

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月30日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686013

研究課題名（和文） 金属ナノ構造体の非線形挙動を支配する転位の動的メカニズムの解明

研究課題名（英文） Elucidation of Dynamic Dislocation Behavior in Nano-scale Metal Component

研究代表者

澄川 貴志（SUMIGAWA TAKASHI）

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80403989

研究成果の概要（和文）：

本研究では、シリコン（Si）、銅（Cu）および窒化ケイ素（SiN）で構成されたナノ構造体中における塑性変形のメカニズムを解明することを目的として、透過型電子顕微鏡を用いて下部組織の観察が可能な曲げ試験片を設計および作製し、Cu部に対して負荷途中の塑性挙動をその場観察した。Si/Cu界面と自由表面の会合部近傍において、塑性領域が発生・発達していく様子が観察され、塑性領域発生時のせん断応力は400-420 MPaと見積もられた。実験後のTEM観察より、ナノ寸法の応力集中領域に起因した異材界面近傍の塑性変形は、積層欠陥の形成によって支配されていることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

In order to investigate the plastic deformation mechanism in nano-components where a nano-thickness copper (Cu) film is sandwiched between a silicon (Si) substrate and silicon nitride (SiN) layer, we developed a bending specimen, of which understructure can be observed *in-situ* by means of a transmission electron microscope (TEM), and examined the plastic behavior of a Cu portion. TEM images exhibited that an initial plastic deformation took place near the interface edge (junction between the Cu/Si interface and the surface) in the Cu portion with a high critical resolved shear stress (400-420 MPa). The TEM observation after the experiment indicated that stacking fault layers governed the plastic deformation in nano-scale region near the dissimilar interface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
2010年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
総計	21,200,000	6,360,000	27,560,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：ナノ、塑性変形、転位、透過型電子顕微鏡、力学解析

## 1. 研究開始当初の背景

急速な微細化や高機能化が進んでいる LSI (Large Scale Integrated Circuit) 等の電子デバイスは、ナノサイズの薄膜の積層によ

って作製されており、近年、その内部はよりシビアな応力環境となっている。これらのデバイスの強度信頼性設計には広く弾性解析が用いられているが、数 GPa の応力集中が見

積もられる場合もあり、配線等の金属材料が降伏していないとは考えにくい。ところがナノサイズの金属構造体は、異材界面や自由表面からの鏡像力および転位源の枯渇などによって、バルク材とは大きく異なる塑性挙動を示すと考えられている。このため、バルク材の材料物性値を用いることができず、ナノ材料特有の塑性特性の解明が強く求められている。

ナノサイズの厚さの金属薄膜に対しては、インデント（圧子押し込み）試験や引張り試験等が行われているが、三次元の寸法がナノオーダーである構造体については、実験の困難（試験片作製やハンドリング等）に起因して、強度評価に関する研究例は極めて少ない。このような理由により、ナノサイズの金属構造体における塑性変形メカニズムの解明は行われていない。

研究代表者は、これまでに集束イオンビーム（Focused ion beam: FIB）を用いてナノサイズの試験片を作製し、微小圧子を用いた負荷試験を用いてナノ界面の破壊特性に関する数多くの研究を行ってきた。また、金属材料の変形や破壊に関する力学的・結晶学的な研究も行ってきた。このような背景から、ナノ構造体中の金属の塑性に関する実験とそのメカニズムの解明を達成できるとの思いに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、周囲を高剛性材で拘束されたナノ寸法の銅（Cu）を含むナノ構造体を対象とし、その塑性変形のメカニズムを解明することを目的とする。具体的な項目を以下に示す。

- (1) 低エネルギーナノ加工装置の開発
- (2) その場透過観察曲げ試験を可能にする試験片の設計および作製
- (3) ナノ金属中の動的塑性変形挙動の取得
- (4) 塑性変形メカニズムの特定

## 3. 研究の方法

- (1) 低エネルギーナノ加工装置の開発

FIBでは、特定の電圧でガリウム（Ga）イオンを加速して試料に照射し、スパッタリングにより加工を行う。Gaイオンは比較的軽く、純金属材料等に対して加工を行う場合、数十nmの表面加工層が残存することが知られている。この加工層は、体積の小さいナノ構造体においては、塑性挙動に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、加工層厚さ数ナノレベルまで低減できる超低エネルギーナノ加工装置を開発した。本装置では、低電圧、低電流のもと、アルゴン（Ar）イオンを用いて試験片表面の最終仕上げを実施する。

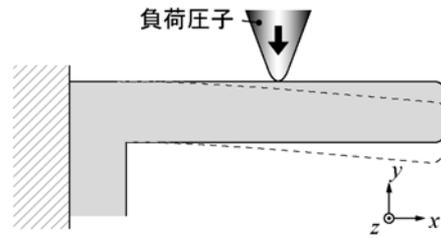


図1 カンチレバー型試験片を用いた曲げ試験手法

- (2) その場透過観察曲げ試験を可能にする試験片の設計および作製

三次元に小さいナノ構造体に対しては、ハンドリング、チャッキングおよび荷重軸調整の観点から、引張り試験を実施することは極めて難しく、カンチレバー型の試験片に圧子を用いて曲げ負荷を与える手法（図1）が適している。しかし、汎用型TEM（加速電圧200kV）を用いてその内部の変形挙動を観察する場合、試験片の幅を100nm以下にまで薄くする必要がある。曲げ変形が加わる試験片では、試験片中に圧縮領域が存在し、幅方向が薄いと座屈を生じる。そこで、透過観察を達成できる試験片形状を力学的に検討し、設計を行った。以下にその設計概念を示す。

- ① 試験片の断面を逆T字型にする。これにより、曲げ変形の中立軸は下方に移動し、圧縮領域の大半は幅の広い部分に閉じ込められる。（図2(a)）
- ② 試験片中央部に水平方向のスリットを挿入することで、引張りのみが生じる薄片化部を得ることができる。（図2(b)）

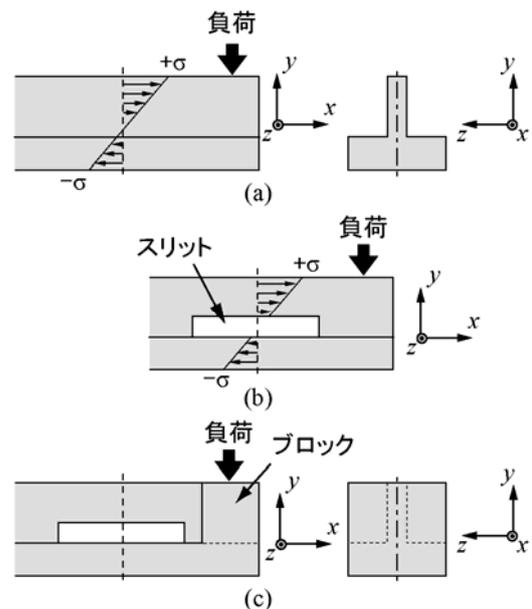


図2 透過観察を可能にする曲げ試験片の設計概念

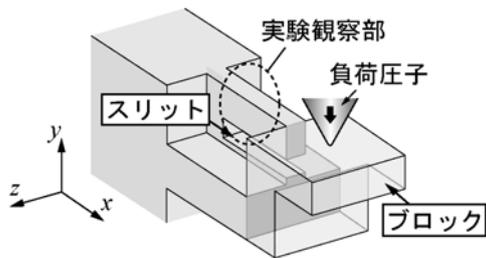


図3 透過観察曲げ試験片

- ③ 圧子を用いた負荷を実施するために、試験片先端に剛性の高いブロックを設ける。(図2(c))

最終的に決定した試験片形状の概念図を図3に示す。ブロック下部を取り除くことにより、薄片化部の引張応力成分が大きくなるよう工夫してある。

- (3) ナノ金属中の動的塑性変形挙動の取得

試験は、TEM内において実施する。図4は、微小負荷装置を示す。試験片に負荷を与える微小負荷装置は、 piezoelectric素子によってナノレベルの位置制御が可能なステージと、荷重センサを背後に具備したダイヤモンド円錐圧子によって構成される。試料を先端に搭載した金ワイヤをステージに取り付け、圧子に対して相対移動させることで負荷を与えることができる。

また、金属ナノ構造体では、構造体は数個の結晶粒で占有される。その塑性挙動には内在する結晶の結晶方位や粒界形状が大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、試験前にTEMから得られる明視野像と電子線回折像を用いて試験片中のCu部の結晶学的情報を特定しておく。

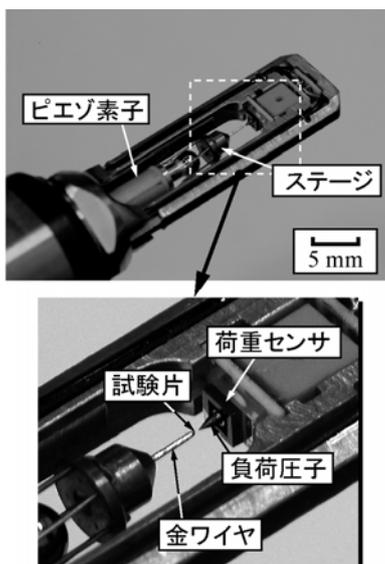


図4 微小負荷装置

FIB加工後(試料: Cu) Arミリング後

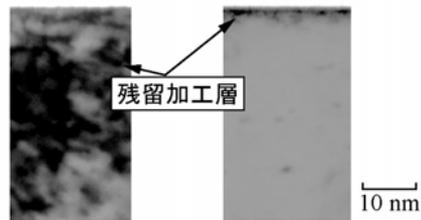


図5 超低エネルギーナノ加工装置を用いた表面加工層除去結果

- (4) 塑性変形メカニズムの特定

TEM内において、その場透過観察負荷試験を行い、Cu内部で発生および発達する塑性変形の様子を特定する。さらに、Cu部の結晶方位および粒界形状を考慮した有限要素法(Finite element method: FEM)解析を実施し、塑性領域が発生する箇所の力学的状態を明らかにする。試験後、Cu部に対する詳細な透過観察像と結晶学的情報を用いて、ナノ構造体特有の塑性変形のメカニズムを明らかにする。

#### 4. 研究成果

- (1) 低エネルギーナノ加工装置を用いた表面加工処理結果

図5は、焼き鈍し処理を施した銅(Cu)に対して、(a)FIB加工を実施、(b)FIB加工後に超低エネルギーナノ加工装置を用いて表面層除去を実施した場合の明視野TEM像である。FIB加工のみを施したサンプルでは、約50 nmの加工層が残存しているのに対し、表面層を除去したサンプルの加工層は2 nm以下となっている。開発した超低エネルギー加工装置によって、表面加工層を除去することに成功した。

- (2) 試験片作製結果

図6は、作製した試験片の明視野TEM像を示す。薄片化を行った部分では明瞭な透過像が得られている。また、図7は、Cu部における明視野TEM像、電子線回折像および結晶方位を表すステレオ投影図を示す。試験片中のCu部は、ほぼ二つの粗大結晶粒によって構成されていることがわかる。

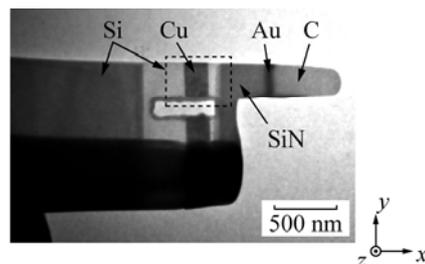


図6 試験片の明視野TEM観察像

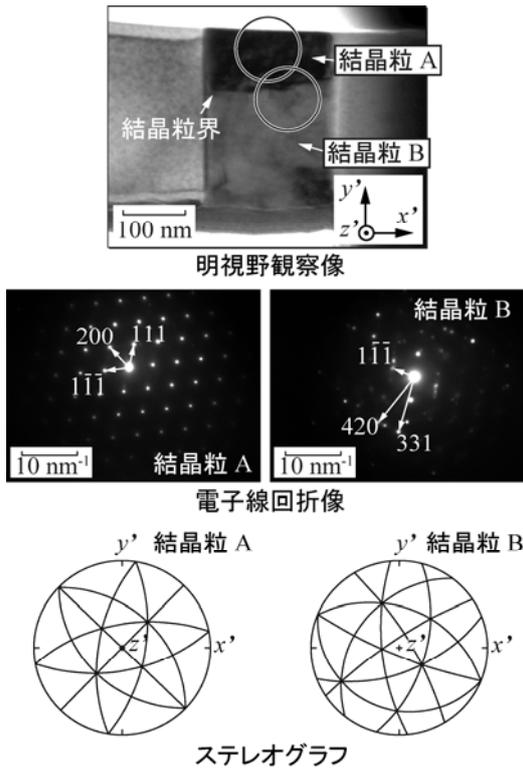


図 7 Cu 部を拡大した明視野 TEM 像および各結晶粒に対応した電子回折像とステレオグラフ

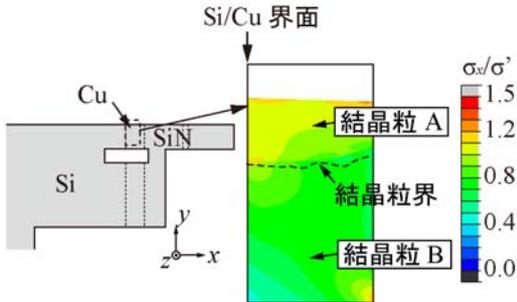


図 8 Cu 部における垂直応力の分布

(3) その場観察負荷試験結果

図 8 は、FEM 解析より求めた Cu 内部の垂直応力（図中  $x$  方向の垂直応力）分布を示す。試験片設計時の目的の通り、試験部において圧縮領域は存在せず、すべてが引張応力状態となっていることがわかる。

図 9 は、試験途中の Cu 部内部の明視野 TEM 像を示す。弾性ひずみによる像への影響を排除するため、像を得る際には負荷を中断し、一旦除荷を行ってある。Si/Cu 界面端近傍および Si/Cu 界面と結晶粒界の会合部近傍の Cu 内部において、塑性領域を示す陰影が発生・発達していく様子がわかる。塑性領域は、界面端部近傍において、 $P_{\max} = 52 \mu\text{N}$  の負荷を行った際に発生した。その後、荷重の増加に

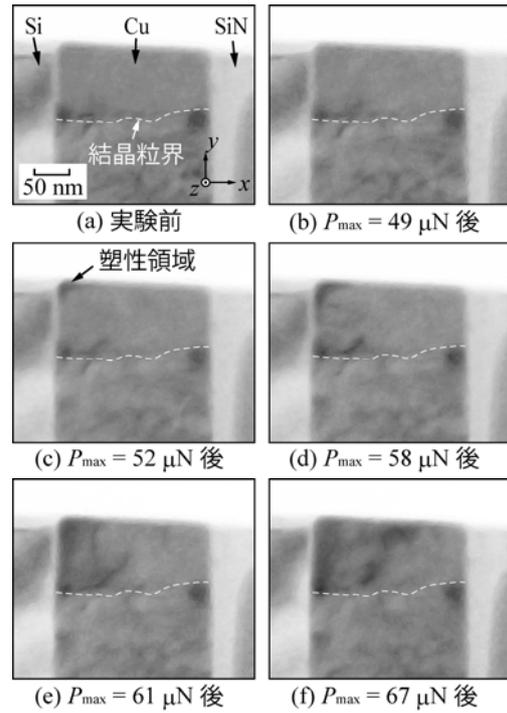


図 9 Cu 部における塑性領域の発生・発達の様子

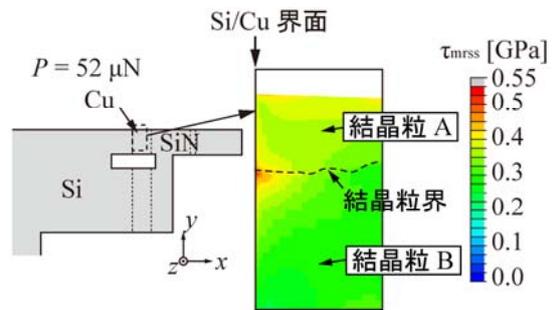


図 10 Cu 部における最大分解せん断応力の分布

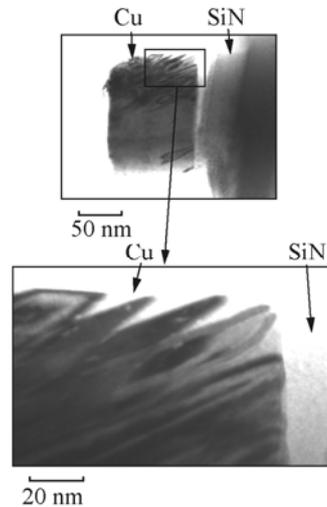


図 11 試験後の Cu 部の明視野 TEM 観察像

伴い、Cu部の情報の結晶粒内で優先的に塑性領域が発達していく様子が確認された。とくに上部の表面近傍で発達が著しい。試験の最大荷重である  $P_{\max} = 108.2 \mu\text{N}$  まで、試験片に座屈は生じなかった。

#### (4) 金属ナノ構造体における塑性変形メカニズムの特定

図10は、FEM解析より得られた最大分解せん断応力  $\tau_{\text{mrss}}$  の分布を示す。ここで、 $\tau_{\text{mrss}}$  は、FEMで得られる応力を各結晶粒の12のすべり系にそれぞれ分解し、その中の最大の値を表す。Si/Cu界面端近傍およびSi/Cu界面と結晶粒界の会合部近傍のCu内部において応力集中が生じていることがわかる。また、応力集中領域はCu部上方の結晶粒に優先的に存在しており、上部の表面近傍の値が高い。これらの分布は、実験より得られた塑性領域の発達の様子と一致する。すなわち、Cu部で発生した塑性領域は、微視組織（結晶粒形状や結晶方位）を考慮に入れた連続体解析によって求まる応力によって支配されていることがわかる。Si/Cu界面端近傍において塑性領域が発生した際の  $\tau_{\text{mrss}}$  は、400-420 MPaと見積もられた。この値は、バルク材の降伏応力に比べると著しく高い。

試験では、 $P_{\max} = 108.2 \mu\text{N}$  で Si/Cu 界面に沿って破壊が生じた。図11は、試験後のCu部に対する明視野TEM像を示す。破壊後であるため、Cu部の左側にSiは存在しないことに注意されたい。Si/Cu界面端近傍のCu内部において、層状の陰影が約10 nm間隔で存在している。力学解析の結果から、この層は、Cu上部に存在する結晶粒において、最大の分解せん断応力が働くすべり系上に存在していることが特定された。また、詳細なTEM観察により、この層は積層欠陥であることが示唆された。すなわち、ナノスケールの局所応力集中場に起因した異材界面近傍のCuの塑性変形は、積層欠陥の形成によって進行することが明らかになった。

#### 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10件)

- ① Takashi Sumigawa, Takayuki Kitamura and Tadashi Murakami, Fatigue Strength of the Cu/Si Interface in Nano-components, Material Science and Engineering A, with peer review, Vol. 528, 2011, 5158-5163, DOI: 10.1016/j.msea.2011.03.023
- ② 大倉康孝, 澄川貴志, 井手修平, 北村隆行, 微小曲げ試験を用いた Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の

機械特性評価, 日本機械学会論文集 (A編), 査読有, 77巻775号, 2011, 495-504.

- ③ Yan Yan, Takashi Sumigawa, Fulin Shang and Takayuki Kitamura, Three-Dimensional Cohesive Zone Modeling on Interface Crack Initiation from Nanoscale Stress Concentration, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, with peer review, Vol. 5, 2011, 117-127, DOI: 10.1299/jmmp.5.117
- ④ Yabin Yan, Takashi Sumigawa, Fulin Shang and Takayuki Kitamura, Cohesive Zone Criterion for Cracking along the Cu/Si Interface in Nanoscale Components, Engineering Fracture Mechanics, with peer review, 78, 2011, 2935-2946, DOI: 10.1016/j.engfracmech.2011.08.010
- ⑤ Yabin Yan, Tadahiro Kondo, Takahiro Shimada, Takashi Sumigawa and Takayuki Kitamura, Criterion of Mechanical Instabilities for Dislocation Structures, Material Science and Engineering A, with peer review, Vol.534, 2011, 681-687, DOI: 10.1016/j.msea.2011.12.027
- ⑥ Takashi Sumigawa, Tetsuya Shishido, Tadashi Murakami and Takayuki Kitamura, Evaluation on Plastic Deformation Property of Copper Nano-Film by Nano-Scale Cantilever Specimen, Thin Solid Films, with peer review, Vol.518, 2010, 6040-6047, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.06.039
- ⑦ Takashi Sumigawa, Tetsuya Shishido, Tadashi Murakami and Takayuki Kitamura, Interface Crack Initiation Due to Nanoscale Stress Concentration, Material Science and Engineering A, with peer review, Vol.527, 2010, 4796-4803, DOI: 10.1016/j.msea.2010.04.002
- ⑧ Takashi Sumigawa, Tadashi Murakami, Tetsuya Shishido and Takayuki Kitamura, Cu/Si Interface Fracture due to Fatigue of Copper Film in Nanometer Scale, Material Science and Engineering A, with peer review, Vol.527, 2010, 6518-6523, DOI: 10.1016/j.msea.2010.07.002
- ⑨ 澄川貴志, 北川裕次郎, 北村隆行, 透過型電子顕微鏡を用いたナノスケール構造体中の塑性領域に対するその場観察試験手法の開発, 日本機械学会論文集 (A編), 査読有, 76巻772号, 2010,

1713-1720.

- ⑩ 嶋田隆広, 近藤忠広, 澄川貴志, 北村隆行, 離散転位動力学に基づく転位組織の力学的不安定性クライテリアン, 日本機械学会論文集 (A 編), 査読有, 76 巻 772 号, 2010, 1721-1728.

[学会発表] (計 14 件)

- ① Takashi Sumigawa and Takayuki Kitamura, Criterion for crack initiation at the interface edge in nano-components, Asian Pacific Conference on Fracture and Strength-Mechanics and Materials, 2012.5, Busan (Korea)
- ② Takashi Sumigawa, Takahiro Shimada and Takayuki Kitamura, Fatigue and Fracture Criterion in Nano-components, IUTAM Symposium on Advanced Materials Modeling for Structures, 2012.4, Paris (France)
- ③ 澄川貴志, 北村隆行, 銅ナノ薄膜を有する微小構造体の疲労強度, 日本機械学会関西支部第 87 期定時総会講演会, 2012 年 3 月, 吹田市.
- ④ Takashi Sumigawa, Evaluation of mechanical properties of nano-component by bending experiment with in-situ TEM observation, The 14th International Symposium on Technology for Next Generation Vehicle, 2011.11, Gwanju (KOREA).
- ⑤ Takashi Sumigawa, Takuya Nakano and Takayuki Kitamura, *In-situ* TEM Observation on Fracture of Dissimilar Interface in Nanoscale Component, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011 (ATEM'11), 2011.9, Kobe (JAPAN).
- ⑥ 岸本光平, 石井義之, 澄川貴志, 北村隆行, 異材界面を有するナノ構造体の変形と破壊, 日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス, 2011 年 7 月, 北九州市.
- ⑦ 澄川貴志, 中野拓哉, 北村隆行, 結晶塑性を考慮した Cu 微細接合部の局在ひずみ解析, 日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス, 2011 年 7 月, 北九州市.
- ⑧ 澄川貴志, 中野拓哉, 北村隆行, 銅ナノ薄膜界面における破壊の透過電子顕微鏡その場観察, 日本材料学会・第 60 期学術講演会, 2011 年 5 月, 吹田市.
- ⑨ 澄川貴志, 村上直司, 宍戸徹也, 北村隆行, ナノ領域における銅薄膜の疲労, 日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス, 2010 年 10 月, 長岡市.
- ⑩ Takashi Sumigawa and Takayuki Kitamura, Governing Mechanical Factor

on Interface Crack Initiation in Nanometer-Scale Components, 18th European Conference on Fracture, 2010.8, Dresden (GERMANY).

- ⑪ 澄川貴志, 宍戸徹也, 北村隆行, ナノ Cu 薄膜/Si 基板界面端からのはく離き裂発生強度, 日本機械学会 2009 年度年次大会学術講演会, 2009 年 9 月, 盛岡.
- ⑫ 澄川貴志, 宍戸徹也, 北村隆行, 日本機械学会 2009 年度材料力学カンファレンス, 2009 年 7 月, 札幌.
- ⑬ Takashi Sumigawa and Takayuki Kitamura, Deformation and Fracture of Nano-sculptured Thin Film, 12th ICF2009, 2009.7, Ottawa (CANADA).
- ⑭ 澄川貴志, 宍戸徹也, 北村隆行, 微小カンチレバー試験片を用いた 20 nm 厚 Cu 薄膜の弾塑性変形特性評価, 日本材料学会第 58 期学術講演会, 2009 年 5 月, 松山市.

[図書] (計 2 件)

- ① T. Kitamura, H. Hirakata, T. Sumigawa, T. Shimada, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2011, Fracture Nanomechanics, 297.
- ② T. Sumigawa, T. Kitamura, InTech, 2012, In-Situ Mechanical Testing of Nano-Component in TEM, The Transmission Electron Microscope, Dr. Khan Maaz (Ed.), 26.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

澄川 貴志 (SUMIGAWA TAKASHI)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 80403989

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし