

シラス薄膜材を用いた機能性シートの開発

都城工業高等専門学校 物質工学科 野口大輔

Development of Functional Sheet Using Shirasu Thin Film

Daisuke Noguchi

Department of Chemical Science and Engineering National Institute of Technology
(KOSEN) , Miyakonojo College

スパッタリング法を用いてシラスを原料とした光学薄膜を作製し、機能性シートへの応用を試みた。得られた薄膜は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 SO_3 、 MgO の8つの酸化物より構成されており、シラスの3大主要成分である、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O および MgO はプロセスパラメーターによって成分化学組成比の制御が可能である。また、可視光領域において高い透明性(90%以上)と低い反射率(10%以下)を示し、屈折率は1.4~1.5と一般的な低屈折率材料と同等の値を示した。光学物性に影響を与える因子は、薄膜の密度であり、成分化学組成比は大きな影響を与えていないことが明らかになった。

We have prepared the thin film from shirasu using sputtering method. Shirasu is a composite oxide, which is mainly composed of SiO_2 . The thin film of shirasu expresses some outstanding properties such as hydrophilicity, ion conductivity, high transmittance and low refractive index. In this study, we have researched on the optical properties of the thin films of shirasu. The transmittance is more than 90% in visible light region. The reflectance is less than 10% including substrate. Both of them is not changed with process parameters. The refractive index is between 1.40 and 1.50. Further it can be changed with RF power and Ar gas pressure. We reveal that it is due to the change in density of the thin film. The composition ratio in thin film isn't a factor to control the refractive index.

1. はじめに

シラスは、鹿児島県を中心とした九州南部に広く分布する火砕流の堆積物である。主成分は珪酸およびアルミナであり、その他複数の酸化物から構成される。また、様々な大きさや外形をもつ粒子の集合体であることから、シラス中には多くの空隙が含まれる。近年では、シラス特有の構造、あるいは構成酸化物に由来する特性を活かした研磨剤や軽量建材、新素材の開発が進められている¹⁾。我々はシラスの新しい形態として薄膜に注目し、スパッタリング法を用いたシラスの薄膜化に成功した。現在までに、シラスの薄膜が低屈折率や高透明性、イオン伝導性、親水性などの新たな物性を発現することを確認している。中でも、低屈折率、高透明性などの光学物性は、反射防止膜をはじめとする光学薄膜材料分野において重要視されており、シラスの薄膜は低屈折率膜としての応用が期待される。

本事業では、スパッタリング法を用いてシラスをバルクの形態から nm オーダーで薄膜化することで、光透過性、低屈折率などの新たな機能を備えた多機能性光学フィルムシー

トの開発を目的とする。シラスをシート状に加工することで形状や外観に左右されず様々な製品への機能性付加が可能となる。しかし、シラスを応用する上で必要となる薄膜の物性傾向が把握できていないことが問題点として挙げられる。よって本研究では、シラスの薄膜のもつ光学物性に着目し、プロセスパラメーターとの相関関係を明らかにすることで、光学物性に影響を与える因子の抽出を行うこと、および、光学物性の制御技術確立することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 屈折率について

光線が異なる屈折率をもつ媒体の境界面に入射すると入射光の一部は反射し、残りは第2の媒質に屈折して侵入することは光学において良く知られている。光学において用いられる屈折率 n は以下のように与えられる。

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \equiv \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \sqrt{\epsilon_r}$$

ここで、 c は真空中(空気中)の光の速度、 v はその媒質中における光の速度、 ϵ_0 と ϵ はそれぞれ真空と媒質の誘電率、 μ_0 と μ はそれぞれ真空と媒質の透磁率、 ϵ_r は比誘電率である。光学的に透明な媒質の大部分はその透磁率 μ がほぼ μ_0 に等しい値を持つため、屈折率 n は比誘電率 ϵ_r の平方根と等しくなる²⁾。光学薄膜材料において、透過率や反射率などといった光波の伝搬特性は薄膜自身とその両側の媒質の屈折率に関係する³⁾。すなわち、屈折率は光学特性を決定する重要な因子となる。屈折率は比誘電率によって決定するが、これは絶縁物の種類や密度、温度などの物理的状態により定まる固有の定数である⁴⁾。つまり、シラスの薄膜において、薄膜の構造および酸化物の成分化学組成を変化させることで屈折率が制御できると予測される。

2.2 薄膜構造制御手法

薄膜の構造は、成膜条件によって様々に変化する。これは、基板上で表面拡散を起こすために必要なスパッタ粒子の運動エネルギーや、薄膜の成長方向を決定するスパッタ粒子の基板に対する入射角が変化するためである。この成膜条件に用いられるパラメーターとしては、投入電力と Ar ガス圧力が挙げられる。前者の投入電力は、スパッタ粒子の運動エネルギーに影響を与えることが知られている。例えば、バイアス電圧が高くなると、ターゲットに衝突するイオンの運動エネルギーが上昇するため、はじき出されるターゲット粒子の運動エネルギーも上昇する。よって、得られる薄膜は緻密となる。一方の Ar ガス圧力は、スパッタ粒子の運動エネルギーと入射角のいずれにも影響を与える。もし圧力が高くなれば、粒子の衝突頻度が増加し、衝突によるスパッタ粒子の運動エネルギー減少と、速度への斜め成分の付加が引き起こされる。これらの結果、薄膜は全体として疎になる傾向がある⁵⁾。以上の理由を踏まえて、成膜時のプロセスパラメーターとして Ar ガス圧力と投入電力を選択した。

2.3 Gladstone-Dale式による密度の算出

密度の算出には Gladstone an 密度の算出には Gladstone and Dale (1863)、Larsen (1909)

により示された以下の式を用いる。

$$(n-1)/d = K \quad \text{の}$$

ここで、 n は屈折率、 $(n-1)$ は屈折度、 d は密度、 K は比屈折度である。また、比屈折度 K は以下の式で表される。

$$K = \sum k \cdot (\rho/100)$$

k はある化学成分に固有の比屈折度で、 p はその化学成分の含有量(wt%)である⁶⁾。

2.4 成膜条件および評価項目

シラスの薄膜の作製には、高周波(RF)マグネトロンスパッタリング装置(本研究室オリジナル)を使用した。ターゲットにはシラス焼結体(ϕ 3 インチ、粒子径 1.25-18.02 μm)を、スパッタリングガスには Ar ガス(4N)を用いた。成膜時のプロセスパラメーターとして RF Power を 25-200 W、Ar ガス圧力を 0.25-2.0 Pa で変化させ、ターゲット—基板間距離(T-S 間距離)を 80 mm、背圧を 5×10^{-3} Pa とし、室温で基板上に約 300 nm 堆積させた。

膜厚の測定に接針式段差計(D-100、KLA Tencor)を用いた。屈折率の測定にエリプソメーター(DHA-FX、溝尻光学工業所)、透過率と反射率に分光光度計(U-4000、日立製作所)、組成分析に蛍光X線分析装置(Supermini200、リガク)、結晶構造にX線回折装置(SmartLab、リガク)を用いた。密度の算出には Gladstone-Dale 式を用いた。

3. 結果と考察

3.1 透過率および反射率

可視光領域の全ての範囲において透過率は 99% 以上、反射率は 10% 以下(ソーダライムガラス基板を含む)を示すことが確認された。これらの結果から、シラスの薄膜は可視光領域の波長の光を吸収しないことがわかる。また、透過率と反射率のいずれもプロセスパラメーターに依存せず、ほぼ一定の値をとることがわかった。これは、諸々の光学物性を決定する屈折率の値が小さく、屈折率が変化しても透過率や反射率に反映され難いためだと考えられる。

3.2 屈折率

プロセスパラメーターに対する屈折率の変化を Fig.1 に示す。300 nm 堆積させたシラスの薄膜の屈折率は 1.47-1.52 であり、低屈折率膜として利用するのに十分な値を示すことがわかった。屈折率の値はプロセスパラメーターによって変化し、RF Power の減少または Ar ガス圧力の増加に伴って屈折率は減少することが確認された。この変化の原因を明らかにするために、シラスの薄膜の成分化学組成、および密度の評価を行った。

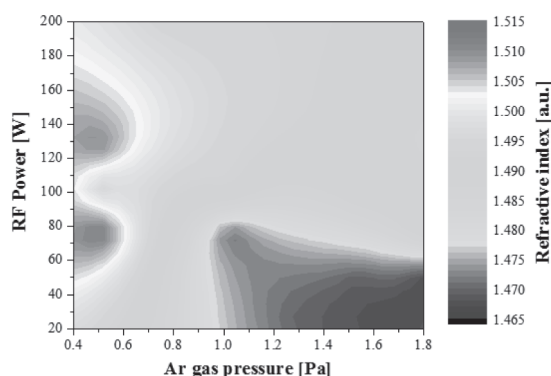


Fig.1 プロセスパラメータに対する屈折率

3.3 成分化学組成

Table 1 にシラスの薄膜の成分化学組成と各酸化物の k 値および比屈折度($n-1$)から算出

した密度 d を示す。また、プロセスパラメーターに対する成分化学組成の変化を Fig. 2 に示す。XRF の結果より、シラスの薄膜は SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 SO_3 、 MgO の 8 つの酸化物より構成されていることが確認された。これらは、ターゲッ

Table 1 シラスの薄膜の成分化学組成と各酸化物の k 値および比屈折度 $(n-1)$ から算出した密度 d

	Sp. condition	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃		(n-1)	Σk·(ρ/100)	d[g·cm ⁻³]
k-value		0.178	0.2	0.207	0.206	0.177	0.186	0.21	0.315				
XRF [wt%]	75W,0.5Pa	3.95	0.338	14.8	71.1	1.06	4.79	1.35	2.59	0.5146	0.2066	0.107	
	100W,0.5Pa	2.20	0.411	14.7	71.2	1.36	4.34	1.43	4.29	0.4944	0.2088	0.114	
	125W,0.5Pa	3.28	0.334	15.4	70.3	1.21	4.76	1.58	3.14	0.5110	0.2074	0.107	
	50W,0.75Pa	3.77	0.454	14.3	70.1	1.47	4.94	1.19	3.85	0.4862	0.2080	0.098	
	75W,0.75Pa	3.51	0.393	14.5	70.3	1.13	5.11	1.43	3.51	0.4902	0.2074	0.096	
	100W,0.75Pa	4.05	0.334	14.7	69.8	1.25	4.68	1.28	3.89	0.4941	0.2080	0.106	
	125W,0.75Pa	3.30	0.307	14.7	70.3	1.23	5.19	1.42	3.50	0.4986	0.2076	0.096	
	200W,0.75Pa	3.60	0.356	15.3	70.9	0.844	3.96	1.61	3.39	0.4928	0.2078	0.124	
	75W,1.0Pa	3.73	0.448	14.8	69.2	1.21	4.72	1.44	4.45	0.4701	0.2087	0.100	
	100W,1.0Pa	3.77	0.462	15.0	68.7	1.34	5.20	1.47	4.10	0.4929	0.2083	0.095	
	125W,1.0Pa	3.19	0.418	14.7	69.0	1.55	5.04	1.69	4.33	0.4939	0.2084	0.098	
	25W,1.25Pa	4.38	0.412	13.2	69.3	1.66	5.26	1.39	4.36	0.4698	0.2081	0.089	
	50W,1.5Pa	4.04	0.405	14.4	69.0	1.53	5.27	1.71	3.61	0.4692	0.2074	0.089	
	75W,1.5Pa	3.62	0.396	14.6	69.8	1.27	5.06	1.52	3.63	0.4815	0.2075	0.095	
	100W,1.5Pa	3.57	0.357	14.6	69.3	1.28	5.28	1.48	4.05	0.4903	0.2080	0.093	
	125W,1.5Pa	3.74	0.413	14.6	69.6	1.29	5.11	1.73	3.50	0.4908	0.2075	0.096	
	200W,1.5Pa	3.78	0.348	15.0	69.5	1.41	4.86	1.49	3.55	0.4918	0.2075	0.101	
	50W,1.75Pa	3.67	0.408	14.7	69.4	1.48	5.29	1.37	3.67	0.4685	0.2076	0.089	
	75W,1.75Pa	3.92	0.452	14.7	69.2	1.10	5.54	1.57	3.43	0.4905	0.2072	0.089	
	100W,1.75Pa	3.85	0.464	14.9	68.7	1.08	4.89	1.51	4.52	0.4912	0.2086	0.100	
	125W,1.75Pa	2.68	0.372	15.0	69.7	1.10	5.61	1.84	3.74	0.4856	0.2082	0.087	
	200W,1.75Pa	3.64	0.351	15.2	69.0	1.26	4.34	1.71	4.49	0.4880	0.2088	0.112	

トに用いたシラス焼結体の成分化学組成と一致しており、ターゲット原料がそのまま薄膜として堆積していることがわかった。また、一部の酸化物の成分化学組成比はプロセスパラメーターによって制御が可能であることが確認された。具体的には、RF Power の増加に対して Al_2O_3 は増加、 K_2O は減少し、Ar ガス圧力の増加に対して SiO_2 は減少、 MgO は増加していた。これらのプロセスパラメーターに対して連続的な成分化学組成比の変化を示した酸化物は MgO を除いて、シラスの 3 大主要成分である。かつ、含有量が比較的多い Na_2O および Fe_2O_3 においてもそれぞれ RF Power、Ar ガス圧力に対する傾向の兆候が確認できることから、シラス中に多く含有される酸化物の成分化学組成比はプロセスパラメーターによって制御することが可能であると考えられる。

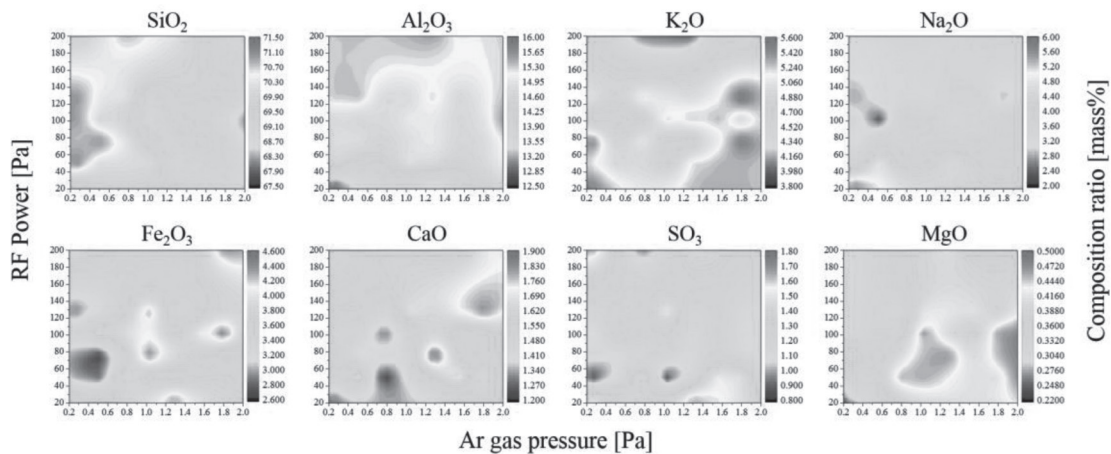


Fig.2 各酸化物のプロセスパラメーターに対する成分化学組成比の変化

3.4 屈折率と成分化学組成

各成分化学組成に対する屈折率を Fig.3 に示す。全ての酸化物において、屈折率との間に相関関係が認められなかった。この原因として、プロセスパラメーターによる成分化学組成の変化が小さく、屈折率の変化に大きく影響を及ぼさなかったこと、また、成分化学組成以外の要因が屈折率の変化に大きく起因していることが考えられる。従って、プロセスパラメーターによる屈折率の変化は成分化学組成の変化によるものではないと考えられる。

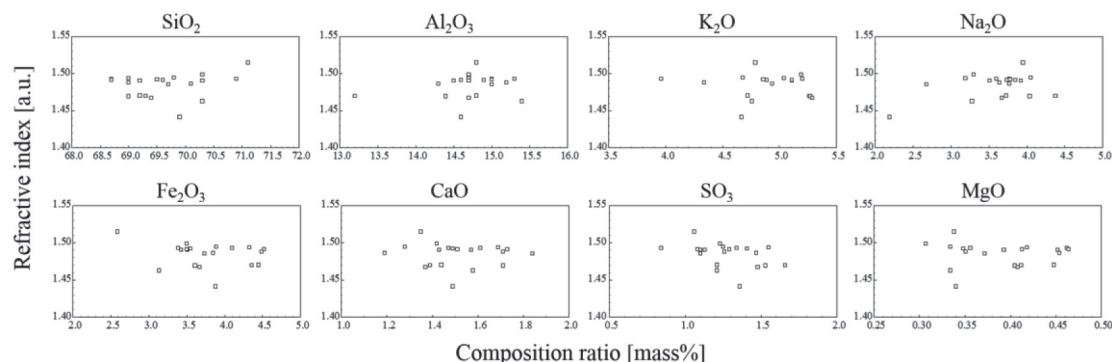


Fig.3 成分化学組成比に対する屈折率の変化

3.5 密度

プロセスパラメーターに対する密度を Fig.4 に示す。RF Power の減少、もしくは Ar ガス圧力の増加に伴って密度は減少することが確認された。RF Power の減少は、スパッタ粒子の基板到着時の運動エネルギーと、基板側に衝突して粒子の表面拡散を促す反跳アルゴンの運動エネルギーを減少させる。これらの結果、スパッタ粒子の表面拡散が十分に行われなくなるため、薄膜の密度が減少する。同様に、Ar ガス圧力の増加は、スパッタ粒子と Ar の衝突頻度を増加させるため、スパッタ粒子の基板到着時の運動エネルギーを減少させる。加えて、衝突によりスパッタ粒子が基板に入射するときの速度成分に斜め方向が加わるため、薄膜が斜めに成長し、疎な構造になりやすくなる。以上より、RF Power の減少、もしくは Ar ガス圧力の増加に伴って密度が減少したと考えられる。

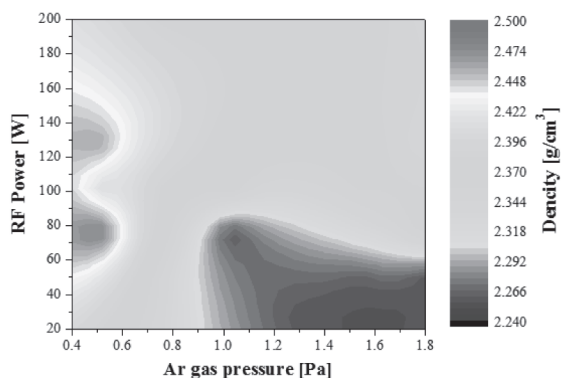


Fig.4 プロセスパラメーターに対する密度の変化

3.6 屈折率と密度

密度に対する屈折率を Fig.5 に示す。密度の増加に対して、屈折率も増加することが確認された。酸化物薄膜において、構造が疎の場合には屈折率の低下が起こることが一般的に知られている⁷⁾。また、密度と屈折率の間には強い相関が認められた。このことから、シラスの薄膜の屈折率は、密度に大きく影響を受けて変化していることが分かった。

