

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K14437

研究課題名(和文) 遷移金属窒化物中で実現する6配位窒化ケイ素：新規高硬度材料の実現へ

研究課題名(英文) Hardening and new interpretation of a transition metal nitride having octahedrally coordinated silicon atoms

研究代表者

鈴木 常生 (SUZUKI, TSUNEO)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00313560

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：硬質薄膜材料の代表であるTiN薄膜に、第三元素としてSiを添加したTi-Si-N薄膜は、TiN結晶内へのSi固溶が明らかではない。パルスレーザー堆積法でMgO基板にエピ成長させた薄膜を作製し、次の知見を得た。Siの添加量を調整した結果、SR=0-15%のTi-Si-N薄膜がエピ成長していた。SiはTiN結晶内に固溶つまりSiが6配位状態で存在していることが示唆された。硬度は最大で56.9GPaであった。XPSでは、Si-N結合起因の102 eVのピークが得られ、これまでa-SiNXだと思われていたピークと同じ位置であり、固溶状態においても同様のピークを示すということになる。

研究成果の概要(英文)：Ti-Si-N thin films have improved hardness and tribological properties comparing to those of TiN. Since the microstructure was not observed, XPS results were only evidences of the existence of amorphous SiNX. It was aimed to add Si in as solute atoms in TiN in this study. Thin films are prepared by epitaxially grown on single crystal MgO substrates by a pulse laser deposition method. The epitaxial growth of TiN and Ti-Si-N thin films on single crystal MgO substrates were prepared. There was a possibility that the added Si was dissolved into the TiN lattice. The highest hardness of 56.9 GPa was observed. Chemical shift of Si was confirmed by X-rays photoelectron spectroscopy in the Ti-Si-N thin film. As a result, a peak of 102 eV due to Si-N-binding was obtained which had been considered to be a-SiNX. It was found that the interpretation of peak shift in Ti-Si-N may include the existence of Si atoms dissolved in TiN lattice along with the presence of a-SiNX.

研究分野：材料科学

キーワード：硬質薄膜 パルスレーザー堆積法 強制固溶 ナノコンポジット ケミカルシフト

1. 研究開始当初の背景

(1) 遷移金属窒化物と硬質材料

現在、硬質薄膜材料として窒化チタン(TiN)や窒化クロム(CrN)に代表される遷移金属窒化物が使われている。環境問題対策として、切削油を用いないドライ切削加工や、難削材の加工のために、さらなる高硬度化が求められている。遷移金属窒化物への元素添加による特性改善として、①他元素添加による置換固溶硬化、②微構造制御(微細組織化・ナノコンポジット構造)による高硬度化、が主な2つの手法である。他元素添加による置換固溶硬化は、置換された元素が結晶に引き起こす歪みによって転位運動の妨げとするものである。また、微構造制御による高硬度化は、材料内の微結晶が第2相の非晶質の形成により粒成長を抑制するものである。

(2) 他元素置換による高硬度化

他元素添加による置換固溶硬化は、置換された元素が結晶に引き起こす歪みを利用して転位運動の妨げとするものである。TiNにAlを添加したTi-Al-Nは、TiサイトにAlを置換固溶させた(Ti,Al)Nである。この硬質薄膜材料は早期から実用化されており、現在でも汎用的に使用されている。TiNが岩塩型構造(B1型結晶構造)であるのに対し、AlNは常圧ではウルツ鉱型構造(B4型結晶構造)である。そのため、平衡状態では両者は固溶しないが、非平衡プロセスを用いることでAlNを高圧相である岩塩型構造として固溶させることが可能である。つまり別の表現をすると6配位であるB1-TiN中のTiを6配位のAlで置換することが可能である。

(3) 微細組織化・ナノコンポジット構造

遷移金属窒化物で岩塩型構造のTiNにSiを添加させたTi-Si-Nがある(引用文献①)。TiNにSiを添加することによって微構造制御による高硬度化が示唆されている。作製されたTi-Si-N薄膜は微結晶TiN(nc-TiN)と非晶質相の窒化ケイ素(a-SiN_x)のナノコンポジットであり、a-SiN_xにより結晶の粒成長が抑制され、粒径減少によって高硬度化しているとされている。高硬度化の要因は粒径減少が支配的で、Siの固溶による硬化はほとんどないものとされている。

(4) Siの存在形態

Ti-Si-N薄膜の結合状態に関する報告では、X線光電子分光(XPS)法によるSiの結合エネルギーのピークシフトから、薄膜内のa-SiN_xの存在を報告されている(引用文献②)。一般的にTi-Si-NやCr-Si-Nは、Siの添加量が多くなると微細な結晶子とそれを取り囲むように粒界に薄い非晶質が存在するようなナノコンポジットと呼ばれる組織を形成すると言われている(引用文献③、④)。それ故、高硬度化の要因としては粒径減少が支配的で、Si固溶による硬化はほとんどないものとされている(引用文献⑤)。

しかしながら、実際には多くの先行研究においてナノコンポジット組織が明確に観察された報告例はなく、結晶相および粒界相のみの組成も不明確である。それ故、具体的にどのような組織になったときに最も高硬度になるのかは多くの報告において明らかではなく、上記したB1-TiN結

晶内へのSi固溶も全くないのか、極わずかな固溶があり固溶硬化を引き起こしているのかも定かではない。そもそも常温で安定な窒化ケイ素においてSiはNに対して強い共有結合性によりsp³結合つまり4配位構造をとることから、B1-TiNの6配位Tiサイトへの置換は難しいと考えられる。この理由こそが(Ti,Si)Nの存在をより不明確にする主要因である。

(5) 立方晶スピネル型構造の窒化ケイ素

Siの窒化物Si₃N₄は通常、六方晶のα型とβ型のいずれかの結晶構造となり、SiはNに対する強い共有結合性により4配位構造をとる。しかしながら、1999年に初めて立方晶スピネル型構造のSi₃N₄が超高压高温合成法により作製された(引用文献⑥)。c-Si₃N₄中のSiの1/3がNに対して4配位である一方、2/3はNに対して6配位で結合している。こうした新しい結晶構造のSi₃N₄に対して電子状態の計算も行われており、αおよびβ-Si₃N₄と比べて結晶全体としての共有結合性が大きく増すという結果が得られている(引用文献⑦)。現在ではまだナノ粒子サイズでの合成しか報告がなく、ある程度の大きさを持ったバルクでの硬度・弾性率の測定などは行われていない。しかしながら、予想されている体積弾性率の値は高く、ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素の代替物質になりうると期待されている。

2. 研究の目的

これまで材料の高硬度化を目的にTiNにSiを添加し、微構造制御をとられてきた。そのほとんどがホールペッチ効果による硬度上昇と考えられている。SiがNに対して4配位の結合を取りやすいためである。また、結晶粒が小さいため結晶粒のみの情報を得ることが困難である理由から固溶について言及することができていないと考えられる。しかし、他元素添加による硬化には微構造制御だけでなく置換固溶の可能性もある。ナノコンポジット構造を形成し、なおかつ微結晶にSiが固溶している可能性は否定できない。さらに今までSi添加による固溶の可能性や固溶した明確な報告がない。

