

窒化炭素膜の気相合成とその機械特性

長岡技術科学大学 化学系

助教授 齋藤秀俊

(平成6年度研究開発助成 AF-94007)

キーワード：窒化炭素、気相合成、硬さ

1. 緒言

窒化炭素膜の気相合成法は、物理気相成長(Physical Vapor Deposition: PVD)法および化学気相成長(Cheical Vapor Deposition: CVD)法の二種類に大別される。窒化炭素膜の窒素含有量は、PVD法によって作製されたか、あるいはCVD法によって作製されたか、その作製方法によって大きく異なることが知られている。

PVD法は、真空もしくは適切なガス雰囲気の中で薄膜の原料物質を蒸発、またはスパッタリングして膜を形成させる気相法である。原料の蒸発方法、プラズマの発生方式または基板の処理方法などの違いから、スパッタリング法、イオンビーム法、レーザーアブレーション法およびダイナミックミキシング法等に大別される。窒化炭素膜の作製に関する報告で最も多いのは、反応性スパッタリング法を利用したものである。ターゲットにグラファイトを用い、スパッタリングガスとして純 N_2 あるいは N_2 -Ar混合ガスを導入し、通常の直流あるいは高周波スパッタリング装置で作製される¹⁻⁴⁾。窒素含有量はほとんどの場合に10~40at.%程度で制限される。

CVD法は、数種類の気体を高温において熱化学的に反応させて固体表面に膜形成させる気相法である。反応系にプラズマを用いて反応速度を速めるのでプラズマCVD法と呼ばれている。CVD法による窒化炭素膜は、炭化水素ガス(CH_4 や C_2H_2 等)を原料に用いて、ほとんどプラズマCVD法で作製される⁵⁻⁸⁾。得られた窒化炭素膜の窒素含有量は1~16at.%程度に制限される。例えばFranceschiniらは CH_4/N_2 系高周波プラズマCVD法によって窒化炭素膜の合成を試みたが、 N_2 の分圧を50%に増加させても窒素含有量は11.1at.%にとどまった⁷⁾。

窒素組成が膜の作製方法に大きく依存する理由は、次の二つであると推測される。一つは、PVD法とCVD法の膜の形成過程が基本的に違うことによるものである。PVD法では比較的大きい運動エネルギーを熱エネルギーとして固体に与え同時に凍結する。すなわち非平衡状態で膜形成が行われるのである。PVD法を用いれば、平衡反応で多量に取り込むことができない元素を非平衡反応を利用して試料中に導入することが可能である。この考え方を窒化炭素膜に応用すれば、CVD法において10at.%程度しか入らない窒素がPVD法では40at.%程度入るという事実が容易に理解できる。第二の理由は、CVD法では比較的多くの水素を導入するのに対し、PVD法で

それが使用されることが少ないことである。例えばスパッタリング法ではターゲットにグラファイトを用い、スパッタリングガスにアルゴンと窒素を導入する。それに対し、CVD法ではメタンなどの炭化水素と窒素、さらに水素を導入することがよくある。炭化水素や水素を原料として用いていることからCVD法で作製される窒化炭素膜では、水素の混入が避けられない。この水素が炭素のダングリングボンドに付加することで窒素と炭素の結合を阻害し、窒化炭素膜における窒素組成を低濃度に制限していると考えられる。

新超硬化合物 β - CaN_4 の合成を目的とした研究グループは、グラファイトをターゲットとしたArと N_2 のスパッタリングによるPVD法で作製した窒化炭素膜は硬質であるが窒素組成は、10~20at.%程度で制限されると報告した¹²⁾。Kaufmanらが示した窒化炭素膜のラマン散乱スペクトルは、ダイヤモンド様炭素(Diamond-like Carbon: DLC)から得られるそれと似ていた³⁾。それに対して、Cuomoらはスパッタリング法により窒素を40at.%程度含有しているが軟質である窒化炭素膜を作製した。この微細構造解析を試み、膜が $-(CN)_n-$ を基本とする高分子構造からなることを明らかにした⁹⁾。これら二つの結果から高窒素組成膜は軟質で構造は $-(CN)_n-$ を基本とし、低窒素組成のときは硬質DLC構造を有するのであろうと十分予測がつく。Saitohらは作製した膜がDLC構造を基本として、その中に窒素を置換固溶していることを明らかにした¹⁰⁾。その窒素組成は、 $[N]/([N]+[C])$ 比で0.09が限度であり、窒素はDLCのもつ固溶限近くまで固溶していると考えている。換言すれば窒素がドーブされたDLCである。Inoueらはそれを窒素含有炭素(α -C:N)膜と呼び、いわゆる一般的な窒化炭素膜とは区別した¹¹⁾。

β - CaN_4 の合成に成功するためには窒素組成を58at.%まで高めつつ硬質化しなければならない。本研究では電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマCVD法に加えて、イオンビームスパッタリング法やマグネトロンスパッタリング法等のPVD法により膜の作製を行い、窒化炭素膜における機械特性と窒素組成がどのような要因によって制限されているのか検討した。具体的には、窒化炭素膜におけるそれらが(1)膜の構造によって制限されているのか、(2)作製方法に依存しているのか、(3)水素の存在が影響しているのか解明することを目的とする。

2. 実験方法

CVD膜の作製装置として、Tokki株式会社製のECRプラズマCVD装置 ECV-250型を用いた。基板に用いるSi(100)単結晶は反応室の中央に位置する基板ステージに設置され、200℃に加熱された。プラズマ室上部から原料ガスとなるCH₄とN₂をそれぞれ80および40 cm³/minで導入した。反応時の全ガス圧力は1.7×10⁻¹ Paであった。0.0875 Tの磁場を併加後、周波数2.45 GHzのマイクロ波を投入した。プラズマの発生を確認後、イオン加速のためのバイアス電圧を基板ステージ側が負電位になるように印加した。負自己バイアス電圧V_aを300~0 Vの範囲で低電圧方向に変化させて膜を作製した。

一方PVD膜の作製は、日電アネルノ株式会社製チャンパーに日電アネルノ株式会社製の5 kV・イオン銃を取り付けたもので行なった。イオンビームでターゲットを衝撃し、スパッタ放出されたターゲット構成元素を基板上に堆積させる方法である。イオン源と反応室との間に差圧をつけることにより、より高真空中(10⁻²~10⁻³ Pa)での膜成長が可能となる。基板に用いるSi(100)単結晶はチャンパー内部の基板ホルダーに装着され、ターゲットとなるグラファイトは基板ホルダーと45°になるように取り付けられた。ArとN₂を50:50で導入した。反応時の全ガス圧力は、1.2×10⁻³ Paであった。イオン銃とターゲット間距離は15 mmで、イオン加速電圧は2~5 kVの範囲で変化させて膜を作製した。堆積時間は8時間で一定とした。

PVD膜をさらにスパッタ法でも作製した。日電アネルノ株式会社製の高周波二極スパッタリング装置SPF-332にプレーナーマグネトロンカソードを取り付けたものを用いた。基板に用いるSi(100)単結晶はチャンパー内部の基板ホルダーに設置され、ターゲットとなるグラファイト(KOBELKO製Φ90×10 mm)は基板ホルダーと平行に取り付けた。反応時圧力は10 Paとした。13.56 MHzの高周波を電力100 Wでターゲットに投入してグロー放電を発生させた。N₂ガスの分圧比をP_{N2}/(P_{N2}+P_{Ar})で0.01, 0.87および1.0にて膜を作製した。

三つのプロセスで作製したα-C:N膜の微細構造をフーリエ変換赤外線(FT-IR)分光分析装置(Nikolet IMPACT-410)、ラマン分光分析装置(JASCO NR-100)およびX線光電子分光(XPS)分析装置(VG-Scientific ESCALAB 210)を用いて解析した。さらに、超微小連続押し込み硬さ計(Helmut fischer GMBH+Co. Fischercope H100)による膜の硬さも評価した。

3. 結果

3.1 CVD法で作製されたα-C:N膜の分光学的構造と窒素組成
赤外線吸収スペクトルでは、図1(a)よりバイアス電圧の低下に伴いN-H, C-H伸縮振動や変角振動に起因する

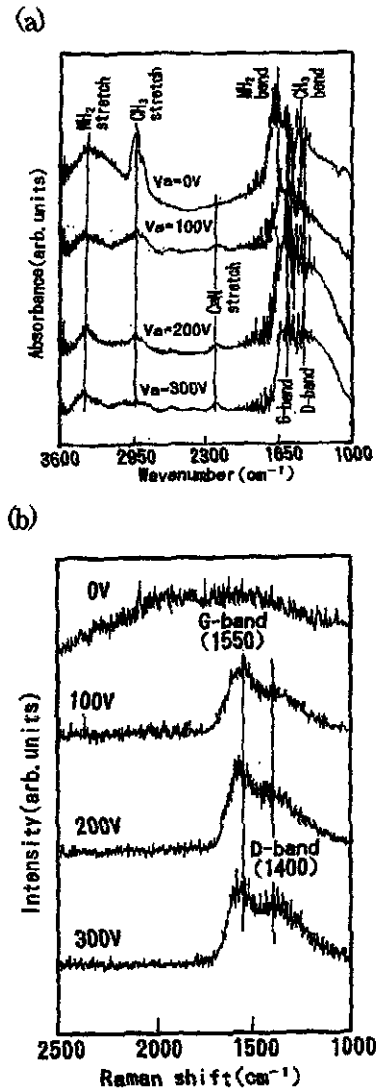


図1 CVD法で作製されたα-C:N膜の(a)赤外線吸収スペクトルと(b)ラマン散乱スペクトル

吸収が大きくなり、特にイオン衝撃をしない条件で水素量が最大になることが分かった。これはバイアス電圧0 Vで作製された膜において、DLC構造中に過剰な水素が導入されたことを示している。また、全バイアス条件において1000~1800 cm⁻¹の間に本来赤外不活性なDLCで観測されるDおよびGバンドが観測された。この原因をKaufmanらは、ラマン活性な対称振動を起こすsp²結合炭素に窒素が組み込まれることによって、graphiticバンド(Gバンド)およびdisorderedバンド(Dバンド)が赤外活性な非対称振動となり、赤外線吸収スペクトル上の同様な波数領域に吸収として振動が観測されるようになる」と指摘している³⁾。

一方、ラマン散乱スペクトルでは図1(b)に示すように、V_a≥100 Vで作製された膜においてDLCで観測されるDおよびGバンドが明確に観測された。

XPS スペクトルのピーク面積より算出された膜中の窒素組成は、 $V_a \geq 100$ V で作製された DLC 構造を有する膜で $[N]/([N]+[C])$ 比 0.08 で制限されていた。バイアス電圧の経過に伴いゆるやかに減少し、 $V_a=0$ V で 0.04 に急激に減少した。すなわち、 $V_a=0$ V において膜に過剰水素を導入して DLC 構造を破壊しても、炭素のダングリングボンドに水素が付加するだけで窒素組成の増大に直接つながらないことが分かった。

3.2 PVD 法で作製された α -C:N 膜の分光学的構造と窒素組成
イオンビームスパッタリング法によって 2~5 kV のイオン加速電圧で作製された膜の厚さはすべて 150 nm 程度で、赤外線吸収分析装置の検出限界より薄いためスペクトルは得られなかった。

一方、ラマン散乱スペクトルでは図 2 に示すように 2~5 kV のすべてのイオン加速電圧で作製された膜において DLC で観測される D および G バンドが観測された。すなわち、イオンビームスパッタリング法で得られた α -C:N 膜は、ECR プラズマ CVD 法で $V_a \geq 100$ V で得られる膜と同様に DLC 構造を基本としていることになる。

XPS スペクトルのピーク面積より算出された窒素組成は、 $[N]/([N]+[C])$ 比で最大 0.08 に達し、加速電圧の増加に伴ってその比はわずかに減少するが、この比は、ECR プラズマ CVD 法で得られた DLC 構造を有する α -C:N 膜の窒素組成比とほぼ同じである。

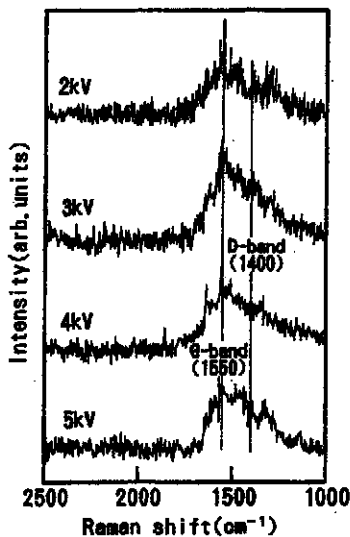


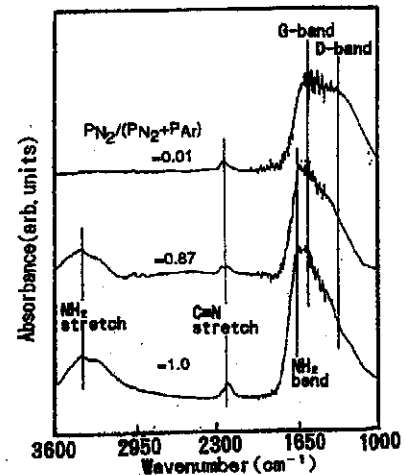
図 2 イオンビームスパッタリング法で得られた α -C:N 膜のラマン散乱スペクトル

マグネトロンスパッタリング法ではスパッタガスとなる Ar と N_2 の分圧を変化させることにより α -C:N 膜の構造が大きく変わった。窒素の分圧が $P_{N_2}/(P_{N_2}+P_{Ar})$ 比で 0.87 および 1.0 において作製された α -C:N 膜の赤外線吸収スペクトルでは図 3(a) に示すように、 NH_2 伸縮振動や変角振動に起因する吸収が G と D バンドに重畳するよう

に大きく現れ、とくに N_2 のみでスパッタリングした膜で $C \equiv N$ 結合に起因する吸収が大きくなった。なお PVD 法では残留水がプラズマ分解し、それが水素供給源となる。そのため、ある程度の水素は膜に混入する。一方、窒素の分圧が $P_{N_2}/(P_{N_2}+P_{Ar})$ 比で 0.01 において作製された α -C:N 膜の赤外線吸収スペクトルでは、 $1000 \sim 1800$ cm^{-1} の間に DLC 構造に起因する D および G バンドが明確に観測され、さらに $C \equiv N$ 結合に起因する吸収も得られた。

ラマン散乱スペクトルからは図 3(b) に示すように、窒素の分圧比が 0.87 および 1.0 において作製された膜で、高分子的構造に起因する強い傾向を示し、0.01 で DLC で観測される D と G バンドが観測された。このように窒素の分圧比が 0.87 および 1.0 で得られる膜は ECR プラズマ CVD 法により $V_a=0$ V で得られる軟質膜に、また窒素の分圧比が 0.01 で得られる膜は CVD 法により $V_a \geq 100$ V で得られる硬質膜のスペクトルによく似ていた。

(a)



(b)

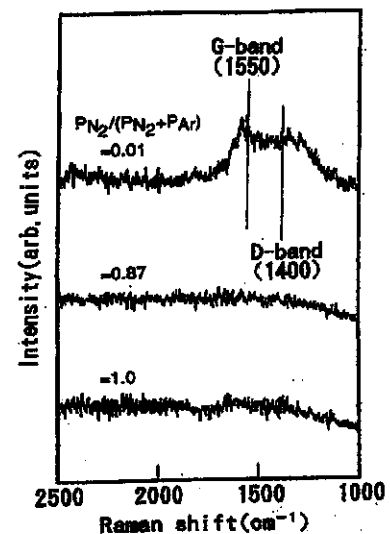


図 3 マグネトロンスパッタリング法で作製された α -C:N 膜の (a) 赤外線吸収スペクトルと (b) ラマン散乱スペクトル

XPS スペクトルのピーク面積より算出した窒素組成は、窒素の分圧比が 0.01 で作製された α -C:N 膜で、 $[N]/([N]+[C])$ 比 0.08 と 0.87 のときは 0.05 で 1.0 のときに 0.23 であった。すなわち、先ほどの赤外線吸収分光法およびラマン散乱分光法の結果と合わせると、膜が DLC 構造を基本としている場合に低窒素組成で、また膜が高分子的な構造である場合に高窒素組成と低窒素組成に制限されることを示唆する。なお、膜が DLC 構造を有する場合の窒素組成は、ECR プラズマ CVD 法で $V_H \geq 100$ で得られる膜のそれと同程度で 0.08 に制限された。

以上の結果から、二種類の PVD 法で硬質窒素含有炭素膜の作製される条件下での窒素組成は、いずれも $[N]/([N]+[C])$ 比で 0.08 に制限されていた。先の CVD 法による結果と比較しても制限される窒素含有量は同程度であることから、窒素含有炭素膜における窒素組成は作製プロセスやプロセス中の水素の有無には大きく依存しないことが分かった。

3.3 膜の硬さと窒素組成の関係

CVD 法と PVD 法で作製された α -C:N 膜の窒素組成に対する膜のヴィッカーズ硬さをプロットすると図 4 に示すように三つの領域 (D, AI, AII) に分類することができる。領域 D は、ヴィッカーズ硬さが 5 GPa 以上で、ラマン散乱スペクトル上でも D および G バンドが観測されていることから DLC 構造を基本とした硬質な窒素含有炭素膜である。この領域 D における窒素組成は、 $[N]/([N]+[C])$ 比で最大 0.08 に制限されている。領域 AI と AII は、ヴィッカーズ硬さが 2 GPa 以下で、分光学的にも高分子的な構造であることから軟質な窒素含有炭素膜で領域 AI における窒素組成は $[N]/([N]+[C])$ 比で 0.05、領域 AII において 0.23 に制限されていた。

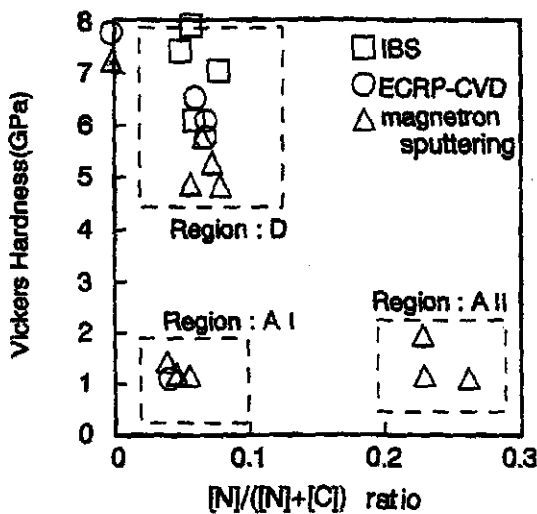


図 4 CVD 法と PVD 法で作製された α -C:N 膜の窒素組成に対する膜のヴィッカーズ硬さ

4. 考察

以下にアモルファス構造の安定性にもとづいた Random Covalent Networks 理論に従って、DLC 構造を有する窒素含有炭素膜 (領域 D) における窒素組成の範囲を計算した。

4.1 Random Covalent Networks 理論

アモルファス構造における一つの格子点のもつ平均的な最隣接結合数が、Phillips と Thorpe らの Random Covalent Networks 理論における主たるパラメータである^{12,13}。Phillips は、原子一個当たりの拘束数 N_{co} がちょうど原子一個当たりの機械的自由度 N_d の数と等しいときに最も力学的に安定なアモルファス構造になり得ると提案している。

$$N_{co} = N_d \quad (1)$$

ここで三次元空間においては格子点の力学的自由度 N_d は 3 となる。Dohler は原子一個当たりの拘束数 N_{co} が配位数 m を用いて次式により表せることを示した¹⁴。

$$N_{co}(m) = m/2 + m(m-1)/2 \quad m \leq 2 \quad (2)$$

$$N_{co}(m) = m/2 + 2m - 3 \quad m \geq 3 \quad (3)$$

(2)式と(3)式の差異は平均配位数で、通常 3 配位以上の格子点を含む固体では(3)式を使用する。また多成分系の場合(1)式は、次式によって表される。

$$\sum x_i N_{co,i} = 3 \quad (4)$$

$$\sum x_i = 1 \quad (5)$$

ここで x_i は、固体を形成する原子の比率である。

4.2 α -C:H における Random Covalent Networks 理論

(1) 軟質 α -C:H における理論水素量

Angus は、 α -C:H 膜には配位数 $m=1$ の水素と $m=3$ の sp^2 結合炭素および $m=4$ の sp^3 結合炭素が含まれていると仮定して議論を行っている¹⁵。ここで sp^2 結合炭素の π 電子には、水素や sp^3 結合炭素は付加できず、もう一つの sp^2 結合炭素の π 電子だけが結合を作れる。すなわち $m=3$ の sp^2 結合炭素 ($>C=$) は、 $m=4$ の ($>C=C<$) と考えて計算しても良いことになる。(2)と(3)式からそれぞれの原子の拘束数を計算すると(4)式は、次のように書ける。

$$0.5x_H + 3.5x_2 + 7.0x_3 = 3 \quad (6)$$

また(5)式は、

$$x_H + x_2 + x_3 = 1 \quad (7)$$

となり、ここで x_H , x_2 , x_3 はそれぞれ水素, sp^2 , sp^3 結合炭素の原子比率である。(6)と(7)式から(8)式を得る。

$$x_3/x_2 = (6x_H - 1)/(8 - 13x_H) \quad (8)$$

(8)式は、安定なランダム水素化カーボンネットワークが存在するうえでカーボンネットワークにおける sp^3/sp^2 比に対する水素量の範囲を示しているものである。

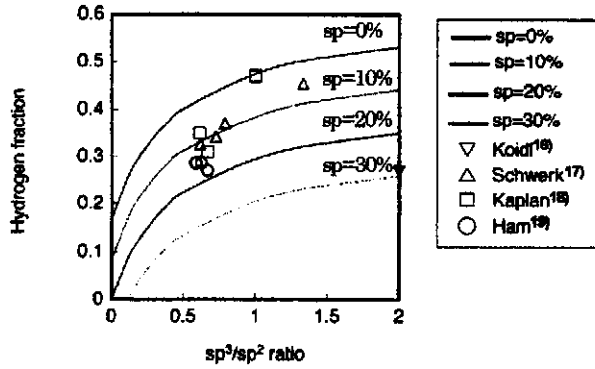


図5 sp^3 結合数に対する sp^2 結合数の比と水素量

(2) 硬質 α -C:H (DLC) における理論水素量

一般にCVD法によって作製される硬質炭素膜(DLC)における炭素の sp^3 結合数に対する sp^2 結合数の比は0.6~2.0で、水素量は25~40at.%程度である¹⁶⁻¹⁹。これを図5にプロットし、(8)式によって計算された水素量と比較した。 sp 結合炭素の存在比を0とした曲線($sp=0$)と比較するとこれまでに報告されているDLCの水素量は、(8)式によって計算される $sp=0$ のときの水素量よりも15at.%程度少ない。本研究ではこの理論値と実験値の相違は、Angusの議論において無視された sp 結合炭素が実は硬質 α -C:H膜中に存在しているためと仮定した。カーボンネットワーク中では sp 結合炭素は必ずペアを組むため、 $m=2$ の($-C\equiv C-$)と考えた。(6)と(7)式は、

$$0.5x_H + x_1 + 3.5x_2 + 7.0x_3 = 3 \quad (9)$$

$$x_H + x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (10)$$

となる。ここで x_1 は sp 結合炭素の原子比率である。(9)と(10)式から(11)式を得る。

$$(x_3/x_2) = (6x_H - 1 + 5x_1) / (8 - 13x_H - 12x_1) \quad (11)$$

(11)式において sp 結合炭素が構造全体の10, 20および30%程度存在すると仮定して α -C:H中に取り込むことのできる水素量を計算した。図5において一般にCVD法によって作製される硬質炭素膜における実験値と比較したところ、10~20%の sp 結合炭素を(11)式に導入することで理論値と実験値が良く一致することがわかった。

4.3 CVD法によって作製された α -C:N膜における窒素組成

本実験でECRプラズマCVD法によって得られたDLC構造を有する硬質 α -C:N膜(領域D)におけるRandom Covalent Networks理論による窒素組成を求めた。図4に示したように領域Dにおける考え得る窒素の結合形態は、 sp^2 , sp 結合である。これらの窒素は必ず炭素と結合を作るため、 $m=3$ の($>C=N-$)と $m=1$ の($-C\equiv N$)と考えて計算した。(9)と(10)式に新たに窒素の項を導入して、(12)と(13)式を得た。

$$0.5x_H + (x_1 - x_{N1}) + 3.5(x_2 - x_{N2}) + 7.0x_3 + 0.5x_{N1} + 4.5x_{N2} = 3 \quad (12)$$

$$x_H + x_1 + x_2 + x_3 + x_{N1} + x_{N2} = 1 \quad (13)$$

ここで x_{N1} と x_{N2} はそれぞれ sp と sp^2 結合窒素の原子比率である。窒素の原子比率のうち、 sp^2 結合窒素比率を f とすれば、 $x_{N2} = fx_N$ となり(12)と(13)式は次のように書ける。

$$0.5x_H + x_1 + 3.5x_2 + 7.0x_3 + x_N(1.5f - 0.5) = 3 \quad (14)$$

$$x_H + x_1 + x_2 + x_3 + x_N = 1 \quad (15)$$

ここで x_N は、窒素の原子比率である。(14), (15)式から(16)式を得る。

$$(x_3/x_2) = (6x_H - 1 + 5x_1 - x_N(3f - 8)) / (8 - 13x_H - 12x_1 + x_N(3f - 15)) \quad (16)$$

