

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H06209

研究課題名(和文) ナノ多層構造と応力場が織りなす化学反応の材料力学

研究課題名(英文) Mechanics of chemical reaction induced by stress field in multilayered nano-films

研究代表者

平方 寛之(Hirakata, Hiroyuki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：40362454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：厚さ10 nmオーダーの2種類の薄膜を交互に積層したナノ多層薄膜に、局所的な力を与えると化合物が生成する化学反応が生じる。しかし、この応力誘起化学反応の詳細なメカニズムは解明されていなかった。本研究では、Ti/Si多層ナノ構造を対象として、垂直応力とせん断応力の比を精密に制御できるその場電子顕微鏡観察負荷実験方法を開発して、応力誘起化学反応の微視的機構と変形モード依存性を解明した。これにより、力学負荷により局所的な化学反応を自在に制御する可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、多層ナノ構造から化合物が生成される化学反応に対する応力の役割を解明したことにより、変形や破壊のみを対象とした従来の材料力学の枠組みを越えた新しい学術分野を切り拓くものである。また、局所の応力場を制御することにより、化学反応の生じる領域形態や寸法、および反応の程度を制御できることから、ナノマイクロデバイスの構造作製と機能創製に進展をもたらすものである。

研究成果の概要(英文)：When a force is locally applied to multilayered nanofilms in which two types of materials with a thickness of 10 nm order are alternately laminated, a chemical reaction occurs, and a compound is generated. However, the detailed mechanism of the stress-induced chemical reaction has not been elucidated. In this study, we have developed in-situ electron microscopy loading methods for Ti/Si multilayered nanofilms in which the ratio of normal to shear stresses can be precisely controlled. The experimental results determined the microscopic mechanisms of stress-induced chemical reactions and their dependence on deformation modes. This shows the possibility of controlling local chemical reactions by mechanical loading.

研究分野：材料力学

キーワード：ナノ・マイクロ材料力学 応力誘起化学反応 ナノ薄膜

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

応力は変形や破壊を支配する力学量であるが、力学場（応力、ひずみ場等）は塑性変形や局所的破壊による活性な新生面の生成、あるいは応力勾配に誘起された表面拡散や界面拡散等を介して力学特性以外の物理・化学的特性にも影響を及ぼす。例えば、厚さ 10 nm オーダーの 2 種類の薄膜（例えば Ti と Si）を交互に積層したナノ多層薄膜に、局所的な力を与えると化合物が生成する化学反応が生じる。このことは、ナノ多層構造においては、応力が化学反応の駆動力となりうることを示唆している。しかし、この現象に対する力学的側面からの研究は少なく、化学反応が誘起する詳細なメカニズムは全く解明されていない状況であった。研究代表者は、ナノ多層構造は、薄膜が積層された構造、すなわち方向性を持つ構造であるため、界面に対する応力の作用方向が重要な影響を及ぼすと考えた。しかし、そのような視点からの研究は行われていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、ナノ多層構造に作用する垂直応力とせん断応力の比（混合モード比）を精密に制御できるその場電子顕微鏡観察負荷実験方法を開発して、化学反応に及ぼすナノ構造と応力場の役割を体系的に解明することにより、応力誘起化学反応の微視的機構と支配力学を解明することを目的としている。

### 3. 研究の方法

#### (1) 供試材

供試材は、電子ビーム蒸着法により Ti と Si を交互に製膜した Ti/Si 多層ナノ薄膜である。Si(100)基板上に二元電子ビーム蒸着装置を用いて Ti と Si を交互に製膜した。Ti ターゲット材の純度は 99.9% であり、Si ターゲット材の純度は 99.9999% 以上である。Ti/Si 化合物の生成熱が  $78.5 \pm 2.1$  kJ/mol of atoms と他の Ti/Si 化合物の生成熱と比較して大きい  $Ti_5Si_4$  に着目した。このため、供試材として原子数比が Ti : Si = 5 : 4 となるように、Ti/Si 一対層目標厚さを 30 nm (Ti: 15.7 nm, Si: 14.3 nm) および 25 nm (Ti: 13.1 nm, Si: 11.9 nm) として積層した。膜厚は水晶振動子でモニタし、上記目標膜厚比は、室温下の Ti と Si の原子量 (Ti: 47.867, Si: 28.084) と密度 (Ti: 4.54 g/cm<sup>3</sup>, Si: 2.33 g/cm<sup>3</sup>) を基に算出した。基板回転速度は 0.10 rpm、ベース圧力は  $2.3 \times 10^{-5}$  Pa 以下とした。蒸着は室温（約 298 K）で行い、基板の温度制御は行っていない。

図 1 は、作製した供試材の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。目標一対層厚さ 30 nm および 25 nm の供試材の厚さは 34 nm (Ti:  $19 \pm 1$  nm, Si:  $14 \pm 1$  nm) および 28 nm (Ti:  $15 \pm 1$  nm, Si:  $13 \pm 1$  nm) となり、目標値に比べて厚く製膜された。Ti 層には多結晶構造が確認でき、Si 層はアモルファスとなっていた。Ti は  $\alpha$ -Ti (結晶タイプ: Mg) と推定された。

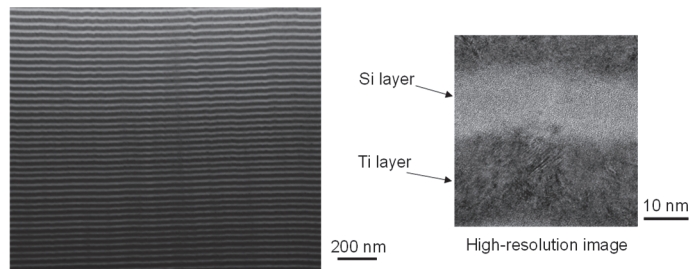


図1 Ti/Si多層ナノ構造のTEM像

#### (2) 試験片および試験方法

多層ナノ薄膜は構造異方性を持つことから構造に対する変形の基本モードを分類すると、積層方向に対する圧縮、せん断、およびそれらの混合モードに分けることができる。多層ナノ薄膜の化学反応はこれらの変形モードに依存する可能性があるため、これらの変形モードを負荷するとともに、多層構造の変形の観察と化学反応の解析が可能である実験方法を開発した。

①圧縮試験 図 2(a) は圧縮試験を示す。製膜した Ti/Si 多層ナノ薄膜から集束イオンビーム (FIB) 加工によりマイクロメートルサイズの円錐台状の試験片を作製した。静電気力負荷方式の微小荷重力学試験機を用いて、フラットダイヤモンド圧子により積層方向に対する圧縮負荷を行った。力学負荷による結晶構造の変化（化学反応）を解析するため、力学負荷を行っていない試験片と試験後の試験片を FIB により薄片化し、TEM 観察および TEM 電子回折を行った。

②せん断試験 図 2(b) はせん断試験を示す。試験片は供試材から FIB により加工した中央が厚く両側が薄い両端固定はりである。中央の厚肉部を負荷伝達部、両側の薄肉部を観察部とする。負荷伝達部にダイヤモンド圧子を用いて負荷し、両側の観察部にせん断変形を与える。試験には、静電気力負荷方式の微小荷重力学試験機を用い、両側観察部の変形をその場 TEM 観察して、結晶構造の変化をナノビーム電子回折 (NBD) により解析した。

③圧縮-せん断混合モード試験 図 2(c) は圧縮-せん断試験を示す。試験片は積層方向に対して約 45° 傾斜した方向に半円状の切欠きを導入した形状とした。試験片は供試材から FIB により加工した。試験片先端厚肉部を負荷伝達部、薄肉部を観察部とする。先端曲率半径の大きいダイヤモンド球圧子により負荷伝達部に荷重を負荷し、観察部に圧縮-せん断変形を与える。この

