

ナノ組織を有する 高硬度 Cr 化合物薄膜に関する研究

Chromium compound thin films with nano sized microstructures
to induce high hardness

鈴木 知真
2016年 3月

目次

Chapter 1 序論	1
1.1 切削工具の歴史	1
1.2 切削工具用硬質薄膜の開発動向	5
1.3 CrN 薄膜	10
1.4 CrN 薄膜への酸素添加	11
1.5 本研究の目的	18
1.6 本論文の構成	20
参考文献	21
Chapter 2 評価装置	25
2.1 組成分析	25
2.2 結晶相同定	27
2.3 化学結合状態評価	28
2.4 微構造観察	30
2.5 硬度測定	32
参考文献	33
Chapter 3 Cr(N,O)薄膜の酸素量を精密制御する新規成膜プロセスの開発	4
3.1 はじめに	34
3.2 新規成膜プロセスの提案	35
3.2.1 成膜手法の選択	35
3.2.2 成膜雰囲気を選択	36
3.2.3 成膜装置概要	37
3.2.4 実験方法	41
3.3 薄膜の特性評価	42
3.3.1 組成分析結果	42

3.3.2 結晶相同定結果	43
3.3.3 化学結合状態結果	46
3.3.4 微構造観察結果	47
3.3.5 硬度測定結果	49
3.4 まとめ	50
参考文献	51
Chapter 4 Cr-Me-N-O 系エピタキシャル薄膜の作製	52
4.1 はじめに	52
4.2 実験方法	54
4.3 薄膜の結晶構造評価および組成分析結果	56
4.3.1 CrN	56
4.3.2 酸素を添加した CrN	58
4.3.3 その他、第 3 元素を添加した CrN	60
4.4 まとめ	62
参考文献	63
Chapter 5 Cr(N,O)薄膜の酸化挙動	64
5.1 はじめに	64
5.2 実験方法	66
5.3 実験結果	68
5.3.1 温度上昇に伴う酸化挙動	68
5.3.2 酸化試験後の薄膜の酸素量評価	70
5.4 Cr(N,O)薄膜の酸化モデル	73
5.5 まとめ	75
参考文献	76
Chapter 6 立方晶エピタキシャル酸化クロム薄膜の作製	77
6.1 はじめに	77
6.2 実験方法	79
6.3 実験結果	80
6.3.1 結晶相同定結果	80
6.3.2 組成分析結果	82
6.3.3 微構造観察結果	84
6.3.4 電子回折シミュレーション	87

6.3.5 体積分率評価	93
6.3.6 硬度測定結果	95
6.4 高硬度機構の考察	98
6.5 まとめ	100
参考文献	101
Chapter 7 Cr(N,O)薄膜の高硬度化機構の検討	103
7.1 はじめに	103
7.2 格子像観察	106
7.3 ナノラメラ組織の形成理由の考察	110
7.3.1 拡張転位導入による無拡散変態	110
7.3.2 相分解によるナノラメラ組織形成	113
7.4 ナノラメラ組織を持つ新高硬度材料の提案	115
7.5 まとめ	118
参考文献	119
Chapter 8 総括	120
研究業績	123
謝辞	129
Appendix A 高温環境下での Cr_{1-x}O 薄膜	
Appendix B 多結晶 Cr_{1-x}O 薄膜の作製	

Chapter 1

序論

1.1 切削工具の歴史

ものづくりの基本工程である切削加工に使用される工具の世界市場は、年間1兆円規模と想定されており、今後数年間で年率5%の成長率が見込まれる非常に大きな市場である。地域別の統計では、中国を中心とした東アジアが市場のほぼ半分を占め、内1割が日本となっている¹⁾。現在、切削工具基体として最も使用されている材料は、硬さと靱性のバランスが良い超硬合金である。国内における超硬工具の生産量の推移を Fig. 1-1 に示す²⁾。2009年度に落ち込みが見られるものの、生産量は年々増加しており、出荷額は10年前と比較しほぼ1.5倍であることが確認できる。この傾向は今後も継続すると考えられている。

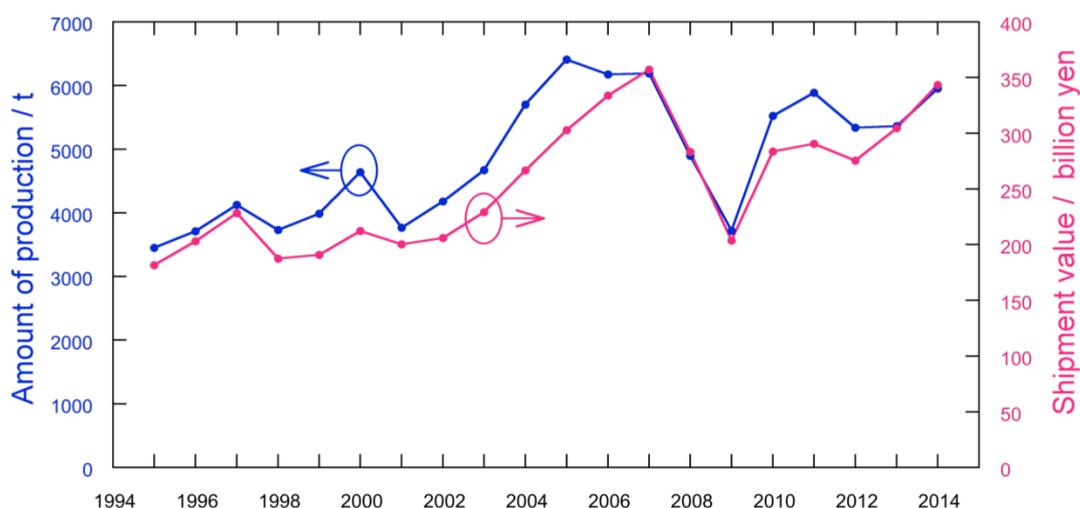


Fig. 1-1 The transition of the production and the shipment of cemented carbide tools.²⁾

以下、切削工具材料開発の歴史について述べる^{3, 4)}。切削工具発達の歴史とは、高速切削の歴史と言い換えることができる。切削加工業界は、その加工コスト削減に向けて、これまでプロセスの高速化に取り組んできた。切削速度の上昇、切削面積の増大による実切削時間の短縮はもちろんのこと、工具交換時間などの非切削時間の短縮にも検討がなされてきた。特に、新材料開発による切削の高速化は過去、そしてこれから先の未来に続く永遠の課題である。これに加えて、被切削物の強靱化が切削工具材料開発のさらなる発展を促してきた。近年の材料技術の進歩により、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)に代表される複合材料の加工市場が急速に成長している。複合材は強靱であるゆえに難削材であり、これらを容易に加工可能な切削工具が要求されている。

切削工具材料開発の歴史は、炭素工具鋼から始まる。工具鋼とは耐摩耗性と強度を重視し調整された鋼を指し、炭素鋼と呼ばれる Fe と C の合金が 18 世紀中頃まで用いられてきた。その後、R. Mushet により自硬性を有する工具鋼(ムシエツト鋼)が開発された。自硬性とは高温加熱後に緩やかに冷却させるだけで硬化する現象であり、C, Mn, Cr などの焼入れ性を大きくする元素が多量に含まれているときに生じる。しかしながら、ムシエツト鋼の切削速度は 10-15 m/min 程度であった。1898 年、F. W. Taylor と J. M. White により開発された高速度工具鋼により切削速度は 40 m/min と大きく向上し、その後の工具材料の性能改善のきっかけとなった。

アメリカ、イギリスを中心とした高速度鋼の発展に平行して、ドイツにて超硬合金の研究が行われた。現在の超硬合金の基礎は K. Schröter により 1923 年に出願された特許である。彼は、WC に 10-20%の Co を焼結助剤として混合、プレスし、Co の融点に近い温度で焼結することで超硬合金を作製する方法を示した。彼の特許を基に、ドイツでは Krupp 社の“Widre”として、またアメリカでは G.E.社の“Carboloy”の名で本格的な超硬合金の生産が行われた。超硬合金の工具は、それまでの主流である高速度工具鋼の 2 倍以上の速度で切削ができることで大いに注目を集め、今日の切削工具材料としての地位を確立した。

Fig. 1-2 に現在使用されている工具材料の硬度・靱性の関係を示す⁵⁾。切削工具材料としての理想は、硬くてすり減らないで、機械的衝撃により欠けたり割れたりしないことである。つまり高硬度かつ高靱性であることが望まれるが、単体でその両方に優れた材料は現在のところ報告されていない。そのため、工具基体に優れた特性を付与することのできる薄膜材料は大きく注目され、セラ

ミックスを中心とする硬質薄膜がコーティングされた被覆超硬材料が開発されてきた。

被覆超硬材料を使用する上での課題として、高速度加工における工具刃先温度の著しい上昇が挙げられる。これにより超硬合金基体のクリープ変形量の増加とセラミックス被膜の硬度減少を起し、切削工具の摩耗進行が早まるようになる。このような過酷な条件下での有効手段の一つとして、被膜の厚膜化が行われてきた。Fig. 1-3 に被膜厚さの推移を示す¹⁾。2005 年で、すでにその総膜厚が 20 μm を超えていることが分かる。しかしながら、膜厚の増加は基体のクリープ変形に対する追従性の低下を招き、被膜の剥離による異常損傷が発生する可能性を含むため、被膜材料自体の特性向上が要求されている。

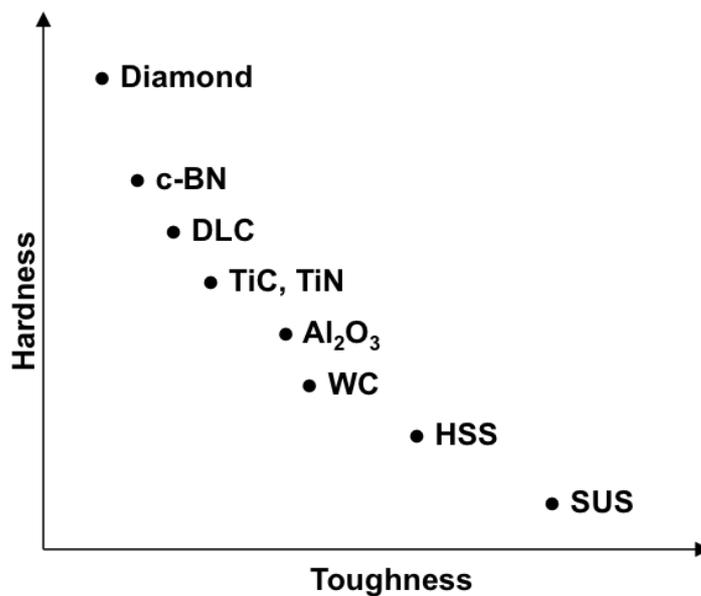


Fig. 1-2 The relationship between hardness and toughness in the representative tool materials.⁵⁾

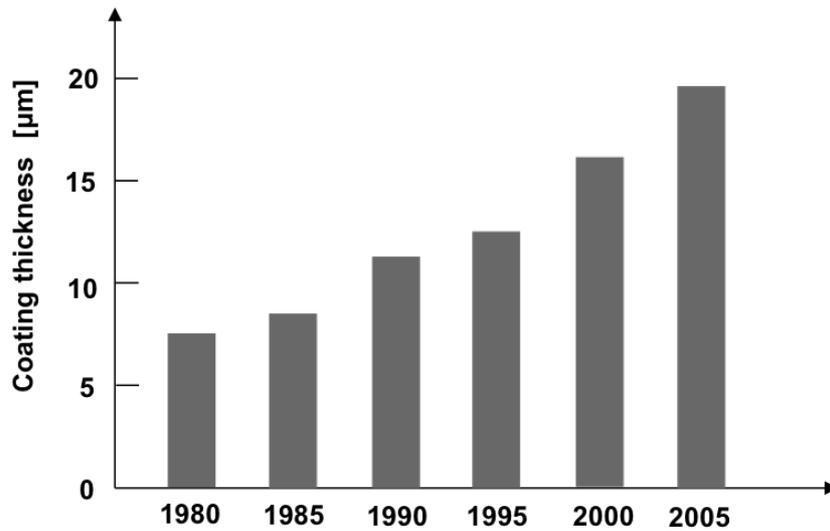


Fig. 1-3 The transition of the coating thickness of coated cemented carbide tools.¹⁾

また近年環境マネジメントシステム ISO14000 や欧米における RoHS(Restriction of Hazardous Substances)指令や REACH(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)指令の環境規制により、環境に対するニーズが増加している。切削加工の分野においては、特に環境負荷低減を目的とした切削油削減のため、ドライ加工・セミドライ加工の動きがある⁶⁾。ドライ加工が油剤を全く使用しないのに対して、セミドライ加工は極微量の油剤を加工点に吹き付ける加工方法である。セミドライという名称であるが、限りなくドライ加工に近い。この切削油削減の動きのために、“冷却”、“潤滑”、“切り屑の排出”といった切削油の効果を補うもしくは代替する特性の付与が望まれている。

1.2 切削工具用硬質薄膜の開発動向

前節で挙げた課題の解決に向けて、優れた硬質薄膜材料の開発が行われてきた。硬質材料はその化学結合状態から、以下の三つのグループに分けることができる。

- (1) 金属結合性: 遷移金属の窒化物、炭化物、ホウ化物 例: TiN, TiC
 (2) 共有結合性: Al, Si, B などの窒化物、炭化物、ホウ化物 例: SiC, AlN
 (3) イオン性: Al, Zr, Ti, Be などの酸化物 例: Al₂O₃, ZrO₂

Table 1-1, 1-2, 1-3 にそれぞれのグループの代表的な硬質材料の特性を示す⁷⁾。硬度については、HV1000= 10 GPa として換算した。この中で特に(1)金属結合性材料が、硬度・密着性と言った薄膜特性のバランスが良く、被膜材料に最も適していると考えられている。

Table 1-1 Properties of metallic hard materials.⁷⁾

Phase	Melting point °C	Hardness GPa	E modulus kN/mm ²	Electrical resistivity μΩcm	Thermal exp. coeff. 10 ⁶ K ⁻¹
TiB ₂	3225	30	560	7	7.8
TiC	3067	28	470	52	8.0-8.6
TiN	2950	21	590	25	9.4
ZrB	3245	23	540	6	5.9
ZrC	3445	26	400	42	7.0-7.4
ZrN	2982	16	510	21	7.2
VB ₂	2747	22	510	13	7.6
VC	2648	29	430	59	7.3
VN	2177	16	460	85	9.2
NbB ₂	3036	26	630	12	8.0
NbC	3613	18	580	19	7.2
NbN	2204(d.)	14	480	58	10.1
TaB ₂	3037	21	680	14	8.2
TaC	3985	16	560	15	7.1
CrB ₂	2188	23	540	18	10.5
Cr ₃ C ₂	1810	22	400	75	11.7
CrN	1050	11	400	640	(2.3)
Mo ₂ B ₅	2140	24	670	18	8.6
Mo ₂ C	2517	17	540	57	7.8-9.3
W ₂ B ₅	2365	27	770	19	7.8
WC	2776	24	720	17	3.8-3.9
LaB ₆	2770	25	(400)	15	6.4

*d.: decomposition

Table 1-2 Properties of covalent hard materials.⁷⁾

Phase	Melting point °C	Hardness GPa	E modulus kN/mm ²	Electrical resistivity μΩcm	Thermal exp. coeff. 10 ⁶ K ⁻¹
B ₄ C	2450	3-4	441	0.5×10 ⁶	4.5(5.6)
BN(kub.)	2730	50	660	10 ¹⁸	-
C (diamond)	3800	80	910	10 ²⁰	1.0
B	2100	27	490	10 ¹²	8.3
AlB ₁₂	2150(d.)	26	430	2×10 ¹²	-
SiC	2760(d.)	26	480	10 ⁵	5.3
SiB ₆	1900	23	330	10 ⁷	5.4
Si ₃ N ₄	1900	17	210	10 ¹⁸	2.5
AlN	2250(d.)	12	350	10 ¹⁵	5.7

*d.: decomposition

Table 1-3 Properties of ionic (ceramic) hard materials.⁷⁾

Phase	Melting point °C	Hardness GPa	E modulus kN/mm ²	Electrical resistivity μΩcm	Thermal exp. coeff. 10 ⁶ K ⁻¹
Al ₂ O ₃	2047	21	400	10 ²⁰	8.4
Al ₂ TiO ₅	1894	-	13	10 ¹⁶	0.8
TiO ₂	1867	11	205	-	9.0
ZrO ₂	2677	12	190	10 ¹⁶	11(7.6)
HfO ₂	2900	8	-	-	6.5
ThO ₂	3300	10	240	10 ¹⁶	9.3
BeO ₂	2550	15	390	10 ²³	9.0
MgO	2827	8	320	10 ¹²	13.0

Fig. 1-4 に切削工具用硬質薄膜の開発動向を示す⁵⁾。1980年代では TiN, CrN といった 2 元系化合物が主なコーティング材料として用いられてきた。その後、第三元素添加を添加する研究が数多く行われた。特に Al を TiN に添加させた (Ti,Al)N 薄膜は^{8, 9)}、優れた硬度・耐酸化性を有する材料であり、近年における切削工具用硬質薄膜のスタンダードとなっている。

また、ダイヤモンド、c-BN といった材料も、TiN を凌ぐ高硬度材料として研究が進められてきた。特に、ダイヤモンド薄膜の研究過程で生まれたダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜は¹⁰⁻¹³⁾、sp², sp³ 結合の炭素を含む超硬質のアモルファス材料であり、摩擦係数も非常に小さいという利点を有することから様々な分野での実用化、特に Al 合金の切削に使用されている。しかしながら鉄鋼材料に対しては、薄膜の炭素が Fe に固溶してしまうという問題のために薄膜の脆弱化を招いてしまう。そのためダイヤモンドおよび DLC 薄膜は最も需要のある鉄鋼材料の加工に使用できないという欠点を持つ¹⁴⁾。一方、c-BN

はダイヤモンドに次ぐ硬度を有し、耐熱性・耐食性ともに申し分無い材料であるが、その非常に大きな内部応力が薄膜形成後に剥離を招いてしまう問題があり、実用化には至っていない¹⁵⁾。以上の理由もあって、遷移金属窒化物が現在の硬質被膜材料の主流となっている。

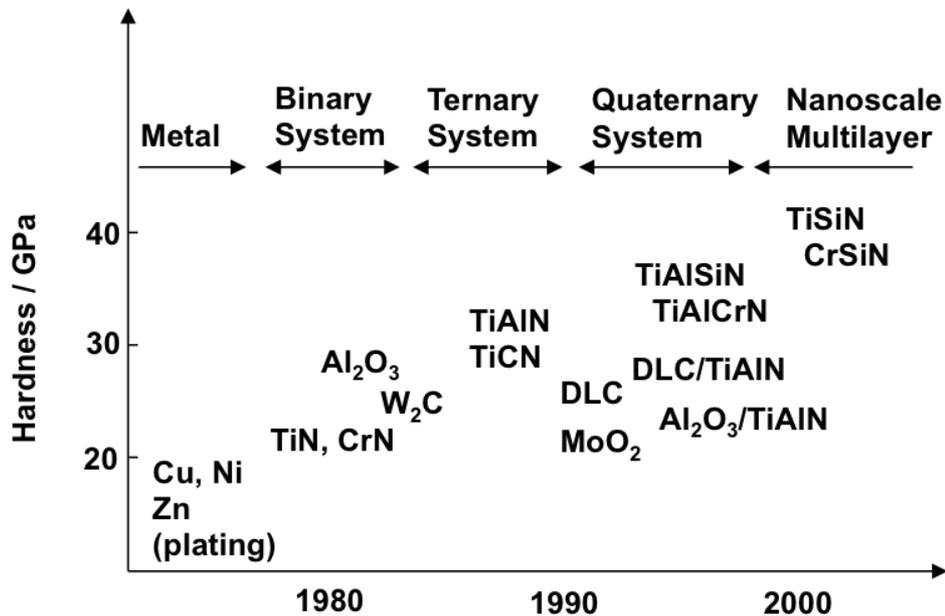


Fig. 1-4 Development trend of hard coatings for cutting tools.⁵⁾

1990 年以降も、さらなる切削速度の高速化を背景に元素添加による遷移金属窒化物の特性向上に関する研究が行われてきた。元素添加による硬度上昇に関して、主に二つの方法がとられた。一つは置換固溶硬化である。元素による置換固溶硬化は、置換された元素が結晶に引き起こす歪みを利用して転位運動の妨げとするものである。これは、TiN, CrN に Al を添加した前述の(Ti,Al)N や(Cr,Al)N に代表される方法であり、非平衡プロセスにより合成された固溶体が高硬度を得ることが報告されている¹⁶⁻¹⁸⁾。

もう一方は、組織微細化による硬度上昇である。S. Vepřek により概念が提唱されたナノコンポジット薄膜が、その代表例である¹⁹⁾。ナノコンポジット薄膜とは、Fig. 1-5 に示すようなナノ結晶粒とアモルファスからなる薄膜である。結晶粒界に析出するアモルファスの存在がクラックの成長を防ぐとともに結晶粒成長を阻害し、組織微細化とアモルファスによる粒界すべり抑制の効果により機械的特性が向上することが報告されている²⁰⁻²²⁾。また、数 nm オーダ

一で異なる薄膜材料を多層化させ積み上げたナノ多層膜(超格子薄膜)の研究も行われている²³⁻²⁷⁾。ナノ多層膜では、多層化させることでナノスケールの結晶組織が得られ(Fig. 1-6²⁷⁾)、クラックの進展や転位の移動を抑止することで硬度が上昇すると考えられている。

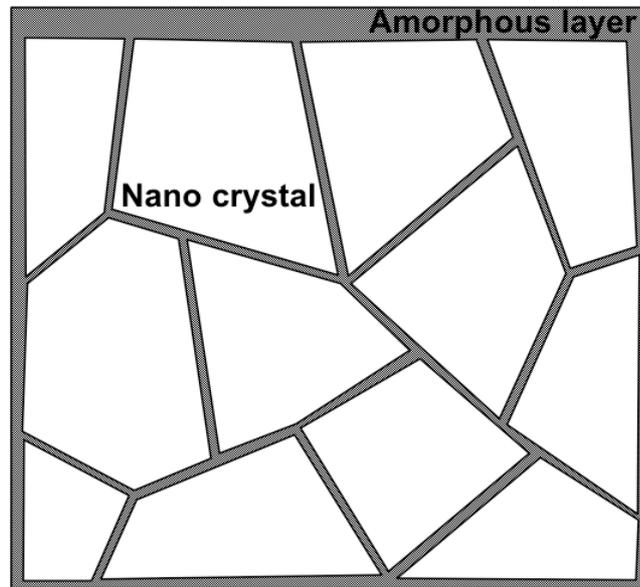


Fig. 1-5 Schematic illustration of the morphology of nanocomposite thin films.

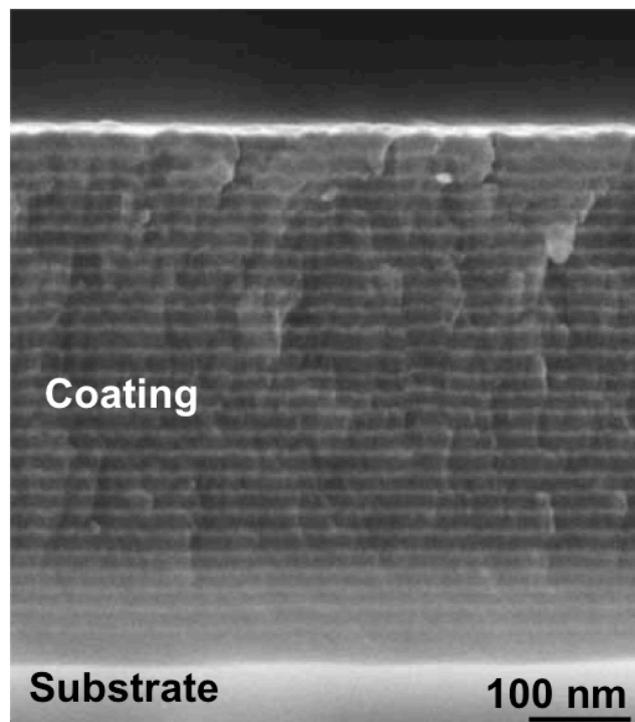


Fig. 1-6 Cross sectional image of a CrN/WN superlattice coating.²⁷⁾

さらに近年では、高硬度・耐酸化性・密着性を複数の薄膜に分担させて積層させた多層膜が主流である。この方式により、単一薄膜では得ることができなかった性能向上を可能にした。Fig. 1-7 に、超硬合金上に積層させた多層膜の一例を示す²⁸⁾。この例では TiCN 層、傾斜組成層が耐摩耗性と靱性をそれぞれ高め、最表面の Al_2O_3 層が耐酸化性や耐食性を担っている。

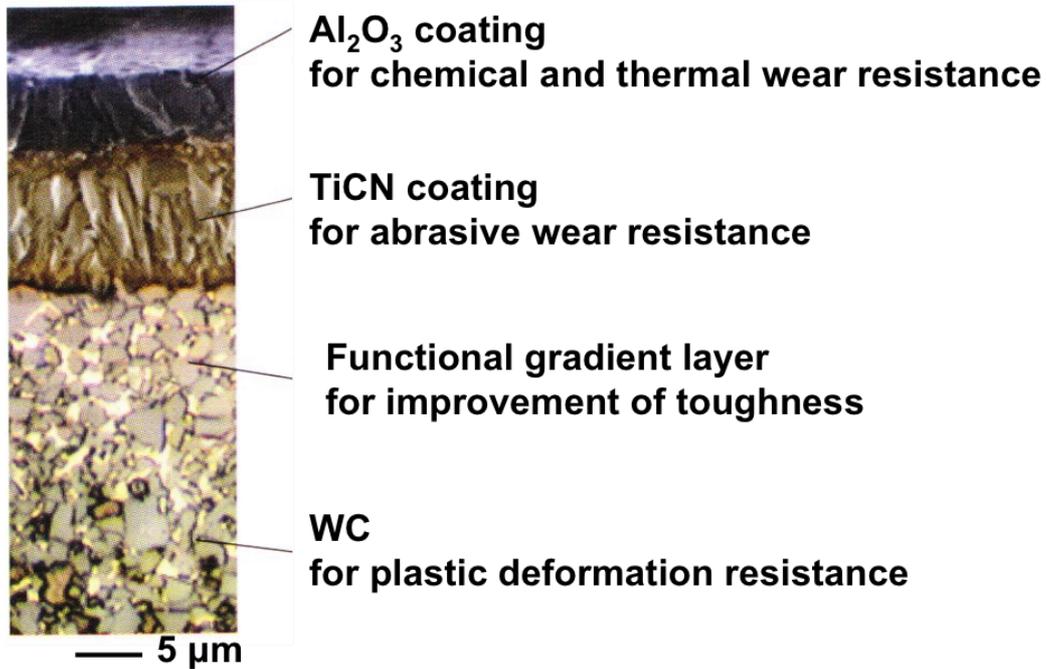


Fig. 1-7 Cross sectional image of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCN}$ multilayered coating.²⁸⁾

1.3 CrN 薄膜

CrN は、被膜材料として TiN に並ぶ代表的な材料である。特に、大気中の高温環境下で表面に形成される Cr_2O_3 層が、薄膜内部への酸素拡散を防ぐバリアとして機能することにより、優れた耐酸化性を発揮する薄膜材料として知られている²⁹⁾。加えて、その優れた耐摩耗性や耐食性から、切削工具用硬質被膜³⁰⁾や成形加工用金型被膜³¹⁾、特に Cu の成形、切削に適する材料として使用されている^{32, 33)}。Fig. 1-8 にその結晶構造を示す。CrN は NaCl 型構造(B1 構造)を有し、その格子定数は 0.414 nm である³⁴⁾。

CrN 薄膜においても、前節で述べた元素添加の研究が数多く行われており、Al^{18, 35-37)}、Si^{38, 39)}、Ti^{40, 41)}、Ni^{42, 43)}、Cu^{44, 45)}、Nb^{46, 47)}、Mo^{48, 49)}、W⁵⁰⁾の金属元素添加により特性向上が報告されている。中でも Al を添加した固溶体(Cr,Al)N 薄膜は、固溶硬化による高硬度に加えて、 Cr_2O_3 と Al_2O_3 からなる密な酸化物層による非常に優れた耐酸化性が報告されており、900 °C においてもその構造を維持することができる^{36, 37)}。

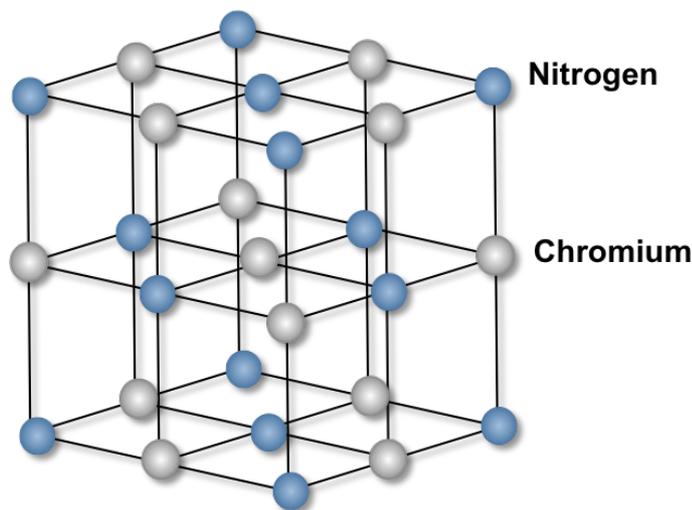


Fig.1-8 Crystal structure of CrN.

1.4 CrN 薄膜への酸素添加

1990年代における元素添加による特性改善において、金属元素添加は数多く報告されている一方、非金属元素、特に O を添加した報告は非常に少ない。これは、O が特性劣化を引き起こす元素であると考えられていたためである。実際に TiN に O を添加した例では、O 量に伴う硬度減少が報告されている⁵¹⁾。加えて、O は成膜プロセス上少なからず混入の可能性がある元素であるため、金属元素と比較して、その含有量の制御が困難であることも、研究例が少ない理由の一つであると考えられる。そんな中、鈴木らにより CrN に酸素を添加した Cr(N,O)薄膜が合成され、その O 量の増加に伴う硬度上昇が報告された⁵²⁾。この報告を機に、CrN に O を添加させた研究が多くの研究グループによって取り上げられるようになった。以下にその一例を示す。

鈴木らはパルスレーザー堆積法(Pulsed laser deposition: PLD)により、O を積極的に取り込ませた Cr(N,O)固溶体の合成に成功し、その結晶構造、機械的特性についての報告がされた^{52,53)}。報告によると、薄膜内の O は CrN の N サイトに置換固溶しており、作製された薄膜は CrN の同様の B1 構造を有していた。薄膜の硬度は O 量の増加に伴い上昇し、最大で HV3700 (37 GPa)の硬度を示した。これは CrN 薄膜の硬度を大きく上回っており、Cr(N,O)が切削工具用硬質薄膜材料として十分使用できるものであることを明らかにした。

また、R. Minentus らにより、DC マグネトロンスパッタリングで作製された、ナノ結晶 CrN とアモルファス Cr₂O₃ から成る Cr-N-O 薄膜の光学的特性について評価が行われた⁵⁴⁾。成膜雰囲気中の酸素分圧を増加させることにより薄膜内の O 量は増加し、可視光領域における吸光係数もそれに応じて最大 $0.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 程度の減少が確認された。

同様にスパッタリング法による作製例として、白幡らは RF マグネトロンスパッタリングによる Cr(N,O)薄膜の作製と、O 量による硬度上昇について報告している⁵⁵⁾。白幡らの結果によると、O 添加に伴う Cr₂O₃ 相は確認されないことから、O は CrN 格子内に固溶している、もしくはアモルファス相として存在していると主張している。

P. Wilhartitz らは RF マグネトロンスパッタリングにより Cr(N,O) 薄膜を作製し、紫外線光電子分光 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy: UPS)、X 線光電子分光 (X-ray photoelectron Spectroscopy: XPS)、電子エネルギー損失分光 (Electron energy loss spectroscopy: EELS) といった種々の分光法による Cr(N,O) 薄膜の評価を行った⁵⁶⁾。各分光法による評価結果は、O の CrN の N サイトへの置換を示した。また、O 量に伴う結晶粒径の減少も報告された。

同研究グループの C. Mintterbeuer らは、CrN および O を固溶させた $\text{Cr}_{0.5}(\text{N}_{0.3}, \text{O}_{0.2})$ 薄膜を作製し、電子線照射におけるエネルギー損失吸収端微細構造 (Energy loss near edge structure: ELNES) についての評価を行った⁵⁷⁾。Cr-L_{2,3} edge および低損失エネルギー側においては、両サンプルとも ELNES の変化は見られなかったが、N-K edge において 401 eV 付近に新たなピークの発現が確認された。このピークは格子間 N の 1s- π^* 遷移に起因するものと予想され、O の有無でその相対強度が大きく異なることが確認された。この結果により、ELNES が Cr(N,O) の組成評価の指針となる可能性が示された。

A. Kayani らは、固体酸化物燃料電池 (Solid oxide fuel cell: SOFC) 電極のコーティング材料として Cr-O-N/Al-O-N の多層膜に着目した⁵⁸⁾。SOFC 電極用コーティングとして必要な特性としては、高温での耐食性、耐酸化性、低抵抗、安価であることが挙げられる。Cr-N-O および Al-N-O はこれらを満たし得る材料である。作製された薄膜は CrN と Cr_2O_3 から成る Cr-N-O 層と AlN と Al_2O_3 から成る Al-N-O 層で構成されており SOFC 用に O 量、層間の厚さの最適条件が見いだされた。

多層膜の報告例として、T. Savisalo らによって作製された Cr-N-O/Nb-N-O 薄膜を挙げる⁵⁹⁾。ベースである CrN/NbN 多層膜は耐食性、耐摩耗性に優れた材料であり、酸素添加によるトライボロジー特性の向上を目的とされた。成膜はマグネトロンスパッタリングにより行われた。薄膜内の O が CrN または NbN の N サイトに置換固溶していることが示唆され、印加されるバイアス電圧の上昇に伴い薄膜表面粗さの改善および摩擦係数の減少が確認された。

その強固な密着性と成膜レートの速さから産業用に使用されている成膜手法であるアーカイオンプレーティングによる Cr-N-O 薄膜の作製に関する報告が J.S. Yun らによってなされた⁶⁰⁾。Yun らは成膜雰囲気を制御して様々な組成を有する Cr-N-O 薄膜を作製し、その結晶構造、機械的特性について評価した。

作製された薄膜はその O 量の違いにより、CrN に O が固溶した相もしくは Cr₂O₃ に N が固溶した相を有していた。それぞれ、最大固溶量と思われる付近で硬度の極大値を示した。2相の転移点付近 (O 量: 40 mol%) ではアモルファスに近い結晶構造となり、薄膜硬度も減少することが確認された。

Cr(N,O)の熱電特性が、P. Tomeš らによって報告された⁶¹⁾。Tomeš らはアンモノリシスにより作製した単相 Cr₂O₃ を前駆体としてアンモニア雰囲気中で焼結することで薄膜ではないバルク Cr(N,O)の作製に成功した。作製した Cr(N,O)の組成は Cr(N_{0.9}, O_{0.1})で示され、B1-CrN への O の固溶が確認された。電気抵抗率の温度依存性から、Cr(N_{0.9}, O_{0.1})の電気伝導性は半導体挙動を示すことが確認された。また測定されたゼーベック係数が負であることからそのキャリアは電子あることが明らかとなった。

また、R. Arvinte らにより、DC マグネトロンスパッタリングで作製された Cr(N,O)薄膜の内の O 量に対する電気伝導性の挙動が報告された⁶²⁾。Arvinte らは、Cr(N,O)薄膜はその O 量の違いにより、金属的領域(zone I)、酸化物的領域(zone II)、転移領域(zone T)の3つの領域に分類されることを見いだした。zone I は低酸素分圧・高成膜レートで成膜される O 量が少ない領域であり、低い電気抵抗率を有する。zone II は逆に高酸素分圧下で成膜されるアモルファス状の薄膜の領域であり、その電気伝導性は絶縁体挙動の高電気伝導率を有する。この結果から、Cr(N,O)薄膜は成膜時の反応ガス流量、言い換えれば薄膜内の O 量により、金属的挙動から半導体的挙動までの幅広い電気伝導性を示すことが明らかとなった。

RF マグネトロンスパッタリングのスパッタガスの違いによる Cr(N,O)薄膜についての報告が S.K. Rawal らによってなされた⁶³⁾。Rawal らは He と Ar と2種のスパッタガスを使用して Cr(N,O)薄膜を作製し、その微構造および疎水性について評価した。作製された Cr(N,O)の結晶粒径は He、Ar の場合でそれぞれ 10-14 nm、12-35 nm であることが観察された。この結晶粒径の違いは、ガス種の平均自由行程の違いによって生じる、凝集力の差であると考察されている。また、一例として 2.5%の酸素分圧で成膜された Cr(N,O)薄膜の接触角は He、Ar 中で成膜されたものでそれぞれ 111.2 deg.、109.1 deg.であった。この異なる接触角の値は、スパッタガスの違いにより生じた膜表面の粗さに起因すると説明されている。

以上、さまざまな研究グループにより Cr(N,O)薄膜の作製が報告されているが、O の固溶限を明確にした報告が未だされておらず、CrN 中へ O が固溶した状態である Cr(N,O)の存在を議論しているものも少ない。また、スパッタリングによる作製例が多く、組成とともに薄膜組織も変化してしまっているために、Cr(N,O)の O 量に伴う特性変化を厳密に議論されていない。

Fig. 1-9 に Cr(N,O)の結晶構造を示す。Cr(N,O)は B1-CrN と B1-CrO の固溶体であると考えることができる。Table 1-4 に平衡状態で存在する 3d 遷移金属のモノナイトライドとモノオキサイドを示す⁶⁴⁾。表の値は、各化合物の生成自由エネルギーを表している。Cr を除いた各遷移金属には低価数酸化物が存在することが分かる。一方、Cr は Cr₂O₃, CrO₂, CrO₆ などの高価数酸化物は存在するものの、CrO という低価数酸化物は存在しない。逆に言えば、Cr(N,O)は、その不安定な結合を CrN 中に内在させた材料と見ることもできる。表では存在しないとしているが、Mn, Fe, Co のモノナイトライドの合成報告が鈴木らによってなされている⁶⁵⁻⁶⁷⁾。これらの材料は TiN, VN, CrN の B1 構造とは異なり、MnN⁶⁵⁾が歪んだ c 軸方向に歪んだ B1 構造、FeN⁶⁶⁾, CoN⁶⁷⁾は閃亜鉛鉱型構造(B3 構造)をそれぞれ持つことが報告されている。

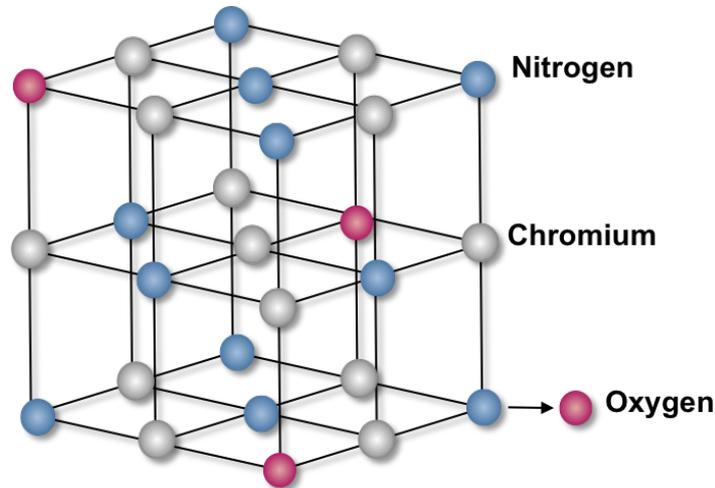


Fig.1-9 Crystal structure of Cr(N,O).

Table 1-4 Free energy of 3d transition metal monoxides and mononitrides.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Monoxide (kJ/mol.)	TiO -490	VO -381		MnO -364	FeO -267	CoO -218	NiO -213
Mononitride (kJ/mol.)	TiN -310	VN -146	CrN -100				

Cr(N,O)薄膜硬度のO量依存性を Fig. 1-10 に示す⁵³⁾。図の上部には、X線回折により同定した結晶相を示している。図から明らかなように、B1相を有する範囲において、O量の増加に伴いその硬度が上昇しており、最大硬度でHV3700 (37 GPa)を示している。また、O量が40 mol%を超えると、第二相としてCr₂O₃が析出することが確認されている。加えて、耐酸化性についてもO量によりその特性向上が確認されており、O量が30 mol%のCr(N,O)薄膜では1073 KにおいてもB1構造を維持するという結果がある⁶⁸⁾。O量増加に伴う高硬度化の要因については様々な議論がされてきたが、現在のところ明らかにされていない。

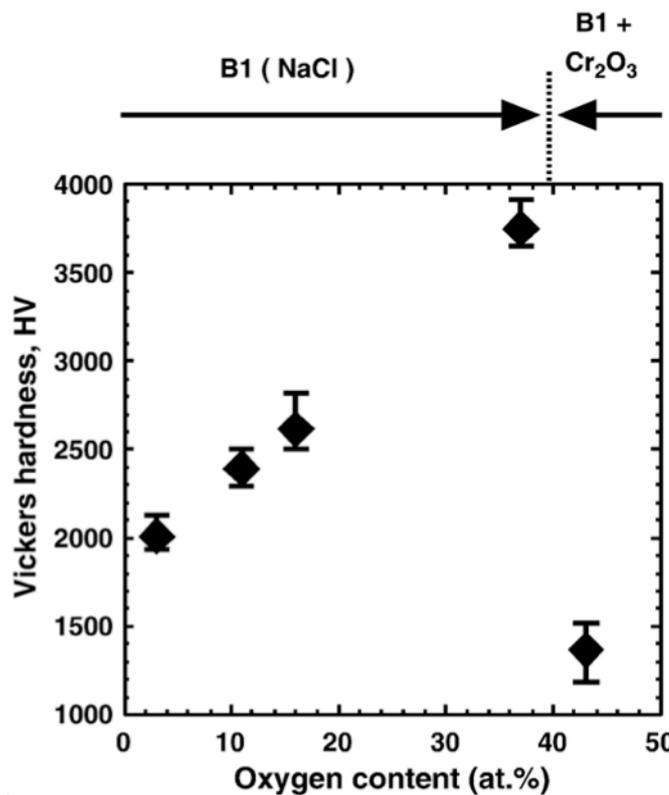


Fig. 1-10 Hardness of Cr(N,O) thin films as a function of the oxygen content.⁵³⁾

Cr(N,O)に第四元素を添加し、特性向上を目指した研究が、浅見⁶⁹⁾、鈴木⁷⁰⁾らによって行われた。前述した通り、Cr(N,O)はB1-CrNとB1-CrOの固溶体と考えることができる。しかしながら、B1-CrOの合成が確認されていないことから、B1-CrOが非常に不安定な材料であることが予想される。そこで浅見、関口らは、B1構造を有して安定に存在するモノオキシドに着目した。Oをより安定な状態で六配位環境下に置くことによる更なるOの固溶と、第二金属元素自身の固溶硬化を期待して、B1-CrNとB1-MeO (Me: transition metal)の固溶体(Cr,Me)(N,O)が作製された。

浅見は、その第四元素として Cu, Ni, Mn, Mg を選択した。それぞれモノオキサイドとして CuO, NiO, MnO, MgO を形成することが一般的に知られており、CuO を除いてすべて CrN と同様 B1 構造を有する (CuO のみ単斜晶)。それぞれの元素の選択理由を次に示す。

- CuO: CuO と CrN はその結晶構造が大きく異なることより広い固溶領域を持たないと考えられるが、低固容量でも大きな格子歪みを与え薄膜硬度を大きく向上させると予想。
- NiO: NiO と CrN は結晶構造はもちろん、格子定数が非常に近い ($a_{\text{CrN}}=0.414 \text{ nm}$, $a_{\text{NiO}}=0.417 \text{ nm}$) ことより、Cr(N,O) 中に Ni が Ni-O という結合状態で固溶する場合には広い固溶領域を持つのではないかと考え、固容量を増加させることで硬度が向上すると予想。
- MnO: MnO の格子定数は CrN に比べ非常に大きい ($a_{\text{MnO}}=0.445 \text{ nm}$) ため、B1-(Cr,Mn)(N,O) 相を形成できれば大きな固溶硬化が得られると予想。
- MgO: CrN と結合様式は全く異なるが同じ B1 構造であり、MgO の格子定数は CrN と近い値ながら NiO よりも大きく ($a_{\text{MgO}}=0.421 \text{ nm}$)、比較的高い固溶領域と格子歪みの効果の両方を得られると予想。また、 Mg^{2+} 以外のイオンとなりづらく、様々な酸化物を形成することもない。

一方、鈴木らは第四元素として Zn を選択した。Zn はモノオキサイドとして ZnO が存在するものの、常圧ではウルツ鉱型構造 (B4 型構造) を有する。この材料は 10 GPa 程度の高圧状態に置かれた場合に B1 構造に相転移することが報告されており⁷¹⁾、B1-CrN 薄膜を母材としてこれに ZnO を添加した場合には、B1-CrN と B1-ZnO の固溶体である Cr-Zn-N-O 薄膜が作製可能である予想された。類似の系に Ti-Al-N, Cr-Al-N が挙げられる。これらは、常圧で B4 構造の AlN が 17 GPa 以上の高圧条件下において得られる B1 構造になることにより⁷²⁾、B1-TiN もしくは CrN 中への AlN の固溶を実現している材料である。

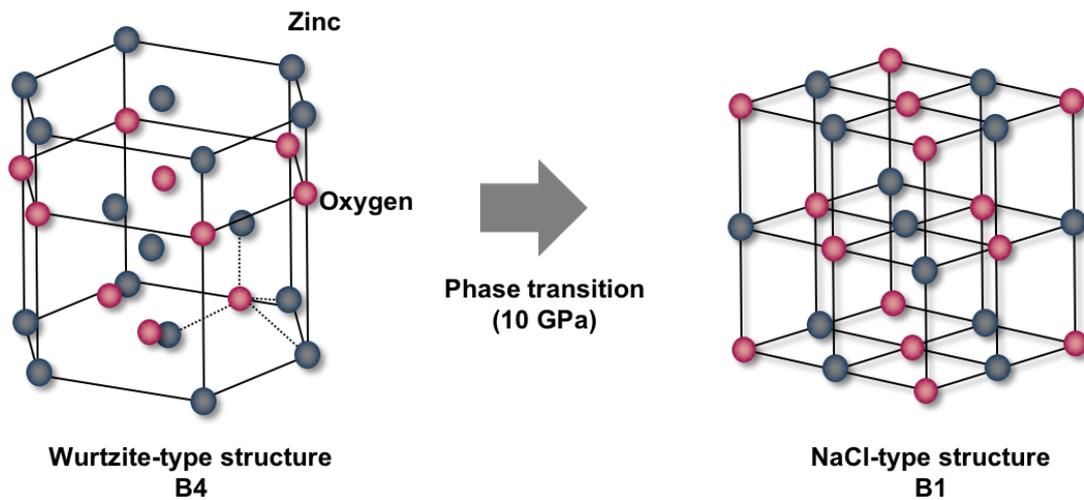


Fig. 1-11 Crystal structures of ZnO.

Table 1-4 に、浅見によって報告された Cu, Ni, Mn, Mg を添加した場合⁶⁹⁾と、関口らによって報告された Zn を添加した場合⁷⁰⁾の最大固溶量と最大硬度を示す。どの元素においてもその硬度上昇が確認でき、特に浅見らによって作製された(Cr,Mg)(N,O)は 48 mol%という大きな固溶量と 43 GPa という高硬度を示した。

Table 1-5 Solubility limit and maximum hardness of (Cr,Me)(N,O).^{69, 70)}

<i>Me</i> (transition metal)	Cu	Ni	Mn	Mg	Zn
Solubility limit / mol%	14	32	7	48	50
Maximum hardness / GPa	39	37	38	43	42

1.5 本研究の目的

これまで述べた元素添加による硬質被膜の特性向上は、限界を迎えつつある。また、一方の組織微細化に関しても、すでにシングル nm の結晶粒径で実現されており、これ以上の微細化は粒界すべりが支配的となってしまう、硬度が減少することが幾つかの系で報告されている^{73, 74)}。そのため、これからの硬質被膜開発においては、今までとは異なる新たな概念の創出が必要と考える。本研究は、その新たな概念を高硬度要因が明らかでない Cr(N,O)薄膜に求めたものである。

前節で述べた通り、Cr(N,O)の O 量増加に伴う高硬度化要因は、現在明らかにされていない。その理由として、以下の二つが考えられる。

- 1) O 量の制御による、系統だった Cr(N,O)薄膜の硬度評価がなされていない。
- 2) B1-CrN と B1-CrO の固溶体と考えた際、B1-CrO が存在しないことにより O の固溶による挙動が予想できない。

1)に関しては、O 量を精密に制御可能な成膜プロセスが無いことが挙げられる。これまで、多くの成膜手法により O 量を制御した Cr(N,O)薄膜の作製が試みられてきた。PLD 法による合成では、成膜雰囲気として主に真空チャンバー内の残留酸素と導入された窒素またはアンモニアガスを使用した報告がある^{52, 53, 69)}。しかしながら、雰囲気中の酸素分圧は、成膜バッチ毎に僅かながらの誤差を生じてしまい、細かい O 量制御は困難であるという問題があった。スパッタリング法による Cr(N,O)法では、酸素・窒素混合ガスを反応雰囲気とした報告もあるが^{55, 63)}、成膜時圧力に対する酸素分圧変化が大きいため、薄膜の成長形態にまで影響を与えている懸念がある。組織の成長形態を変えること無く、薄膜内の O 量のみ精密に変化させる成膜プロセスが確立されれば、組織変化の影響を排除した硬度評価や厳密な固溶限を求めることが可能であり、高硬度化要因への新たなアプローチを築けると考える。

2)に関して、現実には存在しないため、その理由を明確にすることは不可能であるが、 $\text{Cr}^{2+}\text{-O}^{2-}$ という六配位環境下での結合が安定でないと考えられる。 Cr^{2+} イオンは Jahn-Teller 効果を発現するイオン種として知られている。Jahn-Teller 効果とは、縮退したエネルギー準位が最高準位となる際に起こりう

る重要な効果で、立方晶のような高対称な結晶構造が自発的に歪み、低対称な構造、例えば正方晶、斜方晶に移行する格子歪み・格子振動の変化をもたらす現象である^{75,76)}。6配位でこの効果を発現するイオンとしては Cr^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Cu^{2+} 等がある。そのため、Crイオンが酸化物を形成する際は、Jahn-Teller効果を回避するために三価のイオンとして Cr_2O_3 となる。B1-CrO合成はJahn-Teller効果を上回るエネルギー利得を外部から加えなければならないと考えられる。この一つとして、エピタキシャル成長時の基板からの応力が考えられる。

新たな高硬度化概念として、球や立方体等の等方的な粒子ではなく、ラメラ上の組織導入が考えられる。これにより、粒界すべりを起こさずに組織微細化が可能であり、双晶や、積層不整を利用した立方晶-六方晶界面でこの様な組織が実現可能である。このような低次元ナノ構造を薄膜中に導入すれば高い硬度発現を成し得ると考えた。

本研究では、Cr(N,O)薄膜の高硬度化要因の解明と新材料開発を最大の趣旨とし、1)O量を精密に制御したCr(N,O)薄膜の作製、および2)エピタキシャル成長時の基板拘束をエネルギー利得とした、B1-CrO薄膜の合成を試みた。

1.6 本論文の構成

本論文は本章を含め、全 8 章で構成される。構成を Fig. 1-12 に示す。第 2 章では、本研究で扱った評価装置とその評価手順について述べる。第 3 章では、Cr(N,O)薄膜の O 量を精密制御する新規成膜プロセスの提案と、O 量に対する薄膜の変化について述べる。第 4 章では、B1-CrO 薄膜作製の前段階として、CrN 薄膜および CrN に第三元素を添加した薄膜のエピタキシャル成長について述べる。第 5 章では、エピタキシャル Cr(N,O)薄膜の酸化試験を実施し、Cr(N,O)の酸化挙動の評価結果について述べる。第 6 章では、エピタキシャル成長による B1-CrO 薄膜作製を試み、合成された新材料 Cr_{1-x}O について評価した結果について述べる。第 7 章では、第 3 章から第 6 章まで得られた結果から、Cr(N,O)薄膜の高硬度化要因の検討を行う。第 8 章は、本研究で得られた結果をまとめ、総括とする。

なお、本論文中には“固溶限”、“固溶体”という表記が使用されているが、厳密には非平衡プロセスによる薄膜作製のため、本来の平衡状態でのことを意味する“固溶体”は表記として適当では無い。しかしながら理解を容易にする意味であえてこれらの表記を使用していることをここで注記しておく。

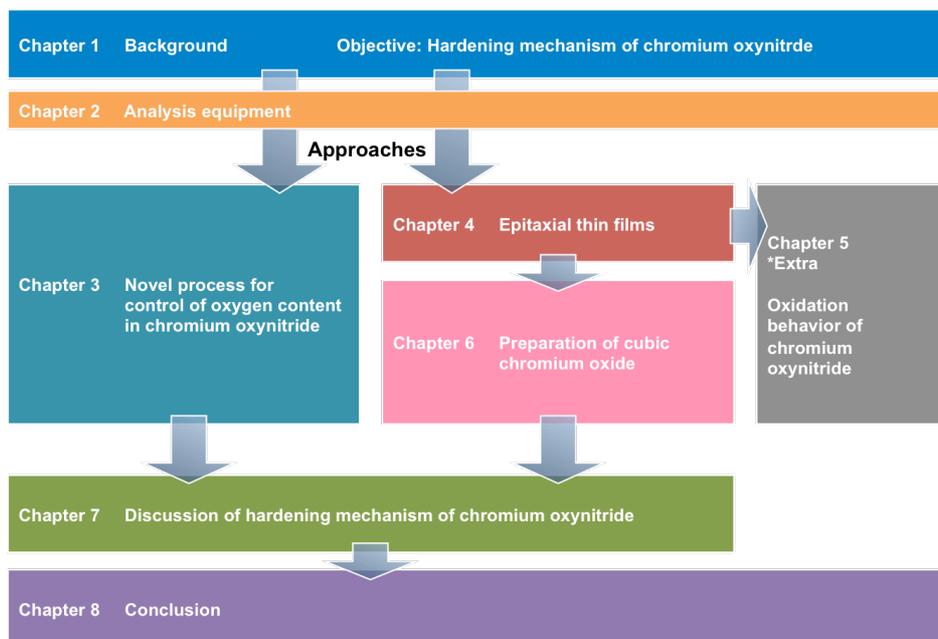


Fig. 1-12 Structure of this thesis.

参考文献

- 1) 吉田豊信, 香川豊, 松原秀彰編, ナノコーティング -セラミックス・コーティング技術の新しい展開-, 技報堂出版, 初版 (2010).
- 2) 生産・出荷統計, 超硬工具協会, <http://www.jctma.jp/graph.htm> (参照 2015.10.8).
- 3) 中村裕道, 日本機械学会誌, **84** (1981) 268.
- 4) 清永欣吾, 工具鋼 わが国の産業基盤を支えた工具鋼発展の歴史, 日本鉄鋼協会, 初版 (2000).
- 5) 市村博司, 池永勝, プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用, 日刊工業新聞社, 初版 (2005).
- 6) 川名淳雄, 表面技術, **58** (2007) 128.
- 7) H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986) 2661.
- 8) H.A. Jehn, S. Hofmann, V.-E. Rückborn and W.-D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986) 2701.
- 9) W.-D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986) 2717.
- 10) S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 2953.
- 11) A.A. Voevodin and M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.*, **82** (1996) 199.
- 12) J. Esteve, M.C.Polo and G. Sánchez, *Vacuum*, **52** (1999) 133.
- 13) V. Prabhakaran and F.E. Talke, *Wear*, **243** (2000) 18.
- 14) 瀬高信雄編, 最新ダイヤモンド薄膜技術, 総合技術センター, 初版 (1988).
- 15) Y.K. Yap T. Aoyama, S. Kida, Y. Mori and T. Sasaki, *Diam. Relat. Mater.*, **8** (1999) 382.
- 16) O. Knotek, W.-D. Münz and T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (1987) 2173.
- 17) A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamadaa and T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999) 438.
- 18) J. Vetter, E. Lugscheider and S.S. Guerreiro, *Surf. Coat. Technol.*, **98** (1998) 1233.
- 19) S. Vepřek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi and J. Dian, *Surf. Coat. Technol.*, **86-87** (1996) 394.
- 20) S. Vepřek, M. Haussmann and S. Reiprich, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14** (1996) 46.
- 21) M. Deserens, J. Patscheider and F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999) 158.

- 22) J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, **125** (2000) 322.
- 23) U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren, L.C. Markert and J.E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 481.
- 24) M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa and T. Nomura, *Surf. Coat. Technol.*, **86-87** (1996) 225.
- 25) M.-S. Wong, G.-Y. Hsiao and S.Y. Yang, *Surf. Coat. Technol.*, **133** (2000) 160.
- 26) D.C. Cameron, R. Aimo, Z.H. Wang and K.A. Pischow, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144** (2001) 567.
- 27) F.-B. Wu, S.-K. Tien and J.-G. Duh, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 1514.
- 28) 横山明宜, 元素から見た鉄鋼材料と切削の基礎知識, 日刊工業新聞社, 初版 (2012).
- 29) H.-Y. Chen and F.-H. Lu, *Thin Solid Films*, **515** (2006) 2179.
- 30) B. Navinšek, P. Panjan and I. Milošev, *Surf. Coat. Technol.*, **97** (1997) 182.
- 31) P. Panjan, P. Cvahta, M. Čekada, B. Navinšek and I. Urankar, *Vacuum*, **61** (2001) 241.
- 32) J. Vetter, *Surf. Coat. Technol.*, **76-77** (1995) 719.
- 33) A. Kondo, T. Oogaami, K. Sato and Y. Tanaka, *Surf. Coat. Technol.*, **177-178** (2004) 238.
- 34) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: CrN(06-0065).
- 35) S. Ulrich, H. Holleck, J. Ye, H. Leiste, R. Loos, M. Stüber, P. Pesch and S. Sattel, *Thin Solid Films*, **437** (2003) 164.
- 36) J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore and W.D. Sproul, *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008) 3272.
- 37) K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, R. Cremer and T. Leyendecker, *Thin Solid Films*, **517** (2008) 1251.
- 38) E. Martinez, R. Snajinés, O. Banakh and F. Lévy, *Thin Solid Films*, **447-448** (2004) 332.
- 39) J. H. Park, W. S. Chung, Y.-R. Cho and K.H. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, **188-189** (2004) 425.
- 40) J. Vetter, H.J. Scholl and O. Knotek, *Surf. Coat. Technol.*, **74-75** (1995) 286.
- 41) J.J. Nainaparampil, J.S. Zabinski and A. Korenyi-Both, *Thin Solid Films*, **333** (1998) 88.
- 42) F. Regent and J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144** (2001) 146.

- 43) P. Karvanková, H.-D. Männling, C. Eggs, S. Veprek, *Surf. Coat. Technol.*, **146-147** (2001) 280.
- 44) M.A. Baker, P.J. Kench, M.C. Joseph, C. Tsotsos, A. Leyland and A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, **162** (2003) 222.
- 45) M.A. Baker, P.J. Kench, C. Tsotsos, P.N. Gibson, A. Leyland and A. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23** (2005) 423.
- 46) J.N. Tan and J.H. Hsieh, *Surf. Coat. Technol.*, **167** (2003) 154.
- 47) J.H. Hsieh, C. Li, A.L.K. Tan, C.K. Poh and N.J. Tan, *Surf. Coat. Technol.*, **177-178** (2004) 299.
- 48) P. Hones, R. Sanjinés and F. Lévy, *Thin Solid Films*, **332** (1998) 240.
- 49) P. Hones, R. Sanjinés, F. Lévy and O. Shojaei, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999) 1024.
- 50) P. Hones, R. Consiglio, N. Randall and F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.*, **125** (2000) 179.
- 51) F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, K. Pischow and J. de Rijk, *Thin Solid Films*, **447-448** (2004) 449.
- 52) T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *Thin Solid Films*, **407** (2002) 118.
- 53) T. Suzuki, J. Inoue, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *Thin Solid Films*, **515** (2006) 2161.
- 54) R. Mientus, R. Grötschel and K. Ellmer, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 341.
- 55) J. Shiraharta, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, Y. Nakajima and K. Niihara, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 3497.
- 56) P. Wilhartitz, S. Dreer and P. Ramminger, *Thin Solid Films*, **447-448** (2004) 289.
- 57) C. Mitterbauer, W. Grogger, P. Wilhartitz and F. Hofer, *Micron*, **37** (2006) 385.
- 58) A. Kayami, R.J. Smith, S. Teintze, M. Kopczyk, P.E. Gannon, M.C. Deibert, V.I. Gorokhovskiy and V. Shutthanandan, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006) 1685.
- 59) T. Savisalo, D.B. Lewis and P.Eh. Hovsepian, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006) 2731.
- 60) J.S. Yun, Y.S. Hong, K.H. Kim, S.H. Kwon and Q.M. Wang, *J. Korean Phys. Soc.*, **57** (2010) 103.
- 61) P. Tomeš, D. Logvinovich, J. Hejtmánek, M.H. Aguirre and A. Weidenkaff, *Acta Mater.*, **59** (2011) 1134.
- 62) R. Arvinte, J. Borges, R.E. Sousa, D. Munteanu, N.P. Barradas, E. Alves, F. Vaz and L. Marques, *Appl. Surf. Sci.*, **257** (2011) 9120.

- 63) S.K. Rawal, A.K. Chawla, V.Chawla, R. Jayaganthan and R. Chandra, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 7686.
- 64) F.S. Galasso, Structure and properties of inorganic solids, Pergamon Press Ltd., first edition (1970); 加藤誠軌, 植松敬三訳, 図解 ファインセラミックスの結晶化学, アグネ技術センター, 第3版 (2002).
- 65) K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori, H. Morita, *J. Alloys Compd.*, **306** (2000) 66.
- 66) K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida and H. Hujimori, *J. Alloys Compd.*, **201** (1993) 11.
- 67) K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Morita and H. Fujimori, *J. Alloys Compd.*, **224** (1995) 232.
- 68) J. Inoue, H. Asami, M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *IEEJ Trans. FW*, **124** (2004) 496.
- 69) 浅見廣樹, 博士論文 非平衡プロセスにより金属元素を固溶させた酸化クロム高硬度薄膜の創製, 長岡技術科学大学 (2008).
- 70) T. Suzuki, F. Sekiguchi, J. Shirahata, H. Asami, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 01BE18.
- 71) C. H. Bates, W. B. White and R. Roy, *Science*, **137** (1962) 993.
- 72) 真下茂, 高圧力と科学と技術, **17** (2007) 321.
- 73) H. Hahn, P. Mondal and K.A. Padmanabhan, *NanoStruct. Mater.*, **9** (1997) 603.
- 74) G.J. Fan, H. Choo, P.K. Liaw and E.J. Lavernia, *Mater. Sci. Eng. A*, **409** (2005) 243.
- 75) L.E.Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry Ligand-Field Theory*, Methuen&Co. Ltd., Second edition (1966); 小林宏訳, 遷移元素の化学 -配位子場の理論-, 岩波書店, 初版 (1968).
- 76) P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, (1987); 魚崎浩平, 高橋誠, 米田龍, 金子晋訳, 固体の電子構造と化学, 技報堂出版, 初版 (2001).

Chapter 2

評価装置

2.1 組成分析

作製した Cr(N,O) 薄膜の組成分析には、ラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford backscattering spectroscopy: RBS) および電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy loss spectroscopy: EELS) を使用した。二つの手法を使用する理由として、RBS の結果では N と O のピーク分離が、EELS の結果では O と Cr のピーク分離がそれぞれ困難であることから、単一手法では全組成を求めることができないことが挙げられる。Fig. 2-1, 2-2 に Cr(N,O) 薄膜の代表的な RBS スペクトルと EELS スペクトルをそれぞれ示す。Fig. 2-1 の RBS スペクトルから、N と O に起因するステップが重複してしまっていることが確認できる。また Fig. 2-2 の EELS スペクトルでは、Cr ピークの積分強度算出に際してのバックグラウンドを求める領域に、O 起因のピークが含まれることが確認できる。これは、Cr の L と O の K 吸収端エネルギー準位が近いことに起因するため、一般的な組成分析に使用されるエネルギー分散型 X 線分光装置 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) や X 線光電子分光装置 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) でも同様に、定量性の著しい低下を招いてしまう。本研究では RBS により Cr と N+O の組成比を、EELS により N と O の組成比をそれぞれ求め、全組成を算出した。

RBS は日新ハイボルテージ製 NT-1700 静電加速器を使用した (Fig. 2-3)。測定では He^+ イオンを、加速エネルギー 2MeV で試料に照射する。その際、進行方向から 160° の角度で弾性散乱した He^+ イオンのエネルギーと散乱数を測定する。その結果に対し日新ハイボルテージ社製フィッティングソフト ERNIE

によりフィッティングを行い、薄膜の組成を調べた。EELS は JEOL 製 JEM-2100F 透過型電子顕微鏡に付随するものを使用し、加速電圧 200 kV、エネルギー計測を 0.3 eV/ch.として分析した。

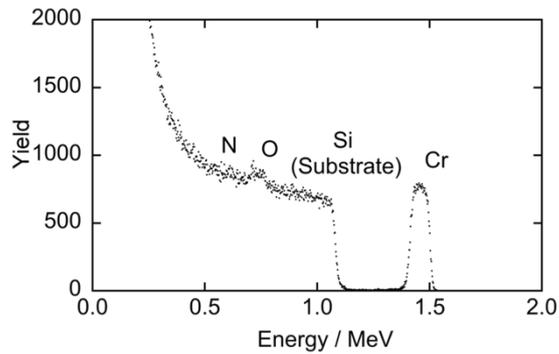


Fig. 2-1 Typical RBS spectrum of Cr(N,O) thin films.

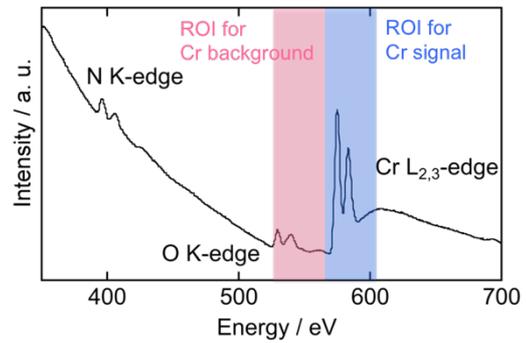


Fig. 2-2 Typical EELS spectrum of Cr(N,O) thin films.



Fig. 2-3 NT-1700 electrostatic accelerator.

4.3.3 で取り扱う、第三元素を添加したエピタキシャル CrN 薄膜では、金属元素比を求めるために、JEOL 製 JSM-6700F、電界放射型走査型電子顕微鏡付属の EDS を使用した。入射電子の加速電圧は 15 kV とした。

2.2 結晶相同定

作製した薄膜の結晶相の同定には株式会社リガク製 RINT-2500HF+/PC, XRD 装置を使用した(Fig. 2-4)。入射 X 線は CuK α 線 ($\lambda=0.15418$ nm) を使用し、管電圧を 50 kV、管電流を 300 mA、スキャンスピードを 4.0 deg./min とした。光学系は Bragg-Brentano 光学系 (集中光学系)を採用し、 θ - 2θ スキャン、 φ スキャンの二種類を必要に応じて測定した。

X 線の侵入深さ(X 線強度が 1%となる深さ: z) は、以下の式で求められる¹⁾。

$$z = -\frac{\ln(0.01)}{2\mu} \sin \alpha$$

ここで、 μ は X 線の吸収係数である。National Institute of Standards and Technology (NIST) のデータベース²⁾の Cr, N の X 線質量吸収係数を基に算出した CrN の CuK α 線に対する吸収係数が $\mu = 166 \text{ cm}^{-1}$ より、入射角 $\alpha = 0.5^\circ$ での侵入深さは 1.21 μm となる。この値は本研究で作製した薄膜の膜厚(100 nm 程度)に対して十分大きいため、得られる回折パターンは薄膜全体からの平均の情報である。



Fig. 2-4 RINT-2500HF+/PC X-ray diffractometer.

2.3 化学結合状態評価

化学結合状態は日本分光株式会社製の FT/IR-4200 フーリエ変換型赤外分光器(Fourier transform infrared spectroscopy : FT-IR)および NRS-7200 レーザーラマン分光装置で評価した(Fig. 2-5, 2-6)。

FT-IR 測定領域は主に $375\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の範囲とし、分解能を 4 cm^{-1} として透過法で測定した。本研究で基板材料として使用した Si は、赤外領域で透明であるため、薄膜のみの吸光度を得ることができる。Si 基板単体も同時に測定し、適正なデータ量をバックグラウンドとして差し引くことで、薄膜のみのデータを得た。水蒸気や二酸化炭素などの測定雰囲気からの影響を低減するため、積算回数を 50 回とした。



Fig. 2-5 FT/IR-4200 Fourier transform infrared spectroscope.

レーザーラマン分光では $\lambda=532\text{ nm}$, $P=6.5\text{ mW}$ のレーザー光を使用し、測定範囲を $200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ 、分解能を 2 cm^{-1} としてスペクトル取得した。測定時間は 270 sec とした。

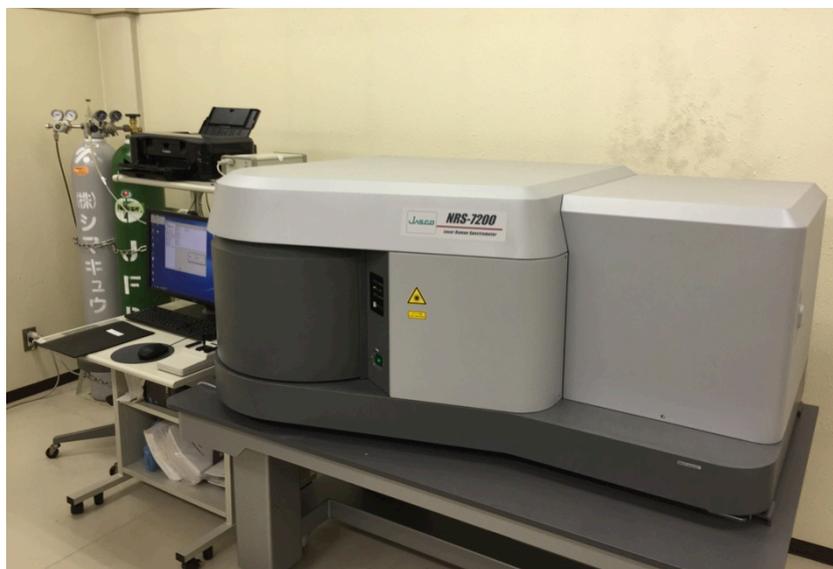


Fig. 2-6 NRS-7200 Laser Raman spectroscope.

2.4 微構造観察

作製した薄膜の断面観察、膜厚測定には JEOL 製 JSM-6700F、電界放射型走査型電子顕微鏡(Field emission scanning electron microscope: FE-SEM)を使用した(Fig. 2-7)。電子の加速電圧を 10 kV、照射電流を $10 \mu\text{A}$ 、ワーキングディスタンスを 8 mm として観察した。組成分析の節(2.1)で前述した EDS は本装置に付属されているものである。



Fig. 2-7 JSM-6700F scanning electron microscope.

作製した薄膜の微構造観察には、JEOL 製 JEM-2100F, 電界放射型透過型電子顕微鏡(Field emission transmission electron microscope: FE-TEM)を使用した (Fig. 2-8)。加速電圧は 200 kV とした。組成分析の節(2.10)で前述した EELS は本装置に付属されているものである。

観察用試料は、主に組成分析用としてスクラッチ法、組織観察・酸化挙動評価用として集束イオンビーム (Focused ion beam: FIB) による手法でそれぞれ作製した。スクラッチ法によるサンプル作製では、薄膜表面をダイヤモンドペーンで削りとったものをアセトン中に超音波洗浄機で分散させ、Cu マイクログリット上に滴下したものを使用した。FIBはJEOL製JIB-4500を使用し(Fig. 2-9)、Au 蒸着により保護膜を形成後、観察部の厚さを 100 nm 以下となるように加工した。



Fig. 2-8 JEM-2100F transmission electron microscope.



Fig. 2-9 JIB-4500 focused ion beam system.

2.5 硬度測定

作製した薄膜の硬度は、Agilent Technologies 社製 Nano Indenter G200 を使用した(Fig. 2-10)。試験荷重は基板の影響を低減するため JIS Z 2255 “超微小負荷硬度試験方法”に準拠し³⁾、圧子の押し込み深さが膜厚の 10%以下となるように設定した。JIS Z 2255 の適応範囲は押し込み深さが 1 μm 以上であり、本研究で使用した値(20 nm 前後)は適応範囲外ではあるが、これ以下の押し込み深さに対する規格が存在しないことからこちらを参考にした。圧子にはダイヤモンドビッカース圧子を使用し、測定により得られた Load-Unload-カーブから Oliver and Pharr method⁴⁾により硬度を算出した。また、ドロップレットによる影響を排除するため、それぞれの試料にて 25 点測定を行い、押し込み深さと Load-Unload カーブによりエラーを除外した後、その平均値を硬度とした。エラー除外後の点数は、平均して 10 点程となった。代表的な Load-Unload カーブを Fig. 2-11 に示す。

Oliver and Pharr method の概要を以下に示す。押し込み硬さ H_{IT} は半永久的な変形あるいは損傷に対する抵抗を測定したものであり、次式で表される。

$$H_{IT} = \frac{P_{\max}}{A_p} .$$

ここで、 F_{\max} は最大負荷荷重であり、 A_p は圧子と試験片が接している投影(断)面積であり、 h_c を圧子が試験片に接している深さとしてと次のように表せる。

$$A_p = 24.5 \times h_c^2 .$$



Fig. 2-10 Nano Indenter G200.

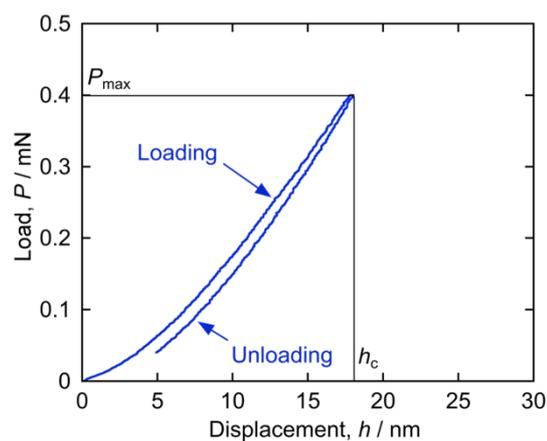


Fig. 2-11 Typical load-unload curve.

参考文献

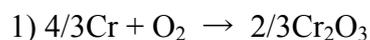
- 1) 高分子学会編, 高分子の構造 (2) 散乱実験と形態観察, 共立出版, (1997).
- 2) *X-Ray Mass Attenuation Coefficients*, NIST,
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html> (参照 2015.10.14).
- 3) W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564.

Chapter 3

Cr(N,O)薄膜の酸素量を精密制御する新規成膜プロセスの開発

3.1 はじめに

第1章で述べた通り、従来の成膜プロセスによるCr(N,O)薄膜のO量の精密制御は困難である。その大きな要因は、成膜時の反応雰囲気にある。例として、下記の反応の500°Cにおける平衡酸素(窒素)分圧を求める。



酸化物、窒化物それぞれの標準生成エネルギーと温度の関係図¹⁾から、平衡酸素(窒素)分圧は $P_{\text{O}_2} = 10^{-33} \text{ Pa}$, $P_{\text{N}_2} = 10^{-23} \text{ Pa}$ と計算される。つまり、それぞれ $P_{\text{O}_2} = 10^{-33} \text{ Pa}$, $P_{\text{N}_2} = 10^{-23} \text{ Pa}$ 以上の雰囲気であれば上記の反応が進行するのであるから、酸素の反応性が高いことが分かる。

以上のように、Crに対する窒素ガスと酸素ガスの反応性は大きく異なる。成膜手法の多くは非平衡プロセスであり、必ずしもこの関係が成り立つわけではないが、反応雰囲気中の酸素分圧は極微量にならざるを得ず、従来の成膜プロセスにおける背圧と同等もしくはそれ以下の圧力範囲となってしまう。このため、チャンバーのリーク量や残留酸素量といった不確定要素が薄膜組成に大きく影響を与えてしまっていた。そこで本章では、Cr(N,O)薄膜内のO量の精密制御を目的とし、PLD法による新規成膜プロセスを提案する。新規プロセスによるCr(N,O)薄膜のO量制御を試み、作製した薄膜について評価した結果について述べる。

3.2 新規成膜プロセスの提案

3.2.1 成膜手法の選択

本研究では、新規成膜プロセスとして PLD 法を採用した。現在の産業界で主に使用されている成膜方法、特に物理蒸着法は、スパッタリング法、アークイオンプレーティング法であり、高成膜レート、大面積、基板材料との高い密着性も得ることが可能である。しかしながら、本研究では工業応用の観点から望まれるこれらの手法を採用しなかった。それは、これらの手法は薄膜の組成、特性、組織に影響を与えるパラメータが多く、薄膜を評価するにあたっての障害となると考えられるからである。下記に、最も工業応用に利用されているスパッタリング法と比較した際の、本研究で採用した PLD 法の特徴を述べる。

1) PLD 法の最大の特徴としてパルスレーザーによる成膜が挙げられる。PLD 法では、ナノ秒クラスのレーザー幅を 10 Hz 程の繰り返し周波数でターゲットに照射する。つまり、原料である原子が供給され、基板表面に付着してから次の原子供給まで相当な時間を有し、長時間のマイグレーションが期待できる。このことから、供給原子が最適サイトに落ち着くことができる。また、本研究の目的の一つであるエピタキシャル薄膜の作製も可能である²⁻⁴⁾。対して、スパッタリング法は連続的な成膜手法であり、原子供給と基板上での成長が同時に進行している。そのため、PLD 法の数倍の成膜レートを得ることができるが、エピタキシャル薄膜の様な整った原子配列での成長は困難である。

2) 次に、PLD 法に使用される真空チャンバーは、その到達真空度が超高真空領域(10^{-7} Pa オーダー)であり、残留酸素量を無視した極微量の酸素分圧制御が可能であることが挙げられる。対して、スパッタリング法は成膜時にスパッタリングガスを導入する必要があるため、その成膜雰囲気は 1-10 Pa 程度と比較的高い圧力範囲となる。そのため、通常、その真空チャンバーは優れた到達真空度を得られるようにはできていない。

3) スパッタリング法では、雰囲気中における反応ガス分圧が高く、パラメータを変えた際に組成と組織が同時に変わってしまう問題がある。PLD 法では、反応雰囲気の選択次第でこの問題を解消できる。成膜雰囲気の詳細は次項 3.2.2 で述べる。

4) 金属元素添加の観点からも、PLD 法は優れた手法と言える。浅見、関口らが採用した手法では、ターゲット上に金属元素のシートを貼り付けることで金属元素の添加を実現している^{5, 6)}。この手法では金属元素添加量をシートの面積比のみで制御可能であり、非金属元素添加量にも影響を与えない。一見、多層膜を形成してしまいそうな上記成膜手法であるが、ターゲット回転数が成膜レートに比べて高速であるために均一な薄膜が得られることが確認されている。対してスパッタリング法による金属元素添加では、新たなターゲットが必要であり、また元素毎のスパッタ率の違いから薄膜の組成ずれが生じてしまう。

5) 1)-4)には PLD 法の利点のみを述べたが、もちろん欠点も存在する。第一に成膜エリアがレーザー照射により発生するプラズマブルームの届く範囲となるため、有効範囲がφ5 mm 程度しか無いことが挙げられる。加えて、薄膜のつき回り性もないため、複雑形状を有する母材に対してコーティングを行うことができない。スパッタリング法では大面積の成膜が容易であり、つき回り性についても申し分無い。

上記に示す様に、工業応用に不向きであるという欠点があるものの、精密な組成制御が行えることから、本研究における Cr(N,O)薄膜の成膜においては、PLD 法が適当であると判断した。

3.2.2 成膜雰囲気を選択

本研究では、成膜雰囲気に純酸素ガスとラジカル化させた窒素ガスを使用した。Fig. 3-1 に従来の PLD 法における成膜雰囲気^{7, 8)}と新規手法での成膜雰囲気について示す。従来のプロセスとは異なり、新規プロセスでは窒素源としてラジカル化させた窒素を使用することで N との反応性を高めている。これにより残留酸素という不確定要素ではなく、純酸素ガスにより薄膜内の O 量を制御した。加えて、酸素ガスの導入にバリアブルリークバルブを使用することで、雰囲気中の酸素分圧の精密制御を可能とした。

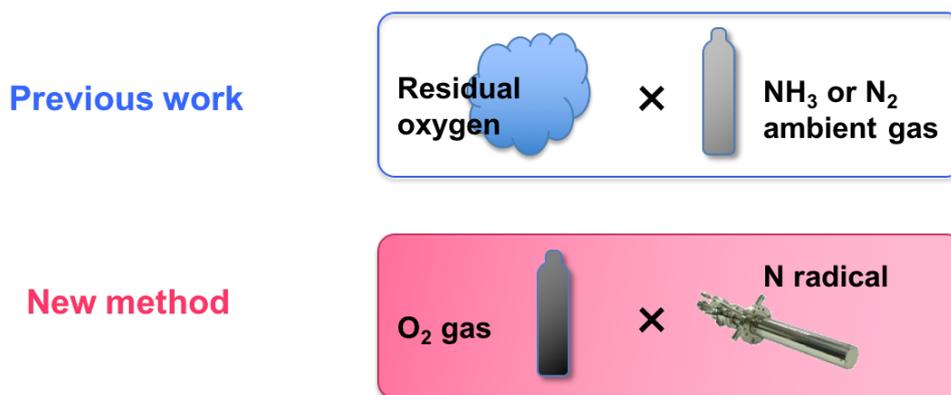


Fig. 3-1 The reactive atmospheres during deposition in PLD.

3.2.3 成膜装置概要

Fig. 3-2 に、本研究で使用した PLD 装置を示す。PLD 法による成膜では、真空引き後のパスカル社製チャンバー（ ϕ 260 mm 球形，最高到達真空度 2.0×10^{-7} Pa）内に設置したターゲット材料にパルスレーザーを照射し、発生したプラズマプルームが対向基板上に薄膜を形成する。真空チャンバーは株式会社 SHIMADZU 製 MODEL GDH-362 ロータリーポンプ (Rotary pump: RP) (排気速度: 300 L/min.)により 10 Pa 以下まで粗引き後、Agilent 社製 TV-301 NAV MODEL 9699291 ターボ分子ポンプ (Turbo molecular pump: TMP) (排気速度: 250 L/sec.)により所定の背圧まで真空引きを実施した。その後、成膜雰囲気として純酸素ガス (>99.99995 vol.% purity) と SVTA 社製 RF-4.5 RF ラジカル源により純窒素ガス(>99.99995 vol.% purity) 1 sccm をラジカル化して導入した。成膜雰囲気のプラズマ分光結果を Fig. 3-3 に示す。(a)の実測データから、700-900 nm の範囲に 3 本の大強度のピークが確認できる。これは N 原子に起因するピークであり、チャンバー内に導入された N₂ガスは、N として存在していることを意味する。

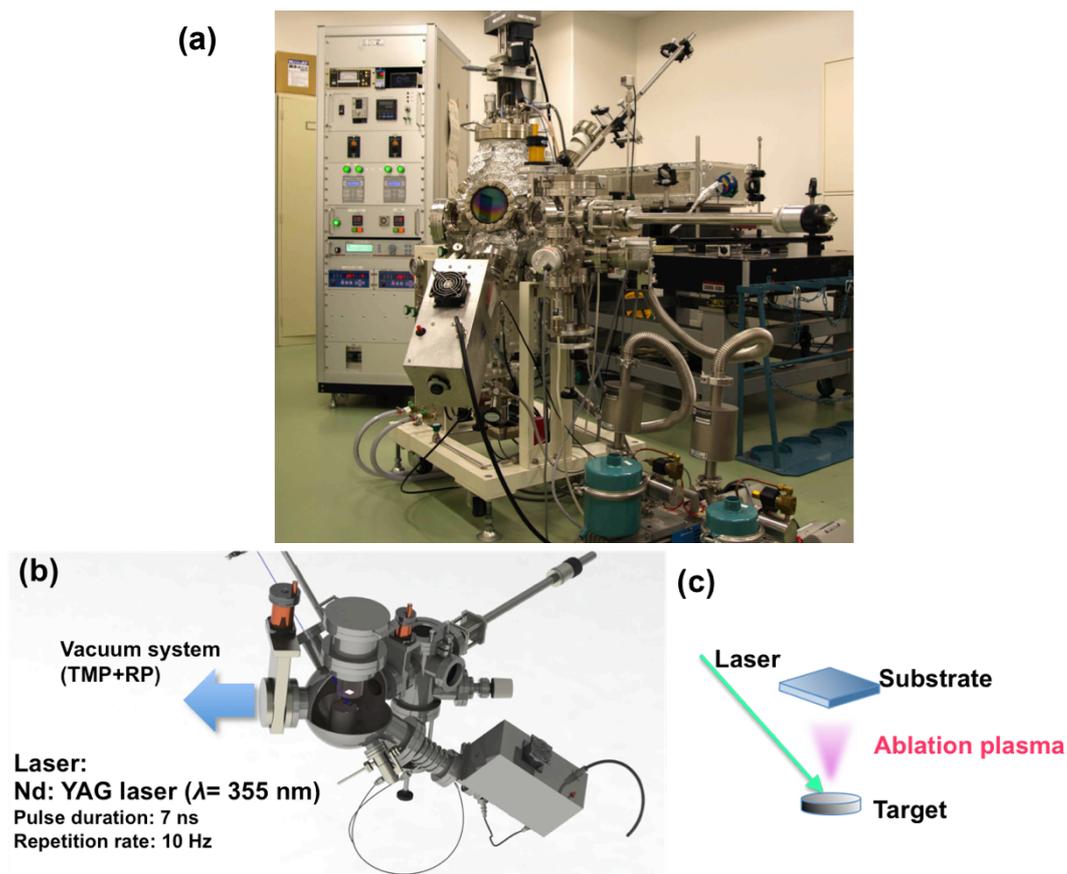


Fig. 3-2 The PLD apparatus used for preparing thin films.

(a) Photograph, (b) illustration, (c) principle.

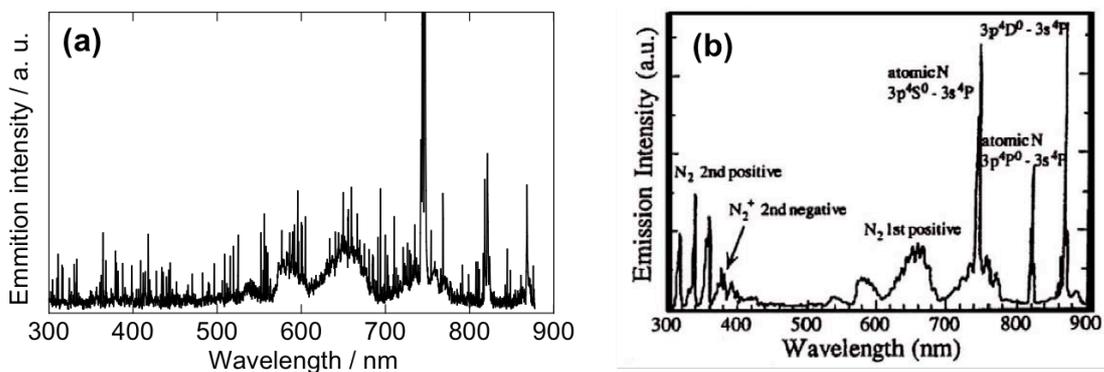


Fig. 3-3 Plasma emission spectra, (a) measured result, oxygen partial pressure (P_{O_2}) = 5.0×10^{-5} Pa, (b) reference of SVT Associates, Inc..

成膜中、INFICON 社製 Transpector XRR3 四重極質量分析計によりプロセスガスのモニタリングを実施した。一例として、酸素分圧 $P_{O_2} = 5 \times 10^{-5}$ Pa 時のガスプロファイルを図.3-4 に示す。成膜開始から終了まで、酸素分圧は一定していることが確認された。他に質量数 2(H_2)と質量数 18(H_2O)も同時に測定しているが、その分圧は 10^{-6} Pa 前後であり、酸素分圧と比較して影響ないと思われる。また、前述のとおり窒素はラジカル化させて導入しているが、プロファイルでは N よりも N_2 の方がその分圧が高いことが確認できる。これは、質量分析計まで到達するまでにラジカル化した窒素が N_2 という状態に再結合しているからだと考える。

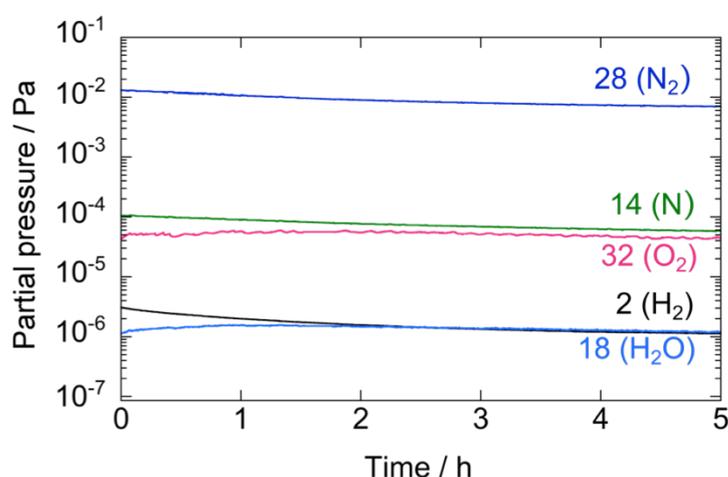


Fig.3-4 Process gas profiles at $P_{O_2} = 5.0 \times 10^{-5}$ Pa.

レーザーには、B. M. industries 社製 Nd:YAG Compact Laser 5011-D.NS 10 を使用し、AL-152.C 電源装置にて駆動した。本装置は、フラッシュランプ励起方式の Nd:YAG レーザーであり、電気光学効果 Q スイッチにより短パルス高エネルギーのレーザー光を発生させることができる。レーザー光には、Nd:YAG レーザーの 3 倍波 ($\lambda = 355$ nm)、パルス幅 7 ns、繰り返し周波数 10 Hz でターゲットに照射することで薄膜を作製した。ターゲット上に照射されるレーザー光のエネルギーは 13 mJ とし、レンズ前面に設置したビームスプリッターでレーザー光の一部を取り出し、COHERENT 社製 LabMasterUltima / LM-P10i エネルギーメーターにより測定した。このとき、検出器前部に取り付けられた減衰器による減衰率と、光路における減衰率を予め測定し、これらを掛け合わせた値を実際にターゲット上に照射されるレーザー光のエネルギーとした。ターゲット上におけるビームスポット面積を ZAP-IT 社製レーザーアライメントペーパーにより測定し、レーザーのエネルギーをビームスポット面積で除することでエネルギー密度を算出した。

ターゲット材料として、ニラコ株式会社製 Cr 円板 (99.9% purity) を使用した。ターゲットは研磨後、メタノールおよびアセトン中でそれぞれ 10 分間の超音波洗浄を行いチャンバーに設置した。ターゲット研磨には 100 番、500 番、1000 番、2000 番のエメリー紙を順番に使用した。成膜中はターゲットを 25 rpm の回転速度で回転させ、レーザーにより掘り下げられないようにしている。ターゲット材料の X 線回折(X-ray Diffraction: XRD) 結果を Fig. 3-5 に示す。図の下部には Cr の ICDD データも同時に示す⁹⁾。

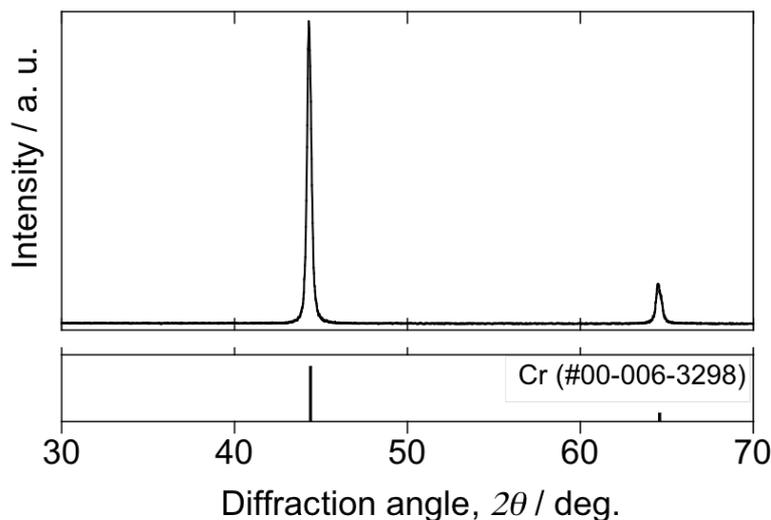


Fig. 3-5 XRD pattern of the Cr target.

基板には、株式会社エナテック製単結晶 Si(100)ウェハー (p-type, 厚さ 600 μm) を 10 mm \times 10 mm に切断したものを使用した。成膜前処理として、メタノールで表面を拭き、濃度 0.9% のフッ化水素酸水溶液による 1 分間の酸化物被膜除去後に基板ホルダーに設置した。成膜中は、膜厚分布の均一化のために基板ホルダーを 15 rpm で回転させ、赤外線ランプヒーターにより基板ホルダーを加熱、K 熱電対 (Chromel-Almel) により温度制御を実施した。

基板材料としての Si の使用は、1) 超硬材料に比べ、鏡面を得られる、2) 単純な構造を有し、IR に対して透明であるため、XRD や IR による分析の際に、評価の妨げとならない、3) 過去、多くの報告において Si 基板が使用されており、比較がし易いといった理由からである。通常であれば、切削工具母材である超硬材料(WC)への成膜が望ましいが、以上の理由から本研究では Si 基板上へ薄膜を作製した。

3.2.4 実験方法

Table 3-1 に実験条件を示す。初めに、チャンバー内を 1.0×10^{-6} Pa 以下までの真空引きを実施後、バリアブルリークバルブから純酸素ガスを導入した。この際の真空計の指示値を、チャンバー内の酸素分圧と定義した。その後、流量 1 sccm の純窒素ガスをラジカル化させてチャンバー内に導入した。薄膜内の酸素含有量を変化させるため、雰囲気中の酸素分圧を $5\text{-}10 \times 10^{-5}$ Pa の範囲で変化させた。成膜時の基板温度を 973 K、ターゲット-基板間距離を 45 mm とし、成膜時間を 5 hour とした。

Table 3-1 Experimental conditions

Target	Cr
Substrate	Si(100)
Atmosphere	O ₂ + N radical
Substrate temperature, T_{sub} / K	973
Distance (target-substrate), d_{TS} / mm	45
Base pressure, P_{base} / Pa	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Oxygen partial pressure, P_{O_2} / Pa	$5.0\text{-}10 \times 10^{-5}$
Energy density / Jcm ⁻²	1.7
Working pressure, P_{w} / Pa	1.5×10^{-2}
Deposition time / hour	5

3.3 薄膜の特性評価

3.3.1 組成分析結果

薄膜の組成は、RBS および EELS により定量した結果を組み合わせる算出した。Fig. 3-6 に、成膜時の酸素分圧に対する薄膜内 O 量を示す。薄膜の O 量は P_{O_2} に比例し、最大 62 mol% の O の含有が確認された。O 量は酸素分圧によって精密に制御できている。

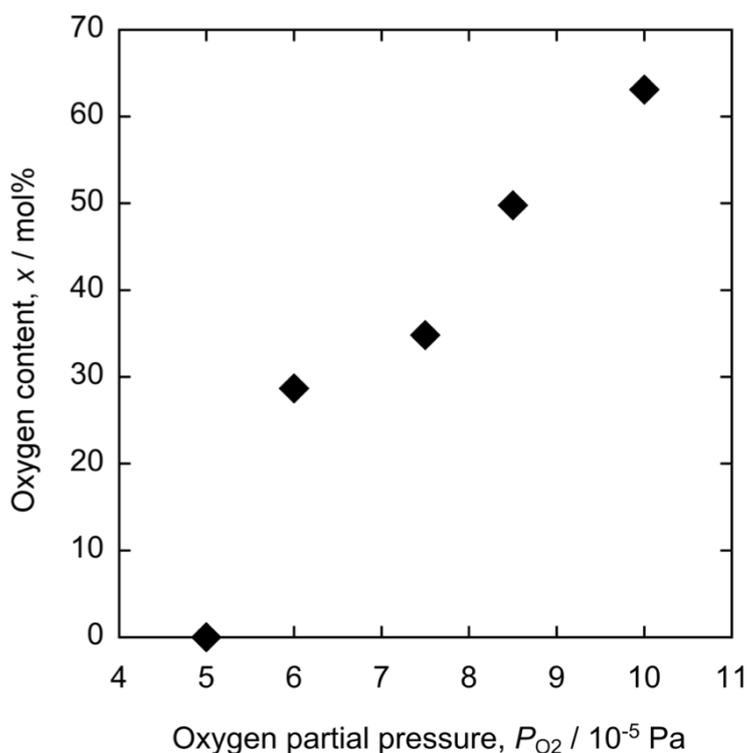


Fig. 3-6 The oxygen content in the prepared thin films as a function of oxygen partial pressure.

次に、成膜した薄膜の組成を、3元状態図上にプロットしたものを Fig. 3-7 に示す。酸素を含有しない場合は金属元素と非金属元素の比が等しく、ほぼ化学量論組成であるのに対し、O 量増加に伴いその組成比にずれが生じることを確認した。Cr の組成は 47 mol% から最大で 34 mol% まで減少し、 Cr_2O_3 の組成比に近づくことを確認した。薄膜の O 量に伴う Cr 量の挙動に関する報告は現在のところ無く、この結果は多大な新規性を有していると言える。次節で述べる結晶相同定結果から、B1 単相である範囲においても Cr 量減少が確認できることから、Cr サイトに原子空孔が生成されていることが示唆された。

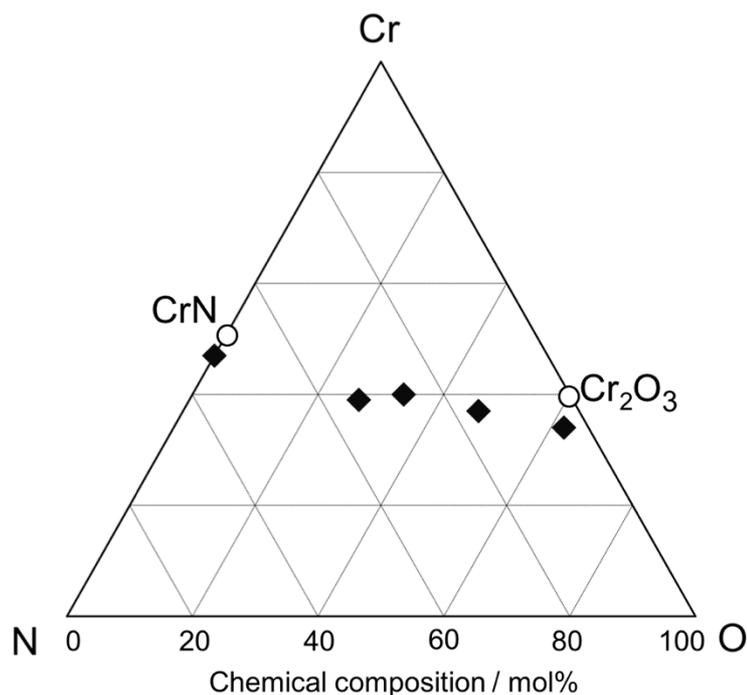


Fig. 3-7 The chemical composition of the prepared thin films.

3.3.2 結晶相同定結果

Fig. 3-8 に各酸素分圧下で Si 基板上作製した薄膜の XRD 図形を示す。図の下部には、CrN, Cr₂O₃ の ICDD データを同時に示す^{10, 11)}。本章では Bragg-Brentano 光学系、 θ - 2θ 法により XRD 図形を取得した。全ての薄膜から、CrN 同様の B1 構造に起因するピークが確認された。また、 $P_{O_2} = 10 \times 10^{-5}$ Pa で作製した薄膜のみ Cr₂O₃ 相を含んでいた。加えて、B1 相のピークは P_{O_2} に依存してブロードになることが確認された。XRD ピークのブロードニングの主要因としては、結晶子サイズの減少・内部応力が考えられる。しかしながら、後述するが、作製された薄膜の結晶粒径は成膜時の P_{O_2} に依存せずほぼ一定であり、内部応力に関しても PLD 法により作製された Cr(N,O)薄膜の内部応力は 0.2 GPa 以下という非常に低い値であるという報告がある⁸⁾。そのため、このブロードニングの要因は上記要因によるものではないと考えられる。この結果について、第 7 章で更なる検討を行う。Fig. 3-9 に B1 相 200 に起因する XRD ピークからそれぞれ算出した、各薄膜の B1-(200)面の面間隔を示す。面間隔は P_{O_2} に依存して線形に減少することが確認された。この面間隔の減少は前節で述べた、O 固溶に伴い Cr サイトに生成された原子空孔の影響であると示唆される。

O 固溶に伴う Cr サイトへの原子空孔の導入は、1.5 でも触れた Jahn-Teller 効果が影響していると考えられる。すなわち、Cr の六配位環境の O 量が増加した際、Cr²⁺イオンとなり Jahn-Teller 効果による歪みを発生させるよりも、原子空孔導入により Cr³⁺イオンとの電荷中性を保つ方がエネルギー的に安定であると予想した。

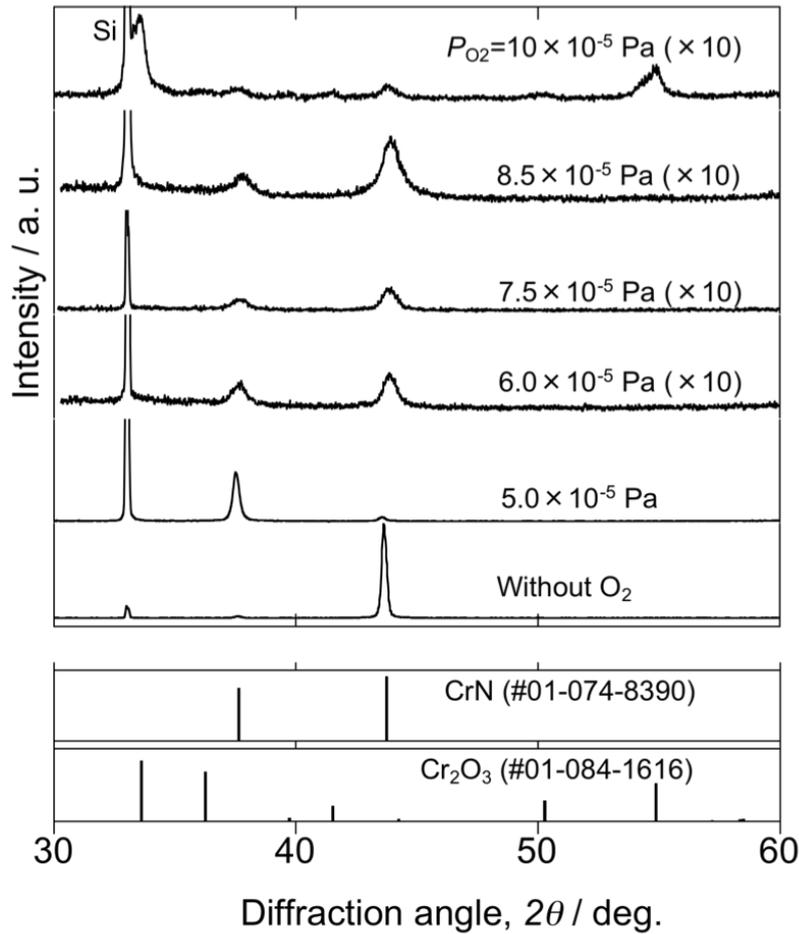


Fig. 3-8 XRD patterns of the thin films prepared at different oxygen partial pressures.

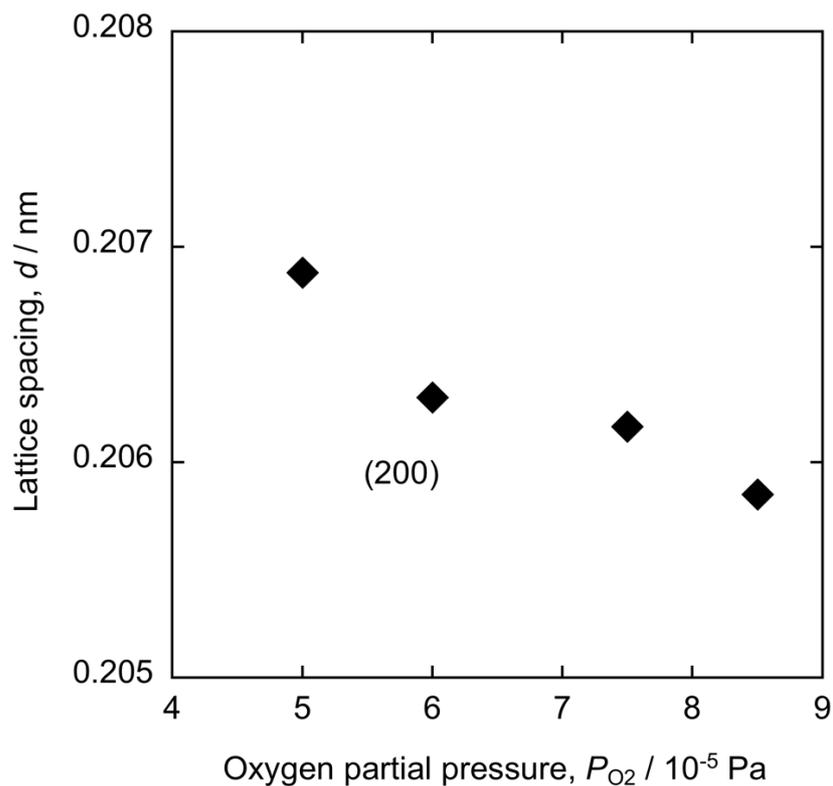


Fig. 3-9 The lattice spacing of thin films calculated from the XRD patterns. These values were calibrated from the diffraction of Si substrate.

3.3.3 化学結合状態結果

Fig. 3-10 に各酸素分圧下で作製した薄膜の FT-IR スペクトルを示す。図の下部には、CrN および Cr_2O_3 のリファレンスを示す¹²⁾。 $P_{\text{O}_2} \leq 7.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ において、 $390\text{-}430 \text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが確認された。一方、それよりも P_{O_2} が高い場合は、それまでは確認されなかった Cr_2O_3 の Cr-O 結合に起因したピークが 550 cm^{-1} 付近に確認された。前節の XRD 結果と総合すると、 $P_{\text{O}_2} = 8.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ という条件下では、B1 相の他に Cr_2O_3 相が X 線で捉えられない極微量、もしくはアモルファスで存在していることが示唆された。つまり、単相 B1-Cr(N,O) が合成される条件、言い換えれば CrN への O 固溶限は $P_{\text{O}_2} = 7.5\text{-}8.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ (酸素含有量で 34-47 mol%) であることが明らかになった。

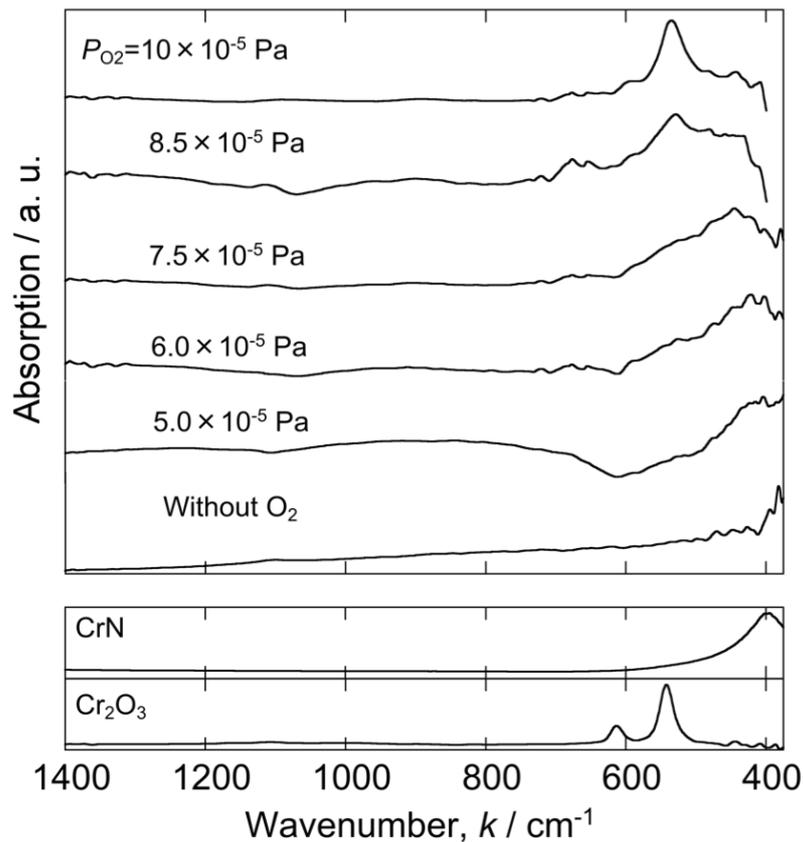


Fig. 3-10 FT-IR spectra of the thin films prepared at different oxygen partial pressures.

3.3.4 微構造観察結果

Fig. 3-11 に各酸素分圧下で成膜した薄膜の TEM 明視野像(Bright field image: BFI)、電子線回折(Electron diffraction: ED)図形、暗視野像(Dark field image: DFI)をそれぞれ示す。TEM サンプルはスクラッチ法により作製した。全てのサンプルで B1 相に起因する ED パターンが観察された。各々の DFI は、ED パターンにおける B1-200 に起因する回折から取得した。DFI から、Cr(N,O)の結晶粒径は 100 nm 程度であり、 P_{O_2} によって変化しないことが確認された。S.K. Rawal らは、スパッタリング法で作製した Cr(N,O)薄膜の結晶粒径は酸素分圧によって減少することを報告しているが¹³⁾、本研究の新規手法ではそれが見られなかった。この理由として、成膜時の酸素分圧値の違いが考えられる。Rawal らの成膜条件では成膜雰囲気中の酸素分圧の割合を 2.5-15%という比較的高い範囲で変化させている。一方、本研究では 1.5×10^{-2} Pa という成膜時圧力に対し、酸素分圧を $5.0-10 \times 10^{-5}$ Pa という三桁低い範囲で変化させている。本実験では前述の通り、質量分析計による成膜時の雰囲気組成をモニタリングしており、その酸素分圧が成膜中で変化しないことを確認している。そのため、酸素分圧の変化が薄膜の成長形態に与える影響は極めて少ないと考えられ、薄膜組織を変化させずに薄膜内の酸素含有量のみの変化を実現させていると示唆される。

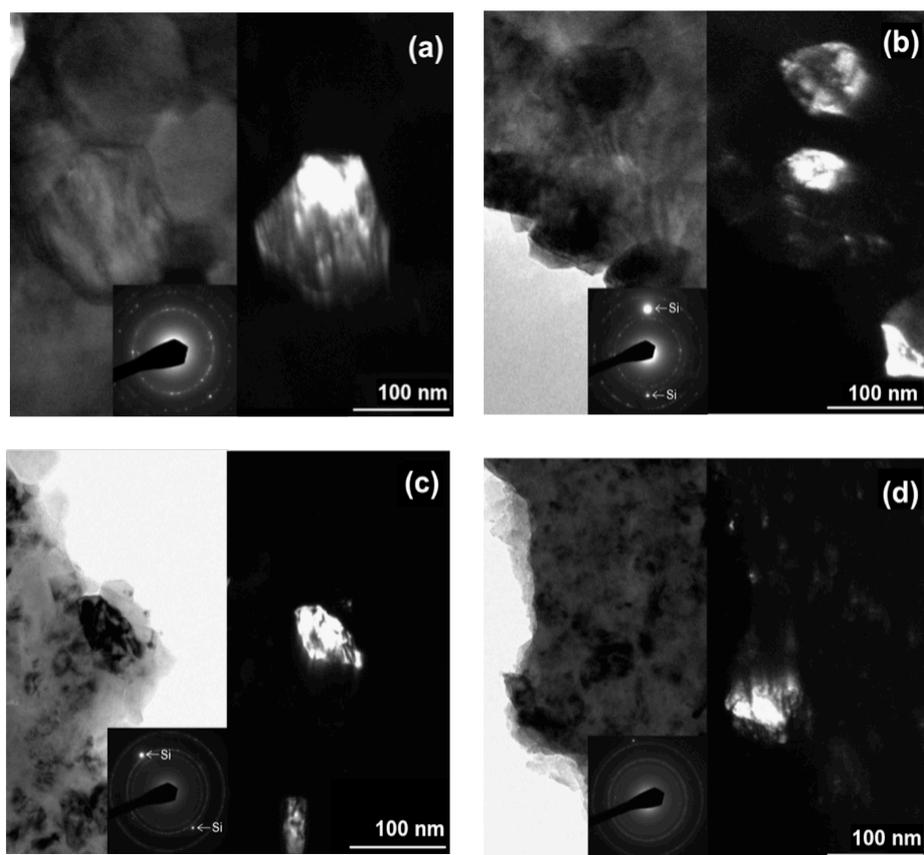


Fig. 3-11 BFIs (left), DFIs (right) under excitation of the fcc(200) reflection and ED patterns of the thin films prepared (a) without O₂, (b) at $P_{O_2} = 5.0 \times 10^{-5}$ Pa, (c) at $P_{O_2} = 7.5 \times 10^{-5}$ Pa and (d) at $P_{O_2} = 8.5 \times 10^{-5}$ Pa.

3.3.5 硬度測定結果

Fig. 3-12 に各酸素分圧下で成膜した薄膜の硬度測定の結果を示す。図には 3.3.2, 3.3.3 で述べた相同等の結果を示している。SEM による膜厚測定の結果、各薄膜の膜厚は 100 nm 程であることが観察され、押し込み深さが膜厚の 10% である 10 nm 以下となる様に圧子の押し込み荷重を 0.07 mN に設定した。薄膜の硬度は B1 相単相である範囲において、 P_{O_2} に伴い増加することが確認された。その最大硬度は 32 GPa であり、過去の報告と同等の値であった (1.4 参照)。最大硬度は固溶限付近において確認された。

薄膜の高硬度化の主要因として、1.3 で述べた組織微細化に基づく降伏応力の増加がある。しかし、本章 3.3.4 で挙げた微構造観察結果からは、Cr(N,O) の酸素含有量に伴う結晶粒径の変化は見られなかった。Cr(N,O) の O 量増加に伴う高硬度化要因は、本章では明らかにできなかったものの、組織微細化は関係しないことが確認された。

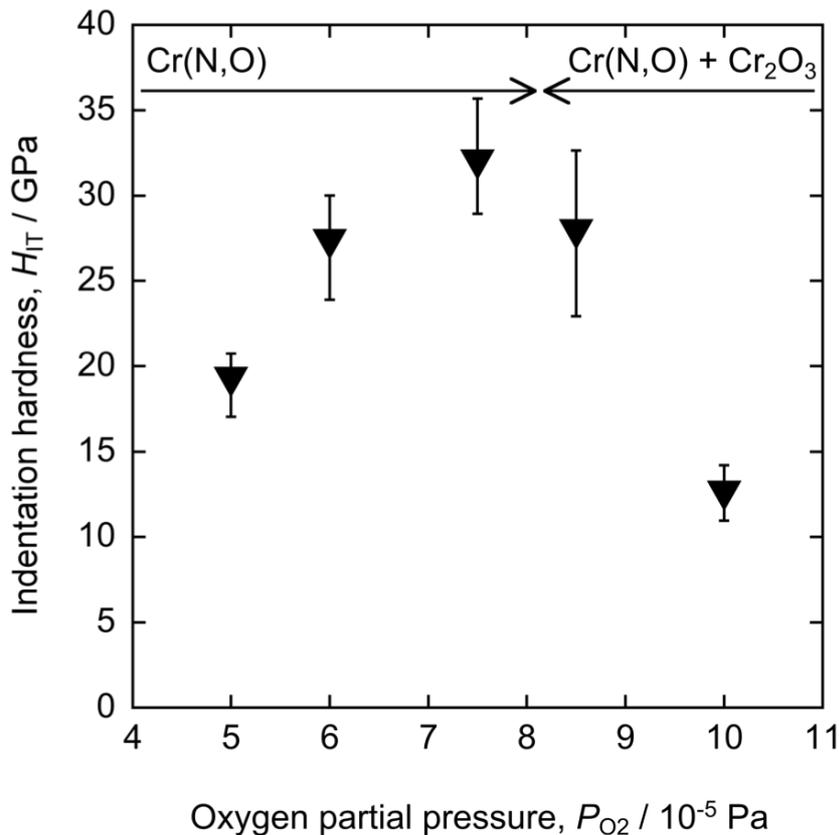


Fig. 3-12 Nano-indentation hardness of the prepared thin films as a function of oxygen partial pressure.

3.4 まとめ

PLD法を使用した、新規酸素含有量制御手法によりCr(N,O)薄膜の作製を試み、作製した薄膜について評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) 雰囲気中の酸素分圧により、Cr(N,O)薄膜の酸素含有量制御に成功した。作製した薄膜は、酸素分圧を $5\text{-}10\times 10^{-5}\text{ Pa}$ と変化させることで、 $0\text{-}62\text{ mol\%}$ の酸素を含有した。同時に、薄膜のO量増加に伴い、Cr量が化学量論組成から最大で 37 mol\% までの減少が確認された。
- 2) 作製した薄膜からは全てB1構造を有する相が確認された。また、 $P_{\text{O}_2}=8.5\times 10^{-5}\text{ Pa}$ 以上の酸素分圧条件下で成膜した薄膜では、 Cr_2O_3 が第二相として存在することが確認された。XRD図形におけるB1 200ピークから算出した面間隔は $0.205\text{-}0.207\text{ nm}$ であり、酸素含有量に増加に伴い減少することが確認された。
- 3) 作製されたCr(N,O)薄膜の結晶子サイズは 100 nm 程度であり、酸素分圧に伴う結晶子サイズの変化は確認されなかった。
- 4) 薄膜の硬度はB1相単相の範囲($P_{\text{O}_2}=5\text{-}7.5\times 10^{-5}\text{ Pa}$)において、O量の増加で最大 32 GPa までの硬度上昇が確認された。また、 $P_{\text{O}_2}=8.5\times 10^{-5}\text{ Pa}$ 以上では、その硬度は減少した。

上記結果から、CrN中への酸素固溶が考えられ、その固溶限は $37\text{-}43\text{ mol\%}$ ($P_{\text{O}_2}=7.5\text{-}8.5\times 10^{-5}\text{ Pa}$)の範囲に存在すると予想される。また、酸素分圧によりCr(N,O)薄膜のO量は精密に制御され、かつ組織変化が見られないことから、目的とした新規成膜手法を得られたと考えられる。高硬度化の要因については本章で明らかにできなかったが、組織微細化による高硬度化ではないことが確認された。

参考文献

- 1) 日本鉄鋼協会編, 鉄鋼便覧 第I巻 基礎, 丸善, 第三版 (1981).
- 2) S. Ito, H. Fujioka, J. Ohta, H. Takahashi and M. Oshima, *Thin Solid Films*, **435** (2003) 215.
- 3) K. Inumaru, K. Koyama, N. Imo-oka and S. Yamanaka, *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 054416.
- 4) S. X. Zhang, L. Yan, J. Qi, M. Zhou, Y. -Q. Wang, R. P. Prasankumar, Q. X. Jia and S. T. Picraux, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 6459.
- 5) 浅見廣樹, 博士論文 非平衡プロセスにより金属元素を固溶させた酸化クロム高硬度薄膜の創製, 長岡技術科学大学 (2008).
- 6) T. Suzuki, F. Sekiguchi, J. Shirahata, H. Asami, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 01BE18.
- 7) T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *Thin Solid Films*, **407** (2002) 118.
- 8) T. Suzuki, J. Inoue, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *Thin Solid Films*, **515** (2006) 2161.
- 9) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Cr(00-006-0694).
- 10) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: CrN(01-074-8390).
- 11) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Cr₂O₃(01-084-1616).
- 12) J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara, *J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 01BE03.
- 13) S.K. Rawal, A.K. Chawla, V.Chawla, R. Jayaganthan and R. Chandra, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 7686.

Chapter 4

Cr-Me-N-O 系エピタキシャル 薄膜の作製

4.1 はじめに

Cr(N,O)薄膜評価に関して、そのNサイト全てがOに置換したB1-CrO合成は非常に大きな意味を持つ。しかしながら、B1-CrO合成に際して、Jahn-Teller効果を上回るエネルギー利得を外部から加えなければならないと考えられる。本研究では、その利得として、エピタキシャル成長時の基板拘束に着目した。

仮にヤング率 $E=400 \text{ GPa}^1$ である CrN の格子が、エピタキシャル成長により 2%歪んだ際、その化学的圧力は $P = \varepsilon E = 8 \text{ GPa}$ と計算される。化学的圧力によるギブスの自由エネルギー変化は次式で表される。

$$\Delta G = \int_{P^0}^P V dP = V(P - P^0) = \frac{M}{\rho}(P - P^0).$$

CrN の分子量 $M=66$, CrN の密度 $\rho=5.9 \text{ g/cm}^3$ として計算すると、 $\Delta G=89 \text{ kJ/mol}$ となる。Cr と N_2 から CrN ができる下記の反応の自由エネルギー変化、
 $2\text{CrN} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{CrN}, \Delta G^\circ \approx -190 \text{ kJ/mol at } 300 \text{ K}^2$

と比較すると、 89 kJ/mol という値は、系の取りうる状態を変化させるには十分であると考えられる。

また、正確な特性評価の観点からもエピタキシャル薄膜が望まれる。エピタキシャル薄膜は単結晶という性質から、多結晶では不可能な様々な評価が可能となる。一例として、薄膜組織の影響を完全に排除した電気伝導性・磁性等の物性評価を挙げる³⁾。これらの物性は、薄膜組織により敏感であり、組成による物性評価を行う際に組成変化が組織に影響を及ぼす場合は、組成の寄与を正

確に評価できなくなる。そのため、単結晶という同一組織で組成のみを変化させることが可能なエピタキシャル薄膜が使用される。加えて、薄膜の膜厚次第では、大面積の同一結晶粒を得ることも可能であり、同一結晶粒内での評価が容易となる。

本章では、B1-CrO 薄膜作製の前段階として、前章の成膜プロセスにより CrN, O を添加した Cr(N,O) および金属元素を添加した (Cr,Me)N 薄膜のエピタキシャル成長を試みる。エピタキシャル薄膜の作製にあたって、基板材料として MgO (001) 単結晶基板を選定した。MgO の格子定数は 0.421 nm であり、Cr(N,O) との格子不整合度は前章の結果を参照すると 1.4-2.1% である (Fig. 4-1 参照)。大きな格子不整合度を持つエピタキシャル薄膜の作製例として、Ge/Si(100) を挙げる^{4,5)}。Ge と Si の格子定数はそれぞれ $a_{\text{Ge}} = 0.568 \text{ nm}$, $a_{\text{Si}} = 0.540 \text{ nm}$ であり、その格子不整合度は -5.2% であるにも関わらず、エピタキシャル成長を実現している。この事実から、1.4-2.1% という格子不整合度は十分にエピタキシャル成長が可能であると判断した。

以下、MgO(100) 単結晶基板上にエピタキシャル薄膜の作製を試み、作製した薄膜について評価した結果について述べる。

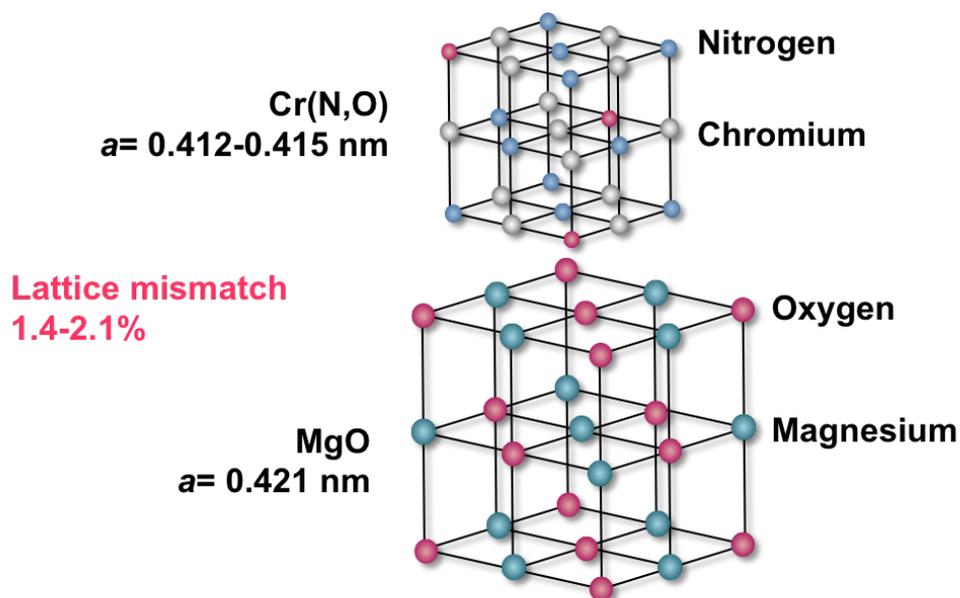


Fig. 4-1 The lattice mismatch between Cr(N,O) and MgO.

4.2 実験方法

Table 4-1 に実験条件を示す。始めに、チャンバー内を 1.0×10^{-6} Pa までの真空引きを実施後、バリアブルリークバルブから純酸素ガスを導入した。その後、流量 1 sccm の純窒素ガスをラジカル化させてチャンバー内に導入した。CrN, (Cr,Me)N 成膜時は酸素を導入せず、Cr(N,O)成膜時は雰囲気中の酸素分圧を 6.0×10^{-5} Pa とした。また、(Cr,Me)N 成膜時には、添加元素源となるターゲット材料を Fig. 4-2 のように扇型に配置し、下記で定義する面積比 S_R によって組成比を変化させた。

$$S_R = \frac{S_{Me}}{S_{Cr} + S_{Me}}.$$

その他、特に記載が無い限りは前章と同条件とした。

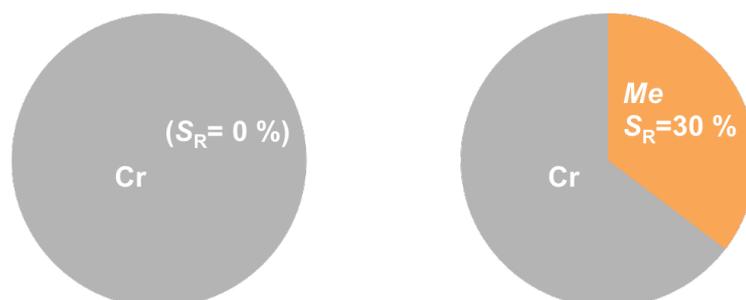


Fig. 4-2 The definition of surface area ratio, S_R .

Table 4-1 Experimental conditions.

For CrN	
Target	Cr
Substrate	MgO(001)
Atmosphere	N radical
Substrate temperature, $T_{\text{sub}} / \text{K}$	973
Distance (target-substrate), $d_{\text{TS}} / \text{mm}$	45
Base pressure, $P_{\text{base}} / \text{Pa}$	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Energy density / Jcm^{-2}	1.7
Working pressure, P_{w} / Pa	1.5×10^{-2}
Deposition time / hour	24
For Cr(N,O)	
Target	Cr
Substrate	MgO(001)
Atmosphere	O ₂ + N radical
Substrate temperature, $T_{\text{sub}} / \text{K}$	973
Distance (target-substrate), $d_{\text{TS}} / \text{mm}$	45
Base pressure, $P_{\text{base}} / \text{Pa}$	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Oxygen partial pressure, $P_{\text{O}_2} / \text{Pa}$	6×10^{-5}
Energy density / Jcm^{-2}	1.3
Working pressure, P_{w} / Pa	1.5×10^{-2}
Deposition time / hour	36
For (Cr,Al)N	
Target	Cr + Al ($S_{\text{R}} = 50 \%$)
Substrate	MgO(001)
Atmosphere	N radical
Substrate temperature, $T_{\text{sub}} / \text{K}$	973
Distance (target-substrate), $d_{\text{TS}} / \text{mm}$	50
Base pressure, $P_{\text{base}} / \text{Pa}$	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Energy density / Jcm^{-2}	2.5
Working pressure, P_{w} / Pa	1.5×10^{-2}
Deposition time / hour	5
For (Cr,Si)N	
Target	Cr + Si ($S_{\text{R}} = 15 \%$)
Substrate	MgO(001)
Atmosphere	N radical
Substrate temperature, $T_{\text{sub}} / \text{K}$	973
Distance (target-substrate), $d_{\text{TS}} / \text{mm}$	50
Base pressure, $P_{\text{base}} / \text{Pa}$	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Energy density / Jcm^{-2}	1.7
Working pressure, P_{w} / Pa	1.5×10^{-2}
Deposition time / hour	24

4.3 薄膜の結晶構造評価および組成分析結果

4.3.1 CrN

本項では、エピタキシャル CrN 薄膜の作製について述べる。CrN 薄膜のエピタキシャル成長は、マグネトロンスパッタリング法⁶⁻⁸⁾、分子線エピタキシー法 (Molecular beam epitaxy: MBE)^{9,10)}、PLD 法^{3,11)}と、多くの成膜手法で作製報告があり、主に電氣的・磁氣的評価が行われてきた。以下、前章で開発した成膜プロセスを基に作製した、エピタキシャル CrN 薄膜の評価結果について示す。

Fig. 4-3 に、作製した薄膜の EELS スペクトルを示す。スペクトルから、作製した薄膜は Cr と N を含んでいることが確認された。また、532 eV 周辺に現れる O K-edge が確認されなかった。3 回測定の実験組成は Cr:N= 45: 55 であり、ほぼ化学量論組成であった。

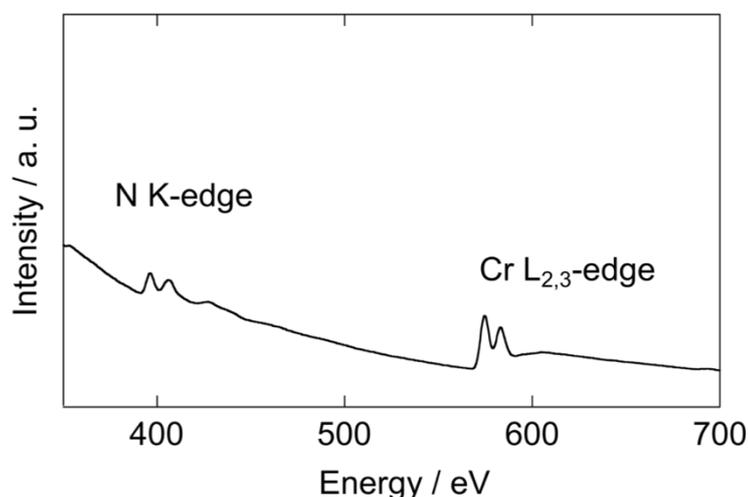


Fig. 4-3 EELS spectrum of the prepared CrN thin film.

Fig. 4-4 に作製した薄膜の XRD 図形を示す。MgO 単結晶基板の強力な回折線から X 線検出器を保護するために、本章での測定は 40kV・40mA という低出力で実施し、測定試料に 0.5 deg. のオフセットを加えた。Fig.4-4(a)は 2θ - θ スキャンの結果であり、基板である MgO 200 回折ピークの高角度側($2\theta = 43.38$ deg.)、図中の矢印で示した位置に CrN 200 とと思われるピークを観測した。低出

力測定にも関わらずピークが検出できていることから、高い結晶性が伺える。カードデータの CrN 200 回折位置¹²⁾からわずかながらシフトしているが、これはエピタキシャル成長に伴う基板拘束による影響だと考えられる。このピークから計算した B1 111 回折角度($2\theta = 37.33 \text{ deg.}$)に $2\theta - \theta$ を固定、試料を(111)面と(100)面のなす角度である 54.7 deg. 傾けた状態で測定した ϕ スキャンの結果を Fig. 4-4(b)に示す。試料測定面内の方位角で 90 deg. 毎に 4 本のピークが観測された。これは、B1 {111}面の 001 軸に対する 4 回対称性を意味していると考えられる(Fig. 4-5)。ここで、測定結果に基板材料の情報を含んでいるという懸念が生じ、 90 deg. 毎の 4 本のピークは基板起因である可能性がある。そこで、基板のみの同条件による ϕ スキャン測定結果も同時に示してあるが、回折ピークが検出されず、 90 deg. 毎の 4 本のピークは全て薄膜起因であることが確認された。

以上から、MgO 単結晶基板上に作製した CrN 薄膜はエピタキシャル薄膜であると結論した。なお、MgO 上へのエピタキシャル CrN 薄膜の作製は多くの報告例があるため学術的新規性はないが^{3, 6-10)}、報告と同様の上質な薄膜を作製できていると確認できた。

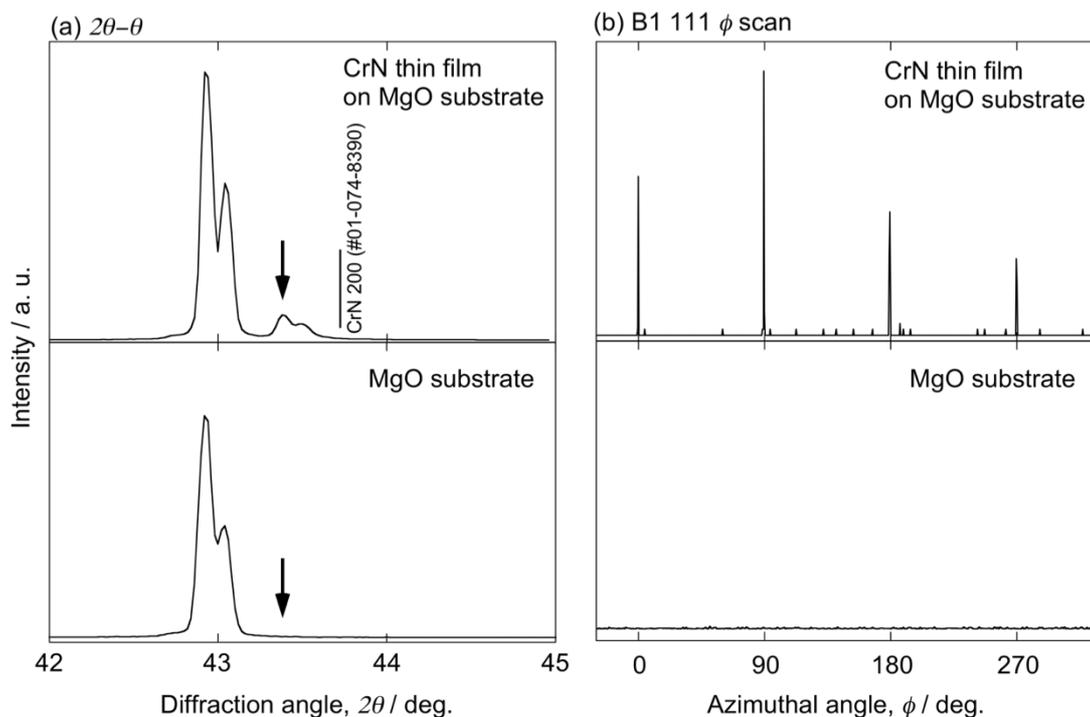


Fig. 4-4 XRD patterns of the prepared CrN thin film and an MgO substrate. (a) $2\theta - \theta$ scan. (b) B1 111 ϕ scan.

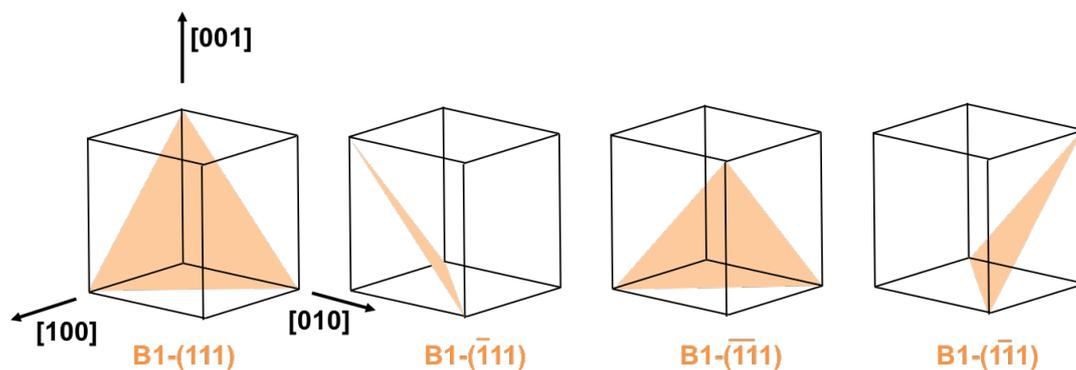


Fig. 4-5 Tetrad rotational symmetry of the B1 {111} planes with respect to the [001] axis.

4.3.2 酸素を添加した CrN

本項では、O を添加したエピタキシャル Cr(N,O)薄膜について述べる

Fig. 4-6 に、作製した薄膜の EELS スペクトルを示す。スペクトルからは Cr、N、O それぞれに起因するピークが観測され、算出した組成比 O/(N+O)は 3 回測定の前平均で 76 mol%であった。前章 3.3.1 で述べた、同酸素分圧下で作製した多結晶 Cr(N,O)の組成比は O/(N+O)= 44 mol%であり、O 量の大きな違いが確認された。この理由については明らかにできていないが、前述したエピタキシャル成長に伴う系のエネルギー変化ではないかと推測した。

エピタキシャル成長時、基板拘束により生じる内部応力が組成を変化させる例として、GaN などの窒化物半導体の分野において、Composition pulling effect という現象ある^{13, 14)}。これは、エピタキシャル薄膜内の組成が膜厚方向に変化するというものであり、その要因は基板との格子歪みによるものであると論じられている。本研究で扱っている Cr(N,O)においても、同様の現象が生じている可能性がある。

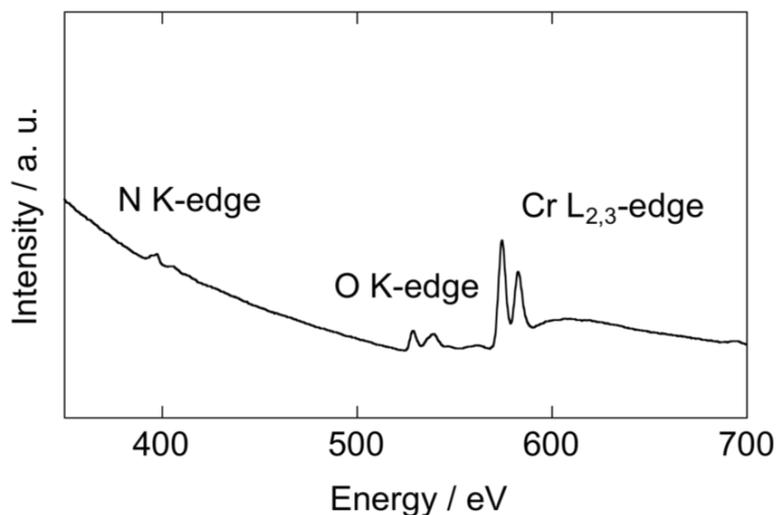
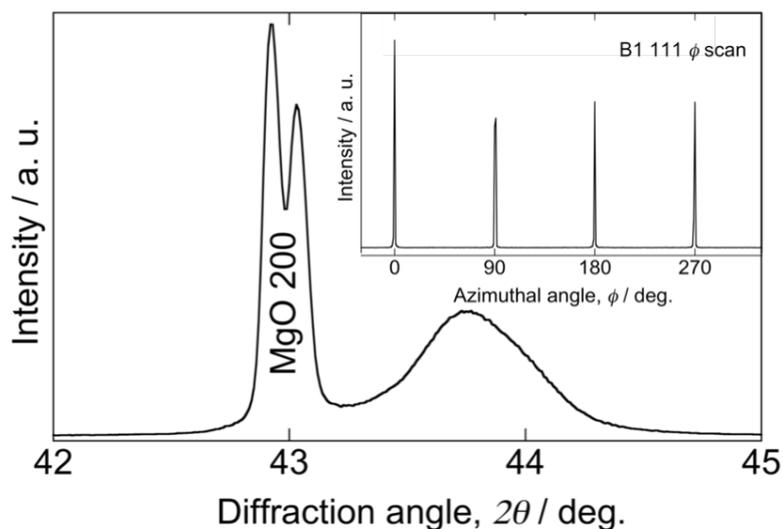


Fig. 4-6 EELS spectrum of the prepared Cr(N,O) thin film.

Fig. 4-7 に作製した薄膜の 2θ - θ スキャン XRD 図形を示す。前項の CrN 薄膜と同様、MgO 200 回折ピークの高角度側($2\theta = 43.75$ deg.)に B1 200 とと思われるピークを観測した。そのピーク形状から、CrN 薄膜と比較して結晶性が低いことが伺える。計算した B1 111 回折角度($2\theta = 37.65$ deg.)に 2θ - θ を固定、CrN 薄膜と同条件で測定した ϕ スキャンの結果を Fig. 4-7 内に示す。作製した薄膜のエピタキシャル成長を意味する、90 deg.毎の 4 本のピークが観測された。

以上から、CrN に酸素を添加した際にもエピタキシャル成長が実現できると結論した。

Fig. 4-7 XRD pattern of the prepared Cr(N,O) thin film. (inset) B1 111 ϕ scan.

4.3.3 その他、第三元素を添加した CrN

前項では、非金属元素を CrN に置換固溶させた薄膜のエピタキシャル成長を実現した。本項では、金属元素を CrN に置換固溶させた際にも、エピタキシャル成長を実現できるか検証を試みた。エピタキシャル薄膜での金属元素置換固溶の実現は非常に意義がある。第 1 章で述べた通り、金属元素添加による特性向上の試みは非常に良く行われる手法であり、将来的に元素添加による新材料合成が行われることは十分に考えられる。そのため、エピタキシャル薄膜を得ることで、金属元素置換に際しても組織の影響を排除したその材料自身の特性評価を行えることは大きな意味を持つ。本項で行う実験では、金属元素として固溶させる第三元素として、多結晶薄膜で添加例がある Al, Si を選択した。以下に結果を示す。

Fig. 4-8 に、作製した薄膜の EDS スペクトルを示す。スペクトルは薄膜表面から取得した。各スペクトルから、それぞれ添加した元素と Cr に起因するピークが観測された。Mg と O は基板である MgO に起因するものである。N については存在していると思われるが、スペクトル位置が Cr L 線や O の K 線と非常に近いために、分離できないのだと考えられる。算出した金属元素組成比はそれぞれ、 $Al/(Al+Cr)=60 \text{ mol}\%$ 、 $Si/(Si+Cr)=20 \text{ mol}\%$ であり、 S_R と比較してやや添加元素が多い結果となった。これは実際のターゲット材料が所望の面積からずれていたこと、材料ごとのレーザー光の吸収係数の違いではないかと推測した。

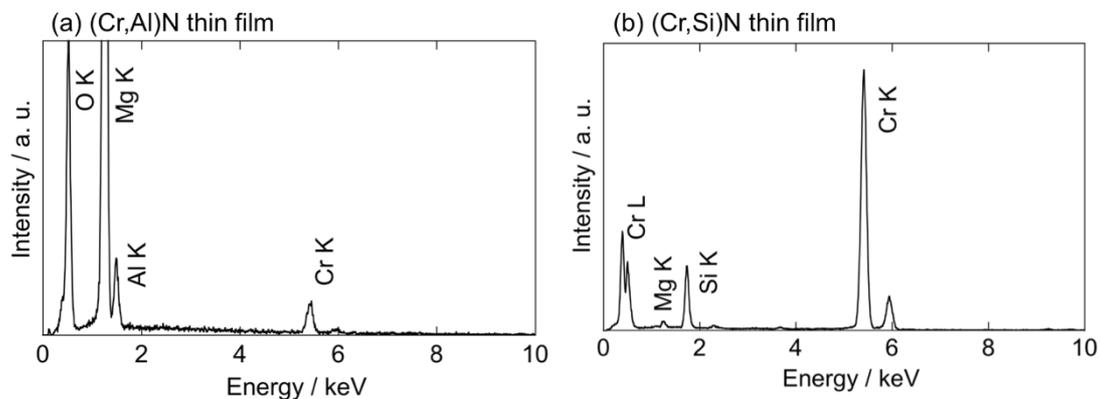


Fig. 4-8 EDS spectra of the prepared (Cr,*Me*) N thin films. (a) *Me*: Al, (b) *Me*: Si.

Fig. 4-7 に作製した薄膜の 2θ - θ スキャンおよび B1 111 ϕ スキャン XRD 図形を示す。CrN 薄膜、Cr(N,O) 薄膜と同様に、MgO 200 回折ピークの高角度側の B1 200 と思われるピーク、90 deg. 毎の 4 本のピークが現れる ϕ スキャン結果が観測された。

以上から、Al, Si を添加した CrN 薄膜に関しても、エピタキシャル成長を実現できたと結論した。

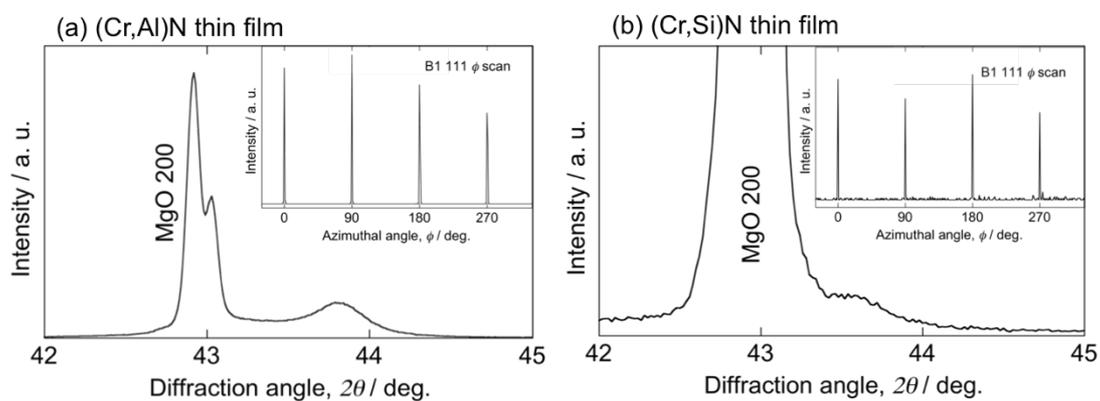


Fig. 4-9 XRD patterns of the prepared (Cr,Me) N thin films. (a) Me: Al, (b) Me: Si. (inset) B1 111 ϕ scan.

4.4 まとめ

PLD 法を使用した、CrN 系エピタキシャル薄膜の作製を試み、作製した薄膜について評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) 作製した全ての薄膜から、B1 構造を有する相が確認された。また B1 111 ϕ スキャンを測定したところ 90 deg. 毎 4 本のピークが検出された。
- 2) エピタキシャル CrN 薄膜からは O が検出されず、ほぼ化学量論組成であった。
- 3) エピタキシャル Cr(N,O) 薄膜の組成比は $O/(N+O) = 76 \text{ mol}\%$ であり、多結晶薄膜に比べて同酸素分圧下で多くの O を含むことが明らかとなった。
- 4) Al, Si を添加した場合において、ターゲット面積比 S_R によりほぼ所望の金属元素組成比を有する薄膜が作製された。

上記結果から、CrN および第三元素として O、金属元素 *Me* を添加した薄膜のエピタキシャル成長に成功したと考える。しかしながら、エピタキシャル成長によるエネルギー変化によりその組成がずれる可能性があるため、所望の組成、特に O 量を有する薄膜を得る際には雰囲気工夫する必要があることが示唆された。

また本研究の成果は、エピ膜でも金属元素置換添加、非金属元素置換添加ができたことを意味し、将来的に新たな材料設計を行って、元素添加による新規材料を合成できる可能性を明示した。

参考文献

- 1) H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986) 2661.
- 2) 一ノ瀬昇, 桑原秀行編, ナイトライドセラミックス, 日刊工業新聞社, 初版 (1998).
- 3) K. Inumaru, K. Koyama, N. Imo-oka and S. Yamanaka, *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 054416.
- 4) Y.-M. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber and M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 1020.
- 5) F.K. LeGoues, M.C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammer and R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994) 300.
- 6) D. Gall, C.-S. Shin, R.T. Haasch, I. Petrov and J.E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 5882.
- 7) J.R. Frederick, J.D'Arcy-Gall and D. Gall, *Thin Solid Films*, **494** (2002) 330.
- 8) X.Y. Zhang, J.S. Chawla, B.M. Howe and D. Gall, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 165205.
- 9) C. Constantin, M.B. Haider, D. Ingram and A.R. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 6371.
- 10) A. Ney, R. Rajaram, S.S. Parkin, T. Kammermeier and S. Dhar, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 112504.
- 11) J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Berghauser, R. Ebner and G. Kothleitner, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 387.
- 12) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: CrN(01-074-8390).
- 13) S. Pereira, M.R. Correia, E. Pereira, K.P. O'Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney and E. Alves, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 205311.
- 14) B. Liu, R. Zhang, J. G. Zheng, X.L. Ji, D.Y. Fu, Z.L. Xie, D.J. Chen, P. Chen, R.L. Jiang and Y.D. Zheng, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 261916.

Chapter 5

Cr(N,O)薄膜の酸化挙動

5.1 はじめに

前章において、エピタキシャル Cr(N,O)薄膜の作製に成功し、大面積の単一結晶粒を得ることが可能となった。そこで本章では、エピタキシャル Cr(N,O)薄膜を使用して大気雰囲気下での酸化試験を実施し、その酸化挙動の評価を試みた。Cr(N,O)の酸化挙動は、井上らによって一つの仮説が立てられた¹⁾。以下にその詳細を示す。

金属材料の高温酸化を抑制する方法として予備酸化法がある²⁾。予備酸化法とは、あらかじめ材料表面に緻密な酸化物層を形成させておくことにより、その後の酸化の進行を抑制する方法である。耐熱材料の一つとして知られるチタンアルミ金属間化合物(TiAl)は、低酸素分圧下において熱処理を施すことにより、合金表面に緻密な酸化アルミ Al₂O₃ 被膜を形成する。この Al₂O₃ 被膜が通常の酸化によって形成される酸化被膜より緻密であるため、Ti の外方拡散を防ぐことで酸化の進行を抑制すると考えられている。Cr(N,O)においてもこの予備酸化による酸化抑制の効果を受けているのではないかと考えられた。Fig. 5-1 にそのモデルを示す。はじめは一樣に分布していた酸素原子が、熱処理により結晶粒の外周部へ拡散、最表面つまり粒界に形成した Cr₂O₃ 層がバリアとして働き、大気中の酸素による酸化を遅らせているというものである。もちろん、外部の酸素との反応により薄膜表面に Cr₂O₃ 層が形成する可能性も考えられる。

上記の仮説は、立証には至っていない。これまで作製された Cr(N,O)薄膜では、粒内の酸素量分布の評価が可能な程の粗大結晶粒を得ることができなかつ

たためである。本章では以上を踏まえ、粗大単一結晶粒からなるエピタキシャルCr(N,O)薄膜に酸化試験を行い、その酸化挙動、薄膜内の酸素分布の変化について評価した結果について述べる。

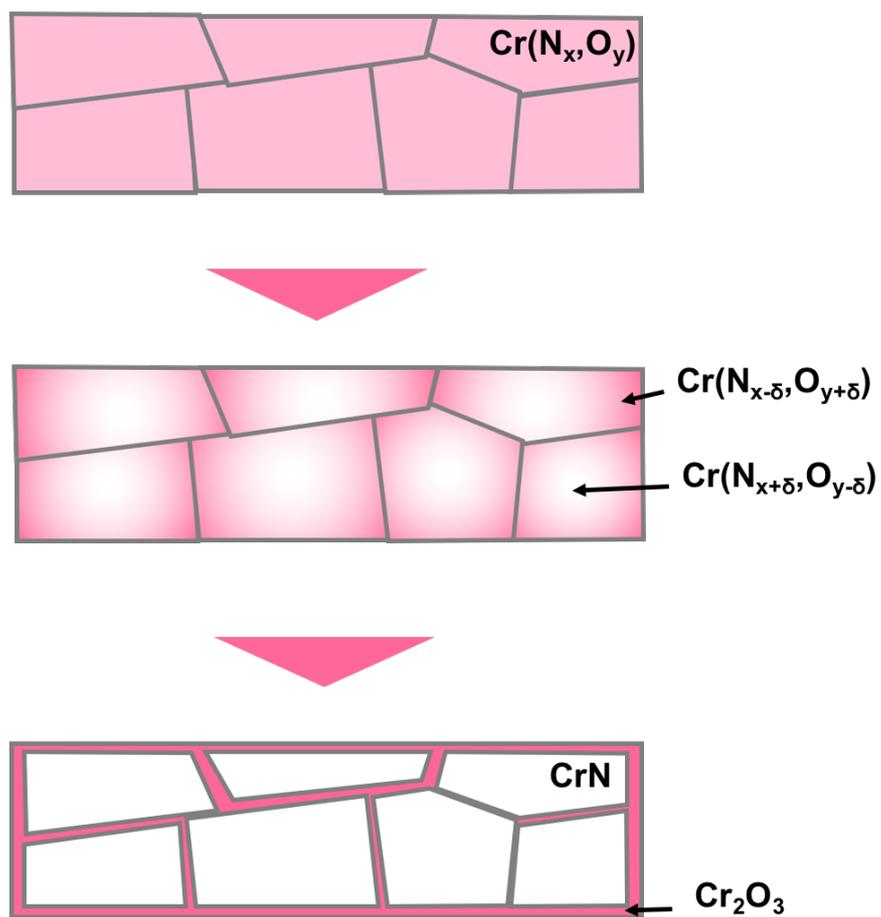


Fig. 5-1 The oxidation model of Cr(N,O) thin films proposed by Inoue *et al.*¹⁾

5.2 実験方法

酸化試験を行うエピタキシャル Cr(N,O)薄膜は、前章とほぼ同様の実験条件にて成膜した。酸化試験前後の O 量の変化が見やすいよう、O 量の低い薄膜の作製を目的としたため、酸素分圧は 2×10^{-5} Pa に設定した。Table 5-1 に詳細な実験条件を示す。作製した薄膜の酸化試験には、アサヒ理化製作所製 ARF-40K セラミック電气管状炉を使用した。Fig. 5-2 に酸化試験装置の概要図、Fig. 5-3 に昇温プロセスを示す。本酸化試験では、Al₂O₃ ボートに作製した薄膜を載せ、管状炉中心に設置する。管状路は両端を開放した状態で、 10 Kmin^{-1} の昇温時間で所定の温度(673-1173 K)まで昇温し、1 hour 保持した。その後、管状路内で空冷し薄膜を回収した。

Table 5-1 Experimental conditions

Deposition conditions	
Target	Cr
Substrate	MgO(100)
Atmosphere	O ₂ + N radical
Substrate temperature, T_{sub} / K	973
Distance (target-substrate), d_{TS} / mm	45
Base pressure, P_{base} / Pa	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Oxygen partial pressure, P_{O_2} / Pa	2.0×10^{-5}
Energy density / Jcm^{-2}	1.3
Working pressure, P_{w} / Pa	1.5×10^{-2}
Deposition time / hour	24
Oxidation conditions	
Atmosphere	Air
Holding Temperature, T_{a} / K	673-1173
Heating speed / Kmin^{-1}	10
Holding time / hour	1

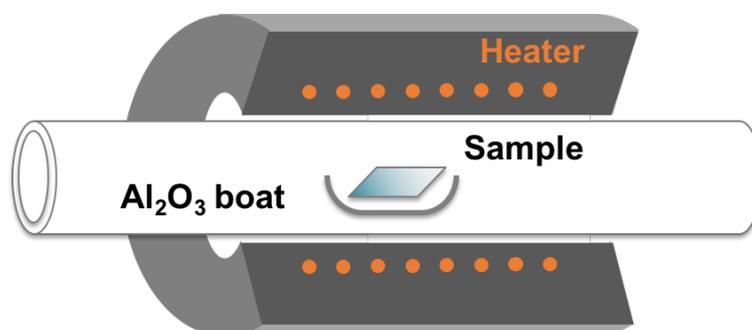


Fig. 5-2 Schematic illustration of an electrical furnace for the oxidation tests.

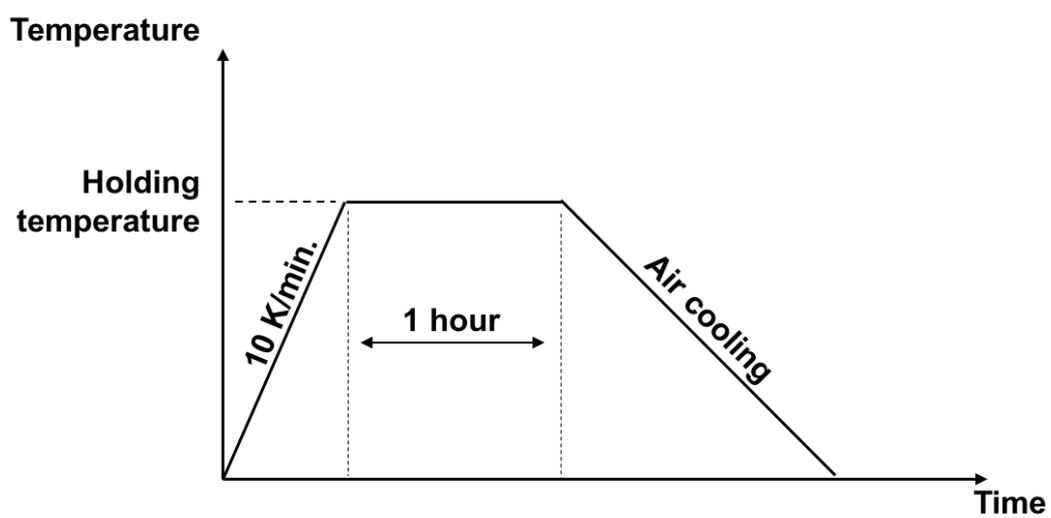


Fig. 5-3 Heating process of the oxidation tests

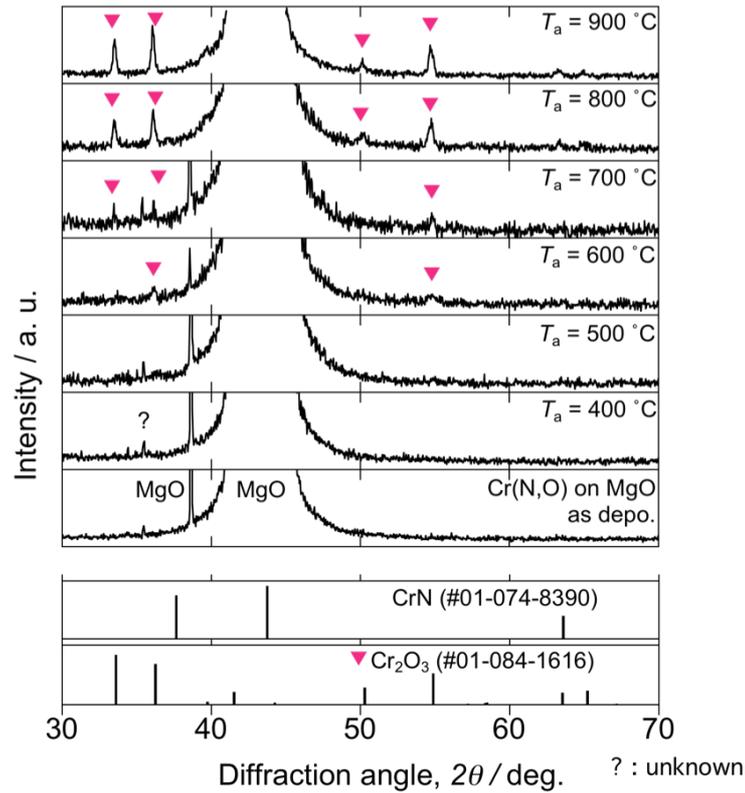
5.3 実験結果

5.3.1 温度上昇に伴う酸化挙動

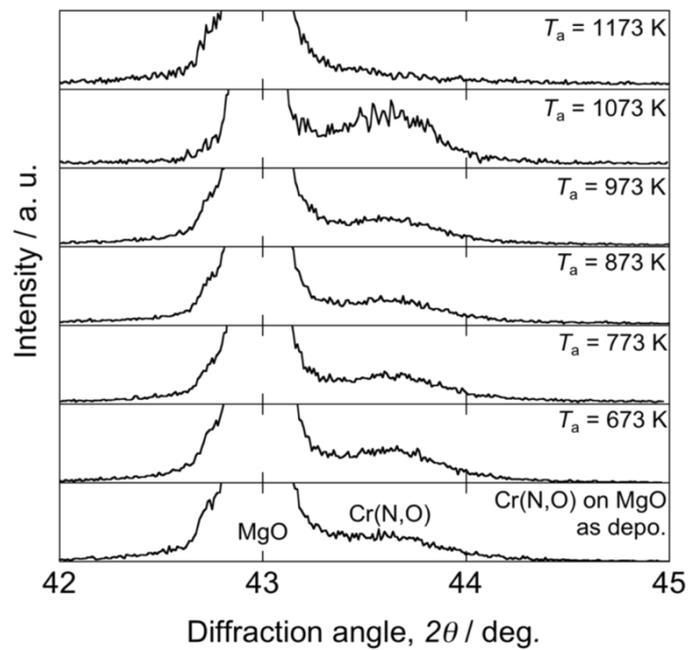
Fig. 5-4(a)に、各酸化温度で酸化試験後の薄膜の XRD 結果を示す。図の下部には、CrN, Cr₂O₃ の ICDD カードデータを同時に示す^{3,4)}。本章では 2θ - θ スキャンにより XRD 図形を取得した。基板である MgO 200 のピーク付近($2\theta = 42$ - 45 deg.)を、40kV・40mA という低出力で再測定した結果を Fig. 5-2(b)に示す。酸化試験前、および保持温度(T_a)が 1073 K 以下の酸化試験後の薄膜では Cr(N,O) に起因するピークが観測された。また、 $T_a = 1173$ K において、このピークの消失が確認された。加えて、 $T_a = 873$ K 以上において Cr₂O₃ に起因するピークが観測された。

Cr(N,O)に起因するピークであるが、 T_a の上昇に伴い僅かながら高角度側へシフトすることが確認された。これは、面間隔の減少を意味している。3.3.2 の結果によると、Cr(N,O)は O 量の増加に伴い格子定数が減少する。この結果と合わせると、酸化温度の上昇に伴う薄膜内の O 量の増加が示唆された。また、別要因として薄膜の内部応力が酸化試験により緩和されたことが考えられる。

以上から、作製したエピタキシャル Cr(N,O)薄膜は 1073 K という高温環境下でも B1 構造を有することが明らかになった。この結果は、1.4 でも触れた過去の報告との整合性も良い⁵⁾。次項では、B1 構造を維持する最高温度である 1073 K で酸化試験を実施した薄膜の微構造観察と局所的な O 量の測定を行い、酸化試験を行う前のものと比較を行う。



(a) 30-70 deg. (50 kV-300 mA).



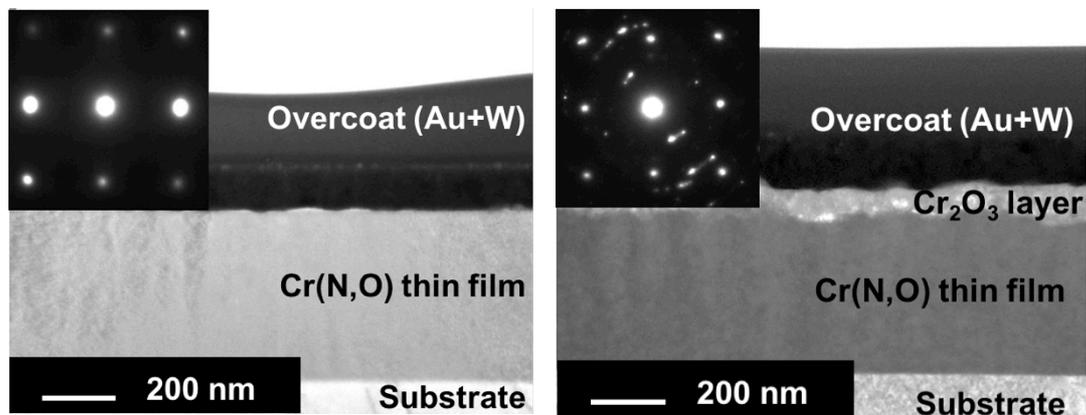
(b) 42-45 deg. (40 kV-40mA).

Fig. 5-4 XRD patterns of the epitaxial Cr(N,O) thin films oxidized at different temperatures.

5.3.2 酸化試験後の薄膜の酸素量評価

本項では、酸化試験前の薄膜と 1073 K で酸化試験を実施した薄膜の TEM サンプルを FIB 加工により作製し、その薄膜断面からの観察結果を示す。

Fig. 5-5 に、酸化試験前、および $T_a = 1073$ K で酸化試験後の薄膜の BFI および ED パターンを示す。薄膜は B1 [100] 方向から観察された。両試料において確認できる最表面の黒色の層は、FIB 加工時にサンプルを保護する目的で堆積された Au および W 膜である。酸化試験前の薄膜の断面は一様な組織であり、ED パターンにおいても fcc 格子に起因する反射がスポット上で確認された。対して酸化試験後の薄膜からは、試験前の一様な組織に加えて新たな層の存在が薄膜表面に確認された。酸化試験後の薄膜の ED パターンにおいても、fcc 格子のスポットに加えて、 Cr_2O_3 に起因すると思われるスポットが数点観察された。このことから、新たに表面に生じた層は Cr_2O_3 であると判断した。



(a) Before oxidation.

(b) After oxidation at $T_a = 1073$ K.

Fig. 5-5 BFIs and ED patterns of the epitaxial Cr(N,O) thin films.

Fig. 5-6 に酸化試験前、および $T_a = 1073$ K で酸化試験後の薄膜の高角度散乱暗視野像(High angle annular DFI: HAADFI)と、EELS による元素マッピング結果を示す。酸化試験前の薄膜内での組成の変化は無く、ラインプロファイルの結果もほぼ直線であった。対して、酸化試験後の薄膜ではマッピング結果とラインプロファイル両方において、膜厚方向で薄膜表面に向かって酸素濃度が上昇していることが確認された。また、薄膜最表面の層からは薄膜内と比べて明らかに高い酸素濃度が確認された。

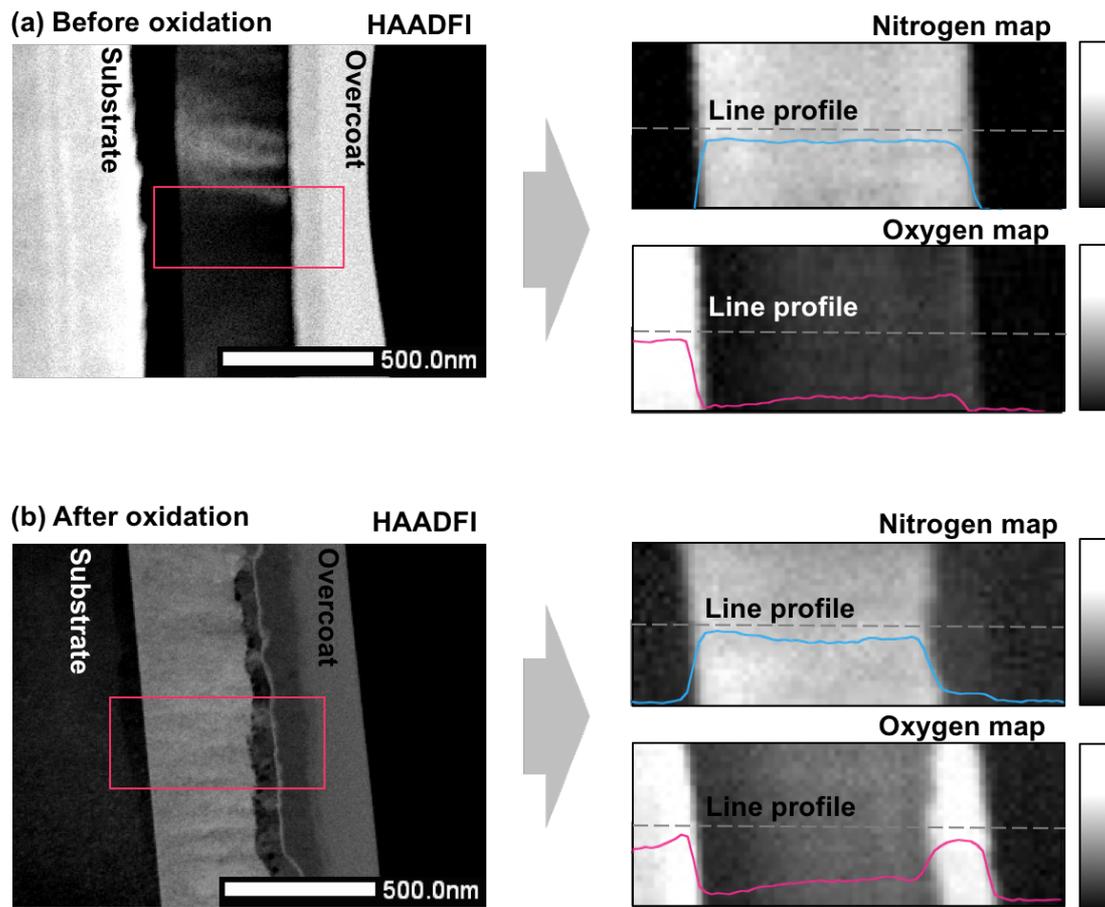


Fig. 5-6 The HAADFI and the element maps with the line profile quantified by EELS (a) before oxidation and (b) after oxidation at $T_a = 1073$ K.

また、Fig. 5-7 に EELS 測定から定量した、酸化試験前後の薄膜の膜厚方向に対しての窒素と酸素の組成比を示す。数字の右に示す円が EELS 測定の分析エリアである。酸化試験前において薄膜の組成比はほぼ一様であるのに対して、酸化試験後では膜厚方向に偏りが生じ、薄膜表面付近では N:O = 47:57 の組成比が得られた。酸化試験後の酸素含有量がどの位置においても試験前と比較して多いことから、外部からの酸素拡散が生じていると考えられた。

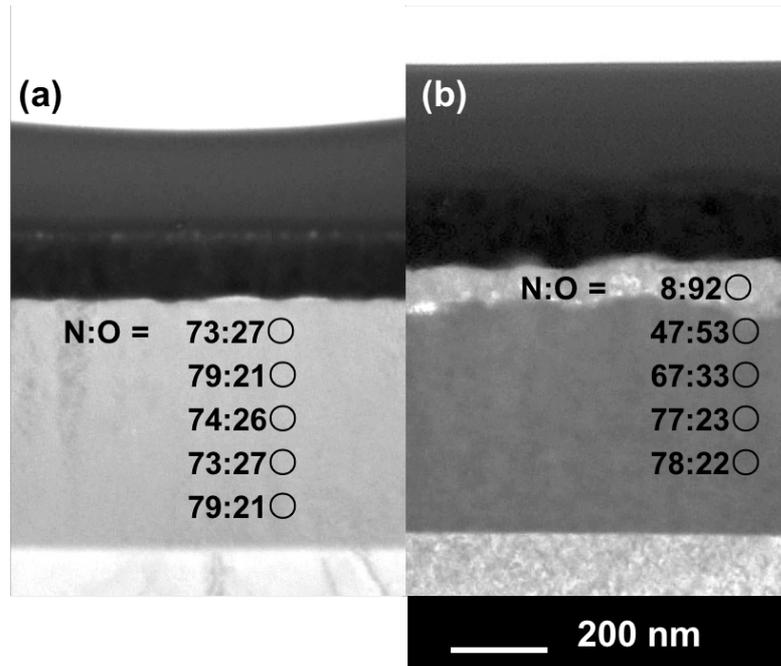


Fig. 5-7 Composition ratios of N to O in the thin films quantified by EELS (a) before oxidation and (b) after oxidation at $T_a = 1073$ K.

5.4 Cr(N,O)薄膜の酸化モデル

前節の結果から、Cr(N,O)薄膜の酸化モデルを検討した。考察した酸化モデルは以下の通りである。

- 1) 薄膜表面における酸化物層の生成
- 2) 1)による薄膜内への酸素拡散の抑制

本章 4.1 で述べた仮説では薄膜内部での酸素拡散を含んでいたが、B1 相の結晶内から酸素が外部へと吐き出されることは無かった。これは、XRD および EELS の結果から明らかである。代わりに、薄膜最表面において Cr₂O₃ 層の形成を確認した。本章の結果より提案された、Cr(N,O)薄膜の酸化モデルを Fig. 5-8 に示す。第 3 章で述べたが、本手法による Cr(N,O)の成膜時の酸素分圧は 10⁻⁵ Pa オーダーという非常に小さい値であり、大気中という環境は Cr(N,O)作製にとって酸素過剰な状態といえる。よって大気中での酸化試験では外部からの酸素拡散が支配的であり、Cr₂O₃ が最表面に形成されたと予想する。Cr₂O₃ 内の酸素の拡散速度は 1173 K において 4.4×10⁻¹⁷ cm²s⁻¹ という報告があり⁶⁾、その拡散が非常に少ないことが伺える。仮説とは酸化挙動が異なっていたが、この薄膜最表面に形成された Cr₂O₃ によって、予備酸化と同様の効果が得られたと考えられる。

加えて、膜厚方向に酸素の偏りが生じたが、Cr(N,O)薄膜自体の酸素の拡散も遅いことを示唆している。すなわち、Cr₂O₃ 層の形成と Cr(N,O)自体が薄膜内に成膜時酸素分圧と同等の環境を作り出し、B1 構造を維持したままさらなる酸素固溶を実現したと考えた。さらなる酸素固溶は硬度の上昇を意味する。以上から、Cr(N,O)薄膜は切削環境において、自ら酸化バリアの生成と硬度上昇を行う“インテリジェントマテリアル”である可能性が示唆された。

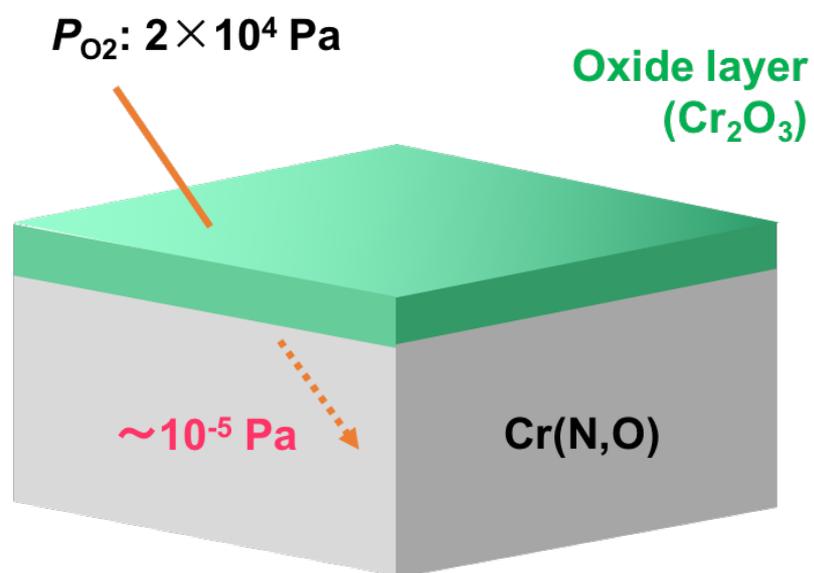


Fig. 5-8 The oxidation model of Cr(N,O) thin films proposed by these results.

5.5 まとめ

エピタキシャル Cr(N,O)薄膜を使用した酸化試験を実施し、酸化挙動および薄膜内の酸素分布について評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) $T_a = 873$ K 以上の酸化温度から Cr_2O_3 の形成が確認され、 $T_a = 1173$ K での酸化試験では B1 相の消失が確認された。
- 2) $T_a = 1073$ K で酸化試験後の薄膜において、薄膜最表面に Cr_2O_3 層が観察された。
- 3) $T_a = 1073$ K で酸化試験後の薄膜では酸素濃度に偏りが生じ、膜厚方向で薄膜表面に向かって酸素量の増加が観察された。

上記結果から、本章の目的である Cr(N,O)薄膜の酸化モデルは明らかとなり、その耐酸化性は、薄膜表面における酸化物層の生成に起因する酸化抑制によるものであることが確認された。加えて、Cr(N,O)が酸化試験により更なる酸素固溶を実現することから、使用環境において自ら酸化バリアの生成と硬度上昇を行うことインテリジェントマテリアルである可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 井上淳, 博士論文 酸素を強制置換固溶させた窒化クロム薄膜の創製, 長岡技術科学大学 (2007).
- 2) E. Kobayashi, M. Yoshihara and R. Tanaka, *J. Japan. Inst. Metals*, **53** (1989) 251.
- 3) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: CrN(01-074-8390).
- 4) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Cr₂O₃(01-084-1616).
- 5) J. Inoue, H. Asami, M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *IEEJ Trans. FW*, **124** (2004) 496.
- 6) S.C. Tsai, A.M. Huntz and C. Dolin, *Mater. Sci. Eng. A*, **212** (1996) 6.

Chapter 6

立方晶エピタキシャル酸化クロム薄膜の作製

6.1 はじめに

立方晶 CrO はその合成が確認されていない。第 1 章で述べたが、 $\text{Cr}^{2+}\text{-O}^{2-}$ という結合が六配位環境下で存在する CrO は、 Cr^{2+} という Jahn-Teller イオン種が自らの結晶構造の対称性を低下させようと結晶構造を自発的に歪ませる力が働くと予想される。これを Jahn-Teller 効果という。本研究では、Jahn-Teller 効果を上回るエネルギー利得としてエピタキシャル成長による基板拘束に着目し、立方晶 CrO 薄膜作製を試みた。

立方晶 CrO 合成に関しては、幾つかの研究グループにおいて報告がある。しかしながら、それらの多くが数 nm 程度の表面構造としての報告であり、立方晶 CrO の結晶構造や機械的特性の精密な評価は未だなされていないのが現状である。以下に、立方晶 CrO に関する報告の詳細について示す。

L. Zhang らは Pt(111)上に成膜した準安定の酸化クロム薄膜について報告している¹⁾。Zhang らは、 2×10^{-4} Pa 程度の低酸素雰囲気下での Cr 蒸着によりこの薄膜を合成している。低速電子回折(Low energy electron diffraction: LEED)によりその表面構造の評価を行っており、初期の二分子層のみ立方晶スピネル型構造 Cr_3O_4 であると主張している。また、それ以上の膜厚では安定相であるコランダム構造 Cr_2O_3 が合成されること、700 K 以上で Cr_3O_4 が分解を始めて最終的に Cr_2O_3 となることが併せて報告されている。

同様の表面構造として、Ag(111)基板上に成膜したエピタキシャル酸化クロム薄膜が W.A.A. Priyantha らによって報告されている²⁾。Priyantha らは、電子ビーム蒸着による Cr 膜の堆積と酸化のステップを交互に行うことで酸化膜を得ている。LEED の結果により、0.5 nm 以下の膜厚では、Zhang らと同様の Cr₃O₄ の構造が、膜厚 1.2 nm 以上では Cr₂O₃ の構造がそれぞれ確認されている。

A. Maetaki らは Cu(110)および Cu(100)表面上の CrO 層について報告している^{3, 4)}。Maetaki らは真空蒸着により上記基板上に Cr 膜を堆積させ、酸素雰囲気中に晒した後、673 K で真空アニーリングした薄膜について評価を行っている。LEED による表面構造評価の結果、酸化初期の薄膜最表面において B1-CrO(111)に類する表面が確認されている。加えて、酸化皮膜の厚さが増加すると、この CrO 表面は Cr₂O₃ に相変態することも報告されている。

また、M. Schmid らは 1173 K でアニール中の Cr (100)の酸化過程において、NaCl 型の CrO が一分子層のみ存在することを確認している⁵⁾。Schmid らは LEED に加えて、走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscope: STM)で試料表面の直線的な観察を行っており、CrO 層中において 17%程度の Cr 原子空孔が存在することを報告している。

現在報告のある中で最大の膜厚を有するものとして、X.S. Du らによって作製された MgO(001)単結晶基板上的エピタキシャル酸化クロム薄膜がある⁶⁾。この薄膜は分子線エピタキシー(Molecular beam epitaxy: MBE)法により 2×10^{-2} Pa の O₃ 雰囲気中により作製された。その膜厚は 167 分子層(65 nm 前後と推定)と報告されている。XRD による結晶構造解析の結果、作製された酸化クロムの結晶構造は体心斜方晶(Body centered orthorhombic: BCO)であると結論されている。この BCO は B1-CrO の Cr サイトの 1/3 に原子空孔が規則的に導入されたものとみなせる。

以上に示したこれまで報告のある CrO 薄膜は、その膜厚が最大でも 65 nm 程度であり、硬度の正確な評価を行うまでには至っていない。

本章では、第4章で作製したエピタキシャル Cr(N,O)薄膜を参考に、MgO(001)単結晶基板に CrO 薄膜の作製を試み、作製した薄膜について評価した結果について述べる。

6.2 実験方法

Table 6-1 に実験条件を示す。初めに、チャンバー内を 1.0×10^{-6} Pa までの真空引きを実施後、バリアブルリークバルブから純酸素ガスを導入した。第 4 章の結果から、エピタキシャル成長させた際に薄膜の O 量が増加する傾向が確認されたため、本実験では P_{O_2} を 4×10^{-5} Pa とした。本実験の成膜雰囲気は、第 3 章の Cr(N,O) 薄膜作製のものから窒素ラジカルを取り去ったものである。成膜時の基板温度は 573-973 K の範囲で変化させた。ターゲット-基板間距離を 50 mm とし、成膜時間を 5 hour とした。

Table 6-1 Experimental conditions

Target	Cr
Substrate	MgO(001)
Atmosphere	O ₂
Substrate temperature, T_{sub} / K	573-973
Distance (target-substrate), d_{TS} / mm	50
Base pressure, P_{base} / Pa	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Oxygen partial pressure, P_{O_2} / Pa	4×10^{-5}
Energy density / Jcm^{-2}	2.5
Working pressure, P_w / Pa	4×10^{-5}
Deposition time / hour	5

6.3 実験結果

6.3.1 結晶相同定結果

各温度で作製した薄膜の XRD 結果を Fig. 6-1 に示す。図には、 Cr_2O_3 , CrN , MgCr_2O_4 の ICDD カードデータを載せている^{7,8,9)}。本測定は θ - 2θ 法を使用しており、50 kV-300 mA で取得した結果を Fig. 6-1(a)に、4.3.1 と同様の理由で 40 kV-40 mA で取得した結果を Fig. 6-1(b)にそれぞれ示してある。573 K, 773 K の薄膜では、安定相である Cr_2O_3 を初め、報告のある酸化物相(CrO_2 , CrO_3)および基板との反応物の存在は確認されなかった。また、 MgO 200 メインピークの高角度側に CrN 200 に類似するピークが観測された。この結果から、B1 構造を有する酸化クロム相がエピタキシャル成長している可能性が示唆される。一方、973 K で作製した薄膜の回折結果から、僅かではあるが Cr_2O_3 に起因するピークが観測された。加えて、 MgO 200 ピークの高角度側において、773 K 以下の薄膜で見られたピークに重なり合う MgCr_2O_4 400 ピークを観測した。この理由として、基板温度が高温である場合は供給される Cr と MgO 基板が反応してしまうことが考えられる。つまり、三元化合物である MgCr_2O_4 が界面反応層として存在することが示唆された。

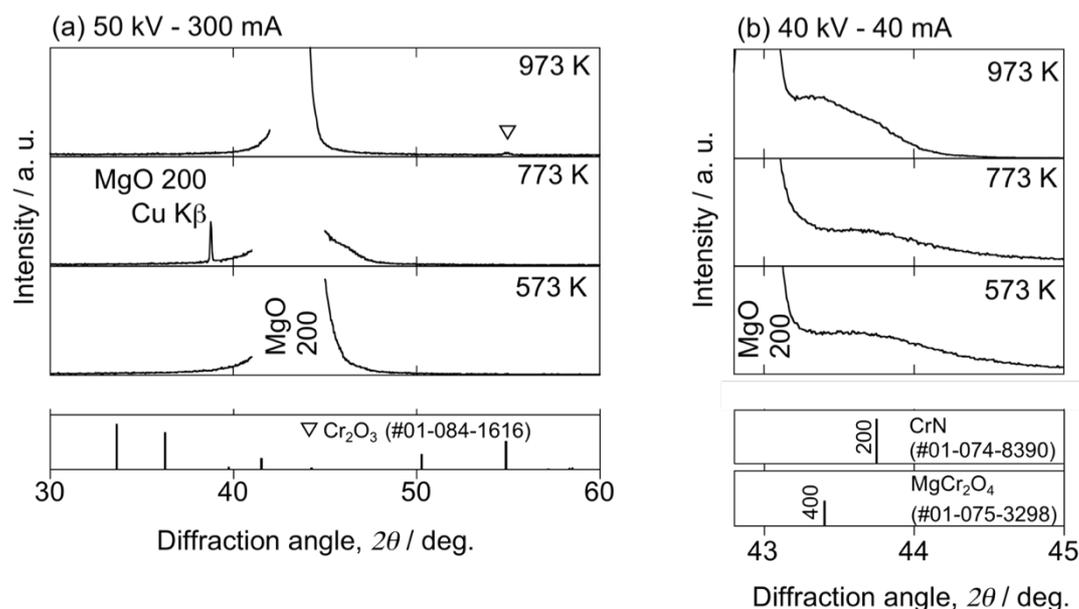


Fig. 6-1 XRD patterns of the prepared thin films using 2θ - θ scan operated at (a) 50 kV-300 mA and (b) 40 kV-40 mA.

Fig. 6-1(b)で観測されたピークから計算した B1 111 回折角度($2\theta=37.61$ deg.)に $2\theta-\theta$ を固定、試料を(111)面と(100)面のなす角度である 54.7 deg.傾けた状態で測定した ϕ スキャンの結果を Fig. 6-2 に示す。全ての薄膜から、B1 構造のエピタキシャル成長を意味する 90 deg.毎の 4 本ピークが観測された。ここで、特に 537 K で作製した薄膜で顕著であるが、4 本のピークの強度比に差が確認された。これは試料取り付け時における軸立ての誤差であると考えられる。また、 973 K で作製した薄膜の Fig. 6-1(b)のピークは MgCr_2O_4 400 の重ね合わせであることを注釈する。もともとが単結晶である MgO の Cr との反応層であるので、 MgCr_2O_4 層は基板である MgO と非常に良い整合性を持つと考えられる。つまり、Fig. 6-2 の 973 K で作製した薄膜の結果は、必ずしも B1 相のみの結果とはいえ、XRD によってエピタキシャル薄膜であることは断定できなかった。

以上から、各温度で作製された薄膜は次に示す結晶相で構成されていると結論した。

573 K: B1 相(MgO 基板にエピタキシャル成長)

773 K: B1 相(MgO 基板にエピタキシャル成長)

973 K: Cr_2O_3 相 + MgCr_2O_4 相(界面反応層) + B1 構造と思われる相

573 K, 773 K で作製された薄膜は同一であると判断し、次項からの評価結果は 573 K の薄膜のみを示す。

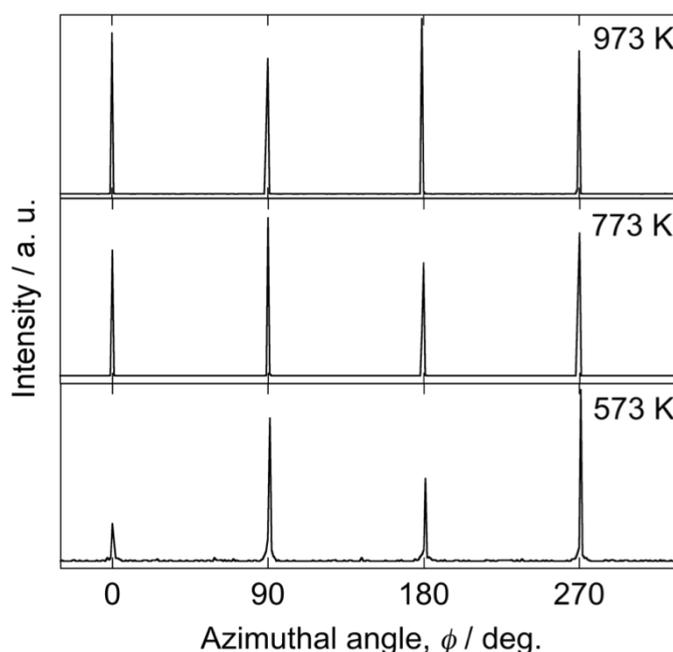


Fig. 6-2 XRD patterns of the prepared thin films using B1 111 ϕ scan.

6.3.2 組成分析結果

Fig.6-3 に 573 K で作製した薄膜の RBS スペクトルを示す。点で示したものが実測値、実線がシミュレーションソフトによるフィッティング結果である。Cr, O に起因するステップが観測された。Mg のステップは基板である MgO に由来する。

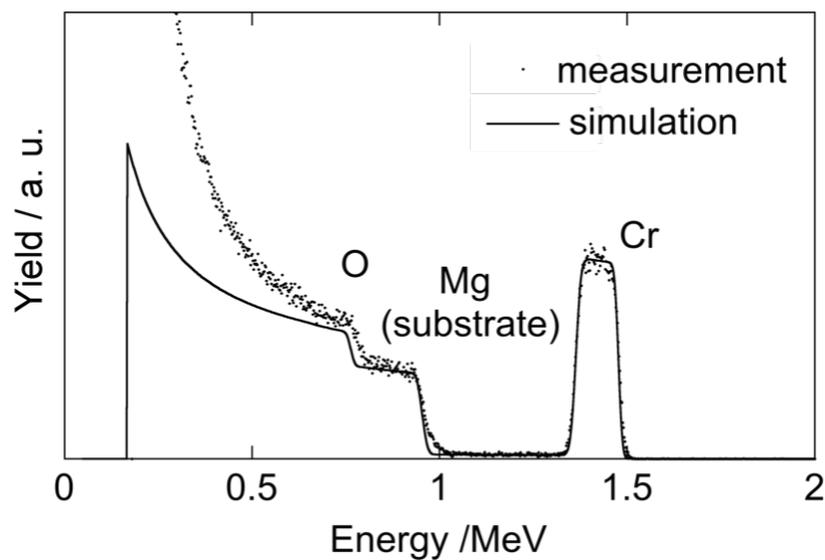


Fig. 6-3 RBS spectrum of the prepared thin film at 573 K.

各ステップが低エネルギー側に進むに連れて上昇しているが、これはラザフォードの微分散乱断面積に関係している。単位立体角あたりの散乱断面積(微分散乱断面積)は次式の様に表せる¹²⁾。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\left\{ 1 - (M_1 / M_2)^2 \sin^2 \theta \right\}^{1/2} + \cos \theta \right]^2}{\left\{ 1 - (M_1 / M_2)^2 \sin^2 \theta \right\}^{1/2}}$$

ここで、

E : 入射イオンのエネルギー

θ : 散乱角

Z_1, M_1 : 入射 He イオンの原子番号, 質量

Z_2, M_2 : 衝突対象である元素の原子番号, 質量である。

より深く侵入した入射 He イオンはその侵入深さに比例してエネルギーを損失しており、式中の E が小さくなる。そのため、深さ方向に一定の組成であっても RBS スペクトル強度は増加する。シミュレーションはこの効果を加味し、組成は一定であるとしてフィッティングを実施した。シミュレーション結果の傾きと比較し、実測値に異常な傾斜が見られないことから、薄膜内の組成は一定であると判断した。

シミュレーション結果から得られた薄膜の組成は、 $\text{Cr/O} = 40 \pm 2 / 60 \pm 3$ であった。すなわち安定相である Cr_2O_3 と同組成である。前項の XRD 結果から、薄膜は B1 構造を有しているため、Cr サイトにおける原子空孔の存在が示唆された (Cr_{1-x}O)。原子空孔を含む B1 構造の酸化物としては、Cr と同様の低原子価の 3d 遷移金属である Ti, V の酸化物がよく知られており、TiO, VO はそれぞれ $\text{TiO}_{0.64}\text{-TiO}_{1.25}$, $\text{VO}_{0.75}\text{-VO}_{1.20}$ の範囲で B1 構造であることが報告されている^{10, 11)}。

6.3.3 微構造観察結果

Fig. 6-4 に 573 K で作製した薄膜の BFI および ED パターンを示す。TEM 試料は FIB 加工により作製され、基板である MgO の $[\bar{1}10]$ 方向から観察された。作製した薄膜の膜厚は 144 nm であった。薄膜組織からは、薄膜表面から 50-60 deg. の傾きを持つ多数のコントラストの縞模様が観測された。ED パターンからは $\langle 111 \rangle$ 方向へストリークを持つ B1 構造に起因する反射が確認された。また、多数のサテライトピークが観測され、ある方位関係性は有するが B1 ではない別相の存在が示唆された。ストリークの起因としては、積層の不整、欠陥の存在が考えられる。薄膜表面である B1-(001) 面と $\{111\}$ 面のなす角度は、54.7 deg. と前述したコントラストの縞模様とよく対応することから、観察された縞模様は積層不整を反映した結果であると考えられる。

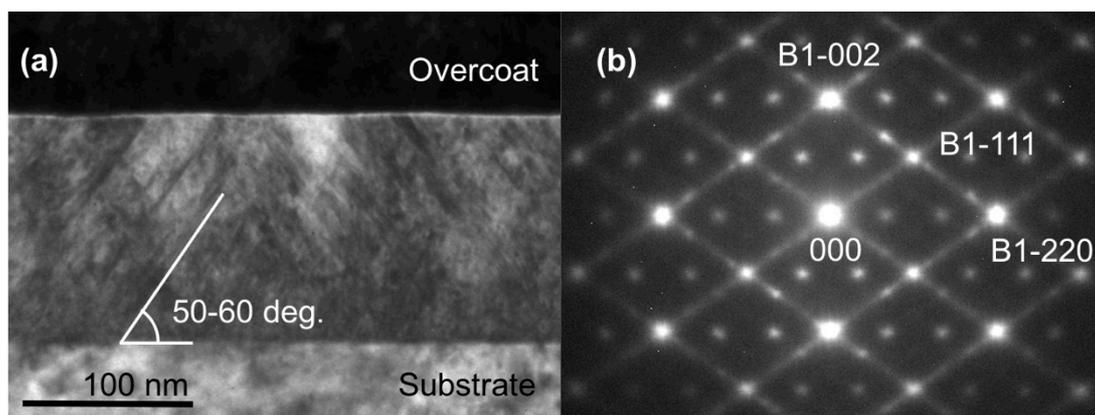


Fig. 6-4 (a) BFI and (b) ED pattern of the Cr_{1-x}O thin film prepared at 573 K.

別相が持つ単位セル、および薄膜内での別相の存在形態を明らかにするため、各サテライトピークから DFI を観察した。結果を Fig. 6-5 に示す。BFI で観察された縞模様に対応する、数十 nm 程度の幅を持つ組織が観察された。結果から、c, d, e および j, k, l の反射が同結晶相による反射であることが確認された。f, g, h, i の反射に関しては、DFI のコントラストが弱く、起因する相の存在形態を明確にできなかった。

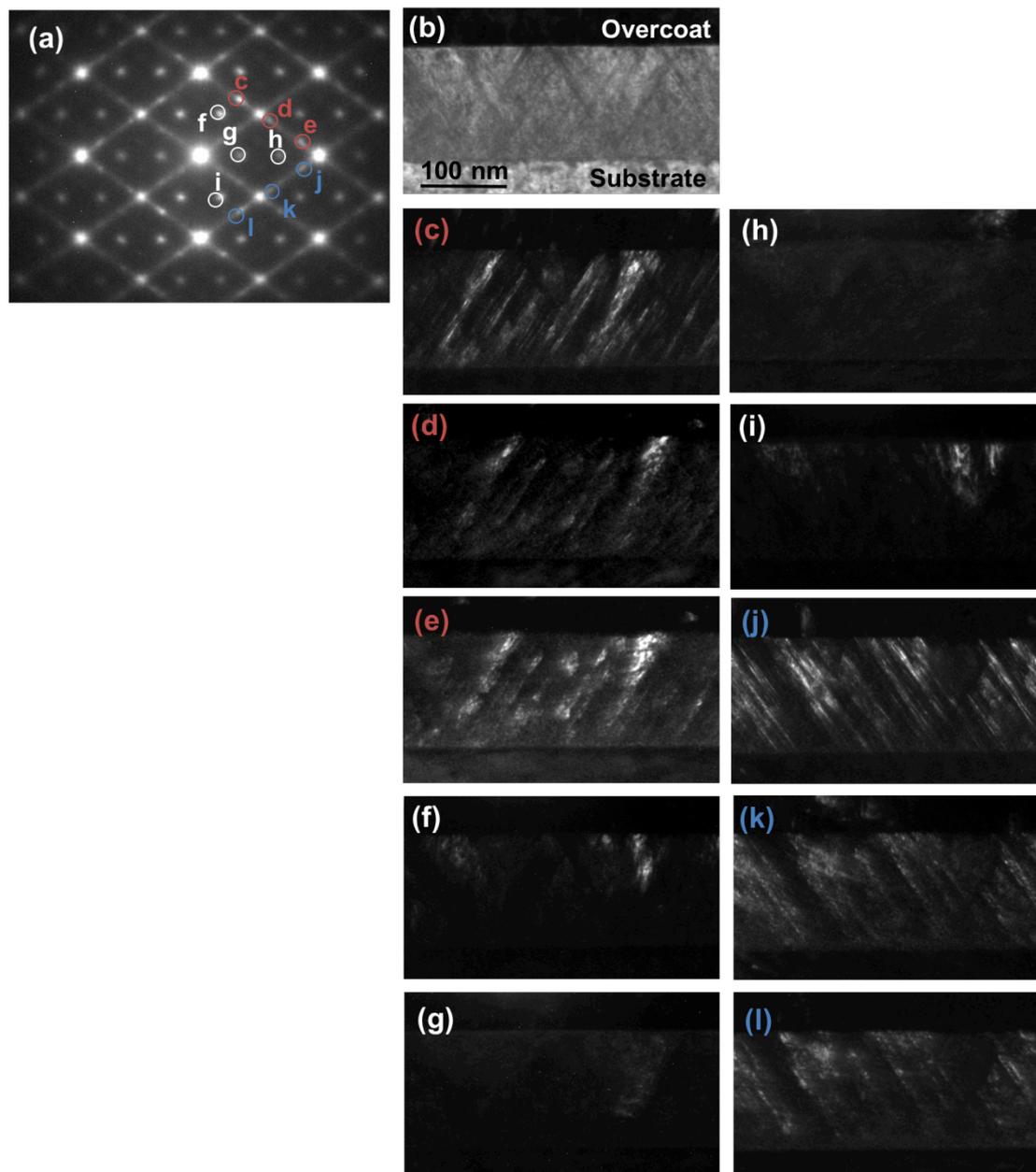


Fig. 6-5 DFI observation results of the Cr_{1-x}O thin film prepared at 573 K. (a) ED pattern, (b) BFI and (c)-(l) DFI corresponding to each spot in (a).

DFI 結果から導かれた各相の回折スポットを実線で結び、それを逆空間上で等間隔に並べた図を Fig. 6-6 に示す。薄膜は B1 構造とともに図で示した 2 つのドメインが存在することが示唆された。ここで、Domain 2 と Domain 3 は鏡面の関係性であり、この 2 つが双晶であることが示唆された。構成相の詳細は次項で述べる。

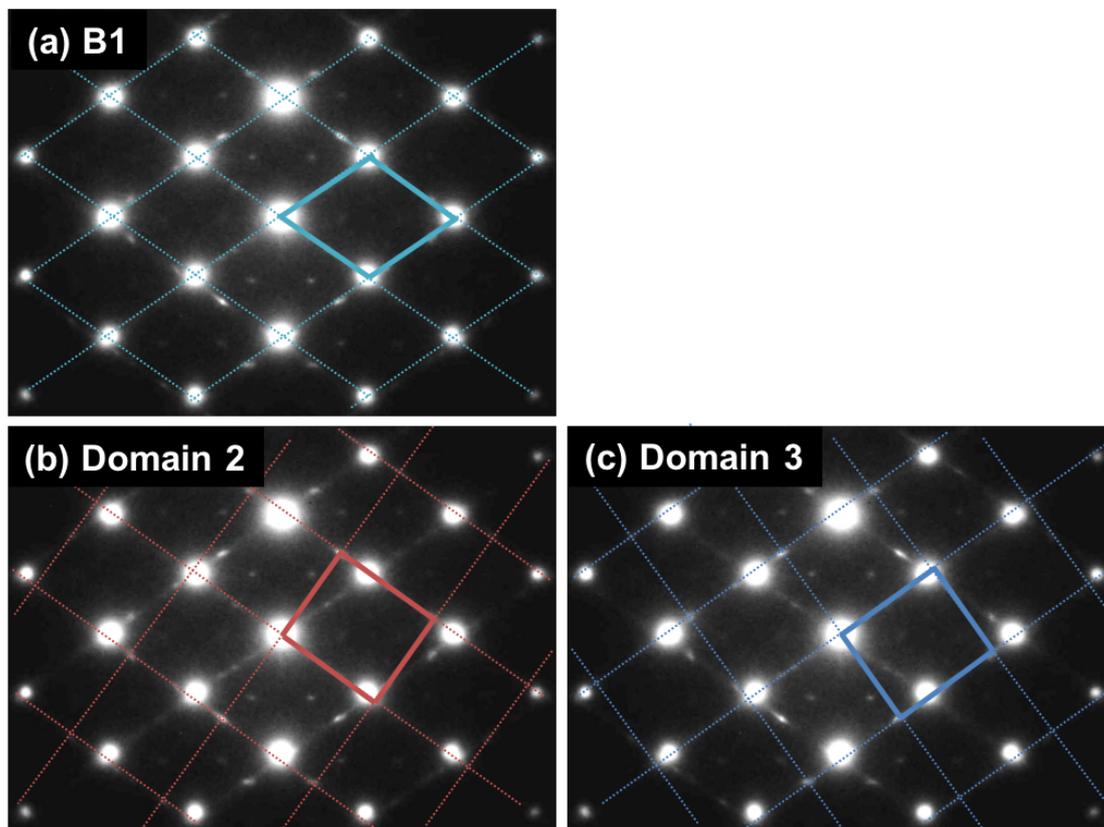
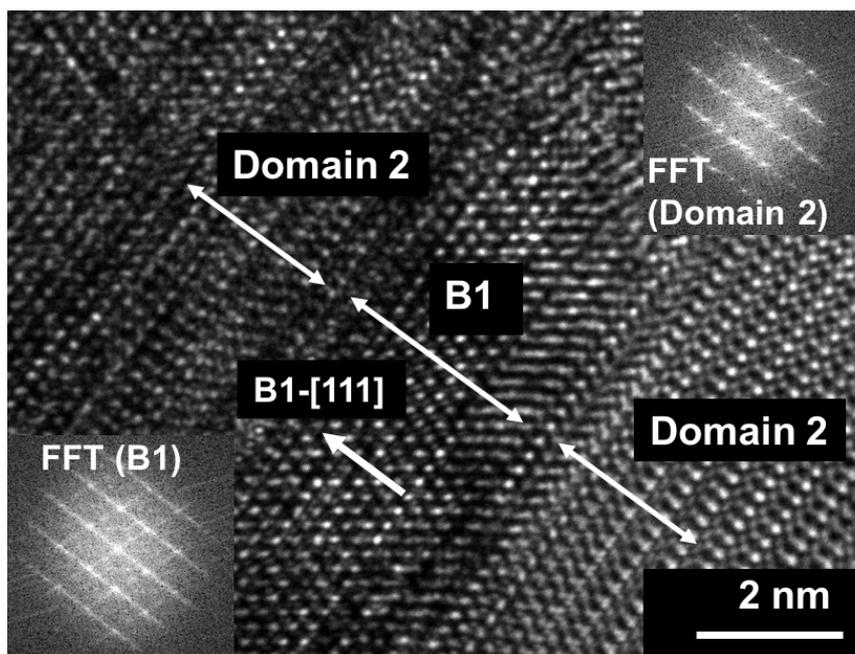


Fig. 6-6 Domain of each phase in the Cr_{1-x}O thin film prepared at 573 K.

作製した薄膜の高分解能 TEM(High resolution TEM: HRTEM)により観察した格子像を Fig. 6-7 に示す。本観察では、電子線透過方向に観察に十分な薄さを得られるスクラッチ法による TEM 資料を使用し、B1- $[\bar{1}10]$ 方向から観察された。B1-(111)面を界面として、積層の異なる二相が存在することを確認した。図中に示した高速フーリエ変換(Fast Fourier transform: FFT)の結果から、この視野は Fig. 6-6 で示した B1 と Domain 2 の境界であることを確認した。

以上から、作製した Cr_{1-x}O 薄膜は多数の積層不整を有し、B1 相とともにある方位関係を持つ別相の存在が明らかとなった。

Fig. 6-7 Lattice image of the Cr_{1-x}O thin film.

6.3.4 電子回折シミュレーション

前項にて、作製した Cr_{1-x}O 薄膜内に第 2 相の存在が示唆された。本項では、第 2 相の結晶構造を仮定し、電子回折シミュレーションソフト“ReciPro”¹³⁾によるパターンを実際に観察したパターンと比較、検討した。シミュレーションを行うにあたり前提とした条件を以下に示す。

- 1) Cr_{1-x}O 薄膜は $\text{B1-}\langle 111 \rangle$ 方向の積層不整を有している。 $\text{B1-}\{111\}$ 面は薄膜表面方向である $\text{B1-}[001]$ 方向に対して 4 回対称であるから、第 2 相はこの等価な四つの面上に成長していると考えられる (Fig. 6-8 参照)。これは、Fig. 6-6 で観察された Domain 2 ($\text{B1-}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$) と Domain 3 ($\text{B1-}[111]$) に加えて、観察した $\text{B1-}[\bar{1}10]$ 方向に対して垂直な面を持たない 2 つのドメイン ($\text{B1-}[[\bar{1}11]$ および $\text{B1-}[1\bar{1}1]$) が存在することを意味する。
- 2) B1 構造は $\langle 111 \rangle$ 方向に立方最密充填 ($\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{A}$) で原子が配列している (Fig. 6-9)。すなわち、その積層不整で生じる第 2 相は六方最密充填 ($\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{A}$) の原子配列を持つと考えられる。

以上の点を考慮して結晶構造を仮定し、電子回折シミュレーションを実施した。

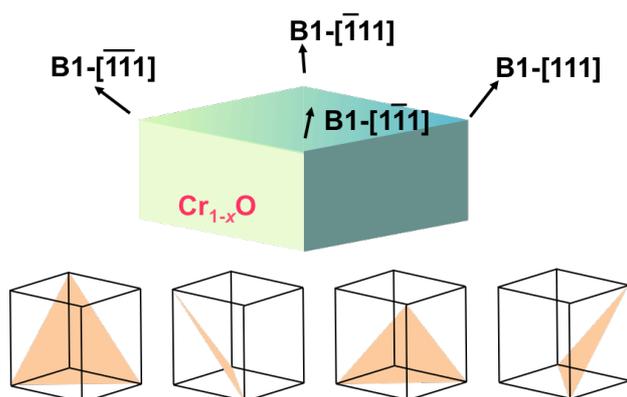


Fig. 6-8 Growth directions of the second phase.

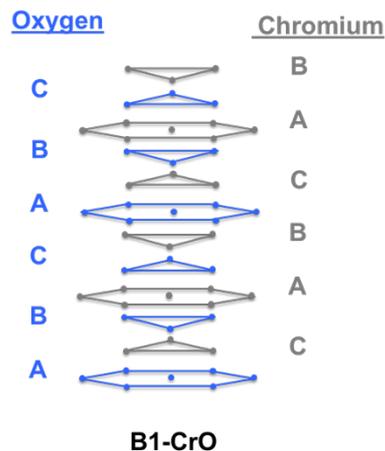
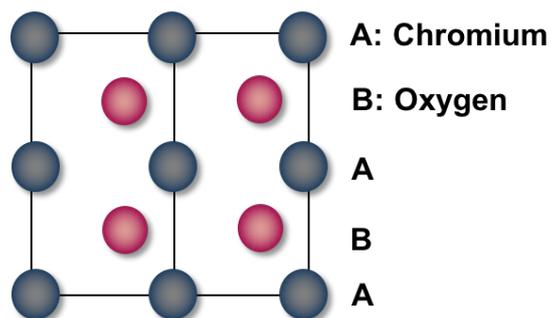


Fig. 6-9 B1-CrO stacking.

Case 1: Cr_{1-x}O (報告のない結晶構造)

仮定する結晶構造およびシミュレーション結果を Fig. 6-10 に示す。この結晶構造は O 原子と Cr 原子の原子半径がほぼ同じであるとして、A→B→A 積層したものである。実際の組成比が $\text{Cr}_{0.67}\text{O}$ であるため、Cr サイトにはランダムに原子空孔が導入されていると考える。シミュレーションの結果、出現する反射が少なく、Fig. 6-5(a)における c, e の反射と共通であるはずの d が出現しないことから、この結晶構造は異なると判断した。

(a) Crystal structure



(b) Simulation result

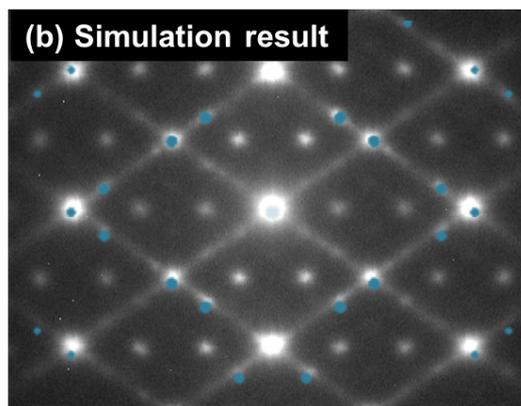


Fig. 6-10 (a) Crystal structure and (b) simulated ED pattern of the assumed structure 1.

Case 2: Cr_2O_3 (報告のない結晶構造)

結晶構造およびシミュレーション結果を Fig. 6-11 に示す。この結晶構造は Case 1 で仮定したものについて Cr サイトに規則的な原子空孔を導入したものである。シミュレーション結果を見ると、Fig. 6-10 に比べて現れる反射の個数は増えているが、実際には存在しないものまで現れるため、この結晶構造も異なると判断した。

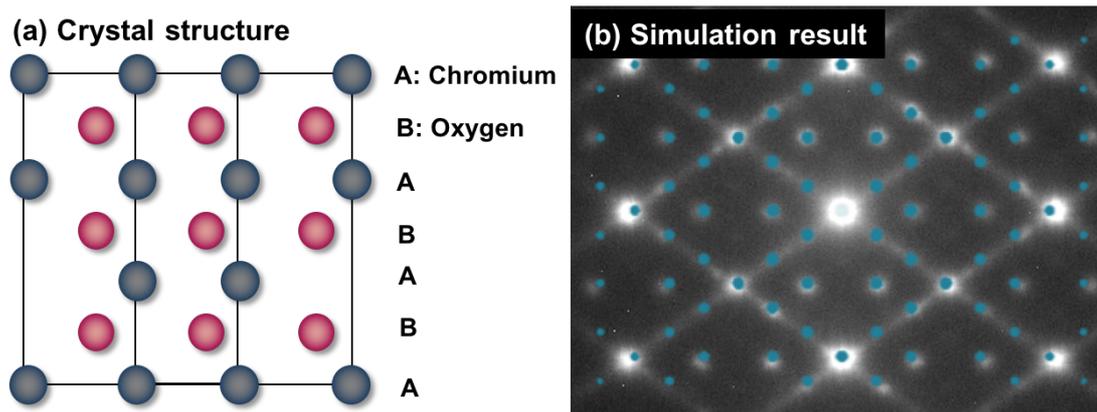


Fig. 6-11 (a) Crystal structure and (b) simulated ED pattern of the assumed structure 2.

Case 3: NiAs-type Cr_{1-x}O

結晶構造およびシミュレーション結果を Fig. 6-12 に示す。本ケースでは、O 原子(イオン)半径が Cr に比べて十分大きく、O 原子配列が結晶構造を支配していると考えられる。そこで、O 原子のみで A→B→A 積層させ、その間隙サイトである C に Cr 原子を配置した。この結晶構造は、NiAs 型(B8)構造として知られるものであり、CrO と同じモノカルコゲナイドである CrS が持つ結晶構造である¹⁴⁾。また本ケースにおいても、Cr サイトには原子空孔がランダムに導入されていると考えられる。シミュレーション結果は、Case 1 でも述べた Fig. 6-5(a)における c, d, e の反射も確認され、比較的対応の良いものであった。しかしながら B1-111 の倍の周期にあたる B1- $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ が結果に現れてしまうことから、この結晶構造も異なると判断した。

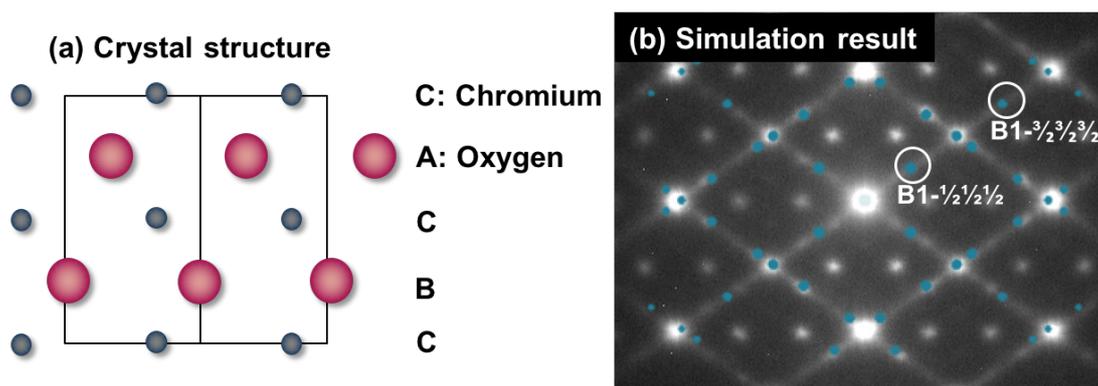


Fig. 6-12 (a) Crystal structure and (b) simulated ED pattern of the assumed structure 3.

Case 4: Corundum Cr_2O_3

結晶構造およびシミュレーション結果を Fig. 6-13 に示す。本ケースにおいても、O 原子のみで A→B→A 積層させ、C に Cr 原子を配置しているが、Cr サイトに規則的な原子空孔を導入している。この結晶構造は安定相であるコランダム($D5_1$)構造 Cr_2O_3 そのものである。シミュレーション結果は、 $B1^{-2/3} \frac{2}{3} 0$ を除き、全ての反射を説明できた。このため、第2相として Cr_2O_3 相が存在すると判断した。

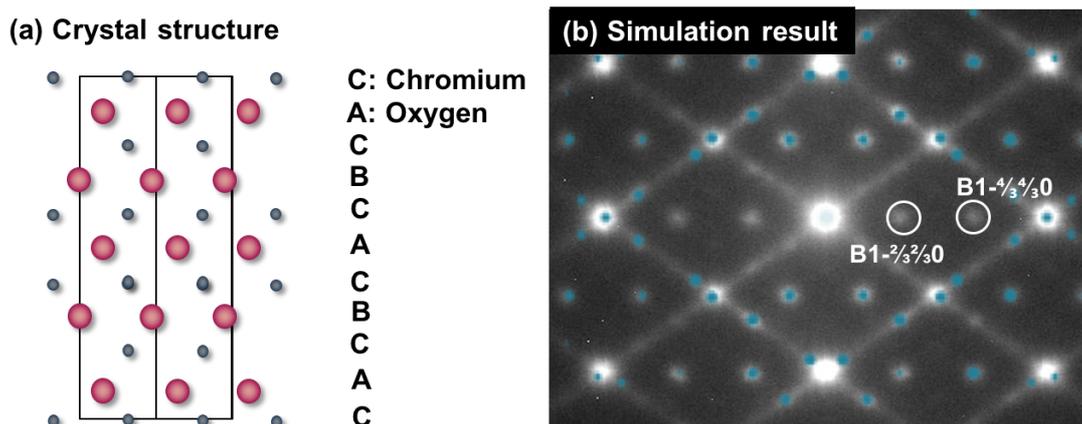


Fig. 6-13 (a) Crystal structure and (b) simulated ED pattern of the assumed structure 4.

各 B1-{111}面上には D5₁ 相の(001)面が成長する。それぞれの結晶方位関係は以下の通りである。

R1: $[\bar{1}10](111)B1 // [210](001)D5_1$,

R2: $[\bar{1}\bar{1}0](\bar{1}11)B1 // [210](001)D5_1$,

R3: $[1\bar{1}0](\bar{1}\bar{1}1)B1 // [210](001)D5_1$ and

R4: $[110](1\bar{1}1)B1 // [210](001)D5_1$.

Fig. 6-13(b)に示すシミュレーション結果を、上記 R1-R4 それぞれに分離した結果を Fig. 6-14 に示す。

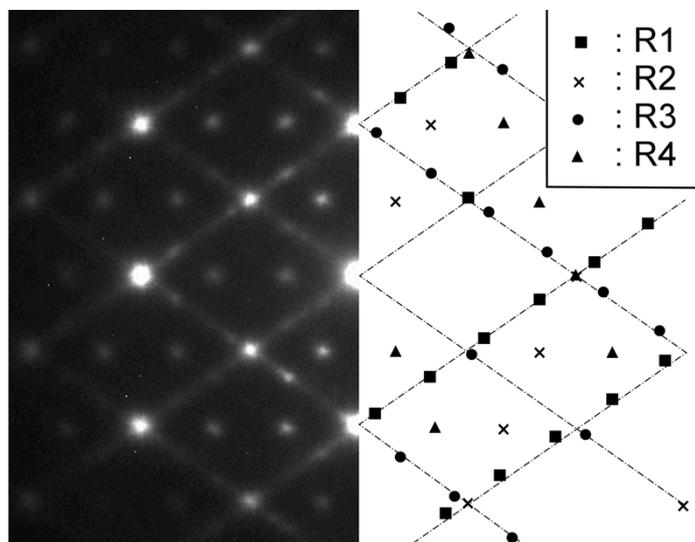


Fig. 6-14 Simulated ED pattern of D5₁ phase with each relationship R1-R4.

ここで、未だ説明ができない $B1-\frac{2}{3}\frac{2}{3}0$ に対応する反射について検討を行う。これらの反射の理由としては、B1 構造が実際に B1-220 の 3 倍の超周期を持つこと、もしくは多重反射が考えられる。ここで、超周期を理由として挙げられたのは、Cr サイトに存在する原子空孔が関係する。この原子空孔が完全にランダムではなく規則的に配列していれば、超周期反射を引き起こす要因となる。これを明らかにするため、B1-220 を励起させるように TEM 試料を B1-[001] 方向に傾けた際の ED パターンの観察を試みた。もし、超周期であるならば同方向へ励起している $B1-\frac{2}{3}\frac{2}{3}0$ も励起するはずであり、多重反射であるならば反射条件が破れることで反射が消えるはずである。観察結果を Fig. 6-15 に示す。

反射が消えていることにより、 $B1-\frac{2}{3}\frac{2}{3}0$ に対応する反射は多重反射によるものであると結論した。図では多重反射の一例として、 $B1-11\bar{1} \rightarrow D5_1-\bar{1}02$ を示している。

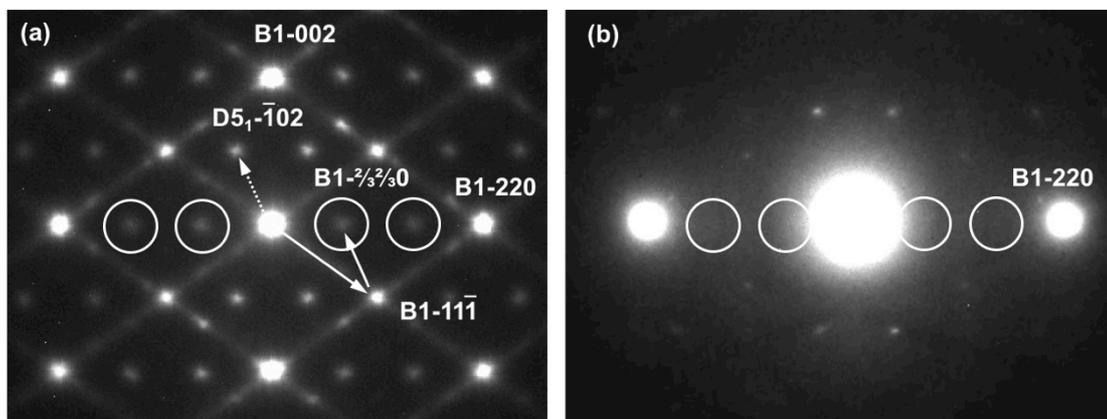


Fig. 6-15 Aspect of the $B1 \frac{2}{3}\frac{2}{3}0$ reflections in tilted condition. (a) ED pattern taken from $B1 [1\bar{1}0]$ direction. (b) $B1-220$ exited ED pattern obtained by tilting TEM sample to the $B1 [002]$ direction.

本項の結果から、作製された $Cr_{1-x}O$ 薄膜は次に示す結晶相で構成されていると結論した。

- 1) $B1-Cr_{1-x}O$ 相(MgO 基板にエピタキシャル成長、Cr サイトにランダムに原子空孔を有する)
- 2) $D5_1-Cr_2O_3$ 相(エピタキシャル CrO 相と前述した 4 つの方位関係で存在)

6.3.5 体積分率評価

本項では、前項で明らかにした Cr_{1-x}O 薄膜を構成する 2 相の体積分率の評価を試みた。通常、その評価には θ - 2θ 法で測定した XRD パターン内のピーク積分強度が使用されるが、 Cr_{1-x}O 薄膜内の D5_1 相は薄膜表面に平行な面が存在しないために XRD による評価を行うことができない。そこで、2 相の化学結合状態の違いから体積分率評価を試みた。本項では、FT-IR スペクトルおよびラマンスペクトルから化学結合状態を評価した。

Fig. 6-16 に Cr_{1-x}O 薄膜および MgO 基板の FT-IR スペクトルを示す。図の下部には CrN および $\text{D5}_1\text{-Cr}_2\text{O}_3$ のリファレンスをそれぞれ示す¹⁵⁾。 Cr_{1-x}O 薄膜のスペクトルから、低波数領域での大きな吸収が確認された。この吸収は MgO 基板のみのスペクトルからも確認できることから、 MgO に起因するものであると考えられる。この吸収のため、 CrN および $\text{D5}_1\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 起因のピークが存在する領域を評価することが不可能であることがわかった。

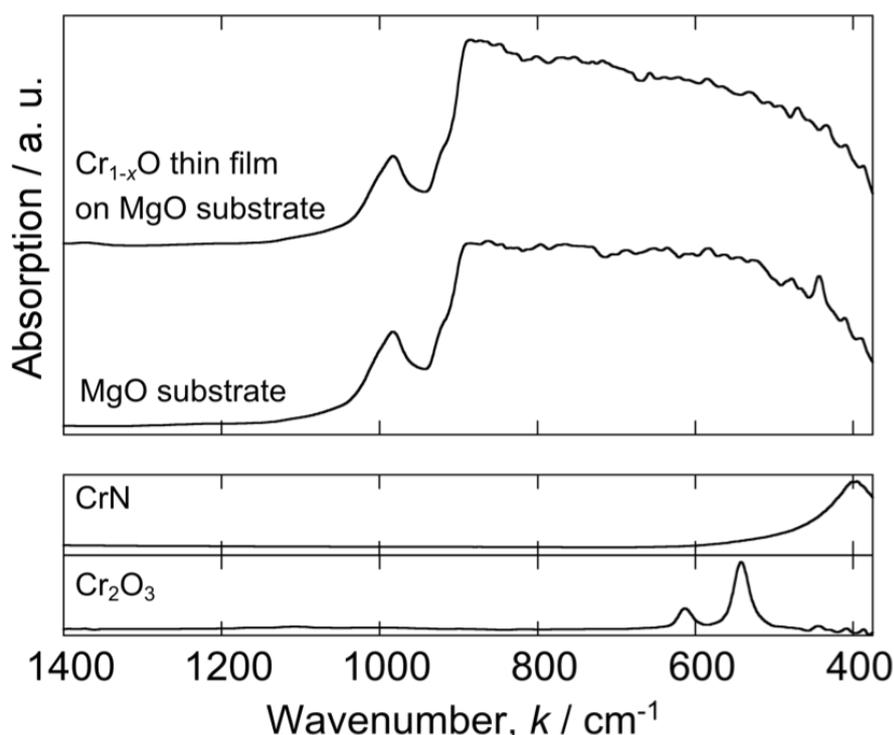


Fig. 6-16 FT-IR spectra of the Cr_{1-x}O thin film and an MgO substrate.

次に、レーザーラマン分光による評価を試みた。Fig. 6-17 に測定したスペクトルを示す。比較として、Si 基板上に作製した多結晶 Cr_2O_3 薄膜のスペクトル測定も併せて実施した。多結晶 Cr_2O_3 薄膜のスペクトルから、305, 350, 555, 615 cm^{-1} のラマンシフト位置にピークを観測した。これは過去の報告と非常に一致し、それぞれ $E_g(2)$, $E_g(3)$, $E_g(4)$, $A_{1g}(2)$, $E_g(5)$ に起因するピークと説明できた¹⁶⁾。一方、 Cr_{1-x}O 薄膜のスペクトルからは、これらに起因するピークを観測することができなかった。この理由として、 Cr_{1-x}O 薄膜内で存在する各相が、それぞれ別相の積層不整とみなせるほど非常に微細な領域であることが考えられる。ラマンスペクトルは、結晶粒界および積層不整、不純物といった欠陥の存在により、ピークのブロードニングを起こす。そのため、結晶粒径の減少に依存したブロードニングがサイズ効果として幾つかの系で確認されている^(ax, ay)。数 nm という幅を持つ Cr_{1-x}O 薄膜の各相は、このサイズ効果を受けてラマンスペクトルのピークが大きくブロードニングを起こすと考えられる。この理由から、 Cr_{1-x}O 薄膜のスペクトルからピークが検出されなかったと推測した。

以上から、化学結合状態による体積分率の評価は不可能であり、本研究では Cr_{1-x}O 薄膜内の各相の体積分率を明らかにすることができなかった。

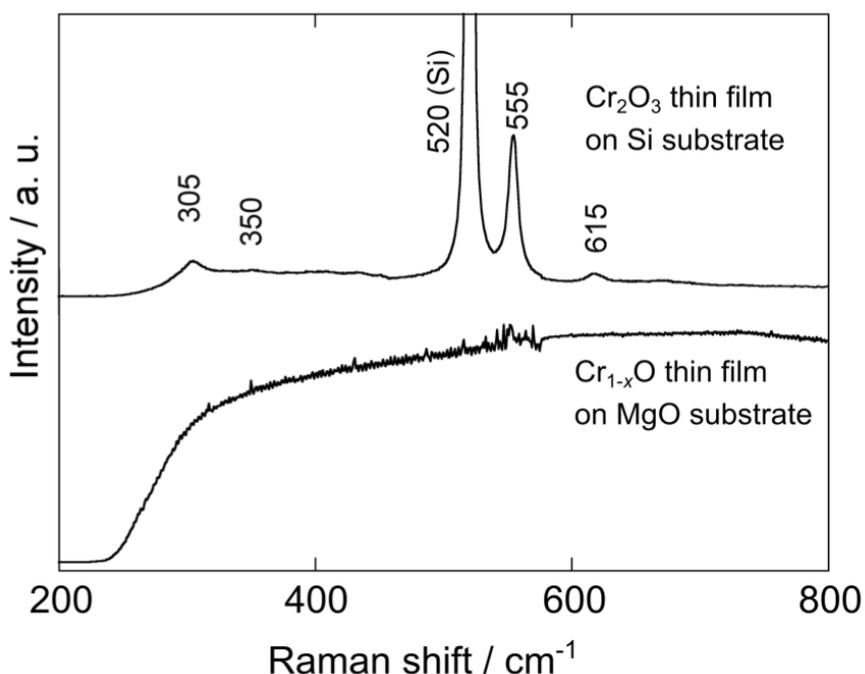


Fig. 6-17 Raman spectra of the Cr_{1-x}O thin film and a polycrystalline Cr_2O_3 thin film.

6.3.6 硬度測定結果

Fig. 6-16 に作製した Cr_{1-x}O 薄膜の硬度測定結果を示す。ナノインデンテーション試験での押し込み荷重は 0.4 mN とした。図には、第三章で述べた $\text{Cr}(\text{N},\text{O})$ 薄膜の硬度も同時にプロットしており、横軸は非金属元素における酸素の組成比で示してある。 Cr_{1-x}O 薄膜の硬度は 44 GPa と非常に高硬度であり、 $\text{Cr}(\text{N},\text{O})$ 薄膜の硬度を線形外挿したものとほぼ等しい結果であった。

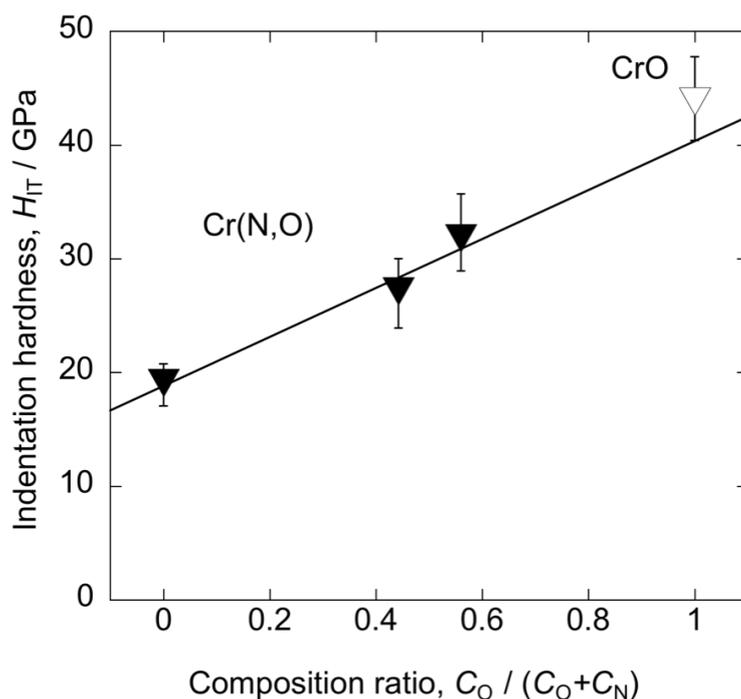


Fig. 6-16 Indentation hardness of the Cr_{1-x}O and $\text{Cr}(\text{N},\text{O})$ thin films.

また、Fig. 6-17 に、 Cr_{1-x}O 薄膜硬度の押し込み深さ依存性を示す。この特性を得るために、押し込み荷重を $0.1\text{-}1.0$ の範囲で変化させてナノインデンテーション試験を実施した。図から、値が大きくなる領域 (Zone I)、ほぼ一定値を示す領域 (Zone II)、値が押し込み深さに応じて減少する領域 (Zone III) が確認された。Zone I で値が大きくなる要因は、押し込み深さが非常に小さいことで薄膜表面粗さの影響を受けているからである。Fig. 6-18 に押し込み荷重 0.2 mN , 0.4 mN で測定した Load-unload curve を示す。押し込み荷重が低い場合、unload curve が load curve と交わっており、理想的な曲線が得られないことが確認された。一方、Zone III での硬度の落ち込みは、比較的柔らかい MgO 基板上的影響により説明できる¹⁷⁾。以上から、Zone II のみ Cr_{1-x}O 薄膜硬度を正

確に評価できていると考えられ、44 GPa 前後が Cr_{1-x}O 薄膜の真の硬度値と判断した。

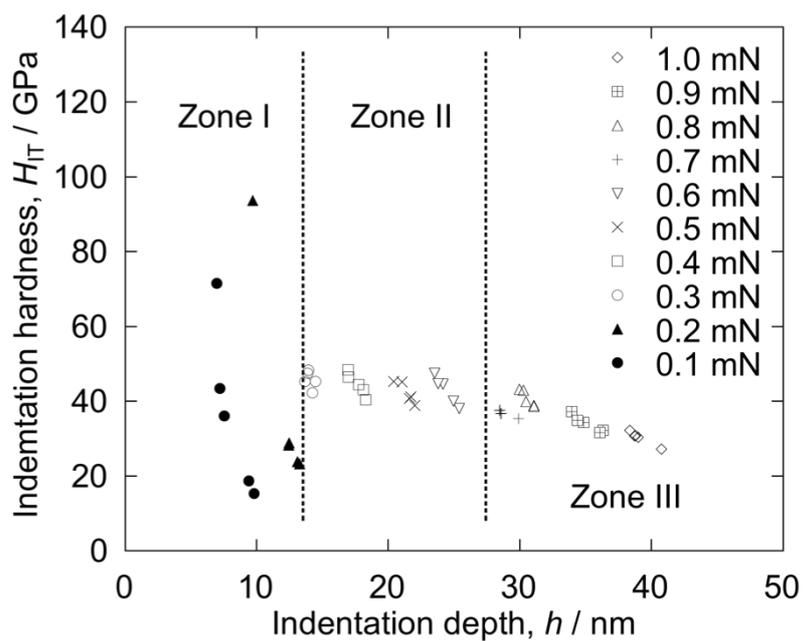


Fig. 6-17 Indentation hardness of the Cr_{1-x}O thin film as a function of indentation depth.

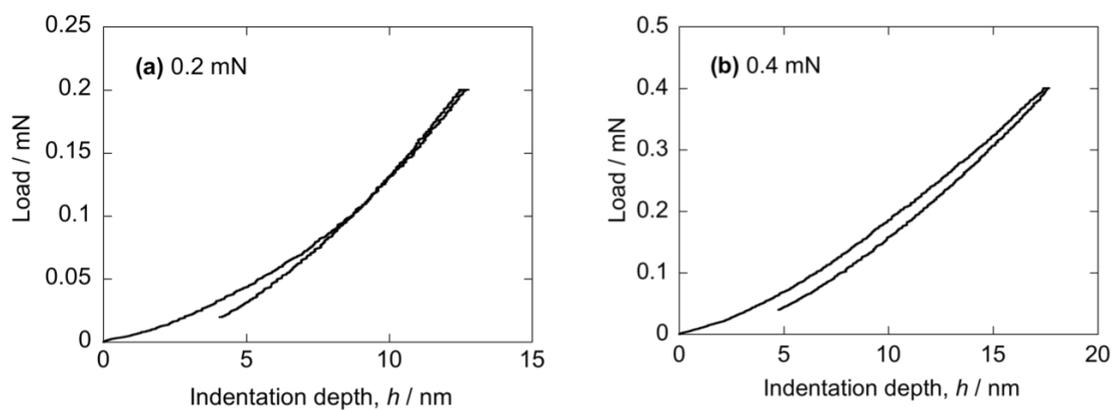


Fig. 6-18 Typical load-unload curves of the Cr_{1-x}O thin film for nano-indentation testing (a) at a load of 0.2 mN and (b) at a load of 0.4 mN.

Cr_{1-x}O が示す 44 GPa という硬度は、報告のある酸化物において最高硬度である。硬質酸化物として良く使用される Al_2O_3 や ZrO_2 の 20 GPa 前後¹⁸⁾と比較し、2 倍近い値である。非常に高硬度を示す酸化物として、cotunnite- TiO_2 (38 GPa)¹⁹⁾ や B_6O (45 GPa)²⁰⁾が報告されている。しかしながら、これらはバルク体としてのみ合成が確認されており、その合成にそれぞれ 60 GPa, 5 GPa の超高压が必要となる。そのため、現実的に産業応用可能な材料では、ナノ結晶の stishovite- SiO_2 (29 GPa)²¹⁾が最高硬度である。 Cr_{1-x}O 薄膜は、高压高温を必要とせず、また薄膜として作製できることから、 Al_2O_3 や ZrO_2 の代替材料として応用が期待できる。

6.4 高硬度機構の考察

本実験で得られた Cr_{1-x}O 薄膜は 44 GPa という非常に高い硬度値を示した。本節では、この高硬度が得られる要因について検討した。

作製した Cr_{1-x}O 薄膜は多量の積層欠陥を有し、酸素の原子パッキングが異なるナノレベルの幅を持つ 2 つの領域、すなわち B1 相(立方最密充填)と D5_1 相(六方最密構造)が存在した。同様のナノレベルの組織は、BN に代表されるウルツ鉱型(B4)構造を持つ材料系で報告がある^{22,23)}。B4 構造を持つ材料には、多形として閃亜鉛鉱型(B3)構造を持つ相が存在する。B3 および B4 構造はどちらもダイヤモンド型構造のような四配位四面体を形成する。2 つの構造で異なる点はその原子パッキングの違いであり、B3 および B4 構造はそれぞれ立方最密充填、六方最密充填となる(Fig. 6-19 参照)。この B3 相と B4 相からなる領域がナノレベルの幅をもつラメラ状組織(ナノラメラ組織)を形成するのである。

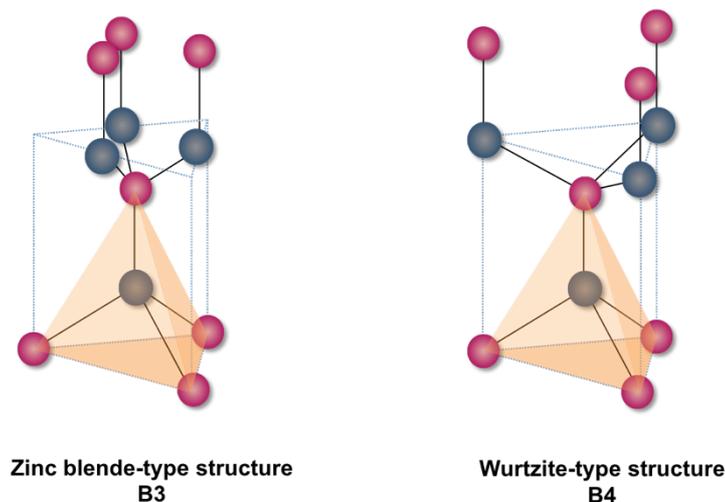


Fig. 6-19 Diamond-based crystal structures.

特に、Y. Tian らによって報告された上記組織(Tian らはナノツインと呼称している)を持つ BN の焼結体では、100 GPa というダイヤモンドを超える硬度値が報告されている²³⁾。Tian らの主張は、高密度のそれぞれの相の境界が、転位運動の抑制となることで高硬度を実現しているというものである。これは、第 1 章で述べた薄膜の硬度上昇手法である、組織微細化にほかならない。組織微細化による高硬度化は、結晶粒径がシングル nm となると粒界滑りが支配的となることをすでに述べた。しかしナノラメラ組織では、両相の境界に粒界層

に対応する境界層ともいふべき領域が存在しないことから、さらなる微細化で高硬度が得られる可能性を持つ。Tian らの報告するナノツイン(ナノラメラ)BN は、この理由によりダイヤモンドを超える硬度を示したと考えられている。

Cr_{1-x}O 薄膜のナノラメラ組織形成の理由は、本研究では明らかにすることができなかった。以下がその理由として考えられるが、その立証には成長過程の観察が必要と考える。

- 1) エピタキシャル成長時のミスフィット転位が積層不整となっている
- 2) 成膜初期において、各相が独立の核を形成する
- 3) 成膜終了後における協同現象(無拡散変態)

1)については、基板と薄膜の格子不整合の帳尻合わせのために導入されるミスフィット転位が、積層不整の要因であると考えられる。このような転位が導入される場合は通常、その薄膜成長様式は層状成長: Frank-van der Merwe(FM)成長様式と考えられている。一方、2)である場合にはその薄膜成長様式が島状成長: Volmer-Weber(VW)成長様式である必要である。 Cr_{1-x}O 薄膜内の2相はO原子のスタッキングが異なるだけとみなせるため、その安定性に大きな違いはない可能性がある。その Cr_{1-x}O 薄膜がVW成長様式である場合、基板上に各相の島が独立に成長すると考えられる。この独立な島が薄膜組織を形成する際にナノラメラ組織となると予想した。また、3)については成膜段階ではなく終了後の冷却過程もしくは大気暴露によって、もともとB1単相であった組織が協同現象により第2相を導入するというものである。これは、マルテンサイト変態での双晶変形に酷似している。

薄膜の成長様式は、その界面エネルギーや歪みエネルギーの大小によって決定するが、 Cr_{1-x}O が新物質であることからこれらのエネルギーを見積もることができない。このため、上記仮説を立証するためには反射高速電子回折(Reflection high energy electron diffraction: RHEED)による成膜時の結晶相評価を行わなければならないと考える。

以上、本研究で作製した Cr_{1-x}O 薄膜の高硬度機構は、その形成理由は明らかでないものの、ナノラメラ組織による転位運動の抑制であると考えられる。また、ナノラメラ組織は硬質被膜材料として理想的な組織であり、これまでの結晶粒微細化による高硬度化に取って代わる新しい開発コンセプトと成りうると思われる。

6.5 まとめ

MgO 基板上へのエピタキシャル成長を使用し B1-CrO 薄膜作製を試み、作製した薄膜の評価から、以下の結果を得た。

- 1) 成膜温度が 773 K 以下の薄膜において、B1-Cr_{1-x}O 相がエピタキシャル成長していることが確認された。また成膜温度 973 K では、MgCr₂O₄ 相が確認されたことから、界面反応層が形成することが明らかとなった。
- 2) 573 K で作製された Cr_{1-x}O 薄膜からは、B1 相とともに安定相である D5₁-Cr₂O₃ 相が確認され、B1- $\langle 111 \rangle$ 方向への 2-10 nm の幅をもつ積層不整領域として存在した。
- 3) Cr_{1-x}O 薄膜は、44 GPa という酸化物中で最高値である非常に高硬度な値を示した。この硬度は Cr(N,O)薄膜の O 量に伴う硬度特性の線形外挿に相当する値であった。

上記結果から、Cr(N,O)薄膜の延長線上ともいふべき高硬度材料 Cr_{1-x}O 薄膜の合成に成功したと考える。また、その高硬度機構は、上記 2) の組織 “ナノラメラ組織” の境界で生じる転位運動の抑制であることが示唆された。

参考文献

- 1) L. Zhang, M. Kuhn and U. Diebold, *Surf. Sci.*, **375** (1997) 1.
- 2) W.A.A. Priyantha and G.D. Waddill, *Surf. Sci.*, **578** (2005) 149.
- 3) A. Maetaki and K. Kishi, *Surf. Sci.*, **411** (1998) 35.
- 4) A. Maetaki, M. Yamamoto, H. Matsumoto and K. Kishi, *Surf. Sci.*, **455** (2000) 80.
- 5) M. Schmid, G. Leonardelli, M. Sporn, E. Platzgummer, W. Hebenstreit, M. Pinczolit and P. Varga, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 355.
- 6) X.S. Du, S. Hak, T. Hibma, O.C. Rogojanu and B. Struth, *J. Crys. Growth*, **293** (2006) 228.
- 7) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Cr₂O₃(01-084-1616).
- 8) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: CrN(01-074-8390).
- 9) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: MgCr₂O₄(01-075-3298).
- 10) S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna and A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.*, **11** (1957) 1641.
- 11) G. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **8** (1954) 1599.
- 12) K. Sasagawa, *J. Surf. Anal.*, **12** (2005) 435.
- 13) *Recipro*, 瀬戸雄介, http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto/?page_id=5 (参照 2015.10.27).
- 14) F. Jellinek, *Acta Crystallogr.*, **10** (1957) 620.
- 15) J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara, *J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 01BE03.
- 16) H.-Y. Chen and F.-H. Lu, *Thin Solid Films*, **515** (2006) 2179.
- 17) R. Saha and W.D. Nix, *Acta Mater.*, **50** (2002) 23.
- 18) H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986) 2661.
- 19) L.S. Dobrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm and B. Johansson, *Nature*, **410** (2001) 653.
- 20) D. He, Y. Zhao, L. Daemen, J. Qian, T.D. Shen and T.W. Zerda, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 643.
- 21) N. Nishiyama, S. Seike, T. Hamaguchi, T. Irifune, M. Matsushita, M. Takahashi, H. Ohfujii and Y. Kono, *Scr. Mater.*, **67** (2012) 955.

- 22) K. Suzuki, M. Ichihara and S. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **33** (1994) 1114.
- 23) Y. Tian, B. Xu, D. Yu, Y. Ma, Y. Wang, Y. Jiang, W. Hu, C. Tang, Y. Gao, K. Luo, Z. Zhao, L.-M. Wang, B. Wen, J. He and Z. Liu, *Nature*, **493** (2013) 385.

Chapter 7

Cr(N,O)薄膜の高硬度化機構の検討

7.1 はじめに

これまで、Cr(N,O)薄膜の高硬度化機構解明のため、O量を精密に制御する新規成膜プロセスの開発、および新材料 CrO 薄膜の作製を行い、以下の知見を得た。

- 1) CrN 薄膜への O 固溶に伴う金属/非金属元素比の変化(3.3.1)
- 2) CrN 薄膜への O 固溶に伴う XRD ピークのブロードニング(3.3.2)
- 3) Cr_{1-x}O 薄膜内のナノラメラ組織の存在(6.3.3)

上記 2)に関して、Scherrer の式¹⁾を使用し B1-200 ピークの半値幅(Full width at half maximum: FWHM)から算出した結晶粒サイズを Fig. 7-1 に示す。図から、FWHM が酸素分圧すなわち薄膜の O 量に伴い増加していることがわかる。また、この FWHM から算出した結晶粒サイズは $P_{O_2} = 6 \times 10^{-5}$ Pa で急激に減少する結果となった。この図と Fig. 3-11 と比較すると、酸素分圧の低い領域である $P_{O_2} = 5 \times 10^{-5}$ Pa で作製された薄膜では良い一致が確認されるものの、酸素分圧が高い場合では著しく異なることがわかる。

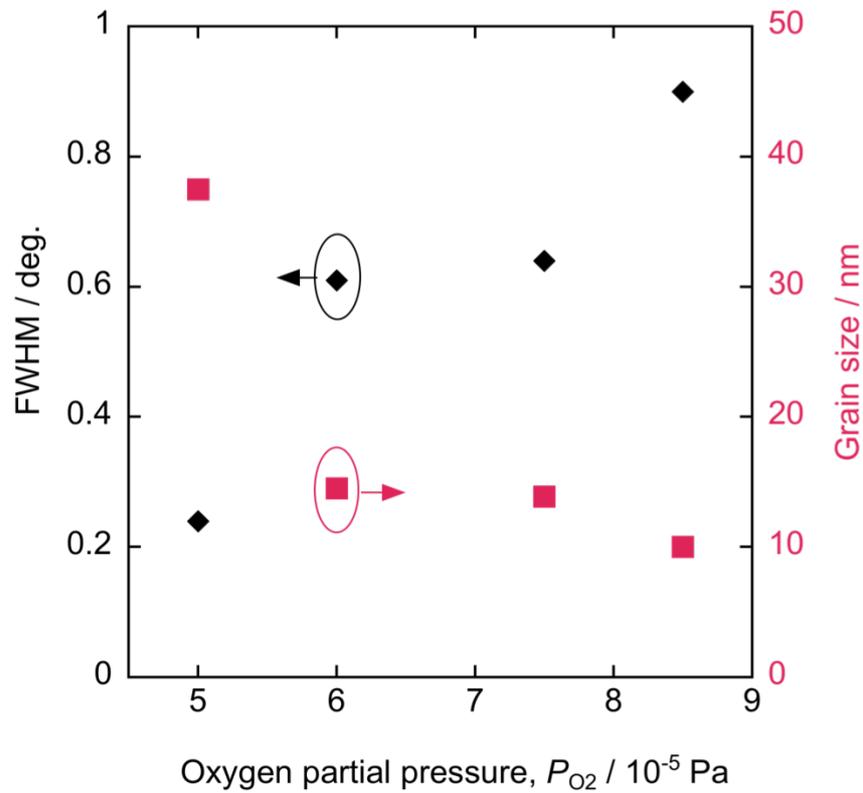


Fig. 7-1 FWHM (black) and grain size (red) of the Cr(N,O) thin films as a function of oxygen partial pressure

これらの知見から、Cr(N,O)薄膜結晶粒内において6章で観察した Cr_{1-x}O 薄膜と同様のナノラメラ組織が存在し、このナノラメラ組織がCr(N,O)薄膜の高硬度化に寄与していると予想した。模式図をFig. 7-2に示す。Cr(N,O)結晶粒は50-100 nmの大きさを有し、その内部に積層不整領域として D5_1 相が存在していると考えられる。すなわち、XRDパターンから算出した結晶粒サイズはこの積層不整の幅を反映した結果であると予想した。またFig. 3-11の暗視野像の結果も次のように説明できる。Fig. 3-11の観察結果は粒内のB1相のみが結像されているとする。しかしながら、そのB1相領域が観察方向に対して斜めに存在しているため、観察像としては結晶粒全体が結像されているように見えるのである。

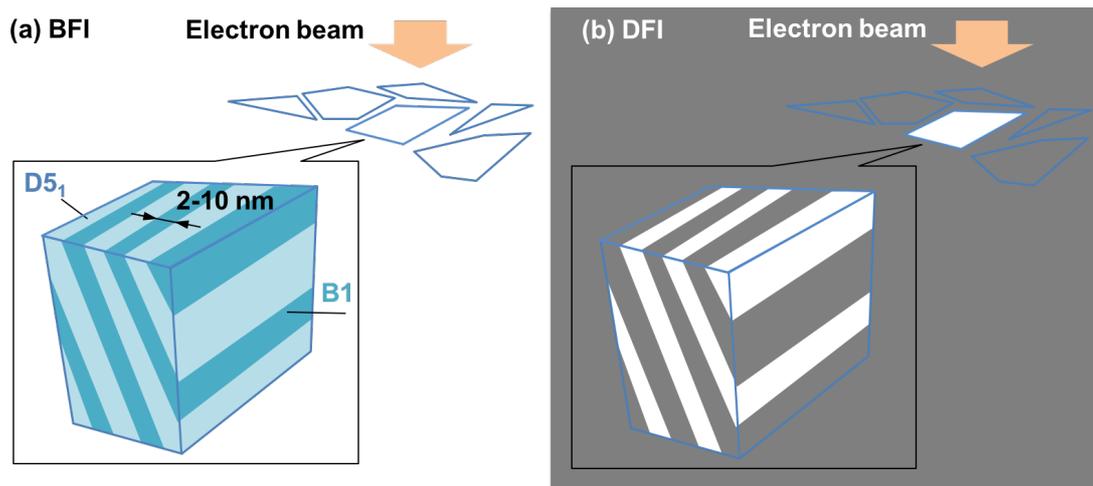


Fig. 7-2 Predicted nano lamella structure in the Cr(N,O) grains.

本章では、Cr(N,O)薄膜のナノラメラ組織による高硬度化を立証するため、各酸素分圧で作製したCr(N,O)薄膜結晶粒の格子像の観察を試みた。ナノラメラ組織の有無およびその幅の評価結果について次節で示す。また、7.3ではナノラメラ組織形成メカニズムについて幾つかの仮説を述べ、それぞれの妥当性について評価して結果について述べる。

7.2 格子像観察

Cr(N,O)薄膜結晶粒内におけるナノラメラ組織の有無を明らかにするため、各酸素分圧でSi基板上に作製されたCr(N,O)薄膜の格子像を観察した。本実験ではTEM試料をスクラッチ法で作製し、結晶粒を $B1-1\bar{1}0$ 方向から観察した。Fig. 7-3 から 7-6 に各酸素分圧で作製した薄膜の観察結果をそれぞれ示す。各結晶粒からは格子像とともにBFIとEDパターンも観察した。BFI上の円で示した領域は、EDパターンを観察する際に使用した制限視野絞りの位置である。また、各サンプルごと3視野の観察を行っており、同様の組織を確認している。

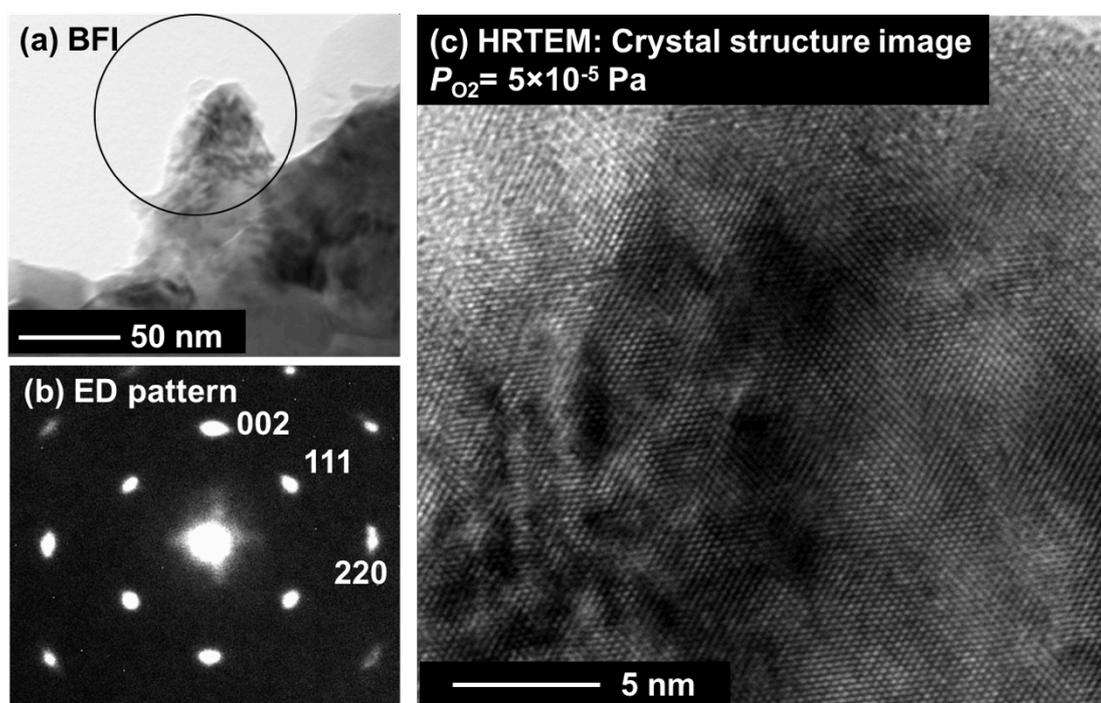


Fig. 7-3 (a) BFI, (b) ED pattern and (c) lattice image of the Cr(N,O) grain prepared at $P_{O_2} = 5 \times 10^{-5}$ Pa.

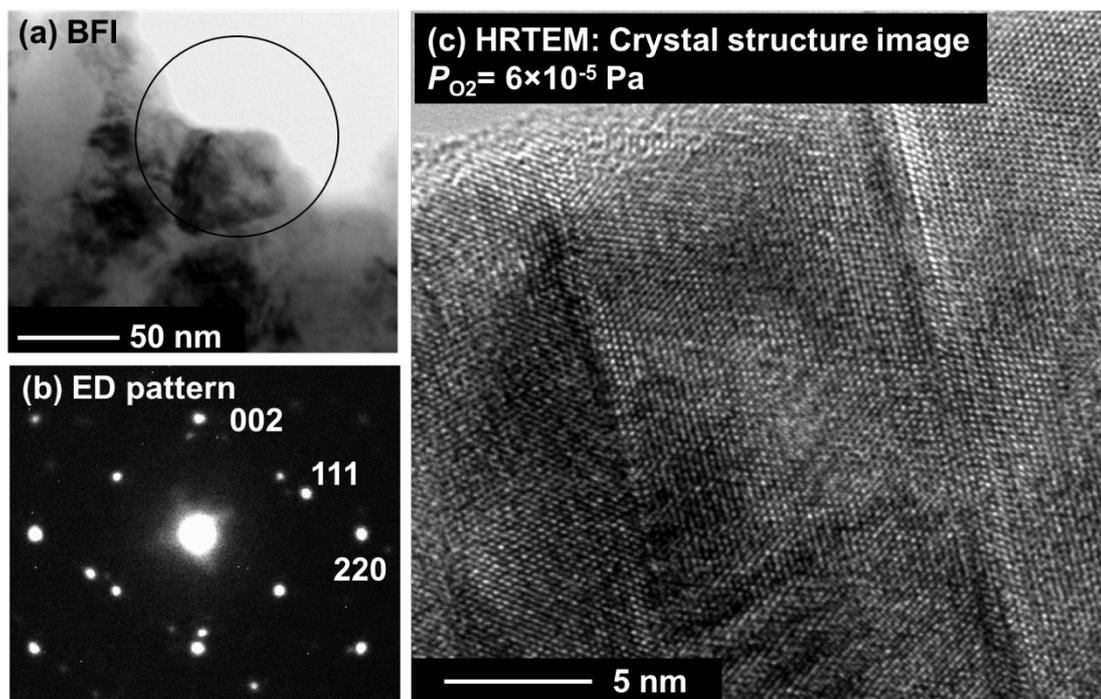


Fig. 7-4 (a) BFI, (b) ED pattern and (c) lattice image of the Cr(N,O) grain prepared at $P_{O_2} = 6 \times 10^{-5}$ Pa.

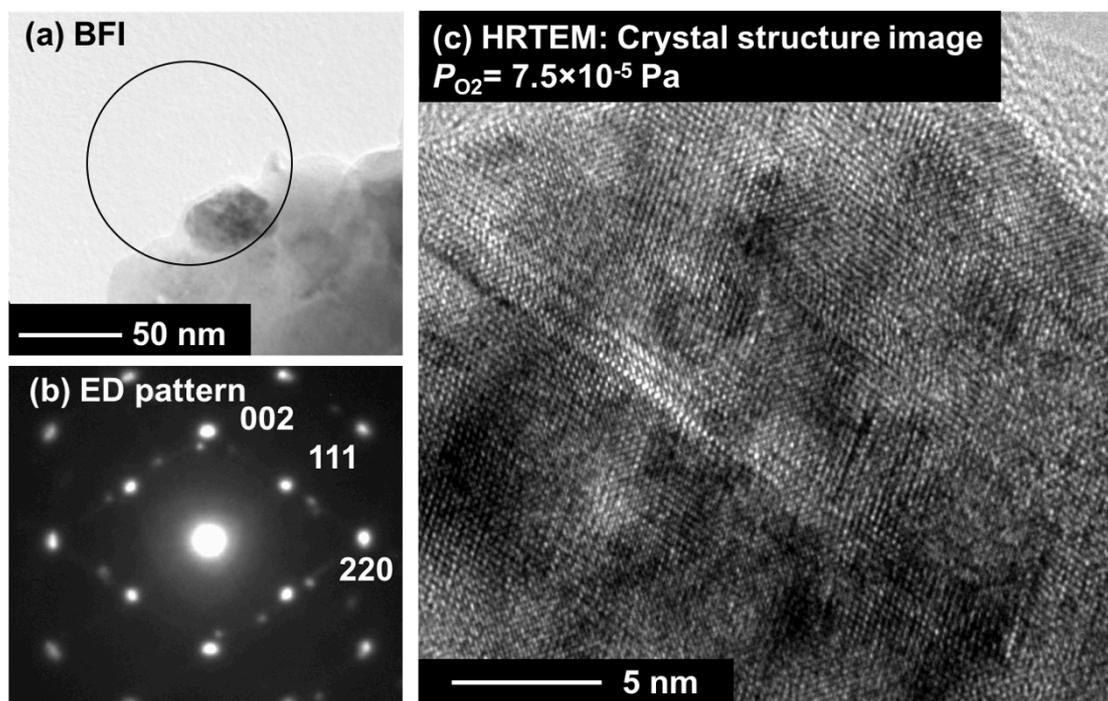


Fig. 7-5 (a) BFI, (b) ED pattern and (c) lattice image of the Cr(N,O) grain prepared at $P_{O_2} = 7.5 \times 10^{-5}$ Pa.

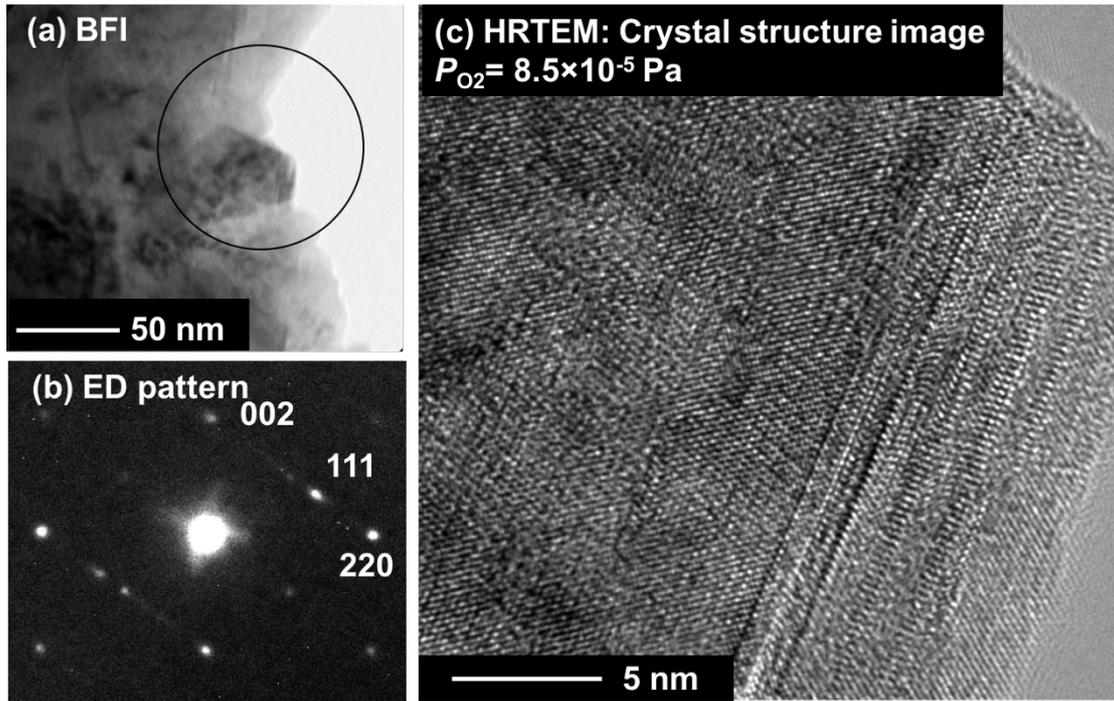


Fig. 7-6 (a) BFI, (b) ED pattern and (c) lattice image of the Cr(N,O) grain prepared at $P_{O_2}=8.5 \times 10^{-5}$ Pa.

・ $P_{O_2}=5 \times 10^{-5}$ Pa (酸素量: 0 mol%)

作製した薄膜の結晶粒は 50 nm 程度であり、結晶粒内にはナノラメラ組織は確認できなかった。ED パターンからは、B1 相起因の反射が弧を描くようにわずかな広がりを見せるが、6.3.3 で述べた B1- $\langle 111 \rangle$ 方向へのストリークおよび $D5_1$ 相起因の反射が見られなかった。

・ $P_{O_2}=6 \times 10^{-5}$ Pa (酸素量: 27 mol%)

$P_{O_2}=5 \times 10^{-5}$ Pa 時と同等と 50 nm 程度の結晶粒が確認された。ED パターンからは B1 相の反射に加えて、 $D5_1$ 相起因の反射が幾つか観察された。格子像からは積層不整と思われる領域が確認され、その幅は 10 nm 程度であった

・ $P_{O_2}=7.5 \times 10^{-5}$ Pa (酸素量: 34 mol%)

$P_{O_2}=6 \times 10^{-5}$ Pa 以下と比較し、わずかながらサイズの小さい 30 nm 程度の結晶粒が確認された。ED パターンからは、B1- $\langle 111 \rangle$ 方向へのストリークや $D5_1$ 相起因の反射といったナノラメラ組織の特徴が観察された。格子像からも 5 nm 程度の積層不整領域が確認された。

・ $P_{O_2} = 8.5 \times 10^{-5}$ Pa (酸素量: 47 mol%)

$P_{O_2} = 7.5 \times 10^{-5}$ Pa 時と同等の 30 nm 程度の結晶粒が確認された。ED パターンからは、 $D5_1$ 相起因の反射はわずかしか観察されなかったが、 $B1-\langle 111 \rangle$ 方向のストリークが観察された。格子像から、 $P_{O_2} = 7.5 \times 10^{-5}$ Pa 以下の結果と比較して狭い幅(1 nm 前後)の積層不整領域が確認された。

以上から、 $P_{O_2} = 6 \times 10^{-5}$ Pa 以上の酸素分圧で作製された Cr(N,O)薄膜は、ナノラメラ組織を形成することが明らかとなった。また、そのナノラメラ幅は薄膜内の O 量が増加するに従い減少することが確認された。この傾向は Fig. 7-1 で示した Scherrer の式での計算結果とよく対応した。絶対値にわずかな誤差があるが、これは XRD ピークの FWHM が結晶粒サイズの外、内部応力や組成ずれといった様々な要素に左右されることが考えられる。また、格子像の観察視野数も統計処理的には十分とは言えないと注釈する。しかしながら、Fig. 7-2 の模式図で示したナノラメラ組織が Cr(N,O)薄膜結晶粒内に存在することは確実である。このことから、Cr(N,O)薄膜が固溶効果や結晶粒微細化といったこれまでの高硬度機構とは異なり、ナノラメラ組織というコンセプトにより高硬度を得る材料であることが明らかとなった。

7.3 ナノラメラ組織の形成理由の考察

前章 6.4 でも触れたが、ナノラメラ組織の形成メカニズムを明らかにするためには、RHEED による成長過程の評価が必須である。本節では、完全な立証はできないことを念頭に置いた上で、ナノラメラ形成メカニズムとして幾つかの仮説を示し、それぞれの妥当性について考察した。

7.3.1 拡張転位導入による無拡散変態

本項では、B1 相中の完全転位が Shockley の部分転位に分解し、拡張転位として D5₁ 相が導入される無拡散変態について考察する。下記にその概要を示す。

Fig. 7-7(a)に fcc のすべり面である(111)面を剛体球モデルで示す。そのすべり方向の一つに $[\bar{1}01]$ 方向があり、一つ上段である B に位置する原子は完全転位 $\mathbf{b}=(a/2)[\bar{1}01]$ だけ移動することになる(a : 格子定数)。この際、 $\mathbf{b}^I+\mathbf{b}^{II}$ の経路を辿る方が、剛体球の接する谷間を通れるので転位運動が容易であると予想される。実際、fcc 結晶中の完全転位は

$$\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{b}^I + \mathbf{b}^{II} \quad \text{すなわち} \quad \frac{a}{2}[\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$$

のように 2 本の部分転位(Shockley の部分転位)に分解する。これらの部分転位には、それぞれもう片方の転位が発生する応力場により反発力が加わり、積層欠陥エネルギーとの兼ね合いで、ある一定の幅をもつ積層不整領域(拡張転位)が生じる。本仮説では、この拡張転位が D5₁ 相であるとする。模式図を Fig.7-7(b)に示す。ここで、 w はすべり面上での積層不整領域の幅であり、これまで述べてきたナノラメラ幅とは異なることに注意する。

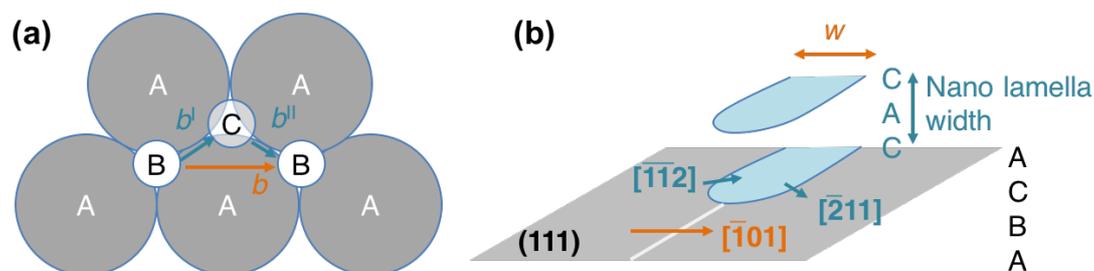


Fig. 7-7 Shockley partial dislocation. (a) Hard sphere model of fcc. (b) Extended dislocation.

Cr(N,O)の積層欠陥エネルギー Γ を見積もることにより、本仮説の妥当性を評価する。 Γ はこの場合、積層不整領域を導入することによるエネルギー変化であり、 w を短くするように作用する。分解する前の完全転位を刃状転位とすれば、次の関係式が得られる²⁾。

$$\Gamma = \frac{Ga^2}{16\pi w} \left\{ \frac{\nu+2}{3(1-\nu)} \right\}.$$

ここで、

G : 剛性率

ν : ポアソン比

であり、ヤング率とは次の関係が成り立つ。

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}.$$

Fig. 7-8 に、Cr(N,O)薄膜(O 量 34 mol%)のナノラメラ組織の格子像を再度示す。積層不整は結晶粒全域に渡っており、 w は少なくとも 27 nm 以上であることが分かる。 w から上式により積層欠陥エネルギーを算出する。 a は第 3 章の結果から 0.413 nm とした。Cr(N,O)の物性値を得ることができないために、CrN のヤング率 $E=400 \text{ GPa}$ ³⁾ とポアソン比 $\nu=0.29$ ⁴⁾ を使用し、計算値 $\Gamma=19 \text{ mJ/m}^2$ を得た。Table 7-1 に示す代表的な材料の値と比較すると、積層不整を生じやすい Cu や Ag と同程度であることが分かる。また、結晶粒径という制限から w を少なく見積もっているため、 Γ はさらに小さい値であると予想される。同等の積層欠陥エネルギーを持つ材料に SiC がある(6H-SiC で 9 mJ/m^2 , 3C-SiC で 13 mJ/m^2)⁵⁾。SiC は積層不整を生じやすく、積層の違いによる多形が数多く存在する(2H, 3C, 4H, 6H, 8H, 15R)。加えて、 $1 \mu\text{m}$ を超える拡張転位が確認されている⁶⁾。

以上から、Cr(N,O)薄膜が低い積層欠陥エネルギーを持つことは明らかであり、無拡散変態によるナノラメラ組織形成の可能性は十分あると考える。

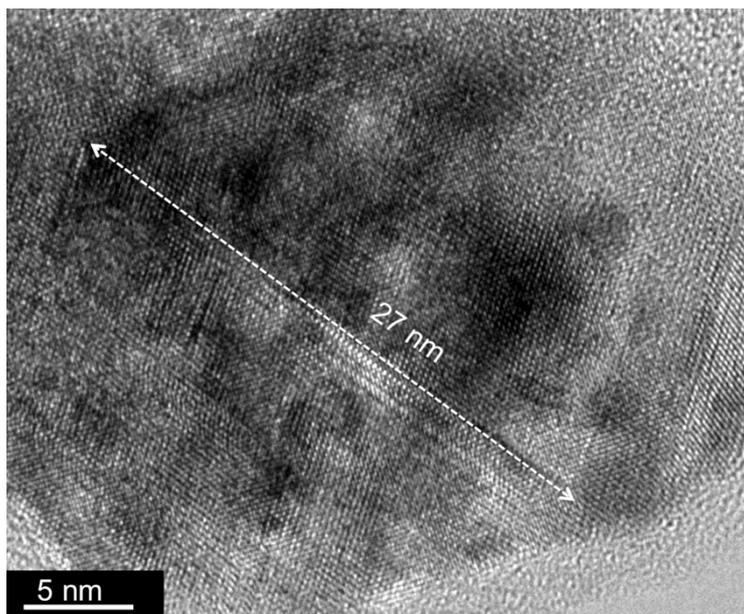


Fig. 7-8 Lattice image of the Cr(N,O) grain with the oxygen content of 34 mol%.

Table 7-1 Stacking fault energy (mJ/m^2).²⁾

Ag	Cu	Ni	Al	Fe	Mo
20	40	80	200	950	1840

7.3.2 相分解によるナノラメラ組織形成

本項では、B1相とD5₁相への相分解によるナノラメラ組織の形成について考察する。すなわち、PLD法という非平衡プロセスで成膜することにより、B1-CrNとD5₁-Cr₂O₃への分解過程として、ナノラメラ薄膜が得られたと考える。分解過程をFig. 7-9に示す。ここではスピノーダル分解とバイノーダル分解の両方について議論する。

Fig. 7-9(a)に示したスピノーダル分解では、Cr(N,O)薄膜内のO量のゆらぎが分解後に取りうる相の決定に影響する。つまり局所的にO量の高い領域がD5₁-Cr₂(N,O)₃を、O量の少ない領域がB1-Cr(N,O)をそれぞれ形成する。ナノラメラ組織の様に2相間の整合性が良い理由は、界面エネルギーを最小にするためだと考える。この分解過程を平衡状態まで進行させれば、Oを全く含まないB1-CrNとNを全く含まないD5₁-Cr₂O₃からなる薄膜となる。

一方、Fig. 7-9(b)に示したバイノーダル分解では、分解初期過程でCr(N,O)薄膜内にD5₁-Cr₂O₃の核が発生し、薄膜内でその領域を大きくしていく。ナノラメラ組織となる理由はスピノーダル分解と同様で、最終的な平衡状態の薄膜も、Oを全く含まないB1-CrNとNを全く含まないD5₁-Cr₂O₃からなる。

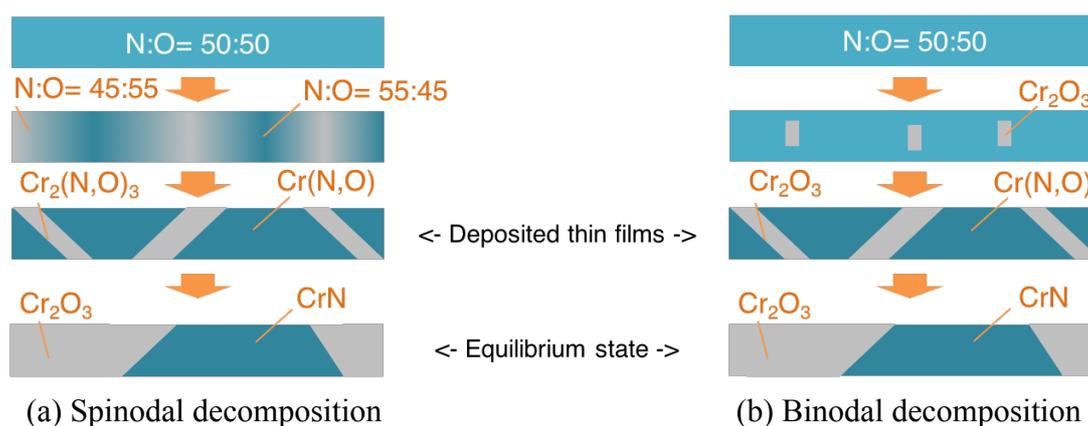


Fig. 7-9 Schematic illustration of phase decomposition of Cr(N,O).

いずれの分解過程にしても、薄膜内の存在する 2 相の組成は異なることが予想される。スピノーダル分解では $D5_1$ 相がより O を含み、バイノーダル分解ではその過程上、 $D5_1$ 相は全く N を含まない。そこで、作製した Cr(N,O)薄膜結晶粒内に存在する各相について EELS による組成分析を試みることで、本仮説の妥当性を評価する。

Fig. 7-10 に Cr(N,O)薄膜(O 量 34 mol%)結晶粒内の各相から取得した EELS スペクトルを示す。どちらの相からも、ほぼ同様のスペクトルが得られた。すなわち 2 相とも N と O が存在し、その組成比に違いはないことが確認された。スペクトルから算出した N:O 比はどちらも N:O= 37:63 であった。本測定でのスペクトル取得範囲は直径 5-10 nm 程度でナノラメラ幅に対して僅かに大きく、厳密に 1 相のみの評価結果は得られなかった。しかしながら、 $D5_1$ 相が完全に N を含まないバイノーダル分解過程であれば、その組成の違いを十分に検出できると考える。

以上から、相分解によるナノラメラ組織形成を考えた際、少なくともバイノーダル分解ではないことが明らかとなった。

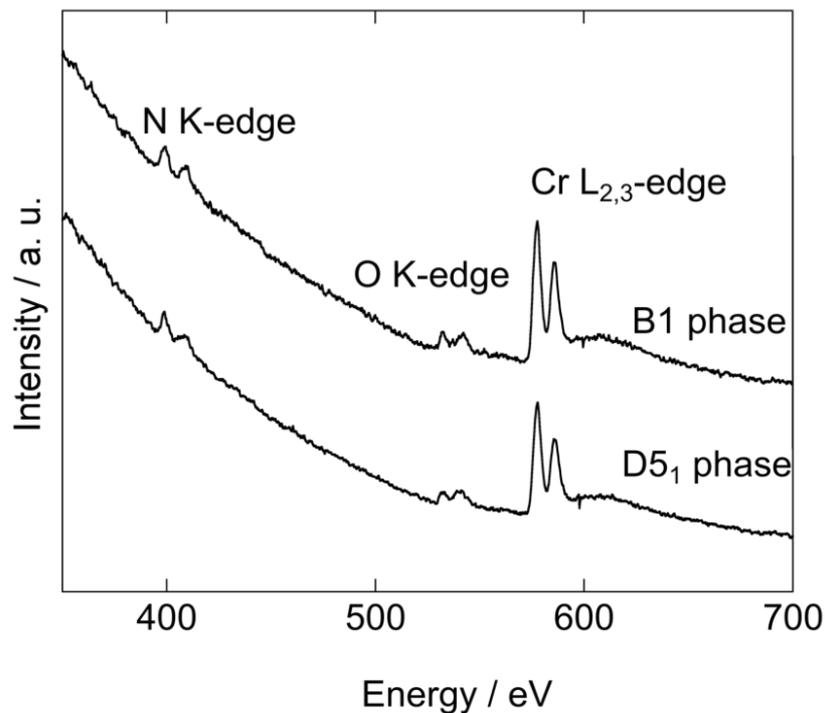


Fig. 7-10 EELS spectrum of each phase in the Cr(N,O) grain with the oxygen content of 34 mol%.

7.4 ナノラメラ組織を持つ新高硬度材料の提案

本研究により、Cr(N,O)薄膜がナノラメラ組織というこれまでにない新たな機構により高硬度化することが明らかとなった。本節では、このナノラメラ組織を持つ新しい高硬度材料を提案する。ナノラメラ組織の形成理由は完全に説明できないものの、前節の考察から相分解では考えにくいこと、同じ低原子価の遷移金属の窒化物である Ti(O,N)では硬度上昇が見られないことから⁷⁾、Crの特異性によりナノラメラ組織が形成している可能性がある。そのため、他系へのナノラメラ組織の応用は困難であると予想される。そこで、Cr(N,O)へ金属元素を添加し、固溶硬化とナノラメラ組織を組み合わせた新材料を考える。

B1構造のCr(N,O)が持つ六配位結合において、d電子の存在は非常に重要である。これはCr(N,O)の結合での比較的高い共有結合性に由来する。窒化物のような共有結合性の高い場合、d電子を持たない元素は sp^3 混成軌道を形成してしまい、B4-AlNの様な四配位結合を持つ構造となるためである。そのため、d電子を持たない典型元素をCr(N,O)へ添加することはCrのd性を低下させるように作用し、ナノラメラ組織形成に不利であると予想した。また、4dや5d遷移金属では多価イオンとなる傾向を考慮し、添加元素はCrと同様の3d遷移金属に限定した。以下に、各3d遷移金属元素に関する考察を記す。

- ・ Ti: Tiの窒化物としてB1-TiOやD5₁-Ti₂O₃が存在するものの、TiO₂が非常に安定であるために、Cr(N,O)へTiを添加した際には相分解を引き起こしてしまう可能性がある。
- ・ V: VO、V₂O₃、V₂O₅など多くの窒化物が存在し、各相間の安定性に大きな違いがないために、Cr(N,O)へVを添加した際には複数の相を形成してしまう可能性がある。
- ・ Mn: B1-MnOやD5₁-Mn₂O₃が存在するものの、Cr(N,O)作製時の温度・酸素分圧条件下ではスピネル構造のMn₃O₄が合成されてしまうという報告がある(Fig. 7-11⁸⁾)。また、D5₁-Mn₂O₃のMn³⁺はJahn-Tellerイオン種であり、格子歪を発生させる可能性がある点でも好ましくない。

- Fe: B1-FeO(wustite)や D5₁-Fe₂O₃(hematite)が存在し、かつ Cr(N,O)作製時の温度・酸素分圧条件下では D5₁-Fe₂O₃ が安定である(Fig. 7-12⁹⁾)。そのため、ナノラメラ組織を持ちながら固溶体を形成できる可能性がある。
- Co, Ni, Cu:
これらの元素の酸化物において、D5₁相の Me₂O₃(Me: 遷移金属)は存在しない。Co₂O₃ および Ni₂O₃ については合成報告が存在するものの、信頼性に疑問が残る¹⁰⁾。

3d 遷移金属中では Fe を添加した場合のみ、Cr の特異性を損なわず、かつ相分解せずに固溶体を形成できると予想する。以上から、Fe を添加した (Cr,Fe)(N,O)薄膜を固溶硬化とナノラメラを組み合わせた新高硬度材料として提案する。

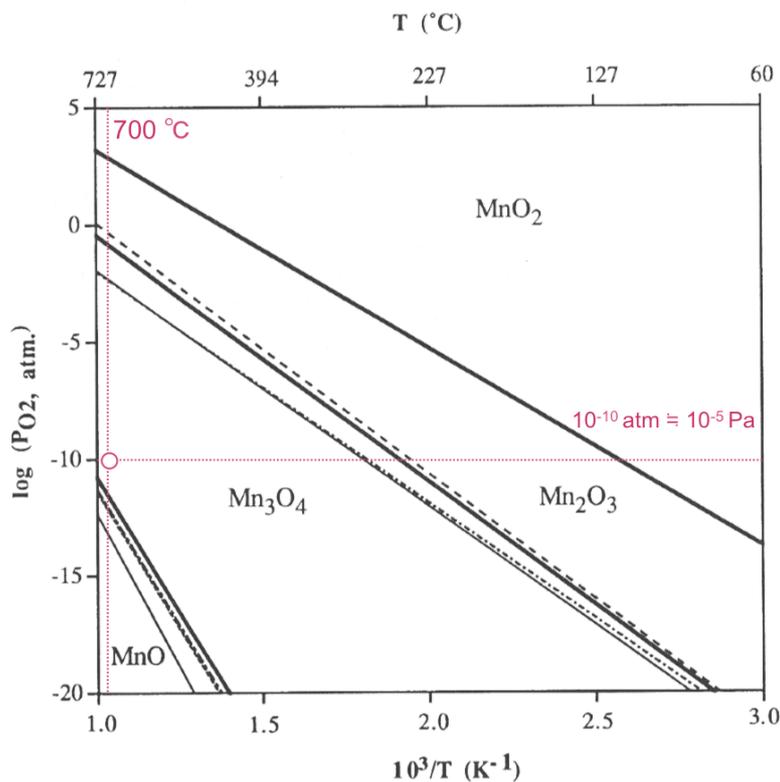


Fig. 7-11 Manganese-oxygen phase stability diagram. ⁸⁾

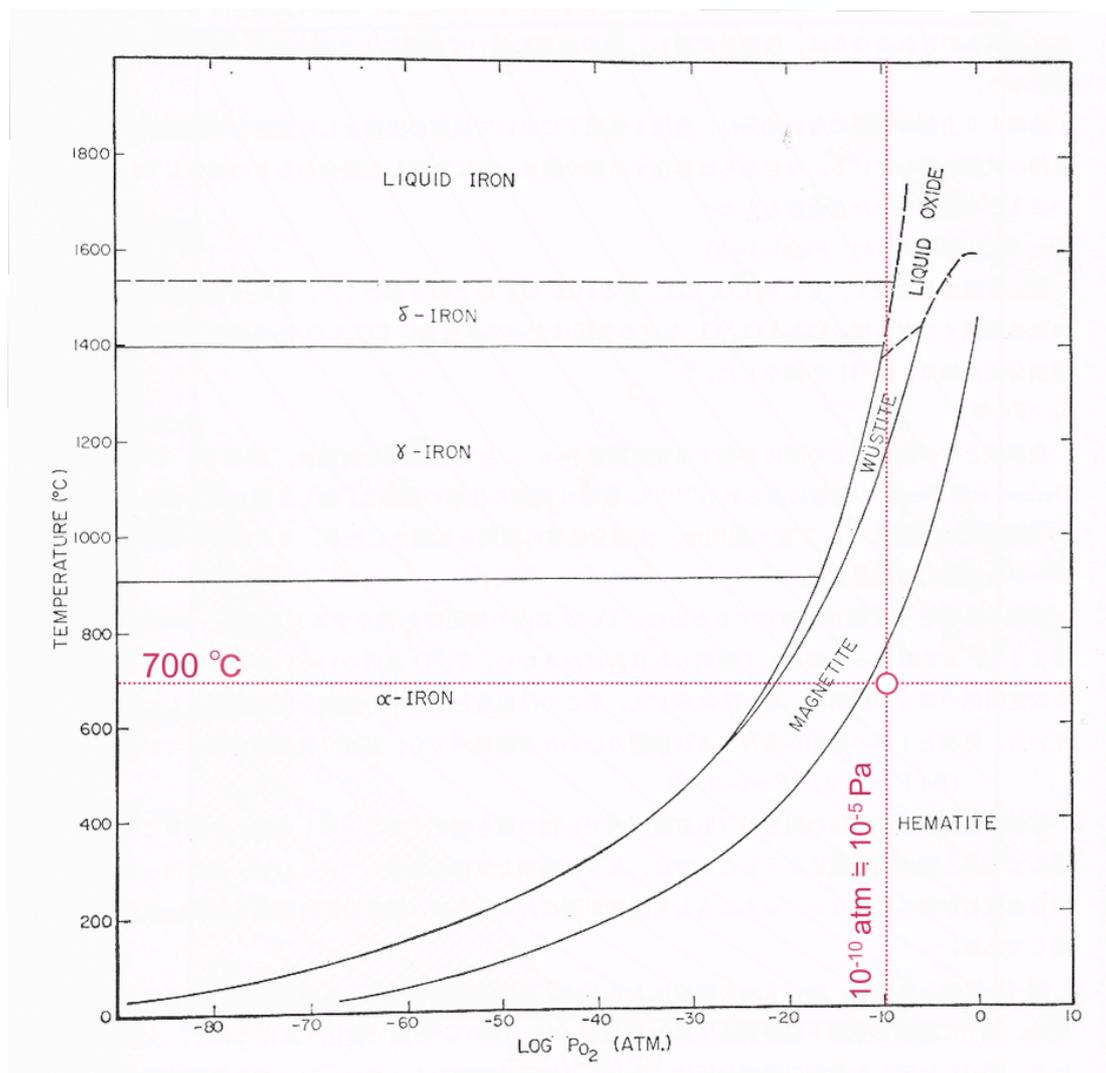


Fig. 7-12 Iron-oxygen phase stability diagram. ⁹⁾

7.5 まとめ

本章では、Cr(N,O)薄膜の格子像観察を試み、以下の結果を得た。

- 1) $P_{O_2} = 6 \times 10^{-5}$ Pa 以上の酸素分圧下で作製した Cr(N,O)薄膜からナノラメラ組織が観察され、Cr(N,O)薄膜の O 量に伴う高硬度化はナノラメラ組織によるものであることが明らかとなった。
- 2) Cr(N,O)薄膜結晶粒内の B1 相および D5₁ 相の N:O 比に違いはなく、少なくともバイノーダル分解によりナノラメラが形成したのではないことが明らかとなった。

上記結果は、今まで不明であった Cr(N,O)薄膜の高硬度化機構がナノラメラ組織による転位運動抑制であることを明らかにし、ナノラメラ組織という高硬度手法が新たに提案された。最後に、本研究で得られた成果をまとめ、固溶硬化とナノラメラ組織を組み合わせた新高硬度材料として Fe を添加した (Cr,Fe)(N,O)薄膜を提案する。

参考文献

- 1) P. Scherrere, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **26** (1918) 98.
- 2) 加藤雅治, 入門 転位論, 裳華房, 第5版(2006).
- 3) H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986) 2661.
- 4) U. Wiklund, M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist and S. Hogmark, *Surf. Coat. Technol.*, **91** (1997) 57.
- 5) L. B. Griffiths, *J. Phys. Chem. Solids*, **27** (1966) 257.
- 6) K. Maeda, K. Suzuki, S. Fujita, M. Ichihara and S. Hyodo, *Phil. Mag. A*, **57** (1988) 573.
- 7) F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Riviére, K. Pischow and J. de Rijk, *Thin Solid Films*, **447-448** (2004) 449.
- 8) S. Fritsch and A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 1761.
- 9) A. Muan and E.F. Osborn, *Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., First edition (1965); 宗宮重行訳, 製鉄製鋼における酸化物の相平衡, 技報堂, 初版 (1971).
- 10) P.S. Aggarwal and A. Goswami, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961) 2105.

Chapter 8

総括

本論文では、Cr(N,O)薄膜の高硬度化機構解明を目指し、O量を精密に制御する新規成膜プロセスの開発、および新材料 CrO 薄膜の作製を行い、微構造を中心に評価・考察した結果について記述した。以下に、各章の概要と得られた結果をまとめ、最後に本論文の結論を述べ総括とする。

第1章では、切削工具、切削工具用コーティング材料開発の歴史とその既存の高硬度薄膜材料の種類および特徴について述べた。また、新規高硬度化手法の必要性およびCr(N,O)薄膜という材料の特異性を説明し、Cr(N,O)薄膜の高硬度化機構解明という本研究の目的、重要性を明らかにした。

第2章では、本研究で使用した薄膜評価装置の概要およびその手順について記述した。

第3章では、PLD法を用いた新規酸素含有量制御手法を提案し、新規手法で作製したCr(N,O)薄膜について評価した結果について述べた。作製した薄膜のO量は成膜雰囲気中の酸素分圧により精密に制御されることを確認した。また金属/非金属元素比がO量増加に伴い減少することを見出した。結晶相同定の結果、作製した薄膜は全てCrNと同様のB1構造の結晶相を含み、酸素含有量が43 mol%以上で第二相としてCr₂O₃が形成されることを確認した。微構造観察の結果、薄膜の結晶子は酸素分圧によりその大きさが変化せず、100 nm程度とほぼ一定であることを確認した。硬度測定の結果、O量の増加に伴い薄膜硬度は上昇し、最大で32 GPaの硬度を示した。

第4章では、上記成膜手法を用いた CrN 系薄膜のエピタキシャル成長を行い、作製した薄膜について評価した結果について述べた。MgO 単結晶基板を用いることにより、CrN 薄膜および CrN に O, Al, Si を添加した薄膜のエピタキシャル成長を実現した。組成分析の結果、エピタキシャル Cr(N,O)薄膜の O 量は、同酸素分圧下で作製した多結晶 Cr(N,O)薄膜よりも多いことが明らかとなった。この要因としてエピタキシャル成長する際の基板からの拘束で生じる、応力によるものであると考察した。

第5章では、エピタキシャル Cr(N,O)薄膜の酸化試験を行い、その酸化挙動について評価した結果について述べた。結晶相同定の結果、保持温度(T_a)= 873 K 以上での酸化試験後において Cr_2O_3 の形成が確認され、 $T_a = 1173$ K で B1 相の消失が確認された。微構造観察の結果、 $T_a = 1073$ K で酸化試験後の薄膜では最表面に Cr_2O_3 層が観察された。酸素濃度分布評価の結果、 $T_a = 1073$ K で酸化試験後の薄膜ではその酸素濃度に偏りが生じ、膜厚方向、薄膜表面に向かっての酸素含有量の増加が確認された。以上の結果から、Cr(N,O)薄膜の酸化挙動は外部からの酸素拡散が支配的であり、薄膜最表面に形成された Cr_2O_3 層による酸素拡散の抑制であることが明らかとなった。このことは、Cr(N,O)が使用環境で自ら酸化バリアの生成と硬度上昇を行うインテリジェントマテリアルであることが示唆された。

第6章では、エピタキシャル成長を用いた立方晶 CrO 薄膜の作製を行い、微構造を中心に評価した結果について述べた。MgO 単結晶基板へエピタキシャル成長を行うことにより、B1-CrO 相の合成に成功した。微構造観察の結果、作製した薄膜からは B1 相とともに安定相である $\text{D5}_1\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相を確認し、ナノラメラ組織と呼称される B1- $\langle 111 \rangle$ 方向への 2-10 nm の幅をもつ積層不整領域として存在した。硬度測定の結果、作製した CrO 薄膜は 44 GPa という酸化物中で最高値である非常に高硬度な値を示した。この硬度は Cr(N,O)薄膜の O 量に伴う硬度特性の線形外挿に相当する値であった。その高硬度機構は、ナノラメラ組織の境界で生じる転位運動の抑制であると考察した。

第7章では、第3章から第6章の結果で得られた知見をもとに、Cr(N,O)薄膜のナノラメラ組織による高硬度化を予想し、結晶構造像観察による立証を試みた結果について述べた。酸素を含んだ Cr(N,O)薄膜全てからナノラメラ組織を観察し、Cr(N,O)薄膜の O 量に伴う高硬度化はナノラメラ組織によるものであることが明らかとなった。加えて、本研究で得られた成果をまとめ、固溶硬

化とナノラメラ組織を組み合わせた新高硬度材料として Fe を添加した (Cr,Fe)(N,O)薄膜を提案した。

本研究では、Cr(N,O)薄膜の高硬度化機構がナノラメラ組織という転位運動の抑制であるということを示した。本研究によってその概念が初めて薄膜に導入されたナノラメラ組織は、硬質被膜として理想的な組織だと確信している。ナノラメラ組織が次代の材料開発指針の一つとなり、本研究の結果が新材料開発の一助となることを切に願う。

研究業績

受賞

1. **第 17 回優秀ポスター賞**
日本金属学会, 第 230 号(2011 年 11 月)
2. **電気系学術論文賞**
長岡技術科学大学 電気電子情報工学専攻(2013 年 3 月)
3. **第 21 回優秀ポスター賞**
日本金属学会, 第 309 号(2013 年 9 月)
4. **第 23 回優秀ポスター賞**
日本金属学会, 第 349 号(2014 年 9 月)
5. **第 25 回優秀ポスター賞**
日本金属学会, 第 397 号(2015 年 9 月)

主要論文

- 1. Controlling Oxygen Content by Varying Oxygen Partial Pressure in Chromium Oxynitride Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition**
K. Suzuki, T. Endo, T. Fukushima, A. Sato, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
Materials Transactions, Vol. 54 (2013) pp. 1140-1144.
- 2. Epitaxial Growth of Chromium Oxynitride Thin Films on Magnesium Oxide (100) Substrates and Their Oxidation Behavior**
K. Suzuki, T. Endo, A. Sato, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
Materials Transactions, Vol. 54 (2013) pp. 1957-1961.
- 3. Epitaxial Growth of Chromium Nitride Thin Films with Addition of Silicon**
K. Suzuki, T. Endo, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
Physica Status Solidi C, Vol. 12 (2015) pp. 545-548.
- 4. Nanotwin hardening in a cubic chromium oxide thin film**
K. Suzuki, T. Suzuki, Y. Nakajima, Y. Matsui, H. Suematsu, T. Nakayama and K. Niihara:
APL Materials, Vol. 3 (2015) 096105

参考論文

- 1. Mechanical Properties and Microstructures of Silicon Doped Chromium Oxynitride Thin Films**
J. Shirahata, A. Sato, K. Suzuki, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, Vol. 75 (2011) pp. 97-103
- 2. Hardness of Cr(N,O) thin films on (001), (011) and (111)-oriented MgO substrates**
S. Ikeyama, K. Suzuki, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55 (2016) 02BC02.
- 3. Changes in the Electric Resistivity of CrN subsequent of Oxygen Dissolution**
S. Nagasawa, K. Suzuki, A. Sato, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55 (2016) 02BC18.
- 4. Synthesis of zirconium carbide nanosized powders by pulsed wire discharge in oleic acid**
K. Sugashima, K. Suzuki, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara
Journal of the Korean Physical Society, Vol. 68 (2016) pp. 345-350.

国際会議における発表

- 1. Control of oxygen content with oxygen gas introduction in Cr(N,O) thin films prepared by pulsed laser deposition**
K. Suzuki, T. Endo, T. Fukushima, A. Sato, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
36th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composite (ICACC 2012), FS3-016, Florida, USA (2012).
- 2. Influence of Oxygen on the Hardness and Electrical Resistivity of Cr(N,O) Thin Films**
A. Sato, T. Endo, K. Suzuki, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suemats and K. Niihara:
37th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2013), S11-020, Florida, USA (2013).
- 3. Preparation of Epitaxially Grown Cr-Si-N Thin Films by Pulsed Laser Deposition**
T. Endo, K. Suzuki, A. Sato, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suemats and K. Niihara:
37th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2013), S11-022, Florida, USA (2013).
- 4. Superstructure in chromium oxide thin films epitaxially grown on MgO(100) by pulsed laser deposition**
K. Suzuki, T. Endo, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), P.129, Kanazawa, Japan (2013).
- 5. Epitaxial Growth of Chromium Nitride Thin Films with Addition of Silicon**
T. Suzuki, T. Endo, K. Suzuki, T. Nakayama, and H. Suematsu:
19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19), O-13B, Niigata, Japan (2014).
- 6. Chromium oxynitride thin film epitaxially grown on α -Al₂O₃ (001) by pulsed laser deposition**
S. Ikeyama, K. Suzuki, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), P1-15, Niigata, Japan (2015).
- 7. Electric resistivity in Cr(N,O)**
S. Nagasawa, K. Suzuki, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara:
The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), P2-12, Niigata, Japan (2015).

国内会議における発表

- 1. 酸素含有量を精密制御した Cr(N,O)薄膜の PLD 法による作製**
鈴木知真, 遠藤稔之, 福島輝久, 佐藤蒼生, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, P530, 宜野湾 (2011 年 11 月).
- 2. Cr(N,O)薄膜の酸素量の変化に伴う電気伝導性の評価**
佐藤蒼生, 遠藤稔之, 福島輝久, 鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, P531, 宜野湾 (2011 年 11 月).
- 3. PLD 法により MgO 単結晶基板上にエピタキシャル成長させた Cr(N,O)薄膜の作製**
鈴木知真, 遠藤稔之, 福島輝久, 佐藤蒼生, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2012 年春期 (第 150 回) 大会, P64, 横浜 (2012 年 3 月).
- 4. 高硬度・低電気抵抗を目指した Cr(N,O)薄膜への置換型固溶元素の添加**
佐藤蒼生, 遠藤稔之, 福島輝久, 鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2012 年春期 (第 150 回) 大会, P65, 横浜 (2012 年 3 月).
- 5. PLD 法により作製したエピタキシャル Cr(N,O)薄膜の大気下における酸化挙動**
鈴木知真, 遠藤稔之, 福島輝久, 佐藤蒼生, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2012 年秋期 (第 151 回) 大会, P100, 松山 (2012 年 9 月).
- 6. CrN への O, Mg の同時添加による硬度および電気伝導性の評価**
佐藤蒼生, 遠藤稔之, 鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2012 年秋期 (第 151 回) 大会, P101, 松山 (2012 年 9 月).
- 7. ホットプレス法による Cr-N 系焼結体の作製**
福島輝久, 泉田恵介, 鈴木知真, 浅見廣樹, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2012 年秋期 (第 151 回) 大会, P1, 松山 (2012 年 9 月).
- 8. パルスレーザー堆積法により Si を強制固溶させた Cr-Si-N 薄膜の作製と硬度評価**
遠藤稔之, 福島輝久, 鈴木知真, 佐藤蒼生, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2013 年春期 (第 152 回) 大会, P54, 東京 (2013 年 3 月).

9. **エピタキシャル Cr(N,O)薄膜の基板拘束による酸素含有量変化**
鈴木知真, 遠藤稔之, 福島輝久, 佐藤蒼生, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2013 年春期 (第 152 回) 大会, P55, 東京 (2013 年 3 月).
10. **CrN 系化合物における高硬度化および高電気伝導化**
佐藤蒼生, 遠藤稔之, 鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2013 年春期 (第 152 回) 大会, P56, 東京 (2013 年 3 月).
11. **Cr-O 新高硬度薄膜**
鈴木知真, 遠藤稔之, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2013 年秋期 (第 153 回) 大会, P112, 金沢 (2013 年 9 月).
12. **Si の存在形態の相異が及ぼす Cr-Si-N 薄膜の硬度・結合状態の評価**
遠藤稔之, 鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2013 年秋期 (第 153 回) 大会, P113, 金沢 (2013 年 9 月).
13. **エピタキシャル成長させた Cu 添加 Cr(N,O)薄膜の硬度と結合状態の評価**
泉田恵介, 遠藤稔之, 鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2014 年春期 (第 154 回) 大会, P050, 東京 (2014 年 3 月).
14. **Cr-O 薄膜の配向軸の数による微構造・硬度への影響**
鈴木知真, 遠藤稔之, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2014 年春期 (第 154 回) 大会, P051, 東京 (2014 年 3 月).
15. **エピタキシャル Cr(N,O)薄膜の微構造への基板方位影響**
池山卓, 鈴木知真, 泉田恵介, 長澤忍, 石井義彦, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2014 年秋期 (第 155 回) 大会, P79, 名古屋 (2014 年 9 月).
16. **エピタキシャル成長 Cr(N,O)薄膜への Cu 添加が硬度・微構造に及ぼす影響**
泉田恵介, 鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 新原皓一:
日本金属学会 2014 年秋期 (第 155 回) 大会, P81, 名古屋 (2014 年 9 月).
17. **新高硬度酸化物材料 Cr-O の電子線回折による結晶構造評価**
鈴木知真, 鈴木常生, 松井良夫, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2014 年秋期 (第 155 回) 大会, P88, 名古屋 (2014 年 9 月).
18. **3d 遷移金属窒化物 CrN への酸素強制置換固溶に伴う電気的特性の変化**
長澤忍, 鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2014 年秋期 (第 155 回) 大会, P89, 名古屋 (2014 年 9 月).

19. α - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上に堆積したエピタキシャル $\text{Cr}(\text{N},\text{O})$ 薄膜の微構造観察

池山卓, 鈴木知真, 石井義彦, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 大会, P83, 福岡 (2015 年 9 月).

20. 多結晶およびエピタキシャル $\text{Cr}(\text{N},\text{O})$ 薄膜の電気抵抗率の酸素含有量依存性

長澤忍, 鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 大会, P84, 福岡 (2015 年 9 月).

21. Cr-O 薄膜中に生じたナノツイン組織の基板材料依存性

鈴木知真, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 大会, P85, 福岡 (2015 年 9 月).

22. $\text{MgO}(100)$ 基板上に Si 固溶したエピタキシャル成長した Ti-Si-N 薄膜の微構造観察

石井義彦, 鈴木知真, 池山卓, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一:
日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 大会, P86, 福岡 (2015 年 9 月).

謝辞

本研究の遂行に際し、終始親切丁寧な御指導と御鞭撻を賜った本学極限エネルギー密度工学研究センター 末松久幸 教授に深甚なる感謝の意を示します。

本論文を御精読頂き、有用な御助言を賜りました本学電気系 内富直隆 教授、本学物質・材料系 石橋隆幸 准教授、本学極限エネルギー密度工学研究センター 中山忠親 准教授、本学物質・材料系 本間剛 准教授に心より感謝の意を示します。

本研究に関して、貴重なご指導賜りました本学 新原皓一 前学長に心より深謝いたします。

本研究の遂行に際し、本学極限エネルギー密度工学研究センターを維持して下さいました、同センター長 和田安弘 教授に感謝の意を表します。

本研究に関して研究室配属後より永きに亘りあたたかく御指導して頂きました、本学極限エネルギー密度工学研究センター 鈴木常生 助教に心より御礼申し上げます。

本研究の核ともいふべき透過型電子顕微鏡分析に関して、的確な御助言を賜りました物質・材料研究機構 企画部 連携推進室 連携コーディネーター 松井良夫 博士、元本学学長特命アドバイザー 中嶋義晴 博士に心より感謝の意を表します。

本学電気系技術職員 志田暁雄 氏、本学極限エネルギー密度光学研究センター研究支援推進員 片桐一夫 氏、元本学電気系 技術専門職員 関本裕治 氏、元本学極限エネルギー密度光学研究センター研究支援推進員 小幡松二 氏には静電加速器の運転に際して多大なる御協力を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行に際し、多くの事務的業務を行っていただきました長岡工業高等専門学校技術補佐員（元本学極限エネルギー密度光学研究センター事務補佐員） 渡辺佳代子 氏、本学極限エネルギー密度光学研究センター事務補佐員 白石ちなみ 氏、三機関事務補佐員 長谷川恵理子 氏に心より感謝し御礼申し上げます。また、本研究の遂行に際し、筆者を励ましていただきました元教育研究高度化プロジェクト事務補佐員 小林麻美 氏に深く感謝いたします。

苦楽を共にし、互いに協力しながら研究活動を行った本学卒業生 吉田蒼生 氏、遠藤稔之 氏、福島輝久 氏、泉田恵介 氏、本学修士課程2年 長澤忍 氏、本学修士課程1年 石井義彦 氏、池山卓 氏に深く感謝致します。

共に博士課程で切磋琢磨した阿南工業高等専門学校 藤原健志 助教、本学卒業生 李智媛 博士、豊橋技術科学大学 青葉知弥 助教、本学博士後期課程3年 小瀧侑央 氏、Nguyen Thanh Son 氏、本学博士後期課程2年 Huynh Tan Minh Triet 氏に心より感謝の意を示します。

研究生生活を共にし、日常の議論を通じて様々な意見や示唆を頂いた同期の皆様および先輩、後輩の皆様方に心から感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、お世話になりました皆様方に心より感謝申し上げますと共に、皆様のご活躍を心よりお祈り申し上げます。

最後に、博士後期課程で学ぶ機会を与えて下さいました父 鈴木克佳 氏、母 鈴木由美 氏に心より感謝申し上げます。

2016年3月
鈴木知真

Appendix A

高温環境下での Cr_{1-x}O 薄膜

A.1 はじめに

エピタキシャル Cr_{1-x}O 薄膜を高温環境下に保持し、その結晶構造や組織変化について評価したところ、B1 相の選択的成長という非常に興味深い結果を得た。しかしながら、再現性が十分でなく、その解釈が困難であることから付録にて述べる。

6.3.1 から、 MgO 基板を使用した薄膜では 973 K で三元化合物である MgCr_2O_4 を形成することが確認されている。これを避けるため、本実験ではバッファ層として CrN 薄膜を挿入し、高温での基板との反応の阻害を試みた。この CrN バッファ層を挿入した Cr_{1-x}O 薄膜を高温環境下に保持し、その結晶構造や組織変化について評価した結果について述べる。

A.2 実験方法

PLD 法により CrN 薄膜を MgO 基板に作製後、その薄膜上に基板温度を変化させることなく Cr_{1-x}O 薄膜を作製した。その後、管状炉により大気中での高温処理を実施した。成膜条件および高温処理条件・手順はそれぞれ、7.4.2.1 と 5.2 と同条件とした。繰り返しとなるが、Table A-1 にその条件を示す。

Table A-1 Experimental conditions

Deposition conditions		
	Cr_{1-x}O	CrN
Target	Cr	Cr
Atmosphere	O_2	N radical
Substrate temperature, T_{sub} / K	773	773
Distance (target-substrate), d_{TS} / mm	50	50
Base pressure, P_{base} / Pa	$< 1.0 \times 10^{-6}$	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Oxygen partial pressure, P_{O_2} / Pa	4×10^{-5}	-
Energy density / Jcm^{-2}	2.5	2.5
Working pressure, P_{w} / Pa	4×10^{-5}	1×10^{-2}
Deposition time / hour	5	2
Annealing conditions		
Atmosphere	Air	
Holding Temperature, T_{a} / K	673-1273	
Heating speed / Kmin^{-1}	10	
Holding time / hour	1	

A.3 実験結果

A.3.1 結晶相同定結果

Fig. A-1 に各温度で大気中に 1 h 保持した試料の XRD パターンを示す。本測定は θ - 2θ 法を使用しており、50 kV-300 mA で取得した結果を Fig. A-1(a)に、4.3.1 と同様の理由で 40 kV-40 mA で取得した結果を Fig. A-1(b)(対数表示)にそれぞれ示してある。

成膜直後の薄膜からは、43 度付近と 46 度付近にそれぞれ CrN および Cr_{1-x}O の B1 相に起因すると思われるピークが観測された。CrN とと思われるピークは、保持温度の上昇に伴う高角度側へのシフトとわずかながらのブロードニングが確認された。しかしながら、1173 K 以上の保持温度ではそのシフト方向が反転し低角度側へ向かうことが確認された。低温での高角度側へのシフトは、高温環境下保持による薄膜内部の応力緩和が考えられる。また、1173 K および 1273 K の試料で観測されたピーク位置は MgCr_2O_4 400 の位置と良く一致し、CrN バッファ層が存在するにもかかわらず界面反応相を形成する可能性がある。

一方の B1- Cr_{1-x}O 相に起因すると思われる 46 度付近のピークは、973 K 以上では観測されなかった。以上から、873-973 K 間並びに 1073-1173 K 間において相変態することが示唆された。

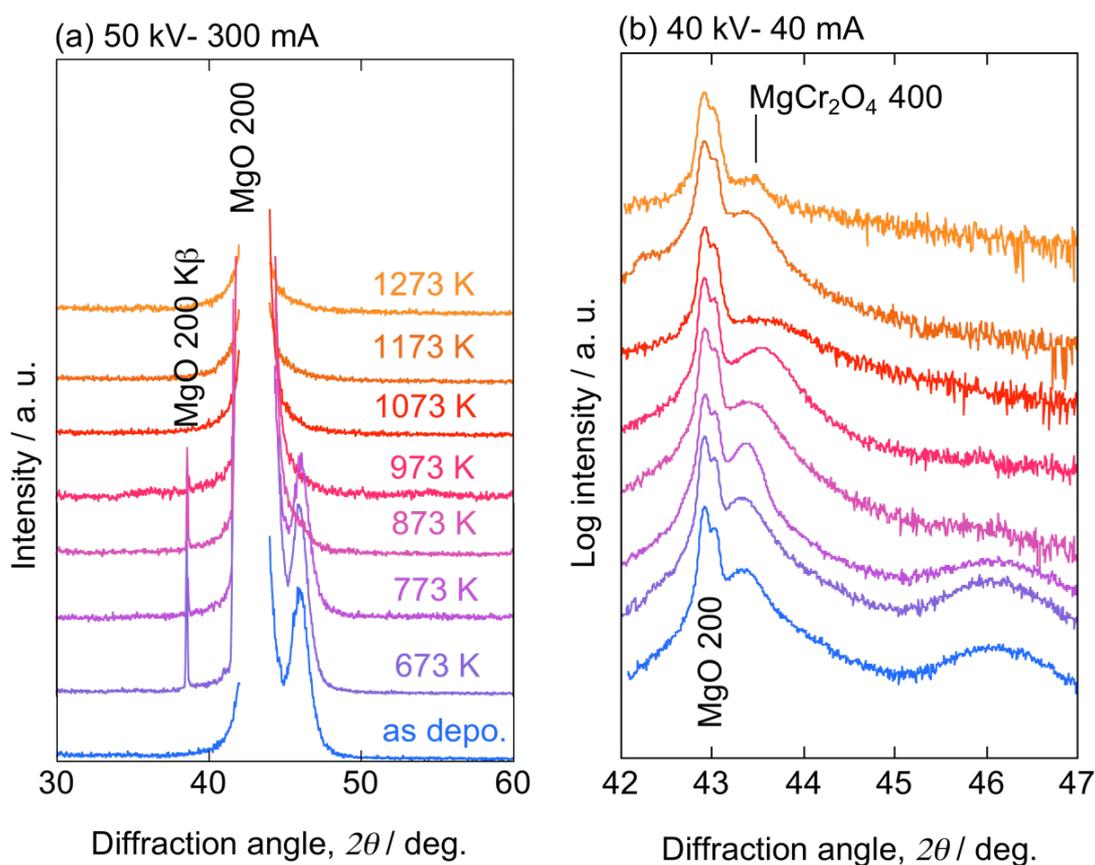


Fig. A-1 XRD patterns of the $\text{Cr}_{1-x}\text{O}/\text{CrN}$ thin film annealed at different temperatures. (a) 30-60 deg. (b) 42-47 deg.

A.3.2 微構造観察結果

前項の結果から得られた相変態の可能性を踏まえて、成膜直後の試料と 1073 K、1273 K で保持した試料の微構造を観察した。Fig. A-2 にそれぞれの BFI と ED パターンを示す。本観察の TEM 試料は FIB 加工により作製され、基板である MgO の $[\bar{1}10]$ 方向から観察された。

成膜直後は一様な表面出のに対して、1073 K の試料の BFI からは鋭利な棘上(きょくじょう)組織が観測された。これは大気中での高温保持による、組織成長が考えられる。また、薄膜下部には Cr_{1-x}O 薄膜特有の積層不整に由来したコントラストが確認できるが、新たに成長したと思われる棘状の領域はそのような縞模様が存在しなかった。ED パターンは B1 相の倍周期のスポットが確認されているものの、成膜直後とほぼ同様のパターンが得られた。

1273 K の試料の BFI からは、1073 K の場合よりも更に表面の凹凸が増加していることが確認された。さらに、CrN バッファ層が確認されず、薄膜と思われる領域の厚さは成膜直後と比べてほぼ半分程度であった。ED パターンは他の2つと異なり、B1 相の倍周期のスポットが確認された。これらから、1273 K の試料においては、CrN バッファ層を挿入したにもかかわらず、薄膜と基板が反応し MgCr_2O_4 を形成したと結論した。

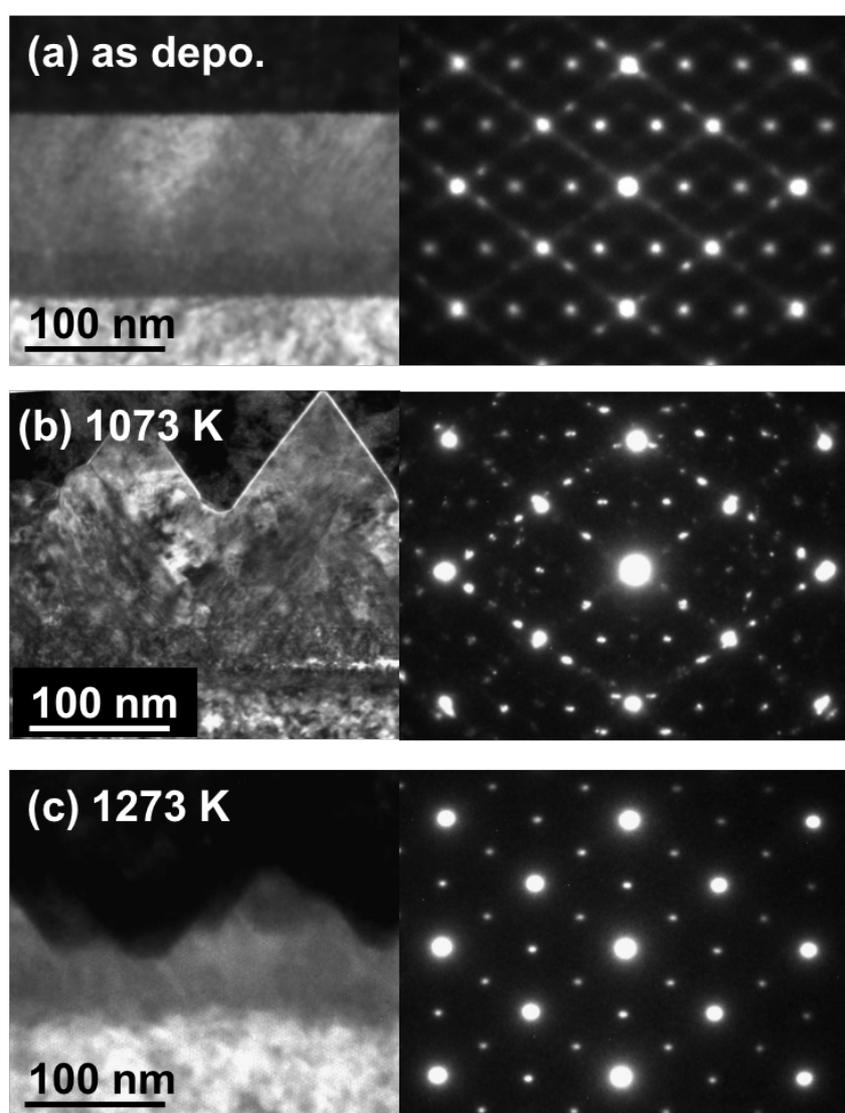


Fig. A-2 BFI and ED patterns of the $\text{Cr}_{1-x}\text{O}/\text{CrN}$ thin film (a) as deposition, (b) annealed at 1073 K and (c) annealed at 1273 K.

1073 K の試料に対して、DFI による評価結果を Fig. A-3 に示す。Fig. A-3(c) が示す領域が B1 相、Fig. A-3(d) に示す領域が D5_1 相である。DFI 観察結果から、薄膜下部ではナノラメラ状の組織を有していることが確認された。一方、新たに成長したと思われる領域では B1 相のみで構成されることが明らかとなった。Fig. A-4 にこの領域から取得した格子像を示す。図から積層不整は存在せず、一様な組織であることが確認された。先端領域の FFT を同時に示しているが、B1 相に起因するパターンのみが観察された。以上から、1073 K で大気中に保持した試料では、B1 相が選択的に成長すると結論した。

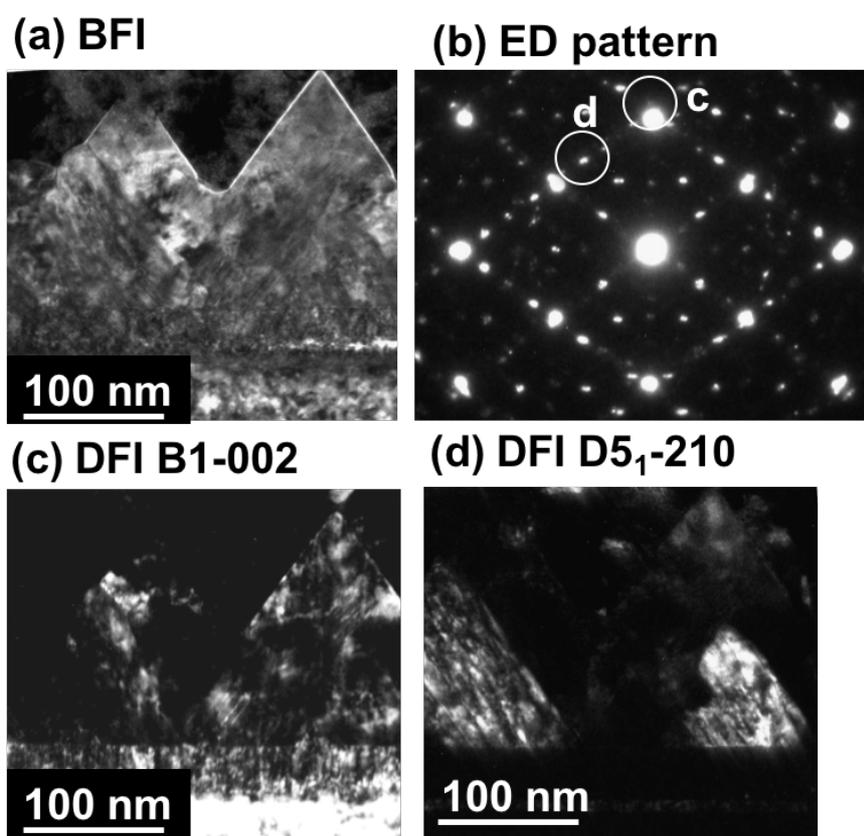


Fig. A-3 Results of DFI evaluation of the $\text{Cr}_{1-x}\text{O}/\text{CrN}$ thin film annealed at 1073 K.
(a) BFI, (b) ED pattern and (c, d) DFIs taken from the spots shown circles c and d in (b)

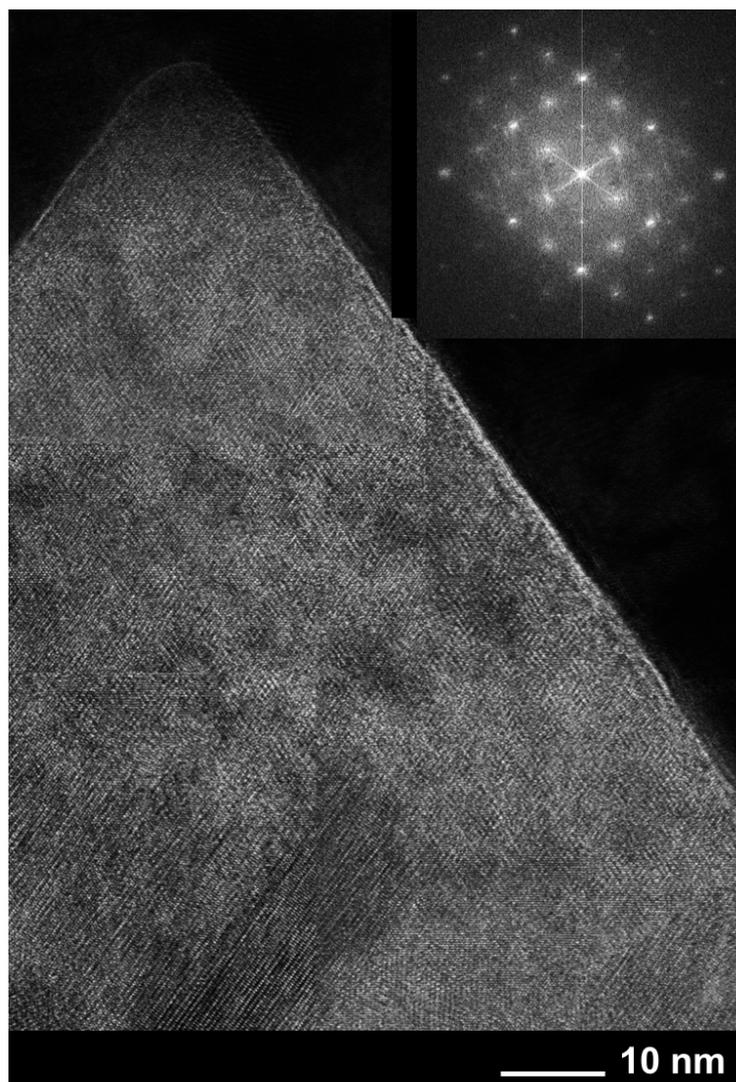


Fig. A-4 Lattice image of the $\text{Cr}_{1-x}\text{O}/\text{CrN}$ thin film annealed at 1073 K.

本実験で確認された組織成長は、保持時間が 1hour という短時間であることを考えると、通常の薄膜内の原子拡散速度では到底実現できない組織変化であると思われる。これについて以下のように考察した。 Cr_{1-x}O 薄膜の薄膜内部に存在する積層不整（もしくはツインの境界）は、原子配列が乱れることにより通常の結晶格子内よりも拡散速度が上昇すると考えられる。この積層不整を多量に有していることで短時間での組織変化を実現していると推察した。もちろん、マルテンサイト変態のような無拡散変態が発生している可能性も十分考えられる。

B1 相の選択的成長は、環境によっては安定相である D5_1 相よりも B1 相の方が安定となれる可能性があることを意味する。しかしながら、本結果に関する

再現実験は十分な回数を行えておらず、高温保持中に基板表面へ不純物が付着し、それが核となった等の可能性も完全に排除できない。加えて、本論文での議論から、B1 相の方が安定化されるためには相当のエネルギー利得が必要と思われ、大気中での高温保持のみでそれを生み出しているというのにはわかに信じがたい。それでも、B1 相が選択的成長を果たしているのは事実であり、成膜環境での実現はできなくとも、成膜後処理の条件を工夫することで B1 相単相の薄膜を得られる可能性が提示された。

A.4 まとめ

バッファ層として CrN 薄膜を挿入した Cr_{1-x}O 薄膜を高温環境下に保持し、その結晶構造や組織変化について評価を行い、以下の結果を得た。

- 4) 保持温度上昇に伴い CrN 相に起因する XRD ピークの高角度側へのシフトが観測され、内部応力の緩和が示唆された。また、1173 K 以上の薄膜では MgCr_2O_4 相が形成されることが確認された。
- 5) 1073 K で保持された Cr_{1-x}O 薄膜からは、ナノラメラ組織が確認された、加えて B1 相のみで構成される棘状の組織が薄膜表面に観察された。

上記結果から、1073 K で保持された Cr_{1-x}O 薄膜において、B1 相の選択的成長が起こっていると考える。この要因は明らかとなっておらず、また再現性も十分ではないものの、成膜後処理の条件を工夫することで B1 相単相の薄膜を得られる可能性が提示された。

Appendix B

多結晶 Cr_{1-x}O 薄膜の作製

B.1 はじめに

本文第 6 章にて、高硬度を有する新材料エピタキシャル Cr_{1-x}O 薄膜の作製に成功した。本付録では、 Cr_{1-x}O 薄膜自体の実用化を目指した、配向膜をバッファ層とした多結晶膜としてのナノラメラ Cr_{1-x}O 薄膜の作製について述べる。模式図を Fig. B-1 に示す。はじめに、 Cr_{1-x}O 薄膜を作製したい基材の上に配向膜を作製する。この配向膜は、薄膜の面内方向に方位の異なるドメイン(結晶粒)が存在するが、成長方向には全ての結晶粒の方位が揃っている。そこで、これらの結晶粒上への局所的なエピタキシャル成長を試み、多結晶の柱状組織として $\text{B1-Cr}_{1-x}\text{O}$ の合成を行うというものである。

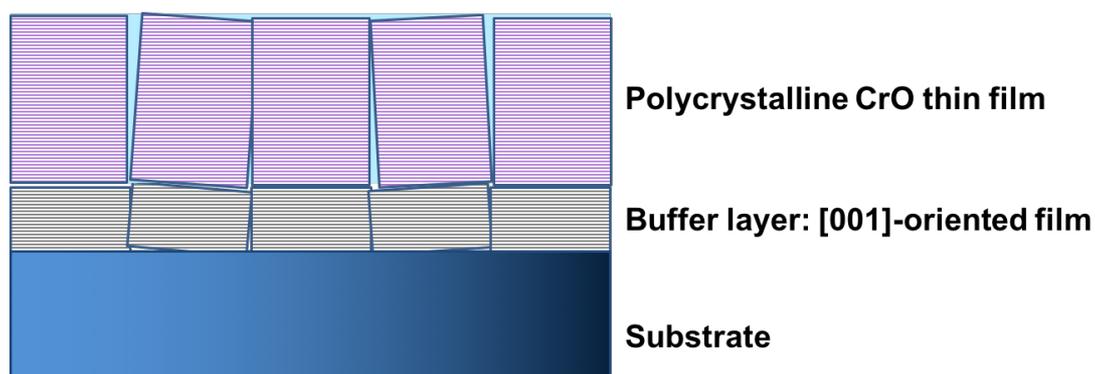


Fig. B-1 Schematic diagram of the polycrystalline Cr_{1-x}O thin films

現在のところ、ナノラメラ Cr_{1-x}O 薄膜は MgO 単結晶基板上でしか合成が確認されておらず、ナノラメラ組織形成に必要な条件が明らかでない。そこで次節 B.2 では多結晶 CrO 薄膜作製に適するバッファ層を選定するため、格子不整合度やその化学結合性が異なる複数の単結晶基板上へエピタキシャル Cr_{1-x}O 薄膜の合成を試み、その特性を評価した。また、B.3 では B.2 で選定した材料を実際にバッファ層として使用し、 Si 基板上へ多結晶 Cr_{1-x}O 薄膜を作製した結果について述べる。

B.2 バッファ層材料選定

B.2.1 実験方法

バッファ層材料選定のため、結合様式の分類できる以下の基板材料上にエピタキシャル Cr_{1-x}O 薄膜を作製した。

- 1) イオン性: SrTiO₃, MgAl₂O₄, MgO
- 2) 金属結合性: Cr
- 3) 共有結合性: Ge

*その他: CrN (Cr-Cr 間の金属結合と Cr-N 間のイオン/共有結合が存在)

イオン性の基板では、CrN との格子不整合度が正負両方の値を持つ材料を選択した。格子不整合度で並べた図を Fig. B-2 に示す。Cr と CrN に関しては、MgO 基板上へのエピタキシャル薄膜を作製し、その後基板温度を下げることなく Cr_{1-x}O 薄膜を作製した。Cr 薄膜、CrN 薄膜作製は、それぞれ導入ガス無しおよび N ラジカル雰囲気下で実施した。本実験では Cr 薄膜および CrN 薄膜を作製するための高い基板温度が必要となり、全ての Cr_{1-x}O 薄膜合成は条件を揃えるために 773 K で作製した。その他の実験条件は 6 章と同様である。Table B-1 に実験条件の詳細を示す。



Fig. B-2 Selected substrate materials (For the illustration of MgAl₂O₄, the website¹⁾ was cited).

Table B-1 Experimental conditions

	Cr_{1-x}O	Cr	CrN
Target	Cr	Cr	Cr
Atmosphere	O_2	-	N radical
Substrate temperature, T_{sub} / K	773	773	773
Distance (target-substrate), d_{TS} / mm	50	50	50
Base pressure, P_{base} / Pa	$< 1.0 \times 10^{-6}$	$< 1.0 \times 10^{-6}$	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Oxygen partial pressure, P_{O_2} / Pa	4×10^{-5}	-	-
Energy density / Jcm^{-2}	2.5	2.5	2.5
Working pressure, P_w / Pa	4×10^{-5}	1.0×10^{-6}	1×10^{-2}
Deposition time / hour	5	2	2

B.2.2 実験結果

作製した薄膜の評価として、XRD による結晶相同定、TEM による微構造観察、およびナノインデンテーション法による硬度測定を実施した。

Fig. B-3 から B-8 に各基板上に作製した Cr_{1-x}O 薄膜の XRD パターンと TEM による観察結果を示す。XRD 測定では 2θ - θ スキャンおよび B1-111 ϕ スキャンを実施した。TEM 試料については FIB 加工により作製した。

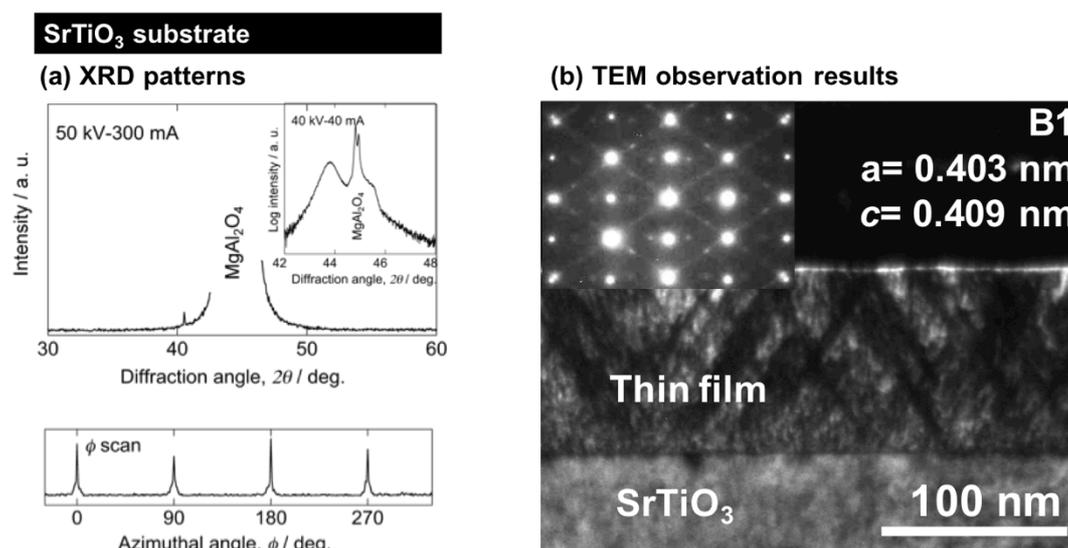


Fig. B-3 (a) XRD patterns, (b) BFI and ED pattern of the Cr_{1-x}O thin film on a SrTiO_3 substrate.

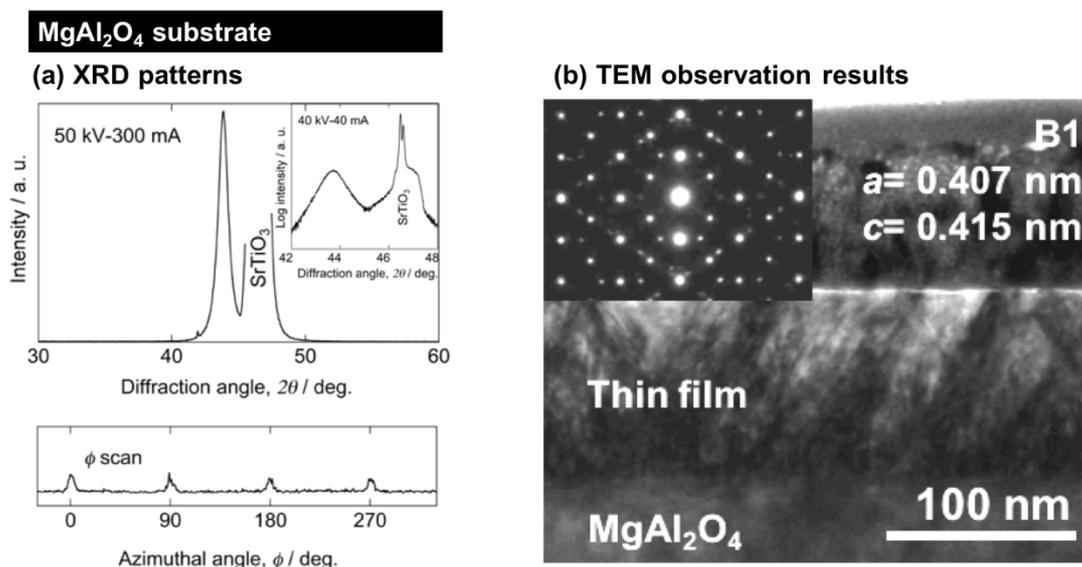


Fig. B-4 (a) XRD patterns, (b) BFI and ED pattern of the Cr_{1-x}O thin film on a MgAl_2O_4 substrate.

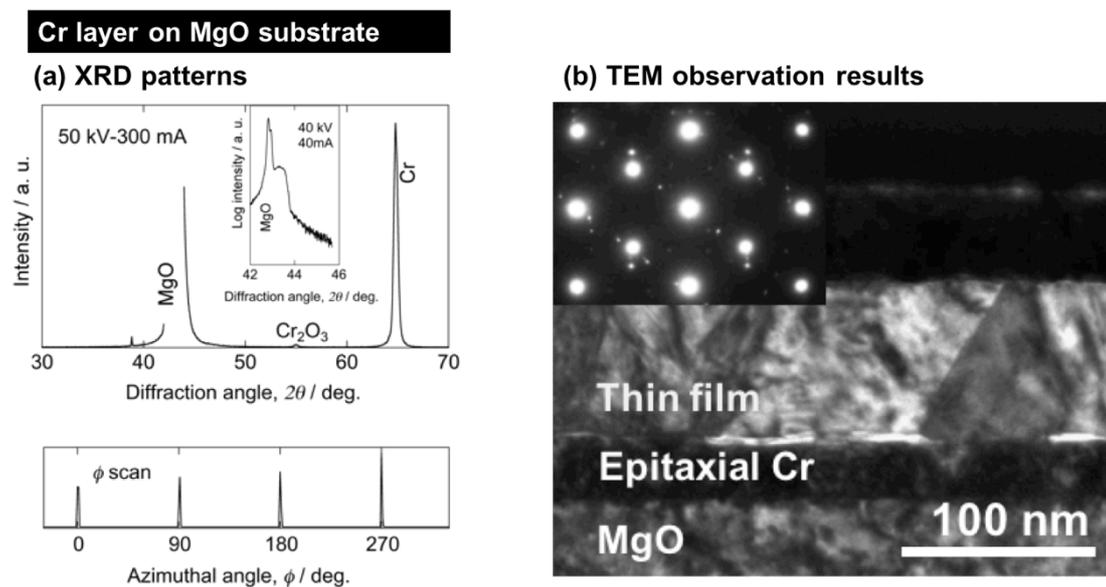


Fig. B-5 (a) XRD patterns, (b) BFI and ED pattern of the Cr_{1-x}O thin film on a Cr layer.

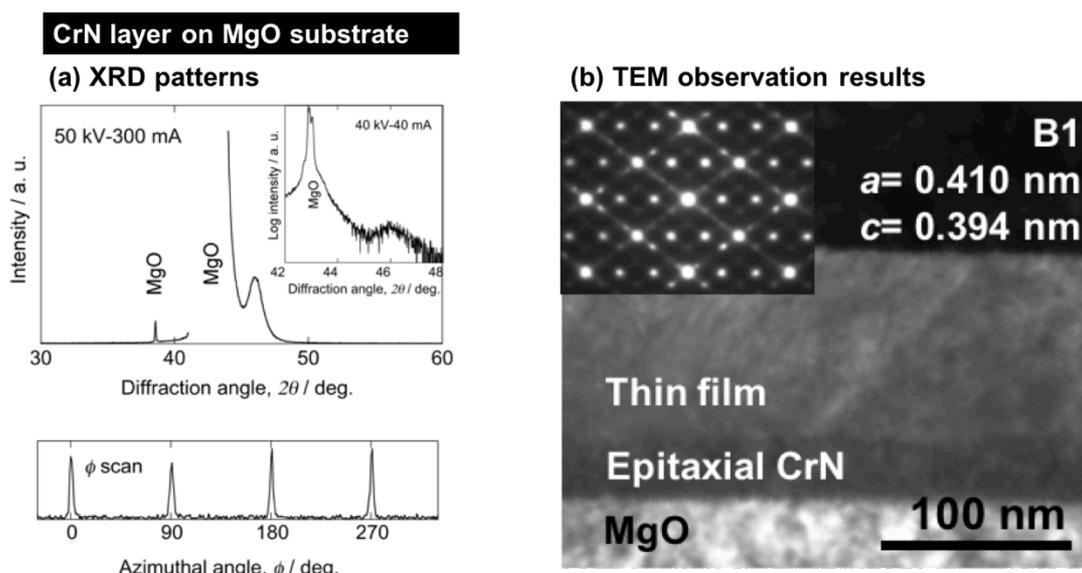


Fig. B-6 (a) XRD patterns, (b) BFI and ED pattern of the Cr_{1-x}O thin film on a CrN layer.

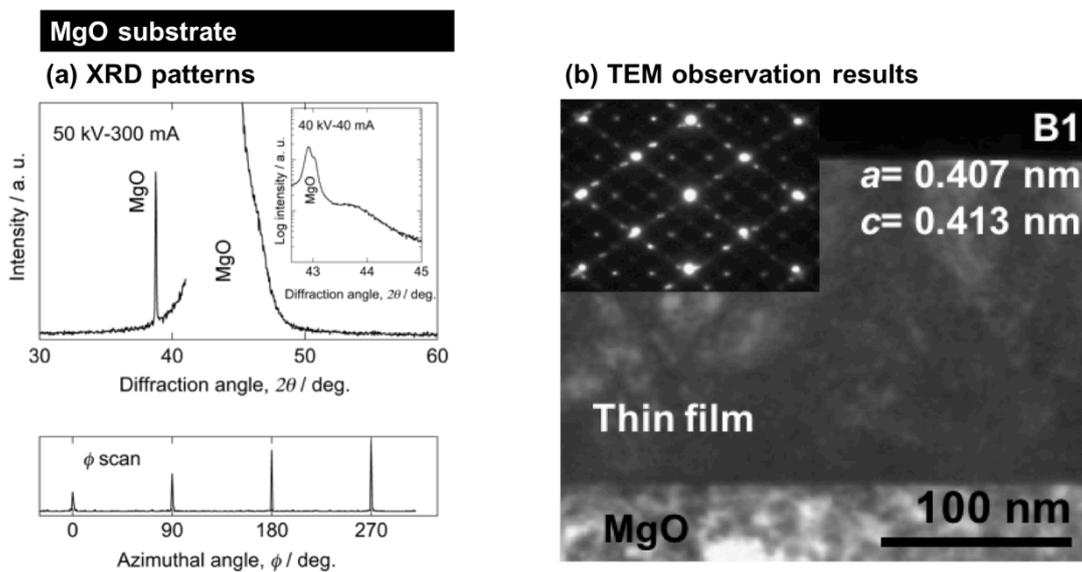


Fig. B-7 (a) XRD patterns, (b) BFI and ED pattern of the Cr_{1-x}O thin film on a MgO substrate.

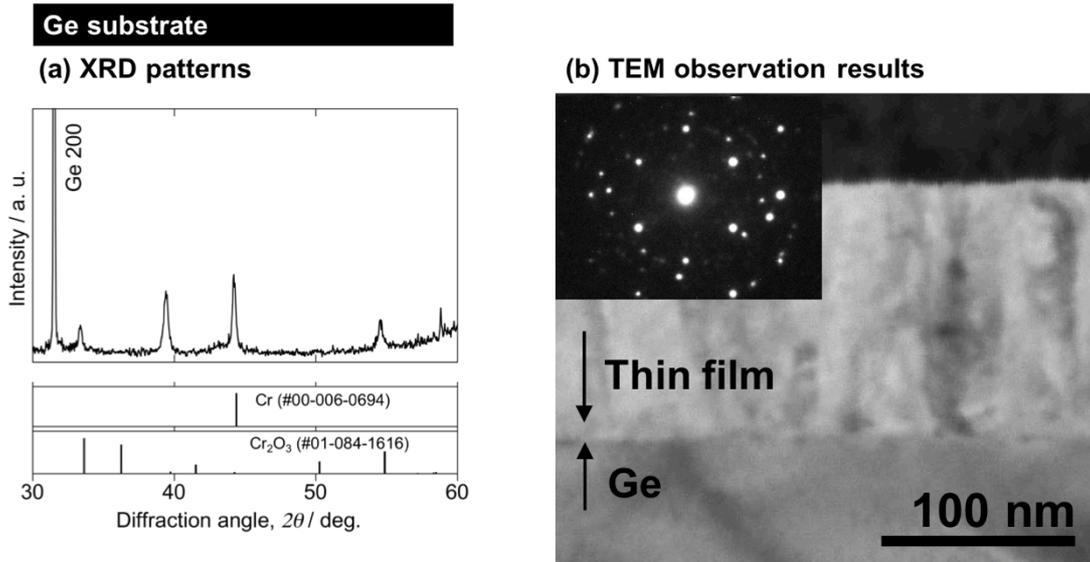


Fig. B-8 (a) XRD patterns, (b) BFI and ED pattern of the Cr_{1-x}O thin film on a Ge substrate.

- SrTiO_3 基板, MgAl_2O_4 基板, MgO 基板

薄膜の XRD パターンからは B1 相のエピタキシャル成長が確認された。また TEM による観察結果では、BFI でのコントラストの縞模様、ED パターンにおける $\text{B1-}\langle 111 \rangle$ 方向へのストリークと D5_1 相の反射が観測されナノラメラ組織を形成していることが確認された。ED パターンから B1 相の薄膜成長方向(c 軸としている)と面内方向(a 軸としている)の格子定数をそれぞれ測定した結果、全て c 軸に伸長していることが確認された。

- Cr 層

観察結果から、 D5_1 相のみが存在することが確認された。ED パターンの結果から、この D5_1 相はナノラメラが存在する際と同様の結晶方位の関係性を持つが、BFI の結果から多結晶粒として成長していることが明らかとなった。

- CrN 層

XRD パターンにおける B1-200 と思われるピーク位置がやや高角度であるが、XRD および TEM の観察結果からナノラメラ組織の存在を確認した。しかしながら、その格子歪方向が前述した MgO 等と比べて逆方向であることから、別相である可能性も否定出来ない結果となった。

・ Ge 基板

XRD パターンからは B1 相が確認されず、ICDD データ^{2, 3)}との比較から多結晶の Cr 相と D5₁相からなる薄膜であることが明らかとなった。BFI の結果から、薄膜は柱状組織であることが観察された。

ナノインデンテーション法による硬度測定結果を Table B-2 に示す。押し込み荷重は 0.2 mN とした。ナノラメラ組織が確認された、SrTiO₃ 基板, MgAl₂O₄ 基板, MgO 基板, CrN 層上に作製した薄膜はどれも 40 GPa 前後の高硬度を示した。Cr 層上の薄膜の硬度は 28 GPa であり、報告のある D5₁-Cr₂O₃ の値⁴⁾と近い結果であった。このことから、Cr 層上の薄膜は D5₁-Cr₂O₃ であることは明らかである。Ge 基板上の薄膜も 36 GPa という比較的高硬度な値を示した。現在のところ、この要因は明らかでないが、薄膜内にナノラメラ組織が存在しないために、ナノラメラによる高硬度化ではないと判断した。

Table B-2 Indentation hardness of the Cr_{1-x}O thin film on each substrate.

Substrate	SrTiO ₃	MgAl ₂ O ₄	Cr	CrN	MgO	Ge
Indentation hardness, <i>H_{IT}</i> /GPa	44	40	28	37	36	36

以上から、SrTiO₃ 基板, MgAl₂O₄ 基板, MgO 基板, CrN 層上では高硬度なナノラメラ Cr_{1-x}O 薄膜が得られることが明らかとなった。また、Cr_{1-x}O 薄膜作製に際して、基板との格子不整合度は大きく影響しないことが分かった。これらの材料上で Cr_{1-x}O 薄膜が作製できた理由について次のように考察した。SrTiO₃, MgAl₂O₄, MgO はどれも酸化物であるから、酸素に対する安定性が高いと言える。そのため、Cr_{1-x}O 薄膜作製時の酸素雰囲気下であっても、平滑な基板表面維持できたのではないかと考えた。また、CrN においては Cr(N,O) という B1 構造を有する固溶体が存在するため、B1 構造を成長させるための表面を維持できたと考える。

本実験の結果から、酸素に対して安定な材料であれば、格子不整合の大きさ、方向によらず Cr_{1-x}O 薄膜が作製できることが示唆された。

B.3 ナノラメラ組織を有する多結晶 Cr_{1-x}O 薄膜の作製

B.3.1 実験方法

本項では前項 7.4.2 の結果から、バッファ層として MgO を選択し、Si 基板上へナノラメラ組織を有する多結晶 Cr_{1-x}O 薄膜を作製した。実験条件を Table B-3 に示す。はじめに、Si 基板上へ MgO 配向膜を作製し、真空チャンバーから取り出し XRD による結晶相評価後、再度チャンバー内に導入し Cr_{1-x}O 薄膜を作製した。その他実験条件は前節と同項である。

Table B-3 Experimental conditions

	MgO	Cr _{1-x} O
Target	Mg	Cr
Atmosphere	O ₂	O ₂
Substrate temperature, T_{sub} / K	773	773
Distance (target-substrate), d_{TS} / mm	50	50
Base pressure, P_{base} / Pa	$< 1.0 \times 10^{-6}$	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Oxygen partial pressure, P_{O_2} / Pa	4×10^{-5}	4×10^{-5}
Energy density / Jcm ⁻²	2.5	2.5
Working pressure, P_{w} / Pa	4×10^{-5}	4×10^{-5}
Deposition time / hour	2	5

7.4.3.2 実験結果

Fig. B-9 に Si 基板上に作製した MgO バッファ層、およびその上に作製した Cr_{1-x}O 薄膜の XRD パターンを示す。本測定は 2θ - θ スキャンにより行われた。図の縦軸は微小なピークが見やすいよう対数で表示している。黒線で示した MgO バッファ層のパターンからは MgO 200 に起因するピークのみが観測され、配向膜として存在することが確認された。赤線で示した Cr_{1-x}O 薄膜のパターンからは、Cr₂O₃ に起因するピークが微小ながら観測された。また、MgO 200 ピークの高角度側に B1-200 と思われるピークが観測され、B1-Cr_{1-x}O の存在が示唆された。

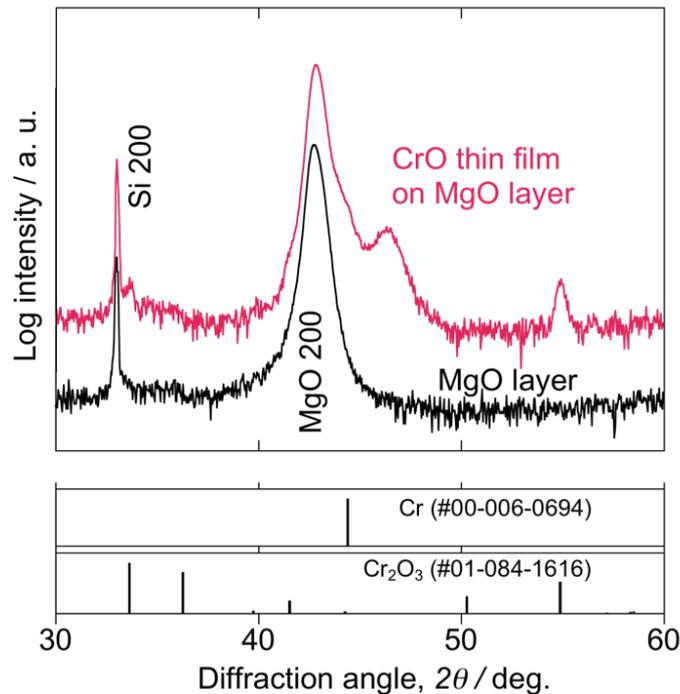


Fig. B-9 XRD patterns of the MgO buffer layer on a Si substrate and the Cr_{1-x}O thin film on the MgO buffer layer.

Fig. B-10 に TEM による観察結果を示す。TEM 試料は FIB 加工により作製した。(a)の BFI からは 50 nm 程度の MgO バッファ層と 100 nm 程度の Cr_{1-x}O 薄膜が観察された。b, c と記載した円の領域の ED パターンを(b), (c)にそれぞれ示す。(b)は Si 基板と MgO 層のみの情報を含んでおり、Si の反射に加えて矢印で示した MgO 002 および 002 反射が観測された。このことから、MgO バッファ層は 001 配向膜であると言え、XRD の結果との一致を確認した。(c)は Cr_{1-x}O 薄膜からの反射を含んでおり、 D5_1 相と思われるもの(一例を円 e で示してある)を含む複数のスポットが観測された。この ED パターン内の円 d, e で示した反射から取得した DFI を(d), (e)にそれぞれ示す。(d)の結果から、B1-002 の反射はバッファ層である MgO のみならず Cr_{1-x}O 薄膜内からも得られていることが確認された。ことことは、 Cr_{1-x}O 薄膜内の B1 相の存在を意味する。また、この B1 相の存在形態は、6 章で確認されたナノラメラ組織に酷似していた。(e)で示した D5_1 -210 と思われる反射の DFI からは、薄膜内の帯状の組織を観察された。6 章で確認されたナノラメラ組織と比較するとやや幅が広く、また傾きも一様ではないことが確認された。これは、ナノラメラ組織を持つが、面内方向ではランダムに成長していることにより、様々な方向のものが観察された結果であると考えられる。

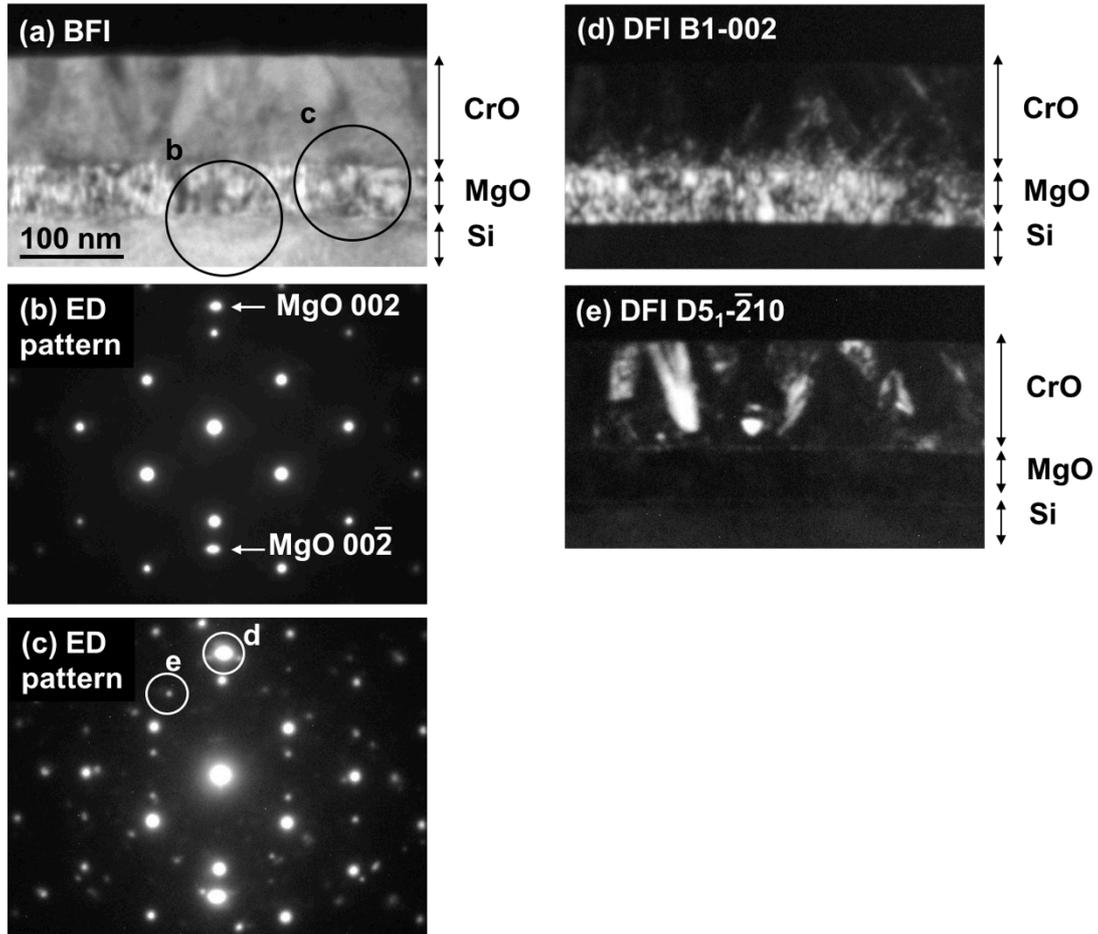


Fig. B-10 (a) BFI, (b,c) ED patterns and (d, e) DFIs of the Cr_{1-x}O thin film on the MgO buffer layer.

MgO バッファ層上の多結晶 Cr_{1-x}O 薄膜に対して、ナノインデンテーション法による硬度測定を実施した。押し込み荷重は 0.2 mN とした。結果は 43 GPa であり、エピタキシャル Cr_{1-x}O 薄膜とほぼ同等の高硬度を示した。

以上から、MgO バッファ層を使用することでナノラメラ組織を有する多結晶 Cr_{1-x}O 薄膜を作製できることが明らかとなった。このことにより、実際の基材に対して耐酸化性のある配向膜を作製する事ができれば、 Cr_{1-x}O 薄膜を産業用途に使用できることが示された。

B.4 まとめ

本章では、配向膜をバッファ層として使用し、多結晶としてのナノラメラ Cr_{1-x}O 薄膜作製を試み、以下の結果を得た。

- 3) ナノラメラ CrO 薄膜作製に際して、基板との格子不整合度は重要ではなく、基板材料の酸化雰囲気中での安定性が最も重要であることが明らかとなった。
- 4) MgO バッファ層を使用することで、 Si 基板上へのナノラメラ組織を有する多結晶 CrO 薄膜の合成に成功し、43 GPa という高硬度を持つ多結晶薄膜が得られた。

以上から、配向膜の選択次第で、どのような母材上でもナノラメラ組織による高硬度材料 Cr_{1-x}O の多結晶薄膜を作製できることが明らかになった。このことから、 Cr_{1-x}O 薄膜の産業応用への道を開くことができた。

参考文献

- 1) *Crystal structure*, 島根大学大庭研究室,
http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html (参照 2015.10.30).
- 2) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Cr(00-006-0694).
- 3) Powder Diffraction File, ICDD International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Cr_2O_3 (01-084-1616).
- 4) B. Bhushan, G.S.A.M. Theunissen and X. Li, *Thin Solid Films*, **311** (1997) 67.