

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420704

研究課題名(和文) ナノメートル厚さのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の弾性率の直接測定研究課題名(英文) Measurement of Young's modulus of nanometer order thickness Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

研究代表者

香川 豊 (KAGAWA, YUTAKA)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50152591

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のヤング率が材料厚さ依存性を実験的に検討した。数10nm～100nm程度の厚さを持つチューブ状のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を原子蒸着法を利用して作製する技術を開発した。作製したチューブを用いてヤング率を測定した。ヤング率の測定には片持ちはり法を利用した。その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のヤング率は厚さ依存性を持つことが明確に認められた。ただし、ヤング率を厚さの関係を正確に求めるためには、更なる実験結果の蓄積が必要である。本研究で提案した、厚さを～10nmレベルまで制御したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>チューブを作成する方法と簡単にヤング率を測定する方法の組み合わせは、当該分野の研究に役立つことが期待される。

研究成果の概要(英文)：Effect of thickness on Young's modulus of polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been measured experimentally. Several tens nano-meter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wall micron-meter order diameter tube was fabricated using atomic layer deposition process and fugitive method. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer was deposited on a carbon fiber substrate by ALD process. As deposited carbon fiber was exposed to oxidation environment to remove the core carbon fiber. An ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube was successfully obtained using the present procedure. Young's modulus of the tube was measured in ambient air condition using simple cantilever method. The result clearly shows tendency of the thickness dependence of Young's modulus of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube. However, due to large scattering of the measured Young's modulus, exact value of Young's modulus is difficult to determine within the present study. The present research result opens new simple procedure for measurement of the effect of thickness on Young's modulus of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

研究分野：複合材料・物性

キーワード：ヤング率 アルミナ ナノ厚さ チューブ 製造方法 片持ち梁

## 1. 研究開始当初の背景

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、電氣的、熱的、機械的に優れた特性を持つ実用上重要な工業材料の一つである。近年、数ナノメートル(nm)から数百ナノメートルオーダーの厚さ(以後、「ナノ厚さ」と記す)を持つ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、種々の材料とともに複雑な形状を持つ nm から mm オーダーの膜や層材料として、電子デバイスやマイクロマシンなどの構造体要素としての用途が広がっている。

一方、ナノ厚さ材料自体の諸特性は十分に測定されている訳ではない。現状では、コーティングなどの状態になったものの推定値を用いているという状況である。このため、**ナノ厚さ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単体**の諸特性測定が望まれている。

## 2. 研究の目的

酸化物系セラミックスのヤング率は材料を構成する物質本来の結合だけではなく、材料の表面と内部の原子の数の比によっても異なることが予想される。例えば、厚さが限りなく薄くなれば、材料表面の原子数と内部の原子の数は同じ数になり、厚さが厚い場合は内部の原子数に比べて表面の原子数は無視できるほど少ない数になる。

このように、材料を構成する材料表面と材料内部での原子の数の比により材料のヤング率が異なってくることが予想される。実用的にも、酸化物系セラミックスは電子デバイス等において薄膜で用いられることも多く、厚い材料とは異なる特性を持つことが予測される。酸化物系セラミックスのヤング率に及ぼす厚さ(表面と内部の原子数の比)の影響を考えた理論的な考察は存在するが、実験的に影響を調べた報告は見当たらない。

この理由として、ヤング率を直接求めるための実験的な手法が確立されていないことが考えられる。本研究では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を対象とし、ヤング率の厚さ依存性を求める手法を確立することと、簡単な原理によりヤ

ング率を求める手法を検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法：チューブの作製方法の開発とヤング率の測定方法

### (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チューブの作製

本研究では、材料のヤング率の材料厚さ依存性を実験的に検討した。まず、数 10 nm ~ 100 nm 程度の厚さを持つチューブ状の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を、ALD 法を利用して作製する技術を開発した。チューブの作製には表面がナノオーダーで十分に平滑な炭素繊維を用い、ALD 法(Atomic Layer Deposition 法)で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の厚さを厳密に制御しコーティングした。コーティング後に、大気中・高温加熱により炭素繊維を除去し、アモルファス及び -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造を持つ自立状チューブを得る方法を開発した。チューブ作製の過程で ALD 蒸着後のコーティング層表面の AFM 測定、X 線回折、XPS、AES による元素分析、破断面の高分解能 SEM 観察による蒸着膜厚さの測定を行い、構成元素比ならびに結晶構造の同定を行った。

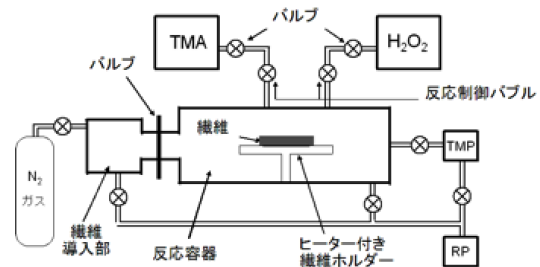


図1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チューブの製造に用いた ALD 装置の概要。

この手法により最小厚さ ~ 10 nm の厚さで直径が 5 μm 程度、長さが ~ 数 cm オーダーのチューブ状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の作製が可能であった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の厚さは 10 nm ~ 数 100 nm の間の任意の厚さのものを制御して製造することができた。

