

機関番号：11301  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2011～2011  
 課題番号：23656421  
 研究課題名（和文） 三次元ナノパターンを繰り返し書き換え可能な自己治癒性金属薄膜デバイスの試作  
 研究課題名（英文） Trial preparation for self-metallic thin films for rewritable three dimensional nanopattern  
 研究代表者  
 山本 篤史郎（YAMAMOTO TOKUJIRO）  
 東北大学・金属材料研究所・助教  
 研究者番号：40334049

## 研究成果の概要（和文）：

抵抗加熱式真空蒸着装置を用いて、厚さ約60nmのPd-Cu-Ge金属ガラス薄膜をSiウエハー基板上に作製し、ガラス転移温度ならびに結晶化温度を電気抵抗測定により評価した。これらの温度近傍まで加熱した後に、薄膜の膜厚、密度、表面粗さをX線反射率測定で評価した。これらの値は特に結晶化によって大きく変化した。すなわち、結晶化によって密度が増大し、密度の増大に対応して膜厚が減少した。また、結晶化によって表面粗さが増大した。

## 研究成果の概要（英文）：

Pd-Cu-Ge metallic thin films of about 60 nm in thickness were deposited on Si wafers by vacuum evaporation with electric resistance heating. Glass transition temperature and crystallization temperature of those thin films were determined by measurement of electric resistance upon heating with four-probe potentiometric method. After heating the films up to crystallization temperatures, the thickness, density and surface roughness changed drastically. The density increased on crystallization. The thickness decreased in corresponding to the increase of density. The roughness also increased on crystallization.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，構造・機能材料

キーワード：アモルファス材料

## 1. 研究開始当初の背景

最近、自動車の塗装が傷ついても自己治癒するコーティング材が実用化された。その一つが、自己治癒性ポリウレタンである。自己治癒性ポリウレタンに太陽光を照射すると、太陽光に含まれる紫外線により化学反応が進行し、ポリウレタン塗装の傷が治癒する。類似の機能を有する金属機能材料として、マルテンサイト変態を利用した形状記憶合金が有名である。しかし、原子位置が変化するメカニズムの形状記憶合金では、材料が削られて出来る外傷・スクラッチの自己治癒は不可能である。

そこで、加熱すると液体に相転移するガラ

スの特徴と、表面エネルギーが極小となるように表面張力によって平滑になる液体表面の特徴を兼ね備えた金属ガラス薄膜を、傷を自己治癒可能なコーティング材や三次元ナノパターンを書き換え可能なデバイスとして用いることを着想した。

## 2. 研究の目的

ガラスを加熱するとガラス固体から液体へ、冷却すると液体からガラス固体へ、水飴のように可逆的に相転移する。但し、バルク状・塊状のガラスを液体に加熱すると、水飴のように立体形状を失うため、バルク状のガラスには形状記憶現象はない。ところが、ガ

ラスを薄膜として用いると平滑な表面を繰り返し再現することができる。すなわち、表面が傷ついたガラス表面を加熱すると液体に相転移して粘性が低下するので、表面張力がバイアス力となり傷が消えて平滑な表面が再生される。原子レベルで平滑な表面を有する金属ガラス薄膜に三次元ナノパターンを記録し、繰り返し書き換え可能か知見を得る。

### 3. 研究の方法

試料作製を抵抗加熱式真空蒸着装置を用いてPd-Cu-Ge金属ガラス薄膜をSiウエハーならびに板ガラス基板上に同時に作製した。このうち、板ガラス基板上に作製した薄膜試料のX線回折パターンを測定し、アモルファスかどうか確認した。また、同じ板ガラス基板上に作製した薄膜試料を加熱しながら、四探針法により電気抵抗変化を測定し、ガラス転移温度と結晶化温度を測定した。Siウエハー基板上に作製した薄膜試料の組成を波長分散型分光器を備えた電子プローブマイクロアナライザーを用いて、薄膜の組成を求めるのに適したPRZ法により求めた。

Siウエハー基板上に作製した薄膜試料について、成膜直後と、ガラス転移温度以上へ加熱・冷却後、ならびに、結晶化温度以上へ加熱・冷却後について、全く同じ試料を用いて室温でX線反射率測定を行った。本研究でX線反射率測定に用いたX線回折装置は湾曲多層膜モノクロメータを備えており、Cuターゲットを用いるX線管球から発生するCu K $\alpha$ 線をほぼ平行にすることができる。平行化したCu K $\alpha$ 線をSiウエハー基板上の薄膜試料に入射させX線反射率測定を行った。なお、本研究では、試料加熱・冷却のために、毎回、X線反射率測定装置の試料ステージから試料を取り外した。また、その際、同じ試料を用いてX線回折実験を行い、結晶化の様子を確認した。

X線反射率は密度、膜厚、表面・界面粗さ他によって変化することが知られている。そこで、理論的に計算される反射率プロファイルが実験で測定された反射率プロファイルに近づくように密度、膜厚、表面粗さを変化させることにより、加熱・冷却後の金属ガラス薄膜の変化を評価した。

### 4. 研究成果

まず、蒸着を繰り返した結果、約50°Cでガラス転移を示すPd<sub>40</sub>Cu<sub>20</sub>Ge<sub>40</sub>金属ガラスに近い組成の薄膜試料が得られた。その中で組成がPd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>、膜厚が約66nmの薄膜を選択した。この薄膜はX線回折実験の結果、アモルファスであることがわかった(図1)。

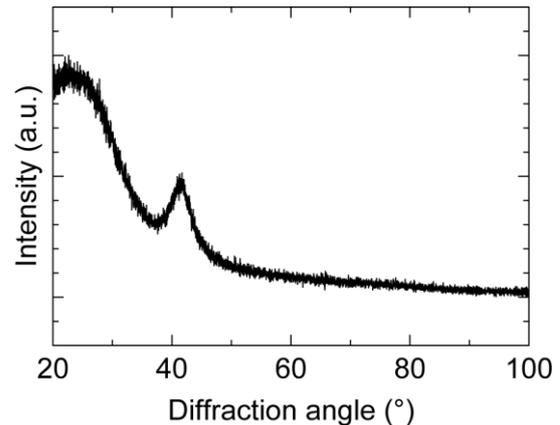


図1 成膜直後のPd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>金属ガラス薄膜のX線回折パターン。

この薄膜試料を加熱しながら電気抵抗を四探針法により測定した(図2, 図3)。電気抵抗は始め、液体金属にしばしば見られるように、試料温度の上昇に伴い直線的に低下した。65°C付近で電気抵抗の負の傾きがわずかに大きくなったことから、ガラス転移を生じたと考えられる。更に加熱を続けると107°C付近で負の傾きが小さくなったことからナノ結晶化が開始し、135°C付近で電気抵抗が約35%まで急激に低下した。その後の電気抵抗の傾きは正となったことから、完全に結晶化したと考えられる。念のため、同じ組成の液体急冷リボン材を作製し、示差走査熱量計で相転移温度の確認を試みたが、リボン材に含まれるガラス相が少なかったため不可能だった。

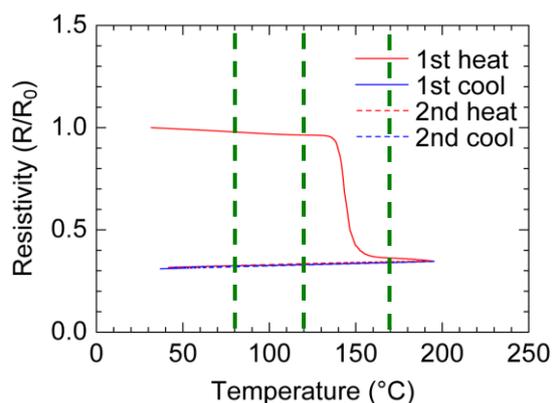


図2 Pd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>金属ガラス薄膜の加熱中電気抵抗変化(全体図)。

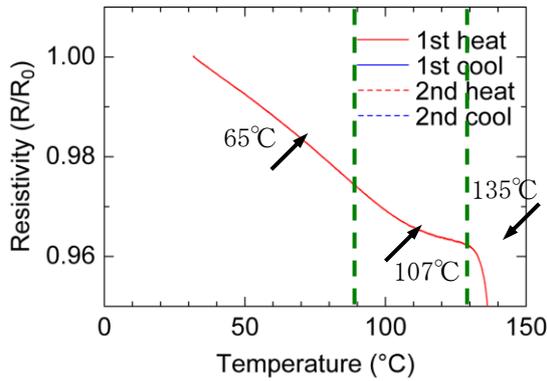


図3 Pd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>金属ガラス薄膜の加熱中電気抵抗変化（ガラス転移・結晶化付近の拡大図）。

図3の電気抵抗測定結果より、Siウエハー基板上に作製したPd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>薄膜試料のガラス転移ならびに結晶化に伴う変化を調べるための熱処理温度 $T_a$ として、80°C、120°C、170°C（図2、図3中の緑色破線）の三種類を選択した。

図4は大気中、温度 $T_a$ の乾燥器中において、80°Cで合計1.8ks、120°Cで0.9ks、170°Cで0.9ksの間、熱処理をした後に空冷した薄膜試料のX線回折パターンである。80°Cまで加熱した試料のX線回折パターンは図1と同様に、ガラス・アモルファスであることを示すハローのみが観察された。120°Cまで試料を加熱してもハローの形状は保たれていた。170°Cまで加熱すると、鋭いX線回折ピークが観察されるようになり、結晶化したことが分かった。電気抵抗変化の測定結果と合わせて考えると、80°Cまで加熱すると薄膜はガラス相のまま、120°Cまで加熱すると一部ナノ結晶化したガラス薄膜、170°Cまで加熱すると結晶化した薄膜となることが分かった。

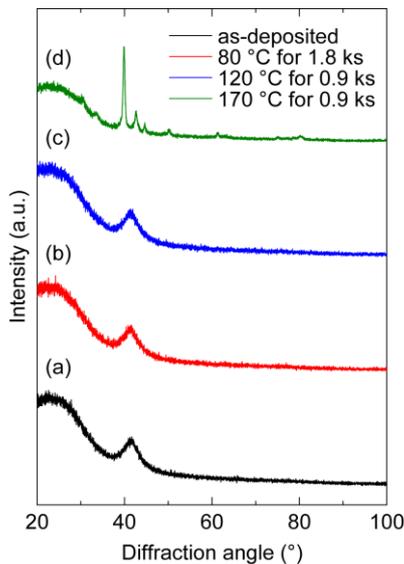


図4 熱処理後のPd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>金属ガラス薄膜のX線回折パターン。(a) 成膜直後の試料、(b) 80°Cまで加熱し合計1.8ks保持後空冷した試料、(c) 120°Cで0.9ks保持後空冷した試料、(d) 170°Cで0.9ks保持後空冷した試料。

Pd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>薄膜試料を加熱した後の密度、膜厚、表面粗さの変化を調べるため、大気中、温度 $T_a$ の乾燥器中で試料を15分間保持して空冷した後に、室温にてX線反射率測定を行った結果が図5である。図中の黒線が実験で測定されたプロファイルである。一方、赤線は密度・膜厚・表面粗さを主なパラメータとして変化させて実測値（黒線）との差が極小となるように計算したプロファイルである。プロファイルの計算では、Siウエハーと薄膜表面の界面粗さは変わらないものとした。

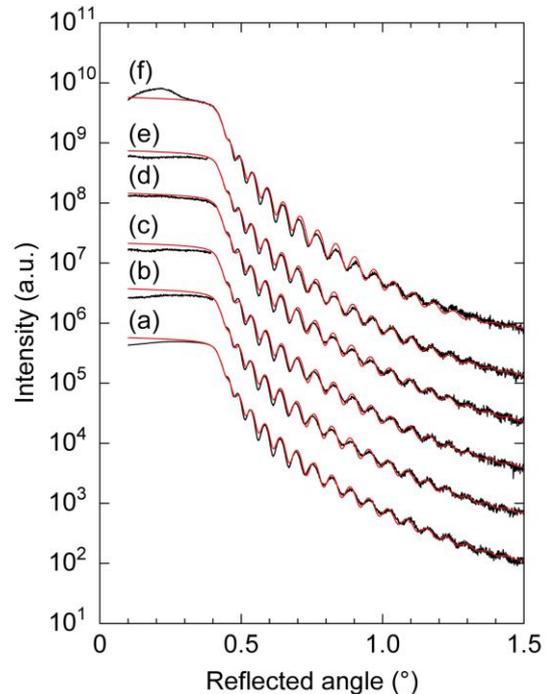


図5 Pd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>金属ガラス薄膜のX線反射率プロファイル。黒線が実験で測定されたプロファイル。赤線は密度・膜厚・表面粗さを主なパラメータとして変化させて実測値（黒線）との差が極小となるように計算したプロファイル。(a) 成膜直後の試料、(b, c) 80°Cまで加熱し0.9ks保持後空冷した試料、(d) (b, c)を更に80°Cで0.9ks保持後空冷した試料、(e) 120°Cで0.9ks保持後空冷した試料、(f) 170°Cで0.9ks保持後空冷した試料。

図5の赤線で示すX線反射率を計算した際に用いた密度、膜厚、表面粗さの変化を熱処理に対して示したものが図6-8である。密度、膜厚、表面粗さのいずれも170°Cで加熱した場合

に大きく変化した。膜厚が加熱温度の上昇と共に減少したのは構造緩和の効果が含まれると考えられる。しかし、80°Cまで加熱してガラス転移を経た表面粗さはあまり変化が見られなかった。120°Cまで加熱してナノ結晶化が開始した試料についても、今回の実験では明瞭な差は見られていない。

