

令和元年6月13日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06801

研究課題名(和文) HiPIMSプラズマにおける選択的イオン抽出による超高韌性炭窒化ホウ素膜の創製

研究課題名(英文) Synthesis of high toughness boron carbon nitride coatings by selective ion extraction in HiPIMS plasma discharge

研究代表者

清水 徹英 (Shimizu, Tetsuhide)

首都大学東京・システムデザイン学部・助教

研究者番号：70614543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：HiPIMS法特有の柔軟なプラズマ特性の制御性を活用し、基板パルスバイアス電圧の遅延印加システムの構築により、各構成イオン種がBCN膜形成に果たす役割を検証した。質量分析によるプラズマ診断に基づきBCN薄膜を形成した結果、 $N_2(1+)$ フラックスの低減および $B(1+) \cdot C(1+)$ イオンの運動エネルギーの増大により、B-C結合状態が優先的に形成され、hB-N由来の結合種が減少する傾向を明らかにした。最終的に薄膜の韌性の指標を表す $H_3/E^2$ 値にして $H_3/E^2=0.11$ を有する高韌性なBCN膜の形成が達成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高強度・高韌性・低摩擦化と優れた熱的・化学的安定性を両立した硬質膜として期待される硬質BCN膜の形成において、それらを構成する各イオン種が及ぼす影響について深く議論された研究例はこれまで極めて少ない。本研究成果は、HiPIMSプラズマの特有性に着目しこれを明らかにするものであり、薄膜工学的観点からもその一起点を築く基礎的研究としてその学術的な意義は大きい。さらにHiPIMS技術の柔軟なプロセス制御性は、BCN膜特有の幅広い膜特性を実現する可能性を多いに有しており、硬質被膜産業をはじめとした日本の製造技術分野をさらに前進させる上で重要な取り組みである。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the great controllability of plasma properties in HiPIMS discharge, the present study investigated the role of ions of film forming species in synthesis of boron carbon nitride coatings by a development of synchronous substrate pulsed bias system. Based on the plasma diagnostics by using time and energy resolved mass-spectrometric analysis, decrease of  $N_2(1+)$  and the increase of kinetic energy of  $B(1+)$  and  $C(1+)$  contributed to the preferential growth of BCN film with higher volume of B-C bonding and with less hexagonal B-N bonding. Consequently, the synthesis of high toughness BCN coatings with  $H_3/E^2=0.11$  was achieved.

研究分野：表面工学、薄膜プロセス

キーワード：炭窒化ホウ素膜 HiPIMS 質量分析 イオン 基板パルスバイアス 硬質膜 韌性

## 1. 研究開始当初の背景

1GPa 級高強度鋼板や炭素繊維強化材などの難加工材料の成形技術の発展に伴い、金型表面の高強度・高靱性・低摩擦化と、高面圧下の摩擦熱の発生にも耐えうる優れた熱的・化学的安定性を実現する硬質膜形成技術の開発が急務となっている。

これらを両立する膜材種として炭窒化ホウ素 (BCN) 膜が注目されてきた。BCN 膜は、ホウ素 (B)、炭素 (C)、窒素 (N) の三元系の結合種 (B-N、B-C、C-N、C-C、B-C-N 等) およびその組成、結合状態 ( $sp^2 \cdot sp^3$  混成軌道) によって、窒化ホウ素 (六方晶・立方晶 BN) から窒化炭素 ( $CN_x$ )、炭素膜 (グラファイト、ダイヤモンド) 等、固体潤滑膜として期待される幅広い膜特性を実現可能な点を大きな特徴とする。

これまで各種成膜法 (化学蒸着 (CVD) 法や高周波スパッタ、イオンビームアシスト蒸着等) により、膜組成と機械的特性との関連性について系統的な検証が行われてきた。一方で、その結晶成長挙動および化学結合状態の構成は極めて複雑でありその議論は不十分である。また高エネルギーイオン照射による準安定相の形成と膜の緻密化が図られてきたが、これに伴う膜の内部応力の増大により密着性が著しく低下することが課題となり、未だ産業化に至っていない。

これに対し、高密度イオンの表面拡散性により膜の緻密化を実現する成膜技術として HiPIMS 法が欧米を中心に注目を集めてきた。HiPIMS では、数  $10 \mu\text{sec}$  程度の極短パルス幅で  $1\text{kHz}$  以下の比較的低い周波数のパルス電力を付与することで、通常の直流スパッタの  $1000$  倍にも達する大電力を投入する。これにより、スパッタ原子のイオン化率が著しく高まり、基板表面吸着時の表面拡散性が促進され、緻密かつ平滑な膜が実現される。本手法による BCN 膜形成に関する研究は世界で一例のみで、特にプラズマ特性と BCN 膜成長の関連性に関する学術的議論はなく、膜の内部応力低減による高靱性化の実現には至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、特に HiPIMS 法のプラズマ特性制御の柔軟性を活用し、BCN 膜形成における HiPIMS プラズマ分析に基づいて、各種  $B^{n+}$ 、 $C^{n+}$  および  $N^{n+}$  イオンの表面拡散性が BCN 膜形成過程において果たす役割を解明していく。特にプラズマ中の各イオン種の存在比が膜組成、化学結合種、 $sp^2/sp^3$  比および結晶構造に及ぼす影響を検証するため、プラズマ分析により  $B^{n+}$ 、 $C^{n+}$  および  $N^{n+}$  の発生ピークを明らかにし、そのピーク時間と基板バイアス電圧の印加パルス時間を同期させ電圧を制御することで、膜形成に関わるイオン種の存在比およびそのエネルギーを制御する。これにより、BCN の HiPIMS プラズマ特性と膜形成過程の関連性を系統的に明らかにするものである。研究期間内に以下の 3 点を明らかにすることを目的とした。

- (1) HiPIMS パルス条件とプラズマ中の B・C・N イオン密度・エネルギー分布の関連性
- (2) 基板バイアス遅延同期によるイオン抽出の実現可能性
- (3) 各種抽出イオン種のはたらきと BCN 膜特性の関連性

これらを踏まえて、年々高面圧化する金型の過酷な使用環境においても優れた実耐久性を有する超高靱性 BCN 膜の創製を目指していく。

## 3. 研究の方法

研究期間内に明らかにする上記 3 点の重点課題に対し、下記の通り研究を遂行した。

- (1) HiPIMS 成膜システムの構築および質量分析計による HiPIMS プラズマ診断
- (2) 基板バイアス電圧のパルス印加時間シンクロ化によるイオン抽出実験
- (3) 各種 BCN 膜の化学結合状態、結晶構造、機械的特性評価

## 4. 研究成果

- (1) BCN 成膜設備の構築と HiPIMS パルス電流波形新たに HiPIMS 成膜実験を実施可能なシステムを構築した。2 インチおよび 3 インチのアンバランスドマグネトロンスパッタ蒸着源を装備し、同スパッタ蒸着源に HiPIMS 電源を接続することで、HiPIMS プラズマ放電を実現した (図 1)。本研究に用いるターゲット材料として、 $B_4C$  を用いて、Ar/ $N_2$  の混合雰囲気にて反応性スパッタリングを実施した。

図 2 に各種パルス/プラズマ条件下におけるターゲット電流値におけるパルス電流波形を示す。パルス幅  $25$ 、 $100 \mu\text{s}$  によらず、印加電圧の増大に伴って、パルス後半の末端部において急激な電流値の上昇が観察される。特にパルス幅  $25 \mu\text{s}$  では、 $800 \text{V}$  以上、



図 1 Ar 雰囲気中における  $B_4C$  HiPIMS プラズマ放電の様子

100  $\mu\text{s}$  では 754V 以上の電圧印加で著しい電流値の増加傾向が観察された。当該現象はカーボン等の軽元素特有の減少である Ar ガスのリサイクリング挙動によるものと推察され、当該電流値がボロンやカーボンイオンによるイオン電流の増大によるものではなく、Ar ガスイオンに起因した電流値の上昇であることが考えられる。図 2(c) は、窒素流量の増大に伴うパルス波形の変化である。ここに示す通り、窒素ガス流量の増大に伴って、窒素イオンによるイオン電流が増大し、それに起因したピーク電流値の増大が確認された。

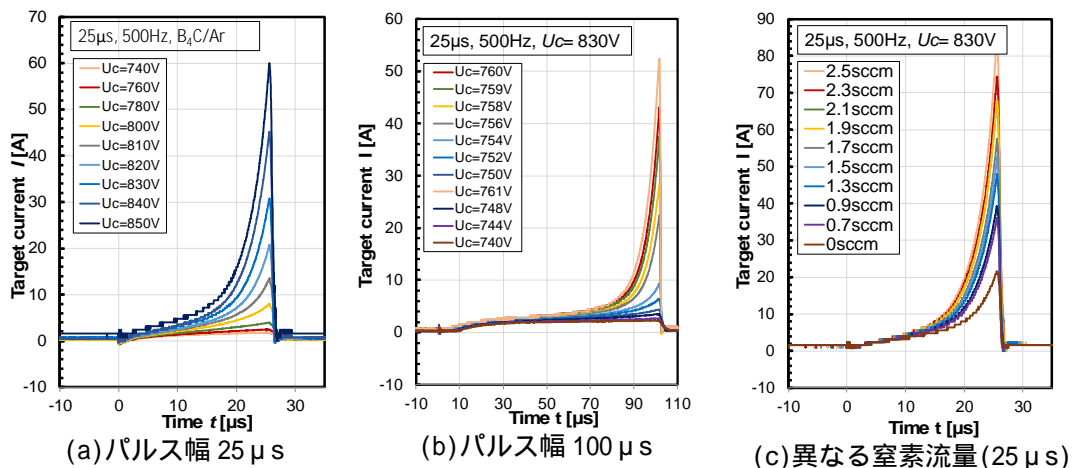


図 2 各種プラズマ/パルス条件下におけるターゲットパルス電流波形の変化

(2) B<sub>4</sub>C ターゲットの N<sub>2</sub>/Ar 混合雰囲気中における HiPIMS プラズマ化学組成とイオンエネルギー分布特性の解明

上記で得られた各種パルス条件下におけるプラズマ中で発生したイオン種およびそれらのエネルギー分布を検証するため、事業期間中にスウェーデン、リンショーピング大学を訪問し、エネルギーフィルター型質量分析計による分析を実施した。図 3 に示したのは、Ar 雰囲気中での放電下でのピーク電流密度の上昇に伴う各種イオンフラックスの相対比および平均運動エネルギーの変化を表している。ピーク電流値の増大に伴う Ar イオンフラックスの増大とその平均運動エネルギーが 45eV 近くまで上昇する傾向が示され、前記のピーク電流値の増大による Ar ガスのリサイクル挙動が裏付けられた。図 4 に示したのは、窒素流量比の増大に伴うプラズマ放電の様子とそれに伴う各イオン種の平均運動エネルギーの推移に関する分析結果である。Ar に対する窒素流量比の増大とともに平均運動エネルギーは、N イオンを除いてほぼ増加傾向にあることが示された。

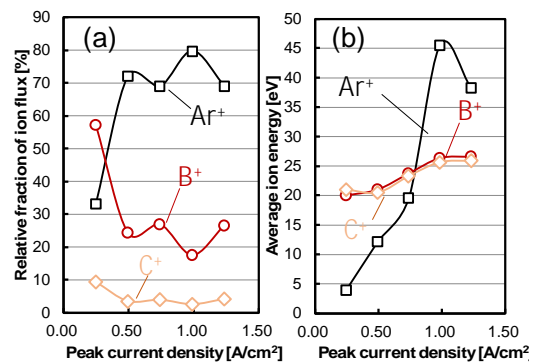
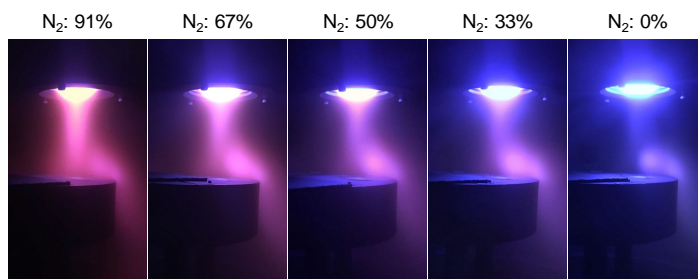
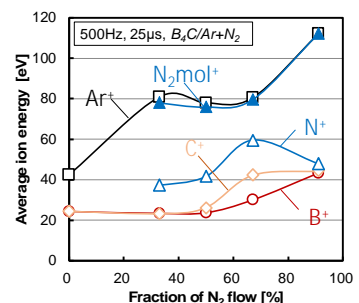


図 3 Ar 雰囲気中における B<sub>4</sub>C HiPIMS プラズマ放電における質量分析結果、(a)イオンフラックスの相対比および(b)平均運動エネルギーの変化



(a)HiPIMS プラズマ放電の変化



(b)各イオン種の平均運動エネルギーの変化

図 4 窒素流量比の増大に伴うプラズマ特性の変化

これらの検証を踏まえ、さらに HiPIMS パルス幅の影響因子に着目し、B<sup>+</sup>、C<sup>+</sup>、N<sup>+</sup>フラックスおよびエネルギー分布特性について検証した。その結果、前記したピーク電流密度の増大と併せて、パルス幅の極小化に伴って、B<sup>+</sup>および C<sup>+</sup>における高エネルギー粒子が増大する傾向が見出された。特にパルス幅 20  $\mu\text{s}$  かつ電流密度 1A/cm<sup>2</sup> 以上の条件において、20eV 以上の高エネルギー粒子が顕著に増大することを明らかにした。

(3) 基板に到達する各種イオンフラックスの時間推移の解明

上記(2)の分析は時間平均的な測定結果であるのに対し、さらに基板に到達するイオンフラックスの時間的な推移を検証するため、スパッタ蒸着源に印加する HiPIMS パルスと同期したパルス信号をエネルギーフィルター型質量分析計に送信し、その同期信号に基づいた時間分解測定を実現した。

図 5 にパルス幅 25  $\mu\text{s}$  周波数 500Hz の条件における各イオン種のフラックスの時間推移の傾向を示す。25  $\mu\text{s}$  のパルス幅に対して、 $\text{B}^+$ および  $\text{C}^+$ が  $\text{N}_2\text{mol}^+$ や  $\text{Ar}^+$ イオンと比較して、10  $\mu\text{s}$  ほど遅れてそのフラックスのピークが生じることが分かる。このようなイオンフラックスの到達時間差を利用して、以降では基板バイアス遅延印加による検討を試みた。

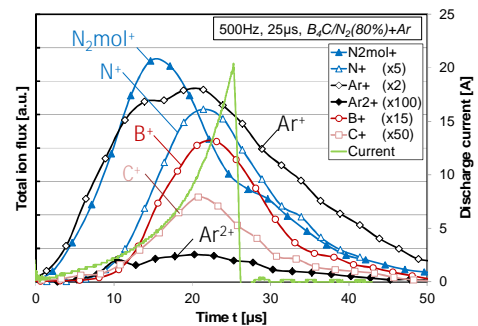


図 5 Ar 雰囲気中における  $\text{B}_4\text{C}$  HiPIMS プラズマ放電における各種イオンフラックスの時間推移

(4) 基板パルスバイアス電圧の遅延印加システムの構築

ターゲットに印加する HiPIMS パルス電圧と同じ周波数で基板バイアス電圧を同期印加できるシステムを新たに構築した。同時に 8 チャンネルのパルス信号を出力可能なパルス同期ユニットを導入し、スパッタカソード側および基板ステージ側のパルス電源にそれぞれ同じ周波数でパルス電圧を印加可能なシステムを構築した。

これによって、カソード側のパルス電源をマスター電源として、基板ステージ側へパルス信号を遅延印加することで、(3)で同定した各イオン種の基板への到達時間遅れに対して、選択的に負のバイアス電圧を印加することが可能なシステムを構築した。

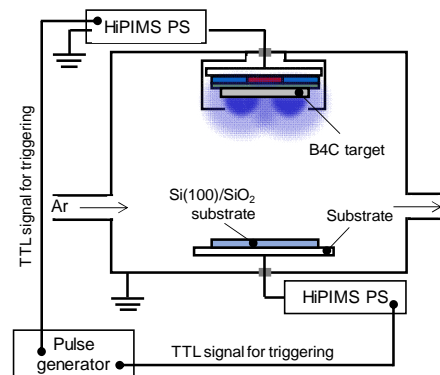
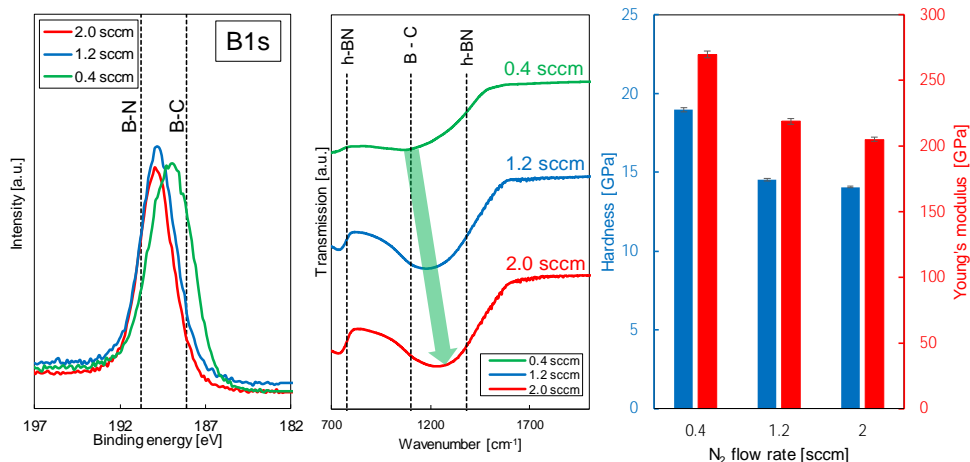


図 6 基板パルスバイアス電圧の遅延印加システムの概念図

(5) BCN 薄膜の形成と各種パラメータの影響

上記質量分析計によるプラズマ診断に基づいて、構築した基板パルスバイアス電圧の遅延印加システムによる成膜実験を試みた。検討する項目として、 $\text{N}_2$  流量、パルス幅、基板バイアス電圧および基板パルスバイアス電圧の遅延時間の影響を検討した。また形成した BCN 膜の膜組成・結合状態および機械的特性を XPS, FT-IR およびナノインデンテーションにより評価した。

BCN 膜形成中の N イオンフラックスの影響を検証するため、成膜中の  $\text{N}_2$  ガス流量の違いによる膜特性の影響を検証した。図 7 に示すように窒素流量の増大に伴い、膜中の窒素含有量が増大し、B-C 結合由来のピークから h-BN 結合状態へ移行していくことが分かる。また窒素含有量の増大による膜硬度の低下傾向が示された。最も窒素含有率が低い条件で 19 GPa の膜硬度、270 GPa のヤング率が得られた。



(a) XPS 分析結果 (b) FT-IR 分析結果 (c) 機械的特性評価結果  
図 4 異なる窒素流量比の条件下で成膜した BCN 膜特性の各種評価結果

さらに(2)で得られたパルス幅の違いによるイオンフラックスおよびそのエネルギー分布が及ぼす影響を検証した。その結果、FT-IR によるスペクトルに大きな差異は見られず、それに対応して得られた機械的特性もほぼ同等の値となった。同検証では基板バイアス電圧を印加しなかったため、前記の通り最大でも 20eV 程度の範囲での運動エネルギーの差異では、膜成長に大きな差異が生まれなかったものと推察している。

に対し、さらにイオン種の運動エネルギーの影響を検証するため、異なる基板バイアス電圧における成膜実験を実施した。図 8 に示すように、基板バイアス電圧の増加に伴って、B-C 結合に由来するピーク強度が高くなることから分かる。特に B<sup>+</sup>および C<sup>+</sup>イオンエネルギーの増大によって、B-C 結合が増大したことが考えられ、これに伴い膜硬度の増大も確認された。

最後に基板バイアス電圧の遅延印加システムにより形成した BCN 膜の機械的特性の評価結果を図 9 に示す。遅延時間を 0、20、40 μs の条件で印加した結果、遅延時間 20 μs 以降での硬度の上昇がみられた。これらは、前述の質量分析の結果に基づく、N<sub>2</sub>mol<sup>1+</sup>フラックスが低下する時間領域に対応することから、膜中の窒素含有率の低下に伴う h-BN 由来の結合種の減少および B-C 結合種の増大に起因するものと考えられる。

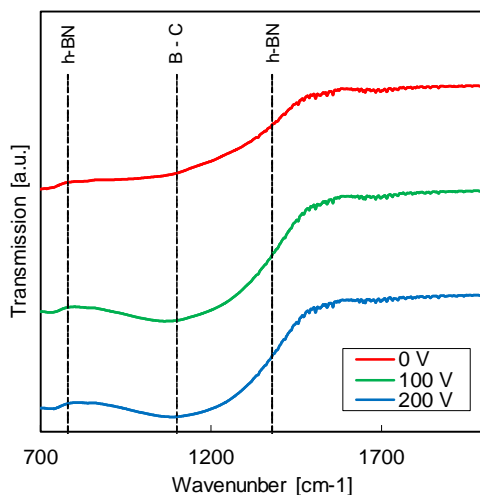


図 8 異なる基板バイアス電圧条件下で成膜した BCN 膜の FT-IR 分析結果

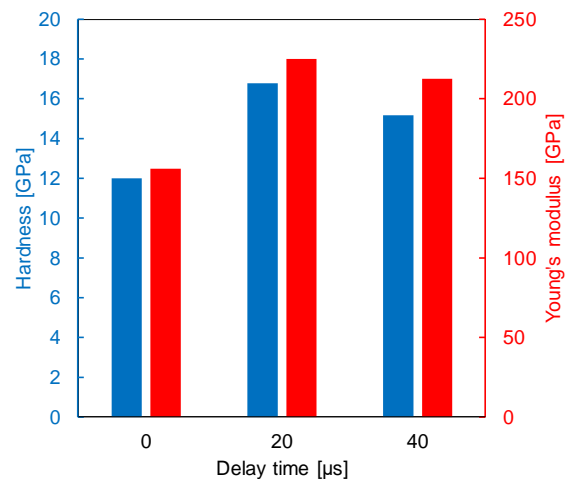


図 9 基板パルスバイアス電圧の異なる遅延時間条件下で成膜した BCN 膜の機械的特性評価結果

最終的に本基板パルスバイアスの遅延印加により、薄膜の靱性の指標を表す  $H/E$  値および  $H^3/E^2$  値にして、それぞれ  $H/E=0.08$   $H^3/E^2=0.11$  を有する高靱性な BCN 薄膜の形成が達成された。今後さらなる硬質化による耐摩耗性の向上に向けて、機械的強度と B-C-N 結合状態および結晶構造との関連性に関する解明が望まれる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件) (すべて査読あり)

M. M. Villamayor, J. Keraudy, T. Shimizu, R. P.Villean, R. Boyd, D. Lundin, J. E. Greene, I. Petrov, and U. Helmersson, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 36, (2018) 061511. (doi.org/10.1116/1.5052702)

J. Keraudy, R.D. Boyd, T. Shimizu, U. Helmersson, P.-Y. Jouan, *Applied Surface Science*, Vol. 454, (2018), 148-156. (doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.061)

H. Komiya, T. Shimizu, Y. Teranishi, K. Morikawa, M. Yang, *Thin Solid Films*, Vol. 644, (2017), 99-105. (doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.056)

T. Shimizu, H. Komiya, Y. Teranishi, K. Morikawa, H. Nagasaka, M. Yang, *Thin Solid Films*, Vol. 624, (2017), 189-196. (doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.041)

T. Shimizu, M. Villamayor, D. Lundin, U. Helmersson, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 49, (2016), 065202. (doi.org/10.1088/0022-3727/49/6/065202)

〔学会発表〕(計 12 件)

清水徹英、表面技術協会関西支部 H30 年度第 2 回表面物性研究会、「HiPIMS 法による成膜技術の動向と応用」、2018 年 10 月(招待講演)

Tetsuhide Shimizu, Kazuki Takahashi, Hidetoshi Komiya, Julien Keraudy, Yoshikazu Teranishi, Ming Yang, Ulf Helmersson, 16th International Conference on Plasma Surface Engineering, "Low temperature growth of tungsten thin films in HiPIMS with

synchronized pulsed substrate bias ”, 2018 年 9 月(Keynote)

Tetsuhide Shimizu, Hidetoshi Komiya, Rommel P. Viloan, Julien Keraudy, Ming Yang, and Ulf Helmersson, Ion mass spectrometry studies of the discharge during reactive high-power impulse magnetron sputtering of B4C in Ar and Ar/N<sub>2</sub>, 83rd IUVSTA Workshop, September 2018.

清水徹英、一般社団法人 日本溶射学会関東支部 H29 年度 第 3 回支部講演会, 「大電力パルススパッタリングの特有性とドライコーティングへの応用」, 2018 年 3 月(招待講演)

T. Shimizu, The 15th International Conference on Advanced Materials, “Recent Activities and Research Trends on HiPIMS Technology in Japan ”, 2017 年 8 月(Invited)

清水徹英、一般社団法人日本真空学会 ナノ構造機能創成専門部会 第 7 回研究会 「HiPIMS による立方晶 TiAlN 硬質膜の低温形成とその残留応力制御」, 2017 年 6 月(招待講演)

T. Shimizu, S. Takahashi, H. Komiya, Y. Teranishi, K. Morikawa, M. Yang, and U. Helmersson, Residual stress control by pulse duration in high power impulse magnetron sputtering of Al-rich (Ti,Al)N Hard Coatings, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF2017, San Diego, USA, 2017, April.

H. Komiya, T. Shimizu, Y. Teranishi, K. Morikawa, M. Yang, Variation of Local Chemical Compositions of (Ti, Al)N Films on Inner Wall of Small Hole deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF2017, San Diego, USA, 2017, April.

清水徹英、第 19 回理研シンポジウムトライボコーティングの現状と将来, 「HiPIMS パルス周波数のリアルタイム制御による反応性プロセス安定化技術の開発」, 2017 年 2 月(招待講演)

清水徹英、一般社団法人日本真空学会 第 57 回真空に関する連合講演会 「反応性 HiPIMS におけるピーク電流値による遷移領域制御」, 2016 年 11 月(招待講演)

T. Shimizu, M. Villamayor, D. Lundin, U. Helmersson, 15th International Conference on Plasma Surface Engineering, “Reactive growth of HfN and TiO<sub>x</sub> using peak current stabilized high-power impulse magnetron sputtering”, 2016 年 9 月(Keynote)

S. Takahashi, T. Shimizu, Y. Teranishi, K. Morikawa, M. Yang, and U. Helmersson, Flexible control of residual stress of (Ti,Al)N films by regulating pulse duration in high power impulse magnetron sputtering, International Vacuum Congress 20, Busan, Korea, 2016, August.

[ その他 ]

<https://orcid.org/0000-0002-7810-3777>

<http://www.comp.sd.tmu.ac.jp/yanglab/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

なし

### (2)研究協力者

楊 明(YANG, ming)

Ulf Helmersson

Julien Keraudy

Rommel Paulo Viloan

Robert Boyd

寺西 義一(TERANISHI, yoshikazu)

小宮 英敏(KOMIYA, hidetoshi)

早川 直人(HAYAKAWA, naoto)

高橋 和樹(TAKAHASHI, kazuki)

山村 雄大(YAMAMURA, yuta)

Silmina Adzahni

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。