

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656446

研究課題名(和文) リソグラフィー技術と合金の相分離現象を融合した超高アスペクト比微細加工法の創成

研究課題名(英文) Combined process of lithography and phase decomposition high aspect ratio nanofabrication

研究代表者

小泉 雄一郎 (KOIZUMI, Yuichiro)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10322174

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：合金の相分離現象には高アスペクト比のナノ構造を自発的に形成するものが多い。本研究では、大気中での超微細塑性加工を活用し相分離の起点を一定間隔に制御する新しい加工技術を開発している。層状組織を形成するTi-Al合金に注目し、超微細塑性加工による γ -TiAl相析出サイトの制御を試みた。超微細塑性加工後のTEM観察の結果、変形部の下にも(0001)面に沿う高密度な転位帯の形成が認められた。1173 Kにて二相化焼鈍を施すと変形部にも γ 相が析出した。すなわち超微細加工により析出物の位置の制御に成功した。

研究成果の概要(英文)：Owing to the technologies for micromanufacturing and micromechanical testing, such as lithography and nano-indentation, the length scale of controllable heterogeneity has become comparable to that of microstructures formed by precipitation. In our study, three kinds of nanoplastic deformation methods including nano-imprinting, nano-indentation, and nanogrooving were conducted to produce local nano strain on the supersaturated Ti₃Al single crystals, focusing on the formation of periodic, parallel, basal dislocation bands with relatively high density. The effects of fine antiphase domains on the formation and motion of dislocations during nanoplastic deformation and the formation of plastic zone by combination of three kinds of slip systems were examined. The effect of the dislocation band produced by nanogrooving on the precipitation of gamma lamellae was also investigated.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：転位 析出 Ti-Al合金 微細加工

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの構造体、特に光波長サイズの周期的構造は、光学デバイスとして重要で、その製造法が精力的に研究されている。その殆どは、リソグラフィーを用いて作製されるが、得られる構造の高さは通常、大きくても数 μm で、それ以上の高さを得るにはシンクロトロン等の大がかりな装置が必要である。一方、析出やスピノーダル分解等の相分離現象には、高アスペクト比の構造を自発的に形成するものが多い。これを利用して高アスペクト比のナノ構造を簡便に製造できる可能性がある。研究代表者らは、相分離した Ti-Al 合金の層状組織から、選択溶解により、 γ (Al-rich) 相を除去し、厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以下、高さ $200\ \mu\text{m}$ 以上の α_2 (Ti-rich) 相のフィンが配列したナノ構造を得た。もし層間隔を一定に制御できれば、新しい光学デバイスの製造等に活用できると期待される。

一方、Ti-Al 合金の層状組織は、Al 過飽和な α_2 相から γ 相が整合析出して形成されるため、 γ 相の核生成サイトを一定間隔に導入すれば、層間隔を一定に制御できると考えられる。研究代表者は既に、ピッカース圧子を用いた実験で、局所的に塑性ひずみを導入すれば、そこに γ 相が一方向に成長することも確認していた。

2. 研究の目的

本研究では、リソグラフィーを用いて、溶体化した Ti-Al 合金単結晶表面に微小な高転位密度領域を導入し、その後の焼鈍中の γ 相の成長を調べ、 γ 相核生成サイト制御による層間隔制御を行い、相分離後の選択溶解による高アスペクト比の周期立体構造の製造プロセスの可能性を調べる。それにより、リソグラフィーと相分離の融合による超高アスペクト比の微細周期立体構造の高効率製造技術開発の礎を築くことを目的とした。

3. 研究の方法

リソグラフィーと相分離の融合による超高アスペクト比微細構造体製造のプロトタイプとして、以下の研究を行う。超高アスペクト比形状を形成する相分離現象としては、 α_2 -Ti₃Al 過飽和固溶体からの γ -TiAl 相の析出現象を用い、リソグラフィーを用いた核生成サイトとしての転位導入方法として、SiC 製ナノコーンアレイモールド(図 1)によるナノインプリンティングを用いる。これらの結果を元に、リソグラフィーと相分離現象の融合による微細加工技術の可能性を探る。また、良好に層状組織が制御できたものについて、電解腐食により γ 相を選択的に溶解し、超高アスペクト比のフィンアレイ構造を作製し、SEMにて観察評価する。この結果を基に、リソグラフィーと相分離の融合技術を開拓する。

