

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 26 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560859

研究課題名(和文) 薄膜アクチュエータ用磁性材料の特性制御に関する研究

研究課題名(英文) Process control of magnetic materials for thin film actuator

研究代表者

松村 義人 (MATSUMURA, Yoshihito)

東海大学・工学部・教授

研究者番号：60239085

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：1. 新規薄膜アクチュエータ用磁性材料の検討；溶質原子を過飽和に固溶させられるイオンプレーティング法によって投入された過剰エネルギーにより過飽和固溶体合金を作製することができた。イオンプレーティング法を用いることで、従来の方法では作製困難な新規薄膜アクチュエータ材料創製の可能性を見出した。2. 薄膜アクチュエータ用磁性材料の特性制御；薄膜特性に大きく影響を及ぼす、薄膜の内部応力に及ぼすイオン衝撃の影響についてイオン衝撃パラメータ P_i を用いて評価した。ピーニング効果に基づくイオン衝撃パラメータ P_i を用いて真応力を制御し、成膜時に発生する薄膜の内部応力を制御出来るのではないかと考えられる

研究成果の概要(英文)：1. Development of new materials for thin film actuator; In this study, Fe-III B supersaturated thin film for new magnetostrictive materials were prepared by ion plating process with dual vapor source. Then discuss the effects of excess energy on thin films nanostructure and solid solubility limit of various solid solution. Excess energy increased with the increase of impinging energy of evaporated particles by rising applied bias voltage and substrate bias voltage. Therefore, excess energy control of ion plating process could be helpful to control solid solubility limit of solid solution. 2. Property Control of thin film actuators; Momentum of ion bombardment in sputtering deposition process, which strongly depends on internal stress of thin films, has been evaluated regarding to a new parameter P_i . The internal stress of Ni Film changed linearly with the ion bombardment parameter P_i . These results suggest to be useful to control the internal stress of sputtered thin film with the P_i .

研究分野：薄膜工学 材料科学 スマート材料

キーワード：アクチュエータ材料 薄膜 プラズマ 過剰エネルギー イオン衝撃 内部応力 スパッタリング イオンプレーティング

1. 研究開始当初の背景

鉄系の磁歪材料は外部磁場の印加により数 100ppm 以上の形状変化と ns オーダーの応答速度が得られるため、電気-機械エネルギー変換用インテリジェント材料として研究されてきた。また、これまでに、薄膜アクチュエータやセンサなど微小デバイスへの応用のため、磁歪材料の薄膜作製に関して、様々な研究がおこなわれている。イオン照射やプラズマプロセスが超磁歪材料の磁歪感受率に及ぼす影響を明らかにするために、平成 16-18 年度に本申請者が研究代表者である科学研究費補助金基盤研究 C、課題番号 16560616 の“イオン照射による超磁歪材料薄膜の表面改質に関する研究”を、また平成 19-21 年度に科学研究費補助金基盤研究 C、課題番号 19560709 “磁歪材料薄膜の磁歪感受率制御に関する研究”を行った。その研究の過程において得られた成果では、イオン照射やスパッタ蒸着中に入射するスパッタガスイオンの衝撃により薄膜に内部応力が生じ、薄膜の磁歪感受率が変化することを明らかにした。以上のことから、マイクロアクチュエータ用磁性体薄膜デバイスにおいて、高い磁気感受率を出現させるためにはイオンのような高エネルギー粒子衝撃の効果を積極的に利用する必要があると考えた

2. 研究の目的

本研究計画では 1. 新規薄膜アクチュエータ用磁性材料の検討、および 2. 薄膜アクチュエータ用磁性材料の特性制御、に関する研究を行う。新規アクチュエータ用薄膜材料の検討においては、成膜時にイオン衝撃による大きな過剰エネルギーを投入することにより、新規の薄膜アクチュエータ用磁性材料創製の可能性を探ることを研究目的としている。薄膜アクチュエータ用磁性材料の特性制御においては入射粒子の種類と粒子の持つ運動量の大きさをを用いたイオン衝撃パラメータ P_i を用いて、内部応力を変化させ、薄膜アクチュエータ用磁性材料の特性制御を行う手法を確立することを研究目的としている。

