

氏名（本籍）	田中 一平（千葉県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第190号
学位授与の日付	平成28年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	CVDによる窒化炭素合成に関する基礎的研究
論文審査委員	(主査) 教授 坂本 幸弘 (副査) 教授 井上 泰志 教授 松井 伸介 准教授 徳永 剛 関東学院大学 教授 高井 治

学位論文の要旨

CVDによる窒化炭素合成に関する基礎的研究

窒化炭素はダイヤモンドと比較して高い体積弾性率を有すると計算予測されて以来、多大な研究がなされている。また、近年では窒化炭素は結晶質または非晶質において物理的、化学的に優れた特性を示し、様々な応用が期待されている。しかし、ダイヤモンドと比較して高硬度の窒化炭素は得られておらず、窒化炭素合成に関して未だ数多くの課題が残されている。また、窒化炭素の特性に関しても多くの不明な点が残されており、物性の理解も不十分であり、工業化に向けた系統だった研究が必要である。

本研究は、結晶性窒化炭素の合成が多く報告されているCVD法を取り上げ、マイクロ波プラズマCVDおよび熱CVDによる各種結晶構造を有する窒化炭素の合成および低温合成について検討を行う。また、結晶性窒化炭素の特性を明らかにするため、電界電子放出特性およびトライボロジー特性に関する評価および工業的応用へ向けた指針を示すものである。

第1章では窒化炭素の特性および合成に関して歴史的背景を示した。さらに窒化炭素合成およびその特性に関しての最近の動向について示した。

第2章ではCVDによる窒化炭素の合成について検討した。

第1節では $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系反応ガスを用いたマイクロ波プラズマCVDによる窒化炭素合成における CH_4 流量の影響について検討した結果、 N_2 流量100SCCMに対して CH_4 流量1~3SCCMまでの領域で六方晶の形状で $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造の窒化炭素が得られることを示した。

第2節ではパルスマイクロ波プラズマCVDによる窒化炭素の合成に及ぼすパルス周波数の影響について検討した結果、パルス周波数を変化させプラズマ制御が可能であり、パルス周波数300Hz

において六方晶の形状の生成物が得られることを示した。

第3節では熱 CVD 法によるメラミンからの $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 膜の作製に及ぼす合成温度について検討を行った結果、合成温度 873K で試料台端-基板間距離 260mm、280mm において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を得られ、適切な温度範囲での合成が重要であることを明らかにした。

第3章では冷却試料台を具備し、改良型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、プラズマ状態の制御を行うことによる結晶性窒化炭素の低温合成に及ぼすマイクロ波出力および合成圧力について検討した結果、結晶性窒化炭素の核生成には適切な基板温度およびプラズマ状態が必要であり、740K と低基板温度で $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ と考えられる生成物を得ることが可能であった。

第4章では窒化炭素の電界電子放出特性評価および電子源としての応用について検討した。

第1節ではマイクロ波プラズマ CVD により合成した窒化炭素の電界電子放出に及ぼす基板の電気抵抗の影響について検討した結果、異なる抵抗の Si 基板上に合成した窒化炭素の電界電子放出特性は基板抵抗および伝導キャリアにより変化することを明らかにした。さらに n 型 0.01Ω の Si 基板上に合成した窒化炭素は最大電流密度が $250\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、しきい値電界が $4\text{V}/\mu\text{m}$ と優れた電界電子放出特性であることを示した。

第2節では異なる測定圧力での窒化炭素の電子放出特性および発光デバイスの電子源としての有用性について検討を行った結果、 10^3Pa と比較的高圧力においても電界電子放出が認められ、窒化炭素の電界電子放出の耐久が高いことを明らかにした。また発光デバイスの電子源としては、窒化炭素表面を金化することにより FE 特性の向上および電子放出箇所の増加が可能であり、赤、緑、青の三原色の蛍光体で発光が認められ、窒化炭素の電子源としての有用性を明らかにした。

第5章では窒化炭素のトライボロジー特性に関する基礎的特性評価について検討した。

第1節ではマイクロ波プラズマ CVD により合成した窒化炭素のトライボロジー特性に及ぼす CH_4 流量の影響について検討した結果、相手材 SUJ2 では低 CH_4 流量で合成した窒化炭素は窒素含有率の増加に伴い相手材攻撃性が低下し、摩擦係数が最も低い 0.62 を示し、摩耗痕深さは $0\mu\text{m}$ と耐摩耗性が優れることを示した。

第2節ではマイクロ波プラズマ CVD により合成した窒化炭素のトライボロジー特性に及ぼす相手材の影響について検討した結果、相手材に TiC を用いた場合に窒化炭素との摩擦係数は 0.1 程度であり、相手材および窒化炭素の顕著な摩耗は認められなかった。一方、相手材に TiCN および TiN を用いた場合に TiC と比較し摩擦係数は高く、窒化炭素および相手材の摩耗が認められ、窒化炭素の摩耗は化学的な反応が寄与していることが示唆される。

第3節では炭素で構成され、一般に高硬度な CVD ダイヤモンド膜を相手材として取り上げ、マイクロ波プラズマ CVD により合成した窒化炭素の摩擦摩耗特性について検討した結果、いずれの窒化炭素においても 0.1 以下の低摩擦係数を示し、低く安定した摩擦特性を示すことを明らかにした。また、 CH_4 流量 2SCCM で合成した試料は各 CH_4 流量で合成した試料の中で最も耐摩耗性が高く、摩滅は認められなかった。

