

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6707740号  
(P6707740)

(45) 発行日 令和2年6月10日(2020.6.10)

(24) 登録日 令和2年5月25日(2020.5.25)

(51) Int. Cl.	F 1
<b>C 2 3 C 14/34 (2006.01)</b>	C 2 3 C 14/34 A
<b>C O 4 B 35/18 (2006.01)</b>	C O 4 B 35/18

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2018-66298 (P2018-66298)	(73) 特許権者	591155242 鹿児島県 鹿児島県鹿児島市鴨池新町10番1号
(22) 出願日	平成30年3月30日(2018.3.30)	(74) 代理人	100195051 弁理士 森田 海幹
(65) 公開番号	特開2018-172794 (P2018-172794A)	(72) 発明者	吉村 幸雄 鹿児島県霧島市隼人町小田1445番地1 鹿児島県工業技術センター内
(43) 公開日	平成30年11月8日(2018.11.8)	(72) 発明者	袖山 研一 鹿児島県霧島市隼人町小田1445番地1 鹿児島県工業技術センター内
審査請求日	平成31年3月22日(2019.3.22)	審査官	井上 政志
(31) 優先権主張番号	特願2017-69970 (P2017-69970)		
(32) 優先日	平成29年3月31日(2017.3.31)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ターゲットの製造方法および薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

物理気相堆積法に用いるスパッタリング用のターゲットであって、熱伝導率が、 $0.7 \text{ W/mK}$ 以上、 $10 \text{ W/mK}$ 以下である火山噴出物に由来する天然岩石である一塊の溶結凝灰岩または溶岩を任意の形状に削り出し加工し表面の空隙率が二値化評価で25%以下となるように形成した石材のみで構成したことを特徴とするターゲットの製造方法。

【請求項2】

前記ターゲットは、円盤形状であることを特徴とする請求項1に記載のターゲットの製造方法。

【請求項3】

請求項2に記載の前記ターゲットの製造方法で製作された前記ターゲットを用いた物理気相堆積法により、薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項4】

請求項3に記載の薄膜の製造方法において、前記天然岩石が含む単体成分および酸化物などのミネラル成分を構成する元素の内、少なくとも7元素を含有した薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項5】

請求項3に記載の薄膜の製造方法において、最大高低差が $20 \text{ nm}$ 以下の平滑な表面を有した緻密な薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項6】

10

20

請求項 3 に記載の薄膜の製造方法において、非晶質の薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項 7】

請求項 3 に記載の薄膜の製造方法において、基材の加熱を行わず、アルゴンガスまたはアルゴンガスと反応性ガスとを混合した雰囲気で薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、物理気相堆積法で薄膜を作製するためのターゲットおよびそのターゲットを用いて作製したミネラル成分を含有する薄膜とその薄膜の製造方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

火山の多い日本において、特に南九州地域は火山噴出物に由来する天然岩石やシラスで地表が覆われており、それらの有効利用が求められている。火山噴出物が堆積した底部の溶結凝灰岩は、古くから石橋や石垣、壁材などの建築材として活用されてきた。シラスは数万年前に地表に堆積し地盤を形成する火山噴出物であり、主成分は火山ガラスである。

【0003】

近年、天然素材を用いたミネラル成分を含有する建築材が、空気洗浄機能やシックハウス対策などに有用と注目され、様々な分野で天然素材の利用が図られている。 20

【0004】

シラス粉粒体の利用については、主成分が火山ガラスであることを活用した研磨剤など粉体としての用途や、結合材でシラスを固めたり、シラス粒子同士を高温で焼結させるなどの方法でバルク状に成形し、壁断熱材や緑化基盤などに利用されており、このような粉体や成形体とは異なる形態としてシラスの薄膜がある。（特許文献 1）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2014 - 43644 号公報

【発明の概要】 30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 に記載のシラス構造体は、基材と、物理気相堆積法により基材上に設けたシラスの薄膜からなり、また、使用する薄膜形成材料（以降、ターゲットとする。）は、粒子状もしくはバルク状のシラスを焼結した所定の大きさの焼結体である。

【0007】

上記のシラス構造体の特性として、基材上のシラスの薄膜は吸湿性を有しており、その発現理由は、薄膜中のミクロ孔・メソ孔で物理吸着が起きるためとしており、更に、ガラス基材にシラスの薄膜を形成したシラス構造体は、良好な光学特性（たとえば可視光線の透過性）を有しており、その発現理由として、スパッタリング法で形成されたシラス薄膜表面は微細な凹凸を有しているが、その凹凸のピッチが可視光線の波長より小さいため、可視光線が薄膜に邪魔されることなくシラス構造体を透過することができるとしている。 40

【0008】

しかしながら、特許文献 1 で用いたターゲットは、シラス粒子を成形し、高温焼成して作製したシラス焼結体であることから、原料の整粒されたシラス粒子を調達するために台地等の地盤を掘削しなければならず、また、シラス台地は固結性が弱く透水性が高いため、少なからず地形変化の影響による自然災害をも考慮しながら原料を調達しなければならない。

【0009】

また、シラス焼結体により作製される薄膜は、遠赤外線の中で育成光線とも呼ばれ生命 50

の源である水や有機物が吸収する3～12 μmの遠赤外線において、特に、波長略8 μm～10 μmの範囲で遠赤外線放射率が大きく低下するため、人が身に着ける物や動植物に作用させる物品等へのコーティング材としては十分なものではなかった。

【0010】

また、火山ガラスを主成分とするシラス焼結体は韌性に乏しく、焼結後の機械加工やその後の取り扱いで割れや欠けが発生し易いため、製品歩留まりが悪く、ターゲットコストを押し上げる要因となっている。

【0011】

また、大型や円筒形状など複雑な形状のターゲットの要求に対しては、シラス焼結体を作製するための成形型や焼成炉など設備面の大型化、および形状に応じた加工機が必要となり、ターゲットコストを高める要因となり、製造する上では、焼成変形が大きくなることや、脆い焼結体であることから、型枠からの焼結体の取り出し作業時の割れ、欠けなどの不良発生や、焼結体を機械加工する際の割れ発生など更なるコスト高に繋がる多くの問題があり、実用化が難しいものとなっている。

【0012】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、原料の調達が容易であり加工工程が少なく安価なターゲットの要求に対応可能なターゲット、そのターゲットをミネラル源とする薄膜とその薄膜を安価に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

請求項1に係る発明では、物理気相堆積法に用いるスパッタリング用のターゲットであって、熱伝導率が、0.7 W/mK以上、10 W/mK以下である火山噴出物に由来する天然岩石である一塊の溶結凝灰岩または溶岩を任意の形状に削り出し加工し表面の空隙率が二値化評価で25%以下となるように形成した石材のみで構成したことを特徴とするターゲットの製造方法を提供せんとする。

【0014】

請求項2に係る発明では、前記ターゲットは、円盤形状であることを特徴とする請求項1に記載のターゲットの製造方法を提供せんとする。

【0015】

請求項3に係る発明では、請求項2に記載の前記ターゲットの製造方法で製作された前記ターゲットを用いた物理気相堆積法により、薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法を提供せんとする。

【0016】

請求項4に係る発明では、請求項3に記載の薄膜の製造方法において、前記天然岩石が含む単体成分および酸化物などのミネラル成分を構成する元素の内、少なくとも7元素を含有した薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法を提供せんとする。

【0017】

請求項5に係る発明では、請求項3に記載の薄膜の製造方法において、最大高低差が20 nm以下の平滑な表面を有した緻密な薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法を提供せんとする。

【0018】

請求項6に係る発明では、請求項3に記載の薄膜の製造方法において、非晶質の薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法を提供せんとする。

【0020】

請求項7に係る発明では、請求項3に記載の薄膜の製造方法において、基材の加熱を行わず、アルゴンガスまたはアルゴンガスと反応性ガスとを混合した雰囲気で薄膜を基材に形成することを特徴とする薄膜の製造方法。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、天然岩石を原料としたターゲットとすることにより、安定した成膜が

可能な、ミネラル成分を含有するターゲットを安価に提供でき、更に、大型や円筒形状など複雑な形状のターゲットの要求に対応することができる。

【0028】

更に、そのターゲットを用いた物理気相堆積法による薄膜は、化学的、構造的に安定した無機質であり、ミネラル成分を構成する元素を含有することから、イオン伝導性があり帯電し難く、静電気対策などへの活用が期待できる。また、薄膜に含まれる7元素以上のミネラル成分を構成する元素は、人体に必要な栄養素として知られている16種類のミネラル元素に大方含まれるため、人体に優しい薄膜であり、宝飾品や繊維など人体に直に接するものへのコーティングも安全である。

【0029】

また、平滑な表面を有した緻密な薄膜であるため、薄膜表面に汚れや匂いが付きにくく、滑り抵抗も小さく摩擦し難い。また、気体や液体の浸透がないことから、美観を長持ちさせる保護膜として有用である。

【0030】

また、結晶粒界のない非晶質の薄膜であるため、可撓性に優れ、基材の変形に追従できることから、フレキシブルな基材への薄膜の作製も可能である。

【0031】

また、薄膜は、90%以上の光透過率を有しているためコーティングした基材の色調を損なわず、また、光度の減衰が殆どないため光反射材などの保護膜として有用である。

【0032】

更に、作製される薄膜は、遠赤外線の中で育成光線とも呼ばれ生命の源である水や有機物が吸収する3~12 $\mu$ mの遠赤外線の放射率が低下することのない薄膜を作製できるので、人が身に着ける物や動植物に作用させる物品等へのコーティング材として好適である。

【0033】

上記の如く、本発明により、ミネラルを含有するターゲット、ミネラル成分を含有する薄膜を安価に得ることができるという効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】(a)は本実施形態に係る平板形状のターゲットで、(b)は円筒形状のターゲットを示す説明図である。

【図2】本実施形態に係る基材と基材上の薄膜を示す説明図である。

【図3】本実施形態に係るターゲットを取り付けたスパッタリング装置の概略図である。

【図4】(a)は溶結凝灰岩のX線回折図で、(b)は桜島溶岩のX線回折図である。

【図5】(a)は溶結凝灰岩をターゲットに用いて作製した薄膜の表面拡大図であり、(b)は(a)に示す直線Lに沿って測定した薄膜の面粗さを示す図である。

【図6】(a)は溶結凝灰岩のターゲットにてシリコン基材に高周波出力200Wで作製した薄膜の断面SEM像で、(b)は高周波出力400Wで作製した薄膜の断面SEM像である。

【図7】桜島溶岩のターゲットにてシリコン基材に高周波出力400Wで作製した薄膜の断面SEM像である。

【図8】(a)は溶結凝灰岩のターゲットにてシリコン基材に作製した薄膜のX線回折図で、(b)は桜島溶岩のターゲットにてシリコン基材に作製した薄膜のX線回折図である。

【図9】(a)は桜島溶岩をターゲットに用いて作製した薄膜の表面拡大図であり、(b)は(a)に示す直線Lに沿って測定した薄膜の面粗さを示す図である。

【図10】シラス焼結体(比較例)のX線回折図である。

【図11】ポリエステル繊維基材に成膜した薄膜のターゲット毎の成分分析結果を示す図である。

【図12】溶結凝灰岩のターゲットによる成膜前後の基材の遠赤外線放射スペクトルを示

10

20

30

40

50

す図である。

【図13】(a)は成膜前の基材に水滴が接触する直前の写真で、(b)は滴下0.16秒後の写真で、(c)は滴下2.0秒後の写真を示す。

【図14】(a)は溶結凝灰岩のターゲットによりガス圧力0.5Paで成膜後の基材に水滴が接触する直前の写真で、(b)は滴下0.16秒後の写真で、(c)は滴下2.0秒後の写真を示す。

【図15】(a)は溶結凝灰岩のターゲットによりガス圧力1.0Paで成膜後の基材に水滴が接触する直前の写真で、(b)は滴下0.16秒後の写真で、(c)は滴下2.0秒後の写真を示す。

【図16】(a)は溶結凝灰岩のターゲットによりガス圧力1.5Paで成膜後の基材に水滴が接触する直前の写真で、(b)は滴下0.16秒後の写真で、(c)は滴下2.0秒後の写真を示す。

【図17】桜島溶岩のターゲットによる成膜前後の基材の遠赤外線放射スペクトルを示す図である。

【図18】(a)は桜島溶岩のターゲットによりガス圧力0.5Paで成膜後の基材に水滴が接触する直前の写真で、(b)は滴下0.16秒後の写真で、(c)は滴下2.0秒後の写真を示す。

【図19】火山灰焼結体とシラス焼結体のターゲットによる成膜前後の基材の遠赤外線放射スペクトルを示す図である。

【図20】(a)は火山灰焼結体のターゲットによりガス圧力0.5Paで成膜後の基材に水滴が接触する直前の写真で、(b)は滴下0.16秒後の写真で、(c)は滴下1.0秒後の写真で、(d)は滴下2.0秒後の写真を示す。

【図21】(a)は火山灰焼結体のターゲットによりガス圧力0.5Paで成膜後の基材の裏面に水滴が接触する直前の写真で、(b)は滴下0.16秒後の写真で、(c)は滴下1.0秒後の写真で、(d)は滴下2.0秒後の写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明における天然岩石とは、岩石以外に降灰火山灰を含むものである。すなわち、降灰火山灰とは、シラスのように数万年前に地表に堆積し地盤を形成するものを対象とせず、例えば、鹿児島県の桜島の噴火がもたらすような日常的に地上に降灰する火山灰をいう。

【0036】

地球の表層は天然岩石で覆われており、それは火成岩、堆積岩、変成岩に大きく分類されるが、量的には火成岩が圧倒的に多く、地表から20kmの深さまでの地殻では95%が火成岩といわれている。地球内殻のマントル層の溶融したマグマを源とするのが火成岩に分類される岩石であり、マグマが冷却固化した過程の違いにより、石英、斜長石、輝石などの造岩鉱物の含有割合が異なる多種多様な岩石が存在する。

【0037】

火山噴出物に由来する岩石である溶結凝灰岩や溶岩も火成岩に分類される。また、一般的に知られる火成岩として、花崗岩、安山岩、玄武岩があり、それぞれ含有する造岩鉱物およびその比率が異なるため、化学的組成も異なる。

【0038】

例えば、花崗岩の平均化学組成は、SiO<sub>2</sub>が70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が14.5%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.6%、CaOが2%、K<sub>2</sub>Oが4%であり、その他のミネラル成分として、TiO<sub>2</sub>、MnO、MgO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などを含有している。火成岩に分類される各種岩石の化学組成の比率はそれぞれ異なるものの、主要なミネラル成分は同じである。

【0039】

堆積岩に分類される岩石として代表的なものは砂岩や粘板岩が知られている。堆積岩の生成過程は、地殻変動や火山活動などで地表に露出した火成岩が風化し崩れ、小石や砂、粘土となったものが堆積し、地中で固化したものである。従って、火成岩と同様なミネラ

ル成分から構成されている。

【 0 0 4 0 】

変成岩は、上述の火成岩や堆積岩が地下深部に埋没し、高圧・高温などの新しい物理条件のもとで既存の岩石を構成する鉱物間に反応が起こり、それまでとは異なった鉱物や組織が生じ、既存の岩石とは性質が変化した岩石であり、火成岩と同様なミネラル成分を含有している。

【 0 0 4 1 】

これらの天然岩石が持つ硬さや様々な色調・光沢を活かして、板状に削り出して壁材や床材などの建築材として、また、小石状の砕石はコンクリート用骨材などの土木建築材として主に使用されてきた。また、天然岩石の持つ化学的、機械的、熱的な安定性、および加工性に着目して、定盤の素材として利用することも特殊な工業分野でなされている。

【 0 0 4 2 】

ミネラル成分を含有する薄膜を物理気相堆積法で製造するためには、図 1 に示すような平板形状 1 や円筒形状 2 をした、ミネラル成分を含有したターゲットが必要であり、従来技術ではシラスのような少なからずミネラルを含む粉粒体を焼結した焼結体がターゲットとして用いられている。しかしながら、このような火山ガラスを主成分とするシラスの焼結体は脆く、焼結体の大型化や円筒形状などの複雑形状の作製は技術的にも経済的にも難しく、実用性に乏しいものである。

【 0 0 4 3 】

このような問題を抱えるシラス焼結体に対し、天然岩石はミネラル成分を同様に含有すると共に、降灰火山灰であれば地上に不必要に堆積するところ、これを除去する行為が降灰火山灰の調達となり有効利用が図られ、また、Fe 成分をシラスよりも多く含有する火山灰の焼結体からなるターゲットは成膜時の強度も保たれ、更に、所定の大きさの天然岩石であれば、大型や複雑形状のものも削り出し加工できる素材である。なお、ここでの石材の削り出し加工とは、天然岩石を採掘した後、切り出しやくり抜き、切断および表面研削などの機械加工を意味する。

【 0 0 4 4 】

本発明はこの点に着目して、天然岩石を素材に削り出し加工した石材や降灰火山灰を焼結した火山灰焼結体が物理気相堆積法のターゲットとして有効であることを明確にするるとともに、そのターゲットを用いて作製したミネラル成分を含有する薄膜およびその製造方法を提供するものである。

【 0 0 4 5 】

本発明の実施形態に係る薄膜 3 は、図 2 に示すように、たとえば平板の基材 4 の上に、スパッタリング法などの物理気相堆積法 ( P V D ; P h y s i c a l V a p o r D e p o s i t i o n ) により作製され、本実施形態では U L V A C 製スパッタリング装置 ( S B H - 3 0 0 0 ) を使用した。

【 0 0 4 6 】

図 3 に本実施形態に用いたスパッタリング装置 1 0 の概略を示す。真空チャンバー 1 1 内に雰囲気ガス 1 2 ( アルゴン、酸素 ) を導入しながら、基材 4 とターゲット 1 間に高周波電圧を印可してプラズマを発生させ、イオン化したアルゴンガスをターゲット 1 表面に衝突させる。ターゲット 1 表面から弾き出されたターゲット物質を、基材 4 に堆積させて薄膜 3 を形成する方法である。ターゲット 1 はバックングプレート 1 3 に接合されており、イオン化したアルゴンガスの衝突によりターゲット 1 表面で発生した熱はバックングプレート 1 3 を通して放散される。

【 0 0 4 7 】

また、本実施形態で用いた主な測定装置や分析装置は、結晶構造解析として X 線回折装置 ( (株) リガク : U l t i m a 4 、熱伝導率を測定するために Q T M 迅速熱伝導率計 ( 京都電子工業 (株) 製 : Q T M - D 2 ) 、成分分析のために蛍光 X 線分析装置 ( 理学電機工業 (株) 製 : R I X 3 0 0 0 ) 、膜厚測定や表面観察、断面観察のために電解放出形走査電子顕微鏡装置 ( 日本電子 (株) 製 : J S M - 6 3 3 0 F ) 、膜面の最大高低差や平

均面粗さを測定するために走査型プローブ顕微鏡装置（（株）日立ハイテクノロジーズ製：Nanocute）、元素分析のためにEPMA装置（日本電子（株）製：JXA-8230）やマイクロ蛍光X線分析装置（ブルカージャパン（株）製：M4 TORNADO）、遠赤外線放射率を測定するために遠赤外線分光放射率計（サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製：FIR-1002）、光透過率を測定するために透過率測定装置（（株）島津製作所製：UV-3150）、光反射率を測定するために自記分光光度計（（株）日立ハイテクノロジーズ製：U-3300）、接触角やぬれ性を測定するために自動接触角計（クルス社製：DSA20B）を使用した。

【0048】

[実施形態1]

まず、物理気相堆積法に用いるターゲット1として、火山噴出物に由来する天然岩石からなる溶結凝灰岩を削り出し加工した所定形状の石材と、このターゲット1から成膜される薄膜、及び、溶結凝灰岩をターゲット1に用い、基材の加熱を行わない物理気相堆積法であり、アルゴンガスまたはアルゴンガスと反応性ガスとを混合した雰囲気で作製する薄膜の製造方法について、板状のシリコンを基材4とした成膜を実施例として説明する。

【0049】

ここで、溶結凝灰岩について説明する。天然岩石である溶結凝灰岩は、火山噴出物に由来する岩石である。地下のマグマが火山の噴火により火砕流として地表に噴出され、冷却固化したもので、構成物質の主体は火山灰と軽石である。火山の噴火により火砕流が発生すると、噴出物が高温を保ったまま火山周辺に降り堆積する。この堆積物自身が持つ熱で一部が溶融し、またその自重によって圧縮され堆積物に含まれる気孔が減少し密度が高くなり、マグマの中に生じていた結晶片や基盤岩片を抱き込みながら冷え固まった岩石であり、斜長石や石英などの鉱物を含んでいる。硬い石材として一般に利用されている天然岩石である。

【0050】

本実施形態で用いた溶結凝灰岩からなるターゲット1は、鹿児島県伊佐市菱刈前目の岩場から採掘した溶結凝灰岩からダイヤモンドコアドリルにて直径75mmの円柱をくり抜き、その円柱から円盤形状の石材を切り出し、その上下面を#120C砥石にて平面研削し厚さ5mmとして形成した。

【0051】

図4(a)は溶結凝灰岩のX線回折図であり、回折ピークから石英Qや長石F、磁鉄鉱Mなどの結晶質鉱物含有し、また、 $2\theta = 23^\circ$ 前後の角度範囲Pにおいてベースラインが山形に盛り上がっている（以降、ハローピークとする。）ことから、火山ガラスをも含有した岩石であることが分かり、また、アルキメデス法による比重測定結果は2.57であった。

【0052】

様々な鉱物からなる岩石の物性として熱伝導率があり、高い値を有する天然鉱物として水晶の $9.9 \text{ W/mK}$ が知られている。本実施形態で用いた溶結凝灰岩の熱伝導率は $0.8 \sim 1.2 \text{ W/mK}$ （9試料測定）であり、本実施形態では熱伝導率 $0.8 \text{ W/mK}$ の石材をターゲット1として円盤形状に削り出し加工した。

【0053】

また、ターゲット1の成分は重量%で、 $\text{SiO}_2$ が67.2%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が14.8%、 $\text{CaO}$ が5.2%、 $\text{K}_2\text{O}$ が2.9%、 $\text{Na}_2\text{O}$ が4.4%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が3.6%、 $\text{MgO}$ が1.3%、 $\text{MnO}$ が0.1%、 $\text{TiO}_2$ が0.4%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ が0.1%である。

【0054】

また、使用したターゲット1の表面の空隙率は平均13%（15%、12%、11%、12%）であり、予備のターゲットの表面の空隙率は平均11%（13%、9%、7%、14%）である。なお、空隙率の測定においては、ターゲット1の上平面をCCDカメラ

10

20

30

40

50

で4視野撮影し、画像を二値化処理してターゲット平面の空隙率を求めており、他の実施形態でも同様の方法で測定した。

【0055】

そして、平均13%の空隙率であった石材(ターゲット)を、スパッタリング用のターゲット1として、パッキングプレート13に金属溶接し、基材4には20mm平方の板状のシリコンを用いて成膜試験に供した。

【0056】

また、本実施形態では上述したターゲット1および基材4を真空チャンバー11内に設置し、真空チャンバー11内を $5 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した後、アルゴンガス12を導入し、真空チャンバー11内のガス圧力を0.8 Paとして基材4表面を高周波出力400 Wで10分間の事前エッチングを行っている。 10

【0057】

その後、アルゴンガス12の導入量を調整して真空チャンバー内のガス圧力を0.5 Paとし、基材4の加熱は行わず、ターゲット1に高周波出力400 Wを印可し2時間の成膜を行ったが、成膜中にターゲット表面での異常放電やターゲット1の割れも発生すること無く、安定して薄膜を作製することができた。

【0058】

このようにして基材4上に作製された薄膜3は、膜厚 $t$ が37 nmで表面の最大高低差(P-V)が10.2 nm(平均面粗さ $R_a$ は0.2 nm)の平滑な表面で緻密な薄膜3であることを確認した。 20

【0059】

[実施形態2]

次に、実施形態1で使用した溶結凝灰岩からなるターゲット1を用いて、実施形態1と同様の形状とするシリコンからなる基材4に対して以下の成膜条件により成膜を行った。

【0060】

成膜条件は、実施形態1と同様の条件で事前エッチングを行った後、アルゴンガス12の導入量を調整して真空チャンバー内のガス圧力を0.8 Paとし、基材4の加熱は行わず、ターゲット1に高周波出力1000 Wを印可し5.5時間の成膜を行ったが、成膜中にターゲット表面での異常放電やターゲット1の割れも発生すること無く、安定して薄膜を作製することができた。 30

【0061】

このようにして基材4上に作製された薄膜3の表面を図5(a)に示しており、図5(b)は図5(a)の図中に示す直線Lに沿って測定した薄膜3の面粗さを示しており、表面の最大高低差(P-V)が19.6 nm(平均面粗さ $R_a$ は2.0 nm)の平滑な表面で緻密な薄膜3であることを確認した。

【0062】

なお、このような略20 nmの薄膜表面の凹凸は、可視光の短波長(380 nm)よりも十分に小さいため、光の散乱が無く、光透過性に優れる薄膜であり、薄膜表面の凹凸を20 nm以下とすることで、膜厚 $t$ を薄くすることが可能となり、更に優れた可撓性を有する薄膜となるため、フレキシブル基材へのコーティングに適用できる薄膜3であると言える。 40

【0063】

[実施形態3]

次に、実施形態1で使用した溶結凝灰岩からなるターゲット1を用い、実施形態1と同様の形状とするシリコンからなる基材4に対して以下の成膜条件により成膜を行った。

【0064】

成膜条件は、実施形態1と同様の条件で事前エッチングを行った後、アルゴンガス12の導入量を調整して真空チャンバー内のガス圧力を0.5 Paとし、基材4の加熱は行わず、ターゲット1に高周波出力200 W、及び400 Wの2つの条件で印可し2時間の成膜を行ったが、成膜中にターゲット表面での異常放電やターゲット1の割れも発生するこ 50

と無く、安定して薄膜を作製することができた。

【0065】

このようにして基材4上に作製された薄膜3の任意箇所の断面SEM像(倍率30,000倍)として、高周波出力200Wで作製したものを図6(a)に、高周波出力400Wで作製したものを図6(b)に示すが、いずれも平滑な表面で断面に孔もない緻密な薄膜3であることを確認した。

【0066】

また、高周波出力200Wで作製した薄膜3の膜厚 $t$ は630nmで表面の最大高低差(P-V)が9.4nm(平均面粗さ $R_a$ は1.6nm)、高周波出力400Wで作製した薄膜3の膜厚 $t$ は1,460nmで表面の最大高低差(P-V)が9.6nm(平均面粗さ $R_a$ は0.7nm)となっており、いずれも平滑な表面で緻密な薄膜3であることを確認した。

【0067】

また、シリコンの基材4に形成された薄膜3の元素分析により、溶結凝灰岩を構成している成分の元素Si、Al、Ca、K、Na、Fe、Mgが検出され、更なる詳細な分析により、前記の元素に加えTi元素も検出され、溶結凝灰岩と同じミネラル成分を含有する薄膜であることが分かった。すなわち、薄膜3はターゲット1の成分が略転写される形で構成されていることになる。

【0068】

また、倍率500倍で薄膜表面を観察した視野(256 $\mu$ m平方領域)における元素の分布状態の分析により、Al、Si、Fe、Oの4元素を指定して空間分解能1 $\mu$ mで分析することで、元素の偏りやムラが見られず、ミネラル成分が均一に分散した薄膜であることが分かった。

【0069】

また、図8(a)に示す薄膜3のX線回折図より、基材4であるシリコンの回折ピークX以外には結晶性を示すピークは見られず、 $2\theta = 23^\circ$ 付近のハローピークのみであり、結晶ではなく非晶質の薄膜であると言えることから可撓性が得られることが分かった。

【0070】

[実施形態4]

次に、物理気相堆積法に用いるターゲット1として、火山噴出物に由来する天然岩石からなる溶岩(桜島溶岩)を削り出し加工した所定形状の石材と、このターゲット1から成膜される薄膜、及び、桜島溶岩をターゲット1に用い、基材の加熱を行わない物理気相堆積法であり、アルゴンガスまたはアルゴンガスと反応性ガスとを混合した雰囲気で作製する薄膜の製造方法について、板状のシリコンを基材4とした成膜を実施例として説明する。

【0071】

ここで、溶岩について説明する。溶岩は、火山の噴火により地下のマグマが大気中に噴出され、地表で冷え固まったものであり、成分は火山灰と同様なものからなっている。しかしながら、溶融したマグマが徐々に冷え固まるため、様々な鉱物が結晶化した岩石となっている。

【0072】

本実施形態で用いた桜島溶岩からなるターゲット1は、実施形態1と同様の方法、同様の形状として石材から切削加工等したものであり、基材4は、実施形態1と同様の形状とするシリコンからなる。

【0073】

図4(b)は桜島溶岩のX線回折図であり、回折ピークから石英Qや長石F、磁鉄鉱Mなどの結晶質鉱物からなり、ハローピークは見られず火山ガラス成分をほとんど含まないため、比重は2.69と溶結凝灰岩より重い岩石であり、熱伝導率は0.7~0.9W/mK(7試料測定)であり、本実施形態では熱伝導率0.7W/mKの石材をターゲット1として円盤形状に削り出し加工した。

10

20

30

40

50

## 【0074】

また、ターゲットの成分は重量%で、SiO<sub>2</sub>が61.3%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が16.2%、CaOが6.5%、K<sub>2</sub>Oが2.3%、Na<sub>2</sub>Oが4.2%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が6.1%、MgOが2.2%、MnOが0.1%、TiO<sub>2</sub>が0.8%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が0.2%である。

## 【0075】

また、使用したターゲット1の表面の空隙率は平均22%（19%、23%、25%、22%）であり、予備のターゲット1の表面の空隙率は平均19%（20%、20%、21%、16%）であり、前述の溶結凝灰岩から削り出し加工した石材に比べて高い空隙率であった。なお、空隙率の測定は実施形態1と同様の方法で行った。

10

## 【0076】

そして、平均22%の空隙率であった石材（ターゲット）を、スパッタリング用のターゲット1として、バックングプレート13に金属溶接し、基材4には20mm平方の板状のシリコンを用いて成膜試験に供した。

## 【0077】

本実施形態では上述したターゲット1および基材4を真空チャンバー11内に設置し、真空チャンバー11内を5×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した後、アルゴンガス12を導入し、真空チャンバー11内のガス圧力を0.5Paとして基材4表面を高周波出力400Wで5分間の事前エッチングを行っている。

## 【0078】

その後、アルゴンガス12の導入量を調整して真空チャンバー内のガス圧力を0.5Paとし、基材4の加熱は行わず、ターゲット1に高周波出力40W、200W、及び400Wの3つの条件で印可し2時間の成膜を行ったが、成膜中にターゲット表面での異常放電やターゲット1の割れも発生すること無く、安定して薄膜を作製することができた。

20

## 【0079】

また、熱伝導率が0.7W/mKの石材をターゲット1として使用しても割れが発生しなかったことから、スパッタリング用のターゲット1として使用できることが分かった。なお、後述する比較例で示したシラス焼結体では熱伝導率が0.6W/mKのもので割れが生じたため、熱伝導率としては0.7W/mK以上が好ましいと考える。

## 【0080】

また、空隙率が最大25%の部位においても異常放電の発生が見られなかったことから、空隙率25%以下の石材をターゲット1として使用可能であることが分かった。すなわち、25%を超える空隙率を持つ石材をターゲット1として用いた場合には、異常放電が発生するリスクがある。

30

## 【0081】

このようにして基材4上に作製された薄膜3の任意箇所断面SEM像（倍率30,000倍）として、高周波出力400Wで作製したものを図7に示すが、平滑な表面で断面に孔もない緻密な薄膜3であることを確認した。

## 【0082】

また、高周波出力40Wで作製した薄膜3の膜厚tは90nm、高周波出力200Wで作製した薄膜3の膜厚tは480nm、高周波出力400Wで作製した薄膜3の膜厚tは1,240nmとなり、高周波出力が高くなるにつれて膜厚tも厚くなっている。

40

## 【0083】

また、膜厚480nmの薄膜の表面を図9(a)に示しており、図9(b)は図9(a)の図中に示す直線Lに沿って測定した薄膜3の面粗さを示しており、表面の最大高低差(P-V)が10.0nm（平均面粗さRaは1.1nm）の平滑な表面で緻密な薄膜3であることを確認した。

## 【0084】

また、シリコンの基材4に形成された薄膜3の元素分析により、桜島溶岩を構成している成分の元素が検出され、桜島溶岩と同じミネラル成分を含有する薄膜であることが分か

50

った。すなわち、薄膜3はターゲット1の成分が略転写される形で構成されていることになる。

【0085】

また、倍率500倍で薄膜表面を観察した視野(256 $\mu$ m平方領域)における元素の分布状態の分析により、Al、Si、Fe、Oの4元素を指定して空間分解能1 $\mu$ mで分析することで、元素の偏りやムラが見られず、ミネラル成分が均一に分散した薄膜であることが分かった。

【0086】

また、図8(b)に示す薄膜3のX線回折図より、基材4であるシリコンの回折ピークX以外には結晶性を示すピークは見られず、 $2\theta = 23^\circ$ 付近のハローピークのみであり、結晶ではなく非晶質の薄膜であると言えることから可撓性が得られることが分かった。

【0087】

[比較例]

