

## 論文

## イオンビームスパッタリング法により作製した Mg-Ni 薄膜の構造

三尾 淳\* 森河 和雄\* 内田 聡\* 川口 雅弘\*

## Structural investigation for Mg-Ni alloy film deposited by ion beam sputtering

Atsushi Mitsuo\*, Kazuo Morikawa\*, Satoshi Uchida\*, Masahiro Kawaguchi\*

An ion beam sputtering system was utilized to synthesize magnesium-nickel alloy films having various concentration ratios of Mg and Ni. This technique has a significant advantage against the conventional coating methods, being free from ion collisions, thermal effects or radiation damage from the generated plasma. Incident argon ions to the target were generated by an electron cyclotron resonance (ECR) source, and extracted to a deposition chamber which is kept at  $2 \times 10^{-2}$  Pa of pressure. In order to control the concentration ratio of Ni to Mg in the film, the target area ratio was changed with the combination of pure metal target plates having a sector shape. Deposited Mg-Ni alloy films were characterized by EDX, XRD, XPS and TEM.

Various concentrations of Mg-Ni alloy films were obtained although the film composition was not proportional to the target area ratio. Through XRD analysis, an amorphous-like thin film can be fabricated. Cross-sectional TEM observation showed that the Mg-Ni film deposited on silicon wafer substrates had a multi layer structure consisted with two different Ni concentration layers. It was confirmed that the composition of magnesium alloy films could be controlled by the target area ratio of Ni to Mg.

キーワード：イオンビーム，スパッタリング，マグネシウム合金，ニッケル，薄膜，構造

Keywords：Ion beam, Sputtering, Magnesium alloy, Nickel, Thin film, Structure

## 1. はじめに

石油依存からの脱却やエネルギー使用の効率化の観点から，水素エネルギー利用技術の実用化開発が活発化している。開発の主眼は水素の製造と貯蔵に関する技術，燃料電池の効率化技術，自動車への応用に関する技術である。これらにおいて金属材料は，触媒や水素吸蔵，電極材料として重要な役割を果たしている。現状ではバルク材料や微細粒子として利用されているが，これを微細結晶化することで他の要素技術への応用が期待されている。

マグネシウム系の水素吸蔵合金の作成は，鑄造法<sup>(1)</sup>，粉末冶金法<sup>(2)-(4)</sup>，液体急冷法<sup>(5)</sup>などで行われている。これらの手法では，水素吸蔵量 3.6mass%とされる  $Mg_2Ni$  組成の合金が研究され，特性改善のためには第三元素の添加や微細結晶化が有効とされている。微細結晶化の方法には前述の手法のほかに，薄膜作成による手法が考えられる。しかしながら表 1 に示すように，Mg は真空中における蒸気圧が他の金属と比較して著しく高い金属の一つで，熔融・気化する真空

蒸着法では蒸発速度の制御が困難であり，目的の組成の合金薄膜を得ることはさらに困難となることが予想される。そのため，Mg には固体から直接金属粒子を叩き出すことができる，スパッタリング法が有効と考えられる。

本研究では，水素化物形成合金の微細結晶化を目的としてイオンビームスパッタリング法による Mg-Ni 薄膜の作成を試み<sup>(6)</sup>，その構造を調査した。

## 2. 実験方法

イオンビームスパッタリング装置の模式図を図 1 に示す。真空チャンバーは油拡散ポンプと油回転ポンプにより  $2 \times 10^{-2}$  Pa 程度に保ち 2.45GHz のマイクロ波を使用した電子サ

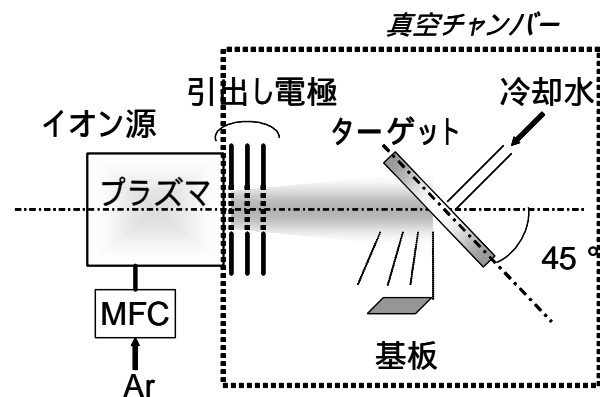


図 1 イオンビームスパッタリング装置

表 1 Mg および Ni の熱的性質 (K)

元素	融点	沸点	蒸気圧 (1Pa)	蒸気圧 ( $10^{-2}$ Pa)
Mg	923	1380	700	600
Ni	1726	3000	1800	1540

\* 先端加工グループ

イクロトン共鳴(ECR)イオン源に導入したアルゴンガスをイオン化し、引出し電極によりイオンビームを取り出した。この Ar イオンビームを、純 Mg および純 Ni の分割ターゲットに照射し、スパッタされた粒子を単結晶シリコン基板上に堆積させた。ターゲット面積比は、種々の中心角を持つ扇型に加工した Mg および Ni 板の組み合わせにより変化させた。その一例を模式的に図 2 に示す。薄膜の組成を均一化することを意図し、ターゲットはできる限り分割して対象に配置した。成膜中はターゲットを水冷し、また、0.67rpm で回転させた。イオンビームの加速電圧は 1.5 もしくは 2kV、イオン電流は約 9mA 一定とし、1 時間成膜を行った。

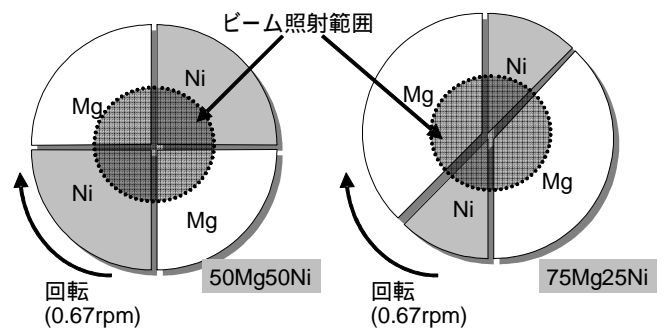


図 2 ターゲット面積比の調整方法

成膜後の薄膜は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及びエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) により Mg と Ni の組成比を調べた。結晶構造は、Cu k 線の入射角度を  $1^\circ$  に固定した X 線回折法により評価した。一部の薄膜については、2keV の Ar イオンスパッタリングを併用した X 線光電子分光分析 (XPS) により深さ方向の元素分布を測定した。このときの X 線源には、Al k を用いた。また、収束イオンビーム (FIB) により断面加工した試料について、透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察を試みた。

### 3. 結果および考察

3.1 Mg 合金薄膜の作成 ターゲットにおける Mg および Ni の面積比を変えることにより、種々の組成を持つ Mg-Ni 薄膜を得ることができた。図 3 に、ターゲット面積比と膜組成の関係を示す。膜中の Mg 量はターゲットの Mg 面積が大きくなるにつれて増大するが、Ar イオンによるスパッタリング速度の違いにより比例関係にはなかった。すなわち、密度が低い (1.7) Mg は密度の高い (8.9) Ni よりもスパッタリングされ難いことが明らかである。Kanaya らが求めた実験式に基づく計算でも、Ar イオンによる Ni のスパッタ収率は Mg のそれより約 2 倍大きい<sup>(7)</sup>。このため、Mg : Ni = 2 : 1 の組成 (66.7 mol%Mg) を得るためには、膜組成の変化が急峻となる面積比の領域 ( $Mg/(Mg+Ni)=0.7 \sim 0.9$ ) を用いる必要があることがわかった。しかしながら、イオンビームスパッタリング法により蒸気圧の高い Mg を制御性良く薄膜化できることが確認された。

これらの薄膜の X 線回折結果を図 4 に示す。単一元素に近い組成の薄膜においては、主である金属の回折ピークが認められた。純 Ni の薄膜においても、回折ピークが若干低角度側にシフトしていたため、パッキング密度が小さいか、Ar や残留酸素などを固溶していることが示唆された。Ni 含有量が 50% 前後の薄膜においては、Mg と Ni の金属間化合物付近 ( $MgNi_2$ ,  $Mg_2Ni$ ) に回折ピークが現れたが、微結晶もしくは非晶質と推測されるブロードなものとなっている。

3.2 微細構造観察 透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧 300kV にて FIB 加工した試料断面の観察を行った。Mg-Ni

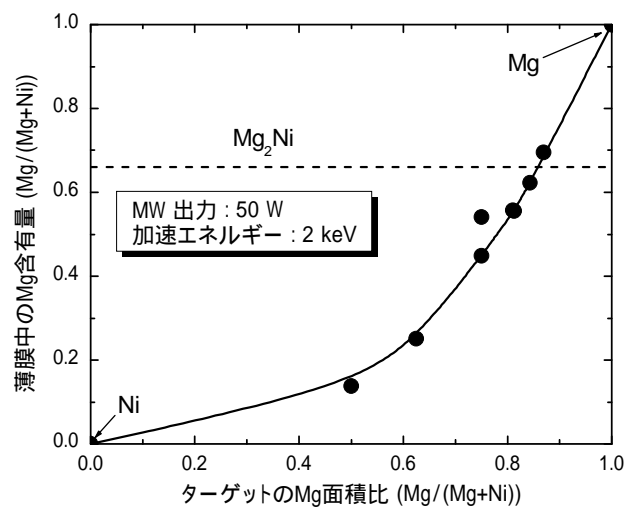


図 3 ターゲット面積比と膜組成の関係

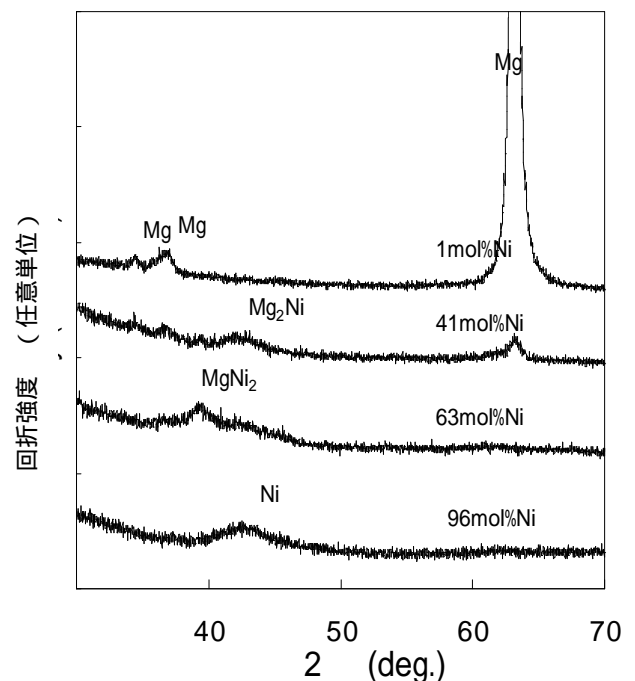


図 4 組成の異なる Mg-Ni 薄膜の X 線回折図形

合金薄膜と Si 基板との界面には，ポイド等の欠陥は観察されず，良好な接合状態であった。薄膜表面付近の拡大観察結果を図5に示す。薄膜の断面構造には，約20nmの周期的な濃度コントラストが深さ方向に観察される。画像の暗い部分は Ni が多く，明るい部分は Mg が多いものと予測される。膜厚との関係から，この濃度コントラストは分割ターゲットを回転させながら成膜を行った結果が反映されたものである。このことから，薄膜の深さ方向に均一な組成を得るためには，ターゲットの分割を細かくすること，回転速度を大きくすることが必要となることが明らかとなった。

濃度コントラストについては，元素分析の結果，暗い部分では Mg : Ni = 3 : 7，明るい部分では Mg : Ni = 7 : 3 に近い組成となっていることがわかった。したがって，暗い部分では  $MgNi_2$ ，明るい部分では  $Mg_2Ni$  の金属間化合物の微細結晶となっていることが推察された。

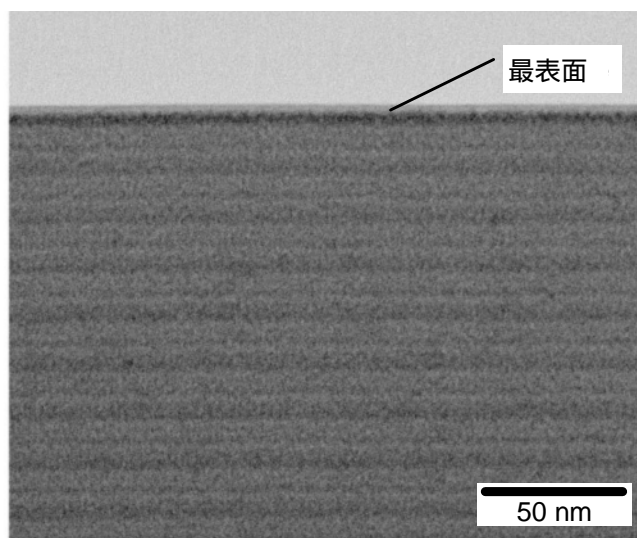


図5 TEMによる断面観察結果

3.3 薄膜中の含有酸素 図5に示した Mg-Ni 合金薄膜の深さ方向分析結果を図6に示す。薄膜の最表面で酸素濃度が高いことを除くと，表面から Si 基板に至るまで，薄膜中の Mg，Ni，O の濃度はほぼ一様に推移している。最表面における酸素は，大気中において生じる表面酸化および吸着によるものと考えられる。Mg と Ni はほぼ 1 : 1 の組成比であるが，図5の断面観察で見られた濃度コントラストを反映するように，組成比は若干不均一となっていることがわかる。最も注目しなければならない点は，20mol% の酸素が検出されていることである。

酸素濃度に着目して EDX による組成分析を行った結果を図7に示す。いずれの組成の Mg-Ni 薄膜においても，10mol% 程度の酸素が検出された。また，原因は明らかではないが，酸素濃度は薄膜中の Mg の組成比が大きくなるにつれて減少する傾向を示している。

EDX 分析においては，その分析深さは膜厚を超えるため，図7の酸素濃度は膜内の平均値を示している。XPS の結果との相違は，成膜後に分析を行うまでの時間に酸化が起こっているためと考えられる。

XPS 測定により得られた Mg のスペクトル解析では明確にはならなかったが，薄膜中の酸素は容易に Mg や Ni と結合して水素の吸蔵に悪影響を及ぼすことが予想されることから，酸素の混入は極力避けなければならない。この酸素の混入は，成膜から分析までのハンドリング時間の影響も受けやすいものと考え，成膜直後に速やかに，酸素の侵入を抑制しながら水素分子を原子状に分解する触媒効果を有するパラジウムのオーバーコートを検討した。Huibertsらは，イットリウム薄膜およびランタン薄膜に Pd オーバーコートを施し，水素化 脱水素化に伴う光学特性について報告している<sup>(8)</sup>。

図8は，Mg : Ni = 6 : 4 の薄膜において，成膜後に別のスパッタリング装置を用いた Pd のオーバーコート前後の EDX スペクトルを比較した結果である。オーバーコートに

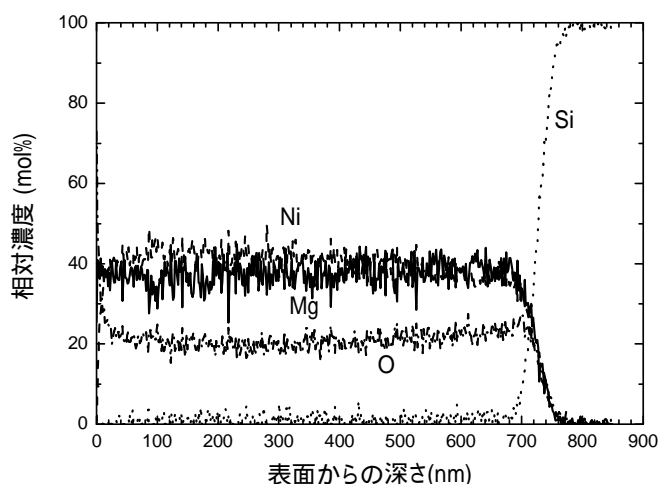


図6 XPSによる深さ方向分析結果

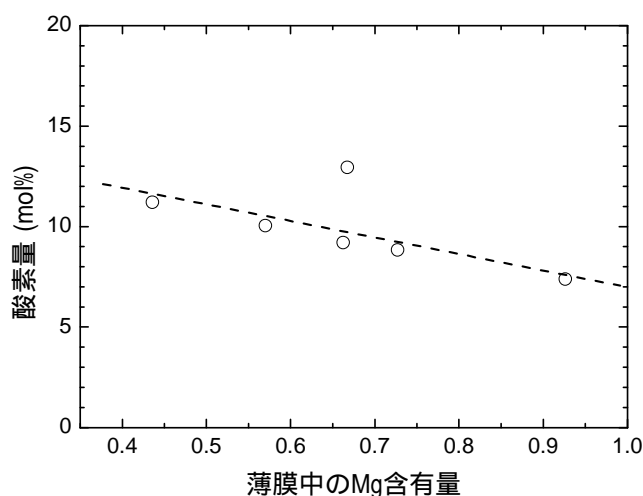


図7 Mg-Ni 薄膜中の酸素含有量

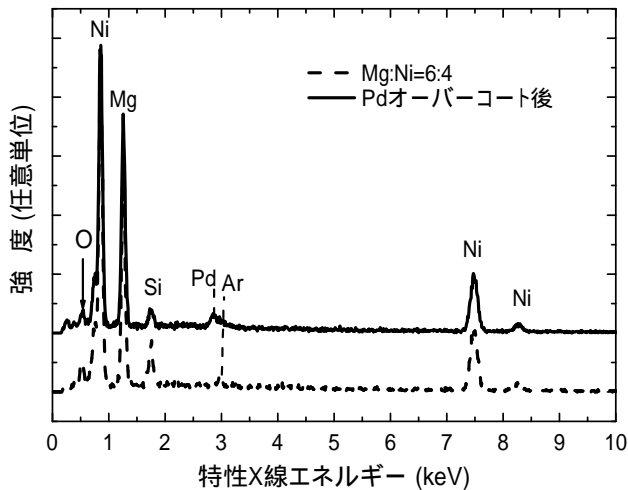


図8 Mg-Ni 薄膜中の酸素含有量

よりスペクトルには Pd のピークが認められる。なお、どちらのスペクトルにも Mg および Ni のほかに、薄膜中存在すると思われる O および Ar、基板の Si が検出されている。この時の酸素含有量は約 5mol% であった。この測定は成膜直後に行っていることから、この酸素は成膜中に取り込まれたものと考えることができる。したがって、図 6 および図 7 に見られる高い酸素含有量は、成膜後から測定までの間に生じる酸化によるものと思われる。

また図 9 は、成膜後の経過時間と酸素含有量の関係について、Pd オーバーコートの有無による違いを調べた結果である。Pd オーバーコート無の薄膜では、大気中暴露の時間の経過とともに酸素含有量が増加する傾向を示し、ばらつきは大きいものの放物線則に従っているようである。このような濃度変化は、拡散をともなう酸化現象と類似している。これに対して、Pd オーバーコート有の薄膜では酸素の増加が抑制される傾向があることがわかり、Pd が酸化保護膜として働くことが期待される。なお、Pd による効果は、酸素含有量が多い 50mol%Mg 薄膜において、より明確となっている。

#### 4. まとめ

イオンビームスパッタリング法により、種々の組成の Mg-Ni 薄膜の作成を試み、以下の結果を得た。

- (1) ターゲット面積比を調節することで、任意の組成比の Mg-Ni 薄膜を作成することが可能であった。
- (2) Mg:Ni = 1:1 付近の組成比の薄膜の X 線回折結果では、 $MgNi_2$  および  $Mg_2Ni$  と思われる回折ピークが現れたが、微結晶もしくは非晶質と推測されるブロードなものであった。
- (3) 断面の TEM 観察から、得られた薄膜は微結晶で構成されていること、約 20nm の周期的な元素濃度変化を示すことがわかった。

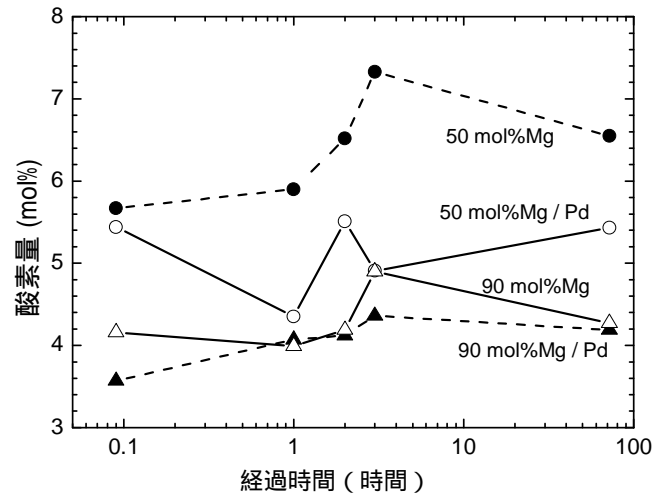


図9 酸素含有量の時間経緯

- (4) 薄膜中には最大 20mol% 程度の酸素が混入した。成膜直後の酸素濃度は約 5mol% であったことから、成膜後に起こる酸化によりさらに酸素が増加したものと考えられた。
  - (5) 薄膜の酸化は、成膜直後に Pd をオーバーコートすることで抑制できることが確認された。
- (平成 19 年 6 月 29 日受付, 平成 19 年 8 月 11 日再受付)

#### 文 献

- (1) N. Terashita, K. Kobayashi, T. Sasaki, E. Akiba : "Structural and hydriding properties of  $(Mg_{1-x}Ca_x)Ni_2$  Laves phase alloys", J. Alloys Comp., Vol.327, pp.275-280 (2001)
- (2) H. Imamura, N. Sakasai : "Hydriding characteristics of Mg-based composites prepared using a ball mill", J. Alloys Comp., Vol.231, pp.810-814 (1995)
- (3) S. Nohara, H. Inoue, Y. Fukumoto, C. Iwakura : "Compositional and structural characteristics of MgNi alloy prepared by mechanical alloying for use as negative electrodes in nickel-metal hydride batteries" J. Alloys Comp., Vol.259, pp.183-185 (1997)
- (4) S. Orimo, H. Fujii, K. Ikeda : "Notable hydriding properties of a nanostructured composite material of the  $Mg_2Ni-H$  system synthesized by reactive mechanical grinding", Acta mater., Vol.45, pp.331-341 (1997)
- (5) F.-J. Liu, S. Suda : "F-treatment effect on the initial activation characteristics of Mg-La-Ni amorphous alloys", J. Alloys Comp., Vol.231, pp.696-701 (1995)
- (6) A. Mitsuo, T. Aizawa : "Cold coating of magnesium base alloy films by ion beam sputtering", Mater. Sci. Forum, Vol.419-422, pp.927-930, (2003)
- (7) K. Kanaya, K. Hojou, K. Koga, K. Toki : "Consistent theory of sputtering of solid targets by ion bombardment using power potential law", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.12, pp.1297-1306 (1973)
- (8) J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, N. J. Koeman : "Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties", Nature, Vol.380, pp.231-234 (1996)