

二国間交流事業 共同研究報告書

令和5年4月20日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[日本側代表者所属機関・部局]
東京都立大学 システムデザイン研究科
[職・氏名]
准教授 清水 徹英
[課題番号]
JPJSBP 120202202

1. 事業名 相手国: ベルギー (振興会対応機関: F.R.S.-FNRS) との共同研究

2. 研究課題名

(和文) 反応性 HIPIMS プラズマ特性に基づく遷移金属酸化物薄膜形成機構の解明

(英文) “UpRISING 2”, Understanding the growth mechanisms of transition metal oxide thin films synthesized by Reactive Sputtering

3. 共同研究実施期間 2020年4月1日～2023年3月31日 (3 年 0 ヶ月)【延長前】 2020年4月1日～2022年3月31日 (2 年 0 ヶ月)

4. 相手国側代表者(所属機関名・職名・氏名【全て英文】)

University of Mons, Professor, Stephanos Konstantinidis

5. 委託費総額(返還額を除く)

本事業により執行した委託費総額		4,711,155 円
内訳	1年度目執行経費	2,375,000 円
	2年度目執行経費	2,336,155 円
	3年度目執行経費	- 円

6. 共同研究実施期間を通じた参加者数(代表者を含む)

日本側参加者等	12 名
相手国側参加者等	4 名

* 参加者リスト(様式 B1(1))に表示される合計数を転記してください(途中で不参加となった方も含め、全ての期間で参加した通算の参加者数となります)。

7. 派遣・受入実績

	派遣		受入
	相手国	第三国	
1年度目	0	0	()
2年度目	0	0	()
3年度目	1	0	3(0)

* 派遣・受入実績(様式 B1(3))に表示される合計数を転記してください。

派遣: 委託費を使用した日本側参加者等の相手国及び相手国以外への渡航実績(延べ人数)。

受入:相手国側参加者等の来日実績(延べ人数)。カッコ内は委託費で滞在費等を負担した内数。

8. 研究交流の概要・成果等

(1)研究交流概要(全期間を通じた研究交流の目的・実施状況)

本研究は、日本学術振興会平成 30 年度二国間交流事業(共同研究)を通じて、相手国ベルギーMons 大学と進めてきた酸素空孔安定化ジルコニア(OVSZ: Oxygen Vacancy Stabilized Zirconia)膜の結晶相変態に及ぼす影響因子の解明に向けた取り組みに基づいて、酸化物膜結晶成長を支配する「普遍的な支配因子」の探索を行い、将来的に薄膜形成プロセスの設計指針となる有用なパラメータの構築を図ることを二国間の研究交流の大きな目標に設定した。具体的には、成膜環境に依存しない普遍的な支配因子として、単位スパッタ蒸着粒子あたりのエネルギー流束を表す「正規化エネルギー流束(Normalized Energy Flux: NEF 値)」に着目し、OVSZ 膜をはじめとした遷移金属酸化物薄膜成長に及ぼす影響を検証した。その実現のため、これまでの両国の研究リソースだけでなく、両国が有する各国内の研究ネットワークを効率的に活用し、両国のさらなる発展的な研究協力体制の構築を図ることも目的とした。

これに対し、第 1 年度目および第 2 年度目の交流期間では、COVID19 感染拡大状況の悪化により両研究機関の相互訪問が全て中止となった事と併せて、研究活動自体が停滞する時期もあり、当初の研究計画に大幅な遅れが生じたが、オンラインツールを活用したコミュニケーション環境の構築に務めるとともに、両研究機関が個々に所有する研究リソースを活用し、COVID19 の感染拡大下でも柔軟に対応できる研究計画を遂行した。

その結果、OVSZ 膜形成における酸素イオン流束の優れた制御性を示す知見が得られただけでなく、NEF 値が薄膜の結晶性、結晶配向、結晶相変態に及ぼす影響について、純ジルコニウム、酸化マグネシウム膜、酸化バナジウム膜等の各種遷移金属とその酸化物薄膜に対して検証し、多くの研究成果が得られた。さらに最終年度では、本交流事業を通じた両大学間の部局間協定の締結に至ると共に、本交流事業の成果還元を目的とした両国の研究者による二国間研究交流ワークショップを日本国内で開催し、両国間の研究者・技術者間の強力な人的ネットワークの構築が達成された。

(2)学術的価値(本研究交流により得られた新たな知見や概念の展開等、学術的成果)

薄膜形成プロセスの設計指針となるプロセスパラメータの構築を図ることを大きな研究目標として、以下に示す遷移金属薄膜およびその酸化物膜の結晶成長を支配する「普遍的な支配因子」の探索を行い、今後の研究展開に結びつく重要な知見が得られた。

① 純ジルコニウム薄膜:

- ・HiPIMS パルス周波数の増大に伴い、気相中の残留酸素による不純物導入量が減少し、優れた結晶性・結晶配向性を有する膜成長が得られる。また HiPIMS パルス周波数の増大に伴い NEF 値も指数関数的に増大し、それらが結晶性の向上に寄与する。

② 酸化ジルコニウム(ZrO_2)薄膜:

- ・上記純ジルコニウムにおける検証を踏まえ、気相中に反応性ガスを一定量導入した条件では、HiPIMS パルス周波数の増減によって、成膜中に基材に流入する酸素原子イオンおよび酸素分子イオンの流束を制御する事が可能であり、これにより酸化ジルコニウム膜中に含有される酸素組成比の制御が達成される。

- ・また OVSZ 膜成長における結晶相変態挙動では、前述した NEF 値の影響は大きく、主に高い NEF 値における膜成長では、より熱的に安定な単斜晶の成長が優先され、準安定相となる立方晶相の形成にはより低い NEF 値で膜成長を実現する必要がある。

③ 酸化マグネシウム(MgO)薄膜:

- ・HiPIMS パルス周波数の増大に伴い、 MgO 結晶配向性が変化をする。低周波数条件下では、(110)優先配向

を示し、周波数の増大に伴い(111)配向を示す。

・これは、前述のジルコニア薄膜成長において明らかにした HiPIMS パルス周波数の増大に伴う NEF 値の増大と、瞬間的な酸素分圧の変化に伴う変化により、(100)における表面拡散性および最外結晶面における酸素原子の化学反応に起因するものと推察する。

④二酸化バナジウム(VO_2)薄膜:

・上記①～③の取り組みにおける成果に基づいて、サーモクロミック特性を有する VO_2 成膜の形成に取り組み、パルス周波数による酸素含有量の制御により、極めてその組成制御の難しい VO_2 相の形成に成功した。

・最終年度では、数 10kHz の高いパルス周波数を含むパルス群を低周波で印加するバースト型 HiPIMS パルスの適用を提案し、酸素分圧制御性の向上に対する効果を示すと共に、ターゲットピーク電流値の変化に関する特異点を実験的に発見し、その学術的な理解に対する足掛かりとなる知見が得られた。

以上のように各種遷移金属およびその酸化物薄膜成長において、膜の結晶性、結晶配向および結晶相の変態に対して、NEF 値が普遍的なパラメータであることを立証すると共に、それぞれの膜種におけるその影響を系統的に明らかにした。NEF 値を制御可能な実プロセスにおけるプロセスパラメータとして、HiPIMS パルス周波数が有効なパラメータである事も併せて立証した。

(3)相手国との交流(両国の研究者が協力して学術交流することによって得られた成果)

相手国のベルギーMons 大学、プラズマ表面化学グループは、2000 年代当初より HiPIMS 研究を牽引し、特に HiPIMS プラズマの光学的分析手法に関する研究では、当該分野でもトップクラスの技術と経験を有している。本研究交流事業を通して、同グループのプラズマ分析の知識やスキルとして、プラズマ分光分析、イオン質量分析、熱流束分析等の各種プラズマ分析に関する経験を享受できたことで、これまでブラックボックスとなっていた基材に流入するプラズマ粒子に関する特性の可視化が実現され、薄膜成長物理に関する学術的なアプローチが実現された。また、日本国側でこれまで開発を進めてきた反応性モード制御技術を相手国研究者らと共有し、それらを Mons 大学サイドに導入することで、遷移金属酸化物薄膜の酸素組成制御が実現され、非化学両論的なプラズマ組成条件下でのイオン粒子の役割の解明に向けた取り組みが実現された。これらを通じて、前述したような各種遷移金属酸化物薄膜成長に対する原子論的メカニズムに基づいた機能展開に結びつく重要な成果が得られた。

(4)社会的貢献(社会の基盤となる文化の継承と発展、社会生活の質の改善、現代的諸問題の克服と解決に資する等の社会的貢献はどのようにあったか)

前述した研究成果により、非化学両論的な酸素欠損を有する遷移金属酸化物薄膜の結晶相の安定性に関わる影響因子が解明されたことは、その薄膜成長制御が課題となる遷移金属酸化物薄膜開発においてそれを大きく前進させるものである。これら酸素欠損を有する酸化物薄膜は、金属—半導体遷移特性を有する機能性材料と大きく着目されており、工業的応用の観点からも、産業界に対する社会的インパクトは極めて大きい。また遷移金属酸化物の成膜プロセス設計の観点からも、本研究成果はバルクプラズマ特性の役割に基づいたプロセス設計が実現される可能性を大いに有しており、イオン化 PVD プロセスによる次世代の高機能薄膜材料開発におけるその波及効果は計り知れない。

(5)若手研究者養成への貢献(若手研究者養成への取組、成果)

本研究交流事業では、博士後期過程および博士前期課程の学生総勢 10 名をメンバーに加え、COVID19 による渡航制限を抱える中、定期的なオンライン会議を実施し、継続的な研究交流の遂行に努めた。特に前述の

通り HiPIMS 研究を国際的にリードしてきた Mons 大学と共同で研究を遂行し、研究活動の中でアドバイスを受けながら研究を推進出来たことは、彼らの育成に対して多大な貢献が達成されたものと言える。この経験を通じて、国際舞台における研究レベルを肌で経験すると共に、英語による外国人研究者とのコミュニケーション能力等の国際的な研究能力の向上が実現され、最終年度では、国際会議(International Vacuum Congress, 2022 年 9 月札幌市)における 2 件の受賞に至った。このように、本事業を通じた二国間交流は間違いなく、レベルの高い若手研究者養成に貢献したものである。

(6)将来発展可能性(本事業を実施したことにより、今後どのような発展の可能性が認められるか)

イオン化 PVD 研究の中で、数多くの薄膜材料開発が進められる中、バルクプラズマ特性と膜成長の相関性に関する議論は未だにブラックボックスとなっている側面が大きい。特に酸化物膜における結晶相の相変態挙動は、膜中の物理化学的な特性が大きく関係しており、その原子論的な挙動に関する議論を深める必要がある。本事業の実施により、二国間の国際的な枠組みで、プラズマ気相中の粒子からのエネルギー流束と膜成長挙動との相関性の解明に向けて取り組み、これらの事業を広く学会等を通じて還元できたことは、薄膜工学的観点からも新たな一起点を築く基礎的研究としての学術的な広がりを持っていると共に、またそれを強く牽引するものである。これらの学術的な知見が有機的に結びついていくことで、数多くの機能性を有する遷移金属酸化物材料の発展に寄与するものと思われる。具体的には前述した各種機能性酸化物薄膜の内、酸化バナジウムに関する研究では、本事業で得られた酸素組成・結晶相制御に関する知見が活かされ、現在はナノコラム構造化に向けての取り組みが始まっている。これらサーモクロミック特性を有する金属-半導体遷移材料は、温度によるスイッチングが可能な半導体材料として注目を集めており、スマートウィンドウをはじめとした環境デバイス応用や、量子コンピュータなどの半導体デバイスへの応用が期待されている。このように本事業の実施により得られた研究成果がもつ発展性は学術的な側面とその応用面の両面において極めて大きいと言える。

(7)その他(上記(2)～(6)以外に得られた成果があれば記載してください)

本事業を通じた二国間の研究交流による双方の大学訪問や学生派遣留学の実績が認められ、両大学の部局間交流協定が締結された。締結に際しては、ベルギー王国アストリッド王女殿下主宰の経済使節団の一員として、相手国モンス大学(University of Mons)の Philippe Dubois 学長が来日され、日本国内で、国際交流協定の調印式が実施された。調印式では、アストリッド王女殿下の御前で、両大学の学長による協定書への署名が行われた。本来日に合わせて、両大学の執行部間の交流会も実施され、これまでの二国間交流事業の紹介や、協定締結を契機に協力関係をさらに深めていくことなどについて、活発な意見交換が行われた。