



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1922338 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580006057.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.02.25

C23C 14/00(2006.01)

## (30) 优先权数据

C01B 31/02(2006.01)

053123/2004 2004.02.27 JP

B82B 1/00(2006.01)

197877/2004 2004.07.05 JP

005371/2005 2005.01.12 JP

## (56) 对比文件

## (85) PCT申请进入国家阶段日

US 6017630 A, 2000.01.25, 全文.

2006.08.25

JP 特开 2001-106516 A, 2001.04.17, 全文.

## (86) PCT申请的申请数据

US 4619865, 1986.10.28, 全文.

PCT/JP2005/003203 2005.02.25

US 2001/0031346 A1, 2001.10.18, 全文.

## (87) PCT申请的公布数据

CN 1220707 A, 1999.06.23, 全文.

W02005/083144 JA 2005.09.09

CN 1328172 A, 2001.12.26, 全文.

## (73) 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

审查员 孙玉静

地址 日本埼玉县

## (72) 发明人 岩村荣治

## (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 14 页

公司 11021

代理人 李贵亮

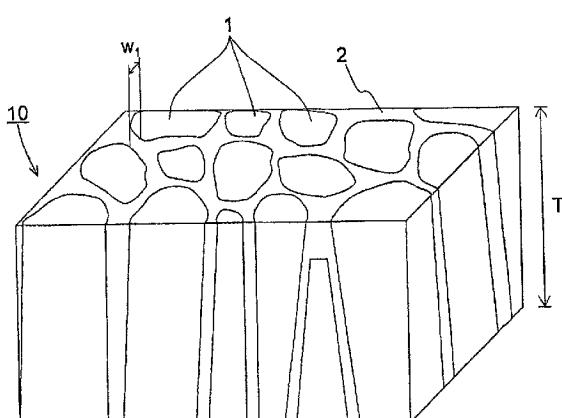
## (54) 发明名称

碳系薄膜及其制造方法、以及使用该薄膜的

构件

## (57) 摘要

本发明提供一种将特性不同的碳以容易应用于设备的方式进行复合化而得到的新的碳系材料。该碳系薄膜提供一种碳系薄膜(10)，所述碳系薄膜(10)包括：包含非晶体碳且沿膜厚方向伸长的多个第一相(1)；和包含石墨结构且存在于所述多个第一相(1)之间的第二相(2)，且从以下的a)～e)中选择的至少一个成立。第二相(2)比第一相：a) 每单位体积包含更多的石墨结构；b) 密度大；c) 电阻率低；d) 第二相(2)的弹性模量大于或等于第一相(1)的弹性模量；e) 在第二相(2)中，石墨结构的基面沿膜厚方向取向。



1. 一种碳系薄膜，其中，

包括：包含非晶体碳且沿膜厚方向伸长的多个柱状的第一相；和

包含石墨结构且存在于所述第一相之间的第二相，

且从以下的 a) ~ e) 中选择的至少一个成立：

a) 所述第二相比所述第一相每单位体积包含更多的石墨结构；

b) 所述第二相的密度比所述第一相的密度大；

c) 所述第二相的电阻率比所述第一相的电阻率低；

d) 所述第二相的弹性模量大于或等于所述第一相的弹性模量；

e) 在所述第二相中，所述石墨结构的基面沿膜厚方向取向，

所述碳系薄膜其成分以碳为主体，是指碳占有大于或等于 50 原子%，

所述非晶体碳是指不具有周期性的长距离秩序的碳。

2. 根据权利要求 1 所述的碳系薄膜，其中，

在膜的面内方向上，所述第一相具有小于或等于 300nm 的平均长度。

3. 根据权利要求 1 所述的碳系薄膜，其中，

在膜的面内方向上，从所述第一相中选择的邻接的一对间隔的平均值小于或等于 50nm。

4. 根据权利要求 1 所述的碳系薄膜，其中，

所述第二相网络状地存在于所述第一相之间。

5. 根据权利要求 1 所述的碳系薄膜，其中，

还含有从氢、氮、硼及硅中选择的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的碳系薄膜，其中，

包括：第一区域，其具有所述第一相及所述第二相；和

第二区域，其具有包含非晶体碳且沿膜厚方向伸长的多个柱状的第三相和包含非晶体碳且存在于所述第三相之间的第四相，

且从以下的 f) ~ i) 中选择的至少一个成立：

f) 所述第二相比所述第四相每单位体积包含更多的石墨结构；

g) 所述第二相的密度比所述第四相的密度大；

h) 所述第二相的电阻率比所述第四相的电阻率低；

i) 所述第二相的弹性模量比所述第四相的弹性模量更大。

7. 根据权利要求 6 所述的碳系薄膜，其中，

从以下的 j) ~ k) 中选择的至少一个成立：

j) 从所述第一区域及所述第二区域中选择的任一方区域是被另一方区域包围的柱状区域，所述柱状区域的在面内方向上的平均长度大于或等于 100nm；

k) 所述第一区域及所述第二区域在膜的第一面内方向上具有大于或等于在与所述第一面内方向正交的膜的第二面内方向上的平均长度的两倍的平均长度，并在所述第二面内方向上交替地配置，所述第一区域及所述第二区域带状地配置。

8. 根据权利要求 1 所述的碳系薄膜，其中，

包括：第一区域，其具有所述第一相及所述第二相；和

第二区域，其具有包含非晶体碳且沿膜厚方向伸长的多个柱状的第三相和包含非晶体

碳且存在于所述第三相之间的第四相，

所述第一区域的波长域  $600\text{nm} \sim 1100\text{nm}$  中的光线透射比低于所述第二区域的所述波长域中的光线透射比。

9. 根据权利要求 8 所述的碳系薄膜，其中，

从以下的 j) ~ k) 中选择的至少一个成立：

j) 从所述第一区域及所述第二区域中选择的任一方区域是被另一方区域包围的柱状区域，所述柱状区域的在面内方向上的平均长度大于或等于  $100\text{nm}$ ；

k) 所述第一区域及所述第二区域在膜的第一面内方向上具有大于或等于在与所述第一面内方向正交的膜的第二面内方向上的平均长度的两倍的平均长度，并在所述第二面内方向上交替地配置，所述第一区域及所述第二区域带状地配置。

10. 根据权利要求 1 所述的碳系薄膜，其中，

设膜的厚度为 T，设在膜的面内方向上从所述第一相中选择的邻接的一对间隔的平均值为 W，则  $T/W > 10$  成立。

11. 一种碳系薄膜的制造方法，其中，

包括：形成非晶体碳系薄膜的工序，所述非晶体碳系薄膜包括沿膜厚方向伸长的多个柱状的第一相和存在于所述第一相之间的第二相；和

对所述非晶体碳系薄膜供给能量，至少在所述第二相中形成石墨结构，且使所述第二相比所述第一相每单位体积形成更多的石墨结构的工序，

所述碳系薄膜其成分以碳为主体，是指碳占有大于或等于 50 原子%，

所述非晶体碳系薄膜是指不具有周期性的长距离秩序的碳系薄膜。

12. 根据权利要求 11 所述的碳系薄膜的制造方法，其中，

利用气相合成法形成所述非晶体碳系薄膜。

13. 根据权利要求 12 所述的碳系薄膜的制造方法，其中，

利用物理蒸镀法形成所述非晶体碳系薄膜，所述物理蒸镀法满足从基板温度小于或等于  $773\text{K}$  的条件 A 及气体介质压力大于或等于  $1.33\text{Pa}$  的条件 B 中选择的至少一方。

14. 根据权利要求 12 所述的碳系薄膜的制造方法，其中，

在包含从氢原子含有气体及氮原子含有气体中选择的至少一方的气体介质中，形成所述非晶体碳系薄膜。

15. 根据权利要求 11 所述的碳系薄膜的制造方法，其中，

照射电子束，对所述非晶体碳系薄膜供给能量。

16. 根据权利要求 11 所述的碳系薄膜的制造方法，其中，

以所述第二相的密度变得比所述第一相的密度低的方式形成所述非晶体碳系薄膜，并使因能量向该非晶体碳系薄膜的供给而产生的所述第二相的结构变化比所述第一相的结构变化容易产生。

17. 根据权利要求 11 所述的碳系薄膜的制造方法，其中，

以所述第二相的密度变得比所述第一相的密度低的方式形成所述非晶体碳系薄膜，并以伴随所述石墨结构的形成，所述第二相的密度变得比所述第一相的密度高的方式对所述非晶体碳系薄膜供给能量。

18. 根据权利要求 11 所述的碳系薄膜的制造方法，其中，

供给能量,使从以下的 a) ~ e) 中选择的至少一个成立:

- a) 所述第二相比所述第一相每单位体积包含更多的石墨结构;
- b) 所述第二相的密度比所述第一相的密度大;
- c) 所述第二相的电阻率比所述第一相的电阻率低;
- d) 所述第二相的弹性模量大于或等于所述第一相的弹性模量;
- e) 在所述第二相中,所述石墨结构的基面沿膜厚方向取向。

19. 根据权利要求 11 所述的碳系薄膜的制造方法,其中,

以小于或等于  $1 \times 10^{19}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$  的强度照射电子束,对所述非晶体碳系薄膜供给能量。

20. 根据权利要求 11 所述的碳系薄膜的制造方法,其中,

以所述第二相网络状地存在于所述第一相之间的方式形成所述非晶体碳系薄膜。

21. 根据权利要求 11 所述的碳系薄膜的制造方法,其中,

仅对所述非晶体碳系薄膜的一部分的区域供给能量。

22. 根据权利要求 21 所述的碳系薄膜的制造方法,其中,

在局部地掩蔽了所述非晶体碳系薄膜的表面的状态下,对所述表面照射电子束。

23. 一种构件,其中,

包括:基材;和在所述基材的表面形成的薄膜,

所述薄膜是如权利要求 1 所述的碳系薄膜。

24. 根据权利要求 23 所述的构件,其中,

所述基材是金属、半导体、陶瓷、玻璃或树脂。

25. 根据权利要求 23 所述的构件,其中,

还包括配置在所述基材和所述薄膜之间的中间膜。

26. 根据权利要求 23 所述的构件,其中,

所述薄膜形成在与其它构件接触的所述基材的表面。

27. 根据权利要求 23 所述的构件,其中,

所述构件作为从滑动构件、成型用模具及电接触端子中选择的至少一种而利用。

## 碳系薄膜及其制造方法、以及使用该薄膜的构件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及碳系薄膜及其制造方法，还涉及使用碳系薄膜的构件。

### 背景技术

[0002] 在碳系材料中，根据碳的结合方式的多样性，存在特性差异较大的多种多样的形态。在这些形态中，也包括以碳纳米管、球壳状碳分子（fullerene）为代表的被确认具有优良特性并可在电子设备、氢吸留材料等领域中期待今后的普及的新材料。对于这些新碳系材料，提出了一种再现性良好且简易地制造的方法（例如，特开平9-309713号公报）。

[0003] 在氢吸留领域中也提出了使用非晶体碳的碳系材料。例如，在特开2001-106516号公报中，作为单位体积的氢吸留量大的材料，公开了包含碳氢化合物的碳微晶的层状结构的非晶体碳。在特开2002-28483号公报中，作为在室温附近的温度时可容易地吸留氢的材料，公开了非晶体碳和碱金属的反应物。

[0004] 在特开2001-261318号公报中，公开了交替地叠层有包含平均直径大于或等于2nm的石墨群（cluster）的低硬度硬质碳膜、和包含平均直径小于或等于1nm的石墨群的高硬度硬质碳膜而得到的多层膜。该多层膜为耐磨性及滑动特性已被改善的、各种构件的涂层膜。

[0005] 即使由相同的碳构成，非晶体碳和晶体性的碳材料也具有差异较大的诸特性。石墨具有导电性或半绝缘性，与此相对，非晶体碳具有绝缘性，这是其一例。因此，若确立制造将特性不同的碳以容易应用于设备的方式进行复合化而得到的材料的技术，则有可能可以提供新的复合化材料。

[0006] 但是，如特开2001-261318号公报所公开，若将交替地叠层了不同种碳系薄膜而获得的膜作为耐磨性的涂层膜使用，则虽然耐磨性被改善，但叠层的层间的剥离问题无法根本性地解决。另外，在基于叠层的复合化中，还无法在膜面配置具有不同特性（例如电特性）的区域。

### 发明内容

[0007] 因而，本发明提供一种碳系薄膜，其中，包括：包含非晶体碳且沿膜厚方向伸长的多个柱状的第一相；和包含石墨结构且存在于上述第一相之间的第二相，且从以下的a)～e)中选择的至少一个成立：

[0008] a) 第二相比第一相每单位体积包含更多的石墨结构；

[0009] b) 第二相的密度比第一相的密度大；

[0010] c) 第二相的电阻率比第一相的电阻率低；

[0011] d) 第二相的弹性模量大于或等于第一相的弹性模量；

[0012] e) 在第二相中，石墨结构的基面沿膜厚方向取向。

[0013] 本发明的另一方面在于提供一种碳系薄膜的制造方法，其中，包括：形成非晶体碳系薄膜的工序，所述非晶体碳系薄膜包括沿膜厚方向伸长的多个柱状的第一相、和存在于

上述第一相之间的第二相；和对上述非晶体碳系薄膜供给能量，至少在上述第二相中形成石墨结构的工序。

[0014] 在本发明的碳系薄膜中，包含非晶体碳的第一相沿薄膜的厚度方向伸长，包含石墨结构的第二相存在于第一相之间。由于非晶体碳和石墨电、光学、机械、其它诸特性差异较大，因此该薄膜具有特性不同的相沿薄膜的厚度方向伸长这一特征结构。该结构对需要配置沿薄膜的面内方向特性不同的部分的各种设备例如电子设备、光设备是有用的，且由于形状为薄膜因此也可容易应用到已有的薄膜设备中。如后面所述，通过组合机械特性不同的相，也能够实现虽然不硬但耐磨性优异的膜。另外，根据本发明的制造方法，能够在不应用高温、高真空等特殊的条件的情况下合理且有效地制造上述碳系薄膜。

#### 附图说明

[0015] 图 1 是表示本发明的碳系薄膜的一例的局部剖开立体图；

[0016] 图 2 是表示通过透射型电子显微镜 (TEM) 观察电子束照射前的碳系薄膜 (a) 和同照射后的碳系薄膜 (b) 的膜面而得到的状态的图；

[0017] 图 3 是表示电子束照射前后的基于低能量电子能量损失光谱法的测定结果的光谱；

[0018] 图 4 是表示在电子束照射前 (a)、照射 2 分钟后及 5 小时 30 分钟后 (b) 的基于拉曼光谱法的碳系薄膜的测定结果的光谱；

[0019] 图 5 是表示本发明的碳系薄膜的一例的表面粗糙度分布图 (profile) 及电流分布图的图；

[0020] 图 6 是表示电子束照射前后的基于拉曼光谱法的碳系薄膜的测定结果的光谱；

[0021] 图 7 是将通过 TEM 观察电子束照射后的碳系薄膜 (a)、同照射前的碳系薄膜 (b) 及通常的非晶体碳膜 (a-C 膜) (c) 的扫描磨损分布图 (表示磨损深度的分布图) 而得到的状态一起表示的图；

[0022] 图 8A 是表示电子束照射后的碳系薄膜的纳米压痕试验的结果的曲线图；

[0023] 图 8B 是表示电子束照射前的碳系薄膜的纳米压痕试验的结果的曲线图；

[0024] 图 8C 是表示通常的非晶体碳膜 (a-C 膜) 的碳系薄膜的纳米压痕试验的结果的曲线图；

[0025] 图 9 是表示电子束照射后的碳系薄膜的凹凸 (a) 和由与其对应的部分检测出的 cos 像 (b) 的图；

[0026] 图 10 是表示电子束照射前的碳系薄膜的凹凸 (a) 和由与其对应的部分检测出的 cos 像 (b) 的图；

[0027] 图 11 是表示本发明的碳系薄膜的另一例的局部剖开立体图；

[0028] 图 12 是用于表示作为本发明的碳系薄膜的又一例、具有第一区域及第二区域的薄膜的局部剖开立体图；

[0029] 图 13 是用于表示作为本发明的碳系薄膜的再一例、具有第一区域及第二区域的薄膜的局部剖开立体图；

[0030] 图 14 是用于例示本发明的制造方法中的电子束的照射方法的局部剖开立体图；

[0031] 图 15 是电子束照射区域 (第一区域) 和电子束非照射区域 (第二区域) 中的从

可见域到近红外域的光谱透射比曲线；

[0032] 图 16 是表示包含本发明的碳系薄膜的构件的一例的剖面图；

[0033] 图 17 是表示包含本发明的碳系薄膜的构件的另一例的立体图。

## 具体实施方式

[0034] 图 1 表示本发明的碳系薄膜的一例。在该碳系薄膜 10 中，多个柱状的第一相 1 沿膜的厚度方向伸长，第二相 2 存在于第一相 1 之间。该薄膜 10 具有所谓的柱 - 柱间组织，由包含非晶体碳的柱组织（第一相）和包含石墨结构的柱间组织（第二相）构成。

[0035] 第一相 1 及第二相 2 都由碳系材料构成，但构成相互不同的相，具有不同的特性。这两个相微观上也可包含相同结构，例如第一相 1 中也可包含石墨结构。不过，通常，第二相 2 比第一相 1 包含结构性的有序性更高、且更多的石墨结构。第一相 1 和第二相 2 在诸特性中不同，但石墨结构的含有量的差异对该不同有很大影响。第二相 2 中也可包含非晶体碳，第一相 1 及第二相 2 只要能够判别为具有不同特性的不同相，则共同作为整体，也可以是分类为非晶体的相。

[0036] 在该薄膜 10 中，第二相 2 的密度比第一相 1 大的情况居多。两个相的密度差并不特别限定，不过例如也能够以第一相 1 的密度为基准将第二相 2 高密度化至 20% 左右。第二相 2 的弹性模量优选大于或等于第一相 1 的弹性模量，进而优选超过第一相 1 的弹性模量。

[0037] 另外，也能够利用石墨的导电性，使第二相 2 的电阻率比第一相 1 的电阻率低。例如，可使第一相 1 保持绝缘性，并且使第二相 2 具有半绝缘性或导电性。

[0038] 在薄膜 10 的表面，多个第一相 1 岛状地露出，且在第一相 1 之间网络状地存在第二相 2。这样，若应用本发明，则能够提供具有两个相微细地组合而得到的面的碳系薄膜。例如，在薄膜 10 的面内方向上，第一相 1 的平均直径小于或等于 300nm，进而小于或等于 100nm，也可微细到例如大于或等于 1nm 且小于或等于 50nm 的程度。

[0039] 第二相可以是如图 1 所示的连续的一个相，也可以是截断成大于或等于两个的相。薄膜 10 的面内方向上的第二相 2 占有的面积比率，详细地说，第二相 2 的面积相对于第一相 1 和第二相 2 的合计面积的占有比例并不特别限定，例如大于或等于 1% 且小于或等于 50%，进而大于或等于 5% 且小于或等于 30% 为好。

[0040] 若应用本发明，则在膜的面内方向，也可紧密地配置第一相 1 使从第一相 1 选择的邻接的一对间隔  $w_1$  的平均值小于或等于 50nm。若限制第一相 1 的间隔、即第二相 2 的宽度，则石墨结构的基面（(001) 面）容易沿厚度方向而非薄膜的面内方向排列（即，<001> 轴位于薄膜的面内）。

[0041] 利用薄膜 10 的耐磨性时，设膜的厚度为 T，在膜的面内方向上从第一相 1 选择的邻接的一对间隔  $w_1$  的平均值为 W，则以  $T/W > 10$  成立的方式形成膜为好。

[0042] 再有，碳系薄膜的面内方向上的第一相的平均直径、第二相的面积比率及相邻的第一相的间隔，如后所述，能够利用透射型电子显微镜（TEM）测定。

[0043] 在本发明的碳系薄膜中，优选在第二相中石墨结构的基面沿膜厚方向取向。该排列的形式有利于改善薄膜的机械性质、提高耐擦伤性或耐磨性。通过采用包含柱组织（第一相）、和石墨结构的基面沿膜厚方向取向的网络状的柱间组织（第二相）的结构，可形成

弹性的且由此而耐磨性优异的碳系薄膜，其中，所述柱组织包含非晶体碳。该碳系薄膜例如可如下获得：以第二相网络状地存在于多个第一相之间的方式形成非晶体碳系薄膜，并对该薄膜照射具有适当的能量的电子束。石墨结构的上述的取向也有助于降低在膜厚方向上的第二相的电阻率。

[0044] 若应用本发明，则还可提供上述 a) ~ e) 的条件中的至少一个、优选多个、更优选全部成立的薄膜 10。在历来已知的成膜状态下的柱 - 柱间组织中，在密度相对大的柱组织（供给能量前的第一相）之间存在密度相对小的柱间组织（供给能量前的第二相）。在保持成膜的状态下，柱组织比柱间组织每单位体积包含更多的石墨结构，另外，柱组织的弹性模量比柱间组织的弹性模量高。

[0045] 在本说明书中，所谓碳系薄膜，意味着其成分以碳为主体，更具体是指碳 (C) 占有大于或等于 50 原子%。这样，在本说明书中，由“系”表示占有大于或等于 50 原子% 的成分。

[0046] 薄膜 10 也可进而包含碳以外的原子，例如从氢、氮、硼及硅中选择的至少一种。例如，若添加氢，则在柱组织（第一相）中绝缘性提高且光学性的带隙 (band gap) 也增大。其结果是，能够扩大与包含石墨结构的柱间组织（第二相）的电、光学特性的差异。薄膜 10 中的氢等其它原子的含有率并不特别限定，设为大于或等于 0.1 原子% 并小于 50 原子% 为好。

[0047] 在本说明书中，所谓非晶体碳是指不具有如晶体那样的周期性的长距离秩序的碳，包括被称作无定形碳、类金刚石碳、玻璃状碳等的物质（这些用语并未明确地区分使用）。第一相 1 及第二相 2 也可均由非晶体系碳构成，第二相 2 还可由晶体系碳构成。

[0048] 薄膜 10 的厚度并不特别限定，例如设为 1nm ~ 5 μm，尤其是设为 10nm ~ 1 μm 的范围为好。若过厚则在后述的成膜工序（非晶体膜形成工序）中，在薄膜 10 的第二相中容易产生孔等缺陷。随着膜厚增加，第一相的平均直径（柱直径）、第一相的间隔（柱间距离）也存在一起增大的倾向。

[0049] 本发明的碳系薄膜也可包括具有第一相 1 及第二相 2 的区域，和其它区域。例如，如图 11 所示的碳系薄膜 20 包括：第一区域 11，其具有第一相 1 及第二相 2；第二区域 12，其具有包含非晶体碳且沿膜厚方向伸长的多个柱状的第三相 3、和包含非晶体碳且存在于第三相 3 之间的第四相 4。第三相 3 及第四相 4 也可均由非晶体碳构成。

[0050] 碳系薄膜 20 可如下获得：对具有柱 - 柱间组织的非晶体碳薄膜选择性地供给能量。在该情况下，选择性地供给能量的部分成为第一区域 11，在第二区域 12 中，保持成膜状态的柱组织作为第三相 3，保持成膜状态的柱间组织作为第四相 4 而存在。若如上所述选择性地供给能量，则在薄膜 20 中能够在任意的位置以任意的大小配置第一区域 11 及第二区域 12。薄膜的设计的自由度的高度对在设备中的应用极其重要。

[0051] 第一区域 11 及第二区域 12 可具有相互不同的特性。例如，反映第四相 4 为保持成膜状态的柱间组织，第二相 2 为通过供给能量而改性的柱间组织的情况，在碳系薄膜 20 中，从以下的 f) ~ i) 中选择的至少一个、优选多个、更优选全部可成立。

[0052] f) 第二相比第四相每单位体积包含更多的石墨结构；

[0053] g) 第二相的密度比第四相的密度大；

[0054] h) 第二相的电阻率比第四相的电阻率低；

[0055] i) 第二相的弹性模量比第四相的弹性模量大。

[0056] 另外,例如在碳系薄膜 20 中,能够以第一区域 11 的从可见域到红外域的波长域中的光线透射比,比第二区域 12 的同波长域中的光线透射比低的方式形成两区域 11、12。微小区域中的光线透射比的差异可应用于光学设备。具体地说,第一区域 11 的波长域  $600\text{nm} \sim 1100\text{nm}$  中的光线透射比低于第二区域 12 的同波长域中的光线透射比,具体地说,对于同波长域的各波长,优选第一区域 11 中的光线透射比低于第二区域 12 中的光线透射比。

[0057] 第一区域 11 及第二区域 12 的配置并不存在限制,在这些区域 11、12 中,优选从以下的 j) ~ k) 中选择的至少一个、优选两者成立。

[0058] j) 从第一区域及第二区域中选择的任一方区域是被另一方区域包围的柱状区域,在该柱状区域的面内方向上的平均直径大于或等于  $100\text{nm}$ ,优选大于或等于  $200\text{nm}$ 。

[0059] k) 第一区域及第二区域在第一面内方向上具有大于或等于在与第一面内方向正交的第二面内方向上的平均直径的两倍、优选大于或等于 10 倍、的平均直径,并在第二面内方向上交替地配置。

[0060] 满足上述 j)、k) 的条件的结构即使增大膜厚也不能从保持成膜状态的柱-柱间组织获得。这是由于:在保持成膜的状态下,柱组织的平均直径比上述 j) 所记载的程度小,柱组织在面内方向上不能细长至上述 k) 所记载的程度。

[0061] 在如图 12 所示的碳系薄膜 20 中,第一区域 11 及第二区域 12 均带状地配置。这些带状的区域 11、12 在第一面内方向 51 上具有:大于或等于沿与该方向 51 正交的第二面内方向 52 的平均直径上述 k) 记载的程度这一倍率的平均直径,且在第二面内方向 52 上交替地配置。

[0062] 在如图 13 所示的碳系薄膜 20 中,第一区域 11 为被第二区域 12 包围的柱状区域。这样,在碳系薄膜 20 中,从第一区域 11 及第二区域 12 中选择的任一方区域可以是被另一方区域包围的柱状区域。该柱状区域 11 的平均直径设定为满足上述 j) 条件。柱状区域 11 的形状并不限定于如图所示的圆柱、四角柱。

[0063] 再有,在图 12 及图 13 中,符号 30 是在图 1 及图 11 中省略了图示的基板。

[0064] 在本发明的制造方法中,如上所述,形成包含两个相的非晶体碳系薄膜(以下,有时称作“非晶体膜形成工序”),并对该非晶体碳系薄膜供给适当的能量(以下,有时称作“供给能量工序”),由此获得碳系薄膜 10。在该制造方法中,由于在非晶体膜形成工序中预先形成两个相,因此在供给能量工序中即使对整个薄膜供给能量,也能够利用因供给能量而引起的状态的变化根据相而不同的情况。由于也可对整个薄膜供给能量,因此供给能量工序能够简便地实施。

[0065] 在非晶体膜形成工序中,以包含沿膜厚方向柱状地伸长的多个第一相、和存在于多个第一相之间的第二相的方式形成非晶体碳系薄膜为好。在该薄膜的形成中,应用从气相来供给膜形成原料的气相合成法。已知的是,柱-柱间组织通过气相合成法中的不均匀的固相形成而扩展。若偏集在基板的表面的特定的部位开始固相形成,则由于在该部位优先地形成固相,因此柱结构容易扩展。为了使基板的表面的固相形成不均匀化,减小附着在该表面的膜形成原料的原子的移动性为好。这是由于若移动性高则原子变得容易移动,促使形成均匀的固相。

[0066] 抑制原子的移动性的条件根据成膜法而适当选择为好,但至少在以溅射法为代表的物理蒸镀(PVD)法中,低基板温度和高气体介质压力是优选的条件。低基板温度会夺走原子的热能,高气体介质压力可减少原子朝向基板运动的动能。

[0067] 基板温度优选小于或等于773K(500°C)。若基板温度超过773K,则柱结构变得难以扩展,也难以获得非晶体膜。基板温度可以小于或等于473K(200°C),进而小于或等于室温,例如可以是0~10°C(273~283K)。对基板温度并无特别的下限,例如也可冷却至液体氮温度(77K)左右。

[0068] 气体介质压力优选大于或等于1.33Pa(10mTorr),进而优选大于或等于2.00Pa(15mTorr)。若气体介质压力比1.33Pa低,则难以生成不均匀的固相形成。另外,若气体介质压力过低,则有时柱结构的间隔变窄,难以形成石墨结构。另一方面,若气体介质的压力过高,则对成膜本身带来障碍,因此气体介质的压力设为小于或等于6.67Pa(50mTorr)为好。

[0069] 如上所述,非晶体膜形成工序优选利用物理蒸镀法进行,所述物理蒸镀法满足从基板温度小于或等于773K的条件A、及气体介质压力大于或等于1.33Pa的条件B中选择的至少一方、优选两方。

[0070] 容易抑制原子的移动性的物理蒸镀法适于形成具有柱-柱间组织的非晶体碳系薄膜。此处,物理蒸镀法除溅射法以外,还相应有离子喷镀法、离子束蒸镀法等。反应性溅射法虽伴随化学反应但也是PVD法的一种,在本说明书中,作为包括各种溅射法的成膜法,使用称作“溅射法”的用语,其中,所述各种溅射法包括反应性溅射法。

[0071] 溅射法是最适合于实施本发明中的非晶体膜形成工序的成膜法。根据溅射法,容易获得扩展的柱结构,且也容易控制柱结构的形状。如桑顿(Thornton)的结构带(structure zone)模型所示,在溅射法等中,可进行基于基板温度和气体介质压力的、膜的微细结构的控制,该控制方法也可应用于本发明中的柱-柱间组织的控制。作为溅射法中使用的靶的一例,可例举焙烧石墨。在膜中添加硅、硼等原子时,也可使用包含该原子的靶。气体介质只要是氩等惰性气体即可,但例如作为包含从氢原子含有气体及氮原子含有气体中选择的至少一方的气体介质,也可将氢原子及/或氮原子与惰性气体一起混入到膜中。

[0072] 薄膜的形成中使用的基板的材料并不特别限定,只要适当采用例如硅等半导体基板,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO等氧化物基板,铁、铝、含有它们的合金等金属基板即可。

[0073] 在通过以上说明的方法成膜的非晶体碳系薄膜中,通常,柱结构(第一相)将比其周缘(第二相)密度高。第二相有时为比第一相低10~40%左右的低密度。

[0074] 在供给能量工序中,以第一相维持包含非晶体碳的状态且在第二相中形成石墨结构的方式对非晶体碳系薄膜的一部分或全部供给能量为好。通过该工序在第二相中优先导入石墨结构。优选石墨结构的生成(石墨化)优选进行到伴随于此的特性的变化仅在第二相中表现的程度、或第一相中的过度的石墨化并不消除第一相和第二相中的特性的差异的程度。

[0075] 在第二相中比第一相更容易且优先地进行结晶化。可推测这是由于:在柱-柱间组织的形成机构上,第二相为了形成具有亚稳定且比第一相不稳定的原子间的结合的、低密度的非晶体网络结构,原子的再配置所需要的能量也相对较小。若利用这一点,则即使从外部对整个薄膜供给能量,进而即使对该能量的强度不赋予空间分布,在第二相中也能够

选择地进行基于碳的结晶化的石墨结构的生成。对供给的能量也可不赋予与微细地组合的柱 - 柱间组织对应的微细的空间分布, 是本发明的方法的特长之一。

[0076] 能量的供给并不特别限定, 但优选通过电子束的照射进行。根据电子束的照射, 无需如通常的热处理那样加热装置或形成薄膜的整个试料, 还能够抑制第一相中的结晶化。电子束的照射尤其应用于将碳系薄膜与耐热性低的不同种材料复合化而使用的情况。

[0077] 不过, 若电子束的能量过高, 则因电子感应位移或电子束的加热效果而难以进行在第二相中的选择性的石墨结构的生成。因此, 使用小于或等于 100keV, 进而小于或等于 60keV, 例如 40 ~ 60keV 的电子束为好。另外, 电子束的照射强度优选设为小于或等于  $10^{19}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ , 进而小于或等于  $10^{17}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ , 尤其小于或等于  $10^{15}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 。电子束的照射强度并不特别限定, 但优选大于或等于  $10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 。

[0078] 这样, 由于高能量的电子束照射反而不是优选的, 因此电子束无需在高真空状态下照射, 例如也可在常压下照射。若考虑批量生产, 则能够在不高度地减压的状态下进行处理薄膜这一情况是较大的优点。

[0079] 电子束的照射也可在大气等氧含有气体介质下进行, 但在该情况下产生臭氧。若避免这一情况, 则在不含有氧的非氧化气体介质中, 例如以氩为代表的惰性气体或由氮气构成的气体介质中进行为好。

[0080] 若这样适当地选择条件, 则在本发明中, 通过向非晶体碳系薄膜供给能量, 能够使所述第二相比所述第一相每单位体积形成更多的石墨结构。为了优先形成第二相中的石墨, 优选以第二相的密度变得比第一相的密度相对低的方式形成非晶体碳系薄膜, 并使因能量向该非晶体碳系薄膜的供给而产生的第二相的结构变化比第一相的结构变化更容易产生。

[0081] 另外, 在本发明中, 通过如上所述适当地选择条件, 能够以第二相的密度比第一相的密度相对低的方式形成非晶体碳系薄膜, 并以伴随石墨结构的形成, 第二相的密度变得比第一相的密度高(即, 密度的大小关系逆转)的方式对非晶体碳系薄膜供给能量。另外, 即使就每单位体积的石墨结构的量而言, 通过以第二相中的量相对低的方式形成非晶体碳系薄膜, 并供给能量, 也能够使第二相中的量比第一相中的量相对多。

[0082] 能量的供给只要以从上述 a) ~ e) 中选择的至少一个、优选多个、更优选全部的条件成立的方式进行即可。不过, 通过供给能量, 无需在非晶体碳系薄膜的所有区域使上述至少一个条件成立。能量也可仅供给到非晶体碳系薄膜的一部分的区域。

[0083] 如图 14 所示, 能量向一部分区域的供给, 通过在由掩模 31 局部地掩蔽在基板 30 上形成的非晶体碳系薄膜 15 的表面的状态下, 对该表面照射电子束 32 来进行为好。作为掩模 31, 例如可使用加工成预先规定的图案的金属板、树脂板等板状构件(模板), 也可使用以成为规定的图案的方式成膜的金属薄膜。若使用具有规定图案的开口的掩模 31, 并从该开口对薄膜注入电子束 32 等, 则与该开口相当的区域成为第一区域 11, 被掩蔽的区域成为第二区域 12。

[0084] 若对具有柱 - 柱间组织的非晶体碳系薄膜的一部分选择性地供给能量, 则能够获得如图 11 ~ 图 13 所例示的碳系薄膜 20。能量供给区域(第一区域 11)和能量非供给区域(第二区域 12)如上所述可具有不同的特性。在柱 - 柱间组织中, 对柱组织及柱间组织的大小、配置的自由度存在制约, 但上述两个区域 11、12 的设计的自由度极高。

[0085] 本发明的碳系薄膜由于在机械、光学、电方面具有优异的特性，因此可应用于范围广的构件。本发明的另一方面在于还提供一种从包含基材和在该基材的表面形成的薄膜且该薄膜为本发明的碳系薄膜的构件。

[0086] 基材的材料并不特别限制，可例举金属、半导体、陶瓷、玻璃或树脂。对基材的形状也不特别限制，基材可以是板状体、柱状体、锥体等。

[0087] 如图 16 所示，以提高基材 51 和碳系薄膜 53 之间的密接性等为目的，也可在基材 51 和碳系薄膜 53 之间配置中间膜 52。作为中间膜 52 的材料，可例举金属和碳的混合物、金属氮化物、金属碳氮化物等。

[0088] 本发明的碳系薄膜由于具有高耐磨性，并且主要成分为碳，因此摩擦系数小粘合性也低。为了利用这种优异特性，可将本发明的碳系薄膜形成在与其它构件接触的基材的表面上。这样获得的构件作为滑动构件具有优异的特性。此处，所谓滑动构件是指在使用时该构件与其它构件滑动的构件，例如，相应有以齿轮为代表的可动部件、各种工具、磁头。

[0089] 本发明的碳系薄膜也可形成在成型用模具的表面。成型用模具用于将树脂、玻璃等被成形材料成形为规定的形状。以往，在用于成型例如光盘（CD）等信息记录介质的模具中，通过在支撑母盘的部分形成金刚石状碳薄膜，能够实现模具寿命的长期化。但是，在半绝缘性或绝缘性的金刚石状碳薄膜的表面，伴随其带电而存在附着灰尘或杂质的问题。相对于此，若使用本发明的碳系薄膜，则能够防止表面的带电且抑制模具的劣化。

[0090] 本发明的碳系薄膜也可利用其导电性而形成在电接触端子的表面。此处，所谓电接触端子是指通过与其它构件的电接触而发挥规定的功能的端子，相应有各种探针，例如半导体检查装置的接触探针。如图 17 所示，本发明的碳系薄膜至少形成在电接触端子（接触探针）61 前端的接触部 62。探针的材料只要使用历来使用的各种材料、钨等金属、以硅为代表的半导体即可。

[0091] 即使仅将金属掺杂到碳膜中也能获得导电性的碳系薄膜。但是，这样获得的碳系薄膜不具有足够的硬度及耐磨性。相对于此，若使用本发明的碳系薄膜，则能够容易地同时兼顾导电性和耐磨性。

[0092] 使用了本发明的碳系薄膜的传动装置、齿轮、致动器等构件，在被称作微型机器或 MEMS (micro electro mechanical systems) 的微小系统中也有用。

[0093] 以下，通过实施例更详细地说明本发明，但与本栏中的上述说明同样，以下也只不过是本发明的实施方式的例示，并不限定本发明。

[0094] （实施例 1）

[0095] 使用磁控管溅射法，在硅基板上形成膜厚约  $0.5 \mu\text{m}$  的非晶体碳系薄膜。作为靶，使用焙烧石墨。基板温度设为室温，气体介质压力设为  $2\text{Pa}$  ( $15\text{mTorr}$ )。成膜气体介质设为氩和甲烷的混合气体介质。氩和甲烷的流量比调整为 8 : 2。

[0096] 对这样获得的非晶体碳系薄膜照射电子束。电子束的照射使用在减压到  $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的气体介质中以  $60\text{kV}-0.3\text{mA}$  加速后的电子束，并以  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$  的照射强度进行。电子束的照射所使用的装置是电子束照射管（ウシオ电机制“Min-EB”）。电子束在经过 Si 窗，由此电子束的能量减少  $10 \sim 20\%$  左右，且散射的状态下，将非晶体碳系薄膜一并曝光。Si 窗和非晶体碳系薄膜的间隔设为  $15\text{mm}$ 。照射时间设为 1 分钟～5 小时 30 分钟。再有，伴随电子束的照射的薄膜的升温，若采用热电偶进行测定，则在  $453\text{K}$  时饱和，达

到该饱和需要 30 分钟。

[0097] 图 2(a)、(b) 表示在电子束照射的前后通过 TEM 观察薄膜而得到的状态。这些照片是使用能量过滤器而仅由弹性散射波成像的所谓的零损耗像。在电子束照射前, 岛状地分布的区域(第一相)相对较暗, 分布在第一相之间的岛状间区域(第二相)相对较亮(图 2(a))。这说明第二相比第一相密度低。根据弹性散射波的强度的差异, 第二相成为低于第一相 10% 左右的密度。

[0098] 另一方面, 在电子束照射后, 第一相和第二相的对比度逆转(图 2(b))。这说明第二相中的石墨结构的生成使第二相高密度化。若基于弹性散射波的强度, 则第二相相对于第一相密度高 5% 左右。根据图 2(b), 第一相的平均直径大致为 50nm 左右, 第二相的面积比率为 20% 左右, 相互邻接的第一相的间隔为 10nm 左右。

[0099] 在电子束照射的前后, 通过低能量电子能量损失光谱法(LEELS)来评价第二相。图 3 表示获得的光谱。通过电子束的照射, 由石墨的  $\pi$  结合激励而引起的 5eV 附近的宽的峰值略微增大。这表示通过电子束的照射第二相已石墨化。

[0100] 在电子束照射前后, 通过拉曼光谱法来评价薄膜。图 4(a)、(b) 表示获得的光谱。伴随电子束的照射,  $1360\text{cm}^{-1}$  附近的 D 峰值及  $1600\text{cm}^{-1}$  附近的 G 峰值的强度增加。这表示通过电子束照射, 在膜中石墨结构增加。

[0101] 在电子束照射后, 利用测试器和扫描型探针显微镜(岛津制作所制“SPM-9500J3”), 测定薄膜表面的分布图。再有, 基于扫描型探针显微镜的测定, 在接触模式下利用  $n^+ \text{-Si}/\text{PtIr}_5$  的探针(POINTPROBE 公司制)进行。另外, 在测定电流像时, 对探针施加 +1 ~ 3V 的偏压。图 5 表示结果。表面粗糙度分布图中的凸部相当于第一相, 凹部相当于第二相。根据电流分布图, 能够确认在第一相中不流动电流, 具有绝缘性, 相对于此, 第二相具有导电性。这与在第二相中已生成石墨结构对应。

[0102] 另外, 上述成膜的碳系薄膜的基于使用了卢瑟福反向散射测定装置的 ERDA(Elastic Recoil Detection Analysis) 法及二次离子质量分析法(SIMS)的分析结果是, 能够确认该薄膜的组成为碳 60 原子%、氢 40 原子%。

[0103] (实施例 2)

[0104] 除了设成膜气体介质仅为氩、设气体介质压力为 1.33Pa(10mTorr) 以外, 与实施例 1 同样, 形成非晶体碳薄膜, 进而照射电子束。从该碳薄膜也能获得与上述同样的各测定结果。图 6 表示通过拉曼光谱法获得的光谱。

[0105] (实施例 3)

[0106] 使用磁控管溅射法, 在硅基板上形成膜厚约  $0.5\mu\text{m}$  的非晶体碳系薄膜。作为靶, 使用焙烧石墨。基板温度设为室温, 气体介质压力设为 4Pa。成膜气体介质设为氩和甲烷的混合气体介质。氩和甲烷的流量比调整为 2 : 1。

[0107] 对这样获得的非晶体碳系薄膜在与实施例 1 同样的条件下照射电子束。在电子束的照射前后, 进行利用了自动压痕系统(Hysitron Incorporated 制“トライボインデンタ”)的扫描磨损试验(scanning wear test)及纳米压痕试验。在扫描磨损试验中, 使用硅探针对  $2\mu\text{m}$  四方的区域以  $10\mu\text{N}$  扫描 10 次。然后, 利用扫描型探针显微镜(岛津制作所制“SPM-9500J3”), 检查薄膜表面的凹凸像和 cos 像(弹性像)。图 7 表示结果。

[0108] 通过比较电子束照射后(a) 和同照射前(b), 能够确认通过电子束的照射提高了

薄膜的耐磨性。为了比较而在图 7(c) 中表示非晶体碳薄膜(a-C 膜)的扫描磨损试验的结果。再有,除气体介质压力为 0.27Pa(2mTorr)、成膜气体介质仅为氩以外,该 a-C 膜与上述同样地成膜。

[0109] 图 8A ~ 图 8C 表示电子束照射后(图 8A)、同照射前(图 8B)、a-C 膜(图 8C) 的纳米压痕试验的结果。通过电子束的照射,薄膜的硬度略微提高,但若参照标准的非晶体碳薄膜(a-C 膜)的硬度(参照图 8C),则可知电子束照射后薄膜的硬度也极小,但弹性回复率非常高。耐磨性的改善(图 7)并非基于膜的高硬度化,而是基于膜的弹性的性质。可认为该性质起因于电子束的照射所产生的石墨结构的形成,更具体为基面沿膜厚方向取向的形成。这是由于:从石墨通常作为自润滑剂而使用的情况可知,即使形成石墨,若其基面位于膜面内,则根据基面间的弱结合,该石墨容易变形,而决不会表现如本发明所示的高磨损性。

[0110] 图 9 表示电子束照射后的薄膜表面的凹凸(a) 和由与其对应的部分检测出的 cos 像(b)。另外,为了比较,而在图 10 中表示电子束照射前的薄膜表面的凹凸(a) 和由与其对应的部分检测出的 cos 像(b)。凸部对应于柱区域(第一相),凹部对应于柱间区域(第二相)。若对比电子束照射前后的 cos 像,则能够确认通过电子束的照射,两个相的 cos 像中的强度的差异正在被消除。若考虑表面的凹凸的影响,则这些 cos 像表示,通过电子束的照射,柱间区域(第二相) 中的弹性模量超过柱区域(第一相) 中的弹性模量。

#### [0111] (实施例 4)

[0112] 除作为基板使用了铝硅酸盐玻璃基板(ヨーニング社制 1737)以外,与实施例 2 同样,在该基板上形成非晶体碳系薄膜,进而对该薄膜照射电子束。

[0113] 不过,在照射电子束之前,在非晶体碳系薄膜上作为模板配置厚度 200 μm 的 Ni 板,并仅对非晶体碳系薄膜的一部分照射电子束。

[0114] 利用分光镜偏振光分析测定法(J. A. Woollam Co., Inc 制 VB-400, 高速单色光仪系统 HS-190 附属) 测定这样获得的碳系薄膜的电子束照射区域(第一区域) 及非照射区域(第二区域) 中的从紫外线到近红外域(波长域 250nm ~ 1100nm) 的光线透射比。图 15 表示结果。从可见域到近红外域,第一区域中的透射比低于第二区域中的透射比。若考虑该结果及两个区域中的结构上的差异,则可认为第一区域即使在例如波长 2 μm 左右的远红外域,也具有比第二区域低的透射比。

[0115] 另外,若对比电子束照射区域及电子束非照射区域中的柱间组织,进行上述的各种测定,则确认了如下情况:电子束照射区域的柱间组织(第二相) 与电子束非照射区域的柱间组织(第四相) 相比,每单位体积的石墨结构多、密度大、电阻率低、且弹性模量高。

#### [0116] (工业上的可利用性)

[0117] 根据本发明,能够提供一种具有微细结构的碳系薄膜,该微细结构的特征在于,电、光学、机械诸特性不同的相沿厚度方向伸长。该薄膜具备可作为例如导体沿厚度方向贯通的层间绝缘膜等,应用于各种设备的特性。另外,本发明的碳系薄膜由于具有弹性且能够兼备优异的耐磨性,因此尤其在对负荷小的微磨损需要优异的耐性的应用中,作为涂层(保护)膜也是有用的。进而,本发明的碳系薄膜由于可配置具有局部不同的光学特性的区域,因此也可应用于各种光学设备。

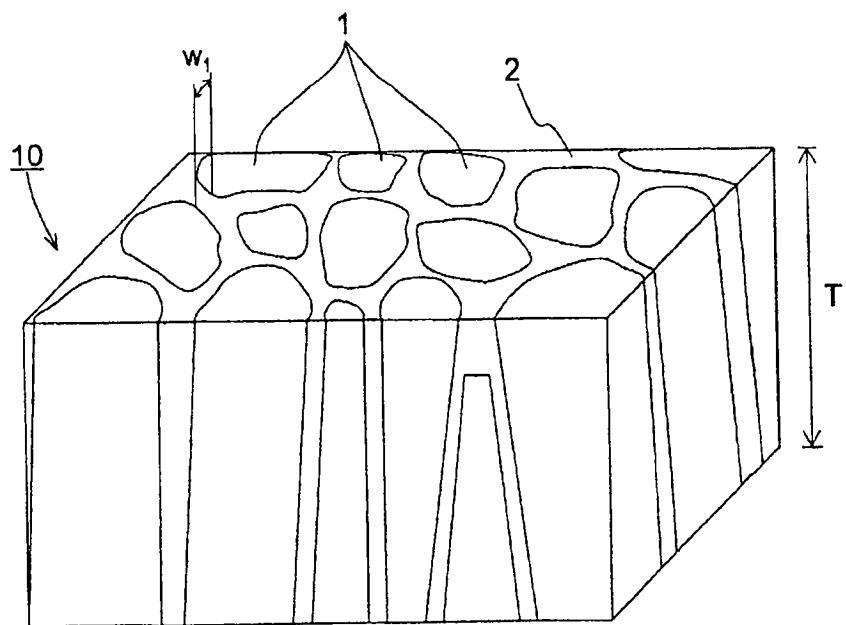


图 1

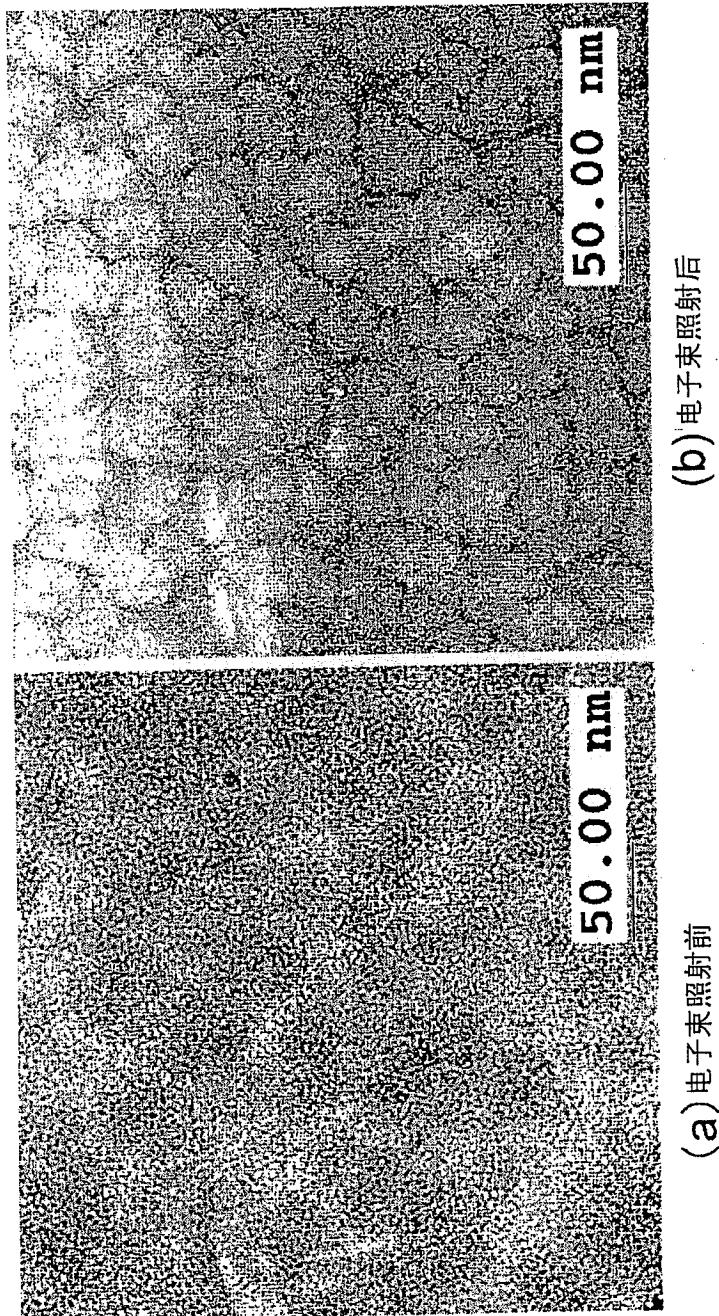


图 2

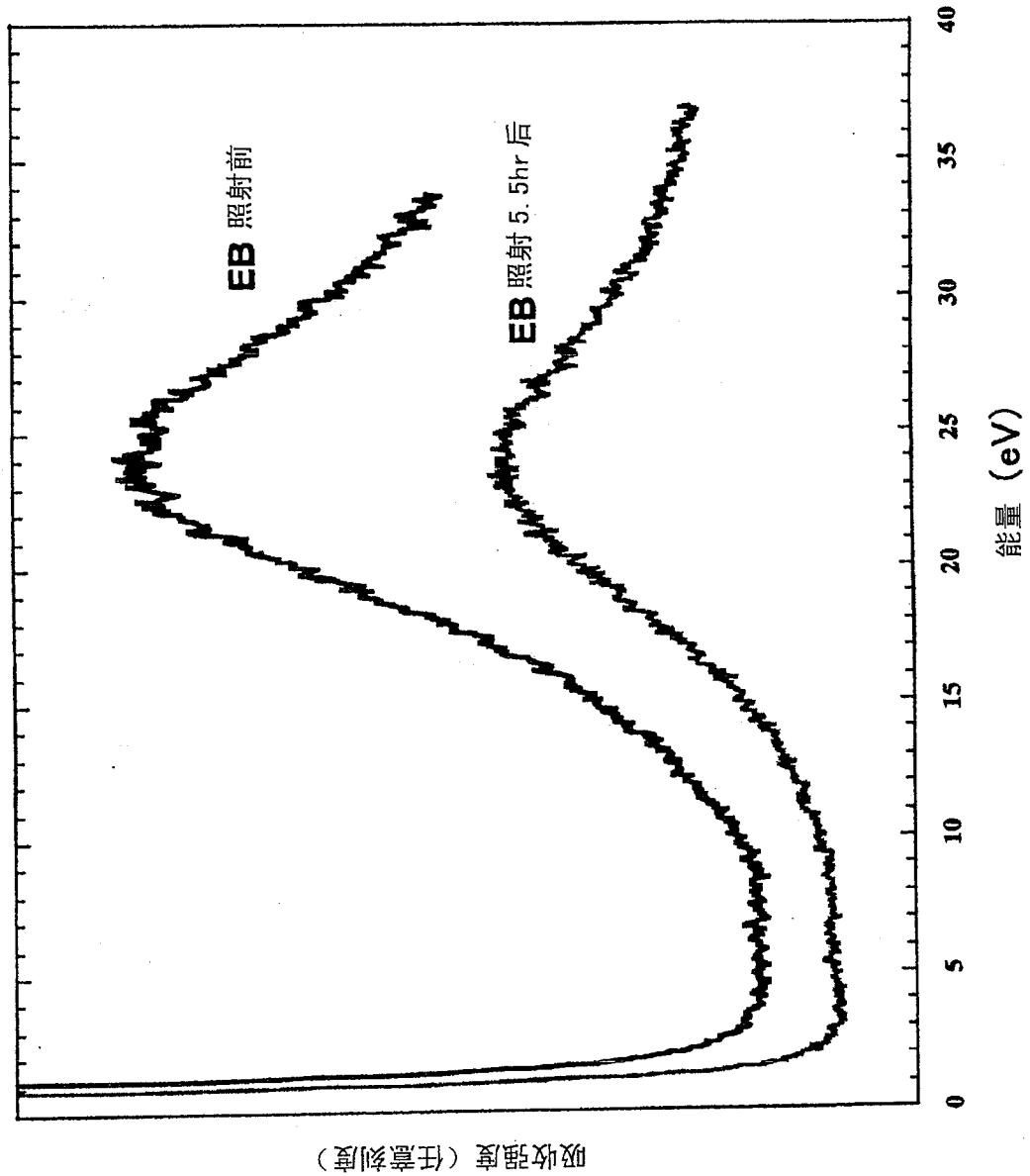


图 3

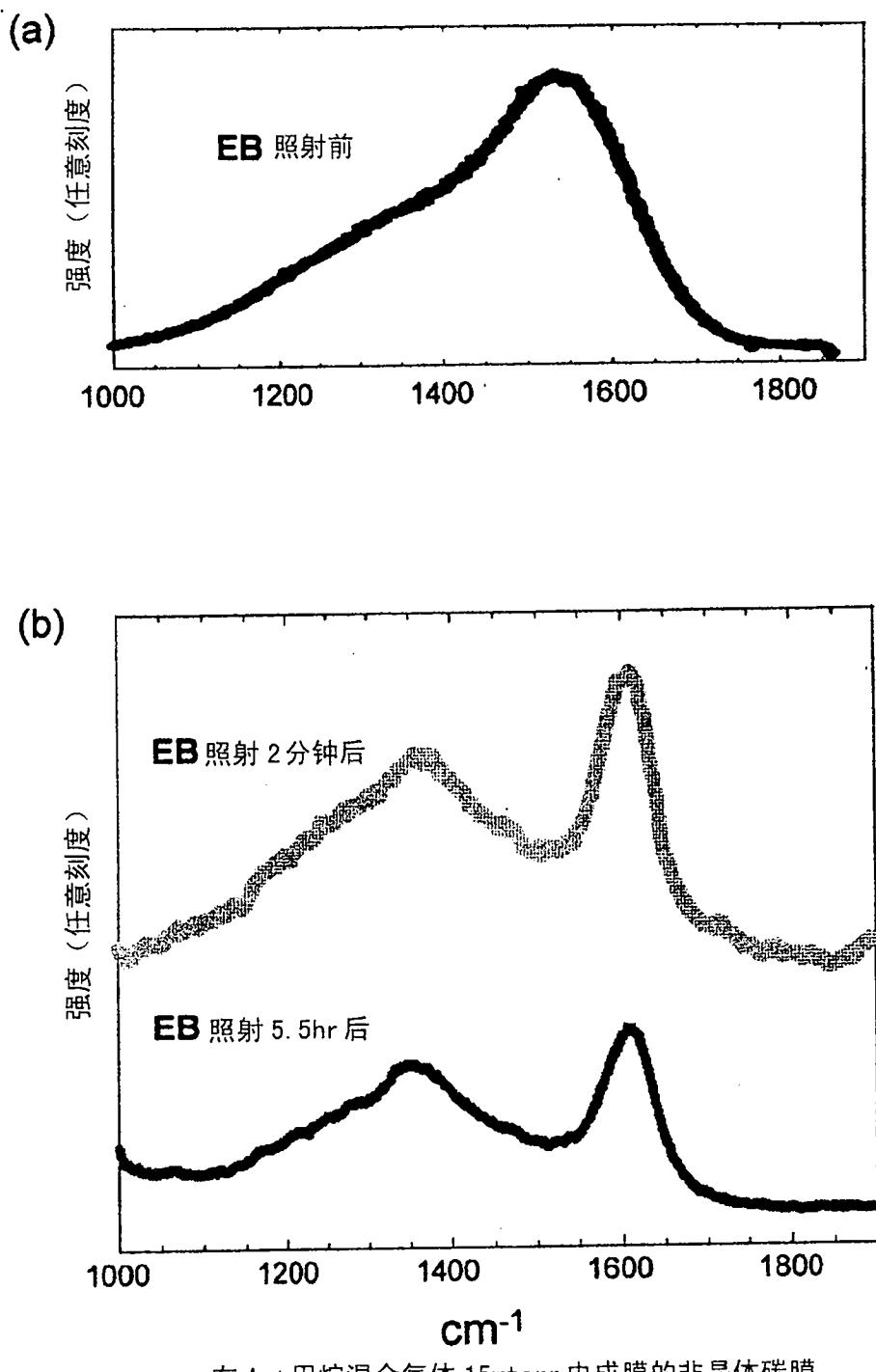


图 4

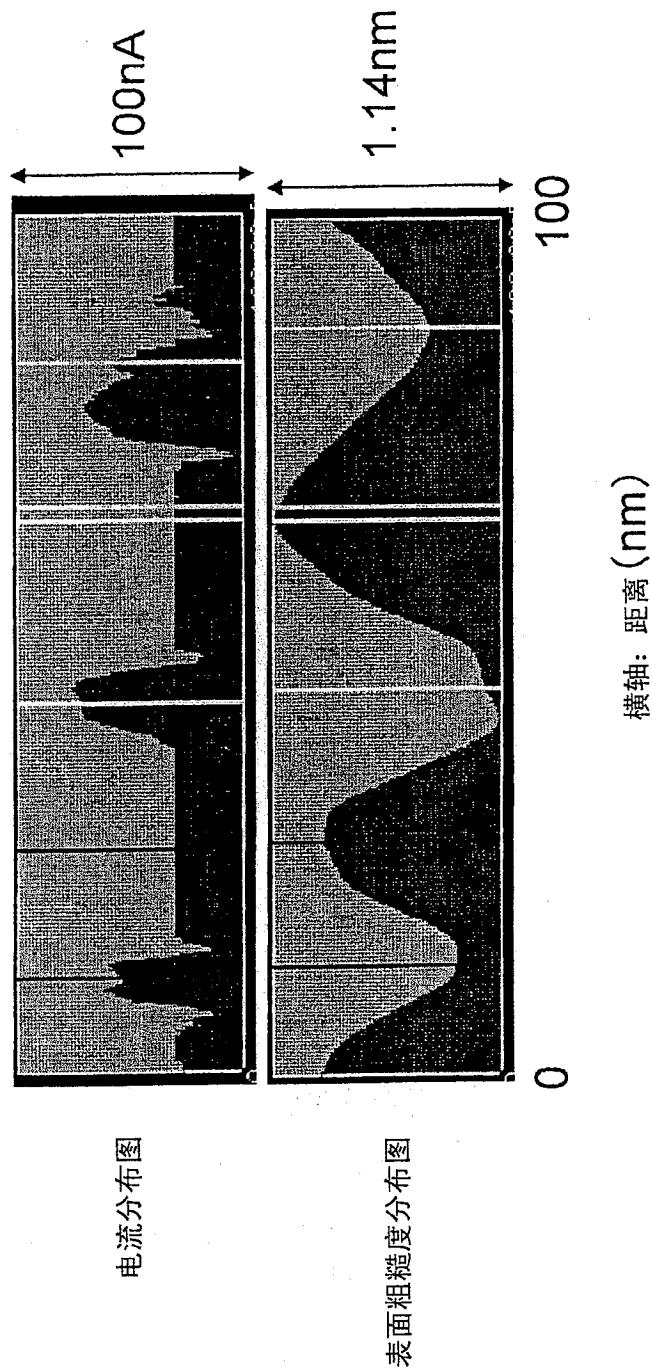


图 5

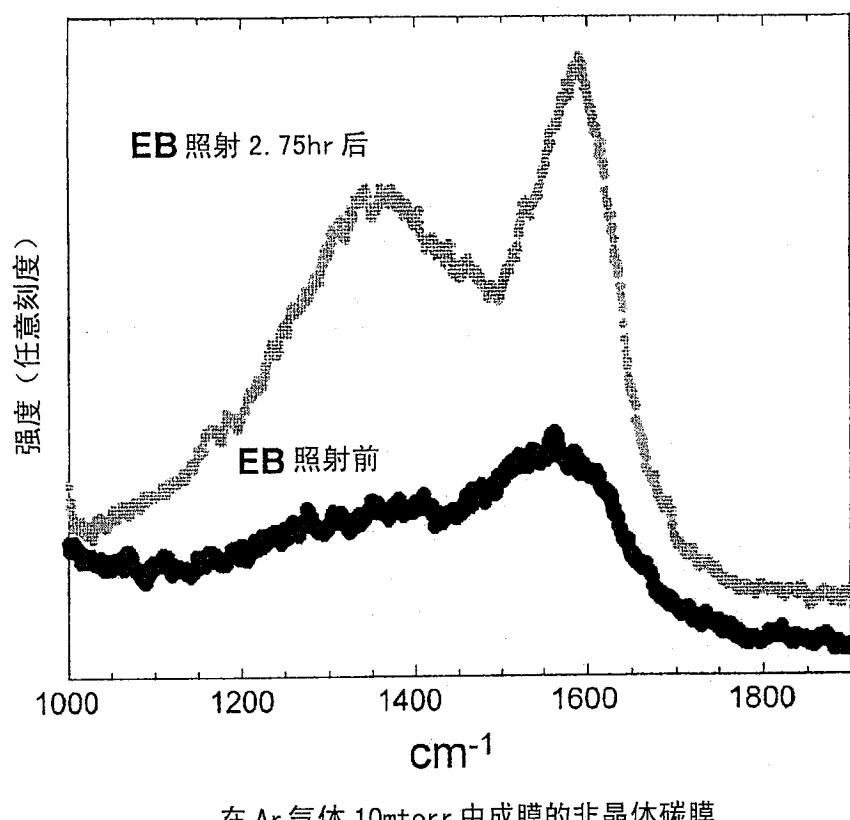
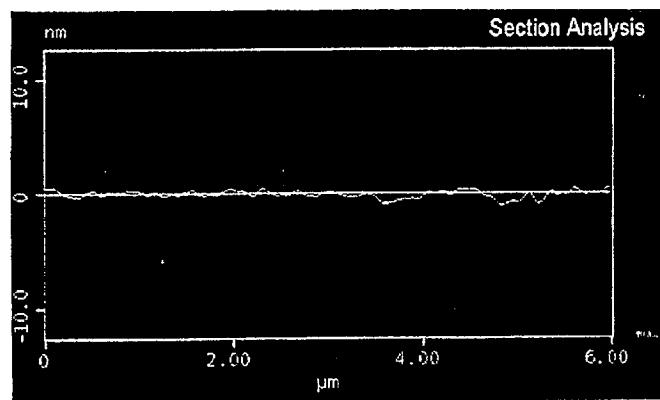
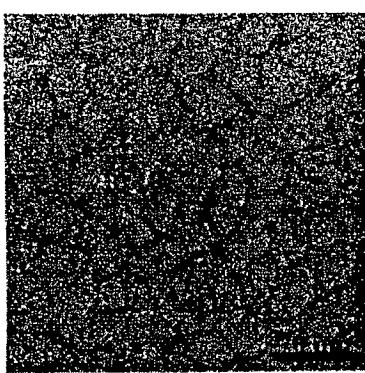
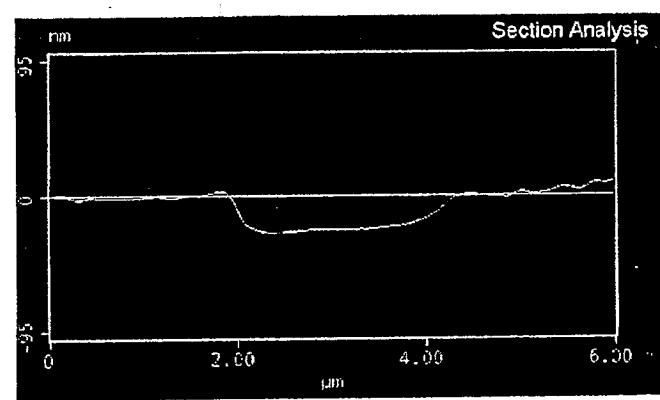
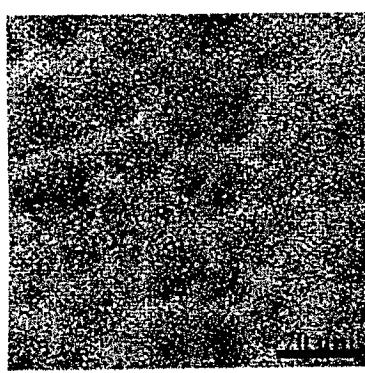


图 6

(a) 电子束照射后



(b) 电子束照射前



(c) 溅射成膜的 a-C 膜

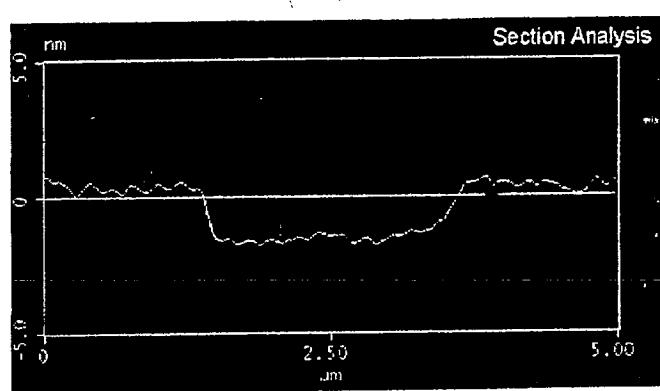
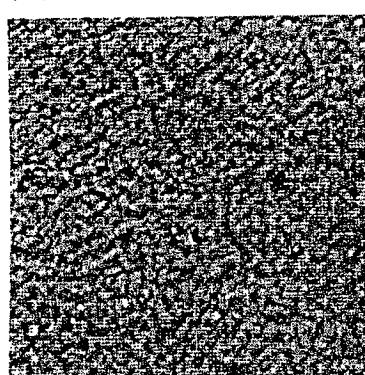


图 7

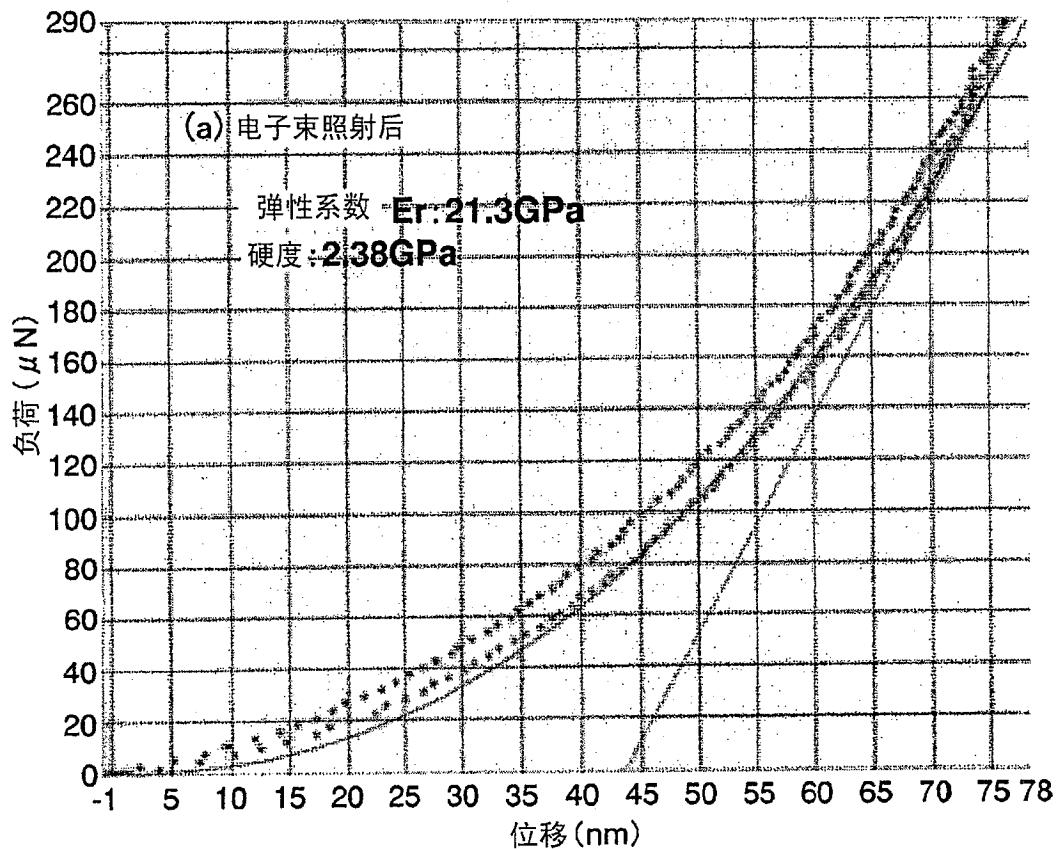


图 8A

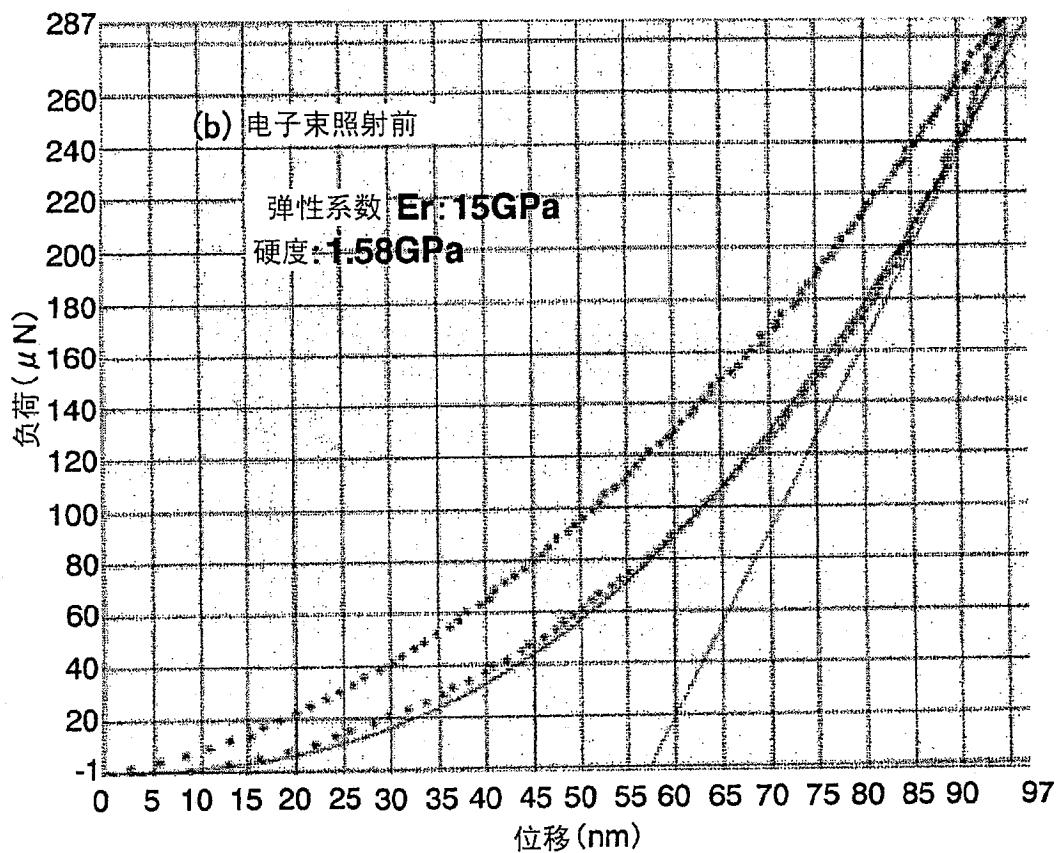


图 8B

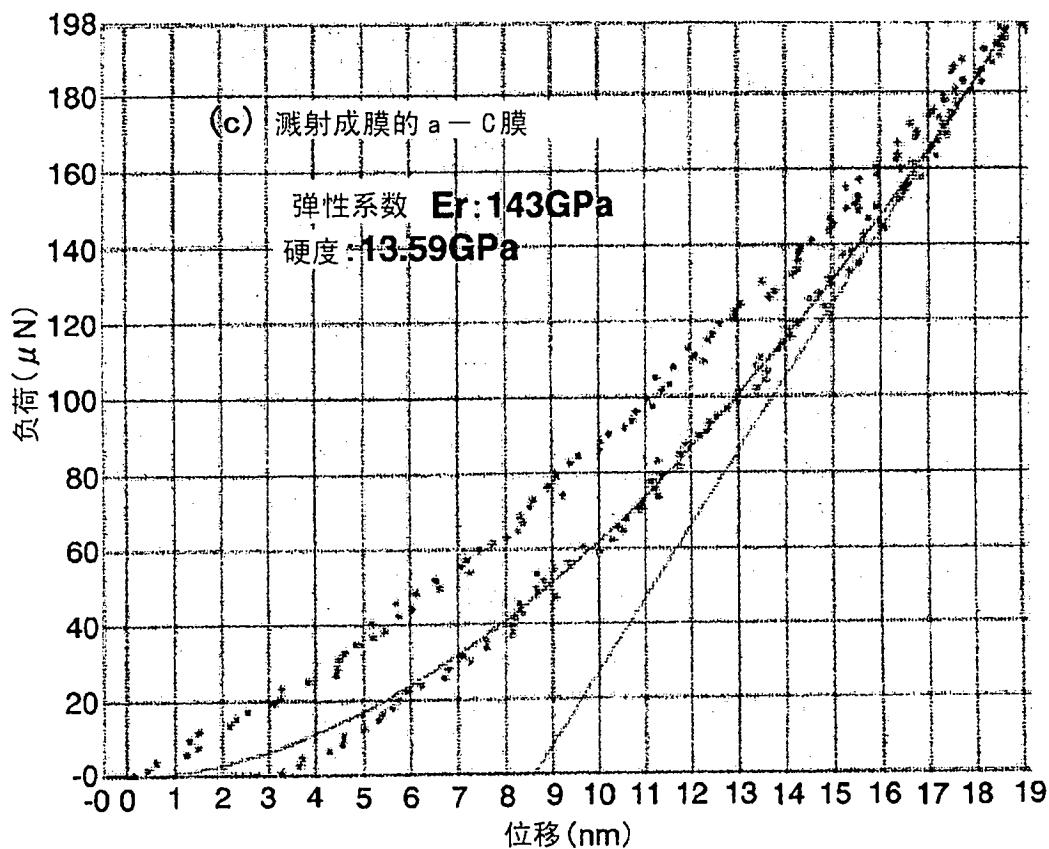
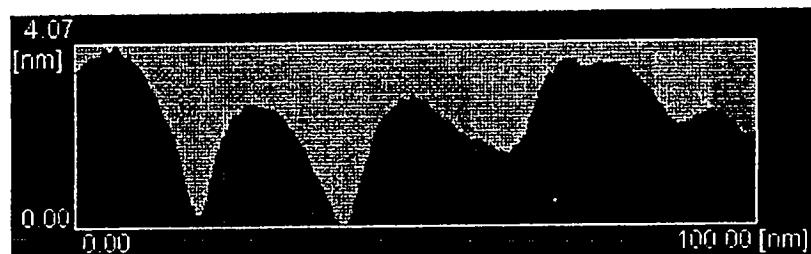


图 8C

(a) 表面凹凸



(b) cos 像

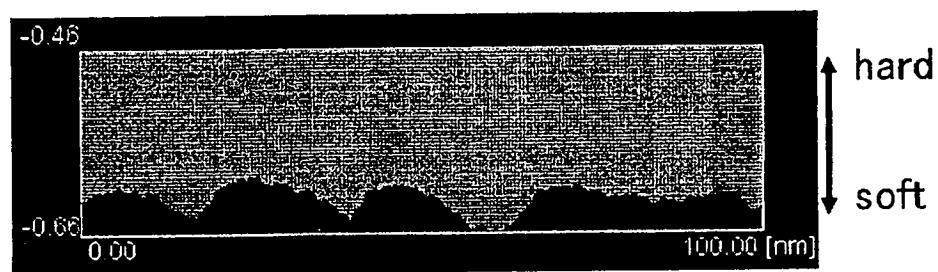
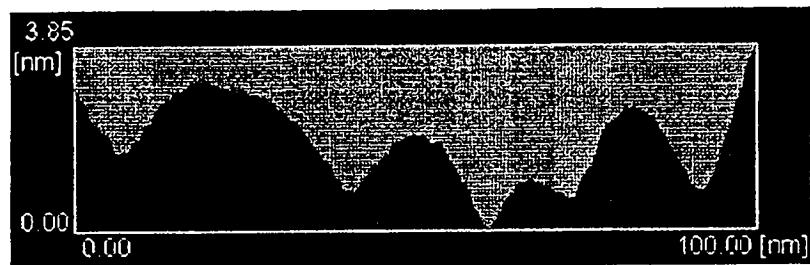


图 9

(a) 表面凹凸



(b) cos 像

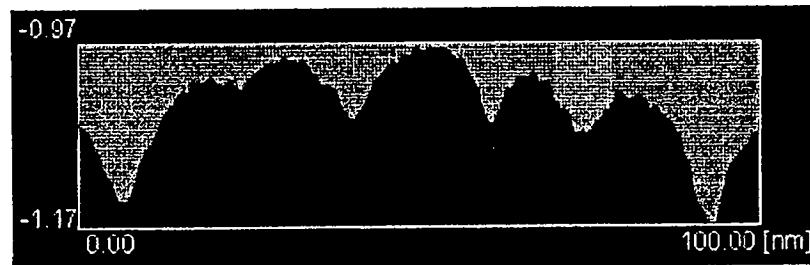


图 10

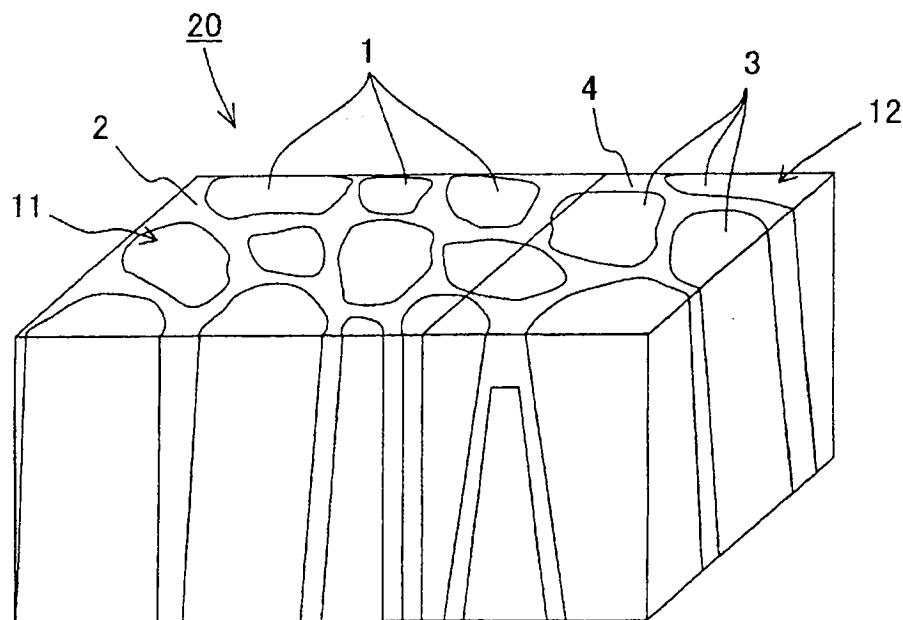


图 11

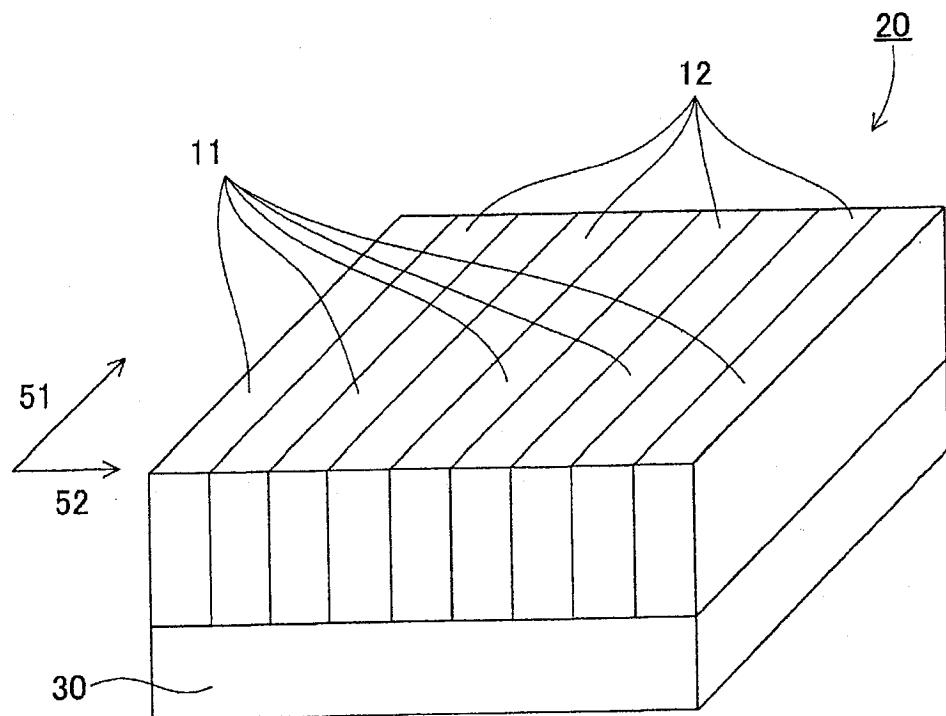


图 12

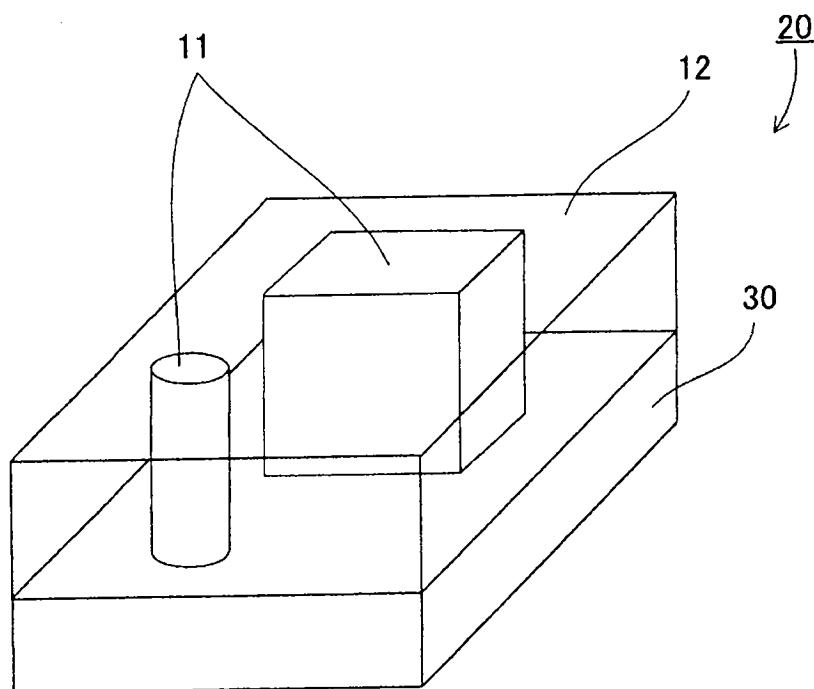


图 13

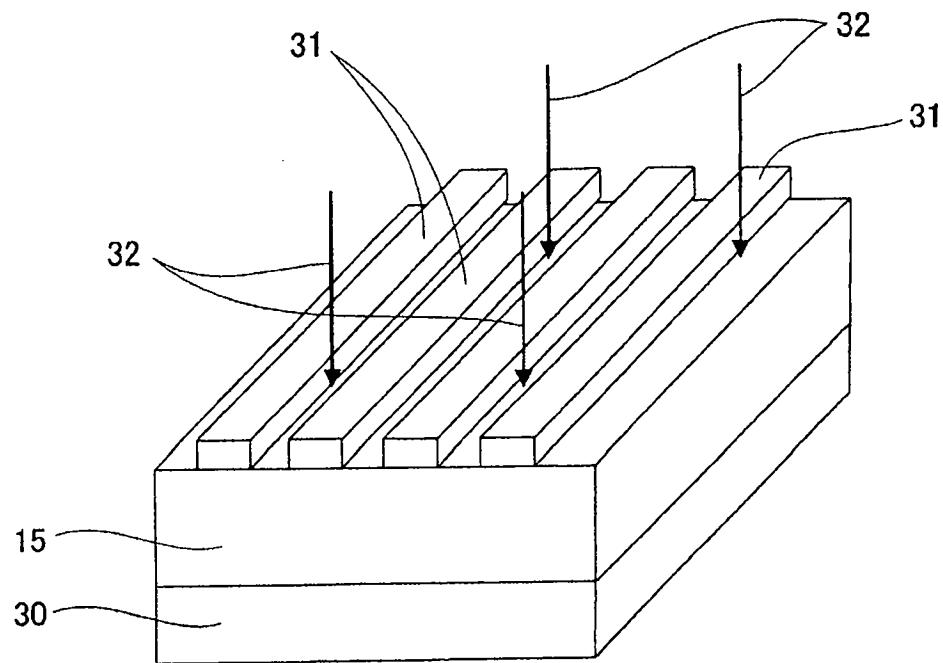


图 14

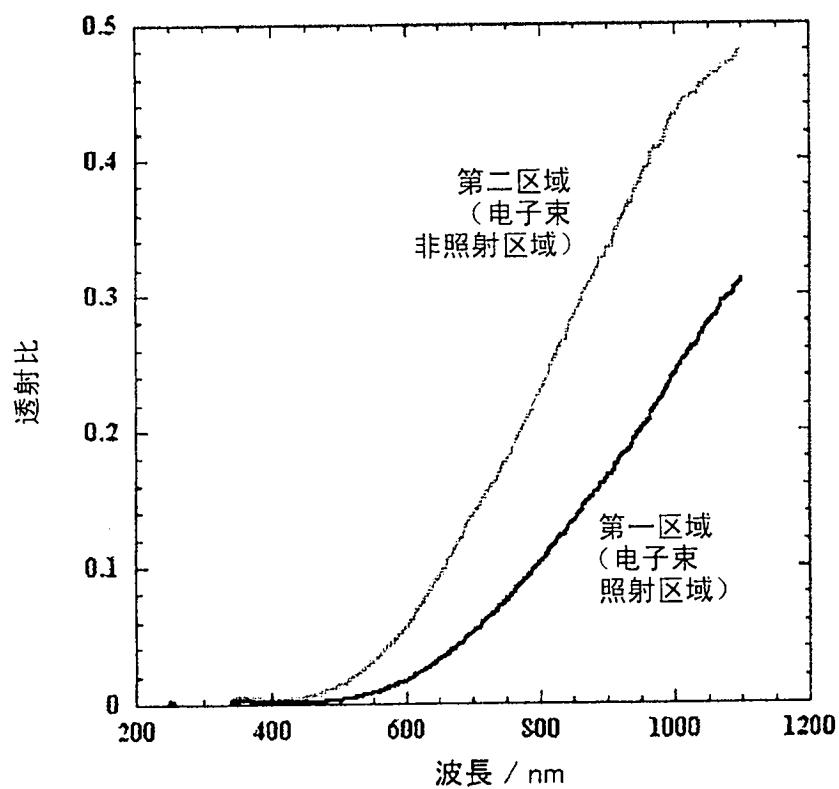


图 15

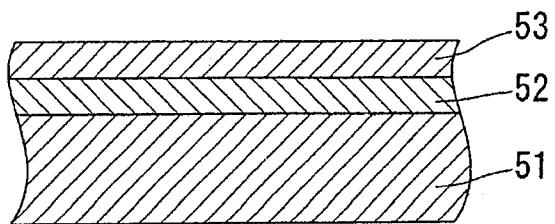


图 16

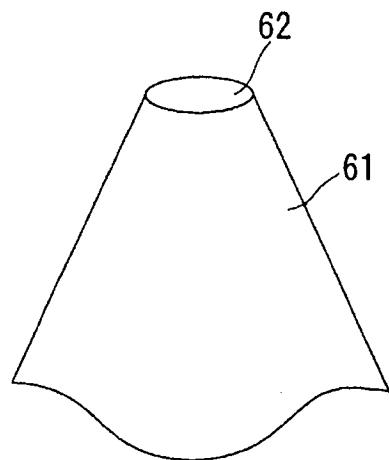


图 17