

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 9 月 9 日現在

機関番号：24506
研究種目：若手研究
研究期間：2021～2023
課題番号：21K14440
研究課題名（和文）イオン・ラジカルが共存する高密度プラズマからの超硬質・低摩擦な窒化炭素膜の創製

研究課題名（英文）Preparation of ultra-hard and low-friction carbon nitride film from high-density plasma with coexist of ions and radicals

研究代表者
田中 一平（Tanaka, Ippei）

兵庫県立大学・工学研究科・助教

研究者番号：40781034
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では長寿命かつ低損失な摺動表面を実現する超硬質かつ超低摩擦な窒化炭素膜の創製を目指し、CNラジカルとイオンの生成を両立した高密度反応場を形成し、高窒素かつ高C-N結合を有する窒化炭素膜の作製を行った。マイクロ波励起高密度基材近接プラズマ（MVP）法を用いた窒化炭素合成において原料ガスおよびマイクロ波周波数、Duty比を制御することによりプラズマ中のN₂⁺やCNラジカルの発光強度比を制御することが可能であり、CNラジカルの発光強度比の増加およびC₇H₈を炭素源として使用することで、膜中の窒素含有量およびC-N単結合の比率を増加させることが可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化炭素はダイヤモンドよりも硬い可能性がある材料であるが、これまでに超硬質な窒化炭素は得られていない。本研究では高密度プラズマを用いることでN₂⁺やCNラジカルの共存する反応場を形成できることを明らかにした。そのプラズマから得られた窒化炭素の窒素量や結合状態は原料ガスに大きく影響することを学術的に示した。この知見は超硬質窒化炭素の生成に貢献し、窒化炭素合成技術の発展に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to synthesize an ultra-hard and ultra-low friction nitrogen-carbon film that achieves a long lifespan and low loss on sliding surfaces. A high-density reaction field that simultaneously generates CN radicals and ions was formed, preparing carbon nitride films with high nitrogen content and high C-N bonding. Using the Microwave sheath-Voltage combination Plasma (MVP) method for carbon nitride synthesis, the feed gas, microwave frequency, and duty ratio were controlled to regulate the emission intensity ratio of N₂⁺ and CN radicals in the plasma. By increasing the emission intensity ratio of CN radicals and using C₇H₈ as a carbon source, it was possible to increase the nitrogen content and the ratio of C-N single bonds in the film.

研究分野：薄膜工学

キーワード：プラズマ CVD 窒化炭素 高硬度 アモルファス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

摩擦摩耗の低減にはハードコーティングが用いられているが、機械材料の使用環境は年々過酷となり、低摩擦・高耐摩耗コーティングの開発が急務となっている。次世代のハードコーティング材として期待されている窒化炭素はダイヤモンドを超える硬度を示す可能性が理論予測される材料であり、さらにアモルファス窒化炭素膜は特定条件下で 0.01 以下の超低摩擦を発現することが知られている。そのため、窒化炭素は究極の高耐摩耗・超低摩擦材料といえる。

窒化炭素膜の成膜は各種気相法により、高窒素含有（理論窒素量 57%）かつ C-N 結合成分（高硬度窒化炭素結晶成分）で構成される薄膜の作製が検討されている。これまでの研究から膜形成へのイオンの作用が C-N 結合成分の生成に寄与するが、イオンが主に寄与する反応場からは最大窒素濃度が 30% 程度の薄膜しか得られていない。

一方、高窒素含有には気相中での CN ラジカルの形成が必須である。CN ラジカルの堆積は基板表面での炭素と窒素の単結合、不飽和結合といった複雑な結合形成を経ずに膜形成をするため、窒素濃度増加につながる。これによりプラズマ化学気相成長（CVD）法では、1~20kPa 程度と高圧力にすることで CN 主体の高密度プラズマ（ 10^{10}cm^{-3} 程度）を生成し、高窒素含有（最大 60%）を実現している。しかし、圧力が高くイオンは粒子同士の衝突によって失活するため膜成長へ寄与せず、従来法では CN とイオンが共存する高密度反応場の形成が困難である。

窒化炭素形成に寄与する活性種の効果が明らかにされつつあるが、超硬質窒化炭素膜は未だ得られていない。これは C-N 結合の生成にイオンがどのように作用するか、結合の生成機構が依然不明瞭であり、高窒素含有・高 C-N 結合を形成する反応場が確立されていないためである。

2. 研究の目的

本研究の目的は長寿命かつ低損失な摺動表面を実現する超硬質かつ超低摩擦な窒化炭素膜の創成を目指し、CN ラジカルとイオンの生成を両立した高密度反応場を形成し、高窒素含有窒化炭素膜の形成過程におけるイオンの役割を解明することである。

その反応場として低圧力で高密度プラズマを生成可能なマイクロ波励起高密度基材近接プラズマ（MVP）法を用い、膜組成や化学結合に及ぼす高密度プラズマ中の活性粒子の影響を明らかにする。特にプラズマ分析によって MVP 中の CN ラジカルやイオンの存在比を明らかにし、プラズマ中のイオンの生成量と基板流入量を制御することで高窒素含有窒化炭素膜の形成反応場におけるイオンの役割を明らかにする。

3. 研究の方法

図 1 に本研究で用いる MVP 装置の概略図を示す。高密度プラズマの生成に用いる MVP 法は、基材とプラズマの間に形成されるシース層にマイクロ波を伝搬させることでシース-プラズマ境界面に $10^{11} \sim 10^{12}\text{cm}^{-3}$ オーダーの高密度プラズマを生成可能な新規プラズマ生成法である。これにより、低圧力で基材直上に高密度反応場を生み出すことが可能である。MVP 装置は試料台に負の電圧を印加し、装置の下部よりマイクロ波（2.45 GHz）を導入して基板周辺にプラズマを生成することが可能である。

CN ラジカルとイオンの生成の両立を目的に各条件下で生成したプラズマの発光分光分析を行った。ガス流量、圧力、電圧を変更してプラズマを形成し、発光分光分析装置（Ocean Optics 製、USB2000）を用いた発光分光分析（OES）により各発光種の発光強度比を比較した。CH₄-N₂ ガスまたは C₂H₂-N₂ ガスの総流量を 100 SCCM に固定した。マイクロ波は連続波およびパルス発振し、マイクロ波出力を 140~1 kW、パルス周波数を 10~50kHz、Duty 比を 10~30% とした。圧力は 100~1000 Pa、電圧は 0~500 V の範囲で変化させた。

窒化炭素の成膜には原料ガスと窒素の混合ガスを用い、原料ガスには CH₄、C₂H₂、C₇H₈ を用いた。圧力は 100 Pa とし、上記のプラズマ生成条件で成膜を行った。加えて最低基板温度（140℃）に達した時点で DC 電源およびマイクロ波発振器を ON にしてプラズマを発生させ、所定の最高基板温度に到達した時点で DC 電源およびマイクロ波発振器を OFF にして成膜を中断する。本研究では成膜中に到達する最高基板温度を 200 および 400℃ とした。また、これらを複数回実施した際のプラズマ ON 時間の合計を成膜時間とした。

得られた生成物は走査型電子顕微鏡（SEM）による表面・断面観察、X 線回折法（XRD）による結晶構造分析、X 線光電子分光分析装置（XPS）による組成・化学結合分析、ラマン分光分析装置による炭素構造分析を行った。また、生成物の機械的特性はナノインデントによる硬度測定、摩擦試験機による摩擦係数測定により評価した。

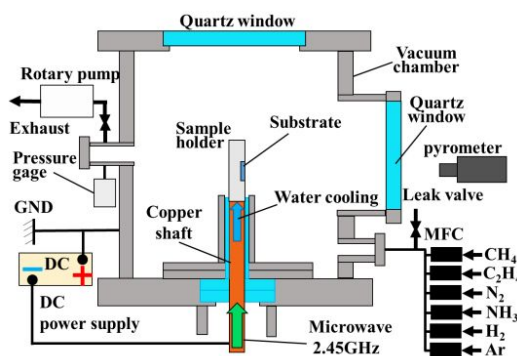


図 1 MVP 装置の概略図

4. 研究成果

プラズマ発光分光分析

図2にCH₄流量が0, 1 SCCMで形成されたOESスペクトルをそれぞれ示す。CH₄濃度が0% (N₂ガスのみ)によって形成されたプラズマのスペクトルからはN₂⁺(391.4 nm), N₂(315nm, 337.1nm, 357.7nm, 375.5nm, 380.5nm), CN(359.0nm, 388.3nm, 421.6nm), H (656.3 nm)の発光種が認められた。またCH₄濃度が1% (CH₄-N₂ガス)によって形成されたプラズマからはN₂⁺, N₂, CN, Hの発光種に加え, NH(336.0 nm), CH(431.4 nm)の発光種が認められた。N₂ガスプラズマではN₂⁺が支配的な発光種であり, CH₄-N₂ガスプラズマではCNが支配的な発光種であることがわかった。

図3にCH₄-N₂プラズマにおける圧力変化による各発光種の発光強度比を示す。N₂⁺の発光強度比は圧力が100 Paから500 Paに増加することに伴い0.6から0.2へ大きく減少し, 圧力が500 Paから1000 Paへの増加に伴い0.2から0.1へ減少することが確認される。圧力の増加に伴いプラズマ中のイオン種の平均自由行程が減少し加速されるエネルギーが低下するとされており, 圧力増加に伴いN₂⁺強度比の減少につながったと考えられる。このことよりMVP法において圧力変化によりN₂⁺の発光強度比を制御できることが分かった。

図4にマイクロ波のパルス周波数およびDuty比変化による各発光種の発光強度比を示す。これらより, MVP法においてマイクロ波出力, パルス周波数, パルスデューティ比といったパラメータを制御することによりプラズマ中のイオンやラジカルの発光強度比を制御することが可能であった。また, マイクロ波 duty比を10~30%に増加させることでN₂⁺の発光強度比が1.29~0.58で減少していることからDuty比の変化に伴い最も発光強度比が大きく変化することがわかった。

C₂H₂とN₂とH₂を原料ガスとしたマイクロ波プラズマCVDによる結晶性の窒化炭素の合成において, 合成圧力が4 kPaで生成されたプラズマではCNが支配的な発光種となるプラズマの形成が確認されている。一方, CH₄とN₂を原料ガスとした誘導結合プラズマでは, 圧力5.3 PaでCNラジカルと比較してN₂が支配的な発光種となっている。これらより一般的にCNラジカルを主体としたプラズマを形成するためには高い合成圧力が必要となるが, MVP法では従来よりも低圧力でCNを主体としてN₂⁺が共存するプラズマの生成が可能であることが明らかになった。この理由としては, MVP法では従来法と比較して高密度な反応場が形成されるためと考えられる。

図5に異なる原料ガスによって生成したプラズマの各発光種の発光強度比を示す。いずれの条件においてもduty比が20%では10%と比較してCNラジカルに対する各発光種の発光強度比が小さいことがわかる。このことより, 原料ガスによってCNおよびN₂⁺への影響が小さいことがわかった。

これらより, MVP法により低圧力下においてCN主体でN₂⁺の発光種が存在するプラズマ形成が可能であることが明らかになり, また発光種の強度比制御の指針を構築することができた。

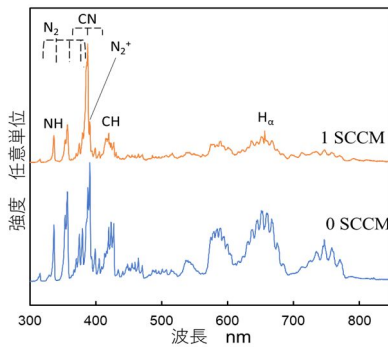


図2 100 Pa, -300 V, CH₄流量 0, 1 SCCM により生成されたプラズマスペクトル

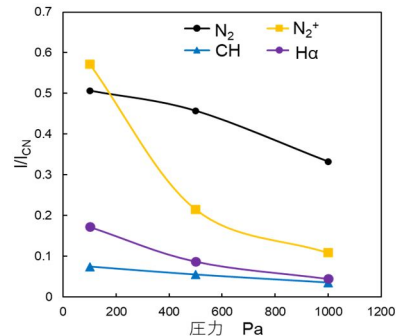


図3 -300 V, CH₄流量 1 SCCM により生成されたプラズマの各発光種における圧力の影響

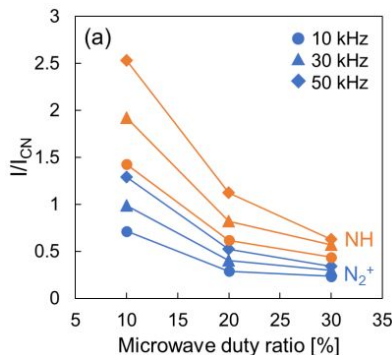


図4 各発光種におけるパルス周波数およびDuty比の影響

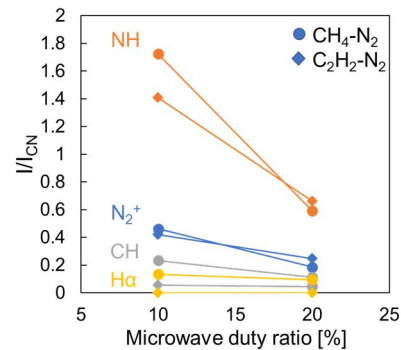


図5 異なる原料ガスによって生成したプラズマの各発光種の発光強度比

異なる原料ガスを用いた窒化炭素の成膜

原料ガスの影響

図 6 に N_2 流量を変化させて成膜した膜の元素割合を示す。各条件により得られた膜 C は生成物の 97.3~99.2 at.% を占めており、いずれの生成物においても大部分が C によって構成されていることがわかる。N の割合は N_2 流量が 0 SCCM では 0 at.%, 3 SCCM では 1.0 at.%, 5 SCCM では 1.3 at.%, 10 SCCM では 1.4 at.%, 20 SCCM では 1.9 at.% であった。このことから、混合ガス中の窒素含有量の増加に伴い膜の窒素含有量が増加していることが確認された。Si は基板に由来するものである。これらの生成条件を元にマイクロ波のパルス化および窒素流量、成膜温度を調整し、窒素量は最大で 7at.%まで増加した。

図 7 に異なる原料ガスによって得られた生成物の断面 SEM 像と窒素量を示す。 CH_4 と比べて C_2H_2 および C_7H_8 を用いることで窒素量が 7at.% から 27 または 33at.% と 4~5 倍の窒素量を達成した。

電圧の影響

$C_7H_8-N_2$ ガスにより作製した生成物の XPS の $N1s$ スペクトルの化学結合状態を解析した。図 8 に各条件により得られた生成物の $N1s$ における化学結合面積比を示す。基板温度 200 ではいずれの印加電圧においても C-N, C-N の結合が確認された。基板温度 400 ではいずれの印加電圧においても Si-N, C=N, C-N の結合が確認された。また、基板温度の上昇により C-N, C-N 結合が減少し、C=N 結合主体の生成物に変化することがわかった。さらに、どちらの基板温度においても印加電圧 400 V において C-N 結合が最も多いことがわかった。

以上の結果から、基板温度の上昇によって CN 結合と水素の反応が促進され、CNH を形成して離脱することで成膜速度が減少したと考えられる。また、基板温度の上昇により分子エネルギーが増加し、不安定な C-N, C-N 結合が C=N 結合に変換されたと考えられる。一方、印加電圧の上昇により N_2^+ エネルギーが増加し、C-N 結合の形成に寄与することが示唆された。しかし、500 V において C-N 結合が減少したことから、適切な N_2^+ エネルギーの制御が必要であると考えられる。