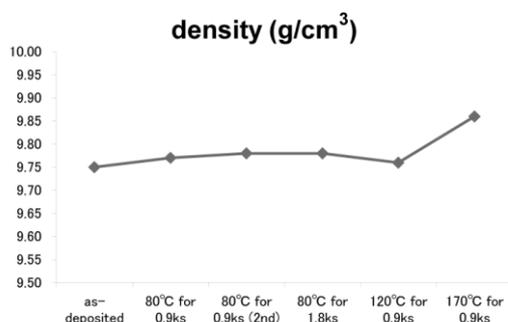


図6 熱処理によるPd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>金属ガラス薄膜の密度変化（測定は室温で実施）。

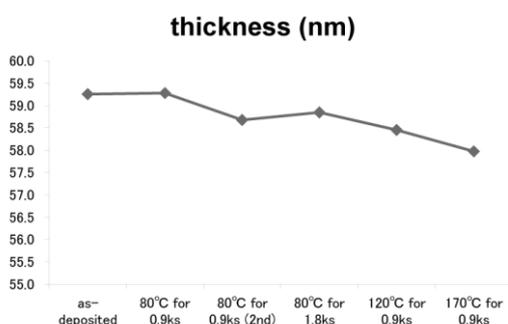


図7 熱処理によるPd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>金属ガラス薄膜の膜厚変化（測定は室温で実施）。

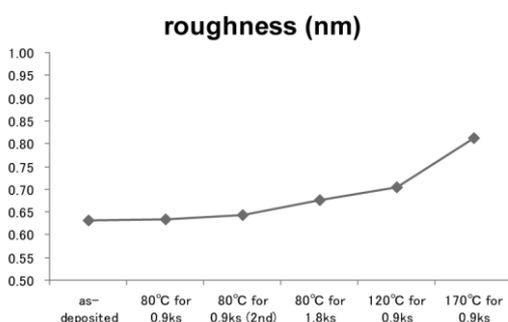


図8 熱処理によるPd<sub>48</sub>Cu<sub>21</sub>Ge<sub>31</sub>金属ガラス薄膜の表面粗さ変化（測定は室温で実施）。

予想された膜厚ならびに表面粗さの変化が見られなかった原因として、X線反射率測定に試料の取り外しを行ったことが挙げられる。X線反射率測定ではX線の入射角が試料表面に対し0.2度程度など、測定精度が要求される。

試料を加熱するために取り外し・取り付けを行う度に通常の手順で光軸調整をしているが、今回のような実験では光軸調整に限界がある可能性がある。また、試料を再度取り付けても同じ場所にX線が照射されるようにX線反射率測定装置の試料台に工夫を行ったが、照射位置がずれている可能性がある。今後、試料を取り外すことなく試料を加熱し、X線反射率を測定できるように工夫する必要がある。

また、未使用の薄膜試料を数ヶ月後に肉眼で観察すると、表面に白っぽい何かが生じていた。これは薄膜に含まれるCuが酸化したものと考えられる。表面に生じた酸化膜によってガラス転移を経ても表面の粗さ等が拘束されるため、表面粗さの変化が見られなかった可能性がある。今後、Cuの代わりにNiを使うなど耐酸化性を向上させて、より詳細な実験を行う。

## 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3件）

- (1) T. Yamamoto, H. Kimura and A. Inoue, Radial and longitudinal variations in the Young's modulus of a Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> bulk metallic glass rod, *Materials Science and Engineering A*, **534** (2012) 459-464. (査読有)
- (2) T. Yamamoto, Y. Yokoyama and A. Inoue, Precipitation in Zr-based ternary alloys during quenching, *Materials Science Forum*, **706-709** (2012) 1348-1352. (査読有)
- (3) D. V. Louzguine-Luzgin, I. Seki, T. Yamamoto, H. Kawaji, C. Suryanarayana and A. Inoue, Structural relaxation and crystallization processes in Cu<sub>55</sub>Hf<sub>25</sub>Ti<sub>15</sub>Pd<sub>5</sub> metallic glassy alloy, *Intermetallics*, **23** (2012) 177-181. (査読有)

〔学会発表〕（計1件）

- (1) Pd基アモルファス合金薄膜の結晶化過程におけるX線反射率測定, 山本篤史郎, 林好一, 鈴木宏輔, 伊藤正久, 応用物理学会 2012年(平成24年)春季講演会, 平成24年3月15日, 早稲田大学

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 篤史郎 (YAMAMOTO TOKUJIRO)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：40334049

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：