

ウッドセラミックスを用いて作成した炭素膜の光学的特性

葛西 清和^{*,**}・柴田 清孝^{*,***}・遠藤 裕之^{*}

*青森職業能力開発短期大学校電子技術科 〒037-0002 五所川原市飯詰

Optical Properties of Carbon Films Prepared by Using Woodceramics

Kiyokazu KASAI^{*,**} Kiyotaka SHIBATA^{*,***} and Hiroyuki ENDO^{*}

*Department of Electronics, Aomori Polytechnic College, Iidume, Goshogawara 037-0002

Low optical absorption carbon films were prepared using rf magnetron sputtering of a wood-ceramic disk in argon plasma. A series of films were deposited as a function of substrate temperature, which was varied from 50 to 500°C. The film's optical properties depended on substrate temperature. Below 200°C, the films had higher transmittance than that of diamond-like carbon films to be reported as low absorption in the visible and infrared region. At 50°C, the absorption coefficient was an order magnitude smaller than that of DLC film. Refractive index of films slightly decreased with increasing substrate temperature. Optical gap varied from 1.0 to 0.55 eV as the substrate temperature increased from 50 to 300°C. Infrared C-H absorption spectrum was observed by FT-IR and it was clear that films consisted of two different types of bonding corresponding to sp^2 or sp^3 .

1. 序 論

ウッドセラミックス (WCS) は、木材およ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、いろいろな特徴をもつことから、各種センサー^{1,2)}や電磁シールド材料³⁾、トライボロジー材料⁴⁾など多方面で応用への研究がされている。しかし、現在行われている研究は、主にウッドセラミックスバルク材に関するもので、薄膜に関する研究はほとんど行われていない⁵⁾。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、現在まったく研究が行われていない光学的応用など、新分野の開拓につながることも予想される。

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 (便宜上、以下ウッドセラミックス薄膜と呼ぶ) を作成し、

その光学的特性を測定した。さらに、従来低吸収炭素膜として報告されているベンゼンを原料として高周波プラズマ法で作成した水素を含むアモルファス炭素 ($a\text{-C:H}$) 膜⁶⁾の吸収特性などと比較検討したので報告する。

2. 実験方法

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成条件を Table 1 に示す。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⁷⁾が、本研究では、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成は、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、マグネロン型でない従来型のスパッタリング装置によって作成された薄膜の光学的特性が、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⁵⁾。

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、基板温度の上昇を 50°C 以下におさえることができ、

**現在：青森職業能力開発促進センター (〒030-0822 青森市中央 3-20-2)

E-mail: kasaiky@infoaomori.ne.jp

***現在：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)

Table 1 Sputtering condition 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

基板温度の影響を低温度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 のパ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 時間の逆スパッターを、ついで本スパッターと同じ条件で、30 分間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 時間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。

ウッドセラミックス膜の透過率と吸収端の測定は、ダブルビーム分光光度計の参照光側に本実験で用いたパ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の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観測して求めた膜厚から計算した。膜の屈折率の測定は、全自動エリプソメーターによって行った。また、膜の構造解析は、SEM、X 線回折、FT-IR によって行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 にパ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。従来のダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、赤外線しか透過しない⁸⁾ 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わかった。

Fig. 2 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成した a-C:H 膜⁶⁾ 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 膜より小さく、50°C においては約 1 桁小さい。このように、ウッドセラミックス膜は、従来の

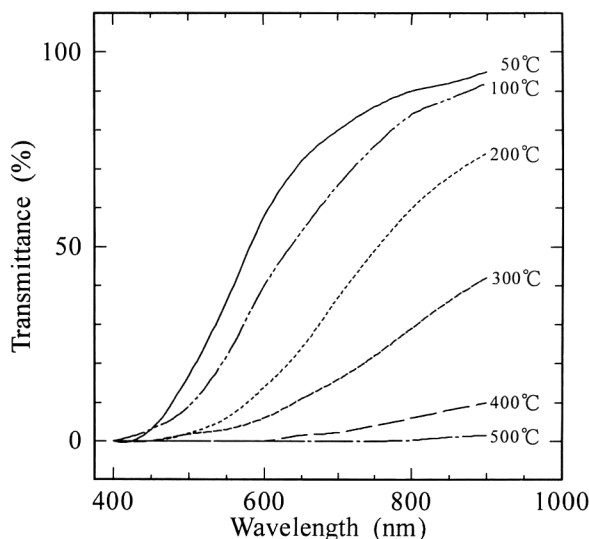


Fig. 1 Transmittance of woodceramics films as a function of wavelength and substrate temperature. Film thickness is in the range between 1.2 and 2.3 μm.

