

令和元年8月30日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18979

研究課題名(和文)原子配列の部分規則化と6配位SiNで実現する新規の超高硬度材料

研究課題名(英文) New ultrahigh hardness material realized by octahedral coordinated SiN and partial ordering of atomic arrangement

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：パルスレーザー堆積法によりMgO基板上にエピタキシャル成長させたCr-Si-N-O薄膜を作製した。Cr-Si-N-O薄膜の組成はラザフォード後方散乱分光法により分析した。X線回折図形および透過型電子顕微鏡による観察より、単結晶ライクな(Cr,Si)(N,O)薄膜であると考えられる。またSADパターンよりD51の回折が見られることから積層不整が生じていると考えられる。そのため、(Cr,Si)(N,O)薄膜はSi添加の固溶硬化と酸素添加の積層不整を内在していると考えられる。ナノインデンテーション法による硬度測定の結果、Cr-Si-N-O薄膜の硬度は約35 GPaであった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属の切削加工は、もの作りの重要な基本工程の1つである。そこで使われるドリル等の切削工具には、硬質材料が薄膜として被覆されている。この被覆材料がより硬い物質になれば、省エネや生産性の向上に直結する。本研究では、全く新しい学術的な考察を基本に、これまで世の中に無かった新しい物質を合成した。その結果、これまでの材料と比較して極めて高い硬度が達成され、その要因が特殊な原子の配列であることが確認できた。

研究成果の概要(英文)：Cr-Si-N-O thin films were epitaxially grown on MgO substrates by pulsed laser deposition. The composition of these films was analyzed by Rutherford backscattering spectroscopy. X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy revealed them to be single-crystal-like (Cr,Si)(N,O) thin films. In addition, the diffraction of D51 observed in the selected area electron diffraction patterns indicated the presence of stacking faults. Therefore, it was concluded that the (Cr,Si)(N,O) thin films exhibited solid-solution hardening due to the addition of Si, and stacking faults induced by the addition of oxygen. Measurements by the nanoindentation method determined that the hardness of the Cr-Si-N-O thin films was about 35 GPa. The hardness did not vary with oxygen content.

研究分野：材料科学

キーワード：硬質薄膜 エピタキシャル成長 積層不整 酸窒化物

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 遷移金属窒化物と硬質材料

金属の切削加工は、もの作りの重要な基本工程の1つである。そこで使われるドリル等の切削工具には、硬質材料が薄膜として被覆されている。最も硬いダイヤモンド(硬度 80GPa)のコーティングでは、鉄に炭素が固溶してしまうために鉄鋼材料を切削できないのが最大の欠点である。ダイヤモンドに次ぐ硬度の立方晶窒化ホウ素(50GPa)の薄膜は、薄膜の内部残留応力のため密着性に乏しく、実用化は困難を極めている。

この様な背景のため、現在でもなお、コーティング材料は TiN や CrN 等の岩塩型構造を有した遷移金属窒化物(20~25GPa)が中心である。しかし実際の切削加工では、被切削物の強靱化・難削化、環境問題に配慮したドライ切削(脱切削油)、高速切削のために、コーティング材料には50GPa以上の高硬度化が要求されている。これまでにナノコンポジット化・他元素添加などにより、既存の遷移金属窒化物の高硬度化が進められてきたが(35GPa)、これら手法も限界に達している。

研究代表者は、化学結合論ベースの材料設計で、硬質薄膜用の「新物質」を合成してきた。これまでに岩塩型の既存物質 CrN(硬度:20GPa)に対して他元素の置換固溶などの手法で、新材料を合成してきた。この中で①Cr(N,O):35GPa, CrO:44GPa、②(Cr,Si)N:45GPa に注目し、新たな材料設計を展開したのが本研究である。

#### (2) 2つの新物質

##### ①Cr(N,O) 多結晶薄膜<sup>1,2)</sup> on Si 基板

Si 基板上に作製した Cr(N,O)は、CrN(岩塩型)と CrO の固溶体と考えられる。酸素置換量と共に硬度が上昇した(20→35GPa)。組成は O 置換で Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に近づく。高硬度要因は、下記の CrO だと思われる。

##### CrO エピタキシャル成長薄膜<sup>3)</sup> on MgO

Cr の酸化物としては、コランダム型の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が安定酸化物であり、モノオキサイド CrO(岩塩型, セン亜鉛型等)は存在しない。ここで、岩塩型とコランダム型を比較すると、前者では非金属元素層が ABC 積層であるのに対して、後者は AB 積層であり、さらに金属元素層側に空孔が秩序化して入っている。両者は金属の fcc と hcp の関係と同様に、比較的近い構造である。

