イオン注入グラッシーカーボンの表面特性

岩 木 正 哉*

*理化学研究所 表面解析室 (〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1)

Surface Characterization of Ion Implanted Glassy Carbon

Masaya IWAKI*

*Surface Characterization Division, RIKEN (2-1, Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-0198)

Key Words : Raman Spectrum, Depth Distribution, Tribology, Electrochemical Property, Atomic Density

1. はじめに

カーボンは物質の中で最も多くの化合物をつくりだす元素でありながら、単体としての特徴は不純物が添加し難いことである。また、ダイヤモンドやグラファイトにみられるように、構造により非常に異なった性質を示すことも主な特徴である。したがって、単体カーボンへの不純物の添加、構造の制御は新しい機能材料を開発するための重要なテーマである^{1),2)}。

グラッシーカーボン(GC)は高配向性グラファイト(HOPG)と比べ、取り扱い易く、高強度で、そのグラファイト的性質から溶液中での電極をはじめ、さまざまな分野で利用されている。GCへのイオン注入の目的はGC表面の高機能化や多機能化で、改質材料をそのまま利用することはもちろんのこと、カーボンへの不純物添加や構造制御の基礎研究、あるいはモデル品の作製である。注目された主な巨視的性質は摩擦、摩耗、固体電極、ぬれ性、生体適合性など広い範囲にわたる。ここでは、構造変化、注入イオン分布、耐摩耗性、固体電極などの特性を紹介する。

2. ラマン分光による化学構造評価

GCは物理的にはアモルファスであるが、そのレーザラマン分光スペクトルはグラファイトに起因するGピーク(1585 cm^{-1})と不規則性グラファイトに起因するDピーク(1360 cm^{-1})から構成

される。図1左に示すようにGCへNaをイオン注入すると、低注入量ではDピークからGピークにかけてブロード化し、高注入量では 1550 cm^{-1} をピークとする左右非対称のブロードなピークを示す³⁾。この形はDLC(a-C)と同様なものである。

また、図1右にNa注入ポリアセチレンのラマンスペクトルを示す³⁾。イオン注入によりポリアセチレンに起因する 1150 cm^{-1} 、 1500 cm^{-1} のピーク以外に2本のピークが現れ、これはGおよびDピークと同じ位置である。また、多量注入ではGC基板に注入したものと同様なDLC型になる。

DLCを評価する方法として、このようなラマンスペクトルのピーク成分の分解が行われる。一般的には、DピークとGピークの2成分分離が行われ、その場合には、化学結合を同定していたはずのピークシフトが起こる。我々はGおよびDピークに 1150 および 1500 cm^{-1} のピークを加えて解析する方法を提案した^{3),4)}。この場合、ピークシフトを行う必要はないが、 1500 cm^{-1} ピークの存在根拠、たとえば直鎖型カーボンなどを直接観察したという事例はない。現在のところ、a-Cの決定法としてのラマン分光法は必要条件を満たしているだけで、特性を決定できるほど十分な情報を与えてくれない。

3. 注入イオン分布と密度変化

イオン注入した粒子の深さ方向分布(注入イオン分布)は基板表層の組成を決める重要な要素である。GCへイオン注入したTiやZnはガウスの分布を形成する⁵⁾。しかし、GCへNaをイオン注入すると、注入量が少ない場合にはガウスの分布をするが、高注入量($\sim 1 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$)の場合には、注入したNaが表面に濃化する⁶⁾。イオン注入では原理的に幾らでも注入できるはずであるが、この表面濃化現象は飽和する最大濃度が存在することを示している。

図2にGCへイオン注入したNの深さ分布を示す。注入量が 10^{15} から 10^{16} ions/cm^2 へ増加するとピーク位置が表面に移動する。この移動は注入層の密度増加(収縮)によるもので、その密度はいわゆるDLC薄膜のものと同様等しい。また、 10^{17} ions/cm^2 注入で形が崩れ、分布の幅が広がっている。これは注入層が膨張することを示している。 C_3N_4 創成のためにGCへのN多量イオン注入が試みられ、NはC濃度に達する前に飽和してい

図1 150 keV-Na イオン注入したGC(左), ポリアセチレン(右)のラマンスペクトル (a) 10^{15} Na/cm^2 , (b) 10^{16} Na/cm^2

