

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：13201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630325

研究課題名(和文)酸化により自己組織化する超硬質ナノ複相構造膜の創製

研究課題名(英文)Creation of super hard nanocomposite coatings selfassembled by oxidation

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：CrAlN/BN系膜は、800 ℃の大気中熱処理を施すと、1時間で36GPaから45GPaまで硬さが上昇し、その後緩やかに低下したが、8時間後でも37GPaの硬さを維持した。これは、膜中のAlNとBNが酸化され緻密な酸化物層が表面付近に形成されるためである。この酸化物層は、高い硬度とCrNの酸化を抑制する作用を有することが分かった。

AlN/SiCN膜では、酸素を0～5%含むAr雰囲気中、800 ℃×1時間熱処理すると硬さが約28GPaから最高で31GPaまで上昇した。この場合も、緻密な窒素酸化物層(AlOxNy)が表面付近に形成されるためであることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The indentation hardness of a coating of CrAlN/BN series increased from 36 GPa as deposited to 45 GPa at maximum after a heat treatment at 800 ℃ for 1 hour in ambient air. After that the hardness decreased gradually, but it kept at 37 GPa even after a heat treatment for 8 hours. This characteristic of the CrAlN/BN coatings results in the formation of a dense & hard oxide layer on the surface of the coatings after the heat treatment. It is also revealed that the oxide layer has high hardness and inhibitory action to oxidation of CrN.

In the case of AlN/SiCN coatings, the indentation hardness increased from 28 GPa to 31 GPa after heat treatment at 800 ℃ for 1 hour in an Ar gas atmosphere mixed with oxygen (0 to 5%). This phenomenon results in the formation of dense oxynitride (AlOxNy) layer on the surface of the AlN/SiCN coatings.

研究分野：工学

キーワード：酸化による自己組織化 硬質薄膜 酸化物 窒素酸化物 インデンテーション硬さ CrAlN/BN複合膜 AlN/SiCN複合膜

1. 研究開始当初の背景

2000年代前半に TiAlN や TiAlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜などの遷移金属窒化物膜を不活性ガス雰囲気、真空中などで高温アニールすると硬度が 30% 上昇するという自己硬化性が発見された。これは析出硬化によるものであるとされている。しかし、これらの膜を大気中でアニールすると酸化されて硬度は著しく低下することも知られていた。

他方、我々は本研究開始の直前に CrAlN/BN 複合膜が大気中アニールにより硬度が上昇するという現象を見出した。この酸化による硬度の上昇メカニズムを解明すれば、他の組成系への適用も可能ではないかと考え、『酸化により自己組織化する超硬質ナノ複相構造膜の創製』の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究は、ナノ複相構造膜の組織制御により、超高硬度+高耐酸化性を有する膜を創製するとともに、その硬化機構を明らかにすることを目的としている。

すなわち、硬質薄膜研究の新領域を開拓することを目指し、酸化による自己組織化と硬化のメカニズムを明らかにする。その上で、得られた知見をもとに、超高硬度・高耐酸化性を達成するための成膜条件と酸化熱処理の適切な組み合わせによる自己組織化プロセスを確立する。以上が研究の目的である。

そこで、まず、ナノ複相構造膜の酸化による高硬度化の機構を明らかにするために CrAlN/BN 構造膜について調べた。また、その他の組成系として、AlN/SiCN 膜を新たに開発し、酸化熱処理による機械的性質の変化について詳細に調べた。

3. 研究の方法

製膜には対向ターゲット式マグネトロンスパッタ装置 (大阪真空機器製作所、FTS-R2) を用いた。この装置は、スパッタリングチャンバ (ターゲット 2 対)、基板ホルダー、真空排気系、制御盤、RF 電源 (スパッタ用+基板バイアス用)、DC 電源 (スパッタ用、基板バイアス用)、パルス DC 電源、真空計そしてガス導入系から構成されている。永久磁石内臓の水冷式ターゲットホルダーに固定された 2 枚のターゲットが向かい合った状態で上下に 2 組装備されている。本装置では静止製膜および回転製膜 (最大 12rpm) が可能で、ホルダー裏側に設置されている石英ランプヒーターによって最高 623K まで加熱が可能である。また、RF バイアスおよび DC バイアスがそれぞれ独立で印加可能となっている。

CrAlN/BN 膜の作製には、2 組のターゲット (CrAl および BN) を用いた回転製膜法を、AlN/SiCN 膜の作製にあたっては、Al ターゲット上に SiC チップを所定枚数貼り付けた複合ターゲットによる静止製膜法を、それぞれ用いて製膜した。いずれの場合もスパッタガスとして Ar と N<sub>2</sub> の混合ガスを用いた。

薄膜の酸化による構造および機械的特性の変化を調査するために、大気中および Ar/O<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気中 (O<sub>2</sub> 濃度: 0~20%) で熱処理を行った。熱処理には管状電気炉を用い、Si 基板の上に成膜した試料を 8×8mm の大きさに切断して、セラミック製ボートに設置した Pt プレートに載せて炉内中心部に投入した。試料直上部に熱電対を設置し、実測することで熱処理温度を管理した。終了時には試料を炉芯管先端部まで引出し、ほぼ室温になるまで同一雰囲気中で空冷した。熱処理時間を 1 時間一定とした場合、温度を 700~900°C で変化させ、温度を 900°C 一定とした場合には熱処理時間を 1~4 時間とした。

薄膜や基板表面の微小硬度測定には、正三角錐 (Berkovich 型) 圧子を装備したナノインデント [Fischer、H100C] を用いた。

4. 研究成果

(1) CrAlN/BN 系膜

CrAlN/BN 複合膜の機械的性質に与える熱処理時間の影響を調査するために、大気中熱処理において顕著な硬度上昇を示した CrAlN/18vol%BN 複合膜について、温度を 800°C に固定し、時間を 0.5~8 時間まで変化させて熱処理を行った結果を図 1 に示す。製膜まま状態の塑性硬さは約 38GPa であり、0.5 時間熱処理すると約 40GPa を示した。1 時間熱処理すると最高値約 47GPa を示した。2 時間熱処理では約 42GPa に低下した。しかしこれは製膜まま状態よりも高い値であり、4 時間までこの値を維持した。熱処理時間が 8 時間になると製膜まま状態とほぼ同じ値となった。実効ヤング率は 4 時間まで塑性硬さと同様の挙動を示した。

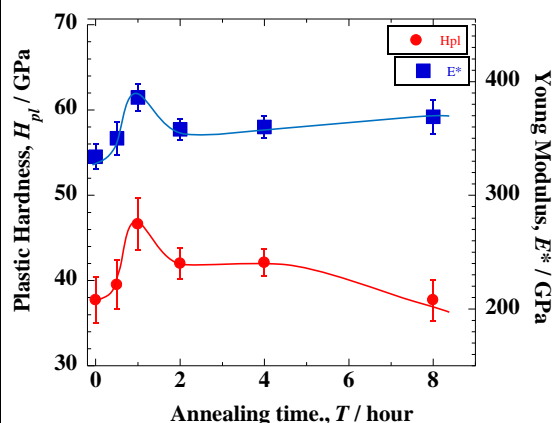


図 1 大気中 800°C で熱処理した CrAlN/BN 膜の硬さおよびヤング率の熱処理時間による変化

図 2 に熱処理温度を 800°C 一定とし 0.5~8 時間大気中熱処理した CrAlN/18vol%BN 複合膜の X 線回折パターンを示す。製膜まま状態では B1 構造の CrAlN のピークのみがみられ、それらのピークは 8 時間熱処理後でもほとんど変化しなかった。0.5 時間熱処理によって

僅かに Cr の酸化物、また AlN のピークが現れたが、それらの強度は CrAlN のピークと比較すると非常に弱いことがわかる。CrAlN のピーク位置と半価幅から熱処理時間による結晶子サイズの変化を算出した結果、熱処理時間が増加しても平均結晶子サイズに大きな変化は見られなかった。

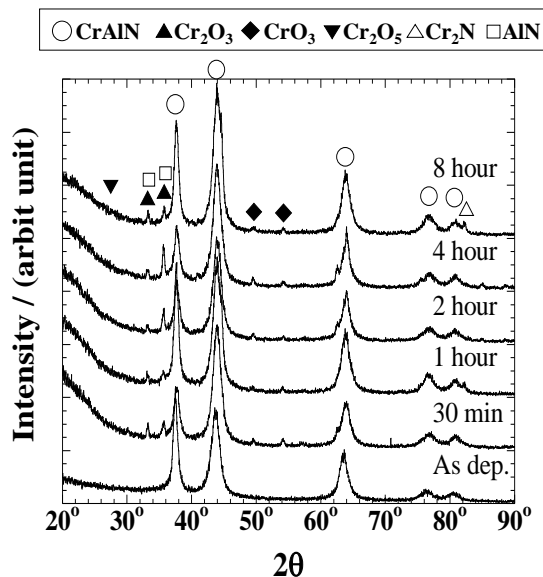


図 2 大気中 800°C で熱処理した CrAlN/BN 膜の X 線回折パターン (薄膜法)

大気中にて 0.5~8 時間加熱した CrAlN/18vol%BN 複合膜のグロー放電発光分光分析 (GDOES) プロファイルを図 3(a)~3(c) に示す。図 3(a) の Cr のプロファイルは、熱処理時間の増加に伴って、強度の低下が表面付近から内部へ進行していることを示唆している。しかし 4 時間以降では、強度の低下が見られなかった。図 3(b) に示す Al のプロファイルでは、熱処理時間の増加に伴って表面付近での強度の低下が内部へ進行したが、4 時間以上熱処理しても膜内部での強度の低下はほとんど見られなかった。むしろ 8 時間熱処理後では、最表面の領域で強度の上昇を示した。他方、図 3(c) に示す O のプロファイルでは、熱処理時間の増加と共に内部での強度が上昇しており、熱処理時間に比例して酸素が内部へ拡散するものの、やはり 4 時間以上の熱処理でも酸素の内部への拡散は抑制されている。以上の結果から、CrAlN/BN 薄膜では、800°C × 8 時間の大気中熱処理を行っても表面から僅か 0.1 μm 程度までしか酸化されず、酸化の進行速度はかなり遅いことを示している。

図 4 に CrAlN/18vol.%BN 複合膜を大気中で 800°C にて 1 時間熱処理した試料の断面 TEM 明視野像および電子線回折図形を示す。膜表面に膜とは構造の異なった変質層がみられるが、電子線回折図形からは膜以外のスポットは確認されなかった。この断面の EDS 分析

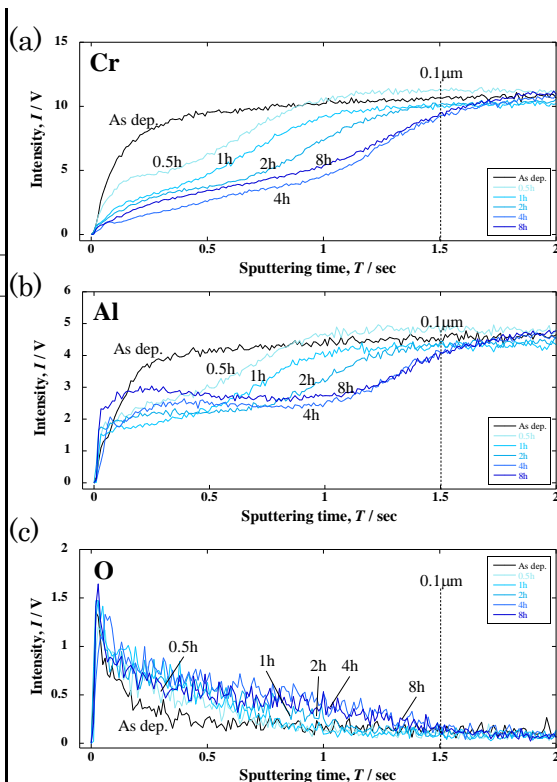


図 3 大気中熱処理した CrAlN/BN 膜の GDOES ラインプロファイル。(a)Cr、(b)Al、(c)O

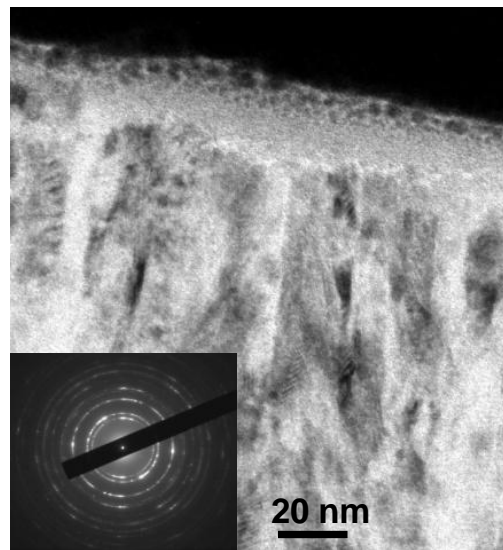


図 4 800°C × 1 時間大気中加熱した CrAlN/BN 膜表面付近の断面 TEM 像と制限視野電子線回折図形

を行った結果、膜内部に比べて表面層では酸素が多く検出されたことから、熱処理によって形成された酸化層であると考えられる。

XPS によって CrAlN/18vol%BN 複合膜の表面に形成された酸素の豊富な層の化学結合状態の分析を行った結果を図 5 に示す。試料には GDOES によりあらかじめ約 5nm の深さまでスパッタエッチングを施し、酸素の豊富な層が露出した状態で測定を行った。また比較のため製膜まま状態の膜にも同条件のスパッ

タエッチングを施して測定した。図 5(a) (c) に示す Al2p スペクトルでは、製膜まま状態 (a) では AlN (74.1eV) および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (75.7eV) の結合を示し、AlN 結合の占める割合が大きいことを示している。大気中熱処理を施した試料 (c) でも AlN (74.6eV) および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (75.3eV) の結合を示しているが、AlN よりも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結合のピークの方が強くなっており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結合の占める割合が大きくなっていることを示している。図 5(b) (d) に示す B1s スペクトルでは、製膜まま状態 (b) では h-BN (190.6eV) および B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (192.4eV) の結合を示し、h-BN 結合の占める割合が大きいことを示している。大気中熱処理を施した試料 (d) では BN ピークは消滅し、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (192.9eV) に対応するピーク強度も半減した。

