

## 導電性 DLC の ひずみセンサおよび 疲労センサへの応用

東北大学

小助川 博之, 三木 寛之,  
高木 敏行

### 1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は優れた化学的安定性や耐摩耗性などの特徴をもつことから、各種しゅう動部の保護膜や PET ボトルのガスバリア膜など、主に基材へのコーティング薄膜として利用されている。しかしながら、金属やセラミックスを基板材とする場合、高い残留応力により薄膜が簡単にはく離してしまう問題がある。そのため残留応力を緩和し、DLC を基板によく接着させる技術として、DLC 内部に硬度が異なる材質を導入する方法が考案されている。具体的には、 $sp^2$  結合を多く含む DLC との多層化<sup>1)</sup> や金属中間層の導入<sup>2)</sup>、あるいは金属クラスタ<sup>3)</sup> を DLC 内部に導入する方法などがあげられる。中でも金属種をクラスタ状にして導入する方法は、物理気相成長 (PVD) プロセスを用いる方法<sup>2)</sup> や化学気相成長 (CVD) プロセスと PVD を組み合わせたハイブリッド成膜法<sup>4)~7)</sup> などで比較的容易に実現することができる。

一方で金属などの導電性を有する物質を DLC に導入する場合、残留応力の緩和以外の特性を示すことが近年注目されている。具体的には導電性物質の層間あるいはクラスタ間の距離が一定以上で近くなれば、本来絶縁体である DLC が導電性を示すようになることであり、導電性を示す DLC は過酷環境下やしゅう動点で機能する電極<sup>8)</sup> やセンサ<sup>9)~11)</sup> への応用が期待できる。導電性 DLC の物理的性質に関する研究が盛んに行われているが、金属をナノサイズのクラスタとして DLC に分散したものを本稿では Me-DLC と呼称する。

導電性 DLC の電気伝導の機序については諸説あるが、導電性物質をクラスタ化して絶縁層に分散させたグラニューラー構造の系の電気伝導率  $\sigma$  については、Likalter が提案したモデル<sup>12)</sup> によって、式 (1) のように表されている。

$$\sigma = \sigma_c \exp \left( -\frac{2d}{a} - \frac{\Delta_c}{2T} \right) \quad (1)$$

$\sigma_c$  はパーコレーションしきい値における電気伝導率、 $d$  は隣接するクラスタ間の距離、 $a$  は減衰長、 $\Delta_c$  は電子・正孔対の生成エネルギーである。また  $\Delta_c$  は式 (2) のように表される。

$$\Delta_c = \frac{e^2}{\epsilon_d} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_c} \right) \quad (2)$$

$e$  は電荷 ( $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ )、 $\epsilon_d$  は絶縁層の誘電率、 $r$  は導電性物質クラスタの半径、 $r_c$  はパーコレーションしきい値におけるクラスタの半径である。また、115 K 以上の温度領域では、電気伝導は結晶構造が不規則な非晶質固体中で特徴的なホッピング伝導が支配的となるため、式 (1) は  $\sigma \approx \sigma_c \exp(-\Delta_c/(2T))$  と簡略化される<sup>13)</sup>。式 (1) と式 (2) より、Me-DLC の導電性は、温度変化が起こらない状況では DLC 内に分散した金属クラスタの寸法や分布と、マトリクスとなる DLC の誘電率によって決定されることがわかる。

このような電気伝導の機序を理解したうえで内部のナノ構造を調節することで、Me-DLC をセンサとして応用する試みが行われている。本稿では、一例としてタングステン (W) とモリブデン (Mo) をクラスタ化して DLC に導入した Me-DLC の物性と構造の相関性について述べ、ひずみセンサと疲労センサへの応用可能性について検討したので報告する。

