研 究

非晶質炭素—金属界面の電氣的性質及び その機能素子への応用*

森崎 弘**, 岩瀬 満雄**, 矢沢 一彦**

(昭和50年 6 月20日受理)

Electrical Properties of Amorphous Carbon-Metal Interface and their Applications to Active Devices

Hiroshi MORISAKI, Mitsuo IWASE, and Kazuhiko YAZAWA

(The University of Electro-Communications, Chofu-shi, Tokyo)

(Received June 20, 1975)

Electrical properties of amorphous carbon-metal interface have been investigated extensively. The films were fabricated by the arc deposition, r.f. sputtering and carbonization of resins. Several nonlinear effects such as memory-switching and varistor-like characteristics were observed in amorphous carbon films sandwiched by metal electrodes. A series of experiments indicates that the phenomena are strongly related to the properties of the interface between metal electrodes and films.

1. はじめに

炭素材料はその特徴ある性質から色々な工業分野で利用されてきた。とりわけ、耐熱性、耐薬品性を有し且つ高い電気伝導度を示すことから、電極材料、電気炉用材料等、金属材料でカバー出来ない分野で広く用いられている。又、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。さらに、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、熱分解黒鉛等、新しい炭素材料が開発されており、それぞれの特性を生かした応用分野が今後さらに広がることが予想される。

ところで、従来の電子工業における炭素の応用分野は、抵抗体や電極材等、炭素の電気伝導という、いわば passive な性質を利用したものに限られている。それに対して我々は、炭素を active device として利用することを考えて研究を行ってきた。ここでは、数年来我々が行ってきた、炭素の非晶質状態を用いた薄膜素子に関する研究で、これまでに得られた主な結果を中心に述べる。

非晶質炭素薄膜は、アーク放電法、高周波スパッタ法、高分子薄膜の炭化の三種類の方法で作製した。以下、そ

れぞれの炭素膜について観測された非線型現象について順を追って説明する。

2. アーク放電法炭素薄膜にみられる スイッチング現象

物質の非晶質状態、あるいはガラス状態の研究は古くから行なわれていたが、それがエレクトロニクスの分野で特に注目されるようになったのは1960年代の終り頃である。そのきっかけとなった大きな要因には非晶質半導体で見出された高速のスイッチング現象をあげることができる。Ovshinsky¹⁾ はカルコゲン系ガラス半導体にスイッチング現象(しきい値スイッチングおよび、電源を切っても消去しないメモリースwitching)があることを発表し、計算機用のメモリー素子として応用できることを強調した。これは、物質の非晶質状態をはじめて機能デバイスに利用できることを示した点で大きな意義がある。

非晶質半導体で見られるメモリースwitching現象は、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考えられている。ところで、ポーランドのAntonowicz等²⁾ は非晶質炭素薄膜にメモリースwitching現象を観測し、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提案した。炭素には、良く知られているように、可逆的な相転移といっ

* 昭和50年 4 月 2 日 第22回応用物理学関係連合講演会で講演

** 電気通信大学(東京都調布市調布が丘)

たものは有り得ず、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。つまり、炭素のメモリースイッチング効果は、通常、非晶質半導体にみられるような結晶、非晶質間の相転移では説明できないことは明らかである。

ここでは、非晶質炭素にみられるメモリースイッチング現象が、はたして炭素内で起こっているものかどうかを調べるために行なった一連の実験について述べることにする。

試料としては以下の方法で作製した炭素薄膜素子を用いた。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、遮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。電極蒸着は 1×10^{-5} Torr 以下の高真空中で抵抗加熱により行なった。また、炭素薄膜の作製には、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。放電によって基板等の過熱を避けるため、約3秒間放電後5分間停止して再放電という方法をとった。我々のこの方法で、膜厚約1000～3000Å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。

炭素の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。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 **Table 1** 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³⁾、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

Fig. 1 Sample structures: (a) Sandwich-type structure. (b) Gap-type structure with upper electrodes. (c) Gap-type structure with lower electrodes.

すうちに粒子が形成される。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に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のであろう。

実験に用いた試料の形状は **Fig. 1** に示した三種類のものである。Fig. 1 (a) はサンドイッチ型試料で、炭素薄膜を上下電極ではさんだ構造をしている。スイッチング特性の測定には主にこの形の試料を用いた。Fig. 1 (b) および (c) は電極間に空間を有するギャップ型試料で、(b) は炭素膜の上部に電極を有する試料、(c) は下側に電極を有するものである。

三角波パルスによるサンドイッチ型試料の電流-電圧特性の測定結果を **Fig. 2** に示す。特性はいわゆる極性メモリー⁴⁾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、高圧パルスの印加による、いわゆるフォーミング過程が必要であった。

電極材料を変えて特性を調べた結果を **Table 2** に示す。メモリースイッチングは基板側電極が Al か、あるいは Ta の場合について観測されている。下側が Au の場合には、上側が Al でも現象は起こらない。このことは下側（基板側）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⁵⁾。下側電極の蒸着と炭素膜の形成は時間をおかず、また、真空を破らずに行なっているので、電極の単なる酸化では説明できない。

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

Ar. Pressure (Torr)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
Appearance						
Electrical Characteristics						

Metallic Luster

Brownish Black (Opaque)

Black Sooty

Low Resistivity

Unstable

Memory-Switching

Stable

Memory-Switching

Unstable

Memory-Switching

Open Circuit

Fig. 2 Memory-switching effect in an Al-C-Al sandwich structure.

Table 2 Effect of electrode material on the memory-switching effect.

Upper Electrode	Al	Ta	Au	Al	Au
Lower Electrode	Al	Ta	Al	Au	Au
Memory Switching	○	○	○	X	X

メモリースイッチング現象に下側電極付近が関係しているということは下側電極に約 10μ の空隙を有するギャップ型試料でのスイッチング現象の存在によっても確かめられた。サンドイッチ型試料の場合の膜厚にくらべて、ギャップ型試料は 100 倍近い空間を有するからである。

ギャップ型試料で観測されたスイッチング現象には、サンドイッチ型のものとは傾向が異なっている。まず、ギャップ型試料は試料製作直後は $M\Omega$ 以上の非常に高い抵抗を示すが、フォーミングによって $10 K\Omega$ 程度の低抵抗となる。このフォーミングのための電圧は 60V 程度とサンドイッチ型の場合に比して 10 倍以上高い。それに対して、スイッチング自身に対するしきい値電圧は数 V で、ほとんどサンドイッチ型の場合と大差無い。ギャップ型の場合、二つの電極に関して構造が完全に対称的であるから、極性メモリーといった電圧方向依存性は本来在り得ない。事実、極性メモリーは観測されたが、それは非常に不安定なものであった。とくに、off 状態から on 状態へのスイッチの際、on-off 間のランダムな転移が観測されたり、スイッチングが不安定で、電圧を下げる過程で元の状態へもどってしまう、しきい値スイッチングが観測された。

Fig. 3 は矩形波パルスで電流を印加した場合に観測された試料の電極間電圧の時間特性である。階段状の電圧変化は、高抵抗、低抵抗の二つの状態間を不安定にとび移っている様子を示している。Fig. 4 は三角波パルスで印加した時に観測される、しきい値スイッチングの例

Fig. 3 Unstable transition between on-and off-states observed in gap-type samples.

The polarity of the applied pulse is negative.

Fig. 4 Unstable threshold switching observed in gap-type samples.

で、写真では約 7V 以上の電圧で低抵抗の不安定状態に入り、電圧の降下過程で元の高抵抗状態にもどっている。ギャップ型にみられるこのような不安定性は、二枚の下部電極と炭素膜の間の二つの同種の界面が、それぞれ有極性のスイッチング現象を示すと考えて説明できる。

界面の状態をさらに調べるために膜中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ーの先に取り付け、試料の上を移動させることによって行なった。測定用の針の径 ($10\mu\phi$) や微動装置の精度等から、 10μ 幅のギャップ型試料では測定不可能であったため、約 100μ のギャップを有する試料を用いた。測定結果を Fig. 5 に示す。電極が Au の場合や、Al 電極でもそれが上側に付けられた時には電極と炭素膜の間の界面には電位の不連続性は見出されず、単に炭素膜の抵抗性のみが表われている。一方、Al 電極が炭素膜の下側に位置する場合には、界面に明瞭な電位降下が認められた。

この実験では、ギャップ幅が大きく、そのため試料のフォーミングを行なうことができなかったため、この結果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。しかし、スイッチングに対する電極材料の効果と、以下に述べるメモリー効果の保持時間の測定結果は、炭素薄膜にみられるメモリースイッチング現象が、電極と炭素膜の界面に存在する高抵抗層をつらぬくフィラメント状の電流通路の形成と消滅によっていることを

Fig. 5 Potential distributions across carbon films. (a) Gold electrodes. (b) Aluminum upper-electrodes. (c) Aluminum lower-electrodes.

示している。

Fig. 6 に、高抵抗および低抵抗状態の経時変化を示す。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。これは、電流通路の消滅に対応していると考えたと理解しやすい。

メモリ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。材料が安価であることと製作方法が容易であることは実用上有利な点である。

3. スパッタ法炭素薄膜にみられる バリスター特性

薄膜の製作方法として最近特に注目されているのは、スパッタ法とイオン・プレーティング法である。それは公害問題がクローズアップされて以来、化学メッキがきらわれるようになり、それに代わる金属のコーティング

技術として利用範囲が広いと考えられているからである。スパッタ法によって形成された膜は、一般に膜と下地との附着性が強く、膜が均一である等すぐれた性質を持っている。さらに、高周波スパッタ法が開発されて以来、金属以外の物質でも薄膜化できるようになり、応用面がさらに広がった。

われわれは、通常の高周波スパッタ法により、高純度炭素板をターゲットにして炭素薄膜を製作し、その電気的性質を調べた。

Ge や Si 等の非晶質状態はその製作条件によって大きく性質が異なるが、炭素の場合にも、前節で述べたアーク放電法による炭素薄膜とスパッタ法による膜の性質は非常に違うことが明らかになった。たとえば、アーク放電法炭素膜の比抵抗は高々 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるのに対し、スパッタ膜の場合には $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の値を示した。

試料は主に以下の方法で製作したサンドイッチ構造のものを用いた。スパッタに用いた装置は日電バリアン製の FP-21 型高周波スパッタ装置で、ターゲットの有効面積はシールド板を用いて $30 \text{ mm}\phi$ とした。また、実効的な高周波電力（入射波電力と反射波電力の差）としては、60W および 75W を用いた。電極を蒸着した基板を基板ホルダーの中央に置き、ガラス製のマスクをその上に乗せて、逆スパッタおよびプリスパッタで基板およびターゲットを十分浄化した後、炭素の本スパッタを行った。

基板としては、顕微鏡用スライドガラスが主であるが、セラミックやサファイアも試験的に用いた。電極材料には主に Al を用いた。

Fig. 7 にスパッタ法による炭素膜を Al 電極ではさんだサンドイッチ構造素子に見られる、非線型電流—電圧特性を示す。特性は電圧零の点に関してほぼ対称ないわゆるバリスター特性である。

炭素薄膜で見出されたバリスター特性のしきい値電圧が何によってコントロール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、しきい値の変化を測定した。その結果、本質的なのはスパッタ時間であって、電力や炭素薄膜の膜厚によって決まっているものではないことが確かめられた。**Fig. 8** に、しきい値電圧 V_{th} のスパッタ時間依存性を示す。 V_{th} がスパッタ時間の平方根に比例しているのは興味深い。

観測されたバリスター特性が、電極である Al 上に形成された酸化膜 (Al_2O_3) によるものではないかという点に懸念されたが、 Al_2O_3 を意識的に厚く成長させた、Al- Al_2O_3 -Al 構造に見られるバリスター特性はしきい値が高々 2V 程度までであり、低電圧部における抵抗値も

Fig. 6 Holding time of the high-and low-resistance states.

Fig. 7 Varistor-like characteristics observed in sputtered carbon films sandwiched by Al electrodes.

300 Ω 程度と、炭素膜をつけた場合と比べて2~4ケタも低いことから、単純にAlの酸化膜によるものであるとは理解できない。

バリスター特性はAl電極を用いた時のみ安定に観測され、金等、他の電極材料では試料の抵抗が一般に低くなってしまう。電極の一方をAl以外の金属にした場合の実験結果から、メモリスイッチング現象の場合と同様に下側電極と炭素膜の間の界面が特性に本質的な影響を与えていることが確かめられた。

上に述べたような実験事実を説明するためには、下側Al電極上に(もっと正確には空気中で自然に形成された薄い酸化膜上に)スパッタリングによって新たな高抵抗層が形成されていなければならない。このことを支持する実験事実は V_{th} がスパッタ時間の平方根に比例することである。スパッタ時間は熱処理時間と考えて良いの

Fig. 8 Threshold voltage of the varistor V_{th} vs. sputtering time t_{sputt} .

で、絶縁膜の生成は拡散によって決まっていることになる。

下側Al電極と炭素膜の界面付近の組成分布をもっと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⁶⁾。試料には、スライドガラス基板上にAlを全面に蒸着し、その上にスパッタリングによって炭素膜を約500Åつけたものを用いた。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によった。エッチングの速度は炭素に対して約1.2 Å/secであった。

得られた組成分布をFig. 9に示す。図から明らかのように、炭素膜とAl電極との間に Al_2O_3 膜が100Å程

Fig. 9 Depth profile of chemical composition in an Al-C structure analyzed by Auger electron spectroscopy.

度形成されており、これがバリスター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 Al_2O_3 と対比して観測される酸素ピークは、明らかにイオンボンバードによる Al_2O_3 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、Wの異常な分布である。図によると、Wは酸化膜と

炭素の間の界面付近に集中しており、酸化膜と Al の界面付近には全く観測されていない。混入した W は Al の蒸着に用いたヒーター材である。

W の異常分布がバリスター特性に与える影響を調べるために、W ヒーターを用いず、代わりに炭素ヒーターによって Al を蒸着して試料を作製した。こうして作製した試料についてもバリスター特性が観測されたが、そのしきい値 V_{th} とスパッタ時間の関係は、従来の試料の場合とは大きく異なっている。

Al を炭素ヒーターで加熱する場合、Al と C の反応が起り、炭素ヒーターの一部が過熱されることがよく起ったが、そのようにして蒸着された Al には明らかに C が混入しているのが認められた。C の混入がほとんど認められない電極を用いた試料と、C の明らかに混入している試料ではバリスター特性のしきい値のスパッタ時間依存性に明瞭な差異が現われた。これを Fig. 10 に示す。C 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、スパッタ時間が約 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依らず、ほぼ一定の V_{th} となっている。一方、C の混入がほとんど認められない電極を用いた試料では、試料製作直後、 V_{th} は不安定であり、特に、上部電極から下部電極（基板側）へ向って正の三角波パルス印加すると、当初低かった V_{th} がパルス印加ごとに高くなる事実が認められた。この様子を Fig. 11 に示す。Fig. 10 の矢印のついた縦線は、このようにして V_{th} が上昇することを意味している。このように、C の混入がほとんど無い試料では V_{th} は最終的には

Fig. 10 V_{th} vs. t_{sputt} curves for specimens with tungsten-free Al electrodes.

Fig. 11 Change in V_{th} observed in some specimens with tungsten-free Al electrodes. V_{th} is raised with every shot of the applied pulses.

Fig. 12 Memory-switching effect with negative resistance observed in sputtered carbon films sandwiched by tungsten-free Al electrodes.

約10 Vの一定値となり、スパッタ時間には全く依存しない。

Cを多量に含んだ試料には、以下に述べるような二種類のメモリスイッチング現象が観測された。

その一つは、スパッタ時間約6分付近においてのみ観測される。負性抵抗をともなったメモリスイッチングで、その特徴を **Fig. 12** に示す。図は下側電極から上側電極へ正の三角波パルス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の様にポリスター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成長し、明瞭な負性抵抗を示すが、最終的には低抵抗状態になって安定する。次に、パルスの極性を逆転して印加すると1回目での元のポリスター特性にもどる。

もう一種類のメモリスイッチング現象はスパッタ時間約1分から2分程度の試料で観測されるもので、これはアーク放電法炭素において観測されたものと現象が似ているが、主な相違点は、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。数十回スイッチングを繰返した試料の上側電極には明らかな変質が観測された。それに対して、下側電極には何の変化も見られなかった。

以上の測定結果から、スパッタ法炭素薄膜で観測されたポリスター特性は、下側 Al 電極上にスパッタ中に形

成された酸化膜によるものであり、しきい値の興味ある変化は、その中のW不純物の異常拡散に関係していることが分かった。炭素のスパッタリングが酸化膜中のWを界面に吸い出す役目をしていたと考えられる。

ポリスター特性のしきい値以上での電気伝導の機構としては、酸化膜を通してのトンネリングと、酸化膜中のトラップからのイオン化の可能性の両者が考えられるが、詳細については今後に残された研究課題である。

4. ガラス質炭素薄膜の形成とその電気的性質

ガラス質炭素はフラン系樹脂の炭化によって製作された炭素材料の総称であり、硬質でガラスのような光沢を有するのでガラス質という名称がつけられてはいるが、物質のガラス状態とはあまり関係がない。当初、非晶質であると考えられていたが、最近の電顕写真によると、かなり大きな結晶子がつらなっている様子が見られる⁷⁾。われわれは比較的炭化温度の低いガラス質炭素の薄膜をガラスあるいはセラミック基板上に形成する方法を開発し、その電気的な性質を調べた。

サンドイッチ構造の試料の製作手順としては、まず、洗浄したセラミックあるいは石英基板上に下側電極となる Al または Ag を蒸着し、その上に下記の方法により重合させたポリフルフリルアルコールを塗布する。その後、これを真空加熱により炭化させ、最後に上側 Al 電極を蒸着する。でき上がった膜は黒色のガラス状光沢を示す。

フルフリルアルコールの重合は以下の方法によった。フルフリルアルコールは酸性触媒により縮重合を起こすが、また、加熱のみによっても重合させることができる。塩酸などの酸性触媒を用いると、発熱反応であるため重合速度が温度に非常に敏感となり、温度制御が容易でないこと、温度を上げずに重合させるとその際に出る水が蒸発せず、良い膜ができにくいことなど、問題が多い。一方、加熱のみによる重合では、重合の際に出る水はすみやかに蒸発し、また、常温以下では安定で重合はほとんど進行しない等、利点が多い。したがってわれわれは後者の方法で重合を行なった。加熱には温度制御のできる湯せん器を用い、92℃で重合させた。重合時間は30時間、60時間、100時間の三種類とした。重合時間により、液の粘度が変わり、それによって、できる膜厚が決定される。

熱処理によるポリフルフリルアルコールの炭化の様子を調べるため、比較的低温から熱処理温度を変えて試料を作製し、その赤外吸収の測定を行なった。結果の一部を **Fig. 13** に示す。約 1600 cm^{-1} および 1700 cm^{-1} に見

Fig. 13 Spectra of infrared absorption in carbonized polyfurfuryl-alcohol resin.

られる吸収はフラン環に固有のものであるが、これらのピークは約 400°C 付近でほぼ消滅しており、フラン環が開環し、ベンゼン環が形成されていることが予想される。図で 465°C, 696°C において見られる 3200 cm^{-1} 付近の吸収はベンゼン環に固有のものである。

つぎに、試料の電気伝導度は熱処理温度と共に急激に高くなることが確かめられた。測定は Ag 電極を用いたギャップ型試料で行なった。膜の電気伝導度と炭化温度の関係を Fig. 14 に示す。縦軸は対数目盛であるから、図から炭化温度が 600°C から 800°C まで変化すると電気伝導度 σ は 8 ケタ以上も変わっていることがわかる。図中の印の違いはフルフリルアルコールの重合時間が違うことを意味している。すなわち、図より重合時間によって σ に本質的な差は生じないことがわかる。

