

千葉工業大学
博士学位論文

CVD による窒化炭素合成に関する
基礎的研究

平成 28 年 3 月

田中一平

Abstract

Carbon nitride has fascinate properties such as high hardness and high current density of field emission and so on. In addition, if α - C_3N_4 or β - C_3N_4 structure can be synthesized, it is possible to obtain high hardness exceeding that of diamond. However, synthesis and growth mechanism of carbon nitride and characteristics of this artificial material are not clear, therefore it is very important to clarify these unclear points. This study elucidate fundamental knowledge of synthesis and characteristics of carbon nitride.

Chapter 1 is the background and the aim of the study.

Chapter 2, in the section 1 describes the effect of CH_4 flow rate on crystalline carbon nitride synthesis by microwave plasma CVD. The mixture of CH_4 - N_2 gas was used as a reaction gas. As a result, crystalline deposits similar to the rods of hexagonal were observed for each conditions. The particle size was increased with increasing of CH_4 flow rate. Nitrogen content was increased with increasing of CH_4 flow rate. In section 2, pulse frequency effects on crystalline carbon nitride synthesized using pulsed microwave plasma CVD was studied. Results show that the effect of pulse frequency on crystalline carbon nitride synthesized using pulsed microwave plasma CVD, crystalline carbon nitride was obtained using a 300 Hz pulse frequency. In the section 3, investigation was conducted of the effect of synthesis temperature on synthesis of g - C_3N_4 film from melamine by thermal CVD. The deposit of g - C_3N_4 structure and g - C_3N_4 chemical bond was obtained at synthesis temperature 873 K.

Chapter 3, investigation of the low temperature synthesis of carbon nitride was carried out by microwave plasma CVD. Carbon nitride was synthesized using an improved microwave plasma CVD apparatus. The morphology of deposits was found to depend on substrate temperature, and faceted particles were obtained at a substrate temperature as low as 740 K.

Chapter 4, carbon nitride synthesized by microwave plasma CVD was estimated the field emission property. The field emission property of carbon nitride was excellent, and it was found that carbon nitride would be have potential as electron emitter of luminescence device.

Chapter 5, in the section 1 describes the effects of CH_4 flow rate on tribological properties of carbon nitride synthesized using plasma CVD. From the results of tribological properties estimation, the deposits with high nitrogen content showed high wear resistance and low wear of counterpart material when SUJ2 was used as the counterpart material. The section 2 presents the effects of counterpart material on tribological properties of carbon nitride synthesized using microwave plasma CVD. As a result of measurement of wear depth, wear depth was low against TiC. As conclusions, tribological properties of carbon nitride against carbide was low friction coefficient and high wear resistance. In the section 3, investigation was carried out on the tribological properties of carbon nitride synthesized using microwave plasma CVD against CVD diamond. Results show that low friction coefficient was obtained by friction test on carbon nitride against diamond. Deposits synthesized in a CH_4 flow rate of 2 SCCM exhibited the shallowest wear depth.

Chapter 6 is conclusion of these studies.

目次

	頁
第1章 序論	
1-1 本研究の背景	1
1-2 窒化炭素の過去の研究	3
1-3 研究目的	15
1-4 本論文の構成	16
参考文献	17
第2章 CVDによる窒化炭素の合成	
第1節 マイクロ波プラズマCVDによる窒化炭素合成	
1-1 緒言	20
1-2 実験方法および評価	21
1-3 結果および考察	31
1-4 結言	46
第2節 パルスマイクロ波プラズマCVDによる窒化炭素合成	
2-1 緒言	47
2-2 実験方法および評価	48
2-3 結果および考察	54
2-4 結言	65
第3節 熱CVDによる窒化炭素の合成	
3-1 緒言	66
3-2 実験方法および評価	67
3-3 結果および考察	72
3-4 結言	87
第4節 まとめ	88
参考文献	89
第3章 マイクロ波プラズマCVDによる窒化炭素の低温合成	
3-1 緒言	91
3-2 実験方法および評価	92
3-3 結果および考察	97
3-4 結言	105
参考文献	106

第4章	窒化炭素の電界電子放出特性	
第1節	電界電子放出特性評価	
1-1	緒言	107
1-2	実験方法および評価	110
1-3	結果および考察	114
1-4	結言	122
第2節	電子源としての応用	
2-1	緒言	123
2-2	実験方法および評価	124
2-3	結果および考察	127
2-4	結言	134
	参考文献	135
第5章	窒化炭素のトライボロジー特性	
第1節	窒化炭素のトライボロジー特性	
1-1	緒言	136
1-2	実験方法および評価	137
1-3	結果および考察	144
1-4	結言	164
第2節	炭化物、窒化物、炭窒化物を相手材としたトライボロジー特性	
2-1	緒言	165
2-2	実験方法および評価	166
2-3	結果および考察	168
2-4	結言	185
第3節	ダイヤモンドを相手材としたトライボロジー特性	
3-1	緒言	186
3-2	実験方法および評価	187
3-3	結果および考察	190
3-4	結言	201
	参考文献	202
第6章	結論	203
本研究に関する研究論文	本研究に関する学会発表	205
謝辞		209

第1章 序論

1-1 本研究の背景

炭化物、窒化物、ホウ化物および酸化物には硬さの非常に高い物質があり、この性質を利用する物質を硬質材料と総称している。硬質材料にはバルク自体が硬質な材料と表面層だけ硬質な材料に別けられる。この硬質材料の歴史は古く、主に切削・耐摩耗工具、耐食・耐熱工具などとして広い用途がある。現在、工業的に広く利用されている硬質材料は、窒化チタン(TiN)、炭化チタン(TiC)、窒化ケイ素(Si₃N₄)、炭化ケイ素(SiC)、アルミナ(Al₂O₃)、炭化タングステン(WC)などがあり、そのヌーブ硬度は1500~3500である。

近年、上記硬質材料よりさらに高い硬度を示す材料として、超硬質材料(super hard materials)と呼ばれる三種の結晶材料が分類される。超硬質材料と分類される材料は、ホウ素(B)、炭素(C)、窒素(N)の三元素で構成される¹⁾。

図1-1にB-C-N系超硬質材料の分類を示す。硬い順に、ダイヤモンド(C)(HK8000~10000)、立方晶窒化ホウ素(c-BN)(HK4000~6000)、炭化ホウ素(B₄C)(HK3500~4500)である。この中でB₄Cの合成は古く、工業的には主に酸化ホウ素B₂O₃の炭素還元(2500~2600°C)により作られる。硬度が高いため、粉体は高硬度セラミックのラッピングや超音波加工の砥粒に用いる。しかし耐酸化性に乏しいため、研削砥石の形にして使うことはほとんどない。薄膜作製の研究例は少ない。

ダイヤモンドおよびc-BNは高温高压安定相である。これらの作製は高温高压合成法とプラズマおよびイオンを利用した各種非平衡状態下での薄膜作成法の二つがある。そして、ダイヤモンド薄膜合成はCVDが圧倒的に有利とされ、c-BN薄膜はCVDやPVDにより合成される。

上記した三種の結晶材料に限らず、超硬質材料と分類される材料は、このB、C、Nの三元素で構成されれば、たとえ非晶質であっても硬い材料ができ、その典型例が水素(H₂)の含有によって非晶質化されたDLCやアモルファス水素化炭素(a-C:H)である。また、この三角形内に分布する材料は、硬いだけでなく、熱伝導率、高電気抵抗、可視・赤外域にわたって透明であるなどの特徴がある¹⁾。

一方、図1-1の炭素に窒素を含有した窒化炭素(C₃N₄)は、天然には存在しない物質である。これらの合成の可能性について物質、材料設計の研究で種々の理論的検討がなされている。1880年代の終わり頃から第一原理分子動力学の手法を駆使したナノ物質・材料の新規特性の解明予測、や実用材料のナノ組織・特性の統計熱力学解析などのシミュレーションの研究開発がスーパーコンピューターの能力向上にと共に精力的になされてきた。これは量子力学の基礎方程式に基づいて種々のマテリアルの電子密度分布を求めることで、その構造、電子状態、物性を定量的に予測できるマテリアル・シミュレーションの計算手法のひとつである^{2), 3)}。

1989年にLiuとCohenによりダイヤモンドより高い体積弾性率を有する可能性のある材料として窒化炭素の計算予測⁴⁾されて以来、多くの研究が行われてきた。結晶性窒化炭素は、ダイヤモンドを凌ぐ硬度を有する可能性を秘めており、化学的安定性および熱伝導性も高いことからハードコーティング材料などへの応用や、工業用ダイヤモンドに置き換わる材料として期待されている。

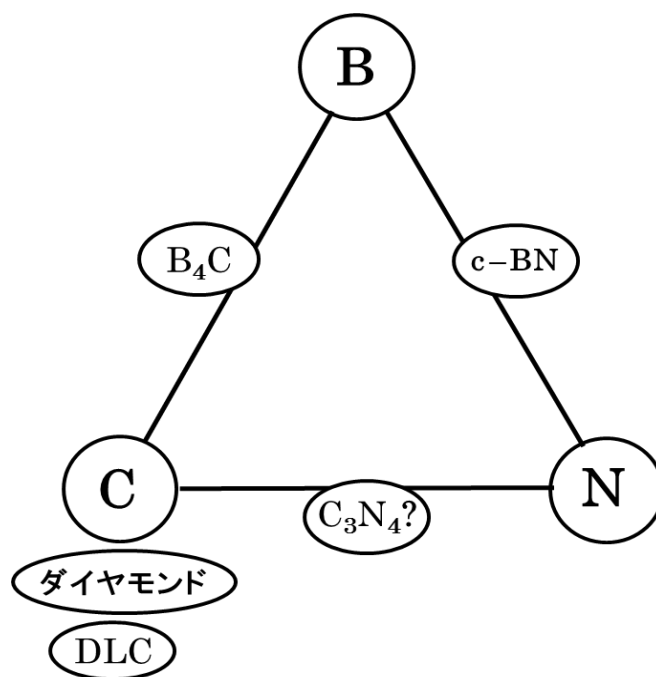


図 1-1 B-C-N 系超硬質材料の分類¹⁾

1-2 窒化炭素に関する過去の研究

1-2-1 窒化炭素の理論的予測

一般的に物質の硬さは的確な物理量であるとは言い難く、変形させようとする力に対する抵抗の大小と考えてよいが、固体が弾性的変形にどの程度抵抗できるかという現象の指標としては重要である。すなわち、微視的に考えれば「外力に対して結合原子間距離がどの程度変化するのか」が硬さである。よって、物質を圧縮したときの体積変化を表わす物理量である体積弾性率(bulk modulus)と硬さとは密接な関係にあることになり、体積弾性率が大きい材料はそれだけ硬いということになる。

正四面体固体の体積弾性率(B)について、次に示す経験則がある。

$$B = (19.71 - 2.20\lambda) / d^{3.5} \quad \dots \dots \dots (1-1)$$

ここで、 d は結合原子間距離である。また、 λ は結合のイオン性を表わしており、ダイヤモンドのC-C、シリコンのSi-Siのような完全なIV-IV族共有結合では $\lambda=0$ 、またII-VI族結合では $\lambda=1$ 、II-VI族結合では $\lambda=2$ となる。ダイヤモンド型および閃亜鉛鉱型固体について実測した体積弾性率と(1-1)式から見積った値の間のずれは数%程度であり、よく一致しているといえる。(1-1)式からわかるように、原子間距離が短く、結合のイオン性が低いほど、体積弾性率は高くなる。C-N結合はこの条件を満足しており、正四面体型のC-N固体は新超硬材料の有力候補である¹⁾。

表1-1に超硬質材料の体積弾性率について理論値と計算値を示す。これより理論値と実測値がほぼ一致しており、マテリアル・シミュレーションによる理論計算の精度は進歩しており、信頼できることがわかる。

表 1-1 超硬質材料の体積弾性率^{5), 6)}

		体積弾性率(GPa)	
		理論値	実験値
ダイヤモンド	C	443	442
窒化ホウ素	c-BN	367	369
炭化ホウ素	B ₄ C	306	-
窒化ケイ素	β -Si ₃ N ₄	268	250

1989年 Liu と Cohen は第一原理擬ポテンシャル計算(局所密度近似)の結果、 β -Si₃N₄のSiをCに置き換えた構造の物質を提案した^{4), 7)}。C-N結合距離は0.147nm、格子定数は $a=0.644$ nm, $c=0.427$ nmである。この構造は完全な正四面体型ではないため、(1-1)式ではなく第一原理計算から体積弾性率を算出したところ、その値は427GPaであった。これはダイ

ダイヤモンドについての実測値 442GPa に匹敵する高い値である。また、 β - C_3N_4 の結合エネルギーは適度に大きな値であることから準安定相であることが示唆された。

1994 年 Liu と Wentzcovitch は分子動力学計算により、 β - C_3N_4 と欠陥を持つ閃亜鉛鉱型立方晶窒化炭素 (c - C_3N_4) を提案した⁸⁾。 β - C_3N_4 の格子定数は $a=0.641\text{nm}$, $c=0.240\text{nm}$, 体積弾性率は 437GPa、 c - C_3N_4 の格子定数は $a=0.343\text{nm}$, 体積弾性率は 425GPa とした。 c - C_3N_4 の C-N 結合距離は 0.148nm であり、 β - C_3N_4 の 0.147nm よりも若干長い。また彼らは菱面体型窒化炭素 (γ - C_3N_4) 構造も提案した。C-N 結合距離は 0.138nm, 格子定数は $a=0.411\text{nm}$ である。グラファイトライクな層状構造をとり、体積弾性率は 51GPa と小さい。

また、1995 年に Ortega と Sankey は第一原理擬ポテンシャル計算(局所密度近似)により β - C_3N_4 と γ - C_3N_4 の相対安定性について検討した⁹⁾。その結果、 γ - C_3N_4 の方がエネルギー的にわずかに安定で、 γ - C_3N_4 は β - C_3N_4 へ変態させるための前駆体になりうるということが明らかになった。 β - C_3N_4 は間接遷移型の絶縁物、 γ - C_3N_4 は半金属である。

一方、1995 年 Guo と Goddard III はクラスターモデルに基づいた計算を行った¹⁰⁾。ダイヤモンドについてはアダマンタン($\text{CH})_4(\text{CH}_2)_6$ を、 C_3N_4 についてはヘキサメチレンテトラミン $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ をモデルとして、力の場について検討したところ、Liu 等の計算結果に反する結果を得た。 Si_3N_4 の場合と異なり、 β - C_3N_4 よりも三方晶構造の α - C_3N_4 の方がエネルギー的により安定であり、通常の薄膜作製において得られるのは α - C_3N_4 だけであるとした。 α - C_3N_4 の格子定数は $a=0.635\text{nm}$, $c=0.464\text{nm}$ で、 β - C_3N_4 の格子定数は $a=0.635\text{nm}$, $c=0.246\text{nm}$ である。さらに、 α - C_3N_4 と β - C_3N_4 の結晶構造の粉末回折パターンの計算結果表を報告した。これによれば、両者の結晶構造の各格子面間隔に大きな差異はほとんど認められず、 α , β のいずれにも指数付け可能なあいまいな場合が多いと考えられる。彼らは、透過電子回折(TED)において β - C_3N_4 へ指数付けしている報告に対し、 β - C_3N_4 ではなく α - C_3N_4 であると結論づけた。この α - C_3N_4 について算出した体積弾性率は 189GPa であり、ダイヤモンドよりもかなり小さい。また、最適化した β - C_3N_4 の体積弾性率は 250GPa であり、ダイヤモンドの 442GPa には到底及ばない。

また、1996 年 Teter と Hemley は第一原理擬ポテンシャル計算(局所密度近似)により、多形の窒化炭素の相対安定性、構造および物理特性について検討した¹¹⁾。 α - C_3N_4 の格子定数は $a=0.647\text{nm}$, $c=0.471\text{nm}$ 、 β - C_3N_4 の格子定数は $a=0.640\text{nm}$, $c=0.240\text{nm}$ 、 c - C_3N_4 の格子定数は $a=0.540\text{nm}$ 、pseudocubic- C_3N_4 の格子定数は $a=0.342\text{nm}$ 、graphitic- C_3N_4 の格子定数は $a=0.474\text{nm}$, $c=0.672\text{nm}$ とした。また、 α - C_3N_4 と graphitic- C_3N_4 は β - C_3N_4 よりもエネルギー的に安定であることを示した。

2006 年 He 等は第一原理計算(密度汎関数理論)により、ダイヤモンドおよび 4 つの窒化炭素モデルの硬さについて計算予測を行っている¹²⁾。ここでは、 α - C_3N_4 、 β - C_3N_4 、 c - C_3N_4 、pseudocubic- C_3N_4 の 4 つの窒化炭素をモデルにしている。計算された格子定数はダイヤモンドが $a=0.354\text{nm}$, その体積弾性率は 438.8GPa、 α - C_3N_4 の格子定数は $a=0.640\text{nm}$, $c=0.471\text{nm}$ であり、 β - C_3N_4 の格子定数は $a=0.640\text{nm}$, $c=0.241\text{nm}$ であり、 c - C_3N_4 の格子定数は $a=0.541\text{nm}$

であり、pseudocubic-C₃N₄の格子定数はa=0.343nm であるとした。また算出した体積弾性率は、それぞれα-C₃N₄が378.7GPa、β-C₃N₄が419.1GPa、c-C₃N₄が449.2GPa、pseudocubic-C₃N₄が393.2GPaとなった。さらに、計算予測された4つの多形型窒化炭素のビッカース硬さもそれぞれ算出した。α-C₃N₄のビッカース硬さは82.7GPa、β-C₃N₄は85.7GPa、c-C₃N₄は92.0GPa、pseudocubic-C₃N₄は79.6GPaとなった。この結果から、窒化炭素はダイヤモンドの硬度を超えないことが示唆された。

また同様に、2006年 Simunek 等が第一原理計算により spinel-C₃N₄のビッカース硬さについての計算予測を行い、算出したビッカース硬さは70.1GPaであった¹³⁾。

2008年 Zhao と Fan は、第一原理電子状態計算プログラムにより多形型窒化炭素の硬さについての計算予測を報告した¹⁴⁾。ここでは、α-C₃N₄、β-C₃N₄、c-C₃N₄、spinel-C₃N₄、ZB-C₃N₄の5つの窒化炭素をモデルに格子定数を算出した。α-C₃N₄の格子定数はa=0.645nm、c=0.470nm、β-C₃N₄の格子定数はa=0.638nm、c=0.239nm、c-C₃N₄の格子定数はa=0.539nm、spinel-C₃N₄の格子定数はa=0.681nm、ZB-C₃N₄の格子定数はa=0.343nmとした。さらに算出した体積弾性率はα-C₃N₄については449GPa、β-C₃N₄は448GPa、c-C₃N₄は485GPa、spinel-C₃N₄は432GPa、ZB-C₃N₄は448GPaとなった。この5つの窒化炭素モデルにおいて、最も高硬度であると予測されるのはc-C₃N₄であり、α-C₃N₄、β-C₃N₄、c-C₃N₄およびZB-C₃N₄の構造をとることが可能であればダイヤモンドの硬さを凌ぐことになる。

一方、最も軟質であると予測されるのは spinel-C₃N₄の432GPaであるが、この値から十分硬質であると言え、窒化炭素はいずれの構造をとる場合でも新しい超硬質材料になりうるといえる。さらに、計算予測された5つの多形型窒化炭素のビッカース硬さも算出した。その値はα-C₃N₄が84.2GPaであり、β-C₃N₄が84.5GPa、c-C₃N₄が90.7GPa、spinel-C₃N₄が59.4GPa、ZB-C₃N₄が88.7GPaとなった。この結果においても、上述の体積弾性率の予測と同じく最も高硬度であると予測されるのはc-C₃N₄であり、最も軟質であると予測されるのは spinel-C₃N₄であった。これは、spinel-C₃N₄のC-N結合距離が5つの窒化炭素の中で最も長距離であるためと考えられている。しかしながら、ダイヤモンドのビッカース硬さは96.0GPaとされており、いずれの構造をとっても、ダイヤモンドのビッカース硬さには及ばないという結果であった。

図1-2に理論計算に基づくC₃N₄構造^{15)~17)}および理論計算により現在までに報告された窒化炭素の各種構造および格子定数、その体積弾性率、ビッカース硬さ等の各種理論値を時系列で表1-2^{18)~23)}に示した。

現在までに窒化炭素は、三方晶型(α型)、六方晶型(β型)、立方型(cubic型)、菱面体型(γ型)、黒鉛型(graphitic型)、擬立方晶型(pseudocubic型)、スピネル型(spinel型)および欠陥閃亜鉛鉱型(ZB: defect zinc-blende型)など様々な構造が予測されている。β-C₃N₄およびα-C₃N₄は、Si₃N₄のSiのサイトに同じIV族であるCを置換したものである。このように炭素と同属であるSiとの窒化物膜合成が可能であるにもかかわらず、窒化炭素膜についてはあまり報告

がなされていない。これは、炭素が不飽和結合を形成しやすいという Si と全く異なる性格を有しているためと考えられている¹⁸⁾。

また、前記の超硬質材料の体積弾性率と理論計算による窒化炭素の体積弾性率を比較するとダイヤモンドを凌いでいる理論値もある。しかし、ビッカース硬度の計算ではダイヤモンドに及ばないという報告もあるが、その他の超硬質材料と比較した場合に窒化炭素は超硬質材料といえる。そのため窒化炭素合成に関する研究が種々の方法により試みられている。しかし、高圧および低圧の手法を用いても単層の β - C_3N_4 および c - C_3N_4 は得られていない。計算理論値から単層の β - C_3N_4 および c - C_3N_4 は高い硬度が予測されているので、合成することができれば新奇な超硬質材料として様々な製品への応用が期待できる。

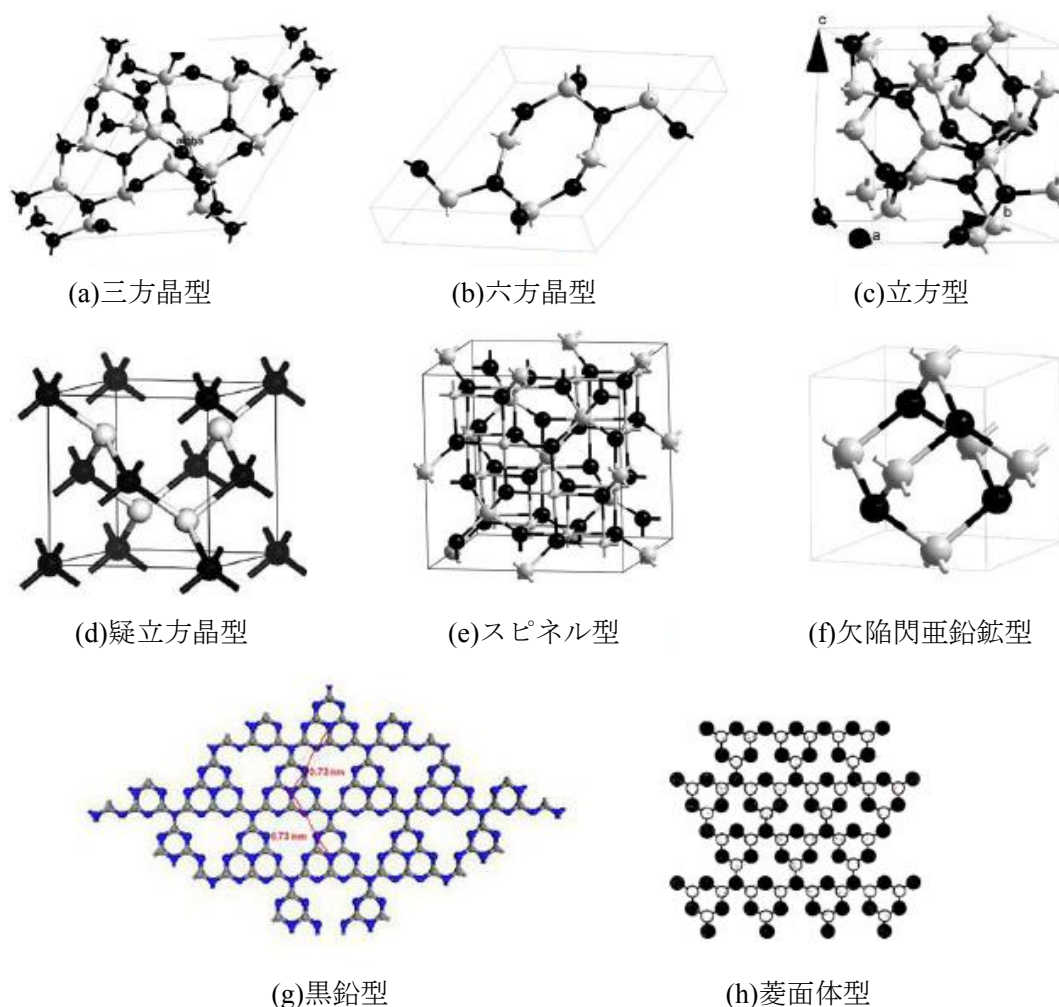


図 1-2 理論計算に基づく C_3N_4 構造^{15)~17)}

表 1-2 各 C₃N₄ 構造の各種理論値^{9)~16)}

著者	計算	結晶構造	格子定数(nm)		体積弾性率 (GPa)	ビッカース 硬度 (GPa)
Liu と Cohen (1989)	局所密度 近似	β	a=0.644	c=0.427	427	—
Liu と Wentzcovitch (1994)	分子動 力学	β	a=0.641	c=0.240	437	—
		cubic	a=0.343		425	—
		γ	a=0.411		51	—
Guo と Goddard III (1995)	クラスタ モデル	α	a=0.635	c=0.464	189	—
		β	a=0.635	c=0.246	250	—
Teter と Hemley (1996)	LDA	α	a=0.647	c=0.471	425	—
		β	a=0.640	c=0.240	451	—
		cubic	a=0.540		496	—
		pseudocubic	a=0.342		448	—
		Graphitic	a=0.474	c=0.672	—	—
He 等 (2006)	密度汎関 数理論	α	a=0.640	c=0.471	378.7	82.7
		β	a=0.640	c=0.241	419.1	85.7
		cubic	a=0.541		449.2	92
		pseudocubic	a=0.343		393.2	79.6
Simunek (2006)	第一原理 計算	spinel	—	—	—	70.1
Zhao と Fan (2008)	第一原理 電子状態 計算プロ グラム	α	a=0.645	c=0.470	449	84.2
		β	a=0.638	c=0.239	448	84.5
		cubic	a=0.539		485	90.7
		spinel	a=0.681		432	59.4
		ZB	a=0.343		448	88.7

1-2-2 窒化炭素の合成

これまで、窒化炭素合成は大別して高温高压合成、有機化学的合成および低压合成が行われてきた。薄膜合成に関しては、主として低压合成が用いられる。次に(i)高温高压合成、(ii)有機化学的合成および(iii)低压合成による三種類の窒化炭素合成法の概要を述べる。

(i) 高温高压合成

最初の人工ダイヤモンドおよび c-BN は、触媒を用いた高温高压合成により合成された^{19), 20)}。このため、窒化炭素についても高温高压合成が試みられた。

ヘキサメチレンテトラミンとジフェニルアミン²¹⁾、パラシアノゲン(pCN)²²⁾、テトラシアノエチレン²³⁾を原料とした高压合成では、いずれも炭素と窒素に分解した。また、炭素-窒素ポリマーの衝撃波プロセスを用いた場合では、60GPa を越える高压と高温下でダイヤモンドと窒素が得られた²⁴⁾。Stevens 等²⁵⁾は、pCN を前駆体として高压合成を試み、圧力-温度状態図を得た。pCN 中の炭素は 20GPa までの圧力では、sp²結合のままであり、単に高温高压状態にするのでは sp³ 窒化炭素を合成できない。Ming 等は、レーザ加熱されたダイヤモンド製アンビルセル(LDAC, diamond anvil cell with laser heating)から c-C₃N₄ の作製を報告した²⁶⁾。XRD の結果から、その格子定数は $a=3.878\pm 0.001 \text{ \AA}$ であり、立方晶であるとしているが、作製された窒化炭素は超硬質ではないため、まだ確固たる証拠はないとしている。ダイヤモンド製アンビルセル中の圧力を 21.38GPa とし、レーザ加熱により 1600~3000K の温度で、graphitic-C₃N₄ から c-C₃N₄ を作製した。Elisabeta 等は、1-シアノグアニジン(1-cyanoguanidine)を炭酸ガスレーザで加熱したダイヤモンド製アンビル中、高压高温(P>27GPa, T>1700°C)で反応させることにより結晶性化合物を得ている²⁷⁾。しかし、欠陥ウルツ鉱型構造の C₂N₂(NH)の組成の化合物であった。さらに、Yu 等も圧力 5GPa の下、種々の温度でメラミンを原料に実験を行った結果、格子パラメータが $a=8.5368 \text{ \AA}$, $b=9.1153 \text{ \AA}$, $c=10.2440 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=95.5696^\circ$ の C, N, H で構成された化合物であったと報告している²⁸⁾。

以上のように高压合成では、c-C₃N₄ が合成されたのは一例のみであり、合成の確証は得られていない。

(ii) 有機化学的合成

Martin-Gil 等は、窒素雰囲気下で酸化セレン(SeO₂)触媒を用い、N, N-ジエチル-1, 4-フェニレンジアンモニウムサルフェイトを加熱して試料を作製した²⁹⁾。粒径 5~50nm の c-C₃N₄ 微細結晶(格子定数: $a = 0.352 \text{ nm}$)がアモルファスマトリックス中に約 25%含まれていることが TEM 観察により認められた。試料全体の組成は CN_x(0.2<x<0.5)であるが、EELS で評価した微細結晶の組成は C₃N₄ の理論組成に近かった。ナノインデンテーション測定で得られる荷重-変位曲線から、硬度(H)とヤング率(E)を算出した結果、H~35GPa, E~190GPa となり、ダイヤモンドの H~100GPa, E~1000GPa には全く及ばなかった。しかし、窒化炭素は 85%以上の高い弾性回復性を示し、窒化炭素膜の H/E 比は、ダイヤモンド膜の値より

高かった。この H/E 比とは、材料のダメージに対する抵抗を表し、H/E 比が高いほど抵抗力があるとされる。これより窒化炭素は、硬度と弾性を合わせ持つ優れた材料であるといえる¹⁵⁾。また、Michael 等は、溶剤として塩化リチウムと塩化カリウムの塩の溶解物を使用し、ジシアンジアミドを熱処理することにより graphitic-C₃N₄ を作製したと報告した³⁰⁾。この graphitic-C₃N₄ の結晶構造は炭素と窒素原子が共有結合によって結合され、六角形に整っている s-heptazine(C₆N₇)のユニットを基礎に形成されているとした。また、Li 等は真空中でのメラミンの 2 ステップ熱分解により、graphitic-C₃N₄ を合成したと報告した³¹⁾。また、この graphitic-C₃N₄ の合成は超硬質立方晶窒化炭素およびその他の窒化炭素合成に向けた重要な一歩であるとしている。

(iii) 低圧合成

低圧合成の中では、気相法であるスパッタリング、レーザアブレーション、イオンプレーティング、イオン注入、ダイナミックミキシング、プラズマ CVD、熱フィラメント CVD など、様々な PVD 法および CVD 法が利用されている。出発原料として、PVD 法ではグラファイト、CVD 法ではメタン、アセチレンなどの炭化水素が用いられる。基板には、Si, Ge, NaCl, KBr, サファイアなどの単結晶材料、WC, Zr, 工具鋼など多結晶金属系材料、さらにガラス、石英ガラスなどアモルファス材料が用いられる。赤外透過スペクトル、光学的、電気的および機械的特性など各種測定に応じて基板を選択している¹⁵⁾。窒化炭素の低圧合成については、さらに(1)PVD 法および(2)CVD 法の二つの手法についてそれぞれ述べる。

(1)PVD 法

(a)反応性スパッタリング法

反応性スパッタリングが窒化炭素薄膜の作製に最も多く使用されている。ターゲットにグラファイトを用い、スパッタリングガスとして純窒素あるいは窒素-アルゴン混合ガスを導入し、直流(DC)^{32)~34)}または高周波(RF)^{33)~39)}スパッタリングで作製できる。ほとんどがマグネトロン方式を採用し、成膜時の圧力は 0.1~5 Pa である。窒素/炭素原子(N/C)比は多くの場合 0.5 以下、また高くても 1 未満^{33), 34), 37)}と窒素に対し炭素が過剰である。成膜時の基板温度は、室温~600°Cまでの範囲内である。400°C以上の温度では、成長膜表面から窒素が CN ガスとして離脱する過程が優勢になり、膜の N/C 比が減少するため、基板温度は低いほど良いという報告がある⁴¹⁾。一方、膜の結晶化にはある程度の基板温度が必要であるという報告もある⁴⁰⁾。Yu 等は、基板温度を 400~600°Cまで高めることで、堆積速度は減少するものの、膜は完全なアモルファス状態からアモルファスマトリックス中に~1nm の β -C₃N₄ 結晶粒が点在する状態へ変わることを報告した⁴⁰⁾。

Tani らは電子サイクロトロン共鳴(ECR)スパッタリング法により、X 線回折の結果から β -C₃N₄ 膜が形成されたことを報告した⁴¹⁾。基板温度を 600°C、基板バイアス電圧を -50~-60V に印加することが、多結晶窒化炭素膜の作製に有効であるとした。また Sjostrom

等は、グラファイトをターゲットとして窒素雰囲気中で反応性 DC マグネトロンスパッタリング法により作製した $\text{CN}_{0.2}$ 膜のナノインデンテーション測定を行った⁴²⁾。この膜の硬度は $\sim 60\text{GPa}$ であった。ダイヤモンド、TiN の硬度は 100GPa 、 20GPa であるので、作製した $\text{CN}_{0.2}$ 膜はきわめて硬いことがわかる。さらに $\text{CN}_{0.2}$ 膜は優れた弾性回復性(85%)を示した(TiN の弾性回復は 60%である)。高分解能 TEM を用いた形成膜の微細構造観察から、基底面が湾曲した三次元構造が確認でき、フラーレンライクなバッキーオニオンに類似しているものであったと報告した。

(b)イオンアシストダイナミックミキシング法

藤本等は、電子銃によりグラファイトを蒸発させて基板上へ炭素膜の真空蒸着を行うと同時に、この析出膜に対して窒素イオン注入を施すイオンアシストダイナミックミキシング法により窒化炭素薄膜を作製した^{43), 44)}。使用装置には、低エネルギー(0.1 \sim 1.0keV)と高エネルギー(2.0 \sim 40.0keV)の2つのイオンビーム源が備わっている。このプロセスでは、炭素膜の蒸着速度を 3 \sim 12nm/min に変え、基板上へ供給される炭素原子、窒素イオンの輸送比を変えることで、N/C 比=0.3 \sim 2 以上の任意の組成で成膜が可能となった。つまり、理論組成の 1.33 を越えた C-N 固体薄膜の作製に成功した。WC 基板上に成膜した厚さ $1\mu\text{m}$ の膜について、ヌーブ硬度(荷重 0.10, 0.15N) を測定した。その結果、500eV 以下の低エネルギーの窒素イオンビームを用いて作製した N/C 比=1 以上の膜で、HK6500 という極めて高い硬度を得た。

(c)シールド型アークイオンプレーティング法

高井等は、シールド型アークイオンプレーティング(SAIP, Shielded Arc Ion Plating)により窒化炭素薄膜を作製した¹⁵⁾。堆積膜は反応性スパッタリングによって作製されている薄膜とほぼ同等のアモルファス状態であった。原子間力顕微鏡(AFM)により、ダイヤモンド製ベルコピッチ圧子を用い、 CN_x 膜の摩耗試験を行った結果、 CN_x 膜の方がサファイアよりナノ摩耗特性が優れていた。これらの結果より、DLC 膜と比較して CN_x 膜は、さらに優れたトライボロジー特性を示すと考えられる。

(d)レーザアブレーション法

Niu 等は、レーザアブレーション法を用いた CN_x 膜の作製を報告した⁴⁵⁾。エネルギーを持った炭素種を原子状窒素と結合させ、さらに基板温度を低くすることで C-N 生成物をガス化させることなく薄膜として成長させ、最大 N/C 比=0.8 程度の CN_x 膜を作製し、結晶性 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の合成における原子状窒素の重要性について報告した。

(2)CVD 法

(a)熱フィラメント CVD 法

Johnson 等は、バイアス印加熱フィラメント CVD により結晶性窒化炭素の合成を報告

した⁴⁶⁾。CH₄-N₂ ガスを用い Ni 基板上行い、六角形状のロッドが認められ、XRD の結果から、得られた α -C₃N₄ および β -C₃N₄ の結晶はそれぞれの格子定数は理論値と一致した。

(b) プラズマ CVD 法

Peng 等は、誘導熱プラズマ中で nm オーダーの窒化炭素粒子を作製した⁴⁷⁾。得られた粒子を HR-TEM, EELS により分析した結果、 γ -C₃N₄ から構成されているとした。しかし格子定数は予測と比較してわずかに大きく ($a=0.582\text{nm}$)、いくつかの粒子には、N 欠乏面欠陥が含まれていたと報告している。

Rodil 等は電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ CVD により水素化非晶質窒化炭素の合成を行った⁴⁸⁾。原料ガスである N₂/C₂H₂ ガス比を変えた結果、膜中の窒素量はガス比が 2 になることで急激に上昇し最大 30%であった。

Zhang 等は、マイクロ波プラズマ CVD 法により窒化炭素の作製を報告した。反応ガスに CH₄-N₂ 系を用い、C-N 結合を含有した α -C₃N₄ および β -C₃N₄ の混合相が得られたと報告した^{49), 50)}。これまで、生成物中に C₃N₄ の化学量論的組成まで N を多量に含有させることが難しい⁴⁹⁾とされてきたが、最大で N/C;1.20, N;54 at. %まで N を含有した窒化炭素薄膜の作製に成功した。

坂本等は、マイクロ波プラズマ CVD 法により CH₄-N₂ 系反応ガスから α -C₃N₄ の作製を報告した。CH₄ 流量の少ない領域では窒素含有の多い結晶性窒化炭素(α -C₃N₄)が確認され、CH₄ 流量の増加に伴い生成物は非晶質化して窒素含有量は減少したと報告した^{51), 52)}。

Zhang 等は、マイクロ波プラズマ CVD 法により CH₄-N₂ 系反応ガスから α -C₃N₄ と β -C₃N₄ が混合した窒化炭素の作製を報告した⁵³⁾。得られた膜は α -C₃N₄ 相より β -C₃N₄ 相に近い回折パターンが得られているものの、 α -C₃N₄ と β -C₃N₄ の混合相であると結論づけている。

Zheng 等は、マイクロ波プラズマ CVD 法により CH₄-N₂ 系および CH₄-NH₃ 系反応ガスを用いて、Si(100)基板および多結晶ダイヤモンド基板に窒化炭素の合成を試み、窒素含有量の異なる窒化炭素が得られることを明らかにした。その中でも CH₄-N₂ 系反応ガスで合成した窒化炭素が、CH₄-NH₃ 系よりも N 含有量が多くなった。得られた窒化炭素膜の構造は、 α -C₃N₄ と β -C₃N₄ の混合相であった⁵⁴⁾。

2006 年 Jiang 等は、マイクロ波プラズマ CVD 法により CH₄-N₂-H₂ 系反応ガスを用い、p 型 Si(100)基板上に α -C₃N₄, β -C₃N₄, pseudocubic-C₃N₄ および graphitic-C₃N₄ が混合した窒化炭素の作製を報告した⁵⁵⁾。得られた膜は α -C₃N₄ 相, β -C₃N₄ 相, pseudocubic-C₃N₄ 相, cubic-C₃N₄ 相および不明な相から構成されているが、pseudocubic-C₃N₄ 相および cubic-C₃N₄ 相に関しては XRD によって同定するには不十分であり、不明な点が多いとしている。しかし、 α -C₃N₄ 相および β -C₃N₄ 相に関しては、Teter 等⁵⁶⁾のシミュレーションモデルにとっても近い値であることから、 α -C₃N₄ と β -C₃N₄ の混合相が得られていると結論づけている。さらに、プラズマ中心部の温度が高い基板では α -C₃N₄ や β -C₃N₄ の結晶粒の生成が増加

し、プラズマ中心部の温度が高い領域から外れた基板上では pseudocubic-C₃N₄ の生成しており、これから pseudocubic-C₃N₄ は、 α -C₃N₄ や β -C₃N₄ に比べ凝集エネルギーが低いとしている。

Jiang 等は、マイクロ波プラズマ CVD 法により CH₄-N₂-H₂ 系反応ガスを用い、多結晶 Ni 基板上に α -C₃N₄, β -C₃N₄, pseudocubic-C₃N₄ および graphitic-C₃N₄ が混合した窒化炭素の作製を報告した⁵⁷⁾。得られた膜は α -C₃N₄ 相, β -C₃N₄ 相, pseudocubic-C₃N₄ 相, graphitic-C₃N₄ 相および不明な相からなる回折パターンが得られているが、pseudocubic-C₃N₄ 相および graphitic-C₃N₄ 相に関しては、同定しにくいとしている。しかし、ラマン分光分析による評価から、 α -C₃N₄ と β -C₃N₄ の混合相は得られていると結論づけている。化学結合状態は、C1s スペクトルからは sp² type C=N 結合および sp³ type C-N 結合、N1s スペクトルからは N-C (N-sp³ C) 結合および N=C (N-sp² C) 結合の混在が認められ、N/C 比 =1.0 であった。

それに対して、O. R. Monteiro 等はマイクロ波プラズマ CVD により CH₄-N₂ 系反応ガスを用い、Si 基板上に合成した結果、 α , β -Si₃N₄ が得られたとしている。これは CH₃ ラジカルによる基板のエッチング反応が起こり、Si(CH₃)₄ が生成したためとしている⁵⁸⁾。また、Y. Fu 等はマイクロ波プラズマ CVD 法により CH₄-N₂-H₂ 系反応ガスを用い、Si 基板上に合成した結果 SiCN が得られ、Ti 基板上には Si チップを設置することで SiCN が得られたとしている。さらに窒化炭素と比較して Si と N₂ の電気陰性度の関係から SiCN が容易に形成する可能性があるとして報告した⁵⁹⁾。

以上のように、窒化炭素の作製手法は確立しておらず、そのほとんどが非晶質であり結晶性の生成物はほとんど得られていない。高温高压合成法による窒化炭素合成では結晶性の生成物が得られているが、C, N, H で構成されているとされている。一方、気相法の一つであるマイクロ波プラズマ CVD 法では窒素含有量が多く、 α -C₃N₄ 単層あるいは α -C₃N₄ と β -C₃N₄ の混合といった理論計算上硬質とされる結晶性窒化炭素が得られている。しかし、ダイヤモンドを凌ぐ硬度を有する窒化炭素は得られておらず、ダイヤモンドを凌ぐ硬度を有する窒化炭素を得るためには更なる研究が必要であるといえる。

1-2-3 窒化炭素の特性および応用

前記したように炭素に窒素を含有した窒化炭素(C_3N_4)は、1989年 Liu と Cohen により、第一原理擬ポテンシャル計算により高い体積弾性率を有する可能性のある材料として計算予測²⁾されて以来、多大な研究が行われてきた。これまでに、結晶質および非晶質の窒化炭素の合成および材料特性が報告されている。

合成された結晶性窒化炭素は電界電子放出特性⁶⁰⁾や光触媒特性⁶¹⁾が報告されており、非晶質窒化炭素は高硬度⁶²⁾、低摩擦特性⁶³⁾、耐摩耗特性¹⁵⁾、水素吸蔵特性⁶⁴⁾、低誘電体特性⁶⁵⁾などの特性が報告されている。

窒化炭素(C_3N_4)の材料特性については、本研究ではトライボロジー特性と電界電子放出特性の二つを取り上げ検討したので、それらについて述べる。

(i) トライボロジー特性

トライボロジーとは相対運動をしながら相互干渉する二面間およびそれに関する諸問題と実地応用に関する科学と技術であり、摩擦・摩耗・潤滑という工学分野の1つである。また、摩擦表面を表面処理することによりトライボロジーの制御が行われている。耐摩耗性を付与することを目的としてダイヤモンドやDLCなどの硬質膜を中心に、工具や摺動表面の保護膜として利用されることが期待されている。DLCに窒素を導入した非晶質窒化炭素(CN_x)もトライボロジー分野への応用が期待され、下記のいくつかの研究報告がなされている。

太田等は、イオンビーム支援蒸着法を用いて、形成されたC-N系膜のトライボロジー特性および微細構造の相関について検討した。Arイオンアシストにより形成された膜は摩擦特性に変化は無かったが、耐摩耗性および硬度が上昇した。特にAr/N₂比を1.0とした生成膜は耐摩耗性が飛躍的に向上し、硬度もおおよそ20GPaに上昇した。このことから、イオンビーム支援蒸着法を用いてC-N系膜を形成する際のArイオンアシストは、耐摩耗性および硬度の改善に非常に有効な手段であるとした⁶⁶⁾。

さらに、加藤および梅原等によってイオンビームミクシングにより成膜した非晶質窒化炭素は、相手材にSUJ2およびSi₃N₄を用い、窒素雰囲気中および潤滑油中で摩擦試験を行うことにより摩擦係数が0.01以下の非常に低い値を示した^{67)~69)}。この窒素中における超低摩擦は、CN_x膜の極表面から窒素原子が脱離することにより、炭素のみで構成されるグラファイト状の層が10~20nm程度形成されたためであることが明らかにされている。また、高井等はシールド型アークイオンプレーティングによって成膜した非晶質炭素および非晶質窒化炭素についてAFMに装着したトライボスコープにより摩耗試験を行った結果、非晶質窒化炭素は硬度が非晶質炭素に劣るにもかかわらずAFMの観察結果から摩耗深さは浅かった¹⁵⁾。さらに、XPSスペクトルよりsp³混成軌道を持つ炭素に結合したβ-C₃N₄成分が窒化炭素膜に良好な耐摩耗性を与えていると報告している。

以上のように、非晶質窒化炭素は優れたトライボロジー特性が報告されているにもかかわらず、結晶性窒化炭素のトライボロジー特性については明らかになっていない。また、非晶質窒化炭素は優れた弾性回復性が報告されており⁴²⁾、結晶性窒化炭素は非晶質窒化炭素を上回る高弾性率および高硬度を有する可能性を秘めているので、新奇トライボコーティング材としての応用が考えられる。

(ii) 電界電子放出特性

電界電子放出(FE ; Field Emission)とは、固体表面に強い電界がかかると、電子を固体内に閉じ込めている表面のポテンシャル障壁が低くかつ薄くなり、電子がトンネル効果により真空中に放出される現象である。電子放出により実用上十分な電流密度を得るには、 $10^9\text{V/m}(1\text{V/nm})$ オーダーの強い電界が必要である⁷⁰⁾。このような強い電界を実現する方法の一つとして、カーボンナノチューブ(CNT ; Carbon Nano Tube)における針状突起物の先端への電界集中を利用するものがある。導体の針に電圧をかけると、その先端に電界が集中し、必要とされる強い電界が得られる⁷¹⁾。また、ダイヤモンド、DLC、アモルファスカーボン(a-C ; Amorphous Carbon)、CNT、窒化炭素などの炭素系材料は物理的および化学的に安定であり、比較的低い電界強度において電子放出が観測されるため、電子放出材としても盛んに研究が行われている。次に非晶質窒化炭素のFE特性に関する研究例を示す。

LiuらはECRCVDにより非晶質窒化炭素ナノチップを作製し、従来の炭素を基本とする電子エミッタと比べてかなり低い放出開始電圧を示すと報告した⁷²⁾。Yanらはプラズマ増強熱フィラメントCVD法により金を触媒として、窒化炭素ナノロッドを作製した⁷³⁾。Zhangらはパルスフィルタ真空アーク蒸着により ta-CN_x を作製し、 ta-CN_x 試料の電界放出特性はN含有量に依存することを明らかにした。また、電界放出のしきい値電圧は、N含有量5at.%まではN含有量と共に増加するが、それ以上N含有量を増やしても電界放出のしきい値電圧は低下するようになり、10at.%において最小値の約 $4\text{V}/\mu\text{m}$ まで減少した。さらに10at.%以上のN含有量では再びしきい値電圧は増加に転じると報告した⁷⁴⁾。

以上のように非晶質窒化炭素は低しきい値電界での電界電子放出が報告されており、有望な電子源としての可能性を秘めている。また、電子源は高い電界を印加するためにイオン衝撃による電子源の損傷が性能劣化に大きく影響するが、窒化炭素は窒素を含むことから炭素単体の電子源と比較して耐久性が高くなる可能性が考えられる。さらに結晶性窒化炭素は非晶質窒化炭素と比較して、熱的安定性も高いことが考えられ、優れた電子源としての可能性を秘めている。

1-3 研究目的

1989年にLiuとCohenによりダイヤモンドより高い体積弾性率を有する可能性のある材料として窒化炭素の計算予測⁴⁾がなされて以来、多くの研究が行われてきた。ダイヤモンドを凌ぐ硬度を有する窒化炭素の合成が可能であれば、研磨砥粒や探針、切削・耐摩耗工具などダイヤモンドの硬度という観点から工業的に用いられている分野に置き換わる可能性が考えられる。また、ダイヤモンドでは加工が難しい材料に対しても有効である可能性も高く、生産性の向上に寄与できることが期待できる。さらには窒化炭素によるダイヤモンドの加工が可能となり、ダイヤモンド製品の拡大も考えられる。

一般的にPVD法により作製された窒化炭素は、窒素含有量が少なく非晶質であるのに対し、CVD法では窒素含有量が多く α - C_3N_4 単層または、 α - C_3N_4 および β - C_3N_4 の混合した結晶性窒化炭素が得られる。また、現在得られている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い硬度を有する窒化炭素は未だ得られていない。これまでに結晶性窒化炭素の合成報告は、硬質材料の合成を目的とした α - C_3N_4 および β - C_3N_4 、 c - C_3N_4 の合成や化学的応用を目的とした g - C_3N_4 の合成である。これらを包括した窒化炭素の合成は検討されておらず、窒化炭素合成や得られた結晶性窒化炭素の特性に関するさらなる基礎的研究が期待されている。加えて、結晶性窒化炭素の工業的応用を考えた場合に、プロセス温度が1200~1400Kと高いことが一つの重要な課題である。結晶性窒化炭素の合成をより低温で行うことが可能であれば、基材に用いる材料の選択範囲が拡大し、幅広い工業部材への適用が可能となる。

本研究は、結晶性窒化炭素の合成が行われているCVD法を取り上げ、マイクロ波プラズマCVD法および熱CVD法を用いて反応条件を変化させ、各種結晶構造の窒化炭素の合成および低温合成について検討した。さらに、合成された結晶性窒化炭素の材料特性を明らかにするために電界電子放出特性およびトライボロジー特性の二つについて基礎的な材料特性の評価を行い、その応用可能性について検討した。

1-4 本論文の構成

本論文は次の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。

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した。

第6章では結論として以上の研究結果から明らかになったことについて総括した。

参考文献

- 1) 瀧優介, 高井治;表面技術, 47, 5, 13(1996)
- 2) 寺倉清之;応用物理, 69, 8, 965(2000)
- 3) 尾方成信;日本ゴム協会誌, 72, 11, 647(1999)
- 4) A. Y. Liu, M. L. Cohen;Science, 245, 841(1989)
- 5) 三宅正二郎;表面技術, 51, 4, 390(2000)
- 6) 藤井竜也 他;日本物理学会講演概要集, 65, 1, 4, p.898 (2010)
- 7) A. Y. Liu, M. L. Cohen;Phys. Rev. B, 41, 10727(1990)
- 8) A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch;Phys. Rev. B, 50, 10362(1994)
- 9) J. Ortega, O. F. Sankey;Phys. Rev. B, 51, 2624 (1995)
- 10) Y. Guo, W. A. Goddard III;Chem. Phys. Lett., 237, 72 (1995)
- 11) D. M. Teter, R. J. Hemley;Science, 271, 53(1996)
- 12) J. L. He, L. Guo, X. Guo, R. Liu, Y. Tian;Appl. Phys. Lett., 88, 101906 (2006)
- 13) A. Simunek, J. Vacker;Phys. Rev. Lett., 96, 085501 (2006)
- 14) J. Zhao and C. Fan;Physica B, 403, 1959 (2008)
- 15) 高井治;トライボロジスト, 44, 9, 680(1999)
- 16) J. ZHAO;Physica B, 403, 10-11, 1957(2008)
- 17) J. Martin-Gil, F. J. Martin-Gil, M. Sarikaya, M. Qian, M. J. Yacam, A. Rubio;J. Appl. Phys., 81, 2555 (1997)
- 18) 高井治, 齋藤永宏;精密工学会誌, 68, 12, 1526 (2002)
- 19) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf;Nature, 176, 51 (1955)
- 20) R. H. Wentorf;J. Chem. Phys., 26, 956 (1957)
- 21) R. H. Wentorf;J. Phys. Chem., 69, 3063 (1965)
- 22) L. Maya, J. Polym. Sci. A ; Polym. Chem., 31, 2595 (1993)
- 23) L. Maya, D. R. Cole, E. W. Hagamo;J. Am. Ceram. Soc., 74, 1973 (1991)
- 24) M. R. Wixom;J. Am. Ceram. Soc., 73, 1993 (1990)
- 25) A. J. Steven, T. Koga, C. B. Agee, M. J. Aziz, C. M. Lieber;J. Am. Ceram. Soc., 118, 10900 (1996)
- 26) L. C. Ming, P. Zinin, Y. Meng, X. Liu, S.M. Hong, Y. Xie;J. Appl. Phys., 99, (3), 033520 (2006)
- 27) E. H. Bordon etc.;Angew. Chem. Int. Ed., 46, 9, 1476(2007)
- 28) D. L. Tu;J. Mater. Sci., 43, 2, 689(2008)
- 29) J. Martin-Gil, F. J. Martin-Gil, M. Sarikaya, M. Qian, M. J. Yacam, A. Rubio;J. Appl. Phys., 81, 2555 (1997)
- 30) Bojdys, Michael J., Müller, Jens Oliver, Antonietti, Markus, Thomas, Arne;Chem. - Eur. J., 14, 27, 8177 (2008)
- 31) X. Li etc.;Appl. Phys. A, 94, 2, 387(2009)

- 32) D. Li , Y. W. Chung, M. S. Wong, W. D. SPROUL;J. Appl. Phys., 74, 219(1993)
- 33) M. Y. Chen etc.;Tribol. Trans., 36, 491(1993)
- 34) M. Y. Chen etc.;J. Vac. Sci. Technol. A, 11, 521(1993)
- 35) H. Sjostrom etc.;Thin Solid Films, 246, 103(1994)
- 36) D. Lin etc.;Surf. Coat. Technol., 68/69, 611(1994)
- 37) J. J. Cuomo, P. A. Leary, D. Yu, W. Reuter, M. Frisch;J. Vac. Sci. Technol., 16, 299(1979)
- 38) J. H. Kaufman, S. Metin, D. D. Saperstein;Phys. Rev. B, 39, 13053(1989)
- 39) C. J. Trong, J. M. Sivertsen, J. H. Judy, C. Chang;J. Mater. Res., 5, 2490(1990)
- 40) K. M. Yu etc.; Phys. Rev. B, 49, 5034(1994)
- 41) Y. Tani, Y. Aoi, E. Kamijo;Appl. Phys. Lett., 73 , 1652 (1998)
- 42) H. Sjostrom etc.;Phys. Rev. Lett., 75, 1336 (1995)
- 43) K. Ogata, J. F. D. Chubaci, F. Fujimoto;J. Appl. Phys., 32, L420 (1993)
- 44) K. Ogata, J. F. D. Chubaci, F. Fujimoto;J. Appl. Phys., 76, 3791 (1994)
- 45) C. Niu, Y. Z. Lu , C. M. Lieber;Science, 261, 334 (1993)
- 46) D. J. Johnson, Y. Chen, Y. He, R. H. Prince;Diam. Relat. Mater., 6, 1799 (1997)
- 47) Y. Peng, T. Ishigaki , S. Horiuchi;Appl. Phys. Lett., 73, 25, 3671 (1998)
- 48) S. Rodil etc.;Diam. Relat. Mater., 9, 524 (2000)
- 49) Y. P. Zhang, Y. S. Gu, X. R. Chang, Z. Z. Ti, X. Shi, X. F. Zhang;Materials Science , Engineering B, 78, 11 (2000)
- 50) Y. P. Zhang, Y. S. Gu, X. R. Chang, Z. Z. Ti, X. Shi, X. F. Zhang;Surface , Coatings Technology, 127, 260 (2000)
- 51) 坂本幸弘, 高谷松文, 千葉善直, 渡邊芳則, 坂本直紀, 鄭佛濤;表面技術協会第 103 回講演大会要旨集, p.257 (2001)
- 52) Y.Sakamoto, M.Takaya;Surface & Coatings Technology, 169, 321 (2004)
- 53) Y. Zhang, H. Gao, Y. Gu; Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 299 (2001)
- 54) W. T. Zheng, X. Wang, T. Ding, X. T. Li, W. D. Fei, Y. Sakamoto, K. Kainuma, H. Watanabe, M. Takaya;International Journal of Modern Physics B, 16, 6-7, 1091 (2002)
- 55) J. Jiang, W. Cheng, Y. Zhang, M. Lan, H. Zhu, D. Shen;J. of Materials Science, 41, 4117 (2006)
- 56) D. M. Teter, R. J. Hemly;ibid., 271, 53 (1996)
- 57) J. Jiang, W. Cheng, Y. Zhang, M. Lan, H. Zhu, D. Shen;Materials Letters, 61, 2243 (2007)
- 58) O. R. Monteiro, A. Wang, I. G. Brown; Journal of Materials Science, 31, 6029 (1996)
- 59) Y. Fu, C. Q. Sun, H. Du, B. Yan; Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 1430 (2001)
- 60) 小溝俊一郎, 坂本幸弘, 高谷松文, 浜村尚樹;表面技術協会第 115 回講演大会要旨集, p.306(2007)
- 61) J. Zhang, X. Chen, X. Fu, X. Wang;Angew. Chem. Int. Ed., 49, 2, 441(2010)
- 62) 藤樫勇氣, 広畑優子, 日野友明;真空, 44, 3, 306(2001)

- 63) K.Kato, N.Umehara, K.Adachi;Wear, 254, 11, 1062(2003)
- 64) H. Ito, H. Ajima, H. Saitoh;New Diam Front Carbon Technol, 15, 4, 205(2001)
- 65) 仁田昌二, 青野裕美;応用物理, 71, 7, 892(2001)
- 66) 太田英伸, 松室昭仁, 高橋裕;日本機械学会論文集(A編), 67, 659, 149(2001)
- 67) 北郷匠, 足立幸志, 加藤康司;日本機械学会東北支部第41期総会・講演会講演論文集
- 68) K.Kato, N.Umehara, K.Adachi;Wear, 254, 11, 1062(2003)
- 69) 小河雄一郎, 野老山貴行, 梅原徳次, 不破良雄;トライボロジスト, 54, 6, 38(2009)
- 70) 塚田捷;表面科学, 23, 1, 9(2002)
- 71) 余谷純子, 上村佐四郎;表面科学, 25, 3, 55(2004)
- 72) Liu X. W., Lin C. H., Chao. L. T., Shin. H. C.; Materials Letters, 44, 5, 304(2000)
- 73) Y. Yunpeng, W. Biben, Q. Xuejun;Vacuum, 101, 283(2014)
- 74) Zhang X.W., Cheung W. Y., Wong S. P.;Thin Solid Films, 429, 1/2, 261(2003)

第2章 CVDによる窒化炭素の合成

第1節 マイクロ波プラズマ CVD 法による窒化炭素合成

2-1-1 緒言

窒化炭素は、高硬度，低摩擦係数，高熱伝導率，化学的特性など多くの特性が期待されており、ハードコーティング材料やヒートシンク材料などへの応用や工業用ダイヤモンドに置き換わる応用が広く考えられている。

一般的に PVD により作製された窒化炭素膜は、窒素含有が少なく非晶質である¹⁾。それに対して、CVD では窒素含有量が多くなり、反応ガスに $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系ガスを用いたマイクロ波プラズマ CVD 法では $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 単層または、 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ および $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の混合した結晶性窒化炭素の合成が報告されている^{2), 3)}。しかし、この窒化炭素合成における CH_4 流量の影響が明確にされていない。

そこで、本節では $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系反応ガスを用いたマイクロ波プラズマ CVD 法による窒化炭素の合成に及ぼす CH_4 流量の影響について検討した。

2-1-2 実験装置および実験方法

2-1-2-1 実験装置

窒化炭素の合成にはマイクロ波プラズマCVD装置を用いた。図2-1にマイクロ波プラズマCVD装置の概略図を示す。図2-2に使用したマイクロ波プラズマCVD装置の外観を示す。

マイクロ波プラズマCVDは、無電極放電であるため装置構造が簡単であり、不純物の混入が少なく、長時間の合成においても条件の安定化が可能であるという長所を有している。マイクロ波電源には発振周波数が2.45GHzの電源を用いた。

実験は、反応ガス($\text{CH}_4\text{-N}_2$)は高圧ガスボンベからマスフローメーター・マスフローコントローラーを介して石英管($\phi 30\times 455$)上部から供給する。下部から真空ポンプにより排気し、減圧された石英管内にマイクロ波を導くことによりプラズマを発生させ、マイクロ波の吸収とイオンおよび電子の衝突によって加熱された基板上に窒化炭素を析出させる。プラズマの位置はプランジャーを調整することで制御した。

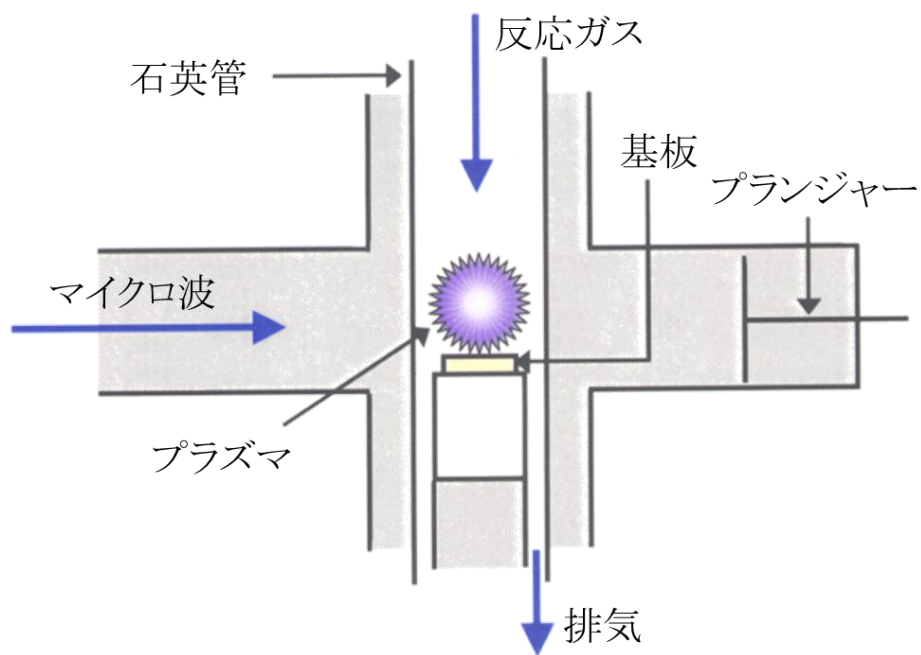


図2-1 マイクロ波プラズマCVD 装置の概略図



図2-2 マイクロ波プラズマ CVD 装置の外観

2-1-2-2 合成条件

表2-1に窒化炭素の合成条件を示す。基板にはダイヤモンドパウダー(粒径 ; 4-8 μ m)によるスクラッチ処理した後、アセトン(特級/関東化学)中で超音波洗浄した \square 10mmのSiウエハー(100)を用いた。反応ガスにはCH₄-N₂混合ガスを用いた。N₂流量を100SCCM, 合成圧力を4.0kPa, マイクロ波出力を200W, 合成時間を3hに固定し、混合ガス中のCH₄流量を1~10SCCMと変化させ実験を行った。

生成物の評価は、走査型電子顕微鏡による表面形状観察, X線回折装置による結晶構造の同定, ラマン分光分析装置による質的評価, オージェ分光分析装置による表面元素分析, X線光電子分光分析装置による化学結合状態分析およびビッカース硬さ試験機による硬さ測定を行った。

表2-1 窒化炭素の合成条件

基板		Si
CH ₄ 流量	(SCCM)	1~10
N ₂ 流量	(SCCM)	100
マイクロ波出力	(W)	200
合成圧力	(kPa)	4.0
合成時間	(h)	3

2-1-2-3 評価方法

2-1-2-3-1 走査型電子顕微鏡による表面形状観察

走査型電子顕微鏡(SM-300/株式会社TOPCON)を用いて、合成した生成物の表面形状観察を行った。図2-3に核生成密度の計測の例を示す。図に示すように観察像から単位面積内の粒子数を計測し、核生成密度の算出を行った。

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM)は、電子銃よりつくられた約 $\phi 50\mu\text{m}$ の電子ビームを3つの縮小レンズを用いて、約 100\AA 程度の電子ビームに縮小し、走査用コイルを用いて二次元的に試料表面上を走査する。試料面から発生する二次電子をシンチレータ-光パイプ-光電子増倍管の検出器を用いて電気信号に変換し、その信号を電子ビームと同期して走査する。陰極線チューブのビームを輝度変調し、ブラウン管と同様な方式により二次元的な走査像を得る装置である⁴⁾。

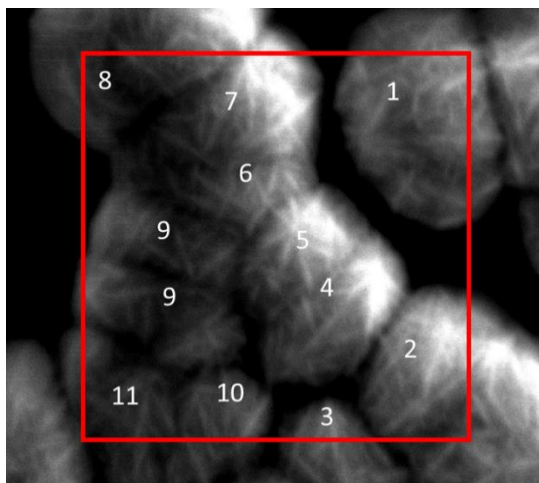


図2-3 核生成密度の計測の例

図2-4に使用した走査型電子顕微鏡の外観を示す。

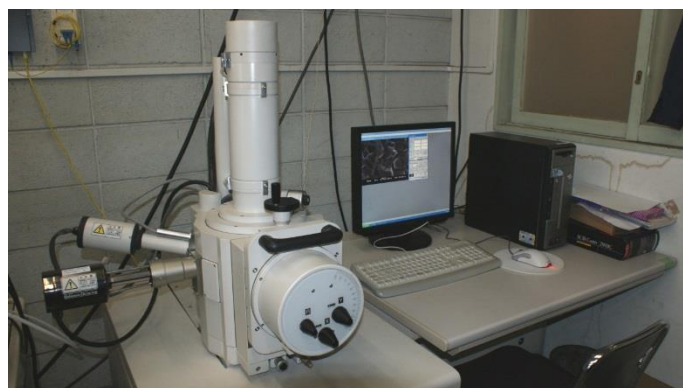


図2-4 使用した走査電子顕微鏡の外観

2-1-2-3-2 X線回折装置による同定

回転対陰極型X線回折装置(RINT-1500/(株)リガク)を用いて、X線回折(X-ray diffraction; XRD)を行い、合成した生成物の同定を行った。

結晶性の物質は原子、イオンまたは分子が三次元的に規則正しく整列しており、その結晶性物質にX線が照射されると規則正しく整った各原子が散乱X線を放出する。この散乱したX線がブラッグの条件を満たすと散乱線が互いに干渉し合って強め合い、回折線として観測される。この回折線はそれぞれの結晶固有のものであるため、結晶を定性する事が可能となる。通常のX線回折計では、膜の厚さが薄くなるにつれて回折強度が弱くなり、また基板の回折図形が重なって観測されるため両者を分離する必要がある。薄膜X線回折は試料面に対して非常に小さい角度 α でX線入射させて、X線の侵入深さを減少させると同時に膜からの回折X線を効果的に検出する⁵⁾。

結晶にX線が入射するとき、ブラッグの式 $n\lambda=2d \sin\theta$ を満足する回折線が生じる。

ここで

λ : 入射X線の波長、 d : 結晶の面間隔、 θ : ブラッグ角、 n : 次数 ($n=1, 2, 3$) である

図2-5に使用したX線回折装置の外観を示す。



図2-5 使用したX線回折装置の外観

測定条件は回転対陰極に銅陰極($\lambda : 1.54059$)を使用し、管電圧 : 50kV、管電流 : 400mAとした。試料へのX線の入射角度は 1° 、発散スリット : $1/2^\circ$ 、散乱スリット : $1/2^\circ$ 、受光スリット : 0.3mm、スキャン速度 : $3^\circ/\text{min}$ の条件で回折角度(2θ) : $10\sim 90^\circ$ の範囲で測定した。

2-1-2-3-3 ラマン分光法による質的評価

ラマン分光分析装置(LabRam/Dilor Jobin Yvon)を用いて、合成した生成物の質的評価を行った。

ラマン散乱は 1928 年に C. V. Raman 博士によって発見された現象で、物質に単一な波長の光を照射した時、物質に照射した光とは別の光が散乱される現象である。この散乱光は物質固有のもので、この散乱光を分光器により波長分解し、スペクトルにより物質固有の情報を得る手段である。

原理は試料に単一の振動数 ν_0 のレーザーを物質に照射する。散乱される光の振動数を調べると、 ν_0 、 $\nu_0 \pm \nu_a$ 、 $\nu_0 \pm \nu_b$ 、 $\nu_0 \pm \nu_c$ ・・・となっている。入射した光の光子(光子)の大部分は分子に激突した後も同じエネルギー、同じ振動数 ν_0 の光で(弾性的に)散乱されてくる。これをレイリー散乱と呼ぶ。このレイリー散乱の他に、一部の光子は衝突の際に物質(分子など)とエネルギーのやりとりがなされる、入射した光とは異なるエネルギー、すなわち異なる振動数 $\nu_0 \pm \nu_i$ ($i=a, b, c, \dots$) の光で(非弾性的に)散乱される。これをラマン散乱と呼んでいる。ラマン散乱のうち振動数の小さくなった成分 $\nu_0 - \nu_i$ をストークス散乱、大きくなった成分 $\nu_0 + \nu_i$ をアンチストークス散乱と呼んでいる。ラマン分光で重要なのは入射光 ν_0 とラマン散乱光 $\nu_0 \pm \nu_a$ の振動の差であり、これを入射光からのラマンシフトと呼んでいる。この時のラマンシフトのエネルギーは分子が吸収した赤外線エネルギーと同じ量である。従って横軸にラマンシフトを目盛り(通常、波数/cm⁻¹)、縦軸に散乱光の強度を目盛りされる。得られたラマンスペクトルからは赤外吸収スペクトルと同様に分子の振動や固体結晶の格子振動などに関する情報(構造に関する情報)が提供される⁶⁾。

以下に挙げる情報がラマンスペクトルより読み取ることが可能である。

- ・ 分子構造(赤外吸収と補完的な役割)
- ・ 化学構造、結晶構造の解析
- ・ 結晶性、結晶方位、歪み

使用する装置によっては、低周波数(低波数)の測定や ϕ 1 μm の空間分解能での測定が可能である。さらにラマン分光法は炭素系材料に対して有効であり、ダイヤモンド構造および黒鉛構造の識別やX線回折で検出が比較的困難な「非晶質炭素」に対して、ラマン線の移動と半値幅の変化によって結晶性の違いを判別することが可能である。ここでは生成物の評価にはこの特徴を利用した。

図 2-6 に使用したラマン分光分析装置の外観を示す。



図 2-6 使用したラマン分光分析装置の外観

測定条件は光源には Ar⁺レーザー(514.5nm)を使用し、レーザー出力：10mW、グレーティング：1800line/mm、スリット：100 μ m、ホール径：1mm、露光時間：10s、積算回数：3回、スポット径：1 μ m で測定した。また、ピークの同定は論文の値を参照した^{7), 8)}。

2-1-2-3-4 オージェ電子分光分析装置による表面元素分析

オージェ電子分光分析装置(JAMP-7100/日本電子株式会社)を用いて、合成した生成物の表面元素分析を行った。

高いエネルギーを有する電子が固体表面に照射されると、表面に存在する原子軌道に空孔が生じる。その空孔に、より高いエネルギー準位の電子が遷移すると、余ったエネルギーがX線として放出される。この余ったエネルギーがX線ではなく他の電子に与えられ、その電子が電子核外に放出されるとオージェ電子となる。このオージェ電子の有するエネルギーは原子特有のものであり、したがって、オージェ電子のエネルギー分布を測定することにより、放出した原子の種類を確定することができる。オージェ電子は物質の表面に到達し検出されるが、分析に利用されるためには、そのエネルギーが表面に到達する前に非弾性散乱により失われては、オージェ電子を放出した原子の種類を確定できなくなる。したがって、エネルギーを失うことのないきわめて表面に近い部分の分析に有効となり、その厚さは約1nmである⁹⁾。

図2-7に使用したオージェ電子分光分析(Auger Electron Spectroscopy;AES)装置の外観を示す。

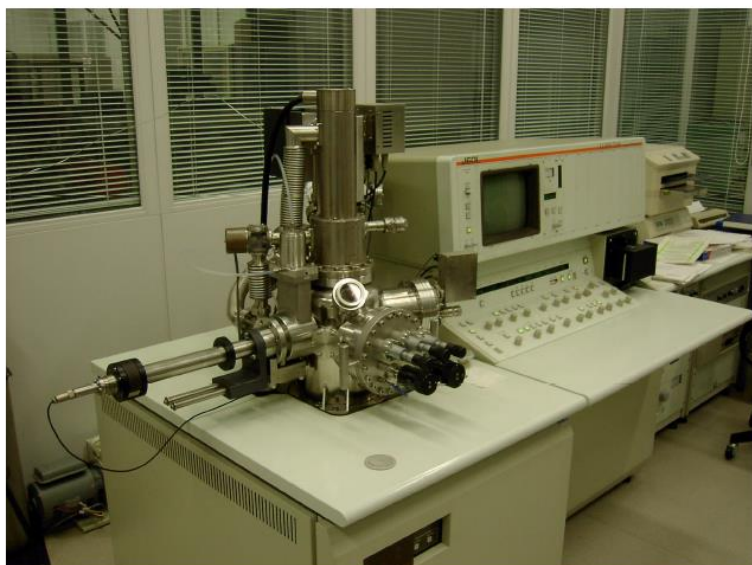


図2-7 使用したオージェ電子分光分析装置の外観

使用した機器の仕様は、最小プローブ径は50nm、プローブ電圧は0~15kV、プローブ電流は 10^{-7} A~ 10^{-5} A、倍率は $\times 20$ ~ $\times 100,000$ 倍となっている。

測定条件は加速電圧を5kV、プローブ電流を 10^{-7} A、積算回数を5回、ロックインアンプの時定数を100ms、ロックインアンプ感度を1mV、モジュレーション電圧を5eVとして測定した。また、各ピークの同定はHandbook of Auger Electron Spectroscopy (JEOL, 1982)を参照した。

2-1-2-3-5 X線光電子分光分析装置による化学結合状態分析

X線光電子分光分析装置(JPS-90SX/日本電子株式会社)を用いて、合成した生成物の化学結合状態分析を行った。

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy;XPS)は、固体表面にX線を照射し、光電効果により表面から発生する光電子のエネルギーと強度を測定することにより、表面に存在する元素の数と種類を同定する方法である。エネルギー分解能に優れた分光器を使うことにより、存在する元素の結合状態に関する情報を得ることが可能で、そのためにESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)と呼ばれることもある¹⁰⁾。

図2-8に使用したX線光電子分光装置の外観を示す。



図 2-8 使用した X 線光電子分光装置の外観

使用した機器の仕様は、感度および分解能：Ag 試料 MgK α 300W、0.9eV100,000cps 以上、1.15eV 350,000cps 以上、1.80eV 1,000,000cps 以上、X 電流安定度：1%、X 線：AlK α または MgK α となっている。

測定条件は、X 線に MgK α 線を使用し、ワイドスペクトルでは加速電圧：25kV、ビーム電流：12mA、アナライザー通過エネルギー：50eV、ステップ幅：1eV、ポイント数：1100 点、測定時間：100ms、積算：2 回となっている。ナロースペクトルでは加速電圧：25kV、ビーム電流：12mA、アナライザー通過時間：20eV、ステップ幅：0.05eV、ポイント数 300 点、測定時間：100ms、積算：10 回で測定した。また、チャージアップ補正は O1s の SiO₂ (532.4eV)によって行った。また、各ピークの同定は handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy (JEOL, 1991)および論文の値を参照した¹¹⁾⁻¹⁴⁾。

2-1-2-3-6 ビッカース硬さ試験による表面硬さ測定

ビッカース硬さ試験機(MVK-H1/AKASI)を用いて生成物の表面硬さ測定を行った。また、ビッカース硬さ試験はJIS Z 2244に準拠し、試験荷重を10g、荷重保持時間を10secで測定した。測定は、合成したままの表面状態で測定を行った。

ビッカース硬さHVは以下の式より与えられる。

$$HV=1.8544 \cdot F/d^2$$

ここで、HV：ビッカース硬さ、F：荷重(kgf)、d：圧痕(mm) である。

図2-9に使用したビッカース硬さ試験機の外観を示す。



図2-9 使用したビッカース硬さ試験機の外観

2-1-3 結果および考察

各 CH₄ 流量において得られた生成物の走査型電子顕微鏡(SEM)による表面形態の観察を行った。

図 2-10 に各 CH₄ 流量における生成物の SEM 像を示す。ここでは各条件における低倍率と高倍率の SEM 像をそれぞれ組み合わせて示した。図 2-11 に各 CH₄ 流量における生成物の粒径および核生成密度を示す。生成物の表面形態は、図 2-10 の CH₄ 流量 1SCCM(a)~3(c)SCCM までは六方晶の生成物から構成され、一部にこれらの集合体も存在する。また六方晶の生成物の隙間には Si 基板が認められる。六方晶の生成物の粒径は CH₄ 流量 1SCCM(a) では 0.9 μ m 程度、CH₄ 流量 2SCCM(b) では 1.2 μ m 程度、CH₄ 流量 3SCCM(c) では 1.5 μ m となり、CH₄ 流量 3SCCM までは CH₄ 流量の増加に伴い六方晶の生成物の粒径が大きくなる。さらにそれ以上の CH₄ 流量 4SCCM(d) になると、粒径 0.9 μ m 程度の六方晶の生成物およびその他に粒径 5.0 μ m 程度の粒状の生成物があり、その表面には多数の針状生成物が認められる。CH₄ 流量 5SCCM(e) では、六方晶の生成物は減少し、粒径が 0.4 μ m 程度と小さくなる。一方、粒径 5.0 μ m 程度の粒状の生成物が増加し、粒状の生成物同士が接していることが認められる。CH₄ 流量 6SCCM(f) では、六方晶の生成物がなくなり、全てが粒状の生成物になっている。その表面には針状生成物が認められ、この粒状の生成物は針状生成物から構成されていると考えられる。CH₄ 流量 7SCCM(g) では粒径 4.6 μ m 程度であり、各粒子が接する部分で合体している。CH₄ 流量 8SCCM(h) ではさらに合体した粒子が増加し、その単一粒径は 4.8 μ m 程度であることが認められる。CH₄ 流量 9SCCM(i) では粒径 4.3 μ m 程度、CH₄ 流量 10SCCM(j) では粒径 3.2 μ m の粒状の生成物同士が接するように合体している。このように CH₄ 流量 6SCCM 以上では CH₄ 流量の増加に従い粒状の生成物の粒径は小さくなり、さらにそれらは針状生成物から構成されている。CH₄ 流量 6SCCM 以上で流量が多くなるに従い粒状の生成物の粒径が小さくなり、全面を覆われるようになるのは、核の析出サイトが多くなることにより多数の粒状生成物の核が基板上に形成され、それぞれが個々に成長するので接するように合体し、粒径が小さくなると考えられる。

以上の結果より、CH₄ 流量 3SCCM までの領域で六方晶の生成物が得られた。CH₄ 流量が 4、5SCCM では六方晶と針状物からなる粒状生成物が混在し、さらにそれ以上の CH₄ 流量では粒状生成物だけとなり基板全面に生成する。これらより CH₄ 流量を変化させることにより形状の異なる生成物の合成が可能であることが明らかになった。

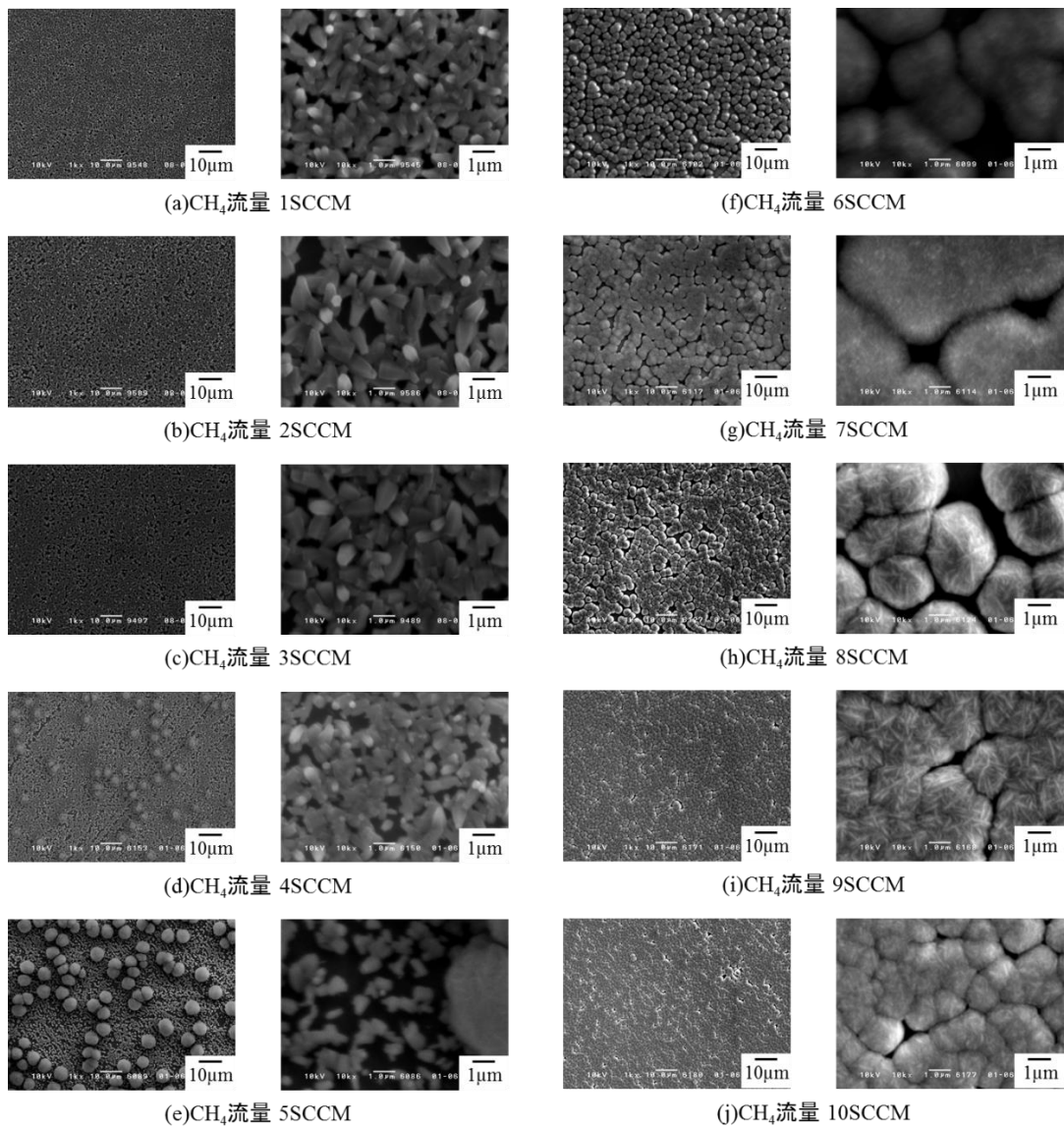


図 2-10 各 CH₄ 流量で合成した生成物の表面形態観察結果

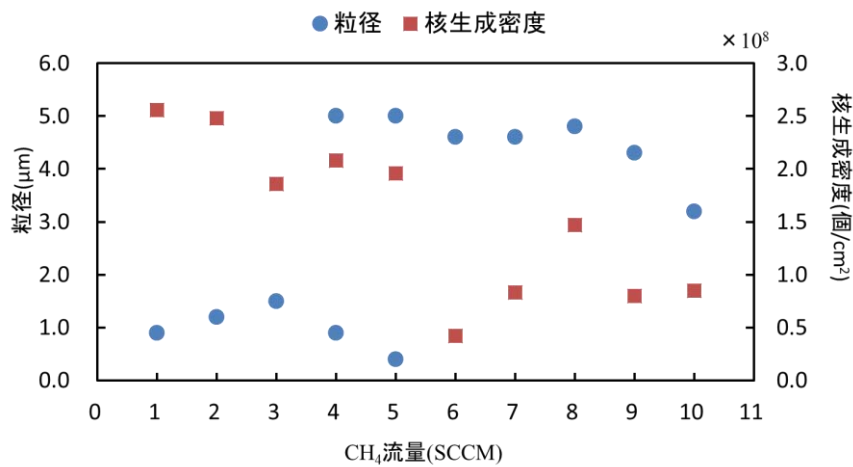


図 2-11 各 CH₄ 流量で合成した生成物の粒径および核生成密度

各 CH₄ 流量において得られた生成物を X 線回折により同定を行った。

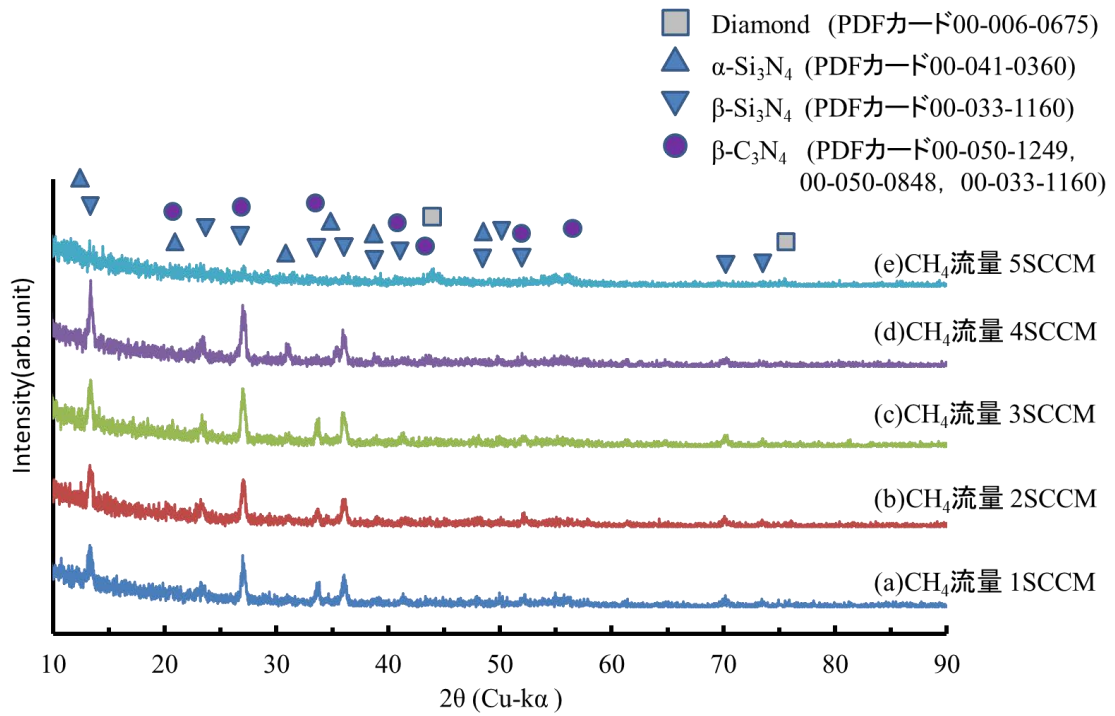
図 2-12 に CH₄-N₂ 混合ガス中の CH₄ 流量を 1~10SCCM と変化させ、得られた生成物の X 線回折パターンを示す。これより CH₄ 流量 1~5SCCM(i)と CH₄ 流量 6~10SCCM(ii)とでは 5SCCM を境に回折パターンが異なる。図 2-12(i)より、CH₄ 流量 1SCCM(a)~4SCCM(d)では、ピークサーチの結果 13.4°, 20.5°, 23.3°, 27.1°, 31.0°, 33.7°, 34.3°, 36.0°, 38.8°, 41.5°, 43.5°, 48.0°, 50.2°, 52.1°, 55.6°, 56.0°, 70.2°, 73.2°付近と 18 のピークが得られた。CH₄ 流量 6~10SCCM(ii)では大きい回折ピークが 44°と 75.8°の 2 つと、55~56°に小さなブロードなピークが 1 つある。このように CH₄ 流量範囲で回折パターンが異なるのは、前記 SEM 観察結果において生成物の表面形状が六方晶から粒状生成物に変化するのに対応しているためと考えられる。

データベースにある ICSD、PDF カードにより一次検索を行った。本研究で目標とする結晶性窒化炭素の結晶構造は α 、 β 型があり、それぞれ多くの報告はあるものの確定された PDF、ICDS カードが未だないために、最近の論文データも参考にした。窒化炭素は粉末と膜の報告があるが、本研究では膜合成であるので主に膜の報告を参照した。Si(PDF カード #5-0565)は 28.4°, 47.1°, 56.1°に一致する回折ピークないので Si 基板上に皮膜が生成されていることが推測できる。CH₄ 流量 1~5SCCM(i)大部分の回折ピークはいずれも六方晶系の β -Si₃N₄(#33-1160)と α -Si₃N₄(#41-0360)と同定された。一部のものは、 β -C₃N₄(#50-1249)と最近の論文^{15), 16), 17)}より同定された。その他に 31°と 34°付近の 2 つのピークは該当するものがなく同定できなかった。

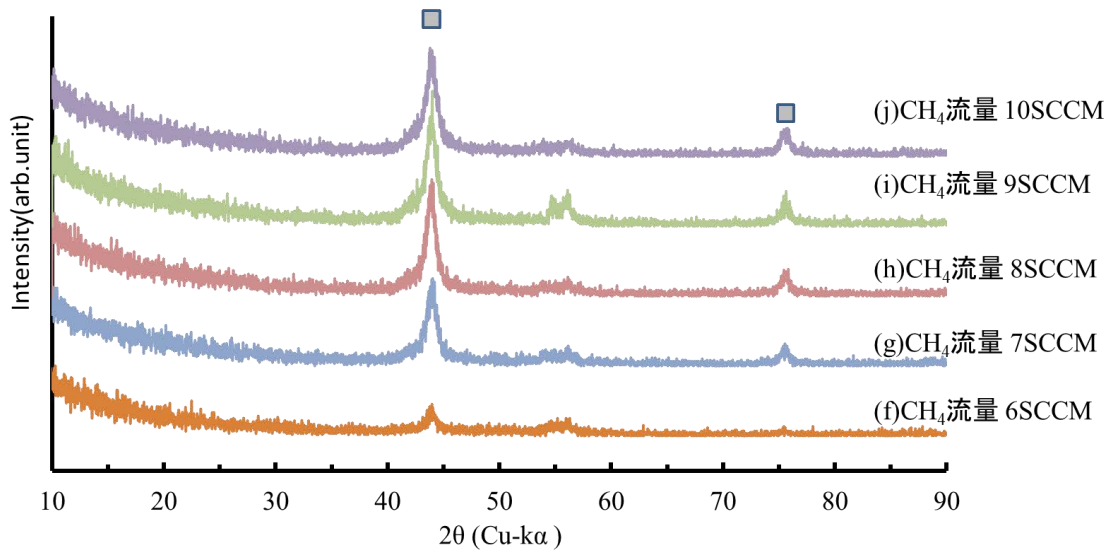
CH₄ 流量 5SCCM(e)では、Diamond(PDF#6-0675)の 43.5°(111), 75.3°(220)と一致し、Diamond と同定された。

図 2-12(ii)より、CH₄ 流量 6SCCM(f)、CH₄ 流量 7SCCM(g)、CH₄ 流量 8SCCM(h)、CH₄ 流量 9SCCM(i)、CH₄ 流量 10SCCM(j)では、回折ピークは 44°, 56°, 76°付近に裾野の広い回折ピークが見られ、これらは CH₄ 流量が大きくなると共に回折ピークが明確となり大きくなった。44°と 76°については立方晶の Diamond(#6-0675)の(111), (220)と同定された。56°付近の回折ピークは他に比べ明確でなく、これについては Si(311)に一致するが、相対強度のさらに大きいものが一致しないので Si ではない。この 56°付近のブロードなピークは同定できなかった。また 43.5°の低角度側にもピークの存在が考えられるが、同定できなかった。

以上の結果より、CH₄ 流量 4SCCM までの領域では皮膜は Si₃N₄ が主体で一部 β -C₃N₄ 構造を有する生成物が得られた。また、CH₄ 流量の増加に伴い Si₃N₄ および C₃N₄ 構造を有する生成物からダイヤモンド構造を有する生成物の合成が可能であった。



(i) CH_4 流量 1~5SCCM



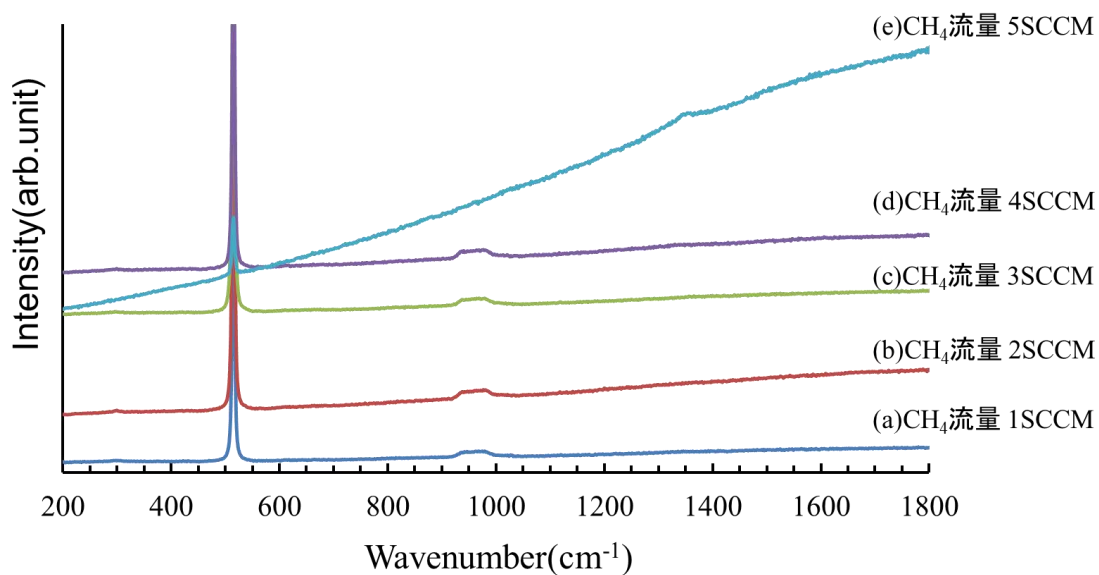
(ii) CH_4 流量 6~10SCCM

図 2-12 各 CH_4 流量における生成物の X 線回折パターン
(CH_4 流量 1~10SCCM)

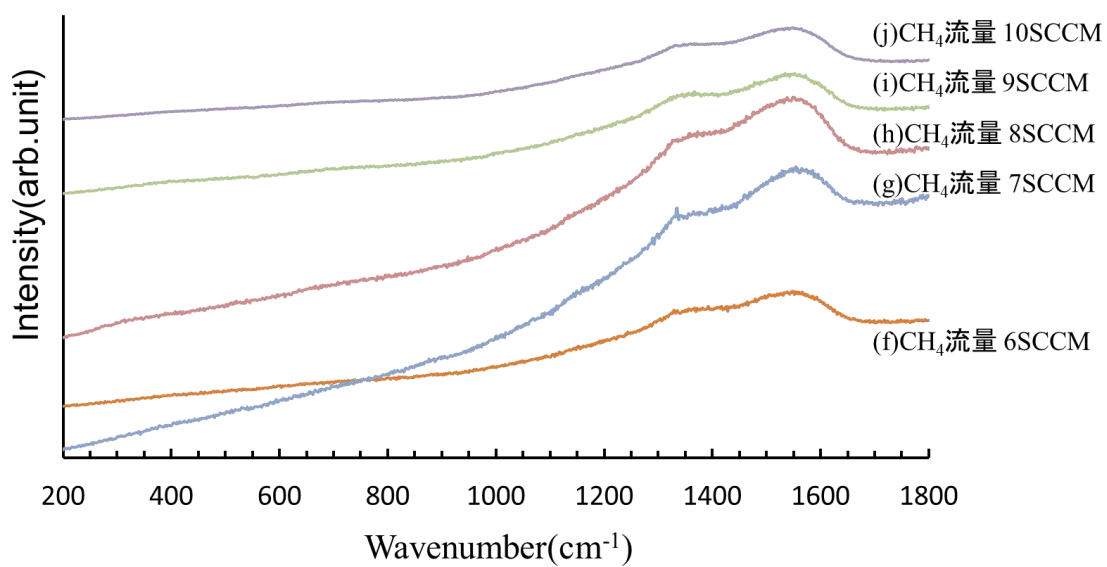
各 CH₄ 流量により得られた生成物をラマン分光分析し、その質的評価を行った。

図 2-13 に各流量において得られた生成物のラマンスペクトルを示す。CH₄ 流量 1SCCM(a), CH₄ 流量 2SCCM(b)および CH₄ 流量 3SCCM(c)では、520 cm⁻¹および 960cm⁻¹ 付近の基板 Si に起因するピークが認められる。一方、CH₄ 流量 4SCCM(d)では、520 cm⁻¹ および 960cm⁻¹ 付近の基板 Si に起因するピークと若干の 1350cm⁻¹ 付近, 1580cm⁻¹ 付近のアモルファスカーボンに起因するピークが認められる。CH₄ 流量 5SCCM(e)では、520 cm⁻¹ 付近の基板 Si に起因するピークおよび 1333cm⁻¹ のダイヤモンドに起因するピークが認められ、1350cm⁻¹ 付近および 1580cm⁻¹ 付近のアモルファスカーボンに起因するピークも認められる。

CH₄ 流量 6SCCM(f)では、1333cm⁻¹ のダイヤモンドに起因するピークが認められ、1350cm⁻¹ 付近および 1580cm⁻¹ 付近のアモルファスカーボンに起因するピークが認められる。CH₄ 流量 7SCCM(g)では、1333cm⁻¹ のダイヤモンドに起因するピークが認められ、1350cm⁻¹ 付近および 1580cm⁻¹ 付近のアモルファスカーボンに起因するピークが認められる。CH₄ 流量 8SCCM(h), CH₄ 流量 9SCCM(i), CH₄ 流量 10SCCM(j)では、1350cm⁻¹ 付近および 1580cm⁻¹ 付近のアモルファスカーボンに起因するピークが認められる。このことから、前述した X 線回折による結晶構造の同定結果および上述の結果より、CH₄ 流量 5~10SCCM で合成した生成物は、ダイヤモンドおよびアモルファスカーボンの混合相と考えられる。



(i) CH₄ 流量 1~5SCCM



(ii) CH₄ 流量 6~10SCCM

図 2-13 各 CH₄ 流量における生成物のラマンスペクトル
(CH₄ 流量 1~10SCCM)

各 CH₄ 流量により得られた生成物のオージェ分光分析を行い、その表面に存在する元素分析を行った。

図 2-14 に各 CH₄ 流量により得られた生成物の AES スペクトルを示す。CH₄ 流量 1SCCM(a), CH₄ 流量 2SCCM(b), CH₄ 流量 3SCCM(c), CH₄ 流量 4SCCM(d)および CH₄ 流量 5SCCM(e)では C, N, Si, O に起因するピークが認められる。ここで Si のピークは、X 線回折によって結晶構造が同定された Si₃N₄ と考えられる。O のピークは大気中に試料を取り出した際の酸素の吸着によるものと考えられる。一方、CH₄ 流量 6SCCM(f)では C に起因するピークのみが認められる。CH₄ 流量 7SCCM(g), CH₄ 流量 8SCCM(h), CH₄ 流量 9SCCM(i) および CH₄ 流量 10SCCM(j)では C に起因するピークのみが認められる。

図 2-15 に AES スペクトルより算出した生成物の表面元素含有率を示す。CH₄ 流量 1~5SCCM の生成物の中で、C の含有率が最も高い生成物は CH₄ 流量 1SCCM で 49%であり、C の含有率が最も低い生成物は CH₄ 流量 3SCCM で 18%である。

それに対して、N の含有率が最も高い生成物は CH₄ 流量 3SCCM の 49%であり、N の含有率が最も低い生成物は CH₄ 流量 1SCCM の 31%である。また、CH₄ 流量 1~5SCCM の生成物には 20%程度の Si の含有が認められ、生成物が全面被覆されず基板である Si の検出、または高い基板温度であるために生成物中に拡散した Si が検出されたと考えられる。

以上の結果より、CH₄ 流量が 5SCCM まで生成物は N が認められた。その中では CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物が最も N 含有率が高く 49%であった。また、CH₄ 流量の増加に伴い、N, Si, O の含有率が低下し、C の含有率が高くなり、CH₄ 流量 6%SCCM 以上では C がほぼ 100%と、C 単独となった。

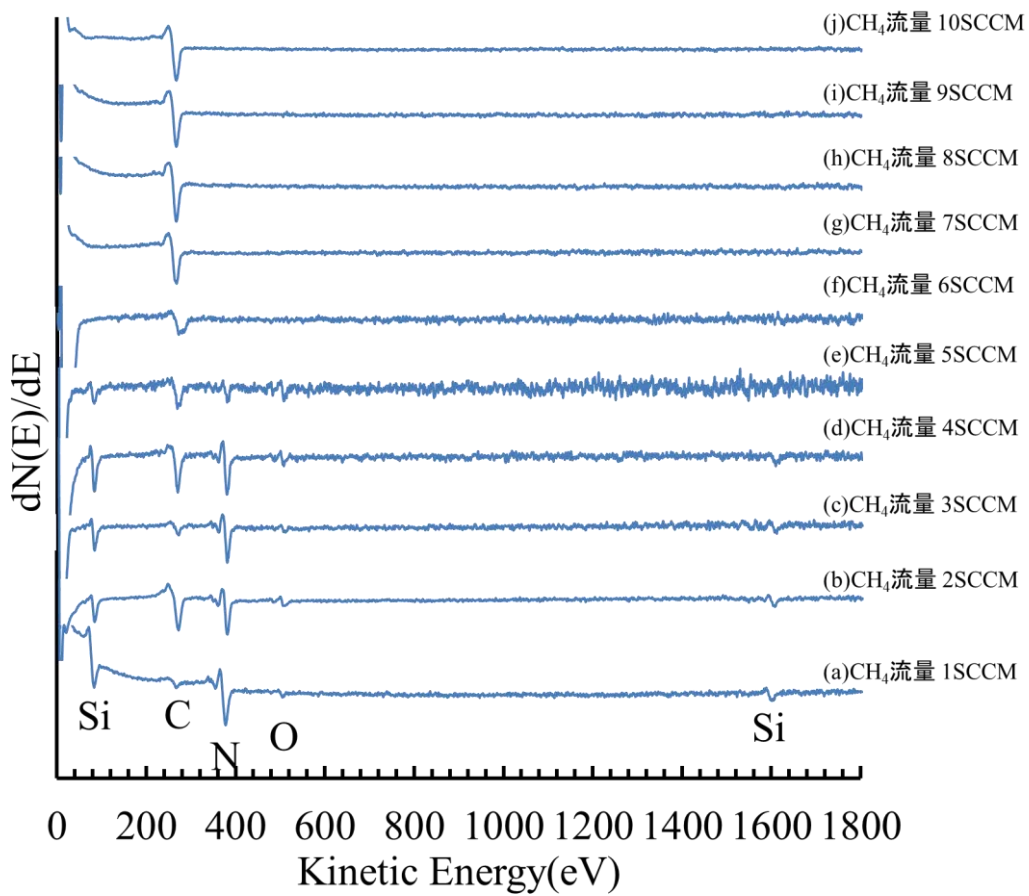


図 2-14 各 CH₄ 流量における生成物の AES スペクトル

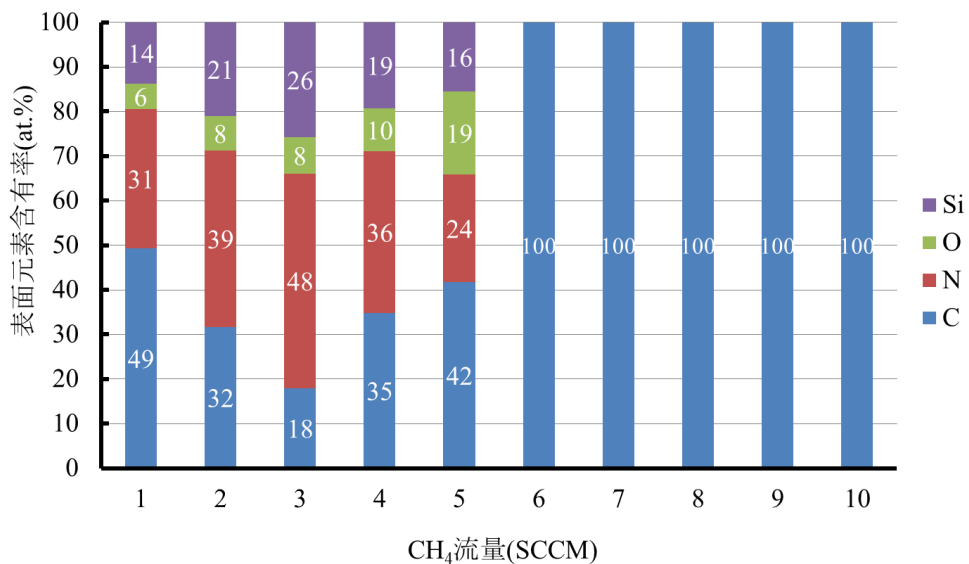


図 2-15 各 CH₄ 流量における生成物の表面元素含有率 (CH₄ 流量 1~10SCCM)

各 CH₄ 流量により得られた生成物の X 線光電子分光装置による化学結合状態分析を行った。

図 2-16 に各 CH₄ 流量において得られた生成物の C1s スペクトルを示す。CH₄ 流量 1SCCM(a), CH₄ 流量 2SCCM(b)および CH₄ 流量 3SCCM(c)では C-N 結合および C-C 結合に起因するピーク、CH₄ 流量 4SCCM (d)では C-N=C 結合, C-O 結合および-COO 結合に起因するピーク、CH₄ 流量 5SCCM(e) で C-C 結合, C-N=C 結合, C-O 結合および-COO 結合に起因するピークが認められる。CH₄ 流量 6SCCM(f)では C-N=C 結合, C-O 結合および-COO 結合に起因するピーク、CH₄ 流量 7SCCM(g), CH₄ 流量 8SCCM(h), CH₄ 流量 9SCCM(i)および CH₄ 流量 10SCCM(j)で C-C 結合, C-O 結合および-COO 結合に起因するピークが認められ、CH₄ 流量の増加に伴い C-N 結合から C-N=C 結合へと変化し、さらに C-C 結合へと変化していることが認められる。

図 2-17 に各 CH₄ 流量において得られた生成物の N1s スペクトルを示す。CH₄ 流量 1SCCM(a), CH₄ 流量 2SCCM(b)および CH₄ 流量 3SCCM(c)では C-N 結合, Si₃N₄ に起因するピーク、CH₄ 流量 4SCCM(d)および CH₄ 流量 5SCCM(e)では C-N 結合, Si₃N₄ および C-N=C 結合に起因するピークが認められる。CH₄ 流量 6SCCM(f)では Si₃N₄ および C-N=C 結合に起因するピークが認められたが、CH₄ 流量 7SCCM(g), CH₄ 流量 8SCCM(h), CH₄ 流量 9SCCM(i) および CH₄ 流量 10SCCM(j)ではピークは認められなかった。C1s および N1s スペクトルより、CH₄ 流量 1~5SCCM で合成した生成物では C と N の結合を有する生成物が得られた。

図 2-18 に各 CH₄ 流量において得られた生成物の O1s スペクトルを示す。CH₄ 流量 1SCCM(a), CH₄ 流量 2SCCM(b)および CH₄ 流量 3SCCM(c)では SiO₂ に起因するピーク、CH₄ 流量 4SCCM(d)および CH₄ 流量 5SCCM(e)では SiO₂, C-O 結合および-COO 結合に起因するピークが認められる。CH₄ 流量 6SCCM(f)で SiO₂, -COO 結合に起因するピーク、CH₄ 流量 7SCCM(g), CH₄ 流量 8SCCM(h), CH₄ 流量 9SCCM(i)および CH₄ 流量 10SCCM(j)では C-O 結合および-COO 結合に起因するピークが認められる。また、いずれの条件においても O との結合が認められるので、表面に O が吸着していることが考えられる。

図 2-19 に各 CH₄ 流量において得られた生成物の Si2p スペクトルを示す。CH₄ 流量 1SCCM(a), CH₄ 流量 2SCCM(b), CH₄ 流量 3SCCM(c)では SiO₂, Si₃N₄ に起因するピーク、CH₄ 流量 4SCCM(d)および CH₄ 流量 5SCCM(e)で Si, SiO₂ および Si₃N₄ に起因するピークが認められる。CH₄ 流量 6SCCM(f)で Si, SiO₂ および Si₃N₄ に起因するピークが認められる。また、CH₄ 流量 7SCCM(g), CH₄ 流量 8SCCM(h), CH₄ 流量 9SCCM(i)および CH₄ 流量 10SCCM(j)ではピークは認められなかった。これは基板全面が生成物に覆われ、ピークが認められなくなったと考えられる。

以上の結果より、CH₄流量5SCCMまでの領域で、C-N結合を有する生成物が得られることが明らかになった。

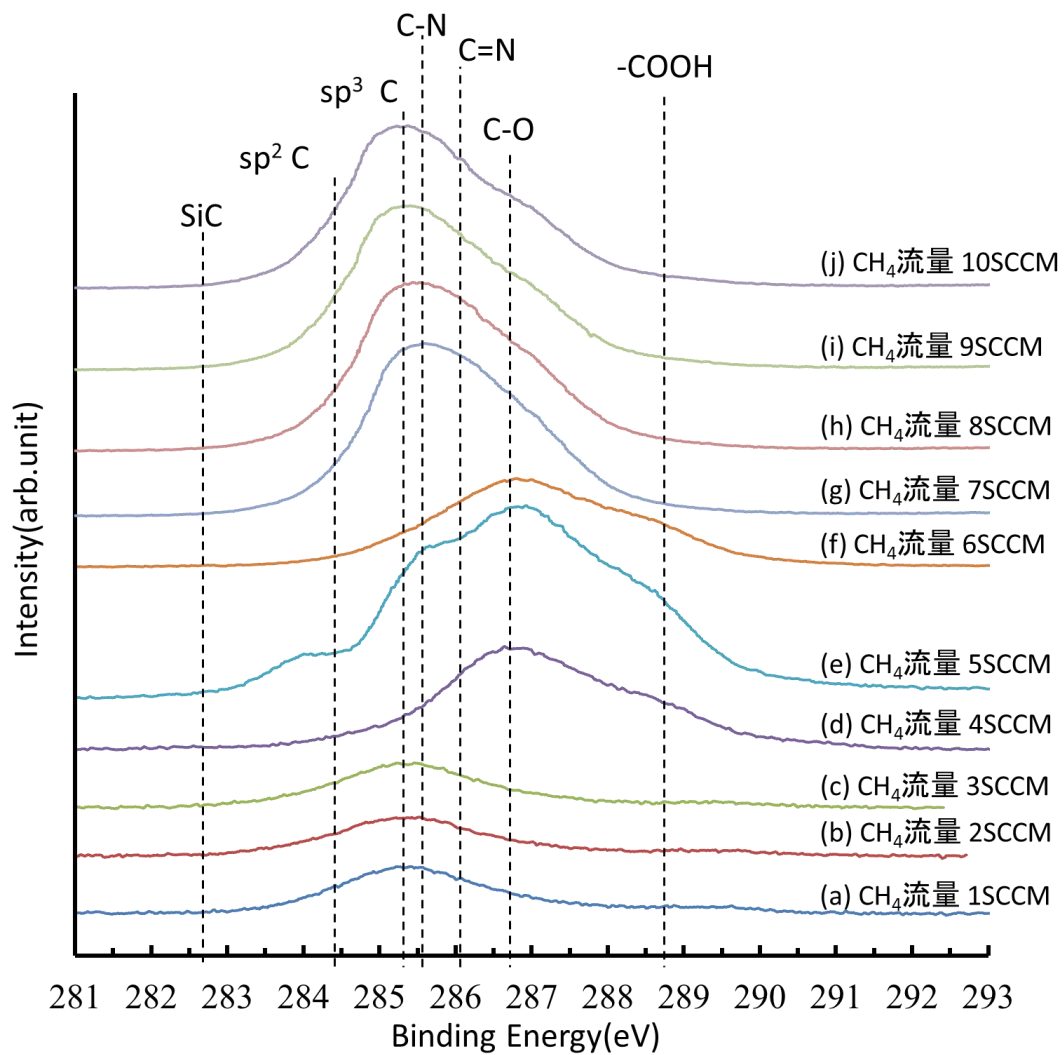


図 2-16 各 CH₄ 流量における生成物の C1s スペクトル
(CH₄ 流量 1~10SCCM)

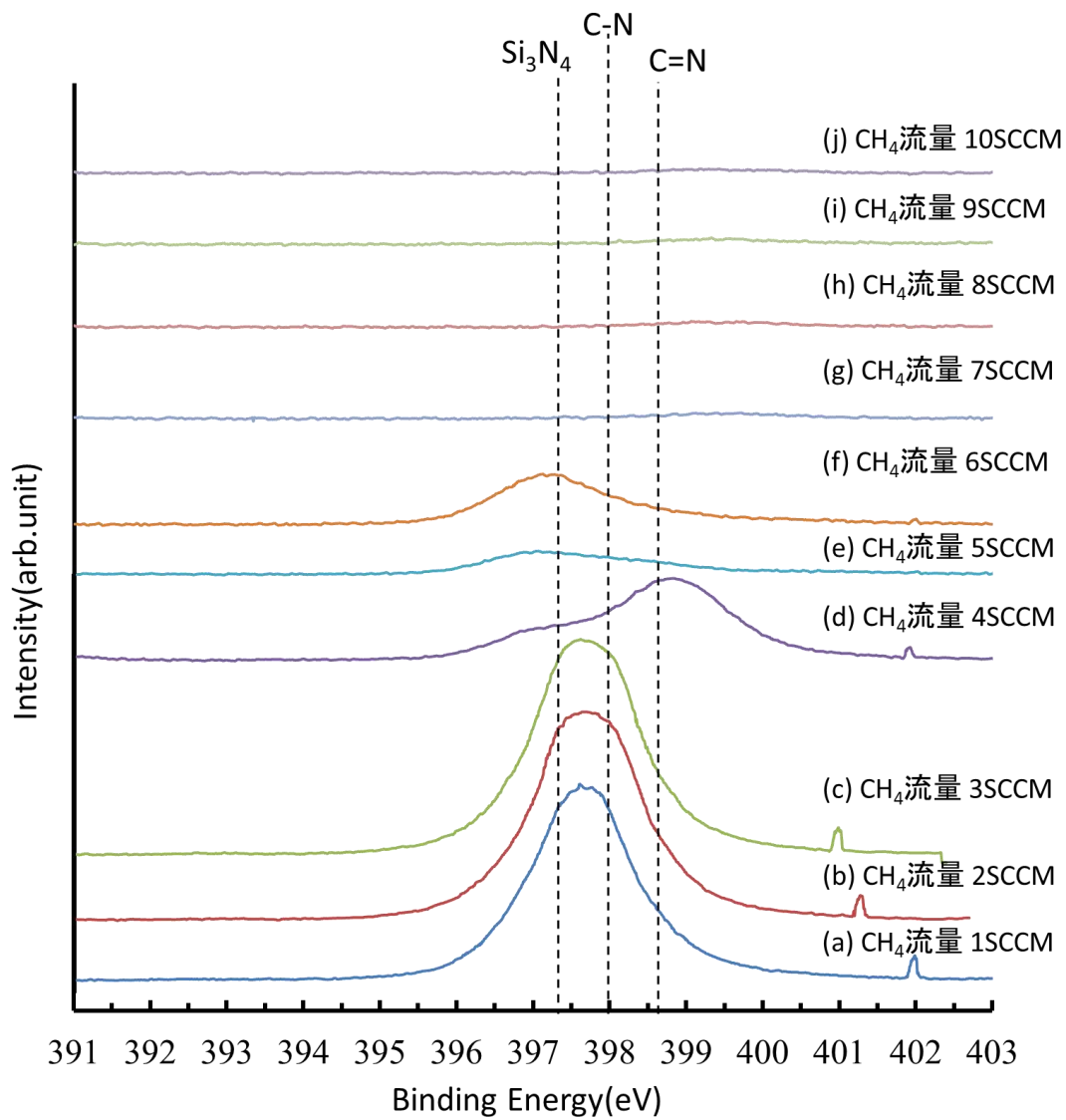


図 2-17 各 CH₄ 流量における生成物の N1s スペクトル
(CH₄ 流量 1~10SCCM)

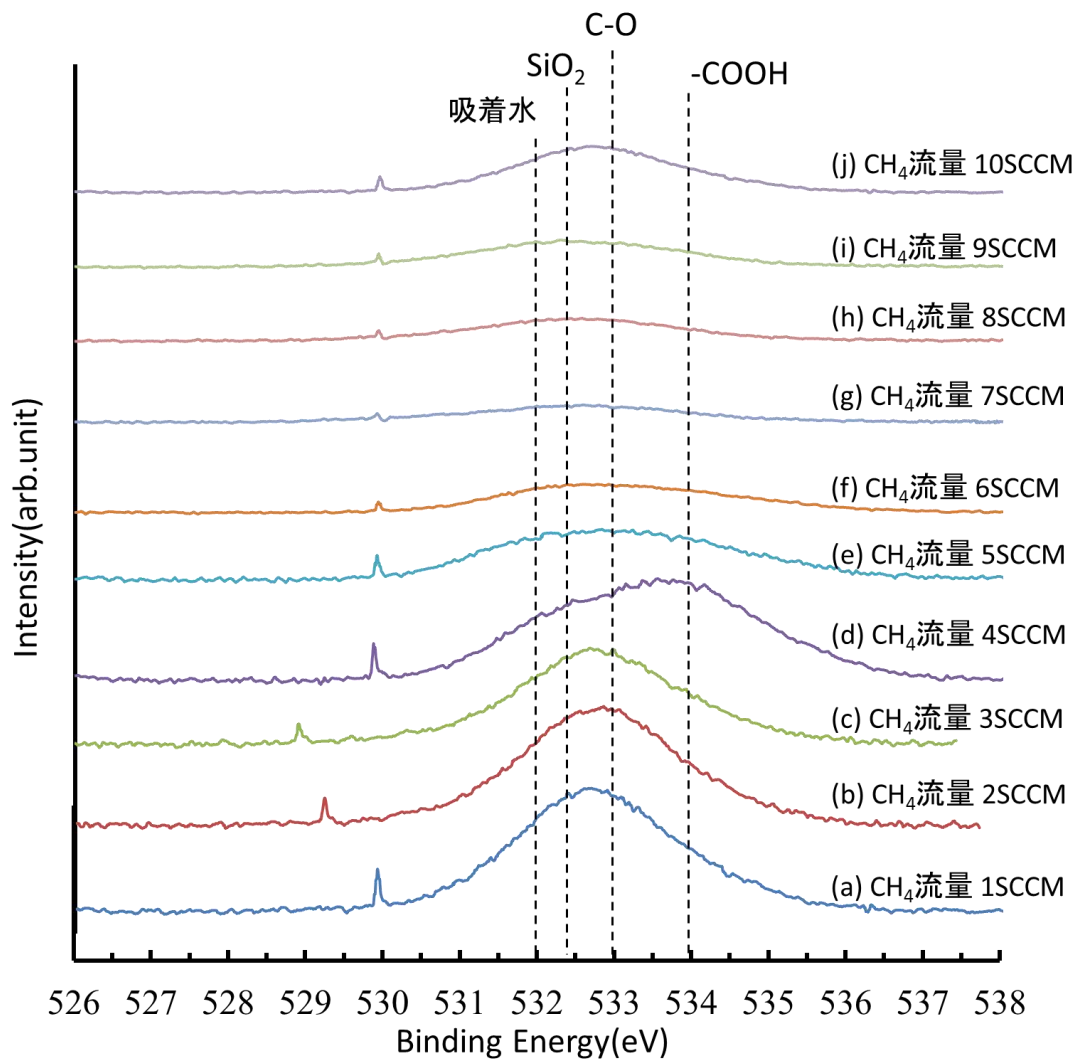


図 2-18 各 CH_4 流量における生成物の O1s スペクトル
 (CH_4 流量 1~10SCCM)

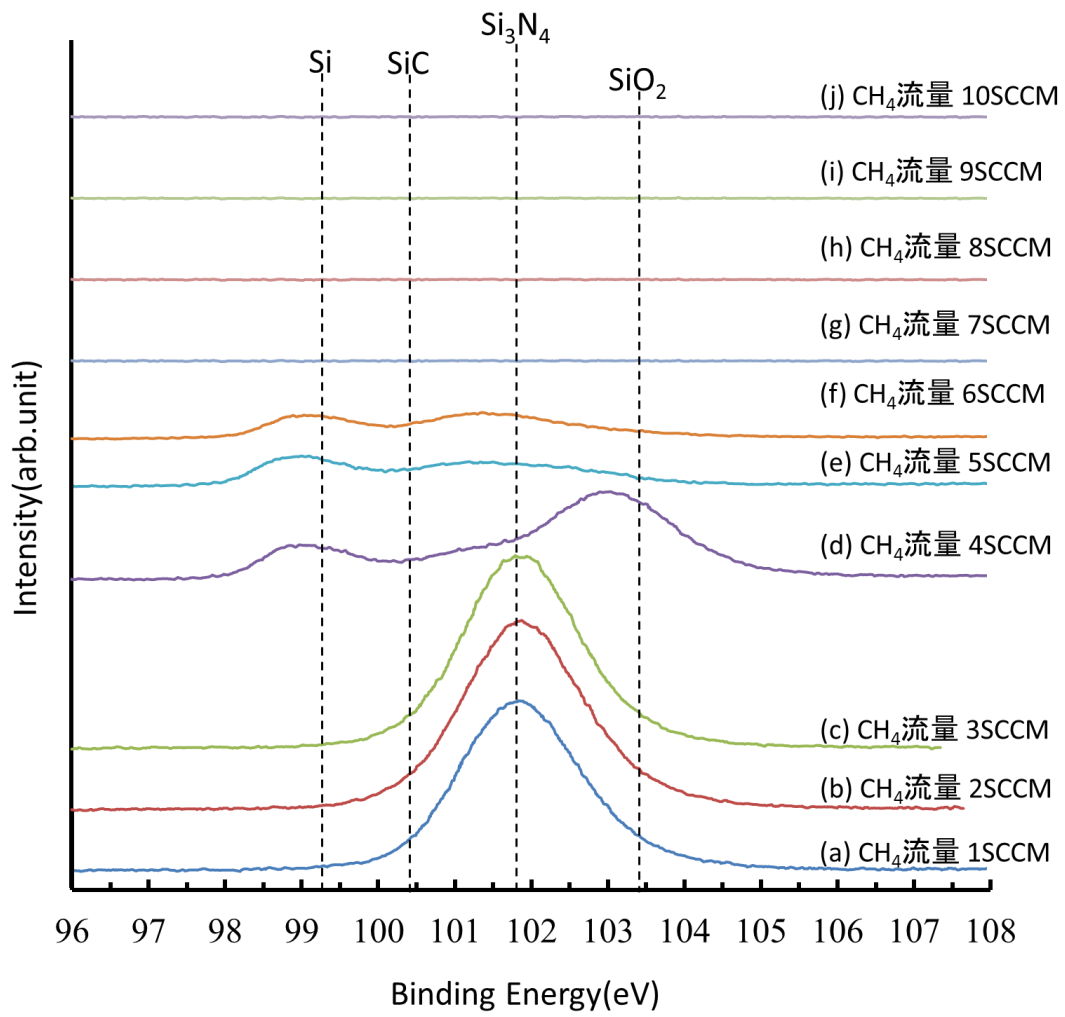


図 2-19 各 CH₄ 流量における生成物の Si2p スペクトル
(CH₄ 流量 1~10SCCM)

表面硬さ測定には、基板として用いた Si および CH₄ 流量 1, 2, 3, 5, 6, 10SCCM で合成した生成物のマイクロビッカース硬さ試験機による表面硬さ測定を行った。

図 2-20 に Si 基板および生成物のビッカース硬さを示す。CH₄ 流量 1SCCM では 1300 HV 程度、CH₄ 流量 2SCCM では 1200 HV 程度、CH₄ 流量 3SCCM では 1400 HV 程度を示し、Si 基板の 1142 HV と比較して高い硬度が得られている。この流量範囲では CH₄ 流量が大きくなると硬度が大きくなる。さらに CH₄ 流量を大きくした CH₄ 流量 5SCCM では 300 HV 程度、CH₄ 流量 6SCCM では 660 HV 程度、CH₄ 流量 10SCCM では 700 HV 程度と Si 基板の硬度に比べ逆に小さくなった。また X 線回折の結果より、 β -Si₃N₄ の形成が認められており、その Si₃N₄ の硬さは 1400~1600 HV とされており、ここで得られた最大の硬さは若干低い。

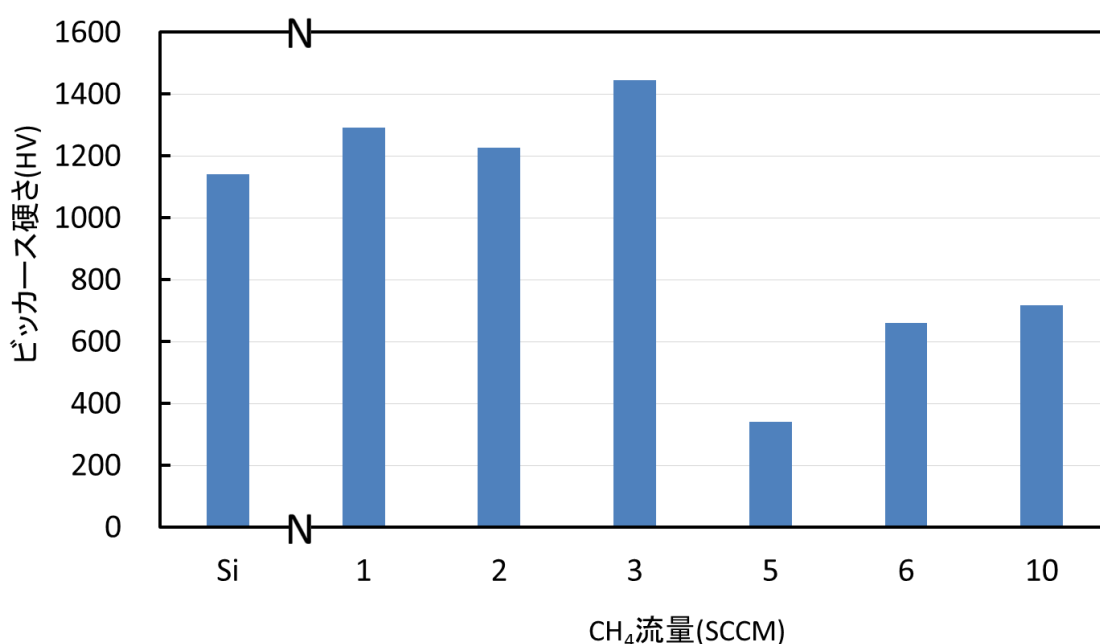


図 2-20 Si 基板および各 CH₄ 流量における生成物のビッカース硬さ (CH₄ 流量 1, 2, 3, 5, 6, 10SCCM)

表 2-2 に第 2 章 1 節の結果の SEM による表面観察、XRD による同定、ラマン分光分析による質的評価、AES による表面元素分析、XPS による化学結合状態分析の総合表を示す。これより、CH₄ 流量が 1~3SCCM において六方晶の形状をした β -C₃N₄ 構造の結晶性窒化炭素が得られており、Si₃N₄ も含んでいることが明らかになった。また、CH₄ 流量の増加に伴い、その形状および構造は変化し、ダイヤモンドとアモルファスカーボンで構成された粒状の生成物となった。

表 2-2 第 2 章 1 節の結果の総合表

測定機器		CH ₄ 流量(SCCM)									
SEM	(形態)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		六方	六方	六方	六方+針状(粒状)	六方と針状(粒状)	針状(粒状)	針状(粒状)	針状(粒状)	針状(粒状)	針状(粒状)
XRD	Si	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Diamond	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	α-Si ₃ N ₄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	β-Si ₃ N ₄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	β-C ₃ N ₄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Si(960cm ⁻¹)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Dia(1333cm ⁻¹)	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—
	a-C(1350cm ⁻¹)	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○
	a-C(1580cm ⁻¹)	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○
	検出元素	C, N, O, Si	C, N, O, Si	C, N, O, Si	C, N, O, Si	C, N, O, Si	C, N, O, Si	C	C	C	C
オージェ	元素割合 (%)	C 49	32	18	35	42	100	100	100	100	100
		N 31	39	48	36	24	—	—	—	—	—
		O 6	8	8	10	19	—	—	—	—	—
		Si 14	21	26	19	16	—	—	—	—	—
XPS	C-N	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—
	C-C	○	○	○	—	○	—	—	○	—	○
	C-N=O	—	—	—	○	○	○	○	—	—	—
	C=O	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○
	COO	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○
	C-N	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Si ₃ N ₄	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—
	C-N=C	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○
	SiO ₂	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	C=O	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○
Si2p	COO	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○
	Si	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○
	SiO ₂	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Si ₃ N ₄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
マイクロピッカー	1300	1200	1400	—	300	650	—	—	—	700	
総合評価	β-C ₃ N ₄		CN + a-C + Dia		a-C + Dia						

2-1-4 結言

反応ガスに CH₄-N₂ 混合ガスを用いた窒化炭素合成における CH₄ 流量の影響を明らかにするために、N₂ 流量を 100SCCM に固定し、CH₄ 流量を 1~10SCCM に変化させ、マイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素の合成に及ぼす CH₄ 流量の影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) SEM による表面形態観察より、CH₄ 流量 1~3SCCM までの領域では六方晶の生成物が得られた。CH₄ 流量 4、5SCCM になると六方晶と粒状生成物が混在するようになり、その粒状生成物は針状物から構成されている。CH₄ 濃度 6SCCM 以上になると粒状生成物だけになり、その粒径は CH₄ 量が多くなるほど粒径は小さくなる。CH₄ 流量の増加に伴い六方晶の生成物から針状生成物からなる粒状物へ形状が変化した。
- (2) XRD による結晶構造の同定およびラマン分光分析による質的評価より、低い CH₄ 流量領域では β-Si₃N₄ と β-C₃N₄ 構造を有する生成物が認められ、高い CH₄ 流量領域では、ダイヤモンド構造を有するアモルファスカーボンに起因するピークが認められた。生成物はダイヤモンドおよびアモルファスカーボンの混合相であると考えられる。このように CH₄ 流量の増加に伴い結晶性の生成物から非晶質と結晶性の混合した生成物に変化し、表面形態の異なる生成物の合成の可能性があることが明らかになった。
- (3) AES による表面元素分析および XPS による化学状態分析より、N₂ 流量に対する CH₄ 流量 3SCCM までの領域では、CH₄ 流量の増加に伴い生成物中の窒素含有率が上昇することが認められた。CH₄ 流量をさらに増加すると窒素含有率は低下し、C-N 結合を有する生成物から C-C 結合を有する生成物へと結合が変化することが認められた。N₂ 流量 100SCCM に対する CH₄ 流量 3SCCM までの領域では、窒素含有率が高く C-N 結合を有する生成物が得られた。
- (4) マイクロビッカース硬さ試験による表面硬さ測定より、N₂ 流量 100SCCM に対する CH₄ 流量 3SCCM までの領域で合成した生成物は 1200~1400 HV 程度と、Si 基板と比較して高い硬度を示した。それ以上の CH₄ 流量になると硬さは逆に大きく低下し、六方晶の生成物から粒状生成物へとの変化に対応している。

第2節 パルスマイクロ波プラズマ CVD 法による窒化炭素合成

2-2-1 緒言

プラズマ CVD はプラズマを用いることにより気相中に電子や様々な化学種(原子・分子, イオン, ラジカル)を生成させることが可能であり、プラズマ発生方式を変えることにより、各種プラズマ特性を変化させることが可能である。その中でも、パルスプラズマはプラズマをパルス化することにより気相中の電子温度やラジカル種の制御が可能であり、プラズマ CVD やプラズマエッチングなどに用いられている。

プラズマ中のイオンやラジカル, 電子といった粒子の寿命は数 μs ~数 ms である。パルスプラズマ CVD はパルスの ON および OFF タイムを数 μs ~数 ms で変えることで粒子の寿命を制御し、低基板温度, 高品質, 高い生成速度が可能である。パルスプラズマ CVD によるダイヤモンド合成では、プラズマ中の活性種の寿命からパルス周波数は 50~1000Hz の間で行われている^{18),19),20)}。

マイクロ波プラズマ CVD による結晶性窒化炭素の合成において、反応ガスを $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系および $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ 系とした場合では、生成速度は遅く、基板温度は 1473K と高温であった。さらに、プラズマの最適な制御が必要であることも報告されている^{21), 22)}。このことから、パルスプラズマによるプラズマを制御することにより窒化炭素合成の最適化および低基板温度化および高品質化、生成速度が向上する可能性があると考えられる。しかし、パルスプラズマ CVD において窒化炭素合成に最適なパルス周波数は明らかになっておらず、その指針となる生成物とパルス周波数の関係の検討が重要である。

そこで本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。

2-2-2 実験装置および実験方法

2-2-2-1 実験装置

窒化炭素の合成には改良型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。図 2-21 に改良型マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図を示す。図 2-22 に改良型マイクロ波プラズマ CVD 装置の外観を示す。

マイクロ波プラズマCVDは、無電極放電であるため装置構造が簡単であり、不純物の混入が少なく、長時間の合成においても条件の安定化が可能であるという長所を有している。マイクロ波電源には発振周波数が2.45GHzの電源を用いた。本装置は試料台の冷却が可能であり、2インチまでの試料の成膜が可能である。加えて、ファンクションジェネレータ(FG-275/KENWOOD)によりマイクロ波をパルス発振することが可能である。実験は試料台上に $\phi 10\text{mm} \times t 2\text{mm}$ の石英板上に基板を設置し、石英管($\phi 65 \times 620$)上部から反応ガスを供給し、下部から真空ポンプにより排気し、減圧された石英管にマイクロ波を導くことによりプラズマを発生させ、マイクロ波の吸収とイオンおよび電子の衝突によって加熱された基板上に窒化炭素を析出させる。プラズマの位置はプランジャーにより制御した。

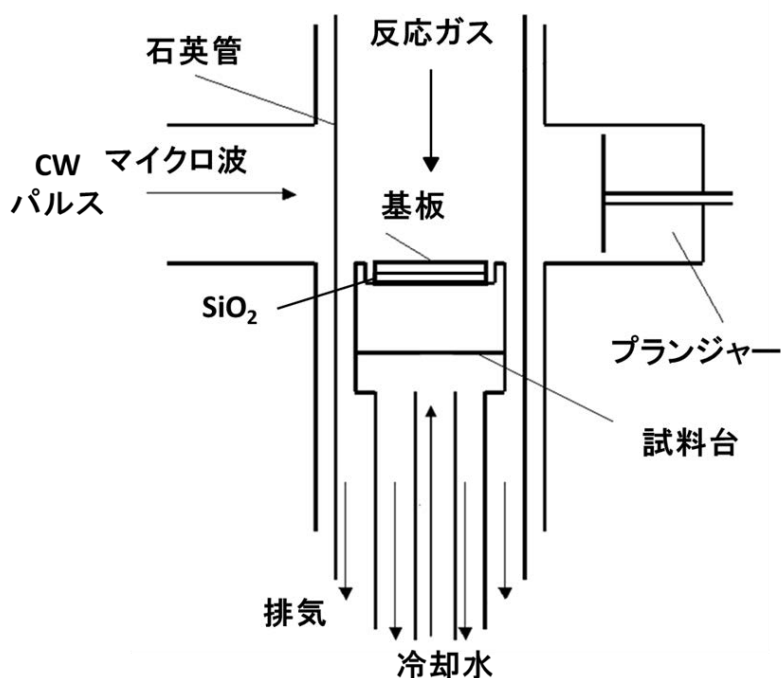


図2-21 改良型マイクロ波プラズマCVD 装置の概略図



図 2-22 改良型マイクロ波プラズマ CVD 装置の外観

2-2-2-2 合成条件

表2-3に窒化炭素の合成条件を示す。基板にはダイヤモンドパウダー(粒径 ; 4-8 μ m)によるスクラッチ処理した後、アセトン(特級/関東化学)中で超音波洗浄した \square 10mmのSiウエハー(100)を用いた。反応ガスにはCH₄-N₂系反応ガスを用いた。CH₄流量を2SCCM, N₂流量を200SCCM, 合成圧力を4.0kPa, 平均のマイクロ波出力を400W, 合成時間を7h, Duty比を20%と固定し、パルス周波数を30Hz, 300Hz, 3000Hzと変化させた。これらのパルス周波数の効果を明確にするために連続波(以降CWと表記する)による比較実験を行った。

表2-3 窒化炭素の合成条件

基板		Si
CH ₄ 流量	(SCCM)	2
N ₂ 流量	(SCCM)	200
マイクロ波出力	(W)	400
圧力	(kPa)	4.0
合成時間	(h)	7
周波数	(Hz)	CW 30,300,3000
Duty 比	(%)	— 20

図2-23にDuty比の模式図を示す。ここでDuty比とは図のように

$$\text{Duty (\%)} = T_{\text{ON}} / (T_{\text{ON}} + T_{\text{OFF}}) \times 100$$

と算出される。また、このパルスON時のマイクロ波出力を算出すると2kWであった。

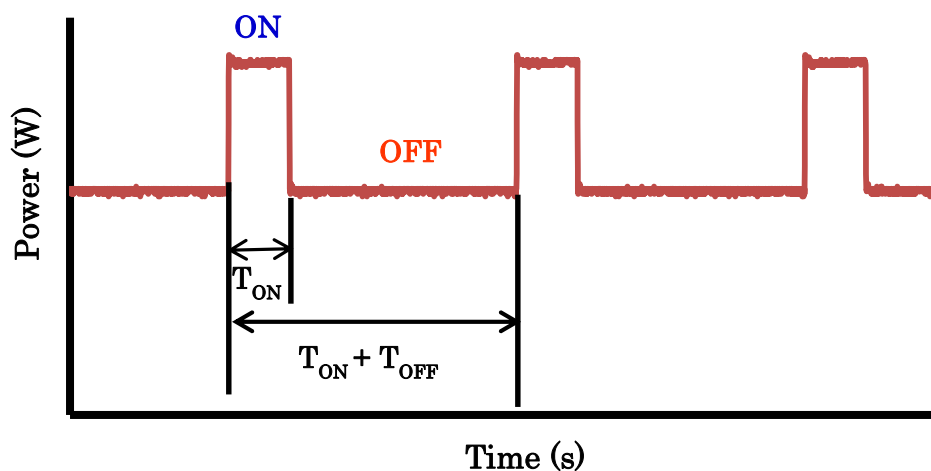


図2-23 Duty比の模式図

生成物の評価は、走査型電子顕微鏡による表面形状観察、ラマン分光分析装置による質的評価、X線光電子分光分析装置による化学結合状態分析を行った。

また、プラズマの状態は発光分光分析装置による発光種の測定を行った。上記の合成条件において発光種の測定に加え、Duty比を10%から30%と変化させた場合のプラズマの発光種の測定も行った。

