

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560095

研究課題名(和文) MEMS 構造材料への展開を目指したバルク金属ガラス薄膜の材料探索

研究課題名(英文) Exploration of metallic glass films for MEMS application

研究代表者

井上 尚三 (Inoue, Shozo)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50193587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000 円、(間接経費) 1,200,000 円

研究成果の概要(和文)：MEMS分野で利用できるZr-Al-TM(TM：遷移金属)金属ガラス材料を開発することを目的とし、優れた特性を持つ材料組成を探索するとともに、将来この材料を実用化する際に必要となる合金母材から直接薄膜を作製する技術を検討した。その結果、Zr-Ni-Al合金薄膜ではAlが30%付近に最適組成があることを示すとともに、単一ターゲットからZr-Cu-Ni-Al薄膜を作製する条件と機械特性の関係を明らかにした。また、この材料によるマイクロ3次元構造体の作製も実現した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop Zr-Al-TM(TM: transition metal) metallic glass films for MEMS applications, promising film compositions were explored by combinatorial sputtering method. In the case of Zr-Ni-Al alloy system, the most promising composition was found to exist at around Zr:Ni:Al=40:30:30. For industrialization of these materials in future, the relationship between mechanical properties of metallic glass films deposited directly from an alloy target and deposition conditions were also investigated. We have also succeeded to fabricate 3-dimensional micro-structure using its glass transition behavior.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：金属ガラス 薄膜 スパッタリング コンビナトリアル

1. 研究開始当初の背景

1990年代初頭に東北大学金属材料研究所の増本と井上が発見したバルク金属ガラスは結晶化し難くガラス転移挙動を示すという点で従来のアモルファス合金とは大きく異なっており、その研究の殆どはいかに大きなバルク材料を作ることができるかに注力されてきた。そのため、高強度、低ヤング率、大弾性変形能を持ち、トライボロジー特性や耐食性にも優れることから MEMS 分野での応用も期待できるにもかかわらず、この分野に適応できるナノマイクロ材料を作る試みはあまりなされてこなかった。さらに、金属ガラス薄膜は、薄膜作製後にガラス転移点で変形することで複雑な3次元構造体を作れる可能性があるという意味でも、非常に魅力的な MEMS 用材料になると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、MEMS 分野で利用できる Zr-Al-TM (TM: 遷移金属) バルク金属ガラス薄膜材料を開発することを目的とし、コンビナトリアルスパッタリング法を用いた組成探索を実施するとともに、将来この材料を実用化するために必要となる単一の合金ターゲットを用いた薄膜作製技術の開発も行っていく。さらに、ガラス転移挙動が確認された薄膜を用いて実際にマイクロ構造体の作製を試み、Zr 基金属ガラス合金薄膜の MEMS 構造材料としての可能性を評価していく。

3. 研究の方法

(1) コンビナトリアルスパッタリング法による Zr 基金属ガラス薄膜の組成探索

本研究では、3 源マグネトロンスパッタリング装置を用いたコンビナトリアル法で Zr-Ni-Al 合金薄膜で安定なアモルファス構造を有する組成の探索を行った。本装置の各マグネトロンは基板ホルダーに対して 35 度傾斜した状態で設置されており、ターゲット-基板間距離は 96mm である。ターゲットには直径 50 mm の純 Zr、純 Ni、純 Al 円板を用い、

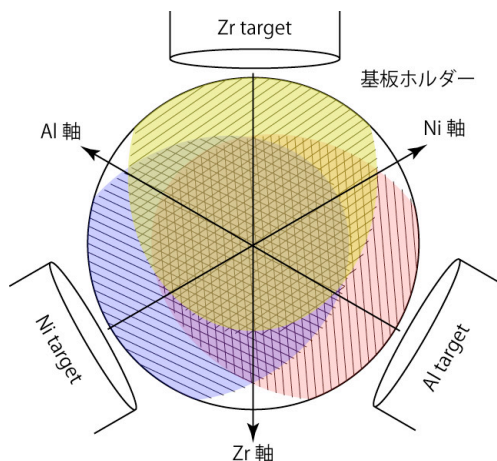


図1 コンビナトリアル法による組成分布

各マグネトロンからのスパッタ粒子をあえて固定した基板ホルダー上に堆積させることで、図1のように組成分布を持つ薄膜ライブラリを作製し、試験に供した。基板には石英ガラスおよび Si ウェハを、スパッタガスには純 Ar (99.999%, 圧力 0.2 Pa) を用いた。

薄膜の組成は走査電顕に装備されたエネルギー分散型 X 線分析計 (SEM-EDX) によって、熱処理に伴う結晶構造の変化は X 線回折装置 (XRD) を用いて評価した。熱処理は、石英管中に真空封入した薄膜試料を 450~600°C の所定の温度に昇温したボックス炉内に挿入して 15 分保持後空冷することによって行った。薄膜の機械的性質として硬度およびヤング率に注目し、ナノインデンテーション試験により評価した。

(2) 合金ターゲットを用いた Zr 基金属ガラス薄膜の作製と評価

本研究では、コンビナトリアル法による組成探索と並行して、単一の合金ターゲットから直接金属ガラス薄膜を作製する場合の作製条件と薄膜の組成や機械特性の関係についても調査した。ターゲットには広い過冷却液体温度領域を有する $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 合金板 ($\phi 75$ mm, 99.9%) を用い、高周波スパッタ装置によって石英、Si ウェハおよび銅箔基板に薄膜を成長させた。基板温度、投入電力はそれぞれ室温、150W で一定とし、Ar 圧を主なパラメータとした。

作製した薄膜の機械的性質は、ナノインデンテーションのほか、小型引張り試験機による引張り試験によって評価した。引張り試験には、銅箔基板上に作製した後に基板を硝酸によって溶かし去ってフリースタンドとしたものから切り出した短冊状の試験片 (幅 1 mm × 長さ 5 mm × 厚さ 5 μ m) を用いた。

4. 研究成果

(1) コンビナトリアルスパッタ法による組成探索の結果

Zr が 20~75at%、Ni が 20~65 at%、Al が 5~55 at% の組成領域をカバーする薄膜ライブラリを用いて、アモルファスの構造が安定している組成を探索した。成膜直後の薄膜ライブラリの X 線回折パターンはいずれもブロードな回折ピークだけが認められるだけであり、アモルファス構造であることが確認できた。そこで、450~600°C の範囲で 15 分保持後空冷の真空熱処理を行い、熱処理に伴う構造の変化を調査した。X 線回折パターンに鋭いピークが観測されるようになる最低の熱処理温度を結晶化温度と定義し、その組成依存性を状態図上に示したのが図2である。この図から、結晶化温度は Al と Ni の組成に大きく依存していることがわかる。特に、Al 組成が少ない薄膜の結晶化温度は低く、Al 組成の増加につれて結晶化温度が高くなっている。特に Zr:Ni:Al=40:30:30 付近の試料は 600°C での熱処理後もアモルファス構造を示

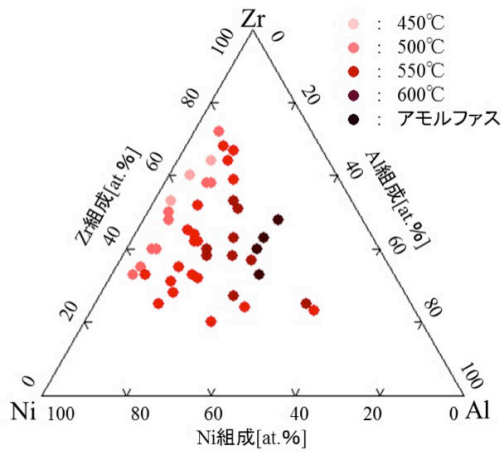
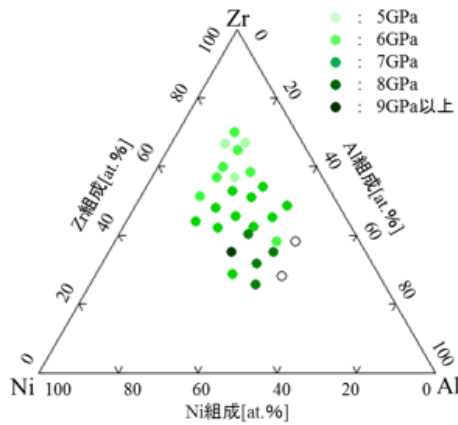
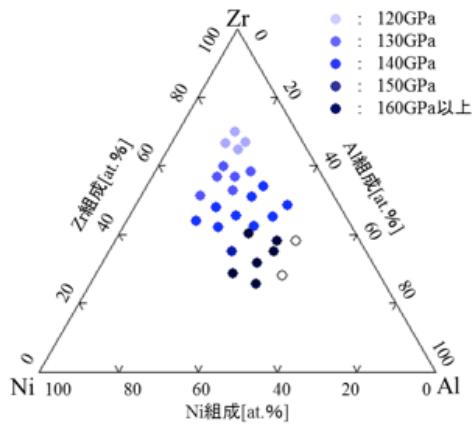


図2 Zr-Ni-Al 薄膜の結晶化温度



(a) 硬度



(b) ヤング率

図3 Zr-Ni-Al 薄膜の機械的性質

しており、安定した構造を持っているものと考えられる。

Zr が 26~70at%、Ni が 13~39at%、Al が 14~47at%の薄膜ライブラリを用いて、ナノインデンテーション試験によって機械的性質

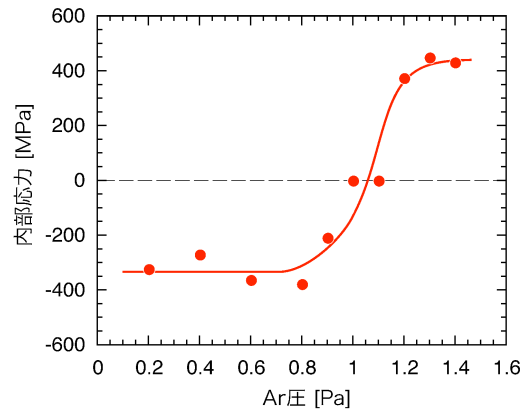


図4 Zr-Cu-Ni-Al 薄膜の内部応力

質の組成依存性を調査した。薄膜の膜厚は、約 $1\mu\text{m}$ で一定となるようにした。押し込み荷重は、押し込み深さが膜厚の約 $1/10$ となるように 2.0mN とした。各試料において5回の測定を行い、その平均値をその試料の特性値とした。図3に組成と硬度およびヤング率の関係をそれぞれ状態図上に示す。この図より、硬度およびヤング率はZrとAl組成に依存しており、Zrが少なくAlが多くなるにつれて、硬度およびヤング率ともに大きくなる傾向が認められる。また、図2で結晶化温度が高かった組成領域 (Zr:Ni:Al=40:30:30) は、硬度やヤング率が大きい領域と対応していることがわかる。DSCによりこの組成の薄膜のガラス転移温度の評価を試みたが、試料の量が少なかったため、ガラス転移に対応する信号は見出せなかった。

(2) 合金ターゲットから作製したZr基金属ガラス薄膜の特性

① 内部応力と機械的性質

MEMS用構造材料として薄膜を用いる場合、その内部応力がどのような状態にあるのかを知っておくことは重要である。一般にスパッタ薄膜では薄膜成長時のAr圧が内部応力に大きな影響を及ぼすことが知られている。図4に種々のAr圧で作製したas-depositedのZr-Ni-Cu-Al薄膜 (膜厚 300nm) の内部応力を示す。この図からAr圧が 1.0Pa よりも低い場合には圧縮の内部応力を示すのに対し、それ以上の圧力では内部応力の向きが引張りに変化することがわかる。このようなAr圧に伴う内部応力の向きの反転は、結晶の金属薄膜でも見られるものであり、モルフォロジーが影響しているものと考えられる。

次に、Ar圧が硬度におよぼす影響を調査するために、膜厚 $5\mu\text{m}$ の試料を用いてナノインデンテーション試験を行った。押し込み荷重は、押し込み深さが膜厚の約 $1/10$ となるように 35mN とした。各試料において5回の測定を行い、その平均値をAr圧に対してプロットした結果が図5である。この図から、硬度は作製時のAr圧には殆ど依存せず、約 6GPa で一定となっていることがわかる。

