

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：13201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～2012

課題番号：23656456

研究課題名（和文） ユビキタス元素だけを用いた超耐酸化性・超硬質膜の創製

研究課題名（英文） Creation of super hard coatings with excellent oxidation resistance made from ubiquitous elements

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）：ユビキタス元素だけで構成される超硬質・超耐酸化性保護膜を得るために、窒化物と酸化物の複合膜を作製した。窒化物にAlNを、酸化物にSiO_xおよびAl_xO_yをそれぞれ選び、差動排気型同時成膜装置を用いてこれらの複合膜を成膜した。その結果、AlN単相膜では24GPa、SiO₂およびAl₂O₃単相膜では11～13GPa程度の硬度しか得られないにも関わらず、これらの複合化によりAlN/SiO_xやAlN/Al_xO_y膜では最高で34GPaの高硬度が得られ、硬度は単相膜に比べ約50%も増大した。得られた膜の耐酸化性を調べたところ、800℃×1時間の大気中加熱で硬度が成膜のままの値とほとんど変わらない膜が得られた。

研究成果の概要（英文）：We prepared composite films consisting of nitride and oxide in order to obtain new protective coatings having super high hardness and excellent oxidation resistance, which were made from ubiquitous elements. The new nanocomposite coatings consisting of AlN and oxide (SiO_x or Al_xO_y) were deposited with the differential pumping co-sputtering system. The indentation hardness of AlN and the oxide were 24GPa and 11～13GPa, respectively. Regardless of the lower hardness of single phase films, the AlN/SiO_x or AlN/Al_xO_y nanocomposite coatings showed an increase of ~50% in indentation hardness from that of the AlN film and achieved a maximum hardness of 34 GPa by co-deposition of oxide and nitride. The indentation hardness of some composite coatings barely changed when the coating samples were annealed at 800 °C×1 hour in air.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，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

これまでの硬質保護膜にはTi, Zr, Crなどの希少金属の窒化物が多く用いられてきた。しかし、時代の要請はW, Ti, Zr, Crなど希少金属の省資源化である。そこで、バルク材だけでなく、コーティングでも「ユビキタス元素だけを用いた硬質保護膜の研究」が必要と考え、本研究を行った。

2. 研究の目的

(1) 窒化物と酸化物をナノレベルで複合化（コンポジット化／積層化）するための成膜条件および窒化物と酸化物の割合および微細構造と膜の機械的性質との関係を明らかにする。

(2) ユビキタス元素だけを用いた超耐酸化性・超硬質膜の創製のための新しい薄膜プロセスの開発指針を得る。

3. 研究の方法

成膜には差動排気型同時成膜装置 (ULVAC, RSSI-2T) を用いた。図 1 に同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。隔壁と基板ホルダーとの間は約 1~2mm のスリット状にした。これらにより、左には Ar, N₂ を、右には Ar, O₂ 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、基板ホルダー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。

窒化物として AlN を、酸化物として SiO₂ または Al₂O₃ を選択した。基板には Si ウェハ (25mm×25mm×0.7t)、合成石英 (23mm×23mm×1t) および高速度鋼板 (23mm×23mm×2t) を用いた。AlN の成膜には Al ターゲットと Ar+N₂ 混合ガスを、酸化物の成膜には SiO₂ または Al₂O₃ ターゲットと Ar ガスをそれぞれ用い連続回転により複合化した。

硬度測定はナノインデント (Fisher, H100C)、構造解析に XRD (Philips X'pert system)、膜の組成分析には EPMA、膜の結合状態分析には XPS、膜の微細構造観察は SEM (JEOL, JSM-5900LV) および TEM (TOPCON, EM-002B, JEM2100F, JEM2800) をそれぞれ用いた。

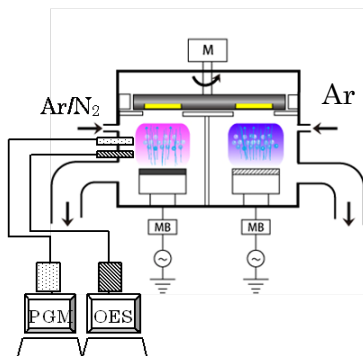


図 1 差動排気型同時成膜装置の概略図

4. 研究成果

図 2a, 2b に AlN, SiO_x, Al_xO_y 各単相膜と AlN/SiO_x と AlN/Al_xO_y 各複合膜の薄膜法による XRD パターンをそれぞれ示す。EPMA 分析の結果から、成膜した酸化物には酸素欠陥が考えられたので、それぞれ表記を Al_xO_y, SiO_x とした。SiO_x および Al_xO_y 酸化物単相膜では何れも非晶質構造を示すハローパターンのみが観察され、AlN 単相膜および両複合膜ともにウルツ鉱型 B4 構造の AlN のピークと基板からのピークのみが観察された。この結果から、得られた複合膜は何れも AlN 微結晶相と非晶質構造を有する酸化物相の複合構造を有することを示唆している。