一年目には、hcp 基 $D0_{19}$ 型規則構造を有す α_2 -Ti₃Al 母相の(0001)面上に fcc 基 $L1_0$ 型規

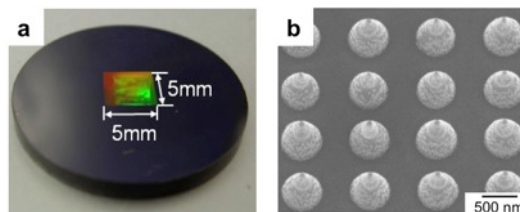


図1. フォトリソグラフィーを用いて作製した SiC 製ナノコーンアレイモールド。(a) 外観. 中央の $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ の領域がナノコーンアレイ形成部分。(b) ナノコーンアレイの SEM 像. [Daixhu Wei, Yuichiro Koizumi, Hiroaki Nishiyama, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Shinpei Miyamoto, Kyosuke Yoshimi, Toshihiro Yamazaki, Akihiko Chiba, Acta Mater. (in press).]

則構造を有す γ -TiAl が整合析出させるため Ti-39~41at%Al 組成の合金単結晶を用いた。単結晶はアーク溶解法と浮遊帯域溶融法により製造した。 α_2 単相となる 1200°C にて溶体化後、板面が(0001)面に垂直な、 $10 \times 10 \times 1\ \text{mm}^3$ 程度の板状溶体化材を得た。 γ 相の核生成サイトとしての微小圧痕を一定間隔で導入するためのモールドを、SiC 基板上に WSi-CVD 膜と SU-8 レジスト膜からなるマスクをフォトリソグラフィーにより作製し、その後プラズマエッチングを施すことにより製造した。また、ナノサイズの塑性加工挙動理解の基礎として、汎用の Berkovich 型ナノインデントを用いたナノ塑性加工実験も行った。

2年目には、初年度構築したフォトリソグラフィーと相分離現象の組合せによる新規な超高アスペクト比微細加工法の基礎に基づき、hcp 基 $D0_{19}$ 型規則構造を有す α_2 -Ti₃Al 母相の(0001)面上に fcc 基 $L1_0$ 型規則構造を有す γ -TiAl が整合析出する Ti-Al 合金単結晶を用いて実験を行った。 γ 相の核生成サイトとしての微小圧痕を一定間隔で導入するため初年度にフォトリソグラフィーにより作製したモールドを用いて、ナノインプリント実験を行った。ナノインプリントにより α_2 -Ti₃Al 母相の(0001)面に平行に幅 $1\ \mu\text{m}$ 間隔 $1\ \mu\text{m}$ の圧痕の列を形成することに成功した。圧痕を繋ぐように底面すべりのすべり線を導入することができた。しかしながら、導入された転位の量が期待していたよりも少ないことが、集束イオンビーム(FIB)マイクロサンプリングを用いた断面透過電子顕微鏡(TEM)観察により確認された。またモールドの損傷も大きいため本手法による実験は中断した。

3年目には、上記の理由により予定変更し、ダイヤモンドナイフと超微細加工装置を用いて底面に平行な溝を形成する「ナノ塑性加工」により局所的に塑性ひずみを導入後に二相化熱処理で行った。この研究では、アーク溶解により γ 相と α_2 相が交互に積層した層状組織をもつ Ti-39at%Al 母合金を作製し、光学式浮遊帯域溶融法による単結晶育成

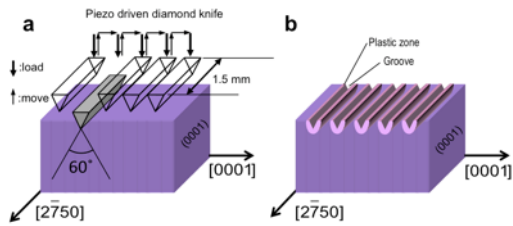


図 2. ダイヤモンドナイフによるナノ塑性加工. (a) ナイフの駆動経路, (b) 加工溝と塑性加工領域の形成 [D. Wei, Y. Koizumi et al, Acta Mater. (in press).]

後、板状結晶を切り出した。板面は γ -TiAl 相が析出する (0001) 面と垂直な $\{7-2-5\}0$ 面とした。溶体化处理、真空封入後、 α 単相となる 1473 K にて溶体化した後に氷水中に焼き入れることで Al 過飽和 α_2 単結晶を得た。その結晶表面に、ダイヤモンドナイフを (0001) 底面を押し当て、先端角度 60° 刃渡り 0.6 mm あるいは 1.5 mm の V 字状超微細塑性加工装置を用い、 $2 \mu\text{m}$ または $40 \mu\text{m}$ の一定間隔で、 $2\sim 5\text{N}$ の荷重を加え、局所的に塑性変形を加えた。

4. 研究成果

二相化熱処理のみで形成された層状組織には α_2 -Ti₃Al 母相の (0001) 面に平行に γ 相が整合析出しており、界面は nm オーダーで平滑であることが確認された。熱処理のみで形成された γ 相の間隔及び厚さは $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の範囲で分布した。溶体化材にマイクロインデンテーションで局所的に塑性ひずみを導入後に二相化熱処理で形成された層状組織の断面像、表面像及び層状組織の選択溶解により形成された超高アスペクト微細構造の断面像から、 γ 相が圧痕の近傍のみ形成されていることが確認された。選択

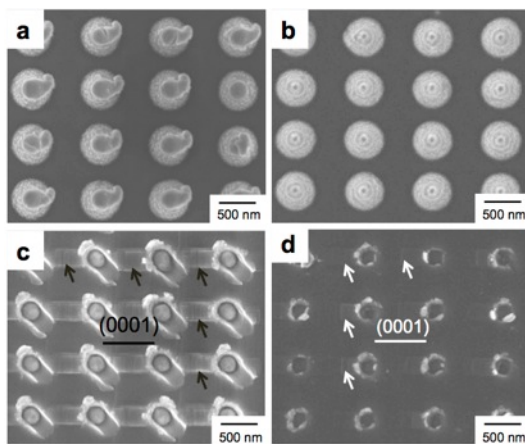


図 3. ナノインプリント後の SiC 製ナノコーンアレイモールドおよびナノインプリントされた Ti-39at%Al 合金単結晶の SEM 像 (a) モールド破損部, (b) モールド非破損部, (c) Ti-Al 試料表面 (モールド破損部に対応), (d) Ti-Al 試料表面 (モールド非破損部に対応) [D. Wei, Y. Koizumi, et al, Acta Materialia (in press).]

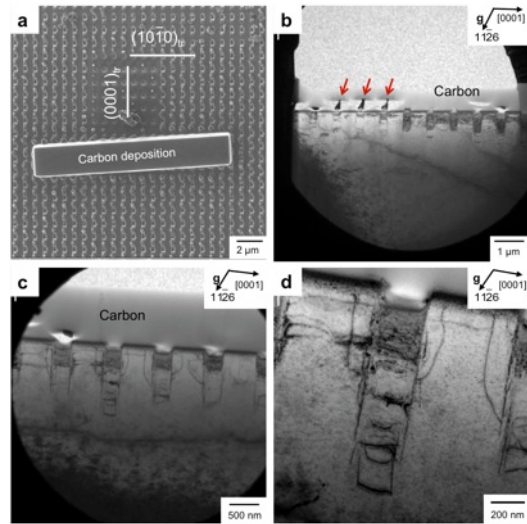


図 4. ナノインプリントされた Ti-39at%Al 合金単結晶の TEM 観察. (a) FIB 加工による TEM サンプル作製 (カーボン保護膜を意図的にインデントの列に対して傾斜させた), (b-d) 種々倍率で観察したインデントの断面 TEM 像, [D. Wei, Y. Koizumi et al, Acta Mater. (in press).]

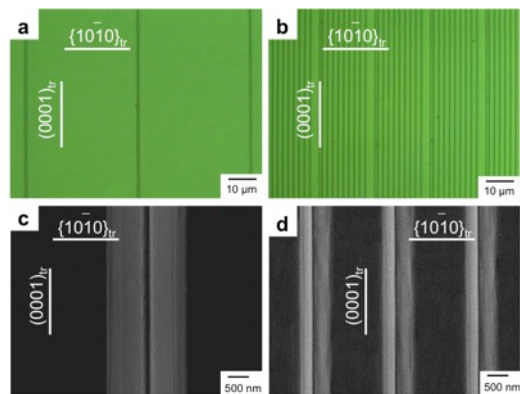


図 5. ダイヤモンドナイフにてナノ塑性加工された Ti-39at%Al 合金単結晶の (a, b) 光学顕微鏡像および (c, d) SEM 像. (a, c) 間隔 $40 \mu\text{m}$, 刃渡り 0.6 mm , (b, d) 間隔 $2 \mu\text{m}$, 刃渡り 1.5 mm , [D. Wei, Y. Koizumi et al, Acta Mater. (in press).]

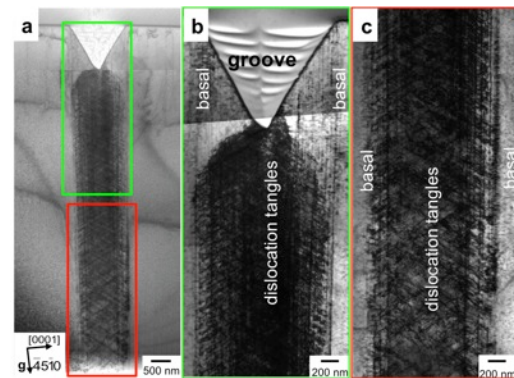


図 6. ダイヤモンドナイフにてナノ塑性加工された Ti-39at%Al 合金単結晶の断面 TEM 像. (a) TEM サンプル全体像. (b) (a) 中緑枠領域の拡大像, (c) (a) 中赤枠領域の拡大像. [D. Wei, Y. Koizumi et al, Acta Mater. (in press).]

溶解により幅が $1\ \mu\text{m}$ 以下深さ $20\ \mu\text{m}$ 以上の超高アスペクト比微細スリットが形成された。これらにより、(i) 溶体化後の局所ひずみの導入により γ 相形成サイトを制御でき、(ii) その後選択溶解により分布が制御されたスリット構造が作製できることが確認され、局所ひずみを一定間隔で導入して同様のプロセスを行えば、間隔を制御したスリット構造の形成が可能なが示された。

リソグラフィーで作製したモールドのインプリントによる Ti-Al 合金中の γ 相析出サイトの制御は困難であったが、インプリントされた表面には、圧痕を繋ぐように底面すべりの痕跡が連なっていた (図 3(d))。また TEM 観察により、インプリントで加工された部位にのみ底面転位が導入されていることも確認できた (図 4)。これらのことから、局所塑性加工による底面すべりの導入自体は可能であることが示唆された。

ダイヤモンドナイフによるナノ塑性加工を、加工溝同士が互いの塑性変形領域に影響を及ぼさないように十分に大きい間隔で導入 (図 5(a) (c)) 後の TEM 観察の結果 (図 6)、変形部の下にもみ (0001)_r 面に沿う高密度な転位帯の形成が認められた。1173 K にて二相化焼鈍を施すと変形部にのみ γ 相が析出した。すなわち超微細塑性加工により析出物の位置の制御に成功した。この結果より、塑性加工領域が加工溝の真下にもみ限定されることが確認できたため、続いて、ダイヤモンド

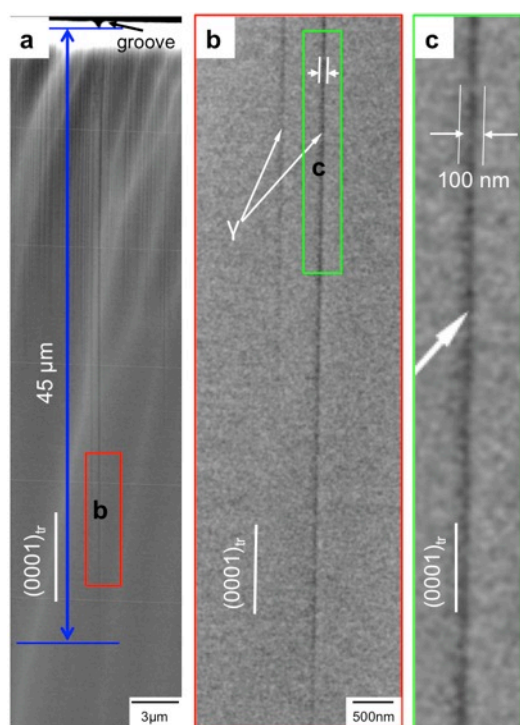


図 7. ダイヤモンドナイフにてナノ塑性加工後 800°C にて 10 ks 時効された Ti-39at%Al 合金単結晶断面の SEM 反射電子像. (a) 低倍率像. (b) (a) 中赤枠領域の拡大像. (c) (b) 中緑枠領域の拡大像. [D. Wei, Y. Koizumi et al, Acta Mater. (in press).]

ドナイフをより短い間隔 ($2\ \mu\text{m}$) で一定間隔に制御することに挑戦した (図 5(b) (d)). 加工溝周辺の内部組織を、FIB 加工により作製した薄膜の TEM 観察し、間隔が小さい場合でも変形部の下にのみ (0001) 面に沿って高密度な転位の帯が形成されるのを確認した。

$40\ \mu\text{m}$ 間隔で加工溝を導入した結晶に 800°C での二相化焼鈍を施すと、最表面では試料全体に γ -TiAl 相が生じてしまった。しかしながら、断面 SEM 観察により表面から $100\ \mu\text{m}$ 以上の深さに渡って広範囲を検証したところ、(表面から $20\ \mu\text{m}$ 以上の深さの領域においては、ナノ塑性加工により導入した加工溝の下部にのみ γ 相の存在が認められた (図 7)。このことから、ナノ塑性加工により個々の析出物位置を制御することが可能であることが示された。表面全体に意図せず γ 相が形成された理由として、 800°C では未加工部でも相分離の駆動力が大きく、加工による駆動力上昇の効果が小さいと考え、 $2\ \mu\text{m}$ 間隔で加工溝を導入した結晶に、未加工部での駆動力が下がるように時効温度を 900°C に挙げて実験したところ、加工部のみ γ 相が析出し、 γ 相の分布を制御することができた。(論文執筆中につき、画像データは本報告書には掲載していない)

以上のように、目標としていた「局所ひずみを一定間隔で導入することで、一つ一つの γ 相の析出相を制御することに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Daixhu Wei, Yuichiro Koizumi, Hiroaki Nishiyama, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Shinpei Miyamoto, Kyosuke Yoshimi, Akihiko Chiba, Acta Mater, 査読有, (掲載決定, in press).
- ② Hiroaki Tsuchiya, Toshifumi Akaki, Yuichiro Koizumi, Yoritoshi Minamino, Shinji Fujimoto, Selective pore growth on Ti-41at%Al alloy, Electrochemistry Communications, 査読有, 26 (2013) 117-120.
DOI: 10.1016/j.elecom.2012.08.025

[学会発表] (計 12 件)

- ① 小泉雄一郎, Ti-Al 合金の加工・熱処理による組織制御とナノラメラ多孔体創製, 日本金属学会第 154 回春期講演大会, 2014 年 3 月 21-23 日, 東京工業大学 [功績賞受賞講演].
- ② Daixiu Wei, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, Hiroaki Nishiyama, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Control of phase decomposition by nano-plastic deformation in Ti-39 at.%Al single

crystal 日本金属学会第154回春期講演大会, 2014年3月21-23日, 東京工業大学.

