

金屬玻璃之發展與應用

文・圖／薛承輝

玻璃態物質以極其多樣的形式廣泛存在於自然界與科技領域，除了人們所熟知的日常玻璃用品外，和光纖通訊、生物製品和生醫藥劑的保鮮儲存、乃至極端乾燥條件下昆蟲活性的保持等都密切相關。1960年，美國加州理工大學Duwez等人^[1]，以快速淬火的方式，將高溫金—矽合金熔體噴射到高轉速的銅輪上，使1300°C的熔融金屬在 10^6 K/s的快速冷卻下首次製備出不透光的玻璃—金屬玻璃（metallic glass），為這古老家族增添一新成員。

金屬玻璃具有類似玻璃的非晶結構而不同於一般金屬，普通金屬只以熔點做為固態與液態的分界點，而金屬玻璃在由固態轉變為液態的升溫過程中，會依序達到玻璃轉化溫度（ T_g ）、結晶化溫度（ T_x ）與液態溫度，在 T_g 與 T_x 之間稱為過冷液相區，此區間金屬玻璃會形成接近液態金屬的狀態，具有極高可塑性，是金屬玻璃在應用時重要的參數。

金屬玻璃是將數種金屬以不同原子比例熔融為液態後急速冷卻下而得，急冷時，原子無法重新排列，造就了其不同於一般金屬長程有序（long-range order）的排列方式，而是一種短程有序（short-range order）或無序的組合。金屬玻璃擁有類似玻璃的原子結構，但其原子鍵結仍為金屬鍵，因此保有金屬的相關特性，且由於屬於非晶材料，理論上無原子排列成晶粒所造成晶粒間的晶界或是晶粒內的差排等缺陷，因此具有絕佳的降服強度、高硬度、超高彈性變形極限、抗蝕性佳、耐磨耗、疲勞性佳等特性。

塊狀金屬玻璃

金屬玻璃的製備可經由快速凝固製成塊材或薄帶材料，材料學家們致力於尋求不同原子組成及製成方法，以降低其快速冷卻之需求，目前所能製作出之最粗金屬玻璃棒為直徑72毫米。

塊狀金屬玻璃在機械性質上的優異性極為突出（圖1）^[2]：強度是鋼和鈦的3倍，抗永久變形能力比普通金屬高2至3倍，硬度約為不銹鋼和鈦

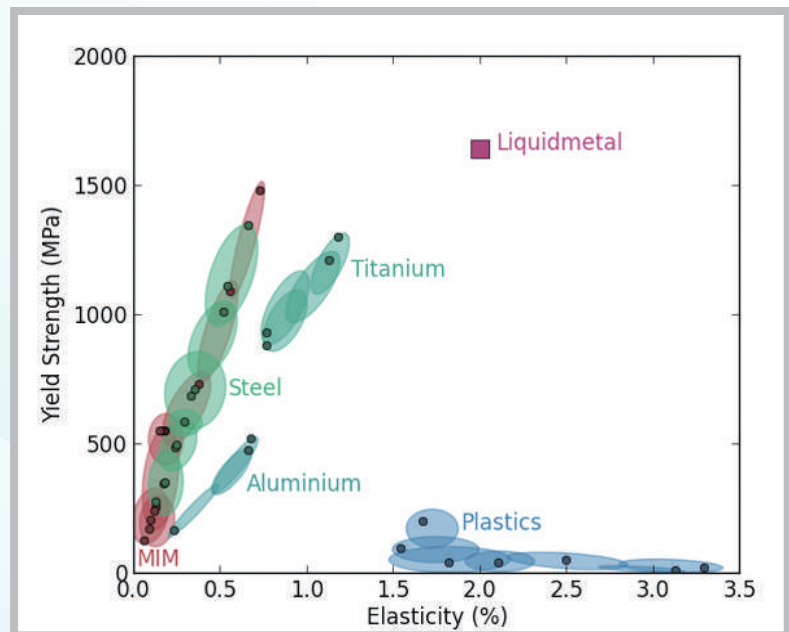


圖1：金屬玻璃（又稱liquidmetal）與傳統金屬合金之彈性限度與強度比較^[2]。

的兩倍。高爾夫球桿的球頭優劣以打擊時由球頭到球的能量傳遞為一主要指標，日本高爾夫球廠商即使用4-5 mm厚之金屬玻璃貼於高爾夫球桿的球頭。以不銹鋼製作傳遞60%能量，鈦合金傳遞約70%能量，以鈳基金屬玻璃製作的球頭能傳遞約99%的能量，有效增強球頭與球接觸的反彈力；以鈦合金球頭擊出213公尺，金屬玻璃球頭則能擊出225公尺。

然而金屬玻璃在室溫高應力下極易發生變形，集中於數量很少、寬度只有約10奈米的剪切帶（shear band），一旦形成會迅速擴展，導致材料瞬間斷裂，此一特性使得金屬玻璃的應用變得難以預測，成了應用上的最大瓶頸。因此，關於金屬玻璃剪切帶行為之研究不僅具有重要的科學意義，也是探索塑性形變極有價值的參考。圖2即為本實驗室以剪刀剪切金屬玻璃薄帶所形成剪切帶之電子顯微鏡影像，圖3為本實驗室以微米壓痕測試塊狀金屬玻璃，其橫截面的剪切帶之電子顯微鏡影像，兩者皆為得獎作品。

在過冷液相區，金屬玻璃能像膠般黏性流動，此時就能運用在奈米壓印與吹塑加工等技術上，耶魯大學的研究團隊研發一新型的奈米壓印（nano-imprint）術，採用多尺寸的奈米壓花技術（embossing techniques）在金屬玻璃板上製作微機電元件或複雜的奈米圖樣（圖4）^[3]。金屬玻璃較傳統使用的矽晶片

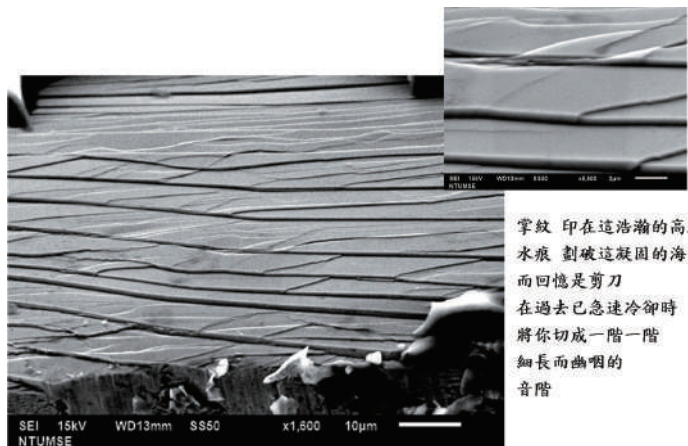


圖2：金屬玻璃薄帶於剪刀剪切測試後產生的剪切帶電子顯微鏡影像，本作品「而回憶是剪刀」榮獲「2012年臺灣奈米影像新詩創作競賽」金牌獎。

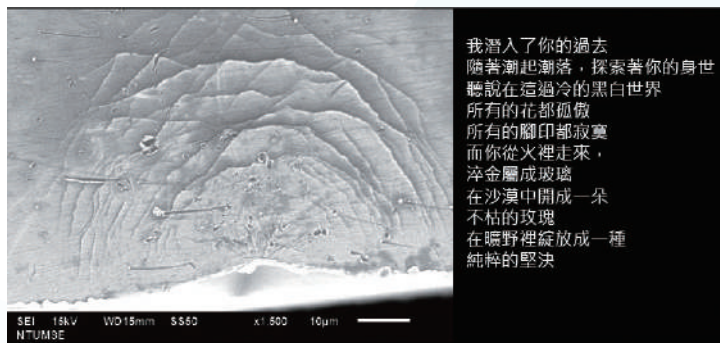


圖3：金屬玻璃塊材於微米壓痕測試後，其橫截面的剪切帶之電子顯微鏡影像，本作品「沙漠玫瑰」榮獲「2012年臺灣奈米影像新詩創作競賽」銅牌獎。

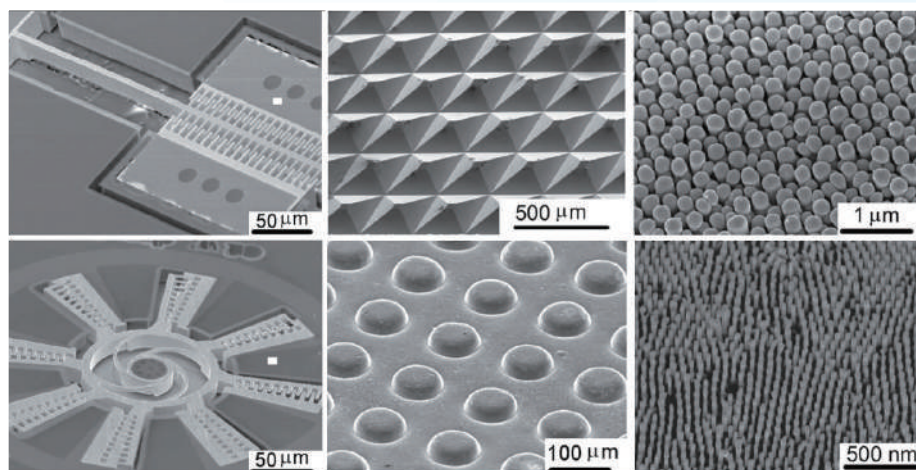


圖4：經由奈米壓印技術，可製作出微奈米尺度之微機電元件與圖案於金屬玻璃上^[3]。



圖5：以吹塑法製造出成形的金屬玻璃製品，其形貌及一體成型複雜的細微結構對於一般金屬很難做到^[4]。

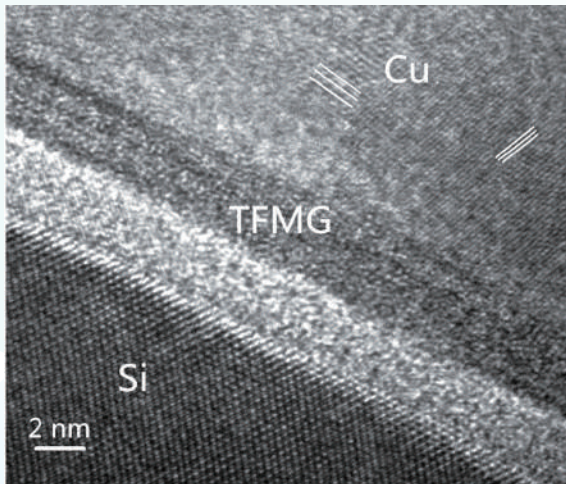


圖6：鈣基金屬玻璃薄膜作為銅矽擴散阻障層在穿透電子顯微鏡之高解析影像^[5]。

堅固，可大量複製，壓印的圖案也可清除及再度使用。此外，可複寫高密度資料儲存、生醫應用圖樣化表面及光微影光罩上，相較於現行奈米壓印術賴製作昂貴又不耐用的矽基（silicon-based）範本，與製作奈米圖案需動用昂貴且低產量的電子束微影術（E-beam lithography）加工法，可大大提高生產效率並降低成本。

此外，在過冷液相區和低壓狀態下，金屬能夠像膠一樣隨意地吹塑（blow molding）成普通金屬無法實現的複雜外形（圖5）^[4]，其材料成本雖然與高端鋼材相近，但加工費用卻和塑膠一樣低廉，現今已可使用這種技術製造出無縫金屬瓶、錶殼、微型諧振器和醫學埋植器等複雜結構物體，製造快速，強度是普通鋼鐵的兩倍。

金屬玻璃薄膜（Thin Film Metallic Glass, TFMG）

除了塊材外，金屬玻璃也能經由濺鍍法、脈衝雷射蒸鍍等方法製備成薄膜型態，且無需快速冷卻。因其為非晶結構，且保有塊材狀態下之優異機械性質，更重要的是其薄膜韌性遠高於塊狀金屬玻璃，不會像後者那樣脆性破壞。金屬玻璃薄膜已被應用於生醫、半導體與微機電產業，其良好的強度、疏水性及抗菌能力則可用於手術刀鍍膜，達到更優異的切削與減少沾黏。

半導體元件中，在高溫下銅原子會沿著矽晶界擴散到矽元件內部，致使元件失效，本實驗室將金屬玻璃薄膜應用於銅矽間的擴散阻障層（圖6）^[5]，作為非晶合金的金屬玻璃薄膜，不但具有良好的熱穩定性，且非晶原子排列使材料無晶界等缺陷，能良好的抑制銅擴散的現象，以提高元件的壽命與可靠度。

結語

金屬玻璃其獨特的性能，已引起國內外學、業界的廣大興趣與重視，紛紛投入大量人力與資金進行研發。金屬玻璃除應用於科技與工業上，也逐漸用於體育用品如網球、滑雪、自行車、潛水裝備等。民生用品如Nokia Vertu Ascent手機外殼、美國金屬玻璃製造商Liquidmetal Technologies之錶圈和錶殼等合金產品，此外，美國Apple公司也使用金屬玻璃製作iPhone手機零件，相信在未來金屬玻璃將被更廣泛的應用。📖（本期專題策畫／化工系陳文章教授&醫檢暨生技系方偉宏教授）

參考文獻：

- [1] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, "Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys," *Nature*, 187, 869–870 (1960).
- [2] <http://liquidmetal.com/properties/properties/>
- [3] G. Kumar, A. Desai, and J. Schroers, "Bulk Metallic Glass: The Smaller the Better," *Adv. Mater.*, 23, 461–476 (2011).
- [4] D. B. Miracle, "Metallic Glasses Fast Track to Production," *Nat. Mater.*, 13, 432–433 (2014).
- [5] C. W. Wang, P. Yiu, J. P. Chu, C. H. Shek, and C. H. Hsueh, "Zr–Ti–Ni Thin Film Metallic Glass as a Diffusion Barrier Between Copper and Silicon," *J. Mater. Sci.*, 50, 2085–2092 (2014).



薛承輝小檔案

1981年美國加州柏克萊大學材料科學與工程博士畢業，在美國「橡嶺國家實驗室」從事多年研究，2010年返臺任教，成立「材料力學實驗室」，同時組成工學院研究團隊，執行臺大拔尖計畫，探索尖端材料在微奈米尺度下之新穎機械行為。其研究包括：解析模型、金屬玻璃、多層陶瓷電容、形狀記憶合金、表面電漿及光電奈米元件等。現任臺大終身特聘教授，兼任「臺大體適能分會」會長、「臺灣陶瓷學會」常務理事、及7個國際期刊副主編。曾獲「ISI材料學門高引用學者」、「美國陶瓷學會」會士、「美國金屬學會」會士、「世界革新基金會」會士、及「傑出人才基金會講座」等。