

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009 年度 ～ 2011 年度

課題番号：21360359

研究課題名（和文） 差動排気同時成膜技術の確立による次世代型ナノコンポジット膜の創製

研究課題名（英文） Creation of next-generation nanocomposite films by establishment of differential pumping co-deposition technique.

研究代表者

野瀬 正照 (NOSE MASATERU)

富山大学・芸術文化学部・教授

研究者番号：70269570

研究成果の概要（和文）：熱力学的制約に拘束されない自由な組み合わせの様々なナノコンポジット膜を成膜するために差動排気型同時成膜装置 (DPCS) を新たに開発した。硬質保護膜の分野では、窒化物(CrAlN または AlN)と酸化物( $Al_2O_3$  または  $SiO_2$ )からなる複合膜の作製を試みた。また、従来型装置を用いて作製された CrAlN/BN 膜の大気中熱処理により CrAlN とアルミナの複合膜を得た。他方、機能成膜では成膜中に Al がほとんど酸化されることなく  $CeO_2/Al$  積層膜を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：A differential pumping co-sputtering system (DPCS) was newly developed to facilitate a controlled, but flexible fabrication of multifunctional nanocomposite films with compositions not limited by thermodynamic restrictions. As for the hard coatings, new nanocomposite films consisting of nitride (CrAlN or AlN) and oxide ( $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ ) were prepared using DPCS. Furthermore, a new nanocomposite films consisting of CrAlN and alumina was obtained from CrAlN/BN films, which was prepared with conventional sputtering apparatus, by annealing in air. On the other hand, as for the functional film, multi layered  $CeO_2/Al$  films were successfully obtained without aluminum oxidation during sputtering deposition with DPCS.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：薄膜プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

各種硬質保護膜や機能性薄膜に関する研究では、現在「ナノコンポジット膜」が重要な位置を占めている。しかし、複合化する材料の組み合わせについては、熱力学的特性による制限が存在する。このため、新材料の創製に限界が見え始めており、これをブレイク

スルーできる新たな展開が望まれている。熱力学的条件に拘束されない新規な組み合わせによる次世代型ナノコンポジット膜の創製のためには、各相の成膜チャンバー間に隔壁を設置し、雰囲気を実質的に分離・制御し、同時に成膜できる新プロセスの採用が不可欠である。

## 2. 研究の目的

### (1) 差動排気型同時成膜装置の開発

異なる雰囲気下で同時成膜できる新しい成膜装置—差動排気型同時成膜（スパッタ）装置—を開発する。そして、2槽間の雰囲気ガスのクロスコンタミネーション防止のレベルを明らかにするとともに、旧来型装置では作製困難であった元素の組み合わせによる酸化物・窒化物・金属などの複合膜作製が可能な成膜条件を明らかにする。

### (2) 硬質保護膜：窒化物/酸化物複合薄膜作製

酸化物—窒化物系および酸化物—金属系の各ナノコンポジット膜を作製、微細構造と特性の関係を解明する。上述の新旧の方式の比較により、通常（旧来）の同時スパッタ方式では作製が困難な新しいナノコンポジット膜創製の指導原理を明らかにする。

### (3) 機能性薄膜：セリア系薄膜の作製

セリア系酸化物は現在主に使用されているジルコニア系酸化物より比較的低温（800℃）でも高い酸化物イオン伝導を示す固体電解質として期待されている。イオン伝導性は酸素イオンの欠陥濃度に依存するため、価数の異なる金属  $M^{3+}$  の添加や  $Ce^{4+}$  を部分的に  $Ce^{3+}$  に還元することによって制御できると考えられる。さらに緻密な薄膜を形成することによって全体の抵抗の低減や還元膨張に伴う応力の抑制、伝導効率の向上も期待できる。本研究ではセリア系薄膜の創製において隔壁や成膜条件の最適化を行い、 $CeO_2$  母相中に Al 金属を意識的にナノコンポジット化することにより、固体電解質として理想的な微構造を膜中に実現することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 差動排気型同時成膜装置の開発

分子流のコンダクタンスの計算に基づき、差動排気型同時スパッタ装置を設計し、それに基づいてメーカーに装置の製作を依頼した。装置導入後に各種スパッタ条件とプラズマ分光分析および分圧測定などにより槽間のクロスコンタミネーションの有無を調査するとともに、槽間隔壁の隙間の調整等を行った。

(2) 硬質保護膜：窒化物/酸化物複合薄膜作製  
旧来型装置を用いて CrAlN 系膜を作製し、さらに大気中熱処理による CrAlN/酸化物複合膜を得て、微細構造及び各種特性を調べた。さらに CrAlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合膜ならびに Al/SiO<sub>2</sub> の複合膜を差動排気型同時成膜装置を用いて合成し、その機械的性質と膜の微細構造との関係について調査した。

(3) 機能性薄膜：セリア系薄膜の作製

本実験では酸化しやすい金属である Al と酸化物である  $CeO_2$  の積層膜を作製し、Al 層が  $CeO_2$  層に与える影響と、熱処理を行うことにより Al 層が  $CeO_2$  層にどのような影響を与えるかを調べた。ターゲットは  $CeO_2$ 、Al を用い、スパッタリング条件は  $CeO_2$  側で RF 電源を 200 W、Al 側で 20 W とし、Ar ガス流量はそれぞれ 20 sccm、ベース真空度を  $6.0 \times 10^{-4}$  Pa とし、各ターゲットでの保持時間を変えて成膜した。成膜後の熱処理は He 雰囲気中 800℃ で行った。

## 4. 研究成果

### (1) 差動排気型同時成膜装置の開発

図 1-1 は差動排気型同時成膜装置の概略図を示す。チャンバーは中央部の隔壁で仕切られ、左右それぞれに排気装置を有する。隔壁と基板ホルダとの間は約 1~2mm のスリット状にした。これらにより、左には Ar, N<sub>2</sub> を、右には Ar, O<sub>2</sub> をそれぞれ流し、左右雰囲気ガスの相互流入が極力抑制できるため、基盤ホルダを回転させながら左チャンバーで窒化物を、右チャンバーで酸化物をスパッタ蒸着させることにより、基板上に窒化物と酸化物の複合膜を形成できる。

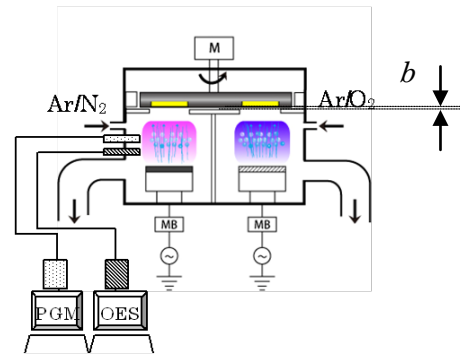


図 1-1 差動排気型同時製膜装置の概略図

この装置の基板ホルダ周辺の隙間をオリフィスとみなし、分子流の場合のコンダクタンスを計算した。その値からコンダクタンスが等価な円形オリフィスの直径、 $D$  と圧力、 $P$  との積、 $PD$  値の圧力依存性を図 1-2 に示す。

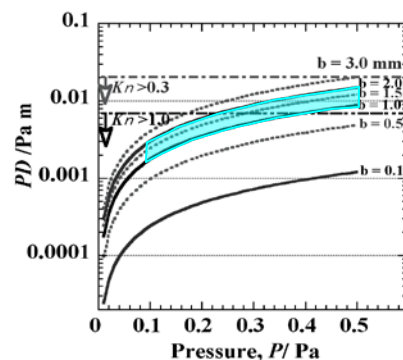


図 1-2 本研究の装置の中央隔壁での PD 値

図中の  $b$  は基板ホルダと隔壁との隙間である。当然であるが隙間  $b$  が小さいほどコンダクタンスは低下し（排気抵抗が増大し）、 $PD$  値は減少する。 $PD$  値が 0.2 未満（クヌーセン数,  $Kn > 0.3$ ）となる領域が実用上用いられる定義での分子流領域である。同図からわかるのは、通常のスputタガス圧である（水色で塗りつぶした） $0.1\text{Pa} \sim 0.5\text{Pa}$  の範囲では、実用上はほぼ分子流領域となっていることである。これは、左右チャンパー間にこの範囲で圧力差が生じて、高压側から低压側に粘性流によりガスが流入することはなく、ある確率で左右から相互に分子が飛び込んでくる（流入する）だけであることを意味する。

