20103 フラーレンポリマー薄膜の機械的特性

Mechanical Characteristics of Fullerene Polymer Thin Films

正 福田 勝己 (東京高専)

正 小林 光男 (工学院大)

正 尾上 順 (東工大)

非 増田 秀樹 (東工大)

○非 宮崎 寛隆 (東京高専)

Katsumi FUKUDA, Tokyo National College of Technology, 1220-2, Kunugida-machi, Hachioji-shi, Tokyo

Mitsuo KOBAYASHI, Kogakuin University, 1-24-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

Jun ONOE, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo

Hideki MASUDA, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo

Hirotaka MIYAZAKI, Tokyo National College of Technology, 1220-2, Kunugida-machi, Hachioji-shi, Tokyo

C₆₀ fullerene is a kind of carbon allotrope with spherical molecule structure. C₆₀ fullerene using the electrical characteristics is expected the application to a semiconductor device etc. Fullerene polymerize in irradiation with an electron beam onto fullerene thin film. And, the conductivity of the fullerene thin film continuously changes from the insulator to the conductor with irradiation time of an electron beam. C₆₀ fullerene polymer thin films that have these characteristics are expected the application to a semiconductor device, electronic devices, etc. In this research, a mechanical characteristics of fullerene polymer thin films was measured. As a mechanical characteristics, Hardness and Wettability was measured.

Key Words: C₆₀ Fullerene Polymer, Thin Film, Hardness, Wettability

1. 緒言

炭素の同素体の一種である C₆₀ フラーレンは、炭素原子 60 個が球状に結合した特異な分子構造や超伝導特性の発現などから関心を集め、多方面で研究が行われている。また、フラーレン薄膜は電子線を照射されるとフラーレン同士が反応してポリマー化し、照射時間の増加とともにフラーレン薄膜の伝導性が絶縁体、半導体、導体へと連続的に変化する特性を持つことが知られている¹⁾。このことから、フラーレンポリマー薄膜は、半導体デバイスや電子デバイスなど様々な分野での応用が期待されている。

薄膜を半導体に応用する際には、微小領域における硬さ、弾性率、摩擦係数、ぬれ性等の機械的特性を明らかにすることが重要である。本研究では、半導体デバイスへの応用を目的として、シリコンウェハ上に蒸着した C₆₀ フラーレンに電子線を照射してポリマー化したフラーレンポリマー薄膜の機械的特性(主に硬さ、ぬれ性)について試験を行い、新たな知見を得た。

2. 試験方法

2.1 試験試料

シリコンウェハ上に蒸着した C₆₀ フラーレンに電子線を照射してフラーレン薄膜をポリマー化させたものを試料とし、各種試験を行った。C₆₀ フラーレンポリマー薄膜の膜厚は約 39[nm]で、シリコンウェハ、C₆₀ フラーレンポリマー薄膜の表面粗さはそれぞれ算術平均粗さ Ra で 0.0042[μm]、0.0068[μm]である。なお、本試験で使用するフラーレンポリマー薄膜の伝導性は導体で、成膜時の電子線照射条件は、電圧 3[kV]、電流 3[mA]、照射時間 4[h]である。

2.2 硬さ試験²⁾

超微小押込み硬さ試験機(株式会社エリオニクス社製 ENT-1100a)を用いて、ナノインデンテーション法による押込み硬さ試験を行った。この手法は、稜間角 115[deg]のダイヤモンド三角すい圧子(Berkovich 圧子)を押込み荷重 P [N]で試料に押込むと同時に、押込み深さ h [mm]を連続的に測定することで、薄膜や微小領域の硬さを求めることができる。押込み深さは分解能 0.3[nm]の高分解能変位計により測定した。この手法により求められる硬さはマルテンス硬さ HM と呼ばれ、式(1)より算出する。

$$HM = \frac{P}{26.43h^2} \quad (1)$$

2.3 ぬれ性評価

デジタルマイクロスコープ(株式会社キーエンス社製 VH-5910)と卓上用ロボット(蛇の目ミシン工業株式会社製 JR2300N)を組み合わせた装置を作製し、静滴法を用いてぬれ性を評価するための接触角測定を行った。

大気中に置いた固体表面上に液滴を静置させると、液滴が固体表面から気体を押し退ける「ぬれ」という現象が生ずる。ぬれ(接触角)の大小は、表面エネルギーの大小と共に、原子結合の安定の度合いを表す。Fig.1 に示す液滴輪郭と固体表面との間の角を接触角 θ [deg]と呼び、この角度の大きさによってその表面が親水性か疎水性かを評価する。この接触角は大きいほど表面エネルギーが小さいことを意味している。

