

⑦インプリント試験のまとめ、および今後の課題

本項①～⑥では、Fe 基、Zr 基、Cu 基および Pd 基金属ガラス薄膜のインプリント試験を行い、微細パターン成形性の評価結果を述べた。以下に得られた結果をまとめる。

- ・凹型ホール金型による Fe 基金属ガラス薄膜のインプリント試験の結果、薄膜上に規則配列したドットパターンが転写され、Fe 基金属ガラス薄膜でもインプリント加工が可能であることを確認した。しかしながら、ドットパターンの転写はドロップレット上でのみに限定され、ドット形状も不均一で成形性に課題が残った。
- ・凹型ホール金型による Zr 基、Cu 基および Pd 基金属ガラス薄膜のインプリント試験の結果、ドロップレット上でのみの転写ではあるが、規則配列したドットパターン形成が確認され、これらの非磁性金属ガラス薄膜においてもインプリント加工が可能であることを確認した。また、ドット頂部の平坦性には課題があるものの、ドット形状の成形性は比較的良好であった。但し、Zr 基および Cu 基金属ガラス薄膜は金型との付着が認められた。このことから、離型時に金型との付着がない Pd 基金属ガラス薄膜がインプリント層として好適である。
- ・凸型ドット金型による低 P 含有量 Pd 基金属ガラス薄膜のインプリント試験の結果、転写されたホールパターンは、薄膜表面のドロップレットに影響を受けず、成形されたホールの底部が平坦で、ホール形状もばらつきが少ないことが明らかとなった。また、高 P 含有量 Pd 基金属ガラス薄膜を低粘性域でインプリントした結果、ホールの欠け・ずれが顕著に認められた。良好な形状転写はインプリント温度の厳密な制御が必要との知見を得た。
- ・凸型ドット金型（30 nm 径）による低 P 含有量 Pd 基金属ガラス薄膜のインプリント試験の結果、金型のパターン領域である 10 μm 角全域が転写でき、成形されたホール底部が平坦であることが明らかとなった。AFM によるホール形状の評価では、使用したカンチレバーの問題からホール形状が正確に測定できていない。AFM 測定ではカンチレバーの選択に課題が残った。

以上の結果から、低 P 含有量 Pd 基金属ガラス薄膜がインプリント層として好適であると判断した。更に、ドット金型で転写されたホールパターンの成型結果が良好であったため、より微細なパターンを有する金型での成形性評価および媒体成立性評価試料作製には、低 P 含有量 Pd 基金属ガラス薄膜およびドット金型を用いたインプリント法を採用することとした。今後の課題として以下の点が挙げられる。

- ・さらに微細なドット径金型に対応したインプリント条件の最適化
- ・パターンの微細化に対応した AFM 形状評価技術向上
- ・パターン大面積化に対応したインプリント装置の加圧機構改良

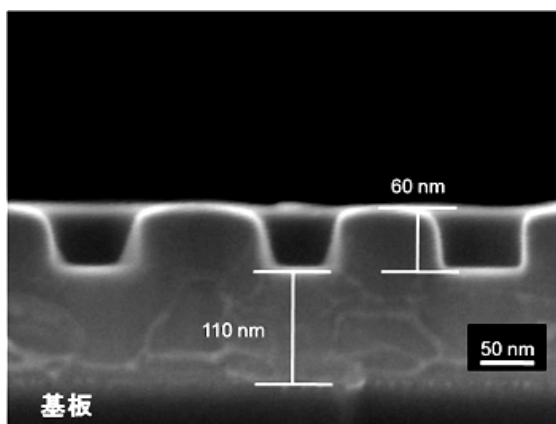
中間目標の記録密度を達成できるパターン作製には、金型のドットサイズの微細化が必須であると同時に、微細パターン金型に対応したインプリントの加熱温度、加圧力、加圧時間に加えて、離型温度等の最適化により、良好な成形性を確保することが最重要課題である。パターン形状評価技術の確立も併せて進め、中間目標である平方インチ当り 600 ギガビットの記録密度の達成を目指す。

VI. インプリントパターン上への硬磁性膜付与

平成 20 年度は、媒体としての成立性を検証するため、これまでに検討してきた金属ガラス薄膜インプリント層に磁気記録層を積層した複合積層膜を試作した。インプリント加工後に MGS 装置を用いて硬磁性記録層の Co/Pd 積層膜を成膜し、仕上げ加工として媒体表面の余分な硬磁性 Co/Pd 積層膜を研磨で取り除いた。これにより硬磁性記録層の磁性ドットの孤立化と共に表面平坦化を行い、媒体成立性評価試料とした。以下の①～④に検討した項目の詳細を述べる。

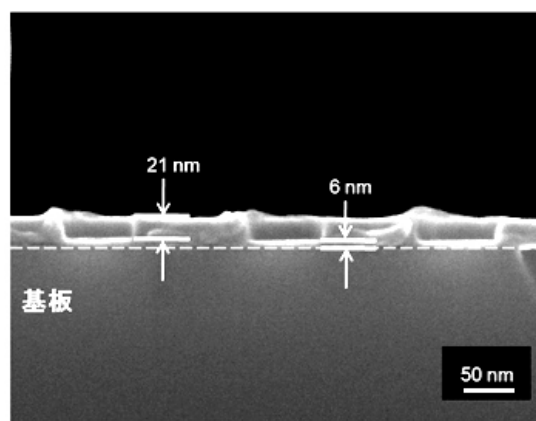
①インプリント後のホール底部の残膜厚さ

複合積層膜を構成する軟磁性裏打ち層は、磁気記録層からの垂直磁束を再び環流させる半閉磁路(磁束の通路)として機能するとともに、硬磁性記録層へのヘッドからの書き込み性能を向上させる⁷⁸⁾。従って磁気回路としての相互作用を強化するためには軟磁性裏打ち層と硬磁性記録層の間にある非磁性インプリント層の膜厚、特にインプリント後のホール底部の残膜厚さが極力薄いことが望ましい⁷⁹⁾。図①-119 に V 項④で作製した直径 90 nm のホール形状の FE-SEM 断面観察結果を示す。①-1 節IV項で作製した Pd 基金属ガラスの膜厚は当初 200 nm 程度であり、インプリント後の図①-119 では、インプリント層全体の膜厚約 170 nm に対して、形成されたホールの深さは約 60 nm、ホール底部膜厚は約 110 nm であった。そこで、インプリント前の Pd 金属ガラス薄膜の初期膜厚を 20 nm 程度に調整し、V 項④で用いたインプリント条件のうち、印加応力を 60 MPa としてインプリントを実施した。得られた直径 90 nm のホール形状の FE-SEM 断



図①-119 膜厚 170 nm の Pd 基金属ガラス薄膜に転写された直径 90 nm ホールの断面

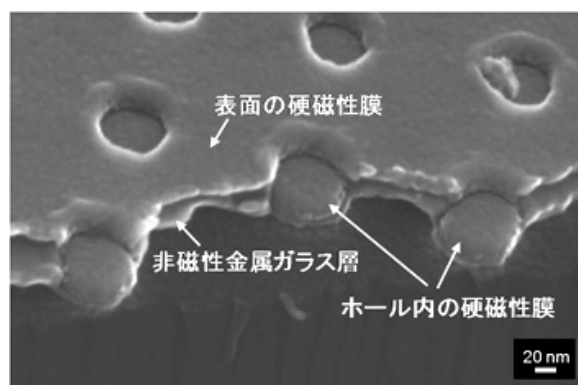
面観察結果を図①-120 に示す。インプリント層全体の膜厚約 27 nm に対してホール深さは約 21 nm となり、ホール底部膜厚は約 6 nm と残膜を薄肉化することに成功した。この結果によりホール内に充填した硬磁性記録層と軟磁性裏打ち層との磁気的カップリング強化が期待できる。従って以後 Pd 基金属ガラス薄膜の初期膜厚を約 20 nm として複合積層膜の作製に用いた。



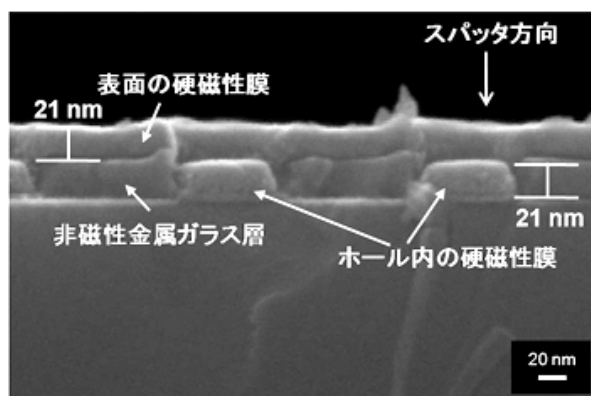
図①-120 膜厚 27 nm の Pd 基金属ガラス薄膜に転写された直径 90 nm ホールの断面

②ホールパターン上に成膜した Co/Pd 積層膜

導入した平行平板型の MGS 装置を用いて①-1 節IV項で述べた Co/Pd 積層膜を、本節 V 項の⑤の直径 90 nm のホールパターン上へ成膜した。Co/Pd 積層膜の厚さは約 20 nm とした。また、スパッタ方向の違いによる Co/Pd 積層膜の成膜状態の違いを比較するため、株式会社フルヤ金属所有の MGS 法による斜入射型スパッタ装置を用いて同様の膜厚で Co/Pd 積層膜を成膜した。図①-121 および①-122 に、本研究開発課題で導入した平行平板型 MGS 装置で成膜した Co/Pd 積層膜の FE-SEM による斜上からの観察結果、および断面観察結果を示す。図①-121 および①-122 では、ホールパターンに沿ってホール内および表面領域に Co/Pd 積層膜が成膜されており、ホール内および表面に成膜された Co/Pd 積層膜厚は同じ 20 nm 程度であることがわかる。更に Co/Pd 積層膜厚をホール深さと同程度に設定した場合、ホール内とホール上面エッジとの境界で Co/Pd 積層膜が分断されていることが確認できる。これは、後工程の Co/Pd 積層膜研磨除去で、ホール内の磁性ドットを孤立化させる場合に好都合であろう。一方、斜入射型 MGS 装置で成膜した Co/Pd 積層膜の

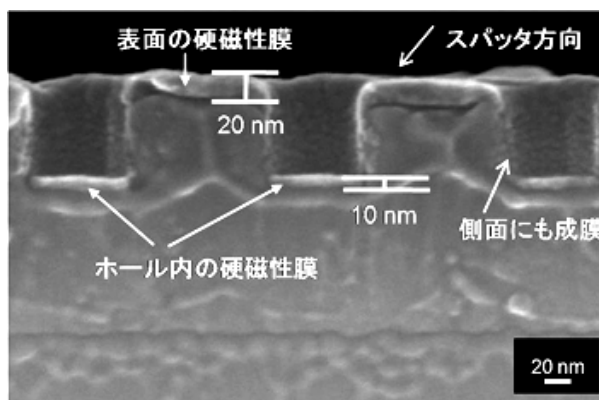


図①-121 Pd 基金属ガラス薄膜のホールパターン上に成膜された Co/Pd 積層膜



図①-122 Co/Pd 積層膜が成膜されたホールパターンの断面

FE-SEM 断面観察結果を図①-123に示す。表面に成膜された Co/Pd 積層膜厚さが約 20 nm であるのに対し、ホール内膜厚は約 10 nm と堆積量は 1/2 であった。また、ホール側面にも Co/Pd 積層膜が成膜されている。株式会社フルヤ金属所有のスパッタ装置はスパッタ方向が斜入射であるため、スパッタされた Co および Pd がホール底部のみに堆積するのではなく、その一部が側面に付着したと考えられる。以上のことから、導入



図①-123 斜入射型スパッタ装置により Co/Pd 積層膜が成膜されたホールパターンの断面

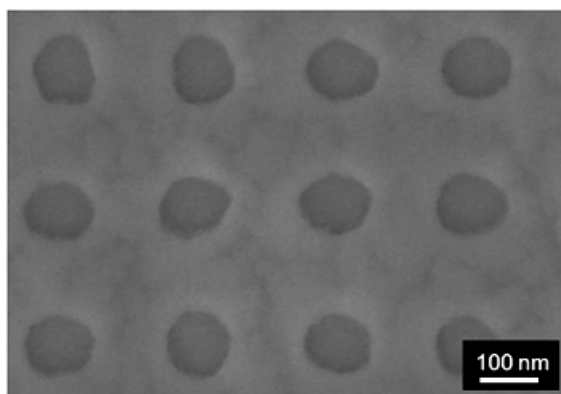
した平行平板型 MGS 装置はホールパターンへの硬磁性記録層の成膜に好適で、ホール内に所望する厚みの Co/Pd 積層膜を成膜できることが分かった。

③CMP 研磨

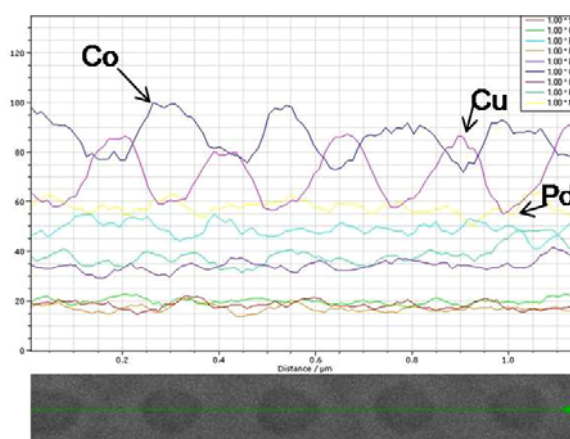
ホールパターン上に成膜した Co/Pd 積層膜は図①-121 および①-122 で確認できるように、ホール内のみならずパターンの表面にも堆積している。従ってホール内の磁性ドットが各々独立して磁化反転するためには、表面の余分な硬磁性 Co/Pd 積層膜を除去し、ホール内に残った磁性ドットを孤立化させる必要がある。そこで、余分な硬磁性 Co/Pd 積層膜除去と同時に、媒体表面の平坦化も兼ねた化学機械研磨(CMP :Chemical-mechanical polishing)研磨を行った。CMP 研磨のメカニズムは、研磨剤(スラリー)中の溶液成分と被研磨試料表面を化学反応させ、反応生成物のみをスラリー中の砥粒によって機械的に除去するものである⁸⁰⁾。スラリー成分の調整によりナノオーダーの微量研磨を制御でき、砥粒単体の研磨で残る表面の微細な傷や表面付近に残る加工変質層も少ない。このことから、所望する加工量と理想的な平滑面を得ることが可能である。また、積層構造を有するような被研磨試料に対しては、スラリーとの反応性の違いを利用して組成の異なる層のみを選択的に除去することも可能である。このことから、CMP 研磨は多層構造により高密度化が進む半導体デバイスの製造プロセスで多用されている。以上のことから、本技術は 20 nm 前後の研磨量制御が必要でかつ多層構造を有する我々の複合積層膜の研磨加工に好適であり、CMP 研磨を加工手法として採用した。

①-1 節Ⅷ項で作製した Si 基板上に膜厚約 100 nm の軟磁性裏打ち層 (Co₈₀Fe₅B₁₅膜)、膜厚約 20 nm の非磁性インプリント層 (Pd₄₆Cu₃₃Ni₇P₁₄ 金属ガラス薄膜) および膜厚約 20 nm の硬磁性記録層 (Co/Pd 積層膜) の 4 層構造から複合積層膜成る積層膜を加工試料として用いた。非磁性インプリント層には、予め凸型ドット金型 B (パターン径 90~300 nm) および C (パターン径 30 nm 径) を用いてホールパターンをインプリント成形してある。

スラリー選択および加工レート調査を目的として、Co/Pd 積層膜のベタ膜試料を用いた予備試験を実施した。その結果、ヨウ素系スラリーを用いた約 30 s の加工で Co/Pd 積層膜が約 17 nm 研磨除去されたことを確認した。この加工レートを基に、複合積層膜試料表面の研磨加工を実施した。研磨条件は印加応力 約 50 kPa、加工時間 30 s とし、加工後純水により超音波洗浄を行った。研磨後の複合積層膜試料表面の FE-SEM 観察結果およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDS :Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)による組成分析結果を図①-124および①-125に示す。研磨後表面には研磨片あるいは砥粒の残留物は認められない。EDS 分析の結果、ホールパターン内の Co 濃度が高く、パターン表面の Co 濃度が低い。軟磁性裏打ち層に含まれる Co も分析結果に重畳するが、裏打ち層の Co 量は均一である。このことから、ホール内と表面との Co の濃度差は、ホールパターン内に Co を含む Co/Pd 積層膜が残存しており、表面の Co/Pd 積層膜が研磨除去されたものと推察される。以上のことから、ホールパターン内に残った Co/Pd 積層膜が磁性ドットとして孤立化できる可能性が示唆される。よって、CMP 研磨した複合積層膜試料を用いて媒体成立性を評価することとした。今後の課題としては研磨量精度の向上が必要である。研磨ロット間あるいは試料の部位により研磨状態にばらつきがあり、大面積で均一な研磨の達成には、試料保持機構の改良に加え、印加応力およびスラリー濃度等の微調整による最適研磨条件探索が必要であろう。また、一部の試料の表面に残存付着物が認められたことから、洗浄剤の選択も再検討する必要がある。



図①-124 研磨後の複合積層膜試料表面



図①-125 研磨後の複合積層膜試料表面の EDS による分析結果

④媒体成立性評価（磁化反転挙動調査）試料の供給

以上のプロセスで媒体成立性評価試料としての複合積層膜を作製した。表①-11 に評価用試料の構成をまとめる。

表①-11 媒体成立性評価用試料の構成

No.	積層構造	インプリントパターン		硬磁性層 研磨
		形状	パターン径	
1	Si 基板+非磁性層+硬磁性層	凸 (ドット)	80-300 nm	無し
2	Si 基板+非磁性層+硬磁性層	凹 (ホール)	90-300 nm	無し
3	Si 基板+軟磁性層+非磁性層+硬磁性層	凹 (ホール)	90-300 nm	有り
4	Si 基板+軟磁性層+非磁性層+硬磁性層	凹 (ホール)	30 nm	有り

評価試料の構成は、凸型凹型形状ならびに硬磁性層研磨の有無による磁化反転挙動の差異を比較するために、凸型および凹型で未研磨の試料 No.1 および 2、ならびに凹型で硬磁性層を研磨した試料 No.3 および 4 の 4 種類とした。作製した複合積層膜の特性評価結果については、X 項、XI 項、XII 項で述べる。

本項VIでは、インプリントパターン上に硬磁性膜を付与し、CMP 研磨による Co/Pd 積層膜の除去加工と平坦化、複合積層膜の媒体成立性試料の試作について述べた。得られた結果を以下にまとめる。

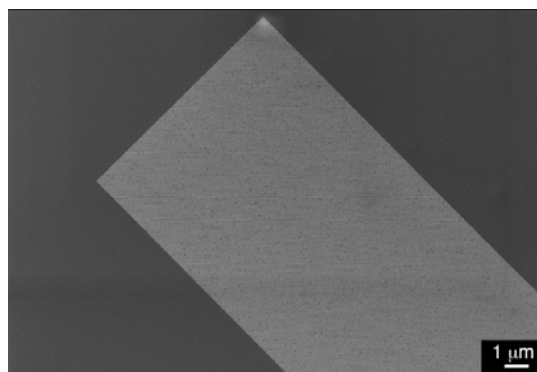
- ・Pd 基金属ガラス薄膜の初期膜厚を 20 nm 程度に調整してインプリントを実施した結果、ホール底部残膜厚さを約 6 nm と薄肉化できた。ホール内に充填した硬磁性記録層と軟磁性裏打ち層との磁気的カップリング強化の可能性が示された。
- ・直径 90 nm、深さ 20 nm のホールパターン Pd 基金属ガラス薄膜上へ Co/Pd 積層膜を成膜した。成膜された Co/Pd 積層膜厚さは、ホール内、表面共に 20 nm 程度であった。平行平板型 MGS 装置はホールパターンへの硬磁性記録層充填に好適であり、ホール内に所望する厚みの Co/Pd 積層膜を成膜できることが分かった。
- ・CMP 研磨により、複合積層膜上の余分な Co/Pd 積層膜除去を試みた。EDS の結果からパターン表面よりホール内の Co 濃度が高いことが明らかとなり、余分な Co/Pd 積層膜は研磨除去され、ホール内に残った Co/Pd 積層膜が磁性ドットとして孤立化した可能性が示唆された。

今後は、媒体成立性の評価結果をインプリント加工にフィードバックし、パターン形状、ホール底部の残膜厚さの微調整および硬磁性層の研磨精度の向上を図り、磁気記録媒体として成立しうる複合膜作製を目指す。

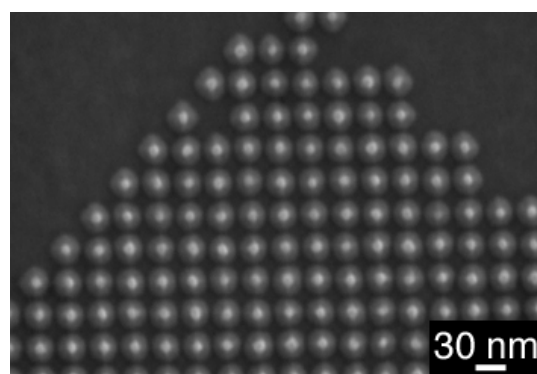
VII. 超微細パターン金型によるインプリント試験

前項VおよびVIでホール直径 30 nm、ホールピッチ 60 nm の超微細パターンを、熱インプリントにより金属ガラス薄膜上に創製できることを述べた。しかしながら、中間目標値である直径 16 nm、ホールピッチ 33 nm は達成できていない。このため、前V項の⑥で用

いた金型と同様、電子ビーム露光とエッチングを組み合わせ超微細 Si 製金型を特注した。図①-126 に示すような幅 10 μm で長さ 1.5 mm の領域に、中間目標の記録密度 600 Gbit/in² を達成する凸型ドットでピッチ 33 nm パターンを創製した。凸型ドットの拡大観察結果を図①-127 に示す。ドットピッチが 33 nm であることは見てとれるが、ドットの欠けがある部分も認められる。また、個々のドット形状は、前V項の⑥で用いたドット頂部の平坦性はなく、円錐に近いものといえる。この金型を 45 度方向から観察しドット高さを見積もった。形状観察から見積もったドット高さは 18.8 nm であり、ドットピッチ 60 nm 金型のドット高さ 30 nm に比べ小さい。このことから、前V項の⑥で用いた Pd 基金属ガラス薄膜は表面に PLD 法特有のレーザドロップレットが存在するため、インプリント試験には適していない。そこでレー



図①-126 ドットピッチ 33 nm 凸型金型のパターン領域全体

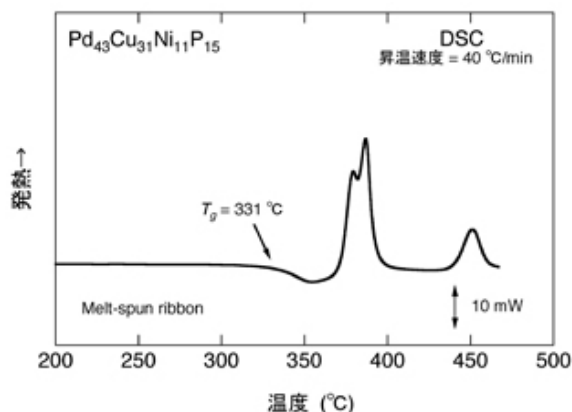


図①-127 ドットピッチ 33 nm 凸型金型のパターン

ザドロップレットが原理的に生成しない MGS 法で厚さ 20 nm の Pd 基金属ガラス薄膜を成膜した。図①-128 に MGS 法で成膜した Pd 基金属ガラス薄膜の表面観察結果を示す。レーザドロップレットの生成は認められず、平坦な緻密膜が得られている。AFM による表面粗さ測定の結果、 R_a は 0.17 nm、 R_y は 2.3 nm と、成膜前の基板粗さから劣化は認められない。ICP 組成分析の結果、成膜した Pd 基金属ガラス薄膜の組成は Pd₄₃Cu₃₁Ni₁₁P₁₅ であった。分析結果と同組成の単ロール液体急冷リボン材を作製し熱的性質を調査した。図①-129

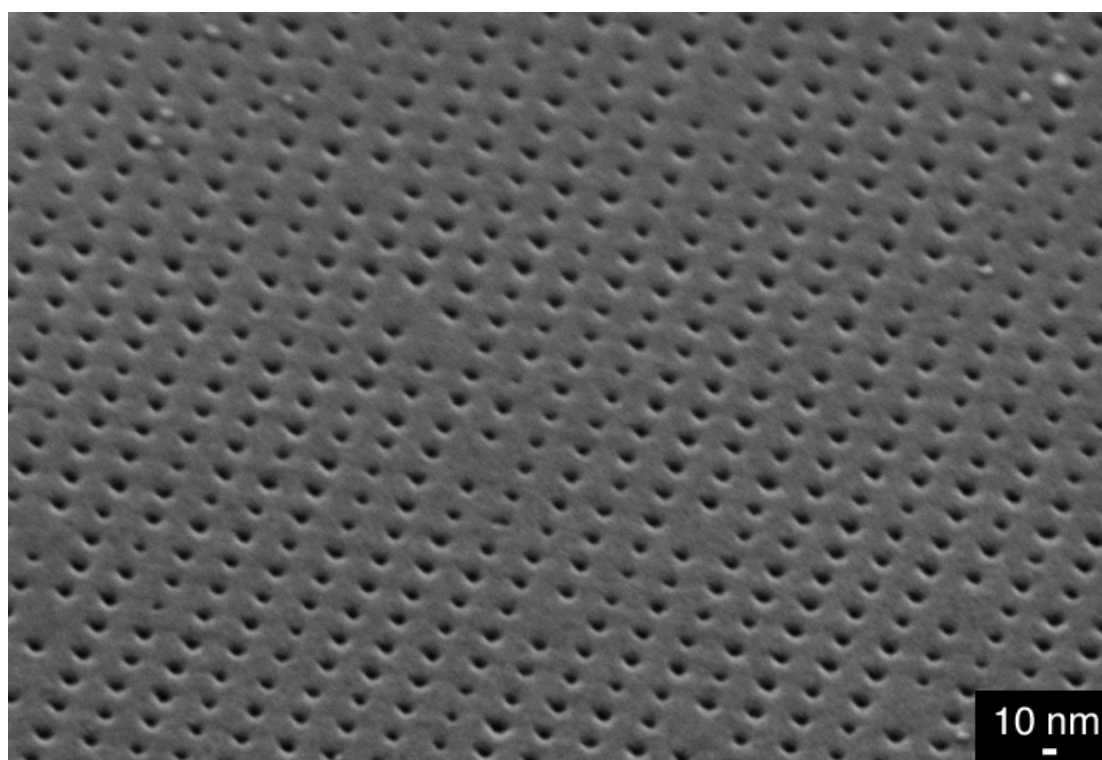


図①-128 MGS 法で成膜した Pd 基金属ガラス薄膜の表面



図①-129 MGS 法で成膜した Pd 基金属ガラスと同組成のリボン材の DSC 曲線

に MGS 法で成膜した Pd 基金属ガラスと同組成のリボン材から得た DSC 曲線を示す。MGS 法で作製した Pd 基金属ガラス薄膜の T_g は 331°C であり、PLD 法で作製した Pd 基金属ガラス薄膜に比べ 5°C 程度高いと推察される。このことから、MGS 法による Pd 基金属ガラス薄膜のインプリント条件を、昇温速度 1°C/s、加熱温度 341°C ($T_g+10^\circ\text{C}$)、印加応力 60 MPa、加圧時間 10 s とした。Pd 基金属ガラス薄膜の転写面の FE-SEM 観察結果を図①-130 に示す。図①-114 で示したホールピッチ 60 nm、ホール径 30 nm のパターンと同様に、ピッチ 33 nm ホールパターンアレイが形成できた。ホール形状も比較的均一で、かつ等間隔に配列していることがわかる。但し、金型ドット形状が円錐上であることから、ホール径はピッチの 1/2 になっておらず、平均で 15.1 nm である。これから求められるホール深さは、ホール中心部で 8.6 nm と見積もられる。

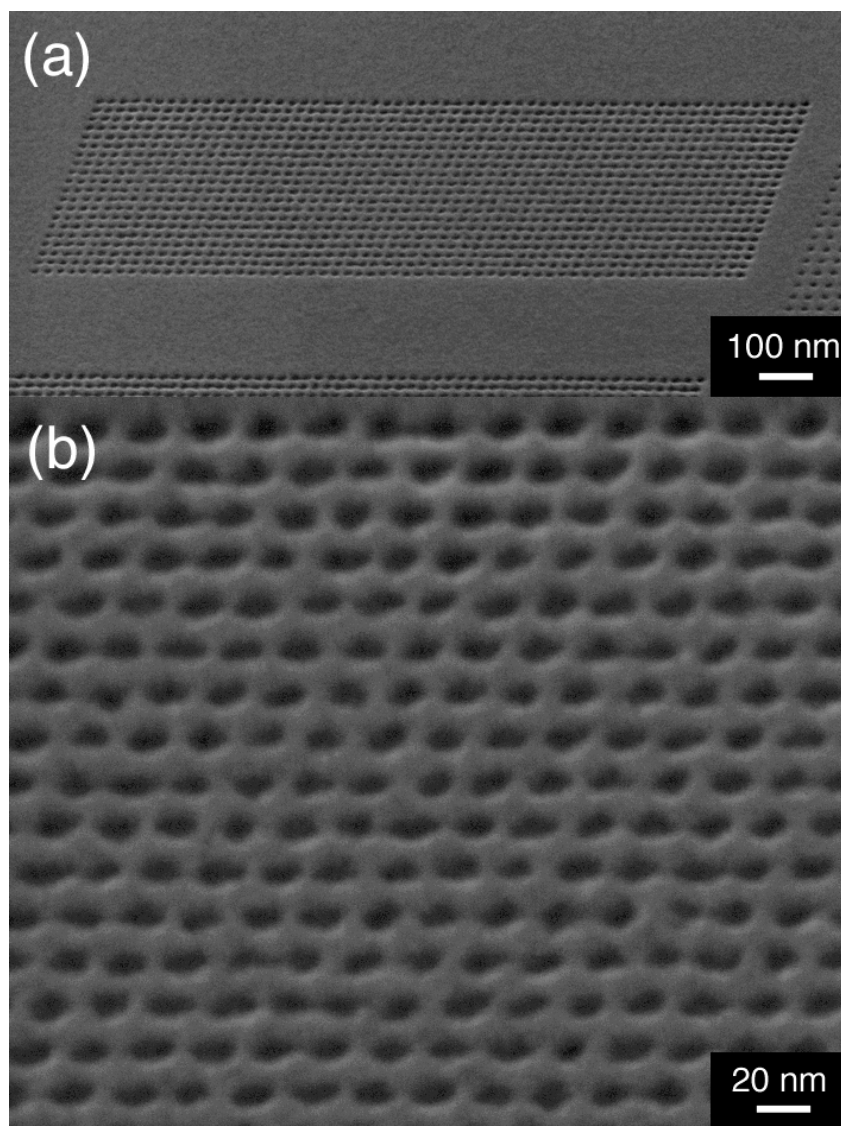


図①-130 ドットピッチ 33 nm 凸型金型でインプリントした Pd 基金属ガラス薄膜の転写面

本項で述べたように、ドットピッチ 33 nm の円錐形状のドット形状を有する特注 Si 金型を用いてインプリント試験を行なった。この結果、表面が平滑な MGS 法 Pd 基金属ガラス薄膜上に、中間目標の記録密度 600 Gbit/in² を実現するピッチ 33 nm のホールパターンアレイの形成に成功し、ホールピッチ 33 nm の中間目標を達成した。形成されたホール径は 15.1 nm であるが、この結果は金型のピッチを詰めれば金属ガラス薄膜のインプリント加工で最終目標の記録密度 2 Tbit/in² を実現するホール径 9 nm が形成できることを示している。

さらに、①-2 節「金属ガラスによる超微細パターン形成技術の開発」X 項で述べた FIB デポジション+ドライエッチング法で創製したピッチ 25 nm 金型を用いたインプリント試

験を実施した。ピッチ 25 nm 金型を用いて MGS 法 Pd 基金属ガラス薄膜上にインプリントした超微細パターンの正面像を図①-131(a)に、傾斜像を(b)に示す。



図①-131 ドットピッチ 25 nm 凸型金型でインプリントした Pd 基金属ガラス薄膜の
(a)正面像および(b)傾斜像

(a)の正面像からはパターンの乱れは僅かにあるものの、図①-85 に示した金型のパターンが Pd 基金属ガラス薄膜上に転写されている。図①-130 の結果と併せて、金属ガラス薄膜上に数 nm レベルのパターン形成が可能であることが実証できた。また、(b)の傾斜像ではパターンの無い表面と比較して、ホールとホールの間隙部分が押し込まれて段差を形成しているように見てとれる。このことから、さらなるインプリント条件の絞込みが必要であろう。さらに、薄膜表面にごみの付着が認められる。現状ではクラス 1000 のクリーンブース内で金型創製とインプリント加工を行っているが、今後はそれぞれの工程を連結して高真空雰囲気を破ることなく連続製造することが必要と考えられる。

ここで E_{sub} 、 ν_{sub} および d_{sub} はそれぞれ基板のヤング率、ポアソン比、および厚さである。また、 d_{film} は基板上薄膜の厚さを示す。Si の E_{sub} 、 ν_{sub} および d_{sub} を 120 GPa、0.27 および 0.6 mm、Pd 基金属ガラス薄膜の厚さを 100 nm、発生した応力を 70 MPa と仮定した場合の反りの曲率半径は 1.8 km と見積もられる。このことから、インプリントで薄膜に発生した熱応力によるバイメタル効果の反りは十分に小さく無視できるといえる。

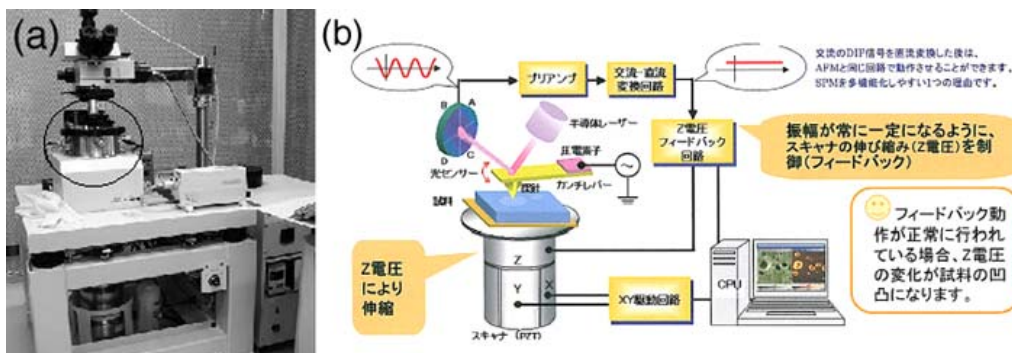
また、大面積化に伴いインプリント装置に要求される荷重も増大する。V 項⑥で述べたように、10 mm 角の一部領域にドット径 30 nm のパターンを配した金型での現在のインプリント印加応力は 60 MPa である。これが 2.5 インチ媒体となった場合、面積は 4.2 倍となり、要求荷重は 420 kN となる。この要求荷重は油圧プレスで達成されるが、インプリントに要求されるナノレベルのアライメント制御と高印加荷重の両立は難しい。 piezo アライメント方式あるいはエアフロート方式等の採用を検討する。

さらに、HDD 媒体の生産量は極めて多量であり、数 s 程度での高スループット生産が必要不可欠である。現状のインプリント加圧時間は 10 s であり大きな問題とはならないと予想されるが、大面積媒体の 100 °C/min 程度で昇温可能な急速加熱プロセス確立および離型温度までの速やかな冷却プロセス構築が重要であろう。

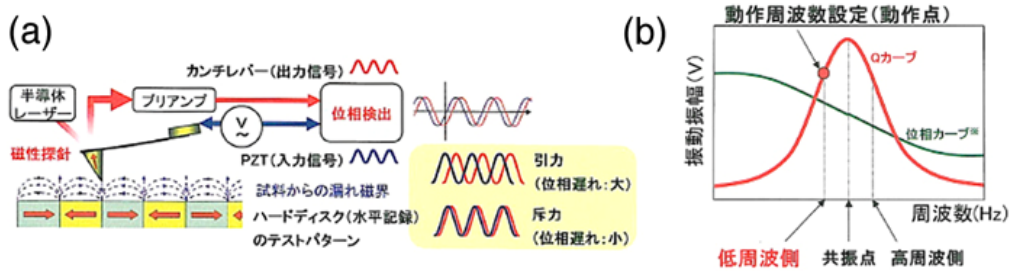
以上述べたような、要求荷重、ナノレベルアライメントおよび急速加熱・冷却プロセスが実現可能な大面積インプリント装置を検討し、平成 21 年度に導入する予定である。

IX. 磁気力顕微鏡

前節 V で述べたインプリントパターン上へ付与された硬磁性膜の評価を行う目的で、平成 19 年度に MF⁸¹⁾を導入した。図①-134(a)に本装置の外観を、(b)に装置構成を示す。本装置の主要部である磁性探針部の拡大図と動作原理を図①-135(a)および(b)に示す。図①-135(a)に示すように、ある入力信号を PZT に加え一定周波数で振動させているカンチレバーを磁性体表面に近づけると、帯磁しているカンチレバー先端の磁性探針部が試料からの漏れ磁束の影響(磁気力)を受けて、振動の位相にずれを生じる。この磁性探針部の振動を半導体レーザーで読み取った出力信号と、入力信号の位相ずれを比較測定することにより試料の磁区構造を検出するものである⁸²⁾。漏れ磁束が大きいほど位相ずれも大きくなる。入力



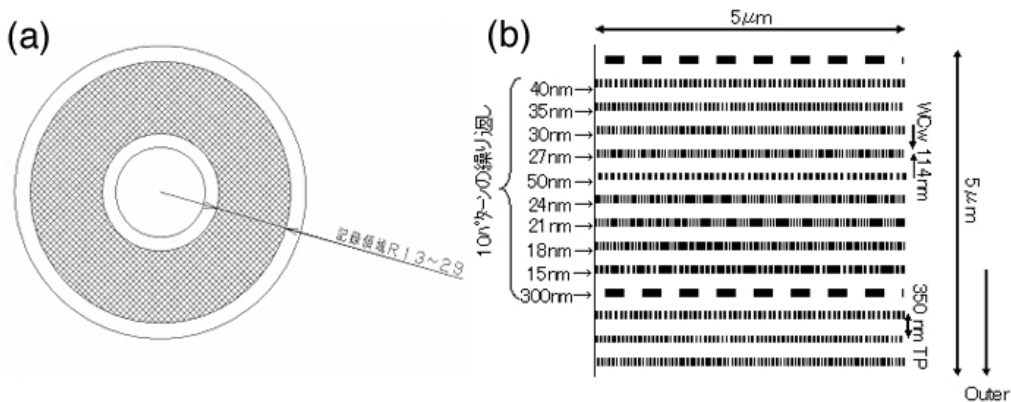
図①-134 MF⁸¹⁾の外観図と装置構成 (a)外観図, (b)装置構成



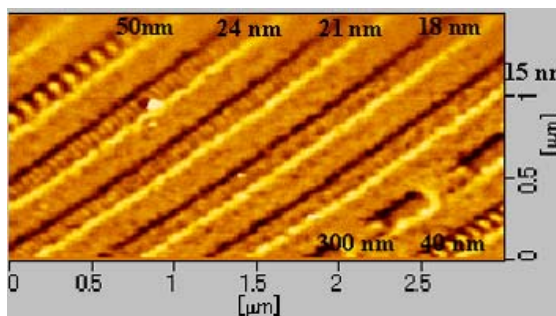
図①-135 MFMの動作原理と特徴 (a)MFM動作原理, (b)カンチレバーの共振カーブと動作周波数

信号の振動周波数及び位相はカンチレバー固有の値であり、本装置は図①-135(b)に示す通り真空雰囲気中で動作周波数(共振点)における半値幅 (Q 値) を制御 (以降、Active Q 制御という) することで、測定感度を大気中の 10 倍以上の高感度測定が可能な特徴を有している。

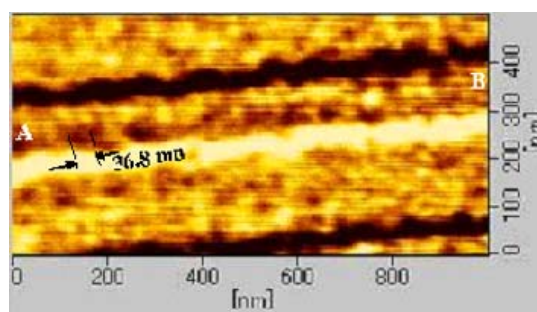
目標とする記録密度の磁気ドットが測定可能なことを検証するため、MFM 装置の測定分解能を評価した。カンチレバーは SI-MF40-LM (低モーメントタイプ) で、カンチレバーの感度制御 (Active Q 機能⁸³) を使用, Q 値~7400 に設定) を用いて真空中で測定した。試料は、ビット長 300, 50, 40, 35, 30, 27, 24, 21, 18, 15 nm を繰り返し記録した市販の 2.5 インチ垂直磁気ディスク媒体 (最高面記録密度: 254 Gbit/in² 相当) を用いた。図①-136(a) に 2.5 インチ垂直磁気ディスク媒体のパターン記録領域を、(b) に記録パターンをそれぞれ示す。図①-137 および①-138 に、記録パターンの MFM (磁気) 像およびその拡大像をそれぞれ示す。MFM 像から、記録ビット長 21 nm までは明瞭な記録ビット像が確認できる。記録ビット長 18nm の領域では、不明瞭な記録ビット像も含まれているため、任意の断面形状とその断面の FFT スペクトルを求めてデータ解析も行なった。図①-139(a) に任意の二点間の断面プロファイルを、(b) に断面プロファイルから得た FFT スペクトルを示した。いずれの解析結果においても、約 37 nm を一波長とする周期が測定され、検出可能な最短ビ



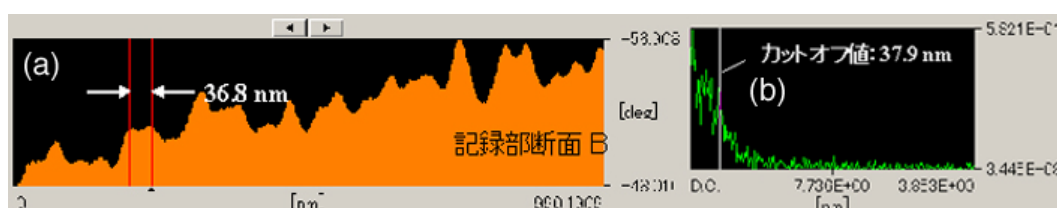
図①-136 2.5 インチ媒体のパターン記録領域と記録パターン (a)パターン記録領域, (b)記録パターン(ただし, Wcw: 記録コア幅(μm), TP: トラックピッチ(μm))



図①-137 MFM 像(記録ビットパターン)



図①-138 MFM 像(記録ビット長 : 18 nm)