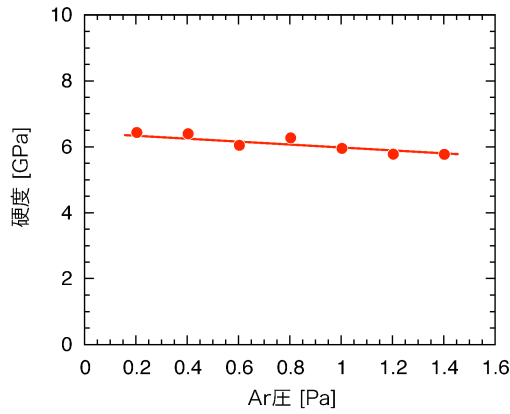


図5 Zr-Cu-Ni-Al 薄膜の硬さ

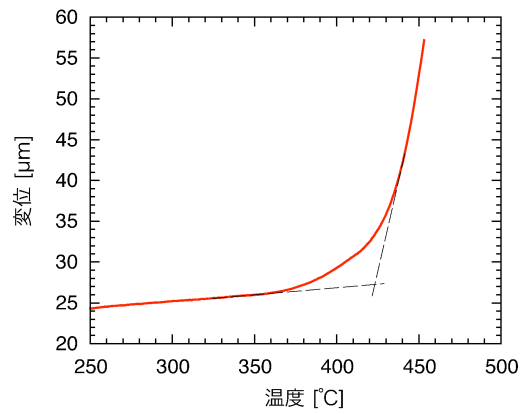


図7 Zr-Cu-Ni-Al 薄膜のガラス転移挙動

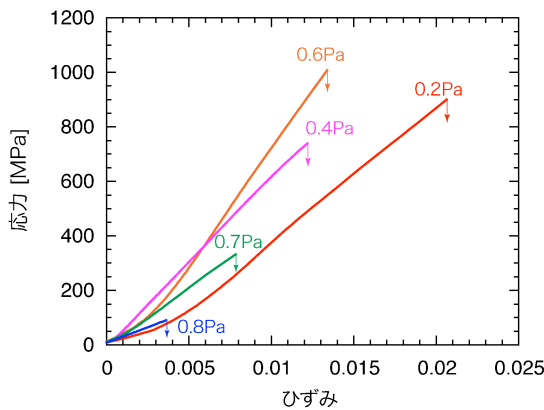


図6 Zr-Cu-Ni-Al 薄膜の応力-ひずみ曲線

図6に種々の Ar 圧で作製した膜厚 $5\mu\text{m}$ の as-deposited 薄膜の応力-ひずみ曲線を示す。この図から、本研究で作製した試料はすべて殆ど塑性変形を示さずに破壊していることがわかる。また、 $0.4\sim 0.6\text{ Pa}$ で作製した試料の破壊強度はバルク材料の $7\sim 8$ 割に達しており十分な強度を有していると言えるのに対し、 0.7 Pa 以上で作製した薄膜の破壊強度は急激に低下し非常に脆くなることが明らかとなった。

② ガラス転移挙動とマイクロ成形特性

本研究で作製した薄膜は DSC でガラス転移挙動を観察することはできなかった。そこで、試験片に一定の引張り応力を負荷した状態で昇温しながらひずみを観察する方法でガラス転移挙動を評価することを試みた。この実験では、試料温度がガラス転移点に達したところでひずみが急激に増大することが期待される。試験片は基板から機械的に剥離してフリースタンド化した幅 1 mm 、長さ 5 mm 、厚さ $5\mu\text{m}$ の短冊状で、温度調節器が附属した小型引張り試験機を用いて実験した。尚、負荷応力は 5 MPa とし、室温から $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 500°C まで昇温する間のひずみの変化を測定した。Ar 圧 0.4 Pa で作製した試料の典型的

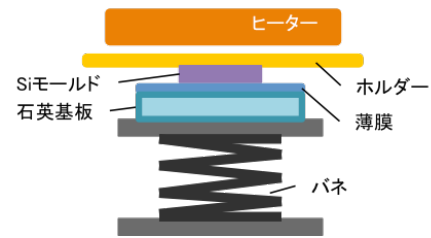


図8 マイクロ成形の簡易実験装置

な測定結果を図7に示す。この図から、温度変化に伴うひずみの増加割合が 420°C 付近を境に大きく変化していることがわかる。 420°C 程度までのひずみ増加は熱膨張に対応しており、それ以上のひずみの急激な増加はガラス転移によるものだと考えられ、この試料のガラス転移点は 420°C と推定できる。同様の手法で Ar 圧 $0.6, 0.8\text{ Pa}$ で作製した試料のガラス転移点を求めたところ、それぞれ 420°C 、 425°C であった。従って、Ar 圧によるモルフォロジーの変化はガラス転移温度には殆ど影響していないと言える。ただし、本研究の薄膜試料のガラス転移温度は原料ターゲットの組成のバルク金属ガラスのそれより高くなっていた。これは、薄膜化した際の組成ずれが原因と考えられる。

本研究では、金属ガラスのガラス転移状態を用いたマイクロ成形性の評価も行った。実施した実験は2種類である。ひとつ目は金属ガラス薄膜試料にガラス転移点以上でモールドに押しつけることによって型を転写する実験である。図8は用いた簡易実験治具であり、耐熱バネによって薄膜試料を一定応力でモールドに押しつけた状態で試料裏面側のヒーターで加熱する構造になっている。モールドは Si 製であり、表面に $13\mu\text{m}$ 角・深さ $4\mu\text{m}$ の異方性エッチング孔が整列したものをを用いた。試料ホルダーの温度を 550°C 、負荷応力を 1.0 MPa とし2時間保持した後の薄膜表面の顕微鏡写真を図9に示す。この写真(a)のように、薄膜表面に Si モールドの形状 ((b)参照) が転写できている様子が見

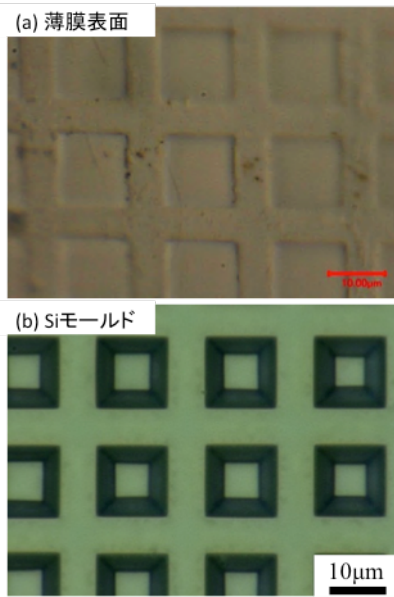


図 9 型を転写した金属ガラス薄膜

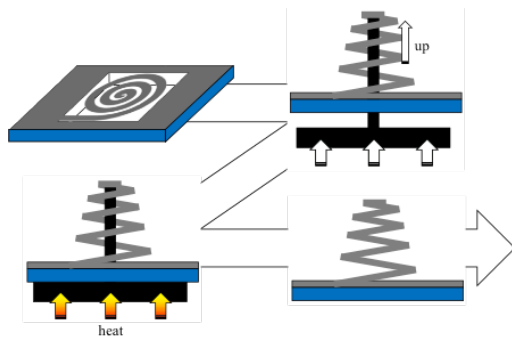


図 10 3次元らせん構造体の作製手順

かがえる。光学顕微鏡の焦点位置を利用して薄膜上に形成した段差を測定したところ、約 $1.6\ \mu\text{m}$ であった。負荷応力 $0.5\ \text{MPa}$ で成形した場合の深さは、約 $0.7\ \mu\text{m}$ であったので、応力の増加によってモールドはより深くまで侵入するようになることがわかる。

ふたつ目は、弾性的に変形した状態で固定した試料をガラス転移点以上まで加熱することで形状を変化させようというものである。その方法の概略を図 10 に示す。まず、Si ウェハ基板上に作製した ZrCuNiAl 薄膜試料からフォトリソグラフィーを用いてフリースタンドの平面らせん構造体を作製する。そのらせん構造体に治具を用いて z 軸方向に変位を与え、ガラス転移温度まで昇温、保持したのちに冷却する。治具を取り除くと、いくらかスプリングバックは生じるが 3 次元のらせん構造体を成形できる。本研究では、最終的ならせん構造体の変形状態を比較することで、各 Ar 圧で作製した薄膜のマイクロ成形性を評価・検討した。

Ar 圧 $0.2\ \text{Pa}$ で作製した薄膜を用いて 460°C 、10 分の熱処理によって成形した 3 次元らせ

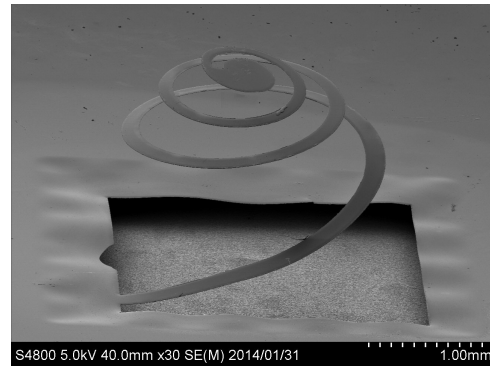


図 11 作製した 3 次元らせん構造体の例

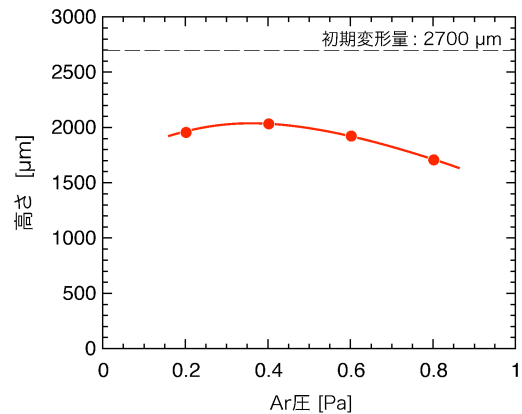


図 12 らせん構造体の変形量と薄膜作製時の Ar ガス圧の関係

ん構造体の SEM 観察写真を図 11 に示す。これらの写真より、破壊することなく z 軸方向に変形した 3 次元構造体が作製できていることがわかる。また、この構造体の変形量を Ar 圧に対してプロットした結果を図 12 に示す。この図より、どの試料においても $2000\ \mu\text{m}$ 程度の変形が実現できていることがわかる。また、細かく見れば、 $0.8\ \text{Pa}$ で作製した試料の変形量は約 $1700\ \mu\text{m}$ であり、最大の変形量を示す $0.4\ \text{Pa}$ で作製した試料の約 $2050\ \mu\text{m}$ に比べて若干小さいように見受けられる。この差には as-deposited 状態での ZrCuNiAl 薄膜の構造の差が関係しているのかもしれない。いずれにしても引張り試験を実施できた $0.2\sim 0.8\ \text{Pa}$ で作製した試料については、引張り試験で見られたような大きな差は無く、マイクロ成形が可能であると結論できる。

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)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 船越政伸, 西祐一, 吉木啓介, 生津資大, 井上尚三, "合金ターゲットのスパッタリングによって作製した ZrCuNiAl 金属ガラ

ス薄膜の機械的性質の評価”，精密工学会
2013 年度秋季学術講演会，2013. 9. 12.，
関西大学

- ② 清水実結，船越政伸，吉木啓介，生津資大，井上尚三，“ZrNiAl 系金属ガラス薄膜の機械的性質の評価”，精密工学会 2013 年度春季学術講演会，2013. 3. 13.，東京工業大学
- ③ 船越政伸，吉木啓介，生津資大，井上尚三，“合金ターゲットを用いたスパッタ法による ZrCuNiAl 金属ガラス薄膜の作製”，精密工学会 2012 年度秋季学術講演会，2012. 9. 14.，九州工業大学
- ④ 清水実結，吉木啓介，生津資大，井上尚三，“コンビナトリアルスパッタリング法による ZrNiAl 金属ガラス薄膜の組成探索”，精密工学会 2011 年度秋季学術講演会，2011. 9. 21.，金沢大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 尚三 (INOUE, Shozo)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50193587

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し