

平成 22 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19360051

研究課題名 (和文) フェムト秒パルス光超音波共鳴法によるナノ薄膜の弾性定数の精密測定

研究課題名 (英文) Precise measurement of thin film elastic constant using picosecond resonant ultrasound spectroscopy

研究代表者 平尾 雅彦 (HIRAO MASAHIKO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：80112027

研究成果の概要 (和文)：

厚さがナノメートルオーダーの薄膜 (ナノ薄膜) の力学的性質を正確に計測することは、ナノ薄膜を用いたデバイスの健全性評価という実用的な理由だけでなく、物質の原子数が一方向に極端に減少したときの力学的性質の変化という学術的な興味も深い。本プロジェクトではフェムト秒パルスレーザーを利用して、薄膜内に数十～数百 GHz という超高周波の弾性波を励起し、その音速を計測する手法を確立した。そして、各種ナノ薄膜の弾性率評価およびこれを利用した健全性評価法を提案した。

研究成果の概要 (英文)：

Accurate evaluation of elastic properties of nanoscale thin films is an important issue in nanoscience and nanotechnology. We have developed the picosecond ultrasound spectroscopy method for the measurement of the elastic constant of nanoscale thin films and present its application to nondestructive evaluation method for reliability of nanomaterials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2008 年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：材料力学

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：弾性定数, ナノ薄膜, フォノン共鳴, 極短パルス光計測

1. 研究開始当初の背景

薄膜の弾性定数測定は実用的、学術的に大変興味深いテーマである。デバイス等の設計・製造に欠くことのできない薄膜の弾性定数であるが、バルク材と異なるため、また成

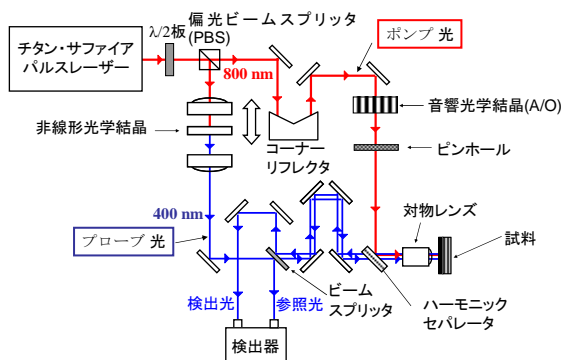
膜条件に大きく依存するため、個々に測定する必要がある。しかし、通常の引張り試験・曲げ試験・振動リード法・インデンテーション法等による測定法においては精度の良い測定を行うことは大変困難である。さらに、

その異方性を知ることはできない。そこで考案された手法がピコ秒レーザー超音波法である。

膜厚が数十ナノメートルスケールのナノ膜薄においては、構造が二次元的であり高い表面エネルギーを有すること、および、基板との熱膨張係数の違いや異種原子界面の存在により大きな格子ひずみが発生することから、バルク材では得られない機能が発現することがある。垂直磁気異方性や巨大磁気抵抗を示す多薄膜などが典型的な例である。これまで、これらナノ薄膜に関しては磁性や光学的性質といった機能に関する研究が重点的に行われてきた。しかし、近年、機能だけではなく力学的性質を把握することの重要性が強く認識されるようになってきた。これは、弾性ひずみなどの力学的な作用が薄膜の機能（例えば磁性）に直接影響を及ぼすことが明らかになってきたためである。力学的性質の中でも弾性定数は特に重要な物理量であり、多くの熱力学的諸量と密接に関わっているだけでなく、結晶性や欠陥の存在を強く反映する量でもある。つまり、弾性定数を精密に計測することにより、ナノ薄膜の力学と機能のつながりを系統的に探求することができ、また薄膜の欠陥評価・健全性評価を行うこともできる。

2. 研究の目的

このように、ナノ薄膜の弾性定数を正確に計測することは学術的・実用的な意義が大きく、これまでも世界中で様々な計測方法が提案されてきた。しかし、機能や構造とのかかわりを議論できるほどの精度は達成されていない。例えば、ナノ薄膜においては異常に弾性定数が増加する（～2倍）スーパーモジュラス効果と呼ばれる現象が報じられたが、追試験で再現できないこともあり、肯定派と否定派の論争に終止符が打たれないままである。弾性定数の測定精度が低く、信頼性の高いデータが得られないのである。さらに、薄膜の物性を探求するためには低温における測定を行う必要がある。そこで、申請者らは極短パルス光計測技術を駆使して、薄膜内に超音波共鳴を引き起こし、ナノ薄膜の弾性定