図①-139 MFM 像の解析(記録ビット長 : 18 nm) (a)AB 間断面形状,
(b)AB 間断面の FFT スペクトル

ット長が約 18 nm であることを示している (分解能要求仕様 : ≤ 20 nm)。従って、導入した MFM 装置の分解能で中間目標の記録密度を達成する磁気ドット(ドット径 16 nm, 面記録密度 600 Gbit/in²) の基礎的評価が可能であることが明らかとなった。しかしながら、最終目標値であるドット径 9 nm (面記録密度 2Tbit/in²) に対して測定分解能が不足している。今後、さらに測定分解能を向上させるために、FM (周波数変調 : frequency modulation) 制御技術(セイコーインスツル社製)⁸⁴⁾ および CNT (Carbon Nano Tube) - MFM 探針の適用の可能性を検討する必要がある。

さらに硬磁性層を付与した試料に対し、要求分解能が確認された MFM 装置を用いて、膜単体の単純な試料の磁区構造観察から、実際に形成したインプリントパターン上に成膜された複雑な試料の静的な磁化反転挙動について調べた結果を以下に述べる。

X. 硬磁性膜が付与された試作サンプルの磁気特性

① 凸型パターン形成膜の MFM 評価 (凹型金型インプリント)

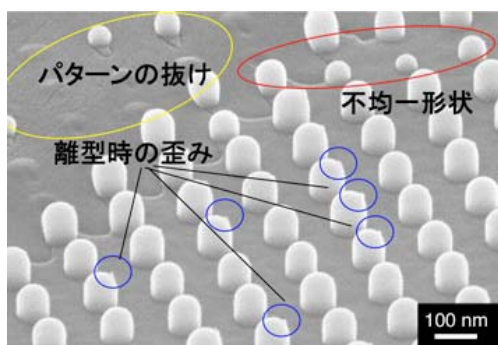
(1) ドット径 90 nm の凹型パターンインプリント後の MFM 評価

市販 HDD 用 Si 基板上に PLD 法により成膜した非磁性金属ガラスのベタ膜に硬磁性膜 (Co/Pd 積層膜) を製膜した試料の磁化状態を評価した。測定試料は Pt-Ni-P 非磁性金属ガラス箔試料(試料番号 : PtNi-IP-07) で、Co/Pd 積層膜が Pt-Ni-P 非磁性金属ガラス箔上に成膜されている。CMP 研磨等による表面平坦化はしていない。媒体構造と成膜条件を表①-13 に示す。

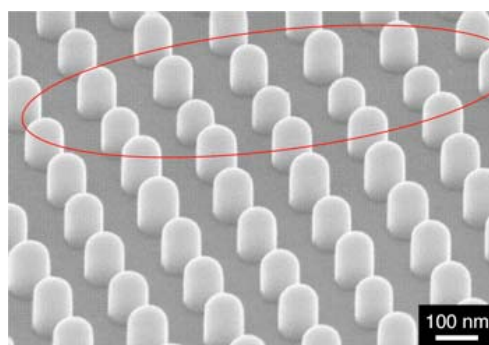
表①-13 ドット径 90 nm の凸型パターンの MFM 評価

試料構造	Pt 基金属ガラスリボン材 / Pd (5 nm) / [Co(0.3 nm) / Pd (1.0 nm)] ₁₀
金型	高解像タイプ(ホール形状、NTT-AT 社製) NIM-100HRESO(Si)
インプリント条件	IP 温度 240 °C, IP 荷重 30 MPa, IP 時間 60 秒
MFM 測定条件	SII-NT 社製 SPI4000/E-Sweep, MFM カンチレバー (SI-MF40-LM) 測定感度制御有り (真空中測定、Active Q 機能を使用: Q 値 ~7000 に設定)

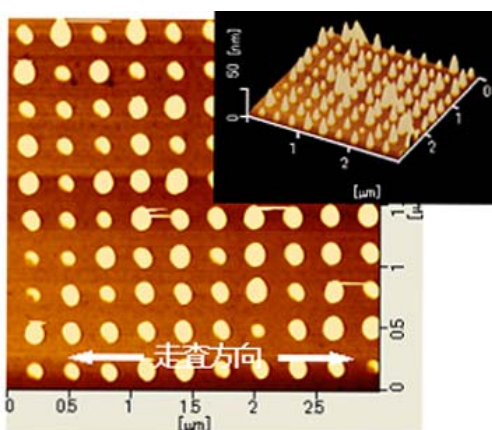
以降、特に断りがない限りドット径とドット間距離は 1 : 1 として述べる。



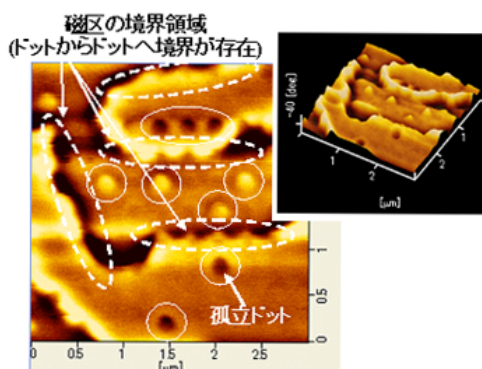
図①-140 硬磁性膜製膜後のドットパターンの SEM 像(ドット径 80 nm)



図①-141 硬磁性膜製膜後のドットパターンの SEM 像(ドット径 90 nm)

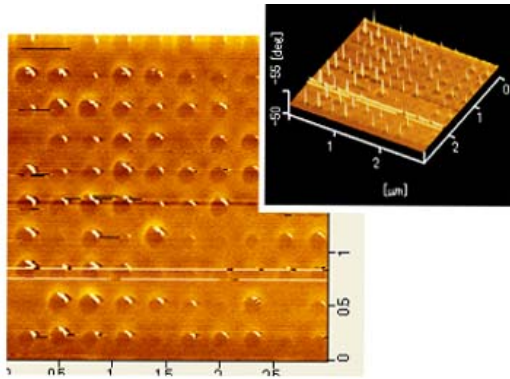


図①-142 硬磁性膜製膜後のドットパターンの AFM 像(ドット径 90 nm, ドット間距離 180 nm)



図①-143 硬磁性膜製膜後のドットパターンの MFM 像(磁場無印加)(ドット径 90 nm, ドット間距離 180 nm)

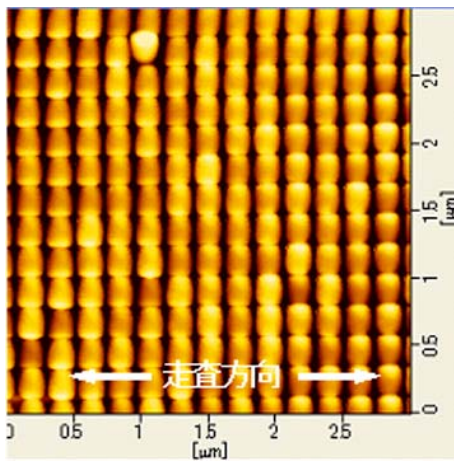
図①-140 および①-141 にドット径が 80 nm と 90 nm の硬磁性記録層成膜後の SEM 像をそれぞれ示した。ドット径 90 nm ではパターン抜けがほとんど認められない。一方、ドット径 80 nm ではパターン抜け、離型時の歪(バリ)、高低差などドット形状が不均一である。これよりインプリント状態の良いドット径 90 nm の試料を中心に MFM 評価を実施した。ドット径 90 nm, ドット間距離 180 nm の場合の AFM 像を図①-142 に、MFM 像を図①-143 に示した。磁場無印加の状態ではドット間の磁性膜を研磨、非磁性化していないため連続膜のような挙動を示し、メイズ磁区が存在する。一方で、孤立ドットと見られる磁区が存在している部分も確認される。また、ドットが比較的良好に孤立している領域に外部磁界を印加して着磁した MFM 像を図①-144 に示す。磁気ドットが一様に一方向に磁



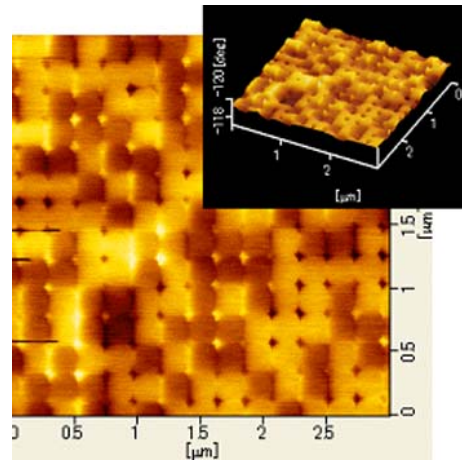
図①-144 硬磁性膜製膜後のドットパターンのMFM像(+20 kOe 着磁後)(ドット径 90 nm, ドット間距離 180 nm)

化されていることを確認でき、ビットパターンメディア (BPM) 媒体の孤立ドットの磁化反転が可能であることを示唆している。

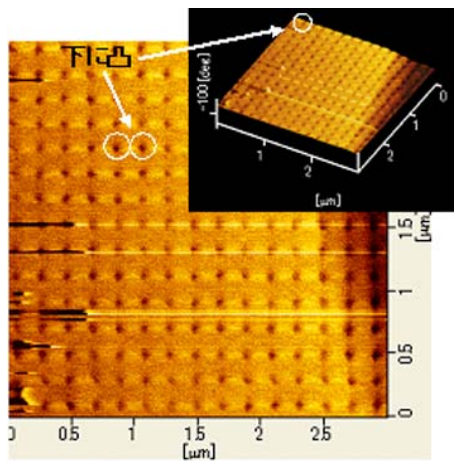
ドット径 90 nm パターン試料の AFM 像を図①-145 に、MFM 像を図①-146~①-148 に示した。図①-141 の SEM 像で示されている様に、ほぼ一様なドット形状を持つ AFM 像が得られている。磁場無印加状態では、MFM 像は図①-146 に示すようにドット単位でコントラストが変化しており、一方で1つ



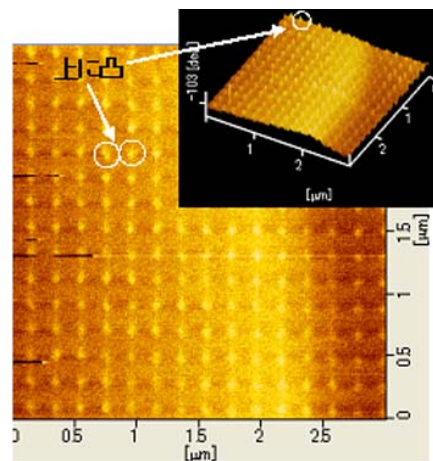
図①-145 硬磁性膜製膜後のドットパターンのAFM像(ドット径 90 nm)



図①-146 硬磁性膜製膜後のドットパターンのMFM像(磁場無印加)(ドット径 90 nm)



図①-147 硬磁性膜製膜後のドットパターンのMFM像(+20 kOe 着磁後)(ドット径 90 nm)



図①-148 硬磁性膜製膜後のドットパターンのMFM像(-20 kOe 着磁後)(ドット径 90 nm)

のドット内では明確なコントラストが見られないことから、磁気ドットが単磁区構造を持っていると推察される。また、外部磁界の印加により磁気ドットが図①-147 および①-148 に示すように一方向に磁化していることがわかる。図中、測定装置の解析ソフトにより、磁気ドット部のコントラストが色調のゼロ基準となる中間色になっているため、ドット同士の隙間に相当する部分のコントラストが白色、あるいは黒色に反転して見えている。

これらの結果は、磁気ドット間の平坦領域を非磁性化し、周囲からの漏れ磁界による静磁気の影響を抑止できれば凸型磁気ドットを有する磁気ディスク媒体実現への可能性を示していると結言できる。

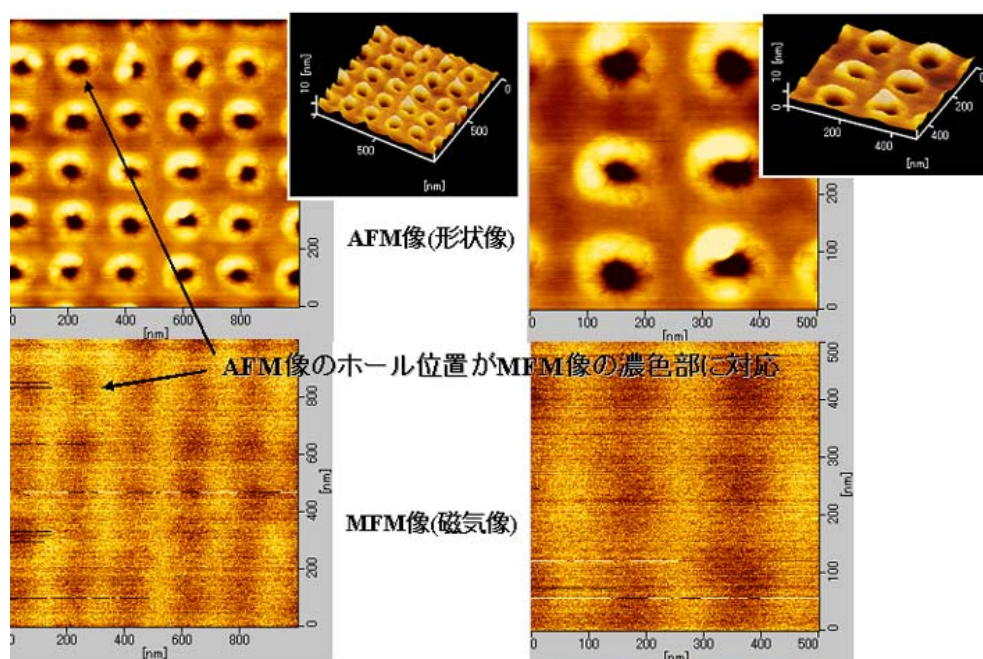
② 凹型パターン形成膜の MFM 評価(凸型金型インプリント)

(1) ホール径 90 nm の凹型パターンの MFM 評価

試料は Pd-Cu-Ni-P 非磁性金属ガラス薄膜試料を用いた。試料の平坦化は行なっていない。媒体構造と成膜条件を表①-14 に示す。

表①-14 ドット径 90 nm の凹型パターンインプリント後の MFM 評価

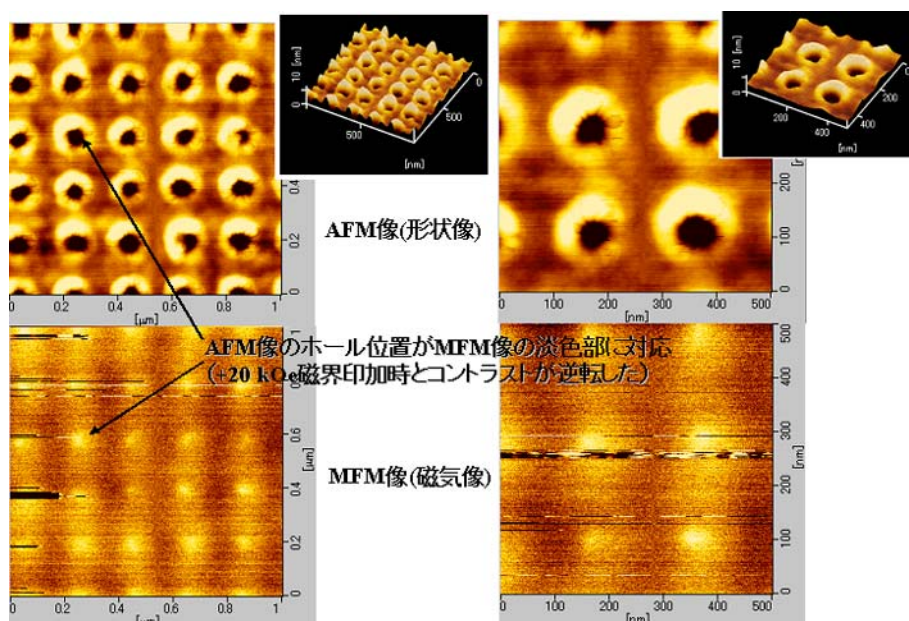
試料構造	Si 基板/Pd 基金属ガラス膜 (~5 nm) /Pd (1.0 nm) /[Co(0.3 nm)/Pd(1.0 nm)] ₁₂
金型	高解像タイプ(凸型, NTT-AT 社製) ドット/ドットピッチ = 90 / 180 nm ドット高さ 90 nm (アスペクト比 1)
インプリント条件	IP 温度 336 °C, IP 荷重 40 MPa, IP 時間 10 秒
MFM 測定条件	SII-NT 社製 SPI4000/E-Sweep, MFM カンチレバー (SI-MF40-LM)
	測定感度を制御 (真空中測定、Active Q 機能を使用: Q 値 5500~6000 に設定)



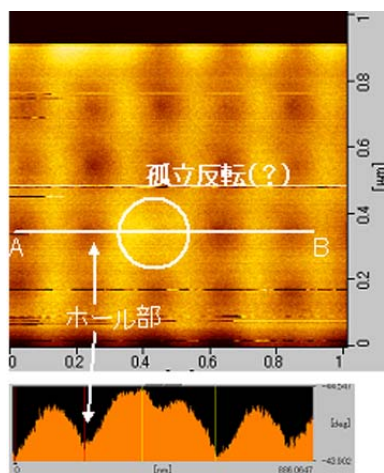
図①-149 + 20 kOe 着磁後のホールパターン(ドット径 90 nm) AFM 像(上段)と MFM 像(下段)

(a) 走査範囲 1 μm × 1 μm, (b) 走査範囲 500 nm × 500 nm

+20kOe の外部磁界を印加して着磁したときの AFM 像および MFM 像を図①-149 に、-20kOe の外部磁界を印加して着磁したときの AFM 像および MFM 像を図①-150 にそれぞれ示した。それぞれ上段が AFM 像、下段が MFM 像を示しており、左側の図は走査範囲が 1 μm 角、右側が 500 nm 角の場合である。着磁磁場を反転させることで、AFM 像のホール部(黒色領域)に対応した MFM 像の部位のコントラストが濃色 \leftrightarrow 淡色に変化し、着磁方向により、ホール部の MFM 像コントラストが反転することが確認された。また、図①-151 は磁場無印加状態のものであるが、ドットが孤立反転していると考えられる個所も観測されており、凸型磁気ドット形成時と同様に凹型磁気ドットにおいても磁気ディスク媒体実現への可能性を確認できた。



図①-150 - 20 kOe 着磁後のホールパターン(ドット径 90 nm) AFM 像(上段)と MFM 像(下段)
(a)走査範囲 1 μm \times 1 μm , (b)走査範囲 500 nm \times 500 nm



図①-151 無磁場印加状態のホールパターン
(ドット径 90 nm) の MFM 像

(2) ホール径 30 nm の凹型パターンの MFM 評価

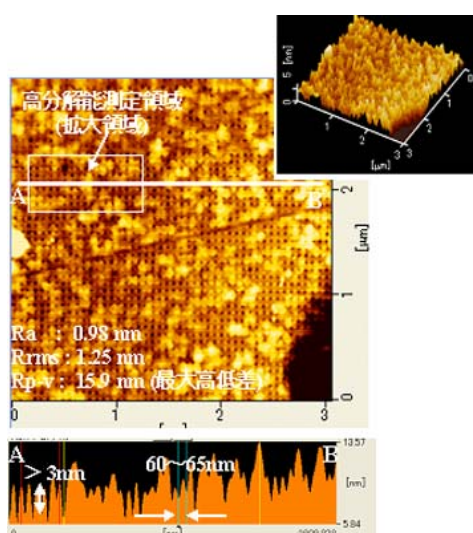
上述のパターン径 90 nm の場合では、凸型凹型ともにパターン形状や磁気特性から磁気ディスク媒体実現への可能性を確認できたが、パターン形状がさらに微細化すると、より高度な要素技術開発が必要になるとともに、パターンの不均一性或転写抜け、磁気特性の最適化などの課題が顕著に現れてくる。ここでは、ホール径 30 nm の凹型パターンに関して MFM 評価を行ない、パターンの微細化における課題抽出と対策を検討した。

試料は Pd 基非磁性金属ガラス薄膜試料を用いた。CMP による平坦化後試料を測定した。媒体構造と成膜条件を表①-15 に示す。

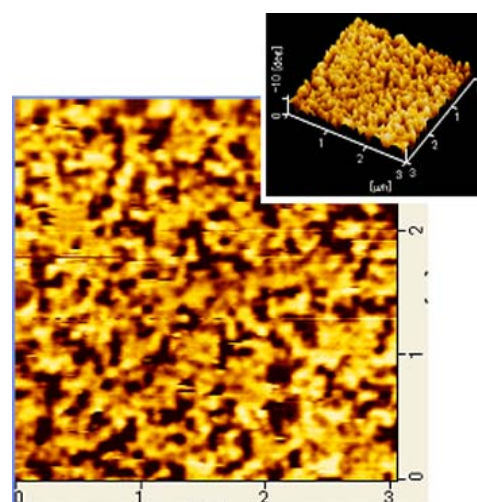
表①-15 ドット径 30 nm の凹型パターンインプリント後の MFM 評価

試料構造	Si 基板/Fe-Co-B (100 nm) /Pd 基金属ガラス膜 (5nm) /Pd (1.0nm) /[Co(0.3 nm)/Pd(1.0 nm)] _s
金型	高解像タイプ(凸型, NTT-AT 社製) ドット/ドットピッチ = 30 / 60 nm ドット高さ 20-35 nm (アスペクト比 約 1)
インプリント条件	IP 温度 336 °C, IP 荷重 60 MPa, IP 時間 10 秒
MFM 測定条件	SII-NT 社製 SPI4000/E-Sweep, MFM カンチレバー (SI-MF40-LM) 測定感度を制御 (真空中測定、Active Q 機能を使用: Q 値 8200~8700 に設定)

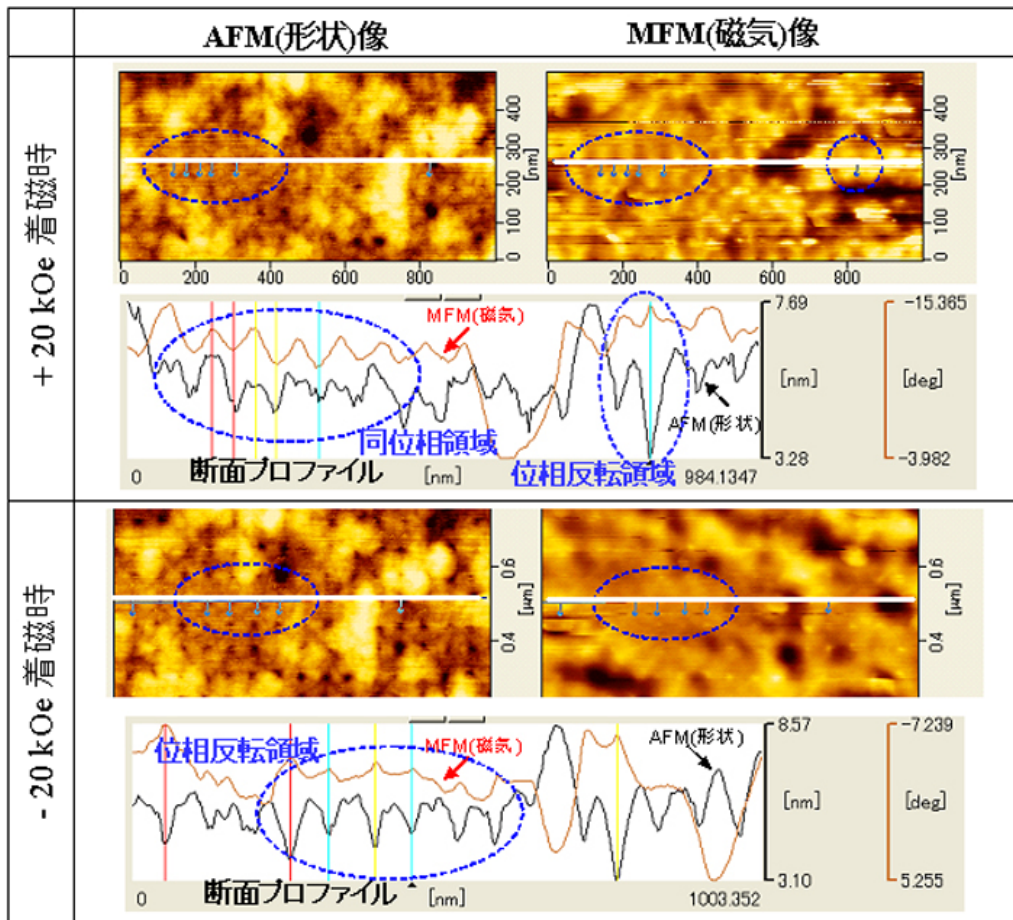
+20 kOe で着磁後の AFM による表面状態観察結果を図①-152 に、MFM による磁化状態調査結果を図①-153 に示した。AFM 観察からドットピッチは約 60-65 nm 程度であり、設計形状とほぼ等しい。しかしながら、ホールと平坦部に数 nm の段差が認められる。また、表面キズ、研磨処理後の付着物 (高さ 15nm 以上) など多くのコンタミ物質が観測される。このことから、段差が 1 nm 以下となる表面の平坦化が可能な表面研磨技術および洗浄によるコンタミ除去技術の確立が今後の課題として挙げられるであろう。



図①-152 ホール径 30 nm、ドット間距離 60 nm の着磁後の AFM 像 (走査領域 3 μm × 3 μm)



図①-153 ホール径 30 nm、ドット間距離 60 nm の着磁後の MFM 像 (走査領域 3 μm × 3 μm)

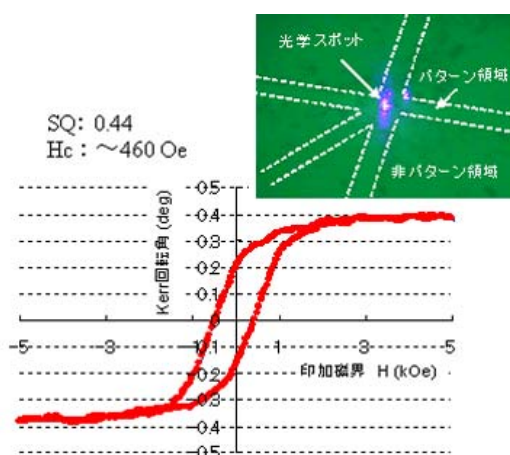


図①-154 ホール径 30 nm、ドット間距離 60 nm の表面形状と磁気状態の違い

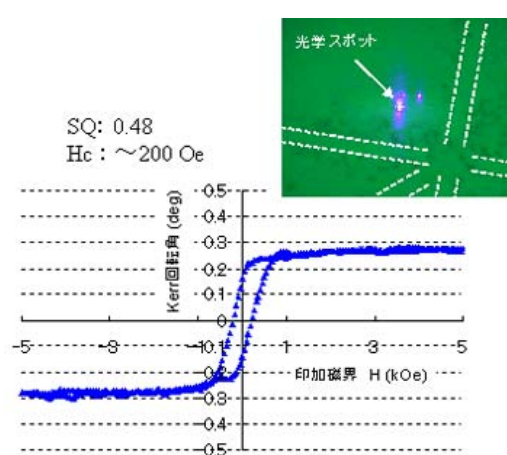
図①-154 は図①-153 中の任意の領域を高分解能評価（拡大）したものである。着磁方向の異なるそれぞれの場合について、MFM 像中の同一箇所の MFM 像、AFM 像と任意の位置の断面プロフィールを示した。断面プロフィールでは、黒線が AFM、赤線が MFM による断面を示している。+20 kOe 着磁したときには、AFM 像と MFM 像の凹凸が同方向に向く同位相の領域（図中左側の対応する部分を破線で囲った）と AFM 像と MFM 像の凹凸が反対方向に向く位相反転した領域が混在する（図中右側の部分を破線で囲った）。また、-20 kOe に着磁したときには、AFM 像と MFM 像の凹凸が反対方向に向く位相反転の領域が多く観測された。ホール径 30 nm（設計）領域で、局所的ではあるがホールの磁化反転を確認することができ、パターンを微細化しても本成膜プロセスを適用できることがわかった。しかし、図①-154 の MFM 像から、膜全体としては連続膜のようなメイズ磁区を示唆する磁化状態が得られており、平坦部に磁性膜が残存している可能性が示唆される。平坦部の磁性膜を均一かつ精密に除去する研磨技術の開発が今後の課題であろう。さらに、ホール径 30 nm の部分の反転磁化の大きさを評価するために以下の実験を行なった。

③ 微小パターン領域の磁化曲線

レーザ光を直径 1–2 μm に絞り込んで Kerr 効果⁸⁵⁾を評価した Kerr 回転ヒステリシス曲線を図①-155 および①-156 に示す。右上の顕微鏡写真が測定箇所を表しており、図①-155 はパターン形成領域を、図①-156 は非パターン形成領域を測定した。これらの測定結果から、パターン形成領域の方が高 H_c ($H_c: 200 \text{ Oe} \rightarrow 460 \text{ Oe}$) を示すが、両者ともに低保磁力であり、パターン形成でドットの孤立化による顕著な保磁力増大は観測されない。また、角型比が低く ($SQ: 0.44 \sim 0.48$) 垂直磁気異方性の劣化が推定される。パターン形成領域の Kerr 回転角の絶対値が非パターン形成領域よりも大きいのは、硬磁性層の膜厚の差(表面研磨の有無)に依存すると推察される。以上の結果から、TEM 断面構造評価により磁気特性劣化の要因分析と媒体構造の解析を早急に行ない、媒体特性および構造の改善が必要であると考えられる。膜特性の改善アプローチ手法として以下の評価、検討が挙げられる。



図①-155 微小パターン領域の μ -Kerr 効果測定法によるパターン領域の磁化曲線



図①-156 微小パターン領域の μ -Kerr 効果測定法による非パターン領域の磁化曲線

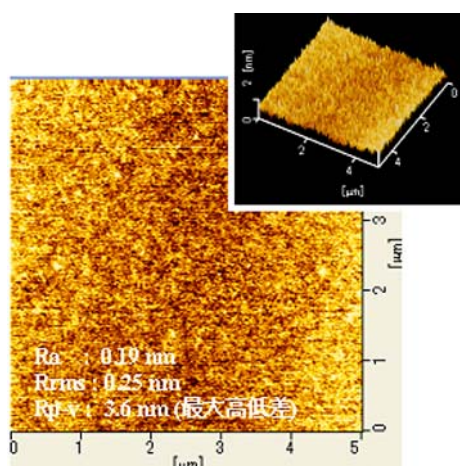
- ・ ホール部の膜構造評価
 - 硬磁性記録層構造評価による膜構造および磁気特性の改善
- ・ 平坦部の磁性膜の削れ具合の評価手法の確立
 - 表面研磨の最適化、平坦部硬磁性膜の研磨による漏れ磁界の影響の削減
- ・ ホール深さを深くして平坦部とホール部の静磁気相互作用を低減
 - ホール形状、深さの最適化

④ 裏打ち層 (SUL : Soft under layer) の表面形状と磁気特性の記録層への影響

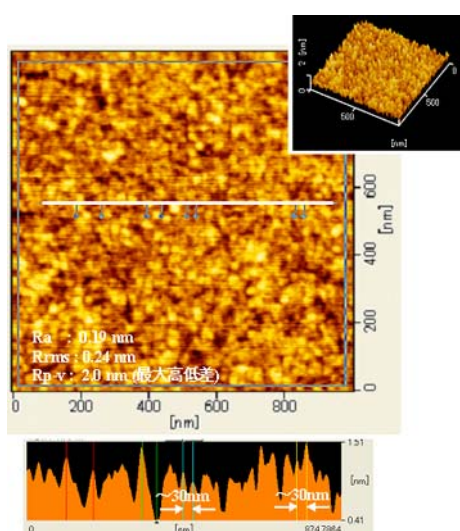
非磁性金属ガラス中間層が約 5 nm 薄く、裏打ち層が閉磁路を形成する多層構造 (APS 構造 : Anti-Parallel Structur 構造) を用いていない単層膜のため、裏打ち層の磁化からの漏洩磁界の影響や、裏打ち層と硬磁性記録層の磁化が磁気的な相互作用を生じている可能

性が推察される。いずれも媒体ノイズの要因となるため、BPM 記録媒体を形成するには、裏打ち層に起因する媒体ノイズを抑制することが必須となる。

裏打ち層の記録層への影響を見るため、試料に用いられているものと同条件で作製した裏打ち層単層膜の表面形状および磁気構造を評価した。5 μm 角および 1 μm 角の領域を走査したときの AFM 像を図①-157 および ①-158 にそれぞれ示す。AFM 像からは表面粗さ (R_a , R_{rms}) は 0.2 nm 以下で優れた表面粗さを有していることがわかる。しかし、平面像と断面形状からは、30 nm 程度の微結晶粒と考えられるコントラストが観測される。また、図①-159 に示す MFM 像からは、垂直磁化成分の存在 (MFM 像の濃淡色のコントラストが強い)、および 30~70 nm 程度の垂直成分を有する微小磁気クラスタが観測される。①-1 節「合金創製」の VI 項に示した図①-28 に示す裏打ち層の磁化曲線からもソフトな垂直磁化成分が観測されており、裏打ち層の微結晶粒が垂直成分の発生要因となっている可能性が示唆される。

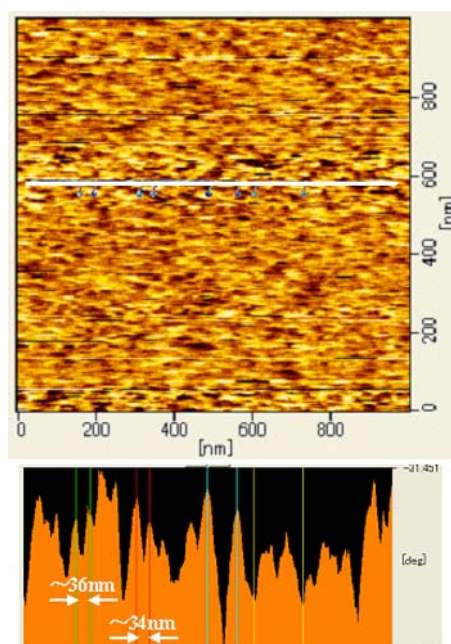


図①-157 裏打ち層単層膜の AFM 像
(走査領域 5 μm × 5 μm)



図①-158 裏打ち層単層膜の AFM 像
(走査領域 1 μm × 1 μm)

裏打ち層の垂直磁化成分の存在は、裏打ち層に起因する媒体ノイズ (スパイクノイズや記録層との相互作用によるノイズ) の要因になるので改善の必要がある。改善手法としては、材料組成の最適化および成膜プロセスの変更による裏打ち層の非晶質度の改善、あるいは APS (Anti-parallel Structure) 構造の採用などが挙げられる。

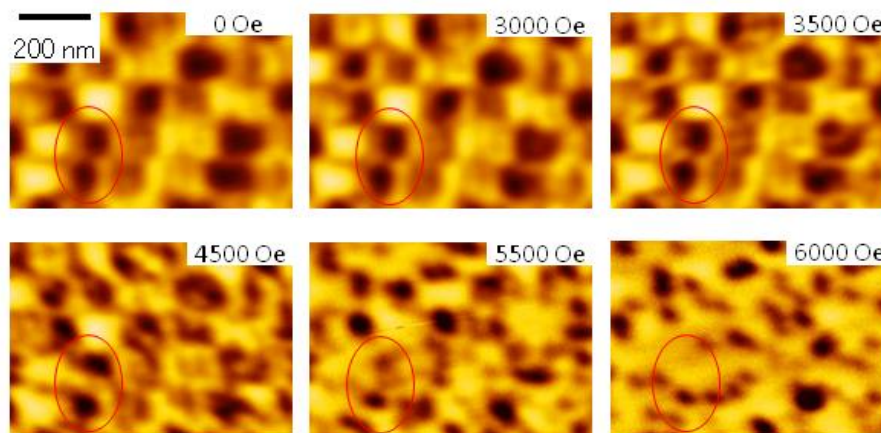


図①-159 裏打ち層単層膜の MFM 像
(走査領域 1 μm × 1 μm)

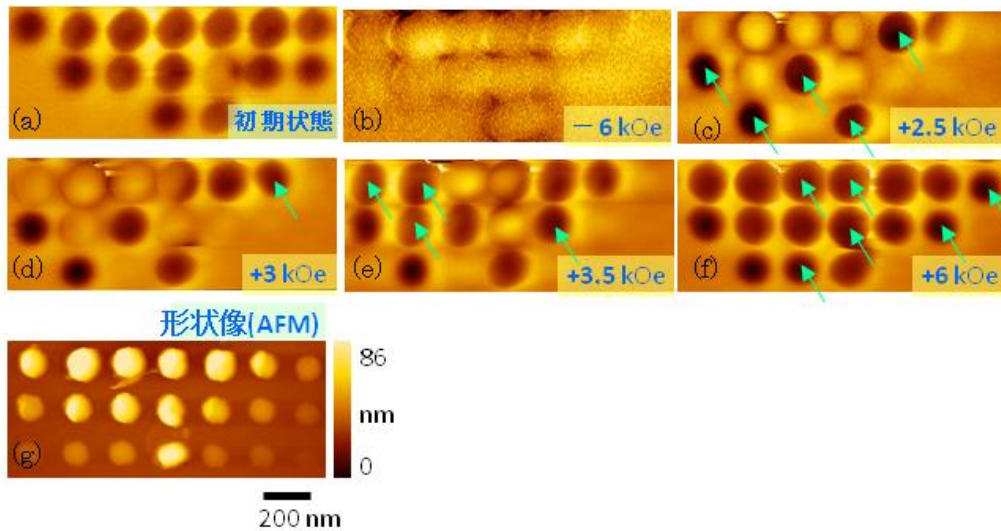
XI. 試作サンプルの磁気特性より想定される媒体構造

試作サンプルの磁性ドット磁気特性を把握することが必要となる。把握対象は、記録媒体として用いた場合の再生出力と関連する飽和磁化(M_s)および記録・消去に関連する磁化反転磁界(H_c)である。 M_s は硬磁性膜組成で決まるが、 H_c はドット毎に測定しその分布を調べる必要がある。レーザ光を絞り込んで微小領域の H_c を測定できるマイクロ-Kerr 効果顕微鏡を用いても測定可能なドット径は 1~2 μm 程度である。試作サンプルの磁性ドット径は 1 μm 以下であり、このような微細径のドット単位で H_c を計測するため、高分解能で磁気情報観察が可能な MFMM を用いてドット毎の磁化反転磁界を測定評価する技術の開発を行った。ドットの磁化反転特性は、磁界印加方向や温度によって変化するため、これらのパラメータの影響を考慮しつつ調べることが必要となる。

試作サンプルの磁界印加あるいは温度処理と MFMM 観察は装置構成の制約があるため別々の装置を用いて行う必要がある。従って上記目的を達成するためには、試料の同一箇所での磁化状態変化を連続的に観察する必要があり、MFMM 装置中で超高精度のサンプル位置合わせを行う技術を開発した。この技術のポイントは、サンプル表面に設けた特殊マークを目印に 3~4 段階の操作を経て位置決めを行うことにある。このような操作によって MFMM 試料台において、nm オーダーでの再現性のあるサンプル設定および観察が可能となった。図①-160 に、市販の垂直磁気ディスク媒体に 0~6 kOe の垂直磁界印加処理を行ったときの磁化状態変化の測定例を示す。磁界印加処理は MFMM 装置外で行っているため、磁界処理を行う毎に試料を MFMM に繰り返し設定している。例えば、図中の丸印で示す箇所に注目すると、約 70 nm のビット長の垂直磁気記録ビットはこの媒体の逆磁区形成磁界 $H_n=3.2$ kOe 程度まではその形状は殆ど変化しないが、 H_n 以上の磁界を印加することにより徐々に変形するのが観察されている。同一箇所の磁化状態変化が明確に観察されていることが分かる。この MFMM 観察では、15-20 nm 程度の磁気的な揺らぎが高分解能観察されている。



図①-160 垂直磁界を印加したときの記録磁化状態変化(MFMM 像)
同一観察箇所の繰り返し観察例
観察試料：市販 HDD 媒体、磁場印加方向：紙面上向

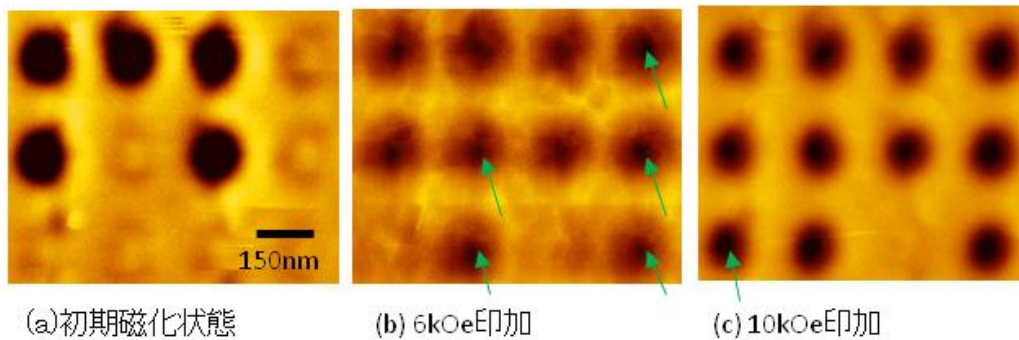


図①-161 凸型パターン媒体に垂直磁界を印加したときのドット磁化反転観察(MFM 像)
 同一観察箇所での繰り返し観察例 (a)-(f)MFM 像、(g)観察箇所の AFM 像
 磁界印加方向：紙面下向

この同一箇所の繰り返し観察技術を用いて、凸型パターンの磁性ドットに垂直磁界を印加したときの磁化状態変化の観察を行った結果を図①-161 に示す。AFM 像から明らかなようにこの試作媒体の磁性ドット径には多少の分布が存在するが、磁界を印加したときのドット毎の磁化反転は必ずしもドット径には依存していない。上向き磁界(-6 kOe)印加処理時には全てのドットが上向き磁化となっているが、下向き磁界強度を増加するにつれて下向き磁化のドット数が増大するのが観察されている。図中の矢印は、その磁界を加えることによって反転した磁性ドットを示す。印加磁界強度と磁化反転ドット割合の関係は、2.5 kOe(41.7%), 3.0 kOe(50.0%), 3.5 kOe(83.3%), 6.0 kOe(100%)であった。試料面に対して垂直下向き(図では紙面下向きに対応)に 3.0 kOe の磁界を加えたときに 50% の磁性ドットの磁化方向が下向きになっている。このようなデータから磁性ドットの平均反転磁界強度(H_c)は 3.0 kOe であること、磁化反転が終了する飽和磁界強度が約 6 kOe であること、およびドット毎に H_c 分布が存在することが明らかになった。ドット単位で測定した平均 H_c は、Co/Pd 積層膜の保磁力およびレーザ Kerr 効果法で測定した試作サンプルの保磁力よりも数倍以上大きな値となっていることが分かる。

凹型パターンの磁性ドットに垂直磁界を印加したときの磁化状態変化の観察を行った結果を図①-162 に示す。10 kOe の垂直磁界印加処理を行っても未反転ドットが観察されている。凹型パターンの場合、凸型パターンに比べてより大きな垂直磁界を印加しないと磁化反転が起こらないことが分かる。ドット毎の磁化反転磁界 H_c は、ドットの形状(アスペクト比、矩形性、直径)やドットを形成する硬磁性膜(Co/Pd 積層膜)の局所構造に影響されるものと思われる。

これまでの検討により、凸型および凹型のパターン媒体の両方においてドット毎の垂直磁化反転が確認され、反転磁界強度(H_c)は連続垂直磁化膜(Co/Pd 積層膜)の保磁力より増大



図①-162 凹型パターン媒体に垂直磁界を印加したときのドット磁化反転観察(MFM 像)
同一観察箇所での繰り返し観察例 (a)-(c)MFM 像、磁界印加方向：紙面下向

すること、ある程度の H_c 分散が存在すること、このドット毎の H_c は磁性膜特性も含めたドット形状に依存すること、などが明らかになった。金属ガラスとナノインプリント技術を応用して作製したパターン型メディアの可能性が検証されたことになる。

今後の課題として、(1)凸型と凹型の比較検討による選択、(2)磁性ドット形状とドット H_c の関係の検討、(3)磁性ドット H_c 分散の評価とその狭小化対策、(4)適度な H_c を持つ垂直磁化膜の選択、(5)ドット磁化反転に及ぼす裏打ち軟磁性膜の効果測定と最適化検討、(6)ディスク表面の平坦化技術の検討、(7)温度および磁界強度がドット磁化反転に及ぼす影響(磁化の安定性検討)、(8)微細径($d < 30$ nm)の磁性ドットの磁化状態および磁化反転挙動の検討、などが挙げられる。

XII. 課題と今後の方向

本研究開発項目①-2-2「インプリントによるナノパターン形成技術の開発」においては、凹型パターン金型を用いたインプリントによるドットパターンの創製、凸型パターン金型によるホールパターンの創製を実施し、300 nm ピッチより徐々にパターンの微細化を行なった。パターンの微細化に対応したインプリント条件の最適化を行なった結果、中間目標値であるピッチ 33 nm のホールパターン創製の成功に至った。また、インプリントによる超微細パターン形成を追従して、パターン上へ磁気記録層を付与した複合積層膜の試作にも取り組み、残膜厚さの薄肉化による軟磁性裏打ち層と磁気記録層のカップリング強化、CMP 研磨による微細磁気ドットの孤立化等、媒体特性の向上を目指した。このように試作をした複合積層膜に対して MFM 用いた媒体成立性の確認を実施した。これらの結果、微小磁気ドットの磁化反転挙動を調査し、複合化金属ガラスを用いた磁気ディスク媒体実現への可能性を確認した。しかしながら、HDD 用磁気記録媒体の実用化・事業化には多くの解決すべき課題が残されている。本項では、今後解決すべき課題と解決方策について、項目毎に分類し述べる。

【インプリント】

- ・ 中間目標であるピッチ 33 nm のインプリントパターン創製に成功したが、最終目標達成に向けてパターンピッチはさらに微細化し、最終的に 16 nm ピッチとなる。このような超微細パターンへ対応するため、インプリント条件の厳密化・高精度化、インプリント装置の高度化に加えて、インプリント結果の合金創製へのフィードバックを行なう。
- ・ HDD 用磁気記録媒体としての実用化を考えた場合、インプリントの大面积化、ナノレベルアライメント、および急速加熱と冷却による高スループット生産への対応が必要となる。これらは、平成 21 年度に導入する大面积インプリント装置の仕様に反映させる。

【複合積層膜】

- ・ ノウハウ事項のため非公開とする。

【パターン形状評価】

- ・ ノウハウ事項のため非公開とする。

【媒体成立性の評価】

- ・ ノウハウ事項のため非公開とする。

Ⅲ. 2. 2 研究開発項目②複合化金属ガラスによる高強度・超々精密部材技術

②-1 高強度・可塑性複合化金属ガラスの合金創製

I. はじめに

近年、環境負荷低減、省エネ、省資源化推進の動きがあらゆる産業で進められ、商品及び装置の小型化、高機能化、高精度化が進められている。特に日本では経済産業省（旧通産省）が中心となって、高度な機能要素で構成された繊細で複雑な作業を行う数 mm 以下の「マイクロマシン技術」の研究開発が平成 4 年～平成 13 年に進められた⁸⁶⁾。

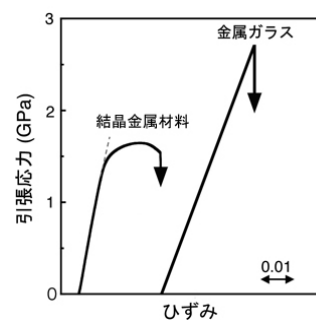
しかしながら成形材料として従来の結晶質金属材料を用いた場合には、成形品サイズが小さくなるほど、結晶粒界や異方性が成形品の表面や寸法に大きな影響を及ぼすことが、精密成形加工を行う上での障害となっていた。これに対して金属ガラスには結晶粒界や異方性が原理的に存在しないことから、成形品サイズが小さくなった場合でも高強度、高靱性、高耐食性などの金属ガラスの特性が発揮できる。さらに、金属ガラスは液体からの冷却固化過程において凝固収縮が極めて少ないことや、過冷却液体領域を利用した成形加工によりサブ μm あるいは nm オーダの精密成形性を持つなどの優れた特徴を持つ。この特徴から、金属ガラスは超微細精密歯車等の精密機械部品を実用化するために好適な材料として期待されていた。加えて、第 2 期科学技術基本計画に基づく最重点 4 分野の一環（ナノテクノロジー・材料分野）として、ナノテクノロジーに関連した材料開発へ重点的継続投資を行うことが平成 13 年 3 月 30 日閣議決定⁸⁷⁾された。このような背景から、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構の革新的部材産業創出プログラムで「金属ガラスの成形加工技術」プロジェクトが平成 14 年～平成 18 年に実施された⁸⁸⁾。当該プロジェクトの開発項目の一つである超精密部材組織制御技術では、マイクロマシン技術要素のうちメカトロニクス技術の微小化に焦点をあて、金属ガラスの過冷却液体領域を利用した精密成形技術を開発することにより超精密部材を創成することを目標とした。この超精密部材成形技術を応用した最終製品としてマイクロギヤードモータを選定し、減速ギヤヘッドを構成する太陽キャリア、遊星歯車および出力軸キャリアを金属ガラスで作製するプロセスを開発するとともに、世界最小サイズとなる直径 1.5 mm マイクロギヤードモータの開発に成功した⁸⁹⁾。開発したギヤードモータが約 1000 時間の駆動寿命を発揮することを確認し、従来にならぬ高負荷対応のマイクロギヤードモータとして設計改良がなされた。開発したマイクロギヤードモータは、プロジェクト実施期間中に 30 台のセミ量産試作が行われ、医療機関、バイオ研究開発機関等のユーザにサンプル配布され、現在でも実機評価が継続されている。ユーザへのサンプル配布による市場要望の調査結果から、さらに小さなマイクロギヤードモータに対する需要があることが判明した。

上述のように、金属ガラスは凝固収縮が無いいため寸法精度に優れ、結晶粒界をもたないことから表面平滑性に優れる。このような観点から、合金を熔融状態から直接金型に高圧で注入する射出成形法を活用して単相の金属ガラス製超精密部材を創製していた。しかし

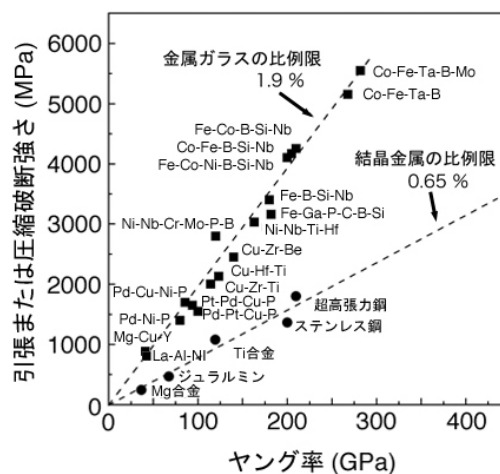
ながら、直径 1.5 mm よりも小さいギヤードモータを当該方法で作製しようとしても、熔融状態から室温に至る温度範囲での熱収縮の影響により部材の厳格な寸法精度を達成することが困難となる。したがって、このようなギヤードモータを構築する超々精密部材は、従来と異なる作製プロセスを新たに開発する必要がある。最近の金属ガラスに関する基礎研究では、金属ガラス母相中に靱性のあるデンドライトを分散させたバルク金属ガラスで機械的性質を改善できるという報告⁹⁰⁾以来、複合化金属ガラスの塑性変形に関して数多く報告がなされている。このような複合化金属ガラスの塑性変形能を活用することにより、熱収縮の影響を受けない比較的低温での超精密プレス成形で超々精密部材が作製できるものと予想される。本開発グループでは、金属ガラス母相中に微細な結晶粒子を分散析出させることで、金属ガラスの均質な組織に起因する局所的せん断すべり変形を阻止して塑性変形能を付与した複合金属ガラスを創製する。さらに、創製した複合化金属ガラスの塑性変形能を利用した超精密プレス成形により、比較的低温で微小な寸法のギヤ等を厳格な精度で作製できる複合化金属ガラスの合金創製を実施することとした。

II. 単相金属ガラスと複合化金属ガラスの機械的性質

図②-1 に金属ガラスと結晶質金属材料の応力-ひずみ線図を模式的に示す。一般的な結晶質金属材料は弾性変形に続いて明瞭な降伏現象を示し、加工硬化を伴う塑性変形領域へと移行し破断する。一方、金属ガラスは破断直前まで弾性的な変形挙動を示し、明瞭な降伏現象なく破断する。これは、金属ガラスがひずみ硬化を示さないことに起因する。金属ガラスは室温近傍での単純な一軸応力下で局所的な不均一変形によりすべり破壊する⁹¹⁾ためであり、一般の無機ガラスの脆性的破壊とは本質的に異なるものである。1988年以降、Inoue らによる研究¹⁾で数多くの金属ガラスがバルク状試料として得られたことにより、金属ガラスの特異な変形破壊挙動、信頼性の高い動的応力下での機械的性質や変形破壊挙動が解明されてきた。図②-2 に現在までに報告されているバルク金属ガラスの破断強さ (σ_f) とヤング率 (E) の関係¹⁾を示した。また、商用合金の関係も併せて示した。バルク金属ガラスの σ_f はLa基⁹²⁾の 1000 MPa から、Co-Fe-Ta-B系⁹³⁾の 5000 MPa の超高強度に渡っている。併せて示す商用合金と比較して高強



図②-1 金属ガラスと結晶質金属材料の応力-ひずみ曲線

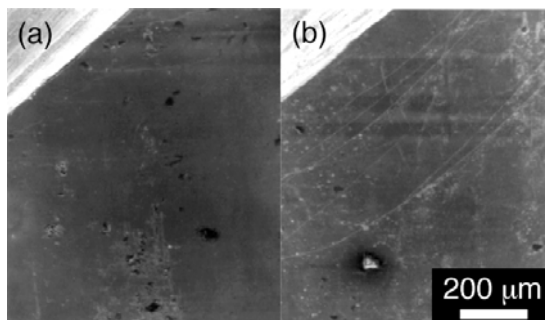


図②-2 金属ガラスと商用合金の破断強さとヤング率の関係¹⁾

度である。また、バルク金属ガラスも結晶合金もそれぞれ σ_f と E に比例関係は認められるが、両者は異なる直線関係にある。同じ E 値で比較した場合、金属ガラスの σ_f は結晶合金の3倍であり、同じ σ_f 値で比較した場合、金属ガラスの E は結晶合金の1/3である¹⁾。商用合金を含む一般の結晶合金の高強度化は転位の制御⁹⁴⁾を利用する。一般に高強度化されるほどヤング率が増大し、そのしなやかさは損なわれる。一方、金属ガラスは無秩序な原子配列故に、結晶合金に比べて高強度でありながらしなやかにたわむという特徴を有する。このバルク金属ガラスのユニークな特性は、各種センサの高感度化に応用されている^{95,96)}。

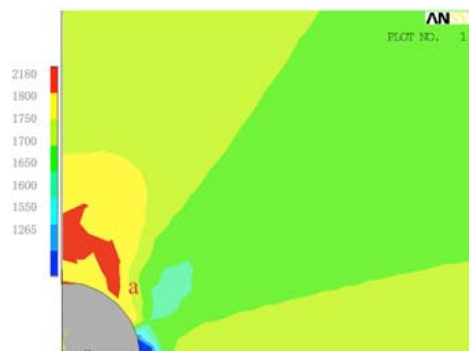
上述のように、金属ガラスは商用合金と全く異なる変形・破壊挙動を示す。室温での金属ガラスは、弾性変形領域で高強度・低ヤング率特性を示すが、その後、急激な局所的不均一すべり変形により破断する。その破断は最大せん断応力面で起こり、試料断面のアスペクト比が十分に大きい場合、平面応力効果により約45° また、アスペクト比が8未満の試料では平面ひずみ型破壊となり、約53° 傾いた単一のすべりにより破断⁹⁷⁾する。これはバルク金属ガラスが均質等方的材料であり、その変形様式が完全弾塑性体として一次近似できる⁹⁸⁾ことに起因する。多軸応力下では多少の塑性変形が認められるものの、急激な局所的不均一すべり変形によるバルク金属ガラスの破断は、その等方均質性に起因する「見掛けの脆性」ということができ、一般の無機ガラスの脆性的破壊とは本質的に異なる。このような点から、一般の結晶質金属材料と異なる部材構造設計手法が必要となるであろう。特に、本研究開発項目である超精密プレスによる超々精密ギヤ等の成形に単相の金属ガラスは必ずしも好適とは言い難い。これに対し、塑性変形が可能な複合化金属ガラスは、超精密プレスによる超々精密ギヤ等の成形可能性を有していると考えられる。

Zr-Ti-Cu-Ni-Be 金属ガラス母相中に靱性を有する dendrite 相を分散させた複合化金属ガラスが引張応力下で5%の塑性伸びを示すという Hays らの報告⁹⁰⁾を契機に、現在このような「見掛けの脆性」の解決に対し様々なアプローチが為されている。しかしながら、その研究起源は金属ガラス研究の黎明期と前後して見出された Al 基⁹⁹⁾あるいは Mg 基¹⁰⁰⁾等の複合化金属ガラスであろう。ガラス形成の最適組成より僅かに外れた合金を用いることで金属ガラス相中にナノ結晶第二相を分散析出させ、塑性伸びを発現するものである。この塑性伸びの発現機構は様々な説明^{90, 101-103)}が為されている。例えば、図②-3(a)に単相金属ガラス、(b)に複合化金属ガラスの圧縮試験後の試験片表面をそれぞれ示す。複合化金属ガラス試験片表面には多くのすべり帯が認められ、この多数のすべり帯が巨視的な伸びを生むと考えられる。また、引張強さ1700 MPaの金属ガラス母相中に1.2倍の E 値を有するナノ結晶や中距離秩序(MRO)領域¹⁰⁴⁾を分散した複合化金属ガラスに引張応力を加えた場合の有限要素法による応力分布解析結果¹⁰⁵⁾を図②-4に示



図②-3 (a)単相金属ガラス、(b) 複合化金属ガラスの圧縮試験後の試験片表面

す。ナノ結晶あるいは MRO 領域が存在することにより 2000 MPa にもおよぶ応力集中の発生が認められる。このような応力集中部はマトリックス金属ガラスよりも低応力ですべり帯を生じるが、応力集中部に蓄えられた弾性エネルギーは極めて小さなすべり帯の生成で緩和される。このような小さなすべり帯が微細に分散したナノ結晶あるいは MRO 領域に連鎖的に生成し、巨視的に伸びを発現すると説明される¹⁰⁵⁾。このような複合化金属ガラスを適用することで、金属ガラスの本質的な高強度特性を活かした超々精密ギヤ等の成形が超精密プレスにより可能となる。次項では、現在までに報告されている複合化金属ガラスから、本研究開発項目に適したものを選定した結果と、その複合化金属ガラスの機械的性質について述べる。



図②-4 有限要素法による MRO まわりの応力分布解析結果

Ⅲ. 複合化金属ガラスの選定

金属ガラス母相中にナノ結晶あるいは MRO 領域を分散した複合化金属ガラスを得る方法は、主に以下の 4 つに分類される。

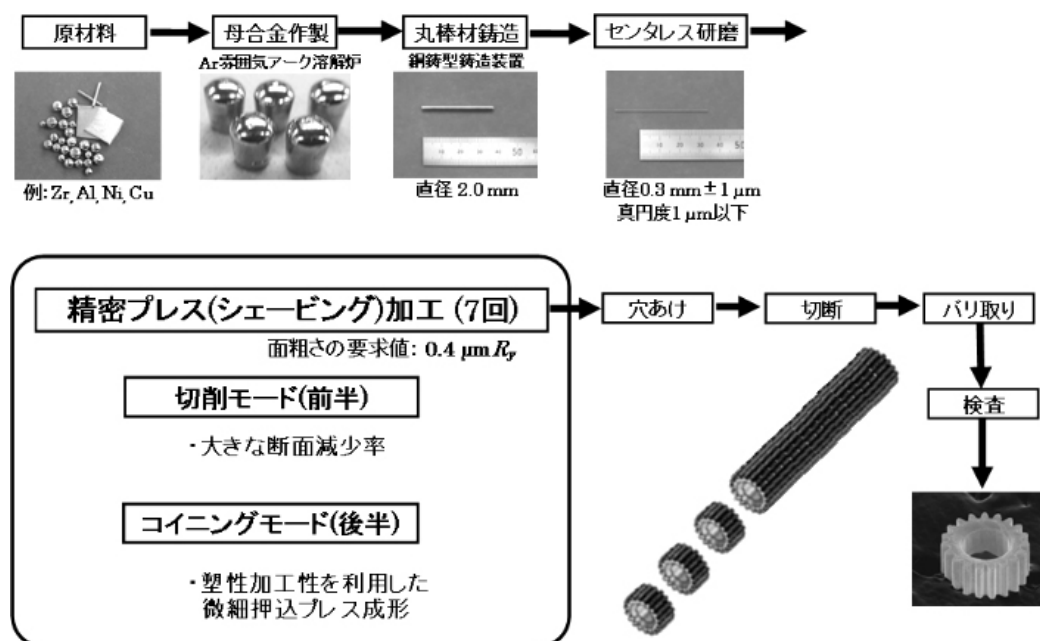
- ①核生成頻度が大きく結晶成長速度の小さな合金系で金属ガラスを熱処理し一部を結晶化させ複合化金属ガラスを得る¹⁰⁶⁾
- ②意図的に金属ガラスが生成する臨界冷却速度以下の冷却速度で一部を結晶化させ、組織制御された複合化金属ガラスとして固化させる¹⁰⁷⁾
- ③溶質元素総量を減らしてガラス形成能を意図的に低下させた溶融合金を冷却固化させ複合化金属ガラスを得る¹⁰⁸⁾
- ④三成分則¹⁰⁹⁾に合致しない元素を少量添加し、ガラス形成能を意図的に低下させた溶融合金を冷却固化させ複合化金属ガラスを得る¹¹⁰⁾

本研究開発項目で作製する超々精密ギヤは超精密プレスでの成形を想定している。鑄造法により得た単相金属ガラスを熱処理で組織制御し可塑性複合化金属ガラスを得る工程は、均質な分散組織を得られる利点を有するがコスト増を招く。また、体積が極めて小さい直径 0.3 mm の遊星歯車を想定しているために、被加工材の大きさが成形プロセスに左右される。このことから冷却速度制御による組織制御は適切ではない。さらに、溶質元素量を減らすことにより意図的にガラス形成能を低下させ複合化金属ガラスを得る方法は、Al 基⁹⁹⁾および Mg 基¹⁰⁰⁾等のような報告例が少なく合金の選択肢が限定されるうえに、組織制御が困難である。以上のことから、三成分則に合致しない元素の少量添加による複合化金属ガラスの創製方法を採用した。本方法で開発された代表的なバルク状複合化金属ガラスとし

て、2000 MPa の圧縮降伏強さと 6.5 %の塑性伸びを発現する Ti-Zr-Cu-Pd-Nb 系複合化金属ガラス¹¹¹⁾および 1698 MPa の圧縮降伏強さと 6.6 %の塑性伸びを発現する Zr-Al-Ni-Cu-Pd 系複合化金属ガラス¹¹²⁾が挙げられる。これら二種の複合化金属ガラスを選定し、実際に作製した試料について、次項で述べる精密プレス成形性の基礎評価を実施した。また、評価基準として Zr-Al-Ni-Cu 系単相金属ガラス¹¹³⁾も同様の基礎評価を行った。

IV. 精密プレス成形性の基礎評価手法の確立

本研究開発項目では、高強度・可塑性複合化金属ガラスを用いた超々精密な遊星ギヤ等を作製するとともに、平成 21 年度末に直径が 0.3 mm 以下で寸法精度が $\pm 2 \mu\text{m}$ 以下を達成した遊星ギヤ等の作製を目標としている。また、減速ギヤヘッドに実装可能なギヤとして要求される歯面粗さは $0.4 \mu\text{m} R_a$ とされる。これらの目標および要求を達成するために、想定される部材創製プロセスの概念図を図②-5 に示す。Zr、Al、Ni、Cu 等の原材料を Ar 雰囲気中アーク溶解法により所望する組成の母合金として溶製し、これを再溶解して銅鋳型中に鑄込むことにより直径 2.0 mm 程度の複合化金属ガラス丸棒状試料を得る。超々精密ギヤの寸法精度を確保するため、複合化金属ガラス鋳造材をセンタレス研磨により直径 $0.3 \text{ mm} \pm 1 \mu\text{m}$ 、真円度 $1 \mu\text{m}$ 以下に仕上げ精密プレス成形に供する。特に、精密プレス加工により超々精密ギヤ等を成形するプロセスでは 7 回程度の多段工程を想定しており、大きな断面減少率を得る切削モード（前半）と高寸法精度や表面平滑性を得るためのコイニングモード（後半）に大別される。これにより得られた精密歯形形状を有する棒材を用いて、穴あけ・切断・仕上げ加工を行うことで目標とする超々精密ギヤの作製が可能と考えられる。さらに、精密プレス加工による部材創製プロセスの詳細な概念図を図②-6 に示す。

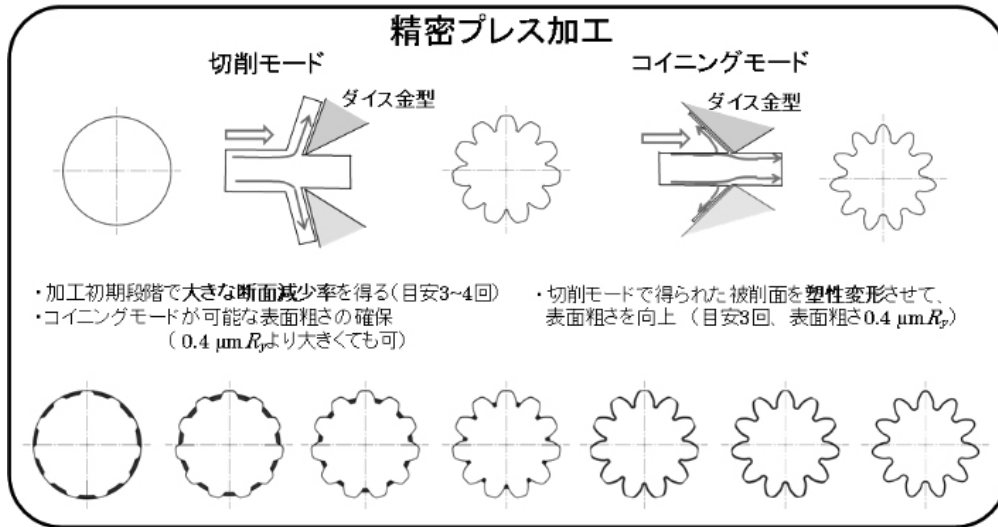


図②-5 想定される部材創製プロセスの概念図

複合化金属ガラス製直径 0.3 mm遊星ギヤ



目標寸法公差 $\pm 2 \mu\text{m}$
要求表面粗さ $0.4 \mu\text{m} R_a$

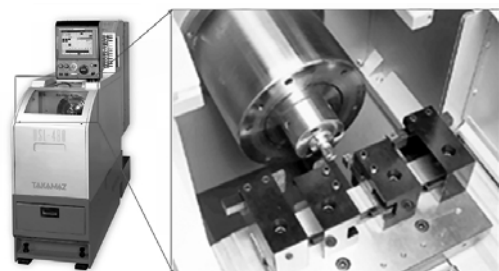


図②-6 精密プレス加工の詳細概念図

切削加工は通常、正の工具すくい角と鋭利な先端を有する刃物により素材内部のせん断変形とへき開現象を利用することにより達成される。精密プレス加工の前半工程である切削モードは大きな断面減少率を必要とすることから、切削力が小さく後のコイニング加工が可能な表面粗さを確保できる切削条件の選定が必要となる。また、後半のコイニング工程は通常、負のすくい角を有する工具による微細押込プレス成形で、素材表面を塑性加工することにより達成される。後半のコイニング工程が部材の寸法精度と表面粗さを支配することから、加工条件の探査も必要である。しかしながら、金属ガラスの切削加工性に関する報告¹¹⁴⁾は回転切削のみで、切削モードでの直動切削、あるいは微細押込プレス成形性に関する研究報告はない。精密プレス加工により超々精密ギヤを成形するためには、切削・コイニングの各モードの一次元基礎評価実験を行い、加工条件を探査する必要がある。そこで精密プレス成形性基礎評価装置を用いて加工条件の最適化、成形性の評価を行った。本項①~④に、導入した装置の仕様、および当該装置を用いて行った単相金属ガラスの精密プレス成形性の基礎評価結果について述べる。

①精密プレス成形性基礎評価装置-1 (切削モード用)

金属ガラスの精密プレス成形の前半工程である切削モードに関する基礎的知見を得ることを目的に、精密プレス成形性基礎評価装置-1 (高松機械工業株式会社製 USL-480¹¹⁵⁾) を平成 19 年度に導入した。導入した装置の外観を図②-7 に示す。本装置は試料回転主軸、刃物台、装置制御部から構成されている。既



図②-7 精密プレス成形性基礎評価装置-1の外観

報告の回転切削による知見¹¹⁴⁾と直動切削による結果を比較するため、回転主軸をロックした直動切削も可能な仕様となっている。数 μm の切込量を制御して加工するため、刃物台の切込量は $1\ \mu\text{m}$ 以下の精度で制御可能であり $0.05\ \mu\text{m}$ より高い位置分解能を有している。本装置の主な性能仕様を表②-1 に示す。

表②-1 精密プレス成形性基礎評価装置-1 (切削モード) の主な性能仕様

装置構成部	性能仕様
試料回転主軸	<ul style="list-style-type: none"> 最大主軸回転数 800 rpm (直径 2 mm の試料に対して切削速度 0.083 m/s) 以上 試料サイズ: 直径 2×L50 mm 回転主軸はロック機構を有する
刃物台	<ul style="list-style-type: none"> 刃物送り速度: 0.083 m/s 以上 (回転切削速度に対応) 分解能: $0.05\ \mu\text{m}$ (最少設定単位 $1\ \mu\text{m}$) 後述の動力計を取り付けることで押込プレス力の測定が可能
装置制御部	<ul style="list-style-type: none"> 主軸回転数、刃物台移動速度、刃物台位置設定の制御機能を有する

本装置導入により、精密プレス成形の前半工程である切削モードの基礎的知見を得ることとした。

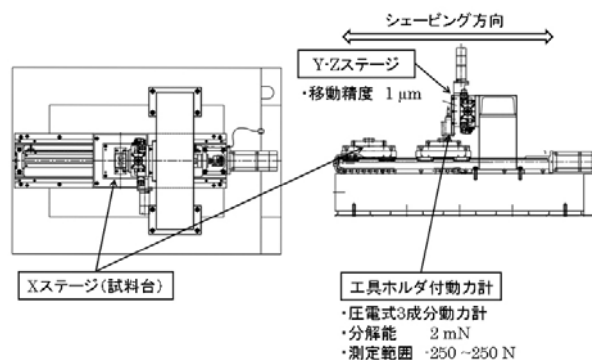
②精密プレス成形性基礎評価装置-2 (コイニングモード用)

前半工程である切削モードと同様、金属ガラスの精密プレス成形の後半工程であるコイニングモードに関する基礎的知見を得ることを目的に、平成 19 年度に精密プレス成形性基礎評価装置-2 (ナルックス株式会社製)

を導入した。導入した装置の外観を図②-8 に、導入した装置の外観を、装置概略図を図②-9 に示す。本装置は移動テーブル部 (X 軸)、工具位置決めステージ部 (Y、Z 軸)、装置制御部から構成される。微細プレスを活用したコイニング加工を模擬するため、移動テーブル部 (X 軸) は固定したプレス工具に対して試料を一軸 (X 軸) 方向に直動可能な機構を有している。また、加工材である Zr 基金属ガラスの T_g 直下でのコイニング加工性を評価するため $400\ ^\circ\text{C}$ までの加熱機構も備えている。工具位置決めステージ部 (Y、Z 軸) は工具押込量を変えてプレスするため $0\sim 50\ \mu\text{m}$ までの押込量 (Z 軸方向) が設定可能となっている。本装置の主な性能仕様を表②-2 に示す。



図②-8 精密プレス成形性基礎評価装置-2 の外観



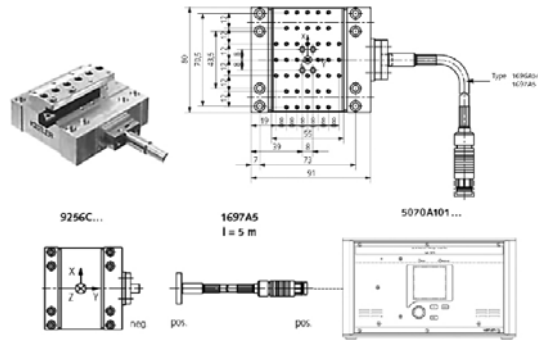
図②-9 精密プレス成形性評価装置の概略図

表②-2 精密プレス成形性基礎評価装置-2の主な性能仕様

装置構成部	性能仕様
移動テーブル部 (X 軸)	<ul style="list-style-type: none"> 最大移動速度：2.5 m/s 以上 試料サイズ：45×60×t0.5 mm 移動精度：50 mm の移動で$\leq 1 \mu\text{m}$ (Z 軸方向) 試料温度 400 °C までの加熱機構あり
工具位置決めステージ部 (Y、Z 軸)	<ul style="list-style-type: none"> 分解能：$\leq 1 \mu\text{m}$ 同一試料で複数回試験が行えるように試料の移動方向 (X 軸) に対して水平方向 (Y 軸) に押込工具の移動が可能 精密プレス評価装置-3 (後述) を取り付けることで押込プレス力の測定が可能
装置制御部	<ul style="list-style-type: none"> 速度、位置決めステージの移動、温度の制御機能を有する

本装置導入により、精密プレス成形の後半工程であるコイニングモードの基礎的知見を得ることとした。

さらに、精密プレス成形の前半工程である切削モードと後半工程であるコイニングモードでの基礎評価結果を同列で比較評価する目的から、両装置に搭載可能な動力計 (日本キスラー株式会社製 9256C1) を平成 19 年度に導入し装置に装着した。導入した動力計の外観をおよび装置概略図を図②-10 に示す。本装置は切削力あるいは押込プレス力を測定する装置であり、センサ部、アンプ部、データ収集解析システムから構成される。本装置の主な性能仕様を表②-3 に示す。



図②-10 動力計の外観および概略図

表②-3 動力計の主な性能仕様

装置構成部	性能仕様
センサ部	<ul style="list-style-type: none"> 測定範囲：-250~250 N 分解能：$< 0.002 \text{ N}$ 固有振動数：$f_x=5.1 \text{ kHz}$ $f_y=5.5 \text{ kHz}$ $f_z=5.5 \text{ kHz}$
アンプ部	<ul style="list-style-type: none"> センサ部に発生した応力をアンプにより電圧信号に変換し出力
データ収集解析システム	<ul style="list-style-type: none"> アンプから出力した電圧信号をデータ収集し、解析処理するための表示および処理機能を有する

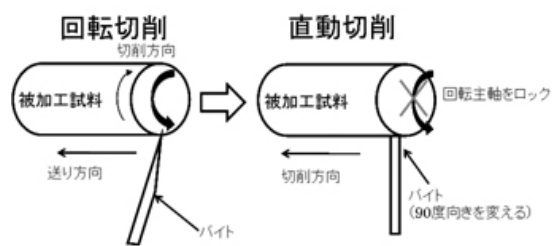
本動力計導入により、切削モードおよびコイニングモードの切削抵抗を同列で比較した。

③精密プレス成形性の基礎評価 — 一次元切削基礎評価

精密プレス成形では、最終的に二次元のギヤ断面形状を有する加工を想定しているが、金属ガラスのプレス成形に関する基礎データは乏しい。精密プレス成形の前半工程である切削モード加工の一般的なパラメータとして切削速度、切削抵抗、工具材質、切込量、工具すくい角が挙げられ、全てのパラメータが表面粗さ等の加工品質に影響を及ぼす。そこ

で切削モードプロセス確立のために、精密プレス成形性基礎評価装置-1（切削モード用）を用いて一次元切削基礎評価を行った。基礎評価により切削モードの加工条件を最適化することにより切削回数を減らすことで、加工の低コスト化が期待される。

はじめに、既に報告されている金属ガラスの回転切削¹¹⁴⁾と精密プレス成形加工に必要な直動切削の加工特性の比較評価を行った。切削試験原理図を図②-11に示す。回転切削は通常、旋削と呼ばれ、被加工試料を回転させ鋭利な刃を有するバイトを被加工試料に沿って（送り方向）移動させることで加工される。一方、一次元直動切削は被加工試料の回転をロックし、被加工試料に沿った（回転切削の送り方向に相当）工具の移動のみで達成される。被加工試料の回転運動の有無ならびに切削方向が異なるため、精密プレス成形の切削モードに必要な加工力と最適な切削速度を見積もる必要がある。加工力は動力計により得られる切削抵抗として評価した。試験条件を表②-4に示す。

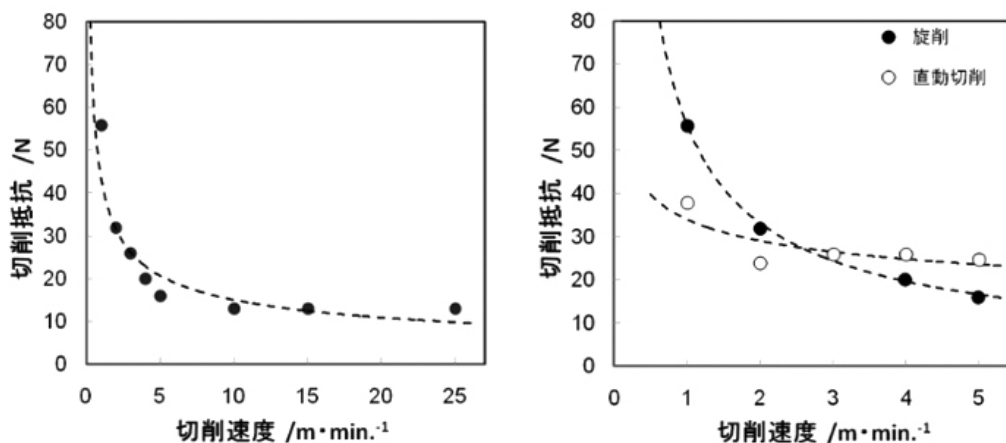


図②-11 切削試験原理図

表②-4 一次元直動切削基礎評価の試験条件

試験条件	
試料	Zr 基金属ガラス ($Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$) 直径 2 mm 円柱状金型铸造材
工具	材質サーメット 歯先先端曲率 R_n 0.2 mm
回転切削	切削速度：1~5、10、15、25 m/min 切込量：50 μ m 送り速度：0.05 mm/r
直動切削	切削速度：1~5 m/min 切込量：50 μ m

試料、工具、回転切削の各パラメータは参考文献¹¹⁴⁾に準じた。比較試験により得られた切削速度一切削抵抗の関係を図②-12に示す。



図②-12 回転切削と直動切削の切削抵抗の比較

左図は切削速度 1~25 m/min の範囲を示しており、既に報告されている回転切削と同様に、切削速度の上昇に伴って切削抵抗の値が減少し、10 N 程度に漸近する傾向が認められる。右図は、直動切削を回転切削と同じ装置で切削速度 1~5 m/min の範囲を比較したものを示している。この切削速度範囲では、回転切削と同程度 (25~40 N) の切削力で可能であった。特に、遅い切削速度域 (≤ 3 m/min) での直動切削の抵抗が小さいことから、切削モードプロセスとして比較的低速での加工が適していることが示唆された。

次に、精密プレス成形に最適な工具材質の選定を目的とした一次元切削基礎評価を行った。通常の切削加工に使用される超硬とサーメットから工具候補として 8 種類選定した。工具候補一覧を表②-5 に示す。

表②-5 一次元切削基礎評価に用いた工具候補一覧

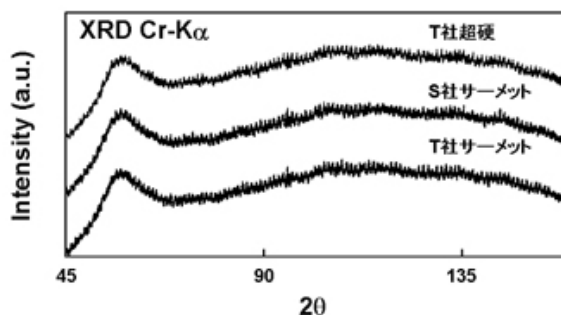
	母材平均粒径 (μm)	コーティング厚 (μm)	先端曲率 (R_n)	刃先角 ($^\circ$)	逃げ角 ($^\circ$)	すくい角 ($^\circ$)
K 社超硬 TiCN コート	0.6	2	0.03	55	7	15
M 社超硬	≤ 1	—			7	30
M 社超硬 DLC	≤ 1	1.5			7	30
T 社サーメット	2	—			7	14
T 社超硬	非公開	—			7	14
T 社超硬 DLC	非公開	1.5			7	14
S 社超硬 TiN コート	0.3	2			7	15
S 社サーメット	1	—			11	6

使用工具の先端曲率は設計歯型の歯底の曲率に近い R_n 0.03 mm を選択した。試験条件を表②-6 に示す。

表②-6 一次元切削基礎評価の試験条件

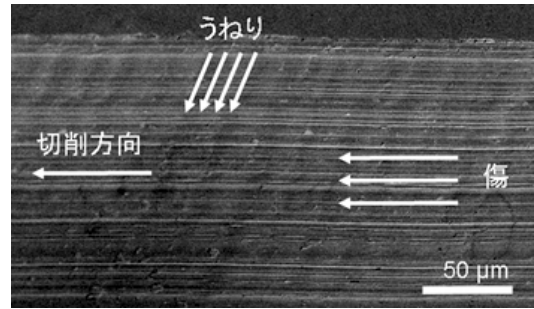
試験条件	
試料	Zr 基金属ガラス ($\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{30}$) 直径 2 mm 円柱状金型鑄造材
工具	表 II-14 参照 歯先先端曲率 R_n 0.03 mm
回転切削	1~5 m/min
直動切削	切込量 : 50 μm

評価方法は切削後の表面粗さのレーザ顕微鏡による測定、被削面の XRD ならびに、被削面と工具先端の SEM 観察により評価した。同時に切削時の切削抵抗データも取得した。T 社超硬、S 社サーメットおよび T 社サーメットで切削した被削面から得た XRD 図形を図②-13 に示す。被削面から得た何れの XRD 図形においてもハローパターンのみが認めら



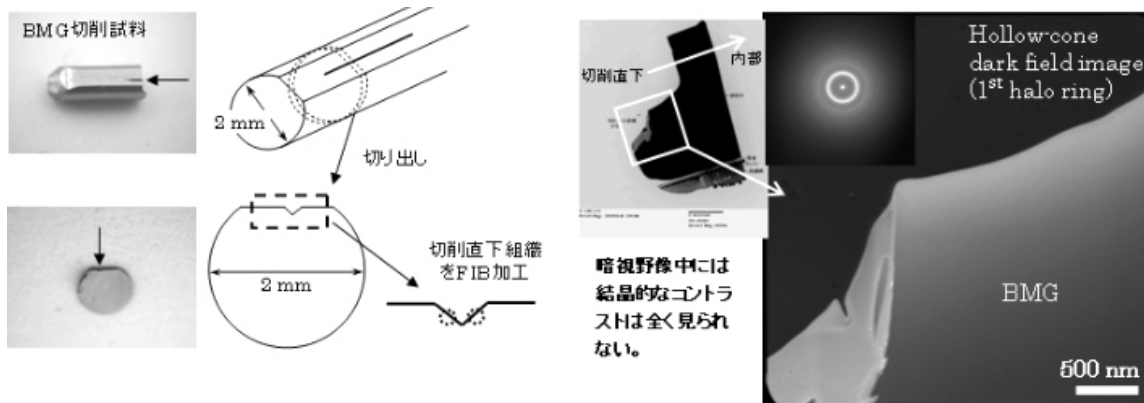
図②-13 被削面の XRD 図形

れ、XRD 的にガラス相を維持していた。また、T 社超硬で切削した被削面の SEM 観察結果を図②-14 に示す。被削面には切削方向に平行に生成した傷と、切削方向から約 60° 傾いた 10 μm 程度の周期を有するうねりの存在が認められた。



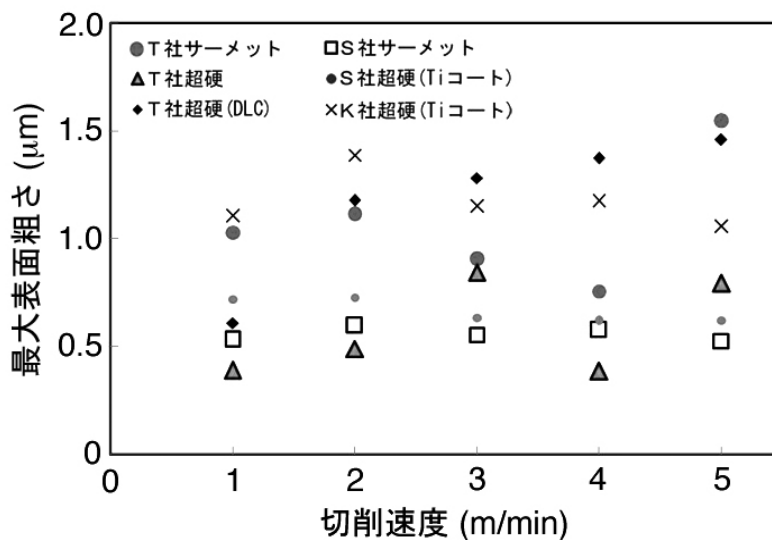
図②-14 被削面の SEM 観察結果

図②-15 に T 社超硬で切削した被削面直下から切り出した試料の断面 TEM 組織を示す。被削面直下から得た電子線回折図形もハローリングのみを示しており、ホローコーン照射により第一ハローリングから得た暗視野像中にも結晶的なコントラストは全く認められない。これらの結果から、切削に伴い被削面直下のナノ結晶化も起こっていないことが明らかとなった。



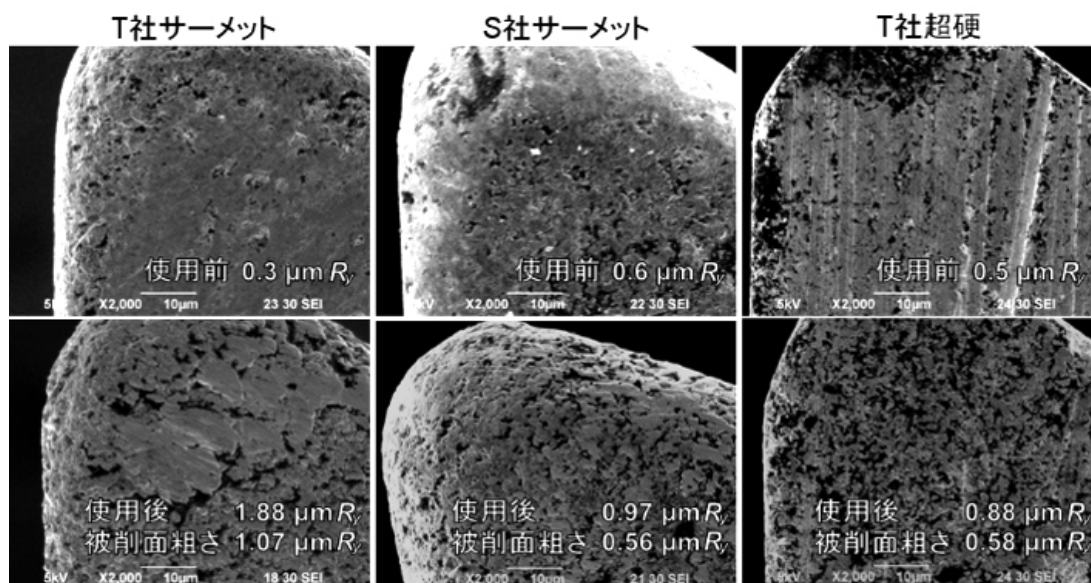
図②-15 被削面の断面 TEM 組織

図②-16 に、各種工具で切削した切削速度—表面粗さの関係を示す。



図②-16 表面粗さに及ぼす切削速度、使用工具の影響

切削速度 1~5 m/min の範囲では表面粗さ、切削抵抗ともに T 社製サーメットを除き、切削速度による大きな差異は認められなかった。しかしながら、T 社超硬、S 社サーメットを使用した際の表面粗さが $0.5 \mu\text{m} R_y$ 程度と他と比較して平滑であった。また、表面粗さが最も悪かった T 社サーメットと、最も良かった T 社超硬、S 社サーメットの工具先端の SEM 観察結果を図②-17 に示す。上段は切削試験使用前、下段は使用後の工具先端の表面状態を示している。特に T 社サーメットの使用後が黒くみられる工具粒子の欠落が大きく、その表面に被削物である金属ガラスが流動・付着した痕跡が認められる。使用後の T 社サーメット工具表面が $1.07 \mu\text{m} R_y$ と粗い。これらの結果と被削材の表面粗さ是对応しており、特に T 社サーメットでの切削面粗さが $1.07 \mu\text{m} R_y$ と他の二つに対して粗い。このことから、摩耗による工具粒子の欠落が図②-14 に示した切削傷を発生させ、表面粗さを劣化させる原因であると推察される。

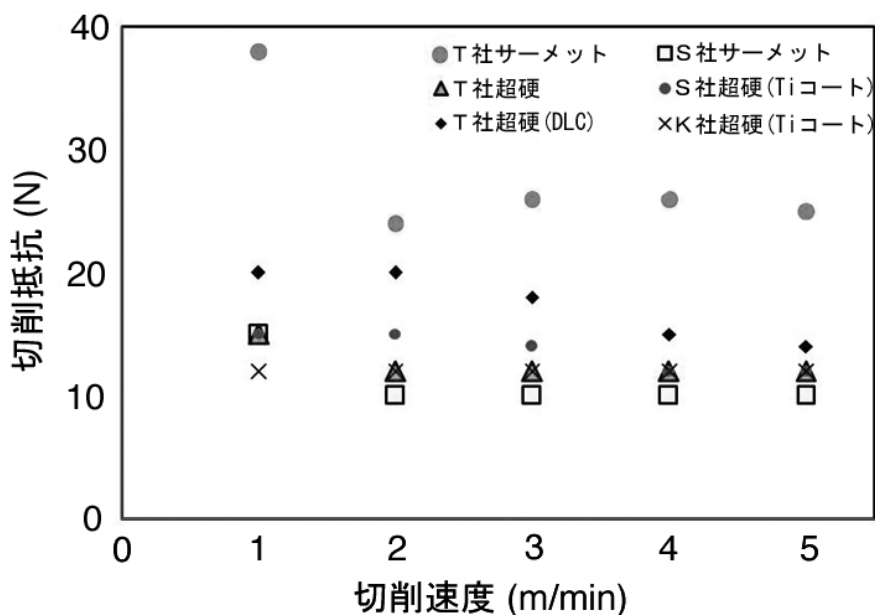


図②-17 使用した工具先端の表面状態

このため、金属ガラスの精密プレス成形に使用する工具材質は高強度で、特に粒子径が小さく表面平滑性に優れたものが好ましい。また、M 社超硬のようなすくい角 30° は工具欠けが著しく、工具形状は小さなすくい角の方が好ましい。

また、各種工具で切削した切削速度—切削抵抗の関係を図②-18 にそれぞれ示す。T 社超硬、S 社サーメットでの切削抵抗は 10 N 程度であり、小さな切削力で加工可能である。図②-12 (切削抵抗 25~40 N) との切削抵抗の差異は、工具先端曲率の差異によるものと考えられる。そこで、一次元直動切削 (歯先先端曲率 R_n 0.03 mm) の切削除去面積を求め、直径 0.3 mm 丸棒材から設計歯形に加工するための切削除去面積を比較したところ、設計歯形に加工するための切削力はせいぜい 50 N 程度と見積もられた。当初、切削モードは多段階工程を想定していたが、要求表面粗さを達成可能ならば一回の切削モードでも成形が可能であろう。また、単結晶ダイヤモンド工具は最も平滑に切削可能であるが、複雑形状のダイス金

型作製は困難で、二次元切削が必要な精密プレス成形には不適との判断で工具候補から除外した。



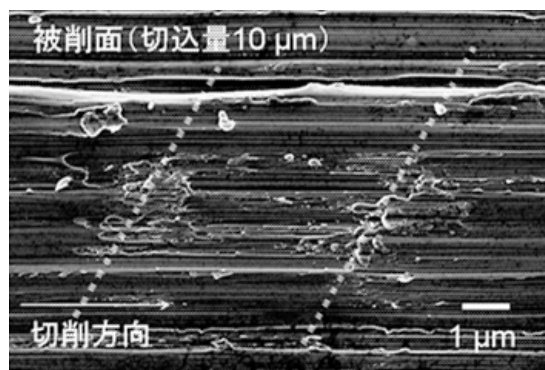
図②-18 切削抵抗に及ぼす切削速度、使用工具の影響

上述の切削速度、工具材質、工具すくい角の知見を基に、切込量以外のパラメータを固定し切込量と表面粗度の相関を調べた。試験条件を表②-7に示す。

表②-7 切込量と表面粗度の相関調査の試験条件

試験条件	
試料	Zr 基金属ガラス ($Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$) 直径 2 mm 円柱状金型鑄造材
工具	T 社製超硬 歯先先端曲率 R_n 0.03 mm すくい角 0°
切削速度	1 m/min
切込量	1、10、25、50 μ m

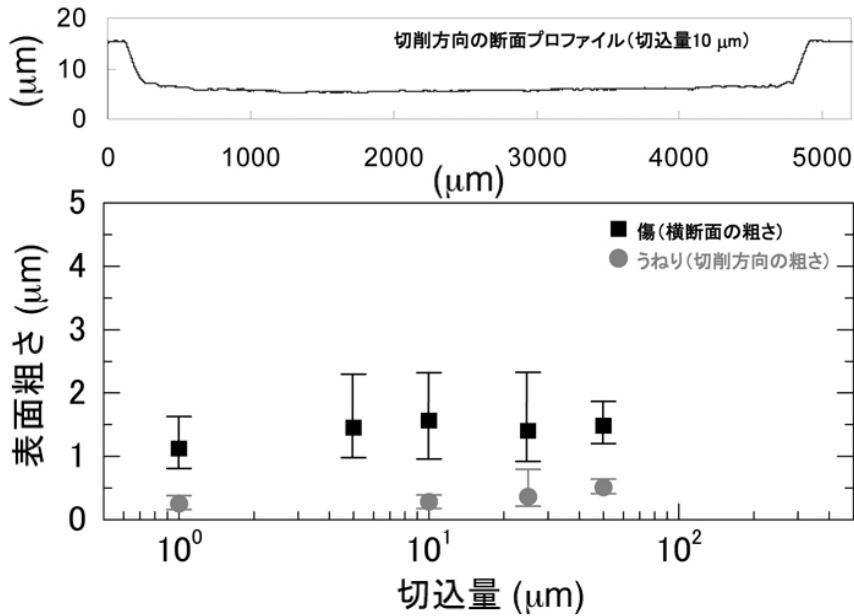
評価方法はレーザ顕微鏡による表面粗さの測定と SEM による表面状態観察で行った。例えば、切込量 10 μ m の場合の被削面 SEM 観察結果を図②-19に示す。図②-14と同様、切削方向に沿った切削傷と切削方向から約 60° 傾いたうねり (図中破線で示す) の存在が認められた。図②-20に表②-7で示した試験の結果得られた切削方向断面プロファイル、および切込量と表面粗さの関係をに示す。



図②-19 被削面 (切込量 10 μ m) の SEM 像

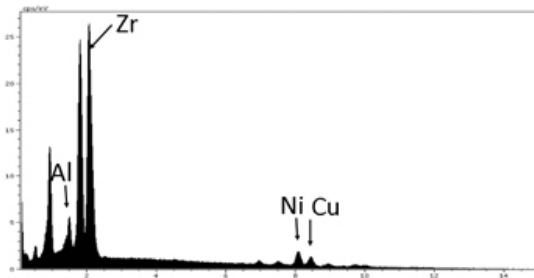
傷、うねりそれぞれの表面粗さを測定したところ、両者ともに表面粗さの切込量依存性は認められないが、うねり ($0.3\sim 0.7 \mu$ m R_y) よりも傷による粗さ ($0.8\sim 2.3 \mu$ m R_y) の値が大

きく、切削方向に沿った傷の改善が必要である。

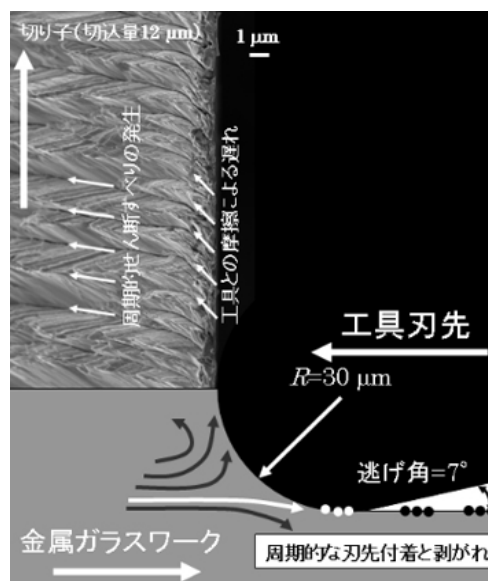


図②-20 被削面断面プロフィールと被削面粗さ（傷およびうねり）の切込量による影響

上述のように切削傷の発生原因は工具粒子によるものと推定できるが、うねりの発生原因については明らかでない。うねりが顕著に認められる部分では、図②-19に示したように切削傷の上に流動物質が付着したような痕跡が確認される。また、同様の付着物が認められた工具刃先のEDS定性分析結果を図②-21に示す。分析の結果、工具材質に含まれないZrが付着部中に含まれることを確認した。この結果、工具刃先の付着物は金属ガラス成分であり、図②-22に示すようなメカニズムで粘性流動を起こした金属ガラス構成刃先が周期的な剥がれを起こし、これがに被削面に付着したものと推察される。このことから、切削モード加工においても工具支持の剛性や共振によるびびり振動等にも注意を払う必要があるといえよう。



図②-21 工具刃先のEDS定性分析結果



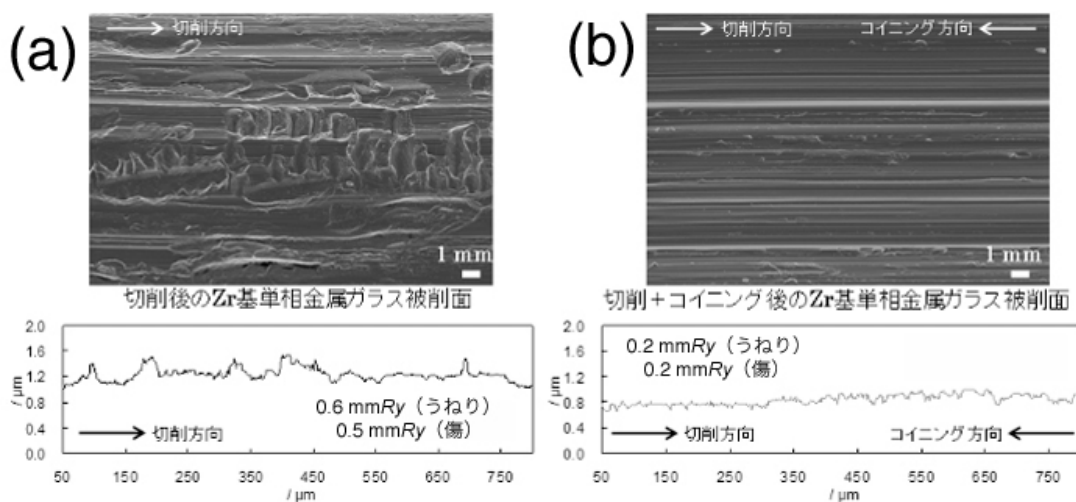
図②-22 うねりの発生原因のメカニズム

④精密プレス成形性の基礎評価 — 一次元コイニング基礎評価

精密プレス成形性基礎評価装置-2（コイニングモード）を用いて、Zr 基単相金属ガラスに対するコイニングモードの効果を検証した。加工の主なパラメータとして、プレス速度、工具押込み量、押込プレス力が挙げられる。ここで、切削モード加工の後に切込量（押込量）を変えずに工具を逆方向に戻すことにより、工具の逃げ角を利用したコイニングモード加工が可能となり、その効果を検証できる。切削と逆方向の工具移動により、工具の逃げ角が負のすくい角として作用し、図②-14 および②-19 で示したうねりを押し潰すことで表面粗さの改善が可能であろう。このように行ったコイニングモードの効果検証試験の条件を表②-8 に示す。

表②-8 切削モードとコイニングモードの効果検証試験の条件

	切削モード試験条件	コイニングモード試験条件
試料	Zr 基金属ガラス ($Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$)	Zr 基金属ガラス ($Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$)
工具	T 社製超硬 歯先先端曲率 R_n 0.03 mm すくい角 0° 逃げ角 7°	T 社製超硬 歯先先端曲率 R_n 0.03 mm すくい角 -83° (切削時の逃げ角が相当)
加工速度	切削速度：1 m/min	プレス速度：1 m/min
加工量	切込量：50 μm	押込量：0 μm



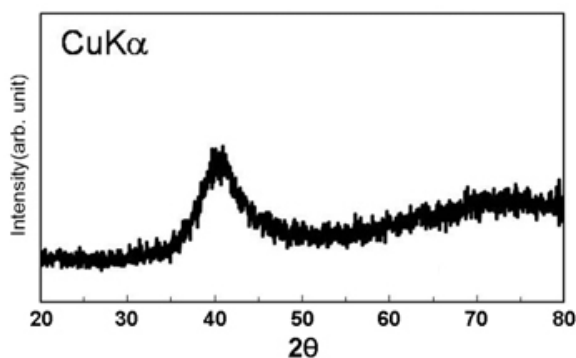
図②-23 (a)切削加工のみ、および(b)切削+コイニングした被削面の状態と表面粗さプロフィール

図②-23(a)に切削加工のみ、(b)に切削+コイニングしたの被削面 SEM 観察結果と表面粗さプロフィールをそれぞれ示す。切削後のコイニングによりうねりの粗さは $0.6 \mu\text{m } R_y$ から $0.2 \mu\text{m } R_y$ へ、傷の粗さは $0.5 \mu\text{m } R_y$ から $0.2 \mu\text{m } R_y$ へと向上することが判明し、粗さ軽減効果を実証された。しかしながら、コイニング後も工具由来と考えられる傷は僅かに残っており、平滑な工具による切削モードでの粗さ軽減が必要である。

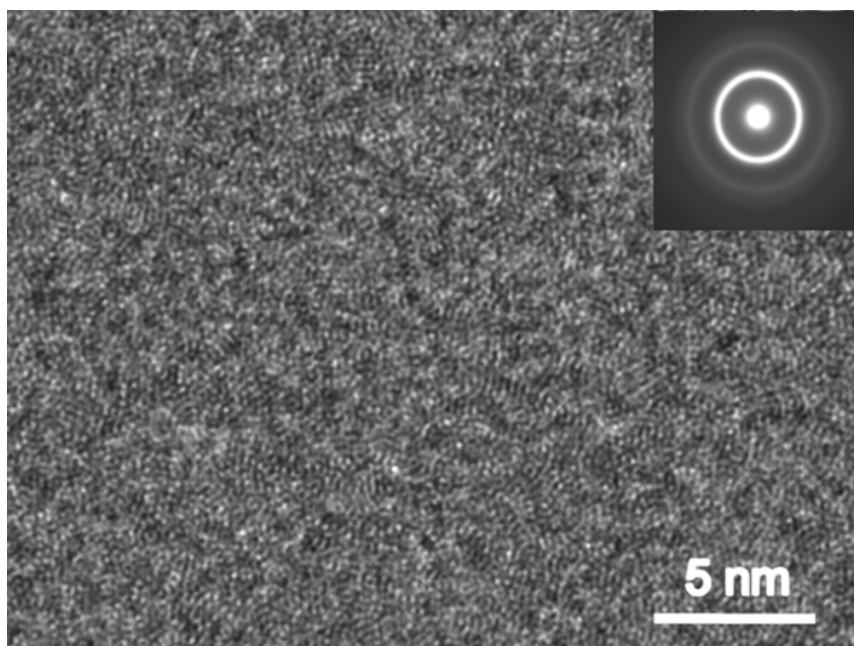
本項③および④で、従来より報告例の少なかった単相金属ガラスを用いた切削モードおよびコイニングモード加工の基礎的知見が得られた。この知見を用いて複合化金属ガラスの開発ならびに精密プレス成形性の基礎評価を継続した。

V. 複合化金属ガラスの精密プレス成形性基礎評価

これまで Zr 基単相金属ガラスを用いた精密プレス成形性評価試験を行い、一次元切削モードで切削速度、工具材質、工具すくい角、切込量などの各パラメータが被削材表面に与える影響を評価した。また、コイニングモード加工による表面粗さ軽減効果も実証できた。そこで本研究開発項目の対象材料である複合化金属ガラスを用いて一次元切削評価試験を行った。試料は東北大学金属材料研究所で開発された高強度で圧縮塑性伸びを発現する Ti-Zr-Cu-Pd-Nb 系複合化金属ガラス¹¹⁾を用いた。切削評価試験に用いた Ti 基複合化金属ガラスの断面から得た XRD 図形を図②-24 に示す。図形はハローパターンのみを有しており、XRD 的にガラス相である。また、HR-TEM 組織を図②-25 に示す。



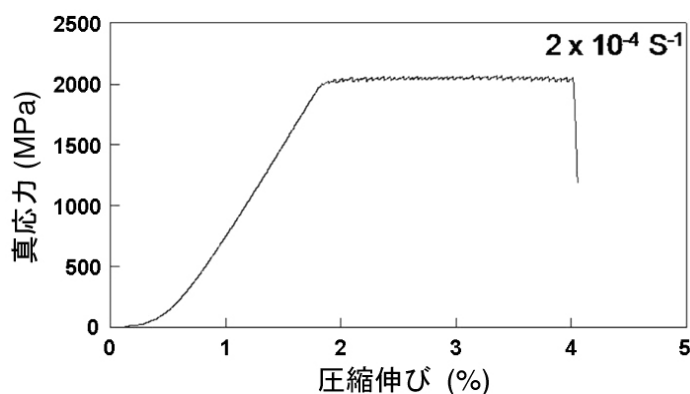
図②-24 Ti 基金属ガラスの XRD 図形



図②-25 Ti 基金属ガラスの HR-TEM 観察

比較的広い領域に渡り試料観察を試みたが、図に示すとおり HR-TEM 像からは明瞭なナノ結晶あるいは MRO 領域¹⁰⁴⁾は認められず、単相金属ガラスと類似した組織が確認された。しかしながら、試料中に密度揺らぎや組成的変調が存在すれば、単相金属ガラスのような局所的な不均一変形によりすべり破壊する⁹¹⁾ことなく、圧縮塑性伸びを発現する可能性がある。そこで、本合金銅鋳型鋳造材から直径 2 mm、長さ 4 mm の試験片を切り出し、ひずみ速度 2×10^{-4} /s で圧縮試験を行なった。得られた真応力-伸び曲線を図②-26 に示す。

HR-TEM 像から明瞭なナノ結晶あるいは MRO 領域¹⁰⁴⁾は認められなかったものの、真応力-伸び曲線に示す通り約 2000 MPa の圧縮強さと 2%を上回る圧縮塑性伸びが認められ可塑性を確認した。このことから本合金を可塑性複合化金属ガラスとして用い、精密プレス基礎評価試験を実施した。切削モード加工の基礎評価試験条件を表②-9 に示す。

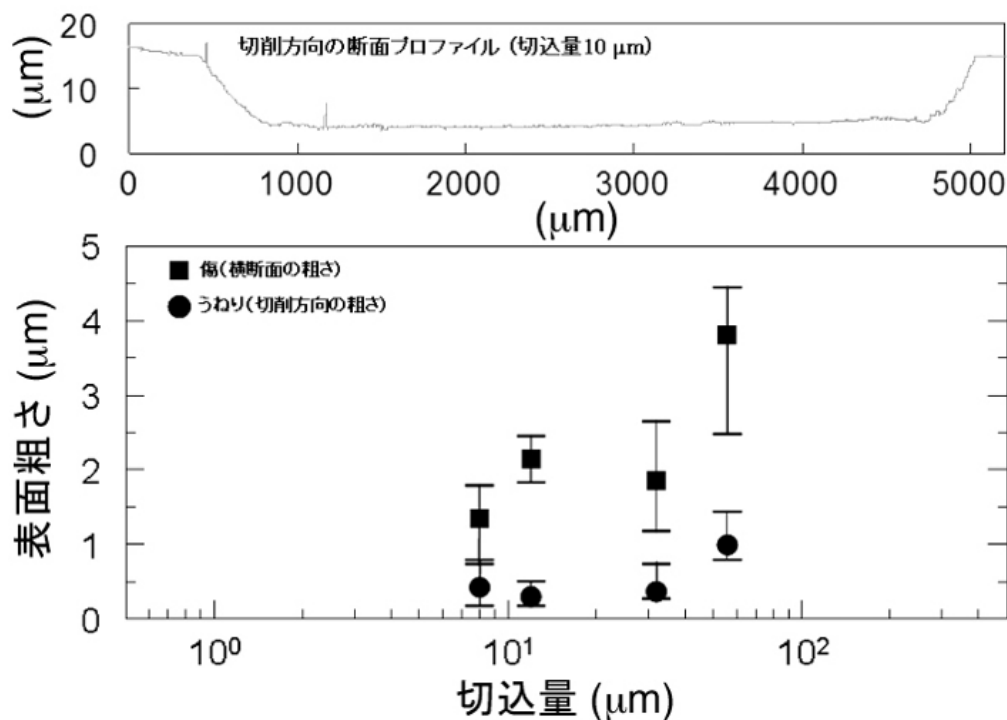


図②-26 Ti 基金属ガラスの真応力-伸び曲線

表②-9 可塑性複合化金属ガラスの基礎切削評価試験条件

試験条件	
試料	Ti 基金属ガラス (Ti ₄₀ Zr ₁₀ Cu ₃₆ Pd ₁₄) ₉₇ Nb ₃ 直径 2 mm 円柱状金型鑄造材
工具	T 社製超硬 歯先先端曲率 R _n 0.03 mm すくい角 0°
切削速度	1 m/min
切込量	8、12、32、56 μm

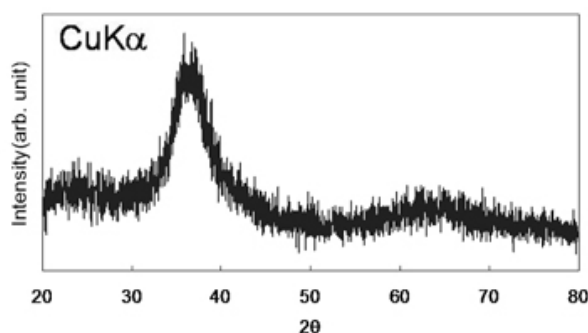
この可塑性複合化金属ガラスの切込量-表面粗さの関係を図②-27 に示す。



図②-27 被削面断面プロファイルと被削面粗さの切込量による影響

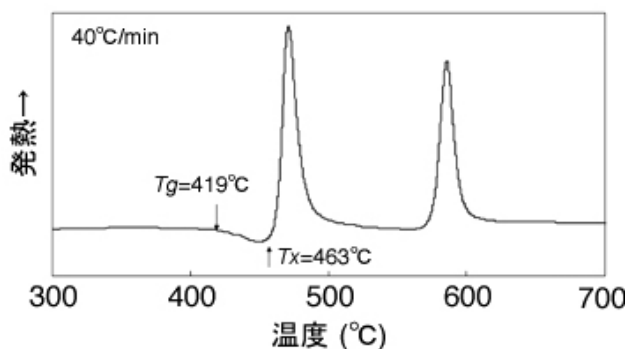
図②-20 に示した単相金属ガラスと比較して、可塑性複合化金属ガラスのうねりは同程度 ($0.3\sim 0.7\ \mu\text{m } R_y$) であるものの、傷による表面粗さの切込量依存性が大きく、深く切り込むと生成する傷も深くなることを示している。この大きな依存性は、Zr 基単相金属ガラスの強度に比べて Ti 基可塑性複合化金属ガラスの強度が約 400 MPa 高く、この高強度特性が却って工具粒子の欠落を促進してしまい、傷が深くなったものと推察される。単相金属ガラスでの切削試験の結果と同様、工具摩耗による工具粒子が欠落し難く、表面が平滑な工具の選定が必要である。また、合金としての改善課題も残されている。本 Ti 基複合化金属ガラスは 2000 MPa の圧縮強さを示したが、実際に作製した鋳造材は圧縮塑性伸びが過去の報告¹¹⁾と異なり 2 % 程度であった。この伸びの差は、使用する原料あるいは鋳造時の雰囲気圧力による影響¹¹⁶⁾が考えられる。安定して大きな塑性伸びを発現する合金の開発が必要である。

このような影響を受け難く、安定して大きな塑性伸びを発現する複合化金属ガラスとして $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17.5}$ 合金を選定した。本組成の直径 3 mm 鋳造材から得た XRD 図形を図②-28 に示す。ハローパターンの頂部で僅かにピークの分離が認められ、ナノ結晶等の分散析出が示唆される。また、図②-29

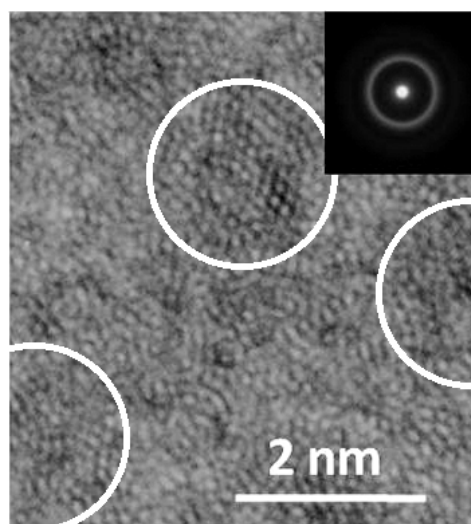


図②-28 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17.5}$ 合金の XRD 図形

および図②-30 に本鋳造材の DSC 曲線および TEM 観察結果を示す。過去の報告¹¹⁾では DSC 曲線に関する記述はないが、曲線から T_g が 419 °C、 T_x が 463 °C であり、明瞭な二段の発熱ピークが認められることからガラス相が含まれていることを示している。一方、図②-30 の高分解能 TEM 観察結果からはガラス相マトリックス中に粒径 1~2 nm 程度の中距離秩序 (MRO) 領域が均一分散していることがわかる。

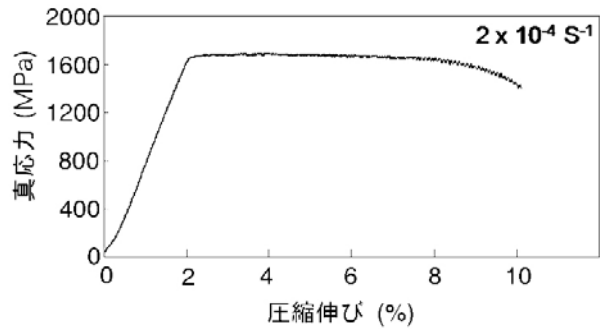


図②-29 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17.5}$ 合金の DSC 曲線



図②-30 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17.5}$ 合金の HR-TEM 像

図②-31 に、圧縮試験で得られた真応力-真ひずみ曲線を示す。弾性域はひずみゲージでの測定結果を用い、塑性変形域の変形は弾性域のひずみゲージで得られたデータにより補正した。本複合化金属ガラスの圧縮強さは 1690 MPa、ヤング率は 85.8 GPa であ

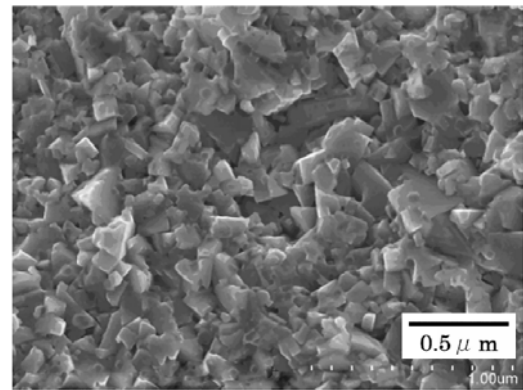


図②-31 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Pd_{17.5}合金の真応力-真ひずみ曲線

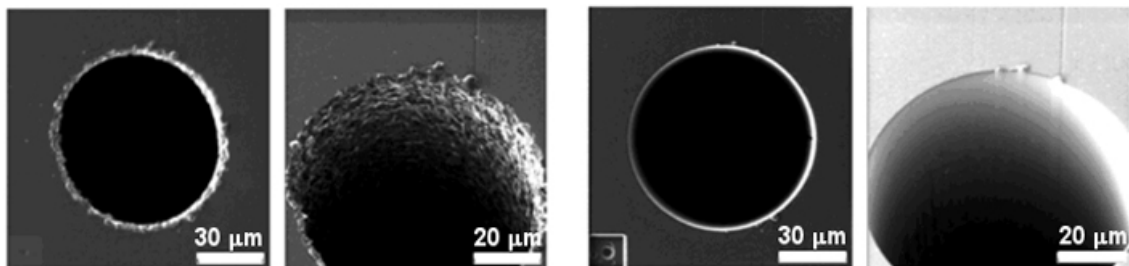
った。また、圧縮塑性伸びは 8.5 % にも達し、良好な可塑性を有しているといえる。本項で述べた精密プレス成形性の基礎評価は Ti 基複合化金属ガラスを用いたが、②-2 節「超々精密ギヤ等の成形技術の開発」の VI 項で述べる「精密プレス成形」では、可塑性が改善された Zr 基複合化金属ガラスを用いて超々精密ギヤの試作を実施する予定である。

VI. 精密プレス成形用金型材料の選定

高強度金属ガラスをプレス成形する金型材料の選定は極めて重要で、強度、靱性、耐摩耗性を兼備した材質が望ましい。一次元の切削基礎評価では超硬材を中心に多くの工具材質を検討した。その結果、被削面に生成する切削方向の傷が、工具の母材粒径に大きく依存することが明らかとなった。つまり、プレス成形では金型の母材粒径に起因する表面粗さが部材表面に忠実に転写される。本研究開発項目の開発ターゲットである遊星歯車はモジュール 22 μm と微小で、要求表面粗さは 0.4 μm R_y である。このため、少なくとも金型を構成する母材粒子の粒径は直径 0.4 μm 以下が必要となる。そこで、図②-32 に示す粒度 0.1 μm の F 社超硬を候補材として選定した。さらに、二次元切削への展開では金型加工方法の考慮も必要である。現在、想定するワイヤ放電加工で候補材料は加工可能である。しかしながら、



図②-32 粒度 0.1 μm 超硬材の SEM 像



図②-33 粒度 0.1 μm 超硬材の FIB 加工前後の SEM 観察結果

加工面にクレーター状の凹凸が生成し、その表面粗さは一般的に $1 \mu\text{m} R_y$ 程度となる。ワイヤ放電加工後の仕上げとして FIB 加工を行うことにより、図②-33 に示すように超硬材の表面粗さが大幅に改善できると過去に報告¹¹⁷⁾されており、金型の仕上げ加工として有用である。また、選定した超硬材については、粒度が小さい反面、靱性の改善が必要と考えられ、材料の改良を今後進める。

Ⅶ. 課題と今後の方向

以上述べたように、複合化金属ガラスについては、金属ガラスマトリックス中に第二相として 2 nm 程度の MRO 領域が析出した Zr-Al-Ni-Pd 系合金を選定した。直径 3 mm の試料を金型鑄造法により作製し、その機械的性質について評価した。また、精密成形プレスについては、切削モード用及びコイニングモード用の 2 つの評価装置を導入するとともに、金型材料の候補を選定し、一次元での基礎的評価を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- ・作製した直径 3 mm の Zr-Al-Ni-Pd 合金の圧縮強さは 1690 MPa 、塑性伸びは 8.5% であった。
- ・Zr 基単相金属ガラスを用いた精密成形プレス一次元基礎評価にて加工された被削面がガラス相を維持していることを確認した。また、被削面の表面粗さは、切削モードで $3.7 \mu\text{m} R_y$ 、その後のコイニングモードにより $0.9 \mu\text{m} R_y$ に改善された。

以上の結果から、合金創製については、圧縮強さと塑性伸びの中間目標を達成した。以下に課題および今後の方向を述べる。

【課題】

- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

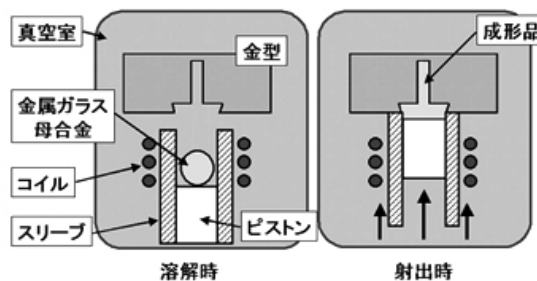
【今後の方向】

- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

②-2 超々精密ギヤ等の成形技術の開発

I. はじめに

平成 18 年度に終了した NEDO「金属ガラス成形加工技術」プロジェクト¹¹⁸⁾においては、超精密金型及び射出成形装置を用いた。図②-34 に示す精密射出成形法¹¹⁹⁾により微小な歯車を開発した。本方法により作製した歯車は直径 1.5 mm ギヤヘッドに使用する部品であり、このギヤヘッドを構成するために重要な部品であ



図②-34 精密射出成形法の模式図¹¹⁸⁾

る遊星歯車は、歯先円直径が 0.525 mm で、寸法精度は $\pm 2 \mu\text{m}$ という精度が必要であった。本研究開発項目の開発ターゲットとなる遊星歯車は、これよりも更に小さい直径 0.3 mm 以下という極めて微小な歯車サイズであり、その寸法精度は $\pm 1 \mu\text{m}$ レベルが要求される。従来の射出成形法は、融点を超える 1000 °C 以上の温度で合金を加熱溶解する必要があり、冷却固化中の熱収縮の影響を大きく受ける。例えば、Pd 基金属ガラスの線膨張係数は、過冷却液体状態で 27.0×10^{-6} 、ガラス固体状態で 17.0×10^{-6} 程度⁴⁵⁾である。この金属ガラスの 1000°C から 300°C (T_g) での熱収縮は直径 0.3 mm のギヤで 5.7 μm 、300°C (T_g) から室温では 1.5 μm であり、総熱収縮量は 7 μm を超える。射出成形法で金型寸法をトライアンドエラー修正しても製品の寸法精度 $\pm 1 \mu\text{m}$ レベルを満足させることは極めて困難と予想される。さらに従来の射出成形法は、合金を製品部へと導くランナー部分が必要となり、そのランナー部のサイズは製品サイズより桁違いに大きいものである。このことから、一回の射出成形において合金の 90 % 以上が製品部以外の無駄な部分となり材料歩留まりが悪い。このランナー部のリサイクルについては、現在検討されているもののコンタミネーションや酸化反応などの影響により合金品質が劣化していくことが判明している。また、真空引きや加熱溶解に要する時間も必要なことから、1 ショットのサイクルタイムは 10 分以上を必要とし、生産性の面で課題があった。以上述べたような精密射出成形法の技術的課題を排除し、超々精密ギヤ等を高効率・低コスト生産するため、本研究開発項目では冷間での精密プレス成形法を採用し実施計画を立案した。

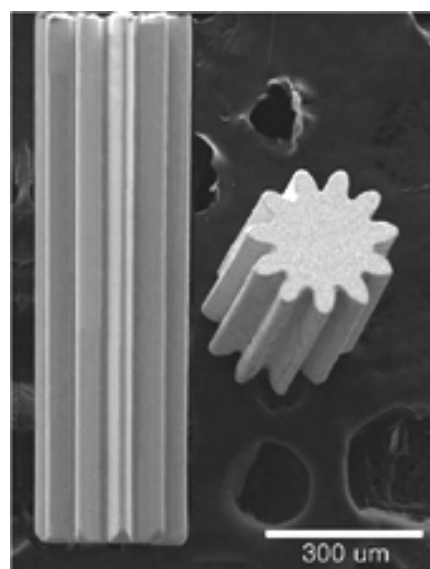
この精密プレス成形による超々精密ギヤ等の作製プロセスは、複合化金属ガラスの可塑性により成立可否が左右されると同時に、寸法精度等のギヤ品質の達成に新たな技術課題がでてくるため、技術開発期間も比較的長期に渡るものと推察される。このため、現状で高コストではあるが短時間で確実に試作が可能な金属ガラスのホブ加工を技術導入して、精密射出成形法では作製が困難な超々精密ギヤを先行試作することとした。次に、この超々精密ギヤを用いて寸法精度評価手法を確立するとともに、試作超々精密ギヤを組み込んだギヤヘッドを構築し、その特性評価を行うこととした。一方、このような精密ギヤを高効

率・低コストで製造する精密プレス成形についてもホブ加工に追従し、実用化・事業化を考慮して当初の計画通りに技術開発を行った。

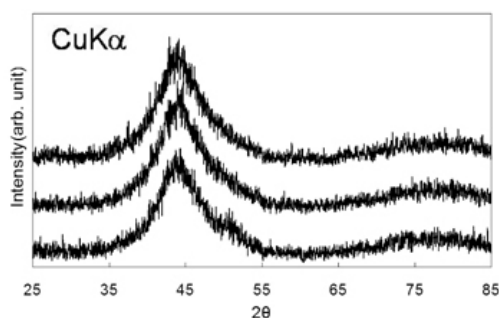
II. 超々精密ギヤの新たな加工法

ホブ加工は、ホブをホブ軸に取り付けて歯車を歯切りする、金属の切削加工法の一つ¹²⁰⁾である。最近、金属ガラスの良好な切削特性¹¹⁴⁾を利用して、ホブ加工による金属ガラス製微小歯車創製技術が東北大学金属材料研究所で開発¹²¹⁾された。本研究開発項目では、当初より複合化金属ガラスの可塑性を活用した精密プレス成形技術の開発を想定していたが、井上ユニバーシティプロフェッサからの助言もあり、プロジェクト内での技術開発を要さず金属ガラス製超々精密ギヤの性能確認が可能な点から技術導入との形で主に寸法評価から行うこととした。

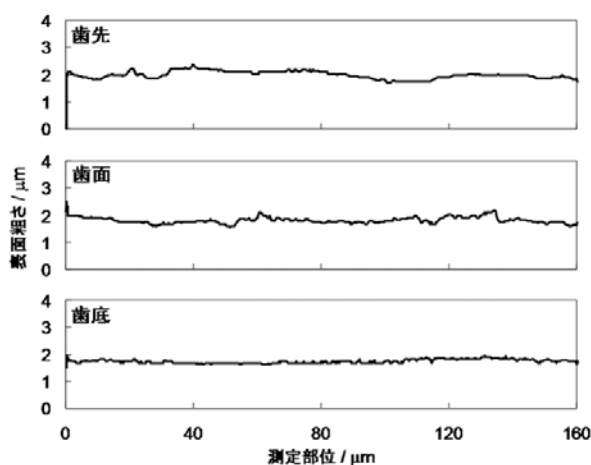
東北大学金属材料研究所でホブ加工法により作製された直径 0.3 mm の $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 金属ガラス製長尺超々精密ギヤの外観を図②-35 に示す。SEM による外観観察の結果から、表面は平滑で良好な状態とみてとれる。また、ホブ加工による試料表面の構造変化を XRD により調べた。試料の加工面から得た XRD 図形を図②-36 に示す。XRD 図形はハローパターンのみを示しており、結晶相の存在を示すブラッグピークは認められない。このことから、ホブ加工の後も試料のガラス構造は維持されており、加工により結晶化していないことが明らかとなった。図②-37 にレーザ顕微鏡による長手方向の表面粗さプロファイルを示す。表面粗さは歯先部で $0.72 \mu m R_y$ と大きいものの、歯面部は $0.54 \mu m R_y$ と要求仕様である歯面粗さ $0.4 \mu m R_y$ に対して僅かに粗い結果を得た。



図②-35 長尺超々精密ギヤの外観



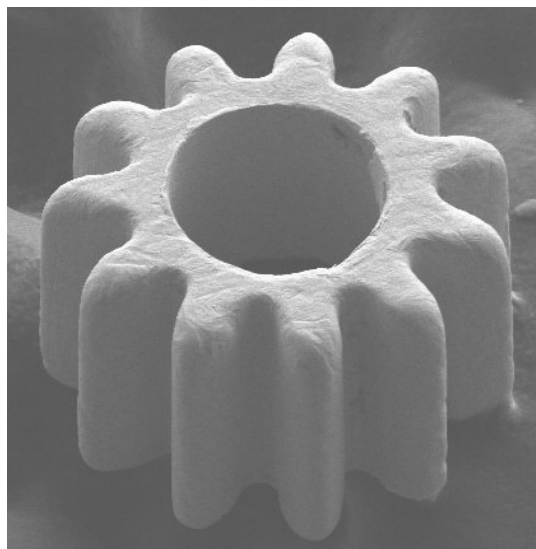
図②-36 ギヤ歯面の XRD 図形



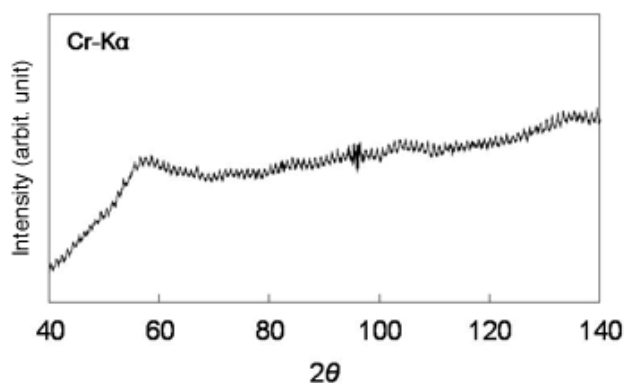
図②-37 ホブ加工ギヤの表面粗さプロファイル

さらに、並木精密宝石株式会社所有の CNC 画像測定システム（ニコンインステック（株）製 NEXIV VMR-1515TZ¹²²）を用いた歯形形状の測定結果を図②-38（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に示す。以下、ノウハウ事項のため非公開とする。

ブランク材の先端を歯切りした後、ワイヤ放電加工により切断、さらに研磨することで所望する遊星ギヤが得られた。得られた遊星ギヤの外観を図②-40 に示す。研磨後の端面から得た XRD 図形を図②-41 に示す。XRD 図形はハローパターンのみを示しており、結晶相の存在を示すブラッグピークは認められない。このことから、切断・研磨後も試料のガラス構造は維持されており、加工により結晶化していないことが明らかとなった。また、歯形形状測定結果を図②-42（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に示す。歯形形状は良好であり、直径が 0.296 mm で寸法精度 $\pm 2 \mu\text{m}$ 以下の超々精密遊星ギヤが創製でき、開発目標である直径 0.3 mm 以下、寸法精度 $\pm 2 \mu\text{m}$ 以下の数値目標を達成した。



図②-40 遊星ギヤの外観



図②-41 ギヤ端面の XRD 図形

しかしながら、ホブ加工による超々精密ギヤ創製においても解決すべき技術課題が挙げられる。まず、歯車一個々々の作製プロセスであることから、製品タクトタイムが長いと量産に向かず、高コスト化する傾向にある。従って、一度に多数個を歯切りするプロセスの確立が必要であろう。また、僅かではあるが歯面粗さが要求仕様である $0.4 \mu\text{m} R_y$ よりも粗い。これは歯切りホブの改善と加工条件の適正化が必要と考えられる。いずれにせよ、技術導入したホブ加工により短時間で確実に超々精密ギヤを作製可能であることが明らかとなった。このことから、ギヤヘッドの一次試作はホブ加工により作製された遊星歯車を用いることとした。試作結果は後述 VII 項の「ギヤヘッドの設計・試作」で述べる。

Ⅲ. 試作超々精密ギヤの寸法精度評価手法の確立

前項Ⅱで述べたホブ加工による試作超々精密ギヤを用いて寸法精度評価手法の確立を行った。超々精密ギヤの歯形形状測定は、画像処理による定量評価が可能な形状測定機（ニコンインステック（株）製 NEXIV VMR-1515TZ）¹²²⁾を採用した。図②-43に装置の外観、表②-10に概略仕様を記す。また、本形状測定機を用いて、ホブ加工法により測定した遊星歯車の歯形測定を行った結果を表②-11（表はノウハウ事項のため非公開とする。）にそれぞれ示す。



図②-43 形状測定機の外観

表②-10 形状測定機の概略仕様

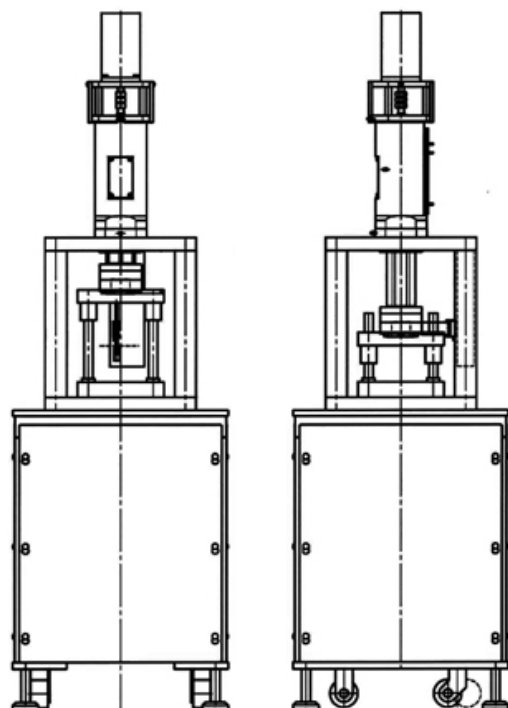
対象機種	ニコンインステック NEXIV VMR-1515TZ
(1) 歯車形状測定機能	対応可能（定量測定機能あり）
(2) 理論光学分解能	約 0.5 mm（N.A.0.55（×16～120））
(3) 画面表示分解能	0.03 mm

これらの結果から、前項Ⅱで述べたホブ加工による超々精密ギヤの寸法精度がほぼ目標値あるいは要求仕様を満たしていることと同時に、本手法を用いて超々精密ギヤの寸法精度評価が可能であることを確認した。歯面の粗さは、平成 18 年度に終了した NEDO「金属ガラス成形加工技術」プロジェクト¹¹⁸⁾で導入した共焦点レーザ顕微鏡が活用可能であり、形状測定機と併せて超々精密ギヤの寸法精度評価評価手法が確立できたものと判断できる。

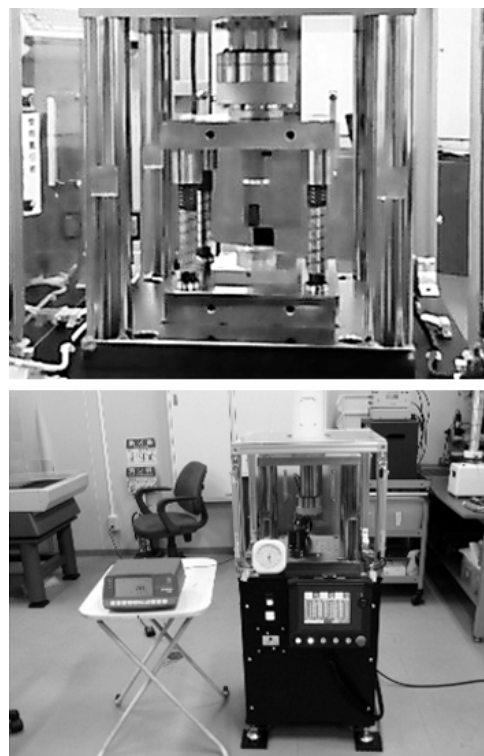
Ⅳ. 精密プレス成形装置

ホブ加工にて超々精密ギヤが作製可能なことは前項Ⅱ、加工された超々精密ギヤの寸法精度評価手法が確立できたことは前項Ⅲで述べた。しかしながら、実用化・事業化を考慮した高効率・低コスト生産手法として精密プレス成形も、当初計画通りに平行検討する必要がある。そこで、前節「合金創製」Ⅳ項の「精密プレス成形性の基礎評価手法の確立」結果を参考に、平成 20 年度に精密プレス成形装置および金型を導入した。精密プレス成形性の基礎評価結果から、極小サイズの歯車をプレス成形するためには極めて精密なストローク制御と圧力制御が必要となることが明らかとなった。一般的なプレス装置としては油圧シリンダーを動力源とした油圧プレス装置や、エアシリンダーを動力源としたエアプレス装置が多く使用されている。しかしながら、これらの装置は精密なストローク制御や圧力制御が難しく、超々精密ギヤのプレス成形には適さない。このような観点から、導入した精密プレス成形装置¹²³⁾は駆動源として AC サーボモータを採用した。このため、加工

時の精密なストロークおよび圧力の制御が可能となっている。導入した精密プレス成形装置の構成図と外観を図②-44 および図②-45 にそれぞれ示す。また、本精密プレス成形装置の主な仕様を表②-12 にまとめた。



図②-44 精密プレス成形装置の構成図



図②-45 精密プレス成形装置の外観

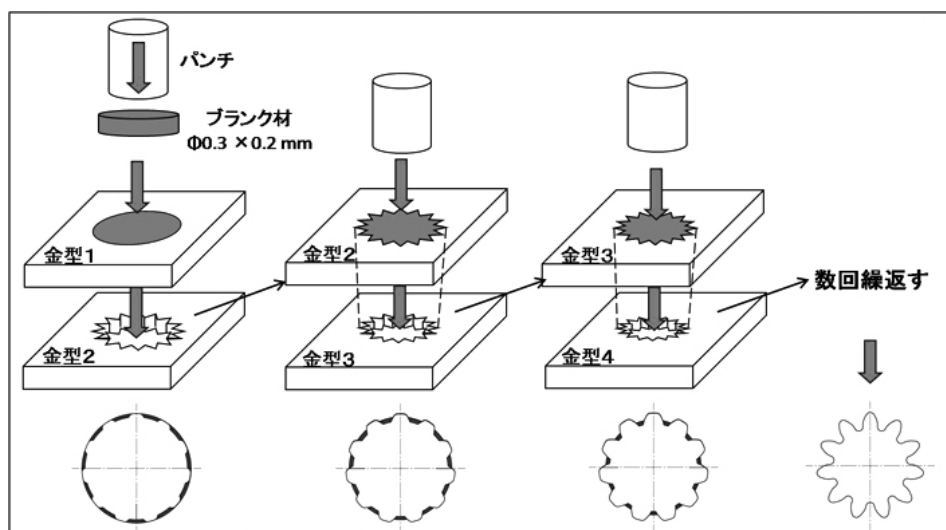
表②-12 精密プレス成形装置の主な仕様

項目	仕様
機械ストローク	100 mm
繰り返し位置決め精度	50 nm 以下
制御モード	リニアスケールによる位置制御、圧力センサによる圧力制御が可能なこと
加圧力	最大 5 kN
最大送り速度	125 mm/sec
機械寸法	500 W×500 L×1540 H (mm)
電源	3相 200 V 600 W

機械ストロークは金型サイズと金型の着脱作業性を考慮し、100 mm とした。制御モードはリニアスケールによる位置制御と圧力センサによる圧力制御を可能とすると共に、微細な往復駆動が可能なモードを兼備したものとなっている。若干の手直しはあったものの、当初の要求仕様通りに装置は納入され、次項Vで述べる金型と合わせて正常稼動している。本装置および金型を用いた精密プレスによる超々精密ギヤの試作結果詳細は、後述のVI項で述べる。

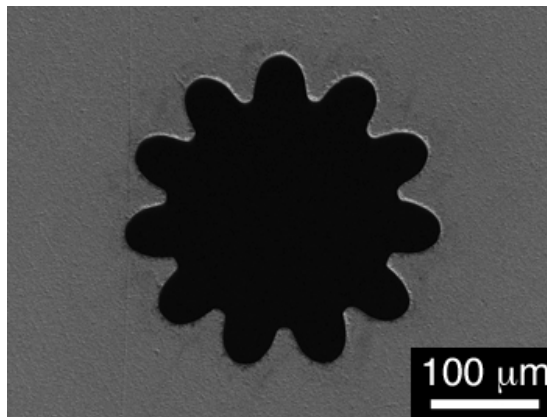
V. 精密プレス成形用金型

上述の精密プレス成形装置を用いて超々精密ギヤをプレス成形するための想定加工プロセスを図②-46に示す。金型のキャビティは金型1および2の上下二段構成となっている。上段のキャビティはブランク材を高精度に中心位置決めするためのものである。一方、下段のキャビティは上段のキャビティよりも一回り小さく歯形加工が施されている。上段で位置決めされた母材を精密プレス成形装置により下段キャビティに押し込むことにより、母材に歯形のプレス加工が行われる。現状では、この加工を5回～7回程度繰り返すことにより粗加工から仕上げ加工と徐々に所望の寸法に仕上げていくことを想定している。



図②-46 精密プレス成形の想定加工プロセス

しかしながら、より高寸法精度の超々精密ギヤを創製するため、試験加工により金型の歯形形状はギヤ試作結果を受けて随時改善することとした。図②-47は最終加工に使用されるキャビティの外観を示している。これにより遊星歯車の最終形状が精密プレス加工により作製される。今回の試作金型は靱性を考慮し、前節VI項で述べた粒度 $0.1 \mu\text{m}$ のF社超硬を採用せず市販の超硬材を用いて作製している。試作した金型の最も重要な部分である歯形形状の測定結果を図②-48（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に示す。結果より、加工された金型形状は、歯先円直径の設計値 0.296 mm に対して 0.291 mm とやや小さく、歯形も設計に対してやや太いものの概ね所望する形状を有していた。金型の歯形形状は後述のVI項「精密プレス成形による超々精密ギヤの試作」で得られた結果を基に随時改善する。

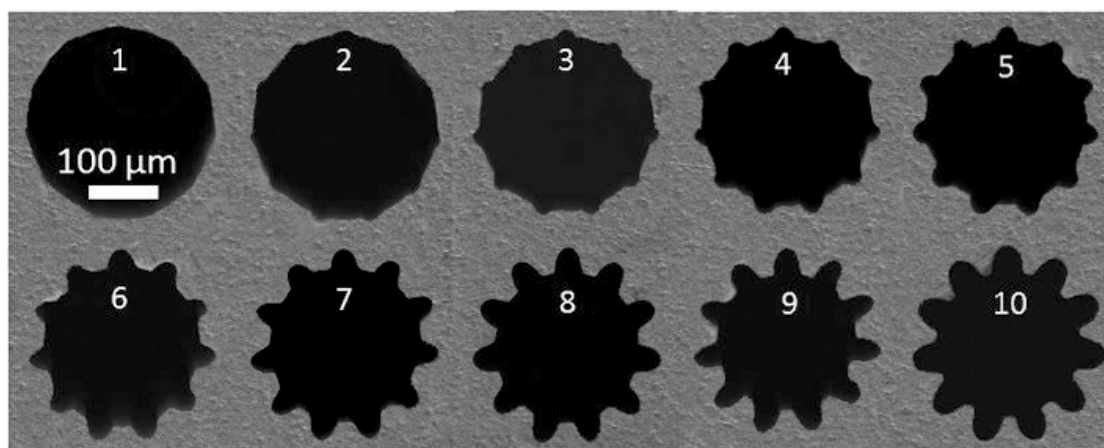


図②-47 キャビティの外観

VI. 精密プレス成形による超々精密ギヤの試作

前項IVおよびVで述べたように平成20年度に導入した精密プレス成形装置および金型を用いて精密プレス成形試験を行った。精密プレス成形の最適条件を確立する目的で、ブランク材は加工性の良好な真鍮を用いた。ブランク形状は直径0.3 mm、厚み0.2 mmであり、前項Vの図②-46に示した想定加工プロセスに基づき、図②-49に示した10枚の金型で徐々に歯底を成形する手法で試みた。1枚目で歯底を0.292 mm、2枚目で0.282 mm、以下順次10 μmずつ歯底を加工し、10枚目の最終金型で歯底設計値0.202 mmへ成形する。

本金型を用いた精密プレス成形試験の条件を表②-13にまとめた。



図②-49 精密プレス成形に使用する金型の外観

表②-13 精密プレス成形試験条件

項目	仕様
ブランク材質	真鍮 C2801P
ブランク形状	直径0.3 mm×厚み0.2 mm
金型枚数	10
プレス速度	0.1 mm/sec
ストローク	1.25 mm

精密プレス成形により得られた真鍮製微小ギヤの外観を図②-50（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に、使用した金型の外観を図②-51（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に示す。SEMによる微小ギヤの外観観察の結果から歯形形状は確認されるものの、歯の欠けが目立つとともに前節「合金創製」IV項の「精密プレス成形性の基礎評価手法の確立」結果で確認された切削傷と同様の加工傷が歯面に確認された。さらに、金型の外観観察より金型内部に切子状の付着物が確認されたことから、真鍮を用いた微小ギヤの精密プレス成形の主体はコイニングモードよりも切削モードに近かったものと考えられる。また、金型内部に発生した切子の影響を受けて歯が欠けたものと推察している。今後、金型の形状改良を行うとともに、単相あるいは複合化金属ガラスでの精密プレス成形を試みる予定である。

VII. ギヤヘッドの設計・試作

本項はノウハウ事項のため非公開とする。

VIII. 課題と今後の方向

本節 I～VII項で述べたように、超々精密ギヤ等の成形技術の開発として、まず始めに、高コストではあるが短期間で確実に試作が可能な金属ガラスのホブ加工を東北大学より技術導入して、精密射出成形法では作製が困難な超々精密ギヤを先行試作した。引き続き、試作した超々精密ギヤを用いて寸法精度評価手法を確立するとともに、試作超々精密ギヤを組み込んだギヤヘッドを試作・評価した。一方、このような超々精密ギヤを高効率かつ低コストで製造できる精密プレス成形についても、精密プレス成形装置および精密プレス成形用金型を導入しホブ加工に追従して開発を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- ・東北大学より技術導入したホブ加工にて作製した遊星歯車については、歯先円直径が 0.296 mm であり、寸法精度が $\pm 2\ \mu\text{m}$ の範囲に収まっていた。表面粗さについては、要求仕様である $0.4\ \mu\text{m}$ に対して僅かに粗くなっていた。
- ・精密プレス成形装置で作製した真鍮製微小ギヤについては、歯形形状は確認できたものの、欠けが大きい結果となった。

以上の結果から、ホブ加工にて作製した遊星歯車については歯先円直径 0.3 mm 以下および寸法精度 $\pm 2\ \mu\text{m}$ の中間目標を達成した。しかしながら、精密プレス成形については、装置及び金型を導入したものの、金型の加工精度改善が必要なことから遊星歯車の加工が行えず、歯先円直径および寸法精度の目標が未達であった。以下に課題および今後の方向を述べる。

【課題】

- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

【今後の方向】

- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

Ⅲ. 2. 3 研究開発項目③複合化金属ガラスによる高強度・高導電性部材技術

③-1 高強度・高導電性複合化金属ガラスの合金創製

本章の冒頭で述べたように、近年の自動車の電装機器の高度化や IT 機器の小型高機能化の急速な進展により、部品の高度集積化とともにインターフェイスであるコネクタにも小型化・低背化が強く求められている。良好な導電性と低コストの観点から、コネクタ用材料として種々の銅合金が用いられている。コネクタ用材料として一般に用いられている銅合金¹²⁴⁾を表③-1 に特性と併せて示した。

表③-1 代表的なコネクタ用銅合金の特性一覧¹²⁴⁾

合金	降伏強さ (MPa)	導電率 (%IACS)	強化機構	価格
黄銅	400-700	27	固溶強化型	安価
りん青銅	420-570	12	固溶強化型	安価
コルソン合金	500-800	20-40	析出硬化型	比較的安価
ベリリウム銅	600-1000	10-60	析出硬化型	高価

りん青銅¹²⁵⁾ (Cu-8%Sn-0.1%P : C5210) は安価であるために携帯電話等の民生機器で小電流用コネクタとして用いられている。Cu に対して添加される Sn や P は固溶強化元素として作用し、500 MPa 程度と比較的高降伏強さながらヤング率が低くバネ用材料として好適である。しかしながら、溶質元素を大量に固溶するため導電率が低く、12 %IACS 程度である。また、Cu-Ni-Si 系合金¹²⁶⁾は通称コルソン合金と呼ばれ商用されている。鋳塊を高温で溶体化処理することにより Ni および Si を Cu 中に過飽和固溶させた後、時効熱処理で Ni₂Si 化合物を微細に晶出させることで強化する析出硬化型合金である。このため、500～800 MPa の高い降伏強さと 20-40 %IACS 程度の比較的良好的な導電性を示す。さらに、曲げ加工性および応力緩和特性も良好で、実用化研究・開発が盛んに行われている。ベリリウム銅¹²⁷⁾は実用銅合金の中で最も高強度で 600～1000 MPa (例えば Cu-2%Be : C1720) の引張強さを示す。また、導電率も良好で 10-60 %IACS 程度である。強化機構はコルソン合金と同様の析出硬化であり、軽量であるが高価な元素である Be を原子%で多量に含むためコストは高い。また Be は人体に対し有害物質であるという懸念、リサイクルおよび環境問題への対応から特に欧州でベリリウム銅の使用が敬遠される傾向¹²⁸⁾にある。しかしながら、高強度と良好的な導電性が高次元でバランスされた代替合金は見い出されていない。このような観点からベリリウム銅が使い続けられているのが現状である。仮に 1200 MPa 以上の引張強さと 30 %IACS 以上の導電性を合わせ持つ代替合金が低コストで開発されれば実用化の可能性は極めて高いといえる。

金属ガラスは、その稠密無秩序充填原子配列から高強度、高弾性伸び、低ヤング率という工業的に魅力的な特性を有する¹²⁹⁾。しかしながら、無秩序充填原子配列が故に自由電子の散乱により電気抵抗が通常の結晶合金よりも一桁以上高い¹²⁹⁾。この点から、単相の金属ガ

ラスは高強度・高導電性材料としてそのまま使うことは難しい。しかしながら、その超高強度特性を活用して、例えば電解銅粉等の導電性フィラーと混合・固化成形することにより、強度と導電性に優れた複合材料を開発できる可能性がある。この開発課題および設定した目標値に対して、③-1-1 節で述べる複合化金属ガラスに適した合金の探索と③-1-2 節で述べる好適な金属ガラスを利用した複合化との2つの研究開発項目に分け高強度・高導電性複合化金属ガラスの合金創製を実施する。次節③-1-1 の「合金探索」では、高強度と高導電性を兼備した複合化金属ガラスを創製するための金属ガラスマトリックスの選定、その代表的な特性について調べた結果を述べる。また最近、金属ガラスが形成する成分則を活用した非平衡結晶合金の開発も活発に行われている。このことから、非平衡結晶合金を出発材として創製した複合化金属ガラスの導電性材料としての可能性、合金の選定およびその特性について述べるとともに、高強度・高導電性材料の合金探索に関する課題と今後の方向についてまとめる。また、次々節③-1-2 の「複合化技術の開発」では、選定した金属ガラスマトリックスを様々な手法で複合化した結果と得られた複合化金属ガラスの特性について述べる。これらの2項を併せて、強度と導電性の目標達成を目指す。

③-1-1 合金探索

I. はじめに

目標とする強度と導電性を兼備した複合化金属ガラスを創製するため、導電性結晶合金を混合する金属ガラスマトリックスの選定より着手した。選定された金属ガラスおよび導電性結晶合金の両者の混合率を任意に調整でき、取り扱いが容易である観点から、粉末を出発材料として想定し、その特性について調べた。また、より選択の幅を広げる観点から、金属ガラス形成に関する成分則を活用した非平衡結晶合金の適用可能性についても調べることで、高強度・高導電性材料としての適用可能性を有する合金を幅広く選定し、後の複合化・薄板化で良好な特性を発揮できる合金を探索することとした。以下に、複合化金属ガラスを創製に適した合金の探索結果を述べる。

II. 複合化用金属ガラスマトリックスの選定

金属ガラスと結晶合金を混合し複合化金属ガラスを創製する場合、導電性を担保する結晶合金導電フィラーは必然的に導電性の良好な Cu あるいは Cu 合金となる。室温で塑性変形能に乏しい金属ガラスとこれらの金属ガラスを複合化するためには、金属ガラスの過冷却液体状態を利用した粘性流動加工は不可欠であろう。このような加熱成形プロセスを考慮した場合、導電フィラーとの熱膨張差や化学的親和性を考慮すると、Cu をベースとした金属ガラスが選定される。幸い、最近ガラス形成能が極めて高く、金型鋳造法で直径 15 mm を超えるバルク金属ガラスが作製可能な Cu-Zr-Ag-Al 系（以下：Cu 基）合金が報告¹³⁰⁾されている。複合化金属ガラスを創製する金属ガラスマトリックスとして最も好適な候補材料であろう。さらに、ガラス形成能が極めて高く一般に広く用いられている金属ガラスと

して Zr-Al-Ni-Cu 系（以下：Zr 基）合金²³⁾、若干ガラス形成能は劣るものの強度特性に優れた Ni-Nb-Ti-Zr-Cu-Co 系（以下：Ni 基）合金¹³¹⁾、あるいは Fe-B-Si-Nb 系（以下：Fe 基）合金¹⁰⁾等も検討に値する候補材料となろう。これらの金属ガラスは全て十分に広い過冷却液体領域を示し、粘性流動を活用した成形加工で導電性フィラーとの複合化が可能である。さらに、ガラス形成能の観点からアトマイズ法で金属ガラス粉末を大量生産でき、導電性フィラーとの混合・固化も容易であると推察される。

Ⅲ. 複合化用金属ガラスマトリックスの特性

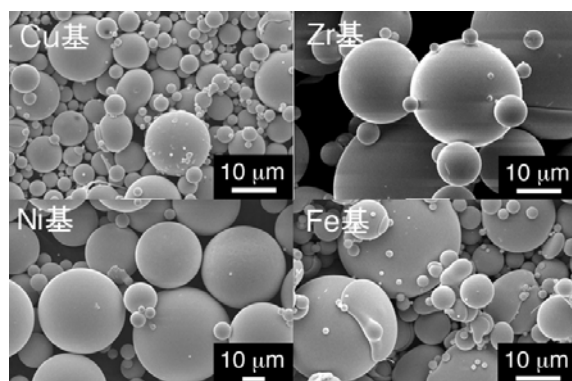
上述の Cu 基、Zr 基、Ni 基および Fe 基金属ガラスの諸特性を論文より抜粋し表③-2 に示す。複合化金属ガラス創製に関連の深いパラメータとして、ガラス形成能を示すガラス化臨界直径 (d_c)、粘性流動加工が可能な温度範囲を示す過冷却液体領域 (ΔT_x)、機械的性質等を挙げてまとめている。

表③-2 代表的な金属ガラスの特性一覧

合金系	合金組成 (at.%)	d_c (mm)	ΔT_x (K)	引張または圧縮強さ (MPa)	ヤング率 (GPa)	破断伸び (%)
Cu 基	$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Ag}_8\text{Al}_8^{130)}$	15	75	1986	108	1.8
Zr 基	$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}^{23)}$	30	84	1830 ¹³²⁾	90 ¹³²⁾	2.0 ¹³²⁾
Ni 基	$\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3^{131)}$	3	51	2700	140	2.1
Fe 基	$(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.15}\text{Si}_{0.10})_{96}\text{Nb}_4^{10)}$	7.7 ¹³³⁾	50	4000 ¹³⁴⁾	200 ¹³⁴⁾	1.9 ¹³⁴⁾

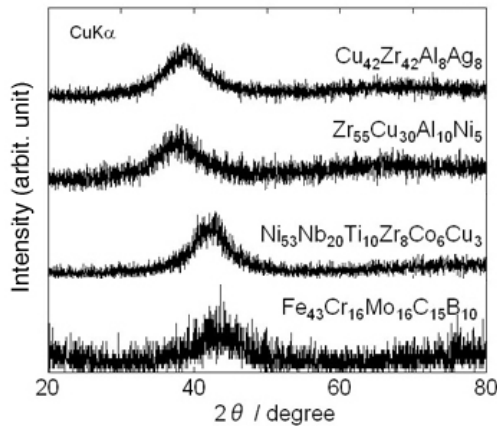
何れの金属ガラスも ΔT_x が 50 K 以上で、粘性流動を活用した複合化成形加工が可能であろう。特に Cu 基および Zr 基金属ガラスは d_c も大きく、比較的高い強度を有しながら卓越したガラス形成能と熱的安定性を示し、複合化加工が容易に行えるものと推察される。また、Ni 基および Fe 基金属ガラスは Cu 基および Zr 基と比較してガラス形成能と熱的安定性は劣るが優れた機械的性質を示し、特に複合材の強度向上に寄与するものと考えられる。

これらの金属ガラス形成合金を結晶合金導電性フィラーと混合するため、不活性ガスアトマイズ法にて粉末化した。図③-1 に Cu 基、Zr 基、Ni 基および Fe 基合金粉末の外観を示す。各々の合金は融点および溶融状態での粘性係数が異なるために粉末化した際の平均



図③-1 Cu 基、Zr 基、Ni 基、Fe 基合金粉末の外観

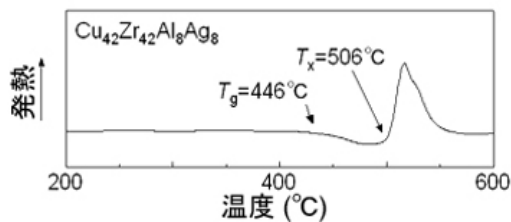
粒径が異なり、Cu 基で約 18 μm 、Zr 基で約 35 μm 、Ni 基で約 37 μm m および Fe 基で約 23 μm であった。ここではアトマイズ時に不安定に生成する少量の粗大粉末を除去するため、45 μm 篩にて分級し、これ以下の粒径の粉末を用いることとした。図③-2 にそれぞれの分級後合金粉末から得た X 線回折図形を示す。全ての図形でハロー



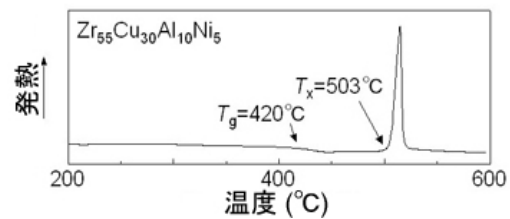
図③-2 合金粉末の X 線回折図形

パターンのみが観察され、結晶相の存在を示すブラッグピークは認められない。このことから、不活性ガスアトマイズ法により作製した合金粉末は非晶質であることが明らかとなった。また、図③-3、③-4、③-5 および③-6 に Cu 基、Zr 基、Ni 基および Fe 基の分級後粉末から得た DSC 曲線を示す。何れの合金粉末も明瞭なガラス遷移を示すことから、ガスアトマイズ法で作製した合金粉末は金属ガラス粉末と呼ぶことができ、ガラス遷移温度 (T_g) 以上の過冷却液体状態での粘性流動を活用した複合化

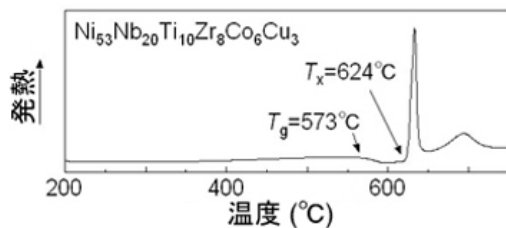
成形加工が可能である。強度と導電性を兼備した複合金属ガラスは、これらの金属ガラス粉末と結晶合金導電性フィラーを適切な方法で混合・固化することにより創製することとした。これらの金属ガラス粉末を用いた混合・固化は、③-1-2 節「複合化技術の開発」で詳細に述べる。



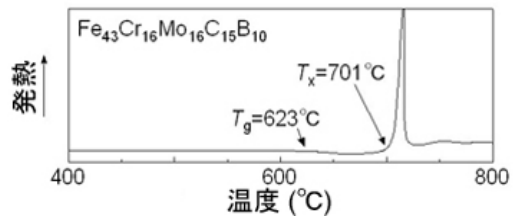
図③-3 Cu 基合金粉末の DSC 曲線



図③-4 Zr 基合金粉末の DSC 曲線



図③-5 Ni 基合金粉末の DSC 曲線



図③-6 Fe 基合金粉末の DSC 曲線

IV. 非平衡結晶合金の可能性

過冷却液体が結晶化に対し極めて安定であり、徐冷法においてもバルク状試料として金属ガラスが得られる合金は、井上が合金成分に関する経験則を提唱¹⁰⁸⁾している。即ち、1) 三成分以上の合金であること、2) 構成元素が互いに 12%以上の原子半径差を有していること、3) 構成元素が互いに負の混合熱を有していること、で表される。この成分則を活用して新たに多くの金属ガラスが開発されている¹⁾。合金を構成する溶質元素量が 25~45 at.%の場合、確かにバルク金属ガラスが得られるが、この成分則を拡張して、溶質元素が

10～25 at.%程度の場合、金属ガラス中にナノ結晶やナノ準結晶が分散した複相合金が、溶質元素が5～10 at.%程度の場合、非平衡ナノ結晶合金が得られると報告¹³⁵⁾されている。これらの合金は、バルク金属ガラスが有する稠密無秩序充填原子配列を反映し、通常の結晶合金では見られない優れた特性を発揮する、例えば、バルク金属ガラスが生成するMg-TM-Ln (TM:Cu, Ni等の遷移金属、Ln:Yおよび希土類金属)系では、Mg₉₇Zn₁Y₂合金 casting材を冷間圧延等で強加工することにより480～610 MPaの引張降伏強さと5～16%の伸びを発現すると報告¹³⁶⁾されている。この高強度と大きな伸びは、溶質元素であるZnあるいはLaがhcp-Mg中のC軸上に規則配列し、積層欠陥を伴う多周期構造を形成するためと解釈されている¹³⁷⁾。このような成分則の拡張活用は、高強度・高導電性Cu合金にも一部活用されている。例えば、成分則の2)および3)を満たし、過冷却をし易いCu-Zr合金を急冷し、その後に冷間圧延あるいは線引きによる強加工を施した合金は1800 MPaの引張強さと31%IACSの導電性を発現するとKimuraらが報告^{138,139)}している。一方Yavariらは、Cu₉₅Zr₅Hf₅合金を金型鑄造により急冷する工程のみで、バルク金属ガラスに匹敵する1900 MPaの圧縮強さと15%の塑性伸びを発現すると報告¹⁴⁰⁾している。この急冷合金の高強度の発現機構は、共にCuと化学的親和力が強いが原子半径の異なるZr(0.162 nm)とHf(0.160 nm)が急冷によりCu中に過飽和固溶し、冷却速度の大きな鑄造材表層で急冷チル層が形成するためと説明されている。最近見出された、極めてガラス形成能の高いCu基金属ガラスに、このような拡張成分則を適用することにより、金属ガラスと結晶合金を混合固化した複合化金属ガラスに勝るとも劣らない特性を有する非平衡結晶合金を創製できる可能性がある。さらに、予め金属ガラス試料を溶製し、結晶合金と混合固化するプロセスを経て製造される複合化金属ガラスに比べて、溶解凝固→強加工→時効処理の簡略プロセスで製造できる非平衡結晶合金はコストの面からも有利であろう。このような観点から、混合固化を用いた複合化金属ガラス創製と平行して、金属ガラス成分則を拡張適用した非平衡結晶合金の開発も実施することとした。

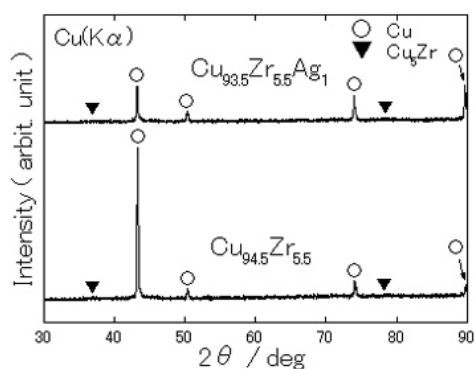
V. 非平衡結晶合金の選定

バルク金属ガラスが得られると報告される成分則を拡張適用し、プロジェクトの目標とする高強度と導電性を兼備した非平衡結晶合金を創成する目的で、現在までに報告されているCu基金属ガラスの調査から着手した。前項IVで述べた通り、Cu-Zr-Ag-Al合金¹³⁰⁾は、金型鑄造法により直径15 mmのガラス単相試料が作製可能な高いガラス形成能とガラス化試料が2 GPaにもおよぶ圧縮強さを有する合金である。本合金は、本質的に過冷却をし易いCu-Zr合金にAgおよびAlを添加したものである。Cu-Zr合金に対するAgおよびAlの役割は、前者がZrに対し大きな負の混合熱(-20 KJ/mol)と原子半径比(Zrに対しAgが1.14)を有すること、後者は α -Cu中に容易に固溶してCuの格子ひずみを増大させることと理解され、両者の相乗効果でCu-Zr合金のガラス形成能を飛躍的に向上させたものと推察される。このことから、Cu₄₂Zr₄₂Ag₈Al₈合金¹³⁰⁾を開発の出発組成と選定した。本合金

に対し成分則を拡張適用し、溶質元素を減らすことで強度と導電性に優れた Cu 基非平衡結晶合金の開発が期待される。また、更なる特性向上を検討する目的で、B、C、Si 等の半金属を添加検討した結果、あるいは Zr の一部を同族元素の Ti で置換することによる高強度化と低コスト化も試みた結果についても調べた。次項VIでは Cu-Zr-Ag-Al 合金系を基本とし、最も簡便な金型鑄造法により作製した鑄造材の構成相、組織、圧縮強さ、導電性等について調べた結果を述べる。一方、精密薄板化を念頭に置き、冷間圧延等の強加工によるひずみの導入、および時効熱処理等での蓄積ひずみの開放による導電性向上を組み合わせ、新奇な Cu 基非平衡結晶合金の作製を試みた結果は、②-2 節「精密薄板作製技術」のVI 項「精密冷間圧延による非平衡結晶合金精密薄板の試作」で述べる。

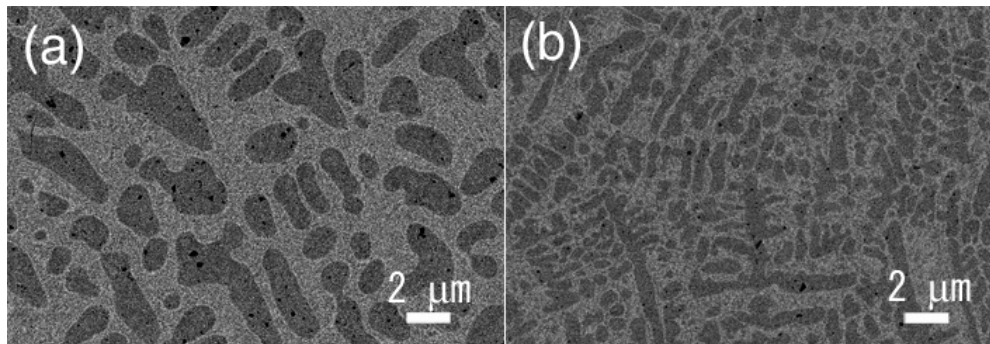
VI. 非平衡結晶合金の特性

まず、Cu-Zr 系および Cu-Zr-Ag 系合金鑄造材の構造および組織について調べた結果を述べる。鑄造材は、所望する組成の合金を Ar 雰囲気中アーク溶解法により予め母合金として溶製し、この母合金を用いて金型鑄造法により直径 3 mm、長さ 55 mm の円柱状試料とした。相の同定は、円柱状試料を厚さ 0.5 mm 程度にスライスした断面より Cu-K α 線を用いた X 線回折法により $2\theta=4^\circ/\text{min}$ の走査速度で測定・解析した。組織は、鑄造試料断面をバフ研磨にて鏡面に仕上げ、水銀灯光源を用いた光学顕微鏡により簡易偏光法で観察した。一例として、図③-7 に Cu_{94.5}Zr_{5.5} 合金および Cu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁ 合金鑄造材から得た断面 XRD 図形を示す。Cu_{94.5}Zr_{5.5} 合金および Cu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁ 合金鑄造材の何れも主相である α -Cu と同定できない金属間化合物相の二相から構成されている。鑄造材の熱処理により、未同定の金属間化合物相は立方晶の非平衡 Cu₅Zr ($F\bar{4}3m$, $a=0.687\text{ nm}$)¹⁴¹⁾ と同定された。したがって、Cu_{94.5}Zr_{5.5} 合金および Cu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁ 合金いずれの金型鑄造材も、構成相は α -Cu と Cu₅Zr であるといえる。しかしながら、Cu-Zr 系二元合金材に関する過去の文献^{138,139)}では、直径 3 mm の金型鑄造材の構成相が α -Cu と Cu₉Zr₂ であると報告されている。この Cu₉Zr₂ 化合物相は Cu-Zr 平衡二元状態図¹⁴²⁾に掲載されているが、Cu₅Zr 化合物相の記載はない。しかしながら、Cu₉₀Zr₅Hf₅ 合金¹⁴⁰⁾あるいは Cu₅₀Zr₅₀ ナノ結晶分散ガラス合金¹⁴³⁾等においてもこの非平衡 Cu₅Zr 化合物相

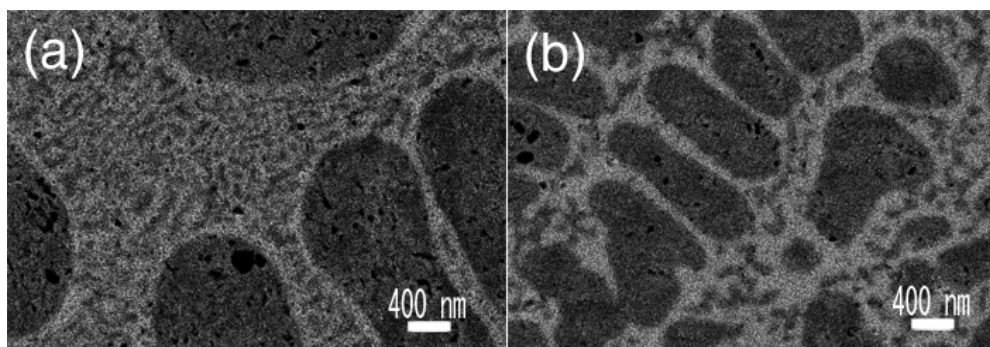


図③-7 Cu_{94.5}Zr_{5.5} 合金および Cu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁ 合金鑄造材の XRD 図形

の存在が確認されており、Cu_{94.5}Zr_{5.5} 合金および Cu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁ 合金金型鑄造材が既に報告されている非平衡結晶合金あるいはナノ結晶分散ガラス合金と同様、ガラス形成の成分則を反映した非平衡結晶合金であるといえる。また、上述の通り Cu に対する Zr 添加が合金過冷度を増し、非平衡結晶相を生成し易くすることが明らかとなった。図③-8 に Cu_{94.5}Zr_{5.5} 合金(a) および Cu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁ 合金(b)の金型鑄造材断面



(a)Cu_{94.5}Zr_{5.5}合金 (b)Cu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁合金
 図③-8 金型鑄造材断面組織部分のSEM像



