

窒素、炭素イオンビーム照射による微粒子の形成

Formation of fine-particle carbon nitrides by irradiation of nitrogen and carbon ion beams

榎本 晋

指導教員 鷹野 一朗教授

工学院大学 工学部 電気電子工学科 電気電子機能材料研究室

キーワード：窒化炭素、窒素イオンビーム、炭素イオンビーム、硬質材料

1. はじめに

$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ は、1989年にカリフォルニア大学のLiuとCohenによりその存在が提唱され、注目を集めめた物質である¹⁾。セラミックス $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に近い六方晶構造を持ち、体積弾性率が427GPaと算出され、ダイヤモンドの体積弾性率442GPaに匹敵し、あるいはそれ以上の硬度をもつ可能性が示唆されている。しかしながら、今までのところアモルファスでの形成についての報告はあるが、十分な硬さを持つ合成が可能になったとの報告はない。共有結合性のC-N固体化合物が自然界には存在しないため、形成には高温高圧かつ高い励起状態で反応させる必要があると言われている。

そこで本研究では、窒素ガスを用いて窒素イオンから N^+ イオンビームを、メタンガスを用いて炭化ガスイオンから C^+ イオンビームを生成した。真空中でアルミニウム基板に対して、これらのイオンを個別に照射することで、基板表層内での $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 微細粒子形成を試みた²⁾。

2. 実験方法

実験では図1に示すようなマルチプロセスコーティング装置(株)アルバック)を用いた。本装置は、試料導入室、中間室、成膜室で構成されている。成膜室の試料ホルダーには、入射角45度でイオンビーム照射が行えるよう、フリーマン型イオン源、加速電極、質量分析マグネットで構成されたイオンビーム照射系が設置されている。 N^+ 、 C^+ イオンビームの照射は、フリーマン型イオン源にガスを導入後、プラズマ室でガスイオンを生成し、すべての

陽イオンについて高電圧を印加した電極で加速する。その後、45度の質量分析マグネットで所定のイオンのみを選別し、試料基板に照射する。イオンビーム系は高真空が必要となるため、ターボ分子ポンプ、油拡散ポンプで差動排気され、照射の際の真空圧力は $4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ である。

試料基板には、大きさ $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ のジュラルミン(JIS2017)を用い、表面の酸化物を取り除くためメタルコンパウンドV300(㈱和光ケミカル)研磨剤で磨いた後、アルコールで10分間超音波洗浄を行った。さらに、ジュラルミン基板をホルダーに取り付け、中間室にて入力電力100Wで逆スペッタリング処理を行ったあと、 N^+ 、 C^+ イオンビームを加速電圧10kV、電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で照射し $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の形成を試みた。

3. 評価方法

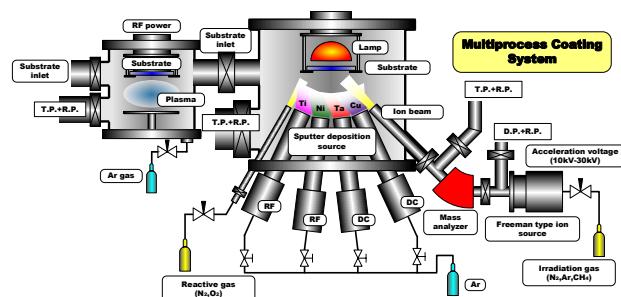


図1 マルチプロセスコーティング装置
(左側に位置する試料導入室は省略し、左より中間室、成膜室、イオンビーム照射系)

C, Nの濃度はフィールドエミッションオージェマイクロプローブ(AES:日本電子㈱)によりディップスプロファイルを測定した。AESは電子線をプ

ローブとして、原子から放出されるオージェ電子を検出することによって原子濃度を決定する。また、アルゴンスパッタリングを併用することで、深さ方向に対する原子濃度の変化、いわゆるディップスプロファイルを測定することができる。特に、イオン注入の場合には、打ち込まれた原子濃度は表面からガウス分布となることが知られており、濃度が最大値となる表面からの深さをプロジェクトレンジとして扱う。本研究では、電子の加速電圧を10kV、電流を10nA、アルゴンスパッタ電圧を1000V、電流を0.61μAとしてディップスプロファイルを測定した。

実際に硬質の粒子が形成されていることを確認するために、機械的特性試験として摩擦摩耗試験を行った。試験には、ポールオンディスク型試験機（新東科学㈱）を用い、100gfの荷重でSUJ2球を直径10mm, 135rpmで摺動し摩擦係数を測定した。

4. 実験結果

ここではジュラルミン基板に対して、C⁺イオンビーム、N⁺イオンビームの順で加速電圧10kV、電流密度10μA/cm²でそれぞれ40min照射した試料のディップスプロファイルを図1に示す。表面で酸素が非常に多く確認されたため、Al特有の酸化層Al₂O₃であると考えられる。表面の酸化物が減少するのに伴いC、N、Alは徐々に上昇し、CとN

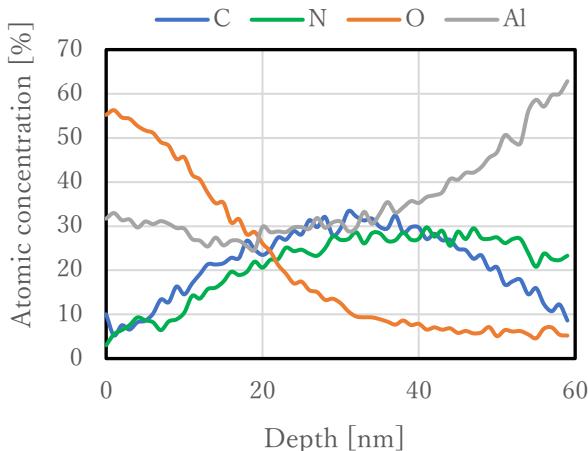


図2 AES分析によるジュラルミン中の照射元素ディップスプロファイル (照射時間:40min)

は30nm付近で最大となった。また、若干ではあるがNの方が深く分布していることも確認されたが、CとNの比はほぼ一対一でありC₃N₄を期待する比にはなっていなかった。図2に照射時間を変えた各試料の摩擦係数の変化を示す。全ての試料において、初期摩擦係数が高い領域が現れ徐々に減少した。これは表面の酸化層による影響と考えられる。未照射のジュラルミン基板と照射基板を比べると、摩擦係数が減少していることが明らかであり、イオンビーム照射によるCとNの影響であることが推察できる。また、照射時間の減少により、摩擦係数は低下した。しかし、図1のAES分析のグラフからわかるように、深くなるほどC、Nは減少しているため、摩擦係数は最終的には一致したものとなる。図1の結果も含めて、硬質膜形成の結果は得られなかったが、ジュラルミン内には十分なCとNを侵入させることができた。

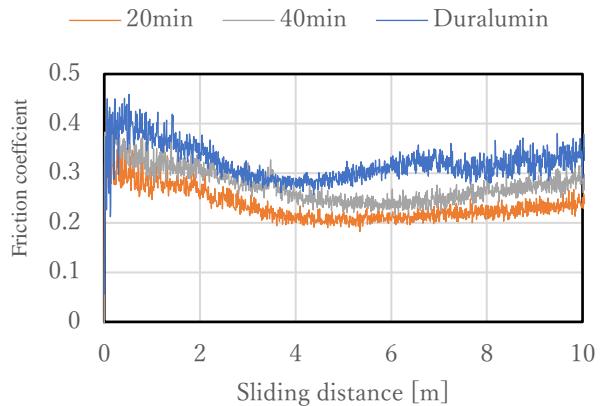


図3 ポールオンディスク試験による各試料の摩擦係数

5. まとめ

照射基板をジュラルミンにしたことにより、表面の酸化層が薄くなり、注入が助長されたことでCとNの分布が確認された。今後、β-C₃N₄の形成のためには、照射時間や加速電圧を変化させる必要がある。

参考文献

- 1) A.Y.Liu and M.L. Cohen : Prediction of new low compressibility solids(1989)
- 2) 田中聖哉, 鷹野一朗:電気学会東京支部主催第10回学生研究発表会(2019)