機械的特性

CH_4-N_2 混合ガスを用いた条件において、duty 比が 10, 20%での硬度はそれぞれ 16.3, 10.3 GPa であった。 $C_2H_2-N_2$ 混合ガスを用いた条件において、duty 比が 10, 20%での硬度はそれぞれ 0.2, 0.4 GPa であった。 $C_7H_8-N_2$ ガスを用いた条件において、基板温度 200 の 300, 400, 500V における膜の硬度はそれぞれ 0.4, 1.0, 1.2 GPa であった。これより、成膜温度 200 では電圧の上昇により硬度が上がることを示唆される。次に、基板温度 400 の 300, 400, 500 V における膜の硬度はそれぞれ 0.6, 0.2, 1.0 GPa であった。

このことより、 C_2H_2 および C_7H_8 により得られた膜では CH_4 と比較していずれの条件においても硬度が低いことがわかる。いずれも高次炭化水素ガスを用いて窒素量を増加させることができたが、同時に含有水素量が増加したことで硬度が低下したと考えられる。

まとめ

MVP 法を用いた窒化炭素合成において原料ガスおよびマイクロ波周波数、Duty 比を制御することによりプラズマ中の N_2^+ や CN ラジカルの発光強度比を制御することが可能であった。合成された生成物はいずれも非晶質窒化炭素膜であった。また CH_4 を用いた条件では CN ラジカルに対する N_2^+ の発光強度比が 0.46 から 0.19 に減少することで N/C 比が 0.03 から 0.08 と増加したが、原料ガスを C_7H_8 にすることで N/C 比が 0.54 と大きく増加した。また、膜中の C-N 単結合の比率においても C_7H_8 を用いることで増加した。これらより、MVP 法を用いた窒化炭素合成において、CN ラジカルの発光強度比の増加および炭素源としての C_7H_8 の使用により、膜中の窒素含有量および C-N 単結合の比率を増加させることが可能であった。

