薄膜金属ガラスを用いた微細構造物の製作 (第1報) *

— 薄膜金属ガラスの製作と過冷却液体域を利用した微細成形 —

秦 誠一** 後藤 潤*** 佐藤海二** 下河辺 明**

Fabrication of Micro Structures using Thin Film Metallic Glass

- Fabrication of Thin Film Metallic Glass and Micro-Forming using the Supercooled Liquid State -

Seiichi HATA, Jun GOTO, Kaiji SATO and Akira SHIMOKOHBE

This paper describes the fabrication process, internal stress relaxation and micro-forming of a thin film metallic glass (TFMG). Metallic glasses are kind of amorphous alloys having suitable characteristics for micro-mechanical systems as isotropic and homogeneous. Moreover metallic glasses softens in a certain temperature range called the supercooled liquid state, which makes metallic glasses easily formed into a three-dimensional shape. In this paper, Zr based TFMG was deposited by RF magnetron sputtering. The TFMG had the supercooled liquid state whose temperature width was 61K. Its physical properties such as density, corrosion resistance were measured as well. Micro-beams of TFMG were made by the rift off process. Although, the produced micro-beams buckled because of the internal stress by sputtering, this internal stress was relaxed by heating TFMG to the supercooled liquid state. Finally, TFMG micro beams were softened and micro-formed by heating it into the supercooled liquid state. The deformation mechanism was analyzed using a bimetal cantilever model and calculated results coincided with experimental ones.

Key words: metallic glass, thin film, micro-forming, micro-beam, supercooled liquid, rift off process, internal stress relaxation, three-dimensional shape

1. 緒 言

マイクロマシニング技術は、医療、情報機器分野を始めとして、様々な分野での応用が検討されている。その一層の発展のためには、マイクロマシニングに対する多様な要求にこたえられる材料による微細構造物の製作が不可欠であり、微細構造物に適した材料の開発とその微細加工技術が要求されている。本研究では、微細構造用材料として金属ガラスに着目した。金属ガラスはアモルファス合金の一種であり、結晶構造に起因する欠陥が本質的に存在せず、等方・等質材料である。そのため、材料強度の寸法依存性や、ばらつきが小さいことが予想され、微細構造物に適した材料と考えられる。また、用途に応じた強度、耐食性、磁気的性質を熱処理など複雑な工程を経ないで組成元素の調整のみによって実現することができる。さらに、金属ガラスは過冷却液体域と呼ばれる一定の温度領域において半固体状に軟化し、酸化ガラス同様の粘性流動を示す。したがって、その粘性流動を利用した立体的な微細構造物の成形など、新しい微細加工が可能と考えられる。

現在、金属ガラスは、Zr基、Pd基、Fe基など様々な組成で発見されており、一般に高い硬さ、強度、弾性限界と耐食性を有する。現在、バルク材の熱的、機械的性質については活発に研究されている^{1)~4)}。しかし、薄膜化され微細構造物に適用された例はいまだ見られない。特に薄膜化した場合、金属ガラスの特徴である数10K以上の広い温度幅の過冷却液体域が発現するのか不明である。

そこで本報では、スパッタ法を用いたZr基金属ガラスの薄膜化とマイクロマシニングによる微細構造製作を試みた。さらに、金属ガラス特有の過冷却液体域での粘性流動を利用した微細加工法について検討した。

2. 薄膜金属ガラスの成膜

2.1 金属ガラスの特徴

金属ガラスの大きな特徴は、従来のアモルファス合金では見られない広い過冷却液体域の存在である。過冷却液体域はガラス転移点 T_g 以上、結晶化開始温度 T_x 以下で定義される。図1は金属ガラスの各相における特徴を示したものである。

図1において室温から T_g まで、金属ガラスはアモルファス相の固体であり、一般に高強度、高い硬さ、高弾性限界等、優れた機械的性質を示す。温度が T_g を超えると、金属ガラスは過冷却液体、すなわち液体に相転移する。過冷却液体では金属ガラスは、酸化ガラスと同様に温度に比例して粘性が低下する。 T_g 付近の粘性は 10^{12} Pa·s 程度であり、温度の上昇に伴って、 10^6 Pa·s 程度まで粘性が低下する⁵⁾。さらに温度を上げ T_x を超えると過冷却液体は結晶化し、金属ガラスは結晶相の固体となる。結晶化した金属ガラスは一般にもろく、アモルファス相で示した優れた機械的性質が失われる。結晶化した金属ガラスは融点 T_m において、他の合金同様、融解し液体となる。

