

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15日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360075

研究課題名（和文）高硬度希土類酸化物膜の新しい創製法と希土類産業の開拓

研究課題名（英文）New method for synthesizing hard rare earth metal oxide films and the exploitation of rare earth metal industries

研究代表者

大前 伸夫（OHMAE NOBUO）

神戸大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号：60029345

研究成果の概要（和文）：本研究では地殻存在比が比較的大きい希土類金属（レアアースメタル）のうち、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムの高硬度酸化物膜を作製する新規な手法を確立し、機械的およびトライボロジー特性を研究した。スカンジウムならびにセリウム酸化物は低摩擦と優れた耐摩耗性を示した。本新手法では、たった1gのスカンジウムで厚さ50nmの薄膜を畳4畳以上成膜できるので工学的・工業的に有望である。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study was to develop a new method for synthesizing hard rare earth metal oxide films of scandium, yttrium, lanthanum, cerium, plaseodymium and neodymium and to investigate their mechanical and tribological characteristics. Oxide films of scandium and cerium showed low friction and/or low wear. Since the present synthesis enables coating of 4 sheets of tatami with a thickness of 50nm from merely 1g of scandium, engineering as well as industrial application is anticipated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2011年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	11,100,000	3,330,000	14,430,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：レアアースメタル、酸化物薄膜、アークプラズマ、原子状酸素、超高真空、トライボロジー、低摩擦

1. 研究開始当初の背景

近年、レアメタルの枯渇が懸念されている。レアメタルは以前から「産業のビタミン」と呼ばれるなど、産業上の重要性は以前から認識されており、その消費量も年々増加している。そこで本研究では地殻存在度が比較的大きい希土類元素（レアアースメタル）に着目し、その工業的応用の可能性を探

るべく希土類元素に関する研究を進めている。そもそも希土類元素とはレアメタルの一種ではあるものの、地殻中の存在量は決して希少ではない。しかし希土類元素そのものの発見が遅く、加えて分離精製に高い技術を要することが研究の遅れている原因であった。近年では、分離精製技術の向上に加え、全17種の元素群の特異な磁性や高い

誘電率を有する化合物の発見から主に電磁気学や光学の分野で盛んに研究が進められている。一方で、トライボロジーに焦点を当てると、希土類金属やその酸化膜に関する研究はほとんど行われていないのが実状である。世界的な資源戦争の中、希土類金属の有効利用と希土類元素のトライボロジーに関する基礎研究を行い、その機能の解明・開発を行うことは工学的価値の高いものであると考えた。

2. 研究の目的

希土類元素のもつ性質の一つに、大気中で容易に酸化することが知られている。そこで本研究では特に希土類酸化物を中心に、これまでにない全く新規な成膜法によって希土類系セラミック薄膜の成膜に取り組み、そのトライボロジーを中心とした薄膜の機械的特性評価に取り組んでいる。希土類系酸化物及び窒化物薄膜の新規な成膜法の確立は、トライボロジーの分野にとどまらず、様々な分野への応用の拡大が期待される。

本研究では特に地殻存在度が豊富な6種類の希土類元素(スカンジウム(Sc), イットリウム(Y), ランタン(La), セリウム(Ce), プラセオジウム(Pr), ネオジウム(Nd))に関して、その酸化物薄膜の成膜に取り組むとともに、その機械的特性に関して種々の評価装置を用いて評価および考察を行った。

3. 研究の方法

(1) 希土類酸化物薄膜成膜方法

本研究では最も強力な酸化種として知られる原子状酸素(超熱酸素原子ビーム)を用いた。超熱酸素原子ビーム・アークプラズマ複合照射装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置はゲートバルブによって連結された二つの真空チャンバーから構成される。一つは基板を導入し、成膜を行う超高真空チャンバー($\sim 10^{-7}$ Pa), もう一つは酸素あるいは窒素などの原子ビームを発生させる高真空チャンバー($\sim 10^{-5}$ Pa)である。超高真空チャンバーには希土類元素を基板表面に付着させるためのアークプラズマガン(ULVAC 社製 ARL-300), 基板を加熱するヒーターが取り付けられており、高真空チャンバーにはソースガスをパルス状に導入するためのパルスドバルブ, CO_2 レーザー(ALTECH 社製 AL871APS), レーザー光を反射かつ集光させるための凹面鏡, 原子ビーム噴射のためのノズルがそれぞれ備え付けられている。このような装置は本研究室以外では開発されていない。

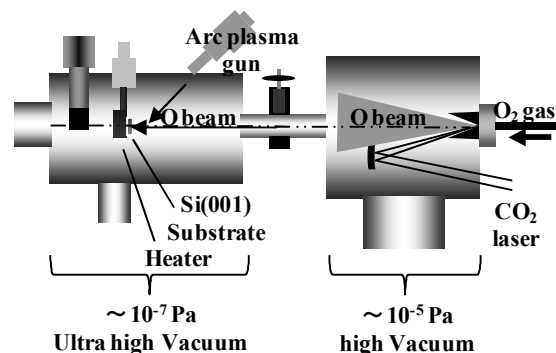


Fig.1 A schematic of simultaneous arc plasma and atomic oxygen beam irradiation apparatus.

この超熱原子ビーム・アークプラズマ複合照射装置は成膜源に電荷をもたない中性ビームを使用しており、基板のチャージアップの心配もなく様々な基板に成膜が可能である。また、アークプラズマ、原子ビームは共に低エネルギーかつ反応性に富み更に超高真空下での成膜であることから、基板の損傷がなく、一様で高純度な薄膜創製が可能である。なおパルスによってアークプラズマ・原子ビームの照射量の設定が可能であることから、膜厚の制御も容易に行える。

このような様々な利点をもつ新規な薄膜創製法を用いて Si (001) 基板上に希土類酸化物薄膜の創製を行い、そのトライボロジー特性評価に取り組んだ。

(2) 解析

Si (001) 基板上に成膜した希土類酸化物薄膜の組成分析には X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)を用いた。その際 X 線源として非単色化 $\text{MgK}\alpha$ 線(1253.6 eV)を用い測定を行った。また薄膜の表面観察には原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)を用いた。

摩擦試験では、本研究室の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)内に組み込んだオリジナルの pin-on-plate 型トライボメータを用いた。往復しゅう動下における荷重、摩擦力はひずみゲージによって測定した。

(3) 実験手順

最初に、Si (001) 基板表面に存在する SiO_2 やコンタミネーションを除去し、清浄な Si (001) 表面を得るために Si (001) 基板に RCA 洗浄及び超高真空中で 700°C , 1 時間のプレアニール処理を施した。その後、超熱原子ビーム・アークプラズマ複合照射装置を用いて希

土類酸化物薄膜の成膜を行った。成膜条件等は第3章にて実験結果とともに解説する。薄膜成膜後、薄膜内部の残留応力除去を目的として超高真空中で700°C、1時間のポストアニール処理を施した。

(4) 実験条件

アークプラズマガンへの印加電圧を200Vに保ち、希土類酸化物薄膜成膜時の基板温度を常温、及び300°Cと変化させて薄膜創製を試みた。その際、薄膜を蒸着するチャンバー内の真空を超高真空($\sim 10^{-7}$ Pa)に保ち、酸素原子ビームの照射数は10000 shots、各希土類アークプラズマ(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd)の照射数を5000 shotsと定めた。

しゅう動速度は0.36mm/s、しゅう動距離は3.0mm、しゅう動回数は250cycleにそれぞれ実験条件を定めた。また、摩擦試験はSEM内部で低真空中(1.5×10^{-3} Pa)にて行っている。荷重は0.36Nと定め、その際に生じる最大接触圧力はおよそ1GPaである。

4. 研究成果

(1) 希土類酸化物薄膜に関する実験結果

① XPSによる組成分析

Fig. 2に基板温度300°Cにて成膜したイットリウム酸化物(Y_2O_3)薄膜のXPS深さ方向分析結果を、実験結果の一例として示す。Fig. 2ではスパッタリング時間2分間隔の深さ方向分析結果を示しており、表面から内部までのXPSスペクトルを上から順に並べる。

Y3dスペクトル、O1sスペクトル共に Y_2O_3 に起因するピーク(Y3d^{5/2}: 158.4eV, Y3d^{3/2}: 160.5eV, O1s: 530.9eV)が確認され、一方でYに起因するY3d^{5/2}のピーク(156.8eV)は測定されなかった。これは、イットリウムが一様かつ均一に酸化物(Y_2O_3)薄膜として創製されていることを表している。

この様に、成膜時の基板温度にかかわらず、いずれの希土類酸化物薄膜(Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3)に関しても、本研究での成膜法及び手順においてはFig. 2に示すように、深さ方向に関してピーク位置に揺らぎのない希土類酸化物に起因するXPSピークが確認された。このことから、深さ方向に関して一様でありかつ高純度な希土類酸化物薄膜の創製に成功したと結論付けられる。この結果は、超高真空中での超熱原子ビーム・アークプラズマ複合同時照射という全く新規な薄膜創製プロセスの開発に成功したこと、及びこの独自の成膜法が高純度かつ一様な薄膜創製に適した成膜法であることを示唆している。

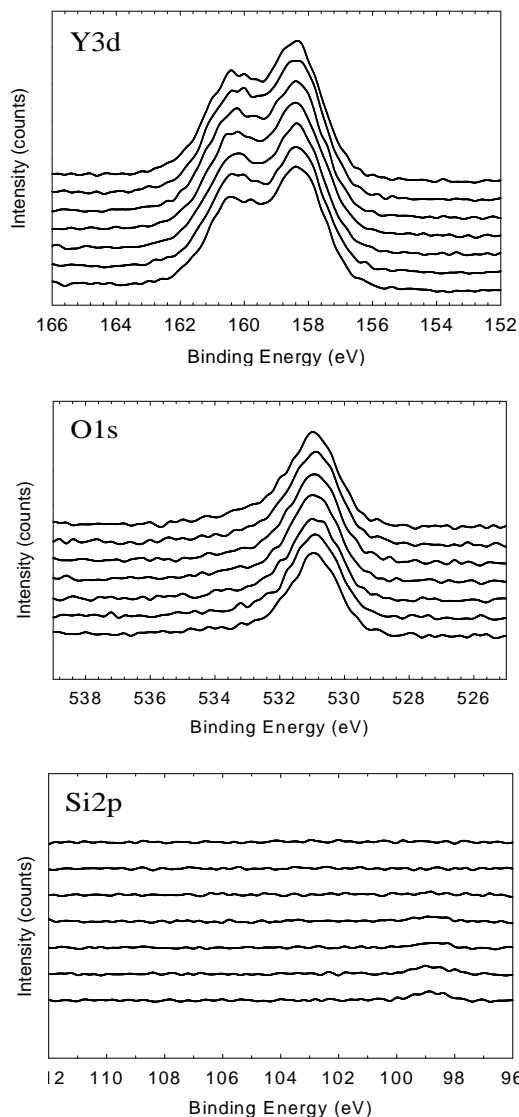


Fig.2 XPS depth profile of Y_2O_3 thin films under the deposition conditions of a substrate temperature at 300°C.

② AFMによる表面形状の測定

Fig. 3に基板温度300°Cにて成膜したスカンジウム酸化物(Sc_2O_3)薄膜のAFM表面形状観察結果を、実験結果の一例として示す。図中右下の数値は中心線平均粗さ(Ra)の十点の平均値である。AFMによる表面形状測定によって、本成膜法で創製された希土類酸化物薄膜は、全ての実験条件および希土類酸化物薄膜において中心線平均粗さ(Ra)の値が1nmを下回り、原子レベルの平滑性を有する希土類酸化物薄膜であることが判明した。したがって、本成膜法で成膜された希土類酸化物薄膜は、Si(001)基板の有する平滑性を損なうことなく一様に成膜されていることが分かる。

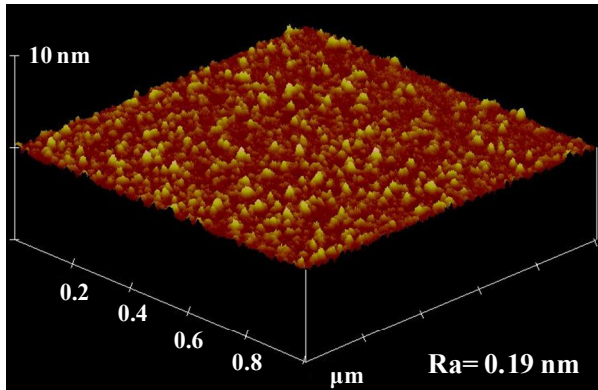


Fig.3 AFM image of Sc_2O_3 thin films under the deposition condition of a substrate temperature at 300°C .

③ 外観評価

Fig. 4 に、本成膜装置にて創製された全 6 種類の希土類酸化物薄膜の光学写真を示す。色調比較のために希土類酸化物薄膜未蒸着の Si(001)基板を右に並べている。Fig. 4 から明らかなように、鮮やかで非常にシャープな発色が確認された。この発色は基板が鏡面を有し、また希土類酸化物薄膜が透明、平滑、一様に成膜されているために生じる干渉色である。膜厚に依存して様々な色を呈するが、本装置ではその膜厚制御は容易に行うことができる。さらに希土類元素は人体に無害であることが知られている。したがって、本成膜法にて成膜された希土類酸化物薄膜は塗料の人体や食品への混入の恐れから避けられてきたような部材、製品へのカラーコーティング等にも応用が可能であると考えられる。

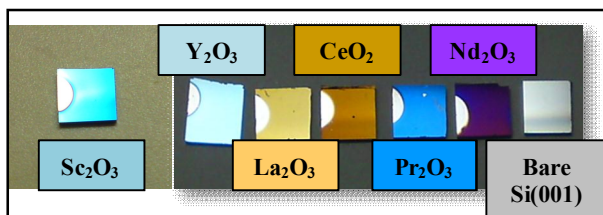


Fig.4 Interference colors of rare earth metal oxide thin films (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3).

④ 摩擦試験結果

Fig. 5 に本摩擦試験によって得られた摩擦係数を示す。Fig. 5 より、成膜時の基板温度の上昇に伴い、全ての希土類酸化物薄膜の摩擦係数は低減した。具体的には、蒸着時の基板温度を 300°C とすることで摩擦係数はおよそ $0.1\sim 0.2$ と低い値を示した。最も低い摩擦係数を示したものは Sc_2O_3 薄膜であり、その摩

擦係数は 0.09 であった。この要因としては、

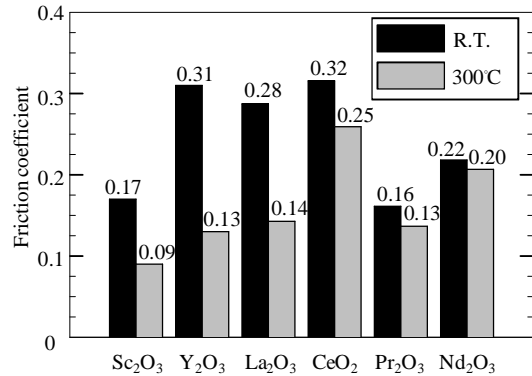


Fig.5 Summarized friction coefficients of rare earth metal oxide thin films.

蒸着時基板温度による薄膜内部の緻密性と結晶性の向上が考えられる。すなわち、基板温度の上昇に伴い薄膜内部は緻密化され、また蒸着時基板温度常温ではアモルファス状態の薄膜が成膜されるが、蒸着時基板温度を 300°C に上昇することで微結晶薄膜となり、良好なトライボロジー特性を生み出したものと考えられる。

⑤ 希土類産業

本研究で開発した新規な成膜法ではたった 1g の Sc を用いておよそ 50nm の膜厚で、 4 畳以上の面積の酸化物薄膜が製膜可能であり、資源の有効活用という観点からも有益である。ただし、 2010 年度中期に中国からのレアアース金属の輸入が大幅にカットされ、研究遂行に困難を伴うといった事態が発生した。備蓄したレアアース金属を再利用したり、アークプラズマを起こす端面を再研磨するなど工夫して実験に供した。本研究の成果はトライボロジーから発信する科学技術として、我が国の未来産業の開拓に貢献できれば幸いである。

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 2 件)

- ① 原田将伍、山本俊介、水本博貴、永井和広、大前伸夫、希土類酸化物薄膜の新規な創製法の確立とそのトライボロジー特性 (第 1 報)—アークプラズマと原子状酸素ビームを用いた新しい希土類酸化物薄膜の創製—、*トライボロジスト*、査読有、56 巻、4 号、2011、pp. 264—270
- ② 永井和広、原田将伍、山本俊介、水本博貴、大前伸夫、希土類酸化物薄膜の新規な創製法の確立とそのトライボロジー特性 (第 2 報)—イットリウム酸化物薄膜—、

トライボロジスト、査読有、57 巻、2012、
掲載決定

〔学会発表〕（計 2 件）（総計 5 件）

- ① N.Ohmae, Recent Advances in Nanocarbons and Tribology, 日本機械学会, 2011 年 9 月 19 日、神戸国際会議場(兵庫)
- ② S.Harada, A Novel Coating Method for Rare Earth Oxides by Hyperthermal Atomic Oxygen, World Tribology Congress, 2009 年 9 月 8 日、京都国際会議場(京都)

〔図書〕（計 2 件）

- ① N.Ohmae, et al., Academic Press, Comprehensive Nanoscience and Technology, Volume 3, 2011, 400
- ② 大前伸夫, 他、化学同人、炭素学、2011, 606

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称: 希土類酸化物膜とその作製方法

発明者: 大前伸夫

権利者: 神戸大学

種類: 特許出願

番号: 2009-47434

出願年月日: 2009 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大前 伸夫 (NOBUO OHMAE)

神戸大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号: 60029345