

# 15 導電性炭素膜の成膜技術に関する研究

伊藤幸一, 山本 晃, 本多正英

Electrical resistivity of Ni contained amorphous carbon thin films deposited by RF magnetron sputtering

ITOH Koichi, YAMAMOTO Akira and HONDA Masahide

The superior feature of Diamond-like carbon (DLC) is low friction and makes it applied to various industrial apparatus. However it is difficult to apply to electric contact devices due to the high electric resistivity. Therefore it has been required to improve DLC giving low friction and low electrical resistivity simultaneously.

Therefore, we investigated amorphous carbon thin films with low electrical resistivity for applying to electric contact. We deposited amorphous carbon thin films by using RF magnetron sputtering with Ni contained powder carbon as the target and measured the resistivity. The Ni content and the chemical bonding state were obtained with X-ray photoelectron spectroscopy.

The results showed that the resistivity varied from  $2.88 \times 10^2 \Omega/\square$  to  $2.48 \times 10^6 \Omega/\square$ , however the resistivity was not depending on the Ni contents. XPS results revealed that Ni included in high resistivity thin film was partially oxidized to NiO and Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Therefore, Ni chemical state would be controlled for depositing conductive thin films.

キーワード: 炭素膜, 導電性, スパッタリング

## 1 結 言

自動車など機械部品には多くの電装部品が使用されておりそのスイッチングには接点部分が摺動することにより、電気的なオン・オフを繰り返すものがある。接点部材には基材としてCuが使用されており、表面にSnを1~3 $\mu$ m程度メッキすることにより耐腐食性を付与しているが、摺動に伴いSnメッキ層に微細なクラックを生じ、Snの酸化により表面近傍に酸化層(SnO)が形成されるフレッチ腐食が生じる。SnO(=6.7 $\times 10^2 \Omega \cdot m$ )はSnと比較し電気抵抗が約 $10^7$ 倍であるため、スイッチングの機能を阻害し、動作不良の原因となる<sup>1-3)</sup>。現在は接点部での摩擦を低減するためにグリースなどで潤滑性を保持しているが、外気温の変化や汚染物の付着などにより潤滑性の経年劣化が問題となっている。このため、導電性と低摩擦性を両立させる表面処理技術が必要とされている。

炭素を主成分とする膜(炭素膜)で特に低摩擦かつ耐摩耗性に優れた性質を示す材料としてダイヤモンドライクカーボン(diamond-like carbon:DLC)があり、ドリルや鋏などの切削部品やエンジン部品などに使用されている。しかしsp<sup>3</sup>結合を多く含む絶縁性を示すことから、電気接点に使用するために導電性を付与する試みが行われてきた。DLCへの導電性の付与についてはCVD(Chemical Vapor Deposition)によりBまたはNをドーピングする方法やパルス電圧の印加によりDLCの一部をグ

ラファイト化する方法がある<sup>4-5)</sup>。しかし、CVD法によるBドーピングには特殊なガス(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)が必要であり、パルス電圧の印加によるグラファイト化ではsp<sup>3</sup>結合成分の減少により摩擦特性が劣化する可能性等の問題がある。またスパッタ法により金属を含有する炭素膜を成膜することも試みられており、Cu, Ag, Ti, B, Cr, Wなどのドーピングによるプラグや携帯電話のボタン接点などへの検討が報告されている<sup>6)</sup>。炭素膜への金属元素のドーピングでは炭素膜中で金属の状態の維持が重要であることから、本研究では上記の金属と比較し炭素と化合物を作りやすく比較的安価な金属であるNiをドーピング元素とし、スパッタ法により低コストで簡便な導電性炭素膜の成膜方法を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 RFマグネトロンスパッタによる成膜

ターゲットとして活性炭1gに対して金属元素としてNiを所定量添加した粉末を使用した。Niを添加した炭素粉末をメノウ乳鉢でよく磨り潰し分散させた後、純水を加えながらステンレス皿(φ75mm)の底面及び側面に塗布し乾燥炉で105 $^{\circ}$ C、1時間乾燥させた。成膜はRFマグネトロンスパッタ(SH-330:アルバック社)を使用した。基板にはガラス基板(25mm $\times$ 25mm、厚さ1mmコーニング#7059)を使用し、成膜前に純水及びアセトンで洗浄した。

