

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04626

研究課題名(和文)発熱特性を制御できる金属-酸化物多層自己伝播発熱材料の開発

研究課題名(英文)Development of metal/oxide multilayer films showing self-propagating exothermic reaction with controllable heat generation performance

研究代表者

井上 尚三 (Inoue, Shozo)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：50193587

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)：本研究は、Ni/Al多層膜のような自己伝播発熱ナノ材料の医療分野への応用を見据えて、生体適合性があり発熱性能を制御できる材料を開発することを目指したものである。その有力な候補であるTi/Si多層膜は反応性が高すぎて取扱いが困難である。そこで、我々はSi層を幾分酸化させたTi/SiO<sub>x</sub>多層膜を提案し、x=0.56程度とすることで単位質量あたりの発熱量を低減することなく課題であった過剰な反応性を押さえることに成功した。また、Ti/SiO<sub>x</sub>多層膜の反応では、Tiシリサイドと共にSiO<sub>2</sub>が生成していることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop biocompatible nano-materials showing self-propagating exothermic reaction with controllable reaction behavior for medical applications. Ti/Si multilayer film can be a promising material, but its reactivity is so high that its reaction ignites with a very small mechanical stimulus such as tweezers picking. Therefore, we propose a Ti/SiO<sub>x</sub> multilayer film as an alternative to control the reactivity. As x increases up to 0.56, the Ti/SiO<sub>x</sub> multilayer films allow us to suppress an excessive reactivity without reducing heat emission. It was also found that SiO<sub>2</sub> is formed together with Ti silicide during the reaction of Ti-SiO<sub>x</sub> solid state reaction.

研究分野：薄膜工学

キーワード：多層薄膜 スパッタリング 自己伝播発熱反応

### 1. 研究開始当初の背景

Al-Ni に代表される遷移金属と軽金属から構成されたある種の高層薄膜は、外部から電気スパークのような微小なエネルギーを与えると、発熱を伴った金属間化合物の生成反応が誘起して薄膜全体に伝播していくことが知られている。我々の研究グループでは、この自己伝播反応の際に生じる発熱を鉛フリーはんだの加熱源とした MEMS デバイスの低温パッケージング技術として応用する研究を実施してきた。この反応は酸素を必要としないので、このような材料の局所的・瞬間的加熱は癌細胞の温熱治療などの医療分野で応用できる可能性があると考えられるが、Al-Ni 多層膜は生体適合性の面で問題がある。我々は生体適合性のある材料として Ti-Si 系多層膜に注目したが、この材料系は世界的に見ても研究例が極端に少なく、反応性のコントロールに課題があった。

### 2. 研究の目的

Ti-Si 系多層薄膜は生体適合性の面では優れているが、外部エネルギーによる刺激に敏感すぎて、ピンセットで薄膜を引っ掻くような小さな機械的な刺激を与えただけでも反応が誘起してしまうことが明らかとなった。この現象は、この材料をむしろ扱いにくくしており、発熱反応挙動を適切に制御することが望まれる。そこで、本研究では、Si が一部酸化した SiO<sub>x</sub> 層を Si 層の代わりに用いることで、発熱量、反応誘起に必要なエネルギーなどを制御し、用途に応じた材料設計を可能にすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

Ti/SiO<sub>x</sub> 多層膜は、多源直流マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ターゲットには純 Ti (99.9%、φ 38 mm)、純 Si (99.9999%、φ 38 mm) に加え、Si と SiO 混合粉末を焼結することにより作製した 2 種類の SiO<sub>x</sub> 円板 (質量比で Si:SiO = 79:21 および 61:39、φ 50 mm) を用いた。投入電力はすべての実験を通してそれぞれ 190 W (Ti)、80 W (Si)、15 W (21%SiO) および 10 W (39%SiO) とした。スパッタガスは純 Ar (99.999%) であり、スパッタ時の圧力は 0.3 Pa とした。基板温度は特に制御せず室温とした。基板には、Si ウェハ、スライドガラス、カプトンテープ等用途に応じて用いた。上述した 2 種類の SiO<sub>x</sub> ターゲットを用いて作製した SiO<sub>x</sub> 単層薄膜の酸素組成は 20 at% および 36 at% と分析されたので、以後これらの薄膜を SiO<sub>0.25</sub> および SiO<sub>0.56</sub> と記述することにする。

自己伝播発熱反応の可否は、作製した多層膜の端部に直流電源で電位差を与えた 2 本のプローブを接触させて調査した。反応前後の組成、結晶構造、反応挙動の評価には、エネルギー分散型 X 線分光計 (EDX) と X 線光電子分光装置 (XPS)、X 線回折装置 (XRD)、示差熱量計 (DSC) 等を用いた。

なお、本研究では Ti/Si 多層薄膜の結果と比較するため、多層膜試料中に含まれる Ti と Si の原子数比に注目し、試料の区別には膜厚比ではなく酸素を除いた Ti:Si 比 (以下、Ti 組成 (at%) で記述) を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸素濃度が自己伝播発熱反応に及ぼす影響

本研究では、まず一層対厚さおよび総膜厚を 100 nm と 2 μm で一定とし、一層対中の Ti:Si 原子組成比を変化させて自己伝播発熱反応が誘起できるか調査した。図 1 に、本研究で作製した Ti/SiO<sub>x</sub> 多層膜の自己伝播発熱反応の可否をまとめた。図中の○は反応が生じたことを、×は生じなかったことを表している。この図から、Ti/Si 多層膜 (x = 0) は Ti 組成 20~63at% で自己伝播反応を生じるのに対し、Ti/SiO<sub>0.25</sub> 多層膜では Ti 組成 30~63at% で反応することがわかる。さらに酸素濃度の濃い Ti/SiO<sub>0.56</sub> 多層膜は 50~63at% のみ自己伝播反応が見られており、酸素濃度が高くなるにつれて自己伝播発熱反応の生じる Ti 組成の範囲が狭くなる様子がうかがえる。自己伝播発熱反応後の生成物を分析したところ、多層膜内の Ti 組成が概ね 40at% 以上では Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> が、40at% 未満では TiSi<sub>2</sub> のシリサイドが生成しており、酸素濃度 x による影響は見られなかった。

#### (2) 総膜厚と一層対厚さが自己伝播反応におよぼす影響

多層膜の自己伝播発熱反応を誘起するためには、ある一定以上の総膜厚が必要であった。これは総膜厚の減少とともに総発熱量も減少するため、反応開始点から隣接部分の反応に必要な熱量を与えられなくなるためと考えられる。このような自己伝播反応の誘起に最低限必要な膜厚を調査するために、カプトンテープ上に種々の膜厚と一層対厚さの Ti/SiO<sub>x</sub> (x = 0, 0.25, 0.56) 多層薄膜を作製した。多層膜中

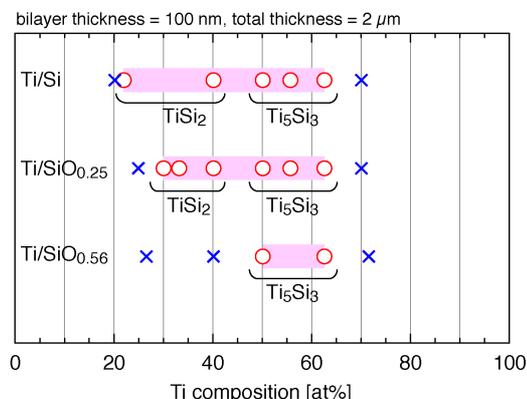


図 1 種々の Ti 組成を有する Ti/SiO<sub>x</sub> 多層薄膜の電気スパークによる自己伝播発熱反応誘起の可否

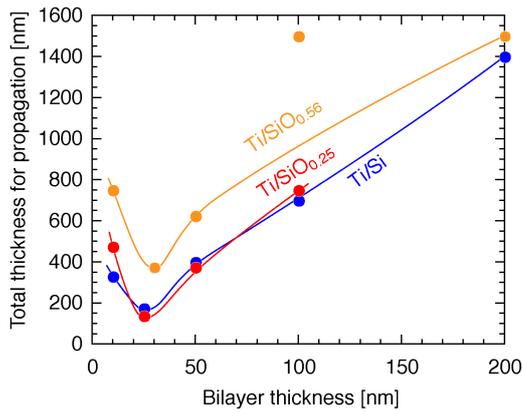


図2 電気スパークによる自己伝播反応が生じるのに必要な総膜厚と一層対厚さの関係

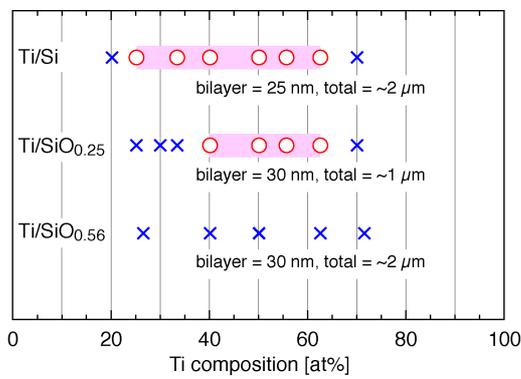


図3 種々のTi組成を有するTi/SiO<sub>x</sub>多層薄膜の機械刺激による自己伝播発熱反応誘起の可否

のTi:Si原子組成比はTi/Si多層膜についてはTi組成56at%、Ti/SiO<sub>x</sub> (x=0.25, 0.56)についてはTi組成63at%とした。Ti/Si多層膜とTi/SiO<sub>x</sub>多層膜で異なるSi組成にしたのは、反応性が最も良好なTi:Si比が異なっていたからである。図2に種々の一層対厚さの多層膜における自己伝播反応が生じる総膜厚のしきい値をまとめた。この図から、Ti/Si多層膜の反応に必要な総膜厚は一層対厚さ200nmでは1.2μmであるが、一層対厚さを薄くすると共に減少し、一層対厚さ25nmでは極めて薄い膜厚で反応が生じることがわかる。さらに一層対を薄くすると、逆に必要な総膜厚は増加に転じた。Ti/SiO<sub>0.25</sub>多層膜の結果はTi/Si多層膜と同様であるのに対し、Ti/SiO<sub>0.56</sub>多層薄膜では同じ一層対厚さで比較すると自己伝播反応に必要な総膜厚が厚くなることとなった。

### (3) 機械刺激による反応の誘起

前述したように、Ti/Si多層膜はピンセットによる傷導入のような微小な機械的刺激によって自己伝播発熱反応が誘起する。このような機械刺激による自己伝播反応に対するSiO<sub>x</sub>

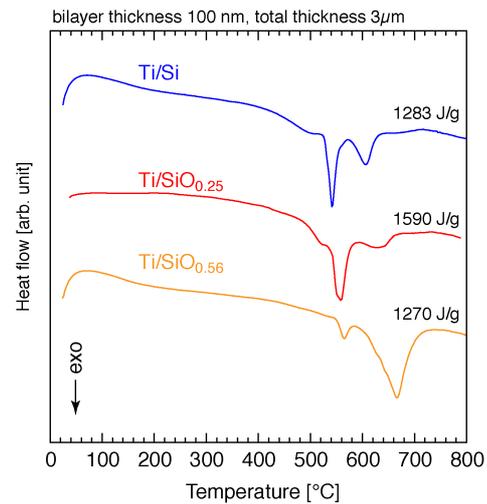


図4 Ti/SiO<sub>x</sub>多層膜の典型的なDSC曲線の酸素含有量xに伴う変化

層中の酸素濃度の影響を調査するために、種々のTi:Si原子組成比のTi/SiO<sub>x</sub>多層膜 (x=0, 0.25, 0.56) を作製し、ピンセットで刺激を与えた際に反応を生じるかどうか調査した。図3に、得られた結果をまとめたものを示す。この図から、Ti/Si多層膜はTi組成25~70at%の範囲で機械刺激による反応が生じることがわかる。これに対し、Ti/SiO<sub>0.25</sub>多層膜における反応範囲はTi組成40~63at%でありTi/Si多層膜よりも反応範囲が狭くなっていることがわかる。さらに酸素濃度の高いTi/SiO<sub>0.56</sub>多層膜ではどのTi組成でも機械刺激によって反応は誘起しなかった。このことから、x=0.56程度までSiO<sub>x</sub>中の酸素濃度を増加させることで機械刺激による反応を抑制できると言える。

### (4) Ti/SiO<sub>x</sub>多層膜における界面反応のメカニズム

多層膜の反応過程を検討するために、Ti/SiO<sub>x</sub>多層膜 (総膜厚3μm、一層対厚さ100nm) のDSC測定を行った。Ti/SiおよびTi/SiO<sub>x</sub>多層膜のTi組成はそれぞれ56at%および63at%とした。図4に、種々の多層膜の典型的なDSC曲線を示す。この図から、Ti/Si多層膜の反応では540°Cと600°Cに2つの発熱ピークが現れることがわかる。Ti/SiO<sub>0.25</sub>多層膜のDSCカーブはTi/Si多層膜の場合とほとんど同じ形状であるが、ピークがやや高温側にシフトしていた。これらに対し、Ti/SiO<sub>0.56</sub>多層膜のDSCカーブにも590°Cと690°Cに2つのピークが見られるが、Ti/Si多層膜の場合とは異なり高温側のピークの方が大きくなっている。図中には単位質量当たりの発熱量も載せているが、その大きさは酸素濃度xの値によらずほぼ一定であることが注目される。これらの結果は、SiO<sub>x</sub>層の酸素濃度を高くすることで、発熱量を保ったまま反応性を抑制できることを意味している。

それでは、Ti/SiO<sub>x</sub>多層膜の単位質量当たり

の発熱量はなぜ Ti/Si 多層膜より低下しないのだろうか。前述したとおり、Ti/Si 多層膜の自己伝播反応では Ti と Si の固相反応によりシリサイドが形成されていた。Ti/SiO<sub>x</sub> 多層膜においても同様のシリサイド形成だけであるとすれば、薄膜中に含まれる酸素の分だけ発熱量が減少するはずである。もし、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al の間で見られるテルミット反応のような酸化還元反応が同時に進行し、



のような反応が生じているとすれば、Ti-O 形成に伴う発熱も系全体の発熱に寄与して全体の発熱量が減少しない可能性があるだろう。そこで、Ti 層と SiO<sub>x</sub> 層での界面反応をより詳細に調査するため、反応前後の多層膜の XPS 分析を実施した。試料は一層対厚さ 40 nm (20 nm/20 nm)、総膜厚 200 nm の Ti/Si および Ti/SiO<sub>0.25</sub> 多層膜であり、空気中での酸化を避けるために石英管に真空封入して 800°C×1 hr → 空冷の熱処理によって界面反応させたも

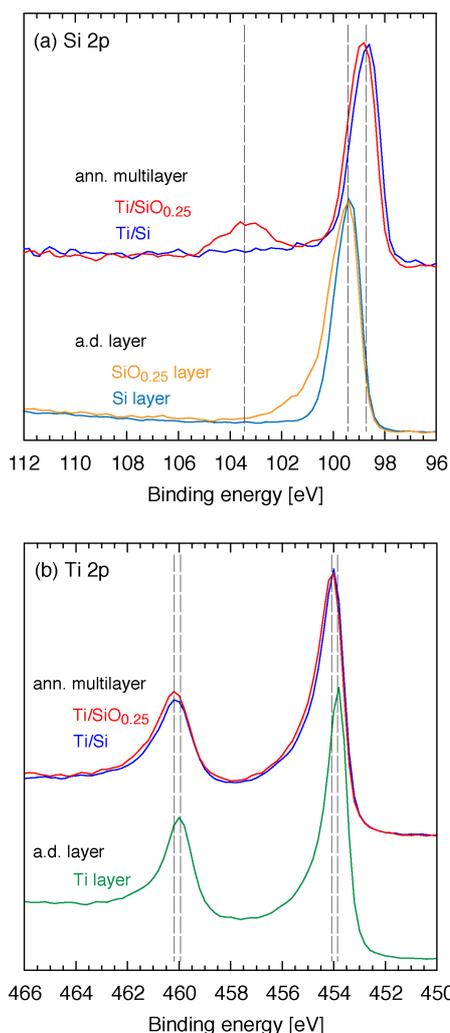


図 5 Ti/Si および Ti/SiO<sub>0.25</sub> 多層膜の 800°C 熱処理前後の XPS スペクトル

のをを用いた。熱処理後の試料中では、どちらも Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> が生成していた。図 5 (a) と (b) は、熱処理前後の Si と Ti の 2p スペクトルである。(a) の as-deposited SiO<sub>0.25</sub> 層のスペクトルには、as-deposited 純 Si 層と同じ 99.5 eV 付近の大きなピークと共に Si-O 結合に対応する肩 (101.5 eV 付近) が認められる。Ti/Si 熱処理膜の Si 2p ピークはシリサイド形成にともなって低エネルギー側へシフトしているのに対し、Ti/SiO<sub>0.25</sub> 熱処理膜ではシリサイドのピークだけでなく 103.4 eV 付近に明確なピークが出現しており、反応後に SiO<sub>2</sub> が形成されたことが示唆される。図 5 (b) の Ti/Si 熱処理膜の Ti 2p スペクトルは as-deposited 純 Ti 層のピークが全体に 0.2 eV 高エネルギー側にシフトするとともに、わずかにブロードになっていることがわかる。熱処理後の Ti/SiO<sub>0.25</sub> 多層膜のピーク形状は Ti/Si 多層膜のそれとほぼ一致しており、Ti/SiO<sub>0.25</sub> 多層膜中の Ti 原子の反応には酸素は関与していないと言える。すなわち、Ti/SiO<sub>x</sub> 多層膜の固相反応ではテルミット反応のような金属 Ti による SiO<sub>x</sub> の還元反応は生じておらず、むしろ



のような SiO<sub>2</sub> 生成反応が生じているものと思われ、この反応による発熱が全体の発熱量を補っている可能性が示唆される。

いずれにせよ、ここまで述べてきたように、本研究では Ti/SiO<sub>x</sub> 多層膜の SiO<sub>x</sub> 層中の酸素濃度 x を 0.56 まで大きくすることで、発熱量を保ったままで反応性を抑制できることが明らかになっており、初期の目的は達成できたと結論できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 井上敬太, 金築俊介, 三宅修吾, 井上尚三, 生津資大, "Ti/SiO および Ti/Si スパッタ多層膜の発熱性能比較", 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015.9.14., 北海道大学.
- ② 井上尚三, 井上敬太, 金築俊介, 三宅修吾, 生津資大, "多源スパッタ法により作製した Ti-SiO<sub>x</sub> 多層薄膜の自己伝播発熱反応挙動", 精密工学会 2016 年度秋季学術講演会, 2016.9.7., 茨城大学.
- ③ 水谷光克, 井上敬太, 吉木啓介, 生津資大, 井上尚三, "Ti-SiO<sub>x</sub> 多層薄膜の自己伝播発熱反応におよぼす酸素濃度の影響", 精密工学会 2017 年度秋季学術講演会, 2017.9.20., 大阪大学.
- ④ S. Inoue, S. Minamibata, K. Yoshiki and T. Namazu, "Self-propagating exothermic reaction behavior of Ti/Si multilayer films", The 13th Intl. Symp. on Sputtering and Plasma Processes, ISSP2015, 2015.7.9., 京都市サーチパーク.

- ⑤ S. Inoue, M. Mizutani, K. Inoue, K. Yoshiki and T. Namazu, "Self-propagating exothermic reaction behavior of Ti/SiO<sub>x</sub> multilayer films", The 14th Intl. Symp. on Sputtering and Plasma Processes, ISSP2017, 2017.7.5., 金沢工業大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 尚三 (INOUE, Shozo)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50193587

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

生津 資大 (NAMAZU, Takahiro)  
愛知工業大学・工学部・教授  
研究者番号：90347526

(4) 研究協力者

無し