図 3 に得られた膜のテーシオン硬さ H_{IT} を

示す。AlN 単相膜, SiO₂ 単相膜, Al₂O₃ 単層膜の H_{IT} は、それぞれ約 24GPa, 13GPa, 11GPa であったが、SiO_x を 10~40vol% 複合化した場合において約 27~30GPa の範囲で上昇した。また Al_xO_y を 3~55vol% 複合化することで H_{IT} は 31~34GPa の範囲で上昇した。何れの酸化物を複合化しても、ピーク値を示した後に減少する同様の傾向を示したが、Al_xO_y を複合した場合には、より広い複合範囲で硬さのピーク値を示した。

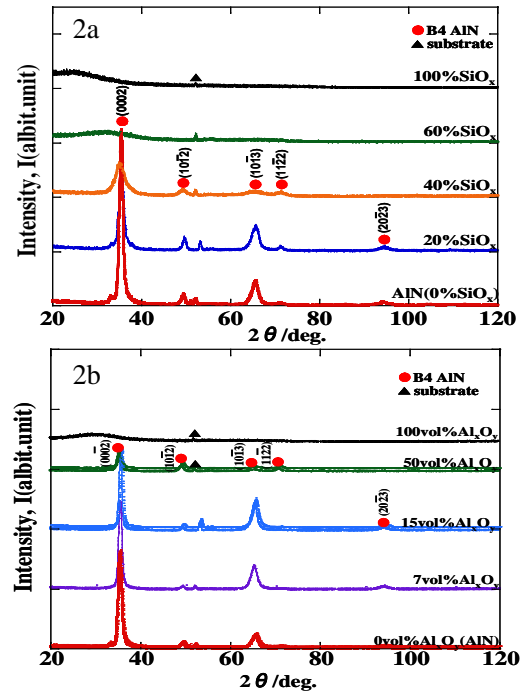


図 2 AlN/SiO_x (2a) および AlN/Al_xO_y (2b) 各複合膜の X 線回折図形 (薄膜法)

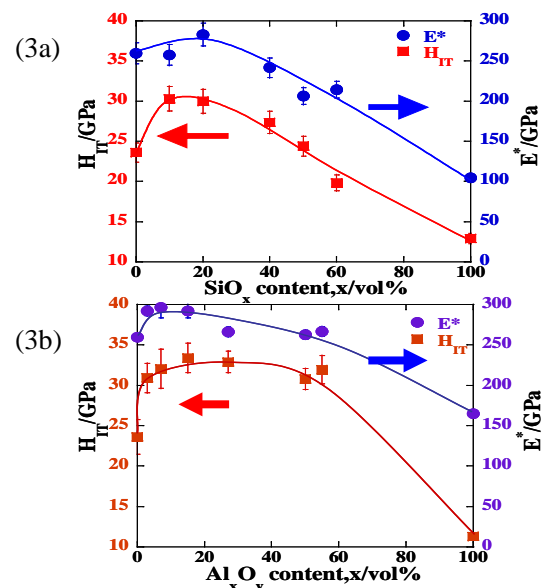
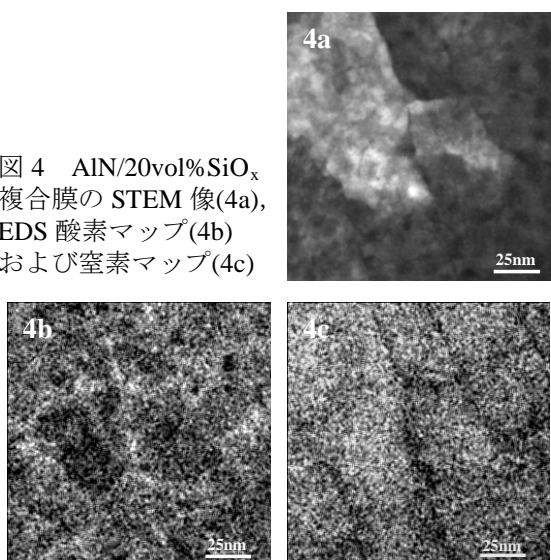


図 3 AlN/SiO_x (3a) および AlN/Al_xO_y (3b) 各複合膜の H_{IT} の酸化物複合割合依存性

AlN/20vol%SiO_x ナノコンポジット膜について平面試料の微細構造観察を行った結果を図4に示す。図4(a)はSTEM像を、また4(b), 4(c)には同じ領域のEDS分析による酸素マップ、窒素マップの結果をそれぞれ示す。4(b)および4(c)より、結晶粒内には主として窒素が、また粒界には酸素が多く存在し、網目状構造を有している事が分かる。さらにAlは結晶粒内に多く存在し、Siは膜全体に拡散していることがEDS分析の結果から分かった。XRD, SAEDパターンでは、B4構造のAlN回折ピークのみが見られたが、XPS分析の結果から、Al-N, Si-Oの他にAl-O, Si-Nの結合状態の共存が示唆された。これらの事からAlN/20vol%SiO_x ナノコンポジット膜は、結晶粒がSiおよびOを含むB4構造のAlNで構成され、その粒界には主にSiやAlの酸化物が存在していると考えられる。

図4 AlN/20vol%SiO_x 複合膜のSTEM像(4a), EDS酸素マップ(4b) および窒素マップ(4c)



他方、AlN15vol%Al_xO_y 複合膜の平面試料の微細構造をEELSマッピングによって観察した。その結果については論文未発表のためにこの報告書に示すことを差し控えていたが、AlN/20vol%SiO_xのEDSマップの結果とは様相が異なり、酸化物相は網目状ではなく、粒状あるいは円柱状に凝集していると考えられる。また窒素は酸素に比べて膜全体に分散しているようなEELSマップが観察されたが、酸素のEELSマップと比較すると酸化物の存在する位置には窒素は比較的少ないことがわかった。

さらに、得られた膜の耐酸化性を調べたところ、ある組成のAlN/Al₂O₃膜において800°C×1時間の大気中加熱で硬度が成膜のままの値とほとんど変わらないという結果が得られた。

また、差動排気型同時成膜法で作製したAlN/SiO₂複合膜との比較のために、通常のスパッタ成膜装置とAl₂O₃板+Siチップによる

複合ターゲットを用いてAlSiON膜を作製し、インデンテーション硬さに及ぼすSiチップの枚数と窒素ガス流量の影響を調べた。その結果を図5に示す。

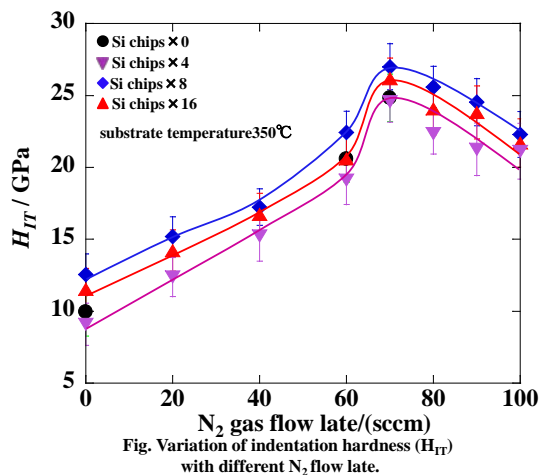


図5 AlSiON複合膜のH_{IT}に及ぼす窒素ガス流量の影響

Siチップの数を0枚から8枚まで増やすと同じ窒素ガス流量でもH_{IT}は僅かに上昇した。しかし、それ以上にSiチップを増やし、16枚にしてもH_{IT}は却って減少する結果となった。結局、Siチップの面積をターゲット全体の12%となるような複合ターゲットを用いて成膜してもAl₂O₃ターゲット単体で成膜した場合に比べて数%しか硬度が増加せず、最高で27GPaと30GPaに届かなかった。また得られた膜はほぼB4-AlNに該当する微結晶から構成されることが分かった。詳細は検討中であるが、通常のスパッタ装置で複合膜を作製した場合には、差動排気型同時成膜装置を用いた場合のような複相構造が得られないと推察される。

以上、差動排気型同時成膜装置および通常のスパッタ装置を用いて、Al,Si,O,N等のユビキタス元素からなる複合膜を各種条件で成膜したところ、超高硬度膜は得られなかったものの、差動排気型同時成膜装置で作製したある組成のAlN/SiO_xとAlN/Al_xO_y複合膜で、30GPaを超える高硬度が得られた。また、それらの一部は800°C×1時間の大気中加熱でも硬度、ヤング率がほとんど変わらない耐酸化性を示した。しかし、両組成の膜ではその微細構造に明らかな差異が見られ、硬度上昇のメカニズムが両者では異なることが考えられる。その解明のために今後詳細な検討を行う必要がある。

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)

[学会発表] (計 12 件)

- (1) 佐藤誉将, 前田晃広, 松田健二, Wen-An Chiou, 野瀬正照, 「AIN/Al_xO_y ナノ複相構造膜の微細構造と機械的性質」日本金属学会 2013 年春期大会, 2013 年 3 月 28 日, 東京理科大学 (東京都新宿区)
- (2) 松本和晃, 橋爪 隆, 佐伯 淳, 野瀬正照, 「RF 反応スパッタ法で作製した SiAlON 薄膜の構造と機械的性質」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演会, 2012 年 12 月 8 日, 福井工業大学 (福井県福井市)
- (3) 佐藤誉将, 前田晃広, 松田健二, 塩尻 詢, Wen-An Chiou, 野瀬正照, 「差動排気同時成膜法により作製した窒化物/酸化物ナノ複相構造膜の機械的特性と微細組織」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演会 2012 年 12 月 8 日, 福井工業大学 (福井県福井市)
- (4) 佐藤誉将, 高島浩史, 川畑常眞, 松田健二, Wen-An Chiou, 塩尻 詢, 野瀬正照, 「AIN/SiO_x ナノコンポジット膜の微細構造」, 日本金属学会 2012 年秋期大会 2012 年 9 月 19 日, 愛媛大学 (愛媛県松山市)
- (5) Masateru Nose, Wen-An Chiou, Tokimasa Kawabata, Yuji Hatano, Kenji Matsuda, "A Novel Technique of Fabricating Nitride/Oxide Nanocomposite Coatings – Using Differential Pumping Co-sputtering System–", 13th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2012), 2012 年 9 月 11 日 Garmish-Partenkirchen, Germany
- (6) T. Sato, H. Takabatake, T. Kawabata, K. Matsuda, W-A. Chiou, M. Shiojiri, M. Nose, "Microstructure and properties of AlN/SiO_x nanocomposite films prepared by differential pumping co-sputtering system", Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, 2012 年 9 月 11 日, Sieniawa, Poland
- (7) Masateru Nose, Wen-An Chiou, Takamasa Satho, Hiroshi Takabatake, Tokimasa Kawabata and Kenji Matsuda, "TEM Study of AlN/Oxides (SiO_x and Al_xO_y) Nanocomposite Films Prepared by Differential Pumping Co-Sputtering System", Microscopy and Microanalysis Meeting 2012, Microscopy Society of America, 2012 年 8 月 1 日, Phenix, USA
- (8) 佐藤誉将, 野瀬正照, 松田健二, 他 3 名, 「差動排気型 2 元同時成膜装置を用いた AlN/SiO_x ナノコンポジット膜の作製」日本金属学会 2012 年春期大会, 2012 年 3 月 29 日, 横浜国立大学 (神奈川県横浜市)
- (9) 佐藤誉将, 松田健二, 野瀬正照, 他 4 名, 「差動排気型同時成膜装置を用いた AlN/酸化物ナノコンポジット膜の機械的性質」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 (石川県野々市市)
- (10) 松本和晃, 佐伯淳, 橋爪隆, 野瀬正照, RF 反応スパッタ法による SiAlON 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 (石川県野々市市)
- (11) 佐藤誉将, 野瀬正照, 松田健二, 他 4 名, 「差動排気型 2 元同時成膜装置を用いた窒化物/酸化物ナノコンポジット膜作製」, 日本金属学会 2011 年秋期大会, 2011 年 11 月 8 日, 沖縄コンベンションセンター (沖縄県宜野湾市)
- (12) L-C. Lai, M. Nose, W-A. Chiou and A. Saiki, "TEM Study of Aluminium Oxynitride Films Prepared by Reactive R.F.-Sputtering", 2011 年 8 月 11 日, Microscopy and Microanalysis Meeting 2011, Microscopy Society of America, Nashville, USA

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

()
研究者番号:

(3) 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