

炭窒化ホウ素に関する研究

1 9 9 6

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第89号

無機材質研究所研究報告書第89号正誤表

頁	訂 正 位 置	誤	正
12	左欄 上から 8 行目	<u>常</u> 数	定数
18	図 9 タイトル	<u>BNC</u> の	BCN の
18	左欄 上から 6 行目	落 <u>付</u> く	落ち着く
20	図12 説明	$P_{2\theta'} = \frac{KmF^2(1 + \cos^2 2\theta)}{2(\sin\theta)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{La}{\sqrt{\pi\lambda}} \right)^{\frac{1}{2}} F(\underline{a}).$ where $\underline{a} = (2\sqrt{\pi}L/\lambda)(\sin\theta - \sin\theta_0).$	$P_{2\theta'} = \frac{KmF^2(1 + \cos^2 2\theta)}{2(\sin\theta)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{La}{\sqrt{\pi\lambda}} \right)^{\frac{1}{2}} F(a).$ where $F(a) = \int_0^\infty \exp[-(x^2 - a)^2] dx,$ $a = (2\sqrt{\pi}L/\lambda)(\sin\theta - \sin\theta_0)$
22	左欄 上から 4 行目	1357cm ⁻¹	1375cm ⁻¹
25	左欄 上から 38行目	<u>不</u> 随して	付随して
42	図 2 タイトル	Band <u>strucyures</u>	Band structures
46	右欄 上から 6 行目	BN <u>相</u> 片	BN層片

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員	2
1.4 執筆分担	3
2. 熱CVD法によるBCN化合物に関する研究	4
2.1 緒 言	4
2.2 実験方法	4
2.3 結果と考察	5
2.4 要約と結論	10
3. BCN系粉末に関する研究	12
3.1 はじめに	12
3.2 BCN系粉末の合成	12
3.3 熱処理の効果1：BN層形成と酸化特性	17
3.4 熱処理の効果2： β tBNの分離生成	19
3.5 熱処理の効果3：Co触媒による高压相転移	23
4. BCNの薄膜に関する研究	27
4.1 はじめに	27
4.2 実験方法	27
4.3 結果および考察	29
4.4 おわりに	33
5. 窒素の活性状態に関する研究	35
5.1 はじめに	35
5.2 シース内における電子エネルギー分布	35
5.3 窒素の励起状態と分析限界	37
5.4 実験結果と考察	38
5.5 ま と め	39
6. BCN系の安定状態の第一原理電子状態計算	40
6.1 はじめに	40

6.2	ペロブスカイト型BCN構造	40
6.3	ヘキサゴナルBN-C ₂ 構造	41
6.4	おわりに	41
7.	関連物質に関する研究	43
7.1	擬一次元有機無機複合物質における光励起格子緩和過程に関する研究	43
7.2	尿素-ホウ酸系からのtBNの生成と酸化物の共存状態	45
7.3	銅によるBNの結晶化および配向性焼結	47
7.4	rBNの生成に対する陰イオン触媒系列	49
8.	残された問題と将来の展望	51
9.	研究成果	53
9.1	発表論文	53
9.2	特許出願	54

1. 研究の概要及び構成

1.1 はじめに

周期表上でB-C-Nと並ぶ元素が作る物質に、炭素(C；ダイヤモンド、黒鉛)と窒化ほう素(cBN, hBN)がある。両者は互いに結晶構造の良く似た共有結合性の強い多形を有し、生成の温度圧力域も殆ど同じである。また、共に耐熱、耐食、硬度などに極めて高い性能を示すことから他に変え難い素材として用いられている。このようなことから、炭素と窒化ほう素の複合による三元化合物“炭窒化ホウ素”(以下BCNと略記する)が存在し、両者の長所を併せもち短所を補う新しい性質を示すのではないかと期待から、古くからその合成が試みられてきた。しかし、CおよびBNと区別してBCN化合物の生成を確認することが困難なことからなかなか研究の進展が見られなかった。最近、BC₂N組成を持つCVD膜について、結合状態の解析から化合物の存在を示唆する報告があり、これを機に安定構造および電子状態の計算や合成に関する研究が盛んになってきている。

結晶学的には、BCNの低圧相は黒鉛及びhBNから類推して典型的な層状構造を持つことが予想される。黒鉛とhBNは共に優れた耐熱・耐食性、潤滑性、高熱伝導を示す。他方、前者は半金属であるのに対し後者は優れた絶縁体であり、前者は層間化合物を作るが後者は作らないなどの対極的性質も有する。初期の報告によれば、BCNの焼結体は黒鉛に優る高温酸化特性及びBNに優る強度を示し、電気的には優れた絶縁体である。また、近年の報告では気相合成膜は半導体的である。これらの事実はBCNの性質がBN/C組成比及び構造制御により広範かつ連続的に制御出来る可能性を示唆している。またhBNに微量の炭素が固溶すると特異な発光を示す中心や窒素欠陥が生成することが当所のこれまでの研究で明らかにされてきた。このようなことから、不純物から主成分に至る炭素の固溶状態の解明は、BCN研究の興味深い課題である。

高圧相はダイヤモンドやcBNと同様の強固な四面体結合構造を持つと予想される。ダイヤモンドは最高の硬度を有しcBNはこれに次ぐ物質であるが、後者は鉄と反応しないなど前者に優る性質も有する。高圧相BCNには両者を補完する化学的性質や、強靱性の発現が期待される。

上記のようにBCNにはC及びBNを凌ぐ新しい性能の発現や電気的性質などの連続的制御の可能性があり、将来電子工業材料、耐熱材料、高靱性材料等への応用の期待がある。しかし、本物質は元素周期表上で隣接して並ぶ良く似た軽元素から成り、黒鉛及びBNと結晶構造・格子定数がよく似ていること、等電子構造をもつこと、結晶性の良いものが得られないことなどの事情により、BNおよびCの混合物と区別して同定することが極めて困難である。このため、BCN生成の確認は組成分析および種々の手法による構造・結合状態の解析に基づく総合判断によらねばならない。また、BCNは黒鉛とBNの間の非平衡物質である可能性があり、そうであればその性質は合成条件に支配されるものと考えられる。しかし、本研究開始時にはBCNに関する報告例が極めて少くまた断片的なこともあって、多くの性質は未解明であった。

このような認識から、本研究では常圧相BCNについて合成の基礎的な知見を得ることを第一の目的とし、KCN-BCl₃法、金属フラックス法、HIP法などの広範な探索合成の中から、対象を気相熱分解、粉末、薄膜の基本的な合成方法に絞り、合成条件を系統的に変えて実験を行い、生成物の組成・構造・結合状態等を種々の解析手段により調べ、合成条件との間の対応付けを図った。本研究がこの分野の研究者の参考になれば幸いである。

なお、高圧相BCNについては、無機材質研究所研究報告第84号「超高圧力技術に関する研究」を参照して頂きたい。

1.2 研究概要

B-C-N系内の熱力学的安定相には黒鉛とBNがあり、BCNを得るには、合成条件の制御によりそれらの生成を避ける必要がある。実際、合成の報告の殆どが非平衡合成に適した気相熱分解法(熱CVD)によっている。しかし、反応条件に関する系統的な研究は殆どない。第2章には、CVD膜合成の最も一般的な系である水素化合物を出発物質とする熱CVD合成を取り上げ、膜の堆積条件と膜の性質との関係を調べて明らかにした基本的事項について記した。出発物質には最近報告の多いBC₂Nと同じB/C/N組成比をも

つ最も単純な水素化合物であるジメチルアミンボランを選び、基板温度、分圧、堆積速度等を連続的に変えて成膜し、膜の組成および固溶状態との関係を調べることに、脱水素、BCN結合の生成、BNとCへの分離を基本とする反応過程を明らかにした。BCNは、窒素分圧が比較的低い条件下でBNの窒素率の低下が生じ、同時に、炭素置換及び水素末端が起こることにより生成するものと考えられる。また、生成した $BC_xN_y:H$ ($x, y < 1$) のB, C, N組成比変化は連続的であり、特定の組成に落ち着く傾向はないことが分かった。

上記のCVD法では主に基板上に膜としてBCNが得られる。一方、焼結、高压相合成などの原料や解析の目的には大量の粉末試料を必要とする。第3章には、粉末物質を簡便に得る方法として開発した熔融混合物法について記した。尿素-ホウ酸-サッカロース混合物は加熱により均一熔融混合物を形成し、熱分解によりBCN系物質を生成する。反応解析等によれば遊離のBNおよびCを含まない生成物の組成は $BC_{1.1}N$ であり、BNとCの互層構造からなると考えられる。これをCoを触媒として高温高压処理するとcBNが生成するが、その転換率はBN網面の発達と密接な関係があることが判った。また、高温下での相分離により得たBNは、良く発達したBN六角網面の層が、一定の広い層間隔で積み重なった特異な乱層構造BN (tBN) であり、tBNの標準物質となり得ることが分かった。

電子材料や保護膜としてのBCNの応用には比較的低温の基板上での薄膜形成が必要であり、これはまた膜の性質向上を図る上でも興味深い。この際、原料の活性化は熱以外で行う必要がある。第4章には、ホウ素蒸気とサドルフィールド型イオン源で活性化して取りだしたC及びNの活性粒子を基板上に同時に照射する方法によるBCN膜の作成について記した。このBCN膜中の炭素は、基本的には、BNの六角網面の窒素と置換した形 (BC_xN_{1-x} , $x < 0.2$) で存在すると考えられる。またこのBCN膜の硬度はシリコンと同程度で、BNやCに比べてはるかに硬く、しかも高温領域まで安定であるため、耐食性保護膜等への応用が期待される。

窒化物薄膜の合成においては窒素分子が不活性であるため何らかの活性化が必要である。これまでの研究結果は励起粒子の重要性を示唆しているが、膜生成反応に有効な活性種及びその役割についてはいまだ明らかにされていない。第5章ではこの問題に関する基礎的な研究について記した。即ち、プラズマ内の基板表

面近傍での電気シースの形成及びシース内での窒素種の挙動について予測するとともに基板に入射する粒子をオリフィス法により測定し、対比することにより、電子のエネルギー分布及び中性励起種に関する基礎的な知見が得られた。

計算による予測は新物質の開発の指針を与える。第6章にはBCNの安定性及び電子状態について、ペロブスカイト型構造及びBN-C互層構造を仮定して第一原理分子動力学法により計算した結果を記した。BCN系は計算が難しく最終的な収束値を得るにはさらに研究を要とするが、前者は金属的、後者は半金属的であり、また、互層構造ではCとNが重なる構造が最安定であるなどの結果が得られた。

BCNに関する本研究の結果をまとめると、常圧相BCNは基本的には六角網面の層の積み重なりからなる乱層構造をもち、低温および高堆積速度のような非平衡状態を実現し易い条件下では網面内でのBCN結合が生じ、高温あるいはより緩やかな反応条件下ではBN層とC層の互層構造が生成、あるいは、炭素と窒化ホウ素に分離する。面内でのBCN結合は主としてBN面の窒素が炭素で置換された形で生じるものと考えられる。また、面内置換のBCNにおいて特別に落ちつくBCN組成、即ち、安定相が存在する兆候は見いだせなかった。

その他、関連物質に関する研究を第7章に記した。7.1には低次元関連物質として、擬一次元無機骨格を有する有機無機複合物質の一つであるハロゲン架橋混合原子価錯体における、光励起後の格子緩和過程、発光過程及び電子状態について光測定により調べた結果を、7.2には3章に述べた熔融混合法の端成分としての尿素-ホウ酸系によるBN、および、サッカロースの熱分解による CN_x の合成を、7.3には、銅を助剤とするBNの結晶化及びa軸配向性焼結について、7.4にはrBN生成に対する触媒陰イオン系列について調べた結果をそれぞれ略記した。

1.3 研究構成員

第6研究グループ 平成3年4月発足

総合研究官

佐藤忠夫 (平成3年4月-平成8年3月)

主任研究官

石井敏彦 (平成3年4月-平成5年3月)

畑野東一 (平成4年4月-平成8年3月)

田中耕二 (平成3年4月-平成8年3月)

森 秦道 (平成3年4月-平成8年3月)

和田芳樹（平成3年4月－平成6年3月）	1.	佐藤,
	2.	三重野
研究員	3.	佐藤
三重野正寛（平成3年11月－平成8年3月）	4.	田中
S T Aフェローシップ研究員	5.	畑野
ミラン フバーチェク	6.	小林（未知物質探索センター）
（平成3年4月－平成5年1月）	7. 1	和田,
	7. 2－4	佐藤
客員研究官	8.	佐藤
若槻雅雄（平成3年4月－平成8年3月）		
石井敏彦（平成5年4月－平成8年3月）	1. 4	B-C-N研究会を1回開催した。
山下正広（平成5年4月－平成6年3月）		窒化リチウムの電子構造の理論的・実験的検討
西山勝廣（平成5年4月－平成8年3月）		外部委員

石井敏彦
Karheinz SHWARZ（ウイーン工科大学教授）

1.4 執筆分担

第6章を除きグループ員が分担執筆した。
担当区分は右の通りである。

2. 熱CVD法によるBCN化合物に関する研究

2.1 緒 言

BNとCは多くの似た多形を有し、その相状態も相似である。さらにこれらの多形はそれぞれ、耐熱性、耐食性、硬度等に於いて優れた特性を有する。このようなことからBNとCの中間化合物で相互の特性を持ち合わせ、あるいは欠点を相補出来るものが存在するのではないかということでBCN三元系化合物に関心が集められ⁽¹⁻²⁾、その合成の試みが行われ⁽³⁻⁵⁾、各種の中間化合物の存在が指摘されてきたが⁽⁶⁻¹³⁾、最近BC₂Nの存在に関しての報告があり⁽¹⁴⁾、その系に対する合成や解析や系の安定性に関する計算が盛んに行われるようになった⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。本研究ではそのような経緯を踏まえ、BとCとNに関してBC₂Nと同じ組成比をもつジメチルアミンボランを出発原料とする熱CVD法を用いてBCN三元系化合物の合成を行い、SEM, TEM, XRD, IR, Raman, ESCA等により総合的に解析を行うことにより固溶状態の解明を行った。

2.2 実験方法

表1に出発原料として用いたジメチルアミンボラン

表1 ジメチルアミンボランの性質

分 子 式：	(CH ₃) ₂ NH : BH ₃
分 子 量：	58.93
形 状：	白色結晶
見掛け密度：	0.48 g / ml
熔融液密度：	0.69 g / ml
融 点：	36℃
沸 点：	59-65℃ (1-2 mmHg)
熱 安 定 性：	70℃以上では下記の反応により、 Dimethylaminoboraneになる。 $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2 + \text{H}_2$

の性質を示す。表に示されるようにジメチルアミンボランは36℃以上で融解し、徐々に分解蒸発をし始め70℃以上でジメチルアミンボラン自体が脱水素反応によりジメチルアミノボレインに変化する。このため出発原料の分解を防ぎ、且つ十分な蒸気圧で堆積を可能にするためジメチルアミンボランを60℃に保ち、輸送ガスにより基板上に供給し、反応させた。この時

のジメチルアミンボランの蒸気圧は約1.5mmHgである。図1に本実験で用いた熱CVD装置の概略図を示す。出発原料の分解を防ぎ基板に到達させるため気化器は基板の真下に置き、ガスフィーダーは冷却し基板からの輻射熱による温度上昇を防いだ。また輸送ガスは脱酸及び脱水カラムで精製した後、気化容器内に導入し、液面上を一定流量通過させることで原料を定常的に輸送した。実験方法はまずチャンバー内をターボポンプで10⁻⁷Torrにまで排気した後、基板を1000℃に加熱して脱ガスをした後、作動圧まで窒素ガスを充填し、基板及び気化器を所望の温度にまで加熱し、輸送ガスを流し堆積を行った。実験条件範囲を表2に示す。実験は作動圧ごとに基板温度を変えて堆積を行い、それぞれの作動圧での基板温度の影響、及び、堆積圧力の影響について調べた。また、測定手段に応じて、或いは基板の影響を調べるために基板にはSi (111)、石英、Ni、Mo等を用いた。

得られた試料は全てSEM, XRD, TEM, TED, ラマン散乱, 赤外吸収分光, 紫外-可視吸収分光, EPMA, EDAX, ESCAにより解析した。

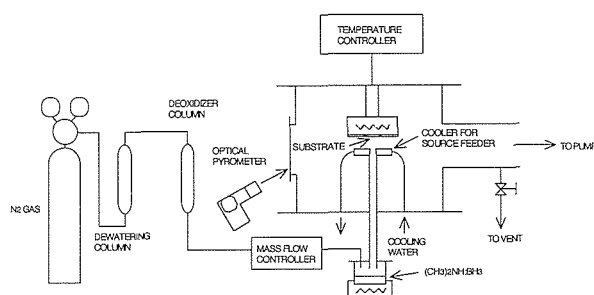


図1 熱CVD装置の概略図

表2 実験条件

pressure (Torr)	100-760
substrate temperature (℃)	700-1000
carrier gas	N ₂
flow rate (sccm)	400
evaporation temperature (℃)	60

2.3 結果と考察

2.3.1 形態観察

堆積膜は全て平滑であり、堆積温度に上昇に応じて透明性のある黄色のものから光沢性のある茶褐色のものまで変化した。また基板によって密着性に違いがあり、Si基板では全ての試料が密着し、石英では100から300Torrの減圧環境下で堆積した膜で一部剥離し、Ni、Mo等の金属基板では全て剥離した。本実験を通して得られる膜の一般的なSEM像を図2に示す。図2(a)の断面図に示されるように膜は緻密膜であり、pyrolytic (p)-BNやpyrolytic (p)-G等に見られる層状構造の形態は示さなかった。また表面形態は図2(b)に見られるように数10nm程度の球粒状の構造が観察された。またこの形態は基板をNi、Mo等に変えても、また蒸着速度や基板温度を変えても変化を示さなかった。またEDAX、及びEPMAによりB、C、Nの組成像を観察したが、不均一に分散している様子は観察さ

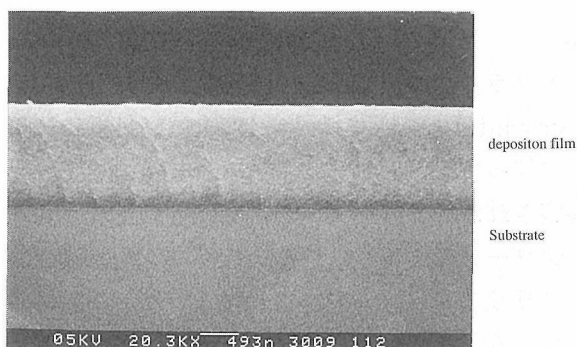


図2 (a) 走査型電子顕微鏡による堆積膜の典型的断面形態写真

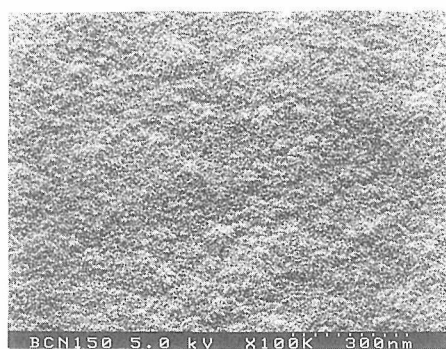


図2 (b) 走査型電子顕微鏡による堆積膜の典型的表面形態写真

れなかった。成長様式としてはVolmer-Weber型に近く、基板表面上で原料が飽和、凝集し縮重合反応しながら堆積していると考えられる。

2.3.2 X線及び電子線回折

構造解析は薄膜X線と透過電子線回折により行った。まず図3に典型的なXRDパターンを示す。図3に見られるように得られる膜はグラファイト構造の

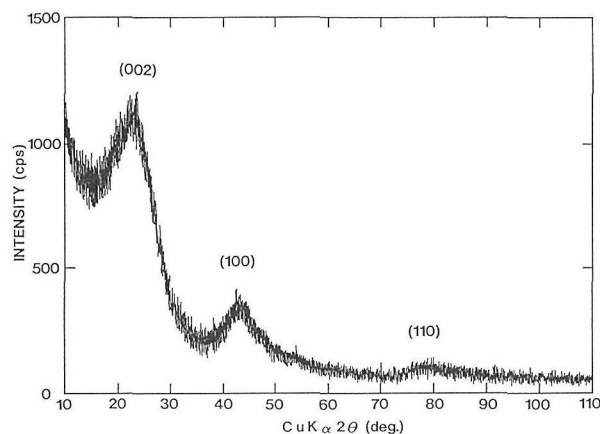


図3 堆積膜の典型的薄膜X線回折図

(001), (hk0)からの回折ピークのための典型的なturbostraticパターン⁽¹⁸⁾を示し、膜は基本的に六角網面構造をもち、c軸方向の積層状態に滑りを生じ乱層構造を有していることが判明した。またScherrer公式による見かけ上の結晶子サイズはa軸方向が約16 Å、c軸方向が約10 Å程度であり、基板温度や他の実験条件等を変えても±10%以内の変化しか見られなかった。また、透過電子顕微鏡による電子線回折では図4に見られるようにハローなリングパターンを示し、微結晶組織特有のパターンを示した。回折パターンから得られたd(Å)値とその相対強度、及びhexagonal-BNとカーボンのASTMデータを表3にまとめた。表に見られるようにXRDと同様に3次元面回折は観測されず、(hk0), (00l)からの回折のみ観察され、(00l)の面間隔が長く、即ちc軸方向がのびるturbostratic

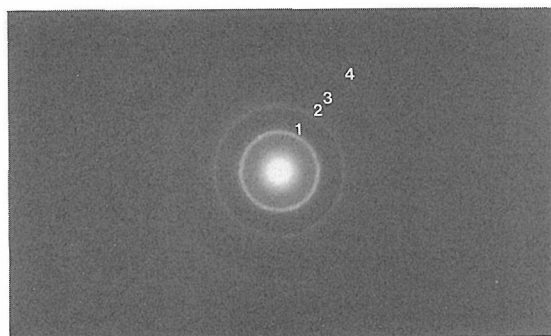


図4 堆積膜の透過電子線回折パターン (図中のリングは1番からそれぞれ、hexagonal-BN或いはグラファイトの1 = (002), 2 = (100), 3 = (004), 4 = (110)面と指数づけされる。)

表3 堆積膜の面間距離とASTMとの比較表

Observed Value			ASTM 9-12(h-BN)			ASTM 23-64(Carbon)		
d(Å)	I/I ₀		d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl
3.53	vs		3.33	100	002	3.36	100	002
2.17	s		2.17	16	100	2.13	10	100
			2.06	6	101	2.03	50	101
			1.817	14	102	1.800	5	102
1.73	w		1.667	6	004	1.678	80	004
			1.552	2	103	1.544	10	103
			1.322	4	104			
1.25	w		1.253	6	110	1.232	30	110
			1.173	8	112	1.158	50	112
			1.111	2	006	1.120	20	006
			1.086	2	200	1.054	5	201
			1.032	2	202			
			1.001	6	114	0.994	40	114,
			0.989	2	106			106
			0.910	2	204			
			0.83	6	008	0.841	10	008

特有のパターンが観測された。また(hk0)からの回折はわずかにturbostratic BNのそれに近いものであった。またXRDパターンの反射面の相対強度とTEDでのその相対強度と比較して大きな差異がないことから、p-BN等の様にc軸配向して堆積していないことが判明した。透過像観察では大気圧環境下で作成した試料はコントラストの一定な均一組織であったが、減圧雰囲気で合成した膜では図5に示されるようにコントラストの強い部分とコントラストの低い微細な泡状のものが凝集した部分が観察され、減圧にして堆積するに従って泡状組織の割合は増大する傾向を示した。コントラストの対比から前者は微細結晶組織であり、後者はアモルファス成分からなるものと思われる。

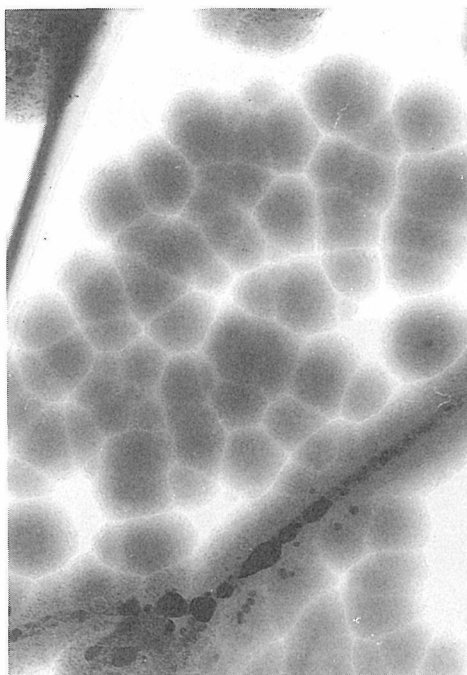


図5 堆積膜の透過電子顕微鏡像

2.3.3 ラマン散乱分光, 赤外吸収分光, 紫外可視光吸収分光

次に図6に堆積膜のラマン散乱分光で典型的に観測されるスペクトルを示す。測定は全て後方散乱配置で

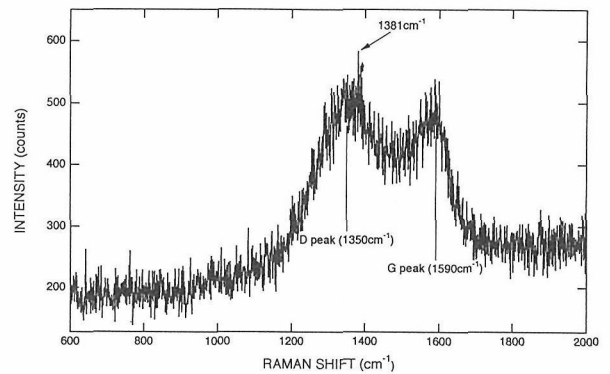


図6 堆積膜の典型的ラマンスペクトル

行い、励起光には主にArレーザーの5145 Å線を用い、必要に応じ4880 Å線を用いた。図に見られるようにglassyカーボンに典型的なパターン、即ち、1590cm⁻¹付近のグラファイトのE2g⁽¹⁹⁾モードに基づくラマン線(G (graphite) - peak) 以外に1350cm⁻¹付近に積層の乱れに伴って生じるピーク(D (disordered) - peak)⁽²⁰⁾が観察された。このDピークは結晶性の乱れからブリリアンゾーンのq = 0近傍のみのラマン選択則が緩和されブリリアンゾーン内のあらゆるフォノンが活性になり生じる。この付近にはhexagonal - BNではE2gモードに相当するラマン線⁽²¹⁾が存在するが、常にこのブロードな1350cm⁻¹付近のバンドと明確に分離して観測されることはなかった。しかし試料によっては、図の様に1380cm⁻¹にピークらしいものが存在する場合があった。このh-BNのE2gモードに相当するピークは結晶性の高いもので1360cm⁻¹に、50cm⁻¹付近のShearモード^(21, 22)とともに観察されるが、turbostratic化することにより、50cm⁻¹のShearモードは消失し、E2gモードは1380cm⁻¹の高波数側にシフトし、その散乱強度は見かけの結晶子サイズの低下に伴って2桁から3桁減少する。通常BCNのサンプルで観測される散乱強度は、見かけの結晶子サイズが1000 Åのt-BNの散乱強度と同程度であり、本実験によって得られる堆積膜の見かけの結晶子サイズがたかだか数10 Åであることを考えるとDピークと分離して観測されることは困難であると考えられる。従ってh-BNのE2gモードが観測されないことはBNが存在しないことにはならないと考えられる。またラマン散乱では30cm⁻¹から4000cm⁻¹までの測定を行ったが全ての試

料においてこれ以外のピークが観察されることはなかった。

次に図7に堆積温度を変化させた場合の赤外吸収スペクトルの典型的な変化を示す。試料はシリコン単結

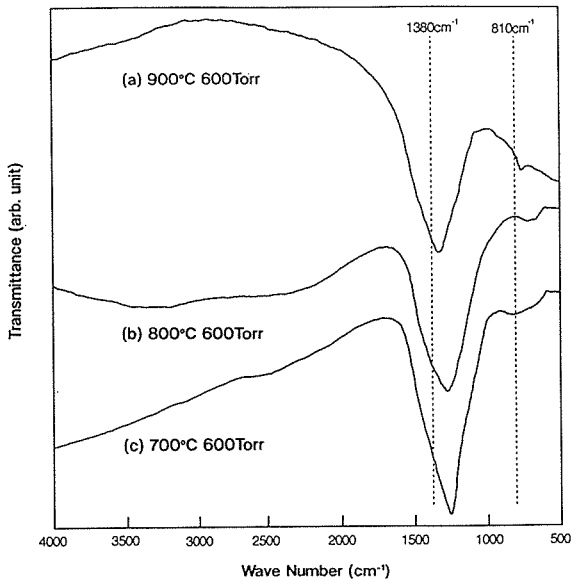


図7 堆積温度の変化に対する堆積膜の赤外吸収スペクトル変化

晶基板に堆積を行ったものを用いた。図に見られるように膜は全て 1380cm^{-1} 付近と 800cm^{-1} 付近に hexagonal-BN の伸縮振動と変角振動⁽²¹⁾に対応するピークが観察されるが、基板温度を下げて堆積させるにつれて六角網面構造の伸縮振動に相当すると思われるピークが 1380cm^{-1} から低波数側にシフトし、変角振動に対応すると思われるピークが低波数側にずれさらにブロードになる傾向が観察された。図8に圧力と堆積温度を変化させた場合の 1380cm^{-1} 付近のピークの変化を

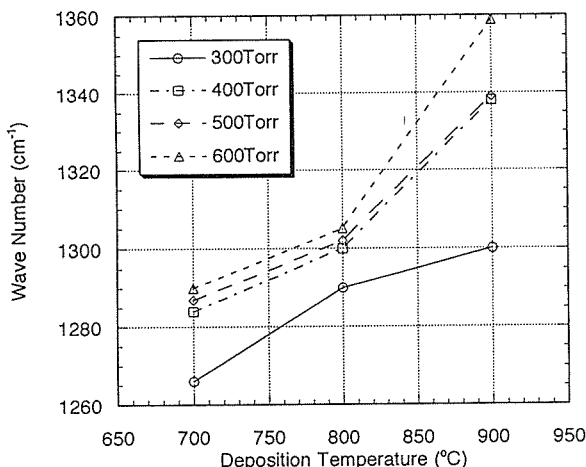


図8 堆積温度と堆積圧力の変化に対するBNの伸縮振動に相当するスペクトルの波数変化

まとめた。基板温度 1000°C 、大気圧環境下で堆積させた場合には 1380cm^{-1} にピークを示すが、基板温度の低下に伴いほぼリニアに低波数側にシフトし、また作動圧力の低下に伴っても低下する傾向が見られた。また、 400Torr 以下で堆積させた膜では図9のように 2500cm^{-1} にBHの伸縮振動に対応するピークが検出可能となり、また伸縮振動モードがブロード化し、変角振動モードが判別出来なくなった。なおCH, NH, CN等の吸収ピークは観察されなかった。

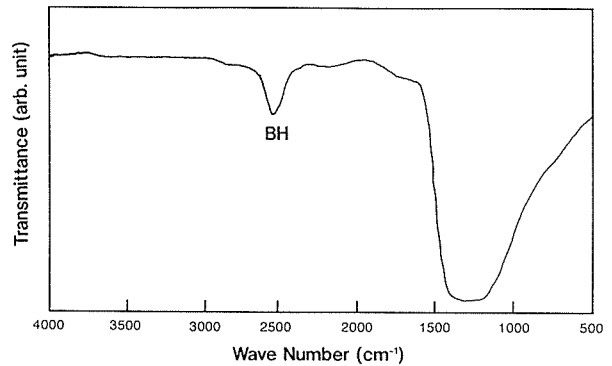


図9 減圧環境下で堆積した膜の典型的赤外吸収スペクトル

また石英基板に堆積を行った試料で紫外-可視光領域の吸収分光を行った。石英基板上に堆積を行った試料では堆積温度の上昇に伴い、淡い黄色 (600°C) から茶褐色 (1000°C) にまで変化し、紫外-可視光領域の吸光分析でも光吸収端が堆積温度の上昇に対して長波長側にシフトし、また可視領域の透過率が95% (600°C) から55% (1000°C) にまで減少する傾向が見られた。吸収端の短波長域から見積もったバンドギャップは堆積温度 600°C で 4.8eV であり、堆積温度の上昇に対し減少し、 1000°C では 2.5eV になった。また、堆積圧力の変化に対しては同じ堆積温度では光吸収端に大きな差異はなく、傾向が判別できるような変化は示さなかった。

2.3.4 X線光電子分光分析

光電子分光分析は $\text{MgK}\alpha$ を励起源として用いて、0から 1000eV までの光電子スペクトルにより、構成元素の確認と組成比を求め、B, C, Nの結合については B1s , C1s , N1s の光電子スペクトルをとって検討した。

まず0から 1000eV までのスペクトルではB, C, Nのピーク以外に不純物としてはOが観測された。原子組成比はそれぞれのピークの面積を感度係数で除算す

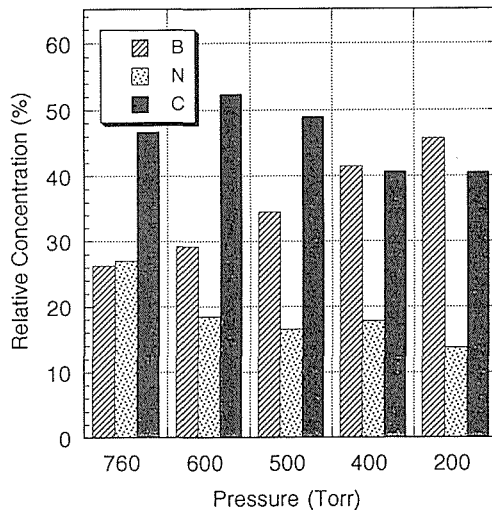


図10 堆積温度900℃一定で堆積圧力のみを変化させた堆積膜のB, C, Nの相対濃度変化

ることにより求めた。また不純物酸素は常に2から3%程度であった。図10に作動圧力に対するB, C, Nの相対濃度変化を示す。この相対組成比は堆積温度900℃のものであるが、同一圧力では600℃から1000℃の範囲内で5%以内の組成変化しか示さず、また温度変化に対して単一の傾向は示さなかった。図に見られるように大気圧環境下で堆積を行った場合には、BとNはほぼ1:1であり、それに対し、Cは1.8倍であるが、作動圧力を低下させるに従ってBに対するNの割合が減少し、またBに対するCの割合も減少し、400Torr以下ではBよりも相対比が少なくなった。この変化は作動圧力の変化に対して連続的であり、ある組成比で安定する様な変化は示さなかった。

次に作動圧力に対するB1s, N1s, C1sの光電子分光スペクトルの変化をそれぞれ図11, 12, 13に示す。B1sの結合エネルギーは大気圧環境下で堆積させたものでは190.7eVであるが、堆積圧力を減少させるにつれて図11にみられるように低エネルギー側にシフトし200Torrでは188.3eVにまでシフトした。またスペクトルは1本の対称ピークのみを示した。一方N1sスペクトルは、図12に見られるように398.3eVのみにピークを持つ対称スペクトルを示し、作動圧力の低下に対し変化を示さなかった。次に図12に作動圧力に対するC1sスペクトルの変化を示す。大気圧環境下ではC1sは284.5eVに対称ピークを示すが、作動圧力の低下に対し、284.5eVの主ピーク以外に低エネルギー側と高エネルギー側にピークを生じ、その相対強度が増加する傾向が見られた。作動圧400Torrで得られた $\text{BN}_{0.43}\text{C}_{0.97}$ のC1sピークをガウシアンでガブフィット

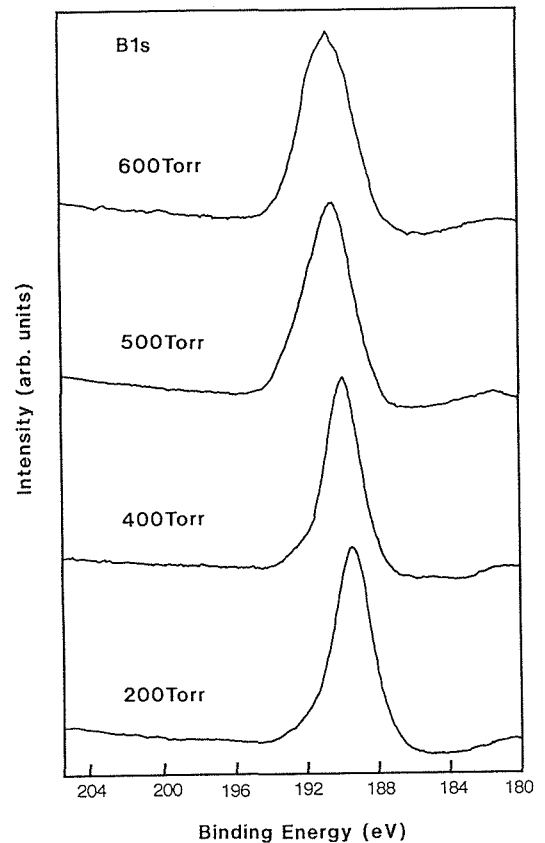


図11 堆積温度1000℃一定で堆積圧力のみを変化させた堆積膜のB1s光電子スペクトルの変化

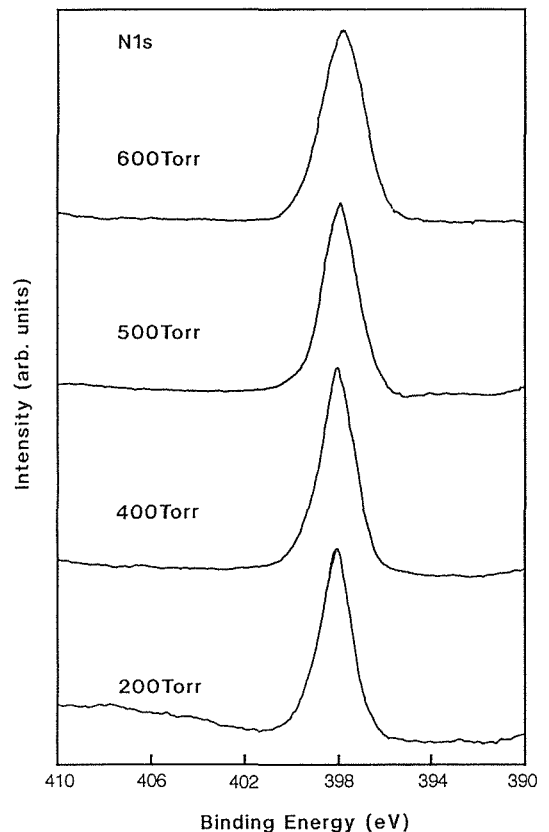


図12 堆積温度1000℃一定で堆積圧力のみを変化させた堆積膜のN1s光電子スペクトルの変化

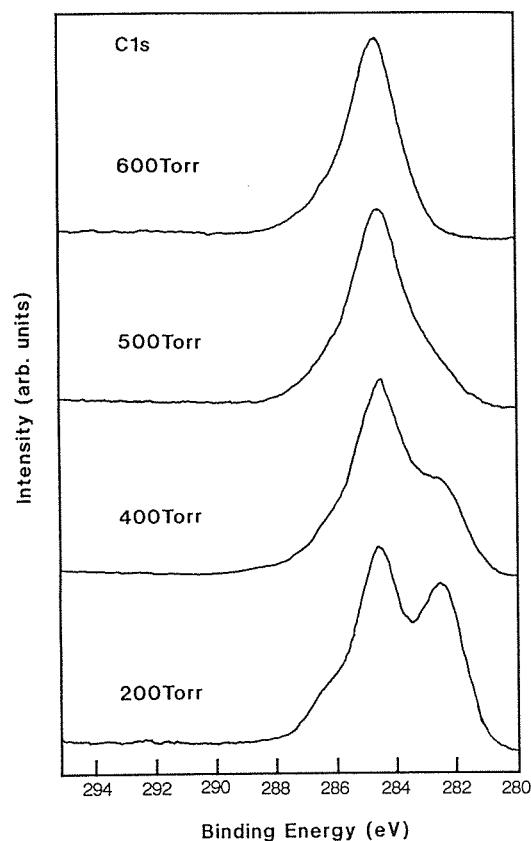


図13 堆積温度1000℃一定で堆積圧力のみを変化させた堆積膜のC1s光電子スペクトルの変化

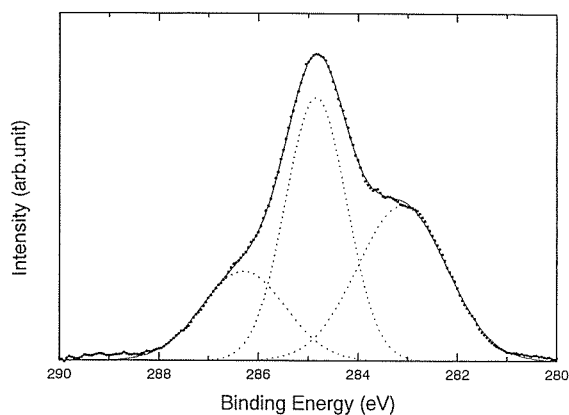


図14 200Torrで堆積した膜のC1sスペクトルの3ガウシアンによるカーブフィッティング

表4 200Torrで堆積した膜のC1sスペクトルのピーク分離結果

peak	Centre(eV)	FWHM(eV)	Hight(%)	Area(%)
1	284.8	1.23	86	43
2	283.1	1.80	51	37
3	286.3	1.67	29	20

表5 B, C, Nからなる主たる化合物の各元素の内殻レベルのエネルギー

	boron	carbon	nitrogen	oxygen
amorphous B ⁽²³⁾	187.5			
BN ⁽²⁴⁾	190.6		398.3	
B ₂ O ₃ ⁽²⁴⁾	193.4			533.0
B ₄ C ⁽²⁵⁾	186.6	281.8		
C (graphite) ⁽²⁶⁾		284.3		
CH ₃ CN ⁽²⁷⁾		287.4	399.6	

ィングを行いピーク分離をした結果を図14と表4に示す。主ピークより低エネルギー側のピークは283.1eVにピークをもち、全スペクトル面積に対し37%を占め、高エネルギー側のピークは286.3eVにピークを持ち、20%を占めた。作動圧力の減少に対して主ピークに対する2つのサテライトピークのピーク位置については変化はなく、主ピークに対する面積比がそれぞれ増加する傾向を見せた。表5にB, C, N系の主な化合物の結合エネルギー値をまとめた。先ずB1sのケミカルシフトに関しては金属Bが187.5eVであるのに対し、窒化物では+3.1eV、酸化物では+5.9eVとなり、イオン結合性の強さに依存していることがわかる。またB₄Cでは共有結合であるためにB1s, C1s共に金属Bとカーボンに対しそれぞれ、-0.9eV, -2.5eV, 低エネルギー側にシフトする。またNに配位したものではC1sは+3.1eV高エネルギー側にシフトする。これらのことを参考にすると先ず大気圧から600torrの範囲で堆積したものはB1sとN1sのケミカルシフト値がBNのそれと一致し、またC1sの値がグラファイト（フリーカーボン）のそれと一致することから、BNとCの混合組織であると推察される。しかし、さらに堆積圧力が減少することに伴ってB1sのケミカルシフトは減少し、金属Bの値に近づき、N1sでは変化をしない。これは減圧にすることで原料に対する窒素雰囲気圧が減少し、図10のBに対するNの割合が減少する傾向にしめされるように窒化反応が十分に行われずBN中に窒素欠陥が生じる。これにより生じた不對結合はC等に置換されてB1sピークのケミカルシフトが減少するものと考えられる。またスパッタ法により作成したBNの場合では窒化率の低下により、B1sピークはBNのピークと金属Bのピークに分離するが⁽²⁸⁾、これは本実験と違い、反応系にB, N以外に不活性ガスしかないため、格子欠陥を形成するよりはBNと金属Bに分離する方向に反応が進むためであり、逆に本実験系では分離するよりはまわりの

CやHと置換するためにBIsのシフトのみが減少し、且つピークの分離がみられないのであろうと考えられる。一方、CIsに関して、フリーカーボンのピーク以外に -1.7eV シフトしたピークが出現するがこれは同様にBNの六角網面構造の窒素欠陥にCが侵入置換しBと配位することにより生じるのであろうと考えられる。またCの置換により六角網面構造を周期的にとることは不安定となり、よりアモルファス状態に近づくことが考えられる。そのため、 $\text{B}-\text{C}$ 、 $\text{B}-\text{N}$ 以外に窒素と炭素が近接原子になった状態が生じ、高エネルギー側の $+3.2\text{eV}$ に弱いピークを示すようになるのではないかと考えられる。

2.4 要約と結論

ジメチルアミンボランの熱分解CVD法で堆積温度と堆積圧力を変化させて得られた実験結果をまとめると図15のようになる。本実験系で得られる最高温度

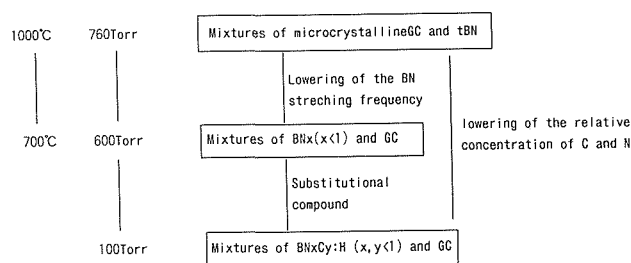


図15 堆積温度と堆積圧力の変化に対するジメチルアミンボランの熱分解反応の推移

の 1000°C と大気圧環境下で堆積をした場合には、微結晶のglassyカーボンとtBNの混合物が堆積し、ジメチルアミンボランは安定なカーボンとBNに分離しながら分解反応する。この結果、堆積膜はXRDとTEDに於いてturbostraticパターンを示し、赤外吸収に於いてBNのスペクトルパターンを、またラマン散乱分析に於いてGlassyカーボンのそれを示す。さらにESCA分析に於いてはBNとCの結合エネルギーを示す。次に 1000°C から基板温度を下げて堆積を行うとBNとCの焼成が不十分となり、赤外吸収スペクトルにみられる様にBNの伸縮振動モードに対応するピークが低波数側にシフトし、また光学吸収端が高エネルギー側にシフトする。さらに減圧にして堆積すると膜は、先ず600Torrまでの範囲内でBNが化学量論組成を失い、 BN_x ($x < 1$)とglassyカーボンの混合組織となる。さらに減圧させて堆積を行うとさらに窒化率が低下し、Cの置換が起こり、また水素がダングリン

グボンドを末端させた $\text{BN}_x\text{Cy}:\text{H}$ ($x, y < 1$)とglassyカーボンの混合物となる。この $\text{BN}_x\text{Cy}:\text{H}$ ($x, y < 1$)はturbostraticの微結晶よりもガラス質に近いものであると考えられる。これは赤外吸収でBNの伸縮振動スペクトルがブロード化されることや、TEM像に於いてコントラストの低い部分が分離して観測されるようになることで推察される。またこれらの変化は堆積圧力に対して連続的に起こり、特定の組成を持ったものが存在するような振る舞いは示さなかった。

以上より、ジメチルアミンボランは窒化するに十分な窒素雰囲気下ではBはNと結合しBNの六角網面構造をつくろうとし、Cと分離していく。しかし窒素雰囲気が減少するとBNの窒化が不十分になり、BはCも取り込みながら縮重合していき、また水素が不對結合をなくすように配位する。またBやNと結合できないCは六角網面構造を取りながら重合していくものと考えられる。逆に言えばジメチルアミンボランを十分に窒化或いは焼成させず縮重合反応を不十分にする事で出発原料の結合がもちきたされ、BNとCが互いに配位したBCN化合物が得られるがこれらは実験条件の変化に対し、組成等に於いて連続的変化を示し、安定相ではないと考えられる。

参考文献

- 1) Takayoshi Sasaki and Yoshinori Fuiki, Gypsum & Lime 219, 45 (1989)
- 2) Seiji Motojima, 工業材料 34 (11), 21 (1986)
- 3) A. W. Moore, S. L. Strong, G. L. Doll, M. S. Dresselhaus, I. L. Spain, C. W. Bowers, J. P. Issi, and L. Piraux, J. Appl. Phys. 65 (12), 15 (1989)
- 4) Leon Maya and Lawrence A. Harris, J. Am. Ceram. Soc. 73, 1912 (1990)
- 5) Masao Yamada, Masafumi Nakaishi, and Kenji Sugishima, J. Electrochem. Soc. 137 (7), 2242 (1990)
- 6) T. Ya. Kosolapoka, G. N. Makarenko, T. I. Serebryakova, E. V. Prilutskii, O. T. Khorphyakov, and O. I. Chernysheva, Pooshkovaya Metallurgiya, 1, 27 (1971)
- 7) Andrzej R. Badzian, Mat. Res. Bull. 16, 1385 (1981)
- 8) K. Montasser and S. Hattori, Thin Solid films, 117, 311 (1984)
- 9) T. V. Dubovik and T. V. Andreeva, J. Less-Common Metals, 117, 265 (1986)

- 10) R. B. Kaner, J. Kouvetakis, C. E. Warble, M. L. Sattler, and N. Bartlett, *Mat. Res. Bull.* 22, 399 (1987)
- 11) T. M. Besmann, *J. Am.Ceram.Soc.* 73, 2498 (1990)
- 12) Joachim Bill and Ralf Riedel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271, 839 (1992)
- 13) Frederic Saugnac, Francis Teysandier, and Andre Marchand, *J.Am. Ceram. Soc.* 75, 161 (1992)
- 14) J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K. M. Krishnan, and N. Bartlett, *Synth. Metals.* 34, 1 (1989)
- 15) 藤原修三, *化学と工業*, 46 (10), 57 (1993)
- 16) Walter R. L. Lambrecht and Benjamin Segall, *Phys. Rev. B* 47 (15), 47 (1993)
- 17) H. Nozaki and S. Itoh, *J. Phys. Chem. Solids* 57, 41 (1996)
- 18) J. Thomas Jr., N. E. Weston, and T. E. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4619 (1963)
- 19) F. Tuinstra and J. L. Koeing, *J. Chem. Phys.* 53 (3), 1126 (1970)
- 20) J. H. Kaufman and S. Metin, *Phys. Rev. B*, 39 (18), 39 (1989)
- 21) R. Geick, C. H. Perry, and G. Rupprecht, *Phys. Rev.* 146, 543 (1966)
- 22) R. J. Nemanich and S. A. Solin, *Bull. Am. Phys. Soc.* 20, 429 (1975)
- 23) D. H. Hendrickson, J. M. Hollander, and W. L. Jolly, *Inorganic Chemistry* 9 (3), 612 (1970)
- 24) David J. Joyner and David M. Hercules, *J. Chem. Phys.* 72 (2), 1095 (1980)
- 25) C. Vincent, H. Vincent, H. Mourichoux, and J. Bouix, *J. Mat. Sci.* 27, 1892 (1992)
- 26) K.L.Smith and K.M.Black, *J.Vac.Sci.Technol.* A(2), 744 (1984)
- 27) M. Barber, J. A. Conner, M. F. Guest, I. H. Hiller, M. Schwarz, and M. Stacey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 69, 551 (1973)
- 28) M. Mieno and Y. Toshida, *Surface and Coatings Technology* 52, 87 (1992)

3. BCN系粉末の合成に関する研究

3.1 はじめに

炭素と窒化ホウ素の常圧相（黒鉛，hBN）はともに、単原子厚の6角網面が弱いファンデルワールス力で積み重なってできる最も単純で典型的な層状構造をもつ物質である。また高压相（ダイヤモンド，cBN）はともに強固な4面体共有結合構造を有する。このように両者の多形はよく対応する結晶構造をもち、格子常数がよく似ており等電子構造を有することから、両物質の研究者の間で、両者の複合による三元化合物BCNの合成に興味を持たれてきた。黒鉛は天然に産し太古から利用されてきたのに対し、常圧相BNの歴史は前世紀（1824年，バルマンによる合成）¹⁾に始まるが、現在では両者は先端工業材料として不可欠な物質となっている。両者は結晶構造を反映して潤滑性、易切削性、耐熱衝撃性などの機械的性質はよく似ているが、黒鉛は電導体であるがBNは優れた絶縁体であり、また、耐食性の種類や層間化合物形成能などの化学的性質が異なるなど、対極的な性質を有することもまた、複合化に対する興味の所以である。しかしBCN化合物合成の確かな報告はまだない。

酸化ホウ素－炭素－窒素系を加熱すると、条件によりBNあるいはB₄Cが生成する。また、その熱力学モデルが作成されているが、その際BCNの生成は考慮されていない。²⁾ 2500℃，30kbarの高温高压下においてもBCNの生成は確認されていない。³⁾ 最近、当所で2300℃，7.7GPaでダイヤモンド，cBNとともに高压相BCNの生成が見いだされているが、さらに高温ではダイヤモンドとcBNに2相分離する。⁴⁾ これらのことは、BCN系は安定相ではない可能性を示唆している。また、計算によるBCN三元系の解析は難しく、まだ十分な回答は得られていない（5章参照）。

ホウ素と炭素の混合物と窒素の反応によりBCNが生成したとの報告がある。⁵⁾ これはBNの生成と同時に炭素が反応して生成したものと考えられるが、この系の主な生成物はBN及び未反応の炭素である。また、反応を促進させるため、フラックス等の添加剤や極端な高温を用いるとBNとCへの相分離が促進される。即ち、主成分としてのBCNを得るには、窒化と炭素化の反応が同時かつ均一に起こる反応系で、生成物が相分離せず固定される条件が必要と考えられる。

BCN合成の報告の大半を占めるCVD法は、この条件を最も実現し易いと考えられ方法である。ホウ素、炭素、窒素源にそれぞれ独立のガス、あるいは三者を同時に含む化合物ガスを用い、加熱基板上で分解析出させる（第2章参照）。⁶⁻¹³⁾ この方法では均質な膜が得られるが、大量の合成は困難である。

本研究ではBCNの大量合成を目指し、均一反応を実現する新たな系として、原料成分の液相均一混合物を熱分解する方法を開発した。尿素（U，Co(NH₂)₂），ほう酸（B，H₃BO₃），サッカロース（S，C₁₂H₂₂O₁₁）を原料とするもので、原料は安価で安全な固体物質であり、反応に気相や分散媒を必要とせず操作も容易なため大量合成に適しているものと考えられる。

本方法は尿素が多くて物質をよく溶解することを原理とする。例えばO' Connorは尿素にほう酸を溶かして熱分解することにより乱層構造BNを合成しており、¹⁴⁾ これがBN合成の最も一般的な方法となっている。Mang等は溶融サッカロースに尿素を溶解した。¹⁵⁾ 我々は、尿素にサッカロースを溶解し窒素を含む乱層構造炭素を得ている。即ち、尿素は溶媒であると同時に窒素源であり、また、尿素の存在下でほう酸及びサッカロースは還元されて、それぞれ、ホウ素および炭素源となる。

本研究では、B，C，N三元素の起源となるこれらの化合物を加熱相互溶解することにより液相均一混合物を得、これを熱分解してBCN系粉末を得た。¹⁶⁾ 本章ではその合成法、得られたBCNはBN－C互層構造を持つと考えられること、および、熱処理の効果について記す。

3.2 BCN系粉末の合成

3.2.1 実験

尿素とほう酸（重量比で1：2.2）にサッカロースを様々な割合で混合した。これをパイレックスビーカー中で50Torrの減圧下で段階的に昇温し、220℃で1時間保持した。この間、混合物は150℃以下で相互に溶解、透明な均一混合融液を形成し、発泡しながら水、炭酸ガスを失って、徐々に固化した。得られた黒褐色の塊を軽く粉碎し、窒素気流中で、カンタル抵抗炉、および、黒鉛を発熱体とする高周波炉により、

2200℃までの所定の温度、所定の時間加熱した。得られた試料を自動炭素分析及び酸素分析計、X線回折、SEM-EPMA、赤外吸収等で調べた。

3.2.2 結 果

1) 熱分解による組成変化

本反応系は、水素、ホウ素、炭素、窒素および酸素で構成されており、熱分解によるBCNの生成は主に脱水素、脱酸素過程による。この過程を組成分析に基づいて調べた。

原料の化合物および構成元素の化学的性質から考えられる混合融液中における化学結合の可能性を図1に示した。水素は、酸素、窒素および炭素と結合していると考えられ、水、アンモニア等として比較的低温で離脱することが期待される。

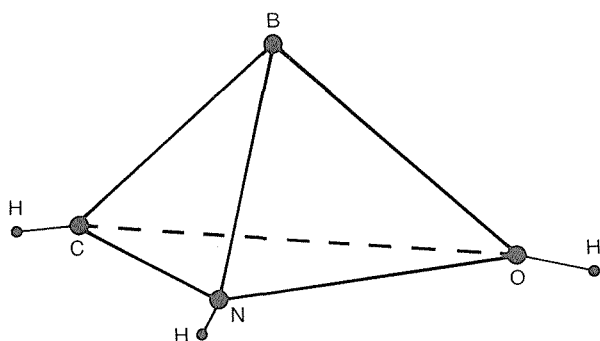


図1 尿素-ホウ酸-サッカロース融液によるH-B-C-N-O系における結合の可能性

TG-DTA-ガス質量分析により、熱分解反応過程を調べた。昇温中に発生するガスの質量スペクトルによれば、300℃以下で脱水、脱アンモニアにより、水素の離脱は完結する。その後500℃までに炭酸ガスの離脱による激しい減量があり、引き続きCO、CO₂の離脱に伴って徐々に減量する。

一方、ホウ素は水素とは結合しておらず、他の三元素(C, N, O)のいずれとも結合の可能性を有している。また、質量分析ではホウ素を含む成分が観測されない。即ちホウ素は低沸点の化合物を形成せず、反応中に量が変わらない。このことから、図示の便宜上、以後他の三元素の組成変化により反応過程を記述する。

図2はC, N, O三元素の分析値を100%にノーマライズして示した三元図である。一つの曲線上の点群は、サッカロースの混合比を変えて、同一の温度で処理して得た一連の試料についてのC, N, O比を表す。Aは220℃で得た前駆体、B-Gは前駆体をそれぞれの温度で処理したものについて示す。曲線の形状から、

A, B (前駆体と500℃) と残り(700℃以上)の2群に分類できる。後者は屈曲点を境に二つの部分からなり、窒素側は弧状である。他方、炭素側は直線状であり、出発物質のサッカロース混合比の増大にしたがい炭素比が単調に増加した。曲線間では酸素比の極大値とその位置が異なり、より高温では炭素還元により酸素含有率の低下が進む。F(1300℃)では酸素含有率ゼロの領域が炭素の多い側で見られ、この温度が酸素を含まない試料が得られる最低の温度である。1500℃以上(G)では曲線はC-N線上にあり、実験範囲内でサッカロースを添加した全ての試料で酸素は殆ど無くなっている。サッカロース無添加の尿素-ほう酸系試料では常に酸素が含まれていた。上記の屈曲点を結んで酸素ゼロ(C-N線上)に外挿すると、C/N=4となる。また、三元素の分析値を100%に補完する値をほう素の量とすると、±2%以内でホウ素は窒素と当量であった。したがって、この点の組成はBC₄Nである。

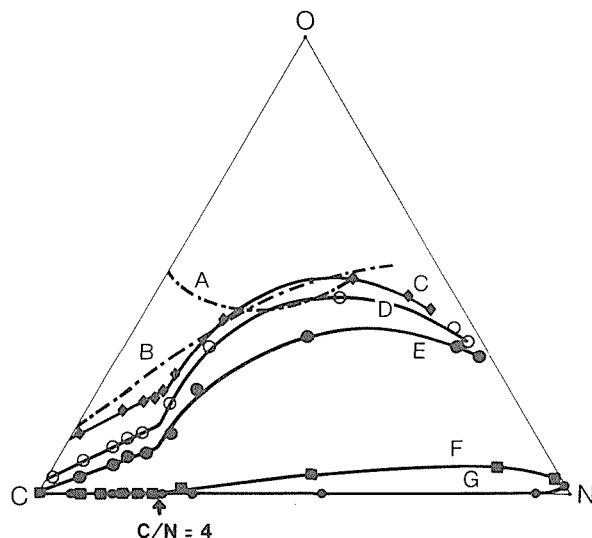


図2 種々のサッカロース比をもつ尿素-ホウ酸-サッカロース混合物を種々の温度で加熱して得た試料のC-N-O三元図。

(A) 220℃, (B) 500℃, (C) 700℃, (D) 900℃, (E) 1100℃, (F) 1300℃, (G) 1500℃

2) 組織・構造

1300℃で処理したサッカロース比の異なる一連の試料(図2-F)のX線回折図を図3に示す。それぞれ、002線(便宜上hBNに準じて指数付ける)に相当する幅広い回折線と二次元回折に特有な形状をもつ10線に相当する回折線とからなり、乱層構造窒化ホウ素及び炭素(tBN, tC)の回折図と類似している。純粋なtBN(A)及びtC(E)では、BCN三元系に比べて

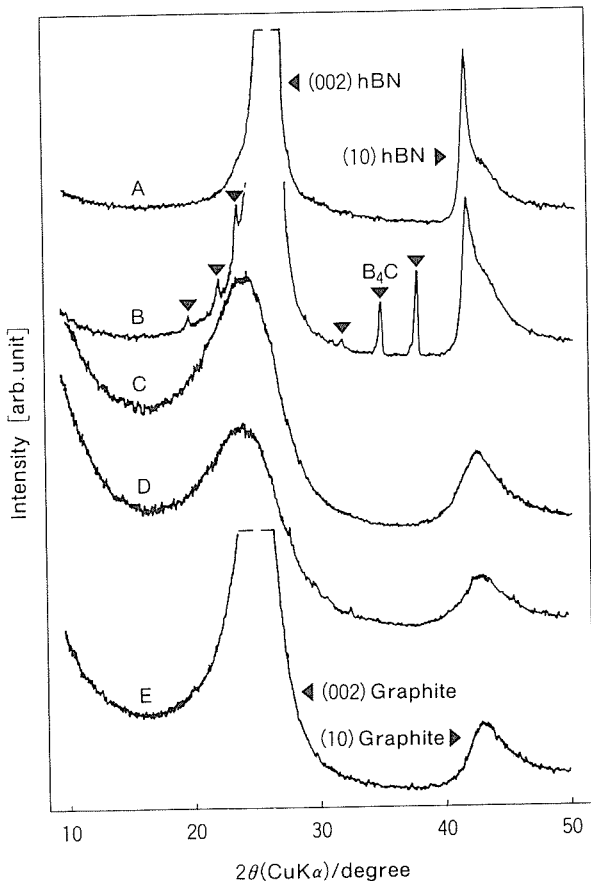


図3 尿素-ホウ酸-サッカロース融液を1300℃で加熱して得た試料のX線回折図の、サッカロース混合比による変化

(A) サッカロース無添加, (B) 10%, (C) 30%, (D) 60%, (E) サッカロース-尿素混合物 (ホウ酸なし)

ピークがシャープで高角側にあり、結晶性がよい。また、むしろ炭素比の少ない試料に B_4C の生成が見られることも注目される。

図4には層間距離(d_{002})とBN/C組成比との関係を示した。積層構造の秩序化の程度を層間距離で評価すると、純粋なBN(A)は最も秩序化が進み、純粋な炭素(E)がこれに次ぐ。BCN三元試料では炭素比によらず層間隔はほぼ一定で、乱層の度合いが大きい。

図5にはBN、本法の BC_4N 、機械的混合物(BN/C=1/4)、及びCの4種の試料について処理温度による層間距離の変化を示す。全ての試料で高温ほど層間距離が縮小する傾向にある。 BC_4N ではBN及びCに比べてその度合いはるかに大きい、層間距離はそれらより常に大きく、また、BN及びCに見られる700℃付近の極大がない。1000℃以上では、 BC_4N はBN、及びBNとCの混合物よりはむしろCに類似し

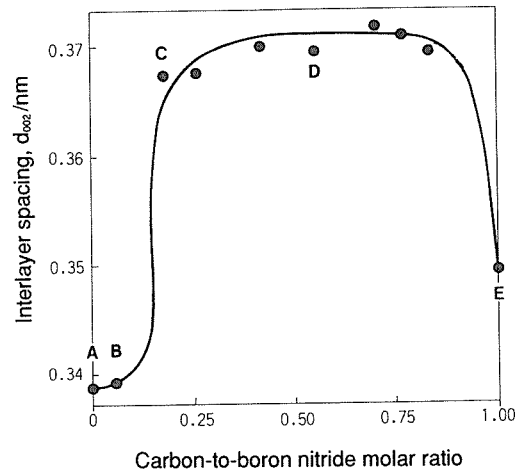


図4 尿素-ホウ酸-サッカロース融液から1300℃で得られた試料の、層間距離(d_{002})とC/BNモル比との関係

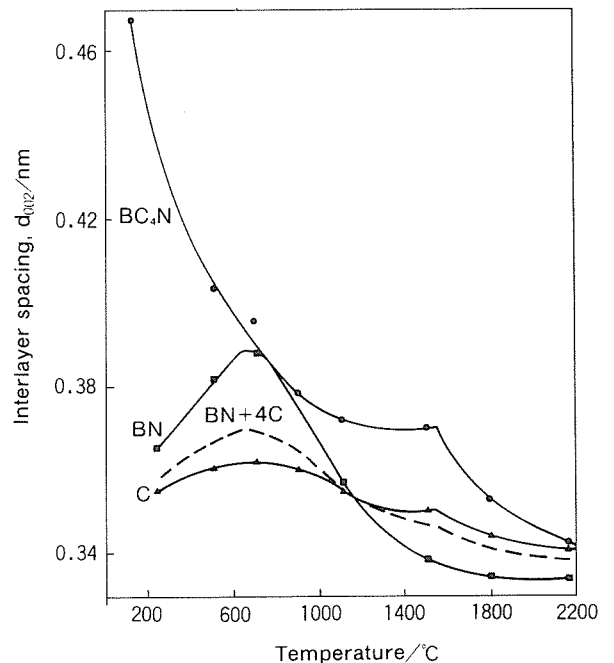


図5 尿素-ホウ酸-サッカロース系から得られた炭素、BN、 BC_4N 、および、炭素とBNの機械的混合物の加熱温度と層間距離

た挙動を示した。

1500℃処理で得た試料のSEM写真を図6に示す。BNは典型的なテーブル状の粒子からなる。また、炭素は前駆体の発泡を反映して多孔質の塊からなり、破断面は滑らかで特別な組織は見られない。BCN系試料の形態は炭素とよく似ている。

3) 赤外吸収スペクトル

本研究の化学反応によるBCNと単なるBNとCの

混合物との違いを赤外吸収スペクトルで調べた。図7のAは、尿素-ほう酸混合融液の熱分解分解により得たtBNと、尿素-サッカロース混合融液の熱分解で得たtCを比率を変えて機械的に混合したものについての、Bは本法でサッカロースの比率を変えて得たBCxN粉末についての赤外吸収スペクトルである。

BNは 1375cm^{-1} および 815cm^{-1} にそれぞれ面内および面外振動に帰属する吸収が観測さる。機械的混合物では、炭素比の増大によってスペクトルの形は変化しない。これは炭素が赤外不活性であることによる。

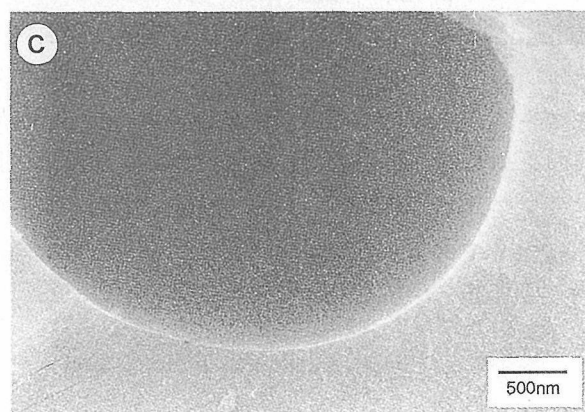
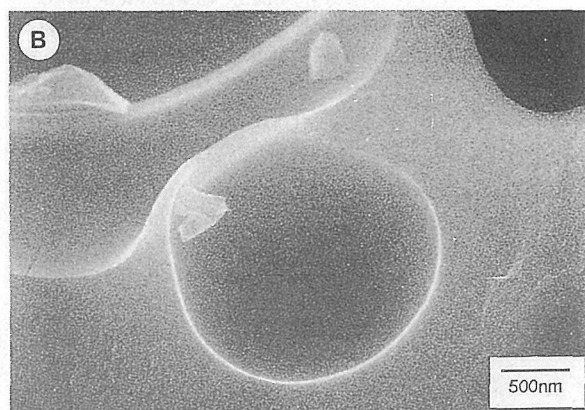
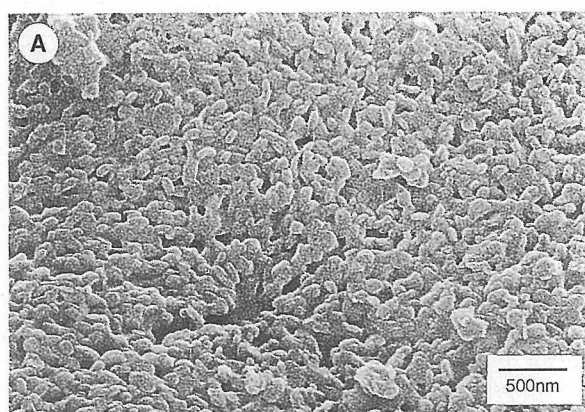


図6 尿素-ほう酸，尿素-サッカロース，尿素-ほう酸-サッカロース系からそれぞれ 1500°C の加熱で得られた試料のSEM写真
(A) BN, (B) 炭素, (C) BC_4N

他方、本法の化学的混合物(B)では、炭素比が増加するにしたがい面外振動の吸収強度が減衰し、 BC_4N 組成近傍で観測されなくなる(B-III)。

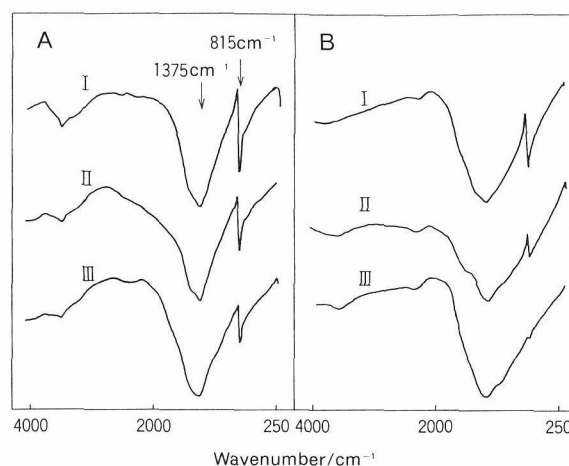


図7 BN-Cの機械的混合物(A)と本研究の溶融混合物法によるBCN(B)の赤外吸収スペクトルの、CBN比による変化

3.2.3 考察

C-N-O三元図の各温度の曲線の形状及びTG-MASS分析によれば、溶融混合物から得た生成物には 500°C ではまだ尿素起源の分解物が残存し、サッカロースの炭化も不完全であり、有機的性質が残っている。 700°C 以上では曲線の形が似通っていることは、反応形態即ち生成物の化学的類似性を示していると考えられる。 1500°C では還元反応は終了し酸素濃度はほぼゼロとなる。

三元図(図2)の屈曲点をもつ形状から、炭素と窒化ホウ素の相互作用について炭素濃度に関する何らかの限界があるものと考えられる。屈曲点より高炭素側での直線性は、飽和限界を越えた過剰の炭素が窒化ホウ素との相互作用なしに析出することを示唆している。この飽和点の酸素ゼロにおける組成(以下、バランス組成)、即ち前記の屈曲点をむすぶ外挿点は BC_4N であった。

この方法で得たBCN系物質は非常に乱れた層状構造をもち、その層間距離は炭素と窒化ホウ素の平均ではなく、全温度及び全BN/C比領域にわたってtBN(尿素-ほう酸系)及びtC(サッカロースの熱分解)の層間距離よりはるかに大きい。このことは、生成物はBNと炭素との単なる混合物ではないことを強く示唆している。また、加熱による層間距離の変化、及びSEM写真による比較ではB-C-N化合物は炭素と

似ており、BNより寧ろ、炭素がその組織・構造を支配しているものと考えられる。

BNの面外振動による赤外吸収線は炭素の増加に伴って減衰、 $C/BN = 4$ 以上の炭素比で消滅した。また、 $B-N$ に加えて、 $C-N$ 、 $B-C$ 等の結合が層面内に存在すれば基準振動の数が増大して面内振動ピークの形に影響するはずであるが、面内振動ピークはBNに近い形のまま残存した。即ち純粋なBNの層が形成されており、黒鉛は（それ自身は赤外不活性である）BNの面内振動には影響を与えずに面外振動を不活性にするような形で存在しているものと考えられる。

以上纏めると、本研究で得たB-C-N系物質はバランス組成 BC_4N を持ち、BN及び黒鉛をベースとする層状物質である。しかし、BN面外振動モードの消失や異常に大きい層間隔などから黒鉛とBNの単純な混合物ではないと考えられる。

B-C-N系では黒鉛とhBNが安定相である。また、両者は強い面内結合をもつものに対して、層間力は極めて弱い。このことから、BN及び黒鉛の網平面が独立に同時に生成することが考えられる。以下にB-C-Nの生成過程および層内および層間の性質を説明するために、 $C/BN = 4$ の組成比を考慮したモデルを示す。

1) BC_4N の基本構造は、図8に示すようにBN層が一对の黒鉛層に挟まれた三層構造を単位とする乱層構造と考える。

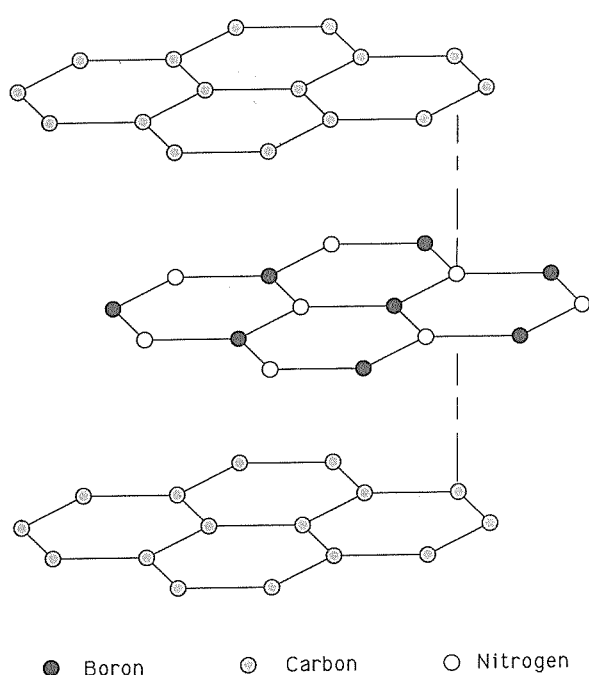


図8 BN-C互層構造モデル

ABAABA... (A:炭素層, B:BN層)

BNと黒鉛とは面内の結合距離が異なるため ($C-C: 0.142\text{nm}$, $B-N: 0.145\text{nm}$)、隣接層間に整合性がなく三次元的規則性を持たない。このため、純粋なBNおよび炭素に比べて層面間隔が大きい: $d_{002}(BC_4N) > d_{002}(tC) > d_{002}(tBN)$ 。また、BN層が炭素層に挟まれていることによりBN面外振動の赤外活性が失われる。

2) BCN生成の第一段階はBN及び炭素の二次元核の同時生成である。初期にはBN層と炭素層との化学的性質の違いおよび多量に残存する有機分解生成物の介在により層間距離が異常に大きい。高温加熱により層が成長し残存物が気化脱離する過程で、バランス組成 BC_4N では、提案の三層構造が形成されていく。

従来のCVD法と本方法を比較すると、CVD法では反応速度が大変大きく、また、物質移動の媒体を含まないため、前駆体ガスの性質を反映したB-C-N間の様々な結合を層内に取り込むことが可能と考えられ^{6, 8, 10)}、三元素を層内に含むモデルが提案されている。⁷⁾ しかし、結合距離の不整合による応力が層内に残存するため不安定であり、高温に加熱すると黒鉛と炭化ホウ素とに分解する。^{3, 13)}

本研究のモデルでは、BNとCの層状の核が液相中で別々に同時に生成する。尿素ホウ酸系からのBNの生成に見られるように¹⁷⁾、液相は核の周囲を飽和して核を安定化すると同時に、核及びその成長に必要な物質拡散を可能にする。核があるサイズ以上になると層間のファンデルワールス力によって次第に整列し、媒質の気化とともに層状固体となる。各層はBN網面及び炭素網面として安定であるため、 2200°C の高温に加熱しても炭化ホウ素を生成せず、また、 $B-N$ (0.145nm)と $C-C$ (0.142nm)の結合距離の違いによる層間のミスフィットのために、完全な乱層構造のままである。計算によると互層構造においてはBN層面のNと黒鉛層のCが重なる構造が他の重なり形に比べて安定である(第6章)ので、図8では便宜上そのように示してある。次章で述べるように BC_4N は高温加熱により新しい乱層構造BN (β tBN)と黒鉛に相分離する。

3.2.4 まとめ

尿素-ほう酸-蔗糖の溶融混合物の熱分解によりBCN系粉末物質を簡便に得る方法を見出した。この系では遊離のBNおよび遊離Cを含まない組成(バランス組成)は BC_4N であり、炭素網面とBN網面の

互層構造を持つと考えられる。この熔融混合物はBNと炭素の二次元層の核が同時に生成する条件を備えており、それらが次第に互層構造を形成していく； $C_{2n}(BN)_n C_{2n} C_{2n}(BN)_n C_{2n} \dots$ 。互層構造はBN面とC面の不整合のために層間隔が広く、三次元周期性を持たない。

BNおよび黒鉛の格子エネルギーはほとんどが層面内結合の寄与によるものであり、層間力が非常に弱いことを考えれば、BN層とC層の組み合わせによるBCNは面内置換のBCNに比べて安定であろう。このモデルのBN-C互層構造に周期性や平行性があるかどうかについてはまだ実験的裏付けはない。今後無秩序な構造も含めて検討していく必要がある。

参考文献

- 1) W.H.Balmain, J.prakt.Chem., 27, 422 (1842)
- 2) Yu.I.Krasnokuskij, Zh. Prikl. Khim., 51, 2019 (1978)
- 3) A.R.Badian, T.Niemyski, S.Appenheimer and E.Olkusnik, in "Proceedings of the International Conference on Chemical Vapor Deposition" (F.A.Glaski, Ed.) Amer. Nuclear Soc., Hinsdale, IL, 1972. Vol3, pp.747-753.
- 4) S.Nakano, M.Akaishi, T.Sasaki and S.Yamaoka, Chem.Mater., 6, 2246 (1994)
- 5) T.Ya.Kosolapova, G.N.Makarenko, T.I. Serebryakova, T.I.Serebryakova, E.V.Prilutskij, O.T.Khorpyakov, and O.I.Chernysheva, Poroshk. Metall. (Kiev), 1, 27 (1971)
- 6) A.R.Badian, Mater.Res.Bull, 16, 1385 (1981)
- 7) R.B.Karner, J.Kouvetakis, C.E.Warble, M.L.Sattler and N.Bartlett, Mater.Res.Bull., 22, 399 (1987)
- 8) 佐々木高義, ニューダイヤモンド, 10, 14 (1994)
- 9) A.W.Moore, in "Proceedings of the 18th Biennial Conference on Carbon, July 19-24" (P.A.Thrower, Ed.), p523, Amer. Carbon Soc., Worcester, MA, 1987.
- 10) A.W.Moore, S.L.Strong, G.L.Doll, M.S.Dresselhaus, I.L.Spain C.W.Bowers, J.P.Issi and L.Piroux, J.Appl.Phys., 65, 5109 (1989)
- 11) T.M.Besman, J.Am.Ceram.Soc., 73, 2498 (1990)
- 12) Maya and L.A.Harris, J.Am.Ceram.Soc., 73, 1912 (1990)
- 13) F.Saunac, F.Teyssandier and A.Marchand,

J.Am.Ceram.Soc., 75, 161 (1992)

- 14) T.E.O'Connor, U.S.A Patent 3, 241, 919 (1966)
- 15) D.Mang, H.P.Boehm, K.Stanczyk and H.Marsh, Carbon, 30, 391 (1992)
- 16) M.Hubáček and T.Sato, J.solid state chem., 114, 258 (1995)
- 17) M.Hubáček, T.Sato and T.Ishii, J.Solid State Chem., 109, 384 (1994)
- 18) V.Brozek and M. Hubáček, J.Solid State Chem.

3.3 BCNの熱処理の効果1：BN層形成と酸化特性

3.3.1 はじめに

前節では1500℃までの熱処理によりBCN組成を持つ乱層構造物質が得られることを述べた。これをさらに高温に加熱すると、安定化すると同時に系内の熱力学的安定相である黒鉛、BN、 B_4C 等への相分離も進むものと思われる。

結晶質のhBN及び黒鉛の酸化開始温度は1050℃及び500℃であり、500℃の差がある、また、乱層構造相(tBN, tC)ではその温度は低下し、合成条件及び熱履歴によって様々に変化する。本節ではこのような酸化特性の違いを利用して、BCxNの熱処理による安定化やtBN, tC等への相分離の様子を調べた。

3.3.2 実験および結果

1) 出発物質および熱処理方法

サッカロースを80% (BCNに相当)とし、前節の熔融混合法により1000℃でBCN前駆体合成した。熱処理は、これを軽く粉碎し、窒素気流中、黒鉛坩堝を用いて毎分2℃で昇温し、2200℃まで所定の温度で24時間保持した。回収した試料はSEM-EPMA, XRD, IR吸収等で調べた。

2) 熱処理によるXRDパターンの変化

図9にXRDパターンの処理温度による変化を示す。1000℃処理でみられる $2\theta = 25^\circ$ および 43° 付近の幅広いピークは処理温度が高くなると次第に幅が狭くなり、また、 53° 付近に盛り上がりが見られるようになる。1800℃以上の処理では 25.8° および 53° 付近に鋭い回折線が、また、 41.6° 付近に鋭い立ち上がりが見られる。これは新しい乱層構造BN (β tBN) の生成によるものであることは次節で述べる。

3) 酸化特性

種々の温度で処理したBCN試料(約20mg)を差動型TG-DTA(示差熱-熱天秤)装置を用いて毎分1℃で空気中で昇温し、酸化特性を調べた。

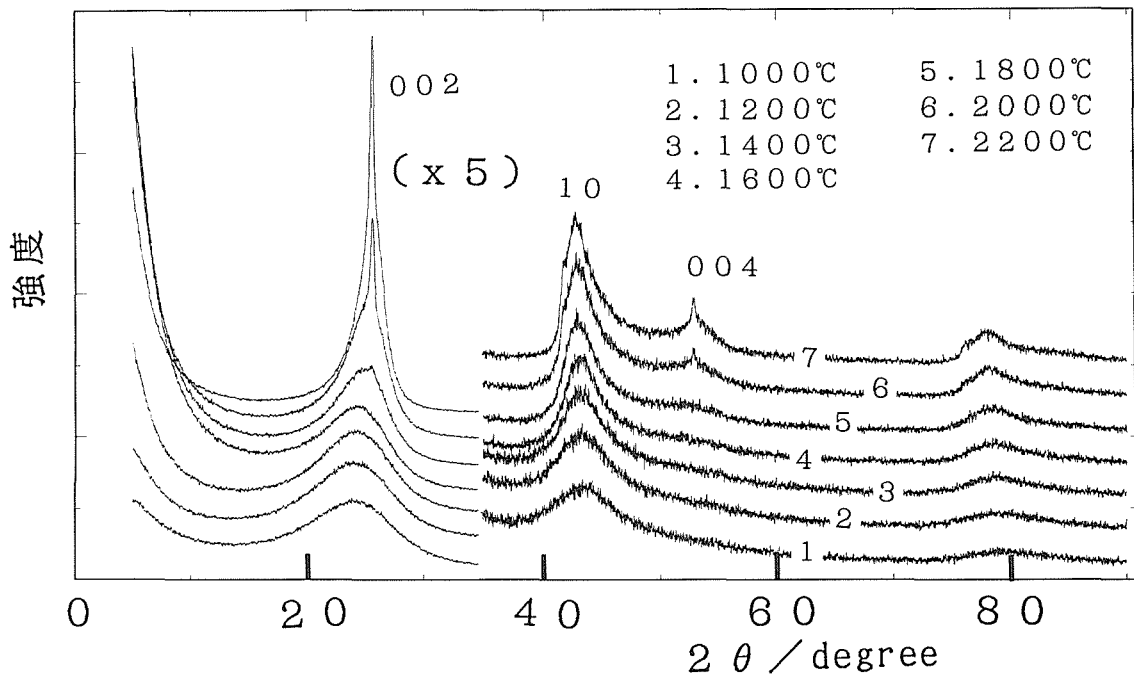


図9 BNCの熱処理温度とXRDパターン

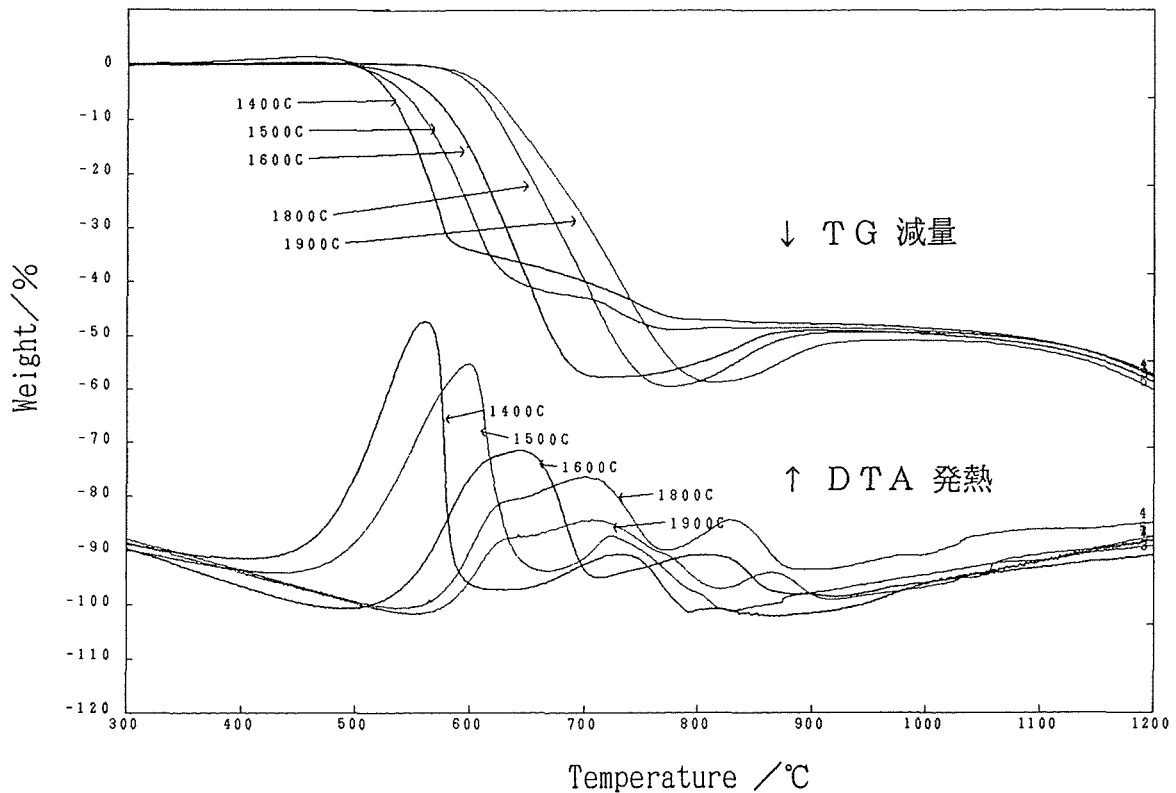
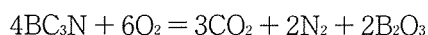
図10 処理を温度の異なるBCNのDTA-TG曲線
(大気雰囲気, 昇温速度: 1°C/分)

図10にTG-DTA曲線を示す。減量は炭素の燃焼及び窒素の気化、増量は酸化ホウ素の生成によるものであり、その差がTG曲線に、また、燃焼熱がDTA曲線より観測される。TG曲線によれば約500°Cで重量減少が始まり、どの試料も途中の経過によらず1100°Cまでに初期重量に対して50%の減量率に落付

く。このことは出発物質の組成が熱処理によらず一定であったこと、および、酸化反応中にホウ素の散逸がなく全てが B_2O_3 に変化したことを強く示唆している。前節で述べたようにBとNはほぼ等モルで存在しているので、減量率50%は $BN:C=1:3$ の割合で燃焼したことに相当し、出発物質の組成が BC_3N であった

ことになる。



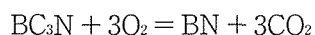
TG 曲線の減量開始温度は試料の処理温度が高いほど高く、熱処理により何らかの安定化が起きていることが予想される。酸化の挙動は、TG-DTA 曲線の類似性から、処理温度に関して 3 群に分けることができる。下に分類および代表例により特徴を示す。

a 群 (1200℃以下、代表 1000℃)：450℃で緩やかな減量が始まり、600-750℃で激しく減量、750℃までに反応が完結する。DTA は 500℃に小、700℃に大ピークをもつ。

b 群 (1200-1500℃、代表 1400℃)：500℃で減量が始まり激しく減量、580℃から緩やかに減量し 770℃までに反応が完結する。DTA は a 群の場合とは逆に 500℃付近のピークが高く 750℃のピークは低い。

c 群 (1600℃以上、代表 1800℃)：600℃-800℃の間で急激な減量あり、その後増量に転じ 900℃で一定値に達する。

BN と C が 1 : 1.73 の比率で燃焼するとき増量と減量が相殺されて重量変化がない。a 及び b 群では一様に重量減少が進んでいるので、反応中炭素が常にこの比率より多く燃焼したことになる。他方、c 群では減量後、増量に転じており、増量中はこの比率より多くの BN が酸化したものと考えられる。このときの TG 極小値は試料によらずほぼ -59% で一定であり、この値は BC_3N において炭素のみが燃焼し BN が全て残存したときの減量率に相当する。



始めに述べたように、hBN の酸化開始温度は 900℃から 1050℃であり炭素の 500℃に比べてはるかに高い。また結晶性が低いと低下する。C 群の増量に転じる温度が BN の温度に近いことはまた、BN の酸化開始を強く示唆している。即ち、C 群では BN 網面が安定に存在しており、昇温に伴い、始めは炭素のみが燃焼、次いで BN が酸化するものと結論される。

3.3.3 まとめ

以上の結果をまとめると、処理温度高いほど BN 網面は良く発達しており、c 群では減量開始及び極小値を経て増量が開始する温度は、それぞれ黒鉛及び BN の酸化開始温度に対応する。処理温度が低い a 群では、BN の層形成が進んでおらず、B、C、N が不安定なまま混然として存在するため、B と C の酸化が同時に進行するものと考えられる。b 群は a、c 群の中間段階であり、BN 層は形成されつつあるがまだ不安定であっ

て酸化開始温度が低く、黒鉛の酸化に引き続き黒鉛と BN の酸化が平衡して進む温度域あるものと考えられる。b 群の緩やかな減量を示す領域はこの減量と増量の相殺によるものとして説明される。

前節で述べた化学分析により求めた組成は BC_4N であったが、本節の結果は BC_3N である。この差については今後解決すべき課題として残った。

3.4 熱処理の効果 2 : β tBN の分離生成

3.4.1 はじめに

C を含む還元性雰囲気下では BN の結晶化は進まず、幅広の X 線回折線を示すことは経験的に知られている。実際、前節で述べたように BC_xN を 2200℃の高温で処理しても結晶化せず、BN の分解温度近く (2270℃) でようやく hBN が得られる。しかし、1900℃-2200℃の処理では、乱層構造の幅広の回折線に重なって $2\theta = 25.8^\circ$ ($d = 0.346\text{nm}$) および 41.6° に鋭い回折線が出現した。本節では、この相が単離できたこと、および、それが tBN の基本構造を有することについて述べる。

窒化ホウ素の層状多型には、hBN (二層周期, AA'AA'...) 及び rBN (三層周期, ABCABC.....) の二種類の結晶相 (7 章の図 13) と、tBN (乱層構造, turbostratic) があり、結晶相は純粋なものが得られている。他方、tBN は合成条件によって面の広がり、層間隔、平行性、不純物の状態などの異なった様々なものが存在するため、記載が難しい。このため記載の基準となる標準試料が必要である。

tBN は、通常、ホウ酸を有機窒素化合物で還元窒化すると得られるが、加熱温度が低いと層間距離 (d_{001}) が大きく (例えば 0.35nm)、昇温により C、O、H を失いながら層間距離が縮小してゆき、次第に結晶性 BN の値 (0.33nm) に近づく。¹⁾ このことは、隣接層間の関係に限ってみると結晶性 BN と同様、AA' または AB 型の積層構造をもっていることを強く示唆している。これに対し、tBN の他の基本構造として、層は平行に積み重なるが、隣接層との関係が面内での回転及び平行移動に関して全く無秩序である構造を仮想することができる。この場合は層間隔がより広くなるはずである。この両極の tBN の概念を用いれば tBN の記載がより明確になるものとする。ここでは、従来の tBN を α tBN、後者を β tBN とする。

3.4.2 実験

3.2 で述べた溶融混合物法により、サッカロースを

80%として1000℃でBCN前駆体を合成し、黒鉛坩堝を用いて窒素気流中毎分30℃で急速昇温し、2200℃で24時間保持した。得られた試料を空气中850℃で2時間保持して炭素及び不安定なBN成分を酸化、アルコール洗浄し B_2O_3 を除去した。この炭素除去操作を3回繰り返して回収した試料を窒素中2100℃で処理して、SEM-EPMA、XRD、IR等で調べた。

3.4.3 結 果

1) 組成及びXRDパターン

得られた試料は淡灰色、高温処理後は淡黄褐色の粉末であり、主成分はBNで、1%以下の炭素を含んでいた。図11にX線回折図(図の β tBN)をhBN, rBN及び従来の α tBNと比較して示す。

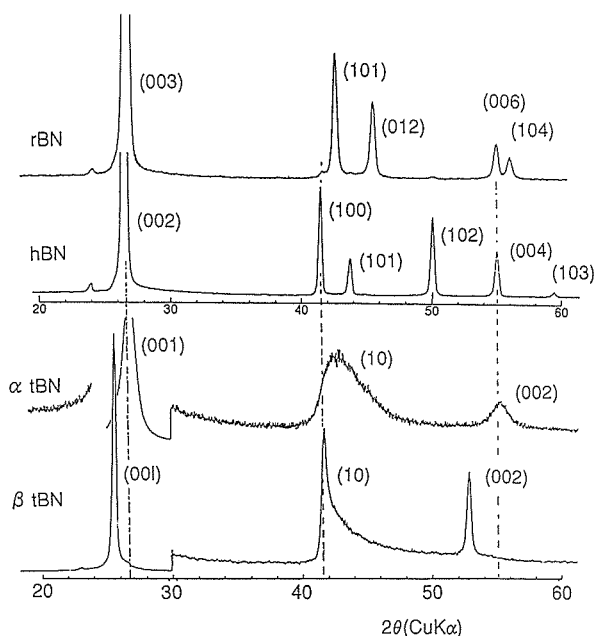


図11 β tBN および BN 層状多型の XRD パターン

25.7° 及び 53° の回折線は鋭く左右対称である。また、41.7° 及び 75° には鋭いピークをもち低角側に長く尾を引く回折線がみられる。Warren²⁾ によれば、二次元格子による回折線の形状及びピーク位置は、層面の広がり (La) の関数で表される。図 12 に示すように 41.7° の回折線を二次元格子の 10 線と仮定し La を選択すると、その形状は Warren 式による計算値とよく一致する。この一致から求めた La は約 50nm である。また、25.7° 及び 53° の回折線は層面間 $d = 0.346\text{nm}$ に相当し、その線幅から見積もった積層方向の粒子径 (La) は約 50nm である。

即ち、層面の広がり及び積層の大きさは、結晶性BNに匹敵するにも係わらず、層間隔は結晶性BNの

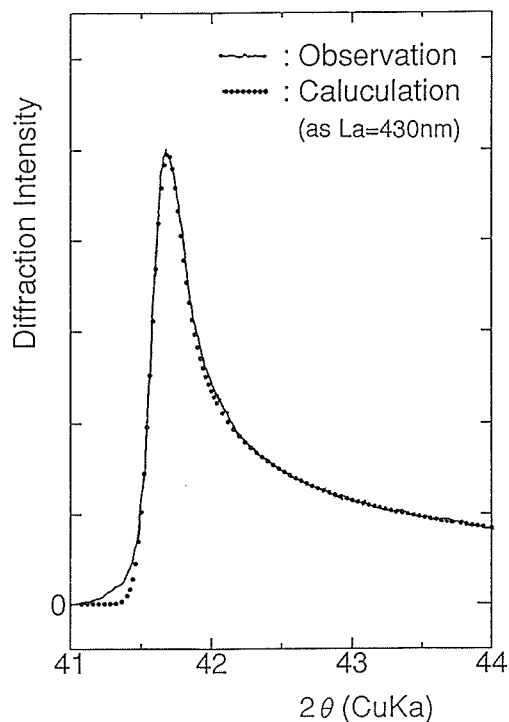


図12 高角度側に尾を引く10回折線の形状

二次元反射 (hK) 線の形状は、平均径 (La) の関数として表わされる。(B. E. Warren)

$$P_{20'} = \frac{KmF^2(1 + \cos^2 2\theta)}{2(\sin \theta)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{La}{\sqrt{\pi\lambda}} \right)^{\frac{1}{2}} F(a),$$

where $\alpha = \left(2\sqrt{\pi L/\lambda}\right)\left(\sin\theta - \sin\theta_0\right)$.

K: costant, M: multiplicity factor,

F: structure factor for (hk)

 θ_0 : peak position of (hk0)

hK 線の hKO 線からの回折角のずれは,

$$\Delta(\sin \theta) = (\sin \theta - \sin \theta_0) = 0.16\lambda / L.$$

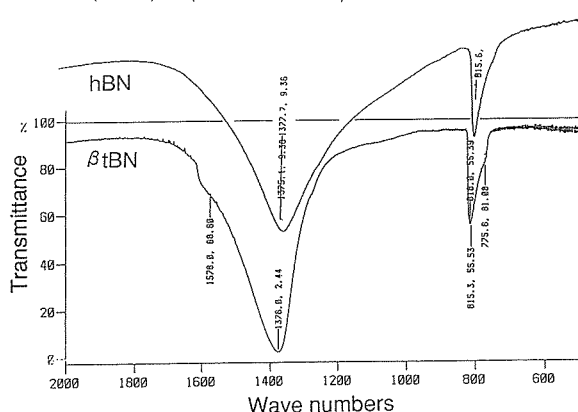


図13 β tBNの赤外吸収スペクトル, hBNとの比較

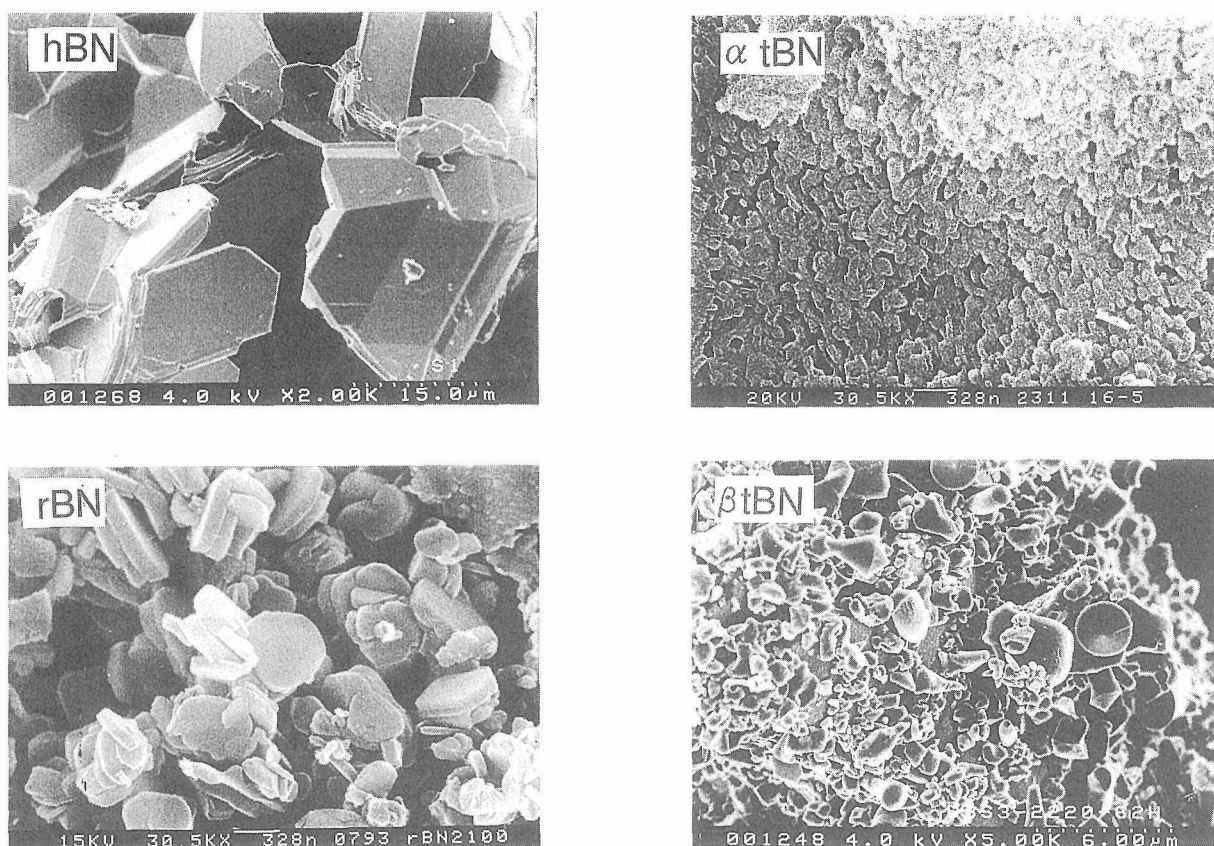


図14 BN層状多型の典型的形態 (SEM写真)

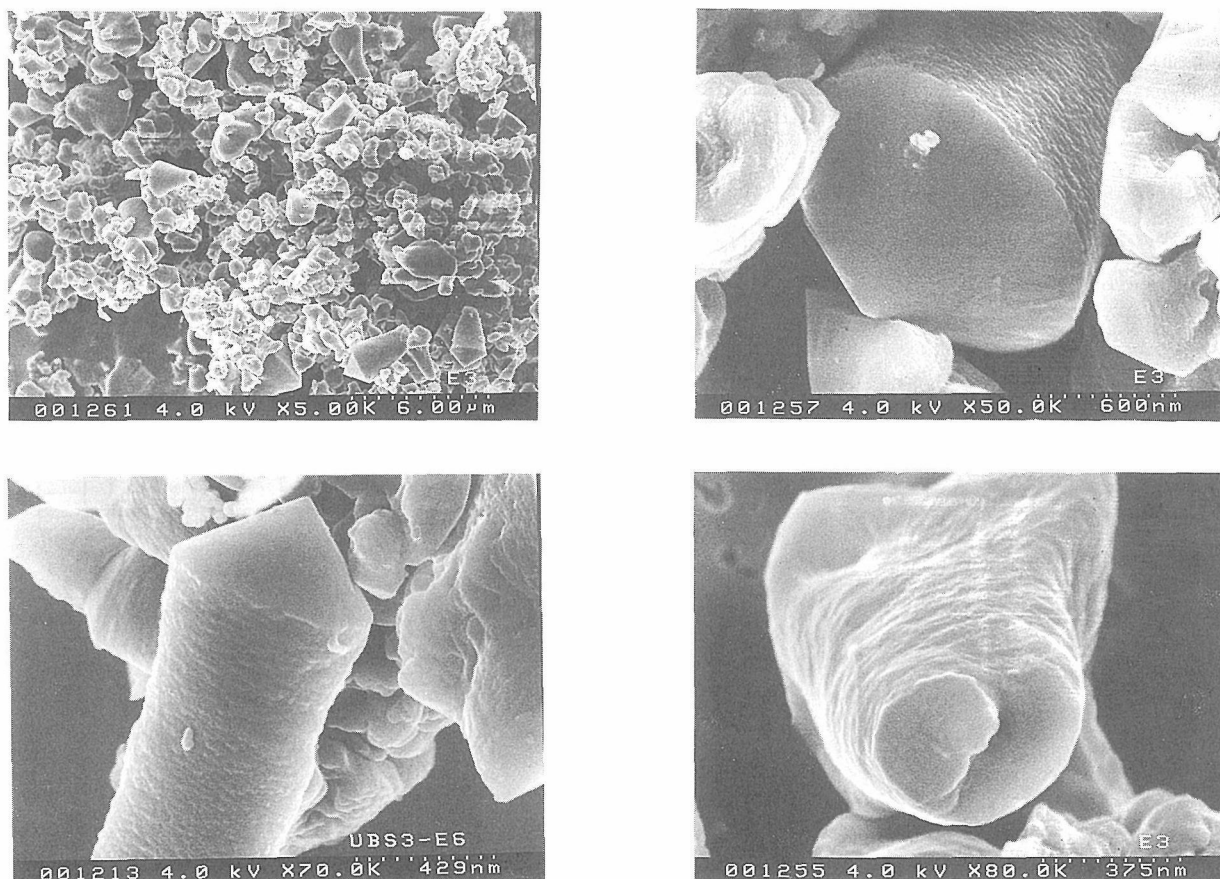


図15 最終処理で得られた β -tBNのSEM写真の典型的形態

0.33nmに比べて極めて大きい。

2) 赤外吸収スペクトル

図13には新tBN (β tBN) のIRスペクトルをhBNとの比較で示した。1357 cm^{-1} の吸収は面内伸縮振動モードに、800 cm^{-1} 付近の吸収線は面外振動モードに対応することから、層形成の進んだBNであると結論される。面外モードの波数はhBNの815, rBNの804対し、このtBNでは吸収ピークの両端に明確な立ち上がりをもって790から815の間に分布している。これは、BN網面の原子の面外の環境が一定の範囲内で様々に異なっていることを示唆しており、隣接層間の関係には一定の範囲で連続的な変化があるものと考えられる。

3) SEM-EPMA

図14にはhBN, tBN, α tBN及び新しいtBN (β tBN)の形態を示す。hBN, rBNはそれぞれ平板状の6回及び3回対称の形態を示すのに対し、従来のtBN (α tBN)は不整形である。一方、新tBNは三角錐状の特異な形態を示している。図15にはその様々な形状を示す。図に見られるように、基本的には三角錐状のBN面が積み重なっている。三角錐の頂角は一定ではない。図17はその展開図であり、SEM写真から求めた頂角の分布を円盤状BN面の一部を切り取ったときの残りの角度の分布で示してある。240°のとき両端のBN結合は整合する。しかし、実際の分布は330°から240°の間で不規則に分布している。また、SEM観察からは三角錐面が閉じているのか螺旋状であるのか明らかでない。

図16は酸化処理前の試料のSEM写真であり、図中にはEPMA分析による組成を示してある。円錐状の物質がBCN母体の表面に析出しているが、BN (B)のみではなく、炭素(C)も類似の形態を示している。

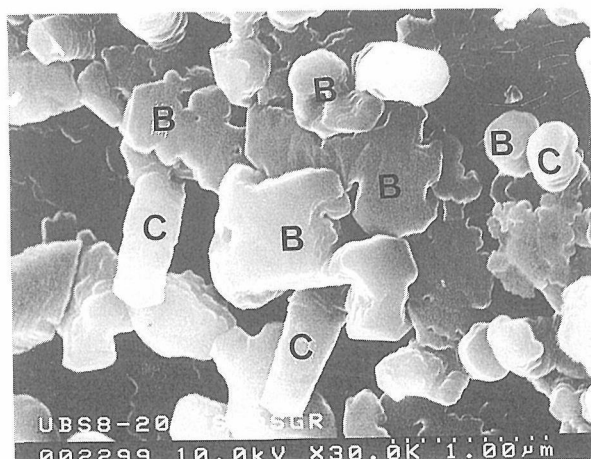


図16 加熱処理したBCN上に析出した物質（酸化処理前）のSEM写真とEPMAによる分析

3.4.4 考 察

上記の結果によれば本研究で得られたtBNは層面が等間隔に平行に積層しているが異常に広い層間隔を有している。BNの層間力は主にファンデルワールス力であって弱く、層間距離は主に距離の12乗に反比例する反発項により、最も反発力の大きい部分によって決まると考えられる。結晶性BN、および、N同士B同士が重なる仮想的な積層構造(AA...)をもつBNについての層間距離の計算値を表1に示す。

表1 BNの積層様式と層間距離³⁾

積層様式	AA' (hBN)	ABC (rBN)	AA (supposed)
層間距離 (nm)	0.333	0.333	0.348

本研究のtBNの0.346nmは、AA型での計算値0.348nmと良く一致しており、N同士の重なりを示唆している。

前記のように円錐の頂角の分布が不規則であることは、隣接層との関係が面内回転および平行移動において不規則であること意味している(図17)。このような不規則な積層構造においては、隣接層の原子間に様々な関係が生じるので(図18)、原子半径の大きいN原子同士が重なる機会があり、そこが層間隔を支配するものと考えられる。また、6章で述べるBNとC面の互相構造についての計算によるとBN層のN原

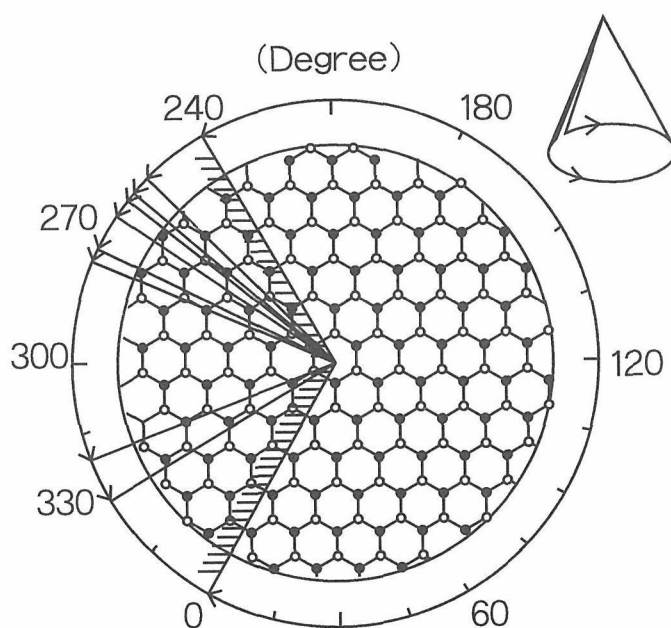


図17 BN円錐の展開図と切り取り角の分布(円盤の一部を切り取って両端を併せると円錐が得られる。120度、240度で両端が調整する。)

子と黒鉛層のC原子が重なる構造が最安定である。このことからN原子同士の重なりおよび乱層構造の安定化には炭素原子が寄与していることも考えられる。

従来のtBNは合成条件によって性質が大きく変化する。例えば1000℃の低温処理では粒子径は大きくても数nmであり、層面間隔は0.35と広く、高温処理により粒成長が進み層面間隔がしだいに結晶性BNの0.33nmに接近する。また、同時にhBNが混在してくる。これに対し本研究のtBNは、層間隔が大きいにもかかわらず一定であり、層面が極めてよく発達している。また、2200℃の高温処理後も一定のXRDパターンを保っており、hBNへの結晶化は見られない。

即ち、従来のtBNと異り、極めて安定である。

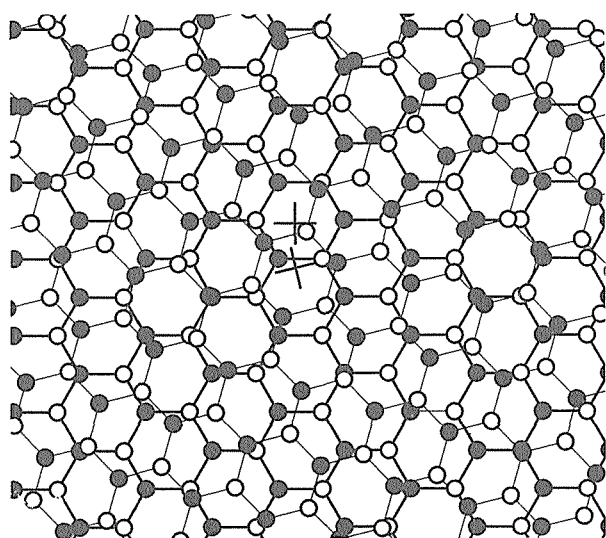


図18 β tBNの積層モデル（並進、回転に関して無秩序。N原子同士が偶然重なることがある）

3.4.4 まとめ

1) tBNの基本構造として、hBNまたはrBN型の隣接層関係（AA' またはAB）をもち0.33nmに暫近する層間隔をもつもの、および、隣接層間に全く規則性を持たず層間隔の広いもの、の2種類の構造を提案する。前者を α tBN、後者を β tBNとする。

2) BCNの加熱相分離により得られたtBNは、層面が平行で一定の広い間隔（3.46nm）で揃っており、 β tBNの典型物質であると結論される。

この基本構造によって、例えば、PBNの53°から55°にわたる004回折線の異常な形は α 及び β tBNを両極とする分布として説明できる。

参考文献

- 1) J. Thomas, Jr., N. E. Weston and T. E. O' Connor, J. Am. Chem. Soc., 84, 4619 (1963)
- 2) B. E. Warren, Phys. Rev, 59, 693 (1941)
- 3) V. M. Danilenko et al, Sov. phys. Gryst., 26, 191 (1981)

3.5 熱処理の効果3：Co触媒による高压相転移

3.5.1 はじめに

ダイヤモンドとcBNは、安定PT域が共によく似ているため、BCxNを高压処理すれば両相の混合物、または、固溶体が得られることが期待される。実際、2300℃、7.7GPaの静的PT条件下で高压相BCN固溶体が生成することが当所で見いだされている。他方、1500℃、5 GPa程度の実用的なPT条件下での合成には触媒が必要である。この際、炭素－ダイヤモンドの転換には鉄族元素が用いられるのに対し、hBN－cBNの転換にはアルカリ土類金属元素窒化物が用いられ、鉄族元素は寧ろ負に作用しhBNの生成を促すなど、高压相の生成はPT条件に加えて出発物質の性質や共存物質に支配されることが知られている。近年、CVD法により合成し1800℃で処理したBC₂Nは、鉄族触媒（Co）の存在下でも、ダイヤモンド共にcBNを生成することが当所の研究で判明している。¹⁾ また、hBNと黒鉛との機械的な混合物からはCo触媒ではcBNを生成しないことから、BC₂NはBNとCの単純な混合物ではなく、それらが原子レベルで均質に分布している化合物であろうと結論している。しかし、以下に記すように、本研究において合成したBNとCの互層構造をもつと考えられるBC₂Nもまた、Co触媒によりcBNを生成することが分かった。

BCN中のB、Nのどの状態がcBNの生成に関与しているのであろうか。本研究ではこれを明らかにすることによりcBN生成機構の解明に寄与するとともに、逆に、cBNの生成状況からBCxN中のBNの状態を推測することを目的に、3.3で述べた熱処理によるBCxNの性質変化とCo触媒による高压相への転換状況との関係を調べた。

3.5.2 実験

出発物質は前節までに述べた種々の温度で処理したBC₂Nである。高温高压力（HP/HT）発生は当所高压力ステーションのFB30Hベルト型装置を使用した。図19にセル構成を示す。試料のBC₂N（70mg）、および、PT条件を確認するための黒鉛標準を、それぞれ

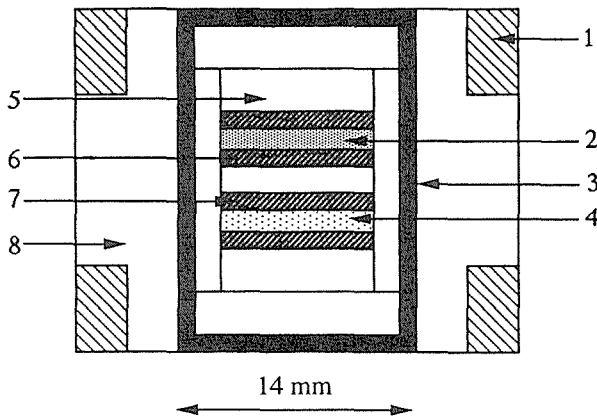


図19 BCNの高温高压処理に用いた試料構成

- 1 : スチールリング, 2 : BCN 粉末, 3 : 黒鉛ヒーター, 4 : 黒鉛参照試料, 5 : NaCl + ZrO₂, 6, 7 : Co 粉末成形体

触媒のコバルト板を挟んで、食塩板を隔ててセルの中心に対称に充填した。圧力5.8GPa、温度1550℃で20分間保持した後、試料を回収、酸処理してコバルトを溶解したあと、XRD、SEM－EPMAで調べた。

3.5.3 cBNの生成

図20は処理温度の異なる出発物質を高压処理して得た試料のXRD図である。どの試料も高压処理後は

乱層構造物質の回折線は殆ど消滅しているので、大部分が高压相および結晶性層状物質（hBN、黒鉛等）に転換したものと考えられる。（図中の6、7、8の低角側の盛り上がりは試料保持に用いた樹脂の影響）

代表例として2100℃処理の試料について説明する。3.3図9に示したように出発物質は $2\theta = 26^\circ$ 付近に幅広な001線、および、43℃付近に二次元層からの回折に特有な形状をもつ10線を示す乱層構造物質であり、 25.8° の鋭い線は β -tBN（前節）の混在を示している。高压処理試料はコバルト除去後、灰色の粉末およびCo円盤の形状を反映した塊状片として回収された。粉末部分（図20の4）では、 43.3° 及び 43.9° のcBN及びダイヤモンドの111線に相当する強い回折線および200、220、311線の観察により、cBN及びダイヤモンド（以下高压相）の生成が確認された。また出発物質の幅広な回折線が変わって、 26.7° 及び 41.6° に鋭い回折線がみられることから結晶性のよいhBNの生成が、また、弱く幅広な回折線から黒鉛は微粒子で存在していることが分かる。一方、塊状部分（7）ではほぼ100%高压相であり、hBN及び黒鉛の回折線は弱い。

3.5.4 出発物質の処理温度と転換率

処理温度と高压相回折線の強度との関係を見ると、処理温度が1600℃以上の試料では両高压相の生成が

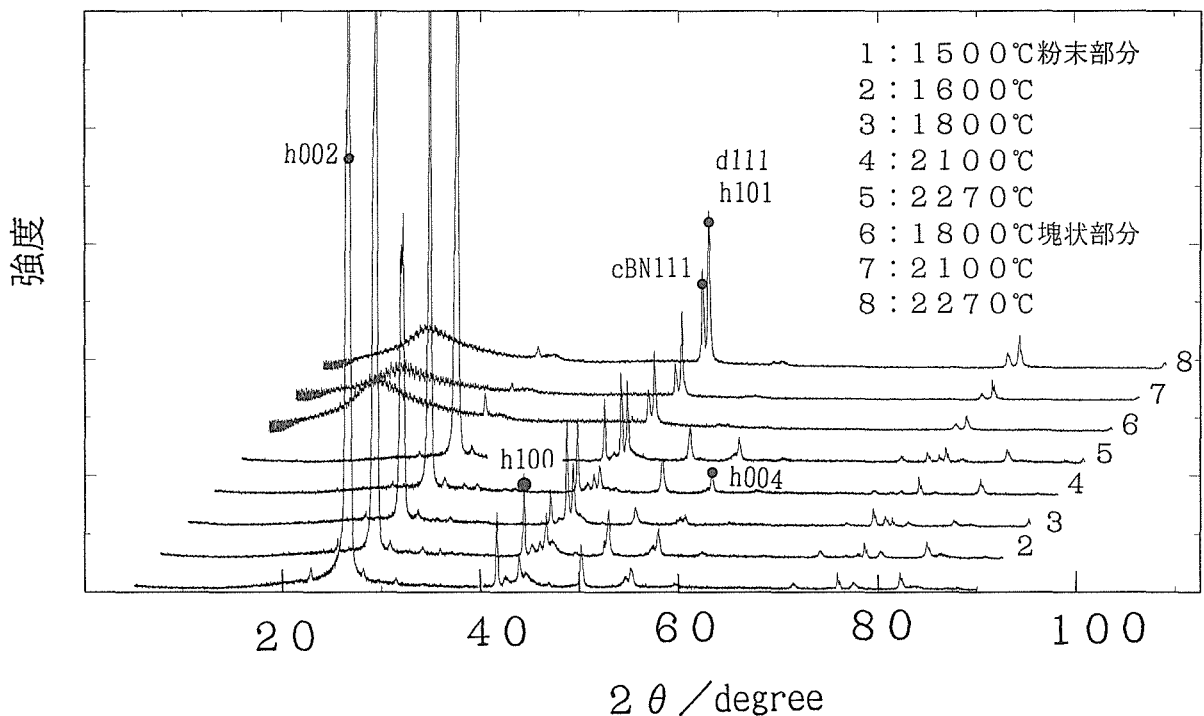


図20 処理温度の異なるBCN出発物質をCo触媒高压処理後、Coを除去して得られた試料の粉末（1－5）および塊状部分（6－8）のXRDパターン

明確に認められ、1800℃付近でもっと強く観察される。(なお、ダイヤモンド111とhBN101線は43.9℃に重なるため、hBN100出現時にはダイヤモンドの回折線強度を

$I(\text{ダイヤモンド}111) = I(43.9^\circ) - I(\text{hBN}100) / 3$
により考慮した)。1500℃以下では、cBNは生成せず、hBNの回折線が強く観察される。また、ダイヤモンド及び幅広い黒鉛の回折線が見られる。

ほぼ100%高圧相である塊状試料では、111線の強度によるcBN/Diamond生成比は約1/2であり、出発物質中のBN/C₂比に近い。一方粉末部分ではおよそ1/1でcBNが多く、hBNの比率も高い。

言い替えれば炭素が少ない部分ではcBN/hBN比即ち転換率が低い。

3.5.5 cBNの生成状況

SEM観察の結果を図21に示す。形態及びEPMA分析結果から判断すると、粉末部分(a)では、cBN、ダイヤモンドがhBN、黒鉛と共に孤立して存在しており、cBNは粗いステップを持つ3回対称の面(111)が良く発達している。他方、塊状部分(b)ではダイヤモンドとcBNの粒が入り組んで密集しており、ダイヤモンドの粒は平滑な面が発達しているが、cBNは平行連晶様の複雑な形態を示しており、両者の結晶方位には特別な関係は見られなかった。また、塊状部分では殆どダイヤモンドからなる部分も存在する(c)。

3.5.6 まとめ

cBNへの転換が起こるための出発物質の処理温度(1600℃以上)は、前節(2.2.2)で述べたBN層形成が進む温度と一致することは、それがcBNの生成に深く関わっていることを示唆している。また、1800℃処理でcBNへの転換率が最大であることは、さらに高温ではBCN→BN+Cの相分離が進むため高圧処理によりhBNの生成が次第に多くなるためと考えられる。

転換率100%の塊状部分ではダイヤモンドの比率が大きく出発物質の炭素比に近く、cBNとダイヤモンドが入り組んで生成していた。このこともまた、炭素が不随していることがcBN生成の要件であることを示唆している。

以上の結果によれば、cBNの生成に有利なBNの存在状態として、発達したBN層と炭素との共存、即ち、良く発達した互相構造が考えられる。しかし、このBCNには面内置換のBCNの共存も否定できないこと

などから、結論を得るには、再現性の確認、転換率の測定、β-tBNによる転換実験、不純物の吟味等が必要である。

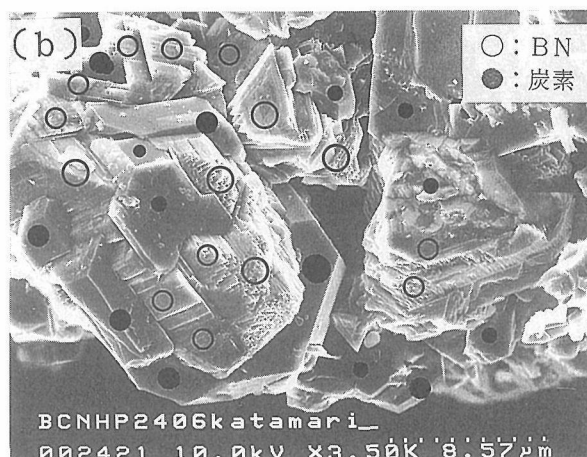
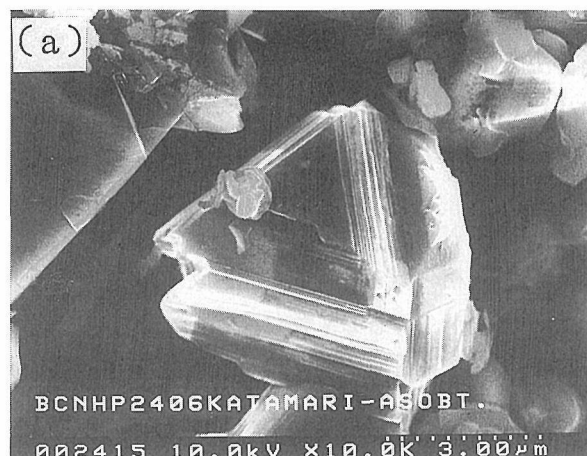


図21 BCNのCo触媒高圧処理後、酸処理Co除去して得られた粉末(a)、および塊状部分(b, c)のSEM写真およびEPMAによる組成。

(a) BNからなる3回対称の結晶, (b) BN部分と炭素部分が入り組んだ結晶, (c) 殆どCからなる部分

参考文献

- 1) T. Sasaki et al., Chem. Mater., 5 695 (1993)

3.6 第3章のまとめ

1) BCN系粉末が簡便に得られる方法として熔融混合物法を開発した。

2) このBCN粉末はBC₂N組成をもつ層状物質であり、BN網面と黒鉛網面との互相構造をもつと考えられる。

3) このBCNを高温処理すると、BN網面の層が発達し、次第に相分離してtBNを生成する。このtBNは層間隔が大きく、各BN層が互いに平行かつ等間隔であるが、並進・回転に関しては全く無秩序に積み重

なった、理想的な乱層構造物質“ β tBN”であることが分かった。

4) このBCNをCo触媒を用いて高圧処理するとcBNが得られる。その際BCN出発物質の処理温度がBN網面が発達する温度以上であることが必要であった。他方高温処理によるtBNへの相分離は転換率を下げるようである。これらの結果および生成状況の観察から、cBNの生成には良く発達したBN網面が発達し、黒鉛と共存している状態が有利であるものと考えられる。

以上、BN-C互層構造モデルに基づいて議論を進めてきたが、このモデルの検証には今後多くの研究が必要である。

4. B C Nの薄膜に関する研究

4.1 はじめに

炭窒化ホウ素 (BCN) は窒化ホウ素 (BN) と炭素 (C) のハイブリッド的物质であり、熱的・化学的安定性や絶縁体から半金属にわたって制御可変の特性を有すると考えられるため、高温エンジニアリング材料をはじめ保護・電気材料などとして広汎な応用が期待されている新物質である。特に、BCN 薄膜は耐熱・耐食性保護コーティング膜や高温電子材料などとして期待されている。

BCN は、これまでに B_2O_3 や MgO などを添加して焼結する方法¹⁾、各種 CVD (chemical vapor deposition) 法^{2) ~ 6)}、 $B_2H_6-CH_4-N_2-H_2$ 系混合ガスを原料としたプラズマ CVD 法⁷⁾ およびスパッタリング法⁸⁾ などによる合成例が報告されている。