Fig. 1 Characteristics of metallic glasses

* 原稿受付 平成11年7月2日

** 正会員 東京工業大学精密工学研究所 (横浜市長津田 4259)

*** 東京工業大学大学院 (現、三菱自動車 (株); 港区芝 5-33-8)

すなわち金属ガラスは、非晶質相の固体、過冷却液体、結晶相の固体、液体の四つの状態を有する。 T_g での相転移は可逆性であり、過冷却液体を徐冷して、 T_g 以下となった金属ガラスはアモルファス相となる。しかし、 T_x 以上に加熱したり、過冷却液体の状態でも長時間放置すると結晶化し、結晶化後の固体は冷却してもアモルファス相にはならず、 T_x での相転移は不可逆である。

2.2 RFマグネトロンスパッタ法による成膜

以上のような特徴を持つ金属ガラスは、他のアモルファス合金同様、ロール法による箔帯やガスアトマイズ法による粉末のほかに、液体急冷法による鋳造でバルク材が得られることが大きな特徴である。しかし、箔帯以下の厚さ(10 μm 以下)を有する薄膜が製作された例は無い。

そこで、RFマグネトロンスパッタ法により、薄膜金属ガラスの成膜を試みた。実験にはサンヨー電子(株)製RFマグネトロンスパッタ装置SVC-700RFを用い、表1の成膜条件によりZr基薄膜金属ガラスの製作を試みた。

成膜した薄膜がアモルファス相であることを確認するために、透過型電子顕微鏡(TEM)による電子線回折像を撮影した。まず、表1の条件で、アルミニウム箔上に成膜した後、希水酸化カリウム水溶液でアルミニウム箔を溶かして、薄膜を分離した。図2は分離した成膜直後の薄膜(a)と、 10^{-3} Paの真空中で、773K、600秒間加熱した薄膜(b)の電子回折像である。

図2(a)はアモルファス相特有のハローパターンが観察できるが、図2(b)では、加熱による結晶化でアモルファス相が消失し、結晶相の場合に観察される多数の輝点がみられる。したがって、成膜直後の薄膜は、アモルファス相であることが確認された。

次に、薄膜金属ガラスを誘導プラズマ発光分析(IPC)により分析し、スパッタターゲットとの組成のずれを測定した結果を表2に示す。表2よりターゲットに比べ銅が過剰な薄膜が成膜されたことが明らかとなった。これは、銅のスパッタ率が他の元素に比べ高いため⁶⁾と考えられる。

Table 1 Depositing condition

Target composition	Zr ₇₅ Cu ₁₉ Al ₆ (at. %)
RF Power	200W
Ar gas pressure	0.04Pa
Pre-sputtering time	20min
Sputtering time	180min
Deposition rate	21.7nm/min

Fig. 2 Electron diffraction pattern of the thin film metallic glass

Table 2 Composition of target and thin film

Element	Zr	Cu	Al (at.%)
Target	75	19	6
Thin film	66.3	33.3	0.4

Fig. 3 DSC curve of the thin film metallic glass

成膜した薄膜が金属ガラスであることを確認するために、過冷却液体域の存在を検証した。図3は示差走査熱量計(DSC)による比熱変化を測定した結果である。

図3より表1の成膜条件を用いた薄膜は、 $T_g=633$ K、 $T_x=694$ K、 $\Delta T_x(T_g-T_x)=61$ Kの過冷却液体域を有する薄膜金属ガラスであることを確認した。この薄膜金属ガラスと組成の近い、液体急冷法により製作されたバルク金属ガラスZr₆₇Cu₃₃(原子%)の過冷却液体域は、 $T_g:603$ K、 $T_x:669$ K、 $\Delta T_x:66$ Kである⁷⁾。バルク材に比べて T_g が30 K高く、 ΔT_x が5 K狭いが、これは組成の微妙なずれと、スパッタ時に薄膜内に取り込まれるアルゴン原子の影響などが考えられる。

なお、スパッタ時のアルゴン圧力を0.1 Pa、0.01 Paと変化させて成膜した薄膜には、過冷却液体域が見られなかった。したがって、RFスパッタ法による薄膜金属ガラスの成膜は、成膜条件(特にアルゴン圧力)に大きく影響されると考えられる。

3. 薄膜金属ガラスの微細加工

3.1 薄膜金属ガラスの耐食性

前章の結果より得られたZr基薄膜金属ガラスを微細構造物に適用するために、フォトリソグラフィを中心とした微細加工法(マイクロマシニング)を用いて、薄膜金属ガラスの微細加工を試みた。まず、薄膜金属ガラスの耐エッチング性を調査した。表3にシリコン熱酸化膜上に成膜した薄膜金属ガラスの各種エッチング液に対する耐性を示す。

表3より、Zr基薄膜金属ガラスは、ふっ酸緩衝液には侵されるものの、マイクロマシニングに用いられる他の代表的なエッチング液には、高い耐食性を示すことが分かる。また、ふっ酸緩衝液に対しては激しく反応し、不溶性の黒色の反応物を生成した。

Table 3 Corrosion resistance of the thin film metallic glass

Etchant	KOH	TMAH	HCl	H ₃ PO ₄	HClO ₄	HF+HNO ₃
Density (wt%)	46	15	36	85	60	2+2
Corrosion resistance	○	○	○	○	○	×

○ : not etched × : etched

3.2 微細はり構造の製作

前述したように、Zr基薄膜金属ガラスはふっ酸緩衝液以外の酸、アルカリに高い耐食性を有し、ふっ酸緩衝液に対してはエッチングの際には不溶性の反応物を生じる。したがってエッチング法によりZr基薄膜金属ガラスの微細加工を行う場合、マスク材の選定や、エッチング後の形状精度の維持が困難であると考えられる。そこで、図4に示すようなリフトオフプロセス^{8), 9)}を用いて、微細はり構造(片持ちはり)の製作を試みた。リフトオフ法によれば、薄膜金属ガラスをエッチングする必要が無く、数 μm 以上の比較的厚い膜厚の構造物を製作できる。

図5に製作したZr基薄膜金属ガラス製片持ちはりの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。いずれのはりも大きく下側に湾曲しているが、これはスパッタ成膜時に薄膜内部に生じる厚さ方向に偏在した内部応力のためと考えられる。

Fig. 4 Micro machining process of thin film metallic glass beams

Fig. 5 Thin film metallic glass beams

3.3 過冷却液体域での焼きなましによる内部応力の緩和

以上の検討により、Zr基薄膜金属ガラスが成膜可能となり、従来のマイクロマシニングの手法により微細構造物の製作が可能であることが明らかとなった。しかし、図5に示したようにスパッタ法により成膜したZr基薄膜金属ガラスには大きな内部応力が存在し、製作したはり構造が大きく湾曲した。このように薄膜の内部応力は、薄膜により構成される微細構造体を変形させ、さらには構造自体の破壊につながるため、マイクロマシンのみならず、大規模集積回路の回路形成においても問題となっている^{10), 11)}。

この問題を解決する従来の手法としては、スパッタ時の雰囲気ガス(Ar)圧力を制御する方法¹²⁾や、イオン注入を行う方法¹³⁾がある。しかし、いずれも膜質に大きな影響を与える方法であり、薄膜金属ガラスに適用した場合、過冷却液体域の消失や結晶化などが発生する恐れがある。そこで金属ガラスの過冷却液体域での粘性流動を利用して、薄膜金属ガラスの内部応力緩和を試みた。

具体的には、図4に示した工程において、(5)のリフトオフ終了後、シリコン基板を水酸化カリウムにて異方性エッチングし、片持ちはりとする(図4(6))前に、基板ごと過冷却液体域まで加熱し、焼きなますことで、薄膜の粘性流動による内部応力の緩和を試みた。加熱は赤外線真空加熱装置(真空理工製 IVF1000W)内にて真空中(5×10^{-3} Pa以下)で行った。焼きなまし条件として、昇温速度10 K/minで663 Kまで加熱し、60秒間加熱保持し、冷却速度10 K/minで323 K以下まで冷却した。焼きなまし後、真空加熱装置より基板を取り出し、図4(6)と同様に350 K、42 %の水酸化カリウムで30分間基板をエッチングし、薄膜金属ガラスの片持ちはり部分を基板より分離した。