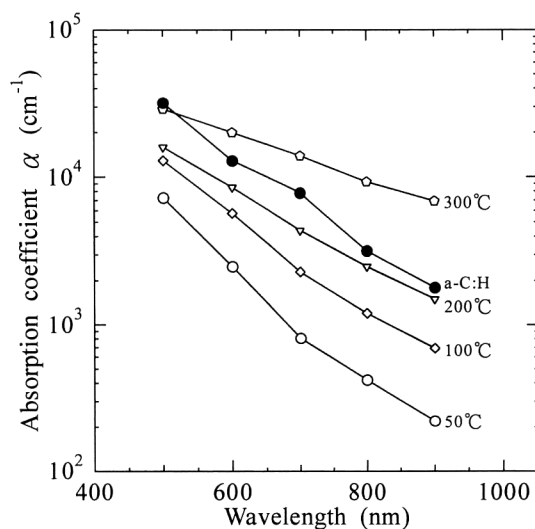


Fig. 2 Absorption coefficient vs. wavelength with substrate temperature as parameter. Data on typical diamond-like carbon films (a-C:H, ref. 6) are also plotted for comparison.

a-C:H 膜に比べてすぐれた吸収特性を示す。

Fig. 3 に吸収端測定の結果を示す。吸収端は、基板温度が高くなるとともに長波長側にシフトするが、基板温度が 200°C 以上では、透過率曲線の傾斜が小さくなって、透過率 0 の点のはっきりしなくなる。一方、

$$(\alpha E)^{1/2} = G(E - E_{opt})$$

の関係⁶⁾ から求めた光学的吸収端 E_{opt} の測定結果を、Fig. 4 に示す。ここに α は吸収係数、 E は光のエネルギーである。 E_{opt} は、基板温度が高くなるとともに減少し、50°C では約 1 eV であるが、300°C では約 0.5 eV と半減する。

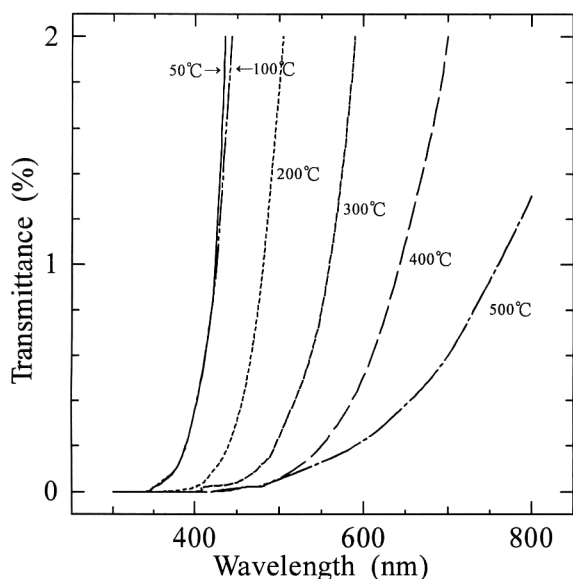


Fig. 3 Results of absorption edge measurements.

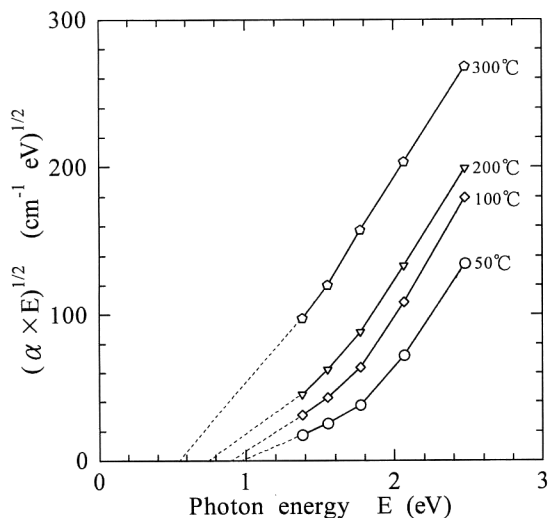


Fig. 4 The determination of optical gap E_{opt} from a plot of $(\alpha \times E)^{1/2}$ vs. photon energy E .

この0.5~1 eVという値は、同様の方法で求めたグラフアイトから作成した膜⁹⁾とベンゼンから作成した膜⁶⁾のもとの一致する。また、傾き G は基板温度にかかわらず約 $150(\text{cm eV})^{-1/2}$ と一定で、ベンゼンから作成した DLC 膜⁶⁾ 約 $280(\text{cm eV})^{-1/2}$ のほぼ半分である。

ウッドセラミックス膜の屈折率と波長との関係を Fig. 5 に示す。屈折率は、全般的に基板温度の上昇とともに減少し、波長 1000 nm のとき、50°C では約 1.73 であるが 400°C では約 1.62 となる。基板温度 300°C 以外のは、700~1300 nm において屈折率が一定であったが、300°C のものは波長の増加とともに減少した。この理由についてははっきりしない。

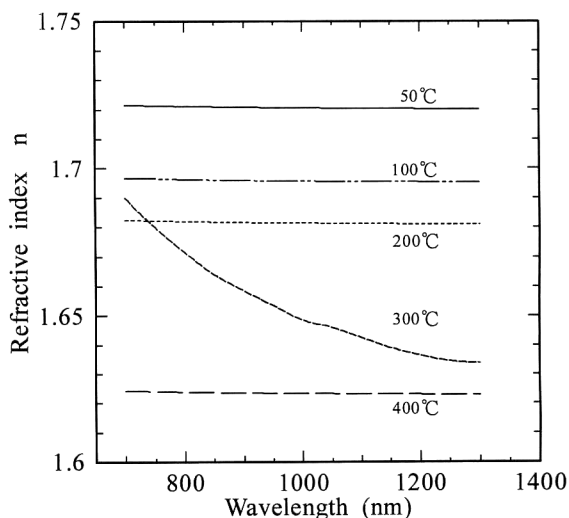


Fig. 5 Refractive index of the woodceramics films; the substrate temperature is indicated on the plots.

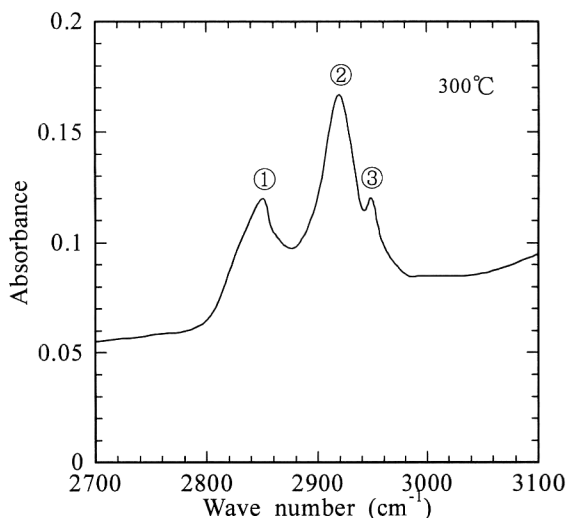


Fig. 6 FT-IR spectra of the woodceramics thin film deposited at 300°C.

ウッドセラミックス薄膜の微細構造を解析するために SEM による観察、X 線回折、FT-IR 分析を行った。膜断面の SEM による観測の結果、基板温度のいかんにかかわらず、膜は厚さ方向に均一であった。また、X 線回折パターンは、基板温度にかかわらず、基板に用いたパイレックスガラスと同じであり、有意性のピークは表れなかった。したがって膜はアモルファス構造をもつものと考えられる。

基板温度 300°C に関する FT-IR の結果の一例を Fig. 6 に示す。ここに見るように、基板温度 400°C 以下で作成された膜には、例外なく波数 2850 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} にかけて 3 つのピークが見られた。Dischler ら⁹⁾ の方法に従って各ピークを解析した結果を Table 2 に示す。これより、

Table 2 C-H absorption bands and configurations.

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

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、膜作成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を作成するには反応性を要するため、アルゴンのほか水素ガスなども必要とされていたが、この方法では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、製造法としても簡便である。

4. 結 論

ウッドセラミックスをターゲットに用いて作成した炭素膜は、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桁小さい。

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、sp²軌道をもつものとsp³軌道をも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。

また、製造法という観点からしても、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膜を作成する際に、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成したDLC膜より、吸収係数が1桁も上回っており、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。

本研究をまとめるにあたってご指導いただいた芝浦工業大学教授大塚正久先生、貴重なご助言をいただいた青森県工業試験場岡部敏弘博士、齋藤幸司氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) K. Shibata, K. Kasai, T. Okabe and K. Saito: "Electrical resistivity of porous carbon materials," *Woodceramics at low temperature*, *J. Porous Mater.*, **2** (1996) 287-290.
- 2) K. Kasai, K. Shibata, K. Saito and T. Okabe: "Humidity sensor characteristics of woodceramics," *J. Porous Mater.*, **4** (1997) 277-280.
- 3) T. Okabe and K. Saito: "Development of woodceramics," *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **28** (1993) 32-36.
- 4) K. Hokkirigawa, T. Okabe, K. Saito, M. Seki, Y. Sato, M. Kudo and J. Takahashi: "Tribological properties of woodceramics under ATF lubricated condition," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **20** (1996) 80-83.
- 5) K. Kasai, K. Shibata, H. Endo, S. Kondo, T. Suda, K. Saito and T. Okabe: "Preparation of woodceramics thin films," *Proceedings of the Third International Conference on Ecomaterials* (1997) pp. 202-205.
- 6) B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl: "Hard carbon coatings with low optical absorption," *Appl. Phys. Lett.*, **42** (1983) 636-638.
- 7) M. Fushitani, T. Hirose, T. Okabe and K. Saito: "Bending strength properties and hardness of woodceramics," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **20** (1996) 44-47.
- 8) N. Savvides and B. Window: "Diamondlike amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering of graphite," *J. Vac. Sci. & Technol. A*, **3** (1985) 2386-2390.
- 9) B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl: "Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy," *Solid State Commun.*, **48** (1983) 105-108.