2-2-2-3 評価方法

2-2-2-3-1 走査型電子顕微鏡による表面形状観察

走査型電子顕微鏡(SM-300/株式会社TOPCON)を用いて、合成した生成物の表面形状観察を行った。

2-2-2-3-2 ラマン分光法による質的評価

ラマン分光分析装置(LabRam/Dilor Jobin Yvon)を用いて、合成した生成物の質的評価を行った。測定条件は光源には Ar⁺レーザー(514.5nm)を使用し、レーザー出力：10mW、グレーティング：1800line/mm、スリット：100 μ m、ホール径：1mm、露光時間：10s、積算回数：3回、スポット径：1 μ m で測定した。また、ピークの同定は論文の値を参照した^{7), 8)}。

2-2-2-3-3 X線光電子分光分析装置による化学結合状態分析

X線光電子分光分析装置(JPS-90SX/日本電子株式会社)を用いて、合成した生成物の化学結合状態分析を行った。

測定条件は、X線に MgK α 線を使用し、ワイドスペクトルでは加速電圧：25kV、ビーム電流：12mA、アナライザー通過エネルギー：50eV、ステップ幅：1eV、ポイント数：1100点、測定時間：100ms、積算：2回となっている。ナロースペクトルでは加速電圧：25kV、ビーム電流：12mA、アナライザー通過時間：20eV、ステップ幅：0.05eV、ポイント数 300点、測定時間：100ms、積算：10回で測定した。また、チャージアップ補正は O1s の SiO₂(532eV)によって行った。各ピークの同定は handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy (JEOL, 1991) および論文の値を参照した¹¹⁾⁻¹⁴⁾。また、フリーソフトを用いてナロースペクトルの波形分離を行い、ピーク面積の割合を比較し結合状態の評価を行った。

2-2-2-3-4 発光分光分析器によるプラズマ診断

プラズマ中の発光種は発光分光分析装置(USB2000+UV-VIS/ Ocean Optics 株式会社)を用いて測定した。この装置は、被計測装置の外部から発光を光ファイバーで集光するため、比較的簡単に分光器に導くことができる。

プラズマ内には親和分子と電子との衝突や分子、ラジカル反応などによって生成されたいろいろな発光種(電子励起準位にある種)が存在する。発光分光分析(Optical Emission Spectroscopy ; OES)は、発光種から放出されるスペクトルを、分光器を含む適当な光学系を用いて観察する比較的簡便な計測法で、プラズマ内の発光種を同定するのに用いられている²³⁾。広い波長を含む放電光(積分光)から特定の波長のスペクトルを分析する場合、一般には分光器が使用される。プリズム型分光器は、波長の分解能が低いので、放電プラズマ発光の計測には波長分解能の高い回折格子型が主に使用される²⁴⁾。使用したプリズム型分光器は回折格子型である。測定条件は露光時間：1ms、積算：3回とし測定した。各ピークの同定はThe Identification of Molecular Spectra (R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, 1976)を参照した。

2-2-3 結果および考察

各パルス周波数において得られた生成物を走査電子顕微鏡により表面形態を観察した。

図 2-24 に各パルス周波数で合成した生成物の SEM 像を示す。図の各パルス周波数について、低倍率と高倍率の SEM 像を並べて示した。CW(a)では中央部が外周部と異なる粒径 $1.6\mu\text{m}$ 程度の生成物であり、その中心部と外周部で輝度が異なっている。粒状生成物の外周は綿毛状があることが認められる。パルス周波数 30Hz(b)では粒径 $0.7\mu\text{m}$ 程度の綿毛状生成物の集合した粒状生成物である。パルス周波数 300 Hz (c)では粒径 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度の六方晶の晶癖を有する生成物が認められる。パルス周波数 3000Hz(d)では、粒径 $1.2\mu\text{m}$ 程度の綿毛状の集合した粒状生成物が認められる。

以上の結果より、異なるパルス周波数で合成することにより形状の異なる生成物を得ることが可能であり、パルス周波数 300Hz において障癖の明確な六方晶の生成物が得られた。

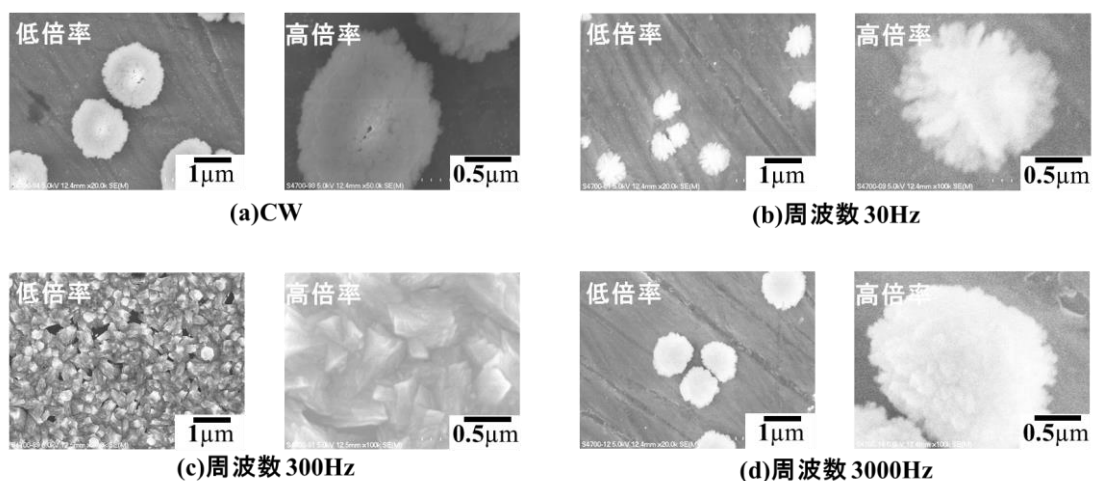


図 2-24 各パルス周波数で合成した生成物の表面 SEM 像

各周波数で合成した生成物に対してラマン分光分析による質的評価を行った。

図 2-25 に各周波数で合成した生成物のラマンスペクトルを示す。CW(a)では 520cm^{-1} および 960cm^{-1} 付近の Si に起因するピークおよび 1350cm^{-1} 付近, 1580cm^{-1} 付近のアモルファスカーボンに起因するピークが若干認められる。パルス周波数 30Hz (b)では 520cm^{-1} の Si に起因するピークおよび 1350cm^{-1} 付近, 1580cm^{-1} 付近のアモルファスカーボンに起因するピークが認められる。パルス周波数 300Hz (c)では 520cm^{-1} および 960cm^{-1} 付近の Si に起因するピークが認められる。パルス周波数 3000Hz (d)では、 520cm^{-1} および 960cm^{-1} 付近の Si に起因するピークおよび 1350cm^{-1} 付近, 1580cm^{-1} 付近のアモルファスカーボンに起因するピークが認められる。

第 2 章第 1 節より、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造を有する CH_4 流量 $1\sim 3\text{SCCM}$ の生成物はラマン分光分析の測定波長である Ar^+ レーザーの 514.5nm の可視光に対して透明であることが認められ、非晶質窒化炭素に起因するピークは認められていない。このことより、パルス周波数 300Hz で合成した生成物はアモルファスカーボンおよびダイヤモンドなど炭素系材料に起因するピークが認められず、生成物は炭素主体で構成されていないので、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造を有する可能性が考えられる。

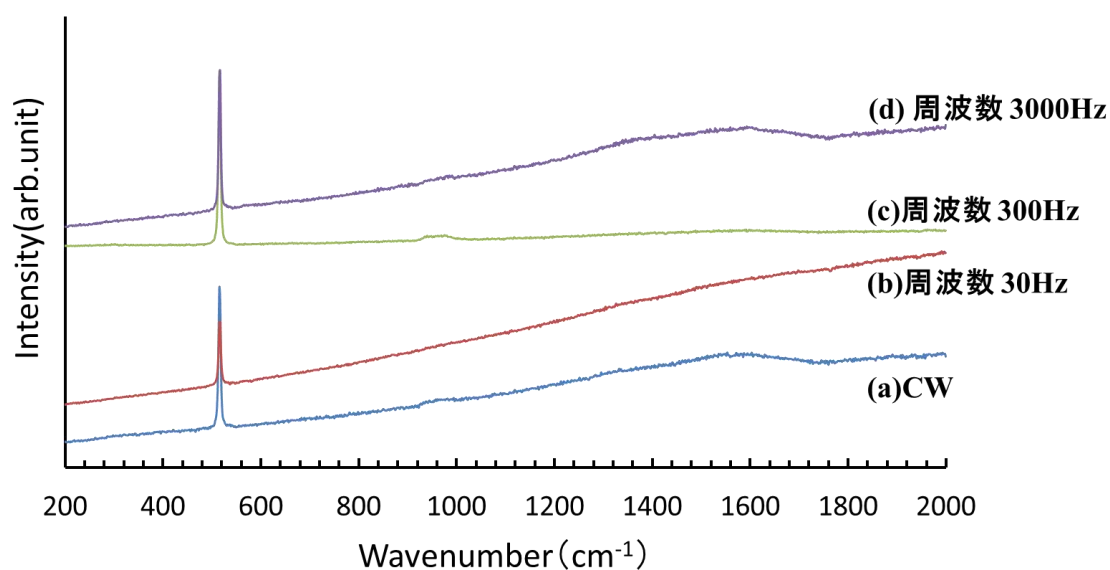


図 2-25 各周波数で得られた生成物のラマンスペクトル

各周波数において得られた生成物を X 線光電子分光装置による化学結合状態分析を行った。

図 2-26 にパルス周波数 300Hz で得られた生成物の波形分離した C1s スペクトルを、図 2-27 に各周波数において得られた生成物の C1s スペクトルを示す。図 2-26 よりパルス周波数 300Hz で合成した生成物の波形分離した C1s スペクトルは 283.0 eV(C1s-1)の SiC, 283.8 eV (C1s-2)の sp² C-C 結合, 285.3 eV (C1s-3)の C-N 結合, 286.1 eV(C1s-4)の C=N 結合, 287.4 eV(C1s-5)の C=O および 289.3 eV(C1s-6)の-COO 結合の 6 つのピークで構成されていることが認められる。また、図よりいずれの周波数の生成物においても SiC, sp² C-C 結合, C-N 結合, C=N 結合, C=O および COO 結合が認められる。

図 2-28 にパルス周波数 300Hz で合成した生成物の波形分離した N1s スペクトルおよび図 2-29 に各周波数において得られた生成物の N1s スペクトルを示す。パルス周波数 300Hz で合成した生成物の波形分離した N1s スペクトルは 397.6 eV (N1s スペクトル中の 1 のピーク : N1s-1)の Si₃N₄, 397.9 eV (N1s-2)の C-N 結合, 399.4 eV (N1s-3)の C=N 結合の 3 つのピークで構成されていることが認められる。また、図 2-29 よりいずれの周波数の生成物においても Si₃N₄, C-N 結合, C=N 結合が認められる。

図 2-30 にパルス周波数 300Hz で合成した生成物の波形分離した Si2p スペクトルおよび図 2-31 に各周波数において得られた生成物の Si2p スペクトルを示す。パルス周波数 300Hz で合成した生成物の波形分離した Si2p スペクトルは 99.3 eV (Si2p スペクトル中の 1 のピーク : Si2p-1)の Si, 100.0 eV (Si2p-2)の SiC, 102.0 eV (Si2p-3)の Si₃N₄ および 104.0 eV (Si2p-4)の SiO₂ の 4 つのピークで構成されていることが認められる。また、図 2-31 よりいずれの周波数で得られた生成物においても Si, SiC, Si₃N₄ および SiO₂ が認められる。

Si のピークが認められることから、基板 Si が露出していることも考えられるが、SiC および Si₃N₄ のピークは基板 Si が炭化および窒化されたためと考えられる。

これより、上述の各ピークに各スペクトルを分離した。図 2-32 に各 C1s, N1s および Si2p スペクトルのピーク面積比を示す。パルス周波数 300Hz で合成した生成物の C-N, C=N および Si₃N₄ の結合はその他の条件と比べ大きいことがわかる。また、パルス周波数 300Hz では Si₃N₄ の面積比が大きいのでプラズマ中の窒素が活性化していることも考えられる。

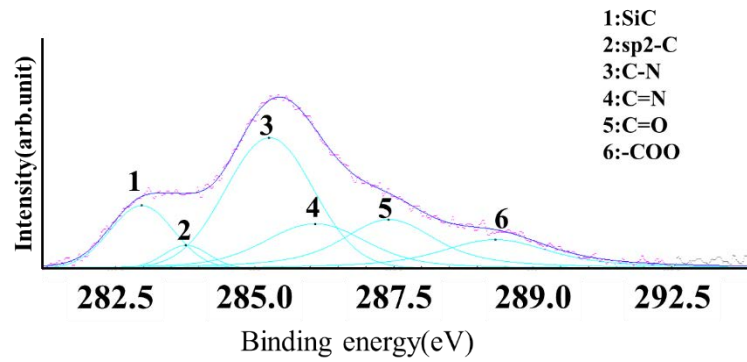


図 2-26 300Hz において得られた生成物の C1s スペクトル

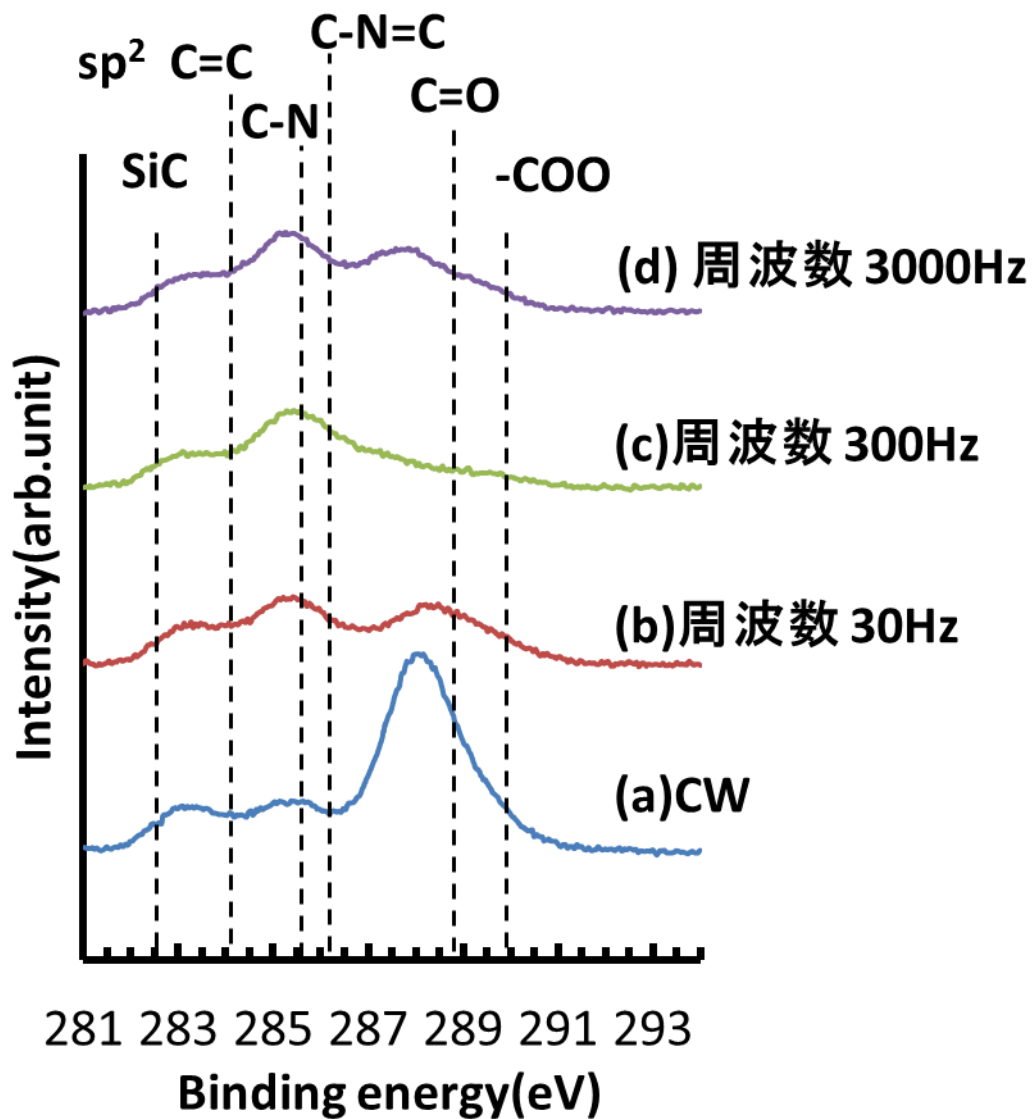


図 2-27 各周波数で得られた生成物の C1s スペクトル

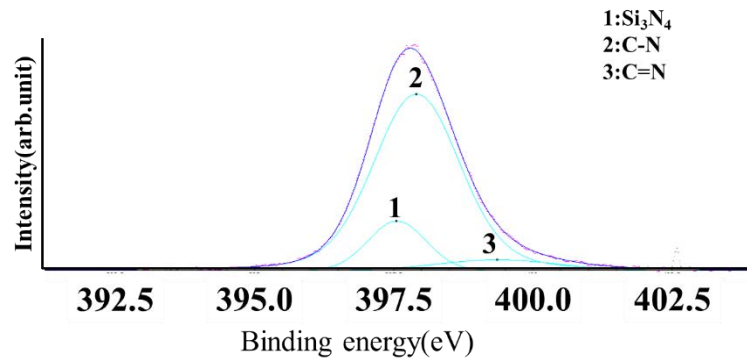


図 2-28 300Hz において得られた生成物の N1s スペクトル

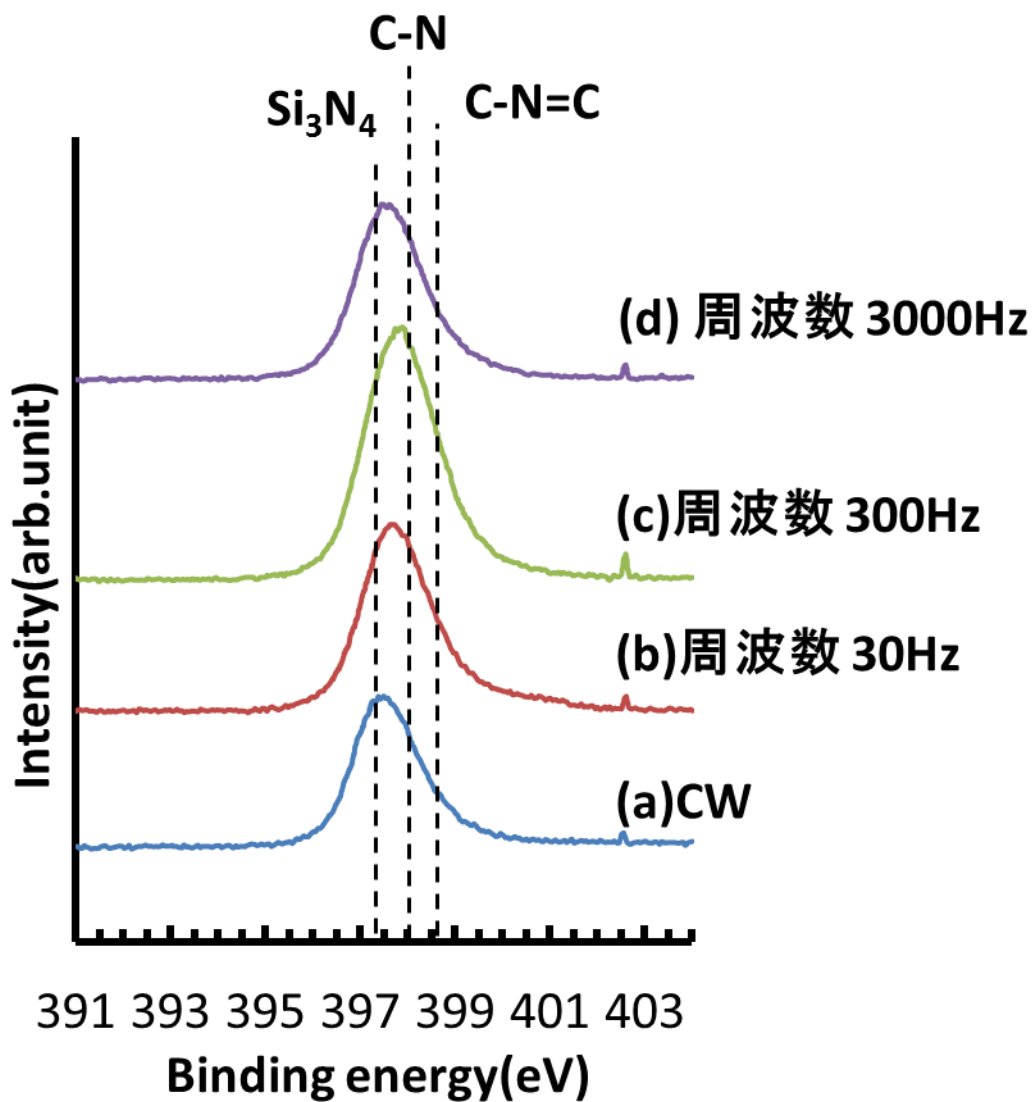


図 2-29 各周波数で得られた生成物の N1s スペクトル

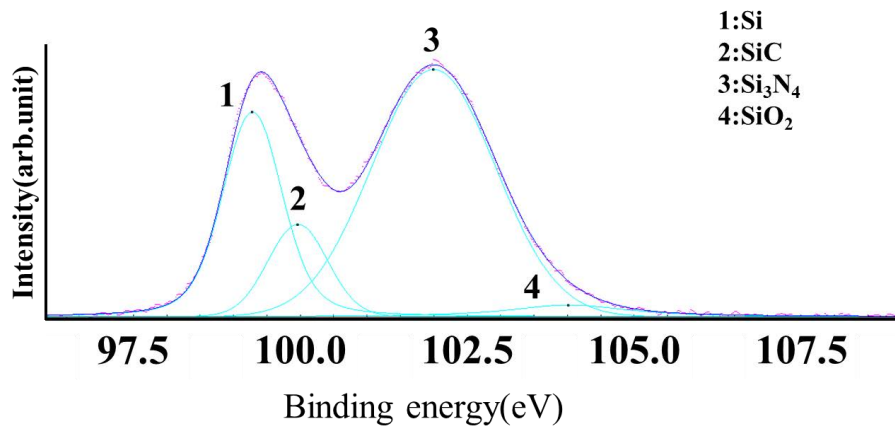


図 2-30 300Hz において得られた生成物の Si2p スペクトル

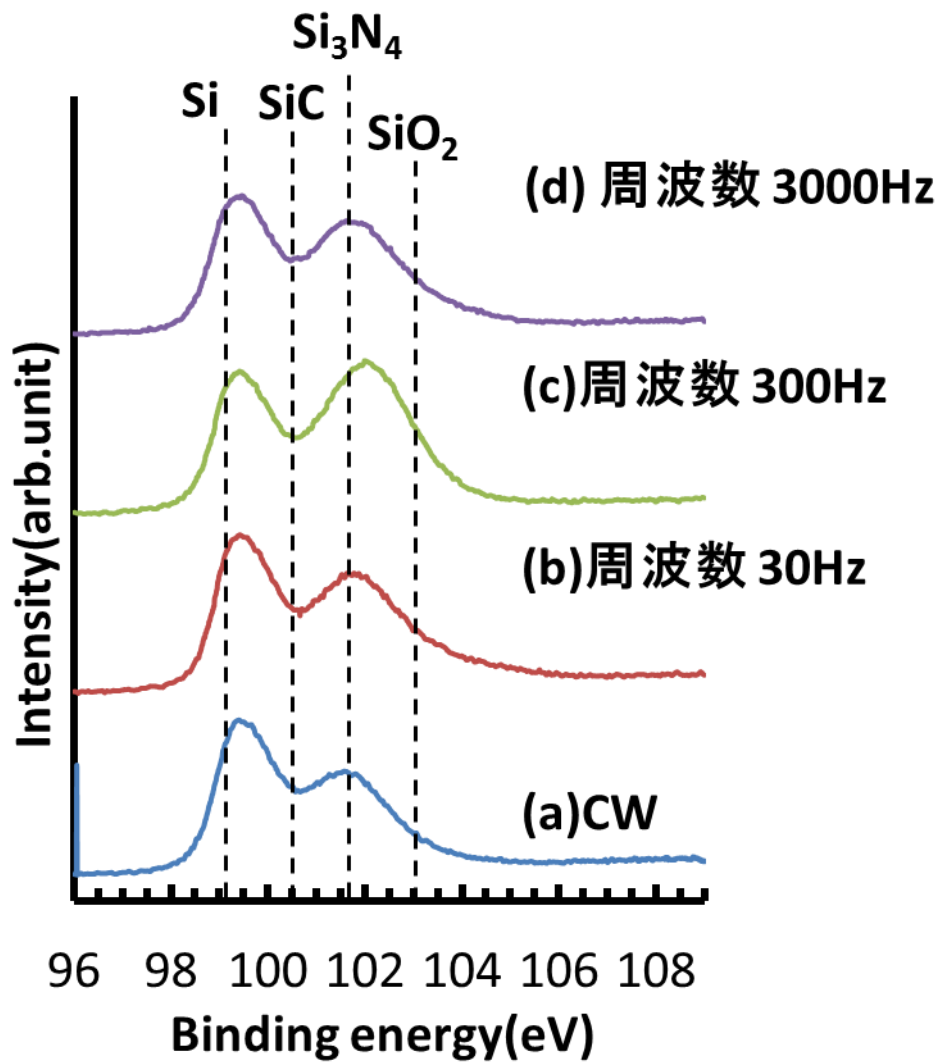
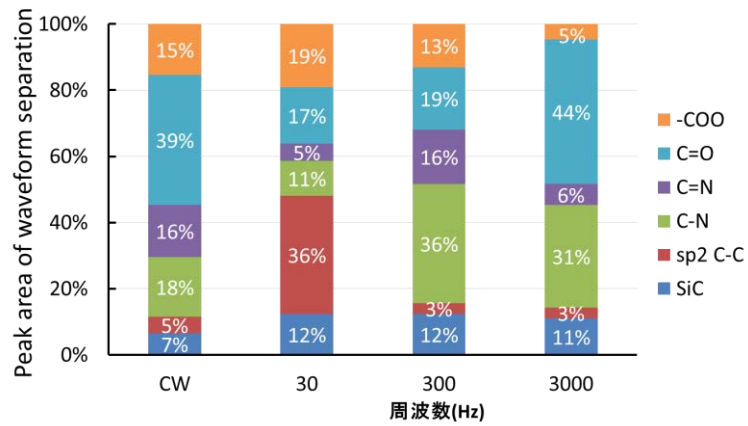
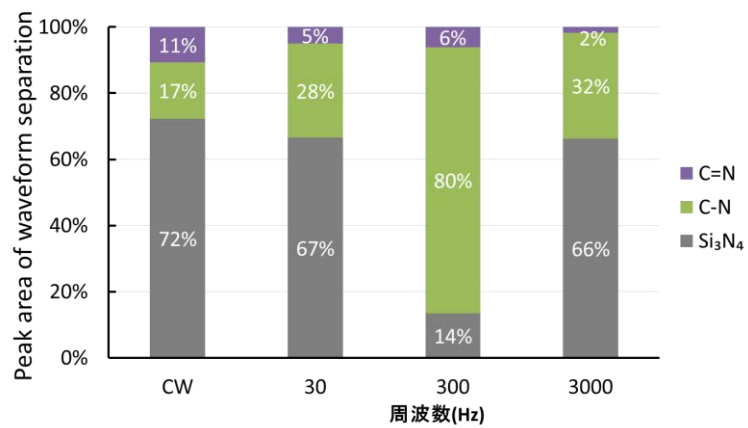


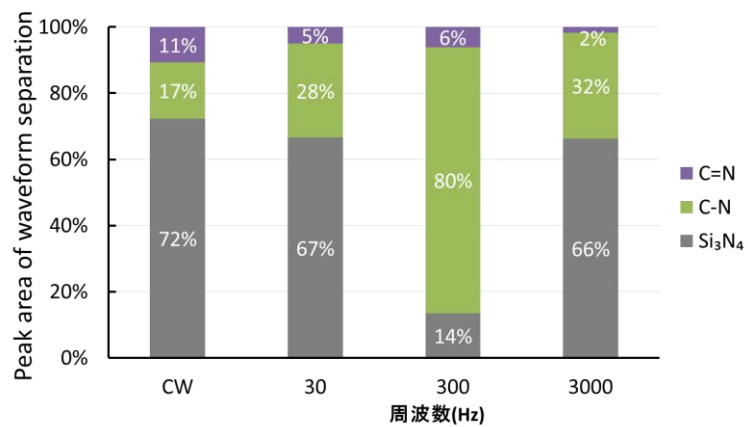
図 2-31 各周波数で得られた生成物の Si2p スペクトル



(a)C1s スペクトルの面積比



(b)N1s スペクトルの面積比



(c)Si2p スペクトル

図 2-32 各周波数で得られた生成物のスペクトルの面積比

各周波数での窒化炭素合成時のプラズマ診断を発光分光分析によって行った。

図 2-33 に各パルス周波数での CH₄-N₂ プラズマの OES スペクトルを示す。図よりいずれの条件においても N₂ の第 2 正帯 (265nm~420nm) および NH(336nm), CN(359nm, 388.3nm, 422nm), C₂(516.5nm) に起因するピークが認められる。また、いずれの条件においても CN ピークが最も強度が高いことも認められる。

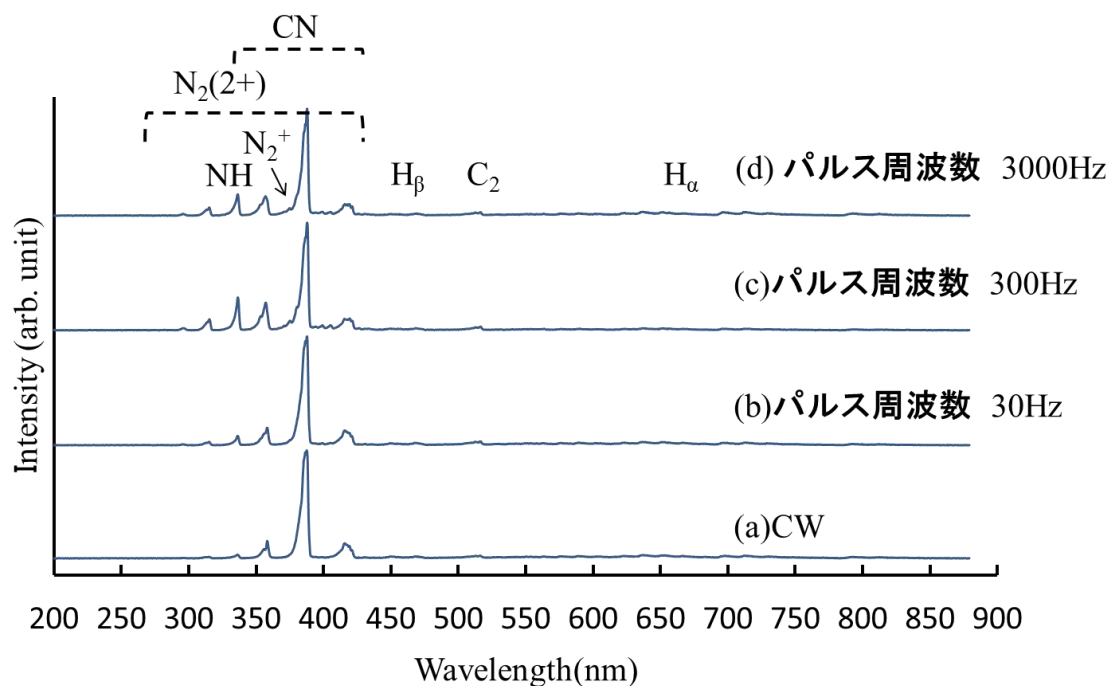


図 2-33 各パルス周波数における CH₄-N₂ プラズマの OES スペクトル

これより、各ピークの強度の比較を行うために、最も発光強度の高い CN(388nm) の発光において規格化を行った。

図 2-34 に CN(388nm) の発光で規格化した図 2-33 の各パルス周波数における CH₄-N₂ プラズマの OES スペクトルの 300nm~400nm を示す。NH(336nm, 337nm) および N₂(313nm, 315nm, 337 nm, 357nm) のピーク強度は CW < 30Hz < 300Hz とパルス周波数が高くなるほど高くなる傾向にある。しかし、パルス周波数 3000Hz においては、パルス周波数 300Hz と比較し NH および N₂ のピーク高さの低下が認められる。これより、パルス周波数を変化させることで、プラズマ中の CN に対する NH および活性な N₂ の割合が変化し、パルス周波数 300Hz において最も NH および N₂ が活性であることが明らかになった。

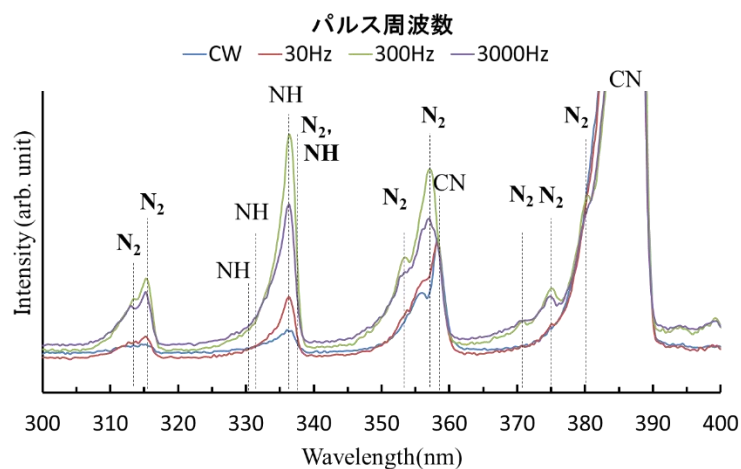
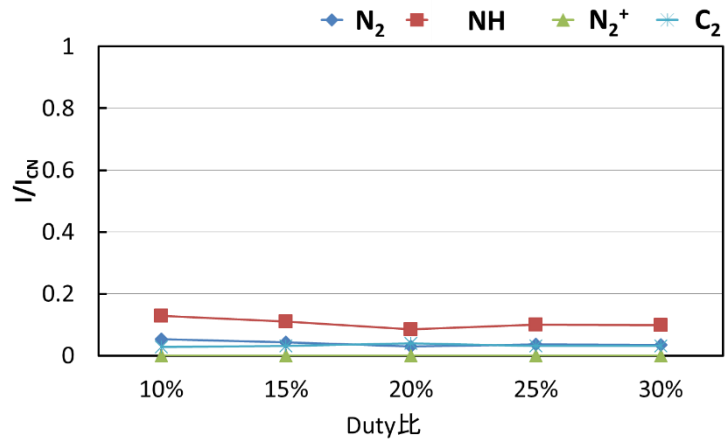


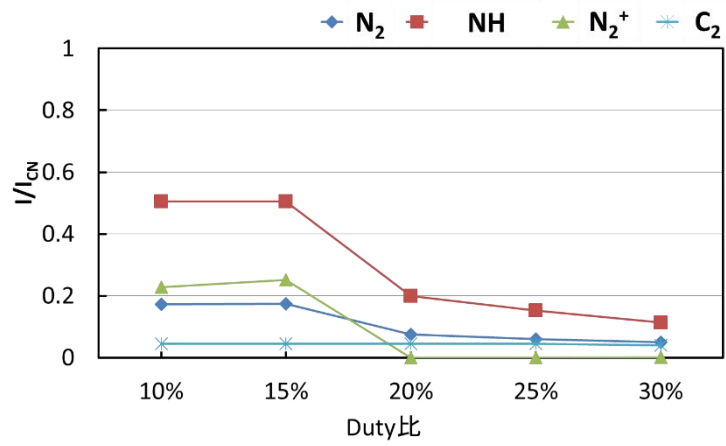
図 2-34 規格化した各パルス周波数における $\text{CH}_4\text{-N}_2$ プラズマの OES スペクトル (300nm~400nm)

図 2-35 に各 Duty 比での $\text{CH}_4\text{-N}_2$ プラズマの相対強度比を示す。パルス周波数 30Hz の場合、各発光種の相対強度は Duty 比に依存せず一定である。中でもパルス周波数 300Hz の場合、NH、 N_2 および N_2^+ の相対強度は Duty 比が 15% から 20% にかけて低下した。パルス周波数 3000Hz の場合、NH および N_2 の相対強度は Duty 比が 10% から 25% まで低下した。これより Duty 比が小さい、すなわちパルスの ON タイムがより短いほど、NH、 N_2 および N_2^+ の相対強度は増加する傾向が認められる。これは ON タイムが短いほどプラズマ中での二次反応によるエネルギーの損失が少ないため活性粒子の発光が認められたと考えられる。また、パルス周波数 300Hz の Duty 比が 15%~20% の間の領域 (ON タイム : 0.51~0.68ms) で NH および N_2 、 N_2^+ といった活性粒子の失活が起きている可能性が示唆される。

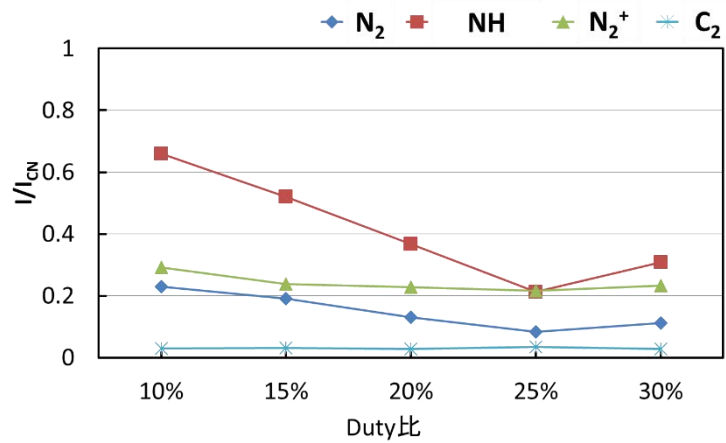
以上の結果から、パルス周波数 30Hz では sp^2C の結合が優先的であり、高周波数になると C と N の結合の割合が増加し、パルス周波数を変化させることで化学結合状態が変化することが認められた。これはプラズマ中の活性種が影響していることが考えられる。また、パルス周波数 300Hz において六方晶の形状で C と N の結合を有する結晶性窒化炭素と考えられる生成物が得られた。これは各周波数の中でパルス周波数 300Hz のプラズマ中の CN に対する NH や N_2 が活性であったためと考えられる。これより、結晶性の窒化炭素と考えられる生成物が得られたパルス周波数 300Hz のプラズマが窒化炭素合成に適した状態であり、パルス周波数および Duty 比を変化させることにより $\text{CH}_4\text{-N}_2$ ガスのプラズマ中の各発光種の存在量を制御することが可能であることが明らかになった。



(a)周波数 30Hz



(b)周波数 300Hz



(c)周波数 3000Hz

図 2-35 各 Duty 比での CH_4-N_2 プラズマの相対強度比

表 2-4 に第 2 章 2 節の結果の SEM による表面形状観察、ラマン分光分析による質的評価、XPS による化学結合状態分析の総合表を示す。パルス周波数が 300Hz の場合に結晶性窒化炭素と考えられる生成物が得られ、その他の条件においてはアモルファスカーボンが得られた。

表 2-4 第 2 章 2 節の結果の総合表

測定機器		周波数					
		CW	30Hz	300Hz	3000Hz		
SEM (形態)		繊維状	繊維状	六方晶	繊維状		
ラマン		Si(960cm^{-1})	○	—	○	—	
		a-C(1350cm^{-1})	○	○	—	○	
		a-C(1580cm^{-1})	○	○	—	○	
XPS	スペクトル	スペクトルの面積比(%)					
		C1s	SiC	7	12	12	11
			C-C	5	36	3	3
			C-N	18	11	36	31
			C-N=C	16	5	16	6
			C=O	39	17	19	44
			-COO	15	19	13	5
		N1s	Si ₃ N ₄	72	67	14	66
			C-N	17	28	80	32
			C-N=C	11	5	6	2
		Si2p	Si	36	31	27	34
			SiC	17	9	11	7
			Si ₃ N ₄	42	46	59	47
SiO ₂	5		14	4	11		
総合評価		a-C	a-C	CN	a-C		

2-4 結言

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、以下のことが明らかになった。

- (1) SEM による表面形状観察より、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た。
- (2) XPS による化学状態分析より、異なるパルス周波数で合成することにより生成物の C-N や C=N の割合が異なり、基板の炭窒化の状態も変化することが明らかになった。
- (3) OES による発光種測定より、パルス周波数を変化させることによりプラズマ状態は変化し、パルス周波数を変化させることでプラズマの制御が可能であり、異なる形状の窒化炭素合成が可能であることが明らかになった。

第3節 熱 CVD 法による窒化炭素の合成

3-1 緒言

窒化炭素は、 α , β , γ , cubic, pseudocubic, graphitic, spinel, ZB など様々な結晶構造をとることが予想されている。この中でも $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は近年メタルフリーの光触媒材料として注目され、さらには強磁性²⁵⁾ や蛍光特性²⁶⁾ を示すことから、スピニエレクトロニクス、蛍光体への応用が期待されている。

図 2-36 にメラミンの構造図を示す。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の合成はメラミンや尿素、ジシアンジアミドなど窒素および炭素を含む有機物を 773~973K で加熱することにより行われ、バルクや粉末状として得られている²⁷⁾。ここで、薄膜状の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が得ることができればデバイスなどの応用範囲の拡大が考えられる。

これまでにグアニジン酸炭酸塩を原料として用いた蒸着重合²⁸⁾ やアセトニトリル溶媒中での電着²⁹⁾、ジシアンジアミドを用いたスピニコート³⁰⁾ など各手法により薄膜化が試みられているが、溶媒の取り扱いや大面積化、均一性などに問題があるとされている。

本節では、一般的な薄膜形成法の中で熱 CVD を取り上げ、C と N と H で構成され、トリアジン環を骨格として有し、その周辺にアミノ基 3 個を持つ有機窒素化合物であるメラミン(1,3,5-triazine-2,4,6-triamine)を原料として用い、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の影響について検討した。

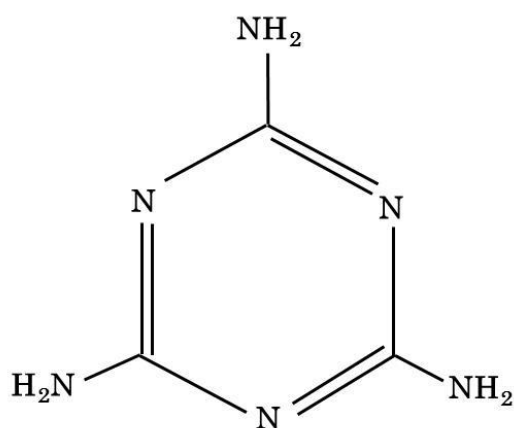


図 2-36 メラミンの構造図

3-2 実験装置および実験方法

3-2-1 実験装置

窒化炭素の合成には酸化処理装置(TSS-520/山田電気株式会社)および炉心管排気装置(RHS-01/大亜真空株式会社)を組み合わせた熱CVD装置を用いた。図2-37に熱CVD装置の概略図を示す。図には酸化処理装置の仕様書にある最高温度での炉内温度分布図も併せて記載した。図2-38に合成温度での炉内温度分布図、図2-39に試料台端-基板間距離の関係および図2-40に熱CVD装置の外観を示す。

本装置は、石英管、電気炉、原料加熱装置および油回転ポンプにより構成されているHot-wall方式の熱CVD装置である。電気炉の発熱体は棒状のSiCであり、反応温度の制御は炉中央部にセットされたR型の熱電対とサイリスタ式温度調節器により行った。原料加熱装置は抵抗線、熱伝対および電源より構成される。抵抗線に $\phi 1.0$ のカンタル線(1.85 Ω /m, カンタルガデリウス社)、電源にスライダック(RSA-5/東京理工舎株式会社)を用いて抵抗加熱を行い、K型の熱伝対により温度の測定を行い温度の調節を行った。

石英管内に両端にはアルミ箔を充填し、メラミンの昇華ガスが直接系外に抜けることなく管内に滞留するようにした。

また、基板はMo製の試料台(15 \times 450)上に設置し、試料台の左端部が電気炉中心から左に165mmの位置となるように試料台を設置した。この時、基板は発熱部の均熱帯から外れ、わずかに温度が低下し、試料台端-基板間距離が長くなるに従い、基板温度が低下する用に配置した。

実験手順として、石英管右側から真空ポンプにより排気し、減圧された石英管内($\phi 40 \times 1000$)の電気炉発熱部に配置された基板を加熱する。その後、石英管左側から原料(メラミン)を抵抗加熱により昇華させ、加熱された基板上に窒化炭素を析出させる。

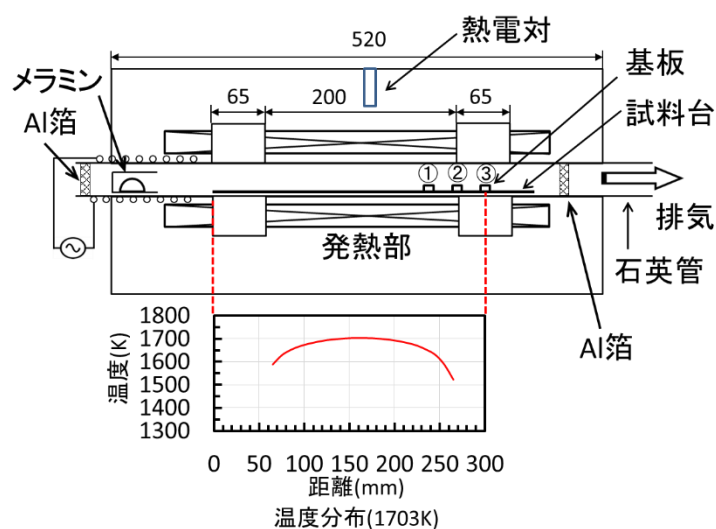


図2-37 熱CVD装置の概略図

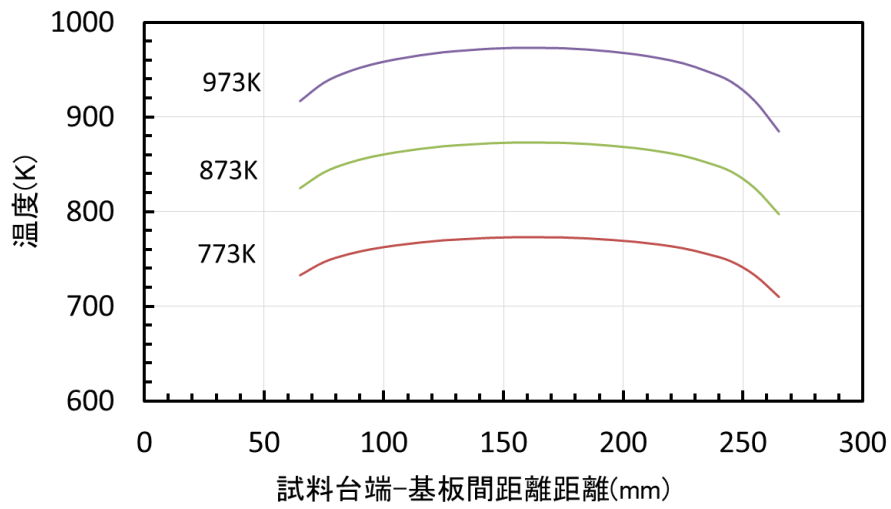


図 2-38 炉内温度分布図

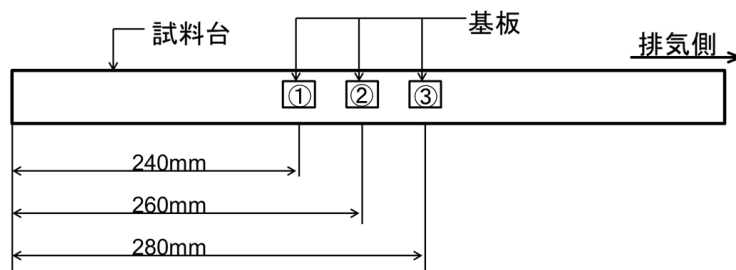


図 2-39 試料台端-基板間距離の関係



図 2-40 熱 CVD 装置の外観

3-2-2 合成条件

表2-5に窒化炭素の合成条件を示す。基板には超音波洗浄を施したSi(100)を用いた。原料には市販試薬メラミン(純度98.0%/関東化学)を用いた。合成温度を773K, 873K, 973Kに変化させ、合成時間を30minとして実験を行った。

生成物の評価は、走査型電子顕微鏡による表面形状および断面観察, ラマン分光分析装置による質的評価, FT-IRによる化学構造解析, X線光電子分光分析装置による元素分析および化学結合状態分析を行った。

表2-5 窒化炭素の合成条件

基板		Si
メラミン	(g)	5.0
原料加熱温度	(K)	533
合成温度	(K)	773, 873, 973
合成時間	(min)	30
試料台端 - 基板間距離	(mm)	240, 260, 280

3-2-3 評価方法

3-2-3-1 走査型電子顕微鏡による表面形状および断面観察

走査型電子顕微鏡(SM-300/株式会社TOPCON)を用いて、合成した生成物の表面形状観察を行った。

3-2-3-2 X線回折装置による同定

X線回折装置(SmartLab/Rigaku)を用いて、合成した生成物の同定を行った。

測定条件は陰極に銅陰極を用いて CuK α 線(λ : 1.54059 Å)を使用し、管電圧: 45kV、管電流: 200mA とし、平行法により試料への X 線の入射角は 1°、長手制限スリット: 10.0mm、入射スリット: 0.030mm、受光スリット 1 および 2: OPEN、スキャン速度: 3°/min、ステップ幅: 0.010° の条件で回折角度(2θ): 10~90° の範囲で測定した。また、各ピークの同定は論文の値を参照した³⁰⁾。

3-2-3-3 ラマン分光法による質的評価

ラマン分光分析装置(LabRam/Dilor Jobin Yvon)を用いて、合成した生成物の質的評価を行った。

測定条件は光源には Ar⁺レーザー(514.5nm)を使用し、レーザー出力: 10mW、露光時間: 10s、積算回数: 3 回、スポット径: 1 μ m で測定した。また、各ピークの同定は論文の値を参照した^{7), 8), 31), 32), 33)}。

3-2-3-4 フーリエ変換赤外分光分析による化学結合性評価

生成物の化学結合性評価は、フーリエ変換赤外分光光度計(Nicolet NEXUS 670/サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社)を用いた。

フーリエ変換赤外分光法(Fourier transform infrared spectroscopy ; FT-IR)は、干渉計によって光源からの連続光の一部に光路差を与えて、得られる干渉波をフーリエ変換して成分波のスペクトルを得る分光法である。この装置は、発光試料、希薄または微量サンプルの高分解能測定や表面の分析が可能である³⁴⁾。

測定条件はスキャン回数: 32, 分解能: 4 として、透過法により測定した。また、各ピークの同定は論文の値を参照した^{31), 32), 35), 36)}。

3-2-3-5 X線光電子分光分析装置による化学結合状態分析

X線光電子分光分析装置(JPS-90SX/日本電子株式会社)を用いて、合成した生成物の化学結合状態分析を行った。測定条件は、X線に $MgK\alpha$ 線を使用し、ワイドスペクトルでは加速電圧：25kV、ビーム電流：12mA、アナライザー通過エネルギー：50eV、ステップ幅：1eV、ポイント数：1100点、測定時間：100ms、積算：2回となっている。ナロースペクトルでは加速電圧：25kV、ビーム電流：12mA、アナライザー通過時間：20eV、ステップ幅：0.05eV、ポイント数300点、測定時間：100ms、積算：10回で測定した。各ピークの同定は *handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy* (JEOL, 1991) および論文の値を参照した³⁷⁾。また、ワイドスペクトルのピーク高さより各元素の表面原子濃度を算出した。各元素の相対感度補正は *handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy* (JEOL, 1991) の C : 0.21, N : 0.38, O : 0.54, Si : 0.21 を用いた。ナロースペクトルのチャージアップ補正は C1s の C=C の 285eV によって行った。

3-3 結果および考察

図 2-41 に得られた試料の概観を示す。合成温度 773K ではいずれの試料台端-基板間距離においても基板である Si の金属光沢が認められる。合成温度 873K ではいずれの試料台端-基板間距離においても干渉色が認められる。合成温度 973K では試料台端-基板間距離①240mm, ②260mm においては、基板である Si の金属光沢が認められる。しかし、試料台端-基板間距離③280mm においては、干渉色が認められる。

以上の結果より、873K でいずれの試料台端-基板間距離および合成温度 973K で試料台端-基板間距離③280mm において薄膜が形成されている可能性が示唆された。

各合成温度において得られた生成物を走査電子顕微鏡により表面形態を観察した。

図 2-42 に生成物の表面 SEM 像を示す。合成温度 773K では試料台端-基板間距離①240mm と②260mm において一部球状の生成物が認められる。一方、合成温度 873K および 973K では試料台端-基板間距離②260mm と③280mm において一部球状の生成物が認められる。これらの結果より、球状の生成物は認められるが、膜が形成されているか明確でない。そこで生成物の断面を SEM で観察した。

図 2-43 に生成物の断面 SEM 像を示す。合成温度 773K において、いずれの試料台端-基板間距離でも膜状の生成物は認められない。合成温度 873K において、いずれの試料台端-基板間距離においても膜状の生成物が認められる。しかし、試料台端-基板間距離①240mm では一部でのみ膜状の生成物が認められる。合成温度 973K においては、試料台端-基板間距離①240mm と②260mm では膜状の生成物が認められなかったが、試料台端-基板間距離③280mm においては膜状の生成物が認められた。

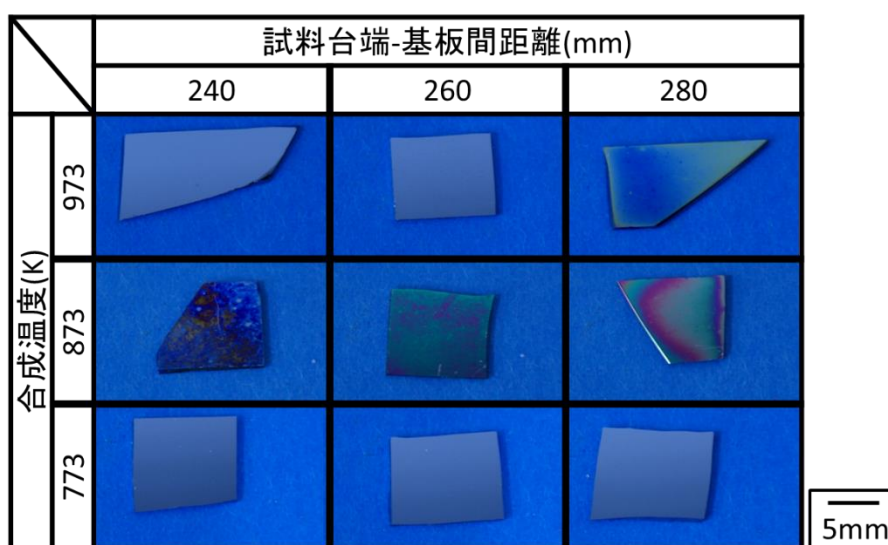


図 2-41 試料の概観

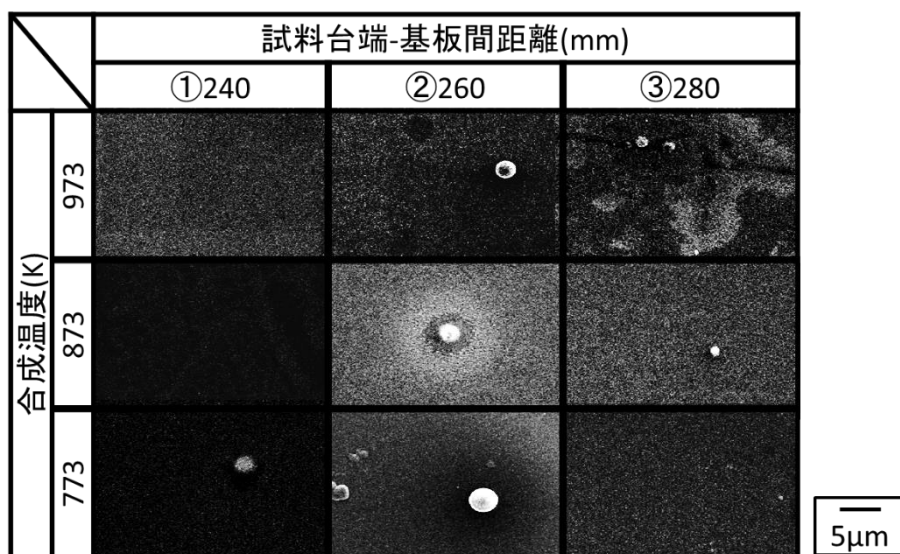


図 2-42 生成物の表面 SEM 像

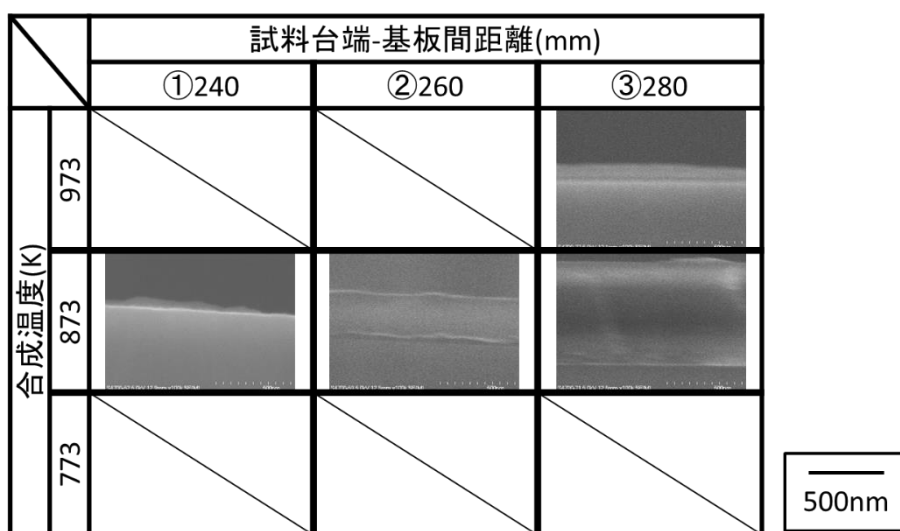


図 2-43 生成物の断面 SEM 像

各合成温度において得られた生成物を XRD により同定を行った。

図 2-44 に生成物の X 線回折パターンを示す。合成温度 773K において、いずれの試料台端-基板間距離においても明確な回折ピークは認められず、ブロードであった。合成温度 873K では、いずれの試料台端-基板間距離においても 27° 付近に裾野の広いピークが認められる。g-C₃N₄ の ICSD カードはないが、最近の文献において Foren Yung らと Hui Xu らが dicyandiamide を熱処理することにより生成した g-C₃N₄ が 13.1° (100)、 27.4° (002)) に回折ピークがあることを報告した。これに比べ本実験では 13.1° のピークはバックグラウンドと変わらず確認できないが、 27° 付近のピークはほぼ一致する。合成温度 973K において、試料台端-基板間距離①240mm, ②260mm では回折パターンは認められず、試料台端-基板間距離③280mm においては g-C₃N₄ の(002)面に一致する回折ピークが認められた。

以上の結果より、合成温度 873K 以上において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造の生成物を得ることが可能であった。図 2-45 にメラミンの重合反応を示す。図示するように 673K 以上でメレムとなり、673K~773K でメロン、773K 以上で $g\text{-C}_3\text{N}_4$ となることが知られている²⁹⁾。本研究では 873K から $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造となったことから、気相反応による $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 合成においては 773K より高い温度が必要であり、773K~873K の温度でメレムを経てメロンになる段階の気相成長において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造を形成すると考えられる。

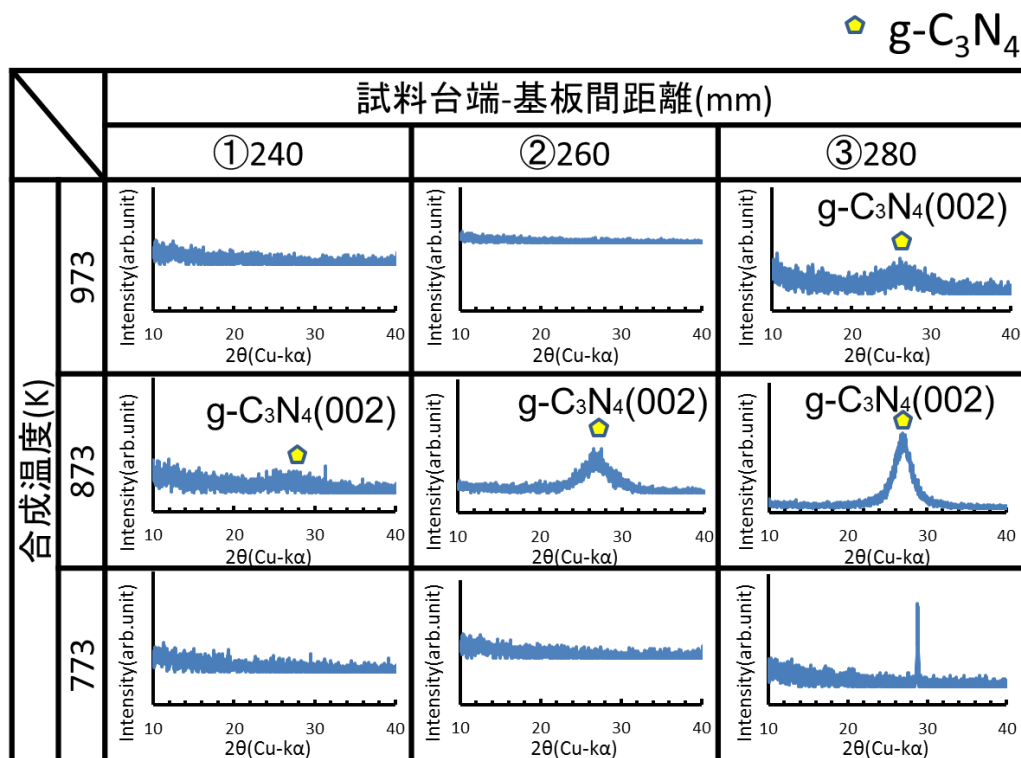


図 2-44 生成物の X 線回折パターン

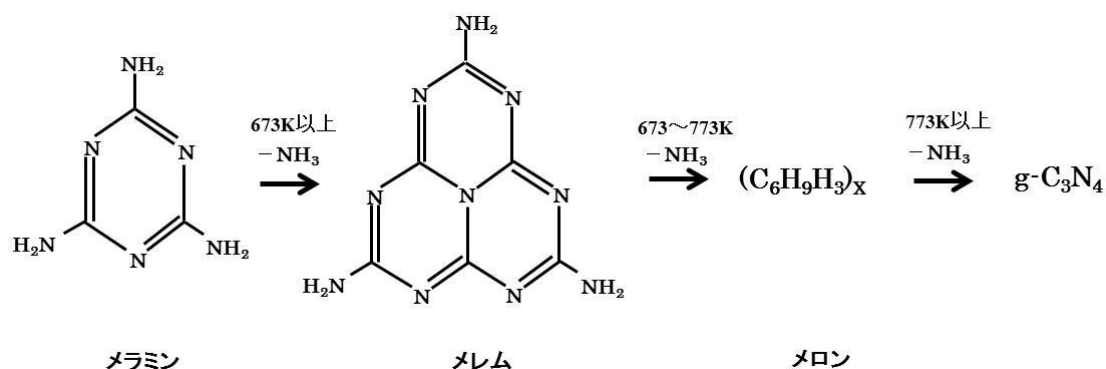


図 2-45 メラミンの重合反応

各合成温度において得られた生成物はラマン分光分析により質的評価を行った。

図2-46に生成物のラマンスペクトルおよび表2-6にラマンスペクトルのピークリストを示す。いずれの試料においても基板であるSiの 520cm^{-1} および 960cm^{-1} のピークが認められる。また、いずれの条件においても 700cm^{-1} から 1800cm^{-1} の範囲にわたって複数のピークが認められる。原料であるメラミンのラマンスペクトルは 160cm^{-1} , 390cm^{-1} , 583cm^{-1} , 677cm^{-1} , 985cm^{-1} , 1557cm^{-1} , 3129cm^{-1} , 3336cm^{-1} , 3422cm^{-1} にシャープなピークが認められることが知られている^{29),30)}。これより、いずれの生成物も原料であるメラミンと異なる構造をしていることが考えられる。熱処理で得られたg- C_3N_4 ²⁸⁾のピークや熱化学合成により得られたg- C_3N_4 (異なる波長の光源)のピークは、いずれの条件においても全て一致する生成物は認められない。この差は試料からの蛍光およびフォトルミネッセンスによることが考えられる。

以上のことから、得られた生成物は蛍光およびフォトルミネッセンスの影響によりすべてのピーク位置が一致しないが、これまでに報告されているg- C_3N_4 と同等の構造をしていることが考えられる。

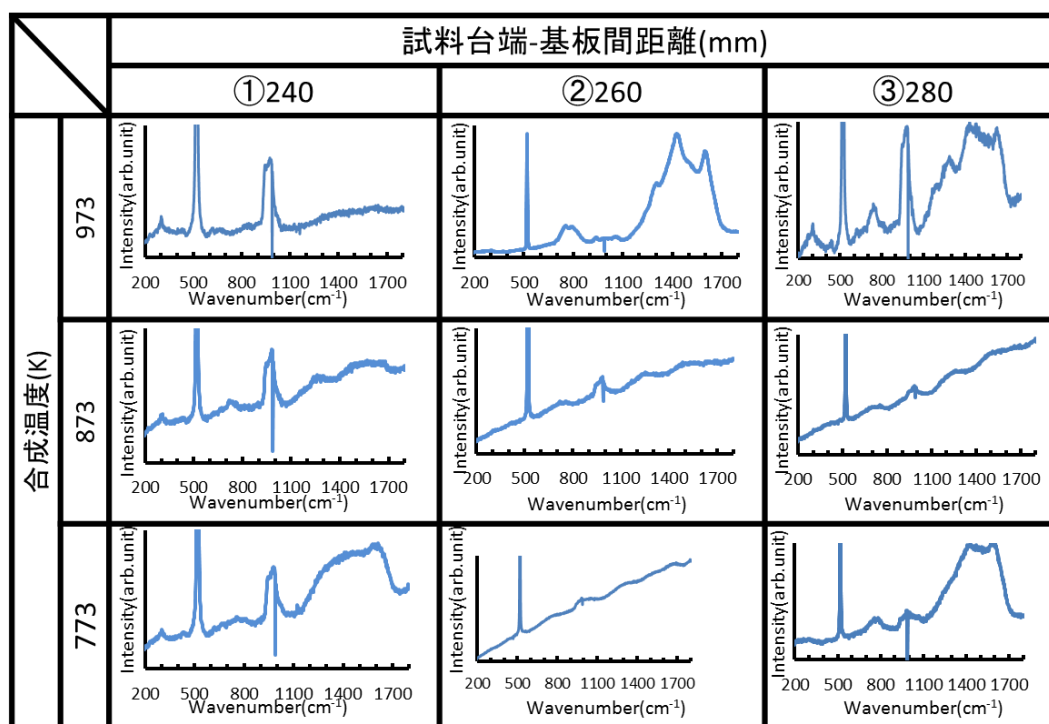


図2-46 生成物のラマンスペクトル

表2-6 ラマンスペクトルのピークリスト

		Wavenumber(cm ⁻¹)																
温度 (K)	距離 (mm)	520	750	960	1000	1170	1200	1230	1250	1300	1320	1390	1430	1490	1510	1550	1600	1650
773	240			960								1390					1600	
	260	520	750	960	1000					1300				1520				1650
	280	520	750	960	1000					1300			1430	1500			1600	
873	240	520		960					1250							1550		
	260	520	710	960	980		1230							1490			1610	
	280	520	700	960	980		1230							1490			1610	
973	240	520		960														
	260	520	680	740	800	960	1200			1300	1320		1420		1510		1610	
	280	520		740		960	1170		1260				1450			1580	1640	
文献値	$g-C_3N_4$ ²⁸⁾	458		693	734	964		1217		1296								
	$g-C_3N_4$ (光源244nm) ³⁰⁾	568	627	691	739	793		988	1039	1092	1127	1160	1269	1329	1376			1620
	$g-C_3N_4$ (光源785nm) ³⁰⁾			702				990									1596	
	メラミン ^{29),30)}		583	677				985								1557		
	Si ⁷⁾	520		960														

各合成温度において得られた生成物についてフーリエ変換赤外分光分析(FTIR)を用いて化学結合性評価を行った。

図 2-47 に生成物の FT-IR スペクトルおよび表 2-7 に FT-IR スペクトルのピークリストを示す。いずれの条件においても大気中の CO₂ に起因するピークが認められる。合成温度 773K では、試料台端-基板間距離①240mm でメラミンと一致するピーク、CN 複素環伸縮振動、N-H 伸縮振動および N=C-N に起因するピークが認められる。試料台端-基板間距離②260mm および③280mm において CN 複素環伸縮振動、H₂O に起因するピークが認められる。

合成温度 873K では、試料台端-基板間距離①240mm において CN 複素環伸縮振動および N-H 伸縮振動に起因するピークが認められる。試料台端-基板間距離②260mm, ③280mm において CN 複素環伸縮振動および NH または H₂O に起因するピークが認められる。

合成温度 973K において、試料台端-基板間距離①240mm において N=C-N および NH または H₂O に起因するピークが認められる。試料台端-基板間距離②260mm および③280mm において CN 複素環伸縮振動および NH₂ に起因するピークが認められる。

以上の結果より、いずれの条件においても CN 複素環伸縮振動に起因するピークは認められたが、合成温度が 873K の試料台端-基板間距離②260mm, ③280mm において CN 複素環に起因するピーク高さが最も高く、CN 複素環で構成されていることが考えられる。

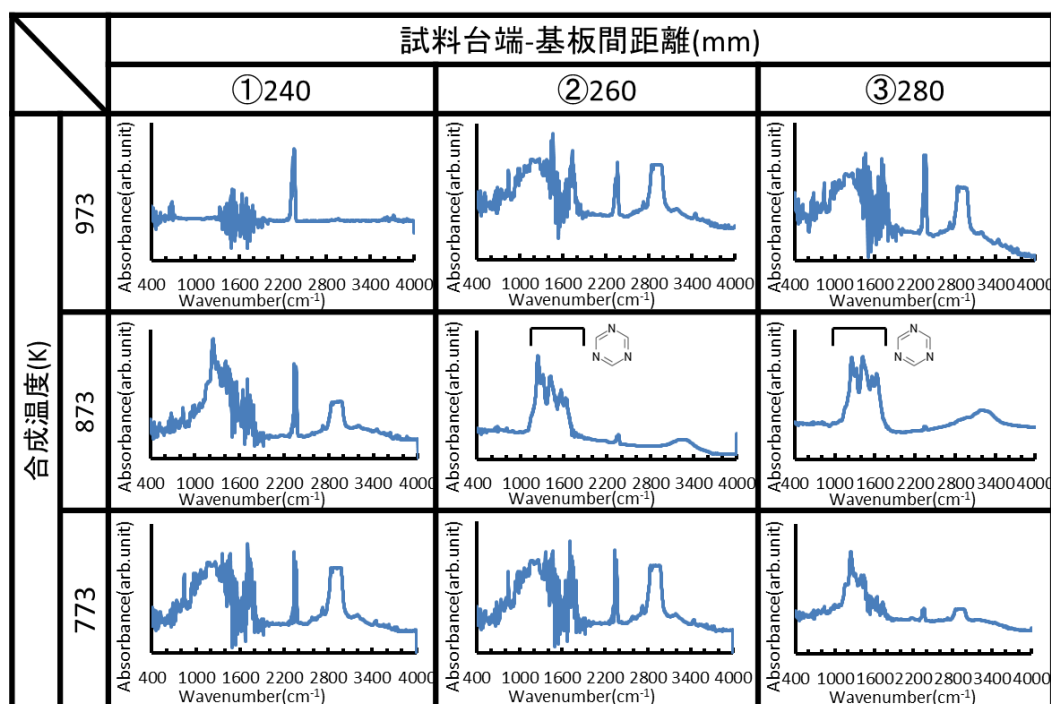


図 2-47 生成物の FT-IR スペクトル

表2-7 FT-IR スペクトルのピークリスト

	温度 (K)	距離 (mm)	Wavenumber (cm ⁻¹)																
			740	840	1280	1467	1735	2360	2900	3400	740	840	1280	1467	1735	2360	2900	3400	
実験値	773	240																	
		260		840	1280	1467	1735	2360	2900	3400									
		280		840	1245	1400	1738	2360	2900	3400									
実験値	873	240		840	1245	1460	1750	2350	2900	3207	3400								
		260		820	1240	1320	1420	1560	1650	3200									
		280		820	1240	1320	1420	1560	1650	3200									
実験値	973	240	680																
		260		840	1170	1270	1460	1740	2360	2900	3400								
		280		840	1170	1270	1460	1740	2360	2900	3400								
文献値	g-C ₃ N ₄ ²⁸⁾	s-triazine		806															
		呼吸振動																	
		CN複素環																	
		伸縮振動			1241	1322	1406	1571	1631										
		CO ₂														2377			
		H ₂ O																	
文献値	g-C ₃ N ₄ ³²⁾	NH																	
		CN複素環																	
		CN伸縮振動																	
		Heptazine																	
		配置呼吸振動		808															
		N=C-N	500	669	720														
文献値	g-C ₃ N ₄ ²⁹⁾	N-C三N	528																
		NH ₂	554																
		s-triazine																	
		N-C-N																	
		メラミン ³³⁾	691	750	820	992	1438	1561	1588	1593								3454	

各合成温度において得られた生成物について X 線光電子分光分析(XPS)により化学結合状態分析を行った。

表 2-8 に各合成温度で合成した生成物の表面原子濃度を示す。これより、いずれの条件においても C, N, O および Si の存在が認められる。合成温度 873K の生成物はいずれの試料台端-基板間距離では他の合成温度と比べて、窒素の表面原子濃度が高い。また、この窒素の原子濃度が高い条件は X 線回折の結果において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ のピークが認められた条件であり、N/C 比の割合も $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の理論 N/C 比 1.33 に近い。加えて、合成温度 873K の試料台端-基板間距離②260mm および③280mm において、Si の濃度が著しく低いことから、生成物が基板のほぼ全面を被覆していることが考えられる。

表2-8 各合成温度で合成した生成物の表面原子濃度

	元素 (at.%)	試料台端-基板間距離			
		①240mm	②260mm	③280mm	
合成温度(K)	973	C	19.8	19.9	46.2
		N	6.0	12.6	35.7
		O	50.1	47.4	15.4
		Si	24.1	20.1	2.7
	873	C	49.7	51.5	50.4
		N	34.7	42.9	40.7
		O	12.0	5.2	7.8
		Si	3.6	0.4	1.1
	773	C	32.6	17.5	21.3
		N	17.2	8.1	8.2
		O	30.7	34.6	34.9
		Si	19.5	39.8	35.6

図 2-48 に生成物の C1s スペクトル、図 2-49 に生成物の N1s スペクトル、図 2-50 に生成物の O1s スペクトル、図 2-51 に生成物の Si2p スペクトルを示す。

生成物の C1s スペクトルより、合成温度 773K (i) では試料台端-基板間距離①240mm(a), ②260mm(b) および ③280mm(c) において、C-C 結合, C-O 結合 および C-N=C 結合が認められる。また、C-C 結合のピーク高さはいずれも C-N=C 結合のピーク高さと比較して高い

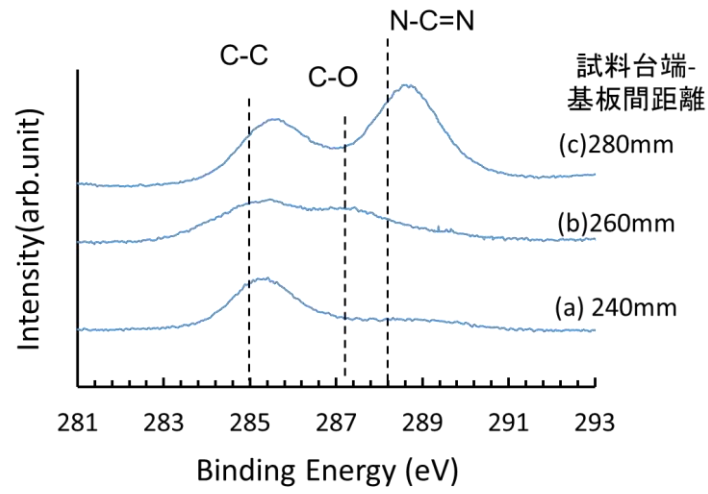
ことが認められる。合成温度 873K(ii)では試料台端-基板間距離①240mm(a), ②260mm(b) および③280mm(c)において、C-C 結合, C-N=C 結合が認められる。また、それらのピーク高さはいずれも C-N=C 結合が C-C 結合に比べ高い。合成温度 973K(iii)では試料台端-基板間距離①240mm(g)において、C-C および C-N=C 結合が認められる。試料台端-基板間距離②260mm(h)において、C-C 結合, C-O 結合および C-N=C 結合が認められる。試料台端-基板間距離③280mm(i)において、C-C 結合および C-N=C 結合が認められる。また、それらのピーク高さはいずれも C-N=C 結合が C-C 結合と比較して高い。

生成物の N1s スペクトルより、合成温度 773K(i)では試料台端-基板間距離①240mm(a), ②260mm(b)および③280mm(c)において、C-N=C 結合, N-(C)₃ 結合および C-N-H 結合が認められる。合成温度 873K(ii)では試料台端-基板間距離①240mm(a), ②260mm(b)および③280mm(c)において、C-N=C 結合, N-(C)₃ 結合および C-N-H 結合が認められる。合成温度 973K(iii)では試料台端-基板間距離①240mm(g)において、Si₃N₄ 結合および N-(C)₃ 結合が認められる。試料台端-基板間距離②260mm(h)において、Si₃N₄ 結合および C-N=C 結合が認められる。試料台端-基板間距離③280mm(i)において、C-N=C 結合, N-(C)₃ 結合および C-N-H 結合が認められる。

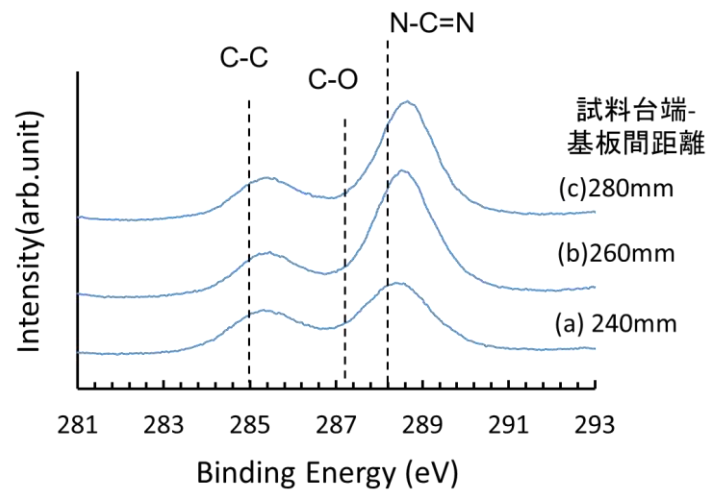
生成物の O1s スペクトルより、合成温度 773K(i)では試料台端-基板間距離①240mm(a), ②260mm(b), ③280mm(c)において、SiO₂ 結合が認められる。合成温度 873K(ii)では試料台端-基板間距離①240mm(a), ②260mm(b) において、SiO₂ 結合および C-O 結合が認められる。試料台端-基板間距離③280mm(c)において、SiO₂ 結合が認められる。合成温度 973K(iii)では試料台端-基板間距離①240mm(g), ②260mm(h)において、C-O 結合, SiO₂ 結合が認められる。試料台端-基板間距離③280mm(i)において、SiO₂ 結合が認められる。

生成物の Si2p スペクトルより、合成温度 773K(i)では試料台端-基板間距離①240mm(a), ②260mm(b)および③280mm(c)において、Si 結合および SiO₂ 結合が認められる。また、Si 結合のピーク高さは SiO₂ 結合のピーク高さに比べ高い。合成温度 873K(ii)では試料台端-基板間距離①240mm(a) において、Si 結合および SiO₂ 結合が認められる。また、Si 結合のピーク高さは SiO₂ 結合のピーク高さに比べ高い。一方、試料台端-基板間距離②260mm(b) および③280mm(c)において、わずかに SiO₂ 結合が認められる。合成温度 973K(iii)では試料台端-基板間距離①240mm(a)および②260mm(b)において、Si 結合および SiO₂ 結合が認められる。また、Si 結合のピーク高さは SiO₂ 結合のピーク高さに比べ低い。試料台端-基板間距離③280mm(c)において、わずかに SiO₂ 結合が認められる。

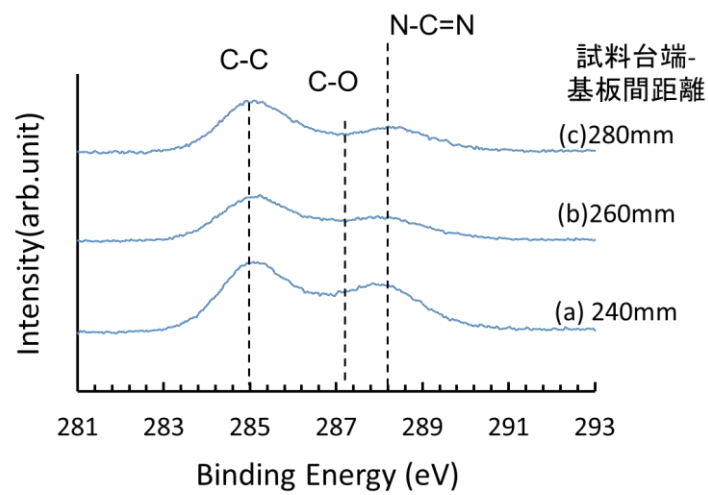
以上の結果より、合成温度773K, 873Kのいずれの試料台端-基板間距離および973Kの試料台端-基板間距離③280mmにおいてCN結合を有する生成物が得られていることが考えられる。また、合成温度873Kの試料台端-基板間距離①240mm, ②260mm, ③280mmおよび合成温度973Kの試料台端-基板間距離③280mmにおいて、一般的に得られているg-C₃N₄と同様なピークが認められることから、これらの条件においてg-C₃N₄が得られたことが考えられる。



(iii) 合成温度973K

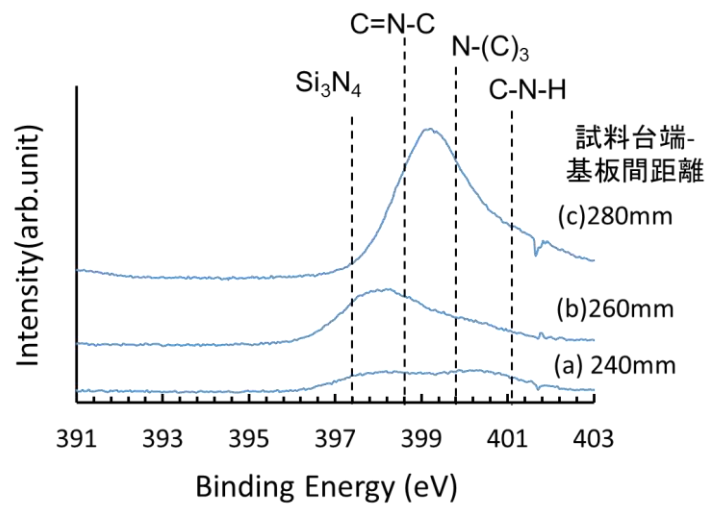


(ii) 合成温度873K

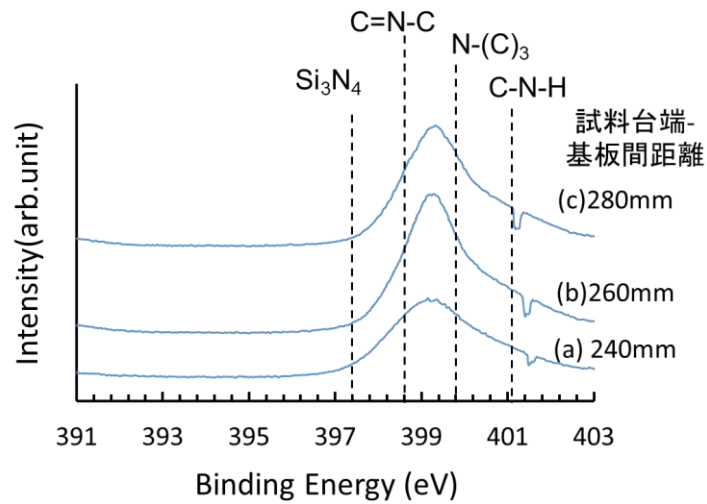


(i) 合成温度773K

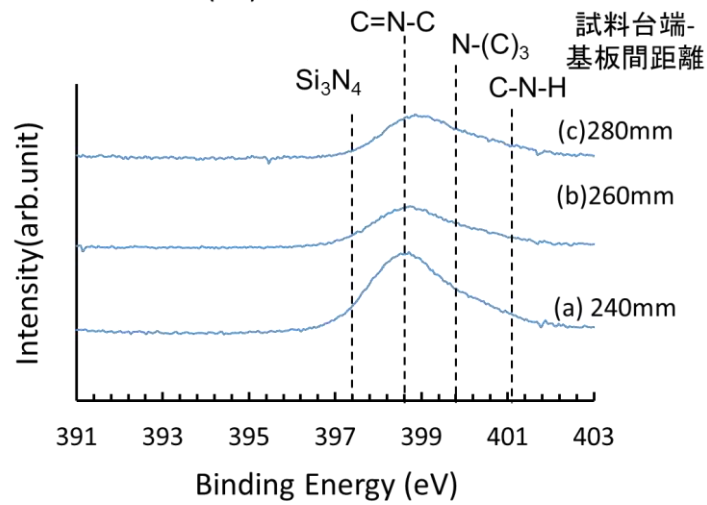
図2-48 生成物のC1sスペクトル



(iii) 合成温度 973K

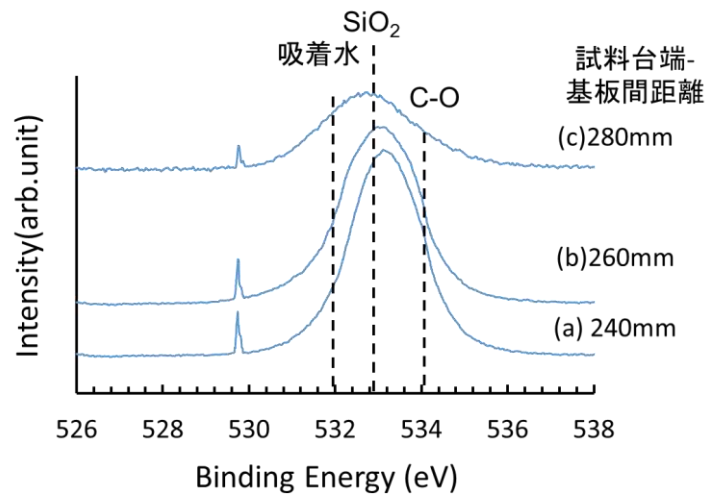


(ii) 合成温度 873K

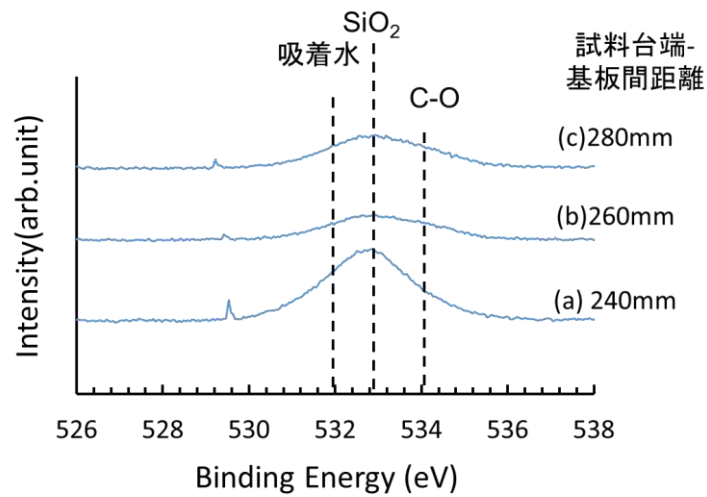


(i) 合成温度 773K

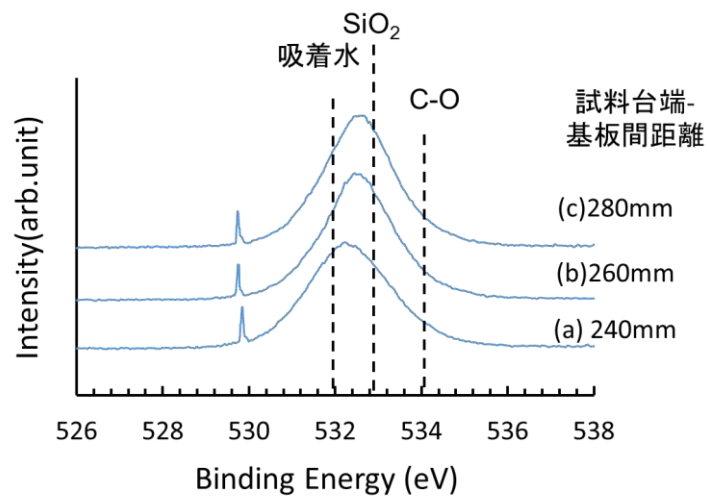
図 2-49 生成物の N1s スペクトル



(iii) 合成温度 973K

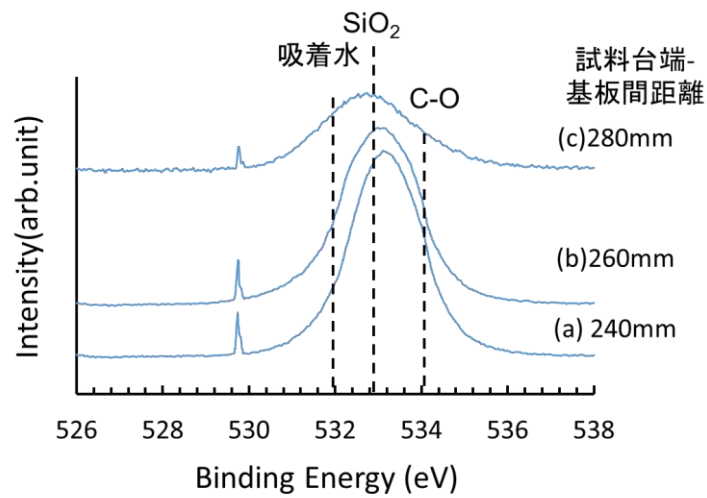


(ii) 合成温度 873K

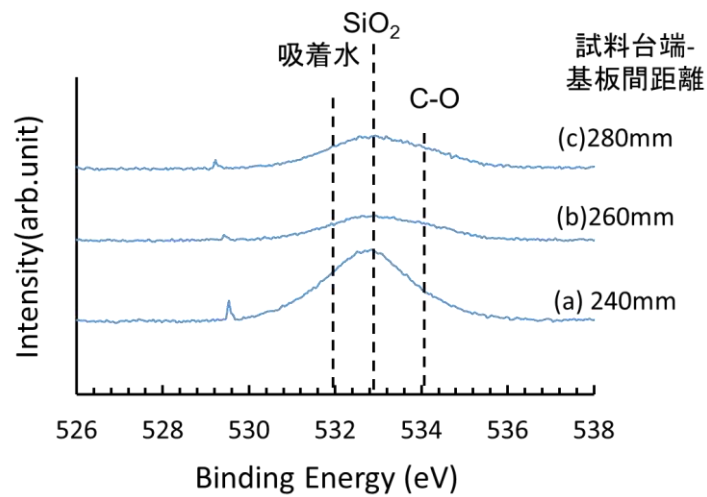


(i) 合成温度 773K

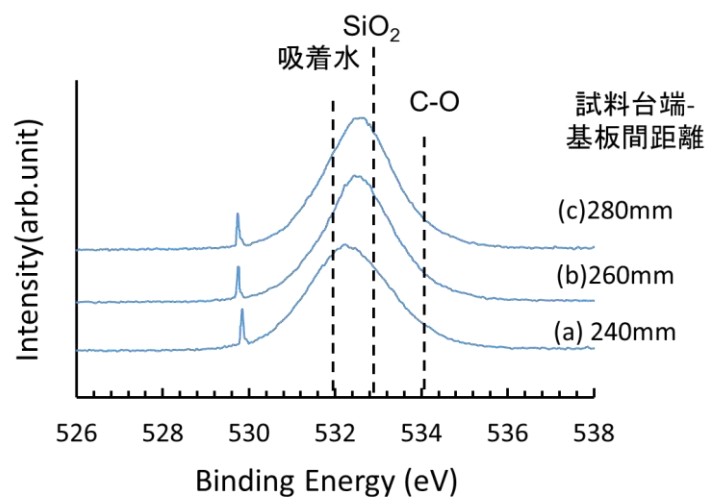
図 2-50 生成物の O1s スペクトル



(iii) 合成温度 973K



(ii) 合成温度 873K



(i) 合成温度 773K

図 2-51 生成物の Si2p スペクトル

表 2-9 に第 2 章 3 節の結果の SEM による表面・断面観察、XRD による同定、ラマン分光分析による質的評価、FT-IR による化学結合性評価、XPS による化学結合状態分析の総合表を示す。以上の結果より、合成温度 873K の生成物は XRD および FT-IR より $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の結晶構造および化学構造をとり、XPS において $\text{C-N}=\text{C}$ 結合が認められたことから、合成温度 873K において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が得られたことが考えられる。また、SEM による断面観察の結果より、合成温度 873K の試料台端-基板間距離②260mm または③280mm では薄膜状であることが認められたことから、薄膜状の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が得られたことが示唆される。一般的な加熱によるメラミンの重合反応は図 2-45 に示すように 673K 以上でメレムとなり、673K~773K でメロン、773K 以上で $g\text{-C}_3\text{N}_4$ となることが、本研究では 773K~873K の温度で $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が形成したと考えられる。

原料であるメラミンの加熱温度は、メラミンの縮重合反応温度以下であることから、気相中または表面反応でメラミン、メレム、メロン、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ への反応が考えられる。気相中で重合反応が進む場合に合成温度 773K においてメラミン、メレム、メロンが形成される可能性が考えられる。しかし、合成温度 773K はいずれの試料台端-基板間距離においてメラミン、メレム、メロンといった生成物が認められなかったことから、基板表面で堆積と昇華の両反応により $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が形成される可能性が示唆される。

また、合成温度 973K においては試料台端-基板間距離③280mm において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の形成が認められた。一方、試料台端-基板間距離①240mm および②260mm では XPS において窒素の存在が認められた。装置の仕様から算出した試料台端-基板間距離①240mm および②260mm の温度はそれぞれ 943K および 901K であり、試料台端-基板間距離が長くなるに伴って基板温度が低下するため、料台端-基板間距離①240mm および②260mm では $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の堆積に対して昇華が優先的であり、それよりも低温である試料台端-基板間距離③280mm において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が形成されたことが考えられる。

以上のことから、熱 CVD による $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の合成には適切な基板温度の選択が重要であり、本研究においては合成温度 873K において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が得られることが明らかになった。

表 2-9 第 2 章 3 節の結果の総合表

合成温度 K		773			873			973		
距離 mm		240	260	280	240	260	280	240	260	280
概観		金属光沢	金属光沢	金属光沢	干渉色	干渉色	干渉色	金属光沢	金属光沢	干渉色
SEM	表面	球状	球状	—	—	球状	球状	—	球状	球状
	断面	×	×	×	一部薄膜	薄膜	薄膜	×	×	薄膜
XRD	回折ピーク	—	—	—	g-C ₃ N ₄	g-C ₃ N ₄	g-C ₃ N ₄	—	—	g-C ₃ N ₄
ラマン	Si	520cm ⁻¹ 、 960cm ⁻¹	○	○	○	○	○	○	○	○
	680cm ⁻¹	—	—	—	—	—	—	—	○	—
	700-750cm ⁻¹	—	○	○	—	○	○	—	○	○
	800cm ⁻¹	—	—	—	—	—	—	—	○	—
	980cm ⁻¹	—	—	—	—	○	○	—	—	—
	1000cm ⁻¹	—	○	○	—	—	—	—	—	—
	1170cm ⁻¹	—	—	—	—	—	—	—	—	○
	1200-1230cm ⁻¹	—	—	—	—	○	○	—	○	—
	1250cm ⁻¹	—	—	—	○	—	—	—	—	○
	1300cm ⁻¹	—	○	○	—	—	—	—	○	—
	1320cm ⁻¹	—	—	—	—	—	—	—	○	—
	1390cm ⁻¹	○	—	—	—	—	—	—	—	—
	1420-1450cm ⁻¹	—	—	○	—	—	—	—	○	○
	1490-1500cm ⁻¹	—	—	—	—	○	○	—	—	—
	1510-1520cm ⁻¹	—	○	○	—	—	—	—	○	—
	1550cm ⁻¹	—	—	—	○	—	—	—	—	—
	1580cm ⁻¹	—	—	—	—	—	—	—	—	○
	1600-1610cm ⁻¹	○	—	○	—	○	○	—	○	—
	1640-1650cm ⁻¹	—	○	—	—	—	—	—	—	○
	FT-IR	スペクトル	680cm ⁻¹	—	—	—	—	—	—	○
740cm ⁻¹			○	—	—	—	—	—	—	—
820-840cm ⁻¹			○	○	○	○	○	○	—	○
1170cm ⁻¹			—	—	—	—	—	—	—	○
1245-1280cm ⁻¹			○	○	○	○	○	○	—	○
1320cm ⁻¹			—	—	—	—	○	○	—	—
1400-1420cm ⁻¹			—	—	○	—	○	○	—	—
140-1467cm ⁻¹			○	○	—	○	—	—	—	○
1560cm ⁻¹			—	—	—	—	○	○	—	—
1650cm ⁻¹			—	—	—	—	○	○	—	—
1735-1750cm ⁻¹			○	○	○	○	—	—	—	○
2360cm ⁻¹			○	○	○	○	○	○	○	○
2900cm ⁻¹			○	○	○	○	—	—	—	○
3200cm ⁻¹			—	—	—	○	○	○	—	—
3400cm ⁻¹			○	○	○	○	—	—	—	○
XPS			C1s	C-N	—	—	—	—	—	—
	C-C	○		○	○	○	○	○	○	○
	C-N=C	○		○	○	○	○	○	○	○
	N1s	C-O	○	○	○	○	○	○	—	○
		C-N=C	○	○	○	○	○	○	○	○
		N-(C)3	○	○	○	○	○	○	—	○
	O1s	C-N-H	○	○	○	○	○	○	—	○
		Si ₃ N ₄	—	—	—	—	—	—	○	○
		SiO ₂	○	○	○	○	○	○	○	○
		C-O	—	—	—	—	○	○	○	—
Si2p	Si	○	○	○	○	—	—	○	○	
	SiO ₂	○	○	○	○	○	○	○	○	
	Si ₃ N ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	
総合評価		CN	CN	CN	g-C ₃ N ₄	g-C ₃ N ₄	g-C ₃ N ₄	CN	CN	g-C ₃ N ₄

3-4 結言

一般的な薄膜形成法の中で熱 CVD 法を取り上げ、C と N と H で構成され、構造中心にトリアジン環を有するメラミンを原料とし、熱 CVD 法によるメラミンからの $g-C_3N_4$ 膜の作製に及ぼす合成温度について検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) SEMによる表面および断面観察より、合成温度 873K では試料台端-基板間距離 260mm, 280mm および合成温度 973K では試料台端-基板間距離 280mm において薄膜状の生成物が得られた。
- (2) XRD による同定, ラマン分光分析による質的評価、FT-IR による化学結合評価および XPS による化学状態分析より、合成温度 873K の試料台端-基板間距離 260mm, 280mm において、基板全面に $g-C_3N_4$ が得られた。
- (4) $g-C_3N_4$ の生成は 873K 以上の温度で認められ、メラミンの縮重合反応により 673K 以上でメレム、673~773K でメロンになるため、これらを経る段階で、 $g-C_3N_4$ が生成されたと考えられる。

第4節 まとめ

本節ではこれまでの第2章の結果を踏まえ、マイクロ波プラズマCVDによる窒化炭素合成について考察する。

CVDにおいて、合成中の気相反応および基板表面反応が非常に重要である。第1節および第2節ではプラズマ中のガス組成およびプラズマ状態を変化させ、第3節では炭素と窒素の結合骨格を持ったメラミンを気相および基板の温度を変化させた。これはそれぞれ気相および表面反応の制御であり、窒化炭素合成に関する指針を与えるものである。

第1節および第2節では異なる石英管径の装置を用いた。ここで、プラズマが石英管内に接する球と仮定し、この球の体積で各マイクロ波出力を除し、投入電力密度を算出すると第1節では投入電力 $19\text{W}/\text{cm}^3$ となり、第2節では投入電力 $3\text{W}/\text{cm}^3$ となる。また、第2節はパルス発振であったことを考慮し、パルス ON 時の最大マイクロ波出力 2kW 時の投入電力 $17\text{W}/\text{cm}^3$ となる。加えて、 N_2 流量に対する CH_4 流量は $1\sim 10\%$ で行った。

図2-52に投入電力と N_2 流量に対する CH_4 流量の関係を示す。これより、 N_2 流量に対する CH_4 流量が低く且つ投入電力が高い場合に結晶性窒化炭素が得られることがわかる。また、第3節の結果を考慮すると、 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ や $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ と比べて安定である $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は 973K 以上で基板温度が高い場合に析出が認められなかったことから、高い基板温度または $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が形成されないプラズマ状態が高硬度となる結晶性窒化炭素の合成に不可欠であることが示唆される。本研究では $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造の窒化炭素が得られたが、ダイヤモンドと比較して硬度は低く、 β または $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の混在した窒化炭素であることが考えられる。これは基板に Si を使用したために Si_3N_4 が合成されたためであり、単層の C_3N_4 の合成については他の基板を使用して検証する必要がある。

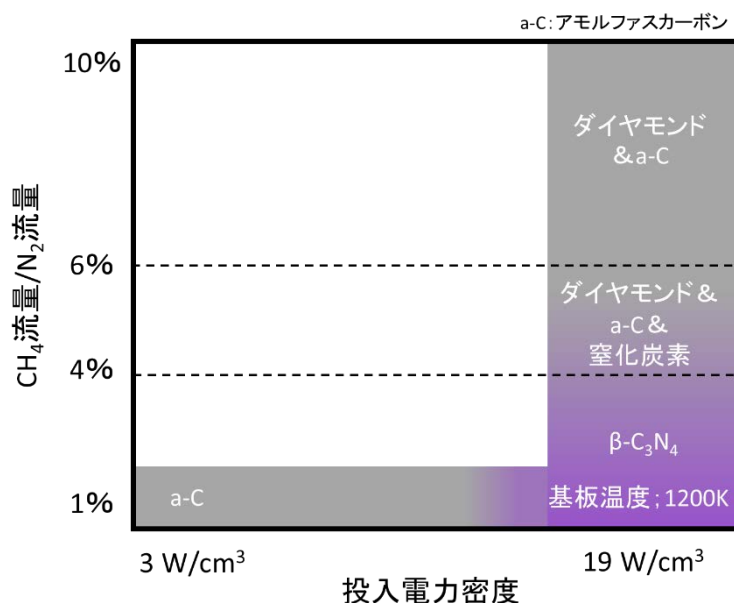


図2-52 投入電力と N_2 流量に対する CH_4 流量の関係

参考文献

- 1) 高井治; トライボロジスト, 44, 9, 680(1999)
- 2) J. Jiang, W. Cheng, Y. Zhang, M. Lan, H. Zhu, D. Shen; J. of Materials Science, 41, 4117 (2006)
- 3) Y. Sakamoto, M. Takaya; Surface & Coatings Technology, 169, 321 (2004)
- 4) 田辺良美; 走査電子顕微鏡, p.3(共立出版株式会社, 1976)
- 5) 早稲田嘉夫, 松原英一郎; X線回折分析, p.283(株式会社内田老舗, 1990)
- 6) 大塚俊明; 表面技術, 40, 9, 1000(1989)
- 7) 広瀬洋一, 寺沢雄貴, 高橋勝巳, 岩崎一也, 手塚和男; 応用物理, 56, 2, 247(1987)
- 8) 千野淳, 岩田英夫, 鳥塚史郎, 薮田和哉; 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 12, 1466(1989)
- 9) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治; 化学事典, p.780(化学同人, 1994)
- 10) 泉美治; 機器分析の手引き 1, p.1 (化学同人, 1998)
- 11) 伊東威安; 色材, 64, 6, 396(1991)
- 12) T. T. T. Hien, C. Ishizaki, 石崎幸三; Journal of the Ceramic Society of Japan, 113, 10, 647(2005)
- 13) 太田理一郎, 李庚晃, 齋藤永宏, 井上泰志, 杉村博之, 高井治; 表面技術, 54, 11, 769(2003)
- 14) 小泉あゆみ, 山内京子, 佐藤美知子; Journal of Surface Analysis, 13, 3, 234(2006)
- 15) Y. A. Gu etc.; Journal of Materials Science, 34, 3117(1999)
- 16) D. W. Wu etc.; Solid State Communications, 103, 193(1997)
- 17) Md. N. Uddin; Thin Solid Films, 464-465, 170(2004)
- 18) J. Laimer, S. Mastsumoto; Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, 14, 179(1996)
- 19) J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Kruger, H. Chatei, J. Derkaoui; Thin Solid Films, 325, 7(1998)
- 20) A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, V.A. Koldanov, R.A. Akhmedzhanov, D.B. Radishchev, T.A. Grotjohn, S. Zuo, J. Asmussen; Diamond and Related Materials, 12, 272 (2003)
- 21) Y. Sakamoto, M. Takaya; Thin Solid Films, 475, 198(2005)
- 22) M. Inoue, Y. Sakamoto, M. Takaya; Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 61, 528(2010)
- 23) 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会; プラズマ材料科学ハンドブック, p.65 (オーム社, 1992)
- 24) 日本表面科学学会編; 表面科学の基礎と応用, p.205 (株式会社エヌ・ティー・エス, 1991)
- 25) D.Gao, Q.Xu etc.; The Royal Society of Chemistry, 6, 2577(2014)
- 26) 井上淳, 田島政弘; 島根県産業技術センター研究報告, 45, 15(2009)
- 27) G.Dong, Y.Zhang etc.; J. PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG. C, 20, 33(2014)
- 28) Daigo MIYAJIMA etc.; g-C₃N₄ フィルムの製造方法およびその利用, WO2014098251 A1,

2014-06-26

- 29) C. Li, C. Cao and H. Zhu; *Materials Letters*, 58, 1903(2004)
- 30) F. Yang etc.; *ChemSusChem*, 5, 7, 1227(2012)
- 31) Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec; *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 7355(2011)
- 32) D. Fischer, K. Schwinghammer, C. Sondermann, V. W. Lau, J. Mannhart; *Applied Surface Science*, 349, 353(2015)
- 33) P. V. Zinin, L. C. ming, S. K. Sharma, V. N. Khabashesku, X. Liu, S. Hong, S. Endo, T. Acosta; *Chemical Physics Letters*, 472, 69(2009)
- 34) 泉美治 ; 機器分析のてびき (1), p.2(化学同人, 1998)
- 35) S. Kang, Y. Fang, Y. Huang, L. F. Cui, Y. Wang, H. Qin, Y. Zhang, X. Li, Y. Wang; *Applied Catalysis B*, 168-169, 472(2015)
- 36) Y. L. Wang, A. M. Mebel, C. J. Wu, Y. T. Chen, C. E. Lin, J. C. Jiang; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 3445(1997)
- 37) H. Dai, X. Gao, E. Liu, Y. H. Yang, W. Q. Hou, L. M. Kang, J. Fan, X. Hu; *Diamond & Related Materials*, 38, 109(2013)

第3章 マイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素の低温合成

3-1 緒言

窒化炭素(C_3N_4)は PVD や CVD といった手法で合成されている。PVD では DC または RF スパッタリング¹⁻⁴⁾、レーザーアブレーション⁵⁾、イオンビームでポジジョン^{6,7)}などであり、窒素の含有量は少ない非晶質の窒化炭素が得られている。CVD では熱フィラメント CVD⁸⁾ やプラズマ CVD⁹⁻¹¹⁾では窒素含有量が多く、結晶性窒化炭素の合成が報告されている。

第2章1節に示した通りマイクロ波プラズマ CVD では $\beta-C_3N_4$ が得られていた。 $\beta-C_3N_4$ は高硬度を有する可能性を秘め、工業的応用の可能性が高い材料である。しかし、生成した $\beta-C_3N_4$ は Si を含み、その硬度も 1200HV 程度であった。また、同様に Si をわずかに含む $\alpha-C_3N_4$ は耐摩耗性や電界電子放出特性が優れている^{12),13)}。このように Si の含むことは合成時の基板温度は 1200~1400K 程度と高温であり、Si の拡散が考えられる。また、合成時のプロセス温度を低下し、基板温度を下げるのが可能であれば基板選択の自由度が広がることで、応用分野の拡大が期待できる。

この窒化炭素の低温合成は、RF プラズマ CVD¹⁴⁾ や ECR イオンガン法¹⁵⁾ などにより行われており、473K で 20% 程度の窒素を含む非晶質窒化炭素や 77K~900K での非晶質窒化炭素が得られている。加えて、基板温度の減少に伴い、アモルファス構造中の窒素含有量の増加も報告されている。他方では非晶質窒化炭素を 1073K~1473K で熱処理を施すことにより結晶質となることも報告されている^{16),17)}。

以上のことから、結晶性の窒化炭素を得るためには 1000K 以上の高温で処理する必要があることから、結晶性窒化炭素の低温合成は困難であり、CVD や PVD による低温合成で得られる窒化炭素はほとんどが非晶質である。

本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、プラズマ状態を制御し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の影響について検討した。

3-2 実験装置および実験方法

3-2-1 実験装置

窒化炭素の合成には第2章第2節と同様の改良型マイクロ波プラズマCVD装置を用いた。

図3-1に改良型マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を示す。

マイクロ波プラズマCVDは、無電極放電であるため装置構造が簡単であり、不純物の混入が少なく、長時間の合成においても条件の安定化が可能であるという長所を有している。本装置は試料台の冷却が可能であり、2インチまでの試料の成膜が可能である。さらに、試料台下部に熱電対を設置し、基板温度の測定が可能である。マイクロ波電源には発振周波数が2.45GHzの電源を用いた。

実験手順は石英管石英管(φ65×620)上部から反応ガスを供給し、下部から真空ポンプにより排気し、減圧された石英管にマイクロ波を導くことによりプラズマを発生させ、マイクロ波の吸収とイオンおよび電子の衝突によって加熱された基板上に窒化炭素を析出させる。プラズマの定在位置はプランジャーにより制御した。

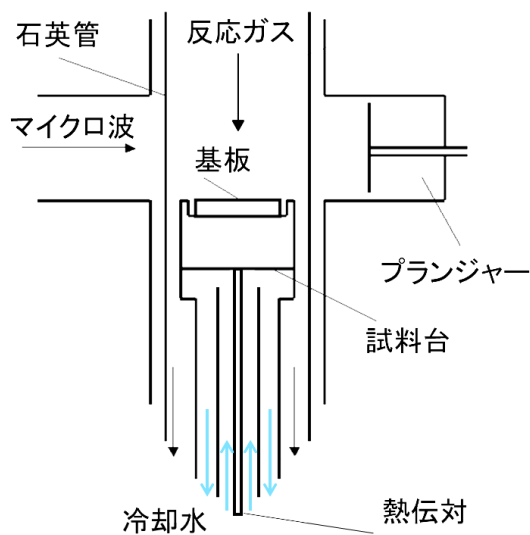


図 3-1 改良型マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図

図3-2に改良型マイクロ波プラズマCVD装置の外観を示す。



図 3-2 改良型マイクロ波プラズマ CVD 装置の外観

3-2-2 合成条件

表3-1に窒化炭素の合成条件を示す。基板にはダイヤモンドパウダー(粒径; 4-8 μ m)によるスクラッチ処理した後、アセトン(特級/関東化学)中で超音波洗浄した \square 10mmのSiウエハー(100)を用いた。反応ガスにCH₄-N₂系反応ガスを用いた。CH₄流量を2SCCM, N₂流量を200SCCM, 合成時間を7hと固定した。マイクロ波出力の影響について検討する場合は合成圧力を4.0kPaに固定し、マイクロ波出力を400W, 600W, 800Wと変化させ実験を行った。合成圧力の影響について検討する場合はマイクロ波出力を500Wまたは600Wに固定し、合成圧力を1.1kPa~2.6kPaに変化させ実験を行った。

生成物の評価は、走査型電子顕微鏡および電界放射型走査型電子顕微鏡による表面形状観察, X線回折装置による同定, ラマン分光分析装置による質の評価, X線光電子分光分析装置による化学結合状態分析を行った。

表3-1 窒化炭素の合成条件

基板	Si	
CH ₄ 流量 (SCCM)	2.0	
N ₂ 流量 (SCCM)	200	
合成時間 (h)	7	
合成時間 (kPa)	4.0	1.1, 1.3, 1.6, 2.0, 2.6
マイクロ波出力 (W)	400, 600, 800	500, 600

3-2-3 評価方法

3-2-3-1 走査型電子顕微鏡による表面形状観察

試料の表面形状観察は走査型電子顕微鏡(SM-300/株式会社 TOPCON)および電界放射型走査型電子顕微鏡(S-4700/株式会社日立ハイテクノロジーズ)を用いて行った。図 3-3 に電界放射型走査型電子顕微鏡の外観を示す。

電界放射型走査型電子顕微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope : FE-SEM)の基本的構成は走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)と同様でプローブとなる電子を発生させる電子銃、電子銃より発生させた電子を集束し微小径のプローブを形成・走査する電子光学系、観察試料を固定・移動させる試料ステージ、試料から発生する信号を検出する信号検出系から構成されている¹⁸⁾。電子銃に FE 電子銃を搭載したものを FE-SEM と呼び、SEM と比較して分解能が高く、高画質が得られるため広く利用されている。



図 3-3 電界放射型走査電子顕微鏡の外観

3-2-3-2 X線回折装置による同定

X線回折装置(SmartLab/Rigaku)を用いて、合成した生成物の同定を行った。

測定条件は陰極に銅陰極を用いてCuK α 線(λ : 1.54059 Å)を使用し、管電圧: 45kV、管電流: 200mAとし、平行法により試料へのX線の入射角は1°、長手制限スリット: 10.0mm、入射スリット: 0.030mm、受光スリット1および2: OPEN、スキャン速度: 3°/min、ステップ幅: 0.010° の条件で回折角度(2 θ): 10~90° の範囲で測定した。

3-2-3-3 ラマン分光法による質的評価

ラマン分光分析装置(LabRam/Dilor Jobin Yvon)を用いて、合成した生成物の質的評価を行った。

測定条件は光源には Ar⁺レーザー(514.5nm)を使用し、レーザー出力：10mW、グレーティング：1800line/mm、スリット：100 μ m、ホール径：1mm、露光時間：10s、積算回数：3回、スポット径：1 μ m で測定した。また、ピークの同定は論文の値を参照した^{19), 20)}。

3-2-3-5 X線光電子分光分析装置による化学結合状態分析

X線光電子分光分析装置(JPS-90SX/日本電子株式会社)を用いて、合成した生成物の化学結合状態分析を行った。

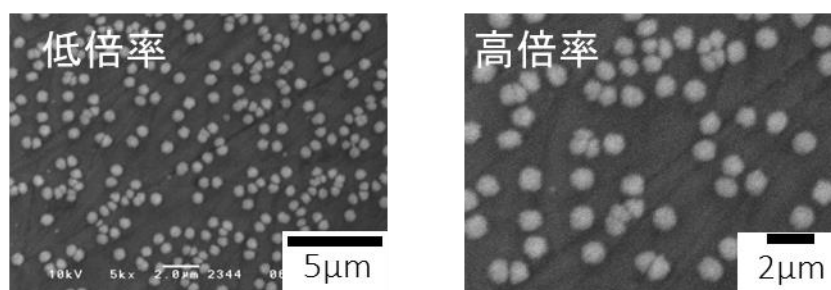
測定条件は、X線に MgK α 線を使用し、ワイドスペクトルでは加速電圧：25kV、ビーム電流：12mA、アナライザー通過エネルギー：50eV、ステップ幅：1eV、ポイント数：1100点、測定時間：100ms、積算：2回となっている。ナロースペクトルでは加速電圧：25kV、ビーム電流：12mA、アナライザー通過時間：20eV、ステップ幅：0.05eV、ポイント数 300点、測定時間：100ms、積算：10回で測定した。また、チャージアップ補正は O1s の SiO₂(532eV)によって行った。また、各ピークの同定は handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy (JEOL, 1991)および論文の値を参照した²¹⁾⁻²⁴⁾。

3-3 結果および考察

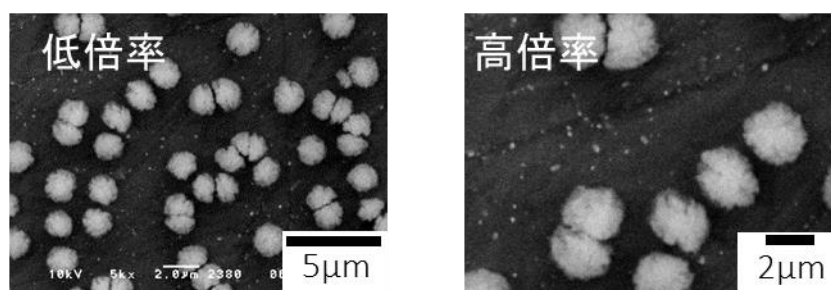
3-3-1 マイクロ波出力の影響

各マイクロ波出力において合成時の基板温度を測定した。その結果、各マイクロ波出力における基板温度は、マイクロ波出力 400W では 720K、マイクロ波出力 600W では 810K、マイクロ波出力 800W では 880K であった。

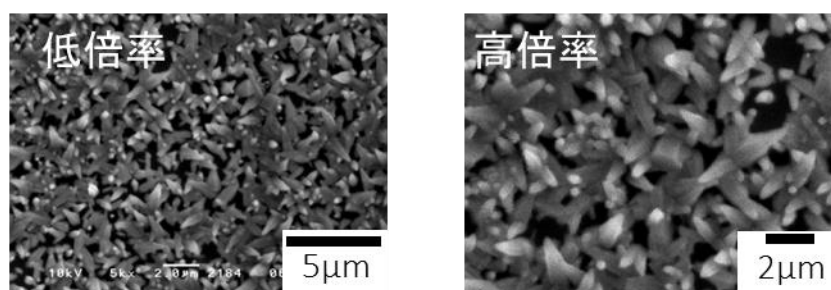
図 3-4 にマイクロ波出力を変化させたときの生成物の表面 FE-SEM 像を示す。マイクロ波出力 400W(a)では粒径は $0.5\mu\text{m}$ 程度、マイクロ波出力 600W(b)では粒径は $2\mu\text{m}$ 程度の球状の生成物である。マイクロ波出力 600W(b)では、さらに高倍率で観察すると微細な晶癖の明瞭な生成物である。マイクロ波出力 800W(c)では粒径は $0.5\text{-}1.5\mu\text{m}$ 程度の針状生成物である。



(a) マイクロ波出力 400W



(b) マイクロ波出力 600W



(c) マイクロ波出力 800W

図 3-4 生成物の表面 SEM 像

図 3-5 に生成物の X 線回折パターンを示す。マイクロ波出力 400W(a)および 600W(b)の生成物ではピークは認められない。一方、マイクロ波出力 800W(c)の生成物では α - Si_3N_4 、 β - Si_3N_4 および β - C_3N_4 に起因する明確なピークが認められる。 β - Si_3N_4 は基板が窒化されたことで形成されているものと考えられる。

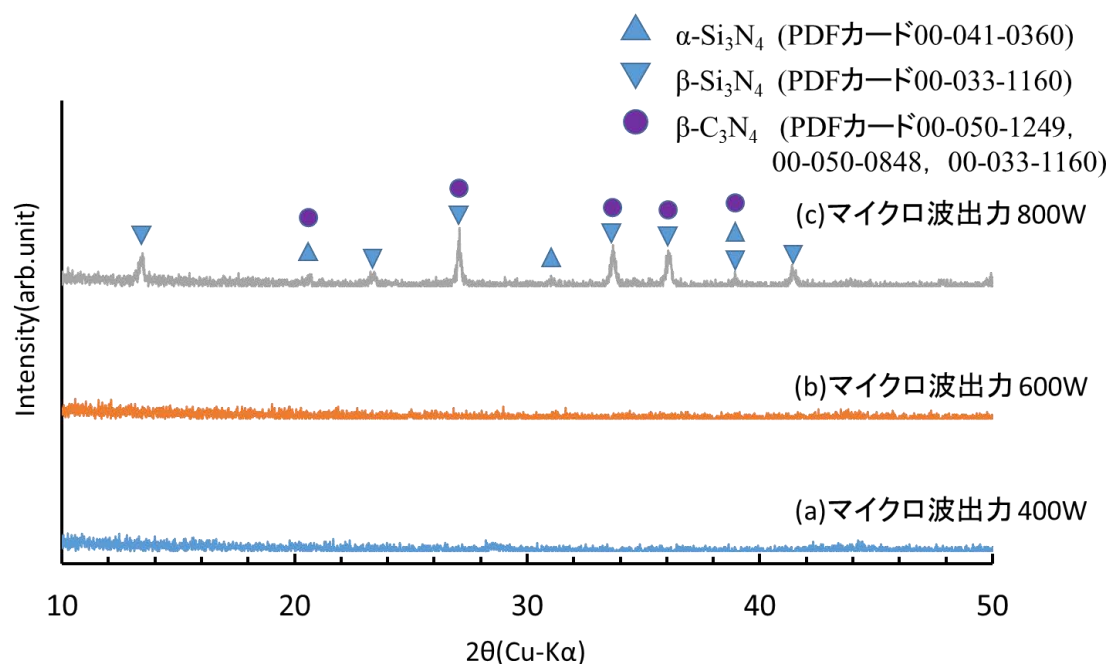


図 3-5 生成物の X 線回折パターン

図 3-6 に生成物のラマンスペクトルを示す。いずれの条件においても 520 cm^{-1} および 960 cm^{-1} 付近の基板 Si に起因するピークが認められる。マイクロ波出力 400W(a)および 600W(b)の生成物では 1350 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} にアモルファスカーボンの D バンドおよび G バンドのブロードなピークが認められ、アモルファスカーボンであることが考えられる。一方、マイクロ波出力 800W(c)の生成物では Si に起因するピークのみが認められる。これは生成物が測定波長に対し透明であり、ダイヤモンド(1333 cm^{-1})やグラファイト(1580 cm^{-1})、DLC およびアモルファスカーボン(1350 cm^{-1} および 1550 cm^{-1})といった炭素系材料で構成されていないことが考えられる。加えて、非晶質窒化炭素の DLC およびアモルファスカーボンと同様なピークが認められないことから生成物は結晶性生成物であることも考えられる。

図 3-7 に生成物の XPS スペクトルを示す。C1s スペクトル(i)では、マイクロ波出力 400W(a)および 600W(b)の生成物では SiC および $\text{sp}^2\text{C-C}$ 結合、C-N 結合、C-N=C 結合、COOH 結合、C=O 結合に起因するピークが認められる。N1s スペクトル(ii)では、マイクロ波出力 400W(a)および 600W(b)の生成物では Si_3N_4 および C-N 結合、C-N=C 結合に起因するピークが認められる。Si2p スペクトル(iii)では Si および SiC, Si_3N_4 に起因するピ

ークが認められる。マイクロ波出力 800W(c)の生成物について C1s スペクトル(i)では sp²C-C 結合, C-N 結合, C-N=C 結合に起因するピークが認められる。N1s スペクトル(ii)では、マイクロ波出力 800W(c)の生成物について Si₃N₄および C-N 結合, C-N=C 結合に起因するピークが認められる。Si2p スペクトル(iii)では Si および Si₃N₄, SiO₂に起因するピークが認められる。

マイクロ波出力 400W および 600W ではアモルファスカーボンが得られており、マイクロ波出力 800W では結晶性窒化炭素が基板温度 880K で得られた。この結果は基板温度とプラズマ状態の重要な関係を示しており、基板温度はマイクロ波出力の変化に伴うプラズマ状態の変化に大きく関係している。

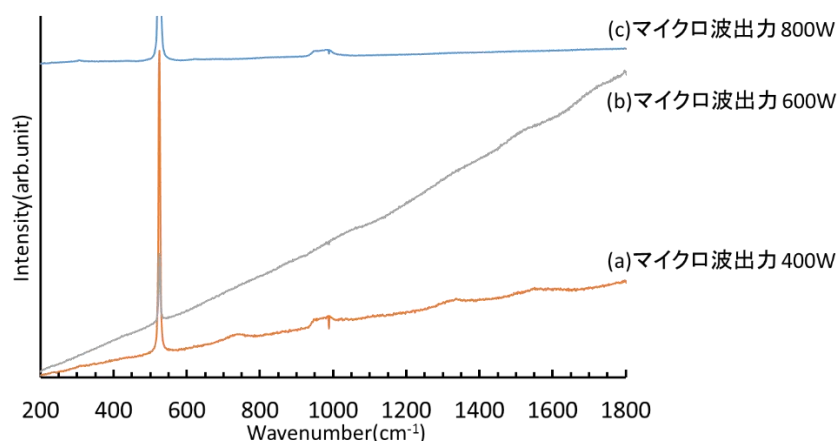


図 3-6 生成物のラマンスペクトル

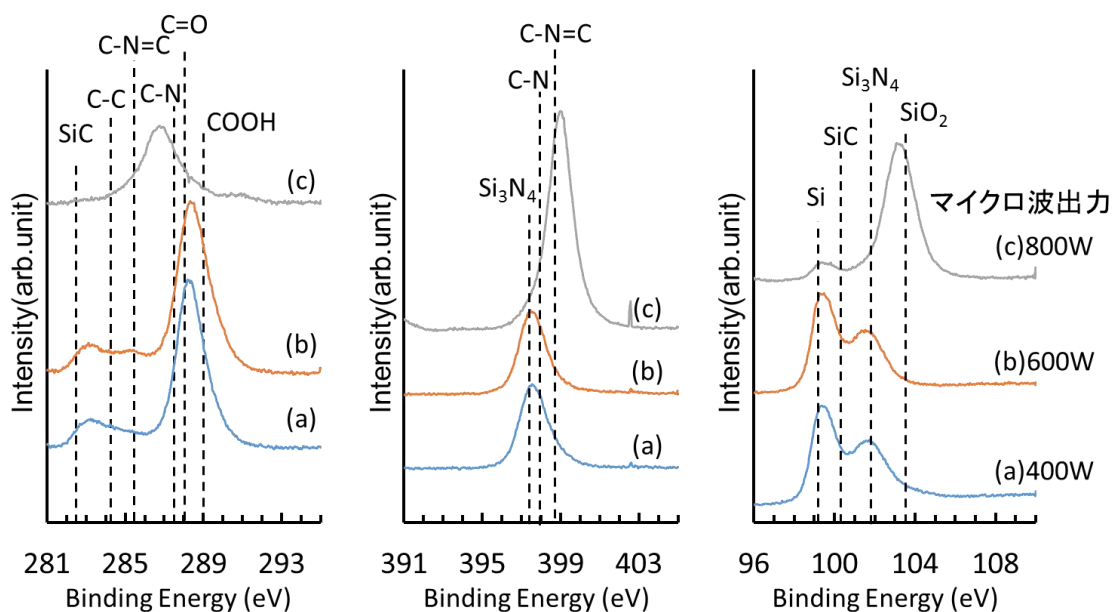


図 3-7 生成物の XPS スペクトル

3-3-2 合成圧力の影響

図 3-8 に各合成圧力における基板温度を示す。合成圧力 1.1kPa の基板温度は両マイクロ波出力において最も高い値を示す。両マイクロ波出力の基板温度は合成圧力 1.1kPa から合成圧力 1.6kPa または 2.0kPa にかけて減少し、その後、合成圧力 2.6kPa において上昇する。また、マイクロ波出力 600W の基板温度はマイクロ波出力 500W のいずれの基板温度と比べて高い。

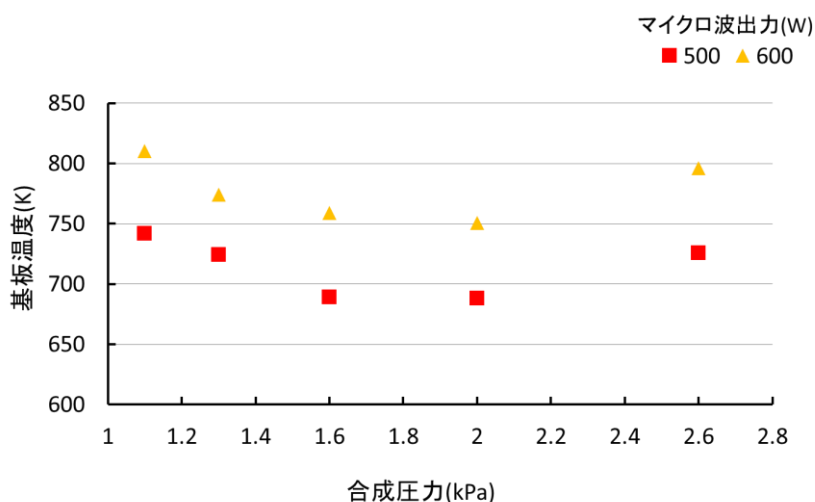


図 3-8 各圧力での基板温度

図 3-9 に各圧力での FE-SEM 像を示す。マイクロ波出力 500W では晶癖の明瞭な生成物は合成圧力 1.1kPa のみで認められる。マイクロ波出力 600W では晶癖の明瞭な生成物は合成圧力 1.1kPa~2.0kPa で認められる。

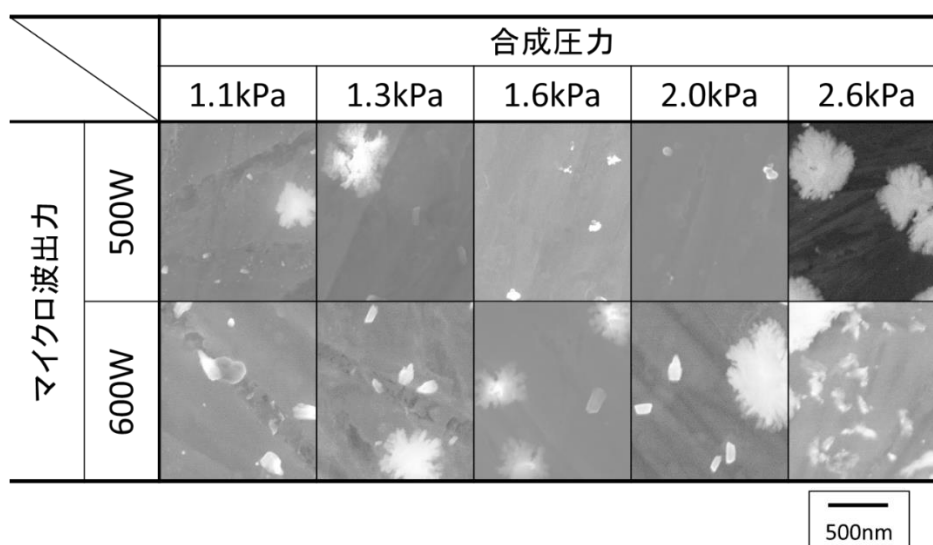
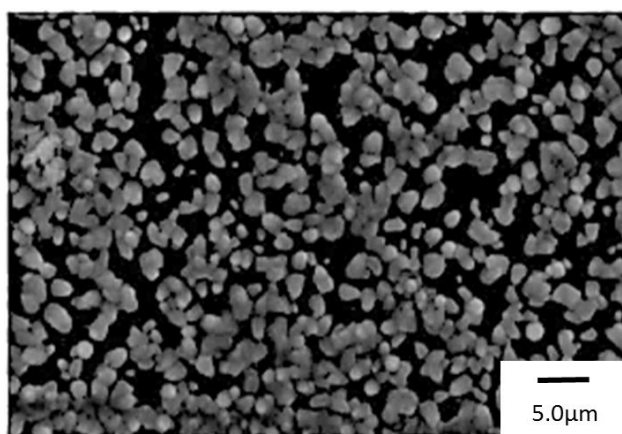
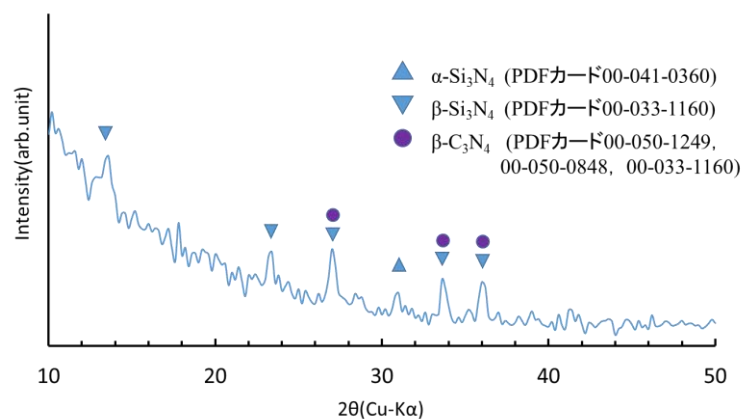


図 3-9 各圧力での FE-SEM 像

これらの条件で合成した生成物は粒径が小さいために分析が困難であり、長時間の合成を行った生成物での評価が必要である。図 3-9 において晶癖の明瞭な生成物が得られた中でマイクロ波出力 600W, 合成圧力 1.3kPa の条件で 50h の長時間合成を行った。図 3-10 に長時間合成で得られた生成物の SEM 像および X 線回折パターンを示す。SEM 像より晶癖の明瞭な生成物が認められ、X 線回折パターンでは $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ に起因するピークが認められる。これより、50h 合成により得られた晶癖の明瞭な生成物は $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ であることが考えられ、図 3-9 の晶癖の明瞭な生成物は $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ であり、繊維状生成物は非晶質窒化炭素であることが考えられる。以上より、図 3-9 から晶癖の明瞭な生成物および晶癖の明瞭な生成物の核生成密度を算出した。



(a)生成物の SEM 像



(b)生成物の X 線回折パターン

図 3-10 長時間合成で得られた生成物の SEM 像および X 線回折パターン

図 3—11 に各圧力での晶癖の明瞭な生成物および繊維状生成物の核生成密度を示す。繊維状生成物の核生成密度は $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 中の粒子数を計測し、晶癖の明瞭な生成物の核生成密度は $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 中の粒子数を計測し、算出した。晶癖の明瞭な生成物の核生成密度は各合成圧力において異なっており、マイクロ波出力 600W では合成圧力が 1.1kPa から 1.6kPa と増加するに伴い核生成密度は減少し、その後合成圧力が 1.6kPa から 2.0kPa と増加するに伴い増加していることが認められる。しかし、マイクロ波出力 500W の場合の晶癖の明瞭な生成物は 1.1kPa でのみ認められ、マイクロ波出力 600W と比較すると核生成密度は低いことが認められる。一方、繊維状生成物の核生成密度は両マイクロ波出力でいずれの合成圧力においても大きな変化は認められない。これより、晶癖の明瞭な生成物の核生成は合成圧力の変化に伴うプラズマ状態の差違に関係していることが考えられる。

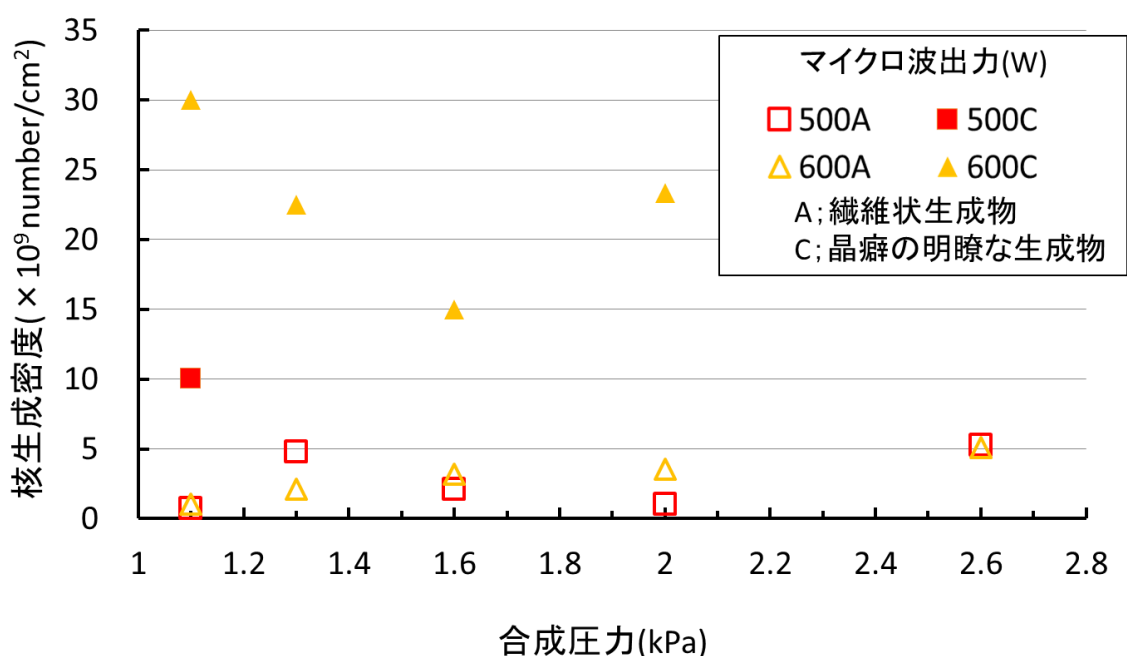


図 3—11 各圧力での晶癖の明瞭な生成物および繊維状生成物の核生成密度

図 3—12 に核生成密度と基板温度の関係を示す。晶癖の明瞭な生成物の核生成は基板温度が 740K 以上で認められ、基板温度の増加に伴い核生成密度が増加する傾向が認められる。繊維状生成物の核生成密度は基板温度との相関が認められないことから、晶癖の明瞭な生成物である結晶性窒化炭素の核形成は基板温度に依存し、結晶性窒化炭素の成長に最適なマイクロ波出力が不可欠であることが考えられる。

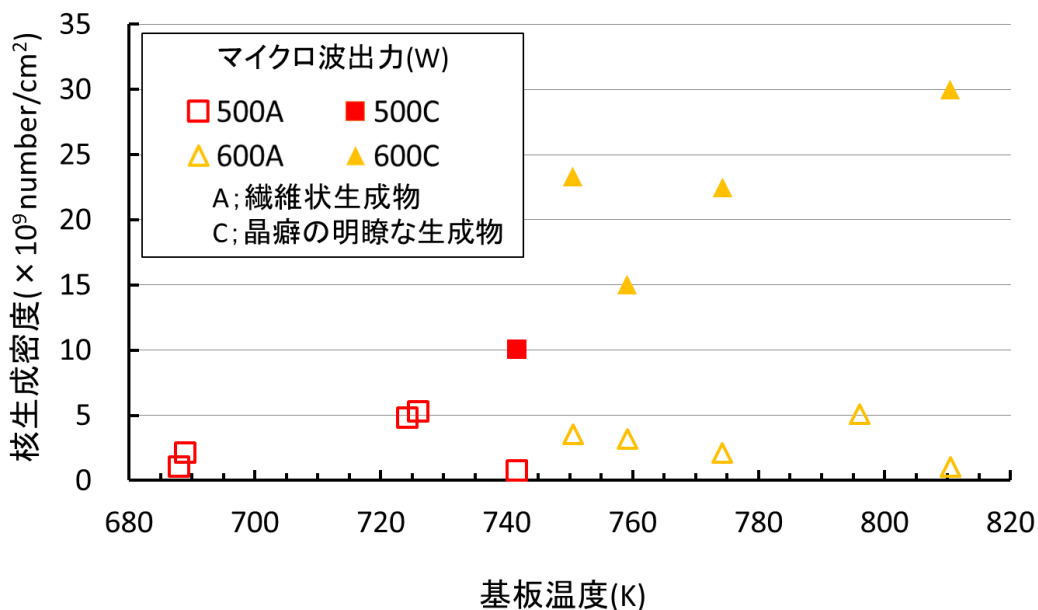


図 3—12 核生成密度と基板温度の関係

図 3—13 に圧力とガス温度(T_g), 電子温度(T_e)の関係を示す。一般にガス温度(T_g)および電子温度(T_e)は圧力が低い場合にはそれぞれの温度は異なり、圧力の上昇に伴いガス温度と電子温度は同じ温度となる。また、それぞれの温度はプラズマに投入する電力によっても変化し、出力が高くなることに従ってそれぞれの温度も上昇する。