第6章では本研究で得られた研究成果を総括した。

審査結果の要旨

窒化炭素はダイヤモンドと比較して高い体積弾性率を有すると計算予測されて以来、多大な研究がなされている。また、近年では窒化炭素は結晶質または非晶質において物理的、化学的に優れた特性を示し、様々な応用が期待されている。しかし、ダイヤモンドと比較して高硬度の窒化炭素は得られておらず、窒化炭素合成に関して未だ数多くの課題が残されている。また、窒化炭素の特性に関しても多くの不明な点が残されており、物性の理解も不十分であり、工業化に向けた系統だった研究が必要である。

本論文は「CVDによる窒化炭素合成に関する基礎的研究」と題し、結晶性窒化炭素の合成が多く報告されているCVD法を取り上げ、マイクロ波プラズマCVDおよび熱CVDによる各種結晶構造を有する窒化炭素の合成および低温合成について検討を行った。また、結晶性窒化炭素の特性を明らかとするため、電界電子放出特性およびトライボロジー特性に関する評価および工業的応用へ向けた指針を示すものであり、6章で構成されている。

第1章では序論として窒化炭素の特性および合成に関して歴史的背景を示した。さらに窒化炭素合成およびその特性に関する最近の動向について示した。

第2章ではマイクロ波プラズマCVD法、パルスマイクロ波プラズマCVD法および熱CVD法による窒化炭素の合成について検討を行った。

第1節では $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系反応ガスを用いたマイクロ波プラズマCVDによる窒化炭素合成における CH_4 流量の影響について検討した結果、 CH_4 濃度;3%までの領域で六方晶の形状で $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造の窒化炭素が得られることを示した。

第2節ではパルスマイクロ波プラズマCVDによる窒化炭素の合成に及ぼすパルス周波数の影響について検討した結果、パルス周波数を変化させプラズマ制御が可能であり、パルス周波数;300Hzにおいて六方晶の形状の生成物が得られることを示した。

第3節では熱CVD法によるメラミンからの $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 膜の作製に及ぼす合成温度について検討を行った結果、合成温度;873Kで試料台端-基板間距離;260mm、280mmにおいて $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が得られ、適切な温度範囲での合成が重要であることを明らかとした。

第3章では冷却試料台を具備した改良型マイクロ波プラズマCVD装置を用いて、プラズマ状態の制御を行い結晶性窒化炭素の低温合成に及ぼすマイクロ波出力および合成圧力について検討した。

その結果、結晶性窒化炭素の核生成には適切な基板温度およびプラズマ状態が必要であり、740Kと低基板温度で $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ と考えられる生成物を得ることが可能であった。

第4章では上記により合成した窒化炭素の電界電子放出特性評価および電子源としての応用について検討を行った。

第1節ではマイクロ波プラズマCVDにより合成した窒化炭素の電界電子放出に及ぼす基板の電気抵抗の影響について検討した結果、異なる抵抗のSi基板上に合成した窒化炭素の電界電子放出

特性は基板抵抗および伝導キャリアにより変化することを明らかとした。さらに n 型 0.01Ω の Si 基板上に合成した窒化炭素は最大電流密度が $250\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、しきい値電界が $4\text{V}/\mu\text{m}$ と優れた電界電子放出特性であることを示した。

第 2 節では異なる測定圧力での窒化炭素の電子放出特性および発光デバイスの電子源としての有用性について検討を行った結果、 10^3Pa と比較的高圧力においても電界電子放出が認められ、窒化炭素の電界電子放出の耐久が高いことを明らかとした。また発光デバイスの電子源としては、窒化炭素表面を金化することにより FE 特性の向上および電子放出箇所の増加が可能であり、赤、緑、青の三原色の蛍光体で発光が認められ、窒化炭素の電子源としての有用性を明らかとした。

第 5 章ではマイクロ波プラズマ CVD 法により合成した窒化炭素のトライボロジー特性に関する基礎的な材料特性評価について検討を行った。

第 1 節ではマイクロ波プラズマ CVD により合成した窒化炭素のトライボロジー特性に及ぼす CH_4 流量の影響について検討した結果、相手材;SUJ2 では低 CH_4 濃度領域で合成した窒化炭素は窒素含有率の増加に伴い相手材攻撃性が低下し、摩擦係数が最も低い 0.62 を示し、摩耗痕深さは $0\mu\text{m}$ と耐摩耗性が優れることを示した。

第 2 節では窒化炭素のトライボロジー特性に及ぼす相手材の影響について検討した結果、相手材に TiC を用いた場合に窒化炭素との摩擦係数は 0.1 程度であり、相手材および窒化炭素の顕著な摩耗は認められなかった。一方、相手材に TiCN および TiN を用いた場合に TiC と比較し摩擦係数は高く、窒化炭素および相手材の摩耗が認められ、化学的な反応が寄与していることが示唆される。

第 3 節では CVD ダイヤモンド膜を相手材として取り上げ、窒化炭素の摩擦摩耗特性について検討した結果、いずれの窒化炭素においても 0.1 以下の低摩擦係数を示し、低く安定した摩擦特性を示すことを明らかとした。また、 CH_4 流量 ; 2SCCM で合成した試料は各 CH_4 流量で合成した試料の中で最も耐摩耗性が高く、摩滅は認められなかった。

第 6 章では以上の研究結果から明らかになったことについて総括を行った。窒化炭素合成に関して、マイクロ波プラズマ CVD 法、パルスマイクロ波プラズマ CVD 法および熱 CVD 法による合成、冷却試料台を具備したマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、プラズマ状態の制御を行い低温合成に及ぼすマイクロ波出力および合成圧力の影響の検討、電界電子放出特性評価および電子源としての応用の検討、マイクロ波プラズマ CVD 法により合成したトライボロジー特性に関する基礎的な材料特性評価について検討している。

本論文は、CVD による窒化炭素の合成と工業的応用の可能性に対して非常に重要な知見を得たものとして価値のある集積である。従って学位論文申請者の田中一平は、博士（工学）の学位を得る資格があると認められる。