

## 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24年 5月25日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360355

研究課題名（和文）

マイクロマシン用金属材料のナノ成形加工条件と加工特性および加工後の材料特性

研究課題名（英文）

Micro/Nanof ormability and properties of metallic materials for MEMS

研究代表者

早乙女 康典 (SAOTOME YASUNORI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90143198

研究成果の概要（和文）：マイクロマシン用材料としては、これまで主にシリコンが使われてきたが、金属材料の使用により、機械的強度に加えて、材料機能を利用した高機能・高性能マイクロマシン(MEMS)が実現できる。本研究では、弾性係数が温度により変化しない（エリニバー）金属ガラス合金を開発するとともに、MEMS用材料としての金属ガラス（アモルファス合金）の効率的加工法の開発と加工特性を明らかにするとともに、その材料特性を明らかにし、その優位性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Silicon has been generally used to fabricate MEMS. On the other hand, high performance micro-machines(MEMS) should be realized by use of high strength and functional metallic materials. Since, new metallic glass(glassy alloy, amorphous structured materials) was developed in the present study. The material exhibits Elinvar characteristic. From the aspect of micro-forming of metallic glasses, highly efficient and high throughput micro-forming method was developed and superior material properties were proved in this study.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	5,600,000	1,680,000	7,280,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：金属ガラス、アモルファス、ナノ成形加工、ナノインプリント、MEMS

## 1. 研究開始当初の背景

(1) マイクロマシン用材料としては、これまで主にシリコンが使われてきたが、金属材料の使用により、機械的強度に加えて、材料機能を利用した高機能・高性能マイクロマシン(MEMS)が実現できる。とくに、金属ガラスは、その内部構造がアモルファスであり、従来の結晶性金属では得られない材料特性を有す

ることから、マイクロマシン用材料として期待されている。

(2) 金属ガラスはナノメートルオーダーでの等方均質性を有し、また、過冷却液体状態で超塑性(粘性)を発現することから、低応力下でのナノ成形加工が可能であるところに特徴があり、その MEMS への応用が期待されている。

(3) ナノデバイスの高効率、量産加工法として、ナノインプリントに期待が寄せられている。ナノインプリント用材料としては、樹脂材料、酸化物ガラスがよく用いられているが、ナノインプリント用金属材料としての金属ガラスは、優れたナノ成形性を示す。ただし、過冷却液体域での粘性は樹脂材料のそれに比べると大きく、その高速加工方法の開発が求められている。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、種々の MEMS デバイスへの適用を想定し、弾性係数が小さな合金、耐食性に優れる合金、弾性係数の温度依存性がゼロ（エリンバー特性）である合金の開発と材料データベースを作製することを目的とした。とくに力学センサや振動ジャイロ用 MEMS 材料として有用なエリンバー合金、Ni 基高耐食性金属ガラスの開発を行うことを目的とした。

(2) 金属ガラスの MEMS デバイスへの応用には、微小形状への加工特性と加工後の特性、とくに過冷却液体域での超塑性変形中での結晶化挙動について明らかにする必要がある。

(3) 金属ガラスを急速加熱すると、ガラス遷移温度  $T_g$ 、結晶化温度  $T_x$  が上昇し、過冷却液体温度域  $\Delta T_x$  が拡大するとともに、著しい粘性の低下現象がみられる。この現象を利用した新しい加工方法を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) Zr<sub>65</sub> 系金属ガラス材料の中で、ヤング率の温度係数 (TCE) が正になる Zr<sub>65</sub>Cu<sub>27.5</sub>Al<sub>7.5</sub> 合金と、負になる過冷却液体領域が広い Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17.5</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub> 合金を基準に、Ni の濃度を 0 ~ 10at% の範囲で調整した。アーク溶解で母合金を作製した後、単ロール法でリボン材を作製した。各リボン材の TCE は熱機械的分析装置を用いた引張応力下で応力振幅制御により、温度 300~500K の各温度の応力-歪み線図を得ることにより求めた。

(2) 金属ガラス材料は、Pd 基金属ガラス Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>、Pt 基金属ガラス Pt<sub>60</sub>Ni<sub>15</sub>P<sub>25</sub>、Au 基金属ガラス Au<sub>60</sub>Cu<sub>15.5</sub>Si<sub>17</sub>Ag<sub>5</sub>Pd<sub>2.5</sub>、であり、高周波およびアーク溶解にて母合金を作製した後、単ロール法にて厚さ 50~100 μm の合金箔を作製し、実験に供した。先に述べたように、金属ガラスはガラス遷移温度  $T_g$  と結晶化温度  $T_x$  との間の過冷却液体温度域  $\Delta T_x$  においてニュートン粘性を示す。ナノ成形はこの温度域に於いて行われるが、金属ガラスは、温度  $T_x$  への加熱によって直ちに結晶化が進行し、加熱後は結晶組織となり、アモルファス構造に起因する強度、材料機能性が失われてしまう。そのため、過冷却液体域での成形時には、結晶化が生じない加熱温度と加工時

間条件を選ぶ必要がある。そこで、示差走査熱量計を用いて、金属ガラスの恒温変態曲線 (TTT 曲線) を求めた。

(3) ガラス遷移温度が、Pd 基金属ガラス ( $T_g=573K$ )、Pt 基金属ガラス ( $T_g=481K$ ) よりも高い Zr 基金属ガラス ( $T_g=690K$ ) を用い、急速加熱下の粘性挙動を明らかにした。高周波誘導加熱方式によって直径 2mm、高さ 4mm の円筒試験片を急速加熱し、静荷重負荷下での圧縮変形を渦電流式変位計を用いて計測した。圧縮歪みはガラス遷移温度  $T_g$  付近より生じ、結晶化開始点温度  $T_x$  直前にて最大となった。そこで、歪み速度の最大値  $\dot{\epsilon}_{r,max}$  から伸び粘性係数  $\lambda$  を算出し、その加熱速度依存性を求めた。次に、この原理に基づき、急速加熱マイクロ加工装置を試作し、加工を行った。

## 4. 研究成果

(1) Zr<sub>65</sub>Cu<sub>27.5-x</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>x</sub> 金属ガラスリボン材において、熱処理材の室温時でのヤング率は急冷材に比べて約 10% 高い値を示し、また Ni 濃度による大きな変化は認められなかった。Ni<sub>x</sub> の増加に伴い急冷材の TCE は減少し、 $x=3.6$  で正から負となった。一方、熱処理材の TCE は全て負の値を示し、急冷材と同様に  $x$  の増加に伴い減少した。以上の結果より、 $x=3.6$  の急冷材および熱処理材の TCE は、それぞれ  $+0.1 \times 10^{-5} K^{-1}$  および  $-7.9 \times 10^{-5} K^{-1}$  であり、熱履歴に関わらず最も低い絶対値を示すことがわかった。

(2) それぞれガラス遷移温度 ( $T_g$ ) の異なる Pt 基、Pd 基、Au 基金属ガラスを用い、示差走査熱量計 (DSC) により結晶化過程を明らかにし TTT 曲線を求めた。表 1 に、 $T_g$ 、 $T_x$ 、 $\Delta T_x$  を、図 1 に TTT 曲線を示す。この実験結果に基づき、金属ガラスを用いてナノインプリントを行い、ピッチ 34nm の Si 製凸ナノドット金型から Pt 基金属ガラス製ナノ凹金型を作製し、さらに、Au 基金属ガラスのナノインプリントを行って凸金型の成型を行った (図 2)。以上のプロセスにより多大な時間とコストを必要としていた Si 金型のレプリカ金型を低コストで量産加工することが可能になり、ナノインプリントの実用化にきわめて有効である。

表 1 供試材料の組成と熱的性質

金属ガラス組成	ガラス遷移温度 $T_g / K$	結晶化温度 $T_x / K$	過冷却液体温度域 $\Delta T_x / K$
Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub>	573	672	99
Pt <sub>60</sub> Ni <sub>15</sub> P <sub>25</sub>	481	545	63
Au <sub>60</sub> Cu <sub>15.5</sub> Si <sub>17</sub> Ag <sub>5</sub> Pd <sub>2.5</sub>	364	419	55

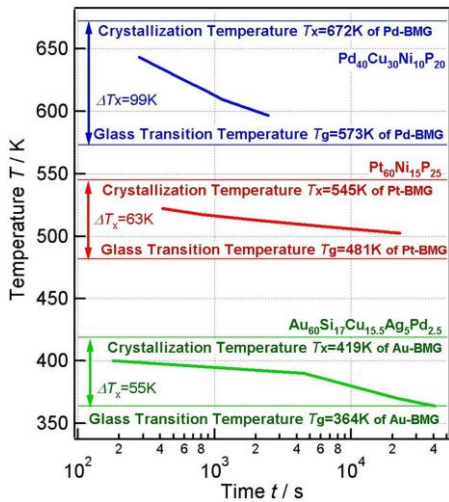
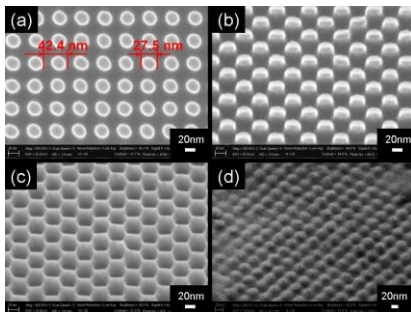


図1 金属ガラスのTTT曲線



(a) (b) Sit 凸マスター形状, (c) レプリカ凹金型 (Pt-BMG)、(d) 凸形状成形結果 (Au-BMG)

図2 ナノインプリント用金型の量産化

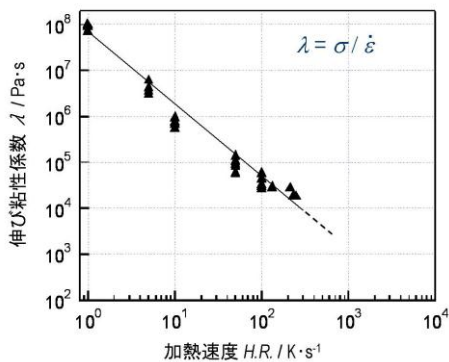


図3 金属ガラスの粘性の加熱速度依存性

(3) 金属ガラスの粘性の加熱速度依存性を図3に示す。準平衡加熱下での粘性係数 ( $\lambda = 10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) から、加熱速度  $HR = 50 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  では  $\lambda = 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  となり、さらに加熱速度  $HR = 300 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  では  $\lambda = 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  に低下すると予想される。すなわち、加熱速度  $HR = 300 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  では、粘性は一万分の1に、歪み速度  $\epsilon_r$  は一万倍に、また急速加熱に要する時間は約1.5秒となり、高効率加工が達成できる。そこで、この原理に

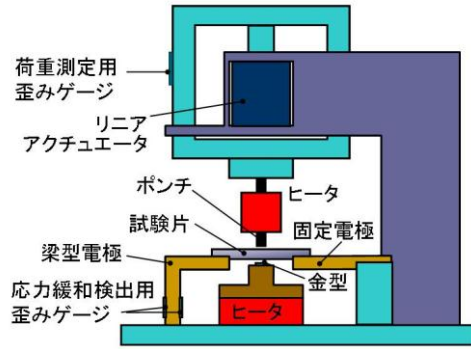


図4 急速加熱制御マイクロ加工装置

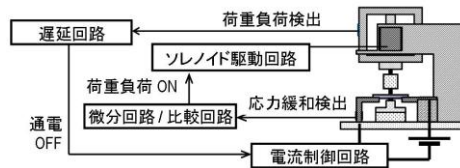
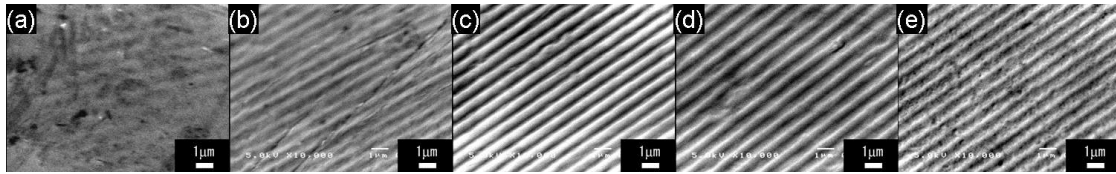
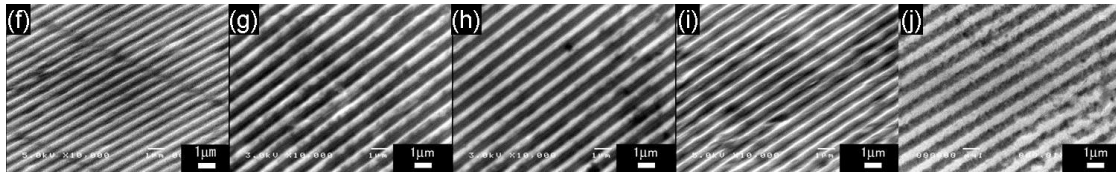