図 3—14 に各条件におけるプラズマの模式図を示す。マイクロ波出力の影響では、高マイクロ波出力の場合にガス温度および電子温度は上昇し、ラジカルなども活性化するために基板温度は上昇する。さらに、基板表面の反応も上昇し、HCN などの活性種の形成によりアモルファスカーボンや CN_x などがエッチングされ易くなることが考えられる¹³⁾、¹⁴⁾。このことから、結晶性窒化炭素の合成にはプラズマ密度が高く且つ、高い基板温度が必要であることが考えられる。

合成圧力の影響では、合成圧力の減少に伴い、ガス温度の低下および電子温度の上昇、 CH_4 および N_2 の分解が促進する。さらにプラズマの体積が膨張することで基板とプラズマの距離が近くなり、基板へのボンバードや活性種の入射が増加し、核生成密度は増加したと考えられる。一方、合成圧力が 1.6kPa から 2.0kPa では核生成密度が増加しており、異なる傾向を示しているが、これは合成圧力 2.0kPa においてプラズマ密度が高くなったために核生成密度が増加したと考えられる。しかし、合成圧力 2.6kPa ではプラズマの体積が縮小することで基板とプラズマの距離が遠くなり、基板へのボンバードや活性種の入射が減少し、生成物が得られなかったと考えられる。加えて、3—1 の結果と同様に基板温度が高い場合に晶癖の明瞭な生成物の核生成密度は高い値を示すことから、高基板温度は結晶性窒化炭素の形成を促進することが考えられる。以上の様々な反応により低い合成圧力において、低温での窒化炭素の成長が可能となったと考えられる。

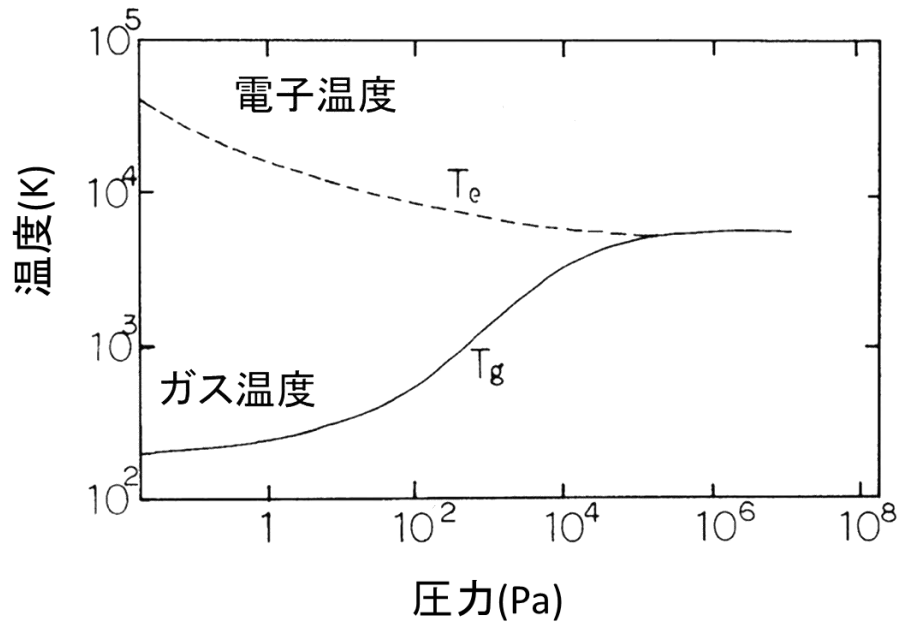


図 3—13 圧力とガス温度(T_g), 電子温度(T_e)の関係²⁵⁾

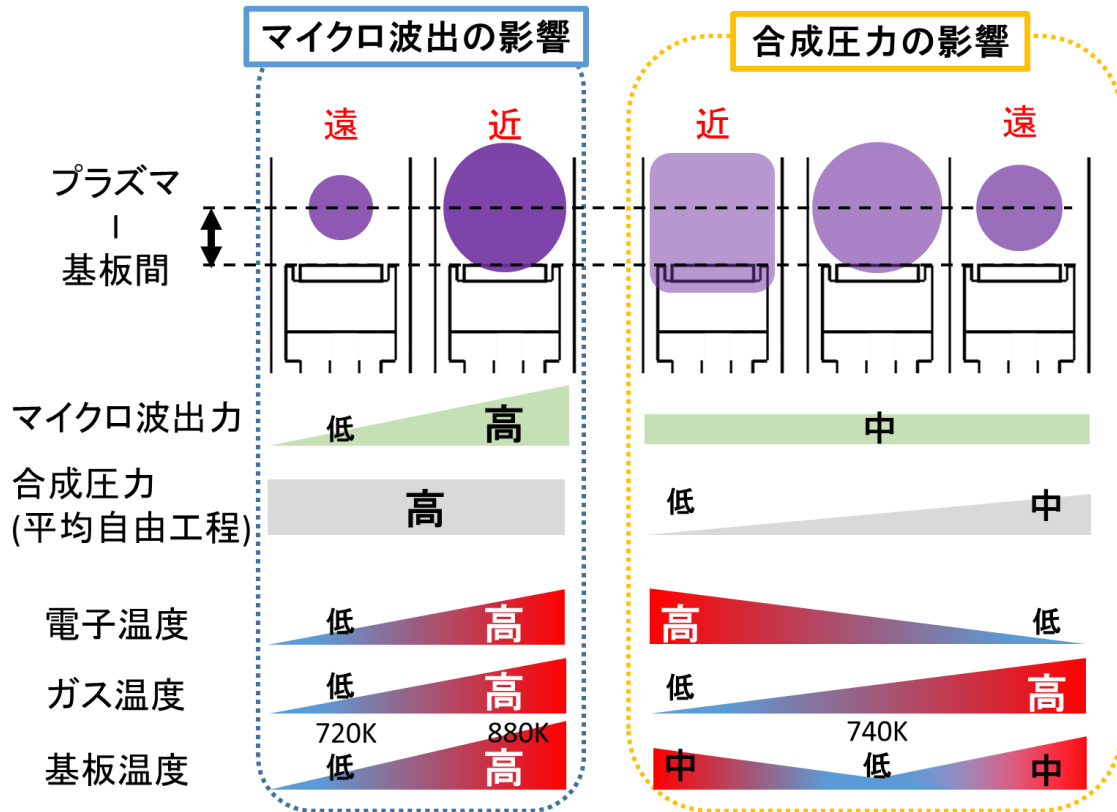


図 3—14 各条件におけるプラズマの模式図

3-4 結言

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、以下のことが明らかになった。

- (1) マイクロ波出力を変化させることで、基板温度 880K で粒径 0.5~1.5 μm の $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造の生成物を得ることができた。
- (2) 合成圧力を変化させることで、740K と低い基板温度において結晶性の窒化炭素と考えられる晶癖の明瞭な生成物を得ることが可能であった。
- (3) 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重要であり、基板温度の上昇に伴い核生成密度は上昇し、810K において核生成密度は 3×10^{10} number/cm² と最も高い値を示した。

参考文献

- 1) D. LI, Y. W. CHUNG, M. S. WONG and W. D. SPROUL; J. Appl. Phys., 74, 219(1993)
- 2) H. Sjostrom etc.: Thin Solid Films 246, 103 (1994)
- 3) Dong Li, Eric Cutiongco, Yip-Wah Chung, Ming-Show Wong and William D. Sproul.; Surf. Coat. Technol. 68/69, 611 (1994)
- 4) J. H. Kaufman, S. Metin and D. D. Saperstein: Phys. Rev. B 39, 13053 (1989)
- 5) C. Niu, Y. Z. Lu and C. M. Lieber: Science 261, 334 (1993)
- 6) K. Ogata, J. F. D. Chubaci and F. Fujimoto: J. Appl. Phys. 76, 3791 (1994)
- 7) P. Hammer, N.M. Victoria and F. Alvarez: J. Vac. Sci. Technol. A 18, 2277 (2000)
- 8) L.P. Guo, Y. Chen, E.G. Wang, L. Li and Z.X. Zhao: Chem. Phys. Lett. 268, 26 (1997)
- 9) Y.P. Zhang, Y.S. Gu, X.R. Chang, Z.Z. Ti, X. Shi, and X.F. Zhang: Materials Science , Engineering B 78, 11 (2000)
- 10) Yu-Shiang Wu and Shi-Wei Wu: journal of Alloys and Compounds 489, 275 (1997)
- 11) D.X Shi, X.F Zhang, L Yuan, Y.S Gu, Y.P Zhang, Z.J Duan, X.R Chang, Z.Z Tian and N.X Chen: Applied Surface Science 148, 50 (1999)
- 12) 小溝俊一郎, 坂本幸弘, 高谷松文, 浜村尚樹;表面技術協会第 115 回講演大会要旨集, p.306(2007)
- 13) 田中一平, 高橋芳弘, 坂本幸弘;砥粒加工学会誌, 53, 1, 39(2013)
- 14) G.-Q. Yu, S.-H. Lee, D.-G. Lee, H.-D. Na, H.-S. Park, J.-J. Lee: Surface and Coatings Technology, 154, 68 (2002)
- 15) B. Bouchet-Fabre, V. Fernandez, A. Gohier, Ph. Parent, C. Laffon, B. Angleraud, P.Y. Tessier, T.M. Minea: Diamond and Related Materials, 18, 1091 (2009)
- 16) C. Popov, M.F. Plass, L. Zambov, W. Kulisch: Diamond and Related Materials, 9, 539 (2000)
- 17) D.W. Wu, W. Fan, H.X. Guo, M.B. He, X.Q. Meng, X.J. Fan: Solid State Communications, 103, 193 (1997)
- 18) 日本表面科学会 ; ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡, p. 1(丸善株式会, 2007)
- 19) 広瀬洋一, 寺沢雄貴, 高橋勝巳, 岩崎一也, 手塚和男; 応用物理, 56, 2, 247(1987)
- 20) 千野淳, 岩田英夫, 鳥塚史郎, 薮田和哉; 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 12, 1466(1989)
- 21) 伊東威安; 色材, 64, 6, 396(1991)
- 22) T. T. T. Hien, C. Ishizaki, 石崎幸三; Journal of the Ceramic Society of Japan, 113, 10, 647(2005)
- 23) 太田理一郎, 李庚晃, 齋藤永宏, 井上泰志, 杉村博之, 高井治; 表面技術, 54, 11, 769(2003)
- 24) 小泉あゆみ, 山内京子, 佐藤美知子; Journal of Surface Analysis, 13, 3, 234(2006)
- 25) 三戸英夫, 関口敦; 真空, 31, 4, 271(1988)

第4章 窒化炭素の電界電子放出特性

第1節 電界電子放出評価

4-1-1 緒言

窒化炭素は新奇な電子放出材料の1つであり、マイクロ波プラズマCVDにより作製された結晶質の窒化炭素(C_3N_4)および反応性スパッタリングにより作製された非晶質の窒化炭素(CN_x)は優れた電子放出特性を示すことが報告されている¹⁾。

図4-1に電界電子放出のエネルギー図²⁾を示す。電界電子放出(Field Emission; FE)とは、固体表面に強い電界がかかると、電子を固体内に閉じ込めている表面のポテンシャル障壁が低くかつ薄くなり、電子がトンネル効果により真空中に放出される現象である。

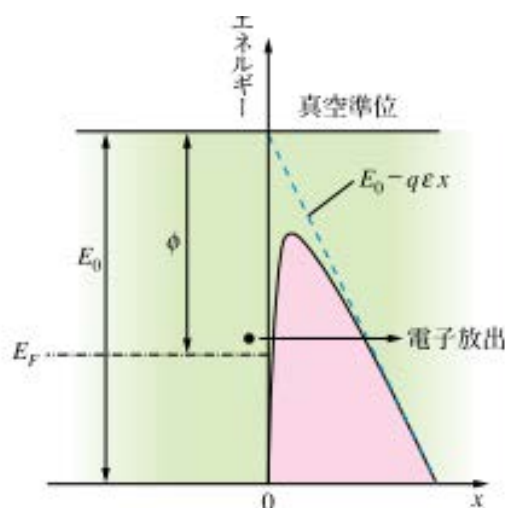


図4-1 電界電子放出を模式的に説明するためのエネルギー図²⁾

電界電子放出の基本特性は電流密度と電界強度の関係 (I-V 特性)と Fowler-Nordheim 式(F-N 式)³⁾から知ることができる。I-V 特性は強い非線形性を示すことが確認されており、I-V 特性から F-N 式を算出することができる。

F-N 式は電界電子放出現象を特徴づける基本式として多用されており、強電界を印加した金属表面から真空中への電界電子放出を記述した Fowler-Nordheim 理論は、次の4つの仮定に基づいている。

- ①金属の温度は0Kである。
- ②金属内部では自由電子近似が成り立つ。
- ③金属表面は滑らかな平面である。
- ④真空側の表面近傍のポテンシャル障壁は、鏡像カポテンシャルと印加電界Eによるポテンシャルとの和で表される。

式(4-1)に F-N 式を示す。

$$j = \frac{e^3 E^2}{8\pi\phi t^2(y)} \exp\left(\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3he} \frac{\phi^{3/2}}{E}\right)v(y)\right) \quad (4-1)$$

E : 電界強度、 ϕ : 仕事関数、 e : 素電荷、 h : プランク定数

測定電圧 : V と電流 : I としてエミッション面積 : A と電界倍数係数(電界集中係数) : β を仮定すると $I=Aj$ 、 $E=\beta V$ であることから式(4-2)、(4-3)、(4-4)が得られる。

$$I = aV^2 \exp\left(\frac{-b}{V}\right) \quad (4-2)$$

$$a = \frac{1.4 \times 10^{-6} A\beta^2}{\phi} \exp\left(\frac{9.8}{\phi^{1/2}}\right) \quad (4-3)$$

$$b = \frac{-6.5 \times 10^9 \phi^{1/2}}{\beta} \quad (4-4)$$

式 2 を変形すると式(4-5)となる。

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\frac{b}{V} + \ln a \quad (4-5)$$

これより、測定データを $\ln(I/V^2)-I/V$ に代入して F-N プロットを作成すると負の傾きを有する直線になる。式(4-5)の傾きから仕事関数に関する情報が得られ、切片からエミッション面積に関する情報が得られる。エミッション面積 A 、仕事関数 ϕ 、電界倍増係数 β はエミッタの特性を決定づけるパラメータであるが、F-N プロットから求められる傾き $-b$ と切片 $\ln a$ の値からだけでは式(4-3)、(4-4)を解き、上述のパラメータを求めることができない。他の評価方法を用いてエミッション面積、仕事関数、電界倍増係数のうち 1 つを測定できれば残りのパラメータも求めることが可能であるが、実際のエミッション面積や電界倍増係数を実験で求めることは困難である。

F-N プロットの切片および傾きを縦軸、横軸にとり 2 次元図表として表す S-K(切片-傾き)チャートを用いることで仕事関数と形状の変化の関係を説明することが可能である⁴⁾。

式(4-6)に S-K チャートの式を示す。

$$I = \frac{\alpha_n}{k^2 r^2} \exp\left(\frac{r-r_0}{r_n}\right) \frac{aV^2}{\phi} \eta \exp\left(-\frac{b\phi^{3/2}kr}{V}\right) \quad (4-6)$$

先端の曲率半径 : r 、エミッタとアノードの電極から定まる定数 : k

式(4-6)を用いて切片および傾きを得ることができる。式(4-7)、(4-8)に切片： N_c および傾き： M_c を表す。

$$N_c = \frac{1}{\ln 10} \frac{r}{r_n} + \log_{10} \left(\frac{\alpha_n a}{e \phi k^2 r_n^2} \right) + \frac{Q}{b \phi^{3/2} k r_n} \quad (4-7)$$

$$M_c = -\frac{b \phi^{3/2} k r}{\ln 10} \quad (4-8)$$

式(4-6)から S-K チャートを用いれば、エミッタの先端形状の変化や仕事関数の変化を読み取ることが可能である。

以上のように電界電子放出は理論的研究が行われている。また、電子放出により実用上十分な電流密度を得るには、 10^9V/m (1V/nm) オーダーの強い電界が必要である⁵⁾。電界電子放出材料はフィールドエミッションディスプレイ(FED)、真空ナノパワースイッチングデバイス、宇宙デバイス、宇宙での電子推進分野などへの応用が検討されている^{6) 7)}。

現在、電子放出材料としてダイヤモンド、DLC(Diamond-Like Carbon)、カーボンナノチューブ(CNT ; Carbon Nano Tube)などが挙げられるが、その中でも CNT はアスペクト比が大きく、先端が鋭く尖っているために電界が集中し電子放出が起きやすいことから電子放出材料として優れていると報告されている^{8) 9)}。近年では、CNT/金¹⁰⁾やダイヤモンド/金¹⁴⁾などの電子放出に複合化材料を用いることによる FE 特性の向上に関する研究が検討されている。加えて、電子放出材料と基板界面の密着力および接触抵抗の向上を目的に Ti や Pt の中間層とした構造で CNT/Ti/Si¹²⁾や a-C/Pt/Si¹³⁾とすることも FE 特性の向上が行われている。

また、窒化炭素は窒素および炭素で構成されていることから炭素単体の材料と比較して耐酸化性や耐熱性が高いことが考えられ、高い耐久性を有していることが考えられる。さらにマイクロ波プラズマ CVD による結晶質の窒化炭素合成において、高い基板温度で行うために窒化炭素への基板である Si の拡散が認められており、基板の電気抵抗や伝導型が窒化炭素の FE 特性に影響を及ぼすことが考えられる。加えて、電気抵抗の低い基板を用いることで接触抵抗の低下や電子の注入が容易になり、FE 特性の向上も考えられる。

そこで本節では、抵抗値の異なる Si 基板を用いて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。

4-1-2 実験装置および実験方法

4-1-2-1 実験装置および実験方法

窒化炭素の合成には第2章1節と同様のマイクロ波プラズマCVD装置を用いた。表4-1に窒化炭素の合成条件を示す。基板にはダイヤモンドパウダー(粒径; 4-8 μm)によるスクラッチ処理した後、アセトン(特級/関東化学)中で超音波洗浄したSiウエハー(100)を用いた。また、Si基板の基板面積は100mm²($\square 10$)であり、p型0.01 Ω 、15~30 Ω 、n型0.01、20~60 Ω 、Non-Dope 1500 Ω と異なる抵抗を有する5種類の基板を用いた。これらは同様の前処理を施した。それらを反応ガスにCH₄-N₂系反応ガスを用い、CH₄流量を4SCCM、N₂流量を200SCCM、合成圧力を6.0kPa、マイクロ波出力を150W、合成時間を5hと固定して合成を行った。なお以降の結果の図中において、使用した5種類の基板をp型0.01 Ω はp型-low、p型15~30 Ω はp型-mid.、n型0.01 Ω をn型-low、n型20~60 Ω をn型-mid.、Non-Dope 1500 Ω をND-highと表記した。

生成物の評価は、走査型電子顕微鏡による表面形状観察、X線回折装置による同定、ラマン分光分析装置による質的評価、オージェ分光分析による元素分析およびX線光電子分光分析装置による化学結合状態分析を行った。また、電界電子放出特性の評価は電界電子放出測定装置を用いて行った。

表4-1 窒化炭素の合成条件

基板	Si
基板種類	p型0.01 Ω p型15~30 Ω n型0.01 Ω n型20~60 Ω Non-Dope 1500 Ω
CH ₄ 流量 (SCCM)	4.0
N ₂ 流量 (SCCM)	200
合成圧力 (kPa)	6.0
マイクロ波出力 (W)	150
合成時間 (h)	5

4-1-2-2 評価方法

4-1-2-2-1 走査型電子顕微鏡による表面形状観察

走査型電子顕微鏡(SM-300/株式会社TOPCON)を用いて、合成した生成物の表面形状観察を行った。

4-1-2-2-2 X線回折装置による同定

X線回折装置(SmartLab/Rigaku)を用いて、合成した生成物の同定を行った。

測定条件は陰極に銅陰極を用いてCuK α 線(λ : 1.54059 Å)を使用し、管電圧: 45kV、管電流: 200mAとし、平行法により試料へのX線の入射角は1°、長手制限スリット: 5.0mm、入射スリット: 0.050mm、受光スリット1および2: OPEN、スキャン速度: 4°/min、ステップ幅: 0.014°の条件で回折角度(2 θ): 10~80°の範囲で測定した。

4-1-2-2-3 ラマン分光法による質的評価

ラマン分光分析装置(LabRam/Dilor Jobin Yvon)を用いて、合成した生成物の質的評価を行った。

測定条件は光源には Ar⁺レーザー(514.5nm)を使用し、レーザー出力: 10mW、グレーティング: 1800line/mm、スリット: 100 μ m、ホール径: 1mm、露光時間: 10s、積算回数: 3回、スポット径: 1 μ m で測定した。また、ピークの同定は論文の値を参照した^{14), 15)}。

4-1-2-2-4 オージェ分光分析による元素分析

オージェ分光分析装置(JAMP-7100/日本電子株式会社)を用いて、合成した生成物の元素分析を行った。

測定条件は加速電圧を5kV、プローブ電流を10⁻⁷A、積算回数を5回、ロックインアンプの時定数を100ms、ロックインアンプ感度を1mV、モジュレーション電圧を5eVとして測定した。また、各ピークの同定はHandbook of Auger Electron Spectroscopy (JEOL, 1982)を参照した。

4-1-2-2-5 X線光電子分光分析装置による化学結合状態分析

X線光電子分光分析装置(Axis Ultra DLD/ Kratos Analytical)を用いて、合成した生成物の化学結合状態分析を行った。

測定条件は、X線源にはAl単色化X線を使用し、X線の加速電圧：15kV、ビーム電流：10mAとし、ワイドスペクトルではアナライザー通過エネルギー：80eV、ステップ幅：1eV、ポイント数：1205点、測定時間：60s、積算：1回となっている。ナロースペクトルではアナライザー通過エネルギー：20eV、ステップ幅：0.1eV、測定時間：60s、積算：5回で測定した。ナロースペクトルのチャージアップ補正はSi2pスペクトルのSiの99.75eVによって行った。また、各ピークの同定はhandbook of X-ray photoelectron Spectroscopy (JEOL, 1991)および論文の値を参照した¹⁶⁾⁻¹⁹⁾。

4-1-2-2-6 電界電子放出測定装置による電界電子放出特性評価

図4-2に電界電子放出測定装置の概略図および図4-3に電界電子放出測定装置の外観図を示す。電界電子放出測定装置は真空チャンバー、スクロールポンプ、ターボ分子ポンプ、DC電源(HV 1.0-5/株式会社高砂製作所)、電流計から構成されている。スクロールポンプおよびターボ分子ポンプで 10^{-4} Pa程度まで排気することで、残留気体による放電現象をなくすることができる。

電界電子放出測定はチャンバー内圧力を 10^{-4} Paまで排気し、陽極(スパッタリング装置(E-1030/日立ハイテクノロジーズ)によりAuを約20nm成膜したスライドガラス)と陰極(測定試料)と相対するように配置し、極間距離一定にするためにスペーサーとして厚さ $50\mu\text{m} \times 1\text{mm}$ 以下の薄板ガラス(日本電気硝子株式会社)2枚を両端に置き極間距離を $50\mu\text{m}$ に固定した。その後極間に電圧を0Vから1000Vまで50V間隔で印加したときの放出電流を測定し、基板全面から電子放出をしていると仮定し、基板面積で除することで電流密度とした。

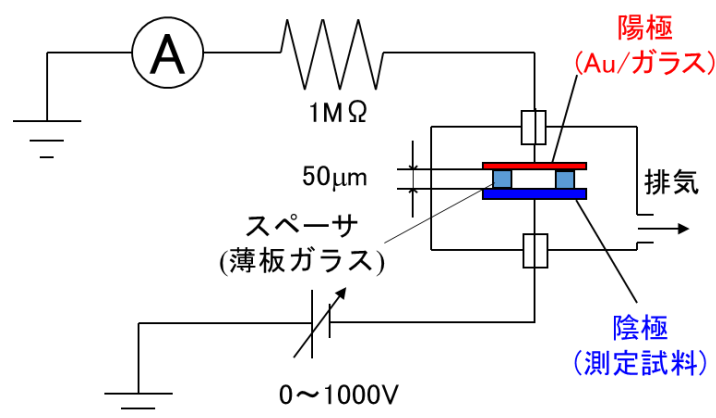


図4-2 電界電子放出測定装置の概略図



図4-3 電界電子放出測定装置の外観図

FE特性の解析にはI-V特性およびI-V特性をF-N式に基づいてプロットしたF-Nプロット、F-Nプロットから算出したS-Kチャートによって行った。電界電子放出による電子放出の場合にI-V特性は二次曲線的になり、F-Nプロットは負の傾きを持つ直線になり、これらによって電界電子放出の判定をした。また、電子放出が開始した電界強度をしきい値電界とした。図4-4にS-Kチャートの例を示す。S-Kチャートは電界電子放出材料の仕事関数および先端極率半径の傾向を読み取ることができ、右上：仕事関数・小、左下：仕事関数・大、左上：先端極率半径・小、右下：先端極率半径・大という傾向となると報告されている⁴⁾。

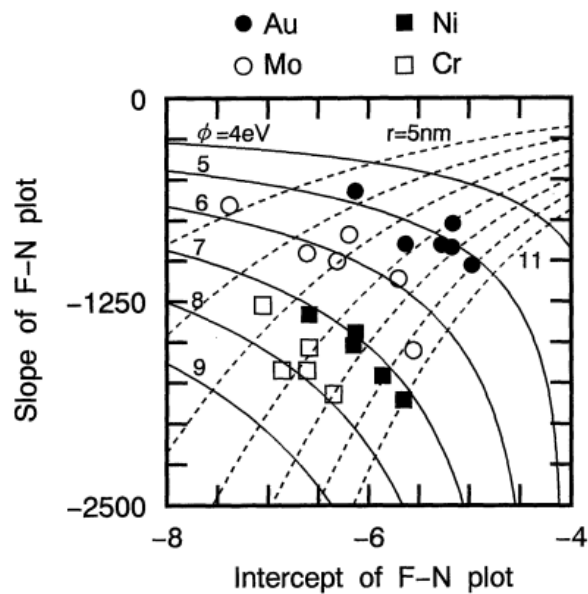


図4-4 S-Kチャートの例⁴⁾

4-1-3 結果および考察

4-1-3-1 窒化炭素の合成

図 4-5 に各 Si 基板上に合成した生成物の表面 SEM 像および図 4-6 に各 Si 基板上に合成した生成物の粒径および核生成密度を示す。いずれの試料においても六方晶の形状をした生成物が認められる。p 型 0.01Ω(p 型-low)の基板(a)において粒径 1.4μm, 核生成密度は 3.9×10^9 個/cm² であり、p 型 15~30Ω(p 型-mid.)の基板(b)において粒径 1.5μm, 核生成密度は 4.0×10^9 個/cm² であり、n 型 0.01Ω(n 型-low)の基板(c)において粒径 1.3μm, 核生成密度は 4.0×10^9 個/cm² であり、n 型 20~60Ω(n 型-mid.)の基板(d)において粒径 1.4μm, 核生成密度は 3.4×10^9 個/cm² であり、Non-Dope 1500Ω(ND-high)の基板(e)において粒径 1.6μm, 核生成密度は 4.0×10^9 個/cm² であった。これより、各 Si 基板上に合成した生成物の表面モルフォロジーはいずれの Si 基板でも同様の六方晶の形状の生成物で、さらにその粒径および核生成密度はほとんど変わらなかった。

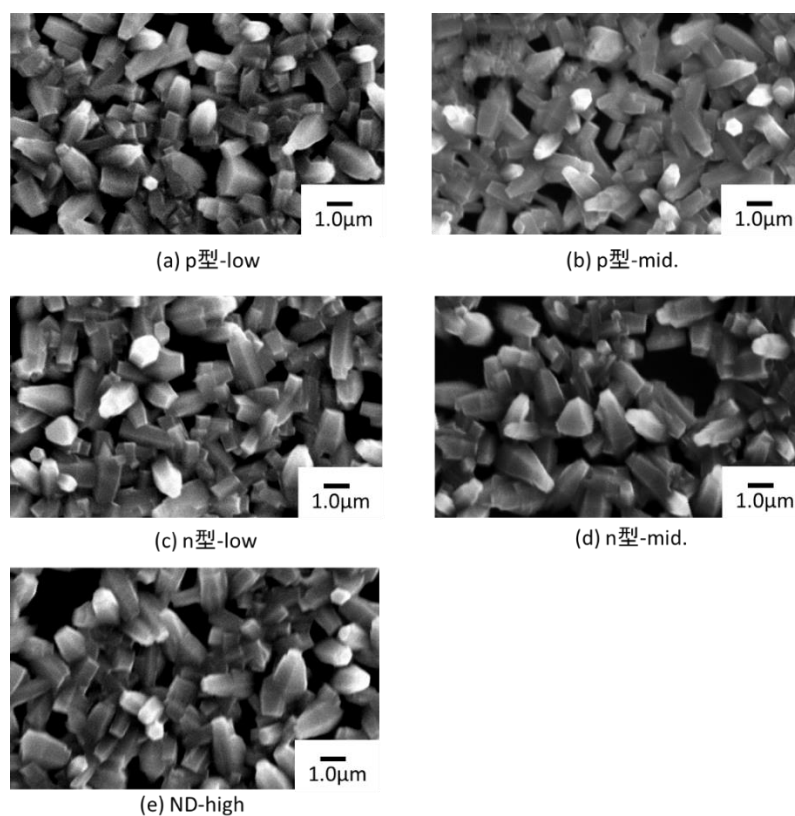


図 4-5 生成物の表面 SEM 像

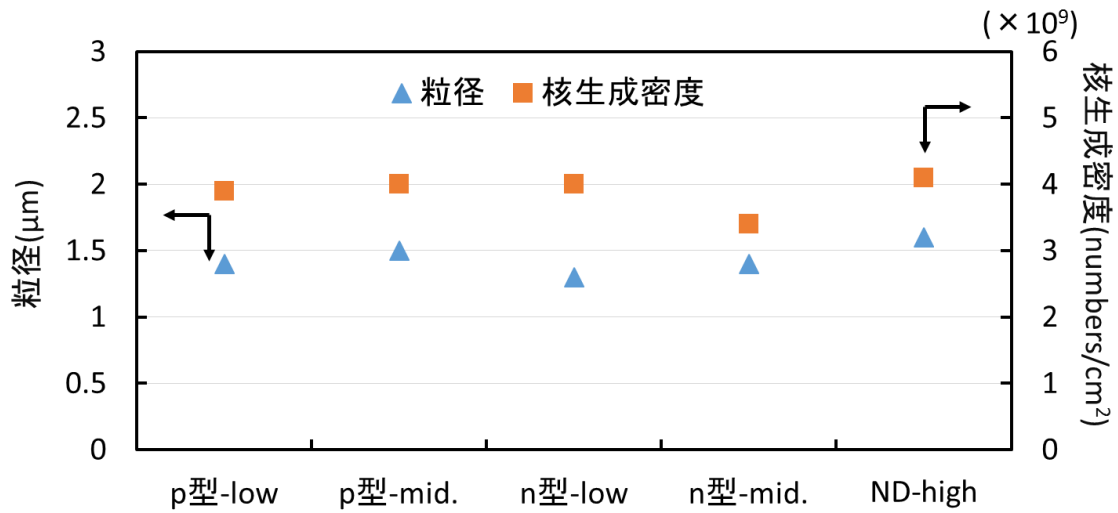


図 4-6 生成物の粒径および核生成密度

図 4-7 に各 Si 基板上に合成した生成物の X 線回折パターンを示す。いずれの試料においても、回折ピークは ICSD カードおよび文献^{20), 21), 22)}より β - Si_3N_4 および β - C_3N_4 が同定された。 β - Si_3N_4 は基板が窒化されたことで形成されていると考えられる。また、各試料の回折ピーク位置も同様であり、各基板において同様の結晶構造の生成物が得られていることが考えられる。

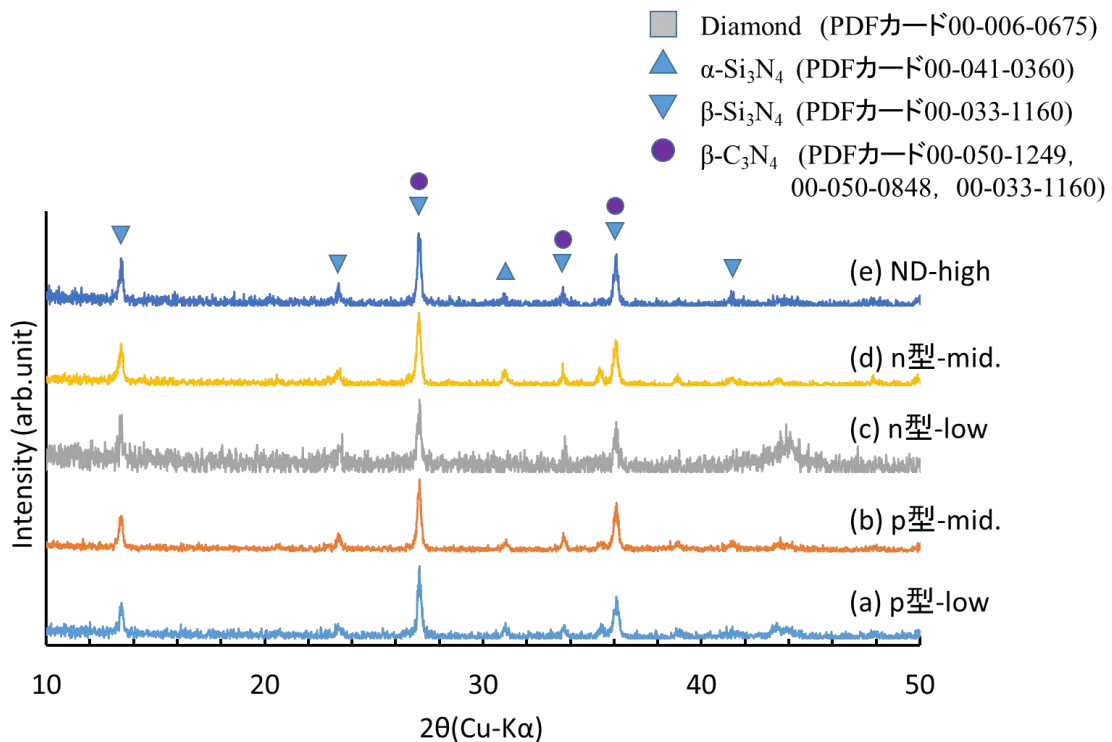


図 4-7 生成物の X 線回折パターン

図4-8に各Si基板上に合成した生成物のラマンスペクトルを示す。いずれの試料においても 520 cm^{-1} および 960 cm^{-1} 付近の2つのピークのみで基板であるSiに起因するピークのみが認められる。さらに、ダイヤモンド(1333 cm^{-1})やグラファイト(1580 cm^{-1})、DLC およびアモルファスカーボン(1350 cm^{-1} および 1550 cm^{-1})といった炭素系材料で構成されておらず、非晶質窒化炭素のDLC およびアモルファスカーボンと同様なピークも認められないことから生成物は結晶性の生成物であることも考えられる。

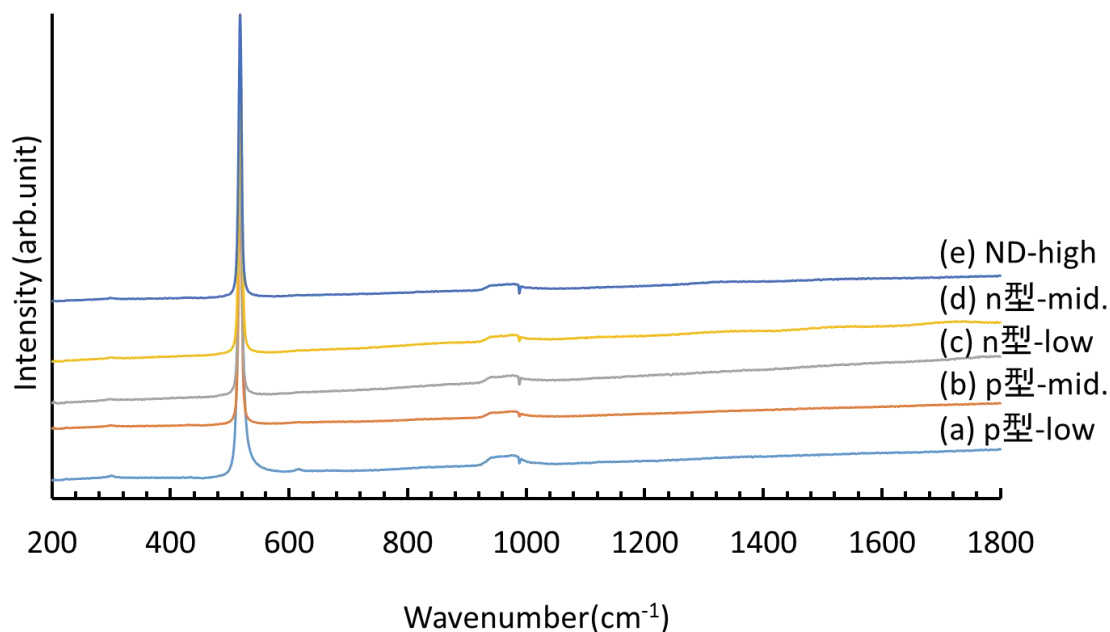


図4-8 生成物のラマンスペクトル

図4-9に各Si基板上に合成した生成物のAESスペクトルを示す。いずれの試料においてもC, N, Si, Oに起因するピークが認められる。ここでSiのピークは、Si基板が全面被覆されていないために基板のSiの検出および反応温度が高温であり、表面へのSiの拡散も考えられる。Oのピークは大気中に試料を取り出した際の酸素の吸着によるものと考えられる。

図4-10にAESスペクトルより算出した各Si基板上に合成した生成物の表面元素含有率を示す。いずれの試料においてもCの含有率は13~16%程度、Nの含有率は41~43%程度、Siの含有率は37~41%であった。Siは生成物が全面被覆されていないため、基板であるSiの検出または高い基板温度であるために拡散したSiが検出されたと考えられる。

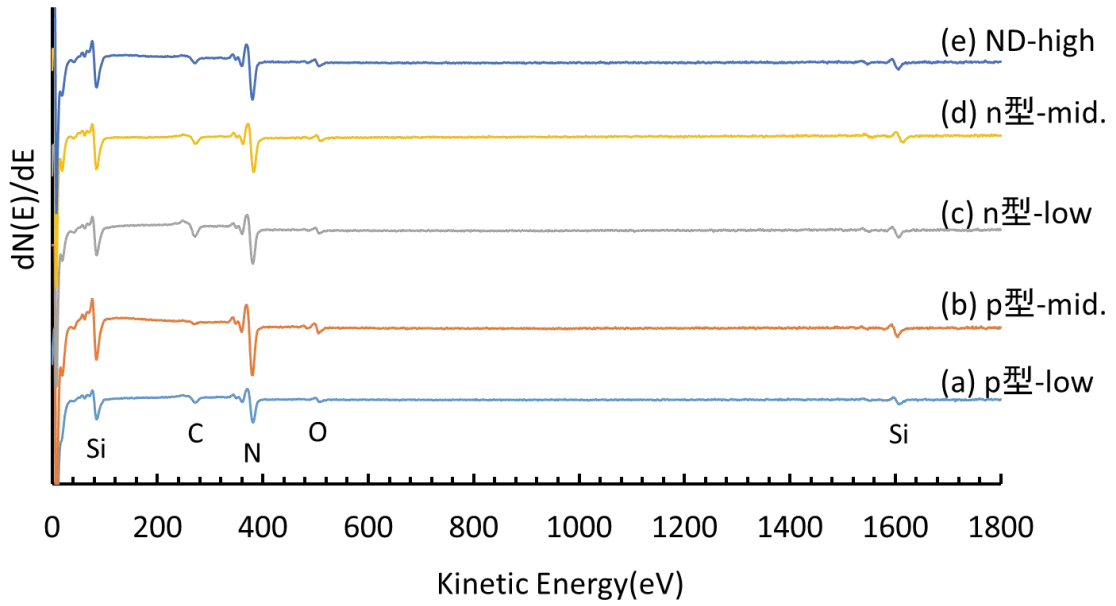


図 4-9 生成物の AES スペクトル

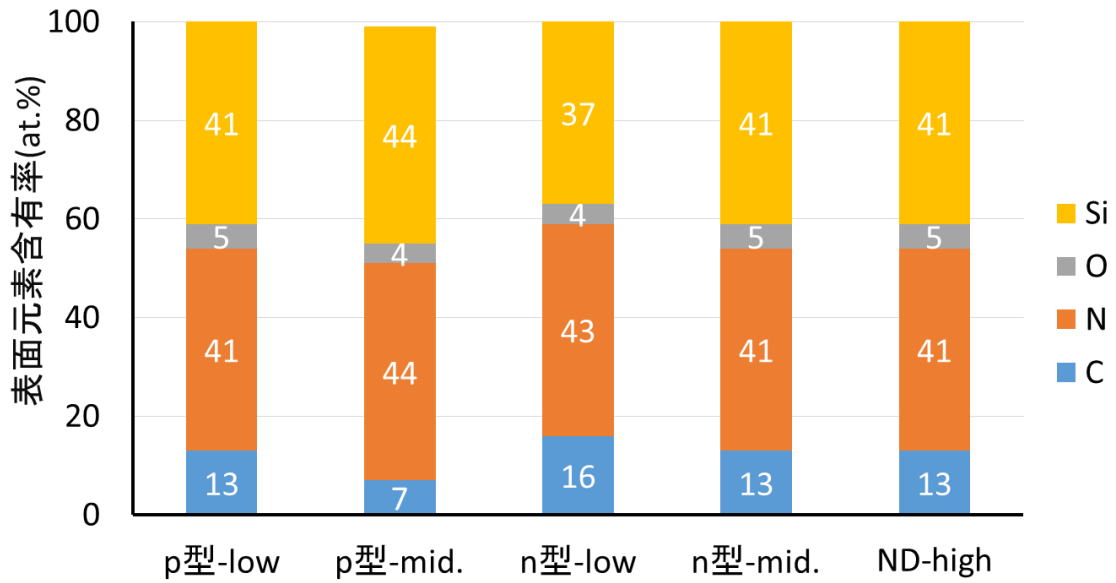


図 4-10 生成物の表面元素含有率

図 4-11 に各 Si 基板上に合成した生成物の XPS スペクトルを示す。C1s スペクトル(i)より、いずれの試料においても sp^2 C-C 結合および C-N 結合に起因するピークが認められる。N1s スペクトル(ii)より、いずれの試料においても Si_3N_4 および C-N 結合に起因するピークが認められる。

以上の結果から、いずれの試料も同様の結合状態で構成されており、いずれの基板上に合成した生成物は同様の窒化炭素であると考えられる。

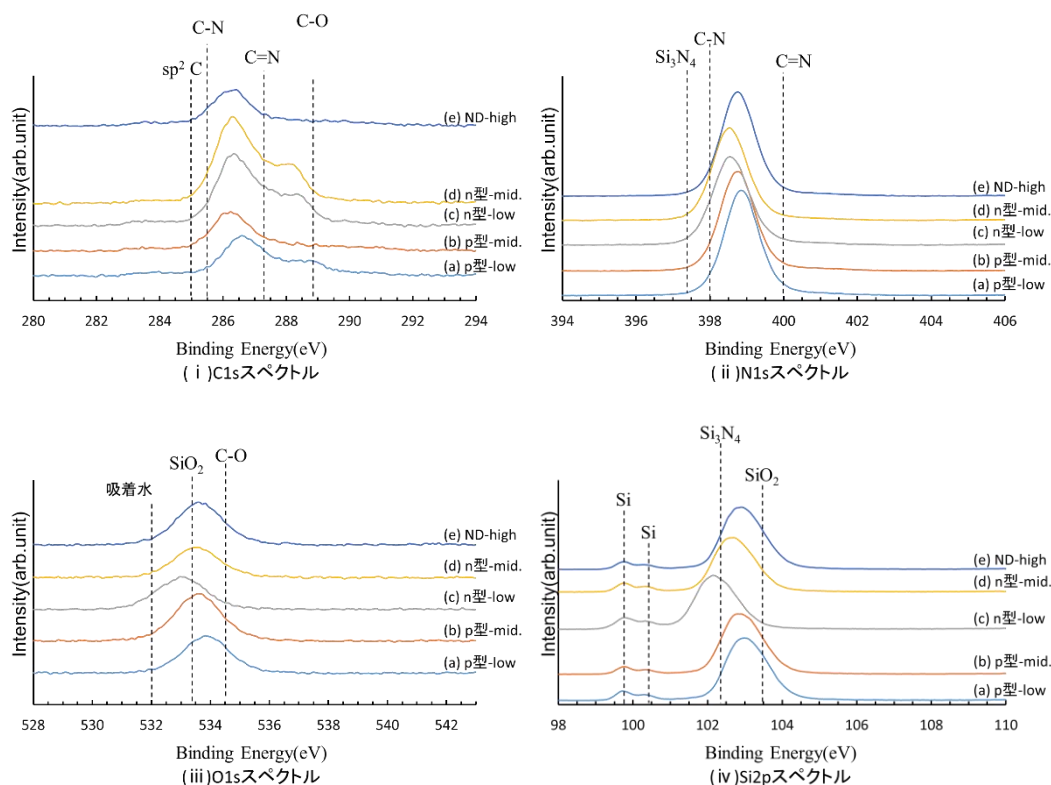


図 4-11 生成物の XPS スペクトル

4-1-3-2 窒化炭素の電界電子放出

図4-12に各Si基板上に合成した生成物のI-V測定結果および図4-13に各Si基板上に合成した生成物のF-Nプロットを示す。各Si基板上に合成した生成物の電界電子放出特性は、各測定試料ともに電界強度に対し電流密度が2次曲線的な上昇が認められる。また、I-V測定結果より算出したF-Nプロットが直線であることから各試料において電界電子放出が起きていることが考えられる。

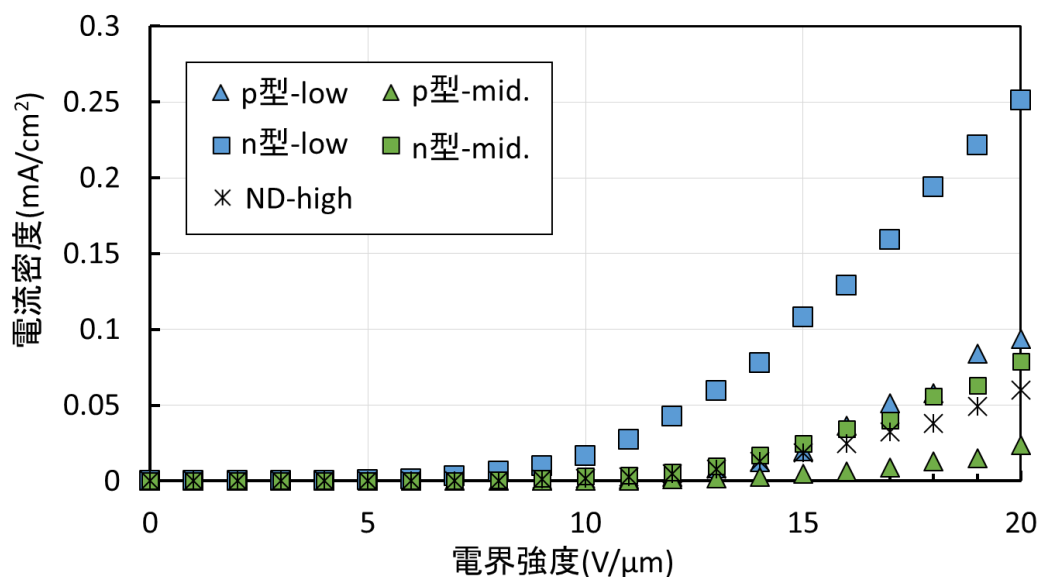


図4-12 各Si基板上に合成した生成物のI-V測定結果

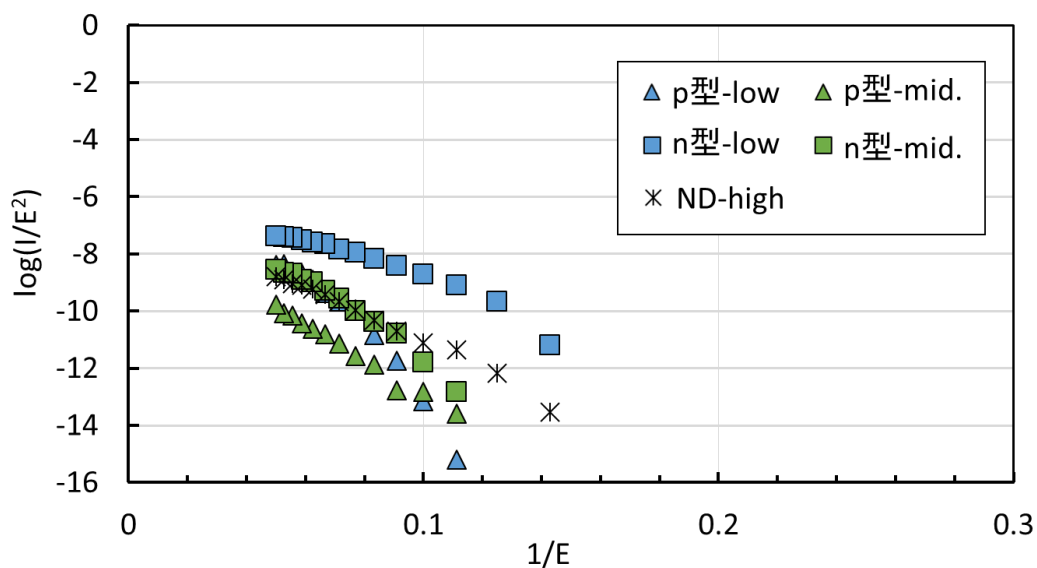


図4-13 各Si基板上に合成した生成物のF-Nプロット

図 4-14 に各試料の最大電流密度およびしきい値電界の関係を示す。各試料の最大電流密度およびしきい値電界は、p 型 0.01Ω の基板では最大電流密度 0.094mA/cm²、しきい値電界 9V/μm であり、p 型 20~60Ω の基板では最大電流密度 0.024mA/cm²、しきい値電界 4V/μm であり、n 型 0.01Ω の基板では最大電流密度 0.250mA/cm²、しきい値電界 4V/μm であり、n 型 20~60Ω の基板では最大電流密度 0.079mA/cm²、しきい値電界 7V/μm であり、Non-Dope 1500Ω の基板では最大電流密度 0.059mA/cm²、しきい値電界 7V/μm である。

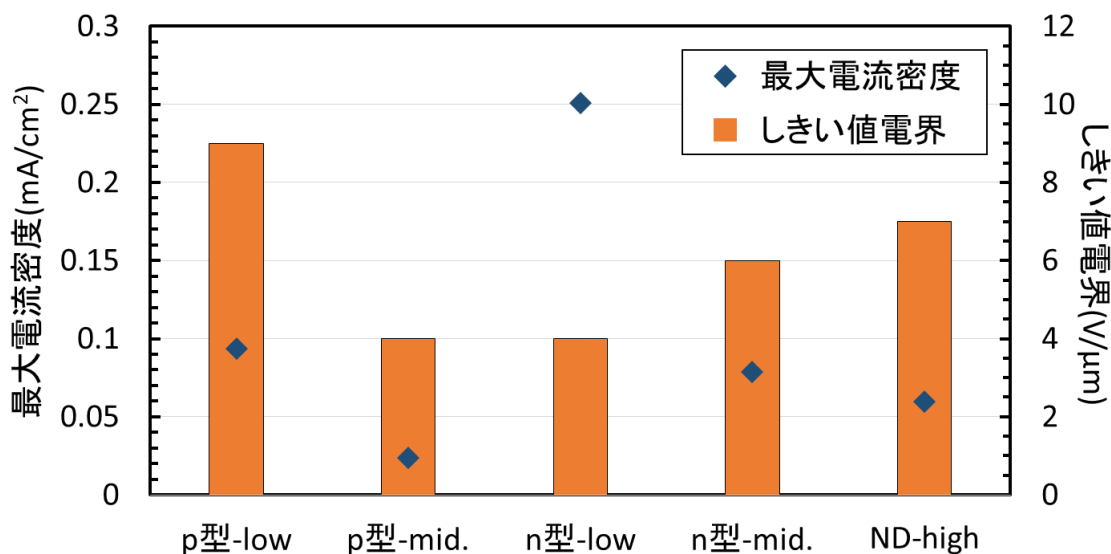


図 4-14 各試料の最大電流密度およびしきい値電界の関係

図 4-15 に各試料の S-K チャートを示す。いずれの試料も同程度の F-N プロットの傾きと切片であることが認められる。しかし、p 型 0.01Ω の基板はわずかに右下に位置している。

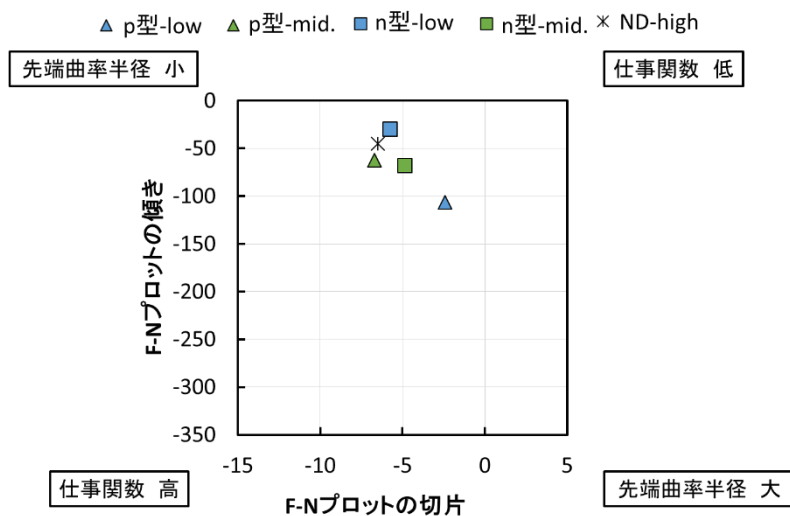


図 4-15 各試料の S-K チャート

以上の結果より、n型 0.01Ω の基板上に合成した生成物の最大電流密度が最も高く、しきい値電界が最も低いことが認められる。このことから n 型 0.01Ω の基板上に合成した生成物が最も電界電子放出特性が優れていることが認められる。

図 4-16 に各基板の電界電子放出の模式図を示す。n 型 Si では自由電子が導入されていることにより窒化炭素への電子注入の増加および抵抗の低い部分への電子の集中が起きることによって最大電流密度が高くなったことが考えられる。また、しきい値電界は電子輸送および表面形状の影響によって変化し²³⁾、基板の抵抗が低く多数の電子キャリアに加えて、粒径および核生成密度のバランスによって低いしきい値となったことが考えられる。一方、p 型 Si においてはキャリアが正孔であることから、電界によって膜および窒化炭素内部で空乏層が生じ、電子の注入が阻害されたことでしきい値電界が増加したことが考えられる。加えて電流密度は空乏層が生じたことで、基板が低抵抗であるにもかかわらず低い値を示し、p 型 0.01Ω では S-K チャートで先端曲率半径が大きくなる傾向を示したと考えられる。

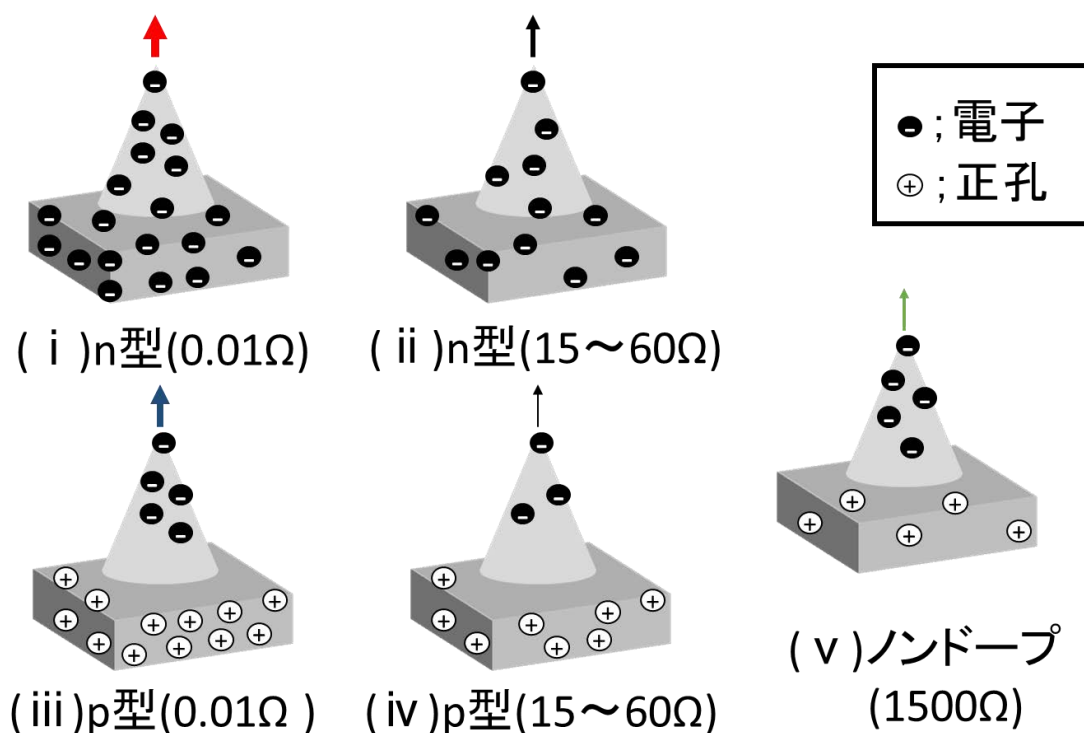


図 4-16 各基板の電界電子放出の模式図

4-1-4 結言

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、以下のことが明らかになった。

- (1) 異なる抵抗の Si 基板上に合成した窒化炭素はいずれも同様の表面状態および結晶構造、元素比、結合状態の β -C₃N₄ であることが認められた。
- (2) n 型 0.01 Ω の Si 基板上に合成した窒化炭素は最も優れた電界電子放出特性を示し、最大電流密度は 250 μ A/cm² であり、しきい値電界は 4V/ μ m であった。
- (3) 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が明らかになった。

第2節 電子源としての応用

4-2-1 緒言

CNT およびダイヤモンドなどの電子放出材料は電界電子放出ディスプレイや真空ナノパワースイッチング、真空ナノエレクトロニクスといった微小電子源の冷陰極として研究が行われている。その中でもCNTは化学的に安定かつ高輝度なフィールドエミッション(FE)が可能であり、精力的な研究が行われている^{8), 9)}。しかし、CNTのFEは一般的に $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Paの圧力下で行われているが、寿命が短く安定性の悪さといった問題を有する²⁴⁾。これは装置内の残留ガスである水蒸気のイオン衝撃によりCNTが侵食されることが原因であり、CNTの酸化はFE特性の劣化に大きな影響を及ぼすことが報告されている²⁵⁾。

一方、BN、CNおよびGaNなどの窒化物は物理的、化学的に安定であり、FE特性も優れていることが報告されている²⁶⁾。また、BNナノチューブは600°Cの大気中加熱においてもFE特性を維持することから、耐酸化性が優れている²⁷⁾。これより、窒化物電子源は電子放出に伴う残留ガスの影響が少ないことが考えられる。

第4章第1節で示したように窒化炭素は優れた電界電子放出特性を示し、その測定圧力は 10^{-4} Paと上述のCNTと比較し高い圧力であり、耐久性も高く実用的な観点から電子放出材料として有望であることが考えられる。更に高圧力での電界電子放出が可能であれば応用範囲の拡大が考えられる。また、窒化炭素の極表面に仕事関数の低い金を付与することによりFE特性の向上が考えられ、発光デバイスとしての応用も考えられる。

本節では、マイクロ波プラズマCVDにより合成した窒化炭素の電子源への応用として、以下の三点について検討した。

1. 異なる測定圧力下における耐久性評価
2. Au化による電子放出特性の高性能化
3. 発光素子用電子源としての有用性評価

4-2-2 実験装置および実験方法

4-2-2-1 実験装置および実験方法

窒化炭素の合成には第2章1節と同様のマイクロ波プラズマCVD装置を用いた。表4-2に窒化炭素の合成条件を示す。基板にはダイヤモンドパウダー(粒径；4-8 μm)によるスクラッチ処理した後、アセトン(特級/関東化学)中で超音波洗浄したSiウエハー(100)を用いた。また、Si基板は基板面積100mm²(ϕ 10)とし、p型15~30 Ω 、n型0.01, 20~60 Ω と異なる抵抗値の基板を用いた。合成条件として、反応ガスにCH₄-N₂系反応ガスを用いてCH₄流量を4SCCM、N₂流量を200SCCM、合成圧力を6.3kPa、マイクロ波出力を150W、合成時間を5hに固定して実験を行った。

各種電界電子放出特性の評価は電界電子放出測定装置を用いて行った。異なる測定圧力下における耐久性評価ではn型0.01の基板上に合成した窒化炭素を用いた。

Au化による電子放出特性の高性能化では、ターゲットをAuとし、スパッタリング装置(E-1030/日立ハイテクノロジーズ)を用いて膜厚が約1nmとなるようにAuを成膜し、p型15~30 Ω 、n型0.01, 20~60 Ω の基板上に合成した窒化炭素表面のAu化を行った。また、比較としてn型0.01の基板上に合成した窒化炭素表面に膜厚が約20nmとなるようにAu化した試料およびn型0.01のSi上にAuを約1nm成膜した試料も作製した。加えて、Au化の有無による電子放出点の観察はp型15~30 Ω 、n型20~60 Ω の基板上に合成した窒化炭素を用いた。

発光素子用電子源としての有用性評価ではAuを約1nm成膜したn型20~60 Ω の基板上に合成した窒化炭素を用いた。

表4-2 窒化炭素の合成条件

基板	Si
基板種類	p型15~30 Ω n型0.01 Ω n型20~60 Ω
CH ₄ 流量 (SCCM)	4.0
N ₂ 流量 (SCCM)	200
合成圧力 (kPa)	6.0
マイクロ波出力 (W)	150
合成時間 (h)	5

4-2-2-2 評価方法

4-2-2-2-1 異なる測定圧力下における耐久性評価

電界電子放出の測定は第4章1節と同じ装置を用いた。表4-3に測定条件を示す。電界電子放出特性評価には電界電子放出測定装置を用い、陽極(スパッタリング装置(E-1030/日立ハイテクノロジーズ)によりAuを約20nm成膜したスライドガラス)と陰極(n型0.01の基板に合成した窒化炭素)を薄板ガラス(日本電気硝子株式会社)により50 μ mの極間距離を取り固定した。チャンバー内圧力を10⁻⁴Paまで排気し、極間に電圧を1000V印加し、測定圧力10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴Paで6時間、放出電流を測定した。また、測定圧力の調整には大気を導入した。加えて、SEMによる試験前・後の試料表面観察を行った。

表 4-3 測定条件

測定圧力 (Pa)	10 ⁻² , 10 ⁻³ , 10 ⁻⁴
電圧 (V)	1000
陽極	Au/ガラス
陰極	n 型 0.01 Ω

4-2-2-2-2 Au化による電子放出特性の高性能化

電界電子放出の測定は第4章1節と同様の装置を用いた。表4-4に測定条件を示す。陽極にはAuを約20nm成膜したスライドガラスおよび導電性ガラス(FTO ; Fluorine-doped tin oxide)に蛍光体をスキージ法により成膜した蛍光スクリーン電極とした。蛍光体は緑(#1260/株式会社ニラコ)を用いた。蛍光体およびITO ナノペースト(E-140718-1/奥野製薬株式会社)を1:1の割合で混合し、混濁液をFTO上に塗布し、メンディングテープをガイドとしてスキージし、電気炉によって500 $^{\circ}$ Cで30min焼成し、膜厚が80 μ mの蛍光スクリーン電極を作製した。陰極には上記のAu化を行った窒化炭素およびSi基板を用い、薄板ガラス(日本電気硝子株式会社)により50 μ mの極間距離を取り固定した。チャンバー内圧力を10⁻⁴Paまで排気し、極間に電圧を0~1000V印加し、放出電流を測定し電流密度を算出した。FE特性の解析にはI-V特性、F-NプロットおよびS-Kチャートによって行った。また、陽極を蛍光スクリーン電極とし、電子放出の観察も行った。

表 4-4 測定条件

測定圧力 (Pa)	10 ⁻⁴
電圧 (V)	0~1000
陽極	Au/ガラス、蛍光スクリーン
陰極	p 型 15~30 Ω (Au)、n 型 20~60 Ω (Au)、n 型 0.01 Ω (Au)、 n 型 0.01 Ω (Au20nm)、n 型 0.01 Ω Si(Au)

4-2-2-2-3 発光素子用電子源としての有用性評価

電界電子放出の測定は第4章1節と同様の装置を用いた。表4-5に測定条件を示す。4-2-2-2-2と同様に作製した蛍光スクリーン電極を陽極とした。蛍光体は赤(1154-67UCI/日亜化学工業株式会社, 緑(#1260/株式会社ニラコ), 青(1154-67UCI/日亜化学工業株式会社)の三色を用いた。陰極にはスパッタリング装置によりAuを約1nm成膜したn型20~60Ωの基板の上に合成した窒化炭素を用い、薄板ガラス(日本電気硝子株式会社)により50μmの極間距離を取り固定した。チャンバー内圧力を 10^{-4} Paまで排気し、極間に電圧を1000Vとし、各蛍光体の発光状態の観察を行った。

表4-5 測定条件

測定圧力 (Pa)	10^{-4}
ギャップ幅 (μm)	50
電圧 (V)	1000
陽極	蛍光スクリーン
陰極	n型 20~60Ω 基板(Au)

4-2-3 結果および考察

4-2-3-2 異なる測定圧力下における耐久性評価

図 4-17 に測定時間と電流密度の関係を示す。測定圧力 10^{-2}Pa では電圧を 1000V までの印加中に過電流が流れ、測定が不可能であった。これは、極間距離が短いために絶縁破壊が生じ、ショートしたと考えられる。測定圧力 10^{-4}Pa , 10^{-3}Pa の圧力下において測定時間の経過に伴い電流密度の低下が認められる。測定圧力 10^{-4}Pa の圧力下では測定開始時の電流密度 $64\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、測定終了時の電流密度 $35\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、45%の電流密度の減少が認められる。測定圧力 10^{-3}Pa の圧力下では測定開始時の電流密度 $9.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、測定終了時の電流密度 $1.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、86%の電流密度の減少が認められる。これより、測定圧力 10^{-3}Pa と比較すると測定圧力 10^{-4}Pa において電流密度の減少率が小さいことが認められる。

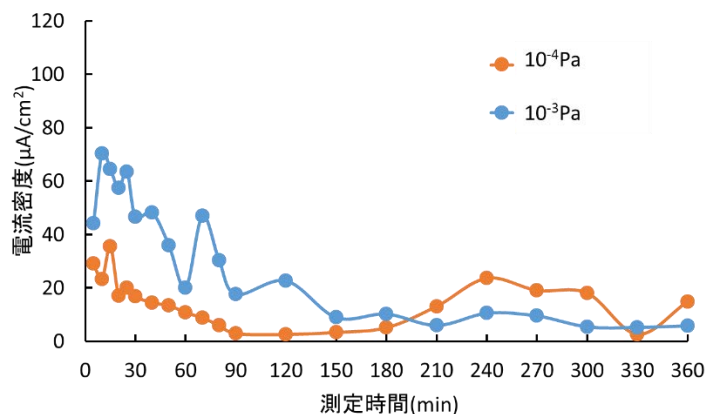


図 4-17 測定時間と電流密度の関係

図 4-18 に測定前後の表面 SEM 像を示す。測定前と測定後において生成物の表面 SEM 像から生成物の形状にほとんど変化は認められない。一般的な電子放出材料である CNT は、このような比較的高圧力において残留酸素のエッチングの影響によって損傷または消失することが知られている^{24),25)}。窒化炭素は SEM 像からほとんど変化が認められないことから耐久性が高いことが示唆される。

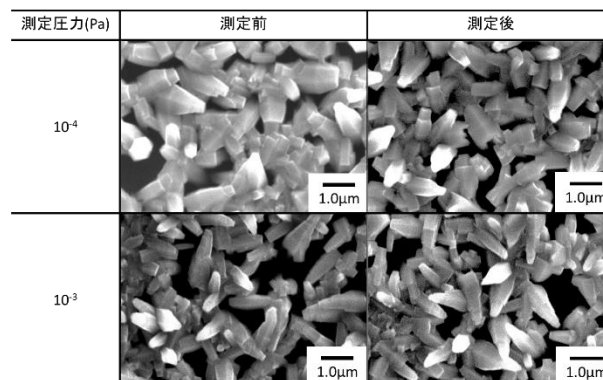


図 4-18 測定前後の表面 SEM 像

4-2-3-2 Au 化による電子放出特性の高性能化

図 4-19 に Au 化した各 Si 基板上に合成した生成物の I-V 測定結果を示す。膜厚が約 1nm の Au 化した p 型 15~30Ω(p 型-mid.(Au))基板および n 型 20~60Ω(n 型-mid.(Au))基板において電界強度に対し電流密度が 2 次曲線的な上昇が認められる。一方、膜厚が約 1nm の Au 化した n 型 0.01Ω(n 型-low(Au))基板においては 10 V/μm 程度まで電界強度に対し電流密度が 2 次曲線的な上昇が認められるが、10 V/μm 以降は直線的な上昇が認められる。また、膜厚が約 20nm の Au 化した n 型 0.01Ω(n 型-low(Au20nm))基板および膜厚が約 1nm の Au 化した n 型 0.01Ω Si(n 型-low(Au))では電流密度の上昇はわずかであり、電流密度の上昇の傾向はわからない。

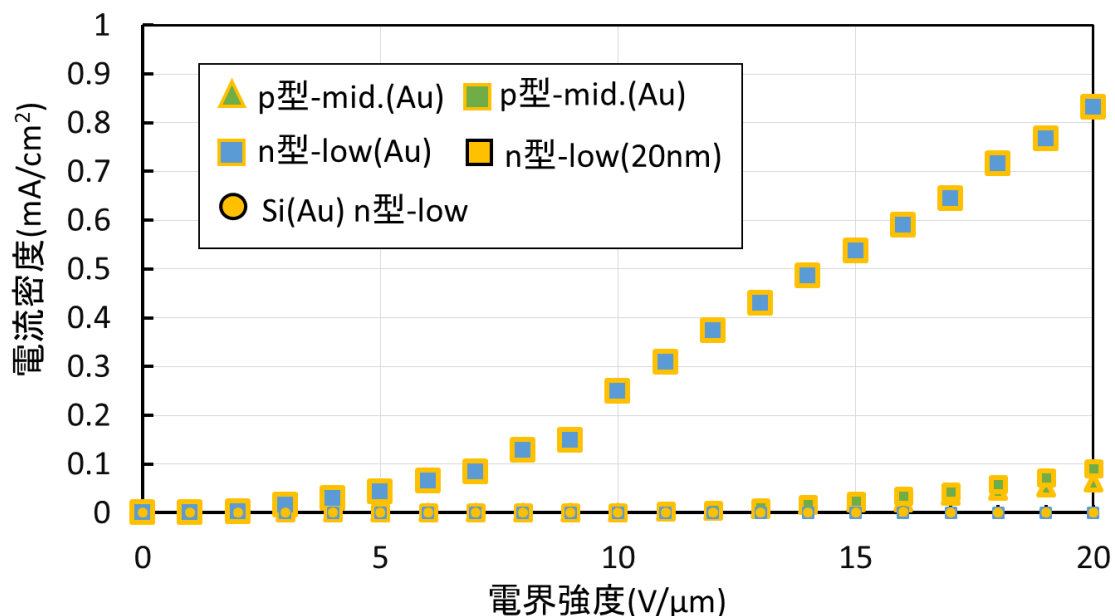


図 4-19 Au 化した各 Si 基板上に合成した生成物の I-V 測定結果

図4-20にAu化した各Si基板上に合成した生成物のF-Nプロットを示す。膜厚が約1nmのAu化したp型15~30Ω(p型-mid.(Au))基板およびn型20~60Ω(n型-mid.(Au))基板において負の傾きを持つ直線であることから電界電子放出が起きていることが考えられる。一方、膜厚が約1nmのAu化したn型0.01Ω(n型-low(Au))基板において傾きはわずかであるが負の傾きを持つ直線であることが認められる。また、膜厚が約20nmのAu化したn型0.01Ω(n型-low(Au20nm))基板および膜厚が約1nmのAu化したn型0.01Ω Si(n型-low(Au))ではプロット数が少なく明確ではないが、負の傾きを持つ直線であることが考えられる。これより、いずれの試料においても電界電子放出が起きていることが考えられる。

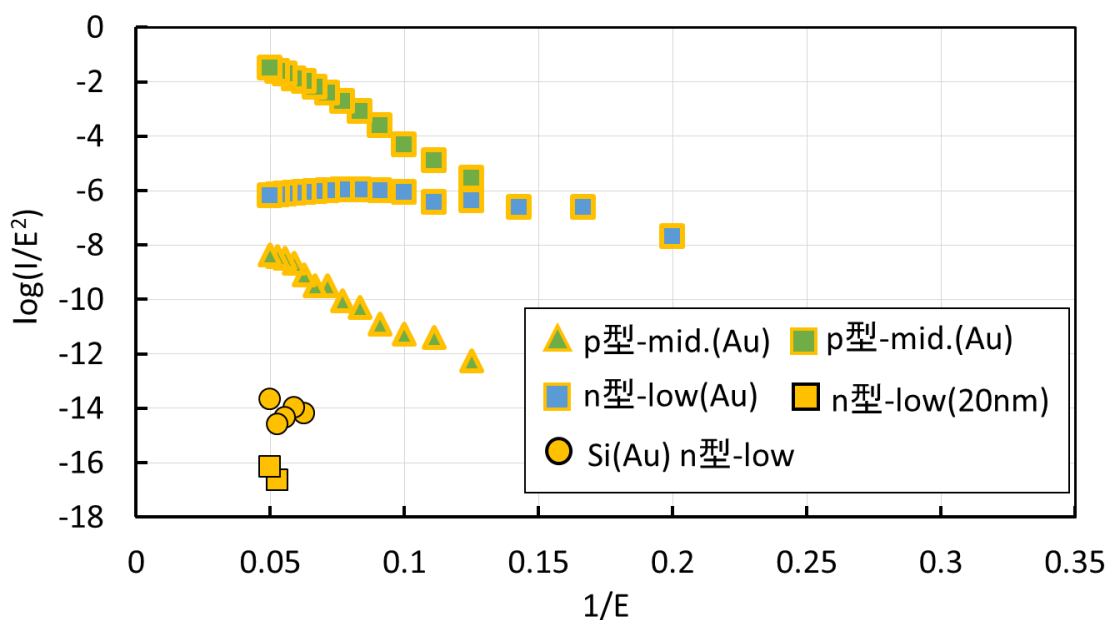


図4-20 Au化した各Si基板上に合成した生成物のF-Nプロット

図 4-21 に各試料の最大電流密度およびしきい値電界の関係を示す。各試料の最大電流密度およびしきい値電界は、膜厚が約 1nm の Au 化した p 型 15~30Ω(p 型-mid.(Au))基板では最大電流密度 0.06mA/cm²、しきい値電界 7V/μm であり、膜厚が約 1nm の Au 化した n 型 20~60Ω(n 型-mid.(Au))基板では最大電流密度 0.09mA/cm²、しきい値電界 5V/μm であり、膜厚が約 1nm の Au 化した n 型 0.01Ω(n 型-low(Au))基板では最大電流密度 0.83mA/cm²、しきい値電界 1V/μm であり、膜厚が約 20nm の Au 化した n 型 0.01Ω(n 型-low(Au20nm))基板では最大電流密度 5.7×10⁻⁵mA/cm²、しきい値電界 9V/μm であり、膜厚が約 1nm の Au 化した n 型 0.01Ω Si(n 型-low(Au))では最大電流密度 5.2×10⁻⁵mA/cm²、しきい値電界 13V/μm である。

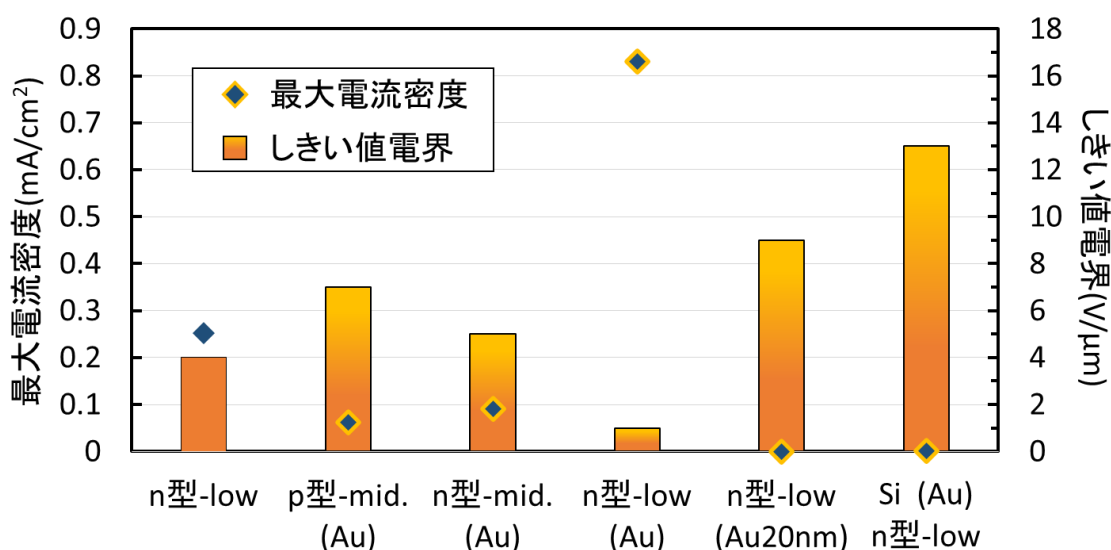


図 4-21 各試料の最大電流密度およびしきい値電界の関係

表 4-6 に陽極に蛍光スクリーンを用いた場合の各基板のしきい値電界および電流密度、発光箇所数、図 4-22 に蛍光スクリーンによる電子放出の観察像を示す。n 型基板(a)ではしきい値電界 13V/μm、電流密度 52μA/cm²であり、3 箇所が発光が認められる。膜厚が約 1nm の Au 化した n 型基板(b)ではしきい値電界 9V/μm、電流密度 78μA/cm²であり、22 箇所が発光が認められる。p 型基板(c)ではしきい値電界 10V/μm、電流密度 58μA/cm²であり、16 箇所が発光が認められる。膜厚が約 1nm の Au 化した n 型基板(d)ではしきい値電界 9V/μm、電流密度 64μA/cm²であり、22 箇所が発光が認められる。いずれの基板の発光箇所も基板の端部に集中しているが、n 型基板では Au 化することで基板中心においても発光が認められる。さらに Au 化することで両基板においても、しきい値電界の低下および電流密度の増加、発光箇所が増加した。

これはエッジ効果によって端部でのエミッションが容易となり、発光が端部に集中したと考えられる。さらに Au 化することによって窒化炭素上に低仕事関数の Au が付着したこ

とで、しきい値電界は低下し、エミッションサイトが増加したことで電流密度および発光箇所は増加したものと考えられる。加えて、n型基板では基板中央部のエミッションサイトが増加したことで中央部においても発光が認められたと考えられる。

また、n型基板およびp型基板ではしきい値電界や発光箇所数に差異が認められるが、Au化した後では電流密度に差異が認められる。これはn型基板では伝導体が電子であるので、抵抗の低いエミッションサイトに集中しエミッションが起きる。そのためしきい値が低く、電流密度が高く、発光箇所数は少なくなると考えられる。p型基板では伝導体が正孔であるため、基板内に空乏層が形成される。そのため、しきい値電界が高くなることが考えられるが、空乏層によって基板全面に均一に電界が形成されて発光箇所数は増加したと考えられる。

表 4-6 各基板のしきい値電界および電流密度，発光箇所数

	しきい値電界	最大電流密度	発光箇所数
n型基板	13 V/ μm	52 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	3
n型基板(Au)	9 V/ μm	78 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	22
p型基板	10 V/ μm	58 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	16
p型基板(Au)	9 V/ μm	64 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	22

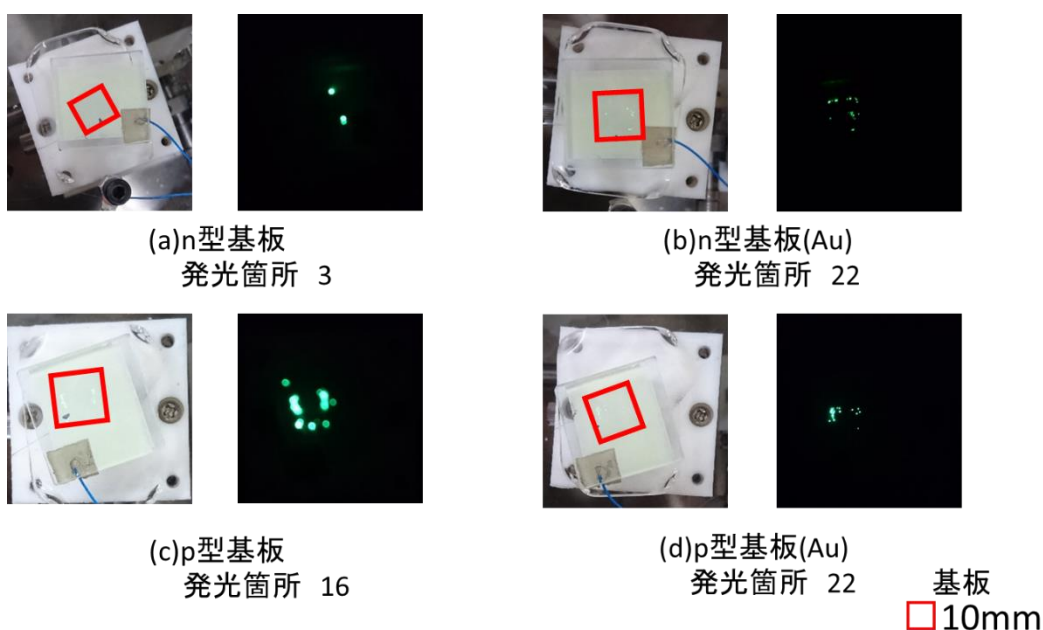


図 4-22 蛍光スクリーンによる電子放出の観察像

図 4-23 に図 4-15 の各試料の S-K チャートに Au 化した各試料を合わせた S-K チャートおよび図 4-24 に各試料の電界電子放出の模式図を示す。膜厚が約 1nm の Au 化した n 型 0.01Ω Si は他の試料と比較して左上に位置し、先端局率半径が小さいことが示唆される。これは Au が微粒子となって Si 上に存在していることが推測される。また、Au 化していない試料と比較し、約 1nm の Au 化した同基板のプロットが上もしくは右にシフトしていることが認められる。これより、仕事関数が低く、微粒子となった Au が窒化炭素上に付着したことで上もしくは右上にシフトしたと考えられる。一方、膜厚が約 20nm の Au 化した n 型 0.01Ω 基板は左下にシフトしていることが認められる。これは膜厚が約 20nm と厚くなることで先端局率半径が大きくなったことが示唆される。

以上の結果より、Au 化による FE 特性の高性能化は窒化炭素を合成する基板によって影響は異なり、膜厚が約 1nm の Au 化した n 型 0.01Ω 基板において最大電流密度は 3.3 倍の 0.83mA/cm²、しきい値電界は 4 分の 1 の 1V/μm と FE 特性の向上が認められた。また、Au 化には適切な膜厚が存在し、膜厚が約 20nm の Au 化した n 型 0.01Ω 基板においては FE 特性の低下が認められた。

▲ p型-low ▲ p型-mid. ■ n型-low ■ n型-mid. * ND-high
▲ p型-mid.(Au) ■ n型-mid.(Au) ■ n型-low(Au) ■ n型-low(Au20nm) ● Si(Au)n型-low

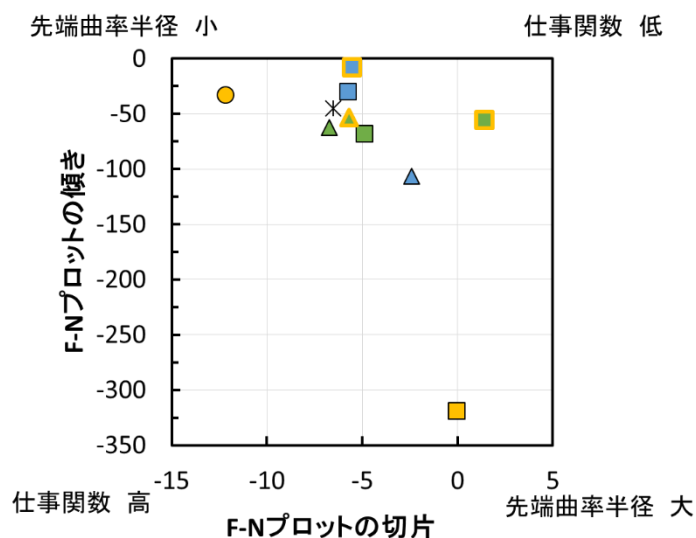


図 4-23 Au 化した各試料の S-K チャート

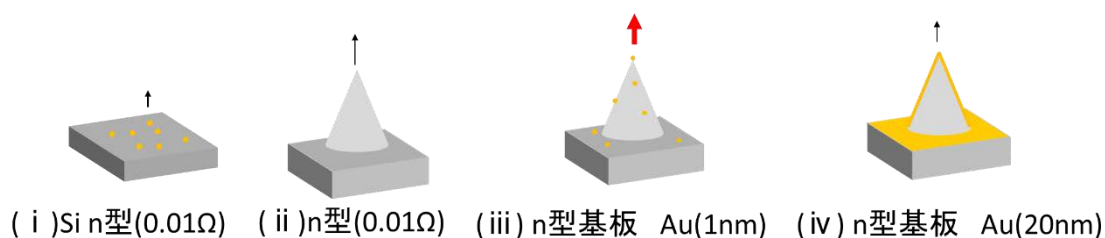


図 4-24 各試料の電界電子放出の模式図

4-2-3-2 発光素子用電子源としての有用性評価

図 4-25 に異なる色の蛍光体における発光外観を示す。n 型基板上に窒化炭素を合成し、Au 化を行った試料を電子源とした場合、いずれの蛍光体に対しても発光が認められる。また、いずれの蛍光体に対してもその輝度は同等である。

このことから、色の三原色である赤、緑、青の 3 色の発光が認められ、合成した窒化炭素を電子源とした電界電子放出ディスプレイや電界電子放出ランプといった発光素子への応用の可能性が示唆される。

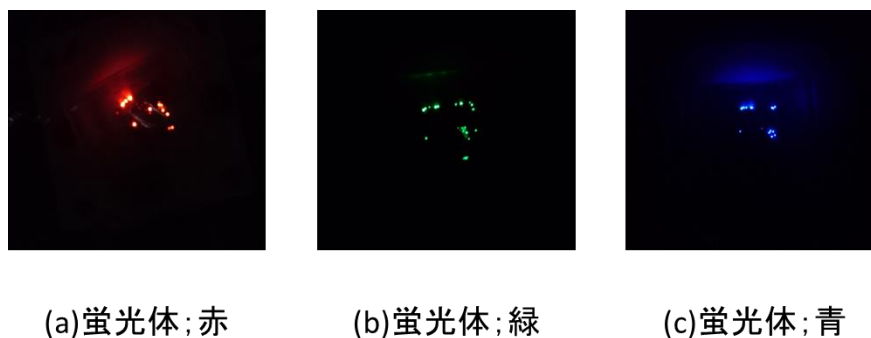


図 4-25 異なる色の蛍光体での発光外観

4-2-4 結言

マイクロ波プラズマ CVD により合成した窒化炭素の電子源への応用として、異なる測定圧力下における耐久性評価および Au 化による電子放出特性の高性能化、発光素子用電子源としての有用性評価について検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 異なる測定圧力下における耐久性評価では比較的高い圧力においても電界電子放出が認められた。また、時間経過に伴う窒化炭素の消失などの変化は認められず、窒化炭素の電界電子放出の耐久性が高いことが明らかになった。
- (2) Au 化による電子放出特性の高性能化では、窒化炭素表面を Au 化することによって FE 特性が向上し、発光箇所が増加した。また、Au 化によって最大電流密度は 3.3 倍の $0.83\text{mA}/\text{cm}^2$ 、しきい値電界は 4 分の 1 の $1\text{V}/\mu\text{m}$ と n 型 0.01Ω 基板において著しい FE 特性の向上が認められた。
- (3) 発光素子用電子源としての有用性評価では、赤、緑、青といった色の三原色の発光が認められ、窒化炭素が発光素子の電子源としての有用性が明らかになった。

参考文献

- 1) 小溝俊一郎, 坂本幸弘, 高谷松文; 表面技術協会第 117 回講演大会要旨集, p.69(2008)
- 2) 中本正幸; 電子情報通信学会誌, 93, 1, 23(2010)
- 3) R. H. Fowler, L. Nordheim; Proc. Roy. Soc. A 119, 173(1928)
- 4) J. Ishikawa etc.; Jpn. J. Appl. Phys., 32, L342(1993)
- 5) 塚田捷; 表面科学, 23, 1, 9(2002)
- 6) 中本正幸; 電子情報通信学会誌, 93, 1, 23(2010)
- 7) L. T. Williams etc.; IEEE Transactions on Electron Devices, 57, 11, 3163(2010)
- 8) F. Giubileo, A. D. Bartolomeo, M. Sarno, C. Altavilla, S. Santandrea, P. Ciambelli and A. M. Cucolo; Carbon, 50, 163(2012)
- 9) J. H. Deng, L. Cheng, F. J. Wang, B. Yu, G. Z. Li, D. J. Li and G. A. Cheng; Applied Surface Science, 324, 293(2015)
- 10) L. A. Gautier etc.; Nanotechnology, 26, 45706(2015)
- 11) K. J. Sankaran etc.; Nanoscale, 7, 4377(2015)
- 12) S. Srividya; Applied Surface Science, 256, 3563(2010)
- 13) 生野孝 他; 表面科学, 21, 8, 502(2000)
- 14) 広瀬洋一, 寺沢雄貴, 高橋勝巳, 岩崎一也, 手塚和男; 応用物理, 56, 2, 247(1987)
- 15) 千野淳, 岩田英夫, 鳥塚史郎, 薮田和哉; 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 12, 1466(1989)
- 16) 伊東威安; 色材, 64, 6, 396(1991)
- 17) T. T. T. Hien, C. Ishizaki, 石崎幸三; Journal of the Ceramic Society of Japan, 113, 10, 647(2005)
- 18) 太田理一郎, 李庚晃, 齋藤永宏, 井上泰志, 杉村博之, 高井治; 表面技術, 54, 11, 769(2003)
- 19) 小泉あゆみ, 山内京子, 佐藤美知子; Journal of Surface Analysis, 13, 3, 234(2006)
- 20) Y. A. Gu etc.; Journal of Materials Science, 34, 3117(1999)
- 21) D. W. Wu etc.; Solid State Communications, 103, 193(1997)
- 22) Md. N. Uddin; Thin Solid Films, 464-465, 170(2004)
- 23) T. Toyama, Y. Koide, M. Murakami; Diamond and Related Materials, 11, 1897(2002)
- 24) K. A. Dean, T. P. Burgin and B. R. Chalamala; Applied Physics Letters, 79, 12, 1875(2001)
- 25) L. T. Williams, V. S. Kumsboone, W. J. Ready and M. L. R. Walker; IEEE Transactions on Electron Devices, 57, 11, 3163(2010)
- 26) V. D. Frolov, A. V. Karabutov, S. M. Pimenov, V. I. Konov and V. P. Ageev; Diamond and Related Materials, 10, 1719(2001)
- 27) VY. Song, Y. Sun, D. H. Shin, K. N. Yun, Y. H. Song, W. I. Milne and C. J. Lee; Applied Physics Letters, 104, 163102(2014)

第5章 窒化炭素のトライボロジー特性

第1節 窒化炭素のトライボロジー特性

5-1-1 緒言

窒化炭素はこれまでに各種手法により合成が試みられており¹⁾、結晶質および非晶質窒化炭素が得られ^{2) 3)}、様々な特性が報告されている^{4)~6)}。その中でも、非晶質窒化炭素は耐摩耗性が良好であり⁷⁾、窒素雰囲気中において相手材に SUJ2 および Si_3N_4 を用い 0.01 以下の非常に低い摩擦係数を示すことが報告され^{8) 9)}、トライボロジー特性が優れていることが明らかになっている。

これまで結晶性窒化炭素の合成に関する研究は多く行われているが、トライボロジー特性に関する報告はほとんどなく、結晶性窒化炭素のトライボロジー特性は明らかになっていない。また、非晶質窒化炭素は優れた弾性回復性が報告されているが¹⁰⁾、結晶性窒化炭素は非晶質窒化炭素を上回る高弾性率および高硬度が期待されており、新奇トライボコーティングとしての応用が考えられる。

前述の第2章第1節より、Si 基板上へのマイクロ波プラズマ CVD 法による窒化炭素の合成に及ぼす CH_4 流量の影響について検討した結果、 CH_4 流量の少ない領域では形状が六方晶の $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造を有する 1200~1400 HV0.01 程度の生成物が得られ、逆に CH_4 流量の多い領域ではダイヤモンドおよびアモルファスカーボンの混合層で構成され、300~700 HV0.01 程度の生成物が得られている。

そこで本節では、前述の第2章第1節で得られた CH_4 流量が異なる生成物のトライボロジー特性を明らかにすることを目的に、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及ぼす CH_4 流量の影響について検討した。

5-1-2 実験装置および実験方法

窒化炭素の合成には第2章1節と同様のマイクロ波プラズマCVD装置を用いた。表5-1に窒化炭素の合成条件を示す。基板にはダイヤモンドパウダー(粒径；4-8 μm)によるスクラッチ処理した後、アセトン(特級/関東化学)中で超音波洗浄した $\square 10\text{mm}$ のSiウエハー(100)を用いた。反応ガスは $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系を用い、 N_2 流量を100SCCM, 合成圧力を4.0kPa, マイクロ波出力を200W, 合成時間を3h, N_2 流量を100SCCMと固定し、 CH_4 流量を1, 2, 3, 5, 10 SCCMと変化させて実験を行った。また、基板温度は光高温計を用いて測定し、本実験においては1125~1253Kであった。

生成物のトライボロジー特性評価は、ボールオンディスク型摩擦試験機による摩擦特性評価を行った。摩耗特性評価はSEMによる摩耗痕観察, 電子プローブマイクロアナライザーによる摩耗痕部の元素マッピング, 表面粗さ計による摩耗深さ測定を行った。また、相手材攻撃性評価は光学顕微鏡により相手材摩耗痕を観察した。

表5-1 窒化炭素の合成条件

基板	Si
CH_4 流量 (SCCM)	1, 2, 3, 5, 10
N_2 流量 (SCCM)	100
マイクロ波出力 (W)	200
合成圧力 (kPa)	4.0
合成時間 (h)	3

5-1-3 測定装置および測定方法

5-1-3-1 測定装置

ボールオンディスク型摩擦試験機(FRICTION PLAYER FPR-2000/株式会社レスカ)により生成物の摩擦係数を測定し摩擦特性評価を行った。図5-1にボールオンディスク型摩擦試験機の外観を示す。本機は相手材ホルダーを変更することで、任意にボールまたはピン等の相手材形状を選択することが可能である。

摩擦試験機は、摩擦力測定アームに固定したボールをディスクに固定した試料に乗せ、錘を用いて任意の荷重を付加させる。ディスクが回転することにより発生する応力をアームによりフィルターを使用せずそのまま検出し、以下の式により摩擦係数を算出するものである。

$$\frac{\text{応力検出値}}{\text{応力比}(=1.61719) \times \text{荷重}(\text{gf})} = \text{摩擦係数}$$

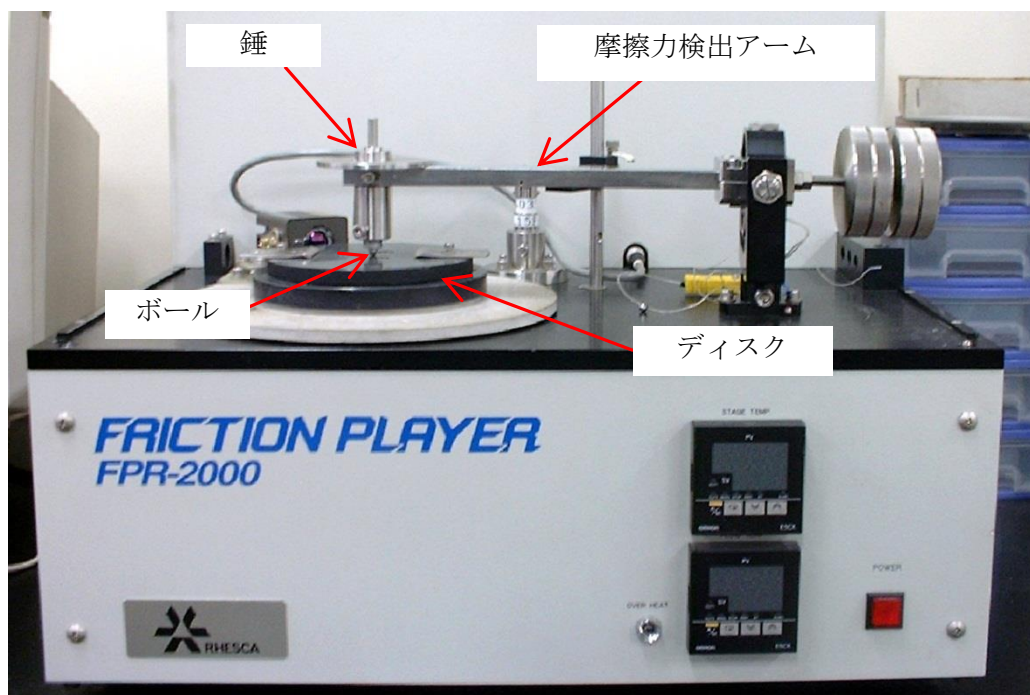


図 5-1 ボールオンディスク型摩擦試験機の外観

5-1-3-2 測定条件

表5-2に摩擦試験の条件を示す。摩擦試験にはボールオンディスク型を用い測定を行った。相手材には形状がボールで直径4.76mmのSUJ2およびSi₃N₄を用い、回転半径2.4mm、回転数247rpm、すべり速度62mm/s、摩擦距離37mとし、荷重0.1Nと固定して、最大ヘルツ圧力は相手材がSUJ2の場合297MPa、Si₃N₄の場合326MPaとして大気中で行った。また、摩擦係数は初期なじみを考慮し、摩擦距離が2mから37mの平均値を用いた。

また、試験時の基板である Si と各相手材の接触面圧力はヘルツの弾性接触理論¹¹⁾により算出した。図5-2に球と平面の接触、表5-3に基板および相手材の機械特性を示す。図5-2(a)のように半径 R の球が W という力で平面に接触する場合、材料のヤング率およびポアソン比をそれぞれ E_1, ν_1 および E_2, ν_2 とすると、円形の接触部の半径 a は式(5-1)で表すことができる。

$$a = \left\{ \frac{3}{4} WR \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (5-1)$$

この時の接触部の A を式(5-2)で表すことができる。

$$A = \pi a^2 = K_1 W^{\frac{2}{3}} R^{\frac{2}{3}} \quad (5-2)$$

K_1 は材料による定数であるが、 A は荷重 W と半径 R の $2/3$ 乗に比例する。接触部の応力は接触円の中心で最も大きく接触円の中で変化するが、この圧力 p は中心を原点にとり半径方向において x という距離では、式(5-3)のように表すことができる¹⁹⁾。

$$p = \frac{3W}{2\pi a^2} \left(1 - \frac{x^2}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-3)$$

この式は圧力 p の分布が図5-2(b)のように楕円であることを示す。

本研究では接触円の中心に試料が実際にかけている応力を加えたため、 $x=0$ を代入し式(5-4)で表すことができる。

$$p = \frac{3W}{2\pi a^2} \quad (5-4)$$

表5-2 摩擦試験の測定条件

相手材		SUJ2	Si ₃ N ₄
ボール材直径	(mm)	4.76	
回転半径	(mm)	2.4	
荷重	(N)	0.1	
最大ヘルツ圧力	(MPa)	297	326
すべり速度	(mm/s)	62	
摩擦距離	(m)	37	
試験温度		室温	
試験湿度	(%)	50±5	

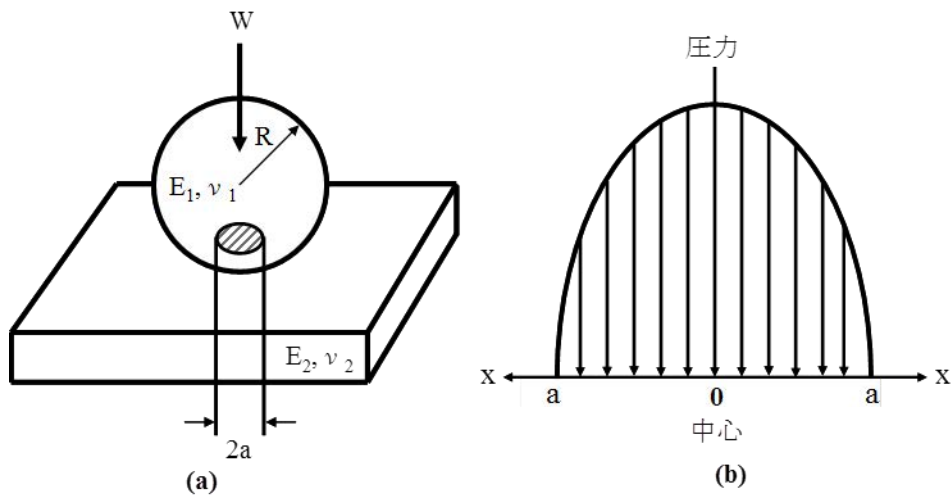


図 5-2 球および平面の接触¹⁾

表 5-3 基板およびボール材の機械特性

	基板	ボール材	
	Si	SUJ2	Si ₃ N ₄
ヤング率(GPa)	130	210	320
ポアソン比	0.28	0.28	0.30

5-1-3-3 評価方法

5-1-3-3-1 光学顕微鏡による相手材摩耗痕観察

ボールオンディスク型摩擦試験により生じた相手材摩耗痕の観察は、前述したラマン分光分析装置に付属している光学顕微鏡(Optical Microscope ; OM)(LabRam/Dilor Jobin Yvon)により行った。図 5-3 に相手材摩耗痕の概略図を示す。相手材は図 5-3 に示すような円形摩耗痕が生じる。その最短径およびそれに垂直な方向の直径より次式(5-5)より摩耗体積 V_{ball} を算出した。

$$V_{ball} = \frac{\pi A^3 B}{32D} \text{ [mm}^3\text{]} \quad (5-5)$$

ここで、

V_{ball} :摩耗体積(m^3)

A:摩耗痕の最短直径(m)

B:最短径に垂直な方向の直径(m)

D:相手材の直径(m)

である。

次に比摩耗量は次式(5-6)により算出した。

$$W_{s(ball)} = \frac{V_{ball}}{PL} \text{ [m}^2\text{/N]} \quad (5-6)$$

ここで

$W_{s(ball)}$:相手材の比摩耗量(m^2/N)

V_{ball} : (5-5)で求めた摩耗体積(m^3)

P:荷重(N)

L:摺動距離(m)

である。

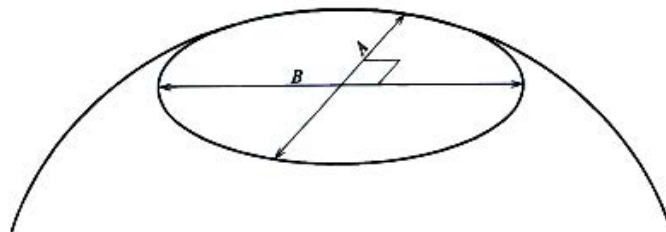


図 5-3 ボール材摩耗痕のモデル

5-1-3-3-2 電子プローブマイクロアナライザーによる表面元素分析

ボールオンディスク型摩擦試験により生じた摩耗痕部の元素分布分析は、電子プローブマイクロアナライザー(JXA-8800/日本電子株式会社)により行った。本装置のX線検出器は波長分散型X線検出器(WDS)である。図5-4に電子プローブマイクロアナライザーの外観を示す。

電子プローブマイクロアナライザー(Electron Probe Microanalyzer ; EPMA)とは、表面に電子線を照射し、表面から出る特性X線を測定することで、表面の定性定量分析を行なう方法である。励起源として電子線を使用する利点は照射面の範囲を $\phi 0.1\mu\text{m}$ 以下にできる点である。したがって、局所分析が可能であり、電子ビームを走査することにより、広範囲の面分析によるマッピングが可能である。また、検出器は特定の元素から発生する特性X線のみ検出するため特定の元素が存在する場所のみ検出される。これにより元素の分布状態が知ることが可能である¹²⁾。

測定条件は加速電圧：15kV、照射電流： $1.0\times 10^{-7}\text{A}$ 、測定点数：256×256、スポット径： $1\mu\text{m}$ とし、CおよびN、O、Si、Feの元素マッピングを行った。



図5-4 電子プローブマイクロアナライザーの外観

5-1-3-3-3 表面粗さ計による摩耗痕深さ測定

ボールオンディスク型摩擦試験により生じた摩耗痕摩耗痕深さ測定は、表面粗さ測定器 (Surfcorder SE-2300/株式会社小坂研究所)により行った。図 5-5 に表面粗さ測定器の外観および図 5-6 に摩耗痕深さの断面プロファイルを示す。得られた断面プロファイルよりその摩耗痕最大深さを計測した。

測定条件は縦倍率：50000、横倍率：100、送り速度：0.1mm/s、カットオフ；なし、として行った。



図 5-5 表面粗さ測定器の外観

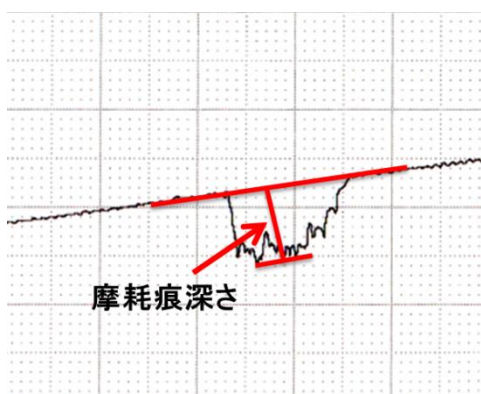


図 5-6 摩耗痕深さの断面プロファイル

5-1-3 結果および考察

5-1-3-1 生成物の摩擦特性

図5-7にSi基板の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材にSUJ2を用いた場合、摩擦距離が7m付近までに摩擦係数は0.4から0.6程度に増加し、その後摩擦距離が10m付近までに0.5程度と減少した後、周期的に摩擦係数が変動するようになった。相手材に Si_3N_4 を用いた場合、摩擦距離が5m付近まで摩擦係数は0.4から0.7程度に増加し、その後は安定した。

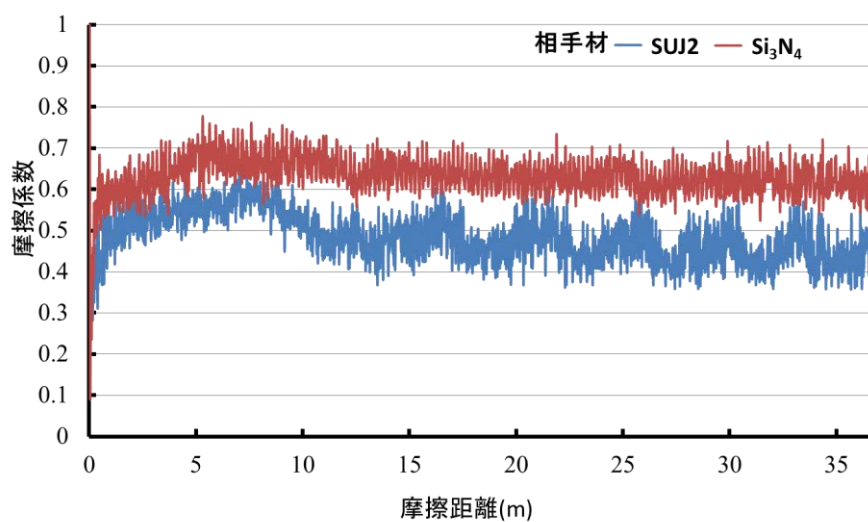


図5-7 Si基板の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-8 に CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合、摩擦距離 25m 付近までに摩擦係数は 0.4 から 0.8 程度と増加し、その後安定している。相手材に Si₃N₄ を用いた場合、摩擦距離 5m 付近まで摩擦係数は 0.4 から 0.6 程度と激しく変動しながら増加し、その後減少しながら安定する。

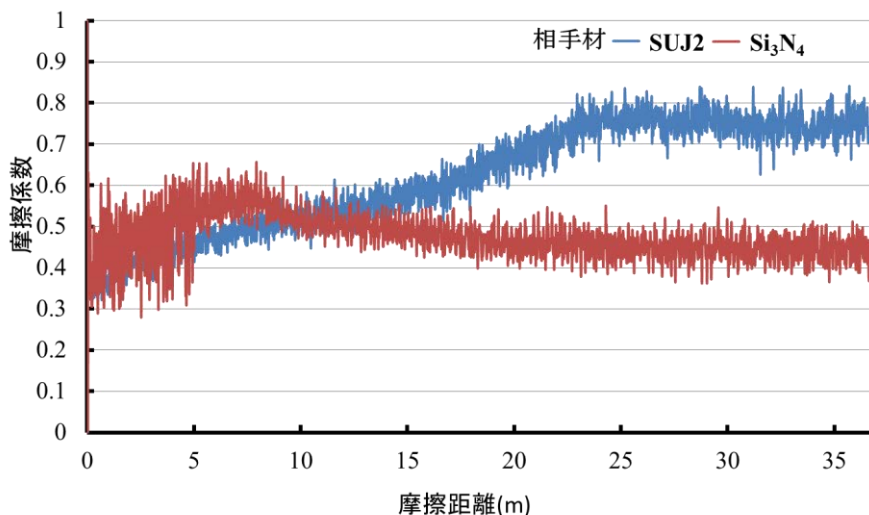


図 5-8 CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-9 に CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合、摩擦距離 5m 付近まで摩擦係数は 0.4 から 0.5 程度に増加し、その後安定し、さらに摩擦距離 10m 付近で 0.6 程度に再び増加し、その後安定するようになる。相手材に Si₃N₄ を用いた場合、摩擦距離 5m 付近まで摩擦係数は 0.4 から 0.6 程度と激しく変動しながら増加し、その後 0.4 程度まで減少して安定する。

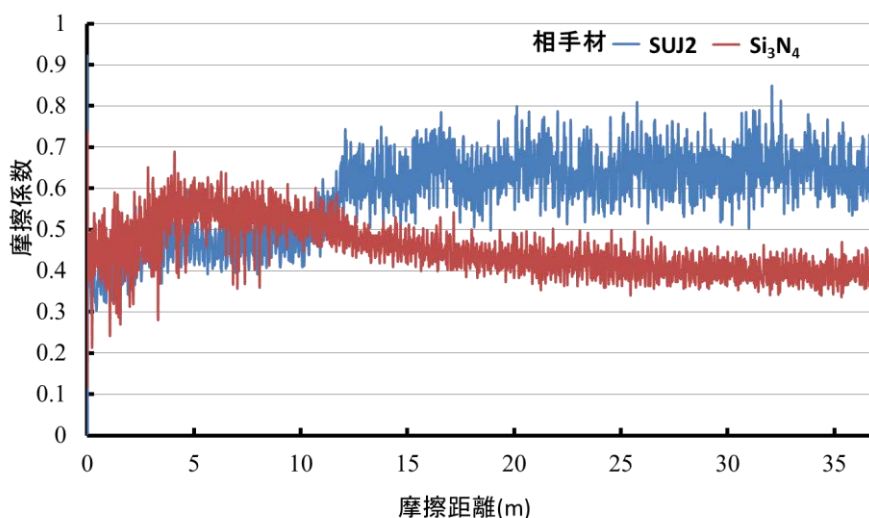


図 5-9 CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-10 に CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合、摩擦距離 5m 付近まで摩擦係数は 0.5 から 0.7 程度に増加し、その後安定する。相手材に Si₃N₄ を用いた場合、摩擦距離 5m 付近まで摩擦係数は 0.5 から 0.7 程度に激しく変動しながら増加し、その後 0.45 程度まで減少しながら安定する。

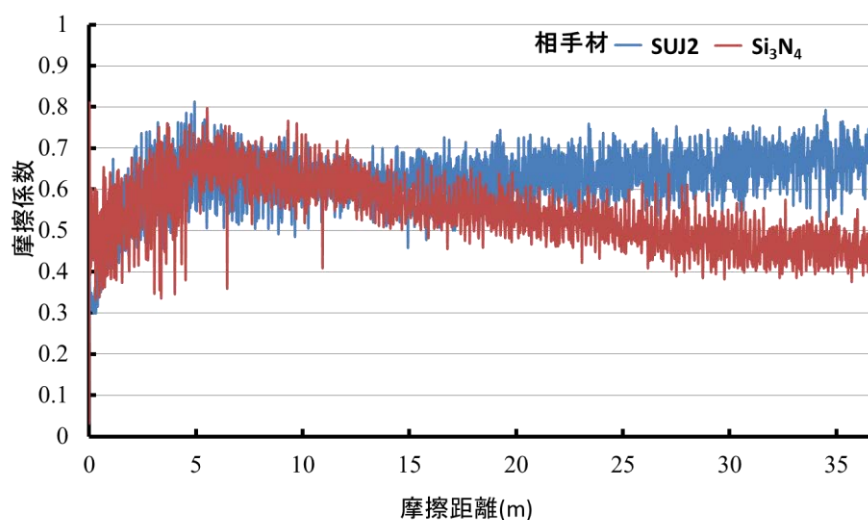


図 5-10 CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-11 に CH₄ 流量 5SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合、摩擦距離 5m 付近まで摩擦係数は 0.6 から 0.7 程度に増加し、その後安定する。相手材に Si₃N₄ を用いた場合、摩擦距離 5m 付近まで摩擦係数は 0.4 から 0.6 程度に増加し、その後摩擦距離 30m 付近まで減少していき 0.4 程度で安定する。

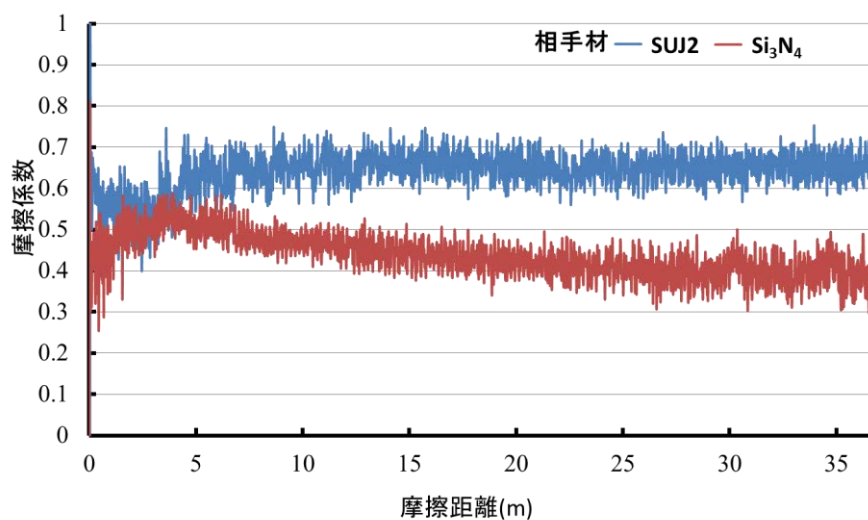


図 5-11 CH₄ 流量 5SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-12 に CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合、摩擦距離 3m 付近まで摩擦係数は 0.4 から 0.7 程度に増加し、その後摩擦距離 5m 付近まで減少して安定する。相手材に Si₃N₄ を用いた場合、これまでと異なり摩擦距離 10m 付近まで摩擦係数が 0.3 から 0.03 程度に減少し、その後安定する。

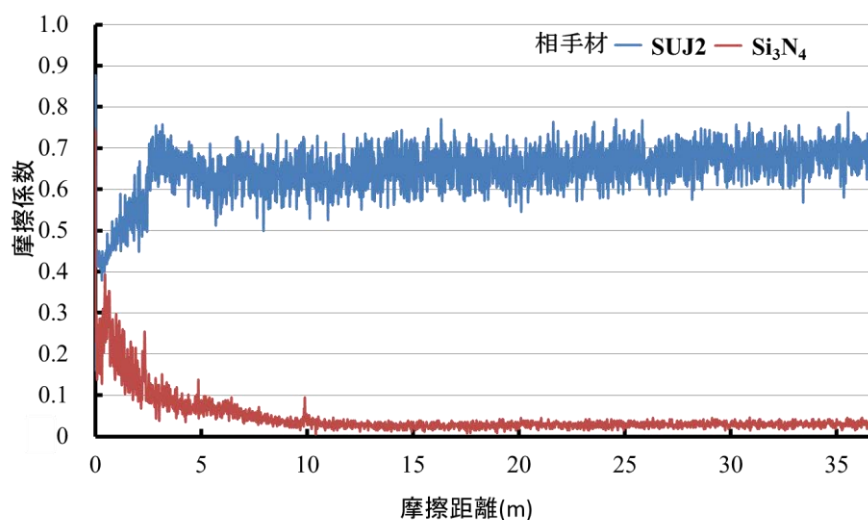


図 5-12 CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-7 から図 5-12 について得られた結果をまとめて考察する。相手材に SUJ2 を用いた場合、CH₄ 流量 1~3SCCM までの領域で合成した生成物は、摩擦距離が長くなることで摩擦係数が増加する傾向を示した。これは前述した第 2 章第 1 節より、生成物の硬度は 1200~1400 HV 程度であり、SUJ2 の硬度は 800 HV 程度であることから相手材が徐々に摩耗し、相手材が摩耗痕に移着したことによって摩擦時の凝着力が増加したことで摩擦係数が増加したと考えられる。また、CH₄ 流量 5 および 10SCCM で合成した生成物は摩擦距離 5m 付近から一定の摩擦係数を示した。これは前述した第 2 章第 1 節より生成物の硬度は 300~700 HV 程度と SUJ2 よりも硬度が小さく、ダイヤモンドおよびアモルファスカーボンの混合層で構成されているので鉄との反応性が高いために摩擦初期段階で相互移着し、摩擦係数が一定となったと考えられる。相手材に Si₃N₄ を用いた場合、CH₄ 流量 1, 2, 3, 5SCCM で合成した生成物は摩擦距離 5m 付近まで摩擦係数が増加しその後減少する傾向を示した。これは前述した第 2 章第 1 節より、いずれの生成物も窒素を含有しており Si₃N₄ との反応性は高く、Si₃N₄ の硬度は 1500 HV 程度と生成物と比べ高いために生成物が徐々に摩耗し、Si 基板が露出したため摩擦係数が減少したことが考えられる。一方、CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物の摩擦係数は摩擦距離 10m 付近まで減少した。これは生成物には窒素は含まれておらずダイヤモンドおよびアモルファスカーボンの混合層で構成されていることから摩擦係数が減少したと考えられる。

図 5-13 に Si 基板および生成物の摩擦係数を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合、Si 基板の摩擦係数は 0.43、CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.74、CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.68、CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.62、CH₄ 流量 5SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.57、CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.57 であった。

一方、相手材に Si₃N₄ を用いた場合、Si 基板の摩擦係数は 0.48、CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.44、CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.49、CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.50、CH₄ 流量 5SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.42 であるが、CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物の摩擦係数は 0.03 と非常に低い値を示した。

相手材に SUJ2 を用いた場合、CH₄ 流量 1~3SCCM までの領域では CH₄ 流量の増加に伴い摩擦係数が減少している。これは前述した第 2 章第 1 節より CH₄ 流量の増加に伴い窒素含有率が増加しているため鉄との反応性が低下したことで摩擦係数が減少したと考えられる。また、相手材に Si₃N₄ を用いた場合、CH₄ 流量 1~3SCCM までの領域では CH₄ 流量の増加に伴い摩擦係数が増加している。これは窒素含有率が増加しているために鉄との反応性が低下したことにより摩擦係数が増加したことが考えられる。

以上の結果より、窒素含有量が変化することで生成物のトライボロジー特性が変化し、CH₄ 流量 1~3SCCM までの領域では摩擦係数は相手材に SUJ2 を用いた場合は減少し、相手材に Si₃N₄ を用いた場合は増加することが明らかになった。

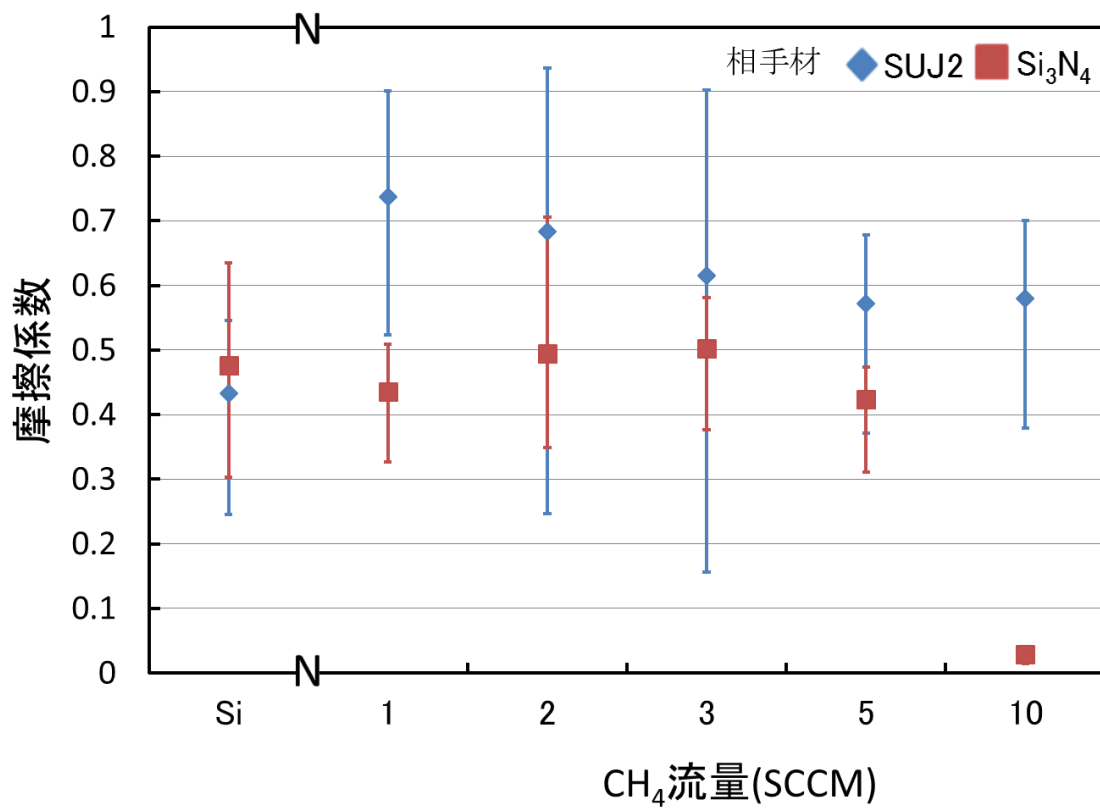


図 5-13 Si 基板および生成物の摩擦係数
(CH₄ 流量 1, 2, 3, 5, 10SCCM の生成物)

5-1-3-2 相手材の摩耗特性

図 5-14 に Si 基板および生成物との摩擦試験後の SUJ2 の摩耗痕 OM 像を示す。いずれの CH₄ 流量が 1, 2, 3, 5, 10SCCM で合成した生成物との摩擦試験後においても SUJ2 の摩耗痕は円状の摩耗痕が認められる。

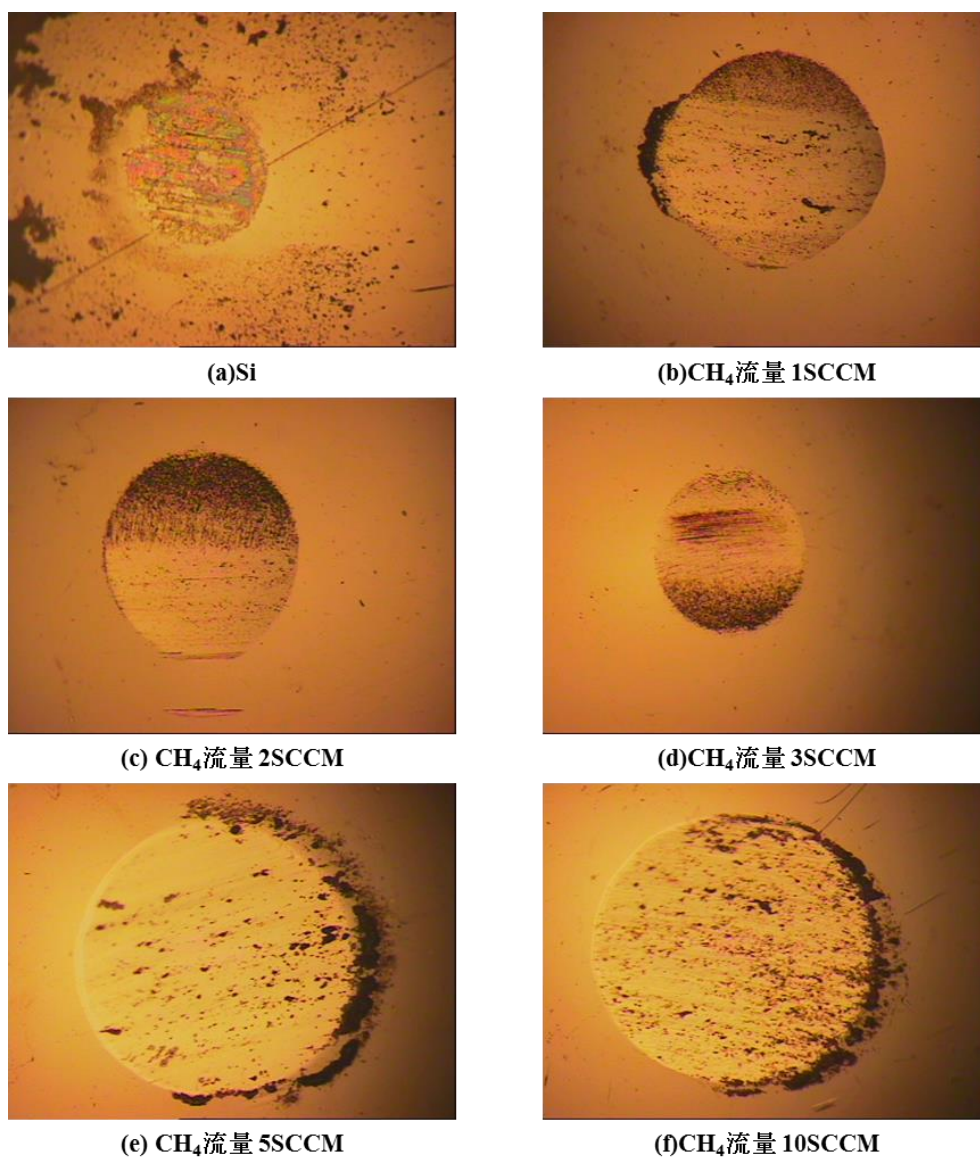


図 5-14 Si 基板および生成物との摩擦試験後の SUJ2 の摩耗痕 OM 像
(CH₄ 流量 1, 2, 3, 5, 10SCCM)

図 5-15 に Si 基板および CH₄ 流量が 1, 2, 3, 5, 10SCCM で合成した生成物との摩擦試験後の Si₃N₄ の摩耗痕 OM 像を示す。Si 基板および CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物との摩擦試験後の Si₃N₄ の摩耗痕は円状の摩耗痕が認められる。しかし、CH₄ 流量 1, 2, 3, 5SCCM で合成した生成物との摩擦試験後の Si₃N₄ の摩耗痕は、円状ではなく括れる部分が認められた。

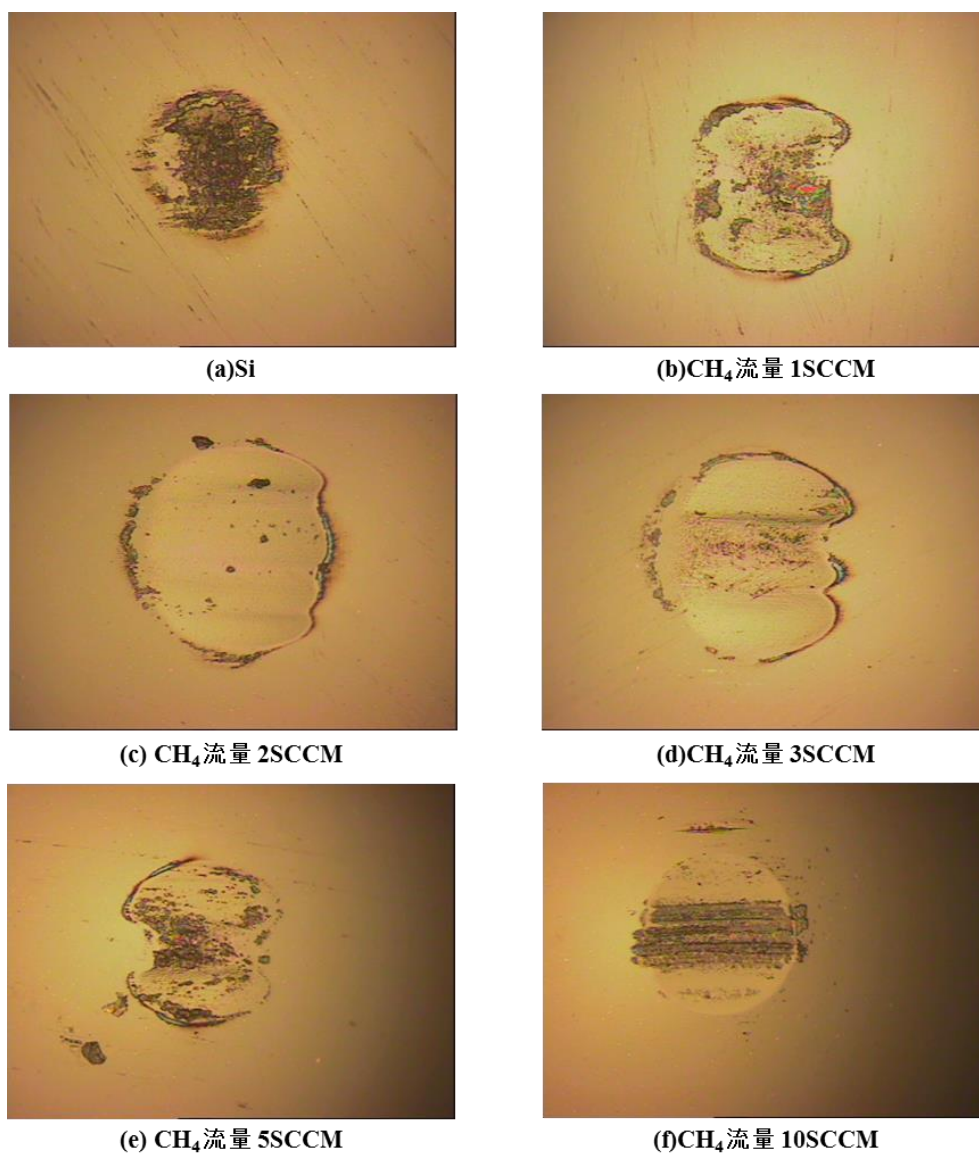


図 5-15 Si 基板および生成物との摩擦試験後の Si₃N₄ の摩耗痕 OM 像 (CH₄ 流量 1, 2, 3, 5, 10SCCM)

図 5-16 に Si 基板および生成物との摩擦試験後の相手材の比摩耗量を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合、Si 基板における相手材比摩耗量は $1.21 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 1SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $3.63 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 2SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $3.15 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 3SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $2.39 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 5SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $7.19 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 10SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $6.66 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ であった。

相手材である SUJ2 の硬度は 800 HV 程度であり、前述した第 2 章第 1 節より、 CH_4 流量が 1, 2, 3SCCM で合成した生成物と比較して低い硬度であり、 CH_4 流量 5 と 10SCCM で合成した生成物と比較して高い硬度である。しかし、 CH_4 流量が 1, 2, 3SCCM で合成した生成物での相手材比摩耗量は、 CH_4 流量を増加させることで減少している。これは前述した第 2 章第 1 節から、窒素含有率が増加していることが認められるので、窒素含有率が増加したことで鉄との反応性が低下し相手材比摩耗量が減少したことが考えられる。また、相手材と比較して低い硬度にも関わらず CH_4 流量 5 と 10SCCM で合成した生成物での相手材比摩耗量は CH_4 流量 1, 2, 3SCCM で合成した生成物での相手材比摩耗量と比較して大きい。これは前述した第 2 章第 1 節より、生成物はダイヤモンドおよびアモルファスカーボンの混合層で構成されているので、ダイヤモンド成分による相手材の摩耗および炭素との反応性が増加したため比摩耗量が増加したものと考えられる。

また、相手材に Si_3N_4 を用いた場合、Si 基板における相手材比摩耗量は $0.51 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 1SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $0.66 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 2SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $2.52 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 3SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $1.90 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 5SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $1.31 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ 、 CH_4 流量 10SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は $1.66 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ を示した。相手材比摩耗量に傾向は認められなかった。これは相手材である Si_3N_4 はビッカース硬度 1500HV 程度であり、いずれの試料と比較しても高い硬度であるので生成物が摩耗したことが考えられる。 CH_4 流量 1, 2, 3SCCM で合成した生成物における相手材比摩耗量は、 CH_4 流量を増加に伴う比例的比摩耗量の増加は認められなかった。これは生成物の粒径や核生成密度が異なることで接触面の圧力も異なるため相手材比摩耗量が増加したことが考えられる。

以上の結果より、生成物の窒素含有量が増加することにより、相手材攻撃性が変化する。そのため、 CH_4 流量 1~3SCCM までの領域では比摩耗量は相手材に SUJ2 を用いた場合に減少することが明らかになった。

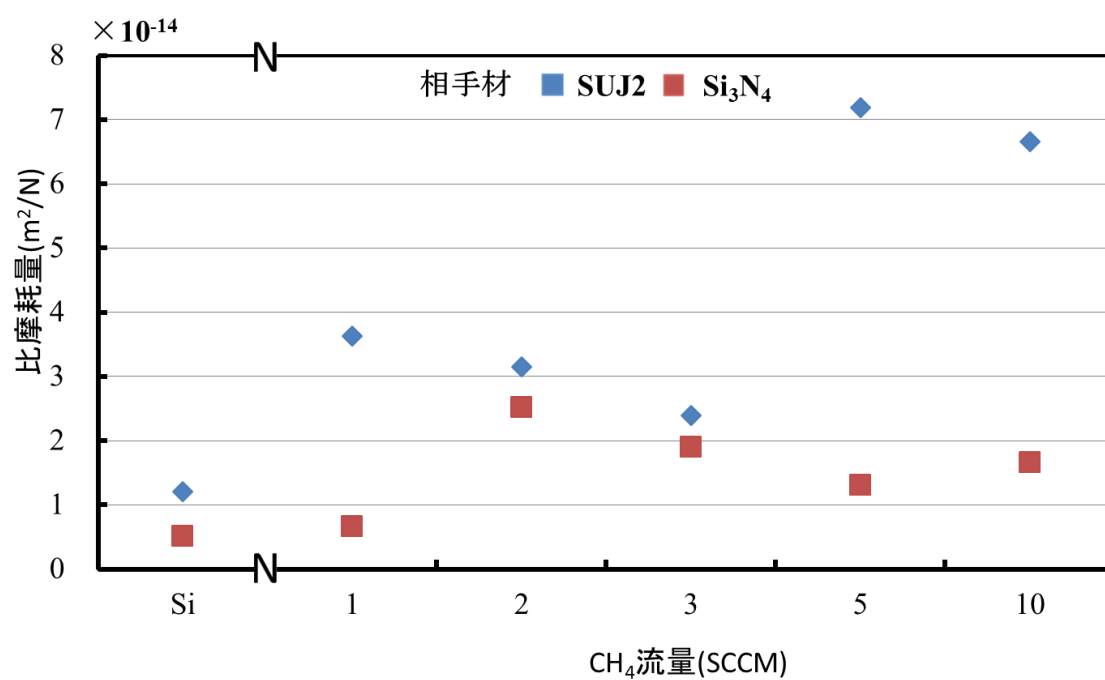


図 5-16 Si 基板および生成物との摩擦試験後の相手材の比摩耗量 (CH₄ 流量 1, 2, 3, 5, 10SCCM)

5-1-3-3 生成物の摩耗特性

図 5-17 に相手材に SUJ2 を用いた場合の Si 基板および各 CH₄ 流量における生成物の摩耗痕の SEM 像を摩擦試験前後との組み合わせで示す。Si 基板では、基板上に摩耗粉が認められる。CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物では、六方晶の生成物が摩耗していることが認められる。CH₄ 流量 2, 3SCCM で合成した生成物では、六方晶の生成物が一部摩滅せず、その上に凝着物と考えられる部分が認められる。CH₄ 流量 5SCCM で合成した生成物では、摩耗粉が認められる。CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物では、これまでとは異なり、生成物が押しつぶされたような凝着物と、その他に摩耗粉が認められる。以上の結果は前述した第 2 章第 1 節 2-3-4 および 2-3-6 より、CH₄ 流量 1~3SCCM までの領域で CH₄ 流量を増加させると、窒素含有率および硬度が高くなった。そのため耐摩耗性が向上し、CH₄ 流量 2, 3SCCM では生成物に摩耗が認められなかったものと考えられる。また、CH₄ 流量 5SCCM では生成物の硬度が低いために、摩耗したのと考えられる。

図 5-18 に相手材に Si₃N₄ を用いた場合の Si 基板および生成物の摩耗痕の SEM 像を示す。Si 基板では、数 μm 程度のクラックが生じている。CH₄ 流量 1, 2, 3, 5SCCM で合成した生成物でも数 μm 程度のクラックが認められる。これは生成物が摩耗したことで Si 基板が露出し、各 CH₄ 流量で合成した生成物が Si 基板と同様の摩耗クラックが認められたと考えられる。CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物では、摩耗粉および針状の生成物が認められる。これは前述した第 2 章第 1 節より、生成物はダイヤモンドとアモルファスカーボンの混合層である。その中で針状のダイヤモンドは摩耗せず、またアモルファスカーボンは固体潤滑剤として作用したためと考えられる。

