

低温相転移金属ガラスを用いた自己治癒性金属薄膜

金属ガラス総合研究センター（現・宇都宮大学） 山本 篤史郎

概要

$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラスの相転移温度を測定し、室温に近い 50°C 付近でガラス転移を生じることを見出した。種類によらずガラスは概ね換算ガラス化温度が $0.5\sim 0.7$ 程度を示すが、この金属ガラスの換算ガラス化温度は 0.36 であり、ポリエチレンやテフロンのにそれに近い値を示した。室温付近でガラス転移を示す Pd-Cu-Ge 金属ガラス薄膜を作製し、ガラス転移ならびに結晶化に伴う薄膜の密度、膜厚、表面粗さの変化を X 線反射率測定で評価した。

1. 緒言

原子の配列に長周期規則性がない非晶質の固体であり、かつ、加熱・冷却によって非晶質固体と過冷却液体と呼ばれる熱力学的非平衡状態の間で可逆的にガラス転移現象を示す物質をガラスと呼ぶ。ガラス転移現象ならびにその逆転移現象を生じると、水飴やチューイングガムのように、温めると軟化し、冷えると硬くなる。但し、ガラスを加熱し続けると非平衡状態の過冷却液体が平衡状態の固体に結晶化する不可逆な変化を生じる。結晶化後も更に加熱を続ければ、融点に達して結晶化した固体が通常の液体に相転移する。ガラス転移による固相 - 液相の変化は、凝固 - 融解よりも日常生活において取扱いが容易な可逆変化である。

バルク状のガラスを加熱すると過冷却の液体になるので、表面張力が働き形状はゆっくり球状になる（図 1）。球状になった過冷却液体を冷却すると再びバルク状のガラスが得られるが、その外形は加熱・冷却前と全く異なる。一方、基板上に薄膜状のガラスを作製し加熱すると、過冷却液体の粘度は本来の液体と比べて高いので薄膜は分離・島状化せずに、基板と平行な表面を形成しようとする。この現象を用いれば、表面張力という物理現象を用いて、加熱・冷却によって可逆的に平滑な表面を再生する自己治癒性を薄膜・コーティングに付与できる。

これまでに開発されている自己治癒性は、太陽光に含まれる紫外線により傷ついた箇所の架橋反応が促進されて自己修復する高分子材料や、傷つくと複合したマイクロカプセルが壊れて自己治癒に必要な化学薬剤が放出される高分子材料のように、化学反応を利用しているため、反応に必要な化学物質が無くなると自己治癒性が損なわれる。一方、表面張力を用いれば、薄膜そのものが摩耗して失われない限り、半永久的に自己治癒性が保たれる。

ガラスには、太古より日常生活で用いられている、主成分が酸化物で構成される酸化物ガラスや、DVD 材料などに用いられるカルコゲン化物ガラスなどの無機ガラス、ならびに、20 世紀以降石油化学産業の発展と共に日常的に用いられるようになったプラスチック材料などの高分子ガ

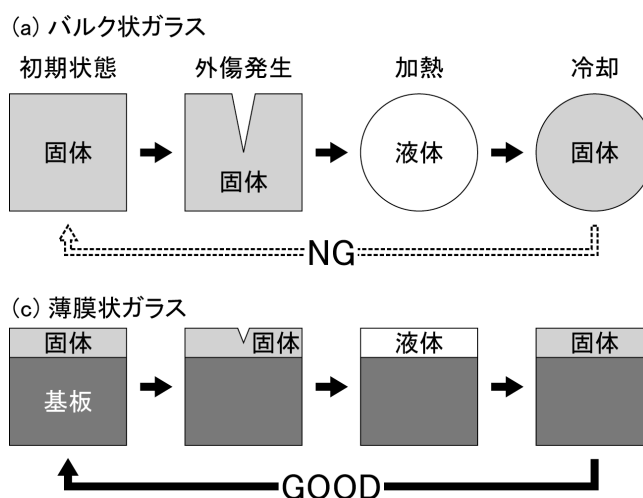


図 1 ガラス薄膜が自己治癒する可能性。

ラスがある。同様に、主成分が金属元素で構成されるガラスを金属ガラスと呼び、1960年代よりさまざまな研究が行われている。ガラス転移現象はこうしたガラスの種類によらず、融点 T_m （絶対温度）の概ね 7~5 割 ($0.7T_m \sim 0.5T_m$) の温度で生じることが知られている。このように、ガラス転移を生じるガラス転移温度 T_g を、原子・分子が互いの引力を振り切って運動し始める熱力学的に重要な指標である T_m で規格化した換算ガラス化温度 $T_{rg} = T_g/T_m$ は、ガラスを構成する分子やクラスターが徐々に動き始めてガラス転移を示す温度の目安として用いられる。このような経験則に基づけば、例えば 50°C の湯中でガラス転移によって軟化するガラスの融点は $211.5 \sim 373^\circ\text{C}$ ($484.5\text{K} \sim 646\text{K}$) となる。

このような低温でガラス転移を示しうる材料の候補としては、融点の低い高分子ガラスや、一部の酸化ガラス、カルコゲン化物ガラスなどがある。しかし、これらのガラスは分子やクラスターで構成されていることから、その表面には僅かな起伏が生じうる。仮に、分子構造や丈夫なクラスター構造を有しない金属ガラスにガラス転移温度が低いものを見つめることが出来れば、原子レベルで平滑な表面を繰り返し再現できると考えられる。

原子レベルで滑らかな平面はトライボロジー的に非常に興味深い現象を示し得る。摩擦は大きすぎても小さすぎても我々の日常生活に大きな影響を及ぼす。自動車や鉄道など輸送機器においては、移動する物体と空気の間では摩擦は小さいほど燃費が向上し、省エネルギー化で大きな役割を果たす。一方、路面とタイヤ、あるいは、レールと車輪の間では摩擦が大きくなければ思い通りに加速・制動ができない。摩擦の大小は二個の物体が実際に接触している部分、真実接触部に大きく依存する。一般的に金属ガラスは結晶金属よりも低弾性率で弾性変形能が高く、かつ、高強度である。よって、金属ガラス薄膜は他の固体と接触すると、固体の表面起伏に応じて弾性的に密着し真実接触面積が大きくなり易い。こうした観点から、金属ガラス薄膜は加熱によって繰り返し摩擦特性が回復する材料と言える。

低温で軟化する金属ガラスとして、近年、Au を主成分とした金属ガラスのガラス転移温度が 75°C であることが報告されている（参考文献 1）。また、Kumar らは、ガラス転移温度が 230°C の Pt 基バルク金属ガラスの表面にナノインデントで圧痕を打ち、ガラス転移によって圧痕が消える様子を観察した（参考文献 2-4）。従って、Au 基金属ガラス薄膜を作製してその表面に傷を付け、ガラス転移温度まで加熱すれば、 100°C 以下の室温付近で傷を自己治癒するコーティング材となる可能性がある。実際に、Au-Ge アモルファス合金薄膜を作製すると、作製直後の色は灰色である。しかし、作製した薄膜試料を室温で放置して翌日確認すると、プラズモン吸収による薄い緑色を示す Au 相と他の灰色の相に結晶化し明瞭に分離する。このように、Au は表面拡散が低温でも高速であるため、Au 基金属ガラスを薄膜として用いることは困難である。そこで本研究では、Au と同じ貴金属である Pd を主成分とする新奇な金属ガラスを見出すとともに、その熱力学的特性ならびに加熱に伴う薄膜表面の変化について知見を得たので報告する。

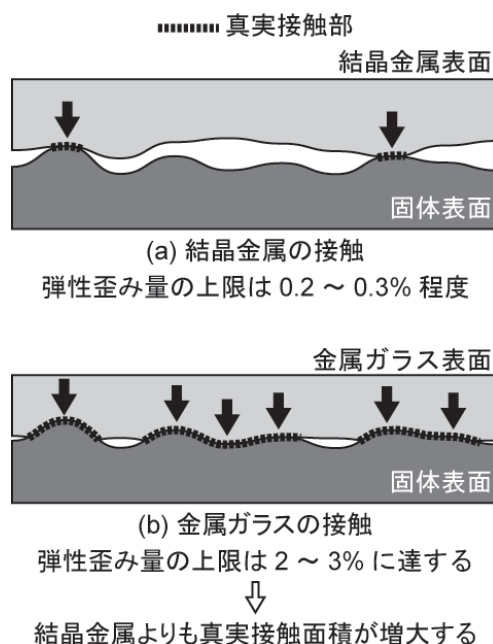


図 2 金属ガラスは結晶金属よりも他の固体との真実接触面積が大きい。

2. 実験方法

混合後に組成が $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ となるように純 Pd、純 Cu、純 Ge の小片を透明石英ノズルに入れ、Ar ガス雰囲気中にて高周波誘導加熱により溶解した合金液体を、6000rpm で回転する直径 18cm の銅ロール表面で急冷した。作製した液体急冷リボン材試料のうち、鋭い金属光沢を示す部分のみを選別して試料とした。作製したリボン材試料に含まれる相を Cu 管球を用いた X 線回折実験 (XRD) により調べた。また、透過電子顕微鏡法により試料内部組織を観察した。なお、透過電子顕微鏡観察用試料は液体窒素で冷却しながら Ar を用いたイオン研磨により作製した。リボン材試料のガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_x 、融点 T_m 、液相温度 T_l の測定を、入力補償型示差走査熱量測定装置(DSC)ならびに示差熱分析装置(DTA)を用いて昇温速度 0.67 K/s で行った。

また、電子ビーム蒸着装置を製作し、Pd-Cu-Ge 薄膜を Si ウエハー基板ならびにスライドガラス基板上に作製した。作製した薄膜試料の組成を電子プローブマイクロアナライザーで測定した。その際、薄膜の組成ならびに膜厚を PRZ 法 ($\phi(\rho z)$ 法) で求めた。ガラス転移温度ならびに結晶化温度を、スライドガラス基板上に作製した薄膜試料を加熱・冷却しながら四探針法による電気抵抗変化を測定して決定した。また、Si ウエハー基板上に作製した薄膜試料について、薄膜作製直後ならびにガラス転移後、結晶化後の薄膜の密度・膜厚・表面粗さを、多層膜ミラーにより平行化した Cu $K\alpha$ 線を入射 X 線に用いた X 線反射率測定により評価した。同時に、通常の XRD 測定も行い、X 線反射率測定を行った試料に含まれる相を確認した。薄膜試料をガラス転移ならびに結晶化させるため熱処理を行う際は X 線回折装置の試料ステージから取り外す必要があるが、目印を付して試料を毎回ほぼ同じ場所に取り付け直すことができるようにした。

3. 結果と考察

3.1 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラスの熱力学的性質

$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 液体急冷リボン材試料の XRD 図形を図 3 に示す。ごく僅かに結晶相の存在を示すブラッグ回折ピークが見られるがその強度は極めて弱く、この試料がほぼアモルファス単相であることを示している。透過電子顕微鏡観察で内部組織を観察したところ、XRD 図形が示す通り、少量のナノ結晶を含むがほとんどがアモルファス相であった。次に、リボン材の DTA 測定結果を図 4 に示す。この試料は 400°C までに結晶化が完了し、その後 $T_m = 625^\circ\text{C}$ で融解が始まり、 $T_l = 855^\circ\text{C}$ で完全に液体になることが分かった。続いて、結晶化が完了している約 450°C までの昇温実験を 2 回繰り返したときの DSC 測定結果を図 5 に示す。2 回目の測定結果を基準として 1 回目の測定結果を比較すると、100°C 付近から生じる結晶化による発熱ピークの直前に吸熱が観察されたことから、この試料はガラスであり T_g が概ね 50°C であることがわかった。

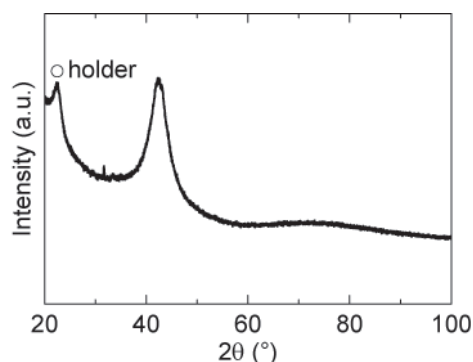


図3 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 液体急冷リボン材試料の XRD 図形.

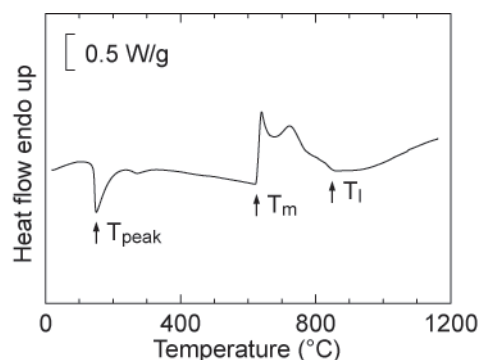


図4 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 液体急冷リボン材試料の DTA 測定結果.

本研究で見出した $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラスを単ロール液体急冷法で作製する際、ガラス化するのはいりボン材の一部である。そこで、ガラス化の難易度の指標の一つである換算ガラス化温度 $T_{rg} = T_g/T_m$ を $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラスについて求めると 0.36 であった。金属ガラスに限らず、多くのガラスについて T_{rg} は概ね 0.5~0.7 程度であることが経験的に知られており、 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラスは一般的なガラスと比べて T_g が T_m と比べて大幅に低いことを示している。ガラスを作製するためには液体からガラス状態となる温度まで急冷する必要があることから、 T_{rg} が大きいほど急冷に必要な時間が短くなるのでガラス化し易い。ゆえに、 $T_{rg} = 0.36$ の $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラスは一般的なガラスよりもガラス化が困難であり、作製した液体急冷リボン材のすべてがガラスではない本研究の結果とも一致する。

ところで、 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ と同程度の低い T_{rg} を示すガラスは他にあまり見つからないが、特徴的な分子構造を有する高分子ガラスであるポリエチレン (PE) とポリテトラフルオロエチレン (テフロン, PTFE) の T_{rg} がおよそ 0.3 前後である。PE と PTFE は高分子ガラスの中でも、直鎖状の分子構造から側鎖が少ない特徴と、極性子を持たないことから水素結合のような強力な分子間力が少ない特徴を有する。高分子ガラスのガラス転移は熱エネルギーによって分子が運動することにより生じると言われている。従って、ガラス転移を生じる分子の運動を拘束する側鎖・極性子を持たない PE や PTFE は、同じ分子量の高分子ガラスと比べて低温からガラス転移を生じ得る。金属ガラスには分子構造は存在しないが、20 面体構造や三角プリズム構造の三次元的・立体的なクラスターがあるとの報告がある。PE や PTFE のように、 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラスには

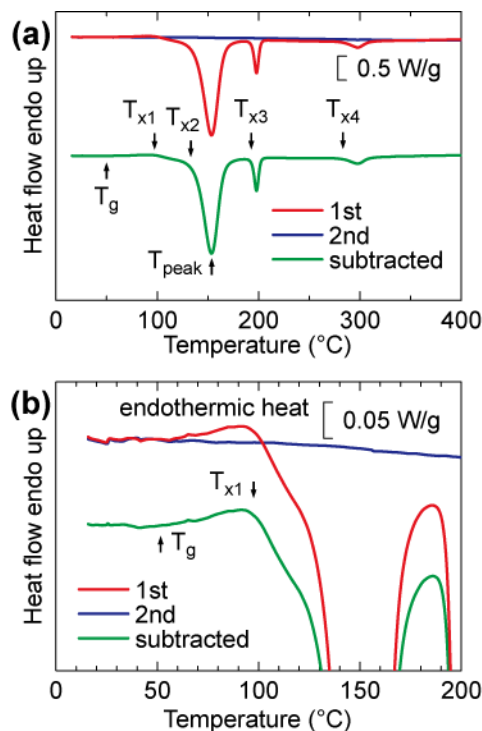


図5 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 液体急冷リボン材試料の DSC 測定結果. (a) 全体図, (b) ガラス転移温度付近の拡大図.

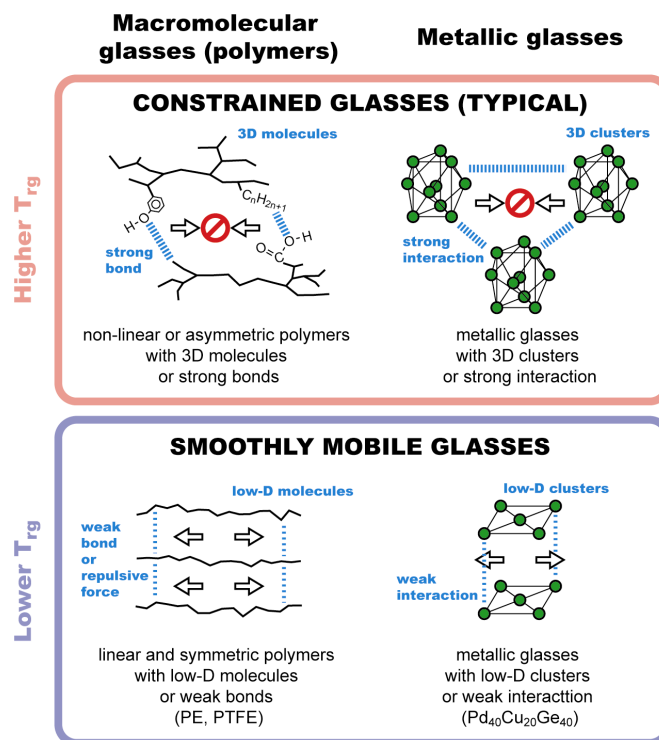


図6 PE や PTFE との比較を通して考えられる、 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラス中のクラスターと換算ガラス化温度の関係.

低次元の平面的・直線的なクラスターが存在するか、あるいは、クラスターは三次元的・立体的であるがクラスター間に強い引力が働いていない可能性がある（図 6）。現在、この新奇的な $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラスの構造について、X 線異常散乱ならびに三次元アトムプローブによる解析を行っている。

3.2 加熱に伴う $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ 金属ガラス薄膜の構造変化測定

図 7 は本研究で作製した $\text{Pd}_{48}\text{Cu}_{21}\text{Ge}_{31}$ 金属ガラス薄膜の電気抵抗変化を加熱・冷却しながら大気中で測定した結果である。加熱時に 65°C でガラス転移を生じ、 107°C から結晶化が開始、 170°C 付近で完全に結晶化が完了することがわかる。そこで、試料を 80°C 、 120°C 、 170°C まで加熱して空冷し、室温で X 線反射率を測定して、 $\text{Pd}_{48}\text{Cu}_{21}\text{Ge}_{31}$ 金属ガラス薄膜の密度、膜厚、表面粗さを評価した。

$\text{Pd}_{48}\text{Cu}_{21}\text{Ge}_{31}$ 金属ガラス薄膜の XRD 図形と X 線反射率を、(a) 試料作製直後、(b) 80°C で 15 分加熱後空冷、(c) 80°C でさらに 15 分加熱後空冷、(d) 120°C で 15 分加熱後空冷、(e) 170°C で 15 分加熱後冷却、について測定した。また、熱処理のために試料を取り外す作業の影響を調べるため、(b) の熱処理を行った後の X 線反射率測定を行った後、試料を取り外して熱処理を行わずに取り付け直し、再度 X 線反射率測定を行った（状態(b')）。

図 8 はスライドガラス基板上に作製した $\text{Pd}_{48}\text{Cu}_{21}\text{Ge}_{31}$ 金属ガラス薄膜の XRD 図形を試料作製直後(a)ならびに熱処理を行った(c)、(d)、(e)の状態について測定した結果である。(a)、(c)の状態では結晶化は開始していないので、XRD 図形にも結晶相からのブラッグ回折ピークは観察されなかった。また、(d)の状態でも結晶化した量が少ないか、あるいは、ナノ結晶化が起こっているため、明瞭な回折ピークは観察されなかったと考えられる。一方、 170°C まで加熱した(e)の状態の試料は完全に結晶化しており、鋭い回折ピークが観察された。

次に、図 9 は Si ウエハー基板上に作製した $\text{Pd}_{48}\text{Cu}_{21}\text{Ge}_{31}$ 金属ガラス薄膜の(a)-(e)の状態について X 線反射率測定を行った結果である。それぞれの X 線反射率プロファイルについて、Si ウエハー基板に金属ガラス薄膜のみが存在するだけの単純なモデルで計算しフィッティ

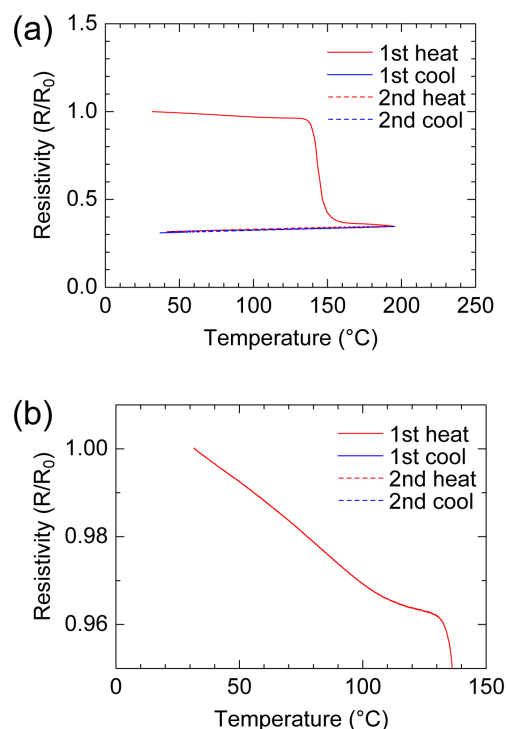


図 7 加熱・冷却に伴う $\text{Pd}_{48}\text{Cu}_{21}\text{Ge}_{31}$ 薄膜試料の電気抵抗変化. (a) 全体図, (b) ガラス転移温度付近の拡大図.

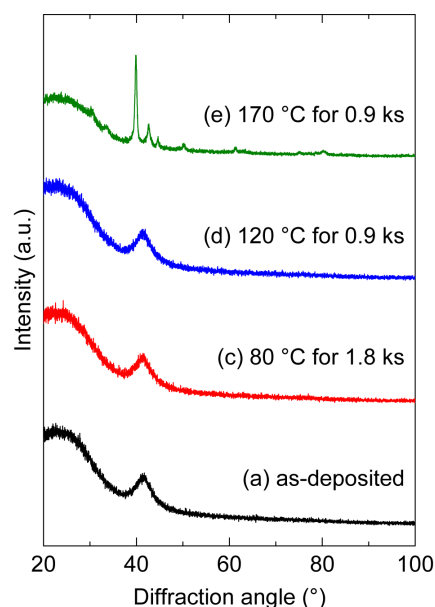


図 8 熱処理に伴う $\text{Pd}_{48}\text{Cu}_{21}\text{Ge}_{31}$ 薄膜試料の XRD 図形の変化.

ングを行った結果が赤で示す実線である。赤の実線で示す計算値が得られたときの密度、膜厚、表面粗さを整理したのが図 10-12 である。最も明瞭なのは結晶化に伴う密度と表面粗さの変化である。成膜直後と比較すると、結晶化によって密度が約 1%増加、膜厚が約 2%減少、表面粗さが 28%増大した。但し、ガラス転移によって成膜直後の表面がより一層平滑になったかどうかについては、大きな変化は見られなかった。その原因として、(1) 基板表面が元々滑らか過ぎた、(2) X 線反射率測定と熱処理のための試料取り外し・取り付けの影響による誤差に埋もれている、などが挙げられる。そこで、現在、Si ウエハー基板に研磨痕を付けてから Pd-Cu-Ge 金属ガラス薄膜を成膜し、かつ、薄膜試料を X 線回折装置から取り外さずに加熱できるようにするためのステージを作製して研究を継続している。

4. 結論

まず、50℃の低温でガラス転移を生じる Pd₄₀Cu₂₀Ge₄₀ 金属ガラスを見出し、この金属ガラスが他の金属ガラスに限らず、無機ガラス・高分子ガラスを含む多くのガラスと比較して大幅に低い換算ガラス化温度を示すことを明らかにした。続いて、Pd₄₀Cu₂₀Ge₄₀ に近い組成を有する Pd₄₈Cu₂₁Ge₃₁ 金属ガラス薄膜を作製し、そのガラス転移ならびに結晶化に伴う薄膜の密度・膜厚・表面粗さの変化を評価した。

謝辞

本研究は、平成 23 年度低炭素社会実現のための基盤材料創製研究事業に係る研究プログラムの助成により行った。X 線反射率の測定では東北大金研・准教授・林好一先生ならびに東北大多元研・助教・中村貴宏先生に、X 線異常散乱の測定では熊本大理・教授・細川伸也先生に、金属ガラスの粘性測定では東北大金研・准教授・加藤秀美先生に、三次元アトムプローブ測定では東北大金研・准教授・宮本先生、技術補佐員・新房邦夫様ならびに教授・古原忠先生にご指導を賜ったので、ここに御礼申し上げる。

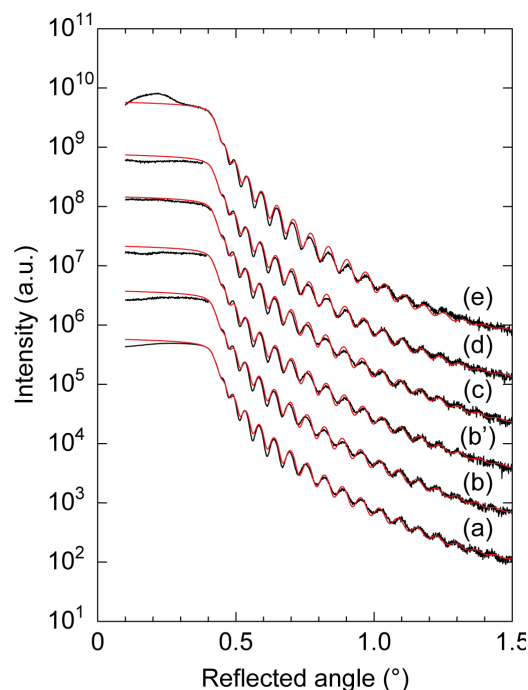


図 9 熱処理に伴う Pd₄₈Cu₂₁Ge₃₁ 薄膜試料の X 線反射率プロファイルの変化。

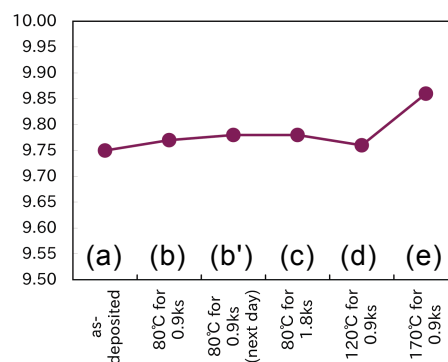


図 10 熱処理に伴う Pd₄₈Cu₂₁Ge₃₁ 薄膜試料の密度変化。

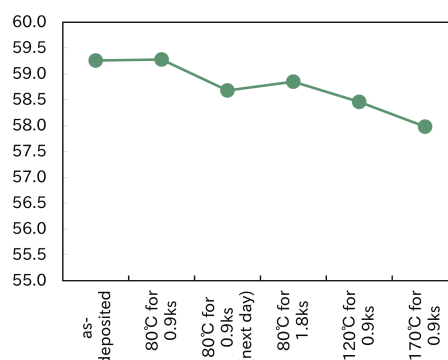


図 11 熱処理に伴う Pd₄₈Cu₂₁Ge₃₁ 薄膜試料の膜厚変化。

参考文献

- 1) Gold based bulk metallic glass, J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson and A. Peker, Applied Physics Letters, **87** (2005) 061912.
- 2) Write and erase mechanism for bulk metallic glass, G. Kumar and J. Schroers, Applied Physics Letters, **92** (2008) 031901.
- 3) Atomistically smooth surfaces through thermoplastic forming of metallic glass, G. Kumar, P. A. Staffier, J. Blawdziewicz, U. D. Schwarz and J. Schroers, Applied Physics Letters, **97** (2010) 101907.
- 4) In situ measurements of surface tension-driven shape recovery in a metallic glass, C. E. Packard, J. Schroers and C. A. Schuh, Scripta Materialia, **60** (2009) 1145.

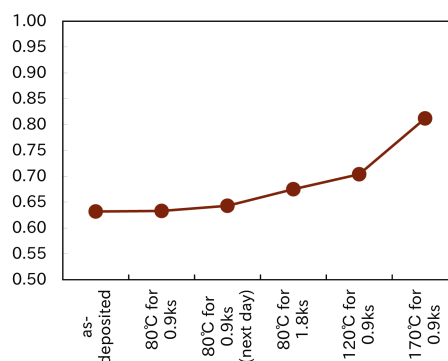


図 12 熱処理に伴う $\text{Pd}_{48}\text{Cu}_{21}\text{Ge}_{31}$ 薄膜試料の表面粗さ変化.

発表論文

- 1) Pd-based metallic glass with a low glass transition temperature, T. Yamamoto, K. Hayashi, I. Seki, K. Suzuki and M. Ito, Journal of Non-Crystalline Solids, **359** (2013) 46.
- 2) Anomalous x-ray scattering for structural characterizations of $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ metallic glass, T. Yamamoto, S. Hosokawa, J.-F. Bérar, N. Boudet, W.-C. Pilgrim, K. Hayashi and H. Kato, Journal of Physics: Conference Series, accepted.

1) Title:

Self-healing metallic thin films using metallic glasses with low transition temperature

2) Author:

Tokujiro Yamamoto

Advanced Research Center of Metallic Glasses, IMR (Present: Utsunomiya University)

3) Abstract:

It was found that a $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ metallic glass exhibits glass transition at 50 °C near room temperature. Reduced glass transition temperature of most glasses is about 0.5~0.7, but that of the $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$ metallic glass is only 0.36, which is similar to those of polyethylene (PE) and polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon). Pd-Cu-Ge metallic glass thin films, exhibiting glass transition near room temperature, were deposited on substrates, and their density, thickness and surface roughness were evaluated by measurement of X-ray reflectivity.