図2は本作製方法により得られた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

チューブの外観を模式的に示したものである。この写真より、図中に H で示した数 10 nm 厚さのチューブが得られたことがわかる。チューブの長さはコーティング前の炭素繊維の長さにより調整することが可能である。従って、図中に示した H/D の値を任意に選択できる。ただし、最大の長さは装置の制約により決まる。本研究では、チューブの長さは 50 mm 程度が最大である。ここで、H はチューブを構成する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の厚さ、D はチューブの外径である。本研究では H/D = 0 に近い条件で実験を行うことが可能である。

## (2) チューブのヤング率の測定

(1) の方法で作製したチューブを用いてヤング率を測定した。チューブ自体の強度が小さいために、通常の力学試験を行うことは難しいことが明らかになった。このために、ヤング率の測定は片持ち梁法により行った。自立チューブを構成する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性率を、チューブの径、厚さ及び自重たわみから求めた。まず、弾性率が既知(400 GPa)で 10 μm 程度の直径を持つ多結晶 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維を用いて装置の妥当性を検証した。自立チューブの膜厚さ(d)、チューブ長さ(L)をパラメータに取り、実験誤差を除く連続体力学の解析を利用し、自立チューブの弾性率を求めた。すなわち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チューブの一端を剛体に固定し、もう一端の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チューブのたわみを精密に測定することにより、チューブ状はりの弾性解析を用いてヤング率を導出した。図 3 は試験方法を模式的に示したものである。

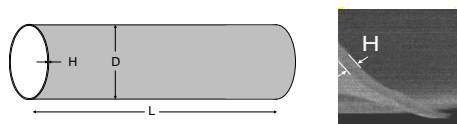


図 2 作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チューブの模式図と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の走査型電子顕微鏡写真。H はチューブ厚さ、D はチューブ直径、L はチューブ長さを示す。

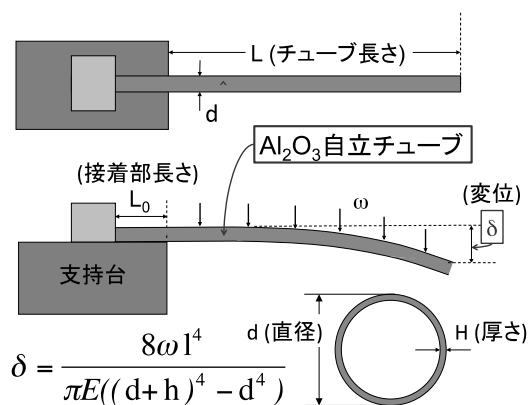


図 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チューブのヤング率を求める方法の原理。変位を計測し、ヤング率を求めた。チューブの直径、厚さは走査型電子顕微鏡で測定し、長さは光学顕微鏡で測定した。

## 4. 研究の成果：ヤング率の厚さ依存性

研究成果としてはすでに述べたナノ厚さを持つチューブの作製技術を確認した。ここでは、チューブのヤング率について述べる。

片持ち梁法の実験により求められる端部の変位δとヤング率 E の間の関係式を用いてヤング率を求めた。この際、チューブの長さ及び厚さは走査型電子顕微鏡により測定した値を用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のヤング率は厚さ依存性を持ち、本実験の範囲内からは、厚さが薄くなるに従い、ヤング率が変化する傾向が認められた。ただし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の厚さの均一性や実験で得られる値のばらつきを与える原因が明確でないことから、今回の実験の範囲内では明確な相関関係を結論づけることは難しいと考えられた。今後、ヤング率と厚さの関係を精密に求め、理論やシミュレーションの結果と比較・検討するためには、更なる実験結果の蓄積が必要であると判断される。本研究において最大の成果は厚さを 10 nm レベルまで制御した直径 5 μm のチューブを作製する方法と、簡単にヤング率を測定する方法を提案したことにあると考えられる。

以上のように、本研究を通して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の

ヤング率の厚さ依存性を調べる方法を開発することができた。大気中高温で安定な物質のチューブを作製する方法として、ALD法を酸化除去できる基材上にコーティングして作製する方法は、種々の酸化物系材料のチューブを作製する方法として有望である。チューブとしては厚さ、直径、長さを自由に選ぶことが可能である。今回の研究の範囲内ではヤング率の厚さ依存性に結論を出すことは難しいが、今回提案した方法は、ナノ厚さを持つ材料のヤング率を測定する方法として役立つと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 0 件)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

香川 豊 (KAGAWA, Yutaka)

東京大学・工学系研究科・教授

研究者番号: 50152591

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: