熱CVDによるメラミンからのグラファイト状窒化炭素膜の合成

Synthesis of graphitic carbon nitride films from melamine by thermal CVD

田中一平^{a),b),*}, 坂本幸弘^{c)}

Ippei Tanaka^{a),b),*} and Yukihiro Sakamoto^{c)}

Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) is one of the metal-free photocatalyst materials. Investigation was carried out on the synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ films by thermal CVD using melamine. A thermal chemical vapor deposition apparatus of the hot-wall type was used for $g\text{-C}_3\text{N}_4$ film deposition on a Si substrate. Melamine was used as the feedstock. The heating temperatures of the substrate were varied from 773 to 973 K. The $g\text{-C}_3\text{N}_4$ films were analyzed by SEM, XRD, Raman spectroscopy, FT-IR, and XPS. The thickness of the deposited films at a heating temperature of 873 K was from 0.6 to 1.0 μm . A peak of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was observed in the XRD patterns at heating temperatures of 873 and 973 K. From FT-IR and XPS, C and N bonds were observed at a heating temperature of 873 K. We concluded that $g\text{-C}_3\text{N}_4$ films of thickness 0.6 to 1.0 μm were obtained at a heating temperature of 873 K.

KEYWORDS : CVD, C_3N_4 , Melamine

1. 緒言

窒化炭素(C_3N_4)は、1989年にLiuとCohenによりダイヤモンドより高い体積弾性率を有する可能性のある材料として計算予測¹⁾²⁾がなされて以来、多くの研究が行われてきた。窒化炭素は α , β , γ , cubic, pseudocubic, graphitic, spinel, ZBなど様々な結晶構造をとることが予想され³⁾⁵⁾, 各種窒化炭素が合成されている。

この中で、graphitic- C_3N_4 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)はグラファイトと同様の層状の結晶構造をもつ窒化炭素である。そのバンドギャップは約2.7 eVと半導体であり⁶⁾, 化学的にも熱的にも比較的安定である。加えて $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は、白金などの助触媒を担持することで可視光による水の分解や層間剥離により超高比表面積にすることで、空気浄化用の光触媒材料として利用することが可能であると報告され⁷⁾, メタルフリーの有機光触媒材料として注目されている。他方では強磁性⁸⁾や蛍光特性⁹⁾を示すことも報告され、各種特性評価に関する研究が行われている。以上のことから $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は発光素子、光カソード、光学センサ、太陽電池といった光電材料分野やスピニエレクトロニクス、蛍光体への応用が期待されている¹⁰⁾。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ の合成はメラミン¹¹⁾や尿素¹²⁾, ジシアンジアミド¹³⁾

など窒素および炭素を含む有機物を773~973 Kで加熱することにより行われている。熱処理によって得られる $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は茶褐色や黄色のバルクや粉末状であり^{14),15)}, これらを酸やアルカリ水溶液中で処理することによってナノシートとすることも可能である⁶⁾。また、粉末やナノシート状の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を原料として基板上への焼付け¹⁶⁾や気相輸送法¹⁷⁾によって $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の薄膜化も報告されている。一方、原料が $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以外の薄膜の報告は少なく、これまでにグアニジン酸炭酸塩を原料として用いた蒸着重合¹⁸⁾やアセトニトリル溶媒中での電着¹⁹⁾, ジシアンジアミドを原料とした焼付け²⁰⁾などにより薄膜化が試みられている。これらの手法において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 膜が得られているが、さらに大面積かつ簡便、大量に薄膜状の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を得ることができれば、光電材料分野や電極、有機半導体デバイスなどの応用範囲の拡大が考えられる。

一般的な薄膜形成法としてPhysical Vapor Deposition (PVD)およびChemical Vapor Deposition (CVD)があるが、PVDおよびCVDによる窒化炭素の合成は、主に硬質な窒化炭素の合成に向けた研究であり、薄膜状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の研究報告は少ない¹⁶⁾⁻²⁰⁾。これまでの窒化炭素膜の合成において、PVDにより作製された膜は窒素含有量が少なく非晶質である²¹⁾のに対して、CVDでは窒素含有量が多く、結晶性の窒化炭素が得られている²²⁾。