数を室温から 10 K の温度域において正確に計測する手法を開発し、標準化することを目指す。

3. 研究の方法

上図に示すように新しく光学系を構築した。チタン・サファイアパルスレーザーからの出力パルス光 (800 nm, 200 fs) を偏光ビームスプリッタにより分離する。透過光を音響光学素子によって変調した後、試料表面に集光して弾性波を励起するためのポンプ光 (800 nm) として用いる。他方のパルス光は、非線形光学結晶に通し、倍波 (400 nm) とした後、以下のようにして弾性波の検出に用いる。まず、ビームスプリッタにより一部を参照光としてバランス検出器に入れる。ビームスプリッタを透過させたパルス光をプローブ光として試料に照射する。薄膜表面が弾性波によってひずんでいる場合、光の反射率と位相は参照光とは異なる。その反射光をバランス検出器に入力し、参照光の成分を差し引いた出力をロックインアンプで増幅してモニターする。コーナーリフレクタをステージで移動してポンプ光の光路長を变化することにより、ポンプ光が入射してからプローブ光が試料表面に照射されるまでの時間を変化させる。これにより、試料表面のひずみの時間変化をとらえることができ、薄膜が力学的な共振を起こしているときの振動の様子をモニタリングする。得られた波形を FFT 処理すれば共鳴周波数を決定することができる。

4. 研究成果

Co 薄膜, Cu 薄膜, ダイヤモンド薄膜の弾性定数を計測した。チタン・サファイアパルスレーザーからの出力パルス光を音響光学素子によって変調した後、試料表面に集光して弾性波を励起する。また、分岐したプローブパルス光を非線形光学結晶に通し、弾性波の検出に用いた。ポンプ光の光路長を变化することにより、ポンプ光が入射してからプローブ光が試料表面に照射されるまでの時間を変化させる。これにより、試料表面のひずみの時間変化をとらえることができ、ポンプ光によって励起された力学的な共振（フォノン共鳴）をモニタリングすることができる。得られた波形を FFT 処理すれば共鳴周波数を決定し、X 線回折計測より得た膜厚から弾性定数を決定する。それぞれ、微視構造と強い相関が得られ、弾性定数の精密計測により、ナノ薄膜の非破壊検査が可能であることを十分に示唆する結果である。さらに、Pt 薄膜に対して低温域において弾性定数の測定が可能なクライオスタットの開発を行った。液体窒素温度であるが、良好な共振信号が得ら

れた。

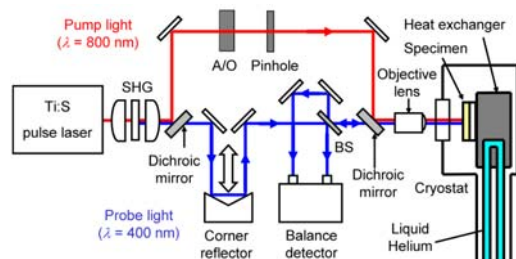
様々な膜厚や基板，熱処理に対して，ナノ薄膜の弾性定数を測定した結果，ほとんどの薄膜において，弾性定数がバルク値を下回った。これは，薄膜が成長する過程において，粒子が成長し結合するが，結合界面における結合力が弱いことに起因すると考えた。結合界面の体積分率は小さいが，界面領域のアスペクト比は大きく，不完全結合部を高アスペクト比・低弾性率を有する介在物としてモデル化し，これがもたらす弾性定数の低下をマイクロメカニクスによって計算した。その結果，わずかに体積分率がわずかに0.1%程度の介在物においても，弾性定数が数十%低下することが判明した。ナノ薄膜においては，高アスペクト比・低弾性の欠陥領域が形成されることが多く，これらは顕微鏡観察では検出が困難である。しかし，弾性定数はこれらの介在物に感度が高いため，弾性定数を用いたナノ薄膜の健全性評価の有効性を確認した。

さらに，Pt 薄膜の低温における弾性定数測定を行った。試料として RF マグネトロンスパッタを用いて Pt 薄膜を作製した。基板には {001} Si 単結晶基板を用い，成膜前に中性洗剤，アセトン，エタノール，ピラニア溶液，蒸留水の順で洗浄した。スパッタリング条件は初期真空度 8.6×10^{-6} Pa，成膜中は基板周辺を内圧 8.0×100.1 の Ar 雰囲気とし，RF パワー 50 W で成膜を行った。成膜後，熱処理として基板温度を 500°C に加熱し，加熱後 30 分間保持し，チャンパー内で $10^\circ\text{C}/3\text{min}$ のペースで徐冷した。試料の膜厚は X 線反射率 (Grazing Incidence X-ray Reflectivity: GXIR) 法を用いて測定した。

また，X 線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) 法を用いて構造解析を行った。干渉による反射率の振動周期から Pt 薄膜の膜厚を 106.67 nm とした。XRD 測定による構造解析により，この試料は膜面に対して (111) 面が平行になる集合組織を示した。

試料を極低温領域まで冷却しながらレーザー超音波計測を行うために，クライオスタットを組み込んだ光学系を構築した。下図に構築した光学系を示す。

クライオスタットはトランスファーチューブで液体ヘリウムタンクと接続され，ガスフローポンプで流路内を負圧にすることにより銅製の熱交換器に対してヘリウムを連続的に供給する。クライオスタット内部は真



空断熱と輻射シールドによって優れた断熱性を持つ。試料は熱交換器に固定されたサンプルホルダ上に真空用グリースで貼り付けて固定する。熱交換器には温度センサとヒーターが取り付けられており，室温から 4 K 程度まで試料温度を調整することを可能とした。

Pt 単結晶の弾性定数の温度依存性についてはすでに報告例がある。Macfarlane らは $\langle 110 \rangle$ 方向に伝播するせん断モードの超音波パルス計測により，Pt 単結晶の C' ($= (C_{11} - C_{12})/2$) は通常の温度依存性を示すが， C_{44} が異常な温度依存性を示すことを報告した

(R. E. Macfarlane, J. A. Rayne, and C. K. Jones, Phys. Lett., 18, 91 (1965).). しかし， $[111]$ 方向の縦波弾性定数 $C_{\langle 111 \rangle}$ を算出するためには Pt 単結晶の C_{ij} の 3 つの独立な成分が全て必要である。つまりあと 1 つ温度依存性のデータが必要であるが，他に Pt の温度依存性を議論した過去の研究はない。そこで Pd の温度依存性に注目した。Pd は第 10 族元素に分類される元素であり，周期表で Pt の一段上に位置することからもわかるように Pt と非常に近い性質を持つ金属である。Rayne らは Macfarlane らと同様の実験手法を用い，せん断モードだけでなく縦波のモードも使用して Pd の弾性定数の温度依存性を調査している (J. A. Rayne, Phys. Rev., 118, 1545 (1960).) Pd においても C' は通常の温度依存性を持ち， C_{44} の温度依存性には異常が認められることを報告した。Rayne らは 3 つの温度依存性データを報告しており，これにより Pd 単結晶の全ての弾性定数の温度依存性が得られる。Pt と Pd の C_{44} は近い温度依存性を持ち， C' には大きな差異が報告されていないことから，実験値のない Pt の $C_{\langle 110 \rangle}$ についても Pd に近い性質を持つと期待できる。以上の 2 つの実験値 (C_{44} および C') と 1 つの予想値 ($C_{\langle 110 \rangle}$) より，Pt 単結晶の C_{ij} の温度依存性を得ることができる。これによると，300K 以下の温度で，温度低下にともなって弾性定数が低下するという異常性が認められる。これがナノ薄膜においても成り立つかどうかを調べる。

Si 基板上に成膜した Pt 薄膜 (膜厚 $= 106.67$ nm) を室温から 10 K まで冷却し，10 K ごとに PSLU 法により多重反射パルスエコーを観測した。2 つ目のエコーまでの時間から試料の音速を計算し，弾性定数を算出した。密度は室温におけるバルクの報告値を使用した。その結果，バルク材で予測される温度依存性と比較して，大きな弾性定数変化が観測された。また，バルクで見られたような弾性定数の異常な温度依存性はナノ薄膜においては確認されなかった。このように，ナノ薄膜の弾性はバルク材とは大きく異なる可能性を強く示す結果を得ることができ

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6件, すべて査読有です)

- ① 谷垣健一, 多根井寛志, 草部浩一, 荻博次, 中村暢伴, 平尾雅彦, “第一原理計算によるナノ結晶ダイヤモンドの非sp³結合領域の構築とその弾性特性に及ぼす影響の解析”, 日本機械学会論文集 A編, 75-758, 1424-1429 (2009).
- ② H. Tanei, N. Nakamura, H. Ogi, M. Hirao, R. Ikeda, ” Unusual elastic behavior of nanocrystalline diamond thin films”, Phys. Rev. Lett., 100, 016804 (2008).
- ③ N. Nakamura, A. Uranishi, T. Shagawa, H. Ogi, M. Hirao, and M. Nishiyama, “Laser-Induced Coherent Acoustic Phonons for Measuring Elastic Constants of Ultra-Thin Films”, J. Sol. Mech. Mater. Eng, 2, 1420-1426 (2008).
- ④ N. Nakamura, H. Ogi, and M. Hirao, “Stable Elasticity of Epitaxial Cu Thin Films on Si”, Phys. Rev. B, 77, 245416 (2008).
- ⑤ N. Nakamura, H. Ogi, T. Shagawa, and M. Hirao, “Recovery of Elastic Constant of Ultrathin Cu Films by Low Temperature Annealing”, Appl. Phys. Lett., 92, 141901 (2008).
- ⑥ N. Nakamura, H. Ogi, T. Nakashima, M. Hirao, and M. Nishiyama, “Fast Recovery of Elasticity of Cu Thin Films at Room Temperature Studied by Resonant-Ultrasound Spectroscopy”, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 4450-4453 (2007).

[学会発表] (計10件)

- ① 中村暢伴, 加計陽介, 荻博次, 平尾雅彦, ”サブテラヘルツ超音波によるナノ薄膜の弾性定数計測”, 2009年日本機械学会年次大会, 2009年9月14日, 岩手大学.
- ② 谷垣 健一, 荻博次, 平尾雅彦, 松川和人, 原田博文, “ピコ秒レーザー超音波法によるSi ウェハ－中のナノ欠陥評価”, 2009年日本機械学会年次大会, 2009年9月14日, 岩手大学.
- ③ 谷垣健一, 多根井寛志, 草部浩一, 荻博次, 中村暢伴, 平尾雅彦, “ナノ結晶ダイヤモンドの非sp³ 結合領域とその弾性特性に対する第一原理シミュレーション”, 第56回応用物理学関係連合講演

会, 2009年4月1日, 筑波大学筑波キャンパス.

- ④ 中村暢伴, 加計陽介, 荻博次, 平尾雅彦, “ピコ秒超音波によるエピタキシャル薄膜の弾性特性評価”, 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年4月1日, 筑波大学筑波キャンパス.
- ⑤ 中島丈雄, 中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, ” Study on fast recovery of elastic constants of metallic thin films by resonant-ultrasound spectroscopy”, 第29回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2008年11月13日, 仙台市シルバーセンター.
- ⑥ 中島丈雄, 中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, ” 金属薄膜の成膜直後における弾性定数の高速回復現象のモニタリング”, 日本機械学会関西支部第83期定時総会講演会, 2008年3月15日, 大阪大学豊中キャンパス.
- ⑦ 中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “ナノ薄膜の弾性特性に関する研究～超音波を利用した弾性定数計測法の開発～”, 第39回マイクロマテリアル部門委員会, 2008年1月29日, 神戸大学.
- ⑧ 中村暢伴, “異常に大きな弾性ひずみを受ける薄膜内の超音波特性”, 非線形現象を利用した非破壊検査・材料評価研究会第6回研究会, 2007年12月19日, 京大会館.
- ⑨ 多根井寛志, 中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “Elastic constants of Co/Pt superlattice studied by acoustic measurements and ab initio calculation”, 第28回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2007年11月15日, つくば国際会議場.
- ⑩ 中村暢伴, 荻博次, 平尾雅彦, “Elastic Stability of Epitaxial Cu Thin Films: Measurement by Acoustic-Phonon Resonance”, 第28回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2007年11月15日, つくば国際会議場.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平尾雅彦 (HIRAO MASAHIKO)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 80112027

(2) 研究分担者

荻博次 (OGI HIROTSUGU)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 90252626

中村暢伴 (NAKAMURA NOBUTOMO)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号：50452404

垂水竜一 (TARUMI RYUICHI)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30362643

(3) 連携研究者
()

研究者番号：