実際に本装置の左チャンパーに Ar ガスを 30sccm 流し、右チャンパーに酸素を 0.1sccm および Ar ガスを 0~60sccm 流した場合の、右チャンパーでの酸素分圧を簡易型分圧系で測定した結果を図 1-3 に示す。図中 10-3Pa 付近に引かれた破線は左チャンパーに酸素を 0.1sccm 直接流した場合の酸素分圧（計算値）である。この実験では右チャンパーに流した酸素は分子流となって左チャンパーにも流入するが、その値は  $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$  程度であり 1/10 程度に抑制されていることがわかる。また、右チャンパーに流す Ar ガスを増加させても左チャンパーに流入する酸素分圧はほとんど増えていない（むしろ若干減少しているように見える）。左チャンパーに 30sccm, 右チャンパーに 60sccm 流した場合、圧力は左が 0.2Pa, 右が 0.4Pa であった。これらの結果は、少なくともこの圧力条件下では左右チャンパー間で粘性流はほとんど発生していないことを示唆している。

以上の結果から、本課題で研究、開発した差動排気型同時スputタ装置は、ほぼ当初の目標通りの性能を発揮できているものと判断される。

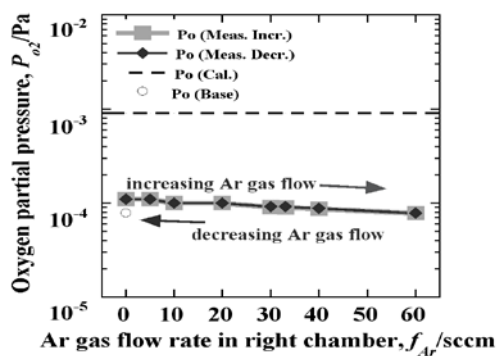


図 1-3 左チャンパーの酸素分圧におよぼす右チャンパーのアルゴン流量の影響（酸素は右チャンパーにのみ 0.1sccm 流した）

(2) 硬質保護膜：窒化物/酸化物複合薄膜作製  
①CrAlN/BN 膜の熱処理による CrAlN/酸化物

膜複合膜の作製

差動排気型同時製膜装置の開発研究を進める一方で、従来型の装置を用いて作製した窒化物薄膜の大気中熱処理により、窒化物と酸化物の複合膜の合成を試みた。

Ar, N<sub>2</sub> および空気中で各 1 時間熱処理した CrAlN/18vol.%BN 複合膜の硬度の熱処理温度依存性を図 2-1 に示す。比較のために CrAlN 単相膜を大気中で熱処理した結果も示す。CrAlN 単相膜の場合は大気中で熱処理した場合、700°C 以上で硬度は成膜直後に比べて低下する。一方、CrAlN/18vol.%BN 複合膜の硬度は 700°C 以上で 20-30% も増大する。しかし、同じ膜を Ar や N<sub>2</sub> などの非酸化性雰囲気中で熱処理した場合には 800°C でもほとんど硬度が変わらない。これらのことから、CrAlN/18vol.%BN を大気中で熱処理することにより何らかの酸化反応が生じ、その結果として硬度が上昇するものと推察される。

