

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号： 22604

研究種目： 国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間： 2018～2020

課題番号： 17KK0136

研究課題名（和文）HiPIMSプラズマのイオン輸送挙動に基づく炭窒化ホウ素膜形成機構の解明

研究課題名（英文）Understanding the growth mechanism of boron carbon nitride films based on the ion transportation behavior in HiPIMS discharge

研究代表者

清水 徹英（Shimizu, Tetsuhide）

東京都立大学・システムデザイン学部・准教授

研究者番号：70614543

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,900,000円

渡航期間： 10ヶ月

研究成果の概要（和文）：炭窒化ホウ素(BCN)膜の超高靱性化に向けたHiPIMSプロセス設計指針の構築を図るため、本国際共同研究により、イオン質量分析計によるイオン流束・エネルギー分布に関する系統的な検証が進められ、基板に入射するイオン流束に及ぼす影響因子を明らかにした。その結果入射イオン種の選択性により蒸着粒子あたりの変換運動量の制御性が確認され、これらがBCN膜成長における核形成挙動に大きく影響を及ぼすことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本国際共同研究によりBCN膜成長に対するHiPIMS放電における入射粒子の関連因子の系統的な検証が実現された。これにより基礎原理に基づいた各種HiPIMS入力パラメータの位置づけが明確化され、HiPIMSプロセス設計指針の礎が構築された。これらは我が国におけるHiPIMS技術への産業的な要望を先導するものであり、今後当該技術の国内における産業化に大きく貢献できるものである。また欧州研究機関と盤石な研究交流基盤が築かれたことは、今後アジア諸国における研究者間のネットワークを構築する上でもその社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：To establish a process design guideline for HiPIMS deposition of highly-toughened boron carbon-nitride (BCN) coatings, this international collaborative research has promoted systematic investigation of ion flux and its energy distribution by using an ion mass spectrometer. As results, influential pulsing process parameters on the ion fluxes incident on the substrate were clarified, leading to the controllability of the momentum transfer per deposited atoms by the selectivity of the incident ionic species. Following BCN depositions and its characterizations revealed a great influence on the nucleation behavior in the several bonding states in BCN film.

研究分野： 薄膜工学

キーワード： イオン化物理蒸着 HiPIMS 炭窒化ホウ素膜 イオン質量分析 イオン流束 イオンエネルギー分布
化学結合状態

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、研究者個人に帰属します。

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(sp²・sp³ 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。

本国際共同研究が対象とする基課題では、このような優れた特性を有する BCN 膜の超高靱性化を目指し、高密度イオンの高い表面拡散性による膜形成を特徴とする HiPIMS 技術を用いて、プラズマ中のホウ素(B)、炭素(C)、窒素(N)のイオン密度・エネルギー分布と BCN 膜形成過程との関連性を解明することを研究目標に掲げてきた。

その研究手法として、パルス放電で生じた B、C、N の各イオン流束が基板上で最大になる時間領域をプラズマ分析により同定し、その時間領域と基板電圧の印加パルス時間を同期させ、そのパルス幅や印加電圧を可変させることで、膜形成に関わるイオン種の存在比とそのエネルギー制御を試みた。本国際共同研究の開始前の時点では、基板電圧の同期印加を可能とする HiPIMS システムの構築と BCN プラズマの放電特性の基礎検証および質量分析によるプラズマ分析を遂行し、各種イオン流束の時間推移の特性を明らかにしてきた。一方で、これらプラズマ分析の実施は本国際共同研究課題の海外共同研究者となるスウェーデン、Linköping 大学 Ulf Helmersson 教授の下での短期滞在時に取得できたもので、これまでの滞在期間の制約等により、その検証範囲は極めて限られていた。

2. 研究の目的

これらを踏まえて、本国際共同研究では、プラズマ中のイオン輸送挙動と膜形成の関連性の理解をさらに前進させる念頭に、同機関への長期的な滞在により、イオン質量分析計によるイオン流束・エネルギー分析の重点的な検証を推進し、基板への入射イオン流束に影響を及ぼす重要関連因子の系統的な検証を行う事を研究の目的とした。特に、以下の3点の重点研究課題の解明に取り組むことを具体的な検討項目に掲げた。

- (1) B⁺・C⁺・N⁺イオン流束・エネルギー分布に影響を及ぼす関連因子
- (2) (1)に基づいたバイアス遅延同期による基板入射イオン抽出の実現可能性
- (3) BCN 膜成長における各イオン種の密度・エネルギーの役割

これにより、BCN 膜の超高靱性化に向けた HiPIMS プロセス設計指針の構築とそのプロセスウィンドウの飛躍的な拡大化を図ることを研究目標とした。

3. 研究の方法

上記重点課題の解決に向けて、図1に示す国際共同研究体制にて、下記の通り研究を遂行した。

- ① 水晶式検出器付グリッドレスプローブによるイオンのフィルタリング効果の検証と HiPIMS パルス条件の選定
- ② エネルギーアナライザ付質量分析による各種放電条件下でのイオン輸送挙動解析
- ③ ①、②のプラズマ分析に基づいた BCN 成膜実験とその膜構造分析

以上より、得られた膜の組成・結晶構造・結合状態を評価した上で、各種イオンの寄与率が BCN 膜形成に及ぼす影響をまとめた。

本研究の推進においては、特に①、②の検討において、基課題を通して研究交流を進めてきた Helmersson 教授を筆頭とした Linköping 大学 Plasma & Coating Physics グループおよび Helmersson 教授が共同研究を推進する関連研究機関各位の協力の下、研究を遂行してきた。

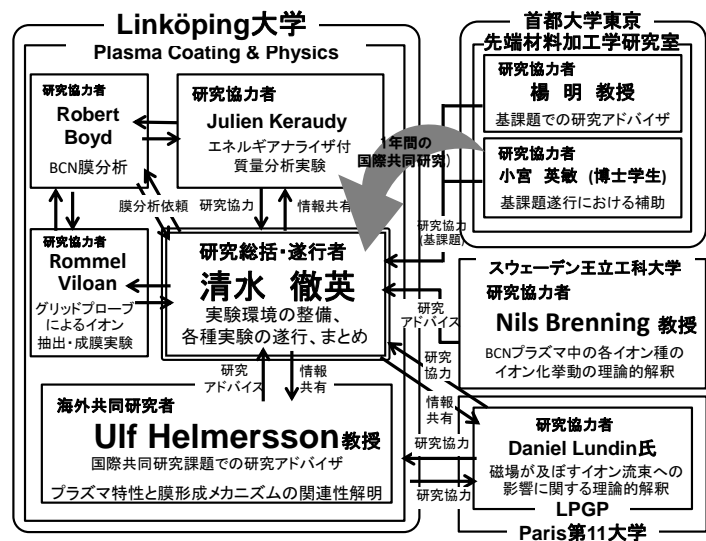


図1 本国際共同研究における研究体制

4. 研究成果

(1) グリッドレスプローブの開発と Ti/Ar 放電によるその有用性の実証

当初計画では、阻止電極を有するグリッドプローブの作製を計画していたが、初年度の検証で得られた課題を踏まえ、第2年度に共同研究先での実績のあるグリッド「レス」プローブの導入を試みた。同プローブでは、阻止電極となるグリッドの代替として、直接水晶振動子に正電圧を印加し、流入するイオン流束を制限するものである。これにより電圧のオン・オフの切り替えにより水晶振動子に流入する全流束 (M_{total}) とイオン流束をカットした中性粒子のみの流束 ($M_{neutral}$) の測定が可能となるため、以下の式(1)よりイオン流束比の実測が可能となる。

$$F_{flux} = \frac{M_{total} - M_{neutral}}{M_{total}} \quad (1)$$

これまでプラズマ発光分光法や吸光法等による定性的なイオン化率の計測は可能であったが、より定量化され値の取得が可能となった。

同プローブの実用性評価の題材として、Ti/Ar 放電におけるパルス幅とイオン化流束比、成膜レートの関係性に関する実験が行われた。同検証では HiPIMS が課題とする成膜レートとイオン化流束比のトレードオフの関係を考慮した上で、パルスオフ後のアフターグロー放電に存在するイオンの有効的な利用による HiPIMS パルス条件の最適化を目的としたものである。図2に示すようなピーク電流密度の異なる3種の放電条件下でパルス幅を 200 μ s から 15 μ s まで極小化した時のイオン化流束比と成膜速度の関係性を整理した。その結果、ピーク電流密度を維持することでイオン化流束比を減少させることなく、成膜速度を向上することが出来ることを明らかにした。BCN における放電では、水晶振動子に流入するフラックスが B, C, N と 3 種存在するため、その切り分けが困難であるためその適用においては課題が残されたものの、同 Ti/Ar 放電における検証に基づき、イオン流束比を維持するためにはピーク電流値を高くすることとパルス幅を短くすることで、アフターグロー放電中のイオンを有効活用できるという重要な知見が得られた。

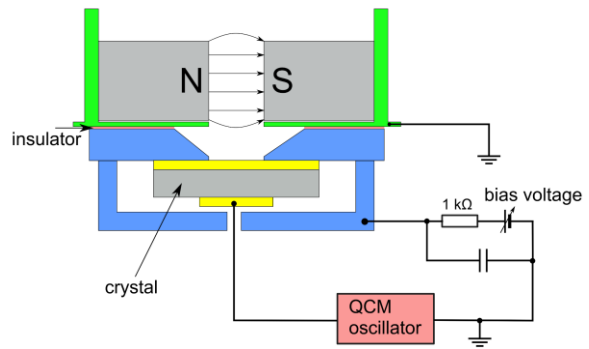


図2 本研究で開発をしたグリッドレスプローブ概略図

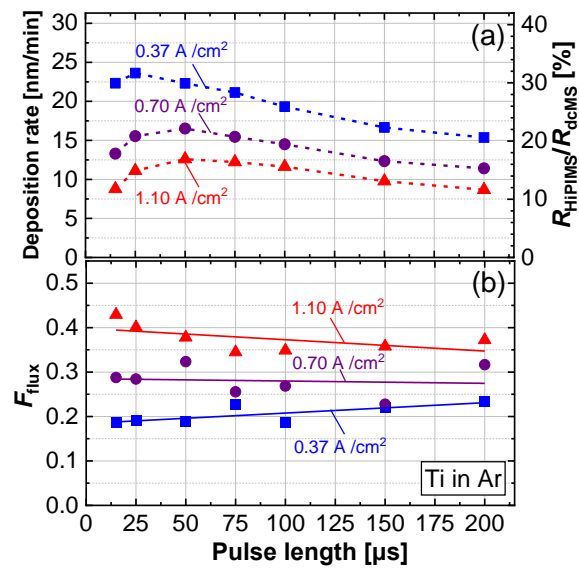


図3 HiPIMS におけるパルス幅が成膜速度およびイオン化流束比に及ぼす影響、Ti/Ar 放電における異なるピーク電流密度条件下での検証事例

(2) エネルギアナライザ付質量分析による各種放電条件下でのイオン輸送挙動の解明

本国際共同研究を推進する上で最重要検討項目として挙げられたエネルギアナライザ付イオン質量分析計による検証において、これまで限られてきた検討条件を大幅に拡大し検討を進めることで、 N_2+Ar 雰囲気中における B_4C の HiPIMS 放電における基礎特性の理解が大幅に前進した。

本検証では、基課題における検証を踏まえて、BCN の HiPIMS プロセスにおける重要なパラメータとして、プロセス圧力、ピーク電流密度、パルス幅の3つのパラメータに着目し幅広い検討条件下で検証を行った。対象とするイオン種としては、 B^+ , C^+ , N^+ , および N_2^+ の4種について検討を行った。図4にその代表的なデータとして、パルス幅の変化に伴う、 B^+ および N_2^+ におけるイオンエネルギー分布関数 (IEDF) の測定結果を示す。各パラメータを変化させた際の共通的な傾向として、圧力の低下下、ピーク電流密度の増大およびパルス幅の極小化によって 20eV 以上の高エネルギーを有するイオン流束の割合が増大する傾向が得られた。本検証を踏まえて、高エネルギーイオンの形成が期待できる HiPIMS プラズマ条件として、圧力 0.5Pa, ピーク電流密度 1.33A/cm² およびパルス幅 20 μ s の条件にて、基板位置における入射イオン粒子の時間推移を同定可能な時間分解測定を実施した。図5に B^+ , N_2^+ および Ar^{2+} における結果を示す。

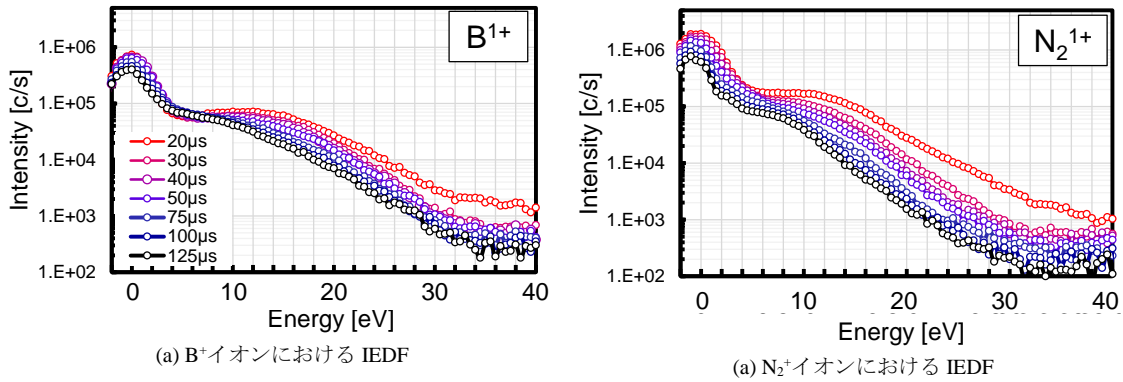


図4 エネルギアナライザ付質量分析による N+Ar 雰囲気中の B₄C 放電における各種放電条件下でのイオンエネルギー分布関数測定結果

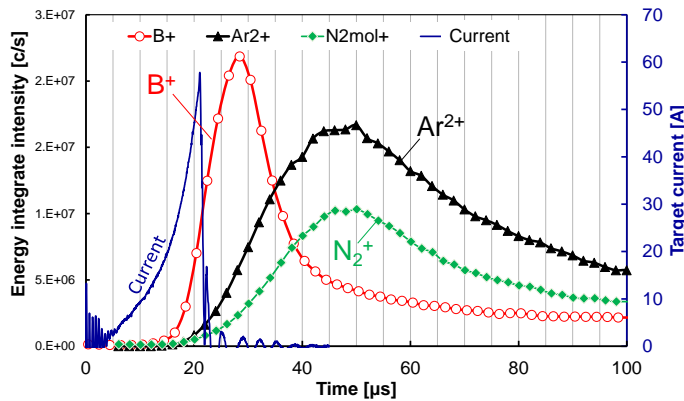


図5 エネルギアナライザ付質量分析による N+Ar 雰囲気中の B₄C 放電における時間分解測定結果

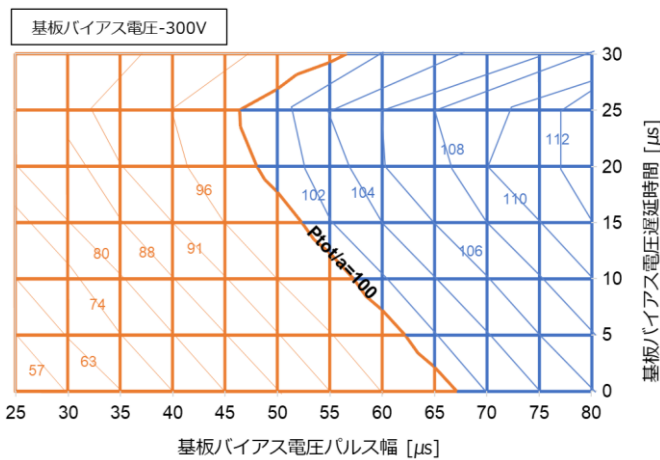


図6 質量分析による時間分解測定に基づいた一蒸着粒子当たりの運動量変換量の推移(パルスバイアス印加条件の影響)

果に基づいて算出した基板パルスバイアス-300V を印加した際のパルスバイアスパラメータ(パルス幅および印加遅延時間)による P_{tot}/a の推移を示す。パルス幅の増大および遅延時間の遅れによって、質量の大きい Ar イオン照射の効果が支配的となり、それに伴って P_{tot}/a が増大する傾向が示された。

(3) 基板入射粒子の関連因子が BCN 薄膜成長に及ぼす影響の解明

上記で得られた HiPIMS プラズマ特性の基礎データを軸に、各イオン種の構成比率やエネルギー分布をはじめとした基板入射粒子の関連因子が BCN 薄膜成長に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、基板パルスバイアス電圧の遅延同期技術を活用した BCN 薄膜形成実験とその薄膜特性評価を実施した。本検討では特に立方晶 c-BN 相の形成を目指し、その核形成の起点となる t-BN 相の形成条件および B-C-N における化学結合状態変化に対する影響を検討した。

B₄C ターゲットへの電圧印加後約 30μs で B⁺ の入射フラックスがピークを迎えているのに対して、雰囲気ガス由来となる Ar²⁺ および N₂⁺ イオンは約 50μs でそのピークを迎え、なだらかに減少傾向を示すことが明らかとなった。つまり基課題におけるパルスバイアス遅延印加技術を用いることで、バイアス電位によって加速するイオン種を選択が時間領域によって可能であることが示された。特に遅延印加時間を 40μs より前とすることで B イオンが支配的なイオン流束が、40μs よりさらに遅延させることで雰囲気ガス由来のイオン流束の加速効果が得られることを明らかにした。各イオン種の有するイオン質量を考慮した場合、これら異なるイオン種を選択的に加速させることで、式(2)に示すようにイオン衝撃に伴う一蒸着粒子当たりの運動量変換量(P_{tot}/a)の制御が可能となる。

$$\frac{P_{tot}}{a} = \frac{J}{a} \sqrt{2mE} \quad (2)$$

ここで J はイオン流束、 a は全蒸着粒子数、 m はイオン質量、 E はイオンの運動エネルギーである。

図6に図5の質量分析計に測定結

その結果、図7のBCN薄膜のFTIR分析結果に示す通り、基板バイアス電圧をパルス遅延同期し(図7中における Sync V_s)、さらにそのバイアス電圧値を増大させると共に、C-N結合優位の結合状態からh-BN結合の成長に推移していく傾向が示された。さらに前記した一蒸着粒子当たりの運動量(P_{tot}/a)を増大させる条件下で形成した下地層を導入する(図7中におけるNL: Nucleation layer)ことで、さらにC=N結合のピークが減少し、h-BN成長の促進が確認された。h-BNの六印環結合に由来する 800cm^{-1} 付近と 1380cm^{-1} 付近のピーク相対比の変化より、核形成層形成時の投入電力を減少させることで[0002]面が面内配向したt-BNの形成及びB-N、C-C結合形成が促進されることが明らかとなった。機械的特性の評価では、特に100Wの低電力条件下で核形成層を形成した条件下でナノインデンテーション硬度にして約15GPaの硬度が得られている。

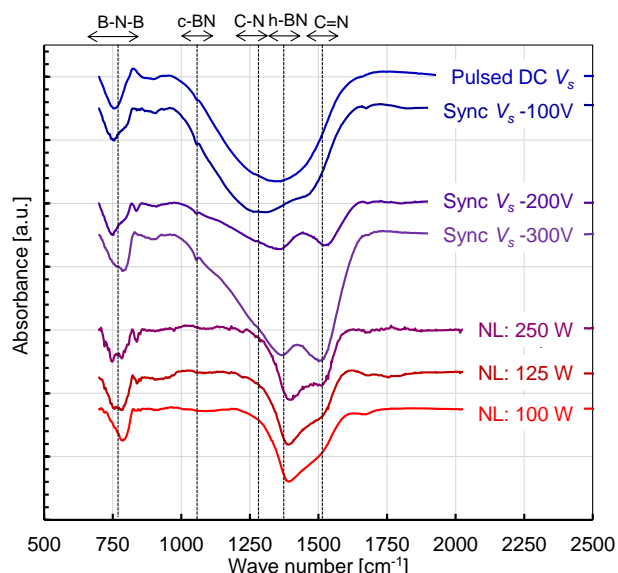


図7 各種成膜条件により形成されたBCN薄膜のFTIRスペクトル(Sync V_s :パルスバイアス遅延同期, NL:各形成導入条件)

以上の通り、本国際共同研究の実施により、これまで限られてきたBCN薄膜成長に対するHiPIMS放電における入射粒子の関連因子の系統的な検証が実現され、基課題におけるBCN膜成長に関する議論を大きく前進することができた。特に滞在期間中における密な議論の中から、共同研究先の強みとなる基礎理論に立脚した現象理解と研究代表者らのHiPIMS技術の応用研究に対する工学的な考え方の相乗効果により、基礎原理に基づいた各種HiPIMS入力パラメータの位置づけの明確化がなされ、HiPIMSパルス電源が有する本来の機能を最大限に活用できるプロセス設計指針の礎を構築することができた。これらは2020年代に入りさらに加速する我が国におけるHiPIMS技術に対する産業的な要望を先導するものであり、今後当該技術の国内における産業化に大きく貢献できるものである。

さらに、本国際共同研究の実施により、欧州研究機関と盤石な研究交流基盤を築かれたことは、国内研究活動へ還元していただくだけではなく、アジア諸国における研究者間のネットワークを構築する上でも意義は大きく、今後さらに発展的に同分野における我が国の国際的なプレゼンスの向上に結び付けていく必要がある。本国際共同研究における枠組みを発信していく活動として、本事業の最終年度には渡航先研究機関と共同でHiPIMSに関するオンライン国際ワークショップを主催した(図8)。同会議では、300人以上の当該分野の研究者が集い、HiPIMS技術に関わる多角的な研究トピックが紹介されると共に、今後の展望について深い議論が交わされた。



図8 第96回IUUVSTA(国際真空科学技術連合)国際ワークショップ「HiPIMS Today」の様子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 清水 徹英	4. 巻 2
2. 論文標題 高耐久性金型の実現に向けたイオン化物理蒸着（I-PVD）法の新展開	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ぶらすとす	6. 最初と最後の頁 421～425
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.32277/plastos.2.19_421	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 Shimizu Tetsuhide, Takahashi Kazuki, Boyd Robert, Vilooan Rommel Paulo, Keraudy Julien, Lundin Daniel, Yang Ming, Helmersson Ulf	4. 巻 129
2. 論文標題 Low temperature growth of stress-free single phase -W films using HiPIMS with synchronized pulsed substrate bias	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 155305～155305
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0042608	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Shimizu T, Zan??ka M, Vilooan R P, Brenning N, Helmersson U, Lundin Daniel	4. 巻 30
2. 論文標題 Experimental verification of deposition rate increase, with maintained high ionized flux fraction, by shortening the HiPIMS pulse	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Plasma Sources Science and Technology	6. 最初と最後の頁 045006～045006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6595/abec27	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 KOMIYA Hidetoshi, TERANISHI Yoshikazu, CHAAR Ana B., YANG Ming, SHIMIZU Tetsuhide	4. 巻 63
2. 論文標題 Effect of Peak Current Density on Inner-wall Deposition of Ti Films by High-power Impulse Magnetron Sputtering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 404～412
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/vss.63.404	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 該当する

1. 著者名 清水徹英	4. 巻 57
2. 論文標題 大電力パルスパタリング技術とそのパルスパターンの多様性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本材料科学会誌 「材料の科学と工学」	6. 最初と最後の頁 6~9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 清水徹英	4. 巻 6月号
2. 論文標題 HiPIMS法によるAlTiN硬質膜の形成と そのプレス金型への適用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 メカニカル・サーフェス・テック	6. 最初と最後の頁 30-32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 清水徹英	4. 巻 675
2. 論文標題 新たな研究ステージに向かうHiPIMSプロセス開発の最新動向	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 潤滑経済	6. 最初と最後の頁 6-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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8件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 早川直人, 小宮英敏, 寺西義一, 楊明, 清水徹英,
2. 発表標題 B4Cターゲットを用いた反応性HiPIMS 放電におけるプラズマ特性評価
3. 学会等名 2019年 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoto Hayakawa, Hidetoshi Komiya, Yoshikazu Teranishi, Ming Yang, Tetsuhide Shimizu
2. 発表標題 Synthesis of boron carbon nitride films by reactive HiPIMS of B4C in Ar/N2 mixture
3. 学会等名 ISSP2019 (The 15th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Yamamura, Yoshikazu Teranishi, Hidetoshi Komiya, Ming Yang, Tetsuhide Shimizu
2. 発表標題 Impact of magnetic field configuration in HiPIMS discharge of W in Ar atmosphere
3. 学会等名 ISSP2019 (The 15th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuhide Shimizu, Miki Kikuta, Naoto Hayakawa, Ming Yang
2. 発表標題 Synthesis of boron carbon nitride coatings using HiPIMS with synchronized substrate bias
3. 学会等名 The 96th IUVSTA Workshop "HiPIMS Today" (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tetsuhide Shimizu, Sebastian Ekeroth, Shuga Ikeda, Shun Watanabe, Robert Boyd, Ming Yang, Ulf Helmersson
2. 発表標題 Synthesis of semi-coherent Ni/NiO dual-phase nanoparticles using high-power pulsed hollow cathode sputtering
3. 学会等名 14th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水徹英
2. 発表標題 HiPIMSプラズマの過渡応答特性とその薄膜成長への応用
3. 学会等名 日本表面真空学会スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 第165回定例研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水徹英
2. 発表標題 HiPIMS法を用いたコーティング技術の開発と工具へのマイクロテクスチャ構造付与の効果
3. 学会等名 日本塑性加工学会 金型分科会 第51回セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tetsuhide Shimizu
2. 発表標題 Tailoring of oxide film growth in peak-current controlled reactive-HiPIMS
3. 学会等名 欧州材料学会E-MRS2021 Spring Meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021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
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ヘルマーソン ウルフ (Helmersson Ulf)	リンショーピン大学・IFM理学研究科・教授	
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ルンディン ダニエル (Lundin Daniel)	リンショーピン大学・IFM理学研究科・客員教授	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計1件

国際研究集会 第96回IUVSTA国際ワークショップ「HiPIMS Today」	開催年 2021年～2021年
---------------------------------------------	--------------------

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
スウェーデン	Linkoping(リンショーピン)大学		