

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（S）

研究期間：2008～2012

課題番号：20676002

研究課題名（和文） ガラス成形金型用Ptフリーアモルファス合金のコンビナトリアル探索とそのナノ加工

研究課題名（英文） Combinatorial Search and Nanoprocessing of Pt-free Amorphous Alloys for Glass Molding Die

研究代表者

秦 誠一（HATA SEIICHI）

東京工業大学・精密工学研究所・客員教授

研究者番号：50293056

研究成果の概要（和文）：

本研究では、ガラスレンズ成形の発展に寄与する以下の研究成果を得た。

- (1) ガラス成形金型に適したPtフリーの新しいアモルファス合金として、 $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ (at.%) の探索に成功した。
- (2) サーモグラフィを用いた放射率変化による結晶化開始温度(T_x)測定方法を考案し、これを用いて T_x や時間温度変態線図のハイスループット評価に成功した。
- (3) 切削性に優れる $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ をマスター金型として $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ をナノ成形し、クローン金型とすることに成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we obtained the following research results that contribute to the development of glass lens forming.

- (1) As a Pt-free new amorphous alloy suitable for materials of glass forming die, $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ (at.%) and $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ were found successfully.
- (2) The measurement method of crystallization temperature (T_x) by emissivity change of samples using thermography was contrived, and then it was succeeded that high-throughput evaluation of T_x and time temperature transformation using the method.
- (3) Clone die was formed by nano forming of $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ using a master die made of $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ having excellent machinability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	23,700,000	7,110,000	30,810,000
2009年度	20,400,000	6,120,000	26,520,000
2010年度	14,200,000	4,260,000	18,460,000
2011年度	13,400,000	4,020,000	17,420,000
2012年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
総計	82,100,000	24,630,000	106,730,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：ナノ・マイクロ加工

1. 研究開始当初の背景

より高性能な非球面ガラスレンズ成形金型材料の実現とそのナノ加工を目指し、これまでに申請者が見出した $Pt_{51}Hf_{20}Zr_{17}Ni_{12}$ アモルファス合金と同等の耐酸化性、加工性、ガラスとの耐融着性を有し、結晶化開始温度 (T_x) が 1,273K 以上の新しいアモルファス合金をコンビナトリアル探索してきた。その中で、従来の方法では測定が困難であった薄膜アモルファス合金の T_x を、赤外線サーモグラフィを用い、その放射率変化として捉える方法を考案した。

本方法を用いれば、1 mm角、厚さ数 μm のサンプルを、高真空中で測定可能である。このため、コンビナトリアルアークプラズマ蒸着を用いて製作した薄膜ライブラリ上のサンプル (1,089 個) の T_x をハイスループット評価することも可能となり、材料探索の探索効率が飛躍的に向上する。

このような新しい知見に基づき、本測定法を利用したコンビナトリアル探索技術を開発することで、稀少元素である Pt フリーの革新的ガラスレンズ成形金型材料の探索が可能であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、以下の項目について研究を進める。

- (1) ガラス成形金型に適した Pt フリーの新しいアモルファス合金の探索
- (2) コンビナトリアル結晶化開始温度 (T_x) 測定法の開発
- (3) Pt フリーアモルファス合金のナノ成形によるクローン金型の実現

3. 研究の方法

- (1) ガラス成形金型に適した Pt フリーの新しいアモルファス合金の探索

CAPD やコンビナトリアルスパッタ法を用いて候補合金系の薄膜ライブラリを製作し、ガラス成形に耐えられる耐熱性、機械的強度、耐ガラス融着性、耐高温酸化性 Pt フリーの新しいアモルファス合金を効率的に探索する。

- (2) コンビナトリアル結晶化開始温度 (T_x) 測定法の開発

放射率変化を利用した T_x 測定方法の測定精度を確認・向上させるために、 T_x 測定専用の薄膜ライブラリを作製する。これを真空中加熱炉で加熱しながら、赤外線サーモグラフィにより、その放射率変化を測定することで、組成および T_x の異なる多数のサンプルを一度に測定する方法を実現する。さらに、本方法を応用しガラスレンズ成形金型用のアモルファス合金の温度-時間変態線図のコンビナトリアル測定方法を実現する。

- (3) Pt フリーの新しいアモルファス合金のナノ成形によるクローン金型の実現

切削性および T_x 評価用薄膜ライブラリにより、切削性に優れ、高 T_x なアモルファス合金を探索し、このアモルファス合金型を、切削加工によりマスター金型を作製し、上記(1)で探索したガラス成形用 Pt フリーアモルファス合金のナノ成形を行う。

4. 研究成果

- (1) ガラス成形金型に適した Pt フリーの新しいアモルファス合金の探索

① 予備評価用薄膜ライブラリの製作

これまでの研究成果を元に、Pt フリーでもガラス成形に耐えられる耐熱性、機械的強度、耐ガラス融着性、耐高温酸化性を有する可能性のある合金系 (Mo 系, Ru 系, Ni 系, Cu 系など) を、コンビナトリアルアークプラズマ蒸着 (CAPD) により成膜し、予備評価用薄膜ライブラリを製作した。

この予備評価用薄膜ライブラリを IP-XRD, μ -EDX で相、組成を測定しアモルファス合金となる領域を特定した。その結果、アモルファス成形能の高さなどから、Ni 系が有望であることが明らかとなった。

② 薄膜ライブラリによる有力合金系の絞り込み

さらに、これら候補合金系の薄膜ライブラリや後述の T_x 評価用薄膜ライブラリを用いて、耐熱性、耐高温酸化性を評価することで、ガラス成形金型に適した Pt フリーアモルファス合金系の候補として、Ni-Nb-Zr, Ni-Nb-Zr-Ti, Ni-Nb-Ti などの合金系を見出すことに成功した (図 1)。

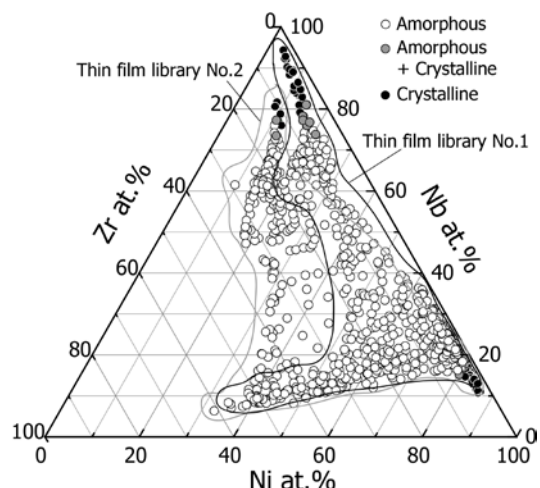


図 1 薄膜ライブラリを用いて評価した Ni-Nb-Zr 系合金の組成-相分布

③候補合金系サンプルの評価

特定した Ni 基アモルファス合金系から、耐熱性、耐高温酸化性に優れた複数の組成を選択し、既存のスパッタ装置を用いて、薄膜サンプルを再成膜して機械的強度を評価した。さらに機械的強度に優れたサンプルについて、耐ガラス融着性を検討した。検討の結果、表 1 に示すように、設定した目標値を満たす Pt フリーのガラス成形金型材料として、 $Ni_{35}Nb_{40}Zr_{25}$ (at. %) を見出すことに成功した。

表 1 ガラス成形用 Pt フリーアモルファス合金の特性

	$Ni_{35}Nb_{40}Zr_{25}$
熱的安定性 (真空中 723 K, 100 h 以上にて結晶化無し)	○
耐酸化性 (大気中 723 K, 100 h 以上にて酸化無し)	○
引張強度 (1.0 GPa 以上)	1.3 GPa
硬さ (ナノインデンテーション法 7.0 GPa 以上)	7.5 GPa
耐ガラス融着性 (BK-7 相当硝材成形時に融着無し)	○

(2) コンビナトリアル結晶化開始温度(T_x)測定法の開発

① T_x 評価用薄膜ライブラリの製作

放射率変化を利用した T_x 測定方法の測定精度を向上させた評価用薄膜ライブラリを作製した。これを真空加熱炉で加熱しながら、赤外線サーモグラフィにより、その放射率変化を測定することで、組成および T_x の異なる多数のサンプルを一度に測定する方法を実現した (図 2)。

本方法により、従来法である示差走査熱量計による逐次評価に比べ、10 倍以上のハイスループット評価を実現した (図 3)。

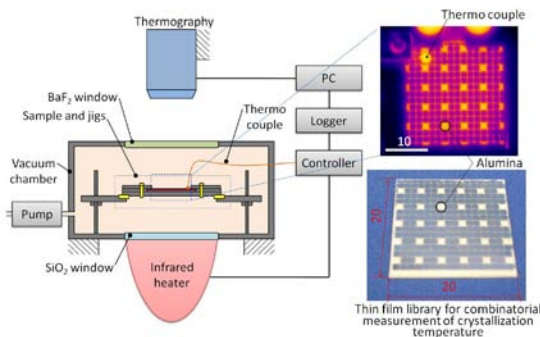


図 2 T_x 評価用薄膜ライブラリとハイスループット T_x 評価装置

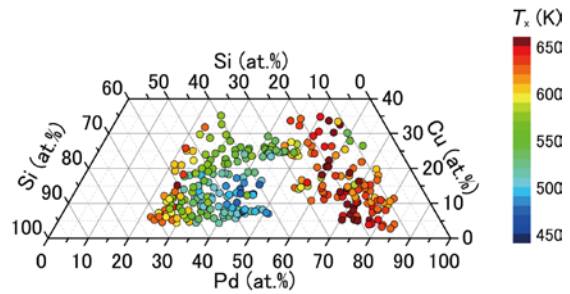


図 3 ハイスループット T_x 評価例

②温度時間変態 (TTT) 線図測定用薄膜ライブラリの製作

さらに本手法を応用し、一様な温度傾斜を実現可能な新しい傾斜加熱装置を作成し、 $Pd_{77}Cu_6Si_{17}$ の温度時間変態 (TTT) 線図の迅速測定を試みた。TTT 測定用の薄膜ライブラリを新たに製作し (図 4)、これを上記傾斜加熱装置により温度勾配を与えて一定時間加熱保持しながら、サーモグラフィで結晶化に伴う放射率変化を測定することで、TTT 線図のハイスループット評価に成功した (図 5)。これにより従来法に比べ 20% 以上測定に要する時間を削減することが出来た。

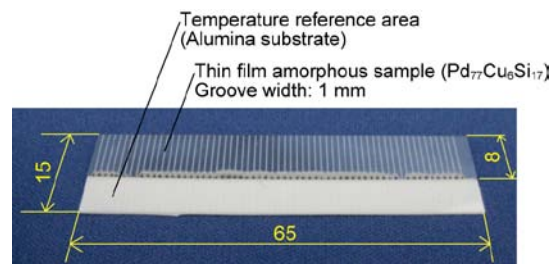


図 4 TTT 測定用薄膜ライブラリ

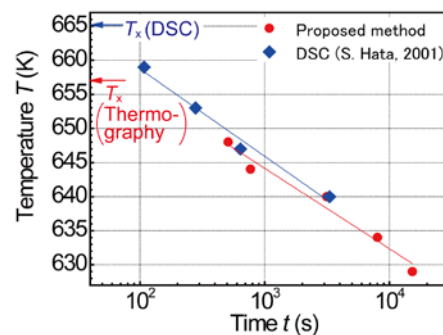


図 5 ハイスループット評価された TTT 線図と従来測定法との比較

(3) Pt フリーの新しいアモルファス合金のナノ成形によるクローン金型の実現

①切削加工による回折格子を有するガラス金型の製作

見出した $Ni_{35}Nb_{40}Zr_{25}$ を、基板回転式 N F T S 成膜装置を用いて、厚膜サンプルを成膜し、

切削性評価を行った。その結果、切削性に課題は残るものの、世界で初めて Pt フリーのアモルファス合金による回折格子を有するガラス金型の製作に成功した (図 6)。

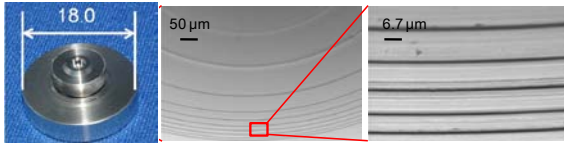


図 6 Pt フリーアモルファス合金金型

②クローン金型によるガラス金型の製作

新しい金型製作方法として、切削加工したアモルファス合金金型をマスター金型として、探索した $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ をナノ成形する方法 (クローン金型) を検討した。初期検討として $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ を厚さ $100\mu\text{m}$ 成膜したサンプルに T_x ($1, 100\text{ K}$) 以下の 923 K および $1, 023\text{ K}$ にて 20 MPa , 300 s 鋼球を押し付け、加熱成形することで、形状を転写成形できることを確認した (図 7)。

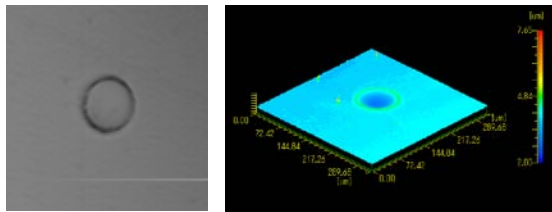


図 7 $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ の成形例

当初の研究計画では、 $\text{Pt}_{51}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{12}$ など、Pt 系アモルファス合金を精密切削し、マスター金型とする予定であったが、予備検討の結果、 $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ の成形温度と $\text{Pt}_{51}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{12}$ の結晶化開始温度が近く、成形時に結晶化を生じる恐れがあった。また、Pt と Ni の線膨張係数の違いから、成形精度に悪影響を及ぼす恐れや、Pt の高騰によりマスター金型としても使用することが困難となる恐れが生じた。

そこで、 $\text{Pt}_{51}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{12}$ と同等に切削性に優れ、結晶化開始温度も高い新規 Ni 基アモルファス合金をコンビナトリアル探索した。探索にはこれまで述べた薄膜ライブラリを用いた探索により、耐熱性、機械的強度を満たした候補組成領域を絞り込んだ。

次に、新規に開発した切削性評価用ライブラリを用い、候補組成領域の単結晶ダイヤモンドバイトで切削を行い、切削性を評価した。探索の結果、 $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ 以上の耐熱性を有し、切削性に優れた $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ を見出すことに成功した。上記 (2) ② で実現したサーモグラフィを用いた TTT 線図のハイスループット評価法を、この $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ と $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ に適用し、それぞれの TTT 線図を得た (図 8)。その結果、 $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ は、 923 K 以上で $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$

よりも熱的安定性に優れており、 923 K 以上、 T_x 以下の温度において、 $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ を用いて $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ のナノ成形が可能であることが示唆された。

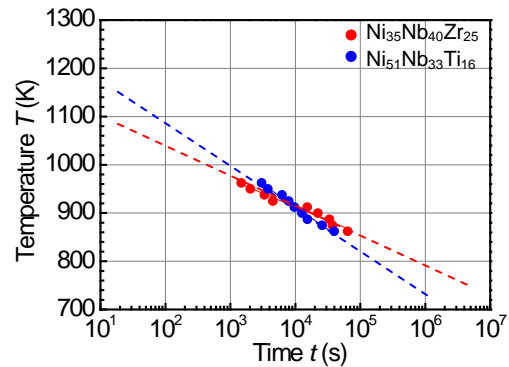


図 8 $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ と $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ の TTT 線図

そこで、この $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ をダイヤモンド切削加工により製作したダミー金型を $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ に 923 K にて 20 MPa , 300 s にて加熱成形することで $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ の表面粗さをナノ転写することに成功した (図 9)。図 9 に示すように得的な表面の凹凸をほぼ転写できていることが判る。さらに、ナノ成形した $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ をガラス金型として、BK-7 相当の硝材を用いたガラス成形にも成功した (図 10)。

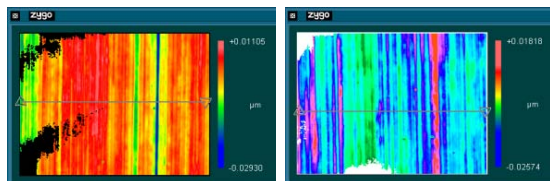


図 9 $\text{Ni}_{51}\text{Nb}_{33}\text{Ti}_{16}$ のマスター金型とナノ成形された $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ 金型 (クローン金型) の表面転写状態

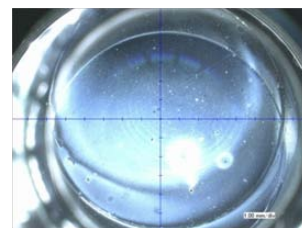


図 10 $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ クローン金型を用いた成形ガラス

今後は、さらにクローン金型およびガラスの各成形条件を調査し、より高精度で複雑形状のクローン金型の実現と、それを用いたガラス成形に挑戦する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

- ① Junpei Sakurai, Mitsuhiro Abe, Masayuki Ando, Yuko Aono, Seiichi Hata, Searching for noble Ni-Nb-Zr thin film amorphous alloys for optical glass device molding die materials, Precision Engineering, 査読有, vol. 35 No.4, 2011, 537-546
10.1016/j.precisioneng.2011.05.004
- ② Yuko Aono, Junpei Sakurai, Akira Shimokohbe, and Seiichi Hata, Novel Thermographic Method for Characterizing Transformation Temperatures of Thin Film Shape Memory Alloys Aimed at Combinatorial Approach, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol.50, 2011, 066601 (5 pages)
10.1143/JJAP.50.066601
- ③ Seiichi Hata, Yuko Aono, Junpei Sakurai and Akira Shimokohbe, Measurement of Crystallization Temperature Using Thermography for Thin Film Amorphous Alloy Samples, Applied Physics Express, 査読有, vol.2, 2009, 036501 (3 pages)
10.1143/APEX.2.036501

[学会発表] (計 27 件)

- ① Seiichi Hata, Integration of combinatorial evaluation and MEMS technology for material search, 2012 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (MHS 2012), 6 Nov. 2012, Nagoya Univ., Nagoya, Japan (Invited)
- ② 秦 誠一, マイクロ・ナノ材料開発最前線—MEMSでマイクロ・ナノ材料を開発する—, 日本機械学会2012年度年次大会, 11 Sep. 2012, 金沢大学, 金沢 (Invited)
- ③ Seiichi Hata, Junpei Sakurai, Y. Aono, N. Tamujidi, Y. Matsumoto and A. Shimokohbe, Combinatorial Technology on Searching for Novel Amorphous Alloys, The 6th International Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology, 2010.10.21, Hokkaido, Japan (Invited)

[図書] (計 3 件)

- ① 益 一哉, 秦 誠一, 他31名, 株式会社シーエムシー出版, 異種機能デバイス集積化技術の基礎と応用MEMS, NEMS, センサ, CMOSLSIの融合—, 2012, 279ページ(77~81ページ分担)
- ② 秦 誠一 (第2編, 第2章, 第4節. 薄膜化, 第2編, 第3章, 第5節. マイクロアークチュエータ 分担), (株)テクノシステム, 新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用, 2009, 630ページ(395~405, 468~479ページ分担)

[その他]

ホームページ等

<http://mnp.mech.nagoya-u.ac.jp/jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秦 誠一 (HATA SEIICHI)

東京工業大学・精密工学研究所・客員教授
研究者番号: 50293056

(2) 研究分担者

(該当なし)

(3) 連携研究者

桜井 淳平 (JUNPEI SAKURAI)

東京工業大学・精密工学研究所・助教
研究者番号: 40345385

早乙女康典 (YASUNORI SAOTOME)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 90143198