

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05104

研究課題名(和文)希ガス原子ナノクラスターが分散した微細組織を持つ非晶質合金膜の構造解析と物性評価

研究課題名(英文)Structural analysis and mechanical property evaluation of amorphous alloy films with nanoclusters of noble gas atom

研究代表者

小畠 淳平 (Kobata, Junpei)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：00566424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：アンバランスドマグネトロンスパッタ法により形成される希ガス含有金属ガラス膜の構造と膜特性を解明した。数百eVのエネルギーにより成膜時に膜中に含有される希ガスは、ナノスケールの大きさを持つ固体状態のクラスターとして非晶質構造中に分散して存在していることが分かった。この組織は希ガスの種類(ArおよびNe)に関係なく形成されることも明らかとなった。希ガスナノクラスターは金属ガラス膜の室温変形に対して、せん断帯形成を伴わない塑性変形を可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希ガス元素は金属材料の機能性を向上させる元素として注目されてこなかったが、固体状態のナノクラスターとして存在させることで、材料の変形メカニズムを変化させ、被成形性の向上に役立つことが分かった。この手法は薄膜分野における熱ナノインプリント膜やMEMS膜の機能性向上に応用できる。

研究成果の概要(英文)：The structure and film properties of rare gas-containing metallic glass films formed by unbalanced magnetron sputtering were clarified. It was found that the rare gas atoms contained in the film at the time of film formation by the energy of several hundred eV exist dispersedly in the amorphous structure as solid-state clusters with nanoscale size. It was also found that this structure is formed regardless of the types of noble gases (Ar and Ne). Noble gas nanoclusters enabled plastic deformation without shear band formation for room temperature deformation of metallic glass films.

研究分野：表面処理

キーワード：アンバランスドマグネトロンスパッタリング 非晶質合金 希ガス ナノクラスター イオン注入 X線吸収微細構造 走査型透過電子顕微鏡 ナノインテンテーション

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

希ガスは、雰囲気、照明、プラズマ用のガスとして現代の産業を支える重要な元素である。希ガスは、化学反応性がきわめて低く、単原子で安定して存在するため、通常は単体で使用される。そのため、材料工学分野においても、希ガスは高機能化を目的とした合金元素としては全く着目されてこなかった。一方、我々のグループでは、アンバランスドマグネトロン(UBM)スパッタ法による金属ガラスの薄膜化の研究を行ってきた。金属ガラスは、金属元素を主成分とした多元系の非晶質合金であり、加熱によりガラス転移を示す。スパッタ法などにより薄膜化した金属ガラス膜は、ナノインプリント、MEMS、水素透過膜等への応用が期待され、国際的に研究が進められている[引用文献]。研究を進める中で、基板バイアス電圧を印加しながら金属ガラス膜を形成することで、スパッタガスである希ガスのアルゴン(Ar)が膜中に多量に含有すること、Ar含有金属ガラス膜の機械的特性や熱ナノインプリント成形性などが向上することを見出した。このAr含有金属ガラス膜の微細組織を透過走査型顕微鏡により観察・分析した結果、Arがナノスケール範囲で濃化した領域が分散されている特異な組織を形成していた。この結果から、Arは単原子ではなく組織中でナノクラスターに近い状態で存在していることが予想された。金属ガラスの諸特性は、合金組成に強く依存することが判明しているが、この根本的理由については未知の部分が多く、国内外でその解明に向けた研究が続いている。現時点では、特定の原子で構成されるナノクラスターや、ナノ領域における組成のゆらぎが諸特性に影響を与えていると考えられている[引用文献]。Arナノクラスターが金属ガラス膜の諸特性向上に寄与するのならば、金属ガラス分野における新知見にとどまらず、金属材料分野に対して希ガスによる新たな高機能化手法を提案できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、UBMスパッタ法で形成したTi基金属ガラス膜に形成されるAr原子濃化領域が分散した微細組織を解明する。具体的には、膜中のArの存在状態と組織の元素分布を解明する。また、Arと異なる原子半径を持つ希ガスのネオン(Ne)をスパッタガスに用いて形成した膜についても組織観察と元素分析を行い、希ガスの種類により形成される組織が変化するかを解明する。さらに希ガス含有金属ガラス膜の機械的特性についても明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では(株)神戸製鋼所製 UBMS202 を用いて $Ti_{41.5}Cu_{42.5}Zr_{2.5}Ni_{7.5}Hf_5Si_1$ (at%)の組成をもつ焼結体からSi基板上にTi基金属ガラスの薄膜を形成した。膜厚は約2 μm である。成膜条件は、スパッタガスには高純度Arまたは高純度Neを用いて、圧力0.5 Pa、スパッタ電力1.5 kW、成膜時間60分、基板はターゲットに正対停止、基板バイアス電圧は0 Vから-300 Vの範囲で変化させた。図1に、UBMスパッタ法の概略図を示す。UBMスパッタ法は意図的にターゲット付近の磁場を非平衡にすることでArプラズマを基板近傍まで拡張させ、基板に負のバイアス電圧を印加することにより、成膜中の膜にArイオンを衝突させることができる。基板バイアス電圧を変えることで膜の成長形態を制御できるとともに、膜のAr含有量を制御することができる。