液滴は時間と共に蒸発するため、試料上に静置した液滴を 5 秒以内に撮影し、その画像を元に、接触角を式(2)より算出した。ここで、液滴が試料と接している面を直径と仮定し、その 1/2 を半径 r 、試料表面から液滴の頂点までの高さを h とする。なお、測定時の雰囲気条件は温度 25±5[°C]、湿度 50±10[%]に設定した。

Fig.1 Contact Angles of a Droplet

3. 試験結果および考察

3.1 硬さ試験

シリコンウェハとフラーレンポリマー薄膜について、マルテンズ硬さと押し込み荷重との関係を Fig.2 に、マルテンズ硬さと圧子の押し込み深さとの関係を Fig.3 に示す。

Fig.2 Relationship between Martens Hardness and Normal load

Fig.3 Relationship between Martens Hardness and Indentation depth

Fig.2 より、フラーレンポリマー薄膜のマルテンズ硬さ値は押し込み荷重の増加に伴って減少し、次第に基板であるシリコンウェハの硬さ値に漸近することがわかる。また、Fig.3 においても Fig.2 と同様に、押し込み深さが増加するに従って薄膜の硬さ値は基板の硬さ値に漸近し、特に押し込み深さが膜厚である 39[nm]以上になると、薄膜は基板とほぼ同等の硬さ値を示していることがわかる。薄膜の硬さの評価としては、基板の影響を受けないよう膜厚の 1/10 以下の押し込み深さで試験を行うことが望ましいが、本試験で得られた最小の押し込み深さは押し込み荷重 0.01[gf]の試験で得られた約 5.8[nm]である。したがって本試験結果から、マルテンズ硬さ約 110300 という

値が、最も薄膜自体の硬さを表しているものと考えられる。なお、薄膜自体の硬さを評価するためにはより低荷重での試験が求められる。既報³⁾では、フラーレン薄膜のマルテンズ硬さは 1530 であった。このことから、フラーレン薄膜に電子線を照射してポリマー化させると、硬さの値が大幅に増加することがわかった。

3.2 ぬれ性評価

Table 1 にぬれ性(接触角)の測定結果を示す。また、Fig.4 にシリコンウェハとフラーレンポリマー薄膜上に静置された水滴の観察写真の一例を示す。

Table 1 Contact Angles of Fullerene Polymer thin films

Sample	Film Thickness t[nm]	Contact Angles θ[deg]	Standard Deviation σ	Coefficient of Variation CV[%]
Fullerene Polymer	39	14.3	1.7	11.7
Si wafer		47.2	3.1	6.65

(a) Si wafer

(b) Fullerene Polymer thin films

Fig.4 Droplets placed on the Test piece

Table 1 より、フラーレンポリマー薄膜の方がシリコンウェハに比べて接触角が小さく、表面エネルギーが大きいことがわかる。また、既報³⁾では、フラーレン薄膜はシリコンウェハよりもぬれにくい疎水性を示していた。このことから、フラーレン薄膜がポリマー化することによって親水性を示すことがわかった。親水性を示す理由として、フラーレンポリマー薄膜は電子線を照射されて製作されているためであると考えられる。電子は、物質を通過する際、分子との相互作用(電離・励起)により、さまざまな化学反応を引き起こす。この反応を用いて、薄膜処理、ぬれ性改善、表面殺菌などを得る技術が現在は確立されており、フラーレンポリマー薄膜が親水性を示したのは、電子線照射による化学反応がぬれ性の改善効果に有効であるためだと考える。

4. 結言

C₆₀ フラーレンポリマー薄膜の機械的特性として以下のことが明らかとなった。

- (1) フラーレンポリマー薄膜のマルテンズ硬さは、押し込み荷重の増加とともに減少し、基板の硬さに漸近する。
- (2) フラーレン薄膜は電子線を照射してポリマー化させることにより、硬さが急激に増加する。
- (3) フラーレン薄膜は電子線を照射してポリマー化させることにより、親水性を示すようになる。

参考文献

- (1) 尾上順, 大澤映二, 松尾豊, 高井和之, 榎敏明, 石橋幸治, 本間芳和: ナノカーボン 炭素材料の基礎と応用, 近代科学社, (2012), 151-161.
- (2) 福田勝己: 超微小硬さ値に及ぼす表面粗さおよび圧子先端形状の影響, 東京大学学位論文, (2000).
- (3) 福田勝己, 小林光男, 尾上順, 梅宮涼: 日本機械学会関東支部第 19 期総会講演会講演論文集, (2013), 207-208.