

平成 22 年 6 月 2 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007 ～ 2009  
 課題番号：19560323  
 研究課題名（和文） 質量分析法を用いた、フェロイック材料薄膜の高精度組成制御  
 研究課題名（英文） Highly precise composition control by mass spectrometry for depositing thin-film ferroic material

研究代表者  
 作道 訓之（SAKUDO NORIYUKI）  
 金沢工業大学・工学部・教授  
 研究者番号：20267719

## 研究成果の概要（和文）：

スパッタリング成膜法はスパッタ源を複数個使用することによって多元素で構成される金属系化合物薄膜も比較的容易に合成できるため、形状記憶合金薄膜などのフェロイック材料の合成にも用いられている。しかし、フェロイック材料薄膜の特異な特性はその材料の組成に大きく影響するため、より高精度な組成制御方法の開発が期待されている。本研究では質量分析法を用いた新しい組成制御方法を提案し、1 原子%程度でしか制御できなかった従来法に対して 0.5 原子%で制御できる技術を開発した。

## 研究成果の概要（英文）：

Sputtering deposition is used even for synthesizing ferroic material such as shape-memory alloys, since it is comparatively easy to deposit a thin film of metallic compound using plural sputter sources. However, highly precise composition control is expected for further application of ferroic materials to industry, because the specific properties of the materials are changeable strongly depending on the material's composition. In this study we proposed a new composition-control method which uses mass spectrometry. We achieved 0.5 atomic percent of precision, although conventional methods could achieve 1.0 percent at most.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：質量分析、フェロイック材料、組成制御、スパッタリング、形状記憶合金

## 1. 研究開始当初の背景

金属系の薄膜を形成するためには真空蒸着法やスパッタリング法が一般的に用いられており、特にスパッタリング法に関しては

低温で処理できるという利点があるため、電子回路などの樹脂基板に対してよく使われている。また、スパッタリング法はスパッタ源を複数個使用することによって、単元素で

構成される薄膜を多層に積層することや、多元素で構成される合金薄膜を成膜すること、更には基板温度を制御することで結晶性の制御ができる利点もある。これらの利点は MEMS 用アクチュエータなどの微細部品を作製する上で非常に有用であり、実際の MEMS 作製プロセスでは不可欠な成膜技術となっている。

しかし MEMS の要素材料として、形状記憶、超磁歪、強誘電などの特異な特性を持つ合金薄膜、いわゆるフェロイック材料の薄膜をスパッタリングで作製する場合は、非常に精密な組成制御が必要となる。これまでに種々のフェロイック材料薄膜が提案されているが、比較的研究が進んでいる TiNi 系形状記憶合金薄膜であっても MEMS 用素子の試作にとどまっておき、具体的な応用には進んでいないのが実情である。その原因は、ユーザーが要求する種々の仕様、例えば基板材質、形状回復温度、形状回復量などを満足させる少量多品種生産技術が開発されていない（筑波大学・宮崎、2006 年度・形状記憶合金に関する講習会予稿集、形状記憶合金協会）ことによる。特にフェロイックな特性はその材料の組成比の僅かな違いに影響されるので、従来の多元スパッタリング法で用いられている組成制御法（各ターゲットの成膜レートをあらかじめ設定して成膜する方法）では、目的に応じて要求される特性を最大限に引出すことは困難と考えている。これまでに、この方法によって TiNi に代表されるフェロイック材料薄膜の作製と特性評価を実施しているが、目標とする組成比に対して数原子%のばらつきが生じてしまうことを確認している。その理由としては、スパッタリング中にターゲットの表面状態が時々刻々と変化するため、各ターゲットからのスパッタ粒子数もそれぞれの初期設定値からずれてくるためと思われる。そこで、フェロイック材料薄膜の高精度な組成制御方法として、質量分析法を使ってスパッタ粒子数を計測し、それによって各ターゲットのスパッタ条件をリアルタイムで個別に制御する新しい多元スパッタリング成膜方法を考え、本申請に至った。

## 2. 研究の目的

これまでに多元スパッタリングとイオン注入を用いた TiNi 系形状記憶合金（TiNi 系合金）の創製に関する研究を行っており、TiNi 系合金へのイオン注入による格子欠陥の導入に成功している。格子欠陥の導入によって形状回復温度や形状回復量などの特性を超高精度に制御することが可能と考えているが、その前提条件として多元スパッタリングで薄膜形成する際に生じる組成比のば

らつきを一定値以内に抑える必要がある。これまでに行った実験では、 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  以内の精度で形状回復温度を制御するためには、組成比を 0.1 原子%以下で制御する必要があることがわかっている。そこでフェロイック材料薄膜の中でも組成比が特性に最も影響する TiNi 系合金に着目して、スパッタ粒子の数を直接計測した情報をフィードバックしてスパッタリング条件を変えることで高精度組成制御（組成比を 0.1 原子%以下で制御）を可能にする技術の開発を行う。

## 3. 研究の方法

### ① 高精度組成制御技術の開発

多元スパッタリング装置に高精度組成制御機構を設置し、成膜装置としての特性を評価する。設置する高精度組成制御機構は、スパッタリングターゲット（Ti ターゲット 2 個、Ni ターゲット 1 個使用）と基板との間に計測用プラズマ（四重極質量分析計でイオン測定を行うためのイオン化部として使用）を生成するための RF 電極と、中心に  $\phi 1\text{mm}$  の穴（イオン吸入口）を設けた円形試料ホルダー、および四重極質量分析計（計測部）とで構成されている。スパッタされた粒子は計測用プラズマを通過する際にイオン化され、そのイオンを四重極質量分析計で測定する。しかしここで測定されるのは、スパッタ粒子のうち一部のイオン化されたものだけであるため、実際に基板に到達するスパッタ粒子数を計測するためには計測用プラズマのイオン化率を把握する必要がある。そこでダブルプローブを用いて計測用プラズマのプラズマ診断を行い、プラズマ密度などの基礎データを得てイオン化率を把握し、イオン化率とプラズマパラメータの関係を明らかにする。これらのデータを使って、Ti および Ni のそれぞれのスパッタ粒子が目標の組成値になるようにスパッタリング条件を制御して、Si 基板上に TiNi 合金薄膜を成膜することで組成制御をおこなう。このときの組成比を EDX により評価し、イオン化率、あるいはプラズマパラメータと TiNi 合金薄膜の組成比との関係を明らかにすることで本技術の有用性を確認する。

### ② 組成制御した TiNi 合金薄膜の形状記憶特性の評価

TiNi 合金薄膜を作製する場合、基板の温度によって特性や結晶構造、スパッタ条件によっては組成比も変化することがこれまでの研究で明らかになっている。そこで、高精度組成制御機構を用いて制御したプラズマ条件下で、種々の基板条件で TiNi 合金薄膜を成膜し、膜構造（組成比、結晶構造）を評価して基板条件が膜構造に与える影響を明らか

にする。具体的には高精度組成制御機構を使って制御・成膜した TiNi 合金薄膜の X 線回折評価により、形状記憶合金としての結晶学的な評価を行う。

TiNi 合金薄膜の形状記憶特性評価は厚さ数十  $\mu\text{m}$  の金属箔カンチレバー上に TiNi 合金薄膜を形成し、その動作を観察することで行う。カンチレバー状に形成した TiNi 合金薄膜の温度-変位特性を測定して形状回復温度の制御特性を検討する。

#### 4. 研究成果

##### ① 高精度組成制御技術の開発

多元スパッタリング装置に高精度組成制御用の四重極質量分析計と、プラズマ診断を行うための RF 電極 (誘導結合型プラズマ: ICP) を設置し、Ti および Ni それぞれのスパッタ粒子と各種イオンを計測できることを確認した。計測用プラズマ (ICP) のプラズマパラメータは図 1.1 に示すように、プラズマ生成用 RF 電力に比例してプラズマ密度および電子温度が上昇することを確認した。この結果と雰囲気圧力 (Ar:0.2[Pa]) から Ar のイオン化率を推定すると約 0.01[%] (RF 電力 150[W]時) であることが分かった。このイオン化率に Ti および Ni の電離断面積を考慮に入れて算出した Ti、Ni のイオン化率は約 0.03[%]であった。

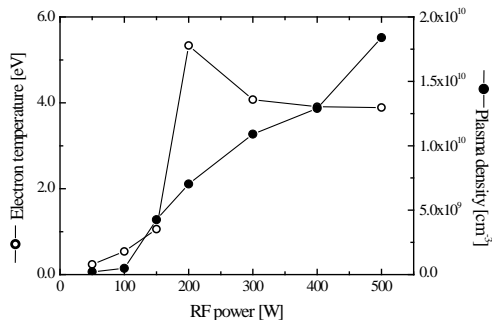


図 1.1 計測用プラズマ(ICP)生成 RF 電力と

次に経験的に TiNi 合金薄膜の組成が約 50[at.%]となるようなスパッタリング条件で成膜したときに実際に基板に到達する Ti と Ni のそれぞれのスパッタ粒子数を求めた。ここで、Ti ターゲットおよび Ni ターゲットからのスパッタ粒子は計測用プラズマでイオン化されて四重極質量分析計で測定されるので、Ti、Ni のイオン化率を用いて単位時間・単位面積当たりの基板に到達する Ti と Ni スパッタ粒子数を計算したところそれぞれ約  $10^9$ [個/sec・ $\text{mm}^2$ ]であった。実際に成膜した TiNi 合金薄膜の膜厚、成膜速度から求めた単位時間・単位面積当たりの粒子数 ( $10^9$ [個/sec・ $\text{mm}^2$ ]) とほぼ一致した。これらの結果

