

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：84415

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820309

研究課題名(和文) UBMスパッタ法によるイオンアシスト効果を利用した金属ガラス薄膜の膜質制御

研究課題名(英文) Controlling of structure and mechanical properties of thin-film metallic glasses by ion bombardment of unbalanced magnetron sputtering

研究代表者

小畠 淳平 (Junpei, Kobata)

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：00566424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：金属ガラス膜はナノインプリント産業に应用可能な高機能膜として注目されている。本研究では、金属ガラス膜の膜質を制御する新しい手法として、アンバランスドマグネトロン(UBM)スパッタ法のイオンアシスト効果に着目し、イオンアシスト効果がTi-Cu-Zr-Ni-Hf-Si金属ガラス膜の構造および諸特性に与える影響を調査した。実験の結果、プラズマ形成ガスであるArがイオンアシスト効果により膜内に含有されることを見出し、Arの含有により膜の熱特性、機械的特性、熱ナノインプリント成形性が向上することを発見した。これら諸特性の向上は、Ar含有に伴う不均一構造の形成に起因していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Thin-film metallic glasses are considered to be optimum materials for nanoimprint technology because they show high hardness, high corrosion resistance and excellent thermal formability. In this study, we investigated the structure, morphology, mechanical and thermal properties of Ti-Cu-Zr-Ni-Hf-Si thin-film metallic glasses deposited by unbalanced magnetron sputtering under different Ar ion bombardment conditions. It was found that Ar that is the plasma formation gas was incorporated into the glass structure of the deposited films and that the Ar content in the films could be changed by controlling the intensity of Ar ion bombardment. The hardness, Young's modulus, thermal stability and thermal formability of the films were improved by the Ar ion bombardment. We clarified that the improvement of the mechanical and thermal properties is due to the formation of inhomogeneous local structure in few nanoscale by the incorporation of Ar.

研究分野：工学

キーワード：表面処理 金属ガラス スパッタリング イオンアシスト

1. 研究開始当初の背景

次世代技術を担う金属薄膜には、所望される特性と材料としての高い信頼性だけでなく、加工成形性も求められている。金属ガラス膜は、高強度、高耐食性、高精度成形性を併せ持つことから、ナノインプリント産業への応用が期待されている。金属ガラス膜の研究においては、真空を利用したマグネトロンスパッタリング(MS)法で作製した金属ガラス膜の加工成形特性に関する研究が精力的に進められている。しかしながら、膜の諸特性を支配する因子を解明し、その知見を成膜プロセスに反映させることで、金属ガラス膜自体の構造と諸特性を制御するという、材料学的な膜質制御に関する研究は未だ存在しない。このような膜質制御に関する研究は、金属ガラス膜の信頼性を確保しつつ、諸特性の大幅な改善や新規特性の発見に繋がるなど、金属ガラス膜の適用範囲を拡大するためには必要不可欠な取り組みである。金属ガラス膜の諸特性に影響を与える組織・構造因子として、金属ガラスの不規則な原子配置の中に存在する自由体積やクラスター構造(局所構造)が、機械的・熱的特性に大きな影響を与えることが報告されている。一方、これまでに我々のグループでは、アンバランスドマグネトロン(UBM)スパッタ法のイオンアシスト効果が非晶質炭素膜の構造制御に有効な手法であることを明らかにしていた。UBMスパッタ法は、ターゲットの背面に設置した磁石の磁場バランスを意図的に崩し、磁力線の一部を基板付近まで拡大させ、成膜中の膜に対して Ar イオンを照射するイオンアシスト効果により膜質を制御する成膜法である(図1参照)。以上のことから、我々は、UBMスパッタ法のイオンアシスト効果により金属ガラス膜の局所構造を変化させることで膜質を制御するという新しい着想に至った。

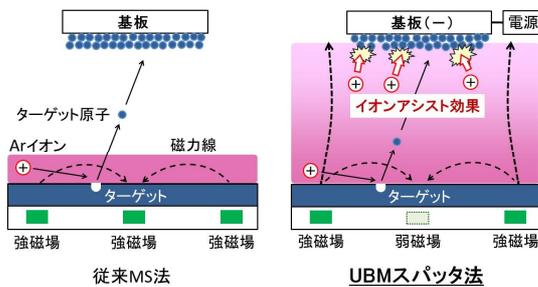


図1 UBMスパッタ法の概略図

2. 研究の目的

本研究では、UBMスパッタ法のイオンアシスト効果による金属ガラス膜の膜質制御技術を確立する。膜へのイオンアシスト効果の強度は基板に印加する負のバイアス電圧に依存することから、基板バイアス電圧の制御による成膜を行い、得られた膜の構造および諸特性を調査する。これら実験により、イ

オンアシスト効果が金属ガラスの諸特性の向上に有効な手法であるかを確認する。最終的には、ガラス構造中の自由体積およびクラスター構造に与える影響を明らかにし、諸特性と構造の関係性を解明する。

3. 研究の方法

薄膜は、(株)神戸製鋼所製 UBMS202 を用いて Ar ガス雰囲気下で Si 基板および石英ガラス基板上に形成した。ターゲットには $Ti_{41.5}Zr_{2.5}Hf_5Cu_{42.5}Ni_{7.5}Si_1$ を組成とする焼結体を用いた。成膜条件は、Ar ガス圧力 0.6Pa、スパッタ電力 1.5kW、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 0、-50、-100、-150、-200、-300V である。膜構造および特性評価は、X 線回折 (XRD)、示差走査型熱量分析(DSC:昇温速度:0.33K/s)、走査型電子顕微鏡(SEM)、走査型プローブ顕微鏡(SPM)、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA: ZAF 法による定量)、走査透過型電子顕微鏡(STEM)、X 線反射率測定(XRR)およびナノインデント(荷重: 3mN)を用いた。また、過冷却液体領域における成形性を熱ナノインプリント成形装置により調査した。

4. 研究成果

EPMA による各膜の定量組成分析結果および断面観察から得られた膜厚を表 1 に示す。0V は、焼結体ターゲットとほぼ同じ組成であった。Zr、Hf、Ni、Si は、バイアス電圧の増加に伴う大きな変化はないが、Ti と Cu については、バイアス電圧の増加に伴い減少した。一方、バイアス電圧の増加により、Ar が大きく増加している。これは、バイアス電圧の増加に伴い、成膜中の膜に対する Ar イオンの照射量が増大したことに起因するものと思われる。これらの結果から、UBM スパッタ法によるイオンアシスト効果により、プラズマ形成ガスである Ar がガラス構造中に含有されることが分かった。なお、膜厚はバイアス電圧の増加に伴い減少した。

表 1 形成した金属ガラス膜の組成と膜厚

基板 バイアス 電圧 (V)	膜組成 (at%)							膜厚 (μm)
	Ti	Zr	Hf	Cu	Ni	Si	Ar	
0	42.5	2.3	4.5	42.0	7.6	0.9	0.2	2.41
-50	43.2	2.2	4.4	40.5	7.9	0.9	0.9	2.35
-100	41.4	2.1	4.3	38.5	7.9	0.9	4.9	2.30
-150	40.0	2.1	4.4	36.3	7.8	0.9	8.5	2.28
-200	39.7	2.2	4.6	34.4	8.0	0.9	10.2	2.25
-300	37.0	2.0	4.5	32.5	8.1	0.8	15.1	2.20

図 2 に各膜の XRD 結果を示す。各膜とも非晶質構造特有のブロードなピークを示しており、結晶相に起因するピークがないことから、非晶質構造を主体とした膜であることが分かった。

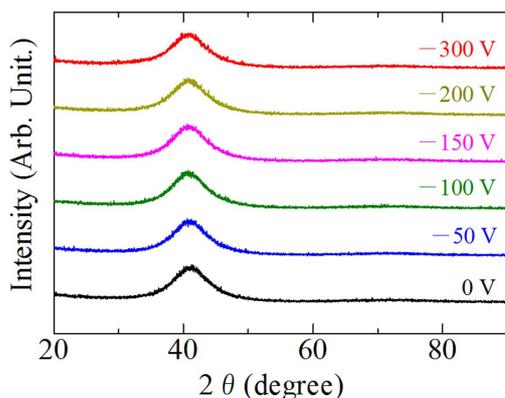


図 2 各膜の XRD 結果

図 3 に各膜表面の SPM 像および図 4 に各膜断面の SEM 像を示す。0V は明瞭な柱状構造を示しているが、バイアス電圧の増加に伴い膜の表面は平滑化され、断面構造も柱状構造が消滅し、緻密化されているのが分かる。バイアス電圧の増加に伴い形成中の膜に照射される Ar イオンのエネルギーも増大する。これにより、膜が緻密化したものと考えられる。なお、0V に見られる柱状構造は、通常、結晶性薄膜に見られる特徴であるが、非晶質構造である金属ガラス膜においても形成されることが他の研究でも確認されている。以上のことから、イオンアシスト効果は、金属ガラスの表面平滑性の向上および成長構造の緻密化をもたらすことが分かった。ナノインプリント産業で使用される膜には、ナノスケールでの平滑性と均質性が望まれており、イオンアシスト効果は、金属ガラス膜のナノインプリント膜としての性能を高められる有効な手法であると言える。

