ウッドセラミックスから成形したマグネトロンスパッタリングによる炭素膜の特性

葛西清和・遠藤裕之・柴田清孝*

青森職業能力開発短期大学校電子技術科, 037-0002 青森県五所川原市飯詰
*茨城職業能力開発短期大学校電子技術科, 310-0005 水戸市水府町 864-4

Properties of Carbon Films Prepared by Magnetron Sputtering of Woodceramics

Kiyokazu KASAI, Hiroyuki ENDO and Kiyotaka SHIBATA*

Department of Electronics, Aomori Polytechnic College, Iizume, Goshogawara-shi, Aomori 037-0002

*Department of Electronics, Ibaraki Polytechnic College, 864-4, Suifu-cho, Mito-shi 310-0005

Highly resistant, high-transmittance woodceramic thin films were prepared using rf magnetron sputtering of a woodceramic disk in argon plasma. A film series was deposited based on substrate temperature, which was varied from 50 to 500°C. The film's electrical and optical properties depended on substrate temperature. Films deposited below 300°C were insulative, $\rho > 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Films deposited at 50°C had a density of 1.9-2.2 g/cm³ comparable to that of single crystal graphite. Below 200°C, films had higher transmittance than typical DLC films in the visible and infrared region. Infrared C-H absorption spectrum was observed by FT-IR and there exist two types of bonding corresponding to sp² or sp³.

[Received March 11, 1999; Accepted June 21, 1999]

Key-words : New carbon film, Woodceramics, Low absorption, High resistivity, a-C : H structure

1. 緒 言

ウッドセラミックス (WCS) は、木材及び木質材料にフェノール樹脂を注入し、真空炉で焼成して得られる新しい多孔質炭素材料で、青森県工業試験場の岡部らによって開発されたものである¹⁾。また木材のみならず、おがくずや廃紙なども原料として再利用可能なうえ、環境負荷も少ないことから、エコマテリアルとしても注目されている。ウッドセラミックスは、多孔質の炭素材料であることから、その研究は製造法¹⁾、構造²⁾、力学的特性³⁾、熱的特性⁴⁾、導電特性⁵⁾、磁気特性⁶⁾、誘電特性⁷⁾、電磁波シールド特性⁸⁾、赤外線放射特性²⁾、摩擦・摩擦特性⁹⁾、しゅう動特性¹⁰⁾など多方面にわたっている。

しかし、これらの研究はすべてウッドセラミックスのバルク材に関するもので、ウッドセラミックスの薄膜化やその特性についてはほとんど報告されていない¹¹⁾。ウッドセラミックスの薄膜化に関する研究は、ウッドセラミックスの物性の全体像を明らかにするためにも、用途を拡大するためにも重要と考えられる。また、薄膜化によってウッドセラミックスバルクにはない性質の発見も期待され、新しい応用につながることも考えられる。

著者らは、ウッドセラミックス板をターゲットに用い、高周波マグネトロンスパッタリング法によって、炭素薄膜 (以下、便宜上これをウッドセラミックス薄膜と呼ぶ) を作製し、その特性を測定した。更に、典型的なダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜として報告されている、グラファイトをターゲットとして、直流マグネトロンスパッタリング法で作製したアモルファス炭素 (a-C) 膜¹²⁾とベンゼンを原料として高周波プラズマ法で作製した水素を含むアモルファス炭素 (a-C:H) 膜¹³⁾の特性と比較検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 ウッドセラミックス薄膜の作製

高周波マグネトロンスパッタリングによるウッドセラミックス薄膜の作製条件を表1に示す。今回、高周波マグネトロンス

パッタリング法を選んだのは、従来型のスパッタリング法では、付着速度が遅く、放電状態が不安定なため¹¹⁾、それらの欠点を克服するためである。ターゲットは、1200°Cで焼成された直径100 mm、厚さ10 mmのウッドセラミックス板である。一般に、ウッドセラミックスの焼成温度が高いほど曲げ強度は大きくなり、機械的信頼性も向上する²⁾が、本研究では、

Table 1. Sputtering Conditions for Woodceramics Films

Target	Woodceramics disk (Sintered at 1200°C)
Target diameter	100 mm
Sputtering gas	Argon(99.99%)
Deposition pressure	7 Pa
Substrate temperature	50-500°C
Input power	20 W
Substrate	Pyrex (25×25×1 mm)
Target substrate distance	5 cm
Sputtering time	20 h
Film thickness	1.2-2.3 μm

現在流通しているウッドセラミックスの最高焼成温度である1200°Cのものを使用した。

ウッドセラミックス薄膜の作製は、基板温度を50~500°Cと変えて行った。今回、基板温度に注目して実験を行ったのは、マグネトロン型ではない従来型のスパッタリング装置によって作製された薄膜の特性が、基板温度に大きく依存することが、著者らによって確かめられているからである¹¹⁾。

スパッタリングの高周波出力は20 W一定とした。これは出力が20 W以下だと、長時間スパッタリングをしても、基板温度の上昇を50°C以下におさえることができ、基板温度の影響を低温の範囲から調べることができるためである。基板には25×25×1 mmのバイレックスガラス板を用いた。スパッタリングガスには、純度99.99%のアルゴンを使用した。スパッタリングガス圧は、約7 Pa、ターゲットと基板間隔は約5 cmであった。

本スパッターに先立ち、基板とターゲットの表面を清浄化するために、まずガス圧約13 Pa、出力40 Wで1 hの逆スパッターを、ついで本スパッターと同じ条件で、30 minのプレススパッターを行った。

プレススパッターの後、シャッターを開け、前述の条件で20 hスパッタリングを行うことにより、1.2~2.3 μm のウッドセラミックス薄膜を得ることができた。

2.2 ウッドセラミックス薄膜の特性測定

ウッドセラミックス膜の膜厚の測定には、20 hスパッタリングしたバイレックス基板の膜を用いた。膜厚及び付着速度は、膜断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により決定した。また、膜の密度は、スパッタリング前後の基板の重量差と膜の付着面積、膜厚から算出した。

ウッドセラミックス膜の透過率の測定は、ダブルビーム分光光度計の参照光側に本実験で用いたバイレックス基板を挿入して、基板の影響を取り除いて行った。吸収係数はその結果と膜厚から計算した。

抵抗率は、幅25 mm、ギャップ長10 mmのアルミ電極を蒸着して、超高抵抗測定器で抵抗を測定し、膜厚、電極の幅、ギャップ長から求めた。

ウッドセラミックス膜の構造解析は、SEM、X線回折計、FT-IRによって行った。

3. 結果及び考察

基板温度と付着率の関係を図1に示す。付着率は、基板温度50°Cでは約2 nm/minであるが、基板温度の上昇とともに低下し、500°Cでは1 nm/minと半減した。

基板温度と密度の関係を図2に示す。基板温度50°Cでは、 $2.05 \pm 0.11 \text{ g/cm}^3$ であるが、100°C以上では $1.24 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$ と急減し、その後は1.1~1.2 g/cm^3 に落ちつく。50°Cでの値は、グラファイト単結晶の 2.26 g/cm^3 やグラファイトをターゲットにした直流マグネトロンスパッタリング法で作製したDLC膜の2.1~2.2 g/cm^3 にはほぼ等しい¹²⁾。

図3に、バイレックスガラス基板の影響を除いたウッドセラミックス膜の透過率と波長の関係を示す。基板温度が低いほど透過率が高く、50°Cでは波長600 nm以上の光を60%以上透過する。従来のDLC膜は、赤外線しか透過しない¹²⁾のに対し、ウッドセラミックス膜は可視光をも透過することが分かった。

図4に、波長とウッドセラミックス膜の吸収係数の関係を示す。また、参考のために、低吸収膜と報告されているベンゼンから作製したa-C:H膜¹³⁾の値を挿入した。ウッドセラミックス膜の吸収係数は、基板温度200°C以下では、a-C:H膜より小

Fig. 1. Relationship between substrate temperature and deposition rate at input power of 20 W.

Fig. 2. Relationship between substrate temperature and mass density.

Fig. 3. Transmittance of woodceramics films as a function of wavelength and substrate temperature. Film thickness is in the range between 1.2 and 2.3 μm .

Fig. 4. Absorption coefficient vs. wavelength with substrate temperature as parameter. Data on typical diamond like carbon films (a-C:H, Ref. 13) are also plotted for comparison.

Fig. 5. Electrical resistivity at room temperature vs. substrate temperature.

さく、50°Cにおいては約1けた小さい。このように、ウッドセラミックス膜は、従来のa-C:H膜に比べても遜色のない吸収特性を示す。

基板温度と室温における抵抗率の関係を図5に示す。ウッドセラミックス膜の抵抗率は、基板温度300°C以下では、 10^{10} Ω·cm以上と大きく、400°C以上になると急激に小さくなり、500°Cでは約 10^7 Ω·cm程度まで下がる。1200°Cで焼結したバルクのウッドセラミックスの抵抗率は約 10^{-2} Ω·cmである⁷⁾から、基板温度が低いときでは、12けた抵抗率が上昇する。また、 10^{10} Ω·cmという値は、グラファイトをターゲットにした直流マグネトロンスパッタリング法で作製したDLC膜の約 10^4 倍に相当する。したがって、ウッドセラミックス膜は、炭素絶縁膜としての応用が期待される。

3.1 ウッドセラミックス薄膜の構造

ウッドセラミックス薄膜をSEMで観察した結果、表面は基板温度のいかんにかかわらず滑らかであった。既に報告したように¹¹⁾、従来型のスパッタリングで作製したウッドセラミックス膜は、基板温度が300°C以上で粒状になる¹¹⁾が、マグネトロ方式の本実験では基板温度が500°C以上になってもそのよ

うな構造は現れなかった。図6に、400°Cでスパッターした膜断面のSEM写真を示す。膜の表面は滑らかであり、厚さ方向に均一であることが分かる。

ウッドセラミックス膜のX線回折パターンは、どの温度でも、基板用パイレックスガラスの回折パターンと一致し、ピークはまったく観測されなかった。したがって、基板温度50～500°Cの範囲でスパッターしたウッドセラミックス膜は、アモルファス構造を有すると考えられる。

ウッドセラミックス薄膜の微細構造を解析するためにFT-IR解析を行った。基板温度300°Cに関する結果の一例を図7に示す。ここに見るように、基板温度400°C以下で作製された膜には、例外なく波数 2850 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} にかけて三つのピークが見られた。sp, sp², sp³の三つの混成軌道を詳しく分析したDischlerら¹⁴⁾の方法にしたがって各ピークを解析した結果を表2に示す。これより、ウッドセラミックス膜は炭素のみから構成されているのではなく、水素原子も含んだC:H膜であることがわかる。水素原子は、膜作製中に混入することは考えられないため、ウッドセラミックスを焼成する前に木質材料に含浸させたフェノール樹脂に由来するものと考えられ

Fig. 6. SEM photograph showing the cross section of woodceramics film deposited at 400°C.

Fig. 7. FT-IR spectra of the woodceramics thin film deposited at 300°C.

Table 2. C-H Absorption Bands and Configurations

Peak No.	Wave numbers (cm ⁻¹)	Configuration
1	2850	sp ³ CH ₂
2	2920	sp ³ CH
3	2950	sp ² CH ₂

る。また、sp³軌道をもつ炭素とsp²軌道をもつ炭素が混成していると考えられる。

従来、グラファイトなどの固体炭素原料から、スパッタリング法でa-C:Hを作製するには、アルゴンのほか水素ガスが必要とされていた¹⁵⁾。しかし、ウッドセラミックスをターゲットにしたこの方法では、反応性を用いない単純なスパッタリングでa-C:H膜を得ることができるため、製造法として簡便である。

