

## 論文

### 酸化物ターゲットを取り付けたバレルスパッタリング装置による アルミフレーク表面への SiO<sub>2</sub> 修飾

赤丸悟士, 東出真吾, 田口明, 阿部孝之

富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

### Surface modification of aluminum flakes with SiO<sub>2</sub> by using the barrel-sputtering system equipped with oxide target

Satoshi Akamaru, Shingo Higashide, Akira Taguchi, Takayuki Abe

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received May 11, 2007; accepted June 29, 2007)

#### Abstract

We demonstrated a surface modification of aluminum flakes with SiO<sub>2</sub> by using the barrel-sputtering system equipped with a SiO<sub>2</sub> target. In order to find suitable sputtering conditions using the system, a SiO<sub>2</sub> film was prepared on an Al sheet under various desired oxygen fractions, sputtering gas pressures, and substrate temperatures. XRD analysis and weight of prepared SiO<sub>2</sub> film was determined that the suitable sputtering condition for the SiO<sub>2</sub> film were 0% oxygen fraction, 3 Pa a total pressure, and 300 K substrate temperature. Surface coating of Al flakes by SiO<sub>2</sub> was carried out under these conditions. It was found from SEM and EDS measurements that the surface of Al flakes was coated with a thin uniform SiO<sub>2</sub> film.

#### 1. 緒言

乾式の粉体表面修飾法である多角バレルスパッタリング法は、無電解めっき法などの従来の湿式での粉体表面修飾法と比較して、担体および被修飾物質にほぼ制限されない、前処理工程が必要ない、環境負荷が小さいといった利点を有する。近年我々は多角バレルスパッタリング装置を開発し、これまで金属 (Pt, Au, Ni, Cu, Ag 等) や合金 (Pd-Pt, Pt-Ru) を無機物或いは有機物微粒子表面上に均一修飾可能であることを示してきた[1-4]。また、金属ターゲットを Ar と O<sub>2</sub> の混合ガス中でスパッタリングすることで、酸化物 (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> 等) 薄膜の微粒子表面均一修飾を行ってきた[5, 6]。一方、本装置はスパッタリングに高周波方式を用いることから、絶縁体である酸化物をそのままスパッタリングターゲットとし

て用いることが可能である。酸化物ターゲットを用いることで、金属ターゲット等で問題となる表面酸化物層を考慮する必要がなくなり、またコスト面からも純金属に比べ低く抑えられる傾向がある。そこで今回、ターゲット材料として  $\text{SiO}_2$  に着目した。 $\text{SiO}_2$  は安価で電気絶縁性に優れており、また可視光透過率が高い。これらの特性を利用して、現在、半導体の絶縁皮膜や発光素子の被覆膜として利用されている。本報告では、絶縁酸化物である  $\text{SiO}_2$  をターゲットに用い、バレルスパッタリング装置による  $\text{SiO}_2$  での微粒子表面修飾について検討した

## 2. 実験方法

本実験に使用した多角バレルスパッタリング装置の概略図を Fig. 1 に示す。円筒の真空容器内に多角バレル(本実験では 10 角バレルを使用)が装着されており、試料はこの中に導入する。平板試料調製時には、バレルを固定してスパッタリングを行い、粉体試料導入時にはスパッタリング中にバレルを回転動作させることで粉体を効率的に攪拌し、結果として粉体微粒子全面への修飾を可能としている。バレル中心に配置されたターゲットは、ターゲット面方向を変化させることでスパッタリング修飾効率を向上できるよう設計されている。

実験方法として、はじめに平板試料としてアルミ板(26×19 mm<sup>2</sup>)を用いて、 $\text{SiO}_2$  薄膜の調製条件の検討を行った。ターゲットには  $\text{SiO}_2$  を用いた。酸素分圧(0~50%)、全圧(0.7~3.0 Pa)、基板温度(300 K~573 K)の各調製条件を変化させた試料を調製し、その分析を行った。XRD 測定により修飾物質の結晶構造、スパッタリング前後での試料重量を測定することにより求めた修飾物質の重量よりスパッタリングレートを評価した。その後、アルミ板上での修飾条件検討により得られた条件を用いてアルミフレック表面への  $\text{SiO}_2$  均一修飾を試みた。微粒子基板にはアルミフレック(大和金属粉工業社製、純度 99.75 %、平均粒径 130  $\mu\text{m}$ )を使用した。また、試料調製時には 10 角バレルを 1.0 rpm の速度で回転させつつ、打刻ユニットを用いてバレルに衝撃を 15 回/min. の頻度で与えることにより、試料の攪拌とバレルへの付着を抑えながら、スパッタリングを行った。調製した微粒子試料は XRD 測定により修飾物質の構造、及び SEM と EDS 測定により微粒子表面上の修飾形態を評価した。

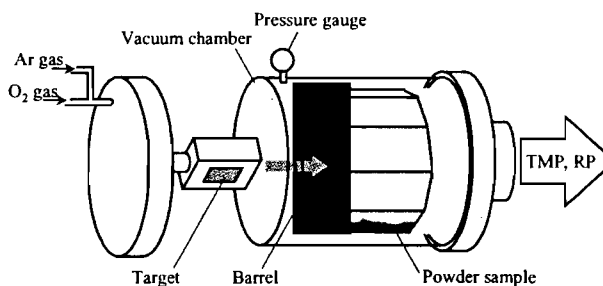


Fig. 1 Schematically view of the barrel-sputtering system.

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1. 平板試料での $\text{SiO}_2$ 調製条件の検討

はじめに、酸素分圧を変化させて調製した試料の XRD パターンを Fig. 2 に示した。酸素分圧以外の条件は、全圧を 3 Pa、RF 出力を 590 W、基板温度室温及びスパッタリング時間 1 h と固定し

た。Fig. 2 にはアルミ基板の XRD パターンも併せて示した。アルミ基板の回折パターンには  $2\theta = 38.4^\circ$  及び  $45.0^\circ$  に金属 Al に起因するピークのみが認められる。調製試料の回折パターンには、アルミ基板に起因するピークに加えて、調製したすべての試料において  $2\theta = 20^\circ$  付近を中心としたブロードなピーク、及び  $2\theta = 22.0^\circ$  に明瞭なピークが認められた。ブロードピークに関しては、ピーク位置及びターゲット材質より、アモルファス SiO<sub>2</sub> に起因するピークであると考えられる。ここで、調製試料の回折パターンからアルミ基板の回折パターン及び  $2\theta = 22.0^\circ$  のピーク強度をバックグラウンドとして差し引くことでアモルファス SiO<sub>2</sub> に起因するブ

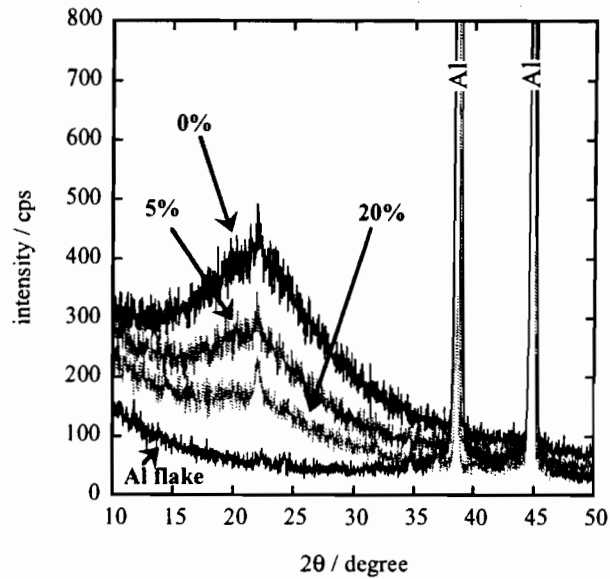


Fig. 2 XRD patterns of the prepared sample in different oxygen fraction in sputtering gas. XRD pattern of the Al metal as the substrate was also shown as the reference.

ロードピークの強度を求めた。ブロードピークの強度は、酸素分圧 0% では 350 cps であったが、酸素分圧を上げるに従い急激に減少し、酸素分圧 20% で 130 cps になった。酸素分圧 20% 以上ではそのピーク強度はほぼ一定であった。特に、酸素分圧 0 % と酸素分圧 5 % でのピーク強度差が大きく、酸素を導入することで強度が約 2/3 に減少した。一方、 $2\theta = 22.0^\circ$  のピークに関しては、JCPDS データとの比較より、クリストバライト型 SiO<sub>2</sub> に起因するピークであると考えられる。ブロードピークの強度を差し引くことでこのクリストバライト型 SiO<sub>2</sub> ピークの強度を求めたところ、酸素分圧 0% の条件下で 60 cps 程度と小さく、また酸素分圧変化に対して殆ど変化していなかった。つまり、修飾物質は大部分のアモルファス SiO<sub>2</sub> のなかに一定量の僅かなクリストバライト型 SiO<sub>2</sub> が入った混晶であると考えられる。また、そのピークの回折角も、酸素分圧変化に対して殆ど変化しなかった。

次に、修飾物質の重量よりその膜厚を計算した。XRD パターンの測定結果より、修飾物質はいずれの試料においても、大部分がアモルファス SiO<sub>2</sub> であることから、SiO<sub>2</sub> ガラスの密度  $2.2 \text{ g/cm}^3$ 、アルミ基板の面積  $4.94 \text{ cm}^2$  を用いて SiO<sub>2</sub> の膜厚を計算した。膜厚を酸素分圧に対してプロットした図を Fig. 3 に示した。酸素分圧 0% では膜厚 2900 nm となり、酸素分圧 5% の条件下での膜厚は、0% での試料と比較して約 1/2 に減少した。酸素分圧を 10% にすると膜厚は更に減少し、0% での試料と比較して約 1/3 となった。酸素分圧 10% 以上の条件では、測定した範囲においてはほぼ一定の膜厚であった。この傾向は XRD パターンの測定で見られた、アモルファス SiO<sub>2</sub> に起因するピークの強度変化に定性的に一致している。つまり、XRD パターンでのブロードなピークの強度は修飾膜厚と相関があることを示唆している。計算より求めた修飾膜厚は、単純にはスパッタリングレートに比例していると考えられることから、これらの結果は僅かな酸素導入によりスパッタリングレートが急激に減少することを示している。このスパッタリングレートの変化は、過去の報告にも同様の現

象が報告されている[7-9]。その原因として、 $\text{SiO}_2$  ターゲットを用いたスパッタリングに関してはターゲット表面に吸着する酸素の影響であると報告されている[7]。また、スパッタリングで調製した膜の組成は、ターゲット組成とずれることがしばしば報告されている。しかし、本報告と同様に  $\text{SiO}_2$  ターゲットを用いたスパッタリングによる薄膜調製を行っている文献[9]によると、調製した薄膜の O/Si 組成比を XPS スペク

トルより求めた結果、その値は酸素分圧に関わらず 2.1-2.2 の値を示すと報告している。以上の報告より今回調製した修飾膜の組成比についても、 $\text{SiO}_2$  より大きくずれることはないと考えられる。

酸素分圧の他、スパッタリングガス全圧、基板温度を変化させて試料を調製し、その XRD パターンを測定することで修飾膜の評価を行った。その結果、全ての試料の XRD パターンは酸素分圧を変化させて調製した試料の XRD パターンとほぼ同じく、アモルファス  $\text{SiO}_2$  に起因するブロードなピークと小さなクリスタライト型  $\text{SiO}_2$  のピークのみが認められた。つまり、これらの条件は修飾膜の結晶性には影響を及ぼさないといえる。そこで、これらの条件を変化させることによる修飾膜厚の変化について、上述した方法と同様に検討した。それらの結果を合わせて Fig. 4 に示した。スパッタリングガス全圧は、1.4 Pa までは全圧増加に伴い修飾膜厚の増加が見られるが、それ以上の全圧になると膜厚がほぼ一定になることが判った。基板温度変化では、300 K から 573 K までの調製した全ての試料においてその修飾膜厚に有意の差は見られなかった。

以上の結果より、 $\text{SiO}_2$  ターゲットを用いたスパッタリングでは、その修飾膜の結晶性は酸素分圧、スパッタリングガス全圧、基板温度、RF出力の各条件に殆ど影響されないことがわかった。また、これらの条件を調製することで修飾膜厚を制御できることが明らかとなった。

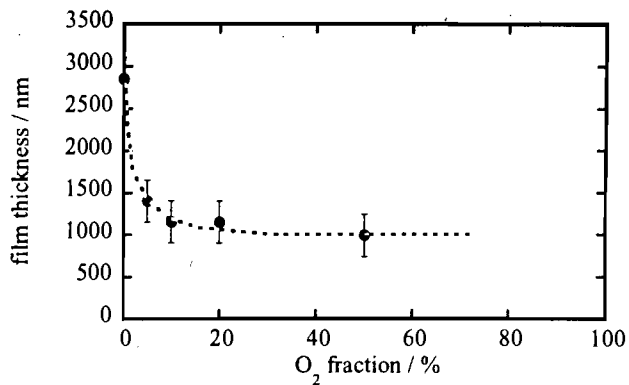


Fig. 3 Film thickness dependence on the oxygen fraction.

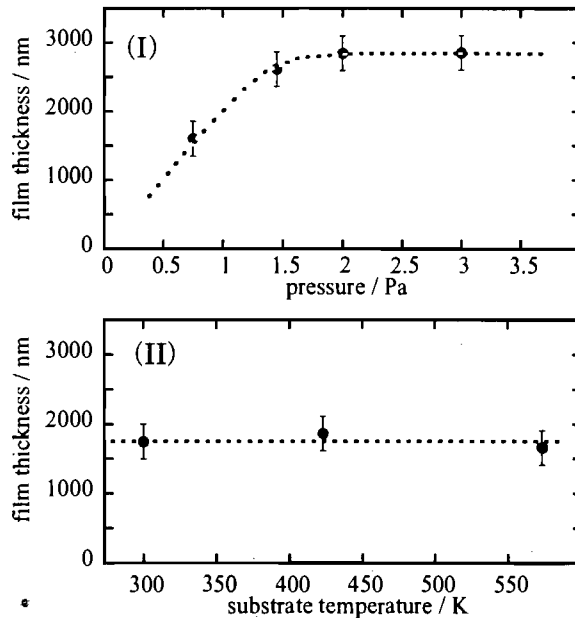


Fig. 4 Film thickness dependence on (I) the sputtering gas pressure and (II) substrate temperature.

### 3.2. 微粒子表面上への SiO<sub>2</sub> 薄膜の均一修飾

アルミ基板を用いての SiO<sub>2</sub> 調製条件の検討より、微粒子表面上への修飾は、その修飾効率を考慮し、酸素分圧:0 %、全圧:3.0 Pa、基板温度:R.T、RF 出力:590 W の条件で行った。SiO<sub>2</sub> 修飾前後のアルミフレークを光学顕微鏡で観察したところ、表面形態や粒子形状には目立った変化は無かった。次に、基板微粒子であるアルミフレークと調製試料の XRD パターンを測定した。その結果を Fig. 5 に示した。修飾前アルミフレークの XRD パターンには、 $2\theta=38.4^\circ$  に Al(111)に帰属できるピークが認められた。その他の回折ピークは認められなかった。また、調製試料

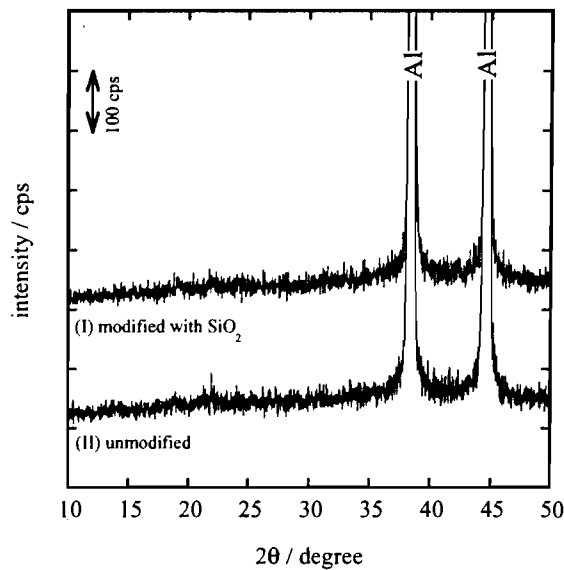


Fig. 5 (I) XRD pattern of Al flake coated with SiO<sub>2</sub>. (II) XRD pattern of Al flake.

の XRD パターンにも、金属 Al に起因するピークのみが観測され、アモルファス SiO<sub>2</sub> に起因する様なピークは認められなかった。その他の回折ピークも見られず、調製試料の XRD パターンは修飾前のそれとほぼ同じであった。Al板上での SiO<sub>2</sub> 調製条件の検討結果を考慮すると、微粒子表面にはアモルファス SiO<sub>2</sub> がX線回折では検出できない程度の厚さで修飾されていると推察される。

そこで、微粒子表面上の SiO<sub>2</sub> 修飾形態について SEM 及び EDS 測定により評価した。結果を

Fig. 6 に示した。まず、SEM 像より、未修飾アルミフレークの表面は若干の凹凸が見られたものの比較的平坦であるとわかる。また、EDS 測定からは基板微粒子である Al 元素の分布は試料形状通りに認められたが、Si 元素の分布はバックグラウンドとの違いは認められなかった。一方、調製試料の SEM 像を見ると、試料表面には幾つか