から、四重極質量分析計のイオン測定値から実際に基板に堆積するスパッタ粒子数を導き出す計算式を算出。この結果をまとめることで、TiNi 合金薄膜の組成比をある値に制御するために必要な Ti あるいは Ni の四重極質量分析計での計測値を算出する数式を導出した (1.2 式)。

$$N_{\text{count}} \cong (54.5/x - 0.83) \times N_{\text{count}} \quad (1.2 \text{ 式})$$

(x:目標とする組成値、 $N_{\text{count}}$ :四重極質量分析計で計測したスパッタ粒子数)

1.2 式中の係数部(54.5/x - 0.83)は電離断面積や四重極質量分析計本体の透過率などが考慮されてはいるものの、四重極質量分析計の状態によっては変動する値である。従って、本制御を行う前にこれらの数値を決めるためのキャリブレーションを行う必要があることが分かった。ただし、成膜プロセス中にこの値が大きく変動することはないことを確認した。

以上の高精組成制御の有意性を確認するために四重極質量分析計のほかにスパッタリング成膜や真空蒸着成膜でよく用いられる膜厚モニターを利用した組成制御方法との比較検討を行った。作製した TiNi 合金薄膜の組成の測定には繰り返し測定精度が 0.2[at.%]以下のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いた。Ti と Ni の成膜速度 ( $D_r$ ) の比率を理論計算から算出される値 ( $D_{r_{\text{Ti}}}/D_{r_{\text{Ni}}}=1.61$ ) に制御することによって図 1.2 に示すように本研究で用いた実験装置では最大で  $\pm 0.8$ [at.%]の範囲で組成を制御できることを確認し、高精度 (0.1[at.%]以下) に組成制御を行う上では成膜速度を制御するだけでは不十分であることが明らかとなった。また、使用している水晶振動子の劣化によって約 1 時間成膜すると、成膜速度の測定値が初期値に比べて大きく変わるため、長時間のモニタリングには不向きな方法であることが分かった。

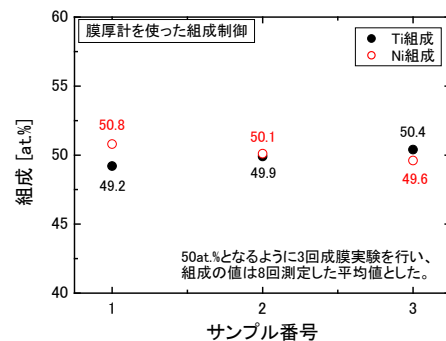


図 1.2 膜厚計を使って組成制御した TiNi 合金薄膜の組成

次に四重極質量分析計でスパッタ粒子数をモニターしながら 1.2 式を使ってスパッタ条件を適宜調整して、組成が 50[at.%]となるように TiNi 合金薄膜を作製した結果、Ti 組成は 52.3~52.8[at.%]であった (図 1.3)。目標値 (50[at.%])に対してずれはあるものの、ばらつきの範囲が $\pm 0.25$ [at.%]であることから、1.2 式のキャリブレーションを正確に行うことによって組成のずれは解決できると考えられ、組成の制御精度は膜厚計を用いる場合よりも高精度であるといえる。さらに、基板条件 (基板温度) が変わると組成も変化するという問題があることが分かっていたが、各基板温度における組成のずれをあらかじめ測定しておくことで同様に補正が可能であることを確認した。

以上の結果から、当初の目標である 0.1[at.%]以下での組成制御は実現できなかったが、四重極質量分析計を用いることで、これまでの方法 (膜厚計を用いた組成制御方法) の $\pm 0.8$ [at.%]の約 3 倍の精度 ( $\pm 0.25$ [at.%]) で組成制御が可能であることを明らかにできた。また、膜厚計に比べて長時間に亘る成膜時にも有用であることが確認できた。

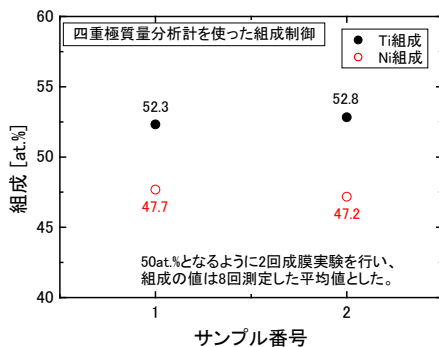


図 1.3 四重極質量分析計を使って組成制御した TiNi 合金薄膜の組成評価

## ② 組成制御した TiNi 合金薄膜の形状記憶特性の評価

組成制御して作製した TiNi 合金薄膜の X 線回折および配向性評価を行った結果を図 1.4 に示す。X 線回折評価の結果から基板温度が 500°C で作製した TiNi 合金薄膜に TiNi に起因するピークが確認されたため、結晶化した薄膜を得るためには基板温度を 500°C 以上にすることが明らかになった。また、結晶化した薄膜の配向性を極図形で評価したところ配向は見られず、無配向であることがわかった。従って、スパッタリング成膜で作製した TiNi 合金薄膜は基板加熱で結晶化はするものの配向性を持たないことが分かった。

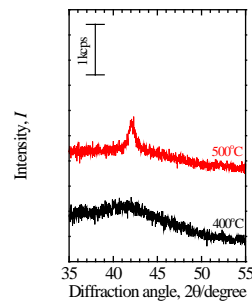


図 1.4 作製した TiNi 合金薄膜の X 線回折プロファイル

TiNi 合金と線膨張係数の近い Al 箔上に組成制御した TiNi 合金薄膜を形成 ( $50 \pm 0.25$ [at.%Ti]) して温度-変位特性を評価した。温度-変位特性の評価は加熱源上に設置したカンチレバーを側面から観察し、動画あるいは各温度における静止画像を解析する一般的な手法で変位量を測定して評価した。加熱源としては平面熱源 (ホットプレート) と通電加熱を使用した。ホットプレートを使用した場合、カンチレバーの変形に伴って熱源から離れるため、カンチレバー上の場所の違いによる温度の変化が大きくなってしまいう問題があることが明らかになった。一方、カンチレバー本体に通電加熱した場合の温度の場所による変化はホットプレートの場合と比べて約 20[%]改善することを確認した。図 1.5 にホットプレートおよび通電加熱を使って評価した温度-変位特性の結果を示す。全体的にカンチレバーの温度上昇に伴って変位が見られるが、これは Al と TiNi のバイメタル効果による変位である。図中点線で囲んだ部分が形状記憶効果の影響部を示しており、ホットプレートでは変位が増大しているが通電加熱では逆に減少している。これはそれぞれの評価に用いた TiNi 合金薄膜の記憶した初期状態が異なる、つまりホットプレートで用いた薄膜試料はカンチレバーが反った状態で形状を記憶したのに対し、通電加熱で用いた薄膜試料はフラットな状態で形状を記憶したことによるものと考えられる。図 1.5 から層変態の開始温度は両手法とも同じ値であることから組成はほぼ同じであることが裏付けられる。また、通電加熱ではホットプレートを使った場合よりも低い温度で層変態が終了している。これはカンチレバー上の温度のばらつきが改善されたことが原因だと考えられ、通電加熱を用いることによって温度-変位特性の評価が改善されたと考えている。

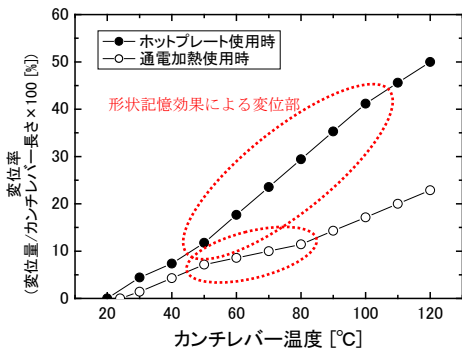


図 1.5 ホットプレートおよび通電加熱を使った温度—変位特性評価結果

今回質量分析法を用いた高精度な組成制御方法を提案し、形状記憶合金薄膜の組成比を 0.1[at.%]以下で制御することを目標に研究を行った。

高精度組成制御技術の開発においては四重極質量分析計を用いた組成制御法によって従来法と比べて約 3 倍の精度改善となる  $\pm 0.25$ [at.%]で組成制御が可能であることを確認できた。また、Ti と Ni のイオン計測値からスパッタ粒子数および組成を算出する計算式を導出した。これによって、Ni のスパッタ条件 (スパッタ電力) をフィードバックすることで、 $\pm 0.25$ [at.%]で組成制御が可能であることを明らかにできた。

形状記憶特性のより正確な評価方法を検討したところ、平面加熱に比べると通電加熱を用いることで改善はみられるものの、 $0.5^\circ\text{C}$ の形状回復温度の違いを計測するためにはさらなる評価方法の改善が必要であることが分かった。

今後は形状回復温度を正確に計測する手法を確立する必要があるが、高精度に組成制御をおこなった種々の TiNi 合金薄膜を作製し、それらの形状記憶特性を評価することで、センサーあるいはアクチュエータとしての応用を目指す。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件、全件査読あり)

- ① N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima, N. Sakudo, Low temperature crystallization of TiNi films by ion irradiation, EDP Science, DOI:10.1051/esomat/200905010, 2009
- ② Y. Kishi, N. Ikenaga, N. Sakudo, Z. Yajima, Transformation behavior of low temperature crystallized TiNi shape memory alloy films, EDP Science, DOI:10.1051/esomat/200902012, 2009
- ③ N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima, N. Sakudo,

N. Nakano, H. Ogiso, Microstructure of ion-implanted region in TiNi alloy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 267, pp.1509-1513, 2009

- ④ N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima, N. Sakudo, Influence of substrate temperature on texture for deposited TiNi films, Advances in Science and Technology, Vol.59, pp.30-34, 2008

〔学会発表〕(計 47 件、内招待講演 2 件)

- ① 岸陽一、マルチフェロイック材料を使ったセンサー/アクチュエータ素子の開発、(社)日本金属学会北陸信越支部・(社)日本鉄鋼協会北陸信越支部特別講演会、2010.2.1、金沢工業大学、石川県
- ② 池永訓昭、PSII&D におけるプラズマパラメータと DLC 膜硬度の関係、平成 21 年度イオン・プラズマフォーラム、2009.11.26、京都テルサ、京都府
- ③ 岸陽一、TiNi 形状記憶合金薄膜の低温合成に及ぼすイオン照射の影響、日本金属学会第 145 回大会、2009.9.16、京都大学、京都府
- ④ 矢島善次郎、TiNi 形状記憶合金薄膜の合成に及ぼす負パルスバイアス印加の影響、日本金属学会第 145 回大会、2009.9.15、京都大学、京都府
- ⑤ N. Ikenaga, Low temperature crystallization of TiNi films by ion irradiation, the 8<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT2009), September 10, 2009, Prague, Czech Republic
- ⑥ 作道訓之、イオン照射とスパッタリングを併用した TiNi 薄膜の低温結晶化、第 70 回応用物理学会、2009.9.9、富山大学、富山県
- ⑦ Y. Kishi, Transformation behavior of low temperature crystallized TiNi shape memory alloy films, the 8<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT2009), September 8, 2009, Prague, Czech Republic
- ⑧ 岸陽一、多元素同時スパッタリング装置を用いた TiNi 合金薄膜の低温合成、日本金属学会第 143 回大会、2008.9.24、熊本大学、熊本県
- ⑨ N. Ikenaga, Microstructure of ion-implanted region in TiNi alloy, International Conference on Ion Beam Modification of Materials 2008 (IBMM2008), September 1, 2008, Dresden Germany
- ⑩ N. Ikenaga, Influence of substrate temperature on texture for deposited TiNi films, 3<sup>rd</sup> International Conference of Smart Materials Structures and Systems

- (CIMTEC2008), June 12, 2008, Sicily, Italy
- ⑪ 作道訓之、多元素同時スパッタリング成膜法を使った TiNi 系合金薄膜の組成制御方法に関する研究、第 55 回応用物理学会、2008.3.29.日本大学、千葉県
  - ⑫ 作道訓之、多元素同時スパッタリング成膜法を用いた TiNi 系合金薄膜の成膜プロセスに関する研究、第 25 回プラズマプロセス研究会、2008.1.23、山口県教育会館、山口県

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

作道 訓之 (SAKUDO NORIYUKI)  
金沢工業大学・工学部・教授  
研究者番号：20267719

### (2)研究分担者

矢島 善次郎 (YAJIMA ZENJIRO)  
金沢工業大学・工学部・教授  
研究者番号：60148145

岸 陽一 (KISHI YOICHI)  
金沢工業大学・工学部・准教授  
研究者番号：70265370

池永 訓昭 (IKENAGA NORIAKI)  
金沢工業大学・ものづくり研究所・研究員  
研究者番号：30512371

### (3)連携研究者

なし