GaN の添加による CrN の硬度改善とその固溶限評価

水野 遊星 中山 忠親 末松 久幸 鈴木 常生

長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 4 (2018), pp. 89-93
© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Improvement in Hardness of CrN Thin Film by Adding GaN and Evaluation of Its Solubility Limit

Yusei Mizuno, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu and Tsuneo Suzuki

Extreme Energy-Density Research Institute, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188

In order to improve in hardness of CrN thin film, solubility limit of B1 (NaCl type)-GaN in the B1-(Cr,Ga)N phase was evaluated. Cr-Ga-N thin films with various GaN contents were prepared on MgO (100) substrates by pulsed laser deposition. Rutherford backscattering spectroscopy revealed that the ratio of the amount of GaN to the amount of CrN plus GaN (C_{GaN}) in all Cr-Ga-N thin films was in the range of 0 to 59 mol%. X-ray diffraction and micro structure observation showed that Cr-Ga-N thin films with $C_{\text{GaN}} \leq 32$ mol% were composed of a single B1 phase: B1-(Cr,Ga)N, indicating B1-GaN dissolved in B1-CrN. On the other hand, Cr-Ga-N thin films with $C_{\text{GaN}} \geq 47$ mol% contained three phases. Although its main phase was B1 type, other phases seemed to be B3 (zincblende type)-GaN and α -Ga slightly existed. It was found solubility limit of B1-GaN in the B1-(Cr,Ga)N phase was in the range of 32 to 47 mol%. B1-(Cr,Ga)N thin film with $C_{\text{GaN}} = 27$ mol% showed indentation hardness of 37 GPa. It was confirmed the addition of GaN to CrN was effective for increasing the hardness of CrN. [doi:10.2320/jinstmet.JBW201705]

(Received October 31, 2017; Accepted December 28, 2017; Published March 2, 2018)

Keywords: hard coating, chromium nitride, gallium nitride, pulsed laser deposition, solid solution hardening

1. 緒 言

これまでエンドミルやドリルといった多くの切削工具には工具の長寿命化を図るため、切れ刃部には硬質皮膜のコーティングが施されている。この硬質皮膜材料は遷移金属窒化物をベースとした材料が幅広く利用されている^{1,2)}。遷移金属窒化物の高硬度化手法としては第3元素の添加が有効であり、その高硬度化メカニズムはナノコンポジット化³⁻⁶⁾および固溶硬化の2種類に大別することができる。固溶硬化による高硬度化を実現した材料の代表例としてはAlNを添加した(Me, Al)N ($Me = \text{Ti}^{7-9)}, \text{Cr}^{10-12)}, \text{Zr}^{13,14)}$ が挙げられる。AlNは常温、常圧下での安定相がB4(ウルツ鉱型)構造であるが、約23 GPa以上の高圧下ではB1(岩塩型)構造に相変態することが知られている^{15,16)}。B1-(Me, Al)Nは非平衡プロセスによりB1構造を有するB1- Me Nの一部を高圧相であるB1-AlNに強制的に置換固溶することで、体積弾性率を向上させ高硬度化を実現していると考えられている^{7,8)}。

著者らは、固溶硬化を利用した新規硬質薄膜の開発を目的に、遷移金属窒化物であるB1-CrNに新たに添加する第3元素としてGaに着目した。GaはAlと同じ13族元素であり、GaNはAlNと同様に高圧下でB4構造からB1構造へ相変態することが報告されている¹⁷⁻²⁰⁾。このことからB1-GaNはAlNと同様にB1-CrNに固溶することで高硬度化が望めるが、これまでCr-Ga-N薄膜の合成例としては、CrをドーブしたB4構造のGaNであり²¹⁻²⁵⁾、希薄磁性半導体としての利用を目的

としている。著者らはこれまでにパルスレーザー堆積法(PLD)によりMgO基板上にB1-($\text{Cr}_{0.9}, \text{Ga}_{0.1}$)N薄膜の作製に成功し、B1-($\text{Cr}_{0.9}, \text{Ga}_{0.1}$)N薄膜はB1-CrNと比較して硬度の上昇が認められた²⁶⁾。

Ti-Al-N系およびCr-Al-N系において、その硬度はB1-AlNの固溶限まではAlNの含有量の増加にともない上昇することが確認されている。しかし、AlNの含有量がその固溶限を超えると結晶構造はB1構造を維持できなくなり、B4構造に相変態するとともに急激に硬度が低下することが知られている^{7-9,27-29)}。このことからCr-Ga-N系においても高硬度化を実現するうえではB1-CrNに対するB1-GaNの固溶限の特定は重要であるが、その詳細は明らかになっていない。

遷移金属窒化物における溶質窒化物の固溶限に関しては巻野により予測値が求められている³⁰⁾。この予測値によるとB1-AlNの固溶限はTi-Al-N系では65.3 mol%、Cr-Al-N系では77.2 mol%となっており実験値とよい一致を示している。この予測はCr-Ga-N系でも求められており、B1-GaNはB1-CrNに92.7 mol%まで固溶可能であるとされている³⁰⁾。本報告ではPLD法によってGaN含有量の異なるCr-Ga-N薄膜をMgO(100)基板上に作製し、その特性を評価するとともにCr-Ga-N薄膜におけるB1-GaNの固溶限について検証した。

2. 実 験 条 件

薄膜試料はPLD法によって作製した。ターゲット材料には

Cr₂N と GaN を焼結させた Cr₂N-50 mol% GaN (純度99.9%) をベースとし、さらにその表面の一部を Cr 板 (純度99.9%) で覆ったものを使用した。薄膜中の金属元素比は、この Cr 板で覆う面積比を変更することで制御した。基板には単結晶 MgO (100) を使用した。予め成膜チャンバー内にターゲットと基板を設置し、成膜チャンバー内を 1×10^{-5} Pa 未満まで真空引きをおこなった。ターゲットから基板までの距離は 50 mm とした。その後、雰囲気ガスとして流量 1 sccm の窒素ガスを RF ラジカルソース (SVT Associates, RF-4.5) によりラジカル化してチャンバー内に導入した。照射するレーザーは Nd:YAG レーザーの 3 倍波 (波長 $\lambda = 355$ nm) を使用した。レーザーのパルスは幅 7 nsec, 繰り返し周波数 10 Hz, フルエンスは 5 J/cm^2 とし、回転するターゲット表面にレーザーを照射し、プルーフを発生させた。成膜中は IR ヒーターにより基板を 473 K まで加熱した。成膜時間は 6 時間とし、薄膜試料の膜厚は 50~70 nm であった。ナノインデンテーション評価用の薄膜試料は成膜時間を 24 時間に設定し、膜厚は 200~220 nm であった。

薄膜試料は静電加速器 (HVEE, Tandetron system 1.7 MV MC+) を使用し、ラザフォード後方散乱分光法 (RBS) により組成を分析した。薄膜試料へ照射するビームは He^{2+} とし、加速電圧は 2 MeV に設定した。得られた RBS スペクトルに対してシミュレーションソフト RUMP によりフィッティングをおこない、薄膜試料の組成を決定した。薄膜試料は X 線回折 (XRD; Rigaku, RINT-2500HF+/PC) により相同定をおこなった。入射 X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線 (波長 $\lambda = 0.154$ nm) を使用し、 θ -2 θ 法で管電圧 40 kV, 管電流 40 mA および管電圧 50 kV, 管電流 300 mA の条件で測定した。薄膜試料の微構造は電界放出形透過電子顕微鏡 (FE-TEM; JEOL, JEM-2100F) で観察した。TEM 観察用試料はスクラッチ法により作製した。薄片化された試料には MgO (100) および薄膜が混在するため、観察の際には FE-TEM に備え付けられているエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) により両者を判別した。薄膜試料の硬度はナノインデンター (Agilent Technologies, Nano indenter G200) により評価した。荷重は押し込み深さが膜厚の $1/8 \sim 1/10$ になるように 0.3 mN に設定した。各サンプルにつき 25 点測定し、その平均値にて硬さを算出した。

3. 実験結果と考察

作製した Cr-Ga-N 薄膜の典型的な RBS スペクトルを Fig. 1 に示す。Fig. 1 においてスペクトル (点) は測定結果であり、実線は RUMP によるシミュレーションのフィッティング結果を示している。RBS のスペクトルからは基板起因の Mg, O および薄膜起因の Cr, Ga, N のステップがそれぞれ確認された。Table 1 に RUMP のシミュレーションにより決定した各 Cr-Ga-N 薄膜の組成比を示す。全ての薄膜試料において、N の組成比はほぼ 50 mol% であった。この組成比から CrN に対する GaN の含有量 $C_{\text{GaN}} = \text{Ga}/(\text{Cr} + \text{Ga})$ を求めた結果、作製した薄膜試料は $C_{\text{GaN}} = 0 \sim 59$ mol% の範囲であった。

Fig. 2(a) に管電圧 50 kV, 管電流 300 mA の条件で測定した $2\theta = 30 \sim 60^\circ$ の範囲における $C_{\text{GaN}} = 0 \sim 59$ mol% の Cr-

Fig. 1 Typical RBS spectrum of Cr-Ga-N thin film.

Table 1 Chemical compositions of Cr-Ga-N thin films determined by RUMP.

Deposition time $T_{\text{dep}} / \text{h}$	Composition / mol%			
	N	Cr	Ga	C_{GaN}
6	50	50	0	0
6	50	46	4	8
6	50	34	16	32
6	49	27	24	47
6	51	20	29	59
24	50	50	0	0
24	50	45	5	10
24	50	42	8	16
24	51	36	13	27

Ga-N 薄膜の XRD 図形を示し、Fig. 2(b) に管電圧 40 kV, 管電流 40 mA の条件で測定した $2\theta = 42 \sim 45^\circ$ の範囲の XRD 図形を示す。 $C_{\text{GaN}} = 0$ mol% の場合、XRD 図形には MgO の (200) 面ピークの高角度側の約 43.3° に B1-CrN の (200) 面に起因するピークが確認された。 $C_{\text{GaN}} = 8 \sim 59$ mol% の場合、XRD 図形には明確な薄膜起因のピークの存在は認められない。しかし、 $C_{\text{GaN}} = 8$ mol% の場合、MgO の (200) 面ピークの高角度側にショルダーが確認され、Ga の添加により薄膜の B1-CrN の (200) 面に起因するピークが低角度側にシフトしていることが推測される。前報にて、Cr-10 at.% Ga 合金をターゲットとして使用し、B1-(Cr_{0.9}Ga_{0.1})N 薄膜を作製した場合でも、B1構造の (200) 面に起因するピークが MgO (200) の高角度側のショルダーとして確認されている²⁶⁾。 $C_{\text{GaN}} \geq 32$ mol% の XRD 図形では、Ga 含有量の増加に伴い、薄膜起因のピークがより低角度側にシフトし MgO の (200) 面のピークと重なっている可能性がある。

そこで、これら Cr-Ga-N 薄膜の詳細な相同定をおこなうために FE-TEM により微構造を観察した。Fig. 3 に薄片状にした $C_{\text{GaN}} = 32$ mol% の Cr-Ga-N 薄膜の (a) 明視野像 (BFI) および (b) 制限視野回折像 (SAD) を示す。また同図 (c) は SAD の模式図となっている。予め EDS により Fig. 3(a) に示す BFI

Fig. 2 XRD patterns of Cr-Ga-N thin films with various GaN content. XRD measurement were performed at (a) 50 kV-300 mA and (b) 40 kV-40 mA.

Fig. 3 (a) BFI, (b) SAD patterns and (c) pattern diagram for Cr-Ga-N thin film with $C_{\text{GaN}} = 32 \text{ mol\%}$.

の視野においては基板材料である Mg が存在していないことを確認した。Fig. 3(b)より、SADのスポットが周方向にストリークしていることから、部分的に結晶方位が若干変化している可能性がある。一方、それ以外のスポットやリングは見えないことから、薄膜はエピタキシャル成長しており、単結晶ライクになっていると考えられた。 $C_{\text{GaN}} = 32 \text{ mol\%}$ では、薄膜が Cr, Ga, N の 3 元素で構成され、なおかつ単結晶ライクであることから、GaN が B1 構造として B1-CrN に固溶した B1-(Cr,Ga)N であることが確認された。

Fig. 4 に $C_{\text{GaN}} = 47 \text{ mol\%}$ の Cr-Ga-N 薄膜の (a) BFI, (b) SAD および (c) SAD の模式図を示す。 $C_{\text{GaN}} = 32 \text{ mol\%}$ の場合と同様に EDS を用いて BFI の視野には基板材料である Mg が

Fig. 4 (a) BFI, (b) SAD patterns (c) pattern diagram for Cr-Ga-N thin film with $C_{\text{GaN}} = 47 \text{ mol\%}$.

存在していないことを確認した。Fig. 4(c)に示すように SAD には線 A, B, C 上にそれぞれ反射が確認され、薄膜は 3 相から構成されていることが推測される。まず、線 A 上の反射は B1 構造に起因するもので、反射強度からみても 3 相の中で体積分率が最も大きいことが推測される。次に、線 B 上の反射は立方晶 {200} に起因する反射が存在せず、{220} 反射のみを示している。{220} 反射から求めた面間隔は B3 (閃亜鉛鉱型)-GaN の {220} 面の面間隔とおおよそ一致を示す。B3 構造起因の反射では {200} が消滅することからも、線 B 上の反射は B3-GaN 起因であると判断した。最後に、線 C 上の反射はその面間隔と方位関係から α -Ga であると推定される。線 C 上の相の存在は Fig. 2 の XRD 図形にあらわれていないことか

らその量は極微量であると推定される。 $C_{\text{GaN}}=47 \text{ mol\%}$ のCr-Ga-N 薄膜中のGaはB1-GaNとして完全に固溶していないことが明らかとなった。またこのSADがリング状ではなくスポット状に近いことから、これらの3相は特定の方位関係を有していることが示唆された。なお $C_{\text{GaN}}=59 \text{ mol\%}$ のCr-Ga-N 薄膜のSADは $C_{\text{GaN}}=47 \text{ mol\%}$ と同様なパターンを示した。以上の結果からB1-CrNにおけるB1-GaNの固溶限は $C_{\text{GaN}}=32\sim 47 \text{ mol\%}$ の範囲にあることが示唆された。

上記の固溶限の値は巻野による予測値(93 mol%³⁰⁾)を大幅に下回る結果となったが、これには主に2つの要因があると考えられる。1つ目の要因としては巻野による固溶限予測は溶質窒化物であるGaNのB3構造の存在を考慮していない点にある。固溶限の予測値と実験値がよい一致を示すTi-Al-N系およびCr-Al-N系ではAlNはB3構造をとらず、固溶限の予測値は安定相であるB4構造と高压相であるB1構造に由来する擬ポテンシャル半径およびバンドギャップから導き出されている。一方、GaNはAlNとは異なりB1構造およびB4構造の他にB3構造が存在するため、この固溶限予測が適用できない可能性がある。またもう1つの要因として、GaNは安定相のB4構造から高压相のB1構造へ相変態に必要な圧力が48~56 GPa¹⁷⁻²⁰⁾と高いことが挙げられる。この値はAlNの場合(約23 GPa^{15,16)})と比較すると、2倍以上の値となっている。非平衡相であるB1-(Cr,Ga)N相の形成には成膜中のプラズマ粒子に高いエネルギー付与が必要であると考えられるが、高濃度にGaNを添加する場合にはPLD法ではそのエネルギー付与が不十分であることが推定される。

Fig. 5に構成相がB1構造のみであるCr-Ga-N 薄膜のインデンテーション硬さを示す。成膜時間が6時間の薄膜試料は膜厚が薄くインデンテーション評価に不適であったため、成膜時間を24時間に設定した薄膜試料のみを用いた。比較のため同図にはPLD法によりCr-Ga-N 薄膜と同条件で作製したCr-Al-N 薄膜のインデンテーション硬さをプロットした。作製したCr-Al-N 薄膜はCr-Ga-N 薄膜と同様にRBSで組成比を決定し、XRDによりB1構造単相であることが確認された。硬さのばらつきは大きいものの、GaNおよびAlN含有量の増加に伴い、Cr-Ga-NおよびCr-Al-N 薄膜のインデンテーショ

ン硬さは増加傾向を示した。 $C_{\text{GaN}}=27 \text{ mol\%}$ のB1-(Cr,Ga)N 薄膜の硬さは37 GPaを示し、 $C_{\text{AlN}}=45 \text{ mol\%}$ のB1-(Cr,Al)N 薄膜の硬さと同等であった。これまでの結果からGaNはB1構造としてのB1-CrNへの固溶限は比較的低いものの、同じ溶質濃度あたりで比較した場合にはGaNはAlNに比べてCrNの高硬度化を実現できることが確認された。

4. 結 言

本研究ではPLD法にてMgO基板上に $C_{\text{GaN}}=0\sim 59 \text{ mol\%}$ のCr-Ga-N 薄膜を作製し、以下の結論を得た。

- (1) $C_{\text{GaN}}\leq 32 \text{ mol\%}$ のCr-Ga-N 薄膜中のGaNはB1構造としてB1-CrNに固溶しており、B1-(Cr,Ga)N単相の薄膜の作製に成功した。
- (2) $C_{\text{GaN}}\geq 47 \text{ mol\%}$ のCr-Ga-N 薄膜はB1-CrN以外にB3-GaNおよび α -Gaと推定される相の存在が認められ、GaがB1-GaNとして完全に固溶していないことが確認された。
- (3) B1-CrNにおけるB1-GaNの固溶限は32~47 mol%の範囲にあることが確認された。
- (4) $C_{\text{GaN}}=27 \text{ mol\%}$ のB1-(Cr,Ga)N 薄膜のインデンテーション硬さは37 GPaを記録し、GaNの添加はCrNの高硬度化に有効であることが確認された。

本研究の一部はJSPS 科研費JP16K14437の援助により行われた。

文 献

- 1) A. Inspektor and P. A. Salvador: Surf. Coat. Technol. **257**(2014) 138-153.
- 2) Y. X. Wang and S. Zhang: Surf. Coat. Technol. **258**(2014) 1-16.
- 3) S. Vepřek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi and J. Dian: Surf. Coat. Technol. **86-87**(1996) 394-401.
- 4) M. Diserens, J. Patscheider and F. Lévy: Surf. Coat. Technol. **120-121**(1999) 158-165.
- 5) L. Rebouta, C. J. Tavares, R. Aimo, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T. C. Rojas and J. A. Odriozola: Surf. Coat. Technol. **133-134**(2000) 234-239.
- 6) J. W. Lee and Y. C. Chang: Surf. Coat. Technol. **202**(2007) 831-836.
- 7) S. PalDey and S. C. Deevi: Mater. Sci. Eng. A **342**(2003) 58-79.
- 8) M. Zhou, Y. Makino, M. Nose and K. Nogi: Thin Solid Films **339**(1999) 203-208.
- 9) T. Suzuki and Y. Makino: J. Mater. Sci. **35**(2000) 4193-4199.
- 10) M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota and T. Aizawa: Surf. Coat. Technol. **177-178**(2004) 627-630.
- 11) H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi and K. S. Rajam: Surf. Coat. Technol. **201**(2006) 2193-2201.
- 12) K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, R. Cremer and T. Leyendecker: Thin Solid Films **517**(2008) 1251-1256.
- 13) R. Lamni, R. Sanjines, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi and F. Lévy: J. Vac. Sci. Technol. A **23**(2005) 593-598.
- 14) Y. Makino, M. Mori, S. Miyake, K. Saito and K. Asami: Surf. Coat. Technol. **193**(2005) 219-222.
- 15) M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura and K. Takemura: Phys. Rev. B **45**(1992) 10123-10126.
- 16) M. Ueno, M. Yoshida and A. Onodera: Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993) 42-44.
- 17) P. Perlin, C. J. Carillon, J. P. Itie, A. S. Miguel, I. Grzegory and A. Polian: Phys. Rev. B **45**(1992) 83-89.
- 18) H. Xia, Q. Xia and A. L. Ruoff: Phys. Rev. B **47**(1993) 12925-12928.
- 19) M. Ueno, M. Yoshida and A. Onodera: Phys. Rev. B **49**(1994) 14-21.
- 20) S. Uehara, T. Masamoto, A. Onodera, M. Ueno, O. Shimomura

Fig. 5 Indentation hardness of Cr-Ga-N and Cr-Al-N thin films.

- and K. Takemura: J. Phys. Chem. Solids **58**(1997) 2093-2099.
- 21) M. Hashimoto, Y. K. Zhou, M. Kanamura and H. Asahi: Solid State Commun. **122**(2002) 37-39.
- 22) M. Hashimoto, H. Tanaka, R. Asano, S. Hasegawa and H. Asahi: Appl. Phys. Lett. **84**(2004) 4191-4193.
- 23) L. Gu, S. Y. Wu, H. X. Liu, R. K. Singh, N. Newman and D. J. Smith: J. Magn. Magn. Mater. **290-291**(2005) 1395-1397.
- 24) M. B. Haider, R. Yang, H. A. Brithen, C. Constantin, D. C. Ingram, A. R. Smith, G. Caruntu and C. J. O'Connor: J. Cryst. Growth **285**(2005) 300-311.
- 25) Y. K. Zhou, P. H. Fan, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: Phys. Status Solidi C **9**(2012) 719-722.
- 26) Y. Mizuno, T. Nakayama, H. Suematsu and T. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys. **57**(2018) 02CB01-1-02CB01-3.
- 27) Y. Makino: Surf. Coat. Technol. **193**(2005) 185-191.
- 28) H. Hasegawa and T. Suzuki: Surf. Coat. Technol. **188-189**(2004) 234-240.
- 29) M. Hirai, Y. Ueno, T. Suzuki, W. Jiang, C. Grigoriu and K. Yatusi: Jpn. J. Appl. Phys. **40**(2001) 1056-1060.
- 30) Y. Makino: ISIJ Int. **38**(1998) 925-934.