そこで本研究では、Ti-Si-Nが微結晶TiNとa-SiN_xのナノコンポジット構造を形成し、Si固溶した微結晶は存在しないという定説の真偽を実証したい。それを確認するため、単結晶基板上にエピタキシャル成長させた高濃度Siが固溶した(Ti,Si)Nの作製を試みる。これまでのTiNにSiを添加した報告ではSiの添加量が数%以下という報告が多い。Si添加量が少ないことで含有量も僅かな場合、結晶中の固溶を確認することが困難である。そのため、TiN結晶中に微少なSi量でも固溶する場合、Si添加量を多くすることによって結晶中のSiが確認しやすくなると考えられる。そして、作製したTi-Si-N薄膜の結合状態をXPSによって評価する。a-SiN_xが存在すると示唆されているXPSの結果と比較することで作製した薄膜のSi固溶の可能性を検証することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究ではパルスレーザー堆積法 (PLD) で薄膜試料を作製した。真空チャンバーはロータリーポンプおよびターボ分子ポンプで 1.0×10^{-6} Pa 以下まで真空引きした後、成膜雰囲気としてラジカル化させた窒素を導入した。パルス幅 7ns、繰り返し周波数 10Hz の Nd:YAG レーザーの3倍波のレーザーをターゲットに照射して薄膜を作製した。Ti 円板と Si 単結晶ウェハを組み合わせ、Ti に対する Si の面積比 S_R を変化させることにより、Si の含有量を変化させた。成膜中はターゲットを 25rpm の回転速度で回転させた。基板には MgO(100)単結晶および Si(100)ウェハを用い、基板とターゲット間の距離を 50mm とした。成膜中は、膜厚分布の均一化のために基板ホルダーを 15rpm で回転させ、赤外線ランプヒーターにより基板温度を 700°C に加熱した。

作製した薄膜の結晶相の同定には、CuK α 線によるX線回折を用い、 θ - 2θ 法、 ϕ スキャンで測定した。組成分析は、電界放射型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) に付属のエネルギー分散型 X 線分析 (EDS)、および電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた。本研究では EDS により Ti と Si の組成比を、EELS により Ti と N の組成比をそれぞれ求め、全組成を算出した。

薄膜の硬度は、バーコビッチ圧子のナノインデントを使用した。試験荷重は基板の影響を低減するため、圧子の押し込み深さが膜厚の $1/10 \sim 1/8$ 以下となるよう 0.6mN に設定した。それぞれの試料にて 50 点測定を行った。測定終了後、押し込み深さ、および荷重-変位曲線によりエラーを除外し、その平均値を硬度とした。

作製した薄膜の結合状態は、X線光電子分光 (XPS) 法による分析を行った。測定は Ar イオンによりスパッタを行った後、AlK α 線を使用して測定した。Ar イオンのスパッタリング条件は印加電圧 500V で 60sec であり、スパッタ前に最表面を一度測定し、その際に検出した炭素 C1s ピークを 284.6eV として校正した。

4. 研究成果

(1) 結晶相同定

図1に各 S_R における θ - 2θ 法測定の結果を示す。各 S_R の XRD パターンにおいて、MgO 基板と薄膜起因のピークが確認された。 $S_R=10\text{--}25\%$ において、薄膜起因のピークが TiN(200) の 42.61° より低角度側にシフトしていることが確認された。また、 $S_R=0\text{--}15\%$ の範囲において、MgO 基板のメインピークの低角度側に TiN(200) 起因と思われるピークが確認された。

$S_R=0\text{--}15\%$ の範囲において薄膜が MgO 単結晶に沿ってエピタキシャル成長していることを確認するために、B1-(111)面が4回対称であることを考慮し、(111)の回折角に θ - 2θ を固定してサンプルを(111)面と(100)面のなす角度 (54.7°) に傾けて ϕ スキャンを測定した。結果を図2に示す。測定結果から、Ti-Si-N 薄膜 ($S_R=15\%$) において 90° ごと、4本のピークのみが確認された。 $S_R=0\text{--}15\%$ においてすべての薄膜がエピタキシャル成長していると考えられる。