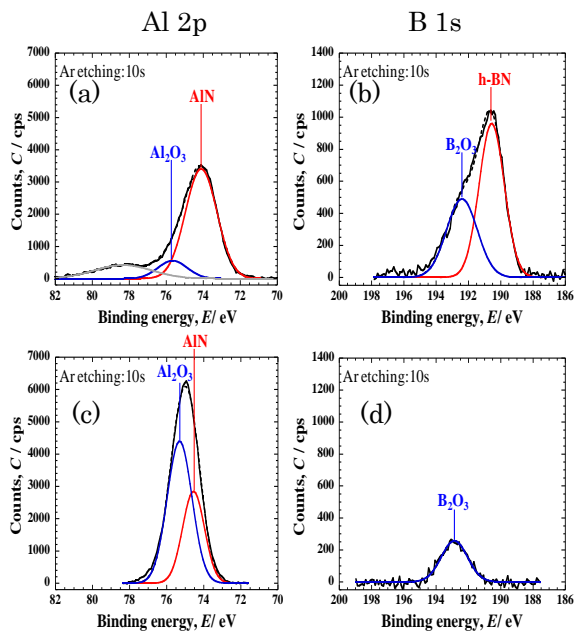


図 5 大気中熱処理 (800°C×1 時間) 前後の CrAlN/BN 薄膜表面の XPS スペクトル変化。上段：製膜のまま、下段：熱処理後

この原因として、膜中に含まれる 3 種類の窒化物 B(N)、Cr(N) および Al(N) の酸化物生成自由エネルギーの差異とホウ素酸化物の昇華が組み合わされた膜中の酸化物相の自己組織化が考えられる。つまり、BN が酸化され B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変わったが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の昇華温度は 800~900°C であり、大気中熱処理中にそれが昇華したことが考えられる。この B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の昇華により Cr の酸化は抑制され、もっとも酸化されやすい Al が主に酸化されることにより、図 4 に示すような Al 酸化物を主体とする緻密な酸化物層が表面付近に形成されたものと推察される。この緻密な表面層の形成こそが、高硬度+高耐酸化性の要因であると考えられる。

以上が、本研究の結果から考えられる CrAlN/BN ナノ複相構造膜の酸化による自己組織化のメカニズムである。

## (2) AlN/SiCN 系膜

Al 板に SiC チップ (10mm×10mm) を 16 枚貼り付けた複合ターゲットを用い、基板温度を室温 (RT) および 350°C で AlN/SiCN 複合膜を製膜した。製膜まま状態、および大気中およびアルゴン雰囲気中にて 700~900°C で 1 時間熱処理した試料について、インデンテーション硬さの熱処理温度依存性を図 6 に示す。なお、図中実線は大気中、破線はアルゴン雰囲気中での熱処理結果をそれぞれ示す。

製膜まま状態の試料では、基板温度の違いにより約 10GPa の硬さの差があったが、アルゴン雰囲気中の熱処理では何れも 800°C での熱処理では 10~15% 程度の硬さの上昇が見られた。他方、大気中加熱では基板温度 350°C で製膜した試料の大気中 900°C 熱処理後での硬さの低下率は 12% であったのに対し、基板温度 RT で製膜した試料では 61% と大きな差が見られた。

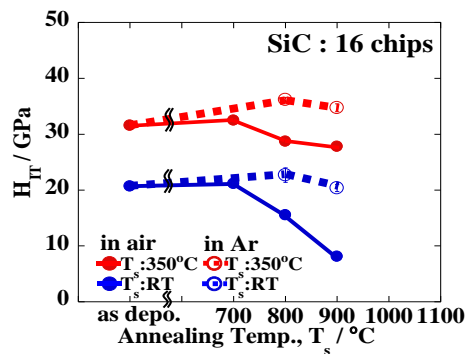


図 6 AlN/SiCN 複合膜の Ar 雰囲気中および大気中熱処理によるインデンテーション硬さの変化

この差異の原因を探るため、900°C×1 時間熱処理後の両膜の断面を TEM にて観察した。その結果を図 7 に示す。製膜まま状態の膜表面には何も見られなかったが、大気中 900°C で熱処理を施した試料において、膜内部とは異なるコントラストの層が確認された。基板温度 RT (a) および基板温度 350°C (b) でそれぞれ作製した膜について、大気中熱処理後の表面層の厚さを測定したところ、(a) 148nm、(b) では 68nm であった。

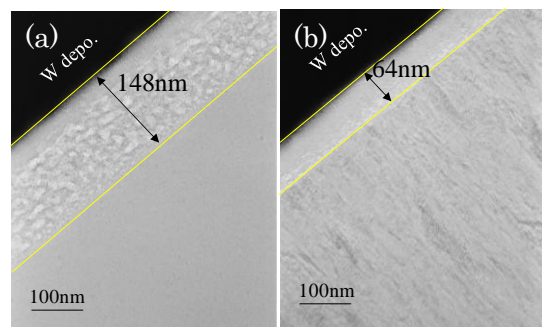


図 7 大気中熱処理後の AlN/SiCN 膜の断面 TEM 像 (a) Ts:RT、(b) Ts:350°C

以上の結果から、AlN/SiCN 膜を大気中熱処理しても硬さの上昇は見られなかったものの、硬さの低下率は微細組織に依存し、900°Cでの熱処理でも低下率の低い膜は表面に形成される酸化層がより緻密で薄いことが明らかになった。このことから、基板温度350°Cで製膜した膜について、酸素分圧（濃度）を制御した雰囲気下での熱処理を試みた。図8に、異なる酸素分圧雰囲気にて熱処理したAlN/SiCN 複合膜のインデンテーション硬さを示す。製膜まま状態では28.3GPaの硬さを示した。Ar 雰囲気にて熱処理を施すと29.9GPaに上昇し、5%O<sub>2</sub> 雰囲気中で熱処理すると、31.2GPaの最高硬さを示した。しかし、5%O<sub>2</sub> より酸素分圧を増やすと硬さが減少する傾向を示したが、酸素濃度20%でも製膜まま状態の硬さをほぼ維持した。

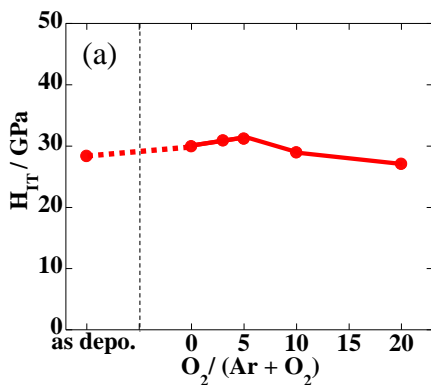


図8 異なる酸素分圧雰囲気にて熱処理したAlN/SiCN 複合膜のインデンテーション硬さ(H<sub>IT</sub>)の変化

X線光電子分光分析(XPS)を用いて、AlN/SiCN 複合膜の化学結合状態の同定を行った。試料表面から約40nm エッチングした後アルミニウム、炭素、窒素および酸素の各元素について測定した結果を図9(a)~(d)に示す。図9(a)のAl 2p スペクトルから、製膜まま状態の膜では主にアルミニウムと窒素の結合から成ることが分かった。アルゴン雰囲気中で熱処理を施すと、製膜まま状態の膜と比較して高エネルギー側へピークがシフトした。5%O<sub>2</sub> 雰囲気中で熱処理を施すとAlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>に起因するアルミニウムと酸素の結合が強くなった。しかし、10%O<sub>2</sub> 雰囲気中で熱処理を施すとアルミニウムと酸素の直接的結合(Al-O)がより強くなった。図9(b)に示すC 1s スペクトルから、製膜まま状態の膜ではC-Al、C-Si、C-C、C-NおよびC≡N結合のピークが確認された。しかし熱処理雰囲気中のO<sub>2</sub> 分圧が上昇するにつれて炭素の全体的なピーク強度が減少した。図9(c)に示すN 1s スペクトルから、製膜まま状態の膜では窒素は主にアルミニウムおよびシリコンと結合していることが分かった。アルゴン雰囲気中および5%O<sub>2</sub> で熱処理を施すとNの全体的な強度が低下したが、Si-Nの結合を示すピークは残った。しかし、10%O<sub>2</sub> 雰囲気中で熱処理

を施した試料ではN1s ピークが確認されなかったことから、膜表面付近では窒化物はほとんど存在せず、酸化物に変化したものと推察される。図9(d)に示すO 1s スペクトルから、酸素はアルミニウム、シリコンおよび炭素と結合していることが分かった。

以上のXPS分析結果と図8の結果を総合すると、本研究のAlN/SiCN 複合膜を酸素濃度5%O<sub>2</sub>以下の雰囲気中で加熱することにより、Al-O-N相が表面付近に形成され、そのことにより、インデンテーション硬さが上昇したものと推察される。

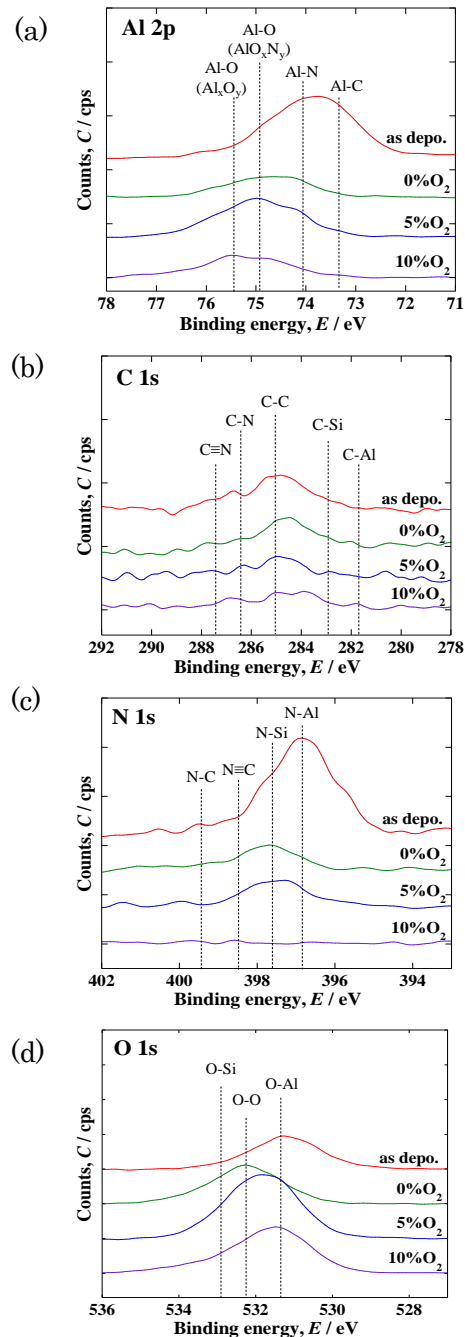


図9 異なる酸素分圧雰囲気にて熱処理したAlN/SiCN 複合膜のXPS スペクトル (a)Al2p, (b)C1s, (c)N1s, (d)O1s

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 8 件)

- (1) 長江和樹、中伏裕太、松田健二、野瀬正照、「RF 反応スパッタ法により作製した AlN/SiCN 膜の耐酸化性」日本金属学会・日本鉄鋼協会平成 25 年度北信越支部連合講演大会、2013 年 12 月 14 日、信州大学工学部
- (2) Sugita H., Nose M., Chiou W. A., Hanyu H., Matsuda K., ” Characterization of Self Hardening CrAlN/BN Nanocomposite Coatings” International Microscopy Congress (IMC)2014, 2014 年 9 月 8 日～12 日, Prague International Congress Center, Prague, Czech Republic
- (3) 長江和樹、中伏裕太、松田健二、野瀬正照、「AlN/SiCN 膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響」日本金属学会 2014 年秋期講演大会 (第 155 回大会)、2014 年 9 月 24 日～26 日、名古屋大学東山キャンパス
- (4) 長江和樹、中伏裕太、松田健二、野瀬正照、「AlN/SiCN 複合膜の機械的性質と構造に及ぼす熱処理の影響」日本金属学会・日本鉄鋼協会平成 26 年度北信越支部連合講演大会、2014 年 12 月 6 日、新潟工科大学
- (5) 長江和樹、中伏裕太、松田健二、野瀬正照、「AlN/SiCN 複合膜の構造と機械的性質に及ぼす熱処理の影響」日本金属学会 2015 年春期講演大会 (第 156 回大会)、2015 年 3 月 18 日～20 日、東京大学駒場 I キャンパス
- (6) 長江和樹、松田健二、野瀬正照、「異なる基板温度で作製した AlN/SiCN 膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響」日本金属学会 2015 年秋期講演大会 (第 157 回大会)、2015 年 9 月 16 日～18 日、九州大学伊都キャンパス
- (7) Kazuki Nagae, K. Matsuda, M. Nose” Thermal stability of AlN/SiCN composite coatings prepared by r.f. reactive sputtering ” 10<sup>th</sup> International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (ICPMAT), 2015 年 11 月 17 日～21 日, Chiang Mai, Thailand
- (8) 長江和樹、松田健二、野瀬正照、「AlN/SiCN 複合膜の機械的性質に及ぼす基板温度と熱処理の影響」日本金属学会・日本鉄鋼協会平成 27 年度北信越支部連合講演大会、2015 年 12 月 5 日、富山大学工学部

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔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

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

### (3) 連携研究者

なし