研究代表者は MgO 基板上に岩塩型ライクな CrO の合成に世界で初めて成功した。CrN の N が O に全置換されたが、組成比が Cr:O=2:3 なので、高濃度空孔を含んでいる状態(Cr<sub>2</sub>,□)O<sub>3</sub> である。SAD には岩塩型の3倍周期の超格子反射(秩序化空孔を示唆)が見られ、エピ成長による単結晶ライクにもかかわらず、BFI には ABC 積層領域と AB 積層領域が双晶の様に連なったナノ組織を有していた。これが転位の運動を妨げるので高硬度になり、酸化物としては最高の 44GPa を示した。現在、この組織が出来た理由としては、無空孔の岩塩型 CrO(仮想物質)は、Cr<sup>2+</sup>が Jahn-Teller イオン種なので正方晶に歪むはずだが、実際は協同現象(Jahn-Teller 歪)を嫌って「Cr<sup>3+</sup>で存在し空孔を導入した」のではないかと考えている。

##### ② (Cr,Si)N エピタキシャル薄膜<sup>4)</sup> on MgO

近年、スピネル型の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 高圧相が合成され、6配位 Si 起因の高硬度材料として注目されている。一方、遷移金属窒化物 MeN(岩塩型,6配位)に Si を単に添加した場合、Si の強い sp<sup>3</sup> 性のために遷移金属窒化物中に Si は固溶せず、SiN<sub>x</sub> が第2相として存在してしまう。研究代表者は6配位 SiN を CrN 格子中で実現すべく、MgO 基板上でのエピタキシャル成長で(Cr,Si)N の合成に成功した。XPS の Si2p は、窒化物・珪化物の双峰性であり、Si の固溶を支持した。硬度は Cr↔Si 置換で 20→45GPa に急増した。上記6配位の SiN が CrN に内在させられた事が高硬度の起因である。元々非常に高い共有結合性の Si-N 結合が、高圧状態で結合距離がさらに短くなり、一段と強固になっている。結合強度の積分値である体積弾性率が上昇し、結果として高硬度が得られている。

### 2. 研究の目的

本研究では、2つのメカニズム①,②を共存させることにより、大幅な硬度上昇が実現した新物質③(Cr,Si)(N,O)を合成することを主目的とした。実はこの材料設計③(Cr,Si)(N,O)は単純でない。構成元素だけを見れば、①Cr(N,O) と ②(Cr,Si)N のミックスであるが、それでは単に4元素 Cr-Si-N-O と記載される化合物に過ぎなく、4元素が単相で結晶化した(Cr,Si)(N,O)ではない。目指したのは、Cr(N,O)、CrO、(Cr,Si)N と同様に結晶構造は岩塩型で、4元素が含まれる単相(Cr,Si)(N,O)である。日本語表記するなら「Cr と Si が含まれた“酸窒化物”」、換言すれば、CrN の N サイトを O に部分置換し(①相当)、さらに Cr サイトも Si に部分置換(②相当)した、言わば二重置換材料である。

### 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 1.0x10<sup>-6</sup>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。この際、同時にごく僅かの酸素を導入して酸窒化物薄膜を合成した。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。Cr 円板と Si 単結晶ウェハーを組み合わせ、Cr 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)ウェハーを用い、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 $\alpha$  線による X 線回折を用い、 $\theta$ - $2\theta$  法、 $\phi$  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)、ラザフォード後方散乱分光法 (RBS) および電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた。

薄膜の硬度は、バーコピ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 1/10~1/8 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。

#### 4. 研究成果

##### (1) 組成分析

Fig.1 に PLD 法の  $P_{O_2}=4.3 \times 10^{-5}$  Pa で成膜した Cr-Si-N-O 薄膜の RBS スペクトルを示す。炭素のピークもみられるが、基板によるものである。得られた RBS スペクトルからシミュレーションにより薄膜の組成を得た。その結果を Table I に示す。酸素分圧の増加により、酸素含有量は 0 at% から 40 at% まで増加した。窒素含有量は、酸素含有量の増加に伴い、52 at% から 17 at% まで減少した。また、酸素分圧による Cr/Si 含有量比の変化はほとんどなかった。

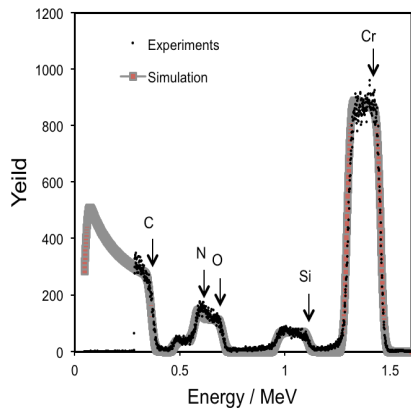


Table I. Composition of Cr-Si-N-O thin film.

$P_{O_2}$ [Pa]	Cr[at.%]	Si[at.%]	N[at.%]	O[at.%]
0	37	11	52	0
$2.2 \times 10^{-6}$	38	10	45	7
$3.1 \times 10^{-6}$	33	10	27	30
$4.3 \times 10^{-6}$	35	8	17	40

Fig. 1. Compositional analysis result by RBS of Cr-Si-N-O thin film prepared by oxygen partial pressure  $P_{O_2} = 4.3 \times 10^{-5}$  Pa.

##### (2) X線回折による相と結晶構造の判定

Fig.2 に XRD の  $2\theta$ - $\theta$  スペクトルを示す。MgO 基板および薄膜の (002) ピーク以外は確認されなかった。酸素含有量が 0 at% および 7 at% の Cr-Si-N-O 薄膜においては薄膜起因のピークが確認されないが、これは Si 固溶により低角度にシフトし基板のピークに隠れたからであると考えられる。(Cr,Si)N において、Si 固溶により低角度にシフトすることが報告されている<sup>4)</sup>。酸素含有量の増加に従って薄膜の (002) ピークが高角度側にシフトしており、Cr(N,O) の結果とよく一致している<sup>5)</sup>。以上の結果より、Cr-Si-N-O 薄膜の Si および酸素は固溶しており、作製した薄膜は (Cr,Si)(N,O) 薄膜であると考えられる。

Fig.3 に  $\phi$  スキャンの結果を示す。すべての薄膜について、4 回対称のピークが 90 deg. 毎に確認された。薄膜の {111} 面は 4 回対称に存在することから、すべての薄膜についてエピタキシャル成長した単結晶ライクな (Cr,Si)(N,O) 薄膜であることが示唆された。

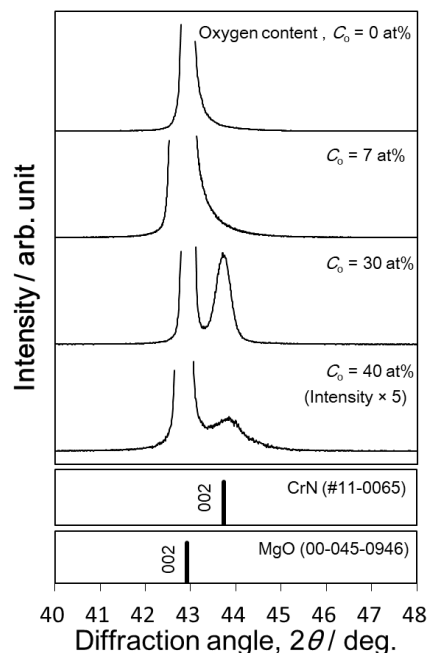


Fig. 2. XRD results of Cr-Si-N-O thin film on MgO substrate.

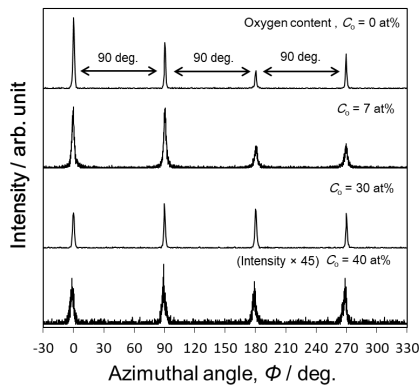


Fig. 3.  $\phi$  scan of Cr-Si-N-O thin film on MgO substrate.

### (3) TEM による微細構造の観察

Fig.4 に TEM による微細構造観察結果を示す。観察した薄膜は、酸素含有量が 40 at% の Cr-Si-N-O 薄膜である。Fig.4(a) は明視野像であり、Fig.4(b) は制限視野電子回折(SAD)パターンである。SAD パターンは、スポット状であるので Cr-Si-N-O 薄膜は単結晶(Cr,Si)(N,O)薄膜であると考えられる。SAD パターンにおいて、積層不整が報告された Cr(N,O)<sup>5)</sup>と同様、D5<sub>1</sub> の回折が観察されるため、(Cr,Si)(N,O)薄膜は積層不整が生じていると考えられる。

### (4) 硬度評価

Fig.5 にナノインデンテーション法による薄膜の硬度測定結果を示す。硬度の最大値は酸素含有量が 0 at% の Cr-Si-N 薄膜で 36.7 GPa を示し、最小値は酸素含有量が 7 at% の Cr-Si-N-O 薄膜で 31.0 GPa を示した。しかし、エラーバーの範囲内であり、硬度の変化はないと考えられる。よって、酸素含有量の増加に対して、薄膜の硬度の変化は確認されなかった。

### (5) 考察

XRD および TEM の結果から作製した Cr-Si-N-O 薄膜は単結晶ライク(Cr,Si)(N,O)薄膜であることが示唆された。また、TEM 観察結果の SAD パターンより積層不整が生じていると考えられる。よって、作製した Cr-Si-N-O 薄膜は Si による固溶硬化と O による積層不整を併せ持っていると考えられる。しかし、(Cr,Si)N 薄膜と酸素を固溶させ積層不整が生じた(Cr,Si)(N,O)薄膜との間に硬度の変化は確認されなかった。固溶硬化と積層不整の2つの効果は、硬度上昇要因として組み合わせで相乗効果があるかどうかは不明である。

### (6) まとめ

本研究では、パルスレーザー堆積法により酸素含有量を変化させた Cr-Si-N-O 薄膜を MgO(001) 基板上に作製した。RBS による組成分析の結果、酸素分圧により酸素含有量が 0 at% から 40 at% まで増加した。Cr 及び Si 含有量は酸素分圧による変化がほとんどなかったが、窒素含有量は酸素分圧により 52 at% から 17 at% まで減少した。XRD の結果から薄膜の(002)ピークのシフトが確認され、Si および酸素の固溶が示唆された。 $\phi$  スキャンの結果から[111]ピークが 4 回対称に確認され、エピタキシャル成長が示唆された。TEM 観察の SAD パターンより、作製した薄膜は単結晶ライクな(Cr,Si)(N,O)薄膜であり、固溶硬化と積層不整を併せ持っていると考えられる。ナノインデンテーション法による硬度測定の結果、(Cr,Si)(N,O)薄膜は酸素含有量による硬度の変化がなかった。この現象については今後調査が必須である。

なお、本研究の成果をまとめた下記論文を現在投稿中であることを追記しておく。

Yusuke Iwasaki, Yusei Mizuno, Tsuneo Suzuki, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu and Tsuneo Suzuki, "Preparation of Cr-Si-N-O thin films epitaxially grown on MgO substrate by pulsed laser deposition", Japanese Journal of Applied Physics (in submission).

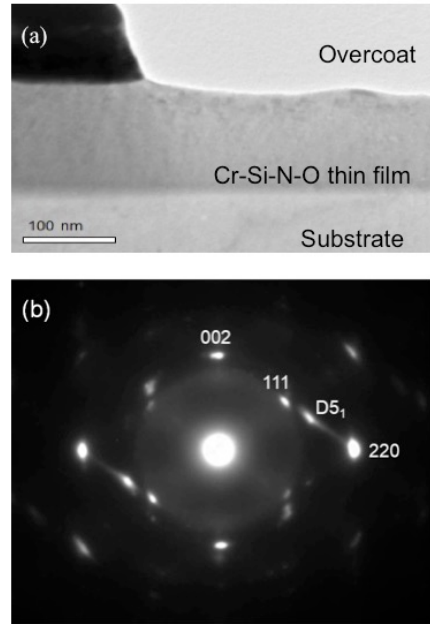


Fig. 4. Microstructure of Cr-Si-N-O thin films by TEM, (a) Bright field image (b) SAD pattern.

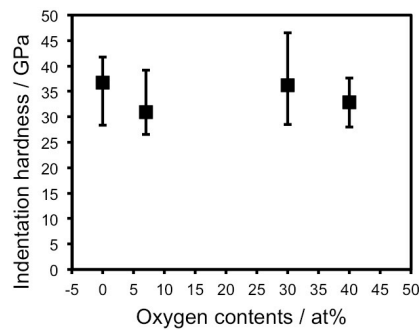


Fig. 5. Indentation hardness of Cr-Si-N-O thin films on MgO substrate.

<引用文献>

- 1) T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *Thin Solid Films* 407, 118 (2002).
- 2) T. Suzuki, J. Inoue, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *Thin Solid Films* 515, 2161(2006).
- 3) K. Suzuki, T. Suzuki, Y. Nakajima, Y. Matsui, H. Suematsu, T. Nakayama, and K. Niihara, *APL Mater.* 3, 096105 (2015).
- 4) K. Suzuki, T. Suzuki, T. Endo, T. Nakayama, H. Suematsu, and K. Niihara, *Physica Status Solidi.* 12, 545 (2015).
- 5) K. Suzuki, H. Suematsu, G. J. Thorogood, and T. Suzuki, *Thin Solid Films* 625, 111-114 (2017).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Yusei Mizuno, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu and Tsuneo Suzuki, “Cr<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N thin films with various GaN”, *Materials Transactions*, 査読有 59 [10] (2018) 1574-1577.  
<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MAW201806>
- ② 水野遊星, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生: “GaN の添加による CrN の硬度改善とその固溶限評価”, *日本金属学会誌*, 査読有, 82 [4] (2018) 89-93.  
<http://dx.doi.org/10.2320/jinstmet.JBW201705>
- ③ Yusei Mizuno, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu and Tsuneo Suzuki: “Preparation of B<sub>1</sub>-(Cr,Ga)N thin films by pulsed laser deposition”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有 57 [2S2] (2018) 02CB01-1~02CB01-3.  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.02CB01>

[学会発表] (計 12 件)

- ① 関根崇, 水野遊星, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生, “CrNにYbを添加したCr-Yb-N薄膜の作製と硬度評価”, 日本金属学会2019年春期(第164回)大会, P71, 東京, 2019年03月
- ② 木下堪太, 水野遊星, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生, “窒化クロム薄膜の結晶性が電気抵抗率に及ぼす影響”, 日本金属学会2019年春期(第164回)大会, P70, 東京, 2019年03月
- ③ 木下堪太, 水野遊星, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生, “CrN 薄膜の結晶性および格子間距離の変化に伴う電気伝導性”, 日本金属学会2018年秋期(第163回)大会, P141, 仙台, 2018年09月
- ④ 関根崇, 水野遊星, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生, “Nb含有量変化によるエピタキシャル(Cr,Nb)N薄膜の電気抵抗率の温度依存性”, 日本金属学会2018年秋期(第163回)大会, P136, 仙台, 2018年09月
- ⑤ 岩崎悠佑, 水野遊星, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生, “エピタキシャル成長させたCr-Si-N-O薄膜の作製と機械的特性”, 日本金属学会2018年秋期(第163回)大会, P80, 仙台, 2018年09月
- ⑥ 水野遊星, 中山忠親, 末松久幸, 鈴木常生 “GaNの添加によるCrNの硬度改善とその強化機構”, 日本金属学会2018年秋期(第163回)大会, P76, 仙台, 2018年09月
- ⑦ 水野遊星, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, “GaNの添加によるCrNの硬度改善とその強化機構”, 日本金属学会2017年春期(第162回)大会, P104, 千葉, 2018年03月
- ⑧ 水野遊星, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, “B<sub>1</sub>-(Cr,Ga)N薄膜におけるGaNの固溶限評価”, 日本金属学会2017年秋期(第161回)大会, P60, 札幌, 2017年09月
- ⑨ 木下堪太, 鈴木常生, 末松久幸, 中山忠親, 水野遊星, 関根崇, 隈元大輝, “CrN薄膜の電気伝導性に及ぼす膜厚の効果”, 日本金属学会2017年秋期(第161回)大会, P09, 札幌, 2017年09月
- ⑩ Y. Mizuno, T. Suzuki, T. Nakayama, and H. Suematsu: “Preparation of B<sub>1</sub>-(Cr,Ga)N thin films by Pulsed Laser Deposition”, *The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017)*, PO2-4, Fukui, Japan (2017).
- ⑪ Y. Mizuno, H. Suematsu, T. Nakayama, and T. Suzuki: “Solubility limit of B<sub>1</sub>-Ga<sub>x</sub>N to B<sub>1</sub>-(Cr,Ga)N thin films”, *42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2018)*, S11-020, Florida, USA (2018).
- ⑫ Y. Mizuno, T. Nakayama, H. Suematsu, T. Suzuki, “Characterizations of CRN-based hard coating materials with addition of GaN”, *Materials Science and Technology 2018*, MS and T 2018 2019, Pages 251-253.

[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