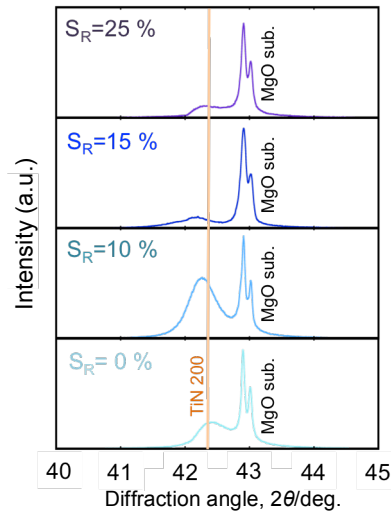


図1 各 S_R の θ - 2θ 法によるX線回折図形

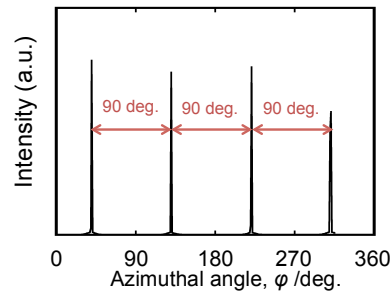


図2 $S_R=15\%$ 薄膜の ϕ スキャン図形

(2) 組成分析

作製した薄膜 ($S_R=15, 25\%$) の組成は、EDS および EELS により定量した結果を組み合わせで算出した。本研究で作製された薄膜の微構造や硬度において、酸素混入の影響はない。表 1 に EDS および EELS で測定した薄膜の組成を示す。EDS の測定結果から、N においてわずかにばらつきがあるが、いずれの薄膜もおおよそ 50at.% であった。EDS および EELS の結果から、作製した薄膜が Ti, Si, N の 3 元素で構成されていることが確認された。また、いずれの試料も S_R に対して Si の含有量が少なかったが、薄膜内には確実に Si が添加されていることが確認された。

表1 EELS および EDS による組成分析結果

S_R (%)	—	Ti	Si (at.%)	N
15	EELS	38	—	62
	EDS	75	25	—
	全組成	34	11	55
25	EELS	37	—	63
	EDS	61	39	—
	全組成	30	19	51

(3) 微構造観察

図3に $S_R=15\%$ で成膜した薄膜の TEM 明視野像(BFI)と電子線回折図形(SAD)を示す。TEM サンプルはFIB法により作製した。XRD 回折によりエピタキシャル成長が示唆されたのと同様に、B1型結晶構造に起因するスポット状のSADが確認された。すなわち作製した薄膜は単結晶ライクであることを示している。一方、図には示さないが、 $S_R=25\%$ の薄膜のSADからは、完全なリング状ではなく、スポットが幅をもったような回折パターンが観察された。これは、結晶相のB1(200)面が基板表面と平行になっておらず、やや傾いた状態であることを示していると考えられる。

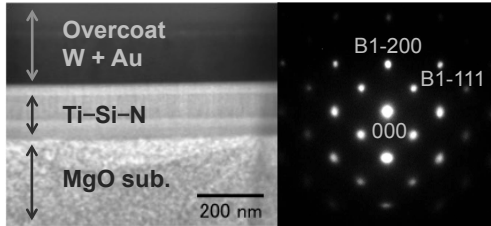


図3 $S_R=15\%$ 薄膜の TEM 観察結果

以上の結果から、 $S_R=15\%$ の Ti-Si-N 薄膜は、MgO(100)単結晶基板上でエピタキシャル成長していることが示された。Si を添加した状態でも B1 型結晶構造を保ったままエピタキシャル成長できていることを考慮すると、MgO 単結晶基板上の $S_R=5\sim 15\%$ の Ti-Si-N 薄膜は、Si が TiN 結晶内に固溶した(Ti,Si)N 結晶相を含んでいる可能性が非常に高いと考えられる。つまり別の表現をすると、B1型結晶構造中のTiは、Nに対して6配位状態を取っており、組成分析の結果では薄膜内のNはおよそ50at.%であり、さらにSiの原子サイズを考慮するとNサイトではなくTiサイトに置換していることから、SiがNに対して6配位していることを意味している。

(4) 硬度測定

図4に各 S_R で成膜した薄膜の硬度測定の結果を示す。FE-TEMでのBFI観察による膜厚測定の結果、各薄膜の膜厚はおよそ180-250nm程であることが観察され、押し込み深さが膜厚の1/8~1/10程度となる様に圧子の押し込み荷重を0.5mNに設定した。

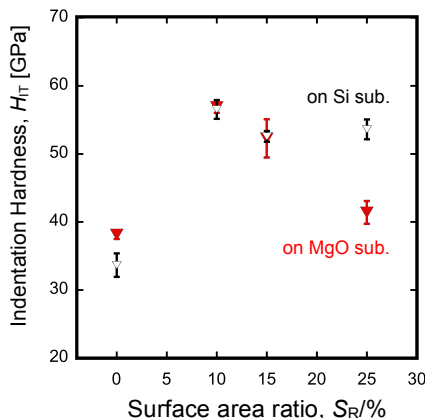


図4 各 S_R での硬度測定結果

MgO 基板上の薄膜の硬度は、 $S_R=10\%$ において最大硬度は56.9GPaであり、Siを添加していない $S_R=0\%$ (TiN)の硬度と比較すると、15.7GPa向上した。これは遷移金属窒化物としては極めて高い数値である。 $S_R=15\%$ の薄膜では $S_R=10\%$ の硬度に劣るものの52.3GPaという高硬度を示した。Siが含まれていない $S_R=0\%$ の薄膜や $S_R=25\%$ の多結晶の薄膜硬度よりSiを添加し、エピタキシャル成長した $S_R=10, 15\%$ の薄膜硬度が高い理由として2つ考えられる。1つは置換固溶による硬化である。もう1つはエピタキシャルTiN薄膜には基板の格子に引っ張られて成長したことにより、多結晶膜よりも高い残留応力が生じている可能性が考えられる。

(5) 結合状態分析

図5にMgO基板上のTi-Si-N薄膜($S_R=15\%$)と、Si基板上のTi-Si-N薄膜($S_R=15\%$)、成膜を行っていないSi基板におけるSi2pのXPSスペクトルを示す。また図の上部にはXPSデータベース(<http://techdb.podzzone.net/>)によるリファレンスを示した。測定前にすべての試料で60sec.のスパッタを行った後の結果である。MgO基板上の薄膜とSi基板上の薄膜は102eVにメインのピークが確認された。一方、成膜を行っていないSi基板は99eVにメインのピークが確認された。このことから102eVのピークはTiN結晶内のTiサイトにSiが固溶したことによるSi-N結合起因もしくは第2相として析出した α -SiN_x 内のSi-N結合起因であると考えられる。また99eVのピークはSi-Si結合起因のピークであると考えられる。

Si基板上のTi-Si-N薄膜($S_R=15\%$)においても99eVのピークがわずかに見えるが詳細は不明である。可能性として考えられる点は薄膜の剥離によって基板のSiを検出したことである。または表面に残るドロップレットの検出、もしくは(Ti,Si)N中のSi-Siの結合によるピークの可能性が考えられる。

MgO基板上のTi-Si-N薄膜($S_R=15\%$)とSi基板上のTi-Si-N薄膜($S_R=15\%$)のピークの差はわずか0.30eV程度であり、XPSデータ取得時のC1sによる校正を踏まえると議論できるものではないと考えられる。

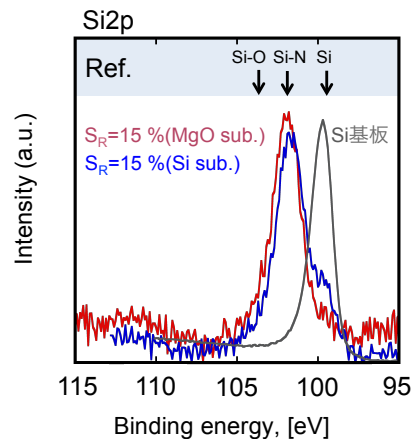


図5 $S_R=15\%$ 薄膜の XPS 結果 (Si-2p)

(6) 考察

今回の実験では Si の固溶を確認するため TEM による SAD に加え、XPS で薄膜内の Si の結合状態を評価した。Ti-Si-N の先行研究では微構造観察は厳密に行われていないが、XPS による結合状態の評価は報告されている。一般的に a-SiN_x は 102eV にピークを示す。Vepřek らも 102eV は a-SiN_x のピークだと報告している。彼らはそれを根拠にして Ti-Si-N が a-SiN_x と TiN が共存したナノコンポジットであると主張している。ただし、モデル図は存在するが、誰もその組織を観察した報告はない。これはそもそも Si の窒化物である Si₃N₄ が sp³ 結合で 4 配位状態であることから、TiN 結晶内の 6 配位状態で存在することが不可能であるということから予想されたと想像する。

しかしながら、これまでの説明通り、本実験で作製した薄膜は、エピタキシャル成長によって TiN 結晶内へ Si が固溶した単相状態であり、その薄膜でも 102eV のピークが得られた。この結果からこれまで、a-SiN_x だと思われていたピークは、固溶状態においても同じ位置にピークを示すということになる。そもそも、XPS では、結合の電荷移動量によるシフト、言い換えれば共有結合におけるイオン結合性の割合を見ているだけである。Si₃N₄ 中の 4 配位の Si-N 結合でも、TiN 中に固溶した Si と 6 配位の N との結合でも、両者は同じ元素の組み合わせであるため、大きくイオン性が変わることはありえない。逆説的な言い方をすれば、今まで市販さえされている Ti-Si-N は、Si が固溶状態にある可能性が否定できない。一般的な Ti-Si-N は微結晶組織であり、Si 量も少ないため、厳密な固溶が確認できていなかっただけであると考えられる。では一般の Ti-Si-N はなぜ微結晶なのだろうか。一般に広く置換固溶元素として用いられる元素、例えば Al や Cr に比較して Si は非平衡状態での強制的な固溶が容易でないと想像される。やはり固溶しにくい元素であることに変わりはないので、不純物として添加された場合に、大きな結晶粒に成長することができず、微結晶となることが奏功していると推察する。

以上の実験と考察から、Ti-Si-N が Si 固溶のないナノコンポジット構造であるという XPS の結果から導き出されたこれまでの解釈は、「TiN 中に Si が固溶することによる (Ti,Si)N 中の Si-N 結合を捕らえている」と言う新解釈が妥当であると考えられる。

<引用文献>

- ① S. Vepřek, S. Reiprich, Li Shizhi, “Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system”, *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 2640-2642.
- ② Li Shizhi, Shi Yulong, Peng Hongru, “Ti-Si-N Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 12 (1992) 287-297.
- ③ 野瀬正照, “窒化物系ナノコンポジット硬質膜

の構造と特性”, *高温学会誌*, 33 (2007) 70-77.

- ④ 河田一喜, 本当によくわかる窒化・浸炭・プラズマ CVD—高機能表面改質法の基礎と応用—, *日刊工業新聞社*, (2012).
- ⑤ S. Vepřek, “New development in superhard coatings: the superhard nanocrystalline-amorphous composites”, *Thin Solid Films*, 317 (1998) 449-454.
- ⑥ A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, R. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler, “Synthesis of cubic silicon nitride”, *Nature*, 400 (1999) 340.
- ⑦ S. D. Mo, L. Ouyang, W. Y. Ching, I. Tanaka, Y. Koyama, R. Riedel, “Interesting physical properties of the new spinel phase of Si₃N₄ and C₃N₄”, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999) 5046.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Kazuma Suzuki, Hisayuki Suematsu, Gordon Thorogood, Tsuneo Suzuki, “Microstructure of Cr(N,O) thin films studied by high resolution transmission electron microscopy”, *Thin Solid Films* 査読有, 625 (2017) 111-114.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.062>

[学会発表] (計 3 件)

- ① 水野遊星, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生, “パルスレーザー堆積法による (Cr,Ga)N 薄膜の作製”, 日本金属学会春期講演大会, 2017年3月15日, 首都大学東京 (東京都八王子市)
- ② 池山卓, 石井義彦, 木下堪太, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生, “不純物酸素の影響を極限まで排除した CrN 薄膜の電気伝導性”, 日本金属学会秋期講演大会, 2016年9月21日, 大阪大学 (大阪府豊中市)
- ③ 石井義彦, 池山卓, 木下堪太, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生, “非平衡条件下で Si を高濃度に置換固溶させた TiN 薄膜の実現”, 日本金属学会秋期講演大会, 2016年9月21日, 大阪大学 (大阪府豊中市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
鈴木 常生 (SUZUKI, Tsuneo)
長岡技術科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 00313560