

令和元年6月21日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04958

研究課題名(和文) 高硬度アモルファス窒化炭素薄膜の形成と薄膜堆積メカニズムの解明

研究課題名(英文) Fabrication of thin films of amorphous carbon nitride and the elucidation of mechanism of film deposition

研究代表者

伊藤 治彦 (Ito, Haruhiko)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70201928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファス窒化炭素(a-CN<sub>x</sub>)薄膜は高硬度コーティング材料として期待されている。その理由はC-N単結合の距離(0.147 nm)がsp<sup>3</sup>のC-C結合の距離(0.154 nm)に比べて短く、ダイヤモンド様炭素(DLC)より高密度になると予想されるからである。合成する上での目標は[N]/([N]+[C])比を理論値0.57に近づけることである。本研究ではマイクロ波または高周波プラズマCVD装置を用い、0.3 Torr程度のN<sub>2</sub>ガス中に微量の(7 mTorr程度)CH<sub>3</sub>CN、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>またはn-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>を導入することにより、[N]/([N]+[C])=0.32-0.49の高窒素含有率を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的・社会的意義は以下のとおりである。これまでN<sub>2</sub>と有機化合物(主にCH<sub>4</sub>)の混合気体に対する放電プラズマCVDでは、膜の[N]/([N]+[C])比は0.1程度いかに抑えられていた。本研究の核心はその比を0.5近くにまで引き上げたことで、有機化合物蒸気分圧をN<sub>2</sub>分圧に比べて極端に低く抑えるという反応設計が機能していることを示している。これらの高窒素含有膜の結合状態をXPSで解析された例はこれまで報告されておらず、今後実用化に向けた取り組みにおいて基礎データを提供することの意義がある。本研究をまとめた論文に対し、「窒化炭素膜の実用化への扉を開いた」とのコメントがあった。

研究成果の概要(英文)：Amorphous carbon nitride (a-CN<sub>x</sub>) films have been expected as the potential candidate of the ultrahard coating material. Since the length of the C-N single bond (0.147 nm) is shorter than that of the sp<sup>3</sup> C-C bond (0.154 nm), it is expected that the higher density than that of the diamond-like carbon (DLC) can be obtained. The purpose of the synthesis will be that the [N]/([N]+[C]) ratio of films makes as close as possible to the theoretical value, 0.57. In this study, high [N]/([N]+[C]) ratios of 0.32-0.49 have been obtained using the microwave or radio-frequency plasma CVD apparatus where trace amounts (7mTorr) of CH<sub>3</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, or n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> were admixed into the N<sub>2</sub> gas of 0.3 Torr. The chemical bonding states of films were analyzed by using the XPS with narrow scan.

研究分野：プラズマ化学、分子分光学、物理化学

キーワード：アモルファス窒化炭素 プラズマCVD XPS分析 結合状態解析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

アモルファス窒化炭素薄膜材料は、現在高硬度コーティング材料として広く用いられているダイヤモンド様炭素 (DLC) を凌ぐコーティング材料として期待されている。しかし、それを合成するためには膜中の C-N 結合の割合を高くする必要があり、そのためには膜中の窒素含有率 ( $[N]/([N]+[C])$ 比) を理論値 0.57 にできるだけ近づける必要がある。これまで報告された窒化炭素膜の  $[N]/([N]+[C])$ 比は 0.1 程度以下にとどまっており、目標には遠く及ばなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は  $[N]/([N]+[C])$ 比が 0.5 程度の高窒素含有率を達成すると同時に、膜中の N 原子の結合状態を調査することにある。

### 3. 研究の方法

マイクロ波プラズマ CVD および高周波プラズマ CVD を用い、窒化炭素薄膜を合成し、主に XPS の狭帯域掃引を用いた高分解能測定を行い、得られた C および N 原子の XPS プロファイルのピーク分離解析を行うことにより、薄膜の結合状態を明らかにする。

### 4. 研究成果

上記のプラズマ CVD 装置を用い、原料にアセトニトリル、ベンゼンまたは n-ヘキサンを用い  $N_2$  をキャリアガスとして薄膜を形成させた。特に本研究では  $N_2$  の分圧 (0.3 Torr 程度) に対し上記の有機化合物の分圧を 0.7 mTorr 程度と十分に低く抑えることにより、 $[N]/([N]+[C])$ 比が 0.32-0.49 の高窒素含有率を達成できた。また、N 原子の結合状態は  $C\equiv N$  の他に  $C=N$ 、 $C(sp^3)-N$  も含まれていた。

### 5. 主な発表論文等

- [1] H. Ito, H. Tsudome, N. Mogi, and H. Saitoh, "Precursor of N atoms of hydrogenated amorphous carbon nitride films formed from the microwave discharge of  $C_2H_2/N_2$  gas mixture", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 01AA12 (2016).
- [2] S. Tunmee, Y. Nakaya, X.-L. Zhou, S. Arakawa, K. Komatsu, H. Ito, and H. Saitoh, "Influence of voltage on etching rate of hydrogenated amorphous carbon films with  $HNO_3$  studied using surface plasmon resonance", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 020302 (2016)
- [3] H. Ito, N. Mogi, K. Okada, and H. Tsudome, "Contribution of  $CN(X^2\Sigma^+)$  Radicals to N Atoms of Hydrogenated Amorphous Carbon Nitride Films Formed from the Microwave Discharge of the Gas Mixture of  $N_2$  and  $CH_3CN$ ", *Diamond Relat. Mater.* **63**, 125-131 (2016).
- [4] H. Ito, T. Ogaki, M. Kumakura, S. Saeki, T. Suzuki, H. Akasaka, H. Saitoh, "Changes of Chemical Structure of Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide Films with the Application of Radio-Frequency Bias Voltages during Chemical Vapor Deposition", *Diamond and Relat. Mater.* **66**, 1-9 (2016).
- [5] H. Ito, M. Kumakura, T. Suzuki, M. Niibe, K. Kanda, and H. Saitoh, "Fabrication of Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide Films from Decomposition of Hexamethyldisilane with Microwave Discharge Flow of Ar", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 06HC01 (2016)
- [6] S. Tunmee, P. Photongkam, C. Euaruksakul, H. Takamatsu, X. L. Zhou, P. Wongpanya, K. Komatsu, K. Kanda, H. Ito, and H. Saitoh, "Investigation of Pitting Corrosion of Diamond-like Carbon Films Using Synchrotron-based Spectromicroscopy", *J. Appl. Phys.* **120**, 195303 (2016)
- [7] X. L. Zhou, S. Tunmee, T. Suzuki, P. Phothongkam, K. Kanda, K. Komatsu, S. Kawahara, H. Ito, H. Saitoh, "Quantitative NEXAFS and solid-state NMR studies of  $sp^3/(sp^2+sp^3)$  ratio in the hydrogenated DLC films", *Diamond & Related Materials* **73**, 232-240 (2017).
- [8] X. L. Zhou, T. Suzuki, H. Nakajima, K. Komatsu, K. Kanda, H. Ito, and H. Saitoh, "Structural analysis of amorphous carbon films by spectroscopic ellipsometry, RBS/ERDA, and NEXAFS", *Appl. Phys. Lett.* **110**, 201902 (2017)

- [9] H. Ito, C. Sekizaki, S. Fukuhara, and H. Saitoh, “Structural analysis of hydrogenated amorphous carbon nitride films formed from the decomposition of  $\text{CH}_3\text{CN}$  in the microwave discharge flow of Ar”, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SEED02 (2019)

〔雑誌論文〕(計 9 件)

- [1] H. Ito, “ $\text{CN}(\text{X}^2\Sigma^+)$  Radicals as the Precursor of Hydrogenated Amorphous Carbon Nitride Films”, 7-th International Workshop on Plasma Spectroscopy (2016).
- [2] 飯澤仁規、平松拳也、斉藤秀俊、伊藤治彦「高周波プラズマ CVD による高窒素含有 a-CN<sub>x</sub>:H 薄膜の形成と構造解析」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会(2016).
- [3] 伊藤治彦「 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  の放電分解による a-SiC<sub>x</sub>:H 薄膜の形成——表面 O 原子と膜厚に関する考察」第 64 回応用物理学会春季学術講演会(2017).
- [4] 伊藤治彦、平松拳也、董福、斉藤秀俊「ヘキサンと N<sub>2</sub> の混合気体マイクロ波放電を用いて作製した高窒素含有 a-CN<sub>x</sub>:H 膜の結合状態解析」第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(2017).
- [5] 飯澤仁規、斉藤秀俊、伊藤治彦「 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{Ar}-\text{N}_2$  混合気体高周波プラズマ CVD による高窒素含有 a-CN<sub>x</sub>:H 薄膜の作製と構造解析」第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(2017).
- [6] 関崎千歳、董福、斉藤秀俊、伊藤治彦「 $\text{CH}_3\text{CN}$  の Ar マイクロ波プラズマ分解で生成した a-CN<sub>x</sub>:H 薄膜の構造解析」第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(2017).
- [7] 飯澤仁規、斉藤秀俊、伊藤治彦「有機化合物-N<sub>2</sub>-Ar 混合気体高周波プラズマ CVD による高窒素含有 a-CN<sub>x</sub>:H 薄膜の作製と構造解析」第 65 回応用物理学会春季学術講演会(2018).
- [8] 関崎千歳、董福、斉藤秀俊、伊藤治彦「 $\text{CH}_3\text{CN}$  の Ar マイクロ波プラズマ分解で生成した a-CN<sub>x</sub>:H 薄膜の構造解析」第 65 回応用物理学会春季学術講演会(2018).
- [9] C. Sekizaki, S. Fukuhara, H. Saitoh, and H. Ito, “Structural analysis of hydrogenated amorphous carbon nitride films formed from the decomposition of  $\text{CH}_3\text{CN}$  in the microwave discharge flow of Ar”, DPS2018 (2018).
- [10] H. Ito, Y. Iizawa, Y. Karoh, T. Tsuda, and H. Saitoh, “Preparation and structural analysis of hydrogenated amorphous carbon nitride films with high nitrogen contents”, ISPlasma2019 (2019).
- [11] 飯澤仁規、斉藤秀俊、伊藤治彦「有機化合物-N<sub>2</sub>-Ar 混合気体高周波プラズマ CVD による高窒素含有 a-CN<sub>x</sub>:H 薄膜の作製と構造解析」第 79 回応用物理学会秋季学術講演会(2018).
- [12] 関崎千歳、董福、斉藤秀俊、伊藤治彦「 $\text{CH}_3\text{CN}$  の Ar マイクロ波プラズマ分解で生成した a-CN<sub>x</sub>:H 薄膜の構造解析」第 79 回応用物理学会秋季学術講演会(2018).
- [13] 家老克徳、飯澤仁規、斉藤秀俊、伊藤治彦「ベンゼン-N<sub>2</sub>-Ar 混合気体高周波プラズマ CVD による高窒素含有 a-CN<sub>x</sub>:H 薄膜の作製と構造解析」第 79 回応用物理学会秋季学術講演会(2018).
- [14] 伊藤治彦、津留紘樹「Ar のマイクロ波放電フローによる C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の解離励起過程——超励起状態を経由した解離励起機構」第 66 回応用物理学会春季学術講演会(2019).

〔学会発表〕(計 14 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：

取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6．研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：斎藤秀俊、大柿猛、津留紘樹、熊倉基起、茂木紳令、平松拳也、飯澤仁規、  
関崎千歳、家老克徳

ローマ字氏名：Hidetoshi Saitoh, Takeshi Ogaki, Hiroki Tsudome, Motoki Kumakura, Nobuyoshi Mogi,  
Kennya Hiramatsu, Yoshiki Iizawa, Chitose Sekizaki, Yoshinori Karoh,

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。