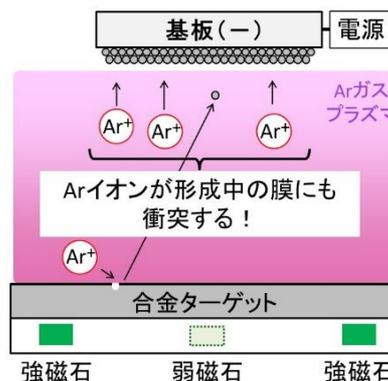


図1 UBMスパッタ法の概略図

UBMスパッタ法との比較試料として、イオン注入法により金属ガラス膜中にArを含有させた膜を作製した。具体的には、まずUBMスパッタ法で基板バイアス電圧を印加せずに金属ガラス膜を作製し(0V膜)その後、イオン注入装置により高エネルギーでArイオンを膜中に注入した。すなわち、UBMスパッタ法では成膜中に、イオン注入法では成膜後にArを膜に導入している。なお、0V膜のAr含有量は0.3 at%である。イオン注入は、広島大学ナノデバイス・バイオ融合研究所のラザフォード後方散乱装置により、注入エネルギー1.2 MeVで0V膜に実施した。イオン注入後の膜のAr含有量は4.2 at%である。

Arの存在状態は、ニュースバル放射光施設産業用分析ビームラインBL05を使用した軟X線によるX線吸収微細構造(XAFS)測定により解析した。膜の微細組織および分析は、東京大学微細構造解析部門の環境対応型超高分解能電子顕微鏡(JEM-ARM200F Cold FE Dual SDD STEM)による高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)法およびエネルギー分散型X線分析(EDX)により加速電圧200 kVで実施した。膜の硬さは、ナノインデンテーション法(TI950 triboindenter)により、ダイヤモンド製バーコピッチ型圧子、荷重3 mNで評価した。なお、圧子先端補正は、溶融石英に対してOliver-Pharrの手法で実施した。

4. 研究成果

図2に Ar ガス（気体）基板バイアス電圧を - 300 V で作製した膜、0 V 膜に Ar イオン注入した膜の軟 X 線による Ar - K 吸収端の XAFS 解析結果を示す。Ar ガスのピークは 3203 eV であるが、- 300 V 膜に存在する Ar のピークは 3205 eV および 3218 eV であることから、膜中の Ar は気体状態の Ar とは異なる状態であることが分かる。そして、- 300 V 膜の 2 つのピークは、E. Rühl らが行った固体、クラスター状態の Ar の Ar-K 吸収端の XAFS 解析結果のピークと一致することから[引用文献]、- 300 V 膜中に存在する Ar は固体かつクラスター状態であると考えられる。一方、イオン注入法で Ar を導入した膜の Ar ピークは、- 300 V 膜と酷似していることから、イオン注入法で膜に導入された Ar についても固体かつクラスター状態であることが分かる。このように UBM スパッタ法による Ar 導入のエネルギーは 300 eV であるのに対し、イオン注入法は 1.2 MeV と極めて高いエネルギーであり、導入エネルギーが大きく異なるにも関わらず Ar の状態は同じであった。なお、Ne 含有膜については、Ne の K 吸収端エネルギーが軟 X 線による XAFS 解析の適用範囲外にあるため状態解析は叶わなかった。

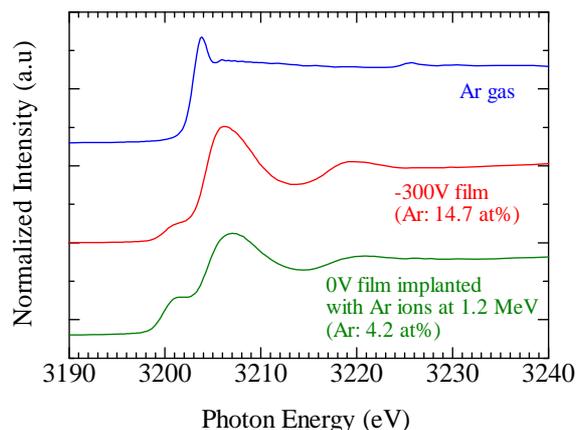


図2 軟 X 線による Ar-K 吸収端の XAFS 解析結果

図3に UBM スパッタ法においてスパッタガスに Ar を使用して基板バイアス電圧 - 300 V で作製した金属ガラス膜 (Ar 含有膜) および同様の方法で Ne ガスを使用して作製した金属ガラス膜 (Ne 含有膜) の HAADF-STEM 像を示す。両膜とも明確な色のコントラストが確認できることから、ナノスケールレベルで組成のゆらぎが存在していることが分かる。EDX による元素分析の結果、Ar 含有膜では黒色部分は Ar が多量に検出され他の合金元素は少量であった。そして、白色部分では合金元素が多量に検出され、Ar はわずかにしか検出されなかった。同様に、Ne 含有膜においても黒色部分は Ne が濃化していた。本結果から、UBM スパッタ法で形成した希ガス含有金属ガラス膜の微細組織は、希ガスの種類に関わらず同じ微細組織を形成することが分かった。XAFS 解析結果も踏まえて考察すると、UBM スパッタ法で成膜時に導入された希ガスはナノスケールの大きさを持つ固体状態のクラスターとして非晶質構造中に分散して存在するものである。また、Ar 含有膜において、420 °Cでの熱ナノインプリント成型を経て、膜中の Ar 含有量が 14.7 at% から 12 at% と大きく減少しなかったことから、膜中の Ar は熱的安定性があり、この理由として固体状態のクラスターであることが影響していると考えられる。

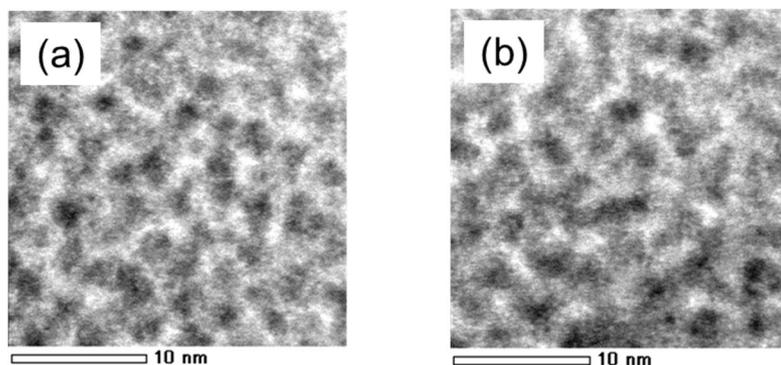


図3 各膜の HAADF-STEM 像： (a) Ar 含有膜、(b) Ne 含有膜

図4に基板バイアス電圧を変えて作製した Ar 含有膜および Ne 含有膜のナノインデンテーション法による硬さ試験結果を示す。両膜ともバイアス電圧の増加に伴い硬さが変化しているが、その傾向はおおよそ一致しており、希ガス種が膜の硬さに与える影響に大きな違いはないことが分かる。なお、- 50 V および - 100 V での硬さの上昇は膜の残留応力の増加によ

るものであり、その後の硬さ減少は成膜時の温度上昇に伴う残留応力の減少および希ガス含有量の増加によるものである。

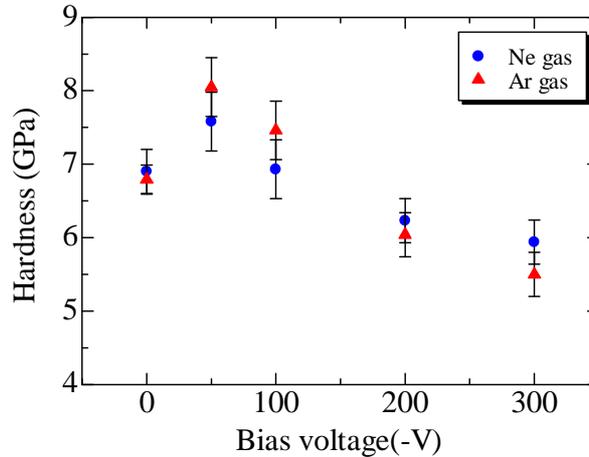


図4 ナノインデンテーション法による硬さ試験結果

図5にナノインデンテーション法による硬さ試験後に取得した (a) 0 V 膜、(b) - 300 V で作製した Ar 含有膜、(c) - 300 V で作製した Ne 含有膜の圧痕の走査プローブ顕微鏡(SPM)像を示す。0V 膜の圧痕周辺には金属ガラスの室温変形を支配するせん断帯の形成が見られる。一方、Ar 含有膜および Ne 含有膜の圧痕周辺にはせん断が形成されていない。つまり、Ar および Ne を多量に含有した金属ガラス膜はせん断帯の形成を起こさずに塑性変形を可能としており、新たな変形メカニズムが存在している。両膜の微細組織は希ガスナノクラスターが非晶質構造中に分散していることから、このクラスターが変形メカニズムを支配しているものと考えられる。

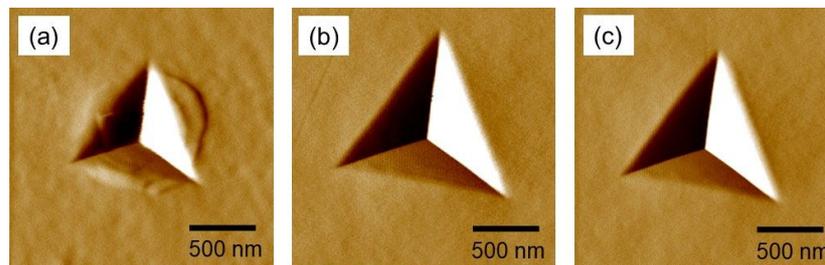


図5 ナノインデンテーション法による硬さ試験後に取得した (a) 0 V 膜、(b) - 300 V で作製した Ar 含有膜、(c) - 300 V で作製した Ne 含有膜の圧痕の走査プローブ顕微鏡(SPM)像

UBM スパッタ法は、希ガスの種類に関わらず、ナノスケールレベルの大きさを持つ固体状態の希ガスナノクラスターを膜中に導入できる手法であることを見出した。さらに、希ガスを材料中に導入できる一般的なイオン注入法は高エネルギーが必要となうえに限られた領域にしか導入できないのに対し、UBM スパッタ法では成膜中に導入できることから、膜全体に均一に希ガスナノクラスターを分散できる手法であることも分かった。希ガスナノクラスターは材料の変形メカニズムにも影響を与えており、この特異な微細組織と膜特性の関係について今後も検討していく。

<引用文献>

- 山崎 宏明、林 裕美、増西 桂、小野 大騎、池橋 民雄、Pd 系金属ガラスを用いた高速応答・低消費電力容量型 MEMS 水素センサに関するレビュー -、電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌) 138 (2018) 312-318.
- 松原 英一郎、金属ガラスの材料科学、材料、58 (2009) 187-192.
- E. Rühl, C. Heinzl, A. P. Hitchcock, H. Schmelz, C. Reynaud, H. Baumgärtel, W. Drube, R. Frahm, K-shell spectroscopy of Ar clusters, J. Chem. Phys., 98 (1993) 6820-6826.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 小島淳平、道山泰宏、横山雄二郎	4. 巻 65
2. 論文標題 大阪産業技術研究所における研究紹介	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 材料試験技術	6. 最初と最後の頁 138-143
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小島淳平
2. 発表標題 UBMスパッタ法により作製した金属ガラス膜に内在するArのX線吸収微細構造解析
3. 学会等名 日本金属学会第169回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島淳平
2. 発表標題 UBM スパッタ法で形成した金属ガラス膜に存在するAr 原子の軟X線解析
3. 学会等名 表面技術協会第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島淳平
2. 発表標題 Arイオンクラスター含有金属ガラス膜の局所構造と微細組織の関係
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島淳平
2. 発表標題 ナノインデントによるAr 原子ナノクラスター含有Ti-Cu 基金属ガラス膜の機械的特性評価
3. 学会等名 表面技術協会 第143回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島淳平
2. 発表標題 UBMスパッタ法により作製したAr ナノクラスターを含む金属ガラス膜の微細組織と機械的特性
3. 学会等名 日本金属学会 第168回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島淳平、道山泰宏、横山雄二郎
2. 発表標題 大阪産業技術研究所における研究紹介
3. 学会等名 日本材料試験技術協会 第283回材料試験技術シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小島淳平
2. 発表標題 Ar原子ナノクラスターを持つTi基金属ガラス膜の変形挙動評価
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------