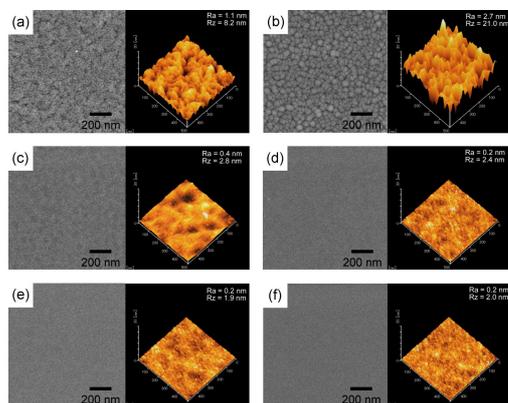


図 3 各膜表面の SPM 像：(a) 0 V, (b) -50 V, (c) -100 V, (d) -150 V, (e) -200 V, (f) -300 V.

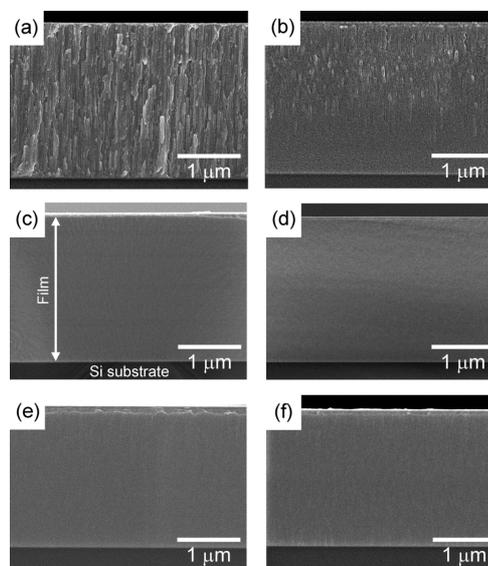


図 4 各膜断面の SEM 像：(a) 0 V, (b) -50 V, (c) -100 V, (d) -150 V, (e) -200 V, (f) -300 V.

図 5 に各膜の DSC 結果を示す。DSC 測定には、石英ガラス基板上に形成した膜を剥離させて集めた粉末を試料として用いた。全ての膜に共通して、750K 付近に結晶化に伴う発熱ピークが観察されるが結晶化温度 (T_x) に違いは見られなかった。一方、ガラス遷移温度 (T_g) については大きな違いが見られた。バイアス電圧の増加に伴い、 T_g は低温側に移動しており、その結果、過冷却液体領域が拡大している。この実験結果から、イオンアシスト効果に伴う膜への Ar の含有は、ガラス形成能の改善に寄与することが分かった。

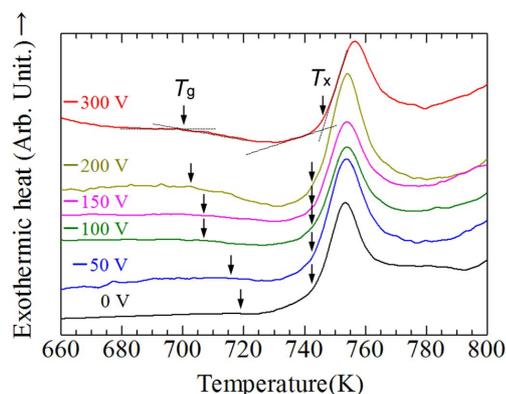


図 5 各膜の DSC 結果

図 6 にナノインデントによる試験から得られた各膜の(a)硬さおよび(b)ヤング率を示す。硬さおよびヤング率ともに、-50V で最大値を示し、その後は低下する傾向を示した。図 7 に膜試料の反りから計算した各膜の残留応力を示す。0V では引張応力が作用しているが、-50V 以上では圧縮応力に変化し、さらに、硬さと残留応力には明瞭な直線関係が存在することが分かった。この結果から、バイ

アス電圧の増加に伴う硬さおよびヤング率の変化は、膜の残留応力によるものであると示唆される。

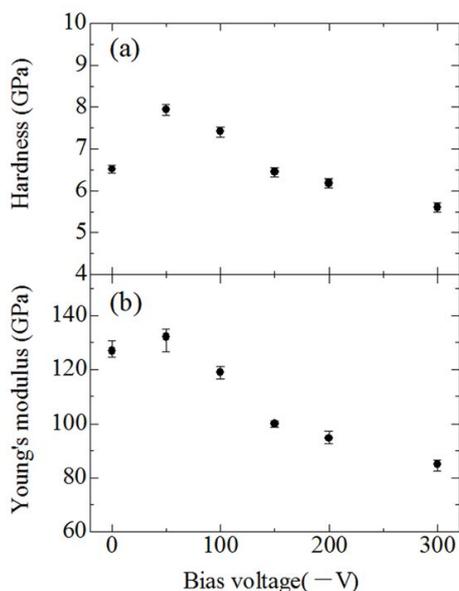


図6 ナノインデントによる試験から得られた各膜の(a)硬さおよび(b)ヤング率

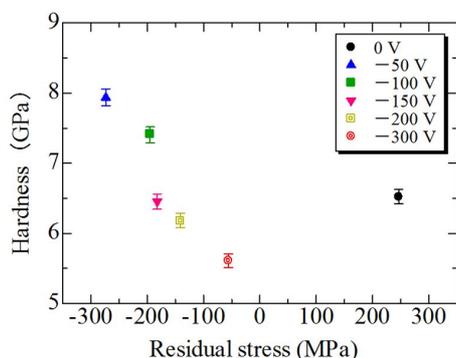


図7 膜試料の反りから計算した各膜の残留応力

図8に熱ナノインプリント成形を行った各膜の表面SEM像を示す。成形は、試料を真空中で過冷却液体領域である723Kまで急速加熱し、50MPaの応力でSi金型を押し付けることにより行った。バイアス電圧の増加に伴い、金属ガラス膜表面に形成されたラインパターンの高さが増加しており、成形性が向上していることが認められる。図5に示したように、バイアス電圧の増加に伴い、膜の過冷却液体領域は拡大している。過冷却液体領域の拡大により、過冷却液体の粘性が低下することが報告されており、成形性の向上は粘性の低下によるものと考えられる。イオンアシスト効果によりArを多量に含有した金属ガラス膜は優れた熱ナノインプリント成形性を示すことから、イオンアシスト効果は金属ガラス膜のナノインプリント成形能を向上させることが分かった。

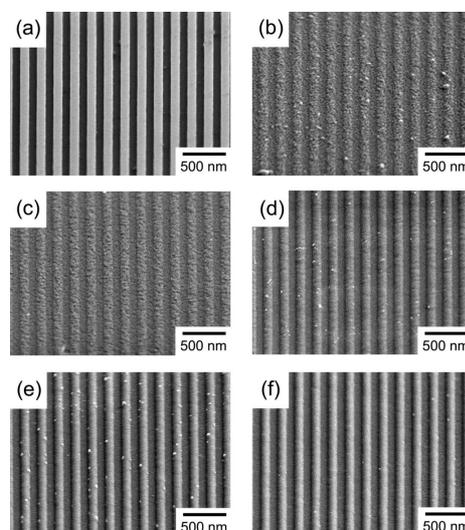


図8 熱ナノインプリント成形を行った各膜の表面SEM像：(a) Si金型、(b) 0 V、(c) -50 V、(d) -100 V、(e) -200 V、(f) -300 V。

図9にXRRにより解析した膜の密度とAr含有量の関係を示す。Ar含有量の増加に伴い膜の密度は大きく低下しており、その変化には明瞭な直線関係が存在していることが分かった。つまり、膜の大幅な密度低下はArの含有によるものである。

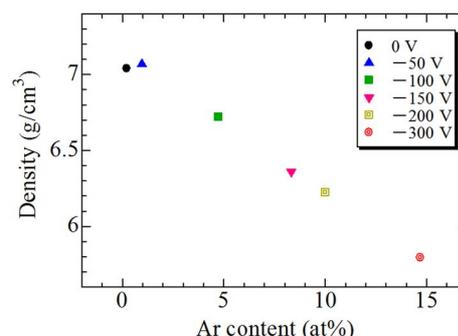


図9 XRRにより解析した膜の密度とAr含有量の関係

金属ガラスに存在する自由体積の増減は密度変化から解析できることが報告されている。通常、構造緩和に伴う自由体積の消滅による密度変化は、初期密度の1%以内であるが、本研究のAr含有に伴う密度変化は約20%にも及び、イオンアシスト効果が膜の自由体積に与える影響を密度変化から議論することは困難である。そこで、微細組織変化の観点から構造と諸特性の関係性を考察した。

図10にバイアス電圧-300Vで形成した膜のSTEM観察から得られたZコントラスト像を示す。Zコントラスト像は原子量に依存したコントラストが形成される像である。数nm

範囲でガラス構造中の組成が変動していることが認められる。STEM 観察中の EDX による元素分析から、図 10 の暗い領域は Ar が濃化した領域であることが分かった。0V の膜では、このような組成不均一性は見られなかったことから、この不均一構造の形成はイオンアシスト効果によるものである。このことから、イオンアシスト効果による金属ガラス膜の諸特性の向上は、ナノスケール領域での不均一構造によるものである可能性が高い。近年、金属ガラスに Ar イオンビーム照射を施すことで、Ar が固体析出するという結果が報告されており、さらに Ar の析出分布は金属ガラス中の自由体積分布と関係があることが述べられている。つまり、本研究で得られた不均一構造も自由体積と関係していると考えられる。

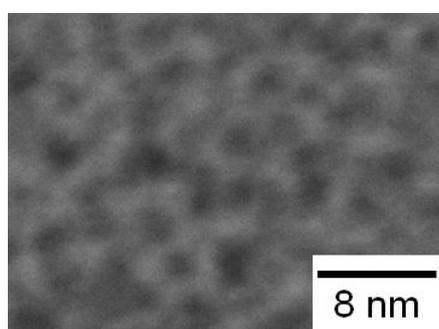


図 10 バイアス電圧-300V で形成した膜の STEM 観察から得られた Z コントラスト像

以上のことから、本研究により UBM スパッタ法のイオンアシスト効果は、金属ガラス膜の機械的特性、熱的特性、熱ナノインプリント成形性能を向上できる極めて有用な手法であることが分かった。また、これらの諸特性を支配する因子が、ガラス構造中に含有したプラズマ形成ガスの Ar であることを見出した。なお、Ar の含有に伴いガラス構造に局所的不均一構造が形成されおり、この局所構造は自由体積やクラスター構造と関係があることから、局所構造を制御・最適化することで、さらなる高機能金属ガラス膜の創製が可能となる。

<引用文献>

- J. P. Chu *et. al.*, Thin Solid Films, 520 (2012) 5097.
 Y. Liu *et. al.*, Nat. Comm., 6 (2015) 7043.
 T. Yamasaki *et. al.*, Mater. Trans., 46 (2005) 2746.
 Y. Yokoyama *et. al.*, Acta Mater., 56 (2008) 6097.
 T. Miyauchi, *et. al.*, Mater. Res. Lett., 2 (2014) 94.

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2件)

- (1) Junpei Kobata, Ken-ichi Miura : Effects of Ar ion bombardment by unbalanced magnetron sputtering on mechanical and thermal properties of Ti-Cu-Zr-Ni-Hf-Si thin film metallic glass, Materials and Design, (査読有), 111 (2016) 271–278.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.005>
- (2) Junpei Kobata, Ken-ichi Miura, Kenji Amiya, Yasuyuki Fukuda, Yasunori Saotome: Nanoimprinting of Ti-Cu-based thin-film metallic glasses deposited by unbalanced magnetron sputtering, Journal of Alloys and Compounds, (査読有), 707 (2017) 132–136.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.174>

[学会発表](計4件)

小島淳平、三浦健一、福田康行、早乙女康典、UBM スパッタ法による Ti 基金属ガラス薄膜の形成とその特性評価、表面技術協会第 130 回講演大会、京都大学、2014 年 9 月 22 日。

小島淳平、UBM スパッタ法による金属ガラス薄膜の形成とその特性評価、平成 26 年度第 3 回(通算 77 回) 表面改質技術研究委員会、岩谷産業(株)中央研究所、2015 年 2 月 5 日(招待講演)。

小島淳平、日本材料学会金属ガラス部門委員会第 36 回研究会、大阪府立大学、2016 年 5 月 12 日(招待講演)。

Junpei Kobata, Ken-ichi Miura, Kenji Amiya, Yasuyuki Fukuda and Yasunori Saotome, Nanoimprinting of Ti-Cu based thin film metallic glasses deposited by unbalanced magnetron sputtering, 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM2016), 奈良春日野国際フォーラム、2016 年 7 月 4 日。

6. 研究組織

(1)研究代表者

小島 淳平 (KOBATA, Junpei)
 地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・研究員
 研究者番号：00566424

(2)研究分担者

該当者なし

(3)連携研究者

該当者なし

(4)研究協力者

網谷 健児 (AMIYA, Kenji)
東北大学金属材料研究所・准教授

瀧川 順庸 (TAKIGAWA, Yorinobu)
大阪府立大学大学院工学研究科・准教授