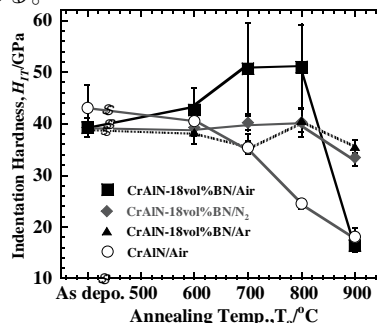


図 2-1 CrAlN/18vol.%BN 複合膜の各雰囲気中での熱処理による硬度の変化

そこで、800°C × 1 時間の大気中熱処理により硬さが増大した膜の微細構造を TEM により詳細に観察した。図 2-2 はこの膜の断面 TEM 像である。膜表面に厚さ 40-50nm 程度の層が形成されており、非晶質の中に CrAlN 微結晶（白丸で囲む）が分散した構造を有することが分かった。また、EDS による分析の結果、この非晶質層は酸化物であると考えられる。表面から約 50nm スputタエッチングしたこの試料の XPS 分析結果では、h-BN 相がほとんど消失し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相を示す 75.6eV 付近のピークが著しく増加していたことから、表面層付近ではアルミニウム酸化物が形成されたと考えられる。

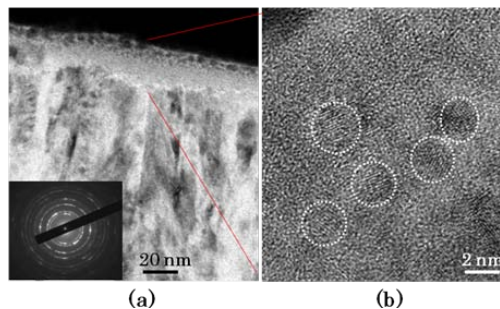


図 2-2 800°C × 1 時間の大気中熱処理した CrAlN/18vol.%BN 複合膜の断面 TEM 像



この熱処理後の膜の表面層を深さ 200nm 程度までイオンミリングにより除去すると、図 2-3 に示すように硬さが減少し、成膜直後の値に近づく。以上のことから、CrAlN/BN 膜を大気中熱処理すると CrAlN とアルミニウム酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) のナノコンポジット膜に変化し、それにより硬度が上昇したものと考えられる。

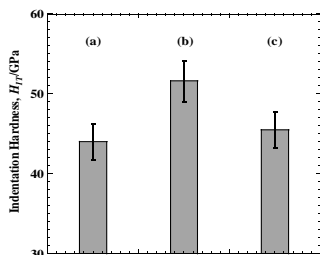


図 2-3 CrAlN/18vol.%BN 複合膜の(a)成膜直後、(b) 大気中熱処理後、(c) 表面層 200nm 除去後の硬度。

### ②CrAlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ およびAlN/ $\text{SiO}_2$ ナノコンポジット膜の作製

差動排気同時スパッタ装置をもちいて、CrAlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ およびAlN/ $\text{SiO}_2$ 複合膜において酸化物の複合割合を変化させた膜を作製した。その硬度、ヤング率の酸化物複合割合依存性を図 2-4、2-5 にそれぞれ示す。CrAlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合膜の場合は、CrAlN 単相膜自体の硬度が 40GPa を超えるためか、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を複合化しても硬度はあまり増加しない。しかしそれ自体では 12GPa 程度の硬度しか持たない  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を 40vol.%まで複合化しても硬度はほぼ 40GPa 程度を維持している。他方、AlN/ $\text{SiO}_2$ 複合膜においては、AlN 単体では 25GPa 程度であるのに対し、10~20vol%まで  $\text{SiO}_2$ を複合化すると、硬度は 20%程度増加し、30GPa を超える高硬度を示す。しかし、それ以上の  $\text{SiO}_2$ の複合化で硬度は急激に低下する。

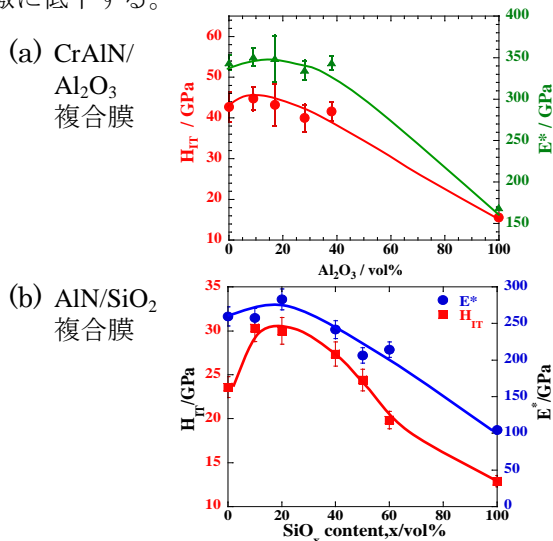


図 2-4 差動排気同時成膜装置で作製した各種複合膜の硬度、ヤング率の複合割合依存性

これらの膜の XRD パターンでは、CrAlN または AlN のピークのみが観察され、酸化物の複合割合を増しても、他のピークは観察されず、ピークの半価幅が広がる傾向を見せるのみであった。また TEM-EDS の分析結果から、 $\text{SiO}_2$ が Al に還元され、膜中にある程度拡散していることが分かった。しかし、酸化物相が AlN 結晶粒界付近に存在することが確かめられた。

図 2-5 に CrAlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合膜断面の HRTEM 像を示す。赤い破線で囲んだ領域がアモルファス構造を有すると判断できる領域である。このことから、微結晶窒化物と非晶質酸化物の複合膜が得られたと判断できる。

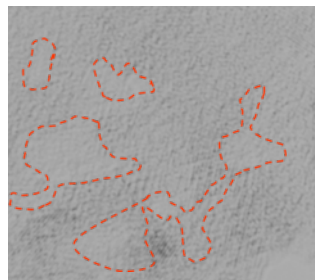


図 2-5 CrAlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合膜断面の HRTEM 像

### (3) 機能性薄膜：セリア系薄膜の作製

本システムを用いて酸化物である  $\text{CeO}_2$  と金属である Al の緻密な多層薄膜を作製した。隔壁の効果と各ターゲットにおける成膜条件の調整により酸化しやすい Al でさえ独立した層として成膜させることが可能であった。又、Al 層が存在することにより  $\text{CeO}_2$  膜に構造的な歪みをかなり付加できることも分かった。熱処理した試料において  $\text{CeO}_2$  の XRD ピークが、 $0.3\sim 0.4^\circ$  高角度側にシフトし、ピークの強度が増加して半価幅が狭くなっていた。熱処理を行うことで、 $\text{CeO}_2$  結晶の歪や応力、欠陥が緩和されたと考えられる。

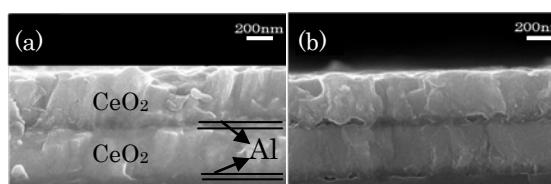


図 3-1  $\text{CeO}_2$ /Al 積層膜断面図 (各層 30 分成膜) (a) as-depo, (b) 熱処理後

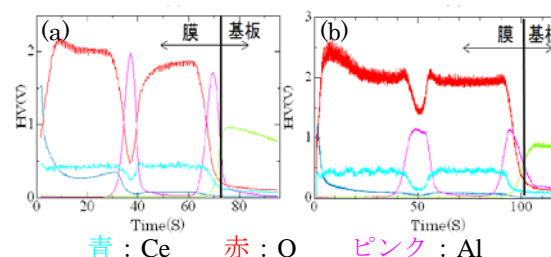
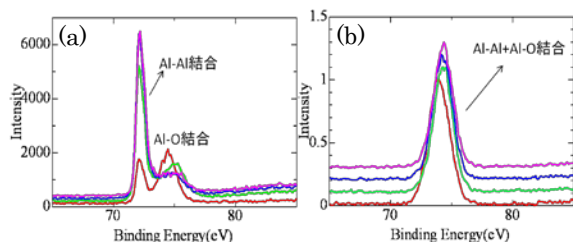


図 3-2  $\text{CeO}_2$ /Al 積層膜の GDS によるデプスプロファイル (各層 30 分成膜) (a)as-depo.,

## (b)熱処理後

図 3-1 は積層膜断面図, 図 3-2 は, グロー放電発光分析装置によるデプスプロファイルである。as-depo の試料では緻密な膜が形成されており, Al のプロファイルはシャープで, 対応する位置の酸素濃度は低いことから, 金属状態で Al が堆積していることが分かる。熱処理後, 断面図では CeO<sub>2</sub>/Al のコントラストが少し低くなると同時に Al 層のごく一部には void の形成も認められた。Al のプロファイルは広がって強度も低下していることから, 拡散して CeO<sub>2</sub> の一部を還元して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生成し, CeO<sub>2</sub> 中に酸素欠陥を形成したと考えられる。また, Al 層は薄く成膜しているので Al 金属層における室温における電導性は無くなっており, 層間において連続した Al 金属層は消失していた。



Al→赤→緑→青→ピンク→CeO<sub>2</sub>

図 3-3 Al/CeO<sub>2</sub> 界面近傍における XPS 測定 (Al 2p) (a) as-depo., (b) 熱処理後

図 3-3 は, Al 層における Al の結合状態を測定するために Al/CeO<sub>2</sub> 界面近傍での XPS 測定を行った結果である。熱処理前の試料は Al-O 結合と Al-Al 結合の明確な 2 本のピークが見られ, 表面には酸化膜があるため Al-O 結合が見られたが, CeO<sub>2</sub> 層に近づくにつれて Al-Al 結合の増加が見られた。しかし, 熱処理後においては, 1 本のピークしか観察されなかった。これはピークの幅が広いことから, Al-O 結合と Al-Al 結合のピークが重なりあうことでこのような 1 本のピークとなったと考えられる。また, CeO<sub>2</sub> 層に近づくにつれ, Al-O 結合の増加が見られた。

CeO<sub>2</sub> は酸素イオン導電体であり, 酸素欠陥の分布状態や構造歪み及び析出相や組織の形態はその伝導性に影響を与え, 固体電解質と電極間における中間層としての役割だけでなく電解質そのものとしても有効である。GDS 及び XPS 測定結果から, He 中で熱処理することで膜密度等の変化を生じることなく CeO<sub>2</sub> 層界面近傍では Al が CeO<sub>2</sub> の一部を還元し酸素欠陥生じた構造となっていた。本装置の特性を生かし成膜条件によっては CeO<sub>2</sub>/Al 界面近傍でこれらの反応領域が生成していることも明らかになっている。当初想定した

CeO<sub>2</sub>/Al ナノコンポジット構造に近い構造と考えられ, 電気抵抗値にも大きな変化が現れた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① M. Nose, T. Kurimoto, A. Saiki, K. Matsuda and K. Terayama, "Deposition of Novel Nanocomposite Films by a Newly Developed Differential Pumping Co-Sputtering System", Journal of Vacuum Science and Technology A, 査読有り 30, 2012, 011502/1-011502-7

② M. Nose, T. Watanuki, T. Kawabata, Y. Hatanoto, K. Matsuda, S. Ikeno, "OXIDATION RESISTANCE AND SELF HARDENING OF CrAlN/BN NANOCOMPOSITE COATING", Materials Science Forum, 査読無し, 706-709, 2012, 2559 — 2564

③ M. Nose, T. Watanuki, S. Ueda, K. Fujii, K. Matsuda, S. Ikeno, "Mechanical properties and oxidation resistance of CrAlN/BN nanocomposite coatings prepared by reactive d.c. and r.f. co-sputtering", Surface and Coatings Technology, 査読有り, 205, 2011, s33-37

[学会発表] (計 8 件)

① A. Saiki, S. Kurokawa, T. Hashidume, K. Terayama, Deposition of CeO<sub>2</sub>/Al thin films by differential pumping co-sputtering system, 7th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (ICPMAT2012), 18 June 2012, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

② 黒河駿平, 橋爪隆, 佐伯淳, RF スパッタリングを用いた CeO<sub>2</sub>-Al 薄膜の作製, 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部平成 23 年度連合講演会, 2011 年 12 月 3 日, 金沢工業大学 (金沢)

③ M. Nose, T. Kawabata, K. Matsuda, W.-A. Chiou, "Preparation of new nitride/oxide nanocomposite coatings by a newly developed differential pumping co-sputtering system", Plasma Conference 2011, 2011 年 11 月 23 日, 金沢 (石川県)

④ 高島浩史, 野瀬正照, 松田健二, 他 4 名

「差動排気型 2 元同時成膜装置により作製した CrAlN/酸化物ナノコンポジット膜の微細構造」, 日本金属学会 2011 年秋期大会, 2011 年 11 月 7 日, 沖縄コンベン

ションセンター（沖縄県宜野湾市）

⑤高島浩史，野瀬正照，松田健二，他4名，「差動排気型2元同時成膜法による窒化物／酸化物系ナノコンポジット膜の作製」，粉体粉末冶金協会平成23年度秋期講演大会，2011年10月27日大阪大学（大阪府吹田市）

⑥M. Nose, W-A. Chiou, T. Kawabata, Y. Hatano, K. Matsuda, "Self hardening effect of CrAlN/BN nanocomposite films deposited by reactive dc and rf cosputtering", 第24回プラズマ材料科学シンポジウム（招待講演），2011年7月19日，大阪大学（大阪府吹田市）

⑦野瀬正照，佐伯 淳，池野 進，寺山清志，松田健二，他4名，「差動排気型2元同時スパッタ装置の開発」，粉体粉末冶金協会平成22年度秋季（第106回）講演大会，2010年11月9日，京都大学（京都）

⑧M. Nose, K. Matsuda, S. Ikeno, et. al., "Mechanical properties and oxidation resistance of CrAlN/BN nanocomposite coatings prepared by reactive d.c. and r.f. co-sputtering", 12<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering, 2010年9月14日，Garmisch-Partenkirchen (Germany)

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計4件：ただし内1件は国内優先権による出願）

名称：複合膜の成膜装置及び成膜方法  
発明者：野瀬正照，栗本 猛，池野 進，寺山清志，佐伯 淳

権利者：国立大学法人富山大学

種類：特許（前掲の特許出願に基づく国内優先権による出願）

番号：2011-31874

出願年月日：2011年2月17日

国内外の別：国内

名称：複合膜の成膜装置及び成膜方法  
発明者：野瀬正照，栗本 猛，池野 進，寺山清志，佐伯 淳

権利者：国立大学法人富山大学

種類：特許

番号：2010-150268

出願年月日：2010年6月30日

国内外の別：国内

名称：加工工具用硬質保護膜

発明者：野瀬正照，池野 進，松田健二

権利者：国立大学法人富山大学

種類：特許

番号：2010-056087

出願年月日：2010年3月12日

国内外の別：国内

名称：硬質保護膜およびその製造方法

発明者：野瀬正照，池野 進，寺山清志，佐伯 淳，松田健二，橋爪 隆，川畑常真

権利者：国立大学法人富山大学

種類：特許

番号：2009-211967

出願年月日：2009年9月14日

国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

野瀬 正照 (NOSE MASATERU)

富山大学・芸術文化学部・教授

研究者番号：70269570

(2)研究分担者

池野 進 (IKENO SUSUMU)

富山大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：70115129

(H21年度のみ。H22年度は連携研究者)

寺山 清志 (TERAYAMA KIYOSHI)

富山大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：20019219

(H21～22年度のみ。H23年度は連携研究者)

松田 健二 (MATSUDA KENJI)

富山大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：00209553

(H22～23年度のみ，H21年度は連携研究者)

佐伯 淳 (SAIKI ATSUSHI)

富山大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：90377234

(H23年度のみ。H21年度～H22年度は連携研究者)

(3)連携研究者

( )

研究者番号：