- ③ Daixiu Wei, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, Control of phase decomposition by nano-plastic deformation in Ti-39at.%Al single crystal, 2014 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for "Materials Integration Center" and "Materials Science Center", 2014年3月10-11日, Akiu, Sendai.
- ④ Yuichiro Koizumi, Daixiu Wei, Akihiko Chiba, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Hiroaki Nishiyama, Ultrahigh Aspect-ratio Nano-gratings of Ti-Al Alloy Fabricated by a Combined Top-down Bottom-up Approach, 2014 Functional Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications — Nanomanufacturing II & Fabrication and Fundamentals I, TMS 2014 143rd Annual Meeting & Exhibition, 2014年2月16-20日, San Diego, USA.
- ⑤ 小泉雄一郎, ナノ塑性加工による金属ナノラメラ多孔体製造の試みと電子ビーム積層造形の可能性, 応用物理学会ナノインプリント研究会, 2014年2月14日, 東京 [依頼講演].
- ⑥ 魏代修, 小泉雄一郎, 千葉晶彦 "Laminated Porous Structure Produced by Selective Dissolution and Anodization", 第12回日本金属学会東北支部研究発表大会, 名取, 2014年1月13日.
- ⑦ 魏代修, 小泉雄一郎, 千葉晶彦, "Refinement of Ti₃Al Laminated Porous Structure by Hot Forging and Selective Dissolution", 日本金属学会秋期 (第153回) 講演大会, 金沢大学, 2013.9.17-19.
- ⑧ 魏代修, 小泉雄一郎, 千葉晶彦, 宮本慎平, 吉見享祐, 西山宏昭, 山中晃徳, 吉野雅彦, Nano-Plastic Deformation and Control of Phase Decomposition in Supersaturated α_2 -Ti₃Al Single Crystal, 第125回東北大学金属材料研究所所内講演会, 2013年5月22日, 仙台.
- ⑨ Daixiu Wei, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, Shinpei Miyamoto, Kyosuke Yoshimi, Hiroaki Nishiyama, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Nano-Plastic Deformation and Control of Phase Decomposition Phenomena in Lamellar Ti-Al alloy, 日本金属学会2013年度春期講演大会, 2013年3月27~29日, 東京理科大学.

⑩ Yuichiro Koizumi, Toshihiro Yamazaki, Akihiko Chiba, Hiroaki Nishiyama, Control of γ -TiAl Lamellae Precipitation from Supersaturated α_2 -Ti₃Al Single Crystal by Local Plastic Straining, TMS (Minerals, Metals and Materials Society) 2013 Annual Meeting & Exhibition, 2013年3月3~7日, San Antonio, TX, USA.

⑪ 小泉 雄一郎, 広義の積層欠陥に支配される結晶塑性と組織形成, 日本鉄鋼協会・東北支部 若手研究者フォーラム『構造用金属材料の微細組織制御と特性』(招待講演), 2012年12月17日, 東北大学金属材料研究所.

⑫ 小泉 雄一郎, 広義の積層欠陥に支配される結晶塑性と組織形成, 日本金属学会秋期講演大会 [日本金属学会村上奨励賞受賞講演], 2012年9月17-19日, 愛媛大学.

[図書] (計0件)
該当なし

[産業財産権]
○出願状況 (計0件)
該当なし

○取得状況 (計0件)
該当なし

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小泉 雄一郎 (KOIZUMI, Yuichiro)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 10322174

(2) 研究分担者

西山 宏昭 (NISHIYAMA, Hiroaki)
山形大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80403153

(3) 連携研究者

なし