図2 GCヘイオン注入した50 keV-NのSIMSによる質量26(CN)の深さ分布
表面付近は(CH)₂を含む

る⁸⁾が、これは注入層の収縮に続く膨張に起因していると考えられる。唯一、N/C比が1を越えるNの注入はイオンビームミキシング膜で達成されている⁹⁾。

4. トライボロジー

GCヘイオン注入すると耐摩耗性は向上する。図3に各種イオンを多量注入したGCの表面研磨機による摩耗試験結果を示す¹⁰⁾。摩耗し始めるまでに時間がかかる方が高耐摩耗性である。Oイオン注入を除いて、イオン注入により耐摩耗性は向上している。Oイオン注入では未注入材よりも摩耗が激しいが、これは多量注入によるCOの形成によると考えられ、注入量が 10^{16} ions/cm²では耐摩耗性は改善される。これまで得られた結果を総合すると、同一イオンで注入量を増加させると耐摩耗性は向上し、 10^{16} ions/cm²程度の注入量で耐摩耗性向上効果は飽和し¹¹⁾、この条件下で、加速エネルギーを大きくする方が耐摩耗性はより向上する¹⁰⁾ことがわかっている。

この耐摩耗性の向上はGC表層のアモルファス化とそれにとまなう密度増加によるものであり、このアモルファス層はDLC薄膜のモデル材料とともらえることができる。一般にDLC薄膜は多くのHを含んでいるが、イオン注入GCのa-C層は表面にHを含むものの、内部のH量は少なく、したがってHフリーDLCと呼んでもよい。

また、工業材料においては耐摩耗性のみならず摩擦係数も重要なファクターである。この摩擦係数を低減させるために不純物添加効果が期待されるが、現在のところ詳しいデータはない。

5. 固体電極

カーボンは白金などとともに、電気分解や電気化学分析などの電極として多用されている。グラファイトの電極反応性はその結晶面の相違によって著しく異なるように、イオン注入によるGCの構造変化は電極反応性に影響を及ぼす。イオン注入したGCの硫酸ナトリウム中での水電解の特性(電流-電圧特性)は、未注入GCと比べ、高い電位でも陽極電流や陰極電流は比較的小さい¹²⁾。これは、イオン注入で形成したa-C表層は電気化学的に不活性であることを示している¹³⁾。このような電極反応不活性化は、GCの化学的安定性を増し、耐薬品性などの向上を示唆している。

図3 各種イオンを注入したGCの摩耗試験結果
加速エネルギーは150 keV、注入量は 1×10^{17} ions/cm²である

なお、GCに注入された元素は外界に対し著しく安定で、注入元素が電極から溶出するような現象はほとんど検出されなかった⁵⁾。粒子添加GCのユニークな物性の発見は今後の課題である。

6. 今後の課題

以上述べたように、イオン注入によりGCはアモルファス化し、耐摩耗性の向上、電気化学的不活性化などが認められたが、添加粒子のユニークな物性は発見されていない。イオン注入による添加粒子効果、収縮や膨張の機構、さらにHの影響など基本的な研究課題は山積している。

なお、本稿では説明しなかったが、カーボンへのイオン注入では注入中の基板温度が注入層の特性に大きく影響を及ぼしている^{1),2),11)}。特に注目すべき温度は室温付近で、表面処理においても、また、物理化学的にも大きな課題である。

(2000-10-12 受理)

文 献

- 1) M. Iwaki, K. Takahashi, H. Watanabe and S. Sato ; *RIKEN Review*, No. 12, 27 (1996)
- 2) M. S. Dresselhaus and R. Kalish ; *Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1992
- 3) M. Iwaki, H. Watanabe, M. Matsunaga, and K. Terashima ; *Surface and Coatings Technology*, 103/104, 370 (1998)
- 4) 渡辺, 高橋, 岩木 ; *アイオニクス*, No. 221, 43 (1994)
- 5) 高橋, 吉田, 岩木 ; *日本化学会誌*, 1985, 1055 (1985)
- 6) 岩木, 寺島 ; *表面技術*, 51, 94 (2000)
- 7) K. Takahashi, K. Yoshida and M. Iwaki ; *Electrochimica Acta*, 35, 1279 (1990)
- 8) S. P. Withrow, J. M. Williams, S. Prawer and D. Barbara ; *J. Appl. Phys.*, 78, 3060 (1995)
- 9) K. Ogata, J. F. D. Chubaci, and F. Fujimoto ; *J. Appl. Phys.*, 76, 3791 (1994)
- 10) M. Iwaki, K. Takahashi, K. Yoshida and Y. Okabe ; *Nucl. Instr. and Meth.*, B 39, 700 (1989)
- 11) M. Iwaki, K. Takahashi and A. Sekiguchi ; *J. Mater. Res.*, 5, 2562 (1990)
- 12) K. Takahashi, K. Yoshida and M. Iwaki ; *Nucl. Instr. and Meth.*, B 7/8, 526 (1985)
- 13) K. Takahashi, M. Iwaki and H. Watanabe ; *J. Electroanalytical Chem.*, 396, 541 (1995)