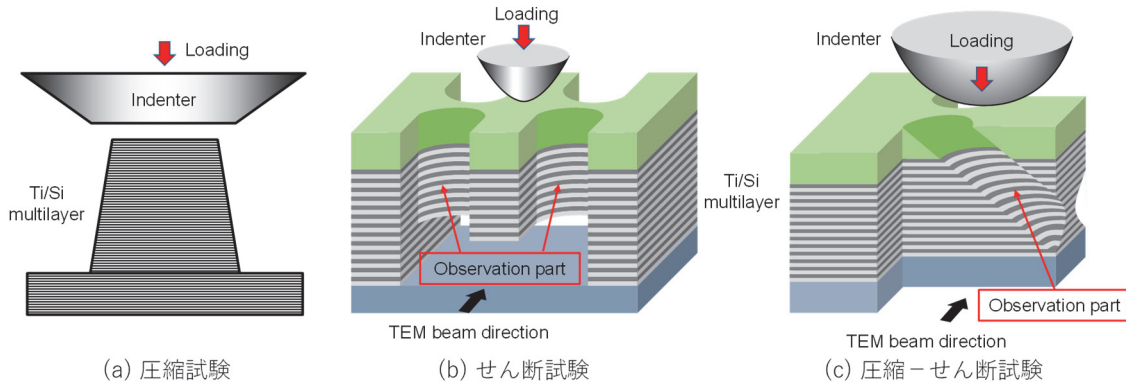


図2 Ti/Si多層ナノ構造に対する負荷実験方法

際、負荷伝達部の根本付近に負荷を与えることで、面外への曲げ変形を抑制して、効果的に圧縮-せん断負荷を与えるよう意図している。試験には、静電気力負荷方式の微小荷重力学試験機を用い、両側観察部の変形の様子をその場 TEM 観察して、結晶構造の変化を NBD 解析した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 試験結果

①圧縮試験 図 3(a)は、圧縮試験における真応力 $\sigma_t$ と対数ひずみ $\varepsilon_{ln}$ の関係を示す。ひずみ $\varepsilon_{ln}$ が約 0.15 までの領域では応力 $\sigma_t$ が概ね線形に増大して、 $\sigma_t$ が約 3 GPa に到達したときに降伏した。

TEM 明視野像および回折像を図 3(b)-(e)に示す。力学負荷を行ってない試験片の明視野像(図 3(b))より、試験片内部には多層構造が確認できる。試験片中央部の円で示した箇所の制限視野回折(SAD)像を図 3(c)に示した。多結晶構造に対応するリング状の回折パターンが 1 本とアモルファス構造および微細多結晶構造に対応するハローパターンが確認できる。

圧縮負荷を与えた試験片の TEM 明視野像(図 3(d))より、試験片全域で大きく圧縮変形しており、とくに試験片中央では各層が区別できない領域も確認できる。試験片中央部の SAD 像(図 3(e))では、力学負荷を行っていない試験片で確認できた 1 本の回折パターンの外側に、新たに 3 本の回折パターンが確認でき、力学負荷により新たな多結晶構造が生成されたことを示唆した。

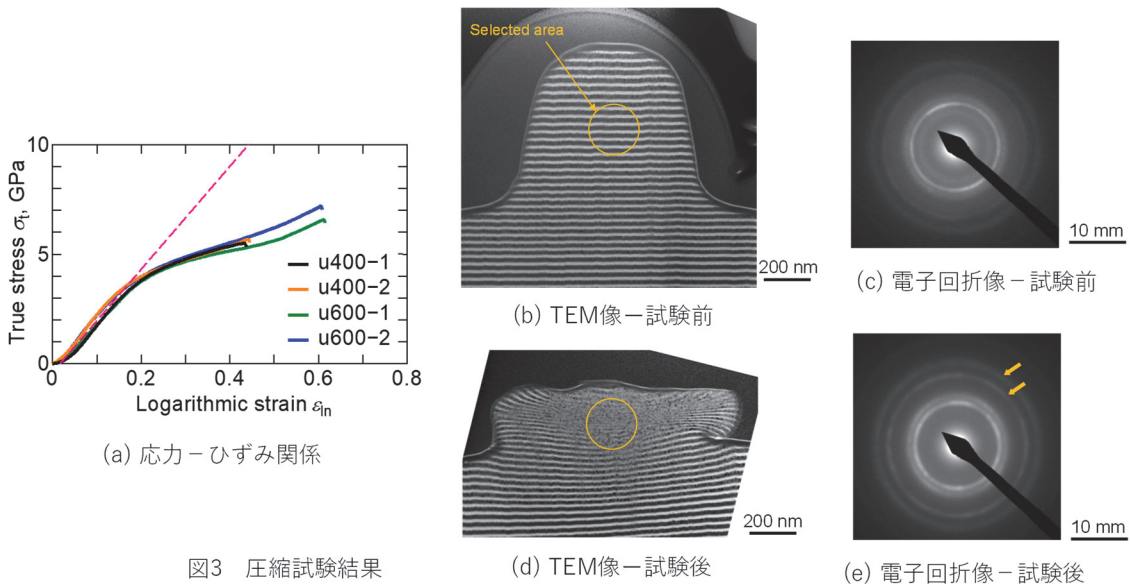


図3 圧縮試験結果

②せん断試験 図 4は、せん断試験の荷重 $P$ -変位 $d$ 関係とその場 TEM 観察像を示す。負荷開始後、B点( $P = 294 \mu\text{N}$ ,  $d = 50 \text{ nm}$ )までほぼ線形に変位が増大した。その後、上に凸の非線形となり、変位が急増した。C点( $P = 362 \mu\text{N}$ ,  $d = 110 \text{ nm}$ )に達した時点で除荷した。図 4(b)に示した TEM 像より、B点までの線形領域では、観察部全体の多層におおむね一様なせん断変形が確認できた。B点で塑性変形が開始し、両側観察部の中央付近において界面の傾きが大きくなる局所的なせん断変形を確認した。その後、局所的なせん断変形がさらに進行し、負荷停止のC点までに両側の観察部で界面を跨ぐせん断変形が確認できた。この界面を跨いだせん断帯では、新生界面が生成され、Ti と Si が新たに接触することで化合物が生成したと考えられる。

試験後のせん断帯は、両側観察部ともに界面の法線方向から  $1 \sim 2^\circ$  傾斜していた。これは有限要素法により解析した最大せん断応力の方向と一致した。すなわち、局所的なせん断変形は最大せん断応力により支配される。

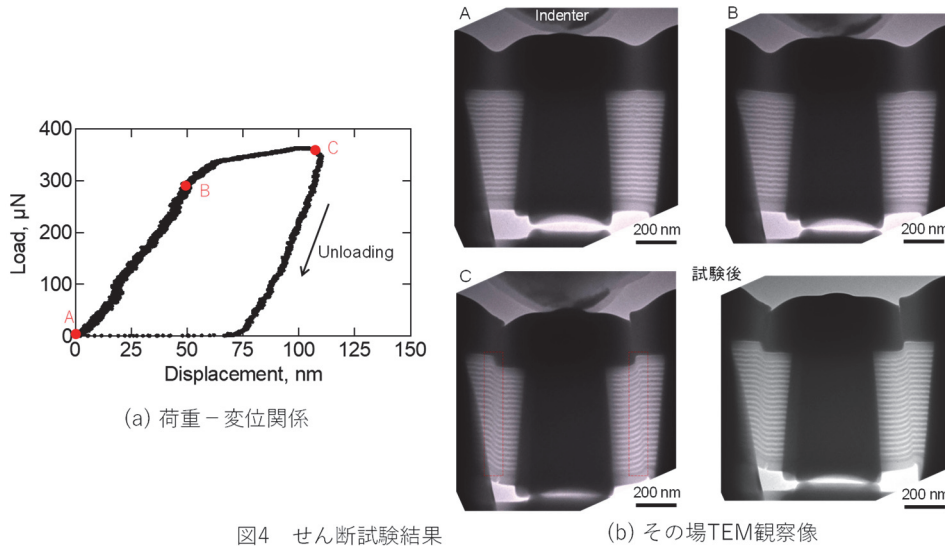


図4 せん断試験結果

(b) その場TEM観察像

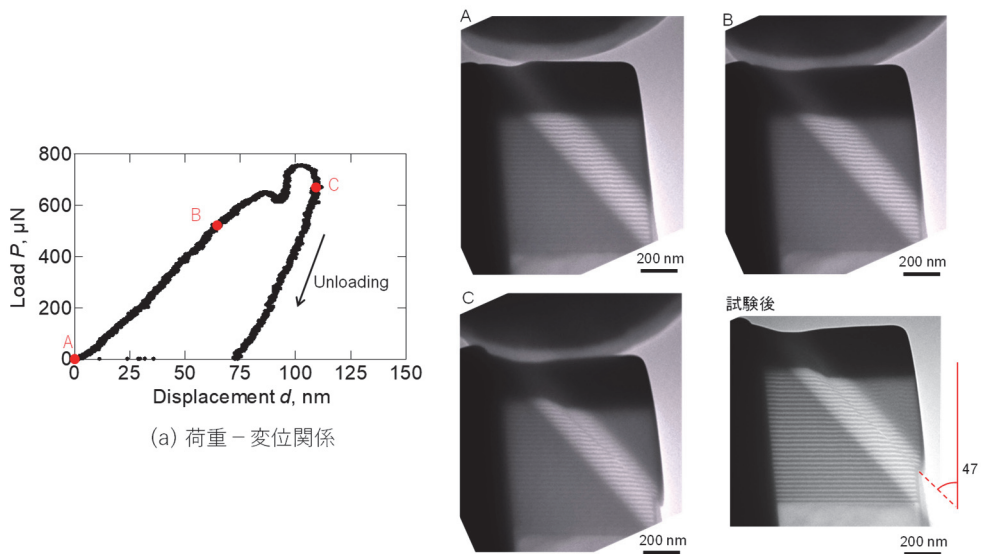


図5 圧縮-せん断試験結果

(b) その場TEM観察像

③圧縮-せん断試験 図5は、圧縮-せん断試験で得た荷重  $P$ -変位  $d$  関係と TEM 像を示す。負荷開始後、B 点 ( $P = 537 \mu\text{N}$ ,  $d = 67 \text{ nm}$ ) までほぼ線形に荷重が増大した。その後、傾きが徐々に低下して、荷重の低下が見られた。本試験は変位速度一定で行ったため、大きな局所変形が生じることで荷重低下が生じたと考えられる。さらに変位を増大させると再び荷重は上昇に転じて、その後2度目の荷重低下が生じた。その場 TEM 観察像より、観察部の中央付近で明確な局所せん断変形を確認したため、C 点 ( $P = 602 \mu\text{N}$ ,  $d = 107 \text{ nm}$ ) に達した時点で除荷した。試験中の TEM 像より弾性変形域である B 点付近までは、観察部上部の多層全体で圧縮変形が支配的であった。B 点でせん断変形が局所化し始め、界面を跨ぐせん断変形へと遷移した (B 点から C 点)。せん断応力の高い観察部上部の多層から下方の多層へ向かってせん断変形が進行した。

試験後のせん断帯は、界面の法線方向から  $47^\circ$  傾斜していた。これは有限要素法により解析した最大せん断応力の方向と一致した。本試験においても、局所的なせん断変形は最大せん断応力により支配される。

## (2) 化学反応の解析

既知の結晶構造に対応する回折パターンと本試験で得られた回折像を比較することで、力学負荷により新たに生成された結晶構造を検討した。

圧縮試験では、積層方向に巨視的に均一な圧縮変形が生じたため、SAD 像で得た多結晶構造のリング状パターンの半径を面間隔  $d$  に換算して、結晶構造を検討した。変形により明確に現れた面間隔は、 $0.133 \text{ nm}$ ,  $0.156 \text{ nm}$  であり、これらの候補となる Ti/Si 化合物として、 $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  (結晶タイプ:  $\text{Zr}_5\text{Si}_4$ ) または  $\text{TiSi}$  (結晶タイプ:  $\text{FeB-b}$ ) と推定した。

せん断試験および圧縮-せん断試験では、局所的なせん断帯が形成されたため、 $20 \text{ nm}$  程度の局所の電子回折が可能な NBD 法により回折像を取得した。図6に示すように、負荷前の試験片からは  $\alpha\text{-Ti}$ ,  $\text{Si}$ , および Ti/Si 化合物と推定される回折リングおよび回折スポットが存在した。負荷を与えることによって、せん断帯近傍領域に新たに  $0.133\text{-}0.134 \text{ nm}$ ,  $0.156\text{-}0.158 \text{ nm}$  の位置

に回折スポットが現れた。これらは、 $Ti_5Si_4$ （結晶タイプ： $Zr_5Si_4$ ）または  $TiSi$ （結晶タイプ： $FeB$ -b）と推定した。これらの実験結果より、せん断試験や圧縮-せん断試験において、局所化したせん断変形が生じた領域では化学反応が生じたと考えられる。

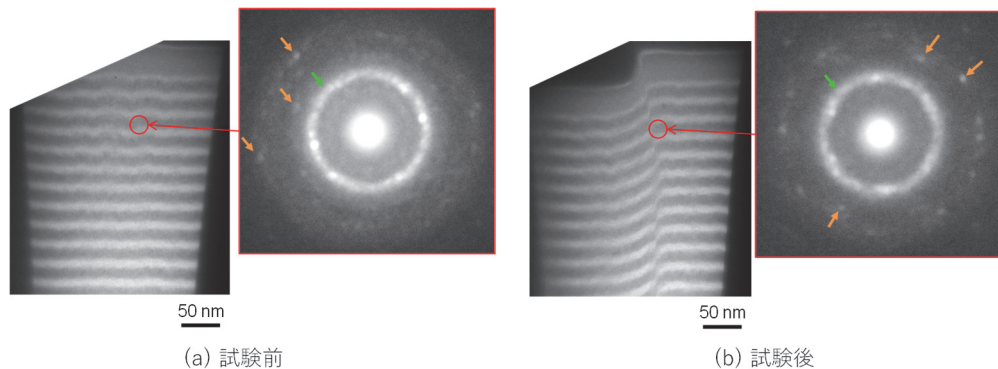


図6 せん断試験におけるナノビーム電子回折

### (3) 化学反応の微視的機構と負荷モードの影響

力学負荷により化学反応をもたらす基本変形モードとして、積層方向に対する圧縮、せん断、および圧縮とせん断の混合モードが挙げられる。図7は、実験結果から明らかになった各負荷モードに対する化学変化メカニズムを模式的に示す。異材が化学反応を起こして化合物を生成するには両材料が接触・混合する必要がある。圧縮負荷（図7(a)）では、Ti、Si、および予め存在した界面の化合物層の各層が塑性変形し、荷重軸に直交する方向に化合物層が引き延ばされる。これにより化合物層の膜厚、すなわち反応に対する拡散距離が減少し、さらに化合物層が破断することによって活性な新生界面を生成する。新生界面では化学反応が誘起される。このように積層方向に対する圧縮では、既存の界面（化合物層）の面積が増大するように広範囲で化学反応が生じる。一方、せん断負荷（図7(b)）では、荷重-変位関係の線形域では多層全体が一樣なせん断変形を起こす。その後、塑性変形の開始に伴い、せん断変形が局所化し、Ti層とSi層が新生界面を生成するようになる。このような界面を跨ぐせん断変形が進行することにより、局所的なせん断帯および周辺領域において化学反応が誘起される。化合物が形成されるのは、幅 nm オーダーのせん断帯近傍においてのみであり、一樣な圧縮によって広範囲で誘起される化学反応の誘起メカニズムとは大きく異なる。また、圧縮-せん断負荷（図7(c)）においては、負荷の初期段階では圧縮変形により膜厚が減少する。その後、積層方向に対する圧縮変形および最大せん断応力方向である約  $45^\circ$  方向に局所的なせん断変形が生じ、斜めに引き延ばされた形状となる。さらに変形が進行することにより、ナノスケール幅のせん断帯近傍の領域において化合物が生成される。せん断変形および圧縮-せん断変形では、圧縮変形による化学反応誘起メカニズムとは異なり、局所領域における新生界面を生成することが化学反応のメカニズムであることが分かった。

本研究で明らかになったように、多層ナノ薄膜は構造異方性を有しており、積層方向に対する負荷モードを変えることで初期の化学反応メカニズムを大きく変えることができる。このことは、局所の負荷モードを制御することにより、化学反応の生じる領域形態や寸法、および反応の程度を制御できることを示している。すなわち、本研究は、ナノ多層構造と変形による化学反応の制御を実現し、ナノマイクロデバイスの構造作製と機能創製に大きく寄与するものである。

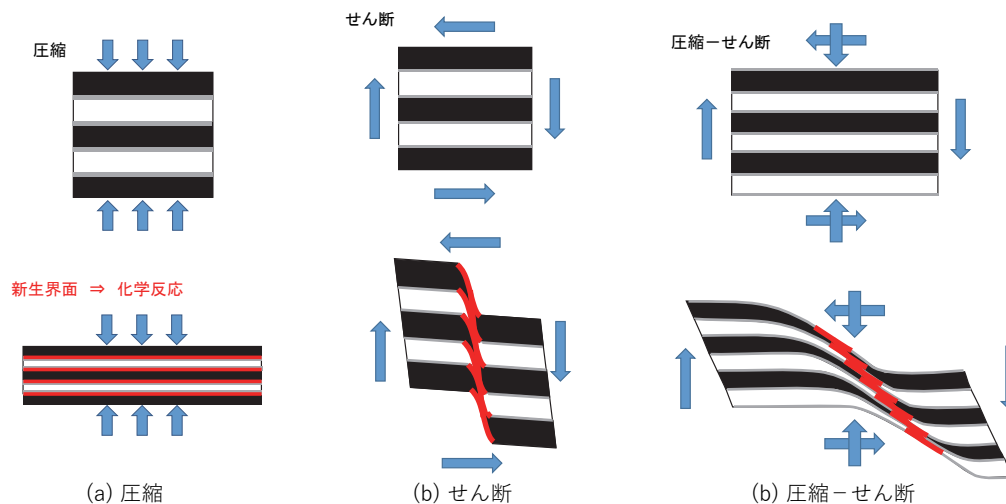


図7 化学反応メカニズムに及ぼす負荷モード依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hirakata Hiroyuki, Kawai Takashi, Kondo Toshiyuki, Minoshima Kohji	4. 巻 737
2. 論文標題 Plastic deformation dominates chemical reactions in Ti/Si multilayered nanofilms	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 105 ~ 114
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.031">https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.031</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hiroyuki HIRAKATA, Takashi KAWAI, Toshiyuki KONDO and Kohji MINOSHIMA
2. 発表標題 Stress-induced chemical reaction of Ti/Si multilayered nano-films
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting and Exhibits（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiro SHIRAIISHI, Kazumasa TOKUNAKA, Takahiro SHIMADA and Hiroyuki HIRAKATA
2. 発表標題 Shear deformation induces localized chemical reaction of Ti/Si multilayered nanofilms
3. 学会等名 15th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS2018)（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 徳中一将, 白石貴裕, 嶋田隆広, 平方寛之
2. 発表標題 Ti/Si多層ナノ薄膜の応力誘起化合物生成反応の力学的評価
3. 学会等名 日本材料学会第4回材料WEEK材料シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白石貴裕, 徳中一将, 嶋田隆広, 平方寛之
2. 発表標題 Ti/Si 多層ナノ薄膜の変形誘起化学反応
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河合貴志, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二
2. 発表標題 Ti/Si 多層ナノ薄膜の応力誘起化学反応開始の力学条件
3. 学会等名 日本機械学会M&M2017材料力学シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 河合貴志, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二
2. 発表標題 Ti/Si多層ナノ薄膜における応力誘起化学反応条件の検討
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第93期定時総会講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 瀨口高征, 白石貴裕, 嶋田隆広, 平方寛之
2. 発表標題 Ti/Si多層ナノ薄膜のせん断負荷による化学反応メカニズム
3. 学会等名 日本機械学会M&M2019材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	近藤 俊之  (Kondo Toshiyuki)  (70735042)	大阪大学・工学研究科 ・助教    (14401)	