サンドイッチ型試料の電流-電圧特性は、炭化温度が 600°C から 800°C まで変わる間に著しく変化することが確かめられた。

まず、690°C 以上の比較的高い温度で炭化させた試料にはバリスター特性と似た電流-電圧特性が観測された。スパッタ膜の場合との相違点は、下側（基板側）電極に正の電圧を印加した時の特性が Fig. 15 のように、反対方向に比べて著しく急峻になるという点である。この折れ曲がり点の電圧 V_{th} は 4~7V であった。電極材料を変えた実験、および電位分布の測定結果から、この場合には上側電極と炭素膜との界面にその原因があることがわかった。素子を長時間放置すると V_{th} が高くなることは、ガラス質炭素表面への水蒸気などの吸着が関係

Fig. 14 Conductivity in glass-like carbon vs. heat-treatment temperature.

Fig. 15 Nonlinear I-V characteristic observed in glass-like carbon films sandwiched by Ag lower- and Al upper-electrodes.

していることを示している。

一方、620°C 付近の比較的低い熱処理温度の試料は低電界において $10^{11}\Omega$ 以上の高抵抗を示したが、3V 以上の直流電圧を印加すると、正のクリーピング現象が観測された。この様子を Fig. 16 に示す。図で、階段状の特性は、電圧を上昇させた後、電流の増加が止まるまで待

Fig. 16 Positive creeping phenomena observed in glass-like carbon heat-treated at 620°C.

ち、定常状態に達した後再び電圧を増加させるという操作を行なったことを示している。約 4.6V 付近で正のクリーピングが見られなくなり、逆に電流が減少が始めるのが観測された。Antonowicz⁸⁾ は、このような現象が 1 Gauss 以下の微弱磁場に強く影響されることを見出し、常温における超伝導の可能性を論じている。

5. おわりに

われわれは当初から炭素の非晶質状態を電子的に応用しようとして以上のような研究を進めてきたが、これまで得られた興味ある特性は、皮肉なことに電極と炭素膜の間の界面が本質的な役割をはたしており、炭素膜自体はせいぜい補助的な役目しかしていないという結果が出ている。もちろん、炭素の非晶質状態自体の研究も目下進めており、アーク放電法炭素膜については電気伝導度の温度依存性から、ホッピング伝導が起こっていることを見出している。また、その膜を適当な温度で熱処理すると、ショックによって構造変化が膜中を伝播するという興味ある現象も発見された⁹⁾。とにかく、炭素の非晶質状態の研究はまだ始まったばかりで、全く未知の分野であり、それだけにこれからの研究課題も多い。今後、製法方法、製作条件の異なる炭素薄膜について、その構造、電気的性質等を組織的に調べ、電子工学的応用の可能性を探って行きたい。

最後に、本研究を強力に推進してくれた研究室の学生諸君、卒業生諸君に心から感謝の意を表する。

〔文 献〕

- 1) S. R. Ovshinsky: Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1450.
- 2) K. Antonowicz, A. Jesmanowicz and J. Wiczorek: Carbon **10** (1972) 81.
- 3) 田崎 明: 固体物理, **10** (1972) 582.
- 4) 大串秀世, 松田彰久: 日本物理学会誌, **27** (1972) 51.
- 5) H. Morisaki, K. Saigo, S. Shintani and K. Yazawa: J. Non-Cryst. Solids **15** (1974) 531.
- 6) H. Morisaki, H. Iwasaki and K. Yazawa: Appl. Phys. Lett. **26** (1975) 294.
- 7) L. L. Ban and W. M. Hess: 10th Biennial Conf. on Carbon, Bethlehem, 1971, Summary of Papers, pp. 161-162.
- 8) K. Antonowicz: Nature **247** (1974) 358.
- 9) H. Morisaki, N. Hamamoto and K. Yazawa: J. Non-Cryst. Solids, in press.