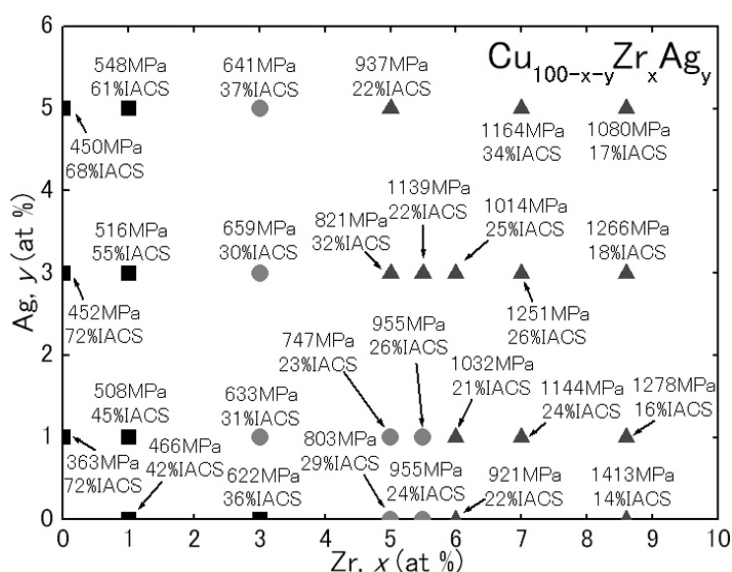
(a)Cu_{94.5}Zr_{5.5}合金 (b)Cu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁合金
 図③-9 マトリックス共晶組織部分の拡大SEM像

SEM組織を示す。(a)のCu_{94.5}Zr_{5.5}合金では二次デンドライトアーム間隔(DAS)が2 μm程度の初晶α-Cuとマトリックスの共晶組織が観察される。一方、(b)のCu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁合金では初晶α-CuのDASが約0.4 μmと、著しく組織が微細化する。また、図③-9にCu_{94.5}Zr_{5.5}合金(a)およびCu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁合金(b)のマトリックス共晶組織部分の拡大SEM観察結果を示す。いずれの合金もラメラ状の二相組織から構成されている。これらの光学顕微鏡組織を画像解析およびEDSにより組成分析した結果を表③-3にまとめた。

表③-3 Cu_{94.5}Zr_{5.5}合金およびCu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁合金の画像解析とEDS分析結果

合金	Cu _{94.5} Zr _{5.5} 合金			Cu _{93.5} Zr _{5.5} Ag ₁ 合金		
	初晶α-Cu デンドライト	共晶中 Cu	共晶中 Cu ₅ Zr	初晶α-Cu デンドライト	共晶中 Cu	共晶中 Cu ₅ Zr
EDS分析 Zr含有量	1.7%	3.2%	15.0%	2.4%	7.1%	15.9%
面積比	51%	49%		50%	50%	
粒子数	64	1		297	4	
平均 粒面積	2.6 μm ²	—		0.6 μm ²	—	

EDS分析の結果から、僅かではあるがデンドライト中に固溶するZrの量がAg添加により増大しており、特に共晶組織中のCu相ではZrの含有量が3.2 at.%から7.1 at.%と倍増している。これらのZr固溶量の増大は、Cu-Zr合金に対するAg添加で無秩序な原子配列が発達した結果と考えられる。また、共晶中の他方の組織はZr含有量が15~16 at.%であることから、XRDで同定されたCu₅Zr化合物相であることがわかる。さらに画像解析を行った結果、Cu_{94.5}Zr_{5.5}合金およびCu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁合金いずれの場合も初晶α-Cuデンドライトとマトリックス共晶組織の面積比はほぼ50:50で変化は認められないが、視野中に見られる初晶α-Cuデンドライトの粒子数がCu_{94.5}Zr_{5.5}合金で64個、Cu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁合金で297個と増加するとともに、デンドライトの平均粒面積が2.6 mm²から0.6 mm²に減少する。僅か1 at.%のAg添加でα-Cuデンドライトの著しい微細化効果が認められた。ここで、Cu-Zr合金に対するAgの添加効果について考察する。最近、Cu-Zr-Ag系バルク金属ガラスの生成としてZhangとInoueにより報告¹³⁰⁾されている。これによれば、構成元素であるCu、Zr、Agそれぞれの混合熱はCu-Zrの-23 kJ/mol、Cu-Agの2 kJ/mol、Zr-Agの-20 kJ/mol¹⁴⁴⁾であり、Cu-Agの組み合わせが成分則を必ずしも満たしていない。しかしながら、それぞれの元素の原子半径Cu=0.128 nm、Zr=0.158 nm、Ag=0.145 nm¹⁴⁵⁾あることから、互いの原子半径比はZr/Cuの1.13、Ag/Cuの1.14、Zr/Agの1.10となり、高界面エネルギーと液体粘性の増大を伴った効果的な稠密無秩序充填原子配列が実現されると説明されている。この結果、原子拡散の抑制による液体からの結晶核生成と成長が達成され、ガラス形成能が飛躍的に向上したと理解される。これに比べて溶質元素量が少ない本合金においても、構成元素の組み合わせから液体中の稠密無秩序充填原子配列発達を反映し著しい結晶粒の微細化が認められたものと推察される。このような特異な原子配列はCu-Zr-Ag系バルク金属ガラス中に存在するicosahedral clusterに関する報告¹⁴⁶⁾からも裏付けられるであろう。次に鑄造材の機械的性質および導電性について調べた結果を述べる。圧縮強さは、

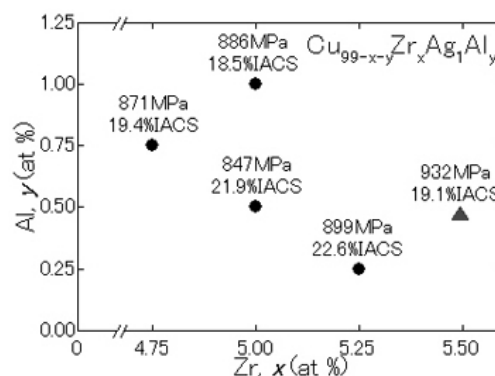


図③-10 Cu-Zr-Ag系合金鑄造材の圧縮強さと導電率の組成マップ

試料を長さ3 mm程度に切断した後、上下面を平行研磨し、ひずみ速度 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ でインストロン万能試験機により室温で測定した。導電率の測定は試験片を直径3 mm、長さ50 mmの丸棒状試料を四探針法により探針間距離を5 mmとして測定し、標準焼鈍銅の電気抵抗 $1.7421 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ を基準とした比率(%IACS)¹⁴⁷⁾で表記した。図③-10にCu-Zr-Ag

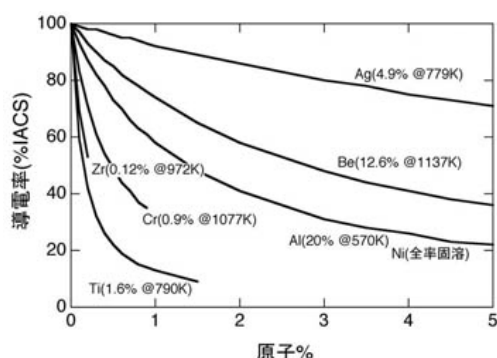
系合金鑄造材の圧縮強さと導電率の組成マップを示す。横軸および縦軸は Zr および Ag の含有量を示している。鑄造したままの $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金試料において、圧縮強さ 955 MPa、導電率 26 %IACS の比較的良好な結果を得た。また、図より Cu-Zr 合金に対する Ag の添加は Cu-Zr 系合金鑄造材の導電性を向上させることがわかる。しかしながら、3at %の添加までは圧縮強さも上昇するが、それ以上になると低下する。このことから、強度と導電性の兼ね合いをみて Ag の添加量を最適化する必要があるといえる。

また、Cu-Zr-Ag 系合金に Al を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップを図③-11 に示す。Al 添加は圧縮強さに顕著な影響は認められないものの、鑄造材の導電性を著しく劣化させる。その構成相は $\alpha\text{-Cu}$ と Cu_5Zr であり、組織は図③-8(b)の $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金と差異は認められなかった。ここで、混合熱と原子半径比の観点から Al 添加をみている。構成元素の互いの混合熱は Cu-Zr の -23 kJ/mol、Cu-Al の -1 kJ/mol、Zr-Al の -44 kJ/mol¹⁴⁴⁾ と、Cu-Zr-Ag 系と同程度である。また、原子半径



図③-11 Al を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップ

比も Zr/Cu の 1.13、Al/Cu の 1.11、Zr/Al の 1.12¹⁴⁵⁾ と、やはり Cu-Zr-Ag 系と同程度である。ここで Al の添加効果について考察する。混合熱と原子半径比の観点からは Ag 添加の場合と大きな差は無く、完全ではないがガラス形成の成分則を満たしている。しかしながら、強度に顕著な影響はないが導電性を劣化させる。これは Al が Cu 中に固溶し易いこと

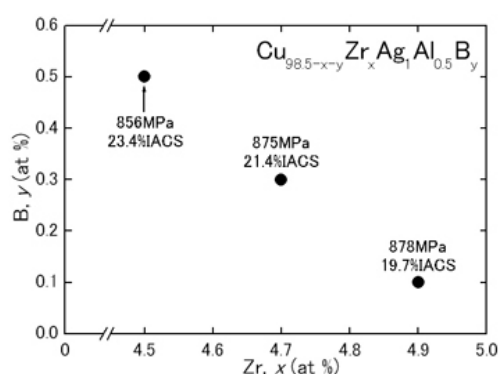


図③-12 各元素の最大固溶限と温度および導電率の影響

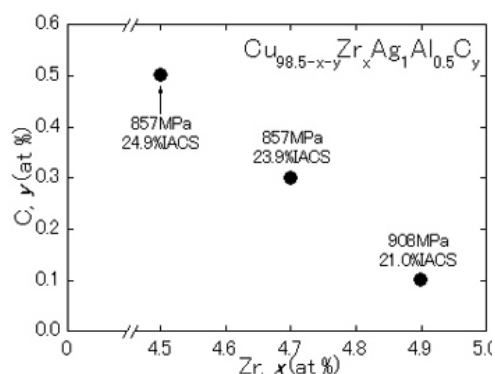
に起因すると推察される。図③-12 に Cu 中に固溶した種々の元素の最大固溶限とその温度¹⁴²⁾、および導電率への影響¹⁴⁸⁾をまとめた。Zr、Cr、Ti 等の元素は Cu への固溶により著しく導電性を劣化させるが、その固溶限が小さいことから添加元素として多量に合金化しても化合物相として分離析出するため、合金全体としての導電性への影響は少ないといえる。一方、Ag は Cu に最大 4.9 at.%まで固溶するが、導電性への影響は緩やかである。Al は Cu 中で 20 at.%もの最大固溶量を示し、導電率への影響も大きい。この最大固溶限の大きさは Al が Cu 合金溶湯に極めて溶解し易いことを示しており、この結果、合金溶湯の無秩序性を増大させるものと推察される。事実、ガラス形成の観点で Cu-Zr 合金に対する Al の添加は顕著な効果が認められると報告¹⁴⁹⁾されている。溶質元素の少ない非平衡結晶合金の場合、導電性を担保する $\alpha\text{-Cu}$ 相の導電率を劣化させると考えられる。いずれにしても非平衡

CuZr 合金に対する Al の添加は、原子配列の無秩序性を増大させる効果を有することから好適であるが、導電性に影響のない組成範囲に限られるであろう。

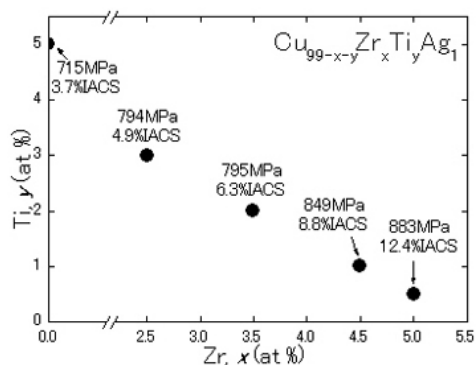
また、構成元素である Zr と化学的親和性が大きく、生成した Zr 化合物が高融点・高強度である B、C、Si 等の半金属元素の微量添加による強度向上および導電性改善、ならびに Zr と同族元素で低材料コスト化が可能と考えられる Ti の Zr 置換を検討した。半金属元素である B および C を添加した Cu-Zr-Ag 系合金鑄造材および Zr の一部を Ti で置換した Cu-Zr-Ag 系合金鑄造材（何れも直径 3 mm）の圧縮強さと導電率を図③-13～③-15 にまとめた。いずれの半金属元素の微量添加も、鑄造段階では圧縮強さおよび導電性共に顕著な効果は認められなかった。一例として $\text{Cu}_{94.5}\text{Zr}_{5.4}\text{Ag}_1\text{B}_{0.1}$ 系合金鑄造材の断面 SEM 組織を



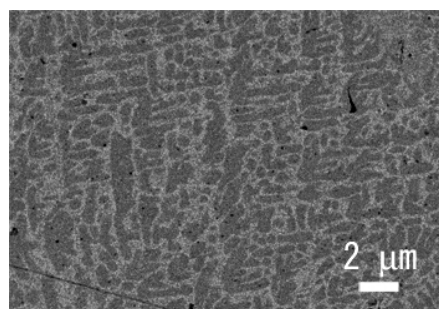
図③-13 B を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップ



図③-14 C を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップ



図③-15 Ti を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップ



図③-16 $\text{Cu}_{94.5}\text{Zr}_{5.4}\text{Ag}_1\text{B}_{0.1}$ 合金鑄造材断面組織の SEM 像

図③-16 に示す。図③-8 に示した $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 系合金鑄造材の組織と比較し顕著な差異は認められない。しかしながら、半金属元素の添加が微量であることから、生成した Zr-半金属化合物の粒径が極めて小さく、その体積分率も少ないと推察される。このことから、③-2 節の精密薄板作製技術で述べる非平衡結晶合金薄板の特性と組織を含め、透過型電子顕微鏡等を用いた詳細な組織観察が必要であろう。一方、Ti の添加効果は、鑄造段階では強度向上に比べ著しい導電率の低下が認められ、3at%Ti の場合に導電率が 5%IACS 以下になることがわかった。これは図③-12 で示したように、Ti が α -Cu 相中に過飽和に固溶し導電性

を著しく下げているものと推察される。

以上の結果から、Agの添加はCu-Zr合金の強度・導電性の向上に極めて有効であるが、Cuに対して固溶し易いAlおよびTiの添加は、強度に大きな影響はないが導電性を低下させることから、強度と導電性がバランスした組成を検討する必要がある。また、半金属元素の添加は、 casting段階では組織・特性に大きな影響は認められない。何れの元素添加も強加工と熱処理を最適化した精密薄板で評価する必要がある。これらの結果は、③-2節「精密薄板作製技術の開発」のVI項で述べる。

VII. 課題と今後の方向

複合化金属ガラス創製のためのマトリックスとなる金属ガラスの合金系についての選定結果と、その代表的な特性について調べた結果を述べた。導電性を担保する導電フィラーは、良好な導電性と同時に比較的low材料コストであることから必然的に純CuあるいはCu合金となる。室温で塑性変形能に乏しい金属ガラスを純CuあるいはCu合金と複合化するためには、金属ガラスの過冷却液体状態を利用した粘性流動加工が不可欠であろう。このような加熱成形プロセスを考慮した場合、導電フィラーとの熱膨張差や化学的親和性を考慮するとCuをベースとした金属ガラスが好ましい。幸い、最近ガラス形成能と熱的安定性が極めて高いCu-Zr-Ag-Al系合金が新たに開発され報告¹³⁰⁾されている。本金属ガラスの2000 MPaの強度を活用して複合化することにより、高強度と高導電性を兼備した複合化金属ガラスの開発可能性は充分あると考えられる。このような粘性流動加工に対して複合化技術をより容易にし、プロセスの条件設定を拡大できる高安定性金属ガラスの新規開発が課題となるであろう。また、複合化金属ガラスの特性は、複合材の組織・形態・分散状態等により大きく影響を受ける。今後は、次節「複合化技術の開発」で述べる、様々な手法で得られた複合化金属ガラスの組織と特性の相関調査結果を合金探索にフィードバックし、必要であれば複合化に用いる金属ガラスマトリックスの改良を実施する。

また、当初に想定した混合粉末の固化成形法による複合化金属ガラスは、原料粉末の粒度がその分散組織の大きさに大きく影響する。50 nm以上でガスアトマイズ粉末の粒度(10数 μm 以上)ではホールペッチ則が成り立つことから、高強度化を考慮した場合は複合化組織の微細化が効果的であろう。但し、粉末粒度の微細化には限界が存在する。この観点から、混合粉末複合材の巨視的な合金組成を急冷溶製し、自己組織化を利用した微細複相組織の制御による高強度・高導電性合金の開発も可能と考えられる。このような観点から、ガラス形成の成分則を活用した非平衡結晶合金の開発も平行して実施し、鑄造したままのCu_{93.5}Zr_{5.5}Ag₁合金試料において圧縮強さ955 MPa、導電率26 %IACSの比較的良好な結果を得た。強加工と熱処理までを含めて複合化・精密薄板作製技術と拡張解釈するとすれば、これらの手法を活用した手法で、高強度・高導電性の目標を達成できる非平衡結晶合金の開発可能性が充分あると考えられる。しかしながら、現状では非平衡結晶合金の組織と特性の相関が明らかであるとは言い難い。これらの相関解明と同時に相関を利用した特性向

上が課題であろう。また、強加工と熱処理により制御された組織と特性の相関調査結果を、非平衡結晶合金の探索にフィードバックし、組成・組織の改良を今後も継続する。

③-1-2 複合化技術の開発

I. はじめに

金属粉末を固化成形して様々な形状の部材を製造する粉末冶金法には、プレス成形、射出成形、粉末圧延等の様々な手法が存在するが、金属ガラスの特徴である過冷却液体領域での粘性流動を利用して固化および緻密化を狙う場合には、ホットプレス法等の熱間加圧成形固化技術を選択する必要がある。金属ガラス粉末を用いてバルク状の金属ガラスを作製する試みとしては、ホットプレス法や放電プラズマ焼結（以下：SPS）法による例が報告されており¹⁵⁰⁻¹⁵⁴、適正な条件で固化成形することで100%に近い相対密度を有する金属ガラス試料が得られている。本研究開発では、複合化金属ガラス創製の基礎検討としてホットプレス法とSPS法により固化成形体を作製し、目標とする引張強さが1200 MPa以上かつ導電率が30 %IACS以上の特性を得るための複合化の基礎技術開発に着手した。具体的には、③-1-1「合項探索」で検討した種々の金属ガラスを粉末化し、高導電性金属フィラーと混合してホットプレス法またはSPS法により固化・成形するとともに、得られた複合化金属ガラス固化成形材の強度および導電率の評価を行った。また、これらの実験結果より、複合化により強度と導電性の両立を実現するには、強加工によるせん断応力を加える複合化プロセスを選択する必要があると示唆された。このため、その一例として押出法による複合化を実施し、得られた複合材の特性を評価することでその効果を検証した。さらに実用化の観点から、本研究開発の目標形状である板材の形で量産化が可能な粉末圧延法についても、平成20年度に装置を導入し、検討を開始した。

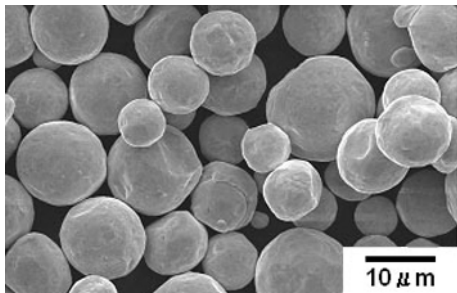
II. ホットプレス法による複合化

金属ガラスを粉末化および高導電性金属フィラーを用いた混合粉末のホットプレス法およびSPS法を用いた複合化技術の検討成果について以下に述べる。

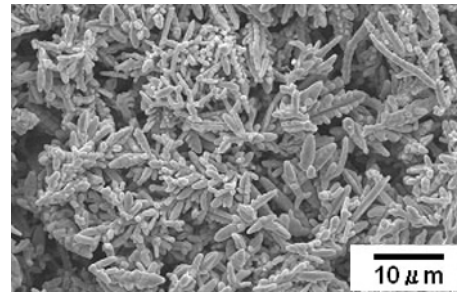
まずホットプレス法による複合化実験方法について説明する。装置は東北大学金属材料研究所所有の高温圧縮粉末固化装置（大亜真空（株）製：型番3101037）¹⁵⁵を用いた。最大荷重は294 kNで最高到達温度は1000℃である。予めCu基またはNi基金属ガラス粉末と純CuまたはCu合金の粉末を所望する配合となるよう秤量し、乳鉢を用いて不活性雰囲気グローブボックス内で十分に混合した。この混合粉末を同装置のSKD製内径20 mmのダイス中に上下パンチとともに装填し、金属ガラスの過冷却液体領域近傍の温度で780 MPaの応力でホットプレスすることにより、直径20 mm、高さ約15 mmの円柱状の固化成形試料を得た。得られた試料については光学顕微鏡による組織観察を行うと共に、ワイヤ放電加工により直径2 mm、高さ4 mmの円柱状試料を切り出し、インストロン万能試験機により圧縮応力下での機械的性質を測定した。また、ワイヤ放電加工により長さ16

mm、幅 5 mm、厚み 0.5 mm の板状試料を切り出し、四端子法により導電率を測定した。

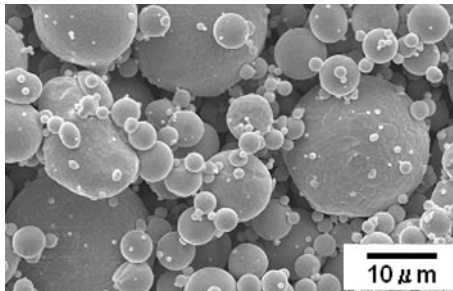
導電性を担う金属フィラーとしては、アトマイズ銅粉末と電解銅粉末、アトマイズ法で作製したリン青銅粉末、コルソン合金粉末をそれぞれ用いた。図③-17～③-20 に実験に用いたこれらの粉末の外観を示す。電解銅粉末は樹枝状、その他の粉末は典型的なガスアトマイズ粉末の形状である球状となっている。またアトマイズ銅粉末、電解銅粉末、リン青銅粉末およびコルソン合金粉末の平均粒径はそれぞれ約 16 μm 、12 μm 、15 μm および 14 μm であった。



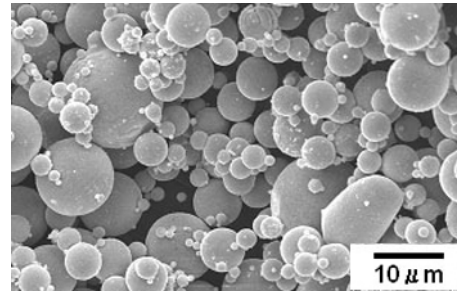
図③-17 アトマイズ銅粉末



図③-18 電解銅粉末

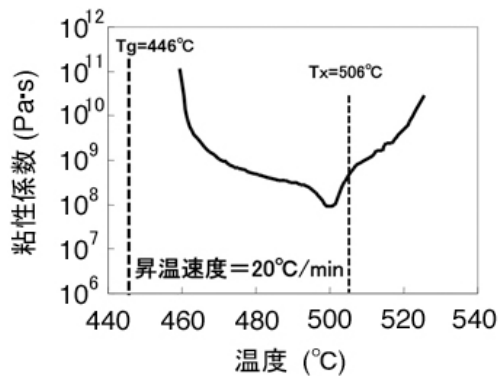


図③-19 アトマイズ法で作製したリン青銅粉末

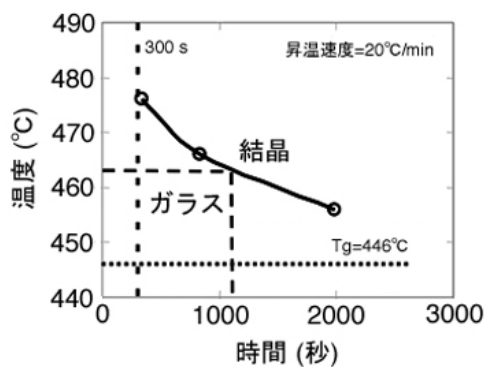


図③-20 アトマイズ法で作製したコルソン合金粉末

ホットプレス条件については以下のように設定した。まず Cu 基金属ガラスを用いた場合は、昇温速度 20°C/min での TMA による粘性係数の温度依存性 ($\eta(T)$) の測定と、等温 DSC 測定による結晶化の時間-温度-変態 (TTT) 曲線の作成を行った。得られた結果を図③-21 および図③-22 にそれぞれ示す。図③-21 に示すように、Cu 基金属ガラスは

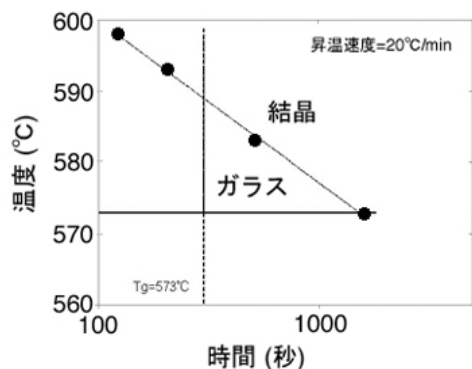


図③-21 Cu 基金属ガラスを用いた場合の TTT 曲線



図③-22 Cu 基金属ガラスを用いた場合の TTT 曲線

$T_g=446^\circ\text{C}$ で過冷却液体状態に遷移し粘性係数が低下する。 460°C 程度までは急激に粘性係数が低下し、その後粘性係数は $5\times 10^{-8} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度の値を示した後に再び結晶化により上昇する。また、等温保持による結晶化の開始は、図③-22 に示すように 477°C で 300 s、 468°C で 800 s、 457°C で 2000 s であった。得られた結果より、ホットプレス時の加圧保持時間 5 min で

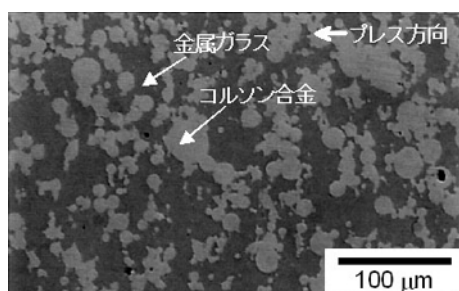


図③-23 Ni 基金属ガラスを用いた場合の TTT 曲線

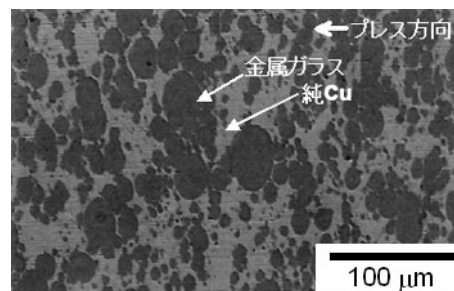
結晶化に対し十分な余裕があり、 $1\times 10^{-10} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下と変形に十分な粘性係数の低下も確認された 462°C ($T_g+16^\circ\text{C}$) をホットプレス温度として設定した。Ni 基金属ガラスを用いた場合についても、Cu 基と同様、等温 DSC 測定によりこの金属ガラス粉末の結晶化 TTT 図を作成した。作成した TTT 図を図③-23 に示す。Ni 基金属ガラスは、Cu 基よりも過冷却液体領域が狭く、結晶化までの時間的余裕がないため、加圧保持時間を Cu 基複合化金属ガラスの条件よりも

短い 3 min とし、ホットプレス温度を $T_g+10^\circ\text{C}$ に相当する 583°C に設定した。加熱時の昇温速度とプレス圧は、Cu、Ni 基共にそれぞれ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、780 MPa とした。

次に実験結果について述べる。まずホットプレス法で作製した Cu 基複合化金属ガラスの断面組織を図③-24 および図③-25 に示す。図③-24 に示すコルソン合金との複合化では、



図③-24 コルソン合金との複合化金属ガラス



図③-25 電解銅粉との複合化金属ガラス

金属ガラス粉末が変形し、互いに接触・連結してネットワーク化している一方、コルソン合金が変形せず粉末が孤立化した組織になっていた。その特性は、導電率は 8 %IACS と低かったものの、圧縮強さが 1207 MPa と Cu-Be 並の値を示した。また図③-25 に示す電解銅粉との複合化金属ガラスでは、逆に金属ガラスが変形せず粉末が孤立化し、純 Cu はネットワーク化した組織を呈した。これは焼結部品の原料粉末として広く用いられている電解銅粉末が変形し易く、ホットプレスにより容易に変形・固化して、金属ガラス粉末との空隙を埋めてしまい、金属ガラスが粘性流動により変形しきれなかったためと考えられる。

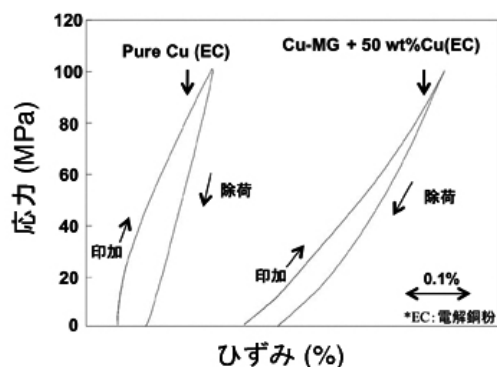
得られたホットプレス複合材の諸特性を表③-4 にまとめた。

表③-4 ホットプレス複合材の諸特性

ホットプレス材構成	0.2%耐力 (MPa)	強度 (MPa)	導電率 (%IACS)	硬さ (Hv)	ヤング率 (GPa)
中間目標値	275 (圧縮)	1200 (引張)	30	—	—
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀ MG + 純 Cu (50:50)	—	499 (圧縮)	27	157	122
Cu ₄₂ Zr ₄₂ Al ₈ Ag ₈ MG + 純 Cu (50:50)	—	756 (圧縮)	49	227	32
Cu ₄₂ Zr ₄₂ Al ₈ Ag ₈ MG + リン青銅 (50:50)	—	875 (圧縮)	16	323	75
Cu ₄₂ Zr ₄₂ Al ₈ Ag ₈ MG + コルソン (50:50)	—	1207 (圧縮)	13	365	91

Cu 基金属ガラス粉末と純 Cu 粉末を 50 : 50 で複合化した試料は、圧縮強さは 756 MPa と低いものの、導電率が 33 %IACS と Cu-Be 並の高い値を示した。一方、Cu 基金属ガラス粉末とコルソン合金粉末を 50 : 50 で複合化した試料は、導電率は 13 %IACS と低いものの、圧縮強さが 1207 MPa と Cu-Be 並の高い値を示した。これらの強度と導電性は図③-24 および図③-25 に示した複合化組織と強く関係しており、強度と導電性を両立させるためには、金属ガラス粉末および導電性フィラーの双方が接触・連結してネットワーク化した組織を得る必要がある。このため、金属ガラスの流動応力と導電性フィラーの 0.2%耐力がほぼ同程度となる複合化温度を見積もる必要がある。加えて、効果的にネットワーク組織を得る観点からホットプレスのような静水圧変形でなく、積極的に変形と接合を促進する押出、あるいは圧延等のせん断変形を導入する必要がある。

さらに、表③-4 で示した複合材のヤング率が、金属ガラス ($E_{Cu-MG}=110$ GPa 程度、 $E_{Ni-MG}=140$ GPa 程度) および導電性フィラー ($E_{純Cu}=130$ GPa 程度、 $E_{リン青銅}=120$ GPa 程度、 $E_{コルソン合金}=130$ GPa 程度) の値から複合則で想定されるものよりも低い。このため、



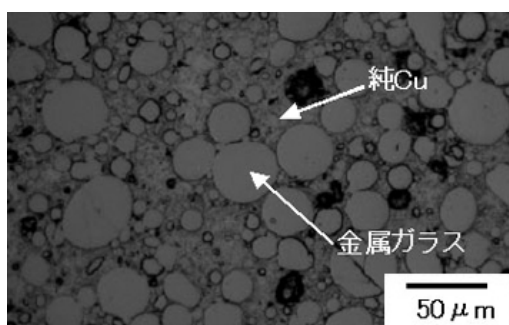
図③-26 金属ガラス粉末と純 Cu 粉末とを複合化した応力-ひずみ線図

純 Cu 粉末のみ、および Cu 基金属ガラス粉末と純 Cu 粉末を 50 : 50 で複合化した試料を 100 MPa まで圧縮したのち除荷した。この応力-ひずみ線図を図③-26 に示す。圧縮応力が 100 MPa では純 Cu バルク体は弾性限内であり、塑性変形は起こり得ない。しかしながら、純 Cu ホットプレス材は 100 MPa からの除荷により応力を 0 MPa に戻しても、ひずみは原点に戻らないことがわかる。この傾向は複合材でも同様であった。また、純 Cu ホットプレス材の導電率は 70 %IACS 程度であった。

これらの結果から、ホットプレス法での複合化は純 Cu 粉末が完全に焼結されておらず、多少の空隙が残存していると推察される。このため、弾性限内の応力印加でも僅かな緻密化による「見掛けの塑性変形」が認められたものと考えられる。本検討結果も、押出、あるいは圧延等のせん断変形を導入する必要があるを示唆している。

以上のような組織と強度・導電性の両特性の関係は、Ni 基複合化金属ガラスの場合にも同様に認められた。Ni 基金属ガラス粉末と純 Cu 粉末を 50 : 50 で複合化した試料は、圧縮強さは 640 MPa と低いものの、導電率が 32 %IACS であった。一方、Ni 基金属ガラス粉末とコルソン合金粉末を 50 : 50 で複合化した試料は、導電率は 12 %IACS と低いものの、圧縮強さが 1179 MPa であった。Ni 基金属ガラスを採用したのは、Cu 基金属ガラスの圧縮強さ 2000 MPa¹⁵⁶⁾に対して Ni 基金属ガラスの圧縮強さが 3000 MPa¹³¹⁾と高いため、複合材の強度も向上するとの予想に基づく。しかしながら、当初の予想通りに結果は得られず、Ni 基金属ガラスの高強度は複合材に反映されず強度が低かった。これは、過冷却液体領域で Cu 基金属ガラスに比べて Ni 基金属ガラスの粘性が高く、金属ガラス相のネットワーク構造が発達しなかったためと推察される。

一方、Fe 基金属ガラスを用いた複合化では、その過冷却液体領域が高温でホットプレス装置の最高到達温度を超えることから、SPS 法による固化成形を試みた。装置は東北大学金属材料研究所所有の SPS シンテックス製（型番 SPS-1050）¹⁵⁷⁾を用いた。最大通電電流は 5000 A、最大荷重は 100 kN で最高到達温度は 2200°C である。上述と同様の方法で純 Cu 粉末と混合した後、SPS 法により直径 12 mm、高さ約 5 mm の円柱状試料を得た。得られた試料についてホットプレス材と同様に組織観察、圧縮強度および導電率の測定を実施した。SPS 条件については、粉末界面での温度上昇による結晶化が懸念されることから、温度、保持時間を 625°C ($T_g + 8^\circ\text{C}$ に相当)、3 min とし、昇温速度、プレス圧はそれぞれ 20°C/min、600 MPa とした。図③-27 に SPS 法で作製した Fe 基複合化金属ガラスの断面組織を示す。純 Cu に対して金属ガラス粉末の変形が不十分であり、金属ガラス粉末が孤立

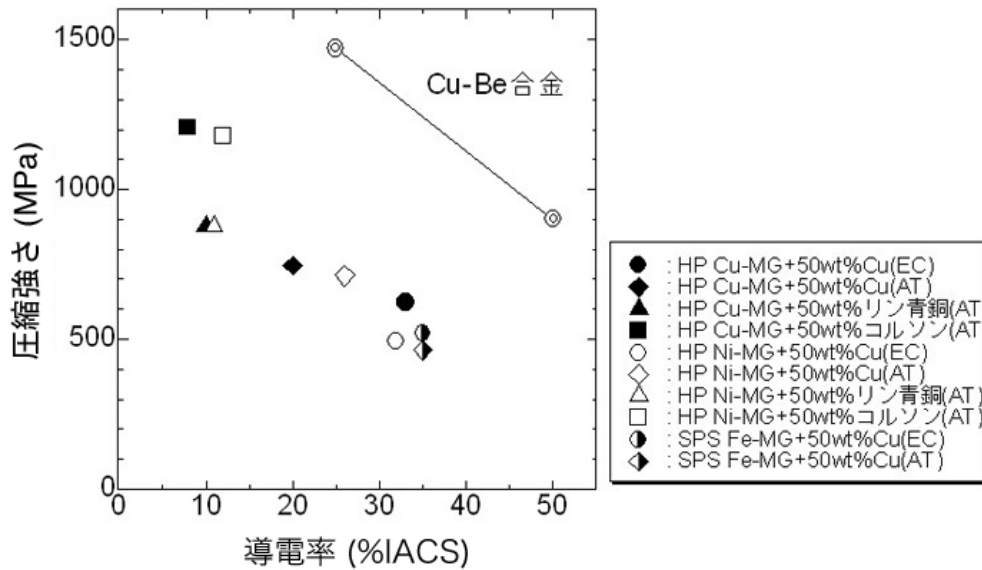


図③-27 SPS 法で作製した Fe 基複合化金属ガラスの断面組織

化した組織となっていた。これはホットプレス材の結果と同様に純 Cu 粉末が容易に変形して緻密化が進行するため、金属ガラスが変形できなかったためと考えられる。この複合材の特性は、519 MPa、35 %IACS であり、圧縮強度は低いものの導電率は高い値を示した。以上の結果より、強度と導電性を兼備した複合化金属ガラスを作製するためには、強度を担う金属ガラス相と導電性を担う純 Cu あるいは Cu 合金相の双方がネットワー

ク状に連なった組織を形成させることが肝要と示唆される。

Cu、Ni および Fe 基複合化金属ガラスの圧縮強度と導電率の関係を図③-28 にまとめた。ホットプレス法および SPS 法で作製した複合化金属ガラスでは、金属ガラスおよび純 Cu・Cu 合金の両相がネットワーク化した組織が得られなかったため、Cu-Be 合金ほどバランスの取れた特性を得るに至らなかった。また、Ni 基金属ガラスを用いた複合材の特性は、同じホットプレス法で作製した Cu 基の場合と比較して大差はなく、期待されたような強度の



図③-28 Cu、NiおよびFe基複合化金属ガラスの圧縮強度と導電率の関係

向上は認められなかった。SPS法で作製したFe基複合化金属ガラスについても、導電率は高いものの、強度が低く、Fe基金属ガラスの強度は複合材に反映されない結果であった。

Cu基よりも高強度であるNi基金属ガラスを用いた複合化金属ガラスの強度が向上しなかった原因としては、①緻密化が不十分で微小空隙が存在すること、②界面の接合が不十分であることが考えられ、今回のホットプレスでは、複合化が不十分であった可能性がある。よって対策としては、金属ガラスと導電性金属の両相を孤立化させない組織を形成する目的も含め、せん断変形によりひずみを導入する押出法のような強加工プロセスが必要不可欠であろう。そこで本研究開発では、押出法を用いて複合化金属ガラスを作製する試みを行うこととした。

Ⅲ. 押出法による複合化

上述の通り、ホットプレス法による複合化プロセスでは、金属ガラス相あるいは結晶質金属相のいずれかが孤立した組織が形成され、孤立した相の特性が複合材に反映されないため、強度と導電性の両立が不可能であった。この課題に対し、強加工によりせん断ひずみを与える複合化プロセス（例えば、押出法あるいは圧延法等）の導入が解決策として挙げられる。このような強加工の複合化プロセスを経ることで、金属ガラス、結晶質金属の各相がそれぞれせん断方向に並行に変形し、複雑に絡み合った組織を形成することが報告されている¹⁵³⁾。このような組織を有する複合材であれば、各相が孤立することが無いため、両相のそれぞれ特性が発揮され、強度と導電特性の両立が可能になると考えられる。

まず実験方法について説明する。装置は最大ラム速度 1.8 m/s の 400 t プレス押出機を使用して実験を実施した。③-1-1 節「合金探索」のⅢ項で述べたCu基(以下: Cu-MG)および

Zr 基(以下：Zr55-MG)金属ガラス粉末に加えて、さらに過冷却液体領域が広いと報告されている Zr₆₅Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni₁₀(以下：Zr65-MG)組成の金属ガラス¹⁵⁸⁾粉末を用いた。Zr65-MG 粉末の平均粒径は 44 μm であり、 T_g は 360°C、過冷却液体領域は 116°Cであった。また、導電性フィラーは、純 Cu のガスアトマイズ粉末(平均粒径：13 μm)を用いた。

上記の金属ガラス粉末と純 Cu 粉末を、重量比 50:50 または 45:55 で配合し、不活性雰囲気グローブボックス内で均一になるように混合を行った。その後、図③-29 に示す Cu 製の缶に混合粉末を充填、脱気し不活性ガス封入した。このようにして作製したビレットを $T_g-10^\circ\text{C}$ の温度で 60 min 予備加熱を行い、押出加工を行った。押出温度は、過冷却液体領域温度である、 $T_g+10^\circ\text{C}$ 、 $T_g+20^\circ\text{C}$ (Zr 基 MG においては T_g+10 、 T_g+20 、 T_g+30 および $T_g+40^\circ\text{C}$) とした。また、ダイス断面形状は円形、押出比は 5 で加工した。各サンプルの押出条件を表③-5 にまとめた。



図③-29 Cu 製の缶

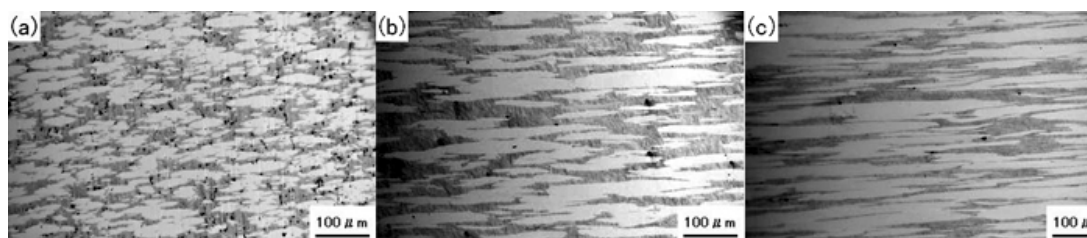
表③-5 押出条件

試料 No. 条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	CuZrAlAg		Zr55CuAlNi				Zr65CuAlNi			
混合比	50:50				45:55		50:50			
予備加熱温度(°C)	436		410				350			
押出比	5									
押出温度(°C)	456	466	430	440	450	440	370	380	390	400

いずれのビレットについても、問題なく押出加工を行うことができ、図③-30 に示すような直径 22 mm の押出成形体が得られた。



図③-30 直径 22 mm の押出成形体



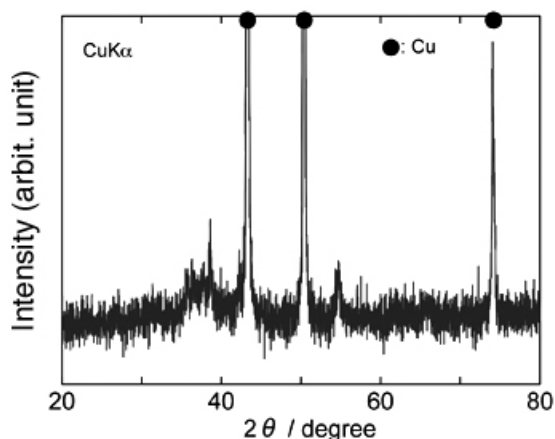
図③-31 押出材の断面組織

得られた押出材の断面組織を図③-31 に示す。いずれの押出材についても、金属ガラス粉末が押出方向に沿って繊維状に変形し、金属ガラス相あるいは純 Cu 相のいずれかが孤立化することなく、複雑に絡み合った組織が形成されていることが確認できる。さらに、押出材の断面組織を XRD により相同定した。一例として No.5 試料の XRD 図形を図③-32 に示す。導電性フィラーの純 Cu ガスアトマイズ粉末からの α -Cu ブラッグピークの他に、特に

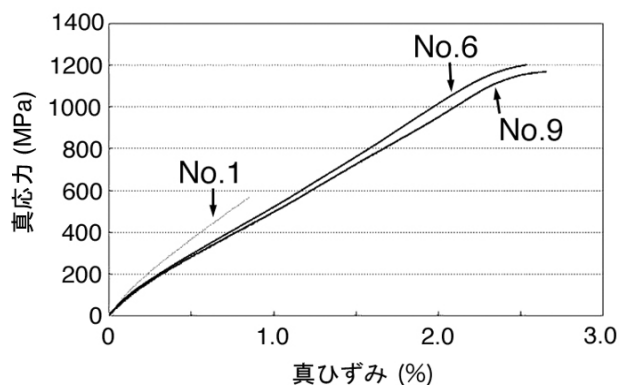
試料後端部で金属ガラス粉末のハローピーク上に微弱なブラッグピークの重畳が認められた。押出温度($T_g+30^\circ\text{C}$)は高いものの、予め調査した結晶化のTTT図では結晶化しない条件であったが、押出加工でのせん断変形で発生した加工発熱が結晶化を誘起したものと考えられる。これ以外の試料では、微弱なブラッグピークは認められず、押出加工による結晶化の進行は無かったものと判断できる。

得られた成形体から、引張、圧縮、および導電性試験片をそれぞれ切り出し、特性評価を行った。引張試験で得られた真応力-真ひずみ曲線を図③-33に示す。Cu基複合化金属ガラスは、引張、圧縮共にほとんど塑性変形域を持たずに破断し、1300 MPaを超える圧縮強さを示すものの、引張強さは500 MPa程度であった。Zr基複合化金属ガラスは、圧縮強さはCu基複合化金属ガラスに及ばないが、僅かながら延性を示し、引張強さ1202 MPaおよび導電率30% IACSの押出材が得られた。試料No.6で得られた引張強さと導電率を中間目標値および最終目標値とともに図③-34にまとめた。ホットプレス材では達成できなかった強度と導電率の両立が、大きなせん断力を導入した押出材で両立でき、中間目標値である引張強さ1200 MPaおよび導電率30% IACSを達成できた。

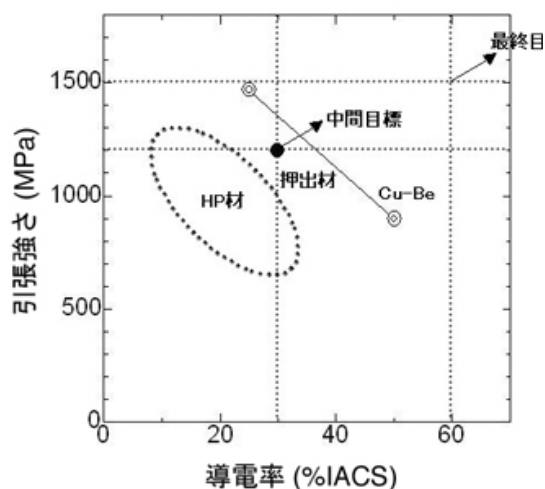
しかし、結晶化を起こしていると思われるNo.5の押出材については、引張強度が500 MPa程度に留まった。また、これらの試料に対し四端子法による導電特性の



図③-32 No.5 試料の XRD 図形



図③-33 引張試験で得られた真応力-真ひずみ曲線



図③-34 HP法、押出法による複合化金属ガラスの導電率と引張強度

評価を行ったところ、いずれの押出材についても中間目標値である、30%IACSに近い値を示した。各試験片の機械的特性および導電率を表③-6にまとめた。

表③-6 丸断面押出材の機械的特性および導電特性

試料 No.	配合	押出温度 (°C)	引張試験			圧縮強さ (MPa)	導電率 (%IACS)
			引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	ヤング率 (GPa)		
1	Cu-MG:Cu 50:50	456	568	0.85	67	1350	30
2		466	511	0.74	67	1345	29
3	Zr55-MG:Cu 50:50	430	1266	2.45	50	1259	27
4		440	1146	2.40	55	1260	28
5		450	486	0.80	60	1101	29
6	Zr55-MG:Cu 45:55	440	1202	2.53	52	1206	30
7	Zr65-MG:Cu 50:50	370	1001	2.32	53	1081	32
8		380	1029	2.23	51	1094	33
9		390	1170	2.70	51	1173	29
10		400	1118	2.70	51	1179	27

押出法により作製した Cu 基複合化金属ガラス（試料 No.1 および 2）は、ホットプレス法により作製した複合化金属ガラスと比較して、圧縮強度と導電性の向上が認められる。これは、押出法により金属ガラス粉末が押出方向に沿って繊維状に変形し、金属ガラス、結晶質金属の各相が複雑に、かつ互いの相が孤立しない組織を形成したため、両相の特性が発揮されたことによるものであり、前項Ⅱの結果から示唆された強加工プロセス導入の有効性が実証された。試料 No.5 で一部結晶化が認められた Zr55-MG を用いた複合化金属ガラスでは $T_g+20^\circ\text{C}$ 以下の温度で押出を行うことが適当であろう。

また、Cu 基複合化金属ガラスは圧縮強さが高いものの、引張強さの面で劣る。これは、Cu-MG が Zr55-MG あるいは Zr65-MG に比べて熱的安定性に乏しいため XRD では検出できないレベルで結晶化が起こっているか、あるいは Zr-MG に比べ Cu-MG 自体が本質的に引張応力下での変形能に乏しい可能性があり、金属ガラス自体に対する十分な調査検討と適切な金属ガラスの選定が必要である。

ホットプレス法と比較してせん断ひずみを導入した押出法により、作製した複合化金属ガラスは所望するネットワーク構造組織が実現されたことで高強度と高導電率の両立が可能となり、それぞれの中間目標値が達成できた。しかしながら、表③-6 に示した試料全てでヤング率が 50~70 GPa と、単純な複合則から予想される値よりも低い。このヤング率の低さは、コネクタ部材として接圧を確保し難いことを示しており、今後金属ガラスや導電フィラーの選択、配合比、押出条件を吟味することにより、ヤング率の増大と同時に、薄板化した場合でも得られた強度と導電率を再現する必要がある。

さらに、次節で述べる精密薄板化工程を考慮し、矩形断面の押出加工による複合化金属ガラスの創製を試みた。押出条件を表③-7に示す。

表③-6 丸断面押出材の試料作製条件および機械的特性と導電特性

試料 No.	配合	押出温度 (°C)	引張試験			圧縮強さ (MPa)	導電率 (%IACS)
			引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	ヤング率 (GPa)		
1	Cu-MG:Cu	456	568	0.85	67	1350	30
2	50:50	466	511	0.74	67	1345	29
3	Zr55-MG:Cu 50:50	430	1266	2.45	50	1259	27
4		440	1146	2.40	55	1260	28
5		450	486	0.80	60	1101	29
6	Zr55-MG:Cu 45:55	440	1202	2.53	52	1206	30
7	Zr65-MG:Cu 50:50	370	1001	2.32	53	1081	32
8		380	1029	2.23	51	1094	33
9		390	1170	2.70	51	1173	29
10		400	1118	2.70	51	1179	27

押出法で作製した Cu 基複合化金属ガラス（試料 No.1 および 2）は、ホットプレス法での複合化金属ガラスと比較して圧縮強度と導電性の向上が認められた。これは、押出法により双方の粉末が押出方向に沿って扁平状に変形し、互いに複雑に、かつ孤立しない組織を形成した相乗効果であろう。これにより強加工プロセス導入の効果が実証できた。一部結晶化した試料 No.5 では $T_g+20^\circ\text{C}$ 以下の温度で押出を行うことが適当であろう。

また、Cu 基複合化金属ガラスは圧縮強さに比べ引張強さが低い。これは Cu-MG が Zr-MG に比べて熱的安定性に乏しく XRD 検出限界以下のレベルで結晶化しているか、Cu-MG 自体が本質的に引張変形能に乏しい可能性があり、詳細な調査が必要である。

大きなせん断力が導入できる押出法で作製した複合化金属ガラスは高強度と高導電率の両立が可能となり、中間目標値が達成できた。しかしながら、全ての試料でヤング率が 50 ~ 70 GPa と、複合則から予想される値よりも低い。図③-33 では、約 200 MPa で真応力-真ひずみ曲線に屈曲が認められ、純 Cu 相の降伏が懸念される。いずれにしても、ヤング率の低さは、コネクタ部材として接圧を確保し難いことを示しており、今後金属ガラスや導電フィルターの選択、配合比、押出条件を吟味することにより、ヤング率の増大と同時に更なる特性の向上が必要であろう。さらに、次節で述べる精密薄板化工程を考慮し、矩形断面の押出加工による複合化金属ガラスの創製を試みた。押出条件を表③-7 に示す。

表③-7 矩形断面試料の配合比と押出条件

条件 No.	1	2	3	4	5
	Zr55CuAlNi				
混合比	45:55	40:60	45:55	40:60	40:60
予備加熱温度(°C)	410 (T_g-10)				
予備加熱時間 (min)	60				
押出温度(°C)	440 (T_g+20)				
押出速度 (mm/min)	60				
押出比	5		8		12.3

図③-29 に示した方法と同様、Cu 製缶に混合粉末を充填、脱気し不活性ガス封入した。このようにして作製したビレットを $T_g - 10^\circ\text{C}$ の温度で 60 min 予備加熱を行い、押出加工を行った。

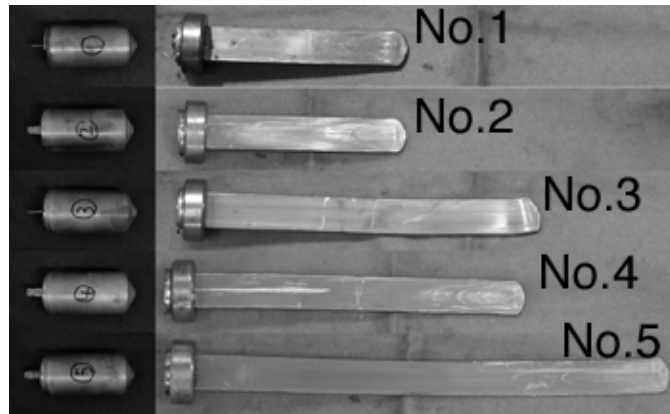
図③-35 に矩形断面押出材の外観を示す。ダイス形状は、試料 No.1 および 2 が 40 mm×9.8 mm、No.3 および 4 が 40 mm×6 mm、No.5 が 40 mm×4 mm

で、それぞれ押出比が 5、8 および 12.3 となる。何れの試料も問題なく加工できた。それぞれの押出材の断面から得た XRD 図形を図③-36 に示す。試料 No.1 から 4 は Cu 缶からのブラッグピークの他にハローパターンのみが認められ、金属ガラス粉末のガラス構造は X 線的に維持されているといえる。しかしながら、

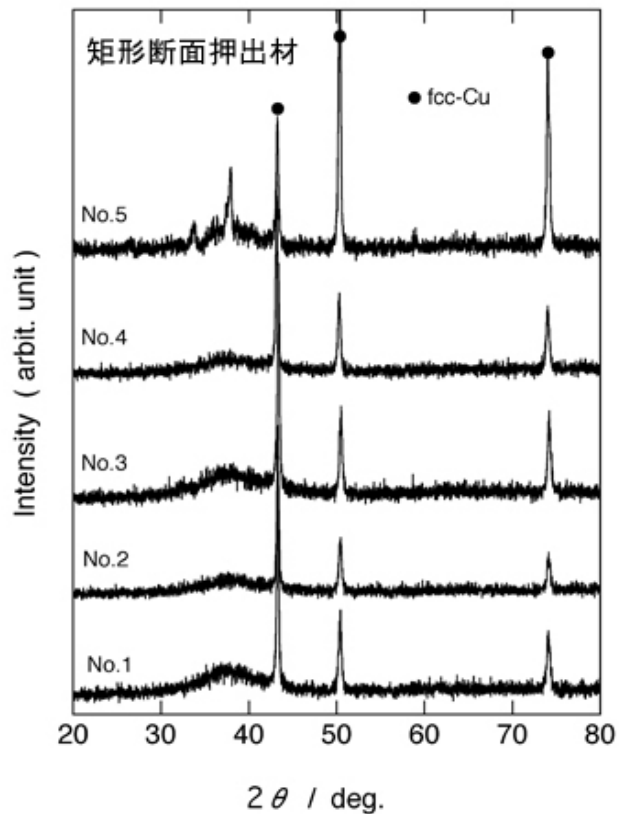
試料 No.5 ではハローピーク上に微弱なブラッグピークが重畳しており、押出加工により金属ガラス粉末の一部が結晶化したことを示唆している。試料 No.5 では押出比が 12.3 と大きく、押出時に粉末にはたらくせん断力により加工発熱が発生したため結晶化が進行したものと考えられる。

以上の結果から、Zr55-MG と Cu 粉末を混合し押出成形する場合、現状の押出温度 (440°C) では、10 以下の押出比が結晶化を防止できるとともに、充分なせん断力で複合化組織を得られる点で適切であると結言できる。

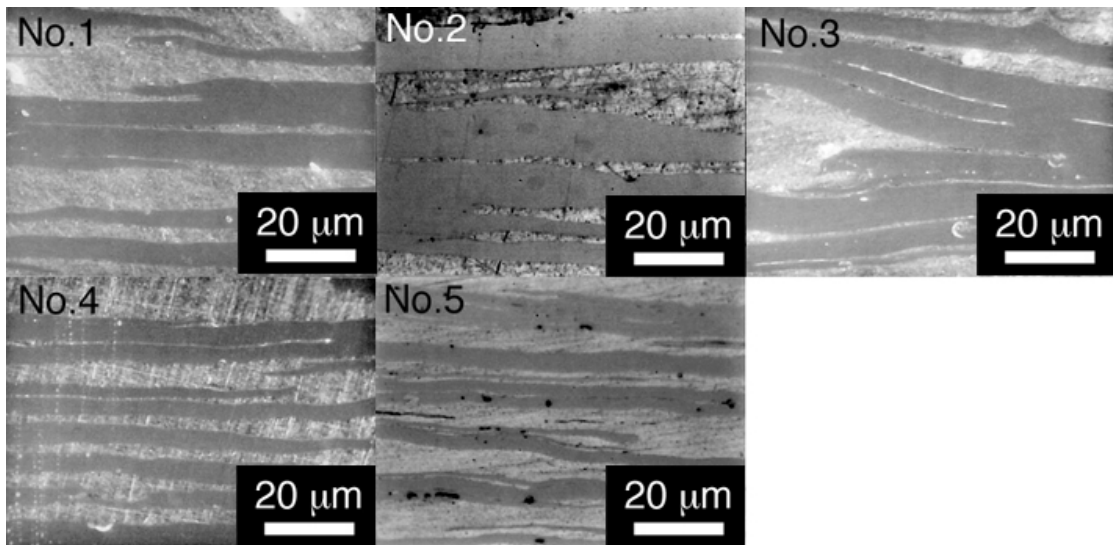
また、それぞれの試料の断面組織を図③-37 に示す。図面の横方向が押出方向に対応している。



図③-35 矩形断面押出材の外観



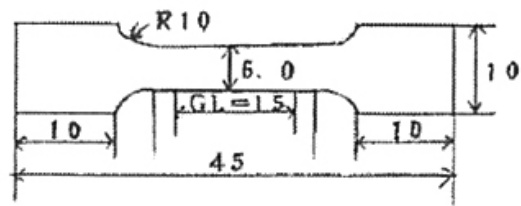
図③-36 矩形押出材の断面より得た XRD 図形



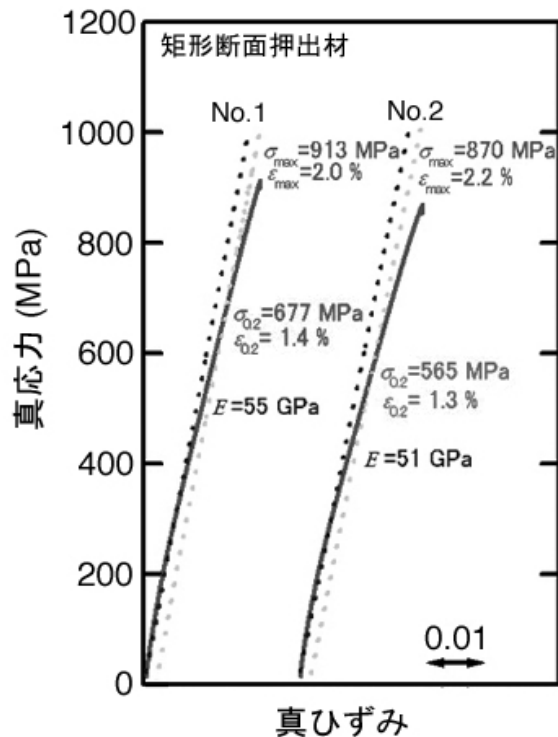
図③-37 矩形押出材の断面組織

図③-31 に示した丸断面押出材と同様、金属ガラス粉末も押出方向に充分伸びた組織が得られている。しかしながら、押出方向に直行する面の組織観察では、矩形断面押出材は扁平状、丸断面押出材は繊維状組織と異なっていることが明らかとなった。

断面組織の違いによる機械的性質への影響を明らかにするため、矩形断面押出材から機械加工により試験片を切り出し、引張試験を実施した。試験片形状を図③-38 に示す。押出時に僅かなうねりが発生したため、試験片厚さを 3.5~4 mm とした。この試験片を用いて、ひずみ速度 5.0×10^{-4} /s で引張試験を実施した。結果の良好であった試料 No.1 および 2 の真応力-真ひずみ曲線を図③-39 に示す。両試料ともに引張破断強さおよび破断ひずみは 900 MPa 程度および約 2% であった。図③-33 に示した丸断面押出材 No.6 の引張強さが 1200 MPa 程度であることから、同じ押出条件で矩形断面試験片の強度は低いといえる。これは、



図③-38 矩形断面押出材より切り出した引張試験片



図③-39 矩形押出材の断面より得た XRD 図形

矩形断面押出のせん断応力分布が一様でなく、押出断面内に加工率の分布があるためと推察される。表③-8 に矩形断面押出材の機械的特性および導電率をまとめた。矩形断面押出材の導電率は、表③-6 にまとめた丸断面押出材と比較して僅かに高い。これは上述の扁平状および繊維状の断面組織の違いに起因すると考えられる。

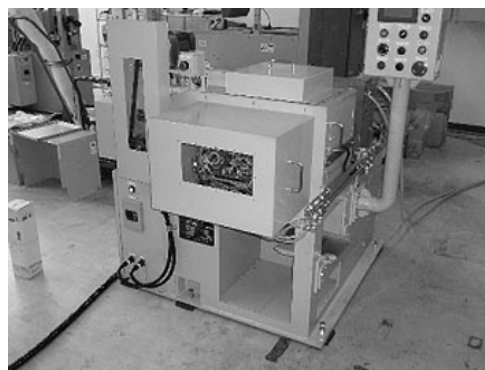
表③-8 矩形断面押出材の機械的特性および導電特性

	配合	押出比	引張試験			圧縮強さ (MPa)	導電率 (%IACS)
			引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	ヤング率 (GPa)		
1	Zr-MG:Cu 50:50	5	913	2.0	55	1100	34
2			870	2.2	51	1034	36
3		8	436	0.7	63	1188	31
4			468	0.8	62	1081	38
5		12.3	438	0.8	60	1176	32

いずれにせよ、押出断面形状により組織が異なり、この組織の違いが強度と導電性に影響することが明らかとなった。次節③-1-2「精密薄板作製技術の開発」V項では、前項IIのホットプレス材および本項で述べた押出材の薄板化結果について述べる。

V. 粉末圧延による複合化

平成20年度に導入した精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置の外観と主な仕様¹⁵⁹⁾をそれぞれ図③-40 および表③-9 に示す。本装置は、金属ガラス粉末と導電性フィラーの混合粉末を温間圧延により予備的に固化して、次工程の精密温間圧延の出発材となる板状試料を得ることを目的に、平成20年度に導入した。内部欠陥の少なく緻密であり、精密圧延に供することが可能な板状試料作製する。



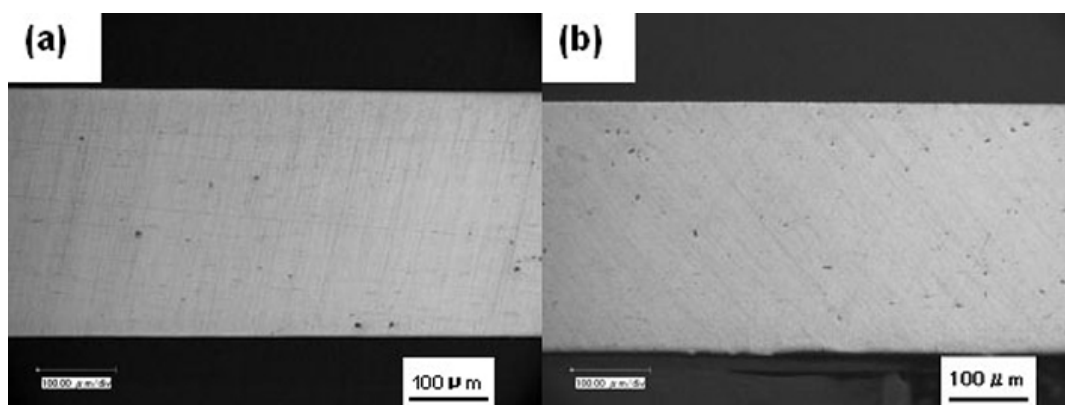
図③-40 精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置の外観

表③-9 精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置の主な仕様

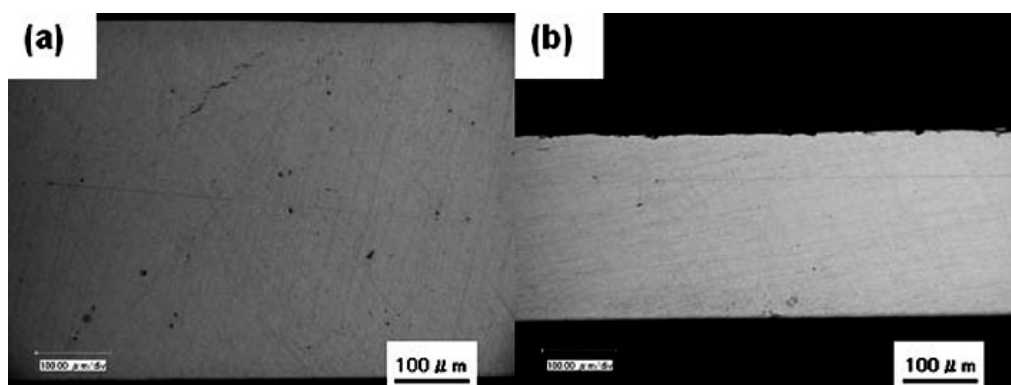
圧延寸法	板厚：0.1mm以上、板幅：160mm以下
ロール寸法	直径：125mm、長さ200mm
圧延荷重	25t以下
圧延速度	0.2～2.0m/分
ロール表面温度	常用300℃、最高400℃

本装置を用いて、粉末の予備固化実験を以下のように実施した。先述の③-1-2節「複合化技術の開発」において用いた粉末と同じ性状の電解Cu粉末、アトマイズCu粉末および電解Cu粉末とZr基金属ガラス粉末の混合粉末（混合重量比50:50）を実験に供した。圧

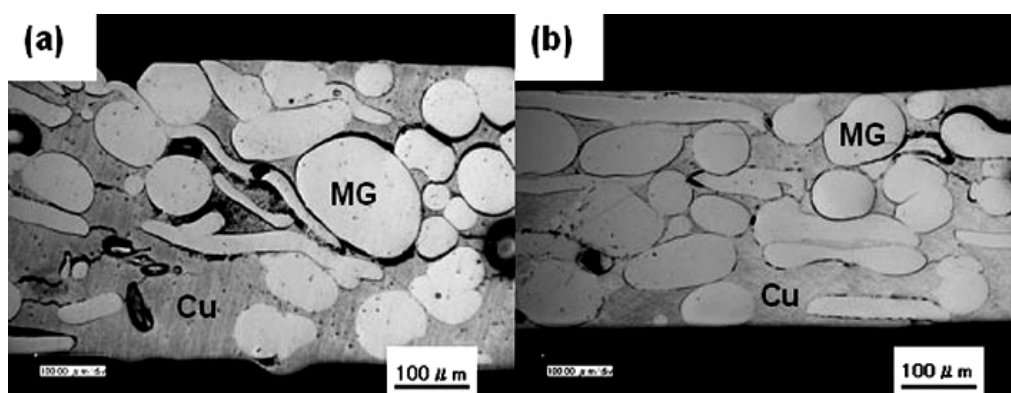
延条件としては、ロール周速を 0.2~0.3 m/s、ロール表面温度を 150~300℃の範囲で変化させた。得られた試料は光学顕微鏡により断面組織を観察し、目視により内部欠陥の有無を確認した。また金属ガラス混合粉末を固化した試料については、X線回折法で金属ガラス相の結晶化の有無を確認した。図③-41~③-43 に電解 Cu 粉末、アトマイズ Cu 粉末および Zr 基金属ガラス混合粉末を予備固化した板状試料の圧延方向断面組織をそれぞれ示す。



図③-41 電解 Cu 粉末を予備固化した板状試料の圧延方向断面組織



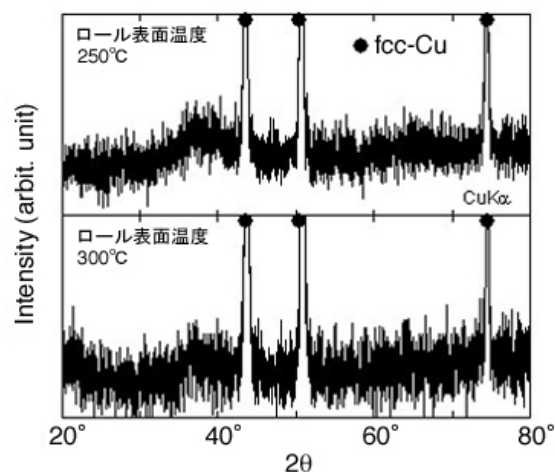
図③-42 アトマイズ Cu 粉末を予備固化した板状試料の圧延方向断面組織



図③-43 アトマイズ Cu 粉末を予備固化した板状試料の圧延方向断面組織

実験の結果、全ての粉末について、厚さ 0.3~0.6 mm の板状へ予備固化した試料を得ることができた。アトマイズ Cu 粉末のみを 250℃ で予備固化した試料に微小なクラックが認められたものの、光学顕微鏡観察では概ね緻密化した試料を得た。一方、Zr 基金属ガラス混合粉末では、クラックや混合粉末界面での剥離も見受けられたが、ロール表面温度を高くするとその数は減少し、金属ガラス粉末の圧延方向への変形量の増大が認められた。ロール表面温度をはじめとする圧延条件をさらに最適化することで、より緻密な予備固化試料が得られると考えられる。

図③-44 に予備固化した Zr 基金属ガラス混合試料の XRD 図形を示す。ロール表面温度 250℃、300℃ 共に、結晶相の析出を示す明瞭なブラッグピークは認められなかった。従って本装置により、金属ガラス混合粉末を原料粉末として用いても、結晶化を回避して温間圧延による予備固化が可能であることが明らかとなった。以上より、予備固化装置を用いることで、後工程の圧延実験に供する予備固化板材の作製に目処を付けた。今後は、予備固化試料の圧延による精密薄板化 (③-2 節IV項) に着手する。



図③-44 Zr 基金属ガラス混合試料の XRD 図形

VI. 課題と今後の方向

本節では、複合化金属ガラス部材作製を目的に、粉末冶金法を活用したホットプレス法あるいは押出法による複合化の結果、および得られた複合材の特性について述べた。得られた結果を以下にまとめる。

- ・ホットプレス法では、金属ガラス相もしくは導電性フィラー相の双方がネットワーク構造を構成した複合化組織を得る事が出来ず、強度と導電性がトレードオフの関係となった。この結果から目標とする強度と導電性を達成するためには、主に強度を担う金属ガラス粉末および、主に導電性を担うの導電性フィラー各々の複合化組織の状態が重要であり、形成された複合化組織が特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。金属ガラスと導電性フィラーの双方がネットワーク構造となる組織を実現するためには、大きなせん断力がはたらく強加工の導入が必要と判断された。
- ・金属ガラスと導電性フィラー双方のネットワーク構造実現を目的に、金属ガラスと Cu の混合粉末を用いて、金属ガラスの過冷却液体領域での温間で大きなせん断力がはたらく押出加工を行った。この結果、互いにネットワーク構造と形成した組織が得られ、引

張強さ 1200MPa、導電率が 30%IACS の中間目標値を越える複合化金属ガラス材を得ることができた。

- ・これらのことから、金属ガラス粉末と結晶合金粉末の温間押出加工による複合化技術を確立できた。

得られた結果に対し、解決すべき課題と今後の方向を以下にまとめる。

- ・ホットプレス法および押出法で作製した複合材のヤング率が複合則から予想される値よりも小さい。ホットプレス材は多少の空隙の残存、押出材は純 Cu 相の降伏が原因と推察される。いずれにしても、このヤング率の小ささは電気接点部材として適用した場合に、接圧が小さいとの欠点として作用する。開発した複合材を電気接点用部材として適用するためにはヤング率の増大が課題となる。
- ・押出法で得られた強度および導電率を維持したままで精密薄板材を作製する技術が最終的に必要となる。詳細は次節③-2「精密薄板化技術の開発」IV項で述べるが、これらの複合材を冷間圧延により薄板化することで導電率は僅かに劣化し、強度は低下する。このことから、金属ガラス粉末と導電性フィラーの複合材を冷間圧延により薄板化することは困難と判断される。このため、本節V項に示した精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置を用いて、予め精密薄板の目標板厚に近い予備固化材を創製しておき、その後の軽微な温間あるいは冷間圧延による仕上げ加工で精密薄板として成形する手法が想定される。さらに、混合粉末を出発材として用いることから、精密薄板の連続製造技術としても展開可能と考えられる。

本節では、金属ガラス粉末と結晶合金粉末のホットプレス法あるいは温間押出法による固化成形で複合化金属ガラスの創製を試み、得られた複合材が強度と導電性の中間目標を達成できることを述べた。しかしながら、実用化・事業化を考慮した場合、薄板化と同時に連続したコイル状製品の量産技術も必要であろう。現状の、固化成形による複合材創製および、その後の冷間圧延等による薄板化の二つの工程を想定した場合、制御すべき作製条件が多いうえに高コスト化を招き、従来材料であるベリリウム銅との競合は厳しい。連続および低コスト生産を考慮して、適切な材料を用いて圧延により粉末から直接薄板を作製する複合化技術開発も必要であろう。

しかしながら、金属ガラス粉末と結晶金属を用いた複合材創製の基礎的知見を得るとともに、複合化金属ガラスの創製技術は確立できた。この知見を活用し、精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置を用いた粉末圧延技術へと展開し、市販ベリリウム銅フープ材と同等の長尺試料の連続製造技術確立に着手する。

③-2 精密薄板作製技術の開発

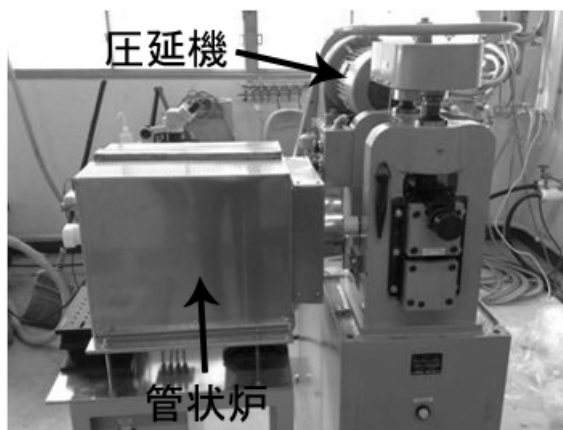
I. はじめに

前節③-1-1「合金探索」および③-1-2節「複合化技術の開発」で述べた複合化金属ガラスを用いて、コネクタ用接点部材に応用可能な高強度・高導電性複合化金属ガラスの精密薄板作製技術の開発を実施した。このような応用を考え、本研究開発項目では精密薄板の寸法中間目標を幅 10 mm 以上、厚さ 0.1 mm 程度と設定した。コネクタ用接点部材用に用いられる市販のベリリウム銅フープ材（条あるいはストリップとも呼ぶ）の厚み公差は、厚さ 0.05-0.1 mm の場合 ± 0.005 mm と規定¹⁶⁰されているが、実際の製品は ± 0.002 mm 以内であるといわれる。これは、厚み誤差によりコネクタ接圧が設計値から逸脱するためである。このような厳密な寸法管理で高強度・高導電性複合化金属ガラスの薄板を作製するため、平成 20 年度に精密温間圧延装置を導入した。本項では、導入した精密温間圧延装置の詳細、同装置を用いたクラッド法による複合化金属ガラスおよび粉末固化複合化金属ガラスの薄板作製技術開発の成果に加えて、冷間圧延強加工と熱処理により作製した非平衡 Cu 基結晶合金薄板作製技術開発の成果を述べる。さらに、実用化可能性のある材料については実際にコネクタとして試作し、その特性を評価についても言及し課題と今後の開発方向についてまとめる。

II. 精密温間圧延装置

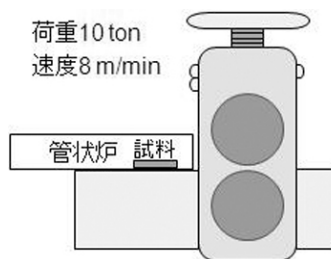
本研究開発項目では、引張強さ 1200 MPa、導電率 30 %IACS 以上で幅 10 mm、厚さ 0.1 mm の精密薄板部材を開発することを中間目標としている。強度と導電性を両立し、上記の目標値をクリアするには、特に強度面の向上を狙って、せん断変形によりひずみを加え、強加工することが③-1-2 節「複合化技術」のⅡ項「ホットプレス法による複合化」の検討結果より明らかとなった。このような精密薄板化工程では、温間あるいは冷間での圧延技術を組み合わせた部材作製が好適と考えられる。そこで平成 20 年度に精密温間圧延装置を導入した。本装置は、温間圧延および冷間圧延を任意に行えるよう、圧延部と加熱部が独立した構成となっている。これらの仕様詳細を以下に述べる。

図③-45 に、平成 20 年度に導入した精密温間圧延装置（圧延部：大野ロール株式会社：2RM-115S 圧延機、および加熱部：株式会社プレスト：精密温間圧延装置用電気炉）の外観を示す。圧延部は主に、压下装置、ロール、ロール駆動減速機および制御部から構成され、簡便に基礎検討データを取得する観点から大気中



図③-45 精密温間圧延装置の外観

での圧延を行う仕様となっている。また、加熱部は主に、炉本体、ヒータおよび制御盤から成り、長尺試料を均一に加熱するため、2-ZONE 独立の PID 温度制御方式を採用している。図③-46 に装置概略図を示す。本装置圧延部の主な性能仕様を表③-10 に示す。



図③-46 精密温間圧延装置の外観

表③-10 精密温間圧延装置圧延部の主な性能仕様

主な構成	主な性能仕様
圧下装置	<ul style="list-style-type: none"> ・ スクリューダウン手動、ミツメタルギヤ式 ・ ロール間隙アナログ表示 最小目盛 0.02 mm
ロール	<ul style="list-style-type: none"> ・ 冷間 2 段ワークロール 直径 115 mm×幅 125 mm ・ 表面硬度 Hs90 以上、フレ 1/100 以下、円筒度度 5/1000
ロール駆動減速機	<ul style="list-style-type: none"> ・ 鉄製溶接構造、コロ軸受およびヘリカル歯車使用 ・ ギヤードモータ回転数 50 rpm(50 Hz)、出力軸回転数 16.62 rpm
制御部	<ul style="list-style-type: none"> ・ シーケンス制御、リミットスイッチ、カバーおよび非常停止等安全装置

特に、高強度である金属ガラスの冷間圧延を考慮して最大荷重は 10 t とするとともに、金属ガラスの過冷却液体領域での温間圧延も考慮してロール速度を 0~8 m/min の可変とした。本装置加熱部の主な性能仕様を表③-11 に示す。

表③-11 精密温間圧延装置加熱部の主な性能仕様

主な構成	主な性能仕様
炉本体	<ul style="list-style-type: none"> ・ 2-ZONE 方式 ・ SUS 製断熱安全カバー装備
ヒータ	<ul style="list-style-type: none"> ・ カンタル APM ヒータ
制御盤	<ul style="list-style-type: none"> ・ 定値式デジタル PID 制御 ・ 試料温度制御用熱電対装備 ・ 2-ZONE 独立 PID 制御

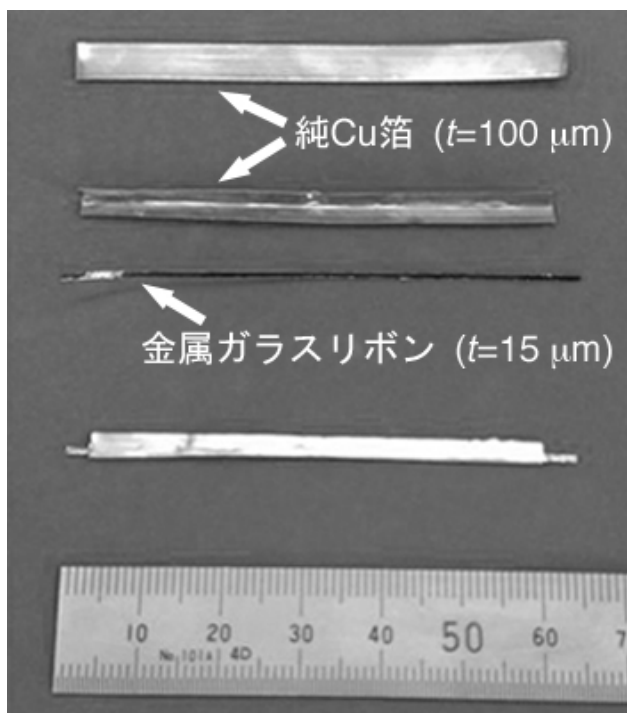
本装置加熱部は、 T_g の高い Fe 基金属ガラスにも対応できるよう、常用温度 700°C（最高温度 800°C）で炉内温度分布は±5°C (@700°C) としている。また、多少長尺の試料も均一に加熱可能なように、300 mm の均熱帯長さを有している。これらの圧延部と加熱部を組み合わせる、あるいは独立して使用することにより温間および冷間の圧延加工に対応できるようにしている。本装置を用いて金属ガラスと結晶金属箔のクラッド加工、圧延による混合粉末を固化した複合化金属ガラスの精密薄板化、および非平衡 Cu 基合金の強加工圧延をそれぞれ実施した。

Ⅲ. クラッド法による複合化金属ガラス精密薄板の試作

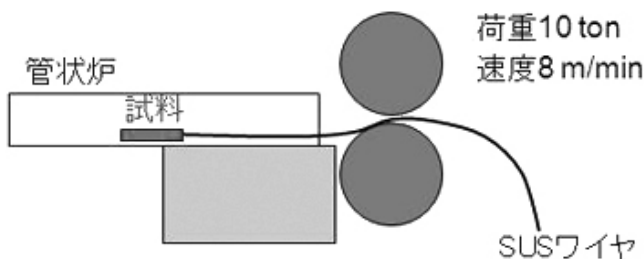
本研究開発課題での高強度・高導電性複合化金属ガラスは、主に金属ガラス粉末と導電性フィラーを混合・固化する手法を想定している。しかしながら、金属ガラスの過冷却液

体領域での粘性流動を活用することにより、金属ガラス箔と結晶金属箔のクラッド加工により簡便に精密薄板が作製できる可能性がある。本項では、前項Ⅱで述べた「精密温間圧延装置」を用いたクラッド法による複合化金属ガラス精密薄板作製の基礎検討結果について述べる。

二種の異なる金属を用いたクラッド材の作製では、表層材と芯材の選択が重要である。コネクタ用電気接点部材は、実使用時に曲げ応力を加えられることで接点としての接圧を確保する観点から、表層材に弾性限の大きな金属ガラスを用いるメリットが考えられる。さらに繰り返し接触での耐摩耗性という観点からも金属ガラスが好適であろう。しかしながら、接点部での微小放電に対する耐スパーク性や使用やクラッド材作製時の加熱による結晶化の懸念も想定される。本項が予備検討であることから、金属ガラス箔の加熱時の酸化の影響を軽減できるとともに、ロールからの冷却で金属ガラス箔が T_g でガラス固体へと遷移し粘性上昇により変形困難となるのを避ける観点から、金属ガラス箔を芯材として結晶金属箔で保温する組み合わせを選択した。金属ガラス箔は単ロール液体急冷法で作製した約 15 μm 厚さのリボン状試料を、結晶金属箔は約 100 μm 厚さの純 Cu を用いた。金属ガラスは、もともと熱的安定性に優れ比較的 T_g (約 300 $^{\circ}\text{C}$) である Pd-Cu-Ni-P 系金属ガラスと、高 T_g (約 300 $^{\circ}\text{C}$) ながら 4000 MPa もの高強度を示す Fe-B-Si-Nb 系金属ガラスを採用した。図③-47 に用いた試料の外観を示す。約 100 μm 厚さの純 Cu 箔を長手方向に二つ折にし、この中に金属ガラス箔を挟み込む。SUS 製ワイヤを図③-48 の模式図に示すように繋ぎ、試料を管状炉内に設置して所望する温度まで加熱する。その後、圧延ロールを駆動させることにより、試料がロール間に引き込まれ圧延される。ここで、管状炉の出口

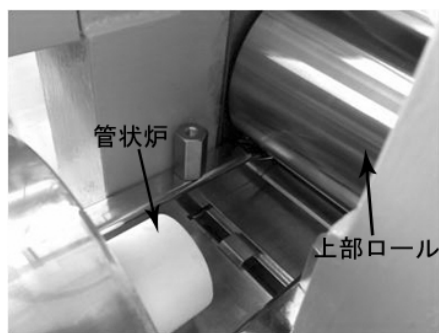


図③-47 クラッド圧延試験に用いた試料の外観



図③-48 精密温間圧延装置の外観

とロール間の距離は、図③-49 に示すように 90 mm 程度であり、ロール周速が 8 m/min であることから、試料は炉を出て約 0.7 s で圧延・温間クラッド加工される。Pd 基および Fe 基金属ガラスと純 Cu 箔のクラッド圧延条件を表③-12 にまとめた。



図③-49 管状炉とロールの間隔

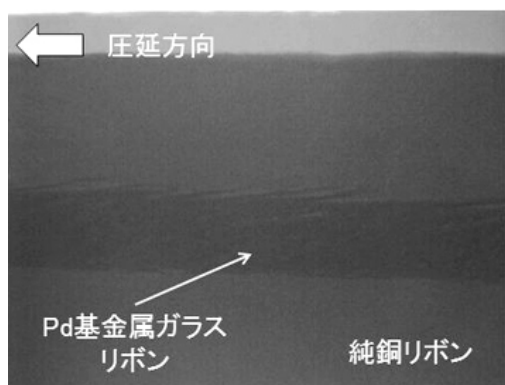
表③-12 Pd 基および Fe 基金属ガラスと純 Cu 箔のクラッド圧延条件

条件	Pd 基金属ガラス箔 + 純 Cu 箔	Fe 基金属ガラス箔 + 純 Cu 箔
温度	340°C ($T_g+40^\circ\text{C}$)	580°C ($T_g+20^\circ\text{C}$)
初期厚さ	217 μm	213 μm
ロール間隔	200 μm	200 μm
圧下率	7.8 %	6.5 %

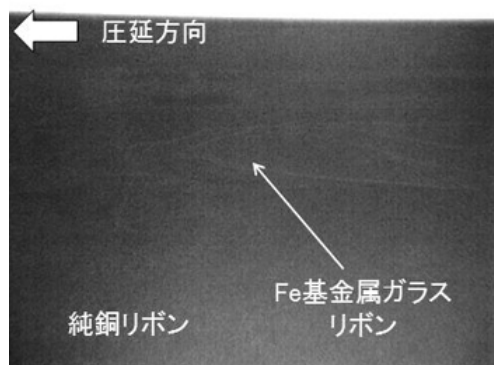
一例として Pd 基金属ガラス箔+純 Cu 箔で作製したクラッド材の外観を図③-50 に示す。厚さの不均一に起因する曲がりがあるものの、二種の箔が接着していることを確認した。図③-51 に Pd 基金属ガラス、図③-52 に Fe 基金属ガラスを用いて作製したクラッド材の透過 X 線像をそれぞれ示す。純 Cu 中の Pd 基金属ガラスに顕著な割れ等は認められないが、リボン端部が押し潰され流動している。一方、Fe 基金属ガラスを用いたクラッド材では金属ガラス箔の割れが認められ粘性流動により変形した痕跡は認められない。



図③-50 Pd 基金属ガラス箔 + 純 Cu 箔で作製したクラッド材

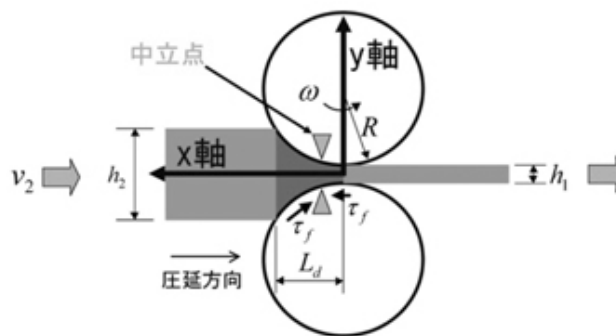


図③-51 Pd 基金属ガラスクラッド材



図③-52 Fe 基金属ガラスクラッド材

これらの結果を、古典圧延理論¹⁶⁾に基づき考察する。本項では、板幅と板厚の二つの方向から規定される二次元圧延理論を用いる。二次元圧延理論のモデルを図③-53に示す。対抗する半径 R のロールが互いに角速度 ω で回転している。そこへ板厚 h_1 の被加工材を導入するとロール間隙を通過し板厚 h_2 として排出される。



図③-53 二次元圧延理論のモデル¹⁶⁾

v_2 および v_1 は圧延材の流入速度および排出速度を示しており、被加工材の体積を一定とすると次式が成り立つ。

$$\gamma_2 h_2 = \gamma_1 h_1 \quad \dots \quad \text{式③-1}$$

また、圧下率は次式で規定される。

$$r = (h_2 - h_1) / h_2 \quad \dots \quad \text{式③-2}$$

さらに、ロールと被圧延材が接触している領域の圧延方向の長さを接触弧長 (L_d) と呼ばれ、次式で簡易的に見積もられる。

$$L_d = \sqrt{R(h_2 - h_1)} \quad \dots \quad \text{式③-3}$$

通常の圧延ではロールと被圧延材が接触を開始する角度（嚙込角）が小さいことから、上式の近似で L_d を評価できるとされる¹⁶⁾。

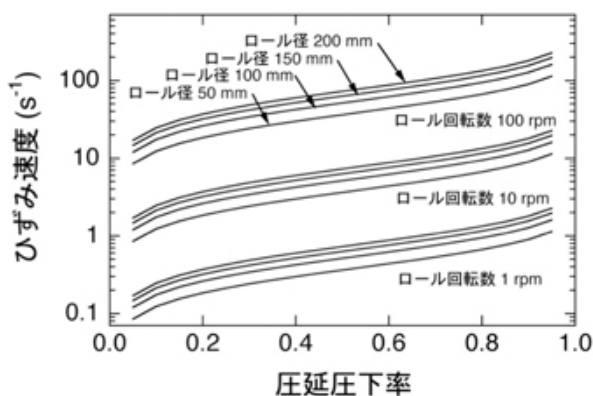
また、板厚方向に被圧延材が受けるの圧縮ひずみは次式で表される。

$$\varepsilon_{yy} = \ln(h_1 / h_2) = \ln(1 - r) \quad \dots \quad \text{式③-4}$$

ここで、被圧延材が受ける圧縮ひずみのひずみ速度は、

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_{yy} (\omega / L_d) \quad \dots \quad \text{式③-5}$$

と簡易的に見積られる。ここで式③-1～③-5を用い、種々のロール径、ロール回転数で見積もった圧延圧下率とひずみ速度の関係を図③-54に示す。ひずみ速度はロール径よりも、むしろロール回転数で大きく変化することがわかる。注意すべきことはロール回転数が100 rpmではひずみ速度が10 s⁻¹から100 s⁻¹の値をとることである。このようなひずみ速度では、T_g+30°C程度の金属ガラス過冷却液体は定常粘性流動を起こさず、ストレスオーバーシュートと呼ばれる弾性的な振る舞いを示す¹⁶²⁾ことであろう。

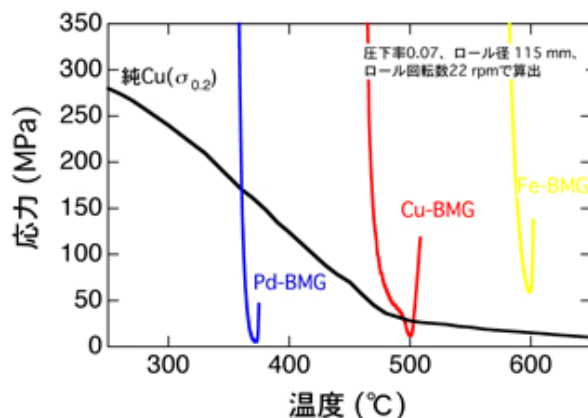


図③-54 種々のロール径、ロール回転数で見積もった圧延圧下率とひずみ速度の関係

金属ガラスの過冷却液体状態での流動応力 $\bar{\sigma}$ と粘性係数 $\eta(T)$ およびひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の関係は次式¹⁶³⁾で表されることから、

$$\bar{\sigma} = \eta(T) \cdot \dot{\epsilon} \quad \dots \quad \text{式③-6}$$

金属ガラス過冷却液体の温度依存性が既知であり、圧延時の温度が決まれば流動応力を見積もることができる。Pd基、Cu基、Fe基金属ガラス過冷却液体領域での粘性係数の温度依存性は、③-1-2節「複合化技術の開発」で記載したデータを用い、純Cuの降伏応力の温度依存性は文献の値¹⁶⁴⁾を用いた。図③-55に、実際に行ったクラッド圧延の条件（ロール直径：115 mm、ロール角速度：2.31 rad/s、厚下率：7%）を用いてPd基、Cu基、Fe基金属ガラス過冷却液体領域での流動応力と純Cuの降伏応力の温度依存性を併せて示した。Pd基金属ガラスの場合、過冷却液体領域での流動応力が純Cuの降伏応力が3倍程度と見積もられる温度は340°C以上、Cu基金属ガラスでは490°C以上と見積もられるが、Fe基金属ガラスでは純Cuの降伏応力の3倍以内で流動応力が交わることはない。本項で示したクラッド圧延実験結果で



図③-55 実際にを行ったクラッド圧延の条件を用いて見積もったPd基、Cu基、Fe基金属ガラス過冷却液体領域での流動応力と純Cuの降伏応力の温度依存性

は、Pd 基金属ガラスの 340°C ($T_g+40^\circ\text{C}$) のみがかろうじてこの条件を満足しており、健全なクラッド材が得られたものと判断できる。しかしながら、 $T_g+20^\circ\text{C}$ でクラッド圧延を行った Fe 基金属ガラスでは、最低粘性係数を示す 598°C での流動応力 (61 MPa) が純 Cu の降伏応力 (15 MPa) の 4 倍以上と見積もられることから健全なクラッド材が得られなかったばかりか、ロールによる温度低下と高ひずみ速度によるストレスオーバーシュートにより割れが発生したものと推察される。仮に、Cu 基金属ガラスを用いたクラッド材作製では、現在のロール直径およびロール角速度では 490°C 以上でのクラッド圧延が必要と見積もられ、結晶化を考慮すると急速加熱が可能な加熱ロール圧延等が必要であろう。

また、古典圧延理論に基づく金属ガラス箔と純 Cu 箔のクラッド加工可能性の考察では、熱的安定性が極めて高い Pd 基金属ガラス箔では可能性が示唆されたが、Cu 基あるいは Fe 基金属ガラス箔では困難であることが明らかとなった。高強度・高導電性複合化金属ガラスクラッド材の作製、金属ガラス箔自体の熱的安定性向上とともに高温での降伏応力の高い導電性合金箔の選定、急速昇温に見合ったロール周速と加工後の冷却を最適化する必要がある。しかしながら、直接加熱が可能なロールの上限温度は 350°C 程度¹⁶⁵⁾であり、圧延により発生した加工発熱を積極的に利用したクラッド加工の検討も有効と考えられる。以上、本項で述べた結果を以下にまとめる。

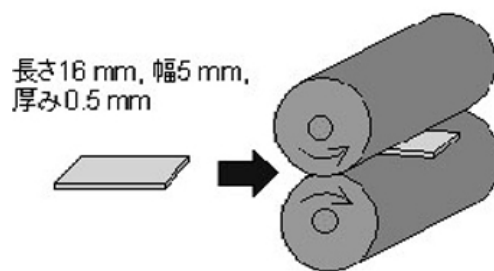
- 1) 過冷却液体状態を利用した金属ガラス箔と純 Cu 箔のクラッド加工は原理的に可能であるが、金属ガラスは高い熱的安定性を有し低 T_g であることが望まれる。特に Fe 基に代表される高 T_g 金属ガラスでは、現状のクラッド条件ではロール冷却により流動性を失い割れが発生する。
- 2) クラッド前の金属箔は厚さの均一性が必要である。厚みに不均一部分が存在すると、圧延によるひずみ不均一からクラッド材の曲がりあるいは厚み不均一が生じる。
- 3) 古典圧延理論に基づく変形抵抗比の見積もりから、金属ガラス箔の過冷却液体領域での流動応力と純 Cu 箔の降伏応力の比が 3 以下でクラッド材が作製可能と仮定すると、現状のクラッド条件での下限温度は Pd 基金属ガラスで 340°C ($T_g+40^\circ\text{C}$)、Cu 基金属ガラスで 490°C ($T_g+45^\circ\text{C}$) と見積もられる。結晶化を避ける観点からも急速加熱が可能な加熱ロールを用いたクラッド加工が必要と考えられる。

IV. 粉末固化複合化金属ガラスの圧延法による精密薄板の試作

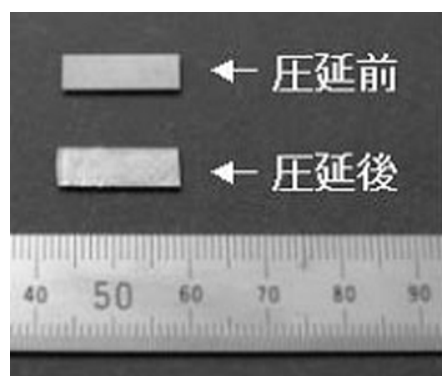
本項では、金属ガラス粉末と導電性フィラーをホットプレス法、丸断面あるいは矩形断面の押出法により混合・固化成形した板材から薄板材を作製する予備検討として実施した冷間圧延試験の結果について述べる。まず、の $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス粉末 (MG) と電解 Cu 粉 (Cu-EC) 及びガスアトマイズ Cu 粉 (Cu-AT) を 50:50 で混合し、前③-1-2 節「ホットプレスによる複合化」II 項の条件でホットプレスし作製した予備成形材を冷間圧

延試験に供した。図③-56 にホットプレス法で作製した MG+Cu(EC)複合材を冷間圧延した模式図を示す。

ホットプレス複合材より、長さ 16 mm、幅 5 mm、厚さ 0.5 mm の冷間圧延用試料を切り出し、図③-45 に示す圧延機を用いて 20 μm /パスの圧下で繰り返し圧延を行なった。圧延前後の外観を図③-57 に示す。繰り返し圧延の結果、試料に割れが認められた段階で圧延試験を中止した。MG+Cu-EC 複合材の場合 14 回の圧延パスで試料厚さが 0.47 mm から 0.39 mm に、MG+Cu-EC 複合材の場合 10 回の圧延パスで試料厚さが 0.47 mm から 0.44 mm に圧延されたところで試料外観に割れが認められた。1 パス当たりの圧下が小さいこともあるが、冷間圧延による試料厚さの顕著な変化は認められず割れが発生することから、ホットプレス複合材の室温での塑性変形能が極めて小さいことが明らかとなった。

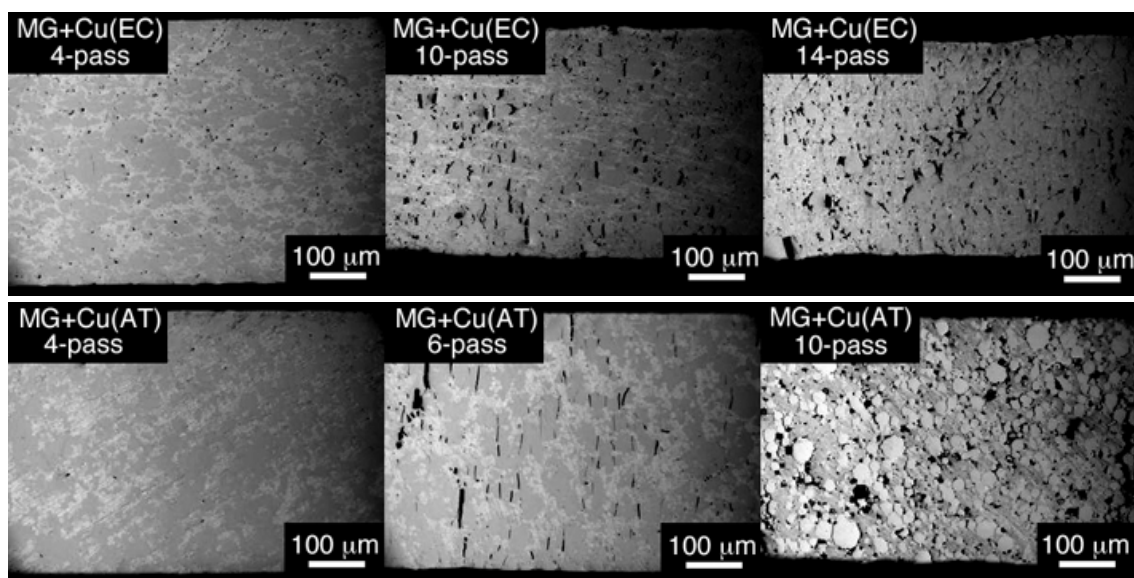


図③-56 ホットプレス材の冷間圧延試験模式図



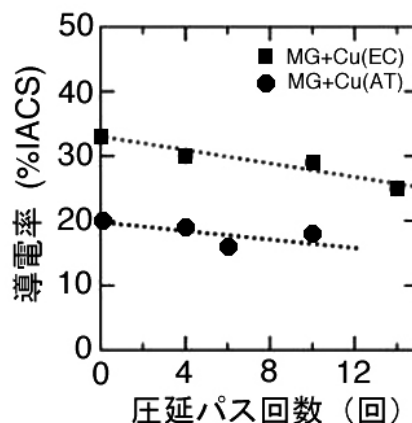
図③-57 ホットプレス材の圧延前および圧延後試料の外観

ホットプレス複合材の圧延に伴う断面組織の変化を図③-58 に示す。MG+Cu(EC)複合材では、既に 10 パスの圧延で試料内部にクラックの生成が認められる。このクラックは主に MG 粉末の粒内に生成している。さらに圧延を加えた 14 パスでは MG 粉末のクラックに加えて、MG 粉末と Cu(EC)粉末の界面剥離も認められる。また、MG+Cu(AT)複合材は、



図③-58 ホットプレス材の圧延による断面組織の変化

MG+Cu(EC)複合材もより少ない圧延パスで同様の傾向は認められる。試料中に多数のクラックが存在するため、機械加工による引張および圧縮試験片の作製は困難であった。このため、断面よりMG粉末およびCu粉末のビッカース硬さを調べた。圧延に伴いMG+Cu(EC)複合材のMG粉末の硬さは650程度でほぼ一定であった。Cu粉末の硬さは138から149と僅かに増加した。また、MG+Cu(AT)複合材のMG粉末の硬さは601から577と減少し、Cu粉末の硬さは115程度でほぼ一定であった。MG+Cu(EC)複合材のMG粉末の硬さの変化の無さは金属ガラスが加工硬化性を示さないこと、また、Cu粉末の硬さの増加は圧延に伴うCu粉末へのひずみの蓄積と理解できる。しかしながら、MG+Cu(AT)複合材のMG粉末の硬さ減少はMG粉末中の微細クラックの生成、また、Cu粉末の硬さの変化の無さは生成した多数のクラックによりCu粉末へひずみが導入されなかったためと推察される。これらは、いずれも急冷により作製したCu(AT)粉末が元来有する内部ひずみと真球に近い粉末形状により、Cu(EC)粉末にくらべ塑性変形能が劣ることに起因すると考えられる。このことから、MG粉末を用いた複合材の薄板化は、他方の複合粉末（電導性フィラー）の塑性変形能が十分に大きいことが必要とされる。これらの複合材の圧延パス回数と導電性の関係を図③-59に示す。MG+Cu(EC)複合材およびMG+Cu(AT)複合材のいずれも圧延回数が増えるに伴い徐々に導電性が低下している。

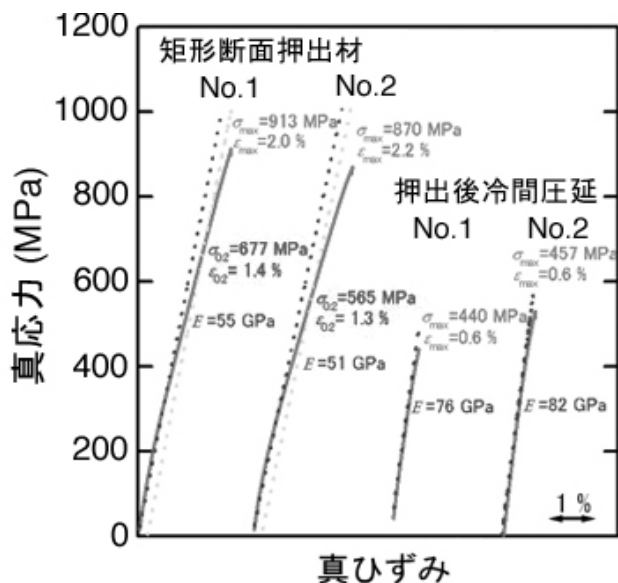


図③-59 ホットプレス材の圧延に伴う導電率の変化

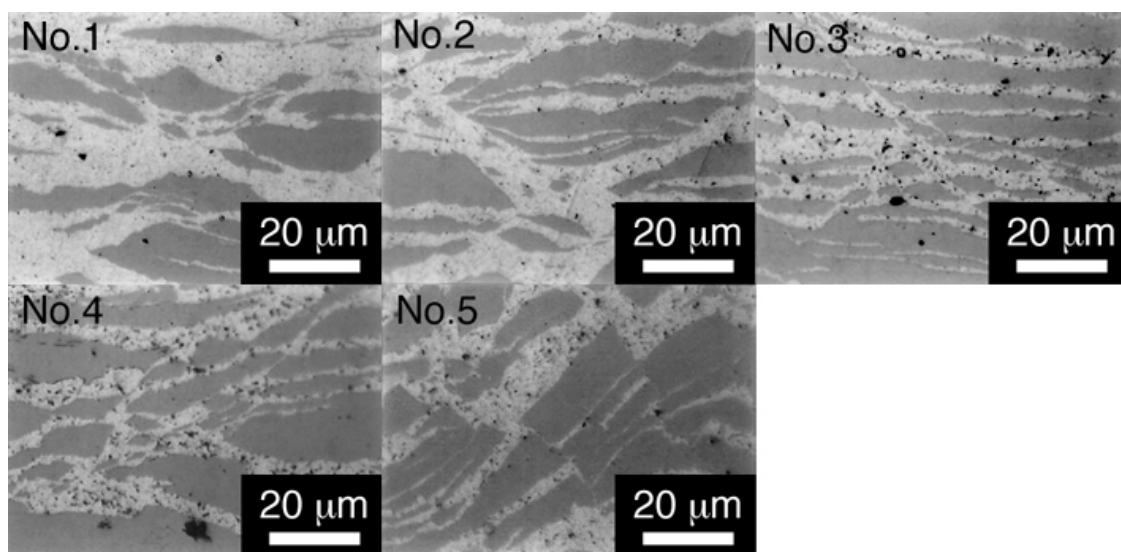
図③-58の断面組織観察結果および硬さ測定結果からも認められるように、複合材中のCu粉末にひずみが蓄積するとともに多数のクラックが生成することから、圧延に伴い複合材の導電率は低下したものと考えられる。③-1-2節「複合化技術の開発」Ⅱ項で述べたように、粉末複合材の強度はMG粉末同士のネットワーク構造に、導電性は導電性フィラーのネットワーク構造にそれぞれ支配される。ホットプレス法で作製した複合材はせん断変形を伴わない静水圧印加での固化成形のため、上述の強度と導電性双方を両立するネットワーク構造は得られていない。このような組織の複合材に冷間圧延を加えても、この組織より導電性フィラーである電解銅粉の剥離が見られ、ホットプレス法で作製した複合材の圧延による薄板化は困難と判断した。仮に薄板化が達成されたとしても、後述Ⅵ項の、曲げ加工によるコネクタ部材への適用は極めて難しいと考えられる。このことから、押出加工による複合材の薄板化に移行し、薄板化した複合材の機械的性質と導電性解明を試みた。

③-1-2節「複合化技術の開発」Ⅲ項で述べた矩形断面押出材から厚さ0.5mmの板材を機械加工で切り出し圧延試験に供した。これらの試験片を図③-45に示す圧延機を用いて20μm/パスの圧下で繰り返し圧延を行ない、厚さ0.25mm（圧下率50%）および0.125mm

(圧下率 75%) まで圧延加工した。得られた厚さ 0.125 mm 試料を図③-65 に示す試験片形状に打ち抜き加工し引張試験を実施した。矩形断面押出材で図③-38 に示したように、900 MPa 程度の比較的高強度を示した試料 No.1 および 2 について、圧下率 75% で圧延した試料の真応力-真ひずみ曲線を図③-60 に示す。押し出したままの曲線も併せて示した。試料 No.1 および 2 のいずれも冷間圧延を行なうことにより引張破断強さは 400 MPa 程度まで減少する。破断ひずみが 0.008 程度であることから、圧延材内部に欠陥が生成したことが示唆される。図③-61 に試料 No.1 から 5 の断面組織観察結果を示す。図面の横方向が圧延方向に対応している。



図③-60 矩形断面押出材およびそれらを圧延した試料の真応力-真ひずみ曲線



図③-61 ホットプレス材の圧延による断面組織の変化

③-1-2 節「複合化技術の開発」Ⅲ項の図③-36 で示した金属ガラス粉末の扁平状変形組織は、圧延により分断され不連続化している。室温での金属ガラスは 0.02 程度のひずみまで弾性変形し、その後不均一せん断すべりにより破断する。本試料の圧延においても金属ガラス粉末が圧延によるひずみを受けて分断している。強度を担保する金属ガラス相のネットワーク構造が壊れることにより、図③-60 で示したように強度が低下するものと推察される。このことから、金属ガラス粉末と導電性フィラーを混合・固化した複合化金属ガラス

成形体の冷間圧延による薄板化は極めて困難と結言できる。また、これらの試料の導電率を表③-13にまとめた。

表③-13 矩形断面押出材を冷間圧延した試料の導電率

	厚さ (mm)	1	2	3	4	5
押出まま	約 0.5	34.0	36.2	31.9	37.5	32.3
50%圧下	約 0.25	28.0	32.3	23.1	28.5	23.1
75%圧下	約 0.125	21.6	23.9	16.5	23.1	17.3

何れの試料も冷間圧延の圧下率増大に伴い導電率は低下する。以上の結果から、ホットプレス複合材同様、押出複合材も冷間圧延による薄板化で強度および導電性が劣化することが明らかとなった。このことから、混合した粉末から直接、粉末圧延法により目標とする複合化金属ガラス精密薄板を予め作製しておき、その後の軽微な温間あるいは冷間圧延による仕上げ加工で精密薄板として成形する手法の確立を継続探索する。

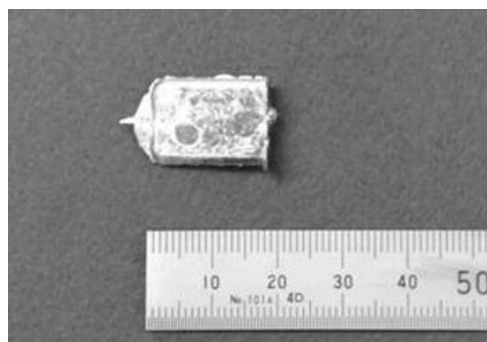
V. 精密冷間圧延による非平衡結晶合金精密薄板の試作

本項では、③-1 節「高強度・高導電性複合化金属ガラスの合金創製」のIV～VI項で述べたCu-Zr-Ag-(Al)系非平衡結晶合金を用いて精密薄板を試作した結果について述べる。

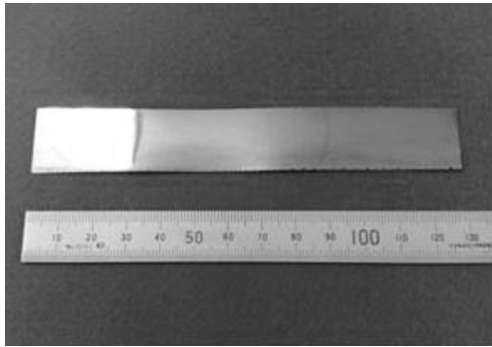
市販のベリリウム銅精密薄板（フープ材）は一般に下記の工程で製造される¹⁶⁶⁾。

- ①溶解・鋳造によるピレット作製
- ②中間圧延（冷間）
- ③溶体化処理（約 800℃）
- ④仕上げ圧延（冷間）
- ⑤ミルハードン（温間圧延：315℃）
- ⑥試験・検査
- ⑦スリッター

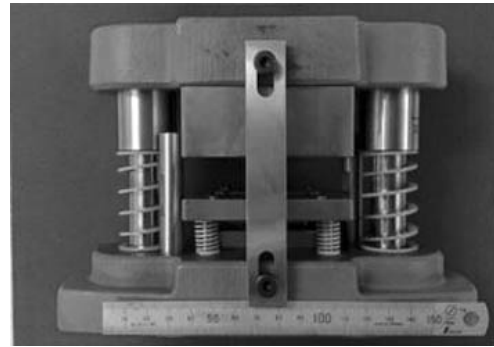
上記の製造工程を参照にし、図③-62に示すCu-Zr-Ag-(Al)系非平衡結晶合金鋳造材を銅鋳型鋳造法により作製した。この鋳造材を図③-45に示した圧延機を用いて冷間圧延することで、図③-63に示すように中間目標値を超える幅20mm、長さ100mm程度で厚さ0.1mm程度まで薄板化し、図③-64に示す冷間打抜きプレスを用いて図③-65に示す平行部長さ10mm、幅2mmの引張試験片を得た。この試験片を、電気炉を用いて350



図③-62 非平衡結晶合金鋳造材の外観



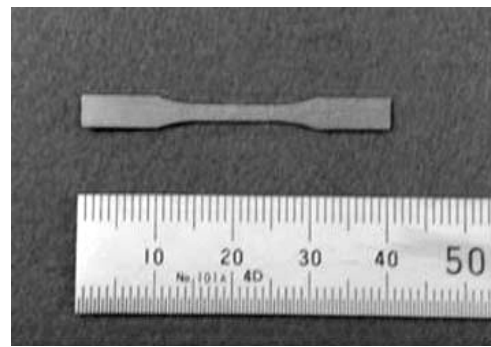
図③-63 幅 20 mm、長さ 100mm の圧延材



図③-64 冷間打ち抜きプレス

～450°Cの温度および 1.8～10.8 s の時間の範囲で大気中熱処理し、引張試験および導電性の測定を実施した。

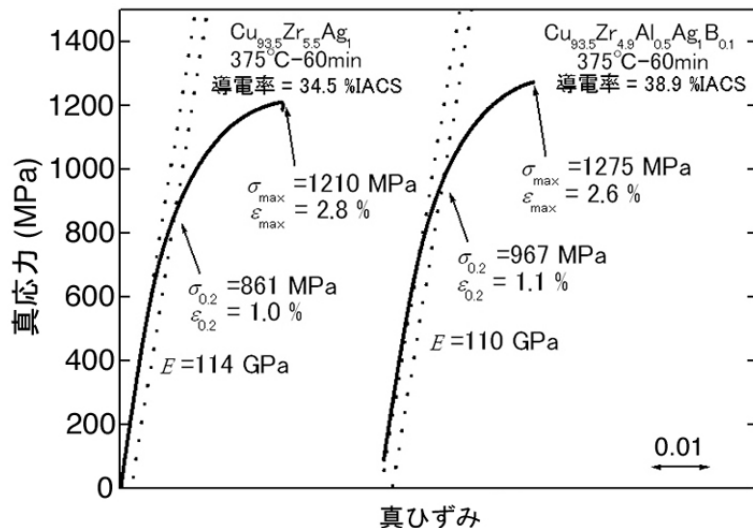
一例として、③-1 節「高強度・高導電性複合化金属ガラスの合金創製」のVI項で示した厚さ 2.2 mm の $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金鋳造材(圧縮強さ 955 MPa、導電率 26 %IACS) を冷間圧延により薄板化し、375°Cで 60 min 熱処理した試料の真応力-真ひずみ曲線を図③-66



図③-65 引張試験片の外観

に示す。0.2% 耐力および引張強さはそれぞれ 861 MP および 1210 MPa であった。また、破断伸びは 2.8 %、ヤング率は 114 GPa であった。さらに、Cu-Zr-Ag 系合金に少量の Al および B を添加した $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$ 合金鋳造材の真応力-真ひずみ曲線を図③-66

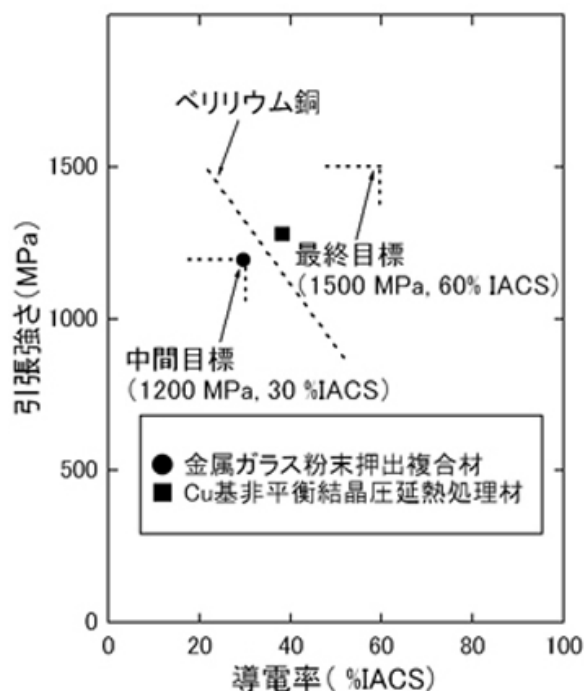
に併せて示した。破断伸びおよびヤング率はそれぞれ 2.6 %、110 GPa と僅かに減少したが、0.2% 耐力および引張強さはそれぞれ 967 MPa および 1275 MPa といずれも向上した。また、これらの $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金および $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$ 合金薄板材の導電率は、それぞれ 34.5 %IACS および 38.9 %IACS であった。作製した薄板の厚みは 0.12 ± 0.04 mm であった。



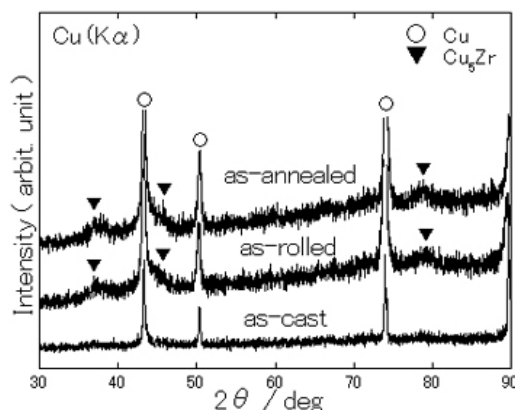
図③-66 $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金および $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$ 合金の圧延熱処理材の真応力-真ひずみ曲線

図③-67 に本項で得られた非平衡結晶合金薄板と金属ガラス粉末押出複合材の引張強さおよび導電性を、中間および最終目標値ならびにベリリウム銅のデータと併せてプロットした。非平衡結晶合金薄板の引張強さおよび導電性は、中間目標値である 1200 MPa および 30 %IACS を達成していると同時に、ベリリウム銅のデータを僅かではあるが上回る。加えて、精密薄板寸法法の中間目標値である幅 10 mm 以上および厚さ 0.1 mm 程度を全て達成した。上述のベリリウム銅精密薄板の製造工程と比較すると、本非平衡結晶合金薄板は約 800°C の高温プロセスである溶体化処理を必要とせず、省エネルギーの観点からも有利である。

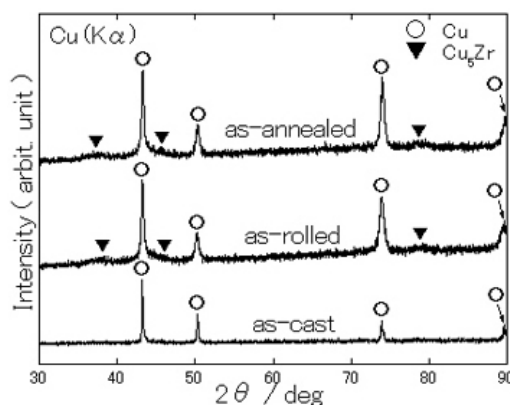
中間目標値を達成した $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金および $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$ 合金薄板材の冷間圧延および熱処理による組織変化について調べた結果を述べる。 $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金および $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$ 合金の鋳造材、圧延材および熱処理材から得た XRD 図形を図③-68 および図③-69 にそれぞれ示す。両合金ともに鋳造材は $\alpha\text{-Cu}$ 相のみと同定される。これは $\alpha\text{-Cu}$ 相の結晶性が高く、それらのブラッグピーク強度が高いためであると考えられる。その後の冷間圧延により、 $\alpha\text{-Cu}$ 相にひずみが多量に導入され結晶性が乱れることからブラッグピーク強度が低下し、僅かな Cu_5Zr 相¹⁴⁾からのブラッグピークが検出される。冷間圧延材に熱処理を行っても、両合金ともに構成相およびそれらのピーク強度に顕著な変化は認められない。そこで、圧延方向の断面組織を観察



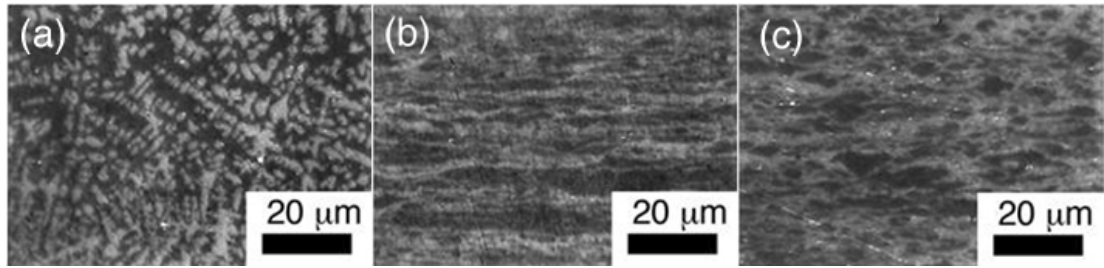
図③-67 Cu 基非平衡結晶合金の引張強さと導電率。中間および最終目標値も併せて示した



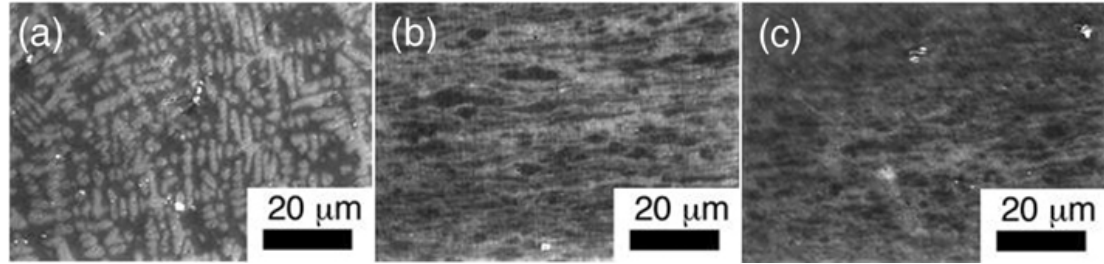
図③-68 $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金の XRD 図形



図③-69 $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金の XRD 図形



図③-70 $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金鑄造材(a)、圧延材(b)、および熱処理材(c)の圧延方向の断面光顕組織



図③-71 $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$ 合金鑄造材(a)、圧延材(b)、および熱処理材(c)の圧延方向の断面光顕組織

した。図③-70 に $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金鑄造材(a)、圧延材(b)、および熱処理材(c)の圧延方向の断面光学顕微鏡組織を示す。鑄造材(a)で認められる $\alpha\text{-Cu}$ デンドライト相と共晶マトリックスは冷間圧延により(b)に示すように著しく扁平化するが、光学顕微鏡観察レベルでは圧延材と熱処理材(c)に顕著な差異は認められない。また、図③-71 に $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$ 合金鑄造材(a)、圧延材(b)、および熱処理材(c)の圧延方向の断面光顕組織を示す。本合金も $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金と同様の組織変化が認められたことから、断面組織のそれぞれの相の EDS 分析と画像解析を行った。例えば $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$ 合金では、鑄造材の $\alpha\text{-Cu}$ デンドライト相中の Zr 量が 1.7 %であったものが圧延により 0.7 %に減少する。共晶組織中の Cu 相および Cu_5Zr 相中の Zr 量はそれぞれ 3.2 %および 15 %程度と大きな変化はない。しかしながら、熱処理後の共晶組織の Cu 相中の Zr 量が 3.2 %から 14.5 %に急増する。これに対応して共晶組織の粒子数が鑄造材の 1 個から圧延材の 159 個、熱処理材では 300 個に増加する。これらの結果から、圧延により鑄造材中の硬度が低い $\alpha\text{-Cu}$ デンドライト相は急冷で固溶した Zr を排出しつつ大きく扁平化し、共晶組織も変形分断され粒子数が増加する。Zr 固容量の多い共晶組織中の Cu 相から新たな Zr リッチな微細粒が晶出し、この微細結晶の分散強化により高強度化されるものと推察される。このようなガラス形成し易い金属間化合物に強加工を加えることでガラス化する固相反応法^{167,168)}も良く知られており、非平衡結晶合金を出発材とした強加工による複合化金属ガラスの新たな創製方法と期待される。

現状の組織調査の結果から、Cu-Zr 合金に対する Ag、Al、B の添加効果あるいは圧延および熱処理が組織、強度、導電性に及ぼす効果は明確とは言い難い。しかしながら、固相反応によるガラス化、Zr 基金属ガラスへの Ag 添加による核生成頻度の増大¹⁶⁹⁾、超格子構造の Cu_5Zr 化合物相¹⁷⁰⁾、あるいは Cu_4AgZr 非平衡化合物相¹⁷¹⁾等の興味深い報告も存在し、今後 TEM による詳細な組織調査が必要であろう。

VI. 精密薄板を用いた携帯電話用 SIM カードコネクタの試作
ノウハウ事項のため非公開とする。

VII. 課題と今後の方向

本節では複合化金属ガラスを用いて、コネクタ用接点部材に適用可能な精密薄板作製技術開発の結果について述べた。得られた結果を以下にまとめる。

- ・金属ガラス箔と純 Cu 箔の温間クラッド基礎検討を試みた結果、金属ガラス箔の破壊が起こりクラッド加工できなかった。古典圧延理論を用いて金属ガラス過冷却液体の粘性係数から見積もられる流動応力と純 Cu の降伏応力を比較した結果、現状のクラッド条件ではクラッド加工は困難と判断した。結晶化を回避するため加熱ロールを用いた急速加熱と、急速昇温に見合ったロール周速と加工後の冷却を最適化する必要がある。
- ・前③-1-2 節「ホットプレスによる複合化」Ⅱ項で述べた複合化金属ガラス固化成形体を冷間圧延することにより薄板化を試みた。ホットプレスによる複合化金属ガラス固化成形体は強度あるいは導電性の一方のみが中間目標値を達成していたが、薄板化の冷間圧延パスの回数増加に伴って機械的性質、導電率の双方共に劣化した。
- ・前③-1-2 節のⅢ項で述べた押出法により作製した複合化金属ガラス固化成形体を冷間圧延することにより薄板化を試みた。しかしながら、冷間圧延により金属ガラス粉末同士のネットワーク構造が分断され、ホットプレス材と同様に機械的性質、導電率の双方共に劣化した。
- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

これらの得られた結果に対し、解決すべき課題と今後の方向を以下にまとめる。

- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

以上の課題解決と今後の研究開発項目実施により、特性ならびに製品品質で市販ベリリウム銅を上回る電気接点用コネクタ材料を開発し、平成 22 年度よりの実用化助成事業開始を検討する。また、開発されたコネクタ材料の他用途への波及・展開も検討し、より大きな市場の開拓を行なう。