

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011

課題番号：23860019

研究課題名（和文）サーモグラフィによる薄膜機能性材料の熱特性高速評価法

研究課題名（英文）High-Throughput Characterization Method for Thermal Properties of Functional Thin Films

研究代表者

青野 祐子 (AONO YUKO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：20610033

研究成果の概要（和文）：異なる組成の薄膜サンプルを集積した薄膜ライブラリを用い、薄膜サンプルの熱特性を高速で評価することを目指した。評価はサーモグラフィにより放射率変化を検出することで行い、薄膜ライブラリの表面粗さを増加させることによって、この検出感度の向上が図れることを明らかにした。また、薄膜形状記憶合金の薄膜ライブラリを製作し、提案する手法で加熱・冷却の双方向の変態温度およびその温度ヒステリシスを一括評価することに成功した。

研究成果の概要（英文）：High-throughput characterization method for thermal properties of functional thin films were proposed. The proposed method used thin film library which is compositionally distributed multiple samples, and thermography detects emissivity change caused by transformation of each sample on the thin film library. It is revealed that the higher surface roughness of the thin film library increase sensitivity of the detection. Thin film libraries with samples of shape memory alloys were fabricated and characterized by the proposed method. Two-way transformation and thermal hysteresis of shape memory alloys can be characterized at once.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
総計	1,300,000	390,000	1,690,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：薄膜機能性材料，コンビナトリアル手法，ハイスループット評価，
薄膜形状記憶合金

1. 研究開始当初の背景

薄膜形状記憶合金や薄膜永久磁石等に代表される薄膜機能性材料は、近年のマイクロデバイスの研究開発上で不可欠な材料である。これらの機能性材料では、その熱特性が重要な指標となる。例えば、薄膜形状記憶合

金をアクチュエータの駆動材料とする場合、適切な相変態温度とヒステリシスを選択することで、高速駆動が期待できる。また、温度センサとして利用する場合は、多様な相変態温度を有する材料を開発することで、動作温度の選択性が広がる。薄膜機能性材料の

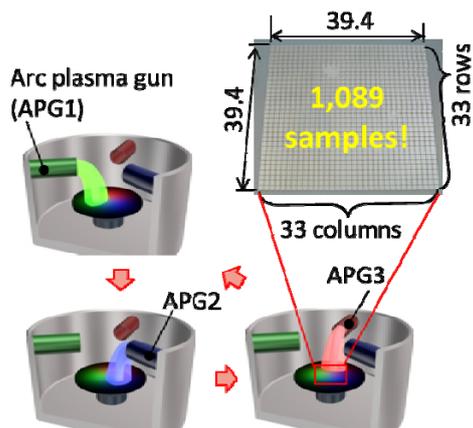


Fig. 1 Combinatorial arc plasma deposition and thin film library

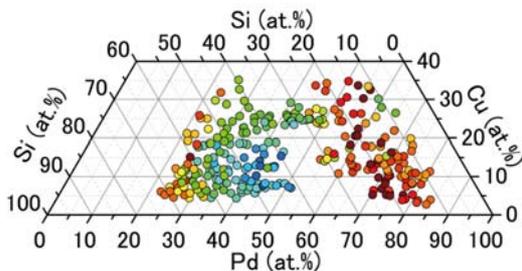


Fig. 2 Crystallization temperature of PdCuSi thin film amorphous alloys

熱特性を測定する手法の代表的なものは、示差走査熱量測定法である。しかし、この手法は後述するコンビナトリアル手法による高速評価への適用は難しい。

コンビナトリアル手法とは、異なる条件（例えば組成等）の薄膜サンプル群を集積して成膜し（薄膜ライブラリ）、これを高速評価することで、サンプル群中から、適当な材料を探索する手法である。組成の異なるサンプル群を集積して成膜する一例として、図1にコンビナトリアルアークプラズマ蒸着装置を示す。この装置では、三方向から異なる材料を成膜することにより、連続組成傾斜薄膜を成膜することが可能である。

コンビナトリアル手法は、材料探査時間や原料のロスを抑止できる利点があるが、薄膜ライブラリ的高速評価法をいかに実現するかという問題がある。薄膜ライブラリ上には微小なサンプルが集積されているため、既存の評価法が利用できない場合が多い。この欠点を克服するため、現在、薄膜材料のコンビナトリアル手法のための高速評価法が求められている。これは、薄膜機能性材料の熱特性についても同様であるが、これまでコンビナトリアル手法の要求を十分に満足する、示差走査熱量測定法に代わる熱特性の高速評価法は達成されていない。

申請者はこれまでに放射率変化を利用し、サーモグラフィで薄膜アモルファス合金の

相変態の指標である結晶化開始温度を高速評価する手法を提案した。2011年に、図2のように組成の異なる薄膜アモルファス合金（サンプルサイズ1mm²）を集積した薄膜ライブラリで、結晶化開始温度の一括評価に成功したことを報告した。この結果は、示差走査熱量測定による従来の場合と比較し、単位時間あたりの処理サンプル数10倍以上の高速評価を実現している

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、これまでの成果をさらに発展させ、示差走査熱量測定法に代わり、薄膜材料の高速評価に適用可能な熱特性測定法を実現することである。本研究では、特に以下の三点について、重点的に検討を行う。

(1) 薄膜ライブラリ表面加工による相変態検出感度向上

現状では、多様な機能性材料に適用するには、放射率変化の検出感度が不十分である。そこで、薄膜ライブラリの表面を加工することで、この検出感度を向上させることが可能であることを実証する。

(2) 温度制御性の向上

現状の装置では、500-700 K程度の狭い温度範囲での加熱時のみ、安定した温度制御が可能であった。多様な薄膜機能性材料や、薄膜形状記憶合金のマルテンサイト変態のような、冷却時に起こる変態にも対応するため、室温付近からより高温までの広域に渡り、加熱・冷却時ともに、安定した温度制御を可能にする。

(3) 多様な薄膜機能性材料の高速評価への適用

これまで、薄膜形状記憶合金、薄膜強磁性材料、薄膜金属ガラスの相変態温度では、提案する手法による測定に至っていない。そこで、上記の改善を通して、これらの薄膜機能性材料の相変態温度の高速評価を実現できることを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 薄膜ライブラリ表面加工による相変態検出感度向上

これまでの薄膜ライブラリ（図1）では、鏡面仕上げのアルミナ基板上にサンプル群を成膜していた。しかし、このままでは相変態における放射率変化が小さい熱特性については、大面積のサンプルでかろうじて相変態を検出できるレベルであり、サンプルサイズが微小な薄膜ライブラリ（1mm角）での高速評価は難しい。

サーモグラフィで測定される見かけの放射率は、サンプルの表面状態によっても大きく異なる。そこで、これを利用し、表面加工により相変態時の放射率変化の検出感度を

向上することを試みる。サーモグラフィの特性を生かし、一画素あたりのサンプル表面積を増やし、検出する赤外線放射量を増大する。これにより、相変態における放射率の変化も拡大すると予想できる。

(2) 多様な機能性材料の高速評価への適用

現在まで、本手法による高速評価は、薄膜アモルファス合金の結晶化開始温度でしか成されていない。そこで、本手法の汎用性を示すため、多様な薄膜機能性材料の相変態温度の高速評価を実現する。ここで対象とするのは、薄膜形状記憶合金（マルテンサイト変態温度）、薄膜金属ガラス（ガラス転移温度）、薄膜強磁性材料（キュリー温度）である。

4. 研究成果

(1) 薄膜ライブラリ表面加工による相変態検出感度向上

基板の表面粗さを変化させ、その上に成膜した薄膜アモルファス合金の、結晶化前後での放射率変化量を測定した。表面粗さの違う基板は、ブラスト加工により作製した。作製した試料を図3に示す。なお、薄膜アモルファス合金として、PdCuSi合金を成膜している。

それぞれの試料で測定した温度-見かけ放射率曲線を図4に示す。いずれの試料でも示差走査熱量測定により測定した結晶化開始温度 657K 付近で放射率の低下が見られ、結晶化開始温度の測定が可能であった。その放射率変化量は、鏡面であった試料1と比較し、ブラスト加工により表面粗さが高い試料2, 3でより大きくなった。これは、表面粗さが増大することで、サーモグラフィ視野内のサ

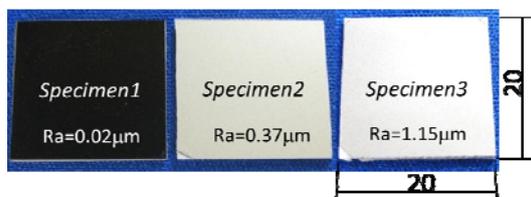


Fig. 3 Specimens with different surface roughness (PdCuSi thin film amorphous alloy is deposited)

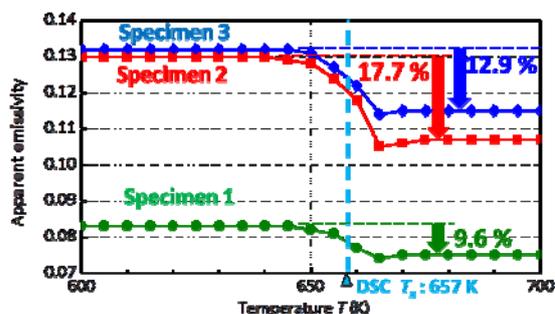


Fig. 4 Emissivity changes of different surface roughness specimens

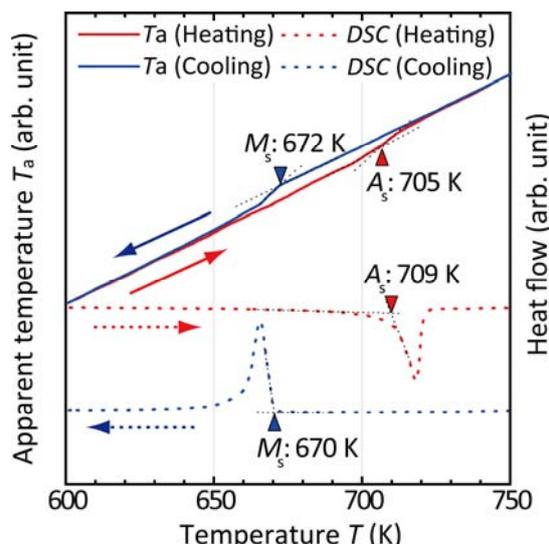


Fig. 5 Temperature-emissivity curves and DSC curves of thin film shape memory alloy

ンプル面積が増加し、放射率の変化が見かけ上、拡大されたためであると考えられる。

以上の結果から、提案する手法による熱特性評価法の検出感度向上には、表面粗さの増加が有効であることを明らかにした。今後、より放射率変化の小さい熱特性の評価において、基板のブラスト加工等の前処理は有効な手段であり、評価可能な対象の拡大が見込まれる。

(2) 多様な薄膜機能性材料の高速評価への適用

これまで提案する手法による薄膜材料の熱特性評価は薄膜アモルファス合金の結晶化開始温度のみであった。そこで、薄膜形状記憶合金のマルテンサイト変態及び逆変態の双方向の変態温度の評価を試みた。

原理確認として、単一組成の TiPdNi 薄膜形状記憶合金をスパッタで基板全面に成膜し、測定を行った。その結果を図5に示す。赤線は加熱時、青線は冷却時の測定結果であり、実線はサーモグラフィによる測定結果、破線は示差走査熱量測定の結果である。提案する手法により、加熱時と冷却時ともに相変態を検出することに成功しており、さらにその温度は示差走査熱量測定の結果と非常に近い値となっている。

次に、実際に組成傾斜薄膜による薄膜ライブラリ状でのハイスループット評価を実施した。組成傾斜薄膜は、図6に示す、カーセル形スパッタ装置を用いて成膜した。この装置は、チャンバ外周部にターゲットホルダと独立した RF 電源を有しており、複数の材料を同時に成膜することが可能である。さらに、中央の基板ホルダを回転させながら成膜を行うことで、基板上で各ターゲット元素を合成し、薄膜合金を得ることができる。この

装置に、図中のような2枚の半円形開口部を有するマスクを組み合わせ、それぞれのター

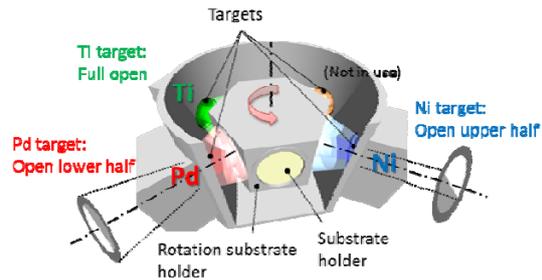
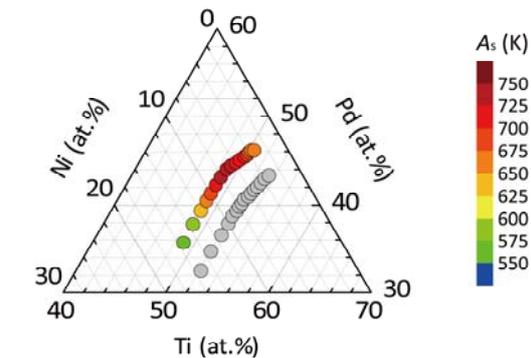
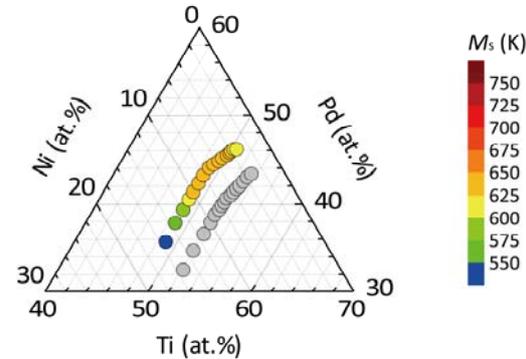


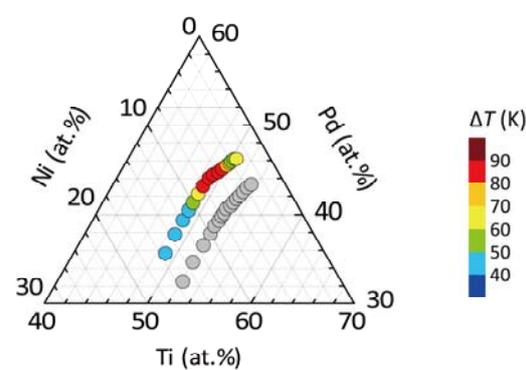
Fig. 6 Carousel sputtering system for deposition of compositionally spread thin film



(a) Reverse-martensitic transformation temperature



(b) Martensitic transformation temperature



(c) Thermal hysteresis of transformation

Fig. 7 Results of high-throughput characterization of thin film shape memory alloys

ゲット元素の成膜領域を制限して、組成傾斜薄膜を成膜した。

製作した薄膜ライブラリは、1サンプルあたり1mm角である。それぞれの組成はエネルギー分散型X線分析装置、相はX線回折装置により確認を行った。これらの評価後、提案する手法により、双方向のマルテンサイト変態温度を評価した。その結果を図7に示す。

薄膜ライブラリは2枚製作し、それぞれTi:50%近辺と、Ti:52%近辺であり、それぞれのライブラリ上に集積されたサンプル群は連続的に組成が変化していることがわかる。Ti:52%近辺のライブラリでは、変態温度測定は測定できなかった。これはTiPdNiをTiとPdNiの疑似二元系と見なしたとき、Tiの含有量が多く、形状記憶効果が小さかったためと考えられる。

一方、Ti:50%近辺のライブラリについては、全てのサンプルで変態温度を評価することができた。いずれの変態温度も組成に応じて連続的に変化しており、逆変態温度 A_s については200K近い分布が見られる。また、変態温度の分布にしたがい、温度ヒステリシスも組成により大きく異なっていることが示された。

本測定結果より、異なる組成のサンプルを集積した薄膜ライブラリ状で、薄膜形状記憶合金の熱特性をハイスループット評価できることを明らかにした。薄膜形状記憶合金の特性は組成に大きく依存するため、本手法を用いることで効率的に求められる材料の探索を実施することが可能になる。

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)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Junpei Sakurai, Mitsuhiro Abe, Masahiro Ando, Yuko Aono, Seiichi Hata, Searching for Noble Ni-Nb-Zr Thin Film Amorphous Alloys for Optical Glass Device Molding Die Materials, Precision Engineering, 査読有, Vol. 35, 2011, pp. 537-546
- ② Yuko Aono, Junpei Sakurai, Akira Shimokohbe, Seiichi Hata, Novel Thermographic Method for Characterizing Transformation Temperatures of Thin Film Shape Memory Alloys Aimed at Combinatorial Approach, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50, 2011, pp. 0666011-0666015
- ③ Yuko Aono, Junpei Sakurai, Akira Shimokohbe, Seiichi Hata, High-throughput Characterization Method for Crystallization Temperature of Integrated Thin Film Amorphous Alloys

Using Thermography, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50, 2011, pp. 0556011-0556019

〔学会発表〕(計7件)

- ①川口龍太郎, 青野祐子, 桜井淳平, 中光豊, 秦誠一, 薄膜形状記憶合金の変態温度ハイスループット測定法, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012. 3. 15, 東京
- ② Yuko Aono, Junpei Sakurai, Akira Shimokohbe, Seiichi Hata, High-Throughput Characterization of Time-Dependent Crystallization of Ni-Nb-Zr Thin Film Alloys, 2011 Materials Research Society Autumn meeting, 2011. 11. 29, Boston
- ③川口龍太郎, 青野祐子, 桜井淳平, 秦誠一, 薄膜ライブラリを用いた形状記憶合金の変態温度測定法, 日本機械学会第3回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2011. 9. 26, 東京
- ④青野祐子, 桜井淳平, 下河辺明, 秦誠一, サーモグラフィによる薄膜アモルファス合金のハイスループット結晶化挙動解明法 I, 日本機械学会 2011 年度年次大会, 2011. 8. 14, 東京
- ⑤青野祐子, 桜井淳平, 下河辺明, 秦誠一, サーモグラフィによる薄膜アモルファス合金のハイスループット結晶化挙動解明法 II, 日本機械学会 2011 年度年次大会, 2011. 8. 14, 東京
- ⑥川口龍太郎, 青野祐子, 桜井淳平, 秦誠一, 薄膜金属材料の相変態コンビナトリアル評価法における検出感度向上, 日本機械学会 2011 年度年次大会, 2011. 8. 14, 東京
- ⑦秦誠一, 桜井淳平, 川口龍太郎, 青野祐子, Pd 基薄膜金属ガラスの放射率変化を利用した熱的特性の迅速評価, 粉体粉末冶金協会平成 23 年度春季大会, 2011. 5. 30, 東京

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nethata.pi.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青野 祐子 (AONO YUKO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：20610033

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし