

名古屋大学  
平成二十九年学位論文

磁歪材料の  
コンビナトリアル探索の研究

マイクロ・ナノシステム工学専攻

前谷 卓哉



## 目次

<b>第 1 章 緒論 .....</b>	<b>1</b>
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 磁歪材料.....	1
1.1.2 従来の材料探索とコンビナトリアル手法 .....	9
1.1.3 集積化 MEMS.....	17
1.1.4 磁歪材料へのコンビナトリアル手法の適用 .....	22
1.2 研究目的.....	23
1.3 本論文の構成.....	24
<b>第 2 章 新対向ターゲット式スパッタを用いたコンビナトリアル成膜.....</b>	<b>29</b>
2.1 緒言 .....	29
2.2 新対向ターゲット式スパッタ .....	32
2.2.1 新対向ターゲット式スパッタの成膜原理 .....	32
2.2.2 新対向ターゲット式スパッタ装置構成 .....	33
2.2.3 新対向ターゲット式スパッタを用いた組成傾斜膜の成膜原理.....	34
2.3 新対向ターゲット式スパッタにおける組成調整法 .....	35
2.3.1 組成測定法.....	35
2.3.2 成膜組成分布の出力依存性 .....	36
2.3.3 成膜組成分布のスパッタ圧力依存性.....	43
2.4 組成傾斜拡大方法 .....	48
2.5 組成傾斜の調整方法.....	55
2.6 結言 .....	60
<b>第 3 章 コンビナトリアル手法を用いたセンサ用磁歪材料の抵抗率・比透磁率評価.....</b>	<b>63</b>
3.1 緒言 .....	63
3.2 抵抗率・比透磁率評価用薄膜ライブラリの製作.....	64
3.2.1 薄膜ライブラリ成膜用基板 .....	64
3.2.2 膜厚測定.....	65
3.2.3 薄膜ライブラリ製作 .....	65
3.3 抵抗率の評価.....	67

3.3.1 抵抗率の測定方法 .....	67
3.3.2 抵抗率の成膜位置依存性 .....	68
3.3.3 組成傾斜薄膜ライブラリにおける抵抗率の測定結果 .....	72
3.4 比透磁率の評価 .....	73
3.4.1 比透磁率の評価方法 .....	73
3.4.2 焼なまし条件の決定 .....	75
3.4.3 組成傾斜薄膜ライブラリを用いた比透磁率の測定結果 .....	79
3.5 結言 .....	80
<b>第4章 従来手法を用いたセンサ用磁歪材料の磁歪特性評価 .....</b>	<b>83</b>
4.1 緒言 .....	83
4.2 静電容量変化を用いた磁歪評価 .....	84
4.2.1 測定方法 .....	84
4.2.2 単層膜サンプルを用いた磁歪評価 .....	87
4.2.3 三層膜サンプルを用いた磁歪評価 .....	93
4.3 三層膜サンプルを用いた光てこ法を利用した磁歪評価 .....	102
4.3.1 サンプル製作 .....	102
4.3.2 磁歪評価方法サンプル製作 .....	103
4.3.3 磁歪評価結果 .....	104
4.4 結言 .....	112
<b>第5章 MEMS デバイスを用いた磁気特性評価 .....</b>	<b>115</b>
5.1 緒言 .....	115
5.2 MEMS デバイス構造 .....	116
5.3 測定原理 .....	118
5.3.1 磁歪測定原理 .....	118
5.3.2 比透磁率測定原理 .....	120
5.4 結言 .....	123
<b>第6章 MEMS デバイスの設計と製作 .....</b>	<b>125</b>
6.1 緒言 .....	125

6.2 薄膜金属ガラスを用いた MEMS デバイス .....	127
6.2.1 設計 .....	127
6.2.2 製作プロセス .....	128
6.2.3 製作結果 .....	140
6.3 SOI ウエハを用いた MEMS デバイス .....	143
6.3.1 設計 .....	143
6.3.2 製作プロセス .....	145
6.3.3 製作結果 .....	157
6.4 結言 .....	159
<b>第 7 章 磁気特性のハイスループット評価 .....</b>	<b>163</b>
7.1 緒言 .....	163
7.2 MEMS デバイスの振動特性評価 .....	164
7.2.1 振動特性の評価方法 .....	164
7.2.2 振動特性の評価結果 .....	166
7.3 比透磁率のハイスループット評価 .....	169
7.3.1 比透磁率の測定方法 .....	169
7.3.2 比透磁率の測定結果 .....	170
7.4 磁歪のハイスループット評価 .....	173
7.4.1 磁歪の測定方法 .....	173
7.4.2 磁歪の測定結果 .....	175
7.5 結言 .....	178
<b>第 8 章 結論 .....</b>	<b>181</b>
8.1 本論文のまとめ .....	181
8.2 今後の課題 .....	188
<b>参考文献 .....</b>	<b>191</b>
<b>謝辞 .....</b>	<b>206</b>



# 第 1 章 緒論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 磁歪材料

磁歪材料とは、磁場を印加することにより材料内部の磁化が変化し、それに伴い形状がわずかに変化する材料のことである。磁歪による変形量は微小で、精密に測定しなければ検知することは出来ず、その変位はひずみにして  $10^{-6}$  のオーダー<sup>1)</sup>となっている。変位は微小であるが、電磁気エネルギーと機械エネルギーを変換可能なインテリジェント材料の一つとして注目されている。

磁歪の現象は、1841 年に Joule<sup>2)</sup>が鉄のロッドに磁場を印加することでわずかに寸法が変化することを発見したのが始まりである。その後、1847 年には Joule<sup>3)</sup>により、鉄の最大磁歪が  $5 \times 10^{-6}$  (1/200,000)であることが明らかとされ、磁歪による形状変化があっても全体の体積が不変であることが発表されている。1873 年の Mayer<sup>4)</sup>による測定では、鉄の最大磁歪が  $3.6 \times 10^{-6}$  (1/277,000)であると報告され、1882 年には Barrett<sup>5)</sup>から光てこ法を用いて測定した、Fe, Co, Ni のそれぞれの磁歪が  $3.85 \times 10^{-6}$  (1/260,000),  $2.35 \times 10^{-6}$  (1/425,000),  $7.69 \times 10^{-6}$  (1/130,000)であると報告されている。その後、純金属からなる磁性材料の磁歪だけでなく、Nagaoka ら<sup>6),7)</sup>は、Fe-Ni 合金 (70.32, 50.72, 46, 36, 29.42, 29, 28.72, 28.32, 26.64, 24.40, 24.04 %Ni)の磁歪を測定し、46 %Ni において最大磁歪が  $24.8 \times 10^{-6}$ 、Williams<sup>8)</sup>は Fe-Co 合金 (0~100%Co, 10%ごと)の磁歪を測定し、60 %Co において最大磁歪が約  $70 \times 10^{-6}$ であると報告している。

磁性材料に外力を加えるとそれに伴い磁気特性が変化する現象も確認されており、逆磁歪効果と呼ばれる。1864 年に Villari<sup>9)</sup>が引張り荷重を加えた鉄のワイヤの透磁率が低磁場域において増加することを発見し、ビラリ効果 (逆磁歪効果)として知られるようになった。このような外部から磁場を印加することで形状が変化する磁歪効果を利用してアクチュエータ、外力が加わった際に透磁率が変化する逆磁歪効果を利用してセンサへの応用がなされている。本論文でも、逆磁歪効果を利用したセンサへの応用が可能な新規磁歪材料の探索を行う。

磁歪発生の模式図を Fig. 1.1 に示す。Fig. 1.1 (a)は、消磁状態の磁性材料の様子を示している。磁性材料は隣接する原子間に磁気モーメントの向きをそろえようとする相互作用が働き、自発磁化を有している。磁性材料の内部では、自発磁化が同じ方向を向いた磁区と呼ばれる区間が多数存在し、それぞれの磁区がランダムな方向を向いた状態にある。強磁性体に磁場を印加すると Fig. 1.1 (b)に示すように、磁気モーメントの方向は磁場印加方向にそろい、隣接する磁気モーメントの距離はスピン間の相互作用により磁化方向に拡大する。これにより磁性体の形状は磁場印加方向に変位する。形状の変化の仕方は材料により異なり、Fe や Co は磁場印加方向に伸びる、正の磁歪を有し、Ni 等は磁場印加方向に縮む、負の磁歪を有している。

磁歪効果を利用して外部から印加した磁場で駆動する非接触駆動のアクチュエータ、逆磁歪効果を利用して外部からのセンシングが可能なセンサなどへの応用がなされているが、それらの特性を決める大きな要因は、磁歪材料の磁歪量と透磁率である。以下では、磁歪が大きい超巨大磁歪材料と、透磁率が大きい高透磁率材料について述べる。

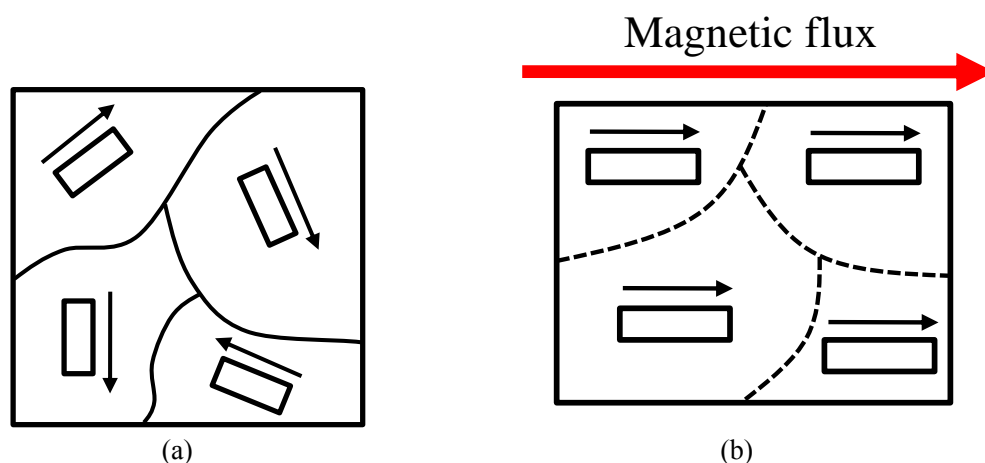


Fig. 1.1 Change of spontaneous strain in each magnetic domain induced by magnetization

#### (1) 超巨大磁歪材料

超巨大磁歪材料は、1963 年に Legvold<sup>10)</sup>らによってレアアースに分類される重希土類金属である Dy 単結晶材料が、20 K の極低温において、 $7,500 \times 10^{-6}$ 、Ho 単結晶



材料が 45 K において、 $3,500 \times 10^{-6}$  に達する非常に大きな磁歪特性を示すことが報告されたことに始まる．Clark<sup>11),12)</sup>らも同年に，単結晶 Dy の磁歪が，80 K において  $6,000 \times 10^{-6}$  を超えると報告している．これらの材料は極低温では非常に大きな磁歪特性を示すが，キュリー温度が低いため，室温程度まで温度が上昇した場合，ほとんど磁歪特性を示さなくなる．そのため，高い磁歪特性を保ったまま，キュリー温度を室温程度まで向上させるために，Fe や Ni, Co などの磁性体と，Dy や Ho, Tb, Sm などのレアアースとの合金化によって磁歪特性，キュリー温度，磁化特性を向上させる研究が進められてきた．

1968 年に Salmans ら<sup>13)</sup>から R-Fe<sub>2</sub> 合金 (R : Rare earth) において，レアアースと Fe との間で強い交換相互作用が働き，室温における磁歪特性を向上させると報告がされたことをきっかけとして，レアアースと Fe の合金における研究が盛んに行われるようになった．1972 年には，Clark<sup>14)</sup>らが YFe<sub>2</sub>, TbFe<sub>2</sub>, DyFe<sub>2</sub> の磁歪特性を 78 K から室温まで測定し，室温において TbFe<sub>2</sub> は  $2,000 \times 10^{-6}$  以上，DyFe<sub>2</sub> は  $600 \times 10^{-6}$  以上の磁歪特性を示したが，YFe<sub>2</sub> の磁歪は室温において  $2 \times 10^{-6}$  程度となり，ほとんど磁歪特性を示さないことを報告している．1974 年には同じく，Clark<sup>15)</sup>から ErFe<sub>2</sub>, TbFe<sub>2</sub>, SmFe<sub>2</sub>, DyFe<sub>2</sub>, TmFe<sub>2</sub> の磁歪特性について報告された．Fe と Tb, Sm との合金では室温においても  $2,000 \times 10^{-6}$  以上の高い磁歪を示していたが，Fe と Dy, Er, Tm との合金では  $150 \sim 650 \times 10^{-6}$  の磁歪を示すに留まった．さらに，Tb, Dy との合金においては正の磁歪を，Sm, Er, Tm では負の磁歪を示した．

以上のように，レアアースと Fe の二元系合金では室温においても非常に大きな磁歪特性を示しているが，磁歪を飽和させるために必要とされる印加磁場の大きさが 20 kOe 以上になってしまうことも多く，実用的ではない．そのため，低磁場において磁歪が飽和し，かつ高温においても優れた磁歪特性を有する材料が必要とされている．

1976 年に Clark<sup>16)</sup>によって，Tb-Gd-Fe, Tb-Y-Fe, Tb-Dy-Fe 合金が優れた磁歪特性を有している可能性があると報告されたことをきっかけとして，R-Fe 系の磁歪材

料に第 3, 第 4 元素を添加することで磁歪特性やキュリー温度, 磁化特性を向上することが試みられている. R-Fe<sub>2</sub> 系合金の R として Sm や Pr, Dy, Nd を使用した, Sm<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub><sup>17)</sup>, Sm<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub><sup>18)</sup>, Sm<sub>0.5</sub>R<sub>0.5</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (R=Nd, Pr)<sup>19)</sup>, Sm<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Fe<sub>1.55</sub><sup>20)</sup> の報告がある. また, Tb-Dy-Fe 合金の Fe サイトに第 4 元素として Al<sup>21)</sup>, Mn, Co, Ti<sup>22)</sup>, Si<sup>23)</sup>, V<sup>24)</sup>, Co<sup>25)</sup>, Cr<sup>26)</sup> を添加した報告もある. しかし, いずれの添加物を加えても磁歪特性の大幅な向上は見られなかった. そのため, 添加物を加えずに室温での磁歪特性が大きな Tb-Dy-Fe 合金が現在でも広く使用されており, Terfenol-D として知られている.

レアアースを使用した超巨大磁歪材料は多く研究されてきているが, 今後の産業応用を検討した際には, 高価格で供給量の少ないレアアースを使用した材料の使用は望ましくない. そのため, レアアースを使用していない磁歪材料の研究もなされている. 1920 年代からは Fe-Co 合金の研究がされており, Fe に非磁性材料を加えることで磁歪の効果が向上することが確認されている. 1957 年には Fe-15%Al の磁歪が  $140 \times 10^{-6}$  に及ぶことが報告<sup>27),28)</sup>されている. Al を添加したことで Fe の磁歪特性が向上したのと同様に Be を添加した場合にも Fe の磁歪効果を向上させることが報告<sup>29)</sup>されている. これらの元素に共通するのは添加された元素の d 殻電子が存在しないか, すべてに電子が存在していることであり, 立方晶構造を保った固溶体の場合に Fe の磁歪特性を向上させると考えられている. Al と同程度の原子半径を持ち, d 殻電子がすべて埋まっている元素として Ga が挙げられ, Fe の磁歪特性を向上させると考えられ研究がなされた. Fe-Ga 合金については, 多くの研究者<sup>30) - 36)</sup>がその特性を調べており, Fe<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> 近くの組成で特に大きな磁歪を示すことが明らかとなっている. Fe-Ga 合金の特徴は, 高強度, 高延性,  $300 \times 10^{-6}$  にもおよぶ大きな磁歪定数, 小さなヒステリシス, レアアース系磁歪材料と比較して低コストで製作可能という点が挙げられる. また, 250 Oe 程度の低磁場で磁歪が飽和し, Fe-レアアース系磁歪材料の 100 分の 1 程度となっている. こうした特徴のある Fe-Ga 合金は Galfenol として知られており, さらに Al を添加した Fe-Ga-Al 合金<sup>37),38)</sup>の磁歪

についても調査されている。

レアアースを含む磁歪材料も、含まない磁歪材料も多くは磁歪特性が結晶軸方向に依存する。磁歪を飽和させるためには比較的大きな磁場を印加する必要がある。センサやアクチュエータとして使用する際に周辺機器への影響が問題となっている。そのため、低磁場での見かけの磁歪量を大きくするために、材料に圧縮応力をあらかじめ印加<sup>39)-41)</sup>することや、軟磁性材料や樹脂材料との複合化<sup>42)-45)</sup>をするといった方法も試みられている。

## (2) 高透磁率磁歪材料

強磁性体の中で高純度の Fe は非常に高い透磁率を有しているが、室温で長時間放置することで、Cu や C, N といった不純物が Fe との間に化合物として析出し、磁壁移動の妨げとなり、磁気性能が劣化してしまう。そのため、純度の高い Fe を得るための研究がなされ、1932 年に Cioffi<sup>46)</sup>は水素雰囲気中で融点付近の高温焼なましを行うことで非常に高い透磁率を持つ Fe を得ることに成功している。しかし、抵抗率が低いという欠点があり、磁歪センサで用いられる交流磁場での使用のためには Si などを添加<sup>47)</sup>し抵抗率を向上させる必要があるが、Fe 中に Si を添加すると透磁率が減少してしまう。

Fe-Al 合金は組成によって、高透磁率材料としても、高磁歪材料としても使用できる特性を持つ合金である。増本ら<sup>48),49)</sup>から 10~16 %の Al 組成範囲において高透磁率、本田ら<sup>50)</sup>からは Ni 程度の磁歪を有する 13%Al-Fe の報告があるが、どちらの材料も加工の困難さから実用化はされていなかった。しかし、Nachman ら<sup>51)</sup>が報告した加工法を用いることで、薄板状への加工が可能となり、実用化されている。1932 年には、Fe-Al 合金に第 3 元素として Si を添加した Fe-Si-Al 合金において、初透磁率が 35,000 にも達するという報告<sup>52)</sup>がなされている。しかし磁歪はほとんど 0 を示す材料となっており、加工も困難である。

合金の中では、磁気特性が安定している Fe-Ni 合金であるパーマロイの磁気特性

に関する研究がなされている。パーマロイは、Ni 量、純度、熱処理によって磁気特性が大きく変化するため、Ni 量や熱処理を組み合わせることで高透磁率や良好な角型性を示すといった特徴のある材料が実用化されている。高透磁率パーマロイは、 $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$  の組成において 873 K から急冷することで高い透磁率が得られることが Elmen<sup>53)</sup>によって報告されている。しかし、急冷の工程には手数がかかるため、実用的には、透磁率は多少低くなってしまいが、熱処理が不要で抵抗率の高い Ni35~50 % の低 Ni パーマロイが利用されることが多い。このほかにも、Fe-Ni 合金に Mo<sup>54),55)</sup> や Cr, Cu<sup>56)</sup>, V<sup>57)</sup>, W<sup>58)</sup>, Nb<sup>59)</sup>などを添加した多次元パーマロイは急冷処理を行わなくても適当な速度で冷却することでFe-Ni二元系パーマロイに比べて高い透磁率が得られ、同時に高い抵抗率が得られる。一方で、飽和磁束密度が減少してしまうという欠点があるため、低磁束密度で使用する場合には有効な材料となっている。

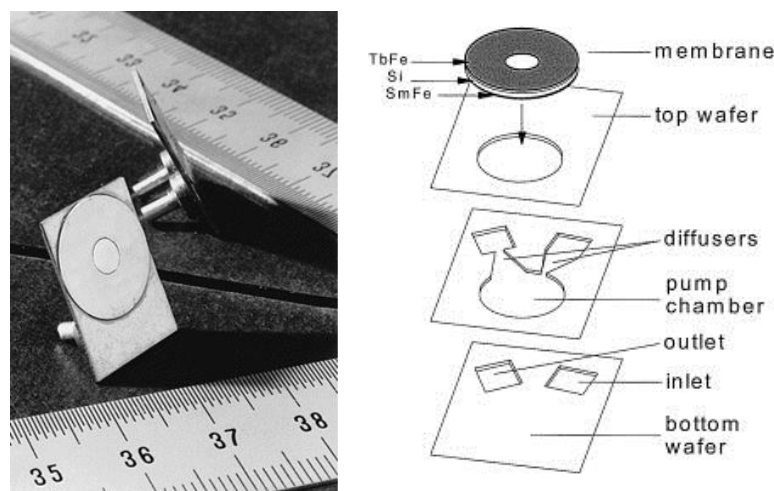
### (3) 磁歪材料の応用例

磁歪材料の特徴として大出力や、マイクロ秒オーダーの磁場応答の速さや非接触駆動が可能であるといったことが挙げられ、磁場を印加するとひずみが発生する磁歪効果を利用してアクチュエータ、外力を加えると磁気特性が変化する逆磁歪効果を利用してセンサへの応用がなされている。以下にそれぞれの応用例を示す。

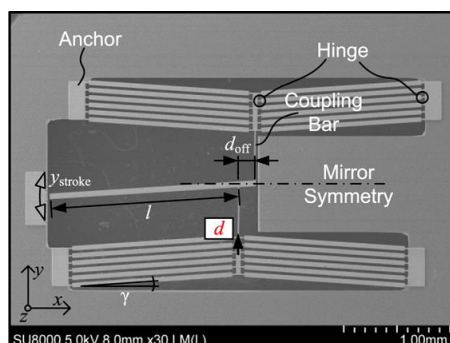
#### ・アクチュエータへの応用

磁歪材料のロッドにヒンジ部を設けることで磁歪による変位をロッドのみの状態よりも大きくしたアクチュエータ<sup>60)</sup>、TbFe/FeCo と 2 種類の磁歪材料を交互に積層することで、単層で使用するよりも低磁場での使用を可能とし、カンチレバーやダイヤフラム形状の Si などの非磁性材料上に製作した MEMS スイッチやマイクロポンプの拍動として利用した例 (Fig. 1.2 (a))<sup>61)</sup>、磁歪材料の成膜されたビームを V 字型の構造とし、ビーム接続箇所にヒンジ部を設けることで面外駆動を可能とし、外部磁場による非接触のミラー駆動を行うアクチュエータ (Fig. 1.2 (b))<sup>62)</sup>、非磁性材

料と磁歪材料を積層したカンチレバータイプ<sup>63)</sup>、正の磁歪を持つ磁歪材料と負の磁歪を持つ磁歪材料を積層して、磁歪による変形量の拡大を図ったカンチレバータイプ<sup>64),65)</sup>等が報告されている。また、磁歪効果と逆磁歪効果の両方を利用し、変位の自己検出機能を付与した微小位置決め機構にも応用<sup>66)</sup>がなされている。



(a) Micropump  
(E. Quandt et.al<sup>61)</sup>)



(b) V-shaped beam actuator  
(H. Steiner et.al<sup>62)</sup>)

Fig. 1.2 MEMS actuator using magnetostrictive materials

#### ・センサへの応用

非磁性材料である Si と磁歪材料を積層した高感度の歪センサ<sup>67)</sup>や、回転軸の円周に磁歪材料で製作されたリングを設置し、回転時にかかるトルクによって磁歪材料がひずんだ際の磁束密度の変化を検出し、回転軸にかかったトルクを算出するト

ルクセンサ<sup>68),69)</sup>, 磁歪材料で製作した超音波の送受信機をパイプの 2 か所に設置し, その間のパイプの腐食状態や欠陥を調査する非接触型のセンサ<sup>70),71)</sup>, 超音波の送信機から発した超音波が測定物から反射した際の反射波を受信する方式の非接触の位置センサ<sup>72)</sup>, 磁歪材料と圧電材料を積層した磁界センサ<sup>73)</sup>などへ応用されている. 先端にプルーフマスを設置したカンチレバーを外部磁場により共振させ, 共振周波数の変化から, マスの上の物質の質量を計測する質量計 (Fig. 1.3)<sup>74)</sup>の報告もあり, バイオセンサへの応用が期待されている. 磁歪材料をセンサに利用することで, 非接触でセンシングが可能となり回転軸にかかるトルクや応力の計測も可能となる.

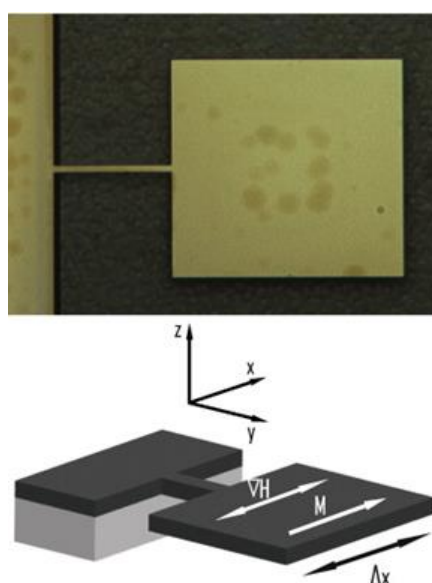


Fig. 1.3 MEMS resonator using magnetostrictive materials (O. Ergenean et.al<sup>74)</sup>)

#### ・ エナジーハーベスティングへの応用

近年は, MEMS 技術により製作されるセンサの電力源としての使用が検討されている環境発電デバイスに対しても磁歪材料が応用されつつある. 磁歪材料の逆磁歪効果と, 磁歪材料に応力が印加されたときに, 異なる磁化特性を示すことを利用した発電方法である. 磁歪材料からなる 2 枚の平行板ばねの形状をしたデバイスが面外方向に振動した際に, 一方には圧縮応力, 他方には引張応力と異なる応力が生じ, この応力の差に起因する磁化の違いから板ばねの周囲に設置したピックアップ

コイルにかかる磁束が変化することで発電するデバイスの報告<sup>75)</sup>や、カンチレバー型のデバイスの報告<sup>76)</sup>がある。

磁歪材料を利用した発電は、機械エネルギーから電気エネルギーへの変換効率が高いことや、デバイスを駆動するための電圧などが不要であること、高周波数での振動発電も可能である利点がある一方で、必ずピックアップコイルが必要とされており、発電効率を高めるためにはバイアス磁場を印加する必要があるという欠点もある。そこで、単位体積当たりの発電効率を高めるために、圧電材料と磁歪材料を積層した報告<sup>77),78)</sup>もあり、MEMS 技術を用いて微細化に成功している (Fig. 1.4)。また、磁歪材料を用いた発電では、磁歪材料へかかる応力や、バイアス磁場、材料製作時の与圧によっても発電効率が向上<sup>79)</sup>するため、他の材料を用いた発電デバイスよりも、簡易な構造で高効率な発電の可能性を持った材料である。

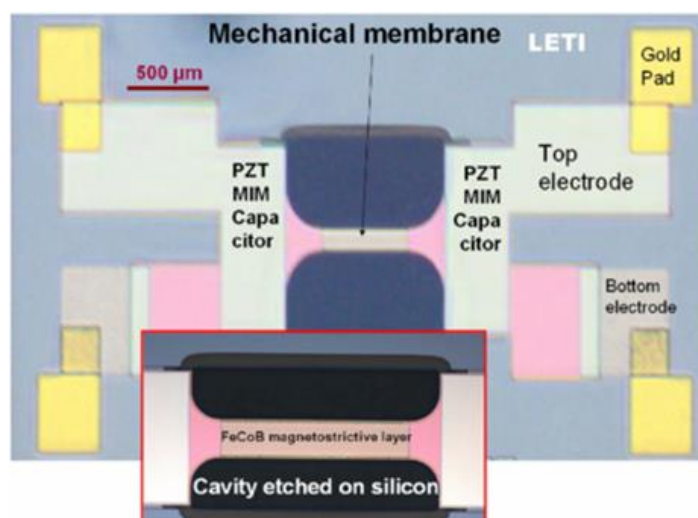


Fig. 1.4 Si-integrated micro-harvester using magnetostrictive materials (T. Lafont et.al<sup>78)</sup>)

### 1.1.2 従来の材料探索とコンビナトリアル手法

磁歪材料をはじめとして、圧電材料、形状記憶合金といった高機能性材料は現代の科学技術分野の各所で利用されており、多種多様な高性能材料の開発が期待されている。この要望に応えるべく、多種多様な材料のニーズに応える新規材料の開発が必

要とされている。たとえば、高機能ガラスレンズ成形用金型材料には、高温での長時間熱的安定性や高機械強度、ガラス材との低融着性、耐酸化性などが要求<sup>80)</sup>される。磁気ヘッド用材料には高透磁率、高飽和磁束密度、機械的・化学的・熱的安定性<sup>81)</sup>が求められる。

こうした高性能な材料に対するニーズに応えるために、新材料開発では、構成元素や組成比、組織、製作方法や熱処理といった様々なパラメータにより製作されたサンプルを評価、比較する必要がある。1.1.1 項で述べた磁歪材料についても、その構成元素や結晶構造、熱処理条件、製作方法によって、磁歪特性やキュリー温度、飽和磁界、飽和磁化、機械強度、延性などが変化する。さらに、近年では、使用用途に合わせて微小な特性の調整を行うことも多く、三元系以上の多元系材料の研究が中心となっている。

こうした多元系材料の開発手法としては、第一原理計算による材料設計に代表されるように、理論に基づいた演繹的な手法<sup>82)</sup>が挙げられる。磁歪材料の設計においても、材料の持つスピン磁気モーメントから、磁歪量やキュリー温度、結晶磁気異方性などを理論的に設計し、合成した材料での特性が調べられている。

こうした理論に基づいて導き出した材料の物性を確認するためには、実際にサンプルを製作・評価する必要がある。導き出した材料の組成や組織を有するサンプルを製作するためには、製作方法や熱処理条件といったサンプル製作のパラメータの組み合わせの中から最適なパラメータを見出す必要がある。そのため、演繹的な手法で導き出された材料といえども、最終的には、これらの製作パラメータを変更しつづき種類ずつサンプルの製作・評価を繰り返す試行錯誤的な調整を行わざるを得ない。こうしたことから、目的の物性を有する材料の探索には膨大な時間と労力が必要となり、高性能な材料のニーズに迅速に応えることが困難となる。

そこで注目されているのが、コンビナトリアル手法<sup>83),84)</sup>である。コンビナトリアル手法とは、パラメータの異なるサンプルを一括に多量に製作し、そのサンプル群を高速に評価することで、高効率で要求される物性を有する材料を探索する方法である。



さらに、コンビナトリアル手法では、要求される特性を有する材料の周辺パラメータでも広い範囲でサンプルが同時に製作・評価される。そのため、目的としている特性を有する材料以外にも、思いがけず優れた特性を示す材料を発見できる可能性も含んでいる。

Fig. 1.5 に従来から行われている材料開発とコンビナトリアル手法を用いた材料開発のフローチャートを示す。従来の材料開発では、構成元素や組成比，組織，製作条件，熱処理といったパラメータを実験的に絞り込み，一種類のサンプルを製作・評価し，目的とした物性を持たない場合にはパラメータを変更し再度製作と評価を繰り返す。試行錯誤的な方法が取られてきた。一方でコンビナトリアル手法では，パラメータが少しずつ異なるサンプル群を一括に製作し，それらのサンプル群の特性を評価することで目的とした物性を有するサンプルが存在しているか判断できるため，材料探索の効率を飛躍的に向上されることが可能となる。

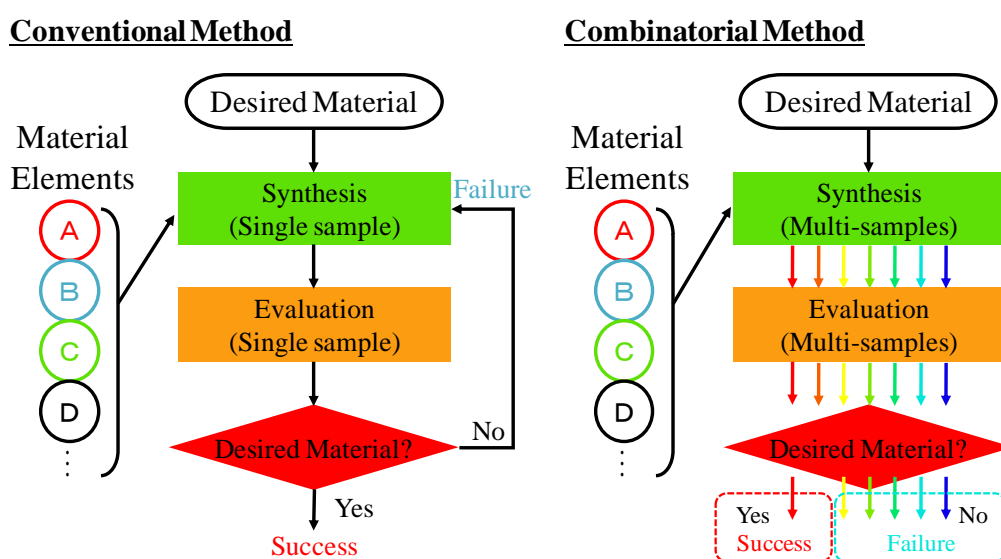


Fig. 1.5 Material searching procedures of conventional and combinatorial method

コンビナトリアル手法は，製作されるサンプルの集積の容易さから薄膜材料探索への適用性は高いと考えられている。薄膜材料へのコンビナトリアル手法の適用は，1965 年に 3 方向に蒸着源を有した蒸着装置を利用した Fe-Cr-Ni の三元系合金の組成

傾斜薄膜の製作例が Kennedy ら<sup>85)</sup>によって報告されたのが始まりである。Kennedy らは、他にも Mo-Al-C 系, Nb-Sn-Ta 系の組成傾斜薄膜も製作しており, それぞれ X 線蛍光分析によって組成と結晶相を測定し, 状態図を作製している。1967 年には Miller ら<sup>86)</sup>が Au-SiO<sub>2</sub> のサーメット膜をスパッタ法により製作し, 電気抵抗の組成依存性について報告している。1969 年には Hanak ら<sup>87)</sup>が Mo-SiO<sub>2</sub>, La-SiO<sub>2</sub> のサーメット膜をスパッタ法により, Sawatzky ら<sup>88)</sup>が RF スパッタ法によって Gd-Fe の組成傾斜薄膜の製作を行い, それぞれの電気特性評価をしている。

その後も多くの研究者により, コンビナトリアル技術の研究がなされ, 様々な薄膜材料への適用<sup>89)</sup>がなされてきた。コンビナトリアル手法は大きく二つの過程で研究がなされている。一つは異なる組成を有する薄膜サンプル群を製作するコンビナトリアル成膜であり, もう一つは, 製作した薄膜サンプル群を高効率に評価するハイスループット評価である。それぞれについて以下で述べる。

#### (1) コンビナトリアル成膜

スパッタ法による組成傾斜薄膜の成膜は Miller ら<sup>86)</sup>による Au-SiO<sub>2</sub> の報告がなされてから多くの分野で報告されている。主に, 異なる材料からなる複数のターゲットを用いて同時に成膜することで, 基板上に組成傾斜を有する薄膜を製作する手法となっている (Fig. 1.6 (a))<sup>90)</sup>。ターゲットからスパッタされるスパッタ粒子は飛散方向によってスパッタ量が異なる特性を有しているため, 複数のターゲットを同時に使用することで基板上に組成傾斜を有する薄膜を成膜するものである。

成膜される基板やスパッタターゲットの前面にシャドーマスクを設置することで, 成膜される領域を限定し, その後, 基板を回転することで非常に薄い薄膜を積層し, 任意の組成を有する薄膜サンプル群を製作する手法も報告<sup>91)-93)</sup>されている。シャドーマスクを用いた場合には, スパッタ法だけでなくレーザ分子線エピタキシ成膜 (Fig. 1.6 (b))<sup>94)</sup>などの成膜法でも応用がなされている。また, スパッタリングターゲットの外周に異なる組成のターゲットを設置することで, 基板上に同心円状

の組成傾斜薄膜を製作した報告<sup>95)</sup>もある。

スパッタ法のほかにも、2006 年に Hata ら<sup>96)</sup>によって提案された、コンビナトリアルアークプラズマ蒸着法がある (Fig. 1.6 (c)). この手法では、異なる材料からなる複数のアークプラズマガンを基板の周囲に配置し、それぞれのガンから順次材料を打ち出すことによって、基板上に組成傾斜薄膜を製作する方法である。この手法における組成調整は、アークプラズマガンのショット回数と、静電容量の調整により行うが、系統的な組成調整は難しい。しかし、得られる組成傾斜は三元系において各元素 50 at.%以上に及び、非常に広い組成領域のサンプルを得ることが出来る。

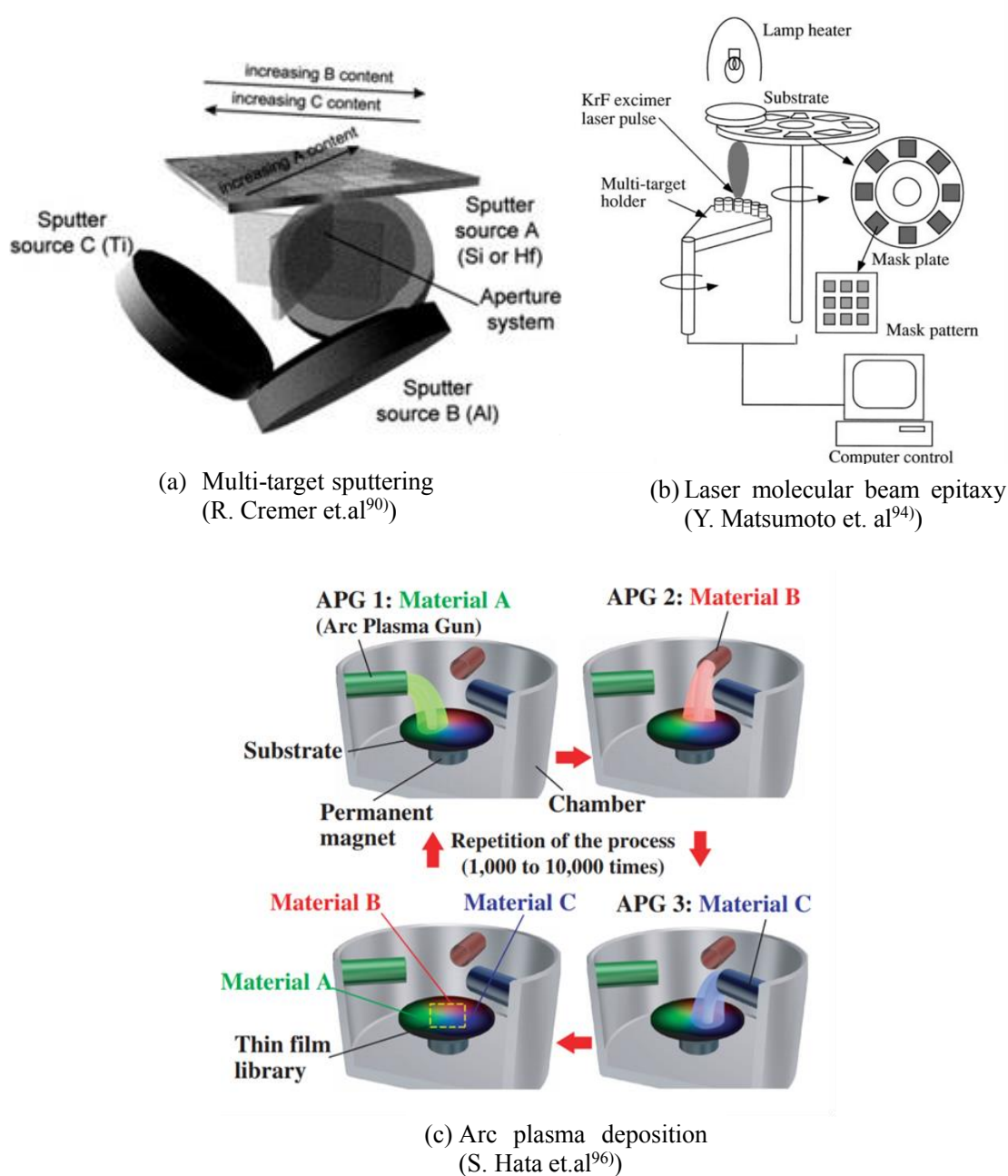


Fig. 1.6 Schematic of combinatorial deposition method

## (2) ハイスループット評価

コンビナトリアル成膜で製作された組成傾斜薄膜ライブラリを評価するための手法として、既存の手法を微小サンプルの測定へ適用できる場合と、微小サンプルに対応できるように測定法自体を開発する必要がある場合があり、特に後者におい

では、評価手法の研究開発が行われている。微小サンプルに対応した測定法の微細化においては、MEMSの技術が広く使われており、集積化したサンプル群との親和性も高い。

結晶構造解析では、X線回折法 (XRD : X-ray diffractometry)を用いた測定報告<sup>97)</sup>が多い。従来のXRD装置においては、均一組成の薄膜サンプルの微小領域の結晶構造を測定する手法であるため、組成傾斜のついた薄膜サンプルにおいても同様の測定が行える。コンビナトリアル手法の初期のころから用いられてきた測定方法の一つと言える。

電気特性についても比較的初期のころから測定が行われている。電気抵抗については、四探針プローブを薄膜表面に接触させることで薄膜表面の表面抵抗を測定する<sup>98)</sup>ものである。評価可能なサンプルサイズは、四探針プローブのサイズに制限されるが、1mm角のサンプルでの逐次測定<sup>99)</sup>の報告がある。

薄膜の硬度やヤング率といった機械特性については、ナノインデントーを使用して特性評価した例<sup>100),101)</sup>やカンチレバー形状のサンプルの共振周波数や先端の変位から算出した例<sup>102),103)</sup>が報告されている。二次電池の電極材料の需要が高まってくるとともに、従来のバルク形状の電極材料の評価方法を微細化し、集積化した電極評価システムを用いて、複数の電池の評価を同時に行えるシステムの報告<sup>104),105)</sup>もある。

燃料電池への注目の高まりとともに、発電に必要とされる水素を貯蔵しておくために利用される水素吸蔵合金へのハイスループット評価の報告<sup>106),107)</sup>もなされている。水素吸蔵合金と非吸蔵合金が積層されたカンチレバーサンプルをMEMS技術により製作し、水素を吸蔵した水素吸蔵合金が体積膨張することで発生するカンチレバーのたわみを検出する手法 (Fig. 1.7 (a))である。同様にSiカンチレバー上に積層された薄膜の応力を、カンチレバーのたわみから測定した例も報告<sup>108)</sup>されている。

合金の相変態温度についても盛んに研究が行われている。機能性材料として注目されている形状記憶合金では、サンプルの電気抵抗の変化<sup>109)</sup>や発熱吸熱反応<sup>110),111)</sup>

をモニタリングする方法 (Fig. 1.7 (b))で評価が行われている。アモルファス合金の結晶化開始温度についても同様に電気抵抗変化による報告 (Fig. 1.7 (c))<sup>112)</sup>や、相変態に伴う放射率変化をサーモグラフィを用いて測定し、多数サンプルの一括評価が行われた報告<sup>113),114)</sup>がある。

薄膜金属の疲労特性を、MEMS 技術により製作した、ノッチ形状を有した微小サンプルを用いて評価した報告<sup>115),116)</sup>もある。MEMS 技術により製作される数 kHz の固有振動数を有する構造体を利用して、共振周波数で振動させることで、薄膜金属に曲げ試験を実施し、最大 100 Hz 程度で行われるバルク材料での疲労試験の 100 倍近い速度で評価を行っている。

以上のように、多くの分野で多数のサンプル群を製作するコンビナトリアル成膜と、製作したサンプルを既存の評価方法を用いて微小サンプルの物性を測定したり、新規測定手法により、既存の評価方法より高速に評価したりするハイスループット評価法が多く提案されている。しかし、いずれの評価手法においても、一つのライブラリで評価可能な材料特性は、基本的には 1 種類に限定されている。薄膜材料を MEMS アクチュエータやセンサへの応用を検討する際には、一つの材料特性だけを用いて設計するのではなく、耐久性や駆動力といった点からも多くの材料物性を把握したうえでの設計が必要となる。これまで報告されている評価手法だけではアクチュエータやセンサへ使用する材料を迅速に決定するために十分な効率で材料探索を行うのは困難である。

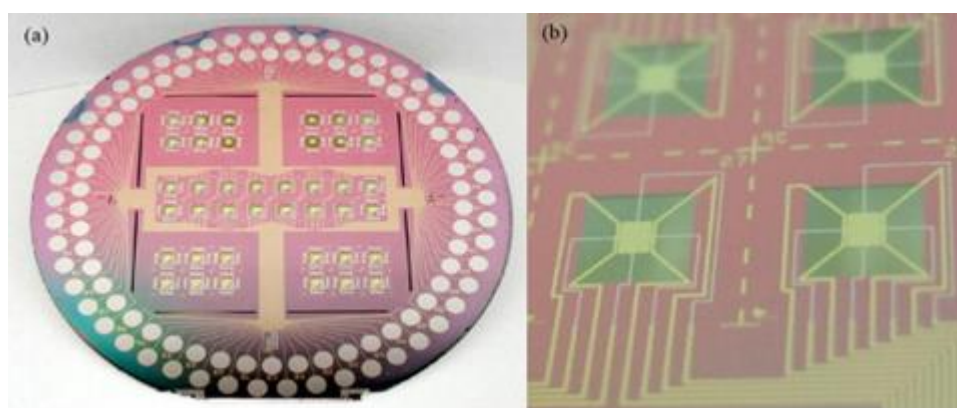
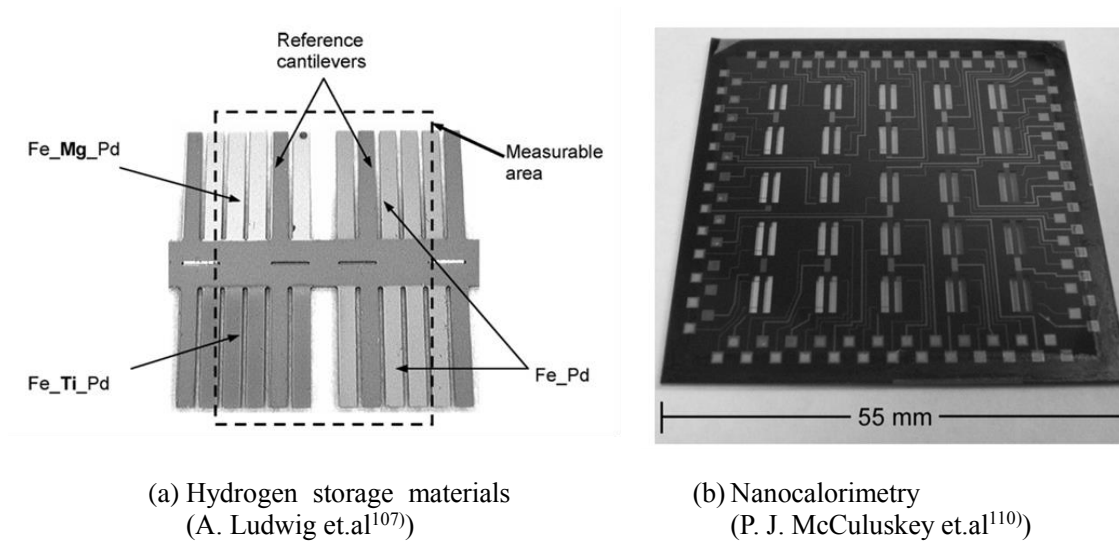


Fig. 1.7 High-throughput evaluation method using MEMS technology

### 1.1.3 集積化 MEMS

近年、様々なモノや機械、人間の行動や自然現象の状態を把握するために、あらゆるものがセンサで監視され、インターネットと接続される IoT (Internet of Things) や M2M (Machine to Machine) が注目<sup>117),118)</sup>されている。IoT や M2M の広まりにより、MEMS 技術により製作されるセンサがあらゆる製品や分野で使われるようになり、1 兆個規模の MEMS センサが使われるようになると予想されている。

半導体集積回路は、Moore の法則<sup>119)</sup>に示されるように、微細化が進み、より低価

格、高速、高集積化が進んでいる。しかしながら、2次元方向への加工分解能には限界があり、さらなる低価格化、高性能化のためには3次元集積化が必要となっている。半導体メモリの分野においては、すでに、3次元に積層することで、高密度化がすすめられている。半導体加工技術から派生した、MEMS 技術により製作されたセンサやアクチュエータといった微小構造体を集積回路 (IC : Integrated Circuit, LSI : Large Scale Integration) 上に搭載した集積化 MEMS では、これまでの MEMS 技術では困難だった、微小信号の測定も可能になると考えられ、多くの研究者が研究を進めている。

MEMS 技術により製作されたセンサは LSI と一体化させることで、雑音の低減や通信機能を持たせることが可能となり、市販されている MEMS センサの多くは LSI と一体化されたものとなっている。一体化する方法としては、Fig. 1.8 に示すように、(a) LSI 上にボトムアップにより MEMS 構造体を製作していく方法、(b) MEMS 構造体を製作し、封入したチップ上に LSI を設置し、ワイヤボンディングにより接続する方法、(c) MEMS 構造体を製作しているキャリアウエハと LSI を別々に製作し、MEMS 構造体と LSI を接合した後、キャリアウエハから MEMS 構造体を転写する方法などが挙げられる。

(c)の方法では、高温のプロセスを用いることが困難な LSI とは別々に MEMS 構造体を製作するため、MEMS 構造体の製作プロセスに高温プロセスが選択可能となるなど、製作できる MEMS 構造体に制限が少ない。別々に製作した基板を接合する方法については、樹脂を利用して接続した後に不要な樹脂を除去する方法や、金属バンパにより接合し、MEMS 構造体をキャリアウエハから剥離する方法がある。近年は、多品種の MEMS 構造体が製作されたキャリアウエハの一部だけを LSI に選択的に転写することも可能である<sup>120)</sup>。

LSI と MEMS を組み合わせた集積化 MEMS では、微小化、低価格化、高速化が期待され、特に化学分析の分野での応用が進んでいる。Rothberg ら<sup>121)</sup>は DNA シーケンスのためのデバイスを報告している。これは、CMOS 回路上に金属酸化膜が成膜さ



れた微小セルで構成されており、各セルは pH 値の変化に応じた電圧を出力するようになっている (Fig. 1.9 (a)). 出力電圧は、DNA テンプレートの構成に対応しており、それらを解析することで、全 DNA の解析が可能となるデバイスである。Inoue ら<sup>122),123)</sup>は、"Bio-LSI"と呼ばれる、COMS 回路上に電流検出部を製作したデバイスを報告している (Fig. 1.9 (b)). pH 値の変化を検出する機構となっており、溶液中での  $\text{H}_2\text{O}_2$  の拡散や、グルコースの酸化状態等のリアルタイム観察を可能としている。Tixier-Mita ら<sup>124)</sup>は、CMOS 回路中にマイクロ流路を作製した、マイクロ流体デバイスを報告している。Futagawa ら<sup>125),126)</sup>、Lee ら<sup>127)</sup>は COMS イメージセンサ上に水素イオン検出部を設置したデバイス (Fig. 1.9 (c))でリアルタイムの pH 値の変化を観察可能とし、アデノシン三リン酸活性の観察を行っている。いずれの報告においても電流の検出により観察を行っており、pA オーダ以下の測定が可能となっている。

このように、バイオセンシングのような液体中の成分を分析する分野の他にも圧力や加速度、環境ガス、赤外線センサといった MEMS により製作されてきたセンサを用いた場合においては高精度な測定が可能な集積化 MEMS への応用が進んでいる。

一方で金属薄膜等の物性評価に対しては LSI と組み合わせて測定を行った報告は少ない。微小な信号が検出可能である LSI 技術と、これまでも多数の報告がある、MEMS 技術を利用したハイスループット評価方法を組み合わせることが出来れば、評価対象とする構造物のさらなる微細化、評価可能な薄膜特性の多様化、測定精度の向上といったコンビナトリアル手法を用いた多種の材料特性評価のプラットフォームを形成できる可能性が期待される。

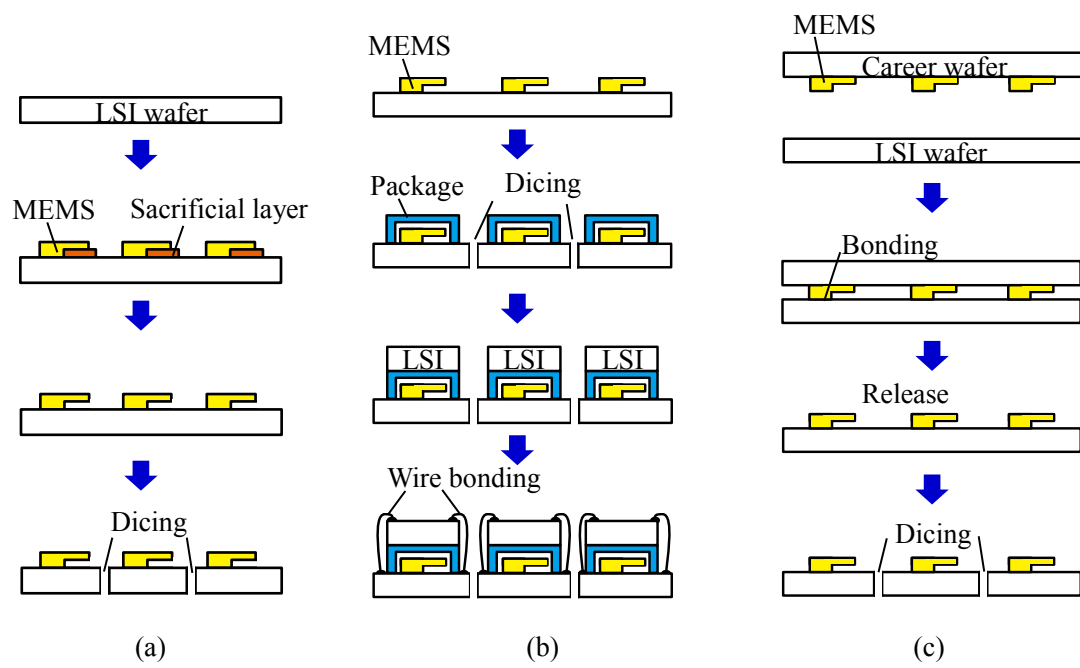
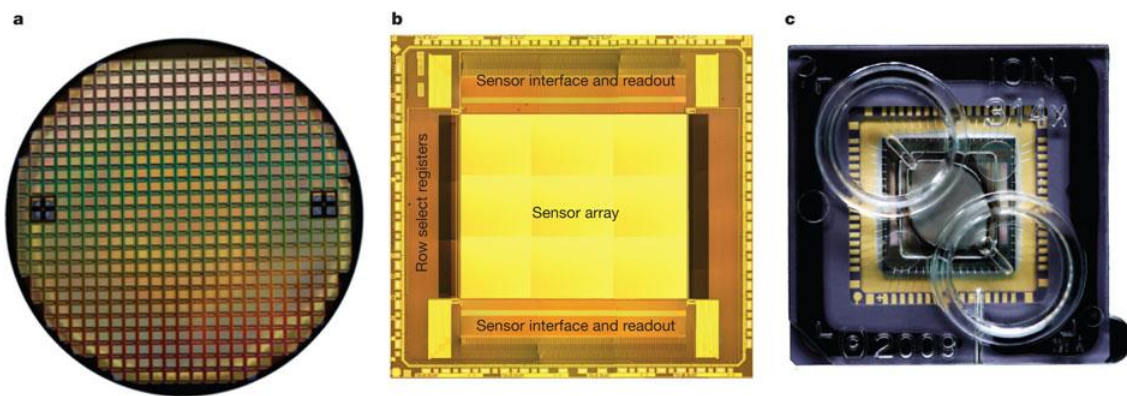
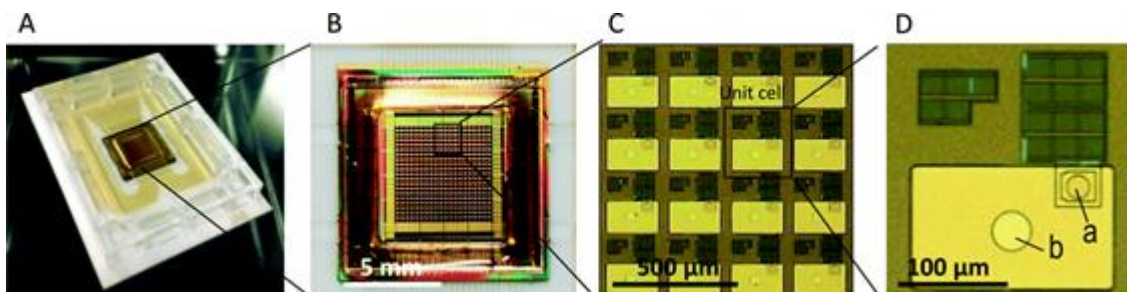


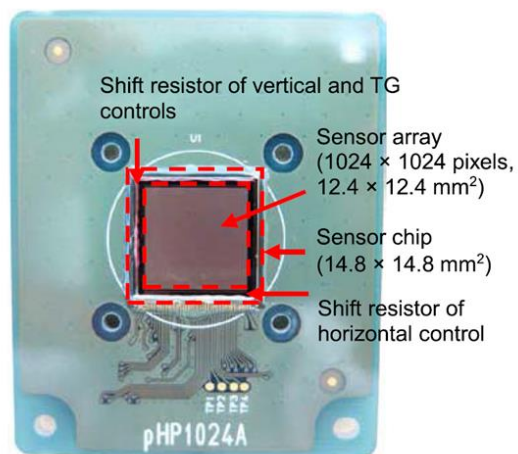
Fig. 1.8 Fabrication process for integrated MEMS



(a) Genome sequencer (J. M. Rothberg et al.<sup>121</sup>)



(b) Bio-LSI chip (K. Y. Inoue et al.<sup>123</sup>)



(c) Hydrogen ion imaging sensor (M. Futgawa et al.<sup>126</sup>)

Fig. 1.9 Integrated MEMS application

#### 1.1.4 磁歪材料へのコンビナトリアル手法の適用

磁歪材料へのコンビナトリアル手法の適用例は報告が少ない。磁歪により発生するひずみは非常に微小であり、 $10^{-6}$ から大きくても $10^{-3}$ 程度である。また、大きな磁歪を有する材料を飽和させるためには数百 kA/m もの大磁場を印加する必要がある。磁歪の測定<sup>128),129)</sup>には、これまでに、磁歪材料と電極とで構成するキャパシタの静電容量変化を利用した手法、ひずみゲージを磁歪材料に貼付する手法、光てこ法を利用して、磁歪による変位を拡大して測定する手法が用いられている。いずれの測定手法でも大形状のサンプルを用いて測定が行われている。また、磁歪材料は、熱処理の履歴や、材料にかかる応力によってもその特性が大きく変化する材料であり、評価するパラメータが多いために、このような点からも、コンビナトリアル手法への適用した報告例は非常に少ない。

磁歪材料をアクチュエータやセンサへ応用する際には、磁歪量だけではなく材料の持つ磁化特性も重要な項目となっている。磁歪材料の磁化については、超電導量子干渉素子 (SQUID : Superconducting Quantum Interference Device) を用いて、微小区間の磁化を高精度で測定した報告<sup>130)-133)</sup>がある。微小領域の磁化の測定が可能のため、磁歪材料の磁区構造の観察や、磁性の発現原理の解明などには有効であるが、測定の際には測定プローブの冷却が必要なため、サンプルの磁化の温度特性や大面積のサンプル磁化を測定するのは困難である。

磁歪測定と磁化測定のいずれの手法においても、評価する手法ごとにサンプルが必要とされ、磁歪材料に求められる特性すべてを同一のサンプルで測定することは困難であると考えられる。また、多数のサンプルが同時に製作され、高効率な材料探索を可能とするコンビナトリアル手法へ適用するためには、従来から用いられている評価手法とは異なる方法で磁歪材料の評価を行う必要がある。

## 1.2 研究目的

1.1.1 項で述べたように，磁歪量と透磁率のどちらかの特性が非常に優れた材料は多く報告されているが，磁歪材料を用いたセンサの感度向上が見込まれる磁歪量と透磁率を両立した材料の報告例は少ない．また，センサでは材料の形状変化に伴う磁場応答の変化を検出することで測定を行うため，交流磁場を利用することが多い．抵抗率の低い材料を用いると，渦電流損が発生してしまうため，抵抗率の高いことが要求されるが，センサへの応用を目的とした，磁歪量，透磁率，抵抗率のすべての特性が優れた磁歪材料の探索には膨大な時間がかかることが問題となっている．

そのため，本論文では下記 2 点を目的とする．

### (1) センサ用磁歪材料の探索

センサの感度向上のために必要とされる磁歪量，比透磁率，抵抗率が高いことを満たす材料をコンビナトリアル手法を利用して探索する．探索する材料は，高透磁率材料として知られる Fe-Ni 合金に Cr を添加した Fe-Ni-Cr の三元系とし，探索する領域は Fe-Ni の二元系において透磁率が最大となる  $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$  と磁歪が最大となる  $\text{Ni}_{62}\text{Fe}_{38}$  に Cr を添加した Fig. 1.10 に示す領域とした．非磁性体である Cr の組成が大きくなると磁気特性の低下につながるため，探索領域は Cr の組成を 15 at.% 以下とした．具体的に目標とした数値は下記に示す通りで，現在センサに応用されている Fe-Ni 系磁歪材料，高磁歪材料である Fe-Tb-Dy と比較し 2 倍以上とした．

- i. 磁歪量： $20 \times 10^{-6}$  以上 (Fe-Ni： $10 \times 10^{-6}$ )
- ii. 比透磁率：4000 以上 (Fe-Tb-Dy：10 程度)
- iii. 抵抗率： $90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以上  
(Fe-Ni：約  $20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，Fe-Tb-Dy：約  $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )

### (2) 新規磁歪材料探索のためのハイスループット評価の提案

センサやアクチュエータに応用する新規磁歪材料の探索のためには，磁歪量と比透磁率を評価することが重要となる．従来の評価方法では，それらの特性は別々の

サンプルを用意し，評価が行われてきた．それらの測定方法をコンビナトリアル手法に適用しても，新規磁歪材料の探索効率の向上は限定的である．また，組成傾斜膜を成膜するコンビナトリアル成膜技術により製作されるサンプルは，サンプル内に組成傾斜を有するため，サンプルの大形状化は困難となっており，既存の測定方法をそのまま適用して評価を行うのは困難と考えられる．そこで，微小な信号の測定が可能な LSI を適用し，MEMS 構造体と組み合わせた，集積化 MEMS を，これまで応用がなされてこなかった薄膜金属の特性評価に応用し，コンビナトリアル手法に適用することを目指す．本論文では，集積化 MEMS とする前段階として，同一のサンプルを用いてこれら 2 つの物性を測定可能な MEMS デバイスを提案し，デバイスを使用した磁歪量，比透磁率の評価方法について検討する．

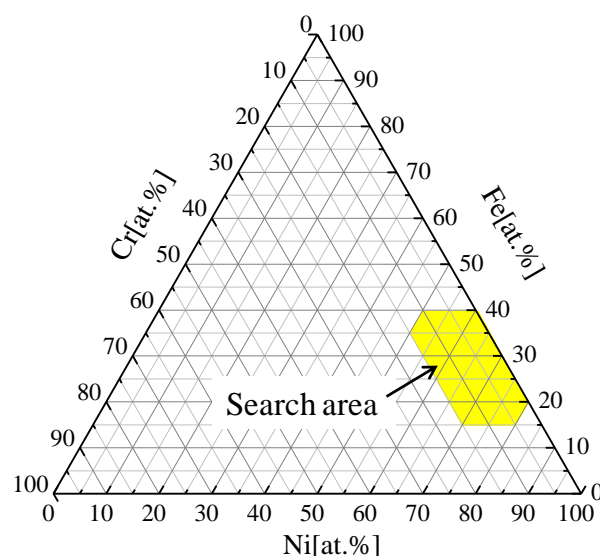


Fig. 1.10 Searching area of this research

### 1.3 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す．

第 2 章「新対向ターゲット式スパッタを用いたコンビナトリアル成膜」では，コンビナトリアル手法における，多数のサンプル群を一括して製作するためのコンビナトリアル成膜技術に，新対向ターゲット式スパッタ (NFTS : New Facing Targets

Sputtering)を用いた新しい組成傾斜薄膜の成膜方法について提案する．成膜される組成傾斜薄膜の組成や組成傾斜の大きさに影響を与えるパラメータについて調査する．

まずは新対向ターゲット式スパッタにおいて，組成傾斜膜が成膜される原理について，装置構成と共に説明する．そして，スパッタ時のターゲットへの出力電力や，スパッタ圧力が成膜される組成傾斜膜の組成や組成傾斜の大きさに与える影響について，非磁性材料から構成される Cu-Zr，磁性材料を含む Fe-Ni の二元系，Fe-Ni-Cr の三元系について説明する．さらに，コンビナトリアル成膜手法としては，組成傾斜の大きさを制御できることが必要とされるため，本成膜方法を用いて，組成傾斜の大きさを制御する方法について，ターゲットと基板の距離を変更することを検討する．

第 3 章「コンビナトリアル手法を用いたセンサ用磁歪材料の抵抗率・比透磁率評価」では，第 2 章で確立されたコンビナトリアル成膜手法を用いて製作される多量のサンプルを用いて，センサ用に使用される磁歪材料に要求される，抵抗率，比透磁率の目標値を満たす組成範囲を特定する．

まずは，評価を行うためのライブラリの製作方法について，抵抗率と比透磁率の評価方法から，サンプルの形状が限定されることを述べ，NFTS を用いた組成傾斜薄膜ライブラリを製作する．製作した薄膜ライブラリに対して，従来から抵抗率，比透磁率の評価に用いられてきている，四探針法，試料振動型磁力計を用いて測定を行うことを述べる．NFTS による成膜では，成膜位置により結晶の成長方向が異なる可能性があるため，抵抗率，比透磁率の成膜位置依存性について述べる．また，サンプルに焼なまし処理を行った際の影響についても述べ，Fe-Ni-Cr の三元系において，センサ用磁歪材料として抵抗率，比透磁率の目標値を満たす範囲を特定する．

第 4 章「従来手法を用いたセンサ用磁歪材料の磁歪特性評価」では，第 3 章で抵抗率と比透磁率の目標値を満たす範囲が特定されたため，磁歪の目標値を満たす組成範囲を特定し，センサ用磁歪材料として有用な組成範囲を特定する．

磁歪量の評価に用いるサンプルは大形状のサンプルとなるため、組成傾斜を有さない、組成均一膜となるような条件で製作する。製作したサンプルについて、従来から磁歪量評価に用いられているような、磁歪材料をキャパシタの電極とした際の静電容量変化からの評価と、非磁性材料との積層によるたわみの変化を光てこ法を利用して評価する 2 種類の測定方法による評価を行う。静電容量変化による測定は、今後の測定手法の MEMS 化を目指して大形状サンプルでの測定原理を確認するために行う。測定を行うサンプルは磁気特性を向上させる目的で焼なましを行ったものとし、光てこ法で評価を行った結果と、第 3 章の結果を合わせて、センサ用磁歪材料として有用な組成範囲を特定する。

第 5 章「MEMS デバイスを用いた磁気特性評価」では、第 2 章で述べたようなコンビナトリアル成膜手法により、高速で多量に製作されるサンプルに対応するハイスループット評価用 MEMS デバイスについて提案する。評価する薄膜の特性は磁歪量と比透磁率であり、同一のサンプルを使用した特性評価方法について提案する。

提案する MEMS デバイスは、第 4 章で製作した、大形状サンプルでの静電容量変化による磁歪評価と同様に、非磁性材料と磁歪材料が積層されたカンチレバー構造である。磁歪量の評価は、磁歪量と相関のあるカンチレバーのたわみを静電容量変化として測定するもので、将来的には、微小信号の測定が可能な LSI 回路上への搭載を検討する。比透磁率の評価方法は、試料振動型磁力計と同様に、ピックアップコイルに発生する誘導起電力から磁歪材料の磁化を計測し、磁化曲線を取得する方法となる。それぞれの測定法において理論的に静電容量の変化量や、誘導起電力の大きさを算出する。

第 6 章「MEMS デバイスの設計と製作」では、第 5 章で述べた理論出力の計算式に基づき、カンチレバーの形状や電極の位置といったパラメータの設計を行う。設計したデバイスを製作可能な MEMS プロセスの検討も行い、実際にデバイスを製作す



る。検討するバイレイヤカンチレバー型の MEMS デバイスの支持層材料としては、薄膜金属ガラスと Si の 2 種類を検討する。薄膜金属ガラスは、構造緩和による内部応力の緩和を目的として、Si は高剛性な材料であるため、内部応力の影響によるカンチレバーのたわみの抑制を目的として使用している。

第 7 章「磁気特性のハイスループット評価」では、第 6 章で製作したバイレイヤカンチレバー型の MEMS デバイスを使用して、カンチレバーの振動特性、比透磁率の測定、磁歪の測定について述べる。

振動特性評価は、比透磁率の評価の際にカンチレバーを静磁場中で加振する必要があるために行う。デバイスの共振周波数の交流電圧をカンチレバーに印加することで磁化したサンプルを加振し、ピックアップコイルから出力される誘導起電力を測定し、磁歪材料の磁化評価を行う。

磁歪量の評価では、評価を行うカンチレバーとは別の基板上に製作されたカンチレバーとの差動増幅回路を使用して測定を行う。最後に、本論文で提案している MEMS デバイスを利用したハイスループット評価方法の妥当性について述べる。

第 8 章「結論」では、本論文で得られた成果をまとめ、1.2 節「研究目的」で述べた目的を達成していることを述べる。さらに、本研究に残された課題と今後の研究の展望についても述べる。



## 第2章 新対向ターゲット式スパッタを用いたコンビナトリアル成膜

### 2.1 緒言

薄膜金属の成膜技術として、ドライプロセスとウェットプロセスがある。代表的なドライプロセスには、真空蒸着やスパッタ法、CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学気相堆積)法、ウェットプロセスには、電気メッキや陽極酸化、ゾルゲル法、スピコートといった方法がある<sup>134)</sup>。

スパッタ法は、ターゲットと基板との間に電圧を印加することで Ar などのスパッタガスをプラズマ化し、その後に高エネルギーのガスイオンをスパッタターゲットに高速で衝突させ、ターゲット分子をはじき飛ばし、成膜する手法である。スパッタ法では、真空蒸着などでの成膜が難しい、高融点金属や融点異なる材料で構成される合金系の成膜も可能であり、成膜時間によって成膜される膜厚を制御することができる。しかし、絶縁体や磁性体の成膜はターゲット表面にプラズマを形成することが難しく、成膜が困難であり、成膜できても、成膜速度が遅いといった問題があった。

そこで考案されたのが、RF スパッタ法やマグネトロンスパッタ法である。RF スパッタ法では、絶縁体を成膜する際にターゲット表面が帯電してしまわないようにすることで、絶縁体の成膜を可能とした。マグネトロンスパッタは、ターゲット背面に永久磁石を設置することで、ターゲット表面に強制的に磁界を形成し、スパッタガスのプラズマ化を促進、発生する  $\gamma$  電子を拘束することで、スパッタガスのプラズマ化を促進し、成膜速度を向上させたスパッタ法である。磁性体をターゲットとした場合には、RF スパッタ法とマグネトロンスパッタ法を組み合わせ、RF マグネトロンスパッタを利用することで成膜は可能<sup>135),136)</sup>となるが、磁束がターゲット内を通過してしまい、ターゲット表面に安定したプラズマを形成することが困難である。プラズマを形成できても、成膜速度が非常に遅くなってしまい、実用的ではなかった。また、基板とターゲットは向かい合う形で設置されていたため、スパッタ時に放出される高エネルギー状態のスパッタ粒子や、スパッタガスがプラズマ化する際に放出さ

れる  $\gamma$  電子が成膜された膜や基板に衝突してしまったり、ターゲット表面に形成されたプラズマと接触してしまったり、高温となったターゲットからの熱放射により基板の温度が上昇してしまう問題があった。

そこで、磁性体を高速で成膜できるようにと考案されたのが2枚のターゲットを対向させて設置した対向ターゲット式スパッタ法である。対向ターゲット式スパッタは1977年に Hoshi ら<sup>137)</sup>により提案された成膜方法であり、対向したターゲット間に磁場を形成させた方式である。そのため、プラズマ化したスパッタガスは、2枚のターゲット間に形成された磁場によってターゲット間に拘束され、従来のスパッタ法で問題となっていた、高エネルギー粒子や  $\gamma$  電子と基板との衝突、プラズマとの接触による基板の温度上昇が抑えられるようになった。対向ターゲット式スパッタを用いて180℃程度の低温での成膜が可能<sup>138)</sup>となった報告がある。また、プラズマを対向ターゲット間に強く拘束しているため、プラズマの密度が高くなり、低スパッタ圧でのスパッタも可能となる。

対向ターゲット式スパッタ法を利用して、Ni ターゲット上に Fe ターゲットを設置し、さらに Mo チップを置いてスパッタすることで、Mo を微小添加した Mo-パーマロイの特性を調査した報告<sup>139)</sup>があり、成膜時の温度は200℃以下に抑えられている。これは、ターゲット冷却を行っていないために、高温となったターゲットからの熱放射によって基板が加熱されたために起こり、ターゲット冷却を行えばさらに低温での成膜が可能とされている。ターゲット冷却を行うことで基板の温度上昇を100℃程度までに抑制することに成功<sup>140)</sup>している。Nose ら<sup>141)</sup>は、低スパッタ圧での反応性スパッタを行っており、磁性体の成膜を行った報告<sup>142)-145)</sup>が多くある。また、低温成膜が可能であるという特徴を利用して、低温での成膜が特性を改善するといわれている、ITO 膜や AZO 膜の成膜例も報告<sup>146)-148)</sup>されている。

対向ターゲット式スパッタ法では、ターゲットに形成されるエロージョン領域はターゲット中心部が主となり、ターゲットの外周部ではスパッタされず、ターゲットの使用効率が悪い状態であった。そのため、対向ターゲット式スパッタよりもさらに

ターゲットを効率的に使用し、安定したプラズマを形成可能とした成膜方法が、新対向ターゲット式スパッタ<sup>149),150)</sup>法 (NFTS : New Facing Targets Sputtering)である。開発当初は主に高密度磁気テープ用材料として Co-Cr の成膜に使用され、高密度、高配向性の薄膜が低温成膜されていた<sup>151)-153)</sup>。従来の対向ターゲット式スパッタ法では、ターゲット背面に永久磁石を設置することで、対向したターゲット間に磁場を形成し、プラズマを発生させていたのに対し、NFTS では、ターゲットの背面ではなく、側部に永久磁石を設置している。側部に設置することで、対向ターゲット式スパッタと同様に、対向したターゲット間に磁場が形成されるのに加えて、ターゲット表面にも磁場が形成される。これはマグネトロンスパッタと対向ターゲット式スパッタの特徴を併せ持った成膜法であり、ターゲット表面を広く覆う形でプラズマが形成されている。1999 年には、ターゲットとプラズマの発生部分を一体化した、ボックスタイプのプラズマ発生ユニット (プラズマ源)が開発<sup>154)-156)</sup>され、ターゲットの使用効率の向上や取り扱い性が向上している。本論文で使用するのもボックスタイプの新対向ターゲット式スパッタ装置である。

本論文では、NFTS をコンビナトリアル成膜に適用するために、その成膜原理について述べ、その原理から、成膜される薄膜にどのように組成傾斜膜が形成されるのかを述べる。

次に、コンビナトリアル成膜に適用するためには、成膜される薄膜の組成や組成傾斜の大きさについて、任意に調整できる必要がある。そのため、成膜される組成傾斜膜に影響を与えるパラメータと考えられるターゲットへの出力電力、スパッタ圧力に対して、組成傾斜膜の組成、組成傾斜の大きさがどういった影響を受けるのか調査を行う。最後に NFTS を使用して成膜される薄膜の組成傾斜がどのようなパラメータで決定されているのかを調査し、コンビナトリアル成膜法として使用可能なのかを判断する。

## 2.2 新対向ターゲット式スパッタ

### 2.2.1 新対向ターゲット式スパッタの成膜原理

NFTS は Fig. 2.1 に示すように、成膜する薄膜の材料となる合金や単体の金属ターゲットを対向させて設置し、それら対向させたターゲットと垂直となる位置に薄膜が成膜される基板を設置する構造である。プラズマ形成に不可欠な電子を拘束する磁場はターゲット側部に永久磁石を設置することで形成し、永久磁石を内部に有するターゲットホルダーを使用する。対向するターゲットに設置される磁石の極性は異なっており、形成される磁場は対向ターゲット間をまたぐ形で形成される磁場と、自己リターンによりターゲット表面上に現れる磁場の二種類の磁場を有する独自の磁場構造をとる。

この二種類の磁場によって、対向ターゲット間の磁場に拘束された電子が対向したターゲット間を往復することで形成される対向プラズマと、自己リターンに拘束された電子がターゲット表面上を円形に回転することで形成されるマグネトロンプラズマの二種類のプラズマが発生する。プラズマ中の正電荷を持ったイオンはターゲット表面に引き付けられ、高いエネルギーを持った状態でターゲットと衝突し、ターゲット材料をスパッタする。スパッタされたターゲット材料が基板に到達することで成膜が行われる。

NFTS の特徴の一つに、二種類のプラズマを利用しているためターゲット表面全体を覆うようにプラズマが形成され、従来から用いられているマグネトロンスパッタや、対向ターゲット式スパッタと比較して高効率にターゲットを利用可能なことが挙げられる。また、対向ターゲット間をまたぐように形成される磁場により電子が強く拘束されるため、成膜面への  $\gamma$  電子やイオンの衝突を軽減することができ、低温・低ダメージの成膜が可能である。さらに、ターゲット表面に安定性の高いマグネトロンプラズマを形成することで、大電力の投入やターゲット間の距離を広く取った成膜が可能となり、成膜レートの向上や成膜面積の拡大、厚膜の成膜が可能である。

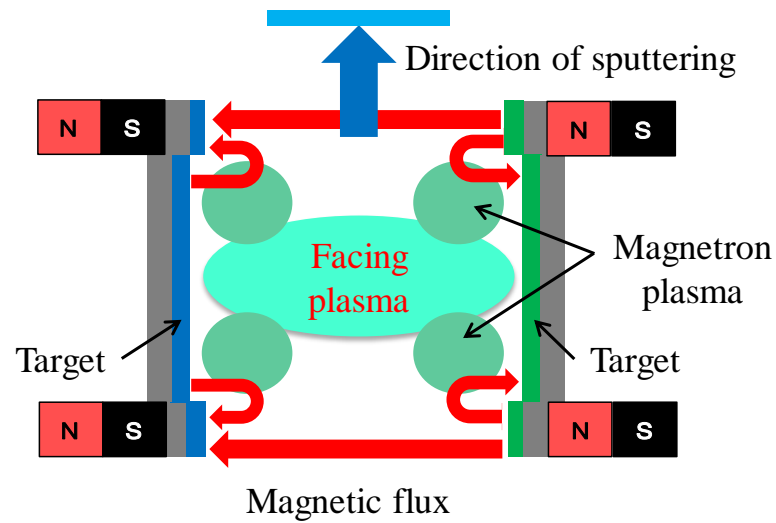


Fig. 2.1 Schematic illustration of New Facing Targets Sputtering (NFTS)

### 2.2.2 新対向ターゲット式スパッタ装置構成

NFTS の装置概略図を Fig. 2.2 に，使用した実験装置を Fig. 2.3 に示す．NFTS は真空チャンバ周辺にターゲットを取り付けるボックスタイプのプラズマ源が設置されており，真空チャンバ内に成膜する基板が設置される構造である．使用する基板のサイズは  $52\text{ mm} \times 76\text{ mm}$  であり，ターゲットのサイズは  $118\text{ mm} \times 118\text{ mm}$  である．各ターゲットに投入する電源には直流電源を用いる．プラズマ源には最大五枚のターゲットを取り付けることが可能であり，対向するターゲットで行う二元系の成膜のほかにも，最大で五元系の成膜を行うことが可能である．

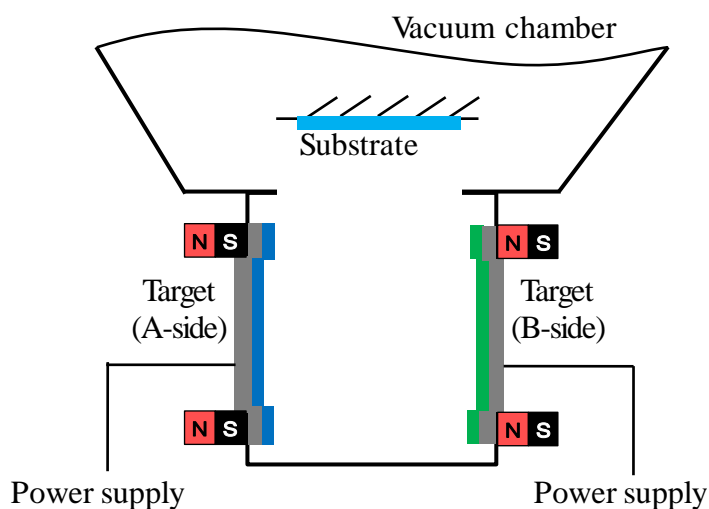


Fig. 2.2 Schematic illustration of laboratory equipment

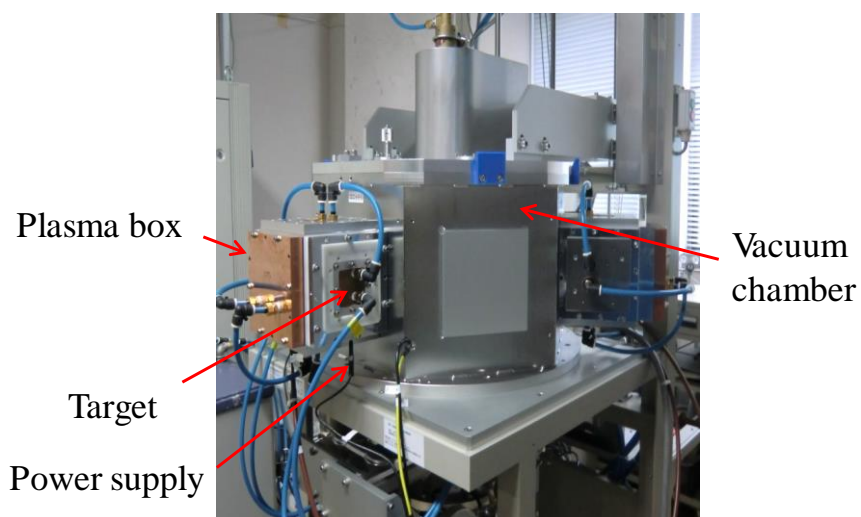


Fig. 2.3 Laboratory equipment

### 2.2.3 新対向ターゲット式スパッタを用いた組成傾斜膜の成膜原理

ターゲットにイオンが衝突しターゲット原子がスパッタされると Fig.2.4 に示すように、スパッタ粒子は広がりを持って放出される。スパッタ粒子の放出角度とスパッタ量との間には Cosine 則と呼ばれる法則が成り立ち、ターゲットの法線方向から角度  $\theta$  の方向には  $\cos\theta$  に比例するスパッタ粒子が放出される<sup>157)-159)</sup>。Cosine 則の形状は、ターゲットの元素やスパッタガスの種類、イオンのエネルギーなどのスパッタ条件



により異なるが、ほとんどの場合、ターゲットの法線方向へのスパッタ量が最大となり、角度  $\theta$  が大きくなるほどスパッタ量は減少していく。

スパッタされる原子は、Cosine 則に従うため、基板到達時にも Cosine 則に従ったスパッタ量で成膜される。そのため基板上では、ターゲット A 側からターゲット B 側へ行くにしたがいターゲット A のスパッタ量が増加し、ターゲット B のスパッタ量は減少する。基板全体では、ターゲット B 側ではターゲット A リッチな組成が、逆にターゲット A 側ではターゲット B リッチな組成ができ、組成傾斜薄膜が成膜される。

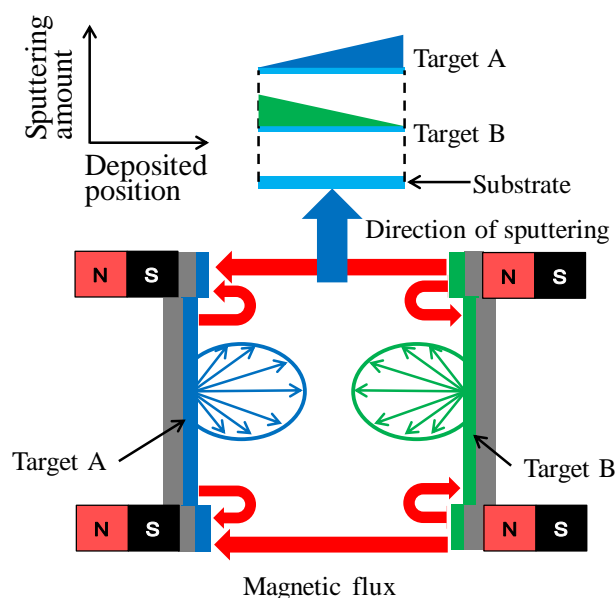


Fig. 2.4 Sputtering direction of sputtered particle from targets

## 2.3 新対向ターゲット式スパッタにおける組成調整法

### 2.3.1 組成測定法

成膜された薄膜の組成測定には、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いた。EDX は成膜した薄膜に電子線、もしくは X 線を照射した際に放出される特定 X 線を分析することで薄膜の組成を特定する。薄膜に X 線が照射されると内殻電子が原子外に励起され、内殻内には空孔が生じる。

内殻に空孔が生じた状態は、エネルギー的には不安定な状態であり、不安定な状態にある原子は、外殻から内殻へと電子を遷移することでエネルギーの安定した状態になろうとする。電子が遷移するときには遷移前後の状態のエネルギー変化に相当する特定 X 線を放出する。特定 X 線は元素により固有であるため、X 線の波長とエネルギー強度を測定することで、薄膜構成元素を定性・定量的に分析することができる。

NFTS で成膜した二元系薄膜はその原理から一方向にしか組成傾斜がつかない。そのため組成測定点は基板中心から左右に 5 mm 間隔で合計 15 点とした。三元系では、第三元素のターゲット取り付け位置により組成傾斜のつき方が異なるが、基板正面に取り付けることで、二元系と同様に対向したターゲット元素のみ組成傾斜がつくようにした。組成測定点は二元系と同様に基板中心から左右に 5 mm 間隔で合計 15 点とした。測定機器には  $\mu$ EDX-1300 ((株)島津製作所)を用い、サンプル測定前に、構成元素ごとに標準試料を用いてキャリブレーションを行った。

### 2.3.2 成膜組成分布の出力依存性

成膜された薄膜の組成分布に各ターゲットに投入する出力が与える影響を調査した。探索材料である Fe-Ni-Cr のうち、Fe, Ni は磁性体であり、ターゲット側部に設置した磁石による磁束がターゲット内部を通過してしまい、本来の NFTS の磁場構造と異なる磁場構造となる可能性が考えられる。そのため磁性体により磁場構造が変化する可能性を排除するために非磁性ターゲットである Cu-Zr の二元系にて組成傾斜の出力依存性を調べた。その後、磁性体である Fe-Ni の二元系に適用し、探索材料である Fe-Ni-Cr の三元系に展開した。組成傾斜の大きさは薄膜を構成する各元素の最大組成と最小組成の差として算出した。

#### (1) Cu-Zr 二元系

各ターゲットは、Fig. 2.2 におけるターゲット A に Zr, ターゲット B に Cu を設置した。スパッタガスには Ar ガスを使用し、Table 2.1 に示す成膜条件にてそれぞれ成膜を行った。Cu の出力は変化させず、Zr の出力のみを変化させ三度成膜を

行い、EDXにて組成測定を行った結果を Fig. 2.5 に示す。図中丸印は Cu の組成、四角は Zr の組成を表す。それぞれの色が示す成膜条件は、赤が Zr 250 W、黒が Zr 500 W、青が Zr 750 W である。それぞれの成膜条件で成膜した薄膜の Zr の組成傾斜の大きさは Table 2.2 に示すように 10.8 at.%, 12.7 at.%, 11.6 at.% となり、組成傾斜の大きさに大きな差は見られない。基板中心位置での Zr の組成に注目すると、ターゲット出力の増加に伴い、29.0 at.%, 44.8 at.%, 56.3 at.% と増加しており、ほぼ線形に増加している。

非磁性体である Cu-Zr の二元系においては、ターゲット出力と基板中心位置での組成に線形性があることが判明した。組成が増加する要因としては、ターゲット出力を増加させると、ターゲット表面におけるマグネトロンプラズマの密度が増加するためにより多くのイオンがターゲットに衝突し、より多くのスパッタリング現象が起きるためだと考えられる。

Table 2.1 Sputtering condition of Cu-Zr

Ar pressure	0.3 [Pa]	
DC power	Target A(Zr)	250[W], 500[W], 750[W]
	Target B(Cu)	250[W]

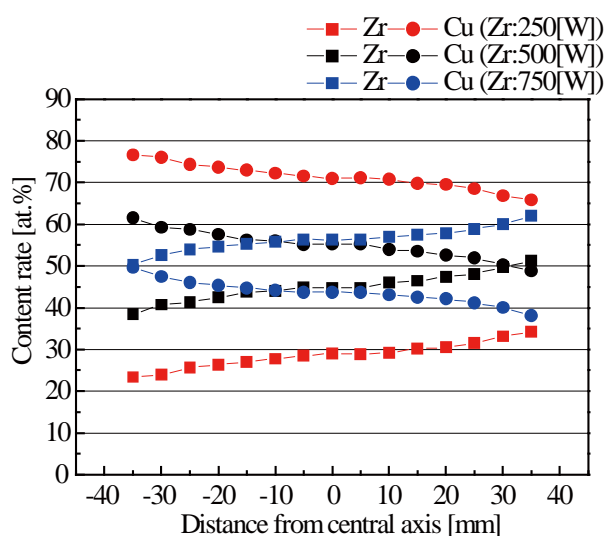


Fig. 2.5 Power dependency of composition for Cu-Zr system

Table 2.2 Power dependency of Zr composition range

Power of Zr	Minimum Zr content	Maximum Zr content	Composition range
250 [W]	23.4 [at.%]	34.2 [at.%]	10.8 [at.%]
500 [W]	38.5 [at.%]	51.2 [at.%]	12.7 [at.%]
750 [W]	50.3 [at.%]	61.9 [at.%]	11.6 [at.%]

## (2) Fe-Ni 二元系

各ターゲットは、Fig. 2.2 におけるターゲット A に Ni, ターゲット B に Fe を設置した。Fe-Ni では、その後の Fe-Ni-Cr への展開を考慮し、目標とする組成を Ni リッチな組成とした。スパッタガスには Ar ガスを使用し、Table 2.3 に示す成膜条件にてそれぞれ成膜を行った。Ni の出力は変化させずに、Fe の出力を変化させ三度成膜し、EDX にて組成分析を行った結果を Fig. 2.6 に示す。図中丸印は Fe の組成、四角は Ni の組成を表す。それぞれの色が示す成膜条件は、赤が Fe 225 W, 黒が Fe 300 W, 青が Fe 400 W である。成膜した Fe の組成傾斜は Table 2.4 に示すように 1.2 at.%, 1.5 at.%, 2.4 at.% と、ほぼ組成均一膜となった。基板中心位置の Fe の組成に注目すると、ターゲット出力の増加に伴い、22.4 at.%, 27.0 at.%, 32.2 at.% と増加しており、Cu-Zr と同様にほぼ線形的に増加している。

Table 2.3 Sputtering condition of Fe-Ni

Ar pressure	0.7 [Pa]	
DC power	Target A(Ni)	600 [W]
	Target B(Fe)	225 [W], 300 [W], 400 [W]

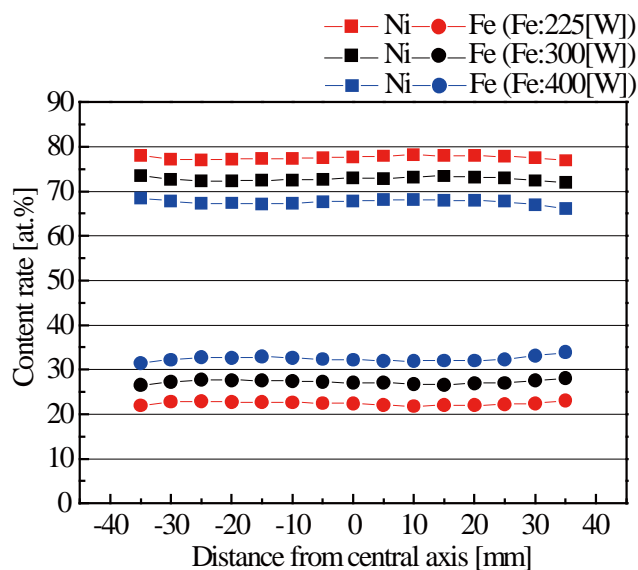


Fig. 2.6 Power dependency of composition for Fe-Ni system

Table 2.4 Power dependency of Fe composition range

Power of Fe	Minimum Fe content	Maximum Fe content	Composition range
225 [W]	21.9 [at.%]	23.1 [at.%]	1.2 [at.%]
300 [W]	26.5 [at.%]	28.0 [at.%]	1.5 [at.%]
400 [W]	31.5 [at.%]	33.9 [at.%]	2.4 [at.%]

### (3) Fe-Ni-Cr 三元系

三元系の場合の装置構成を Fig. 2.7 に示す. 第三元素の組成は小さくても十分であり, 第三元素の組成均一化を図るため, 第三元素のターゲット取り付け位置は基板正面とした. 基板正面に取り付けることで, 基板へのスパッタ量は一定となり, 組成傾斜は第一, 第二元素にしかつかないと考えられる. 三元系を成膜する場合, 第三元素のターゲットにより磁場は相互に干渉しあい, 磁場構造が複雑になるため, Fig. 2.7 に示すように各ターゲットのマグネトロンプラズマを強めるように補助磁石を設置する必要がある. 比較的安定しているマグネトロンプラズマを強めることで, 全体としてプラズマの安定化を図った.

Fe-Ni-Cr の三元系ではターゲット A に Ni, ターゲット B に Fe, ターゲット C に Cr を設置した. 対向したターゲットの Fe, Ni については成膜組成分布の出力依存性が判明したため, 第三元素である Cr の出力を変化させ, 成膜される組成傾斜膜の出力依存性を調査した. 成膜は Table 2.5 に示す条件にて行った. EDX にて組成測定を行った結果を Fig. 2.8 に示す. Fig. 2.8 (a)中の丸印は Fe の組成, 四角は Ni, 三角は Cr の組成を表す. それぞれの色が示す成膜条件は, 赤が Cr 150 W, 黒が Cr 200 W, 青が Cr250 W である. それぞれの成膜条件で成膜した薄膜の Cr の組成傾斜は Table 2.6 に示すように 0.7 at.%, 1.4 at.%, 1.7 at.%となり Cr の組成傾斜はほとんどついていない. 基板正面に配置されたターゲットでは組成傾斜をつけないことが可能であると確認された. これは, 基板と垂直に設置したターゲットにのみ組成傾斜を持たせることが出来るため, 三元系以上の合金系においては組成傾斜をつける元素を選択可能であることを示している.

基板中心位置の Cr の組成に注目すると, ターゲット出力の増加に伴い, 3.2 at.%, 4.9 at.%, 6.9 at.%と増加しており, Cu-Zr, Fe-Ni と同様にほぼ線形的に増加している. Fe や Ni に注目すると, Fe の組成は Cr の出力に影響されずほぼ一定の値であるが, Ni の組成は Cr の出力の増加に伴い減少している. これは三元系特有の磁場構造に関係していると考えられる. 各ターゲット側部に設置されている磁石の磁極を考えると, Fe-Ni, Ni-Cr の組み合わせで設置されている. この組み合わせの片側 (Cr)の出力を増加させるとターゲット周囲のプラズマ密度が増加するが, 他方 (Ni)のターゲット周囲のプラズマ密度が減少してしまうためだと考えられる. Cr の出力を変化させても, Cr の磁極と対になっていない Fe のプラズマには影響が少ないため, Fe の組成は一定となっている.

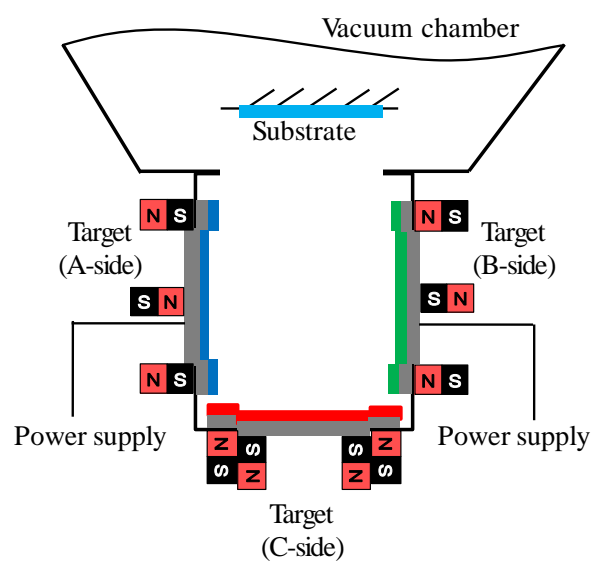
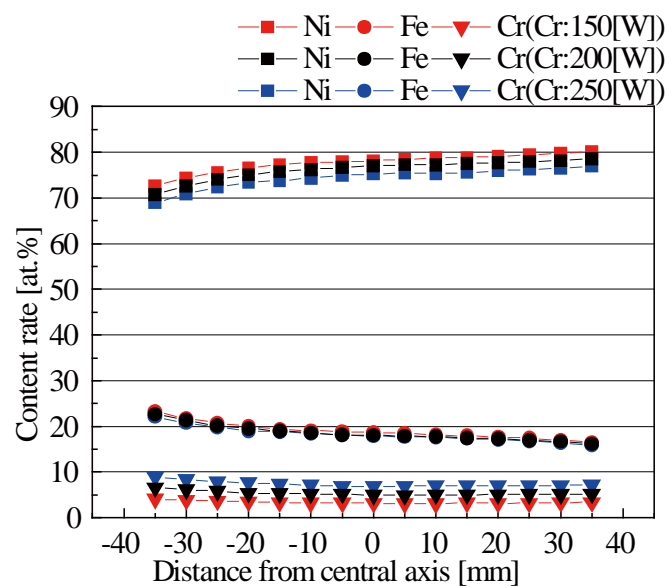


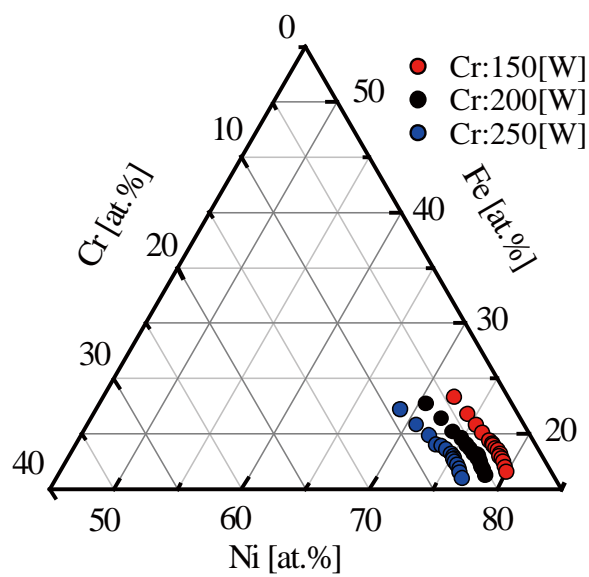
Fig. 2.7 Targets position for ternary system

Table 2.5 Sputtering condition of Fe-Ni-Cr

Ar pressure	0.1 [Pa]	
DC power	Target A(Ni)	1000 [W]
	Target B(Fe)	400 [W]
	Target C(Cr)	150 [W],200 [W],250 [W]



(a)



(b)

Fig. 2.8 Power dependency of composition for Fe-Ni-Cr system

Table 2.6 Power dependency of Cr composition range

Power of Cr	Minimum Cr content	Maximum Cr content	Composition range
150 [W]	3.4 [at. %]	4.1[at. %]	0.7 [at. %]
200 [W]	5.2 [at. %]	6.6 [at. %]	1.4 [at. %]
250 [W]	7.2 [at. %]	8.9 [at. %]	1.7 [at. %]



## 2.3.3 成膜組成分布のスパッタ圧力依存性

成膜された薄膜の組成分布にスパッタ圧力が与える影響を調査した．出力を変化させた場合と同様に，磁性体ターゲットを用いた場合に磁場構造が変化してしまう可能性を排除するために非磁性ターゲットである Cu-Zr の二元系にて組成傾斜のスパッタ圧力依存性を調べた．その後，磁性体である Fe-Ni の二元系に適用し，探索材料である Fe-Ni-Cr の三元系に展開した．

## (1) Cu-Zr 二元系

各ターゲットは，Fig. 2.2 におけるターゲット A に Zr，ターゲット B に Cu を設置した．成膜は Table 2.7 に示す条件にて行った．EDX での測定結果を Fig. 2.9 に示す．図中丸印は Cu の組成，四角は Zr の組成を表す．それぞれの色が示す成膜条件は，赤がスパッタ圧力 0.1 Pa，黒が 0.3 Pa，青が 0.5 Pa，緑が 0.7 Pa である．それぞれの成膜条件で成膜した薄膜の Zr の組成傾斜は Table 2.8 に示すように 14.9 at.%, 12.7 at.%, 11.2 at.%, 10.5 at.% となり，スパッタ圧力が増加するにつれ組成傾斜は一定値に収束している．スパッタ圧力が増加すると，スパッタ粒子が基板到達までの空間に存在する Ar 原子の密度が増加する．そのためスパッタ粒子は空間中の Ar 原子や他の粒子と衝突する回数が増大し，平均自由行程が短くなる．平均自由行程が短くなるとスパッタ粒子は基板到達までに拡散してしまい，組成傾斜が小さくなると考えられる．

Table 2.7 Sputtering condition of Cu-Zr

Ar pressure	0.1[Pa] , 0.3 [Pa] , 0.5 [Pa] , 0.7 [Pa]	
DC power	Target A(Zr)	500 [W]
	Target B(Cu)	250[W]

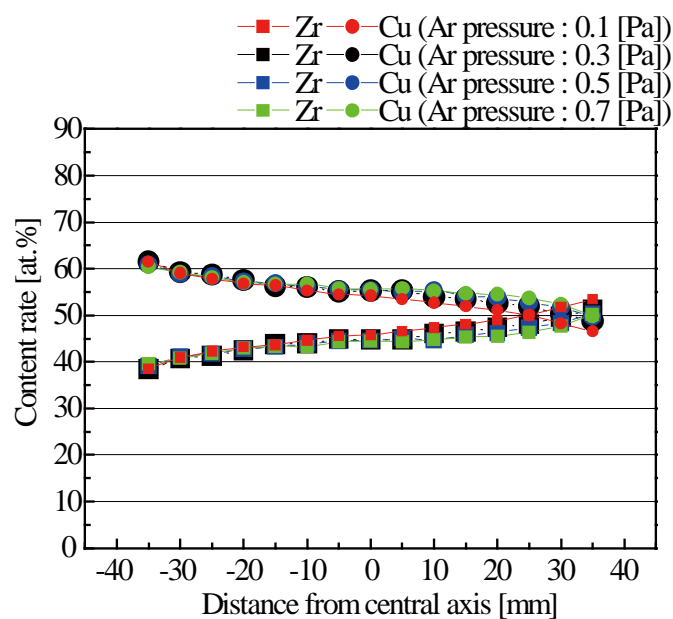


Fig. 2.9 Ar pressure dependency of composition for Cu-Zr system

Table 2.8 Ar pressure dependency of Zr composition range

Ar pressure	Minimum Zr content	Maximum Zr content	Composition range
0.1 [Pa]	38.6 [at.%]	53.5[at.%]	14.9 [at.%]
0.3 [Pa]	38.5 [at.%]	51.2 [at.%]	12.7 [at.%]
0.5 [Pa]	39.1 [at.%]	50.3 [at.%]	11.2 [at.%]
0.7 [Pa]	39.6 [at.%]	50.1 [at.%]	10.5 [at.%]

## (2) Fe-Ni 二元系

各ターゲットは、Fig. 2.2 におけるターゲット A に Ni，ターゲット B に Fe を設置した．成膜は Table 2.9 に示す条件にて行った．EDX での測定結果を Fig. 2.10 に示す．図中丸印は Fe の組成，四角は Ni の組成を表す．それぞれの色が示す成膜条件は、赤がスパッタ圧力 0.1 Pa，黒が 0.3 Pa，青が 0.5 Pa，緑が 0.7 Pa である．それぞれの成膜条件で成膜した薄膜の Fe の組成傾斜は Table 2.10 に示すように 12.1 at.%, 9.1 at.%, 6.7 at.%, 5.1 at.%となり，Cu-Zr と同様にスパッタ圧力が増加するにつれ，組成傾斜は一定値に収束している．

Table 2.9 Sputtering condition of Fe-Ni

Ar pressure	0.1[Pa] , 0.3 [Pa] , 0.5 [Pa] , 0.7 [Pa]	
DC power	Target A(Ni)	600 [W]
	Target B(Fe)	400 [W]

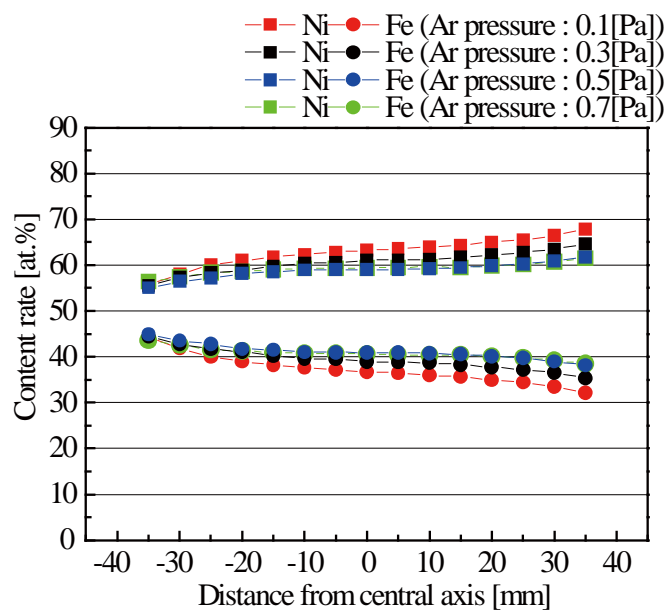


Fig. 2.10 Ar pressure dependency of composition for Fe-Ni system

Table 2.10 Ar pressure dependency of Fe composition range

Ar pressure	Minimum Fe content	Maximum Fe content	Composition range
0.1 [Pa]	32.2 [at. %]	44.3 [at. %]	12.1 [at. %]
0.3 [Pa]	35.4 [at. %]	44.5 [at. %]	9.1 [at. %]
0.5 [Pa]	38.2 [at. %]	44.9 [at. %]	6.7 [at. %]
0.7 [Pa]	38.5 [at. %]	43.6 [at. %]	5.1 [at. %]

### (3) Fe-Ni-Cr 三元系

使用するターゲットは Fig. 2.7 におけるターゲット A に Ni, ターゲット B に Fe, ターゲット C に Cr を設置した. 成膜は Table 2.11 に示す条件にて行った. EDX での測定結果を Fig. 2.11 に示す. Fig. 2.11(a)中の丸印は Fe の組成, 四角は Ni, 三角は Cr の組成を表す. 各色の示す成膜条件は, 赤がスパッタ圧力 0.1 Pa, 黒が 0.3 Pa, 青が 0.5 Pa である. それぞれの成膜条件で成膜した薄膜の Cr の組成傾斜は Table 2.12 に示すように, 3.0 at.%, 2.4 at.%, 2.2 at.%とほとんど組成傾斜は見られない. Ni の組成に注目すると, これまでの結果と同様に, スパッタ圧力を増加させると組成傾斜が小さくなっている. Cu-Zr や Fe-Ni 二元系にてスパッタ圧力の変化で平均自由行程が変化するために組成傾斜が変化したのと同様, 三元系においてもスパッタ圧力の変化により, スパッタ粒子の平均自由行程に変化が表れていることを示している.

Cr の組成に注目すると, スパッタ圧力の増加に伴い, 組成が増加している. 本来ならば平均自由行程が短くなり, 基板到達までにスパッタ粒子は拡散するため, 基板に到達する Cr 原子も減少し, 組成は減少するはずである.

組成が増加した原因は, 各ターゲット側部の磁極の組み合わせによって, プラズマの拘束力に差が出ていることが考えられる. 補助磁石を設置しているため, それぞれのターゲットのマグネトロンプラズマの密度に差は少ないと考えられる. しかし, 対向プラズマの密度に大きな差が存在している. Fe-Ni の組み合わせでは対向したターゲット間には対向磁場が発生しているため, ターゲット間のプラズマの拘束力は強い. 一方で Ni-Cr の組み合わせでは, 両ターゲットが垂直に位置しているため, 対向磁場が弱く, プラズマの拘束力が Fe-Ni の組み合わせに比べ弱い. そのため, スパッタ圧力が減少し, プラズマ源内の Ar が減少した場合には, プラズマの拘束力の弱い Cr 近傍のプラズマの密度が減少するために, スパッタ圧力の減少で Cr のスパッタ量が減少すると考えられる.

Table 2.11 Sputtering condition of Fe-Ni-Cr

Ar pressure	0.1[Pa] , 0.3 [Pa] , 0.5 [Pa]	
DC power	Target A(Ni)	600 [W]
	Target B(Fe)	400 [W]
	Target C(Cr)	250 [W]

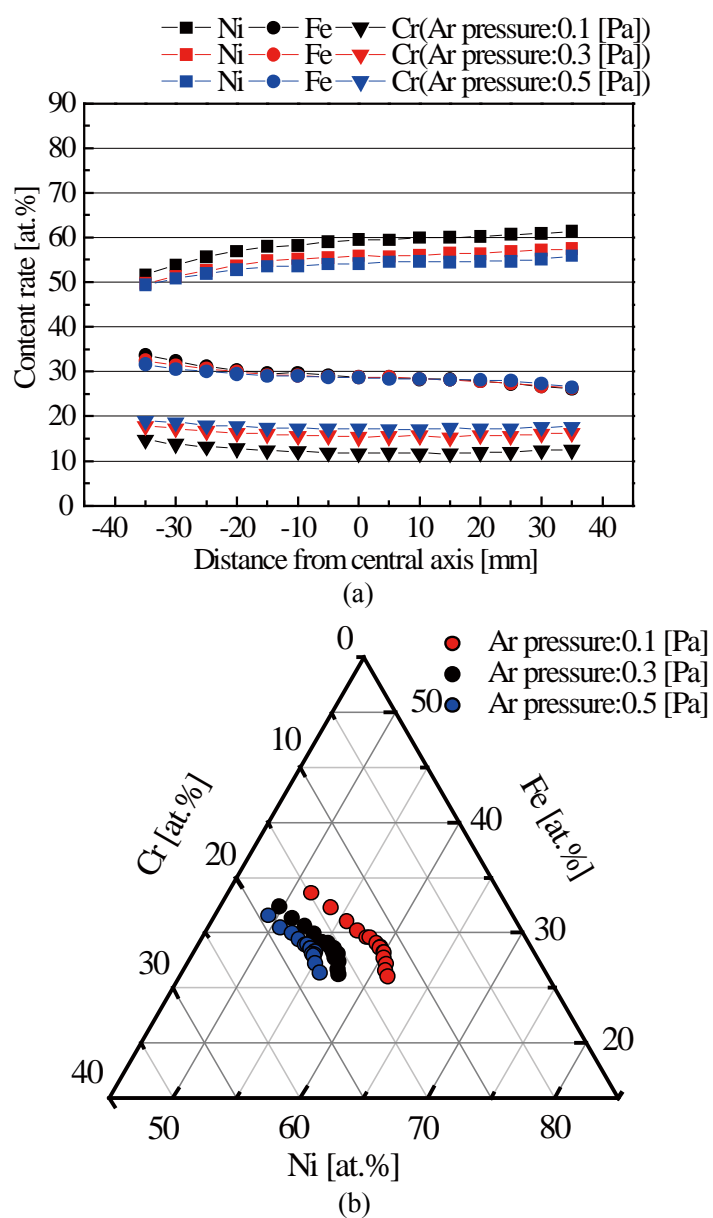


Fig. 2.11 Ar pressure dependency of composition for Fe-Ni-Cr system

Table 2.12 Ar pressure dependency of Cr composition range

Ar pressure	Minimum Cr content	Maximum Cr content	Composition range
0.1 [Pa]	11.7 [at.%]	14.7 [at.%]	3.0 [at.%]
0.3 [Pa]	15.4 [at.%]	17.8 [at.%]	2.4 [at.%]
0.5 [Pa]	17.0 [at.%]	19.2 [at.%]	2.2 [at.%]

## 2.4 組成傾斜拡大方法

以上のように、各ターゲットへの出力を変化させることで各元素の組成を変化させることができ、スパッタ圧力を変化させることで組成傾斜の大きさを変化させることが可能であると判明した。しかし、二元系、三元系ともにコンビナトリアル成膜手法として、十分に大きな組成傾斜は得られていない。そこで、材料の探索効率を向上させるために組成傾斜を拡大する必要がある。

これまでの結果から、組成傾斜が小さい原因の一つに、スパッタ粒子が基板に到達するまでの空間中にある Ar 原子や他のスパッタ粒子に衝突してしまい、拡散していることが挙げられる。そのため、組成傾斜を拡大させる一つの方法として、スパッタ粒子が拡散してしまう前に基板に成膜することが考えられる。具体的には、基板の取り付け位置をこれまでよりもターゲットに近づける。Fig. 2.12 に変更する基板取り付け位置を示す。二元系においては従来真空チャンバ内に取り付けていた基板を、三元系における第三元素のターゲットを取り付けていた位置に取り付けた。ターゲットと基板間の距離は従来の 82 mm からおよそ 30 mm となる。基板の取り付け位置を変更して、これまでと同様に、非磁性体である Cu-Zr 二元系、磁性体である Fe-Ni 二元系で調査し、Fe-Ni-Cr の三元系に展開する。

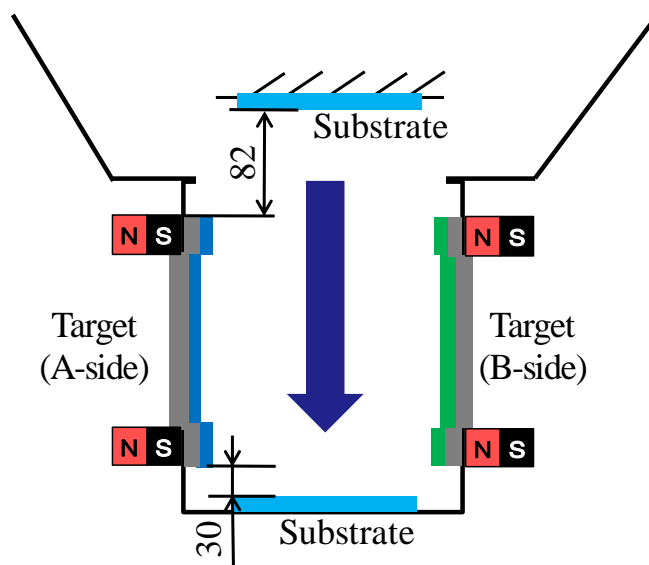


Fig. 2.12 Previous substrate position and improved substrate position

### (1) Cu-Zr 二元系

各ターゲットの取り付け位置はこれまでと同様に、Fig. 2.2におけるターゲットAにZr，ターゲットBにCuを設置した．成膜はTable 2.13に示す条件にて行った．EDXでの測定結果をFig. 2.13に示す．図中丸印はCuの組成，四角はZrの組成を表す．Zrの最小组成は19.8 at.%であり，最大組成は53.6 at.%となっており，組成傾斜は33.8 at.%である．これまでに得られていた最大の組成傾斜は，スパッタ圧力0.1 Paでの成膜で得られた14.9 at.%であり，2倍以上の組成傾斜が得られている．

しかし，ここで注目すべき点は組成傾斜のつく方向である．スパッタ粒子の放出角度がCosine則に従っていると考えると，ターゲットから遠い位置ほど組成が大きくなるはずである．しかしながら，基板位置を変更する前後ではどちらも，基板の左端に行くほどZrの組成が小さく，右端に行くほどZrの組成が大きい．つまり，基板位置を変更した場合にはターゲットに近い位置ほど組成が大きくなっている．このことから，NFTSにおけるスパッタ粒子の放出角度はCosine則に完全に

従うのではなく Fig. 2.14 に示すように、ある角度にスパッタ量が最大になるようにスパッタ粒子が放出されると考えられる。そのため、各ターゲットのスパッタ粒子のスパッタ量が最大になる方向は Fig. 2.15 のように交差する。これまでの基板取り付け位置は、スパッタ粒子が交差した後に成膜される位置であったと考えられる。交差した後では空間中の Ar 原子や他のスパッタ粒子と衝突する確率が高くなり、スパッタ粒子の拡散につながるため、成膜される薄膜の組成傾斜が小さくなる結果となった。基板取り付け位置を変更することで、スパッタ粒子が交差する前に基板に成膜されるため、スパッタ粒子の拡散が抑えられるとともに、スパッタされた各ターゲット原子のスパッタ量が最大となる位置の間隔が広がり、組成傾斜の拡大につながったと考えられる。

Table 2.13 Sputterig condition of CuZr

Ar pressure	0.3 [Pa]	
DC power	Target A(Zr)	500 [W]
	Target B(Cu)	250 [W]

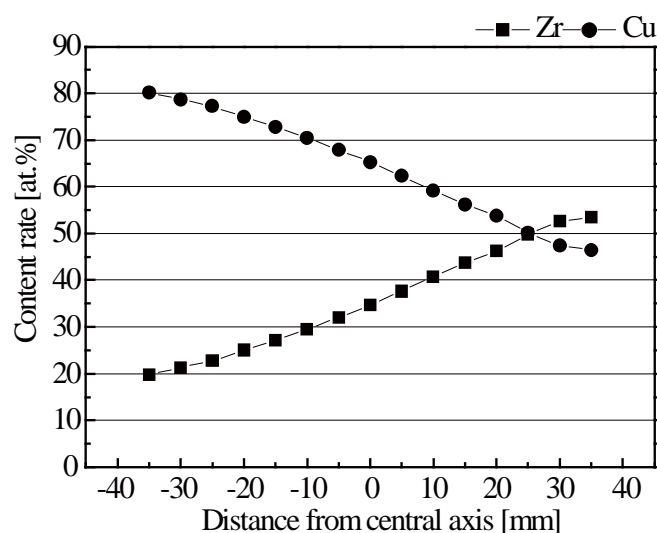


Fig. 2.13 Composition distribution of Cu-Zr system for changed substrate position



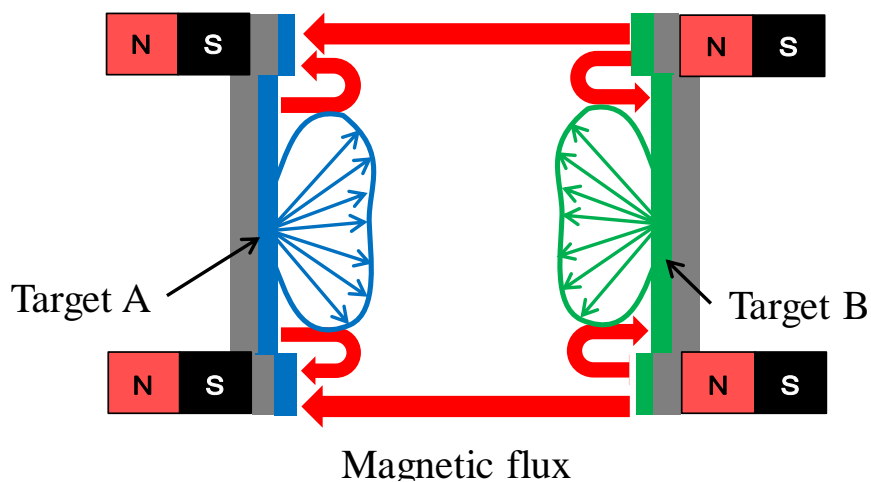


Fig. 2.14 Angular distribution of sputtered particle in NFTS

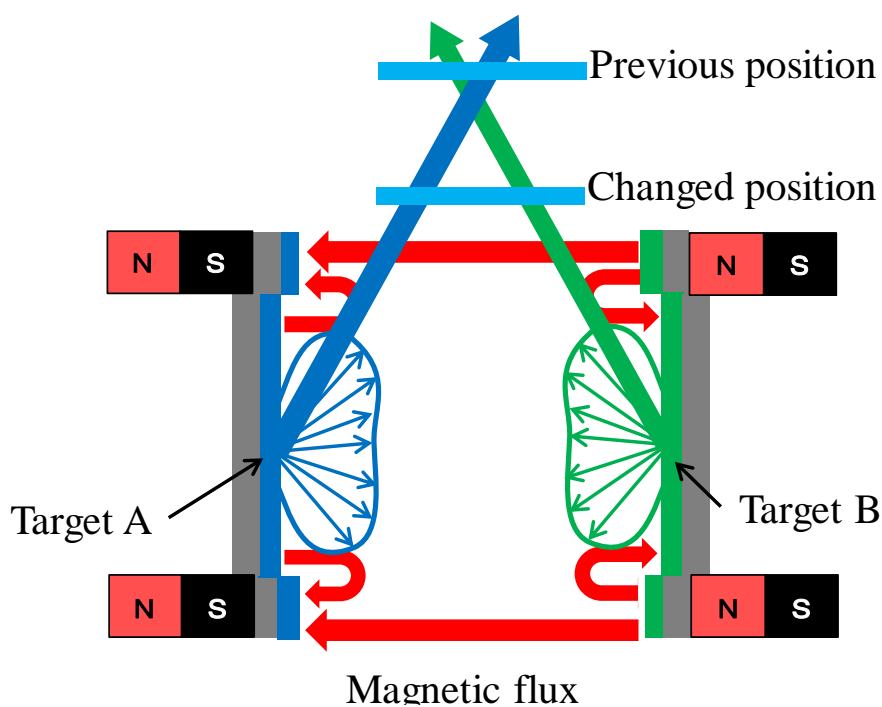


Fig. 2.15 Influence of substrate position for sputtering direction

## (2) Fe-Ni 二元系

使用する各ターゲットは、Fig. 2.2 におけるターゲット A に Ni，ターゲット B に Fe を設置した．成膜は Table 2.14 に示す条件で行った．EDX にて測定した結果を Fig. 2.16 に示す．図中丸印は Fe の組成，四角は Ni の組成を表す．Fe の最小

組成は 18.5 at.%, 最大組成は 44.4 at.%となっており, 組成傾斜は 25.9 at.%である. これまでに得られた最大の組成傾斜はスパッタ圧力 0.1 Pa での成膜で得られた 12.1 at.%であり, 2 倍以上の組成傾斜が得られている. しかしながら, 非磁性体である Cu-Zr と比較すると, およそ 8 at.%組成傾斜が小さい. 非磁性体と磁性体において組成傾斜の大きさが異なる原因としては, 磁性体ターゲットでは磁場構造が違ふことが考えられる. スパッタ後のターゲット表面を観察すると, 非磁性体ではターゲット全面にエロージョン領域が形成されているが, 磁性体では, 主にターゲットの中心部にエロージョン領域が形成されていた. そのため, 磁性体ではターゲット (エロージョン領域)と基板との距離が非磁性体に比べ拡大し, その分組成傾斜縮小につながったと考えられる.

Table 2.14 Sputtering condition of FeNi

Ar pressure	0.3 [Pa]	
DC power	Target A(Ni)	500 [W]
	Target B(Fe)	250 [W]

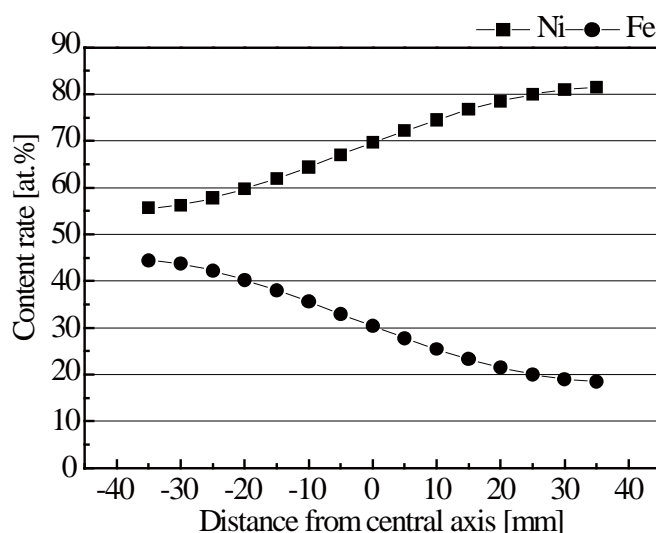


Fig. 2.16 Composition distribution of Fe-Ni system for changed substrate position

### (3) Fe-Ni-Cr 三元系

Cu-Zr, Fe-Ni 二元系において基板取り付け位置により組成傾斜を拡大することを実現したが、その傾斜は基板に対して一方向にしかついていない。二元系では一方向の傾斜で十分であるが、三元系では全ての元素に組成傾斜をつけられることが望ましい。そのため、Fe-Ni-Cr においては基板取り付け位置を、すべてのターゲットと垂直に位置するように、Fig. 2.17 に示すようにプラズマ源内に変更した。磁性体ターゲットを用いていることもあり、ターゲットと基板間の距離は二元系よりも短い約 5 mm とした。すべてのターゲットと垂直となるように基板を設置したため、基板上では二方向に組成傾斜がつくと考えられる。そのため、組成測定点は基板中心から左右方向には 5 mm 間隔、上下方向には 10 mm 間隔とした。Table 2.15 に示す成膜条件にて成膜した薄膜の EDX での測定結果を Fig. 2.18 に示す。それぞれの元素の組成傾斜は Ni で 32.2 at.% , Fe で 25.0 at.%, Cr で 11.7 at.% となり、組成傾斜の拡大、および基板上二方向への組成傾斜膜の成膜がなされた。

以上のように、ターゲットと基板の距離を変更することで組成傾斜の拡大がなされた。さらに、スパッタ粒子のスパッタ方向を考えると、基板位置を変えることで各ターゲットのスパッタ量が最大となる箇所の間隔を変更することができ、任意の大きさの組成傾斜を選択することができる可能性がある。

以上の結果から、必要な組成傾斜の大きさはターゲットと基板の距離を変更することで、組成の大きさは各ターゲットの出力を変更することで調整することが可能であることが明らかになった。また、基板と垂直に位置するターゲットにのみ組成傾斜が付くため、組成傾斜をつける元素を選択可能であることが判明した。次節では、組成傾斜の大きさを調整するために、ターゲットからスパッタされる粒子のスパッタ量のピーク位置を調整する方法について述べる。

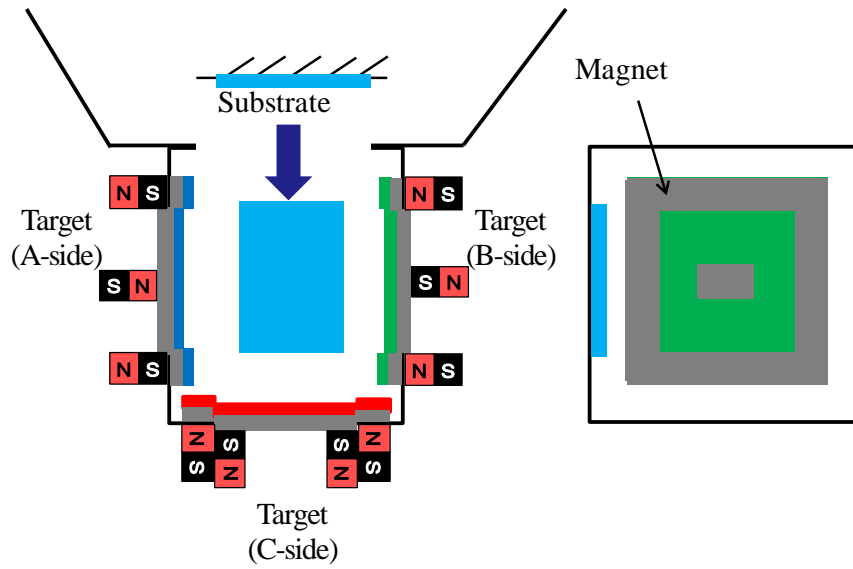


Fig. 2.17 Previous substrate position and improved substrate position for ternary system

Table 2.15 Sputtering condition of Fe-Ni-Cr

Ar pressure	0.1 [Pa]	
DC power	Target A(Ni)	600 [W]
	Target B(Fe)	400 [W]
	Target C(Cr)	200 [W]

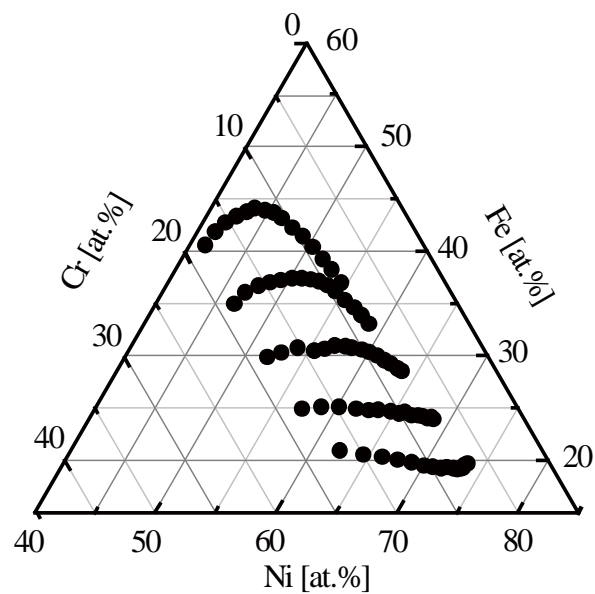


Fig. 2.18 Composition distribution of Fe-Ni-Cr system for changed substrate position

## 2.5 組成傾斜の調整方法

これまでに述べたように, NFTS を使用した組成傾斜薄膜形成に寄与するパラメータが各ターゲットへの出力, ターゲットと基板間の距離, ターゲットと基板の位置関係であることが明らかとなった. 三元系合金においては, 各ターゲットからのスパッタ粒子の飛散の仕方を把握することが出来れば, 任意の組成傾斜を有する薄膜ライブラリの製作が容易となる.

しかし, それぞれのターゲットからのスパッタ粒子の飛散方向が明らかとなっても, 基板の取り付け位置を変更するだけで基板上でのピーク位置を調整することは困難である. そこで, 基板上でのピーク位置を調整するために, 対向したターゲットとターゲット間の距離を変更し, 基板上でのピーク位置がどう変化するかを調査した. これまでと同様に, 磁性体ターゲットを使用した場合に, 磁場が変化する可能性を除去するため, 非磁性体から構成される **Cr-Zr-Ti** の三元系において各ターゲットからのスパッタ粒子の飛散方向について調査を行う. 各ターゲット, 基板の取り付け位置は, Fig. 2.19 に示す通りとし, 使用する基板はスパッタ粒子の飛散方向の全体を把握するために, これまでよりも大きく **104 mm×115 mm** とした.

成膜条件は, Table 2.16 に示すように第三元素である **Ti** の出力のみを変化させたライブラリ 1~3 と, 対向した **Cu-Zr** ターゲットの距離を変化させたライブラリ 4~6 である. ライブラリ 1~3 の条件で成膜を行い, EDX による組成分析を行った結果を Fig. 2.20 に示す. また, 組成分析結果から, 各元素の基板上でのスパッタ量を算出した結果を Fig. 2.21 に示す.

すべてのターゲットと垂直な位置に基板を設置したため, これまでと同様にすべての元素で組成傾斜を持つライブラリとなった. 出力を変化させた **Ti** の組成については, 出力の増加に伴い, 基板中心の組成が **0.059 at.%/W** でほぼ線形に増加する結果となった. Fig. 2.21 に示した各元素のスパッタ量を見ると, いずれのライブラリにおいても, それぞれの元素のスパッタ量のピークの位置はほとんど同じ位置にある. **Cu** と **Ti** の成膜量を見てみると, 出力を増加させている **Ti** の成膜量は増加している

一方で、Cu の成膜量は減少していることがわかる。これは、Fe-Ni-Cr の三元系の場合と同様に、各ターゲット側部に設置されている磁石の極性の組み合わせに起因すると考えられる。

Fig. 2.19 に示したように、磁石の極性は第三元素の Ti と Cu の組み合わせとなっている。そのため、Ti の出力を増加させ、Ti ターゲット表面のプラズマ密度が増加することで、Cu ターゲット表面のプラズマ密度が低下し、スパッタ量が減少していると考えられる。また、ライブラリ 1~3 の組成傾斜の大きさは、Ti の出力が大きくなるほどに大きくなっている。Ti の成膜量を見ると、出力が 300 W のライブラリ 1 においては基板上側での成膜量がほとんどない状態であり、出力の増加に従い、基板全体にわたって成膜されるようになっていく。成膜された薄膜の組成は、各元素の比率を表しているため、Ti の成膜量の少ないライブラリ 1 と比べるとライブラリ 2, 3 は組成傾斜が広がって現れていると考えられる。

ターゲットの出力を変化させても成膜量の分布、ピーク位置は変化しないことが明らかとなったため、対向したターゲット間の距離 (TT 距離 : Target-Target) を変化させることで成膜量のピーク位置を変化させることを試みる。TT 距離を変更する際には、対向したターゲットの前面にスペーサーを設置し、調整を行っている。ライブラリ 5 では Cu のターゲットの前に 30 mm のスペーサーを、ライブラリ 6 ではさらに Zr のターゲットの前に 20 mm のスペーサーを設置した。

Table 2.16 に示す条件で成膜し、EDX による組成分析、その結果から各元素の成膜量を算出した結果を Fig. 2.22, Fig. 2.23 に示す。成膜された薄膜の組成に大きな変化はないが、TT 距離の増大により組成範囲が広がっていることがわかる。各元素の成膜量を見てみると、Cu ターゲットを遠ざけたライブラリ 5 では、Cu の成膜量のピーク位置がおよそ 30 mm 移動しており、ターゲットを遠ざけた分だけ成膜量のピーク位置も移動している。ライブラリ 6 についても同様に、Zr の成膜量のピーク位置は Zr ターゲットを遠ざけた距離の 20 mm と同程度だけ移動している。このことから、各ターゲットから成膜されるスパッタ量はターゲット表面との距離に依存して決ま

り、他のターゲットからの影響は大きくないことがわかる。

ここで三元系において得られる組成範囲を最大化するための方法を述べる。対向したターゲットからの成膜量にはそれぞれピークとなる位置が存在する。そのピークの位置を基板両端に位置するように TT 距離を調整することで得られるライブラリの組成範囲は最大化し、逆にピーク位置が重なるように TT 距離を設定することで、組成範囲の小さな、組成均一膜に近いライブラリを得ることが出来る。第三元素についても同様で、他の 2 つの元素の成膜量のピーク位置から遠いほど得られる組成範囲は大きくなり、ピークが重なれば組成均一膜に近い組成が得られる。

以上のことから、NFTS において得られる組成を調整するためのパラメータとしては、TT 距離を含む各ターゲットと基板の距離、各ターゲットへの出力であることが判明し、これらのパラメータを変更することで任意の組成傾斜の大きさ、組成を有する組成傾斜薄膜ライブラリを製作可能である。任意の組成傾斜を有する薄膜ライブラリを製作可能な NFTS は、利用するハイスループット評価手法に合わせて組成傾斜の大きさを選択できるため、コンビナトリアル成膜法として有用な成膜方法だと考えられる。

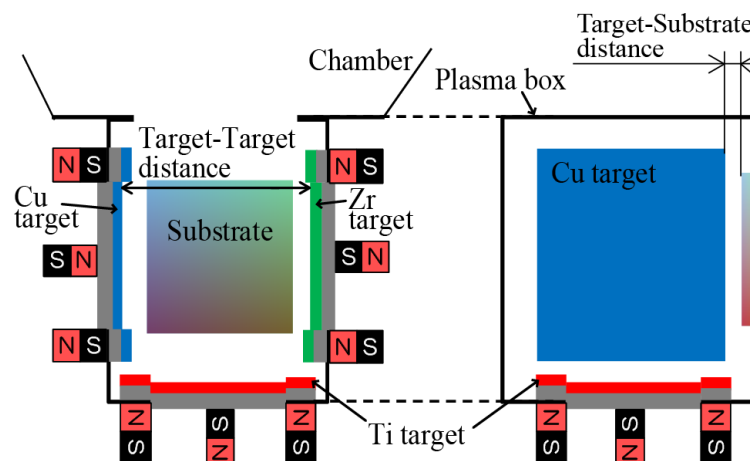


Fig. 2.19 Targets and substrate position

Table 2.16 Sputtering condition for Cu-Zr-Ti system

	Power [W]			Target-Substrate distance [mm]	Target-Target distance [mm]
	Cu	Zr	Ti		
Library 1	300	300	300	30	130
Library 2			600		
Library 3			900		
Library 4	200	300	300	5	130
Library 5					160
Library 6					180

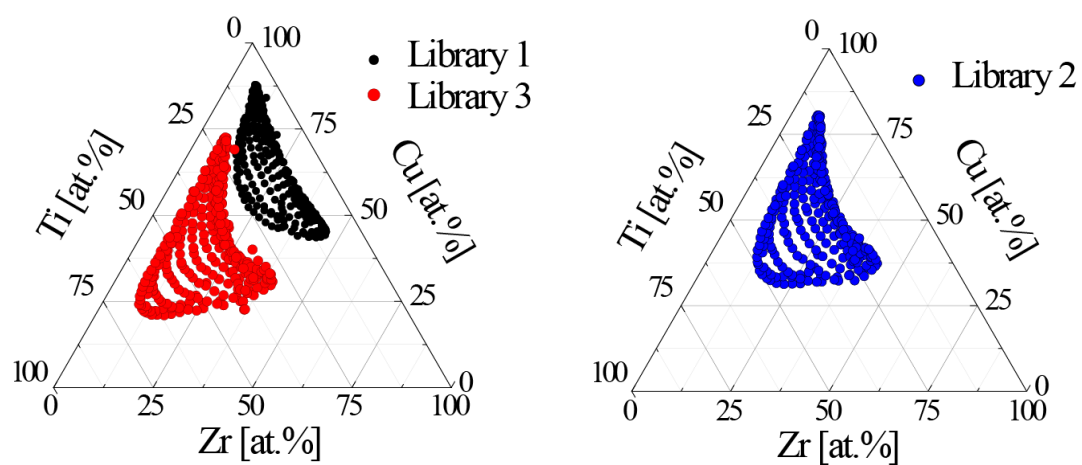


Fig. 2.20 Composition distribution of library 1to 3



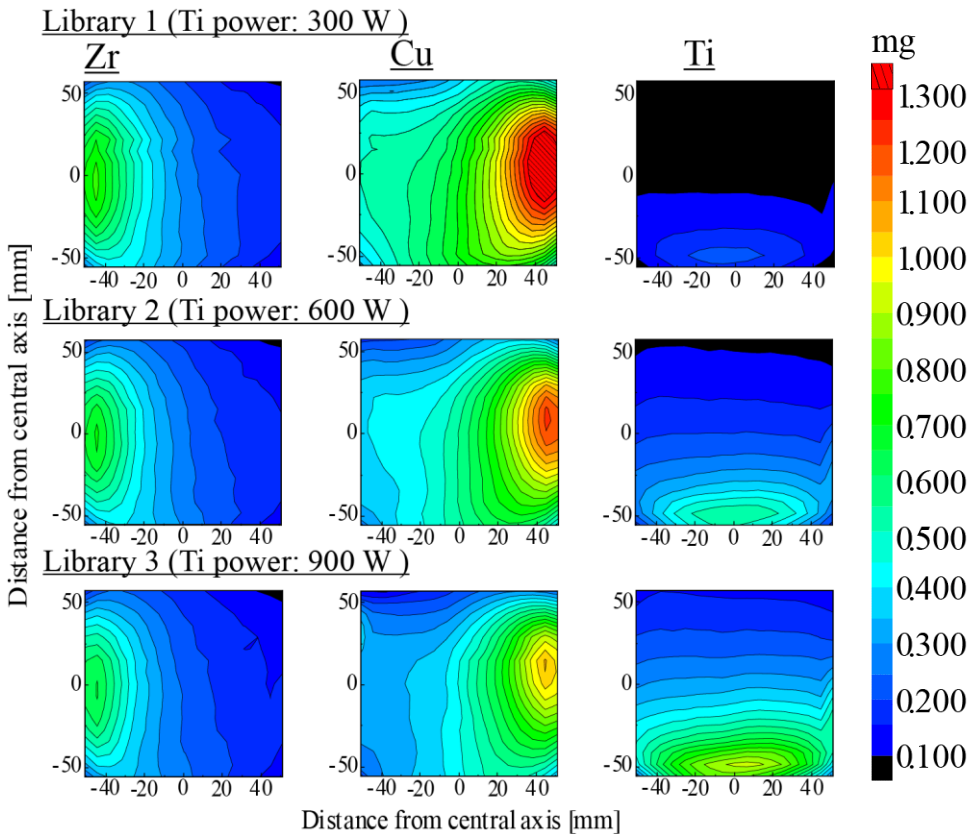


Fig. 2.21 The amount of deposited sputtered atom of Zr, Cu and Ti on the substrate for library 1 to 3

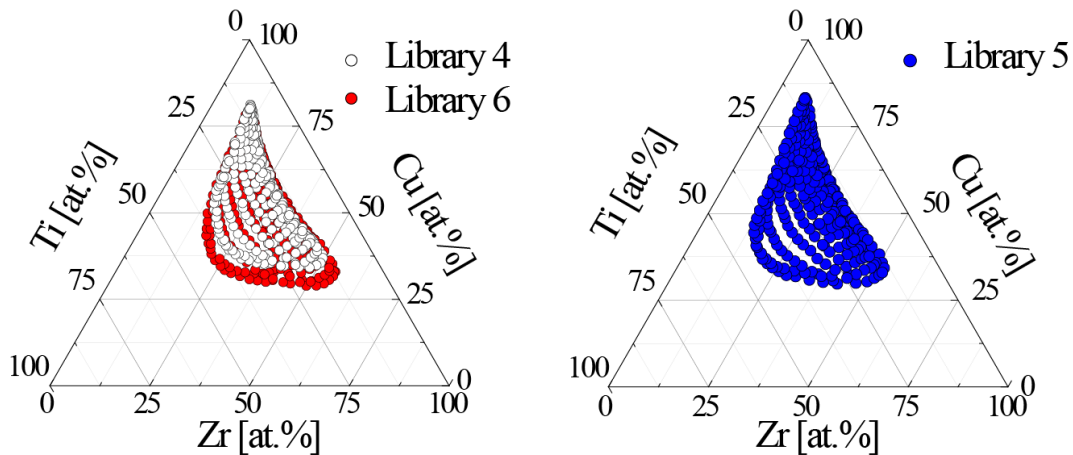


Fig. 2.22 Composition distribution of library 4to 6

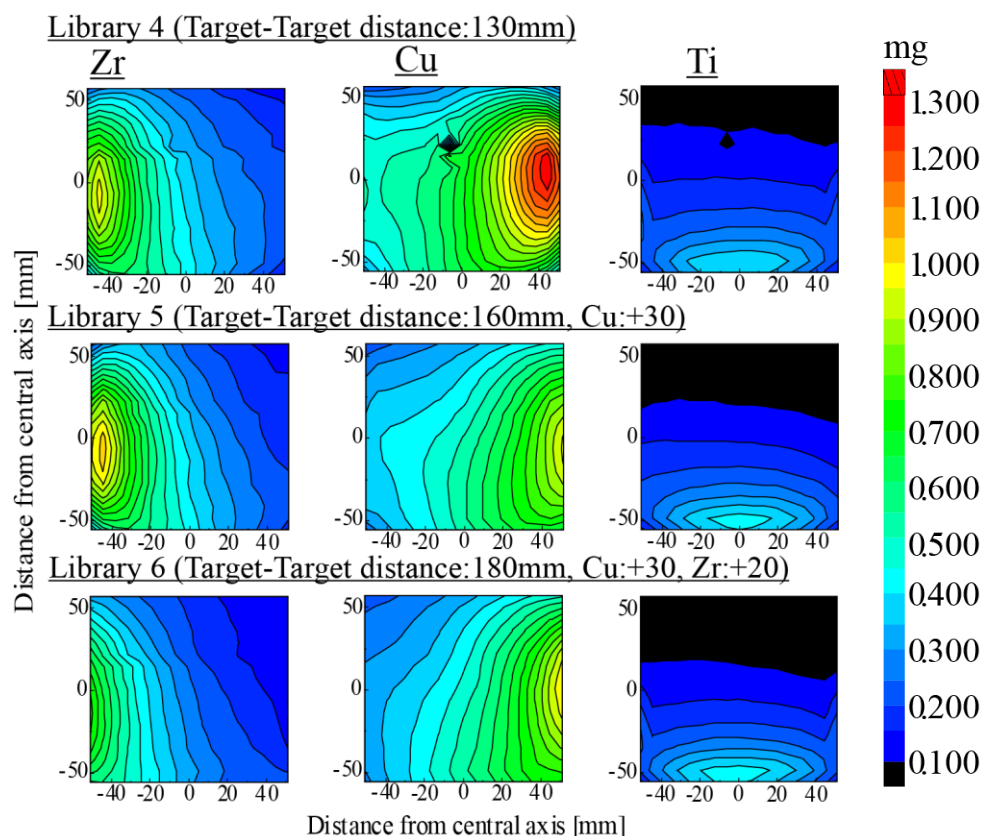


Fig. 2.23 The amount of deposited sputtered atom of Zr, Cu and Ti on the substrate for library 4 to 6

## 2.6 結言

本章では従来のスパッタ法と比較し、高速、低温、低ダメージで磁性体材料の成膜が可能な新対向ターゲット式スパッタ法をコンビナトリアル成膜法に適用するために、成膜される薄膜の組成傾斜に影響を与えるパラメータについて調査を行った。

2.2 節「新対向ターゲット式スパッタ」では、本成膜方法を用いることで低温、低ダメージでの成膜が可能になる原理について述べ、使用している装置構成について述べた。また、スパッタ法においてスパッタ粒子が飛散する方向とスパッタ量との関係から、ターゲット正面に最も成膜量が多く正面からの角度が大きくなるに従い成膜量が減少する Cosine 則に従って組成傾斜膜が成膜される原理を述べた。

2.3 節「新対向ターゲット式スパッタにおける組成調整法」では、NFTS における

組成傾斜薄膜の成膜原理から基板に対して一方向にしか組成の傾斜が付かず、組成測定は一方向に行うだけで十分であることを述べた。成膜される薄膜の組成傾斜の大きさ、および組成に、各ターゲットへの出力、スパッタ圧力が与える影響を、非磁性材料である Cu-Zr 二元系、磁性材料である Fe-Ni 二元系、Fe-Ni-Cr の三元系で調査を行った。各ターゲットへの出力は、二元系材料においては、成膜される基板中心の組成とターゲットへの出力との間にはほぼ線形の関係があり、出力を増大させるとターゲット表面のプラズマの密度が大きくなるために、スパッタ量が多くなり、成膜される薄膜の組成も増加することが明らかとなった。三元系においては、対向していないターゲットの出力を増加させることで、出力を変化させているターゲット表面のプラズマ密度が増加し、成膜された薄膜の組成も増加するが、ターゲット側部に設置された磁石の極性の組み合わせの相手となっているターゲット表面のプラズマ密度が減少してしまうため、相手側の組成は減少してしまう結果となることを述べた。

スパッタ圧力を増加させることで、スパッタ粒子の平均自由行程が短くなり、成膜される薄膜の組成傾斜の大きさは減少することを述べた。三元系においては、スパッタ圧力の増加によって、ターゲット側部に設置されている磁石の極性の組み合わせにより、対向プラズマが弱い第三元素のマグネトロンプラズマによる成膜量が増えるため、成膜された薄膜の組成も増加する結果となった。

2.4 節「組成傾斜拡大方法」では、2.3 節で述べた組成調整法ではコンビナトリアル成膜法としては、十分に大きな組成傾斜を得ることが出来なかったために、より大きな組成傾斜を有する薄膜を成膜するための方法として、組成傾斜の TS 距離に対する依存性を調査した。TS 距離を短くすることで、2.3 節で得られていた組成傾斜膜の 2 倍以上の組成傾斜を有する薄膜の成膜に成功した。また、組成傾斜のつく方向から、NFTS において、スパッタ粒子は完全に Cosine 則に従うのではなく、ある方向にスパッタ粒子の飛散量のピークが存在することを示した。三元系においては、すべてのターゲットと垂直になるように基板を設置することですべての元素で組成傾斜を有する薄膜の製作に成功し、各ターゲットからのスパッタ量がピークとなる位置を調

整することで組成傾斜の大きさを調整できる可能性を述べた。

2.5 節「組成傾斜の調整方法」では、非磁性材料からなる三元系 Cu-Zr-Ti において、それぞれのターゲットからのスパッタ量の分布について調査を行い、各ターゲットへの出力の変化と各ターゲットからのスパッタ量の分布には相関が少ないことを述べた。また、スパッタ量の分布はターゲット表面からの距離によって決まるため、各ターゲットと基板間の距離を変化させ、基板の端にそれぞれのターゲットの成膜量のピーク位置が来るように調整することで、最大の組成傾斜を得ることができ、ピーク位置が重なるようにすることで組成均一膜を得られることを述べた。

以上のように、新対向ターゲット式スパッタを用いたコンビナトリアル成膜に関して、組成の大きさや組成傾斜の大きさを調整するためのパラメータを明らかとし、新規コンビナトリアル成膜法を実現した。

次章では、本章で実現したコンビナトリアル成膜を使用して製作した薄膜ライブラリに対して、従来から抵抗率、比透磁率の評価に用いられている手法を用いた物性評価を行う。

## 第3章 コンビナトリアル手法を用いたセンサ用磁歪材料の抵抗率・比透磁率評価

### 3.1 緒言

第2章では、新対向ターゲット式スパッタ (NFTS : New Facing Targets Sputtering) 法を用いたコンビナトリアル成膜手法について述べ、必要とする組成、組成傾斜を有する薄膜ライブラリを製作可能であることを述べた。コンビナトリアル手法は、薄膜ライブラリを製作するコンビナトリアル成膜と、製作したライブラリを高処理能力で評価するハイスループット評価の2つの過程から成る。本章においては製作した薄膜ライブラリを用いて抵抗率と比透磁率の評価を行う。

抵抗率のハイスループット評価手法としては、四探針法で評価が行われることが多く、四探針プローブを集積化した一括評価、あるいは一組のプローブを用いて製作したサンプルを逐次評価していく手法が報告<sup>99)</sup>されている。本論文では、製作した薄膜ライブラリを一定の大きさのサンプルに切り分けて、サンプルごとに一組のプローブを用いて評価を行う逐次的な測定を行う。

比透磁率については、集積化したサンプルを一括して評価した例は少なく、SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, 超電導量子干渉計)を用いた報告<sup>130)-133)</sup>がある程度である。しかし SQUID での磁化測定を行うためには、低温環境にする必要があるなど、装置が大掛かりとなってしまう。本論文では、比透磁率(磁化曲線)の測定で一般的に用いられる試料振動型磁力計 (VSM : Vibrating Sample Magnetometer) を用いて比透磁率の評価を行う。VSM を用いた測定の場合も、製作した薄膜ライブラリを一定の大きさのサンプルに切り分けて、サンプルごとに評価を行う、逐次的な測定となる。

第2章で述べた、組成傾斜を有する薄膜ライブラリを製作可能なコンビナトリアル成膜法に対して、これら逐次的な測定方法では、十分にハイスループットな評価ができるとは言えないが、まずはセンサへの適用可能性のある材料を探索し、その後抵抗率、比透磁率の測定についてのハイスループット評価方法を提案していくことと

する。

まずは、抵抗率と比透磁率の評価方法に合わせた形状のサンプルを製作するため、NFTS で製作する薄膜ライブラリの製作方法について述べ、評価する際に必要となる薄膜の膜厚の測定方法、製作したライブラリの組成や組成分布について述べる。

その後、抵抗率や比透磁率を測定する際に、NFTS 独自の成膜方法が薄膜の抵抗率や比透磁率に及ぼす影響について調査する。スパッタ粒子は角度を持って成膜されるため、成膜される基板位置によって結晶粒の成長方向が異なり抵抗率や比透磁率が変化する可能性が考えられる。また、サンプルに焼なまし処理を行った際の影響についても調査し、薄膜ライブラリを用いて抵抗率と比透磁率を効率的に調査するための条件について述べ、それぞれの物性を逐次評価した結果について述べる。

最後に、抵抗率と比透磁率の評価結果から、第1章で述べた、センサ用磁歪材料として目標とした物性を満たした組成範囲を特定する。

## 3.2 抵抗率・比透磁率評価用薄膜ライブラリの製作

### 3.2.1 薄膜ライブラリ成膜用基板

薄膜ライブラリ成膜後の評価項目である抵抗率や比透磁率の測定に合わせて成膜用基板を加工する必要がある。抵抗率の測定に要求されるサンプルサイズは四探針の両端の探針間隔以上である。探針間隔と同程度のサイズのサンプルを用いた場合には、サンプル内に形成される電界分布により測定誤差が大きくなってしまう。1辺の長さが両端の探針間隔の2倍程度の正方形サンプルの抵抗率測定では、約16%程度の誤差が生じる<sup>160),98)</sup>が、探針位置の電位はポアソン方程式<sup>161)</sup>を満たすことから導出される補正係数を使用することでサンプルのサイズや測定位置による誤差を低減することが可能である。日本工業規格では、四探針法による導電性プラスチックの抵抗率測定<sup>162)</sup>に関してまとめられており、補正係数を用いた電気抵抗率測定が行われている。本論文では四探針の両端間隔が3mmのプローブを使用し、サンプル形状に合わせた補正係数を使用して抵抗率測定を行う。

比透磁率の測定に用いるサンプルは 10 mm×10 mm であり、この比透磁率測定サンプルのサイズは、抵抗率測定用サンプルに要求されるサンプルサイズも同時に満たしている。そのため、抵抗率と比透磁率の測定用サンプルのサイズは 10 mm×10 mm とした。基板には、抵抗率と比透磁率に影響を与えない絶縁体であり非磁性体であるガラス基板を用いる。NFTS で使用するガラス基板は 76 mm×52 mm×0.8 mm であるため、あらかじめサンプルサイズである 10 mm×10 mm で 0.4 mm の溝をダイシングソー (DAD321 : (株)ディスコ)で加工し、組成傾斜薄膜を成膜後にサンプルごとに切り分け、抵抗率・比透磁率の測定を行った。

#### 3.2.2 膜厚測定

抵抗率や比透磁率の評価には各サンプルの膜厚が必要となる。膜厚の測定には触針式表面形状測定器 (Dektak150 : (株)アルバック)を用いて、成膜した薄膜と基板との段差を測定した。しかし、成膜した薄膜ライブラリの膜厚を直接測定することは困難であるため、膜厚を測定したい薄膜ライブラリと同じ条件にて膜厚測定用の基板に成膜した薄膜の膜厚を測定し、その膜厚を各サンプルの膜厚とした。膜厚測定用基板には、薄膜ライブラリの各サンプルの中心位置に段差ができるように難燃性のカプトンテープを貼付した基板を用いた。成膜後にテープを取り除くことで薄膜と基板に段差を作り出す。NFTS による成膜は再現性の高いものとなっているが、抵抗率・比透磁率の測定用薄膜ライブラリと膜厚測定用の薄膜ライブラリは連続して製作することで製作時の誤差を軽減した。

それぞれのサンプルの膜厚測定は基板から薄膜へ触針が移動する方向と薄膜から基板へと触針が移動する方向の 2 方向で行った。測定はサンプル中心位置に相当する位置で行い、測定値の平均値をサンプルの膜厚とした。

#### 3.2.3 薄膜ライブラリ製作

組成傾斜薄膜ライブラリを製作するために、薄膜ライブラリ成膜用のガラス基板

を2枚並べて (76 mm×108 mm) プラズマ源内部に設置する．すべてのターゲットと垂直に位置するプラズマ源内部に基板を設置することで Fe, Ni, Cr のすべての元素に組成傾斜をつけることが可能となり，材料の探索効率が向上する．また，第1章で述べた探索領域を網羅するように各ターゲットへの出力を調整し，薄膜ライブラリを成膜する．ターゲット基板間距離は，評価するサンプル (10 mm×10 mm) 内の組成傾斜が組成測定装置の分解能程度である 1 at.% 程度となるように調整した．薄膜ライブラリの成膜条件を Table 3.1 に示す．それぞれの条件で成膜されたライブラリの組成測定を EDX で行った結果を Fig. 3.1 に示す．組成測定は，各サンプルの頂点から 1 mm 程度内側の4点とサンプル中心の計5点で測定し，その平均値をサンプルの組成とした．成膜時間は，ライブラリ全体での膜厚の平均値がおよそ 1  $\mu\text{m}$  となるように調整した．

Table 3.1 Sputtering condition of having large composition library

		Ni	Fe	Cr
DC power	Library 1	600 [W]	300 [W]	150 [W]
	Library 2	600 [W]	300 [W]	100 [W]
	Library 3	600 [W]	300 [W]	80 [W]
	Library 4	500 [W]	500 [W]	135 [W]

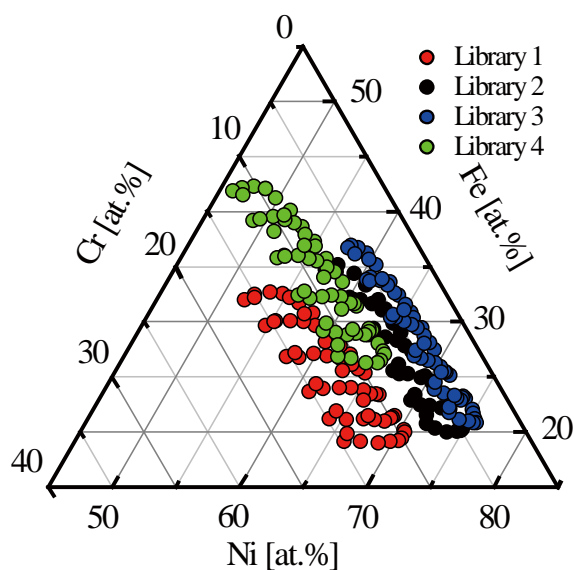


Fig. 3.1 Composition distribution of library 1 to 4



### 3.3 抵抗率の評価

#### 3.3.1 抵抗率の測定方法

抵抗率の測定には四探針法のシート抵抗測定器 (Roresta-GpMCP-T610: (株)三菱化学アナテリック)を用いた。測定用プローブは MCP-TFP を使い、探針は 1 mm 間隔で配置され、全体では 3 mm となる。四探針法では Fig. 3.2 に示すように四本の探針を一直線上に置き、測定したい薄膜に接触させることで測定を行う。この方法では、サンプルと電極の接触抵抗による電圧降下が微小であり、試料の抵抗率を正確に測定することが可能である。

四本の探針のうち外側の探針 A, D には一定の電流を流し、内側の探針 B, C に生じる電位差を測定する。電流と電位差から抵抗値が求まる。探針に電流が流れることでサンプル内部には電界が形成されるため、サンプル内部に形成される電界エネルギー分布によって、サンプル形状や測定位置によっては測定の誤差が大きくなる。サンプルを探針間の距離よりも十分に大きくすることで電界エネルギー分布による誤差は小さくなるが、サンプルが両端の探針間隔と同程度の場合にも、ポアソン方程式から算出される補正係数を用いることで誤差を抑制することが可能である。サンプルの抵抗率  $\rho$  [ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ]は、シート抵抗  $\rho_s$  [ $\Omega/\text{sq}$ ], 膜厚  $t$  [ $\mu\text{m}$ ]として(3.1)式にて求まる<sup>163)</sup>。

$$\rho = \rho_s \times t \times 100 \quad (3.1)$$

実際のサンプルの抵抗率の測定は、サンプル各辺と並行になるように四探針を並べ、四探針の中心がサンプル中心と一致するように行った。測定誤差を少なくするために 4 度測定を行い、4 度の測定値の平均値をサンプルの抵抗率とした。

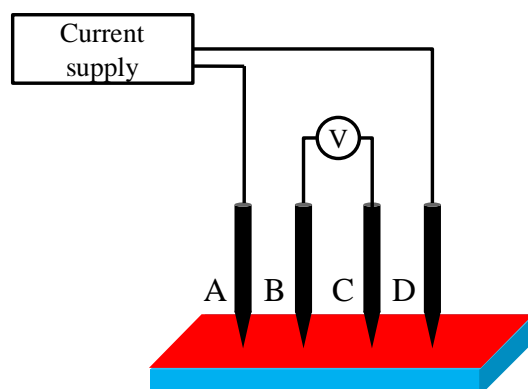


Fig. 3.2 Probe position of four probe method

### 3.3.2 抵抗率の成膜位置依存性

NFTS を用いた成膜ではスパッタ粒子が方向性を持って基板に成膜される．スパッタ粒子が方向性を持っているために薄膜は特定の方向に結晶が成長<sup>151)</sup>し，抵抗率が変化することが考えられる．そのため抵抗率の成膜位置の依存性を確認するために，Cu ターゲットを対向させサンプルの製作，評価を行った．Cu の成膜では，基板取り付け位置を通常の実験位置である真空チャンバ内とし，スパッタ圧力を 0.1 Pa，対向させた各ターゲットへの出力を 500 W とし成膜を行った．成膜後にサンプルを切り出し，抵抗率の測定を行った結果を Fig. 3.3 に示す．Fig. 3.3 から明らかなように，基板中央ほど抵抗率が低くなっている．この原因として，スパッタ粒子は基板の端ほど大きな角度を持って成膜されるため，基板鉛直方向に対して斜めの角度に Cu の結晶粒が成長し，面内方向では電気抵抗の原因となる結晶粒界の密度が高くなるためだと考えられる．そこで，結晶の成長方向を整え，サンプルの内部応力の除去するために真空中で 673 K にて 1 時間の等温保持で焼なましを行った．焼なまし後，再度抵抗率の測定を行った結果を Fig. 3.4 に示す．焼なましにより結晶粒が，より均一に成長することで，サンプルの抵抗率は全体的に減少し，同時に成膜位置による影響も緩和された．

本論文での探索対象である Fe-Ni-Cr 系においても同様に成膜位置依存性を調査した．測定用薄膜ライブラリは基板を真空チャンバ内に取り付け，Table 3.2 に示す成膜条件でスパッタ圧力 0.1 Pa にて成膜を行った．EDX での組成測定結果を Fig. 3.5 に示す．薄膜ライブラリの製作後，アズスパッタの状態にて抵抗率の測定を行った結果を Fig. 3.6 に示す．抵抗率は，およそ 50～90  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  が得られているが，目標として

いる  $90 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  を満たす組成領域は狭い。しかし、Cr や Fe の組成の増加に伴い、抵抗率が増加している傾向があり、Cr や Fe の組成を増加させることで目標値を満たすことが期待される。

サンプルの基板上での成膜位置により、抵抗率へ影響を与えることが Cu を用いて確認されたため、Fe-Ni-Cr 系においても同様に基板上の成膜位置によりスパッタ粒子の進入角度が異なることが、抵抗率に影響を与えていることが考えられる。そのため、基板位置の影響を緩和するために、真空中において 773 K で 1 時間の焼なまし処理を行った。焼なまし後に再度抵抗率を測定した結果を Fig. 3.7 に示す。焼なまし処理を行うと抵抗率はおおよそ  $45\sim 87 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  となり、アズスパッタの状態と比べると、数  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  減少している。しかしながら Cr の組成が大きいサンプルにおいては抵抗率の減少は  $1\sim 2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  でありほとんど変化がない。また、Cr と Fe の組成が増加するほど抵抗率が増加する傾向は変わらない。このように、焼なましが抵抗率に与える影響は微小であるため、組成傾斜薄膜ライブラリを用いて抵抗率を測定する場合にもアズスパッタの状態で評価を行うこととした。

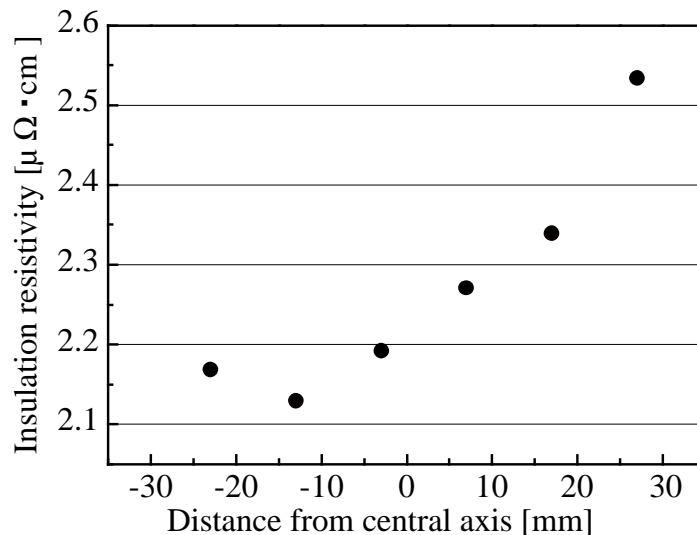


Fig. 3.3 Sputtering position dependency of resistivity for the Cu thin film

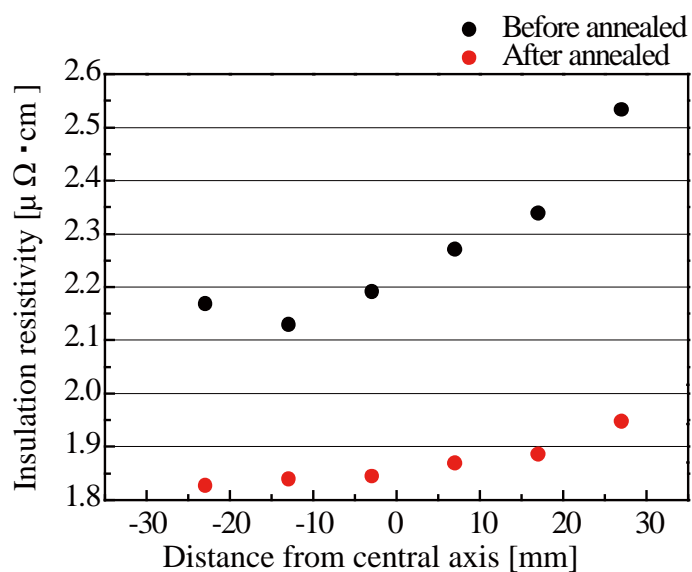


Fig. 3.4 Influence of annealing for resistivity of the Cu thin film

Table3.2 Sputtering condition of Fe-Ni-Cr system

		Ni	Fe	Cr
DC power	Library 1	1000 [W]	400 [W]	150 [W]
	Library 2	900 [W]	400 [W]	150 [W]
	Library 3	800 [W]	400 [W]	150 [W]
	Library 4	900 [W]	400 [W]	100 [W]

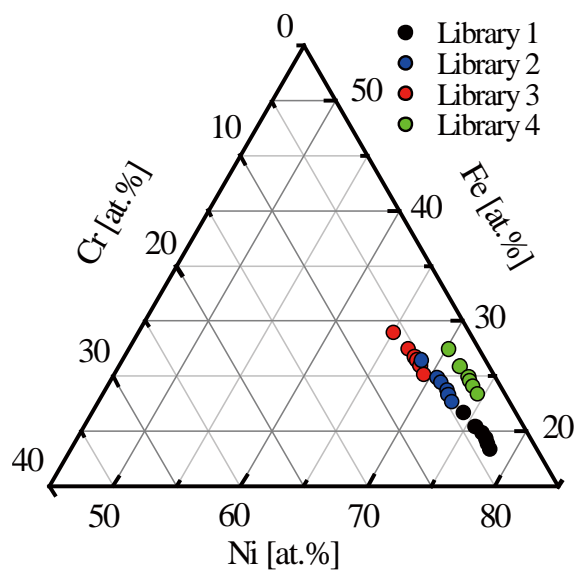


Fig. 3.5 Composition of fabricated library 1 to 4 for Fe-Ni-Cr system

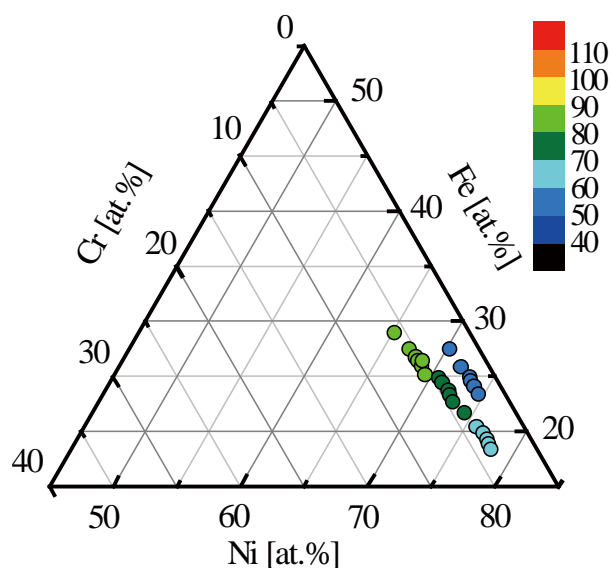


Fig. 3.6 Resistivity distribution of the as-sputtered Fe-Ni-Cr sample

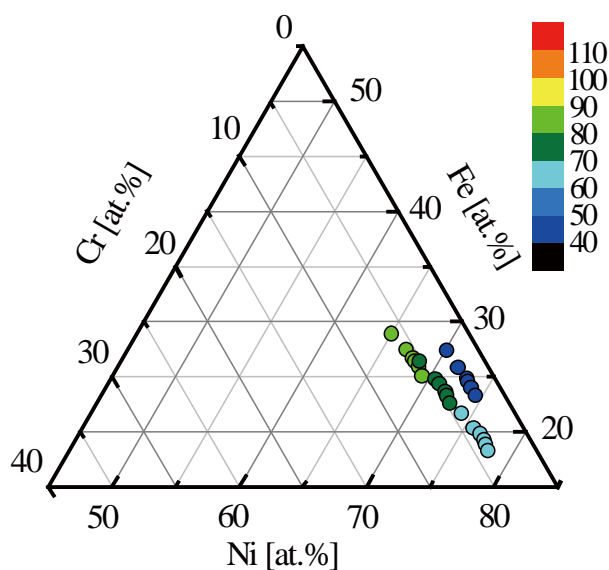


Fig. 3.7 Resistivity distribution of the annealed Fe-Ni-Cr sample

### 3.3.3 組成傾斜薄膜ライブラリにおける抵抗率の測定結果

3.2 節で製作した薄膜ライブラリを用いて抵抗率の測定を行った．製作した薄膜ライブラリの抵抗率の測定はアズスパッタの状態で行った．すべてのサンプルの抵抗率を測定した結果を Fig. 3.8 に示す．抵抗率は Cr の組成が大きくなるほど高くなる傾向がみられるが，Fe や Ni の組成には大きな依存性は見られない．目標としている抵抗率である  $90 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  を満たしているものは，赤枠で囲っている範囲で，Cr の組成が 7 at.% 以上の組成となっている．

Fe, Ni, Cr それぞれのバルク材での抵抗率<sup>164)</sup>は  $8.9 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $6.2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $12.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  であり，抵抗率が最も高い Cr の組成が増加するに伴い合金の抵抗率が増加する結果には妥当性があると考えられる．

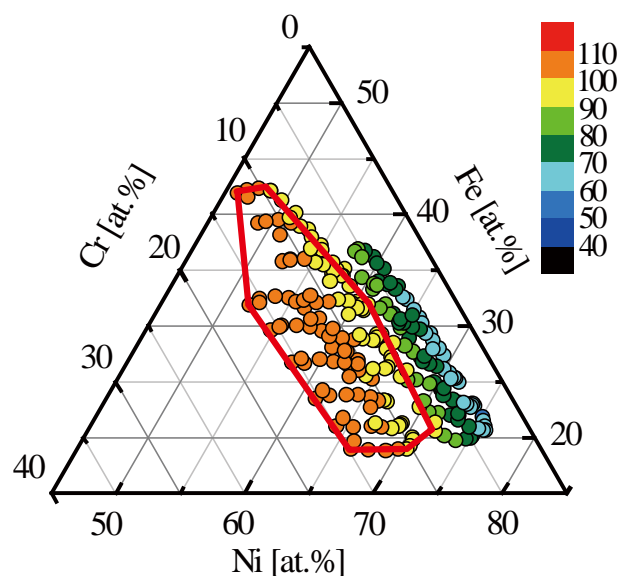


Fig. 3.8 Resistivity distribution of the as-sputtered Fe-Ni-Cr system

### 3.4 比透磁率の評価

#### 3.4.1 比透磁率の評価方法

比透磁率の測定には、試料振動型磁力計 (VSM : Vibrating Sample Magnetometer, 理研電子(株))を用いた。VSM の概略図を Fig. 3.9 に示す。VSM は磁場発生用の電磁石、磁化検出用コイル、試料を振動させる加振器から構成される。

電磁石により発生させる均一磁場中において試料を一定の周波数・振幅で振動させると、試料の磁化によって試料近傍には振動磁束が生じる。この振動磁束により試料近傍に設置した磁化検出用コイルには起電力が誘起される。誘起される起電力を検知することで試料の磁化を測定する。

測定は、磁化が既知である Ni の標準試料を用いてキャリブレーションを行い、その後、サンプルを用いた磁気特性の評価を行った。測定の際に印加する最大磁場は 2000 A/m とし、10 min で磁化曲線を描くように、磁場を変化させた。サンプルサイズは 10 mm×10 mm であり、薄膜の面内方向の磁化を測定した。測定されたサンプルの磁化を  $M$  [emu], サンプルの膜厚を  $t$  [μm], 真空の透磁率  $\mu_0$  [H/m], 磁場  $H$  [A/m]

とすると、サンプルの比透磁率  $\mu$  [-] は(3.2)式にて求まる.

$$\mu = \frac{4\pi}{\mu_0 H} \cdot \frac{M}{t} + 1 \quad (3.2)$$

本論文では、比透磁率を求めるために用いる測定値は、Fig. 3.10 に示すように磁化曲線における飽和磁束密度の 0.5 倍の間の磁束密度を有する範囲とした.

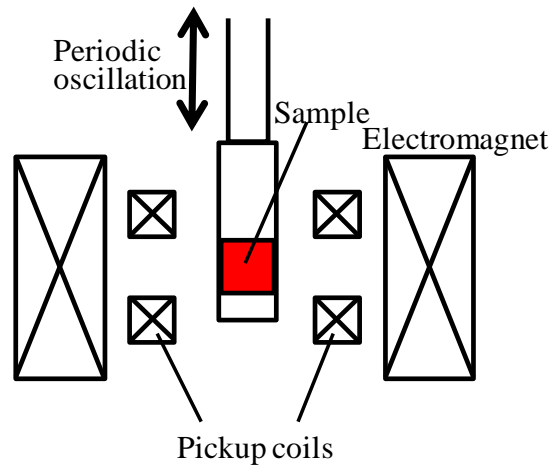


Fig. 3.9 Schematic illustration of VSM

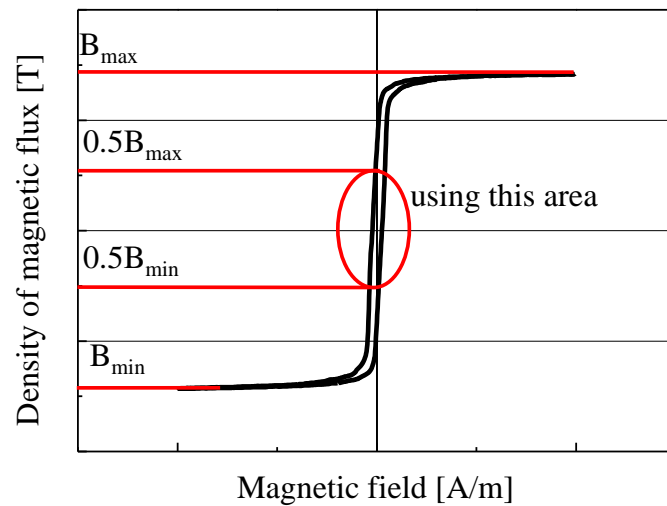


Fig. 3.10 Data range used for calculation of relative permeability



### 3.4.2 焼なまし条件の決定

焼なまし比透磁率に与える影響を調査するために、薄膜ライブラリ成膜用のガラス基板に、Table 3.2 に示す条件で Fe-Ni-Cr 系薄膜を成膜した。EDX を用いて組成測定を行った結果を Fig. 3.5 に示す。これらは、抵抗率測定用ライブラリの成膜条件、組成と同一である。チャンバ内に基板を設置しているため、ライブラリ縦方向にほとんど同じ組成をもったサンプルが四つ同時に成膜される。それぞれに異なる熱処理をすることが可能であり、適した熱処理温度を決定する。

製作したサンプルのうちいくつかのサンプルを、アズスパッタの状態にて VSM を用いて磁気特性を測定した。測定した結果から比透磁率を算出した結果を Fig. 3.11 に示す。サンプルに x 方向の磁場を印加した場合と、y 方向に磁場を印加した場合の磁化曲線を Fig. 3.12 に示す。どちらの方向に磁場を印加した場合にも磁束密度は飽和に達していない。また、軟磁気特性を示す材料系であるにもかかわらず、その特性は悪く、ヒステリシスも大きい。この原因としてスパッタ時の内部応力やスパッタ粒子のスパッタ角度の違いによる結晶の成長方向がサンプル内で異なっているために、磁壁の移動や磁気モーメントの回転が妨げられていることが考えられる。そのため、真空中にて 673 K で 1 時間保持の焼なまし処理により内部応力の緩和や、結晶の成長方向を整えることを行った。焼なまし後のサンプルの磁気特性を VSM を用いて測定し、比透磁率を算出した結果を Fig. 3.13 に示す。サンプルに対し、x 方向と y 方向に磁場を印加した場合の磁化曲線を Fig. 3.14 に示す。アズスパッタの状態と比較すると、軟磁気特性が向上し、ヒステリシスが減少している。しかし、磁場の印加方向により磁気特性は異なり、磁気異方性を有している。

Fe-Ni-Mo において、キュリー温度以上での焼なましにより磁気異方性が減少し、高透磁率が得られると報告<sup>165,166)</sup>されているため、本論文においてもキュリー温度以上での焼なましを行うこととする。Rassmann ら<sup>167)</sup>の報告によると  $\text{Ni}_{80.4}\text{Fe}_{15.6}\text{Cr}_{4.0} \text{ at.}\%$  のキュリー温度が 694 K である。そのため、組成の違いを考慮してキュリー温度以上と考えられる 773 K にて真空中で 1 時間の焼なまし処理を行うこととした。焼な

まし後のサンプルの磁気特性を VSM を用いて測定し、比透磁率を算出した結果を Fig. 3.15 に示す。サンプルに対し x 方向と y 方向に磁場を印加した場合の磁化曲線を Fig. 3.16 に示す。673 K で焼なまし処理を行ったサンプルと比較すると、磁束密度は飽和に達しているが、ヒステリシスは大きくなっている。しかしながら、磁気異方性は小さくなり、等方的な磁気特性であることを示している。

組成傾斜を有する薄膜ライブラリにおいても、磁気異方性が小さくなり、磁束密度が飽和するように材料のキュリー温度以上である 773 K で真空中にて 1 時間の焼なましを行うことにする。

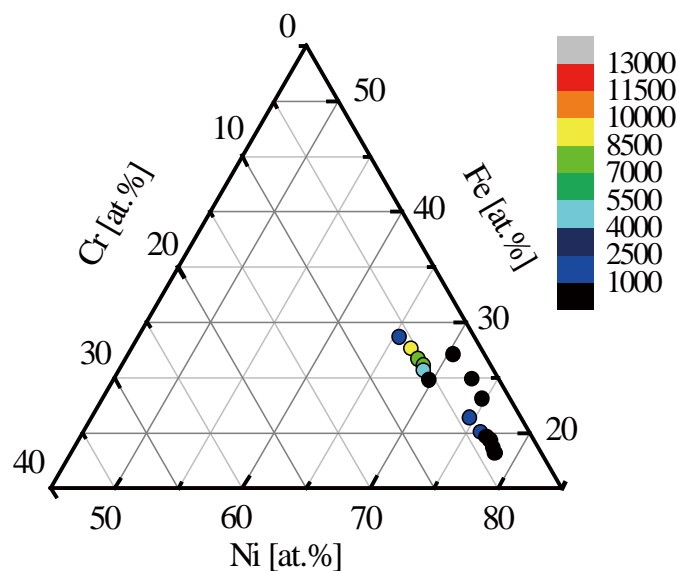


Fig. 3.11 Distribution of relative permeability for as-sputtered sample

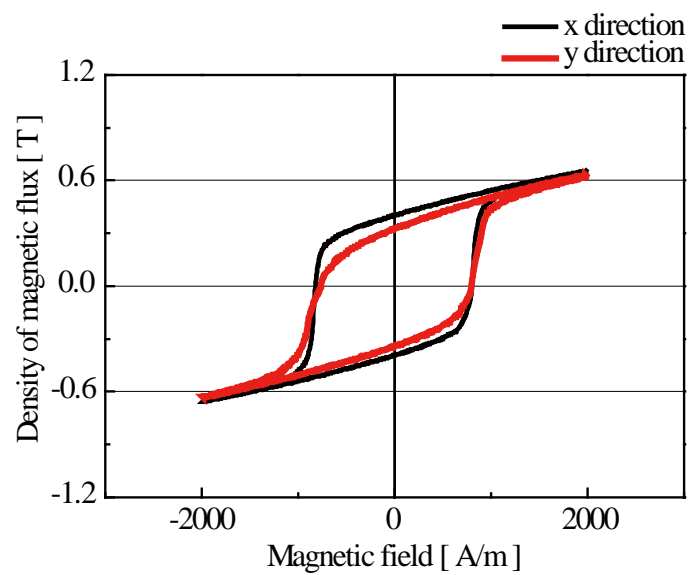


Fig. 3.12 Magnetization curve of as-sputtered sample

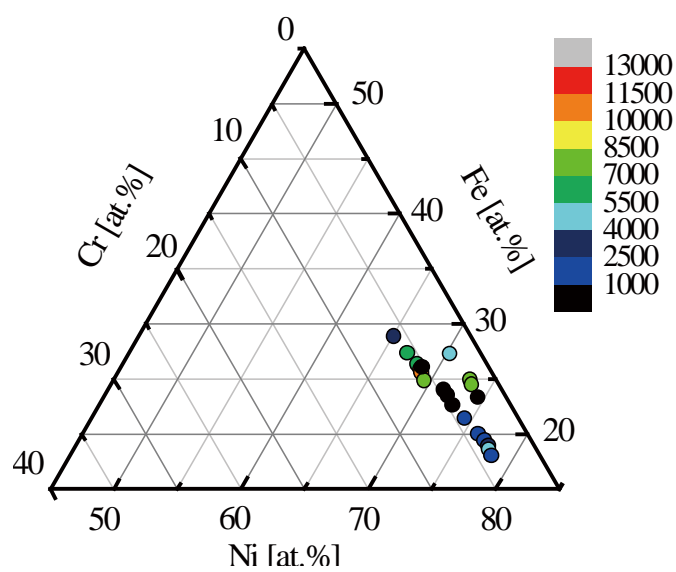


Fig. 3.13 Distribution of relative permeability for annealed samples (673 K)

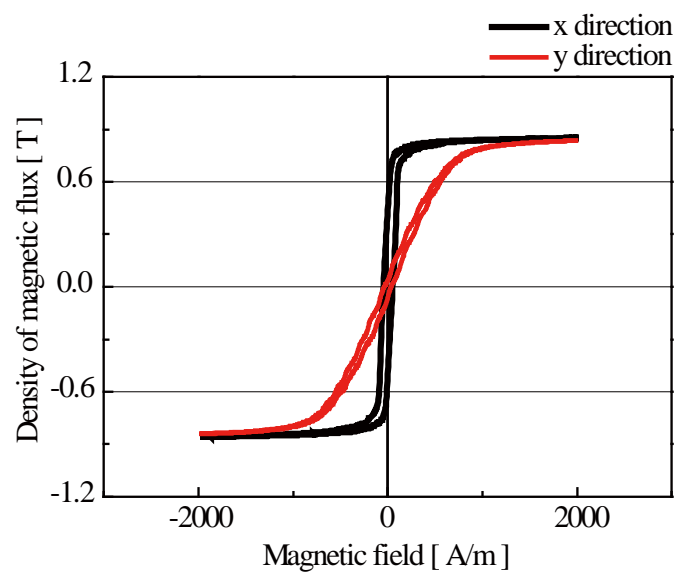


Fig. 3.14 Magnetization curve of annealed sample (673 K)

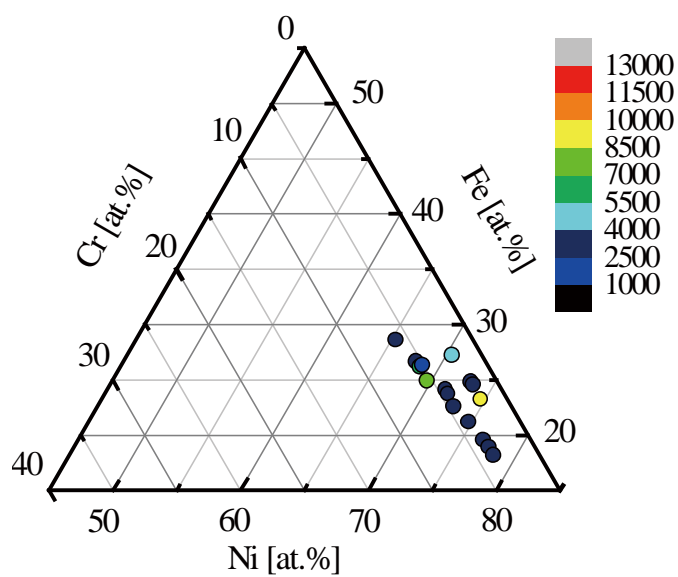


Fig. 3.15 Distribution of relative permeability for annealed samples (773K)

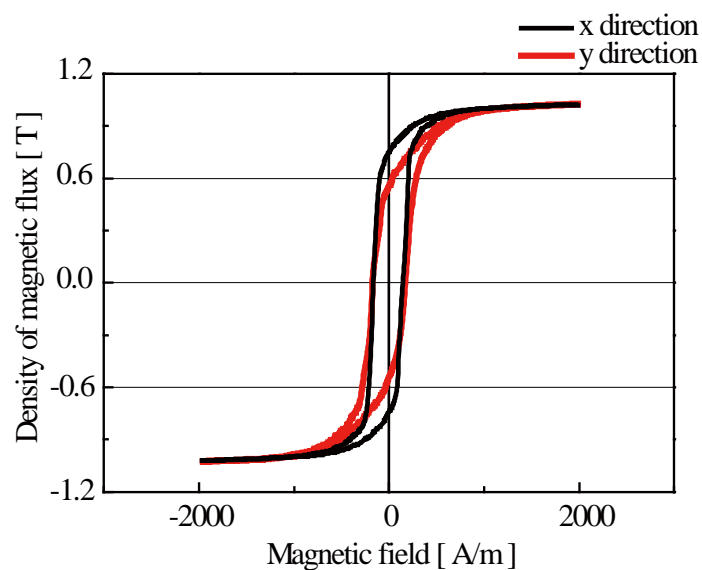


Fig. 3.16 Magnetization curve of annealed sample (773 K)

### 3.4.3 組成傾斜薄膜ライブラリを用いた比透磁率の測定結果

3.2 節で製作した薄膜ライブラリを用いて比透磁率の測定を行った．薄膜ライブラリ成膜後にサンプルごとに切り出し，真空中で 773 K，1 時間の焼なましを行った．焼なまし後のサンプルを VSM を用いて磁気特性を測定，比透磁率を算出した結果を Fig. 3.17 に示す．Cr の組成が大きくなるにつれ，比透磁率は減少しているが，Fe や Ni の組成に大きな依存性は見られない．比透磁率の目標値である 4,000 を満たしているのは，青枠で囲っている範囲で，Cr の組成が 14 at.%以下の組成となっている．磁性体である Fe，Ni に対し，非磁性体である Cr の組成が増加することで比透磁率が減少することは妥当性があると考えられる．

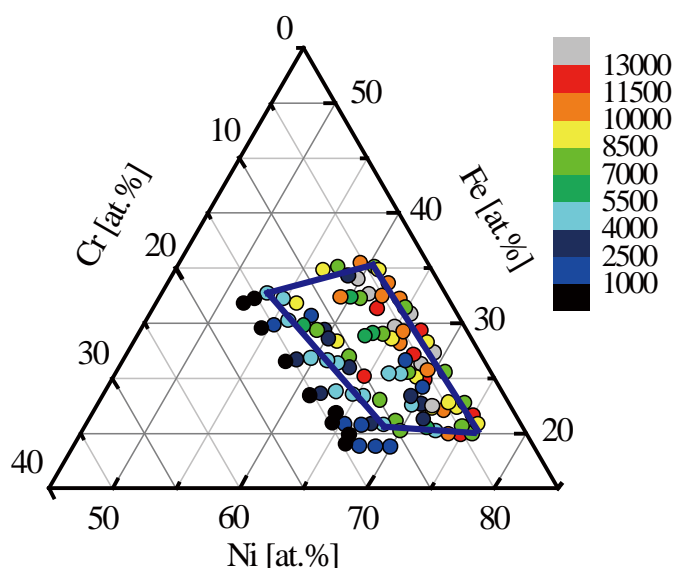


Fig. 3.17 Distribution of relative permeability for Fe-Ni-Cr system

### 3.5 結言

本章では、第2章で述べた、新対向ターゲット式スパッタ法によって製作された、組成傾斜薄膜ライブラリを用いて、ハイスループット評価としては十分な効率ではないが、従来から抵抗率測定、比透磁率測定に用いられてきている四探針法、VSMを用いて測定を行い抵抗率と比透磁率の目標値を満たす組成範囲の特定を行った。

3.2 節「抵抗率・比透磁率評価用薄膜ライブラリの製作」では、抵抗率と比透磁率の測定装置に合わせたサイズのサンプルを用意する必要があるため、あらかじめサンプルサイズの溝加工を行った基板に組成傾斜薄膜を成膜することを述べた。また、それぞれの評価においては測定したサンプルの膜厚が必要となるため、評価を行う薄膜ライブラリとは別に膜厚測定用基板を製作し、抵抗率、比透磁率の評価を行うサンプルの膜厚とすることとした。評価用のライブラリは合計で4枚製作し、それぞれに対して抵抗率、比透磁率の評価を行った。

3.3 節「抵抗率の評価」では、測定に用いる四探針法について述べ、NFTSを用いた成膜における特有の問題であるスパッタ粒子の飛散方向に起因する抵抗率の成膜位置依存性について、まずはCu薄膜について述べた。アズスパッタの状態では、基板の位置により抵抗率も変化しているため、焼なましの処理が必要とされた。本論文

で探索対象としている Fe-Ni-Cr 系においても、成膜位置依存性はあるが、焼なましを行うことで、薄膜の抵抗率を精密に測定できることを述べた。しかし、焼なましによる抵抗率の影響は小さく、組成が変化することによる抵抗率の変化の仕方は焼なまし前後で大きく変化はしなかった。そのため、コンビナトリアル手法における材料の探索効率が高いという利点を考慮し、アズスパッタの状態での測定を行い、抵抗率の目標値である  $90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  を満たす組成範囲を示した。

3.4 節「比透磁率の評価」では、試料振動型磁力計を用いた測定について述べ、抵抗率の時と同様に焼なまし比透磁率に与える影響について調査を行った。その結果、温度 773 K で 1h の焼なましを行うことで、磁束密度は飽和し、等方的な磁気特性を有する結果となったため、組成傾斜を有するサンプルでも 773 K で 1h の焼なまし処理を行ったサンプルで測定を行った。測定の結果、比透磁率の目標値である 4,000 を満たす組成範囲を示した。

以上の結果より Fig. 3.18 に示す領域にて、センサ用磁歪材料としての抵抗率と比透磁率の目標値を満たす組成領域を示した。

次章では、探索して得られた結果より組成探索領域を狭くして磁歪量の測定を行う。磁歪量の測定でも、抵抗率、比透磁率の測定と同様に、従来から用いられてきている手法を使用して評価を行っていく。

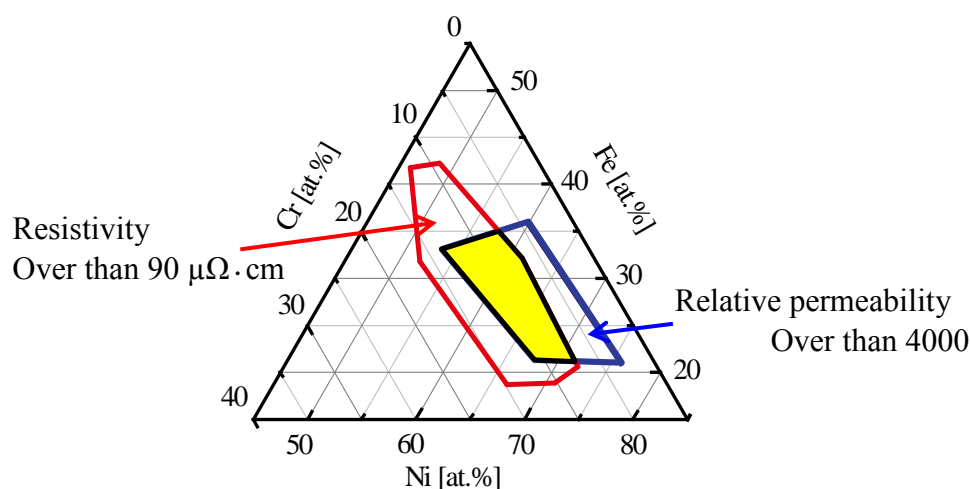


Fig. 3.18 Composition range which satisfied target value of resistivity and relative permeability





## 第4章 従来手法を用いたセンサ用磁歪材料の磁歪特性評価

### 4.1 緒言

第3章まででは、新対向ターゲット式スパッタ法を使用したコンビナトリアル成膜技術により製作された薄膜ライブラリを用いて、従来から抵抗率、比透磁率の測定に用いられている、四探針法、試料振動型磁力計を用いた薄膜の物性評価を行った。その結果、センサ用磁歪材料として求められる抵抗率、比透磁率を満たす組成範囲の絞りこみに成功した。この組成範囲の中から磁歪の目標値を満たす組成を見出し、センサ用磁歪材料として有用な組成範囲を特定する。

磁歪によるひずみは $10^{-6}$ ～ $10^{-3}$ 程度の範囲となっており、今回探索を行っている Fe-Ni-Cr 系においては、 $100 \times 10^{-6}$  以下程度になると考えられる。このように非常に小さなひずみを測定するために、従来は、バルク材の磁歪材料にひずみゲージを貼付して磁界印加時のひずみを測定したり、磁歪特性を有さない金属材料との間にキャパシタを形成し、磁界印加の際の磁歪材料のひずみの変化による電極間距離の変化を静電容量変化として測定したり、非磁性材料と積層させた薄膜形状の磁歪材料に光てこ法を利用して微小な変位を拡大して測定する方法など<sup>128),129)</sup>がとられてきた。本論文では、将来的に測定手法の MEMS 化、LSI との集積化を目指しているため、静電容量の変化による評価と光てこ法を利用した評価を行う。近年の LSI 技術により製作された静電容量変化の測定報告では、数十 aF 程度の静電容量変化も測定可能<sup>168)</sup>であるため、磁歪による微小な変位による静電容量変化の測定も可能になると考えられる。一方で、光てこ法を用いた場合には、測定個所の変位を拡大するために、レーザ源から測定対象までの距離を長くとる必要があるため、MEMS デバイスとしての集積化には不向きであるが、測定精度としては、他の測定法に比べて高くなる。

そこで本章では、将来的な磁歪測定の MEMS デバイス化を目指して、まずは大形状のサンプルを用いた静電容量変化による磁歪評価を行う。その後、測定精度の高い光てこ法を利用した磁歪評価を行い、Fe-Ni-Cr 系においてセンサ用磁歪材料として

利用可能な組成範囲の特定を行う。

まずは、磁歪による静電容量変化による測定を行う。使用するサンプルは、非磁性材料と磁歪材料を積層したバイレイヤカンチレバー構造とし、サンプルに焼なまし処理をした際の影響について調査し、磁歪評価を行う。将来的な測定方法の MEMS 化のために、発生しうる問題点を明らかにする。

続いて、光てこ法による測定を行う。静電容量変化による測定と同様に、非磁性材料と磁歪材料が積層されたバイレイヤカンチレバー構造のサンプルを用いた評価を行う。評価の結果から、第3章で得られた結果と合わせて、センサ用磁歪材料として有用な特性を有する組成領域を特定する。

## 4.2 静電容量変化を用いた磁歪評価

### 4.2.1 測定方法

磁歪の測定はバイレイヤカンチレバーを利用したキャパシタの静電容量変化により行った。バイレイヤカンチレバーは、支持層に磁場印加によりひずみの発生しない非磁性材料、サンプル層に測定する磁歪材料からなるバイレイヤ構造となっている。このバイレイヤカンチレバーに磁場を印加するとサンプルは磁歪効果により磁場印加方向に長さが変化する。非磁性材料には変化が生じないため、2層のひずみの差により、Fig. 4.1 に示すように、曲率半径  $r$  が一定のたわみが生じる。

磁場印加した際のカンチレバーの先端に発生するたわみは、ヤング率を  $E$ 、膜厚を  $h$ 、磁歪定数を  $\lambda$ 、はりの長さを  $L$  とし、添字はサンプル層の磁歪材料を  $f$ 、支持層材料を  $s$  とすると、はりのたわみは(4.1)、(4.2)式<sup>169)</sup>で表わされる。

$$t'_s = \frac{E_s t_s^2 - E_f t_f^2}{2(E_s t_s + E_f t_f)} \quad (4.1)$$

$$\delta = \frac{3L^2 E_f t_f \lambda_f (t_f + 2t'_s)}{4\{E_s t_s (t_s^2 - 3t_s t'_s + 3t_s'^2) + E_f t_f (t_f^2 - 3t_f t'_s + 3t_f'^2)\}} \quad (4.2)$$

本論文では、バイレイヤカンチレバーの支持層材料に磁場印加による形状変化のないガラスを用いることとし、はりの長さは 35 mm とした。成膜する磁歪材料の膜厚は 1  $\mu\text{m}$  とし、支持層材料としては膜厚が 50  $\mu\text{m}$  のガラス基板を用いた。

はりのたわみは Fig. 4.2 に示すように、磁歪材料の成膜面と電極との間に平行平板キャパシタを構成し、その静電容量を測定することで算出する。磁場を印加することではりがたわむと、電極と成膜面との距離が変化し、静電容量が変化する。その静電容量の変化から磁歪量の評価を行うこととした。しかし、磁歪量が大きくなりカンチレバーのたわみが大きくなると、成膜面と電極との間の平行がとれなくなり、磁歪量の絶対値を求めることは困難となる。そのため本論文では、静電容量の変化を比較することで、磁歪量の相対的評価を行うこととした。

測定装置構成を Fig. 4.3 に示す。磁場発生用のヘルムホルツコイル、直流電源、静電容量測定のための LCR メータ (LCR ハイテスタ：日置電機(株))、サンプルとキャパシタを構成するための上部電極から構成される。ヘルムホルツコイルはコイル径 75 mm、巻き数 56 のコイルを用いた。上部電極としてマイクロメータヘッドを使用しているため、上下に駆動可能となっており、サンプル設置後に電極間距離を調整することで静電容量の調整が可能となっている。コイルに電流を流すことで発生する磁場の強さ  $H$  は、コイル半径  $r$ 、コイル巻き数  $N$ 、電流  $I$  とすると(4.3)式<sup>170)</sup>により表される。

$$H = \frac{8}{5\sqrt{5}} \cdot \frac{NI}{r} \quad (4.3)$$

測定は、すべてのサンプルにおいて磁場印加前に一定の静電容量を示すように上部電極の位置を変更して行った。本論文では磁場印加前の静電容量をおよそ 5 pF になるように上部電極位置を調整し、磁場印加前後の静電容量の変化で磁歪量の評価を行った。

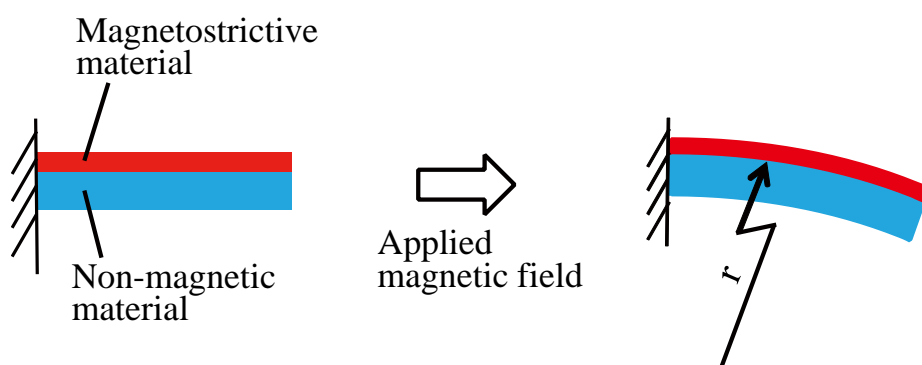


Fig. 4.1 Schematic illustration of deformation for bilayer cantilever

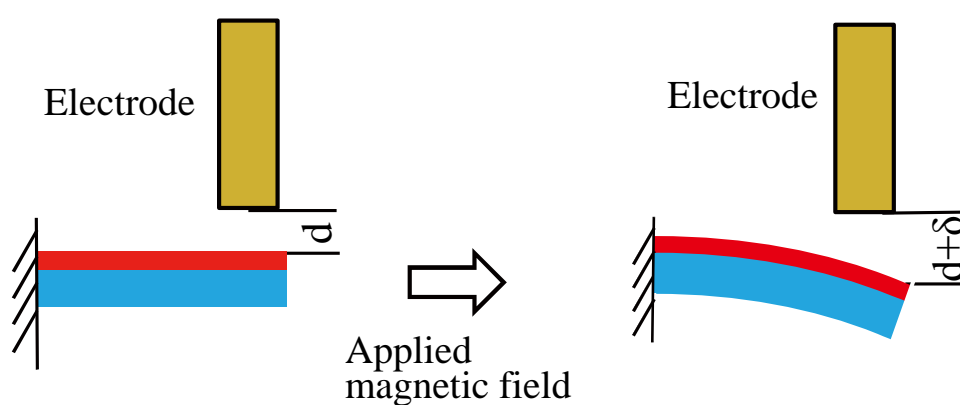


Fig. 4.2 Schematic illustration of measurement for magnetostriction

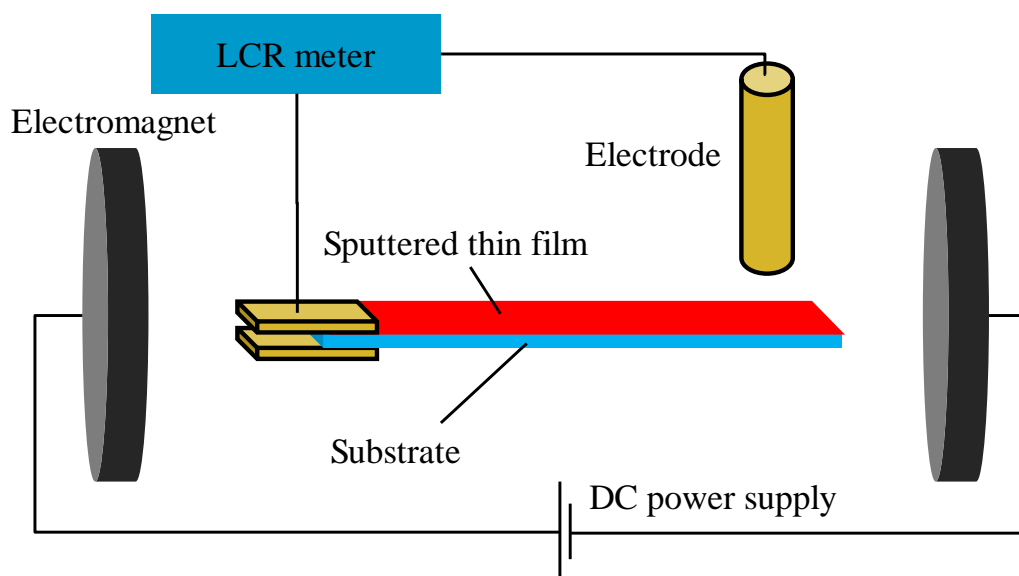


Fig. 4.3 Schematic illustration of measurement system for magnetostriction

## 4.2.2 単層膜サンプルを用いた磁歪評価

### i) サンプル製作

静電容量変化を利用した磁歪評価の原理を確認するために磁歪量が既知である Fe-Ni の二元系にて測定を行い、探索材料である Fe-Ni-Cr の三元系の測定を行うこととする。サンプル製作の際は、基板を NFTS の真空チャンバ内に設置して成膜を行い、サンプルの膜厚が 1  $\mu\text{m}$  となるように成膜時間を調整した。各サンプルの組成測定では、Fig. 4.4 に示すように、サンプル四辺から内側に 1mm の点とサンプル中心の計 7 点を測定し、平均値をサンプル組成とした。Fe-Ni 二元系、Fe-Ni-Cr 三元系でのサンプル製作結果を以下に示す。

#### (1) Fe-Ni 二元系

Fe-Ni 二元系においては、磁歪量が 0 となる組成と、最大を示す組成のサンプルを製作した。Bozorth の報告<sup>171)</sup>によると Ni の組成が 81 at.% 付近で磁歪量が 0 となり、Ni の組成が 62 at.% 付近で磁歪量が最大となる。本論文ではこれらの組成を有するサンプルを製作した。Table 4.1 に示す成膜条件で成膜し、製作したサンプルの組成を測定した結果、サンプル 1 ( $\text{Fe}_{19.5}\text{Ni}_{80.5}$ )、サンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) と磁歪が 0、最大を示す組成とほぼ一致する結果となった。

#### (2) Fe-Ni-Cr 三元系

Table 4.2 に示す成膜条件で成膜し、組成を測定した結果、サンプル 3 ( $\text{Fe}_{34.4}\text{Ni}_{59.6}\text{Cr}_{6.0}$ )、サンプル 4 ( $\text{Fe}_{30.6}\text{Ni}_{58.8}\text{Cr}_{10.6}$ ) となった。サンプル 3 ( $\text{Fe}_{34.4}\text{Ni}_{59.6}\text{Cr}_{6.0}$ ) は磁歪量が既知である  $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$  と Fe の組成がほぼ同一の組成、サンプル 4 ( $\text{Fe}_{30.6}\text{Ni}_{58.8}\text{Cr}_{10.6}$ ) は抵抗率と比透磁率の目標値を満たしている組成となっている。

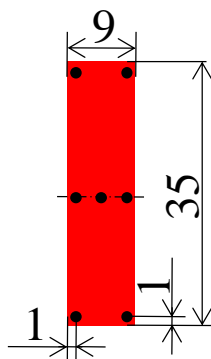


Fig. 4.4 Composition measurement point of cantilever sample

Table 4.1 Sputtering condition of Fe-Ni

		Ni	Fe
DC power	Sample 1	1100 [W]	450 [W]
	Sample 2	550 [W]	500 [W]

Table 4.2 Sputtering condition of Fe-Ni-Cr

Ar pressure	0.3 [Pa]			
DC power		Ni	Fe	Cr
	Sample 3	550 [W]	500 [W]	150 [W]
	Sample 4	600 [W]	500 [W]	250 [W]

## ii) 静電容量変化の測定結果

### (1) Fe-Ni 二元系

製作したサンプル 1, サンプル 2 を用いて静電容量変化を測定した結果を Fig. 4.5 に示す. 静電容量の測定に用いた LCR メータの測定条件は, 印加電圧 4 V, 周波数 100 kHz, 測定は 64 回/min の平均値とした. Ni の組成が 80.5at.%となるサンプル 1 ( $\text{Fe}_{19.5}\text{Ni}_{80.5}$ )では静電容量は変化せず, 磁歪が 0 であることが確認された. Ni の組成が 64.7 at.%であるサンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ )では, 磁場印加により静電容量がおよそ 0.2 pF 減少し, 磁歪によるカンチレバーのたわみの変化を静電容量の変化で検出可

能であることが確認された。しかし、サンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) の測定結果を見ると、磁歪による静電容量変化を検出できているものの、静電容量変化は飽和しておらず、磁歪も飽和していないと考えられる。そのため、熱処理を行うことで、磁気特性を向上させる必要がある。真空中で 773 K、1 時間の熱処理を行った結果、サンプルの初期たわみが増大してしまい、上部電極とサンプル表面との間に平行がとれなくなったため、磁歪測定には至っていない。

## (2) Fe-Ni-Cr 三元系

製作したサンプル 3 ( $\text{Fe}_{34.4}\text{Ni}_{59.6}\text{Cr}_{6.0}$ ) を用いて磁歪による静電容量変化を測定した結果を Fig. 4.6 に示す。磁場印加前後で静電容量は、およそ 1.40 pF 減少している。しかし、静電容量は減少し続けており飽和には至っていない。サンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) の場合と比較すると静電容量の変化はおよそ 1.20 pF 大きくなっている。変化が大きくなっている原因としては、磁歪量が増大している可能性と、薄肉のガラスに成膜した際の内部応力 (引張応力) による初期たわみが影響している可能性が考えられる。内部応力によりサンプルは上部電極側にたわんでしまい、電極との間に平行がとれていない。静電容量は電極とサンプルの距離に反比例するため、最も距離が近い位置での変位の影響が大きくなる。引張応力によりたわんでいる場合、最も電極との距離が短くなるのは固定端から最も遠い位置、つまり最も磁歪によるたわみの大きい位置である。そのため、磁歪によるたわみが微小であっても静電容量の変化が増大していることが考えられる。

そのため、初期たわみの影響を抑制するために、上部電極とサンプル表面が平行となるようにサンプルを固定し、再度静電容量の変化を測定した結果を Fig. 4.7 に示す。磁場印加により静電容量はおよそ 0.9 pF 減少している。上部電極とサンプル表面の平行がとれていない Fig. 4.6 と比較すると静電容量の変化におよそ 0.50 pF の違いが存在し、初期たわみの影響を抑制することができた。

しかし、磁歪量は飽和に達していないため、磁気特性を向上させるために真空中

において 773 K で 1 時間の焼なまし処理を行った．焼なまし処理を行うと Fe-Ni の場合と同様に初期たわみが増大してしまい，上部電極とサンプル表面の平行がとれなくなり磁歪測定には至っていない．また，焼なましを行うと，ガラス基板と磁歪材料薄膜との密着性が悪くなり剥離が発生してしまった．

1000 A/m の磁場を印加した場合のアズスパッタの状態のサンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) とサンプル 3 ( $\text{Fe}_{34.4}\text{Ni}_{59.6}\text{Cr}_{6.0}$ ) の静電容量の変化は，サンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) はおよそ 0.20 pF，サンプル 3 ( $\text{Fe}_{34.4}\text{Ni}_{59.6}\text{Cr}_{6.0}$ ) はおよそ 0.90 pF でありサンプル 3 ( $\text{Fe}_{34.4}\text{Ni}_{59.6}\text{Cr}_{6.0}$ ) はサンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) と比較しておよそ 4 倍以上変化している．変化が大きくなった原因としては，Cr を添加することにより磁歪量が大きくなっている可能性と，透磁率が増加し低磁場の印加でも磁化されやすくなっている可能性が考えられる．磁歪量が大きくなっていると考えると，サンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) の磁歪量が  $20 \times 10^{-6}$  以上であることからサンプル 3 ( $\text{Fe}_{34.4}\text{Ni}_{59.6}\text{Cr}_{6.0}$ ) ではそれ以上の磁歪量であると考えられる．透磁率が増加し，低磁場でも磁化しやすくなっている場合でも，サンプル 3 よりも Cr の組成を増加させることで，磁歪量とトレードオフの関係にある透磁率が減少し，磁歪量が大きくなる可能性が考えられる．透磁率が低くなると磁気モーメントの回転を妨げている磁壁の移動量が大きくなり磁歪量も大きくなるためである．

透磁率と抵抗率の目標値を満たしているサンプル 4 ( $\text{Fe}_{30.6}\text{Ni}_{58.8}\text{Cr}_{10.6}$ ) においても同様に，上部電極とサンプル表面を平行にし，アズスパッタの状態です静電容量の測定を行った．結果を Fig. 4.8 に示す．磁場印加により静電容量はおよそ 0.71 pF 減少している．サンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) と比較すると，静電容量の変化はおよそ 3 倍以上となっており，サンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) の磁歪量 (約  $25 \times 10^{-6}$ ) よりも大きな磁歪を有している可能性があり，磁歪の目標を満たしている可能性がある．

サンプル 3 ( $\text{Fe}_{34.4}\text{Ni}_{59.6}\text{Cr}_{6.0}$ ) と比較すると，静電容量の変化は 0.90 pF から 0.71 pF と減少しており，抵抗率や比透磁率とは異なり磁歪量は，Cr の組成に対する依存性は小さい可能性が考えられる．



しかしながら、いずれの場合にも焼なまし処理により磁気特性を向上させ、磁化を飽和させた状態で比較する必要があるが、アズスパッタの状態では、従来の磁歪材料であるサンプル 2 ( $\text{Fe}_{35.3}\text{Ni}_{64.7}$ ) を大きく上回る磁歪量であることを示しており、焼なましを後にも従来材料の磁歪量を上回ることが期待される。焼なましを行うとカンチレバーのたわみが増大してしまうことや、薄膜が基板から剥離してしまう問題が残っている。こうした問題へ対応するために、磁歪材料とは逆の方向にはりがたわむような内部応力を持つような成膜条件で Ta を成膜し、はりのたわみの抑制を行う。また、基板と薄膜との密着性が低いために剥離が生じてしまっているため、密着層として Cr を成膜し、密着性の向上を図ることとする。さらに、焼なましは 773 K で行っており、基板として使用しているガラスの融点に近い温度となっているため、使用する基板を耐熱性の高い Si に変更する。焼なましによるはりのたわみの増加や剥離の問題を解決するために、磁歪材料/Ta/Cr の三層膜を用いて磁歪の評価を行う。

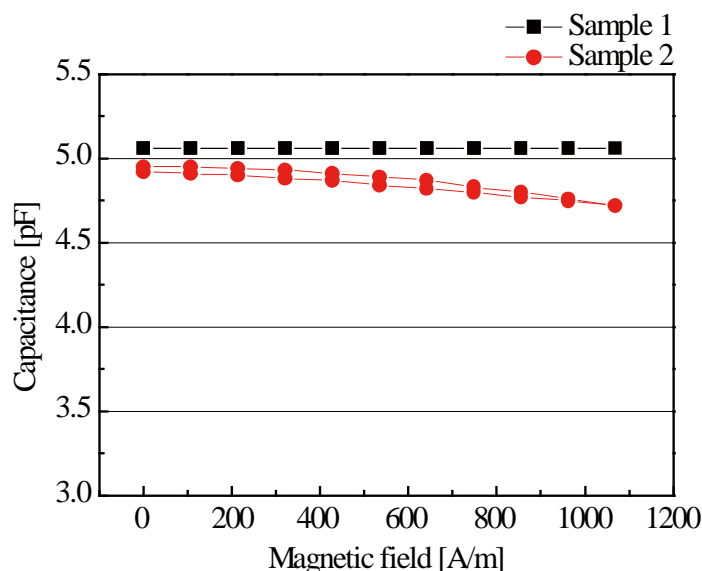


Fig. 4.5 Measurement result of capacitance change due to magnetostriction for as-sputtered Fe-Ni

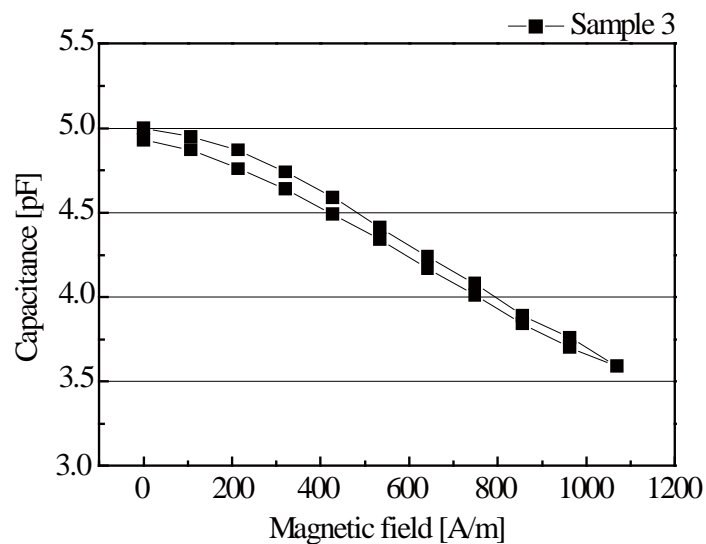


Fig. 4.6 Measurement result of capacitance change due to magnetostriction for as-sputtered sample 3

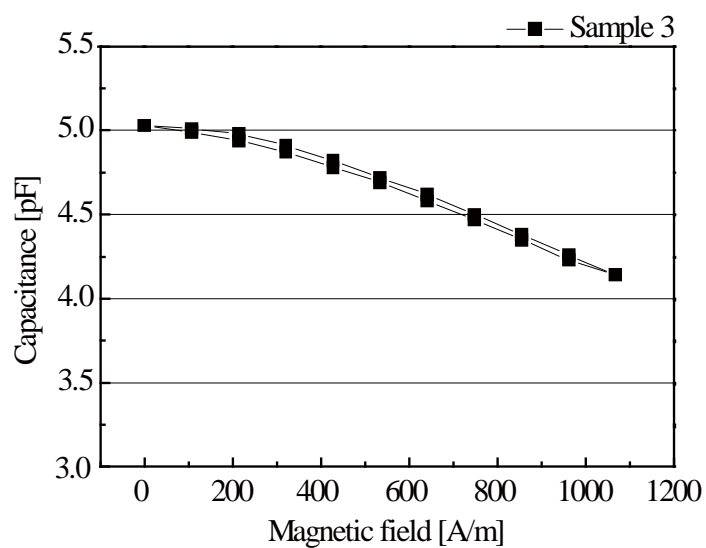


Fig. 4.7 Measurement result of capacitance change due to magnetostriction for annealed sample 3

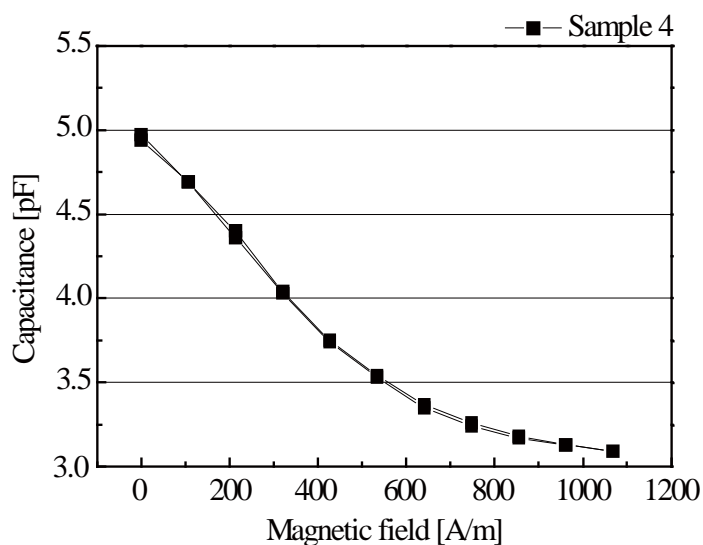


Fig. 4.8 Measurement result of capacitance change due to magnetostriction for as-sputtered sample 4

#### 4.2.3 三層膜サンプルを用いた磁歪評価

##### i) サンプル製作

4.2.2 項では、ガラス基板上に磁歪材料である Fe-Ni 系、Fe-Ni-Cr 系を成膜した単層膜サンプルを用いて磁歪量の評価を行った。単層膜サンプルを用いた場合には、磁歪による静電容量変化が飽和に達していなかったため、磁気特性の向上のために焼なましを行うと、初期たわみの増加や剥離といった問題が生じてしまった。そのため、基板と磁歪材料との密着性を向上させるために、密着層として Cr を成膜する。Cr のみの場合、焼なましを行うことで密着層の Cr 膜が磁歪材料薄膜に拡散してしまうことが考えられる。そのため、拡散防止のために 2 層の間に Ta 層を成膜した、Fe-Ni-Cr/Ta/Cr の三層膜を用いて磁歪評価を行うこととする。拡散防止層の Ta は磁歪材料を焼なましした際に発生する内部応力を緩和する目的もある。基板として用いたガラスの融点は焼なまし温度である 773 K に近いいため、高融点で磁気特性に影響を与えない Si を基板として用いる。使用する基板は 35 mm×9 mm と大きく、サンプル内での組成傾斜が大きくなると正確な磁歪の評価が出来ないことが考えられる。そのため、サンプル内の組成が均一になるように基板をチャンバ内に

設置し、組成傾斜が付きにくくなるようにスパッタ圧力を高めて成膜を行う。

磁歪の評価を行う前に、積層する Cr, Ta がカンチレバーのたわみに与える影響を把握する必要がある。Cr, Ta を単層として、Cr はスパッタ圧力を 0.3 Pa, 出力 500 W, 膜厚 100 nm, Ta はスパッタ圧力 0.1 Pa, 出力 100 W, 膜厚 180 nm の成膜条件で厚さ 50  $\mu\text{m}$  の Si 基板に成膜した。成膜後にたわみを測定した結果を Fig. 4.9 に示す。カンチレバーのたわみは、カンチレバーの一端を固定した状態で、固定端から 5 mm 間隔で固定端との高さの差異を測定した。密着層として用いる Cr は、Cr 膜が成膜された側にたわんでいるため単層の状態では引張応力、Ta は支持層の Si 基板側にたわんでいるため圧縮応力が作用していることがわかる。各層のたわみは、膜厚の増加と共に大きくなる。磁歪材料である Fe-Ni-Cr は成膜条件によって応力の状態が変化するためサンプルごとにカンチレバーの初期たわみが同程度になるように中間層の Ta, Cr の膜厚を調整して、たわみが 0 に近づくように評価用のサンプルを製作する。

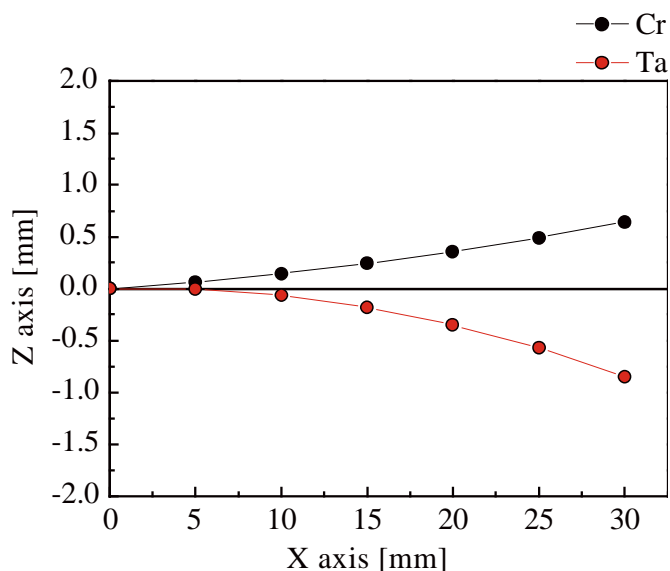


Fig. 4.9 Deflection of single layer film of Cr and Ta

ii) 数値計算による磁歪評価方法

4.2.2 項において、静電容量変化による磁歪評価が可能であることが判明したが、成膜時の膜応力によってサンプルごとに初期たわみが異なっている。そのため、上部電極とサンプル表面との位置関係がサンプルによって異なり、測定結果に誤差が生じている。サンプルごとに異なっている初期たわみの影響を少なくするために、数値計算を用いて磁場印加前後でカンチレバーの形状がどのように変化しているのかを算出することにする。

数値計算では、Fig. 4.10 に示すように、上部電極を微小区間  $\Delta x$  の微小キャパシタに分割し、それぞれの微小キャパシタの静電容量を算出し、それらを積算することで全体の静電容量を算出する。

固定端から上部電極端部までの距離を  $L_0$  とし、電極半径を  $r_1$ 、電極とサンプル表面の距離を  $\delta$  とすると、固定端から  $x$  の位置の微小静電容量および全体の静電容量は (4.4)、(4.5) 式にて求まる。

$$\Delta C = \epsilon_0 \frac{2\sqrt{r_1^2 - (L_0 + r_1 - x)^2}}{\delta} \Delta x \quad (4.4)$$

$$C = \sum \Delta C \quad (4.5)$$

磁歪によるカンチレバーの変位は(4.2)式に示した通りであるが、三層膜サンプルを用いた場合には上層部の膜厚  $t_f$  が積層したものになることや、ヤング率  $E_f$  が三層の全てで異なること、磁歪現象により磁歪材料のヤング率が変化する  $\Delta E$  効果が存在することなどから、正確に磁歪定数のみを算出することは困難である。そのため、磁歪効果によるカンチレバーのたわみが長さの 2 乗に比例していることに着目し、三層膜を用いた場合には(4.6)式に示すように、ヤング率や膜厚等を含めて一つの定数  $A(\lambda)$  として扱い、この定数を比較することでサンプルごとの磁歪評価を行うこと

とする.

$$\delta = A(\lambda)L^2 \quad (4.6)$$

実際に製作したサンプルを用いて測定した結果に数値計算を適用するためには、はりの初期たわみを測定する必要がある. 初期たわみは、サンプルを固定した状態で、固定端から 5 mm 間隔で固定端との高さの差異を測定し形状データを取得し、計算に組み込む.

Fig. 4.11 に静電容量変化を測定した結果に数値計算を適応する際のフローチャートを示す. まず、磁場を印加する前の状態の上部電極とサンプルとの位置関係を明らかにするために、適当に設定した、初期状態での電極の  $y$  座標, 定数  $A(\lambda)$ , 測定したカンチレバーの形状データを用いて静電容量  $C$  を算出する. 算出した  $C$  と測定時の初期静電容量  $C_0$  (無磁場)とを比較し、その誤差が 0.1%以内に収まるように上部電極の位置  $y_0$  を変化させて計算を繰り返す. 誤差が 0.1%以内に収まった場合には、求められた上部電極とサンプル間の距離  $y_0$  を固定した状態で、磁歪に関係のある定数である  $A(\lambda)$  を変数として、磁場を印加した状態の静電容量を計算する. 測定した結果の静電容量  $C_{\text{measure}}$  と比較してその誤差が 0.1%以内に収まるように  $A(\lambda)$  の値を変化させて計算を繰り返す. 誤差が 0.1%以内に収まった時の  $A(\lambda)$  の値を、そのサンプルが持つ磁歪量に関係した定数としてサンプルごとの相対的な評価を行う.

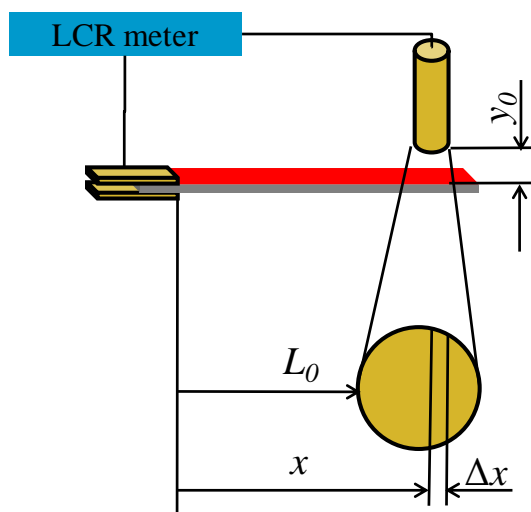


Fig. 4.10 Model for the numerical calculation of capacitance

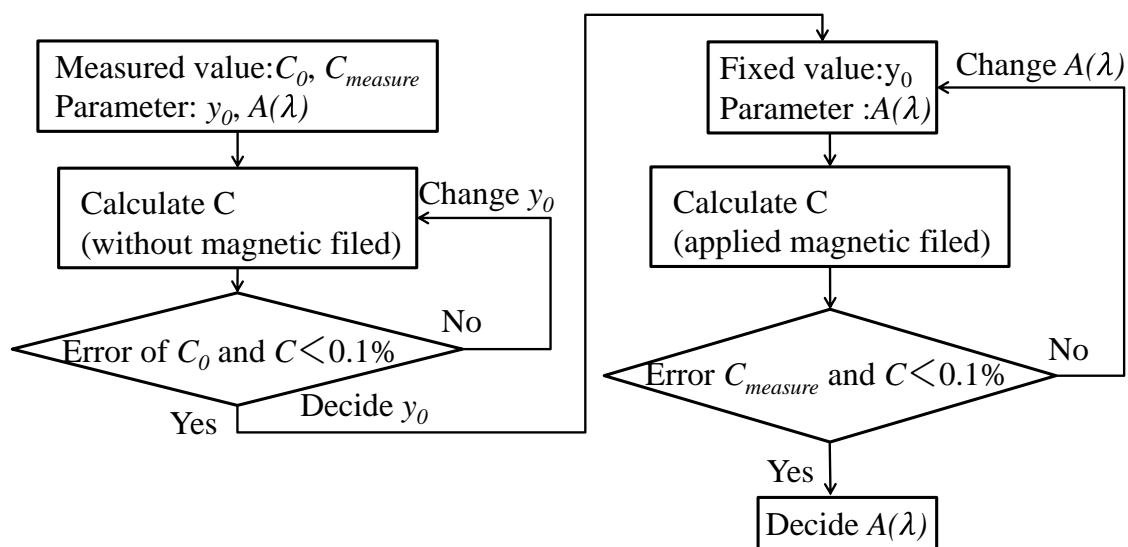


Fig. 4.11 Flowchart of numerical calculation of capacitor

### iii) 内部応力の影響

磁歪材料の磁歪特性は材料に負荷されている応力によって変化すると報告<sup>172),173)</sup>されている。本論文でも，成膜時の内部応力が磁歪特性に与える影響を調査した。本項では，三層膜サンプルの各層 (Fe-Ni-Cr, Ta, Cr)の膜厚を変更することで成膜時の内部応力を調整し，成膜時の応力によって発生する初期たわみの異なるサンプルを製作しその影響を比較する。

各層の成膜条件は、Cr がスパッタ圧力 0.3 Pa、出力 500 W、Ta がスパッタ圧力 0.1 Pa、出力 100 W、Fe-Ni-Cr はスパッタ圧力 0.5 Pa とし、出力は Cr が 150 W、Ni が 500 W、Fe が 400 W、膜厚が 200 nm となるように成膜時間を調整した。Cr 層と Ta 層の成膜時間は、Table 4.3 に示すとおりである。サンプルの組成測定では、中間層にある Cr 層の影響で正確に測定することが困難であるため、同じ成膜条件で成膜した Fe-Ni-Cr 単層膜のサンプルを用いて測定した結果を三層膜サンプルの組成とした。製作したサンプルは  $\text{Fe}_{19.2}\text{Ni}_{70.2}\text{Cr}_{10.6}$  となった。製作したサンプルの初期たわみを測定した結果を Fig. 4.12 に示す。成膜時の内部応力が圧縮応力となる Ta の膜厚の増加に伴い、サンプル全体の応力も圧縮応力が増加している。製作したサンプルを用いて静電容量変化による測定を行い、数値計算を利用して評価した結果を Fig. 4.13 に示す。横軸はサンプル自由端でのたわみを示しており、たわみの大きなサンプルほど内部応力が大きいことを示している。縦軸は、(4.6)式における定数  $A(\lambda)$  の値を示しており、引張応力が大きくなるほど磁歪が小さくなっていることを示している。これは、引張応力は磁場印加方向に磁歪材料の磁壁が移動するのを妨げる方向に応力が作用しているためだと考えられる。また、内部応力と磁歪との間には線形の関係があり、内部応力の異なる 2 サンプル以上を評価することで、内部応力が 0 の状態の磁歪を推定することが可能である。

組成の異なるサンプルを製作して比較する場合にも、内部応力の違いにより正確な磁歪評価が困難であり、内部応力の異なるサンプルを製作して内部応力が 0 の状態で比較する必要がある。しかし、すべての組成で内部応力の異なる 2 サンプルを製作、評価することは探索効率の低下につながる。そのため、内部応力が 0 に近くなるように Ta や Cr の膜厚を調整してサンプルを製作して比較することとする。



Table 4.3 Sputtering condition of sample5 to 7

	Cr		Ta	
	Time [min]	Thickness [nm]	Time [min]	Thickness [nm]
Sample 5	3	100	6	180
Sample 6	6	200	4	120
Sample 7	9	300	2	60

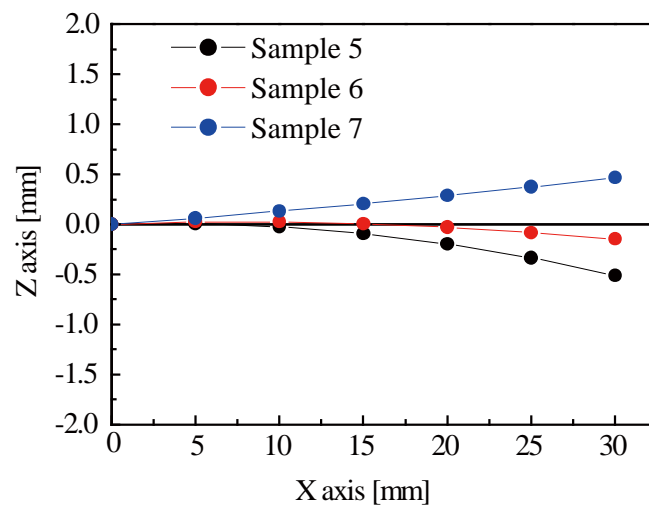


Fig. 4.12 Deflection of cantilever for sample 5 to 7

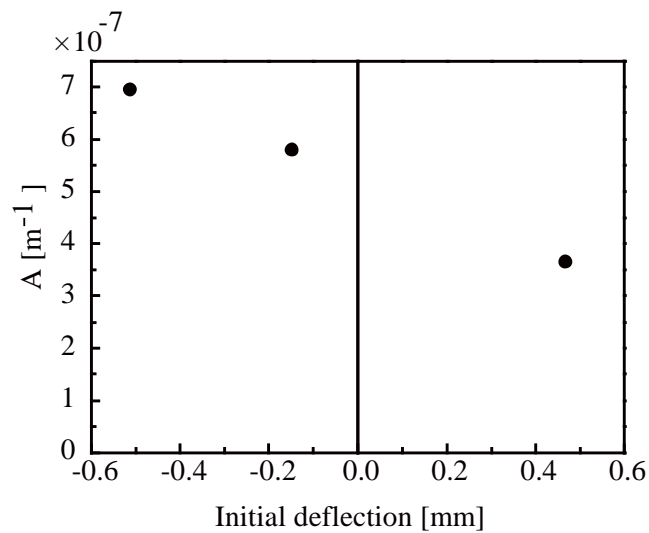


Fig. 4.13 Relationship between sample deflection and constant number A(λ)

iv) 測定結果と数値計算による評価

内部応力が0に近くなるようにTaやCrの膜厚を調整して製作したサンプルを用いて静電容量変化による測定を行った結果を Fig. 4.14 に示す. サンプルごとの初期たわみの差は小さくなっているが, 初期たわみの影響は残っているために, 磁歪量の組成依存性が明確に表れていない. 初期たわみの影響を少なくするために, 数値計算による評価を行った結果を Fig. 4.15 に示す. 静電容量変化による評価では, 電極間距離が最も近くなる初期たわみの大きなサンプルにおいて静電容量変化が大きくなるのに対し, 数値計算による評価では, 初期たわみを考慮して静電容量変化からカンチレバーのたわみの変化量を算出している. そのため, 静電容量変化による磁歪の評価よりも数値計算による磁歪の評価の方が高精度だと考えられる.

抵抗率や比透磁率ではCrの組成がそれぞれの特性に大きく影響を与えていたのと同様に, 磁歪に関してもCrの組成の影響を受けている. Crの組成が小さい程, 磁歪が大きくなっている傾向が見られる. 抵抗率や比透磁率の場合とは異なり, 磁歪に関しては, Crの組成だけでなく, Feの組成が小さい程磁歪も大きくなる傾向にある. しかしながら, 測定したサンプルの多くは磁歪による静電容量の変化が飽和には達していなく, 焼なましを行い, 磁気特性を向上させる必要がある. 焼なましを行うとサンプルのたわみが増大してしまう問題が依然残っている. 中間層のCrやTaの膜厚を調整することで, 焼なまし後のサンプルのたわみを0に近づけることは可能であるが, アズスパッタの状態と焼なまし後の状態の双方で測定を行うのは困難であり, 焼なまし後のサンプルの測定には至っていない. 同じサンプルを用いてアズスパッタの状態と, 焼なまし後の状態の磁歪測定を行うには, 基板の厚みを増加させて焼なまし前後に発生するたわみを小さくすることが必要である. しかし, 基板の厚みを増加させることで磁歪によるカンチレバーのたわみの変化は小さくなるため, 静電容量変化を用いた現状の測定方法ではサンプルごとに有意な差を得ることが出来ていない.

測定を行うための方法として, 電極サイズやサンプルサイズを小さくすることが

考えられる．大形状のサンプルを用いた場合には，キャパシタを構成する電極も大きくなり，サンプルにたわみが発生することで，電極の一端が接触していないにもかかわらず，他端が接触してしまう状態となり，測定が困難となる．電極のサイズを小さくすることが出来れば，サンプルのたわみによる電極との接触を低減することが可能となり，静電容量変化による磁歪評価が可能だと考えられる．一方で，電極を小さくすることで静電容量は小さくなり，微小な静電容量変化を測定する必要がある．しかし，電極サイズを小さくすることで，電極間距離を近くした状態でもサンプルと電極が接触しないため，キャパシタの初期電極間距離に対して，磁歪によるサンプルのたわみの変化を相対的に大きくすることができ，大形状のサンプルと比較して高精度な測定を行える可能性がある．また，微小サンプルであれば，たわみが発生しても，大形状サンプルと比較して，微小なたわみとなるため，たわみの影響は微小になると考えられる．MEMS 技術により評価機構の微細化，サンプルの微細化を行うことで静電容量変化による磁歪測定の可能性が有る．まずは，センサ用磁歪材料として有用な組成領域を探索するため，静電容量変化による評価よりも高精度な測定が可能な光てこ法を用いた磁歪測定を行う．

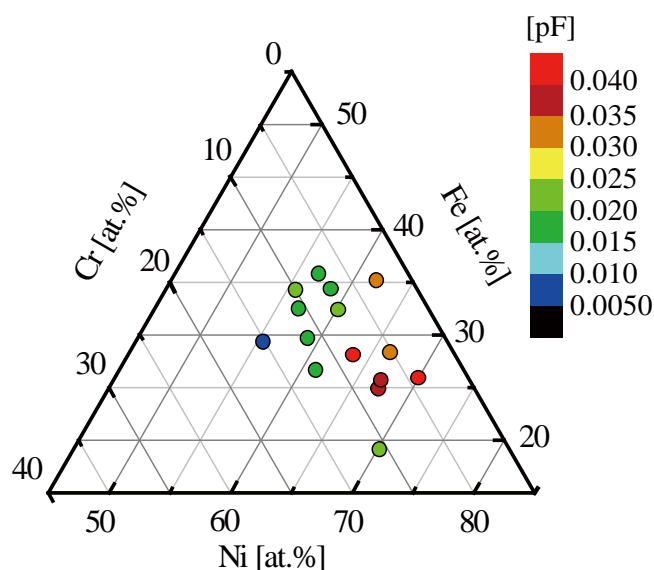


Fig. 4.14 Distribution of capacitance change due to magnetostriction

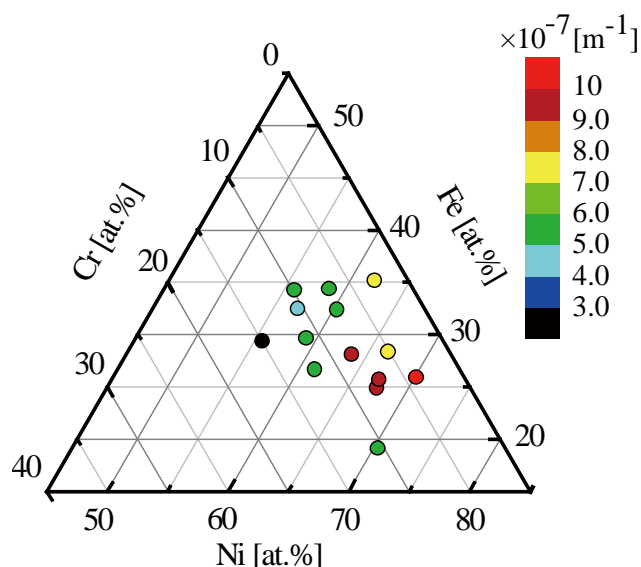


Fig. 4.15 Calculation result of constant number  $A(\lambda)$

### 4.3 三層膜サンプルを用いた光てこ法を利用した磁歪評価

#### 4.3.1 サンプル製作

光てこ法を用いた磁歪評価用サンプルの基板として、 $20\text{ mm} \times 6\text{ mm}$  の Si 基板を用いる。磁気特性向上のための焼なましを行うことでサンプルのたわみが増大してしまう問題があるため、用いる基板の厚さは  $100\text{ }\mu\text{m}$  とした。4.2.3 項で製作したサンプルと同様に、Si 基板との密着性を向上させるために Cr 層、Cr の拡散を防ぐための拡散防止層として Ta を成膜した、Fe-Ni-Cr/Ta/Cr の三層膜を用いる。基板のサイズが  $20\text{ mm}$  と大きいため、組成傾斜膜を用いると、サンプル内での組成傾斜が大きくなり磁歪の組成依存性について正確な評価が出来ないことが考えられる。そのため、サンプル内の組成が均一になるように基板をチャンバ内に設置し、組成傾斜が生じにくいようにスパッタ圧力を高めて成膜を行う。成膜に用いる NFTS では、スパッタ粒子は角度を持って成膜されるため、基板を取り付ける角度によって、磁歪特性が異なってくることが考えられる。スパッタ粒子の進入角度の影響を調査するために、Fig. 4.16 に示すように、基板の長辺が対向ターゲットと平行となるように設置した Substrate 1 と対向ターゲットと垂直になるように設置した Substrate 2 を比較する。そ

それぞれのサンプルに対して、対向したターゲットと垂直な方向 (x 方向) に磁場を印加した場合と、対向したターゲットと平行な方向 (y 方向) に磁場を印加した場合で磁歪評価を行った。

各層の成膜条件は、Cr がスパッタ圧力 0.3 Pa，出力 500 W，Ta がスパッタ圧力を 0.1 Pa，出力 100 W，Fe-Ni-Cr はスパッタ圧力 0.5 Pa，出力はサンプルの組成によって異なり，膜厚が 200 nm となるように成膜時間を調整した。Ta と Cr の膜厚については，サンプルの初期たわみが 0 に近くなるように調整した。

サンプルの組成測定では，中間層にある Cr 層の影響で正確に測定することが困難であるため，同じ成膜条件で成膜した Fe-Ni-Cr 単層のサンプルを用いて測定した結果を三層膜のサンプル組成とした。

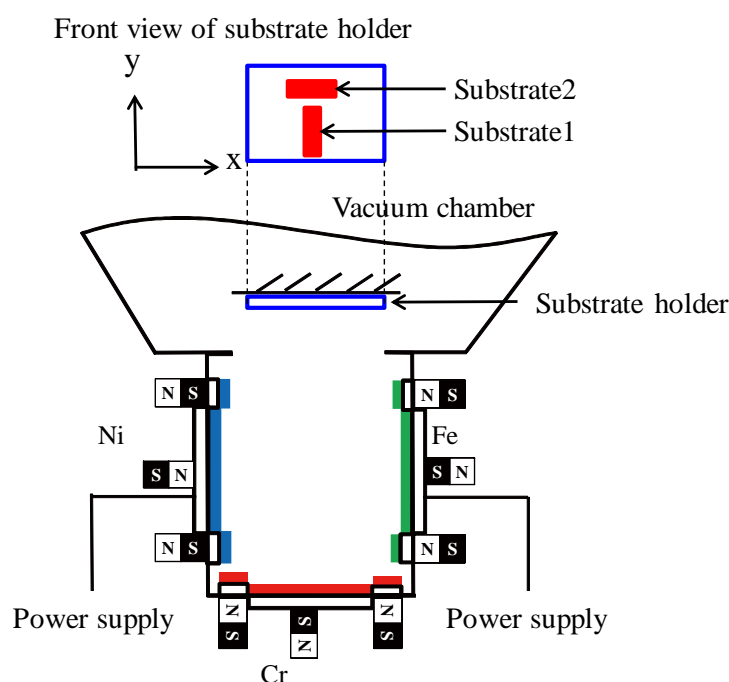


Fig. 4.16 Substrate position of magnetostriction measurement using optical lever method

### 4.3.2 磁歪評価方法サンプル製作

光てこ法を用いた測定装置構成を Fig. 4.17 に示す。測定装置は磁場印加用の電磁石と，レーザ光，位置検出ダイオードから構成される。固定したサンプルの自由端にレーザ光を照射し，位置検出ダイオードでサンプルの変位(たわみ)を測定する。レー

ザ光はサンプル固定部に設置された参照面とサンプル自由端に照射し、2つの位置検出ダイオードの出力電圧の差が 0 となるように PSD2 の位置を調整する。磁場を印加することでサンプルの磁歪材料のみにひずみが生じて、基板として用いている Si にはひずみは生じない。2 層のひずみの差によりサンプルがたわむため、PSD2 の出力電圧が変化する。磁歪量によって、磁場印加時のたわみが異なるため、2 つの位置検出ダイオードの出力電圧の差を比較することで相対的な評価が可能となる。

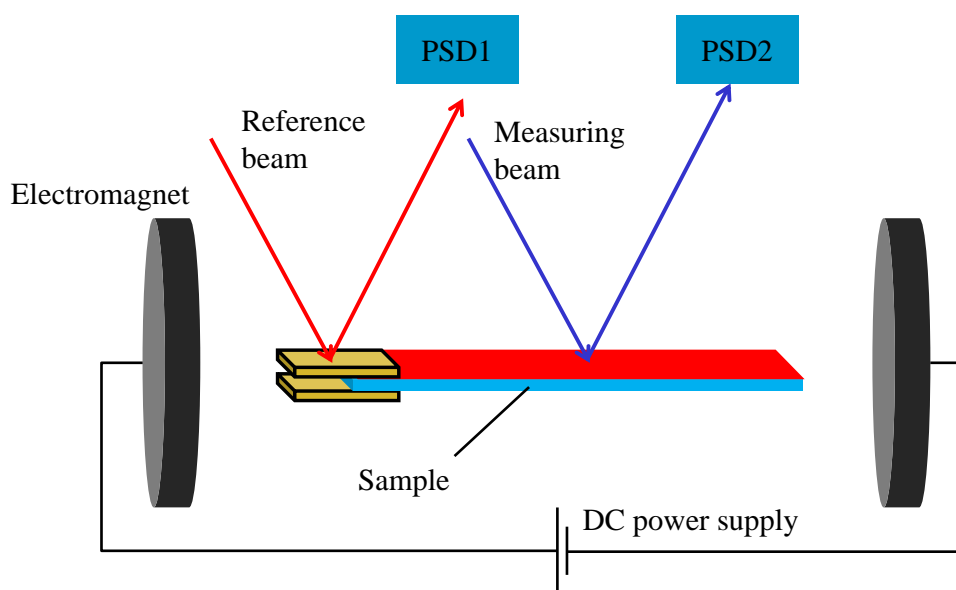


Fig. 4.17 Schematic illustration of measurement system of optical lever method

### 4.3.3 磁歪評価結果

サンプルのたわみが 0 に近くなるように Cr, Ta 層の膜厚を調整し、サンプルを製作し、組成を測定した結果、 $\text{Fe}_{31.9}\text{Ni}_{57.5}\text{Cr}_{10.6}$  となった。アズスパッタの状態、対向ターゲットと垂直な方向 (x 方向) と平行な方向 (y 方向) に磁場を印加して磁歪測定を行った結果を Substrate 1 は Fig. 4.18 に、Substrate 2 は Fig. 4.19 示す。それぞれのグラフの横軸は印加磁場の大きさ、縦軸は PSD2 でのレーザ光の移動距離を表し、縦軸の 1 目盛りは  $1.5\ \mu\text{m}$  となっている。磁歪の評価は PSD2 での出力電圧の最大変位を用いて行い、グラフの上部に最大変位を示している。

Substrate 1 のサンプルでは、対向ターゲットと水平な方向 (サンプルの長辺方向)

に磁場を印加した場合にのみ磁歪によりサンプルに変位が発生している。Substrate 2 においても、対向ターゲットと水平な方向 (サンプルの短辺方向) に磁場を印加した場合にのみ磁歪によりサンプルに変位が発生している。2つのサンプルで変位の方法が異なっているのは、サンプルの長辺における変位を測定しているためである。

Substrate 1 では、サンプルの長辺方向に磁場を印加しているため、正の磁歪を持つ Fe-Ni-Cr により、サンプルは基板方向にたわむのに対し、Substrate 2 では、短辺方向に磁場を印加しているため、Fe-Ni-Cr は長辺方向に縮むため、サンプルは薄膜側にたわむ。どちらのサンプルも対向ターゲットと垂直な方向に磁場を印加した場合には磁歪現象は確認できていない。これは、成膜に用いている NFTS では、スパッタ粒子は角度を持って成膜されるため、結晶が特定の方向に成長するためと考えられる。対向ターゲットと垂直な方向が磁化容易軸となるような結晶となっているために、磁気モーメントの回転や磁壁の移動が無く、サンプルに変位が発生していないと考えられる。

この基板取り付け角度による磁歪特性の変化の緩和と、磁気特性向上のために測定したサンプルを 773 K, 1 h の焼なましを行い、再度測定した結果を、Substrate 1 については Fig. 4.20 に、Substrate 2 については Fig. 4.21 に示す。焼なましを行うと、比透磁率が向上するため、アズスパッタの状態と比較すると、より低磁場で磁歪による形状変化が確認できる。また、焼なましを行うことで、どちらのサンプルもサンプルの短辺方向に磁場を印加した場合に磁歪によるたわみが発生している。焼なましを行うことで、結晶粒の成長方向が均一になったためだと考えられる。NFTS により成膜を行った場合には、スパッタ粒子が角度を持って成膜されるため、磁歪評価を行う際には、均一な粒成長をさせるために焼なましを行う必要がある。

アズスパッタの状態の Substrate 1 と Substrate 2 を比較すると、磁歪によるサンプルの変位に大きな差は見られない。焼なましを行った状態においても、Substrate 1 と Substrate 2 では変位に大きな差は見られない。そのため、探索の効率を向上させるためにも、Substrate 1 のサンプルを用いて比較を行うこととする。Bozorth の報告<sup>171)</sup>に

よると Ni の組成が 62 at.% 付近で磁歪量が最大となるため、磁歪の評価では、 $\text{Fe}_{37.8}\text{Ni}_{62.3}$  の組成を有するサンプルとの比較を行った。 $\text{Fe}_{37.8}\text{Ni}_{62.3}$  の磁歪定数はおよそ  $25 \times 10^{-6}$  (目標値の 1.25 倍) となっている。アズスパッタの状態での  $\text{Fe}_{37.8}\text{Ni}_{62.3}$  の測定を行った結果を Fig. 4.22 に、773 K、1 h の焼なましを行った状態で測定を行った結果を Fig. 4.23 に示す。Fe-Ni-Cr とは異なり、ターゲットと垂直な方向に磁場を印加した場合に磁歪による形状変化が見られる。これは、Cr を添加することで磁化容易軸の方向が変化しているためだと考えられる。 $\text{Fe}_{37.8}\text{Ni}_{62.3}$  のアズスパッタの状態での最大の変化量は約  $7.3 \mu\text{m}$ 、焼なましを行うと約  $10.4 \mu\text{m}$  となる。焼なましを行うことで、結晶粒は基板の長辺方向に成長しやすく、磁気モーメントは同一の方向 (磁化容易方向) を向く。そのため、磁化困難軸に磁場を印加した際の磁気モーメントの回転量も大きくなるため、磁壁の移動量が大きくなり、磁歪によるサンプルの変位量も増加したと考えられる。

サンプルの変位と PSD2 上での変位が比例していると考え、磁歪の目標値である  $20 \times 10^{-6}$  を満たすには  $\text{Fe}_{37.8}\text{Ni}_{62.3}$  の変位の 20/25 (磁歪の目標値/ $\text{Fe}_{37.8}\text{Ni}_{62.3}$  の磁歪) 倍の変位が必要となり、アズスパッタの状態では  $5.84 \mu\text{m}$ 、焼なましを行った状態では  $8.32 \mu\text{m}$  以上の変位が必要となる。

組成の異なるサンプルを製作し、アズスパッタの状態、それぞれのサンプルごとに測定を行った結果を Fig. 4.24, Fig. 4.25 に示す。焼なましを行い、再度測定を行った結果は Fig. 4.26, Fig. 4.27 となっている。抵抗率や比透磁率では Cr の組成がそれぞれの特性に大きく影響を与えていたのと同様に、磁歪に関しても Cr の組成の影響を受けている。Cr の組成が小さい程、磁歪が大きくなっている傾向が見られる。磁歪に関しては、抵抗率や比透磁率の場合とは異なり、Cr の組成だけでなく、Fe の組成が大きい程磁歪も大きくなる傾向にある。Fe-Ni の二元系においても Fe の組成が大きくなるほど磁歪も大きくなっていくことを考えると、Cr を添加した Fe-Ni-Cr の三元系においても同様の結果となることには妥当性があるように思われる。図中緑で囲っている範囲は磁歪の目標値を満たしている範囲となっており、アズスパッタ



の状態では Cr の組成が 3at.%~10.5 at.%, Fe の組成が 26 at.%~36.5 at.% の範囲となっている。焼なましを行うと Cr の組成が 3at.%~9.5 at.%, Fe の組成が 26 at.%~36.5 at.% の範囲となっている。

第 3 章で得られた抵抗率、比透磁率の評価結果と本章で得られた磁歪の評価結果をまとめたものを Fig. 4.28 に示す。磁歪の評価は、PSD 上での変位と磁歪が比例するとして、 $\text{Fe}_{37.8}\text{Ni}_{62.3}$  (磁歪:  $25 \times 10^{-6}$ ) の PSD 上での変位で割った値から推定し算出した。図中の赤線で囲まれた組成範囲は抵抗率の目標値 ( $90 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  以上) を満たし、青線で囲まれた範囲は比透磁率の目標値 (4,000 以上) を満たす。緑線で囲まれた範囲は磁歪の目標値 ( $20 \times 10^{-6}$  以上) を満たす範囲であり、黄色で示した組成範囲ではすべての目標値を満たした組成となっている。

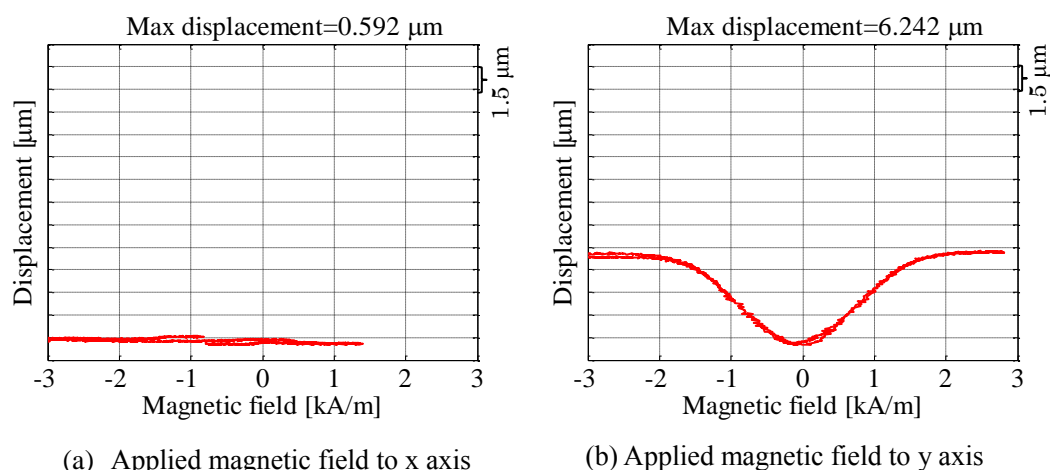


Fig. 4.18 Measurement result of magnetostriction of as-sputtered substrate 1 ( $\text{Fe}_{31.9}\text{Ni}_{57.5}\text{Cr}_{10.6}$ )

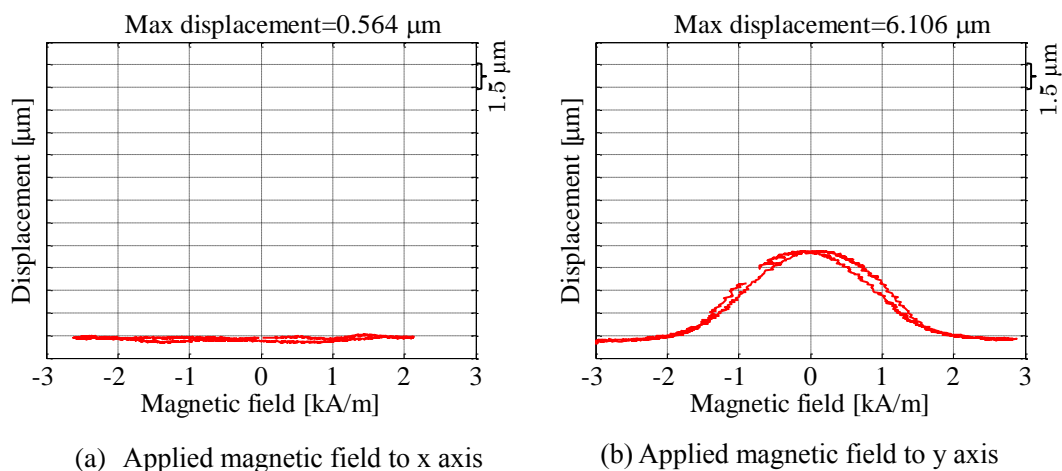


Fig. 4.19 Measurement result of magnetostriction of as-sputtered substrate 2 ( $\text{Fe}_{31.9}\text{Ni}_{57.5}\text{Cr}_{10.6}$ )

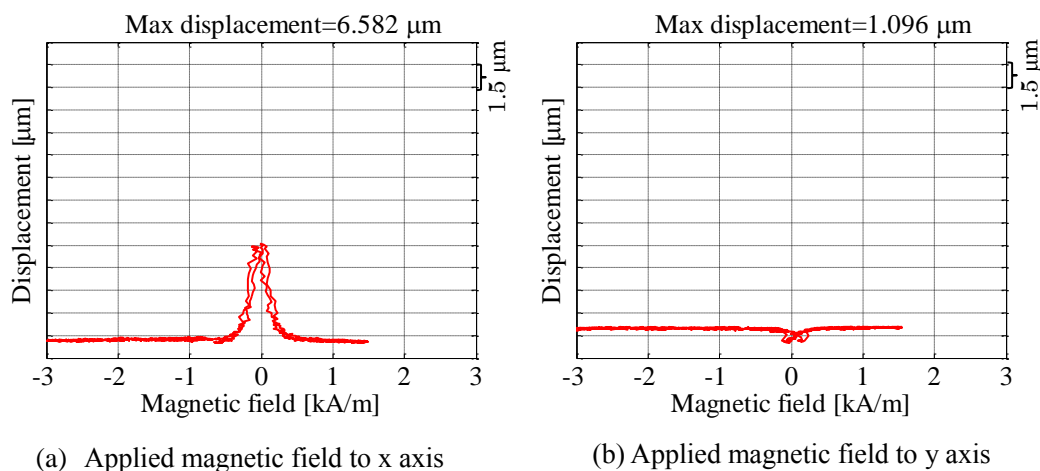


Fig. 4.20 Measurement result of magnetostriction of annealed substrate 1 ( $\text{Fe}_{31.9}\text{Ni}_{57.5}\text{Cr}_{10.6}$ )

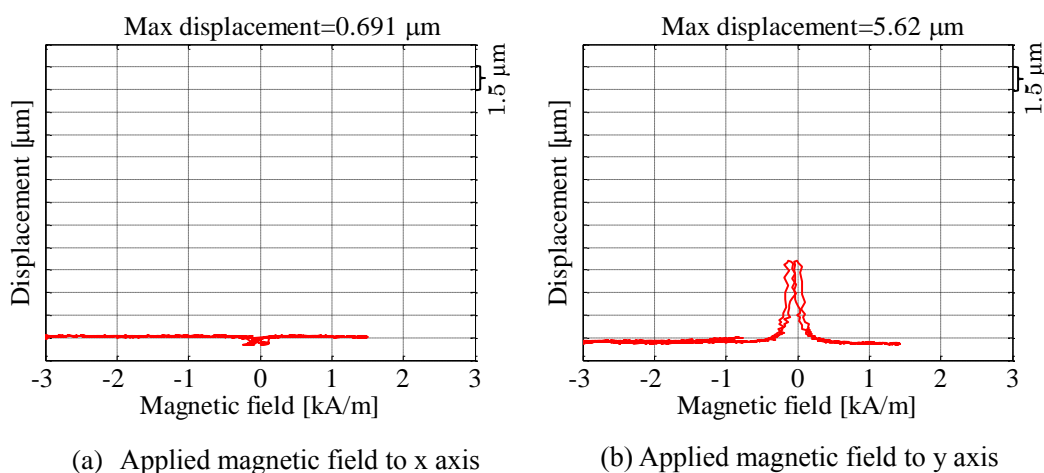


Fig. 4.21 Measurement result of magnetostriction of annealed substrate 2 ( $\text{Fe}_{31.9}\text{Ni}_{57.5}\text{Cr}_{10.6}$ )

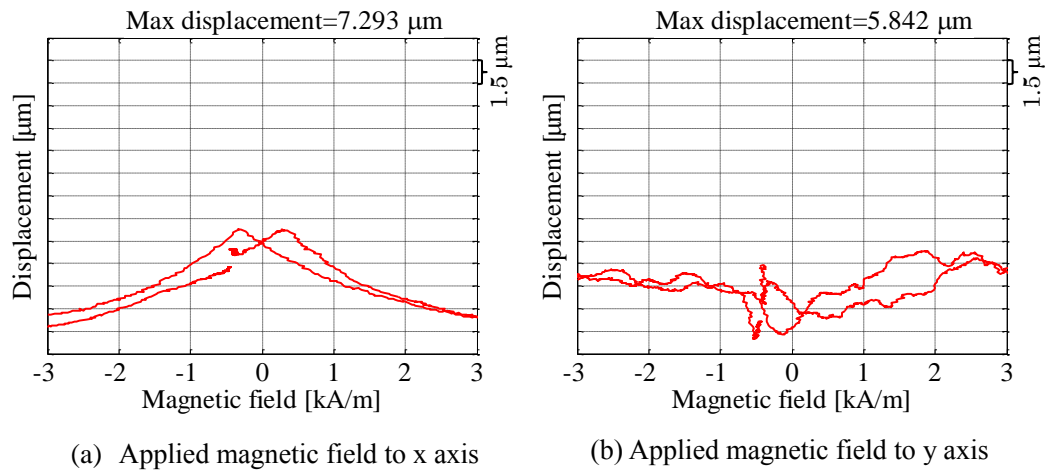


Fig. 4.22 Measurement result of magnetostriction of as-sputtered substrate 1 ( $\text{Fe}_{37.8}\text{Ni}_{62.3}$ )

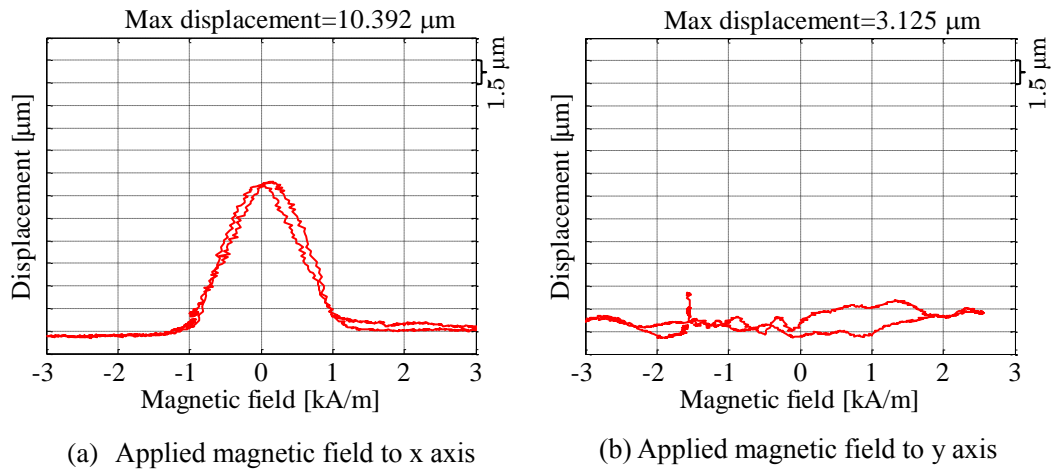


Fig. 4.23 Measurement result of magnetostriction of annealed substrate 1 ( $\text{Fe}_{37.8}\text{Ni}_{62.3}$ )

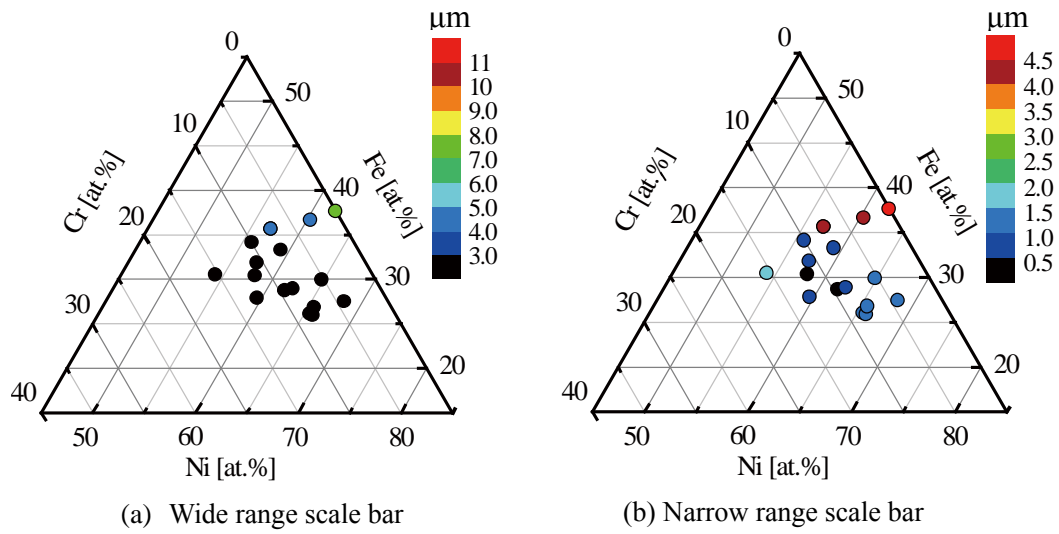


Fig. 4.24 Magnetostriction distribution for magnetic field applied to x axis (as-sputtered)

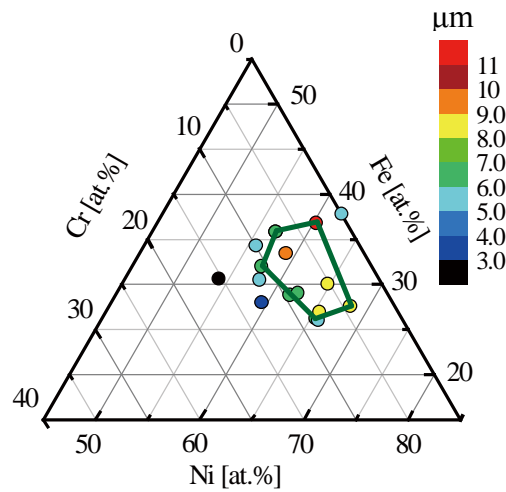


Fig. 4.25 Magnetostriction distribution for magnetic field applied to y axis (as-sputtered)

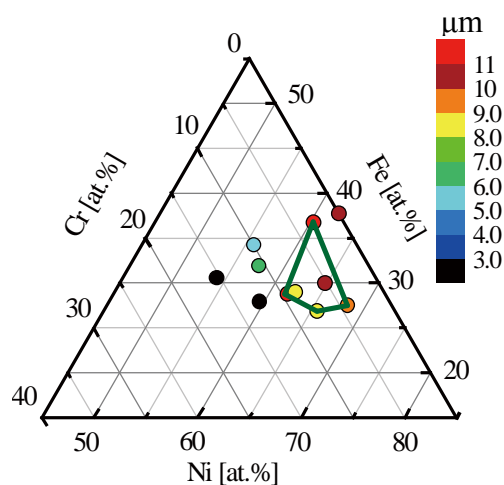


Fig. 4.26 Magnetostriction distribution for magnetic field applied to x axis (annealed)

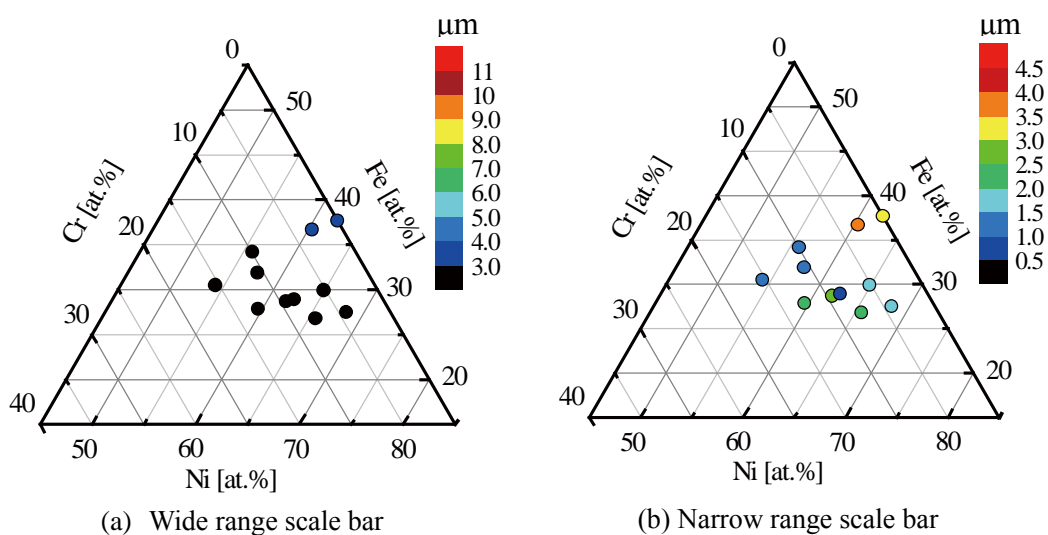


Fig. 4.27 Magnetostriction distribution for magnetic field applied to y axis (annealed)

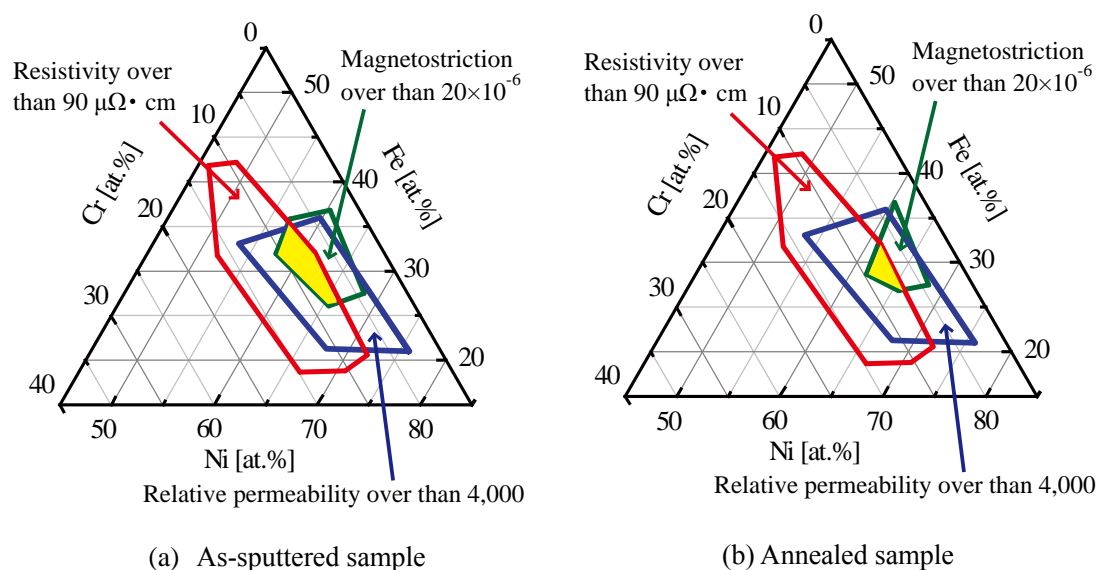


Fig. 4.28 Searching result of magnetostrictive materials for sensors

#### 4.4 結言

本章では，第3章までで述べた新対向ターゲット式スパッタによるコンビナトリアル成膜技術と，従来から用いられている測定法を用いた抵抗率，比透磁率の評価結果から絞り込んだセンサ用磁歪材料として有用な組成領域において，磁歪の目標値を満たす組成領域の特定を行ったことを述べた．

4.2節「静電容量変化を用いた磁歪評価」では，位置を調整可能な上部電極とカンチレバーの表面とで構成した平行平板のキャパシタの静電容量を用いて磁歪評価を行うことを述べた．磁場を印加することで磁歪効果によりカンチレバーにたわみが発生し，電極間の距離が変化することで静電容量が変わることを利用した磁歪評価である．まずは，非磁性材料であるガラス基板上に磁歪材料を成膜した単層膜サンプルで磁歪評価を行った．アズスパッタの状態では，磁歪効果による静電容量変化が飽和せず，焼なましの必要があるが，ガラス基板上に磁歪材料を成膜したサンプルに焼なまし処理を行うと，薄膜の剥離やカンチレバーのたわみの増大，基板の耐熱温度の低さという問題があったため，基板をSiに変更し，磁歪材料/Ta/Crの三層膜サンプ

ルを用いた磁歪評価を行うことを述べた。また、組成の異なるサンプルを製作すると、条件により初期たわみが異なるため、中間層の Ta, Cr の膜厚を変えることでたわみの少ないカンチレバーを製作し、評価を行った。初期たわみを完全に 0 の状態にすることは困難であるため、数値計算を用いて初期たわみの状態と測定した静電容量の値からどのようにカンチレバーが変化しているのかを推定する方法について述べ、磁歪量やヤング率を含めた定数を用いて磁歪評価を行った。焼なましを行うことで、カンチレバーにはたわみが発生してしまうため、電極やサンプルを微細化して測定を行う必要があることを述べた。

4.3 節「三層膜サンプルを用いた光てこ法を利用した磁歪評価」で、4.2 節と同様に磁歪材料/Ta/Cr の三層膜サンプルを用いた評価を行う。しかし、焼なまし処理を行うことでカンチレバーのたわみが大きくなってしまうために、基板として使用していた Si の厚みを 100  $\mu\text{m}$  に変更し測定を行った。NFTS を用いた成膜では、スパッタ粒子の飛散方向により基板の取り付け角度によって、結晶粒の成長方向が異なることが考えられたため、基板の取り付け角度の影響を調査した結果、アズスパッタの状態では対向ターゲットと平行な方向に磁場を印加した場合に磁歪現象が確認されたが、焼なましを行うことで、基板の短辺方向に磁場を印加した場合にのみ磁歪効果が確認された。そのため、材料探索効率を考慮し、基板の取り付け角度を対向ターゲットの垂直方向が短辺となるようにして、サンプルを製作し、評価を行った。その結果、第 3 章で得られた結果と合わせて、センサ用磁歪材料として、磁歪量、比透磁率、抵抗率の目標を満たす組成範囲の特定に成功した。

しかしながら、第 3, 4 章で述べてきたような従来から用いられてきている磁歪、比透磁率、抵抗率の評価方法を用いた材料特性の評価を行ってはいは、第 2 章で述べたようなコンビナトリアル成膜により高速に製作されるサンプルの製作効率に対応したハイスループット評価することができていない。コンビナトリアル手法として磁歪材料の評価法を確立するためには磁歪量、比透磁率のハイスループット評価手法が必要不可欠であると考えられる。そこで次章以降ではコンビナトリアル成膜

により高速に製作されるサンプルのハイスループット評価に対応するために、MEMS 技術を利用した磁歪量, 比透磁率のハイスループット評価手法の提案を行い, その評価法の妥当性を確認していくこととする.



## 第 5 章 MEMS デバイスを用いた磁気特性評価

### 5.1 緒言

第 4 章まででは、新対向ターゲット式スパッタ (NFTS : New Facing Targets Sputtering)法によるコンビナトリアル成膜で多量のサンプルを一括して製作した薄膜ライブラリに対して、従来から利用されている評価手法を用いて磁歪量，比透磁率，抵抗率の評価を行い，センサ用磁歪材料として求められる特性を有する組成範囲の特定に成功した．しかし，コンビナトリアル成膜で多量に，高速に製作される薄膜サンプル群の評価手法として，一つ一つのサンプルに対して逐次評価を行う従来の評価方法を用いると，時間と労力が必要となるため，コンビナトリアル成膜技術に対応したハイスループット評価法が必要とされる．

従来の評価手法と同程度の時間を要する評価手法でも，同一のサンプルを用いて磁歪，比透磁率の評価が可能になれば，サンプルの製作時間は半減し，約 2 倍の効率での探索が可能となる．MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)技術により，サンプルの微小化が可能となれば，一枚の基板で製作可能なサンプル数を増大させることが可能となる．一枚の基板に集積可能なサンプル数が 10 倍になるだけでも，一つ一つのサンプルを製作，評価していた従来の材料探索と比較し，20 倍以上の探索効率を実現可能となる．微小信号の測定が可能な LSI 技術と MEMS 技術により，測定可能なサンプルのさらなる微細化を行うことが出来れば，一枚の基板に製作するサンプルの集積度をさらに増大させることが可能となり，数年の期間をかけて新規磁歪材料の探索を行っていた従来の材料探索方法と比較して，数十倍，数百倍の効率での新規磁歪材料の探索も可能となる．

そこで本章では，微細な構造体や，微小信号の測定にも用いられている MEMS 技術を利用して磁歪や比透磁率といった磁歪材料が持つ磁気特性のハイスループット評価が可能な MEMS デバイスを提案する．ハイスループット評価の方法としては，第 4 章までで利用していた各種評価手法の微細化を行う．磁歪量の評価に関しては，静電容量の変化から磁歪の評価を行い，比透磁率に関しては，試料振動型磁力計

(VSM : Vibrating Sample Magnetometer)の構造を MEMS 技術により微細化することを検討する.

最終的には, LSI による高精度な評価機構を搭載した基板に評価する磁歪材料が成膜された構造体を集積する集積化 MEMS を目標とし, 本論文では, LSI 上に搭載する前に, MEMS デバイスの製作方法や測定原理について検討を行う. 製作したデバイスから発生する信号の測定にはデバイスの外部に製作した回路を用いて評価を行い, 測定の妥当性を検討する.

まずは, 磁歪材料の磁歪量と比透磁率が測定可能な MEMS デバイスの構造について述べる. 最終的な目標である LSI は製作プロセスで高温プロセスを使用できないため, 高温の熱処理が必要とされる磁歪材料を LSI 上にボトムアップの形で製作していくことは出来ない. そのため, 低温プロセスを必要とする LSI と高温プロセスを必要とする磁歪材料の双方の要求を満たす製作プロセスを採用できることが望まれる.

続いて, 提案した MEMS デバイスを使用した磁歪, 比透磁率の測定原理について述べる. 磁歪の測定では, 静電容量変化を利用した測定を行う. 平行平板型のキャパシタの電極の片側に磁歪材料を使用し, 磁歪効果による形状変化で電極間の距離が変化することを利用した測定である. 比透磁率の測定は, 大形状サンプルで用いた VSM の構造を MEMS 技術を用いて微細化する.

## 5.2 MEMS デバイス構造

本論文では, 同一サンプルを用いて磁歪量と比透磁率のどちらも測定可能な MEMS デバイスとして Fig. 5.1 に示すように, 大形状サンプルでの磁歪測定に用いてきたものと同様に, バイレイヤカンチレバー構造の MEMS デバイスを提案する.

評価を行う磁歪材料は, その熱処理条件によって磁歪量が変わる材料となっており, 様々な熱処理条件の下で製作したサンプルの磁歪特性を評価する必要がある. また, 将来的に MEMS 構造体の搭載を検討している LSI 回路は耐熱性の低い材料を

使用していたり、Si のドーパントが拡散してしまったりするため、高温プロセスを適用することは困難となっている。そのため、本論文で提案している MEMS デバイスにおいても、評価対象とする磁歪材料によっては高温での熱処理を必要とする可能性のあるサンプルを搭載したサンプル基板と、微小信号を測定するための測定系を製作する評価基板とを別々に製作する方式をとることにする。サンプル基板と評価基板を別々に製作することで、それぞれの製作プロセスにおいて、使用する薬品や熱処理条件、高温プロセスの採用等の制約を受けることを回避することができる。

Fig. 5.1 に示した、提案する MEMS デバイスは、磁場を印加することにより材料に影響のない非磁性材料と、評価対象の磁歪材料を積層したバイレイヤカンチレバー構造をしている。評価するための機構を搭載する評価基板には、磁歪によるカンチレバーの変位を検出するために、カンチレバーの表面に成膜された磁歪材料と平行平板型のキャパシタを構成するための電極が設置してある。比透磁率の測定には、試料振動型磁力計と同様の測定方法を採用するため、この電極はカンチレバーを振動する際にも使用する。また、磁場を印加した際の磁歪材料の磁化を検出するためのピックアップコイルを有した構造をしている。次項において、磁歪量、比透磁率の測定原理について述べる。

本論文で提案する MEMS デバイスでは、使用する装置の関係から 30 mm×30 mm の基板を使用して、測定原理を確認する。第 2 章で使用した新対向ターゲット式スパッタでは、最大で 4 inch のウエハを使用可能である。4 inch のウエハ上に 30 mm×30 mm の基板で検討するデバイスを集積化すると、Fig. 5.2 に示すように、配線部を考慮しても 5 枚の基板を集積可能であり、製作されるカンチレバーは 9 個×5 枚の合計で 45 サンプルとなる。5.1 節で述べたように 1 枚のウエハに集積可能なサンプル数を増やすことが出来れば材料探索効率が大幅に向上する。4 inch ウエハを使用した場合、サンプルを 1 つずつ製作、評価していた従来の探索法と比較し、100 倍以上の効率で新規磁歪材料の探索が可能となる。

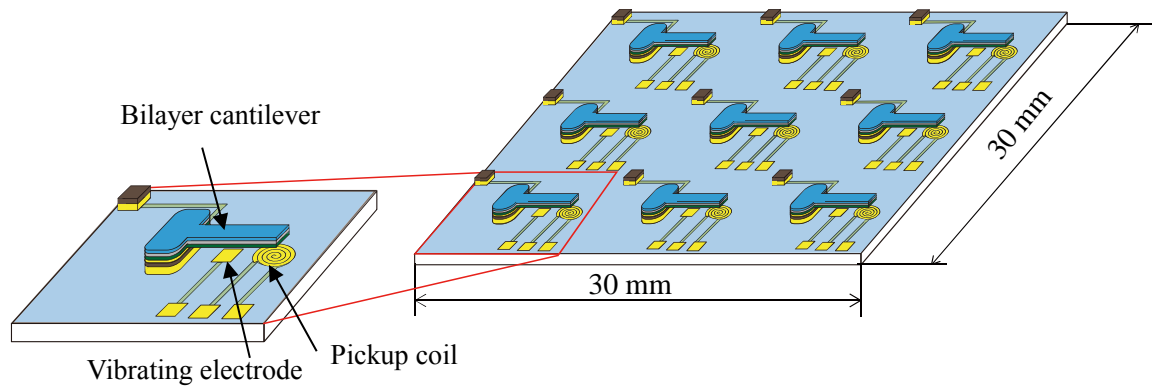


Fig. 5.1 Schematic illustration of proposed MEMS device

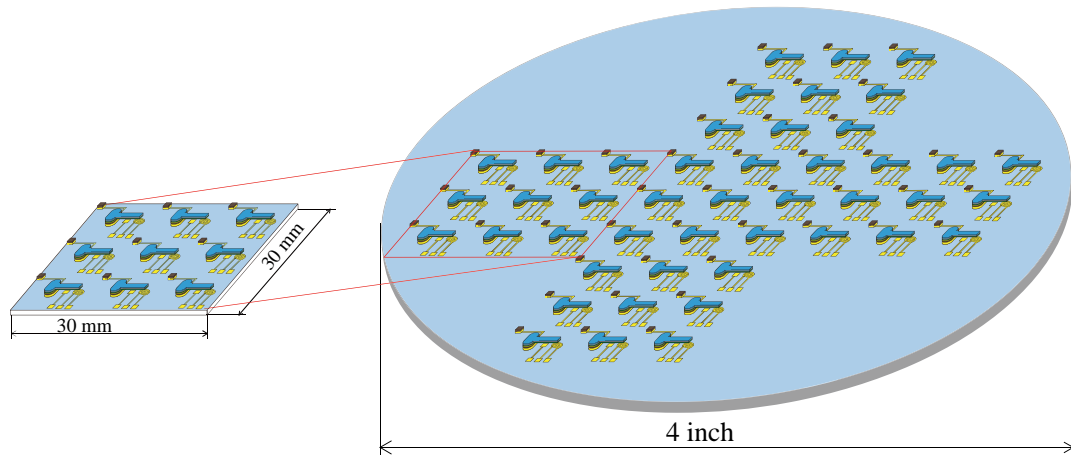


Fig. 5.2 Schematic illustration of integrated MEMS device for 4-inch wafer

## 5.3 測定原理

### 5.3.1 磁歪測定原理

Fig. 5.1 に示した MEMS デバイスを用いて磁歪量の評価を行う方法について述べる。磁場印加前後でのバイレイヤカンチレバーの形状変化の模式図を Fig. 5.3 に示す。MEMS デバイス上で磁歪材料が成膜されたバイレイヤカンチレバーは支持層に非磁性材料が使用されている。そのため、デバイスに外部から磁場を印加すると、磁歪材料には、その材料の磁歪量に応じたひずみが生じる。支持層の非磁性材料にはひずみ

が発生しないために、積層した 2 層のひずみの差に応じてカンチレバーにはひずみが生じる。カンチレバーの磁歪材料が成膜された面と、評価基板上に製作された電極との間で構成されるキャパシタは、磁歪効果によりカンチレバーにたわみが発生することで電極間距離が変化し、磁場を印加する前後で磁歪量に応じて静電容量が変化する。静電容量の変化を測定することで、磁歪量の評価が可能となる。

Fig. 5.4 に示すモデルで磁歪効果による静電容量変化を計算する。デバイスに磁場を印加したときのカンチレバーの固定端から距離  $x$  の位置における、磁歪効果によるたわみ  $\delta_x$  は、磁歪定数を  $\lambda$ 、膜厚を  $h$ 、ヤング率を  $E$  とし、各変数の添え字を、バレイヤカンチレバーの支持層材料を  $s$ 、サンプル層の磁歪材料を  $f$  とすると(5.1), (5.2)式<sup>169)</sup>であらわされる。

$$t'_s = \frac{E_s t_s^2 - E_f t_f^2}{2(E_s t_s + E_f t_f)} \quad (5.1)$$

$$\delta_x = \frac{3E_f t_f \lambda_f (t_f + 2t'_s)}{4\{E_s t_s (t_s^2 - 3t_s t'_s + 3t_s'^2) + E_f t_f (t_f^2 + 3t_f t'_s + 3t_s'^2)\}} x^2 \quad (5.2)$$

カンチレバーの固定端から  $x$  の位置にある長さ  $\Delta x$  の微小領域が、評価基板上の電極との間に構成する微小キャパシタの静電容量を  $\Delta C$  とすると、磁歪効果によりカンチレバーがたわんだ後の静電容量の値は、(5.2)式の変位を用いて、カンチレバーの幅を  $w$ 、カンチレバーがたわむ前の電極間距離を  $h$ 、真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とすると、(5.3)式であらわされる。

$$C = \sum \Delta C = \sum \epsilon_0 \frac{w}{h - \delta_x} \Delta x \quad (5.3)$$

提案している MEMS デバイスでは、カンチレバーの表面と電極との間で面積の異

なる平行平板型のキャパシタとなっている．次章においてデバイス設計をする際には，計算を簡単にするために，電極面積の等しい平行平板型のキャパシタを考え，カンチレバーの固定端からの  $a$  の位置にある評価基板上の電極と平行な部分から電極の終端位置である  $a+L$  の間の静電容量を計算し，静電容量変化を算出する．

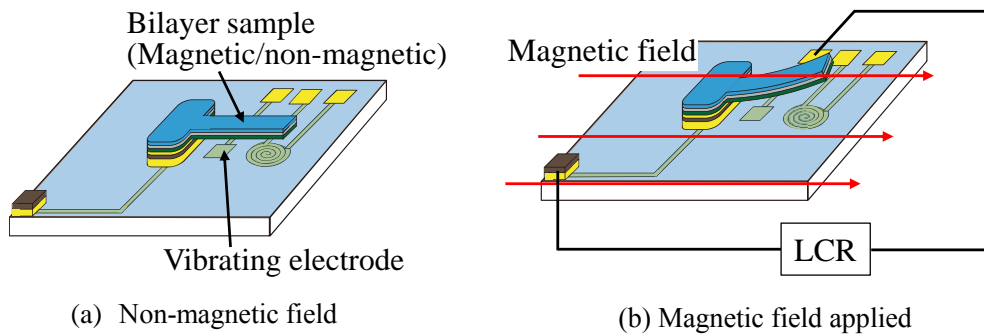


Fig. 5.3 Schematic illustration of measurement method of magnetostriction using MEMS device

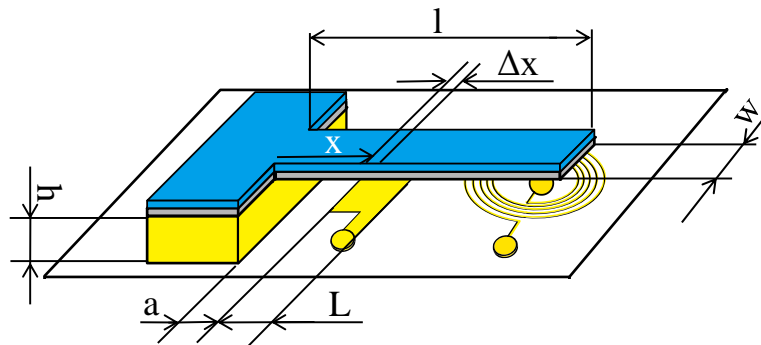


Fig. 5.4 Calculation model for changed capacitance due to magnetostriction

### 5.3.2 比透磁率測定原理

VSM は，磁性材料の磁化を測定する方法のひとつで，磁歪材料の磁化特性を測定する際にも多く利用されている．VSM では，磁場を印加することで磁化したサンプルを一定の振動数，振幅で振動させたときに，サンプル近傍に設置したピックアップコイルに交差する磁束密度が変化することで発生する誘導起電力を測定し，サンプルの磁化を算出，磁化曲線を取得する測定法である．VSM は磁場を印加する電磁石と，サンプルの磁化を検出するピックアップコイル，サンプルを加振する加振部で構

成されており、本論文で提案している MEMS デバイスでもデバイス内に、カンチレバーを加振する機構と、ピックアップコイルが設置された同様の構成をとっている。

MEMS デバイスでは、機械的な振動を付与する際に電磁気力などの体積力よりも静電気力などの表面力を用いた制御が行われることが多い。MEMS 技術により製作される微小構造体では、構造体の体積に比例するような電磁気力などの体積力よりも、面積に比例する静電気力などの表面力の方が支配的になるため、印加する電圧で作用する力を制御可能な静電気力が多く利用される。本デバイスでも、磁化測定を行う磁歪材料が成膜されたカンチレバーの加振を静電気力を利用して行う。

比透磁率の測定の模式図を Fig. 5.5 に示す。測定するカンチレバーの表面と電極とは、空気を介して平行平板型のキャパシタの構造になっている。この 2 枚の電極の間に電圧を印加すると、電極間に働く静電気力によって、電極間の距離が変化する。印加する電圧を交流とし、印加する電圧を変化させることで、作用する静電気力も交流となる。振動の周波数をデバイスの固有振動数と一致させることで、カンチレバーを共振振動させることが可能となり、VSM での測定に必要なサンプルを一定の周波数と振幅で振動させる機構となっている。VSM で使用されるピックアップコイルは通常数千回の巻き数のものを使用する。MEMS デバイスで同様の機構を製作する場合、面積の制約があり、巻き数を多くすることは困難である。一方で、VSM では通常 100 Hz 程度の周波数でサンプルを振動させるのに対して、MEMS デバイスを用いた場合、数 kHz での振動が可能となる。ピックアップコイルに発生する電圧はサンプルの振動周波数に比例するため、高周波数で振動が可能な MEMS デバイスを用いた場合、ピックアップコイルの巻き数を多くできない欠点を補うことが可能である。共振周波数での振動とするのは、ピックアップコイルからの出力電圧はサンプルの振動振幅にも比例するため、共振周波数での加振により、他の周波数での振動よりも大きな振幅を得ることが出来るためである。

カンチレバーを加振した際のピックアップコイルから出力される電圧について述べる。まず、磁歪材料と非磁性材料が積層されたバイレイヤカンチレバーの共振周波

数について述べる．バイレイヤ構造体の共振周波数に関する，2 層の中立軸を  $\eta_0$ ，曲げ剛性  $\overline{EI}$ ，共振周波数  $f_r$  は Fig. 5.4 に示したように，カンチレバーの幅を  $w$ ，長さを  $l$ ，密度を  $\rho$ ，膜厚を  $h$ ，ヤング率を  $E$  とし，それぞれの添え字はカンチレバーの支持層材料を  $s$ ，磁歪材料を  $f$  とすると，(5.4)～(5.6)式であらわされる．

$$\eta_0 = \frac{-E_f h_f^2 + E_s h_s^2}{2(E_f h_f + E_s h_s)} \quad (5.4)$$

$$\overline{EI} = \frac{w}{3} \{E_s (h_s^3 - 3h_s^2 \eta_0 + 3h_s \eta_0^2) \quad (5.5)$$

$$+ E_f (h_f^3 + 3h_f^2 \eta_0 + 3h_f \eta_0^2)\}$$

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{140\overline{EI}}{11\rho l^4}} \quad (5.6)$$

磁化測定の際にも，カンチレバーを共振周波数で振動させて測定を行う．カンチレバーを共振周波数で加振すると，カンチレバー上の微小区間に存在する磁気モーメントが振動している状態になる．磁気モーメントが振動した際には，磁気モーメントから距離  $r$  の位置にあるピックアップコイルに発生する電圧  $\Delta E$  が，ピックアップコイルの巻き数  $N$ ，断面積  $S$ ，磁気モーメントの磁化  $m$ ，振動周波数  $f$ ，振動振幅  $A$  とすると(5.7)式であらわされる<sup>174),175)</sup>．

$$\Delta E = \frac{3}{2} \sum_N S \frac{r_x r^2 - 5r_z^2 r_x}{r^7} m A f e^{j(\omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (5.7)$$

カンチレバー全体にわたって磁気モーメントが存在しているため，カンチレバー全体にわたって積分すると，磁化したカンチレバーが振動した際のピックアップコイルに発生する電圧が(5.8)式より求められる．



$$E = \sum \Delta E \quad (5.8)$$

印加した外部磁場と、ピックアップコイルの出力電圧から、評価する磁歪材料の磁化曲線を取得することが出来るため、磁化曲線から比透磁率を算出することが可能となる。

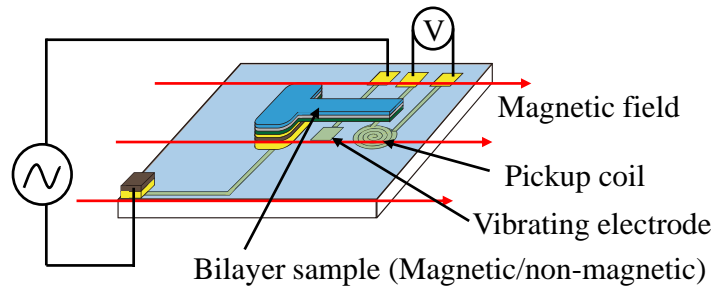


Fig. 5.5 Schematic illustration of measurement method of relative permeability using MEMS device

#### 5.4 結言

本章では、第 2 章で述べた新対向ターゲット式スパッタ法に代表されるような、コンビナトリアル成膜法を用いて高速、多量に製作されるサンプルの薄膜特性の測定に対応できるように、磁歪量と比透磁率を一つのデバイスを用いて従来手法と比べ数十倍以上でハイスループット評価可能な方法を提案し、その測定原理について述べた。

5.2 節「MEMS デバイス構造」では本論文で提案している MEMS 構造体が磁歪材料と非磁性材料の積層されたバイレイヤカンチレバータイプであり、カンチレバーサンプルが製作されるサンプル基板と、評価機構が搭載された評価基板を別々に製作し、あとから 2 枚の基板を接合することでデバイスを製作することを述べた。磁歪量と、比透磁率の評価方法は、第 4 章までで述べた既存の評価手法を MEMS 技術により製作するため、評価基板には、磁歪効果による静電容量変化を測定するための下部電極、サンプルの磁化を測定し磁化曲線を取得するためのピックアップコイル

を有する構造となっている。静電容量測定用の下部電極は、磁化測定の際にカンチレバーを加振するのにも使用する。

5.3 節「測定原理」では提案した MEMS デバイスを用いた磁歪量、比透磁率の測定原理について述べた。磁歪量は、デバイスに外部から磁場を印加することで発生するたわみの変化を、評価基板上に製作した電極と磁歪材料が成膜されたカンチレバー表面とで構成されるキャパシタの静電容量変化で評価を行う。静電容量の変化は磁歪材料が有する磁歪量と線形な関係にあるため、静電容量の変化を測定することで磁歪の評価が可能となることを述べた。

比透磁率は、デバイスに外部から静磁場を印加した状態で、カンチレバーを加振すると、カンチレバー近傍に製作した、評価基板上のピックアップコイルを交差する磁束密度が変化するために、カンチレバーの振動周波数、振幅、磁化に比例した電圧がピックアップコイルから出力される。出力される電圧を測定することでサンプルの磁化を測定し、材料ごとに得られる磁化曲線から材料の比透磁率を算出することを述べた。

次章では、バイレイヤカンチレバーの支持層材料として薄膜金属ガラスを用いた場合と Si を用いた場合の 2 通りのデバイス製作について述べる。これは、大形状のサンプルを製作した際に問題となった磁歪薄膜成膜時、および焼なまし時に発生する応力によりカンチレバーがたわんでしまう問題を解決するためである。

## 第6章 MEMS デバイスの設計と製作

### 6.1 緒言

本章では、5章で述べた MEMS デバイスによる磁歪、比透磁率の測定原理に基づき、MEMS デバイスの設計とその製作方法について述べる。デバイスの構造はバイレイヤのカンチレバー構造体であり、サンプル層とバイレイヤを構成する支持層としては薄膜金属ガラスと Si を検討する。

デバイスの製作では、カンチレバー構造体を有したサンプル基板と、磁歪材料の物性を評価するための評価機構を有する評価基板を別々に製作し、あとから2枚の基板を接合し、サンプル基板上に製作されたサンプル層を有するカンチレバー構造体をサンプル基板から剥離し、評価基板に転写する。接合には、低融点金属であり、他の金属と共晶組織を生成しやすく、液相拡散 (TLP : Transient Liquid Phase diffusion) 接合<sup>176)</sup>で使用されることの多い In を利用する。これまでに In-Cu, In-Au など共晶組織を生成する TLP 接合を行った報告例<sup>177)-179)</sup>があるが、いずれも 200 °C を超える比較的高温の接合温度となっており、熱処理により磁歪特性の変化する磁歪材料を高温にさらすプロセスを採用することは好ましくない。

そこで、本論文では、In と他の金属間との間に共晶組織を生成するのではなく、In を液化させた状態で接合し、冷却することで、いわば接着材のような役割で使用する。In の融点は 154 °C であり、154 °C 以上に加熱し、圧力を加えることで2枚の基板の接合を行う。In を融点程の温度で加熱しても、接触している金属との間で共晶組織を形成する温度ではないが、In が溶融することで接合面に多少の凹凸がある状態でも、接合が可能であると考えられる。一方で接合力としては共晶組織を有した方が強くなるため、将来的には、In よりも低温で他の金属との間に共晶組織を生成可能な Ga を利用した接合を検討する必要がある。これまでに、低融点金属である Ga を利用した Cu-Ga において約 90 °C 程度での TLP 接合を行った報告<sup>180)</sup>がある。

バイレイヤカンチレバー構造体の支持層材として検討している、薄膜金属ガラスとは、アモルファス合金の一種であり、結晶構造を持たない合金である。結晶構造を

持たないため、加熱することで一部の原子が再配列して規則化する構造緩和を起こし、応力を緩和することが可能となる。特に薄膜金属ガラスでは、アモルファス合金の中でも、ガラス転移を示す材料のことであり、ガラス転移温度まで加熱することで過冷却液体と呼ばれる、粘度の高い液体状となり、内部に蓄積されている応力を開放することが可能となる。バイレイヤカンチレバーでも、製作時に過冷却液体になるまで加熱することで応力緩和が働き、大形状サンプルで問題となっていた内部応力に起因するカンチレバーのたわみを軽減できると考えられる。

バイレイヤカンチレバー構造体の支持層としては Si も検討する。Si は多くの MEMS アクチュエータに応用されており、その加工方法や特性に関する研究報告が多い。近年では、デバイスを製作する Si の層と、それを支持する Si の層との間に酸化膜を持つ SOI (Silicon On Insulator) ウエハが使用されている。SOI ウエハを用いることで、バイレイヤカンチレバーの支持層の Si の厚さの制御が容易となり、デバイスの製作プロセスも簡略化できるようになっている。また、SOI ウエハのデバイス層の Si の厚さを選択することで、磁歪材料を焼なました際に発生する応力によるカンチレバーのたわみをある程度制御することが可能だと考えられる。

本章では、まず、第5章で提案した MEMS デバイスについて、バイレイヤカンチレバーの支持層材料として薄膜金属ガラスを使用した場合の、電極位置や形状について設計を行う。続いて、設計した形状を有するデバイスを製作するためのプロセス設計を行い、薄膜金属ガラスを使用した磁歪、比透磁率の評価が可能な MEMS デバイスの製作を行う。

続いて、薄膜金属ガラスを使用したデバイス製作で問題となる個所を改善するために、カンチレバーの支持層材料として Si を使用した場合の MEMS デバイスについて、電極位置や形状を設計し、製作プロセスの設計を行う。サンプル基板としては SOI ウエハを使用したプロセス設計とする。

## 6.2 薄膜金属ガラスを用いた MEMS デバイス

### 6.2.1 設計

第5章において、バイレイヤカンチレバー型 MEMS デバイスを用いた磁歪、比透磁率を測定する際の静電容量変化、ピックアップコイルへの出力電圧が(5.3), (5.8)式であらわされることを述べた。バイレイヤカンチレバー構造体の支持層材料として薄膜金属ガラスを用いた際のキャパシタを構成する電極の形状、固定端からの位置等の設計を行う。

ピックアップコイルの巻き数は多いほうが誘導起電力は高くなるため、サンプルの集積度を考慮して、製作するカンチレバーの幅を超えないように、線幅を  $40\ \mu\text{m}$ 、巻き数を 10 として設定した。まずは、カンチレバーの形状、キャパシタの電極間距離を固定した状態で、固定端からの電極位置と電極の形状について決定する。電極の幅は、カンチレバーの幅と同一として、電極形状が最大となるようにした。

また、カンチレバーの形状については、1枚の基板上でいくつかの形状のサンプルを同時に製作できるようにした。長さは 2, 2.5, 3 mm とし、幅は 1, 1.5, 2 mm と合計で 9 種類の形状のサンプルを製作する。電極位置の設計をするため、カンチレバーの固定端から電極までの距離  $a$ 、電極の長さ  $L$  を変数として磁歪による静電容量変化、ピックアップコイルへの出力電圧を計算した。計算の際には最も出力が小さくなると考えられるカンチレバーの長さ 2 mm、幅 1 mm にて計算を行った。

Fig. 5.4 のモデルを用いた計算結果を Fig. 6.1 に示す。グラフは、固定端から電極までの距離  $a$  を変数とし、各  $a$  の値に対して、電極の長さ  $L$  を変数としたときの、静電容量変化、およびピックアップコイルの出力電圧が最大となる値をプロットしている。x 軸は固定端から電極までの距離  $a$ 、y 軸の左軸はピックアップコイルの出力電圧、右軸は静電容量変化となっている。静電容量変化を見ると、固定端から電極までの距離  $a=0.4$  で静電容量変化が飽和している。このことから、固定端から電極までの距離を短くしても大幅な静電容量測定に対する感度の向上等はないと考え、電極までの距離を  $a=0.4$  と決定した。 $a=0.4$  としたときに電極の長さ  $L$  を変数とした際

の静電容量変化, およびピックアップコイルへの出力電圧を計算した結果を Fig. 6.2 に示す. 計算結果では, カンチレバー先端に位置するコイルとカンチレバーが接触する場合には, 出力を 0 と表記している. この結果から電極の幅  $L=0.6$  で最大の出力を示しているため, 電極の幅  $L=0.6$  と決定し, デバイス製作のプロセス設計を行う.

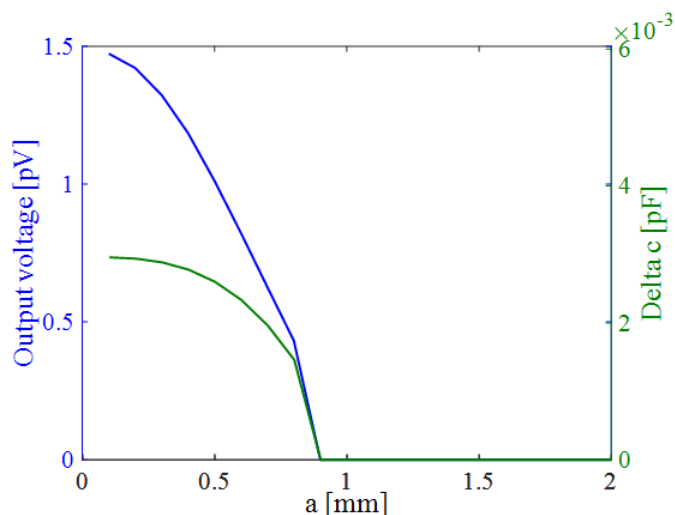


Fig. 6.1 Calculation result of output voltage of pickupcoil and capacitance change for changing distance from fixed end to electrode

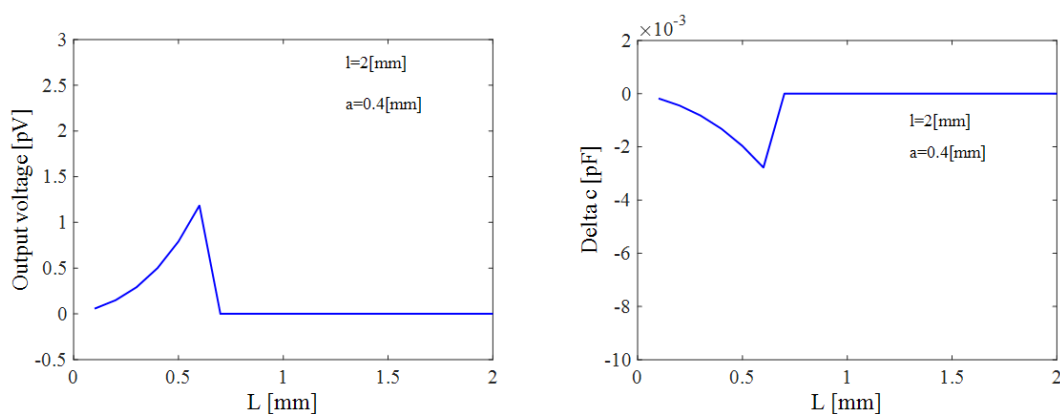


Fig. 6.2 Calculation result of output voltage of pickupcoil and capacitance change by changing electrode length

### 6.2.2 製作プロセス

薄膜金属ガラスを用いた MEMS デバイスでは, カンチレバー構造を有するサンプル基板と磁歪材料の物性評価機構を有する評価基板とは別々に製作し, あとから 2

枚の基板を接合し、カンチレバーをサンプル基板から剥離、転写しデバイスは完成する。それぞれの基板の製作プロセスの詳細は以下に述べる通りである。

(i) 評価基板の製作プロセス (Fig. 6.3)

評価基板の製作プロセスは下記 9 工程からなる。使用する基板は、今後の LSI への応用も考慮し、LSI が製作される Si 基板表面に酸化膜が製作された基板を使用する。基板の厚さは 200  $\mu\text{m}$ 、酸化膜は 1  $\mu\text{m}$  である。

(1) 裏面へのアライメントマークの製作

評価基板とサンプル基板を接合する際には、2 枚の基板が重なるため、表面に製作されたパターンを見ながらアライメントを行うことは困難であり、2 枚の基板の位置合わせをするためのアライメントマークを評価基板の裏面に製作する。まずは、NFTS において、1 枚のターゲットのみを基板と対向する形で設置した DC マグネトロンスパッタを使用して Cr 膜を基板全面に成膜する。成膜条件はスパッタ圧力 0.5 Pa, 出力 150 W で 50 s である。膜厚は約 100 nm となる。ターゲットと基板が近いとレジストがダメージを受けてしまうため、ターゲットには 30 mm のスペーサを設置し基板との距離を増大させた。成膜後、ポジ型フォトリソ (OFPR-800lb, 東京応化工業) を Table 6.1 の条件でパターンニングし、露出した部分の Cr を Cr エッチング液 (林純薬工業) を用いてエッチングする。最後に不要なレジストをアセトンを用いて除去する。

(2) 1 層目のピックアップコイル、配線層のパターンニング

密着層として Cr, 配線層として Au のパターンニングを行う。基板をアセトン、エタノール、純水の順で超音波洗浄を行い、基板表面にレジストをパターンニングする。LOR, ネガ型フォトリソ (ZPN-1150, 日本ゼオン) をスピンコートにより塗布し、ホットプレートを用いてベイクする。その後露光し、露光後のベイクを行う。NMD-3 を用いて現像し、Au/Cr を成膜 (E-200S, キヤノンアネルバ(株)), アセトンを用いてレジストのリフトオフを行う。LOR はアセトンに不溶性なため、ZPN を

溶解後、NMD-3 を用いて LOR の剥離を行う。それぞれのパターニング条件、成膜条件は Table 6.2, 6.3, 6.4 に示す。

### (3) 絶縁層のパターニング

絶縁層にはポジ型フォトレジストのポリイミドを用いた。まずは、乳酸エチル： $\gamma$ ブチラクトン=11：18 の割合で混合した希釈液と、ポリイミド (PW-1500, 東レ) を 1：2 の割合で混合し、混合した後に、脱泡処理を行った 66 wt.% の希釈ポリイミドを製作する。その後、スピンコータを用いて基板上に塗布、ベイクを行い、露光を行う。現像には、NMD-3 を用いた。現像の後には、ポリイミドの窒化処理を行う。ホットプレート上で窒化雰囲気を作り出すために Fig. 6.4 に示す治具を用いて窒素を導入した。窒素雰囲気中で  $140\text{ }^{\circ}\text{C} \times 5\text{ min} \rightarrow 240\text{ }^{\circ}\text{C} \times 5\text{ min} \rightarrow 340\text{ }^{\circ}\text{C} \times 5\text{ min}$  の窒化処理を行い、 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  程度まで自然冷却する。パターニング条件は Table 6.5 に示す。

### (4) 2 層目のピックアップコイル、配線層のパターニング

(2) の工程と同様に密着層 Cr、配線層の Au のパターニングを行う。使用するレジストは ZPN/LOR の 2 層とし、塗布条件は Table 6.2, 6.3 に示したものと同様である。成膜条件については、絶縁層の開口部を通して、1 層目と導通させる必要があるため、1 層目よりも厚膜となるように Table 6.4 に示す通り、成膜時間を長くしている。リフトオフにはアセトンを用い、LOR の剥離には NMD-3 を用いた。

### (5) 絶縁層のパターニング

(3) の工程と同様に 66 wt.% の希釈ポリイミドを使用して、Table 6.5 に示す条件でパターニング、および窒化処理を行う。



## (6) 電鍍の型のパターンニング

電鍍により 2 枚の基板の接合面を製作する。まずは、電鍍の型とするレジスト (THB-151N, JSR) をパターンニングする。使用するレジストは Cu や Ni といったほかの電鍍にも用いられている、ネガ型の厚膜フォトリソレジストである。スピンコートで塗布し、ホットプレートでベイク、露光し、現像を行う。現像には NMD-3 を使用し、現像後には再びホットプレートでハードベイクを行う。パターンニング後の膜厚は約 30  $\mu\text{m}$  となる。パターンニング条件は Table 6.6 に示す。

## (7) Au の電鍍

これまでの工程でパターンニングした Au 層をシード層として Au の電鍍を行う。電鍍前の前処理として、シード層の酸洗浄を行い、表面粗さを粗くし密着性の向上を図った。前処理としては、10 wt.% の硫酸で 30 s 洗浄し、純水でリンスを行う。その後、Au エッチング液を用いて 10 s 程度エッチングを行う。Au のエッチング時間と表面粗さの関係を Fig. 6.5 に示す。エッチング時間が長すぎると、表面の Au 層がすべてエッチングされてしまうため、10 s 程度にしている。続いて、マイクロセルメッキセット (山本鍍金工業)、Au メッキ液 (ミクロファブ Au2151, 日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ) を用いて Au の電鍍を行う。電鍍条件は、浴温度 45  $^{\circ}\text{C}$ 、電極間距離 30 mm、電流密度 0.8 A/dm<sup>2</sup> で行い、電鍍の膜厚が約 30  $\mu\text{m}$  になるまで行う。電鍍の時間と膜厚の関係は Fig. 6.6 に示すように、線形の関係となっている。

## (8) In の電鍍

サンプル基板と評価基板の接合層として In を電鍍する。Au の電鍍後にそのまま In の電鍍を行う。電鍍装置は、マイクロセルメッキセット、In メッキ液 (DAIN IN-161PL, 大和化成) を使用した。電鍍条件は、浴温度 35  $^{\circ}\text{C}$ 、電極間距離 30 mm、電流密度 3 A/dm<sup>2</sup> で行い、電鍍の膜厚が 5  $\mu\text{m}$  になるまで行う。電鍍の時間と膜厚の

関係は Fig. 6.7 に示すように線形となっている.

(9) 電鍍の型の除去

Au, および In の電鍍の型として使用したレジストを除去する. 除去には, THB レジスト専用のリムーバである THB-S2 を用いた. リムーバに浸漬して約 20 min ほどで除去できる.

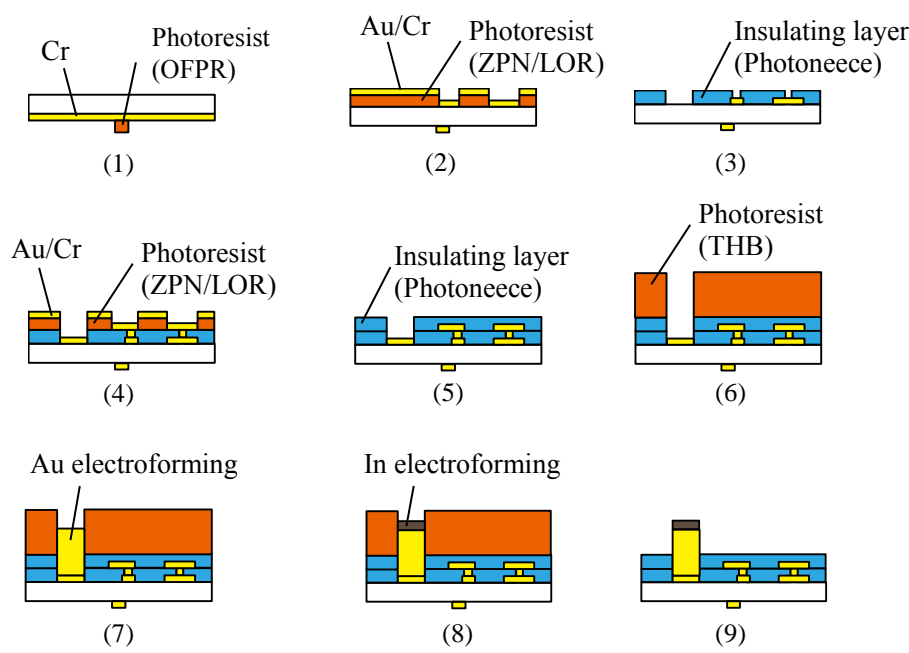


Fig. 6.3 Fabrication process of evaluation substrate

Table 6.1 Experimental condition of resist patterning for OFPR

Spin coat	500 rpm 5 s→ 2000 rpm 20 s → 2300rpm 0.3 s
Pre bake	105 °C 90 s
Exposure	15 s
Post exposure bake	
Development	NMD-3
Rinse	Pure water
Hard bake	105 °C 5 min

Table 6.2 Experimental condition of resist patterning for LOR

Spin coat	500 rpm 5 s → 2000 rpm 20 s → 2300rpm 0.3 s
Pre bake	145 °C 10 min

Table 6.3 Experimental condition of resist patterning for ZPN

Spin coat	500 rpm 5 s → 2000 rpm 20 s → 2300rpm 0.3 s
Pre bake	90 °C 90 s
Exposure	7 s
Post exposure bake	110 °C 110 s
Development	NMD-3
Rinse	Pure water
Hard bake	

Table 6.4 Experimental condition of sputtering Au and Cr

Target	Cr	Au
Ar pressure	1.0 Pa	
RF power	200 W	
Time (First layer)	1 min	3 min
Time (Second layer)	3 min	5 min

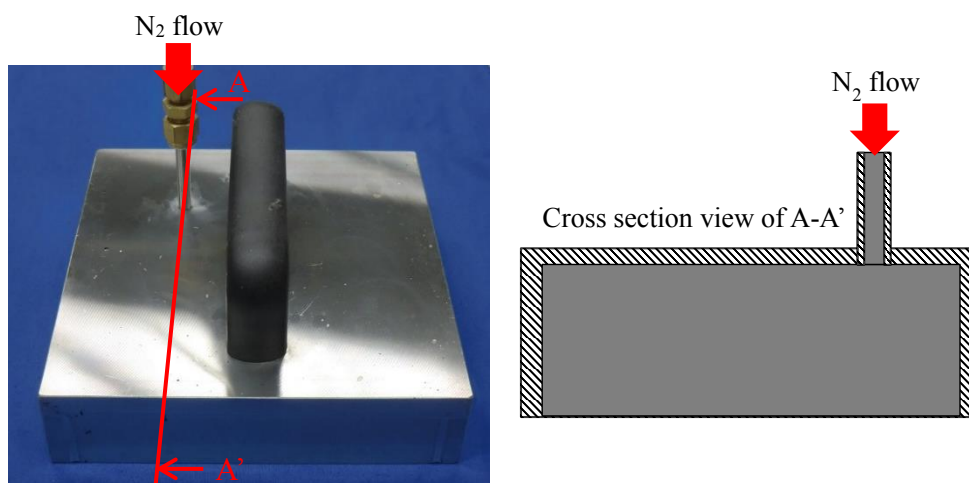


Fig. 6.4 Jigs for nitridization of polyimide

Table 6.5 Experimental condition of resist patterning for PW-1500

Spin coat	500 rpm 5 s → 2500 rpm 20 s → 3000rpm 0.3 s
Pre bake	130 °C 5 min
Exposure	20 s
Post exposure bake	
Development	NMD-3
Rinse	Pure water
Nitridization	140 °C 5 min → 240 °C 5 min → 340 °C 5 min

Table 6.6 Experimental condition of resist patterning for THB

Spin coat	300 rpm 10 s → 2000 rpm 20 s → 2300rpm 0.3 s
Pre bake	130 °C 8 min
Exposure	50 s
Post exposure bake	
Development	NMD-3
Rinse	Pure water
Hard bake	130 °C 5 min

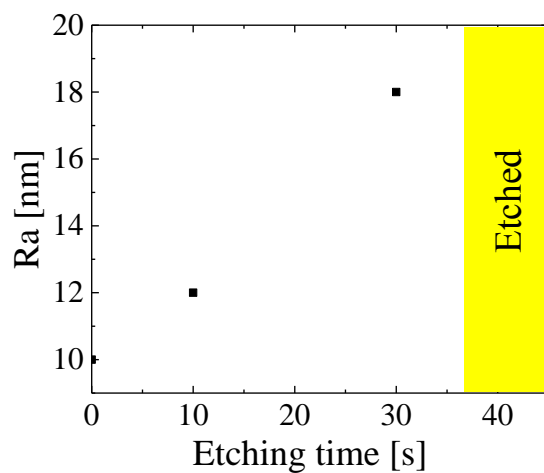


Fig. 6.5 Relationship between Au etching time and surface roughness

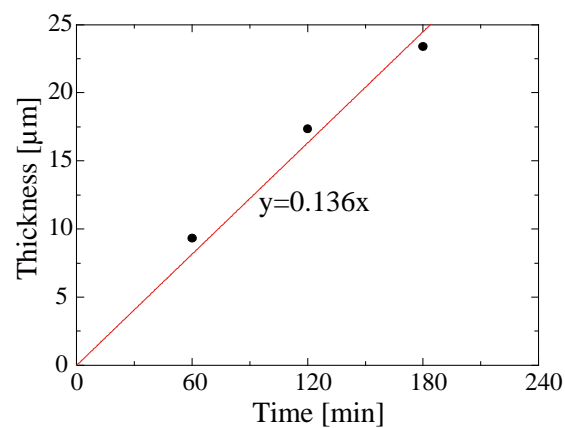


Fig. 6.6 Relationship between electroforming thickness and time for Au

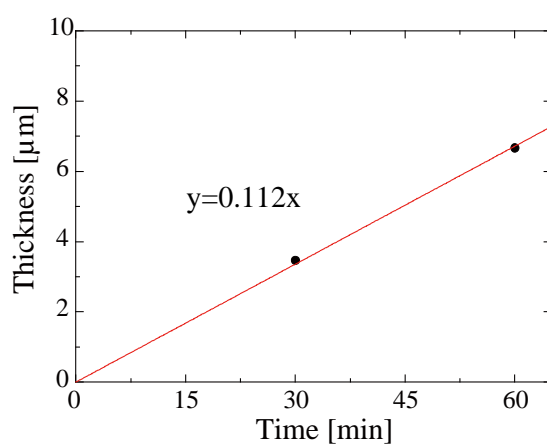


Fig. 6.7 Relationship between electroforming thickness and time for In

## (ii) サンプル基板の製作プロセス (Fig. 6.8)

サンプル基板は、磁歪材料の焼なまし (773 K, 1 h)による変形等影響がない合成石英を用いた。サンプル基板を製作するプロセスは下記 9 工程からなる。

## (1) 電鍍用配線層のパターニング

電鍍を行うための配線層のパターニングを行う。基板をアセトン、エタノール、純水の順に超音波洗浄を行い、基板全面に Cr を成膜する。使用した装置は NFTS のマグネトロン方式のスパッタであり、成膜条件はスパッタ圧力を 0.5 Pa, 出力を 150 W, 成膜時間 50 s である。Cr 膜の成膜後、ポジ型フォトリソ (OFPR-8001b) を Table 6.1 の条件にてスピンコートで塗布、ベイク、露光し、NMD-3 を用いて現像する。その後、Cr エッチング液により Cr 面が露出した部分をエッチングし、最後に塗布したレジストはアセトンを用いて除去する。

## (2) Cu 犠牲層、磁歪材料のパターニング

接合後にサンプル基板からカンチレバーを剥離する際の犠牲層として Cu を NFTS の対向ターゲットを用いて成膜する。対向ターゲットを用いたのは、犠牲層として厚膜とするためである。通常のマグネトロンスパッタで厚膜を成膜した場合には、成膜時の温度上昇によりレジストの耐熱温度よりも高温となってしまうリフトオフが困難となるためである。まず、リフトオフ用のレジストをパターニングする。レジストはシクロペンタノン希釈液として希釈した 80 wt.%の KMPR と LOR を積層している。KMPR のパターニング条件は Table 6.7 に示す。密着層の Cr を NFTS のマグネトロン機構で成膜後、NFTS の対向ターゲットを用いて Cu をスパッタ圧力 0.5 Pa, 出力 400 W-400 W, 膜厚 4  $\mu\text{m}$  となるように成膜し、装置を大気開放せずに続けて、磁歪材料/Ta を成膜し、リフトオフする。Remover-PG を約 80  $^{\circ}\text{C}$  に加熱しながらリフトオフを行った。Remover-PG には LOR も溶解するため、これまで使用した NMD-3 による除去は不要である。

(3) 焼なまし

磁歪材料の磁気特性を向上させるために材料に合わせた温度で真空焼なましを行う。

(4) 薄膜金属ガラスのパターニング

磁歪材料を焼なましした際に発生する応力緩和のための薄膜金属ガラスをパターニングする。使用するレジストは、80 wt.%の KMPR と LOR である。パターニング条件は Table 6.7 に示したものと同様である。使用する薄膜金属ガラスは Pd-Cu-Si 系の合金となっており、ガラス転移温度が約 630 K となっている。スパッタ圧力を 0.5 Pa, 出力 125 W, 膜厚約 5  $\mu\text{m}$  となるように RF マグネトロンスパッタ装置 (L-350S-C, キヤノンアネルバ(株))を用いて成膜後, Remover-PG を用いてリフトオフを行う。

(5) 電鍍シード層のパターニング

サンプル基板にも Au, および In の電鍍を行うため, シード層として用いる Au をパターニングする。使用するレジストは ZPN/LOR の 2 層である。パターニング条件は Table 6.2, 6.3 に示した条件と同様である。シード層の Au はマグネトロンスパッタ装置を用いて Table 6.4 の 2 層目と同じ条件で成膜した。成膜後のリフトオフにはアセトンを用い, LOR の剥離には NMD-3 を用いた。

(6) 電鍍の型のパターニング

電鍍の型としてはネガ型レジスト (THB-151N)を使用し, Table 6.6 に示す条件でパターニングを行った。

(7) Au の電鍍

評価基板と同様に Au の電鍍を行った。膜厚は評価基板より薄く約 1  $\mu\text{m}$  とした。

(8) In の電鍍

評価基板と同様に In の電鍍を行った．膜厚は約  $1\ \mu\text{m}$  となるように電鍍時間を調整した．

(9) 電鍍の型の除去

Au, および In の電鍍の型として使用したレジストを除去する．除去に用いたのは, THB レジスト専用のリムーバである THB-S2 である．リムーバーに浸漬して約 20 min ほどで除去できる．

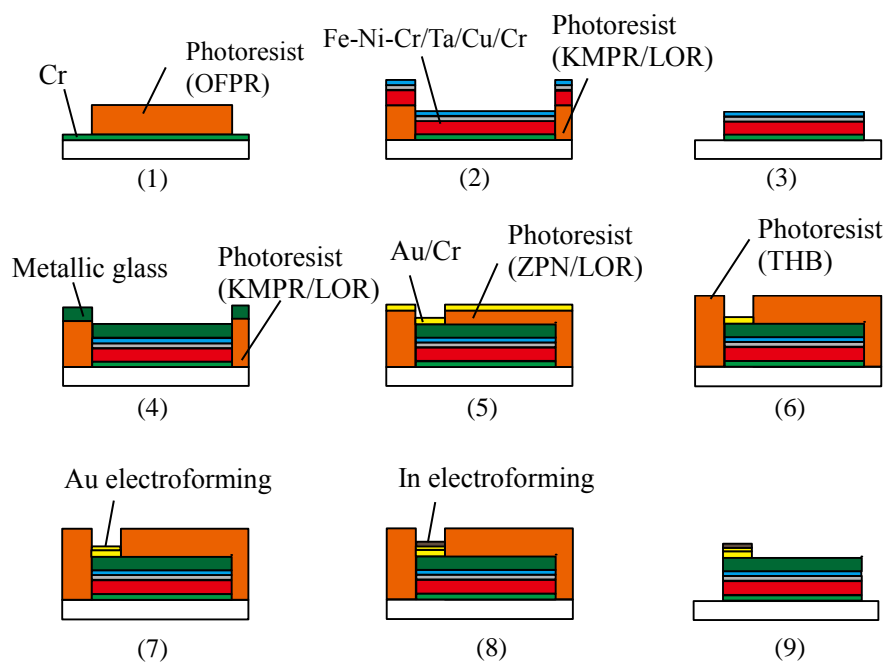


Fig. 6.8 Fabrication process of sample substrate



Table 6.7 Experimental condition of resist patterning for 80 wt.% KMPR

Spin coat	500 rpm 5 s → 2000 rpm 20 s → 2300rpm 0.3 s
Pre bake	100 °C 5 min
Exposure	40 s
Post exposure bake	100 °C 2 min
Development	NMD-3
Rinse	Pure water
Hard bake	

## (iii) 2 枚の基板の接合，転写プロセス (Fig. 6.9)

サンプル基板からカンチレバーを評価基板に転写するプロセスは下記 3 工程からなる．

## (1) 2 枚の基板のアライメント

評価基板裏面に製作したアライメントマークと，サンプル基板に製作したアライメントマークを用いて 2 枚の基板の接合面のアライメントを行う．アライメントには，両面露光装置 (PEM-800, ユニオン光学(株))を使用した．2 枚の基板のアライメントを取る前に，評価基板上に数滴のエタノールを滴下し，2 枚の基板を密着させた際にエタノールの表面張力で固定されるようにした．

## (2) In を介した接合

アライメントを行った 2 枚の基板をホットプレート上におき，上から 2.9 kg のおもりを使用して荷重を印加する．接合部にかかる圧力は約 3 MPa となる．接合温度は 230 °C で 40 min とした．

## (3) サンプル基板からカンチレバーの転写

接合後に，サンプル基板の犠牲層をエッチングする．エッチング液としては，犠

犠層の Cu を溶かし、接合面の In 等の材料を侵さない Cu エッチング液 (メックブラスト SF-5420B, メック株式会社)を使用した。接合した2枚の基板間の隙間は数十  $\mu\text{m}$  しかないため、エッチング液が入り込んでも、反応がすぐに止まってしまう。そのため、Fig. 6.10 に示すような治具にサンプルを固定し、上部から反応の終わったエッチング液を吸い出し、未反応のエッチング液がサンプル内部に侵入するように、エッチング液を循環させながらエッチングを行った。エッチング時間は約1～2週間である。犠層のエッチング後は超臨界乾燥を行う。

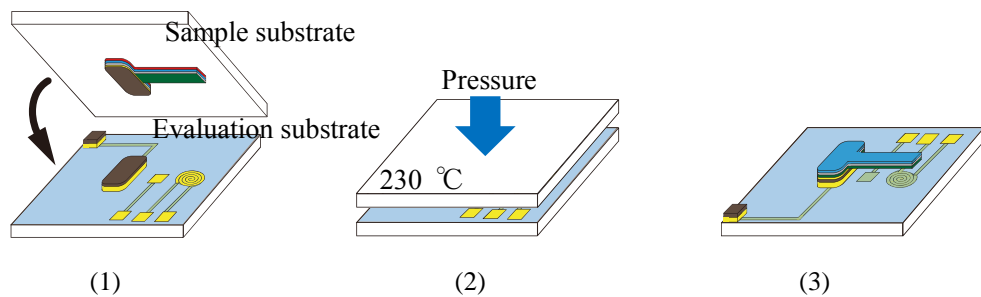


Fig. 6.9 Bonding process for sample substrate and evaluation substrate

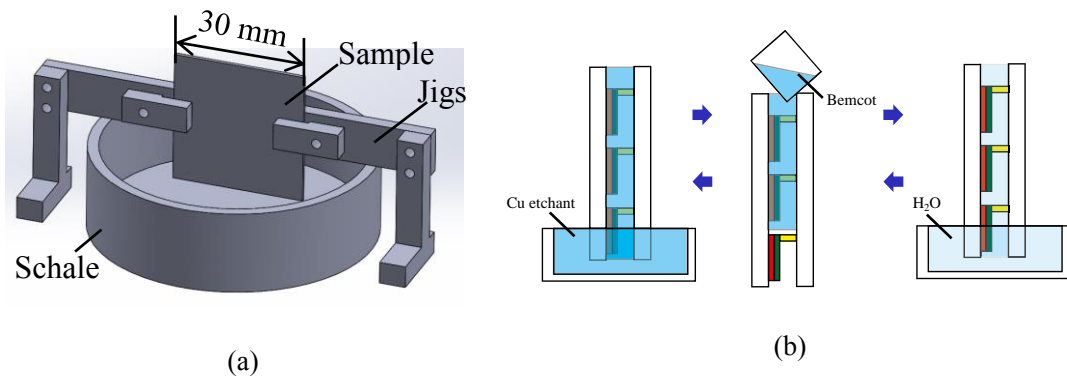


Fig. 6.10 (a) Jigs for etching Cu sacrificial layer and (b) circulation mechanism

### 6.2.3 製作結果

薄膜金属ガラスをバイレイヤカンチレバーの支持層材として用いた MEMS デバイスの製作結果を Fig. 6.11 に示す。評価基板，サンプル基板共に，歩留りの高い基板の製作に成功している。しかし，2枚の基板を接合し，犠層の除去，カンチレバー

を転写した基板では、歩留りが非常に低くなっている。これは、評価基板の Au, および In の電鍍時に基板内で膜厚のばらつきがあることで、接合した際に、膜厚の薄い部分はサンプル基板と接触していなかったためだと考えられる。評価基板で厚く電鍍された箇所は、サンプル基板とよく接触し、荷重を印加した際に大きな圧力が加わっていると考えられる。転写に成功したサンプルは、カンチレバーはサンプル基板側にたわんでしまっており、薄膜金属ガラスの構造緩和を用いて磁歪材料の応力緩和を狙ったが、期待したほどの効果は出ていなかったと考えられる。そのため、薄膜金属ガラス Pd-Cu-Si を用いて十分に応力緩和が起きる加熱温度と時間を確認する。犠牲層 Cu 上に Pd-Cu-Si/磁歪材料/Ta を成膜し、Cu をエッチングし短冊形状のサンプルを製作し、加熱時間と温度を変更して熱処理を行った。熱処理後のサンプルの一端を固定し、自由端のたわみを測定した結果、Fig. 6.12 に示すように  $280\text{ }^{\circ}\text{C} \times 80\text{ min}$  でたわみを軽減できていることがわかる。使用している材料の線膨張係数の差から構造緩和が起きても  $100\text{ }\mu\text{m}$  程度のたわみは残ってしまうと考えられる。

構造緩和の原理が確認できたため、 $280\text{ }^{\circ}\text{C} \times 80\text{ min}$  の加熱時間で同様に MEMS デバイスを製作した結果を Fig. 6.13 に示す。Fig. 6.11 のデバイスとは異なり、カンチレバーには、サンプル基板側へ凸形状の、短辺方向へのたわみが発生している。構造緩和により、応力の状態が変わったことでたわみの方向が変化していると考えられるが、薄膜金属ガラスの構造緩和を利用して磁歪材料の焼なまし時に発生するカンチレバーのたわみを抑制し、真直なカンチレバーを製作することは困難であると判明した。そのため、薄膜金属ガラスを用いて磁歪量、比透磁率を測定するための MEMS デバイスを製作し、評価することは困難であると考えられる。

そこで、現在のプロセスで問題となる個所を解決する手段として SOI ウエハをサンプル基板として利用する。SOI ウエハのデバイス層の Si を支持層材として用いることで、薄膜金属ガラスと比較し、ヤング率が高くなり、支持層材料の厚膜化が可能となり、磁歪材料の焼なましによるたわみが発生しにくいと考えられる。SOI ウエハを用いたプロセスについては次項で述べる。

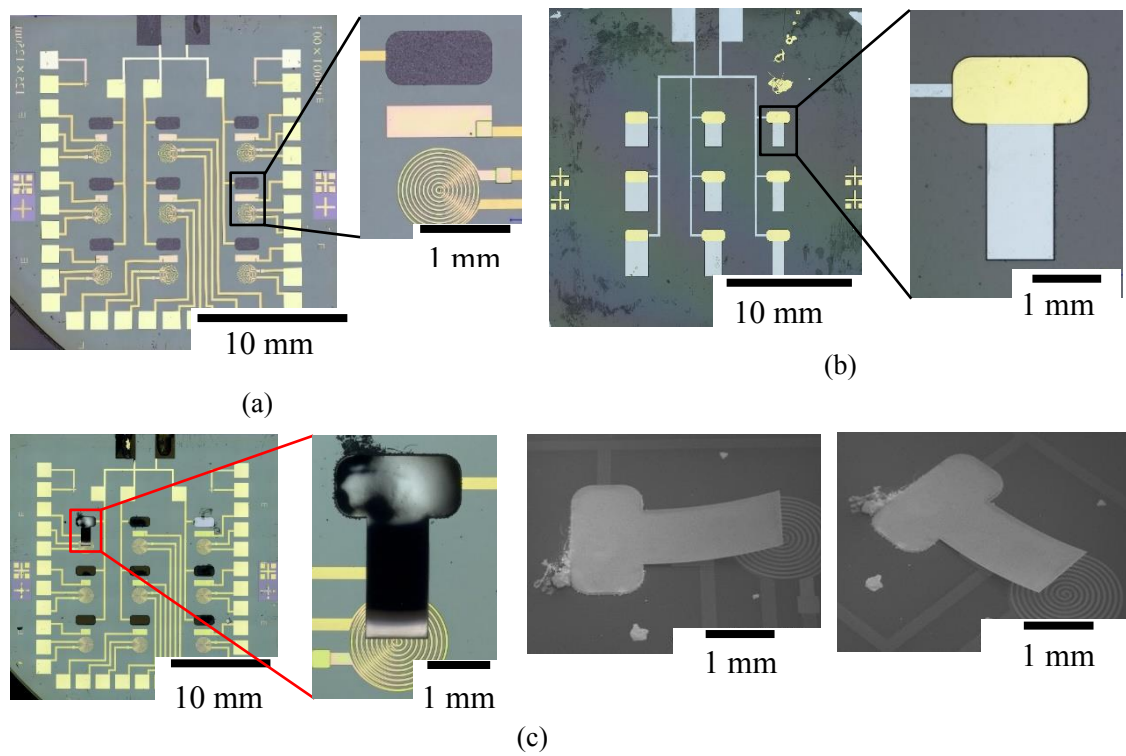


Fig. 6.11 Fabricated MEMS device (a) evaluation substrate (b) sample substrate (c) bonded two substrates

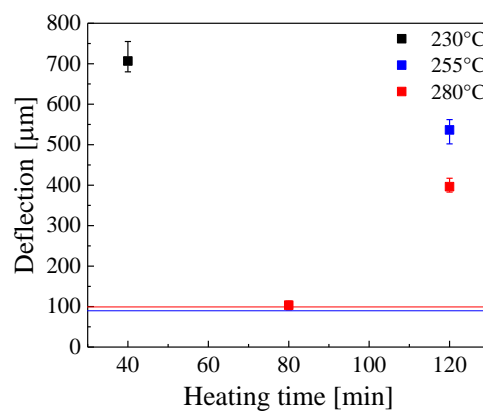


Fig. 6.12 Experimental result for stress relaxation using metallic glass

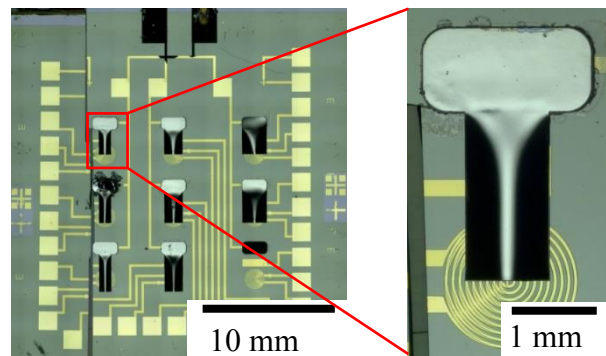


Fig. 6.13 Photos of fabricated device for bonding temperature is 280 °C

## 6.3 SOI ウェハを用いた MEMS デバイス

### 6.3.1 設計

薄膜金属ガラスを用いた場合には、磁歪材料を焼なましした際に発生する熱応力によるたわみを抑制することが出来なかったため、よりヤング率が高く、たわみが小さくなると予測される Si を使用する。薄膜金属ガラスを用いた場合にも、磁歪材料を焼なましすることで発生する初期たわみを抑制することは出来なかったため、Si を用いた場合にも初期たわみがどの程度発生するのかを確認し、電極位置などの設計をする必要がある。SOI ウェハにカンチレバー形状を製作し、磁歪材料を成膜、焼なましを行った後に表面形状を測定した結果を Fig. 6.14 に示す。製作したサンプルは薄膜金属ガラスを用いた場合と同様に、数種類の形状を作製している。形状の違いによりたわみの現れ方に多少の差はあるがはりの先端部が上方向に凸になっており、引張応力が作用していることがわかる。デバイスの設計の際には、これらのたわみ曲線の平均を初期たわみとして用いる。磁歪効果による静電容量の変化とピックアップコイルへの出力電圧を計算した結果を Fig. 6.15 に示す。計算では、カンチレバーの固定端から電極までの距離を  $a=0.2$  とし、ピックアップコイルの中心位置をカンチレバー先端直下に位置するようにした。電極の長さは、 $a$  の位置からピックアップコイルの端部から 0.2 mm 離れた長さになるようにした。電極と固定端の距離が近すぎると、固定端と電極との間のキャパシタが寄生容量となってしまい、磁歪による静電容量変化を測定できない可能性がある。そのためキャパシタの電極間距離 (20  $\mu\text{m}$ )

よりも十分に離して電極を設置している．また，製作の容易さから電極との間隔を  $0.2\text{ mm}$  としている．以上の条件で，カンチレバーの長さや幅を変数として，計算を行った．グラフでは， $x$  軸にカンチレバーの長さ，各プロットはカンチレバーの幅  $w$  を変数としている．電極間距離は  $20\text{ }\mu\text{m}$  とし，電極の幅はカンチレバーの幅と同一としている．

計算の結果，磁歪による静電容量変化は最大でも  $100\text{ aF}$  程度となり，この変化を測定するのは非常に困難だと考えられる．そこで，磁歪による静電容量変化を大きくするために，評価基板に製作する電極の下にレジスト等をパターンニングすることで，カンチレバーサンプルの表面に近づけ，初期状態での電極間距離を近くした状態を考える．カンチレバーの幅を  $2.5\text{ mm}$ ，初期電極間距離  $h'$  を  $5\text{ }\mu\text{m}$  とし，磁歪による静電容量変化を計算した結果を，製作するカンチレバーの断面図と共に Fig. 6.16 に示す． $x$  軸はカンチレバーの固定端からの距離を表しており， $y$  軸の左軸は静電容量変化，右軸はカンチレバーのたわみを表している．静電容量の変化は数 fF (フェムトファラド) オーダまで増加しており，測定可能なオーダだと考えられる．以上のように評価基板上に設置する電極の下部にレジスト等をパターンニングすることで電極間距離を近づけたデバイスを製作する．

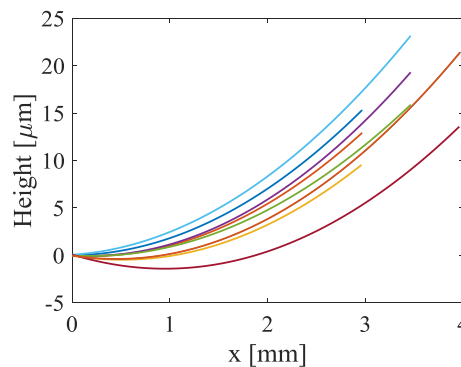


Fig. 6.14 Initial deflection of cantilever fabricated on the SOI wafer

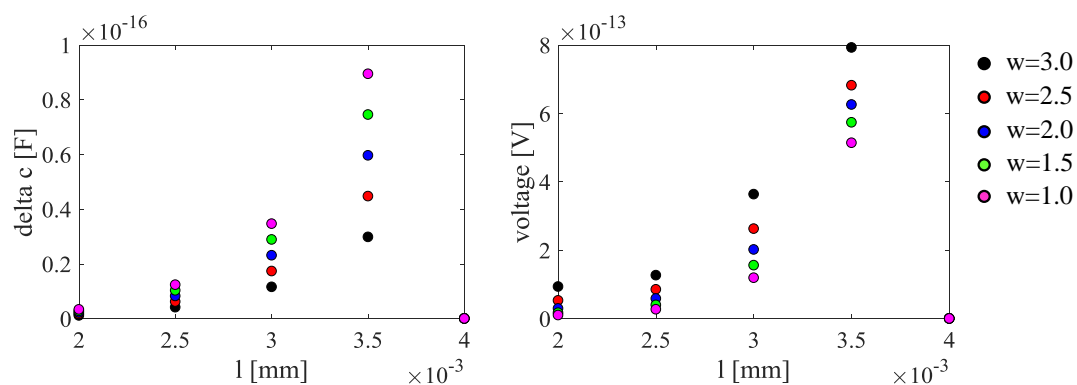


Fig. 6.15 Calculation result for capacitance change and output voltage

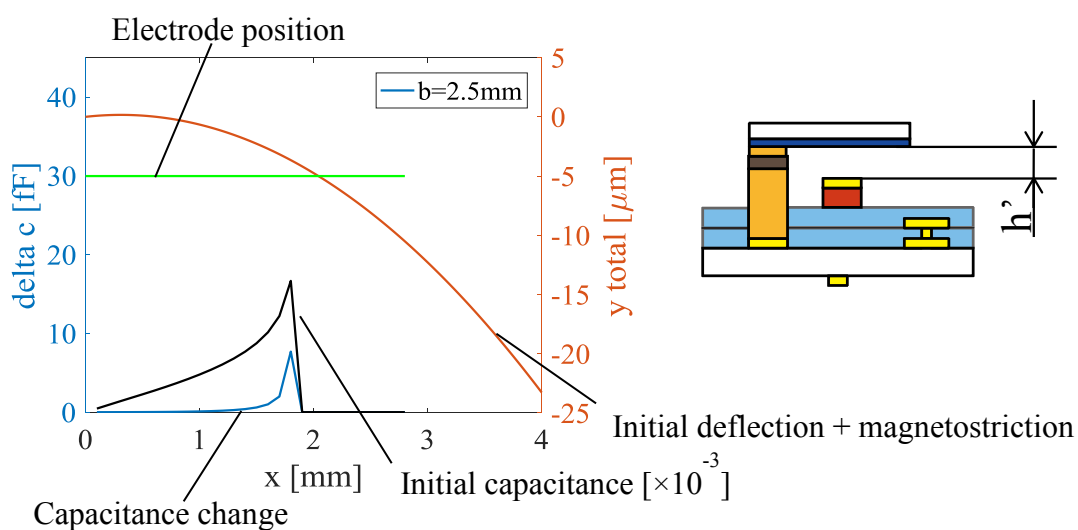


Fig. 6.16 Calculation result of capacitance change for changing electrode distance

### 6.3.2 製作プロセス

SOI ウエハを用いた MEMS デバイスでも薄膜金属ガラスを用いた MEMS デバイス製作と同様にサンプル基板と評価基板を別々に製作し、あとから 2 枚の基板を接合し、カンチレバーをサンプル基板から評価基板へと転写する。それぞれの製作プロセスの詳細は以下に述べる通りである。

## i) 評価基板の製作プロセス (Fig. 6.17)

評価基板は、今後の LSI 上への搭載を検討しているため、表面に酸化膜 ( $1\text{ }\mu\text{m}$ )のついた Si 基板 ( $200\text{ }\mu\text{m}$ )を使用している。製作プロセスの詳細は下記に示す 12 工程からなる。

## (1) 基板裏面のアライメントマーク

Si 基板をアセトン、エタノール、純水の順に超音波洗浄し、基板裏面全面に Cr を成膜する。使用した装置は NFTS のマグネトロンスパッタ機構である。成膜条件はスパッタ圧力  $0.5\text{ Pa}$ 、出力  $150\text{ W}$ 、成膜時間  $90\text{ s}$  である。成膜後、ポジ型フォトリソ (OFPR-800lb)を Table 6.1 の条件で塗布、ベイク、露光し、NMD-3 を用いて現像する。その後、Cr エッチャントにより不要な Cr を除去し、レジストをアセトンによって除去する。

## (2) 1 層目のピックアップコイル、配線のパターンニング

Cr を密着層とし、Au をパターンニングする。使用したレジストは、ZPN/LOR の 2 層であり、基板表面をアセトン、エタノール、純水で超音波洗浄し、Table 6.2、6.3 の条件で、塗布、ベイク、露光、露光後のベイクを行い、NMD-3 を用いて現像を行う。成膜条件は Table 6.4 に示した通りで、リフトオフにはアセトンを使用した。アセトンによる ZPN の溶解後には NMD-3 を用いて LOR の除去を行った。

## (3) 絶縁層のパターンニング

絶縁層にはポリイミドを用いた。66 wt.%に希釈したフォトニース (PW-1500)を Table 6.5 に示す条件で、塗布、ベイク、露光、NMD-3 による現像を経て、ホットプレート上で窒化処理を行う。窒化処理には Fig. 6.4 に示した治具を用いて、ホットプレート上に窒素雰囲気空間を作った。



(4) 2層目のピックアップコイル，配線のパターニング

(2)の工程と同様に密着層 Cr，配線層の Au のパターニングを行う．レジストは ZPN/LOR の2層を塗布し，塗布条件は Table 6.2, 6.3 に示したものと同様である．成膜条件については，絶縁層の開口部を通して，1層目と導通させる必要があるため，1層目よりも厚膜となるように Table 6.4 に示す通り，成膜時間を長くしている．リフトオフにはアセトンを用い，LOR の剥離には NMD-3 を用いた．

(5) 絶縁層のパターニング

(3)の工程と同様に 66 wt.%に希釈したフォトリソを用いた．塗布条件，窒化処理の条件は(3)の工程と同じである．

(6) 下部電極の高さ調整用レジストのパターニング

磁歪測定用のキャパシタを構成するカンチレバーサンプルと電極間距離を調整するための，電極の高さ調整用のレジストを塗布する．レジストには，永久レジストである SU-8 3010 を用いた．回転数を変えることでレジストの膜厚を調整する．Table 6.8 に塗布条件，Fig. 6.18 に回転数と膜厚の関係を示す．レジストをパターニング後は 200 °C で 30 min 以上加熱する．SU-8 の膜厚は，カンチレバーのサンプルを製作後に，そのたわみに合わせて調整する．

(7) 電極層のパターニング

高さ調整を行うためのレジストの上部に電極をパターニングする．レジストの高さよりも厚膜を塗布できるレジストを使用してリフトオフ用のレジストとする必要がある．また，成膜後のリフトオフに使用する薬品によっては，これまで製作した，絶縁層や高さ調整用のレジストが溶解してしまう可能性がある．そのため，十分な高さを有し，剥離剤への耐性が確認されている，THB を用いる．しかし THB 上に薄膜を成膜してしまうと，リフトオフが容易ではなくなるため，THB をパター

ニングした後に、アセトンへの溶解性の高い ZPN をパターニングした 2 層のレジストを用いる。THB のパターニング条件は Table 6.6 に示す通りで、ハードベイクを行った後に、ZPN を Table 6.3 の条件でパターニングする。その後、密着層として Cr、電極として Au を Table 6.4 の 2 層目と同じ条件で成膜する。成膜後アセトンを用いて ZPN を溶解し、THB の表面が露出したらリムーバ (THB-S2) で除去する。

#### (8) 絶縁層のパターニング

電極表面は、カンチレバーサンプルの表面と接触する可能性があるため、絶縁層で覆う必要がある。これまでと同様に 66 wt.% のフォトニースを使用した。パターニング条件は Table 6.5 に示すとおりである。窒化処理の条件はこれまでと異なり、ホットプレート上で窒素雰囲気を作る治具を使用して、 $140\text{ }^{\circ}\text{C} \times 5\text{ min} \rightarrow 240\text{ }^{\circ}\text{C} \times 60\text{ min}$  の条件で行った。高さ調整用に使用した SU-8 は  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上の高温になると軟化してしまい、表面張力により円形表面となってしまうため、 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  までの加熱としている。窒化処理の温度を低くした分、長時間の加熱を行い、絶縁層として使用しているレジストが十分に窒化するようにした。

#### (9) Cu の電鍍

接合面に Cu を電鍍する。電鍍の型としてはネガ型のフォトレジスト (THB-151N) を用いた。レジストのパターニング条件は Table 6.6 に示すとおりである。パターニング後に、電鍍シード層に紫外線照射を 15 s 行い、表面に残った有機物残差を除去する。続いて、マイクロセルメッキセット、Cu メッキ液 (ミクロファブ Cu200, 日本エレクトロプレーティング) を用いて Cu の電鍍を行う。電鍍条件は、浴温度  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、電極間距離 30 mm、電流密度  $4\text{ A/dm}^2$  で行い、電鍍の膜厚が約  $25\text{ }\mu\text{m}$  になるまで行う。電鍍を行う際は、基板上に製作される 9 個のサンプルすべてを一度に電鍍しようとする、配線抵抗の差から膜厚に差が出てしまう。そのため、配線抵抗がほぼ同じとなる、横方向の 3 個のサンプルごとに電鍍を行った。電鍍を行わない箇所に

については、ポリイミドテープで表面を覆っている。

#### (10) 接合面の研磨

2枚の基板を接合する際に基板内に製作されたサンプルごとに接合面の高さが異なると接合できないサンプルが出てしまう。そのため、9個のサンプルすべてで接合面の高さが一定となるようにCMPによる研磨を行う。研磨の際には、基板の取り付け時に研磨面が傾くことを考慮し、Fig. 6.19に示す治具を用いて研磨を行った。内部に設置されたばねにより、基板を研磨治具に貼付した際の研磨面の傾きを補正することが可能となっている。

#### (11) In の電鍍

接合用のInを電鍍する。まずは、電鍍の型としてレジストをパターニングする。使用するレジストはTHBであり塗布条件はTable 6.6に示す。その後、電鍍面に存在する有機物残差を除去するため、60sの紫外線照射をする。マイクロセルメッキセット、Inメッキ液を用いてInの電鍍を行う。電鍍条件は、浴温度35℃、電極間距離30mm、電流密度4 A/dm<sup>2</sup>で行い、電鍍の膜厚が約5 μmになるまで行う。電鍍を行う際は、Cu電鍍の時と同様に、横方向の3個のサンプルごとに電鍍を行った。電鍍を行わない箇所については、ポリイミドテープで表面を覆っている。

#### (12) 電鍍の型を除去

最後に、電鍍の型として使用したフォトリジストをリムーバ (THB-S2) を使用して除去する。除去にかかる時間はおよそ20 min ほどである。

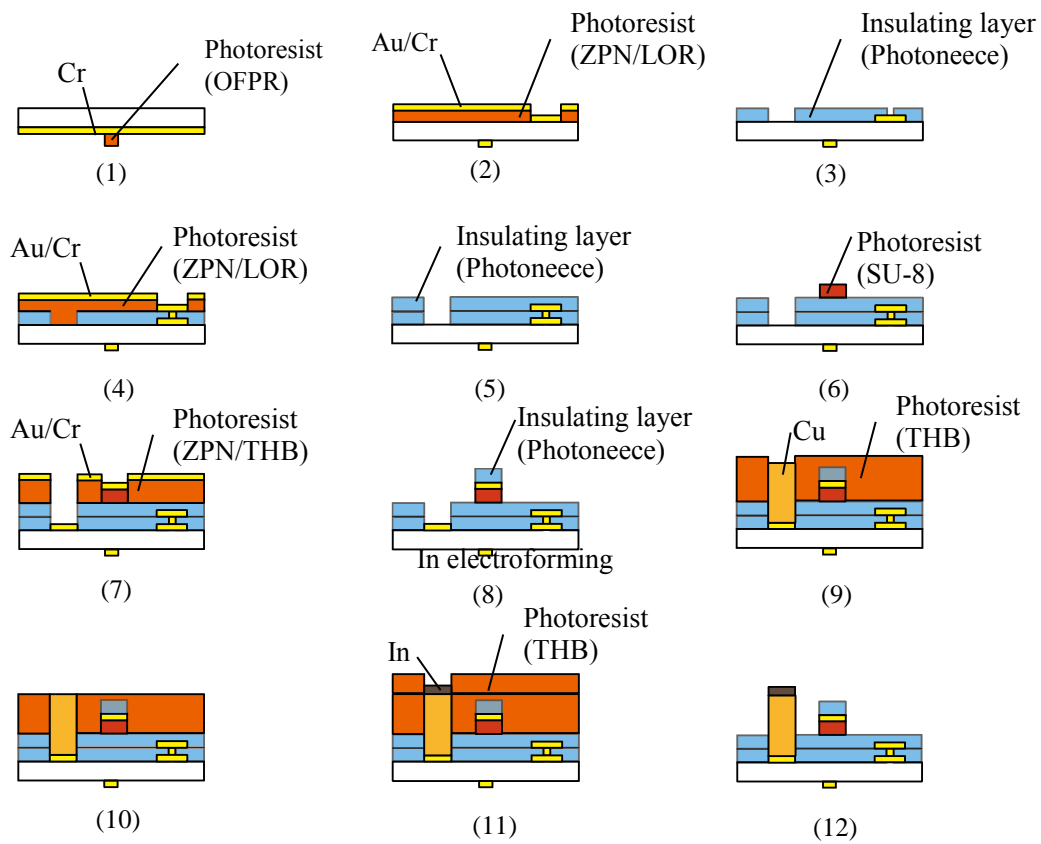


Fig. 6.17 Fabrication process of evaluation substrate

Table 6.8 Experimental condition of resist patterning for SU-8

Spin coat	500 rpm 5 s→ x rpm 20 s → x+300 rpm 0.3 s
Pre bake	95 °C 10 min
Exposure	25 s
Post exposure bake	65 °C 1 min → 95 °C 3 min
Development	SU-8 Developer
Rinse	2-propanol
Hard bake	200 °C 30 min

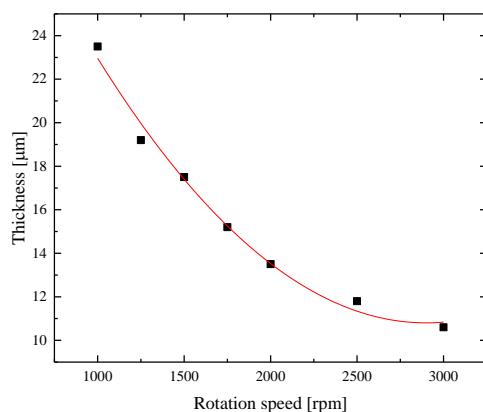


Fig. 6.18 Film thickness vs rotating speed for spin coating SU-8

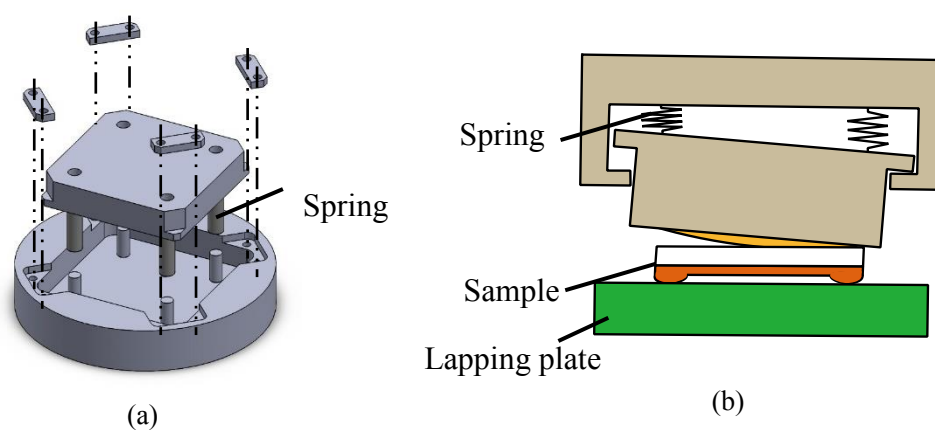


Fig. 6.19 (a) Jigs for CMP and (b) mechanism of correction of parallelism

## ii) サンプル基板の製作プロセス(Fig. 6.20)

カンチレバー構造を有するサンプル基板は SOI ウェハ上に製作する．製作プロセスは下記の 5 工程からなる．SOI ウェハはデバイス層 60  $\mu\text{m}$ ，酸化膜 4  $\mu\text{m}$ ，支持層 600  $\mu\text{m}$  となっている．

### (1) 裏面にアライメントマークの製作

サンプル基板と評価基板を接合する際のアライメントに利用するためのアライメントマークを基板裏面に製作する．まずは SOI ウェハの表面についた酸化膜を除去するため，BHF に 40 min 程度浸漬する．表面の酸化膜が除去されたら，裏面にポジ型のフォトリソグ (OFPR-8001b) を Table 6.1 の条件で塗布し，パターンニング

する。パターニング後、裏面の Si をエッチングしアライメントマークを製作する。エッチングには ICP エッチング装置 (RIE-800, SAMCO) を用いて、Table 6.9 の条件で行った。サイクル数は 50 回で行い、エッチング量は約 15  $\mu\text{m}$  である。エッチング後、アセトンを用いて残ったレジストを除去する。

## (2) カンチレバー構造を製作

SOI ウエハのデバイス層にカンチレバー構造を製作する。基板表面の酸化膜は除去してあるため、ポジ型のフォトリソ (OFPR-8001b) を 2 層分塗布する。デバイス層は 60  $\mu\text{m}$  の厚さのため、エッチングサイクルが約 260 回程度必要となる。裏面でのエッチングに比べサイクル数が多くなっているため、厚膜のレジストとするために 2 層塗布している。塗布の条件は Table 6.1 と同様で、スピンコートによる塗布、ベイクの後に再び塗布、ベイクを行い 30 s 露光する。その後 NMD-3 を用いて現像し、ハードベイクを行う。

Si のエッチングは Table 6.9 に示した条件でサイクル数を 260 回に変更して行っている。エッチング後にアセトンを用いてレジストを除去するが、完全に除去することは困難なため、過酸化水素と濃硫酸を 1 : 2 で混合したピラニア溶液を用いて酸洗浄を行う。リンスには純水を用いる。

## (3) 酸化膜をエッチング

デバイス層の Si をエッチングすると中間層である酸化膜が露出している。酸化膜を除去することで、MEMS 構造体を基板から離れた状態とする。酸化膜のエッチングには気相 HF によるエッチングを行った。Toshiyoshi ら<sup>181)</sup>が提案している装置と同様に、Fig. 6.21 に示す装置により行った。シャーレ内の液相 HF を白熱球の熱により加熱することで、気化させ、サンプルに接触させることでエッチングを行うものである。気相 HF によるエッチングの際には、サンプルの温度と HF の温度が重要なパラメータとなるため、白熱球とシャーレの位置をパラメータとし、サンプ

ルおよび液相 HF を入れるシャーレの温度を測定した結果を Fig. 6.22 に示す．温度が 40 °C の際に基板にウォータブルーフが出来ずにエッチングが可能であると報告されているため，距離が 110 mm となるように白熱球を設置してエッチングを行う．エッチング時間は 6~12 h 程度である．本デバイスで評価する磁歪材料は HF に対する耐食性が低い．磁歪材料を成膜する前に酸化膜をエッチングすることで，評価する磁歪材料の耐食性に影響されない製作プロセスとなっている．

#### (4) 磁歪材料の成膜，焼なまし

カンチレバー構造が製作された SOI ウエハの全面に，磁歪材料/Ta/Cr の三層膜を成膜する．三層膜の成膜には NFTS を用い，Ta, Cr の成膜条件は Ta がスパッタ圧力 0.1 Pa，出力 100 W，成膜時間 3 min，Cr がスパッタ圧力 0.5 Pa，出力 150 W，成膜時間 50 s である．磁歪材料はその組成によって成膜条件は異なる．成膜後，磁歪材料の磁気特性を向上させるための焼なましを行う．

#### (5) 接合面の Cr 成膜

評価基板とサンプル基板の接合に用いる In は磁歪材料との密着性が良くないため，接合プロセスにおける歩留まりが悪くなってしまう．そのため，In と密着性が良い Cr をハードマスクを用いて接合面に成膜する．成膜には NFTS のマグネトロン機構を用いてスパッタ圧力 0.5 Pa，出力 150 W，成膜時間 50 s で行う．

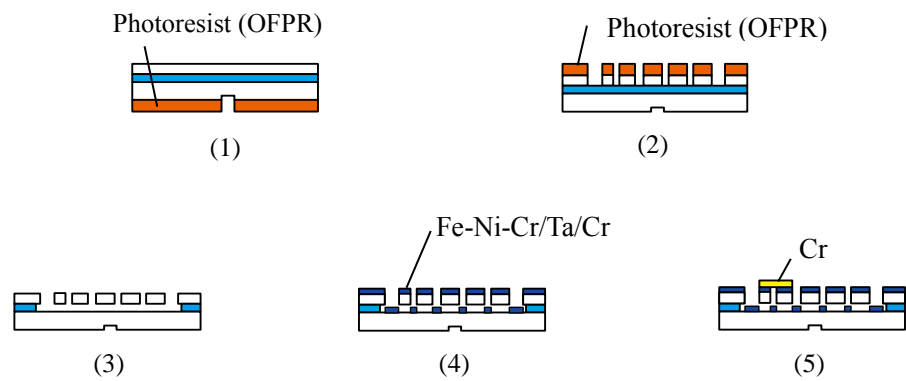


Fig. 6.20 Fabrication process of sample substrate

Table 6.9 Experimental condition of etching for Si

Step	Time [s]	Bias [W]	ICP [W]	SF <sub>6</sub> [sccm]	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	Loop
1	20	300	1500	60	0	150	1
2	3	10	1100	100	250	10	50, 260
3	2	150	850	100	0	10	
4	3	0	1000	200	0	10	
5	1	0	1000	200	250	10	

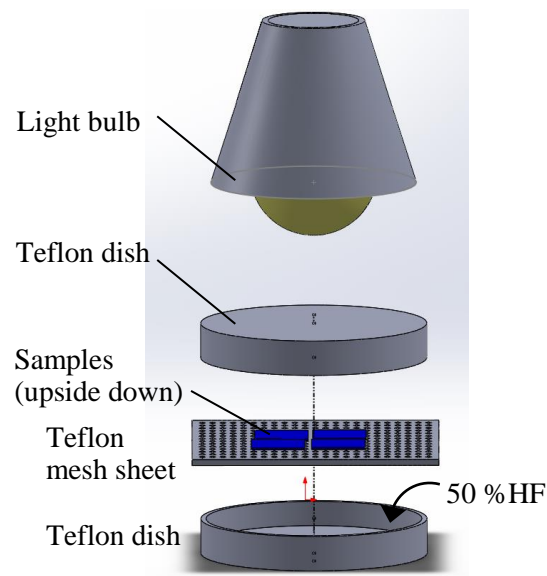


Fig. 6.21 HF vapor etching equipment for SiO<sub>2</sub>



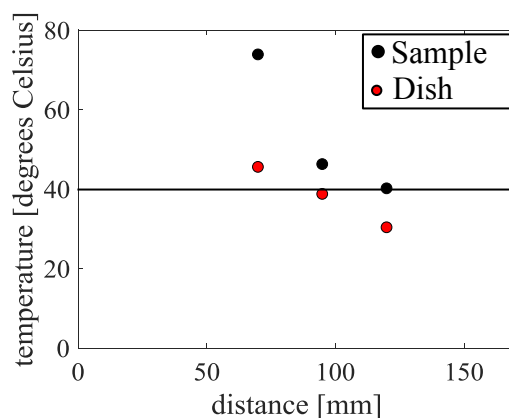


Fig. 6.22 Temperature vs distance for HF vapor etching equipment

### iii) 2枚の基板の接合，転写プロセス (Fig. 6.23)

サンプル基板からカンチレバーを評価基板に転写するプロセスは下記 3 工程からなる。

#### (1) 2枚の基板のアライメント

評価基板とサンプル基板の裏面に製作したアライメントマークを用いて 2 枚の基板の接合面のアライメントを行う。アライメントを行う際には、カンチレバーと評価基板上に製作した電極間の距離を制御する必要がある。距離の制御には、2 枚の基板を接合する際に、電極間に製作したい電極間距離と同じ厚さの金属箔を挟んだ状態で接合を実施する。金属箔を切断する際には、切断面にバリが出ないように、ダイヤモンドワイヤソーを用いて切断を行った。アライメントには、両面露光装置を使用した。アライメントを行ったサンプルはすぐに、ホットプレートに移動し、次の工程を行う。

#### (2) In を介した接合

2 枚の基板のアライメントを取った状態で、荷重を印加しながらホットプレートを用いて加熱を行う。荷重をかける際には、基板全体に均一な荷重を印加するために、Fig. 6.19 に示した、CMP の研磨に用いた内部にばねを有するために押圧面が平行となるような治具を用いて、約 1.3 kg の荷重を加えた。加熱温度は荷重を加える

おもりからの放熱を考慮し、In の融点よりも高い  $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$  とした。

### (3) サンプル基板からカンチレバーの転写

カンチレバーサンプルは、その接合面を 2 本のはりで支持する形となっており、接合面との境にはノッチ構造を有している (Fig. 6.24)。接合後にサンプル基板を時計周りに回転させることでノッチ部に集中荷重がかかり、はりが破壊されカンチレバーの転写が行える構造となっている。そのため、接合後のサンプルに回転のみを与えるために、Fig. 6.25 に示すような治具を用いて転写を行う。

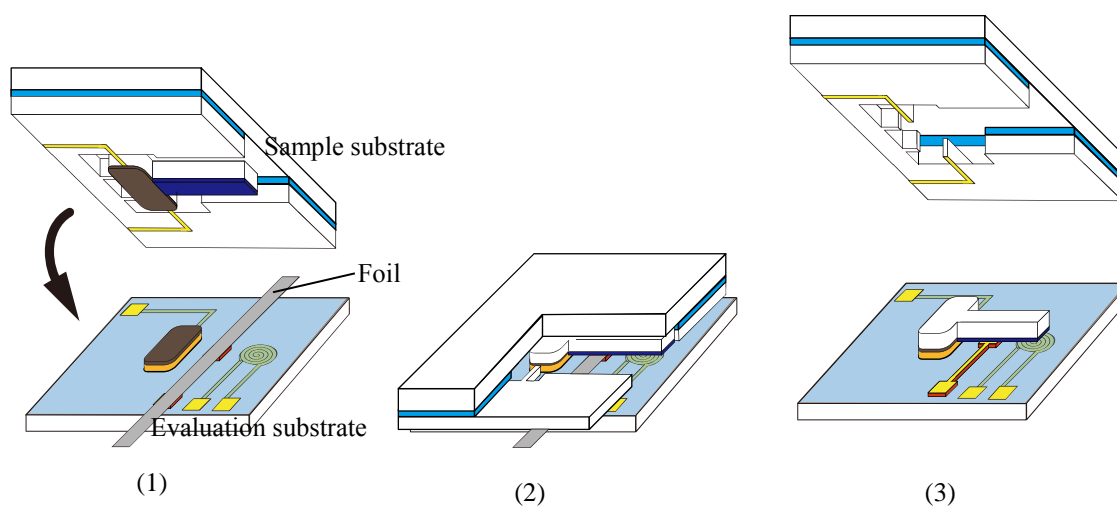


Fig. 6.23 Fabrication process of bonding evaluation substrate and sample substrate

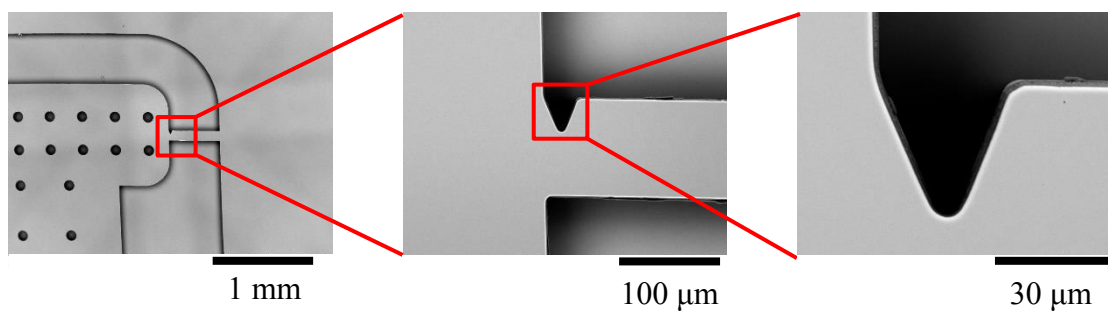


Fig. 6.24 Notch shape for cantilever support

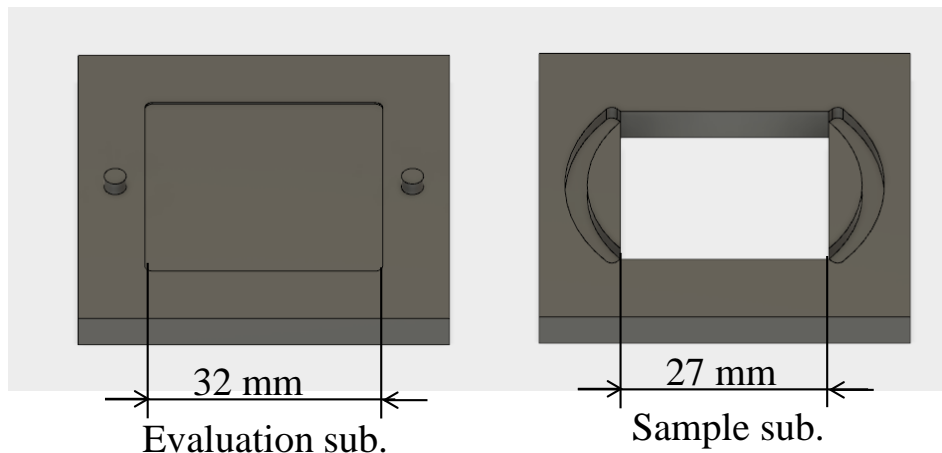


Fig. 6.25 Jigs for release cantilever from sample substrate after bonding

### 6.3.3 製作結果

SOI ウェハのデバイス層の Si をバイレイヤカンチレバーの支持層材料として用いた MEMS デバイスの製作結果を Fig. 6.26 に示す。接合後のサンプルの歩留りは、4/9 となっており、歩留りが高いとは言えない。サンプルの転写がうまくいっていない箇所については、CMP による研磨面がウェハ表面に対して傾いてしまったことが原因だと考えられる。研磨面が傾いてしまうと、荷重を印加した際に、基板全面に均等に荷重がかからずに接合面の高いサンプルで接合圧力が大きくなり、接合面の高さが低いサンプルでは接合圧力が小さくなってしまう。そのため、サンプル接合に失敗しているサンプルが存在していると考えられる。また、電極間距離を調整するために電極上に設置する金属箔の厚さは、5, 10, 15, 20  $\mu\text{m}$  の中から選択しており、調整できる電極間距離が少なかったために、接合面の接触を妨げてしまう程厚い膜を利用せざるを得なかったためだと考えられる。Fig. 6.27 に示したカンチレバー支持部の破断箇所を見ると、ノッチ形状を有した接合面近辺での破壊により転写が完了しており、設計通りの箇所での破壊となっている。

転写に成功したサンプルの表面形状を、白色干渉縞形状測定器 (NewView 5032, Zygo Corporation) を用いて測定した結果を Fig. 6.28 に示す。実線は表面形状を測定し

た結果となっており、点線はカンチレバーの支持層材料の厚さ ( $60\mu\text{m}$ )を考慮し、カンチレバーの下面を示している。また、電極の高さを推定するためにカンチレバーの固定端近傍にダミー電極を設置している。推定した電極高さから、表面形状の測定結果に電極位置を表記している。このサンプルでは、電極間距離を調整するための金属箔には  $5\mu\text{m}$  の Ni 箔を用いた。電極間距離が最も短い箇所では約  $5\mu\text{m}$  程度となっており、金属箔を用いて電極間の距離を調整できることを示している。

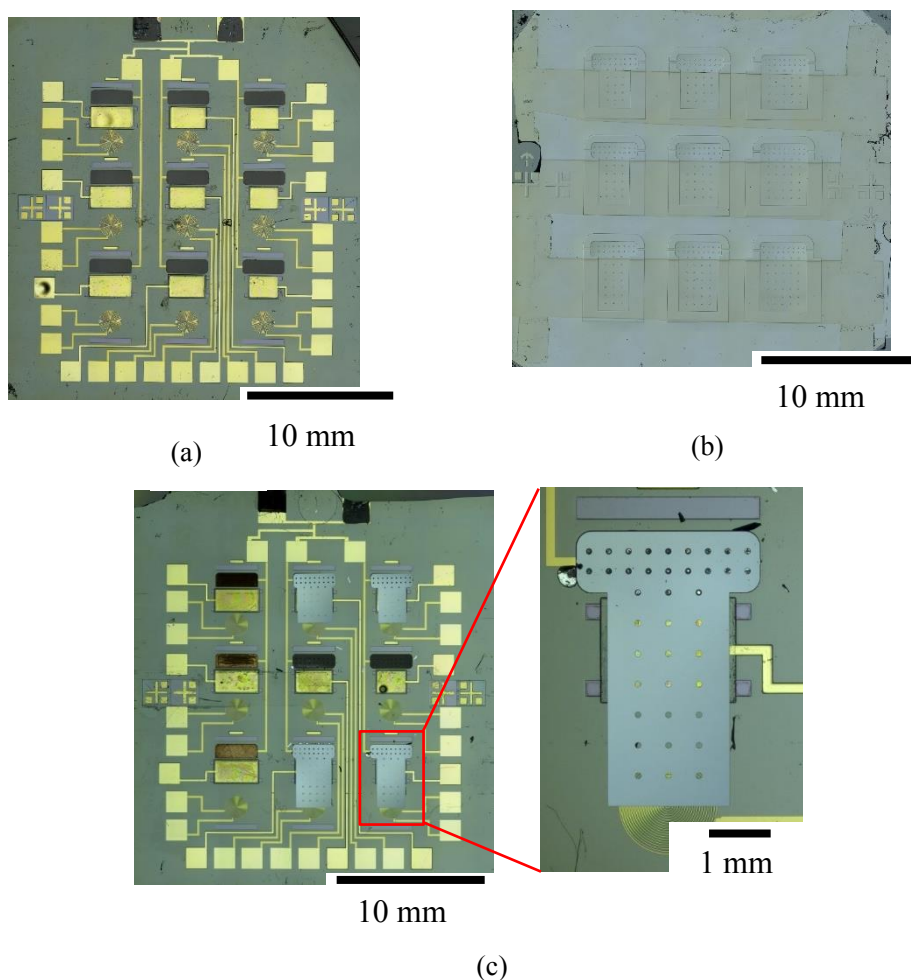


Fig. 6.26 Photos of fabricated (a) evaluation substrate, (b) sample substrate, (c) MEMS device using  $5\mu\text{m}$  thickness Ni foil to adjust electrode distance

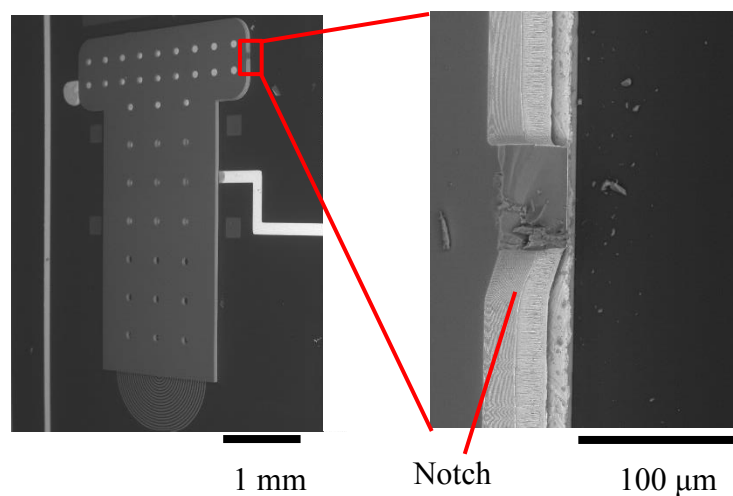


Fig. 6.27 SEM image broken from notch shaped support parts

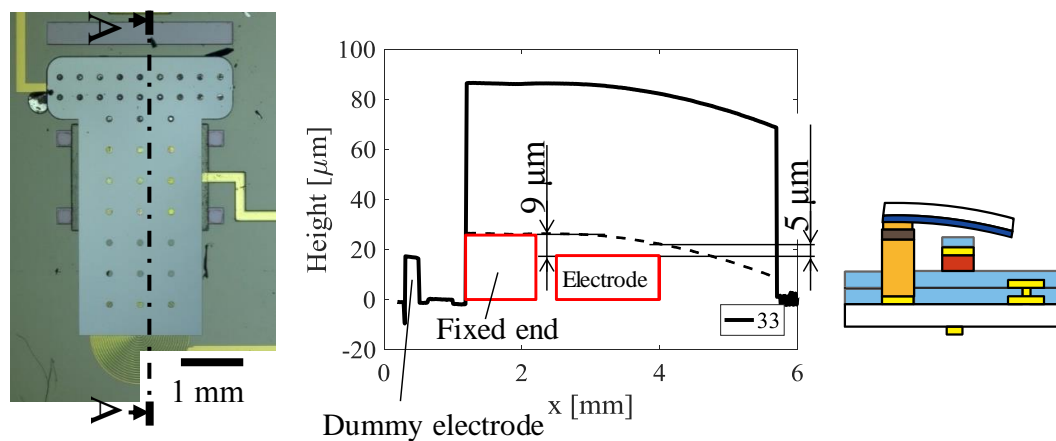


Fig. 6.28 Surface profile for fabricated cantilever

## 6.4 結言

本章では、第5章で述べた MEMS デバイスの測定原理に基づき、バイレイヤカンチレバーの支持層として薄膜金属ガラス、SOI ウェハのデバイス層を用いたデバイスの設計とプロセス設計、デバイス製作を行った。磁歪材料を焼なました際にカンチレバーにはたわみが発生してしまう。薄膜金属ガラスは、アモルファス合金でみられる構造緩和を利用した応力緩和を目的として使用し、SOI ウェハは、高剛性な厚膜 Si を使用することで、たわみの抑制を狙った。

6.2 節「薄膜金属ガラスを用いた MEMS デバイス」では、Pd-Cu-Si 系の薄膜金属ガラスを用いたカンチレバー形状の設計を行った。薄膜金属ガラスはスパッタ法により製作するため、厚膜化は困難であり、 $5\text{ }\mu\text{m}$  として設計を行った。評価基板上に製作する電極の位置や形状、コイルの巻き数といったパラメータについて決定し、カンチレバー形状の MEMS デバイスとしての形状を決定した。その後、評価基板とサンプル基板を別々に製作するプロセスを提案し、2 つの基板を接合するプロセスについても述べた。接合においては、低融点金属である In を軟化させることで、接着材の役割として利用した。製作の結果、接合とカンチレバーの転写に成功したサンプルがあったが、カンチレバーはサンプル基板側に大きくたわんでしまい、当初期待した、薄膜金属ガラスの構造緩和による応力緩和も十分な効果が見られなかった。サンプルがたわむことで、静電容量を構成する電極間距離が大きくなってしまい、磁歪や比透磁率の測定を行うのは困難であると考えられた。応力が残ってしまった原因としては、応力緩和を起こす温度まで加熱した際に、磁歪材料と薄膜金属ガラスとの間の線膨張係数の違いから発生する熱応力が残ってしまったのだと考えられる。そのため、薄膜金属ガラスを用いてデバイス製作を行うのは困難であると述べた。また、サンプル基板からカンチレバーを剥離する際の犠牲層エッチングには 1 週間以上もの長時間を必要とすることも、コンビナトリアル手法に適用する際には問題となる。そのため、SOI ウエハを用いたデバイス製作について検討した。

6.3 節「SOI ウエハを用いた MEMS デバイス」では、SOI ウエハのデバイス層をカンチレバー構造体の支持層材料として用いることで、膜厚の制御が容易であり、剛性の高いカンチレバー形状と出来ることを述べた。また、SOI ウエハを利用した MEMS デバイス製作の報告例が多いため、プロセス検討が容易となる。SOI ウエハを用いた場合にも、薄膜金属ガラスを使用した場合と同様に、カンチレバーの形状や、電極位置、コイルの巻き数などのパラメータの設計を行いデバイスの製作プロセスを検討した。SOI ウエハに製作するカンチレバー構造体は、部分的に保持された状態となっており、接合面近傍にはノッチ形状が設けてある。接合後にサンプルを転写する際に

は、基板を面内で回転することでノッチ部に応力集中を起し、支持部が破壊されカンチレバー構造体の評価基板への転写がなされる。SOI ウエハを用いた場合も薄膜金属ガラスの時と同様に評価基板とサンプル基板を別々に製作している。接合には In を接着剤として使用しており、接合面では共晶組織などが形成されることはないと考えられる。また、磁歪測定において重要なパラメータとなる電極間距離の調整を、2 枚の基板の接合時に、任意の厚さを有する金属箔を間に挟んだ状態で接合を行うことで、電極間距離を制御することを述べた。5  $\mu\text{m}$  の Ni 箔を利用して電極間距離を制御して製作したサンプルの表面形状から電極間距離を推定すると、ほぼ設計した通りの 5  $\mu\text{m}$  となっており、電極間距離の制御が可能であることを述べた。

次章では、本章で製作したデバイスを用いた、磁歪量の評価と比透磁率の評価について述べる。





## 第 7 章 磁気特性のハイスループット評価

### 7.1 緒言

第 6 章では本論文で提案している磁歪，比透磁率を測定可能なハイスループット評価用 MEMS デバイスについて，測定用の電極位置やピックアップコイル位置，カンチレバーの形状を決定し，バイレイヤカンチレバーの支持層材料として，薄膜金属ガラスと Si を用いた場合について検討した．薄膜金属ガラスの応力緩和を利用して，磁歪材料を焼なましした際に発生するカンチレバーの初期たわみの抑制を検討したが，十分に応力緩和が行えず，磁歪，比透磁率を測定可能なデバイスを製作することが出来なかった．そのため，薄膜金属ガラスと比べてヤング率が高く，厚膜構造体を製作可能な Si を支持層材料として用いることを述べた．製作の容易さから SOI ウエハのデバイス層にカンチレバー構造体を製作し，磁歪，比透磁率を測定可能な MEMS デバイスの製作を行った．

本章では，第 6 章で製作した SOI ウエハを利用して製作した MEMS デバイスを用いて，磁歪や比透磁率といった複数の物性値を同じサンプルを用いて評価が可能か，検証を行う．コンビナトリアル成膜された組成傾斜薄膜では，組成により物性が異なるため，測定するサンプルは，成膜条件を調整し，組成均一膜となる条件で製作された Fe-Ni-Cr とする．

まずは，製作したカンチレバーの振動特性評価を行う．比透磁率の測定では，磁歪材料が成膜されたカンチレバーを振動させた際にピックアップコイルに発生する誘導起電力を測定し，磁歪材料の磁化を評価する．誘導起電力は，カンチレバーの振動周波数と振幅に比例するため，出力電圧を増大させるために，カンチレバーを共振周波数で振動させる必要がある．カンチレバーの振動状態を確認するために，カンチレバーの振動特性を評価する．

振動状態を確認した後に，実際に外部から磁場を印加した状態でカンチレバーを共振周波数で加振し，ピックアップコイルから出力される誘導起電力を測定し，磁歪材料の磁化の測定を行う．ピックアップコイルからの出力電圧は，カンチレバーの振

動周波数と同じ周波数で出力される交流電圧になるため、カンチレバーの加振に用いた電圧信号を参照信号として使用したロックインアンプを用いてピックアップコイルの出力電圧の測定を行う。

その後、磁歪量の評価を行う。本研究で提案している評価方法は、LSI への搭載を目指して製作を行っている。本研究では、LSI での製作が比較的容易な、スイッチトキャパシタ回路を使用して静電容量変化の測定を行う。まずは、プリント基板に製作したスイッチトキャパシタ回路での測定を行い、本手法を用いた磁歪評価の妥当性を検証していく。磁歪による静電容量変化は  $\text{fF}$  (フェムトファラド) オーダと非常に微小なため、測定するサンプルの初期静電容量と近い静電容量を持つサンプルとの差動増幅により、測定を行う。静電容量の近いサンプルを参照とすることで、増幅率を高くすることが可能となる。

最後に本評価手法を用いたハイスループット評価として、従来手法と比較しての優位性について述べる。

## 7.2 MEMS デバイスの振動特性評価

### 7.2.1 振動特性の評価方法

製作したカンチレバー構造体の共振周波数や、振幅などの振動特性の評価を行う。比透磁率を測定する際には、磁化した磁歪材料が成膜されたカンチレバーを共振周波数で加振し、ピックアップコイルから出力される誘導起電力を測定することで、磁歪材料の磁化特性を評価するためである。

共振周波数の測定には Fig. 7.1 に示す測定系を用いた。周波数特性分析器 (FRA : Frequency Response Analyzer 5087, (株)エヌエフ回路設計ブロック)からの入力電圧を増幅器 (HAS 4012, (株)エヌエフ回路設計ブロック)を通してカンチレバーへ印加し、顕微鏡型レーザードップラー振動計 (AT3500/AT0041, グラフテック)を用いて、カンチレバー先端での振動状態を測定している。カンチレバーへの入力電圧は DC バイアスをプラスした交流電圧であり、増幅器を用いて 10 倍に増幅して印加している。

DC バイアスをプラスすることで、カンチレバーには常にプラスの電圧が印加されるようにし、入力電圧と同じ周波数で振動するようにしている。これは、周波数特性分析器では、入力電圧と出力電圧の比を取ることで周波数特性の解析を行っているため、DC バイアスをプラスしない状態では、カンチレバーが入力電圧の二倍の周波数で振動してしまい、正確な周波数応答解析ができないためである。

FRA では、振幅 2 V、DC バイアス 2.5 V の正弦波を出力し、アンプを通し 10 倍の電圧にしてカンチレバーへ印加している。周波数は 10 Hz~10 kHz とし、各周波数で 10 回の測定値の平均値を出力し、10 Hz ごと周波数をスイープし、測定を行う。カンチレバーの周波数特性から共振周波数を算出し、共振周波数での振動状態の確認を行う。振動状態の観察にはオシロスコープ (Wave Runner 6050, レクロイ)を用いて、レーザードップラー振動計からの電圧を測定している。振動状態を計測するときには、カンチレバーへの入力電圧は DC バイアスをプラスしない状態の正弦波としている。DC バイアスをプラスしないことによって、カンチレバーに作用する静電気力は入力電圧の 2 倍の周波数となり、入力電圧の 2 倍の周波数でカンチレバーを振動させることが出来る。

比透磁率の測定の際にも、カンチレバーには DC バイアスをプラスしない交流電圧を入力電圧として利用する。DC バイアスをプラスしないことで、入力電圧の周波数とカンチレバーの振動周波数を異なる周波数に出来るためである。ピックアップコイルから出力される誘導起電力は、カンチレバーの振動周波数と同じ周波数の電圧信号となる。そのため、入力電圧の周波数と振動周波数を異なる周波数にすることで、比透磁率の測定の際に、カンチレバーへの入力電圧からピックアップコイルからの出力電圧に混入するノイズを、フィルタを介することで除去することが可能となり、高精度な測定が行える。

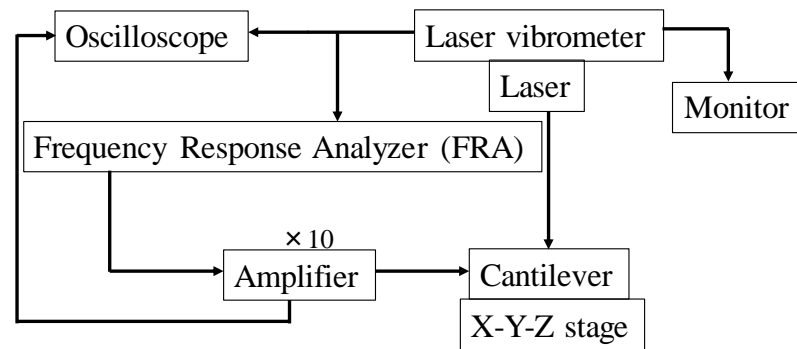


Fig. 7.1 Schematic illustration of the measurement system for frequency characteristics

### 7.2.2 振動特性の評価結果

第 6 章で製作した SOI ウエハを利用した MEMS デバイスで製作したカンチレバーの周波数特性を測定した結果を Fig. 7.2 に示す. 入力電圧には DC バイアスをプラスし, 入力電圧と同じ周波数でカンチレバーが振動するようにした. 周波数が 4.96 kHz において共振していることがわかる. 共振周波数でのカンチレバーの振動状態を確認するため, DC バイアスをプラスせずに, カンチレバーへの入力電圧と振動の周波数が異なるようにし, カンチレバーの振動状態を観察した. レーザードップラー振動計を用いた振動状態の測定結果を Fig. 7.3 に示す. 赤線はカンチレバーの振動状態, 黒線は入力電圧を示している. カンチレバーは入力電圧の周波数の 2 倍の周波数で振動していることがわかる. 振動周波数が異なるために, 比透磁率の測定の際には, フィルタを通すことで, 入力電圧からピックアップコイルの出力電圧に混入するノイズを低減することが可能だと考えられる.

共振周波数での振幅と半値幅の比を取る Q 値は約 1 となり, 非常に低い値となっている. これは, 評価基板とサンプル基板を接合した際の接合面の不安定さが原因だと考えられる. 1 枚の基板には 9 種類の形状のサンプルが製作されており, CMP 研磨の研磨面の傾きに起因する基板内での接合面の高さのばらつきや, In 電鍍の膜厚のばらつきにより, 接合面には空洞が出来たり接合面からの In の漏れが存在したりする. また, 室温程度でも延性の高い In が接合面に存在することやカンチレバーに設置したエッチングホールが, ダンパのような働きをするために, 共振周波数の幅

を持った振動特性になっていることが考えられる。

接合面の高さを均一にする方法としては、電鍍の配線パターンを見直す必要がある。現在のデバイス製作プロセスでは、Cu 電鍍時に接合面と電源をつなぐ配線部の長さが異なる設計となっている。電源部から接合面までの配線抵抗が異なるために、基板内の各サンプルに流れる電流が電気抵抗の小さいサンプルに集中してしまい、サンプル内で電鍍膜厚のばらつきが出来てしまう。そのため、すべてのサンプルにおいて配線抵抗が同一となるような設計とすることで電鍍時の膜厚のばらつきを低減でき、基板内の接合面の高さのばらつきを低減することが可能となる。

また、評価基板とサンプル基板の接合には In の共晶反応を利用していない。そのため、常温でも延性の高い材料が接合面に残ってしまい、振動の際の抵抗となっている。現在のプロセスよりも低温で共晶組織を形成可能な Ga などを用いて接合を行うことで、室温でも剛性の高い接合面となり、振動特性の改善につながると考えられる。製作に成功した別のサンプルで周波数特性評価を行った結果を Fig. 7.4 に示す。Fig. 7.2 の結果と比較して Q 値の高い結果となっている。製作プロセスの変更は行っていないが、接合状態が良好な場合には Q 値の高いサンプルを製作することが可能となる。

製作したデバイスには、Q 値の低いデバイスもあるが、振動状態を確認することが出来たため、共振周波数で振動させた状態での磁化測定は可能だと考えられる。次項では、静磁場中において、共振周波数でカンチレバーを振動させ、磁歪材料の磁化測定を実施する。

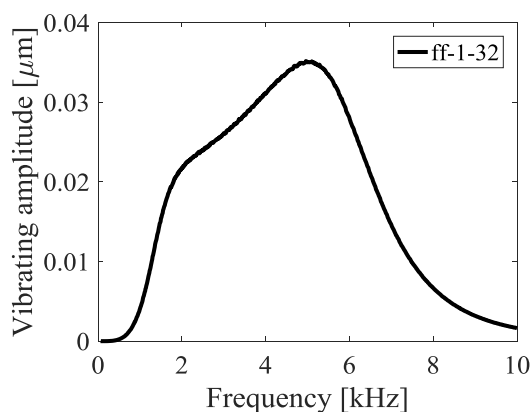


Fig. 7.2 Experimental result of the measurement for resonance frequency

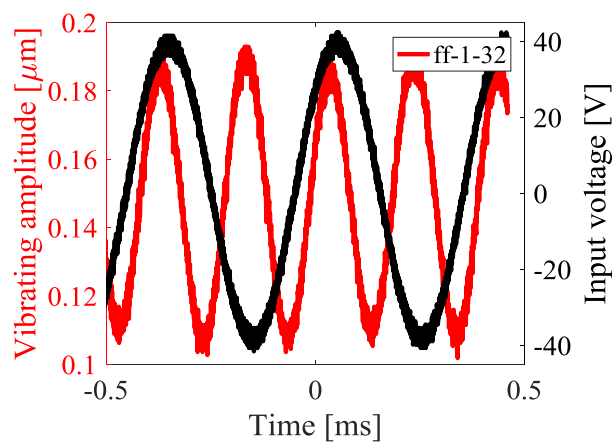


Fig. 7.3 Vibrating state at resonance frequency

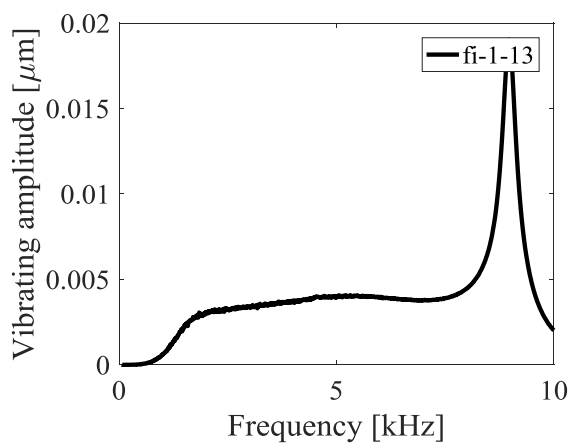


Fig. 7.4 Experimental result of the measurement for resonance frequency

### 7.3 比透磁率のハイスループット評価

#### 7.3.1 比透磁率の測定方法

比透磁率の測定では、カンチレバーに共振周波数の 2 分の 1 の周波数の DC バイアスをプラスしない交流電圧を印加することでカンチレバーを振動させる。静磁場中でカンチレバーを振動させることでカンチレバー近傍に設置したピックアップコイルにはサンプルの磁化に比例した誘導起電力が発生し、この電圧を測定することでサンプルの磁化測定を行う。

比透磁率の測定系を Fig. 7.5 に示す。増幅器を介してカンチレバーに交流電圧を印加するためのファンクションジェネレータ (Wave Factory WF1974, (株)エヌエフ回路設計ブロック)、微小な電圧の交流信号を測定するためのロックインアンプ (デジタルロックインアンプ LI5660, (株)エヌエフ回路設計ブロック)、ノイズ除去のためのフィルタ (広帯域 2 チャンネルユニバーサルフィルタ 3624, (株)エヌエフ回路設計ブロック)から構成されている。カンチレバーにはサンプル外部に設置したヘルムホルツコイルから磁場を印加しており、ヘルムホルツコイルへの入力電流からサンプルに印加された磁場を推定している。電流源としては直流電源 (直流電源装置 ZX-S-400L, (株)高砂製作所)を使用しているため、磁場の印加方向を変更するためにリレーボードを使用してヘルムホルツコイルへ流す電流の方向を変更している。測定するサンプルによって共振周波数や印加電圧の周波数といったパラメータが異なるため、すべての機器を PC で制御して計測を行う。計測に用いたソフトは LabVIEW 2016 (National Instruments)である。

磁歪材料の磁化測定では、まずファンクションジェネレータにカンチレバーへの入力電圧 (共振周波数の 2 分の 1)とロックインアンプへの参照信号 (共振周波数)、フィルタにカットオフ周波数 (バンドパスフィルタ: 共振周波数, バンドエリミネーションフィルタ: 共振周波数の 2 分の 1)を設定する。その後、カンチレバー、ロックインアンプへ交流電圧を印加し、カンチレバーを振動させる。次に、ヘルムホルツコイルへ 0.5 A の電流を流し磁場を印加した状態で、ロックインアンプの測定電圧レ

レンジや感度の設定を行う。そしてヘルムホルツコイルへの印加電流を最大にし、そこから、ヘルムホルツコイルへ流す電流をスweepさせた際のロックインアンプの出力電圧を測定し、磁化曲線を取得する。本論文では、ヘルムホルツコイルへの印加電流は最大で 0.5 A としている。ロックインアンプからの出力電圧は Compact-RIO を用いて計測している。Compact-RIO には FPGA が搭載されており、高速な電圧測定を可能としている。

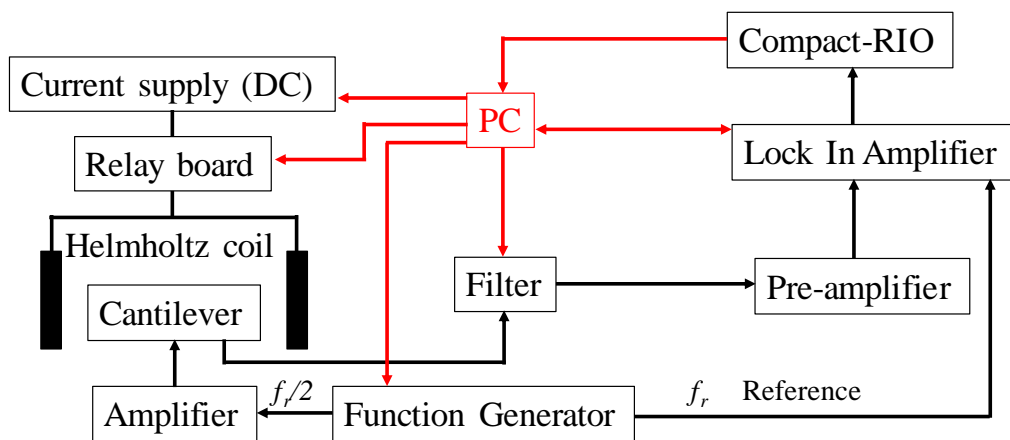


Fig. 7.5 Schematic illustration of the relative permeability measurement system

### 7.3.2 比透磁率の測定結果

7.2.2 で振動状態を確認したカンチレバーサンプルを用いて磁歪材料の磁化測定を行った結果を Fig. 7.6 に示す。出力電圧は最小の電圧からの変化として出力している。ピックアップコイルからの出力電圧のグラフを見ると、ヘルムホルツコイルの印加電流の上昇に伴って、出力電圧が増加している関係が見える。MEMS デバイスで測定した組成は、 $\text{Fe}_{23.8}\text{Ni}_{68.5}\text{Cr}_{7.7}$  であり、ほとんど同じ組成のサンプルを用いて VSM を用いて磁化測定を行った Fig. 7.7 の結果と比較すると、出力波形は似た形状を示している。MEMS デバイスを用いた測定において、ヘルムホルツコイルへの印加電流を印加磁場に換算すると、 $\pm 250 \text{ A/m}$  の磁場となっている。VSM の測定結果においては、磁化曲線が立ち上がる部分に相当している。ピックアップコイルからの出力電圧



を磁化に換算する必要はあるが、磁化が既知の材料を用いた校正を行う必要があるため換算することは困難である。しかし、ピックアップコイルの出力電圧は材料の磁化に比例しているため、現時点では出力電圧の変化を見ることで、材料の磁化の相対的な変化を評価することは可能である。MEMS デバイスを用いた測定結果では、印加磁場の増大に従い出力電圧が増加しており、印加磁場がマイナス方向になるに従い減少する傾向がある。これは VSM での測定結果と同様の傾向を示しており、MEMS デバイスを用いた磁化測定が可能であることを示している。しかし、VSM での測定結果を十分に再現できているとは言えず、測定精度の向上を行う必要がある。

ピックアップコイルからの誘導起電力はカンチレバーの振幅に比例する関係がある。そのため、カンチレバーの振幅を大きくすることが出来れば、測定精度の向上につながる。磁化測定を行ったカンチレバーでは、入力電圧が 80 Vpp の状態での振幅が 80 nm という状態であった。入力電圧を大きくすればカンチレバーに作用する静電気力が大きくなり、振幅が増大すると考えられる。入力電圧を変化させた際の、カンチレバーの振幅を測定した結果を Fig. 7.8 に示す。カンチレバーの振幅は、入力電圧の二乗に比例する関係となっている。カンチレバーに作用する静電気力は入力電圧の 2 乗に比例するために、カンチレバーの振幅も入力電圧の 2 乗に比例していると考えられる。入力電圧を現在の 1.4 倍にすることで、カンチレバーの振幅は 2 倍となり、ピックアップコイルの出力は 2 倍になる。

測定精度を向上させるための手段として、ピックアップコイルの巻き数を増やすことも考えられる。現在のデバイスはピックアップコイルを 2 層積層した状態であり、積層数を 2 倍に増やすことで出力電圧は 2 倍になり測定精度も向上する。ピックアップコイルの製作プロセスは絶縁層の塗布とコイル層のリフトオフだけであり、比較的簡単なプロセスとなっているため、デバイス全体での歩留まりも大きく減少しないと考えられる。以上のように、カンチレバーへの入力電圧を 1.4 倍とし、ピックアップコイルの巻き数を 2 倍とすることで、出力は 4 倍となり本論文で行った測定よりも高精度な測定が可能となる。

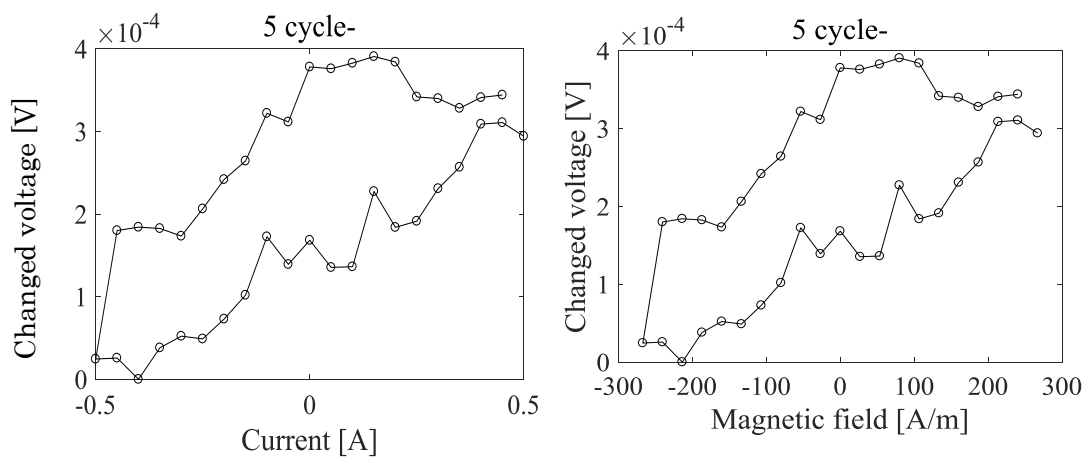


Fig. 7.6 Measurement result of magnetization curve by MEMS device

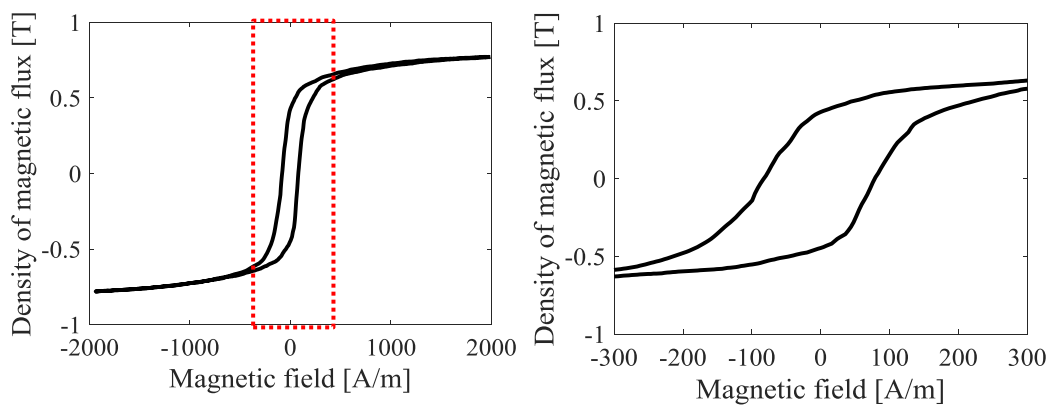


Fig. 7.7 Measurement result of magnetization curve by VSM

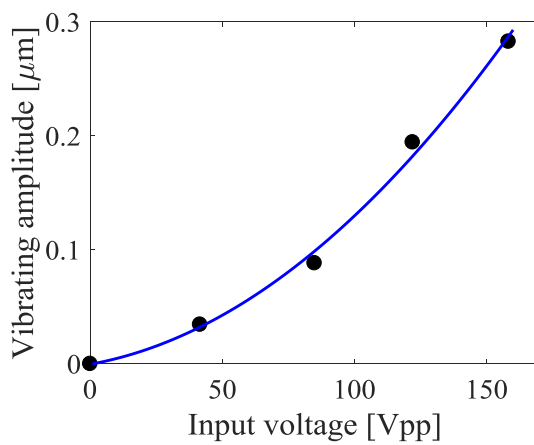


Fig. 7.8 Relationship input voltage to the cantilever and vibrating amplitude

## 7.4 磁歪のハイスループット評価

### 7.4.1 磁歪の測定方法

磁歪の測定では、磁歪材料が成膜されたカンチレバーと評価基板に設置された電極との間で構成されるキャパシタの静電容量変化を測定することで、磁歪の評価を行う。使用した測定系は Fig. 7.9 に示す通りとなっており、参照用のキャパシタとの差動容量を測定するスイッチトキャパシタ回路 (Fig. 7.10) を用いて静電容量の測定を行う。スイッチトキャパシタ回路の出力電圧は測定するキャパシタと参照用キャパシタの差動増幅となっており、その出力電圧は(7.1)式であらわされる。

$$V_{\text{out}} = \frac{C_{\text{reference}} - C_{\text{sample}}}{C_{\text{amp}}} (V_+ - V_-) \quad (7.1)$$

磁歪の測定では、 $V_+=5\text{ V}$ 、 $V_-=-5\text{ V}$ 、 $C_{\text{amp}}=5\text{ pF}$  を用いた。参照用のキャパシタとしては、別の基板上に測定用のカンチレバーと同様のプロセスで製作されたカンチレバーを用いている。参照用カンチレバーは測定用のカンチレバーに磁場を印加した際に、磁場の影響がない位置に設置している。測定用カンチレバーと参照用カンチレバーの静電容量は、基板に製作されたカンチレバーの表面形状を測定し、数値計算を用いて算出している。カンチレバーの支持層として用いている Si は厚さが  $60\text{ }\mu\text{m}$  となっており、表面形状からサンプル層表面の位置を推定可能である。評価基板上の電極の高さは、接合面近傍に電極の高さを測定するために製作した、電極と同じ条件で製作されたダミー電極部分の高さを測定することで算出している。位置関係が明らかとなれば、数値計算により各カンチレバーの静電容量値を算出することが可能となる。このようにして算出した静電容量の値から、測定したいカンチレバーサンプルと近い静電容量を有するカンチレバーを選択し、参照用のキャパシタとした。

測定の際には、測定中に混入するノイズを除去するために 2 段のローパスフィルタを介している。スイッチトキャパシタ回路から出力される電圧は Compact-RIO を

用いて収録しており, ヘルムホルツコイルへの入力電流の大きさ (カンチレバーへの印加磁場の大きさ) などについてはすべて PC で制御し, 収録している. 使用しているソフトは LabVIEW 2016 である.

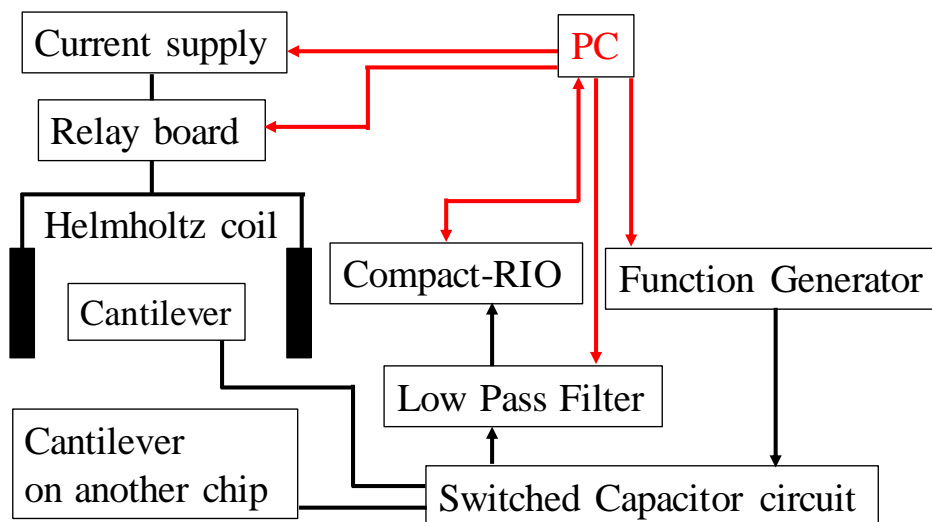


Fig. 7.9 Schematic illustration of magnetostriction measurement system

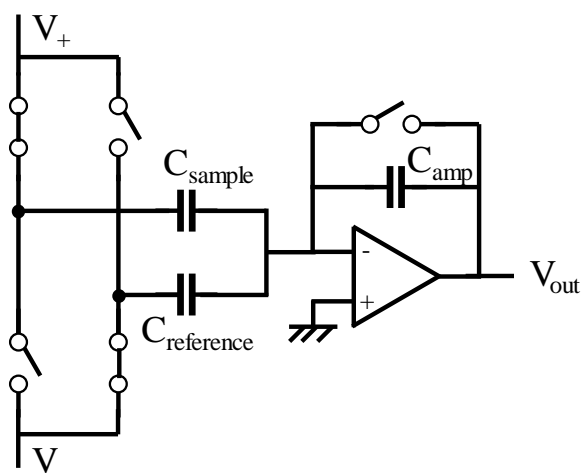


Fig. 7.10 Circuit diagram of switched capacitor circuit

## 7.4.2 磁歪の測定結果

測定に用いたカンチレバーと参照用のカンチレバーの表面形状を測定した結果を Fig. 7.11 に示す．表面形状の結果から数値計算により算出した静電容量はそれぞれ、3.67 pF, 3.92 pF となっており、どちらも静電容量の近い値を示している．磁歪効果による静電容量の変化を測定した結果を Fig. 7.12 に示す．ヘルムホルツコイルへの入力電流は最大±2 A とし、0.25 A 刻みで変化させた．ヘルムホルツコイルに 2 A の電流を流した状態で測定開始し、合計で 10 サイクル分の測定を行っている．測定開始時には、測定値が測定回路のドリフトの影響で安定していないため、測定値が安定するまでの 5 サイクル以降を使用して、磁歪の評価を行う．Fig. 7.13 に 5 サイクル以降の平均値を示している．

スイッチトキャパシタ回路の出力電圧は、ヘルムホルツコイルへの入力電流が 0 A で低くなっており、入力電流が大きくなると、出力電圧も増加している．ヘルムホルツコイルへの入力電流が増加すると、ピックアップコイルの出力電圧の増加は飽和に達しており、これは、磁歪の飽和を表していると考えられる．出力電圧の変化は無磁場の状態と磁歪が飽和した状態で、70  $\mu$ V の変化となっている．磁歪の測定に用いたサンプルの組成は、Fe<sub>23.8</sub>Ni<sub>68.5</sub>Cr<sub>7.7</sub> である．磁歪測定を行ったデバイスと同じプロセスで製作した、接合前のサンプル基板を用いて光てこ法でカンチレバーのたわみを測定した結果を Fig. 7.14 に示す．測定には第 4 章で行った測定と同じ装置を使用した．本デバイスを用いて測定した結果と、光てこ法で測定した結果は、どちらもカンチレバーのたわみが磁場を印加することで急峻な変化をしていることを示している．また、印加磁場を大きくすることで、磁歪による形状変化が飽和に達しており、どちらも似た形状の結果となっている．この結果は、本論文で提案した MEMS デバイスを用いた磁歪評価が可能であることを示す結果だと言える．

今回測定した磁歪材料の磁歪は  $20 \times 10^{-6}$  程度だと考えられる．磁歪特性の組成依存性を調査するためには、 $1 \times 10^{-6}$  以下の分解能が必要だと考えられるが、現状の測定系では十分な分解能を有しているとは言えない．出力電圧の収録に使用している

Compact-RIO は最大電圧 10V の 24bit となっており, その分解能は  $1\text{ }\mu\text{V}$  程度である.  $20\times 10^{-6}$  程度の磁歪を有する場合に  $70\text{ }\mu\text{V}$  の変化であったため,  $1\times 10^{-6}$  程度の磁歪では測定分解能と同程度の変化となってしまう. また, 測定精度に関しても十分であるとは言えない. 磁歪測定用のデバイスとは別の基板を用いて参照用キャパシタの測定を行っているために, デバイスと測定回路との間でキャパシタを構成することや, 外乱が混入することで十分な測定精度を確保できなかったと考えられる. サンプル作製の歩留まりを向上させ, 参照用キャパシタを同一基板上に実装したり, 集積化 MEMS で実装されているように, LSI により製作される微小信号を測定可能な回路上に本デバイスを設置し, 出力信号を測定することで, ノイズの少ない高精度な測定が行えると考えられる. 本論文では, プリント基板上に製作した回路で静電容量変化の測定を行っている. 測定用のカンチレバーや参照用のキャパシタを測定回路に接続する際の配線長 (約 300 mm) と LSI 上にサンプルを設置した場合の配線長を比較すると, 10 分の 1 以下に短くすることは可能である. また, プリント基板に製作した回路では素子間の配線が長くなってしまう. LSI により素子間の配線を短くすることで, 全体として寄生容量の影響を 20 分の 1 以下に抑制することが可能で, 本論文の測定よりも高精度な測定となる.

本論文で用いた測定系において, 測定したサンプルと同程度の寄生容量が存在するとし, 磁歪によりサンプルの静電容量が 1% 変化したとすると, 寄生容量を含めた全体の静電容量では 0.5 % の変化となる. 寄生容量を 20 分の 1 に抑制できたとすると, サンプルの静電容量が 1 % 変化した際の寄生容量を含めた全体の静電容量は 0.95 % の変化となる. 寄生容量を 20 分の 1 に抑制することで測定精度を現在の 1.9 倍とすることが可能となる.

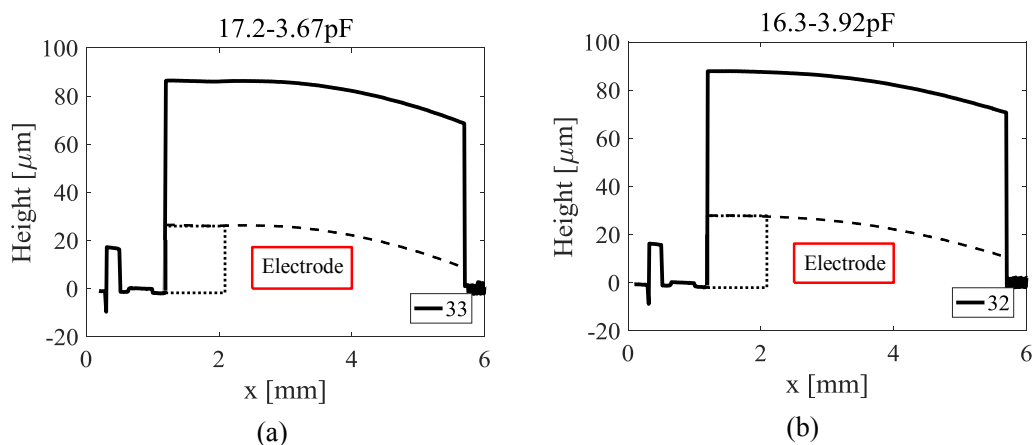


Fig. 7.11 Surface shape of (a) measuring cantilever and (b) reference cantilever

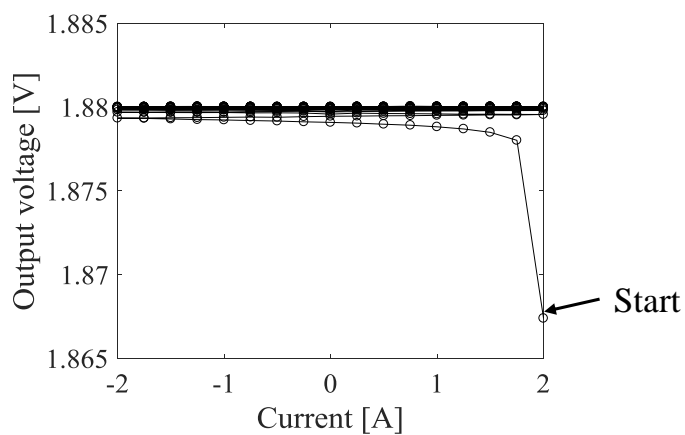


Fig. 7.12 Output voltage of the switched capacitor circuit

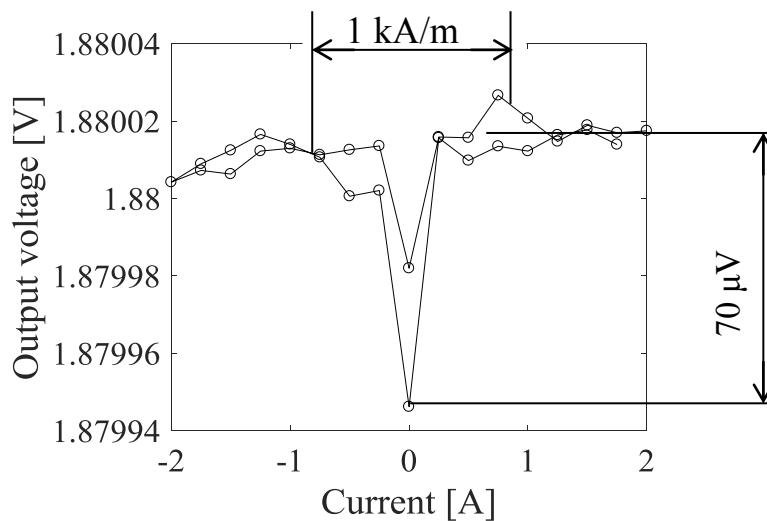


Fig. 7.13 Average of output voltage after 5 cycles

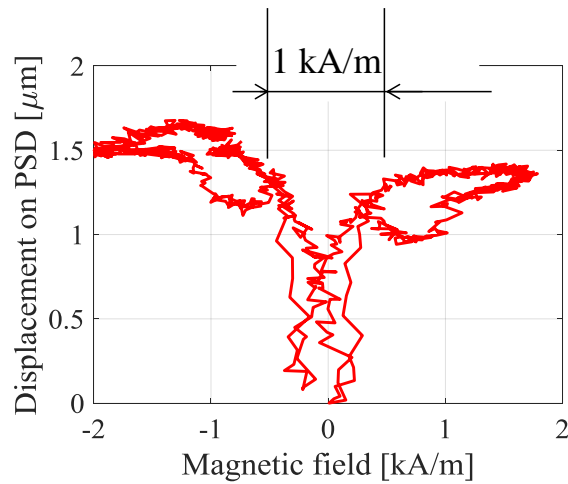


Fig. 7.14 Magnetostriction measurement result by laser lever method

## 7.5 結言

本章では、第6章で述べた、SOI ウエハを用いて製作した MEMS デバイスを用いて、製作したデバイスのカンチレバー構造体の振動特性評価を行い、比透磁率と磁歪の測定を行い、測定の妥当性について述べた。

7.2 節「MEMS デバイスの振動特性評価」では、カンチレバーへ DC バイアスをプラスした交流電圧を印加することで、印加電圧と同じ周波数でカンチレバーを振動させ、周波数特性分析器によって、製作したカンチレバーの周波数特性を測定した。カンチレバーの共振状態を確認することは出来たが、デバイスの Q 値は 1 程度と低い状態となった。これは、サンプル基板と評価基板の接合面の状態に起因すると考えられ、接合面の空洞や In の漏れ、カンチレバー上のエッチングホールがあることでダンパ効果が働いているためだと考えられる。

7.3 節「比透磁率のハイスループット評価」では、磁場中で加振したカンチレバーの磁化をピックアップコイルから出力される誘導起電力をロックインアンプを用いて測定することを述べた。カンチレバーに入力する電圧は、DC バイアスをプラスしない状態とすることで、カンチレバーへの入力電圧とカンチレバーの振動周波数を異なる周波数とし、ピックアップコイルからの出力電圧に混入してしまう、入力電圧由来のノイズを除去できることを述べた。製作したデバイスで磁歪材料の磁化曲線



の測定を行った結果、VSM での測定結果と似た形状の磁化曲線の取得に成功し、本デバイスを用いた磁化測定の可能性が示された結果といえる。しかし、測定の分解能が十分ではなく、サンプルの組成ごとに有意な差を得られない可能性がある。そのため、カンチレバーの入力電圧を増大させ振幅を大きくすることや、ピックアップコイルの巻き数を増加させることで誘導起電力を大きくするなど、高精度な測定を行う必要がある。カンチレバーの入力電圧を 1.4 倍とし、振幅を 2 倍、ピックアップコイルの巻き数を 2 倍とすることで、ピックアップコイルの出力は 4 倍となり、本論文で行った測定よりも高精度な測定が可能である。

7.4 節「磁歪のハイスループット評価」では、磁歪を測定するカンチレバーと同等の静電容量を持つ別基板上に製作したカンチレバーを参照として 2 つの静電容量の差を増幅するスイッチトキャパシタ回路を用いた磁歪測定を行うことを述べた。測定の結果、印加する磁場が増大するとスイッチトキャパシタ回路の出力電圧も増大し、飽和に達する結果となった。これは、光てこ法を用いた磁歪測定の結果とも同じ傾向を示しており、本デバイスを用いた磁歪測定が可能であることを示す結果である。しかし、測定する磁歪材料の組成を変化させた際の出力変化を測定できるほど高精度な測定とはなっておらず、磁歪特性の組成依存性を評価するためには、fF オーダの測定が可能な LSI を製作し、本デバイスを搭載することや参照用キャパシタを同一基板へ実装することで、より高精度な測定を行う必要があると考えられる。LSI 上にサンプルを設置することで、サンプルと測定回路の配線に起因する寄生容量を 20 分の 1 以下に抑制することが可能であり、本論文で行った測定よりも高精度な測定が可能である。

以上の結果より、本論文で提案した MEMS デバイスを用いた磁歪、比透磁率のハイスループット評価法としての妥当性について述べる。本デバイスを用いることで、従来は別々のサンプルを使用して評価を行っていた、磁歪と比透磁率の測定を同一のサンプルで行うことが可能であり、サンプル製作にかかる時間を半減することが可能である。また、1 度に製作されるサンプル数も従来の数倍～数十倍となっており、

1枚の基板上に製作されるカンチレバーの集積度を向上させれば、さらなるサンプル製作の効率化が図れる。1サンプルの評価にかかる時間については、従来と比較すると大幅な向上は見られないが、1枚の基板上に製作された複数のサンプルの測定を自動で切り替えることで、多数のサンプルの測定を自動化することが可能であり、従来の測定法と比較しても、測定効率の向上が見込まれる。サンプルの製作から評価までを含めた新規磁歪材料の探索効率を考えると、本手法を用いた磁歪、比透磁率の評価は従来から用いられている評価手法よりも、数十倍程度の探索効率を有するハイスループット評価法として優位性があると考えられる。

次章ではこれまでの結果をまとめ今後の課題について述べる。

## 第 8 章 結論

### 8.1 本論文のまとめ

磁歪材料は、大出力、マイクロ秒オーダーの応答速度、非接触駆動が可能という特徴から、多くのアクチュエータやセンサに応用されている。しかし、センサの感度向上を行うためには、高磁歪、高透磁率、高抵抗率な磁歪材料が必要であるが、これらすべての特性を満たす材料は報告例が少ない。そこで、近年注目されているコンビナトリアル手法を用いてセンサ用磁歪材料を探索することを目的として研究を行った。具体的には、高透磁率材料として知られる Fe-Ni 合金に Cr を 15 at.%以下で添加した Fe-Ni-Cr の三元系をターゲットとし、磁歪量  $20 \times 10^{-6}$  以上、比透磁率 4,000 以上、抵抗率  $90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以上を目標として探索した。

また、別々のサンプルを使用して磁歪、比透磁率の逐次的な評価を行う従来の磁歪材料の評価方法では、コンビナトリアル手法による高速なサンプル製作技術に対して十分に効率的であるとは言えなかった。そこで従来手法に比べ数十倍以上のハイスループット評価を実現するため、微小信号の計測が可能である LSI と MEMS 構造体を組み合わせた集積化 MEMS によるコンビナトリアル探索を目指して研究を行った。集積化 MEMS に適用する前段階として、同一サンプルを用いた磁歪、比透磁率の測定が可能な MEMS デバイスを提案し、測定結果の妥当性を検討した。

各章の内容と得られた結果については以下にまとめる。

第 2 章「新対向ターゲット式スパッタを用いたコンビナトリアル成膜」では、コンビナトリアル手法における、多数のサンプル群を一括して製作するためのコンビナトリアル成膜技術に新対向ターゲット式スパッタ (NFTS)法を適用するために、薄膜の組成傾斜や組成に与えるパラメータについて調査を行い、組成傾斜の調整方法についてまとめた。

2.2 節「新対向ターゲット式スパッタ」では、本成膜手法における組成傾斜膜の成膜原理について、Cosine 則に従いスパッタ粒子が飛散するため、ターゲットと垂直

に位置した基板には、ターゲットとの距離によって成膜される量が異なり、対向したターゲットを異種金属とすることで、基板上には組成傾斜を有する薄膜ライブラリが得られることを述べた。

2.3 節「新対向ターゲット式スパッタにおける組成調整法」では、本成膜法によって得られる組成傾斜膜の組成、および組成傾斜の大きさに対してターゲットへの出力、スパッタ圧力が与える影響を調査した。ターゲットへの出力は、成膜される組成傾斜膜の組成に対して、線形の関係があり、スパッタ圧力が低くなるほど、成膜されるスパッタ粒子の平均自由行程が長くなり、組成傾斜の大きさも大きくなることを述べた。

2.4 節「組成傾斜拡大方法」では、これまでに製作された組成傾斜膜よりも大きな組成傾斜を有するライブラリを製作する方法について述べた。これまでに製作されたサンプルよりも、基板をターゲットに近い位置に設置することで、スパッタ粒子が基板に到達するまでに、スパッタ粒子同士の衝突や、空間中の Ar 原子への衝突が抑制され、スパッタ粒子の拡散が起きる前に基板へ到達し、2.3 節で得られた組成傾斜の 2 倍以上の組成傾斜を有するライブラリの製作に成功している。また、三元系の成膜においては、基板をすべてのターゲットと垂直となるように設置することで、基板上に 2 次元的な組成傾斜を有するライブラリを製作可能であることを述べた。

2.5 節「組成傾斜の調整方法」では、ターゲット表面からスパッタされるスパッタ粒子はある方向に成膜量のピークを有する形状で成膜されるため、各ターゲットのスパッタ量のピーク位置が最も離れるように基板を設置することで最大の組成傾斜を有するライブラリを、成膜量のピーク位置が重なるように基板を設置することで最少の組成傾斜を有するライブラリを製作可能であることを述べた。ピーク位置の調整には、ターゲットから基板までの距離を変えることで調整可能であり、対向したターゲットの距離を変更しても、スパッタ粒子の成膜量のピーク位置はターゲット表面から変化しないことを述べた。

以上のように、新対向ターゲット式スパッタ法を用いたコンビナトリアル成膜に

関して、製作される組成傾斜薄膜ライブラリの組成の大きさや組成傾斜の大きさを調整するためのパラメータを明らかとし、新規コンビナトリアル成膜を実現した。

第 3 章「コンビナトリアル手法を用いたセンサ用磁歪材料の抵抗率・比透磁率評価」では、第 2 章で実現したコンビナトリアル成膜手法により製作された組成傾斜薄膜ライブラリに対して、従来から抵抗率、比透磁率の評価に用いられてきた、四探針法、試料振動型磁力計 (VSM)を用いて抵抗率、比透磁率の評価を行った。

3.2 節「抵抗率・比透磁率評価用薄膜ライブラリの製作」では、抵抗率、比透磁率の評価手法に合わせて組成傾斜薄膜ライブラリを製作する必要があることを述べ、10 mm 角のサンプルを製作することを述べた。それぞれのサンプルの膜厚は、抵抗率、比透磁率を評価するサンプルと同じ条件で製作した、薄膜と基板間に段差を付けた薄膜ライブラリを用いて測定し、薄膜ライブラリの膜厚とすることを述べた。

3.3 節「抵抗率の評価」では、NFTS により製作される薄膜では成膜位置により結晶の成長方向が異なり抵抗率に影響を与えることが考えられるために、成膜位置による抵抗率の依存性について調査を行った。三元系である Fe-Ni-Cr では三元系による合成スパッタになるために成膜位置の依存性が高くないことを述べた。また、焼なましによる抵抗率の変化も微小であったために、組成傾斜を有する薄膜ライブラリではアズスパッタの状態では抵抗率測定を行った。抵抗率は Cr の組成に対して依存性を示しており、Cr が 7 at.%以上の組成においてセンサ用磁歪材料としての抵抗率の目標値を満たすことを述べた。

3.4 節「比透磁率の評価」では、試料振動型磁力計を用いて比透磁率の評価をすることを述べた。焼なましを行うことで、サンプルの磁化が飽和し、等方的な磁気特性を示すために、組成傾斜を有する薄膜ライブラリにおいても、焼なましを行ったサンプルで評価を行うことを述べた。評価の結果、比透磁率は Cr の組成に対して依存性が高いことを示した。センサ用磁歪材料として比透磁率の目標値を満たすのは Cr の組成が 14 at.%以下の組成となっていることを述べた。

以上の結果から Cr の組成が 7~14 at.% の組成領域においてセンサ用磁歪材としての抵抗率と比透磁率の目標値を満たす組成領域が存在することを明らかとした。

第 4 章「従来手法を用いたセンサ用磁歪材料の磁歪特性評価」では、バルクの磁歪材料の磁歪特性評価で用いられている静電容量変化による磁歪評価、光てこ法を利用した磁歪評価を用いて、Fe-Ni-Cr 系の磁歪特性を評価し、第 3 章で特定された組成領域と合わせることでセンサ用磁歪材料の探索を行った。

4.2 節「静電容量変化を用いた磁歪評価」では、磁歪材料と非磁性材料を積層したバイレイヤカンチレバーに磁場を印加することで発生するたわみを、静電容量変化で評価し、磁歪評価を行うことを述べた。まずは、焼なましを行った磁歪材料を評価するために、ガラス基板上に磁歪材料を成膜した単層膜サンプルでは磁歪材料の剥離や、たわみの増大により評価が困難であることを述べた。そのため、Si 基板上に密着層の Cr、拡散防止層の Ta、磁歪材料を成膜した三層膜サンプルでの評価を行うことを述べた。評価の際には、初期状態の静電容量の測定結果から、磁歪定数を含む変数を数値計算により推定し、磁場印加前後の静電容量の変化から評価を行った。数値計算を用いることで、磁歪材料の組成による磁歪量の違いを推定することができ、磁歪量が既知である Fe-Ni 系の結果と比較することで磁歪の目標値を満たす可能性があることを示した。しかし、アズスパッタの状態と、焼なましを行ったサンプルの両方を測定することは出来ず、微小サンプルや微小電極を用いることでたわみの影響を小さくする必要があることを述べた。

4.3 節「三層膜サンプルを用いた光てこ法を利用した磁歪評価」では、NFTS 特有の成膜原理により、基板の取り付け方向により磁歪特性が異なるが、焼なましを行うことで、成膜方向の影響を解消できることを述べた。光てこ法を利用した測定でも、磁歪量が既知である Fe-Ni 系との評価結果の比較を行うことで磁歪量を推定し、評価を行った。焼なましを行ったサンプルにおいては、Cr と Fe の組成に対して依存性がみられ、Cr の組成が 3at.%~9.5 at.%, Fe の組成が 26 at.%~36.5 at.% の範囲におい

て磁歪の目標値を満たしていることが明らかとなった。

第 3 章で得られた結果と合わせて、センサ用磁歪材料として、抵抗率，比透磁率，磁歪のすべての目標値を満たす組成範囲が，アズスパッタの状態では，Cr の組成が 3 at.%～10.5 at.%, Fe の組成が 26 at.%～36.5 at.%の範囲，焼なましを行った状態では Cr の組成が 3 at.%～9.5 at.%, Fe の組成が 26 at.%～36.5 at.%であることを特定した。

第 5 章「MEMS デバイスを用いた磁気特性評価」では，微小な信号の測定が可能となってきた LSI 上に MEMS 技術により製作した微小構造体を搭載することを目指して，同一サンプルを用いた磁歪量と比透磁率の測定が可能なハイスループット評価法の提案を行った．本論文で提案したハイスループット評価法が実現すれば，コンビナトリアル成膜により多量に製作されるサンプルを一括して評価することが可能になり，コンビナトリアル手法において材料探索効率を向上させることにつながる。

5.2 節「MEMS デバイス構造」では，磁歪量と比透磁率が評価可能な構造体として，非磁性材料と磁歪材料が積層されたバイレイヤカンチレバー構造を提案している．デバイスの製作では，評価機構を搭載した評価基板と，評価材料が成膜されたサンプル基板を別々に製作し，あとから接合する手法を取ることを述べた．別々に製作することで，それぞれの基板に適した製作プロセスを採用することが可能となる。

5.3 節「測定原理」では，評価基板上に製作した電極とサンプルとの間の静電容量変化を測定することで，デバイスに外部から磁場を印加した際に発生するカンチレバーのたわみを評価し，磁歪量の評価を行うことを述べた．また，静磁場中でカンチレバーと評価基板上の電極に交流電圧を印加することで，磁化したサンプルを振動させ，カンチレバー近傍に設置したピックアップコイルに発生する誘導起電力を測定することでサンプルの比透磁率の評価を行うことを述べた．

第 6 章「MEMS デバイスの設計と製作」では，第 5 章で述べた測定原理に基づき，バイレイヤカンチレバーの支持層材料として薄膜金属ガラスと Si を用いた方法でデ

バイスの形状設計とプロセス設計を行い、実際にデバイスの製作を行った。

6.2 節「薄膜金属ガラスを用いた MEMS デバイス」では、薄膜金属ガラスの構造緩和を利用して磁歪材料の焼なまし時に発生する応力を緩和し、カンチレバーを真直にすることを目指した。まず、磁歪現象によるカンチレバーのたわみに起因する静電容量の変化、磁歪材料の磁化に比例したピックアップコイルの出力電圧の理論計算により、評価基板上に製作する電極の位置と形状を決定した。製作のプロセスでは評価基板とサンプル基板は別々に製作しており、どちらの基板も歩留りの高い製作プロセスとなっている。2 枚の基板を接合するプロセスでは、カンチレバーをサンプル基板から剥離するのに時間がかかり、歩留りの高い状態ではない。また、薄膜金属ガラスの構造緩和による応力緩和では、磁歪材料を焼なましした際に発生する応力を十分に緩和できず、真直なカンチレバーを製作することは困難であることが明らかとなった。そのため、薄膜金属ガラスよりもヤング率が高くたわみが発生しにくい Si を使用することを述べた。

6.3 節「SOI ウエハを用いた MEMS デバイス」では、薄膜金属ガラスを用いた時と同様に電極位置と形状を変化させたときの理論出力について計算し、設計を行った。デバイスの製作では、評価基板とサンプル基板は別々に製作し、あとから接合を行う。SOI ウエハを用いて製作されるサンプル基板上的カンチレバーは部分的に基板に保持された形をしており、接合後の剥離には部分的に保持している箇所を破壊することで行い、転写には時間がかからない設計となっている。製作したデバイスでは、設計通りに、部分的に保持している箇所が破壊され、転写されていることが確認された。一方で、磁歪材料に焼なましを行った際に発生するカンチレバーのたわみをゼロにすることは出来ていないが、磁歪、比透磁率の測定が可能な範囲に抑制することが出来ている。

第 7 章「磁気特性のハイスループット評価」では、第 6 章で製作した SOI ウエハを利用した MEMS デバイスを用いて製作したデバイスの振動特性を測定し、磁歪材



料の比透磁率，磁歪の測定を行った．

7.2 節「MEMS デバイスの振動特性評価」では，製作したカンチレバーの共振周波数を測定するために，カンチレバーへ DC バイアスをプラスした交流電圧を印加し，その時の振幅と電圧の比によって周波数特性を評価した．共振周波数と半値幅との比をとる Q 値は 1 程度と低い値となったが，共振による振動状態を確認することが出来た．DC バイアスをプラスしない交流電圧を印加することで，印加電圧の 2 倍の周波数でカンチレバーが振動することを確認し，比透磁率測定では，バイアスをプラスしない状態で振動させることを述べた．

7.3 節「比透磁率のハイスループット評価」では，カンチレバーへ DC バイアスをプラスしない電圧を印加することでカンチレバーは入力電圧の 2 倍の周波数で振動し，ピックアップコイルに発生する誘導起電力も印加電圧の 2 倍の周波数で発生することを述べた．そのため，フィルタを通すことで入力電圧から混入するノイズを低減できることを述べた．製作したカンチレバーを用いて磁化曲線を測定した結果，外部磁場の増加に伴いピックアップコイルからの出力電圧が増加しており，従来から磁化測定に用いられてきている VSM の測定結果と比較しても，同じ傾向を示した．本デバイスを用いた比透磁率評価が可能であることを示唆した結果となった．しかし，測定の分解能は十分ではなく，コイルの巻き数の増加や，カンチレバーの加振振幅の増加，LSI などの測定機構と一体化させることでノイズの影響を抑え，さらなる測定精度の向上を行う必要がある．

7.4 節「磁歪のハイスループット評価」では，測定する材料が製作されたカンチレバーと同等の静電容量を有する別基板上に製作されたカンチレバーを参照として，2 つの静電容量の差動増幅の形で静電容量変化を測定することを述べた．測定した結果，外部磁場が増大することで静電容量変化も増加し，磁歪による静電容量変化が飽和することが確認された．これは，光てこ法で得られた結果と似た形状を示しており，本デバイスを用いた磁歪測定の可能性を示す結果である．しかし，磁歪特性の組成依存性を明らかにするほどの測定分解能とはなっておらず，高精度な測定が可能

な LSI との一体化による測定精度の向上が必要だと考えられる。

以上の結果から、本論文で提案した MEMS デバイスを用いた磁歪，比透磁率のハイスループット評価の可能性が示されたといえる。しかし，どちらの測定においても磁歪材料の組成が変化した場合の測定分解能が十分とは言えず，LSI 技術により製作される高精度な測定回路上にカンチレバーを転写することで，現在のデバイスよりも高精度な測定を行う必要があるといえる。

## 8.2 今後の課題

本論文で残された課題と今後の展望について，以下にまとめる。

### 1) 探索された磁歪材料のセンサへの応用

本論文では，センサへの適用が可能な磁歪材料として高磁歪，高比透磁率，高抵抗率な磁歪材料の探索を行った。探索の結果，アズスパッタの状態では Cr の組成が 3 at.%～10.5 at.%，Fe の組成が 26 at.%～36.5 at.% の範囲，焼なましを行った状態では Cr の組成が 3 at.%～9.5 at.%，Fe の組成が 26 at.%～36.5 at.% の範囲において磁歪と比透磁率，抵抗率が高い材料となっている。高感度の応力センサやトルクセンサへ応用し，センサ特性を確認していくことが必要である。

また，焼なましを行わなくても，2 kA/m 程度の低磁場でも十分に磁歪効果が発現しているため，CMOS 回路製作工程に加熱上限のある MEMS センサとして組み合わせることが可能であると考えられる。CMOS 回路との組み合わせにより低コストなセンサの開発が期待される。

### 2) LSI 基板上への搭載による測定精度の向上

本論文で確認された測定手法は，測定するための回路をデバイスと一体化させずに外部で製作し，測定を行っていた。そのため，配線の途中でノイズが混入したり，配線抵抗による電圧降下が起きてしまうなど，測定信号が微弱となってしまうと考えられる。コンビナトリアル手法に適用することを検討した際に

は、組成の違いによる微小な信号の差を測定する必要があるため、測定信号の発生源と測定機構がより近い位置にあり、微小信号の測定が可能である LSI 回路との一体化が必要である。

LSI 回路を使用した静電容量変化の測定では aF オーダの計測も可能であるため、現在のカンチレバーをさらに微小化しても十分な測定精度を保てる可能性も含まれている。本論文で提案したような高速に多量のサンプルの製作が可能なコンビナトリアル成膜技術と組み合わせることで、新規磁歪材料探索の大幅な効率化に繋がる。

### 3) 他の薄膜特性のハイスループット評価法との一体化

本論文では、ハイスループット評価を行う薄膜特性として磁歪量と比透磁率の 2 種類に限定してきた。しかし、同一のサンプルを用いてほかの薄膜特性についても測定することが出来れば、測定したい薄膜特性ごとにサンプルを用意する必要はなくなり、センサやアクチュエータに求められる特性の評価を一度に終わらせることが出来るようになり、コンビナトリアル手法がさらに効力を発揮するようになる。

本論文で提案した MEMS デバイスを用いたハイスループット評価では、センサ用磁歪材料に求められる特性の内、抵抗率の測定は行えていない。そのため、SOI ウエハ上にカンチレバーを製作する際に、四端子のプローブとなるように金属薄膜をパターニングすることや、四探針法に用いられるマイクロプローブを用いて、2 枚の基板を接合する前に抵抗率の測定を行うことで、センサ用磁歪材料に求められる特性のすべてを評価することが可能となり、新規センサ用磁歪材料の探索を行うことが可能となる。

他の薄膜特性の評価としては、現在の MEMS デバイスが、バイレイヤカンチレバー構造であることを利用することが考えられる。成膜時のカンチレバーのたわみを測定することで、内部応力の評価が可能であり、サンプルを加熱した際の力

ンチレバーのたわみを測定することで 2 層の間の線膨張係数の差を評価することが可能である。また、カンチレバーの共振周波数を比較することで、ヤング率の評価も可能であると考えられる。

以上のような測定は、微小信号の計測が可能な LSI 技術と MEMS 技術の一体化により実現可能であり、様々な薄膜特性のハイスループット評価法を一体化することが出来れば、コンビナトリアル手法を用いた新規材料探索のプラットフォームとなり得るものだと考えられる。

## 参考文献

- 1) 荒井賢一, 津屋昇, “磁歪測定法の現状”, *日本応用磁気学会誌*, **2**, (1978), 5-9
- 2) J. P. Joule, “On a New Class of Magnetic Forces.”, *Ann. Electr. Magn. Chem.* **8** (1842) 219-224
- 3) J. P. Joule, “On the Effects of Magnetism upon the Dimensions of Iron and Steel Bars”, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **30**, (1847), 76-87
- 4) A. M. Mayer, “On the Effects of Magnetization in changing the Dimensions of Iron, Steel, and Bismuth bars, and in increasing the Interior Capacity of Hollow Iron Cylinders.-Part 1.”, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **45**, (1873), 350-359
- 5) W. F. Barrett, “ON THE ALTERATIONS IN THE DIMENSIONS OF THE MAGNETIC MATERIALS By THE ACT OF MAGNETISATION”, *Nature*, **26**, (1882), 585-586
- 6) H. Nagaoka, K. Honda, “Experiments on the Magnetostriction of Steel, Nickel, Cobalt, and Nickel Steels.”, *Journal of the college of science, Imperial University of Tokyo*, **16**, (1902) 1-33
- 7) H. Nagaoka, K. Honda, “Magnetization and Magnetostriction of Nickel Steels, containing different Percentages of Nickel.”, *Journal of the college of science, Imperial University of Tokyo*, **19**, (1903) 1-16
- 8) S. R. Williams, “THE JOULE MAGNETOSTRICTIVE EFFECT IN A GROUP OF COBALT-IRON ALLOYS”, *Rev. Sci. Instrum.*, **3**, (1932) 675-683
- 9) E. Villari, “INTORNO ALLE MODIFICATION DEL MOMENTO MAGNETICO DI UNA VERGA DI FERRO E DI ACCIAIO”, *In Nouvo Cimento*, **20**, (1864), 317-362
- 10) S. Legvold, J. Alstad, and J. Rhyne, “GIANT MAGNETOSTRICTION IN DYSPROSIUM AND HOLMIUM SINGLE CRYSTALS”, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, (1963), 509-511
- 11) A. E. Clark, R. M. Bozorth and B. F. Desavage, “ANOMALOUS THERMAL EXPANSION AND MAGNETOSTRICTION OF SINGLE CRYSTALS OF DYSPROSIUM”, *Phys. Lett.*, **5**, (1963), 100-102
- 12) A. E. Clark, B. F. Desavage and R. M. Bozorth, “Anomalous Thermal Expansion and Magnetostriction of Single-Crystal Dysprosium”, *Phys. Rev.*, **138(1A)**, (1965), A216-A224
- 13) L. R. Salmans, K. Strnat, and G. I. Hoffer: *American Institute of Physics handbook*,

- McGraw Hill, (1972), 5-149
- 14) A. E. Clark and H. S. Belson, "Giant Room-Temperature Magnetostrictions in TbFe<sub>2</sub> and DyFe<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B*, **5**, (1972), 3642-3644
  - 15) A. E. Clark, "MAGNETIC AND MAGNETOELASTIC PROPERTIES OF HIGHLY MAGNETOSTRICTIVE RARE EARTH-IRON LAVELS PHASE COMPOUNDS", *AIP Conf. Proc.* **18**, (1974), 1015-1029
  - 16) A. E. Clark, J. R. Cullen, O. D. McMasters and E. R. Callen, "Rhombohedral distortion in highly magnetostrictive Laves phase compounds", *AIP Con. Proc.*, **29**, (1976), 192-193
  - 17) R. Abbundi, A. E. Clark and O. D. McMasters, "Temperature dependence of the magnetostriction in Sm<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> compounds", *J. Appl. Phys.*, **53**, (1982), 2664-2666
  - 18) B. W. Wang, L. Z. Cheng, and K. Y. He, "Structure, Curie temperature, and Magnetostriction of Sm<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> alloys", *J. Appl. Phys.*, **80**, (1996), 6903-6905
  - 19) B. W. Wang, W. J. Lee, J. S. Song, B. K. Min, and Y. M. Hao, "Structure, magnetic properties, and magnetostriction of Sm<sub>0.5</sub>R<sub>0.5</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub> compounds (R=Nd, Pr)", *J. Appl. Phys.* **91**, (2002), 9246-9250
  - 20) F. Yang, W. Liu, X. K. Lv, B. Li, S. Q. Li, J. Li, Z. D. Zhang, "Structural, magnetic properties and magnetostriction studies of Sm<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Fe<sub>1.55</sub> alloys", *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, (2010), 2095-2098
  - 21) K. Prajapati, A. G. Jenner, M. P. Schulze, and R. D. Greenough, "Magnetoelastic effects in rare-earth iron-aluminum compounds", *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993), 6171-6173
  - 22) W. Mei, T. Okane, T. Umeda, "Phase diagram and inhomogeneity of (TbDy)-Fe(T) (T=Mn, Co, Al, Ti) systems", *J. Alloy. Compd.* **248**, (1997), 132-138
  - 23) L. Wu, W. Zhan, and X. Chen, "Rietveld X-ray spectrum analysis for Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2-x</sub>Si<sub>x</sub>", *J. Alloy. Compd.*, **255**, (1997), 236-238
  - 24) H. Zhang, H. Zhu, and T. Du, "Effect of V on microstructure and magnetic properties of polycrystal Tb-Dy-Fe alloy", *J. Alloy. Compd.*, **258**, (1997), 20-23
  - 25) Z. J. Guo, Z. D. Zhang, B. W. Wang, X. G. Zhao, D. Y. Geng and W. Liu, "Anisotropy compensation and spin reorientation in Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, (2001), 884-888
  - 26) 小川道治, 清水考純, 山本徹男, 尾崎公洋, 小林慶三, 西尾敏幸, 松本章宏, "パルス通電焼結法による Tb-Dy-Fe-Cr 合金の磁歪および圧縮強度", *電気製鋼*, 第 73 卷, (2002), 249-254
  - 27) R. C. Hall, "Magnetostriction of Aluminum-Iron Single Crystals in the Region of 6 to 30 Atomic Percent Aluminum" *J. Appl. Phys.* **28**, (1957), 707-713.

- 28) Z. M. Bolycheva, M. M. Borodkina, and V. L. Sandomirskaya. "Texture and magnetic properties of Fe-Al magnetostriction alloys", *Phys. Metal. Metalloid*, **19**, (1965), 147-150.
- 29) H. Okamoto, L. E. Tanner, "Phase Diagrams of Binary Beryllium Alloys", *ASM International*, **1987**, (1987), 81
- 30) S. Guruswamy, N. Srisukhumbowornchai, A. E. Clark, J. B. Restorff, and M. Wun-Fogle, "STRONG, DUCTILE, AND LOW-FIELD-MAGNETOSTRICTIVE ALLOYS BASED ON Fe-Ga", *Scripta Mater.*, **43**, (2000), 239-244
- 31) R. Wu, "Origin of large magnetostriction in FeGa alloys", *J. Appl. Phys.* **91**, (2002), 7358-7360
- 32) C. Bormio-Nunes, M. A. Tirelli, R. Sato Turtelli, R. Grössinger, H. Müller, G. Wiesinger, H. Sassiki, and M. Reissner, "Volume magnetostriction and structure of copper mold-cast polycrystalline Fe-Ga alloys", *J. Appl. Phys.*, **97**, (2005), 033901
- 33) A. Butera, J. Gómez, J. L. Weston, and J. A. Barnard, "Growth and magnetic characterization of epitaxial Fe<sub>81</sub>Ga<sub>19</sub>/MgO(100) thin films", *J. Appl. Phys.*, **98**, (2005), 033901
- 34) Q. Xing, Y. Du, R. J. McQueeney, T. A. Lograsso, "Structural investigations of Fe-Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior", *Acta. Materialia*, **56**, (2008), 4536-4546
- 35) A. Javed, N. A. Morley, M. R. and J. Gibbs, "Structure, magnetic and magnetostrictive properties of as-deposited Fe-Ga thin films", *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, (2009), 2877-2882
- 36) H-G. Ng. Jack, M. R. Paul, S. Xinxin, L. W. Krystian, P. H. Duncan, S. Giuseppe, A. Eitan, C. Gerard, P. Y. D. Marc, "Optimised co-electrodeposition of Fe-Ga alloys for maximum magnetostriction effect" *Sens. Actuators A*, **223**, (2015), 91-96
- 37) N. Srisukhumbowornchai, and S. Guruswamy, "Large magnetostriction in directionally solidified FeGa and FeGaAl alloys", *J. Appl. Phys.*, **90**, (2001), 5680-5688
- 38) P. Mungsantisuk, R. P. Corson, and S. Guruswamy, "Influence of Be and Al on the magnetostrictive behavior of FeGa alloys", *J. Appl. Phys.*, **98**, (2005), 123907
- 39) A. E. Clark, and H. T. Savage, "MAGNETOSTRICTION OF RARE EARTH-Fe<sub>2</sub> COMPOUNDS UNDER COMPRESSIVE STRESS", *J. Magn. Magn. Mater.*, **31-34**, (1983), 849-851
- 40) M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, K. Leung, J. R. Cullen, and A. E. Clark, "Magnetostriction of Terfenol-D Heat Treated Under Compressive Stress", *IEEE Trans. on Magn.*, **35**,

- (1999), 3817-3819
- 41) A. E. Clark, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, and T. A. Lograsso, “Magnetostrictive Properties of Galfenol Alloy Under Compressive Stress”, *Materials Transactions*, **43**, (2002), 881-886
  - 42) L. Sandlund, M. Fahlander, T. Cedell, A. E. Clark, J. B. Restorff, and M. Wun-Fogle, “Magnetostriction, elastic moduli, and coupling factors of composite Terfenol-D”, *J. Appl. Phys.*, **75**, (1994), 5656-5658
  - 43) L. Ruiz de Angulo, J. S. Abell, and I. R. Harris, “Magnetostrictive properties of polymer bonded Terfenol-D”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **157/158**, (1996), 508-509
  - 44) T. A. Duenas, and G. P. Carman, “Large magnetostrictive response of Terfenol-D resin composites”, *J. Appl. Phys.*, **87**, (2000), 4696-4701
  - 45) C. Rodriguez, M. Rodriguez, I. Orue, J. L. Vilas, J. M. Barandiarán, M. L. F. Gubieda, and L. M. Leon, “New elastomer-Terfenol-D magnetostrictive composites”, *Sens. Actuators A*, **149**, (2009), 251-254
  - 46) P. P. Cioffi, “HYDROGENIZED IRON”, *Phys. Rev.*, **39**, (1932), 363-367
  - 47) Y. Tanaka, Y. Takada, M. Abe, and S. Masuda, “MAGNETIC PROPERTIES OF 6.5% Si-Fe SHEET AND ITS APPLICATIONS”, *J. Magn. Mang. Mater.*, **83**, (1990), 375-376
  - 48) 増本 量, 斎藤 英夫, “強磁性鉄－アルミニウム系合金の磁性に及ぼす熱処理の影響(第1報) 焼鈍状態に於ける諸特性”, *日本金属学会誌*, **8**, (1944), 359-365
  - 49) 増本 量, 斎藤 英夫, “強磁性鉄－アルミニウム系合金の磁性に及ぼす熱処理の影響(第2報) 焼入に依る磁性の變化並みに新高導磁率合金「アルバーム」について”, *日本金属学会誌*, **12**, (1948), 6-9
  - 50) 本多 光太郎, 増本 量, 白川 勇記, 小林猛郎, “Fe-Al 系合金の静磁歪並に新磁歪合金「アルフェル」について”, *日本金属学会誌*, **12**, (1948), 1-6
  - 51) J. F. Nachman, and W. Buehler, “16 Percent Aluminum-Iron Alloy Cold Rolled in the Order-Disorder Temperature Range”, *J. Appl. Phys.*, **25**, (1954), 307-313
  - 52) 増本 量, 山本 達治, “新合金「センダスト」及び Fe-Si-Al 系合金の磁氣的並に電氣的性質に就て”, *日本金属学会誌*, **1**, (1937), 127-135
  - 53) G. E. Elmen, “MAGNETIC ALLOYS OF IRON, NICKEL, AND COBALT”, *Journal of The Franklin Institute*, **207**, (1929), 583-617
  - 54) O. L. Boothby, and R. M. Bozorth, “A New Magnetic Material of High Permeability”, *J. Appl. Phys.*, **18**, (1947), 173-176
  - 55) J. Ma, M. Qin, X. Wang, L. Zhang, L. Tian, X. Zhang, X. Li, X. Qu, “Microstructure and



- magnetic properties of Fe-79%Ni-4%Mo alloy fabricated by metal injection molding”, *Powder Tech.*, **253**, (2014), 158-162
- 56) Júlio C. Cezar, M. Knobel, and H. C. N. Tolentino, “Magnetic properties of Cu-Permalloy granular alloy”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230**, (2001), 1519-1521
- 57) U. Hofmann, “PROPERTIES OF HIGHLY-PERMEABLE NI-FE-V ALLOYS” *Z. Angew. Phys.*, **21**, (1966), 425-428
- 58) G. Rassmann, U. Hofmann, “Classification of High-Permeability Nickel-Iron Alloys”, *J. Appl. Phys.*, **39**, (1968), 603-605
- 59) 増本 量, 村上 雄悦, 比内 正勝, “Ni-Fe-Nb 系合金の磁気的特性について”, *日本金属学会誌*, **10**, (1971), 985-988
- 60) H. Zhang, T. Zhang, and C. Jiang, “Magnetostrictive actuators with large displacement and fast response”, *Smart Mater. Struct.*, **21**, (2012), 055014
- 61) E. Quandt, A. Ludwig, “Magnetostrictive actuation in microsystems”, *Sens. Actuators A*, **81**, (2000), 275-280
- 62) H. Steiner, M. Stifter, W. Hortschitz, and F. Keplinger, “Planar Magnetostrictive Micromechanical Actuator”, *IEEE Trans. Magn.*, **51**, (2015), 4700104
- 63) K. Ishiyama, C. Yokota, “Cantilevered actuator using magnetostrictive thin film”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, (2008), 2481-2484
- 64) T. Honda, W. Sugawara, M. Yamaguchi, K. I. Arai, “Basic properties of cantilevers using magnetostrictive TbFe/SmFe thin films”, *Technical Report of IEICE*, **EMD 95**, (1995), 25-30
- 65) H-S. Lee, and C. Cho, “Investigation on the magnetomechanical behavior of trilayered GM actuator”, *J. Rare Earths*, **26**, (2008), 264-267
- 66) Y. Tamura, H. Yoshioka, H. Shinnno, H. Sawano, “Nano-positioning system using self-sensing function of giant magnetostrictive actuator”, *日本機械学会 論文集*, **81**, (2015), 15-00292
- 67) Y. Miwa, J. Shin, Y. Hayashi, S. Hashi, and K. Ishiyama, “Basic Study of Fabricating High Sensitive Strain Sensor Using Magnetostrictive Thin Film on Si Wafer”, *IEE Trans. Magn.*, **51**, (2015), 200604
- 68) M. Shimada, T. Chinen, K. Kumabayashi, M. Yokoyama, T. Okazaki, and Y. Furuya, “Effect of Hoop-Stress on Torque Sensing Using Inverse Magnetostriction of FeGaAlZrC Alloy Ring”, *日本金属学会誌*, **74**, (2010), 540-542
- 69) S. Hori, T. Okazaki, Y. Furuya, M. Simada, M. Yokoyama, and M. Nakamura, “Effect of

- Heat Treatment under Stress on Torque Sensing Using Magnetostrictive (Fe-Ga-Zl)-Zr-C Alloy Ring”, *Mater. Trans.*, **53**, (2012), 963-967
- 70) P. Sun, X. Wu, J. Xu, and J. Li, “Enhancement of the Excitation Efficiency of the Non-Contact Magnetostrictive Sensor for Pipe Inspection by Adjusting the Alternating Magnetic Field Axial Length”, *Sensors*, **14**, (2014), 1544-1563
- 71) J. Xu, X. Wu, D. Kong, and P. Sun, “A Guided Wave Sensor Based on the Inverse Magnetostrictive Effect for Distinguishing Symmetric from Asymmetric Features in Pipes”, *Sensors*, **15**, (2015), 5151-5162
- 72) Y. Zhang, W. Liu, J. Yang, C. Lv, and H. Zhao, “Design of Compensation Coils for EMI Suppression in Magnetostrictive Linear Position Sensor”, *Sensors*, **12**, (2012), 6395-6403
- 73) Y. Hui, T. X. Nan, N. X. Su, and M. Rinaldi, “MEMS RESONANT MAGNETIC FIELD SENSOR BASED ON AN ALN/FEGAB BILAYER NANO-PLATE RESONATOR”, *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2013 IEEE 26th International Conference on. IEEE, 2013.
- 74) O. Ergeneman, P. Eberle, M. Suter, G. Chatzipirpiridis, K. M. Sivarman, S. Pané, C. Hierold, and B. J. Nelson, “An in-plane cobalt-nickel microresonator sensor with magnetic actuation and readout”, *Sens. Actuators A*, **188**, (2012), 120-126
- 75) T. Ueno, and S. Yamada, “Performance of Energy Harvester Using Iron-Gallium Alloy in Free Vibration”, *IEEE Trans. on Magn.*, **47**, (2011), 2407-2409
- 76) L. Wang, and F. G. Yuan, “Vibration energy harvesting by magnetostrictive material”, *Smart Mater. Struct.*, **17**, (2008), 045009
- 77) X. Dai, Y. Wen, P. Li, J. Yang, M. Li, “Energy harvesting from mechanical vibrations using multiple magnetostrictive/piezoelectric composite transducers”, *Sens. Actuators A*, **166**, (2011), 94-101
- 78) T. Lafont, L. Gimeno, J. Delamare, G. A. Lebedev, D. I. Zakharov, B. Viala, O. Cugat, N. Galopin, L. Garbuio, and o. Geoffroy, “Magnetostrictive-piezoelectric composite structures for energy harvesting”, *J. Micromech. Microeng.*, **22**, (2012), 094009
- 79) A. Adly, D. Davino, A. Giustiniani, and C. Visone, “Experimental tests of a magnetostrictive energy harvesting device toward its modeling”, *J. Appl. Phys.*, **107**, (2009), 09A935
- 80) 山内隆介, 秦誠一, 桜井淳平, 下河辺明, “ガラスレンズ成形金型材料用アモルファス合金のコンビナトリアル探索-結晶化開始温度, 機械特性の評価-”, *精密工学会誌*, **74**, (2008), 252-257
- 81) J. C. Mallinson, “Magneto-Resistive and Spin Valve Heads: Fundamentals and

- Applications”, *Academic Press*, (1996)
- 82) Y. Nagai, N. Hayashi, N. Nakai, H. Nakamura, M. Okumura, and M. Machida, “Nuclear magnetic relaxation and superfluid density in Fe-pnictide superconductors: An anisotropic  $\pm s$ -wave scenario”, *New Journal of Physics*, **10**, (2008), 103026.
  - 83) X. -D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K. -A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, “A Combinatorial Approach to Materials Discovery”, *Science*, **268**, (1995), 1738-1740
  - 84) 鯉沼秀臣, 川崎雅司 : コンビナトリアルテクノロジー 明日を開く‘もの作り’の新世界 (丸善, 2004)
  - 85) K. Kennedy, T. Stefansky, G. Davy, V. F. Zackay, and E. R. Parker, “Rapid Method for Determining Ternary-Alloy Diagrams”, *J. Appl. Phys.*, **36**, (1965), 3808-3810
  - 86) N. C. Miller, and G. A. Shirn, “CO-SPUTTERED Au-SiO<sub>2</sub> CERMET FILMS”, *Appl. Phys. Lett.*, **10**, (1967), 86-88
  - 87) J. J. Hanak, J. I. Gittleman, J. P. Pellicane, and S. Bozowski, “THE EFFECT OF GRAIN SIZE ON THE SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURE OF THE TRANSITION METALS”, *Phys. Lett. A*, **30**, (1969), 201-202
  - 88) E. Sawatzky, and E. Kay, “Cation Deficiencies in RF Sputtered Gadolinium Iron Garnet Films”, *IBM J. Research and Development*, **13**, (1969), 696-702
  - 89) I. Takeuchi, J. Lauterbach, and M. J. Fasolka, “Combinatorial materials synthesis”, *Materialstoday*, **8**, (2005), 18-26
  - 90) R. Cremer, and D. Neuschütz, “A combinatorial approach to the optimization of metastable multicomponent hard coatings”, *Surf. and Coat. Tech.*, **146-147**, (2001), 229-236
  - 91) S. Noda, Y. Kajikawa, H. Komiyama, “Combinatorial masked deposition: simple method to control deposition flux and its spatial distribution”, *Appl. Surf. Sci.*, **225**, (2004), 372-379
  - 92) R. Takahashi, H. Kubota, M. Murakami, Y. Yamamoto, Y. Matsumoto, and H. Koinuma, “Design of Combinatorial Shadow Masks for Complete Ternary-Phase Diagramming of Solid State Materials”, *J. Comb. Chem.*, **6**, (2004), 50-53
  - 93) A. Ludwig, “Combinatorial fabrication of magnetic multilayer films”, *Appl. Surf. Sci.*, **223**, (2004), 78-83
  - 94) Y. Matsumoto, M. Murakami, Z. Jin, A. Ohtomo, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, “Combinatorial Laser Molecular Beam Epitaxy (MBE) Growth of Mg-Zn-O Alloy for Band Gap Engineering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, (1999), L603-L605

- 95) Jiang Shengxian, “Combinatorial Approach of Ni-based Amorphous Alloy for Glass Lens Molding Die Materials”, Tokyo Institute of Technology, 2014, Doctoral Thesis
- 96) S. Hata, R. Yamauchi, J. Sakurai, and A. Shimokohbe, “Combinatorial Arc Plasma Deposition of Thin Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, (2006), 2708-2713
- 97) M. Ohtani, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Omote, T. Kikuchi, J. Harada, A. Ohtomo, M. Lippmaa, T. Ohnishi, D. Komiyama, R. Takahashi, and Y. Matsumoto, “Concurrent x-ray diffractometer for high throughput structural diagnosis of epitaxial thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001), 3594-3596
- 98) M. Yamashita, and M. Agu, “Geometrical Correction Factor for Semiconductor Resistivity Measurements by Four-Point Probe Method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, (1984), 1499-1504
- 99) R. Yamauchi, S. Hata, J. Sakurai, and A. Shimokohbe, “Combinatorial Search for Low Resistivity Pd-Cu-Si Thin Film Metallic Glass Compositions”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, (2006), 5911-5919
- 100) S. M. Han, R. Shah, R. Banerjee, G. B. Viswanathan, B. M. Clemens, and W. D. Nix, “Combinatorial studies of mechanical properties of Ti-Al thin films using nanoindentation”, *Acta Materialia*, **53**, (2005), 2059-2067
- 101) Y. P. Deng, Y. F. Guan, J. D. Fowlkes, S. Q. Wen, F. X. Liu, G. M. Pharr, P. K. Liaw, C. T. Liu, and P. D. Rack, “A combinatorial thin film sputtering approach for synthesizing and characterizing ternary ZrCuAl metallic glasses”, *Intermetallics*, **15**, (2007), 1208-1216
- 102) G-W. Baek, Y-K. Kim, Y. Ahn, and Y-H. Kim, “Measurement of the mechanical properties of electroplated gold thin films using micromachined beam structure”, *Sens. Actuators A*, **117**, (2005), 17-27
- 103) Q. Guo, L. Zhang, A. S. Zeiger, Y. Li, K. J. V. Vliet, and C. V. Thompson, “Compositional dependence of Young’s moduli for amorphous Cu-Zr films measured using combinatorial deposition on microscale cantilever arrays”, *Scripta Materialia*, **64**, (2011), 41-44
- 104) I. Yanase, T. Ohtaki, M. Watanabe, “Application of combinatorial process to  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) powder synthesis”, *Solid State Ionics*, **151**, (2002), 189-196
- 105) K. Takada, K. Fujimoto, T. Sasaki, M. Watanabe, “Combinatorial electrode array for high-throughput evaluation of combinatorial library for electrode materials”, *Appl. Surf. Mater.*, **223**, (2004), 210-213
- 106) R. Gremaund, M. Slaman, H. Schreuders. B. Dam, and R. Griessen, “An optical method to determine the thermodynamics of hydrogen absorption and desorption in metals”, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, (2007), 231916

- 107) A. Ludwig, J. Cao, A. Savan, and M. Ehmann, “High-throughput characterization of hydrogen storage materials using thin films on micromachined Si substrates”, *J. Alloys and Compd.*, **446-447**, (2007), 516-521
- 108) Y. W. ai, S. Hamann, M. Ehmann, and A. Ludwig, “High-throughput characterization of stress in thin film materials libraries using Si cantilever array wafers and digital holographic microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.*, **82**, (2011), 063903
- 109) R. Löbel, S. Thienhaus, A. Savan, A. Ludwig, “Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of a Ti-Ni-Cu shape memory thin film composition spread”, *Mater. Sci. Eng. A*, **481-482**, (2008), 151-155
- 110) P. J. McCuluskey, and J. J. Vlassak, “Combinatorial nanocalorimetry”, *J. Mater. Res.*, **25**, (2010), 2086-2100
- 111) P. J. McCluskey, and J. J. Vlassak, “Glass transition and crystallization of amorphous Ni-Ti-Zr thin films by combinatorial nano-calorimetry”, *Scripta Materialia*, **64**, (2011), 264-267
- 112) S. Hamann, M. Ehmann, S. Thienhaus, A. Savan, and A. Ludwig, “Micro-hotplates for high-throughput thin film processing and it situ phase transformation characterization”, *Sens. Actuators A*, **147**, (2008), 576-582
- 113) S. Hata, Y. Aono, J. Sakurai, and A. Shimokohbe, “Measurement of Crystallization Temperature Using Thermography for Thin Film Amorphous Alloy Samples”, *Appl. Phys. Express*, **2**, (2009), 036501
- 114) Y. Aono, J. Sakurai, T. Ishida, A. Shimokohbe, and S. Hata, “High-Throughput Measurement Method for Time-Temperature-Transformation Diagram of Thin Film Amorphous Alloys”, *Appl. Phys. Express*, **3**, (2010), 125601
- 115) N. Tamjidi, K. Sato, R. Suzaki, Y. Nakamitsu, J. Sakurai, and S. Hata, “High-frequency fatigue test of metallic thin films using PVDF microactuator”, *IEICE Electronic Express*, **9**, (2012), 403-409
- 116) N. Tamjidi, K. Sato, J. Sakurai, and S. Hata, “PVDF Actuator for High-Frequency Fatigue Test of Thin-Film Metals”, *IEEJ Trans. on Electrical and Electronic Eng.*, **8**, (2013), 199-205
- 117) 神永晋, 金尾寛人, “トリリオンセンサ社会の到来と今後の課題~年間1兆個のセンサを用いたネットワーク社会とMEMSの役割~”, *電気学会誌*, **135**, (2015), 91-94
- 118) R. Bogue, “Towards the trillion sensors market”, *Sensor Review*, **34**, (2014), 137-142
- 119) G. E. Moore "Cramming more components onto integrated circuits" *Electronics*, **38**,

- (1965), 114–117
- 120) R. Guerre, U. Drechsler, D. Jubin, and M. Despont, “Selective Transfer Technology for Microdevice Distribution”, *J. Microelectromechanical Systems*, **17**, (2008), 157-165
  - 121) J. M. Rothberg, W. Hinz, T. M. Rearick, J. Schultz, W. Mileski, M. Davey, J. H. Leamon, K. Johnson, M. J. Milgrew, M. Edwards, J. Hoon, J. F. Simons, D. Marran, J. W. Myers, J. F. Davidson, A. Branting, J. R. Nobile, B. P. Puc, D. Light, T. A. Clark, M. Huber, J. T. Branciforte, I. B. Stoner, S. E. Cawley, M. Lyons, Y. Fu, N. Homer, M. Sedova, X. Miao, B. Reed, J. Sabina, E. Feierstein, M. Schorn, M. Alanjary, E. Dimalanta, D. Dressman, R. Kasinskas, T. Sokolsky, J. A. Fidanza, E. Namsaraev, K. J. McKernan, A. Williams, G. T. Roth, and J. Bustillo, “An integrated semiconductor device enabling non-optical genome sequencing”, *Nature*, **475**, (2011), 348-352
  - 122) K. Y. Inoue, M. Matsudaira, R. Kubo, M. Nakano, S. Yoshida, S. Matsuzaki, A. Suda, R. Kunikata, T. Kimura, R. Tsurumi, T. Shioya, K. Ino, H. Shiku, S. Satoh, M. Esashi, and T. Matsue, “LSI-based amperometric sensor for bio-imaging and multi-point biosensing”, *Lab on a Chip*, **12**, (2012), 3481-3490
  - 123) K. Y. Inoue, M. Matsudaira, M. Nakano, K. Ino, C. Sakamoto, Y. Kanno, R. Kubo, R. Kunikata, A. Kira, A. Suda, R. Tsurumi, T. Shioya, S. Yoshida, M. Muroyama, T. Ishikawa, H. Shiku, S. Satoh, M. Esashi, and T. Matsue, “Advanced LSI-based amperometric sensor array with light-shielding structure for effective removal of photocurrent and mode selectable function for individual operation of 400 electrodes”, *Lab on a chip*, **15**, (2015), 848-856
  - 124) A. Tixier-Mita, I. Mori, T. Takahashi, O. Francais, B. L. Pioufle, Y. Mita, H. Toshiyoshi, “Micro-Fluidic Channel Integration on Thick-SOI LSI Device for Biological Application.”, *電気学会論文誌E*, **134**, (2014), 320-325
  - 125) M. Futagawa, D. Suzuki, R. Otake, F. Dasai, M. Ishida, and K. Sawada, “Fabrication of a 128×128 Pixels Charge Transfer Type Hydrogen Ion Image Sensor”, *IEEE Trans. Electron Devices*, **60**, (2013), 2634-2639
  - 126) M. Futagawa, R. Otake, F. Dasai, M. Ishida, and K. Sawada, “1024×1024 Pixel Charge-Transfer-Type Hydrogen Ion Image Sensor”, *IEEE Sensors Journal*, **16**, (2016), 4153-4157
  - 127) Y. Lee, K. Okumura, T. Iwata, K. Takahashi, T. Hattori, M. Ishida, and K. Sawada, “Development of and ATP and hydrogen ion image sensor using a patterned apyrase-immobilized membrane”, *Talanta*, **161**, (2016), 419-424
  - 128) P. T. Squire, “Magnetomechanical measurements of magnetically soft amorphous

- materials”, *Measurement Science and Technology*, **5**, (1994), 67-81
- 129) N. B. Ekreem, A. G. Olabi, T. Prescott, A. Rafferty, M. S. J. Hashmi, “An overview of magnetostriction, its use and methods to measure these properties”, *J. Mater. Process Tech.*, **191**, (2007), 96-101
- 130) T. Hasegawa, T. Kageyama, T. Fukumura, N. Okazaki, M. Kawasaki, H. Koinuma, Y. K. Yoo, F. Duewer, and X. -D. Xiang, “High-throughput characterization of composition-spread manganese oxide films with a scanning SQUID microscope”, *Appl. Surf. Sci.*, **189**, (2002), 210-215
- 131) T. -Y. Kim, J. Nishimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, Y. Taguchi, and Y. Tokura, “Magnetic domain structure of growth temperature-gradient  $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  thin film investigated by scanning SQUID microscopy”, *Physica B: Condensed Matter*, **429-333**, (2003), 1046-1048
- 132) H. Sugaya, S. Okazaki, T. Hasegawa, N. Okazaki, J. Nishimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, and H. Koinuma, “Photo-induced magnetism in perovskite-type Mn oxides investigated by using combinatorial methodology”, *Appl. Surf. Sci.*, **223**, (2004), 68-72
- 133) M. Murakami, Y. Matsumoto, M. Nagano, T. Hasegawa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, “Combinatorial fabrication and characterization of ferromagnetic Ti-Co-O system”, *Appl. Surf. Sci.*, **223**, (2004), 245-248
- 134) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会：薄膜ハンドブック(第 2 版)，(オーム，2008)
- 135) S. Iwasaki, and K. Ouchi, “Co-Cr RECORDING FILMS WITH PERPENDICULAR MAGNETIC ANISOTROPY”, *IEEE Trans. on Magn.*, **Mag-14**, (1978), 849-851
- 136) S. Iwasaki, K. Ouchi, and N. Honda, “STUDIES OF THE PERPENDICULAR MAGNETIZATION MODE IN Co-Cr SPUTTERED FILMS”, *IEEE Trans. on Magn.*, **Mag-16**, (1980), 111-113
- 137) Y. Hoshi, M. Naoe, and S. Yamanaka, “High Rate Deposition of Iron Films by Sputtering from Two Facing Targets”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, (1977), 1715-1716
- 138) M. Naoe, Y. Hoshi, and S. Yamanaka, “HIGH RATE DEPOSITION OF MAGNETIC FILMS BY SPUTTERING FROM TWO FACING TARGETS”, *J. Crystal Growth*, **45**, (1978), 361-364
- 139) M. Naoe, S. Yamanaka, and Y. Hoshi, “FACING TARGETS TYPE OF SPUTTERING METHOD FOR DEPOSITION OF MAGNETIC METAL FILMS”, *IEEE Trans. On Magn.*, **Mag-16**, (1980), 646-648
- 140) N. MATSUSHITA, K. NOMA, S. NAKAGAWA, and M. NAOE, “THE CONTROL OF COERCIVITY OF Co FERRITE FILMS FOR RIGID DISK MEDIA”, *テレビジョン学*

会技術報告, **16**, (1992), 5-10

- 141) M. Nose, T. Nagae, M. Yokota, S. Saji, M. Zhou, and M. Nakada, “Electrical and colorimetric properties of TiN thin films prepared by DC reactive sputtering in a facing targets sputtering (FTS) system”, *Surface and Coatings Technology*, **116-119**, (1999), 296-301
- 142) S. Nakagawa, T. Hamaguchi, and M. Naoe, “High permeability of iron-nitride films prepared by ion beam deposition using  $\text{NH}_3$ ”, *J. Magn. Mang. Mater.*, **112**, (1992), 392-394
- 143) K. H. Kim, I. H. Son, K. B. Song, S. H. Kong, M. J. Keum, S. Nakagawa, and S. Naoe, “Thin film properties by facing targets sputtering system”, *Appl. Surf. Sci.*, **169-179**, (2001), 410-414
- 144) Y. Lv, M. Hu, M. Wu, and Z. Liu, “Preparation of vanadium oxide thin films with high temperature coefficient of resistance by facing targets d.c. reactive sputtering and annealing process”, *Surface and Coating Technology*, **201**, (2007), 4969-4972
- 145) J. Ahn, R. Pode, and K. Lee, “Study of Cu-doped SnO thin films prepared by reactive o-sputtering with facing targets of Sn and Cu”, *Thin Solid Films*, **608**, (2016), 102-106
- 146) H. Ma, J. Cho, and C. Park, “A study of indium tin oxide thin film deposited at low temperature using facing target sputtering system”, *Surface and Coating Technology*, **153**, (2002), 131-137
- 147) S. Kim, H. Choi, and K. Kim, “Preparation of ITO and IZO Thin Films by Using the Facing Targets Sputtering (FTS) Method”, *J. Korean Physical Society*, **55**, (2009), 1996-2001
- 148) J. Kim, S. Jin, L. Wen, P. Premphet, K. Leksakul. And J. Han, “Low temperature, high conductivity Al-doped ZnO film fabrication using modified facing target sputtering”, *Thin Solid Films*, **587**, (2015), 88-93
- 149) S. Kadokura, T. Tomie, and M. Naoe, “DEPOSITION OF Co-Cr FILMS FOR PERPENDICULAR MAGNETIC RECORDING BY IMPROVED OPPOSING TARGETS SPUTTERING”, *IEEE Trans. on Magn.*, **Mag-17**, (1981), 3175-3177
- 150) S. Kadokura, and M. Naoe, “Advanced sputtering techniques for high rate-, plasma free-deposition and excellent target utility with uniform erosion”, *Vacuum*, **51**, (1998), 683-686
- 151) S. Kadokura, M. Naoe, “PLASMA EFFECT ON THE Co-Cr DEPOSITION IN OPPOSING TARGETS SPUTTERING METHOD”, *IEEE Trans. on Magn.*, **Mag-18**, (1982), 1113-1115



- 152) M. Naoe, and S. Kadokura, “VOIDLESS GRAINBOUNDARY GROWTH PROCESS OF Co-Cr THIN FILMS”, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18**, (1994), 331-334
- 153) S. Kadokura, and N. Naoe, “SPUTTERING CONDITIONS FOR DEPOSITING Co-Cr-Ta FILMS WITH VOIDLESS MORPHOLOGY AND NANO-SIZE DOMAINS”, *IEEE Trans. on Magn.*, **32**, (1996), 3816-3818
- 154) S. Kadokura, M. Naoe, “Perpendicular Co-Cr thin films using a new sputtering plasma generating apparatus”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **13**, (1999), 114-116
- 155) K. Noda, S. Kadokura, and M. Naoe, “Microstructure and noise characteristics of Co-Cr-Ta films on ultraflat glass substrates for longitudinal recording disks”, *J. Appl. Phys.*, **87**, (2000), 6343-6345
- 156) 門倉 貞夫, “対向ターゲット式スパッタ装置による薄膜作製”, *真空*, **44**, (2001), 808-814
- 157) R. Seeliger, and K. Sommermeyer, “Bemerkung zur Theorie der Kathodenzerstäubung”, *Z. Phys.*, **93**, (1935), 692-695
- 158) K. Rödelberger, and A. Scharmann, “ANGULAR DISTRIBUTION MEASUREMENTS OF SPUTTERED ATOMS WITH CHARACTERISTIC X-RAY EMISSION”, *Nuclear Instruments and methods*, **132**, (1976), 355-362
- 159) Y. Yamamura, and K. Muraoka, “OVER-COSINE ANGULAR DISTRIBUTIONS OF SPUTTERED ATOMS AT NORMAL INCIDENCE”, *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B*, **42**, (1989), 175-181
- 160) D. S. Perloff, “FOUR-POINT SHEET RESISTANCE CORRECTION FACTORS FOR THIN RECTANGULAR SAMPLES”, *Solid-State Electronics*, **20**, (1977), 681-687
- 161) E. B. Hansen, “ON THE INFLUENCE OF SHAPE AND VARIATIONS IN CONDUCTIVITY OF THE SAMPLE ON FOUR-POINT MEASUREMENTS”, *Appl. Sci. Res. B*, **8**, (1960), 93-104
- 162) 日本工業規格, JISK-7194-1994, “導電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験方法”
- 163) N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, A. Rougier, J-B. Leriche, and C. Guéry, “Structural and physical characterization of transparent conducting pulsed laser deposited In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin films”, *J. Mater. Chem.*, **10**, (2010), 2315-2319
- 164) 国立天文台編：理科年表, (2011, 丸善)
- 165) 中川愛彦, 長嶋富雄, “5Mo-Permalloy の超高透磁率と短軸磁気異方性”, *電気試験所彙報*, **30**, (1966), 917

- 166) 山本孝明, 中村豊, 長嶋富雄, “5%Mo-Permalloy(Supermalloy)の磁気異方性エネルギーの焼鈍による変化”, *電気試験所彙報*, **24**, (1960), 528
- 167) G. Rassmann, and U. Hofmann, “Classification of High-Permeability Nickel-Iron Alloys”, *J Appl. Phys.*, **39**, (1968), 603-605
- 168) B. Wang, T. Kajita, T. Sun, and G. Temes, “High-Accuracy Circuits for On-Chip Capacitive Ratio Testing and Sensor Readout”, *IEEE Trans. on Instr. And Meas.*, **47**, (1998), 16-20
- 169) K. Ishiyama, C. Yokota, “Cantilevered actuator using magnetostrictive thin film”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **302**, (2008), 2481-2484
- 170) 近角 聰信：強磁性体の物理(上), (裳華房, 1978)
- 171) R. M. Bozorth, “The Permalloy Problem”, *Review of Modern Physics*, **25**, (1953), 42-48
- 172) T. Yamasaki, S. Yamamoto, M. Hirao, “Effect of applied stresses on magnetostriction of low carbon steel”, *NDT&E International*, **29**, (1996), No.5 263-268
- 173) F. Liorzou, D. L. Atherton, “Effect of compressive stress on a steel cube using tensor magnetization and magnetostriction analysis”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **195**, (1999), 174-181
- 174) G. J. Bowden, “Detection coil systems for vibrating sample magnetometer”, *J. Phys. E Sci. Instrum.*, **5**, (1972), 1115-1119
- 175) 松本光功, 栄岩哲二, “試料振動型磁力計の基本設計”, *信州大学工学部紀要*, **62**, (1987), 11-20
- 176) L. Bernstein, “Semiconductor Joining by the Solid-Liquid-Interdiffusion (SLID) Process 1. The Systems Ag-In Au-In, and Cu-In”, *J. The Electrochemical Society*, **113**, (1966), 1282-1288
- 177) C. -C. Liu, Y. -K. Lin, M. -P. Houn, and Y. -H. Wang, “The Microstructure Investigation of Flip-Chip Laser Diode Bonding on Silicon Substrate by using Indium-Gold Solder”, *IEEE Trans. on Comp. and Packaging Tech.*, **26**, (2003), 635-641
- 178) W. C. Welch, K. Najafi, “GOLD-INDIUM TRANSIENT LIQUID PHASE (TLP) WAFER BONDING FOR MEMS VACUUM PACKAGING”, *IEEE 21<sup>st</sup> International Conference on MEMS*, (2008), 806-809
- 179) 山中公博, “低融点はんだを用いたフリップチップ接合技術”, *スマートプロセス学会誌*, **第1巻**, (2012), 114-119
- 180) J. Froemel, M. Baum, M. Wiemer, and T. Gessner, “Low-Temperature Wafer Bonding Using Soli-Liquid Inter-Diffusion Mechanism”, *J-MEMS*, **24**, (2015), 1973-1980

- 181) Y. Fukuta, H. Fujita, and H. Toshiyoshi, “Vapor Hydrofluoric Acid Sacrificial Release Technique for Micro Electro Mechanical Systems Using Labware”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, (2003), 3690-3694

## 謝辞

名古屋大学工学研究科 秦誠一教授には、本研究を進めるにあたり、御指導と多大な助言を賜りました。卒業研究から七年間にわたり、研究の方向性や考え方、プレゼンテーションの仕方、研究に対する姿勢といったあらゆる面で、まだまだ未熟な私に懇切丁寧に御指導頂きました。また、多くの国際会議や国内会議での発表の機会を与えていただき、貴重な経験となりました。心より感謝申し上げます。

名古屋大学情報科学研究科 大岡昌博教授、工学研究科 福澤健二教授、櫻井淳平准教授には本論文をまとめる上で貴重な助言と御意見を頂きました。厚く御礼申し上げます。

櫻井准教授、溝尻瑞枝助教には、日頃から研究の問題点や方向性への助言を頂きました。また、研究環境を整えて頂くなど、日々の研究を進めるにあたりご尽力頂きました。深く感謝申し上げます。

東京工業大学の中川茂樹教授、東京工芸大学の星陽一教授には、磁性膜に関する知識から、磁歪の測定方法まで、丁寧にご指導いただきました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり協力してくださった、ヤマハ発動機株式会社 研究開発統括部 松本弘さん、石川さとみさんには大変お世話になりました。毎月の研究報告会でのディスカッションが研究を進める上で大きな助けになりました。感謝申し上げます。

秘書の天野洋子さん、大友高代さん、長谷部由美子さんには研究室の事務手続きの手助けを頂きました。皆さんのサポートのおかげで研究に集中することが出来たと思います。ありがとうございました。長谷部さんには研究費関連の事でもご迷惑をおかけいたしました。

東京工業大学での3年間の研究生活で出会った、中光豊さん、渡辺茂高さん、Nastaran Tamjidi さん、Jiang Shengxian さん、川口龍太郎さん、佐藤康平さん、森直哉さん、高橋直也さん、萩山拓也さん、吉井雄佑君、葉振華君には公私にわたり大変お世話になりました。先輩方の研究に取り組む姿勢や物事の見方、プレゼンテーションの仕方などから多くの事を学ばせて頂きました。また、実験装置の使い方を教えて頂いたり、進路についても相談に乗って頂くなど、大変お世話になりました。感

謝致します。

特に中光豊さんには、スパッタ技術に関して多くの助言を頂きました。また、企業に勤める人としての研究に対する考え方など、学生だけでは養えない感覚を学ばせて頂きました。感謝致します。

本研究を一緒に進めて頂いた、白石尚也君、安部修平君、本川侑季さん、小林義典君、橋本英明君には大変お世話になりました。本論文を纏めることが出来たのは皆さんの協力があったからだと思います。感謝致します。

名古屋大学での4年間の研究生活で出会った、金必永君、小野良太君、柴田峻志君、山田貴之君、荒金駿君、今枝航大君、近藤祐君、高桑暁君、深川雄貴君、宮本将志君、渡邊裕也君、鈴木慧君、西田敏君、伊藤嘉崇君、蟹江道弘君、田村健紀君、藤本幸佑君、村上元規君、寺野慧太君、飯嶋勇樹君、伊藤恭章君、糸野勇貴君、近藤幸成君、清水悠希さん、高木進吾君、平井友喜君、渡邊寛人君、伊木啓一郎君、上嶋祥平君、中川優希君、長谷川拓己君、堀史門君、楊娜さん、青山慶子さん、青山椋祐君、赤田哲平君、千須和要君、西谷健太君、山田恭平君には大変お世話になりました。皆さんが研究に取り組む姿に励まされ、楽しく研究に取り組みました。感謝致します。

東京工業大学 進士研究室を卒業された藤原良元さんに感謝致します。境遇が近いこともあり、卒業後も色々と相談に乗って頂いたことが良いガス抜きになりました。

日本学術振興会より、本研究遂行のために多大なご支援を頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。

今の私があるのは旭川高専の皆さんと多くの事を学んだからだと思います。研究指導をしてくださった江頭竜先生をはじめ、教員、技術員の皆さん、5年間を共に過ごした南任君、米田大地君、菅さんをはじめとした皆さんの存在が支えとなりました。この場を借りて御礼申し上げます。

最後に、私の研究生活を様々な面で支えてくれた多くの先輩、友人、家族に心から感謝致します。

2018年1月12日