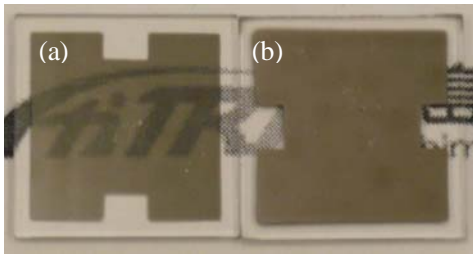


図1 Ni含有炭素膜

(a) 7.2at% (b) 55.7at%

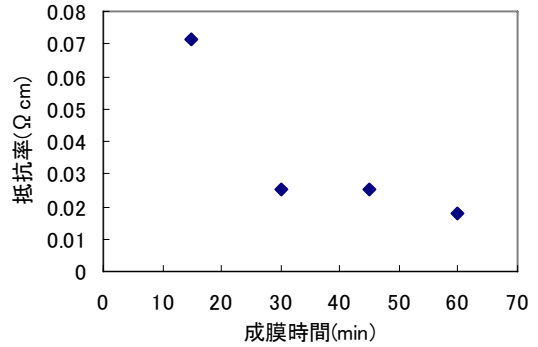


図3 成膜時間と抵抗率

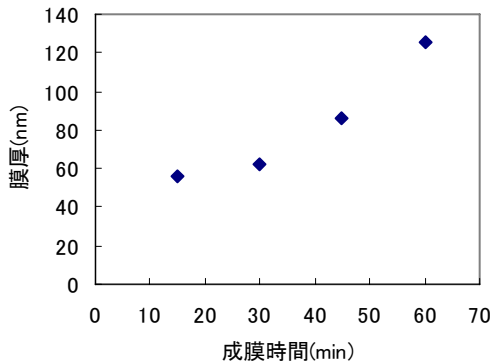


図2 成膜時間と膜厚

表1 表面抵抗と炭素膜の成分

Sample No.	N <sub>2</sub> 流量 (sccm/min)	成分 (atomic %)				表面抵抗 (Ω/□)
		C	Ni	O	N	
1	0	73.5	11.6	14.9	0.0	1.27x10 <sup>5</sup>
2	0	71.0	7.6	21.4	0.0	9.16x10 <sup>3</sup>
3	5	61.7	2.3	15.3	20.7	2.48x10 <sup>6</sup>
4	0	69.9	2.6	25.1	2.4	3.26x10 <sup>3</sup>
5	5	43.9	7.5	34.8	13.9	2.88x10 <sup>2</sup>

### 3 結果と考察

#### 3.1 Ni含有量と表面抵抗

図1はRFマグネトロンスパッタにより成膜したNi含有炭素膜である。(a)はNi含有量7.2at%では黒色の半透明であり背後の文字が透けて見えたが、(b)は55.7at%では金属光沢を示すため背後の文字が見えなかった。

図2はRF電力100W, Ni含有量20wt%の条件での成膜時間と膜厚との関係である。成膜時間が30分を経過すると成膜速度が約2nm/minでほぼ一定となった。

図3は図2と同じ条件での成膜時間と体積抵抗率との関係を示している。成膜時間が15分では0.07Ω・cmであり比較的高い値となっているが、30分を経過すると約0.02Ω・cm程度でほぼ一定となっている。これは15分の成膜時間では膜厚が十分でないためガラス基板の影響が現れていると考えられる。

表1は炭素膜の成分と表面抵抗を示したものである。成膜時間はすべて60分で、膜厚は約120nmであり、窒素流量以外はすべて同条件である。使用したターゲットはNiを20wt%含有したものであるが、炭素膜中のNi含有量は2.3at%から11.6at%であった。炭素膜中のNi含有量が一定とならなかった原因として、CとNiのArによるスパッタ効率が異なるため、同一のターゲットを繰り返し使用することにより、ターゲット中のNi含有量が減少することが考えられる。