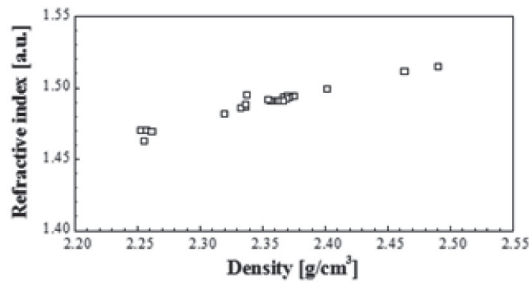


Fig.5 密度に対する屈折率の変化

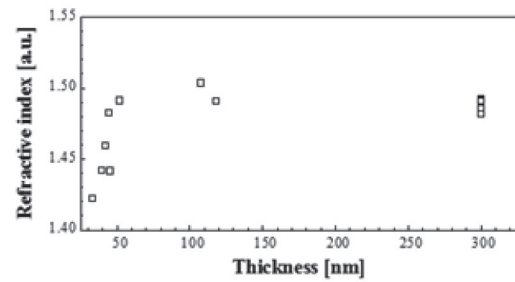


Fig.6 膜厚に対する屈折率の変化

3.7 屈折率と膜厚

膜厚に対する屈折率を Fig.6 に示す。膜厚が 50nm 以下の範囲で膜厚の増加に対して屈折率も増加し、50nm 以上の範囲で屈折率はほぼ一定の値をとることが確認された。同成膜条件において、薄膜中の成分化学組成比は膜厚の変化に対して一定であると考えられることから、これは、薄膜の成長段階における密度の変化に伴って屈折率が変化したのだと考えられる。

シラスの薄膜の屈折率はプロセスパラメーターにより変化し、RF Power の減少、もしくは Ar ガス圧力の増加に伴って減少することが確認された。この原因を明らかにするため、シラスの薄膜の成分化学組成と構造について調査した。SiO₂、Al₂O₃、K₂O、MgO の成分化学組成比はプロセスパラメーターによって連続的に変化することが確認されたが、それらを含め、全ての酸化物において成分化学組成比と屈折率との間に相関関係が認められなかった。これは、プロセスパラメーターによる成分化学組成比の変化が小さく、他の因子による影響が顕著であったためであると考えられる。次に、薄膜の密度について調査を行った。結果、密度はプロセスパラメーターに依存して変化し、RF Power の減少、もしくは Ar ガス圧力の増加により減少することがわかった。RF Power の減少は、基板到着時のスパッタ粒子と反跳アルゴンの運動エネルギーを低下させる。一方の Ar ガス圧力の増加は、スパッタ粒子の運動エネルギーを減少させ、さらに、スパッタ粒子の基板に対する入射角を変化させる。これらの結果、スパッタ粒子の表面拡散が十分に行われず、また、薄膜が斜めに成長しやすくなったため、密度が減少したと考えられる。次に、密度と屈折率の関係を調査した結果、密度と屈折率の間に強い正の相関が認められた。酸化物薄膜において、密度が減少すると屈折率が低下することは一般的に知られており、今回の屈折率の変化もその傾向と一致していた。併せて、50 nm 以下における屈折率の膜厚依存性が確認され、これも成長段階における密度の変化に伴うものであると考えられることから、シラスの薄膜の屈折率は密度のみに大きく影響を受けて変化したと結論付けられる。

4. 結論

シラスの薄膜のもつ光学物性が薄膜構造と成分化学組成に影響を受けると考え、プロセスパラメーターによる、光学特性、薄膜構造および成分化学組成の変化を調査し、シラスの薄膜の光学特性に影響を与える制御因子の抽出を行った。得られた薄膜は、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、K₂O、Fe₂O₃、CaO、SO₃、MgO の 8 つの酸化物から構成され、ターゲット原料がそのまま薄膜として堆積しており、シラスの 3 大主要成分である、SiO₂、

Al_2O_3 、 K_2O 、および MgO はプロセスパラメーターによって成分化学組成比の制御が可能である。

また、屈折率は 1.40-1.50 の値をとり、成分化学組成比との間に相関関係は確認できなかったことから、これらの変化は、プロセスパラメーターに対する密度の変化に起因すると考えられる。

5. 謝辞

本研究は平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) 横山勝三：シラス学 九州南部の巨大火砕流堆積物，株式会社 古今書院，p. 1, 3, 7, 158, pp. 17-19, 2003
- 2) 年野治文：基礎電磁気学，社団法人電気学会，pp. 224-226, 1998
- 3) 李正中：光学薄膜と成膜技術，株式会社 アグネ技術センター，pp. 1-2, 2003
- 4) 川村雅恭：電気磁気学 ー基礎と例題ー，株式会社 昭晃堂，p. 72, 2004
- 5) 市村博司，池永勝：プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用，日刊工業新聞社，pp. 70-73, 2005
- 6) 長橋良隆：火山ガラスの主要成分含有量と屈折率との関係，第四紀研究 43 (5)，pp. 345-352, 2004
- 7) 草野英二：はじめての薄膜作製技術，株式会社 工業調査会，pp. 126-127, 2006