図5 急速加熱制御成形加工システム

基づき、急速加熱制御マイクロ加工装置 (図4) を試作し、加工を行った。試作装置においては、箔試験片を直接通電加熱方式により急速加熱し、リニアモータを用いた高応答アクチュエータによりポンチを駆動し、成形を行う。急速加熱下のひずみ発生挙動については、結晶化開始点温度  $T_x$  直前において歪み速度  $\epsilon_r$  が最大となることが明らかとなったが、急速加熱下では、ガラス遷移温度  $T_g$ 、結晶化開始点温度  $T_x$  が加熱速度の増加と共に上昇するので、 $\epsilon_{r, \text{max}}$  を発現する温度も上昇する。そこで、急速加熱下の加工 (荷重負荷) 開始タイミングをどのように設定するかが課題となる。一つの方法は、予め  $\epsilon_{r, \text{max}}$  を発現する温度と加熱速度との関係性を求めておき、加熱温度による荷重負荷制御を行う方法が考えられるが、直接通電加熱方式では試験片形状などによって加熱速度が変化することから、過冷却液体状態の検出は難しい。そこで、過冷却液体状態において発現する粘性状態を直接検出する方法を採用することとした。すなわち、試験片に予め引張り応力を負荷しておき、ガラス遷移温度以上で発現する粘性流動による応力緩和現象を検出し、加工用アクチュエータを駆動する方法を採用した。試験片は固定電極と梁型電極によって支持されており、梁型電極はエル(L)字形状をしている。そこで、梁型電極の垂直梁部の曲げ変形により試験片に張力を負荷することができる。また同時に、貼付した歪みゲージによりこの曲げ変形を検出することができる。試



急速加熱加工後の試験片表面の走査電子顕微鏡観察像



ポンチ初期温度  $T_{P_i}=673\text{K}$        $T_{P_g}=693\text{K}$        $T_{P_h}=713\text{K}$        $T_{P_i}=723\text{K}$        $T_{P_i}=733\text{K}$

急速加熱加工後のポンチ（金型）表面の走査電子顕微鏡観察像

図6 急速加熱制御加工におけるポンチ（金型）温度が成形形状精度に及ぼす影響

試験片が温度  $T_g$  以上に加熱されると、粘性の発現と共に試験片は伸び変形を生じ、これによって予め負荷された張力が緩和され、上述の歪みゲージによって応力緩和挙動が検出される。この方法では、試験片の温度を計測する必要が無く、確実に過冷却液体状態を検出することが出来る利点がある。この制御システム構成を図5に示す。応力緩和挙動はひずみゲージアンプ出力電圧、およびその微分電圧出力  $V_s$  として電圧比較回路に入力される。加工タイミングは電圧比較回路の比較電圧  $V_c$  により調節し、応力緩和速度、すなわちひずみ速度に比例する電圧  $V_s$  が設定電圧  $V_c$  以上に達すると、負荷開始信号を発信し、リニアアクチュエータにより直径1.5mmのポンチが駆動される。負荷荷重は駆動フレームに貼付したひずみゲージにより計測し、遅延回路を介して荷重負荷検出後0~150ms後に加熱通電が停止する。試験片形状は厚さ0.5mm、幅1.2mmであるため熱容量が小さく、金型との接触により試験片の温度は容易に変化する。試験片が冷却され、 $T_g$  以下となれば粘性が増大し、変形は停止してしまうため、ポンチおよび下金型の初期温度の設定は重要である。また加熱サイクルにおいては、荷重負荷直前での試験片温度が最も高く、粘性が最も低下していると考えられる。この粘性低下を有効に利用するため、金型の温度制御と共に、加工工程において最初に試験片に接触するポンチ先端に金型を設置して加工を行った。急速加熱を利用した成形加工は非定常下における加工であり、金型接触時の試験片の熱的挙動が成形性に与える影響が大きい。そこで、有限要素法を用いた熱伝導解析により金型接触後の試験片温度の変化をシミュレーションし、加工条件の最適化を行っ

た。ポンチ温度  $T_p$  を Zr 基金属ガラスの  $T_g (=690\text{K})$  以上に加熱して成形加工を行った際には、通電加熱開始から約200ms後に応力緩和が生じ、243msで緩和速度  $V_s$  が比較電圧  $V_c$  以上となりトリガ信号が生じた。これによるリニアアクチュエータ動作後、約5msでポンチが試験片に接触し荷重が負荷された。負荷後の通電加熱時間は  $t=0\text{ms}$  であり荷重負荷とともに通電が停止した。そこで、Ni電鍍製金型（1 $\mu\text{m}$ ピッチの回折格子）を使用し、 $T_p=673\sim 733\text{K}$ に変化させたときの成形結果を図6に示した。加工条件は  $HR=1.8\sim 2.0\times 10^3\text{Ks}^{-1}$ 、 $T_0=473\text{K}$ である。金型温度が  $T_p=673$ 、 $693\text{K}$ では形状転写が不十分であり、 $T_p=713$ 、 $723\text{K}$ において良好な成形結果が得られた。一方  $T_p=733\text{K}$ では成形面に微細な凹凸が確認された。これは、高温によるNi電鍍金型の劣化および、Zr基金属ガラスの結晶化によるものと考えられる。以上の結果、加工時間は、約0.5秒であり、本方法の有効性が明らかになった。

#### 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6件）

①H. Guo, W. Zhang, M. W. Chen, Y. Saotome, M. Fukuhara, A. Inoue, Effect of Au Content on Thermal Stability and Mechanical Properties of Au-Cu-Ag-Si Bulk Metallic Glasses, Metallurgical and Materials Transactions A, 査読有, Vol. 42, 2011, pp. 1486-1490.