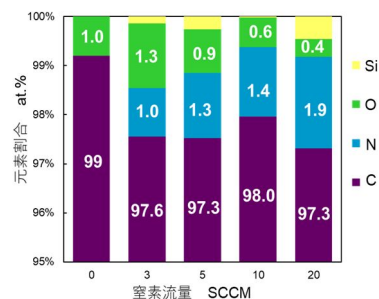


図 6 N_2 流量を変化させて成膜した膜の元素割合

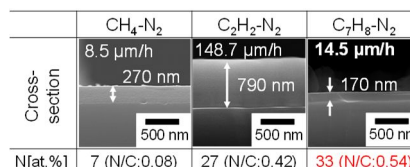


図 7 異なる原料ガスでの生成物の断面 SEM 像と窒素量

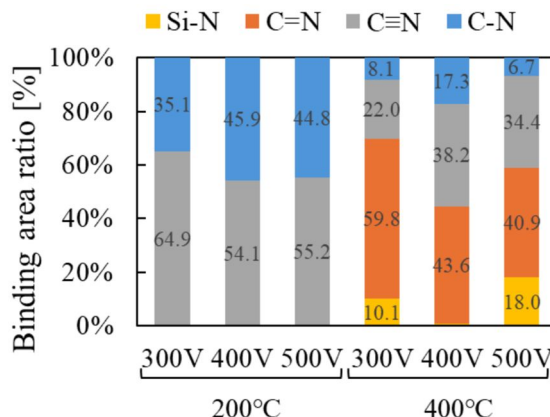


図 8 200 および 400 における各印加電圧で得られた生成物の化学結合面積比

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 大平将寛、田中一平、原田泰典	4. 巻 66
2. 論文標題 CH4-N2ガスによるマイクロ波励起高密度プラズマを用いた窒素含有炭素膜の合成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 砥粒加工学会誌	6. 最初と最後の頁 336-341
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 大平将寛、田中一平、原田泰典
2. 発表標題 高密度プラズマを用いた窒化炭素合成に及ぼすマイクロ波 Duty 比の影響
3. 学会等名 日本材料科学会 第 27 回 若手研究者討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大平将寛、田中一平、原田泰典
2. 発表標題 MVP法を用いた窒化炭素膜の堆積に及ぼす基板温度の影響
3. 学会等名 第24回関西表面技術フォーラム 2022年11月17日
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大平将寛、田中一平、原田泰典
2. 発表標題 高密度プラズマを用いたCN膜の作製
3. 学会等名 2022年度秋季ばね及び復元力応用講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 波多江優輝, 田中一平, 原田泰典
2. 発表標題 マイクロ波励起高密度プラズマを用いた SiCN 膜の成膜
3. 学会等名 第8回材料WEEK
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大平将寛, 田中一平, 原田泰典
2. 発表標題 各種プラズマ CVD による窒化炭素合成
3. 学会等名 第8回材料WEEK
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大平将寛, 田中一平, 原田泰典
2. 発表標題 表面波プラズマを用いた窒化炭素の作製
3. 学会等名 2022年度砥粒加工学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中一平, 波多江優輝, 原田泰典
2. 発表標題 高密度プラズマを用いた SiCN膜の作製
3. 学会等名 2022年度砥粒加工学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masahiro OHIRA, Ippei TANAKA, Yasunori HARADA
2. 発表標題 Synthesis of nitrogen-containing carbon using MVP with different gas mixture
3. 学会等名 the 19th International Conference on Precision Engineering (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masahiro OHIRA, Ippei TANAKA, Yasunori HARADA
2. 発表標題 Effects of reactive gases on synthesis of carbon nitride by MVP
3. 学会等名 SME International Conference on Materials and Processing 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大平将寛、田中一平、原田泰典
2. 発表標題 マイクロ波励起高密度プラズマを用いた窒素含有炭素膜の合成
3. 学会等名 砥粒加工学会 ABTEC2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大平将寛、田中一平、原田泰典
2. 発表標題 マイクロ波励起高密度プラズマによる窒化炭素合成における基板温度の影響
3. 学会等名 表面技術協会 第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大平将寛、田中一平、原田泰典
2. 発表標題 Effect of substrate temperature on carbon nitride films by Microwave-sheath Voltage combination Plasma
3. 学会等名 INTERFINISH2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大平将寛、田中一平、原田泰典
2. 発表標題 マイクロ波励起高密度プラズマを用いた窒化炭素合成における印加電圧の影響
3. 学会等名 日本材料学会 材料week
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大平将寛、田中一平、原田泰典
2. 発表標題 MVP法による窒化炭素合成に向けた異なる窒素系反応ガスでのプラズマ評価
3. 学会等名 表面技術協会 第145回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中一平、波多江優輝、服部勇紀、原田泰典
2. 発表標題 高密度プラズマを用いた SiCN 膜の作製に及ぼす基板温度の影響
3. 学会等名 第149回表面技術協会講演大会講演
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 服部勇紀, 大平将寛, 田中一平, 原田泰典
2. 発表標題 異なる原料ガスを用いたMVP法による窒化炭素膜合成
3. 学会等名 第9回材料WEEK 材料シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ippei Tanaka, Yuki Hatae, Yasunori Harada
2. 発表標題 The Deposition of Amorphous Silicon Carbon Nitride Films Using High-density Plasma CVD
3. 学会等名 International Tribology Conference Fukuoka 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大平将寛, 田中一平, 原田泰典
2. 発表標題 MVP法を用いた窒化炭素合成に及ぼすプラズマ状態の影響
3. 学会等名 第147回表面技術協会講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中一平, 大平将寛, 服部勇紀, 原田泰典
2. 発表標題 MVPを用いた窒化炭素膜の作製に及ぼす原料ガスの影響
3. 学会等名 第148回表面技術協会講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 一平
2. 発表標題 CVD法を用いた硬質炭素系被膜の創製
3. 学会等名 材料機能ドライブプロセス部会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------