3. 研究の方法

(1) 新規薄膜アクチュエータ用磁性材料の検討

イオンプレーティング装置

本研究で用いたイオンプレーティング装置は、Bunshah らによって開発された活性化反応蒸着法を基本とした、三電極配置のものである。蒸気圧の異なる金属を蒸発させるため、電子ビーム加熱源と抵抗加熱源を有した二元蒸発方式イオンプレーティング装置を用いた。蒸発源-基板間に設置した放電電極に正電位を印加し、蒸発源から熱電子を引き出すことで蒸発した金属粒子をプラズマ化し、基板に負電位を印加することでイオン化

した粒子を加速し堆積させた。その際、抵抗加熱の出力を変化させることで添加金属の蒸発量を変化させ、薄膜の組成を変化させた。

評価方法

成膜中の過剰エネルギー測定にはラングミュアプローブ、ファラデーカップを用いた、また、今回マルチグリッド型静電イオンアナライザー (MGA) を試作してイオンの熱速度の測定を試みた。

過剰エネルギーの見積もり

本研究では基板に投入される過剰エネルギー E をイオンと基板間の電位差による加速エネルギー E_A 、イオンの持つ熱エネルギー E_{ion} 、中性粒子の持つ熱エネルギー E_{evap} 、基板の持つ熱エネルギー E_{sub} から見積もった。イオンプレーティング法の 1 mol あたりの過剰エネルギー E (J/mol) は (1)・(2) 式で表すことができる。

$$E_e = N_A (E_A + E_{ion} + E_{vap} - E_{sub}) \quad (1)$$

$$E = N \left\{ ei(V - V_{sub}) + \frac{3}{2} kT_{ion} + \frac{3}{2} k(1-i)T_{sub} - 3kT_{sub} \right\}$$

(2)

ここで、 N_A はアボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ (mol⁻¹)、 e は素電荷 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ (C)、 i はファラデーカップによるイオン電流測定から求めた蒸着粒子のイオン化率、 V_s プラズマ電位、 V_{sub} は基板電位、 k はボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ (J/K)、 T_{ion} は MGA を用いて測定したエネルギー分布から求めたイオン温度、 T_{vap} は蒸発粒子の温度、 T_{sub} は基板温度を示している。

(2) 薄膜アクチュエータ用磁性材料の特性制御

薄膜作製方法

本研究ではプレーナー型直流放電 (DC) マグネトロンスパッタリング法を用い、ニッケル (Ni) 薄膜をシリコン (Si) 基板上に堆積させた。スパッタ電力を 30-90 W まで任意の値とし薄膜の厚さが約 1 μm になるように薄膜作製を行った。また、成膜時の熱応力を一定にするため基板温度を 430 ± 10 K とするよう実験を行った。

Si 基板上に蒸着した薄膜の内部応力は光てこ法による基板の反り測定から求めた曲率半径 R を用い、応力測定の際に一般に用いられる Stoney の式から算出した。

プラズマ診断

本研究ではプラズマ診断にシングルラングミュアプローブ法に加え前述のマルチグリッド型静電アナライザーを用いて測定を行った。ラングミュアプローブ法には、ステ

ンレス製平行平面型プローブを用いて - 30 V~ 30 V 間で印加電圧を変化させた。飽和イオン電流密度 j_s をプローブ電圧 30 V の位置における電流密度とした。電流密度が指数関数的に変化する領域と、ほぼ一定の領域の境界電位（変曲点）をプラズマの空間電位 V_s とした。

イオン衝撃の効果を表すパラメータ P_i

イオン衝撃パラメータ P_i は、スパッタガスイオンとスパッタ粒子の入射頻度の比を表す i_{Ar^+}/a_{Ni} の項とイオン一個あたりの運動量の大きさを表す $|p_{Ar^+}|$ の項の積によって定義されている。

$$P_i = \left(\frac{i_{Ar^+}}{a_{Ni}} \right) |p_{Ar^+}| \text{ [kg} \cdot \text{m/s]} \quad (8)$$

i_{Ar^+} [1/m²s] は、プラズマ中のスパッタガスイオンが全て 1 価のイオンとし、飽和イオン電流密度 j_s [A/m²] と素電荷を用いて次式から導出される。

$$i_{Ar^+} = \frac{j_s}{e} \text{ [1/m}^2\text{s]} \quad (9)$$

a_{Ni} [1/m²s] は、Ni の密度 N_i [kg/m³]、薄膜の堆積速度 r_d [m/s]、アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ [1/mol]、Ni のモル質量 M_{Ni} [kg/mol] を用いて次式から導出される。

$$a_{Ni} = \frac{r_d \rho_{Ni} N_A}{M_{Ni}} \text{ [1/m}^2\text{s]} \quad (10)$$

スパッタガスイオン 1 個あたりの運動量の大きさ $|p_{Ar^+}|$ は、スパッタガスイオンの質量 $m_{(Ar^+)}$ [kg]、基板に入射するスパッタガスイオンの速度 v_i [m/s] を用いて次式から導出される。

$$|p_{Ar^+}| = m_{Ar^+} \cdot v_i \text{ [kg} \cdot \text{m/s]} \quad (11)$$

1. 研究成果

(1) 新規薄膜アクチュエータ用磁性材料の検討

Fe-Ga 薄膜形成時の過剰エネルギー
陽極電位 +150 (V) において蒸着粒子のイオン化率 r_{ion} は約 0.9 (%) であった。その際のプラズマ電位 $V_{s20} \sim 33$ (eV) であった。イオン温度 T_{ion} は 35 ~ 82 (eV) であった。蒸着粒子の温度 T_{vap} は Fe の蒸発面温度から約 3000 (K) である。

これらの結果を用いて過剰エネルギーを算出した所、成膜の際の過剰エネルギーは約 90 -190 (kJ/mol) のエネルギーであったことが

わかる。真空蒸着法ではイオン化を行わないことから、過剰エネルギーは約 28 (kJ/mol) 程度である。

Fe-Ga 過飽和固溶体薄膜の結晶構造

本研究で作製した Fe-Ga 薄膜の X 線回折では、全ての試料で Fe に対して Ga の固溶量の増加と共に X 線回折ピークの低角度側へのシフトが確認された。各作製試料の格子定数を算出した。薄膜の格子定数と Ga 濃度との間に直線関係が見られ、ベガードの法則と一致している。これはプラズマ状態からの急冷により金属蒸気が基板上で安定な Fe と Ga が個々の相を形成せず、Fe 中に Ga が固溶した準安定的な -Fe 相が形成されたものだと考えられる。

これらの事から本研究で作製された薄膜試料では固溶限の拡張が見られ、過飽和固溶体を形成した。イオンプレーティング法では蒸着金属自身のイオンによりイオン衝撃を行うため容易に過飽和固溶体が形成できたものと考えられる。

Fe-Al および Fe-In 薄膜形成時の過剰エネルギー

ラングミュアプローブ法により測定されたプラズマの空間電位 V_s は 24 から 43 eV であった。基板バイアス電圧 V_{sub} と陽極プローブ電圧の増加に伴い、増加し 43 eV で一定となった。イオン化率 r_i は陽極プローブ電圧の増加に伴い増加した。Fe-Al では 0.1% から 4.5% まで増加し、Fe-In では 3.4% から 17.0% まで増加した。これはプローブの印加電圧の増加により、蒸発源から引き出される電子の数が増加し、電子が衝突する蒸発粒子が増えたことでイオン化が促進されたと考えられる。

薄膜に投入された過剰エネルギーの基板バイアス電圧と陽極プローブ電圧に対する変化を Fig.1, 2 に示す。陽極プローブ電圧を 150 V で一定とした場合に過剰エネルギーは基板バイアス電圧の増加に伴い直線的に増加し、最大で 0.87 MJ/mol となった。これは MA 法などで投入される最大の格子歪エネルギーの 10 倍以上に相当する。この事から IP 法を用いることで、他の合金作製プロセスと比較して非常に大きなエネルギーを投入することができると考えられる。また、基板バイアス電圧を 150 V で一定とした場合には過剰エネルギーは陽極プローブ電圧の変化に対して大きく変化し、0.11 MJ/mol から 1.4 MJ/mol まで増加した。この事から過剰エネルギーを制御する場合には陽極プローブ電圧を変化させることで、大きく変化させられることが分かった。

Fe-Al, FeIn 過飽和固溶体薄膜の結晶構造

本研究で作製した Fe-Al 薄膜においては 1.1 MJ/mol の過剰エネルギー投入時の Fe-60

at% Al 組成の薄膜以外はいずれも -Fe 相の bcc 構造を持つことがわかった。これは、Fe-60 at% Al において、過剰エネルギーが 1.1 MJ/mol では固溶体を形成せず、金属間化合物になったことを示している。

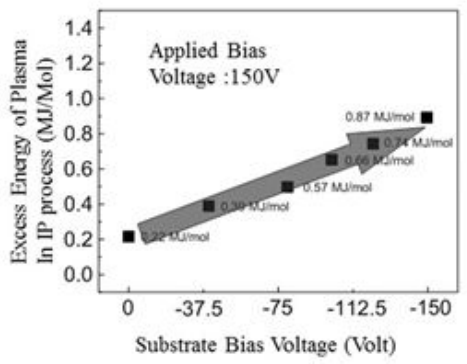


Fig. 1 Excess energy input as a function of the Substrate bias voltage

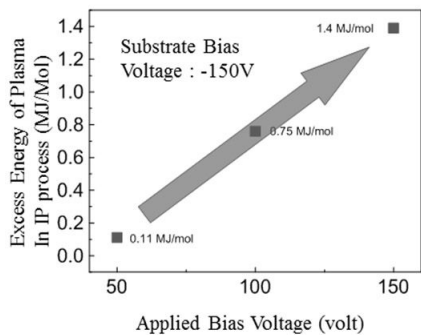


Fig. 2 Excess energy input as a function of the Anode probe voltage

次に Fe-In 薄膜においては -Fe 相の bcc 構造を持つことがわかった。これは非混和系の Fe-In において、薄膜形成時に過剰エネルギーを投入することで Fe-In の固溶体が形成されたことを示している。以上の結果から、ヒューム・ロザリーの法則において、固溶体が形成されない Fe-In 合金並びに固溶限の小さい Fe-Al 合金において過飽和固溶体薄膜が形成されたことを示している。

過剰エネルギーと過飽和固溶体

過剰エネルギー E は増加はプローブ印加電圧 Vbias と Vsub に依存する。過剰エネルギー E を投入したとき、一定量までは -Fe 相の bcc 構造の結晶を保ち固溶体を形成するものの、その量は限られてくる。Fe-Al 合金に 1.1 MJ/mol の過剰エネルギー E を加えた時は 40 at%Al までしか固溶しなかった。これらの結果を踏まえ、過剰エネルギー E に対する各金属の固溶限(%)を Fig.3 に示す。この結果から各金属の固溶限(%)は過剰エネ

ルギーに比例し多くなっていることが分かる。

ここから、In を 1 at% 増加する毎に必要な過剰エネルギー E は 80 kJ/mol であることが明らかとなった。また、Al を 1at% 増加させる毎に必要な過剰エネルギー E は 20 kJ/mol であった。

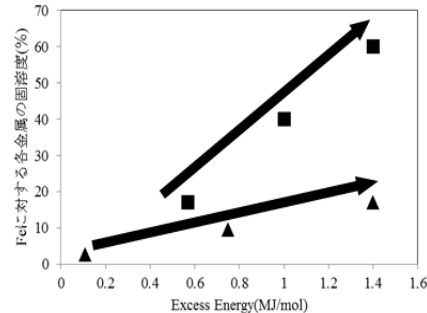


Fig. 3 Solid solubility limit VS Excess energy of Fe alloy

まとめ

本研究ではイオンプレーティング法を用いて、磁歪材料としての鉄に溶質原子を過飽和に固溶させることを試みた。その結晶構造と過剰エネルギーとの関係及び Fe 系の過飽和固溶体薄膜の作製について検討を行った。本研究では、溶質原子を過飽和に固溶させられるイオンプレーティング法を用いて過飽和固溶体薄膜の作製に成功した。イオンプレーティング法によって投入された過剰エネルギーは他の合金作製プロセスと比較して非常に大きく、それにより過飽和固溶体合金を作製することができたと考えられる。過剰エネルギー E を増加させることにより金属の固溶限も増加したが、その増加率に違いが生じた。基板に堆積したイオン化粒子の量を増やすことができれば、さらなる組成の上昇が見込まれる。イオンプレーティング法を用いることで、容易に過飽和固溶体が作製できることから新規磁歪の作製方法を確立した。

(2) 薄膜アクチュエータ用磁性材料の特性制御

入射イオンの運動量と入射頻度比

Fig.4 に pAr+ のスパッタ電力に対する変化を示す。スパッタ電力の増加に伴い基板に入射するスパッタガスイオンの速度が減少し、スパッタガスイオンの運動量が減少した。(4)式に基づく運動量のパラメータの変化としては、熱速度はスパッタ電力の増加に対して減少を示し、シーズ速度は増加を示した。しかし、熱速度の変化が支配的なため pAr+ はスパッタ電力に対して減少を示した。

Fig.5 に iAr+/aNi のスパッタ電力に対する変化を示す。スパッタ電力の増加に伴いスパッタリングガスのイオン化が促進され、その結果 Ni ターゲットをスパッタするイオン

の量が増加し、 a_{Ni} がスパッタ電力の増加に伴い増加した事により、スパッタ電力の増加に対し i_{Ar^+}/a_{Ni} は減少した。

Pi と応力の関係

Fig.6 に応力 と P_i の関係を示す。イオン衝撃の効果を表すパラメータ P_i の増加に伴い、応力 は減少した。また、Fig.6 に示す応力 はすべて引っ張り応力を示し、スパッタ電力の増加に対して引っ張り応力は増加を示した。

イオン衝撃パラメータ P_i は、低いスパッタ電力において高い値を示した。このことから低いスパッタ電力では、薄膜に入射するスパッタガスイオンによるピーニング効果が大きくなると考えられる。

また、本研究で作製した膜は全て引っ張り応力を示し、スパッタ電力の増加に伴い応力が増加した。引っ張り応力が発生した原因としては、本研究の成膜条件で作製した薄膜は、Thornton モデルが示す zone 1 に相当するため空孔、空隙が多い粗い膜となっている事が原因と考えた。

そこで、ピーニング効果により増加するのは圧縮応力である事から、 P_i が高い値を示す低スパッタ電力において、ピーニング効果の影響による圧縮応力が増加したことにより、作製した Ni 膜における引っ張り応力が減少したと考えた。

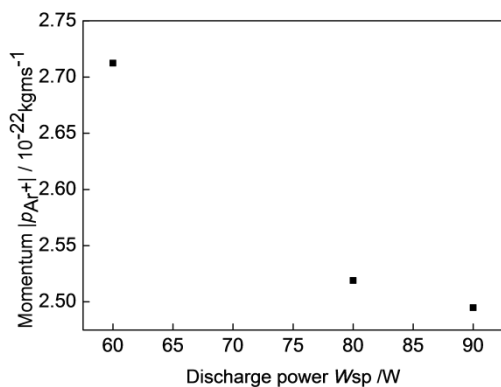


Fig.4 Momentum $|p_{Ar^+}|$ as a function of the discharge power W_{sp} .

まとめ

本研究ではこのイオン衝撃による薄膜の内部応力変化を検討するため、マルチグリッド型静電アナライザーとラングミュア・プローブを用いてプラズマ診断を行った。また、薄膜の内部応力に及ぼすイオン衝撃の影響について P_i を用いて評価した。スパッタ電力の増加に対して、スパッタガスイオンの運動量は減少を示した。また、スパッタガスイオンとスパッタ粒子の入射頻度の比を表す i_{Ar^+}/a_{Ni} は、スパッタ電力の増加に対して減少を示した。作製された Ni 薄膜の内部応力は、全て引っ張り応力を示し、ピーニング

効果を表すパラメータ P_i の増加に伴い減少を示した。以上のことから熱応力を一定にする事で、ピーニング効果に基づくイオン衝撃パラメータ P_i を用いて真応力を制御し、成膜時に発生する薄膜の内部応力を制御出来るのではないかと考えられる。

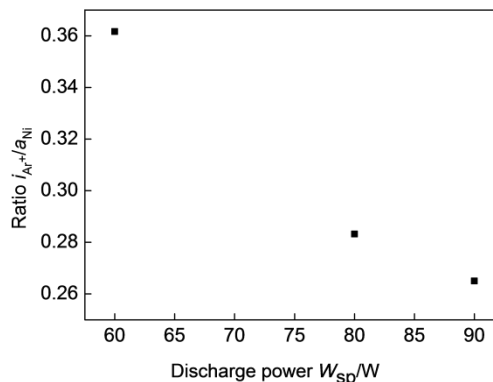


Fig.5 Ratio i_{Ar^+}/a_{Ni} as a function of the discharge power W_{sp} .

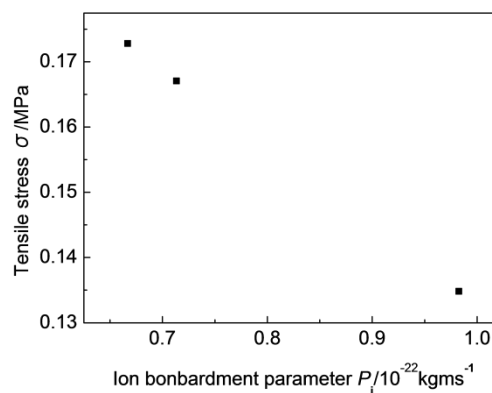


Fig.6 Tensile stress σ Ni thin films as a function of the P_i .

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 21 件)

M. Amano, C. Niyomwaitaya, Y. Ooba, A. Sakai, Y. Matsumura, "Effects of excess energy on supersaturated Fe-IIIB thin films with ion-plating process", Materials Research Innovations, 査読あり, Volume 19, Issue S5, 2015, S5-331 - S5-336.

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1179/1432891714Z.000000001105>

R. Toyoda, M. Tawata, M. Hashimoto, Y. Matsumura ",Internal stress control of transition-metal thin films", Materials Research Innovations, 査読あり, Volume 19, Issue S5, 2015, S5-325 - S5-327.

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1179/1432891714Z.000000001103>

Mao Amano, Yumiko Ezaki, Kadek Fendy Sutrisna, Yoshihito Matsumura, "Preparation of Supersaturated Fe-In Alloy Thin Films by Ion-Plating Process", MATERIALS TRANSACTIONS, Vol. 55, No. 9, 2014, 1471-1473.

DOI:

<http://doi.org/10.2320/matertrans.M2014162>

豊田 椋一, 戸谷 聡一郎, 橋本 真希, 郡 亜美, 松村 義人, "スパッタ成膜中のイオン衝撃が Ni 薄膜の内部応力に及ぼす影響", 日本金属学会誌, 査読あり, 78 巻 3 号, 2014 132-136.

DOI:

<http://doi.org/10.2320/jinstmet.JBW201302>

Mao Amano, Maki Hashimoto, Yoshiaki Shinohara, Yoshihito Matsumura, "MAGNETOSTRICTIVE CHARACTERIZATION OF SUPERSATURATED Fe-Al ALLOY", Proc. the MJIT-JUC Joint Inter. Symp. 2013 (MJJIS2013), 査読あり, 2013, MP-25(CD)

天野 真央, 江崎 祐美子, ストリスナ カデック フェンディ, 松村 義人, "イオンプレATING法による Fe-In 過飽和固溶体薄膜の作製", 日本金属学会誌, 査読あり, 77 巻 5 号, 2013, 174-176.

DOI:

<http://doi.org/10.2320/jinstmet.JBW201210>

郡 亜美, 林田 史彦, 篠原 義明, 松村 義人, "スパッタ成膜中の Ar, Xe イオン衝撃が Ni 薄膜の特性に及ぼす影響", 日本金属学会誌, 査読あり, 77 巻 5 号, 2012, 355-358. DOI: <http://doi.org/10.2320/jinstmet.76.355> 他

〔学会発表〕(計 35 件)

ニヨムワイタヤ チョンラウィット, 天野真央, 大庭 勇輝, 酒井 彰崇, 松村 義人, "過飽和固溶体薄膜の作製における過剰エネルギーの影響", 日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)大会, 2014, (名大)名古屋.

Ryoichi TOYODA, Soichiro TOYA, Shumpei MIYATA, Maki HASHIMOTO, Takaaki IJIMA, Akira Tonegawa, Yoshihito Matsumura, "Internal Stress Control for Thin Film Actuator", 14th Int. Conf. on New Actuators (ACTUATOR2014), 2014, MESSE BREMEN (ドイツ・ブレーメン).

豊田 椋一, 宮田 俊平, 橋本 真希, 坂野 将太, 飯島 貴朗, 利根川 昭, 松村 義人, "Ni 薄膜に対するイオン衝撃の影響", 第 26 回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム(SEAD26 in 盛岡), 2013, アイーナ 岩手県民情報交流センター(盛岡).

橋本 真希, 豊田 椋一, 郡 亜美, 戸谷

聡一郎, 松村 義人, "スパッタ成膜中におけるイオン衝撃が薄膜特性に及ぼす影響", 日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)講演大会, 2013, 金沢大(金沢).

天野 真央, 豊田 椋一, 戸谷 聡一郎, 松村 義人, "Ni-Mn-Ga 薄膜の内部応力に及ぼす成膜条件の影響", 電磁力関連のダイナミクスシンポジウム(SEAD25), 2013, 箱根ホテル小涌園(箱根).

Mao Amano, Ryoichi Toyoda, Kadek Fendy Sutrisna, Yoshihito Matsumura, Mitsuaki Takeuchi, "Effect of Excess Energy on Supersaturated Fe-III B Thin Films with Ion-plating Process", 2013 MRS Spring Meeting and Exhibit, 2013, Moscone West (米国・サンフランシスコ).

A. Nii, M. Amano, A Kohri, Y. Shinohara, Y. Matsumura, "Ion bombardment effects on internal stress of sputtered thin film", 5th Int. Symp. on Advanced Plasma Sci. and its Application for Nitride and Nanomaterials (ISPLASMA2013), 2013, 名大(名古屋).

郡 亜美, 四分一沙季, 新居昭治, 天野真央, 松村 義人, "Ni-Mn-Ga 薄膜の内部応力に及ぼすイオン衝撃の影響", 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会, 2012, 愛媛大(愛媛).

M. Amano, Y. Ezaki, K.F. Sutrisna, Y. Shinohara, Y. Matsumura, "Preparation of Magnetostrictive Supersaturated Fe Alloys for Thin Film Actuator", 13th Int. Conf. on New Actuators (ACTUATOR2012), 2012, MESSE BREMEN(ドイツ・ブレーメン).

天野 真央, 江崎 祐美子, ストリスナ カデック フェンディ, 松村 義人, "薄膜アクチュエータを目的とした過飽和固溶 Fe 磁歪合金の作製", 第 24 回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム(SEAD24), 2012, 富山国際会議場,(富山).

他

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松村 義人 (MATSUMURA, Yoshihito)

東海大学・工学部・教授

研究者番号: 60239085