図6は焼きなましを行った場合の片持ちはりの形状をSEMにより観察したものである。図より、焼きなまししたものは、ほぼ真直な片持ちはりが形成されることが分かる。また、焼きなましによる結晶化の有無をX線回折により確認した。ここでX線回折を用いた理由は、試験片をTEM観察が可能なまでに薄片化することが困難であったためである。X線回折の結果は図示しないが、結晶化に伴うピークは無く、結晶化していないことを確認した。さらに、焼きなまし条件を過冷却液体域以下の630 Kで600秒間とした場合、内部応力の緩和は生じず、はりが湾曲した。したがって、薄膜の内部応力緩和は金属ガラスの過冷却液体域での粘性流動によるものと考えられる。

Fig. 6 Annealed thin film metallic glass beams

3.4 過冷却液体域での微細成形加工

焼きなましにより内部応力を緩和し真直とした片持ちはり
を、再度過冷却液体域へ加熱することで、真直な片持ちはり
をその自重により変形させ、曲がりはりとする微細成形を試
みた。通常、マイクロメートルオーダーの寸法を有する微細構
造物には、自重の影響は極めて小さい。事実、図6に示した
片持ちはりでは、最も長い500 μm のはりでも、自重による
たわみは表面形状測定顕微鏡（キーエンス社製VF-7510）で
測定した場合、装置の分解能（0.1 μm ）以下であった。しか
し、過冷却液体域における金属ガラスは、前述のように粘性
流動を示し、粘度は 10^{12} Pa $\cdot$ s以下となる。この粘性流動を
利用することで、はりの微細成形が可能と考えた。

実験に使用した片持ちはり、幅50 μm 、厚さ2 μm 、長さ
100, 200, 300, 400, 500 μm の5種類のはりが一つの基板
に形成されているものを用いた。この片持ちを前節の焼
きなまし条件で焼きなましを行い真直なはりを製作した。こ
の真直なはりのたわみを前述の表面形状測定顕微鏡で測定し
た後、再び真空加熱炉内で、加熱速度10 K/min、目標温度
660 Kで600秒間加熱保持し、冷却速度10 K/minで室温ま
で冷却した。冷却後、真空加熱炉より取り出して、再度はり
のたわみを測定した。加熱前後におけるはりのたわみの測定
結果を図7に示す。

図7より、加熱前の微細はり、先端から100 μm 程度ま
での部分を除いてほとんど真直であるが、加熱後はいずれの
長さの微細はりも基板方向にたわんでいる。ここで、加熱前
の微細はりにおける先端部分のたわみは、以下のような原因
により発生したと考えられる。すなわち図4（5）で示した
リフトオフ時に、ポリイミドを除去するためにシリコンの
エッチング液でもある水酸化カリウムを使用しているため、
パターニングされた微細はり周辺の基板（シリコン）も一緒
に異方性エッチングされ、エッチピットを生じる。このエッ
チピット内に微細はり先端が緩和前の内部応力により変形し、
そのまま焼きなましにより内部応力が緩和されたためと考え
られる。

一方、変形後の微細はり、上述した焼きなまし時の変形
の影響が大きい長さ100 μm のものを除いて、ほぼ同じたわ
み曲線上にあることが分かる。これは、自重による変形より
も、パイメタル効果など一様な曲げモーメントを微細はりに
生じさせる要因により、微細はりが変形していることを示唆
している。そこで、パイメタル構造となるような物性の異な

Fig. 7 Deformation of beams

Table 3 Composition of micro beam surfaces

Element	Zr	Cu	Al	Si	O (at.%)
Upside	74.8	14.4	2.98	0.02	7.82
Downside	72.3	13.3	2.79	1.10	9.88

Fig. 8 Atomic percentage of Si and Zr

る層が微細はりに存在するか確認するため、微細はりの上側
と下（基板）側の組成をエネルギー分散型X線検出器（EDS）
により測定した。測定結果を表3に示す。

表3より、微細はりの下側には、シリコンと酸素が上側に
比べ多く存在していることが分かる。そこで、微細はり裏側
の深さ方向にシリコンがどのように分布しているのか調べる
ために、オージェ電子分光分析を用いた。測定装置は、パー
キンエルマー社製PHI4300を用い、微細はり裏側のジルコニ
ウム、銅、アルミニウム、シリコン、酸素のオージェ電子エ
ネルギー強度を測定し、2分間のイオンスパッタにより試料
表面を削り、再び測定を行う。このプロセスを27回繰り返
し、得られたスパッタ時間に対するシリコンとジルコニウム
の相対的な原子濃度を図8に示す。

図8より、スパッタ時間が長くなるとシリコンの原子濃度
が低下し、相対的にジルコニウムの原子濃度が上昇する。ス
パッタ時間54分で、両者の原子濃度はほぼ等しくなった。
スパッタ装置の限界によりこれ以上のスパッタを行うことが
出来なかった。また、結果は図示しないが、スパッタ前後の
膜厚の測定により、54分間のスパッタで微細はり裏側は約
20 nm削られた。したがって、微細はり裏側には少なくとも
20 nmの深さまで、ジルコニウム原子と同数以上のシリコン
原子が存在していることが明らかとなった。この原因として、
金属ガラスを成膜する際に、基板のシリコン原子が金属ガラ
スの構成元素により逆スパッタされ、薄膜内に埋め込まれた
ためと考えられる。

3.5 過冷却液体域での微細成形メカニズム

以上の検討により、今回製作した微細はりは、その裏（基
板）側にシリコンを多く含む層が少なくとも20 nmの厚さで
存在し、これが薄膜金属ガラスとのパイメタルを形成してい
ることが明らかとなった。したがって図7に示した微細はり
の変形は、過冷却液体域での微細成形の際に、軟化した薄膜
金属ガラスとシリコン含有層とのパイメタル効果により変形
していることが予想される。そこで、数十nmという、極めて
薄いシリコン含有層が存在する薄膜金属ガラスが、過冷却液
体域にいてパイメタルとして変形可能であるか、シミュレー
ションにより検証した。シミュレーションにおいては、図9
に示す微細はりのモデルを用いた。

Fig. 9 The bimorph structure of the beam

また、モデル化に際しては、以下の仮定を行った。

- (1) 微細はりの変形は、自重とバイメタル効果により発生する。この時、過冷却液体は粘性体と仮定する。
- (2) 自重による微細はりの変形においては、シリコン含有層ははり全体の厚さに比べ極めて薄いため、シリコン含有層の変形は考慮しない。
- (3) 過冷却液体域での粘度は一定とし、粘性流動による変形時間は加熱保持時間と等しいとする。
- (4) 過冷却液体の粘度およびシリコン含有層の弾性率、熱膨張係数など実際に測定が困難な物性値は、バルク材の金属ガラスやシリコンの値を参考に、そのオーダ内で調節する。

以上の仮定のもと、微細はりのたわみの式を導出する。自重によるはりのたわみ y_w は、粘性-弾性対応¹⁴⁾により、ヤング率 E を粘度 η /変形時間 t で置き換えた、はりのたわみの一般式¹⁵⁾で表される。

$$y_w = \frac{\rho g t}{2 \eta h^2} (x^4 - 4 l x^3 + 6 l^2 x^2) \quad (1)$$

ここで、 y_w : はりのたわみ、 ρ : はりの密度、 g : 重力加速度、 t : 変形時間、 η : 目標温度における薄膜金属ガラスの粘度、 h : はりの高さ、 x : はり基部からの位置、 l : はりの長さ。

一方、図9に示すバイメタル構造において、温度変化 ΔT によるバイメタルの曲率半径 r は次式¹⁶⁾で与えられる。

$$r = \frac{h}{6(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T} k \quad (2)$$

$$\text{ここで、} \quad s_1 = \frac{h_1}{h}, \quad s_2 = \frac{h_2}{h}, \quad \omega = \frac{E_2}{E_1}$$

$$k = 3 + s_1^2 + s_2^2 + \frac{\omega s_2^3}{s_1} + \frac{s_1^3}{\omega s_2}$$

式(2)において、式(1)同様に粘性-弾性対応より、ヤング率 E_2 を粘度 η /変形時間 t で置き換え、さらに $h_1 \ll h$ であることを考慮すると式(2)は

$$r = \frac{2 \eta h_1 E_1 (2h - h_1) + \eta h (h - h_1)}{6(\alpha_1 - \alpha_2) \eta h_1 E_1 \Delta T} \quad (3)$$

Table 4 Model parameters

$\rho = 6.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$	$E_1 = 12 \times 10^{10} \text{ Pa}$
$g = 9.8 \text{ m/s}^2$	$\alpha_2 = 14.5 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$
$t = 300 \text{ s}$	$\alpha_1 = 3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$
$h = 2 \times 10^{-6} \text{ m}$	$\eta = 2 \times 10^{11} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
$h_1 = 20 \times 10^{-9} \text{ m}$	$\Delta T = 27 \text{ K}$

Fig. 10 Simulation of the beam deformation

となる。式(3)をはりのたわみの一般式¹⁵⁾

$$y = - \iint \frac{1}{r} dx dx + C_1 x + C_2 \quad (4)$$

に代入し、境界条件

$x=0$ の時、

$$y = \frac{dy}{dx} = 0 \quad (5)$$

を考慮して式(4)を解くと、バイメタル効果による微細はりのたわみ y_b は次式で表される。

$$y_b = \frac{3(\alpha_2 - \alpha_1) \eta h_1 E_1 \Delta T}{2 \eta h_1 E_1 (2h - h_1) + \eta h (h - h_1)} x^2 \quad (6)$$

したがって、微細はりのたわみは

$$y = y_w + y_b$$

$$= \frac{\rho g t}{2 \eta h^2} (x^4 - 4 l x^3 + 6 l^2 x^2) + \frac{3(\alpha_2 - \alpha_1) \eta h_1 E_1 \Delta T}{2 \eta h_1 E_1 (2h - h_1) + \eta h (h - h_1)} x^2 \quad (7)$$

で表される。式(7)を用いて、表4に示すモデルパラメータを用いて微細はりの過冷却液体域での微細成形のシミュレーション結果を図10に示す。

図10において、シミュレーション結果と実験結果は、はり長さ100 μm と各はりの先端部分以外は、ほぼ一致していることが分かる。はり長さ100 μm と各はりの先端部分において、シミュレーション結果と実験結果が一致しない原因としては、図7で示したように、過冷却液体域への加熱により変形させる前に、すでにはり先端部がたわんでおり、はり長さ100 μm のものは、その影響が特に大きいためと考えられる。なお、結果は図示しないが、式(7)において、自重による変形量を考慮しないモデルで、シミュレーションを行ったところ、式(7)のモデルよりも実験結果との一致が見ら

Fig. 11 Micro-forming of a beam by its own weight in the supercooled liquid state.

れなかった。したがって、パイメタル効果よりも影響は少ないものの、自重による変形も生じていると考えられる。

自重による変形をより明確に示すために、片持ちはり先端に幅広部を設けた微細はりを製作し、同様の加熱条件にて微細成形を試みた。過冷却液体域への加熱前後のはりのSEM写真を図11に示す。

図11より、先端に幅広部を設けた微細はりは、過冷却液体域への加熱後、大きくたわんでいる。たわみ量が大きすぎ、表面形状測定顕微鏡では測定が不可能であったが、図11より少なくとも200 µm以上はたわんでいることがわかる。

以上の結果より、20 nmという極めて薄いシリコン含有層が存在する薄膜金属ガラスが、過冷却液体域においてパイメタルとして変形することが示された。本研究の成膜条件では、薄膜金属ガラスを成膜する際に、シリコンを含む層が自動的に形成されてしまい、その厚みを制御することが出来ない。このようなシリコン含有層などの変質層の成膜を防止するプロセスが今後の検討課題の一つである。しかし一方、過冷却液体域においては数十 nmオーダーのシリコン含有層で、薄膜金属ガラスの微細はりが十分変形可能であることから、薄膜金属ガラスと異なった熱膨張係数を有する極めて薄い薄膜を薄膜金属ガラスに意図的に堆積させ、薄膜金属ガラスを用いた微細構造物を自在に変形させる可能性を示すことができたとも考える。また、自重による変形も、図11に示したように、微細構造物の形状を工夫することで、微細成形に利用可能であることが明らかとなった。

4. 結 言

Zr基金属ガラスの薄膜化と、薄膜金属ガラスを用いた微細構造の製作および、過冷却液体域での粘性流動を利用した微細加工法について検討し、以下の結果を得た。

- (1) RFマグネトロンスパッタ法を用いて、Zr基金属ガラス $Zr_{66.7}Cu_{33.3}Al_{0.4}$ (原子%) の薄膜化に成功した。成膜した薄膜金属ガラスは、 $T_g: 633\text{ K}$, $T_x: 694\text{ K}$, $\Delta T_x (T_g - T_x): 61\text{ K}$ の過冷却液体域を有することを確認した。
- (2) 薄膜金属ガラスを用いて、リフトオフ法により微細構造物(片持ちはり)を製作した。また、過冷却液体域での焼きなましにより、薄膜の内部応力が緩和され、真直な微細はりを製作することができた。
- (3) 製作した真直な微細はりを再度過冷却液体域に加熱す

ることで、変形させ微細曲がりはりを成形した。さらに、この成形メカニズムは、薄膜金属ガラスが過冷却液体域における粘性低下により、自重と、成膜時に生じたシリコンを含有する層によるパイメタル効果によるものであることをシミュレーションにより確認した。

今後は、加熱時間、加熱温度、微細構造物の形状などを利用して、過冷却液体域での変形量の制御を試みる。また、本微細成形法を利用して、従来の微細加工法では実現困難な三次元的形状を有する微細構造物を製作する予定である。

謝 辞

本研究は、日本学術振興会平成10年度未来開拓学術研究推進事業による委託研究「複合集積マシン」の援助によって行われた。また、実験は東京工業大学創造研究棟真空加工システム室を利用して行われた。さらに、実験に使用したポリイミドSP-811は東レ(株)より提供頂いた。記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region, *Mater. Trans., JIM*, **30**, 9, (1989) 965.
- 2) A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang and T. Masumoto: Al-La-Cu Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region, *Mater. Trans., JIM*, **31**, 2, (1990) 104.
- 3) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region, *Mater. Trans., JIM*, **31**, 3, (1990) 177.
- 4) 秦 誠一, 山田典弘, 早乙女康典, 井上明久, 下河辺明: 金属ガラスの精密・微細加工に関する研究 (Zr基金属ガラスの過冷却液体域における成形性), *日本機械学会論文集 (C編)*, **65**, 633 (1999) 2080.
- 5) 井上明久, 張 涛: アーク溶解法によるc m級アモルファス合金の生成, *金属*, 3月号 (1994) 47.
- 6) N. Laegreid and G. K. Wehner: Sputtering Yields of Metals for Ar^+ and Ne^+ Ions with Energies from 50 to 600 eV, *J. Appl. Phys.*, **32**, 3, (1961) 365.
- 7) H. Kimura, M. Kishida, T. Kaneko, A. Inoue and T. Masumoto: Physical and Mechanical Properties of Zr-Based Metallic Glasses, *Mater. Trans., JIM*, **36**, 3, (1995) 890.
- 8) D. W. Widmann: Metallization for Integrated Circuits Using a Lift-off Technique, *IEEE J. Solid-state Circuits*, SC-11, 4, (1977) 466.
- 9) 中村滋男, 中村洋介, 安宅 学, 藤田博之: TiNi形状記憶合金薄膜の加工法, *電気学会論文誌E*, 117(1) (1997) 27.
- 10) 生地文也, 永田三郎: 低圧プラズマスパッタリング法による金属薄膜の内部応力, *応用物理*, **42**, 2 (1973) 115.
- 11) H. Guckel, D. W. Burns, C. C. G. Visser, H. A. C. Tilmans and D. Deroo: Fined-grained Polysilicon Films with Built-in Tensile Strain, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-35 (1988) 800.
- 12) D. L. Smith and A. S. Alimonda: A New Flip-Chip Technology for High-Density Packaging, *IEEE Proc. 46th Electronic Components and Technology Conf.*, (1996) 117.
- 13) 田端 修ほか: イオン注入法による圧力センサ用窒化シリコン薄膜の機械的特性制御, *電気学会論文誌C*, 110(4) (1990) 228.
- 14) 例えば, W. フリュゲ: 粘弾性学, 培風館, (1973).
- 15) 例えば, 山田敏郎: 材料力学, 日刊工業新聞社, (1985).
- 16) K. Hosokawa, I. Shimoyama and H. Miura: Two-dimensional Micro-self-assembly using the Surface Tension of Water, *Sensors and Actuators*, A 57, (1996) 117.