RF成膜時の圧力は0.667Paであり、RF電力は100Wとした。Ar流量は15sccmとし、成膜時の窒素添加の影響を調べるため、一部の試料についてはAr流量10sccm, N<sub>2</sub>流量5sccmの条件で成膜した。炭素粉末に吸着した水分による影響を低減させるため、成膜前にプレスパッタを行った。Arプラズマはピンク色であるが、プラズマ中に含まれる酸素が多いとプラズマ色が白色となる。このためプレスパッタを10分以上行い、プラズマ色を目視で白色からピンク色に変化したことを確認した後、成膜を開始した。

#### 2.2 炭素膜の物性評価

炭素膜の物性評価として、抵抗測定装置(MCP-T400:三菱油化株)を用いて四探針法により表面抵抗を測定した。膜厚測定には表面形状測定器(Dektak<sup>3</sup>ST:日本真空技術株)を使用した。炭素膜中の元素の定量及び結合状態の分析には広島県産業科学技術研究所の光電子分光分析装置(ESCALab-200iXL:サーモフィッシャーサイエンティフィック社)を使用した。

た成膜中に窒素を添加することにより、炭素膜中に窒素を取

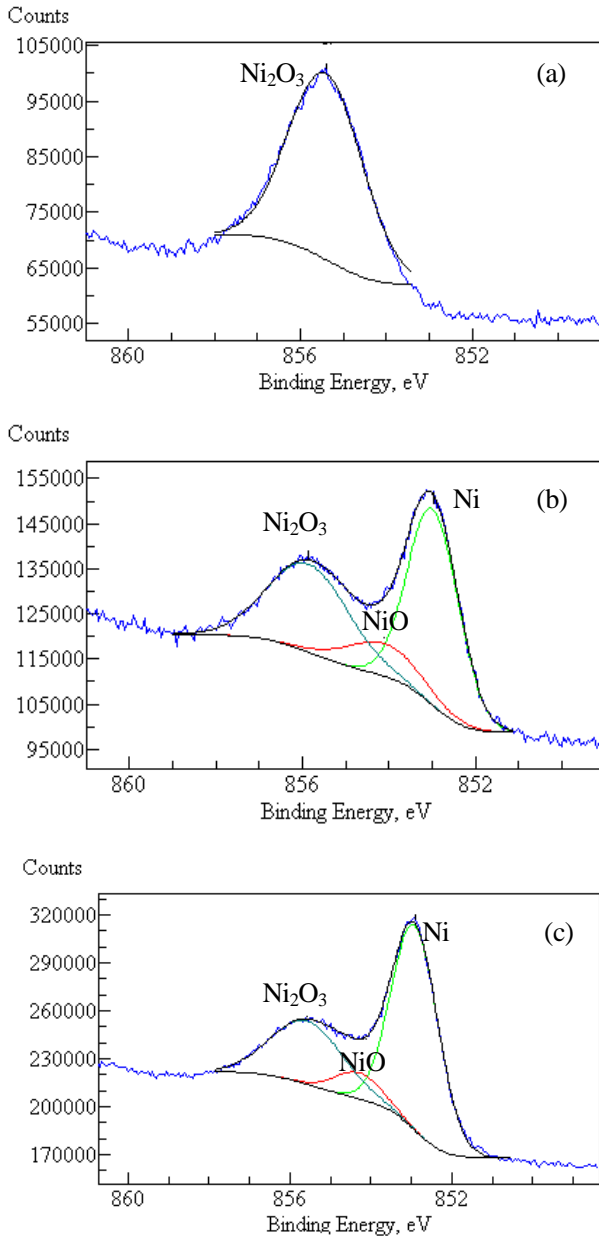


図4 炭素膜中のNi2p スペクトル

(a)  $2.48 \times 10^6 \Omega/\square$  Ni 2.3wt% (b)  $3.26 \times 10^3 \Omega/\square$  Ni 2.6wt% (c)  $2.88 \times 10^2 \Omega/\square$  Ni 7.6wt%

また得られた炭素膜の表面抵抗は  $10^2 \sim 10^6 \Omega/\square$  の範囲であり、非常にばらつきが大きい結果となった。また Ni 含有量 7.6at% の表面抵抗が  $9.16 \times 10^3 \Omega/\square$  であるのに対し、11.6at% の表面抵抗が  $1.27 \times 10^5 \Omega/\square$  となっており、Ni 含有量が増加しても導電性は改善されなかった。