次に、シラスを原料とするターゲット、及び、その薄膜を比較例として説明する。

【0088】

ここで、シラスについて説明する。シラスは、火山噴火により吹き上げられた火山灰や軽石が大気中で冷却され、火山周辺に降り堆積したものである。冷却後の堆積のため、火山灰同士が結合することは無く、長年の自然淘汰により水に溶解する成分が溶出し、約6割の火山ガラスと約4割の結晶質鉱物からなっている。工業的に使われている火山ガラスとして加久藤シラスが良く知られている。

【0089】

本比較例で用いたシラス焼結体からなるターゲットは、市販の加久藤シラス粉体(清新産業株式会社製AS100)をカーボン型に充填して、SPS(Spark Plasma Sintering)焼結により制作され、具体的には、最大91kNの圧力を掛け、最高温度850で20分間保持の条件で焼成し、直径75mm、厚み5mmのシラス焼結体を得た。なお、基材4は、実施形態1と同様の形状とするシリコンからなる。

【0090】

このシラス焼結体の熱伝導率は0.6W/mKであり、気孔率は0.56%と高緻密体で、比重は2.34(アルキメデス法)であった。

【0091】

図10は加久藤シラスのSPS焼結体のX線回折図であり、石英Qの回折ピークがわずかに認められるが、 $2\theta = 23^\circ$ 付近のハローピークから、主体は火山ガラスであることが分かる。

【0092】

また、シラス焼結体からなるターゲットの成分は重量%、SiO<sub>2</sub>が68.9%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が14.6%、CaOが2.1%、K<sub>2</sub>Oが7.5%、Na<sub>2</sub>Oが4.1%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が2.5%、MgOが0.2%、MnOが0.1%である。

【0093】

そして、シラス焼結体(ターゲット)を、スパッタリング用のターゲット1として、パッキングプレート13に金属溶接し、基材4には20mm平方の板状のシリコンを用いて成膜試験に供した。

【0094】

成膜条件は、実施形態1と同様の条件で事前エッチングを行った後、アルゴンガス12の導入量を調整して真空チャンバー内のガス圧力を0.5Paとし、基材4の加熱は行わず、ターゲット1に高周波出力20~400Wを印可し1時間の成膜を行ったが、高周波出力100Wまでは薄膜の形成が安定せず、400Wまで高周波出力を高めることで薄膜3の形成は確認できたものの、その膜厚tは薄いものであった。

【0095】

また、膜厚tを厚くするために成膜時間を延ばしたところ、ターゲット表面が捲り上がり割れてしまったが、この原因は、シラス焼結体の熱伝導率が0.6W/mKと低いため

ターゲット1の熱がバックングプレートに逃げず、プラズマに晒されるターゲット上面とバックングプレートで冷却されているターゲット下部との温度差によって生じた熱応力にシラス焼結体が耐え切れず割れたものと思われる。

【0096】

[実施形態5]

次に、実施形態1で使用した溶結凝灰岩からなるターゲット1を用い、20mm平方の板状の亚克力プラスチック板を基材4として以下の成膜条件により成膜を行った。

【0097】

成膜条件は、実施形態1と同様の条件で事前エッチングを行った後、アルゴンガス12の導入量を調整して真空チャンバー内のガス圧力を0.5Paとし、基材4の加熱は行わず、ターゲット1に高周波出力40Wを印可し2時間の成膜を行ったが、成膜中にターゲット表面での異常放電やターゲット1の割れも発生すること無く、安定して薄膜を作製することができた。

【0098】

このようにして基材4上に作製された薄膜3の膜厚tは40nmで、任意箇所の断面SEM像(倍率30,000倍)により、基材4からの剥離もなく平滑な表面で断面に孔もない緻密な薄膜3であることを確認すると共に、X線回折測定により薄膜3が結晶ではなく非晶質の薄膜であることを確認している。

【0099】

また、成膜した基材を大気中に出して表面観察を行ったところ、ミネラル成分を含有した薄膜がコーティングされている領域は、成膜されていない亚克力プラスチック基材が露出している領域に比べて微細なゴミの付着が少なく、両者に静電気(帯電)の影響の受けやすさに違いがあることが認められた。従って、この例に見られるように、有機質である他のプラスチック材や繊維、紙などの表面コーティングも可能であると言える。

【0100】

[実施形態6]

次に、実施形態1で使用した溶結凝灰岩からなるターゲット1を用いて、20mm平方の板状のスライドガラスを基材4として以下の成膜条件により成膜を行った。

【0101】

本実施形態では上述したターゲット1および基材4を真空チャンバー11内に設置し、真空チャンバー11内を5×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した後、アルゴンガス12を導入し、真空チャンバー11内のガス圧力を0.8Paとして基材4表面を高周波出力400Wで5分間の事前エッチングを行っている。

【0102】

その後、アルゴンガス12のみ、または、アルゴン:酸素=1:1の混合ガスの2種類の雰囲気について導入量を調整して真空チャンバー内のガス圧力を0.8Paとし、基材4の加熱は行わず、ターゲット1に高周波出力100Wを印可し3時間の成膜を行ったが、成膜中にターゲット表面での異常放電やターゲット1の割れも発生すること無く、安定して薄膜を作製することができた。

【0103】

このようにして基材4上に作製された薄膜3において、アルゴンのみで作製した薄膜3の膜厚tは400nm、アルゴンと反応性ガスとしての酸素の混合ガスで作製した薄膜3の膜厚tは320nmであった。

【0104】

また、異なる2種類のガス雰囲気により作製した薄膜3の光透過率を240~2500nmの波長域で測定(結果はまとめて記載)すると、成膜前のスライドガラスは380~2500nmの波長域においても安定して92%の透過率であるのに対し、薄膜3がコーティングされたスライドガラスは、可視光線(380~780nm)の波長域で90~92%の透過率であり、可視光以上の波長領域では成膜前のスライドガラスと同様な透過率であったことから、成膜雰囲気ガス種類によらず、光透過率90%以上の薄膜であること

が分かった。

【0105】

なお、透明性が高く、透過光の減衰がほとんどない優れた薄膜を得るには、光透過率が90%以上であることが好ましい。

【0106】

また、異なる2種類のガス雰囲気により作製した薄膜3の光反射率を可視光線領域(380~800nm)で測定すると、いずれも成膜前のスライドガラスと同程度の反射率であった。

【0107】

更に、異なる2種類のガス雰囲気により作製した薄膜3と水との親和性を、水滴の接触角を測定して評価すると、基材4としたスライドガラスの接触角 $\theta$ は約35°であるのに対し、アルゴンガスだけの雰囲気で作製した薄膜3は接触角 $\theta$ が約65°であり、スライドガラスに比較し撥水性を有しており、アルゴンと酸素の混合ガス雰囲気で作製した薄膜3は接触角15°と親水性を示している。

【0108】

評価した2種類の薄膜は、実施形態5で観察したように、いずれも非晶質であり、平滑な表面を有する緻密な薄膜であり、成膜時のガスの種類により薄膜表面の性状を任意に制御できることが分かった。

【0109】

[実施形態7]

次に、実施形態1に係る溶結凝灰岩のターゲット1を用いて、50mm平方のポリエステル繊維を基材4とした成膜を行った。

【0110】

成膜条件は、事前のエッチングを行わず、アルゴン圧力を0.5Pa、1.0Pa、1.5Paの3条件とし、高周波出力を200W、基材加熱なしで成膜時間2時間としてポリエステル繊維に対する薄膜3を製作した。

【0111】

成膜により得られた薄膜3の表面は、いずれのアルゴン圧力の条件下においても繊維同士の間隙の融着や表面の縮れ、変形等は見られず、均一にコーティングされており、また、いずれの膜厚も1 $\mu$ m程度であった。

【0112】

成膜により得られた薄膜3の組成は、図11に示すようにターゲット1の成分がそのまま略転写された形となり、Fe等のミネラル成分の含有量もターゲット1同様に高いまま成膜された。

【0113】

また、図12は、成膜前のポリエステル繊維基材4(a)とポリエステル繊維基材4にアルゴン圧力0.5Paの条件下で成膜した薄膜3(b)の遠赤外線放射率を縦軸とし波長を横軸として示す遠赤外線放射スペクトルであり、全体として成膜により放射率の向上が見られ、8~10 $\mu$ mで放射率が低下する後述のシラス焼結体による薄膜に比して波長依存性が少ないことが分かる。なお、他の2条件のガス圧力の場合も同様の結果となり、ガス圧力による差異は確認されなかった。

【0114】

また、図13(a)は成膜前のポリエステル繊維基材4に水滴が接触する直前を示し、図13(b)はその0.16秒後の状態を示し、図13(c)は2.0秒後の状態を示しており、図14(a)はポリエステル繊維基材4にアルゴン圧力0.5Paの条件下で成膜した成膜後のポリエステル繊維基材4に水滴が接触する直前を示し、図14(b)はその0.16秒後の状態を示し、図14(c)は2.0秒後の状態を示しており、成膜により親水性が高まることが分かる。

【0115】

なお、ガス圧力1.0Pa時(図15(a)、(b)、(c))と1.5Pa時(図1

10

20

30

40

50

6 ( a )、( b )、( c ) ) の写真からも明らかなように、ガス圧力を増加させることで親水性も更に高まることが確認できる。

【 0 1 1 6 】

[ 実施形態 8 ]

次に、実施形態 4 に係る桜島溶岩のターゲット 1 を用いて、実施形態 7 と同様のポリエステル繊維を基材 4 とした成膜を行った。

【 0 1 1 7 】

成膜条件は、事前のエッチングを行わず、アルゴン圧力を 0 . 5 P a、1 . 0 P a、1 . 5 P a の 3 条件とし、高周波出力を 2 0 0 W、基材加熱なしで成膜時間 2 時間としてポリエステル繊維に対する薄膜 3 を製作した。

10

【 0 1 1 8 】

成膜により得られた薄膜 3 の表面は、いずれのアルゴン圧力の条件下においても繊維同士の間隙の融着や表面の縮れ、変形等は見られず、均一にコーティングされており、また、いずれの膜厚も 1 μ m 程度であった。

【 0 1 1 9 】

成膜により得られた薄膜 3 の組成は、図 1 1 に示すようにターゲット 1 の成分がそのまま略転写された形となり、F e 等のミネラル成分の含有量もターゲット 1 同様に高いまま成膜された。

【 0 1 2 0 】

また、図 1 7 は、成膜前のポリエステル繊維基材 4 ( a ) とポリエステル繊維基材 4 にアルゴン圧力 0 . 5 P a の条件下で成膜した薄膜 3 ( c ) の遠赤外線放射率を縦軸とし波長を横軸として示す遠赤外線放射スペクトルであり、成膜により全体として放射率の向上が見られ、8 ~ 1 0 μ m で放射率が低下する後述のシラス焼結体による薄膜に比して波長依存性が少ないことが分かる。なお、他の 2 条件のガス圧力の場合も同様の結果となり、ガス圧力による差異は確認されなかった。

20

【 0 1 2 1 】

また、上述のように、図 1 3 ( a )、( b )、( c ) は成膜前のポリエステル繊維基材 4 に水滴が接触する直前とその 0 . 1 6 秒後、2 . 0 秒後の状態を示しており、図 1 8 ( a ) はポリエステル繊維基材 4 にアルゴン圧力 0 . 5 P a の条件下で成膜した成膜後のポリエステル繊維基材 4 に水滴が接触する直前を示し、図 1 8 ( b ) はその 0 . 1 6 秒後の状態を示し、図 1 8 ( c ) は 2 . 0 秒後の状態を示しており、成膜により親水性が高まることが分かる。なお、ガス圧力を増加させても親水性に大きな変化は見られなかった。

30

【 0 1 2 2 】

[ 実施形態 9 ]

次に、物理気相堆積法に用いるターゲット 1 として、火山噴出物に由来する天然岩石からなる降灰火山灰を所定形状に焼結した火山灰焼結体と、その薄膜、及び、火山灰焼結体をターゲット 1 に用い、基材の加熱を行わない物理気相堆積法であり、アルゴンガスまたはアルゴンガスと反応性ガスを混合した雰囲気中で薄膜を作製する薄膜の製造方法について、5 0 m m 平方のポリエステル繊維を基材 4 とした成膜を実施例として説明する。

【 0 1 2 3 】

本実施形態で用いた火山灰焼結体によるターゲット 1 を構成する火山灰は、鹿児島県内の公園に降灰した火山灰からゴミや小石などの混入物を除去して目開き 5 0 0 μ m のステンレス篩で分級し、比重差を利用した水洗浄を行った後、水洗浄により底に沈殿した火山灰を熱風で乾燥した後で 1 0 0 ~ 2 0 0 μ m に粒度調整したものである。

40

【 0 1 2 4 】

また、粒度調整した火山灰にアクリル樹脂系バインダーを加え、スラリーを調合して所定形状の型に流し込み成形した後、大気雰囲気中 ( 1 0 0 0 ~ 1 1 0 0 ) で焼成して焼結体とした。

【 0 1 2 5 】

更に、所定のターゲット形状に成型するために焼結体を直径 1 5 2 m m、厚みが 6 m m

50

の円板状に研削加工し、ターゲット1としての火山灰焼結体を製作した。

【0126】

ここで、降下火山灰は、火山噴火により噴出する固形物のなかで、直径が2 mm以下の火山灰や軽石であり、空から地上に降ってくるものである。火口上空の大気の風向、風速、湿度および温度などの気象条件と噴火の規模に左右され、微細粒分は風に乗って遠くまで届いて広い地域に降り積もる。また、性状としては、火山ガラス、斜長石が主体であり、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分がシラスに比べ多く、用途は、建築用資材、焼き物の釉薬、お土産品などがある。

【0127】

火山灰焼結体によるターゲット1の熱伝導率は0.49 W/mK(3試料平均)であり、ターゲットの成分は重量%で、SiO<sub>2</sub>が60~61%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が16~17%、CaOが6~7%、K<sub>2</sub>Oが1~2%、Na<sub>2</sub>Oが2~4%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が6~7%、MgOが2~3%、TiO<sub>2</sub>が%以下である。

【0128】

成膜条件は、事前のエッチングを行わず、アルゴン圧力を0.5 Pa、1.0 Pa、1.5 Paの3条件とし、高周波出力を200 W、基材加熱なしで成膜時間2時間としてポリエステル繊維に対する薄膜を製作したが、成膜中にターゲット表面での異常放電やターゲット1の割れも発生すること無く、安定して薄膜3を作製することができた。

【0129】

成膜により得られた薄膜3の表面は、いずれのアルゴン圧力の条件下においても繊維同士の融着や表面の縮れ、変形等は見られず、均一にコーティングされており、また、いずれの膜厚も1 μm程度であった。

【0130】

成膜により得られた薄膜3の組成は、図11に示すようにターゲット1の成分がそのまま略転写された形となり、Fe等のミネラル成分の含有量もターゲット1同様に高いまま成膜された。

【0131】

なお、図11に示すように、シラス焼結体のターゲットにより成膜した薄膜の組成は、本実施形態に係る火山灰焼結体のターゲット1で成膜した薄膜に比して、ガラス成分が多く、Fe等のミネラル成分が少ないことが分かるが、これは、シラスが数万年もの間の雨水や温度変化等により風化したものであって、現在の降灰火山灰とは異なるものであること示している。

【0132】

また、図19は、成膜前のポリエステル繊維基材4(a)とポリエステル繊維基材4にアルゴン圧力0.5 Paの条件下で成膜した薄膜3(d)の遠赤外線放射率を縦軸とし波長を横軸として示す遠赤外線放射スペクトルであり、成膜により全体として放射率の向上が見られた。

【0133】

なお、図19中には比較例としてシラス焼結体をターゲットとしポリエステル繊維を基材4とした薄膜(S)も記載しており、この成膜条件は、事前のエッチングを行わず、アルゴン圧力を0.5 Paとし、高周波出力を200 W、基材加熱なしで成膜時間2時間として成膜したものである。

【0134】

火山灰焼結体によるターゲット1は、育成光線Wとも呼ばれ生命の源である水や有機物が吸収する3~12 μmの遠赤外線においては、成膜前のポリエステル繊維基材4(a)やシラス焼結体(S)に比して放射率は大幅に高く、波長略8 μm~10 μmの範囲(H)、特に波長略9 μmで放射率が大きく低下するシラス焼結体(S)に比して顕著な差が見られ、シラス焼結体による薄膜3に比して波長依存性が少ないことが分かる。なお、火山灰焼結体の他の2条件のガス圧力の場合も同様の結果となり、ガス圧力による差異は確認されなかった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 5 】

また、上述したように、図 1 3 ( a )、( b )、( c ) は成膜前のポリエステル繊維基材 4 に水滴が接触する直前とその 0 . 1 6 秒後、2 . 0 秒後の状態を示しており、図 2 0 ( a ) はポリエステル繊維基材 4 にアルゴン圧力 0 . 5 P a の条件下で成膜した成膜後のポリエステル繊維基材 4 に水滴が接触する直前を示し、図 2 0 ( b ) はその 0 . 1 6 秒後の状態を示し、図 2 0 ( c ) は 1 . 0 秒後の状態を示し、図 2 0 ( d ) は 2 . 0 秒後の状態を示しており、成膜により親水性が高まることが分かる。なお、ガス圧力を増加させても親水性に大きな変化は見られなかった。

## 【 0 1 3 6 】

また、図 2 1 ( a ) はポリエステル繊維基材 4 にアルゴン圧力 0 . 5 P a の条件下で成膜した成膜後のポリエステル繊維基材 4 の裏面側に水滴が接触する直前を示し、図 2 1 ( b ) はその 0 . 1 6 秒後の状態を示し、図 2 1 ( c ) は 1 . 0 秒後の状態を示し、図 2 1 ( d ) は 2 . 0 秒後の状態を示しており、成膜面とその裏面側で親水性の程度が異なることが分かる。

## 【 0 1 3 7 】

以上のようにポリエステル繊維を基材 4 とした実施形態について説明したが、ナイロン、絹、キュプラを基材 4 とした成膜と評価も行ない問題なく成膜できることを確認しており、本発明が本実施形態に限定されるものではないことは言うまでもない。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 1 3 8 】

溶結凝灰岩、溶岩などの天然岩石から削り出し加工した石材や火山灰焼結体が、スパッタリング法を代表とする物理気相堆積法に用いられるターゲットとして有効であることを実証した。

## 【 0 1 3 9 】

石材によるターゲットは、従来の焼結法で作製したターゲットより耐久性があり、ターゲット製造コストも安価であることから、薄膜を施した製品も安価に提供することが可能となる。

## 【 0 1 4 0 】

また、ターゲットの大型化や複雑形状の作製も容易であり、大面積の薄膜の作製も可能とするものである。更に、平板形状のみならず円筒形状のような複雑形状のターゲットも高精度に提供できる。

## 【 0 1 4 1 】

従来、天然岩石は石橋、門柱や石垣などの建築石材や、建築用砕石、砂利、山砂などの利用しかなされて来なかったが、薄膜用原料として新たな活用が図られ、天然資源の活用に大きく貢献するものである。

## 【 0 1 4 2 】

天然岩石を原料としたターゲットにより得られる薄膜は、ミネラル成分を含有し肌にやさしいことから、直接肌に接触するネックレスやイヤリングなどの宝飾品の金属アレルギー対策、衣服やマスクなどの抗アレルギー対策として有用である。また、遠赤外線波長の波長依存性や放射率を高める効果が期待でき、高効率なヒーターや薄い形状の発熱源としての展開が見込まれる。

## 【 0 1 4 3 】

また、緻密な薄膜であるため、PET ボトルなどのプラスチック製品や自動車部品などのキズ防止やガスバリアを目的としたコーティング膜として、また、醗酵容器やステンレス容器の金属溶出防止、耐酸性を目的とするコーティング膜として有用である。

## 【 0 1 4 4 】

また、プラスチックなどの有機物基材上にミネラル成分を含有する薄膜を作製することにより、摩擦による静電気抑制や微細なゴミ等の付着低減などの表面改質効果が期待できる。

## 【 0 1 4 5 】

10

20

30

40

50

可視光領域における透過率が90%以上の薄膜であることから、スマートフォン画面や照明器具、太陽光パネルの保護膜に採用可能であり、ターゲットの大型化により製造コストを下げることができる。また、薄膜と水との親和性を任意に制御できるため、鏡やフロントガラス、レンズ等の曇り止めとしても活用できる。

【0146】

更に、作製される薄膜は、遠赤外線の中で育成光線とも呼ばれ生命の源である水や有機物が吸収する3~12 $\mu\text{m}$ の遠赤外線の放射率が低下することのない薄膜を作製できるので、人が身に着ける物や動植物に作用させる物品等へのコーティング材として好適である。

【0147】

以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明は係る特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【符号の説明】

【0148】

- a ポリエステル繊維基材（グラフ線）
- b 溶結凝灰岩（グラフ線）
- c 桜島溶岩（グラフ線）
- d 火山灰焼結体（グラフ線）
- t 膜厚
- F 長石
- G 非晶質（ガラス）
- H 波長略8 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ の範囲
- L 薄膜の面粗さを測定した位置
- M 磁鉄鉱
- P X線回折パターンの角度範囲
- Q 石英
- S シラス焼結体
- W 育成光線（の波長域）
- X シリコン
- 1 ターゲット（平板形状）
- 2 ターゲット（円筒形状）
- 3 薄膜
- 4 基材
- 10 スパッタリング装置
- 11 真空チャンバー
- 12 雰囲気ガス（アルゴン、酸素）
- 13 バッキングプレート
- 15 背景の空間

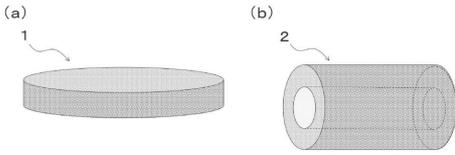
10

20

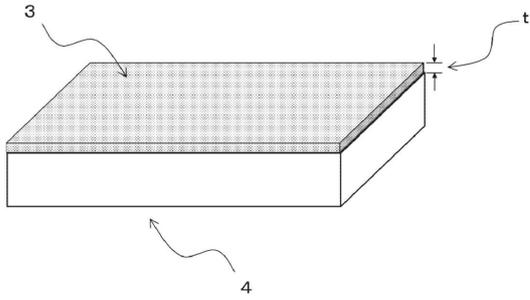
30

40

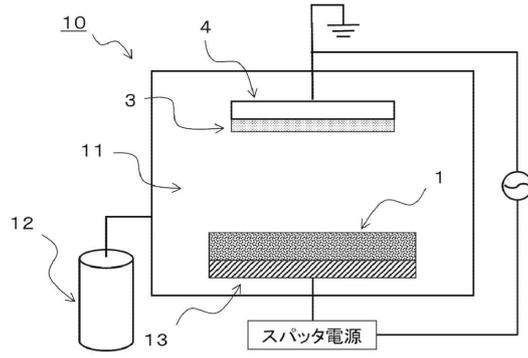
【図1】



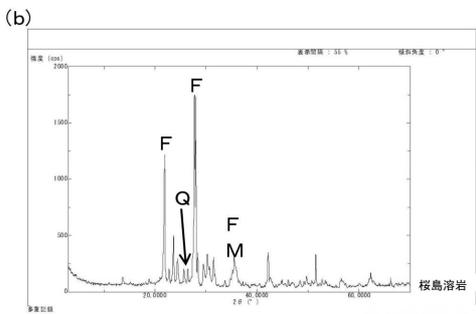
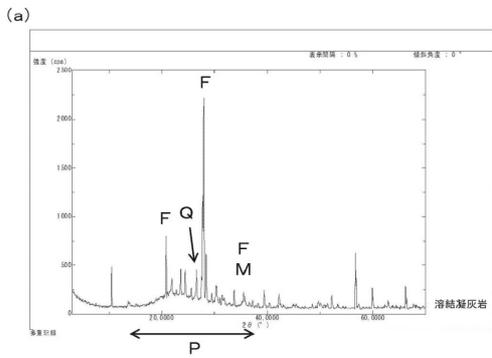
【図2】



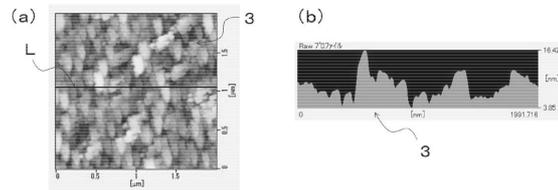
【図3】



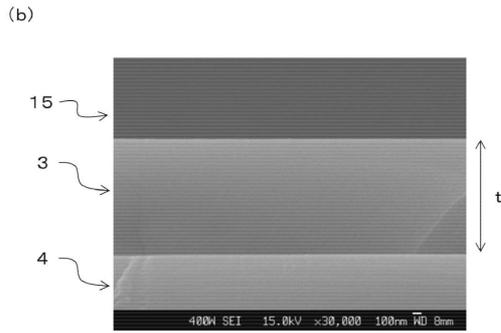
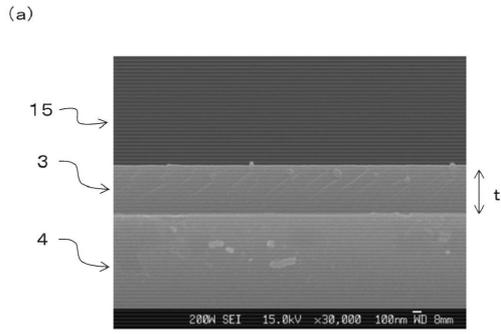
【図4】