4. 結 論

ウッドセラミックス板をターゲットに用い、アルゴン中で高周波スパッタリングを行うことによって、薄膜化を実現した。ウッドセラミックス膜の特性は、基板温度に大きく依存することが分かった。

付着速度と膜の密度は、基板温度が高くなるとともに減少する。膜の抵抗率は、基板温度が300°C以下では、10¹⁰ Ω・cm以上で、バルクの値より12けたも大きい。

膜の光学的特性は、透過率が高く、従来のDLC膜は赤外線しか通さないが、可視光をも透過するという特徴をもっている。膜の吸収係数は、基板温度200°C以下で、低吸収膜として報告されているベンゼンを原料としたa-C:H膜より小さく、特に50°Cの膜においては約1けた小さい。

膜の構造は、表面が滑らかで、X線回折でもピークが現れないため、アモルファス構造と考えられる。FT-IRの結果には、CH基からの吸収が見られ、そのピークの解析から、炭素はsp²軌道を持つものとsp³軌道を持つものが混在していることがわかった。また、膜に含まれているH原子は、ウッドセラミックスを焼成する前に含浸させるフェノール樹脂からのものと考えられる。

ウッドセラミックスをターゲットにする方法は、固体炭素材料からa-C:H膜を作製する際に、反応性スパッタリングを必要としないため、機器と手順を簡略化できるメリットがある。

ウッドセラミックス膜は、従来低吸収といわれているベンゼンから作製したDLC膜より、吸収係数が1けたも上回っており、赤外領域のレーザー用光学膜などへの応用が期待される。

謝 辞 本研究をまとめるに当たってご指導頂いた芝浦工業大学教授・大塚正久先生、貴重なご助言を頂いた青森工業試験場・岡部敏弘博士、齋藤幸司氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) T. Okabe and K. Saito, JP 2552577.
- 2) T. Okabe Kanshu, K. Saito, K. Hokkirigawa, M. Otsuka, M. Fushitani Hen, "Wuddo Seramikkusu," Uchida Rokakuho (1996) pp. 112-28 [in Japanese].
岡部敏弘監修、齋藤幸司、堀切川一男、大塚正久、伏谷賢美編、"木質系多孔質炭素材料 ウッドセラミックス", 内田老鶴圃 (1996) pp. 112-28.
- 3) M. Fushitani, T. Hirose, T. Okabe and K. Saito, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 20, 44-47 (1996).
- 4) M. Kano, M. Momota, T. Okabe, K. Saito and R. Yamamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 20, 40-43 (1996).
- 5) K. Shibata, K. Kasai, T. Okabe and K. Saito, *J. Porous Mater.*, 20, 287-90 (1996).
- 6) S. Sakka, D. Seino, K. Kasai, T. Okabe and K. Saito, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 20, 107-10 (1996).
- 7) K. Shibata, H. Togawa, H. Sato, T. Okabe, K. Saito and Y. Kumagai, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 20, 84-87 (1996).
- 8) T. Okabe and K. Saito, *Ceramics Japan*, 28, 32-35 (1993) [in Japanese].
- 9) T. Akagaki, K. Hokkirigawa, T. Okabe and K. Saito, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 20, 123-26 (1996).
- 10) K. Hokkirigawa, T. Okabe, K. Saito, M. Seki, Y. Sato, M. Kudo and J. Takahashi, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 20, 80-83 (1996).
- 11) K. Kasai, K. Shibata, H. Endo, S. Kondo, T. Suda, K. Saito and T. Okabe, *Proceeding of the Third International Conference on Ecomaterials, Ecomaterial Forum, Tsukuba* (1997) pp. 202-05.
- 12) N. Savvides, *J. Appl. Phys.*, 58, 518-21 (1985).
- 13) B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 636-38 (1983).
- 14) B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl, *Solid State Commun.*, 48, 105-08 (1983).
- 15) M. Yoshikawa and N. Otake, "Zukai Kiso Gousei Daiyamondo," Ohm-sha (1995) p. 23 [in Japanese].