DOI: 10.1007/s11661-010-0584-9

②N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Saidoh,

M. Futamoto, Y. Saotome, A. Inoue, Glassy alloy composites for bit-patterned-media, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, 2011, pp. S145-S147, DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.12.020

- ③ S. Yamanaka, K. Amiya, Y. Saotome, A. Inoue, Plastic Working of Metallic Glass Bolts by Cold Thread Rolling, Materials Transactions, 査読有, Vol. 52, 2011, pp. 243-249,
- ④ Y. Fukuda, Y. Saotome, H. Kimura, A. Inoue, Nanoimprinting of Metallic Glass for Periodic Nano-Hole Structures with Dies Fabricated by FIB-CVD and RIE, Materials Transactions, 査読有, Vol. 52, 2011, pp. 239-242,
- ⑤ K. Takenaka, T. Sugimoto, N. Nishiyama, A. Makino, Y. Saotome, et. al., Structure, morphology and magnetic properties of Fe. B. Si. Nb glassy alloy thin film prepared by a pulsed laser deposition method, Materials Letters, 査読有, Vol. 63, 2009, pp. 1895-1897,
- ⑥ W. Zhang, H. Guo, M. W. Chen, Y. Saotome, C. L. Qin, A. Inoue, New Au-based bulk glassy alloys with ultralow glass transition temperature, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 61, 2009, pp. 744-747,

[学会発表] (計 4 8 件)

- ① Y. Saotome, Metallic Glasses as Micro/Nano-Materials for Advanced Manufacturing, 2012 International Conference on Advanced Manufacturing, 2012 年 3 月 5 日, Jiaoxi, 台湾
- ② Y. Saotome, K. Amiya, A. Inoue, Low Viscosity Behavior of Zr-based Metallic Glass under Rapid Heating and Its Application to High Strain Rate Superplastic Nanoforming, Int. Conf. on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, 2011 年 8 月 2 日, Quebec, Canada
- ③ Y. Saotome, Metallic Glasses as Micro/Nano-Materials for MEMS/NEMS, 9th Int. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro Structure Tech., 2011 年 6 月 17 日, Himeji, Japan.
- ④ Y. Saotome, A. Inoue, Fabrication of Machine Parts of Metallic Glasses, Materials Research Society 2010 Fall Meeting, 2010 年 12 月 3 日, Boston, USA
- ⑤ Y. Saotome, Nanoimprint of nanodot structures of metallic glasses, 11th IUMRS Int. Conf. in Asia, 2010 年 9 月

26 日, Qingdao, China

- ⑥ Y. Saotome, A. Inoue, Metallic Glasses as Micro/Nano-Materials for MEMS/NEMS, The 16th Int. Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2009), 2009 年 7 月 8 日, Beijing, China

[図書] (計 1 件)

- ① 早乙女康典, 他, (株)テクノシステム, 金属ガラスの基礎と産業への応用, 2009, 650 (pp. 377-389), ISBN4-924728-58-5,

[産業財産権]

○出願状況 (計 8 件)

- ① 名称: 非結晶質合金の成型方法および該成型方法で作製した成型物  
発明者: 橋間隆, 井上陽一, 早乙女康典,  
網谷健児  
権利者: ヘイシンテクノベルク株式会社,  
東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-042613  
出願年月日: 2012 年 2 月 29 日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 3 件)

- ① 名称: 精密歯車、その歯車機構及び精密歯車の製造方法  
発明者: 井上明久、清水幸春、喜多和彦、渡邊大智、石田央、竹田英樹、早乙女康典  
権利者: 並木精密宝石株式会社、Y K K 株式会社、井上明久、早乙女康典  
種類: 特許  
番号: 特許第 4801800 号  
取得年月日: 2011 年 8 月 12 日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.mpmg.imr.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早乙女 康典 (SAOTOME YASUNORI)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号: 90143198

(2) 研究分担者

網谷 健児 (AMIYA KENJI)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 30463798

(3) 連携研究者

( )  
研究者番号: