

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06298

研究課題名(和文) 高密度パルスプラズマイオン注入法による機能性ハドコティング材料の作製

研究課題名(英文) Preparation of functional hard coating materials by high density pulsed plasma ion implantation

研究代表者

木村 高志 (KIMURA, Takashi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60225042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマをベースにしたイオン材料プロセスにより機能性ハードコーティング材料を作製した。窒素プラズマ中の窒素イオンをダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜へ注入させることでDLC薄膜に導電性を付加できることを検証した後、成膜と注入を交互に行った多層コーティングにより30 m cmの抵抗率を持つDLC膜を作製することができた。また、イオン注入システムと高電力パルススパッタシステムを組み合わせ、3～380 cmの抵抗率を持つ導電性シリコン含有DLC膜の作製も実現した。さらに、高電力パルススパッタで生成した金属イオンを用いたプロセスで、窒化ケイ素チタン膜、炭窒化チタン膜の高硬度化を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で扱ったハードコーティング材料(ダイヤモンドライクカーボン、金属窒化物)は自動車部品や各種機械部品の保護、医療分野ではステント保護など様々な分野で応用が進められている。また、機能性を付加することでさらなる用途の拡大が期待できる。材料の特性改善や機能性付加には、イオン注入、イオン照射などのイオンプロセスが重要な役割を果たしており、更なる材料作製技術の向上が種々の産業で期待されている。

研究成果の概要(英文)：Ion material process including ion implantation is significant on preparation of functional hard coating materials. Firstly, electrically conductive diamond-like carbon (DLC) films were prepared via plasma-based nitrogen ion implantation. It was examined that the electrical resistivity of the film markedly decreased with the increase in the implantation time. Then, the multi-process of DLC film deposition and subsequent nitrogen ion irradiation was performed. The prepared films had a resistivity of 30 m cm. Silicon-doped DLC films were also prepared by a reactive high-power impulse magnetron sputtering combined with a plasma-based ion implantation system. The resistivity of the films markedly increased from 3 to 380 cm with the increase in the Si content.

Moreover, TiSiN and TiCN films were also prepared by high-power pulsed sputtering system. TiSiN film had a peak hardness of 43 GPa and the hardness of TiCN film reached 33 GPa.

研究分野：気体電子工学

キーワード：プラズマ材料プロセス 薄膜作製 イオン注入 パルスプラズマ ハードコーティング スパッタ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属窒化物やダイヤモンドライクカーボン膜などハードコーティング材料が産業分野で利用されている。金属窒化物は機械部品や工具類への保護膜に利用されており、また、ダイヤモンドライクカーボン膜は、高硬度、低摩擦係数の特性を活かした摺動部品などの機械部品の保護膜としての応用、生体親和性を活かしたステント等の医療応用など様々な分野で研究が行われている。材料の特性の改善や材料の機能化を実現する上で、材料作製プロセス時でのイオン注入もしくはイオン照射などのイオンプロセスが重要な役割を果たす。近年、パルスプラズマ中で生成されたイオンを利用した材料プロセスが注目されており、パルス放電プラズマの制御とともに材料作製技術の構築が期待されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、イオン材料プロセス技術を確立し、機能性ハードコーティング材料の特性の改善ならびに材料機能化を実現することにある。本研究では、イオン注入やイオン照射プロセスを含む材料作製プロセスやイオン注入表面処理法に着目し、金属窒化膜の硬度、基材との密着性などの材料特性の改善、ならびにダイヤモンドライクカーボン膜へ電気伝導性を付加することなどの硬質材料への機能性付加を目指す。

3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために、以下に記す研究内容を主として実施した。

- (1) プラズマ中の窒素イオン注入による導電性ダイヤモンドライクカーボン膜の作製
- (2) 高出力パルスマグネトロンスパッタシステムとプラズマイオン注入システムとを組み合わせた方式での導電性シリコン含有ダイヤモンドライクカーボン膜の作製
- (3) 高密度パルススパッタプラズマによる炭窒化チタン (TiCN) 膜ならびに窒化ケイ素チタン (TiSiN) 膜の作製

4. 研究成果

(1) 高硬度、低摩擦係数の特徴を有するダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、切削工具や自動車部品の保護膜としての応用が進められているが、電気伝導性の付加により用途のさらなる拡大が期待できる。本研究では、高い抵抗率の DLC 膜に窒素イオン注入を施すことで電気伝導性を高める研究を試みた。

実験装置の概略図を図 1 に示す。トルエン (C_7H_8) 放電プラズマを用いた化学気相堆積法により DLC 膜を作製した後、繰り返し周波数を 2 kHz に設定し窒素プラズマをパルスの生成させ、 ± 10 kV、パルス幅 10 μ s の負パルス電圧を基材ホルダーに印加しイオン注入を行った。なお、イオン注入時で DLC 膜を形成した基材ならびに基材ホルダーの温度はおよそ 600 K であった。イオン注入の結果、図 2 に示すように、膜の抵抗率は注入時間の増加に伴い減少して、30 分のイオン注入を行うことで、70-80 m Ω /cm の抵抗率まで減少することができた。この実験を通じて、窒素イオン注入法で DLC 膜へ電気伝導性を付加することが可能であることを明らかにした。この時、形成した膜の表面は 8-10% の窒素含有率を含む窒化炭素膜を形成していた。既存の解析コードで求めた窒素イオンの注入深さは実験結果とおおむね一致しており、注入深さは 20-25 nm であった。その窒素注入領域で形成された窒化炭素膜の抵抗率は 10 m Ω /cm 程度と推定できた。

さらに、電気伝導性を高めるため、トルエン放電プラズマによる DLC 成膜と窒素プラズマによる窒素イオン注入を交互に繰り返し多層化をはかった。DLC 成膜時間ならびに窒素イオン注入時間をパラメータとして実験を行った結果、成膜時間と注入時間を 5~8 分ごとに交互に繰り返すことで 30 m Ω /cm の抵抗率まで減少することができ、電気伝導性の高い DLC 膜を作製できた。

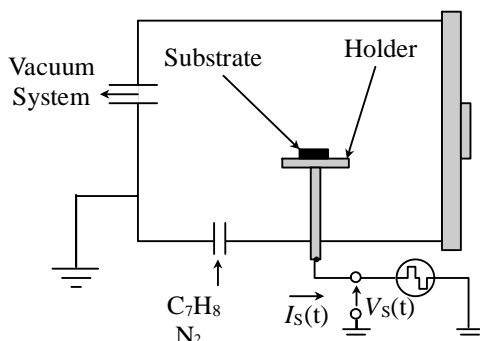


図 1 実験装置の概略図

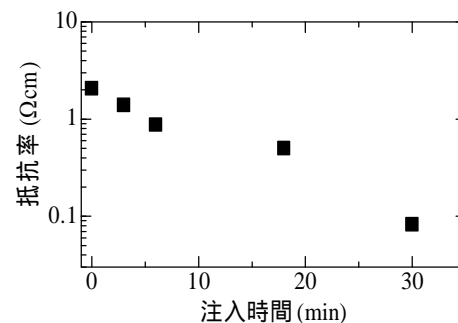


図 2 抵抗率と注入時間の関係

(2) DLC 膜はすでに様々な分野で応用が進められている。シリコンを DLC 膜中に含有させることで、基材との密着性、耐熱性の改善が期待でき、さらに、電気伝導性を付加することにより帯電防止膜、電極など用途の拡大が期待できる。そこで、高密度パルスプラズマ生成法である高出力パルスマグネトロンスパッタシステムとプラズマイオン注入システムとを組み合わせた方式で導電性シリコン含有 DLC 膜の作製を行った。導電性シリコン含有 DLC 膜の作製はプラズマ援用化学気相成長法と物理気相成長法の両方に基づいている。シリコン原料であるテトラメチルシランガスの流量によりシリコン含有率を制御し、基材へ印加する負のパルス電圧の大きさにより内部応力緩和や基材温度の制御を行った。

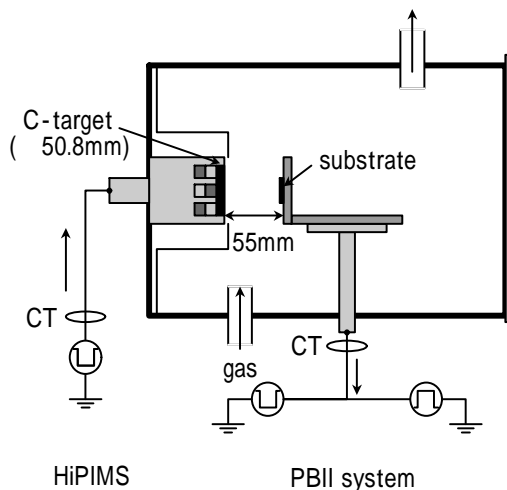


図 3 実験装置の概略図

図 3 に実験装置の概略図を示す。化学反応性の高いガスを用いた高出力パルスマグネトロンスパッタ装置による高密度パルスプラズマを 1 周期あたり 30 μs の時間、繰返し周波数 750Hz で生成させた。基板への負のパルスバイアスとして、高密度パルスプラズマ形成が終了した直後、10 μs の間 -5 kV ~ -7kV 程度のパルス電圧を印加した。イオンの衝撃加熱により成膜時の基材および基材ホルダーの温度は 650 ~ 720 K に達した。この加熱により、抵抗率の増加をもたらす一因と考えられる水素成分を脱離により減少させることができた。典型的な電圧電流波形を図 4 に示す。 $V_T(t)$ と $I_T(t)$ は高密度パルスプラズマ形成のためのカーボンターゲットへの印加電圧とターゲットに流れた電流である。 $V_S(t)$ はイオン注入のための基板や基板ホルダーへの印加電圧である。

反応性ガスであるテトラメチルシランガスの混入率は 1.3-4%、アルゴンガスとテトラメチルシランガスの全圧力を 0.6Pa に設定して実験を行った。図 5 に DLC 膜中の Si 含有率と抵抗率との関係を示す。Si 含有率は X 線光電子分光法により推定した。

高出力パルスマグネトロンスパッタシステムとプラズマイオン注入システムを組み合わせたシステムで作製したシリコン含有 DLC 膜は、10-15 GPa の硬度を有していた。図 5 に示すように、4.3% から 11% までのシリコン含有率の範囲でシリコン含有率の増加に伴い抵抗率は 3 Ωcm から 380 Ωcm まで増加するのだが、シリコン含有 DLC 膜の導電性を実現することができた。

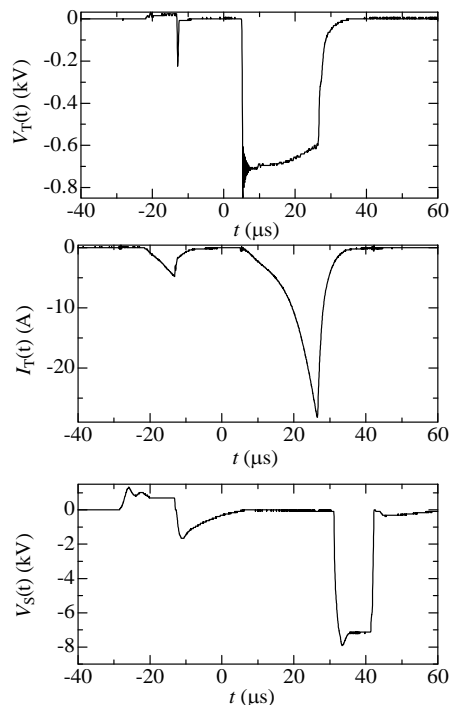


図 4 電圧電流波形の一例

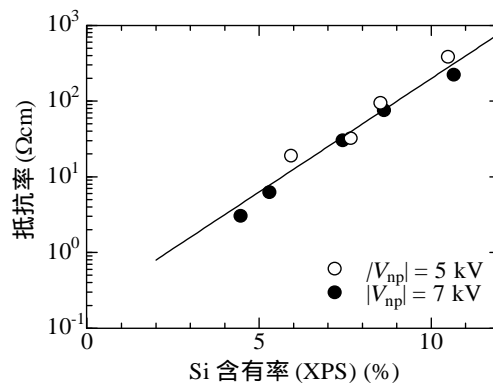


図 5 シリコン含有率と抵抗率の関係

(3) 機械部品や工具類への保護膜に利用されている金属窒化物の特性をプラズマイオンプロセスにより改善することを目的とした研究も行った。窒素ガスを含むパルススパッタプラズマの高プラズマ密度領域で生成した金属イオンを 100 eV 程度のエネルギーを有するまで加速した後、基材へ照射させた。このイオン照射により、炭窒化チタン(TiCN)膜、窒化ケイ素チタン(TiSiN)膜の作製を行った。

まず、異なる面積のチタンとカーボンターゲットとして用いた対向ターゲット型パルススパッタプラズマにより TiCN 膜を作製した。TiCN 膜は、カーボンターゲットの面積が全体のターゲット面積に対し 17% の場合、硬度は最大 33 GPa に達するとともに、摩擦係数もおよそ 0.17 となった。この TiCN 膜の構造を高分解能透過電子顕微鏡で観察した結果、10nm 程度のナノ結晶サイズを持つ多結晶と部分的な非晶質相で構成されていた。カーボンターゲットの面積をさらに増加した場合、摩擦係数は 0.08 まで低くすることができたが、硬度は 33 GPa から 15 GPa まで緩やかに減少していく傾向を示した。

次に、チタンとシリコンをターゲットとして用いた対向ターゲット型パルススパッタプラズマにより TiSiN 膜を作製した。TiSiN 膜は 30 GPa を超える高硬度な特性を有していたが、その機械特性や膜の構造は膜中のシリコン含有率に依存していた。本方式で形成した TiSiN 膜の構造を高分解能透過電子顕微鏡により観察した。TiSiN 膜は、薄膜中のシリコン含有率が 4-5% の場合、10-15nm のナノ結晶サイズを持つ多結晶構造を形成していた。また、その硬度は 43GPa に達するとともに、摩擦係数はおよそ 0.4 程度であった。一方、薄膜中のシリコン含有率が 10% 程度の場合、その構造は 5-6nm 程度以下のナノ結晶サイズを持つ多結晶と非晶質層で構成されており、その硬度は 32GPa にまで減少し、摩擦係数はおよそ 0.5 と徐々に増加した。

本方式で作製した TiCN 膜ならびに TiSiN 膜の特性は、従来のマグネトロンスパッタ方式に比べ優位性が認められる結果が得られた。

<引用文献>

T. Kimura, H. Yanai, S. Nakao, K. Azuma, Plasma based nitrogen ion implantation to hydrogenated diamond-like carbon films, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol.433, 2018, 87-92

Y. Shibata, T. Kimura, S. Nakao, K. Azuma, Preparation of silicon-doped diamond-like carbon films with electrical conductivity by reactive high-power impulse magnetron sputtering combined with a plasma-based ion implantation system, Diamond and Related Materials, vol.101, 2020, 107635 (8 ページ)

T. Kimura, R. Yoshida, K. Azuma, S. Nakao, Preparation of titanium carbon nitride films by reactive high-power pulsed sputtering Penning discharges, Vacuum, vol.157, 2018, 192-201

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Shibata, T. Kimura, S. Nakao, K. Azuma	4. 巻 101
2. 論文標題 Preparation of silicon-doped diamond-like carbon films with electrical conductivity by reactive high-power impulse magnetron sputtering combined with a plasma-based ion implantation system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 107635(8ページ)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2019.107635	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Kimura, H. Yanai, S. Nakao, K. Azuma	4. 巻 433
2. 論文標題 Plasma based nitrogen ion implantation to hydrogenated diamond-like carbon films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms	6. 最初と最後の頁 87~92
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2018.08.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Kimura, R. Yoshida, K. Azuma, S. Nakao	4. 巻 157
2. 論文標題 Preparation of titanium carbon nitride films by reactive high-power pulsed sputtering Penning discharges	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Vacuum	6. 最初と最後の頁 192-201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.vacuum.2018.08.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Kimura, R. Yoshida, T. Mishima, K. Azuma, S. Nakao	4. 巻 57
2. 論文標題 Preparation of TiN films by reactive high-power pulsed sputtering Penning discharges	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 06JE02 (6ページ)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.06JE02	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 T. Kimura, Y. Shibata, S. Nakao, K. Azuma
2. 発表標題 Deposition of Si-doped DLC films by reactive HiPIMS combined with PBI system
3. 学会等名 The 15th international symposium on sputtering & plasma processes (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kimura, R. Yoshida, K. Azuma
2. 発表標題 Properties of TiSiN films prepared by high power pulsed sputtering Penning discharge
3. 学会等名 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Yoshida, T. Kimura
2. 発表標題 Preparation of TiSiN films by reactive high power pulsed sputter Penning discharges
3. 学会等名 40th International Symposium on Dry Process (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kimura, H. Yanai, S. Nakao, K. Azuma
2. 発表標題 Plasma based nitrogen ion implantation to hydrogenated diamond-like carbon films
3. 学会等名 11th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Mishima, T. Kimura, R. Yoshida, K. Azuma, S. Nakao
2. 発表標題 Preparation of TiN films by reactive high power pulsed sputter Penning discharges
3. 学会等名 39th International Symposium on Dry Process (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----