一方、BCN の構造にはグラファイトや六方晶窒化ホウ素 (hBN) と類似の常圧相、そして立方晶窒化ホウ素 (cBN) やダイヤモンドと類似の高圧相があると考えられている。しかし、BCN は構成元素が周期表上の隣接した軽元素であることや、常圧相においては hBN とグラファイトに、そして高圧相は cBN とダイヤモンドの格子定数にそれぞれ近い値を持つと考えられるため、結晶構造解析は困難である。BCN の構造解析等に関しては、これまでに X 線による方法⁷⁾ のほか、X 線光電子分光 (XPS) 法³⁾ や電子エネルギー損失分光 (EELS) 法⁹⁾ 等により試みられている。しかし、BCN の合成法やキャラクタリゼーション、特に薄膜のそれらに関する研究は緒についたばかりである。

本研究では、サドルフィールド型のイオン源 (IONTECH LTD., FAB110) によるイオン照射と E 型電子銃を使った BCN 薄膜の合成技術の確立と、各種分光法等による構造解析、および得られた膜のコーティング材料としての応用を期待し、微小荷重による硬さの高温特性の評価等を試みた。

4.2 実験方法

4.2.1 BCN 薄膜の合成法

BCN 薄膜は、E 型電子銃により B (純度; 99.5%) を蒸発させつつ、サドルフィールド型のイオン源に N_2 と CH_4 の混合ガスを導入し、発生したイオンを基板表面に向かって照射する方法により合成した。図 4.1 に

BCN 膜の合成に用いた装置の概略を、そして表 4.1 に成膜の主な条件を示す。

イオン源に導入するガスは、 N_2 : 5 sccm 一定とし、

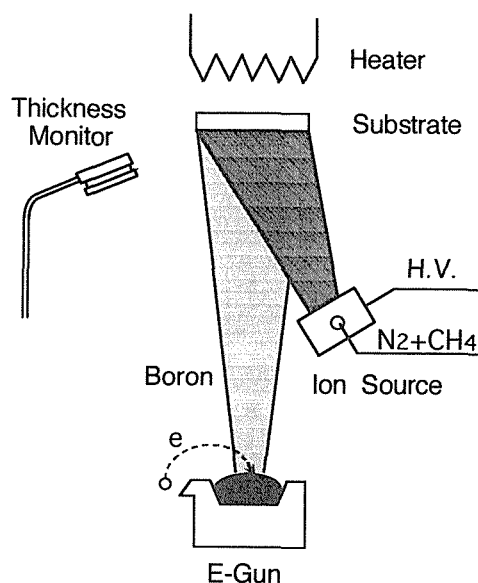
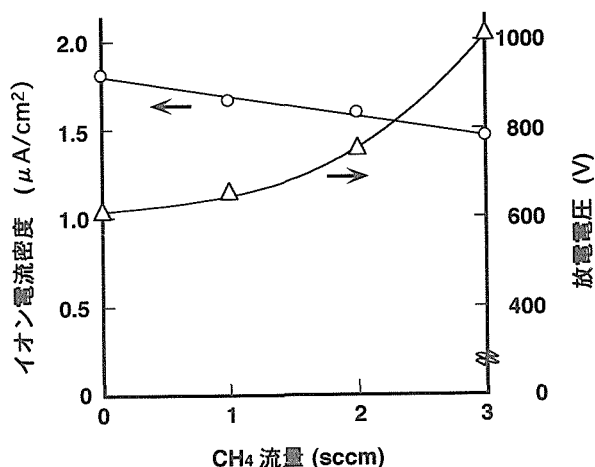


図 4.1 BCN 薄膜堆積装置の概略図

表 4.1 B-C-N 薄膜の堆積条件

N ₂ 流量	5 sccm(一定)
CH ₄ 流量	0~3 sccm
放電電圧	1020~620 V
放電電流	80 mA
イオン電流	3.0~2.5 $\mu A/cm^2$
基板	Si (111), Al, カーボン膜
基板温度	300 $^{\circ}C$ (一定)
平均堆積速度	3 $\text{\AA}/min$

混合する CH_4 を 0, 1, 2, 3 sccm と変えて 4 種類の試料を作製した。基板には、各種分光分析用として p-type の Si (111), Al 箔およびカーボン蒸着膜などを用いた。基板とイオン源との距離は約 100mm である。それぞれの試料作製中に基板表面に照射されるイオン電流密度を、予め基板位置においたファラデーカップにより測定した。また、その時のイオン源の放電電圧を図 4.2 に示す。 CH_4 流量が 0 sccm の時にイオン電流密度は最も大きく、 CH_4 流量が増大するに従ってイオン電流はわずかに減少する。ただし、それぞれのイオン電流密度における窒素イオンと CH_4 から生成される

図4.2 CH₄流量に対するイオン電流密度と放電電圧

C系のイオンの量比は明かではない。一方、放電電圧はCH₄流量の増加と共に上昇している。これは、CH₄がN₂に比べてイオン化され難いためであると考えられる。

膜の堆積速度は主にBの蒸着速度によって決まるため、水晶式膜厚計と蒸着制御器 (LEYBOLD INFICON INC., IC/4 PLUS) を使ってBの蒸発速度を制御した。それぞれの試料は、3 Å/minの堆積速度で合成し、得られた膜の厚さは表面粗さ計 (Veeco Instrument Inc., DEKTAK 3030) で測定した。試料は、膜厚が約0.1~0.3 μmとなるように目的に応じて作製された。

4.2.2 合成した薄膜の評価法

合成した膜の組成や構造等に関わる評価は、X線マイクロアナライザ (EPMA)、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR)、ラマン分光分析および微小荷重硬さ測定等により行われた。EPMAによる組成分析はSi基板上に約0.1 μm堆積させた試料を使って行われた。入射電子線のエネルギーは10keV、電流0.07 μAで測定した。このエネルギーでは電子線の進入深さが試料を通過して基板にまで及ぶと考えられるため、試料を分析する前に、基板としてのSiの表面やドーパントの影響について予め調べた。その結果、分析対象元素であるB, C, Nは検出限界以下であり、試料の分析結果に全く影響を及ぼさないことを確認した。また、標準試料としては当所においてフラックス法により合成された単結晶BNを用いた。

XPSによる組成と状態分析は、VG SCIENTIFIC社製のESCALAB 200Xにより、X線としてはMgK α線 (hν=1253.6eV) を用いて行った。エネルギー分解能は約1 eVである。XPS分析の標準試料としては、高

純度hBN焼結体を用いた。XPS分析中の測定試料からは常に光電子が放出されるために表面はプラスに帯電する。特に、試料が絶縁体の場合は、プラスチャージが大きくなる。そこで薄膜試料は、XPS分析中のチャージアップを極力避けるためにAl箔を基板とし、膜厚はいずれも約0.1 μmとした。得られたスペクトルは、試料表面に吸着しているコンタミネーションカーボンのC1s電子の結合エネルギー (285.0eV) を基準にして帯電補正をした。

各種材質の硬さを評価する方法としては、ビッカースやヌーブ硬さなどがあることはよく知られている。通常、これらの方法で用いられる圧子に加える押し込み荷重Fは数10gf~1kgf程度である。しかし、ここでは測定対象が薄膜であることから、微小荷重による測定が可能な装置 ((株) ニコン製：高温表面物性評価装置, TS-1) を使って測定した。装置の概略を図4.3に示す。硬さ (H_a) の測定は室温 (RT) から800℃の温度領域でなされた。測定が高温領域に及ぶことから、測定中の空気の流れによる影響やヒーターおよび試料

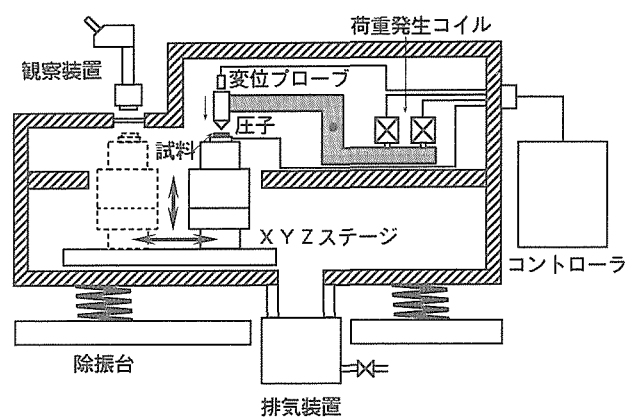


図4.3 微小硬さ高温測定装置の概念図

の酸化等を防止するために、装置内は 8×10^{-5} Torr以下の圧力まで排気された。圧子是对稜角が115度の三角錐ダイヤモンド圧子を用い、押し込み速度を0.5gf/sec一定として最大荷重1gfまで負荷し、押し込み深さd (μm) は静電容量式非接触変位計で計測した。押し込み深さの測定分解能は10nm以下である。微小荷重による薄膜の硬さの絶対評価は困難であるため、基板として用いたSiを標準として、相対評価をした。通常、硬さは(荷重)/(圧痕表面積)により求める。ここで、ビッカースやヌーブ硬さにおいては、圧痕表面積は光学顕微鏡により圧痕の対角線長を実測することにより求めている。しかし、押し込み深さが1 μm以下の微小硬度計の場合は、光学顕微鏡による

圧痕の実測が困難なため、押し込み荷重－深さ (F-d) 特性を測定して次式で与えられる計算式により求めている。

$$H_d = \alpha F/d^2 \quad (1)$$

ここで、TS-1 の場合、 $\alpha = 37.838$ である。

また、 H_d の温度特性を測定する際の測定系の熱膨張による測定値への影響を考慮し、各設定温度における F-d 特性測定前後にそれぞれ熱膨張の測定を行い、自動補正を行っている。硬さを評価するために用いた試料の厚さは、約 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であった。

4.3 結果および考察

CH_4 ガス流量を変化させて成膜した 4 種類の B-C-N 薄膜および標準試料の単結晶 hBN における EPMA スペクトルを図 4.4 に示す。 $K\alpha$ ピーク強度比によれば、 CH_4 : 0 sccm の試料は単結晶の hBN とほぼ同じ組成

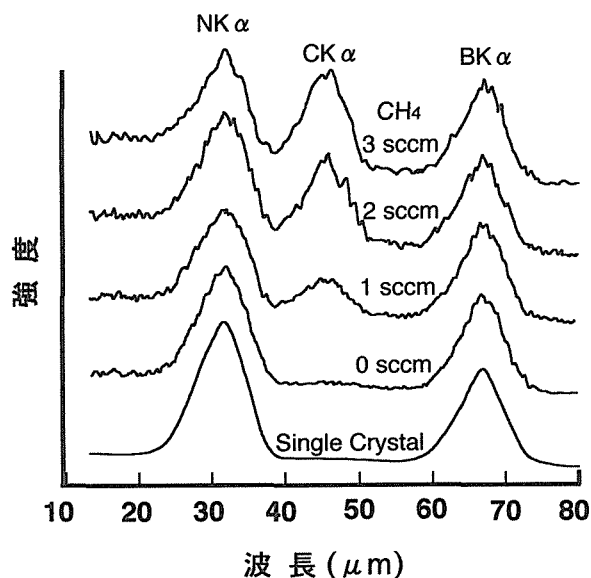


図 4.4 種々の CH_4 流量で合成した試料の EPMA スペクトル

を示した。この試料では $\text{CK}\alpha$ のピークは認められなかった。 CH_4 の流量が増大すると共に単結晶 hBN に比して $\text{NK}\alpha$ のピークがわずかに低下し、これとは逆に $\text{CK}\alpha$ のピークは大きくなる傾向を示した。 CH_4 を混合して合成した試料においては明かに膜中に C が存在することを確認することができた。しかし、EPMA の結果だけでは、膜中の C が BN 膜の中でどのような形で存在するかは明かではない。また、不純物としての $\text{OK}\alpha$ のピークはいずれの試料においても認められなかった。研究期間中、装置のトラブルにより真空洩れがある時に合成された試料では明瞭な $\text{OK}\alpha$ のピー

クが現れていることから、通常は膜中に O を含まない極めて良質の B-C-N 膜が得られているといえる。

EPMA による組成の分析を行った試料と同じ基板上に合成された試料を、FT-IR により $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ の波数領域で測定した。図 4.5 には hBN に特徴的な吸

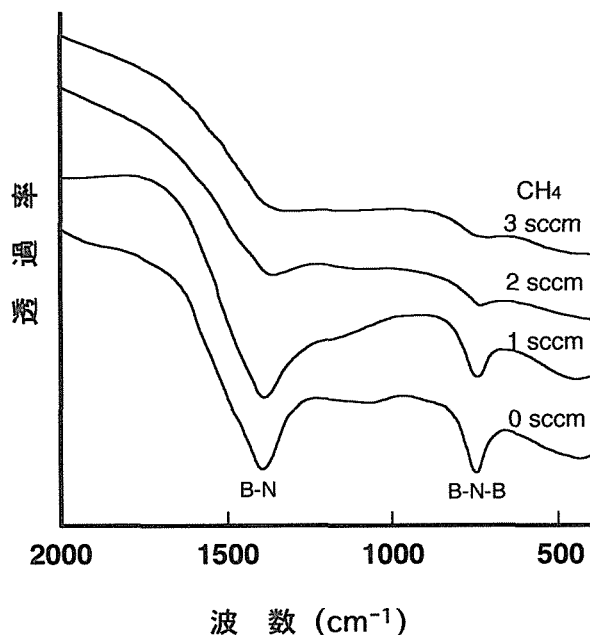


図 4.5 種々の CH_4 流量で作製した試料の FT-IR スペクトル

収のピークが現れる $2000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ の波数領域のスペクトルを示す。hBN の場合は、B-N の面内伸縮振動に基づく 1380cm^{-1} および B-N-B の面外変角振動に基づく 810cm^{-1} 付近に強い吸収が見られる。ここで合成した試料は、いずれも hBN の面内伸縮振動と面外変角振動に基づくと思われる二つの強い吸収のピークを示した。 CH_4 流量の増大と共に二つの吸収のピークはそれぞれ低くブロードになり、また低波数側にわずかにシフトしている。このことは、hBN の基本構造がかなり乱れていることを示している。得られた膜が hBN と C の単なる混合物であればピークのブロード化やシフトは起こらないと考えられることから、N または B 原子の一部が C に置換されている可能性を示唆している。

図 4.6 に同じ試料におけるラマン散乱スペクトルを示す。励起光源には波長 5145Å のアルゴンイオンレーザを用いた。FT-IR で観測された 1380cm^{-1} 付近の吸収に対応する面内振動のモードは、同時にラマン活性である。またラマン散乱は結晶性に敏感であることから、 CH_4 : 0 sccm の試料においてこのピークが観測されていないことは、本試料の結晶性の低さを反映

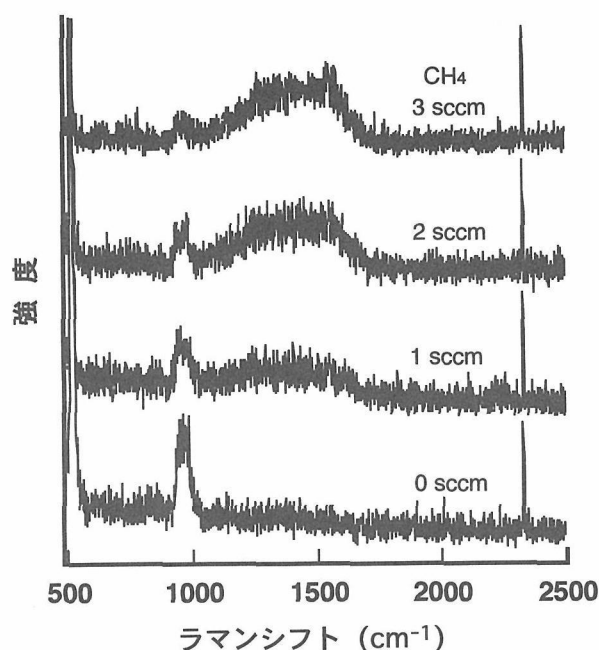


図4.6 種々の CH_4 流量で作製した試料のラマンスペクトル

している。従って、 CH_4 ；1～3sccmの試料における 1500cm^{-1} 付近のブロードなピークは結晶性のBNによるものではなく、蒸着またはスパッタリングなどにより成膜したアモルファスカーボン膜に見られる不規則性黒鉛構造からの散乱による 1350cm^{-1} 付近のピークと、黒鉛構造の散乱による 1580cm^{-1} 付近のピークに基づくものであると考えられる。 CH_4 流量の増加に伴うこのピーク強度の漸増は、膜中のC量の増加を示している。また、 1000cm^{-1} 付近のピークはSi基板からの散乱光に基づくものであるが、 CH_4 流量の増加に伴うピーク強度の低下は膜中に存在するCによる光吸収に起因するもので、間接的に膜中のCの含有量を反映している。

図4.7 (a)～(d)はそれぞれ CH_4 の流量が0～3sccmで合成した試料のTEM像および透過電子線回折(TED)像である。いずれのTED像もhBNに準じて指数付けした場合の、(002)，(10)，(004)，(11)の回折線から成っており、tBN微粒子の回折パターンである。tBNはhBNと同様、六角網面の積み重なりを基本構造とするが、六角網面の方位が揃っていない構造のBNである¹⁰⁾。ただし、 CH_4 の流量が増加するに従って各回折線はブロードになり、結晶性が低下していることを示している。このことはTEM像からも明かである。TEM像において、 CH_4 の流量が0 sccmの試料では約100 Å以下の微結晶から成ることが分かるが、 CH_4 を混合して合成した試料では更に細かな微結

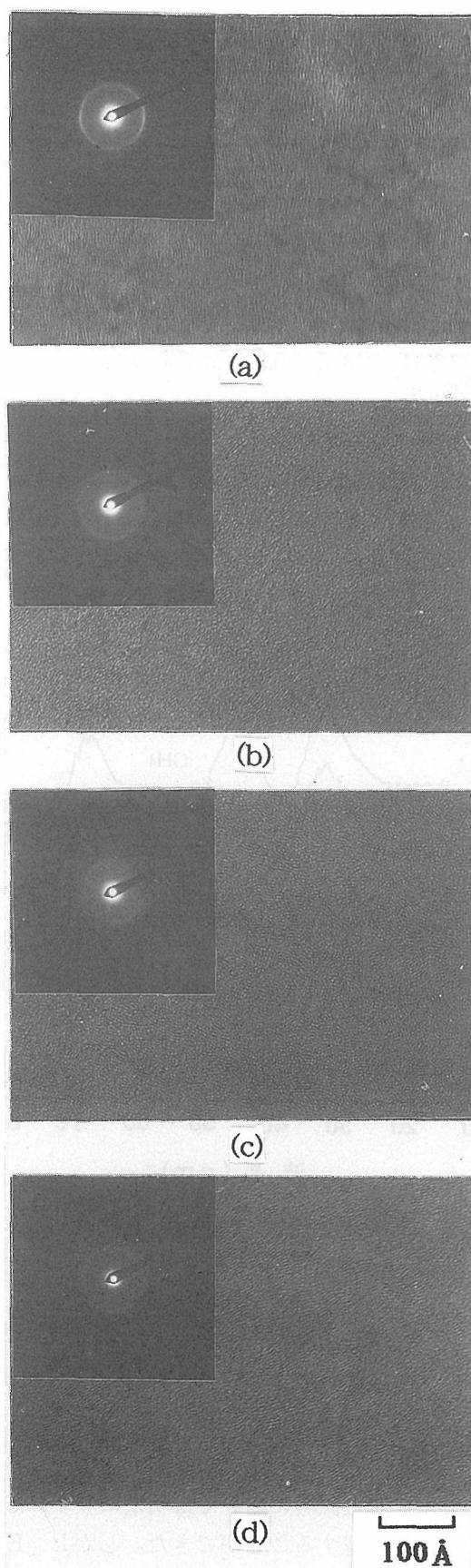


図4.7 種々の CH_4 流量で作製した試料のTEM像およびTED像

(a) CH_4 ：0sccm，(b) CH_4 ：1sccm，
(c) CH_4 ：2sccm，(d) CH_4 ：3sccm

晶から成っており、TEM像から結晶サイズを読み取ることは困難である。基板として用いた蒸着カーボン膜はアモルファスで、TEMおよびTED像に何等影響を及ぼしていないことをカーボン膜のみの観察により確認した。

図4.8にB-C-N薄膜試料および焼結体BNについて測定したXPSスペクトルを示す。(a)はC 1sのスペクトルである。285.0eVのほかに、283.4eVに別のピークが認められた。283.4eVのピークはCH₄の流量；

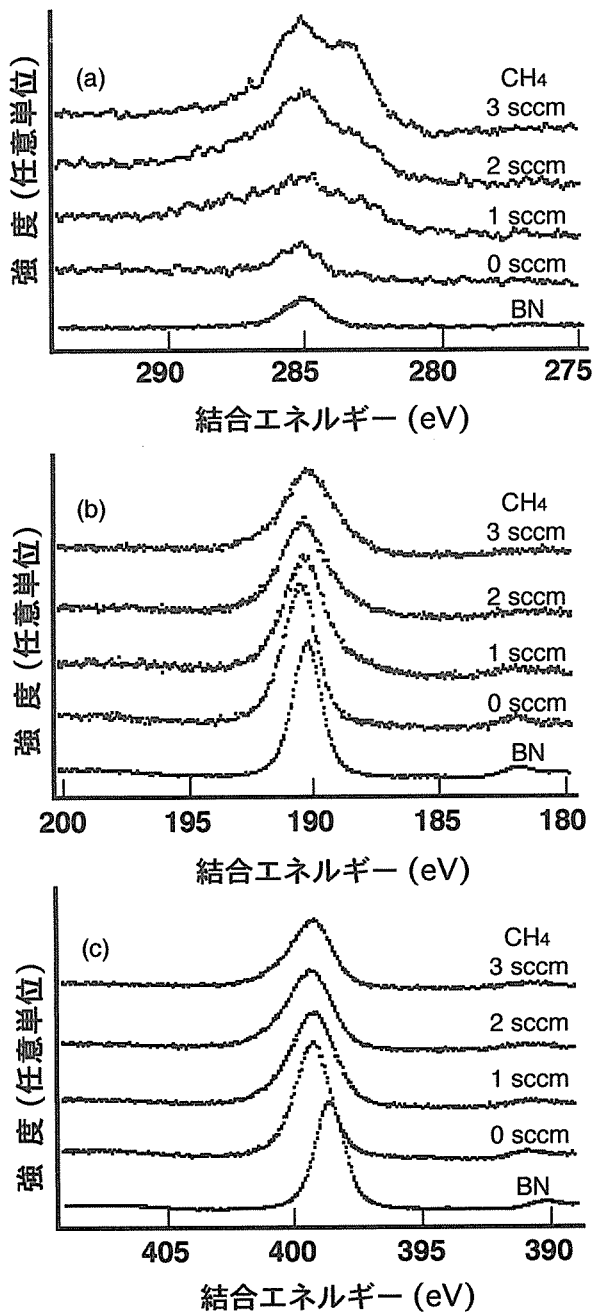


図4.8 種々のCH₄ガス流量で作製した試料と焼結体BNにおける (a) C1s, (b) B1sおよび (c) N1sのXPSスペクトル

0 sccmの試料には認められず、CH₄の流量が増加するに従ってピークは増大している。このピークは、コンタミネーションに基づくCのピーク位置より低エネルギー側にシフトしていることから、C原子の価電子の密度が高くなっていることがわかる。即ち、このCは主成分の中ではCより電気陰性度の小さいBと結合していることを示唆している。一方、285.0eVのピークもCH₄の流量が増加するに従ってピークが増大しているが、これは試料表面のコンタミネーションに基づくCの他に、膜中に未反応のCが存在することを示している。(b) および (c) はそれぞれB1sとN1sのXPSスペクトルである。B1sとN1sのピークがCH₄の流量の増大と共に次第にブロードになっていることは、膜中に存在するCにより結晶性も乱れる傾向にあることを示している。このことは、IRスペクトルの結果とも一致する。Bと結合しているCの存在は前述したとおりであるが、一方B1sのスペクトルにはCと結合していると思われる明瞭なピークは認められなかった。これは、B-C-N膜がアモルファスに近い構造であること、CがNと不均一に置換しており、Bの近接原子としてCとNが混在しているために化学シフトが小さくなることなどの理由によるものではないかと推察される。

薄膜試料の組成をXPSのピーク強度より求め、NおよびCのうち283.4eVにピークを示す成分について、Bを1として求めたそれぞれの組成比を図4.9に示す。NはCH₄の流量の増大と共に減少し、それとほぼ同等のCが増加している。

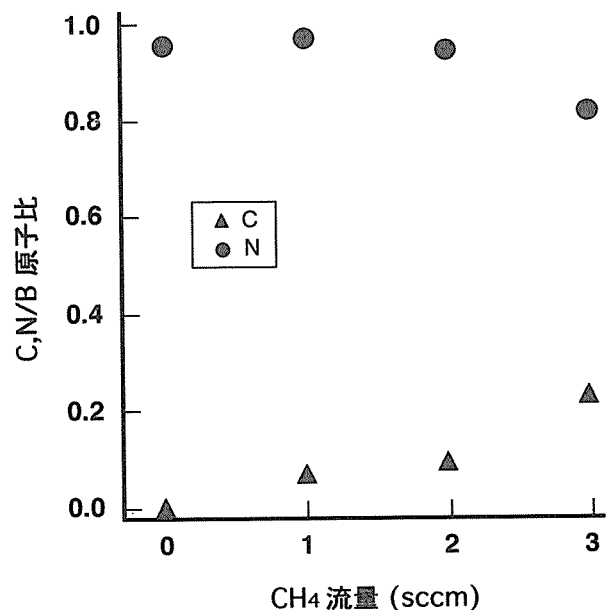


図4.9 Bに対するCとN原子のCH₄流量依存性

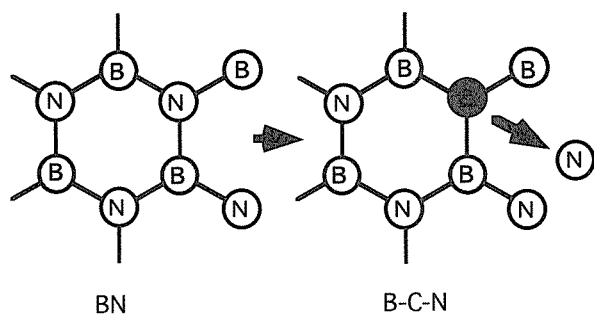


図4.10 六角網平面構造を成形したBNのNの一部がCと置換し、B-C結合を形成したB-C-N薄膜の構造モデル

ここで、以上のXPSによる1s電子の結合エネルギーと組成分析、およびIRの結果等から推察されるB-C-N膜について新しく提案した構造のモデルを図4.10に示す。ここでは、B-C-Nの形成過程において、Cの存在により、基本構造が六角網平面であるBNを形成しているNのいくつかと置換したCが、B-C結合を形成しているものとする。置換されるCの量は、 CH_4 の流量が増加するに従って増加しているが、置換されるサイトは不規則である。この構造は、 CH_4 流量が0～3sccmの範囲において $\text{BC}_x\text{N}_{1-x}$ と表すことができる。ここで、 $x=0\sim0.2$ である。

サドルフィールド型のイオン源を使って合成した試料は、構造的にはcBNとは異なっていたが、極めて硬い性質を有することが上述の各種解析の過程で分かった。そこで、組成や構造等を調べた試料における硬さとその温度特性をTS-1を使って測定した。硬さを求めるためのF-d特性の測定は、それぞれの試料において、RTから800℃までの昇温過程における設定温度で行われた。押し込み深さは、所定の荷重増加速度で1gfまで圧子を試料に押し込み、最大荷重が1gfに達したあと、同じ速度で除荷して無負荷にするまでの間、コンピュータ制御により測定された。各試料において上記測定を3回行い、その平均値より求めたF-d特性の温度依存性の結果を図4.11に示す。(a)は $\text{CH}_4=0$ sccm, (b)は $\text{CH}_4=1$ sccm, (c)は $\text{CH}_4=2$ sccm, (d)は $\text{CH}_4=3$ sccmで合成した膜、そして(e)はSiにおけるF-d特性である。

図4.11のF-d特性より、(1)式を使ってそれぞれの試料において求めた H_d の温度特性を図4.12に示す。B-C-N薄膜試料の硬さは、かなりばらつきはあるもののいずれもSiと同程度の H_d を有し、なおかつ高温領域においてもその硬さは維持されている。この極めて

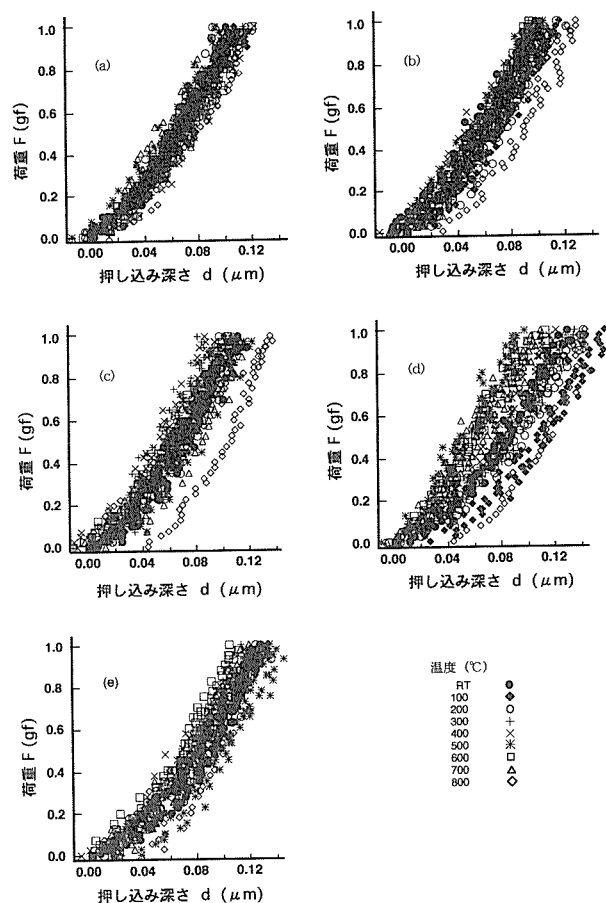


図4.11 CH_4 の流量を変えて合成した試料と単結晶Siにおける F_d 特性の温度依存性
(a) $\text{CH}_4: 0$ sccm, (b) $\text{CH}_4: 1$ sccm,
(c) $\text{CH}_4: 2$ sccm, (d) $\text{CH}_4: 3$ sccm
(e) Si

硬い特性は、その構造が前述したごとく、C軸の方向が揃っていないtBNが緻密に集合していることに起因しているものと考えられる。本研究において合成されたB-C-N膜が、もしhBNと同じ構造であるとすれば、Siと同程度の硬さを有することはないはずである。hBNは、潤滑材として用いられるほど柔らかいことは既によく知られている。合成した膜の硬さの評価の結果は、とりもなおさず得られた膜の組織・構造の同定に関しての証左ともなっている。

CH_4 流量と硬さとの関係は、 CH_4 流量の増加と共に硬さがやや低下する傾向にあるが一定ではない。しかし、概ね CH_4 流量の増加と共に硬さがやや低下する傾向が見られる。これは膜中に取り込まれたフリーカーボンの影響によるものではないかと推察する。

薄膜試料における硬さの測定¹¹⁾は、バルクの試料に比べ薄膜の硬さと膜厚、基板の硬さおよび負荷する荷重の最大値等を十分考慮して測定する必要がある。

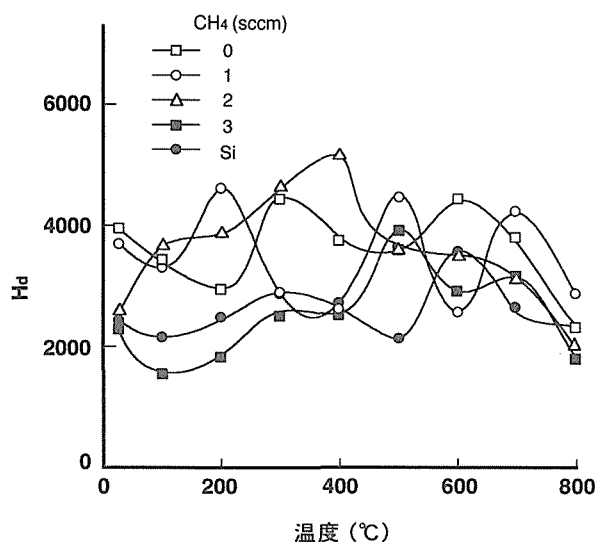
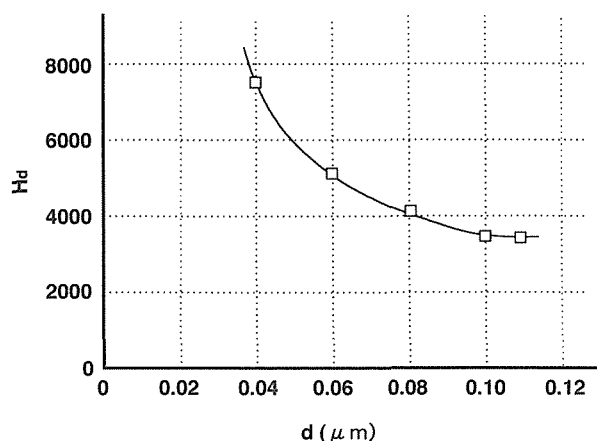


図4.12 B-C-N薄膜における微小硬さの温度依存性

図4.13 硬さ (H_d) の押し込み深さ (d) 依存性

これらの測定要素の中で最も注意しなければならないことは、最大荷重を負荷したときに圧子の先端が薄膜試料を突き抜けるか、もしくは膜厚と同程度まで押し込まないようにすることである。即ち、過大な押し込み荷重は基板の影響を受けて、薄膜試料の正当な評価をすることができないからである。このためにはできる限り微小な荷重による測定が望ましいが、一方では圧子の形状効果による硬さの直線性や測定精度の観点からは大きな荷重で測定することが望ましいという相反する要件を内包する。一般に、微小荷重による硬さの評価法においては、押し込み深さが浅いときは極めて大きな H_d を示すことがある。これは圧子の先端の形状が尖っていなかったり、試料表面が十分に平坦でない場合に起こると考えられている。ここで、一例として図4.12 (a) のRTにおけるF-d特性から、 H_d の押し込み深さ依存性を求め、図4.13に示す。 H_d は押し込み深さに強く依存する。浅い d に対しては大きな値を示すが、 d の増加と共に漸減し、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上ではほぼ一定の値を示すようになる。この傾向は、ほとんどのF-d特性についても同様であり、最大荷重1gfでは全ての試料において H_d が一定の値を示す領域に入っている。また、最大押し込み深さは、膜厚 ($0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$) の約1/2～1/3程度であり、基板の影響も少ないと推察されることなどから、最大荷重を1gfとしてF-d特性を測定し、 H_d を求めることは妥当であると考ええる。

Si基板上に堆積したB-C-N膜は硬さ測定のために800℃の高温まで加熱されたが、測定終了後も基板からの剥離は認められないことや、上述した硬さの高温

特性と化学的安定性¹⁾等の理由により、コーティング材料として実用に供し得るものと期待される。

4.4 おわりに

電子銃によるBの蒸発と、 $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ の混合ガスをサドルフィールド型のイオン源で活性化し、それらを同時に基板上に堆積させる方法により合成した薄膜の組成や構造および結合状態の解析を行った。その結果、B-C結合をしていると思われるCの存在を確認し、得られた膜が単なる六角網平面構造のBNとCの混合物ではないことを明かにした。このCはBNのNと一部置換し、 $\text{BC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x = 0 \sim 0.2$) で表すことができる構造を形成していると推察した。

合成と構造解析が困難と思われたB-C-N薄膜がサドルフィールド型のイオン源を用いた合成法と、XPSによる評価法により一定の成果を得たことは、今後のBCNに関する研究が一層進展するものと期待される。

微小荷重による硬さの高温特性の結果、高温領域まで単結晶Siと同程度の硬さを有することから、コーティング材としての応用が期待できることが明らかになった。

今後、BCN膜の合成と構造解析および応用を鑑みるに、不純物としてのCを含まずしかも結晶性のよい良質のBCN膜を合成する必要がある。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、XPSについては当所、第9研究グループの末原茂研究員との共同研究で行われ、TEMについては北見喜三技官と倉嶋敬次技官に、EPMAについては小須田幸助技官にご協力頂いた。

また、硬さの評価については(株)ニコンの道本隆裕

氏と(株)ニコン技術工場の荒井敏夫氏との共同研究で行われた。ここに深謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. V. Dubovik and T. V. Andreeva, J. Less-Common Met., **117**, 265 (1986).
- 2) A. R. Badzian, T. Niemyski, S. Appenheimer and E. Olkušnic, Proc. of 3rd Intern. Conf. on Chem. Vapor Deposition, Salt Lake City, Utah, April, 747 (1972).
- 3) R. B. Kaner, J. Kouvetakis, C. E. Warble, M. L. Sattler and N. Bartlett, Mat. Res. Bull., **22**, 399 (1987).
- 4) K. M. Krishnan, J. Kouvetakis, T. Sasaki and N. Bartlett, Mat. Res. Soc., **121**, 527 (1988).
- 5) 横島重信, 後藤孝, 平井敏雄, 第28回セラミックス基礎科学討論会(福岡)講演要旨集, 116 (1990).
- 6) J. Kouvetakis, R. B. Kaner, M. L. Sattler and N. Bartlett, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1758 (1986).
- 7) 林範行, 平井浩二, 錦織圭史, 大塩茂夫, 第29回セラミックス基礎科学討論会(長岡)講演要旨集, 135 (1991).
- 8) 柴田勲, 吉田久良, 真空, **34**, 253 (1991).
- 9) Z. Weng-Sieh, A. Zettl and R. Gronsky, Phys. Rev. **B 51**, 229 (1995).
- 10) Jr. J. Thomas, N. E. Weston and T. E. O' Connor, J. American Chemical Society, **84**, 4619 (1963).
- 11) 稲村元則, 鈴木敬愛, 生産研究, **42**, 257 (1990).

研究成果

誌上発表

(投稿)

- (1) 田中耕二, “サドルフィールド形イオン源によるB-C-N薄膜の作製”, 電子情報通信学会論文誌(C-II), **J77-C-II**, 259 (1994).
- (2) 田中耕二, 末原茂 “B-C-N薄膜の光電子スペクトル解析”, 電子情報通信学会論文誌(C-II), **J78-C-II**, 384 (1995).
- (3) 田中耕二, “サドルフィールド形イオン源によるBN薄膜の作製における窒素イオンの役割”, 電子情報通信学会論文誌(C-II), **J79-C-II**, 191 (1996).

5. 窒素の活性状態に関する研究

5.1 はじめに

高真空中で蒸着したホウ素膜を室温の窒素ガスに曝してもホウ素膜表面は窒化しない。一方蒸着中のホウ素表面に高温の窒素ガスを照射することによって窒化ホウ素膜を得たと言う報告がある。¹⁾ この報告の追試は行っていないが、この方法による窒化ホウ素膜の合成機構は次のように考えられる。窒素ガスの温度が3000°Kであれば、合成膜に入射する窒素粒子中の約 10^{-5} は熱解離した窒素原子であり、窒素分子イオンや窒素原子イオンは無視し得る程僅かである。²⁾ つまり窒化ホウ素膜の合成に関与した粒子は熱的に励起された窒素分子および窒素原子であると考えられる。励起窒素分子や窒素原子を得る方法の一つはガス温度を上げることであるが、窒素原子濃度が最高になる温度は約7000°Kであり、このような温度のガスに合成膜が曝された場合、膜表面からのホウ素の蒸発や生成した窒化ホウ素の熱分解等が問題となる。他方窒素プラズマ中には多数の励起窒素分子が存在し、励起窒素分子が基底状態の窒素分子や励起窒素分子または固体表面と衝突することによって窒素原子を生成し得る。³⁾ 従って窒素プラズマを用いる方法は成膜の表面温度をそれ程上昇させることなく窒化ホウ素膜を作成する方法としては有効と考えられる。

一般に分子気体のプラズマ中には基底状態の原子イオンや分子イオン、励起状態の原子イオンや分子イオンと言った荷電粒子が存在し、これらの粒子も固体表面との反応に何らかの寄与をしているはずである。しかしグロー放電が安定に持続し得る圧力領域においてはその寄与は僅かであるようだ。⁴⁾ 一方電氣的に中性である原子はその状態が基底状態であるか励起状態であるかにかかわらずその反応性は高いと思われるが、プラズマ中で窒素原子が生成されてもその寿命は短く再結合して窒素分子になってしまう。このため合成中の薄膜表面に窒素原子が入射する流量は決して多くない。⁵⁾ そこで電氣的に中性である励起窒素分子が窒化膜合成にとって重要となる。

窒素プラズマによって窒化ホウ素膜を合成する際、次の2点が問題となる。第一は合成反応にとって、どの励起状態の窒素分子が最も有効かと言う問題であり第二は窒素プラズマから合成膜表面に入射する励起窒

素分子の励起状態とその入射頻度がどうであるかと言う問題である。第一の問題を解決するためには単一の励起状態のみの窒素分子線が得られることが望ましいが、それを得る方法は今のところ思い当たらない。そこで先ず第二の問題に答を出し、続いてその結果から第一の問題の答を推定するという方法が現実的であろう。つまりプラズマを発生する条件を変えながら、合成膜表面に入射する励起窒素分子の種類と入射頻度および成膜速度を測定し、プラズマ条件と励起窒素分子の種類、入射頻度との関係およびプラズマ条件と成膜速度との関係を調査する。この結果からどの励起状態の窒素分子が窒化ホウ素膜合成に最も有効かを推定するという方法である。

プラズマを発生する条件を変えた場合、プラズマ状態の変化を最も簡便に調査する方法はイオンおよび電子のエネルギー分布の測定である。これら荷電粒子のエネルギー分布はプラズマの微視的な詳細を直接表現しないが、電界のエネルギーをプラズマに伝達し放電を持続させているため、プラズマ状態の僅かな変化もかなり敏感に反映する。そこで励起状態の同定にさきだって、プラズマ状態の変化と荷電粒子のエネルギー分布の変化との関係を調査した。また荷電粒子のエネルギー分布から発生率の高いと考えられる励起状態を検討した。

5.2 シース内における電子エネルギー分布

プラズマ中に電氣的に絶縁された固体を挿入するとその表面に電子が蓄積し、いわゆるイオンシースが形成され、シース内では発光がほとんど見られない。これは電子の平均エネルギーがイオンの平均エネルギーに比べて高いためであり、固体表面に蓄積した負電荷による電界のため、正イオンはエネルギーを増して表面に入射し、エネルギーの低い電子は阻止される。つまりシース内における電子の平均エネルギーは、プラズマ内に比べて低くなり、シース内で電子衝撃によって発生する励起分子の平均励起エネルギーも低く、電子衝撃による気体分子の原子への解離は極めて僅かになると考えられる。先に述べたように窒素原子の寿命は短く、原子同士の衝突によって再結合してしまうため、プラズマ内で生成した窒素原子はシース内を拡

散中に再結合し、固体表面には到達できない。従って励起分子が他の分子と表面近傍で衝突するか、あるいは表面と衝突して生成した窒素原子のみが固体表面に入射することになる。いずれにせよ固体表面に入射する励起分子が表面との反応に関与しているのであるからこの分子を同定することによって薄膜の合成機構についての知見を得ることができる。

合成した薄膜が電氣的に絶縁体であれば、その表面近傍には電子シースが生じる。このような物質の合成中に、薄膜表面に入射している粒子を測定するには、合成のための基板に小穴を設け、基板に入射する粒子の一部を高真空中に導出して分析するオリフィス法が最も適している。この方法は励起粒子の同定のみならず、基板に入射するイオンや電子のエネルギー分布の測定にも有効である。

薄膜合成に用いるプラズマは通常弱電離プラズマであり、放電空間に存在する粒子の大半は基底状態の放電気体分子である。イオンや電子および励起分子の密度は基底状態の分子密度に比較してかなり小さい。グロー放電が安定に持続し得る圧力として0.1Torrを例にとれば、20℃の窒素ガスの密度は約 5×10^{16} コ/cm³であり平均自由行程は約0.7mm、衝突頻度は約 7×10^5 回/secである。励起窒素分子の質量および分子直径は基底状態の窒素分子のそれと同じと考えて良いから励起窒素分子は上述の平均自由行程および衝突頻度で基底状態の窒素分子または励起状態の窒素分子と衝突することになる。従って基板面から約1mm以下の距離内で発生した励起窒素分子は、ほとんど他の粒子と衝突することなしに基板面に入射することになる。この圧力における電子シースの厚みはこの例の場合約5mmである。シース内にはプラズマ内とは異なった電界が存在するが、ここで問題にしている励起窒素分子は電氣的に中性であるため、電界の影響を受けない。プラズマ中で発生した励起分子が他の粒子と衝突することなしにシースを通過し得る確率は約0.01であり、シースを通過して基板に入射するまでに平均80回程度他の窒素分子と衝突し、約 10^{-4} secの平均所要時間を必要とすることがシュミレーションの結果から分かっている。

励起分子が他の励起分子や基底状態の分子と衝突した場合、その励起状態を変えることがある。状態を変化させる確率は衝突前の状態と衝突相手の状態に依存し、その断面積は $10^{-23} \sim 10^{-15}$ cm²のようである。プラズマ中で発生した励起分子が基板に到達するには状態変換の断面積が 10^{-17} cm²以下で寿命が 10^{-4} sec以上

の励起状態でなければならない。それ以外の励起状態はシース中で発生したことになる。

以上、電氣的に中性な粒子のシース内における振る舞いを述べたが、次に荷電粒子のシース内における挙動を述べる。多くの中性粒子中に荷電粒子が存在する空間に電界を印加すれば、荷電粒子はこの電界による加速と他粒子との衝突によって平均して一定の移動速度 v (cm/sec) で電界方向に移動する。この空間に荷電粒子が毎秒、単位面積あたり n (コ/cm²sec) 流入すればその空間における荷電粒子密度 ρ (コ/cm³) は

$$\rho = n/v \quad (1)$$

となる。電界 F (volt/cm) が x 方向成分のみであればクーロンの法則から

$$dF/dx = e\rho/\epsilon_0 = (e/\epsilon_0) \cdot (n/v) \quad (2)$$

が得られる。ここで e は単位電荷量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。今考えている系には正電荷と負電荷が混在しているから ρ_+ 、 ρ_- をそれぞれの荷電粒子密度とすれば

$$dF/dx = (e/\epsilon_0) \cdot (\rho_+ - \rho_-) \quad (3)$$

となる。プラズマ中では正負の電荷密度はほぼ等しいから $\rho_+ - \rho_- = 0$ となり一定の電界が存在していることを示している。また式(1)における v は近似的に電界 F に比例し、窒素分子イオンおよび電子についての比例係数 α_+ 、 α_- は

$$\alpha_+ = 1.4 \times 10^3 \text{ cm} / (\text{sec} \cdot \text{Torr})$$

$$\alpha_- = 10^7 \text{ cm} / (\text{sec} \cdot \text{Torr})$$

であるから、単位面積を通過して単位時間に流入する電子は分子イオンの約 7×10^3 倍であることが分かる。

0.1Torrの窒素分子中における電子の平均自由行程は約4mmである。従って電子がシース中を他の粒子と衝突することなしに基板まで到達し得る確率は約0.3となる。つまりシース中の電子の挙動は中性分子の挙動と異なり、高真空の電界中における荷電粒子の振る舞いに近い。図5.1に基板の電位を0 (Volt) とし

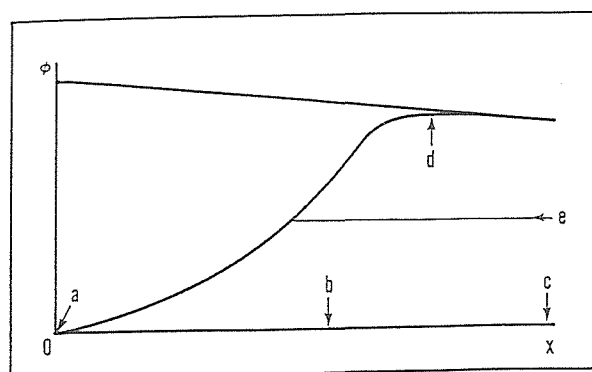


図5.1 シース内の電位

た場合の電位曲線を模式的に示した。図の直線はプラズマ内の電位直線の延長線である。プラズマとシースの境界は定かではないが、プラズマ内の電位直線と基板からの電位曲線が明らかに分離し始める部分であり図中にdと示した位置あたりであると考えられる。プラズマから基板に向かって進む電子はシース内で他の粒子と衝突しなければ、図のeの直線で示したように-x方向の運動エネルギーが電位曲線と一致する位置まで進行し、その後プラズマの方向に逆進することになる。電子の速度と位置の関係を模式的に図5.2に示した。

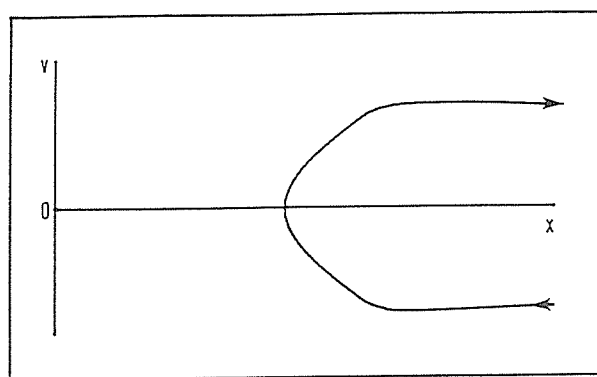


図5.2 電子の速度

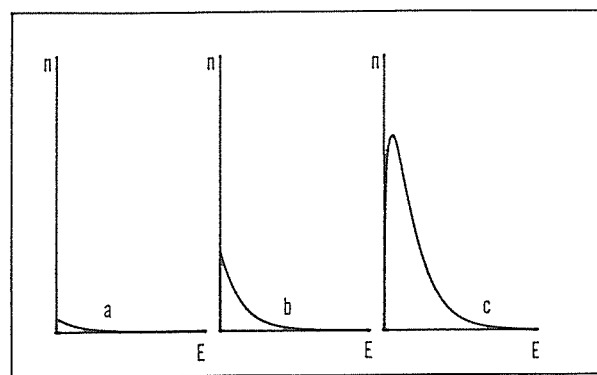


図5.3 電子のエネルギー分布

図5.1のcで示した位置における-x方向の電子エネルギー分布が図5.3 cのようであったとすれば、bで示した位置では図5.3 bのようになり、基板aに到達する電子のエネルギー分布曲線は結局図5.3 aのようになってしまう。この議論では衝突の影響を考慮していないが、他の粒子との衝突によって電子がそのエネルギーの大半を失ってしまう場合は、基板に到達し得る電子のエネルギー分布は図5.3 aの約3割になってしまう。いずれにせよオリフィス法で観測し得る電子のエネルギー分布は図5.3 aに相当する。

図5.1の電位曲線の極大点dより右側では電位の変化はほとんど無い。このためプラズマ中で発生したイオンの一部はシースを基板に向かって加速しながら進行する。基板は電氣的に絶縁されているのであるから、基板に到達するイオンの総流量と電子の総流量は一致しなければならない。先に述べた n_+ はプラズマ中におけるx方向の流量であり、プラズマ中では電子-イオン対の生成と再結合の速度が釣り合っている。一方電子の平均自由行程は窒素分子イオンの平均自由行程の約7倍であり、図5.1のd近傍における電位勾配はプラズマ中とほぼ同じであるから、dにおける電子のエネルギー分布はプラズマ中の分布とほぼ等しい。つまり電子のエネルギー分布はプラズマからその平均自由行程程度離れた場所においても保存され得る。従ってd点においても電子-イオン対の生成と再結合の速度はプラズマ中とほぼ等しく、 n_+ に相当する流量のイオンを生成しているものと考えられる。そしてd点で生成されたイオンのうち-x方向の速度成分を有するイオンは基板に向かって加速される。シース中での電子-イオンの再結合が無視し得れば基板に到達するイオンの総流量は n_+ 程度となる。オリフィス法で観測し得るイオンの大半はd近傍で発生したイオンである。そして先に算出した n_+/n_- の値からプラズマ中で生成した電子の約 10^{-4} が基板に到達し得ることが推測できる。

5.3 窒素の励起状態と分析限界

オリフィス法を遂行するにあたっては、窒素分子の励起状態を同定しなければならない。励起状態は一般的に放電中の発光や残光を分光学的に同定するか、³⁾ 電子線を照射してその吸収やエネルギー損失によって同定している。⁶⁾ ずれにせよ窒素分子の励起状態は電子配置のみならず振動準位および回転準位が重畳されるため励起状態の同定はかなりの困難を伴う。

窒素分子のおもな励起状態の電子配置を表5.1に示した。⁷⁾ これらの励起状態の多くは分光学的に測定されている。発光系列の一部を表5.2に、特定の状態間の遷移について遷移前後の振動準位、および発光波長の一部を表5.3に示した。また電子線を窒素ガスに照射した場合について、透過率の電子エネルギーによる微分曲線を図5.4に示した。図の下の方の曲線は測定感度を高めて行った場合の結果であり、本質的に上の曲線となんら変わらない。図から明らかなように一つの電子配置について、多くの振動準位が付随し、電子配置の異なる励起状態同士が重なっている。

表5.1 主な励起窒素分子の電子配置と励起エネルギー

項状態	電子配置										励起エネルギー (eV)
	1s _z	1s _y	2s _z	2s _y	1s _x	3s _z	1s _x	3s _y	4s _z	2s _x	
X ¹ Σ _g ⁺	2	2	2	2	4	2	0	0	0	0	0
A ¹ Σ _g ⁺	2	2	2	2	3	2	1	0	0	0	6.22
B ³ Π _g	2	2	2	2	4	1	1	0	0	0	7.39
a ¹ Π _g	2	2	2	2	4	1	1	0	0	0	8.55
C ³ Π _g	2	2	2	1	4	2	1	0	0	0	11.05
E ³ Σ _g ⁺	2	2	2	2	4	1	0	0	1	0	11.87
j ¹ Σ _g ⁺	2	2	2	2	4	1	0	1	0	0	12.50 *
b ¹ Σ _g ⁺	2	2	2	2	3	2	1	0	0	0	12.85 *

X¹Σ_g⁺は基底状態, *は電子配置が不確実である

表5.2 窒素分子の主な発光系列

発光系列	遷移
Lyman-Birge-Hopfield	a ¹ Σ _u ⁺ →X ¹ Σ _g ⁺
Wilkinson-Mulliken	a ¹ Σ _u ⁻ →X ¹ Σ _g ⁺
Vegard-Kaplan	A ³ Σ _u ⁺ →X ¹ Σ _g ⁺
Herman-Kaplan	E ³ Σ _g ⁺ →A ³ Σ _u ⁺
1st positive	B ³ Π _g →A ³ Σ _u ⁺
2nd positive	C ³ Π _u →B ³ Π _g
Goldstein-Kaplan	C ³ Π _u →B ³ Π _g
4th positive	D ³ Σ _u ⁺ →B ³ Π _g

表5.3 2nd positive系列の発光波長

波長	v'	v''	波長	v'	v''	波長	v'	v''
4976.4	4	1 1	4059.4	0	3	3371.3	0	0
4916.8	1	7	3998.4	1	4	3339	1	1
4814.7	2	8	3943.0	2	5	3309	2	2
4723.5	3	9	3894.6	3	6	3285.3	3	3
4687.3	0	5	3857.9	4	7	3268.1	4	4
4649.4	4	10	3804.9	0	2	3159.3	1	0
4574.3	1	6	3755.4	1	3	3136.0	2	1
4490.2	2	7	3710.5	2	4	3116.7	3	2
4416.7	3	8	3671.9	3	5	3104.0	4	3
4355.0	4	9	3641.7	4	6	2976.8	2	0
4343.6	0	4	3576.9	0	1	2962.0	3	1
4269.7	1	5	3536.7	1	2	2953.2	4	2
4200.5	2	6	3500.5	2	3	2819.8	3	0
4141.8	3	7	3469	3	4	2814.3	4	1
4094.8	4	8	3446	4	5			

v' はC³Π_u位 v'' はB³Π_gの振動順位

励起状態の寿命はどの状態に遷移するかによって変わるが、1重項の寿命は比較的短い。一方3重項の寿命はかなり長く、12secに達する状態さえ存在する。オリフィス法で励起状態を同定する場合、励起分子の寿命は重要である。つまりオリフィスを通過した励起

分子が分析される前に他の状態に遷移してしまえば元の状態を知ることはできない。例えば励起分子の平均的な速度を10⁴cm/secとし、オリフィスから分析器までの距離を10cmとすれば、分析器に到達するまでの時間は1 msecとなり、これ以下の寿命の励起分子は直接分析できないことになる。これがオリフィス法の限界であり、この方法を用いて同定可能な励起分子は比較的寿命の長い分子である。

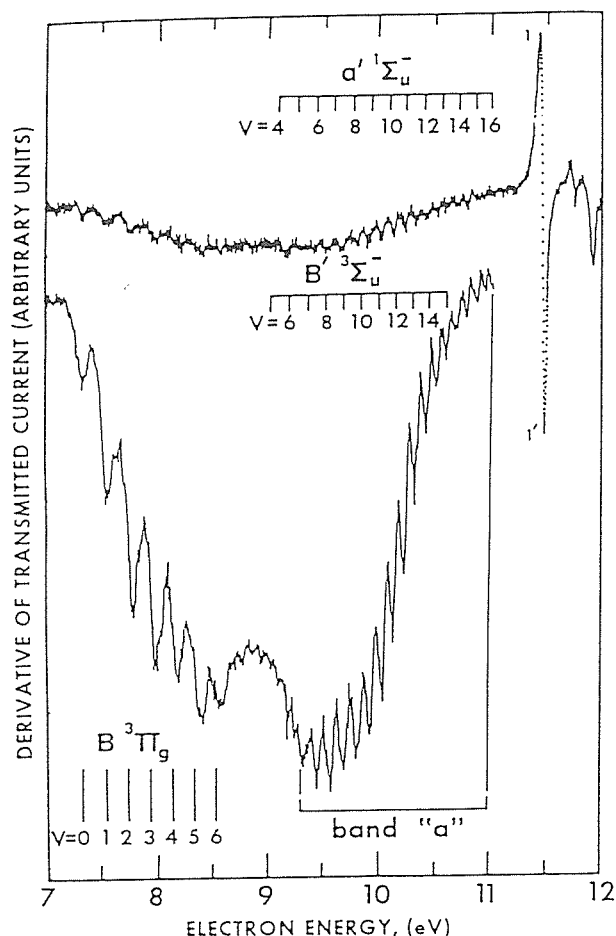


図5.4 窒素分子に対する電子の微分透過量

5.4 実験結果と考察

窒素の直流放電において、電氣的に絶縁された基板に入射する電子のエネルギー分布をオリフィス法によって測定した結果の典型例を図5.5に示す。放電気体の圧力は0.2Torrである。エネルギー0 eVにおける立ち上がりは図5.3 aほど急峻ではない。図5.3 aはシース内での衝突を無視しているが、実際にはシース内で電子は窒素分子と衝突し得る。電子が基板に近づけば近づく程その速度は遅くなるから、その部分における滞在時間が長くなり窒素分子と衝突する確率が増す。従ってエネルギーが0 eVに近い電子ほど窒素分

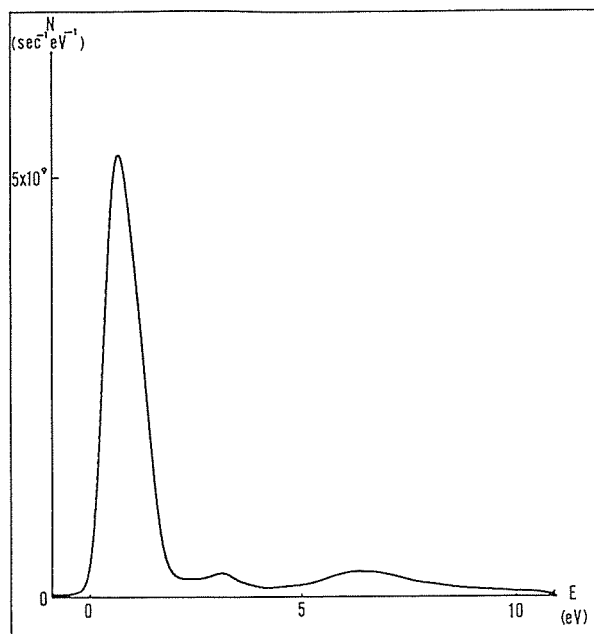


図5.5 基板に入射する電子のエネルギー分布

子との衝突によるエネルギーの分散が広くなり、図5.5のような分布となる。図から明らかなように0～2 eVに大きなピークがあり、基板に入射する電子の76%がこのピークに含まれる。2 eVより高いエネルギーに小さなピークが2つあるが、これらのピークは放電電流や圧力の僅かな変化によって影響を受けるばかりでなく、経時変化もある。これらのピークが生じる理由については今の所不明であるが、基板近傍で生成する励起分子の励起状態や発生速度と密接な関連があると考えられる。少なくともピーク形状の解析は放電条件の監視や制御に役立つものと思われる。高エネルギー側の分布は僅かながら続き、図には示していないが放電のため電極間に印加した電圧まで至る。

プラズマから基板に入射する粒子から荷電粒子を除いた中性粒子を電子衝撃によってイオン化すると、基底状態の窒素分子のイオン化電位 E_0 よりかなり低いエネルギー E_i でイオン化し得る励起状態の窒素分子

が存在することが分かっている。⁸⁾ $E_0 - E_i$ の値からこの励起分子が $A^3\Sigma_u^+$ または $B^3\Pi_g$ 状態であると推定される。この励起分子の発生速度と電子のエネルギー分布との関連はまだ整理されていないため、現段階ではこれ以上の議論ができない。

5.5 まとめ

窒素の直流放電によって生じたプラズマから、電氣的に絶縁された基板に入射する粒子をオリフィス法によって測定した。

電子のエネルギー分布には放電の状態に敏感なピークが含まれていることが分かった。電氣的に中性な粒子中に $A^3\Sigma_u^+$ または $B^3\Pi_g$ 状態であると推定される励起窒素分子が存在していることが分かった。

励起分子の発生速度と放電の状態との相関および励起分子のホウ素に対する反応性についての調査は今後の課題である。

参考文献

- 1) S. Manorama, G. N. Chaudhari, and V. J. Rao, J. Phys. D, 26 (1993) 1793
- 2) P. Fauchais, E. Boudrin, J. F. Coudert, and R. McPherson, "Plasma Chemistry IV", SpringerVerlag, Berlin (1983)
- 3) R. W. B. Pearse, and A. G. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra", Chapman-Hall, London (1965)
- 4) K. Suzuki, S. Okudaira, and I. Kanomata, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1024
- 5) 菅野, "半導体プラズマプロセス技術", 産業図書 (1980) 東京
- 6) G. J. Schulz, Rev. Mod. Phys., 46 (1973) 423
- 7) 野村, "プラズマ化学" 日本工業新聞 (1984) 東京
- 8) 畑野, 真空, 33 (1990) 188

6. BCN系の安定状態の第一原理電子状態計算

6.1 はじめに

第一原理分子動力学法を使って、B（ホウ素）、C（炭素）、N（窒素）からなる系（BCN系）の安定構造とその電子状態を求める計算を行った。

BCN系は新物質としての可能性が注目され、最近精力的に実験（合成、測定）が行われている。BCNを構成する炭素はダイヤモンド材料として有用であり、立方晶BNもダイヤモンドに次ぐ堅さを持ち、その表面物性や不純物を含んだバルク物性などが注目されている。そういう意味で、BCN材料はCやBNが持っている性質を合わせ持つ（競合、排他、混合）全く新しい物性を示す可能性がある。

一方、理論（バンド）計算の立場からの研究はシリコンや炭素（ダイヤモンド）と比べて決して多いとは言えない。これは周期表の第一周期の元素（B、C、Nなど）は擬ポテンシャルが深く、このため必要な平面波基底関数の数が膨大となり、計算が非常に面倒になるためである。all-electron計算を行う手もあるが、この場合別の意味でBCN系の計算は難しい（詳細な説明は略す）。更に、BCNは3元素で、より自由度の多い計算となり、一層第一原理電子状態計算を困難なものにしている。

そこで我々はストレスの計算が可能な第一原理分子動力学計算手法を使って、BCN系の安定構造とその電子状態の計算を行った。参考文献、計算手法、擬ポテンシャルに関する詳細は未知物質探索センターの研究報告書（1996年度発行）を参照して欲しい。

扱った系はテストとしての仮想的なペロブスカイト型BCN構造と、BN-C₂六方構造である。

6.2 ペロブスカイト型BCN構造

これは全くの仮想物質であり、テストの意味も含めて計算を行った。計算した構造はBCN₃、BCN₃、NBC₃、NCB₃、CBN₃、CNB₃の6構造である。全てペロブスカイト構造なので、対称性からユニットセル内原子の最適化は行っていない（行う必要がない）。ストレスの計算を行い、格子パラメータの最適化も行った（圧力ゼロの条件）。但し、最適化は完全ではなく、最終的な収束値を得られていない。ストレスによるユニットセルの形に関する構造の最適化は計算条件

の設定が難しく、またBCN系そのものも扱うには非常に難しい系である。それは正しいストレスの値を得るためには、非常に大きなエネルギーカットオフを必要とし、BCN系では少なくとも70から80Ry以上必要である。これらの計算結果は表1に示してある。

表1 ペロブスカイトBCN構造の最適化された格子パラメーター

	a_x (a.u.)	a_y	a_z
c-BCN ₃	6.10	6.10	6.10
c-CBN ₃	6.23	6.23	6.23
c-BNC ₃	6.25	6.25	6.25
c-NBC ₃	6.34	6.34	6.34
c-NCB ₃	6.23	6.23	6.23
c-CNB ₃	6.23	6.23	6.23
o-BCN ₃	11.74	5.26	5.21
o-CBN ₃	9.65	5.49	5.48
o-BNC ₃	11.74	5.26	5.21
o-NBC ₃	9.65	5.49	5.48
o-NCB ₃	11.74	5.26	5.21
o-CNB ₃	9.65	5.49	5.48

更に計算を進めるとBCNペロブスカイトは立方晶であるより、正方晶、直方晶である方がより安定であることがわかった。表1に直方晶として最適化した場合の格子パラメータを示す。但し、これら直方晶に関する値は最適化が不十分であるため、最終的な収束値ではない。（直方晶になると最適化するための自由度が増えるため、最適化がより難しくなる。）

尚、計算によって得られたBCNペロブスカイト構造の電子状態は、全ての場合で金属的であることがわかった。

立方晶における各構造での体積弾性率とShear modulusを表2に示しておく。

表2 立方晶ペロブスカイトBCNの体積弾性率とShear modulus

	Bulk modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)
Si	92	49
Si(exp)	99	52
c-BCN ₃	269	172
c-CBN ₃	217	33
c-BNC ₃	186	134
c-NBC ₃	186	46
c-NCB ₃	228	54
c-CNB ₃	193	26

6.3 ヘキサゴナルBN-C₂構造

次に六方構造を持ったBN層とグラファイト層が交互に積層した系を考えた。この場合、スタッキングには3つの場合が考えられる(図1参照)。図中右側の

それぞれ単独に配置して計算すると、BN層のみの場合のバンド構造は絶縁体となるが、グラファイト層のみのものは半金属的になる(図2参照)ことから、BN-C₂構造が半金属化する原因はグラファイト層の存在によることがわかる。

表3 ヘキサゴナルBN-C₂の最適化された格子パラメーター

	$a_x(\text{a.u.})$	a_y	a_z
h-BN-C ₂ (I)	12.88		
		4.05	2.34
		4.05	-2.34
h-BN-C ₂ (II)	12.34		
		4.05	2.34
		4.05	-2.34
h-BN-C ₂ (III)	12.88		
		4.05	2.34
		4.05	-2.34

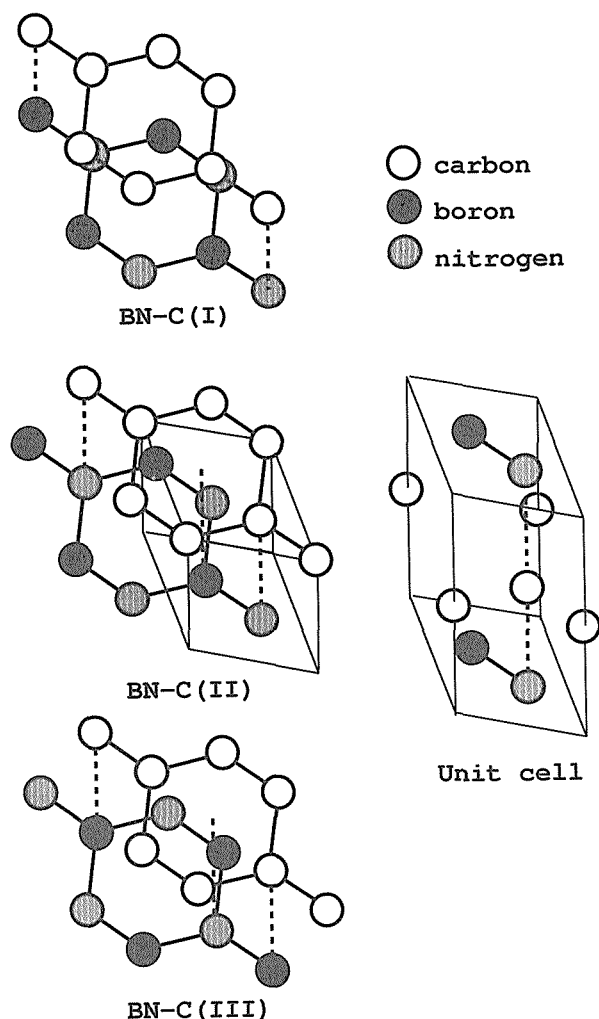


図1 Structure of BN-C₂ (I), (II), (III)

六方体が計算で使ったユニットセルである。各構造を第一原理分子動力学手法によって最適化した結果は表3に示す。安定性からみるとBN-C₂ (II) 構造が最も安定であった。これと(I)と(III)構造とは0.02eV/BN-C₂ユニットセル分のエネルギー差がある。(I)と(III)の間のエネルギー差は非常に小さい。これはB-C間の結合とN-C間の結合において後者の方がより強いことから理解できる。

計算によって求めたバンド構造は図2に示す。対称性を考慮せずに計算したため、バンド図としては非常に粗いものになってしまったが、BN-C₂構造はどれも半金属的であることがわかる。これはグラファイト層の寄与によるものでありBN-C₂構造で使ったのと同じユニットセルで、BN層、グラファイト層をそ

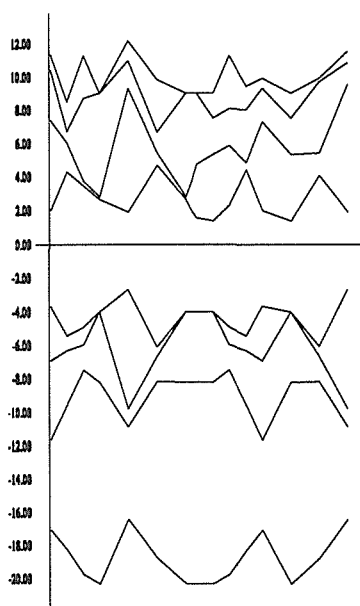
6.4 おわりに

以上、いくつかのBCN系に関する構造最適化も含めて、第一原理電子状態計算を行った。BCN系は計算が非常に難しく、3元系のため、探索条件も厳しい。

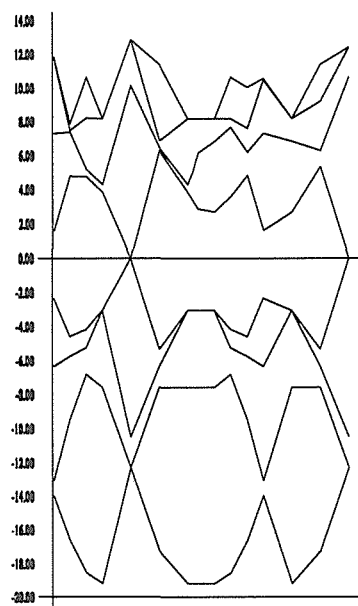
このため現時点で構造最適化などが完結しておらず、十分に満足できる結果を得ていない。今後は更なる計算方法の高速化、スーパーコンピュータや超並列計算機の利用など行い、これらの問題を解決したいと思っている。

参考文献

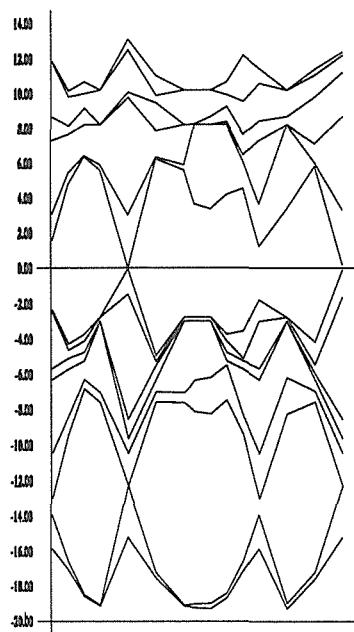
K. Kobayashi, "Constant Pressure Calculation for BCN Systems in the First-Principles Molecular Dynamics (FPMD) Method", in proceedings of JRCAT INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANOSCALE SELF-ORGANIZATION, 167 (1995)



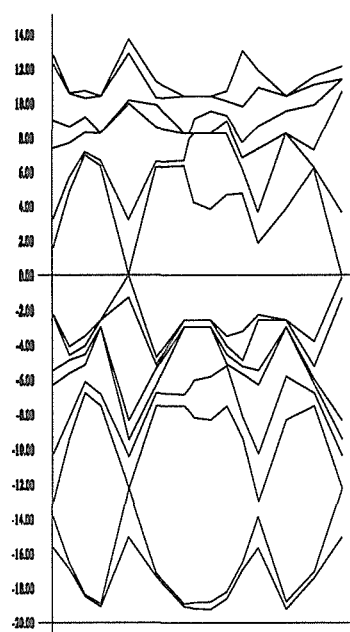
Band structure of BN layer



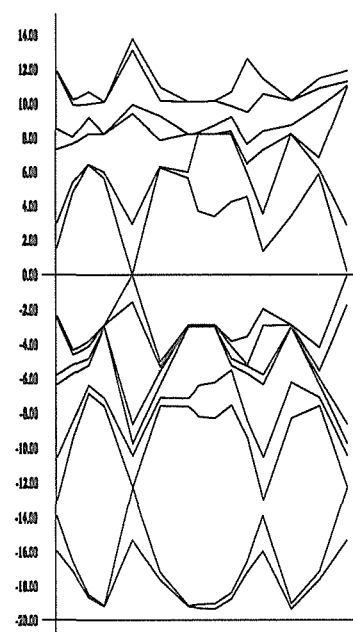
Band structure of graphite layer



Band structure of BN-C₂(I)



Band structure of BN-C₂(II)



Band structure of BN-C₂(III)

図2 Band struclures of BN, graphite single layer in a unit cell and BN-C₂ (I), (II), (III) in a unit cell

7. 関連物質に関する研究

7.1 擬一次元有機無機複合物質における光励起格子緩和過程に関する研究

7.1.1 はじめに

低次元系であるBCNの関連物質として、擬一次元無機骨格を有する有機無機複合物質における、光励起後の格子緩和過程、発光過程、電子状態について研究を行った。有機無機複合錯体の内の一つであるハロゲン架橋混合原子価金属錯体（MX錯体）では金属イオン（ $M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$ ）とハロゲンイオン（ $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ）が交互に直鎖上に配列している。そして金属イオンは、有機物配位子で取り囲まれている。無機主鎖に一次元電子系が形成されている。金属イオンとハロゲンイオンが等間隔で並んでいれば金属状態となるが現実の物質ではハロゲンイオンの金属間距離の2倍周期の歪みにより電荷密度波（CDW）が形成されフェルミ面の部分にギャップが生じ絶縁体相となっている。ギャップの大きさは物質により0.5eV～3.5eVの間の値を持っている。これは光学的手段による測定に適した値である。本物質の特徴は、構成原子分子の置換の自由度のあることである。さらに単結晶も容易に得ることができるという特徴を持っている。本物質のバンドギャップは以上で述べた様にCDW起因し構成原子の電子準位のエネルギーレベル差によるのではない。このため構成要素の置換によりバンドギャップの大きさ、CDWの振幅及びこれらに付随する物理的性質を変化させ、制御することができる。また本物質は非常に大きな3次の非線形光学効果を有することも知られている。さらに単結晶が得られることは、乱れや欠陥の少ない状態で、異方性の情報を保持した状態で精密な物性測定が行える利点がある。このことから本物質は、一次元電子系における光過程の詳細及びバンドギャップ等が変化した場合の性質変化等のオーバーオールな挙動を明らかにするのに最適な物質であると考えられる。さらに配位子等に外場応答性のある分子を導入すれば環境応答性、恒常性を有するインテリジェント材料化も可能であると考えられる。

7.1.2 実験および結果

MX錯体の発光過程に関する研究では、これまで明らかにされてこなかった一次元電子系の自己束縛励起

子に対する乱れの効果を明らかにするために、配位子に光学異性体の混合したラセミ体の有機分子を導入することにより人工的にランダムネスを導入し自己束縛励起子発光の寿命の励起波長、観測波長依存性を調べた。その結果自己束縛励起子発光の寿命は電荷移動励起子吸収帯内で励起光の波長を動かした場合、励起波長、観測波長共に大きく依存することが明らかになった。図1に示すように励起光のエネルギーが大きくなるほど、観測エネルギーが大きくなるほど発光の寿命が短くなっている。さらに電荷移動励起子吸収端を励起した場合には（励起光エネルギー＝2.8eV）発光の寿命観測は波長依存性をほとんど持たなくなることが明らかになった。これらの結果、MX錯体では、自己束縛励起子が不均一広がりを起こした準位間をホッピングしながら緩和していることが明らかになった。

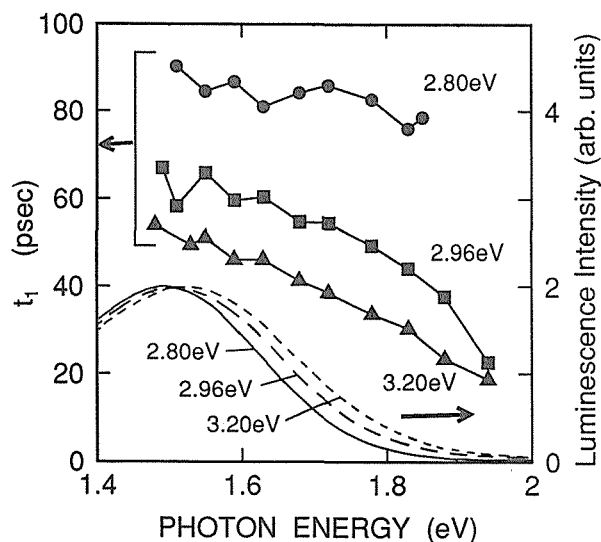


図1 自己束縛励起子の寿命と発光スペクトル。横軸は、観測光のエネルギー。図中の数値は、励起光のエネルギー

MX錯体に限らず一次元電子系の光励起後の緩和過程の研究においては励起光エネルギー依存性があり考慮されてこなかった。そこで励起光のエネルギーを変化させてMX錯体の光誘起吸収スペクトルを測定した。この結果極めて顕著な励起エネルギーに依存した光誘起吸収スペクトルの変化が観測された。これは光励起時に生成する始状態における電子正孔間の結合エ

エネルギーの大小により説明された。

上記の基礎的な光過程についての研究に加え、MX一錯体において無機主鎖と有機側鎖との間の相互作用を利用したインテリジェント化についての研究も行った。有機材料側鎖のセンシング機能に関する研究では、 π 電子系を有する分子を側鎖に導入し主鎖と側鎖の間に電荷移動励起による光吸収（光のセンシング）を引き起こす事に成功した（従来の π 電子系を含まない物質ではこのような光吸収帯は観測されていない）。さらに湿度の変化により可逆的に着脱可能な結晶水を含む材料の試作に成功した（湿度のセンシング）。これらにより側鎖分子にセンシング機能をもたせる事ができる事を実証した。主鎖側鎖相互作用によるインテリジェント性の研究では、側鎖に異なるドナー性アクセプター性の強さを有する分子を導入し、主鎖と側鎖の間の部分電荷移動量を変化させる事により、主鎖のバンドギャップの幅を大きく変化させられる事を明らかにした。さらに結晶水の着脱により水素結合のネットワークを変化させる事によってもバンドギャップの幅を変化できる事を明らかにした。主鎖と側鎖の間の電荷移動励起により効率的に主鎖にポーラロンが光注入できる事も明らかにした。これらの結果は、分子レベルで無機物と有機物を結合した物質でのインテリジェント材料開発に原理的な裏付けを与えるものである。

関連論文

- 1) "Relaxation Processes of Photoexcited States in Halogen-Bridged Mixed-Valence Metal Complexes",
Y. Wada, N. Matsushita, M. Yamashita, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 216, 175 (1992).
- 2) "Mott-Hubbard State in One-Dimensional Iodo-Bridged Binuclear Metal Dithioacetato Complexes, $M_2(dta)_4I$ ",
M. Yamashita, Y. Wada, K. Toriumi, and T. Mitani, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 216, 207 (1992).
- 3) "Grain-Boundary Interfacial States in BeO-Doped SiC Ceramics: Photoisothermal Capacitance Transient Spectroscopy",
S. Tanaka, K. Takahashi, C. Akita, H. Okushi, Y. Wada and J. Tanaka, J. App. Phys. 71, 3836 (1992).
- 4) "Optical Properties and Main-Chain Side-Chain Interactions of Quasi-One-Dimensional Organic-Inorganic Mixed Complexes",
Y. Wada and M. Yamashita, Proc. of the First Intl. Conf. on Interigent Materials, Oiso 1992, (Technomic Publishing Co. Inc, Basel 1993), pp. 147-150.
- 5) "Photo-Generation and Annihilation Processes of Mid-Gap States in Quasi-One-Dimensional Halogen Bridged Mixed-Valence Metal Complexes",
Y. Wada, N. Matsushita, and M. Yamashita, Synthetic Metals 56, 3395 (1993).
- 6) "Time Resolved Studies of Recombination Processes in Electroluminescent Polymers",
U. Lemmer, R.F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bessler, and E. O. Göbel, Appl. Phys. Lett. 62, 2827 (1993).
- 7) "Picosecond Hopping Relaxation in Conjugated Polymers",
U. Lemmer, R.F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bessler, and E. O. Göbel, Chem. Phys. Lett. 209, 243 (1993).
- 8) "Time Resolved Luminescence Study of Self-Trapped Exciton Relaxation in Ordered and Disordered One-Dimensional MX-Chain Systems",
Y. Wada, U. Lemmer, E. O. Göbel, and M. Yamashita, J. Lumi. 58, 146, (1994).
- 9) "Time Resolved Luminescence Spectroscopy of Conjugated Polymers",
R.F. Mahrt, U. Lemmer, A. Greiner, Y. Wada, H. Bessler, E. O. Göbel, R. Kersting, K. Leo, and H. Kurtz, J. Lumi. 60&61, 479, (1994)
- 10) "Excitation Phonon Energy Dependent Relaxation Processes of the Photo Excited States in Wide Gap MX-Chain Complexes",
Y. Wada, N. Matsushita, and M. Yamashita., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 256 891, (1994).
- 11) "The Interaction between Main-Chain and Side-Chain in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Organic-Inorganic Hybrid Complexes",
Y. Wada and M. Yamashita, Proc. of the 2nd Intl. Conf. on Interigent Materials, Williamsburg 1994, pp. 1269-1278.

7.2 尿素－ホウ酸系からのtBNの生成と酸化物の共存状態¹⁾

7.2.1 はじめに

BNは黒鉛と同様に共有結合性の層状構造をもつ難焼結性の物質である。尿素－ホウ酸系からのBNの合成はO'Connor²⁾によって始められて以来、BN合成の基本的な方法となっている。この方法で得られるBNは、焼成温度が低い段階では、層面があまり発達しておらず積層構造も無秩序(tBN)で、適当に酸素が残存するため焼結性を有し、いわゆるソフトである。酸素の残存は焼結性を高めるが、BNの特性を損うため、できるだけ少ない方がよい。焼結はhBNへの結晶化をに伴って進行する。このtBNのhBNへの結晶化の過程はThomas Jr等³⁾によって調べられ、結晶化の程度を表わす指数“graphitization index”が提案されている。しかし、BNの層面間隔の縮小から見た秩序化の過程は単純なものではなく、尿素混合比によって様々であることは常識であるが、その辺の詳しい研究はなされていない。

本研究では、第3章に記した尿素－ホウ酸－サッカロース系の端成分として、尿素－ホウ酸系からのBNの生成および結晶化(graphitization)について調べた。ここでは概略に止め、詳しくは論文¹⁾にゆずる。

7.2.2 実験および結果

尿素とホウ酸の混合比を変えて220℃で前駆体を合成し、これをアンモニアおよび窒素雰囲気下で様々な温度で加熱し、温度、雰囲気、加熱中間体のアルコール洗浄の効果等を、XRD、IRスペクトル、SEM、化学分析等で調べた。

220℃で尿素比を変えて得られたBN前駆体のXRDパターンおよび赤外吸収スペクトルを図2、3に示す。XRDでは既にtBNに相当するパターンを示している。20度付近のピーク位置から見た層面間隔は尿素比が増えると僅かに減少する。尿素比68.5% (図2のC)まではtBN以外の相は見られないが、僅かに増えただけで(D, 70.6%)新たな回折線が出現する。この回折線は尿素の分解生成物(E)とは異なる。他方、赤外スペクトルでは、いずれの試料にもBN、尿素分解生成物、酸化ホウ素および帰属不明のピークが観察される。尿素分解物のピーク強度は尿素比の減少に従って減少し、XRDパターン見られた急激な変化はない。また、帰属不明のピークは尿素比によらず、BNのピーク対しほぼ同じ強度で観察される。これらのことから、尿素比が少ないとき尿素起源の分解生成物は

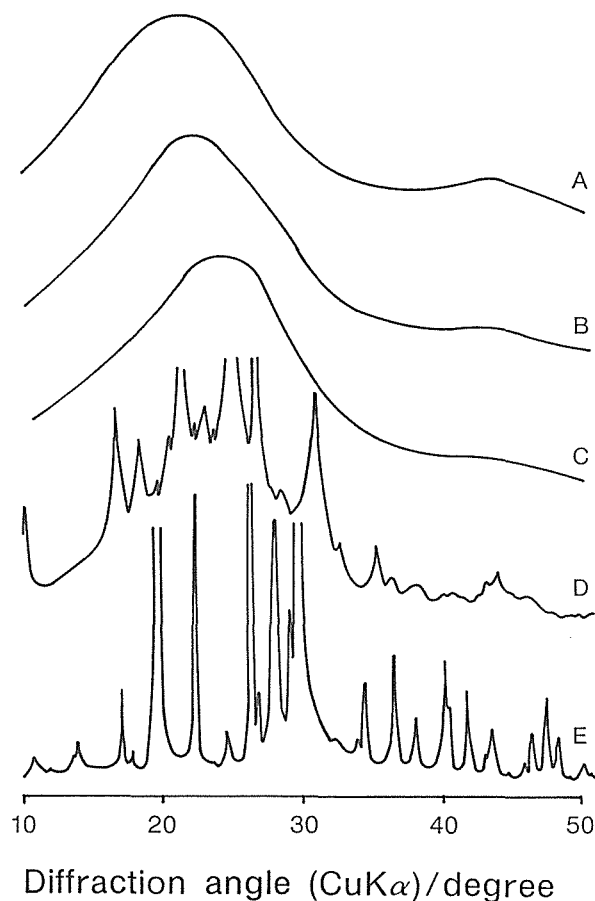


図2 220℃で得られたBN前駆体のXRDパターン
の尿素／ホウ酸混合比 (wt %) による変化
(A) 33.3, (B) 61.5, (C) 68.75,
(D) 70.59, (E) 100

tBN相との相互作用のためXRDには観測されないが、飽和点以上の尿素比では収容し切れない部分が独立な結晶性物質を形成するものと考えられる。また、帰属不明の相はBNに付随する相、例えばBNとB₂O₃の界面の遷移相(炭窒化ホウ素)として存在するものとして説明される。詳しい議論は論文を参照して頂きたい。

図4には、この前駆体をさらに高温に加熱したときの、加熱温度による窒素／酸素モル比の変化を、尿素比の異なる試料について示した。尿素比が少ないとき(A)は、N/O比は一定である。尿素比が高いときは、昇温につれてN/O比が増大する。即ち、残存する有機物による還元窒化が進ことによるものであろう。加熱による層間距離変化と尿素比との関係を図5示す。尿素がBN前駆体を飽和するに十分なとき(C)、500℃以上の昇温で層間隔が単調に縮小していく。他方、尿素比が少ないとき(A)、はじめ単一相だったものが700℃以上で2相に分かれ、一方は結晶性BNの

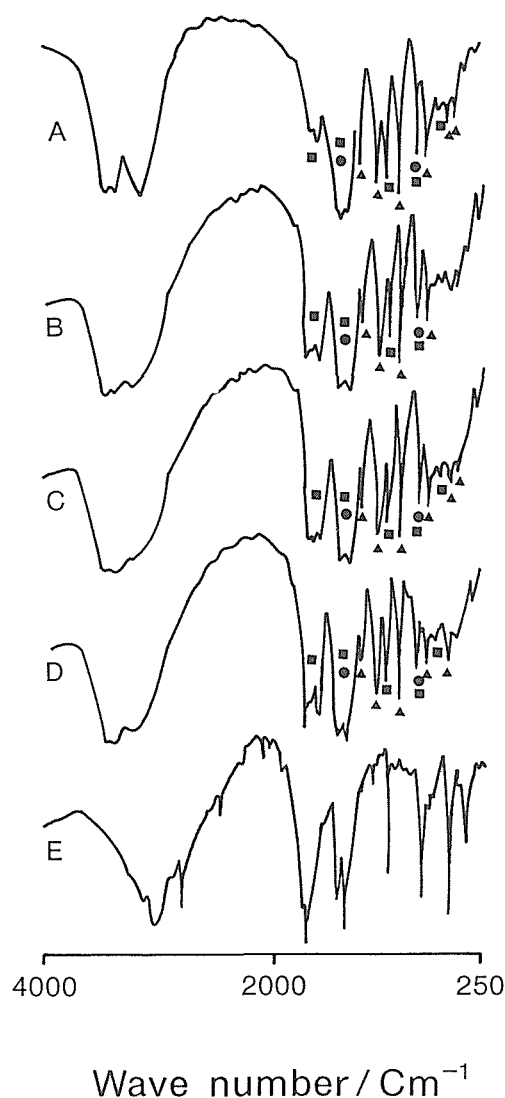


図3 220℃で得られたBN前駆体の赤外吸収スペクトルの尿素／ホウ酸混合比による変化
(A) 33.3, (B) 61.5, (C) 68.75,
(D) 70.59, (E) 100
●BN, ■B₂O₃, ▲unknown

層間距離3.33に近づき(t-1), 他方は同じ試料の500℃のときよりさらに大きな値をとる(t-2)。

さらに, このような2組みに分かれる試料においては, B₂O₃の生成がXRDにより観察され, そのピーク強度の増加はこの緻密相(t-1)のピーク強度の増大と関連している。これらのことから, 層間隔の縮小は酸化ホウ素の放出を伴ってある温度で突如起こることが分かった。尿素比が小さいとき緻密相の割合(t-1/t-2)は寧ろ小さく, 尿素比の増大とともに緻密相の割合は増大していくが, ある尿素比以上で突如t-1相が生成しなくなる。この比は前記の飽和点(70%)に一致する。またt-2相はアルコールに可溶

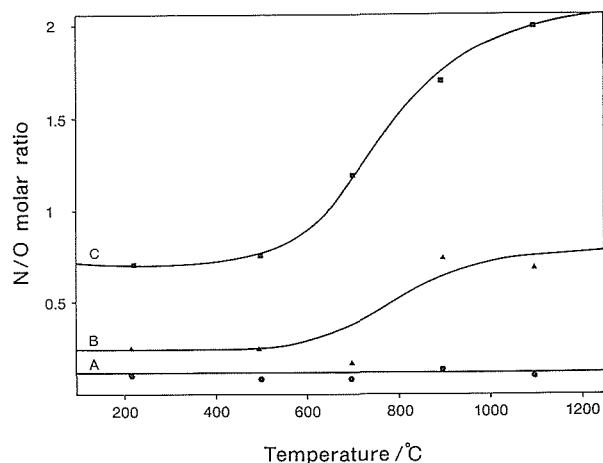


図4 加熱温度による窒素／酸素モル比の変化と尿素混合比との関係
(A) 33.3, (B) 61.5, (C) 68.75

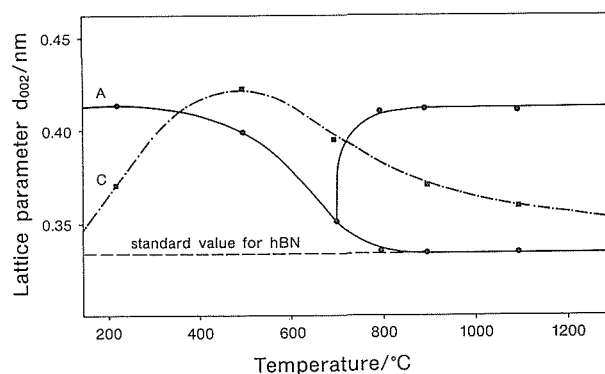


図5 加熱による層間距離の変化と尿素比の関係

である。

結論としてBNの緻密化はBN層片の周囲に存在する酸素を媒介として起こりこれを吐き出しながら進行する。しかし, 過剰の酸化物はBNを隔離し, 重合も緻密化も進行しない。t-2相がアルコールに可溶であることは, 微小なBN相片が酸化物中に分散した状態を示唆しており, この仮説を支持する。また, 明確な飽和点をもつことはBNの酸化物に対する作用点がある一定の容量をもつことを示唆しており, それはBN網面の周囲であり, -B-O-N-結合, 即ち, 酸窒化物を形成しているものと考えられる。この結論の傍証となる実験については論文¹⁾を参照して頂きたい。

7.2.3 まとめ

尿素-ホウ酸系からのtBNの結晶化を調べた, BN層形成は220℃に始まる。さらに加熱すると, 尿素混

合比によって2種の結晶化があることが分かった。
70%以上ではtBNだけの単一相として結晶化が進む。
70%以下では700℃以上で三相に分れる。

即ち、tBN、酸窒化ホウ素、および結晶性酸化ホウ素である。酸窒化ホウ素はtBNと還元されきれなかった酸化ホウ素間の界面領域として説明され、この領域の存在が高温での結晶化を促進するものと考えられる。

参考文献

- 1) M. Hubáček, T. Sato and T. Ishii, J. Solid State Chem., 109, 384 (1994)
- 2) T. E. O' Connor, U. S. A Patent 3, 241, 9 (1966)
- 3) Thomas Jr., N. E. Weaton and O' Connor, J. Am. Chem. Soc., 84, 4619 (1963)

7.3 銅によるBNの結晶化および配向性焼結

7.3.1 はじめに

BNの結晶化や焼結には酸化物が有効であることは前節で述べた。しかし、酸化物は還元性条件下では無効である。本研究では、BCN系を扱っているため、還元条件化で作用するBNの結晶化促進剤を探ることを目的とした。前節では、酸化物はBN網面の周囲を飽和して重合を媒介することを述べたが、これは層面方向の発達に寄与する。他方、非酸化物の作用については明かでない。ここでは、BNの結晶化温度でホウ素や窒素と反応して活性を失うことがなく、反応後の処理も容易である物質として、銅を見いだし、結晶化および焼結助剤としての効果を明らかにした。銅は層の厚み方向の成長を促すことが分かった。また、加圧焼結における配向性が酸化物助剤の場合と逆であった。

7.3.2 CuによるBNの結晶化¹⁾

前節のBN合成で述べた尿素－ホウ酸混合物に硝酸銅を添加して混合融液とし、これを熱分解する事によりBN－Cuの超微細混合を図ることができた。

実験および結果

ほう酸と尿素（モル比で1/2.2）に硝酸銅を種々の割合で加えて200度に3時間保持して銅を含むBN前駆体を得た。これを、石英管状炉によりアンモニア気流中で1100℃に2時間保持し、銅（15%）が0.1ミクロン以下の微粒子で分散した乱層構造窒化ほう素を得た（化学的混合物）。これとは別に、あらかじめ1100℃で合成した酸素含有量2.5%以下のtBNと市販

の銅粉を機械的に混合した。内面に窒化ほう素を塗布した黒鉛坩堝にこれらの試料を入れ、1950度に1時間保持し回収した。

図1には得られた試料のXRD図を機械的混合物と化学的混合物との対比で示した。化学的混合物ではhBNの鋭い回折線が見られ結晶化が進んでいる。他方、機械的混合物ではtBNの幅広い回折線のままである。図2には加熱温度と層面間隔の関係を示した。機械的混合物では2000℃付近まで収縮は見られないが、化学的混合物では1500℃までに急激な収縮が起こる。図3には、化学的混合物の加熱で得られた試料のSEM写真を示す。良く発達した6回対称の外形を示し、厚み方向への成長も明確に認められる。そのほか、B－C－N₂系、B－N₂系でのBNの結晶化に及ぼすCuの役割については、論文を参照して頂きたい。

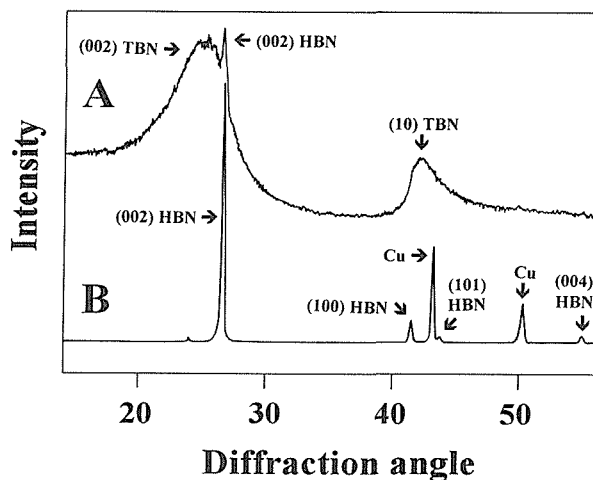


図6 BN－Cu混合物を加熱して得た試料のXRD図
(A) 機械的混合物、(B) 化学的混合物

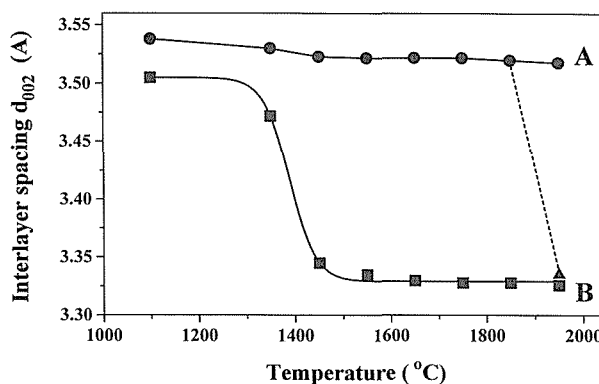


図7 BN－Cu混合物の加熱温度と層面間隔の関係

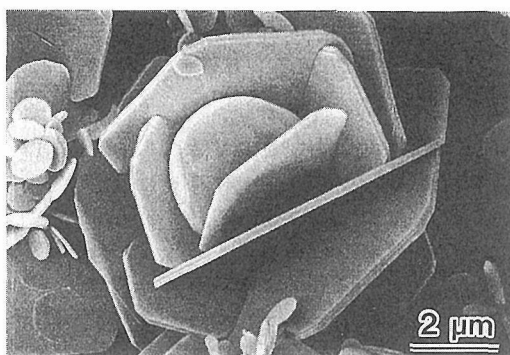


図8 化学的BN-Cu混合物の加熱で得られた試料のSEM写真

7.3.2 BNの加圧焼結におけるCuの効果¹⁾

上記の方法で調整したBN-Cu化学的混合物、機械的混合物、純粋なtBNを、それぞれ、30MPa、2050℃までの温度圧力で加圧焼結し、Cuの効果を調べた。

図9には30MPa、1950℃で加圧したときの収縮曲線を示す。純粋なBN (A) では高密度化はあまり進まないが、銅を混合したものでは理論密度近くまで進む。特に化学的混合物で顕著である。

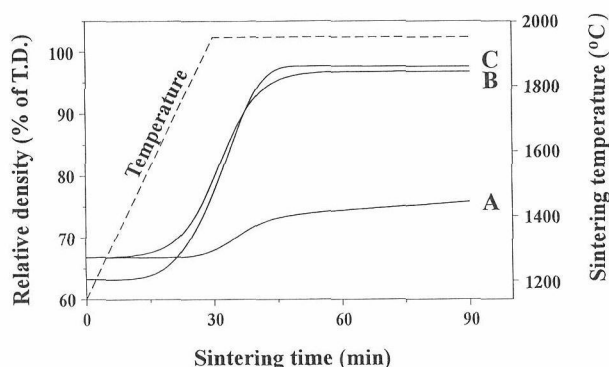


図9 体積収縮曲線 (30MPa, 1950℃)
(A) 純粋なBN, (B) BN-Cu機械的混合物,
(C) 化学的混合物

図10は焼結体の加圧軸方向からのXRD図である。銅を含む焼結体ではhBNの鋭い回折線が見られ結晶化が進んでいることが分かるが、純粋なBNではtBNのままである。また、BN-Cu機械的混合物と化学的混合物とでは、hBNの002と100の回折線の強度比が大きく異なっており、機械的混合物では通常の強度比に近いが、化学的混合物では100の強度が異常に大きく、異方性があることを示唆している。図11には化学的混合物の焼結体の加圧軸に垂直な面 (I) および加圧軸を含む断面 (II) からとったXRD図を示

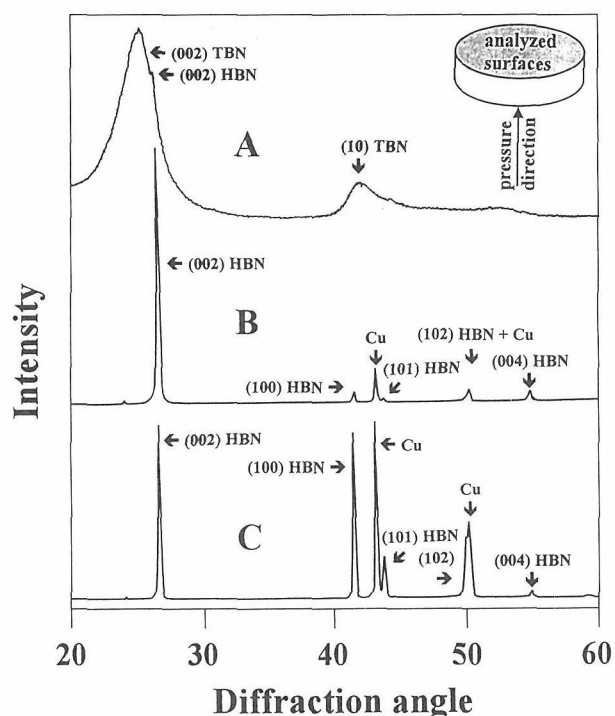


図10 焼結体加圧軸を法線とするXRDパターン
(A) 純粋なBN, (B) BN-Cu機械的混合物,
(C) 化学的混合物

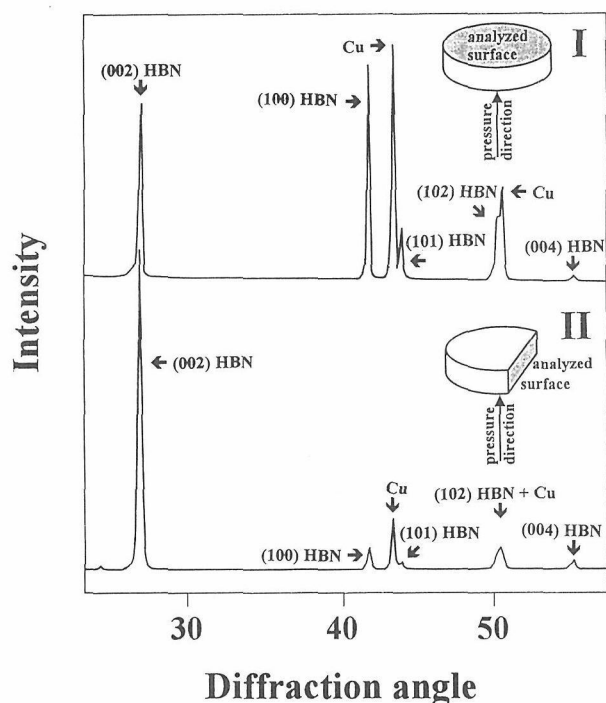


図11 焼結体のXRDパターンの異方性

した。IIでは通常の回折強度比を示すことからhBNの層面が加圧軸に平行に配向していることが分かる。図12には配向性の程度を

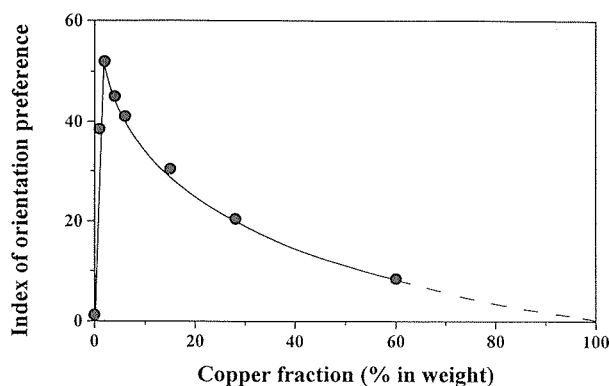


図12 銅の混合割合と異方性の度合い

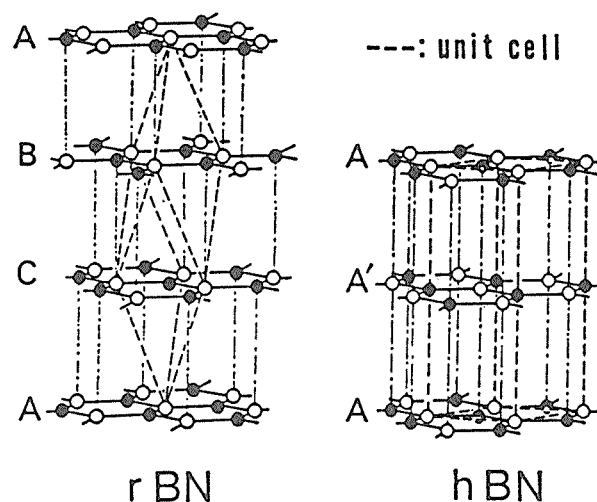


図13 hBNとrBNの結晶構造

$IOP = (I_{100}/I_{002})_{\text{measured}} / (I_{100}/I_{002})_{\text{powder}}$ で定義したときのIOPと銅の混合率との関係を化学的混合物について示した。銅の比率が1－2％のとき異方性の程度が極大となり50倍にも達する。それ以上では異方性の効果は単調に減少する。また、実験範囲内では、温度圧力が高いほど異方性は顕著である。

一軸性加圧では、圧力を緩和する方向、即ち加圧軸に垂直な方向に物質拡散・結晶成長が起り易いと考えられる。酸化物助剤はhBN層面の拡大を促すので、加圧軸に垂直なc面の拡大が進み、c面配向となるのであろう。他方、Cu助剤ではc軸が加圧軸に垂直に配向したことから、CuはhBNの厚みを増す方向への成長を促すものと考えられ、前節で述べたhBNの厚み方向への成長を裏付けるものである。銅が多いと配向性が減少するのは、銅が液相を形成して圧力異方性を減じることが原因と考えられる。7.2で述べたように酸素はBN面の周囲に配位して層面の拡大を促すのに対し、d電子を有する銅は層間に配位して、本来結合力の弱い層間に相互作用を促すものと考えられる。

参考文献

- 1) M. Hubáček, T. Sato and M. Ueki, J. Mater. Res., in press

7.4 rBNの生成に対する陰イオン触媒系列¹⁾

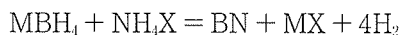
7.4.1 はじめに

図13にrBNおよびhBNの結晶構造を示す。一価の陰イオンがrBN生成の触媒作用をすることは筆者等によって明らかにされている²⁾。一価の陰イオンはBN網面のホウ素原子に配位し、結果として周囲の窒素原子から孤立電子対が付き出すことにより、隣接層との関係がrBN型になるものと考えた。この配位はイオン－双極子結合であり本来弱いものであるから、

その効果は配位力の強さの順によるものと考えられる。本研究の目的は、これを確認することによって作用モデルを検証するとともに、より効率的なrBN合成法を探ろうとするものである。特に、hBNの結晶化温度は1200℃以上が必要あるのに対し、rBNでは800℃程度でも可能であり、今後さらに低温化が進めば、経済性や簡便さのみならず、液相エピタキシーなどへの新たな展開も考えられる。本研究ではハロゲンおよびシアン化物イオンについて調べた。

7.4.2 実験と結果

rBN構造の生成は基本的にはハロゲン化アルカリ金属融液中でのBNの結晶化によっている。BNの生成と同時に触媒イオンが作用する反応系として、



(M: Na, K, X: Cl, Br, I)

を選んだ。生成するMXの融点のXによる違いが実験結果に影響する恐れがあるので、NaBH₄－KBH₄の等量混合物を用いることによりKX－NaXとしての融点を下げ(X: 塩素では650℃)実験温度と融点の差を大きくとることにした。反応は750－900℃で48時間保持して行い、水洗してBNを得た。

また、シアンおよびフッ素については、アンモニウム塩の取扱いが困難なので、NaBH₄とNH₄Cl₃とを600℃10分で反応させた後、水洗して得たtBNに、KCN－NaCNおよびNaF－KFの混合物を加えて900℃48時間加熱することにより調べた。

図14にはMBH₄ + NH₄X反応のによって得られたBN粉末のXRD図のハロゲン元素による変化を示した。いずれもrBNの101, 102回折線が観察され触媒

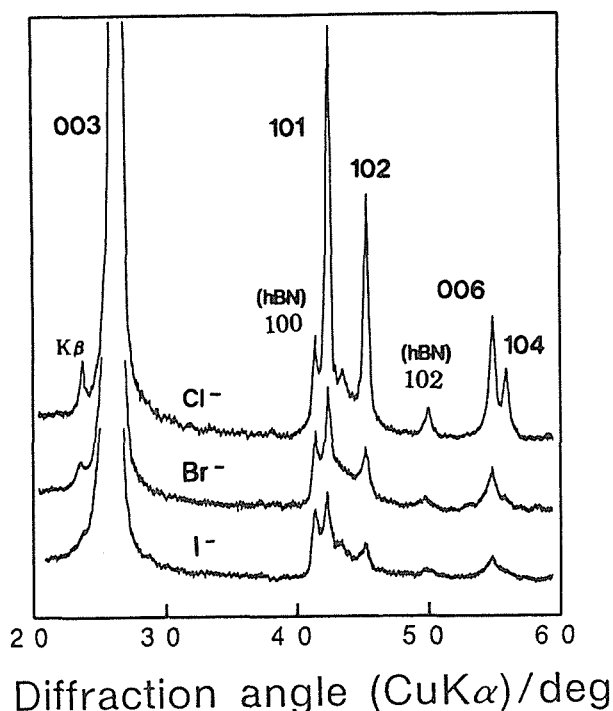


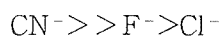
図14 $\text{MBH}_3 + \text{NH}_4\text{X} = \text{BN} + \text{MX} + 4\text{H}_2$ (M: Na, K, X: Cl, Br, I) の反応で得たBN粉末のXRD図のハロゲン元素による変化

効果によりrBNが生成したことが分かる。このピーク強度の比較から、触媒作用の強さは



の順であることが分かった。

図15にはtBNにMCN, MF, MCl (M: Na, K) を添加して加熱して得たBNのXRD図を示した。CN⁻イオンについてはrBNの生成が明白である。しかし、フッ素についてはrBN生成の痕跡は見られるものの作用は顕著ではない。また、塩素ではrBNの生成は全く観測されない。したがってその順序は、



と考えられる。

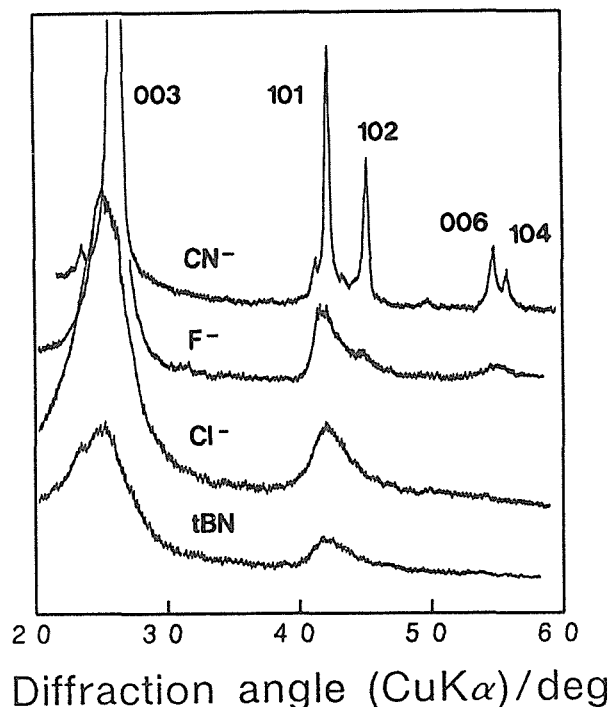
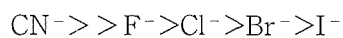


図15 tBNにMCN, MF, MCl (M: Na, K) を添加して加熱して得たBNのXRD図

この二つの結果をまとめると



となる。この順序は一般に知られている陰イオンの配位の強さの順序に一致しており、作用モデルを裏付ける結果が得られた。また、塩類混合による融点降下の結果、塩素の触媒作用がより顕著になっている。これはrBNの合成の上で重要な知見であろう。

参照論文

- 1) Proc. IIth int. symp. Boron, borides and Related Compounds, Tsukuba, 1993, JJAP Series 10 (1994) pp.158
- 2) Proc. Japan Acad., 61, 459 (1985)

8. 残された問題と将来展望

近年、既存の物質に対する研究および応用技術が深まり、飽和しつつある中で、新物質の開発は、計算科学の進歩もあって興味を呼んでいる。C-N, B-C系を含めたBCN系物質についての報告が近年急増しているのは、このような背景によるものであろう。BCN系のような共有結合性の強い物質系においては多様な組成・構造のものが期待できることは、炭素において、炭化水素から無定型炭素を経て黒鉛に至る間に最近話題のC₆₀を始め様々な構造が存在することを想起すれば十分であろう。反面、炭素系物質において分子水準での人為的な構造制御は、有機物の分解温度以上では殆ど不可能であるように、BCN系物質においても非平衡性、非晶質性による複雑さが研究を困難なものにしている。このような認識に基づき、従来の断片的な研究から抜け出して、BCNを物質研究のベースに乗せるための一歩として、本研究では基本的な合成法について合成条件と生成物の組成・構造との対応付けを図ることに勤めた。いくつかの基礎的な知見が得られたので、問題点と今後の方向について述べたい。

最も良く行われている水素化合物を原料ガスとする熱CVD法において、合成条件と生成物の組成構造との間の一般的傾向を明らかにした。この成果は今後の合成の指針となろう。また、合成条件の連続変化に対して生成物のBCN元素比が特定な値に落ち着く傾向が見られなかったことを始め、実験結果はBCNが非平衡物質であることを強く示唆している。したがって、分子水準での定まった組成・構造をもつBCNを得るには、出発物質の化学結合を生成物の構造に反映させる工夫が必要であろう。他方、材料としての観点からは、CVD膜は組成・構造変化が合成条件に関して連続的であること、乱層構造で結晶粒界がなどのことから、超均質微細組織からなり性質を連続的に変えて設計できる特異な膜材料として、応用の期待がある。

薄膜合成においては、原料のB, C, Nを原子状態で供給することにより、BCN生成の最も基礎的なデータが得られたものと考ええる。炭素は基本的にはBNの窒素を置換した形で存在するものと結論した。この結果は上記のCVD法による結果と概ね一致していることは興味深い。当所BNグループ(1973年-1981年)

では、BN中の微量炭素は窒素格子点および格子点から層面外にシフトした位置に存在して、それぞれ光中心およびESR中心を形成し、それらと窒素欠陥が平衡関係にあるモデルを提案している。BCNにおいても、炭素の導入による格子の歪、正規の格子点と炭素位置との関係、窒素欠陥などの関係解明が今後の課題である。このBCN膜の炭素の固溶限界は窒素に対して0.2程度であるが、それ以下で遊離の炭素を含まない膜は珪素と同程度の高い硬度を示し緻密・均質であることから、耐食性保護膜等への応用が期待される。

一般に薄膜合成は比較的低い基板温度で行われることが大きな利点である。低温での窒化物膜合成には窒素の活性化が必要であり上記のようにプラズマ励起が行われているが、反応に関与する活性種の解明は、効率的な合成およびcBN合成などに必要な結合状態の制御に重要な情報をもたらすものと考えられる。本研究で得られた基礎的な知見は今後の本格的な研究の下地となろう。

BCN粉末を簡便に合成する初めての試みとして、溶融混合物法を開発した。実験結果はこのBCNはBN層がC層で挟まれた互層構造をもつことを示唆した。また、このような比較的緩やかな合成条件下ではBN層およびC層の網面形成は自然に生じると考えられることから、実験組成に基づくモデルを提案した。これを検証するにはBN層とC層の組み合わせの規則性の評価などの困難な問題が多く残されている。このモデルによるBN絶縁体層とC半金属層が相互に隔離された構造はどのような性質を有するか興味深い。計算によれば互層構造は半金属的である。本物質は、既に電極への応用に関する研究もあり、今後、電気特性や層間化合物形成能等の性質の解明が進み、応用の可能性が明らかにされることを期待したい。

また、この方法では遊離のBN、黒鉛、および面内置換のBCNなどの共存が避けられないが、試料が多量得られることから、化学処理による分離・精製によって新素材が見いだされる期待がある。例えば、酸化処理により単離されたBNが理想的乱層構造をもつtBNであることが判明したが、この β tBNは今後tBNの記載方法および層状多型研究の基準物質となるであろう。また、鉄属元素触媒によるBCNからの

cBNの生成と本研究で分かった出発物質BCN中のBN層形成との関係は、今後のcBN合成の考え方に新たな展開をもたらす可能性がある。

第一原理分子動力学計算の進歩は目ざましいものがあり、BCN系についても安定構造や電子状態の計算が行われている。本研究では上記の合成研究との関連から、これまで扱われていない互層構造について計算した。その結果は今後溶融混合物法によるBCNの特性と対比されるであろう。BCN系は計算が難しく、現時点では構造最適化の問題などに十分な結果は得られていないが、今後、計算方法の高速化などにより解決されよう。

以上、合成に関する研究において、今後の研究のベースとなる成果が得られたものとする。他方、限られた時間の中での研究の手順として、性質測定に関する研究は殆んど今後の課題として残された。

合成面からの結論として、BCNはエネルギー極小値をもたない非平衡物質として存在し、基本的にはBNの窒素が炭素で置換された構造をとるものと考えられる。言い替えれば、組成・構造が分子水準で規則的なBCNを得るには、有機合成のようなプロセス設計が必要であろう。

また、緩やかな合成条件下で形成されるBN層およびC層からなるBCNは、それらの無秩序な微細混合物から互層構造あるいは層単位での複合体に至る幅広い素材としての可能性を秘めており性質解明が期待される。

他方、材料としての観点からは、結晶粒界の存在しない極めて微細で均一な組織をもち、性質の連続制御が可能な特異な素材であることから、電子工業材料等への応用が期待される。

9. 研 究 成 果

9.1 発表論文

M. Hubáček, T. Sato and T. Ishii “Boron Nitride as Product, Substrate and Component” Proc. of The International Symposium on Material Chemistry '92, Tsukuba,

M. Mieno and T. Yosida “Preparation of cubic boron nitride films by radio frequency bias sputtering” Surface and coating technology, 52, 87(1992)

Y. Wada, N. Matsushita, M. Yamashita “Relaxation Processes of Photoexcited States in Halogen-Bridged Mixed-Valence Metal Complexes” Mol. Cryst. Liq. Cryst. 216, 175 (1992).

M. Yamashita, Y. Wada, K. Toriumi, and T. Mitani, “Mott-Hubbard State in One-Dimensional Iodo-Bridged Binuclear Metal Dithioacetato Complexes, $M_2(dta)_4I$ ”, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 216, 207 (1992)

S. Tanaka, K. Takahashi, C. Akita, H. Okushi, Y. Wada and J. Tanaka “Grain-Boundary Interfacial States in BeO-Doped SiC Ceramics : Photoisothermal Capacitance Transient Spectroscopy” J. Appl. Phys. 71, 3836(1992).

K. Takahashi, M. ohta, T. Sato, K. Sakata T. Takenaka, T. Seki, H. Tomoshiki and M. Kiyofuji “Self Seeding Effects on the transition Between the Low and the High-Tc Phase in Samples of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System by Solid Phase Reaction” Phase Transitions, 41, 169 (1993)

Y. Wada and M. Yamashita, “Optical Properties and Main-Chain Side-Chain Interactions of Quasi-One Dimensional Organic-Inorganic Mixed Complexes”, Proc. of the First Intl. Conf. on Interigent Materials, Oiso 1992, (Technomic Publishing Co. Inc., Basel 1993), pp. 147-150.

M. Hubáček, T. Sato and T. Ishii “A coexistence of Boron Nitride and boric oxide” J. Solid State Chem., 109, 384 (1994)

T. Sekine and T. Sato “Shock-induced mechanism of phase transformation from rhombohedral BN to cubic BN” J. Appl. Phys., 74, 2444 (1993)

T. Sato “An Effective Anion Series for the Catalysis of the Formation of Rhombohedral Boron Nitride (rBN)” Proc. 11th Int. Symp. Boron borides and Related Compounds, Tsukuba, 1993, JJAP Series 10 (1994) pp. 158-159

Y. Wada, N. Matsushita, and M. Yamashita “Photo-Generation and Annihilation Processes of Mid-Gap States in Quasi-One-Dimensional Halogen Bridged Mixed-Valence Metal Complexes” Synthetic Metals 56, 3395 (1993).

U. Lemmer, R. F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bässler, and E. O. Göbel, “Time Resolved Studies of Recombination Processes in Electroluminescent Polymers” Appl. Phys. Lett. 62, 2827 (1993).

M. Hubáček and T Sato “Preparation and Properties of a compound in the B-C-N system” J. Solid State Chem., 114, 258 (1995)

田中耕二 “サドルフィールド型イオン源による B-C-N 薄膜の作製” 電気情報通信学会論文誌 (C-II), J77-C-II, 259 (1994)

U. Lemmer, R. F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bässler and E. O. Göbel “Picosecond Hopping Relaxation in Conjugated Polymers” Chem. Phys. Lett. 209, 243 (1993).

Y. Wada, U. emmer, E. O. Göbel and M. Yamashita
“Time Resolved Luminescence Study of Self-Trapped
Exciton Relaxation in Ordered and Disordered One-
Dimensional MX-Chain Systems” J. Lumi., 58, 146
(1994).

R. F. Mahrt, U. Lemmer, A. Greiner, Y. Wada, H.
Bässler, E. O. G bel, R. Kersting, K. Leo and H. Kurtz
“Time Resolved Luminescence Spectroscopy of
Conjugated Polymers”, J. Lumi., 60&61, 479 (1994)

Y. Wada, N. Matsushita, and M. Yamashita
“Excitation Phonon Energy Dependent Relaxation
Processes of the Photo Excited States in Wide Gap
MX-Chain Complexes”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 256
891 (1994).

Y. Wada and M. Yamashita “The Interaction
between Main-Chain and Side-Chain in Quasi-One-
Dimensional Halogen-Bridged Organic-Inorganic
Hybrid Complexes” Proc. of the 2nd Intl. Conf. on
Interigent Materials, Williamsburg 1994, pp. 1269-
1278.

T. Sato and T. Sekine “Shock-induced conditions of
tBN-cBN Transformation” Proc. National Symposium
on Shock-Wave Phenomena, 1994 Chiba, in press.

萩尾 剛, 小林和夫, 佐藤忠夫” ほう酸メラミンの
熱分解によるBNの生成” J. Ceram. Soc. Japan, 102,
1051 (1994).

L. J. Terminello, A. Chaiken, D. A. Lapiano-smith, G.
L. Doll and T. Sato “Morphology and bonding
measured from boron-nitride powders and films using
near-edge x-ray absorption fine structure”, J. Vac. Sci.
Technol., A 12 (4), 2462 (1994).

田中耕二, 末原 茂 “B-C-N薄膜の光電子スペ
クトル解析” 電気情報通信学会誌 (C-II), J-78-C-II,
384 (1995)

田中耕二 “サドルフィールド型イオン源によるBN
膜の作製における窒素イオンの役割” 電気情報通信学
会論文誌 (C-II), J79-C-II, 191 (1996)

T. Ishigaki, T. ato, Y. Moriyosi and M. I. Boulos
“Influence of Plasma Modification of Titanium
Carbide Powder on Its Sintering Properties” J. Mater.
Sci. Lett., 14, 1694 (1995).

M. Hubáček, M. Ueki and T. Sato “Orientation and
Growth of grains in copper-activated hot-pressed
hexagonal boron nitride” J. Am. Chem. Soc., 79,
283 (1996)

M. Hubáček, M. Ueki, T. Sato and V. Brozek “High
temperature behaviour of Hexagonal Boron Nitride”
Thermo-chimica Acta 2884 (1996)

M. Hubáček and T. Sato “Effect of copper on the
crystallization of hexagonal boron nitride” J. Mater.
Sci., in press.

M. Hubáček, T. Sato and M. Ueki “Copper boron
nitride interaction in hot-pressed nanocomposites” J.
Mater. Res., in press

9.2 特許出願

出 願 日	平成 3 年 11 月 29 日
出 願 番 号	特願平 3-342044
発明の名称	炭窒化ホウ素の合成法
発 明 者	石井敏彦, 佐藤忠夫

出 願 日	平成 3 年 11 月 30 日
出 願 番 号	特願平 3-342236
発明の名称	炭窒化ホウ素の合成法
発 明 者	石井敏彦, 佐藤忠夫

出 願 日	平成 4 年 1 月 20 日
出 願 番 号	特願平 4-28954
発明の名称	炭窒化ホウ素の合成法
発 明 者	佐藤忠夫, 石井敏彦

出 願 日	平成 5 年 12 月 16 日
出 願 番 号	特願平 5-343559
発明の名称	熱分解による窒化ホウ素の合成法
発 明 者	松本精一郎, 佐藤忠夫

出 願 日 平成 7 年 1 月 18 日
出 願 番 号 特願平 7-23484
発明の名称 窒化ほう素焼結体の製造法
発 明 者 佐藤忠夫, ミラン フバーチェク

出 願 日 平成 7 年 1 月 18 日
出 願 番 号 特願平 7-23509
発明の名称 窒化ほう素複合体の製造法
発 明 者 佐藤忠夫, ミラン フバーチェク

出 願 日 平成 7 年 1 月 18 日
出 願 番 号 特願平 7-23513
発明の名称 結晶質窒化ほう素の製造法
発 明 者 佐藤忠夫, ミラン フバーチェク

発行日 平成 8 年 11 月 28 日

無機材質研究所研究報告書第 89 号

炭窒化ホウ素に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒 305 茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番
電 話 0298-51-3351
F A X 0298-52-7449