### 2. W-DLC によるひずみセンサ

ひずみセンサの性能はゲージ率  $K$  で議論される。ゲージ率が高いものほどひずみに対する感度が高いことになる。Grimaldi らは、絶縁層の中に金属クラスタが均一に分散される一次元モデルでは、ゲージ率は式 (3) により表現できるとしている<sup>14)</sup>。

$$K_{1-D} = \frac{2d}{\xi} \frac{1+2r/d}{1+(2r/d)(E_0/E_1)} \quad (3)$$

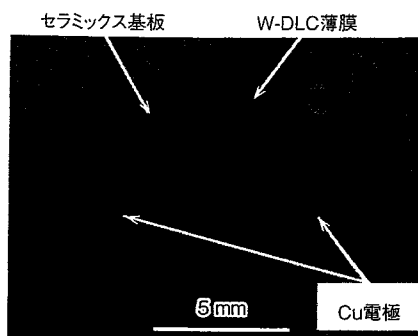
ここに、 $\xi$  は局在長、 $E_0$  はマトリクスの縦弾性係数、 $E_1$  は金属クラスタの縦弾性係数である。また、三次元に拡張したモデルでは、ゲージ率は式 (4) により表現される。

$$K_{3-D} \approx \frac{2d}{\xi \epsilon_x} \left[ (1-\chi) \frac{\delta_x d}{d} + \frac{\chi}{2} \left( \frac{\delta_y d}{d} + \frac{\delta_z d}{d} \right) \right] \quad (4)$$

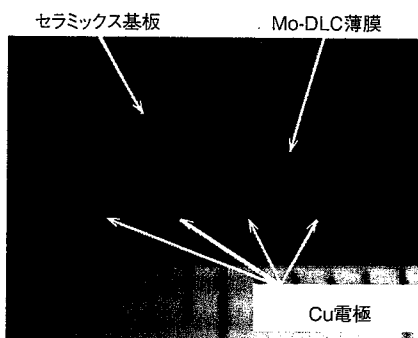
ここに、 $\epsilon_x$  は応力が加わる長軸側のひずみを示し、 $\chi$  は屈曲度係数を示す。 $\delta_i d/d$  ( $i=x, y, z$ ) は  $x, y, z$  方向へのトンネル距離の変化を示す。実験的にはゲージ率を求める場合は測定対象にひずみを加えたときの電気抵抗値の変化量とひずみの線形近似から求めている。

式 (3) より高いゲージ率を示す Me-DLC を得るためには、縦弾性係数が高い金属種を導入することが有効であることがわかる。そこで Ohno らは縦弾性係数が高い金属であるタングステン ( $E_1=345 \text{ GPa}$ ) を DLC に導入し、そのゲージ率を求めた<sup>9) 10)</sup>。

PVD-CVD ハイブリッド成膜装置を用いて、Ohno らは弾性領域が大きい絶縁性セラミックス基板に W をクラスタ化して DLC に導入した W-DLC を成膜し、ドライエッチングによりミアンダ形状にパターン化した後、スパッタにより 4 個の電極を取り付けた (図 1 (a))。



(a) W-DLCひずみセンサ



(b) Mo-DLC疲労センサ

図1 電極を取り付けた Me-DLC センサ

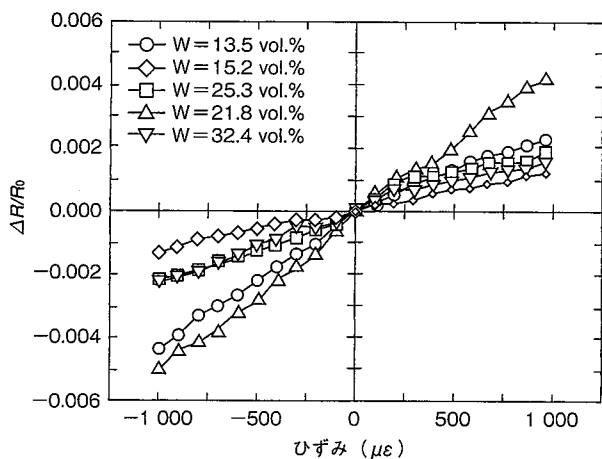


図2 W-DLCのひずみに対する電気抵抗値変化量  $\Delta R/R_0$ <sup>9)</sup>

W-DLC 薄膜の厚さは 500 ~ 600  $\mu\text{m}$  程度とした。W-DLC を成膜したセラミックス基板を炭素鋼の梁の中央に接着接合し、四点曲げにより静的ひずみを梁に与えながら、四端子法により W-DLC の電気抵抗値を計測した。電気抵抗値の変化量  $\Delta R$  と無負荷の状態における電気抵抗値  $R_0$  の比をひずみ  $\varepsilon$  に対してプロットすると図2のようになる。ゲージ率は  $K = \Delta R / (R_0 \varepsilon)$  によって表される。図2に示した W-DLC のうち、W 体積濃度が 15.2 vol.% のものは 4.9 程度のゲージ率を示している。商用のひずみゲージがおおむね 2 以上のゲージ率であることから、W-DLC を用いたひずみゲージは十分実用可能な性能を有していることがわかる。

図3は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて調べた W-DLC



図3 W-DLC (W 濃度 15.2 vol.%) の断面 TEM 画像<sup>10)</sup>

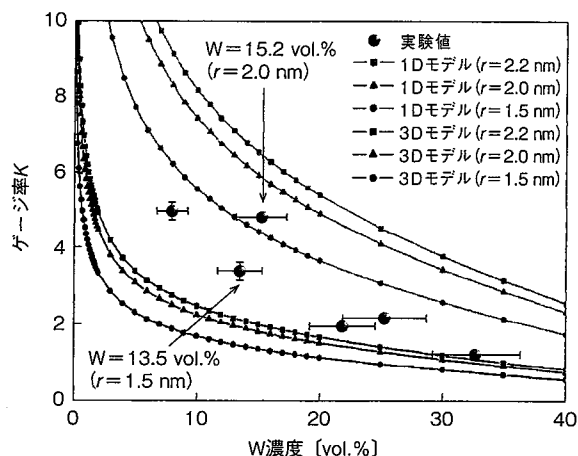


図4 Grimaldi の一次元モデルと三次元モデルを用いた W 濃度に対する W-DLC のゲージ率  $K$  の解析値と実験値の比較。クラスタの半径  $r$  が 1.5 nm, 2.0 nm, 2.2 nm の場合で計算している<sup>10)</sup>

(15.2 vol.%) のナノ構造である。W が直径 2 nm 程度のクラスタを形成し DLC 内部に均一に分散している様子がわかる。これらの画像からクラスタの半径を算出し、金属クラスタが均一に分散していると仮定して屈曲度係数  $\chi$  を 0.5 と設定したうえで、式 (3) および式 (4) を用いて W 濃度に対するゲージ率の解析を行った。解析により求めたゲージ率と実験値の比較を図4に示す。実験で求めたゲージ率の W 濃度に対する傾向は解析値とおおむね一致したが、いずれの W 濃度の場合においても解析値とは若干異なる値を示した。この差異は屈曲度係数  $\chi$  に入力した値が異なることが理由である。実際の W-DLC 内部における W クラスタはやや偏在しているため  $\chi \neq 0.5$  として扱う必要がある。

### 3. Mo-DLC による疲労センサ

Mo は W に次いで大きい縦弾性係数 ( $E_1 = 325 \text{ GPa}$ ) を有しているため、Mo を導入した DLC (Mo-DLC) は W-DLC と同じく優れた性能を有するセンサへの応用が期待できる。Kosukegawa ら<sup>11)</sup> は W-DLC と同じく PVD-CVD ハイブリッド成膜装置を用いてセラミックス基板上に Mo-DLC (Mo 濃度は 35.5 at.%) を成膜し、ドライエッチングと Cu スパッタを用いて四つの電極を設けた Mo-DLC パターンを作製した (図1 (b))。これを炭素鋼でできた片持ち梁

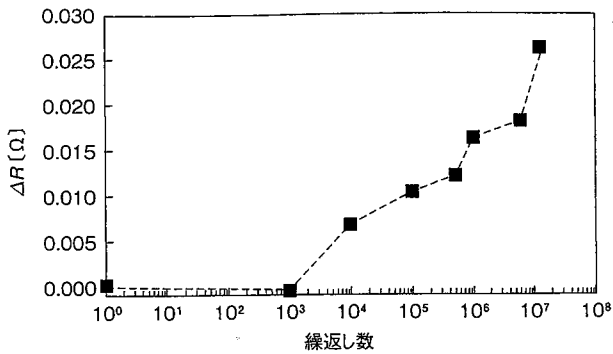


図5 繰返し数の増加に伴う Mo-DLC の電気抵抗値の変化<sup>11) 15)</sup>

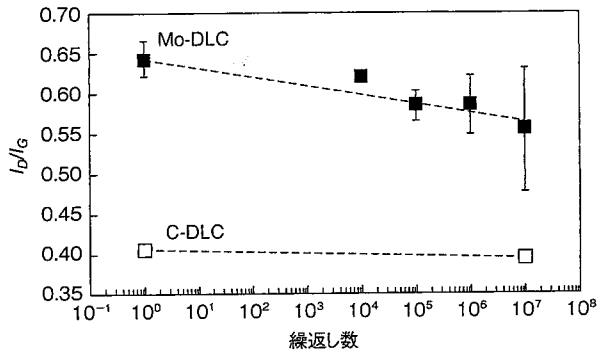


図6 繰返し数の増加に伴う Mo-DLC と C-DLC の  $I_D/I_G$  の変化<sup>11)</sup>

の固定端近くに取り付け、電磁石を用いて梁の自由端側を 70 ~ 80 Hz 程度の周波数で共振させ、繰返し曲げによる応力負荷を Mo-DLC 薄膜に与えた。繰返し曲げを行いながら四端子法による Mo-DLC の電気抵抗値の測定を続け、初期電気抵抗値からの変化 ( $\Delta R$ ) を測定した。図 5 は繰返し数に対する Mo-DLC の電気抵抗値の変化を示している<sup>15)</sup>。繰返し数が  $10^4$  回を超えると、電気抵抗値が徐々に変化していく様子がわかる。このことから、測定対象となる材料に貼り付けた Mo-DLC の電気抵抗値を測定することで、その材料の疲労の進展を間接的に評価することが可能となる。

Mo-DLC の電気抵抗値の変化の機序を理解するために、一定回数の振動ごとに Mo-DLC の基板界面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、内部断面の TEM 観察、ラマン分光スペクトル、X 線光電子分光スペクトル (XPS)、電子エネルギー損失分光スペクトル (EELS) の解析を行い、Mo-DLC の構造変化を詳細に調べた。SEM では繰返し曲げによるき裂や割れといったマクロな変化は見られず、TEM では Mo クラスターの形状などミクロな構造変化は見られなかった。図 6 のラマン分光スペクトルでは、繰返し数に対する Mo-DLC と Mo を導入していない  $\alpha$ -C:H の DLC (C-DLC) の D ピークと G ピークの強度比 ( $I_D/I_G$ ) の変化を示している。Mo-DLC は C-DLC よりも高い  $I_D/I_G$  を示していることから、 $sp^2$  結合サイトが金属クラスターを導入しない DLC よりも多いことがわかる。これは Mo クラスターが周囲の DLC の炭素結合を  $sp^2$  結合にする触媒として機能するためであるとされて

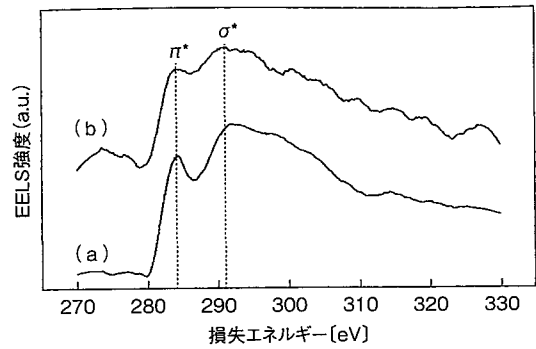


図7 Mo-DLC の EELS スペクトル。  
(a) 振動開始前、(b)  $10^7$  回振動後<sup>11)</sup>

いる<sup>3) 16) 17)</sup>。また、繰返し数の増加に応じて C-DLC の  $I_D/I_G$  には変化がほとんどないのに対して、Mo-DLC の  $I_D/I_G$  は減少していくことがわかる。Ferrari らによれば、 $I_D/I_G$  の減少は、DLC 内部の  $sp^3$  結合サイトの体積含有率が上昇するためだとされる<sup>18)</sup>。これに加え、XPS からは繰返し数の増加に伴い Mo-C のカーバイド結合を示すピークが上昇すること、EELS では  $sp^2$  結合に由来する吸収端近傍微細構造 (ELNES) 領域における  $C1s \rightarrow \pi^*$  遷移ピークが減少すること (図 7) が明らかとなっている。

以上の結果から、繰返し曲げによる応力負荷により Mo-DLC の炭素の結合構造が  $sp^2$  から  $sp^3$  へと徐々に変化することでマトリクスの誘電率  $\epsilon_d$  が変化し、式 (1) および式 (2) より Mo-DLC の電気伝導率 (電気抵抗値の逆数) が変化したものと結論される。 $sp^2$  から  $sp^3$  への結合の変化は、 $Csp^3$ 、 $Csp^2$ 、C-Mo のおのおのの結合解離エネルギー (BDE) を考慮することで説明される。BDE を考慮することで、使用環境に応じて最適となる DLC 疲労センサの設計も可能になると考えられる。

#### 4. おわりに

本稿では Me-DLC の電気伝導の機序について説明し、ひずみセンサと疲労センサへの応用可能性について報告した。DLC にナノサイズの金属クラスターを分散した Me-DLC の構造と物性には、金属種の種類、DLC の原料ガスの種類、金属クラスターの形状など、多くのパラメータが関わっており、目的に応じた最適な設計案を選択することが重要である。したがって本稿で述べた 2 種類のセンサの設計においては、ひずみセンサには DLC に導入する金属クラスターの形状や寸法が重要となり、疲労センサには DLC の炭素の  $sp^2$  結合と  $sp^3$  結合、金属クラスターと炭素のカーバイド結合の BDE が重要となることがわかった。本研究で得られた知見により、過酷環境下で使用できる優れた機能性センサの開発が期待される。

## 謝 辞

本研究の一部は日本学術振興会の科研費基盤研究 (A) (23246938), 科研費基盤研究 (B) (16H04287) および (20360380), 研究拠点形成事業 (A. 先端拠点形成型) 「省エネルギーのための知的層材料・層構造国際研究拠点」の助成を受けたものである。

## 参 考 文 献

- 1) J. W. Ager, S. Anders, I.G. Brown, M. Nastasi and K. C. Walter: Surf. Coat. Tech., **91**, 1-2, p. 91 (1997)
- 2) E. Bertran, C. Corbella, A. Pinyol, M. Vives and J. L. Andujar: Diam. Relat. Mater., **12**, 3-7, p. 1008 (2003)
- 3) L. Ji, H. X. Li, F. Zhao, J. M. Chen and H. D. Zhou: Diam. Relat. Mater., **17**, 11, p. 1949 (2008)
- 4) T. Takeno, H. Miki, T. Takagi and H. Onodera: Diam. Relat. Mater., **15**, p. 1902 (2006)
- 5) T. Takeno, Y. Hoshi, H. Miki and T. Takagi: Diam. Relat. Mater., **17**, 7-10, p. 1669 (2008)
- 6) T. Takeno, H. Miki, T. Sugawara, Y. Hoshi and T. Takagi: Diam. Relat. Mater., **17**, 4-5, p. 713 (2008)
- 7) H. Miki, T. Takeno and T. Takagi: Thin Solid Films, **516**, p. 5414 (2008)
- 8) R. Hombro, N. Kato, T. Nozu, N. Inayoshi, J. Fontaine, M. Belin, T. Takeno, H. Miki and T. Takagi: Proc. 2014 16th IEBE Holm Conf. on Electrical Contacts, p. 256 (2014)

- 9) T. Ohno, T. Takeno, H. Miki and T. Takagi: Int. J. Appl. Electrom., **33**, 1-2, p. 665 (2010)
- 10) T. Ohno, T. Takeno, H. Miki and T. Takagi: Diam. Relat. Mater., **20**, 5-6, p. 651 (2011)
- 11) H. Kosukegawa, S. Berkani, H. Miki and T. Takagi: Diam. Relat. Mater., **80**, p. 38 (2017)
- 12) A. A. Likalter: Physica A, **291**, 1-4, p. 144 (2001)
- 13) T. Takeno, T. Ohno, H. Miki and T. Takagi: Int. J. Appl. Electrom., **33**, 3-4, p. 935 (2010)
- 14) C. Grimaldi, P. Ryser and S. Strassler: J. Appl. Phys., **90**, 1, p. 322 (2001)
- 15) P. Wang, T. Takagi, T. Takeno and H. Miki: Sensors Actuators A: Phys., **198**, p. 46 (2013)
- 16) C. Corbella, E. Bertran, M. C. Polo, E. Pascual and J. L. Andujar: Diam. Relat. Mater., **16**, 10, p. 1828 (2007)
- 17) K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen, M. Weber: Thin Solid Films, **447**, p. 142 (2004)
- 18) A. C. Ferrari and J. Robertson: Phys. Rev. B, **61**, 20, p. 14095 (2000)

## 執筆連絡先

小助川 博之 (Hiroyuki Kosukegawa)  
東北大学流体科学研究所システムエネルギー保全研究分野  
〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

## ● 第 59 回高圧討論会概要 ●

【主催】日本高圧力学会

【共催・協賛】岡山理科大学, ニューダイヤモンドフォーラム他 53 学協会 (予定)

【日時】2018 年 11 月 26 日 (月) ~ 28 日 (水)

【会場】岡山理科大学 (〒700-0005 岡山市北区理大町 1-1)

【交通】・岡山駅方面よりバス「岡山理科大学」下車

路線バス正門着：岡山駅西口 (22 番乗り場) から岡電バス「47 岡山理科大学」または臨時バス (約 20 分)

路線バス東門着：岡山駅東口 (13 番乗り場) から岡電バス「37 理大東門」(約 30 分)

・タクシー：岡山駅西口 (約 15 分)

<http://www.ous.ac.jp/access.php?jpm1=accessmap>

【分野】高圧力の科学と技術に関する次の分野：①高圧装置・技術, ②固体物性, ③材料科学・固体反応, ④流体物性・流体反応・溶液, ⑤生物・食品, ⑥地球科学, ⑦衝撃圧縮, ⑧シンポジウム「生物関連高圧シンポジウム」(詳細計画中), ⑨シンポジウム「分野横断的シンポジウム」(検討中)

【発表形式】口頭発表, ポスター発表

【特別企画】・特別講演 (計画中) ・学会賞・奨励賞受賞記念講演, プレナリー・レクチャー (予定)

【講演申込締切】2018 年 7 月 10 日 (火)

【参加登録締切】事前参加登録締切：2018 年 10 月 23 日 (火) Web 参加登録締切：2018 年 11 月 13 日 (火)

【参加費】共催・協賛学協会会員 5,000 円 (6,000 円), 非会員 7,000 円 (8,000 円),  
共催・協賛学協会学生会員 2,000 円 (3,000 円), 非会員学生 3,000 円 (4,000 円)

※ ( ) 内は事前参加登録受付期間以降に振込みの場合

【要旨集】会員：1 冊無料配布 非会員または追加購入：1 冊 5,000 円 (参加登録時に申込み)

【懇親会】日時：2018 年 11 月 27 日 (火) 夕刻 会場：ラヴィール岡山 (岡山駅東口より歩いて約 3 分)

会費：一般 7,000 円 (9,000 円), 学生 4,000 円 (6,000 円) ※ ( ) 内は事前参加登録受付期間以降に振込みの場合

【申込先】「第 59 回高圧討論会」ホームページ：<http://www.highpressure.jp/new/59forum/>

【問合せ先】〒530-0001 大阪府北区梅田 1-11-4 大阪駅前第 4 ビル 9 階 923-674 号

株式会社ポラリス・セクレタリーズ・オフィス内 第 59 回高圧討論会事務局

TEL：070-5545-3188/070-5658-7626 FAX：020-4665-8596/06-6345-7931

E-mail：touronkai59@highpressure.jp

【実行委員会】〒700-0005 岡山県岡山市北区理大町 1-1 岡山理科大学 財部健一 (実行委員長)

TEL：086-256-9440 FAX：086-256-8487 E-mail：takarabe@das.ous.ac.jp

最新情報は「第 59 回高圧討論会」ホームページ <http://highpressure.jp/new/59forum/> にて随時更新。

# NEW ニュー ダイヤモンド DIAMOND

Japan  
New  
Diamond  
Forum

ダイヤモンド、カーボンナノチューブ等の基礎研究・応用技術の明日を拓く!

# 130

2018. 7

