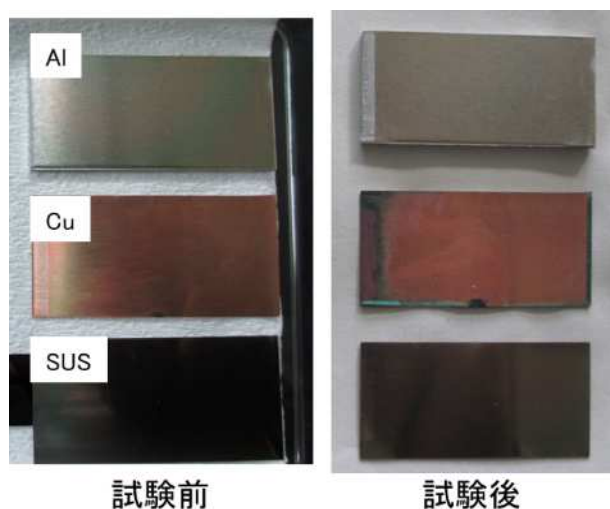
図8 異なる表面状態でのぬれ性（接触角測定）の結果

3. 4 促進耐久性試験

図9に初期状態と塩水噴霧して1400時間（58日間）経過

した促進耐久性試験の結果を示す。試験には、3種類の金属板（アルミニウム、銅、ステンレス）とシリコンに膜厚 $0.8\mu\text{m}$ の溶岩コーティングを施したものを試したが、シリコンでは差異が見られなかったため、金属板の観察結果を示している。シリコンで差異が見られなかったのは、シリコン自体が塩水等で腐食しないためである。しかし、溶岩コーティングの各種基材との相性や耐久試験による影響を把握するために、比較用として加えた。耐久性試験後も剥離は見られず、シリコン基板への溶岩コーティングは相性が良い。

次に、金属板による試験では、左側が耐久性試験前、右側が試験後の状態である。上からアルミニウム（Al）、銅（Cu）、ステンレス（SUS）である。AlとSUSでは薄膜干渉による虹色が見えており、 $1\mu\text{m}$ 以下の溶岩コーティングが均一に施されていることが認識できる。試験が経過するにつれ、AlとCuの試験片の左右両端では白濁や緑色にサビと見られる変色が生じている。この箇所は溶岩コーティングがされていない部分のためである。このように溶岩コーティングされていない箇所にはサビの発生が見られるが、その他の部分はサビや膨れ、剥離等の発生が見られなかった。このことから、溶岩コーティングは促進耐久性試験により、約5年*経過相当（*240時間を1年相当として算出）でも金属の腐食を抑制できる機能を有することがわかった。また、試験前後で、それぞれの金属で溶岩コーティングを施している箇所の色も変わらず虹色も保っていることから、金属特有の色味を損なわない保護膜としての性能を確認した。シリコンと同様に、剥離が見られないことから溶岩コーティングは金属板とも相性が良いことが明らかとなった。



（試験前：0時間） （試験後：1400時間）

図9 塩水噴霧による促進耐久性試験の結果

4. 結 言

コーティング膜の膜厚制御技術の検討と再現性の確認および高温試験などの環境耐久試験による評価により、以下のことがわかった。

- (1) 膜厚は、作製出力40～200Wおよび作製時間30～240分において正比例の関係にあり、 $0.1\sim 1.2\mu\text{m}$ の範囲で制御可能であり、Arガス圧力 $0.2\sim 2.0\text{Pa}$ の範囲では膜厚に影響を与えないことがわかった。
- (2) 同一の作製条件で作製日が異なる4枚の膜厚を測定した結果、目的の膜厚を安定して再現できることを確認した。
- (3) 高温試験、恒温恒湿試験、耐紫外線試験、サイクル試験による環境試験では、溶岩コーティング膜は剥離や変質することなく、親水性を保持し、市販の親水処理品と遜色ない性能を維持することを確認した。
- (4) Al, Cu, SUSの金属基板への溶岩コーティングは、塩水噴霧試験による1400時間の促進耐久性試験の結果、約5年経過相当でもの腐食を抑制できることがわかった。また、シリコン基板についても同条件で剥離が見られなかったことから相性が良いことを確認した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、親水処理に係る試験情報やサンプル提供をいただきました(株)井川産業 顧問 小林千秋氏、専務取締役 井川智行氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 吉村幸雄，袖山研一，小池晋，樋高直人：特許 第6792760号（2020）
- 2) 吉村幸雄ら：鹿児島県工業技術センター研究報告，30，43-47（2016）
- 3) 吉村幸雄ら：鹿児島県工業技術センター研究報告，33，65-71（2019）
- 4) 吉村幸雄，袖山研一：特許 第6707740号（2020）
- 5) 篠田健太郎ら：表面技術，Vol. 69, No. 11, p. 478-484（2018）
- 6) 鈴木基史：Journal of the Vacuum Society of Japan. Vo57, No. 8, p. 303-307（2014）
- 7) “親水膜の耐久性試験”（ジオマテック株式会社）
<https://www.geomatec.co.jp/products-and-solutions/add-functionality-to-surface/water-and-oil-repellent/hydrophilic-coatings/>
- 8) 菊地直人，草野英二：Journal of the Vacuum Society of Japan. Vo50, No. 1, p. 15-21（2007）
- 9) 畑朋延：表面技術，Vol. 46, No. 7, p. 590-593（1995）
- 10) “薄膜干渉”（株式会社アイテス）
https://www.ites.co.jp/wafer/semikoi_05.html