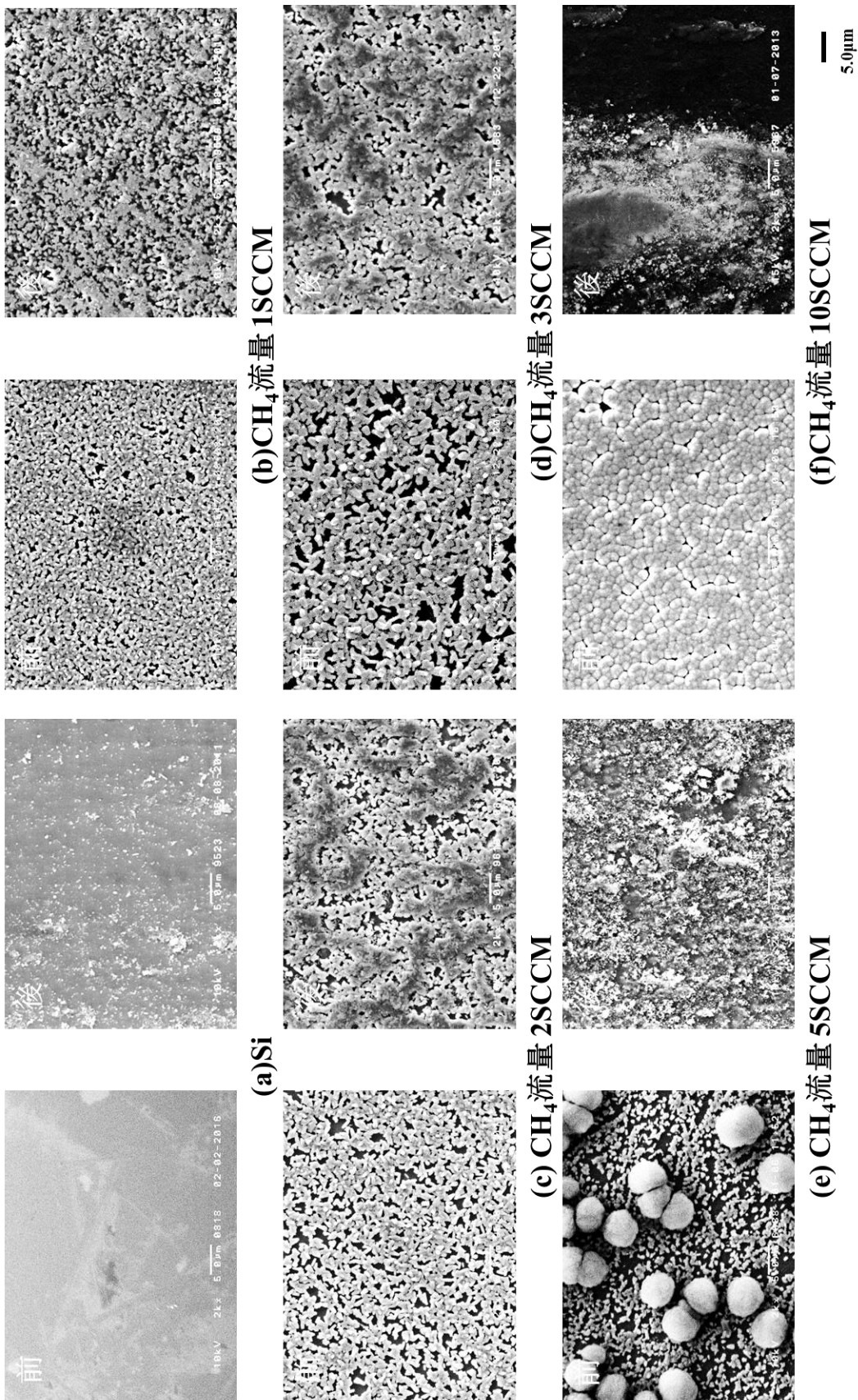


図 5-17 相手材に SUJ2 を用いた場合の Si 基板および生成物の摩耗痕の SEM 像
(CH₄ 流量 1, 2, 3, 5, 10SCCM)

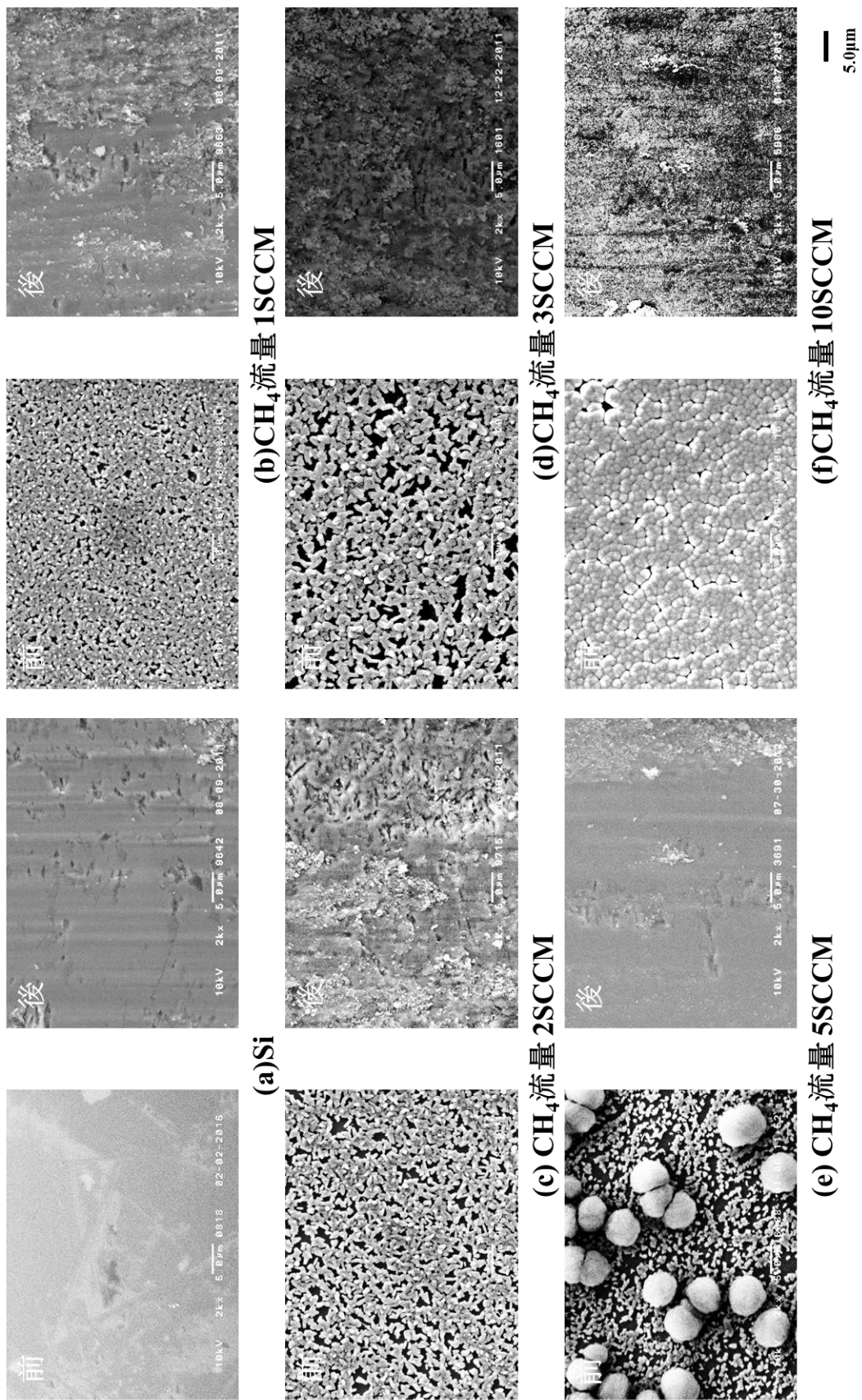
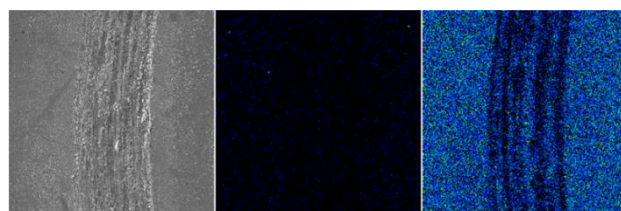


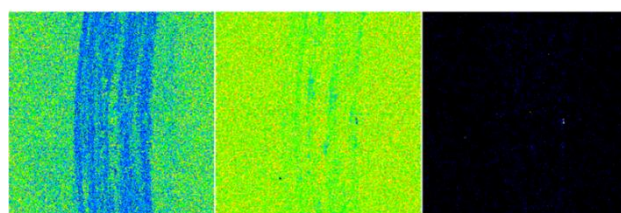
図 5-18 相手材に Si₃N₄ を用いた場合の Si 基板および生成物の摩耗痕の SEM 像
(CH₄ 流量 1, 2, 3, 5, 10SCCM)

図 5-19 に相手材に SUJ2 および Si_3N_4 を用いた場合の Si 基板の EPMA による摩耗痕元素分布像を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合(a)、摩耗痕は $200\mu\text{m}$ 程度であり摩耗粉が付着している。摩耗痕は黒と白い部分で筋状になっており、その白い部分は Si、O が主で摩耗粉である。黒い部分は Si リッチであるので基板が露出していると考えられる。その他には基板に存在しない Fe もあり、これは SUJ2 が凝着していると考えられる。

相手材に Si_3N_4 を用いた場合(b)、摩耗痕は $200\mu\text{m}$ 程度で、白い部分がある。この部分は O がリッチである。これは基板 Si が摩耗した後に酸化し、それが基板上に付着しているためであると考えられる。

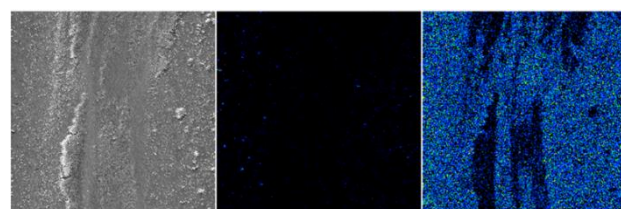


SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm

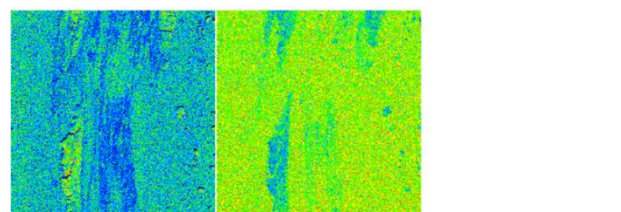


O — 100 μm Si — 100 μm Fe — 100 μm

(a)相手材 SUJ2



SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm



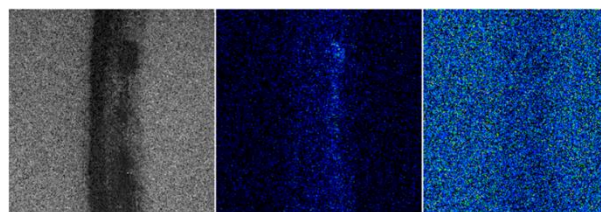
O — 100 μm Si — 100 μm

(b)相手材 Si_3N_4

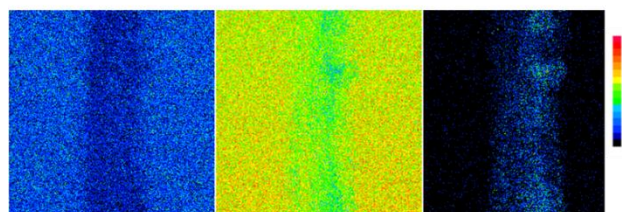
図 5-19 Si 基板の摩耗痕元素分布像

図 5-20 に相手材に SUJ2 および Si_3N_4 を用いた場合の CH_4 流量 1SCCM で合成した生成物の EPMA による摩耗痕元素分布像を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合(a)、摩耗痕は $100\mu\text{m}$ 程度と Si 単体より狭く皮膜が硬いことがわかる。摩耗痕は白と黒い部分が筋状となり、全体は N、O、Si で構成され、中央部の白い部分は C、Fe で構成されている。黒い部分は C、N、Si および Fe で構成されている。これは皮膜と一部 SUJ2 が摩耗、凝着していると考えられる。

相手材に Si_3N_4 を用いた場合(b)、摩耗痕は $100\mu\text{m}$ 程度で、摩耗痕の外側にめくれ部がある。摩耗痕は N、O、Si、C で構成されており、めくれ部では O が明瞭で、Si は薄い。めくれ部はアブレイブ摩耗により堆積した摩耗粉であり、酸化物であることが考えられる。

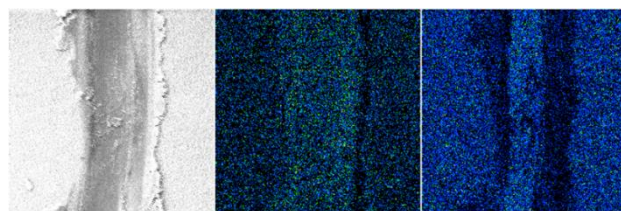


SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm

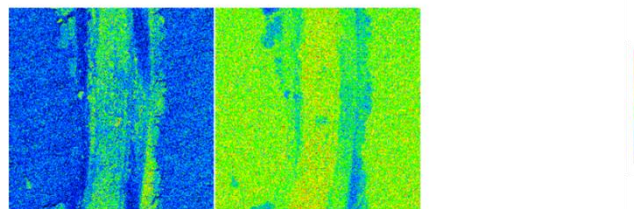


O — 100 μm Si — 100 μm Fe — 100 μm

(a)相手材 SUJ2



SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm



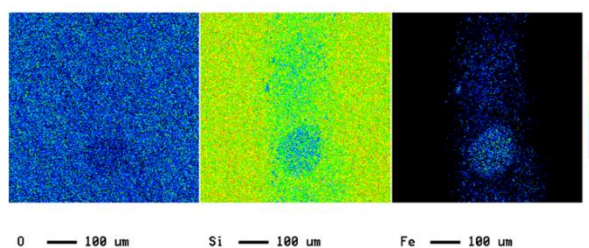
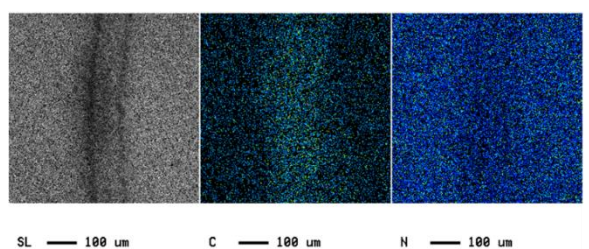
O — 100 μm Si — 100 μm

(b)相手材 Si_3N_4

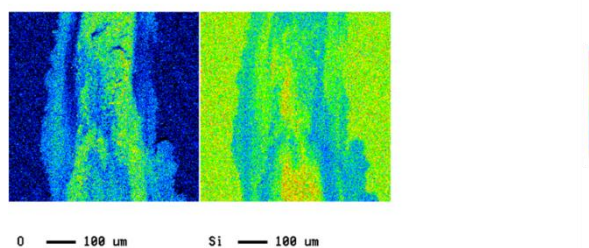
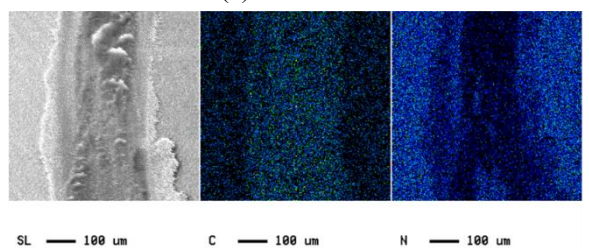
図 5-20 CH_4 流量 1SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像

図 5-21 に相手材に SUJ2 および Si_3N_4 を用いた場合の CH_4 流量 2SCCM で合成した生成物の EPMA による摩耗痕元素分布像を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合(a)、摩耗痕は $80\mu\text{m}$ 程度であり、摩耗痕の両脇が黒く、中央部は白い。基板の全体は N、O、Si および C で構成されており、摩耗痕には C、Fe の他に N、O がある。一部 C、Fe リッチな部分があり、ここは Si、O がない。したがってこの部分は SUJ2 が摩耗し、基板に付着していることが考えられる。摩耗痕の周囲にはめくれ部がなく、この構成元素に変わりはない。

相手材に Si_3N_4 を用いた場合(b)、摩耗痕は $100\mu\text{m}$ 程度であり、摩耗痕中央に凝着物があり、摩耗痕の両脇に皮膜のめくれ部がある。摩耗痕中には C、N、O、Si があり、特に凝着物は O リッチで、その他 Si、C、N があり皮膜が摩耗したことが考えられる。めくれ部は O リッチであり、これは酸化物が皮膜の上に堆積していることが考えられる。



(a)相手材 SUJ2

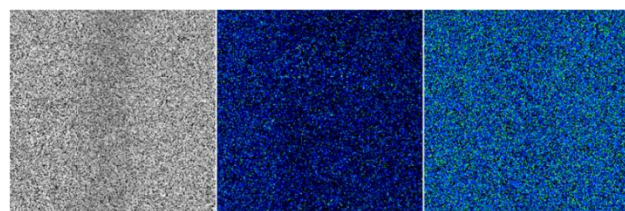


(b)相手材 Si_3N_4

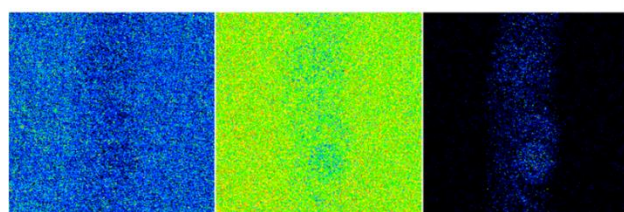
図 5-21 CH_4 流量 2SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像

図 5-22 に相手材に SUJ2 および Si_3N_4 を用いた場合の CH_4 流量 3SCCM で合成した生成物の EPMA による摩耗痕元素分布像を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合(a)、摩耗痕は不鮮明であるが $80\mu\text{m}$ 程度であり、摩耗痕には C、Fe の他に N、O がある。また摩耗痕に C、Fe リッチな部分があり、この部分は Si、O が少ない。この部分は SUJ が摩耗し基板に付着していると考えられる。摩耗痕の周りにめくれ部は認められない。

相手材に Si_3N_4 を用いた場合(b)、摩耗痕は $120\mu\text{m}$ 程度であり、 CH_4 流量 2SCCM で合成した生成物と同様である。

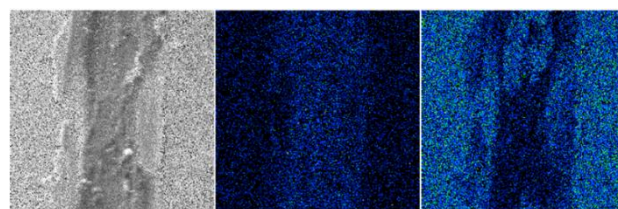


SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm

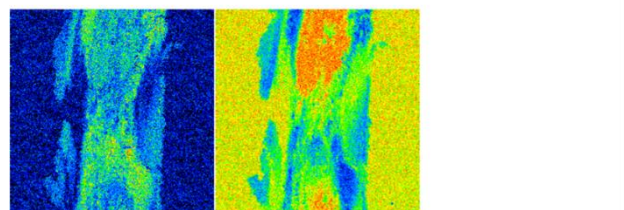


O — 100 μm Si — 100 μm Fe — 100 μm

(a)相手材 SUJ2



SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm



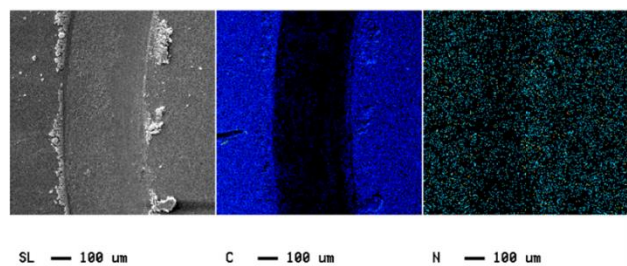
O — 100 μm Si — 100 μm

(b)相手材 Si_3N_4

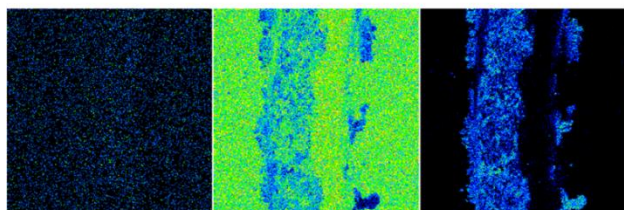
図 5-22 CH_4 流量 3SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像

図 5-23 に相手材に SUJ2 および Si_3N_4 を用いた場合の CH_4 流量 5SCCM で合成した生成物の EPMA による摩耗痕元素分布像を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合(a)、摩耗痕は $400\mu\text{m}$ 程度と大きく、摩耗痕の外側にめくれ部がある。その他に白い摩耗粉もある。摩耗痕中央は Fe リッチで Si もあり、また Fe のないところには Si リッチ部分がある。めくれ部と摩耗粉は Fe リッチである。ここは SUJ2 が摩耗し基板に付着していると考えられる。

相手材に Si_3N_4 を用いた場合(b)、摩耗痕は $150\mu\text{m}$ 程度で、両脇にはめくれ部がある。全面は C、N、O、Si で、摩耗痕の中央に C はなく、N、O、Si がある。また、めくれ部は C、N、O、Si がある。摩耗痕中央で C がないことから皮膜は摩耗していることが考えられる。また、摩耗痕中の N は相手材である Si_3N_4 の摩耗粉であることが考えられる。

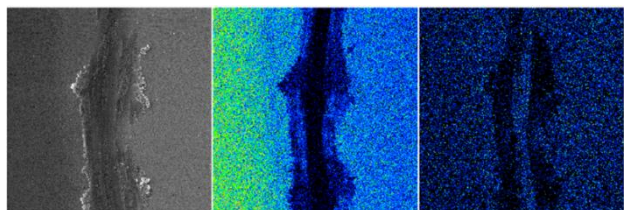


SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm

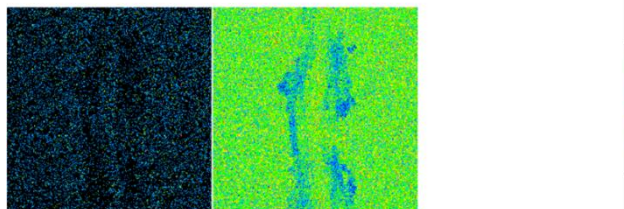


O — 100 μm Si — 100 μm Fe — 100 μm

(a)相手材 SUJ2



SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm



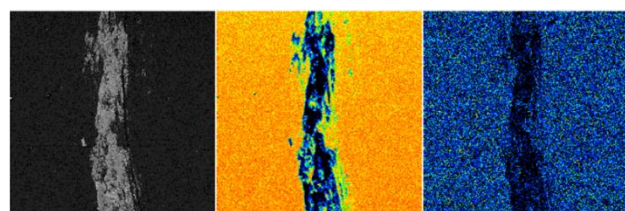
O — 100 μm Si — 100 μm

(b)相手材 Si_3N_4

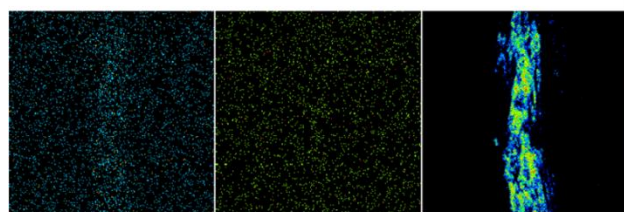
図 5-23 CH_4 流量 5SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像

図 5-24 に相手材に SUJ2 および Si_3N_4 を用いた場合の CH_4 流量 10SCCM で合成した生成物の EPMA による摩耗痕元素分布像を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合(a)、相手材が皮膜上に付着しているように見受けられる。全体は摩耗痕に比べ C、N リッチであり、O、Si もある。付着物は Fe リッチで、C と N はなく、SUJ2 が摩耗し基板上に付着していることが考えられる。

相手材に Si_3N_4 を用いた場合(b)、摩耗痕は黒い、白い部分の筋状で両脇に黒い部分がある。全面に C、N があり O がなく、C リッチな皮膜で両脇の黒は C、N がなく、Si がある。

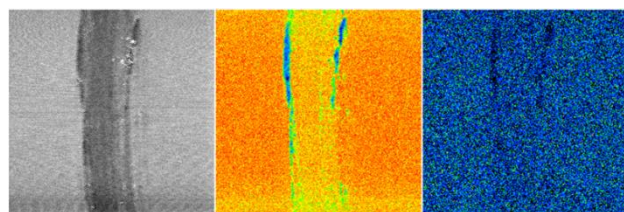


SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm

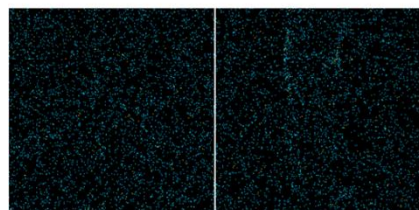


O — 100 μm Si — 100 μm Fe — 100 μm

(a)相手材 SUJ2



SL — 100 μm C — 100 μm N — 100 μm



O — 100 μm Si — 100 μm

(b)相手材 Si_3N_4

図 5-24 CH_4 流量 10SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像

以上の結果より、相手材に SUJ2 を用いた場合、いずれの生成物の摩耗痕において相手材の Fe の存在が認められた。相手材に Si_3N_4 を用いた場合、 CH_4 流量 1~5SCCM までの領域では Si 基板の露出が認められたが、 CH_4 流量 10SCCM で合成した高 CH_4 流量の生成物では Si 基板の露出が認められず生成物が摩滅していないことが認められた。

図 5-25 に Si 基板および生成物の表面粗さ計により求めた最大摩耗痕深さを示す。 CH_4 流量 10SCCM で合成した生成物の摩耗深さは生成物が軟質であるために測定が不可能であったため、図には示していない。相手材に SUJ2 を用いた場合の摩耗深さは、Si 基板では $0.82\mu\text{m}$ 、 CH_4 流量 1SCCM で合成した生成物では $0.11\mu\text{m}$ 、 CH_4 流量 2SCCM で合成した生成物では $0.04\mu\text{m}$ 、 CH_4 流量 3SCCM で合成した生成物では $0\mu\text{m}$ 、 CH_4 流量 5SCCM で合成した生成物では $0.31\mu\text{m}$ である。前述した第 2 章第 1 節より、 CH_4 流量 1~3SCCM までの領域で CH_4 流量を増加させることで、生成物の窒素含有率が増加し耐摩耗性が向上することで摩耗深さが減少したことが考えられる。また、 CH_4 流量 3SCCM で合成した生成物は最も高硬度でないにもかかわらず摩耗深さは $0\mu\text{m}$ であり、窒素含有率の増加に伴う硬度および鉄との反応性、生成物の弾性率などの因子が複雑に影響したためと考えられる。

相手材に Si_3N_4 を用いた場合の摩耗深さは、Si 基板では $0.69\mu\text{m}$ 、 CH_4 流量 1SCCM で合成した生成物では $1.47\mu\text{m}$ 、 CH_4 流量 2SCCM で合成した生成物では $1.25\mu\text{m}$ 、 CH_4 流量 3SCCM で合成した生成物では $1.26\mu\text{m}$ 、 CH_4 流量 5SCCM で合成した生成物では $1.17\mu\text{m}$ である。相手材である Si_3N_4 の硬度は 1500 HV 程度であり、いずれの生成物よりも高硬度であるために生成物は摩滅したことが考えられる。また、窒化炭素は Si_3N_4 の Si が C に置き換わったものなので反応性が高いことや窒化炭素の生成過程と共に Si 基板自体が窒化して Si_3N_4 を形成しているので摩耗深さがいずれの条件においても高い値を示したことが考えられる。

以上の結果より、 CH_4 流量 1~3SCCM までの領域では窒素含有量が増加することにより摩耗痕深さが減少し、相手材に SUJ2 を用いた場合に窒素含有率が増加することで摩耗痕深さが減少し、耐摩耗性が向上することが明らかになった。

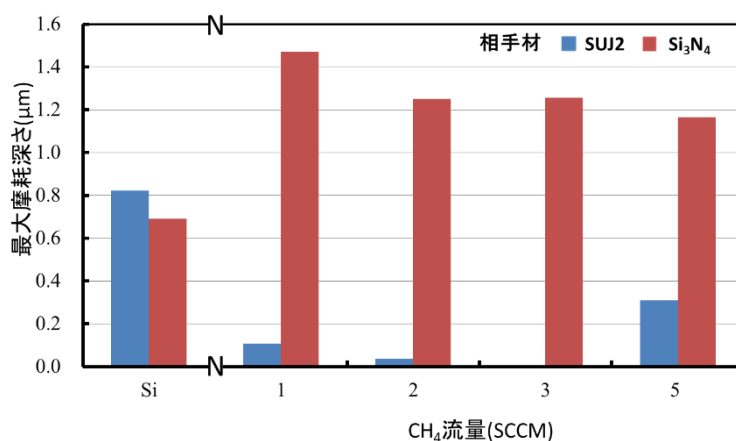


図 5-25 Si 基板および生成物の摩耗痕深さ (CH₄ 流量 1, 2, 3, 5SCCM)

5-1-4 結言

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 CH₄ 流量の影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 摩擦試験による摩擦特性評価により、相手材に SUJ2 を用いた場合は低 CH₄ 流量範囲の CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩擦係数が最も低い 0.62 を示した。相手材に Si₃N₄ を用いた場合には低い CH₄ 流量範囲の CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩擦係数が最も低い 0.44、高 CH₄ 流量の CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物の摩擦係数が 0.03 程度と非常に低い値であった。また、低 CH₄ 流量範囲における結晶性生成物の摩擦係数は、生成物中の窒素含有率の増加に伴い、相手材に SUJ2 を用いた場合は減少し、Si₃N₄ を用いた場合増加した。
- (2) 光学顕微鏡による相手材摩耗痕観察より、相手材に SUJ2 を用いた場合に CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の比摩耗量は最も低い $2.39 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ を示し、高 CH₄ 流量で合成した生成物の比摩耗量は高い値を示した。相手材に Si₃N₄ を用いた場合に結晶性の生成物の比摩耗量は CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物が最も低い $0.66 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ を示し、CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物の比摩耗量は $1.66 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{N}$ という値を示した。また、低 CH₄ 流量の結晶性生成物は窒素含有率の増加に伴い、相手材が SUJ2 で相手材攻撃性が低下することが明らかになった。
- (3) 走査型電子顕微鏡による摩耗痕観察および電子プローブマイクロアナライザーによる摩耗痕元素分布分析より、相手材に SUJ2 を用いた場合に結晶性の生成物は摩耗痕に鉄の凝着物および六方晶の生成物が認められた。高 CH₄ 流量で合成した生成物も同様に鉄の凝着物が認められ、相手材に Si₃N₄ を用いた場合に CH₄ 流量 1~5SCCM で合成した生成物の摩耗痕は Si と同様のクラックが認められ、珪素が認められたが、CH₄ 流量 10SCCM で合成した生成物の摩耗痕は炭素が認められ、摩滅していないことが認められた。
- (4) 表面粗さ計による摩耗痕測定より、相手材に SUJ2 を用いた場合に低 CH₄ 流量では CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩耗痕深さは 0 μm と最も低い値を示した。相手材に Si₃N₄ を用いた場合に摩耗深さが大きく、基板まで到達していることが考えられる。また、低 CH₄ 流量の結晶性の生成物の摩耗痕深さは相手材に SUJ2 では窒素含有率の増加に伴い、減少し、耐摩耗性が優れていることが明らかになった。

第 2 節 トライボロジー特性に及ぼす相手材の影響

5-2-1 緒言

第 5 章第 1 節では相手材に SUJ2 および Si_3N_4 を用い、マイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素の合成に及ぼす CH_4 流量の影響について検討し、低 CH_4 濃度の結晶性の領域では相手材に SUJ2 を用いた場合に耐摩耗性に優れているが、相手材に Si_3N_4 を用いた場合には生成物は摩耗していることが明らかになった。

しかし、窒化炭素は Si_3N_4 の Si を C に置き換えた構造¹³⁾の窒化物であることから、 Si_3N_4 との反応性が高いために摩耗したことが考えられる。一方、 Si_3N_4 の硬度は 1500 HV 程度で、最も高い生成物の硬度は 1400HV 程度であり、 Si_3N_4 の硬度が高いために生成物が摩耗したことが考えられる。しかし、その摩耗要因は明らかになっていない。

また、窒化炭素は炭窒化物であることから相手材に炭化物、窒化物、炭窒化物を用いることで化合物種がトライボロジー特性に及ぼす影響の知見が得られることが考えられる。

本節では結晶性窒化炭素のトライボロジー特性に及ぼす相手材の影響を明らかにすることを目的に、相手材に数種の Ti 系化合物を用いて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及ぼす相手材の影響について検討した。

5-2-2 実験装置および実験方法

窒化炭素の合成には第2章1節と同じマイクロ波プラズマCVD装置を用いた。表5-4に窒化炭素の合成条件を示す。基板にはダイヤモンドパウダー(粒径；4-8 μm)によるスクラッチ処理した後、アセトン(特級/関東化学)中で超音波洗浄した $\square 10\text{mm}$ のSiウエハー(100)を用いた。反応ガスは $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系反応ガスを用い、合成圧力を4.0kPa、マイクロ波出力を200W、合成時間を3h、 N_2 流量を100SCCMと固定し、 CH_4 流量を1~3SCCMと変化させ、実験を行った。また、基板温度は光高温計を用いて測定し、1125~1253Kであった。

生成物のトライボロジー特性評価は、ボールオンディスク型摩擦試験機による摩擦特性評価を行った。摩耗特性評価はSEMによる摩耗痕観察、電子プローブマイクロアナライザーによる摩耗痕元素マッピング、表面粗さ計による摩耗深さ測定を行った。また、光学顕微鏡による相手材に対する攻撃性の評価を行った。

表5-4 窒化炭素の合成条件

基板		Si
CH_4 流量	(SCCM)	1, 2, 3
N_2 流量	(SCCM)	100
マイクロ波出力	(W)	200
合成圧力	(kPa)	4.0
合成時間	(h)	3

5-2-3 測定装置および測定方法

摩擦特性評価にはピンオンディスク型摩擦試験機(FRICTION PLAYER FPR-2000/株式会社レスカ)により生成物の摩擦係数の測定を行った。

表5-5に摩擦試験の条件を示す。相手材には形状がピンで先端曲率半径が2.5mmのSUJ2に膜厚1 μ mのTiC, TiN, TiCNを成膜したピンを用いた。なお、相手材はアンバランスドマグネトロンスパッタにより成膜した。また、ナノインデントーにより測定した各皮膜の硬度はTiCが25GPa, TiNが35GPa, TiCNが17.2GPaである。摩擦試験は回転半径2.4mm、回転数247rpm、すべり速度62mm/s、摩擦距離37m、荷重0.1Nの条件で大気中において行った。また、試験時のSi基板とSUJ2ピンの接触面圧力は、第5章第1節で用いたヘルツの弾性接触理論により表5-3の値により算出し、最大ヘルツ圧力は287MPaであった。

摩擦試験後の評価は、光学顕微鏡による相手材の摩耗痕観察、走査型電子顕微鏡による摩耗痕表面形状観察、電子プローブマイクロアナライザーによる摩耗痕元素分布分析および表面粗さ計による摩耗痕深さ測定を行った。

表5-5 摩擦試験の測定条件

相手材	SUJ2, TiCコート, TiCNコート, TiNコート
先端曲率半径 (mm)	2.5
回転半径 (mm)	2.4
荷重 (N)	0.1
最大ヘルツ圧力 (MPa)	287
すべり速度 (mm/s)	62
摩擦距離 (m)	37
試験温度	室温
試験湿度 (%)	50 \pm 2

5-2-3 結果および考察

5-2-3-1 生成物の摩擦特性

図 5-26 に Si 基板の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材に SUJ2, TiCN, TiN を用いた場合、摩擦係数は摩擦距離 5m 付近まで増加し、その後安定していることが認められる。相手材に TiC を用いた場合、摩擦係数は摩擦試験開始直後に急激に 0.2 まで減少し、その後徐々に増加する。

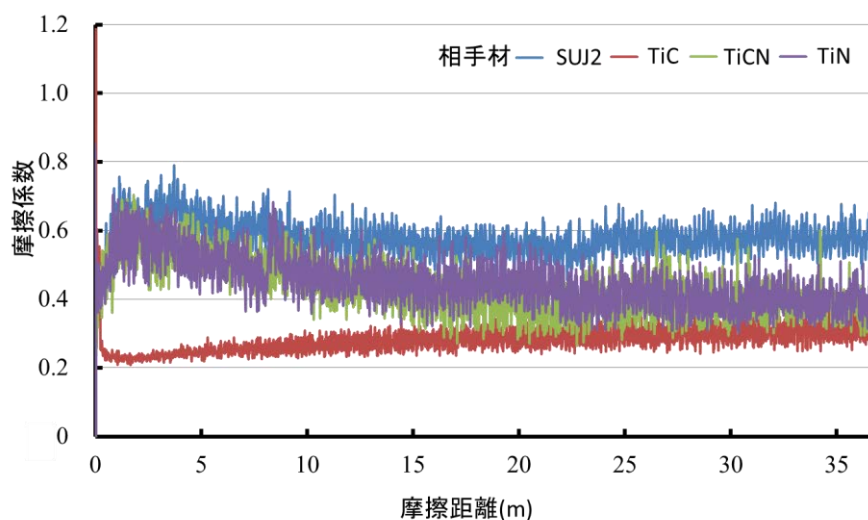


図 5-26 Si 基板の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-27 に CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材に SUJ2, TiCN を用いた場合、摩擦係数は摩擦距離 3m 付近まで増加し、一端減少するがすぐに増加する。相手材に TiC を用いた場合、摩擦係数は、低く安定しており、その後徐々に増加する。相手材に TiN を用いた場合、摩擦係数は摩擦距離 15m 付近まで増加し、その後安定している。

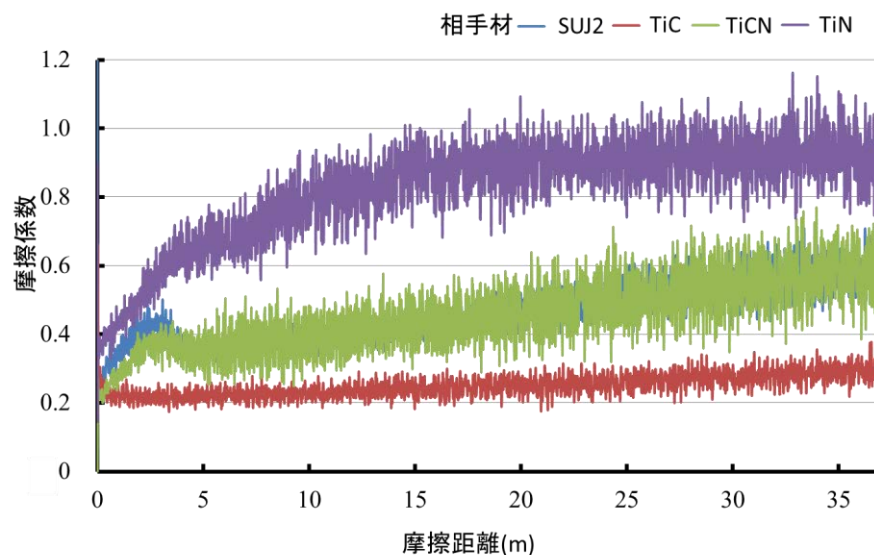


図 5-27 CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-28 に CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合、摩擦係数は摩擦距離 4m 付近まで増加し、一端減少するが徐々に増加する。相手材に TiC を用いた場合、摩擦係数は 0.05 と低くほぼ一定である。相手材に TiCN, TiN を用いた場合、摩擦係数は摩擦距離 10m 付近まで増加し、その後は一定となる。

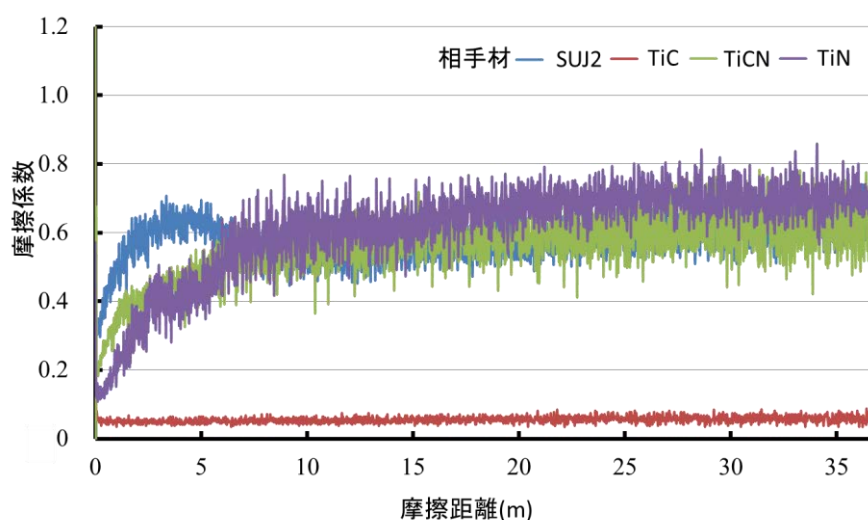


図 5-28 CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-29 に CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。相手材に SUJ2 を用いた場合、摩擦係数は摩擦距離 5m 付近まで 0.8 と増加し、その後摩擦距離 10m 付近まで 0.7 程度に減少し一定となる。相手材に TiC を用いた場合、摩擦係数は 0.17 と低く一定となる。相手材に TiCN を用いた場合、摩擦係数は摩擦距離 10m 付近まで 0.55 増加し、その後は一定となる。相手材に TiN を用いた場合、摩擦係数は摩擦距離 7m 付近まで増加した後摩擦距離 10m 付近まで減少する。その後は大きく変動しながら一定となる。

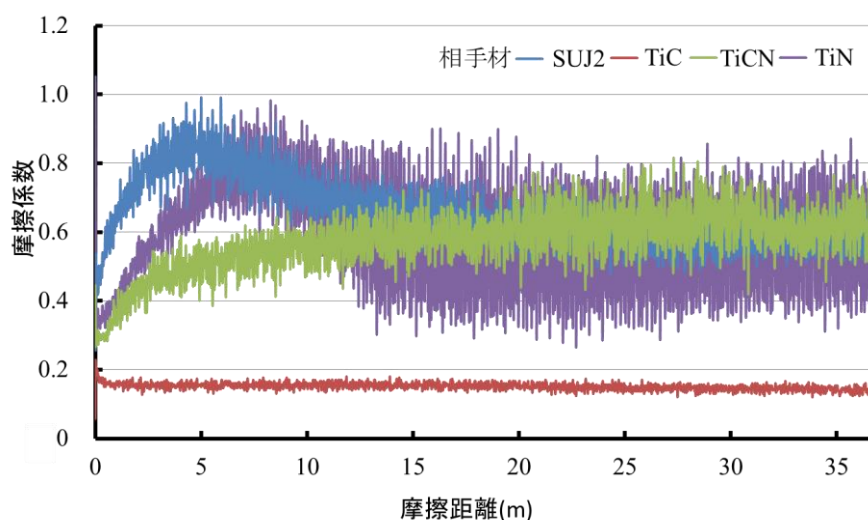


図 5-29 CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-30 に各種相手材を用いた場合の Si 基板および生成物の摩擦係数を示す。相手材は SUJ2 ピンに TiC, TiCN, TiN を成膜したのを用いたので皮膜の摩耗が考えられることから、摩擦係数は摩擦距離が 0~1m、1~5m、5~37m の 3 領域を取り上げ、その各平均を算出した。Si 基板の場合、摩擦距離 0~1m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.49、TiC で 0.31、TiCN で 0.44、TiN で 0.50 となった。摩擦距離 1~5m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.59、TiC で 0.22、TiCN で 0.46、TiN で 0.50 となった。摩擦距離 5~37m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.52、TiC で 0.23、TiCN で 0.34、TiN で 0.42 となった。

CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物では、摩擦距離 0~1m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.34、TiC で 0.26、TiCN で 0.28、TiN で 0.34 となった。摩擦距離 1~5m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.39、TiC で 0.23、TiCN で 0.33、TiN で 0.56 となった。摩擦距離 5~37m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.51、TiC で 0.27、TiCN で 0.48、TiN で 0.85 となった。

CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物では、摩擦距離 0~1m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.32、TiC で 0.13、TiCN で 0.30、TiN で 0.20 となった。摩擦距離 1~5m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.49、TiC で 0.10、TiCN で 0.46、TiN で 0.38 となった。摩擦距離 5~37m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.55、TiC で 0.11、TiCN で 0.60、TiN で 0.65 となった。

CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物では、摩擦距離 0~1m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.50、TiC で 0.17、TiCN で 0.33、TiN で 0.34 となった。摩擦距離 1~5m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.72、TiC で 0.14、TiCN で 0.43、TiN で 0.56 となった。摩擦距離 5~37m の摩擦係数は相手材 SUJ2 で 0.66、TiC で 0.12、TiCN で 0.54、TiN で 0.58 となった。

以上の結果より、相手材に TiC を用いた場合はいずれの条件で作製した試料においても低く安定した摩擦係数を示した。また、相手材に TiC を用いた場合は CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物は、いずれの摩擦距離においても摩擦係数が 0.1 程度と最も低い値を示した。これは TiC の摩擦係数が低いことに加え、窒化炭素が炭化物との反応性が低いことにより低摩擦化につながったと考えられる。

また一般的に窒化物の摩擦係数は高い値を示すが、CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物において相手材に TiCN を用いた場合は、TiN を用いた場合と比較し C を含有しているにもかかわらず摩擦係数が高い値を示す。CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物において相手材に TiCN および TiN を用いた場合の摩擦係数は同等である。このことから、生成物は炭素と窒素で構成されている窒化炭素であり、TiCN との反応性が高くなったことによって摩擦係数が高くなったと考えられる。

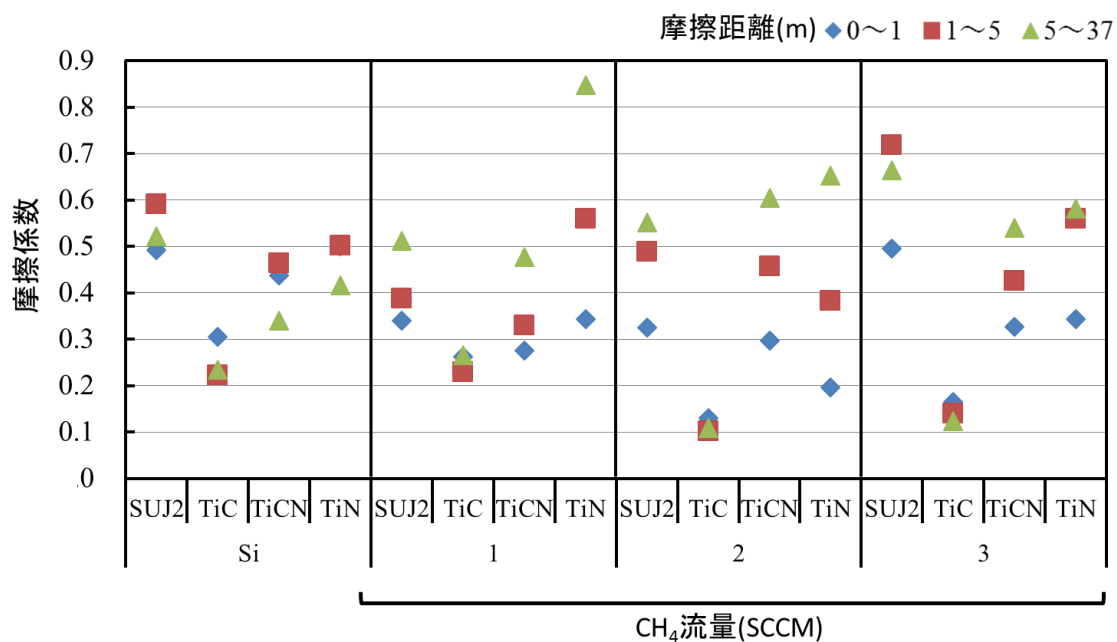


図 5-30 各種相手材を用いた場合の Si 基板および生成物の摩擦係数 (CH₄ 流量 1, 2, 3SCCM)

5-2-3-2 相手材の摩耗特性

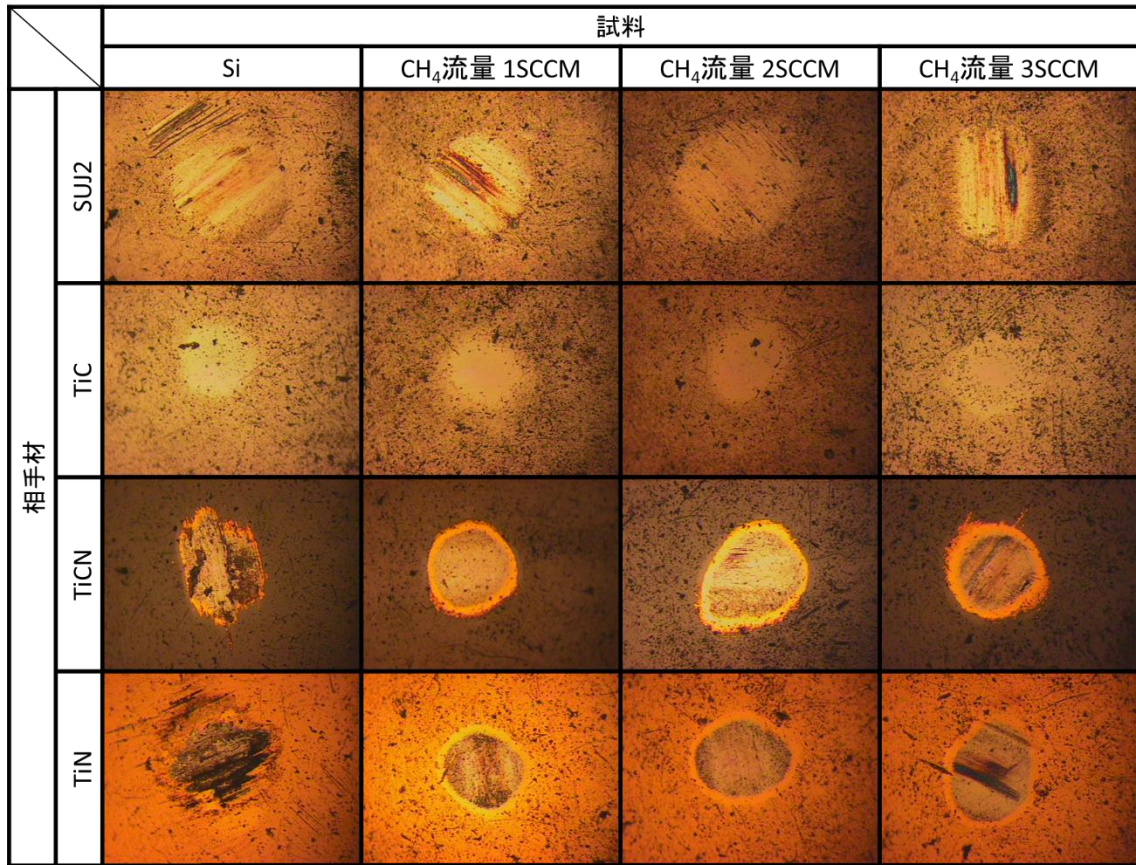
図 5-31 に各試料との摩擦試験後の各相手材摩耗痕の OM 像を示す。Si 基板との摩擦試験後の各相手材摩耗痕の OM 像では相手材に SUJ2 および TiC を用いた場合、円状の摩耗痕が認められる。また、相手材に TiCN を用いた場合、楕円状の摩耗痕が認められ、中央には凝着物も認められる。相手材に TiN を用いた場合、円状の摩耗痕および凝着物が認められる。また、摩耗痕の面積は SUJ2 が最も広く、TiC が最も狭い。

CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物との摩擦試験後の各相手材摩耗痕の OM 像では相手材に SUJ2 および TiC, TiCN を用いた場合、円状の摩耗痕が認められる。また、相手材に TiN を用いた場合、円状の摩耗痕および中央部に SUJ2 と同様の摩耗痕が認められる。これは皮膜が摩耗し下地である SUJ2 が露出していることが考えられる。また、摩耗痕の面積はいずれも同程度であった。

CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物との摩擦試験後の各相手材摩耗痕の OM 像では相手材が SUJ2 場合、円状の摩耗痕が認められる。また、相手材に TiC を用いた場合、楕円状の摩耗痕が認められる。相手材に TiCN および TiN を用いた場合、円状の摩耗痕および中央部に SUJ2 と同様の摩耗痕が認められる。これは皮膜が摩耗し下地である SUJ2 が露出していることが考えられる。また、摩耗痕の面積は SUJ2 が最も大きく、TiC が最も小さい。

CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物との摩擦試験後の各相手材摩耗痕の OM 像では相手材に SUJ2 および TiC を用いた場合、円状の摩耗痕が認められる。また、相手材に TiCN を用いた場合、円状の摩耗痕および中央部に SUJ2 と同様の摩耗痕が認められ、相手材に TiN を用いた場合、楕円状の摩耗痕および中央部に SUJ2 と同様の摩耗痕が認められる。これは皮膜が摩耗し下地である SUJ2 が露出していることが考えられる。また、摩耗痕の面積は SUJ2 が最も広く、TiC が最も狭い。

以上の結果より、相手材の硬度は TiCN < TiC < TiN と硬いものであるにもかかわらず、相手材に TiC を用いた場合にいずれの試料との摩擦試験を行った場合でも摩耗はほとんど認められず、それに対して相手材に TiCN および TiN を用いた場合において、CH₄ 流量 1, 2, 3SCCM で合成した生成物との摩擦試験を行った結果皮膜は摩耗した。これより下地が露出したことが考えられる。



—
50μm

図 5-31 各試料との摩擦試験後の各相手材摩耗痕 OM 像

5-2-3-3 生成物の摩耗特性

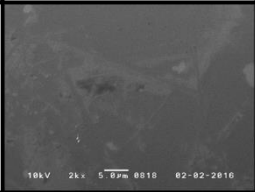
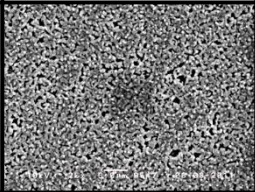
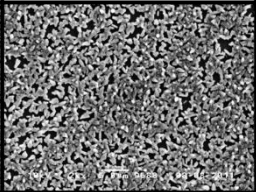
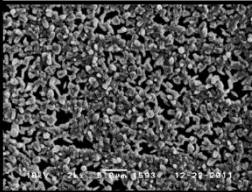
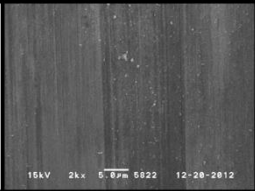
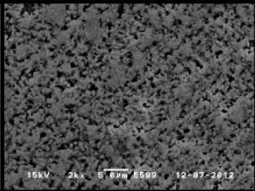
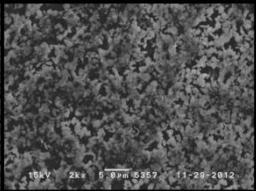
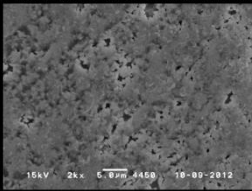
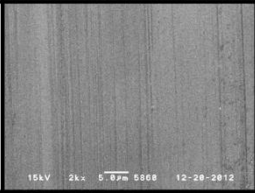
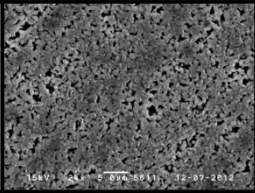
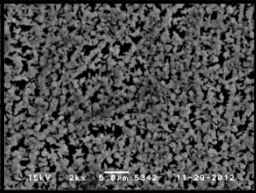
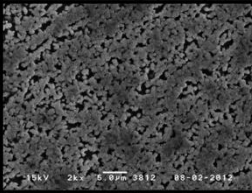
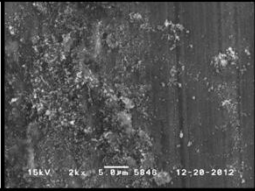
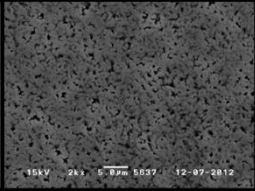
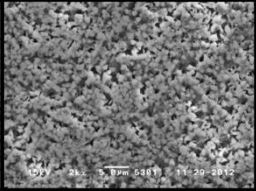
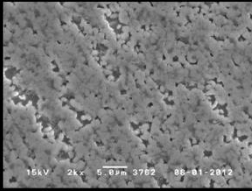
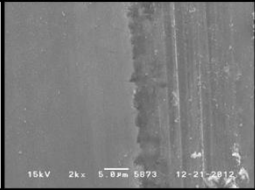
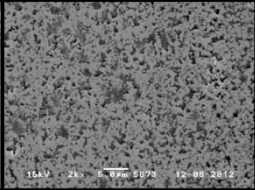
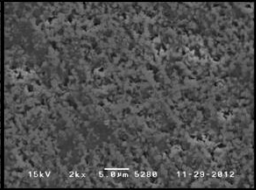
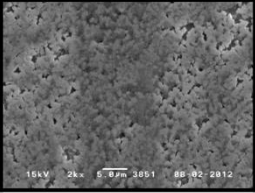
図 5-32 に各相手材を用いた場合の各試料の摩耗痕の SEM 像を示す。Si 基板では相手材に SUJ2 を用いた場合には摩耗粉および摩耗痕が認められる。相手材に TiC を用いた場合には摩耗痕が認められ、相手材に TiCN を用いた場合には他の相手材を用いた場合と比較して大きい摩耗粉が認められた。相手材に TiN を用いた場合には平滑な部分および摩耗痕が認められた。

CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物では相手材に SUJ2 を用いた場合には生成物が摩耗していることが認められ、相手材に TiC を用いた場合には六方晶の生成物が認められた。相手材 TiCN を用いた場合には生成物が摩耗していることが認められ、相手材に TiN を用いた場合には生成物が摩耗していることが認められる。

CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物では相手材に SUJ2 を用いた場合には凝着物および六方晶の生成物が認められ、相手材に TiC を用いた場合には六方晶の生成物が認められる。相手材に TiCN を用いた場合には生成物が摩耗していることが認められ、相手材に TiN を用いた場合には凝着物および生成物が摩耗していることが認められる。

CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物では相手材に SUJ2 を用いた場合には凝着物および六方晶の生成物が認められ、相手材に TiC を用いた場合には六方晶の生成物が認められた。相手材に TiCN を用いた場合には凝着物および生成物が摩耗していることが認められ、相手材に TiN を用いた場合には凝着物および生成物が摩耗していることが認められる。

以上の結果より、いずれの生成物も相手材に TiC を用いた場合には摩耗が認められず、六方晶の生成物が認められた。また、いずれの生成物も窒素を含む TiCN および TiN を相手材に用いた場合に摩耗していることが認められた。相手材の硬度は TiCN < TiC < TiN であり、硬度が高いものを相手材にした場合に生成物が摩耗しているわけではなく、相手材との反応性の違いによって TiC ではいずれの生成物も摩耗が認められなかったものと考えられる。

		試料			
		Si	CH ₄ 流量 1SCCM	CH ₄ 流量 2SCCM	CH ₄ 流量 3SCCM
相手材	測定前				
	SUJ2				
	TiC				
	TiCN				
	TiN				

—
5μm

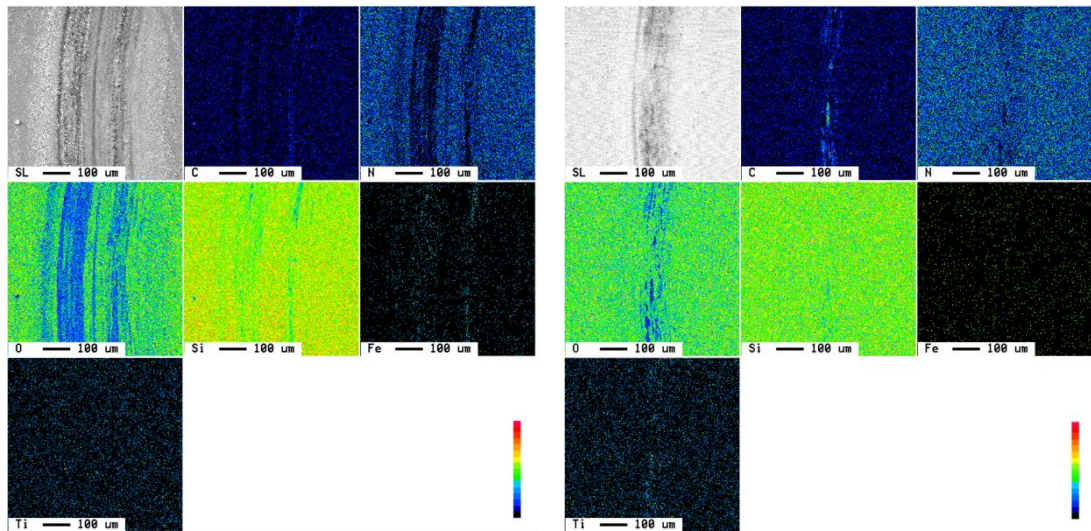
図 5-32 各相手材を用いた場合の各試料の摩耗痕の SEM 像

図 5-33 に各相手材を用いた場合の Si 基板の摩耗痕部の元素分布像を示す。相手材に SUJ2(a)を用いた場合、摩耗痕は 250 μm 程度であり、その周りに摩耗粉がある。摩耗部は黒と白い部分の筋状である。全体的に Si, O があり、白い部分は摩耗粉でここに Fe と C が一致する箇所がある。O のないところは Si の下地で、摩耗粉が付着している。

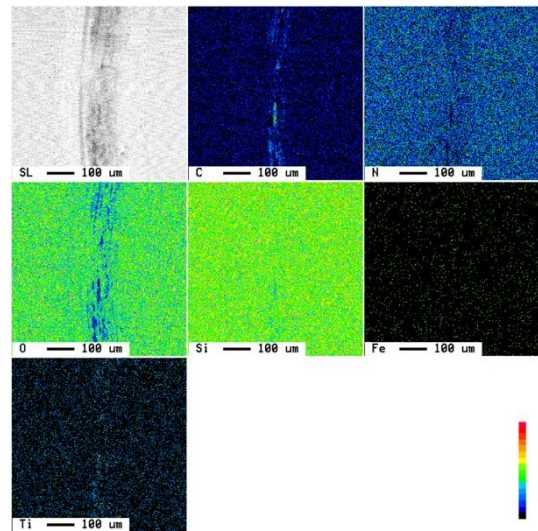
相手材に TiC(b)を用いた場合、摩耗痕は 100 μm 程度である。摩耗粉があるか不鮮明であるので、判断できない。全体的に皮膜では C, Si, O, Ti があり、黒い部分は C リッチ部分が筋状にあり Ti も一致する。ここには O, Si がないので、基板の上に Ti, C の摩耗粉が付着していることが考えられる。

相手材に TiCN(c)を用いた場合、摩耗痕は 150 μm 程度で、摩耗痕は黒と白い筋状である。摩耗痕の中に摩耗粉があり、皮膜全体的に C, Si, O, Ti で、黒い部分は Ti と Fe がリッチで、さらにそこには C が一致する。この部分には O, Si がないので、基板の上に Ti, C, Fe が付着しており、TiCN 皮膜が摩耗し SUJ2 が露出していることが考えられる。

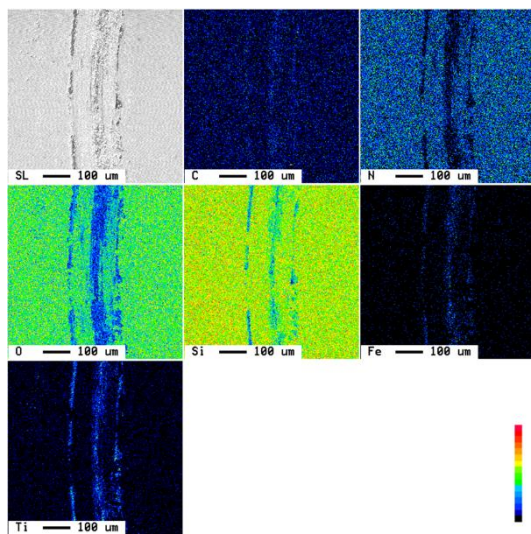
相手材に TiN(d)を用いた場合、摩耗痕は 150 μm 程度で、摩耗痕の中に黒と白い部分が筋状である。全体的に C, Si, O, Ti で、黒い部分は Ti と Fe がリッチで、そこは C が一致する。この部分には O, Si がないので、基板の上に Ti, C, Fe の摩耗粉が付着しており、TiN 皮膜が摩耗し SUJ2 が露出していることが考えられる。



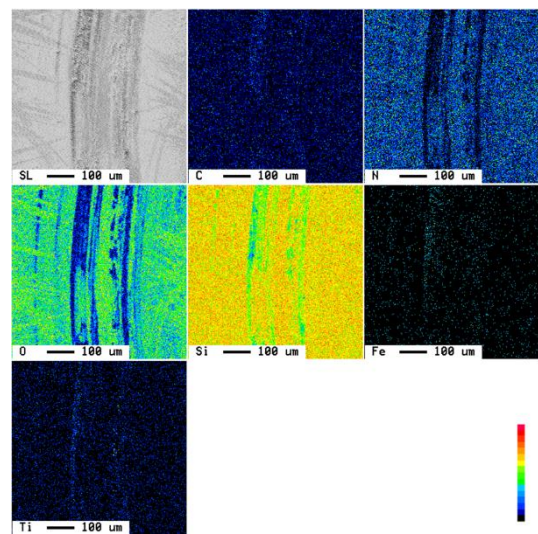
(a)相手材 SUJ2



(b)相手材 TiC



(c)相手材 TiCN



(d)相手材 TiN

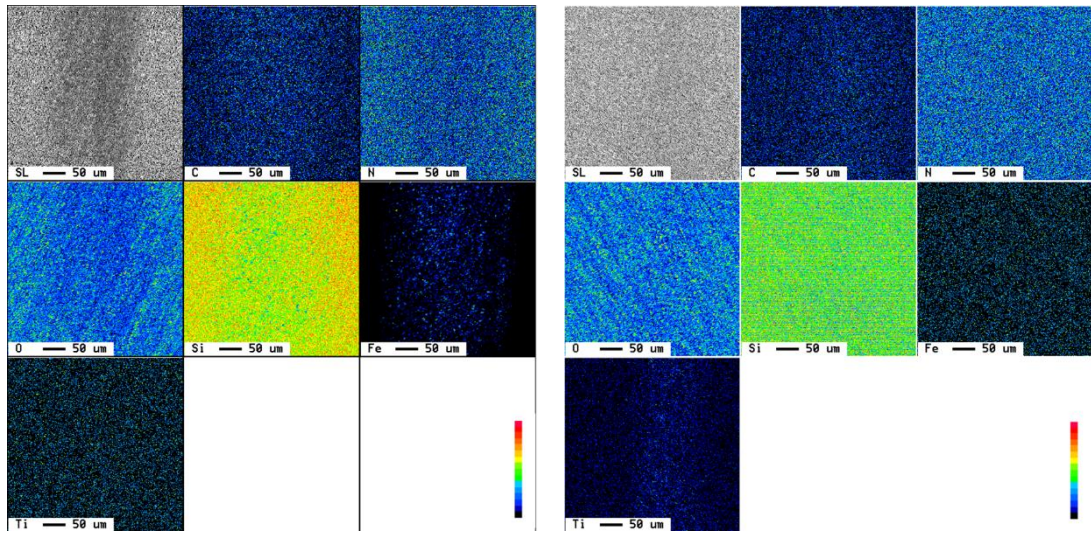
図 5-33 Si 基板の摩耗痕元素分布像

図 5-34 に各相手材を用いた場合の CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像を示す。相手材に SUJ2(a)を用いた場合、摩耗痕は 100~150μm 程度である。全体的に C, Si, O で構成され、黒い部分(摩耗痕)は C, Fe リッチ、N, Si, O はない。

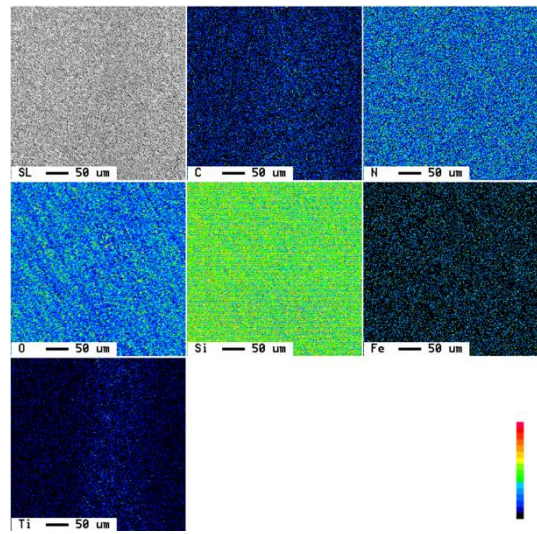
相手材に TiC(b)を用いた場合、摩耗部は黒と白い部分がある。全体的に C, Si, O, Ti で構成され、やや黒い部分は C リッチで Ti が一致する。これは TiC 皮膜が摩耗したことが考えられる。

相手材に TiCN(c)を用いた場合、摩耗痕は 100μm 程度で、摩耗痕は黒で全体的に不鮮明である。全体的に C, Si, O, Ti で構成され、O は少ない。黒い部分は、Ti がリッチで、そこは Fe と C が一致する。基板の上に Ti, C の摩耗粉が付着したことが考えられ、TiCN が摩耗したことが考えられる。

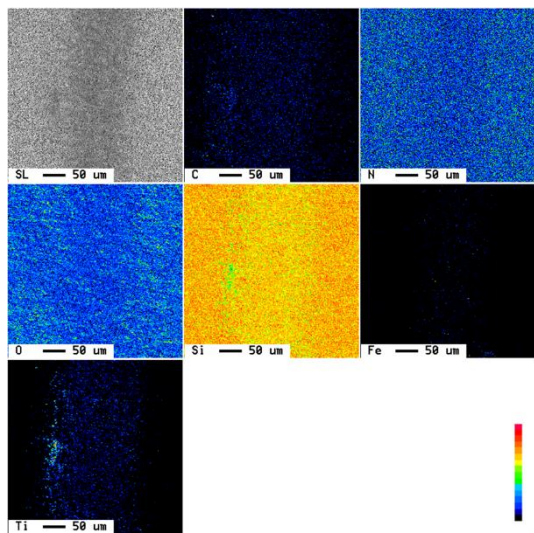
相手材に TiN(d)を用いた場合、摩耗痕は 75~100μm 程度で、摩耗痕の中に黒い部分がある。全体的に C, Si, O, Ti で構成され、黒い部分は Ti と C がリッチで、そこは Fe が一致する。この部分には O, Si がない。基板の上に Ti, C の摩耗粉が付着したことが考えられ、相手材である TiN が摩耗し、一部 SUJ2 が露出したことが考えられる。



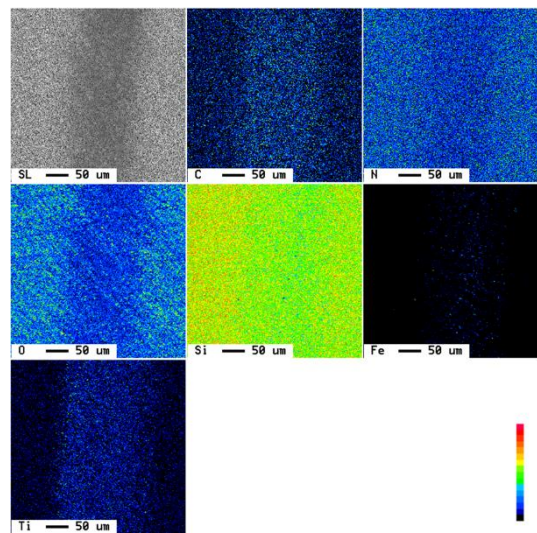
(a)相手材 SUJ2



(b)相手材 TiC



(c)相手材 TiCN



(d)相手材 TiN

図 5-34 CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像

図 5-35 に各相手材を用いた場合の CH₄ 流量に 2SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像を示す。相手材に SUJ2(a)を用いた場合、摩耗痕は 100~150μm 程度である。摩耗部は黒に白い部分がある。全体的に C, Si, O で構成され、摩耗痕は Fe リッチで、C が一致する。摩耗粉には Fe と C が一致する場所があり、O のない部分は摩耗粉が付着していることが考えられる。

相手材に TiC(b)を用いた場合、SUJ2 に比べ凝着物は少なく、摩耗痕は不鮮明であり、摩耗粉の有無は不鮮明である。全体的に C, Si, O, Ti で構成され、黒い部分は Ti が一致する。これは TiC 皮膜が摩耗したことが考えられる。

相手材に TiCN(c)を用いた場合、摩耗痕は 120μm 程度で、この摩耗痕は黒で一部白い。全体的に C, Si, O, Ti で構成され、O は少ない。黒い部分は、Ti と Fe がリッチで、C が一致する。この部分には O 少なく、基板の上に Ti, C, Fe の摩耗粉が付着しており、TiCN 皮膜が摩耗し、一部 SUJ2 が露出したことが考えられる。

相手材に TiN(d)を用いた場合、摩耗痕は 100μm 程度で、摩耗痕は黒で一部白い部分がある。全体的に C, Si, O, Ti で構成され、黒い部分は Ti と C がリッチで、Fe が一致する。この部分には O 少なく、基板の上に Ti, C, Fe の摩耗粉が付着しており、TiN 皮膜が摩耗し、一部 SUJ2 が露出したことが考えられる。

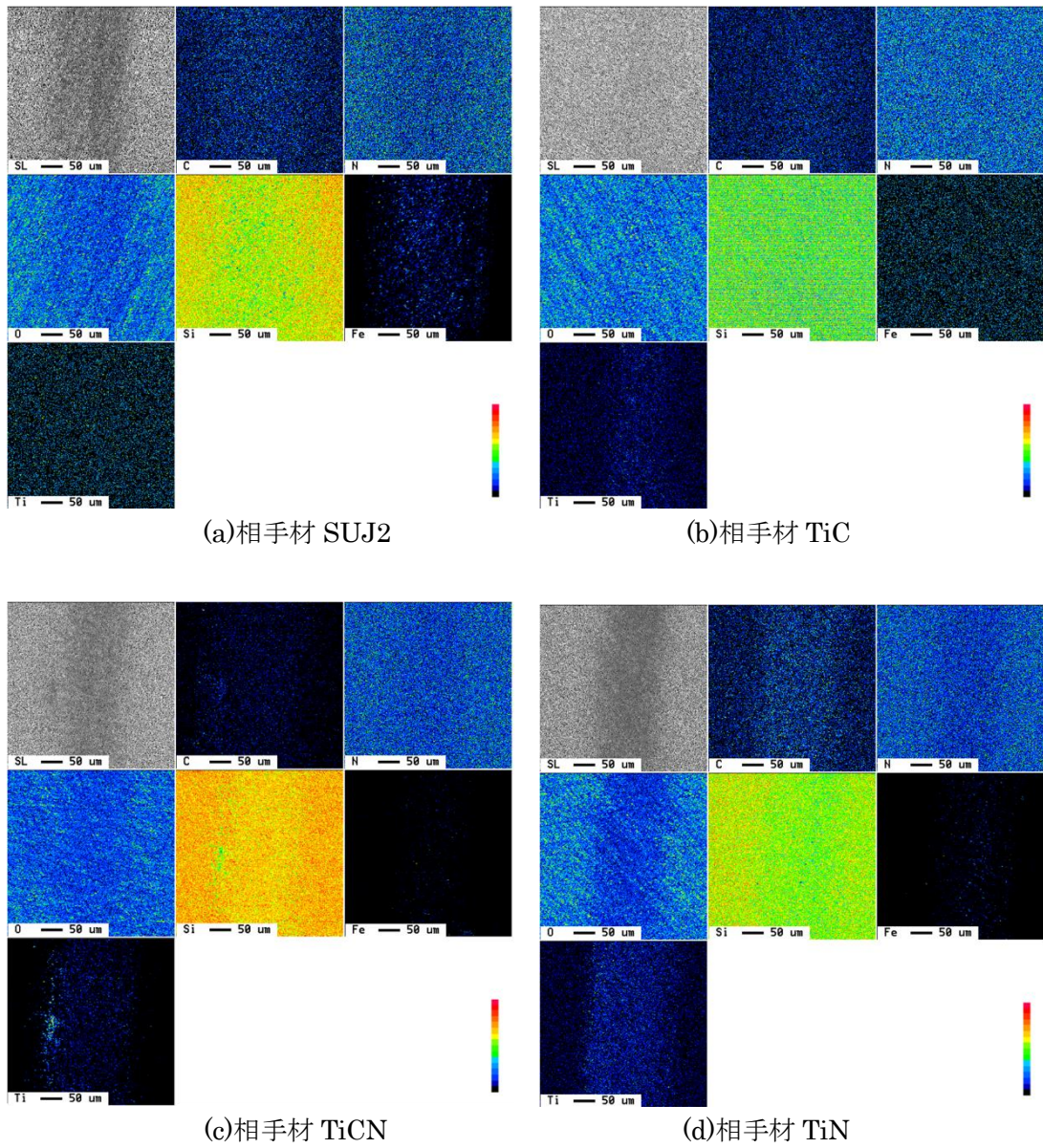


図 5-35 CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像

図 5-36 に各相手材を用いた場合の CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像を示す。

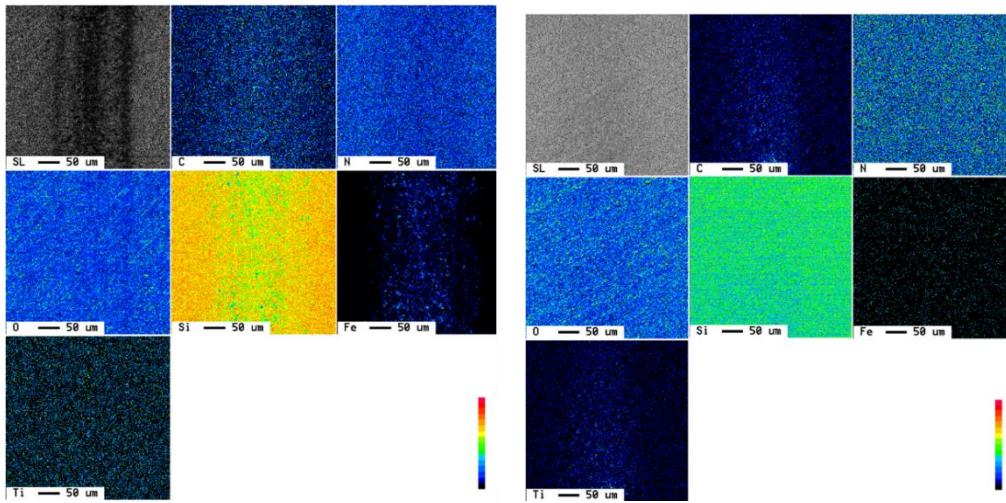
相手材に SUJ2(a)を用いた場合、摩耗痕は 100~150 μm 程度である。摩耗部は黒と白い部分がある。全体的に C, Si, O で構成され、摩耗痕は Fe リッチで、C が一致する。摩耗粉には Fe と C が一致する部分があり、SUJ2 が付着していることが考えられる。

相手材に TiC(b)を用いた場合、SUJ2 に比べ凝着物は少なく、摩耗痕は不鮮明であり、摩耗粉の有無は不鮮明である。全体的に C, Si, O, Ti で構成され、黒い部分は Ti が一致する。これは TiC 皮膜が摩耗したことが考えられる。

相手材に TiCN(c)を用いた場合、摩耗痕は 120 μm 程度で、全体的に C, Si, O, Ti で構成され、O は少ない。黒い部分は、Ti と Fe がリッチで、C が一致する。この部分には O 少なく、基板の上に Ti, C, Fe の摩耗粉が付着しており、TiCN 皮膜が摩耗し、一部 SUJ2 が露出したことが考えられる。

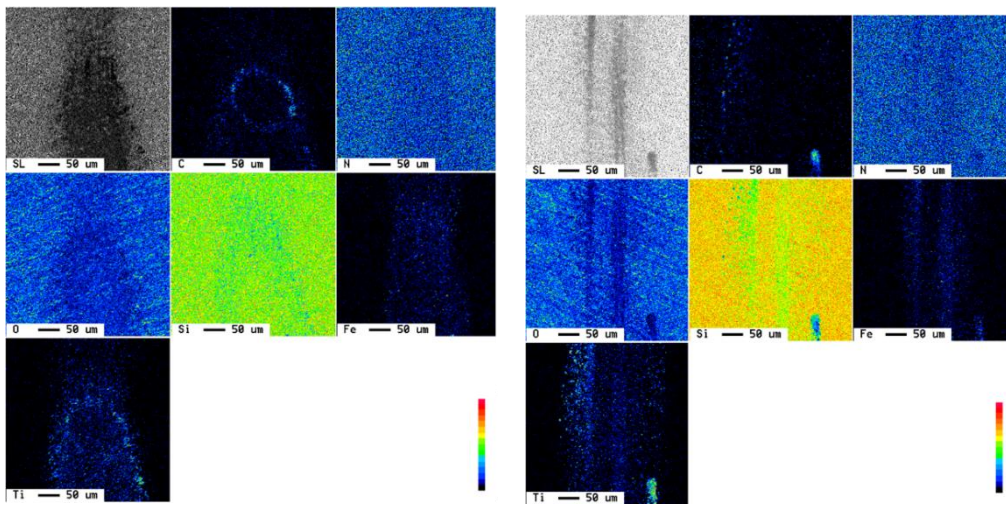
相手材に TiN(d)を用いた場合、摩耗痕は 100 μm 程度で、摩耗痕は黒で一部白い部分がある。全体的に C, Si, O, Ti で構成され、黒い部分は Ti と C がリッチで、Fe が一致する。この部分には O 少なく、基板の上に Ti, C, Fe の摩耗粉が付着しており、TiN 皮膜が摩耗し、一部 SUJ2 が露出したことが考えられる。

CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の各相手材との摩擦試験後の摩耗痕は、CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の場合と同様であった。



(a)相手材 SUJ2

(b)相手材 TiC



(c)相手材 TiCN

(d)相手材 TiN

図 5-36 CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩耗痕元素分布像

図 5-37 に各相手材を用いた場合の Si 基板および生成物の摩耗痕深さを示す。Si 基板の摩耗深さは相手材 SUJ2 を用いた場合には $0.84\mu\text{m}$ 、相手材に TiC を用いた場合には $0.03\mu\text{m}$ 、相手材に TiCN を用いた場合には $0.37\mu\text{m}$ 、相手材に TiN を用いた場合には $0.55\mu\text{m}$ であった。CH₄ 流量 1SCCM で合成した生成物の摩耗深さは相手材に SUJ2 を用いた場合には $0.22\mu\text{m}$ 、相手材に TiC を用いた場合には $0.06\mu\text{m}$ 、相手材に TiCN を用いた場合には $0.19\mu\text{m}$ 、相手材に TiN を用いた場合には $0.21\mu\text{m}$ であった。CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の摩耗深さは相手材に SUJ2 を用いた場合には $0.30\mu\text{m}$ 、相手材に TiC を用いた場合には $0.21\mu\text{m}$ 、相手材に TiCN を用いた場合には $0.26\mu\text{m}$ 、相手材に TiN を用いた場合には $0.27\mu\text{m}$ であった。CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の摩耗深さは相手材に SUJ2 を用いた場合には $0.20\mu\text{m}$ 、相手材に TiC を用いた場合には $0.07\mu\text{m}$ 、相手材に TiCN を用いた場合には $0.23\mu\text{m}$ 、相手材に TiN を用いた場合には $0.17\mu\text{m}$ であった。

以上の結果より、相手材に TiC を用いた場合に生成物の摩耗深さは浅いことが認められた。これは生成物が炭化物との反応性が低いためと考えられる。また、TiCN は TiN と比較して自体の硬度が低いにも関わらず、いずれの生成物の摩耗深さは相手材に TiCN を用いた場合と TiN を用いた場合はほぼ同じであり、これは生成物との反応性が高いためと考えられる。

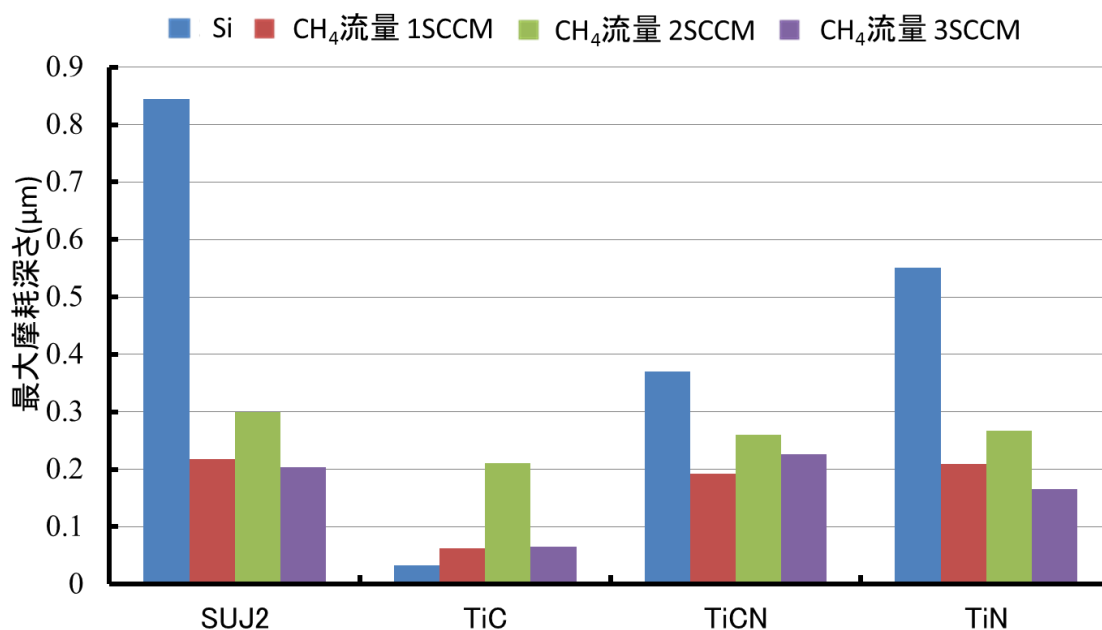


図 5-37 各相手材を用いた場合の Si 基板および生成物の摩耗痕深さ

5-2-4 結言

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、以下のことが明らかになった。

- (1) 摩擦試験による摩擦特性評価より、相手材に TiC を用いた場合に CH₄ 流量 2SCCM で合成した生成物の摩擦係数は摩擦距離 0~1m で 0.13、摩擦距離 1~5m で 0.10、摩擦距離 5~37m で 0.11 と最も低い値となった。また、相手材に TiC を用いた場合には CH₄ 流量 1, 2, 3SCCM で合成した生成物の摩擦係数は低い値となり、窒化炭素は TiC に対して低摩擦性を示した。
- (2) 光学顕微鏡による相手材摩耗痕観察より、CH₄ 流量 1, 2, 3SCCM で合成した生成物では相手材に TiC を用いた場合には、相手材の摩耗痕の大きさは小さく、相手材に TiCN および TiN を用いた場合には相手材の皮膜が摩耗し、下地である SUJ2 が露出した。
- (3) 走査型電子顕微鏡による摩耗痕観察および電子プローブマイクロアナライザーによる摩耗痕の元素分布分析より、CH₄ 流量 1, 2, 3SCCM で合成した生成物は相手材に TiC を用いた場合に摩耗痕に凝着物はほとんど認められず、チタンおよび炭素の存在が認められた。相手材に TiCN および TiN を用いた場合には生成物の摩滅および凝着物が認められ、さらにチタンおよび鉄の存在が認められ、皮膜が摩耗して下地の SUJ2 が露出した。
- (4) 表面粗さ計による摩耗痕測定より、CH₄ 流量 1 および 3SCCM で合成した生成物は、相手材に TiC を用いた場合に摩耗痕深さは 0.1 μ m 以下であった。相手材に TiCN および TiN を用いた場合に摩耗深さは 0.1~0.2 μ m であり、相手材に TiC を用いた場合にはほとんど摩耗しなかった。

第3節 ダイヤモンドを相手材としたトライボロジー特性

5-3-1 緒言

第5章2節において、Ti系化合物であるTiC、TiCNおよびTiNを相手材に用いた場合の摩擦試験の結果では、相手材がTiCの場合に低い摩擦係数を示し、生成物の摩耗はわずかであった。また、TiCNおよびTiNを相手材に用いた場合にはTiCの場合に比べ摩擦係数は高く、摩耗痕は深くなった。炭化物や炭素のみで構成される材料を相手材に用いた場合において窒化炭素は優れたトライボロジー特性を示すことが考えられる。

そこで本節では、炭素で構成され、一般的に高い硬度のCVDダイヤモンド膜を相手材に取り上げ、マイクロ波プラズマCVD法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。

5-3-2 実験装置および実験方法

5-3-2-1 窒化炭素の合成条件

窒化炭素の合成には第2章1節と同じマイクロ波プラズマCVD装置を用いた。表5-6に窒化炭素の合成条件を示す。基板にはダイヤモンドパウダー(粒径；4-8 μ m)によるスクラッチ処理した後、アセトン(特級/関東化学)中で超音波洗浄した \square 10mmのSiウエハー(100)を用いた。反応ガスはCH₄-N₂系を用い、N₂流量を100SCCM、合成圧力を4.0kPa、マイクロ波出力を200W、合成時間を3h、N₂流量を100SCCMと固定し、CH₄流量を1~3SCCMと変化させて実験した。また、基板温度は光高温計を用いて測定し、1125~1253Kであった。

生成物のトライボロジー特性評価は、ボールオンディスク型摩擦試験機による摩擦特性評価を行った。摩耗特性評価はSEMによる摩耗痕観察、電子プローブ・マイクロアナライザーによる摩耗痕元素マッピング、表面粗さ計による摩耗深さ測定を行った。また、光学顕微鏡による相手材への攻撃性の評価を行った。

表5-6 窒化炭素の合成条件

基板		Si
CH ₄ 流量	(SCCM)	1, 2, 3
N ₂ 流量	(SCCM)	100
マイクロ波出力	(W)	200
合成圧力	(kPa)	4.0
合成時間	(h)	3

5-3-2-1 ダイヤモンドの合成条件

ダイヤモンドの合成には、無機材質研究所型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。表 5-7 にダイヤモンドの合成条件を示す。基材には直径4.76mmのSiCボールを用い、エタノールとダイヤモンドパウダーの混合液中で超音波洗浄機による15分間のスクラッチ処理およびアセトンによる10minの超音波洗浄を施した。反応ガスはCO-H₂系を用い、CO流量20SCCM，H₂流量100SCCM，合成圧力5.3kPa，マイクロ波出力400W，合成時間5hに固定し実験を行い、ボール材上部に発生するプラズマによりボールの上側半球部に成膜した。また、生成物の評価はSEMによる表面観察，ラマン分光分析装置による質的評価を行った。

表5-7 ダイヤモンドの合成条件

基材	SiCボール
CO流量 (SCCM)	20
H ₂ 流量 (SCCM)	100
マイクロ波出力 (W)	400
合成圧力 (kPa)	5.3
合成時間 (h)	5

5-3-2-1 摩擦・摩耗特性評価

窒化炭素のトライボロジー特性評価は、ボールオンディスク型摩擦試験機(株式会社レスカ製/FRICTION PLAYER FPR-2000)を用いた。表5-8に摩擦試験条件を示す。相手材にはダイヤモンドを成膜したSiCボールを用い、大気中で摩擦試験を行った。摩擦係数は各条件において5試料の摩擦試験を行い、各試料の摩擦距離2~37mを平均した値の最大値および最小値を切り捨てた値の平均値を摩擦係数とし算出した。そして最大値および最小値を取り除いた値の平均値の中の最大値および最小値の幅をばらつきとした。摩耗特性の評価は、SEMによる摩耗痕の観察、EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, 日本電子株式会社製/JXA-8800)による摩耗痕部の元素マッピング、表面粗さ計(株式会社小坂研究所製/Surfcorder SE-2300)による摩耗深さ測定を行った。摩耗痕深さは摩擦試験を行った5試料の平均値とした。相手材の評価はSEMによる摩耗痕の観察およびラマン分光分析による質的評価を行った。

表5-8 摩擦試験条件

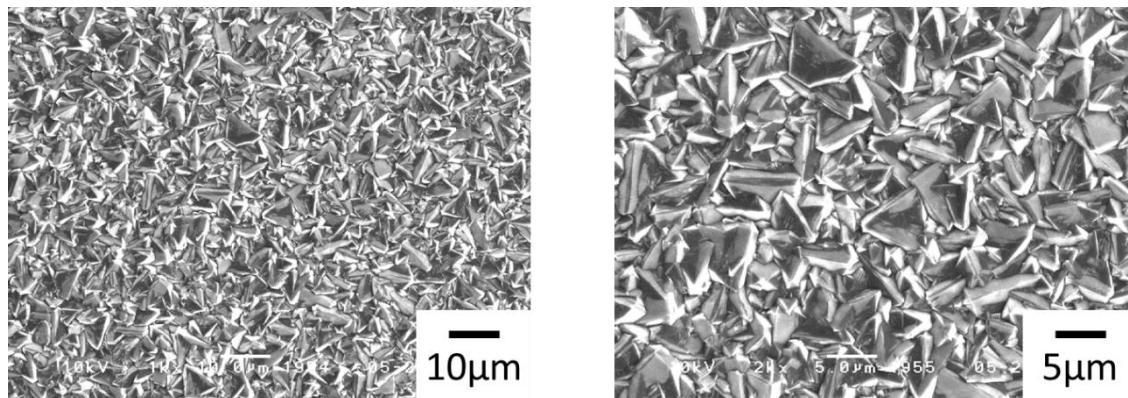
相手材		diamond/SiC
ボール直径	(mm)	4.76
回転半径	(mm)	2.4
加重	(N)	0.1
すべり速度	(mm/s)	62
摩擦距離	(m)	37
試験温度		R.T.
試験湿度	(%)	50±2

5-3-3 結果および考察

5-3-2 ダイヤモンドの合成

図 5-38 に SiC ボール上に合成した生成物の SEM 像およびラマンスペクトルを示す。なお、評価を行った部分は合成時にプラズマに対して最も近い上側半球部の頂上である。SEM 像より、晶癖の明瞭な結晶からなる多結晶膜が得られていることがわかる。ラマンスペクトルより 1333cm^{-1} 付近にダイヤモンドに起因するピークおよび 1580cm^{-1} 付近に非ダイヤモンド成分に起因するブロードなピークが認められた。

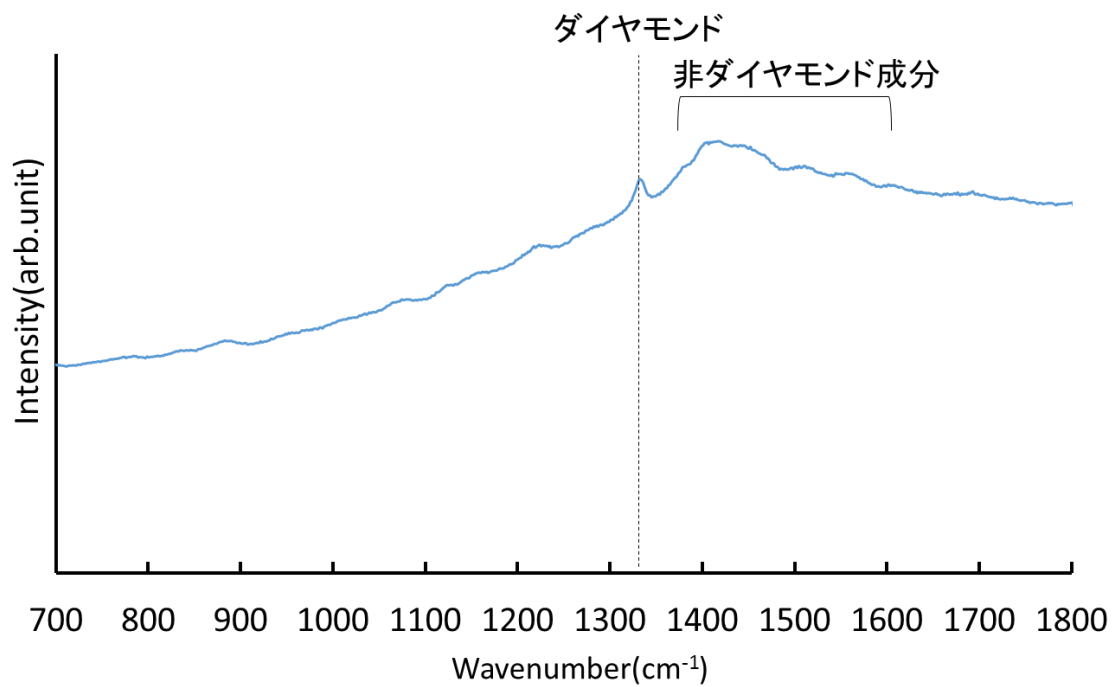
一般的にマイクロ波プラズマ CVD 法を用いた三次元形状基材への成膜は、電界分布が不均一になるため球状基材への成膜が困難であるが、上述の結果から、非ダイヤモンド成分を含むが球状の基材であるにもかかわらず SiC ボール上にダイヤモンドの形成が可能であった。



(i)低倍率

(ii)高倍率

(a)表面 SEM 像



(b)ラマンスペクトル

図 5-38 SiC ボール上に合成した生成物の SEM 像およびラマンスペクトル

5-3-3-1 生成物の摩擦特性

図 5-39 にダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料の摩擦距離と摩擦係数の関係を示す。図 5-39 は各条件での 1 例である。Si 基板では摩擦距離の変化に伴い摩擦係数が変化する試料も一部で認められたが、摩擦係数の変動幅は測定内において大きな差はなかった。ダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する Si および CH₄ 流量 2SCCM で合成した試料のいずれの摩擦係数も初期の摩擦係数は 0.3~0.5 程度、その後摩擦係数は急激に減少し摩擦距離 1m 程度で 0.1 以下となった。さらにその後、Si は摩擦係数がわずかに高くなっていくが、CH₄ 流量 2SCCM で合成した試料は低いまま一定の摩擦係数を示した。この傾向は CH₄ 流量 1 および 3SCCM で合成した生成物も同じ傾向を示した。

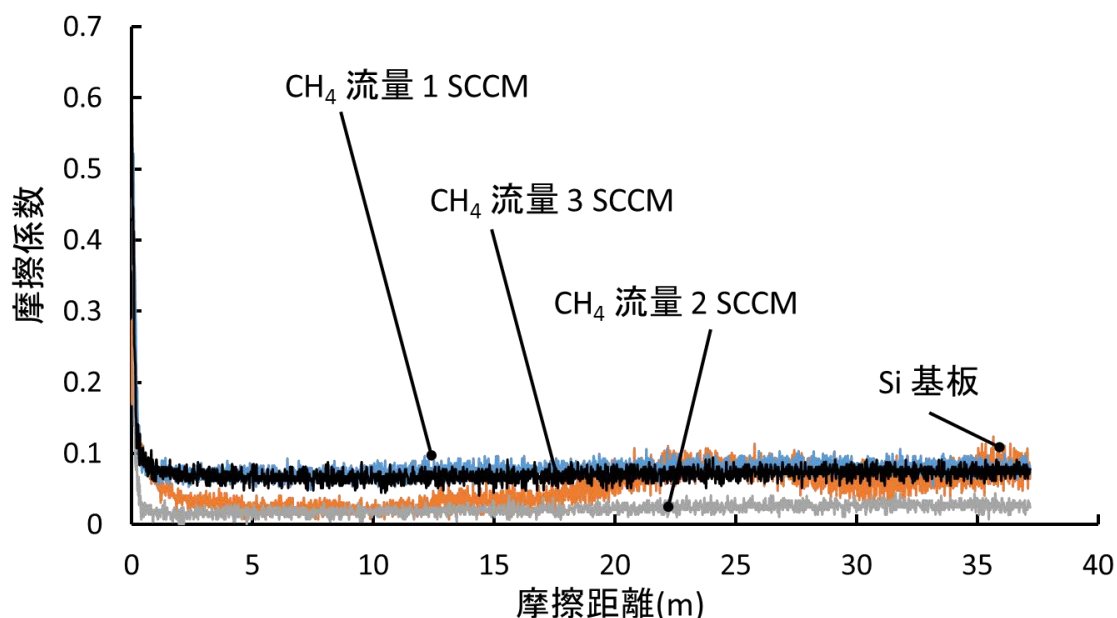


図 5-39 ダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料の摩擦距離と摩擦係数の関係

図 5-40 にダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料の摩擦係数を示す。ダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する Si の摩擦係数は 0.08 であり、CH₄ 流量 1SCCM で合成した試料の摩擦係数は 0.09、CH₄ 流量 2SCCM で合成した試料の摩擦係数は 0.05、CH₄ 流量 3SCCM で合成した生成物の試料は 0.06 であった。基板 Si とダイヤモンドの摩擦係数は低いことが知られており、このダイヤモンドの低い摩擦特性により Si およびいずれの試料も 0.1 以下の低い摩擦係数を示したと考えられる。さらに図 5-39 および図 5-40 より、ダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する Si および各 CH₄ 流量で合

成した試料の摩擦係数の測定中のばらつきと変動幅を比較すると各 CH₄ 流量で合成した試料は摩擦係数が低く、安定し、優れた摩擦特性を示すことが明らかになった。

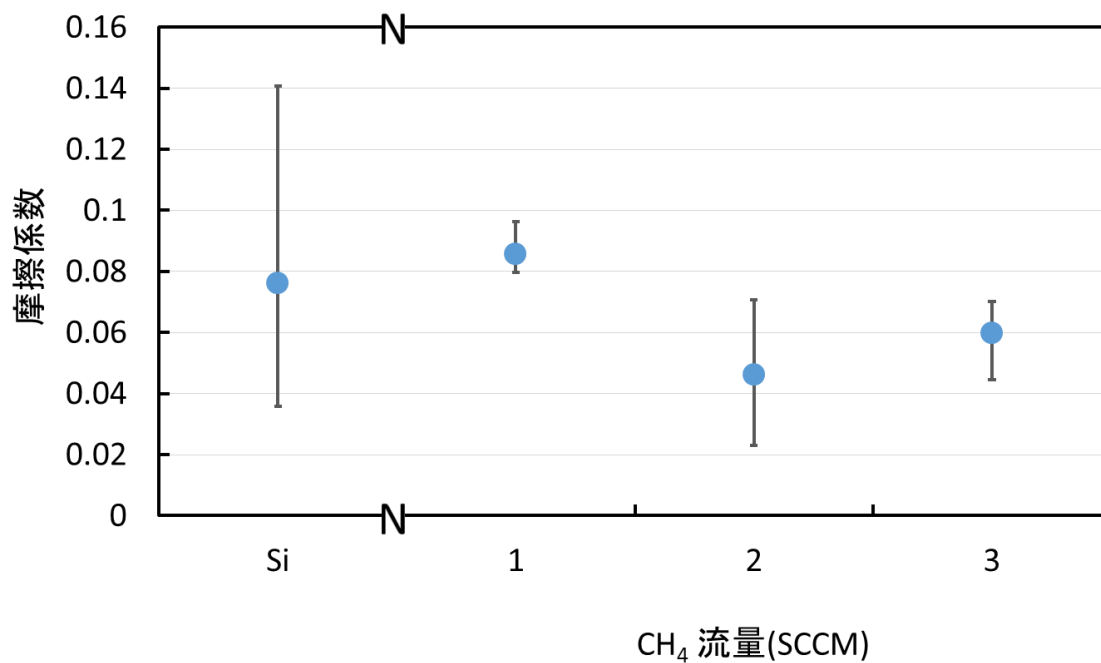


図 5-40 ダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料の摩擦係数

5-3-3-2 相手材の摩耗特性

図 5-41 に基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料との摩擦試験後の相手材であるダイヤモンド被覆の SiC ボールの SEM 像を示す。図 5-41 は基板である Si および各 CH₄ 流量で合成した試料の代表的な SEM 像であり、試験内の各条件の試料において大きな差は認められなかった。Si(a)および CH₄ 流量 1(b), 2SCCM(c)で合成した生成物との摩擦試験後の相手材である CVD ダイヤモンド摩擦痕において摩耗粉が凝集したことにより輝度が低くなったと考えられる部分および摩耗粉と考えられる粒子が付着していることが認められる。その他、CH₄ 流量 3SCCM(d)で合成した試料との摩擦試験後の相手材である CVD ダイヤモンド摩擦痕のようにダイヤモンド粒子上に同一方向の線状の傷が認められた。この結果より、相手材であるダイヤモンドの粒子の基材との密着力が低いためによるダイヤモンドの脱離や摩擦試験による顕著な摩耗はなかった。

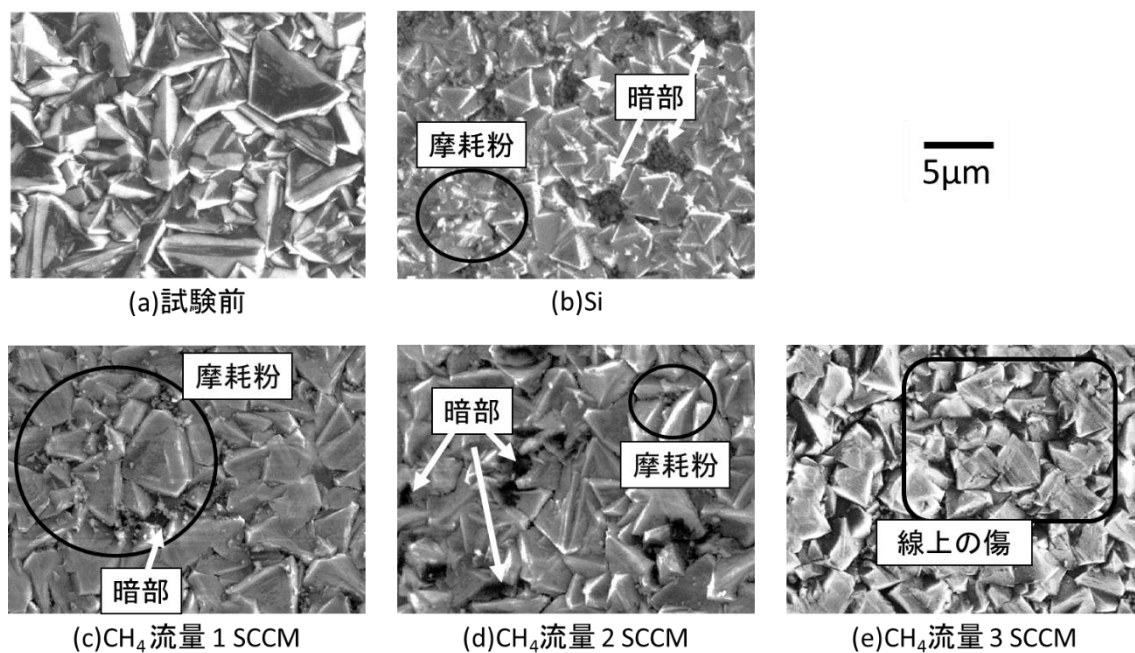


図 5-41 基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料との摩擦試験後の相手材であるダイヤモンド被覆の SiC ボールの SEM 像

図 5-42 に基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料との摩擦試験前後の相手材であるダイヤモンド被覆の SiC ボールのラマンスペクトルを示す。図 5-42 は基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料の代表的なラマンスペクトルであり、試験内の各条件の試料において大きな差は認められなかった。いずれの条件においても摩擦試験前後において 1333cm⁻¹ 付近のダイヤモンドに起因するピークおよび 1580cm⁻¹ 付近の非ダイヤモンド成分に起因するブロードなピークが認められる。なお、各試料との相手材のダイヤモンド被覆 SiC ボールの

ラマンスペクトルは異なっており、非ダイヤモンド成分の違いにより波形が異なっていることが考えられるが、 1333cm^{-1} 付近にダイヤモンドに起因するピークに比べて非ダイヤモンド成分であるアモルファスカーボンのピークの感度は大幅に高くなるとされており¹⁴⁾、本摩擦試験においても著しい差異ではないものと考えられる。また、 CH_4 流量 1 および 3SCCM で合成した試料との摩擦試験を行った後の相手材であるダイヤモンドは非ダイヤモンド成分のピーク高さがわずかではあるが低下していることも認められた。これらの結果から摩擦試験によりダイヤモンドは変質せず、グラファイト化していないものと思われる。加えて多結晶ダイヤモンドの一粒一粒は単結晶であるために強度が高く、研磨などの加工が困難とされているにもかかわらず、 CH_4 流量 3SCCM では合成した試料と摩擦試験後の SEM 像で先に述べたように同一方向に傷が付き、ラマンスペクトルの非ダイヤモンド成分の強度が減少している。これは摩擦試験によってダイヤモンドおよび非ダイヤモンド成分がわずかに摩耗したと考えられる。

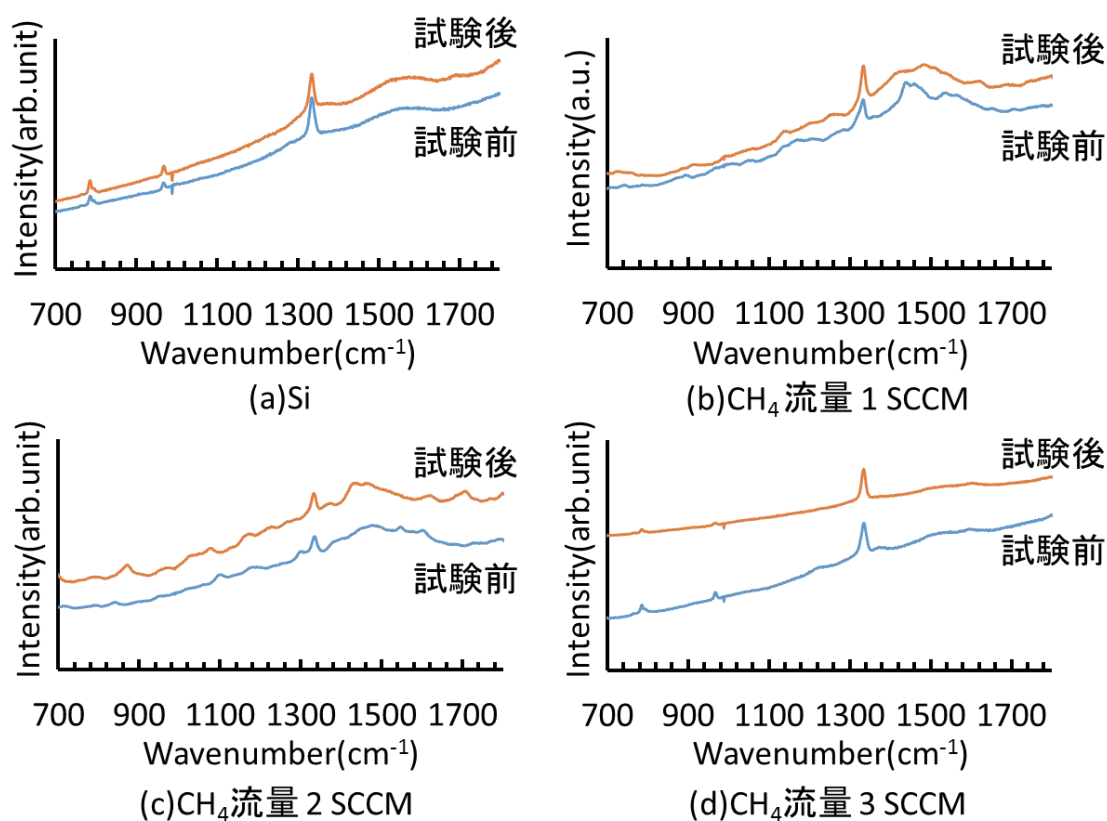


図 5-42 基板 Si および各 CH_4 流量で合成した試料との摩擦試験前・後の相手材であるダイヤモンド被覆の SiC ボールのラマンスペクトル

5-3-3-3 生成物の摩耗特性

Si および各 CH₄ 流量で合成した生成物の摩擦試験後の表面を SEM により観察した結果、摩耗痕が認められ、Si では摩耗痕幅が 260μm 程度であり、各 CH₄ 流量で合成した試料の摩耗痕幅はいずれも 90~150μm 程度であった。ここでは Si および各 CH₄ 流量で合成した試料の摩擦試験後の摩耗痕を高倍率で観察した。図 5-43 にダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料の摩耗痕中央部の SEM 像を示す。図 5-43 は摩耗痕中央部の代表的な SEM 像である。試験内の各条件の試料において大きな差は認められなかった。Si(a)の摩耗痕には、脆性材料の摩耗時にみられるラテラルクラックが発生し、チッピングが起きたと考えられる部分が認められる。各 CH₄ 流量で合成した試料でも Si と同様のチッピングが起きたと考えられる部分に加えて、摩耗粉が認められ、合成後の Si 基板上に形成されていた六角柱状の生成物は摩滅している。

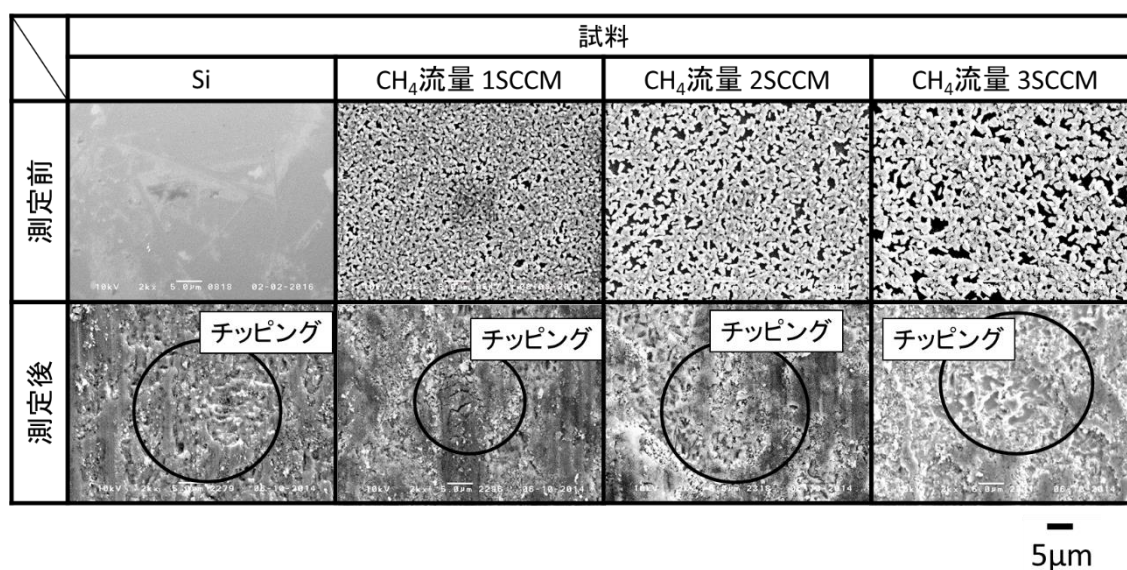


図 5-43 ダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した試料の摩耗痕中央部の SEM 像

図 5-44 にダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した生成物の摩耗痕の元素マッピング像を示す。Si(a)では摩耗痕は 150~200 μ m 程度であり、摩耗粉がある。全体は N、Si、C、O で構成され、表面が酸化している。摩耗部は筋状で O の少ない部分は Si、C が一致している。摩耗痕に C があるのは、ダイヤモンド皮膜の非ダイヤモンド成分が付着や汚れの炭素の凝集した摩耗粉であることが考えられる。

CH₄ 流量 1SCCM では摩耗痕は 100~150 μ m 程度で 摩耗痕は均一でない。全体は N、Si、C で構成され、O は少なく、Si 基板に比べ表面は酸化していない。摩耗痕の外側はめくれ部はなく、C、N、O があり Si は少ない。摩耗痕中央の凝着物は C、O、Si がリッチであり、N もあるが不均一に分布している。N は窒化炭素が残存している部分、Si₃N₄ が残存している部分、窒化炭素と Si₃N₄ の両方が摩耗した部分の 3 つの領域があり、これらが摩耗痕での不均一分布につながっていると考えられる。CH₄ 流量 2SCCM では摩耗痕は 150~200 μ m 程度、CH₄ 流量 3SCCM では摩耗痕は 80~200 μ m 程度であり、摩耗痕の分布状況は CH₄ 流量 1SCCM とほぼ同様であった。

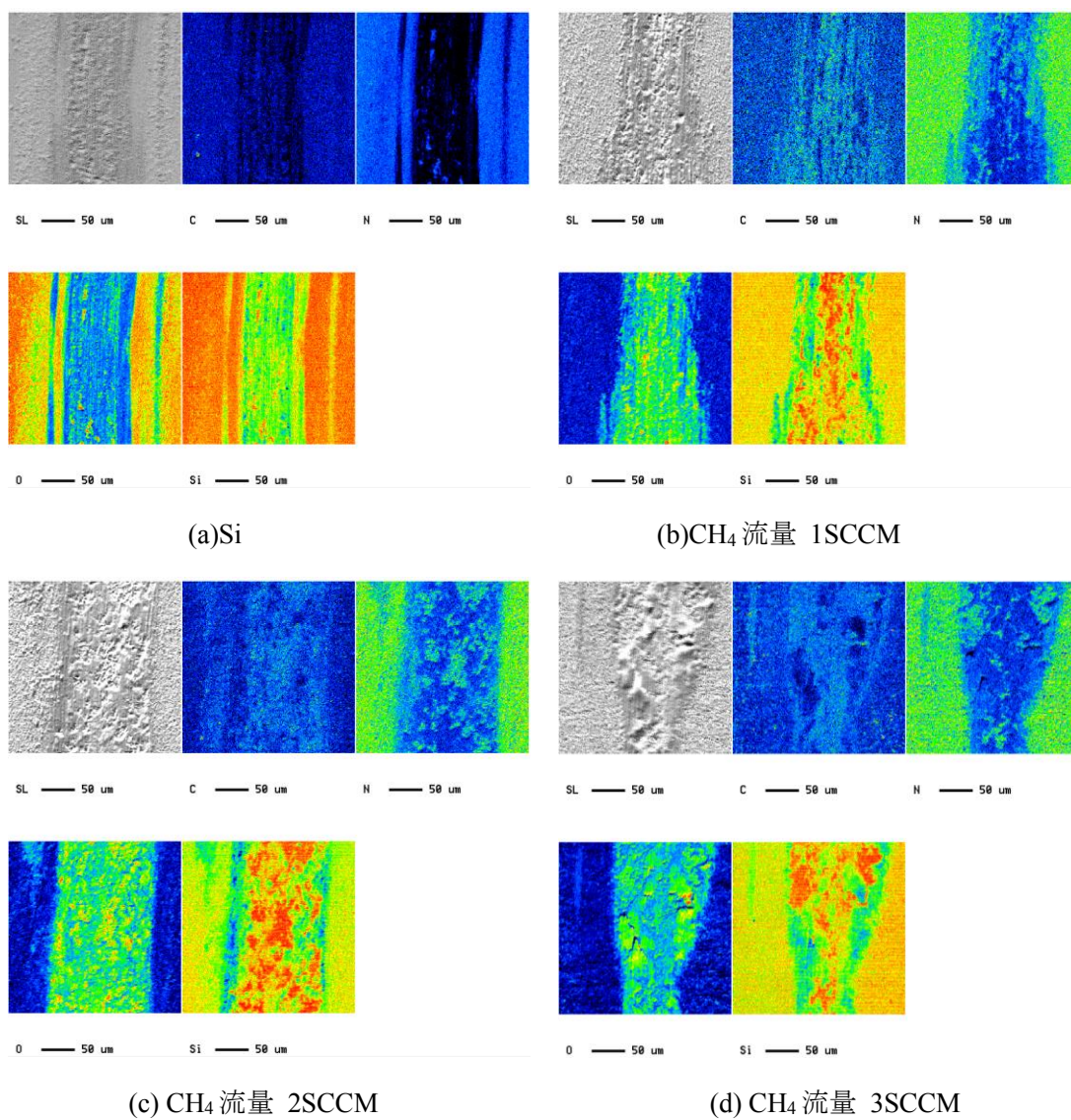


図 5-44 ダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した生成物の摩耗痕の元素マッピング像

図 5-45 にダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した生成物の摩耗痕深さを示す。図 5-45 では各条件での平均値であり、試験内の各条件の摩耗痕深さに大きな差は認められなかったことから、エラーバーは図示しなかった。Si および生成物の摩耗痕深さは、Si では 0.2 μ m、CH₄ 流量 1SCCM で合成した試料では 1.3 μ m、CH₄ 流量 2SCCM で合成した試料では 0.8 μ m であった。CH₄ 流量 3SCCM で合成した試料が 1.0 μ m であった。

これらの結果が得られたことは次のように考えられる。Si 基板上に各 CH₄ 流量で合成した生成物の形状は六角柱状であり、相手材であるダイヤモンド被覆の SiC ボールの表面はダイヤモンドが多結晶であることから凹凸があり、二固体間の真実接触面における面圧は局所的に高面圧になっていることが考えられる。この局所的な高面圧状態は Si 基板上に各 CH₄ 流量で合成した生成物の粒径および核生成密度により異なり、粒径の減少および核生成密度の低下に伴い高面圧になる。さらに CH₄ 流量が異なることによる生成物の硬さや弾性率といった物性によっても変化していることが考えられる。基板である Si の場合には表面が平滑であるため、二固体間の真実接触における面圧は Si 基板上に各 CH₄ 流量で合成した生成物と比べ低いことが考えられる。このような接触状態の差異により基板である Si が最も摩耗痕が浅くなったことが考えられる。また、生成物の摩耗は摩擦試験による生成物の摩滅および基板からの剥離も考えられる。

上述の結果だけでは摩耗メカニズムの詳細は明らかではない。その一方で、各生成物の膜厚を考慮すると CH₄ 流量 1SCCM で合成した試料は膜が摩滅し基板である Si まで摩耗しているが、CH₄ 流量 2 および 3SCCM で合成した試料は膜が摩滅していないことが考えられる。各 CH₄ 流量で合成した生成物は膜状でないが、相手材がダイヤモンドであるにもかかわらず、CH₄ 流量 2、3SCCM で合成した試料は膜が摩滅していないので、耐摩耗性が高いことが考えられる。

以上の結果より、CH₄ 流量 2、3SCCM で合成した試料は最も摩擦係数が低く、耐摩耗性も高かった。この摩擦・摩耗特性の差異は生成物の粒径および核生成密度の違いによるダイヤモンドとの接触表面の圧力分布の差異により生じることが考えられる。加えて窒化炭素は高硬度でありながら高い弾性回復特性を示し¹⁵⁾、スーパーハードラバーと言われており¹⁶⁾、生成物の窒素含有率が異なることで粘弾性特性も異なることが考えられるが、詳細については更なる検討が必要である。

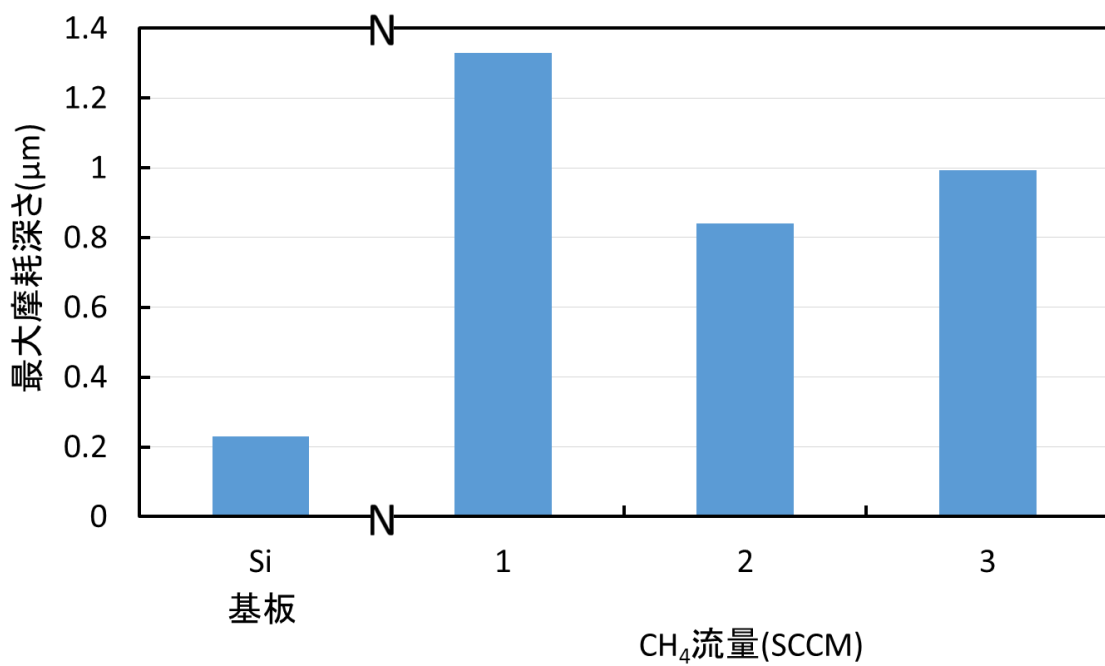


図 5-45 ダイヤモンド被覆の SiC ボールに対する基板 Si および各 CH₄ 流量で合成した生成物の摩耗痕深さ

5-3-4 結言

炭素で構成され、一般的に高硬度な CVD ダイヤモンド膜を相手材として取り上げ、CH₄-N₂ 混合ガスを用いて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、以下のことが明らかになった。

- (1) 非ダイヤモンド成分を含むが球状の基材であるにもかかわらず SiC ボール上にダイヤモンドの形成が可能であった。
- (2) 相手材にダイヤモンドを用いるといずれの試料においても 0.1 以下の低摩擦係数を示し、各 CH₄ 流量で合成した試料は低く安定した摩擦特性を示した。
- (3) CH₄ 流量 2、3SCCM で合成した試料は摩滅が認められず、各 CH₄ 流量で合成した生成物の中で耐摩耗性が高かった。

参考文献

- 1) 高井治;トライボロジスト, 44, 9, 680(1999)
- 2) Y.Sakamoto, M.Takaya;Surface & Coatings Technology, 169, 321 (2004)
- 3) M. Y. Chen etc.;Tribol. Trans., 36, 491(1993)
- 4) 小溝俊一郎, 坂本幸弘, 高谷松文, 浜村尚樹;表面技術協会第 115 回講演大会要旨集, p.306(2007)
- 5) H. Ito, H. Ajima, H. Saitoh;New Diam Front Carbon Technol, 15, 4, 205(2001)
- 6) 仁田昌二, 青野裕美;応用物理, 71, 7, 892(2001)
- 7) 太田英伸, 松室昭仁, 高橋裕;日本機械学会論文集(A 編), 67, 659, 149(2001)
- 8) K.Kato, N.Umehara, K.Adachi;Wear, 254, 11, 1062(2003)
- 9) 北郷匠, 足立幸志, 加藤康司;日本機械学会東北支部第 41 期総会・講演会講演論文集
- 10) H. Sjostrom etc.;Phys. Rev. Lett., 75, 1336 (1995)
- 11) 田中久一郎;摩擦のおはなし, p.34(財団法人日本企画協会, 2005)
- 12) 鈴木信夫;電子プローブ・マイクロアナライザー, p.1(丸善株式会社, 1998)
- 13) A. Y. Liu, M. L. Cohen;Science, 245, 841(1989)
- 14) Masanobu YOSHIKAWA ; J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 42, 12, 1217 (1991) (in Japanese).
- 15) J. Martin-Gil, F. J. Martin-Gil, M. Sarikaya, M. Qian, M. J. Yacam and A. Rubio ; J. Appl. Phys., 81, 2555 (1997)
- 16) I. Arce Garcia, E. G. Berasategui, S. J. Bull, T. F. Page, J. Neidhardt, L. Hultman and N. Hellgren; Phil. Mag. A, 82, 2133 (2002)

第6章 結論

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。結晶性窒化炭素の特性に関しては、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した。また、結晶性窒化炭素の特性を明らかにするために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を行い、工業的応用へ向けた指針を示した。

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も示した。

第2章ではマイクロ波プラズマ CVD, パルスマイクロ波プラズマ CVD および熱 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 による窒化炭素の合成に及ぼす CH_4 流量の影響について検討した。 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を有する $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造の窒化炭素が得られ、その硬度は 1200~1400 HV0.01 程度であった。さらに CH_4 流量の増加に伴い針状の生成物へと形状が変化し、高 CH_4 濃度ではダイヤモンドおよびアモルファスカーボンの混合層の生成物が得られた。

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。パルス周波数を変化させることによりプラズマ状態は変化し、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た。

第3節では一般的な薄膜形成法の中で熱 CVD を取り上げ、C と N と H で構成され、構造中心にトリアジン環を有するメラミンを原料とし、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。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がわかった。

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重要であり、740K と低基板温度で $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ と考えられる生成物が得られ、高基板温度領域において核生成密度が高くなることがわかった。

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へ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電子源への応用として、異なる測定圧力下における耐久性評価および Au 化による電子放出特性の高性能化、発光素子用電子源としての有用性評価について検討を行った。 10^{-3}Pa 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、窒化炭素表面を Au 化することによって FE 特性が向上し、最大電流密度は $0.83\text{mA}/\text{cm}^2$ 、しきい値電界は $1\text{V}/\mu\text{m}$ と n 型 0.01Ω 基板において著しい FE 特性の向上が認められた。発光素子用電子源としての有用性評価では、赤、緑、青といった色の三原色の発光が認められ、窒化炭素が発光素子の電子源としての有用性が明らかになった。

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。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への攻撃性が低下し、 CH_4 流量 3SCCM で合成した試料の摩擦係数は最も低い 0.62 を示し、その摩耗痕深さは $0\mu\text{m}$ と相手材が SUJ2 の場合に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。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 程度と、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た。

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。

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。

以上のことから、結晶性窒化炭素の合成に関する基礎的な知見を得ることができ、その特性を明らかにした。これは硬質な窒化炭素合成への指針となることが期待できる。加えて、優れた電界電子放出特性やトライボロジー特性を有する窒化炭素は、これまでにない新奇工業材料として工業製品の応用開発への寄与が大いに期待できるものである。

本論文に関して発表した研究論文および学会発表

研究論文

1. Ippei Tanaka and Yukihiro Sakamoto, Pulse frequency effects on carbon nitride synthesized using pulsed microwave plasma CVD, 材料の科学と工学 Vol.53 No.1 (2016)in press
2. Ippei Tanaka and Yukihiro Sakamoto, Low-temperature synthesis of carbon nitride by microwave plasma CVD, Japanese Journal of Applied Physics 55, 01AA15(2016)
3. 田中一平, 坂本幸弘, 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～CVD ダイヤモンドに対する摩擦摩耗～, 表面技術, vol.66, No.5, p.219-p.223(2015)
4. 田中一平, 高橋芳弘, 坂本幸弘, 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及ぼす相手材の影響, 砥粒加工学会誌 Vol.58 No.9, p.589-p.592(2014)
5. 田中一平, 高橋芳弘, 坂本幸弘, プラズマ CVD により合成した結晶性窒化炭素のトライボロジー特性に及ぼす CH₄ 流量の影響, 砥粒加工学会誌 Vol.57 No.1, p.39-p.42(2013)

学会発表

- 1) 田中一平, 坂本幸弘; 「g-C₃N₄ の合成と色素増感太陽電池への応用」, 表面技術協会 第 132 回講演大会要旨集, CD-ROM (2015)
- 2) 鎗田滉大, 田中一平, 坂本幸弘; 「MWPCVD により作製した窒化炭素の電界電子放出」, 表面技術協会 第 131 回講演大会要旨集, CD-ROM (2015)
- 3) 田中一平, 坂本幸弘; 「熱 CVD による g-C₃N₄ 膜の作製」, 平成 27 年度 日本材料科学会講演大会, p.9 (2015)
- 4) 田中一平, 坂本幸弘; 「Low Temperature Synthesis of Carbon Nitride Using Microwave Plasma CVD」, Isplasma2015, CD-ROM (2015)
- 5) 田中一平, 坂本幸弘; 「熱 CVD による g-C₃N₄ 薄膜の作製」, 表面技術協会 第 131 回講演大会要旨集, CD-ROM (2015)
- 6) 田中一平, 坂本幸弘; 「Effect of pulse frequency of microwave plasma on carbon nitride synthesis」, ICMCTF2015, CD-ROM (2015)
- 7) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD により合成した窒化炭素の CVD ダイヤモンドに対する摩擦摩耗特性」, 第 28 回ダイヤモンドシンポジウム, p.190 (2014)
- 8) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素合成に及ぼす基板温度の影響」, 日本材料科学会 第 21 回材料科学若手討論会, p.21 (2014)
- 9) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素の低温合成-マイクロ波出力と合成圧力の影響-」, 表面技術協会 第 130 回講演大会, p.119 (2014)
- 10) 田中一平, 坂本幸弘; 「パルスプラズマ CVD による窒化炭素合成に及ぼすパルス周波数の影響」, 表面技術協会 第 129 回講演大会, p.50 (2014)
- 11) 田中一平, 坂本幸弘; 「Effects of the counterpart material on tribological properties of crystalline carbon nitride」, MRS-J, CD-ROM (2013)
- 12) 田中一平, 坂本幸弘; 「Effect of pulse frequency on carbon nitride synthesized using pulsed microwave plasma CVD」, ICSE2013, p.300 (2013)
- 13) 田中一平, 坂本幸弘; 「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料の影響」, 第 27 回ダイヤモンドシンポジウム, p.202 (2013)
- 14) 田中一平, 坂本幸弘; 「パルス変調マイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素の合成」, 日本材料科学会 第 20 回材料科学若手討論会, p.21 (2013)
- 15) 田中一平, 坂本幸弘; 「パルスマイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素の合成におけるパルス周波数の影響」, ABTEC 2013, CD-ROM(2013)
- 16) 田中一平, 坂本幸弘; 「Effects of the counterpart material on tribological properties of carbon nitride synthesized using MWPCVD」, PRICM8, CD-ROM (2013)
- 17) 田中一平, 坂本幸弘; 「炭窒化物系材料に対する窒化炭素のトライボロジー特性」, 平成 25 年度 日本材料科学会講演大会, p.77 (2013)
- 18) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD により作製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」, 表面技術協会 第 127 回講演大会, p.213(2013)

- 19) 田中一平, 坂本幸弘; 「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料の影響」, 第 26 回ダイヤモンドシンポジウム, p.79(2012)
- 20) 田中一平, 坂本幸弘; 「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窒素含有率の影響」, 表面技術協会 第 126 回講演大会, p.206(2012)
- 21) 田中一平, 坂本幸弘; 「プラズマ CVD により合成した結晶性窒化炭素のトライボロジー特性に及ぼす CH₄ 流量の影響」, 2012 年度砥粒加工学会学術講演会 (2012)
- 22) 田中一平, 坂本幸弘; 「異なる CH₄ 流量でマイクロ波プラズマ CVD により作製した窒化炭素のトライボロジー特性」, 日本材料科学会 平成 24 年度学術講演大会, p.21(2012)
- 23) Ippeï Tanaka, Yukihïro Sakamoto; 「Tribological characteristics of carbon nitride synthesized using MW-PCVD」, 39th ICMCTF, p.34(2012)
- 24) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD により合成した結晶性窒化炭素のトライボロジー特性」, 表面技術協会 第 125 回講演大会, p.99(2012)
- 25) Ippeï Tanaka, Yukihïro Sakamoto ; 「Tribological characteristics of carbon nitride synthesized using microwave plasma CVD」, 15th ICTF, p.245(2011)
- 26) 田中一平, 坂本幸弘; 「異なる CH₄ 流量で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」, 第 25 回ダイヤモンドシンポジウム, p.194(2011)
- 27) 田中一平, 坂本幸弘; 「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 CH₄ 流量の影響」, 表面技術協会 第 124 回講演大会, p.181(2011)
- 28) 田中一平, 坂本幸弘; 「MW 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」, 日本材料科学会 第 18 回材料科学若手研究者討論会, p.12(2011)
- 29) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD により作製した窒化炭素の摩擦・摩耗特性」, 日本材料科学会 平成 23 年度学術講演大会, p.45(2011)
- 30) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD により作製した窒化炭素のトライボロジー特性」, 表面技術協会 第 123 回講演大会, p.298(2011)
- 31) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD で作製した窒化炭素のトライボロジー特性」, 第 24 回ダイヤモンドシンポジウム, p.196(2010)
- 32) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD により作製した窒化炭素膜の摩擦特性」, 日本材料科学会 第 17 回材料科学若手研究者討論会, p.13(2010)
- 33) 田中一平, 坂本幸弘; 「マイクロ波プラズマ CVD により作製した窒化炭素膜の摩擦特性」, 2010 年度砥粒加工学会学術講演会, p.165(2010)

その他の研究発表

- 1) 中田 朋貴, 田中 一平, 藤井 健人, 坂本 幸弘; 「異なる CH₄/NH₃ 比での窒素含有ダイヤモンド合成に及ぼす基板温度の影響」, 表面技術協会 第 132 回講演大会, CD-ROM(2015)
- 2) 中田 朋貴, 田中 一平, 坂本 幸弘; 「熱フィラメント CVD によるダイヤモンド合成における CH₄/NH₃ 流量比の影響」, 日本材料科学会 第 22 回材料科学若手研究者討論会, p.5(2015)
- 3) 中田 朋貴, 田中 一平, 坂本 幸弘; 「熱フィラメント CVD による窒素含有ダイヤモンドの作製」, 平成 27 年度 日本材料科学会講演大会, p.33(2015)
- 4) 中田 朋貴, 田中 一平, 坂本 幸弘; 「熱フィラメント CVD による窒素含有ダイヤモンドの合成」, 表面技術協会 第 131 回講演大会, p.276(2015)
- 5) 田中 一平, 坂本 幸弘; 「アーク支援マイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素の合成」, 表面技術協会 第 131 回講演大会, p.311(2015)
- 6) 中田 朋貴, 田中 一平, 坂本 幸弘; 「HFCVD によるダイヤモンド合成における窒素系ガス添加の影響」, 第 28 回 ダイヤモンドシンポジウム, p.36(2014)
- 7) 田中 一平, 坂本 幸弘; 「モード変換型マイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素の合成」, 平成 26 年度 日本材料科学会講演大会, p.72(2014)
- 8) 田中 一平, 坂本 幸弘; 「モード変換型マイクロ波プラズマ CVD による窒化炭素合成」, 第 27 回 ダイヤモンドシンポジウム, p.200(2013)
- 9) 城谷友保, 田中 一平, 坂本 幸弘; 「RF 反応性スパッタリングによる CN_x 膜作製-スパッタガスが膜構造および機械的特性に及ぼす影響について-」, 表面技術協会 第 126 回講演大会, p.203(2012)
- 10) 亀島 匠, 田中 一平, 坂本 幸弘; 「窒化炭素へのダイヤモンド合成」, 第 25 回 ダイヤモンドシンポジウム, p.76(2011)
- 11) 亀島 匠, 田中 一平, 坂本 幸弘; 「窒化炭素へのダイヤモンド合成」, 表面技術協会 第 124 回講演大会, p.217(2011)

謝辞

本研究をまとめるにあたり、魅力的な研究テーマ、素晴らしい研究環境を与えて頂くとともに、多大なる御指導と御鞭撻を戴きました千葉工業大学 工学部 機械サイエンス学科 坂本幸弘 教授に対し、深甚なる感謝の意を表します。

本研究に対し多くのご助言を頂いた千葉工業大学 井上泰志 教授に対しまして心より感謝の意を申し上げます。本論文に対し貴重なご意見を頂いた千葉工業大学 松井伸介 教授に対しまして深く感謝致します。本論文に対し多くのご助言を頂いた千葉工業大学 徳永剛准教授に対しまして心より感謝の意を申し上げます。本研究に対し貴重なご助言や叱咤激励を頂きました関東学院大学 高井治 教授に対しまして深く御礼を申し上げます。

ピンへの Ti 系化合物のコーティングにご協力を頂いた日本コーティングセンター株式会社の川名淳雄氏に対しまして心より感謝の意を申し上げます。

本研究の実験データおよび本論文の執筆に対しまして多くのご助言を頂き、論文を幾度も推敲して頂きました元 千葉工業大学 教授 山下智司 先生に対しまして厚く御礼を申し上げます。

日々の実験や分析において、多くの貴重な御助言と御協力を頂きました愛宕技研株式会社の貝沼数敏氏、株式会社 MPS の高橋善則氏、株式会社タツオカのカ加藤茂雄氏、株式会社 SHUTECH の亀島匠様、大亜真空株式会社の長嶋秀治氏に対し、深く謝意を申し上げます。その他、名前を挙げきる事の出来ない非常に多くの方達の御助言と御協力を頂くことで本研究を行うことができました。心より御礼申し上げます。

最後に、本学機械サイエンス学科高谷研究室、坂本研究室の卒業生の皆様には先輩として御助言と御協力を頂き、研究を共にした坂本研究室の修士・学士の卒業生の皆様には日々の学生生活や研究活動を通じてご協力を頂きました。ここに心より感謝の意を申し上げます。