非晶質炭素薄膜の電気伝導

電気通信大学

電気通信大学

電気通信大学

岩 瀬 満 雄

森 崎 弘

矢 沢 一 彦

1. はじめに

炭素材料はその特徴ある性質から種々な工業的分野で利用されてきた。とりわけ、耐熱性、耐薬品性を有し、かつ高い導電率を示すことから、電極材料、電気炉用材料など金属材料でカバーできない分野で広く用いられている。また、炭素独特の多孔性を利用した吸着材としての応用や触媒作用の存在が古くから知られている。加えて、最近の炭素材料製造技術の急速な進歩によってガラス質炭素、炭素繊維、熱分解黒鉛など新しい炭素材料が開発され⁽¹⁾、それぞれの特性を生かした応用分野が開けつつある段階である。

一方、炭素の薄膜の利用法として古くから知られているものに、抵抗体および電子顕微鏡用の試料支持膜としての用途がある⁽²⁾。炭素薄膜が電子顕微鏡用に盛んに用いられるのは、膜が機械的強度、耐電子衝撃強度などに特に優れており、更に電子線回折で膜が非晶質であることが確かめられているからである。このように炭素の非晶質薄膜は、物質の非晶質状態が盛んに研究されるようになった 60 年代後半以前からその特性が利用されてきた。

ところで、Ovshinsky 氏⁽³⁾によって非晶質半導体の電子的応用、特にスイッチング、メモリー素子としての応用の可能性が示されて以来、物質の非晶質状態、とりわけその電氣的・光学的性質が理論的にも実験的にも組織的に研究されるようになった。応用を目指す側からは当初より主にカルコゲン系ガラスが研究対象とされる一方、非晶質固有の基礎的な物性の研究対象

には、すでに結晶としての性質が詳しく調べられている Si や Ge の蒸着膜が主に用いられている。

蒸着法非晶質炭素の物性も Si や Ge の非晶質状態と対比させて一部で研究されている。Adkins 氏ら⁽⁴⁾は 30 K 以下の低温における電気伝導の測定を行ない、Mott 氏⁽⁵⁾によって提案された Hopping 伝導が、非晶質炭素薄膜の伝導機構であることを明らかにした。Hill 氏⁽⁶⁾によるその後の理論的解析により、Adkins 氏ら⁽⁴⁾の得た電流-電圧特性は Field-assisted Hopping によって定量的に説明されることが示されている。液体窒素温度以上の温度領域における非晶質炭素薄膜の電気伝導とその Annealing 効果は、Devenyi 氏ら⁽⁷⁾によって詳しく調べられ、500 K から 700 K の間の温度領域において大きな構造変化が起こっていることが見いだされた。蒸着法非晶質炭素薄膜の構造は Kakinoki 氏ら⁽⁷⁾によって電子線回折を用いて研究され、グラファイト構造とダイヤモンド構造の混在したモデルが提案されている。Grigorovici 氏ら⁽⁹⁾は赤外から紫外領域までの光学的測定から、600 K 付近で起こる構造変化は Annealing によってグラファイト構造とダイヤモンド構造の分離が起こり、それぞれの部分の島状構造になると推論している。

ところで、最近 Antonowicz 氏ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は非晶質状態の炭素を Al 電極ではさんだサンドイッチ構造の試料にメモリースwitching現象を見いだしている。彼らはこれが炭素の多孔性に関係した非晶質炭素特有の現象であると考えた。カルコゲン系ガラスの場合にはメモリー・スイッチング現象はこれまでの研究から物質内部の局所的な結晶化と非晶質化の間の可逆的な相転移によって起こると言われている⁽¹²⁾。それに対して炭素には可逆的な相転移は存在せず、常圧下ではグラファイトへの一方向の結晶化が熱処理温度、時間に依存して進むので、上のような相転移モデルでは現象

Electrical Transport in Amorphous Carbon Films. By Mitsuo Iwase, Member, Hiroshi Morisaki, Non-member & Kazuhiko Yazawa, Member (Research Laboratory of Communication Science, The University of Electro-Communications).

岩瀬満雄：正員，電気通信大学電気通信研究施設

森崎 弘：電気通信大学電気通信研究施設

矢沢一彦：正員，電気通信大学電気通信研究施設

を説明できないことは明らかである。

我々は炭素の電子素子への応用という面から非晶質炭素に興味を持ち、製法の異なる非晶質炭素薄膜を製作し、それぞれの膜の構造、電気的性質、電極材料の影響などを調べている。ここでは、2種類の炭素薄膜について得られた結果を以下に述べる。

2. アーク放電法炭素薄膜

〈2・1〉 試料の製作方法 電気的測定に用いた試料の形状を第1図に示す。第1図(a)はサンドイッチ形構造の試料で、スイッチング特性の観測には主にこの構造の試料を用いた。(b)および(c)図はいずれもギャップ形構造のもので、(b)図は電極が炭素膜の上側に蒸着されたもの、(c)図は下側に蒸着されたものである。ギャップの幅は30から200 μm の間である。また、炭素の膜厚は特に明記しない限り、1,000から3,000 $\text{\AA}$ であった。

炭素膜の構造変化を観測するための試料は、ガラスあるいは石英基板上に直接炭素膜を形成したものを用いた。

試料の製造方法は化学洗浄を施した基板上に以下の方法で電極および炭素薄膜を形成した。なお、電極材料の酸化を防ぐために、回転機構を備えた真空蒸着装置を用い、しゃへい板とマスクを適当に組合せることにより、真空を破らずに試料作製の全工程を行なえるようにした。基板には顕微鏡用スライドガラスを用いた。スイッチングに及ぼす炭素膜-電極界面の影響を調べるために Al, Au, Ag, Ta など各種の金属を電極材料として用いた。Ta 以外の電極は 1×10^{-5} Torr 以上の高真空中で抵抗加熱により蒸着した。Ta 電極は高周波スパッタによった。また、炭素薄膜の作製には第2図のようなスライド機構を有する炭素電極間でアーク放電を起こさせる方法を用いた。用いた炭素電極は分光分析用の高純度炭素棒から切り出したものである。放電による基板などの過熱を避けるため、約3秒間放電後3分間停止して再放電するという繰返し方法をとった。我々のこの方法で、膜厚約1,000~3,000 $\text{\AA}$ を得るのに全放電時間30秒から2分を要した。膜厚は水晶式膜厚計で発振周波数の変化から算出した。アーク放電時には、高純度のアルゴンガスを $2 \times 10^{-5} \sim 1$ Torr の範囲でベルジャー内に導入した。後に示すように、形成された炭素膜の性質は導入されたガスの圧力に大きく依存することがわかった。

炭素蒸着時のアルゴンガス圧と形成された膜の電気的特性との関係を第1表に示す。膜の表面干渉色も同時に示してある。後に述べるメモリー・スイッチン

第1図 試料の形状

Fig. 1. Sample structure.

第2図 アーク放電用炭素電極スライド機構

Fig. 2. Carbon electrodes for arc discharge.

第1表 炭素蒸着の Ar ガス圧と電気的特性の関係

Table 1. Interrelation between argon-gas pressure at which carbon film is deposited and electrical properties of the film.

(Torr)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
色	金属光沢	金属光沢	金属光沢	灰色	黒いスス状	黒いスス状
電気的特性	10 μA 直流	不安定なメモリースイッチ	不安定なメモリースイッチ	不安定なメモリースイッチ	不安定なメモリースイッチ	電圧降下後不応答

グ現象が安定に観測されるのは、アルゴンガス圧が 10^{-2} Torr 付近であることがわかる。このように炭素蒸着時のアルゴンガス圧によって膜の性質が大きく異なることの原因としては、基板上に被着する粒子の大きさがガス圧に強く依存するためであろうと思われる。金属微粒子の生成機構に関連して知られていることであるが⁽¹³⁾、ベルジャー内に少量のガスが入っている場合、飛び出した原子が気体分子と衝突し、蒸発源の周りに浮遊し、互いに衝突を繰り返して、やがて粒子が形成される。ガス圧が高いと原子の平均自由行程は短く、生成粒子の直径は大きくなりスス状となる。一方、アルゴンガス圧が低いと炭素原子はほとんど衝突せず高速で基板に当たり、炭素膜の結晶性が良くなるため金属光沢を示し、導電率も高くなるであろう。

〈2・2〉 電気伝導 導電率 σ の温度依存性の測定には、電圧測定端子を有するブリッジ形試料を用い、0.4 μA の定電流のもとで測定を行なった。電極には金または銀を用いた。炭素薄膜の電気伝導の機構を明らかにするために、導電率 σ の温度依存性についてい

くつかの理論曲線との比較検討を行なった。その結果、Mott 氏⁽⁶⁾によって提案された Variable-range ホッピングの理論式

$$\ln \sigma \propto A - B T^{-1/4}$$

が最も良く実験結果を説明することがわかった。

第3図に蒸着時の1より熱処理を行ないながら8まで測定した $\ln \sigma$ と $(1/T)^{1/4}$ の関係を示してある。測定に用いた炭素薄膜は高真空中 (1×10^{-5} Torr) で蒸着されたものである。図から明らかなように、広い温度領域にわたってほぼ直線関係が成り立っており、ホッピング伝導の可能性を示している。傾きは熱処理温度が高くなるにつれて減少する傾向が見られる。図で 570 K で熱処理した試料については、以下に述べるような膜の構造の変化が起こっており、470 K で熱処理した試料に比べて σ は1けた近く高くなり、かつ傾きはかなり小さくなっているのがわかる。 σ を $1/T$ の関数としてプロットして活性化エネルギーを決定するのは困難であるが、300~170 K 付近で算出すれば約 50 meV という値が得られた。この値は電子ビーム蒸着法で製作された炭素薄膜について得られた値⁽⁷⁾とよく合っている。

なお、ここで測定された導電率 σ は膜に平行方向での値であることに注意しなければならない。膜に垂直方向の導電率の測定も行なっているが、〈2.4〉節でスイッチングに関連して述べるように、電極と炭素膜の界面に高抵抗層が形成されたり、電極材料の炭素膜へ

第3図 蒸着炭素膜の導電率と温度との関係
Fig. 3. The temperature dependance of conductivity in evaporated carbon films.

の拡散と考えられる抵抗値の変化が観測されて、再現性の良い結果が得られていない。

〈2.3〉 衝撃による構造変化 ガラス基板 ($18 \times 18 \text{ mm}^2$) 上に全面に高真空中で蒸着した非晶質炭素膜を真空中、約 550 K で30分間熱処理すると、以下のような特異な構造変化が起こることが認められた。すなわち、試料を真空加熱炉より取り出し、膜の一部に圧力などの軽いショックを与えると、第4図のようにそこから明りょうな膜の色調の変化が始まり、それがゆっくり伝搬してやがて全面に広がる。伝搬の速度は膜厚に大きく依存し、厚い試料ほど速いことが確かめられた。観測された伝搬速度は膜厚約 1,000 Å の試料で 1 mm/分のオーダーである。この色調の変化は膜の構造変化によるものである。熱処理前の炭素膜は光沢のある黒色をしているが、構造変化後の膜は膜厚が薄い場合 (1,000 Å 以下) 金属光沢をしたはく片の集合体ようになる。また、厚い試料の場合には灰白色の金属片ようになり、基板からはくりする。550 K 以上の温度で熱処理した試料については、加熱炉中ですでに上記の構造変化が起こっていた。

このような現象の原因としては次のようなことが考えられる。蒸着された膜中にはもともと構造上のひずみが蓄えられているから、熱処理によってひずみのエネルギーが放出されやすい状態となれば、圧力などのショックによって膜の一部でその放出が始まると、放出されたエネルギーが他の部分をトリガするというような、いわゆる将棋倒しの機構が起こると考えられる。伝搬速度の速い Shock Crystallization と呼ばれる同様の現象は Takamori 氏⁽⁴⁾によってスパッタ法による Ge 薄膜において見いだされ、その後、菊池氏⁽¹⁵⁾のグループによって詳しい実験がなされている。

第4図 蒸着炭素膜の構造変化

Fig. 4. Dynamic structure change in amorphous carbon films.

炭素薄膜に見いだされた構造変化と非晶質 Ge の Shock Crystallization とは以下に述べるような各点で異なっている。

(1) 電子線回折による観測結果によると、構造変化後の炭素薄膜は非晶質状態のままであるが、Ge の場合には多結晶状態である。

(2) 構造変化の伝搬速度は炭素薄膜の場合、膜厚に大きく依存し、厚くなるほど速くなるが、Ge の場合には膜厚によらず、ほぼ一定であると報告されている。

(3) その伝搬速度は炭素の場合、Ge に比べて非常に遅い。

(4) スパッタ法 Ge では膜中にアルゴンガスが含まれていることがわかっているが、炭素薄膜にはガスの混入の恐れはない。

(5) 炭素薄膜では熱処理を行なうことが構造変化を観測する条件であるが、Ge に見られる Shock crystallization は熱処理によって起きにくくなる。

上記のうち(5)の相違点は、Ge 薄膜に見られる Shock crystallization は膜中に含まれる Ar ガスが重要な役割を演じており、熱処理によって Ar ガスが膜から放出されると構造変化が起こりにくくなることに起因しているのではないかと考えられる。

〈2・4〉メモリー・スイッチング アーク放電法炭素薄膜を Al 電極にはさんだサンドイッチ構造の試料に、以下に述べるようなメモリー・スイッチング現象が観測された。安定なメモリー・スイッチングはアーク放電を約 1×10^{-2} Torr のアルゴンガス圧下で行なったものについてのみ観測される。炭素膜厚は 1,000 から 3,000 Å の範囲のものを用いた。

観測されたスイッチングの例として、三角波パルスによる電流-電圧特性の測定結果を第 5 図に示す。特性は逆方向へスイッチを行なうのに印加電圧を逆転する必要のある、いわゆる極性メモリー⁽¹⁷⁾であった。このようなスイッチングが観測される試料の多くは、最初、電圧パルスを印加すると非常に高抵抗を示す。この状態をスイッチングを起こす Active な状態にするには、ピーク電圧 5~30 V、パルス幅 1ms の三角波パルスの印加によるフォーミング過程が必要であった。上下電極とも Ta を用いたサンドイッチ形試料ではフォーミング過程が必要でなく、最初からスイッチングが見られた。

次に、スイッチングの機構を調べるために行なった一連の実験結果を述べる⁽¹⁸⁾。まず、上下電極材料を変えて特性を調べたところ、基板側電極が Al の場合についてのみスイッチングが観測された。この事は、Al

第 5 図 蒸着炭素膜サンドイッチ形試料のメモリー・スイッチング特性

Fig. 5. Memory-switching effect in an Al-C-Al sandwich structure.

電極上の炭素膜の構造が他の電極上あるいはガラス基板上の場合と異なっているか、または基板側(下側)電極と炭素膜の界面に、その原因があることを示している。〈2・3〉節で述べた構造変化がガラス基板上でも蒸着された Al 上でも全く同様に観測されることから、Al 電極上の炭素膜とガラス基板上の炭素膜との間には構造上の大きな相違のないことが推測される。

下側電極付近が支配的であるということは他の実験でも確かめられた。それは下側電極に約 10μ の空けきを作り、その上に炭素膜を付けたギャップ形試料でのスイッチング現象の存在である⁽¹⁹⁾。サンドイッチ形試料の場合の膜厚に比べて、100 倍近い空けきを有するギャップ形試料にメモリー・スイッチング現象が観測されるということは、現象が炭素膜内部で起こっているのではなく、界面にその原因があることを物語っている。

界面の状態を更に調べるために、膜内の電位分布の測定を行なった。測定は細い針をマニピュレータの先に取り付け、膜上を移動させることにより行なった。測定用の針の径 ($10 \mu\phi$) や微動装置の精度などから、約 100μ のギャップを有する試料を作成して実験に用いた。

測定結果を第 6 図に示す。予想されたように、電極が Au の場合や Al 電極でもそれが上側に付けられた場合には、電極と炭素膜の間の界面には電位の不連続性は見いだされず、単に炭素膜の抵抗性のみが表わされているが、一方、Al 電極が炭素膜の下側に位置する場合には界面に明りょうな電位降下が認められた。ギャップ幅が大きいと、フォーミングを行なう事ができなかったため、この実験のみからスイッチングが界面で起こっているとは結論できないが、フォーミングという過程が、他の多くの絶縁薄膜のフォーミング

第 6 図 ギャップ形試料を用いた炭素膜中の電位分布の測定結果

Fig. 6. Potential distributions across carbon films.

過程と同様に電極材料の絶縁膜中への溶け込みであるとすれば、それによって界面にある高抵抗層をつらぬくフィラメント状の低抵抗の電流通路が形成されることになり、結局、メモリー・スイッチング現象はそのような電流通路の形成と消滅に関係しているのではないかと推測できる。

メモリー・スイッチング特性に関する高抵抗および低抵抗状態の保持時間の測定結果は上に述べたモデルを支持しているようである。第 7 図に各抵抗状態の経時変化を示すが、図から明らかなように低抵抗状態の抵抗値は突然不連続に大きく増加する所があるのが特徴である。これは電流通路の消滅に対応していると考えると理解しやすい。

メモリースイッチング素子としての実用的見地からすれば、このような不連続なメモリーの消滅は好ましくない。この点を含めた実用素子としての信頼性はまだ低いが、材料が安価である事と製作方法が容易である事は実用上有利な点であろう。

3. 高周波スパッタ法炭素薄膜

〈3.1〉 試料の製作方法 基板を超音波洗浄器で化学洗浄を行ない、乾燥したのち、まず下側電極を蒸着し、高周波スパッタ (RF スパッタ) 装置で炭素薄

第 7 図 高抵抗状態-低抵抗状態の時間依存性

Fig. 7. Holding time of the high- and low-resistance states.

膜を被着させ、その後上側の金属電極を蒸着し、サンドイッチ構造とした。金属電極の蒸着は、高真空 (1×10^{-5} Torr) 以上、ベルジャ内で、タングステンヒータまたは炭素ヒータを用いて行なった。高周波スパッタ (周波数 13.56 MHz) 装置は、日電バリアン (株) 製 FP-21 型を用いた。最初に 3×10^{-7} Torr 以下まで引き、Ar ガス (純度 99.99) を導入し、ベルジャ内の真空度 (シュルツゲー真空計により測定) を 2.4×10^{-1} Torr に安定させ、ターゲットには高純度カーボン板 (不純物 10 ppm, 80 mmφ, 厚さ 4 mm) をネジどめして用いた。ネジ部分の不純物の混入を防ぐなどの目的により同心円状のシールド板を用い、スパッタに用いる有効面積は 30 mmφ であった。また、実効的な高周波電力 (入射波電力と反射波電力の差) は 60 W および 75 W とした。あらかじめ電極を蒸着した基板をホルダー中央に置き、周囲をガラスのマスキで覆った。まず酸化物を取り除くため逆スパッタを 10 分間行ない、電極表面を浄化したのち、ターゲットにも同様に 40 分間のプリスパッタをして表面を浄化した。その後、炭素膜を被着すべき本スパッタを施した⁽²⁰⁾。

一般に非晶質薄膜の性質は製作方法、基板の種類、基板温度など製作条件によって著しく異なると言われているが、炭素の場合も第 2 章で述べたアーク放電法炭素薄膜とスパッタ法炭素薄膜の性質は非常に違うことが明らかになった。例えば、アーク放電法炭素膜の抵抗率は $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるのに、スパッタ法炭素膜では $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。

〈3.2〉 バリスタ特性 スパッタ法炭素薄膜を Al 電極ではさんだサンドイッチ構造の試料に第 8 図に示すようなバリスタ特性が観測された。以下、このバリスタ特性の機構を調べるために行なった実験の結果を

述べる。図に示すように、電流-電圧特性の折れ曲がり点に対応する電圧をしきい値電圧 V_{th} とすると、 V_{th} は試料製造条件により変化することがわかった。 V_{th} が何によって支配されているかを知るために、スパッタ時間と高周波電力のそれぞれを変えて V_{th} の変化を測定したところ、本質的なのはスパッタ時間であり、高周波電力や炭素膜厚によって決まっているものでないことが確かめられた。第9図は測定で得られた V_{th} のスパッタ時間依存性である。図から V_{th} はスパッタ時間の平方根に比例していることがわかる。

電位分布の測定から求めたスパッタ法炭素膜の抵抗率 ($\sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いると、試料の炭素膜(厚さ 500 Å, 断面積 1 mm²) の抵抗は約 10 Ω である。この値はバリスタ特性の V_{th} 以上の低抵抗部の値 (30~150 Ω) に近い。 V_{th} 以下での高抵抗部の抵抗値は数 10~数 100 kΩ であるから、何らかの高抵抗層が電極と炭素膜の間の界面に存在すると考えられる。

電極蒸着後スパッタ装置に移す間、基板を大気中に取り出すため、Al 電極上にできた酸化膜の影響があるのではないかという点が懸念されたが、酸化膜を意識的に厚く形成した Al-Al₂O₃-Al 構造で見られるバ

第8図 スパッタ炭素膜サンドイッチ形試料の I - V 特性 (バリスタ特性)

Fig. 8. Varistorlike characteristics observed in sputtered carbon films sandwiched by Al electrodes.

第9図 しきい値電圧とスパッタ時間の関係 (タングステンヒータの場合)

Fig. 9. Threshold voltage of the varistor V_{th} vs. sputtering time t_{sputt} .

リスタ特性は V_{th} がたかだか 2V 程度までであり、低電圧部における抵抗値も 300 Ω 程度と炭素膜をつけた場合と比べて 2~4 けた小さいことから、単に Al の酸化膜のみによるものではないことがわかる。

電極材料を変えて行なった実験結果から、バリスタ特性は前節のメモリー・スイッチング現象の場合と同様に、基板側の Al 電極と炭素膜の間の界面にその原因があることが確かめられた。

上のような実験事実を説明するには、下側 Al 電極上にスパッタリングによって新たな高抵抗層が形成されると考える必要がある。バリスタ特性のしきい値は電界に対するしきい値と考えられるから、上の関係は高抵抗層の膜厚がスパッタ時間の平方根に比例していることを意味している。

〈3.3〉 オージェ電子分光 下側電極と炭素膜の界面付近の組成分布を直接的に明らかにするために、オージェ電子分光による膜の分析を行なった。試料としてはスライドガラス基板上に Al を全面に蒸着し、その上にスパッタにより炭素膜を約 500 Å の厚さに付けたものを用いた。分布の測定はイオンエッチングにより表面をけずり取りながら組成を調べる方法であった。エッチングの速度は炭素に対して約 1.2 Å/s であった。得られた組成分布を第10図に示す。図から明らかに、炭素膜と Al 電極との間に Al₂O₃ 膜が 100 Å 程度形成されており、これがバリスタ特性の直接の原因となっていることを示唆している。図で Al₂O₃ と対比して観測される酸素のピークは、明らかにイオンボンバードによる Al₂O₃ の解離に起因している。ところで、オージェ分析の結果の中で最も興味深い点はタングステンの異常な分布である。タングステンは酸化膜と炭素の界面付近に集中しており、酸化膜と Al の界面付近にはほとんど観測されていない。タングステンは Al の蒸着に用いたヒータ材であるので、加熱時に Al 中に混入することは十分考えられるが、Al と Al₂O₃ の界面にはこれがなくて、Al₂O₃ と炭素の界面に集中している事実は全く予想外であった。

〈3.4〉 タングステンのバリスタ特性への影響

タングステンの異常分布がバリスタ特性に与える影響を調べるためにタングステンヒータを用いず、代わりに炭素ヒータによって Al 電極を蒸着して試料を作製した。この方法で作製した試料は、やはりバリスタ特性を示したが、その V_{th} とスパッタ時間の関係は第9図とは大きく異なり複雑な傾向を示した。

以下に述べるように2種類に分類されるが、一般的に Al に炭素が入っていない試料では高い V_{th} を与える事が確かめられた。Al を炭素ヒータで加熱する

第 10 図 オージェ電子分光分析による
スパッタ炭素膜中の組成分布

Fig. 10. Depth profile of chemical composition in Al-C structure analyzed by Auger electron spectroscopy.

第 11 図 しきい値電圧とスパッタ時間の
関係(カーボンヒータの場合)

Fig. 11. V_{th} vs. $t_{sputt.}$ curves for specimens with tungsten-free Al electrodes.

際、炭素ヒータの形状によっては部分的に過熱され、Al と同時に炭素も蒸着される場合があった。

このようにして製作した電極を用いた試料で観測されたバリスタ特性のしきい値のスパッタ時間依存性を第 11 図に示す。炭素が多量に混入し、Al 電極が黒ずんで見える電極を用いた試料では、図中の実線のようにスパッタ時間が 3 分から 6 分の間で V_{th} は急激に高くなり、それ以上のスパッタ時間では時間によらずほぼ一定の V_{th} となる。一方、炭素の混入がほとんど認められない電極を用いた試料では、下側電極を正とした三角波パルス印加すると、一定の V_{th} のバリスタ特性が観測される。ところが、上側電極を正とした三角波パルス印加すると、初め前回より低い V_{th} を示すが、連続して印加するごとに V_{th} が高くな

第 12 図 スパッタ炭素膜サンドイッチ形
試料のしきい値電圧の上昇(カー
ボンヒータの場合)

Fig. 12. Change in V_{th} observed in some specimens with tungsten-free Al electrodes. V_{th} is raised with every shot of the applied pulses.

る事実が観測された。この様子を第 12 図に示す。第 11 図の矢印のついた縦線は、このようにして V_{th} が上昇する事を意味している。このように、ほとんど炭素の混入していない試料では、最終的に V_{th} は約 10 V の一定値となり、スパッタ時間には全く依存していない。

以上のような実験結果より、スパッタ法炭素薄膜で観測されたバリスタ特性は下側 Al 電極上にスパッタ中に形成された酸化膜と、その中のタングステン不純物に強く影響されていることがわかる。スパッタされた炭素の役割は酸化膜中のタングステンを界面に吸い出すゲッター作用にあったと考えられる。

バリスタ特性のしきい値以上における電気伝導の機構としては、酸化膜中のトラップからのイオン化の可能性と酸化膜を通してのトンネリングの可能性の両者が考えられるが、詳細については今後の研究に残された課題の一つである。

〈3・5〉メモリー・スイッチング現象 タングステンを含まない代わり、炭素を含んだ Al 電極を用いた場合、サンドイッチ形スパッタ法炭素薄膜素子に、アーク放電法炭素薄膜素子の場合とは異なるメモリー・スイッチング現象が観測された。スパッタ時間の異なる試料で 2 種類のメモリー・スイッチング現象が観測されたので、それらを Type I と Type II に分けて、それぞれの特徴を以下に述べる。

メモリー スイッチ (Type I): スパッタ時間約 6 分付近においてのみ観測される。負性抵抗を伴ったメモリー・スイッチング現象で、その特徴を第 13 図に示す。図は下側電極から上側電極へ正の三角波パルスを印加した際に観測される電流-電圧特性である。1 回目のパルス印加によって図中の 1 のようにバリスタ特性の高抵抗部の中央付近にコブが現われ、2, 3, 4 とパルス印加ごとにそれが成長し、最終的には低抵抗に

第 13 図 スパッタ炭素膜サンドイッチ形
試料にみられる負性抵抗を伴った
メモリー スイッチング特性

Fig. 13. Memory-switching effect with negative resistance observed in sputtered carbon films sandwiched by tungsten-free Al electrodes.

第 14 図 メモリー・スイッチング前後
の電極の変化

Fig. 14. Photomicrograph of the top electrode of the specimen.

なってしまう。パルス電圧の極性を逆転して印加すると、1 回目でもとのバリスタ特性にもどる。このような負性抵抗を伴うメモリー・スイッチング現象の原因はまだ明らかではない。

メモリー・スイッチ (Type II): これはスパッタ時間約 1 分から 2 分程度の試料で観測されるメモリー・スイッチング現象である。このスイッチング現象はアーク放電法炭素において観測されたものと似ているが、相違点は、いわゆるフォーミング過程を必要としないこと、極性メモリーの特性が逆になっていることなどである。数回スイッチングを繰り返した試料の上側電極には明らかな変質が観測された。この様子を第 14 図に示す。図は上側電極および下側電極の交さ部 (測定試料部分) を拡大した写真である。左図はパルス印加前であり、右図はパルス印加によって変質した様子である。上側電極全体が右図のように変質してしまうと試料の抵抗は低抵抗になって、もはやスイッチングは起こさなくなった。

4. む す び

製法の異なる二種類の炭素薄膜について、主にその電気的特性を調べた。

まず、アーク放電法炭素薄膜では導電率の温度依存性から広い温度領域にわたってホッピング伝導が電気伝導の機構であることが結論された。また膜の熱処理効果の測定の過程で、約 500 K で 30 分間熱処理した膜に、局所的な刺激において誘起された構造変化が膜全体にゆっくり広がって行く現象が観測された。これは、蒸着時に膜の内部に蓄えられたひずみが放出されるために起こると考えられる。

各種の炭素膜を Al などの金属電極ではさんだサンドイッチ構造の試料には、メモリー・スイッチング、バリスタ特性などの非線形電流-電圧特性が観測されたが、それらの特性は非晶質炭素のバルクの性質ではなく、金属電極と炭素膜の界面の物性として決定されることが確かめられた。炭素薄膜が素子として応用できるようになれば、材料が安価である点や製作方法が容易である点など実用上有利な点が多いと考えられる。

終わりに、オージェ分析に際してお世話になった日電バリアン(株)の林 義孝氏および十森光子氏に深く感謝する。また、測定装置をお借りした電子技術総合研究所の垂井康夫氏にも心からお礼を申し上げたい。

最後に、本研究に協力を惜しまなかった研究室の諸氏にも心から感謝の意を表する。

(昭和 50 年 8 月 2 日受付, 同 50 年 12 月 26 日再受付)

文 献

- (1) 水島・岡田: 炭素材料 (昭 45) 共立出版
- (2) 深見: 電子顕微鏡, 結晶解析 (昭 46) 朝倉書店
- (3) S. R. Ovshinsky: Phys. Rev. Letters **21**, 1450 (1968)
- (4) C. I. Adkins, et al.: Phil. Mag. **22**, 183 (1970)
- (5) N. F. Mott: *ibid.* **19**, 835 (1969)
- (6) R. M. Hill: *ibid.* **24**, 1307 (1971)
- (7) A. Devenyi, et al.: Proc. Int. Conf. Low. Mobility Materials, E p. 217 (1970)
- (8) J. Kakinoki, et al.: Acta. Cryst. **13**, 171 (1960)
- (9) R. Grigrovici, et al.: J. Non-Cryst. Solids **8-10**, 793 (1973)
- (10) K. Antonowicz, et al.: Carbon **10**, 81 (1973)
- (11) K. Antonowicz, et al. *ibid.* **11**, 1 (1973)
- (12) H. Fritzche: Amorphous and Liquid Semiconductors, edited by J. Jauc Plenum Press chap. 5 (1974)
- (13) 田崎: 固体物理 **10**, 582 (昭 47)
- (14) T. Takamori, et al.: Appl. Phys. Letters **20**, 201 (1975)
- (15) 菊池, 他: 第 34 回応用物理学会講演集 17P-E1~5 (昭 48)
- (16) A. Matsuda, et al.: Solid State Commun. **13**, 1685 (1973)
- (17) 大串・松田: 日本物理学会誌 **27**, 51 (昭 47)
- (18) H. Morisaki, et al.: J. Non-Cryst. Solids **15**, 531 (1974)
- (19) 森崎・矢沢: 電気通信学会電子装置研究会資料 ED 74-25~34, 7 (昭 49)
- (20) 岩崎・森崎・矢沢: 電気通信学会電子部品材料研究会資料 CPM 74-8, 87 (昭 49)