

## 研究課題別評価

1 研究課題名: 電子線リソグラフィーによる炭素系ハイブリッド構造膜の創製と高機能化

2 研究者氏名: 岩村栄治

3 研究のねらい:

本研究では a-C をベースにナノグラファイト、カーボンオニオン、CNT などをハイブリッド／ナノコンポジット薄膜化した材料システムを提供することにより、次世代機能デバイス等への応用を促進し、工業的発展への貢献を最終的なゴールと考えた。すなわち炭素薄膜の秩序／無秩序構造制御による三次元的なハイブリッド／ナノコンポジット化と、新たな薄膜材料設計および形成プロセスの基礎を構築することを目標とした。具体的には、比較的低温で容易に形成できる a-C 薄膜形成と、電子シャワーによる低エネルギー付与という新しいプロセスの組み合わせによる微細構造改質を着想して、低温かつ簡便なる手法で薄膜形状のハイブリッドカーボンを実現することを試みた。a-C 膜は広範囲の密度におよぶ準安定構造が比較的容易に制御でき、さらに各種の第二、第三元素のドーピングも比較的容易である。一方、電子線照射プロセスでは、照射パラメータ(電子のエネルギー(加速電圧)、照射率および照射時間)をそれぞれ独立かつ精密に制御でき、低エネルギー電子線を用いることで照射欠陥の導入を最小限として、さらに、エネルギー吸収が照射物質の密度に依存することを利用したパターン形成が期待できる。このプロセスを利用して、触媒金属や炭素間結合の励起を利用した a-C のネットワーク再構成(秩序化)機構と電子線照射効果を明らかにして、さらに金属マスク等を用いた電子線リソグラフィーによって、アモルファス構造とナノオーダーの秩序化構造を持ったハイブリッド構造膜を形成できると考えた。そして、この新たなハイブリッド構造の配列、周期性や異方性と特性の相関関係を定量化し、構成ユニットの物性差や次元性と構造異方性を応用した高機能薄膜を開発することを目指した。

4 研究成果:

### 低エネルギー電子線照射プロセス

本研究では、ハイブリッド・ナノコンポジット化技術として、構造変化の起点となる要因を意図的に導入したアモルファス膜形成と、低エネルギー電子線によるエネルギー付与をおこなう後処理からなる、これまでにない薄膜の構造改質プロセスを構築し、低温かつ簡便なプロセスでハイブリッドカーボンが形成できることを実証した。特に、この電子線照射プロセスは、50keV 以下の電子エネルギー、減圧および大気圧の雰囲気ガス中での照射、シャワー状の一括照射、低二次放射線発生、さらに被照射体の密度変化を利用したエネルギー吸収の違いを利用した局所的なエネルギー付与、などの特徴を持ち、低温・簡便システムでの急速加熱冷却ツールとして、薄膜の構造改質プロセスにおいて有用であることを示した。すなわち、このプロセスでは、最大の加熱条件でも、飽和温度は約 450K にとどまり、さらに試料ステージ温度は約 310K 程度で、炭素膜構造の改質が実現された。ドーズ量は  $6.0 \times 10^{11} \text{sec}^{-1} \text{mm}^{-2}$  であり、透過電子顕微鏡において、通常の観察モードにおける電子ビームや、局所照射によるカーボンオニオン形成が報告されている電子ビームの  $10^{18} \sim 10^{19} \text{sec}^{-1} \text{mm}^{-2}$  に比べ非常に小さい。よって、はじき出し効果、電子間相互作用、加熱効果の3つが主に挙げられる電子線照射効果において、後述するグラファイト状構造形成では、主に Si 基板表面でのエネルギー吸収による加熱効果が支配的要因と推定された。一方、照射エネルギーが非常に小さく、照射率も小さいので 10sec~40ksec の照射時間ではフルエンスも十分に小さく、dpa  $\ll 10^{-6}$  と推定され、電子線照射によるはじき出し効果は無視できる。電子間相互作用の影響、すなわち電子励起による構造変化を実験的に検証するのは非常に困難であるが、比較的低温、さらには、グラファイトクラスターのサイズ増加と、電気的・光学的特性変化等が、数秒から数分の照射で認められたことから、短範囲領域の構造改質には影響を与えている可能性

は高いことが確認された。さらに、比較的低密度で、適当な異方性を持った a-C ネットワークでは、この電子的な相互作用により秩序化範囲が拡大すると考えられた。

#### ダイナミックな構造変化を利用したハイブリッド構造

Fe、Co、Ni はグラファイト化を促進させる元素として知られ、CNT の合成においても触媒粒子として用いられている。本研究でもこれらの元素を同時スパッタにより薄膜に添加し、低エネルギー電子線照射による低温でのアモルファスからグラファイト化への構造改質の起点となることを実証した。構造秩序化過程は、例えば Fe 添加の場合、

- (1) 電子線照射前:約 1nm 径の amorphous-Fe 粒子が a-C 中に均一分布
- (2) a-Fe 粒が凝集、fcc-Fe に結晶化、結晶粒の孤立化
- (3) fcc-Fe 微結晶の粒成長(界面反応律速によるオストワルド成長)
- (4) 第一段階のグラファイト化: fcc-Fe 結晶粒の周縁にオニオン状構造形成
- (5) 第二段階のグラファイト化: Fe が拡散消失した領域にプレート状構造形成

であり、球殻状に積層したオニオン状と、プレート状の二種類のグラファイト構造が、ダイナミックな膜構造の二段階にわたるプロセスを経て形成されることを明らかにした。オニオン状構造は粒成長過程で収縮していく添加金属結晶粒の周囲にグラファイト構造が順次内側に向かって形成していく。プレート状構造は、添加金属元素の拡散消失によって形成された比較的低密度の a-C 領域において、金属微粒子の存在とは直接無関係に、最初にせいぜい 1~2nm 程度の微細なグラファイトの基本構造ユニット(BSU:Basic structure unit)が形成され、さらにその集合体がナノテクスチャーを形成した後に、互いに連結してユニットサイズを拡大し、プレート状に成長していくものと考えられた。このような構造変化の結果、a-C 膜から、3つの構造、すなわち、面内相関距離が <2nm のクラスタリングの進んだ a-C マトリックス、面内相関距離が 2~5nm のオニオン状構造やナノグラファイト構造、面内相関距離が >10nm のプレート状構造、を含むナノハイブリッド構造膜へ改質できることを見出した。

本研究で明確なオニオン状構造やプレート状構造が観察されたのは Fe、Co、Ni だけであった。Cu、Au、W などでは粒成長とグラファイトクラスターの形成は認められたが、明確なグラファイト化にはいたっていない。CNT では炭化物をプリカーサーとする形成機構が提案されているが、本研究の場合はいずれに添加元素でも、グラファイト化がおこる薄膜内部では炭素化合物の形成は認められず、微結晶粒周縁部での炭化もしくは炭素との相互作用の増加は、必ずしもグラファイト化を促進しないことを見出された。一方、観察されたオニオン状構造では内殻のc面間隔で約 20% の格子収縮が認められ、内部での圧縮応力の増加が示唆された。グラファイト構造のスティフネスの大きな異方性は、応力方向へのc面の配向を促進すると考えられる。よって、金属微結晶粒の界面におけるグラファイト化には、金属結晶界面での炭素原子のエネルギー的な安定と、収縮する結晶粒のラジアル方向の応力発生の相乗効果が重要な役割を果たしていると推測された。プレート状グラファイト構造形成は、Fe 添加の場合に顕著であり、Co や Ni 添加の場合には、BSU のナノテクスチャーの形成自体がほとんど認められなかった。a-C 中の拡散は Fe、Co、Ni の順に拡散しにくくなると推定され、Fe の場合には、Kirkendall 効果による低密度の a-C 構造の形成が顕著であることから、BSU 形成においては低密度構造の存在と、さらにテクスチャー化では膜表面への異方的な金属元素の拡散が重要な要因であると推測された。

ここで得られた、アモルファスからのグラファイト化に関する知見をもとに、 $10^{13} \sim 10^{17} / \text{cm}^2$  の Fe 原子を分布領域を制御してイオン注入し、低エネルギー電子線照射処理によってアモルファス領域/グラファイト状構造領域からなる、格子状のパターン形成をおこない、任意のパターン転写が可能であることを実証した。このようなダイナミックな膜構造の変化を利用した薄膜の構造改質とパターン形成はこれまで例がなく、カーボン膜だけでなく、さまざまな薄膜材料の構造と機能制御に活用できると期待される。

### コラム-コラム間構造を利用したナノネットワーク状コンポジット構造

本研究では、これまで構造的にはほとんど検討されていないアモルファス膜のコラム構造におけるコラム間の低密度領域に注目し、この領域が電子線照射によりナノグラファイトに構造改質でき、擬周期性をもったハイブリッドカーボン化できることを実証した。コラム構造(もしくはファイバー構造)は、アモルファス薄膜においては低密度領域に囲まれた、比較的高密度の領域として特徴付けられる。物理的気相成長により形成される薄膜に一般的に観察されるこの構造を利用して、電子線照射により、特にコラム間領域の構造の顕著な秩序化がおこることを見出した。すなわち、電子線照射前の膜構造では、zero-loss スペクトルの比較からコラム領域(密度約  $1.8\text{g}/\text{cm}^3$  程度)に比べ、コラム間領域の原子密度は約 12%低いと推定された。さらに、 $\pi + \sigma$  プラズモンエネルギー  $E_p^{\pi + \sigma}$  はコラム領域が 23eV であるのに対して、コラム間領域は約 16eV であり、単純な Drude モデルから価電子密度は約 30%低いと推定された。電子線照射後によって、原子密度はコラム領域に比べ 5%程度高くなった。さらに  $E_p^{\pi + \sigma}$  は 24eV に増加し、コラム領域に比べ約 1eV 高くなった。ラマンプロファイルの変化から、照射前の面内相関距離は 1nm 程度であったが、照射後には約 2nm の面内相関距離を持ったややクラスター化した構造を含むアモルファス相と、約 16nm の面内相関距離を持ったナノグラファイト化した構造を含む相の二相化することを見出した。この構造変化は TEM 像におけるコントラスト反転に顕著に現れ、コラム間領域におけるグラファイト化を反映し、さらに、コラム間領域の幅がせいぜい 10nm であることから、ナノグラファイト構造は c 面がコラムに沿って膜厚方向に配向しているものと推測された。この構造変化は 1~2 分の低エネルギー電子線照射によっても起こることが、ラマン分光測定により確認された。さらには 10 秒程度の短時間照射によって、グラファイト化に起因すると考えられる可視光や赤外光透過性などの光学特性の変化が認められることから、電子線照射による励起が BSU 端部における構造秩序化を促進した結果と考えている。

### ハイブリッド・ナノコンポジット化による新機能発現

ハイブリッド構造化の結果として特に興味深い特性を、コラム/コラム間構造を利用したカーボン薄膜の機械的特性において見出した。トライボインデント( Hysitron 社製)を用い、電子線照射前後で機械的特性と耐摩耗性を評価した結果、マクロな硬度はほとんど変化しないにもかかわらず、特性摩耗因子  $W_s = V/WL$ :  $V$ =摩耗体積、 $W$ =荷重、 $L$ =総スキャン長さ、で評価すると、電子線照射後の試料は  $W_s = 1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  であり、電子線照射前に対して 100 倍、比較サンプルとした塑性変形硬度 14GPa の一般的なスパッタ a-C 膜に対しては 10 倍改善することを見出した。照射前の試料は弾性係数が約 15GPa、塑性変形硬度 1.58GPa であり、いわゆるグラッシーカーボンと同程度の軟質性であり、一方、高い耐摩耗性を示す電子線照射後のサンプルでは、機械的特性はほとんど改善しておらず、弾性係数 20.9GPa、塑性変形硬度 2.28GPa であり依然として非常に軟質であった。しかし、この膜は、荷重  $10 \mu\text{N}$  でスキャンした場合に 20 サイクルでも摩耗が認められず、50 サイクルでようやく約 1.5nm の摩耗が検出された。これは約 20 サイクルでようやく 1 原子層摩耗することに相当し、超硬質の c-BN 薄膜を同じ荷重でスキャンした場合の摩耗量に匹敵した。すなわち、構造改質されたハイブリッド構造膜ではマクロな薄膜強度は非常に軟質でありながら、マイクロトライボロジーにおいて非常に高い耐摩耗性を示していることになる。この耐摩耗性の物理的なイメージは明確ではないが、走査プローブ顕微鏡によるナノ領域での粘弾性測定をおこなった結果、電子線照射による構造改質により、コラム間領域にナノグラファイトが形成されたことで、このコラム間のナノ領域の硬度が大幅に改善して、実質的にコラム領域に対して逆転して硬質化もしくは高い弾性回復率を持つことになり、耐摩耗性の大幅な改善に寄与したと示唆された。一般的に、硬質コーティング膜では高耐摩耗性=高硬度であることが追及されている。これは高硬度化と同時に発生する高い応力と、低い靱性という問題を生じ、実用上大きな課題となっている。本研究で得られたようなハイブリッド構造によるナノコンポジット化というアプローチにより、低硬度であるが弾性的で高い耐摩耗性が付与できることは、従来の課題に対して新たな解

決法を与えると期待される。

#### 5 自己評価:

構造変化を促進する要素を作りこんだ薄膜を出発材料として、低エネルギー電子線照射を利用した新しい構造改質プロセスにより、アモルファスマトリックスとナノグラファイト構造からなるハイブリッドカーボン構造薄膜を実現した。さらに金属イオン注入および金属マスクによるリソグラフィと組み合わせることで、アモルファスマトリックスにナノグラファイト状構造の領域が任意のパターンの転写できることを示し、当初の着想を狙い通りに実証することができた。一方で、ハイブリッド構造の配列、周期性や異方性と特性の相関関係を定量化することや、構造の配列や周期性制御による高機能化への取り組みは不十分で、宿題を残した。しかし、機械的特性だけでなく、光学的、電気的特性においても、構成ユニットの物性差や構造異方性に基づく特性の発現を見出すことができ、高機能化の端緒はつかめた。特に機械的特性においては、マクロには軟質でありながら超高耐摩耗性という、ハイブリッド化による新規な特性発現を見出した。この従来にはない材料設計のアプローチは、早速ハードコーティング分野において実用的な開発への展開が期待できる。今後は様々なアプリケーションに対して本技術の実用展開を試みたい。また、この研究で構築したプロセスは低温・簡便なハイブリッド・ナノコンポジット薄膜の構造制御技術として、炭素系材料にかぎらず様々な材料において応用できると考えている。

#### 6 研究総括の見解:

アモルファス炭素薄膜に低エネルギー電子線照射を行うことで、ナノグラファイト、カーボンオノン、CNT などの構造を持つハイブリッド／ナノコンポジット薄膜材料を作成する目的の研究である。構造制御に適したアモルファス膜を比較的低温で容易に形成できる方法を確立するとともに、適切な構造改質プロセスを見出し、金属イオン注入および金属マスクによるリソグラフィと組み合わせることで、アモルファスマトリックスにナノグラファイト状構造の領域を任意のパターンで転写できることを実証したことは高く評価できる。構成ユニットの物性差や構造異方性を利用して、マクロには軟質でありながら超高耐摩耗性という優れた機械的特性を発現させ、高機能化への端緒をつかんだことは画期的な成果であって、ハードコーティング以外の分野への応用も期待できる。さらに、この低温・簡便なハイブリッド・ナノコンポジット薄膜の構造制御技術が炭素系材料以外にも応用できる可能性は特筆され、今後の発展が期待される。

#### 7 主な論文等:

1. E. Iwamura, "Characterization of nanometer-scale columnar and low-density boundary network structures in hydrogenated amorphous carbon films", *Ceramic Transaction*, Vol.148, 139-146 (2003).
2. E. Iwamura, "Structural ordering of metal-containing amorphous carbon thin films induced by low-energy electron beam projection", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol.5, 34-40, (2003).
3. E. Iwamura and M.Yamaguchi, "Nano-structural modification of amorphous carbon thin films by low-energy electron beam irradiation", *Trans. Mater. Heat Treatment*, Vol.25, 1247-1252, (2004).
4. E. Iwamura, "Synthesis of carbon hybrid structures in amorphous carbon thin films by using low-energy electron beam irradiation", *Proceeding of International Conference on Nano-materials*, 35-41, (2004).

#### 解説等

1. 岩村栄治, まてりあ, Vol. 41, 635-643 (2002).  
「アモルファスカーボン硬質コーティング膜のキャラクタリゼーションとトライボロジー特性」
2. 岩村栄治, 化学・工業材料における密着性のコントロールとその評価 「薄膜形成プロセスにおける密着性改善と評価」: 技術情報協会編 (2005) 印刷中

#### 特許

1. 岩村栄治: 特開2004-284915「非晶質炭素膜成形体及びその製造方法」
2. 岩村栄治: 特開2004-261632「水素吸蔵材料及びその製造方法」
3. 岩村栄治: 特開2004-232068「硬質炭素被膜成形体およびその製造方法」
4. 岩村栄治: 特願2004-053123「炭素系薄膜およびその製造方法」
5. 岩村栄治: 特願2004-197877「炭素系薄膜およびその製造方法」
6. 岩村栄治: 特願2005-005370「炭素系薄膜およびその製造方法」
7. 岩村栄治: 特願2005-005371「炭素系薄膜およびその製造方法」
8. 岩村栄治: PCT/JP2004/000564「水素吸蔵材料及びその製造方法」
9. 岩村栄治: PCT/JP2005/003203「炭素系薄膜およびその製造方法ならびにこの薄膜を用いた部材」

#### 招待講演

1. E. Iwamura, "Synthesis and characterization of three dimensional hybrid structures in amorphous carbon thin films", International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, USA (2004.5.2-6)
2. E. Iwamura, "Synthesis of carbon hybrid structures in amorphous carbon thin films by using low-energy electron beam irradiation", International Conference on Nano-materials: Synthesis, Characterization and Application, Kolkata, India (2004.11.4-6)
3. 岩村栄治: 「アモルファス膜からハイブリッド構造膜へ: 新しい形態のカーボン膜の創製」トライボコーティング技術研究会, 東京 (2003.12.5)