

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630341

研究課題名(和文) 金属ガラスの大面積・高アスペクト比転写技術の開発とタルボ干渉計用回折格子への応用

研究課題名(英文) Development large-area and high aspect ratio metallic glass gratings for Talbot-Lau interferometer

研究代表者

加藤 秀実 (KATO, Hidemi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：80323096

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)：インプリント法による、Pd基およびGd基金属ガラスの大面積・高アスペクト比の転写加工技術を確立した。加工性が高いPd基金属ガラスでは過冷却液体温度域における等温保持加工によって十分な加工量を得ることができた。加工性の低いGd基金属ガラスにおいては、結晶化温度以上まで高速昇温することで加工を結晶化完了まで継続させ、十分な加工量を得ることができた。これらの知見に基づいてX線および中性子線位相イメージングに応用できる回折格子の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Imprinting method for fabricating large-area and high aspect ratio pattern was established for Pd-based metallic glass (MG) with high formability and for Gd-based MG with low formability. Sufficient depth of imprinting can be obtained even under the isothermal heating condition at supercooled liquid region for Pd-based MG, while the high-rate isochronal heating condition above crystallization temperature was needed for Gd-based MG. By using imprinting with optimized conditions, we have successfully prepared gratings which are applicable for X-ray and neutron Talbot-Lau interferometer.

研究分野：材料工学

キーワード：金属ガラス インプリント加工 位相イメージング 回折格子

### 1. 研究開始当初の背景

1895年にレントゲンによりX線が発見されて以来、硬X線は物体内部を観察するためのツールとして広く利用されてきた。現在、広く社会に普及しているX線撮像装置の多くは、本質的には百年以上前と同様の方法で、物質に依存して生じるX線吸収の差異を利用したもの(吸収コントラスト)である。しかしながら、この方式では、軽元素で構成される弱吸収物体には感度が不十分という問題があった。X線位相イメージングは、硬X線が物体を通過した際に生じる位相シフトを用いて高感度のX線像を撮影する技術であり、特に、従来のX線吸収イメージングが苦手とする生体軟組織等を鮮明に観察できることに大きな利点がある。JST 先端計測分析技術・機器開発プログラムの一環として、実験室X線源を用いたX線位相イメージングを可能にしたX線タルボ干渉計が開発され、病院での医療画像診断や生産工場での製品非破壊検査への実用化に目処が立った。このX線タルボ干渉計には、X線格子と呼ばれる周期的縞状構造の金属製格子が必要であり、現在は、X線リソグラフィあるいはディープエッチング、および、メッキの技術によって作製されている。X線タルボ干渉計の本格的な実用化には、その撮像範囲の広さや鮮明さを決定づけるX線格子の面積化や高アスペクト比化が必要となるが、従来の作製方法では、長い時間が掛かって歩留まりが悪い上、高い精度を維持することが困難となっている。また、X線の代わりに中性子線を用いた中性子線位相イメージングには、中性子吸収係数の大きいGdを主成分とする格子が必要となるが、その作製方法は未だに確立されていない。

### 2. 研究の目的

インプリント法は製造装置が簡便で、製造時間も短縮できる可能性があることから、経済産業省「技術戦略マップ 2010」のナノテクノロジー分野や部材分野で取り上げられ、新産業の創造やリーディングインダストリーの国際競争力強化に必要な重要技術の一つとして挙げられている。インプリント成形は、被加工材料を水飴状態の過冷却液体にして転写を行うため、金属系材料では、過冷却液体の熱的安定性が極めて高いPd基金属ガラスにおいて数十nmの超精密加工が可能であることが最近の研究開発で示されていた。一方で、本研究が目的とする大面積・高アスペクト比のインプリント技術や、熱的安定性がPd基金属ガラスに比べて格段に低いGd基金属ガラスのインプリント技術はほとんど研究されていない。そこで本研究では、金属ガラスの高アスペクト比転写加工の基礎技術を確立し、X線および中性子線タルボ干渉計用の大面積・高アスペクト比金属ガラス回折格子を開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) Si型作製

Si型は、ピッチ5~10ミクロン、深さ約30ミクロンのものが必要となるが、その作製実績を有している東北大学多元物質科学研究所の百生研究室から提供を受けた。

#### (2) 金属ガラス作製

##### X線イメージング用

X線質量吸収係数は原子番号の4乗におおよそ比例するから、その素材となる金属ガラスが、原子番号の大きい元素から構成されていることが望まれる。従って、原子番号が大きいPdを主成分とするPd<sub>42.5</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub>(at.%)金属ガラスを用いることとした。本合金の過冷却液体の熱的安定性や粘性率は既に明らかにされているため、高アスペクト比転写加工技術の確立を目的とする基礎研究にも適している。

##### 中性子線イメージング用

中性子線吸収係数はGdが最も高いためGd-Cu-Al金属ガラスを用いることとした。Gd濃度が高いことが望まれるが、この合金系のガラス形成能、過冷却液体の熱的安定性および粘性率の合金組成依存性はほとんど明らかにされていない。従って本研究ではインプリント加工に適するGd-Cu-Al金属ガラスの合金開発を行った。

上記の および に示した各金属ガラスのリボン材もしくは薄膜をメルトスピニング法およびマグネトロンスパッタ法により作製した。Gd基金属ガラスについては熱分析や熱機械試分析によって過冷却液体の結晶化潜伏期間や粘性率を測定した。

#### (3) インプリント加工

(1)および(2)で得たSi型と金属ガラスを突き合わせてインプリント装置にセットし、真空排気後に温度を上昇させ、圧縮荷重を付加することでインプリント成形を行った。昇温速度、保持温度、保持時間がインプリント加工に及ぼす影響を調べた。

#### (4) イメージング

作製した回折格子をタルボ・ロー干渉計の格子に組み込んでイメージング試験を行った。X線イメージングは研究分担者の矢代(東北大学多元物質科学研究所)が研究室に保有する装置を用いて高分子試料を観察した。中性子線イメージングはJ-PARCのBL22ビームラインに組み込まれたエネルギー分析型中性子イメージング装置(RADEN)を用いてアルミニウム試料の観察を行った。

### 4. 研究成果

平成26年度はPd基金属ガラスおよびGd基金属ガラスのインプリント性の基礎的評価を行った。Pd基金属ガラスは高い熱的安定性を有し、粘性流動特性などの基礎データが既に明らかにされている。それらを基にして、Pd<sub>42.5</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub>金属ガラスを10K/sの加熱速度において、10kNの荷重を負荷することで、幅8ミクロン、高さ最大30ミクロン(アスペクト比が3.5)のインプリント加工ができ

た。このようにして試作した Pd 基金属ガラス回折格子を用いて X 線位相イメージングを行った。その結果、X 線吸収像では捉えることが困難な高分子試料の内部の欠陥（空洞）を明確に捉えることに成功し、本研究で得た金属ガラス回折格子を、実際に X 線位相イメージングに利用可能であることを実証した。

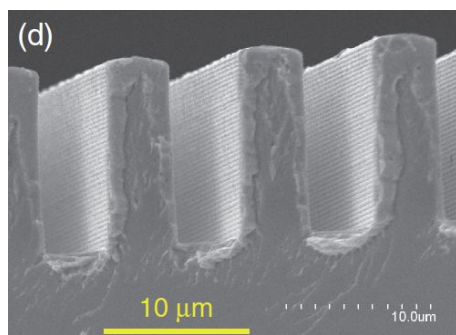


図 1 開発した Pd 基金属ガラス回折格子（ピッチ 8 ミクロン、高さ 10 ミクロン）

一方で、Gd 基金属ガラスは Pd 基金属ガラスに比べて熱的安定性が低く、粘性流動特性の基礎データがほとんど調べられていない。従って、Gd 基金属ガラスにおいてはインプリント加工に適する熱的安定性と粘性流動特性を有する合金の組成探査から始めることにした。様々な組成の Gd-Al-(Co,Cu,Ni) 金属ガラスを作製し、熱分析により過冷却液体温度域や結晶化潜伏時間を測定した。また、熱機械試験により過冷却液体の粘性率を測定した。これらに基づいて各組成の金属ガラスの成型性（formability）を計算した結果、 $Gd_{60}Cu_{25}Al_{15}$  の合金組成の成型性が最大となることが予想され、次のインプリント試験に用いることとした。幅 5 ミクロン、深さ 18 ミクロンの溝が周期的に加工された Si 型に Gd 基金属ガラスリボン（5mm x 5mm）を押し当て、300 まで加熱保持した後、1000N の圧縮荷重にてインプリント加工した。その結果、高さ 18 ミクロン、幅 5 ミクロン（アスペクト比が 3.6）の縞状格子が均一に成形されており、高さ、幅ともにシリコン型を完全に転写することができた。

平成 27 年度は結晶化を許容することで、最大の深さのインプリント加工ができる条件を探査した。その結果、あらかじめ 100 MPa の圧縮応力を付加し、10 /秒の高速でガラス相の結晶化温度を上回る約 700 K まで昇温すると、ガラス遷移温度到達直後から粘性流動変形が開始し、ガラス相の結晶化が完了するまで変形が継続し、インプリント加工深さが最大となることが明らかになった。この加工条件を用いることでピッチ 9 ミクロン、高さ約 30 ミクロンの回折格子が得られ、平成 26 年度に用いていた一定温度条件の場合に比べてインプリント深さを増大させることができた。

本研究で開発した Gd 合金格子を用いて中

性子線イメージング試験を行った。試料にはアルミニウムを用いた。アルミニウムは中性子線をほとんど吸収しないため、吸収コントラスト像では試料を観察することができなかったが、本研究で開発した Gd 合金格子を組み込んだタルボ・ロー干渉計による微分位相コントラスト像ではアルミニウム試料を明確に観察することができ、インプリント法で作製した Gd 合金が中性子線イメージングに利用できることを実証した。

## 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 2 件)

W. Yashiro, K. Kato, M.

Sadeghilaridjani, A. Momose, T.

Shinohara, H. Kato, X-ray phase imaging using a Gd-based absorption grating fabricated by imprinting technique, Jpn. J. Appl. Phys., 査読あり, Vol.55, 2016, 048003 (3pages)

DOI:10.7567/JJAP.55.048003

W. Yashiro, D. Noda, T. Hattori, K.

Hayashi, A. Momose, H. Kato, A metallic glass grating for X-ray grating interferometers fabricated by imprinting, Appl. Phys. Exp., 査読あり, Vol.7, 2014, 032501 (3pages)

DOI:10.7567/APEX.7.032501

### 〔学会発表〕(計 5 件)

M. Sadeghilaridjani, H. Kato,

Imprinting less viscous workable Gd-based metallic glass grating for neutron phase imaging, 日本金属学会 2016 年春期講演大会, 東京理科大学(東京都), 2016 年 3 月 23-25 日

H. Kato, On processing condition for metallic glass with low viscous workability, ANMM2015, ヤシ(ルーマニア), 2015 年 9 月 18-25 日

M. Sadeghilaridjani, H. Kato, Imprinting metallic glass grating for X-ray grating interferometers, ISMANAM2015, パリ(フランス), 2015 年 7 月 13-17 日

M. Sadeghilaridjani, H. Kato, Gd based metallic glass grating, Japan-Russia Joint Seminar Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, ホテル華の湯(仙台市), 2015 年 3 月 9-10 日

M. Sadeghilaridjani, H. Kato, Viscosity and thermal stability of Gd based metallic glasses, 日本金属学会 2014 年秋季講演大会, 名古屋大学(名古屋市), 2014 年 9 月 24-26 日

〔産業財産権〕

出願状況（計1件）

名称：成形材料の製造方法、成形材料、波面  
制御素子および回折格子

発明者：加藤 秀実、矢代 航

権利者：同上

種類：特許

番号：特願2015-124336

出願年月日：2015年6月22日

国内外の別：国内

〔その他〕

<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2014/03/press20140307-03.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 秀実 (KATO, Hidemi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：80323096

(2) 研究分担者

矢代 航 (YASHIRO, Wataru)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10401233

(3) 研究分担者

和田 武 (WADA, Takeshi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10431602