

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K04094

研究課題名（和文）相変態を利用した2次元応力分布記録メディアとしてのステンレス薄膜

研究課題名（英文）Stainless steel thin films as a 2-dimensional stress distribution recording medium using stress-induced phase transformation

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：準安定オーステナイトであるSUS304鋼は応力によって 変態が誘起されるので、薄膜化すれば応力の加わった部分を2次的に記録できるメディアとなりうる。しかし、スパッタ法で薄膜化したSUS304鋼はバルクと異なる 相となるため、そのような研究はされてこなかった。本研究では、安定に 相のSUS304鋼薄膜が形成できるスパッタ条件について検討し、銅基板上に600 程度でイオン照射を抑えて成長させることが肝要であることを明らかにした。また、作製した薄膜は応力印加によって 変態することまでは確認でき、将来のメディア開発への可能性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SUS304ステンレス鋼は耐食性や機械的性質に優れているので、薄膜化できれば新しい用途が広がるのが期待できる。しかし、スパッタ法で室温の基板上に薄膜を成長させると、バルクとは異なった 相になってしまうため、バルクと同じ 相の薄膜の特性は調査されていなかった。本研究では、 相の薄膜を安定に成長させる条件を確立し、同じ組成で異なった相の薄膜の特性を調査しようとしたことに学術的な意義がある。また、応力によってバルクと同様の 相変態が誘起できたので、応力が加わった部分を2次的に記録できるメディアのような新しい用途の可能性を示すことができたという点で意義深い。

研究成果の概要（英文）：Since SUS304 stainless steel is metastable austenite and exhibits stress-induced transformation, SUS304 stainless steel films have the potential to be used as a medium for recording two-dimensional stress distribution. However, the SUS304 steel film prepared by the sputtering has an phase different from that of the bulk, so this kind of research has not been done. In this study, we have investigated the sputtering conditions for the stable formation of -phase SUS304 steel thin films. As a result, it was found that not only the substrate temperature (~600C) and the substrate material (Cu is the best) and conditions under which ion irradiation is suppressed are very important. In addition, it was confirmed that the fabricated thin film undergoes stress-induced transformation, suggesting the possibility of future media development.

研究分野：薄膜工学

キーワード：SUS304鋼ステンレス 薄膜 スパッタリング 相変態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

SUS304 ステンレス鋼は準安定オーステナイトであり、応力によってマルテンサイト変態が誘起する。バルクと同じ相の SUS304 鋼薄膜が準備できれば、この応力誘起変態を利用して 2 次元の応力分布を記録する新奇なメディアとして利用することができる可能性がある。ところが、PVD 法によって室温基板上で薄膜化すると、バルクでは通常あり得ない相の薄膜が成長してしまうので、実際に上の様な用途を目指した研究はなされたことはなかった。また、そもそも相の薄膜が成長する原因についてもまだ明らかにはされていないと難しい状況である。

2. 研究の目的

本研究は、成膜中の薄膜に降り注ぐイオンの照射量やエネルギーを制御できるスパッタリング装置を用い、相の SUS304 鋼薄膜が安定して成長する条件を確立するとともに、相変態記録メディアとしての可能性を探ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、市販の SUS304 鋼円板ターゲット(直径 50 mm) を純 Ar ガスでスパッタリングして薄膜を作製した。マグネトロン電極は本研究室で設計・製作したものであり、非平衡な磁気回路を有している。装置の概略は図 1 に示す通りで、マグネトロン電極の周囲にはコイルが巻かれており、コイルに電流を流すことでマグネトロンの磁場を制御して基板へのイオン照射量を増減させることができるようになっている。本研究では、イオン照射量を増やす向きのコイル電流を正と定義する。基板ホルダーは、600 までの加熱とバイアス電圧の印加が可能となっている。また、スパッタ電源には、直流電源 (Advanced energy: MDX-500) と 20~150 kHz の周波数の矩形波を出力できるパルス電源 (EN Technologies: EnerPulse 5) を用いた。

成長した薄膜の結晶構造および表面形態は、それぞれ XRD (Malvern Panalytical: X'pert MPD) および FE-SEM によって評価した。

4. 研究成果

(1) 相の SUS304 鋼薄膜の成長条件の確立

相 SUS304 鋼の薄膜成長には基板温度は高い方が良いのは間違いないので、基板温度は装置の上限である 600 で一定とし、その他の成膜条件 (Ar 圧力、投入電力、コイル電流およびバイアス電圧) の最適化を図った。最適化には田口メソッドを適用することにし、Ar 圧力は 0.2, 0.6, 1.0 Pa、投入電力は 50, 100, 150 W、コイル電流は -3, 0, +3 A、バイアス電圧 -40, 0, +40 V の各水準を割り当てて実験を行った。基板には厚さ 1 mm の純 Cu 板、電源には直流電源を用いている。相含有率を望大特性として S/N 比最大となる条件を探索した結果、Ar 圧力 1.0 Pa、投入電力 150 W、コイル電流 -3 A、バイアス電圧 +40 V となり、基板の上に相含有率が 98% 程度のステンレス鋼薄膜を成長させられることがわかった。これらの条件のうち、高い Ar 圧力と 0 V 以上のバイアス電圧は、それぞれ基板に入射する反跳 Ar 原子と Ar⁺ イオンのエネルギーが小さくなる条件、コイル電流 -3 A は基板への Ar イオン流束が非常に少なくなる条件である。従って、相薄膜の成長には基板にエネルギー粒子が降り注ぐのを極力抑えることが肝要と言える。実際、基板へのエネルギー流入が直

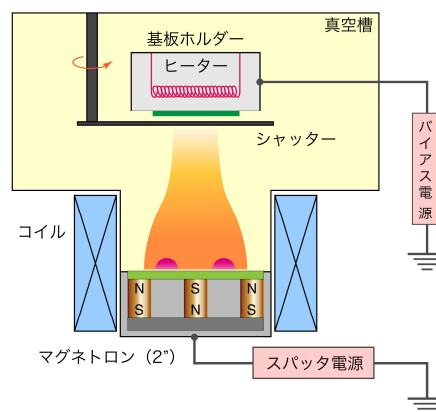


図 1 スパッタ装置の概略

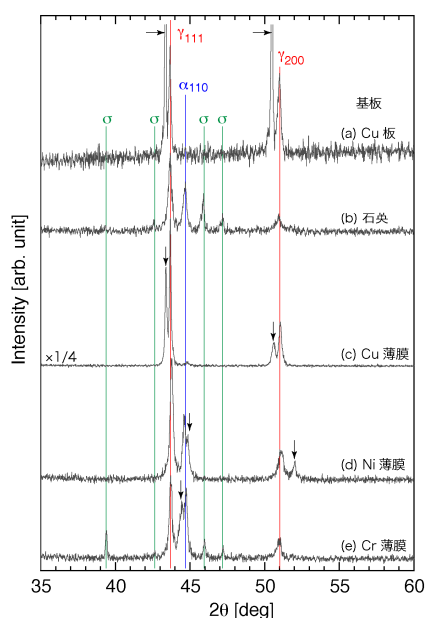


図 2 種々の基板上に成長させた SUS304 鋼薄膜の X 線回折パターン (図中の矢印は基板結晶のピーク)

流放電より大きくなるパルス放電を利用した実験も実施したが、直流放電と比較して成長した薄膜の相含有率は低くなる傾向が認められた。

また、成長させる基板によっても SUS304 鋼薄膜の相含有率に違いがあることがわかった。図 2 に石英ガラスおよび石英ガラス上にあらかじめ Cu, Ni, Cr 薄膜 (約 300 nm) を成長させたものを基板として用い、上で決定した条件により 500 nm の SUS304 鋼薄膜を成長させた薄膜の X 線回折パターンを示す。この図から、石英ガラスと Cr 薄膜基板の SUS304 鋼には相に加え相と相のピークが認められ、相含有率は 80%弱となっていることがわかった。また、Ni 薄膜基板上の SUS304 鋼薄膜でも相が認められており、85%程度の相含有率となっている。これらに対し、Cu 基板上では相以外のピークは非常に小さく、相含有率 98%程度の薄膜が得られている。この実験事実は、相の SUS304 鋼薄膜が成長するためには、基板には SUS304 鋼との格子ミスフィットが小さい fcc 構造の結晶である必要があることを示しており、Cu 結晶基板上 (格子ミスフィット+0.72%) ではエピタキシャル成長していることを示唆している。

以上の観察から、SUS304 鋼を薄膜化する際、イオン照射などによって過剰なエネルギーが与えられると bcc 相化しやすく、相の薄膜を得るためにはできうる限り平衡状態に近い条件での成膜が望まれると結論できる。

(2) Cu 薄膜基板上での SUS304 鋼薄膜のモルフォロジー

上で述べたように、相の SUS304 鋼薄膜を得るためには Cu 基板 (SUS304 鋼上でも可能) を用いることが必要不可欠であった。従って、他の基板上に相の SUS304 鋼薄膜を成長させようとする、一旦、Cu バッファ層を導入することが求められる。この時、十分に高い相の SUS304 鋼薄膜を得るためには Cu バッファ層はどの程度の厚さ必要かという点が興味深い。そこで、石英基板上に種々の厚さの Cu バッファ層を成長後、(1)で決定した条件で 500 nm の SUS304 鋼薄膜を成長させて、それらの相含有率を測定する実験を行った。得られた結果を、図 3 に示す。この図から、Cu バッファ層の厚さがわずか 8 nm でも相含有率 90%程度以上の SUS304 鋼薄膜を成長させられることがわかる。しかし、このようなごく薄い Cu バッファ層上に成長した薄膜は、図 4 (厚さ 16.7 nm の Cu バッファ層上に成長させた SUS304 鋼薄膜表面) に示すような異常粒成長をとまなうモルフォロジーとなっており、実用には適さないことがわかった。

このようなモルフォロジーとなったのは、SUS304 鋼薄膜を成長させる際の基板加熱によって Cu バッファ層の表面拡散による凝集が生じたためと考えられた。Cu/SUS304 鋼多層膜の研究から SUS304 鋼薄膜が室温の Cu 薄膜上でごく薄いうち (5 nm 以下) は相で成長するという報告を見つけたので、SUS304 鋼薄膜を室温で 2 nm だけ Cu バッファ層上に成長させた複合バッファ層を用いることを考えた。SUS304 鋼 (2 nm)/Cu(16.7 nm)複合バッファ層上に 650 で成長させた SUS304 鋼薄膜 (500 nm) の

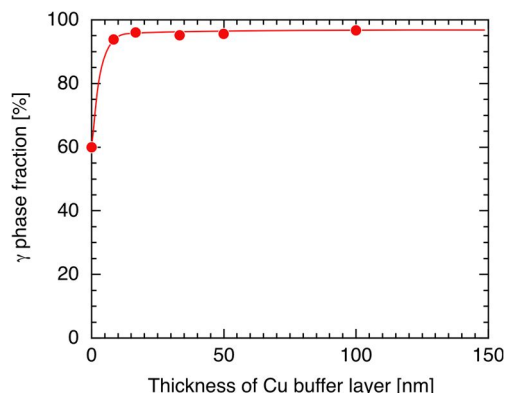


図 3 SUS304 鋼薄膜の相含有率におよぼす Cu バッファ層厚さの影響

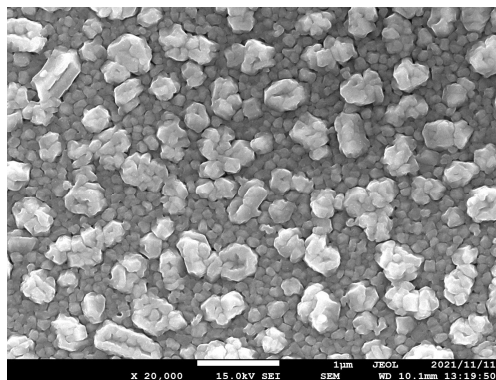


図 4 膜厚 16.7 nm の Cu バッファ層上に成長させた SUS304 鋼薄膜の成長形態

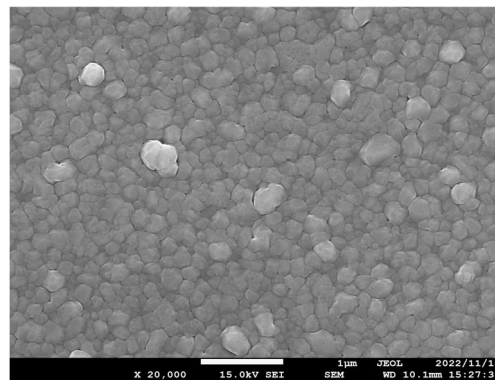


図 5 SUS304 鋼/Cu 複合バッファ層上に成長させた SUS304 鋼薄膜の成長形態

SEM 観察写真を図 5 に示す。この写真のように、複合バッファ層を用いれば、異常粒成長をかなり抑えることができることが明らかとなった。X 線回折による相同定の結果、この試料の相含有率は 86%程度であった。残念ながら、本研究の研究期間内ではモルフォロジーと相含有率をこれ以上改善することはできなかった。

(3) 磁気記録メディアとしての可能性

SUS304 鋼薄膜で磁気記録が実現できるためには、応力によって相変態が誘起される必要がある。本研究では、作製した相の SUS304 鋼薄膜に応力を印加し相変態が生じるか検討することにした。そのために、厚さ 50 μm の薄い銅箔を基板として(1)で決定した条件で作製した相の SUS304 鋼薄膜(膜厚 2 μm)を引張変形することを試みたが、引張変形で与えられる程度のひずみでは明確な変態挙動を観測することができなかった。そこで、この試料をハンマーで叩いて基板ごと変形する方法も試みた。図 6 にハンマーでの変形前後の X 線回折パターンを示す。この図から、変形前の試料はわずかに相を含むもののほぼ単相であるのに対し、変形後には殆ど相に変化しており、薄膜でも応力条件によっては相変態が誘起されることが確認できた。この結果は、磁気記録メディアへの可能性があることを示している。

最後に、磁気力顕微鏡(MFM)によって相をいくらか含む SUS304 鋼薄膜の観察も試みたが、試料表面の凹凸の影響が大きく磁気力によって相と相の部分の分離を行うことは困難であった。より一層の表面形態の改善が必要であろう。

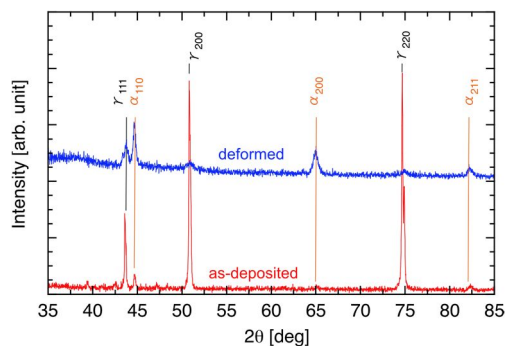


図 6 ハンマーによる衝撃変形前後の SUS304 鋼薄膜(膜厚約 2 μm)の X 線回折パターン

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 朝田昂大、大路利菜、井上尚三
2. 発表標題 SUS304ステンレス鋼スパッタ薄膜のCu薄膜上での成長相と成長形態
3. 学会等名 2022年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝田昂大、倉本慎一、井上尚三
2. 発表標題 Cu薄膜基板上的SUS304ステンレス鋼スパッタ薄膜の結晶成長
3. 学会等名 2021年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田大路、高瀬凌、井上尚三
2. 発表標題 SUS304ステンレス鋼スパッタ薄膜の塑性変形挙動
3. 学会等名 2021年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田大路、倉本慎一、井上尚三
2. 発表標題 SUS304ステンレス鋼スパッタ薄膜の成長相におよぼす不純物元素の影響
3. 学会等名 2020年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Inoue, Y. Fujiwara, N. Zahira and N. Umada
2. 発表標題 Effect of deposition condition on the crystal phase of 18-8 stainless steel films prepared by dc magnetron sputtering
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, ISSP2019 (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

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0件

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
---------	---------