* Corresponding Author, E-mail: i_tanaka@gifu-u.ac.jp

(平成28年4月27日受理, 平成28年11月30日採択)

a) 千葉工業大学附属研究所: 〒275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1

Chiba Institute of Technology Research Centers: 2-17-1 Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016, Japan

b) 現・岐阜大学工学部: 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1

Faculty of Engineering, Gifu University: 1-1 Yanagido, Gifu 501-1193, Japan

c) 千葉工業大学工学部: 〒275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1

Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology: 2-17-1 Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016, Japan

<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2017.8>

CVDの中でも熱CVDは簡便かつ大量生産が可能な手法であり、熱によって連鎖的に縮重合反応する $g-C_3N_4$ の合成に適用可能であると考えられる。また、 $g-C_3N_4$ 薄膜は原料に $g-C_3N_4$ 粉末を用いて化学輸送法により薄膜化が可能であることから¹⁷⁾、原料にトリアジン環を骨格として有し、その周辺にアミノ基3個をもつ有機窒素化合物であるメラミン(2,4,6-triamino-1,3,5-triazine)を用いることにより $g-C_3N_4$ 薄膜の作製が簡便に行うことができるかと予想できる。しかし、これまでに原料にメラミンを用いて熱CVDにより $g-C_3N_4$ 薄膜の作製を報告した例はない。

本研究では、一般的な薄膜形成法の中で熱CVDを取り上げ、メラミンを原料として用い、熱CVD法によるメラミンからの $g-C_3N_4$ 膜の合成に及ぼす合成温度の影響について検討した。

2. 実験装置および方法

窒化炭素の合成には酸化処理装置(TSS-520/山田電気株式会社)および炉心管排気装置(RHS-01/大亜真空株式会社)を組み合わせた熱CVD装置を用いた。Fig. 1に熱CVD装置の概略図を示す。本装置は、石英管($\phi 40\text{ mm} \times 1000\text{ mm}$)、電気炉、原料加熱装置および油回転ポンプにより構成されているHot-wall方式の熱CVD装置である。電気炉の発熱体は棒状のSiCであり、反応温度の制御は炉中央部にセットされたR型の熱電対とサイリスタ式温度調節器により行った。原料加熱装置は抵抗線、熱伝対および電源より構成される。抵抗線に $\phi 1.0\text{ mm}$ のカンタル線(1.85 Ω/m , サンドビック株式会社)、電源にスライダック(RSA-5/東京理工舎株式会社)を用いて抵抗加熱を行い、K型の熱伝対により温度を測定し、スライダックにより温度の調節を行った。

また、基板はMo製の試料台(15 mm $\times$ 460 mm)上に試料台端-基板間距離①240 mm、②260 mm、③280 mmとなるように設置し、試料台の左端部が電気炉中心から左に165 mmの位置に試料台を設置した。このとき、基板は発熱部の均熱帯から外れ、わずかに温度が低下し、試料台端-基板間距離が長くなるに従い基板温度が低下するように配置した。

実験手順として、石英管右側から真空ポンプにより排気し、減圧された石英管内の電気炉発熱部内に配置された基板を加熱する。その後、石英管左側から原料(メラミン)を抵抗加熱により昇華させ、加熱された基板上に窒化炭素を析出させる。

Table 1に窒化炭素の合成条件を示す。基板にはアセトンによる超音波洗浄を施したSi(100)を用いた。原料にはメラミン(純度98.0%, 関東化学株式会社)を用い、原料加熱温度を533 Kとした。合成温度を773, 873, 973 Kに変化させ、合成時間を30 minとした。

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM, SM-300/株式会社TOPCON)による表面形状および断面観察、X線回折装置(X-ray diffractometer; XRD, SmartLab/Rigaku)による同定、ラマン分光分析装置(LabRam/Dilor Jobin Yvon)による構造の評価、フーリエ変換赤外分光光度計(Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR, Nicolet NEXUS 670/サーモフィッ

Fig. 1 Schematic view of the thermal CVD apparatus.

Table 1 The conditions to synthesize graphitic carbon nitride.

Substrate	Si
Melamine (g)	5.0
Melamine heating temperature (K)	533
Heating temperature (K)	773, 873, 973
Synthesis time (min)	30
Distance of substrate holder end between substrate (mm)	240, 260, 280

シャーサイエンティフィック株式会社)による化学結合の分析、X線光電子分光分析装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS, JPS-90SX/日本電子株式会社)による元素分析および化学結合の解析を行った。ラマン分光分析には514.5 nmの波長の Ar^+ レーザを用いた。XPSのX線源には $MgK\alpha$ を用いた。加えて、表面原子濃度はXPSによるワイドスペクトルのピーク高さに各元素の相対感度補正を行い、表面原子濃度を算出した。各元素の相対感度補正はC:0.21, N:0.38, O:0.54, Si:0.21を用いた²³⁾。帯電補正は、C=C結合の285.0 eVで行った。

3. 結果および考察

得られた試料の外観は、合成温度773 Kではいずれの試料台端-基板間距離の試料においても基板であるSiの金属光沢が認められた。合成温度873 Kではいずれの試料台端-基板間距離の試料においても干渉色が認められた。合成温度973 Kでは試料台端-基板間距離①240 mm、②260 mmの試料においては、基板であるSiの金属光沢が認められた。一方、試料台端-基板間距離③280 mmの試料においては、干渉色が認められた。以上の結果より、合成温度873 Kでいずれの試料台端-基板間距離および合成温度973 Kで試料台端-基板間距離③280 mmの試料において外観に差異が認められた。

各合成温度において得られた生成物をSEMにより表面形態を観察した。Fig. 2に各合成温度において得られた生成物の表面SEM像を示す。合成温度773 Kでは試料台端-基板間距離①240 mmと②260 mmの生成物は一部球状である。一方、合成温度873および973 Kでは試料台端-基板間距離②260 mmと③280 mmの生成物が一部球状であることが認められる。これらの結果より、球状の生成物は認められるが、膜が形成されているか明確でない。そこで生成物の断面をSEMで観察した。

Fig. 3に各合成温度において得られた生成物の断面SEM像を示す。合成温度773 Kにおいて、いずれの試料台端-基板間距離でも膜状の生成物は認められなかった。合成温度873 Kにおいて、いずれの試料台端-基板間距離においても膜状の生成物

が認められ、その膜厚は0.6~1 μm 程度である。しかし、試料台端-基板間距離①240 mmでは一部でのみ膜状の生成物が認められる。合成温度973 Kにおいては、試料台端-基板間距離①240 mmと②260 mmでは膜状の生成物が認められなかったが、試料台端-基板間距離③280 mmにおいては膜状の生成物が認められた。

Fig. 2 SEM images of the deposits.

Fig. 3 SEM images of cross section of the deposits.

各合成温度において得られた生成物をXRDにより同定を行った。Fig. 4に各合成温度において得られた生成物のX線回折パターンを示す。合成温度773 Kで得られた生成物のX線回折パターンは、いずれの試料台端-基板間距離においても明確な回折ピークは認められず、ブロードであった。試料台端-基板間距離③280 mmでは $2\theta=28^\circ$ 付近にピークが認められるが、これはノイズである。合成温度873 Kで得られた生成物のX線回折パターンは、いずれの試料台端-基板間距離においても $2\theta=27^\circ$ 付近に裾野の広いピークが認められる。合成温度973 Kで得られた生成物のX線回折パターンは、試料台端-基板間距離③280 mmの生成物において $2\theta=27^\circ$ 付近に裾野の広いピークが認められる。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ の回折パターンは、 $13.1^\circ(100)$, $27.4^\circ(002)$ に回折ピークがあることが報告されている²⁴⁾。これに比べ本実験では、 13.1° のピークはバックグラウンドと変わらず確認できないが、 27° 付近のピークはほぼ一致する。 13.1° のピークは相対強度が低いことに加えて、生成物がc軸配向していることも考えられ、これらのことから 13.1° のピークが確認できなかったことが考えられる。

以上の結果より、合成温度873 K以上の適切な試料台端-基板

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the deposits.

Table 2 Raman peak lists of the deposits, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, and melamine.

Temperature (K)	Distance (mm)	Raman shift (cm ⁻¹)															
		Si		Breathing modes of <i>s</i> -triazine ring		Si		Breathing modes of <i>s</i> -triazine ring		C=N stretching vibration							
773	240	520				977				1414		1591					
	260	520			761	987			1320		1507		1679				
	280	520			769	947	990		1257		1432		1593				
873	240	520			724	985			1262			1529	1662				
	260	520			723	987			1248		1498						
	280	520		696	757	948	982		1259			1560					
973	240	520				977											
	260	520			742	751	969	1056		1306		1429	1504	1602			
	280	520			743		982	1188	1288		1432			1626			
g-C ₃ N ₄ ²⁵⁾				693	734	964			1217	1296							
g-C ₃ N ₄ (244 nm) ²⁴⁾		568	627	691	739	793	988	1039	1092	1127	1160	1269	1329	1376	1486		1620
g-C ₃ N ₄ (785 nm) ²⁴⁾				702			990									1596	
Melamine ²⁴⁾			583	677			985									1557	

間距離において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造の生成物を得ることが可能であった。メラミンの重合反応は、673 K以上でメレムとなり、673~773 Kでメロン、773 K以上で $g\text{-C}_3\text{N}_4$ となることが知られている²⁵⁾。本研究では873 Kから $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造となったことから、気相反応による $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 合成においては773 Kより高い温度が必要であり、773~873 Kの温度でメレムを経てメロンになる段階の気相成長において $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造を形成すると考えられる。

各合成温度において得られた生成物はラマン分光分析により構造の評価を行った。Fig. 5に各合成温度において得られた生成物のラマンスペクトル、Table 2に各合成温度において得られた生成物および $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、メラミンのラマンピークリストを示す。いずれの試料においても基板であるSiの520および 960 cm^{-1} のピークが認められる。また、いずれの生成物においても 700 cm^{-1} から 1800 cm^{-1} の範囲にわたって複数のブロードなピークが認められる。いずれの生成物も原料であるメラミンのラマンスペクトルのピークである583, 677, 985, 1557 cm^{-1} と

ピーク位置は異なり、いずれの生成物もメラミンとは異なる構造をしていることが考えられる。 $692, 990\text{ cm}^{-1}$ の s -トリアジン環の呼吸振動や 1596 cm^{-1} の $\text{C}=\text{N}$ の伸縮振動²⁶⁾を含んだ熱処理で得られた $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ²⁷⁾のピークや熱化学合成により得られた $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (光源: 244 nm および 785 nm) のピーク²⁶⁾と生成物のラマンスペクトルのピークを比較すると、すべて一致する生成物は認められない。この差は試料からの蛍光およびフォトルミネッセンスによることが考えられる。

以上のことから、得られた生成物は蛍光およびフォトルミネッセンスの影響によりすべてのピーク位置が一致していないが、これまでに報告されている $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と同等の構造をしていることが考えられる。各合成温度において得られた生成物についてFT-IRを用いて化学結合の分析を行った。

Fig. 6に各合成温度で得られた生成物のFT-IRスペクトル、Table 3に各合成温度において得られた生成物および $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、メラミンのFT-IRピークリストを示す。いずれの生成物においても 2350 cm^{-1} 付近の大気中の CO_2 に起因するピークが認めら

Fig. 5 Raman spectra of the deposits.

Fig. 6 FT-IR spectra of the deposits.

Table 3 FT-IR peak lists of the deposits, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, and melamine.

Temperature (K)	Distance (mm)	Wavenumber (cm^{-1})									
773	240	740	840	1280	1467	1735	2360	2900	3400		
	260		840	1280	1467	1735	2360	2900	3400		
	280		840	1245	1400	1738	2360	2900	3400		
873	240		840	1245	1460	1750	2350	2900	3207	3400	
	260		820	1240	1320	1420	1560	1650	2360	3200	
	280		820	1240	1320	1420	1560	1650	2360	3200	
973	240	680					2360				
	260		840	1170	1270	1460	1740	2360	2900	3400	
	280		840	1170	1270	1460	1740	2360	2900	3400	
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ ²⁸⁾	CN heterocycle			1238	1320	1406	1459	1547	1572	1639	
	CN stretching vibration										
	Heptazine Breathing vibration		808								
	N=C-N	500	669	720							
	N-C≡N	528			1254	1506	2165-2208				
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ ¹⁹⁾	NH ₂	554		1030-1100		1630-1660				3420-3470	
	s-Triazine				1440-1470	1555-1580					
	N-C-N		815	920-1030		1587					
Melamine ²⁶⁾		691	750	820	992	1438	1561	1588	1593		3454

れる。合成温度 773 K では、試料台端-基板間距離① 240 mm の生成物で 750 cm^{-1} 付近のメラミン²⁶⁾, $1240\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 付近の CN 複素環伸縮振動²⁸⁾, 3250 cm^{-1} 付近の N-H 伸縮振動および 669 cm^{-1} 付近の N=C-N に起因するピーク¹⁹⁾ が認められる。試料台端-基板間距離② 260 mm および③ 280 mm の生成物において CN 複素環伸縮振動, $1300\sim 2000$ および $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 付近の H_2O に起因するピーク²⁷⁾ が認められる。

合成温度 873 K では、試料台端-基板間距離① 240 mm の生成物において CN 複素環伸縮振動および N-H 伸縮振動に起因するピークが認められる。試料台端-基板間距離② 260 mm, ③ 280 mm の生成物において $1245, 1315, 1419, 1558, 1637\text{ cm}^{-1}$ および $1253, 1326, 1417, 1558, 1631\text{ cm}^{-1}$ に明瞭な CN 複素環伸縮振動のピークが認められ, NH または H_2O に起因するピークも認められる。

合成温度 973 K では、試料台端-基板間距離① 240 mm の生成物において N=C-N および NH または H_2O に起因するピークが認められる。試料台端-基板間距離② 260 mm および③ 280 mm の生成物において CN 複素環伸縮振動および NH_2 に起因するピークが認められる。

一般的な $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の FT-IR スペクトルでは CN 複素環伸縮振動, N-H 伸縮振動および N=C-N が報告されており^{24),27)-29)}, 合成温度が 873 K の試料台端-基板間距離② 260 mm, ③ 280 mm の生成物において CN 複素環に起因するピーク高さが最も高く, CN 複素環で構成されていることが考えられる。

各合成温度において得られた生成物について XPS により化学結合状態の解析を行った。Table 4 に各合成温度で得られた生成物の表面原子濃度を示す。これより, いずれの生成物においても C, N, O および Si の存在が認められる。合成温度 873 K の生成物はいずれの試料台端-基板間距離ではほかの合成温度と比べて, 窒素の表面原子濃度が高い。また, この窒素の原子濃度が高い生成物は X 線回折の結果において $\text{g-C}_3\text{N}_4$ のピークが認められた生成物であり, N/C 比の割合も $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の理論 N/C 比 1.33 に近い。加えて, 合成温度 873 K の試料台端-基板間距離② 260 mm および③ 280 mm の生成物において, Si の濃度が著しく低いことから, 生成物が基板のほぼ全面を被覆していることが考えられる。

各生成物の化学結合状態を XPS により分析を行い, 波形分離を行い C1s スペクトルでは C=C (285.0 eV), C=N ($285.3\sim$

286.5 eV), C-N ($287.9\sim 289.1\text{ eV}$), C-O (287.2 eV) の結合および N1s スペクトルでは Si_3N_4 (397.7 eV), C=N ($398.3\sim 398.9\text{ eV}$), C-N ($398.9\sim 400.6\text{ eV}$), NH ($400.0\sim 400.8\text{ eV}$) としてピークの帰属を行った³⁰⁾⁻³²⁾。

Fig. 7 に各合成温度で得られた生成物の C1s スペクトル, Fig. 8 に生成物の N1s スペクトルを示す。生成物の C1s スペクトルより, 合成温度 773 K (i) では試料台端-基板間距離① 240 mm (a), ② 260 mm (b) および③ 280 mm (c) の生成物において, C=C 結合, C=N 結合および C-N 結合が認められる。また, C=C 結合のピーク高さはいずれも C-N 結合のピーク高さと比較して高いことが認められる。合成温度 873 K (ii) では試料台端-基板間距離① 240 mm (a), ② 260 mm (b) および③ 280 mm (c) の生成物において, C=C 結合, C=N 結合および C-N 結合が認められる。また, それらのピーク高さはいずれも C-N 結合が C=C 結合に比べ高い。合成温度 973 K (iii) では試料台端-基板間距離① 240 mm (a) の生成物において, C=C 結合および C-N 結合が認められる。試料台端-基板間距離② 260 mm (b) の生成物において, C=C 結合, C-O 結合および C-N 結合が認められる。また, O1s スペクトルにおいても C-O 結合は認められた。試料台端-基板間距離③ 280 mm (c) の生成物において, C=C 結合, C=N 結合および C-N 結合が認められる。また, それらのピーク高さはいずれも C-N 結合が C=C 結合と比較して高い。合成温度 873 K のいずれの試料台端-基板間距離および合成温度 973 K の試料台端-基板間距離③ 280 mm の生成物において C-N

Table 4 The composition of the deposits.

Heating temperature (K)	(at%)	Distance (mm)		
		① 240 mm	② 260 mm	③ 280 mm
973	C	19.8	19.9	46.2
	N	6.0	12.6	35.7
	O	50.1	47.4	15.4
	Si	24.1	20.1	2.7
873	C	49.7	51.5	50.4
	N	34.7	42.9	40.7
	O	12.0	5.2	7.8
	Si	3.6	0.4	1.1
773	C	32.6	17.5	21.3
	N	17.2	8.1	8.2
	O	30.7	34.6	34.9
	Si	19.5	39.8	35.6

Fig. 7 C1s XPS spectra of the deposits.

Fig. 8 N1s XPS spectra of the deposits.

結合のピーク高さが高くなっており、X線回折パターンより $g-C_3N_4$ 構造が認められた生成物であることから、 $g-C_3N_4$ が基板表面に形成されていることが示唆される。

生成物のN1sスペクトルより、合成温度 773 K (i) では試料台端-基板間距離① 240 mm (a)、② 260 mm (b) および③ 280 mm (c) の生成物において、C=N 結合およびC-N 結合が認められる。合成温度 873 K (ii) では試料台端-基板間距離① 240 mm (a) の生成物において、C=N 結合およびC-N 結合が認められる。試料台端-基板間距離② 260 mm (b) および③ 280 mm (c) の生成物においてはC=N 結合、C-N 結合およびNH 結合が認められる。合成温度 973 K (iii) では試料台端-基板間距離① 240 mm (a) および② 260 mm (b) の生成物において、 Si_3N_4 結合およびC-N 結合が認められる。試料台端-基板間距離③ 280 mm (c) の生成物において、C=N 結合、C-N 結合およびNH 結合が認められる。合成温度 873 K のいずれの試料台端-基板間距離および合成温度 973 K の試料台端-基板間距離③ 280 mm の生成物において、C=N 結合、C-N 結合に加えてNH 結合も認められ、生成物中に原料由来の水素が含まれていることが示唆される。

以上の結果より、873 K で合成した生成物はXRD およびFT-IR より $g-C_3N_4$ の結晶構造および化学構造をとり、XPS においてC-N 結合およびC=N 結合が認められたことから、合成温度 873 K において $g-C_3N_4$ が得られたことが考えられる。また、SEM による断面観察の結果より、合成温度が 873 K の場合に試料台端-基板間距離② 260 mm および③ 280 mm の生成物は薄膜状であることから、 $g-C_3N_4$ 薄膜が得られたことが示唆される。

一般的に熱処理によるメラミンから $g-C_3N_4$ への重合反応は、673 K 以上でメレムとなり、673~773 K でメロン、773 K を超える温度で $g-C_3N_4$ となることが知られており²⁵⁾、本研究においても同様に 773 K 以上の温度で $g-C_3N_4$ が形成した。また、原料であるメラミンの加熱温度は 533 K であり、上述のメラミンの重合反応の温度より低いことから、原料は重合反応を起こさずメラミンとして供給されていることが示唆される。このことから、気相中または表面反応でメラミンがメレム、メロン、 $g-C_3N_4$ へと重合していることが考えられる。気相中で重合反応する場合に合成温度 773 K においてはメラミン、メレム、メロンが基板上に形成されることが考えられるが、XRD およびラマンスペクトルのいずれの結果からこれらの存在は認められなかった。このことから、773 K ではこれらが基板上に安定し

て存在せず、基板表面反応により $g-C_3N_4$ が形成される可能性が示唆された。

また、合成温度 973 K においては試料台端-基板間距離③ 280 mm において $g-C_3N_4$ の形成が認められたが、試料台端-基板間距離① 240 mm および② 260 mm では $g-C_3N_4$ の形成が認められなかった。装置の仕様から算出した試料台端-基板間距離① 240 mm および② 260 mm の温度はそれぞれ 943 および 901 K であり、③ 280 mm については算出不可能であるが、② 260 mm の 901 K よりも低温度であると考えられる。算出温度より試料台端-基板間距離が長くなるに伴い基板温度が低下するため、試料台端-基板間距離① 240 mm および② 260 mm では $g-C_3N_4$ の堆積に対して昇華が優先的であり、それよりも低温である試料台端-基板間距離③ 280 mm において $g-C_3N_4$ が形成されたことが考えられる。この算出した基板温度は試料台の熱伝導を考慮していないため、合成時の基板温度を測定することでより正確な基板温度の把握が重要であり、今後更なる検討が必要である。

以上のことから、熱CVDによる $g-C_3N_4$ の合成には適切な基板温度での合成が重要であり、本研究においては合成温度 873 K 以上において $g-C_3N_4$ が得られることが明らかになった。

4. 結 言

熱CVD法によるメラミンからの $g-C_3N_4$ 膜の作製に及ぼす合成温度について検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 合成温度 873 K では試料台端-基板間距離 260, 280 mm または合成温度 973 K では試料台端-基板間距離 280 mm において薄膜状の $g-C_3N_4$ を得ることが可能であった。
- (2) $g-C_3N_4$ の生成は 873 K 以上の温度で認められ、熱CVDによる気相合成においても一般的なメラミンの縮重合反応と同様に 773 K を超える温度で $g-C_3N_4$ が生成されたと考えられる。

文 献

- 1) A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* **245** (1989) 841-842.
- 2) A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10727-10734.
- 3) O. Takai, *J. Jpn. Soc. Tribologists* **44** (1999) 680-686 [in Japanese].
- 4) J. Zhao and C. Fan, *Physica B* **403** (2008) 1956-1959.
- 5) J. Martin-Gil, F. J. Martin-Gil, M. Sarikaya, M. Qian, M. J. Yacam and A. Rubio, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2555-2559.

- 6) T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-C. Lux-Steiner and T. Schedel-Niedrig, *J. Phys. Condens. Matter* **24** (2012) 162201-162204.
- 7) T. Sano, Y. Teramoto, T. Hori, N. Negishi and K. Takeguchi, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.* **21** (2014) 426-432 [in Japanese].
- 8) D. Gao, Q. Xu, J. Zhang, Z. Yang, M. Si, Z. Yan and D. Xue, *Nanoscale* **6** (2014) 2577-2581.
- 9) D. R. Miller, J. Wang and E. G. Gillan, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2463-2469.
- 10) G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan and J. Qiu, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **20** (2014) 33-50.
- 11) S. C. Yan, Z. S. Li and Z. G. Zou, *Langmuir* **25** (2009) 10397-10401.
- 12) J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson and W. Chen, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 14398-14401.
- 13) A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Muller, R. Schlogl and J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 4893-4908.
- 14) T. Komatsu, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 799-801.
- 15) L. Ge, *Mater. Lett.* **65** (2011) 2652-2654.
- 16) Y. Shi, S. Jiang, K. Zhou, C. Bao, B. Yu, X. Qian, B. Wang, N. Hong, P. Wen, Z. Gui, Y. Hu and R. K. K. Yuen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 429-437.
- 17) J. Wang, D. R. Miller and E. G. Gillan, *Chem. Commun.* **19** (2002) 2258-2259.
- 18) 藤田詩織, 羽瀨仁恵, 高木俊作, 滝川浩史, 第62回応用物理学会春季学術講演会講演会, 平塚, 2015.02.26, 12P-C1-17.
- 19) C. Lia, C. B. Cao and H. S. Zhua, *Mater. Lett.* **58** (2004) 1903-1906.
- 20) Y. Bu, Z. Chen, J. Yu and W. Li, *Electrochim. Acta* **88** (2013) 294-300.
- 21) W. T. Zheng, H. Sjöström, I. Ivanov, K. Z. Xing, E. Broitman, W. R. Salaneck, J. E. Greene and J. E. Sundgren, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 2696-2701.
- 22) Y. Sakamoto and M. Takaya, *Thin Solid Films* **475** (2005) 198-201.
- 23) N. Ikeo, Y. Iijima, N. Nimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima and Y. Nagasawa, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1991) pp.179-179, JEOL
- 24) S. Kang, Y. Fang, Y. Huang, L. F. Cui, Y. Wang, H. Qin, Y. Zhang, X. Li and Y. Wang, *Appl. Catal. B* **168-169** (2015) 472-482.
- 25) F. Yang, M. Lublow, S. Orthmann, C. Merschjann, T. Tyborski, M. Rusu, S. Kubala, A. Thomas, R. Arrigo, M. Havecker and T. Schedel-Niedrig, *ChemSusChem* **5** (2012) 1227-1232.
- 26) P. V. Zinin, *Chem. Phys. Lett.* **472** (2009) 69-73.
- 27) Q. Xiang, J. Yu and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 7355-7363.
- 28) D. Fischer, K. Schwinghammer, C. Sondermann, V. W. Lau, J. Mannhart and B. V. Lotsch, *Appl. Surf. Sci.* **349** (2015) 353-360.
- 29) Y. L. Wang, A. M. Mebel, C. J. Wu, Y. T. Chen, C. E. Lin and J. C. Jiang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 3445-3451.
- 30) H. Dai, X. Gao, E. Liu, Y. H. Yang, W. Q. Hou, L. M. Kang, J. Fan and X. Hu, *Diam. Relat. Mat.* **38** (2013) 109-177.
- 31) T. T. T. Hien, C. Isizaki and K. Ishizaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **113** (2005) 647-653.
- 32) Y. Yamada, J. Kim, S. Matsuo and S. Sato, *Carbon* **70** (2014) 59-74.