

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32704

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14186

研究課題名(和文)デュアルマイクロ波プラズマによる β -C₃N₄の合成研究課題名(英文)Synthesis of β -C₃N₄ by the dual-microwave plasma

研究代表者

高井 治 (Takai, Osamu)

関東学院大学・工学部・教授

研究者番号：40110712

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)： β -C₃N₄は体積弾性率が理論計算から427 GPaと非常に大きな値になり、ダイヤモンドの体積弾性率の実測値442 GPaに匹敵すると理論的に予測されているが、実験では実現できていない。本研究では、 β -C₃N₄の合成を目的として、デュアルマイクロ波プラズマ化学気相蒸着(CVD)法による合成を試みた。デュアルマイクロ波プラズマCVD装置を開発し、炭素および窒素のラジカル源を独立制御することで、任意の組成の窒化炭素膜を成膜する手法を開発した。

研究成果の概要(英文)： β -C₃N₄ is theoretically predicted that the bulk modulus becomes a very large value of 427 GPa, which is comparable to the measured value of the bulk modulus of diamond of 442 GPa. However, it could not be realized by experiment. In this study, synthesis of β -C₃N₄ has been tried by a dual microwave plasma chemical vapor deposition (CVD) method. We have developed the dual microwave plasma CVD system and developed a method to deposit carbon nitride film by independently controlling carbon and nitrogen radical sources.

研究分野：薄膜工学

キーワード：硬質窒化炭素膜 マイクロ波CVD装置 薄膜 プラズマ

1. 研究開始当初の背景

1989年, Liu と Cohen は β 型窒化ケイ素(β - Si_3N_4)のSi原子をC原子へ置換した仮想物質として, 六方晶型窒化炭素(β - C_3N_4)を提案した¹⁾. この β - C_3N_4 の体積弾性率は理論計算から427 GPaと非常に大きな値になり, ダイヤモンドの体積弾性率の実測値442 GPaに匹敵する値になることを報告した. さらに, 1994年にLiuとWentzcovitchは閃亜鉛型立方晶窒化炭素 c - C_3N_4 を提案し, c - C_3N_4 は理論計算により体積弾性率が425 GPaとなることを報告した²⁾. 体積弾性率は外力による変形に対し, どれほど原子間の結合が保持できるかを表す指標であり, β - C_3N_4 , c - C_3N_4 はダイヤモンドと同等, あるいはそれ以上の硬さを持つ可能性があることをLiuらの報告は示唆している. したがってこれらの報告以来, 窒化炭素は新しい超硬質材料として注目され, 多くの研究が行われてきた.

β - C_3N_4 は空間群P63/mに属し, c - C_3N_4 は空間群P43mに属する結晶である(図1および図2). この二つの結晶構造の違いは, 原子の結合状態の違いによる. β - C_3N_4 はC原子に4個のN原子, N原子に3個のC原子が結合する. このとき, C原子は sp^3 混成軌道で結合するのに対し, N原子は sp^3 混成軌道だけでなく sp^2 混成軌道を取り3つの単結合をつくり結合することが可能である. β - C_3N_4 はC-N結合が12.8, 6個の環構造を形成し結晶構造がつくられる. このうち, C-N結合が12個の環構造はN原子が主に sp^2 混成軌道で結合し, C-N結合が8.6個の環構造はN原子が主に sp^3 混成軌道で結合する. c - C_3N_4 ではN原子は全て sp^3 混成軌道により結合する. これが β - C_3N_4 と c - C_3N_4 の大きな違いである. その他の違いとして, C-N結合間距離も異なる. β - C_3N_4 は0.147 nm, c - C_3N_4 は0.148 nmである. また, 他にも窒化炭素の結晶構造として α - C_3N_4 や g - C_3N_4 なども提案されている. 体積弾性率は189 GPaと計算で予想されており β - C_3N_4 や c - C_3N_4 と比較するとやや軟質な材料であると考えられている³⁾. 結晶性窒化炭素の格子エネルギーは, β - C_3N_4 では40.75 eV, c - C_3N_4 では46.56 eVであると予想され, どちらも準安定相であることを示唆している²⁾. しかし, 現在では結晶性の良い窒化炭素は得られておらず, 結晶性の良い窒化炭素合成法の確立が待たれている.

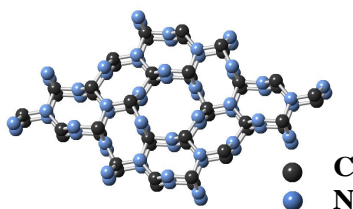


図1 β - C_3N_4 の結晶構造

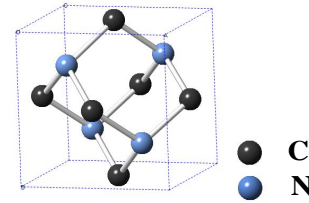


図2 c - C_3N_4 の結晶構造

β - C_3N_4 や c - C_3N_4 が超硬質材料となりうることを示されて以来, 様々な手法で C_3N_4 の合成が試みられてきた. これまでに, グラファイトターゲットを用いたレーザーアブレーション法や, DCマグネトロンスパッタリング, RF二極スパッタリング, イオンビーム蒸着など様々な方法で窒化炭素の合成が行われたが, 得られた窒化炭素の多くはアモルファス状でありN/C原子比は理論値である1.33より小さい炭素に富んだ窒化炭素であった. 結晶性窒化炭素が得られた合成例もあり, マイクロ波プラズマCVDによる窒化炭素の合成では β - C_3N_4 と c - C_3N_4 の混合相からなる結晶を合成したという報告がある. また, 誘導型熱プラズマ中にC, H, O, Nからなる有機物粉末を導入することで c - C_3N_4 結晶が合成されるという報告もある. しかし, これらの窒化炭素結晶は数nm程度と非常に微細な結晶である.

C_3N_4 の合成法として主に用いられるCVD法, PVD法では, 原子状炭素と原子状窒素を結合させることによって C_3N_4 を合成することを狙いとしている. しかし, 原子状炭素と原子状窒素は必ずしもC原子とN原子同士で単結合を作るわけではなく, C原子同士で単結合あるいは不飽和結合, C原子とN原子同士で不飽和結合など様々な結合形態を取りながら基板上に成膜される. さらに, CVD法においては原子状炭素や原子状窒素以外にも様々な反応活性種が窒化炭素の合成に寄与する. したがって合成物質はN/C原子比が1.33より小さく, 長距離規則度を持たずアモルファス状となってしまうと考えられる. 本研究ではデュアルマイクロ波プラズマを用いることで, C, Nの供給を独立に制御できる装置を開発し, 窒化炭素成膜の検討を行う.

2. 研究の目的

本研究では, β - C_3N_4 結晶の合成を最終目的とし, そのアプローチとしてデュアルマイクロ波プラズマCVD装置開発を行った. さらに, 開発した装置によって窒化炭素のN/C原子比を向上させるための成膜方法の開発を目的とした.

3. 研究の方法

従来のプラズマCVD法による窒化炭素の合成法は, 窒素とメタンの混合ガスをプラズマ

化し基板の上に窒化炭素を合成する方法が主であった。しかし、この方法では C, N の反応活性種の種類および量を制御することが難しく、C, N は様々な化学結合状態をとるため、得られる窒化炭素は N/C 原子比が 1.33 より小さくアモルファスな窒化炭素になってしまう。したがって、 β - C_3N_4 を合成するためには C, N の化学結合状態を制御することが可能な新しい合成装置が必要である。

そこで本研究では、従来のマイクロ波プラズマ CVD を発展させ、二つのプラズマ発生源をもつデュアルマイクロ波プラズマ CVD 装置を考案した(図 1)。デュアルマイクロ波プラズマ CVD は C 源用および N 源用の二つのプラズマ発生源を持つ。原理は次の通りである。

まず、チャンパー内は真空ポンプによって減圧する。次に減圧されたチャンパー内に C 源用および N 源用の原料ガスを導入し、二種の原料ガスにそれぞれマイクロ波を照射することで原料ガスをプラズマ化させる。プラズマ化した原料ガスはプラズマ中の電子が衝突することによりラジカル等の反応活性種を作り出し、C 源および N 源の反応活性種が基板上で反応することで窒化炭素が合成される。

改良型マイクロ波プラズマ CVD 装置は C, N 源用プラズマ発生源を持つことにより、C 源および N 源に用いる原料ガスやプラズマ状態をそれぞれ独立に制御することが可能である。原料ガスの種類、流量や照射するマイクロ波のパワーはプラズマ中の反応活性種の種類、量に影響を与えるため、プラズマ状態を適切に制御することで化学結合状態を制御することが可能となる。

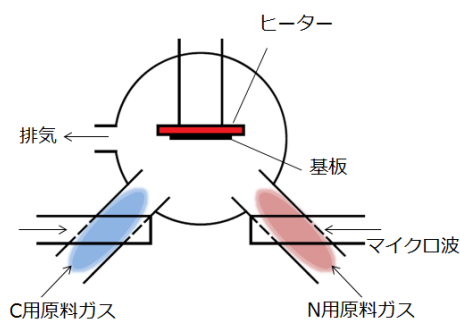


図 1 デュアルマイクロ波プラズマ装置の構成

本実験では Si ウエハーを 10 mm×10 mm 四方に切りだしたものを基板に用いた。Si 基板はアセトン、エタノール、超純水の順に各 10 min ずつ超音波洗浄機で洗浄した後、エキシマランプを紫外線発生源とする VUV 装置により表面に真空紫外光を当て洗浄した。VUV 洗浄中のチャンパー内圧力は 100 Pa、時間は 10 min とした。Si 基板はチャンパー内のヒーター付ステージにカプトンテープを用いて固定し、メカニカルブースターポンプとロータリーポンプによって 1.0×10^{-1} Pa 以下になるまで真空排気した。マスフローコントローラーにより N 源側に N_2 および NH_3 と Ar

を加え、C 源側に CH_4 および Ar を所定の流量で導入した。チャンパー内圧力を 1.2×10^3 Pa にした。冷却水の温度設定は 15 とした。マイクロ波を C 源側反応管、N 源側反応管に照射し原料ガスをプラズマ化させた。このとき、マイクロ波の出力は N 源側、C 源側共に 200 W とした。窒化炭素の合成時間は 1.5 h とした。窒化炭素の合成後、チャンパー内を空気でリークし基板を取り出した。

次に、同様の条件で、原料ガスをプラズマ化させる前に基板ヒーターの電源を入れ、基板温度を 400 に設定し窒化炭素を合成した。合成後はヒーターの電源を切ったのちに再度真空引きを行った。基板温度が 25 以下まで下がったのを確認した後、チャンパーをリークしサンプルを取り出した。表 1 に各サンプルの成膜条件を示す。

表 1 各サンプルの成膜条件

番号	プラズマ条件1 (ガス種/sccm)	プラズマ条件2 (ガス種/sccm)	基板温度
1	$NH_3/150+Ar/50$	$CH_4/15+Ar/5$	非加熱
2	$N_2/150+Ar/50$	同上	非加熱
3	$NH_3/150+N_2/50$	同上	非加熱
4	$NH_3/150+Ar/50$	同上	400
5	$N_2/150+Ar/50$	同上	400
6	$NH_3/150+N_2/50$	同上	400

4. 研究成果

基板加熱なしの条件では、合成前 20 であった基板温度はゆっくりと上昇し 2 時間程度経過したところで 30 となり一定となった。XPS によるワイドスキャンスペクトルを図 2 に示す。各サンプルにおいて C, N, O, Si に由来するピークが見られた。基板を 400 に加熱した条件では全体的に O1s, Si2s, Si2p のピークが大きくなり、C1s, N1s のピークは小さくなった。C1s および N1s のピークが小さくなったことから、基板を加熱した条件では窒化炭素の合成速度が低下したことが判明した。C1s および N1s スペクトルの強度比から N/C 原子比を計算すると、基板を加熱せず成膜したサンプル 1, 2, 3 においてそれぞれ 0.25, 0.40, 0.26 となり、N 側を N_2 と Ar の混合ガス、C 側を CH_4 と Ar の混合ガスを用いて合成した窒化炭素が N/C 原子比最大となった。基板温度を 400 に加熱し成膜したサンプル 4, 5, 6 ではそれぞれ 0.16, 0.12, 0.38 となり N 側を NH_3 と N_2 の混合ガス、C 側を CH_4 と Ar の混合ガスを用いて合成した窒化炭素が N/C 原子比最大となった(表 1)。