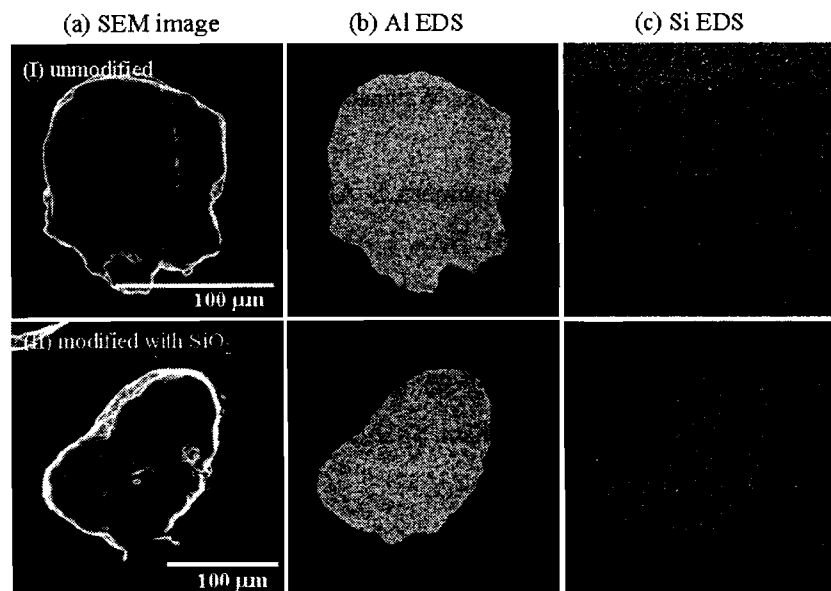


Fig. 6 SEM (column a) and EDS mapping images of Al (column b) and Si elements (column c) for uncoated particles (row I) and particles coated with SiO<sub>2</sub> (row II).

の凹凸が存在する以外に目立った変化は見られず、表面形態は未修飾アルミフレークと同様であった。また、表面を詳細に観察しても、島状構造、クラック、或いは膜の剥離を示すような構造は観察されず、比較的平坦であった。しかし、EDS 測定の結果は未修飾アルミフレークと異なり、Si 元素は Al 元素が検出された領域、つまりアルミフレーク表面、全面に均一分布していることが認められた。板状基板での修飾条件の検討より、修飾膜は修飾条件にかかわらず  $\text{SiO}_2$  であることが判っている。この事を考慮すると、以上の実験結果より、調製試料表面には  $\text{SiO}_2$  が均一に修飾されているといえる。

#### 4. まとめ

絶縁体である  $\text{SiO}_2$  ターゲットを用いて、バレルスパッタリング装置によるアルミフレーク表面への  $\text{SiO}_2$  修飾を試みた。板状基板での修飾条件の検討より、酸素分圧、スパッタリングガス全圧、基板温度の各条件は修飾膜の結晶性に殆ど影響を与えず、調製した全ての条件で  $\text{SiO}_2$  が修飾可能であるとわかった。一方スパッタリングレートに関しては、条件変化により大きく変化することがわかった。修飾効率を考慮して設定した調製条件、酸素分圧 0%、スパッタリングガス全圧 3 Pa、基板温度 300 K、によりアルミフレーク表面への  $\text{SiO}_2$  修飾を行った。SEM 及び EDS 観察より、微粒子表面には Si 元素が均一に分布していることが明らかとなった。以上の結果より、アルミフレーク表面に  $\text{SiO}_2$  が均一修飾されていると結論した。

#### 参考文献

- [1] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, *J. Alloy. Compd.* **377** (2004) 194.
- [2] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda, *J. Alloy. Compd.* **402** (2005) 227.
- [3] M. Hara, Y. Hatano, T. Abe, K. Watanabe, T. Naitoh, S. Ikeno, Y. Honda, *J. Nucl. Mater.* **320** (2003) 265.
- [4] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara, T. Abe, *J. Alloy. Compd.* in press.
- [5] S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara, T. Abe, *Thin Solid Films* **513** (2006) 103.
- [6] T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara, S. Akamaru, *J. Alloy. Compd.* In press.
- [7] R. E. Jones, H. F. Winters, L. I. Maissel, *J. Vac. Sci. Technol.* **5** (1968) 84.
- [8] V. S. Smentkowski, *Prog. Surf. Sci.* **64** (2000) 1.
- [9] S.-H. Jeong, J.-K. Kim, B.-S. Kim, S.-H. Shim, B.-T. Lee, *Vacuum* **76** (2004) 507.