f として、N1s-XPSスペクトルを $C\equiv N$ 結合と $C=N$ 結合によるピーク分離で得た面積比から0.48を得た。これを(16)式に代入し、 sp 結合炭素が0, 10および20at.%存在すると仮定したときの様々な水素分率における窒素組成の範囲を計算した(図6)。先にも述べたように、一般にCVD法で作製される硬質炭素膜(DLC)における炭素の結合状態は sp^3/sp^2 比で0.6~2.0で、また sp 結合炭素が10~20at.%含まれており、水素量は25~40at.%程度である。これを図6中に表すと、(16)式の許し得る窒素組成の範囲は斜線部分になる。この範囲は、硬質窒素含有炭素膜における窒素組成が sp 結合炭素の10at.%の存在下で18at.%以下、また sp 結合炭素の20at.%の存在下で9at.%以下に制限されることを示している。すなわち、Random Covalent Networks理論により計算されたDLC膜中の窒素組成は、本実験においてECRプラズマCVD法によって作製された硬質 α -C:N膜(領域D)における窒素組成と同程度であり、構造によって制限されていることが明らかになった。

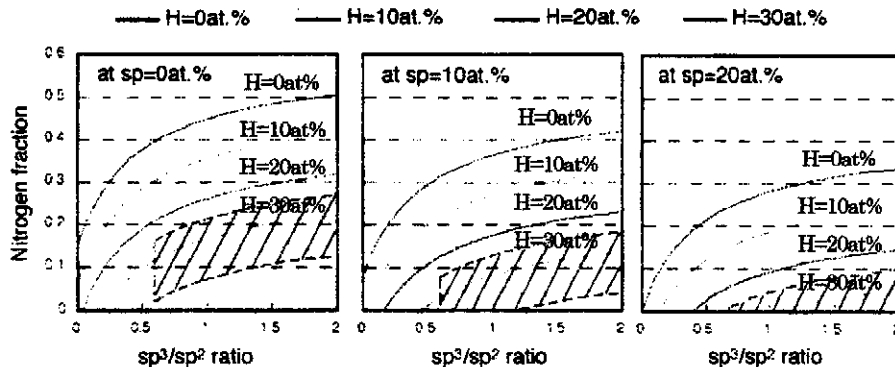


図6 様々な水素分率における窒素組成の範囲

4.4 PVD 法によって作製された α -C:N 膜における窒素組成

本実験においてイオンビームスパッタリング法とマグネトロンスパッタリング法で得られた DLC 構造を有する硬質 α -C:N 膜 (領域 D) の窒素組成を Random Covalent Networks 理論で説明する。PVD 法で得られる膜の特徴は含有水素量が PVD 法で得られたそれより低いことである。一般に PVD 法によって作製される硬質 DLC 膜は、グラファイトターゲットを用いた蒸着やスパッタリングによるものと質量分離イオンビーム法のような直接イオンビームによりイオン種を凝結させる方法の二つに大別される。この作製方法の違いによって炭素ネットワークにおける sp^3/sp^2 比が大きく異なる²⁰⁾。前者は大部分が sp^2 結合炭素で sp^3/sp^2 比にして 0.06~1.0 である^{21,22)}。後者は、逆に大部分が sp^3 結合炭素で形成されており、いわゆる tetrahedral carbon (tr-C) である。本実験で用いたイオンビームスパッタリング法とマグネトロンスパッタリング法ではグラファイトターゲットを用いており、その作製法からどちらも前者に属する。すなわち本研究において PVD 法で作製された硬質 α -C:N 膜 (領域 D) における sp^3/sp^2 比は、0.06~1.0 の範囲にあると考え、さらに sp 結合炭素が 10~30 at.% 程度存在すると仮定した。また一般に α -C 中には、高真空 (10^{-4} Pa 以上) において作製したにも関わらず 10at.% 程度の水素が不純物として混入する²³⁾。この条件下で(16)式から計算される窒素組成の範囲を図 7 に示す。この範囲は、硬質 α -C:N 膜における窒素組成が sp 結合炭素の 10at.% の存在下で 3~26at.%, sp 結合炭素の 30at.% の存在下で 0~26 at.% に制限されることを示している。すなわち、Random Covalent Networks 理論により計算された水素組成のかなり低い硬質炭素膜中の窒素組成は、本実験においてイオンビームスパッタリング法やマグネトロンスパッタリング法などの PVD 法によって作製された硬質 α -C:N 膜 (領域 D) における窒素組成と同程度であり、構造によって制限されていることが明らかになった。以上の計算結果は、本実験において PVD 法および CVD 法によって作製された硬質窒素含有炭素膜 (領域 D) における窒素組成が気相側でなく固相側 (構造) によって制限されて

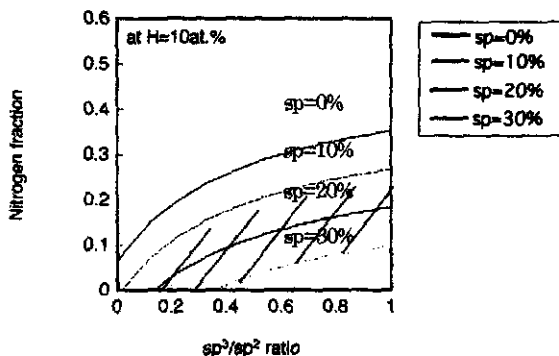


図 7 10at.% 程度の水素が不純物として混入した条件下で (16)式から計算される窒素組成の範囲

いることを強く示唆するものである。

5. 結論

ECR プラズマ CVD 法、イオンビームスパッタリング法およびマグネトロンスパッタリング法で作製された窒化炭素膜は β - C_3N_4 膜にならなかった。窒素組成 $[N]/([N]+[C])$ 比は 0.08 で DLC 構造によって制限されていた。Random Covalent Networks 理論に従い、DLC で典型的な sp , sp^2 および sp^3 結合炭素と水素の存在比率および配位数で線形代数方程式を作り解を得たところ、窒素組成は比較的実験値に近い値で制限されるという結果を得た。今後 β - C_3N_4 を合成するには DLC 構造を形成しないプロセスを設計する必要があると結論する。

参考文献

- 1) D. Li, Y. W. Chung, M. S. Wong, J. Appl. Phys. 74 219 (1993).
- 2) K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller and W. L. Hansen, Phys. Rev. B49 5034 (1994).
- 3) J. H. Kaufman, S. Metin and D. D. Saperstein, Phys. Rev. B39 13053 (1989).
- 4) S. Kumar and T. L. Tansley, J. Appl. Phys. 76 4390 (1994).
- 5) O. Amir and R. Kalish, J. Appl. Phys. 70 4958 (1991).
- 6) K. R. Lee and K. Y. Eun, Advances in new Diamond Science and Technology, edited by S. Saitoh, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobayahi and M. Yoshikawa, MYU, Tokyo 1994, pp. 611-614.
- 7) D. F. Franceschini, C. A. Achete and F. L. Freire, J. Appl. Phys. Lett. 60 3229 (1992).
- 8) P. Wood, T. Wydeven and O. Tsuji, Thin Solids Films 258 151 (1995).
- 9) J. J. Cuomo, P. A. Leary, D. Yu, W. Reuter and M. Frisch, J. Vac. Sci. Technol. 16 299 (1979).
- 10) H. Saitoh, T. Inoue and S. Ohshio, Jpn. J. Appl. Phys. 37 4983 (1998).
- 11) T. Inoue, S. Ohshio, H. Saitoh and K. Kamata, Appl. Phys. Lett. 67 353 (1995).
- 12) J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 42 153 (1979).
- 13) M. F. Thorpe, J. Non-Cryst. Solids 57 355 (1983).
- 14) G. H. Dohler, R. Dandiaoff and H. Bilz, J. Non-Cryst. Solids 42 87 (1980).
- 15) J. C. Angus and F. Jansen, J. Vac. Sci. Technol. A6 1778 (1988).
- 16) P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, Mater. Sci. Forum 52 41 (1989).
- 17) U. Schwerk, F. Engelke, R. Kleber and D. Michel, Thin Solid Films 230 102 (1993).
- 18) S. Kaplan, F. Jansen and M. Machonkin, Appl. Phys. Lett. 47 750 (1985).
- 19) M. Ham and K. A. Lou, J. Vac. Sci. Technol. A8 2143 (1990).
- 20) J. Robertson, Advances in Physics 35 317 (1986).
- 21) J. C. Lascovich and S. Scaglione, Appl. Surf. Sci. 78 17 (1994).
- 22) C. A. Davis, Y. Yin, D. R. McKenzie, L. E. Hall, E. Kravtchinskaja, V. Keast, G. A. J. Amaratunga and V. S. Veerasamy, J. Non-Cryst. Solids 170 46 (1994).
- 23) I. A. Bogonin, A. L. Karuzskii, N. N. Melnik, Yu. A. Mityagin, V. N. Murzin, A. A. Orlikovsky, A. V. Prerstoronim, P. P. Sverbal, S. D. Tkachenko, A. V. Tsikunov, N. A. Volchkov and B. G. Zhurkin, Appl. Surf. Sci. 92 43 (1996).