一方、窒素を 5sccm 添加しながら成膜した場合、Ni 含有量が 7.5at% の表面抵抗が  $2.88 \times 10^2 \Omega/\square$  であるのに対し、2.3at% の表面抵抗が  $2.48 \times 10^6 \Omega/\square$  であった。ま

表2 表面抵抗と Ni の化学結合状態

e No.	Ni 含有量 (at%)	Ni結合状態(%)			表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )
		Ni	NiO	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
3 (a)	2.3	-	-	100	$2.48 \times 10^6$
4 (b)	2.6	51.1	12.5	36.3	$3.26 \times 10^3$
5 (c)	7.5	57.1	14.9	28.0	$2.88 \times 10^2$

り込まれることが確認された。しかし、Ni 含有量が同程度(2.3at% 及び 2.6at%)である場合、窒素の含有量が 2.4at% から 20.7at% に増加しても表面抵抗が約 760 倍となり窒素添加による導電性の改善は見られなかった。これら結果は単純に Ni 及び N 含有量が導電性を左右する要因ではないことを意味している。

### 3.2 炭素膜中の Ni の化学結合状態

図4は Ni2p の光電子分光スペクトルである。 $2.48 \times 10^6 \Omega/\square$  では 855.4eV にのみピークが観測されたのに対し、 $3.26 \times 10^3 \Omega/\square$  及び  $2.88 \times 10^2 \Omega/\square$  を示した炭素膜では 852.9eV, 854.3eV 及び 855.6eV の 3 つのピークが観測された。852.9eV のピークは金属 Ni(Ni<sup>0</sup>)、854.3eV は NiO、855.6eV のピークは Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にそれぞれ帰属される<sup>7)</sup>。

表2は炭素膜中に含まれる全 Ni 量に対する Ni, NiO 及び Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有率と導電性の関係を示したものである。(a)では Ni はすべて Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に酸化されたのに対し、(b)では Ni 含有量の約半分が金属状態を維持していた。このため、Ni 含有量が同程度であるにもかかわらず導電性に著しい差が生じたものと思われる。(c)の Ni, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有率は (b)と同程度あり Ni 含有量が高いため、金属状態の Ni を多く含むため良好な導電性を示したと考えられる。Ni が酸化される原因として炭素粉末に吸着した酸素が真空チャンバー内で脱離する可能性が考えられるが詳細は不明である。

## 4 結 言

自動車などに使用される電装部品の接点部に生じるフレッチ腐食を防止するため、導電性炭素膜の成膜を検討した。成膜手法として RF マグネトロンスパッタ法を用いて、比較的安価な金属である Ni を導電性材料とし、粉末状炭素をターゲットとして導電性炭素膜を成膜した。その結果、表面抵抗が  $2.88 \times 10^2 \Omega/\square$  の炭素膜を成膜することができた。また光電子分光分析の結果から炭素膜中の Ni が酸化により導電性が低下することが判明した。

実用化には  $10^5 \Omega \cdot m$  程度の導電性が必要であるが、耐磨耗性を付与するために表面抵抗が  $2.88 \times 10^2 \Omega / \square$  の炭素膜を  $1 \mu m$  成膜した場合の抵抗は約  $3.5 \times 10^2 \Omega \cdot m$  となり、Ni の結合状態の制御による導電性を改善する必要がある。具体的には Ni を含有する炭素粉末を Ar など不活性雰囲気下で加熱し、可能な限り酸素を脱離させた状態でスパッタを行うことが考えられる。また耐磨耗性と導電性との関係についても検討する必要がある。

## 文 献

- 1) 伊藤, 松島, 高田, 服部, SEI テクニカルレビュー 171 (2007) 75
- 2) 原, 鈴木, 神戸製鋼技報 54 (2004) 9
- 3) 澤田, 清水, 島田, 服部, SEI テクニカルレビュー 177 (2010) 36
- 4) Xiao-Min, He, K. C. Walter, M. Nastashi, J. Phys. Condens. Matter 12 (2000) L183
- 5) 公開特許公報(A) 特許公開番号 2004-217975
- 6) 公開特許公報(A) 特許公開番号 2002-25346
- 7) R. A. Gibbs, N. Winograd, V. Y. Young, J. Chem. Phys. 72(9) 4799