各サンプルの XPS による C1s ナローキャンスペクトルを図 3 に示す。本実験で合成した各サンプルは 285.5 eV における C-N, C=N 結合に由来するピークシフトが見られた。特にサンプル 2, 6 においてこのピークシフトが顕著に見られた。基板を加熱しない条件で成膜したサンプル 1, 2, 3 においてピークの

位置はそれぞれ 283.9 eV, 284 eV, 284.5 eV となった。したがって N 源側原料ガスを NH₃ と Ar との混合ガス, N₂ と Ar との混合ガスとしたときは C=C 結合の割合が多い窒化炭素となり, NH₃ と N₂ との混合ガスとしたときはサンプル 1, 2 と比較して C-C 結合の割合が大きくなった。これは NH₃ に N₂ ガスを混合してプラズマ化した場合, Ar ガスと混合してプラズマ化した場合よりも NH₃ の解離が進み, 生じた H ラジカルが多いため, H ラジカルによる C=C 結合のエッチング反応がより進んだことによるものと考えられる。また, 基板温度を加熱した条件では全体的にピーク位置が高エネルギー側にシフトした。したがって加熱なしの条件と比較してより C-C 結合すなわち sp³ 混成軌道を作っている C の割合が増加した。これは, 基板温度を上げたことで H ラジカルによる C=C 結合のエッチング反応が促進されたことによるものと考えられる。

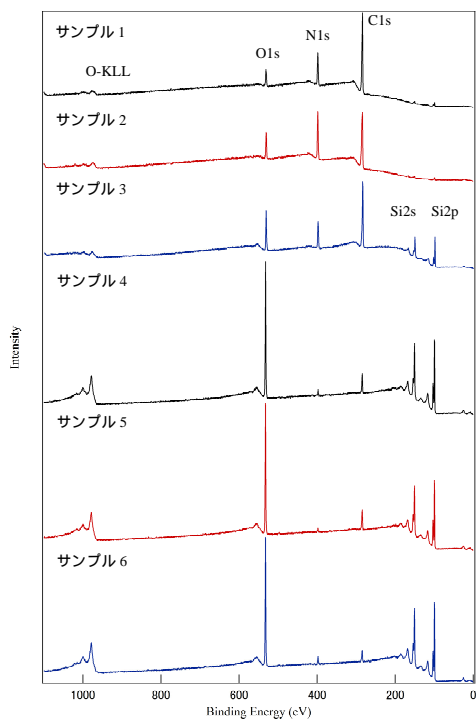


図 2 XPS ワイドスキャンスペクトル

表 1 各条件で合成した窒化炭素膜の N/C 原子比

番号	N側原料ガス	N/C原子比
1	NH ₃ +Ar	0.25
2	N ₂ +Ar	0.40
3	NH ₃ +N ₂	0.26
4	NH ₃ +Ar	0.16
5	N ₂ +Ar	0.12
6	NH ₃ +N ₂	0.38

各サンプルの XPS による N1s ナローキャンスペクトルを図 4 に示す。本実験で合成したサンプルも, 基板加熱なしの条件においては 399 eV 近傍にピークが見られ, 基板を 400 に加熱した条件では 399eV のピークは消失した。400 に加熱した条件において窒化物に起因するピーク強度はサンプル 6 が最も大きい結果となった。これは NH₃ に N₂ を混合したことで NH₃ の解離が促進されたため, より窒化反応が進んだことによるものと考えられる。したがって N 源側原料ガスを NH₃ と N₂ 混合ガスが本実験で用いた原料ガスの中で最も窒化物合成において有利であった。

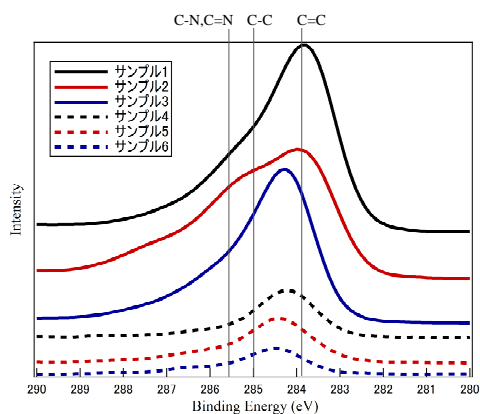


図 3 XPS による C1s ナローキャンスペクトル

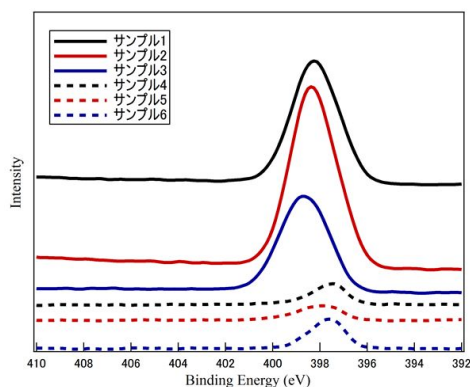


図 4. XPS による N1s ナローキャンスペクトル

各サンプルの X 線回折スペクトルおよび -C₃N₄ の X 線回折シミュレーション結果を図 5 に示す。サンプル 1 はほとんどピークが得られなかったが, サンプル 2~6 では 2θ = 50° においてピークが見られた。また, サンプル 2, 3, 4 では 2θ = 54°, サンプル 2, 4 では 2θ = 72°, サンプル 5, 6 では 2θ = 28° において小さなピークが見られた。さらに, サンプル 2, 4, 5, 6 では 2θ = 54° まわりにブロードなピークが見られた。しかし, 2θ = 28, 50, 54, 72° のピークは -C₃N₄ のピークとは一致せず, それぞれ Si 基板に

由来する Si(111), (220), (311), (331) によるパターンであった。したがって本実験で得られた窒化炭素はアモルファス窒化炭素であることが判明した。2θ = 54°まわりのブロードなピークはこのアモルファス窒化炭素に由来するピークであると考えられる。

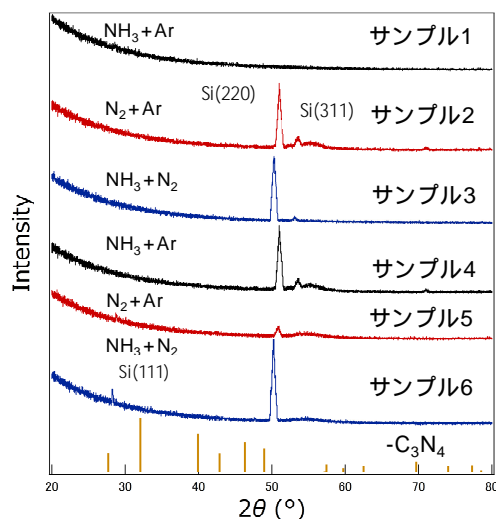


図 5. XRD パターン

参考文献

- 1) A. Y. Liu and L. Cohen; *Science* 245 (1989) 841
- 2) A.Y. Liu and R. M. Wentzcovitch; *Phys. Rev. B* 50 (1994) 10362
- 3) J. Ortega and O. F. Sankey; *Phys. Rev. B* 51 (1994) 2624
- 4) C. Niu, Y. Z. Lu and C. M. Lieber; *Science* 261 (1993) 334

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

1. 上山秀明, 高井治, 松井和則, UBMS 法による窒化炭素膜の合成, 第 4 回表面・界面のメゾスコピックサイエンスとプロセッシング研究会講演会, 東京理科大学, 2016 年 11 月 30 日, 東京理科大学(東京都新宿区).
2. 上山秀明, 坂上采伽, 小野田元伸, 松井和則, 高井治, アンバランスドマグネトロンスパッタリング法により作製した窒化炭素皮膜の皮膜構造解析, 表面技術協会 第 134 回講演大会, 2016 年 9 月 1 日, 東北大学(宮城県

仙台市)

3. 平田泰章, 上野智永, 齋藤永宏, プラズマ CVD による窒化炭素薄膜の合成, 表面技術協会, 第 132 回講演大会, 2015 年 9 月 9 日, 信州大学(長野県長野市).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高井 治 (TAKAI, Osamu)
 関東学院大学・工学部・教授
 研究者番号: 40110712

(2) 研究分担者

上野 智永 (UENO, Tomonaga)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号: 20611156