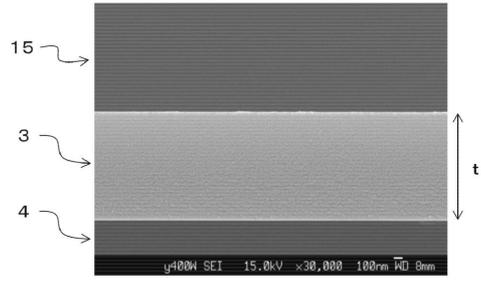
【図5】



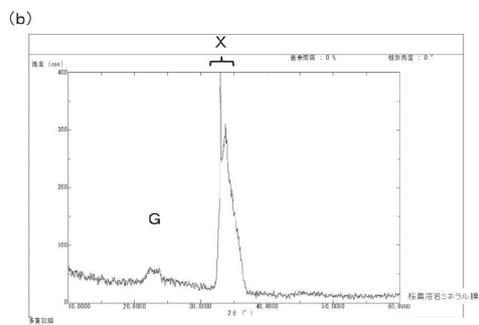
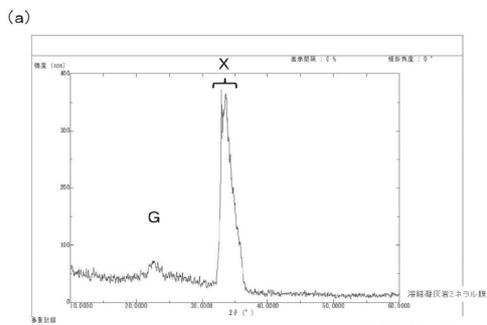
【図 6】



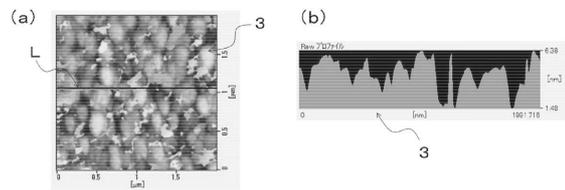
【図 7】



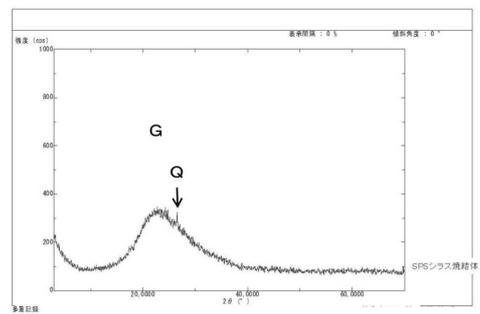
【図 8】



【図 9】



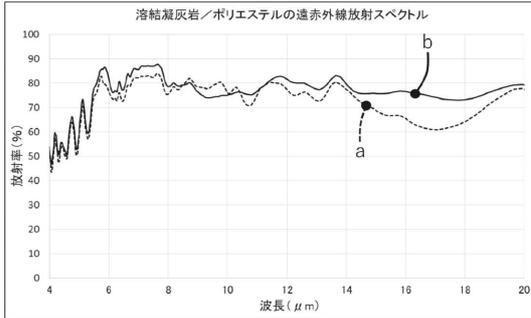
【図 10】



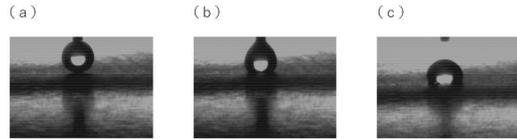
【図 1 1】

ターゲット種類	ガス圧力	分析点	(mass %)						
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
溶結凝灰岩	0.5Pa	平均	70.9	16.7	4.6	1.5	2.5	3.8	
	1.0Pa	平均	72.8	13.6	5.1	1.6	1.8	4.9	
	1.5Pa	平均	64.4	18.7	6.3	2.0	2.5	6.0	
桜島溶岩	0.5Pa	平均	63.8	17.7	6.5	2.6	2.2	7.1	
	1.0Pa	平均	64.1	15.6	7.0	2.9	2.1	8.3	
	1.5Pa	平均	62.6	17.0	7.3	3.2	1.5	8.3	
火山灰焼結体	0.5Pa	平均	64.9	17.1	5.0	4.8	1.0	7.2	
	1.0Pa	平均	64.0	16.6	5.8	3.9	0.9	8.1	
	1.5Pa	平均	65.0	17.0	4.5	4.5	0.0	9.0	
シラス焼結体	0.5Pa	平均	80.2	13.6	1.9	0.0	2.3	2.0	
	1.0Pa	平均	79.8	13.5	1.8	0.0	2.6	2.3	
	1.5Pa	平均	81.1	12.8	1.6	0.0	2.4	2.1	

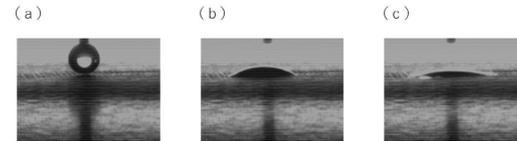
【図 1 2】



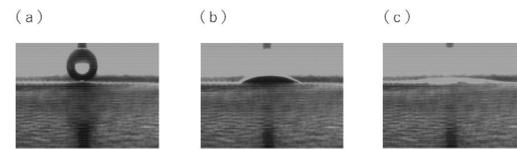
【図 1 3】



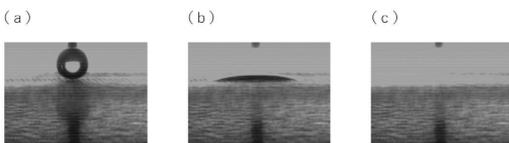
【図 1 4】



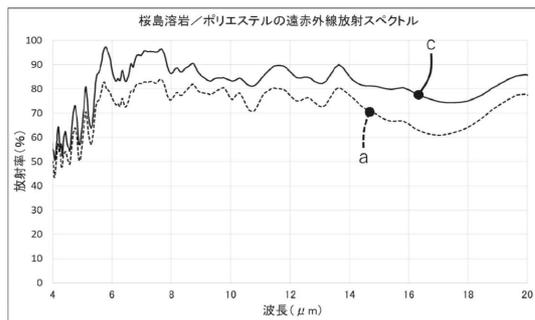
【図 1 5】



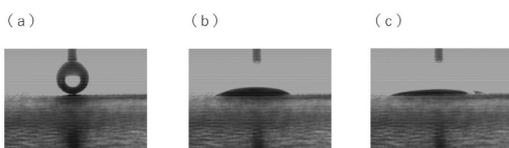
【図 1 6】



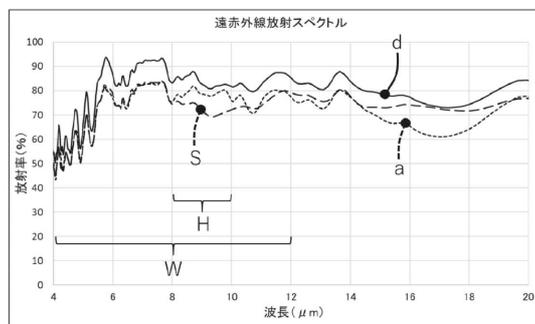
【図 1 7】



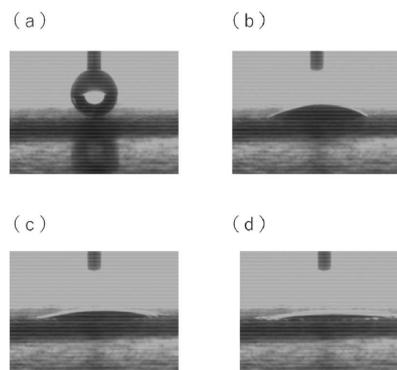
【図 1 8】



【図 1 9】

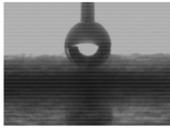


【図 2 0】

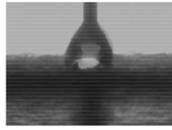


【図 2 1】

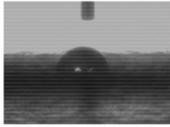
(a)



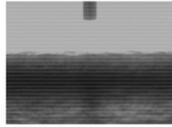
(b)



(c)



(d)



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-043644(JP,A)  
特開2013-185176(JP,A)  
特開2001-260270(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C14/00-14/58