

千葉工業大学

博士学位論文

貴金属および遷移金属のナノクラスタをドーピングした

カーボン薄膜の電気的および機械的特性に関する研究

平成23年3月

矢部 光範

## 論文の内容の要旨

金属ドーピングによって電気伝導性や耐摩耗性に優れたカーボン薄膜を実現するため、RF スパッタリング法により Si 基板上にカーボンと固溶しない貴金属の Au, Pt, Pd および遷移金属の Co, Ni-カーボン薄膜を形成し、薄膜の金属ドーピング濃度、成膜レート、モフォロジー、比抵抗、摩耗特性、カーボン  $sp^2$  結合成分および  $sp^3$  結合成分、微細構造について評価した。また、カーボン薄膜が高温環境下で使用されることを想定し、熱処理によるカーボン薄膜の特性への影響について検討した。

薄膜中の Au, Pt, Pd, Co および Ni ドーピング濃度は、オージェ電子分光法により測定した。各金属ドーピング濃度の測定値は計算値のそれぞれ 0.7 倍, 1.5 倍, 0.8 倍, 0.4 倍および 0.4 倍の値であった。

薄膜の成膜レートは、膜厚と成膜時間から算出した。ノンドーピングカーボン薄膜の成膜レートは 3.2 nm/min であった。Au, Pt, Pd, Co および Ni-カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドーピングカーボン薄膜の成膜レートのそれぞれ 1.3 倍, 1.3 倍, 1.2 倍, 1.1 倍および 1.2 倍であった。これは、金属のスパッタ率がカーボンのものより高いため、金属ドーピング濃度の増加に従って成膜レートは増加した。

薄膜のモフォロジーは AFM により評価した。金属-カーボン薄膜およびノンドーピングカーボン薄膜の表面粗さは、非常に平坦で薄膜中の金属ドーピング濃度に関係なく Ra の値はわずかな変化であった。したがって膜中では金属の凝集はなく、均一に薄膜中に分散していることを示している。

薄膜の比抵抗は 4 探子抵抗測定法により測定した。金属-カーボン薄膜の比抵抗はドーピング濃度の増加に伴い低下した。ノンドーピング薄膜の比抵抗の値の  $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  に対して金属-カーボン薄膜の比抵抗の値は  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーであった。5 種類の金属ドーピング薄膜の中で、Pt ドーピング濃度 30.1 at.% の薄膜の比抵抗が最も低かった。

薄膜の摩耗特性は AFM によるスクラッチ摩耗試験により評価した。スクラッチ深さ 5 nm は 10 GPa の硬度に対応している。10 GPa の硬度は焼結炭素材料および酸

化物材料の硬度と同等である。我々の目的のためには 10 GPa 以上の硬度，スクラッチ深さ 5 nm 以下が許容できる値となる。Au, Pt, Pd, Co および Ni-カーボン薄膜の摩耗特性は，それぞれ 11.7 at.%, 16.2 at.%, 14.2 at.%, 11.5 at.%, および 5.3 at.%以下の金属ドーピング濃度が許容範囲であった。

X線光電子分光法による結合状態解析を行った。XPS 測定の結果，金属-カーボン薄膜のカーボン  $sp^2$  結合成分は金属ドーピング濃度の増加に伴い増加した。また， $sp^3$  結合成分は  $sp^2$  結合成分の増加に伴い減少した。

TEM による微細構造の解析を行った。金属-カーボン薄膜のドーピングされた金属はナノ結晶として薄膜に分散している。Au, Pt, Pd, Co および Ni-カーボン薄膜のドーピングされた金属粒子のサイズは，それぞれ 3 nm, 10 nm, 5 nm, 5 nm および 5 nm であった。これらの金属-カーボン薄膜は主に  $sp^2$  結合成分により構成され， $sp^3$  結合成分がそれらをつないでおり，金属粒子はカーボンのナノ結晶の集合体に囲まれている構造であると考えられる。

カーボン薄膜の電気伝導性は  $sp^2$  結合成分の結合状態に寄与する。金属-カーボン薄膜の場合，ドーピングされた金属粒子は自由電子を供給するが，薄膜の C-C 結合を分断すると考えられる。C-C 結合の分断は電子伝導を抑圧すると考えられる。したがって，カーボン薄膜に金属をドーピングした場合，金属ドーピング濃度の増加に比例して比抵抗を低下するとは限らない。しかし，Au, Pt, Pd, Co および Ni-カーボン薄膜の比抵抗の低下は，金属ドーピングによる C-C 結合の分断より自由電子供給が優れていたためと考えられる。

また，薄膜の摩耗特性は金属ドーピングによる C-C 結合の分断により劣化すると考えられる。しかし，ドーピングした金属粒子のサイズが小さい場合，摩耗特性の劣化は抑制されると考えられる。Au, Pt, Pd, Co および Ni-カーボン薄膜の金属粒子のサイズは小さかったため，それぞれ 11.7 at.%, 16.2 at.%, 14.2 at.%, 11.5 at.%, および 5.3 at.%以下の金属ドーピング濃度で，10 GPa 以上の硬度が得られたと考えられる。

熱処理によりカーボン薄膜の耐熱性を評価した。Au-カーボン薄膜は薄膜中に金

属粒子が均一に分散しているため、Au ドープ濃度 11.7 at.%以下の場合、700°Cまで熱処理の影響を受けず、耐熱性に優れている。

金属-カーボン薄膜は熱処理の影響により、比抵抗は増加し、摩耗特性は低下し、薄膜中の  $sp^2$  成分は増加し、 $sp^3$  成分は減少する。金属-カーボン薄膜はナノ結晶の集合体であり、薄膜中に分散している金属粒子は熱処理の影響により凝集して粗大化する。

これらの結果より 5 種類の金属-カーボン薄膜の中で、ドープ濃度 11.7 at.%以下の Au-カーボン薄膜が、高成膜レート、低比抵抗、高硬度、高耐熱性の観点から、目的に適している。

# 目 次

第1章 序 論.....	- 1 -
1.1 緒 言.....	- 1 -
1.2 炭素について.....	- 3 -
1.3 カーボン薄膜に関する過去の研究.....	- 9 -
1.4 本研究の目的.....	- 19 -
参考文献.....	- 20 -
第2章 貴金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性.....	- 22 -
2.1 緒 言.....	- 22 -
2.2 実験方法.....	- 24 -
2.3 実験結果および考察.....	- 52 -
2.3.1 貴金属-カーボン薄膜の金属ドーピング濃度測定結果.....	- 52 -
2.3.2 貴金属-カーボン薄膜の成膜レート結果.....	- 56 -
2.3.3 貴金属-カーボン薄膜の表面粗さ測定結果.....	- 59 -
2.3.4 貴金属-カーボン薄膜の比抵抗測定結果.....	- 62 -
2.3.5 貴金属-カーボン薄膜の摩耗特性評価結果.....	- 65 -
2.3.6 貴金属-カーボン薄膜のカーボン結合状態解析結果.....	- 68 -
2.3.7 貴金属-カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像結果.....	- 73 -
2.4 結 言.....	- 79 -
参考文献.....	- 80 -
第3章 遷移金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性.....	- 82 -
3.1 緒 言.....	- 82 -

3.2	実験方法 .....	- 84 -
3.3	実験結果および考察 .....	- 112 -
3.3.1	遷移金属-カーボン薄膜の金属ドーブ濃度測定結果.....	- 112 -
3.3.2	遷移金属-カーボン薄膜の成膜レート結果.....	- 115 -
3.3.3	遷移金属-カーボン薄膜の表面粗さ測定結果.....	- 117 -
3.3.4	遷移金属-カーボン薄膜の比抵抗測定結果.....	- 119 -
3.3.5	遷移金属-カーボン薄膜の摩耗特性評価結果.....	- 121 -
3.3.6	遷移金属-カーボン薄膜のカーボン結合状態解析結果.....	- 123 -
3.3.7	遷移金属-カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像結果.....	- 127 -
3.4	結 言 .....	- 132 -
	参考文献 .....	- 133 -
第 4 章	貴金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響.....	- 135 -
4.1	緒 言 .....	- 135 -
4.2	実験方法 .....	- 137 -
4.3	実験結果および考察 .....	- 167 -
4.3.1	貴金属-カーボン薄膜の金属ドーブ濃度測定結果.....	- 167 -
4.3.2	貴金属-カーボン薄膜の成膜レート結果.....	- 171 -
4.3.3	熱処理による貴金属-カーボン薄膜の表面粗さの変化.....	- 174 -
4.3.4	熱処理による貴金属-カーボン薄膜の比抵抗の変化.....	- 177 -
4.3.5	熱処理による貴金属-カーボン薄膜の摩耗特性の変化.....	- 180 -
4.3.6	熱処理による貴金属-カーボン薄膜のカーボン結合状態の変化.....	- 184 -
4.3.7	熱処理による貴金属-カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像の変化 .....	- 198 -
4.4	結 言 .....	- 206 -
	参考文献 .....	- 208 -

第5章 遷移金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響.....	- 210 -
5.1 緒 言 .....	- 210 -
5.2 実験方法.....	- 212 -
5.3 実験結果および考察 .....	- 242 -
5.3.1 遷移金属-カーボン薄膜の金属ドーピング濃度測定結果.....	- 242 -
5.3.2 遷移金属-カーボン薄膜の成膜レート結果.....	- 245 -
5.3.3 熱処理による遷移金属-カーボン薄膜の表面粗さの変化.....	- 247 -
5.3.4 熱処理による遷移金属-カーボン薄膜の比抵抗の変化.....	- 249 -
5.3.5 熱処理による遷移金属-カーボン薄膜の摩耗特性の変化.....	- 251 -
5.3.6 熱処理による遷移金属-カーボン薄膜のカーボン結合状態の変化.....	- 253 -
5.3.7 熱処理による遷移金属-カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像の変化 .....	- 263 -
5.4 結 言 .....	- 270 -
参考文献 .....	- 272 -
第6章 総 括.....	- 274 -
謝 辞.....	- 278 -
本研究に関する研究業績.....	- 279 -

# 第 1 章 序 論

## 1.1 緒 言

カーボン薄膜の構成元素は炭素である。炭素の同素体には、3 原子と  $sp^2$  結合した平面状のグラファイト、4 原子と  $sp^3$  結合した立体のダイヤモンド、三重結合と単結合が交互に繰り返されている構造と、二重結合が連なっている構造のカルビンがある。グラファイト（黒鉛）は、 $sp^2$  混成軌道と残りの p 軌道で記述される原子価構造を持つ炭素が規則正しく平面に配列し、積層した結晶である。天然に存在するグラファイトは大きさが数十 cm にも達する単結晶である。グラファイトの結晶格子には 4 個の炭素原子が含まれているが、 $120^\circ$  の結合角を持つ炭素原子の三つの  $sp^2$  混成軌道が形成する共有結合が平面に広がって六角網目の強固な基底面が形成される。結晶はこの基底面に垂直な p 軌道の重なりによる弱いファンデルワールス力で結合され層状格子を形成している。特性として、潤滑性、導電性、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性などが挙げられる[1]。

ダイヤモンドは、炭素-炭素原子間結合の  $sp^3$  混成軌道であり、1 つの炭素原子の周りの最近接炭素原子 4 個は正 4 面体の頂点の位置にある。これら頂点炭素原子を中心にしても正 4 面体ができているので、これが規則性をもって無限に繰り返された結果として、結晶構造が可能となる。天然に存在するダイヤモンドは高温高压下で精製される。特性として、高硬度、絶縁性、熱伝導性、親油性などが挙げられる[2]。

また、近年ではフラーレンやカーボンナノチューブの複雑な構造を持つ炭素の同素体が発見され、ナノテクノロジーの分野で有用な物質と考えられている。

炭素は同じ炭素の同素体であるにも関わらず、全く異なる特性を示す。カーボン系材料はその特性を利用し、多岐にわたる分野において、様々な研究が進められている。カーボン系材料の中でもカーボン薄膜は、精密機械の高性能化や軽量化などから、現在、情報化を支える記憶媒体である HDD の保護膜や半導体性薄膜、電界放出材料に



用いられている。また、自動車関連部品においては、サスペンションの摺動部品や、エンジンのピストン等の低フリクションおよび低摩耗効果が得られるコーティング材料として用いられている。今後、機械的分野の観点からも摩耗特性、摺動特性、熱特性、電気特性、光学特性、耐食性などの特性に着目した応用が期待されている。このようにカーボン系薄膜は、一方では高硬度・耐摩耗性を活かす方向で、他方では、その電氣的性質を活かす方向など、カーボン薄膜に機能を付与する流れで研究・開発が求められている。現在、カーボン系薄膜の一部実用化への試みはなされているが、未だ応用の領域が限られているのが現状である。

カーボン系薄膜を工業材料として広く活用するためには、カーボン系薄膜の成膜条件と基礎的特性の関係を明らかにし、電氣的および機械的特性の評価を行うことは著しく重要である。

## 1.2 炭素について

### (1) 炭素の特性

カーボン薄膜の構成元素は炭素である。元素の周期表を図 1.2-1 に示す。炭素は周期表に示されるように原子番号 6 の元素、元素記号は C であり、第 14 属に分類され、非金属元素である。炭素の特性を表 1.2-1 に示す。単体・化合物両方において極めて多様な形状をとることができ、1000 万種を超える化合物が知られている。また、有機物として全ての生物の構成材料となる。人体の乾燥重量の 2/3 は炭素である。これは蛋白質、脂質、炭水化物に含まれる原子の過半数が炭素であることによる。そして、石油・石炭・天然ガスなどのエネルギー・原料として、あるいは二酸化炭素やメタンによる地球温暖化問題など、人間の活動と密接に関わる元素である。

1 H 水素																	2 He ヘリウム
3 Li リチウム	4 Be ベリリウム											5 B ホウ素	6 C 炭素	7 N 窒素	8 O 酸素	9 F フッ素	10 Ne ネオン
11 Na ナトリウム	12 Mg マグネシウム											13 Al アルミニウム	14 Si ケイ素	15 P リン	16 S 硫黄	17 Cl 塩素	18 Ar アルゴン
19 K カリウム	20 Ca カルシウム	21 Sc スカンジウム	22 Ti チタン	23 V バナジウム	24 Cr クロム	25 Mn マンガン	26 Fe 鉄	27 Co コバルト	28 Ni ニッケル	29 Cu 銅	30 Zn 亜鉛	31 Ga ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素	34 Se セレン	35 Br 臭素	36 Kr クリプトン
37 Rb ルビジウム	38 Sr ストロンチウム	39 Y イットリウム	40 Zr ジルコニウム	41 Nb ニオブ	42 Mo モリブデン	43 Tc テクネチウム	44 Ru ルビジウム	45 Rh ロジウム	46 Pd パラジウム	47 Ag 銀	48 Cd カドミウム	49 In インジウム	50 Sn スズ	51 Sb アンチモン	52 Te テルル	53 I ヨウ素	54 Xe キセノン
55 Cs セシウム	56 Ba バリウム	57 La ランタン	58 Ce セリウム	59 Pr プラセオジム	60 Nd ネオジム	61 Pm プロメチウム	62 Sm サマリウム	63 Eu ユウロピウム	64 Gd ガドリニウム	65 Tb テルビウム	66 Dy ジスマンディウム	67 Ho ホルミウム	68 Er エルビウム	69 Tm ツリウム	70 Yb イットリビウム	71 Lu ルテチウム	
87 Fr フランシウム	88 Ra ラジウム	89 Ac アクチニウム	90 Th トリウム	91 Pa プロトアクチニウム	92 U ウラン	93 Np ネプツウム	94 Pu プルトニウム	95 Am アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリホルニウム	99 Es アインシュタインウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデルビウム	102 No ノーバリウム	103 Lr ローレンシウム	
			104 Rf ラザホーシウム	105 Db ドブニウム	106 Sg シグネチウム	107 Bh bohrium	108 Hs ハッパチウム	109 Mt マイテンリウム	110 Ds ダルトンズ	111 Rg リットゲンニウム	112 Uub ウンバウニウム	113 Uut ウツリウム	114 Uuq ウルクワジウム	115 Uup ウップリウム	116 Uuh ウウハニウム	117 Uu ウーニウム	

図 1.2-1 元素の周期表

表 1.2-1 炭素の特性

特 性	値
原子量 (g/mol)	12.0107
密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.8 - 2.1 (非晶質) 2.267 (グラファイト) 3.515 (ダイヤモンド非晶質)
昇華点 (°C)	3642
比熱容量 (J/mol·K)	8.517 (グラファイト) 6.155 (ダイヤモンド)
熱伝導率 (W/m·K)	119-165 (グラファイト) 900-2300 (ダイヤモンド)
熱膨張率 (μm/m·K)	0.8 (ダイヤモンド)
音波伝播速度 (m/s)	18350 (ダイヤモンド)
ヤング率 (GPa)	1050 (ダイヤモンド)
剛性率 (GPa)	478 (ダイヤモンド)
体積弾性率 (GPa)	442 (ダイヤモンド)
ポアソン比	0.1
モース硬度	1-2 (グラファイト) 10 (ダイヤモンド)

## (2) 炭素の生成と分布

炭素原子の生成にはヘリウムの原子核であるアルファ粒子の 3 重衝突が必要となる。これには約 1 億度の熱が必要となるが、ビッグバンでは宇宙がはじめに大きく膨張してすぐに急速に冷え、炭素は生成されなかったと考えられている。そのかわり現在でも巨星内でのトリプルアルファ反応によってヘリウムから炭素が生成されている。こうして作られた炭素は、重い主系列星の内部で水素がヘリウムになる CNO サイクルを媒介し、星のエネルギー放射に一役買っている。

炭素は太陽や恒星、彗星のなかにも豊富に存在し、様々な惑星の大気にも含まれている。まれに隕石の中から微細なダイヤモンドが見つかることがあり、これは太陽系が原始惑星系円盤だった頃、またはそれ以前に超新星爆発時に生成された物と考えられている。そして、地球上では、化合物として大気・海・地中に広く存在する。約 9 割が地殻中に存在し、なかでも還元された形、すなわち炭素粒・石油・石炭・天然ガスが 3/4 以上を占める。1/4 が炭酸塩の岩石（石灰岩、苦灰岩、結晶質石灰岩など）である。地殻について海洋に溶け込んだ炭酸が多い。3 番目は陸棲生物の構成要素として、ついで大気圏の二酸化炭素、海棲生物である。炭素は地球上で多様な状態を示している。炭素は地殻、海洋、生物圏、大気圏を循環しており、年間の移動量は約 2000 億 t と見積もられている。また、単体としては黒鉛がアメリカのニューヨーク州、テキサス州、ロシア、メキシコ、グリーンランド、インドなどに豊富に存在する。一方、天然ダイヤモンドは円筒形の鉱脈（貫入岩体）、川砂などから見つかる。主にアフリカ大陸の南アフリカ、ナミビア、ボツワナ、コンゴ共和国、シエラレオネなどで採掘されている。アフリカ以外ではカナダ、ロシアの北極圏内、ブラジルやオーストラリアの北部や西部で採掘が行われている。

### (3) 炭素の同位体

炭素原子には  ${}^8\text{C}\sim{}^{22}\text{C}$  の 15 種類の同位体があり、自然界では 3 種類の同位体、 ${}^{12}\text{C}$  (存在比 98.9 %),  ${}^{13}\text{C}$  (1.1 %),  ${}^{14}\text{C}$  (微量) が存在している。 ${}^{12}\text{C}$  は 1961 年に国際純正・応用化学連合 (IUPAC) によって質量の基準とすることが決定され、アボガドロ数などの基礎的な定数はこれによって算出されている。 ${}^{13}\text{C}$  は核スピンの持つため、核磁気共鳴分光法において重要な核種である。 ${}^{14}\text{C}$  は半減期 5715 年の放射性同位体である。成層圏において大気中の窒素と宇宙線 (中性子) により常時生成されている。考古学や標本の分野で放射性炭素年代測定法に使用されているほか、生物学や医学の分野でも  ${}^{14}\text{C}$  をマーカーにした多くの分析法が開発された。光合成の初期研究には当時のアメリカ原子力委員会から供給された  ${}^{14}\text{C}$  が用いられている。ただし放射性物質である  ${}^{14}\text{C}$  は取り扱いが難しいため、現在では放射能を持たない同位体元素である  ${}^{13}\text{C}$  を用いた分析法も開発されている。

#### (4) 炭素の同素体

炭素は4本の共有結合をとることができ、結合の状態によって数種類の同素体を形成する。炭素同士が  $sp^2$  混成軌道を形成し、正六角形の平面構造をとるとグラファイトとなる。グラファイトを図 1.2-2 に示す。グラファイトは六方晶系の結晶であり、板状の構造（単体ではグラフェン）が多数重なってできている。電気伝導性が高く軟らかい特性を持ち、炭素の結晶としては最も一般的なものであり、日常的なものとしては鉛筆の芯などに用いられる。

$sp^3$  混成軌道を形成して3次元的な結晶構造をとるとダイヤモンドとなる。ダイヤモンドを図 1.2-3 に示す。ダイヤモンドは立方晶系の結晶である。絶縁体で硬い特性を持ち、産出量は少ないが産業的に利用可能な程度には豊富である。宝石として、また工業用のカッターなどに利用されており、現在では人工ダイヤモンドの合成技術も確立され、実用化されている。ダイヤモンドが炭素の同素体であることを示したのはラヴォアジエである。

不完全燃焼によって生じる炭などは、これら2つの構造が混在したアモルファス状態であることが多く無定形炭素となる。無定形炭素を図 1.2-4 に示す。無定形炭素は2種の構造が混在したアモルファス状態であり、これらの状態は温度や圧力によって変化する。木炭や活性炭などの一般的な炭は、これに不純物が含まれたものである。

ロンズデーライト（六方晶ダイヤモンド）は六方晶系の結晶である。ロンズデーライトを図 1.2-5 に示す。隕石中に極めて稀に見られる。今のところ非常に小さな結晶しか発見されておらず、純粋なものはダイヤモンド以上の硬度をもつと推測される。

フラーレンは炭素原子からなるクラスターの総称である。フラーレンを図 1.2-6 に示す。天然には極めて稀に存在するとみられ、いわゆるサッカーボール型の  $C_{60}$  でバクミンスター・フラーレンと呼ばれる。 $C_{60}$  の他に  $C_{70}$  と  $C_{540}$  のものもある。

カーボンナノチューブはグラフェンが円筒状に巻かれた構造である。カーボンナノチューブを図 1.2-7 に示す。1層のものから2層、多層構造のものがある。これに近いものとして、筒の一方が閉じた角状のものがカーボンナノホーンである。

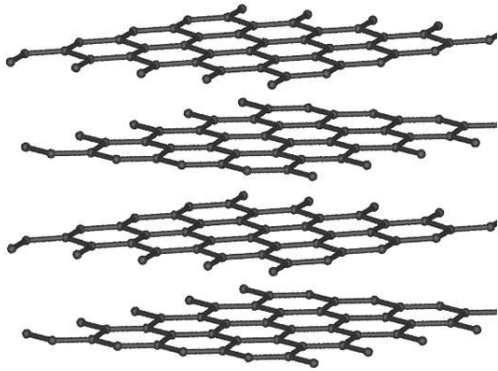


図 1.2-2 グラファイト

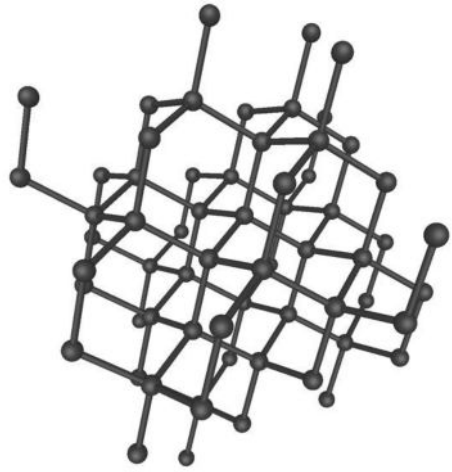


図 1.2-3 ダイヤモンド

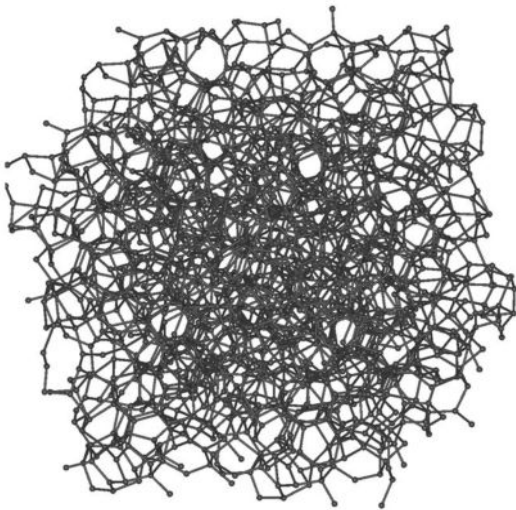


図 1.2-4 無定形炭素

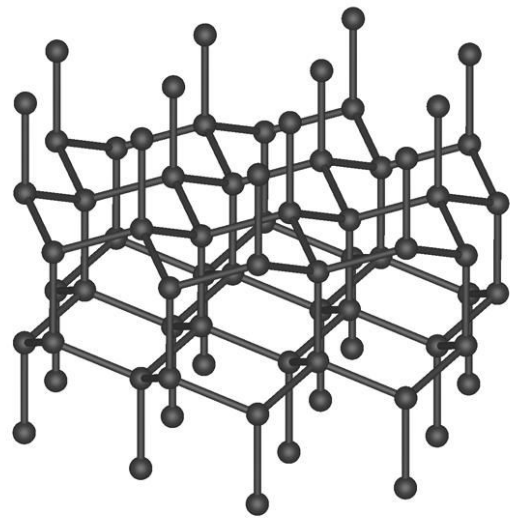


図 1.2-5 ロンズデーライト

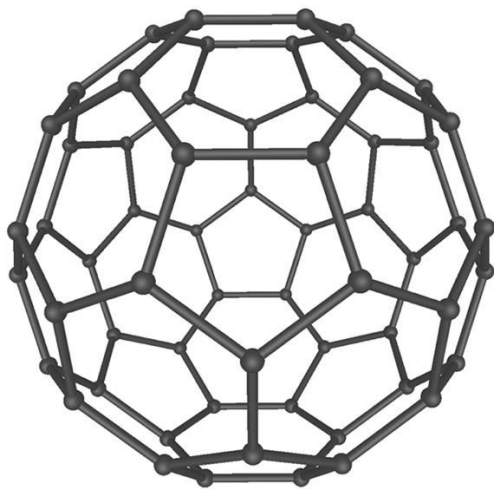


図 1.2-6 フラーレン

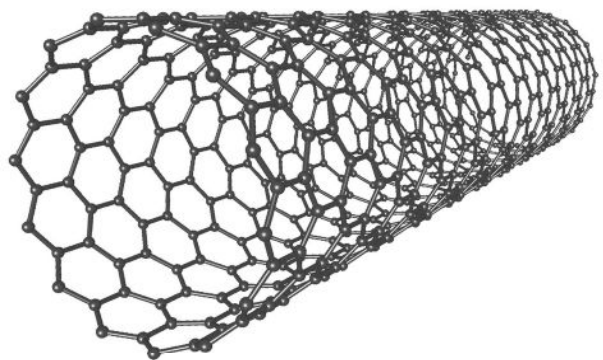


図 1.2-7 カーボンナノチューブ

### 1.3 カーボン薄膜に関する過去の研究

カーボンは、カーボン同士で C-C のような単結合だけでなく、C=C や C≡C のような多重結合を含む鎖状あるいは環状結合をつくる特異な性質をもつ[3]. カーボンの同素体としては、グラファイトとダイヤモンドが知られている. グラファイトは、 $sp^2$  結合によって構成されており、層状構造を有するため非常にやわらかく、電気伝導性に優れた物質である. 一方、ダイヤモンドは、 $sp^3$  結合によって構成されており、物質中最も硬く、高い絶縁性を示す物質である. このように、カーボン材料はカーボン原子の結合状態が異なると、全く逆の性質を示すことが特徴である.

現在、硬質カーボン膜の研究の流れは次の大きく 4 つに分類できる.

- (1) PVD(Physical Vapor Deposition), CVD(Chemical Vapor Deposition)などで成膜される水素を含有したアモルファスカーボン膜である DLC(Diamond Like Carbon)膜.
- (2) FCVA(Filterd Cathodic Vacuum Arc)で成膜される水素フリーな ta-C (Tetrahedral Amorphous Carbon)膜.
- (3) マイクロ波プラズマ CVD 法などで成膜されるダイヤモンド膜.
- (4) スパッタリング法などで成膜される水素フリーな結晶性カーボン膜.

以下に DLC 膜, ta-C 膜, ダイヤモンド膜, 結晶性カーボン膜における, それぞれのカーボン薄膜の特性および歴史的背景について述べる.



## (1) DLC 膜

DLC 膜は、主成分がカーボンから成る水素を含有したアモルファスの硬質膜である。DLC という用語は、Aisenberg と Chabot が 1971 年に発表した論文のタイトルで初めて使用された[4]。この DLC 膜は、イオンビーム装置を用いて成膜され、屈折率が 2.0 よりも大きく(ダイヤモンドの屈折率は 2.42)、絶縁性を示し、化学的にも安定であった。さらに、この DLC 膜が注目された理由は、膜中の一部分に微細結晶相が認められ、X 線回折の結果から、格子定数がダイヤモンドのそれと同じであったことである。この論文の後、Vora 等によってプラズマ分解蒸着法による成膜も報告された[5]。このころからカーボン系材料は、摩擦係数の低さから摺動部品の保護膜として注目され様々な成膜方法を用いて DLC 膜が成膜された。最も多くとられた手法は、炭化水素系のガスを使用した CVD 法である。その CVD 法の中でも、13.56 MHz の高周波により発生するプラズマを利用した RF プラズマ CVD 法による成膜が多い。そのほか、2.45 GHz のマイクロ波によるマイクロ波プラズマ CVD 法や、加熱されたタングステン線により反応を促進する熱フィラメント CVD 法なども研究報告されている[6]–[8]。このように、DLC 膜は様々な手法を用いて成膜されている。CVD 法の場合、炭化水素系のガスを用いるため膜中に水素が含有され、一般的に、水素を含有したアモルファスカーボン膜を DLC と呼ぶ。しかし、DLC は確定した定義がされていないのが現状である[9]。

これらの DLC 膜の特長は、低摩擦、平滑性、電気絶縁性、化学的安定性、ガスバリア性などが挙げられるが、これまでの研究報告で最も注目されている特長は、DLC 膜の硬さである。一般的には、DLC 膜の膜厚が $\mu\text{m}$  オーダーであることが多く、微小硬さ試験機などを用いて、成膜条件と硬さの関係が多く報告されている。しかし、硬質 DLC 膜は、その成膜方法の違いや成膜条件によって、カーボン膜の物性や機械的性質、特に硬さが大きく異なる。これは、成膜過程で混入する水素原子が、カーボン原子間の結合を終端してしまい、カーボン原子同士の  $\text{sp}^3$  結合が切れて、硬さが低下するためである。DLC 膜の硬さや摩耗特性を向上させる手段としては、DLC 膜中に

硬い微粒のナノダイヤモンドを分散させる事による高硬度化，膜中の水素量を極力減らす事による高硬度化，異種元素をドーピングすることによる低摩擦化などが研究されている[10], [11].

多くの特長を有する DLC 膜であるが，問題点も存在する．例えば，DLC 膜のように，アモルファスの場合，キャラクタライゼーションが非常に困難なことである．多くの DLC 膜の研究では，構造評価にラマン散乱分光法と X 線光電子分光法を用いている[12]. ラマン散乱分光法を用いた構造解析の場合，多くの論文で D(Disorder)バンドと G(Graphitic)バンドの強度比を用いており，この強度比を硬さなどのデータと照らし合わせて議論を進めている．しかし，この強度比を用いたアモルファス材料の構造評価方法は，未だ解明されていない部分が多く，完全に確立されていない．また，X 線光電子分光法では主に，C1s スペクトルから  $sp^2$  結合成分と  $sp^3$  結合成分を波形分離して，強度比や面積比を用いて評価している．しかし，アモルファス材料の場合，結合状態が多数存在するため，C1s スペクトルがブロードになる．その結果， $sp^2$  結合ピークと  $sp^3$  結合ピークのピーク値を限定することができず，波形分離方法次第で，得られる結果が異なるという矛盾が生じる．さらに，DLC 膜は  $sp^2$  結合と  $sp^3$  結合が混在しているアモルファスであるが，その  $sp^2$  結合がどのような状態で膜中に存在しているのかも未解明である．研究者によって，六員環が形成されたモデルを示す場合もあれば，まったく六員環が存在しないモデルを提唱する場合もある[13]–[15]. このように，DLC 膜はアモルファスであることが，キャラクタライゼーションを困難にしており，特性改善のための物理的指針を明確にすることが困難な状況にある．さらに，一般的な DLC 膜は電気抵抗が  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以上であり，導電性を示さず，電気的アプリケーションへの応用は困難である．

このように，DLC 膜は，様々な分野で使用されているが，大きく 3 つの問題がある．

- 1) 膜中に水素が含まれているため，硬さが低下する．
- 2) 膜構造がアモルファスなので，キャラクタライゼーションが困難である．
- 3) 導電性を示さない．

## (2) ta-C 膜

ta-C 膜は、DLC 膜の水素と硬さの関係に着目して、水素の取り込みを無くしたカーボン膜であり、膜中に水素を含まず、カーボンの結合状態が  $sp^3$  結合リッチな硬質膜である。ta-C 膜は主に、FCVA によって成膜される。この手法は、グラファイトターゲットを陰極として真空中でアーク放電を発生させ、陰極表面の放電点からカーボンを蒸発させて基板上に蒸着させる物理的な手法である。この手法の問題点は、蒸発粒子とともにドロップレットやマクロパーティクルが同時に飛散し、膜中に混入することである。そこで、多くの成膜装置では、陰極と基板の間に S 字型の磁気フィルターを設置して、プラズマビームを曲げることによりドロップレットなどを除去している。炭化水素を原料とする CVD 法による DLC 膜には水素が含有される。しかし、FCVA の場合、固体陰極からの蒸着物質によってプラズマを形成するので、放電の発生および維持のためのガスを導入する必要がない。炭化水素系のガスを使用しないこの手法は、水素などの不純物を含まない薄膜形成が可能である[16]。すなわち、ta-C 膜は、水素フリーのカーボン膜である。このことが、DLC 膜とは大きく異なる。不純物を含まないために、硬さと密度はダイヤモンドに近く、摩擦係数も従来の DLC 膜よりも低い値を示すので、HDD(Hard disk drive)のスライダヘッドの保護膜などに応用されている[17]。このように、ta-C 膜は、水素フリー、高密度、高硬度、低摩擦係数のカーボン膜である。

### (3) ダイヤモンド膜

ダイヤモンド膜は、人工的にダイヤモンドを基板上に合成したカーボン膜である。ダイヤモンドの人工合成は 1955 年に Bundy らによって報告された[18]。その人工ダイヤモンドは、ダイヤモンドの相平衡状態である 20 万気圧，2000°C 以上の条件下で合成された。この時のダイヤモンドは、粒子状であり、加工が困難であるため、その用途は限られていた。その後、様々な合成方法が検討された[19]–[22]。現在では、高温高压下ではなく、大気圧近傍で合成が可能な CVD 法を用いた報告が多い。CVD 法は、低圧で 400°C~800°C 前後の温度において炭化水素系のガスを用いて基板上にダイヤモンド膜の合成が可能であり、現在でも、多くの分野で応用研究が行われている[23]。初期の研究では、ダイヤモンドの持つ高硬度の特長に注目が集まり、切削工具の保護膜として研究されてきた。しかし、近年、ワイドギャップ半導体や電子放出材料としての期待が高まり、ダイヤモンドの電子物性の研究が数多く報告されている。

#### (4) 結晶性カーボン膜

結晶性カーボン膜は、膜中に水素を含まず、カーボンの結合状態が  $sp^2$  結合リッチな薄膜である。主な成膜方法としては、アンバランスドマグネトロンスパッタリング法(UBMS 法)、ECR スパッタリング法、RF スパッタリング法が挙げられる。UBMS 法も ECR スパッタリング法も、成膜時にイオンアシストが可能であることが大きな特長である。このイオンアシスト量を適量に制御することによって  $sp^2$  結合リッチな結晶性カーボン膜を形成可能である。

結晶性カーボン膜の歴史を表 1.3-1 に示す。2002 年までは Linkoping 大学の研究グループが機械的特性を中心に報告している。しかし、2002 年以降は、電極材料としての応用が進んでいる。1995 年、Linkoping 大学の Sjostrom 等は、UBMS 法を用いて、Fullerene-like 構造と命名された膜構造を持つ結晶性カーボン膜を報告した [24]。この Fullerene-like 構造の結晶性カーボン膜は厳密には、スパッタガスに窒素を使用した CN(Carbon Nitride)膜である。この CN 膜の TEM 像からは明瞭な格子像が観察されており、結晶性のカーボン膜であることが分かる。さらに、この格子面はグラフェンシートであることが、TEM 像の制限視野回折パターンを用いて実証された。グラファイトは、1 層がカーボン原子の六員環のみで構成されており、平面構造をとる。また、層間は弱いファンデルワールス力で結合されている。このグラファイトの 1 層をグラフェンと呼ぶ。一方、フラーレンはカーボン原子 60 個で構成されたクラスターである。このフラーレンは、カーボン原子の六員環と五員環により構成されている。六員環のみでカーボン膜を構成すると平面構造しかとりえない。しかし、六員環に五員環を混在させることにより、はじめて曲面構造を形成することができる。Sjostrom 等が見出した格子像からは、グラフェンが大きく湾曲した構造が多数認められた。この湾曲した構造は、フラーレンと同じ形状であるため、このような湾曲構造をとる膜を Fullerene-like 膜と呼ぶようになった。このような湾曲した構造は、六員環だけでは構成できないので、Fullerene-like 膜でも五員環が存在すると考えられている。Sjostrom 等は、CN 膜の窒素濃度を増大させると Fullerene-like 構造が得ら

れると報告している。また、六員環の中のカーボンが 1 個窒素と置換しても平面構造を維持しているが、カーボンが 2 個置換されると五員環が導入され湾曲構造が実現されるモデルを提案している。さらに、相図から Fullerene-like 構造を得るために、2 項目を条件としている[25].

- 1) 基板温度は 150°C 以上.
- 2) 膜中窒素濃度は 17 %以上.

特に基板温度が低い場合には、アモルファスカーボン膜構造となり、ピュアカーボン膜においては、基板温度を増大させても Fullerene-like 構造を形成できないことが特徴である。

一方、2002 年に Hirono 等は、ECR スパッタリング法を用いた結晶性のカーボン膜を報告した[26]. 前述の Linkoping 大学の研究グループと大きく異なるのは、スパッタガスに窒素を使用せず、基板加熱も行わずにピュアカーボン膜、室温基板で結晶性のカーボン膜が得られたことである。さらに驚くべきことに、Hirono 等はこのカーボン膜においてダイヤモンドに匹敵する硬さを有し、ダイヤモンドより 19 桁電気伝導度が高いカーボン膜を形成した。すなわち、Hirono 等は、炭素材料の同素体の特性から考えると実現困難である事が予想される硬さと導電性が両立するカーボン膜の形成に成功した。室温において結晶性のカーボン膜を得られた理由は、基板に照射されるイオンアシスト量が UBMS 法のそれに比べて、1 桁高いことに起因している。この場合、表面の実効温度が高くなるため結晶化が容易に起こり、室温でも結晶性の膜が得られることを報告している。この膜の結合成分は、sp<sup>2</sup> 成分が主体であるため、グラファイトに近い導電性を示している。従来の研究されていた DLC 膜は絶縁性であるため、導電性のアプリケーションには適応できないが、ECR カーボン膜は導電性を有するため、電気化学電極など、電子デバイスなどの応用が期待された。従来、電気化学用電極としては、グラファイト系の GC(Glassy Carbon)電極が、広く用いられてきたが、2006 年以降、ECR スパッタカーボン膜は電気化学測定用の電極膜として応用され始めた。このように、ECR カーボン電極を用いる事により、電気

化学測定 of 測定領域が大きく拡大され、今後ますますこの電極を用いたアプリケーション開発が進むと思われる。

カーボン膜の温度特性を図 1.3-1 に示す。DLC 膜はホッピング伝導を示し、温度の増大とともに抵抗が緩やかに減少する、半導体的特性を示す。一方、ECR カーボン膜は、低温領域では、DLC 膜と同様に半導体的特性を示すが、温度が増大すると急激に抵抗が減少し、その後、電気抵抗は逆に増大する[27]。このように、温度の上昇とともに抵抗が増大する現象は、この温度領域のカーボン膜が金属的な特性を示していると考えられる。このように、ECR カーボン膜では、半導体的特性から金属的特性へ相転移を起こすことが分かる。従来、このような相転移現象はカーボン膜では知られておらず、このことは ECR カーボン膜が全く新規なカーボン材料であることを示している。このように、 $sp^2$  結合リッチの結晶性カーボン膜は、硬さと導電性を有するために、様々な分野への応用の可能性を持っている。

また、結晶性カーボン膜の機械的特性の応用研究として、耐熱性の保護膜への応用も挙げられる。カーボンの状態図を図 1.3-2 に示す。カーボンは 1 気圧、 $4000^{\circ}\text{C}$  の高温領域では、 $sp^2$  が安定相である。ta-C のように、 $sp^3$  結合リッチのカーボン膜は、高温領域では  $sp^3$  がグラファイト化をし、機械的特性が低下することが予想される。このように、 $sp^2$  結合リッチの結晶性カーボン膜は、機械的特性の応用面でも今後が期待される材料である。これまでのカーボン膜の研究は、 $sp^3$  結合リッチを目指して、機械的特性を向上させることが注目されてきた。しかし、 $sp^2$  結合リッチの結晶性カーボン膜には様々な応用が可能であり、今後のカーボン膜の研究は  $sp^3$  結合リッチのカーボン膜と同様に、 $sp^2$  結合リッチのカーボンも重要になることが予想される。

以上、カーボン薄膜の歴史的な経緯より、結晶性カーボン膜の基礎研究および応用研究を主に述べた。今後、カーボン薄膜が電子デバイス等の工業材料として有用的に活用するために、 $sp^2$  結合リッチの結晶性カーボン膜が期待される。

表 1.3-1 結晶性カーボン膜の歴史

西 暦 (年)	内 容
1994	H. Sjostrom (Linkoping University) UBMS による結晶性 CN 膜 (turbostratic Carbon) の成膜
1995	H. Sjostrom (Linkoping University) UBMS による Fullerenelike 構造の CN 膜の機械的特性
1999	Niklas. Hellgren (Linkoping University) UBMS による CN 膜の相図と Fullerenelike 構造への移行モデル
2002	Shigeru. Hirono (NTT AFTY) ECR による結晶性カーボン膜の電氣的・機械的特性
2002	廣野滋, 天沢敬生 : 日本応用磁気学会誌, 26, 823(2002) ECR カーボン膜の膜構造の解明
2003	Ken-i. Matsuda (NTT Basic Research Laboratories) ECR による結晶性カーボン膜の低温特性
2007	J. Jia (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ECR カーボン膜の電極特性
2008	N. Sekioka (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ECR ナノカーボンを用いた生体分子の検出
2008	D. Kato (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ECR ナノカーボンを用いた非標識 DNA 計測



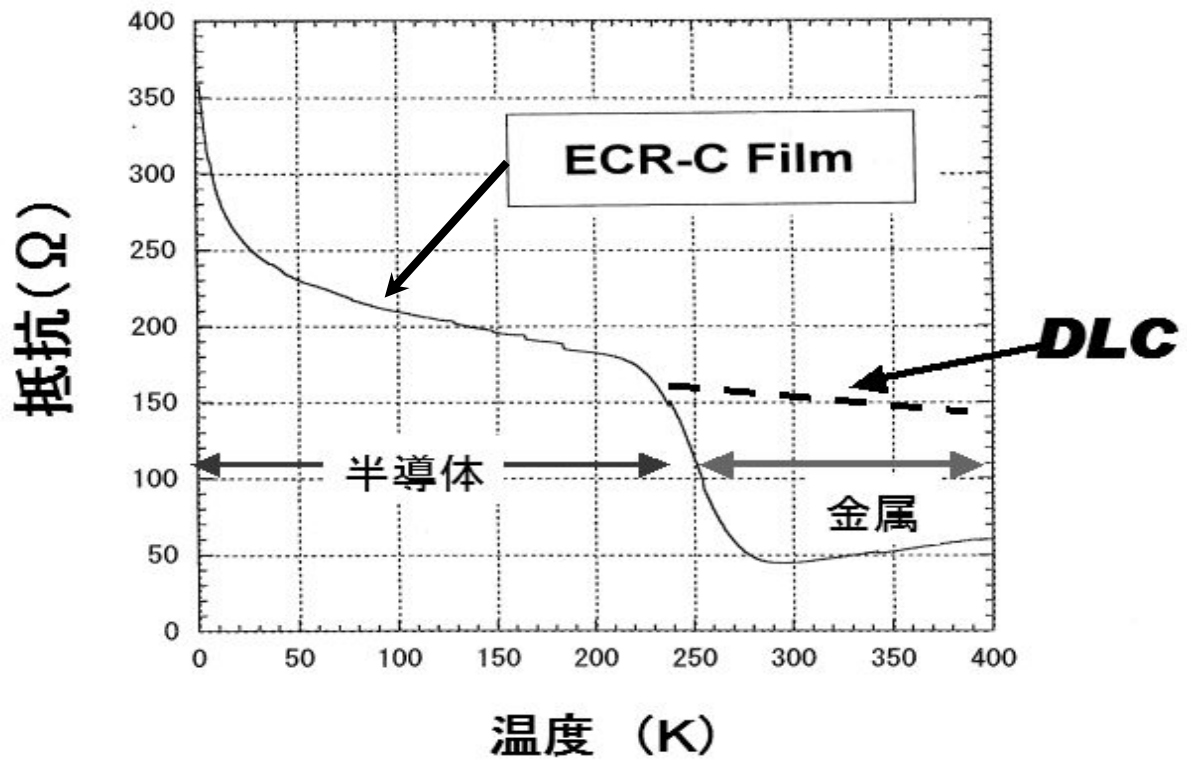


図 1.3-1 カーボン膜の温度特性

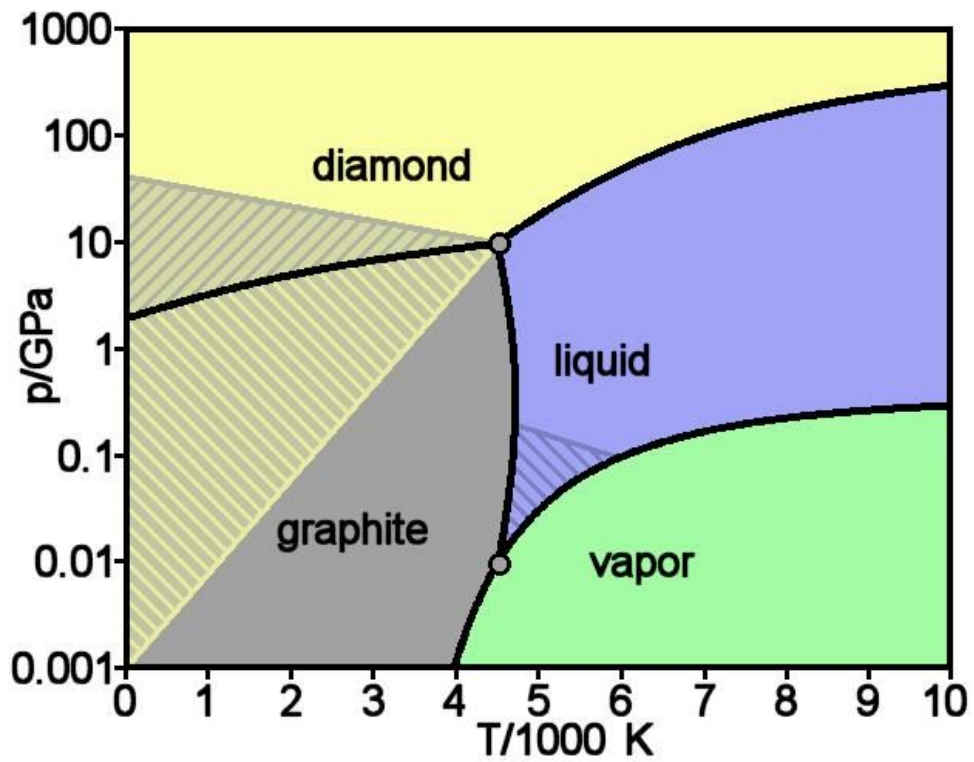


図 1.3-2 カーボンの状態図

## 1.4 本研究の目的

カーボン材料は、カーボン間の結合とその結晶構造に応じて、多様な機械的特性および電気的特性を示す。また、カーボンは他元素と組合せることによって、カーボン単体に比べてより多様な特性を示し、薄膜あるいはバルク材の形態で、様々な分野で用いられている。さらに、硬質カーボン膜の中でも、 $sp^2$  結合を主体とする結晶性カーボン膜は、高い耐熱性を示すことが期待され、保護膜材料や電子材料として、今後より多くの応用が考えられている。そこで、 $sp^2$  結合を主体とする結晶性カーボン膜と他元素を組合せて形成する方法に、RF スパッタリング法がある。しかしながら、RF スパッタリング法による金属-カーボン薄膜の成膜条件と基礎的特性の関係は、未だ十分に解明されていなく、不明な点は数多く残されている。

本研究の目的は、カーボン薄膜の分野において、カーボン中に貴金属および遷移金属のナノクラスタを分散させた薄膜の電気的および機械的特性、さらには、薄膜を熱処理したときの電気的および機械的特性、耐熱性を評価、考察および検討することにより、カーボン系薄膜の成膜条件と基礎的特性の関係および熱処理がカーボン薄膜の特性に及ぼす影響を明らかにし、耐熱性保護膜材料の工業的指針を計るものである。

具体的な研究方針は以下に示す。

- (1) 貴金属-カーボン薄膜の成膜条件とその基礎的特性の関係を明らかにする一環として、電気的および機械的特性について検討した。(第2章)
- (2) 遷移金属-カーボン薄膜の成膜条件とその基礎的特性の関係を明らかにする一環として、電気的および機械的特性について検討した。(第3章)
- (3) 貴金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響について検討した。(第4章)
- (4) 遷移金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響について検討した。(第5章)

## 参考文献

- [1] 稲垣道夫, 菱山幸宥 ; ニューカーボン材料, 技報堂出版株式会社 (1994)
- [2] 持田勲 ; 炭素材の化学と工学, 株式会社朝倉書店 (1990)
- [3] F. A. コットン, G. ウィルキンソン, P. L. ガウス ; 基礎無機化学, 培風館, 357 (1979)
- [4] S. Aisenberg and R. Chabot ; J. Appl. Phys., 42, 2953 (1971)
- [5] H. Vora and T. J. Moravia ; J Appl. Phys., 52, 6151 (1981)
- [6] H. Minagawa, I. Fujita and T. Hino ; Surf. Coat. Technol., 43-44, 813 (1990)
- [7] C. Judith Chu, Mark P. D'Evelyn, Robert H. Hauge and L. Margrave ; J. Mater. Res., 5, 2405 (1990)
- [8] Bachmann. P K., Leers D and Lydtin H ; Diamond Relat. Mater., 1, 12 (1991)
- [9] 大竹尚登 ; DLC の応用技術, シーエムシー, 1 (2007)
- [10] N. Sakudo, N. Ikenaga, H. Yasui and K. Awazu ; Thin Solid Films, 516, 4483 (2008)
- [11] H. Ronkainen, S. Varjus, J. Koskinen and K. Holmberg ; Wear, 249, 260 (2001)
- [12] 齊藤秀俊 ; DLC 膜ハンドブック, エヌ・ティー・エヌ, 9 (2006)
- [13] 吉澤徳子 ; 炭素, 194, 261 (2000)
- [14] 中東孝浩 ; 表面化学, Vol. 25, No. 2, 110-114 (2004)
- [15] Ali Erdemir and Christophe Donnet ; J. Phys. D: Appl. Phys. 39, R311–R327 (2006)
- [16] Y. Taki, T. Kitagawa and O. Takai ; Thin Solid Films, 304, 183 (1997)
- [17] Haruyuki Yasui, Makoto Taki, Yuuji Hasegawa and Shigeki Takago ; J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 53, No. 1 (2010)
- [18] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf ; Nature, 4471, 51 (1955)

- [19] P. S. DeCarli and J. C. Jamison ; Science, 133, 1821 (1961)
- [20] J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko ; J. Appl. Phys., 39, 2915 (1968)
- [21] S. P. Chanhan, J. C. Angus and N. C. Gardner ; J. Appl. Phys., 47, 4746 (1976)
- [22] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin ; J. of Cryst. Growth, 52, 219 (1981)
- [23] 坂本幸弘 ; 千葉工業大学博士学位論文 (1995)
- [24] H. Sjostrom, S. Stafstrom, M. Boman, and J. E. Sundgren ; Phys. Rev. Lett., 75, 1336 (1995)
- [25] N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, and J.-E. Sundgren ; Phys. Rev., B 59, 5162 (1999)
- [26] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita and R. Kaneko ; Appl. Phys. Lett., 80, 425 (2002)
- [27] Ken-i. Matsuda, Shigeru Hirono and Hideaki Takayanagi ; Physica, B 329-333, 1529 (2003)

## 第 2 章 貴金属－カーボン薄膜の電気的および機械的特性

### 2.1 緒 言

カーボン系薄膜は各種部品、デバイス等の保護膜をはじめ多様な分野で用いられており、現在もなお広く研究が進められている。例として、カーボン薄膜は磁気ヘッドと磁気ディスクに使われている。磁気ヘッドにおけるカーボン保護膜の役割は多様であり、保護膜はヘッド部材の摩耗防止、ヘッド部材を被覆することによる防食、ヘッド・記録媒体接触時の摩擦低減などの役割を果たしている[1]。カーボン膜の 1 種である DLC 膜は、主成分がカーボンから成る水素を含有したアモルファスの硬質膜であるが、導電性を示さず絶縁性であるため導電性のアプリケーションへの応用は困難である。一方、ECR スパッタリング法を用いた結晶性のカーボン膜は、ダイヤモンドに匹敵する硬さを有し、ダイヤモンドより 19 桁電気伝導度が高いカーボン膜である[2]。このようにカーボン系薄膜は、一方では高硬度・耐摩耗性を活かす方向で、他方では、その電気的性質を活かす方向など、カーボン薄膜に機能を付与する流れで研究・開発が求められている。

近年、カーボン系薄膜は、カーボン単体のみならずカーボンと他元素との組合せである金属をドーピングしたカーボン薄膜の応用が検討され、それらは金属をドーピングすることによりカーボン薄膜の密着性や耐摩耗性の向上を目的としている[3]。カーボンに金属をドーピングした薄膜は、工具用保護膜の密着層として用いられ[4]、さらに、Co をカーボン薄膜にドーピングしたグラニューラー磁気記録媒体[5]、Ni をカーボン薄膜にドーピングした電気化学センサ用電極材料[6]などの研究も進んでいる。これまで筆者等は、Ir をカーボン薄膜にドーピングすることによって、耐摩耗性が低下せずに電気伝導度が 20 倍増大することを見出してきた[7]。このように、金属をカーボン薄膜にドーピングすることにより、低抵抗かつ高硬度な薄膜を実現できると考えられる。

そこで、カーボン薄膜にドーピングする金属として貴金属に着目をした。貴金属は、電

気関係においても数多くの重要な部品材料として使用されている。一般に電気接点、スパークプラグ、ヒューズ、抵抗体、熱電対、センサおよび電池などに貴金属が使用されているが、いずれも装置の機能、信頼性を大きく左右する重要な部品である。これらの材料として、高級な貴金属が使われる理由は、貴金属が良好な導電材料としての資質が備わっていることに加えて、侵食性、耐熱性、耐アーク性、触媒性などの点で、数多くの優れた特性を持っているからである[8]。しかし、カーボン薄膜中にカーボンと固溶しない貴金属の金 (Au)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) のナノクラスタを分散させた薄膜は、未だ十分に解明されていない。

本研究では、貴金属-カーボン薄膜の成膜条件とその基礎的特性の関係を明らかにする一環として、RF スパッタリング法により Au, Pt, Pd をドーピングしたカーボン薄膜を成膜し、薄膜のモフォロジー、電気的および機械的特性の解明を目的とする。

## 2.2 実験方法

### (1) RF スパッタリング法による成膜方法

カーボン薄膜の形成方法は、RF スパッタリング法（以下、RF スパッタ法と記す）を用いた。RF スパッタ法は、高周波を用いてプラズマを発生させ、このプラズマを用いてスパッタリングを生じさせて薄膜を作製する方法である。

RF スパッタ装置（アネルバ株式会社製／SPF-332）の概略図を図 2.2-1 に示す。RF プラズマ発生原理は、低圧ガス中に置かれた二つの電極間に 50 kHz 以上の高周波電場を加えると、ガス中のわずかに存在する電子が高周波のエネルギーを受けて振動する。その電子がガス分子と衝突しながら高周波電場のエネルギーを吸収して、次第に加速される。そして、十分にエネルギーを得た電子がガス分子を電離させ、電子を放出する。その放出された電子もまた加速され、次々にガス分子を電離してガス分子をイオン化していきプラズマを発生させる[9]。

RF スパッタ法の原理は、RF プラズマ発生原理より、ターゲットと基板とが対称的に置かれている場合、プラスイオンは、両方を交互にたたき。そのためスパッタリング原子が基板に付着しても逆スパッタリングが起こり再びたたき出され、基板に薄膜は形成されない。そこで、基板側にマッチングボックス（タンク回路）、ターゲット側にブロッキングコンデンサを用いると基板側に到達した電子は回路に流れ、ターゲット側に到達した電子はコンデンサに蓄積されるため、ターゲットを負にバイアスさせることができる。結果的にプラスイオンがターゲットに引き付けられスパッタリングを生じさせることができる。RF スパッタ法の利点は、高周波励起により放電ガスの圧力が直流二極の場合よりも低く  $10^{-2}$  Pa 程度でも放電が起こることである。さらに RF スパッタ法の原理より高周波を用いるため、絶縁物のターゲットにおいてもスパッタが可能であることが挙げられる[10]。

カーボン薄膜への金属ドーピング方法は、単一カソード方式を用いた。同時スパッタの概略図を図 2.2-2 に示す。単一カソード方式は、図 2.2-2 に示すようにドーピング材

料の微小ペレットをターゲット上に載せ、その全体での占有面積を変化させることにより組成比を制御できる。この方式の場合、装置に特別な仕様を施す必要もなく、非常に簡単である。また、平板ターゲットを用いることにより、金属ドーピングを容易に行うことが可能である[11]。

次に、本研究にて行った RF スパッタ法の成膜条件について説明する。本研究では、ノンドーピングカーボン薄膜と Au, Pt, Pd を用いた貴金属ドーピングカーボン薄膜（以下、貴金属-カーボン薄膜と記す）を作製した。カーボンターゲットはφ92 mm の焼結カーボンを用いた。金属ドーピングには金属ペレットを用い、カーボンターゲット面積と金属ペレットの総面積比を変化させ金属ドーピング濃度を制御した。基板には、シリコン基板（B ドーピング p 型、比抵抗：0.1~100 Ω・cm）のカット片を用いた。成膜条件を表 2.2-1 に示す。成膜手順は、基板温度 200 °C の調整と同時に 40 分間のベーキングを行った後、チタンによるプリスパッタを 30 分間行った。2 時間経過後に真空度が飽和し、到達真空度は約  $5.0 \times 10^{-6}$  Torr となる。その後、チタンおよびカーボンによるプリスパッタを各々 30 分間行い、各条件において成膜を行った。

表 2.2-1 成膜条件

スパッタ内容	到達真空度 (Torr)	Ar ガス圧 (Torr)	Ar 流量 (SCCM)	実効波 (W)	スパッタ時間 (min)
プリスパッタ	$5.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-2}$	13	200	30
成 膜	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-2}$	13	150	12



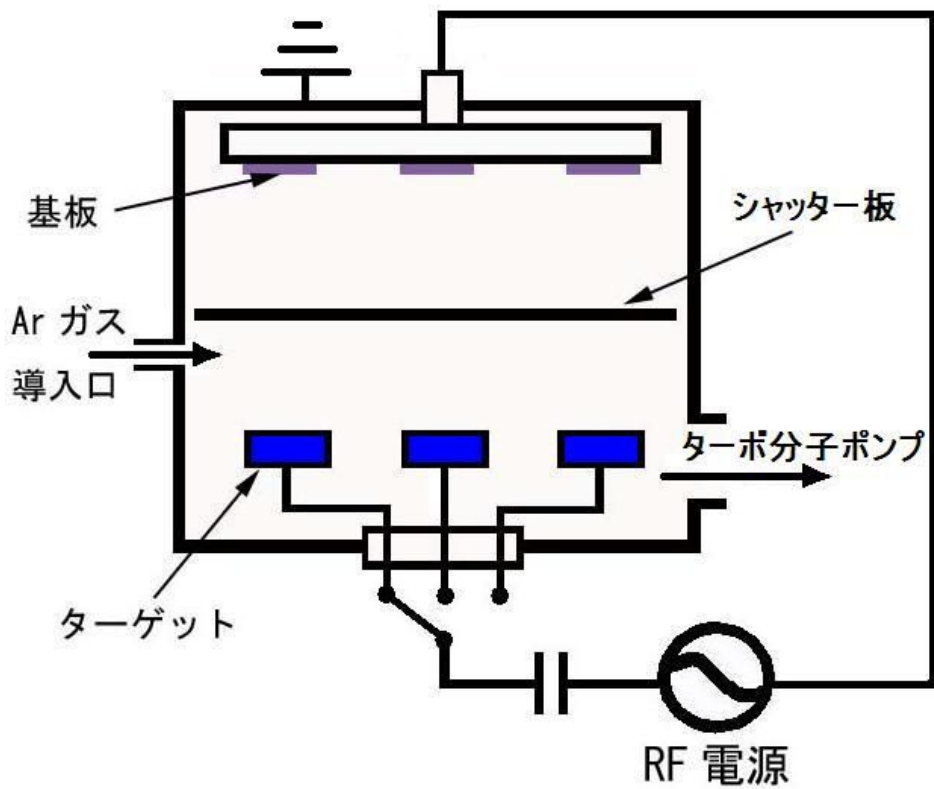


図 2.2-1 RF スパッタ装置の概略図

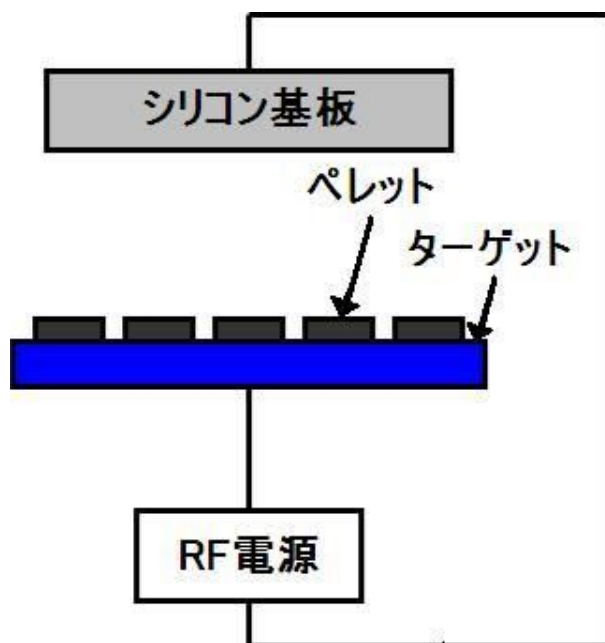


図 2.2-2 同時スパッタの概略図

## (2) 金属ドーブ濃度推定方法

同じ加速電圧で Ar<sup>+</sup>イオンをカーボンと金属に衝突させても、スパッタされる原子数は異なる。すなわち、元素によりスパッタ率は異なる。もし、カーボンと金属でスパッタ率が同一であれば、ターゲットの面積比を薄膜の組成に対応させることができる。しかし、実際にはスパッタ率が異なるので、ターゲットの面積比を用いて組成を推定することはできない。カーボンターゲットと金属ターゲットからスパッタされた原子の比が求めれば、組成を決められるので、ターゲットの面積にスパッタ率を掛けた値の比をとることにより、スパッタされた原子の比、すなわち組成を推定することができる。

カーボンと金属のスパッタ率をそれぞれ  $\eta_C$ ,  $\eta_M$ , またカーボンと金属のターゲットの面積をそれぞれ  $S_C$ ,  $S_M$  とする。組成比  $C$  は

$$C = \frac{S_M \eta_M}{(S_C - S_M) \eta_C + S_M \eta_M} \quad (2.2-1)$$

より求めることができる。この組成比を求めるには、スパッタ時の Ar<sup>+</sup>イオンの加速電圧とその電圧におけるカーボンと金属のスパッタ率が必要となる。カーボンと各金属のスパッタ率の A<sup>+</sup>イオン加速電圧依存性の関係を図 2.2-3, 図 2.2-4, 図 2.2-5, 図 2.2-6 に示す[12]。これらのスパッタ率は、加速電圧が最大 600 V までの報告となっている。本研究に用いる RF スパッタ装置では、1~1.5 kV の加速電圧を要するため、600 V 以上のスパッタ率が必要となる。しかし、600 V 以上のデータが得られないため、計算に用いたスパッタ率は、実際の加速電圧に最も近いと予想される 600 V の値でスパッタ率を近似した。本研究における各スパッタ率は、カーボン:0.11, Au:2.77, Pt:1.57, Pd:2.39 とし、カーボンターゲットは  $\phi 92$  mm の焼結カーボンを用いた。

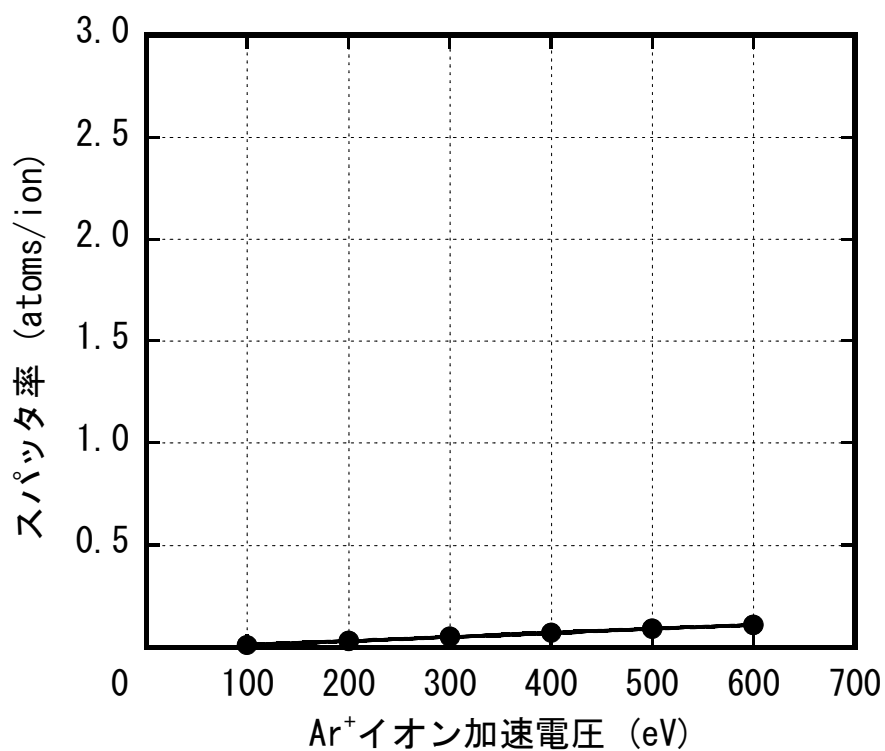


図 2.2-3 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧とカーボンスパッタ率の関係

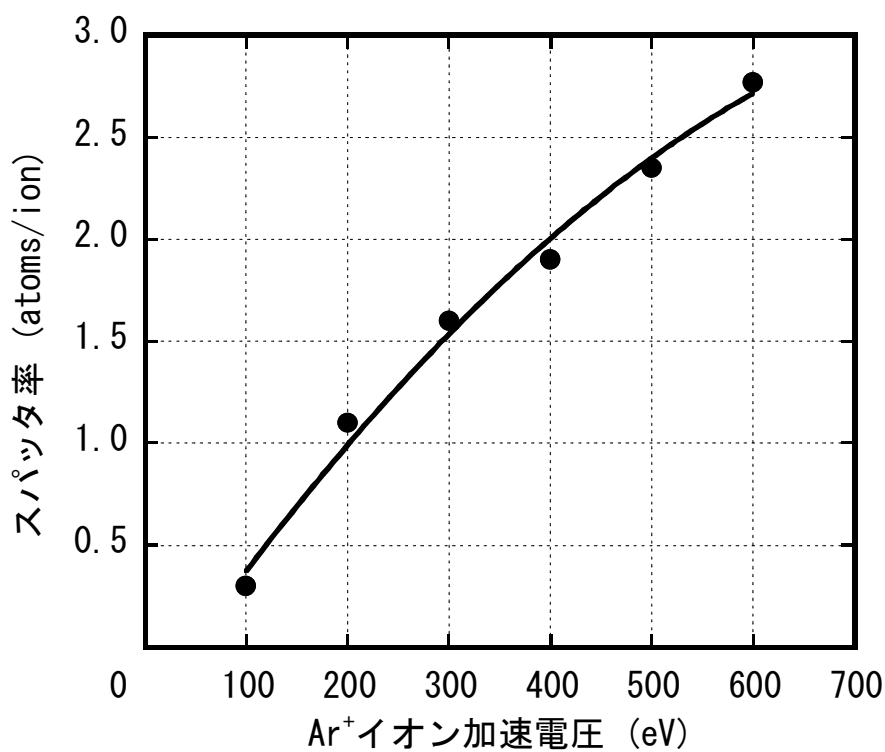


図 2.2-4 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Au スパッタ率の関係

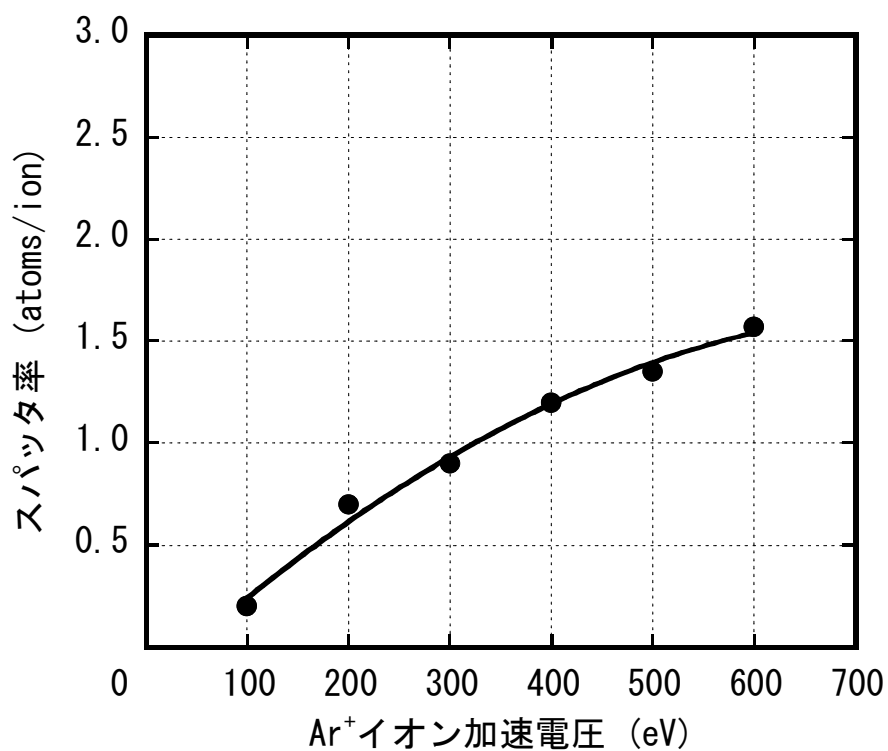


図 2.2-5 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Pt スパッタ率の関係

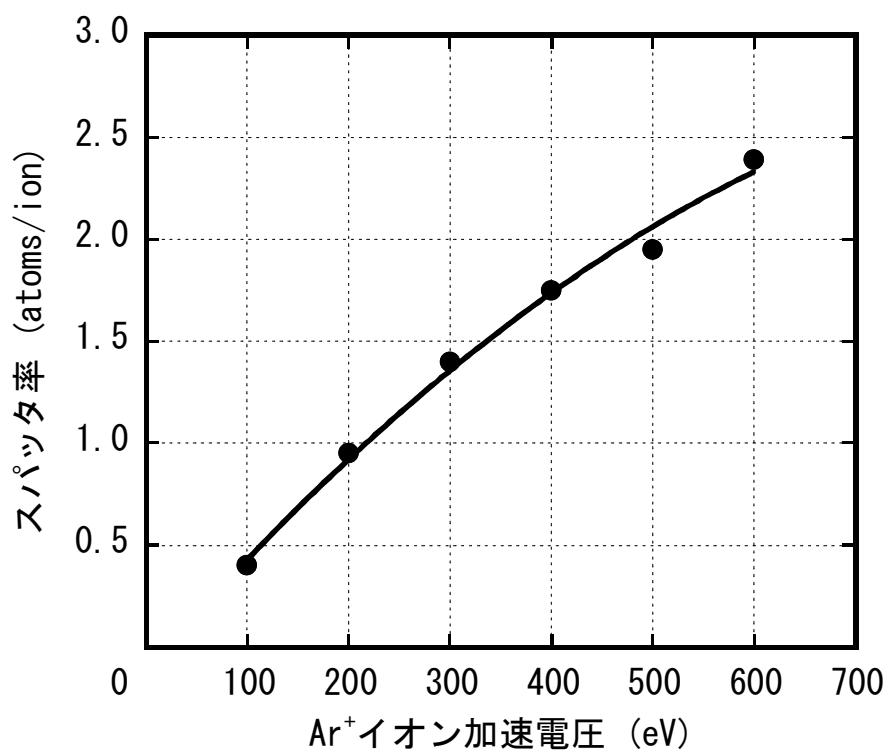


図 2.2-6 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Pd スパッタ率の関係

### (3) オージェ電子分光法による金属ドーパ濃度測定

カーボン薄膜中の金属ドーパ濃度測定は、オージェ電子分光分析装置（日本電子株式会社製/JAMP-7100）を用いた。オージェ電子分光法は代表的な表面分析装置の一つであり、固体表面から数 nm の深さ領域に関する局所領域分析に用られる。

オージェ電子の発生原理を図 2.2-7 に示す。オージェ電子は図 2.2-7 に示される機構によって真空中に放出される二次電子である。入射プローブとして、電子、光、イオンなどの粒子線が試料にあたった場合、図 2.2-7 に示すように試料の内殻準位(K 殻：エネルギー準位： $E_K$ )に空準位ができる。そして、この空準位を埋めようとして、上のレベル(L1 殻：エネルギー準位： $E_{L1}$ )に存在する電子が落ちる。このときに生じるレベル間のエネルギー差( $E_K - E_{L1}$ )は特性 X 線として放出されるか、または他の  $L_{2,3}$  殻電子(エネルギー準位： $E_{L_{2,3}}$ )に与えられ、その電子がオージェ電子として原子外に放出される。すなわち、原子のある内殻準位に空孔が生じたとき、特性 X 線およびオージェ電子放出がおこる確立を、それぞれ  $\omega_X$ ,  $\omega_A$  とすると  $\omega_X + \omega_A = 1$  となる。このオージェ電子が放出される過程を KLL オージェ遷移、放出された電子を KLL オージェ電子という。このときオージェ電子のエネルギー  $E_A$  は

$$E_A = E_K - E_{L1} - E_{L_{2,3}} - \phi \quad (2.2-2)$$

と表すことができる。ここで  $\phi$  は仕事関数である。オージェ電子のエネルギー  $E_A$  は分光器の中の運動エネルギーとして測定されるが、通常の測定では試料と分光器は同電位にありフェルミ準位は一致している。したがって、分光器で測定される電子の運動エネルギーは、図 2.2-7 に示すように分光器の仕事関数を考慮した値となる。オージェ遷移にはこのほかに LMM, MNN などの遷移がある。式(2.2-2)に含まれるエネルギー準位の値は元素によって固有の値であるため、オージェ電子のエネルギーも元素固有の値となる。したがって、試料から放出されるオージェ電子のエネルギー値を測定することにより、物質中の元素の同定ができ、また、強度を測ることによって作製されたカーボン薄膜の金属ドーパ濃度が得られる[13], [14]。

次に、本研究にて行ったオージェ電子分光法の測定条件について説明する。加速電

圧は 5 kV，照射電流は約  $5 \times 10^{-7}$  A とし，試料を 30 度に傾斜させイオンガンによる 30 秒間のエッチングを行い，試料表面のコンタミネーションを除去する．その後，試料を 45 度に傾斜させ定量分析を行った．

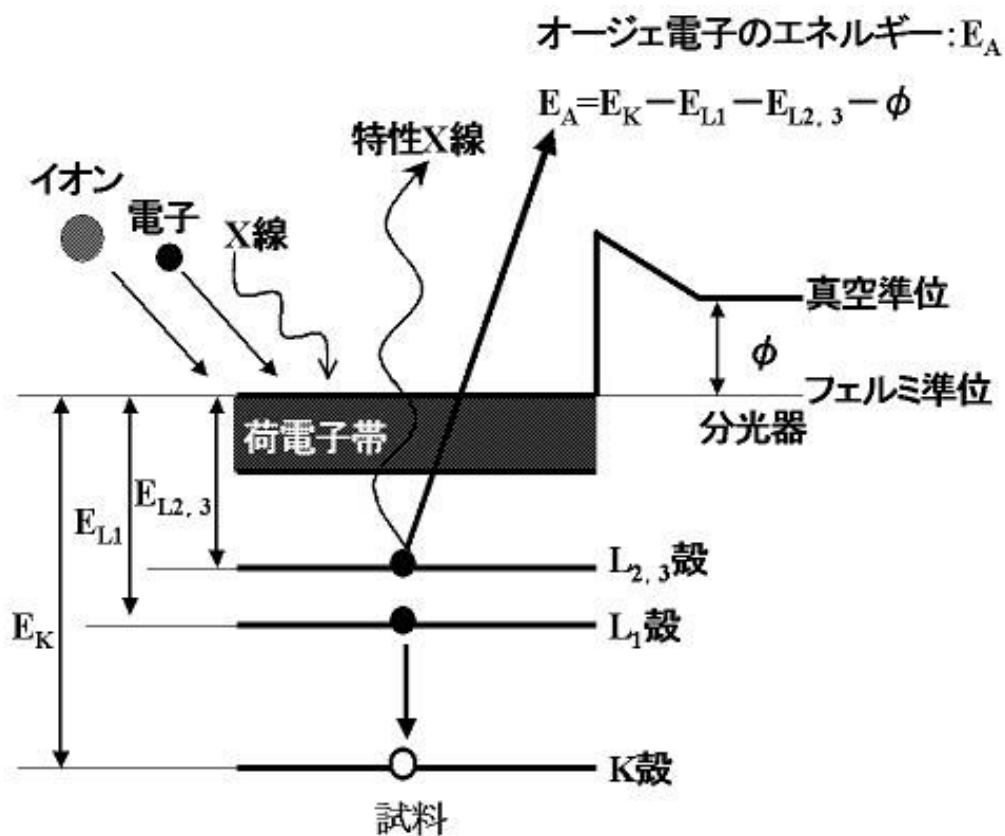


図 2.2-7 オージェ電子の発生原理

#### (4) 4端子抵抗測定法による比抵抗測定

カーボン薄膜の比抵抗は、4端子抵抗測定法により抵抗値を測定し求めた。4端子抵抗測定法は、測定用リードの抵抗分や被測定抵抗と測定用リードとの接触抵抗分の影響をなくして抵抗値を測定できる。しかし、比抵抗を求めるとなると試料の長さや断面積の測定を必要とするが、試料が薄膜の場合、他の方法によってその膜厚が分かる時の比抵抗測定には、4端子抵抗測定法の1種である4探針抵抗測定法が簡便である。

4探針抵抗測定法の原理を図2.2-8に示す。先の尖った4本の金属針を直線状に並べて、これを試料面に突き立てる。外側の2本の針に定電流電源をつないで、この間に定電流を流す。一方、内側の2本の針には内部抵抗の大きい電圧計をつないで、この間の電位差を測定する。試料の抵抗率は測定された電流  $I$  と電圧  $V$  から

$$R_s = C \times \left( \frac{V}{I} \right) \quad (2.2-3)$$

と与えられる。Cは補正因子(Correction Factor)と呼ばれ、試料の形状によって定まる定数で、計算によって求められる。薄膜試料の場合には、試料の厚さ  $d$  が探針間の距離  $S$  に比べてずっと小さく、試料の拡がり  $S$  に比べて圧倒的に大きいので、

$$C = \frac{\pi}{\ln 2} \quad (2.2-4)$$

となる。試料の比抵抗  $\rho$  は、4探針抵抗測定法により求められたシート抵抗値  $R_s$  と原子間力顕微鏡により測定した膜厚  $Z$  により下記のように求められる。

$$\rho = R_s \times Z \quad (2.2-5)$$

なお、探針が試料端から  $10S$  以上離れていなければ式(2.2-5)は成立しない[15], [16]。

次に、本研究にて行った4探針抵抗測定法の測定条件について説明する。探針は曲率半径：150  $\mu\text{m}$ 、針間：1 mm のタングステンカーバイトを用い、測定時の測定圧力は0.49 Nとした。また、測定時の雰囲気は、温度  $20 \pm 5$   $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $35 \pm 5$  %にて行った。

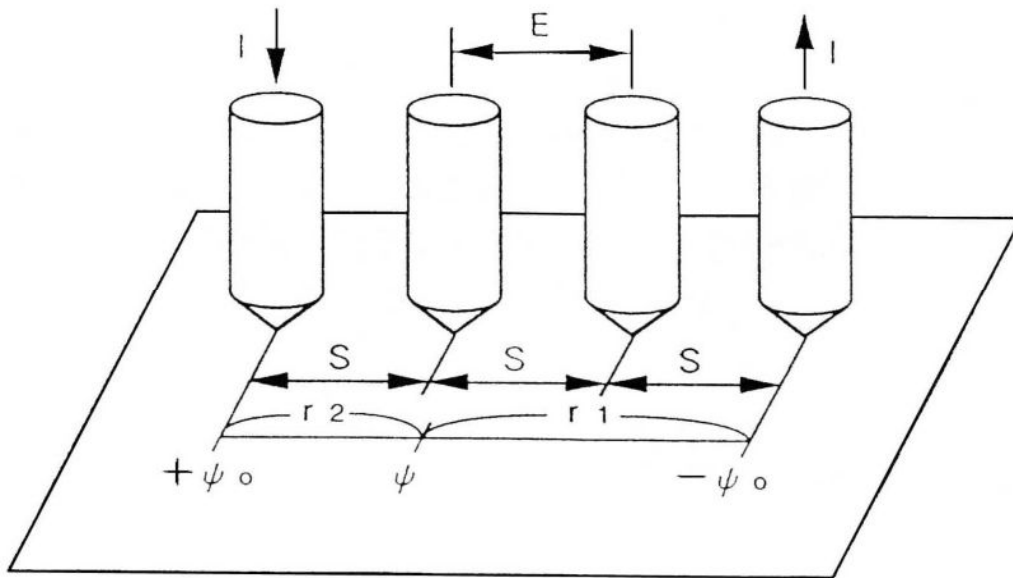


図 2.2-8 4 探針抵抗測定法の原理



## (5) 原子間力顕微鏡の原理

原子間力顕微鏡（以下，AFM(Atomic Force Microscope)と記す）は，材料表面の nm オーダーにおける形状および物性を測定する装置である．AFM と同じく材料表面の形状および物性を測定する装置として，走査型トンネル顕微鏡（以下，STM(Scanning Tunneling Microscopy)と記す）がある．STM は，試料表面と探針間のトンネル電流を用いて表面形状を走査する装置であるため，金属や半導体のような導電体の電気的情報しか得られないという制限があり，絶縁体の観察が不可能である．一方，AFM は酸化した金属や半導体表面の測定および STM では測定できない絶縁体の表面でも高分解能で観察が可能のため，材料物性評価や微少寸法計測，プロセス加工評価などに応用されている．

AFM の表面形状測定原理を図 2.2-9 に示す．カンチレバー先端の鋭く尖った探針をサンプルに超軽荷重で押しつけると，探針，サンプル間に引力，斥力が働く．そのため，カンチレバーは微小にたわむ．このカンチレバーを用いてサンプルの微小面積を走査するとサンプル表面の凹凸に従い，カンチレバーのたわみ量に変化していく．そのたわみ量の変化をコンピュータにより画像化し，サンプル表面のナノメートルオーダーの凹凸を観察することができる．また，測定モードには探針をサンプルに接触させるコンタクトモード，非接触で測定するノンコンタクトモード，サンプルを探針でタッピングして測定するタッピングモードなどがある．コンタクトモードは，表面形状や材料の摩擦力などの測定に適している．ノンコンタクトモードは，材料と探針間に働くファンデルワールス力の測定，材料の吸着力や電気的特性，磁気特性の測定，非接触のため非破壊試験が可能という特徴がある．タッピングモードは，破壊されやすい生体材料の測定や他モードよりも精密な測定が可能という特徴をもつ．

カンチレバーの変位量を測定する方法は，光てこ方式，光干渉方式，臨界角方式がある．光てこ方式は，カンチレバーからの反射光を 2 分割もしくは 4 分割ダイオードにより検出し，カンチレバーの変位を求める方法である[17]．光干渉方式は，光ファイバ中に伝播してきた単一波長のレーザが光ファイバ端面で反射された光と，カンチ

レバーからの反射光との波長の干渉を利用してカンチレバーの変位を求める方法である。臨界角方式は、対物レンズと臨界角プリズムを使った光学系である[18]。

本研究で用いた AFM (オリンパス株式会社製/NV2000) の変位測定方式である臨界角プリズム光変位センサについて説明する。臨界角プリズム光変位センサの概略図を図 2.2-10 に示す。レーザダイオードから出力されたレーザ光は、偏光されカンチレバー背面に照射される。カンチレバーの背面で焦点を結んだレーザ光の反射光を 2 個の臨界角プリズムで受けて、各々のプリズムからの出射光を 2 個の 2 分割フォトディテクタ(A・B および C・D)で検出する。センサとカンチレバーの空間的關係については、2 個の 2 分割フォトディテクタ受光面の分割軸(Y 方向)に対してカンチレバーの長手方向を合致させる配置となっている。フォトディテクタ出力 F は

$$F = \frac{(A-B)+(C-D)}{A+B+C+D} \quad (2.2-6)$$

と表すことができる。AFM 測定では試料を X 方向に走査し、カンチレバー Z 方向のたわみ(AFM 信号)を 2 個の 2 分割フォトディテクタ出力から式(2.2-6)により、カンチレバー長手方向のねじれと分離して検出し、カンチレバーのたわみを一定に保つようにフィードバック回路で制御する[19]。すなわち、サンプル表面の凹凸によりサンプルを上下移動させる。その移動には 3 次元アクチュエータ(スキャナ)を用いており、その移動量はスキャナに加えた電圧で見積もることができる。したがって、スキャナに加えた電圧値により、サンプルの表面凹凸を測定できる。また、この臨界角プリズム光変位センサはカンチレバー背面へのレーザ集光に光学顕微鏡の対物レンズを使うことができるため、光路を分割することにより、センサ系の光軸と同一の光学系で光学顕微鏡像を観察することが可能である。このようなセンサ・光学顕微鏡観察の光学系と PZT アクチュエータのパルス駆動によるマイクロステップ XY ステージ技術を組み合わせることにより、本装置は AFM 測定を行いたい箇所へ光学顕微鏡で観察しながら容易かつ高精度に試料の位置決めができる特徴をもつ[20]。

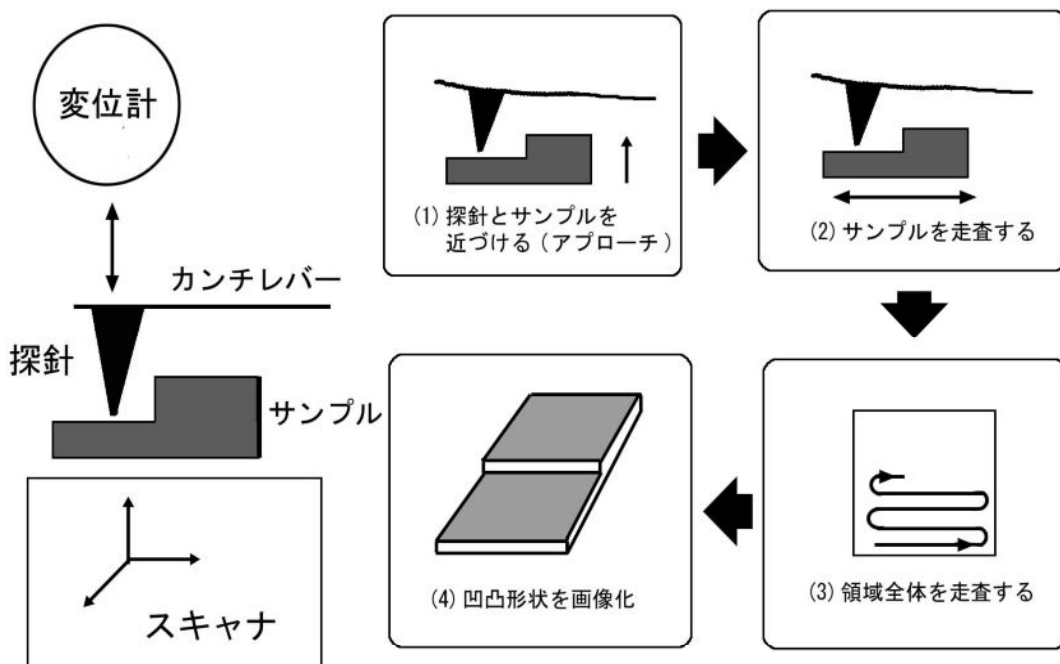


図 2.2-9 AFM の表面形状測定原理

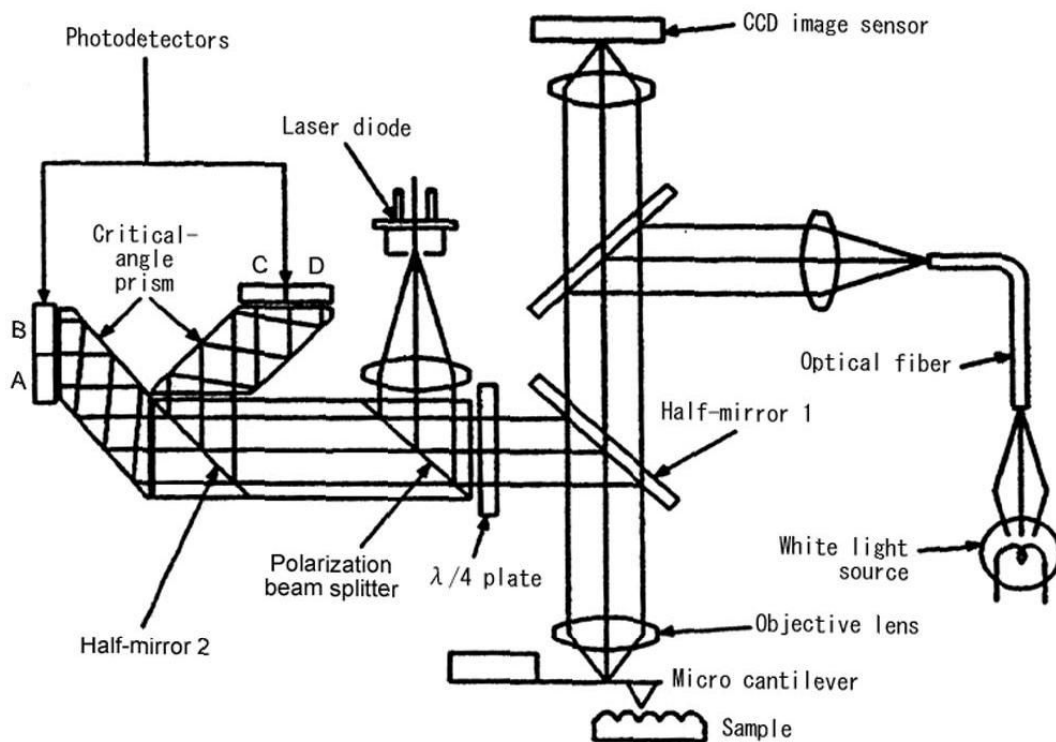
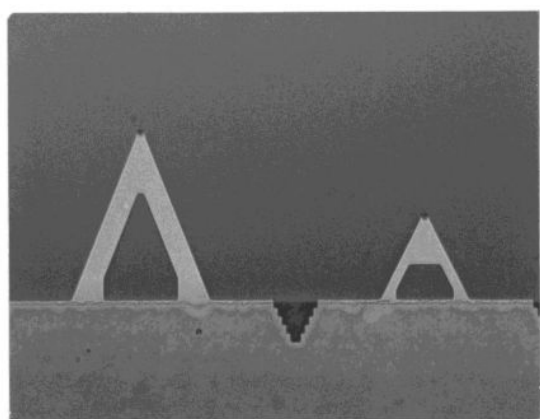


図 2.2-10 臨界角プリズム光変位センサの概略図

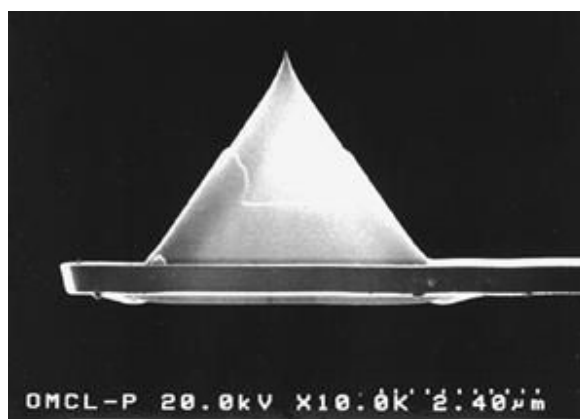
## (6) AFM による表面形状測定

カーボン薄膜の膜厚測定および表面形状観察は AFM を用いた。AFM の探針は、窒化シリコンマイクロカンチレバー（オリンパス株式会社製／OMCL-TR800PSA-1）を用いた。探針の形状を図 2.2-11 に、探針の仕様を表 2.2-2 に示す。本研究では、膜厚測定および表面形状観察においてレバー長の短い 100  $\mu\text{m}$  の探針を使用した。また、膜厚測定と表面形状観察の測定条件を表 2.2-3 に示す。



100  $\mu\text{m}$

(a) Triangular Cantilever



2.4  $\mu\text{m}$

(b) カンチレバーの SEM 像

図 2.2-11 探針の形状

表 2.2-2 探針の仕様

形式番号	探針形状	長さ ( $\mu\text{m}$ )	ばね定数 (N/m)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	探針長 ( $\mu\text{m}$ )	先端曲率半径 (nm)
OMCL-TR 800PSA-1	Pyramidal	100	0.57	0.4	2.9	< 20
		200	0.15			

表 2.2-3 測定条件

測定内容	走査範囲 ( $\mu\text{m}^2$ )	走査速度 (sec/line)	走査ライン (line)	荷重 (nN)
表面形状観察	1 × 1	1	256	40
膜厚測定	30 × 30	1	256	40

## (7) AFM による表面粗さ測定

カーボン薄膜の表面粗さ測定は AFM を用いた。表面粗さ測定は、試料表面を低荷重にて走査し線粗さ解析を行った。この粗さ曲線解析では、粗さ曲線の中心線平均値（以下、Ra と記す）と粗さ曲線の十点平均値（以下、Rz と記す）の 2 種類の値を求め比較を行った。

Ra は粗さ曲線の標高の絶対値の平均値を表し、

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad (2.2-7)$$

より求められる。ただし、粗さ曲線の長さを L、粗さ曲線を  $y=f(x)$  とする。

Rz は粗さ曲線の上位 5 位までの山頂高さ Pn の平均と、上位 5 位までの谷底 Vn の平均値の間隔を表し、

$$Rz = \frac{\sum_{n=1}^5 Pn + \sum_{n=1}^5 Vn}{5} \quad (2.2-8)$$

より求められる。ここでの 1 つの山頂とは周囲が平均線以下か、粗さ曲線の端となっている領域の最も高い点を指す。つまり、平均線の上に突き出した島のような領域の最高地点を山頂とし、谷底はその逆となる。

## (8) AFM スクラッチ摩耗試験による摩耗特性評価

カーボン薄膜の摩耗特性は、AFM スクラッチ摩耗試験にて評価した。AFM スクラッチ摩耗試験の模式図を図 2.2-12 に示す。AFM スクラッチ摩耗試験は、ダイヤモンド探針を用いて試料に対し、高荷重で走査することにより試料表面に摩耗痕を形成し、その摩耗痕の形状測定をする。そして、摩耗痕の深さを摩耗特性とするものであり、探針の切断作用による薄膜の耐久性、すなわち耐アブレシブ摩耗特性の評価に相当する。AFM スクラッチ摩耗試験の利点は、他の摩耗特性評価試験と比較して低荷重条件の摩耗特性の評価が可能という点が挙げられる。また、10～40 nm のカーボン薄膜の摩耗特性評価が行われており、膜厚の 1/5 以下の摩耗深さであれば、薄膜固有の摩耗特性評価が可能である[21]–[25]。

次に、本研究にて行った AFM スクラッチ摩耗試験の測定条件について説明する。高荷重の場合、カンチレバーのたわみはセンサの検出できる範囲を超えてしまうため、カンチレバー位置微調整用の積層圧電体（積層型 PZT アクチュエータ）の感度とばね定数を用いて、押し込んだカンチレバーの変位を推定し、積層圧電体に電圧を印加することにより荷重を設定した。本研究の測定条件における荷重は、摩耗痕形成（スクラッチ）荷重（高荷重）を 40  $\mu\text{N}$ 、形状観察荷重（低荷重）を 2  $\mu\text{N}$  とした。スクラッチ時の走査は、走査領域：1  $\times$  1  $\mu\text{m}^2$ 、走査速度：0.1 sec/line、走査ライン：256 line、ピッチ（走査ライン間隔）：約 4 nm として、2 回走査を行った。形状観察時の走査は、走査領域：5  $\times$  5  $\mu\text{m}^2$ 、走査速度：0.5 sec/line、走査ライン：256 line、ピッチ：約 20 nm として走査を行った。摩耗深さ測定は、スクラッチ時の 1  $\times$  1  $\mu\text{m}^2$  の走査領域における摩耗痕の深さを 5 箇所測定し、その平均を摩耗深さとした。

AFM の探針は、ダイヤモンド探針の付いた一枚ばねカンチレバー（アダマンド工業株式会社製/V-08-0040-0A）を使用した。ダイヤモンド探針の SEM 像を図 2.2-13 に示す。ダイヤモンド探針はステンレスの板ばねに接着されており、探針の形状は三角錐（テトラヘドラル）である。探針の先端曲率半径は、これまでの AFM スクラッチ摩耗試験より、70～80 nm 程度が明瞭な摩耗痕を形成する上で最も適していることが

分かっているため、曲率半径約 70 nm の探針を使用した。

また、探針のばね定数  $k$  は

$$k = \frac{E b t^3}{4 l^3} \quad (2.2-9)$$

として求めた。ここで、 $E$ ：ヤング率， $b$ ：幅， $t$ ：厚さ， $l$ ：長さである。

そして、カーボン薄膜の摩耗特性は、レファレンスカーボン薄膜との相対摩耗量（スクラッチ深さ）を用いて評価を行った。これは、ダイヤモンド探針の摩耗による先端曲率半径に変化が生じた場合において、摩耗痕形成の誤差を防ぐためである。相対摩耗量の定義は

$$\text{相対摩耗量} = \frac{\text{評価試料の摩耗深さ}}{\text{レファレンスカーボン薄膜の摩耗深さ}} \quad (2.2-10)$$

として求めた。ここで、レファレンスカーボン薄膜は、**ECR** スパッタリング法を用いて作製したカーボン薄膜である。

また、ノインデンテーション評価法と比較した場合、**AFM** スクラッチ摩耗試験におけるスクラッチ深さ 2 nm の硬度は、20 GPa の硬度を示していると推論する。



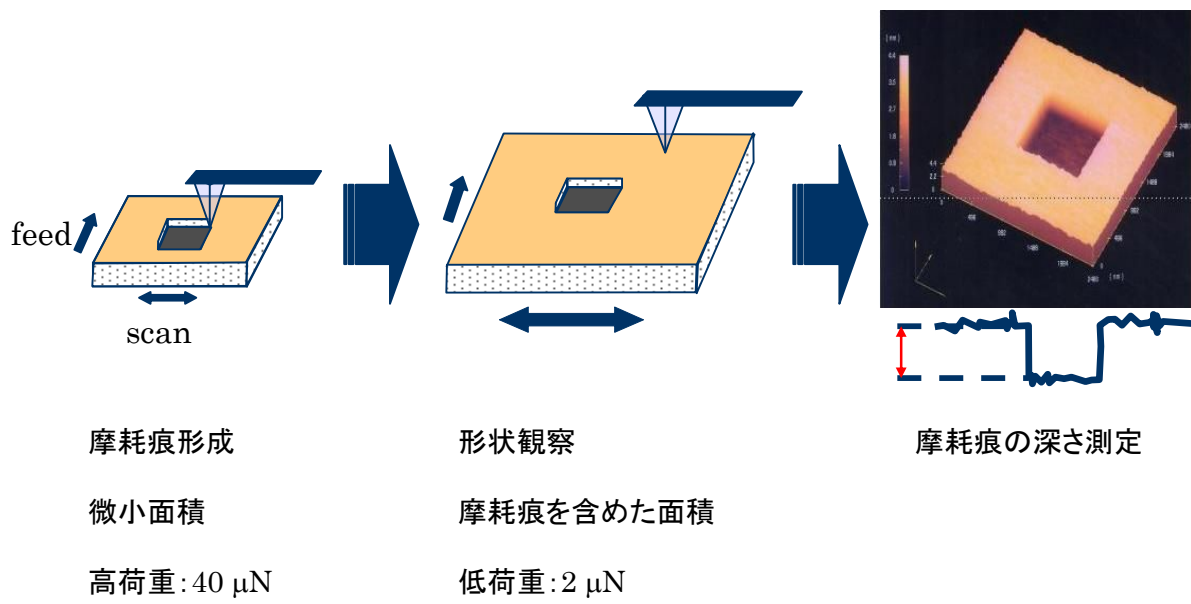


図 2.2-12 AFM スクラッチ摩耗試験の模式図

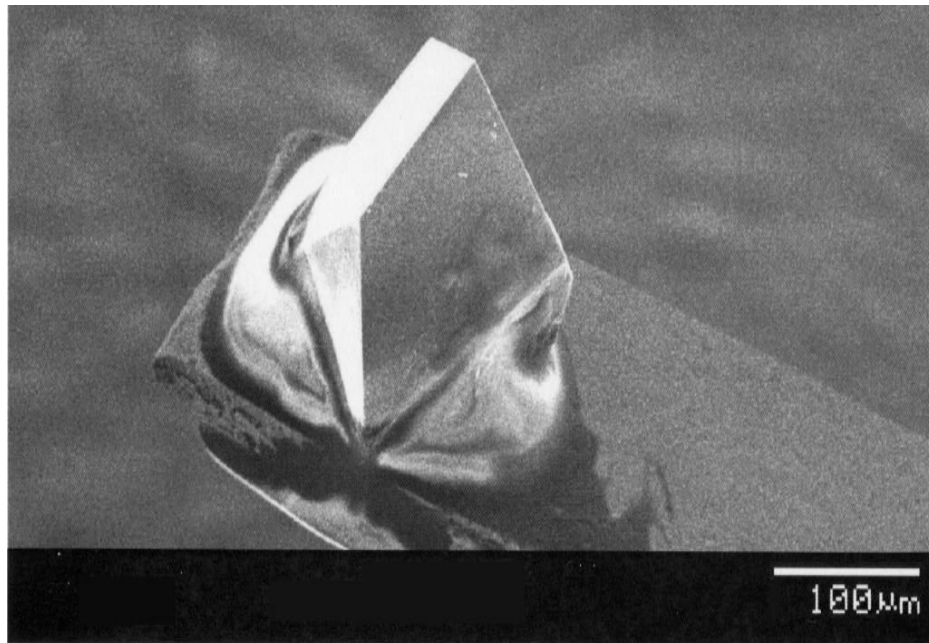


図 2.2-13 ダイヤモンド探針の SEM 像

## (9) X線光電子分光法によるカーボン結合状態解析

カーボン薄膜のカーボン結合状態解析は、X線光電子分光法（以下、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)と記す）を用いた。XPS（日本電子株式会社製/ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)）は代表的な表面分析装置の1つであり、固体の表面から数 nm の深さ領域に関する元素分析および化学結合状態分析に用いられる。また、Ar イオンでエッチングすることにより、最表面の酸化膜等の汚染物を除去した面やサブミクロンオーダーまでの深さ方向分析が可能である。

X線による光電子放出の原理について説明する。XPSの概略図を図2.2-14に示す。高真空中で固体試料表面に特定エネルギーのX線（AlK $\alpha$ 線またはMgK $\alpha$ 線）を照射すると、光電効果により試料から電子（光電子）が放出される。これをアナライザーに導き、電子の運動エネルギーで分けてスペクトルとして検出する。光電子は深い領域からも放出されるが、試料表面に到達するまでに非弾性散乱により運動エネルギーを失うため、ピークとしては検出されず、スペクトルのバックグラウンドとなる。非弾性散乱せずに試料表面から脱出した数 nm の深さ領域の光電子のみがピークとして検出され、分析に用いられる[26]。

発生した光電子の運動エネルギー $E_k$ は

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (2.2-11)$$

と求められる。ここで、 $h\nu$ ：照射したX線のエネルギー、 $E_b$ ：試料中における放出した電子の結合エネルギー、 $\phi$ ：試料の仕事関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の比較がしやすいので、式(2.2-11)は

$$E_k = h\nu - E_b \quad (2.2-12)$$

となる。観測される電子のエネルギー分布は物質の内殻や荷電子帯の情報を持っている。すなわち、AlK $\alpha$ 線およびMgK $\alpha$ 線の単色光源などを用いて $h\nu$ を一定とすれば結合エネルギー $E_b$ を求めることができる。各軌道の電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるので、 $E_k$ を測定することにより、容易に元素の同定が可能である。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している原子のまわりの状態によって、

その値がわずかに変化する。その変化量を測定することにより元素の結合状態分析が可能である。検出可能な元素は Li から U まで。検出限界は元素によって異なるが、0.1 %程度である[27]。

次に、本研究にて行った XPS 測定の測定条件について説明する。本研究では X 線源に MgK $\alpha$  線を使用し、加速電圧 12.0 kV, エミッション電流 15.0 mA で測定した。C1s スペクトルを得るため 280 eV から 295 eV までのナローズキャンを行い、波形分離を行った。C1s スペクトルの波形分離を図 2.2-15 に示す。スペクトルの横軸は電子の結合エネルギー (Binding Energy) で表示される。ここで、各結合成分の結合エネルギーは、C-Csp<sup>2</sup> 結合成分:284.5 $\pm$ 0.5eV, C-Csp<sup>3</sup> 結合成分:285.5 $\pm$ 0.5eV, C-O 結合成分 : 292.0 $\pm$ 0.5eV とした。

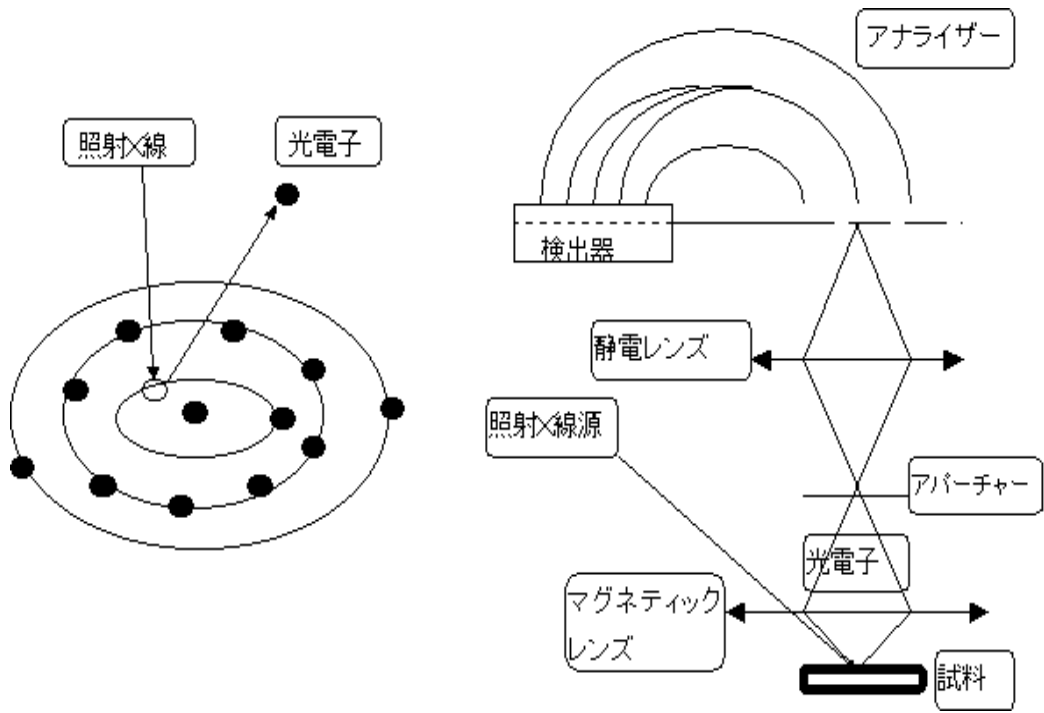


図 2.2-14 XPS の概略図

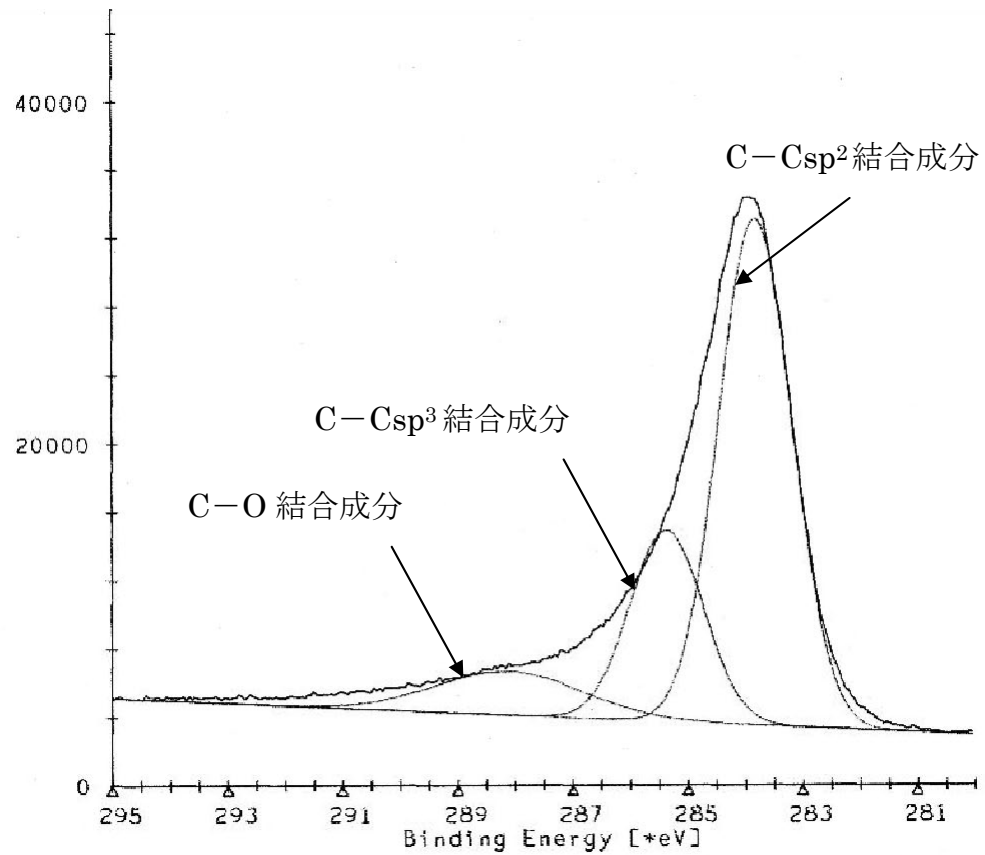


図 2.2-15 C1s スペクトルの波形分離

## (10) 透過電子顕微鏡による微細構造分析

カーボン薄膜の微細構造分析は、透過電子顕微鏡（以下、TEM(Transmission Electron Microscopy)と記す）を用いた。本研究に用いたTEM（日本電子株式会社製/JEM-2010F）は、波長分散型X線分析装置（以下、WDX(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)と記す）を備えているため、物質の元素検出を簡便に行うことができる。TEMは薄膜のモフォロジー的な情報だけでなく、結晶構造に起因する情報、結晶欠陥の情報など結晶性に起因する情報を高分解能で得られるため、薄膜評価の中心的な役割を果たしている。

TEMにおける電子線経路の概略図を図2.2-16に示す。TEMは、図2.2-16に示すように、電子銃と電子レンズの組み合わせからできている。電子ビームは1つのコンデンサレンズ(集束レンズ)によって試料にあてられ、次に3段(対物、中間、投射の各レンズ)にわたって拡大される。レンズには磁界型と静電型とがあるが、電氣的に安定な電流とビーム電圧が得られるので、磁界型レンズを用いている。磁界型レンズは光収差が小さく、電圧に伴う一般的な害がない。さらに、試料に電子ビームをあてる方式としてダブルコンデンサレンズを用いる。磁界型レンズの最も重要な部分は電子を焦点に結ばせるために軸対称な磁界をつくる軟鉄製のポールピースである。レンズ部にはその他にコイルの付いたヨークがあり、これに直流電流を流してレンズを励磁させ、ポールピースの焦点距離を変化させる。レンズは焦点距離を数mmにすることができるため1段で数百倍、2段で数万倍、3段で数百万倍の倍率が得られる[28]。

電子線の波長 $\lambda$ は、加速電圧をVとして

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad (2.2-13)$$

で与えられる。加速電圧で波長を調整することができ、通常用いられる200 kVの加速電圧の場合、電子線の波長は0.025 Å程度である。このように、電子顕微鏡では非常に小さい波長を実現することができる。このため、光学顕微鏡に比べ格段に高い分解能を実現することができ、1 Åを切る分解能を有する電子顕微鏡も実現されている。

対物レンズの後焦点面には、回折図形が形成される。中間レンズの焦点距離を調整して、この回折図形を投影レンズの焦点面上に形成し、蛍光板上で回折図形を観察することができる。中間レンズの焦点距離を調整して、対物レンズによる物体の像を投影レンズの焦点面上に形成すれば、物体の像も観察することができる。このように、中間レンズのレンズ電流を切り替えることにより、容易に拡大像と回折図形を得られることが、TEMの大きな特長である。

TEMでは、中間レンズの前焦点面にサイズの異なる絞りをおいて、特定の回折波のみを用いて実像を形成させることができる。ここで、透過波のみを用いて像を形成すれば、明視野像と呼ばれる一般的な拡大像を得ることができる。しかし、絞りをずらして透過波と回折波の二つの波を透過させて像を形成させることもできる。この場合、透過波と回折波を干渉させた像が観察される。透過波の波数ベクトルを  $\mathbf{K}_0$  とすると、回折波  $\mathbf{K}_g$  は、

$$\mathbf{K}_g = \mathbf{K}_0 + 2\pi\mathbf{g} \quad (2.2-14)$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{g}$  ベクトルはブラッグ反射を引き起こす回折面の逆格子ベクトルである。そこで透過波、回折波はそれぞれ、 $e^{i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}}$ 、 $e^{i\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r}}$  となる式で表せるので、試料の下面における干渉によって生じる波  $\Psi$  は下記のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \Psi &= \phi_0 e^{i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} + \phi_g e^{i\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r}} \\ &= e^{i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} (\phi_0 + \phi_g e^{i\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (2.2-15)$$

ここで、干渉波の強度は  $|\Psi|^2$  で与えられるので、

$$|\Psi|^2 = |\phi_0|^2 + |\phi_g|^2 + 2|\phi_0 \phi_g| \cos 2\pi(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.2-16)$$

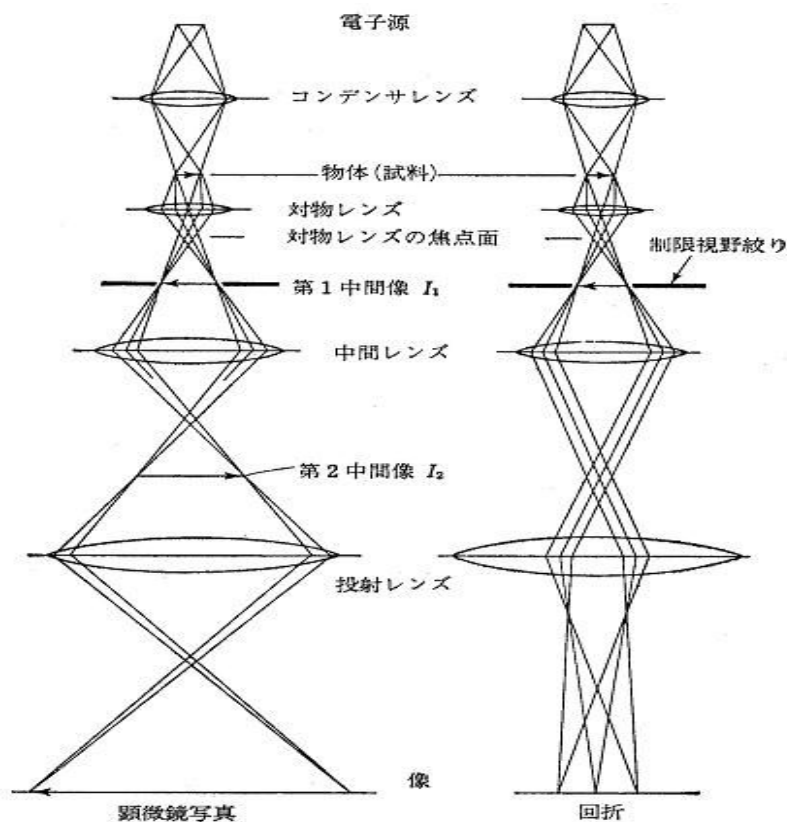
と与えられる。ここで、右辺の第3項は、 $\mathbf{r}$  に対して正弦的に変化する縞状のコントラストを持つ像を与えることを示している。縞の繰り返しの方向は  $\mathbf{g}$  に垂直な方向で

あり、縞の間隔は  $\frac{1}{|\mathbf{g}|}$  である。逆格子の性質から  $\frac{1}{|\mathbf{g}|}$  は  $\mathbf{g}$  面の面間隔になるため、この

ブラッグ反射を起こす回折面の面間隔に等しい縞状の模様が得られることになる。このように、回折面の面間隔に等しい縞構造が得られるため、この電子顕微鏡像は格子

像と呼ばれる。この格子像により、薄膜の配向状態、欠陥の有無など結晶成長にかかわる情報を得ることができる[29]。

次に、本研究にて行った TEM による微細構造分析の測定条件について説明する。本研究の試料は、シリコン基板上に形成したカーボン薄膜をダイヤモンドチップで削り取る。その後、エタノールと共に乳鉢に少量入れ乳棒で軽く叩くことにより、微粉末が溶媒中に漂う。この微粉末を溶媒と共にスポイトで吸い上げ、銅製のコンジロイド薄膜付きマイクログリッド上に滴下する。マイクログリッドには微粉末が担持されており、これを TEM で観察する。観察時の加速電圧は 200 kV で、4 万倍～50 万倍の倍率で観察した。



(a) 顕微鏡像構成条件 (b) 回折図形構成条件

図 2.2-16 TEM における電子線経路の概略図

## (11) 実験試料

試料は、RF スパッタ法を用いてシリコン基板上に、ノンドーパカーボン薄膜および貴金属(Au, Pt, Pd)–カーボン薄膜を、いずれも膜厚が 40 nm になるように成膜した。シリコン基板は B ドープ p 型、比抵抗：0.1~100  $\Omega \cdot \text{cm}$  を使用した。作製した貴金属–カーボン薄膜の試料を表 2.2-4、貴金属の特性を表 2.2-5 に示す。また、薄膜中の金属ドーパ濃度は、スパッタ率を用いた計算式から算出し、カーボンターゲット面積とドーパ金属ペレットの面積比を変えることで金属ドーパ濃度を変化させ、オージェ電子分光法により作製した薄膜の金属ドーパ濃度を測定した。



表 2.2-4 貴金属-カーボン薄膜の試料

ターゲット	金属ドーピング濃度 計算値 (at.%)	金属ドーピング濃度 測定値 (at.%)	膜厚 (nm)	到達真空度 (Torr)	実効波 (W)	スパッタ時間 (min)
C	0.0	0.0	40.5	$8.6 \times 10^{-6}$	140	12.50
C-Au	5.0	3.5	38.9	$8.5 \times 10^{-6}$	130	13.00
C-Au	10.9	8.6	40.8	$8.3 \times 10^{-6}$	140	11.00
C-Au	14.6	11.7	41.7	$8.5 \times 10^{-6}$	130	10.30
C-Au	20.8	14.7	39.8	$5.6 \times 10^{-6}$	150	10.00
C-Au	25.1	18.3	41.1	$5.4 \times 10^{-6}$	160	10.50
C-Au	30.2	20.9	41.1	$5.4 \times 10^{-6}$	150	8.00
C-Pt	5.0	8.2	43.1	$8.3 \times 10^{-6}$	140	10.50
C-Pt	9.8	16.2	42.0	$4.8 \times 10^{-6}$	140	10.00
C-Pt	15.0	19.6	40.0	$8.2 \times 10^{-6}$	130	10.00
C-Pt	18.0	28.4	41.0	$6.0 \times 10^{-6}$	140	9.50
C-Pt	24.8	30.1	40.6	$7.6 \times 10^{-6}$	140	9.25
C-Pd	3.9	3.6	41.1	$6.2 \times 10^{-6}$	140	12.00
C-Pd	9.3	8.2	40.0	$7.9 \times 10^{-6}$	140	12.00
C-Pd	15.6	14.2	43.5	$7.6 \times 10^{-6}$	140	12.25
C-Pd	24.9	17.6	39.3	$6.2 \times 10^{-6}$	140	11.50
C-Pd	34.4	24.5	42.4	$6.5 \times 10^{-6}$	140	11.25

表 2.2-5 貴金属の特性

特 性	Au	Pt	Pd
原子量 (g/mol)	197.0	195.1	106.4
密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	19.32	21.45	12.02
融 点 (°C)	1064.2	1768.3	1554.9
沸 点 (°C)	2856	3825	2963
比熱容量 (J/mol·K)	128	130	244
熱伝導率 (W/m·K)	317	71.6	71.8
熱膨張率 (μm·K)	14.2	8.99	10.6
比抵抗 (Ω·cm)	$2.35 \times 10^{-6}$	$10.6 \times 10^{-6}$	$10.8 \times 10^{-6}$
音波伝播速度 (m/s)	1740	2680	3070
ヤング率 (GPa)	80	152	110
モース硬度	2.5	3.5	4.8

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 貴金属－カーボン薄膜の金属ドーピング濃度測定結果

薄膜中の金属ドーピング濃度は、スパッタ率を用いた計算式から算出し、カーボンターゲット面積とドーピング金属ペレットの面積比を変えることで金属ドーピング濃度を変化させ、オージェ電子分光法により作製した薄膜の金属ドーピング濃度を測定した。各貴金属－カーボン薄膜のオージェスペクトルの代表例を図 2.3-1, 図 2.3-2, 図 2.3-3 に、各金属ドーピング濃度の計算値と測定値の関係を図 2.3-4, 図 2.3-5, 図 2.3-6 に示す。測定の結果, Au ドーピング濃度は, 3.5 at.%, 8.6 at.%, 11.7 at.%, 14.7 at.%, 18.3 at.%, 20.9 at.%, Pt ドーピング濃度は, 8.2 at.%, 16.2 %, 19.6 at.%, 28.4 at.%, 30.1 at.%, Pd ドーピング濃度は, 3.6 at.%, 8.2 at.%, 14.2 at.%, 17.6 at.%, 24.5 at.% という結果が得られた。また, Au－カーボン薄膜の Au ドーピング濃度の測定値は計算値の約 7 割の値であり, Pd－カーボン薄膜の Pd ドーピング濃度の測定値は計算値の約 8 割の値となり, 計算値より少ない値であったが, Pt－カーボン薄膜の Pt ドーピング濃度の測定値は計算値の約 1.5 倍の値であった。したがって, 成膜時の金属ペレットの面積の増加に伴い, 薄膜中の金属ドーピング濃度は増加した。また, 各金属のスパッタ特性は異なっているため, 信頼できるデータを得るためには金属ドーピング濃度の測定は重要である。

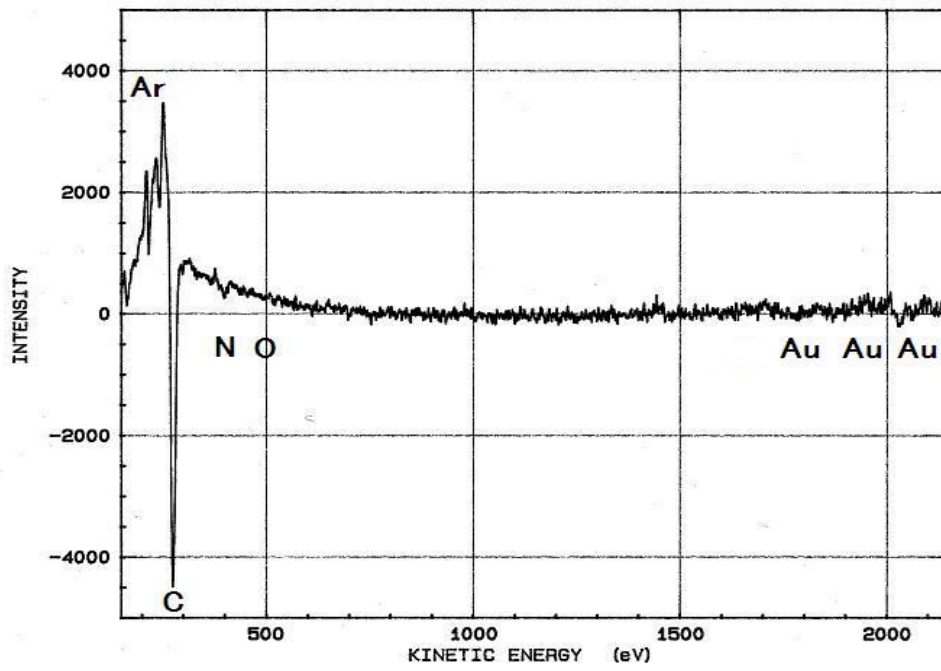


図 2.3-1 Au-カーボン薄膜のオージェスペクトル

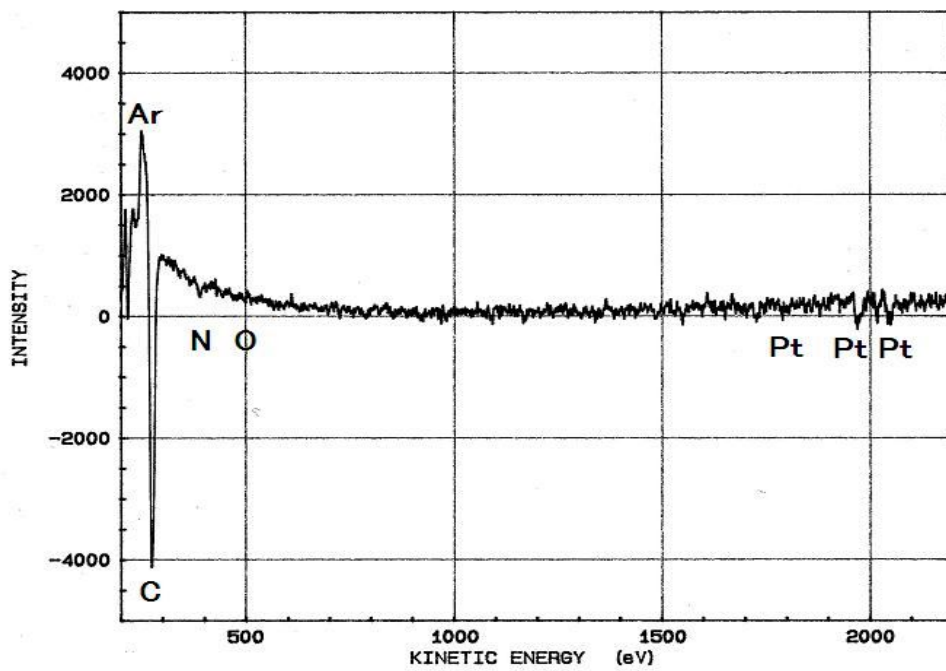


図 2.3-2 Pt-カーボン薄膜のオージェスペクトル

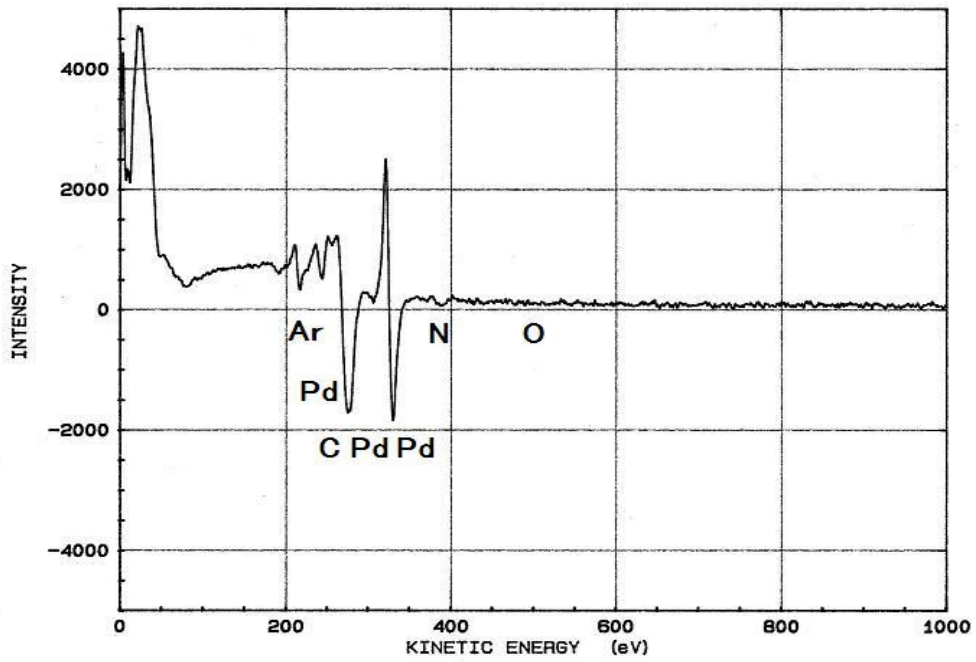


図 2.3-3 Pd-カーボン薄膜のオージェスペクトル

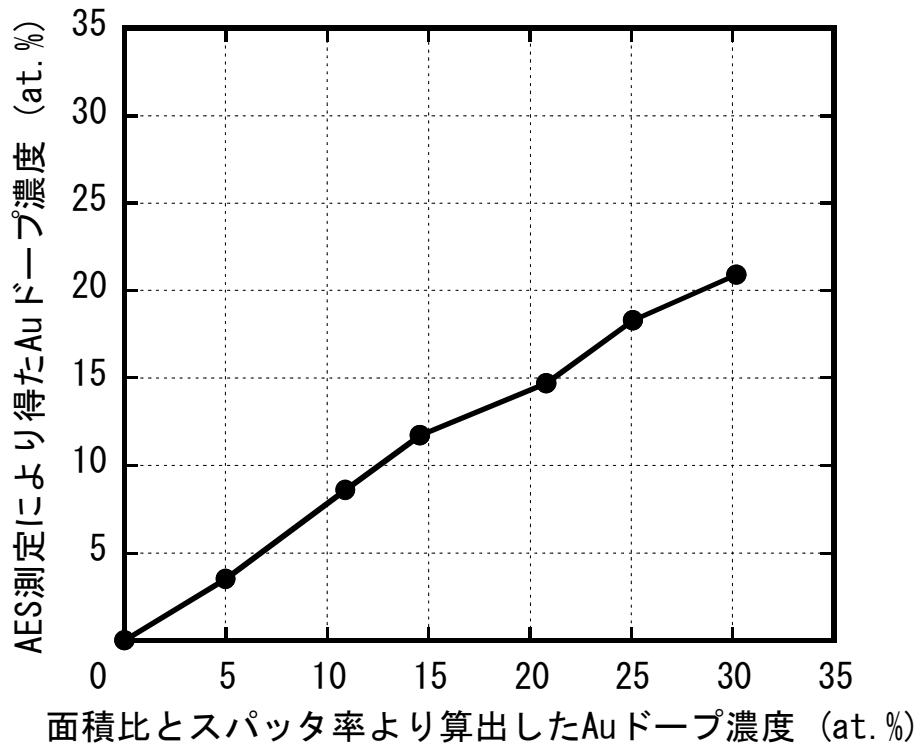


図 2.3-4 Auドーピング濃度の計算値と測定値の関係

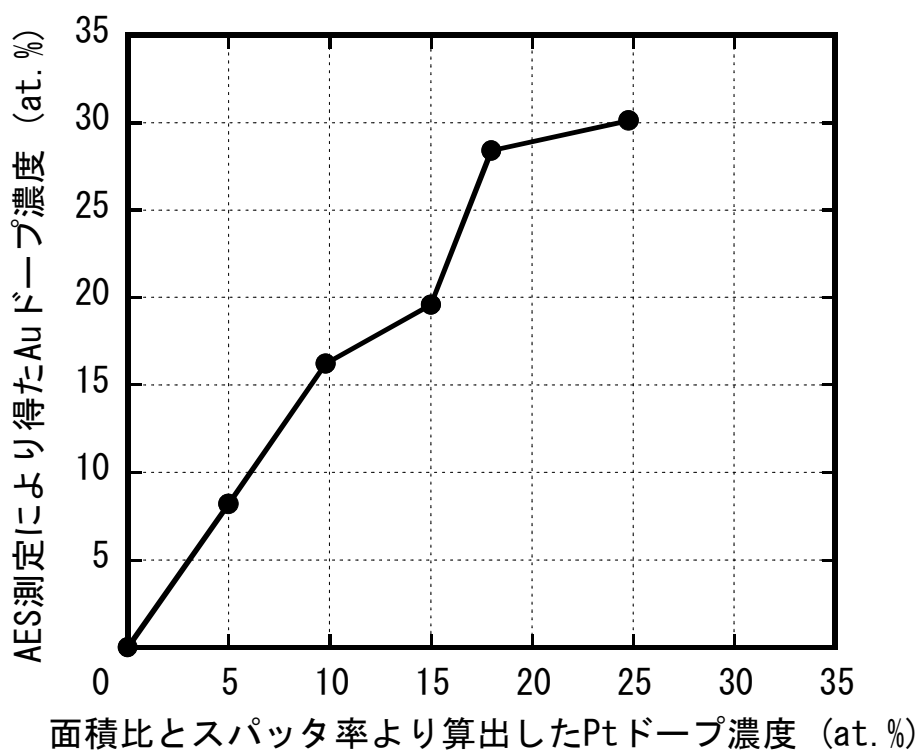


図 2.3-5 Pt ドープ濃度の計算値と測定値の関係

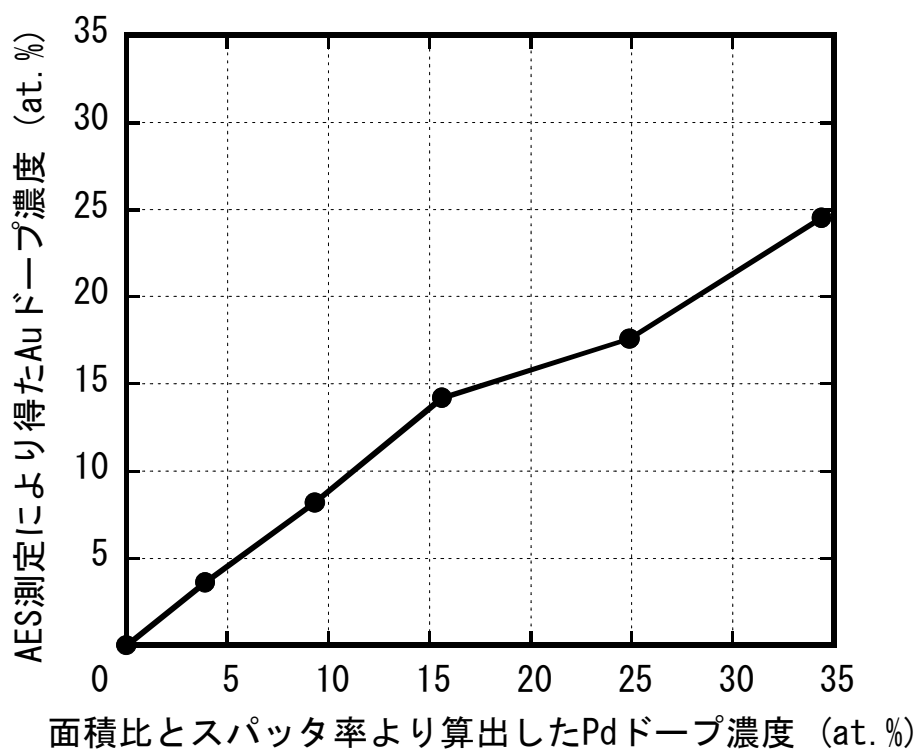


図 2.3-6 Pd ドープ濃度の計算値と測定値の関係

### 2.3.2 貴金属-カーボン薄膜の成膜レート結果

貴金属-カーボン薄膜の成膜レートは、膜厚と成膜時間から算出した。各金属ドーピング濃度と成膜レートの関係を図 2.3-7, 図 2.3-8, 図 2.3-9 に示す。薄膜の成膜レートは、膜厚と成膜時間から算出した。測定の結果、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートは 3.2 nm/min であった。Au-カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートの約 1.3 倍の値、Pt-カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートの約 1.3 倍の値、Pd-カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートの約 1.2 倍の値となった。これは、金属のスパッタ率がカーボンのものより高いため、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。したがって、貴金属-カーボン薄膜の成膜レートはノンドープカーボン薄膜の成膜レートより高くなる。

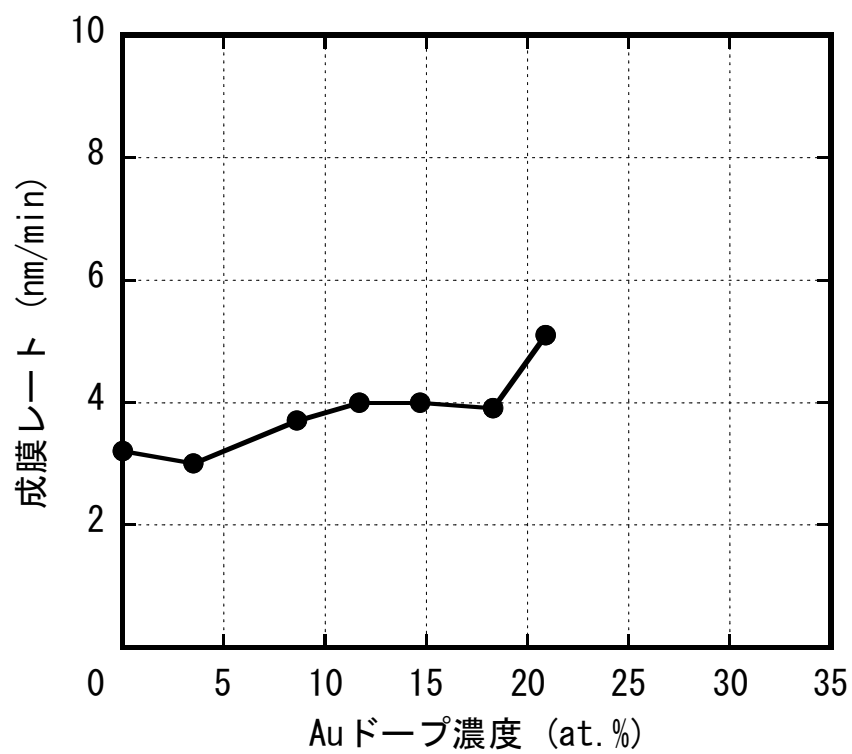


図 2.3-7 Au ドープ濃度と成膜レートの関係

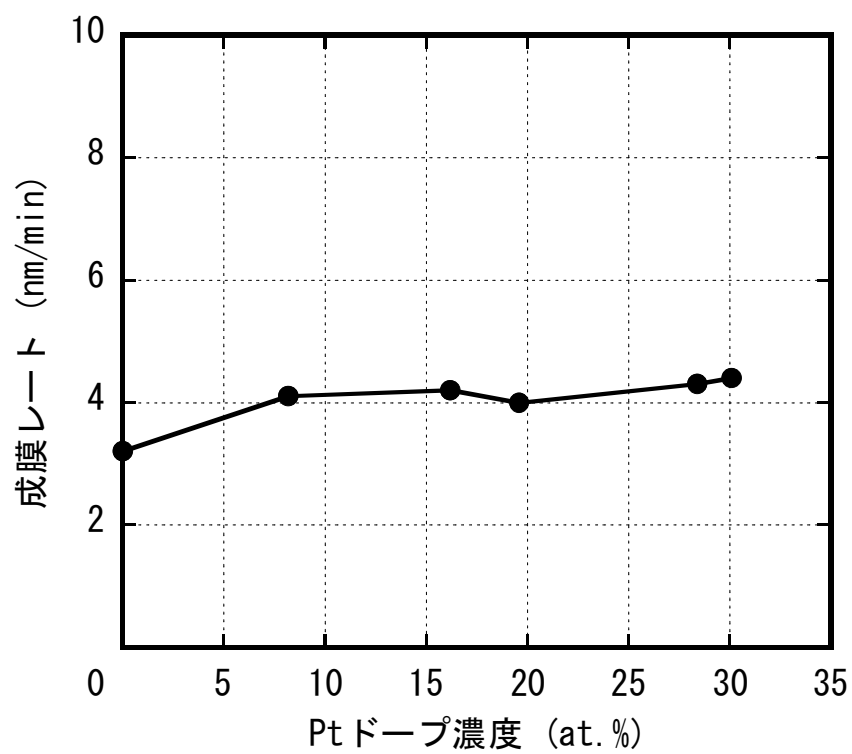


図 2.3-8 Pt ドープ濃度と成膜レートの関係



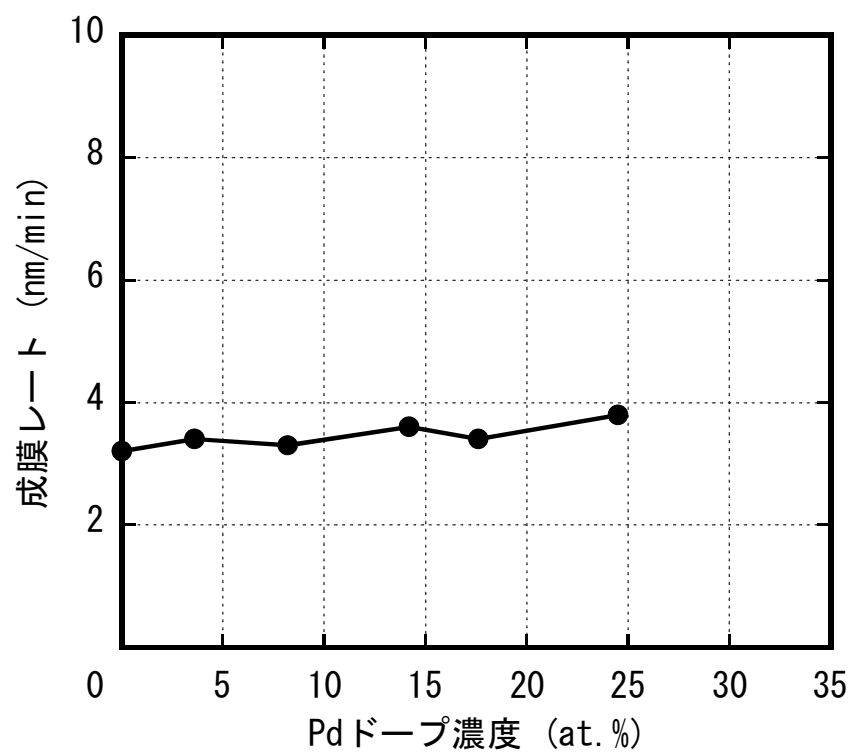


図 2.3-9 Pdドーピング濃度と成膜レートの関係

### 2.3.3 貴金属－カーボン薄膜の表面粗さ測定結果

各貴金属－カーボン薄膜における金属ドーパ濃度と表面粗さの関係を図 2.3-10, 図 2.3-11, 図 2.3-12 に示す. ノンドープカーボン薄膜および貴金属－カーボン薄膜は非常に平坦で, Au－カーボン薄膜, Pt－カーボン薄膜, Pd－カーボン薄膜の表面粗さは, 薄膜中の金属ドーパ濃度に関係なく  $R_a$ ,  $R_z$  の値の両方でわずかな変化であった. もし, ドープ金属がカーボン薄膜中に凝集して存在しているのならば, 表面粗さは図 2.3-10, 図 2.3-11, 図 2.3-12 が示す  $R_a$ ,  $R_z$  の値よりも大きくなると考えられる. したがって, 成膜中では金属の凝集はなく, 均一に薄膜中に分散していることを示している.

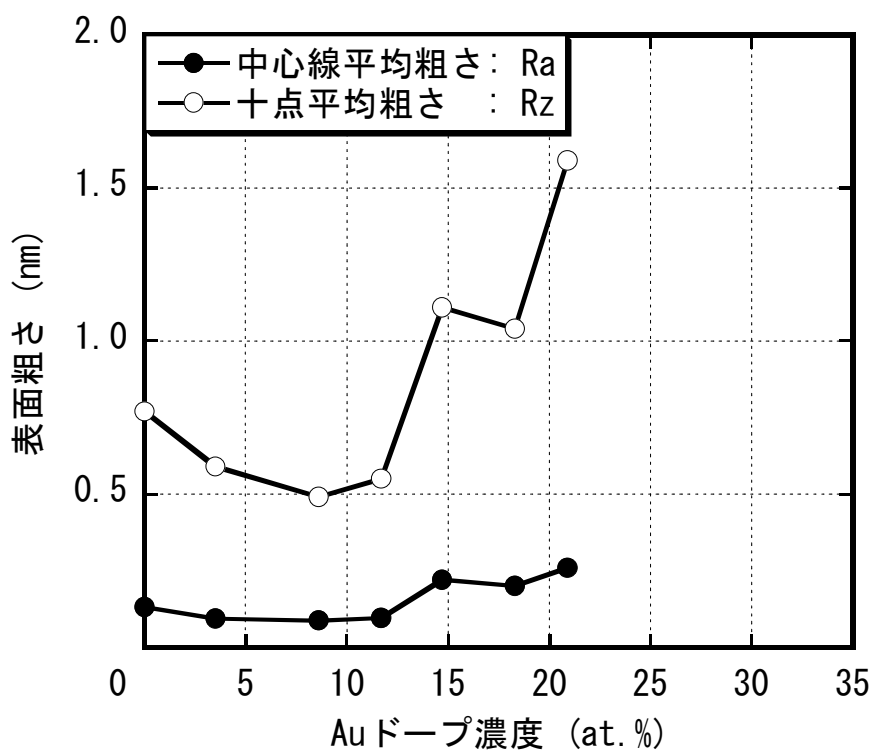


図 2.3-10 Au ドープ濃度と表面粗さの関係

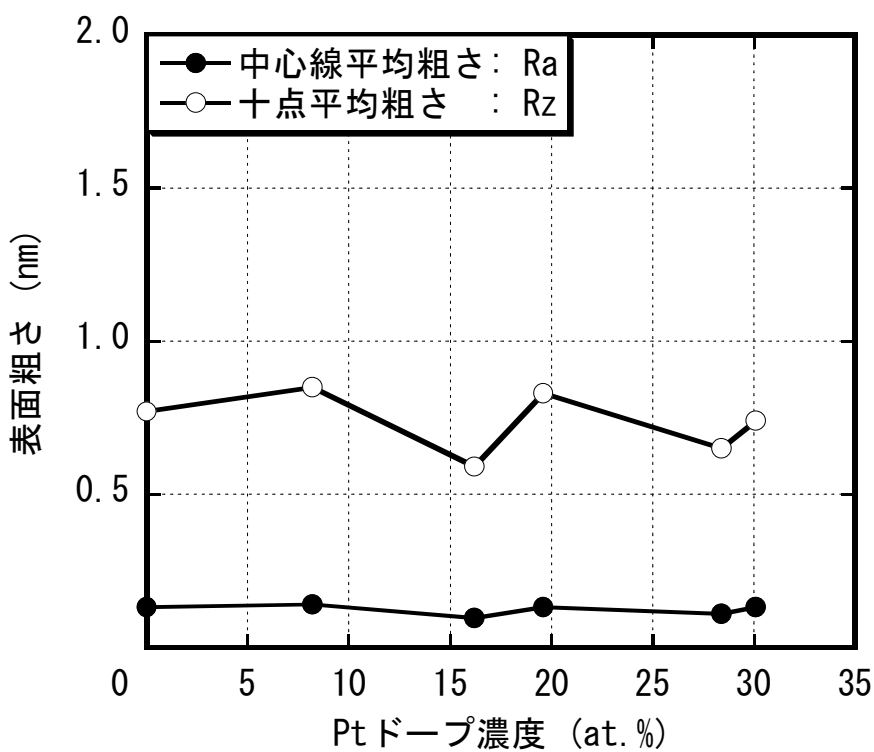


図 2.3-11 Pt ドープ濃度と表面粗さの関係

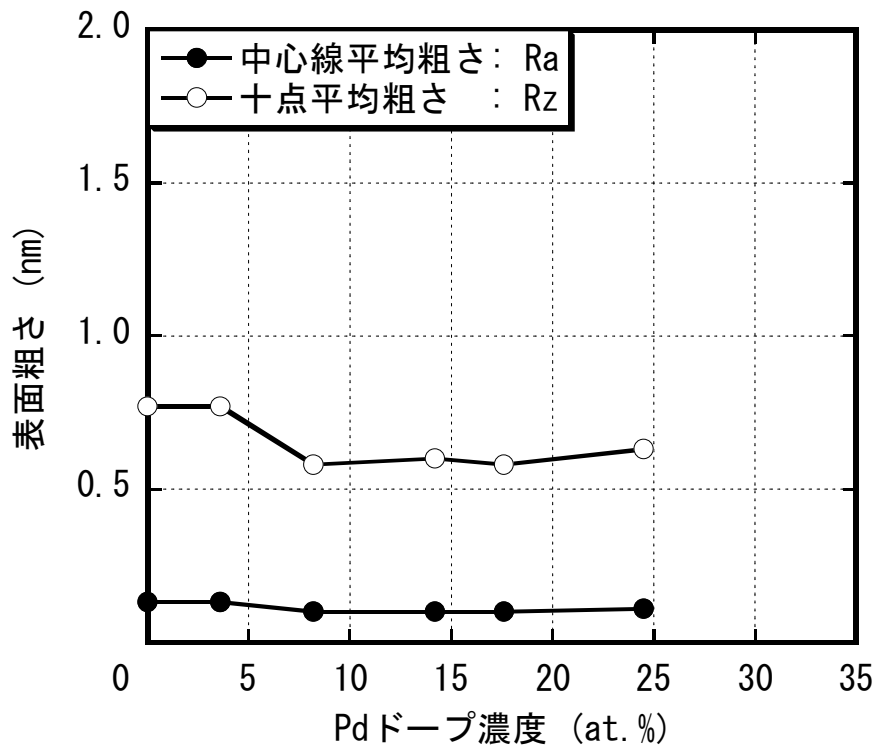


図 2.3-12 Pd ドープ濃度と表面粗さの関係

### 2.3.4 貴金属-カーボン薄膜の比抵抗測定結果

各貴金属-カーボン薄膜における金属ドーピング濃度と比抵抗の関係を図 2.3-13, 図 2.3-14, 図 2.3-15 に示す. 各貴金属-カーボン薄膜の比抵抗はドーピング濃度の増加に伴い低下した. ノンドーピング薄膜の比抵抗の値  $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  に対して, Au ドーピング濃度 14.7 at.%, Pt ドーピング濃度 16.2 at.%, Pd ドーピング濃度 14.2 at.%以上の貴金属-カーボン薄膜の比抵抗の値は  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーであった. 3種類の貴金属-カーボン薄膜の中で, Pt ドーピング濃度 30.1 at.%の薄膜の比抵抗が最も低かった. また, 貴金属-カーボン薄膜の比抵抗の特性は, 各金属において異なっていた. Pt-カーボン薄膜, Pd-カーボン薄膜の比抵抗は, 薄膜中の金属ドーピング濃度の増加に伴い低下した. しかし, Au-カーボン薄膜の比抵抗は, Au ドーピング濃度 3.5 at.%, 8.6 at.%ではわずかに増加し, Au ドーピング濃度 11.7 at.%, 14.7 at.%, 18.3 at.%では減少し, Au ドーピング濃度 20.9 at.%では再び増加した.

このように, 金属ドーピング濃度が高くなるにつれて薄膜の比抵抗が低下するのは, カーボンマトリックスの電気伝導に加えて, ドーピング金属粒子間の自由電子供給の寄与が高まるためと考えられる.

また, これらの比抵抗特性は, 薄膜中のカーボンの結合状態による影響も考えられるので, 2.3.6 貴金属-カーボン薄膜のカーボン結合状態解析結果および 2.3.7 貴金属-カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像結果で述べる.

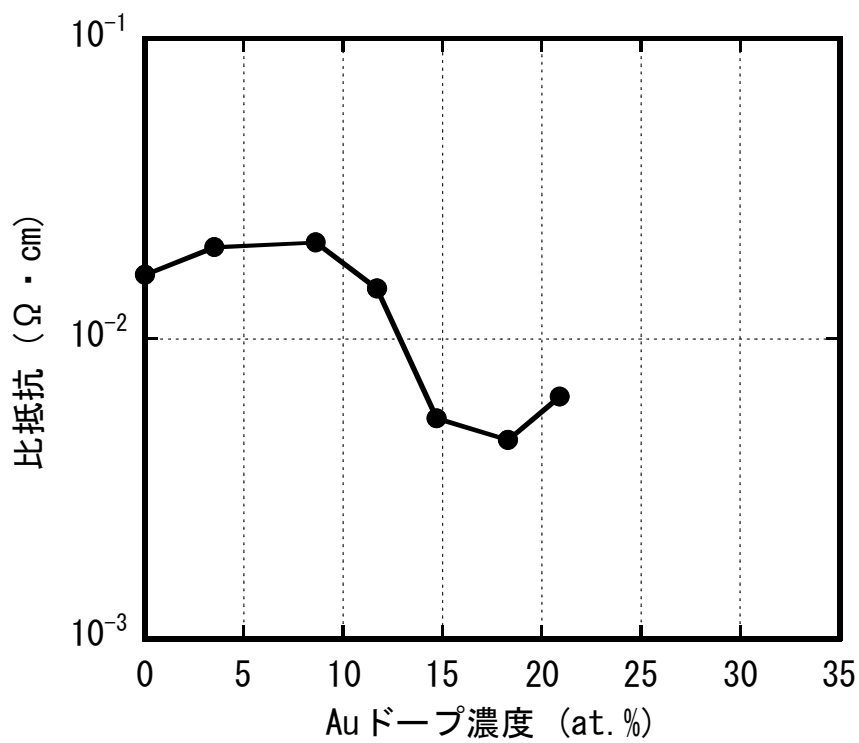


図 2.3-13 Au ドープ濃度と比抵抗の関係

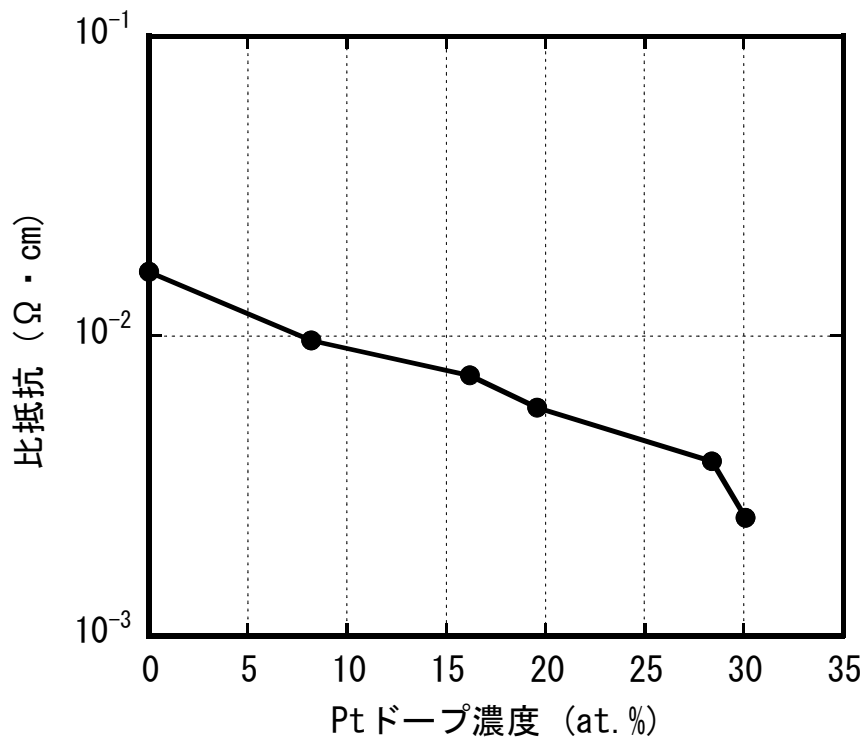


図 2.3-14 Pt ドープ濃度と比抵抗の関係

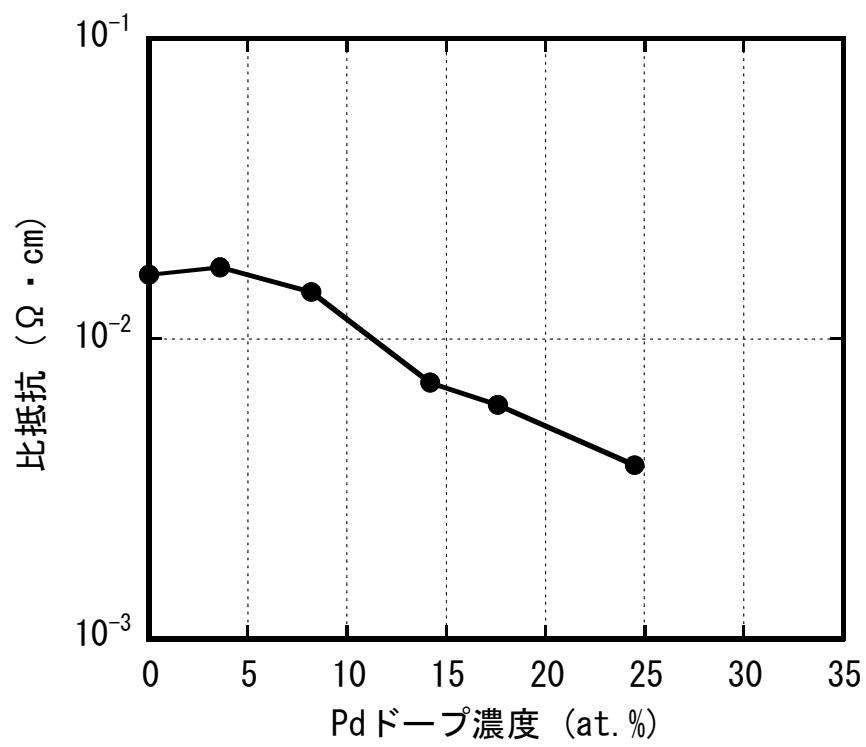


図 2.3-15 Pdドーピング濃度と比抵抗の関係

### 2.3.5 貴金属－カーボン薄膜の摩耗特性評価結果

各貴金属－カーボン薄膜における金属ドーピング濃度と摩耗特性の関係を図 2.3-16, 図 2.3-17, 図 2.3-18 に示す. Au－カーボン薄膜の摩耗特性は, Au ドーピング濃度 3.5 at.%, 8.6 at.%では大きな差は見られないが, Au ドーピング濃度 11.7 at.%, 14.7 at.%, 18.3 at.%, 20.9 at.%では大きく低下している. Pt－カーボン薄膜の摩耗特性は, Pt ドーピング濃度の増加に伴い大きく低下している. Pd－カーボン薄膜の摩耗特性は, Pd ドーピング濃度 3.6 at.%, 8.2 at.%では大きな差は見られないが, Pd ドーピング濃度 14.2 at.%, 17.6 at.%, 24.5 at.%では大きく低下している. 各貴金属－カーボン薄膜の摩耗特性は, 高ドーピング濃度の場合低下した.

このように, 金属ドーピング濃度が高くなるにつれて薄膜の摩耗特性が低下するのは, 金属ドーピングによる C－C 結合の分断により劣化すると考えられる.

また, スクラッチ深さ 5 nm は 10 GPa の硬度に対応している. 10 GPa の硬度は焼結炭素材料および酸化物材料の硬度と同等である. 10 GPa 以上の硬度, つまりスクラッチ深さ 5 nm 以下が許容できる値となる. 貴金属－カーボン薄膜の摩耗特性は, Au ドーピング濃度 11.7 at.%, Pt ドーピング濃度 16.2 at.%, Pd ドーピング濃度 14.2 at.%以下の金属ドーピング濃度が許容範囲であった.

なお, これらの摩耗特性は, 薄膜中のカーボンの結合状態による影響も考えられるので, 2.3.6 貴金属－カーボン薄膜のカーボン結合状態解析結果および 2.3.7 貴金属－カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像結果で述べる.



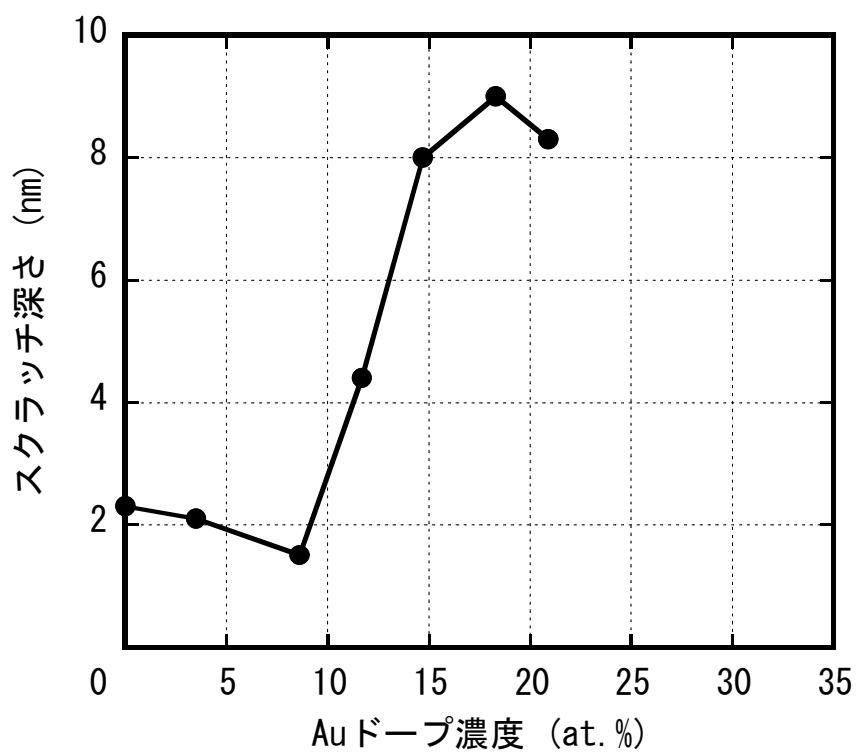


図 2.3-16 Au ドープ濃度と摩耗特性の関係

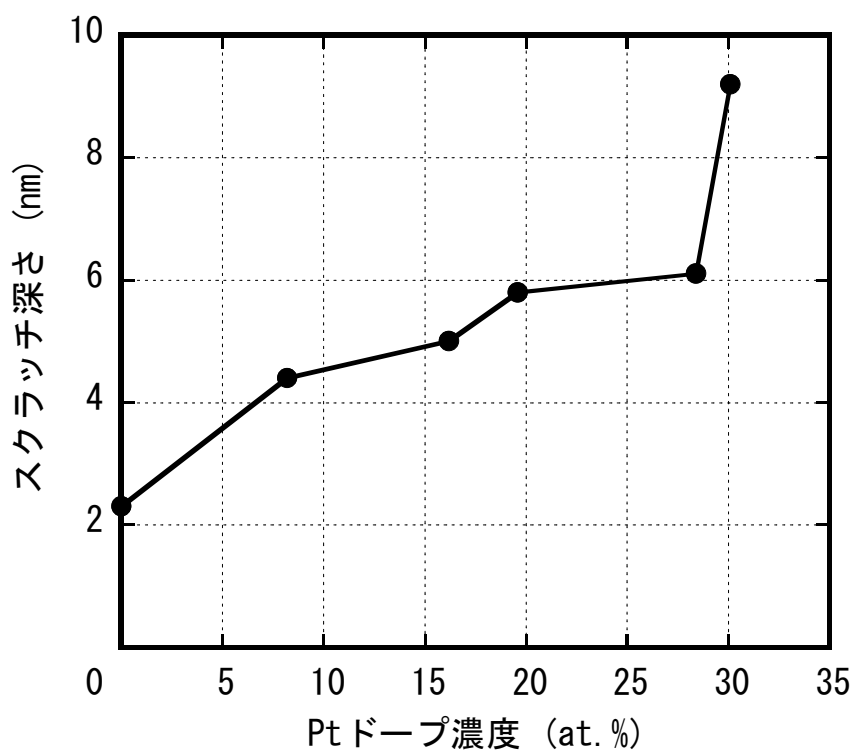


図 2.3-17 Pt ドープ濃度と摩耗特性の関係

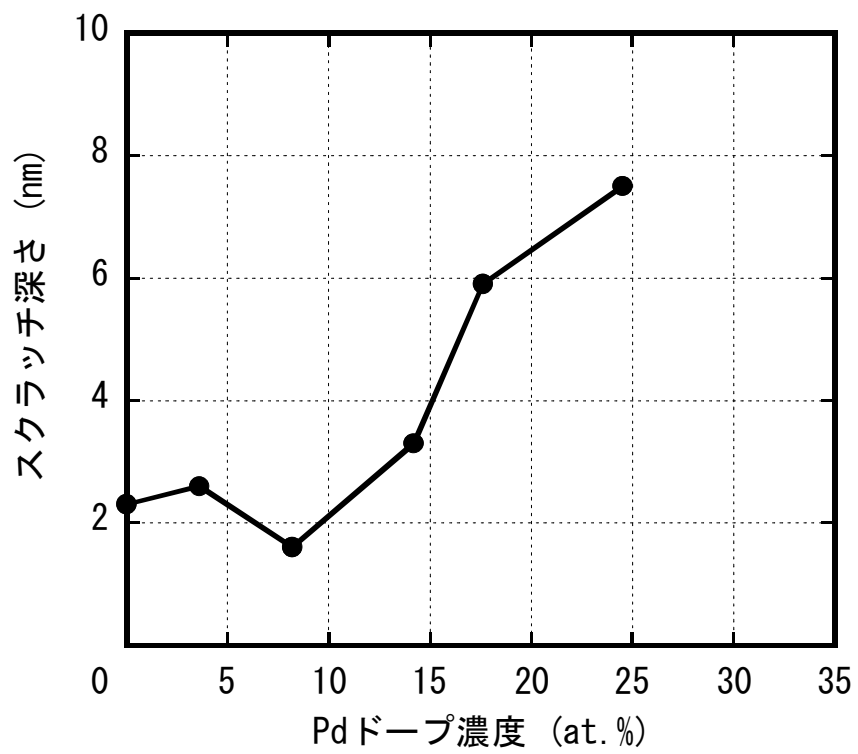


図 2.3-18 Pd ドープ濃度と摩耗特性の関係

### 2.3.6 貴金属-カーボン薄膜のカーボン結合状態解析結果

ノンドーパカーボン薄膜と各貴金属-カーボン薄膜の C1s スペクトルの代表例を図 2.3-19, 図 2.3-20, 図 2.3-21, 図 2.3-22 に, 金属ドーパ濃度とカーボン結合成分の関係を図 2.3-23, 図 2.3-24, 図 2.3-25 に示す. ここで, C-O 結合成分は全体の数%の割合のため,  $sp^2$  結合成分と  $sp^3$  結合成分の関係を示した. カーボン結合状態解析の結果, RF スパッタ法により形成した貴金属-カーボン薄膜は, 約 8 割の  $sp^2$  結合成分, 約 2 割の  $sp^3$  結合成分および数%の割合の C-O 結合成分から構成されている. また, 各貴金属-カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は, 金属ドーパ濃度の増加に伴い増加したのに対し,  $sp^3$  結合成分は  $sp^2$  結合成分の増加に伴い減少した.

一般的に非水素化カーボン薄膜では, 薄膜中の  $sp^2$  結合成分が増加すると比抵抗は低下し, 耐摩耗性は低下する. 貴金属-カーボン薄膜において, 金属ドーパ濃度の増加に伴う比抵抗と摩耗特性の低下は, 薄膜中の  $sp^2$  成分が増加したためと考えられる.

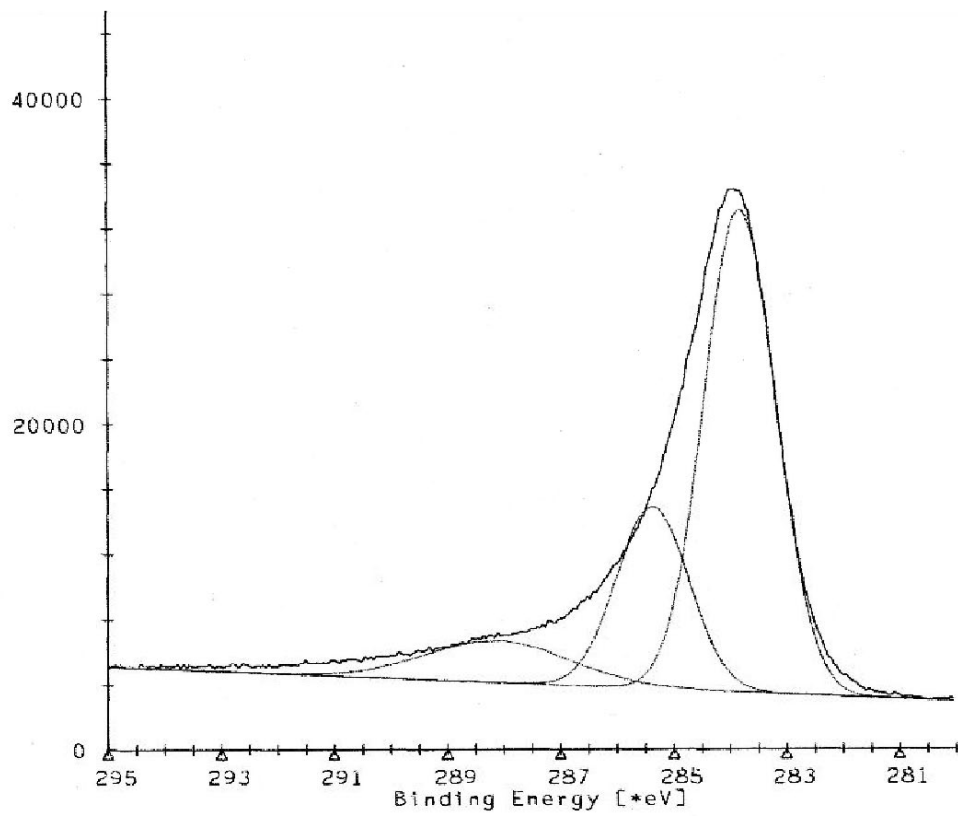


図 2.3-19 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル

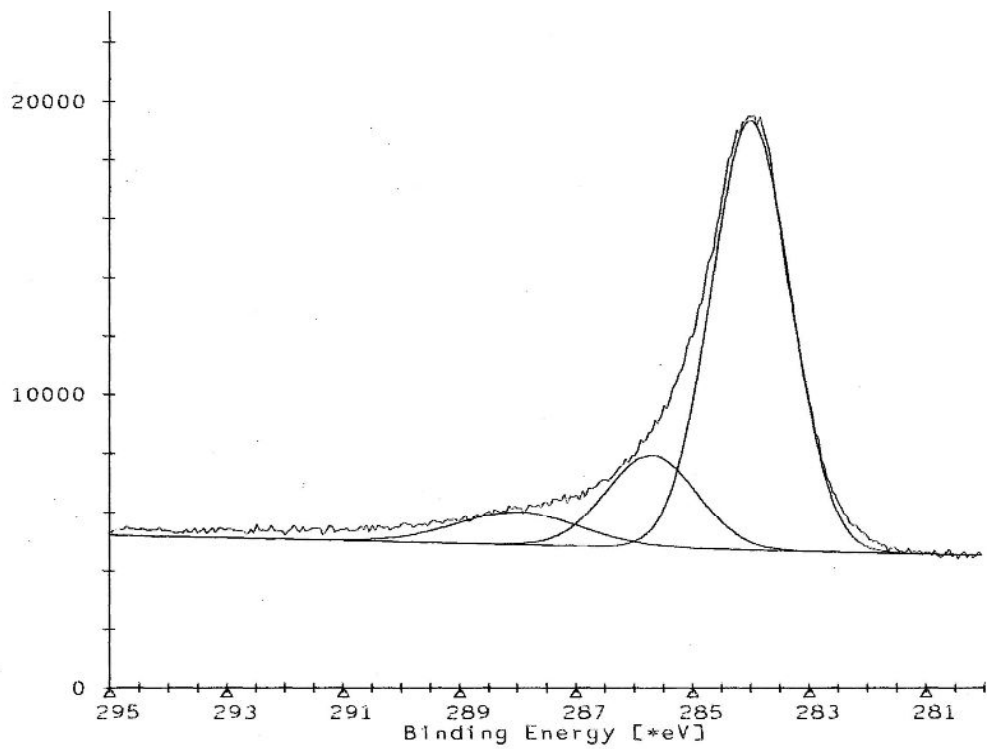


図 2.3-20 Au-カーボン薄膜の C1s スペクトル (Au 濃度 11.7 at.%)

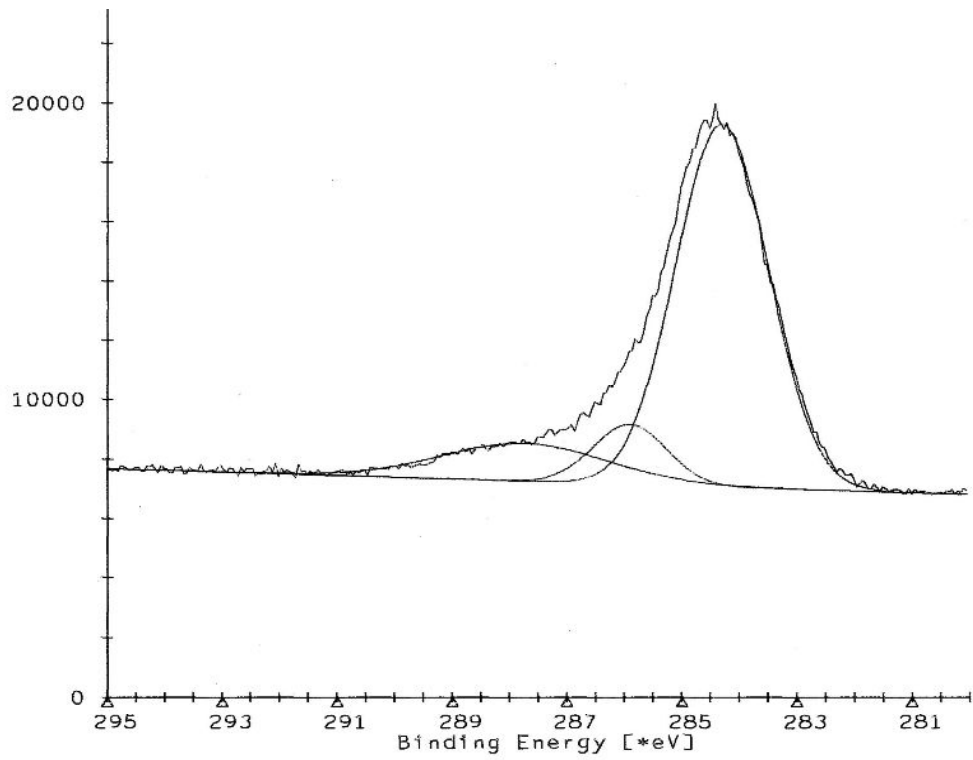


図 2.3-21 Pt-カーボン薄膜の C1s スペクトル (Pt 濃度 30.1 at.%)

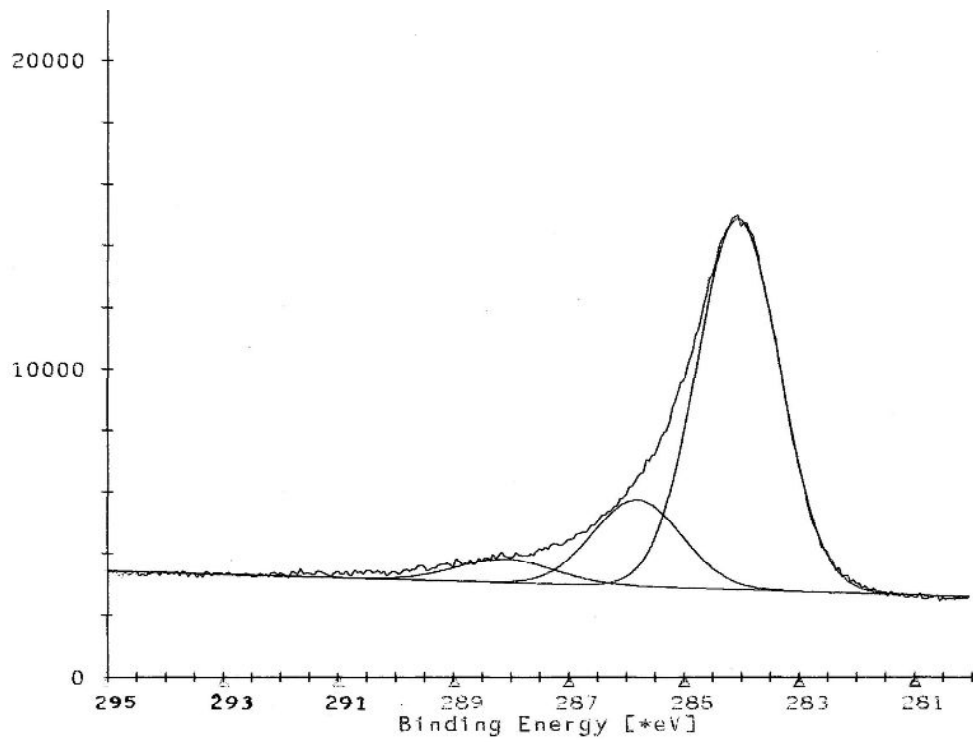


図 2.3-22 Pd-カーボン薄膜の C1s スペクトル (Pd 濃度 24.5 at.%)

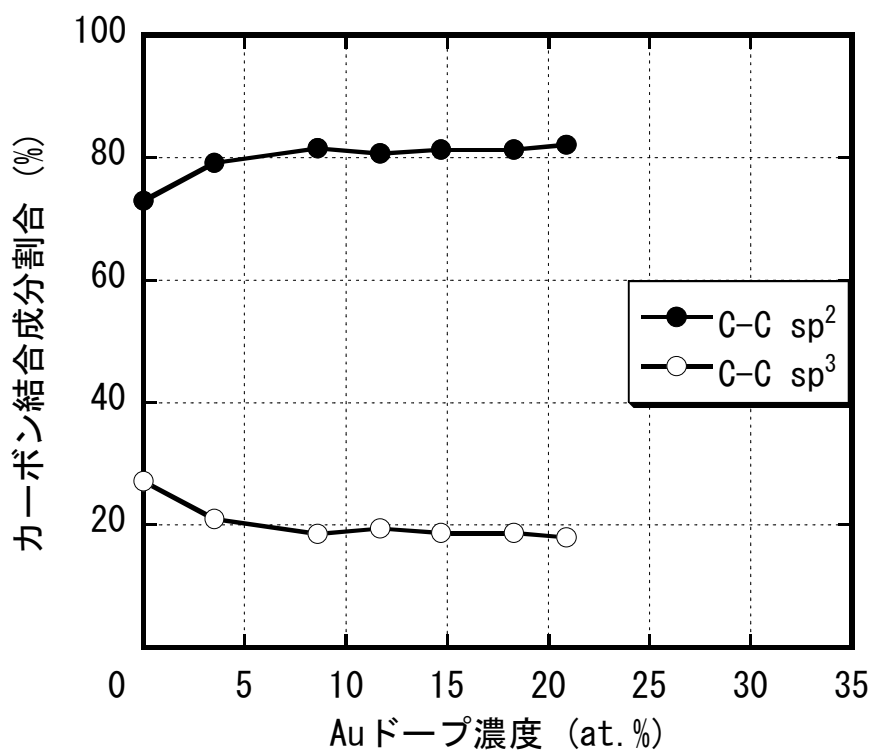


図 2.3-23 Au ドープ濃度とカーボン結合成分の関係

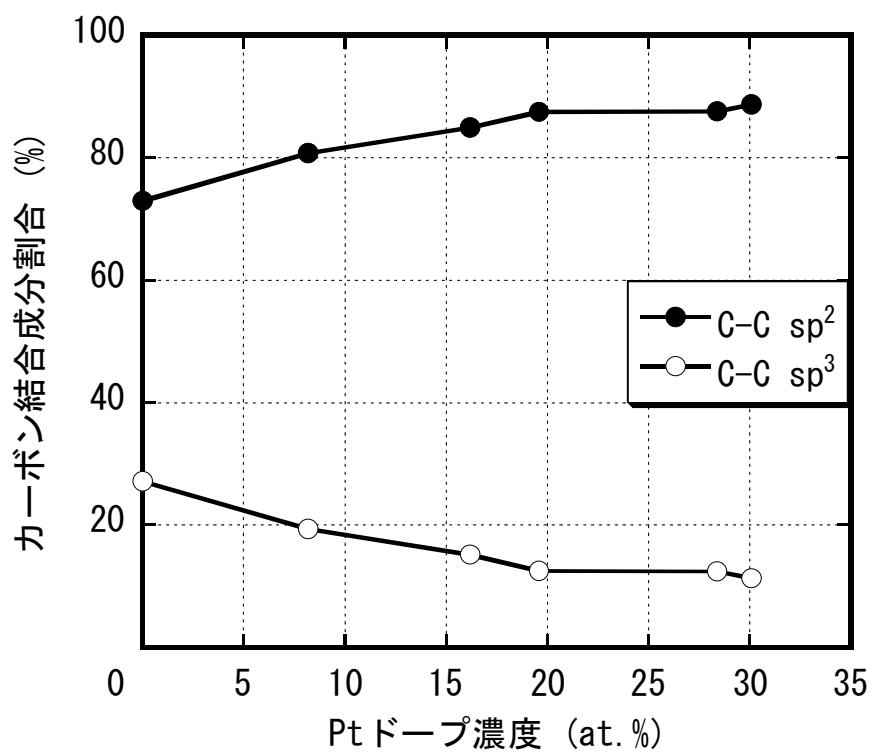


図 2.3-24 Pt ドープ濃度とカーボン結合成分の関係

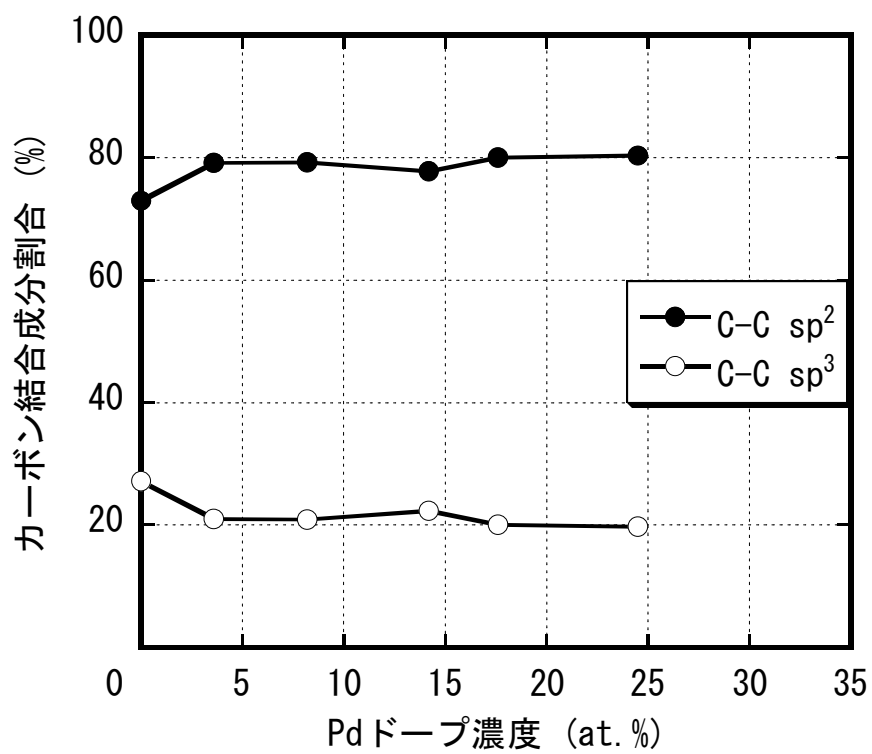


図 2.3-25 Pd ドープ濃度とカーボン結合成分の関係

### 2.3.7 貴金属ドーピングカーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像結果

ノンドープカーボン薄膜と各貴金属ドーピングカーボン薄膜の WDX 分析結果を図 2.3-26, 図 2.3-28, 図 2.3-30, 図 2.3-32 に, ノンドープカーボン薄膜と各貴金属ドーピングカーボン薄膜の TEM 像を図 2.3-27, 図 2.3-29, 図 2.3-31, 図 2.3-33 に示す. WDX 分析結果において Cu を検出しているが, これは試料保持用のマイクログリッドからの寄与である. また, Si も検出しているが, これは基板のものと考えられる. ノンドープカーボン薄膜では, カーボンの層状構造の部分が観察された. この層の間隔は, 約 0.34 nm でありグラファイトの C 面 (グラフェン) に近く, これらはグラフェン構造と考えられる. このことから, 本研究で作製するカーボン薄膜は主に  $sp^2$  結合により構成され,  $sp^3$  結合がそれらをつないでいるものと考えられ, 非晶質ではなくナノ結晶の集合体という構造を持っていることがわかった. 各貴金属ドーピングカーボン薄膜の TEM 像の明部は, 金属のクラスタの集合体である. Au-カーボン薄膜では, Au 粒子の直径サイズは約 3 nm であった. Pt-カーボン薄膜では, Pt 粒子の直径サイズは約 5 nm であった. Pd-カーボン薄膜では, Pd 粒子の直径サイズは約 5 nm であった. Au-カーボン薄膜の薄膜中の Au 粒子の分散状態と Pt-カーボン薄膜および Pd-カーボン薄膜の薄膜中の金属粒子の分散状態は異なっているため, 各ドーピング金属によって薄膜中の金属粒子の分散状態が異なることがわかった.

一般的に非水素化カーボン薄膜では, 薄膜中の  $sp^2$  結合成分が増加すると比抵抗は低下し, 耐摩耗性は低下する. 貴金属ドーピングカーボン薄膜において, 金属ドーピング濃度の増加に伴う比抵抗と摩耗特性の低下は, 薄膜中の  $sp^2$  成分が増加したためと考えられる.

また, カーボン薄膜の電気伝導性は  $sp^2$  結合成分の結合状態に寄与する. 貴金属ドーピングカーボン薄膜の場合, ドープされた金属粒子は自由電子を供給するが, 薄膜の C-C 結合を分断すると考えられる. C-C 結合の分断は電子伝導を抑圧すると考えられる. したがって, カーボン薄膜に金属をドーピングした場合, 金属ドーピング濃度の増加に比例して比抵抗を低下するとは限らない. しかし, 貴金属ドーピングカーボン薄膜の比抵抗の低下は,



金属ドーピングによる C-C 結合の分断より自由電子供給が優れていたためと考えられる。

さらに、薄膜の摩耗特性は金属ドーピングによる C-C 結合の分断により劣化すると考えられる。しかし、ドーピングした金属粒子のサイズが小さい場合、摩耗特性の劣化は抑制されると考えられる。Au, Pt および Pd-カーボン薄膜の金属粒子のサイズは小さかったため、それぞれ 11.7 at.%, 16.2 at.% および 14.2 at.% 以下の金属ドーピング濃度で、10 GPa 以上の硬度が得られたと考えられる。

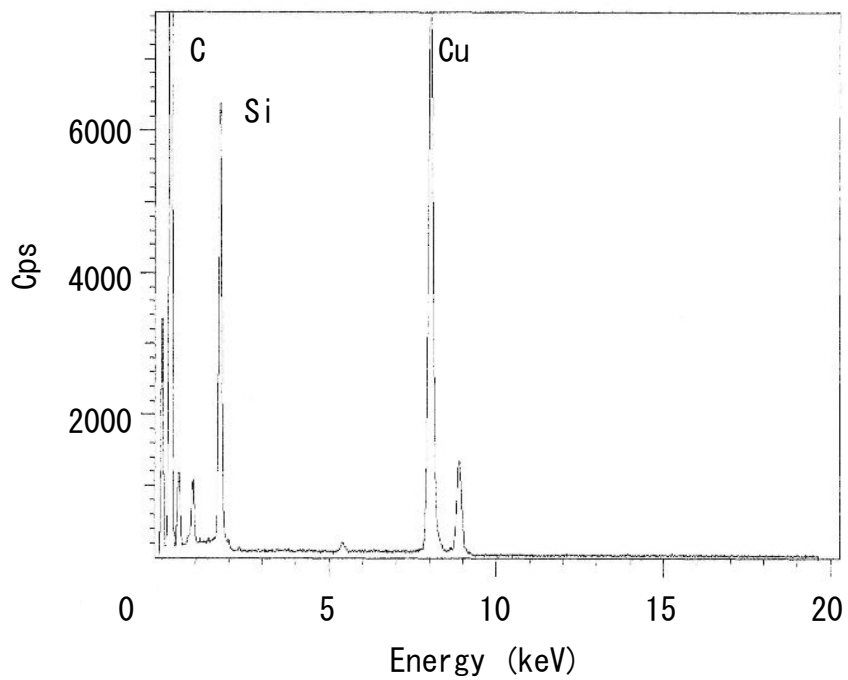


図 2.3-26 ノンドープカーボン薄膜の WDX 分析結果

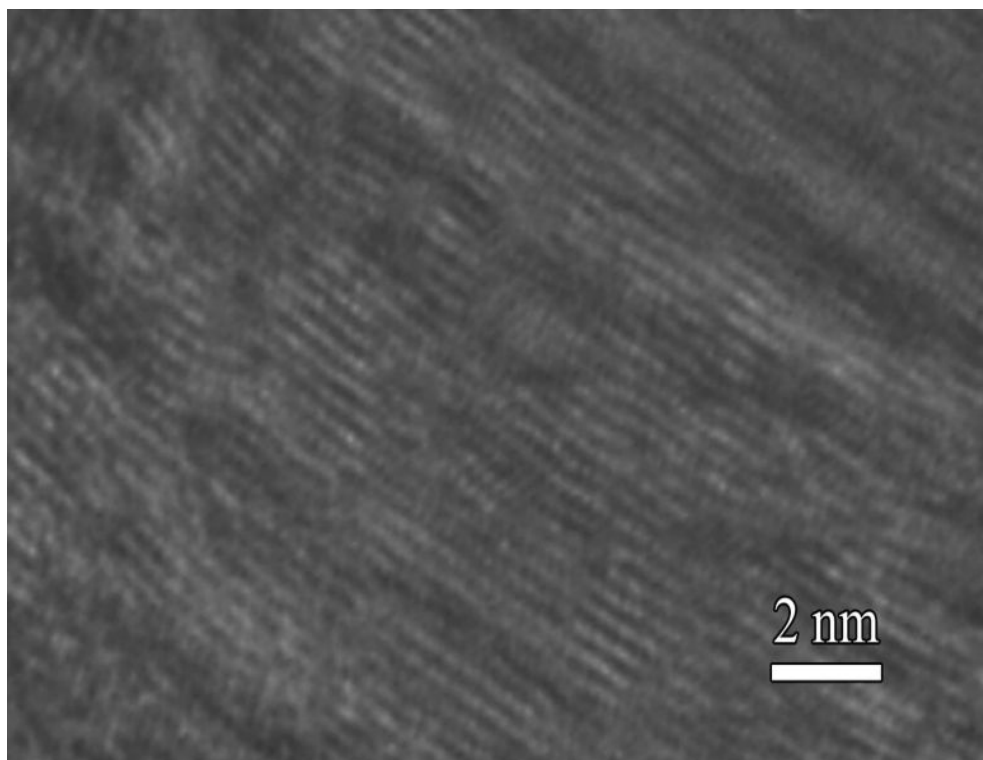


図 2.3-27 ノンドープカーボン薄膜の TEM 像

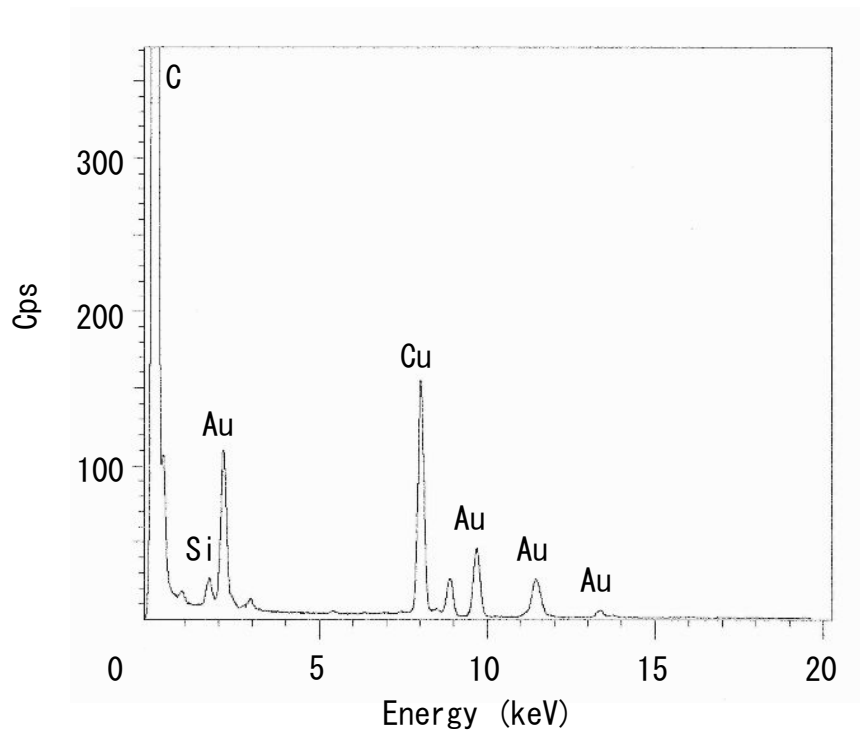


図 2.3-28 Au-カーボン薄膜の WDX 分析結果

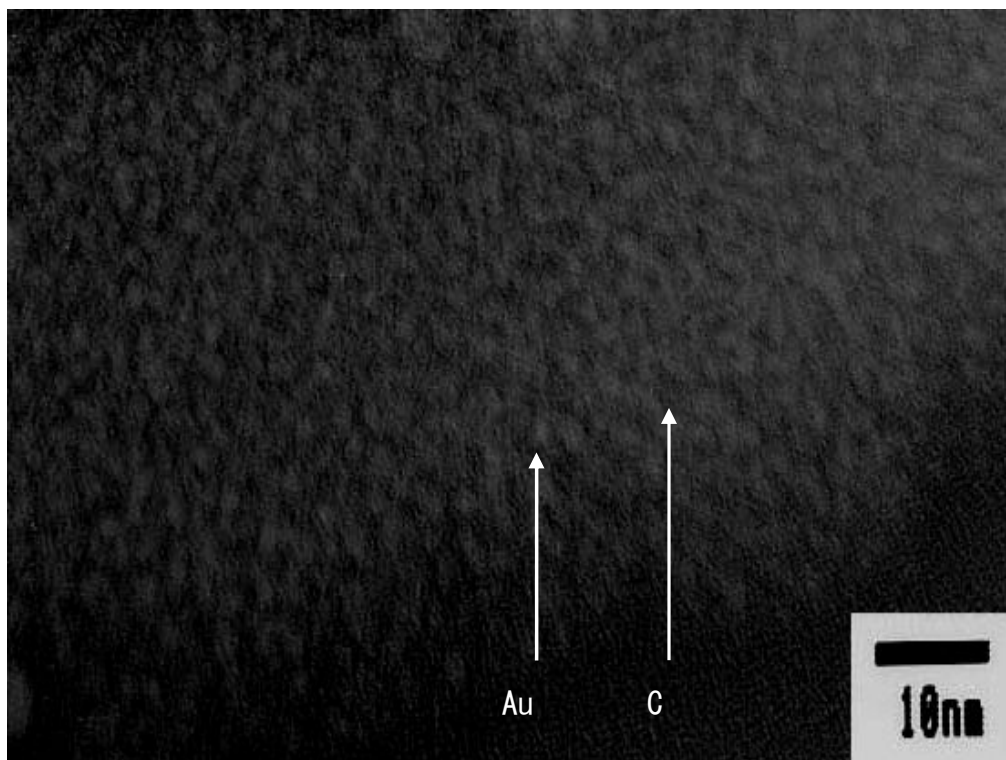


図 2.3-29 Au-カーボン薄膜の TEM 像

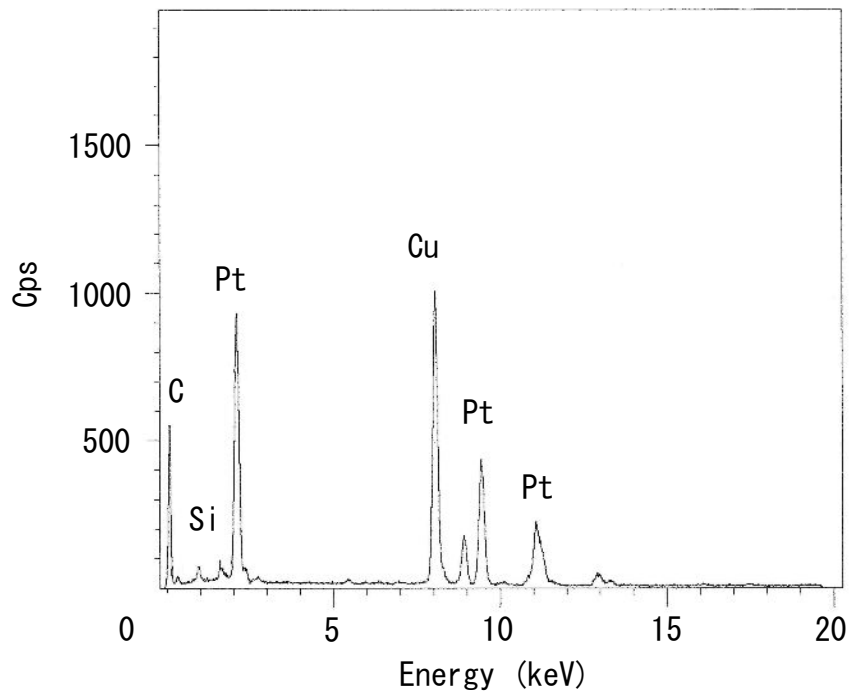


図 2.3-30 Pt-カーボン薄膜の WDX 分析結果

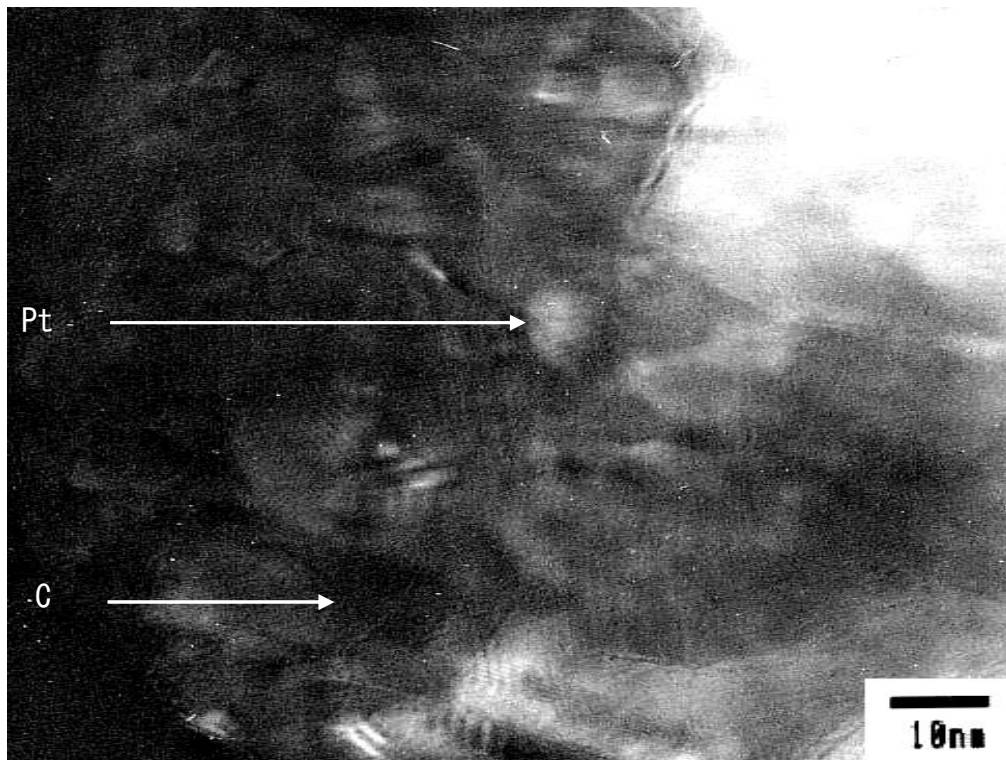


図 2.3-31 Pt-カーボン薄膜の TEM 像

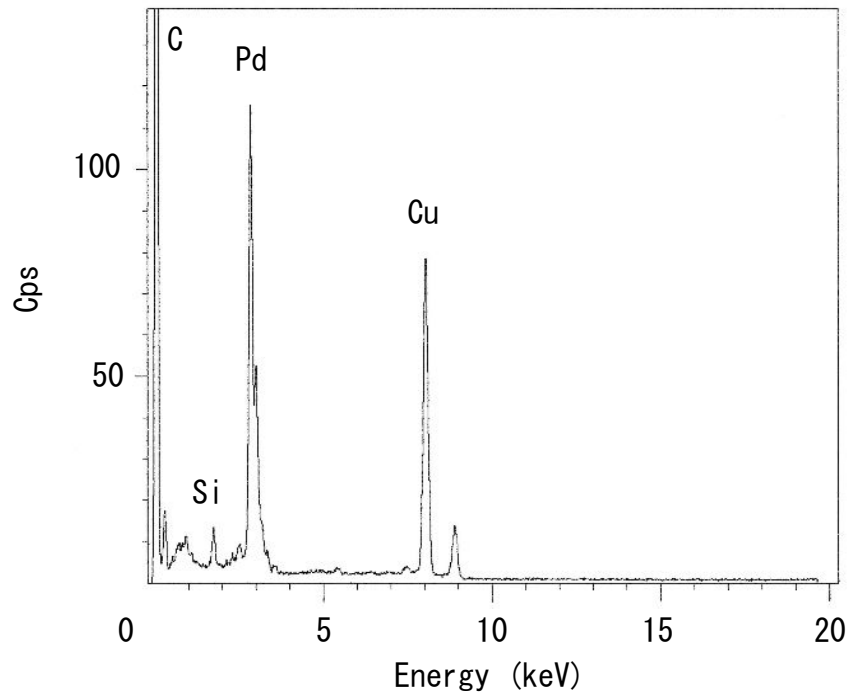


図 2.3-32 Pd-カーボン薄膜の WDX 分析結果

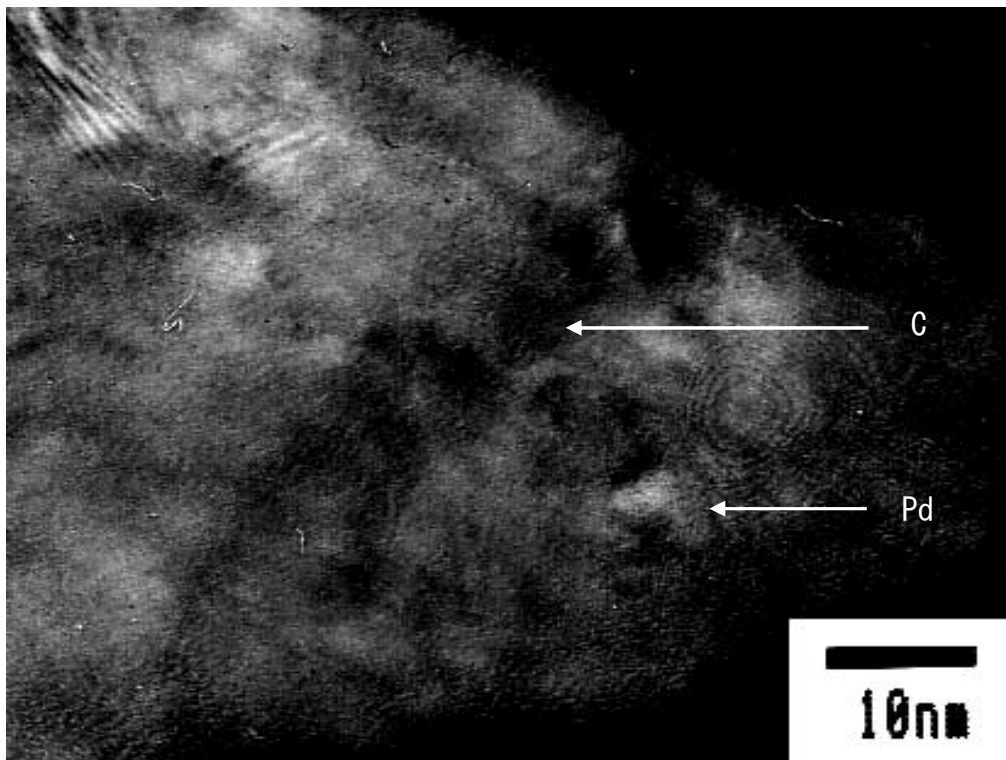


図 2.3-33 Pd-カーボン薄膜の TEM 像

## 2.4 結 言

本研究では、貴金属-カーボン薄膜の成膜条件とその基礎的特性の関係を明らかにする一環として、RF スパッタリング法により Au, Pt, Pd をドーピングしたカーボン薄膜を成膜し、薄膜のモフォロジー、電気的および機械的特性について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 薄膜の成膜レートは、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。
- (2) 薄膜の表面粗さは、金属ドーピング濃度の増加に伴う変化は見られなかった。
- (3) 薄膜の比抵抗は、金属ドーピング濃度の増加に伴い低下し、比抵抗の値は  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーであった。3 種類の貴金属-カーボン薄膜の中で、Pt ドーピング濃度 30.1 at.%の薄膜の比抵抗が最も低かった。
- (4) Au, Pt, Pd-カーボン薄膜の摩耗特性は、それぞれ 11.7 at.%, 16.2 at.%および 14.2 at.%以下の金属ドーピング濃度が 10 GPa 以上の硬度であった。
- (5) 薄膜のカーボン結合状態解析を行った結果、本研究で作製した貴金属-カーボン薄膜は、約 8 割の  $\text{sp}^2$  結合成分、約 2 割の  $\text{sp}^3$  結合成分および数%の割合の C-O 結合成分から構成されており、金属ドーピング濃度の増加に伴いカーボン薄膜中の  $\text{sp}^2$  結合成分は増加し、 $\text{sp}^3$  結合成分は減少した。
- (6) 薄膜の微細構造分析を行った結果、本研究で作製したカーボン薄膜は主に  $\text{sp}^2$  結合により構成され、 $\text{sp}^3$  結合がそれらをつなぎ、非晶質ではなくナノ結晶の集合体という構造を持っていることを明らかにし、各ドーピング金属によって薄膜中の金属粒子の分散状態が異なることを明らかにした。

以上の結果より、3 種類の貴金属-カーボン薄膜の中で、ドーピング濃度 16.2 at.%以下の Pt ドーピングカーボン薄膜が、高成膜レート、低比抵抗、高硬度の観点から、目的に適している。

## 参考文献

- [1] A. Grill ; *Wear*, 168, 143 (1993)
- [2] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita, and R. Kaneko ; *Appl. Phys. Lett.*, 80, 425 (2002)
- [3] 仲川政宏, 鈴木秀明 ; *表面技術*, No53, 11, 721 (2002)
- [4] K. Schiffmann ; *Wear*, 216, 27 (1998)
- [5] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, and S. Umemura ; *Nature*, 381, 772 (1996)
- [6] T. You, O. Niwa, Z. Chen, K. Hayashi, M. Tomita, and S. Hirono ; *Anal. Chem.*, 75, 5191 (2003)
- [7] S. Umemura, S. Misu-Matsuhashi, and S. Hirono ; *IEICE Trans. on Electronics*, E90-C, 1435 (2007)
- [8] 田中清一郎 ; *貴金属の科学*, (応用編), 56 (1985)
- [9] 金原粲 ; *薄膜の基本技術*, 東京大学出版会, 69 (1995)
- [10] 金原粲, 藤原秀夫 ; *薄膜*, 裳華房, 25 (1979)
- [11] 小林春洋 ; *スパッタ薄膜－基礎と応用－*, 日刊工業新聞社, 97 (1993)
- [12] B. N. Chapman ; *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching*, appendix 7 (John Wiley and Sons, Inc, New York 1980)
- [13] 高橋邦夫 ; *トライボロジスト*, 50, 793 (2005)
- [14] 表面技術協会編 ; *表面処理工学*, 日刊工業新聞社, 172 (2005)
- [15] A. Kinbara and H. Fujiwara ; *Thin Films*, 250 (Syokabo, Tokyo 1979)
- [16] 逢坂哲彌, 斎藤生 ; *表面技術*, No.40, 10, 1097 (1989)
- [17] 森田清三 ; *原子間力顕微鏡のすべて*, 工業調査会 (1995)
- [18] T. Kohno, N. Ozawa, K. Miyamoto and T. Musha ; *Appl. Opt.*, 27, 103 (1988)
- [19] 梅村茂, 廣野滋, 安藤康子, 金子礼三 ; *第 43 回トライボロジー先端講座教材*, 58 (1998)

- [20] T. Miyamoto, R. Kaneko and Y. Andoh ; ASME Adv. Info. Storage Syst., 2, 11 (1991)
- [21] R. Kaneko, S. Oguchi, T. Miyamoto, Y. Andoh, and S. Miyake ; STLE Special Publication, SP-29, 31 (1990)
- [22] 金子礼三 ; ゼロ摩耗への挑戦, オーム社, 101 (1995)
- [23] S. Umemura, Y. Andoh, S. Hirono, T. Miyamoto, and R. Kaneko ; Phil. Mag., A71, 1143 (1996)
- [24] S. Umemura, Y. Andoh, S. Hirono, and R. Kaneko ; IEICE Trans. on Electronics, E81-C, 337 (1998)
- [25] 梅村茂, 廣野滋, 安藤康子, 金子礼三 ; トライボロジスト, 第 46 巻, 439 (2001)
- [26] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita, and R. Kaneko ; Appl. Phys. Lett., 80, 425 (2002)
- [27] 日本表面科学会編 ; X 線光電子分光法, 丸善, 12 (1998)
- [28] 幸田成康, 諸住正太郎 ; 透過電子鏡法, コロナ社, 2 (1974)
- [29] 前田正雄 ; 表面工学講座 I 表面の構造, 朝倉書店, 116 (1971)



## 第 3 章 遷移金属—カーボン薄膜の電気的および機械的特性

### 3.1 緒 言

カーボン系薄膜は各種部品、デバイス等の保護膜をはじめ多様な分野で用いられており、現在もなお広く研究が進められている。例として、カーボン薄膜は磁気ヘッドと磁気ディスクに使われている。磁気ヘッドにおけるカーボン保護膜の役割は多様であり、保護膜はヘッド部材の摩耗防止、ヘッド部材を被覆することによる防食、ヘッド・記録媒体接触時の摩擦低減などの役割を果たしている[1]。カーボン膜の 1 種である DLC 膜は、主成分がカーボンから成る水素を含有したアモルファスの硬質膜であるが、導電性を示さず絶縁性であるため導電性のアプリケーションへの応用は困難である。一方、ECR スパッタリング法を用いた結晶性のカーボン膜は、ダイヤモンドに匹敵する硬さを有し、ダイヤモンドより 19 桁電気伝導度が高いカーボン膜である[2]。このようにカーボン系薄膜は、一方では高硬度・耐摩耗性を活かす方向で、他方では、その電気的性質を活かす方向など、カーボン薄膜に機能を付与する流れで研究・開発が求められている。

近年、カーボン系薄膜は、カーボン単体のみならずカーボンと他元素との組合せである金属をドーピングしたカーボン薄膜の応用が検討され、それらは金属をドーピングすることによりカーボン薄膜の密着性や耐摩耗性の向上を目的としている[3]。カーボンに金属をドーピングした薄膜は、工具用保護膜の密着層として用いられ[4]、さらに、Co をカーボン薄膜にドーピングしたグラニューラー磁気記録媒体[5]、Ni をカーボン薄膜にドーピングした電気化学センサ用電極材料[6]などの研究も進んでいる。これまで筆者等は、Ir をカーボン薄膜にドーピングすることによって、耐摩耗性が低下せずに電気伝導度が 20 倍増大することを見出してきた[7]。このように、金属をカーボン薄膜にドーピングすることにより、低抵抗かつ高硬度な薄膜を実現できると考えられる。

そこで、カーボン薄膜にドーピングする金属として遷移金属に着目をした。遷移金属は、

電気関係においても数多くの重要な部品材料として使用されている。一般に切断工具材料、磁気ヘッド、電極材およびセンサなどに遷移金属が使用されているが、いずれも装置の機能、信頼性を大きく左右する重要な部品である。これらの材料として、貴金属と比べて安価な遷移金属が使われる理由は、遷移金属が良好な導電材料としての資質が備わっていることに加えて、耐食性、耐熱性、触媒性などの点で、数多くの優れた特性を持っているからである。しかし、カーボン薄膜中にカーボンと共晶系を形成する遷移金属のコバルト (Co)、ニッケル (Ni) のナノクラスタを分散させた薄膜は、未だ十分に解明されていない。

本研究では、遷移金属-カーボン薄膜の成膜条件とその基礎的特性の関係を明らかにする一環として、RF スパッタリング法により Co, Ni をドーピングしたカーボン薄膜を成膜し、薄膜のモフォロジー、電気的および機械的特性の解明を目的とする。

## 3.2 実験方法

### (1) RF スパッタリング法による成膜方法

カーボン薄膜の形成方法は、RF スパッタリング法（以下、RF スパッタ法と記す）を用いた。RF スパッタ法は、高周波を用いてプラズマを発生させ、このプラズマを用いてスパッタリングを生じさせて薄膜を作製する方法である。

RF スパッタ装置（アネルバ株式会社製／SPF-332）の概略図を図 3.2-1 に示す。RF プラズマ発生原理は、低圧ガス中に置かれた二つの電極間に 50 kHz 以上の高周波電場を加えると、ガス中のわずかに存在する電子が高周波のエネルギーを受けて振動する。その電子がガス分子と衝突しながら高周波電場のエネルギーを吸収して、次第に加速される。そして、十分にエネルギーを得た電子がガス分子を電離させ、電子を放出する。その放出された電子もまた加速され、次々にガス分子を電離してガス分子をイオン化していきプラズマを発生させる[8]。

RF スパッタ法の原理は、RF プラズマ発生原理より、ターゲットと基板とが対称的に置かれている場合、プラスイオンは、両方を交互にたたき。そのためスパッタリング原子が基板に付着しても逆スパッタリングが起こり再びたたき出され、基板に薄膜は形成されない。そこで、基板側にマッチングボックス（タンク回路）、ターゲット側にブロッキングコンデンサを用いると基板側に到達した電子は回路に流れ、ターゲット側に到達した電子はコンデンサに蓄積されるため、ターゲットを負にバイアスさせることができる。結果的にプラスイオンがターゲットに引き付けられスパッタリングを生じさせることができる。RF スパッタ法の利点は、高周波励起により放電ガスの圧力が直流二極の場合よりも低く  $10^{-2}$  Pa 程度でも放電が起こることである。さらに RF スパッタ法の原理より高周波を用いるため、絶縁物のターゲットにおいてもスパッタが可能であることが挙げられる[9]。

カーボン薄膜への金属ドーピング方法は、単一カソード方式を用いた。同時スパッタの概略図を図 3.2-2 に示す。単一カソード方式は、図 3.2-2 に示すようにドーピング材

料の微小ペレットをターゲット上に載せ、その全体での占有面積を変化させることにより組成比を制御できる。この方式の場合、装置に特別な仕様を施す必要もなく、非常に簡単である。また、平板ターゲットを用いることにより、金属ドーピングを容易に行うことが可能である[10]。

次に、本研究にて行った RF スパッタ法の成膜条件について説明する。本研究では、ノンドーピングカーボン薄膜と Co, Ni を用いた遷移金属ドーピングカーボン薄膜（以下、遷移金属-カーボン薄膜と記す）を作製した。カーボンターゲットはφ92 mm の焼結カーボンを用いた。金属ドーピングには金属ペレットを用い、カーボンターゲット面積と金属ペレットの総面積比を変化させ金属ドーピング濃度を制御した。基板には、シリコン基板（B ドーピング p 型，比抵抗：0.1～100 Ω・cm）のカット片を用いた。成膜条件を表 3.2-1 に示す。成膜手順は、基板温度 200 °C の調整と同時に 40 分間のベーキングを行った後、チタンによるプリスパッタを 30 分間行った。2 時間経過後に真空度が飽和し、到達真空度は約  $5.0 \times 10^{-6}$  Torr となる。その後、チタンおよびカーボンによるプリスパッタを各々 30 分間行い、各条件において成膜を行った。

表 3.2-1 成膜条件

スパッタ内容	到達真空度 (Torr)	Ar ガス圧 (Torr)	Ar 流量 (SCCM)	実効波 (W)	スパッタ時間 (min)
プリスパッタ	$5.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-2}$	13	200	30
成 膜	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-2}$	13	150	12

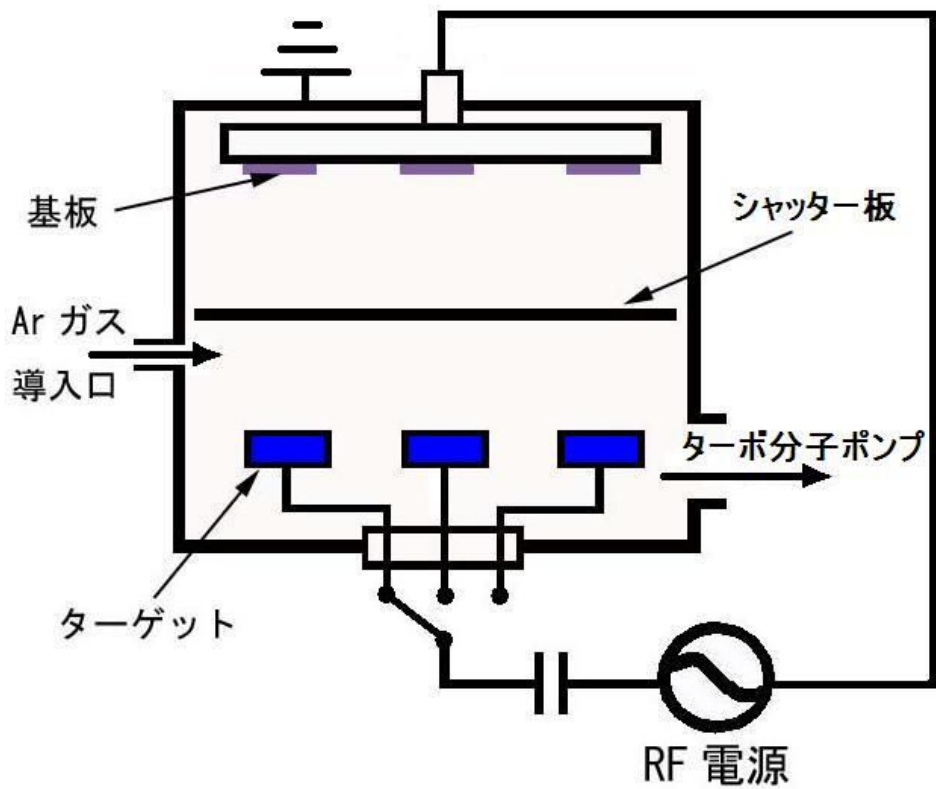


図 3.2-1 RF スパッタ装置の概略図

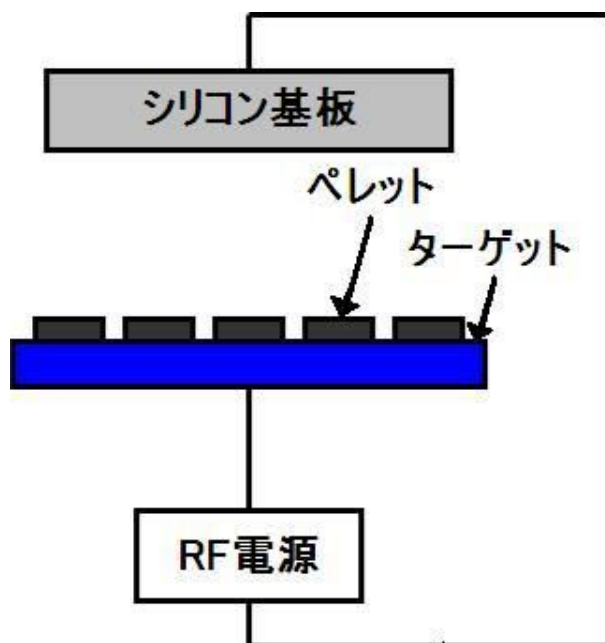


図 3.2-2 同時スパッタの概略図

## (2) 金属ドーブ濃度推定方法

同じ加速電圧で Ar<sup>+</sup>イオンをカーボンと金属に衝突させても、スパッタされる原子数は異なる。すなわち、元素によりスパッタ率は異なる。もし、カーボンと金属でスパッタ率が同一であれば、ターゲットの面積比を薄膜の組成に対応させることができる。しかし、実際にはスパッタ率が異なるので、ターゲットの面積比を用いて組成を推定することはできない。カーボンターゲットと金属ターゲットからスパッタされた原子の比が求めれば、組成を決められるので、ターゲットの面積にスパッタ率を掛けた値の比をとることにより、スパッタされた原子の比、すなわち組成を推定することができる。

カーボンと金属のスパッタ率をそれぞれ  $\eta_C$ ,  $\eta_M$ , またカーボンと金属のターゲットの面積をそれぞれ  $S_C$ ,  $S_M$  とする。組成比  $C$  は

$$C = \frac{S_M \eta_M}{(S_C - S_M) \eta_C + S_M \eta_M} \quad (3.2-1)$$

より求めることができる。この組成比を求めるには、スパッタ時の Ar<sup>+</sup>イオンの加速電圧とその電圧におけるカーボンと金属のスパッタ率が必要となる。カーボンと各金属のスパッタ率の A<sup>+</sup>イオン加速電圧依存性の関係を図 3.2-3, 図 3.2-4, 図 3.2-5 に示す[11]。これらのスパッタ率は、加速電圧が最大 600 V までの報告となっている。本研究に用いる RF スパッタ装置では、1~1.5 kV の加速電圧を要するため、600 V 以上のスパッタ率が必要となる。しかし、600 V 以上のデータが得られないため、計算に用いたスパッタ率は、実際の加速電圧に最も近いと予想される 600 V の値でスパッタ率を近似した。本研究における各スパッタ率は、カーボン : 0.11, Co : 1.36, Ni : 1.52 とし、カーボンターゲットは  $\phi 92$  mm の焼結カーボンを用いた。

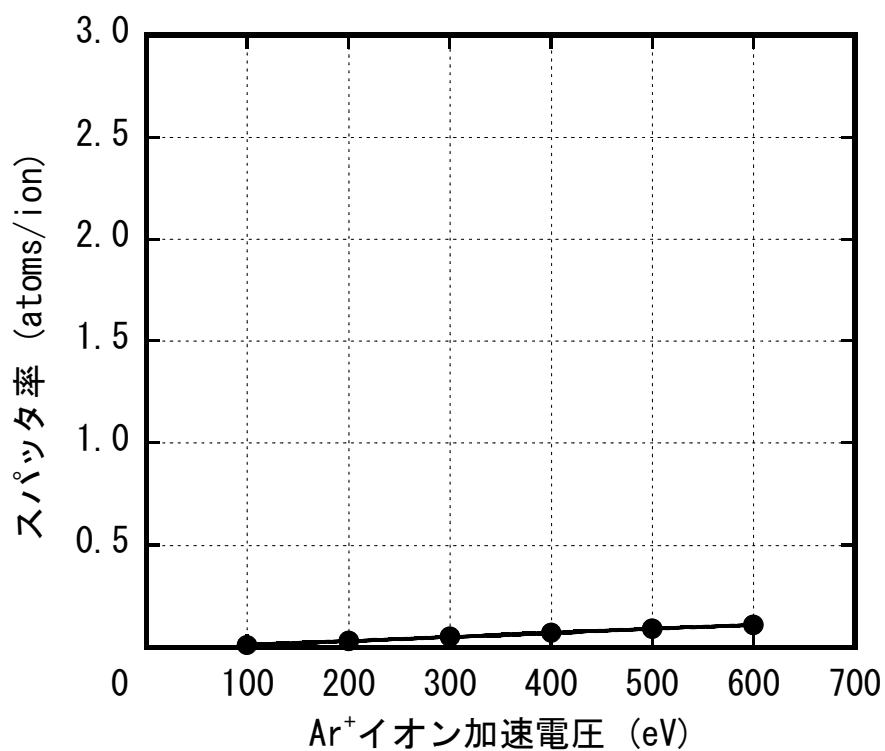


図 3.2-3 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧とカーボンスパッタ率の関係

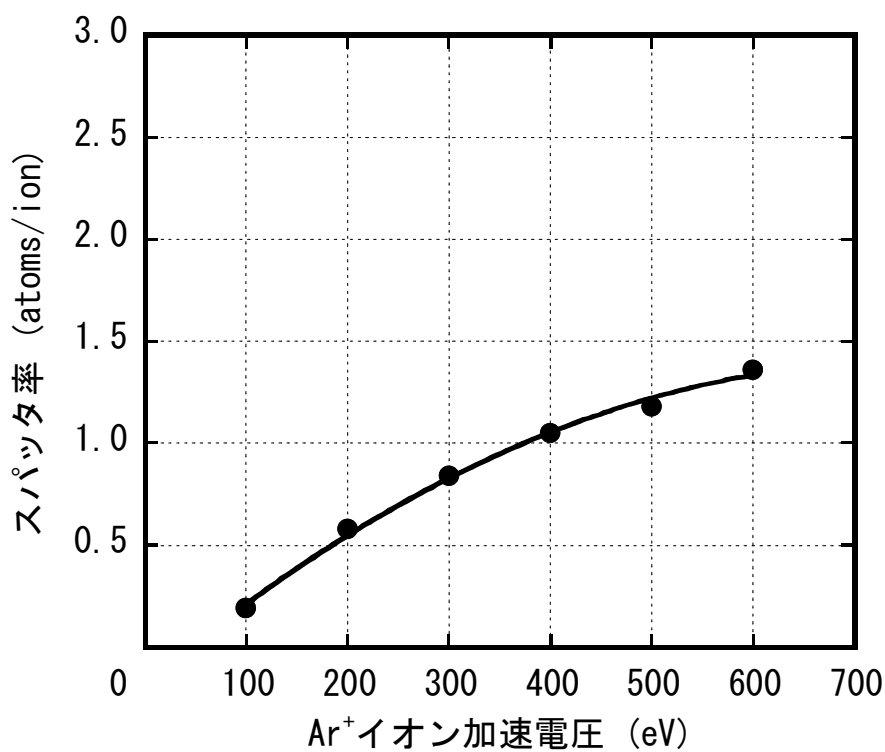


図 3.2-4 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Co スパッタ率の関係

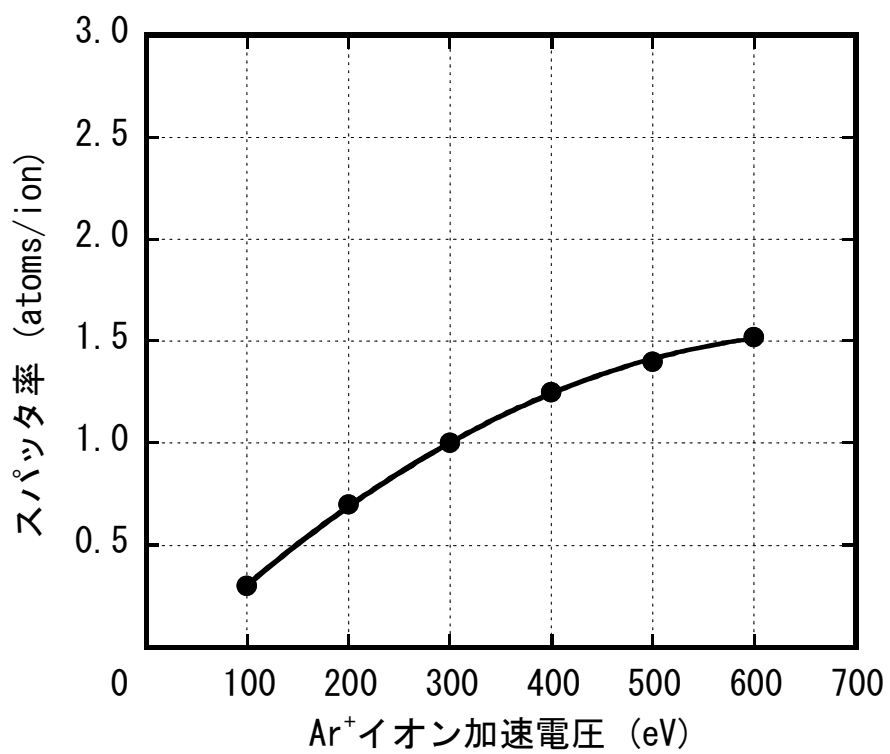


図 3.2-5 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Ni スパッタ率の関係



### (3) オージェ電子分光法による金属ドーパ濃度測定

カーボン薄膜中の金属ドーパ濃度測定は、オージェ電子分光分析装置（日本電子株式会社製/JAMP-7100）を用いた。オージェ電子分光法は代表的な表面分析装置の一つであり、固体表面から数 nm の深さ領域に関する局所領域分析に用られる。

オージェ電子の発生原理を図 3.2-6 に示す。オージェ電子は図 3.2-6 に示される機構によって真空中に放出される二次電子である。入射プローブとして、電子、光、イオンなどの粒子線が試料にあたった場合、図 3.2-6 に示すように試料の内殻準位(K 殻：エネルギー準位： $E_K$ )に空準位ができる。そして、この空準位を埋めようとして、上のレベル(L1 殻：エネルギー準位： $E_{L1}$ )に存在する電子が落ちる。このときに生じるレベル間のエネルギー差( $E_K - E_{L1}$ )は特性 X 線として放出されるか、または他の  $L_{2,3}$  殻電子(エネルギー準位： $E_{L_{2,3}}$ )に与えられ、その電子がオージェ電子として原子外に放出される。すなわち、原子のある内殻準位に空孔が生じたとき、特性 X 線およびオージェ電子放出がおこる確立を、それぞれ  $\omega_X$ ,  $\omega_A$  とすると  $\omega_X + \omega_A = 1$  となる。このオージェ電子が放出される過程を KLL オージェ遷移、放出された電子を KLL オージェ電子という。このときオージェ電子のエネルギー  $E_A$  は

$$E_A = E_K - E_{L1} - E_{L_{2,3}} - \phi \quad (3.2-2)$$

と表すことができる。ここで  $\phi$  は仕事関数である。オージェ電子のエネルギー  $E_A$  は分光器の中の運動エネルギーとして測定されるが、通常の測定では試料と分光器は同電位にありフェルミ準位は一致している。したがって、分光器で測定される電子の運動エネルギーは、図 3.2-6 に示すように分光器の仕事関数を考慮した値となる。オージェ遷移にはこのほかに LMM, MNN などの遷移がある。式(3.2-2)に含まれるエネルギー準位の値は元素によって固有の値であるため、オージェ電子のエネルギーも元素固有の値となる。したがって、試料から放出されるオージェ電子のエネルギー値を測定することにより、物質中の元素の同定ができ、また、強度を測ることによって作製されたカーボン薄膜の金属ドーパ濃度が得られる[12], [13].

次に、本研究にて行ったオージェ電子分光法の測定条件について説明する。加速電

圧は 5 kV，照射電流は約  $5 \times 10^{-7}$  A とし，試料を 30 度に傾斜させイオンガンによる 30 秒間のエッチングを行い，試料表面のコンタミネーションを除去する．その後，試料を 45 度に傾斜させ定量分析を行った．

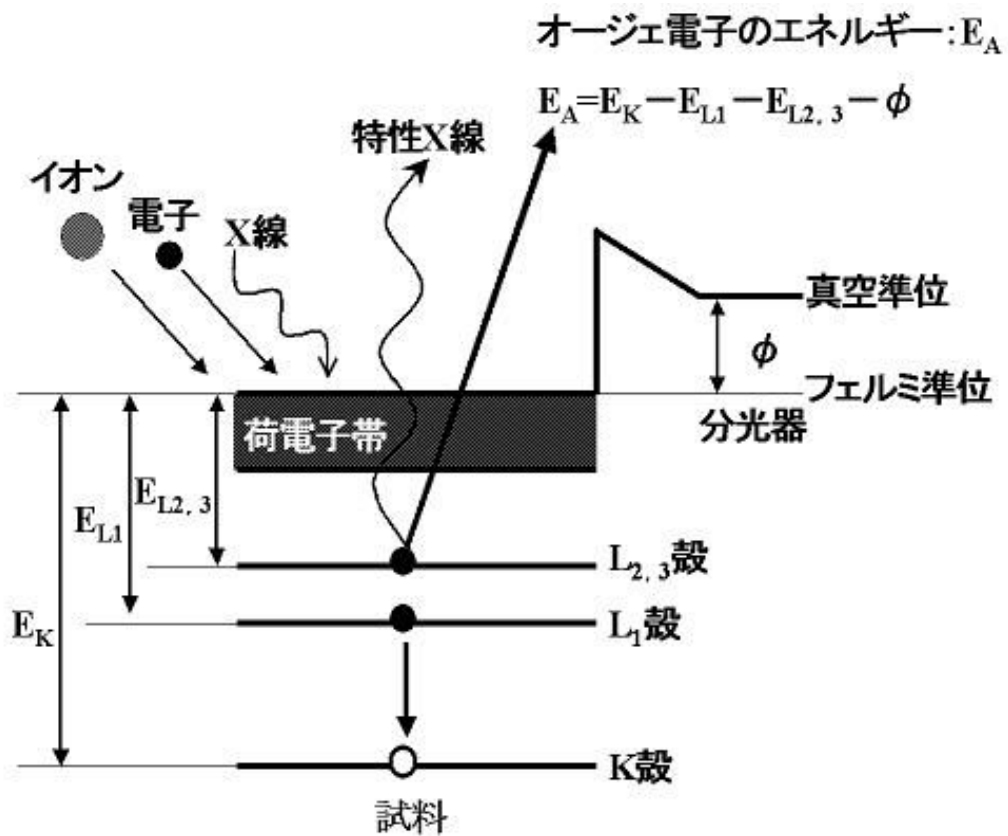


図 3.2-6 オージェ電子の発生原理

#### (4) 4端子抵抗測定法による比抵抗測定

カーボン薄膜の比抵抗は、4端子抵抗測定法により抵抗値を測定し求めた。4端子抵抗測定法は、測定用リードの抵抗分や被測定抵抗と測定用リードとの接触抵抗分の影響をなくして抵抗値を測定できる。しかし、比抵抗を求めるとなると試料の長さや断面積の測定を必要とするが、試料が薄膜の場合、他の方法によってその膜厚が分かる時の比抵抗測定には、4端子抵抗測定法の1種である4探針抵抗測定法が簡便である。

4探針抵抗測定法の原理を図3.2-7に示す。先の尖った4本の金属針を直線状に並べて、これを試料面に突き立てる。外側の2本の針に定電流電源をつないで、この間に定電流を流す。一方、内側の2本の針には内部抵抗の大きい電圧計をつないで、この間の電位差を測定する。試料の抵抗率は測定された電流  $I$  と電圧  $V$  から

$$R_s = C \times \left( \frac{V}{I} \right) \quad (3.2-3)$$

と与えられる。Cは補正因子(Correction Factor)と呼ばれ、試料の形状によって定まる定数で、計算によって求められる。薄膜試料の場合には、試料の厚さ  $d$  が探針間の距離  $S$  に比べてずっと小さく、試料の拡がり  $S$  に比べて圧倒的に大きいので、

$$C = \frac{\pi}{\ln 2} \quad (3.2-4)$$

となる。試料の比抵抗  $\rho$  は、4探針抵抗測定法により求められたシート抵抗値  $R_s$  と原子間力顕微鏡により測定した膜厚  $Z$  により下記のように求められる。

$$\rho = R_s \times Z \quad (3.2-5)$$

なお、探針が試料端から  $10S$  以上離れていなければ式(3.2-5)は成立しない[14], [15]。

次に、本研究にて行った4探針抵抗測定法の測定条件について説明する。探針は曲率半径：150  $\mu\text{m}$ 、針間：1 mm のタングステンカーバイトを用い、測定時の測定圧力は0.49 Nとした。また、測定時の雰囲気は、温度  $20 \pm 5$   $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $35 \pm 5$  %にて行った。

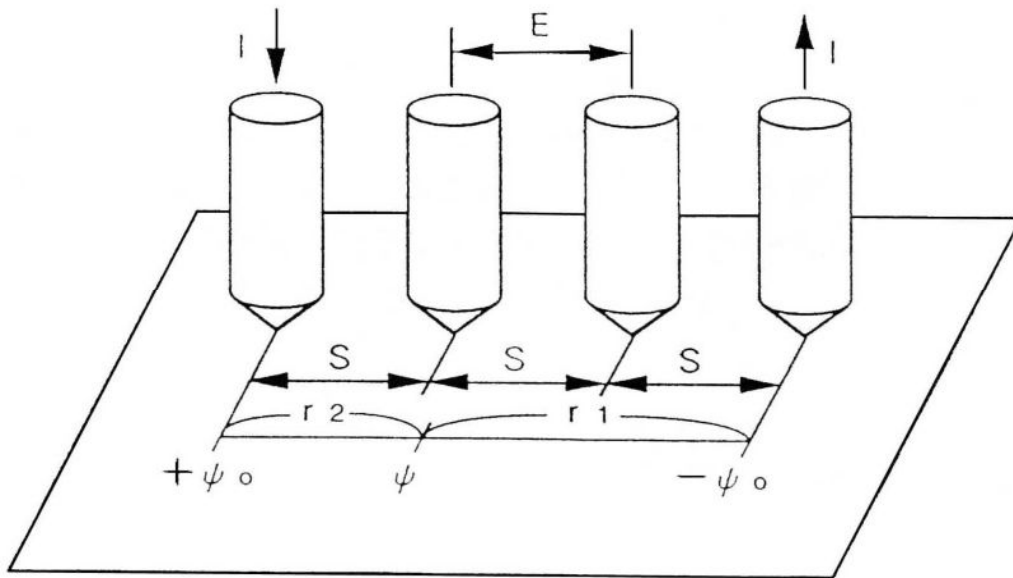


図 3.2-7 4 探針抵抗測定法の原理

## (5) 原子間力顕微鏡の原理

原子間力顕微鏡（以下，AFM(Atomic Force Microscope)と記す）は，材料表面の nm オーダーにおける形状および物性を測定する装置である．AFM と同じく材料表面の形状および物性を測定する装置として，走査型トンネル顕微鏡（以下，STM(Scanning Tunneling Microscopy)と記す）がある．STM は，試料表面と探針間のトンネル電流を用いて表面形状を走査する装置であるため，金属や半導体のような導電体の電気的情報しか得られないという制限があり，絶縁体の観察が不可能である．一方，AFM は酸化した金属や半導体表面の測定および STM では測定できない絶縁体の表面でも高分解能で観察が可能のため，材料物性評価や微小寸法計測，プロセス加工評価などに応用されている．

AFM の表面形状測定原理を図 3.2-8 に示す．カンチレバー先端の鋭く尖った探針をサンプルに超軽荷重で押しつけると，探針，サンプル間に引力，斥力が働く．そのため，カンチレバーは微小にたわむ．このカンチレバーを用いてサンプルの微小面積を走査するとサンプル表面の凹凸に従い，カンチレバーのたわみ量が変化していく．そのたわみ量の変化をコンピュータにより画像化し，サンプル表面のナノメートルオーダーの凹凸を観察することができる．また，測定モードには探針をサンプルに接触させるコンタクトモード，非接触で測定するノンコンタクトモード，サンプルを探針でタッピングして測定するタッピングモードなどがある．コンタクトモードは，表面形状や材料の摩擦力などの測定に適している．ノンコンタクトモードは，材料と探針間に働くファンデルワールス力の測定，材料の吸着力や電気的特性，磁気特性の測定，非接触のため非破壊試験が可能という特徴がある．タッピングモードは，破壊されやすい生体材料の測定や他モードよりも精密な測定が可能という特徴をもつ．

カンチレバーの変位量を測定する方法は，光てこ方式，光干渉方式，臨界角方式がある．光てこ方式は，カンチレバーからの反射光を 2 分割もしくは 4 分割ダイオードにより検出し，カンチレバーの変位を求める方法である[16]．光干渉方式は，光ファイバ中に伝播してきた単一波長のレーザが光ファイバ端面で反射された光と，カンチ

レバーからの反射光との波長の干渉を利用してカンチレバーの変位を求める方法である。臨界角方式は、対物レンズと臨界角プリズムを使った光学系である[17]。

本研究で用いた AFM（オリンパス株式会社製／NV2000）の変位測定方式である臨界角プリズム光変位センサについて説明する。臨界角プリズム光変位センサの概略図を図 3.2-9 に示す。レーザダイオードから出力されたレーザ光は、偏光されカンチレバー背面に照射される。カンチレバーの背面で焦点を結んだレーザ光の反射光を 2 個の臨界角プリズムで受けて、各々のプリズムからの出射光を 2 個の 2 分割フォトディテクタ(A・B および C・D)で検出する。センサとカンチレバーの空間的關係については、2 個の 2 分割フォトディテクタ受光面の分割軸(Y 方向)に対してカンチレバーの長手方向を合致させる配置となっている。フォトディテクタ出力 F は

$$F = \frac{(A-B)+(C-D)}{A+B+C+D} \quad (3.2-6)$$

と表すことができる。AFM 測定では試料を X 方向に走査し、カンチレバー Z 方向のたわみ(AFM 信号)を 2 個の 2 分割フォトディテクタ出力から式(3.2-6)により、カンチレバー長手方向のねじれと分離して検出し、カンチレバーのたわみを一定に保つようにフィードバック回路で制御する[18]。すなわち、サンプル表面の凹凸によりサンプルを上下移動させる。その移動には 3 次元アクチュエータ(スキャナ)を用いており、その移動量はスキャナに加えた電圧で見積もることができる。したがって、スキャナに加えた電圧値により、サンプルの表面凹凸を測定できる。また、この臨界角プリズム光変位センサはカンチレバー背面へのレーザ集光に光学顕微鏡の対物レンズを使うことができるため、光路を分割することにより、センサ系の光軸と同一の光学系で光学顕微鏡像を観察することが可能である。このようなセンサ・光学顕微鏡観察の光学系と PZT アクチュエータのパルス駆動によるマイクロステップ XY ステージ技術を組み合わせることにより、本装置は AFM 測定を行いたい箇所へ光学顕微鏡で観察しながら容易かつ高精度に試料の位置決めができる特徴をもつ[19]。

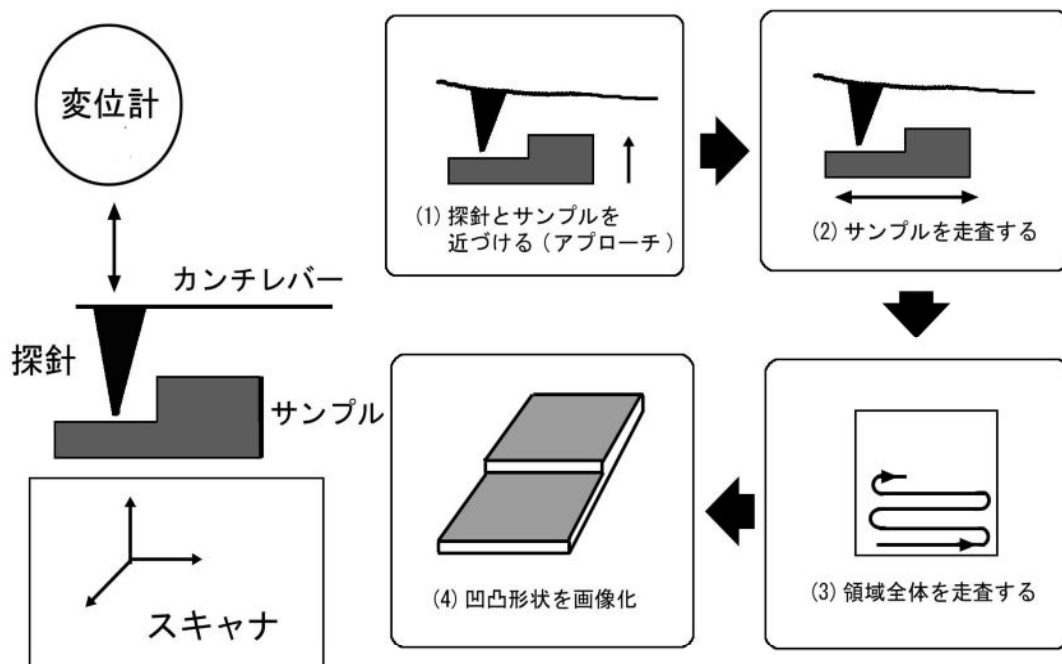


図 3.2-8 AFM の表面形状測定原理

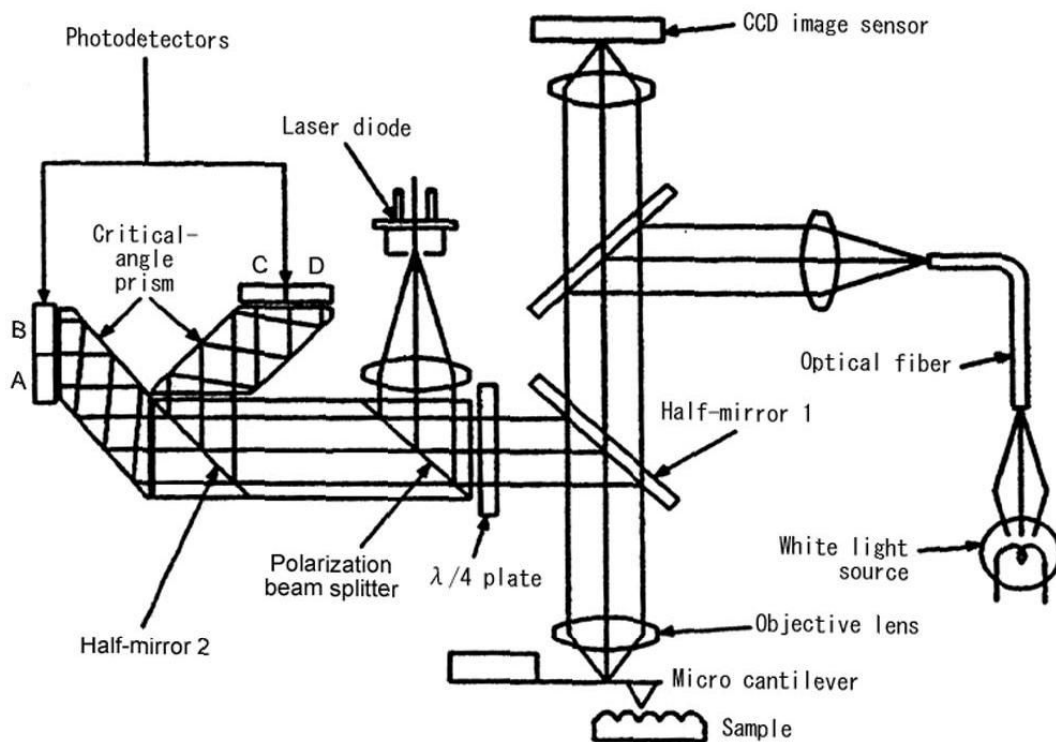
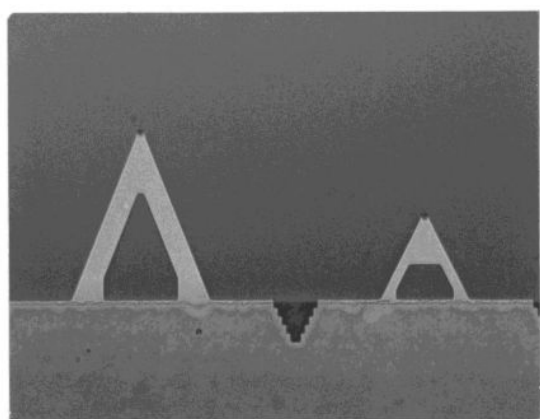


図 3.2-9 臨界角プリズム光変位センサの概略図

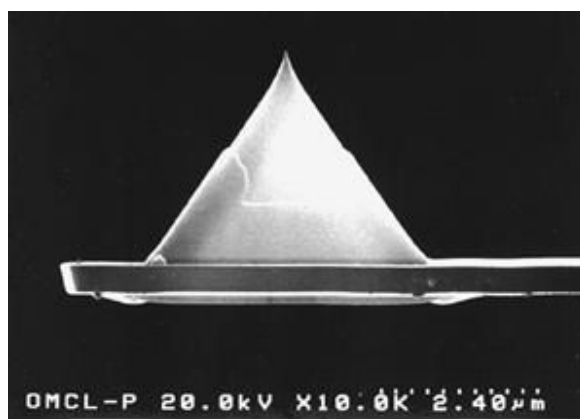
## (6) AFM による表面形状測定

カーボン薄膜の膜厚測定および表面形状観察は AFM を用いた。AFM の探針は、窒化シリコンマイクロカンチレバー（オリンパス株式会社製／OMCL-TR800PSA-1）を用いた。探針の形状を図 3.2-10 に、探針の仕様を表 3.2-2 に示す。本研究では、膜厚測定および表面形状観察においてレバー長の短い 100  $\mu\text{m}$  の探針を使用した。また、膜厚測定と表面形状観察の測定条件を表 3.2-3 に示す。



100  $\mu\text{m}$

(a) Triangular Cantilever



2.4  $\mu\text{m}$

(b) カンチレバーの SEM 像

図 3.2-10 探針の形状



表 3.2-2 探針の仕様

形式番号	探針形状	長さ ( $\mu\text{m}$ )	ばね定数 (N/m)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	探針長 ( $\mu\text{m}$ )	先端曲率半径 (nm)
OMCL-TR 800PSA-1	Pyramidal	100	0.57	0.4	2.9	< 20
		200	0.15			

表 3.2-3 測定条件

測定内容	走査範囲 ( $\mu\text{m}^2$ )	走査速度 (sec/line)	走査ライン (line)	荷重 (nN)
表面形状観察	1 × 1	1	256	40
膜厚測定	30 × 30	1	256	40

## (7) AFM による表面粗さ測定

カーボン薄膜の表面粗さ測定は AFM を用いた。表面粗さ測定は、試料表面を低荷重にて走査し線粗さ解析を行った。この粗さ曲線解析では、粗さ曲線の中心線平均値（以下、Ra と記す）と粗さ曲線の十点平均値（以下、Rz と記す）の 2 種類の値を求め比較を行った。

Ra は粗さ曲線の標高の絶対値の平均値を表し、

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad (3.2-7)$$

より求められる。ただし、粗さ曲線の長さを L、粗さ曲線を  $y=f(x)$  とする。

Rz は粗さ曲線の上位 5 位までの山頂高さ Pn の平均と、上位 5 位までの谷底 Vn の平均値の間隔を表し、

$$Rz = \frac{\sum_{n=1}^5 Pn + \sum_{n=1}^5 Vn}{5} \quad (3.2-8)$$

より求められる。ここでの 1 つの山頂とは周囲が平均線以下か、粗さ曲線の端となっている領域の最も高い点を指す。つまり、平均線の上に突き出した島のような領域の最高地点を山頂とし、谷底はその逆となる。

## (8) AFM スクラッチ摩耗試験による摩耗特性評価

カーボン薄膜の摩耗特性は、AFM スクラッチ摩耗試験にて評価した。AFM スクラッチ摩耗試験の模式図を図 3.2-11 に示す。AFM スクラッチ摩耗試験は、ダイヤモンド探針を用いて試料に対し、高荷重で走査することにより試料表面に摩耗痕を形成し、その摩耗痕の形状測定をする。そして、摩耗痕の深さを摩耗特性とするものであり、探針の切断作用による薄膜の耐久性、すなわち耐アブレシブ摩耗特性の評価に相当する。AFM スクラッチ摩耗試験の利点は、他の摩耗特性評価試験と比較して低荷重条件の摩耗特性の評価が可能という点が挙げられる。また、10～40 nm のカーボン薄膜の摩耗特性評価が行われており、膜厚の 1/5 以下の摩耗深さであれば、薄膜固有の摩耗特性評価が可能である[20]－[24]。

次に、本研究にて行った AFM スクラッチ摩耗試験の測定条件について説明する。高荷重の場合、カンチレバーのたわみはセンサの検出できる範囲を超えてしまうため、カンチレバー位置微調整用の積層圧電体（積層型 PZT アクチュエータ）の感度とばね定数を用いて、押し込んだカンチレバーの変位を推定し、積層圧電体に電圧を印加することにより荷重を設定した。本研究の測定条件における荷重は、摩耗痕形成（スクラッチ）荷重（高荷重）を 40  $\mu\text{N}$ 、形状観察荷重（低荷重）を 2  $\mu\text{N}$  とした。スクラッチ時の走査は、走査領域：1  $\times$  1  $\mu\text{m}^2$ 、走査速度：0.1 sec/line、走査ライン：256 line、ピッチ（走査ライン間隔）：約 4 nm として、2 回走査を行った。形状観察時の走査は、走査領域：5  $\times$  5  $\mu\text{m}^2$ 、走査速度：0.5 sec/line、走査ライン：256 line、ピッチ：約 20 nm として走査を行った。摩耗深さ測定は、スクラッチ時の 1  $\times$  1  $\mu\text{m}^2$  の走査領域における摩耗痕の深さを 5 箇所測定し、その平均を摩耗深さとした。

AFM の探針は、ダイヤモンド探針の付いた一枚ばねカンチレバー（アダマンド工業株式会社製/V-08-0040-0A）を使用した。ダイヤモンド探針の SEM 像を図 3.2-12 に示す。ダイヤモンド探針はステンレスの板ばねに接着されており、探針の形状は三角錐（テトラヘドラル）である。探針の先端曲率半径は、これまでの AFM スクラッチ摩耗試験より、70～80 nm 程度が明瞭な摩耗痕を形成する上で最も適していることが

分かっているため、曲率半径約 70 nm の探針を使用した。

また、探針のばね定数  $k$  は

$$k = \frac{E b t^3}{4 l^3} \quad (3.2-9)$$

として求めた。ここで、 $E$ ：ヤング率， $b$ ：幅， $t$ ：厚さ， $l$ ：長さである。

そして、カーボン薄膜の摩耗特性は、レファレンスカーボン薄膜との相対摩耗量（スクラッチ深さ）を用いて評価を行った。これは、ダイヤモンド探針の摩耗による先端曲率半径に変化が生じた場合において、摩耗痕形成の誤差を防ぐためである。相対摩耗量の定義は

$$\text{相対摩耗量} = \frac{\text{評価試料の摩耗深さ}}{\text{レファレンスカーボン薄膜の摩耗深さ}} \quad (3.2-10)$$

として求めた。ここで、レファレンスカーボン薄膜は、**ECR** スパッタリング法を用いて作製したカーボン薄膜である。

また、ノインデンテーション評価法と比較した場合、**AFM** スクラッチ摩耗試験におけるスクラッチ深さ 2 nm の硬度は、20 GPa の硬度を示していると推論する。

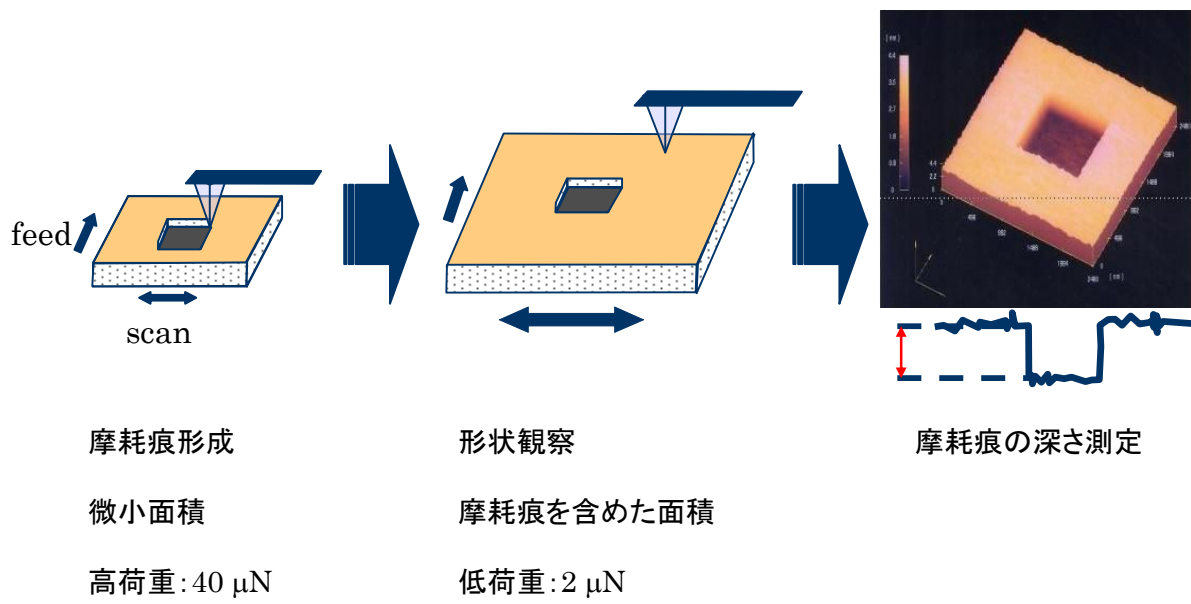


図 3.2-11 AFM スクラッチ摩耗試験の模式図

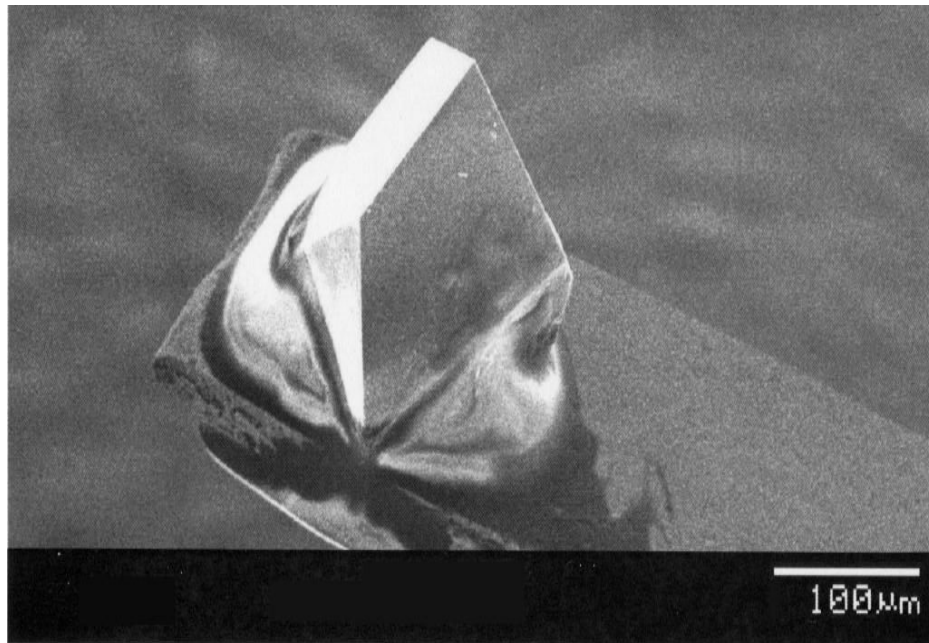


図 3.2-12 ダイヤモンド探針の SEM 像

## (9) X線光電子分光法によるカーボン結合状態解析

カーボン薄膜のカーボン結合状態解析は、X線光電子分光法（以下、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)と記す）を用いた。XPS（日本電子株式会社製/ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)）は代表的な表面分析装置の1つであり、固体の表面から数 nm の深さ領域に関する元素分析および化学結合状態分析に用いられる。また、Ar イオンでエッチングすることにより、最表面の酸化膜等の汚染物を除去した面やサブミクロンオーダーまでの深さ方向分析が可能である。

X線による光電子放出の原理について説明する。XPSの概略図を図3.2-13に示す。高真空中で固体試料表面に特定エネルギーのX線（AlK $\alpha$ 線またはMgK $\alpha$ 線）を照射すると、光電効果により試料から電子（光電子）が放出される。これをアナライザーに導き、電子の運動エネルギーで分けてスペクトルとして検出する。光電子は深い領域からも放出されるが、試料表面に到達するまでに非弾性散乱により運動エネルギーを失うため、ピークとしては検出されず、スペクトルのバックグラウンドとなる。非弾性散乱せずに試料表面から脱出した数 nm の深さ領域の光電子のみがピークとして検出され、分析に用いられる[25]。

発生した光電子の運動エネルギー $E_k$ は

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (3.2-11)$$

と求められる。ここで、 $h\nu$ ：照射したX線のエネルギー、 $E_b$ ：試料中における放出した電子の結合エネルギー、 $\phi$ ：試料の仕事関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の比較がしやすいので、式(3.2-11)は

$$E_k = h\nu - E_b \quad (3.2-12)$$

となる。観測される電子のエネルギー分布は物質の内殻や荷電子帯の情報を持っている。すなわち、AlK $\alpha$ 線およびMgK $\alpha$ 線の単色光源などを用いて $h\nu$ を一定とすれば結合エネルギー $E_b$ を求めることができる。各軌道の電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるので、 $E_k$ を測定することにより、容易に元素の同定が可能である。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している原子のまわりの状態によって、

その値がわずかに変化する。その変化量を測定することにより元素の結合状態分析が可能である。検出可能な元素は Li から U まで。検出限界は元素によって異なるが、0.1 %程度である[26]。

次に、本研究にて行った XPS 測定の測定条件について説明する。本研究では X 線源に MgK $\alpha$  線を使用し、加速電圧 12.0 kV, エミッション電流 15.0 mA で測定した。C1s スペクトルを得るため 280 eV から 295 eV までのナローズキャンを行い、波形分離を行った。C1s スペクトルの波形分離を図 3.2-14 に示す。スペクトルの横軸は電子の結合エネルギー (Binding Energy) で表示される。ここで、各結合成分の結合エネルギーは、C-Csp<sup>2</sup> 結合成分: 284.5 $\pm$ 0.5eV, C-Csp<sup>3</sup> 結合成分: 285.5 $\pm$ 0.5eV, C-O 結合成分 : 292.0 $\pm$ 0.5eV とした。

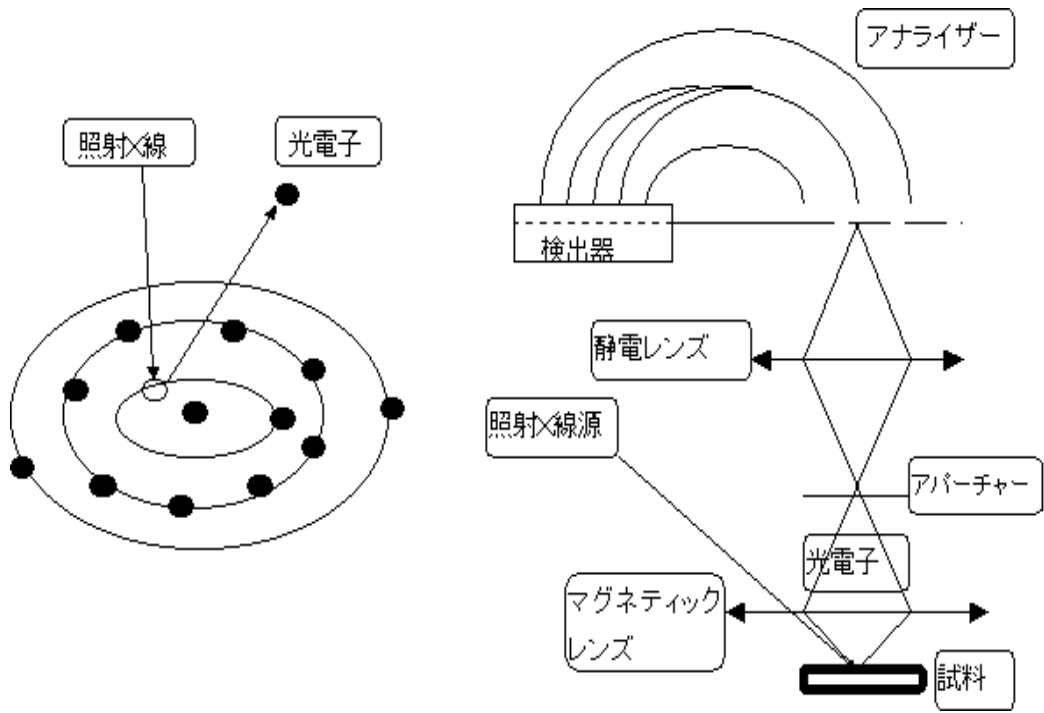


図 3.2-13 XPS の概略図

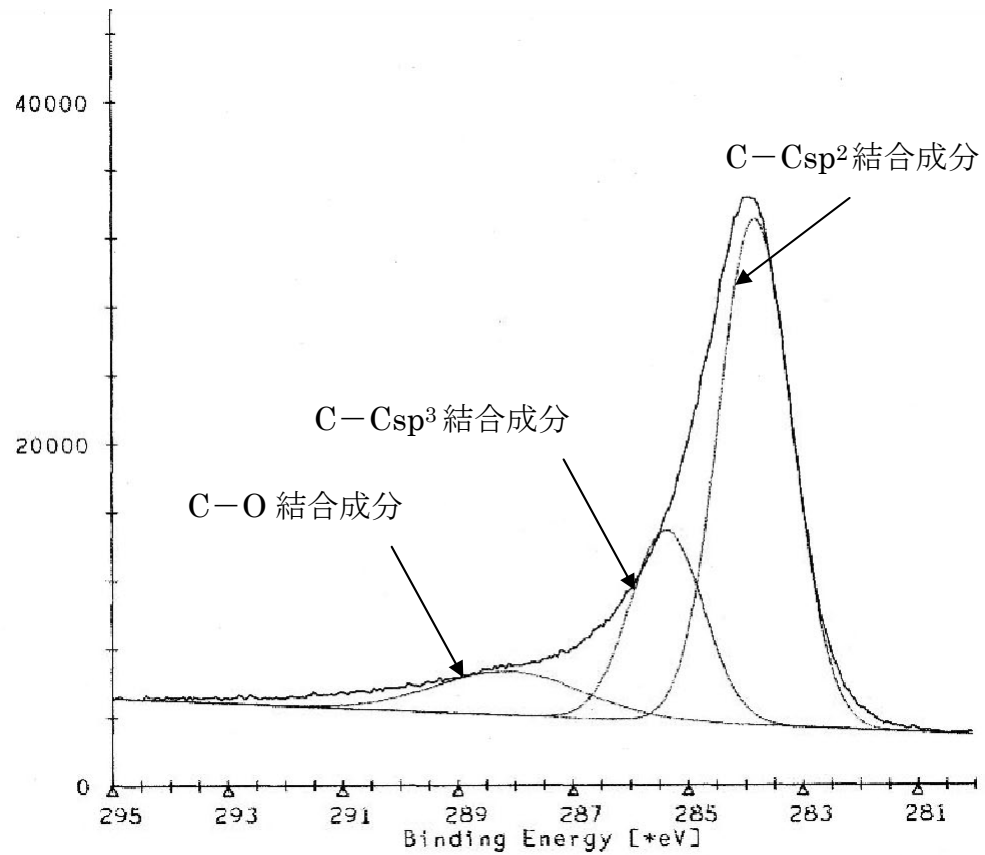


図 3.2-14 C1s スペクトルの波形分離



## (10) 透過電子顕微鏡による微細構造分析

カーボン薄膜の微細構造分析は、透過電子顕微鏡（以下、TEM(Transmission Electron Microscopy)と記す）を用いた。本研究に用いたTEM（日本電子株式会社製/JEM-2010F）は、波長分散型X線分析装置（以下、WDX(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)と記す）を備えているため、物質の元素検出を簡便に行うことができる。TEMは薄膜のモフォロジー的な情報だけでなく、結晶構造に起因する情報、結晶欠陥の情報など結晶性に起因する情報を高分解能で得られるため、薄膜評価の中心的な役割を果たしている。

TEMにおける電子線経路の概略図を図3.2-15に示す。TEMは、図3.2-15に示すように、電子銃と電子レンズの組み合わせからできている。電子ビームは1つのコンデンサレンズ(集束レンズ)によって試料にあてられ、次に3段(対物、中間、投射の各レンズ)にわたって拡大される。レンズには磁界型と静電型とがあるが、電氣的に安定な電流とビーム電圧が得られるので、磁界型レンズを用いている。磁界型レンズは光収差が小さく、電圧に伴う一般的な害がない。さらに、試料に電子ビームをあてる方式としてダブルコンデンサレンズを用いる。磁界型レンズの最も重要な部分は電子を焦点に結ばせるために軸対称な磁界をつくる軟鉄製のポールピースである。レンズ部にはその他にコイルの付いたヨークがあり、これに直流電流を流してレンズを励磁させ、ポールピースの焦点距離を変化させる。レンズは焦点距離を数mmにすることができるため1段で数百倍、2段で数万倍、3段で数百万倍の倍率が得られる[27]。

電子線の波長 $\lambda$ は、加速電圧をVとして

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad (3.2-13)$$

で与えられる。加速電圧で波長を調整することができ、通常用いられる200 kVの加速電圧の場合、電子線の波長は0.025 Å程度である。このように、電子顕微鏡では非常に小さい波長を実現することができる。このため、光学顕微鏡に比べ格段に高い分解能を実現することができ、1 Åを切る分解能を有する電子顕微鏡も実現されている。

対物レンズの後焦点面には、回折図形が形成される。中間レンズの焦点距離を調整して、この回折図形を投影レンズの焦点面上に形成し、蛍光板上で回折図形を観察することができる。中間レンズの焦点距離を調整して、対物レンズによる物体の像を投影レンズの焦点面上に形成すれば、物体の像も観察することができる。このように、中間レンズのレンズ電流を切り替えることにより、容易に拡大像と回折図形を得られることが、TEMの大きな特長である。

TEMでは、中間レンズの前焦点面にサイズの異なる絞りをおいて、特定の回折波のみを用いて実像を形成させることができる。ここで、透過波のみを用いて像を形成すれば、明視野像と呼ばれる一般的な拡大像を得ることができる。しかし、絞りをずらして透過波と回折波の二つの波を透過させて像を形成させることもできる。この場合、透過波と回折波を干渉させた像が観察される。透過波の波数ベクトルを  $\mathbf{K}_0$  とすると、回折波  $\mathbf{K}_g$  は、

$$\mathbf{K}_g = \mathbf{K}_0 + 2\pi\mathbf{g} \quad (3.2-14)$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{g}$  ベクトルはブラッグ反射を引き起こす回折面の逆格子ベクトルである。そこで透過波、回折波はそれぞれ、 $e^{i(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})}$ 、 $e^{i(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r})}$  となる式で表せるので、試料の下面における干渉によって生じる波  $\Psi$  は下記のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \Psi &= \phi_0 e^{i(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})} + \phi_g e^{i(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r})} \\ &= e^{i(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})} (\phi_0 + \phi_g e^{i(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r})}) \end{aligned} \quad (3.2-15)$$

ここで、干渉波の強度は  $|\Psi|^2$  で与えられるので、

$$|\Psi|^2 = |\phi_0|^2 + |\phi_g|^2 + 2|\phi_0 \phi_g| \cos 2\pi(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.2-16)$$

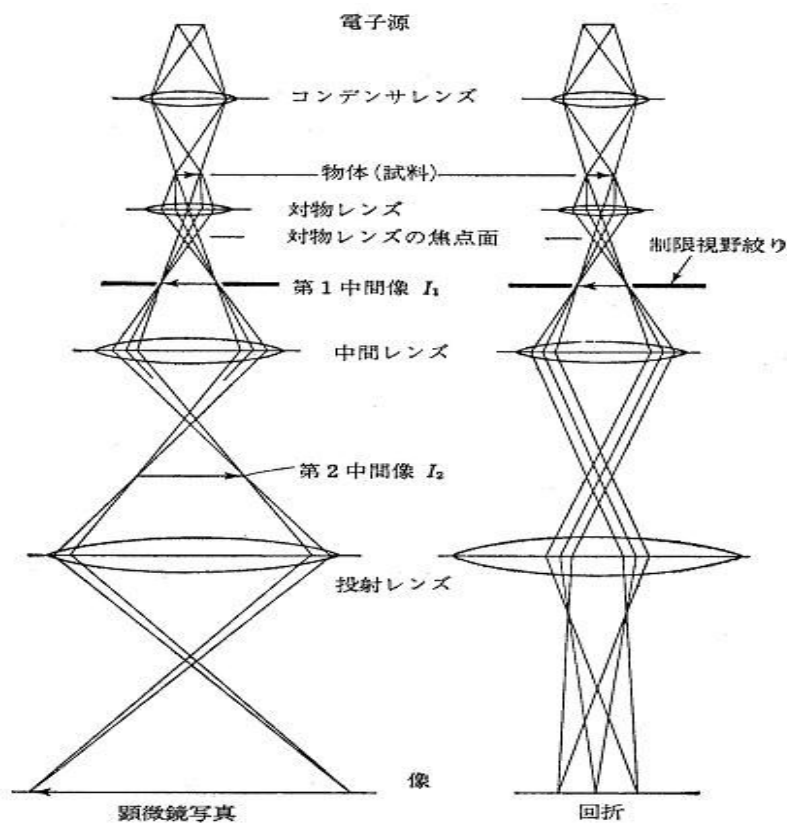
と与えられる。ここで、右辺の第3項は、 $\mathbf{r}$  に対して正弦的に変化する縞状のコントラストを持つ像を与えることを示している。縞の繰り返しの方向は  $\mathbf{g}$  に垂直な方向で

あり、縞の間隔は  $\frac{1}{|\mathbf{g}|}$  である。逆格子の性質から  $\frac{1}{|\mathbf{g}|}$  は  $\mathbf{g}$  面の面間隔になるため、この

ブラッグ反射を起こす回折面の面間隔に等しい縞状の模様が得られることになる。このように、回折面の面間隔に等しい縞構造が得られるため、この電子顕微鏡像は格子

像と呼ばれる。この格子像により、薄膜の配向状態、欠陥の有無など結晶成長にかかわる情報を得ることができる[28]。

次に、本研究にて行った TEM による微細構造分析の測定条件について説明する。本研究の試料は、シリコン基板上に形成したカーボン薄膜をダイヤモンドチップで削り取る。その後、エタノールと共に乳鉢に少量入れ乳棒で軽く叩くことにより、微粉末が溶媒中に漂う。この微粉末を溶媒と共にスポイトで吸い上げ、銅製のコンジロイド薄膜付きマイクログリッド上に滴下する。マイクログリッドには微粉末が担持されており、これを TEM で観察する。観察時の加速電圧は 200 kV で、4 万倍～50 万倍の倍率で観察した。



(a) 顕微鏡像構成条件 (b) 回折図形構成条件

図 3.2-15 TEM における電子線経路の概略図

## (11) 実験試料

試料は、RF スパッタ法を用いてシリコン基板上に、ノンドーパカーボン薄膜および遷移金属(Co, Ni)–カーボン薄膜を、いずれも膜厚が 40 nm になるように成膜した。シリコン基板は B ドープ p 型、比抵抗  $0.1\sim 100\ \Omega\cdot\text{cm}$  を使用した。作製した遷移金属–カーボン薄膜の試料を表 3.2-4、遷移金属の特性を表 3.2-5 に示す。また、薄膜中の金属ドーパ濃度は、スパッタ率を用いた計算式から算出し、カーボンターゲット面積とドーパ金属ペレットの面積比を変えることで金属ドーパ濃度を変化させ、オージェ電子分光法により作製した薄膜の金属ドーパ濃度を測定した。

表 3.2-4 遷移金属-カーボン薄膜の試料

ターゲット	金属ドーピング濃度 計算値 (at.%)	金属ドーピング濃度 測定値 (at.%)	膜厚 (nm)	到達真空度 (Torr)	実効波 (W)	スパッタ時間 (min)
C	0.0	0.0	40.5	$8.6 \times 10^{-6}$	140	12.50
C-Co	4.5	1.4	41.3	$7.7 \times 10^{-6}$	150	13.50
C-Co	8.6	2.8	41.6	$8.1 \times 10^{-6}$	150	13.00
C-Co	12.4	6.0	43.2	$7.7 \times 10^{-6}$	150	13.00
C-Co	19.2	7.4	40.8	$11.8 \times 10^{-6}$	150	13.00
C-Co	22.2	9.8	42.6	$5.9 \times 10^{-6}$	140	12.00
C-Co	25.1	11.5	40.1	$5.8 \times 10^{-6}$	140	11.00
C-Ni	2.5	1.7	41.5	$2.9 \times 10^{-5}$	150	12.50
C-Ni	9.5	5.3	40.7	$5.7 \times 10^{-6}$	150	11.50
C-Ni	17.4	7.3	41.3	$6.1 \times 10^{-6}$	150	11.00
C-Ni	24.2	9.8	42.5	$5.7 \times 10^{-6}$	140	11.50
C-Ni	30.0	13.0	42.2	$5.8 \times 10^{-6}$	140	11.75

表 3.2-5 遷移金属の特性

特 性	Co	Ni
原子量 (g/mol)	58.93	58.69
密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	8.9	8.9
融 点 (°C)	1495	1455
沸 点 (°C)	2927	2913
比熱容量 (J/mol·K)	420	440
熱伝導率 (W/m·K)	100	90.7
熱膨張率 (μm·K)	12.6	15
比抵抗 (Ω·cm)	$6.24 \times 10^{-6}$	$6.84 \times 10^{-6}$
音波伝播速度 (m/s)	4720	4970
ヤング率 (GPa)	211	207
モース硬度	5.0	4.0

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 遷移金属－カーボン薄膜の金属ドーピング濃度測定結果

薄膜中の金属ドーピング濃度は、スパッタ率を用いた計算式から算出し、カーボンターゲット面積とドーピング金属ペレットの面積比を変えることで金属ドーピング濃度を変化させ、オージェ電子分光法により作製した薄膜の金属ドーピング濃度を測定した。各遷移金属－カーボン薄膜のオージェスペクトルの代表例を図 3.3-1, 図 3.3-2 に、各金属ドーピング濃度の計算値と測定値の関係を図 3.3-3, 図 3.3-4 に示す。測定の結果、Co ドーピング濃度は、1.4 at.%, 2.8 at.%, 6.0 at.%, 7.4 at.%, 9.8 at.%, 11.5 at.%, Ni ドーピング濃度は、1.7 at.%, 5.3 at.%, 7.3 at.%, 9.8 at.%, 13.0 at.%という結果が得られた。また、Co－カーボン薄膜の Co ドーピング濃度の測定値は計算値の約 4 割の値であり、Ni－カーボン薄膜の Ni ドーピング濃度の測定値は計算値の約 5 割の値となり、計算値より少ない値であった。したがって、成膜時の金属ペレットの面積の増加に伴い、薄膜中の金属ドーピング濃度は増加した。また、各金属のスパッタ特性は異なっているため、信頼できるデータを得るためには金属ドーピング濃度の測定は重要である。

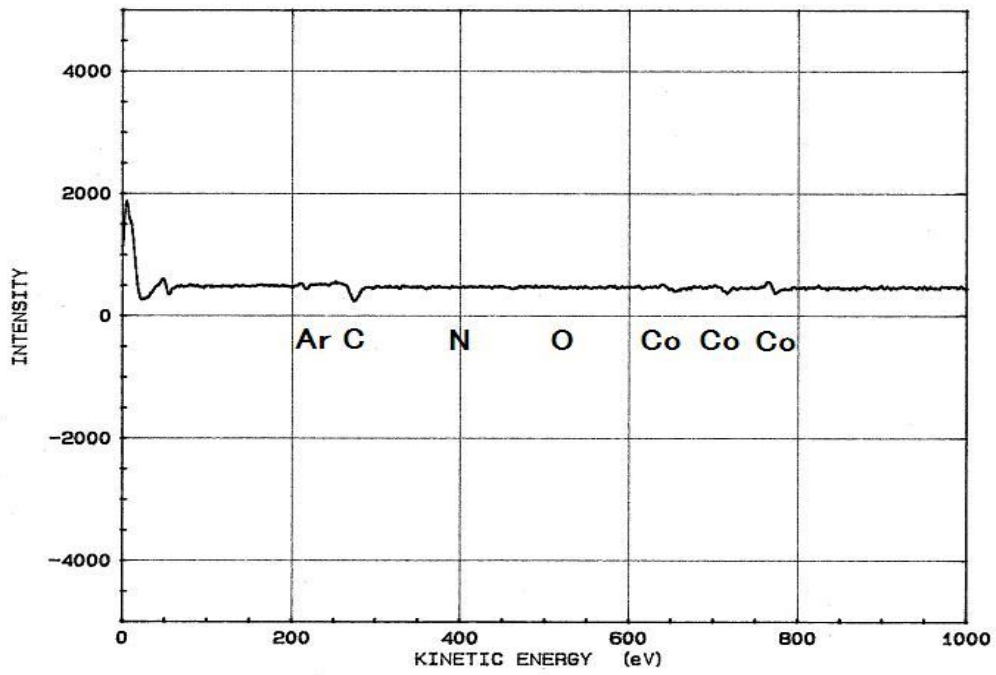


図 3.3-1 Co-カーボン薄膜のオージェスペクトル

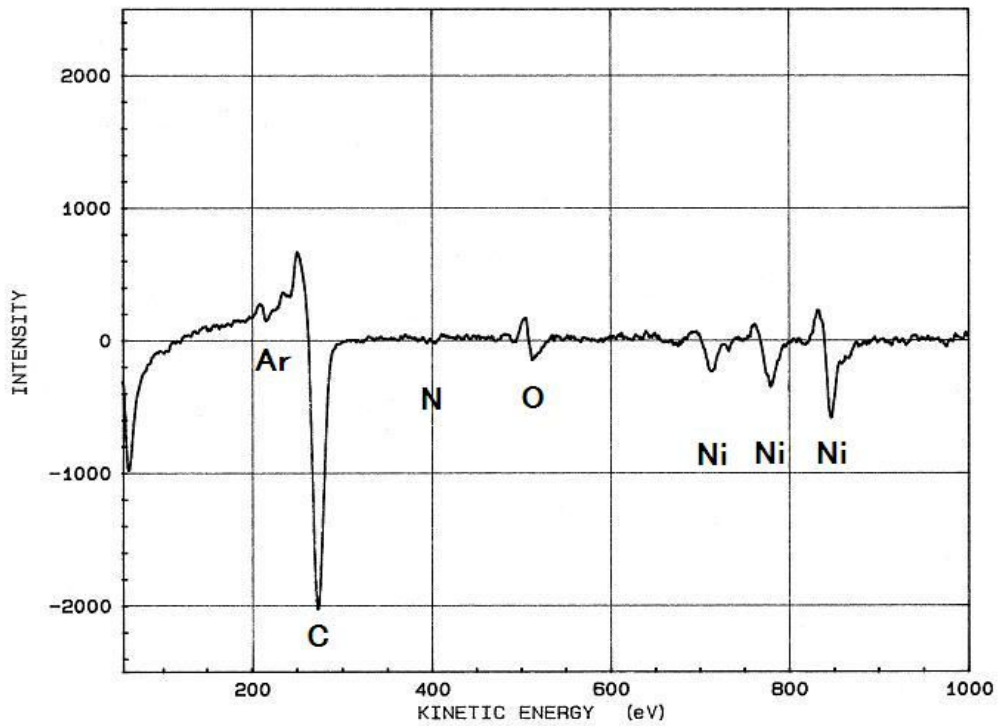


図 3.3-2 Ni-カーボン薄膜のオージェスペクトル



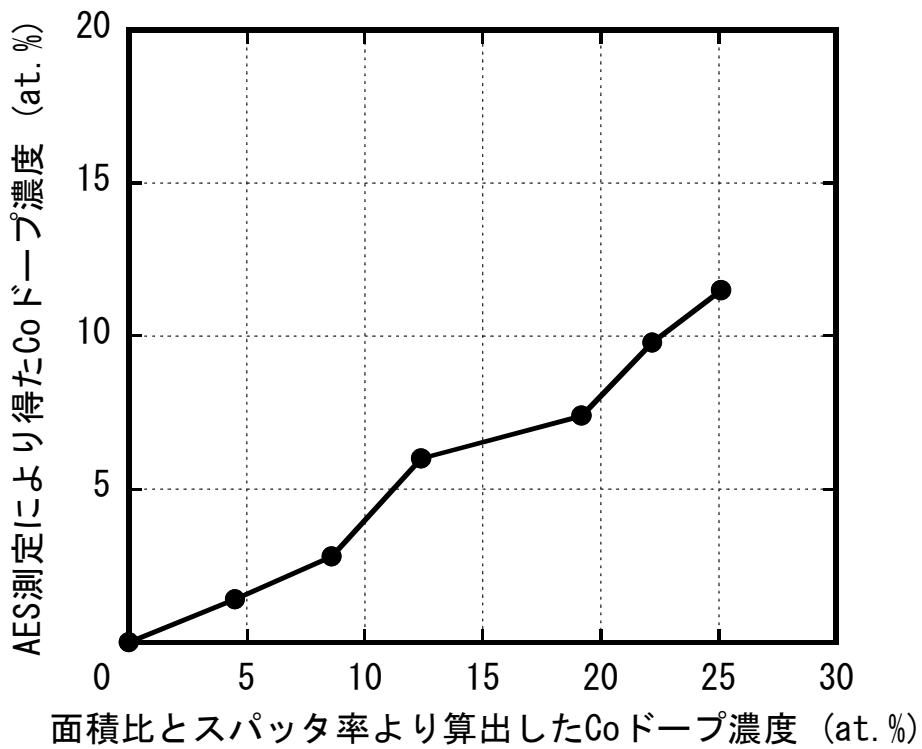


図 3.3-3 Co ドープ濃度の計算値と測定値の関係

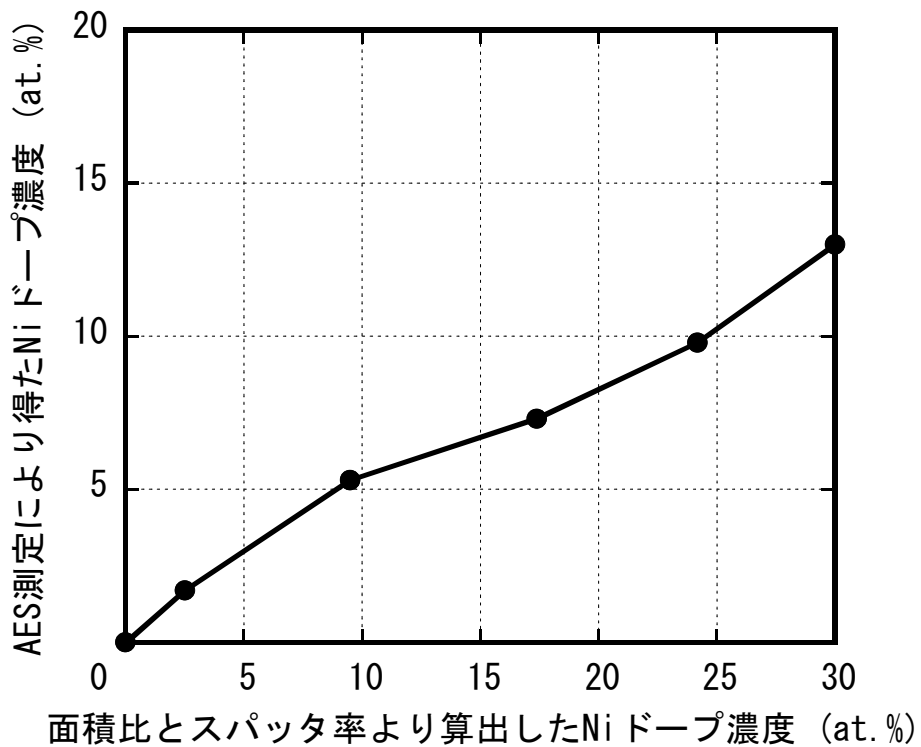


図 3.3-4 Ni ドープ濃度の計算値と測定値の関係

### 3.3.2 遷移金属－カーボン薄膜の成膜レート結果

遷移金属－カーボン薄膜の成膜レートは、膜厚と成膜時間から算出した。各金属ドーピング濃度と成膜レートの関係を図 3.3-5, 図 3.3-6 に示す。測定の結果、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートは 3.2 nm/min であった。Co－カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートの約 1.1 倍の値、Ni－カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートの約 1.2 倍の値となった。これは、金属のスputタ率がカーボンのものより高いため、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。したがって、遷移金属－カーボン薄膜の成膜レートはノンドープカーボン薄膜の成膜レートより高くなる。

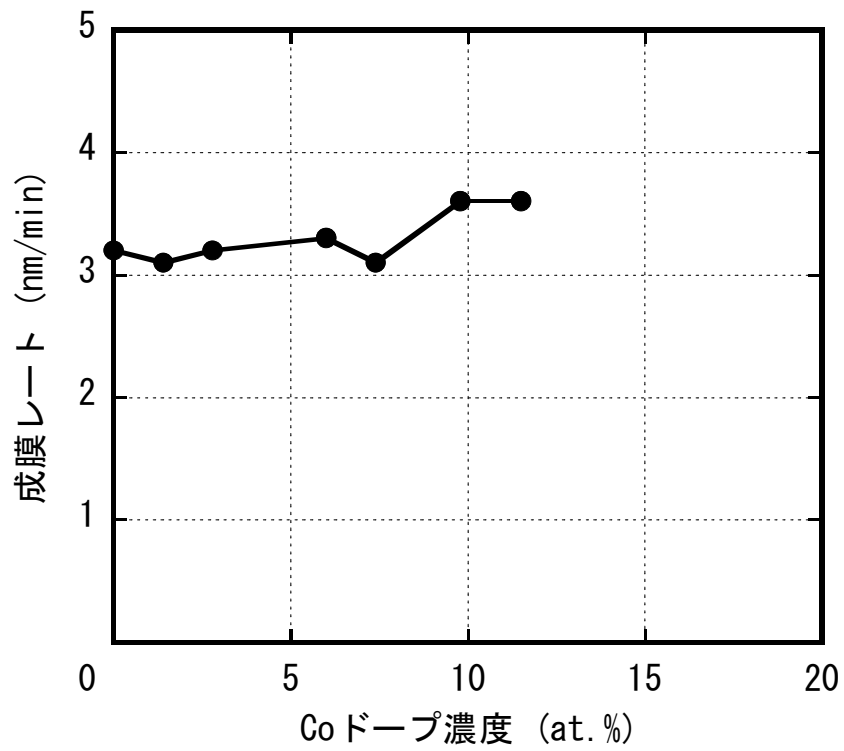


図 3.3-5 Co ドープ濃度と成膜レートの関係

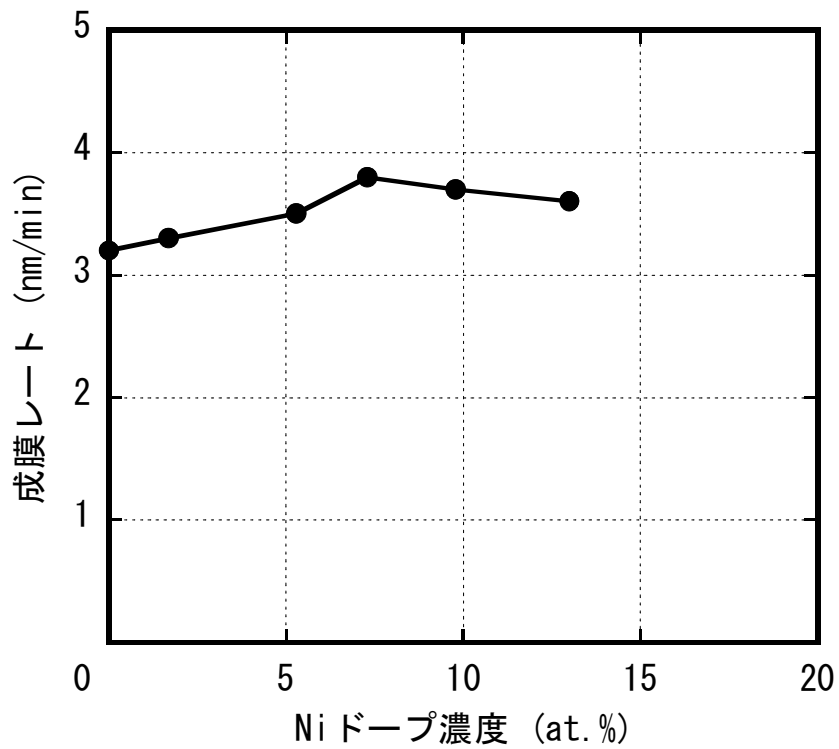


図 3.3-6 Ni ドープ濃度と成膜レートの関係

### 3.3.3 遷移金属－カーボン薄膜の表面粗さ測定結果

各遷移金属－カーボン薄膜における金属ドーピング濃度と表面粗さの関係を図 3.3-7, 図 3.3-8 に示す. ノンドーピングカーボン薄膜および遷移金属ドーピングカーボン薄膜は非常に平坦で, Co－カーボン薄膜, Ni－カーボン薄膜の表面粗さは, 薄膜中の金属ドーピング濃度に関係なく Ra, Rz の値の両方でわずかな変化であった. もし, ドーピング金属がカーボン薄膜中に凝集して存在しているのならば, 表面粗さは図 3.3-7, 図 3.3-8 が示す Ra, Rz の値よりも大きくなると考えられる. したがって, 成膜中では金属の凝集はなく, 均一に薄膜中に分散していることを示している.

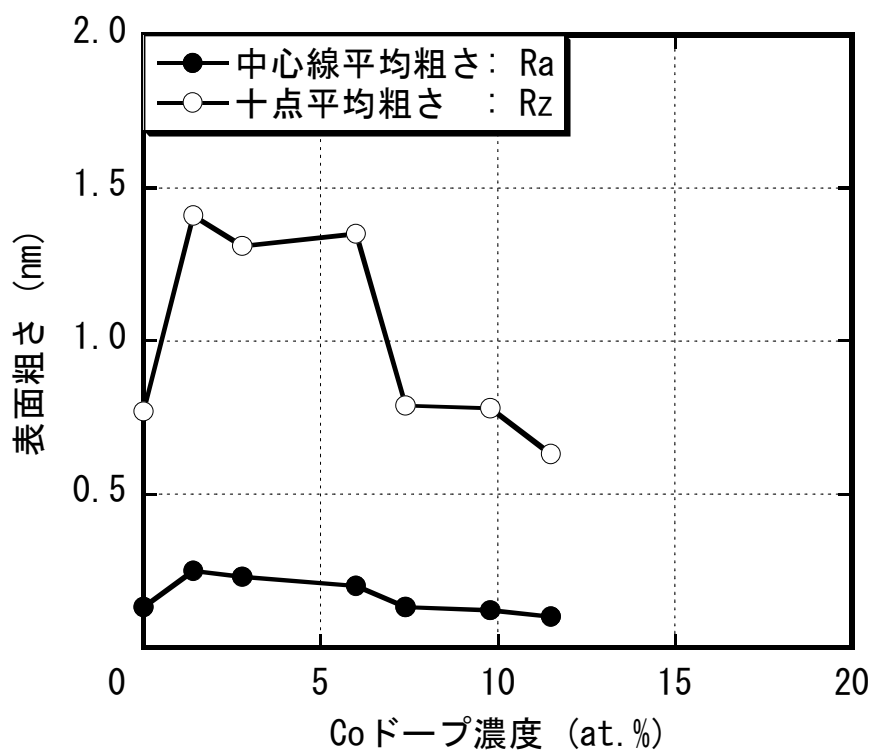


図 3.3-7 Co ドープ濃度と表面粗さの関係

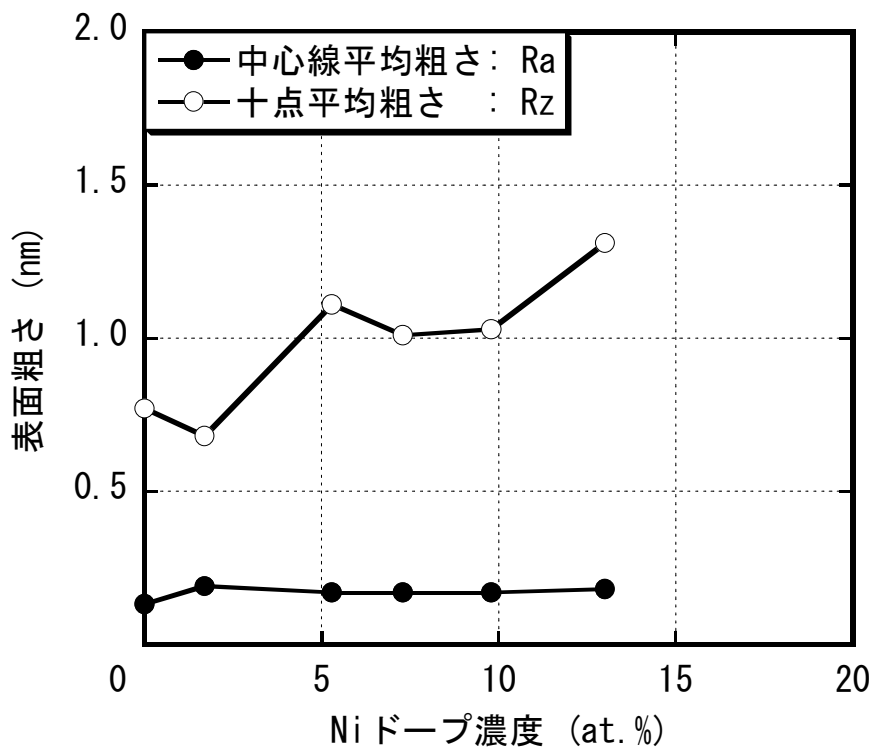


図 3.3-8 Ni ドープ濃度と表面粗さの関係

### 3.3.4 遷移金属－カーボン薄膜の比抵抗測定結果

各遷移金属－カーボン薄膜における金属ドーピング濃度と比抵抗の関係を図 3.3-9, 図 3.3-10 に示す. 各遷移金属－カーボン薄膜の比抵抗はドーピング濃度の増加に伴い低下した. ノンドーピング薄膜の比抵抗の値  $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  に対して, Co ドーピング濃度 1.4 at.%, Ni ドーピング濃度 5.3 at.%以上の遷移金属－カーボン薄膜の比抵抗の値は  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーであった. 2種類の遷移金属－カーボン薄膜の中で, Co ドーピング濃度 11.5 at.%の薄膜の比抵抗が最も低かった.

このように, 金属ドーピング濃度が高くなるにつれて薄膜の比抵抗が低下するのは, カーボンマトリックスの電気伝導に加えて, ドーピング金属粒子間の自由電子供給の寄与が高まるためと考えられる.

また, これらの比抵抗特性は, 薄膜中のカーボンの結合状態による影響も考えられるので, 3.3.6 遷移金属－カーボン薄膜のカーボン結合状態解析結果および 3.3.7 遷移金属－カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像結果で述べる.

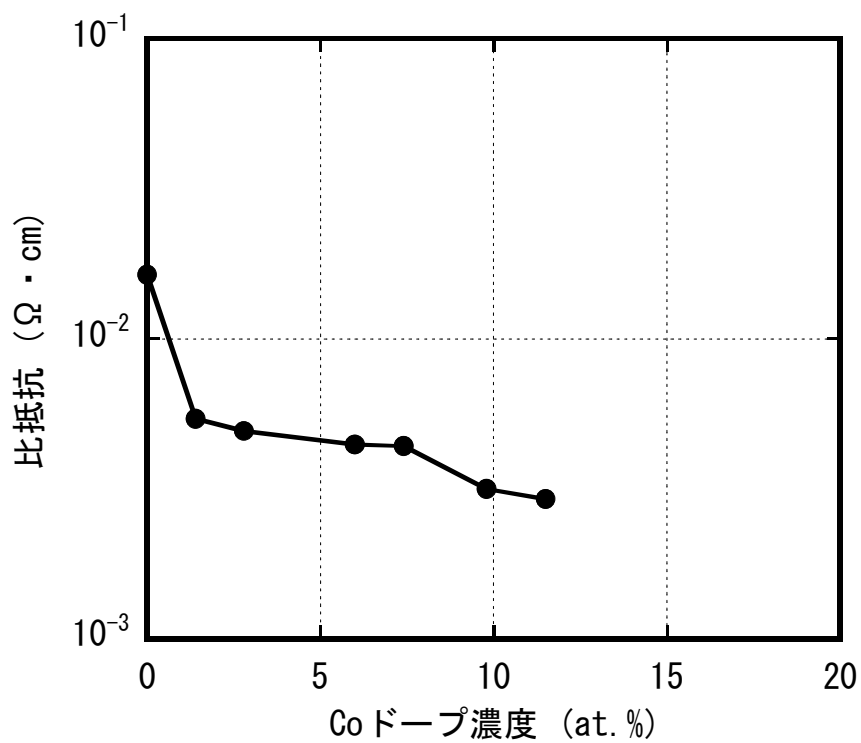


図 3.3-9 Co ドープ濃度と比抵抗の関係

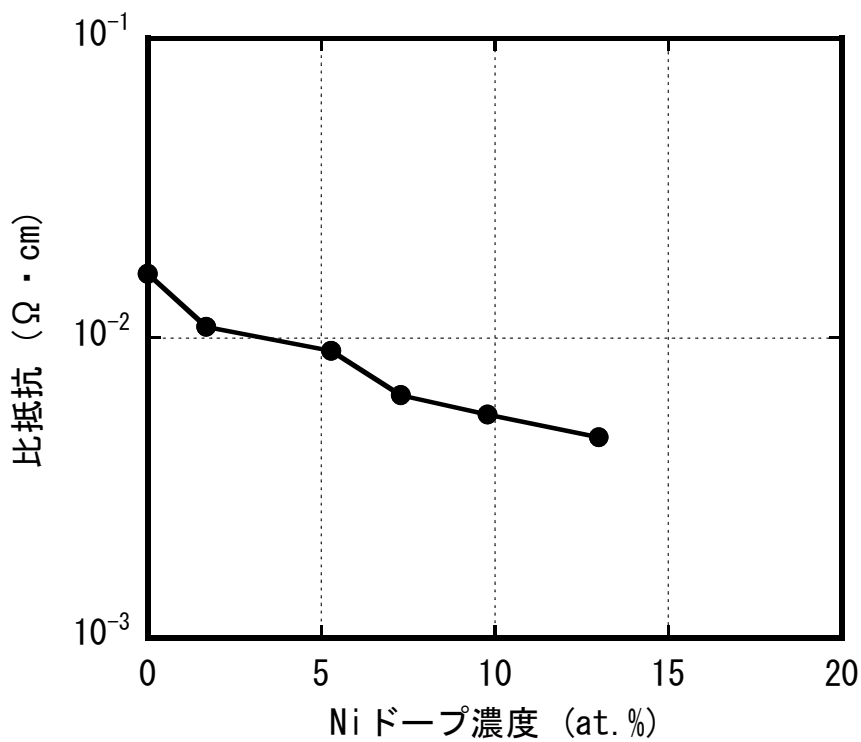


図 3.3-10 Ni ドープ濃度と比抵抗の関係

### 3.3.5 遷移金属－カーボン薄膜の摩耗特性評価結果

各遷移金属－カーボン薄膜における金属ドーピング濃度と摩耗特性の関係を図 3.3-11, 図 3.3-12 に示す. Co－カーボン薄膜の摩耗特性は, Co ドーピング濃度 1.4 at.%, 2.8 at.%, 6.0 at.% では大きな差は見られないが, Co ドーピング濃度 7.4 at.%, 9.8 at.%, 11.5 at.% では低下している. Ni－カーボン薄膜の摩耗特性は, Ni ドーピング濃度 1.7 at.%, 5.3 at.% では大きな差は見られないが, Ni ドーピング濃度 7.3 at.%, 9.8 at.%, 13.0 at.% では大きく低下している. 各遷移金属－カーボン薄膜の摩耗特性は, 高ドーピング濃度の場合低下した.

このように, 金属ドーピング濃度が高くなるにつれて薄膜の摩耗特性が低下するのは, 金属ドーピングによる C－C 結合の分断により劣化すると考えられる.

また, スクラッチ深さ 5 nm は 10 GPa の硬度に対応している. 10 GPa の硬度は焼結炭素材料および酸化物材料の硬度と同等である. 10 GPa 以上の硬度, つまりスクラッチ深さ 5 nm 以下が許容できる値となる. 遷移金属－カーボン薄膜の摩耗特性は, Co ドーピング濃度 11.5 at.%, Ni ドーピング濃度 5.3 at.% 以下の金属ドーピング濃度が許容範囲であった.

なお, これらの摩耗特性は, 薄膜中のカーボンの結合状態による影響も考えられるので, 3.3.6 遷移金属－カーボン薄膜のカーボン結合状態解析結果および 3.3.7 遷移金属－カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像結果で述べる.



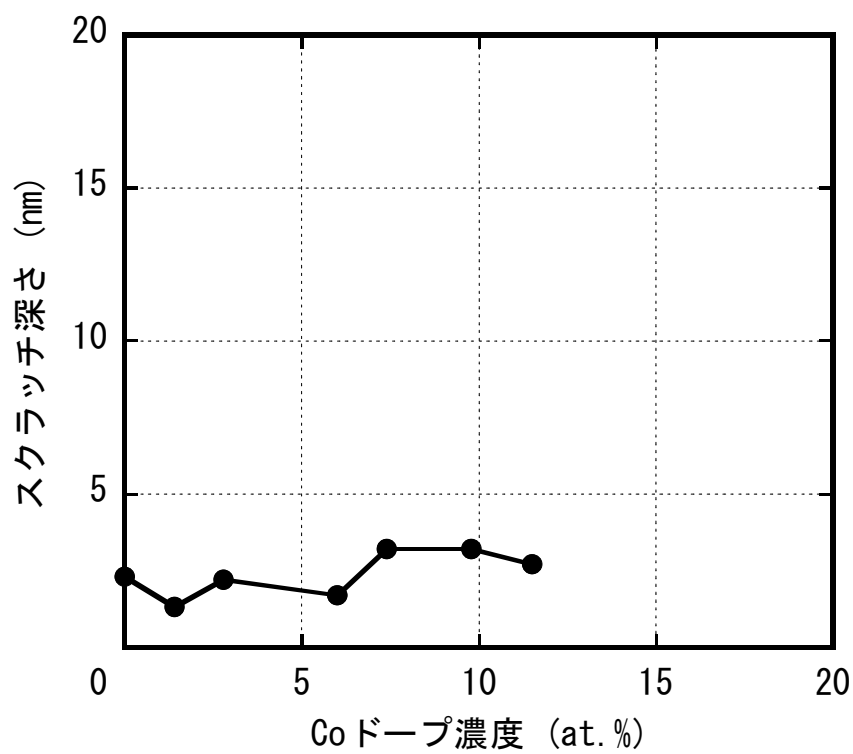


図 3.3-11 Co ドープ濃度と摩耗特性の関係

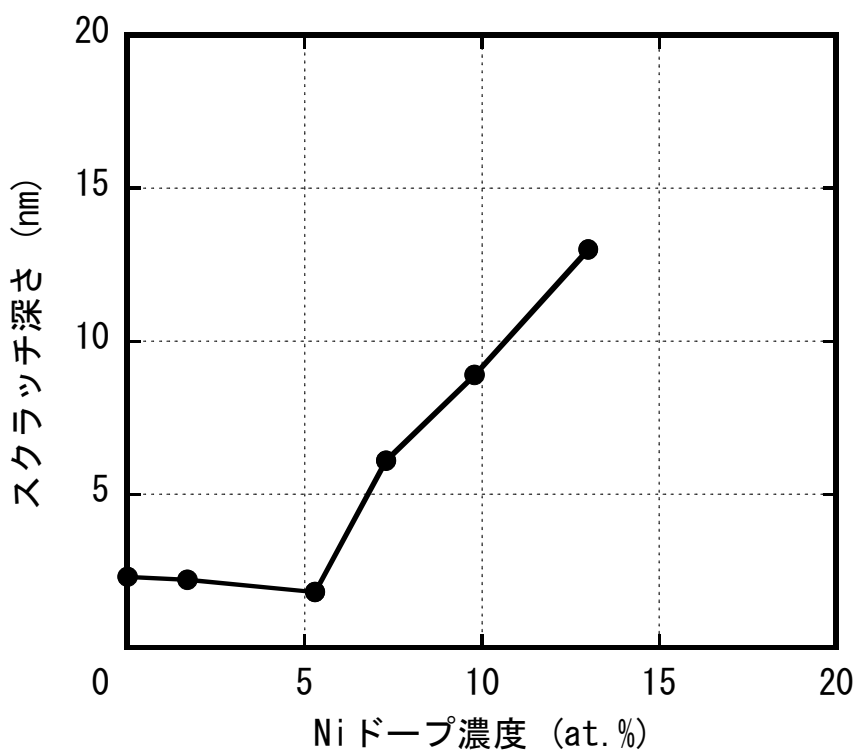


図 3.3-12 Ni ドープ濃度と摩耗特性の関係

### 3.3.6 遷移金属－カーボン薄膜のカーボン結合状態解析結果

ノンドーパカーボン薄膜と各遷移金属－カーボン薄膜の C1s スペクトルの代表例を図 3.3-13, 図 3.3-14, 図 3.3-15 に, 金属ドーパ濃度とカーボン結合成分の関係を図 3.3-16, 図 3.3-17 に示す. ここで, C-O 結合成分は全体の数%の割合のため,  $sp^2$  結合成分と  $sp^3$  結合成分の関係を示した. カーボン結合状態解析の結果, RF スパッタ法により形成した遷移金属－カーボン薄膜は, 約 8 割の  $sp^2$  結合成分, 約 2 割の  $sp^3$  結合成分および数%の割合の C-O 結合成分から構成されている. また, 各遷移金属－カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は, 金属ドーパ濃度の増加に伴い増加したのに対し,  $sp^3$  結合成分は  $sp^2$  結合成分の増加に伴い減少した.

一般的に非水素化カーボン薄膜では, 薄膜中の  $sp^2$  結合成分が増加すると比抵抗は低下し, 耐摩耗性は低下する. 遷移金属－カーボン薄膜において, 金属ドーパ濃度の増加に伴う比抵抗と摩耗特性の低下は, 薄膜中の  $sp^2$  成分が増加したためと考えられる.

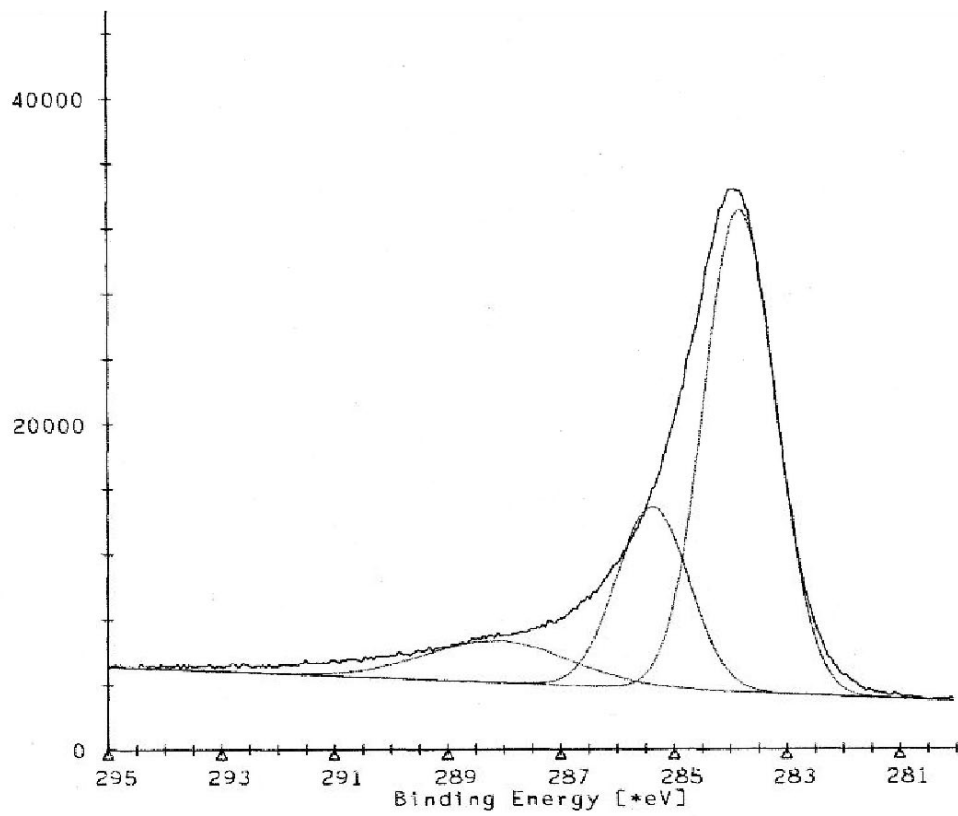


図 3.3-13 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル

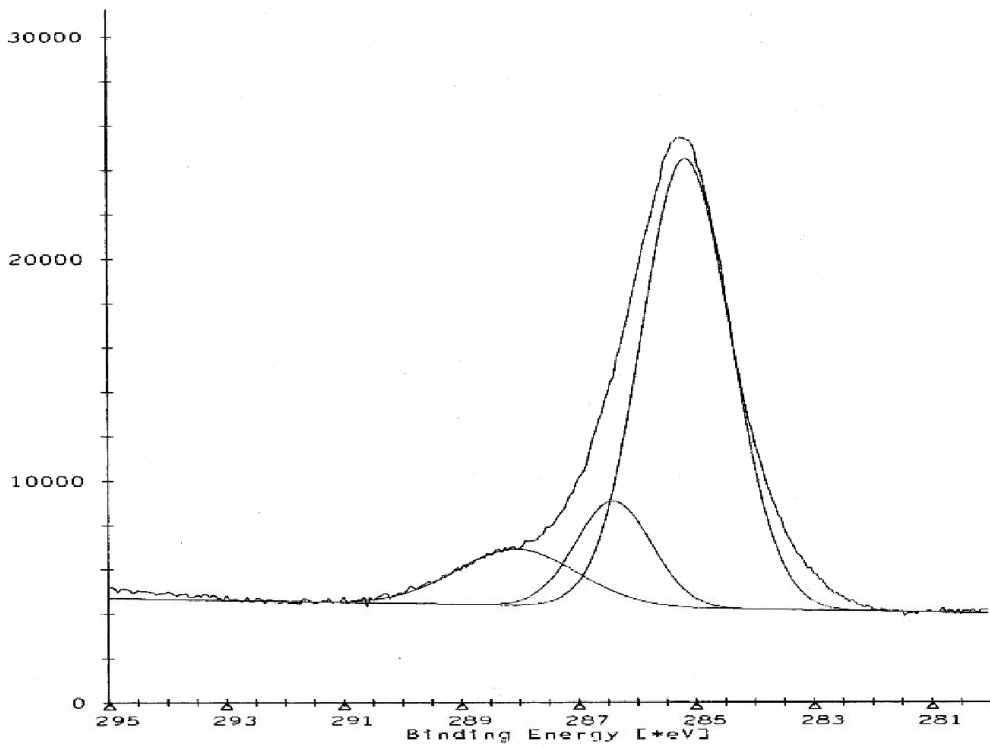


図 3.3-14 Co-カーボン薄膜の C1s スペクトル (Co 濃度 11.5 at.%)

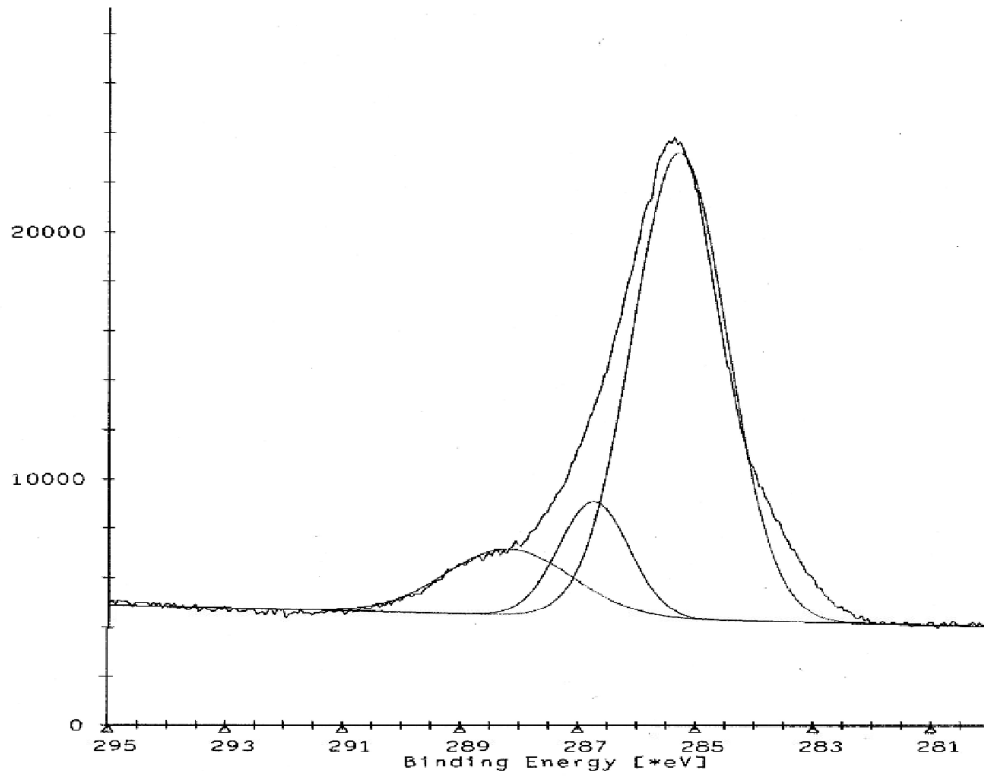


図 3.3-15 Ni-カーボン薄膜の C1s スペクトル (Ni 濃度 13.0 at.%)

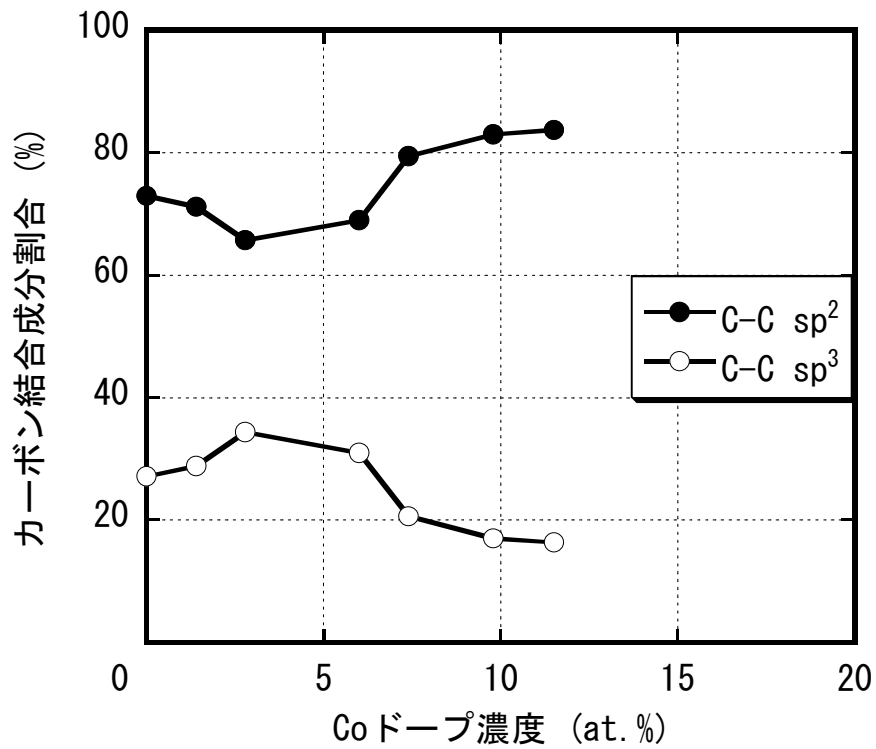


図 3.3-16 Co ドープ濃度とカーボン結合成分の関係

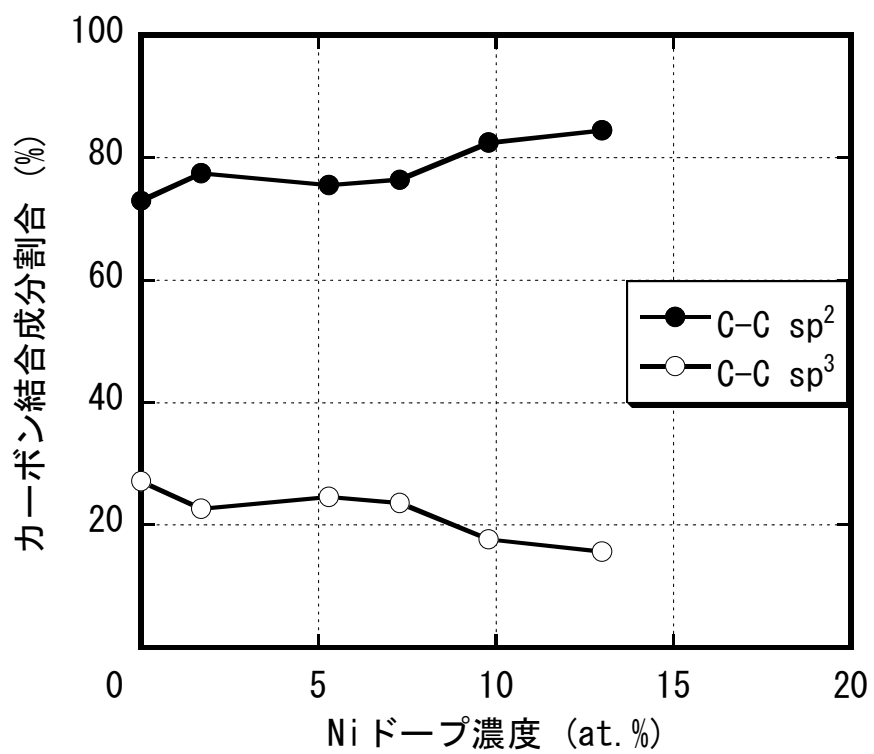


図 3.3-17 Ni ドープ濃度とカーボン結合成分の関係

### 3.3.7 遷移金属ドーピングカーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像結果

ノンドープカーボン薄膜と各遷移金属ドーピングカーボン薄膜の WDX 分析結果を図 3.3-18, 図 3.3-20, 図 3.3-22 に, ノンドープカーボン薄膜と各遷移金属ドーピングカーボン薄膜の TEM 像を図 3.3-19, 図 3.3-21, 図 3.3-23 に示す. WDX 分析結果において Cu を検出しているが, これは試料保持用のマイクログリッドからの寄与である. また, Si も検出しているが, これは基板のものと考えられる. ノンドープカーボン薄膜では, カーボンの層状構造の部分が観察された. この層の間隔は, 約 0.34 nm でありグラファイトの C 面 (グラフェン) に近く, これらはグラフェン構造と考えられる. このことから, 本研究で作製するカーボン薄膜は主に  $sp^2$  結合により構成され,  $sp^3$  結合がそれらをつないでいるものと考えられ, 非晶質ではなくナノ結晶の集合体という構造を持っていることがわかった. 各遷移金属ドーピングカーボン薄膜の TEM 像の明部は, 金属のクラスタの集合体である. Co-カーボン薄膜では, Co 粒子の直径サイズは約 5 nm であった. Ni-カーボン薄膜では, Ni 粒子の直径サイズは約 5 nm であった. Co-カーボン薄膜の薄膜中の Co 粒子の分散状態と Ni-カーボン薄膜の薄膜中の Ni 粒子の分散状態は異なっているため, 各ドーピング金属によって薄膜中の金属粒子の分散状態が異なることがわかった.

一般的に非水素化カーボン薄膜では, 薄膜中の  $sp^2$  結合成分が増加すると比抵抗は低下し, 耐摩耗性は低下する. 貴金属ドーピングカーボン薄膜において, 金属ドーピング濃度の増加に伴う比抵抗と摩耗特性の低下は, 薄膜中の  $sp^2$  成分が増加したためと考えられる.

また, カーボン薄膜の電気伝導性は  $sp^2$  結合成分の結合状態に寄与する. 遷移金属ドーピングカーボン薄膜の場合, ドープされた金属粒子は自由電子を供給するが, 薄膜の C-C 結合を分断すると考えられる. C-C 結合の分断は電子伝導を抑圧すると考えられる. したがって, カーボン薄膜に金属をドーピングした場合, 金属ドーピング濃度の増加に比例して比抵抗を低下するとは限らない. しかし, 遷移金属ドーピングカーボン薄膜の比抵抗の低下は, 金属ドーピングによる C-C 結合の分断より自由電子供給が優れていたためと考

えられる。

さらに、薄膜の摩耗特性は金属ドーピングによる C-C 結合の分断により劣化すると考えられる。しかし、ドーピングした金属粒子のサイズが小さい場合、摩耗特性の劣化は抑制されると考えられる。Co および Ni-カーボン薄膜の金属粒子のサイズは小さかったため、それぞれ 11.5 at.% および 5.3 at.% 以下の金属ドーピング濃度で、10 GPa 以上の硬度が得られたと考えられる。

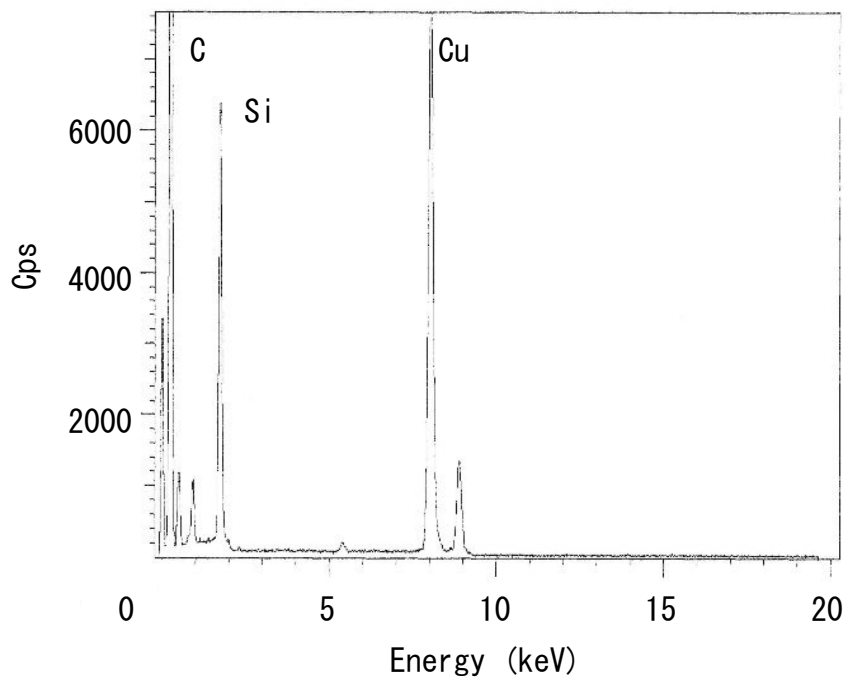


図 3.3-18 ノンドープカーボン薄膜の WDX 分析結果

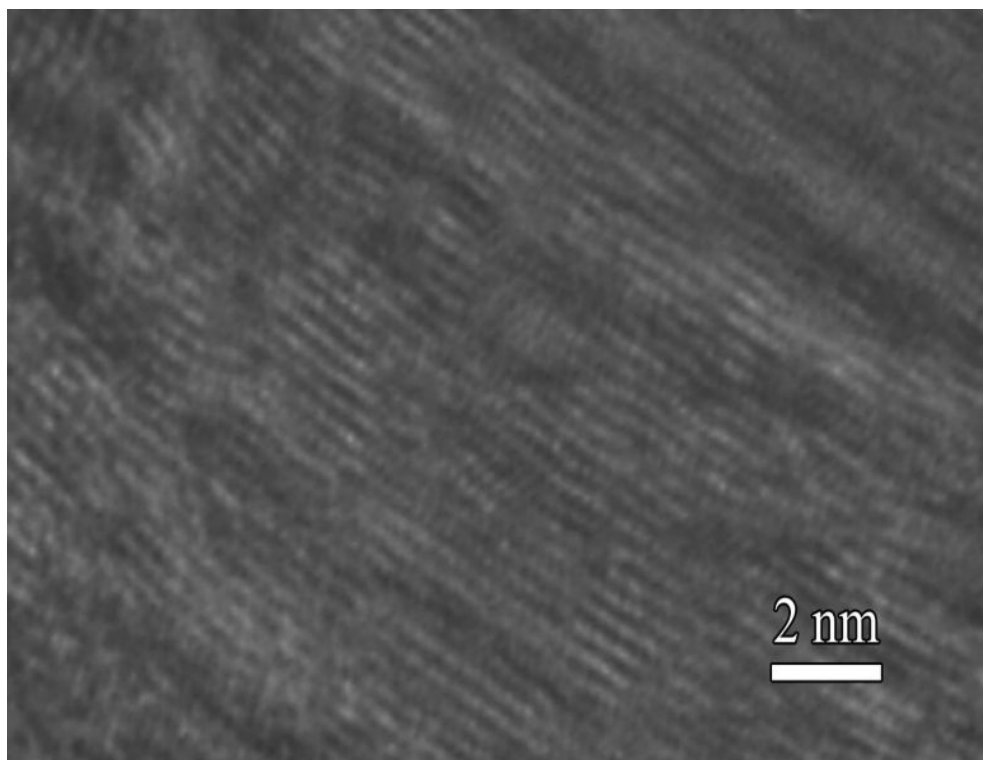


図 3.3-19 ノンドープカーボン薄膜の TEM 像



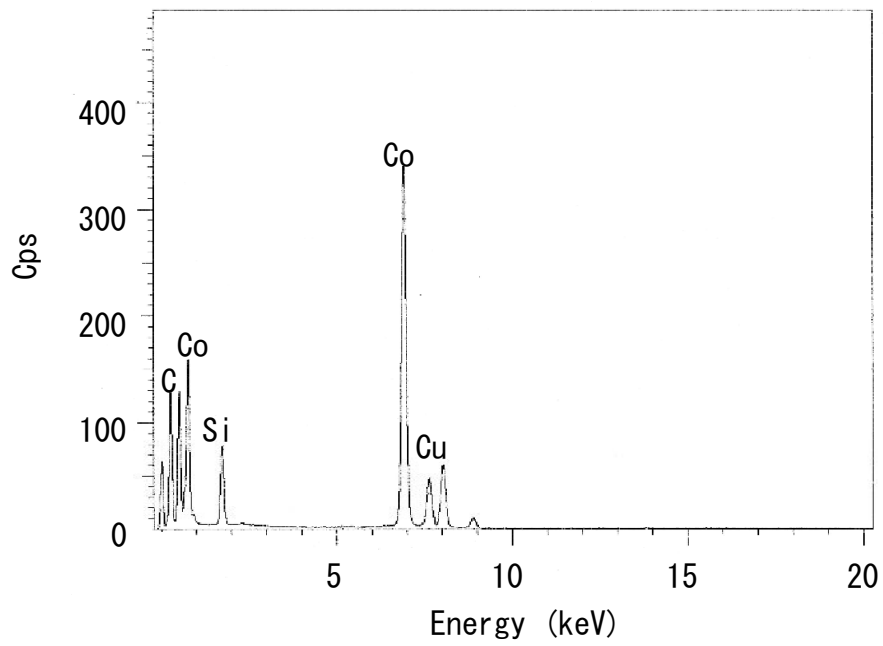


図 3.3-20 Co-カーボン薄膜の WDX 分析結果

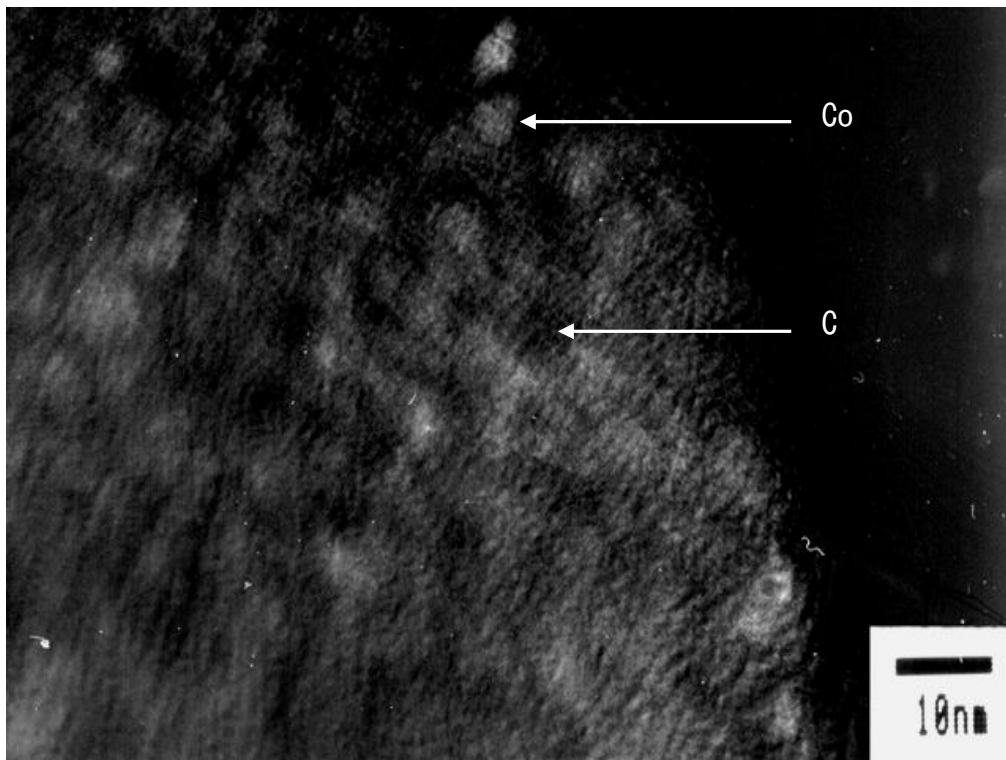


図 3.3-21 Co-カーボン薄膜の TEM 像

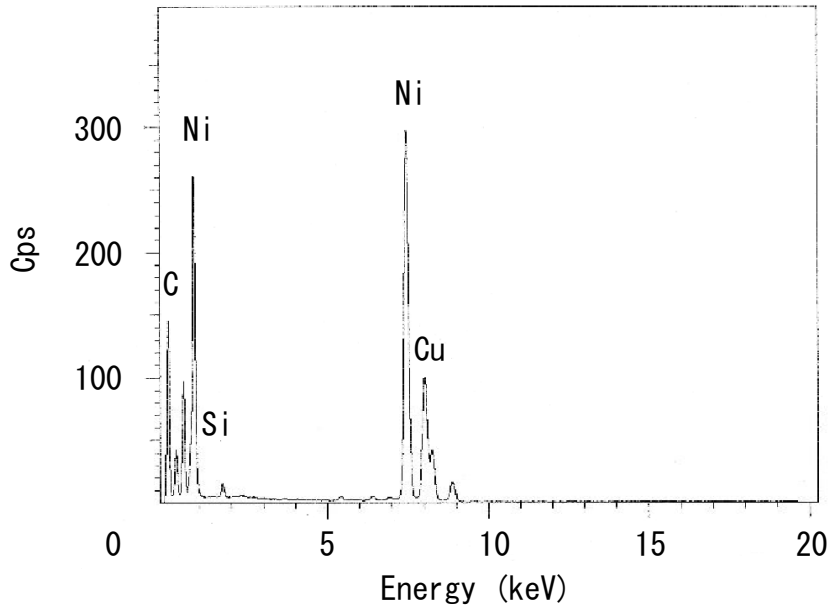


図 3.3-22 Ni-カーボン薄膜の WDX 分析結果

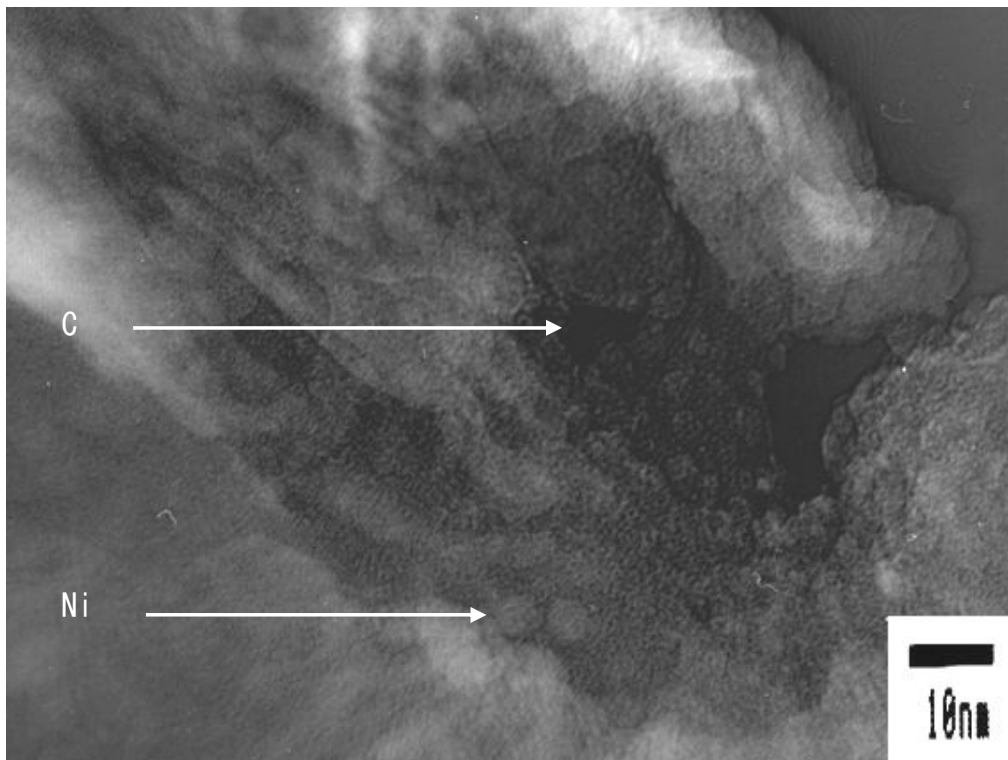


図 3.3-23 Ni-カーボン薄膜の TEM 像

### 3.4 結 言

本研究では、遷移金属-カーボン薄膜の成膜条件とその基礎的特性の関係を明らかにする一環として、RF スパッタリング法により Co, Ni をドーピングしたカーボン薄膜を成膜し、薄膜のモフォロジー、電気的および機械的特性について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 薄膜の成膜レートは、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。
- (2) 薄膜の表面粗さは、金属ドーピング濃度の増加に伴う変化は見られなかった。
- (3) 薄膜の比抵抗は、金属ドーピング濃度の増加に伴い低下し、比抵抗の値は  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーであった。2種類の遷移金属-カーボン薄膜の中で、Co ドーピング濃度 11.5 at.%の薄膜の比抵抗が最も低かった。
- (4) Co, Ni-カーボン薄膜の摩耗特性は、それぞれ 11.5 at.%および 5.3 at.%以下の金属ドーピング濃度が 10 GPa 以上の硬度であった。
- (5) 薄膜のカーボン結合状態解析を行った結果、本研究で作製した遷移金属-カーボン薄膜は、約 8 割の  $\text{sp}^2$  結合成分、約 2 割の  $\text{sp}^3$  結合成分および数%の割合の C-O 結合成分から構成されており、金属ドーピング濃度の増加に伴いカーボン薄膜中の  $\text{sp}^2$  結合成分は増加し、 $\text{sp}^3$  結合成分は減少した。
- (6) 薄膜の微細構造分析を行った結果、本研究で作製したカーボン薄膜は主に  $\text{sp}^2$  結合により構成され、 $\text{sp}^3$  結合がそれらをつなぎ、非晶質ではなくナノ結晶の集合体という構造を持っていることを明らかにし、各ドーピング金属によって薄膜中の金属粒子の分散状態が異なることを明らかにした。

以上の結果より、2種類の遷移金属-カーボン薄膜の中で、ドーピング濃度 11.5 at.%以下の Co ドーピングカーボン薄膜が、高成膜レート、低比抵抗、高硬度の観点から、目的に適している。

## 参考文献

- [1] A. Grill ; *Wear*, 168, 143 (1993)
- [2] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita, and R. Kaneko ; *Appl. Phys. Lett.*, 80, 425 (2002)
- [3] 仲川政宏, 鈴木秀明 ; *表面技術*, No53, 11, 721 (2002)
- [4] K. Schiffmann ; *Wear*, 216, 27 (1998)
- [5] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, and S. Umemura ; *Nature*, 381, 772 (1996)
- [6] T. You, O. Niwa, Z. Chen, K. Hayashi, M. Tomita, and S. Hirono ; *Anal. Chem.*, 75, 5191 (2003)
- [7] S. Umemura, S. Misu-Matsuhashi, and S. Hirono ; *IEICE Trans. on Electronics*, E90-C, 1435 (2007)
- [8] 金原粲 ; *薄膜の基本技術*, 東京大学出版会, 69 (1995)
- [9] 金原粲, 藤原秀夫 ; *薄膜*, 裳華房, 25 (1979)
- [10] 小林春洋 ; *スパッタ薄膜－基礎と応用－*, 日刊工業新聞社, 97 (1993)
- [11] B. N. Chapman ; *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching*, appendix 7 (John Wiley and Sons, Inc, New York 1980)
- [12] 高橋邦夫 ; *トライボロジスト*, 50, 793 (2005)
- [13] 表面技術協会編 ; *表面処理工学*, 日刊工業新聞社, 172 (2005)
- [14] A. Kinbara and H. Fujiwara ; *Thin Films*, 250 (Syokabo, Tokyo 1979)
- [15] 逢坂哲彌, 斎藤生 ; *表面技術*, No.40, 10, 1097 (1989)
- [16] 森田清三 ; *原子間力顕微鏡のすべて*, 工業調査会 (1995)
- [17] T. Kohno, N. Ozawa, K. Miyamoto and T. Musha ; *Appl. Opt.*, 27, 103 (1988)
- [18] 梅村茂, 廣野滋, 安藤康子, 金子礼三 ; *第 43 回トライボロジー先端講座教材*, 58 (1998)

- [19] T. Miyamoto, R. Kaneko and Y. Andoh ; ASME Adv. Info. Storage Syst., 2, 11 (1991)
- [20] R. Kaneko, S. Oguchi, T. Miyamoto, Y. Andoh, and S. Miyake ; STLE Special Publication, SP-29, 31 (1990)
- [21] 金子礼三 ; ゼロ摩耗への挑戦, オーム社, 101 (1995)
- [22] S. Umemura, Y. Andoh, S. Hirono, T. Miyamoto, and R. Kaneko ; Phil. Mag., A71, 1143 (1996)
- [23] S. Umemura, Y. Andoh, S. Hirono, and R. Kaneko ; IEICE Trans. on Electronics, E81-C, 337 (1998)
- [24] 梅村茂, 廣野滋, 安藤康子, 金子礼三 ; トライボロジスト, 第 46 巻, 439 (2001)
- [25] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita, and R. Kaneko ; Appl. Phys. Lett., 80, 425 (2002)
- [26] 日本表面科学会編 ; X 線光電子分光法, 丸善, 12 (1998)
- [27] 幸田成康, 諸住正太郎 ; 透過電子鏡法, コロナ社, 2 (1974)
- [28] 前田正雄 ; 表面工学講座 I 表面の構造, 朝倉書店, 116 (1971)

## 第4章 貴金属－カーボン薄膜の電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響

### 4.1 緒言

カーボン系薄膜は各種部品、デバイス等の保護膜をはじめ多様な分野で用いられており、現在もなお広く研究が進められている。例として、カーボン薄膜は磁気ヘッドと磁気ディスクに使われている。磁気ヘッドにおけるカーボン保護膜の役割は多様であり、保護膜はヘッド部材の摩耗防止、ヘッド部材を被覆することによる防食、ヘッド・記録媒体接触時の摩擦低減などの役割を果たしている[1]。カーボン膜の1種である DLC 膜は、主成分がカーボンから成る水素を含有したアモルファスの硬質膜であるが、導電性を示さず絶縁性であるため導電性のアプリケーションへの応用は困難である。一方、ECR スパッタリング法を用いた結晶性のカーボン膜は、ダイヤモンドに匹敵する硬さを有し、ダイヤモンドより 19 桁電気伝導度が高いカーボン膜である[2]。このようにカーボン系薄膜は、一方では高硬度・耐摩耗性を活かす方向で、他方では、その電気的性質を活かす方向など、カーボン薄膜に機能を付与する流れで研究・開発が求められている。

近年、カーボン系薄膜は、カーボン単体のみならずカーボンと他元素との組合せである金属をドーピングしたカーボン薄膜の応用が検討され、それらは金属をドーピングすることによりカーボン薄膜の密着性や耐摩耗性の向上を目的としている[3]。カーボンに金属をドーピングした薄膜は、工具用保護膜の密着層として用いられ[4]、さらに、Co をカーボン薄膜にドーピングしたグラニューラー磁気記録媒体[5]、Ni をカーボン薄膜にドーピングした電気化学センサ用電極材料[6]などの研究も進んでいる。これまで筆者等は、Ir をカーボン薄膜にドーピングすることによって、耐摩耗性が低下せずに電気伝導度が 20 倍増大することを見出してきた[7]。このように、金属をカーボン薄膜にドーピングすることにより、低抵抗かつ高硬度な薄膜を実現できると考えられる。

そこで、カーボン薄膜にドーピングする金属として貴金属に着目をした。貴金属は、電気関係においても数多くの重要な部品材料として使用されている。一般に電気接点、スパークプラグ、ヒューズ、抵抗体、熱電対、センサおよび電池などに貴金属が使用されているが、いずれも装置の機能、信頼性を大きく左右する重要な部品である。これらの材料として、高級な貴金属が使われる理由は、貴金属が良好な導電材料としての資質が備わっていることに加えて、侵食性、耐熱性、耐アーク性、触媒性などの点で、数多くの優れた特性を持っているからである[8]。しかし、カーボン薄膜中にカーボンと固溶しない貴金属の Au, Pt, Pd のナノクラスタを分散させた薄膜は、未だ十分に解明されていない。

また、カーบอนは他の元素に対する固溶度が低く、高温で他の物質と接触しても、反応しにくいいため、高温環境での保護膜として優れた材料である。このため、カーボン材料は耐熱用の保護膜として検討されている。例えば、球面収差の少ない非球面レンズはガラス原料を溶解し、500~600 °C程度で高温でプレス加工を行い製造されている。プレスに用いられる金型に直接ガラスが接触すると、金型の表面が荒れるため、長期間のプレスが困難になる。このため、金型にカーボン膜を成膜して、耐熱用保護膜として使用されている[9], [10]。しかし、DLC 膜はアニールすると、500~600 °C 近傍で水素が脱離してグラファイト化が起こるため、膜強度が低下することが知られている[11]。また、アモルファスは準安定状態であるため、高温になると、安定なグラファイトに変態しやすく、高温用の保護膜としては望ましくないと予想される。一方、熱処理が貴金属-カーボン薄膜の特性に及ぼす影響は未だ十分に解明されていない。

本研究では、貴金属-カーボン薄膜の RF スパッタリング法により Au, Pt, Pd をドーピングしたカーボン薄膜を成膜し、薄膜のモフォロジー、電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響についての解明を目的とする。

## 4.2 実験方法

### (1) RF スパッタリング法による成膜方法

カーボン薄膜の形成方法は、RF スパッタリング法（以下、RF スパッタ法と記す）を用いた。RF スパッタ法は、高周波を用いてプラズマを発生させ、このプラズマを用いてスパッタリングを生じさせて薄膜を作製する方法である。

RF スパッタ装置（アネルバ株式会社製／SPF-332）の概略図を図 4.2-1 に示す。RF プラズマ発生原理は、低圧ガス中に置かれた二つの電極間に 50 kHz 以上の高周波電場を加えると、ガス中のわずかに存在する電子が高周波のエネルギーを受けて振動する。その電子がガス分子と衝突しながら高周波電場のエネルギーを吸収して、次第に加速される。そして、十分にエネルギーを得た電子がガス分子を電離させ、電子を放出する。その放出された電子もまた加速され、次々にガス分子を電離してガス分子をイオン化していきプラズマを発生させる[12]。

RF スパッタ法の原理は、RF プラズマ発生原理より、ターゲットと基板とが対称的に置かれている場合、プラスイオンは、両方を交互にたたき。そのためスパッタリング原子が基板に付着しても逆スパッタリングが起こり再びたたき出され、基板に薄膜は形成されない。そこで、基板側にマッチングボックス（タンク回路）、ターゲット側にブロッキングコンデンサを用いると基板側に到達した電子は回路に流れ、ターゲット側に到達した電子はコンデンサに蓄積されるため、ターゲットを負にバイアスさせることができる。結果的にプラスイオンがターゲットに引き付けられスパッタリングを生じさせることができる。RF スパッタ法の利点は、高周波励起により放電ガスの圧力が直流二極の場合よりも低く  $10^{-2}$  Pa 程度でも放電が起こることである。さらに RF スパッタ法の原理より高周波を用いるため、絶縁物のターゲットにおいてもスパッタが可能であることが挙げられる[13]。

カーボン薄膜への金属ドーピング方法は、単一カソード方式を用いた。同時スパッタの概略図を図 4.2-2 に示す。単一カソード方式は、図 4.2-2 に示すようにドーピング材



料の微小ペレットをターゲット上に載せ、その全体での占有面積を変化させることにより組成比を制御できる。この方式の場合、装置に特別な仕様を施す必要もなく、非常に簡単である。また、平板ターゲットを用いることにより、金属ドーピングを容易に行うことが可能である[14]。

次に、本研究にて行った RF スパッタ法の成膜条件について説明する。本研究では、ノンドーピングカーボン薄膜と Au, Pt, Pd を用いた貴金属ドーピングカーボン薄膜（以下、貴金属-カーボン薄膜と記す）を作製した。カーボンターゲットはφ92 mm の焼結カーボンを用いた。金属ドーピングには金属ペレットを用い、カーボンターゲット面積と金属ペレットの総面積比を変化させ金属ドーピング濃度を制御した。基板には、シリコン基板（B ドーピング p 型、比抵抗：0.1~100 Ω・cm）のカット片を用いた。成膜条件を表 4.2-1 に示す。成膜手順は、基板温度 200 °C の調整と同時に 40 分間のベーキングを行った後、チタンによるプリスパッタを 30 分間行った。2 時間経過後に真空度が飽和し、到達真空度は約  $5.0 \times 10^{-6}$  Torr となる。その後、チタンおよびカーボンによるプリスパッタを各々 30 分間行い、各条件において成膜を行った。

表 4.2-1 成膜条件

スパッタ内容	到達真空度 (Torr)	Ar ガス圧 (Torr)	Ar 流量 (SCCM)	実効波 (W)	スパッタ時間 (min)
プリスパッタ	$5.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-2}$	13	200	30
成 膜	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-2}$	13	150	12

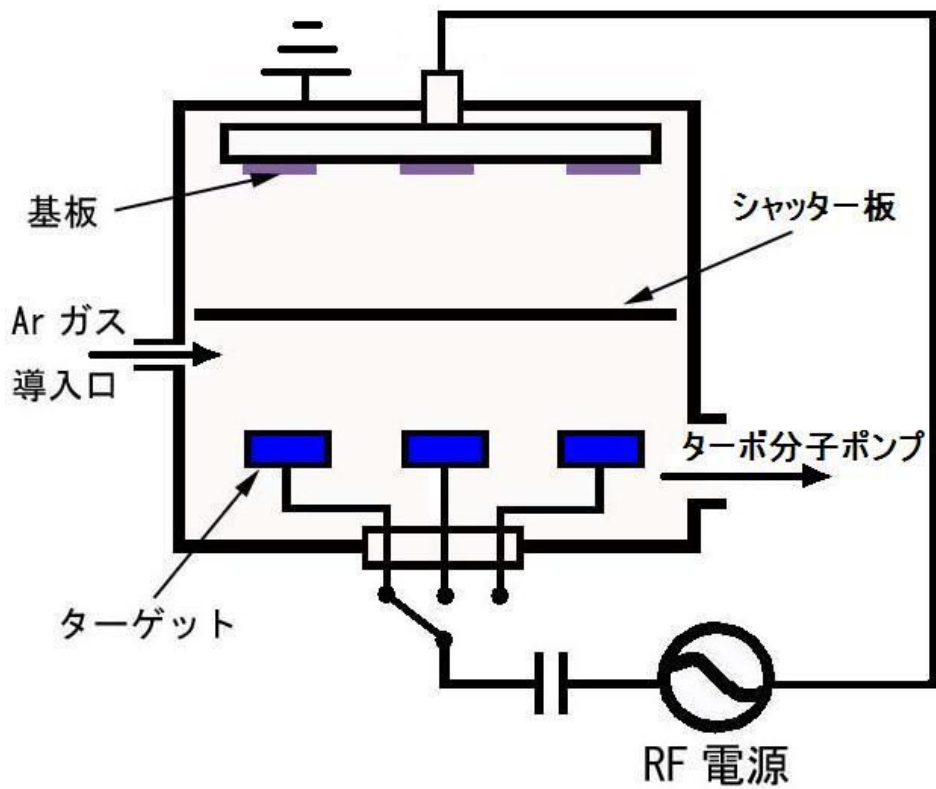


図 4.2-1 RF スパッタ装置の概略図

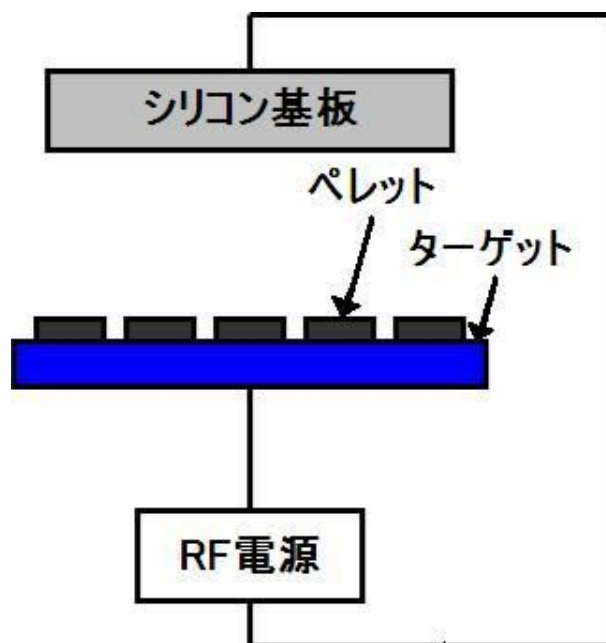


図 4.2-2 同時スパッタの概略図

## (2) 金属ドーピング濃度推定方法

同じ加速電圧で Ar<sup>+</sup>イオンをカーボンと金属に衝突させても、スパッタされる原子数は異なる。すなわち、元素によりスパッタ率は異なる。もし、カーボンと金属でスパッタ率が同一であれば、ターゲットの面積比を薄膜の組成に対応させることができる。しかし、実際にはスパッタ率が異なるので、ターゲットの面積比を用いて組成を推定することはできない。カーボンターゲットと金属ターゲットからスパッタされた原子の比が求めれば、組成を決められるので、ターゲットの面積にスパッタ率を掛けた値の比をとることにより、スパッタされた原子の比、すなわち組成を推定することができる。

カーボンと金属のスパッタ率をそれぞれ  $\eta_C$ ,  $\eta_M$ , またカーボンと金属のターゲットの面積をそれぞれ  $S_C$ ,  $S_M$  とする。組成比  $C$  は

$$C = \frac{S_M \eta_M}{(S_C - S_M) \eta_C + S_M \eta_M} \quad (4.2-1)$$

より求めることができる。この組成比を求めるには、スパッタ時の Ar<sup>+</sup>イオンの加速電圧とその電圧におけるカーボンと金属のスパッタ率が必要となる。カーボンと各金属のスパッタ率の A<sup>+</sup>イオン加速電圧依存性の関係を図 4.2-3, 図 4.2-4, 図 4.2-5, 図 4.2-6 に示す[15]。これらのスパッタ率は、加速電圧が最大 600 V までの報告となっている。本研究に用いる RF スパッタ装置では、1~1.5 kV の加速電圧を要するため、600 V 以上のスパッタ率が必要となる。しかし、600 V 以上のデータが得られないため、計算に用いたスパッタ率は、実際の加速電圧に最も近いと予想される 600 V の値でスパッタ率を近似した。本研究における各スパッタ率は、カーボン:0.11, Au:2.77, Pt:1.57, Pd:2.39 とし、カーボンターゲットは  $\phi 92$  mm の焼結カーボンを用いた。

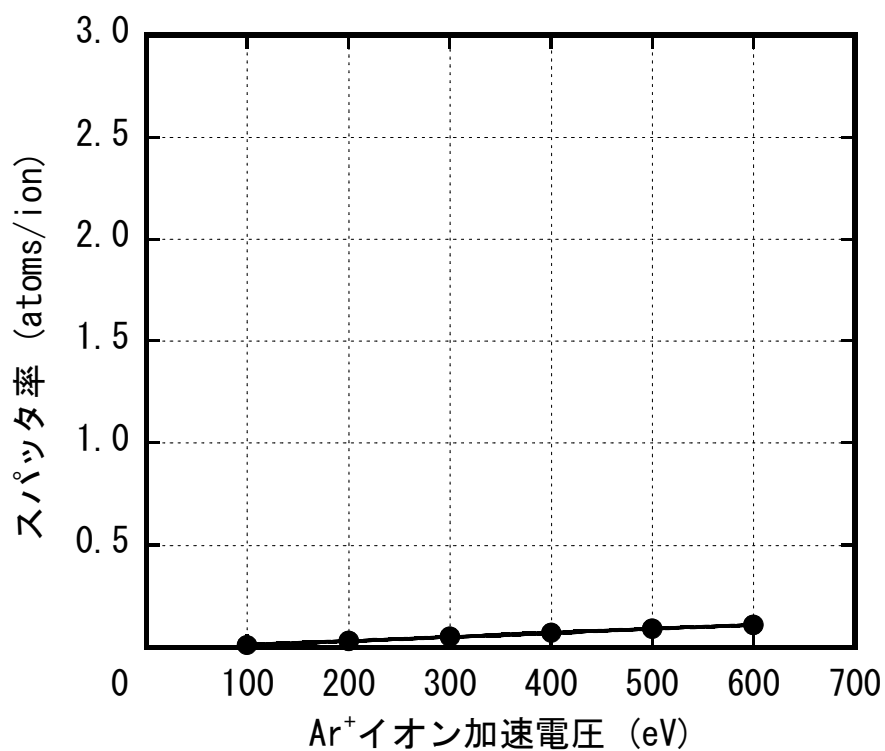


図 4.2-3 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧とカーボンスパッタ率の関係

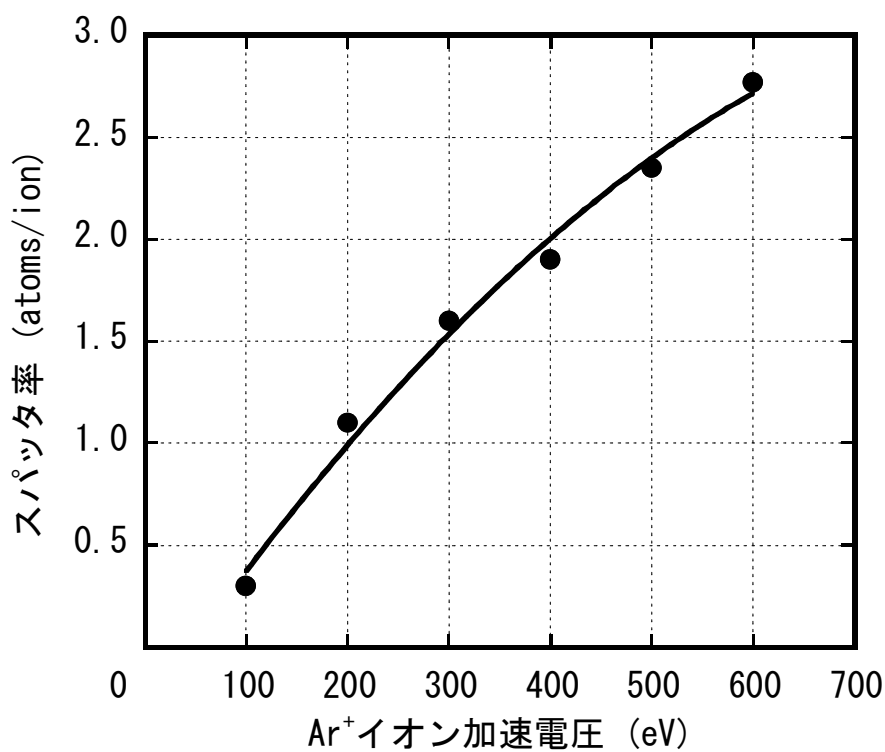


図 4.2-4 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Au スパッタ率の関係

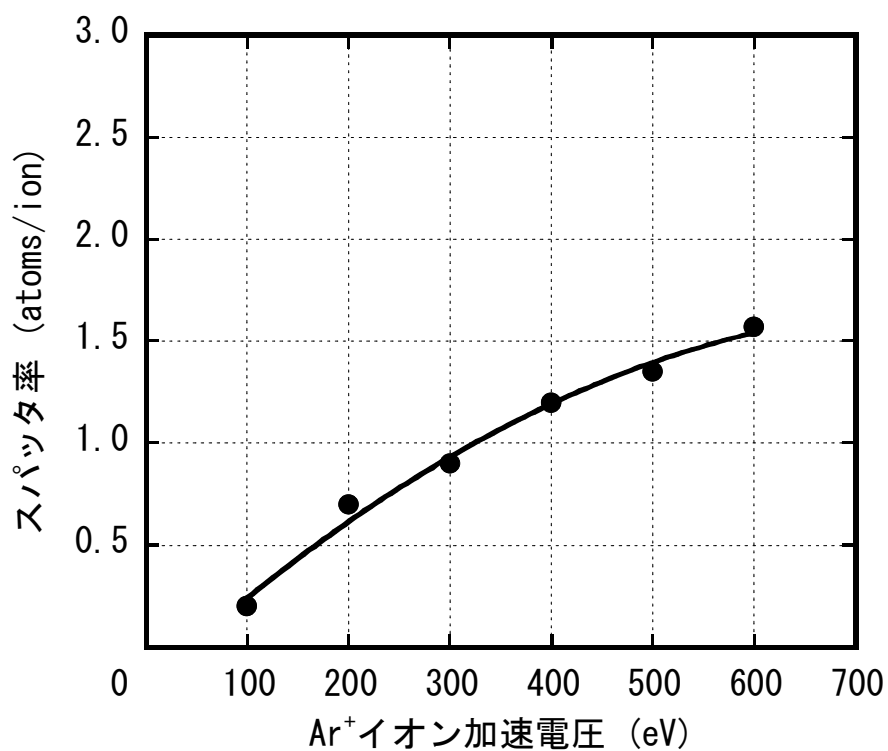


図 4.2-5 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Pt スパッタ率の関係

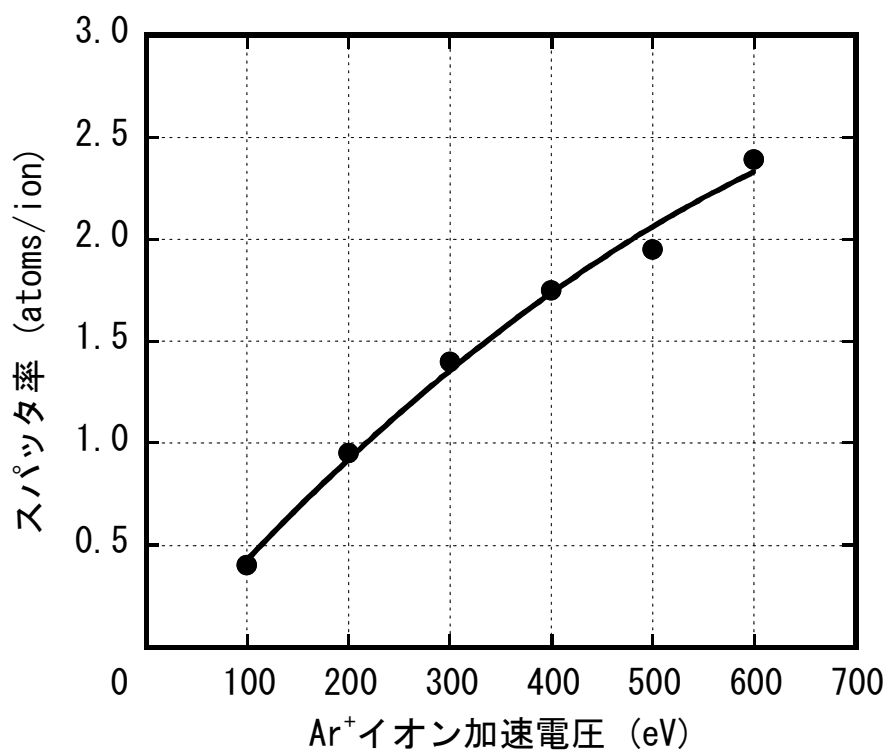


図 4.2-6 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Pd スパッタ率の関係

### (3) オージェ電子分光法による金属ドーパ濃度測定

カーボン薄膜中の金属ドーパ濃度測定は、オージェ電子分光分析装置（日本電子株式会社製/JAMP-7100）を用いた。オージェ電子分光法は代表的な表面分析装置の一つであり、固体表面から数 nm の深さ領域に関する局所領域分析に用られる。

オージェ電子の発生原理を図 4.2-7 に示す。オージェ電子は図 4.2-7 に示される機構によって真空中に放出される二次電子である。入射プローブとして、電子、光、イオンなどの粒子線が試料にあたった場合、図 4.2-7 に示すように試料の内殻準位(K 殻：エネルギー準位： $E_K$ )に空準位ができる。そして、この空準位を埋めようとして、上のレベル(L1 殻：エネルギー準位： $E_{L1}$ )に存在する電子が落ちる。このときに生じるレベル間のエネルギー差( $E_K - E_{L1}$ )は特性 X 線として放出されるか、または他の  $L_{2,3}$  殻電子(エネルギー準位： $E_{L_{2,3}}$ )に与えられ、その電子がオージェ電子として原子外に放出される。すなわち、原子のある内殻準位に空孔が生じたとき、特性 X 線およびオージェ電子放出がおこる確立を、それぞれ  $\omega_X$ ,  $\omega_A$  とすると  $\omega_X + \omega_A = 1$  となる。このオージェ電子が放出される過程を KLL オージェ遷移、放出された電子を KLL オージェ電子という。このときオージェ電子のエネルギー  $E_A$  は

$$E_A = E_K - E_{L1} - E_{L_{2,3}} - \phi \quad (4.2-2)$$

と表すことができる。ここで  $\phi$  は仕事関数である。オージェ電子のエネルギー  $E_A$  は分光器の中の運動エネルギーとして測定されるが、通常の測定では試料と分光器は同電位にありフェルミ準位は一致している。したがって、分光器で測定される電子の運動エネルギーは、図 4.2-7 に示すように分光器の仕事関数を考慮した値となる。オージェ遷移にはこのほかに LMM, MNN などの遷移がある。式(4.2-2)に含まれるエネルギー準位の値は元素によって固有の値であるため、オージェ電子のエネルギーも元素固有の値となる。したがって、試料から放出されるオージェ電子のエネルギー値を測定することにより、物質中の元素の同定ができ、また、強度を測ることによって作製されたカーボン薄膜の金属ドーパ濃度が得られる[16], [17].

次に、本研究にて行ったオージェ電子分光法の測定条件について説明する。加速電

圧は 5 kV，照射電流は約  $5 \times 10^{-7}$  A とし，試料を 30 度に傾斜させイオンガンによる 30 秒間のエッチングを行い，試料表面のコンタミネーションを除去する．その後，試料を 45 度に傾斜させ定量分析を行った．

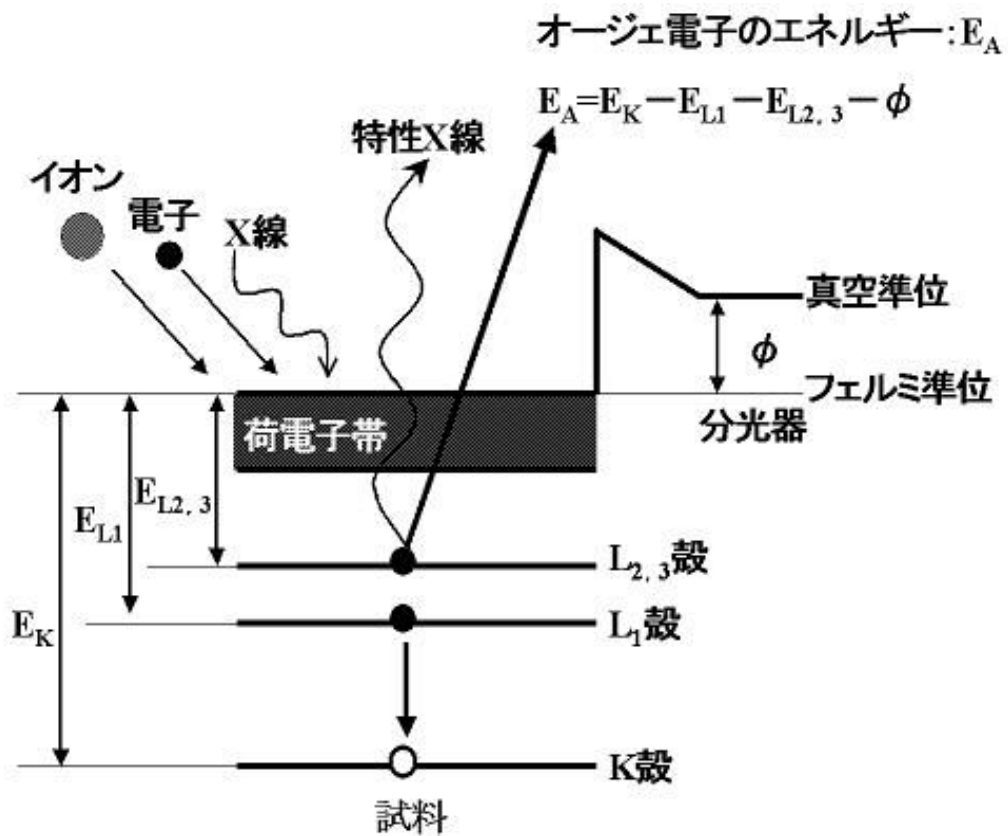


図 4.2-7 オージェ電子の発生原理

#### (4) 4端子抵抗測定法による比抵抗測定

カーボン薄膜の比抵抗は、4端子抵抗測定法により抵抗値を測定し求めた。4端子抵抗測定法は、測定用リードの抵抗分や被測定抵抗と測定用リードとの接触抵抗分の影響をなくして抵抗値を測定できる。しかし、比抵抗を求めるとなると試料の長さや断面積の測定を必要とするが、試料が薄膜の場合、他の方法によってその膜厚が分かる時の比抵抗測定には、4端子抵抗測定法の1種である4探針抵抗測定法が簡便である。

4探針抵抗測定法の原理を図4.2-8に示す。先の尖った4本の金属針を直線状に並べて、これを試料面に突き立てる。外側の2本の針に定電流電源をつないで、この間に定電流を流す。一方、内側の2本の針には内部抵抗の大きい電圧計をつないで、この間の電位差を測定する。試料の抵抗率は測定された電流  $I$  と電圧  $V$  から

$$R_s = C \times \left( \frac{V}{I} \right) \quad (4.2-3)$$

と与えられる。Cは補正因子(Correction Factor)と呼ばれ、試料の形状によって定まる定数で、計算によって求められる。薄膜試料の場合には、試料の厚さ  $d$  が探針間の距離  $S$  に比べてずっと小さく、試料の拡がり  $S$  に比べて圧倒的に大きいので、

$$C = \frac{\pi}{\ln 2} \quad (4.2-4)$$

となる。試料の比抵抗  $\rho$  は、4探針抵抗測定法により求められたシート抵抗値  $R_s$  と原子間力顕微鏡により測定した膜厚  $Z$  により下記のように求められる。

$$\rho = R_s \times Z \quad (4.2-5)$$

なお、探針が試料端から  $10S$  以上離れていなければ式(4.2-5)は成立しない[18], [19]。

次に、本研究にて行った4探針抵抗測定法の測定条件について説明する。探針は曲率半径：150  $\mu\text{m}$ 、針間：1 mm のタングステンカーバイトを用い、測定時の測定圧力は0.49 Nとした。また、測定時の雰囲気は、温度  $20 \pm 5$   $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $35 \pm 5$  %にて行った。



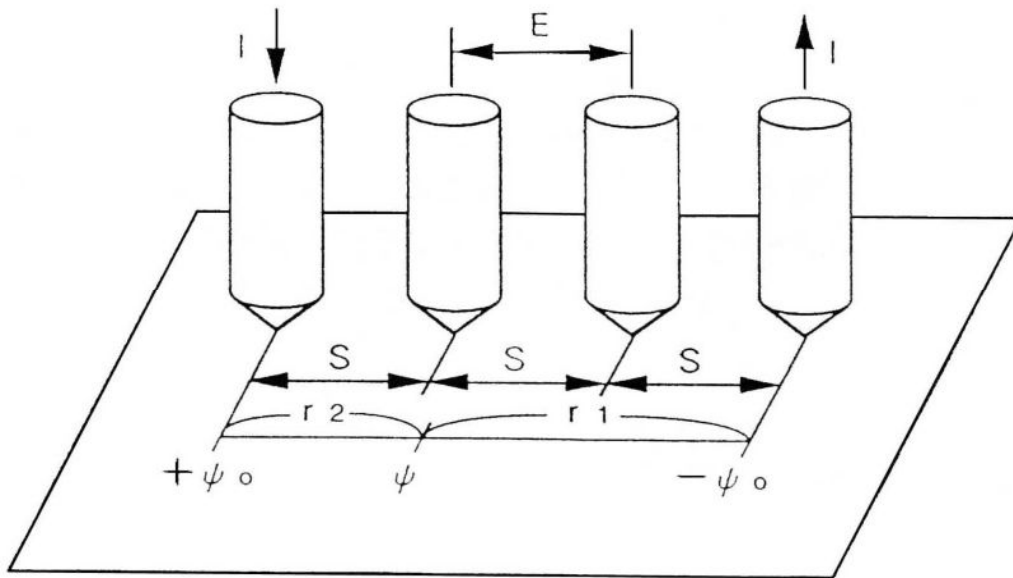


図 2.2-8 4 探針抵抗測定法の原理

## (5) 原子間力顕微鏡の原理

原子間力顕微鏡（以下，AFM(Atomic Force Microscope)と記す）は，材料表面の nm オーダーにおける形状および物性を測定する装置である．AFM と同じく材料表面の形状および物性を測定する装置として，走査型トンネル顕微鏡（以下，STM(Scanning Tunneling Microscopy)と記す）がある．STM は，試料表面と探針間のトンネル電流を用いて表面形状を走査する装置であるため，金属や半導体のような導電体の電気的情報しか得られないという制限があり，絶縁体の観察が不可能である．一方，AFM は酸化した金属や半導体表面の測定および STM では測定できない絶縁体の表面でも高分解能で観察が可能のため，材料物性評価や微少寸法計測，プロセス加工評価などに応用されている．

AFM の表面形状測定原理を図 4.2-9 に示す．カンチレバー先端の鋭く尖った探針をサンプルに超軽荷重で押しつけると，探針，サンプル間に引力，斥力が働く．そのため，カンチレバーは微小にたわむ．このカンチレバーを用いてサンプルの微小面積を走査するとサンプル表面の凹凸に従い，カンチレバーのたわみ量が変化していく．そのたわみ量の変化をコンピュータにより画像化し，サンプル表面のナノメートルオーダーの凹凸を観察することができる．また，測定モードには探針をサンプルに接触させるコンタクトモード，非接触で測定するノンコンタクトモード，サンプルを探針でタッピングして測定するタッピングモードなどがある．コンタクトモードは，表面形状や材料の摩擦力などの測定に適している．ノンコンタクトモードは，材料と探針間に働くファンデルワールス力の測定，材料の吸着力や電気的特性，磁気特性の測定，非接触のため非破壊試験が可能という特徴がある．タッピングモードは，破壊されやすい生体材料の測定や他モードよりも精密な測定が可能という特徴をもつ．

カンチレバーの変位量を測定する方法は，光てこ方式，光干渉方式，臨界角方式がある．光てこ方式は，カンチレバーからの反射光を 2 分割もしくは 4 分割ダイオードにより検出し，カンチレバーの変位を求める方法である[20]．光干渉方式は，光ファイバ中に伝播してきた単一波長のレーザが光ファイバ端面で反射された光と，カンチ

レバーからの反射光との波長の干渉を利用してカンチレバーの変位を求める方法である。臨界角方式は、対物レンズと臨界角プリズムを使った光学系である[21]。

本研究で用いた AFM (オリンパス株式会社製/NV2000) の変位測定方式である臨界角プリズム光変位センサについて説明する。臨界角プリズム光変位センサの概略図を図 4.2-10 に示す。レーザダイオードから出力されたレーザ光は、偏光されカンチレバー背面に照射される。カンチレバーの背面で焦点を結んだレーザ光の反射光を 2 個の臨界角プリズムで受けて、各々のプリズムからの出射光を 2 個の 2 分割フォトディテクタ(A・B および C・D)で検出する。センサとカンチレバーの空間的關係については、2 個の 2 分割フォトディテクタ受光面の分割軸(Y 方向)に対してカンチレバーの長手方向を合致させる配置となっている。フォトディテクタ出力 F は

$$F = \frac{(A-B)+(C-D)}{A+B+C+D} \quad (4.2-6)$$

と表すことができる。AFM 測定では試料を X 方向に走査し、カンチレバー Z 方向のたわみ(AFM 信号)を 2 個の 2 分割フォトディテクタ出力から式(4.2-6)により、カンチレバー長手方向のねじれと分離して検出し、カンチレバーのたわみを一定に保つようにフィードバック回路で制御する[22]。すなわち、サンプル表面の凹凸によりサンプルを上下移動させる。その移動には 3 次元アクチュエータ(スキャナ)を用いており、その移動量はスキャナに加えた電圧で見積もることができる。したがって、スキャナに加えた電圧値により、サンプルの表面凹凸を測定できる。また、この臨界角プリズム光変位センサはカンチレバー背面へのレーザ集光に光学顕微鏡の対物レンズを使うことができるため、光路を分割することにより、センサ系の光軸と同一の光学系で光学顕微鏡像を観察することが可能である。このようなセンサ・光学顕微鏡観察の光学系と PZT アクチュエータのパルス駆動によるマイクロステップ XY ステージ技術を組み合わせることにより、本装置は AFM 測定を行いたい箇所へ光学顕微鏡で観察しながら容易かつ高精度に試料の位置決めができる特徴をもつ[23]。

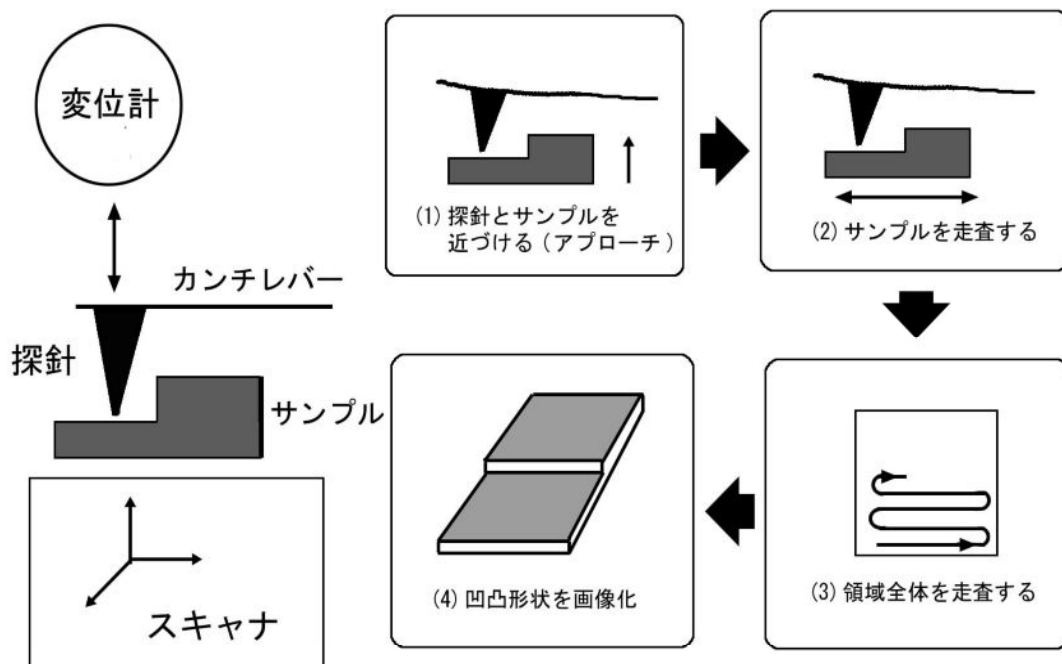


図 4.2-9 AFM の表面形状測定原理

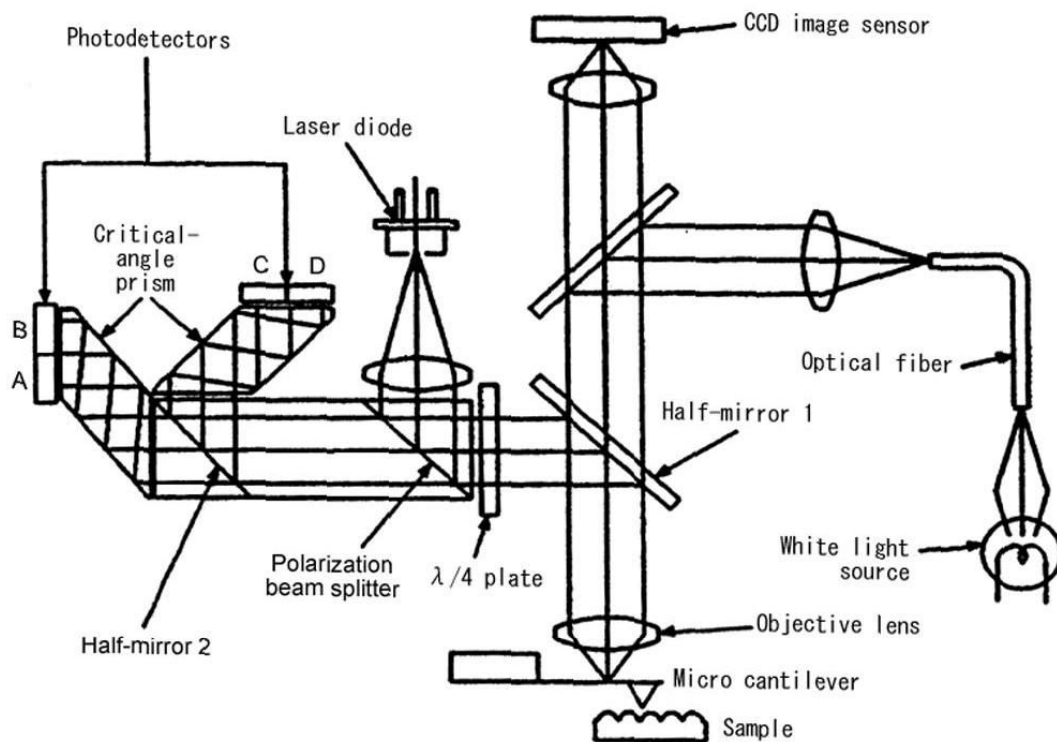
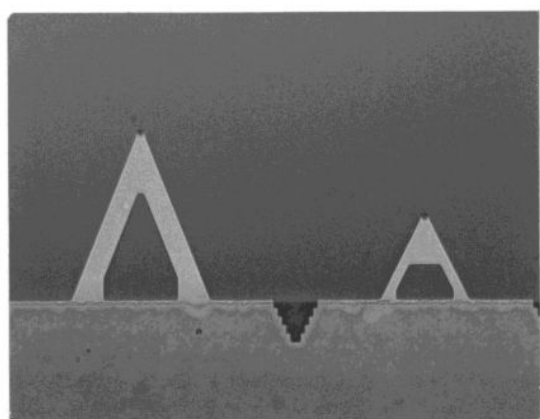


図 4.2-10 臨界角プリズム光変位センサの概略図

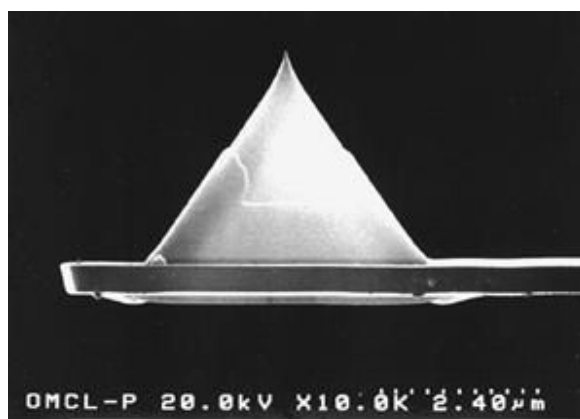
## (6) AFM による表面形状測定

カーボン薄膜の膜厚測定および表面形状観察は AFM を用いた。AFM の探針は、窒化シリコンマイクロカンチレバー（オリンパス株式会社製／OMCL-TR800PSA-1）を用いた。探針の形状を図 4.2-11 に、探針の仕様を表 4.2-2 に示す。本研究では、膜厚測定および表面形状観察においてレバー長の短い 100  $\mu\text{m}$  の探針を使用した。また、膜厚測定と表面形状観察の測定条件を表 4.2-3 に示す。



100  $\mu\text{m}$

(a) Triangular Cantilever



2.4  $\mu\text{m}$

(b) カンチレバーの SEM 像

図 4.2-11 探針の形状

表 4.2-2 探針の仕様

形式番号	探針形状	長さ ( $\mu\text{m}$ )	ばね定数 (N/m)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	探針長 ( $\mu\text{m}$ )	先端曲率半径 (nm)
OMCL-TR 800PSA-1	Pyramidal	100	0.57	0.4	2.9	< 20
		200	0.15			

表 4.2-3 測定条件

測定内容	走査範囲 ( $\mu\text{m}^2$ )	走査速度 (sec/line)	走査ライン (line)	荷重 (nN)
表面形状観察	1 × 1	1	256	40
膜厚測定	30 × 30	1	256	40

## (7) AFM による表面粗さ測定

カーボン薄膜の表面粗さ測定は AFM を用いた。表面粗さ測定は、試料表面を低荷重にて走査し線粗さ解析を行った。この粗さ曲線解析では、粗さ曲線の中心線平均値（以下、Ra と記す）と粗さ曲線の十点平均値（以下、Rz と記す）の 2 種類の値を求め比較を行った。

Ra は粗さ曲線の標高の絶対値の平均値を表し、

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad (4.2-7)$$

より求められる。ただし、粗さ曲線の長さを L、粗さ曲線を  $y=f(x)$  とする。

Rz は粗さ曲線の上位 5 位までの山頂高さ Pn の平均と、上位 5 位までの谷底 Vn の平均値の間隔を表し、

$$Rz = \frac{\sum_{n=1}^5 Pn + \sum_{n=1}^5 Vn}{5} \quad (4.2-8)$$

より求められる。ここでの 1 つの山頂とは周囲が平均線以下か、粗さ曲線の端となっている領域の最も高い点を指す。つまり、平均線の上に突き出した島のような領域の最高地点を山頂とし、谷底はその逆となる。

## (8) AFM スクラッチ摩耗試験による摩耗特性評価

カーボン薄膜の摩耗特性は、AFM スクラッチ摩耗試験にて評価した。AFM スクラッチ摩耗試験の模式図を図 4.2-12 に示す。AFM スクラッチ摩耗試験は、ダイヤモンド探針を用いて試料に対し、高荷重で走査することにより試料表面に摩耗痕を形成し、その摩耗痕の形状測定をする。そして、摩耗痕の深さを摩耗特性とするものであり、探針の切断作用による薄膜の耐久性、すなわち耐アブレシブ摩耗特性の評価に相当する。AFM スクラッチ摩耗試験の利点は、他の摩耗特性評価試験と比較して低荷重条件の摩耗特性の評価が可能という点が挙げられる。また、10～40 nm のカーボン薄膜の摩耗特性評価が行われており、膜厚の 1/5 以下の摩耗深さであれば、薄膜固有の摩耗特性評価が可能である[24]－[28]。

次に、本研究にて行った AFM スクラッチ摩耗試験の測定条件について説明する。高荷重の場合、カンチレバーのたわみはセンサの検出できる範囲を超えてしまうため、カンチレバー位置微調整用の積層圧電体（積層型 PZT アクチュエータ）の感度とばね定数を用いて、押し込んだカンチレバーの変位を推定し、積層圧電体に電圧を印加することにより荷重を設定した。本研究の測定条件における荷重は、摩耗痕形成（スクラッチ）荷重（高荷重）を 40  $\mu\text{N}$ 、形状観察荷重（低荷重）を 2  $\mu\text{N}$  とした。スクラッチ時の走査は、走査領域：1  $\times$  1  $\mu\text{m}^2$ 、走査速度：0.1 sec/line、走査ライン：256 line、ピッチ（走査ライン間隔）：約 4 nm として、2 回走査を行った。形状観察時の走査は、走査領域：5  $\times$  5  $\mu\text{m}^2$ 、走査速度：0.5 sec/line、走査ライン：256 line、ピッチ：約 20 nm として走査を行った。摩耗深さ測定は、スクラッチ時の 1  $\times$  1  $\mu\text{m}^2$  の走査領域における摩耗痕の深さを 5 箇所測定し、その平均を摩耗深さとした。

AFM の探針は、ダイヤモンド探針の付いた一枚ばねカンチレバー（アダマンド工業株式会社製/V-08-0040-0A）を使用した。ダイヤモンド探針の SEM 像を図 4.2-13 に示す。ダイヤモンド探針はステンレスの板ばねに接着されており、探針の形状は三角錐（テトラヘドラル）である。探針の先端曲率半径は、これまでの AFM スクラッチ摩耗試験より、70～80 nm 程度が明瞭な摩耗痕を形成する上で最も適していることが



分かっているため、曲率半径約 70 nm の探針を使用した。

また、探針のばね定数  $k$  は

$$k = \frac{E b t^3}{4 l^3} \quad (4.2-9)$$

として求めた。ここで、 $E$ ：ヤング率， $b$ ：幅， $t$ ：厚さ， $l$ ：長さである。

そして、カーボン薄膜の摩耗特性は、レファレンスカーボン薄膜との相対摩耗量（スクラッチ深さ）を用いて評価を行った。これは、ダイヤモンド探針の摩耗による先端曲率半径に変化が生じた場合において、摩耗痕形成の誤差を防ぐためである。相対摩耗量の定義は

$$\text{相対摩耗量} = \frac{\text{評価試料の摩耗深さ}}{\text{レファレンスカーボン薄膜の摩耗深さ}} \quad (4.2-10)$$

として求めた。ここで、レファレンスカーボン薄膜は、**ECR** スパッタリング法を用いて作製したカーボン薄膜である。

また、ノインデンテーション評価法と比較した場合、**AFM** スクラッチ摩耗試験におけるスクラッチ深さ 2 nm の硬度は、20 GPa の硬度を示していると推論する。

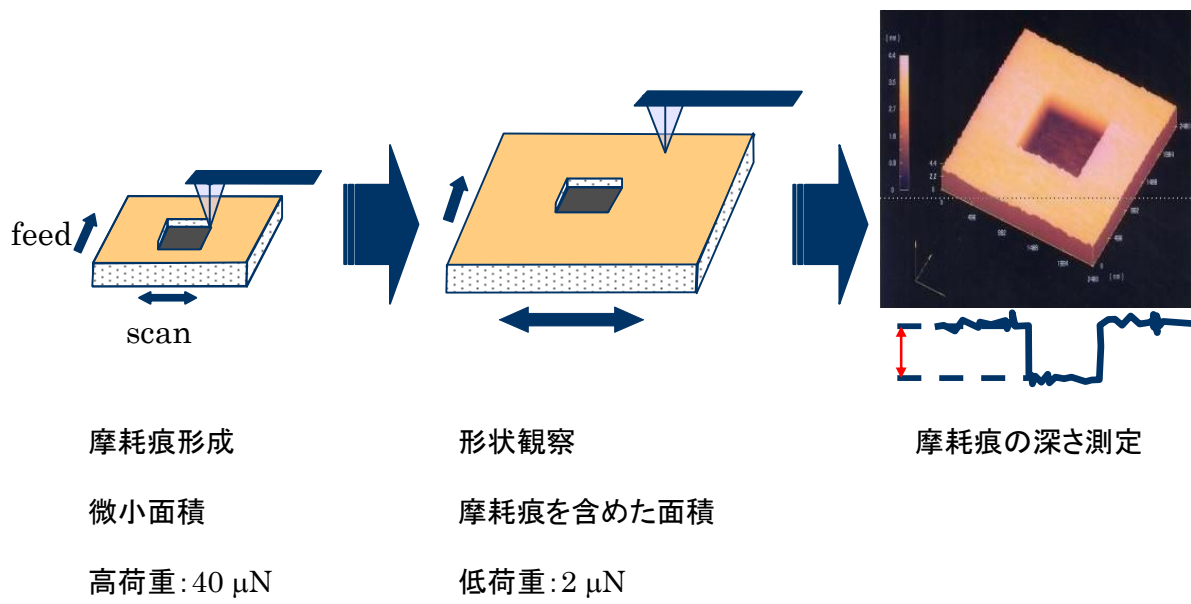


図 4.2-12 AFM スクラッチ摩耗試験の模式図

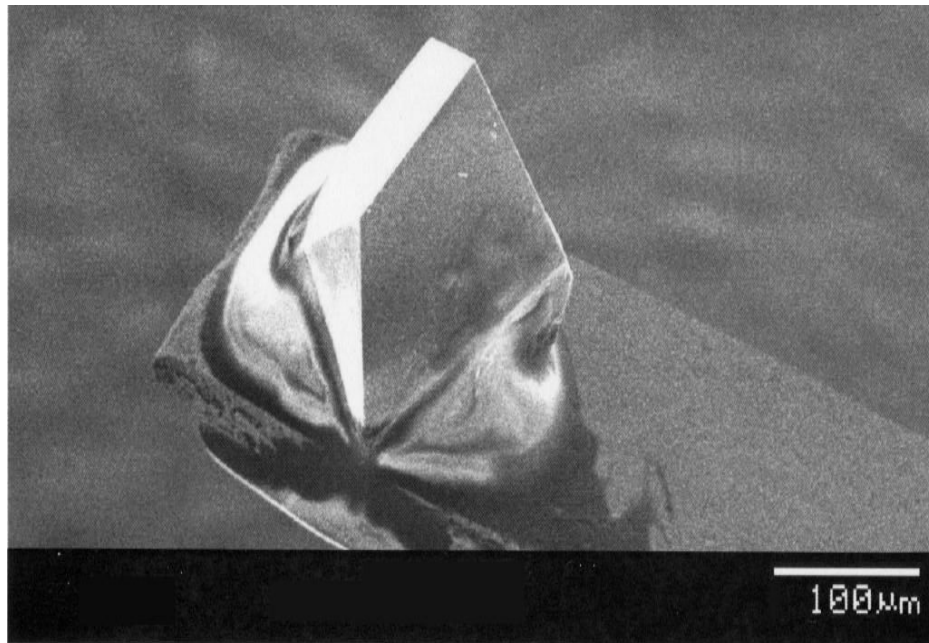


図 4.2-13 ダイヤモンド探針の SEM 像

## (9) X線光電子分光法によるカーボン結合状態解析

カーボン薄膜のカーボン結合状態解析は、X線光電子分光法（以下、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)と記す）を用いた。XPS（日本電子株式会社製/ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)）は代表的な表面分析装置の1つであり、固体の表面から数 nm の深さ領域に関する元素分析および化学結合状態分析に用いられる。また、Ar イオンでエッチングすることにより、最表面の酸化膜等の汚染物を除去した面やサブミクロンオーダーまでの深さ方向分析が可能である。

X線による光電子放出の原理について説明する。XPSの概略図を図4.2-14に示す。高真空中で固体試料表面に特定エネルギーのX線（AlK $\alpha$ 線またはMgK $\alpha$ 線）を照射すると、光電効果により試料から電子（光電子）が放出される。これをアナライザーに導き、電子の運動エネルギーで分けてスペクトルとして検出する。光電子は深い領域からも放出されるが、試料表面に到達するまでに非弾性散乱により運動エネルギーを失うため、ピークとしては検出されず、スペクトルのバックグラウンドとなる。非弾性散乱せずに試料表面から脱出した数 nm の深さ領域の光電子のみがピークとして検出され、分析に用いられる[29]。

発生した光電子の運動エネルギー $E_k$ は

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (4.2-11)$$

と求められる。ここで、 $h\nu$ ：照射したX線のエネルギー、 $E_b$ ：試料中における放出した電子の結合エネルギー、 $\phi$ ：試料の仕事関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の比較がしやすいので、式(4.2-11)は

$$E_k = h\nu - E_b \quad (4.2-12)$$

となる。観測される電子のエネルギー分布は物質の内殻や荷電子帯の情報を持っている。すなわち、AlK $\alpha$ 線およびMgK $\alpha$ 線の単色光源などを用いて $h\nu$ を一定とすれば結合エネルギー $E_b$ を求めることができる。各軌道の電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるので、 $E_k$ を測定することにより、容易に元素の同定が可能である。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している原子のまわりの状態によって、

その値がわずかに変化する。その変化量を測定することにより元素の結合状態分析が可能である。検出可能な元素は Li から U まで。検出限界は元素によって異なるが、0.1 %程度である[30]。

次に、本研究にて行った XPS 測定の測定条件について説明する。本研究では X 線源に MgK $\alpha$  線を使用し、加速電圧 12.0 kV, エミッション電流 15.0 mA で測定した。C1s スペクトルを得るため 280 eV から 295 eV までのナローズキャンを行い、波形分離を行った。C1s スペクトルの波形分離を図 4.2-15 に示す。スペクトルの横軸は電子の結合エネルギー (Binding Energy) で表示される。ここで、各結合成分の結合エネルギーは、C-Csp<sup>2</sup> 結合成分: 284.5 $\pm$ 0.5eV, C-Csp<sup>3</sup> 結合成分: 285.5 $\pm$ 0.5eV, C-O 結合成分: 292.0 $\pm$ 0.5eV とした。

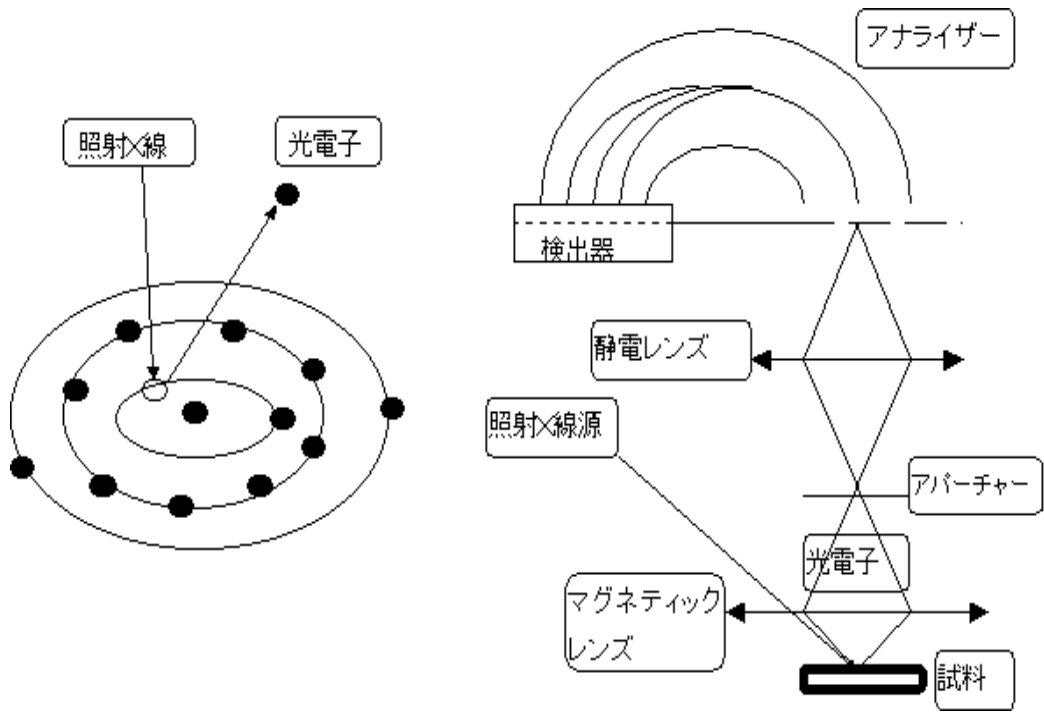


図 4.2-14 XPS の概略図

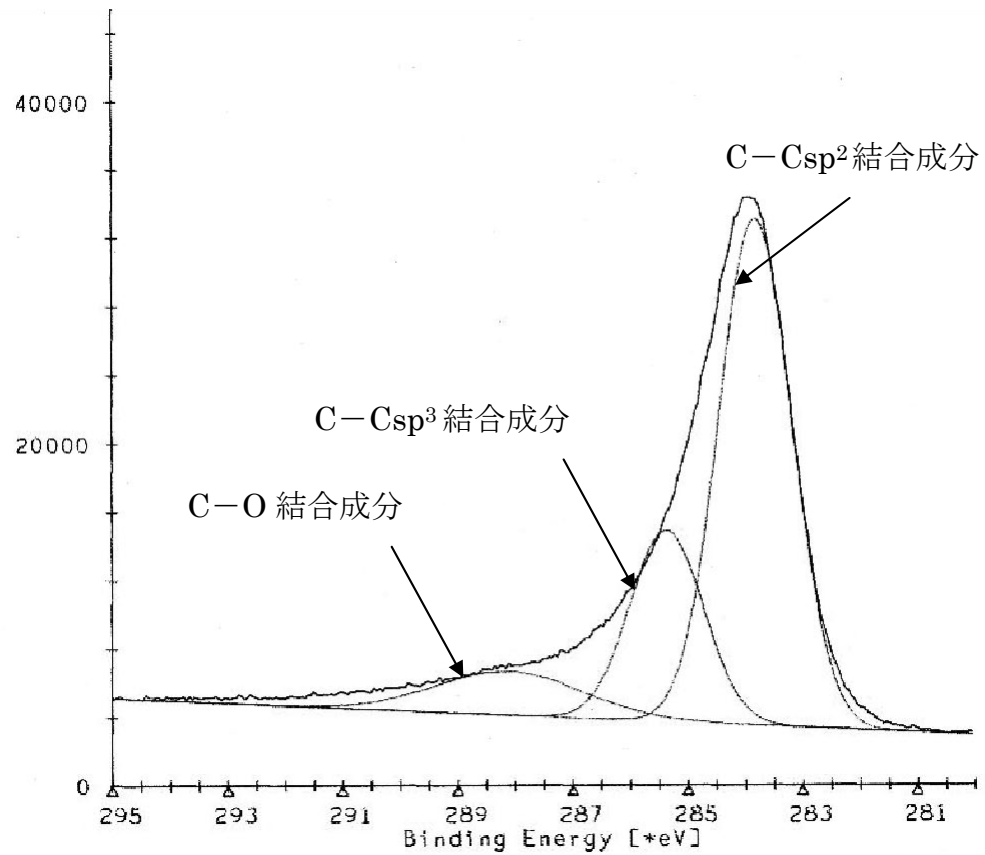


図 4.2-15 C1s スペクトルの波形分離

## (10) 透過電子顕微鏡による微細構造分析

カーボン薄膜の微細構造分析は、透過電子顕微鏡（以下、TEM(Transmission Electron Microscopy)と記す）を用いた。本研究に用いたTEM（日本電子株式会社製/JEM-2010F）は、波長分散型X線分析装置（以下、WDX(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)と記す）を備えているため、物質の元素検出を簡便に行うことができる。TEMは薄膜のモフォロジー的な情報だけでなく、結晶構造に起因する情報、結晶欠陥の情報など結晶性に起因する情報を高分解能で得られるため、薄膜評価の中心的な役割を果たしている。

TEMにおける電子線経路の概略図を図4.2-16に示す。TEMは、図4.2-16に示すように、電子銃と電子レンズの組み合わせからできている。電子ビームは1つのコンデンサレンズ(集束レンズ)によって試料にあてられ、次に3段(対物、中間、投射の各レンズ)にわたって拡大される。レンズには磁界型と静電型とがあるが、電氣的に安定な電流とビーム電圧が得られるので、磁界型レンズを用いている。磁界型レンズは光収差が小さく、電圧に伴う一般的な害がない。さらに、試料に電子ビームをあてる方式としてダブルコンデンサレンズを用いる。磁界型レンズの最も重要な部分は電子を焦点に結ばせるために軸対称な磁界をつくる軟鉄製のポールピースである。レンズ部にはその他にコイルの付いたヨークがあり、これに直流電流を流してレンズを励磁させ、ポールピースの焦点距離を変化させる。レンズは焦点距離を数mmにすることができるため1段で数百倍、2段で数万倍、3段で数百万倍の倍率が得られる[31]。

電子線の波長 $\lambda$ は、加速電圧をVとして

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad (4.2-13)$$

で与えられる。加速電圧で波長を調整することができ、通常用いられる200 kVの加速電圧の場合、電子線の波長は0.025 Å程度である。このように、電子顕微鏡では非常に小さい波長を実現することができる。このため、光学顕微鏡に比べ格段に高い分解能を実現することができ、1 Åを切る分解能を有する電子顕微鏡も実現されている。

対物レンズの後焦点面には、回折図形が形成される。中間レンズの焦点距離を調整して、この回折図形を投影レンズの焦点面上に形成し、蛍光板上で回折図形を観察することができる。中間レンズの焦点距離を調整して、対物レンズによる物体の像を投影レンズの焦点面上に形成すれば、物体の像も観察することができる。このように、中間レンズのレンズ電流を切り替えることにより、容易に拡大像と回折図形を得られることが、TEMの大きな特長である。

TEMでは、中間レンズの前焦点面にサイズの異なる絞りを置いて、特定の回折波のみを用いて実像を形成させることができる。ここで、透過波のみを用いて像を形成すれば、明視野像と呼ばれる一般的な拡大像を得ることができる。しかし、絞りをずらして透過波と回折波の二つの波を透過させて像を形成させることもできる。この場合、透過波と回折波を干渉させた像が観察される。透過波の波数ベクトルを  $\mathbf{K}_0$  とすると、回折波  $\mathbf{K}_g$  は、

$$\mathbf{K}_g = \mathbf{K}_0 + 2\pi\mathbf{g} \quad (4.2-14)$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{g}$  ベクトルはブラッグ反射を引き起こす回折面の逆格子ベクトルである。そこで透過波、回折波はそれぞれ、 $e^{i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}}$ 、 $e^{i\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r}}$  となる式で表せるので、試料の下面における干渉によって生じる波  $\Psi$  は下記のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \Psi &= \phi_0 e^{i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} + \phi_g e^{i\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r}} \\ &= e^{i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} (\phi_0 + \phi_g e^{i\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (4.2-15)$$

ここで、干渉波の強度は  $|\Psi|^2$  で与えられるので、

$$|\Psi|^2 = |\phi_0|^2 + |\phi_g|^2 + 2|\phi_0 \phi_g| \cos 2\pi(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.2-16)$$

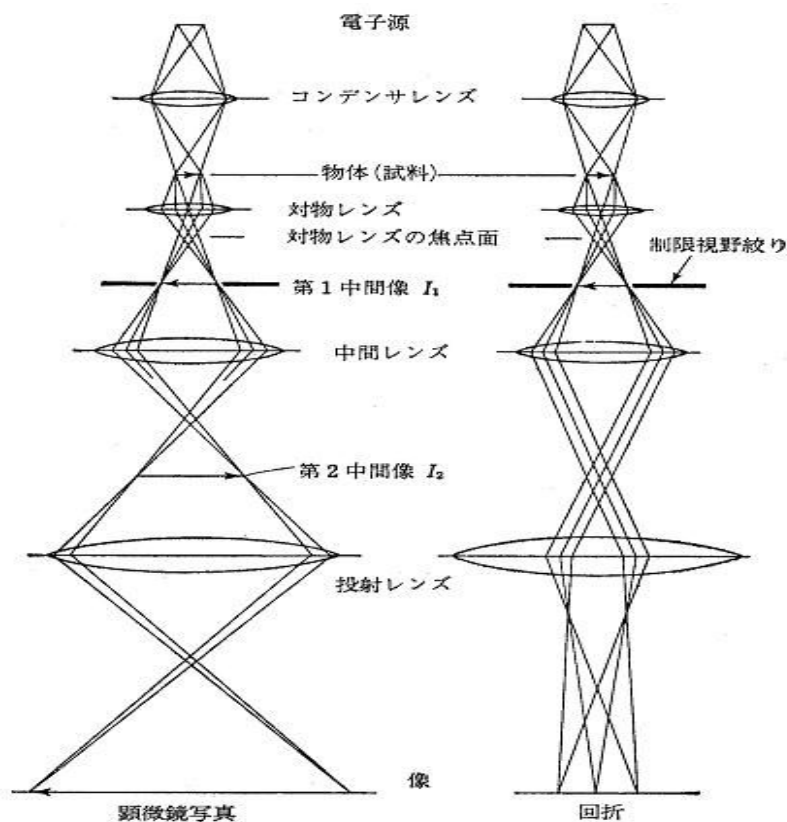
と与えられる。ここで、右辺の第3項は、 $\mathbf{r}$  に対して正弦的に変化する縞状のコントラストを持つ像を与えることを示している。縞の繰り返しの方向は  $\mathbf{g}$  に垂直な方向で

あり、縞の間隔は  $\frac{1}{|\mathbf{g}|}$  である。逆格子の性質から  $\frac{1}{|\mathbf{g}|}$  は  $\mathbf{g}$  面の面間隔になるため、この

ブラッグ反射を起こす回折面の面間隔に等しい縞状の模様が得られることになる。このように、回折面の面間隔に等しい縞構造が得られるため、この電子顕微鏡像は格子

像と呼ばれる。この格子像により、薄膜の配向状態、欠陥の有無など結晶成長にかかわる情報を得ることができる[32]。

次に、本研究にて行った TEM による微細構造分析の測定条件について説明する。本研究の試料は、シリコン基板上に形成したカーボン薄膜をダイヤモンドチップで削り取る。その後、エタノールと共に乳鉢に少量入れ乳棒で軽く叩くことにより、微粉末が溶媒中に漂う。この微粉末を溶媒と共にスポイトで吸い上げ、銅製のコンジロイド薄膜付きマイクログリッド上に滴下する。マイクログリッドには微粉末が担持されており、これを TEM で観察する。観察時の加速電圧は 200 kV で、4 万倍～50 万倍の倍率で観察した。



(a) 顕微鏡像構成条件 (b) 回折図形構成条件

図 4.2-16 TEM における電子線経路の概略図



## (11) 熱処理方法

貴金属-カーボン薄膜を電極材，触媒等の応用を考えた場合，貴金属-カーボン薄膜の電氣的，化学的，機械的性質と金属粒子の分散状態間の関係を把握し，さらには金属粒子の分散状態を制御することが必要である．金属粒子の分散状態は成膜条件および成膜後の熱処理で変化することは容易に想像できる．そこで，熱処理がカーボン薄膜の特性に及ぼす影響について検討した．

次に，本研究にて行った熱処理方法について説明する．装置の概略図を図 4.2-17 に示す．熱処理方法は，カンタル線を使用したセラミック電气管状炉を用いた．また，炉内を窒素雰囲気にするため，石英管の端から純窒素（99.9998 %）を 2 L/min にて流入し続けた．常に，石英管内が窒素雰囲気になるように，他端を開放し流入窒素を自然放出した．Au-カーボン薄膜では 300 °C・400 °C・500 °C・600 °C・700 °C・800 °C，Pt-カーボン薄膜では 300 °C・400 °C・500 °C，Pd-カーボン薄膜では 300 °C・400 °C・500 °C，ノンドープカーボン薄膜では，200 °C・300 °C・400 °C・500 °C・600 °C・700 °C・800 °Cにて，各 1 時間熱処理を行った．熱処理後は窒素雰囲気の状態で，自然冷却により室温まで低下してから試料を取り出した．熱処理後の薄膜の表面粗さ，比抵抗，摩耗特性を測定し，カーボン結合状態解析および微細構造分析をそれぞれ行った．

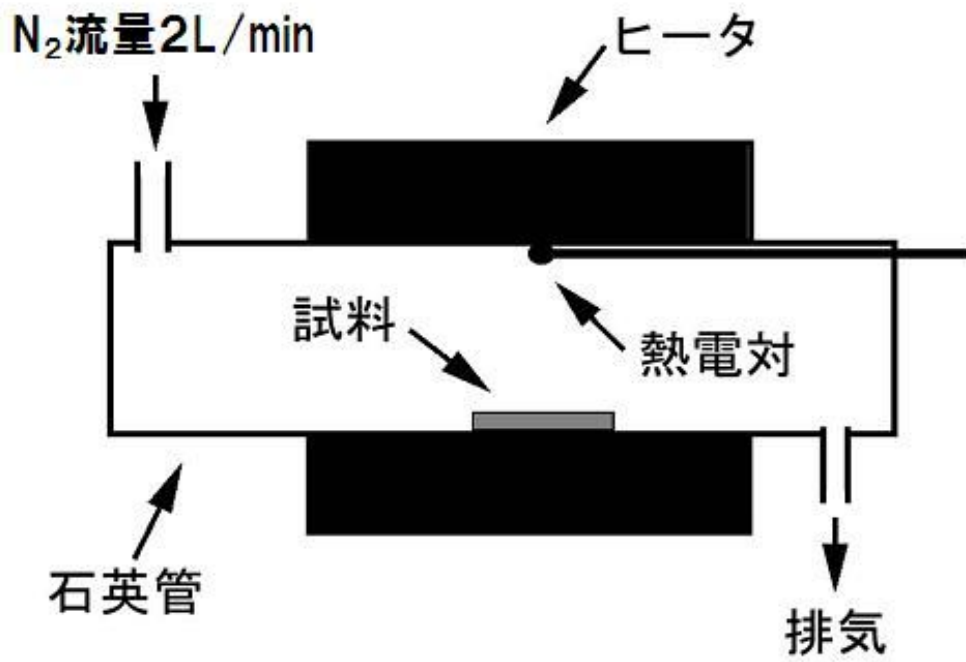


図 4.2-17 熱処理装置の概略図

## (12) 実験試料

試料は、RF スパッタ法を用いてシリコン基板上に、ノンドーパカーボン薄膜および貴金属(Au, Pt, Pd)–カーボン薄膜を、いずれも膜厚が 40 nm になるように成膜した。シリコン基板は B ドープ p 型、比抵抗：0.1~100  $\Omega \cdot \text{cm}$  を使用した。作製した貴金属–カーボン薄膜の試料を表 4.2-4、貴金属の特性を表 4.2-5 に示す。また、薄膜中の金属ドーパ濃度は、スパッタ率を用いた計算式から算出し、カーボンターゲット面積とドーパ金属ペレットの面積比を変えることで金属ドーパ濃度を変化させ、オージェ電子分光法により作製した薄膜の金属ドーパ濃度を測定した。

表 4.2-4 貴金属-カーボン薄膜の試料

ターゲット	金属ドーピング濃度 計算値 (at.%)	金属ドーピング濃度 測定値 (at.%)	膜厚 (nm)	到達真空度 (Torr)	実効波 (W)	スパッタ時間 (min)
C	0.0	0.0	40.5	$8.6 \times 10^{-6}$	140	12.50
C-Au	5.0	3.5	38.9	$8.5 \times 10^{-6}$	130	13.00
C-Au	10.9	8.6	40.8	$8.3 \times 10^{-6}$	140	11.00
C-Au	14.6	11.7	41.7	$8.5 \times 10^{-6}$	130	10.30
C-Au	20.8	14.7	39.8	$5.6 \times 10^{-6}$	150	10.00
C-Au	25.1	18.3	41.1	$5.4 \times 10^{-6}$	160	10.50
C-Au	30.2	20.9	41.1	$5.4 \times 10^{-6}$	150	8.00
C-Pt	5.0	8.2	43.1	$8.3 \times 10^{-6}$	140	10.50
C-Pt	9.8	16.2	42.0	$4.8 \times 10^{-6}$	140	10.00
C-Pt	15.0	19.6	40.0	$8.2 \times 10^{-6}$	130	10.00
C-Pt	18.0	28.4	41.0	$6.0 \times 10^{-6}$	140	9.50
C-Pt	24.8	30.1	40.6	$7.6 \times 10^{-6}$	140	9.25
C-Pd	3.9	3.6	41.1	$6.2 \times 10^{-6}$	140	12.00
C-Pd	9.3	8.2	40.0	$7.9 \times 10^{-6}$	140	12.00
C-Pd	15.6	14.2	43.5	$7.6 \times 10^{-6}$	140	12.25
C-Pd	24.9	17.6	39.3	$6.2 \times 10^{-6}$	140	11.50
C-Pd	34.4	24.5	42.4	$6.5 \times 10^{-6}$	140	11.25

表 4.2-5 貴金属の特性

特 性	Au	Pt	Pd
原子量 (g/mol)	197.0	195.1	106.4
密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	19.32	21.45	12.02
融 点 (°C)	1064.2	1768.3	1554.9
沸 点 (°C)	2856	3825	2963
比熱容量 (J/mol·K)	128	130	244
熱伝導率 (W/m·K)	317	71.6	71.8
熱膨張率 (μm·K)	14.2	8.99	10.6
比抵抗 (Ω·cm)	$2.35 \times 10^{-6}$	$10.6 \times 10^{-6}$	$10.8 \times 10^{-6}$
音波伝播速度 (m/s)	1740	2680	3070
ヤング率 (GPa)	80	152	110
モース硬度	2.5	3.5	4.8

## 4.3 実験結果および考察

### 4.3.1 貴金属-カーボン薄膜の金属ドーピング濃度測定結果

薄膜中の金属ドーピング濃度は、スパッタ率を用いた計算式から算出し、カーボンターゲット面積とドーピング金属ペレットの面積比を変えることで金属ドーピング濃度を変化させ、オージェ電子分光法により作製した薄膜の金属ドーピング濃度を測定した。各貴金属-カーボン薄膜のオージェスペクトルの代表例を図 4.3-1, 図 4.3-2, 図 4.3-3 に、各金属ドーピング濃度の計算値と測定値の関係を図 4.3-4, 図 4.3-5, 図 4.3-6 に示す。測定の結果, Au ドーピング濃度は, 3.5 at.%, 8.6 at.%, 11.7 at.%, 14.7 at.%, 18.3 at.%, 20.9 at.%, Pt ドーピング濃度は, 8.2 at.%, 16.2 %, 19.6 at.%, 28.4 at.%, 30.1 at.%, Pd ドーピング濃度は, 3.6 at.%, 8.2 at.%, 14.2 at.%, 17.6 at.%, 24.5 at.%という結果が得られた。また, Au-カーボン薄膜の Au ドーピング濃度の測定値は計算値の約 7 割の値であり, Pd-カーボン薄膜の Pd ドーピング濃度の測定値は計算値の約 8 割の値となり, 計算値より少ない値であったが, Pt-カーボン薄膜の Pt ドーピング濃度の測定値は計算値の約 1.5 倍の値であった。したがって, 成膜時の金属ペレットの面積の増加に伴い, 薄膜中の金属ドーピング濃度は増加した。また, 各金属のスパッタ特性は異なっているため, 信頼できるデータを得るためには金属ドーピング濃度の測定は重要である。

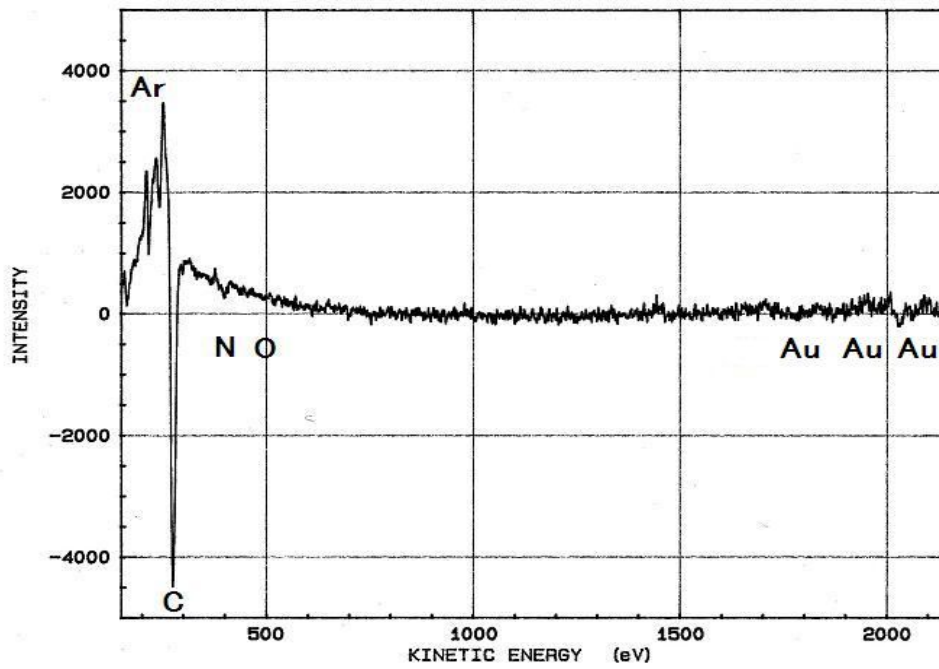


図 4.3-1 Au-カーボン薄膜のオージェスペクトル

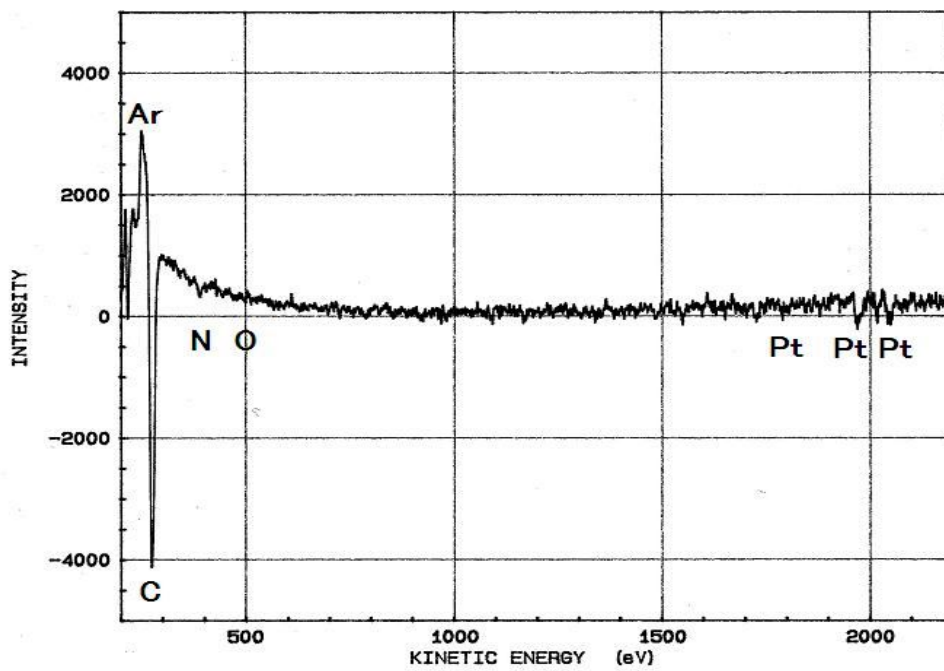


図 4.3-2 Pt-カーボン薄膜のオージェスペクトル

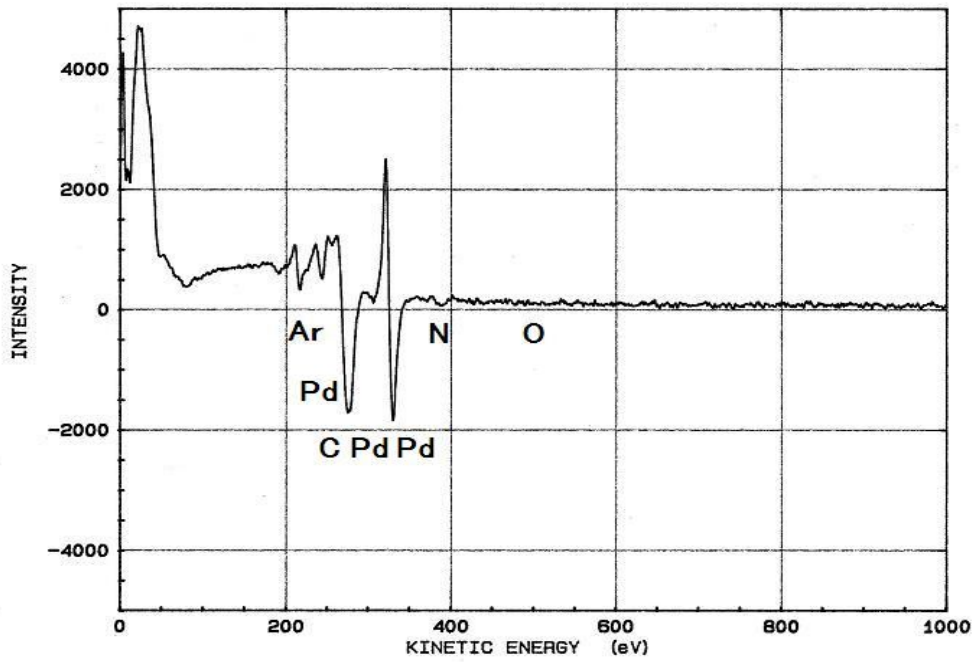


図 4.3-3 Pd-カーボン薄膜のオージェスペクトル

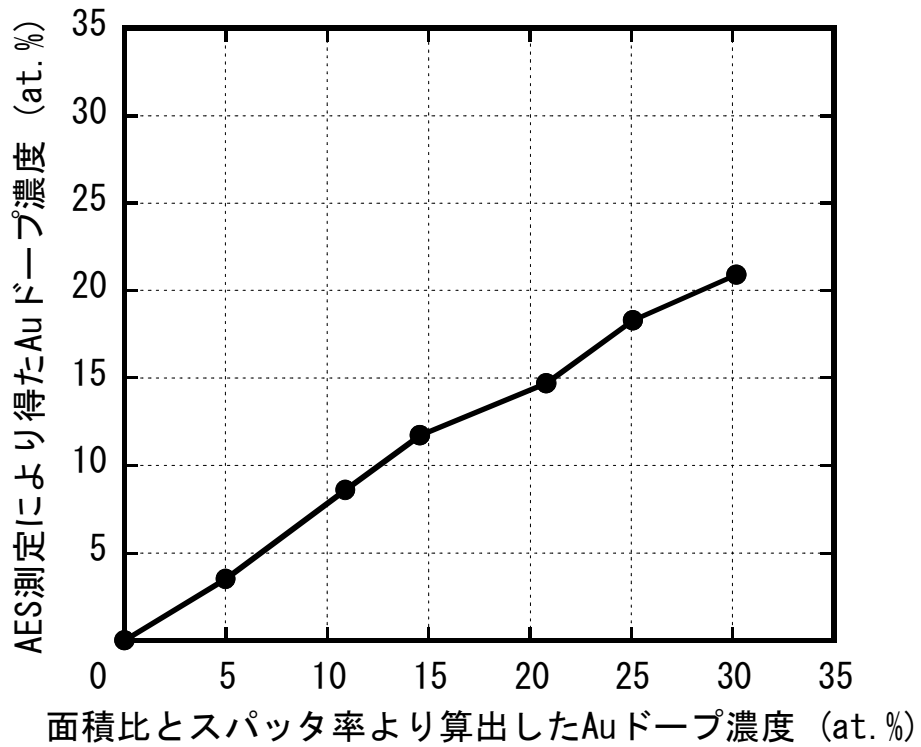


図 4.3-4 Auドーピング濃度の計算値と測定値の関係



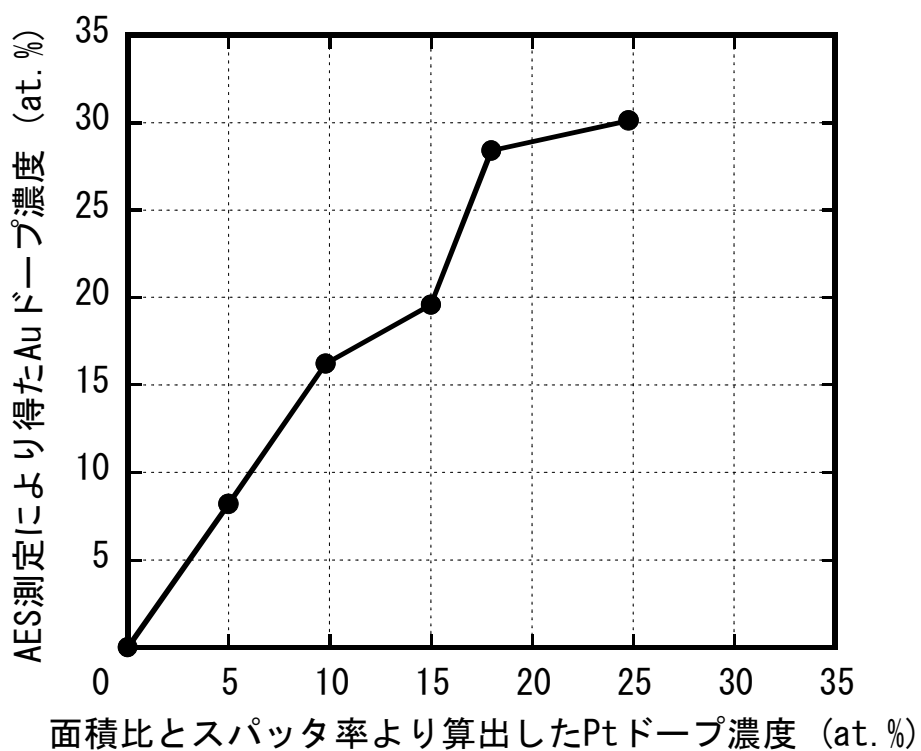


図 4.3-5 Pt ドープ濃度の計算値と測定値の関係

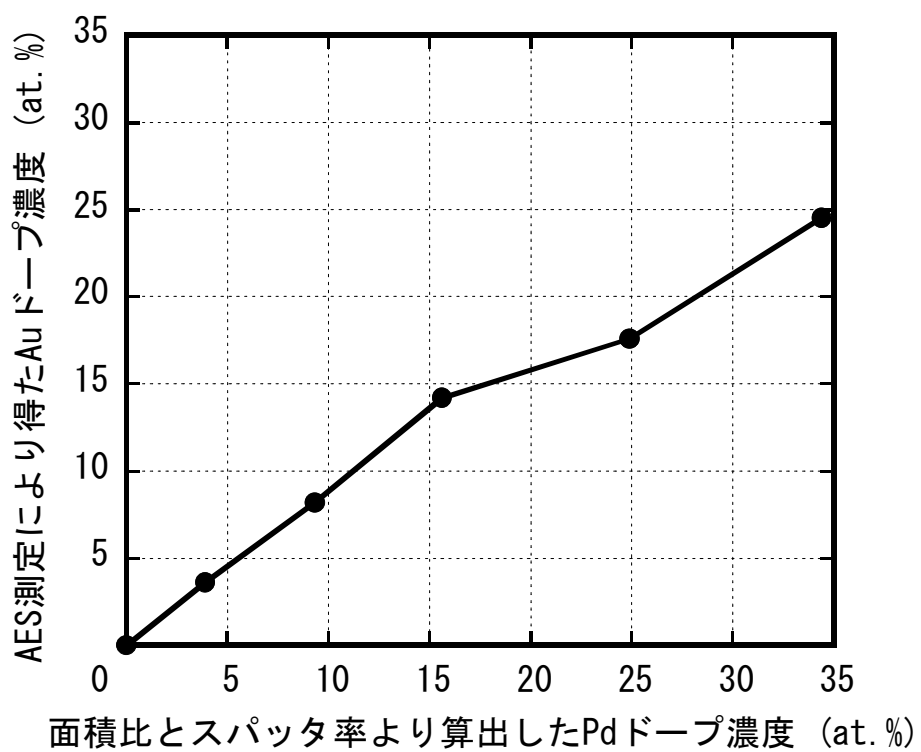


図 4.3-6 Pd ドープ濃度の計算値と測定値の関係

### 4.3.2 貴金属-カーボン薄膜の成膜レート結果

貴金属-カーボン薄膜の成膜レートは、膜厚と成膜時間から算出した。各金属ドーピング濃度と成膜レートの関係を図 4.3-7, 図 4.3-8, 図 4.3-9 に示す。測定の結果、ノンドーピングカーボン薄膜の成膜レートは 3.2 nm/min であった。Au-カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドーピングカーボン薄膜の成膜レートの約 1.3 倍の値、Pt-カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドーピングカーボン薄膜の成膜レートの約 1.3 倍の値、Pd-カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドーピングカーボン薄膜の成膜レートの約 1.2 倍の値となった。これは、金属のスputタ率がカーボンのものより高いため、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。したがって、貴金属-カーボン薄膜の成膜レートはノンドーピングカーボン薄膜の成膜レートより高くなる。

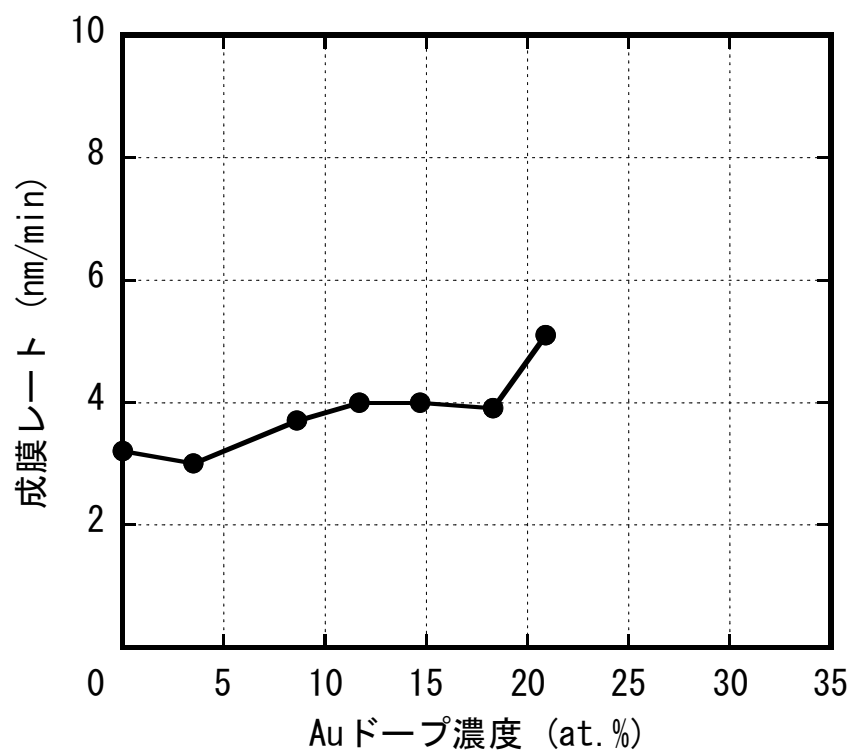


図 4.3-7 Au ドープ濃度と成膜レートの関係

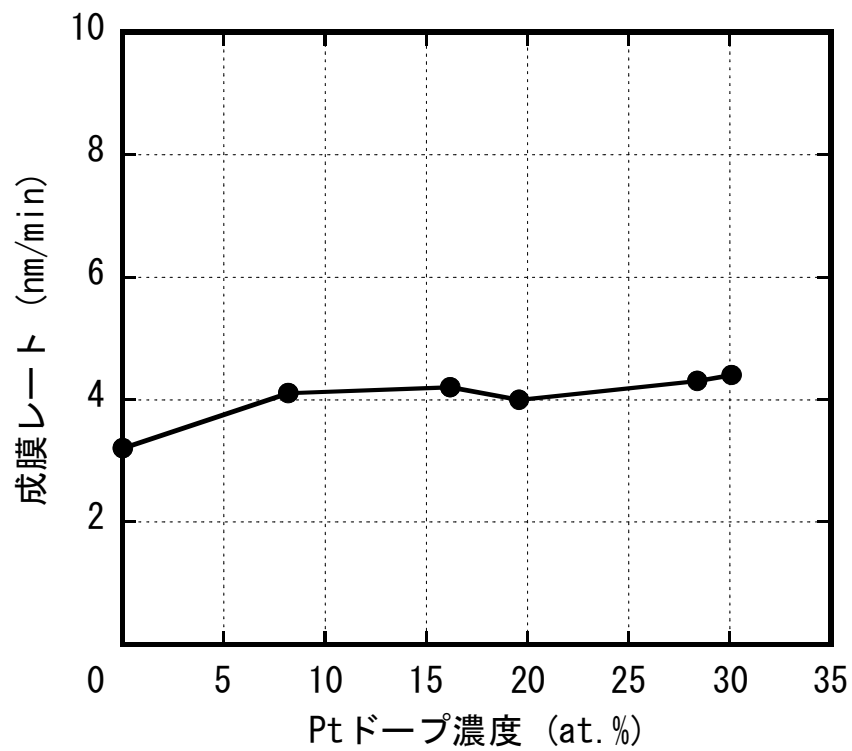


図 4.3-8 Pt ドープ濃度と成膜レートの関係

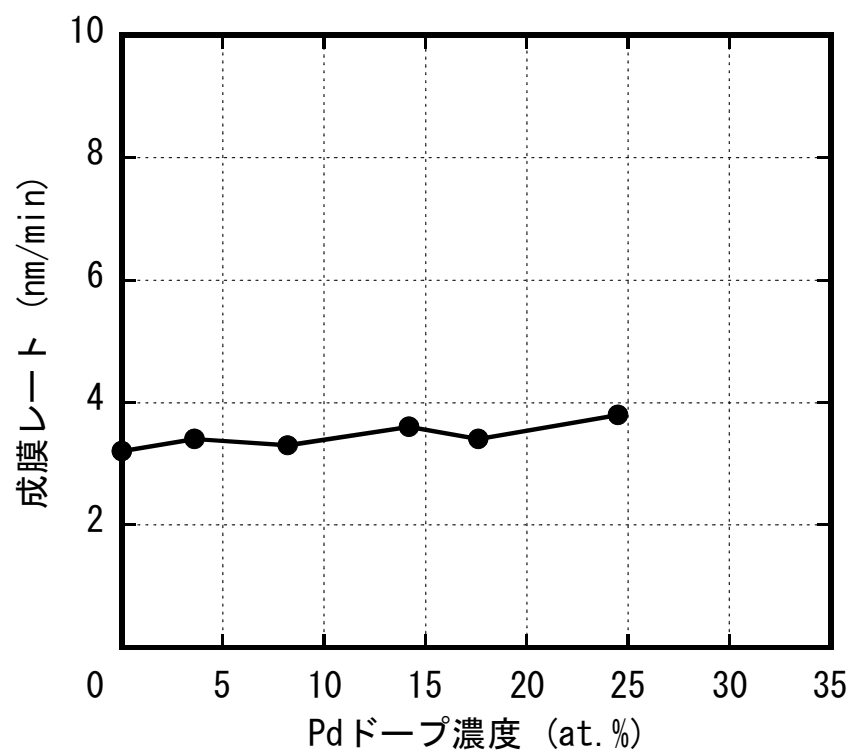


図 4.3-9 Pdドーピング濃度と成膜レートの関係

### 4.3.3 熱処理による貴金属－カーボン薄膜の表面粗さの変化

熱処理によるノンドーパカーボン薄膜と各貴金属－カーボン薄膜の表面粗さの変化を図 4.3-10, 図 4.3-11, 図 4.3-12 に示す. ノンドーパカーボン薄膜の表面粗さは, 熱処理温度 200 °C, 300 °C では変化は見られなかったが, 熱処理温度 400 °C, 500 °C では Ra, Rz の値は増加した. Au－カーボン薄膜の表面粗さは, 熱処理温度 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C では Au ドープ濃度 14.7 at.%, 18.3 at.%, 20.9 at.% で Ra, Rz の値は増加した. 熱処理温度 800 °C では各 Au ドープ濃度で Ra, Rz の値は大きく増加した. Pt－カーボン薄膜の表面粗さは, 熱処理温度 300 °C では Pt ドープ濃度 30.1 at.% で Ra, Rz の値は増加し, 熱処理温度 400 °C では Pt ドープ濃度 28.4 at.%, 30.1 at.% で Ra, Rz の値は増加した. 熱処理温度 500 °C では各 Pt ドープ濃度で Ra, Rz の値は増加した. Pd－カーボン薄膜の表面粗さは, 熱処理温度 300 °C, 400 °C, 500 °C では各 Pd ドープ濃度で Ra, Rz の値は増加した.

このように, 熱処理を行うことにより, 薄膜の表面粗さが大きくなったのは, 薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化したためと考えられる.

また, この金属粒子が熱処理により凝集して粗大化した様子は, 4.3.7 熱処理による貴金属－カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像の変化で述べる.

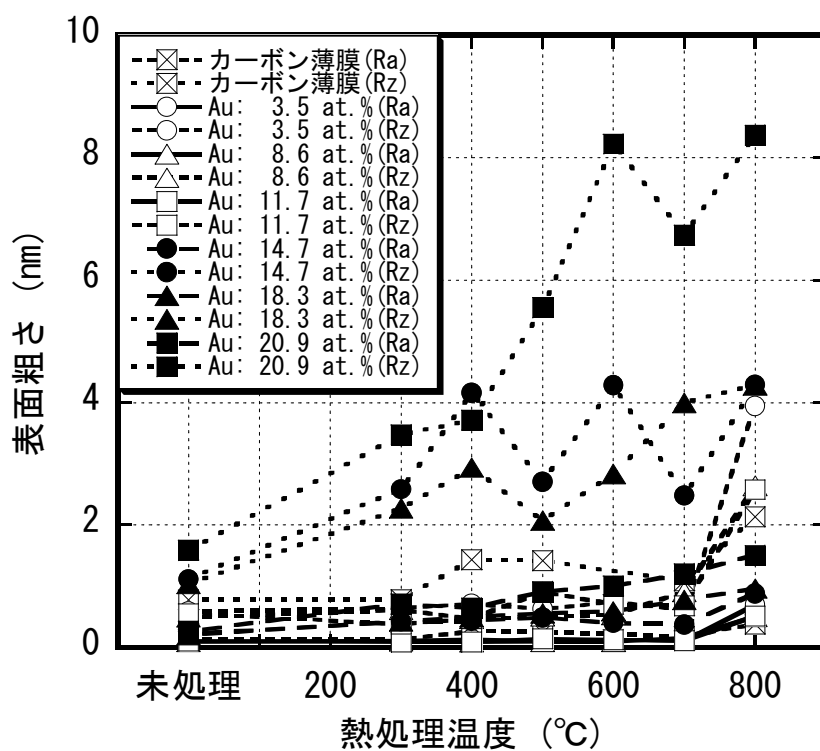


図 4.3-10 熱処理による Au-カーボン薄膜の表面粗さの変化

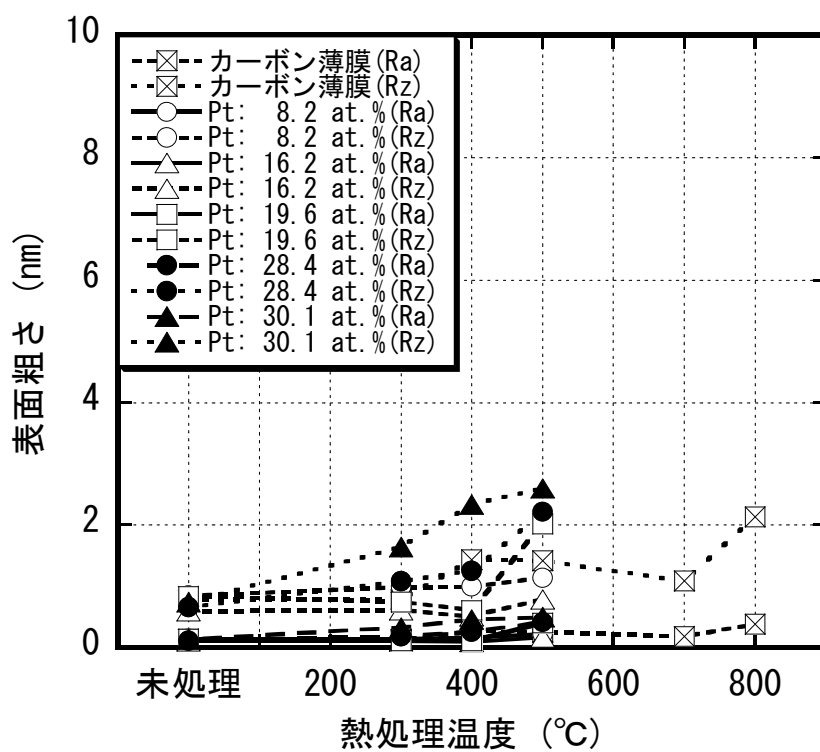


図 4.3-11 熱処理による Pt-カーボン薄膜の表面粗さの変化

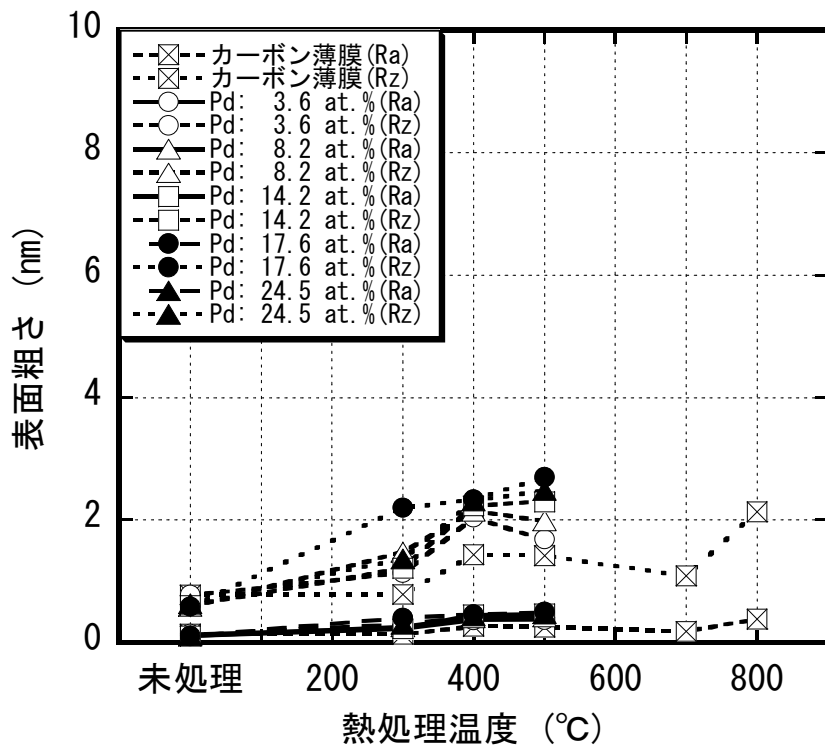


図 4.3-12 熱処理による Pd-カーボン薄膜の表面粗さの変化

#### 4.3.4 熱処理による貴金属-カーボン薄膜の比抵抗の変化

熱処理によるノンドープカーボン薄膜と各貴金属-カーボン薄膜の比抵抗の変化を図 4.3-13, 図 4.3-14, 図 4.3-15 に示す. ノンドープカーボン薄膜の比抵抗は, 各熱処理温度で変化は見られなかった. Au-カーボン薄膜の比抵抗は, 熱処理温度 300 °C, 400 °C, 500 °C では各 Au ドープ濃度で変化は見られなかったが, 熱処理温度 600 °C, 700 °C では Au ドープ濃度 14.7 at.%, 18.3 at.%, 20.9 at.% で薄膜の比抵抗は増加した. 熱処理温度 800 °C では各 Au ドープ濃度で薄膜の比抵抗は大きく増加した. Pt-カーボン薄膜の比抵抗は, 熱処理温度 300 °C では Pt ドープ濃度 8.2 at.%, 28.4 at.%, 30.1 at.% で増加しているが, 熱処理温度 400 °C では各 Pt ドープ濃度で薄膜の比抵抗は低下した. 熱処理温度 500 °C では Pt ドープ濃度 8.2 at.%, 16.2 at.%, 19.6 at.% で薄膜の比抵抗は大きく増加しているが, Pt ドープ濃度 28.4 at.%, 30.1 at.% で薄膜の比抵抗は大きく低下した. Pd-カーボン薄膜の比抵抗は, 熱処理温度 300 °C では Pd ドープ濃度 14.2 at.%, 17.6 at.%, 24.5 at.% で大きく増加した. 熱処理温度 400 °C, 500 °C では各 Pd ドープ濃度で薄膜の比抵抗は大きく増加した.

このように, 熱処理を行うことにより, 薄膜の比抵抗が増加したのは, 薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化したことにより, カーボンマトリックスの電気伝導およびドープ金属粒子間の自由電子供給の寄与が減少したためと考えられる.

また, この金属粒子が熱処理により凝集して粗大化した様子は, 4.3.7 熱処理による貴金属-カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像の変化で述べる.



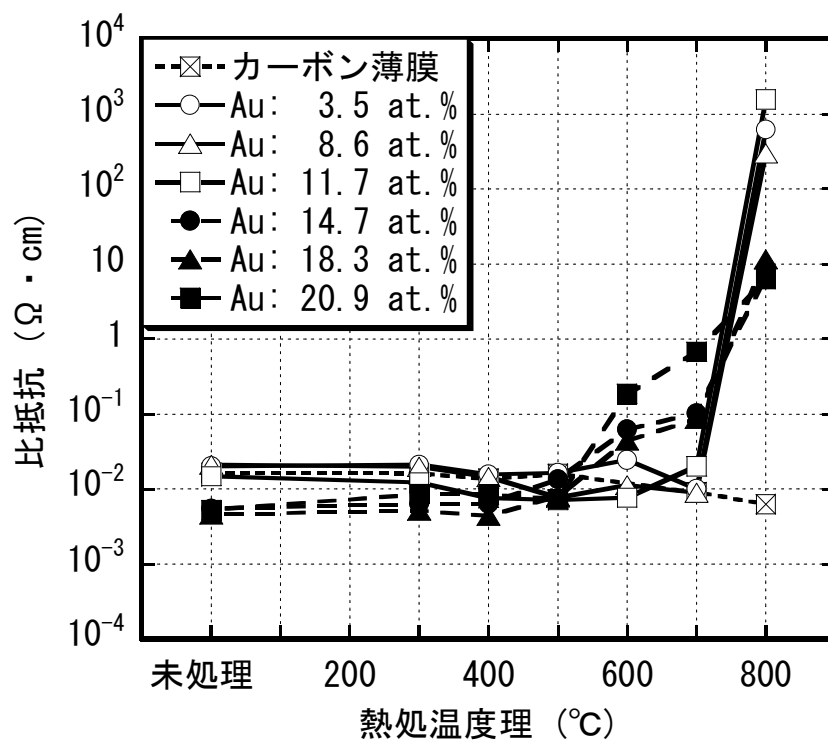


図 4.3-13 熱処理による Au-カーボン薄膜の比抵抗の変化

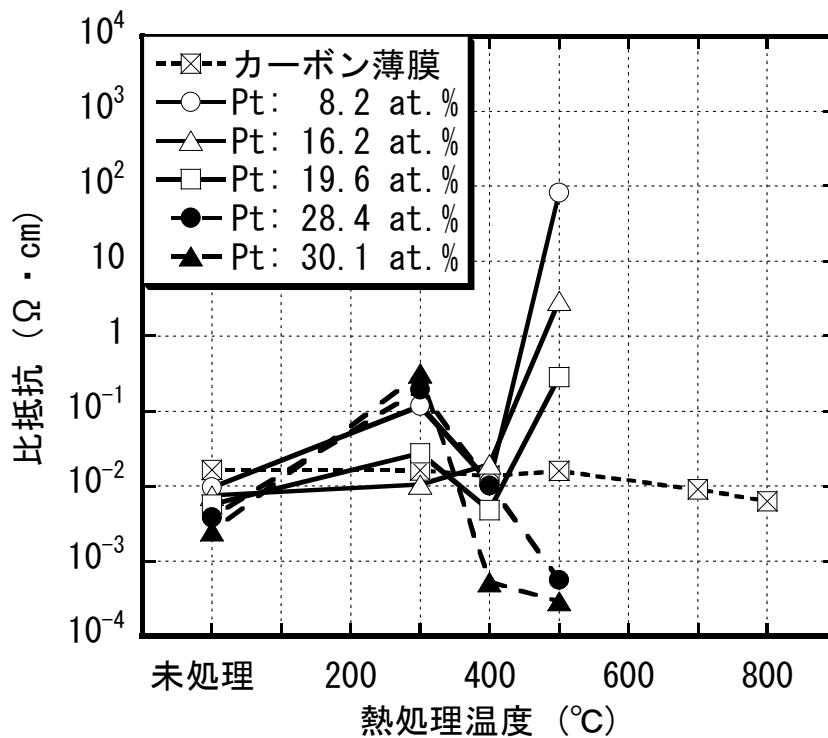


図 4.3-14 熱処理による Pt-カーボン薄膜の比抵抗の変化

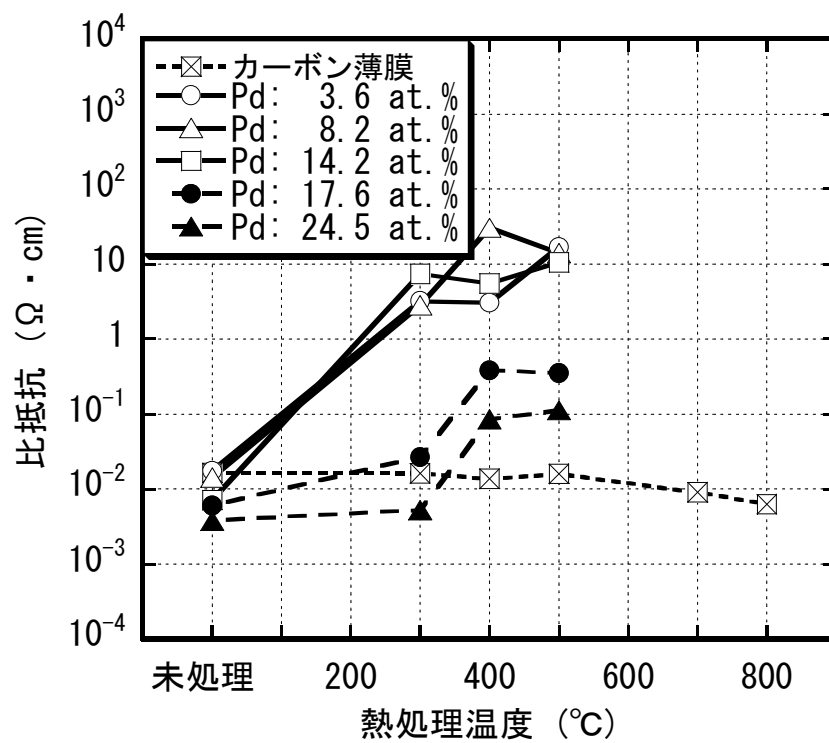


図 4.3-15 熱処理による Pd-カーボン薄膜の比抵抗の変化

#### 4.3.5 熱処理による貴金属-カーボン薄膜の摩耗特性の変化

熱処理によるノンドープカーボン薄膜と各貴金属-カーボン薄膜の摩耗特性の変化を図 4.3-16, 図 4.3-17, 図 4.3-18 に示す. ノンドープカーボン薄膜の摩耗特性は, 各熱処理温度で変化は見られなかった. Au-カーボン薄膜の摩耗特性は, 熱処理温度 300 °C, 400 °C では Au ドープ濃度 11.7 at.%, 14.7 at.%, 18.3 at.%, 20.9 at.% で向上したが, 熱処理温度 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C では各 Au ドープ濃度で薄膜の摩耗特性は大きく低下した. 特に, Au ドープ濃度 18.3 at.%, 20.9 at.% では, 熱処理温度 700 °C, 800 °C で摩耗深さが基板に達した. Pt-カーボン薄膜の摩耗特性は, 熱処理温度 300 °C では Pt ドープ濃度 8.2 at.%, 16.2 at.%, 19.6 at.% で低下した. 熱処理温度 400 °C, 500 °C では各 Pt ドープ濃度で薄膜の摩耗特性は低下した. Pd-カーボン薄膜の摩耗特性は, 熱処理温度 300 °C では, Pd ドープ濃度 3.6 at.%, 8.2 at.%, 14.2 at.%, 17.6 at.% で低下した. 熱処理温度 400 °C, 500 °C では各 Pd ドープ濃度で薄膜の摩耗特性は低下した.

このように, 熱処理を行うことにより, 薄膜の摩耗特性が低下したのは, 金属粒子が凝集して粗大化することで, C-C 結合が分断されるためと考えられる.

また, スクラッチ深さ 5 nm は 10 GPa の硬度に対応している. 10 GPa の硬度は焼結炭素材料および酸化物材料の硬度と同等である. 10 GPa 以上の硬度, つまりスクラッチ深さ 5 nm 以下が許容できる値となる. ノンドープカーボン薄膜の摩耗特性は, 熱処理温度 800 °C 以下, 貴金属-カーボン薄膜の摩耗特性は, 熱処理温度 700 °C 以下の Au ドープ濃度 11.7 at.% 以下, 熱処理温度 500 °C 以下の Pt ドープ濃度 28.4 at.%, 熱処理温度 300 °C 以下の Pd ドープ濃度 3.6 at.% 以下が許容範囲であった.

この金属粒子が熱処理により凝集して粗大化した様子は, 4.3.7 熱処理による貴金属-カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像の変化で述べる.

なお, 一般的に非晶質カーボン膜は 400 °C~500 °C でグラファイト化が生じると言われている. これらの摩耗特性は, 熱処理による非晶質カーボンのグラファイト化に

よる影響も考えられるので，4.3.6 熱処理による貴金属－カーボン薄膜のカーボン結合状態の変化で述べる．

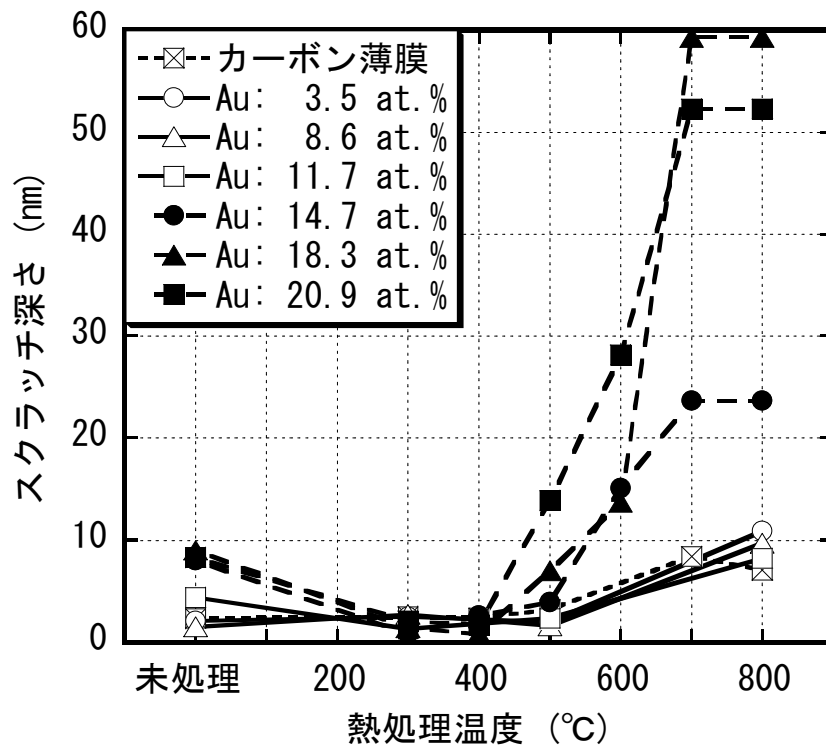


図 4.3-16 熱処理による Au-カーボン薄膜の摩耗特性の変化

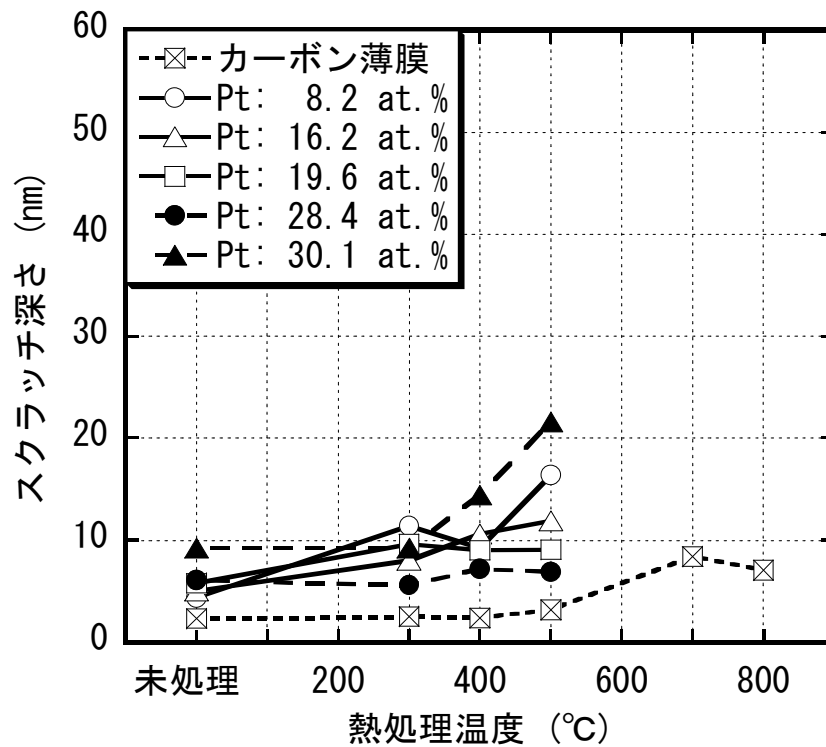


図 4.3-17 熱処理による Pt-カーボン薄膜の摩耗特性の変化

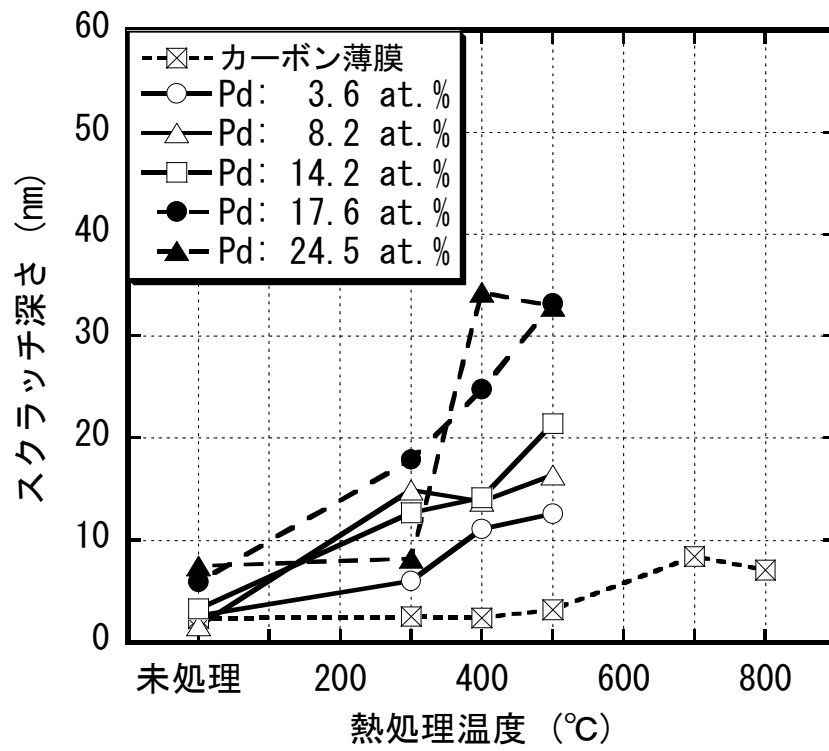


図 4.3-18 熱処理による Pd-カーボン薄膜の摩耗特性の変化

#### 4.3.6 熱処理による貴金属－カーボン薄膜のカーボン結合状態の変化

熱処理によるノンドーパカーボン薄膜と各貴金属－カーボン薄膜の C1s スペクトルの変化の代表例を図 4.3-19～図 4.3-38 に、熱処理による各貴金属－カーボン薄膜のカーボン結合成分の変化を図 4.3-39, 図 2.3-40, 図 4.3-41 に示す。ここで、C-O 結合成分は全体の数%の割合のため、 $sp^2$  結合成分と  $sp^3$  結合成分の関係を示した。カーボン結合状態解析の結果、RF スパッタ法により形成した貴金属－カーボン薄膜は、約 8 割の  $sp^2$  結合成分、約 2 割の  $sp^3$  結合成分および数%の割合の C-O 結合成分から構成されている。ノンドーパカーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は、熱処理温度 200 °C・300 °C・400 °C・500 °C・600 °C・700 °C・800 °Cでは増加した。Au－カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は、熱処理温度 300 °Cでは Au ドープ濃度 3.5 at.%, 14.7 at.%で増加したが、Au ドープ濃度 8.6 at.%, 11.7 at.%, 18.3 at.%, 20.9 at.%で薄膜の  $sp^2$  結合成分は低下した。熱処理温度 400 °Cでは Au ドープ濃度 11.7 at.%, 20.9 at.%で薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加したが、Au ドープ濃度 3.5 at.%, 8.6 at.%, 14.7 at.%, 18.3 at.%で、薄膜の  $sp^2$  結合成分は低下した。熱処理温度 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °Cでは各 Au ドープ濃度で薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加した。Pt－カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は、熱処理温度 300 °Cでは Pt ドープ濃度 8.2 at.%で増加したが、Pt ドープ濃度 16.2 at.%, 19.6 at.%, 28.4 at.%, 30.1 at.%で薄膜の  $sp^2$  結合成分は低下した。熱処理温度 400 °C, 500 °Cでは Pt ドープ濃度 8.2 at.%, 16.2 at.%, 19.6 at.%, 28.4 at.%で薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加したが、Pt ドープ濃度 30.1 at.%で薄膜の  $sp^2$  結合成分は低下した。Pd－カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は、熱処理温度 300 °Cでは Pd ドープ濃度 8.2 at.%, 14.2 at.%で  $sp^2$  結合成分は増加したが、Pd ドープ濃度 17.6 at.%, 24.5 at.%で  $sp^2$  結合成分は低下した。熱処理温度 400 °C, 500 °Cでは各 Pd ドープ濃度で薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加した。

このように、熱処理を行うことにより、ノンドーパカーボン薄膜と貴金属－カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加し、 $sp^3$  結合成分は減少したと考えられる。一般的に非

晶質カーボン膜は 400 °C~500 °C でグラファイト化が生じると言われており，熱処理によって薄膜中の  $sp^3$  結合成分が減少する現象は，熱処理による非晶質カーボンのグラファイト化が生じたためと考えられる．また，熱処理に伴う摩耗特性の低下は，このグラファイト化が生じることで，薄膜中の  $sp^3$  結合成分が減少したためと考えられる．



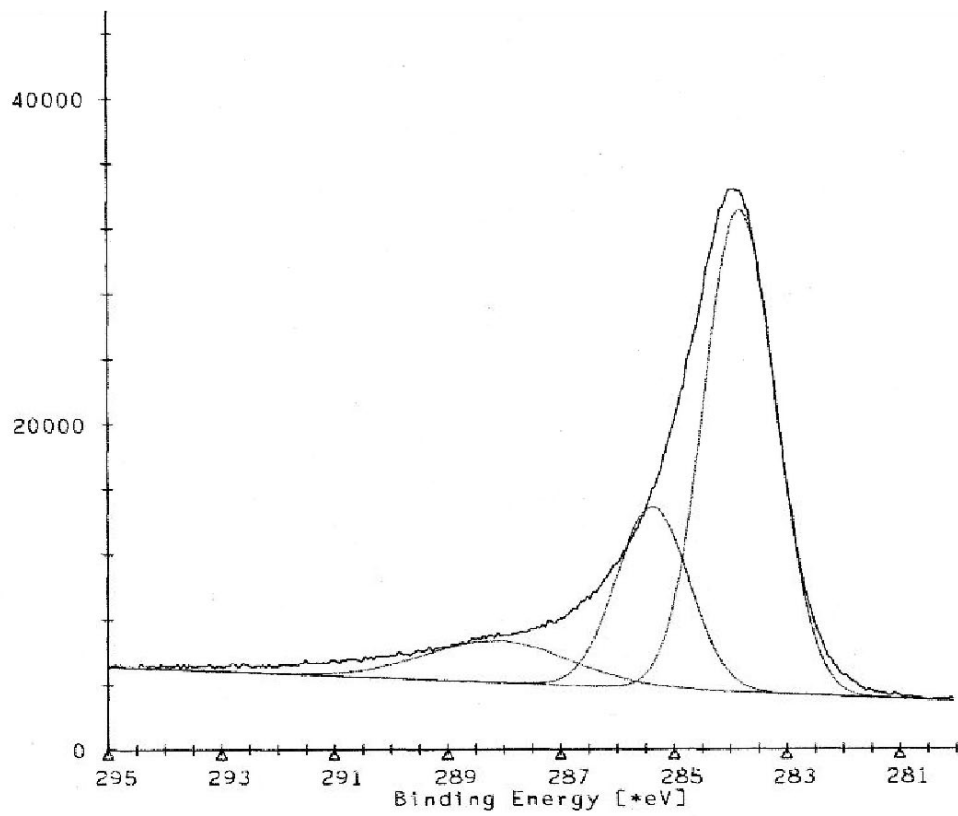


図 4.3-19 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (未処理)

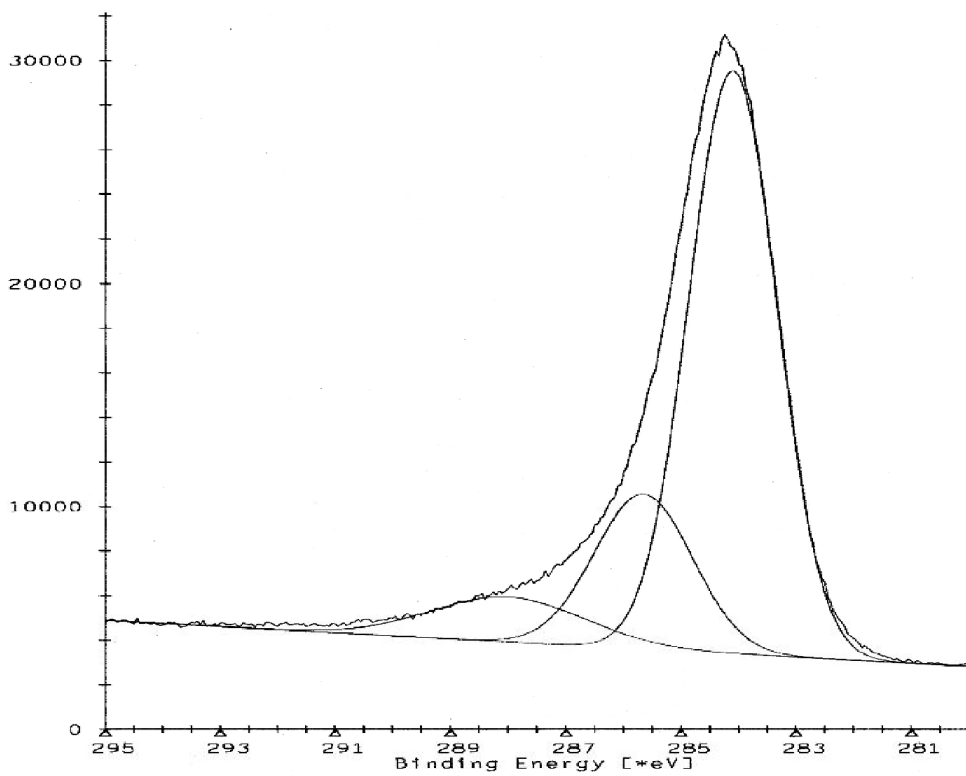


図 4.3-20 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 200°C)

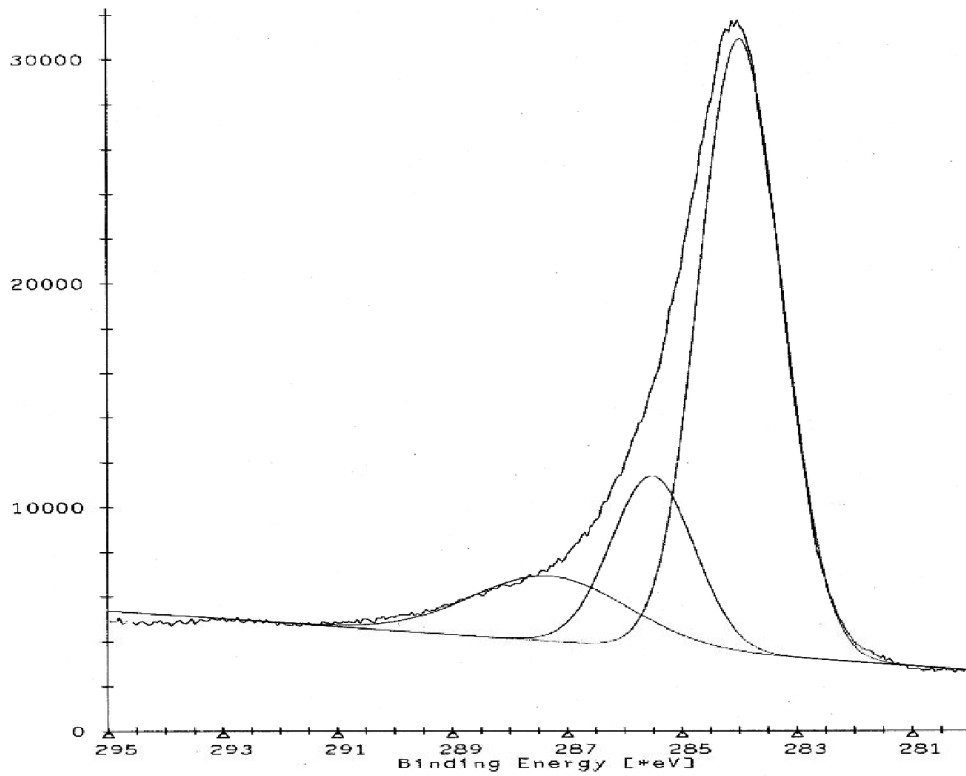


図 4.3-21 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 300°C)

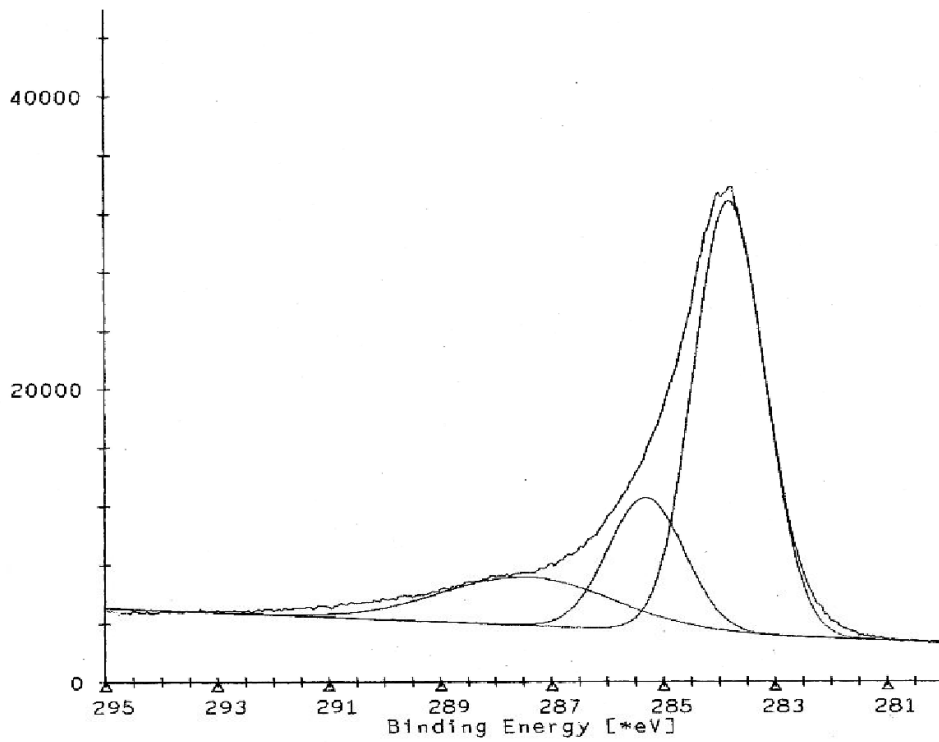


図 4.3-22 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 400°C)

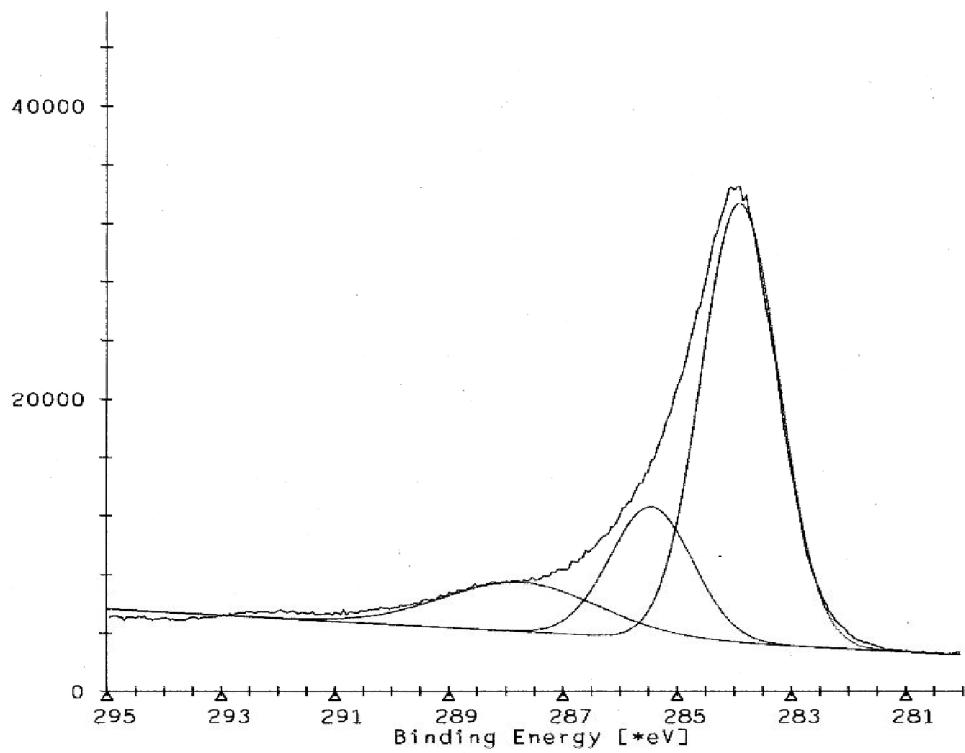


図 4.3-23 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 500°C)

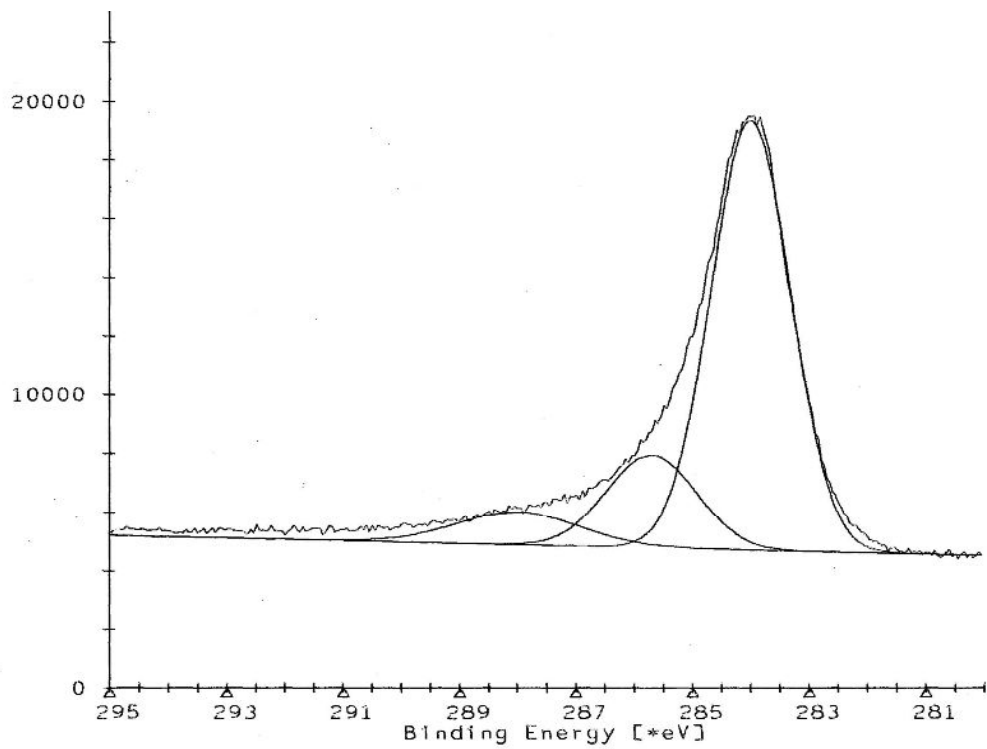


図 4.3-24 Au-カーボン薄膜の C1s スペクトル (未処理)

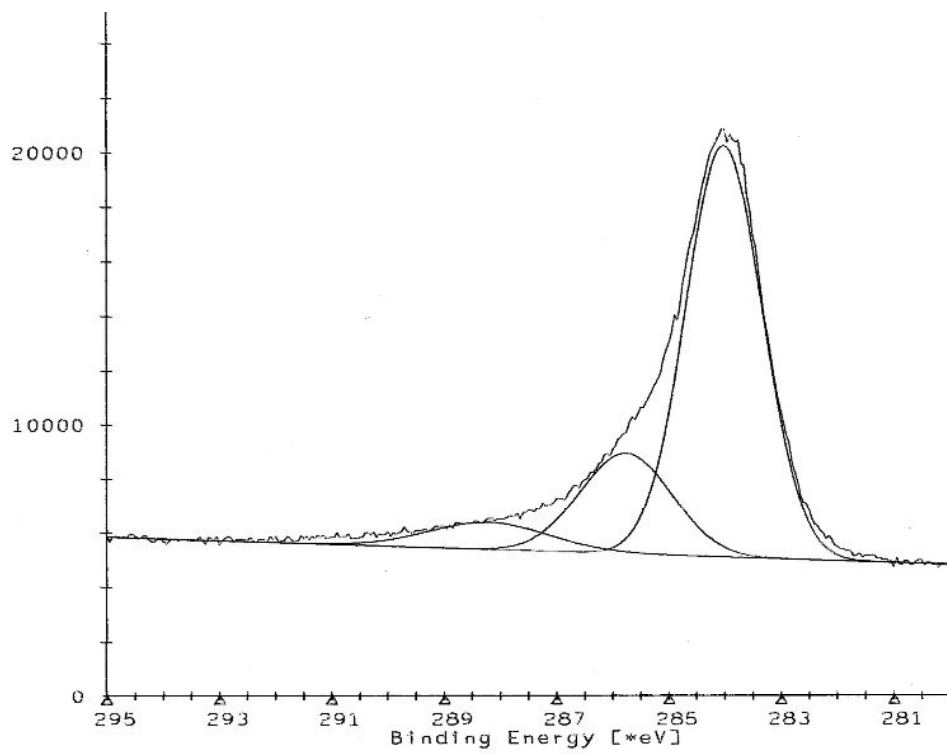


図 4.3-25 Au-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 300°C)

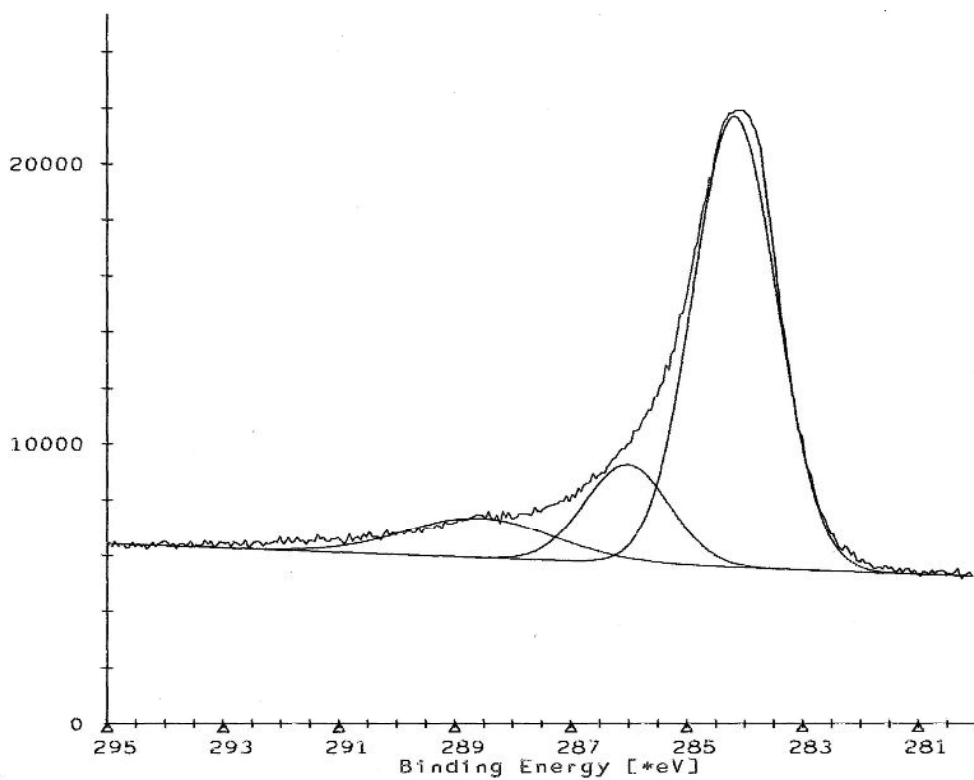


図 4.3-26 Au-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 400°C)

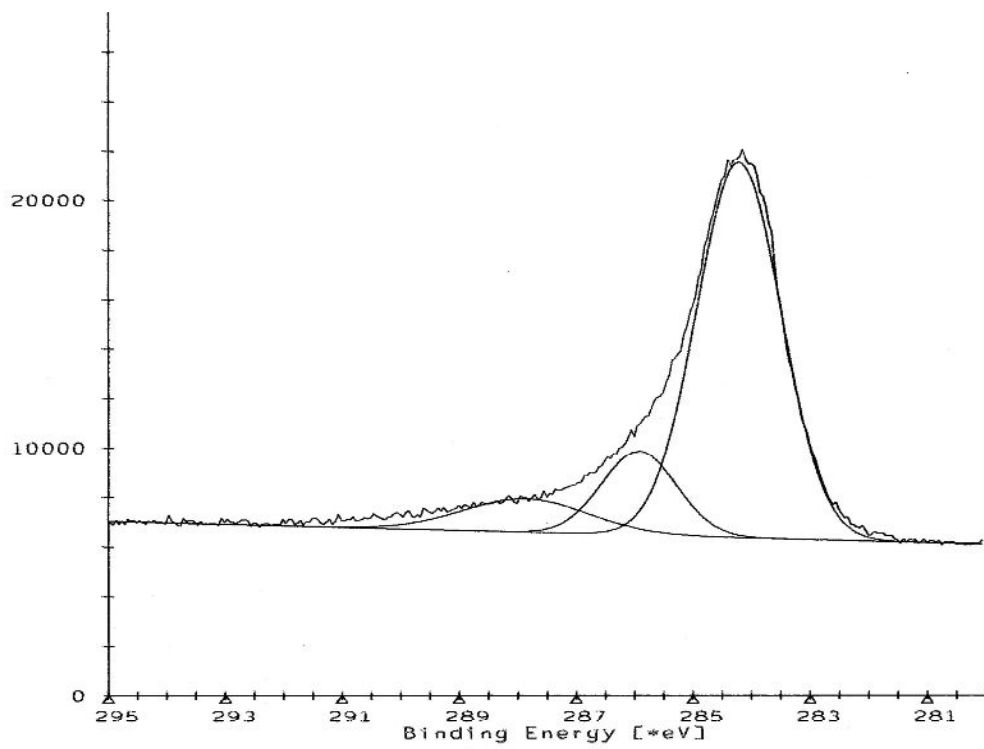


図 4.3-27 Au-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 500°C)

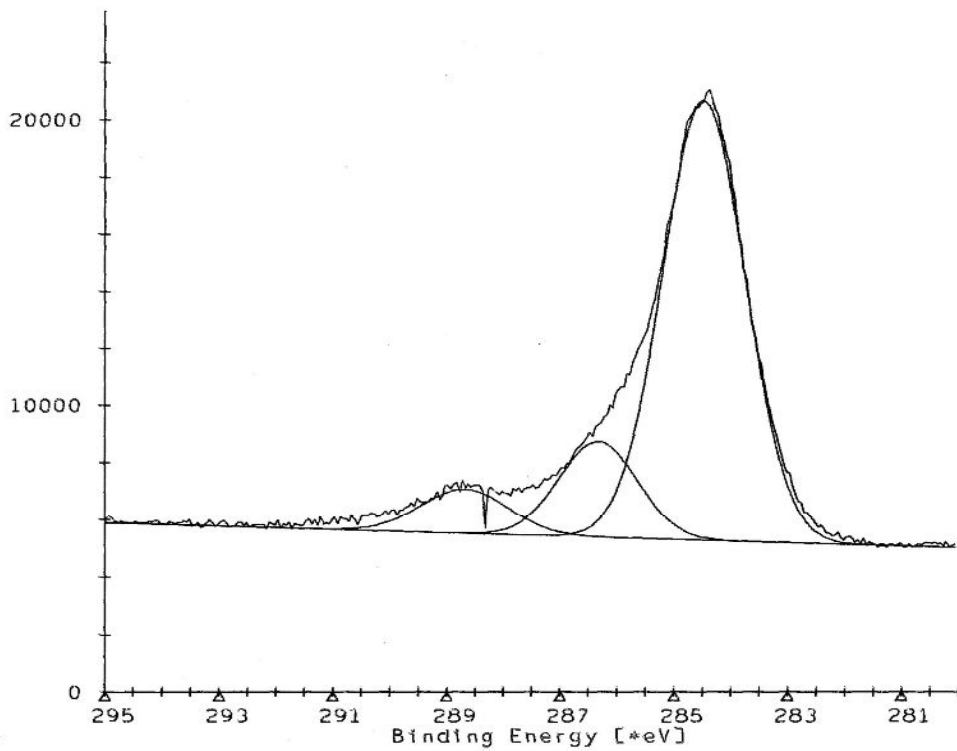


図 4.3-28 Au-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 600°C)

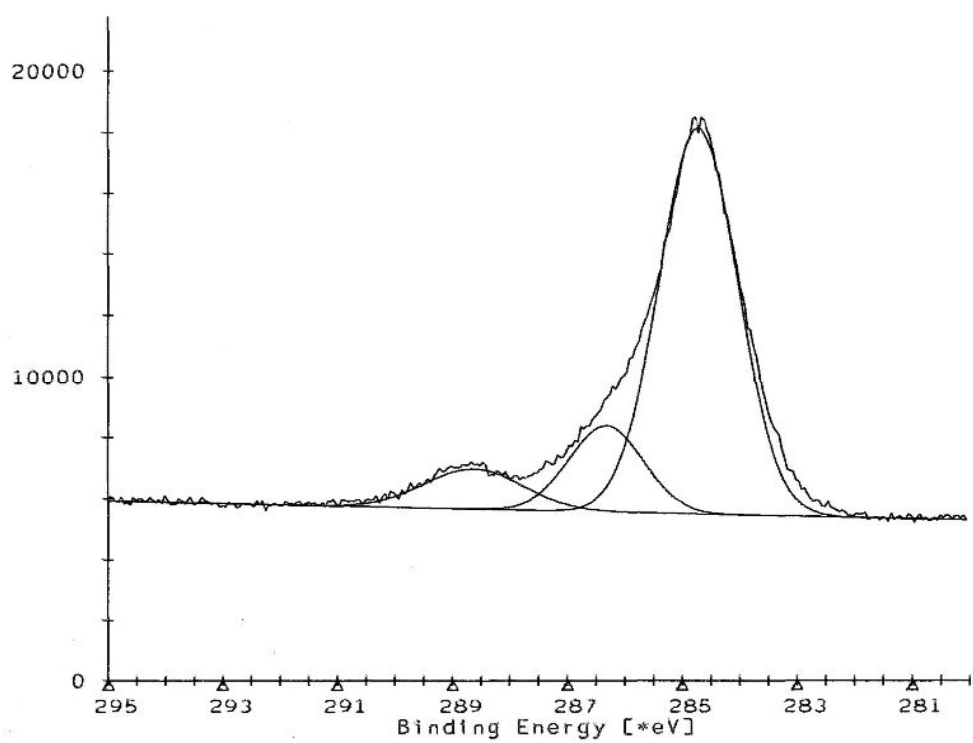


図 4.3-29 Au-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 700°C)

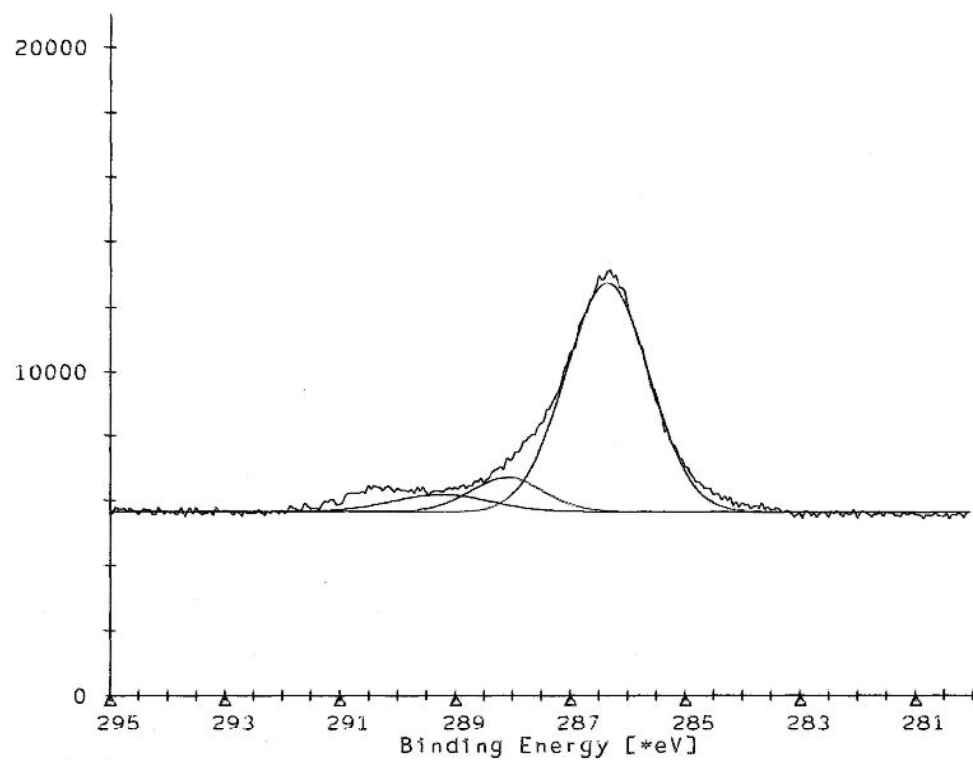


図 4.3-30 Au-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 800°C)

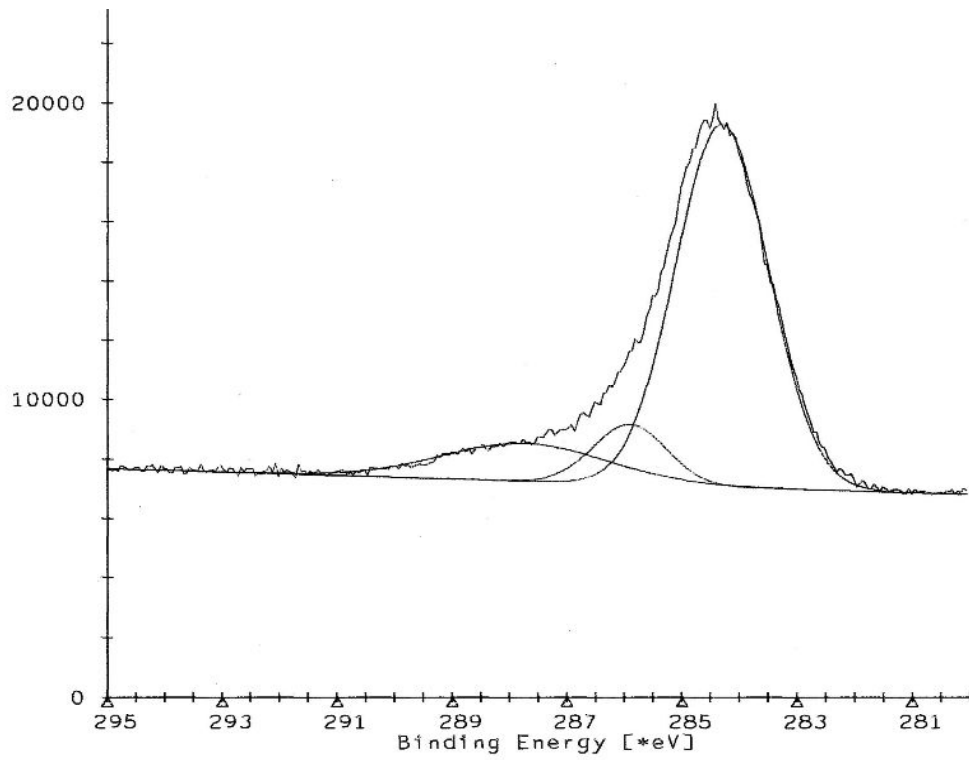


図 4.3-31 Pt-カーボン薄膜の C1s スペクトル (未処理)

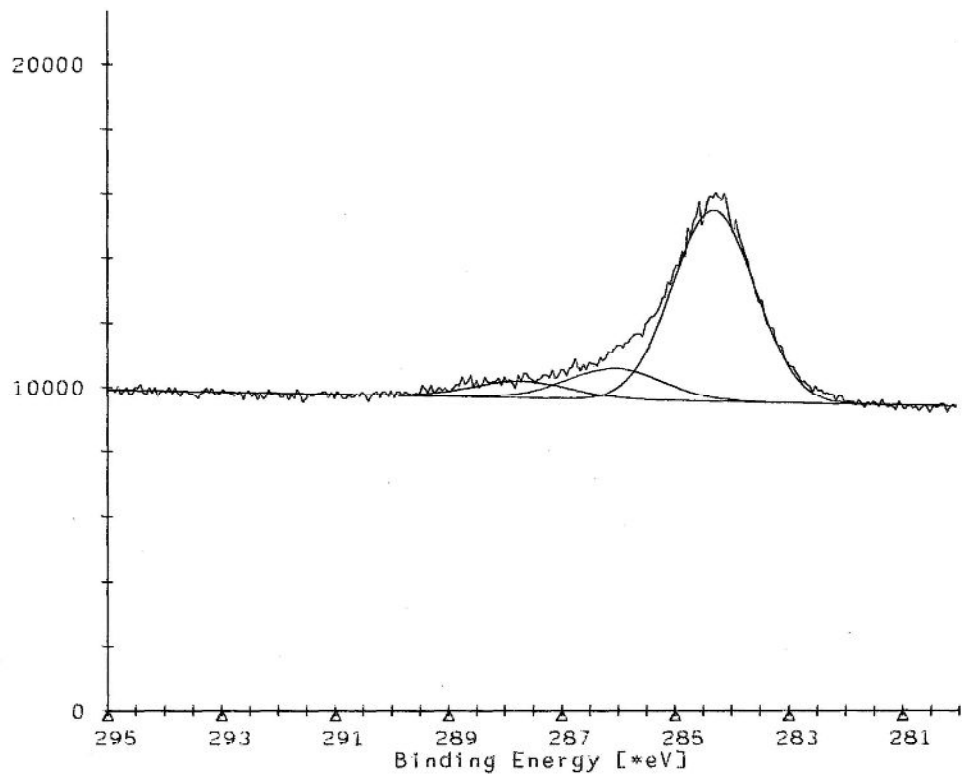


図 4.3-32 Pt-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 300°C)

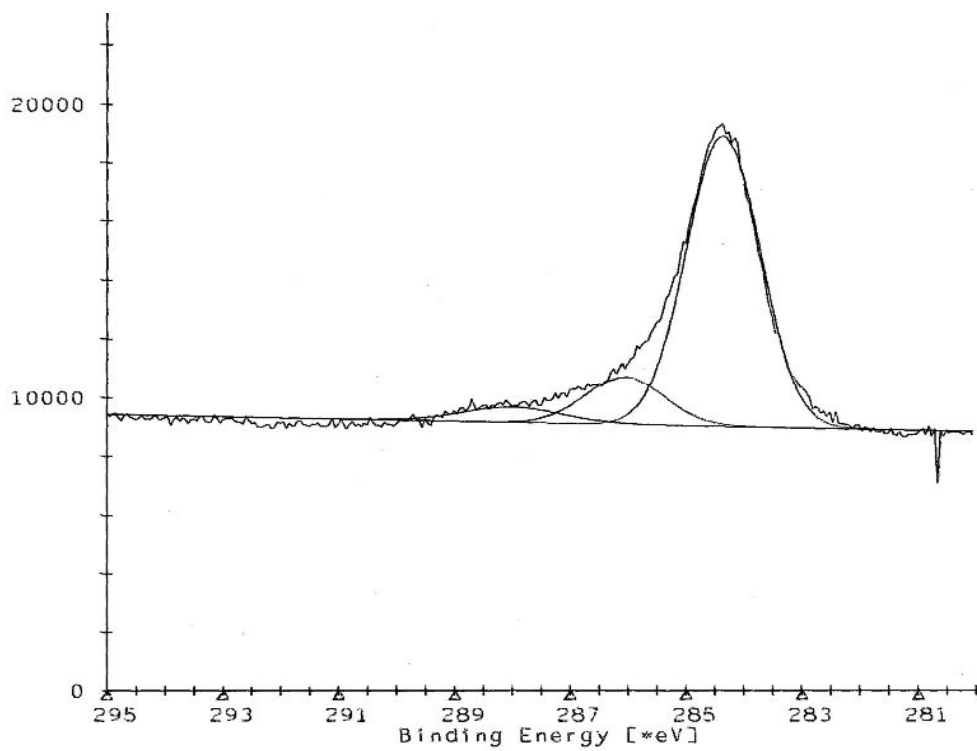


図 4.3-33 Pt-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 400°C)

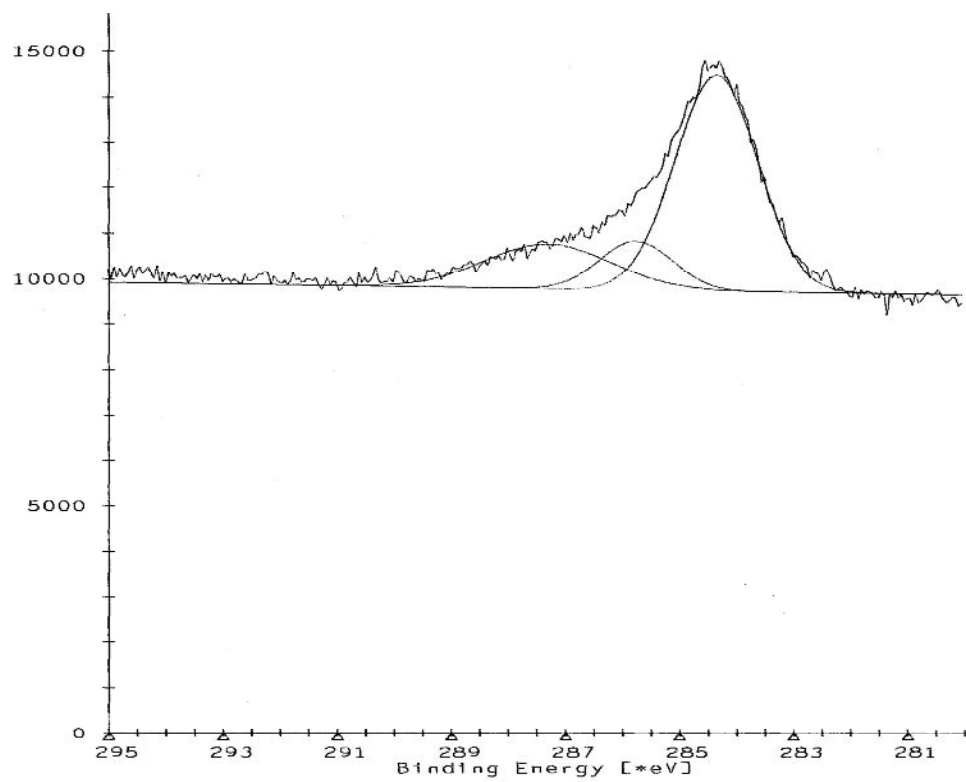


図 4.3-34 Pt-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 500°C)



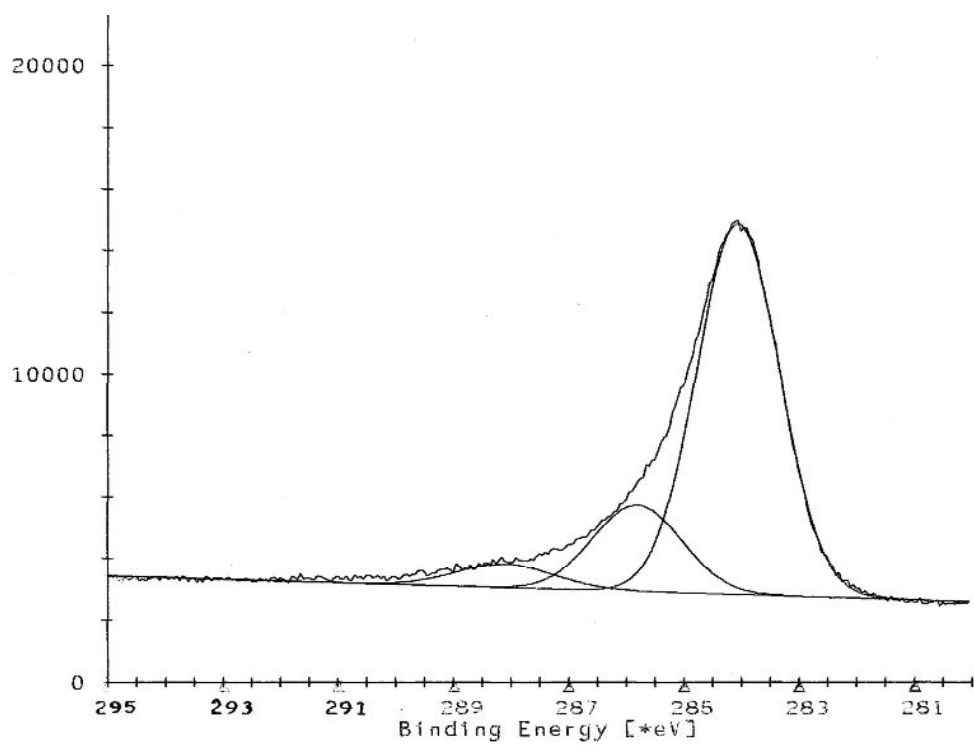


図 4.3-35 Pd-カーボン薄膜の C1s スペクトル (未処理)

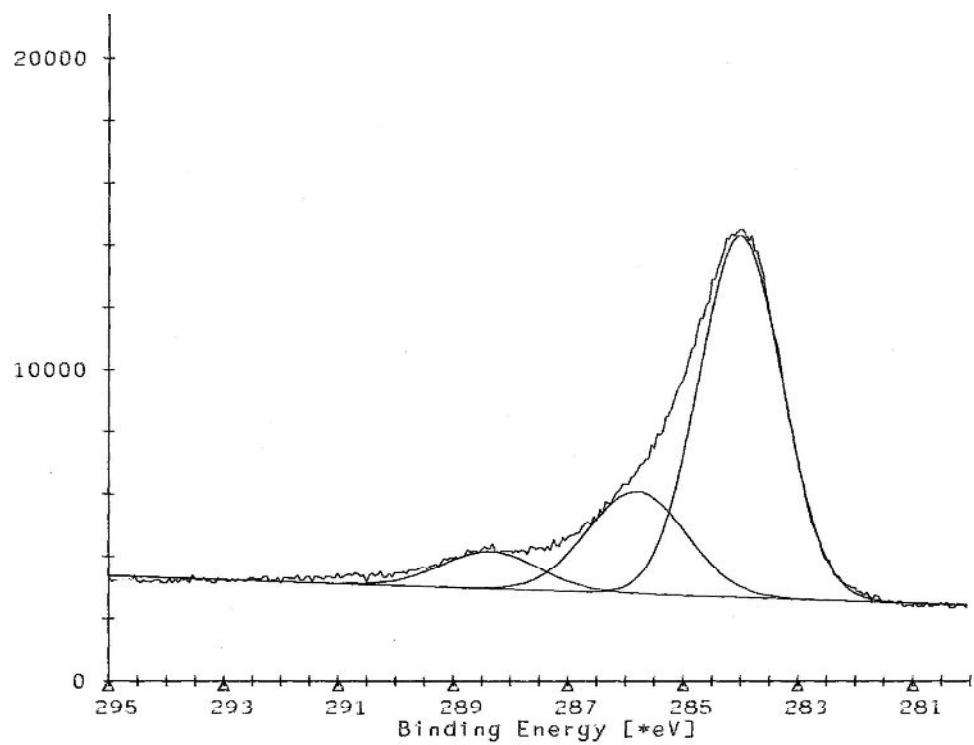


図 4.3-36 Pd-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 300°C)

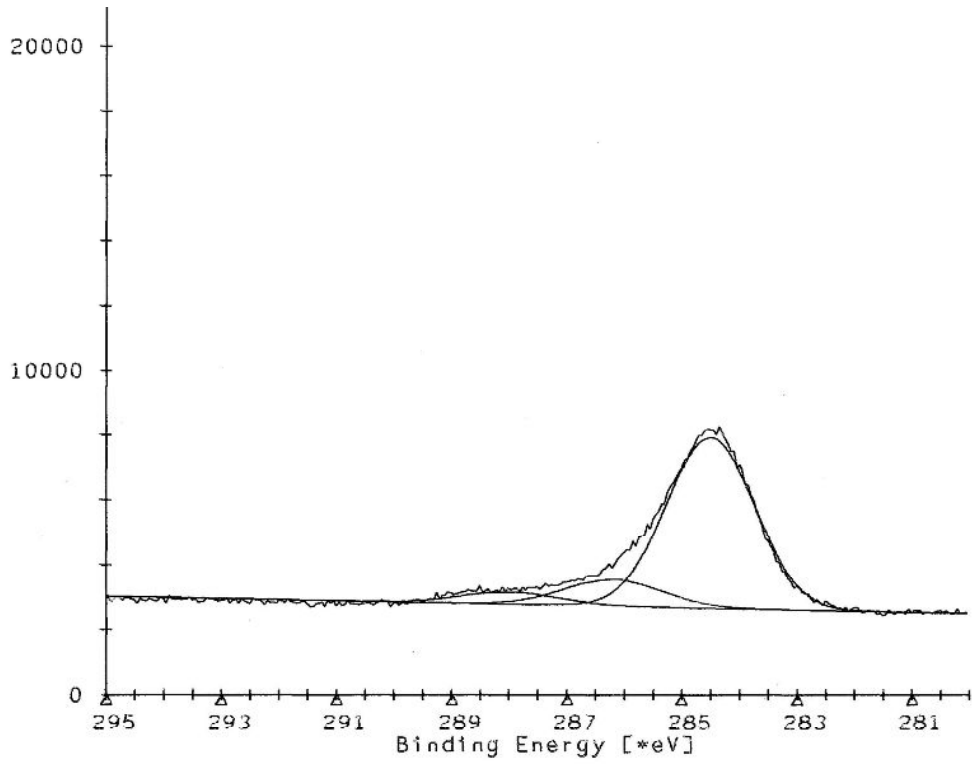


図 4.3-37 Pd-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 400°C)

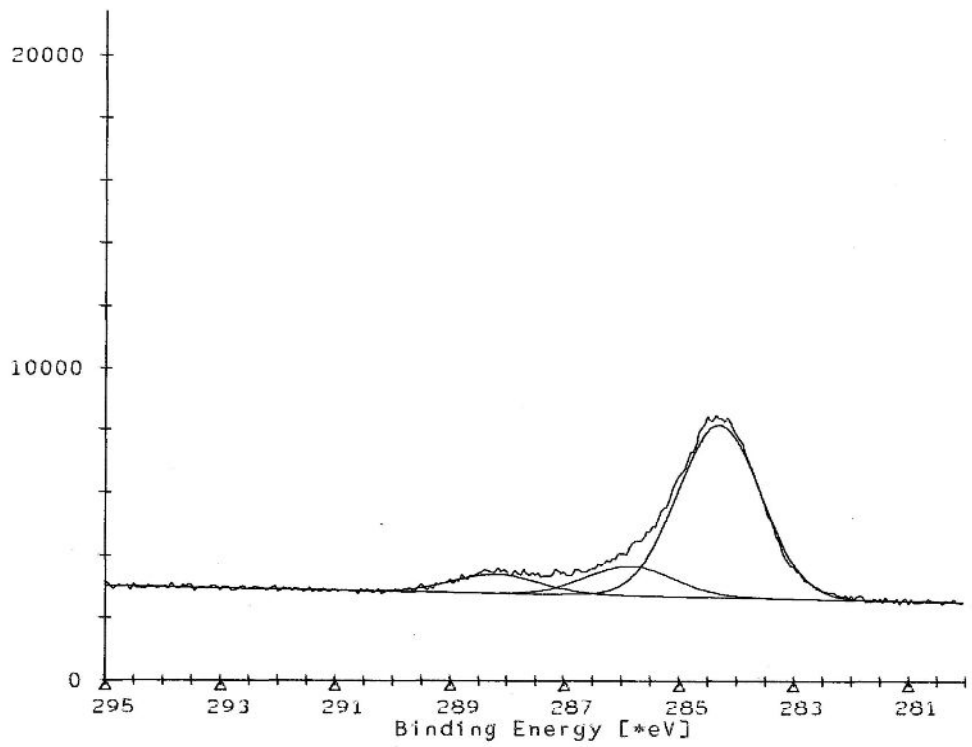


図 4.3-38 Pd-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 500°C)

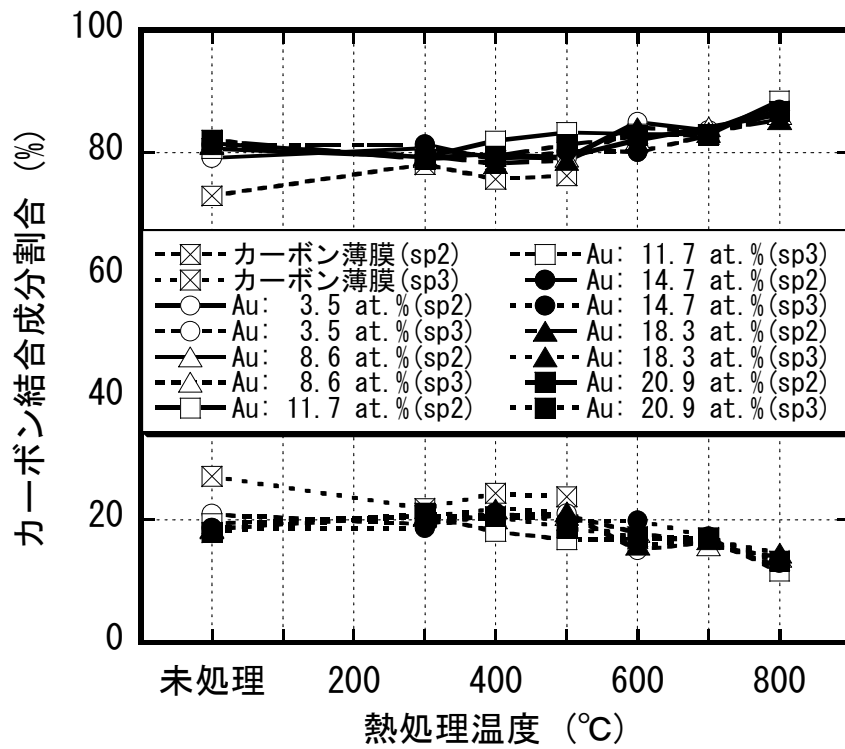


図 4.3-39 熱処理による Au-カーボン薄膜のカーボン結合成分の変化

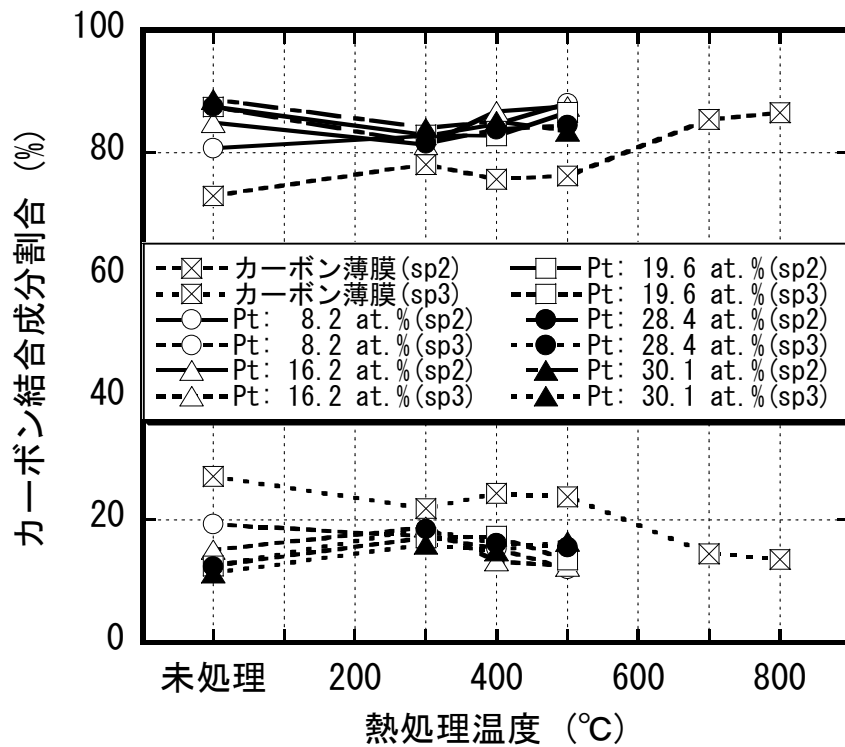


図 4.3-40 熱処理による Pt-カーボン薄膜のカーボン結合成分の変化

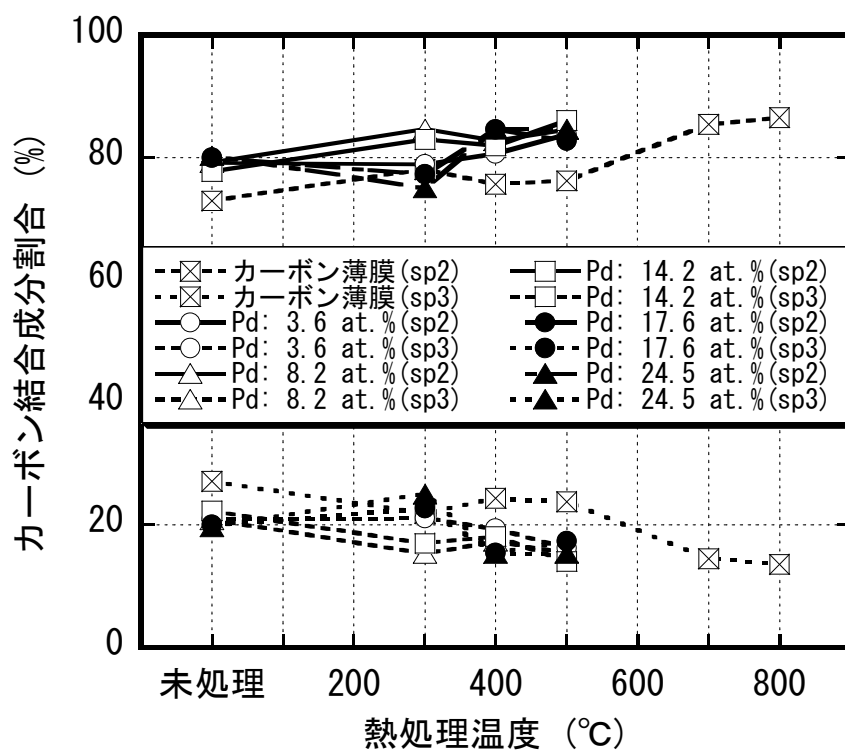


図 4.3-41 熱処理による Pd-カーボン薄膜のカーボン結合成分の変化

### 4.3.7 熱処理による貴金属－カーボン薄膜のWDX分析とTEM像の変化

ノンドープカーボン薄膜と各貴金属－カーボン薄膜の WDX 分析結果を図 4.3-42, 図 4.3-44, 図 4.3-47, 図 4.3-50 に, ノンドープカーボン薄膜と各貴金属－カーボン薄膜の TEM 像を図 4.3-43, 図 4.3-45, 図 4.3-46, 図 4.3-48, 図 4.3-49, 図 4.3-51, 図 4.3-52 に示す. WDX 分析結果において Cu を検出しているが, これは試料保持用のマイクログリッドからの寄与である. また, Si も検出しているが, これは基板のものと考えられる. ノンドープカーボン薄膜では, カーボンの層状構造の部分が観察された. この層の間隔は, 約 0.34 nm でありグラファイトの C 面 (グラフェン) に近く, これらはグラフェン構造と考えられる. このことから, 本研究で作製するカーボン薄膜は主に  $sp^2$  結合により構成され,  $sp^3$  結合がそれらをつないでいるものと考えられ, 非晶質ではなくナノ結晶の集合体という構造を持っていることがわかった. 各貴金属－ドープカーボン薄膜の TEM 像の明部は, 金属のクラスタの集合体である. Au－カーボン薄膜では, 未処理の Au 粒子の直径サイズは約 3 nm, 熱処理温度 800 °C の Au 粒子の直径サイズは約 5 nm であった. 熱処理温度 800 °C の Au 粒子は, 未処理の薄膜と比較すると, 薄膜中に凝集した均一の大きさの Au 粒子が均等に分散していることがわかる. Pt－カーボン薄膜では, 未処理の Pt 粒子の直径サイズは約 5 nm, 熱処理温度 500 °C の Pt 粒子の直径サイズは約 20 nm であった. Pd－カーボン薄膜では, 未処理の Pd 粒子の直径サイズは約 5 nm, 熱処理温度 500 °C の Pd 粒子の直径サイズは約 20 nm であった. Au－カーボン薄膜の薄膜中の Au 粒子の分散および凝集状態と Pt－カーボン薄膜および Pd－カーボン薄膜の薄膜中の金属粒子の分散および凝集状態は異なっているため, 各ドープ金属によって薄膜中の金属粒子の分散および凝集状態が異なることがわかった.

このように, 各貴金属－カーボン薄膜の金属粒子は, 熱処理を行うことにより, 金属粒子のサイズが大きくなるため, 凝集して粗大化することがわかった. 熱処理に伴う薄膜の表面粗さが大きくなるのは, 熱処理を行うことにより, 薄膜中に分散してい

た金属粒子が凝集して粗大化するためである。また、熱処理に伴う薄膜の比抵抗の増加は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が凝集して粗大化し、C-C 結合は分断され、カーボンマトリックスの電気伝導およびドーパ金属粒子間の自由電子供給の寄与が減少したためと考えられる。さらに、熱処理に伴う薄膜の摩耗特性の低下は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が凝集して粗大化することによって、C-C 結合が分断されることによると考えられる。

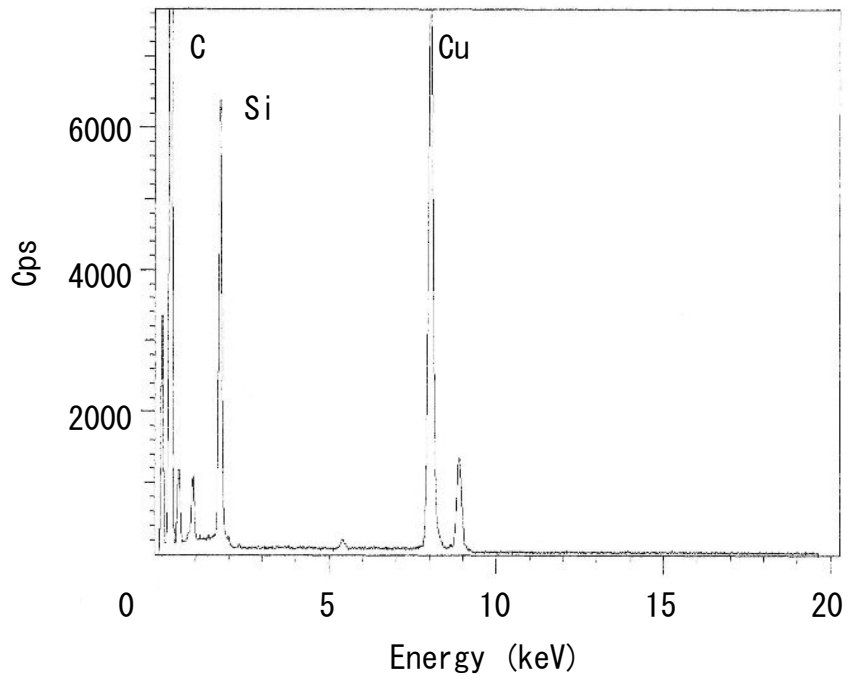


図 4.3-42 ノンドープカーボン薄膜の WDX 分析結果

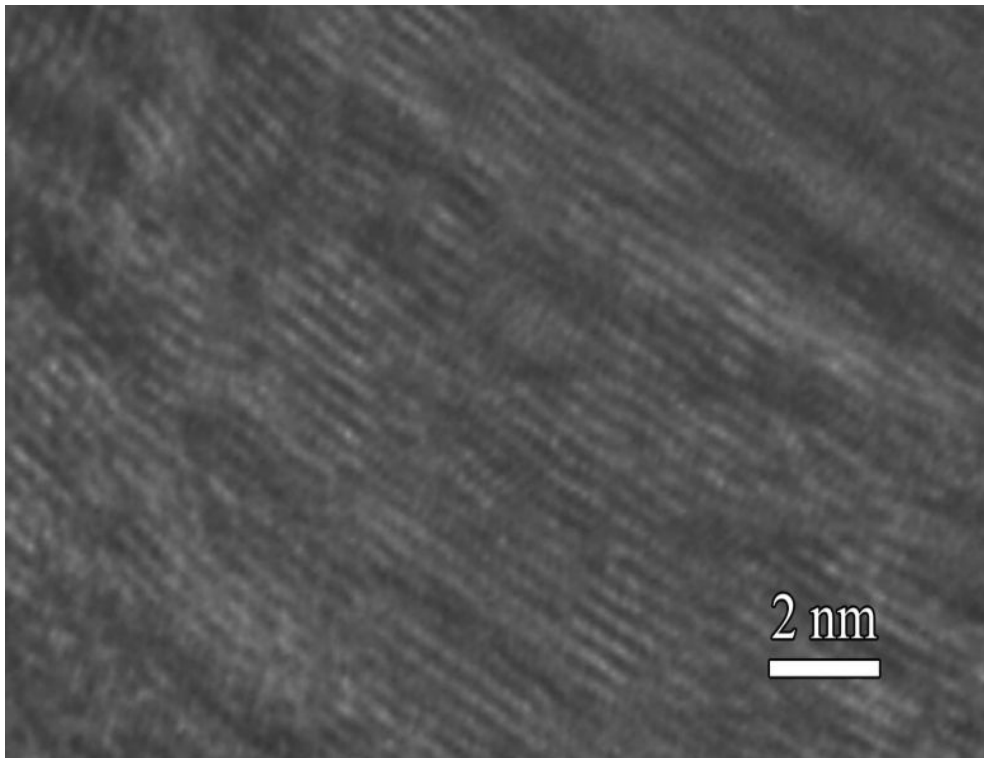


図 4.3-43 ノンドープカーボン薄膜の TEM 像

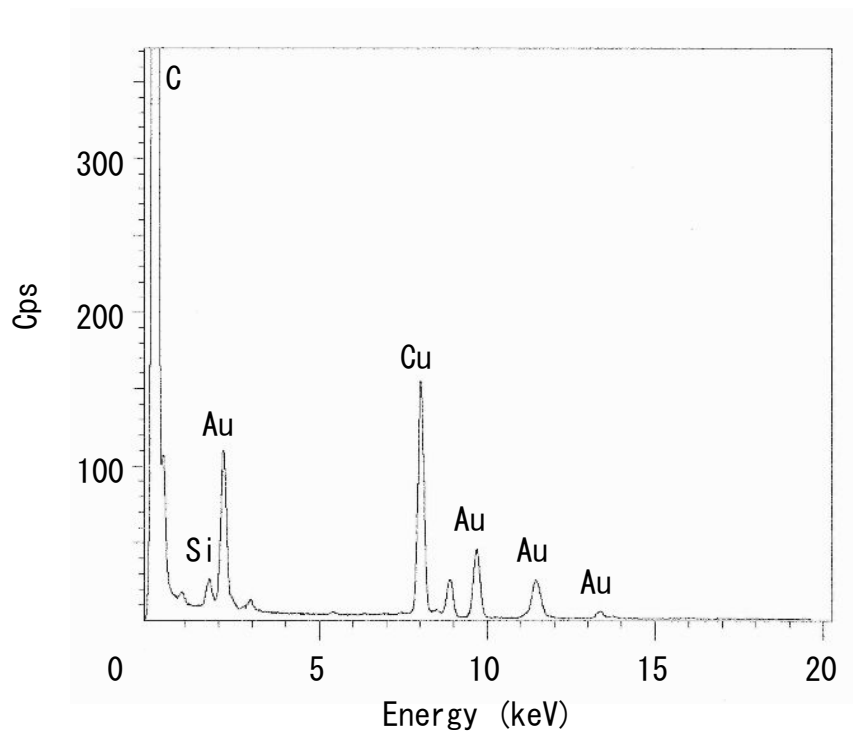


図 4.3-44 Au-カーボン薄膜の WDX 分析結果

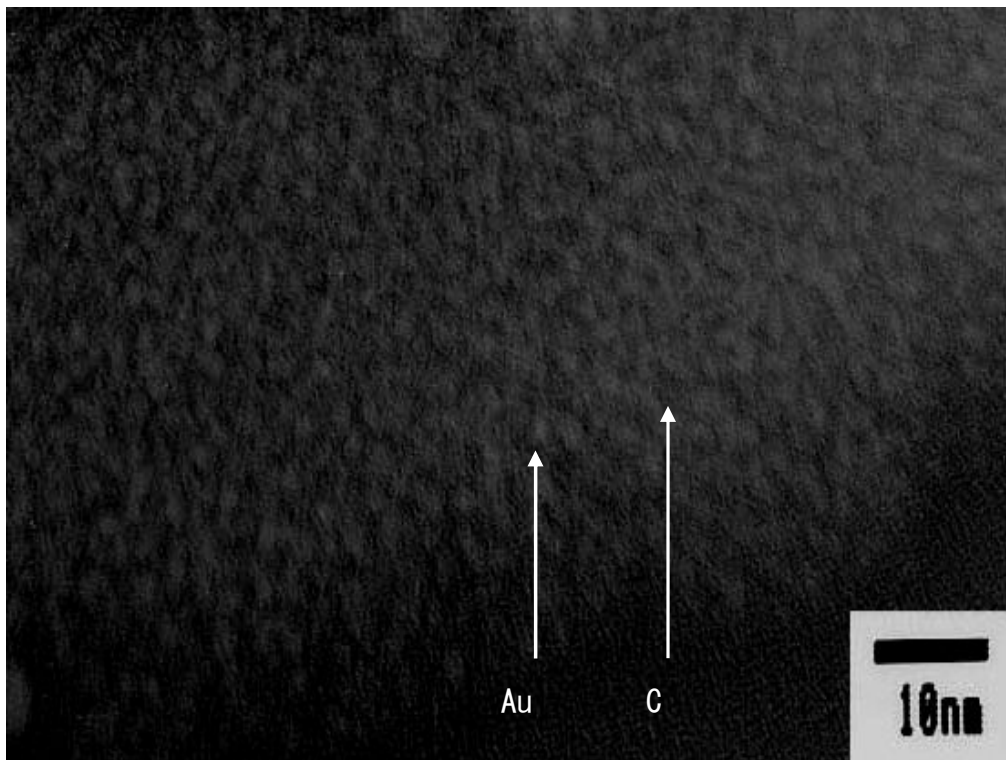


図 4.3-45 Au-カーボン薄膜の TEM 像 (未処理)



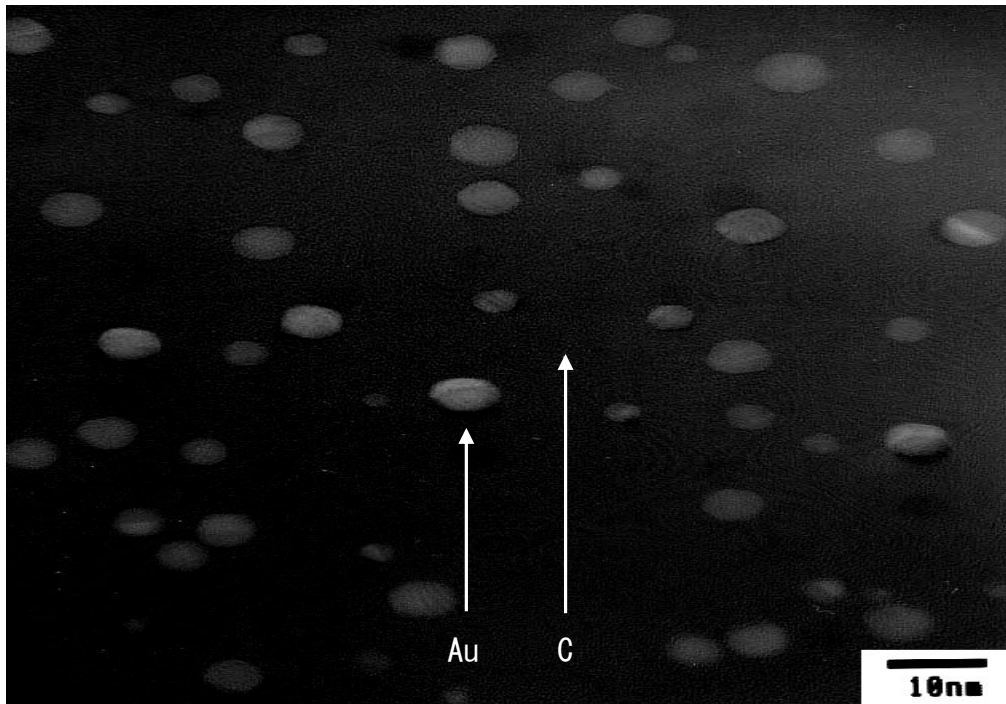


図 4.3-46 Au-カーボン薄膜の TEM 像 (熱処理温度 800°C)

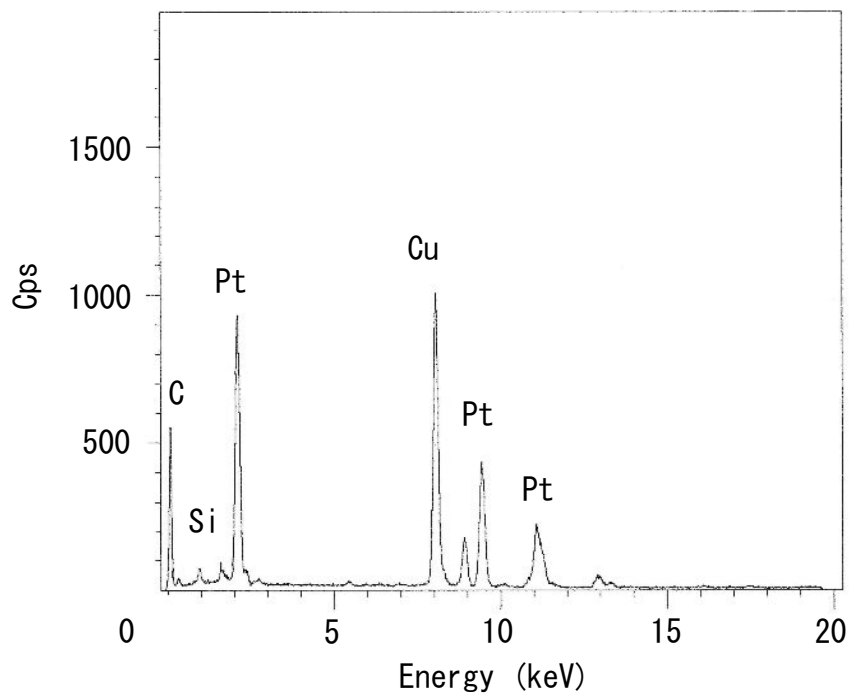


図 4.3-47 Pt-カーボン薄膜の WDX 分析結果

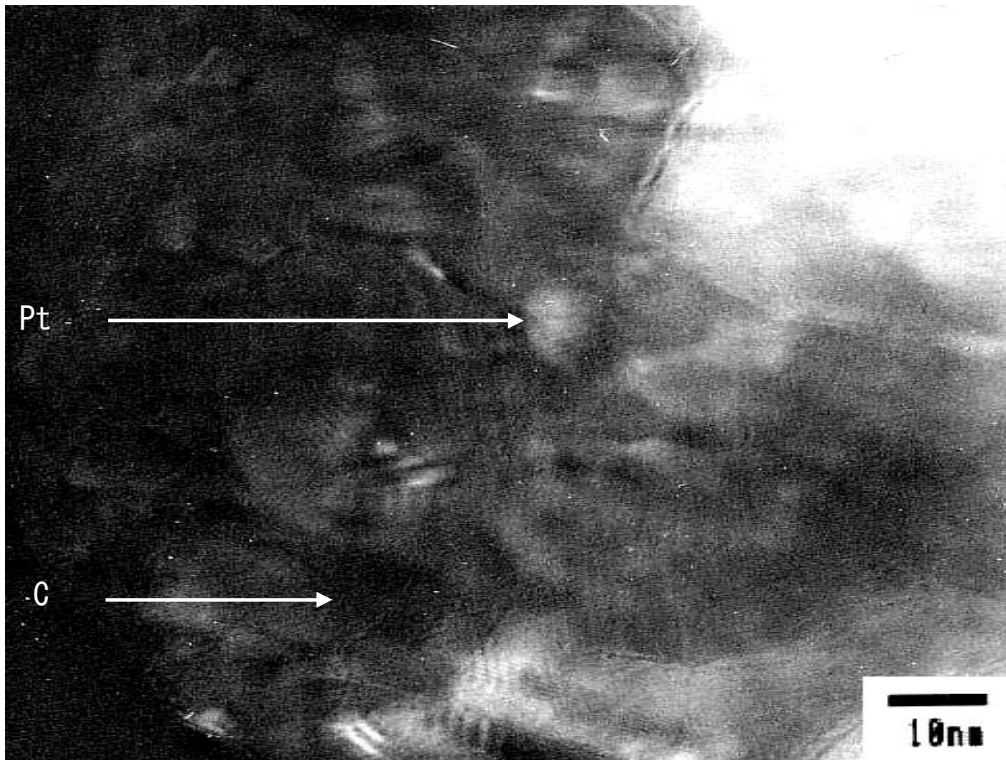


図 4.3-48 Pt-カーボン薄膜の TEM 像 (未処理)

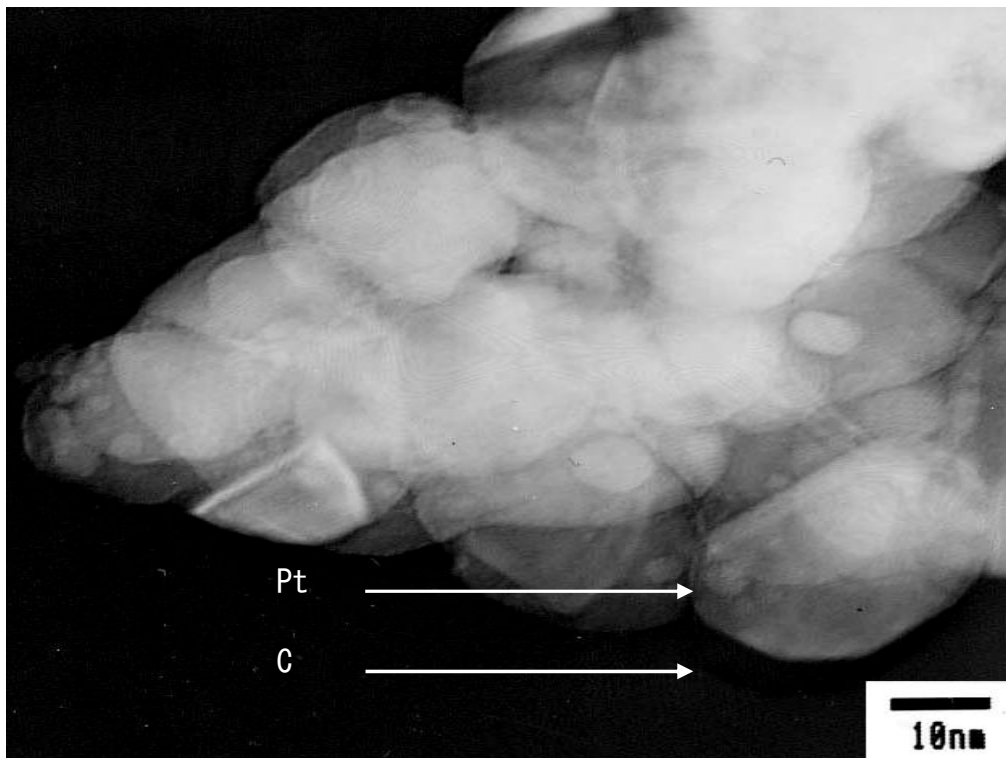


図 4.3-49 Pt-カーボン薄膜の TEM 像 (熱処理温度 500°C)

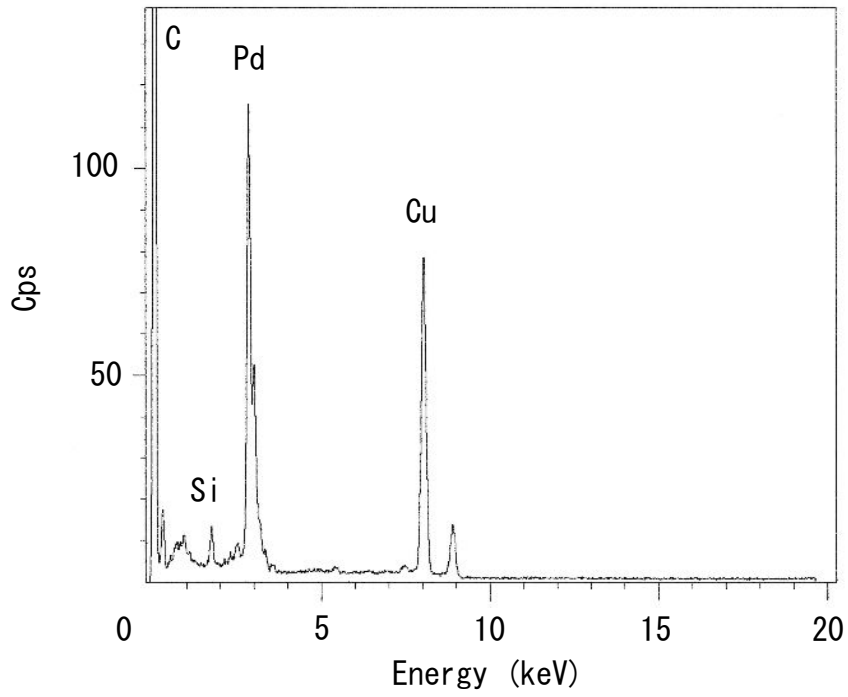


図 4.3-50 Pd-カーボン薄膜の WDX 分析結果

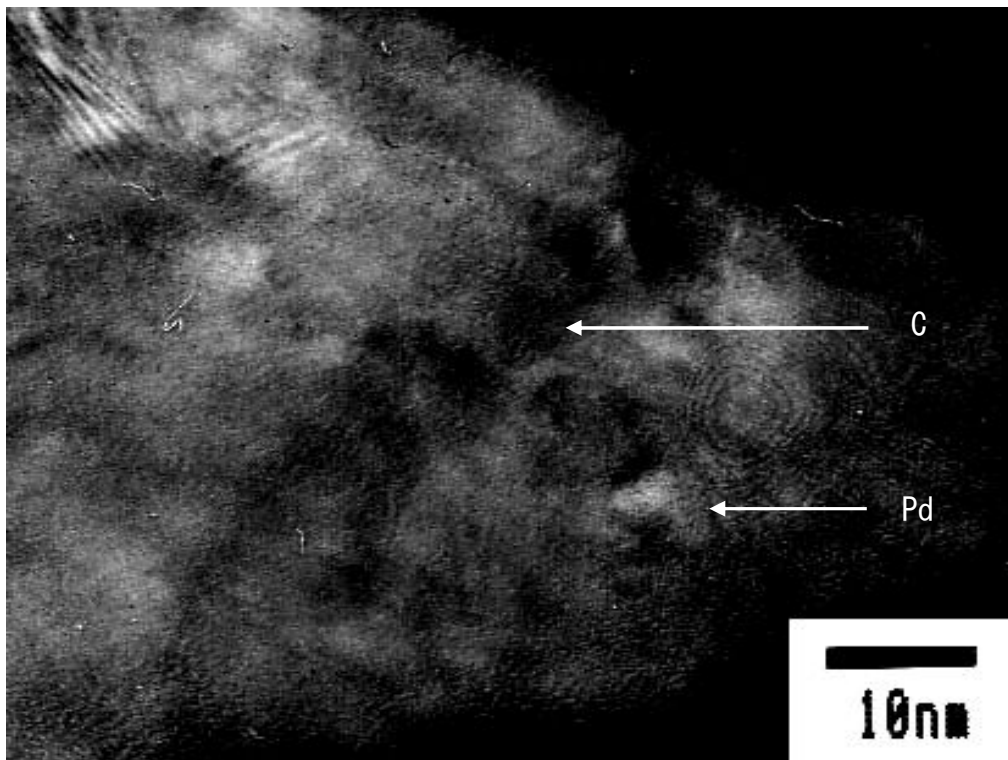


図 4.3-51 Pd-カーボン薄膜の TEM 像 (未処理)

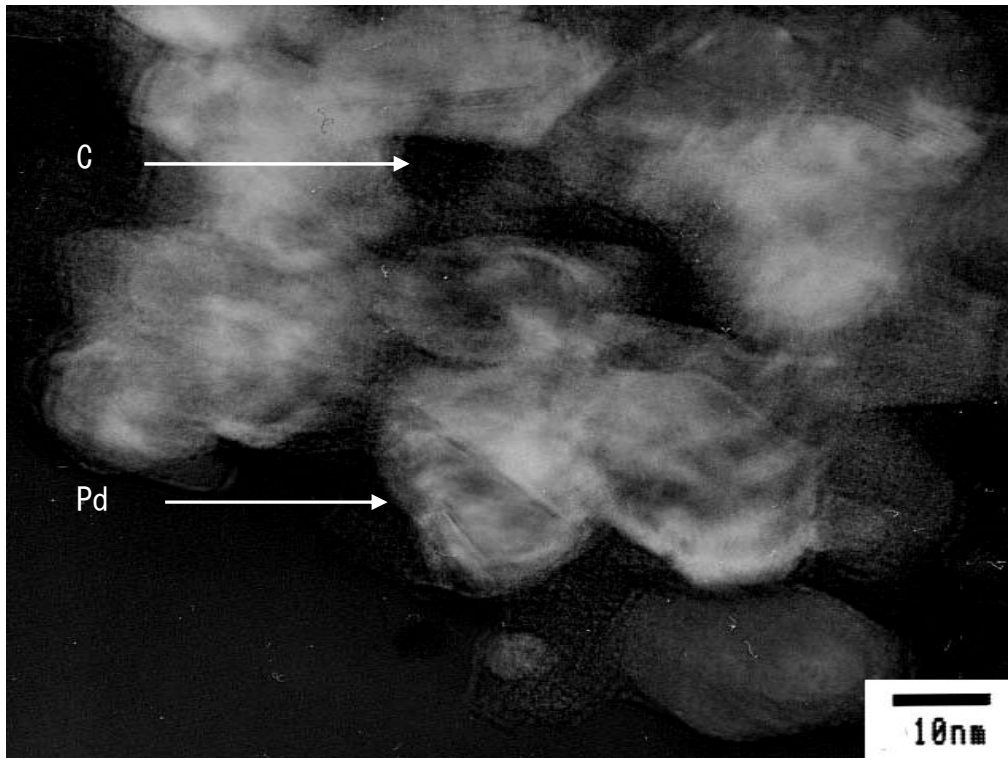


図 4.3-52 Pd-カーボン薄膜の TEM 像 (熱処理温度 500°C)

## 4.4 結 言

本研究では、貴金属-カーボン薄膜の RF スパッタリング法により Au, Pt, Pd をドーピングしたカーボン薄膜を成膜し、薄膜のモフォロジー、電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 薄膜の成膜レートは、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。
- (2) 薄膜の表面粗さは、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化することで、薄膜の表面粗さが大きくなった。
- (3) 薄膜の比抵抗は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化することで、カーボンマトリックスの電気伝導およびドーピング金属粒子間の自由電子供給の寄与が減少し、薄膜の比抵抗が増加した。
- (4) 薄膜の摩耗特性は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化することで、C-C 結合が分断され薄膜の摩耗特性が低下した。また、ノンドーピングカーボン薄膜の摩耗特性は、熱処理温度 800 °C 以下、貴金属-カーボン薄膜の摩耗特性は、熱処理温度 700 °C 以下の Au ドーピング濃度 11.7 at.% 以下、熱処理温度 500 °C 以下の Pt ドーピング濃度 28.4 at.%, 熱処理温度 300 °C 以下の Pd ドーピング濃度 3.6 at.% 以下が 10 GPa 以上の硬度であった。
- (5) 薄膜のカーボン結合状態解析を行った結果、本研究で作製した貴金属-カーボン薄膜は、約 8 割の  $sp^2$  結合成分、約 2 割の  $sp^3$  結合成分および数%の割合の C-O 結合成分から構成されていることを明らかにした。また、熱処理を行うことにより、非晶質カーボンのグラファイト化が生じることで、ノンドーピングカーボン薄膜と貴金属-カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加し、 $sp^3$  結合成分は減少したことを明らかにした。
- (6) 薄膜の微細構造分析を行った結果、本研究で作製したカーボン薄膜は主に  $sp^2$

結合により構成され、 $sp^3$ 結合がそれらをつなぎ、非晶質ではなくナノ結晶の集合体という構造を持っていることを明らかにした。また、各貴金属-カーボン薄膜の金属粒子は、熱処理を行うことにより、金属粒子のサイズが大きくなるため、凝集して粗大化することを明らかにし、各ドーパ金属によって薄膜中の金属粒子の分散および凝集状態が異なることを明らかにした。

以上の結果より、3種類の貴金属-カーボン薄膜の中で、ドーパ濃度 11.7 at.%以下の Au ドーパカーボン薄膜が、高成膜レート、低比抵抗、高硬度、高耐熱性の観点から、目的に適している。

## 参考文献

- [1] A. Grill ; *Wear*, 168, 143 (1993)
- [2] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita, and R. Kaneko ; *Appl. Phys. Lett.*, 80, 425 (2002)
- [3] 仲川政宏, 鈴木秀明 ; *表面技術*, No53, 11, 721 (2002)
- [4] K. Schiffmann ; *Wear*, 216, 27 (1998)
- [5] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, and S. Umemura ; *Nature*, 381, 772 (1996)
- [6] T. You, O. Niwa, Z. Chen, K. Hayashi, M. Tomita, and S. Hirono ; *Anal. Chem.*, 75, 5191 (2003)
- [7] S. Umemura, S. Misu-Matsuhashi, and S. Hirono ; *IEICE Trans. on Electronics*, E90-C, 1435 (2007)
- [8] 田中清一郎 ; *貴金属の科学*, (応用編), 56 (1985)
- [9] 泉谷徹朗 ; *機械技術*, 44, 64 (1996)
- [10] 寺井良平 ; *マテリアルインテグレーション*, 18, 45 (2005)
- [11] 斉藤秀俊 ; *DLC 膜ハンドブック*, エヌ・ティー・エヌ, 131 (2006)
- [12] 金原粲 ; *薄膜の基本技術*, 東京大学出版会, 69 (1995)
- [13] 金原粲, 藤原秀夫 ; *薄膜*, 裳華房, 25 (1979)
- [14] 小林春洋 ; *スパッタ薄膜－基礎と応用－*, 日刊工業新聞社, 97 (1993)
- [15] B. N. Chapman ; *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching*, appendix 7 (John Wiley and Sons, Inc, New York 1980)
- [16] 高橋邦夫 ; *トライボロジスト*, 50, 793 (2005)
- [17] 表面技術協会編 ; *表面処理工学*, 日刊工業新聞社, 172 (2005)
- [18] A. Kinbara and H. Fujiwara ; *Thin Films*, 250 (Syokabo, Tokyo 1979)
- [19] 逢坂哲彌, 斎藤生 ; *表面技術*, No.40, 10, 1097 (1989)
- [20] 森田清三 ; *原子間力顕微鏡のすべて*, 工業調査会 (1995)

- [21] T. Kohno, N. Ozawa, K. Miyamoto and T. Musha ; *Appl. Opt.*, 27, 103 (1988)
- [22] 梅村茂, 廣野滋, 安藤康子, 金子礼三 ; 第 43 回トライボロジー先端講座教材, 58 (1998)
- [23] T. Miyamoto, R. Kaneko and Y. Andoh ; *ASME Adv. Info. Storage Syst.*, 2, 11 (1991)
- [24] R. Kaneko, S. Oguchi, T. Miyamoto, Y. Andoh, and S. Miyake ; *STLE Special Publication, SP-29*, 31 (1990)
- [25] 金子礼三 ; ゼロ摩耗への挑戦, オーム社, 101 (1995)
- [26] S. Umemura, Y. Andoh, S. Hirono, T. Miyamoto, and R. Kaneko ; *Phil. Mag.*, A71, 1143 (1996)
- [27] S. Umemura, Y. Andoh, S. Hirono, and R. Kaneko ; *IEICE Trans. on Electronics, E81-C*, 337 (1998)
- [28] 梅村茂, 廣野滋, 安藤康子, 金子礼三 ; *トライボロジスト*, 第 46 卷, 439 (2001)
- [29] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita, and R. Kaneko ; *Appl. Phys. Lett.*, 80, 425 (2002)
- [30] 日本表面科学会編 ; *X線光電子分光法*, 丸善, 12 (1998)
- [31] 幸田成康, 諸住正太郎 ; *透過電子鏡法*, コロナ社, 2 (1974)
- [32] 前田正雄 ; *表面工学講座 I 表面の構造*, 朝倉書店, 116 (1971)



## 第 5 章 遷移金属—カーボン薄膜の電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響

### 5.1 緒 言

カーボン系薄膜は各種部品、デバイス等の保護膜をはじめ多様な分野で用いられており、現在もなお広く研究が進められている。例として、カーボン薄膜は磁気ヘッドと磁気ディスクに使われている。磁気ヘッドにおけるカーボン保護膜の役割は多様であり、保護膜はヘッド部材の摩耗防止、ヘッド部材を被覆することによる防食、ヘッド・記録媒体接触時の摩擦低減などの役割を果たしている[1]。カーボン膜の 1 種である DLC 膜は、主成分がカーボンから成る水素を含有したアモルファスの硬質膜であるが、導電性を示さず絶縁性であるため導電性のアプリケーションへの応用は困難である。一方、ECR スパッタリング法を用いた結晶性のカーボン膜は、ダイヤモンドに匹敵する硬さを有し、ダイヤモンドより 19 桁電気伝導度が高いカーボン膜である[2]。このようにカーボン系薄膜は、一方では高硬度・耐摩耗性を活かす方向で、他方では、その電気的性質を活かす方向など、カーボン薄膜に機能を付与する流れで研究・開発が求められている。

近年、カーボン系薄膜は、カーボン単体のみならずカーボンと他元素との組合せである金属をドーピングしたカーボン薄膜の応用が検討され、それらは金属をドーピングすることによりカーボン薄膜の密着性や耐摩耗性の向上を目的としている[3]。カーボンに金属をドーピングした薄膜は、工具用保護膜の密着層として用いられ[4]、さらに、Co をカーボン薄膜にドーピングしたグラニューラー磁気記録媒体[5]、Ni をカーボン薄膜にドーピングした電気化学センサ用電極材料[6]などの研究も進んでいる。これまで筆者等は、Ir をカーボン薄膜にドーピングすることによって、耐摩耗性が低下せずに電気伝導度が 20 倍増大することを見出してきた[7]。このように、金属をカーボン薄膜にドーピングすることにより、低抵抗かつ高硬度な薄膜を実現できると考えられる。

そこで、カーボン薄膜にドーピングする金属として遷移金属に着目をした。遷移金属は、電気関係においても数多くの重要な部品材料として使用されている。一般に切断工具材料、磁気ヘッド、電極材およびセンサなどに遷移金属が使用されているが、いずれも装置の機能、信頼性を大きく左右する重要な部品である。これらの材料として、貴金属と比べて安価な遷移金属が使われる理由は、遷移金属が良好な導電材料としての資質が備わっていることに加えて、耐食性、耐熱性、触媒性などの点で、数多くの優れた特性を持っているからである。しかし、カーボン薄膜中にカーボンと共晶系を形成する遷移金属の Co, Ni のナノクラスタを分散させた薄膜は、未だ十分に解明されていない。

また、カーボンは他の元素に対する固溶度が低く、高温で他の物質と接触しても、反応しにくいいため、高温環境での保護膜として優れた材料である。このため、カーボン材料は耐熱用の保護膜として検討されている。例えば、球面収差の少ない非球面レンズはガラス原料を溶解し、500～600℃程度の高温でプレス加工を行い製造されている。プレスに用いられる金型に直接ガラスが接触すると、金型の表面が荒れるため、長期間のプレスが困難になる。このため、金型にカーボン膜を成膜して、耐熱用保護膜として使用されている[8], [9]。しかし、DLC 膜はアニールすると、500～600℃近傍で水素が脱離してグラファイト化が起こるため、膜強度が低下することが知られている[10]。また、アモルファスは準安定状態であるため、高温になると、安定なグラファイトに変態しやすく、高温用の保護膜としては望ましくないと予想される。一方、熱処理が遷移金属-カーボン薄膜の特性に及ぼす影響は未だ十分に解明されていない。

本研究では、遷移金属-カーボン薄膜の RF スパッタリング法により Co, Ni をドーピングしたカーボン薄膜を成膜し、薄膜のモフォロジー、電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響についての解明を目的とする。

## 5.2 実験方法

### (1) RF スパッタリング法による成膜方法

カーボン薄膜の形成方法は、RF スパッタリング法（以下、RF スパッタ法と記す）を用いた。RF スパッタ法は、高周波を用いてプラズマを発生させ、このプラズマを用いてスパッタリングを生じさせて薄膜を作製する方法である。

RF スパッタ装置（アネルバ株式会社製／SPF-332）の概略図を図 5.2-1 に示す。RF プラズマ発生原理は、低圧ガス中に置かれた二つの電極間に 50 kHz 以上の高周波電場を加えると、ガス中のわずかに存在する電子が高周波のエネルギーを受けて振動する。その電子がガス分子と衝突しながら高周波電場のエネルギーを吸収して、次第に加速される。そして、十分にエネルギーを得た電子がガス分子を電離させ、電子を放出する。その放出された電子もまた加速され、次々にガス分子を電離してガス分子をイオン化していきプラズマを発生させる[11]。

RF スパッタ法の原理は、RF プラズマ発生原理より、ターゲットと基板とが対称的に置かれている場合、プラスイオンは、両方を交互にたたき。そのためスパッタリング原子が基板に付着しても逆スパッタリングが起こり再びたたき出され、基板に薄膜は形成されない。そこで、基板側にマッチングボックス（タンク回路）、ターゲット側にブロッキングコンデンサを用いると基板側に到達した電子は回路に流れ、ターゲット側に到達した電子はコンデンサに蓄積されるため、ターゲットを負にバイアスさせることができる。結果的にプラスイオンがターゲットに引き付けられスパッタリングを生じさせることができる。RF スパッタ法の利点は、高周波励起により放電ガスの圧力が直流二極の場合よりも低く  $10^{-2}$  Pa 程度でも放電が起こることである。さらに RF スパッタ法の原理より高周波を用いるため、絶縁物のターゲットにおいてもスパッタが可能であることが挙げられる[12]。

カーボン薄膜への金属ドーピング方法は、単一カソード方式を用いた。同時スパッタの概略図を図 5.2-2 に示す。単一カソード方式は、図 5.2-2 に示すようにドーピング材

料の微小ペレットをターゲット上に載せ、その全体での占有面積を変化させることにより組成比を制御できる。この方式の場合、装置に特別な仕様を施す必要もなく、非常に簡単である。また、平板ターゲットを用いることにより、金属ドーピングを容易に行うことが可能である[13]。

次に、本研究にて行った RF スパッタ法の成膜条件について説明する。本研究では、ノンドーピングカーボン薄膜と Co, Ni を用いた遷移金属ドーピングカーボン薄膜（以下、遷移金属-カーボン薄膜と記す）を作製した。カーボンターゲットはφ92 mm の焼結カーボンを用いた。金属ドーピングには金属ペレットを用い、カーボンターゲット面積と金属ペレットの総面積比を変化させ金属ドーピング濃度を制御した。基板には、シリコン基板（B ドーピング p 型，比抵抗：0.1~100 Ω・cm）のカット片を用いた。成膜条件を表 5.2-1 に示す。成膜手順は、基板温度 200 °C の調整と同時に 40 分間のベーキングを行った後、チタンによるプリスパッタを 30 分間行った。2 時間経過後に真空度が飽和し、到達真空度は約  $5.0 \times 10^{-6}$  Torr となる。その後、チタンおよびカーボンによるプリスパッタを各々 30 分間行い、各条件において成膜を行った。

表 5.2-1 成膜条件

スパッタ内容	到達真空度 (Torr)	Ar ガス圧 (Torr)	Ar 流量 (SCCM)	実効波 (W)	スパッタ時間 (min)
プリスパッタ	$5.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-2}$	13	200	30
成 膜	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-2}$	13	150	12

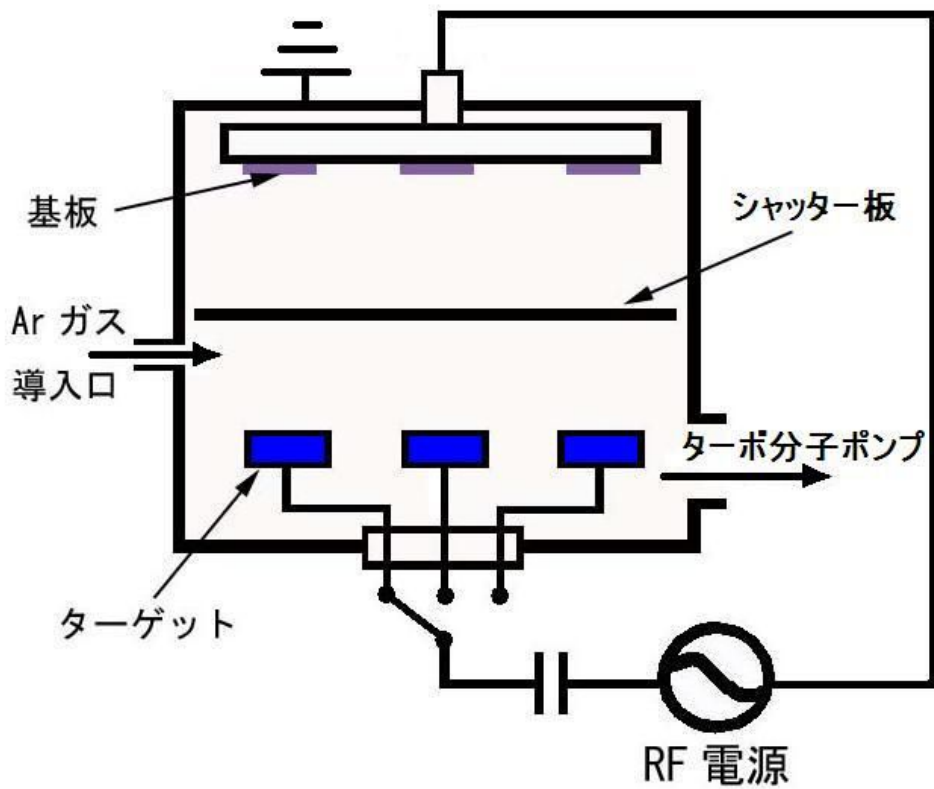


図 5.2-1 RF スパッタ装置の概略図

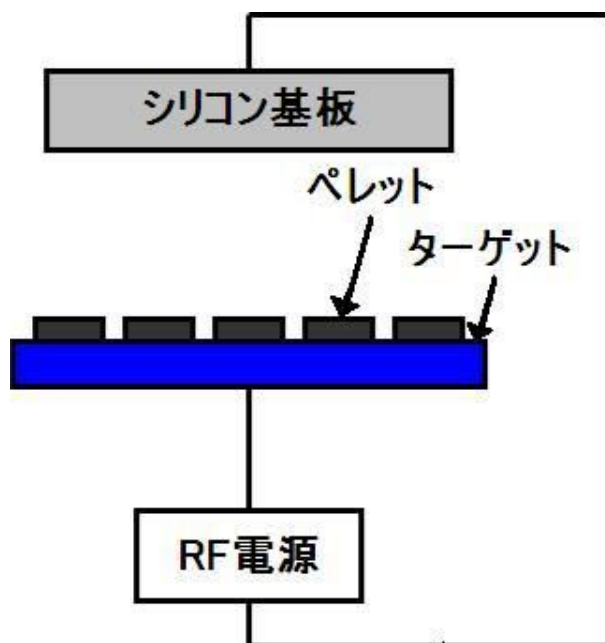


図 5.2-2 同時スパッタの概略図

## (2) 金属ドーブ濃度推定方法

同じ加速電圧で Ar<sup>+</sup>イオンをカーボンと金属に衝突させても、スパッタされる原子数は異なる。すなわち、元素によりスパッタ率は異なる。もし、カーボンと金属でスパッタ率が同一であれば、ターゲットの面積比を薄膜の組成に対応させることができる。しかし、実際にはスパッタ率が異なるので、ターゲットの面積比を用いて組成を推定することはできない。カーボンターゲットと金属ターゲットからスパッタされた原子の比が求めれば、組成を決められるので、ターゲットの面積にスパッタ率を掛けた値の比をとることにより、スパッタされた原子の比、すなわち組成を推定することができる。

カーボンと金属のスパッタ率をそれぞれ  $\eta_C$ ,  $\eta_M$ , またカーボンと金属のターゲットの面積をそれぞれ  $S_C$ ,  $S_M$  とする。組成比  $C$  は

$$C = \frac{S_M \eta_M}{(S_C - S_M) \eta_C + S_M \eta_M} \quad (5.2-1)$$

より求めることができる。この組成比を求めるには、スパッタ時の Ar<sup>+</sup>イオンの加速電圧とその電圧におけるカーボンと金属のスパッタ率が必要となる。カーボンと各金属のスパッタ率の A<sup>+</sup>イオン加速電圧依存性の関係を図 5.2-3, 図 5.2-4, 図 5.2-5 に示す[14]。これらのスパッタ率は、加速電圧が最大 600 V までの報告となっている。本研究に用いる RF スパッタ装置では、1~1.5 kV の加速電圧を要するため、600 V 以上のスパッタ率が必要となる。しかし、600 V 以上のデータが得られないため、計算に用いたスパッタ率は、実際の加速電圧に最も近いと予想される 600 V の値でスパッタ率を近似した。本研究における各スパッタ率は、カーボン : 0.11, Co : 1.36, Ni : 1.52 とし、カーボンターゲットは  $\phi$  92 mm の焼結カーボンを用いた。

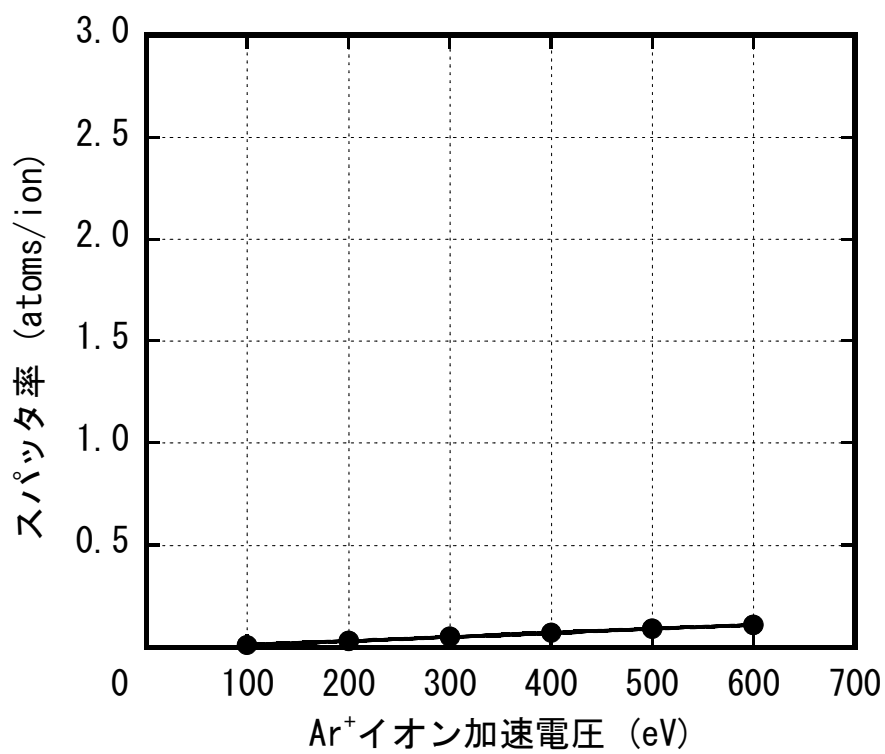


図 5.2-3 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧とカーボンスパッタ率の関係

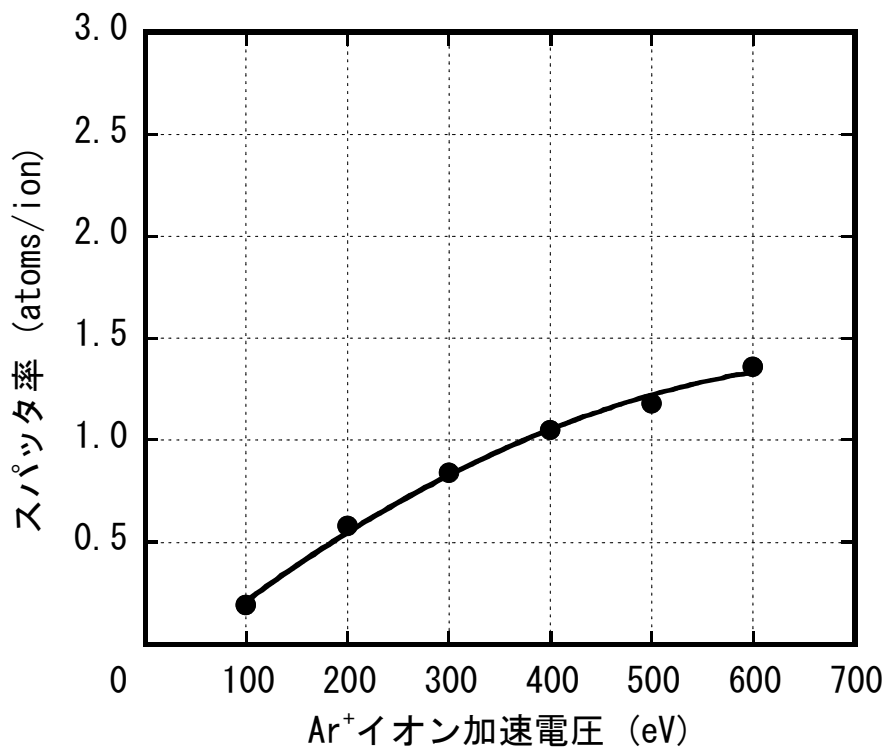


図 5.2-4 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Co スパッタ率の関係

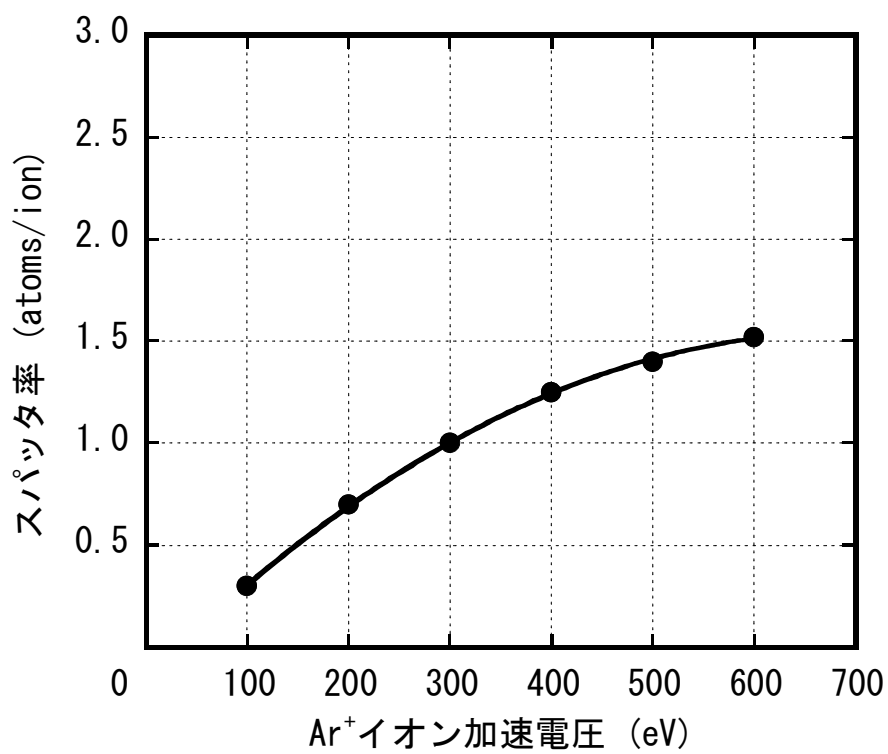


図 5.2-5 Ar<sup>+</sup>イオン加速電圧と Ni スパッタ率の関係



### (3) オージェ電子分光法による金属ドーパ濃度測定

カーボン薄膜中の金属ドーパ濃度測定は、オージェ電子分光分析装置（日本電子株式会社製/JAMP-7100）を用いた。オージェ電子分光法は代表的な表面分析装置の一つであり、固体表面から数 nm の深さ領域に関する局所領域分析に用られる。

オージェ電子の発生原理を図 5.2-6 に示す。オージェ電子は図 5.2-6 に示される機構によって真空中に放出される二次電子である。入射プローブとして、電子、光、イオンなどの粒子線が試料にあたった場合、図 5.2-6 に示すように試料の内殻準位(K 殻：エネルギー準位： $E_K$ )に空準位ができる。そして、この空準位を埋めようとして、上のレベル(L1 殻：エネルギー準位： $E_{L1}$ )に存在する電子が落ちる。このときに生じるレベル間のエネルギー差( $E_K - E_{L1}$ )は特性 X 線として放出されるか、または他の  $L_{2,3}$  殻電子(エネルギー準位： $E_{L_{2,3}}$ )に与えられ、その電子がオージェ電子として原子外に放出される。すなわち、原子のある内殻準位に空孔が生じたとき、特性 X 線およびオージェ電子放出がおこる確立を、それぞれ  $\omega_X$ ,  $\omega_A$  とすると  $\omega_X + \omega_A = 1$  となる。このオージェ電子が放出される過程を KLL オージェ遷移、放出された電子を KLL オージェ電子という。このときオージェ電子のエネルギー  $E_A$  は

$$E_A = E_K - E_{L1} - E_{L_{2,3}} - \phi \quad (5.2-2)$$

と表すことができる。ここで  $\phi$  は仕事関数である。オージェ電子のエネルギー  $E_A$  は分光器の中の運動エネルギーとして測定されるが、通常の測定では試料と分光器は同電位にありフェルミ準位は一致している。したがって、分光器で測定される電子の運動エネルギーは、図 5.2-6 に示すように分光器の仕事関数を考慮した値となる。オージェ遷移にはこのほかに LMM, MNN などの遷移がある。式(5.2-2)に含まれるエネルギー準位の値は元素によって固有の値であるため、オージェ電子のエネルギーも元素固有の値となる。したがって、試料から放出されるオージェ電子のエネルギー値を測定することにより、物質中の元素の同定ができ、また、強度を測ることによって作製されたカーボン薄膜の金属ドーパ濃度が得られる[15], [16].

次に、本研究にて行ったオージェ電子分光法の測定条件について説明する。加速電

圧は 5 kV，照射電流は約  $5 \times 10^{-7}$  A とし，試料を 30 度に傾斜させイオンガンによる 30 秒間のエッチングを行い，試料表面のコンタミネーションを除去する．その後，試料を 45 度に傾斜させ定量分析を行った．

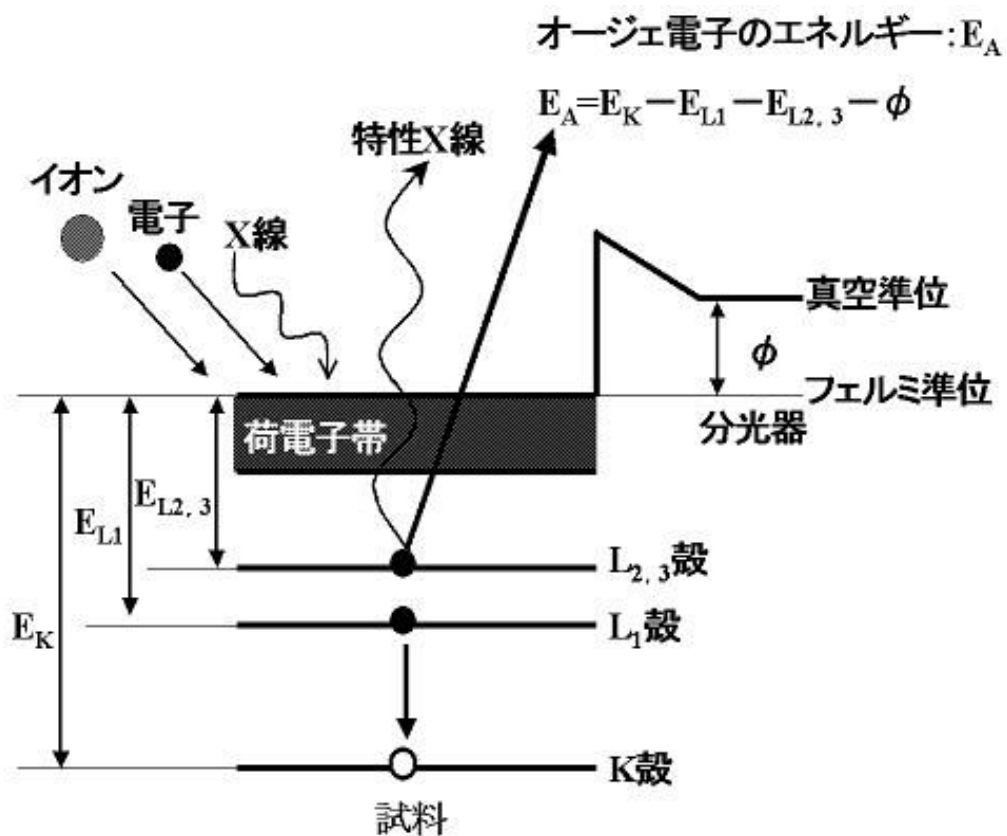


図 5.2-6 オージェ電子の発生原理

#### (4) 4端子抵抗測定法による比抵抗測定

カーボン薄膜の比抵抗は、4端子抵抗測定法により抵抗値を測定し求めた。4端子抵抗測定法は、測定用リードの抵抗分や被測定抵抗と測定用リードとの接触抵抗分の影響をなくして抵抗値を測定できる。しかし、比抵抗を求めるとなると試料の長さや断面積の測定を必要とするが、試料が薄膜の場合、他の方法によってその膜厚が分かる時の比抵抗測定には、4端子抵抗測定法の1種である4探針抵抗測定法が簡便である。

4探針抵抗測定法の原理を図5.2-7に示す。先の尖った4本の金属針を直線状に並べて、これを試料面に突き立てる。外側の2本の針に定電流電源をつないで、この間に定電流を流す。一方、内側の2本の針には内部抵抗の大きい電圧計をつないで、この間の電位差を測定する。試料の抵抗率は測定された電流  $I$  と電圧  $V$  から

$$R_s = C \times \left( \frac{V}{I} \right) \quad (5.2-3)$$

と与えられる。Cは補正因子(Correction Factor)と呼ばれ、試料の形状によって定まる定数で、計算によって求められる。薄膜試料の場合には、試料の厚さ  $d$  が探針間の距離  $S$  に比べてずっと小さく、試料の拡がり  $S$  に比べて圧倒的に大きいので、

$$C = \frac{\pi}{\ln 2} \quad (5.2-4)$$

となる。試料の比抵抗  $\rho$  は、4探針抵抗測定法により求められたシート抵抗値  $R_s$  と原子間力顕微鏡により測定した膜厚  $Z$  により下記のように求められる。

$$\rho = R_s \times Z \quad (5.2-5)$$

なお、探針が試料端から  $10S$  以上離れていなければ式(5.2-5)は成立しない[17], [18]。

次に、本研究にて行った4探針抵抗測定法の測定条件について説明する。探針は曲率半径：150  $\mu\text{m}$ 、針間：1 mm のタングステンカーバイトを用い、測定時の測定圧力は0.49 Nとした。また、測定時の雰囲気は、温度  $20 \pm 5$   $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $35 \pm 5$  %にて行った。

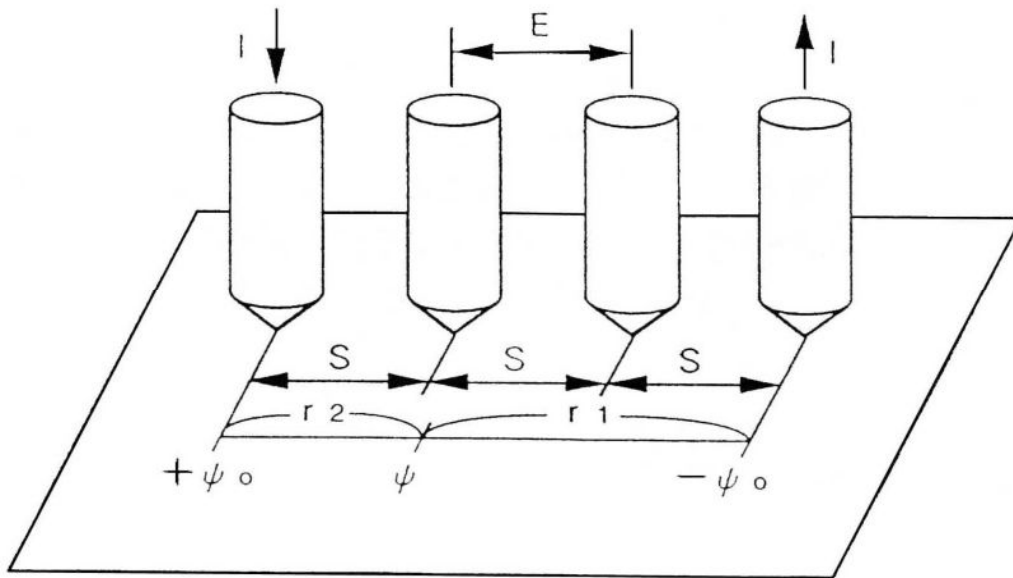


図 5.2-7 4 探針抵抗測定法の原理

## (5) 原子間力顕微鏡の原理

原子間力顕微鏡（以下，AFM(Atomic Force Microscope)と記す）は，材料表面の nm オーダーにおける形状および物性を測定する装置である．AFM と同じく材料表面の形状および物性を測定する装置として，走査型トンネル顕微鏡（以下，STM(Scanning Tunneling Microscopy)と記す）がある．STM は，試料表面と探針間のトンネル電流を用いて表面形状を走査する装置であるため，金属や半導体のような導電体の電気的情報しか得られないという制限があり，絶縁体の観察が不可能である．一方，AFM は酸化した金属や半導体表面の測定および STM では測定できない絶縁体の表面でも高分解能で観察が可能のため，材料物性評価や微少寸法計測，プロセス加工評価などに応用されている．

AFM の表面形状測定原理を図 5.2-8 に示す．カンチレバー先端の鋭く尖った探針をサンプルに超軽荷重で押しつけると，探針，サンプル間に引力，斥力が働く．そのため，カンチレバーは微小にたわむ．このカンチレバーを用いてサンプルの微小面積を走査するとサンプル表面の凹凸に従い，カンチレバーのたわみ量が変化していく．そのたわみ量の変化をコンピュータにより画像化し，サンプル表面のナノメートルオーダーの凹凸を観察することができる．また，測定モードには探針をサンプルに接触させるコンタクトモード，非接触で測定するノンコンタクトモード，サンプルを探針でタッピングして測定するタッピングモードなどがある．コンタクトモードは，表面形状や材料の摩擦力などの測定に適している．ノンコンタクトモードは，材料と探針間に働くファンデルワールス力の測定，材料の吸着力や電気的特性，磁気特性の測定，非接触のため非破壊試験が可能という特徴がある．タッピングモードは，破壊されやすい生体材料の測定や他モードよりも精密な測定が可能という特徴をもつ．

カンチレバーの変位量を測定する方法は，光てこ方式，光干渉方式，臨界角方式がある．光てこ方式は，カンチレバーからの反射光を 2 分割もしくは 4 分割ダイオードにより検出し，カンチレバーの変位を求める方法である[19]．光干渉方式は，光ファイバ中に伝播してきた単一波長のレーザが光ファイバ端面で反射された光と，カンチ

レバーからの反射光との波長の干渉を利用してカンチレバーの変位を求める方法である。臨界角方式は、対物レンズと臨界角プリズムを使った光学系である[20]。

本研究で用いた AFM（オリンパス株式会社製／NV2000）の変位測定方式である臨界角プリズム光変位センサについて説明する。臨界角プリズム光変位センサの概略図を図 5.2-9 に示す。レーザダイオードから出力されたレーザ光は、偏光されカンチレバー背面に照射される。カンチレバーの背面で焦点を結んだレーザ光の反射光を 2 個の臨界角プリズムで受けて、各々のプリズムからの出射光を 2 個の 2 分割フォトディテクタ(A・B および C・D)で検出する。センサとカンチレバーの空間的關係については、2 個の 2 分割フォトディテクタ受光面の分割軸(Y 方向)に対してカンチレバーの長手方向を合致させる配置となっている。フォトディテクタ出力 F は

$$F = \frac{(A-B)+(C-D)}{A+B+C+D} \quad (5.2-6)$$

と表すことができる。AFM 測定では試料を X 方向に走査し、カンチレバー Z 方向のたわみ(AFM 信号)を 2 個の 2 分割フォトディテクタ出力から式(5.2-6)により、カンチレバー長手方向のねじれと分離して検出し、カンチレバーのたわみを一定に保つようにフィードバック回路で制御する[21]。すなわち、サンプル表面の凹凸によりサンプルを上下移動させる。その移動には 3 次元アクチュエータ(スキャナ)を用いており、その移動量はスキャナに加えた電圧で見積もることができる。したがって、スキャナに加えた電圧値により、サンプルの表面凹凸を測定できる。また、この臨界角プリズム光変位センサはカンチレバー背面へのレーザ集光に光学顕微鏡の対物レンズを使うことができるため、光路を分割することにより、センサ系の光軸と同一の光学系で光学顕微鏡像を観察することが可能である。このようなセンサ・光学顕微鏡観察の光学系と PZT アクチュエータのパルス駆動によるマイクロステップ XY ステージ技術を組み合わせることにより、本装置は AFM 測定を行いたい箇所へ光学顕微鏡で観察しながら容易かつ高精度に試料の位置決めができる特徴をもつ[22]。

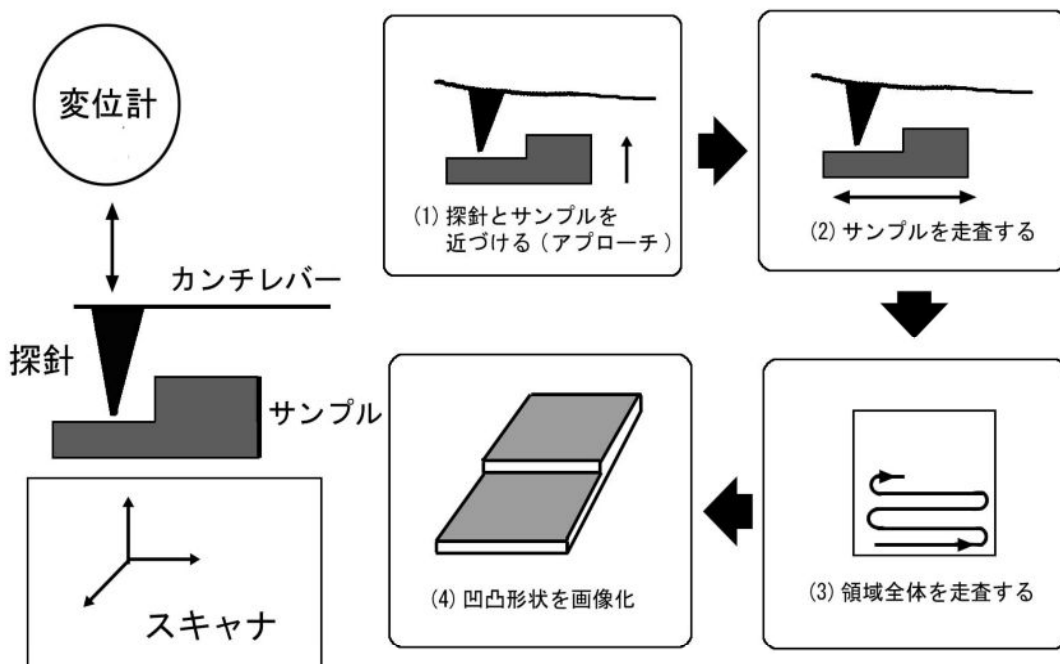


図 5.2-8 AFM の表面形状測定原理

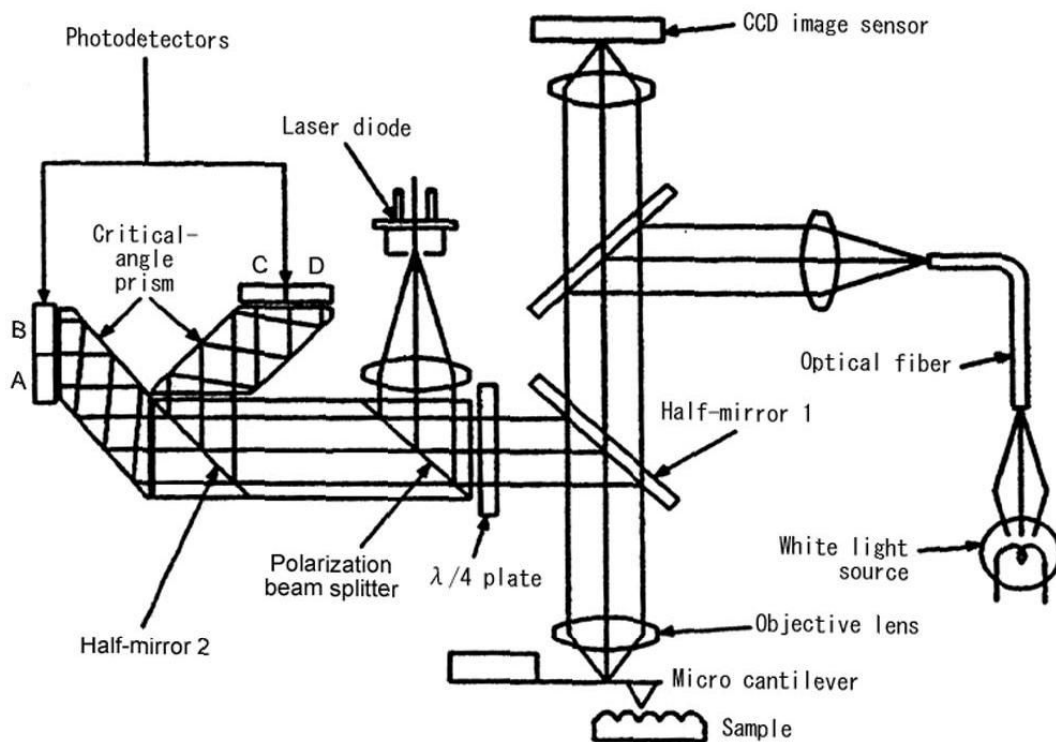
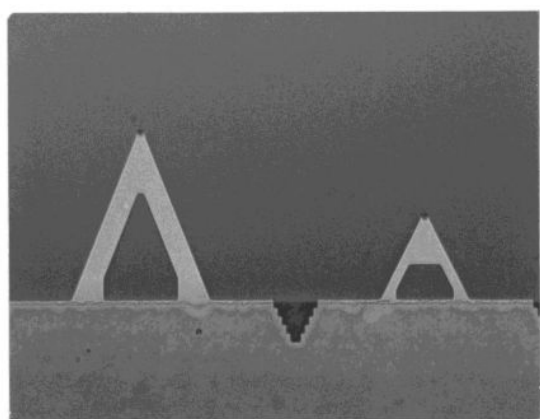


図 5.2-9 臨界角プリズム光変位センサの概略図

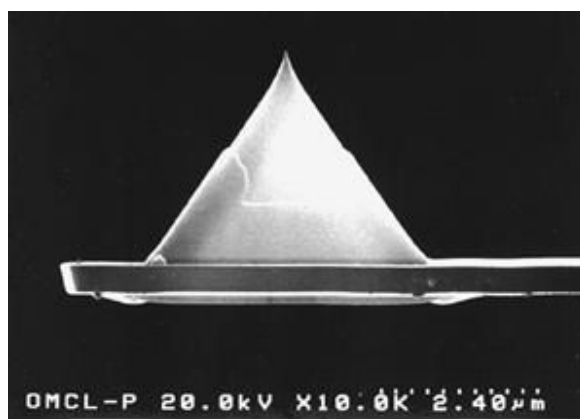
## (6) AFM による表面形状測定

カーボン薄膜の膜厚測定および表面形状観察は AFM を用いた。AFM の探針は、窒化シリコンマイクロカンチレバー（オリンパス株式会社製／OMCL-TR800PSA-1）を用いた。探針の形状を図 5.2-10 に、探針の仕様を表 5.2-2 に示す。本研究では、膜厚測定および表面形状観察においてレバー長の短い 100  $\mu\text{m}$  の探針を使用した。また、膜厚測定と表面形状観察の測定条件を表 5.2-3 に示す。



100  $\mu\text{m}$

(a) Triangular Cantilever



2.4  $\mu\text{m}$

(b) カンチレバーの SEM 像

図 5.2-10 探針の形状



表 5.2-2 探針の仕様

形式番号	探針形状	長さ ( $\mu\text{m}$ )	ばね定数 (N/m)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	探針長 ( $\mu\text{m}$ )	先端曲率半径 (nm)
OMCL-TR 800PSA-1	Pyramidal	100	0.57	0.4	2.9	< 20
		200	0.15			

表 5.2-3 測定条件

測定内容	走査範囲 ( $\mu\text{m}^2$ )	走査速度 (sec/line)	走査ライン (line)	荷重 (nN)
表面形状観察	1 × 1	1	256	40
膜厚測定	30 × 30	1	256	40

## (7) AFM による表面粗さ測定

カーボン薄膜の表面粗さ測定は AFM を用いた。表面粗さ測定は、試料表面を低荷重にて走査し線粗さ解析を行った。この粗さ曲線解析では、粗さ曲線の中心線平均値（以下、Ra と記す）と粗さ曲線の十点平均値（以下、Rz と記す）の 2 種類の値を求め比較を行った。

Ra は粗さ曲線の標高の絶対値の平均値を表し、

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad (5.2-7)$$

より求められる。ただし、粗さ曲線の長さを L、粗さ曲線を  $y=f(x)$  とする。

Rz は粗さ曲線の上位 5 位までの山頂高さ Pn の平均と、上位 5 位までの谷底 Vn の平均値の間隔を表し、

$$Rz = \frac{\sum_{n=1}^5 Pn + \sum_{n=1}^5 Vn}{5} \quad (5.2-8)$$

より求められる。ここでの 1 つの山頂とは周囲が平均線以下か、粗さ曲線の端となっている領域の最も高い点を指す。つまり、平均線の上に突き出した島のような領域の最高地点を山頂とし、谷底はその逆となる。

## (8) AFM スクラッチ摩耗試験による摩耗特性評価

カーボン薄膜の摩耗特性は、AFM スクラッチ摩耗試験にて評価した。AFM スクラッチ摩耗試験の模式図を図 5.2-11 に示す。AFM スクラッチ摩耗試験は、ダイヤモンド探針を用いて試料に対し、高荷重で走査することにより試料表面に摩耗痕を形成し、その摩耗痕の形状測定をする。そして、摩耗痕の深さを摩耗特性とするものであり、探針の切断作用による薄膜の耐久性、すなわち耐アブレシブ摩耗特性の評価に相当する。AFM スクラッチ摩耗試験の利点は、他の摩耗特性評価試験と比較して低荷重条件の摩耗特性の評価が可能という点が挙げられる。また、10～40 nm のカーボン薄膜の摩耗特性評価が行われており、膜厚の 1/5 以下の摩耗深さであれば、薄膜固有の摩耗特性評価が可能である[23]－[27]。

次に、本研究にて行った AFM スクラッチ摩耗試験の測定条件について説明する。高荷重の場合、カンチレバーのたわみはセンサの検出できる範囲を超えてしまうため、カンチレバー位置微調整用の積層圧電体（積層型 PZT アクチュエータ）の感度とばね定数を用いて、押し込んだカンチレバーの変位を推定し、積層圧電体に電圧を印加することにより荷重を設定した。本研究の測定条件における荷重は、摩耗痕形成（スクラッチ）荷重（高荷重）を 40  $\mu\text{N}$ 、形状観察荷重（低荷重）を 2  $\mu\text{N}$  とした。スクラッチ時の走査は、走査領域：1  $\times$  1  $\mu\text{m}^2$ 、走査速度：0.1 sec/line、走査ライン：256 line、ピッチ（走査ライン間隔）：約 4 nm として、2 回走査を行った。形状観察時の走査は、走査領域：5  $\times$  5  $\mu\text{m}^2$ 、走査速度：0.5 sec/line、走査ライン：256 line、ピッチ：約 20 nm として走査を行った。摩耗深さ測定は、スクラッチ時の 1  $\times$  1  $\mu\text{m}^2$  の走査領域における摩耗痕の深さを 5 箇所測定し、その平均を摩耗深さとした。

AFM の探針は、ダイヤモンド探針の付いた一枚ばねカンチレバー（アダマンド工業株式会社製/V-08-0040-0A）を使用した。ダイヤモンド探針の SEM 像を図 5.2-12 に示す。ダイヤモンド探針はステンレスの板ばねに接着されており、探針の形状は三角錐（テトラヘドラル）である。探針の先端曲率半径は、これまでの AFM スクラッチ摩耗試験より、70～80 nm 程度が明瞭な摩耗痕を形成する上で最も適していることが

分かっているため、曲率半径約 70 nm の探針を使用した。

また、探針のばね定数  $k$  は

$$k = \frac{E b t^3}{4 l^3} \quad (5.2-9)$$

として求めた。ここで、 $E$ ：ヤング率， $b$ ：幅， $t$ ：厚さ， $l$ ：長さである。

そして、カーボン薄膜の摩耗特性は、レファレンスカーボン薄膜との相対摩耗量（スクラッチ深さ）を用いて評価を行った。これは、ダイヤモンド探針の摩耗による先端曲率半径に変化が生じた場合において、摩耗痕形成の誤差を防ぐためである。相対摩耗量の定義は

$$\text{相対摩耗量} = \frac{\text{評価試料の摩耗深さ}}{\text{レファレンスカーボン薄膜の摩耗深さ}} \quad (5.2-10)$$

として求めた。ここで、レファレンスカーボン薄膜は、**ECR** スパッタリング法を用いて作製したカーボン薄膜である。

また、ノインデンテーション評価法と比較した場合、**AFM** スクラッチ摩耗試験におけるスクラッチ深さ 2 nm の硬度は、20 GPa の硬度を示していると推論する。

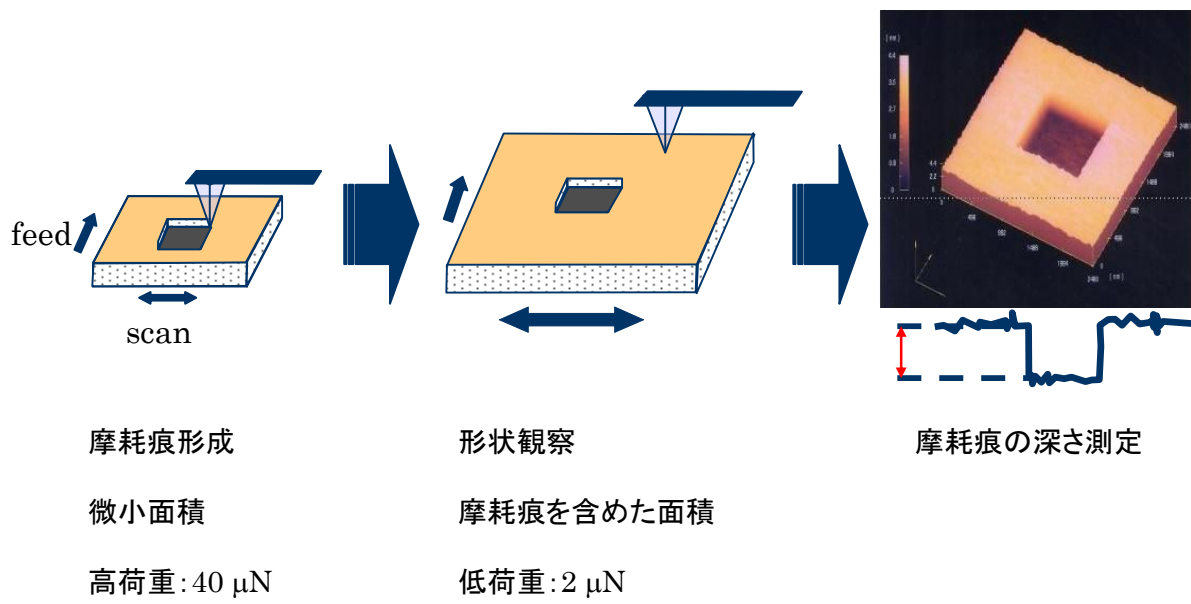


図 5.2-11 AFM スクラッチ摩耗試験の模式図

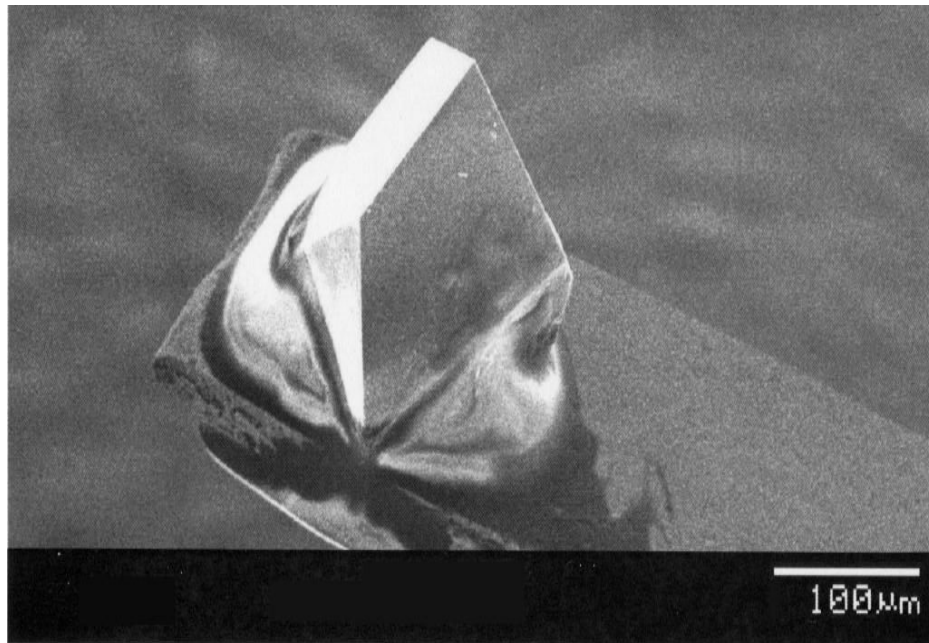


図 5.2-12 ダイヤモンド探針の SEM 像

## (9) X線光電子分光法によるカーボン結合状態解析

カーボン薄膜のカーボン結合状態解析は、X線光電子分光法（以下、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)と記す）を用いた。XPS（日本電子株式会社製/ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)）は代表的な表面分析装置の1つであり、固体の表面から数 nm の深さ領域に関する元素分析および化学結合状態分析に用いられる。また、Ar イオンでエッチングすることにより、最表面の酸化膜等の汚染物を除去した面やサブミクロンオーダーまでの深さ方向分析が可能である。

X線による光電子放出の原理について説明する。XPSの概略図を図5.2-13に示す。高真空中で固体試料表面に特定エネルギーのX線（AlK $\alpha$ 線またはMgK $\alpha$ 線）を照射すると、光電効果により試料から電子（光電子）が放出される。これをアナライザーに導き、電子の運動エネルギーで分けてスペクトルとして検出する。光電子は深い領域からも放出されるが、試料表面に到達するまでに非弾性散乱により運動エネルギーを失うため、ピークとしては検出されず、スペクトルのバックグラウンドとなる。非弾性散乱せずに試料表面から脱出した数 nm の深さ領域の光電子のみがピークとして検出され、分析に用いられる[28]。

発生した光電子の運動エネルギー $E_k$ は

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (5.2-11)$$

と求められる。ここで、 $h\nu$ ：照射したX線のエネルギー、 $E_b$ ：試料中における放出した電子の結合エネルギー、 $\phi$ ：試料の仕事関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の比較がしやすいので、式(5.2-11)は

$$E_k = h\nu - E_b \quad (5.2-12)$$

となる。観測される電子のエネルギー分布は物質の内殻や荷電子帯の情報を持っている。すなわち、AlK $\alpha$ 線およびMgK $\alpha$ 線の単色光源などを用いて $h\nu$ を一定とすれば結合エネルギー $E_b$ を求めることができる。各軌道の電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるので、 $E_k$ を測定することにより、容易に元素の同定が可能である。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している原子のまわりの状態によって、

その値がわずかに変化する。その変化量を測定することにより元素の結合状態分析が可能である。検出可能な元素は Li から U まで。検出限界は元素によって異なるが、0.1 %程度である[29]。

次に、本研究にて行った XPS 測定の測定条件について説明する。本研究では X 線源に MgK $\alpha$  線を使用し、加速電圧 12.0 kV, エミッション電流 15.0 mA で測定した。C1s スペクトルを得るため 280 eV から 295 eV までのナローズキャンを行い、波形分離を行った。C1s スペクトルの波形分離を図 3.2-14 に示す。スペクトルの横軸は電子の結合エネルギー (Binding Energy) で表示される。ここで、各結合成分の結合エネルギーは、C-Csp<sup>2</sup> 結合成分: 284.5 $\pm$ 0.5eV, C-Csp<sup>3</sup> 結合成分: 285.5 $\pm$ 0.5eV, C-O 結合成分 : 292.0 $\pm$ 0.5eV とした。

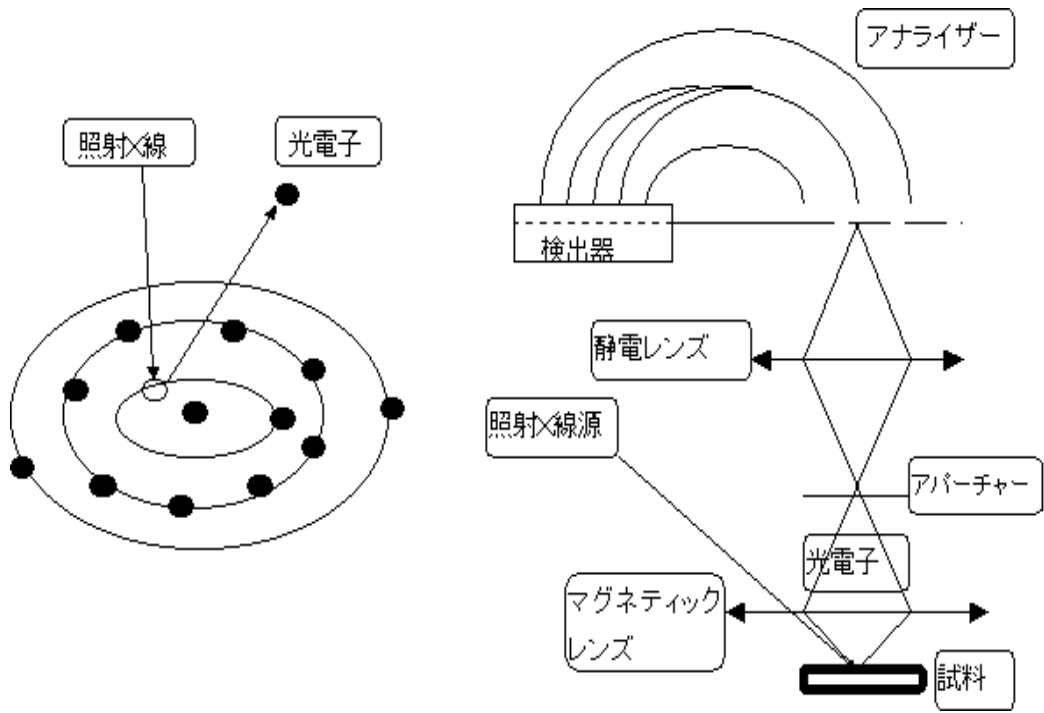


図 5.2-13 XPS の概略図

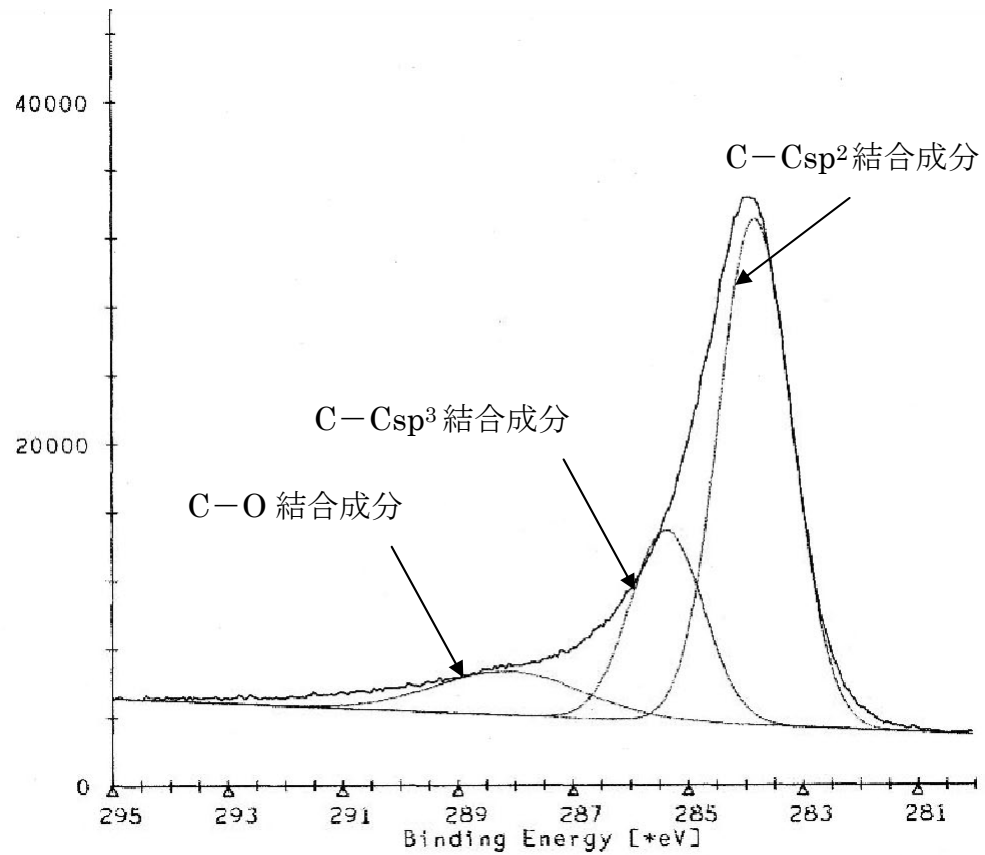


図 5.2-14 C1s スペクトルの波形分離



## (10) 透過電子顕微鏡による微細構造分析

カーボン薄膜の微細構造分析は、透過電子顕微鏡（以下、TEM(Transmission Electron Microscopy)と記す）を用いた。本研究に用いたTEM（日本電子株式会社製/JEM-2010F）は、波長分散型X線分析装置（以下、WDX(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)と記す）を備えているため、物質の元素検出を簡便に行うことができる。TEMは薄膜のモフォロジー的な情報だけでなく、結晶構造に起因する情報、結晶欠陥の情報など結晶性に起因する情報を高分解能で得られるため、薄膜評価の中心的な役割を果たしている。

TEMにおける電子線経路の概略図を図5.2-15に示す。TEMは、図5.2-15に示すように、電子銃と電子レンズの組み合わせからできている。電子ビームは1つのコンデンサレンズ(集束レンズ)によって試料にあてられ、次に3段(対物、中間、投射の各レンズ)にわたって拡大される。レンズには磁界型と静電型とがあるが、電氣的に安定な電流とビーム電圧が得られるので、磁界型レンズを用いている。磁界型レンズは光収差が小さく、電圧に伴う一般的な害がない。さらに、試料に電子ビームをあてる方式としてダブルコンデンサレンズを用いる。磁界型レンズの最も重要な部分は電子を焦点に結ばせるために軸対称な磁界をつくる軟鉄製のポールピースである。レンズ部にはその他にコイルの付いたヨークがあり、これに直流電流を流してレンズを励磁させ、ポールピースの焦点距離を変化させる。レンズは焦点距離を数mmにすることができるため1段で数百倍、2段で数万倍、3段で数百万倍の倍率が得られる[30]。

電子線の波長 $\lambda$ は、加速電圧をVとして

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad (5.2-13)$$

で与えられる。加速電圧で波長を調整することができ、通常用いられる200 kVの加速電圧の場合、電子線の波長は0.025 Å程度である。このように、電子顕微鏡では非常に小さい波長を実現することができる。このため、光学顕微鏡に比べ格段に高い分解能を実現することができ、1 Åを切る分解能を有する電子顕微鏡も実現されている。

対物レンズの後焦点面には、回折図形が形成される。中間レンズの焦点距離を調整して、この回折図形を投影レンズの焦点面上に形成し、蛍光板上で回折図形を観察することができる。中間レンズの焦点距離を調整して、対物レンズによる物体の像を投影レンズの焦点面上に形成すれば、物体の像も観察することができる。このように、中間レンズのレンズ電流を切り替えることにより、容易に拡大像と回折図形を得られることが、TEMの大きな特長である。

TEMでは、中間レンズの前焦点面にサイズの異なる絞りをおいて、特定の回折波のみを用いて実像を形成させることができる。ここで、透過波のみを用いて像を形成すれば、明視野像と呼ばれる一般的な拡大像を得ることができる。しかし、絞りをずらして透過波と回折波の二つの波を透過させて像を形成させることもできる。この場合、透過波と回折波を干渉させた像が観察される。透過波の波数ベクトルを  $\mathbf{K}_0$  とすると、回折波  $\mathbf{K}_g$  は、

$$\mathbf{K}_g = \mathbf{K}_0 + 2\pi\mathbf{g} \quad (5.2-14)$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{g}$  ベクトルはブラッグ反射を引き起こす回折面の逆格子ベクトルである。そこで透過波、回折波はそれぞれ、 $e^{i(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})}$ 、 $e^{i(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r})}$  となる式で表せるので、試料の下面における干渉によって生じる波  $\Psi$  は下記のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \Psi &= \phi_0 e^{i(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})} + \phi_g e^{i(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r})} \\ &= e^{i(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})} (\phi_0 + \phi_g e^{i(\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r})}) \end{aligned} \quad (5.2-15)$$

ここで、干渉波の強度は  $|\Psi|^2$  で与えられるので、

$$|\Psi|^2 = |\phi_0|^2 + |\phi_g|^2 + 2|\phi_0 \phi_g| \cos 2\pi(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (5.2-16)$$

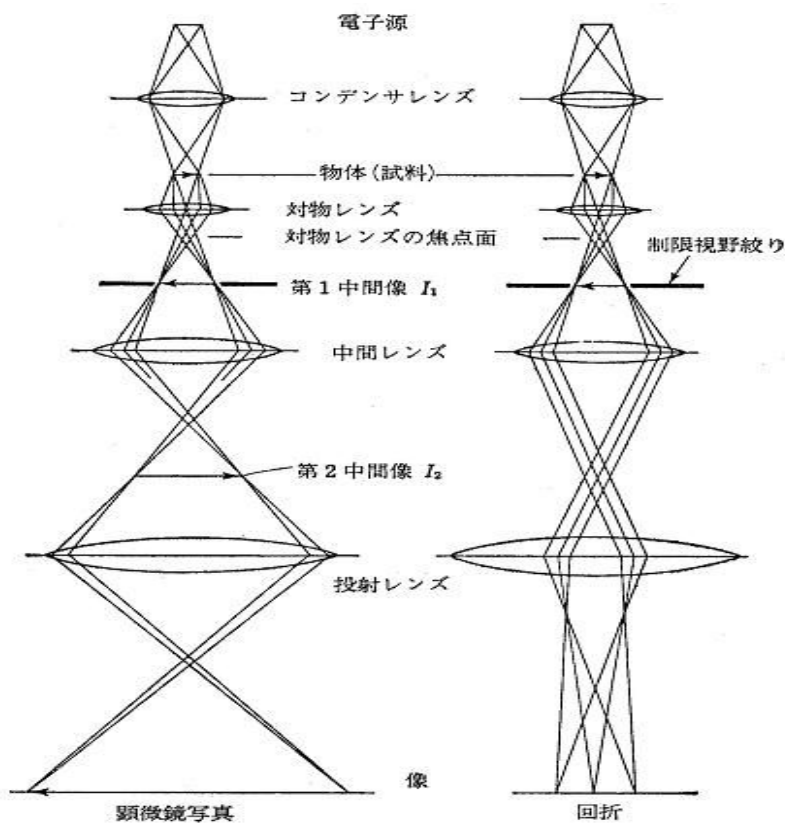
と与えられる。ここで、右辺の第3項は、 $\mathbf{r}$  に対して正弦的に変化する縞状のコントラストを持つ像を与えることを示している。縞の繰り返しの方向は  $\mathbf{g}$  に垂直な方向で

あり、縞の間隔は  $\frac{1}{|\mathbf{g}|}$  である。逆格子の性質から  $\frac{1}{|\mathbf{g}|}$  は  $\mathbf{g}$  面の面間隔になるため、この

ブラッグ反射を起こす回折面の面間隔に等しい縞状の模様が得られることになる。このように、回折面の面間隔に等しい縞構造が得られるため、この電子顕微鏡像は格子

像と呼ばれる。この格子像により、薄膜の配向状態、欠陥の有無など結晶成長にかかわる情報を得ることができる[31]。

次に、本研究にて行った TEM による微細構造分析の測定条件について説明する。本研究の試料は、シリコン基板上に形成したカーボン薄膜をダイヤモンドチップで削り取る。その後、エタノールと共に乳鉢に少量入れ乳棒で軽く叩くことにより、微粉末が溶媒中に漂う。この微粉末を溶媒と共にスポイトで吸い上げ、銅製のコンジロイド薄膜付きマイクログリッド上に滴下する。マイクログリッドには微粉末が担持されており、これを TEM で観察する。観察時の加速電圧は 200 kV で、4 万倍～50 万倍の倍率で観察した。



(a) 顕微鏡像構成条件 (b) 回折図形構成条件

図 5.2-15 TEM における電子線経路の概略図

## (11) 熱処理方法

遷移金属-カーボン薄膜を電極材，触媒等の応用を考えた場合，遷移金属-カーボン薄膜の電氣的，化学的，機械的性質と金属粒子の分散状態間の関係を把握し，さらには金属粒子の分散状態を制御することが必要である．金属粒子の分散状態は成膜条件および成膜後の熱処理で変化する事は容易に想像できる．そこで，熱処理がカーボン薄膜の特性に及ぼす影響について検討した．

次に，本研究にて行った熱処理方法について説明する．装置の概略図を図 5.2-16 に示す．熱処理方法は，カンタル線を使用したセラミック電气管状炉を用いた．また，炉内を窒素雰囲気にするため，石英管の端から純窒素（99.9998 %）を 2 L/min にて流入し続けた．常に，石英管内が窒素雰囲気になるように，他端を開放し流入窒素を自然放出した．Co-カーボン薄膜では，200 °C・300 °C・400 °C・500 °C，Ni-カーボン薄膜では，200 °C・300 °C・400 °C・500 °C，ノンドープカーボン薄膜では，200 °C・300 °C・400 °C・500 °C・600 °C・700 °C・800 °Cにて，各 1 時間熱処理を行った．熱処理後は窒素雰囲気の状態にて，自然冷却により室温まで低下してから試料を取り出した．熱処理後の薄膜の表面粗さ，比抵抗，摩耗特性を測定し，カーボン結合状態解析および微細構造分析をそれぞれ行った．

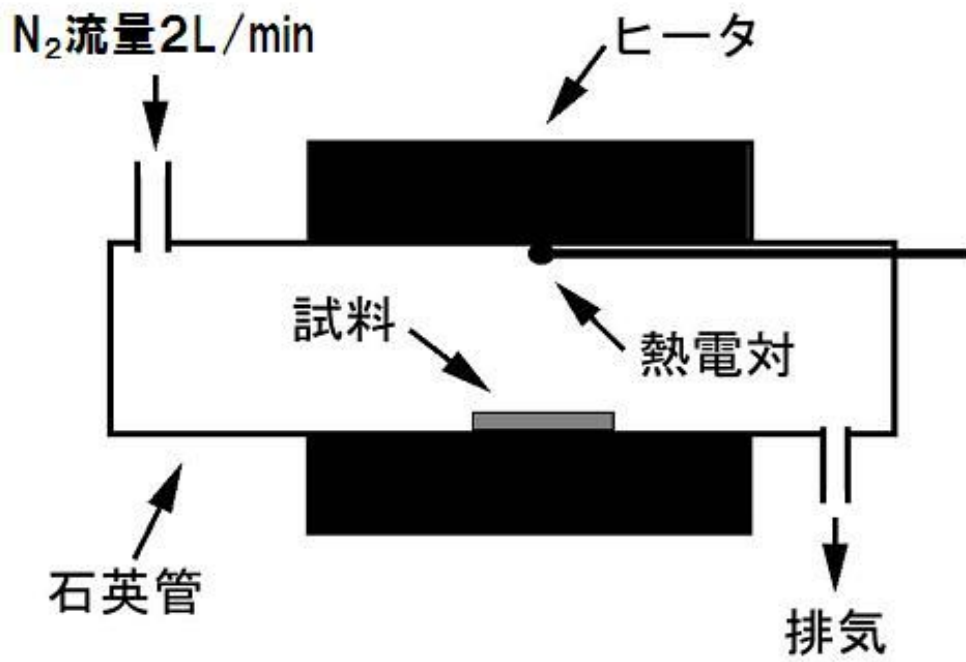


図 5.2-16 熱処理装置の概略図

## (12) 実験試料

試料は、RF スパッタ法を用いてシリコン基板上に、ノンドーパカーボン薄膜および遷移金属(Co, Ni)–カーボン薄膜を、いずれも膜厚が 40 nm になるように成膜した。シリコン基板は B ドープ p 型、比抵抗  $0.1\sim 100\ \Omega\cdot\text{cm}$  を使用した。作製した遷移金属–カーボン薄膜の試料を表 5.2-4、遷移金属の特性を表 5.2-5 に示す。また、薄膜中の金属ドーパ濃度は、スパッタ率を用いた計算式から算出し、カーボンターゲット面積とドーパ金属ペレットの面積比を変えることで金属ドーパ濃度を変化させ、オージェ電子分光法により作製した薄膜の金属ドーパ濃度を測定した。

表 5.2-4 遷移金属-カーボン薄膜の試料

ターゲット	金属ドーピング濃度 計算値 (at.%)	金属ドーピング濃度 測定値 (at.%)	膜厚 (nm)	到達真空度 (Torr)	実効波 (W)	スパッタ時間 (min)
C	0.0	0.0	40.5	$8.6 \times 10^{-6}$	140	12.50
C-Co	4.5	1.4	41.3	$7.7 \times 10^{-6}$	150	13.50
C-Co	8.6	2.8	41.6	$8.1 \times 10^{-6}$	150	13.00
C-Co	12.4	6.0	43.2	$7.7 \times 10^{-6}$	150	13.00
C-Co	19.2	7.4	40.8	$11.8 \times 10^{-6}$	150	13.00
C-Co	22.2	9.8	42.6	$5.9 \times 10^{-6}$	140	12.00
C-Co	25.1	11.5	40.1	$5.8 \times 10^{-6}$	140	11.00
C-Ni	2.5	1.7	41.5	$2.9 \times 10^{-5}$	150	12.50
C-Ni	9.5	5.3	40.7	$5.7 \times 10^{-6}$	150	11.50
C-Ni	17.4	7.3	41.3	$6.1 \times 10^{-6}$	150	11.00
C-Ni	24.2	9.8	42.5	$5.7 \times 10^{-6}$	140	11.50
C-Ni	30.0	13.0	42.2	$5.8 \times 10^{-6}$	140	11.75

表 5.2-5 遷移金属の特性

特 性	Co	Ni
原子量 (g/mol)	58.93	58.69
密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	8.9	8.9
融 点 (°C)	1495	1455
沸 点 (°C)	2927	2913
比熱容量 (J/mol·K)	420	440
熱伝導率 (W/m·K)	100	90.7
熱膨張率 (μm·K)	12.6	15
比抵抗 (Ω·cm)	$6.24 \times 10^{-6}$	$6.84 \times 10^{-6}$
音波伝播速度 (m/s)	4720	4970
ヤング率 (GPa)	211	207
モース硬度	5.0	4.0



## 5.3 実験結果および考察

### 5.3.1 遷移金属－カーボン薄膜の金属ドーピング濃度測定結果

薄膜中の金属ドーピング濃度は、スパッタ率を用いた計算式から算出し、カーボンターゲット面積とドーピング金属ペレットの面積比を変えることで金属ドーピング濃度を変化させ、オージェ電子分光法により作製した薄膜の金属ドーピング濃度を測定した。各遷移金属－カーボン薄膜のオージェスペクトルの代表例を図 5.3-1, 図 5.3-2 に、各金属ドーピング濃度の計算値と測定値の関係を図 5.3-3, 図 5.3-4 に示す。測定の結果、Co ドーピング濃度は、1.4 at.%, 2.8 at.%, 6.0 at.%, 7.4 at.%, 9.8 at.%, 11.5 at.%, Ni ドーピング濃度は、1.7 at.%, 5.3 at.%, 7.3 at.%, 9.8 at.%, 13.0 at.%という結果が得られた。また、Co－カーボン薄膜の Co ドーピング濃度の測定値は計算値の約 4 割の値であり、Ni－カーボン薄膜の Ni ドーピング濃度の測定値は計算値の約 5 割の値となり、計算値より少ない値であった。したがって、成膜時の金属ペレットの面積の増加に伴い、薄膜中の金属ドーピング濃度は増加した。また、各金属のスパッタ特性は異なっているため、信頼できるデータを得るためには金属ドーピング濃度の測定は重要である。

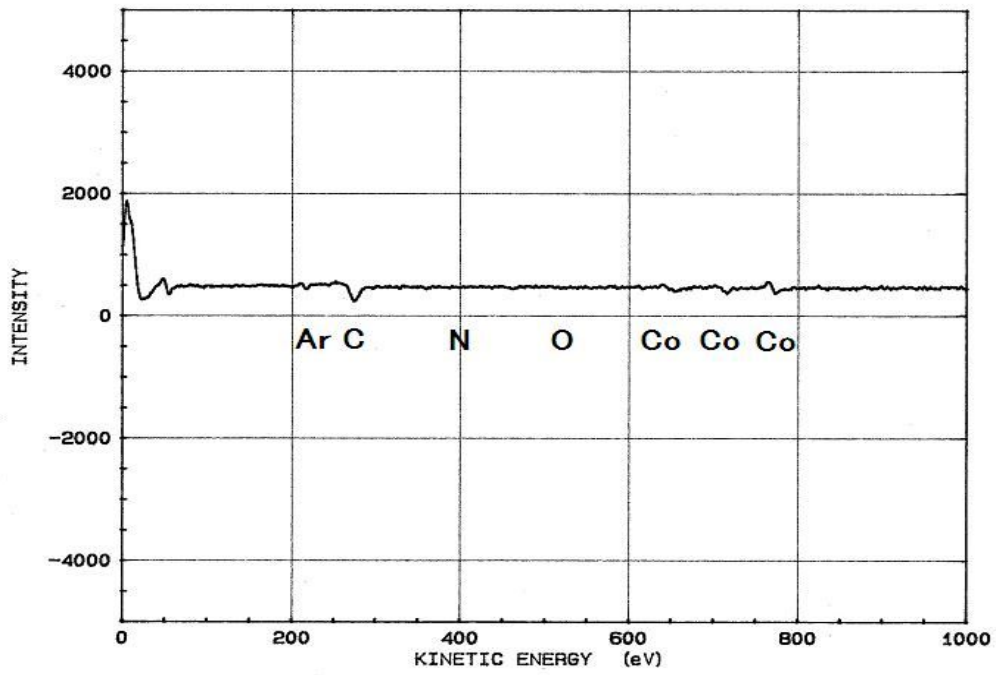


図 5.3-1 Co-カーボン薄膜のオージェスペクトル

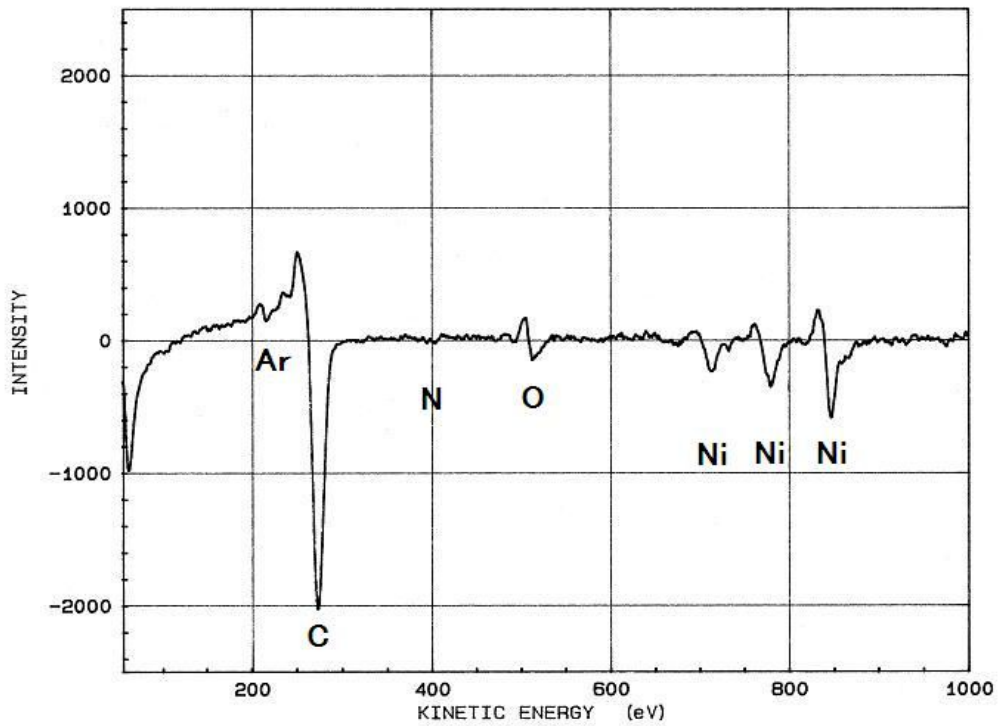


図 5.3-2 Ni-カーボン薄膜のオージェスペクトル

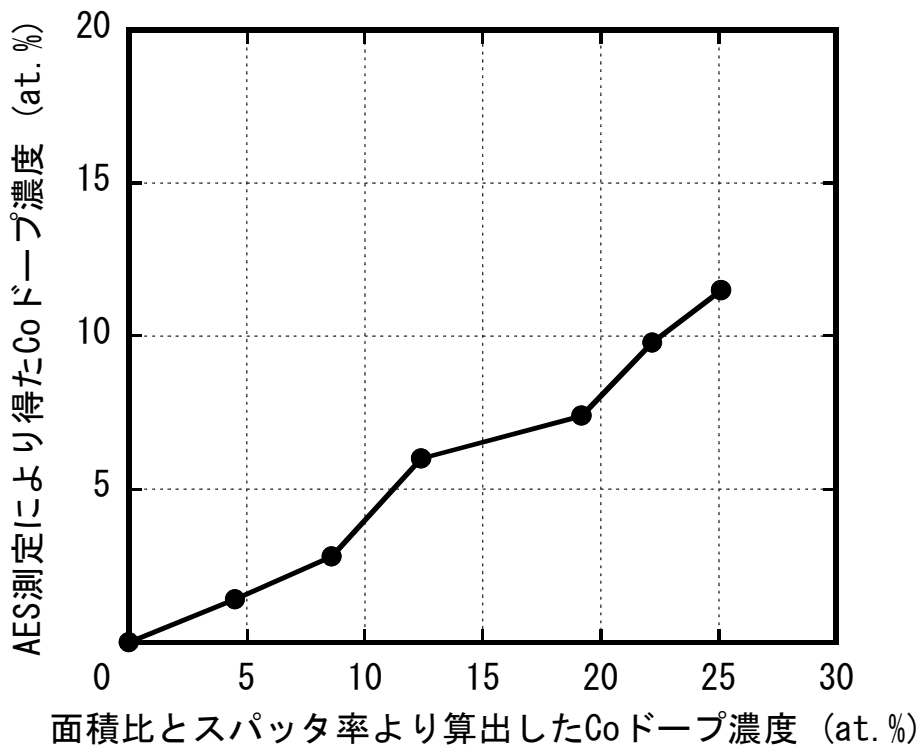


図 5.3-3 Co ドーピング濃度の計算値と測定値の関係

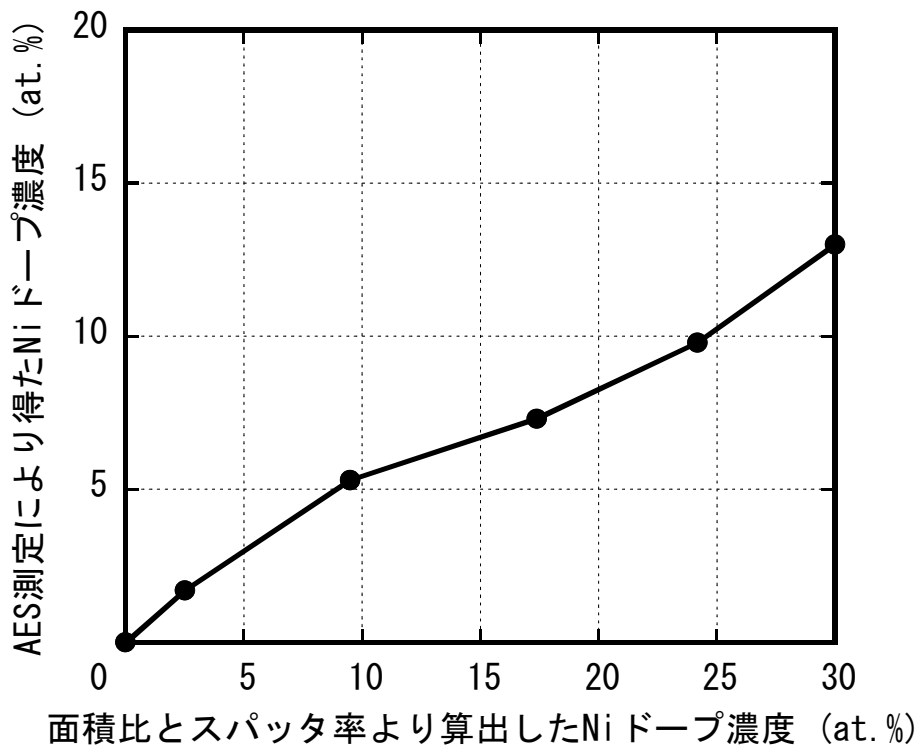


図 5.3-4 Ni ドーピング濃度の計算値と測定値の関係

### 5.3.2 遷移金属－カーボン薄膜の成膜レート結果

遷移金属－カーボン薄膜の成膜レートは、膜厚と成膜時間から算出した。各金属ドーピング濃度と成膜レートの関係を図 5.3-5, 図 5.3-6 に示す。測定の結果、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートは 3.2 nm/min であった。Co－カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートの約 1.1 倍の値、Ni－カーボン薄膜の成膜レートは、ノンドープカーボン薄膜の成膜レートの約 1.2 倍の値となった。これは、金属のスパッタ率がカーボンのものより高いため、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。したがって、遷移金属－カーボン薄膜の成膜レートはノンドープカーボン薄膜の成膜レートより高くなる。

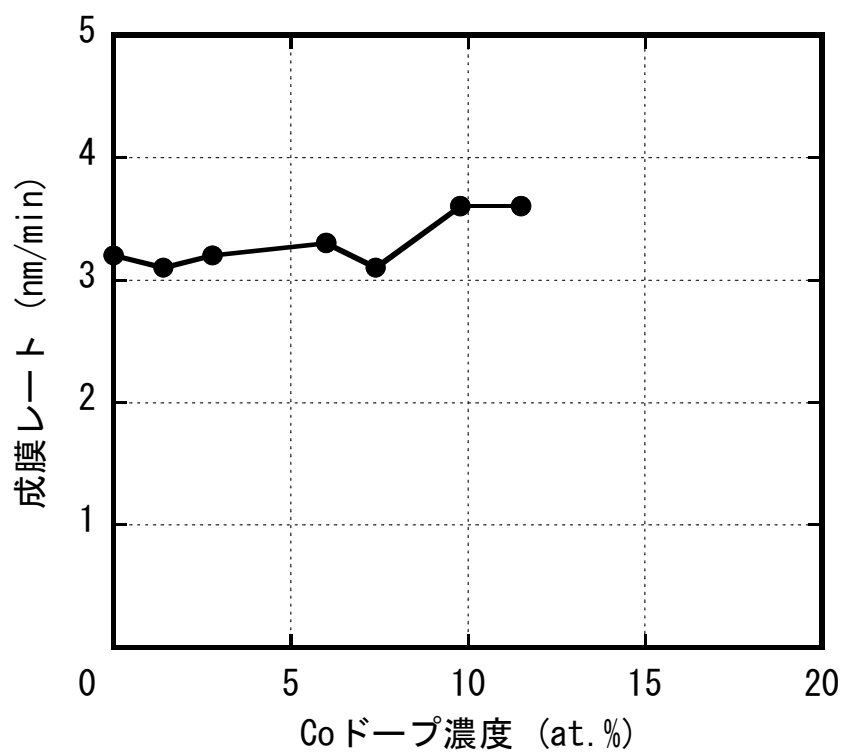


図 5.3-5 Co ドープ濃度と成膜レートの関係

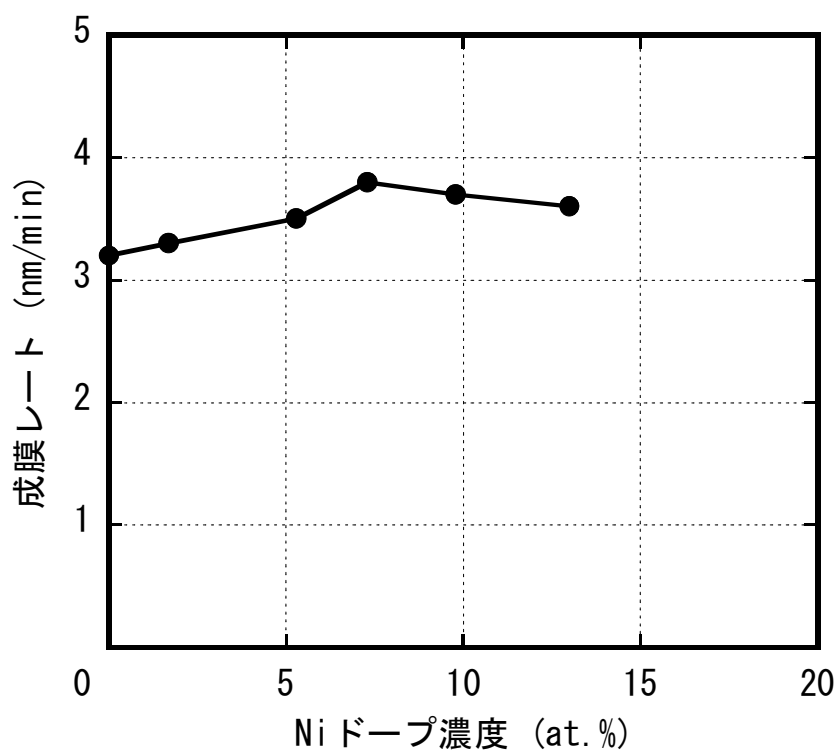


図 5.3-6 Ni ドープ濃度と成膜レートの関係

### 5.3.3 熱処理による遷移金属－カーボン薄膜の表面粗さの変化

熱処理によるノンドープカーボン薄膜と各遷移金属－カーボン薄膜の表面粗さの変化を図 5.3-7, 図 5.3-8 に示す. ノンドープカーボン薄膜の表面粗さは, 熱処理温度 200 °C, 300 °C では変化は見られなかったが, 熱処理温度 400 °C, 500 °C では Ra, Rz の値は増加した. Co－カーボン薄膜の表面粗さは, 熱処理温度 200 °C, 300 °C では各 Co ドープ濃度で変化は見られなかった. 熱処理温度 400 °C では各 Co ドープ濃度で Ra, Rz の値は増加したが, 熱処理温度 500 °C では Ra, Rz の値は減少した. Ni－カーボン薄膜の表面粗さは, 熱処理温度 200 °C, 300 °C では各 Ni ドープ濃度で変化は見られなかったが, 熱処理温度 400 °C, 500 °C では Ra, Rz の値は増加した.

このように, 熱処理を行うことにより, 薄膜の表面粗さが大きくなったのは, 薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化したためと考えられる. この金属粒子が熱処理により凝集して粗大化した様子は, 5.3.7 熱処理による遷移金属－カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像の変化で述べる.

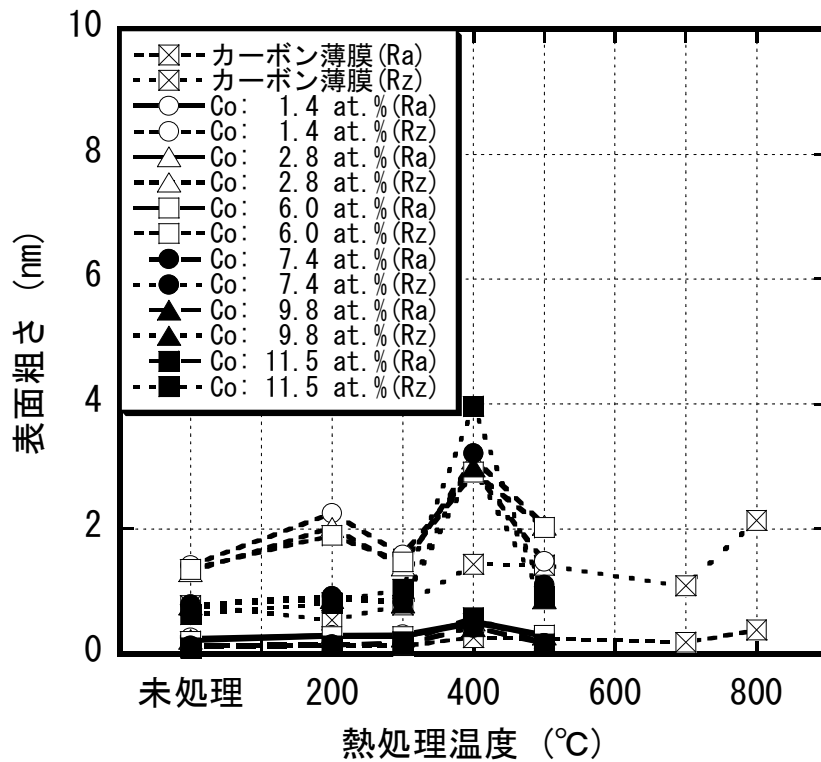


図 5.3-7 Co ドープ濃度と表面粗さの関係

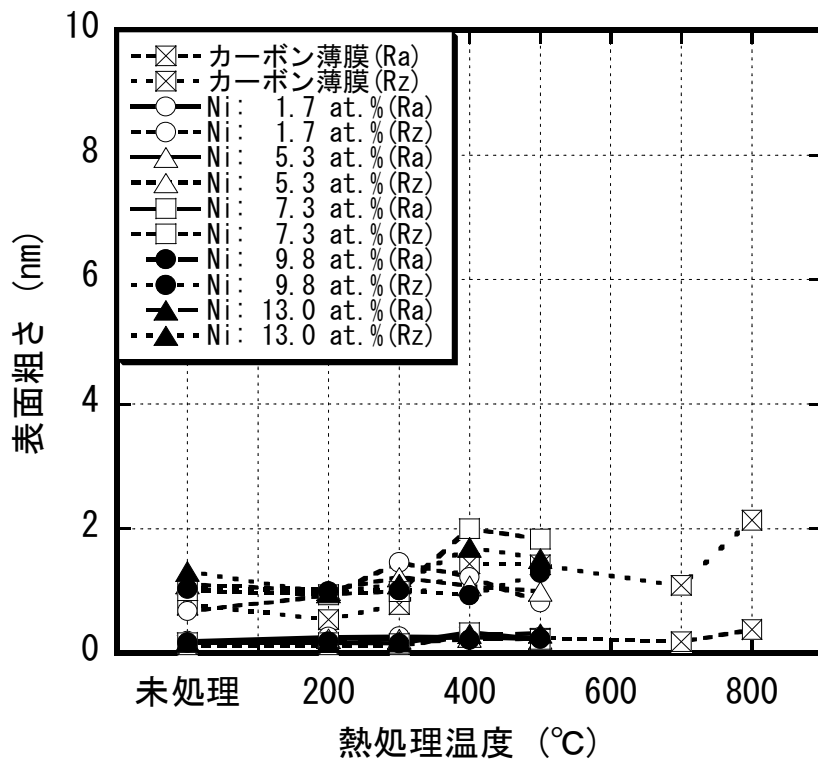


図 5.3-8 Ni ドープ濃度と表面粗さの関係

#### 5.3.4 熱処理による遷移金属－カーボン薄膜の比抵抗の変化

熱処理によるノンドープカーボン薄膜と各遷移金属－カーボン薄膜の比抵抗の変化を図 5.3-9, 図 5.3-10 に示す. ノンドープカーボン薄膜の比抵抗は, 各熱処理温度で変化は見られなかった. Co－カーボン薄膜の比抵抗は, 熱処理温度 200 °Cでは各 Co ドープ濃度で差は見られなかったが, 熱処理温度 300 °Cでは Co ドープ濃度 11.5 at.%で薄膜の比抵抗は増加した. 熱処理温度 400 °C, 500 °Cでは各 Co ドープ濃度で薄膜の比抵抗は大きく増加した. Ni－カーボン薄膜の比抵抗は, 熱処理温度 200 °C, 300 °Cでは各 Ni ドープ濃度で変化は見られなかったが, 熱処理温度 400 °C, 500 °Cでは薄膜の比抵抗は増加した.

このように, 熱処理を行うことにより, 薄膜の比抵抗が増加したのは, 薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化したことにより, カーボンマトリックスの電気伝導およびドープ金属粒子間の自由電子供給の寄与が減少したためと考えられる.

また, この金属粒子が熱処理により凝集して粗大化した様子は, 5.3.7 熱処理による遷移金属－カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像の変化で述べる.



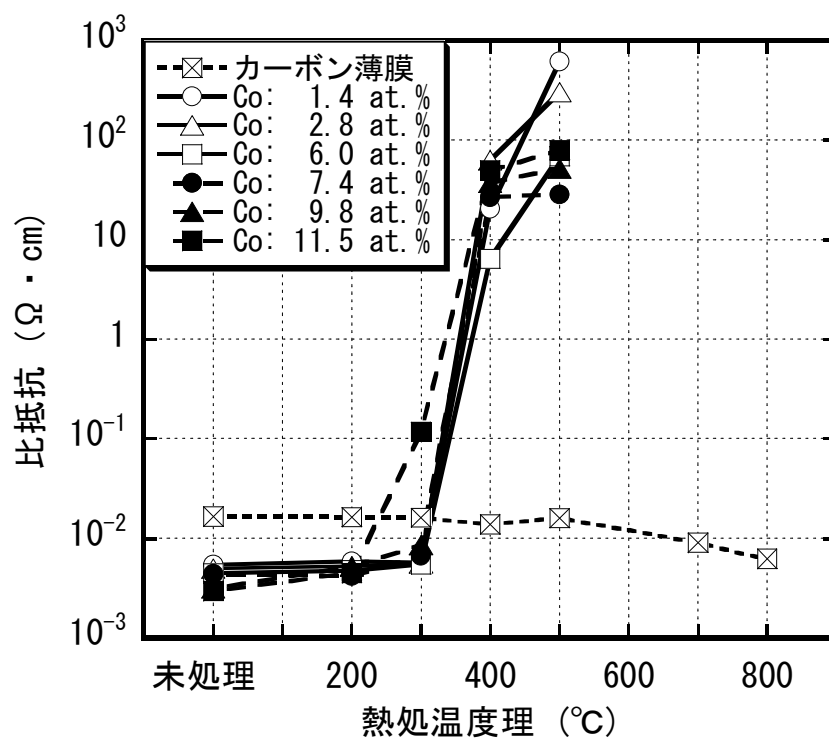


図 5.3-9 Co ドープ濃度と比抵抗の関係

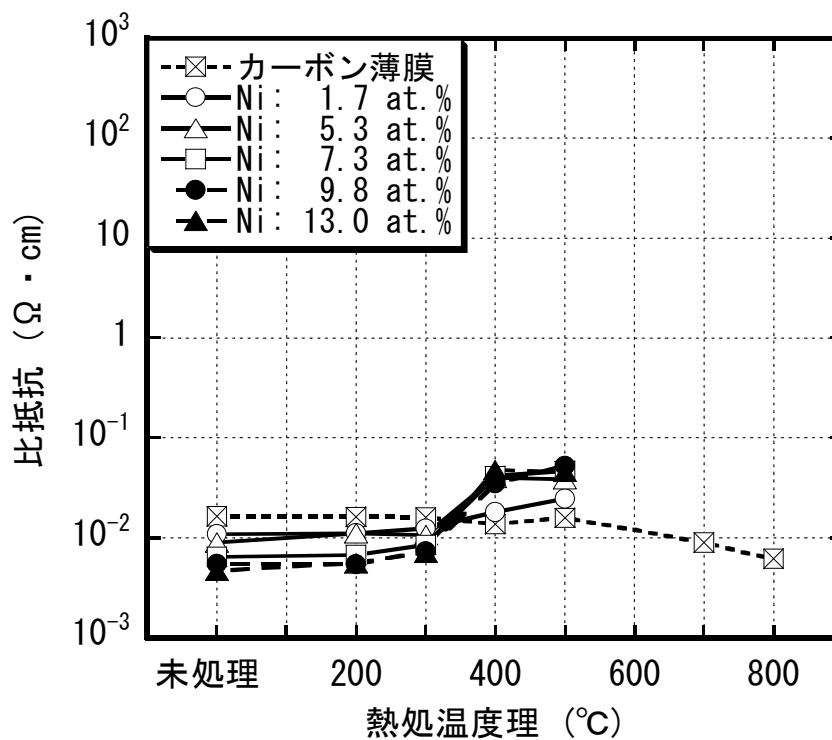


図 5.3-10 Ni ドープ濃度と比抵抗の関係

### 5.3.5 熱処理による遷移金属－カーボン薄膜の摩耗特性の変化

熱処理によるノンドープカーボン薄膜と各遷移金属－カーボン薄膜の摩耗特性の変化を図 5.3-11, 図 5.3-12 に示す. ノンドープカーボン薄膜の摩耗特性は, 各熱処理温度で変化は見られなかった. Co－カーボン薄膜における摩耗特性は, 熱処理温度 200 °Cでは各 Co ドープ濃度で差は見られなかったが, 熱処理温度 300 °Cでは Co ドープ濃度 9.8 at.%, 11.5 at.%で薄膜の摩耗特性は低下した. 熱処理温度 400 °C, 500 °Cでは各 Co ドープ濃度で薄膜の摩耗特性は大きく低下した. Ni－カーボン薄膜の摩耗特性は, 熱処理温度 200 °Cでは Ni ドープ濃度 7.3 at.%, 9.8 at.%, 13.0 at.%で低下した. 熱処理温度 300 °C, 400 °C, 500 °Cでは各 Ni ドープ濃度で薄膜の摩耗特性は大きく低下した.

このように, 熱処理を行うことにより, 薄膜の摩耗特性が低下したのは, 金属粒子が凝集して粗大化することで, C－C 結合が分断されるためと考えられる.

また, スクラッチ深さ 5 nm は 10 GPa の硬度に対応している. 10 GPa の硬度は焼結炭素材料および酸化物材料の硬度と同等である. 10 GPa 以上の硬度, つまりスクラッチ深さ 5 nm 以下が許容できる値となる. ノンドープカーボン薄膜の摩耗特性は, 熱処理温度 800 °C以下, 遷移金属－カーボン薄膜の摩耗特性は, 熱処理温度 300 °C以下の Co ドープ濃度 11.5 at.%以下, 熱処理温度 400 °C以下の Ni ドープ濃度 1.7 at.%以下が許容範囲であった.

この金属粒子が熱処理により凝集して粗大化した様子は, 5.3.7 熱処理による遷移金属－カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像の変化で述べる.

なお, 一般的に非晶質カーボン膜は 400 °C～500 °Cでグラファイト化が生じると言われている. これらの摩耗特性は, 熱処理による非晶質カーボンのグラファイト化による影響も考えられるので, 5.3.6 熱処理による遷移金属－カーボン薄膜のカーボン結合状態の変化で述べる.

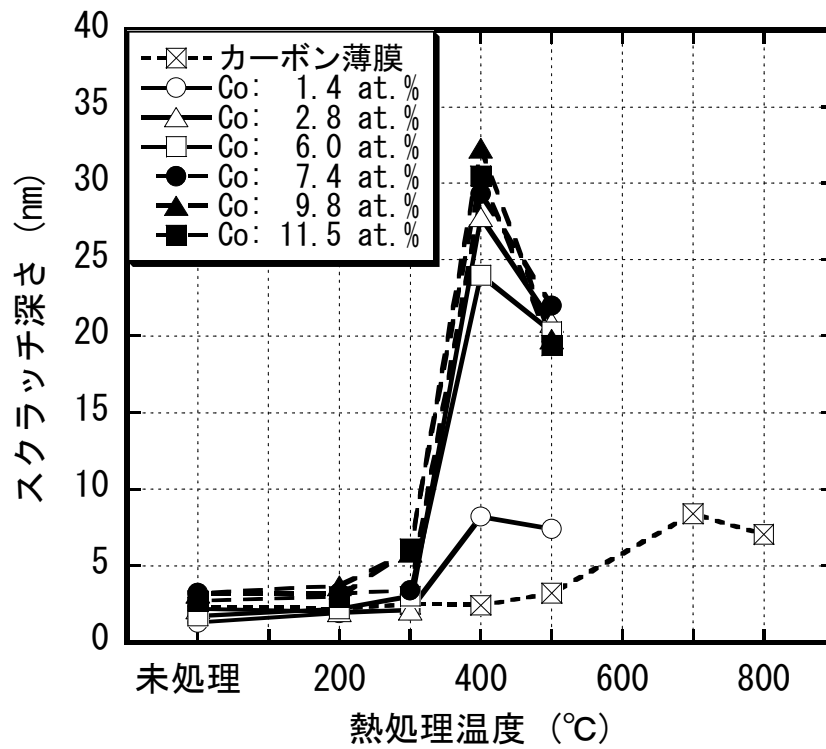


図 5.3-11 Co ドープ濃度と摩耗特性の関係

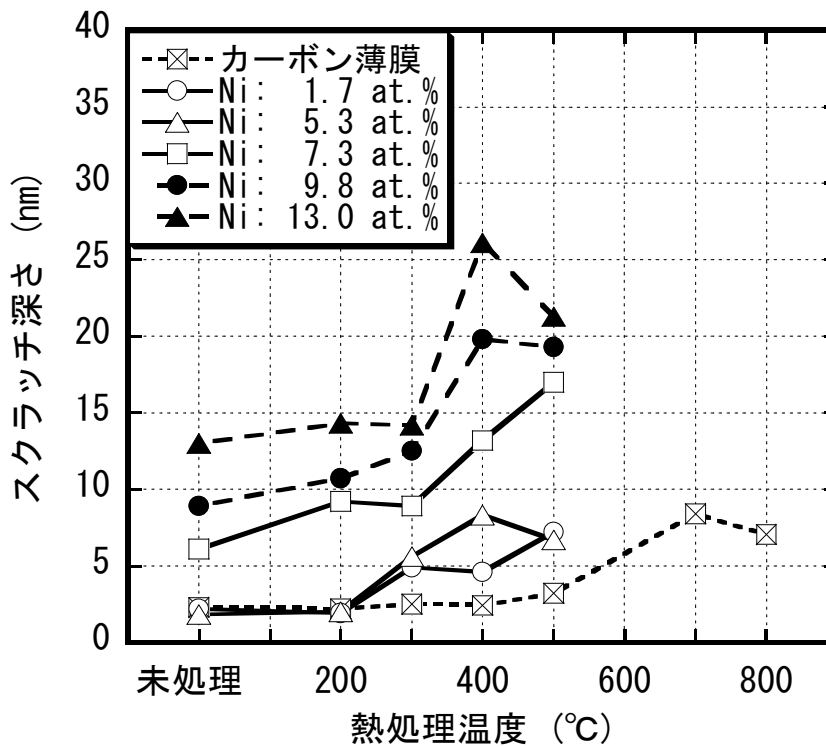


図 5.3-12 Ni ドープ濃度と摩耗特性の関係

### 5.3.6 熱処理による遷移金属－カーボン薄膜のカーボン結合状態の変化

熱処理によるノンドープカーボン薄膜と各遷移金属－カーボン薄膜の C1s スペクトルの変化の代表例を図 5.3-13～図 5.3-27 に、熱処理による各遷移金属－カーボン薄膜のカーボン結合成分の変化を図 5.3-28, 図 5.3-29 に示す。ここで、C-O 結合成分は全体の数%の割合のため、 $sp^2$  結合成分と  $sp^3$  結合成分の関係を示した。カーボン結合状態解析の結果、RF スパッタ法により形成した遷移金属－カーボン薄膜は、約 8 割の  $sp^2$  結合成分、約 2 割の  $sp^3$  結合成分および数%の割合の C-O 結合成分から構成されている。ノンドープカーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は、熱処理温度 200 °C・300 °C・400 °C・500 °C・600 °C・700 °C・800 °Cでは増加した。Co－カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は、熱処理温度 200 °C, 300 °Cでは Co ドープ濃度 1.4 at.%, 2.8 at.%, 6.0 at.%, 7.4 at.%で増加したが、Co ドープ濃度 9.8 at.%, 11.5 at.%で薄膜の  $sp^2$  結合成分は低下した。熱処理温度 400 °C, 500 °Cでは各 Co ドープ濃度で薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加した。Ni－カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は、熱処理温度 200 °C, 300 °Cでは Ni ドープ濃度 1.7 at.%, 5.3 at.%, 7.3 at.%, 13.0 at.%で増加したが、Ni ドープ濃度 9.8 at.%で薄膜の  $sp^2$  結合成分は低下した。熱処理温度 400 °C, 500 °Cでは Ni ドープ濃度 1.7 at.%, 5.3 at.%, 7.3 at.%で薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加したが、Ni ドープ濃度 9.8 at.%, 13.0 at.%で薄膜の  $sp^2$  結合成分は低下した。

このように、熱処理を行うことにより、ノンドープカーボン薄膜と遷移金属－カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加し、 $sp^3$  結合成分は減少したと考えられる。一般的に非晶質カーボン膜は 400 °C～500 °Cでグラファイト化が生じると言われており、熱処理によって薄膜中の  $sp^3$  結合成分が減少する現象は、熱処理による非晶質カーボンのグラファイト化が生じたためと考えられる。また、熱処理に伴う摩擦特性の低下は、このグラファイト化が生じることで、薄膜中の  $sp^3$  結合成分が減少したためと考えられる。

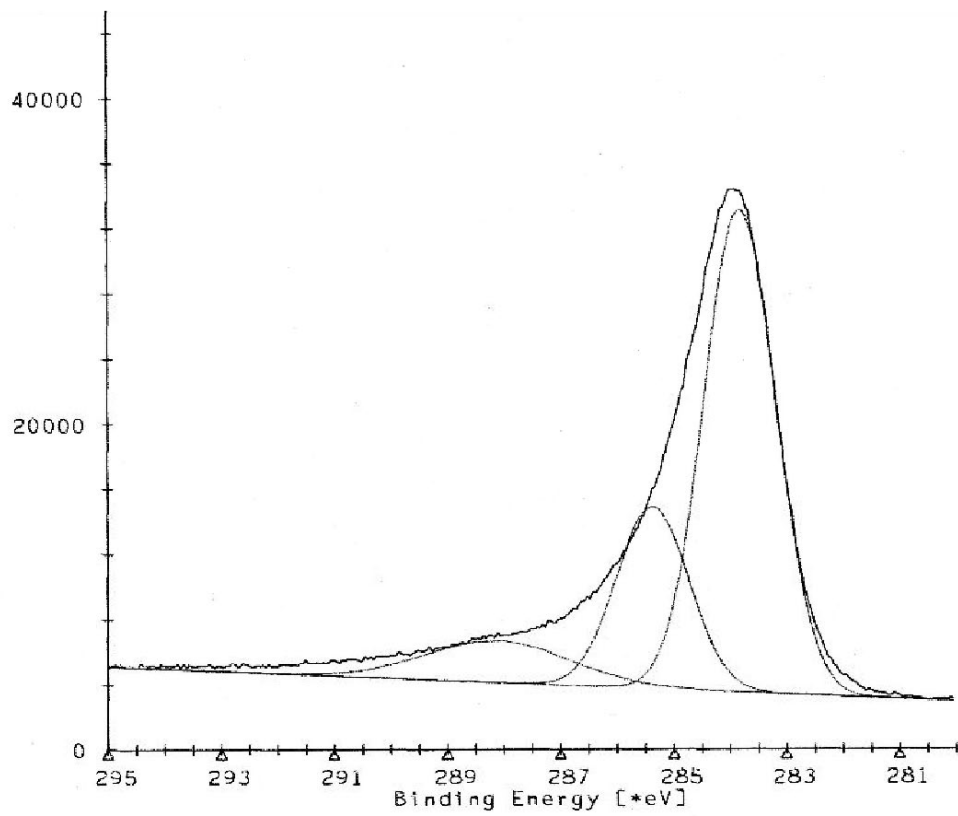


図 5.3-13 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (未処理)

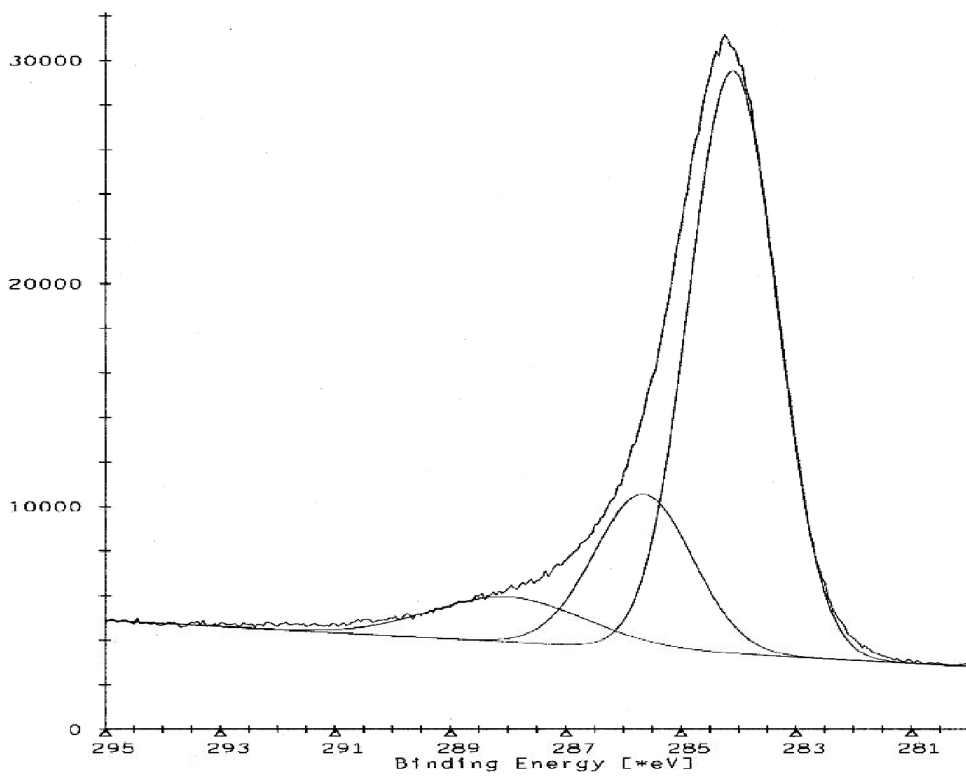


図 5.3-14 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 200°C)

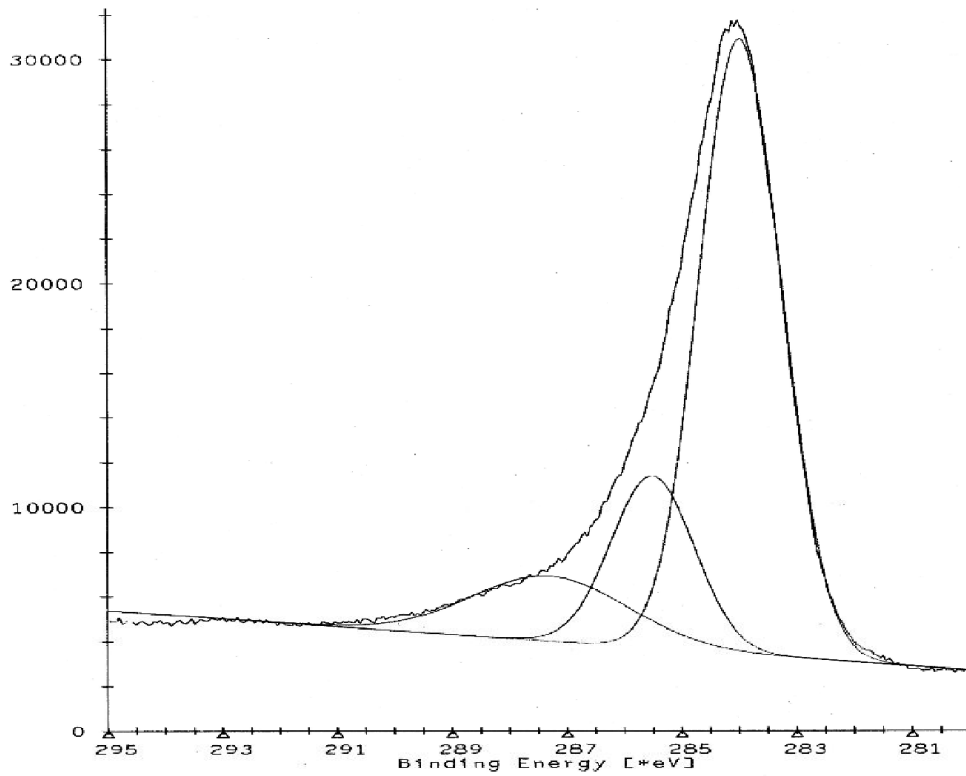


図 5.3-15 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 300°C)

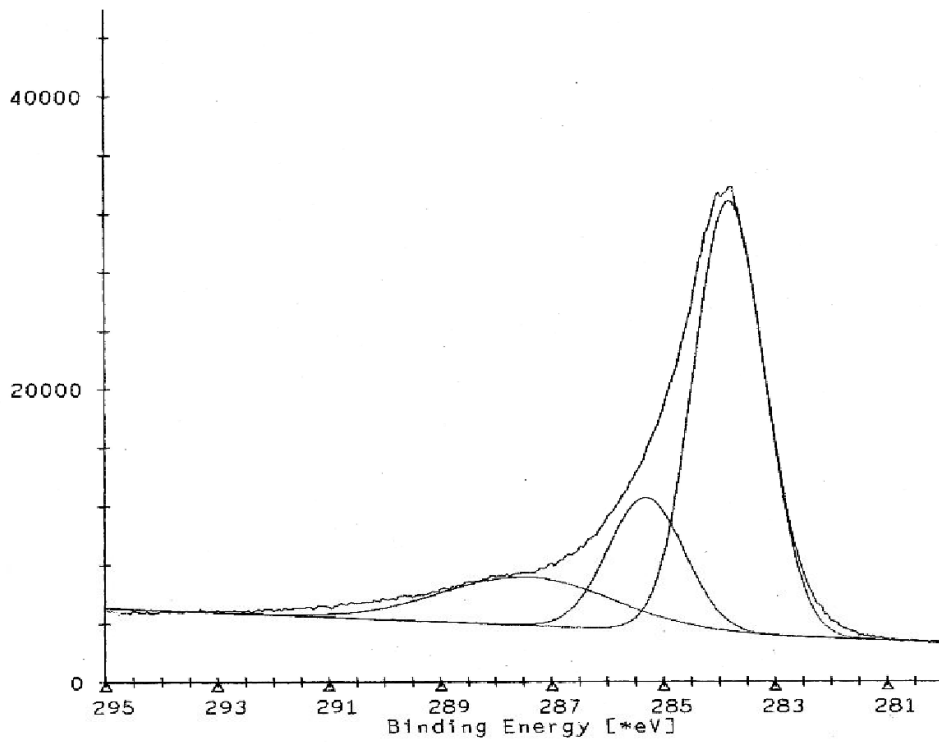


図 5.3-16 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 400°C)

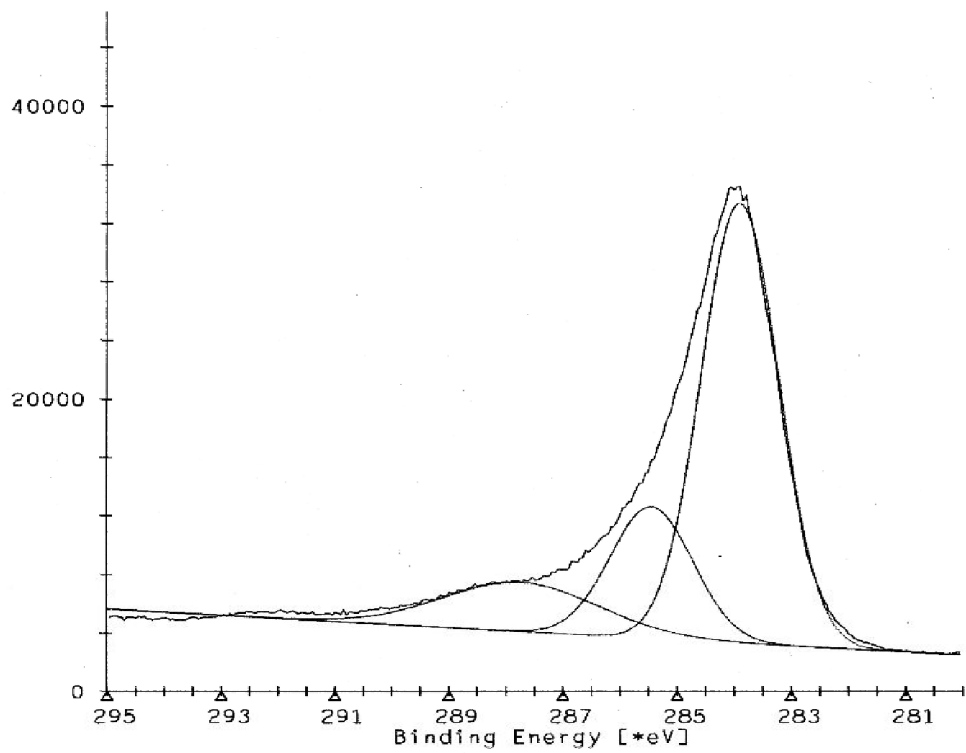


図 5.3-17 ノンドープカーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 500°C)

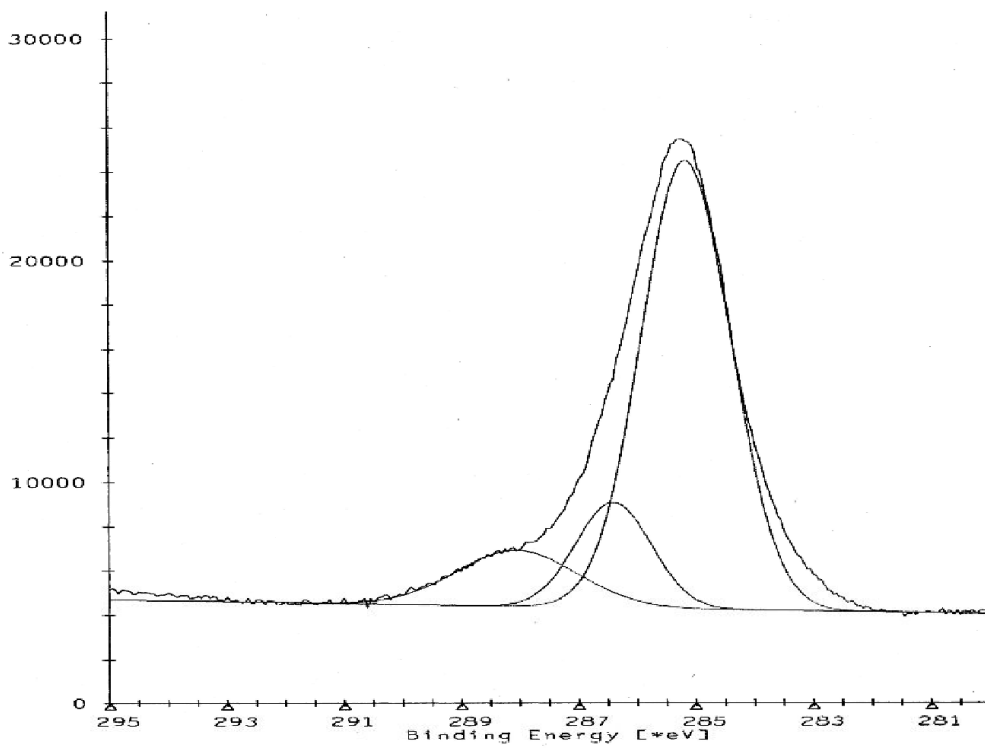


図 5.3-18 Co-カーボン薄膜の C1s スペクトル (未処理)

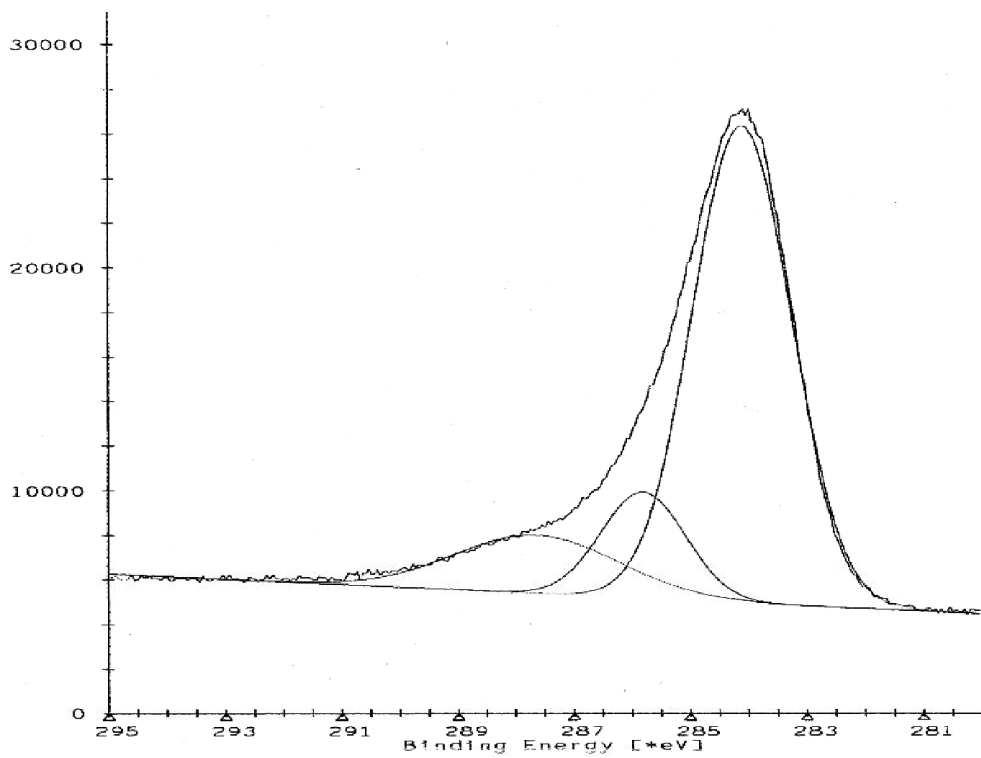


図 5.3-19 Co-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 200°C)

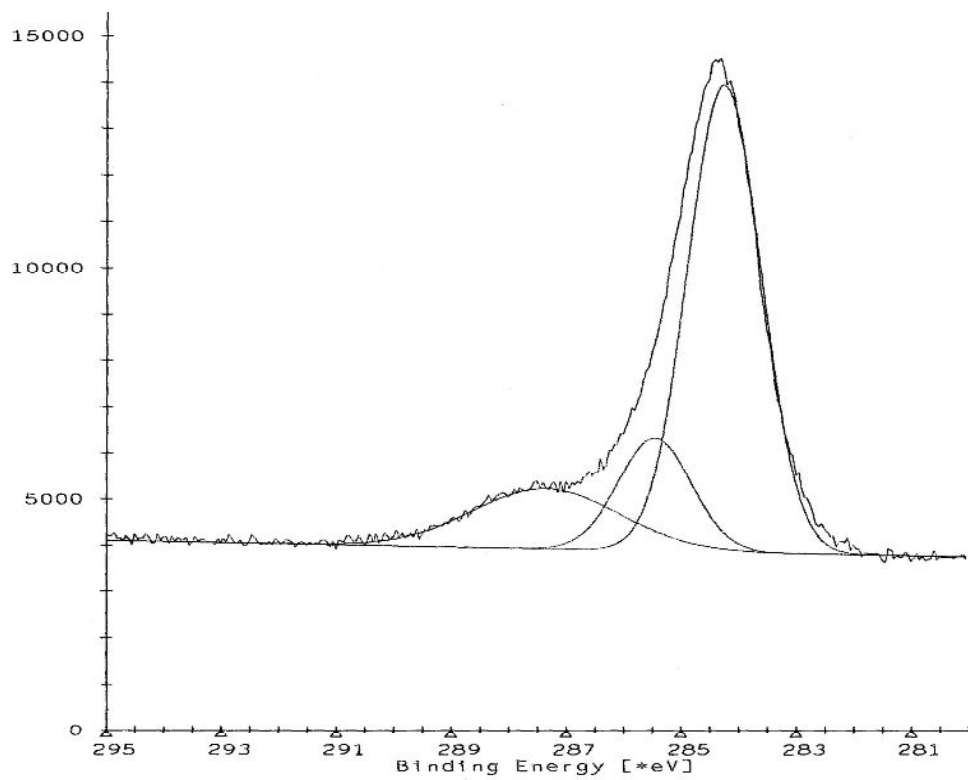


図 5.3-20 Co-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 300°C)



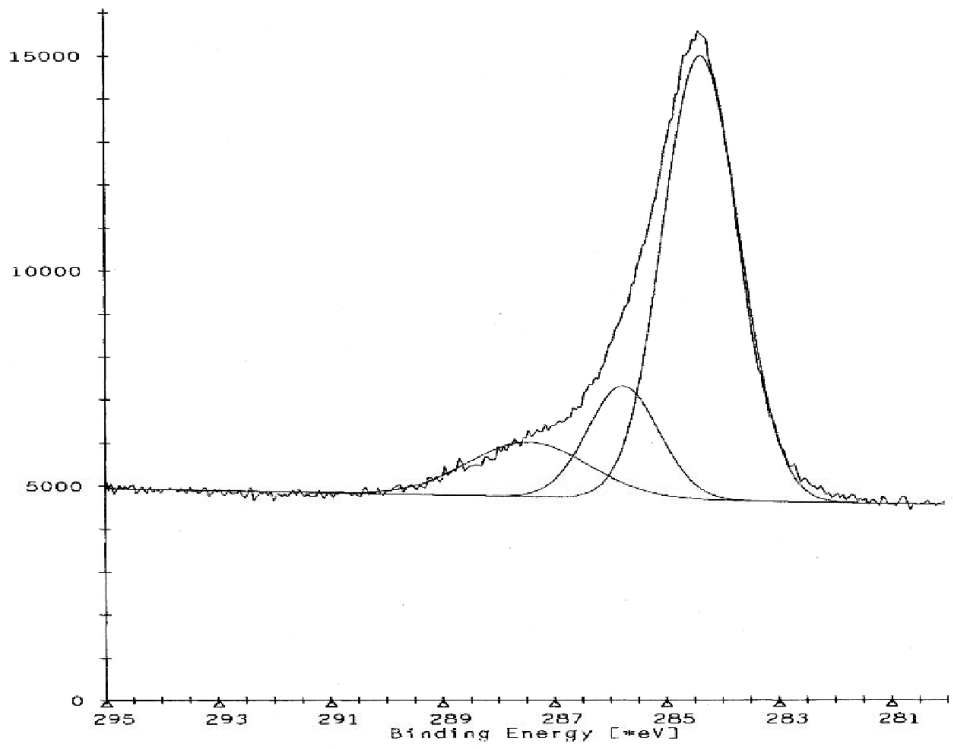


図 5.3-21 Co-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 400°C)

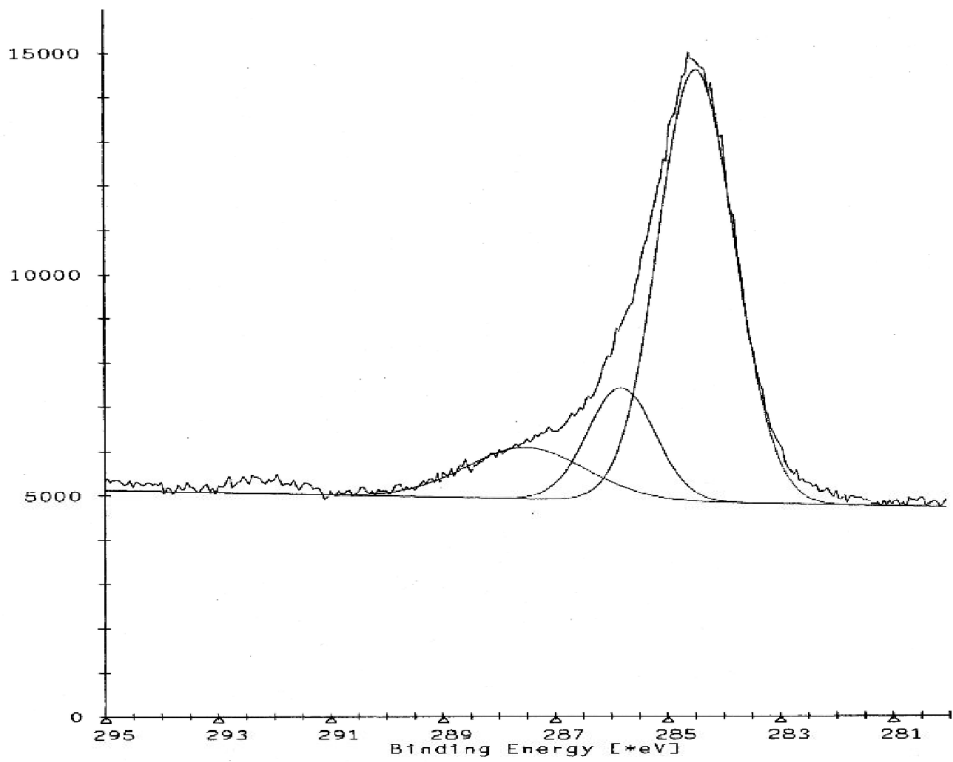


図 5.3-22 Co-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 500°C)

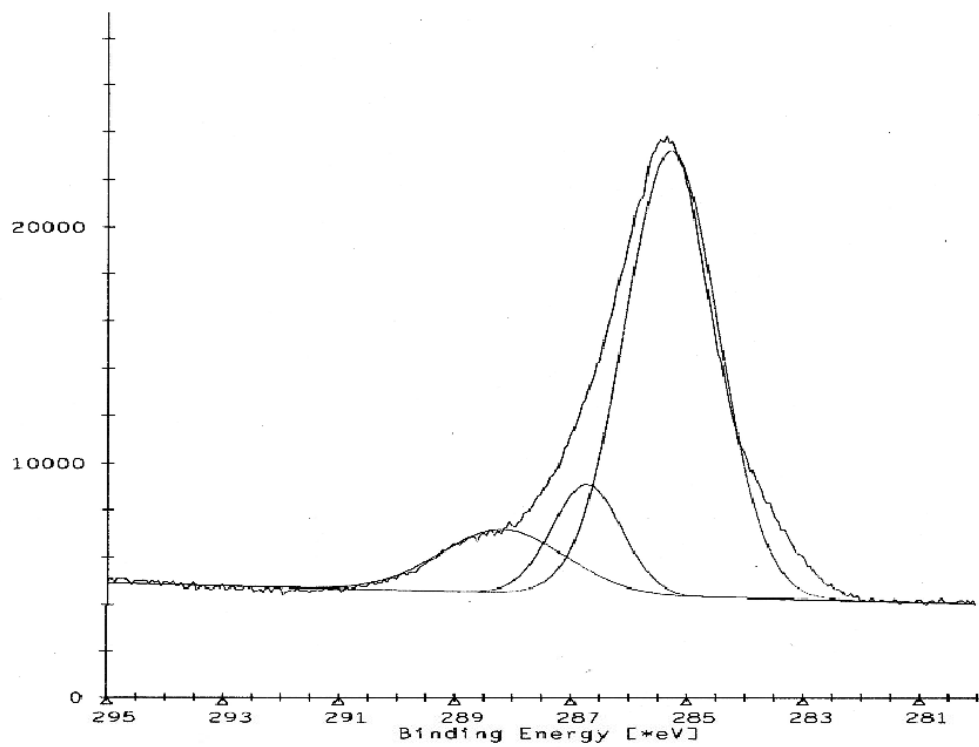


図 5.3-23 Ni-カーボン薄膜の C1s スペクトル (未処理)

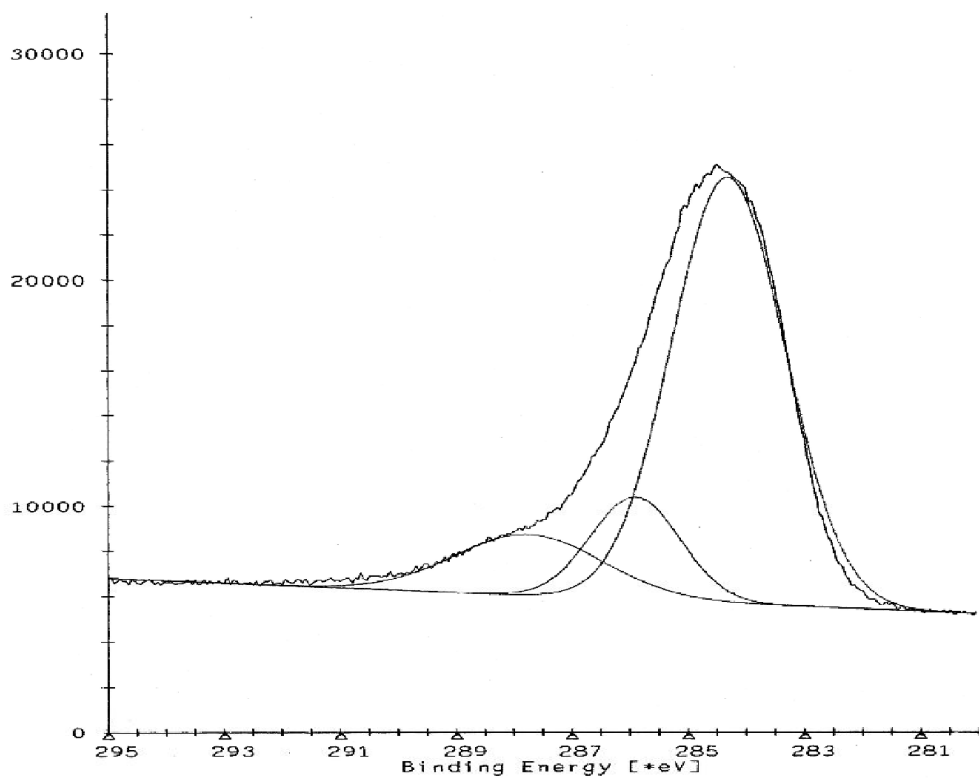


図 5.3-24 Ni-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 200°C)

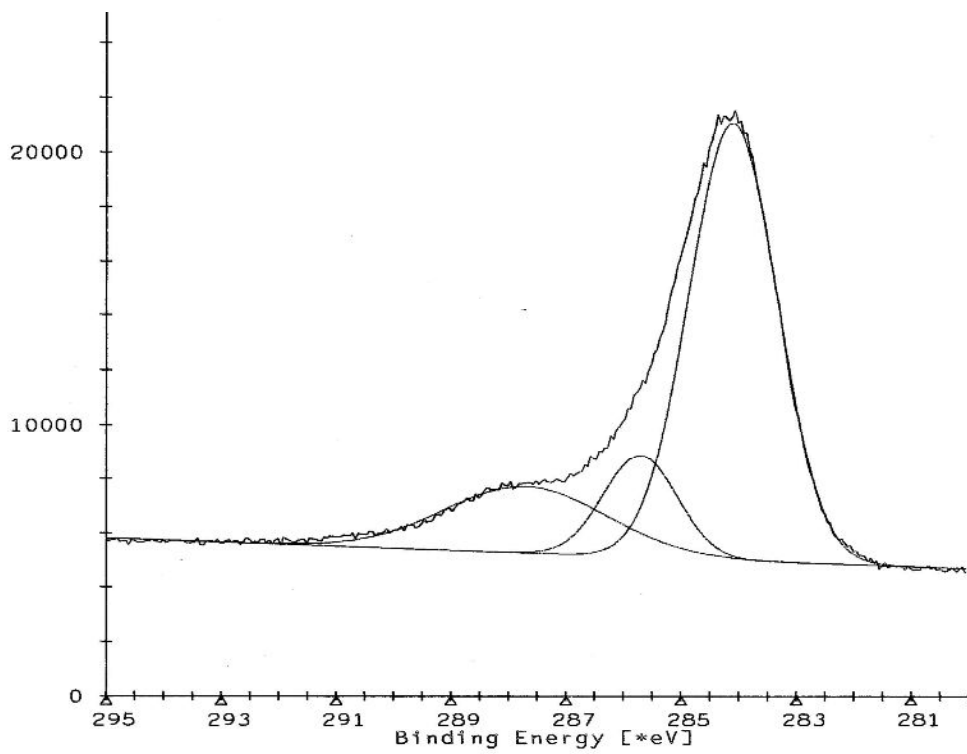


図 5.3-25 Ni-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 300°C)

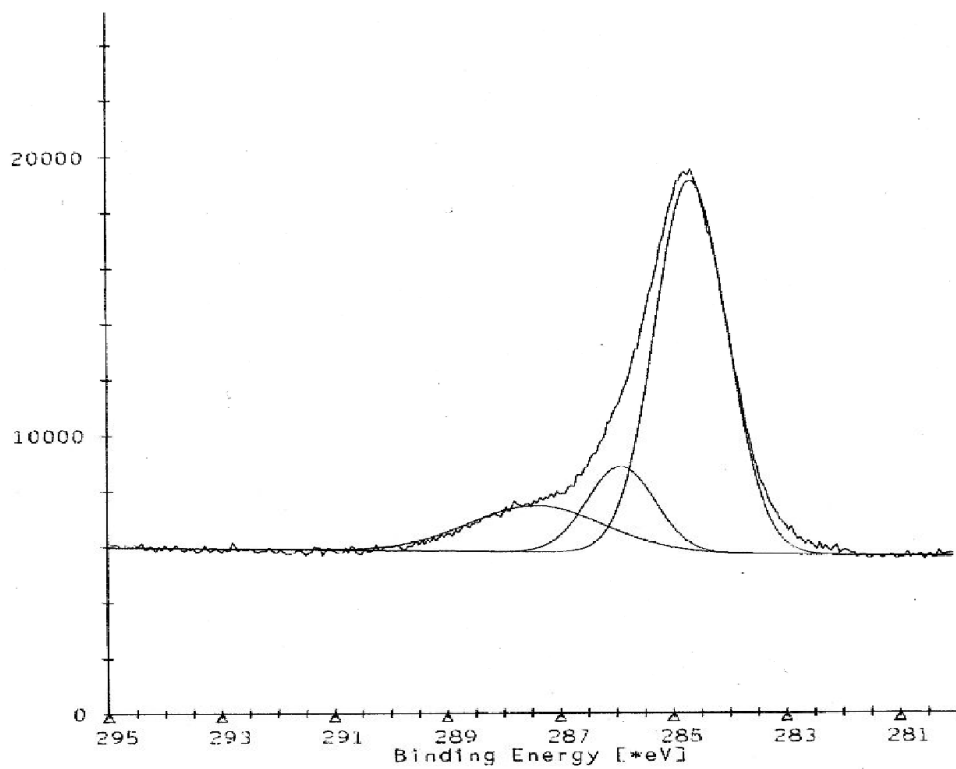


図 5.3-26 Ni-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 400°C)

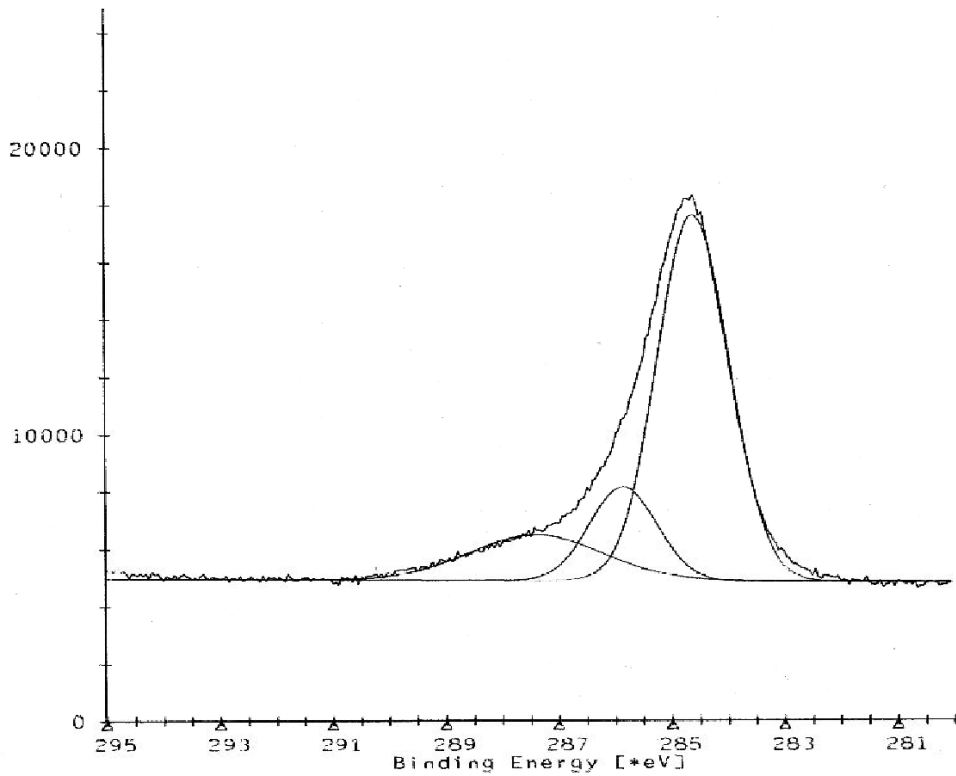


図 5.3-27 Ni-カーボン薄膜の C1s スペクトル (熱処理温度 500°C)

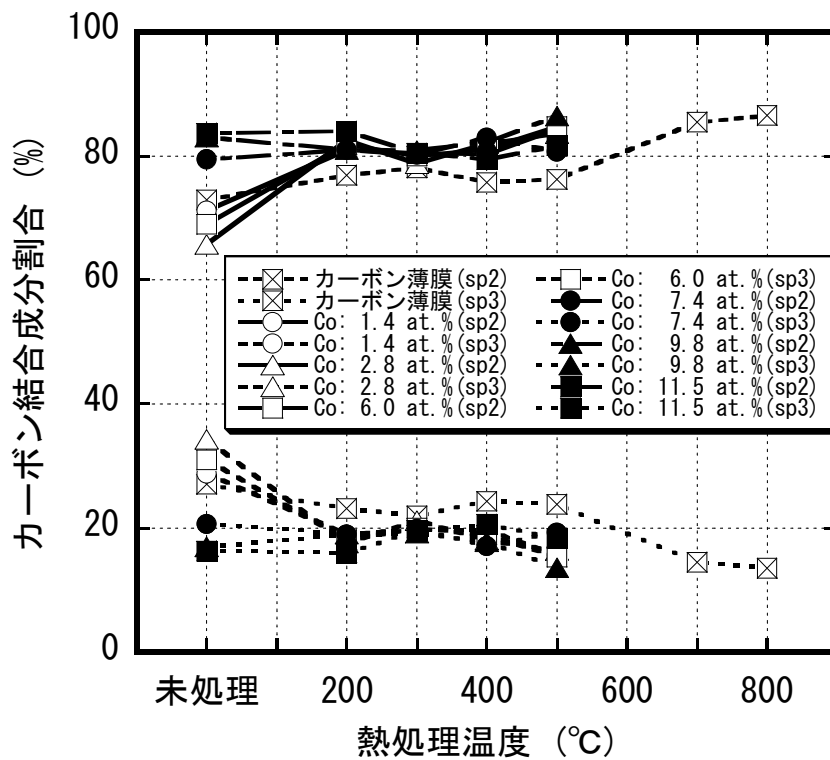


図 5.3-28 Co ドープ濃度とカーボン結合成分の関係

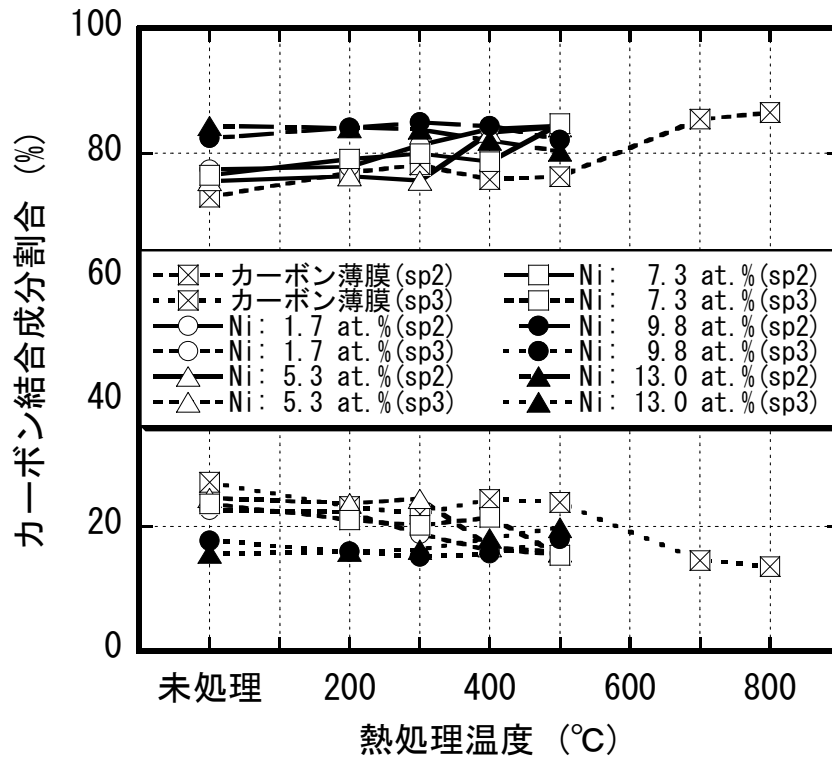


図 5.3-29 Ni ドープ濃度とカーボン結合成分の関係

### 5.3.7 熱処理による遷移金属－カーボン薄膜の WDX 分析と TEM 像の変化

ノンドープカーボン薄膜と各遷移金属－カーボン薄膜の WDX 分析結果を図 5.3-30, 図 5.3-32, 図 5.3-36 に, ノンドープカーボン薄膜と各遷移金属－カーボン薄膜の TEM 像を図 5.3-31, 図 5.3-33, 図 5.3-34, 図 5.3-35, 図 5.3-37, 図 5.3-38 に示す. WDX 分析結果において Cu を検出しているが, これは試料保持用のマイクログリッドからの寄与である. また, Si も検出しているが, これは基板のものと考えられる. ノンドープカーボン薄膜では, カーボンの層状構造の部分が観察された. この層の間隔は, 約 0.34 nm でありグラファイトの C 面 (グラフェン) に近く, これらはグラフェン構造と考えられる. このことから, 本研究で作製するカーボン薄膜は主に  $sp^2$  結合により構成され,  $sp^3$  結合がそれらをつないでいるものと考えられ, 非晶質ではなくナノ結晶の集合体という構造を持っていることがわかった. 各遷移金属－ドープカーボン薄膜の TEM 像の明部は, 金属のクラスタの集合体である. Co－カーボン薄膜では, 未処理の Co 粒子の直径サイズは約 5 nm, 熱処理温度 400 °C の Co 粒子の直径サイズは約 20 nm, 熱処理温度 500 °C の Co 粒子の直径サイズは約 20 nm であった. 熱処理温度 400 °C の Co 粒子の形状は, 熱処理による凝集過程段階にあるため, Co 粒子の形状が粗くなっているが, 熱処理温度 500 °C の Co 粒子の形状は, 熱処理による凝集が進んだ段階にあるため, はっきりとした輪郭の Co 粒子の形状が観察できたと考えられる. このことより, 熱処理による Co－カーボン薄膜の表面粗さは, 熱処理温度 400 °C では Ra, Rz の値は増加したが, 熱処理温度 500 °C では Ra, Rz の値は減少したと考えられる. Ni－カーボン薄膜では, 未処理の Ni 粒子の直径サイズは約 5 nm, 熱処理温度 400 °C の Ni 粒子の直径サイズは約 10 nm であった. Co－カーボン薄膜の薄膜中の Co 粒子の分散および凝集状態と Ni－カーボン薄膜の薄膜中の Ni 粒子の分散および凝集状態は異なっているため, 各ドープ金属によって薄膜中の金属粒子の分散および凝集状態が異なることがわかった.

このように、各遷移金属-カーボン薄膜の金属粒子は、熱処理を行うことにより、金属粒子のサイズが大きくなるため、凝集して粗大化することがわかった。熱処理に伴う薄膜の表面粗さが大きくなるのは、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が凝集して粗大化するためである。また、熱処理に伴う薄膜の比抵抗の増加は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が凝集して粗大化し、C-C結合は分断され、カーボンマトリックスの電気伝導およびドープ金属粒子間の自由電子供給の寄与が減少したためと考えられる。さらに、熱処理に伴う薄膜の摩耗特性の低下は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が凝集して粗大化することによって、C-C結合が分断されることによると考えられる。

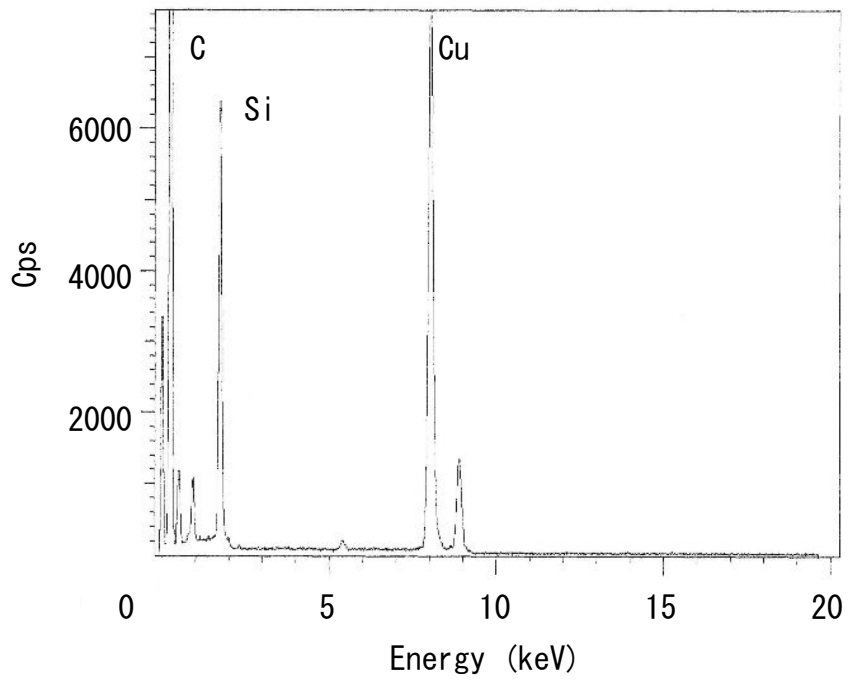


図 5.3-30 ノンドープカーボン薄膜の WDX 分析結果

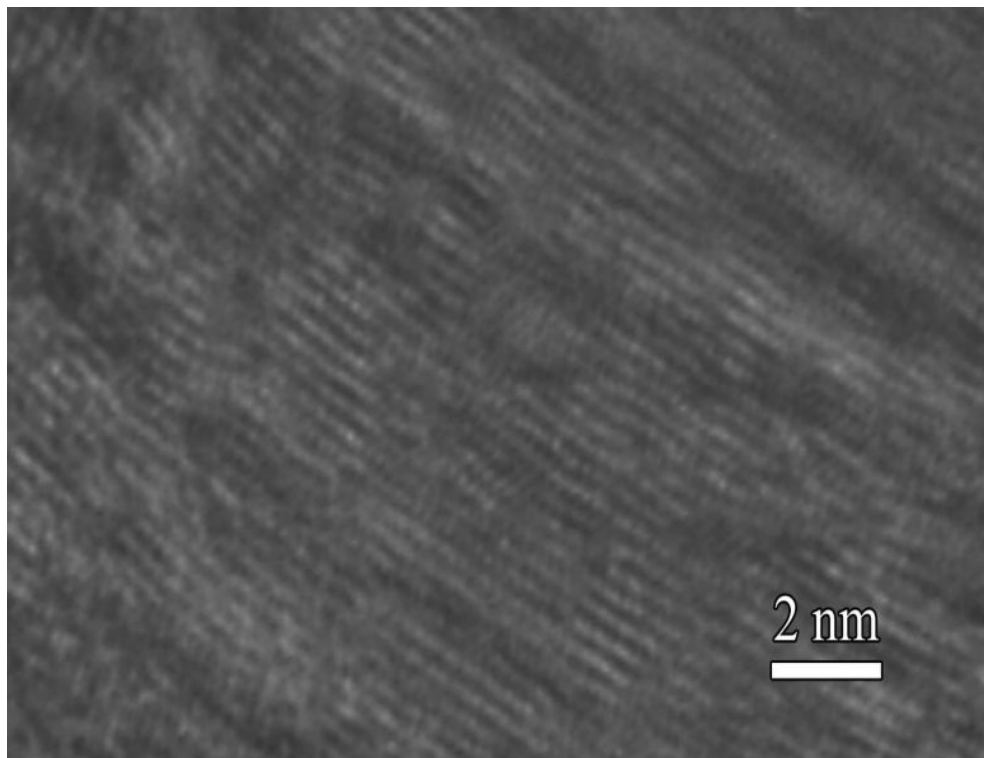


図 5.3-31 ノンドープカーボン薄膜の TEM 像



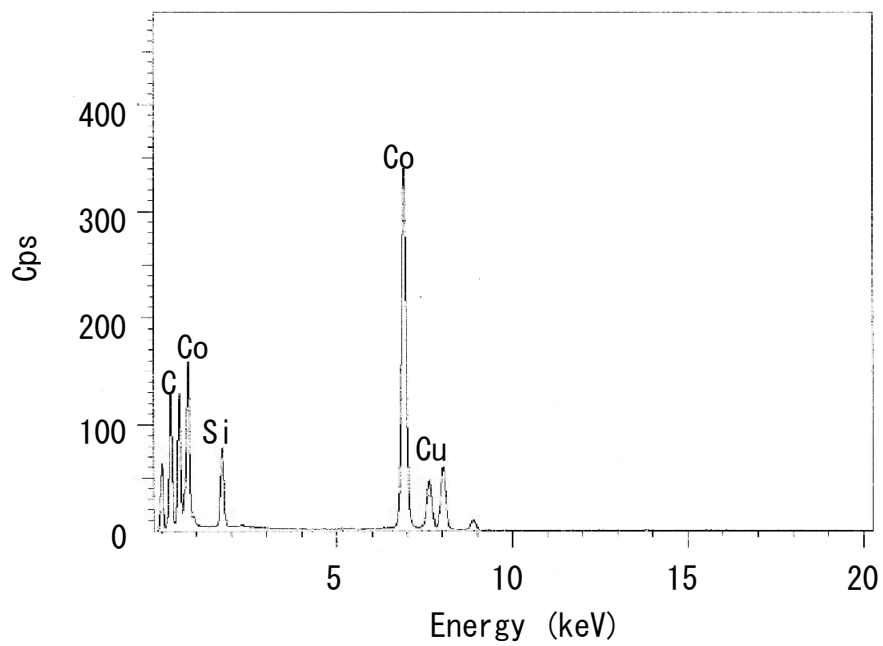


図 5.3-32 Co-カーボン薄膜の WDX 分析結果

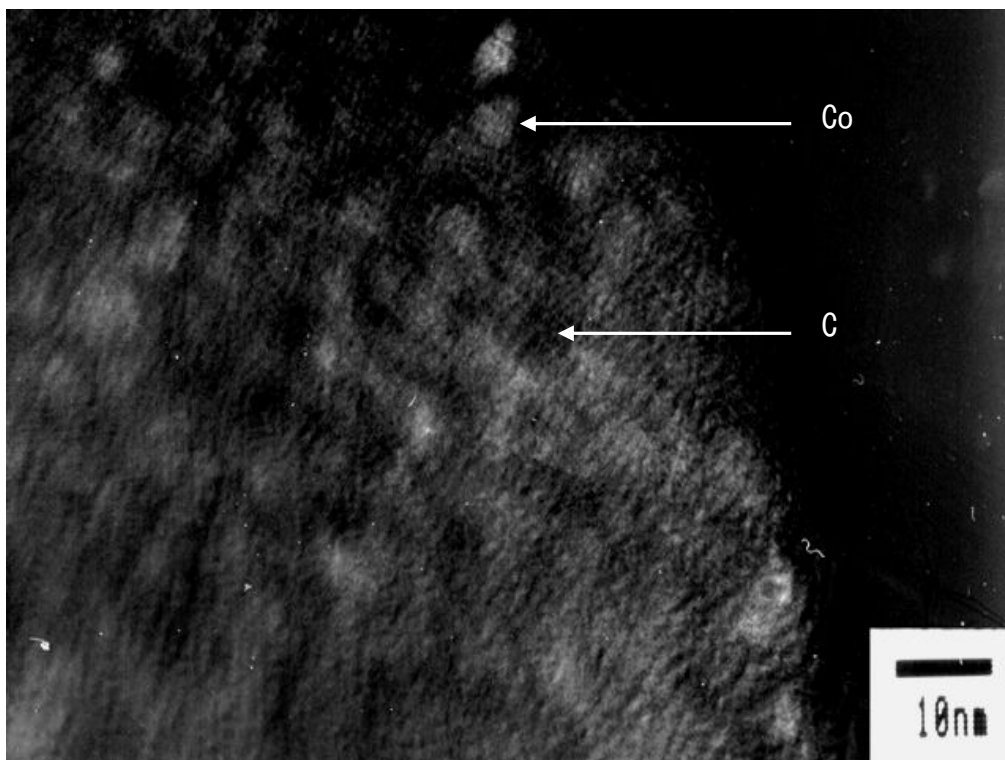


図 5.3-33 Co-カーボン薄膜の TEM 像 (未処理)

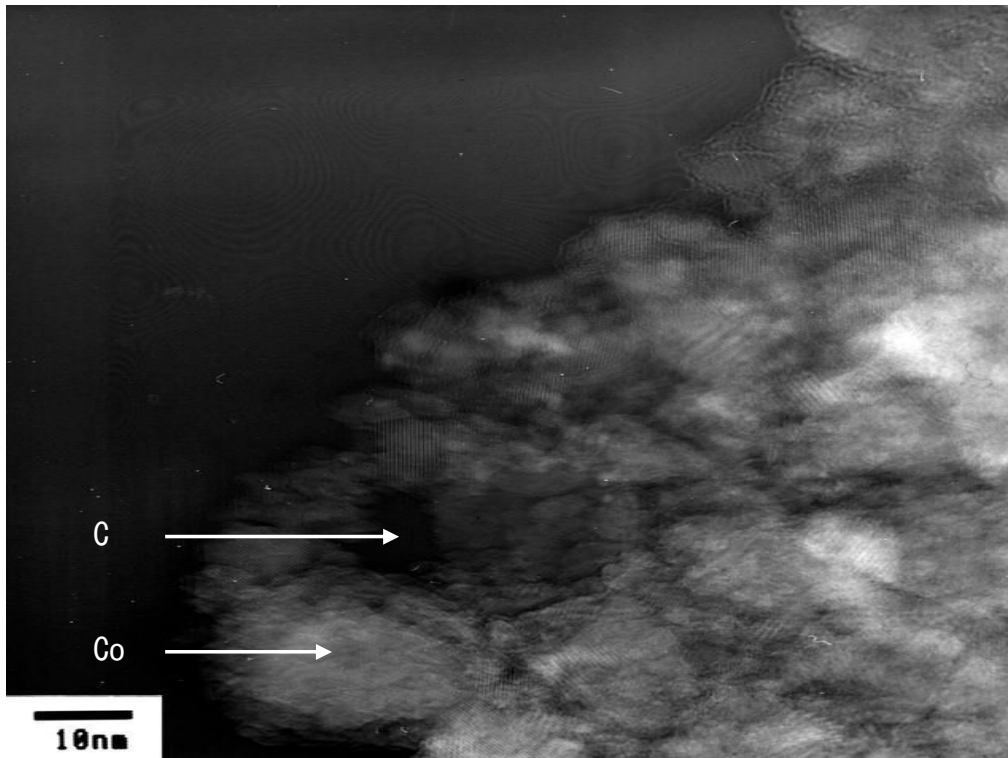


図 5.3-34 Co-カーボン薄膜の TEM 像 (熱処理温度 400 °C)

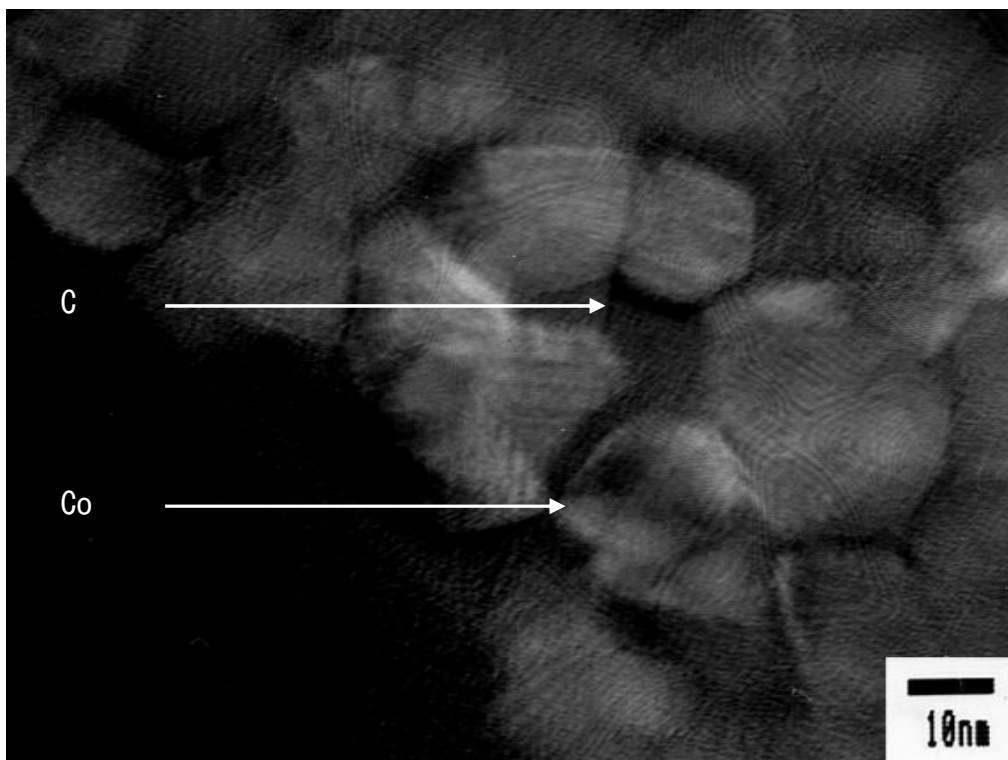


図 5.3-35 Co-カーボン薄膜の TEM 像 (熱処理温度 500 °C)

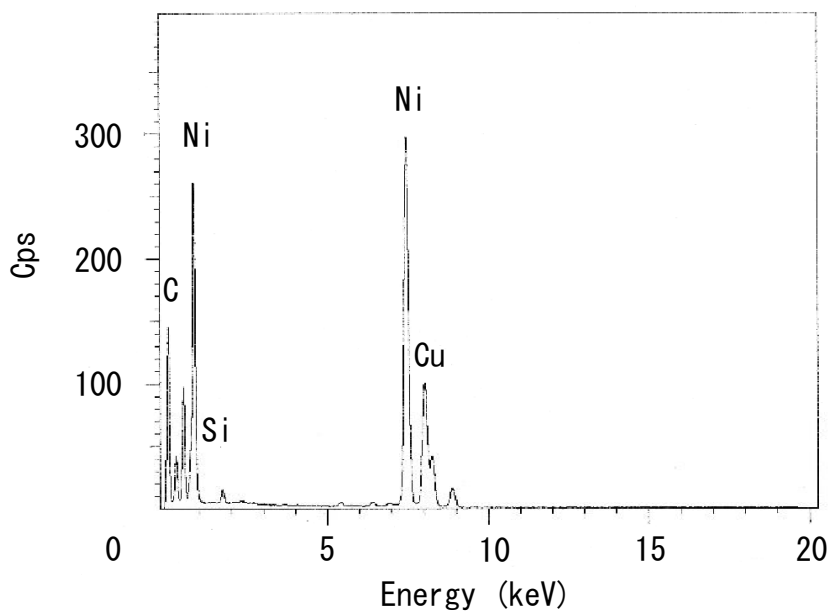


図 5.3-36 Ni-カーボン薄膜の WDX 分析結果

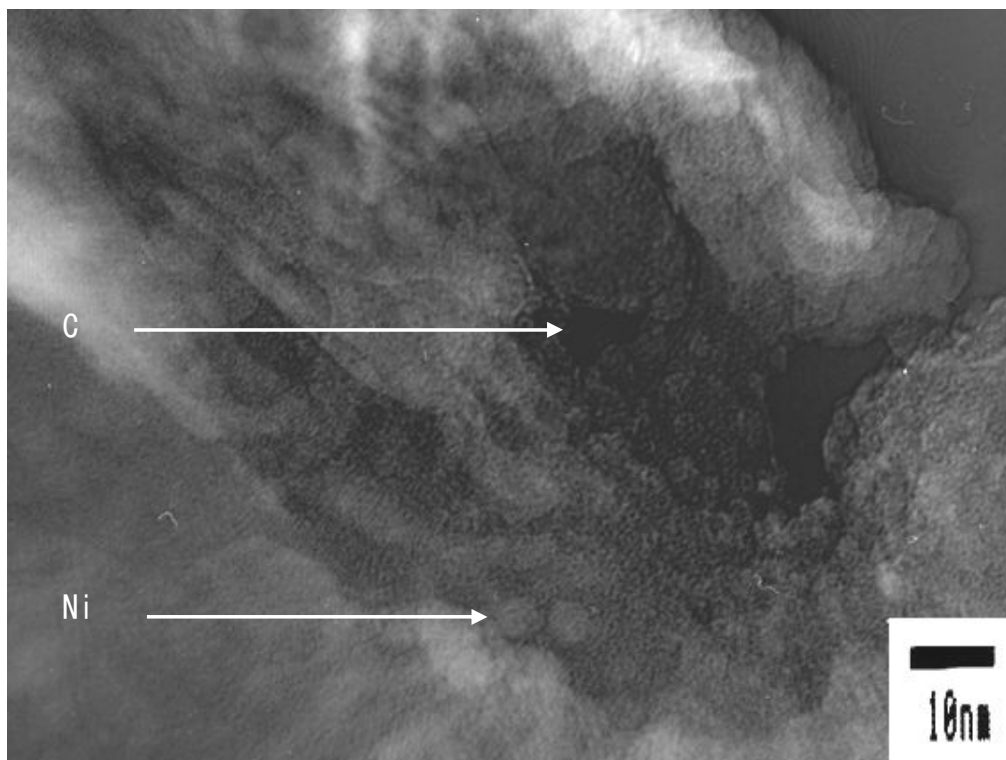


図 5.3-37 Ni-カーボン薄膜の TEM 像 (未処理)

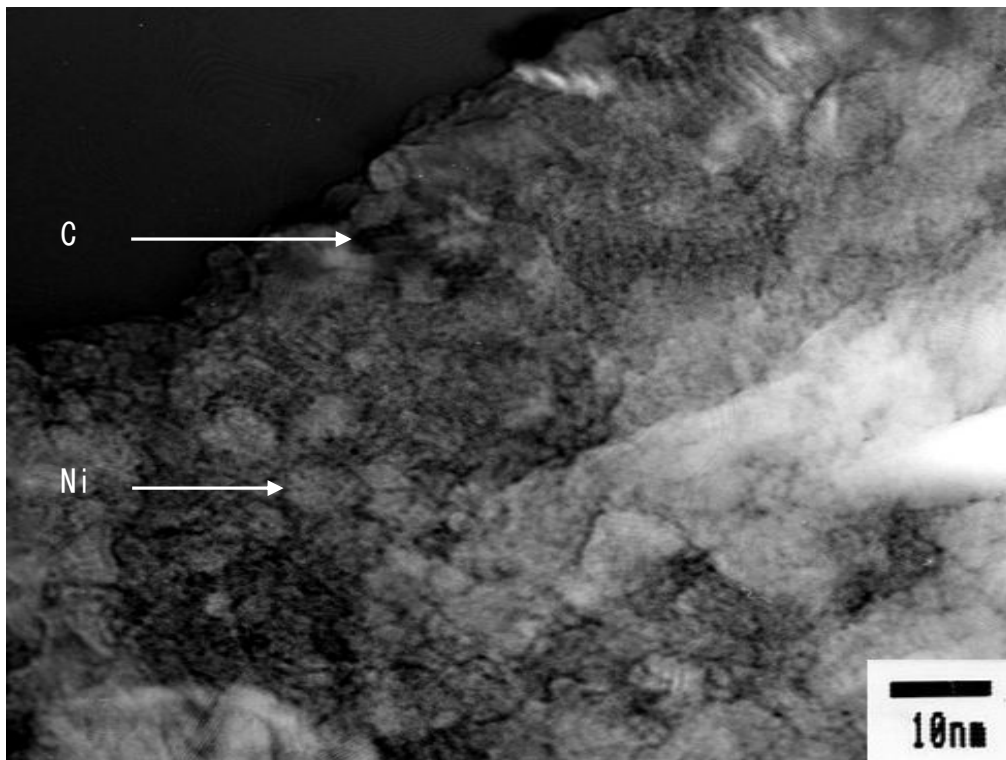


図 5.3-38 Ni-カーボン薄膜の TEM 像 (熱処理温度 400°C)

## 5.4 結 言

本研究では、遷移金属-カーボン薄膜の RF スパッタリング法により Co, Ni をドーピングしたカーボン薄膜を成膜し、薄膜のモフォロジー、電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 薄膜の成膜レートは、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。
- (2) 薄膜の表面粗さは、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化することで、薄膜の表面粗さが大きくなった。
- (3) 薄膜の比抵抗は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化することで、カーボンマトリックスの電気伝導およびドーピング金属粒子間の自由電子供給の寄与が減少し、薄膜の比抵抗が増加した。
- (4) 薄膜の摩耗特性は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化することで、C-C 結合が分断され薄膜の摩耗特性が低下した。また、ノンドーピングカーボン薄膜の摩耗特性は、熱処理温度 800 °C 以下、遷移金属-カーボン薄膜の摩耗特性は、熱処理温度 300 °C 以下の Co ドーピング濃度 11.5 at.% 以下、熱処理温度 400 °C 以下の Ni ドーピング濃度 1.7 at.% 以下が 10 GPa 以上の硬度であった。
- (5) 薄膜のカーボン結合状態解析を行った結果、本研究で作製した遷移金属-カーボン薄膜は、約 8 割の  $sp^2$  結合成分、約 2 割の  $sp^3$  結合成分および数%の割合の C-O 結合成分から構成されていることを明らかにした。また、熱処理を行うことにより、非晶質カーボンのグラファイト化が生じることで、ノンドーピングカーボン薄膜と遷移金属-カーボン薄膜の  $sp^2$  結合成分は増加し、 $sp^3$  結合成分は減少したことを明らかにした。
- (6) 薄膜の微細構造分析を行った結果、本研究で作製したカーボン薄膜は主に  $sp^2$  結合により構成され、 $sp^3$  結合がそれらをつなぎ、非晶質ではなくナノ結晶の集

合体という構造を持っていることを明らかにした。また、各遷移金属-カーボン薄膜の金属粒子は、熱処理を行うことにより、金属粒子のサイズが大きくなるため、凝集して粗大化することを明らかにし、各ドーパ金属によって薄膜中の金属粒子の分散および凝集状態が異なることを明らかにした。

以上の結果より、2種類の貴金属-カーボン薄膜の中で、ドーパ濃度 11.5 at.%以下の Co ドーパカーボン薄膜が、高成膜レート、低比抵抗、高硬度、高耐熱性の観点から、目的に適している。

## 参考文献

- [1] A. Grill ; *Wear*, 168, 143 (1993)
- [2] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita, and R. Kaneko ; *Appl. Phys. Lett.*, 80, 425 (2002)
- [3] 仲川政宏, 鈴木秀明 ; *表面技術*, No53, 11, 721 (2002)
- [4] K. Schiffmann ; *Wear*, 216, 27 (1998)
- [5] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, and S. Umemura ; *Nature*, 381, 772 (1996)
- [6] T. You, O. Niwa, Z. Chen, K. Hayashi, M. Tomita, and S. Hirono ; *Anal. Chem.*, 75, 5191 (2003)
- [7] S. Umemura, S. Misu-Matsuhashi, and S. Hirono ; *IEICE Trans. on Electronics*, E90-C, 1435 (2007)
- [8] 泉谷徹朗 ; *機械技術*, 44, 64 (1996)
- [9] 寺井良平 ; *マテリアルインテグレーション*, 18, 45 (2005)
- [10] 斉藤秀俊 ; *DLC 膜ハンドブック, エヌ・ティー・エヌ*, 131 (2006)
- [11] 金原粲 ; *薄膜の基本技術*, 東京大学出版会, 69 (1995)
- [12] 金原粲, 藤原秀夫 ; *薄膜*, 裳華房, 25 (1979)
- [13] 小林春洋 ; *スパッタ薄膜ー基礎と応用ー*, 日刊工業新聞社, 97 (1993)
- [14] B. N. Chapman ; *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching*, appendix 7 (John Wiley and Sons, Inc, New York 1980)
- [15] 高橋邦夫 ; *トライボロジスト*, 50, 793 (2005)
- [16] 表面技術協会編 ; *表面処理工学*, 日刊工業新聞社, 172 (2005)
- [17] A. Kinbara and H. Fujiwara ; *Thin Films*, 250 (Syokabo, Tokyo 1979)
- [18] 逢坂哲彌, 斎藤生 ; *表面技術*, No.40, 10, 1097 (1989)
- [19] 森田清三 ; *原子間力顕微鏡のすべて*, 工業調査会 (1995)
- [20] T. Kohno, N. Ozawa, K. Miyamoto and T. Musha ; *Appl. Opt.*, 27, 103 (1988)

- [21] 梅村茂, 廣野滋, 安藤康子, 金子礼三 ; 第 43 回トライボロジー先端講座教材, 58 (1998)
- [22] T. Miyamoto, R. Kaneko and Y. Andoh ; ASME Adv. Info. Storage Syst., 2, 11 (1991)
- [23] R. Kaneko, S. Oguchi, T. Miyamoto, Y. Andoh, and S. Miyake ; STLE Special Publication, SP-29, 31 (1990)
- [24] 金子礼三 ; ゼロ摩耗への挑戦, オーム社, 101 (1995)
- [25] S. Umemura, Y. Andoh, S. Hirono, T. Miyamoto, and R. Kaneko ; Phil. Mag., A71, 1143 (1996)
- [26] S. Umemura, Y. Andoh, S. Hirono, and R. Kaneko ; IEICE Trans. on Electronics, E81-C, 337 (1998)
- [27] 梅村茂, 廣野滋, 安藤康子, 金子礼三 ; トライボロジスト, 第 46 巻, 439 (2001)
- [28] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita, and R. Kaneko ; Appl. Phys. Lett., 80, 425 (2002)
- [29] 日本表面科学会編 ; X 線光電子分光法, 丸善, 12 (1998)
- [30] 幸田成康, 諸住正太郎 ; 透過電子鏡法, コロナ社, 2 (1974)
- [31] 前田正雄 ; 表面工学講座 I 表面の構造, 朝倉書店, 116 (1971)



## 第6章 総括

カーボン材料は、カーボン間の結合とその結晶構造に応じて、多様な機械的特性、電気的特性を示し、優れた耐熱性も示す。さらに、カーボンは他元素と組合せることによって、カーボン単体に比べてより多様な特性を示し、薄膜あるいはバルク材の形態で、様々な分野で用いられている。

本研究は、カーボン薄膜の分野において、カーボン中に貴金属および遷移金属のナノクラスタを分散させた薄膜の電気的および機械的特性、さらには、薄膜を熱処理したときの電気的および機械的特性、耐熱性を評価、考察および検討することにより、カーボン系薄膜の成膜条件と基礎的特性の関係および熱処理がカーボン薄膜の特性に及ぼす影響を明らかにし、耐熱性保護膜材料の工業的指針を与えるものである。

第1章では、硬質カーボン膜の研究の歴史的背景から、 $sp^2$ 結合リッチの結晶性カーボン膜の研究動向について示した。

第2章では、貴金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性について、第3章では、遷移金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性について検討した。これらの2つの章では、金属ドーピングによって電気伝導性や耐摩耗性に優れたカーボン薄膜を実現するため、RFスパッタ法によりSi基板上にカーボンと固溶しない貴金属のAu, Pt, Pd および遷移金属のCo, Niをドーピングしたカーボン薄膜を形成し、薄膜中の金属ドーピング濃度、成膜レート、モフォロジー、比抵抗、摩耗特性、カーボン $sp^2$ 結合成分および $sp^3$ 結合成分、微細構造などについて評価した。

その結果、薄膜の成膜レートは、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。薄膜の表面粗さは、金属ドーピング濃度の増加に伴う変化は見られなかった。薄膜の比抵抗は、金属ドーピング濃度の増加に伴い低下し、比抵抗の値は $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーであった。5種類の金属-カーボン薄膜の中で、Ptドーピング濃度30.1 at.%の薄膜の比抵抗が最も低かった。Au, Pt, Pd, Co, Ni-カーボン薄膜の摩耗特性は、それぞれ11.7 at.%, 16.2 at.%, 14.2 at.%, 11.5 at.%, および5.3 at.%以下の金属ドーピング濃度

が 10 GPa 以上の硬度であった。薄膜のカーボン結合状態解析を行った結果、本研究で作製した貴金属-カーボン薄膜は、約 8 割の  $sp^2$  結合成分、約 2 割の  $sp^3$  結合成分および数%の割合の C-O 結合成分から構成されており、金属ドーピング濃度の増加に伴いカーボン薄膜中の  $sp^2$  結合成分は増加し、 $sp^3$  結合成分は減少した。薄膜の微細構造解析を行った結果、本研究で作製したカーボン薄膜は主に  $sp^2$  結合により構成され、 $sp^3$  結合がそれらをつなぎ、非晶質ではなくナノ結晶の集合体という構造を持っていることを明らかにし、各ドーピング金属によって薄膜中の金属粒子の分散状態が異なることを明らかにした。一般的に非水素化カーボン薄膜では、薄膜中の  $sp^2$  結合成分が増加すると比抵抗は低下し、耐摩耗性は低下する。金属-カーボン薄膜において、金属ドーピング濃度の増加に伴う比抵抗と摩耗特性の低下は、薄膜中の  $sp^2$  成分が増加したためと考えられる。また、カーボン薄膜の電気伝導性は  $sp^2$  結合成分の結合状態に寄与する。金属-カーボン薄膜の場合、ドーピングされた金属粒子は自由電子を供給するが、薄膜の C-C 結合を分断すると考えられる。C-C 結合の分断は電子伝導を抑圧すると考えられる。したがって、カーボン薄膜に金属をドーピングした場合、金属ドーピング濃度の増加に比例して比抵抗を低下するとは限らない。しかし、金属-カーボン薄膜の比抵抗の低下は、金属ドーピングによる C-C 結合の分断より自由電子供給が優れていたためと考えられる。さらに、薄膜の摩耗特性は金属ドーピングによる C-C 結合の分断により劣化すると考えられる。しかし、ドーピングした金属粒子のサイズが小さい場合、摩耗特性の劣化は抑制されると考えられる。Au, Pt, Pd, Co, Ni-カーボン薄膜の金属粒子のサイズは小さかったため、それぞれ 11.7 at.%, 16.2 at.%, 14.2 at.%, 11.5 at.%, および 5.3 at.%以下の金属ドーピング濃度で、10 GPa 以上の硬度が得られたと考えられる。以上の結果より、5 種類の金属-カーボン薄膜の中で、ドーピング濃度 16.2 at.%以下の Pt ドーピングカーボン薄膜が、高成膜レート、低比抵抗、高硬度の観点から、目的に適していることを示した。

第 4 章では、貴金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性に及ぼす熱処理の影響について、第 5 章では、遷移金属-カーボン薄膜の電気的および機械的特性に及ぼ

す熱処理の影響について検討した。これらの2つの章では、金属ドーピングによって電気伝導性、耐摩耗性および耐熱性に優れたカーボン薄膜を実現するため、RFスパッタ法によりSi基板上にカーボンと固溶しない貴金属のAu, Pt, Pdおよび遷移金属のCo, Niをドーピングしたカーボン薄膜を形成し、熱処理を行い薄膜の成膜レート、モフォロジー、比抵抗、摩耗特性、カーボンsp<sup>2</sup>結合成分およびsp<sup>3</sup>結合成分、微細構造などについて評価した。

その結果、薄膜の成膜レートは、金属ドーピング濃度の増加に伴い成膜レートは増加した。薄膜の表面粗さは、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化することで、薄膜の表面粗さが大きくなった。薄膜の比抵抗は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化することで、カーボンマトリックスの電気伝導およびドーピング金属粒子間の自由電子供給の寄与が減少し、薄膜の比抵抗が増加した。薄膜の摩耗特性は、熱処理を行うことにより、薄膜中に分散していた金属粒子が熱処理によって凝集して粗大化することで、C-C結合が分断され薄膜の摩耗特性が低下した。また、ノンドーピングカーボン薄膜の摩耗特性は、熱処理温度800℃以下、遷移金属-カーボン薄膜の摩耗特性は、熱処理温度300℃以下のCoドーピング濃度11.5 at.%以下、熱処理温度400℃以下のNiドーピング濃度1.7 at.%以下が10 GPa以上の硬度であった。薄膜のカーボン結合状態解析を行った結果、本研究で作製した遷移金属-カーボン薄膜は、約8割のsp<sup>2</sup>結合成分、約2割のsp<sup>3</sup>結合成分および数%の割合のC-O結合成分から構成されていることを明らかにした。また、熱処理を行うことにより、非晶質カーボンのグラファイト化が生じることで、ノンドーピングカーボン薄膜と遷移金属-カーボン薄膜のsp<sup>2</sup>結合成分は増加し、sp<sup>3</sup>結合成分は減少したことを明らかにした。薄膜の微細構造分析を行った結果、本研究で作製したカーボン薄膜は主にsp<sup>2</sup>結合により構成され、sp<sup>3</sup>結合がそれらをつなぎ、非晶質ではなくナノ結晶の集合体という構造を持っていることを明らかにした。また、各遷移金属-カーボン薄膜の金属粒子は、熱処理を行うことにより、金属粒子のサイズが大きくなるため、凝集して粗大化するこ

とを明らかにし、各ドーピング金属によって薄膜中の金属粒子の分散および凝集状態が異なることを明らかにした。以上の結果より、5種類の金属ドーピング薄膜の中で、ドーピング濃度 11.7 at.%以下の Au-カーボン薄膜が、高成膜レート、低比抵抗、高硬度、高耐熱性の観点から、目的に適していることを示した。

高成膜レート、低比抵抗、高硬度、高耐熱性の観点から、ドーピング濃度 11.7 at.%以下の Au-カーボン薄膜が、耐熱性保護膜材料としての利用において期待できた。

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり，終始懇切なる御指導，御鞭撻を賜りました千葉工業大学 梅村茂教授に深く感謝の意を表します。

また，本論文に対し，貴重な御指導と御助言を賜りました千葉工業大学 武石洋征教授，平塚健一教授，坂本幸弘教授，徳永剛准教授に厚く御礼申し上げます。

また，本論文に対し，貴重な御指導と懇切なご教示を賜りましたエム・イー・エス・アフティ株式会社 ECR 事業部 廣野滋様に厚く御礼申し上げます。

また，本論文に対し，千葉工業大学機会サイエンス学科梅村研究室において，共に研究活動を通じて御協力いただいた博士課程 鎌田智之様ならびに修士課程および卒業研究生の学生に心より感謝の意を表します。

そして，本論文を遂行するにあたり，御理解と御協力を賜りました学校法人日栄学園 日本自動車大学校 理事長 矢部明様ならびに教職員の先生方に厚く御礼申し上げます。

平成 23 年 3 月

矢 部 光 範

## 本研究に関する研究業績

### 本論文に関して発表した論文

- (1) Electrical and Mechanical Characteristics of Au-, Pt-, and Pd-Doped Carbon Thin Films

Mitsunori YABE, Shigeru UMEMURA, and Shigeru HIRONO

IEICE TRANSACTIONS on Electronics, Vol.E93-C, No.4 (APRIL.2010)

P. 527~P. 530

- (2) Electrical and Mechanical Characteristics of Co-Doped and Ni-Doped Carbon Thin Films

Mitsunori YABE, Shigeru UMEMURA, and Shigeru HIRONO

表面技術 Vol.61, No.5 (MAY.2010) P. 379~P. 383

- (3) Deposition of Pt- and Co-doped carbon thin films and their electrical and mechanical characteristics

Mitsunori Yabe, Shigeru Umemura, and Shigeru Hirono

Journal of the Materials Science Society of Japan, Vol.47, No.2 (APRIL.2010)

P. 76~P. 81

- (4) 貴金属ドーパカーボン薄膜の電氣的・機械的性質

梅村 茂, 上坂 勇, 矢部 光範, 廣野 滋

千葉工業大学研究報告 理工編 Vol.52, No.25 (MAY.2005) P. 3~P. 6

## 本論文に関するの講演会での口頭発表

- (1) 金-カーボン系薄膜の電氣的・機械的性質に及ぼす熱処理の影響

矢部 光範, 国分 陽太, 藤井 夏美, 梅村 茂, 廣野 滋

表面技術協会 第 118 回講演大会, 2C-15, 143, (9/1-9/3, 2008, 東大阪市, 日本)

- (2) 白金-カーボン系薄膜の電氣的・機械的性質に及ぼす熱処理の影響

矢部 光範, 藤田 右馬, 山浦 司, 梅村 茂, 廣野 滋

表面技術協会 第 116 回講演大会, 19C-7, 162, (9/18-9/19, 2007, 長崎市, 日本)

- (3) Electrical and tribological characteristics of Co- and Ni-doped carbon thin films

Mitsunori Yabe, Shigeru Umemura, Shigeru Hirono

ASIATRIB 2006 KANAZAWA, JAPAN, The Third Asia International  
Conference on Tribology, T7-330, 122 (10/16-10/19, 2006, 金沢市, 日本)

- (4) 遷移金属-カーボン薄膜の機械的・電氣的性質

矢部 光範, 岡崎 功, 三浦 雄祐, 梅村 茂, 廣野 滋

トライボロジー学会 トライボロジー会議 2004 秋 鳥取, 2C13, 303  
(11/10-11/12, 2004, 鳥取市, 日本)

- (5) 遷移金属ドーパカーボン薄膜の電氣的・機械的性質

矢部 光範, 岡崎 功, 小野 剛雄, 三浦 雄祐, 上坂 勇, 梅村 茂, 廣野 滋

電子情報通信学会 2003 年度機構デバイス研究会 EMD-2003-91, 25  
(12/19, 2003, 東京, 日本)

(6) 遷移金属ドーパカーボン薄膜の電氣的・機械的性質

矢部 光範

第 4 回 千葉工業大学 学生研究発表会, PS-38 (11/15, 2003, 習志野市, 日本)

(7) 遷移金属ドーパカーボン薄膜の電氣的・機械的性質

矢部 光範, 小畑 大志, 上坂 勇, 松橋 伸介, 梅村 茂, 廣野 滋, 金子 礼三  
表面技術協会 第 108 回講演大会, 17D-1, 181,  
(9/17-9/19, 2002, 宇都宮市, 日本)



## その他の口頭発表

(1) 金-カーボン系薄膜の摩擦特性

松本 宏, 鎌田 智之, 梅村 茂, 矢部 光範, 廣野 滋, 丹羽 修

表面技術協会 第 120 回講演大会, 17D-28, (9/17-9/18, 2009, 千葉市, 日本)

(2) スパッタカーボン薄膜の FFM による摩耗特性の評価

河瀬 弘和, 鎌田 智之, 矢部 光範, 有坂 紀男, 梅村 茂, 廣野 滋

表面技術協会 第 115 回講演大会, 7C-28, 207, (3/7-3/9, 2006, 東京, 日本)

(3) 金, 銀-カーボン系薄膜の成膜と電氣的・機械的性質の研究

有坂 紀男, 上坂 勇, 矢部 光範, 梅村 茂, 廣野 滋

表面技術協会 第 111 回講演大会, 14E-27, 290,

(3/14-3/16, 2005, 習志野市, 日本)