

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20686010

研究課題名 (和文) 自己組織的手法によるナノ構造集合薄膜の創製とその力学特性評価

研究課題名 (英文) Realization of thin films consisting of structured nanoelements by a self-organization method and evaluation of their mechanical properties

研究代表者

平方 寛之 (HIRAKATA HIROYUKI)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40362454

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、自己組織的手法によって形態を制御したナノ構造要素群の作製が可能である動的斜め蒸着法に着目し、力学的自由度の高い構造薄膜作製法の開発、およびその特徴的な変形・強度特性の実験的評価を行った。とくに、ナノ構造に対する独自の評価実験方法を開発し、ナノ要素の非対称構造に起因する力学特性の異方性を定量的に評価するとともに、ナノ要素と基板の界面強度の支配力学を明らかにした。また、先駆的な試みとして、高強度ナノ複合構造の作製を行った。

研究成果の概要 (英文)：

Thin films consisting of structured nanoelements were fabricated by a self-organization method or glancing angle deposition, and their deformation and strength were experimentally investigated. An experimental method for evaluating the mechanical properties of nanoelements was developed. The mechanical anisotropy due to the asymmetric structure of oblique nanocolumns was evaluated using the method, and the mechanics of interface fracture in the nanoscale was clarified. In addition, high strength nano-composite structures were realized as a pioneered attempt.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	15,200,000	4,560,000	19,760,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

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：ナノ構造、力学特性、材料力学、材料強度、自己組織化、薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

基板表面に垂直な方向から大きく傾いた角度から物理蒸着を行い、かつ基板を面内回転させることによって、傾斜コラム、螺旋、ジグザグなどの特徴的な構造を持つナノメ

ートルオーダーの要素が自己組織的に密生したナノ構造集合薄膜を作製することができる。ナノ構造集合薄膜は、多様な要素形態に起因して従来材料では発現し得ない幅広い力学特性を示す。その特性を用いること

によって、様々な機能を持つ微小電気機械デバイスを創生することが期待できるが、その実現にはナノ構造集合薄膜の変形と破壊に関する基礎的な理解が不可欠である。

しかし、これまでに行われている力学的研究は、膜厚方向の圧縮特性に関するデモンストレーション的な実験が数例あるに過ぎなかった。これは、ナノ構造集合薄膜の微小さと離散的な要素の集合体であるという特徴に起因して、評価実験が困難であったためである。均質薄膜の力学特性の評価法としては、ナノインデンテーション法などの圧子による負荷試験や自立膜の変形試験が行われている。しかし、ナノ構造集合薄膜では、方向性を持った要素の構造に起因して変形に大きな異方性を有するにもかかわらず、前者の方法では膜厚方向の変形特性しか評価できない。また、離散的な要素の集合体であるため周囲の薄膜や基板による連結がなければ自立膜に対する試験が不可能である。

研究代表者は、集束イオンビームによる微小試験片の作製と、微小圧子による局所力学実験装置を用いた、微小構造体およびその界面に対する独自の強度評価実験法の開発を行っており、これまでに培った実験技術を応用することで上記の困難さを克服したナノ構造集合薄膜の力学・強度特性評価法を確立することに思い至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、自己組織的手法によって任意の材料に対して形態を制御したナノ構造要素群の作製が可能である動的斜め蒸着法に着目し、力学的自由度の高いナノ構造薄膜作製法を開発するとともに、作製したナノ構造集合薄膜の特徴的な変形と破壊を支配する力学則を独自の評価実験法によって明らかにすることを目的とする。具体的なターゲットは以下の通りである。

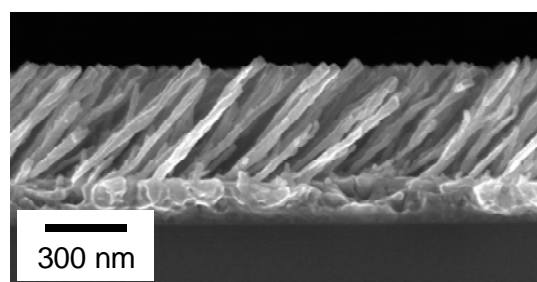
- (1) ナノ構造薄膜作製法の開発
- (2) ナノ構造薄膜に対する力学・強度特性評価実験法の開発
- (3) 変形・強度異方性の評価
- (4) 界面破壊クライテリアの解明
- (5) ナノ構造の複合化による高強度化

## 3. 研究の方法

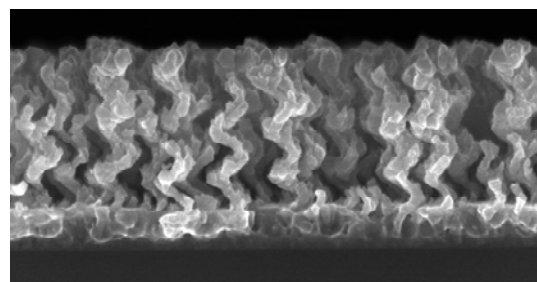
- (1) ナノ構造薄膜作製法の開発

本研究では、動的斜め蒸着法を用いたナノ構造集合薄膜の作製が不可欠であり、高真空チャンバーに、電子ビーム蒸着装置と基板傾斜・回転制御機構を組み込んだ独自の装置を設計・製作した。装置の調整を進めることによって、図1に示すような、傾斜コラム、らせんコラム、直立コラムなどの所望のナノ構造集合薄膜の作製が可能になった。図は、素材としてチタンを用いて作製したナノ構造要素群の

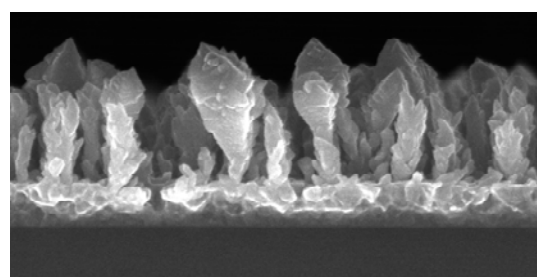
走査型顕微鏡 (FESEM) 写真を示している。



(a) 傾斜コラム



(b) らせんコラム



(c) 直立コラム

図1 動的斜め蒸着法によって作製したナノ構造集合薄膜 (チタン)

- (2) ナノ構造薄膜に対する力学・強度特性評価実験法の開発

図2に示すように、複数のナノ構造要素からなる集合薄膜を剛性の高いキャップ層と基板で挟みこんだサンドイッチ構造のマイクロ試験片を作製し、原子間力顕微鏡に組み込んだ局所力学実験装置によって圧子を用いてキャップ層に対して水平方向への負荷を行うことで、ナノ構造に変形・破壊の駆動力を与える。1本のナノ構造要素の反力は小さいためその測定は困難であるが、多数の要素をキャップ層で連結することによって反力が増加するため、荷重の制御が容易になる。ナノ構造層は、細長い柱状要素が離散的に配列しているため、キャップ層に比べて剛性が低い。このため、キャップ層は剛体的に変位し、試験片に含まれるナノ構造要素は一様に変形する。これにより、要素同士の干渉を防止することができるとともに、測定される圧子の変形はほぼナノ構造要素の変形を反映

したものとなる。

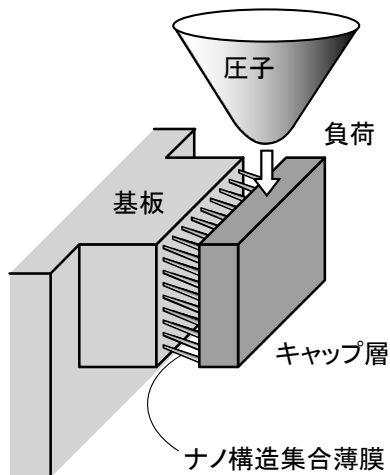


図 2 ナノ構造集合薄膜に対する力学・強度特性評価実験法

### (3) 変形・強度異方性の評価

チタンを素材としてシリコン基板上に寸法の異なる傾斜コラム、らせんコラム、および直立コラム構造を有するナノ構造集合薄膜を作製した(図1)。これらのナノ構造集合薄膜に対する変形実験を行い、要素構造と変形特性の相関に関する基本的な知見を得た。

一方、図1(b)と(c)のような直立したコラムではコラム長手方向と水平方向の剛性に大きな異方性が存在するが、要素構造が基板法線に対して非対称である図2(a)のような傾斜コラムでは、水平方向の変形特性にも負荷方向によって異方性が存在すると考えられる。そこで、図3に示すように、要素の傾斜方向に対する負荷方向を変えた試験を実施することにより、強度に及ぼす変形異方性の影響について検討した。

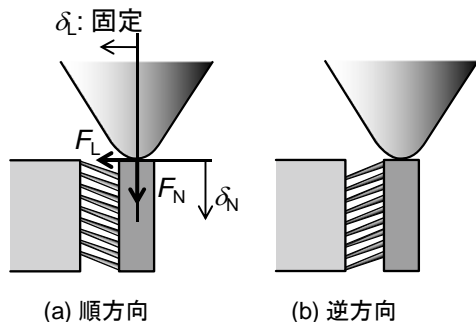


図 3 変形・強度異方性評価実験

### (4) 界面破壊クライテリオンの解明

ナノ構造要素を微小デバイスの構造部材として使用するには、周囲の基板や薄膜との界面の強度が重要である。界面は変形特性のミスマッチや原子配列の不整によって応力が集中する箇所であり、とくに界面端は材料

の組合せと端部形状によっては特異応力場となるため、破壊の優先的な箇所になる。マクロなスケールでは、特異場の強さに基づく強度評価が有効であることが知られている。しかし、寸法の縮小に伴い応力分布は相似的に縮小するため、直径が10 nmのオーダーであるナノ構造要素では、界面端に生じる特異応力場の領域は nm オーダーの局所に限定される。このようなナノスケールの応力拡大がどの程度破壊に関与するかは明らかになっていない。そこで、ナノ構造要素と基板の界面強度を支配する力学則の解明を目的として、チタン傾斜コラム集合薄膜とシリコン基板の界面強度実験を行った。

図4に、供試材の断面SEM像を示す。チタン傾斜コラムの寸法は高さ  $444 \pm 23$  nm であり、直径は最も小さい基板界面で約 20 nm である。シリコン基板とチタン傾斜コラムの界面が評価対象である。

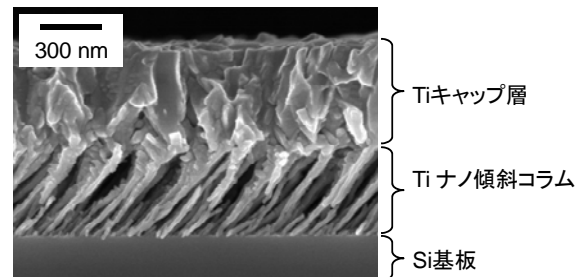


図 4 シリコン基板上に作製したチタンナノ傾斜コラム

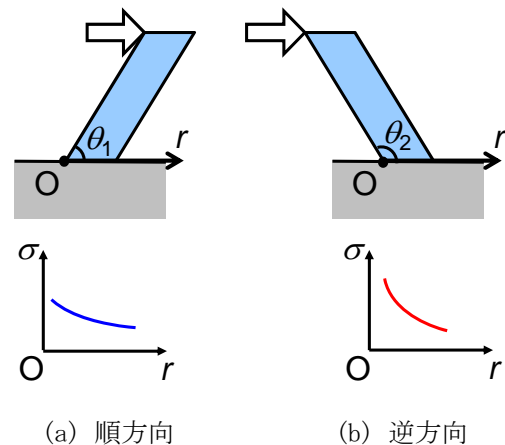


図 5 傾斜コラムにおける負荷方向による界面上の応力分布の相異

界面端に生じる応力特異性の度合いは端部形状に依存する。傾斜しているコラムでは、端部形状が一樣でない。図5(a)に示すように傾斜方向に沿った負荷が作用するとき、コラムの曲げ変形により左側の端部に引張応力が作用する。しかし、端部角度  $\theta_1$  が小さいため応力特異性は小さい。一方、図5(b)に示すように傾斜方向と逆向きに負荷が作用する

とき、同様に左側の端部に引張応力が作用するが、端部角度 $\theta_2$ が大きいため高い応力特異性を示す。このようにコラム構造と負荷方向によって界面上の応力分布形状が異なる。本研究では、図3に示す順方向と逆方向の試験片を用いて界面破壊実験を行い、両者の結果を比較することによって、形状や負荷によらない界面破壊の支配力学則を明らかにすることを意図した。

#### (5) ナノ構造の複合化による高強度化

ナノ構造集合薄膜は平坦な材料に比べて表面積の割合が極めて大きく、様々な物理的・化学的特性が向上する。これらの特性を利用した、高効率な光触媒、太陽電池、ガスセンサーなどの実用化が期待されている。しかし、高機能を得る代償として、細長い構造に起因して外力が作用した場合の強度が低く、このことが様々な応用へのネックとなっている。一方、微小粒子間の液架橋力を駆動力とする自己集積化法によって、粒子を規則的に配列させ、最密な集合構造を形成できる。本研究では、先駆的な試みとして、動的斜め蒸着法によって作製したナノ構造要素に対して、液架橋力を利用したナノ粒子の集積を行い(図6)、高い強度・力学特性と広い表面積を兼ね備えた新規ナノ複合構造を作製するとともに、その機械的特性を評価した。

シリコン基板上に、動的斜め蒸着法によって二酸化シリコンナノ傾斜コラムを作製した。予めシリコン基板上に、成長の核となる凸部を集束イオンビーム加工によって作製し、直径や間隔を制御した傾斜コラムを作製した。ここでは、直径120 nmのコラムを作製した。つぎに、平均粒子径110 nmの二酸化シリコン粒子をナノ傾斜コラムに集積させた。ナノ傾斜コラムを作製した基板を、ナノ粒子コロイド溶液に浸漬し、大気中に引き上げる手法で粒子を集積させた。分散媒には二酸化シリコンとの適度な親和性を有するイソプロパノールを用いた。コラム濃度を調整することによって、コラム間に適度な量の粒子が存在するナノ複合構造の作製に成功した。

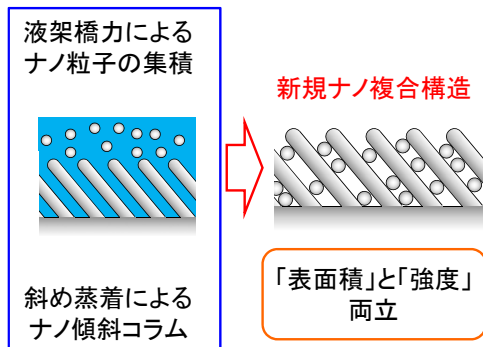
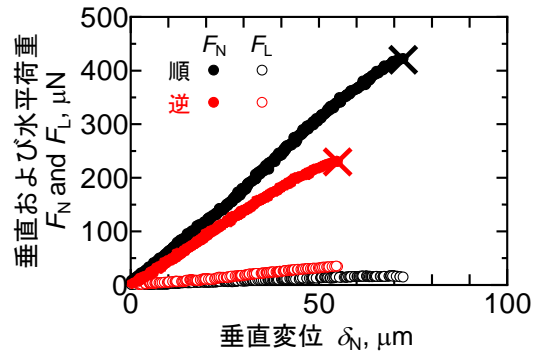
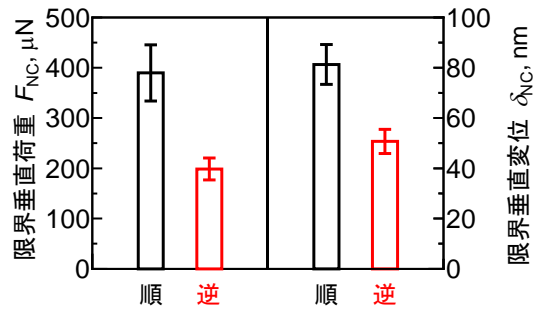


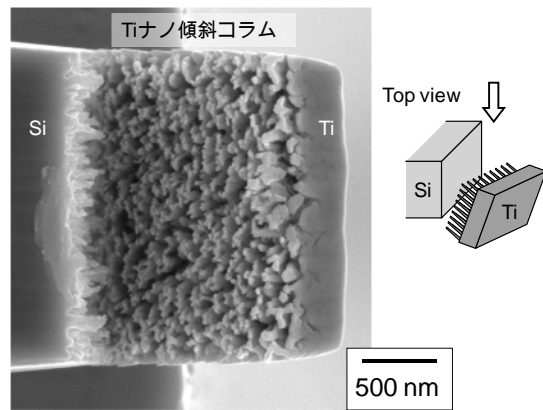
図6 ナノ傾斜コラムとナノ粒子による高強度ナノ複合構造の作製



(a) 荷重-変位関係



(b) 限界垂直荷重および変位



(c) 界面破壊した試験片

図7 チタンナノ傾斜コラムの界面破壊実験

## 4. 研究成果

### (1) 変形・強度異方性の評価

図7(a)に、チタンナノ傾斜コラム試験片に対する負荷実験における垂直荷重 $F_N$ と垂直変位 $\delta_N$ の関係を示す。順方向、逆方向試験片ともに、垂直変位 $\delta_N$ は、垂直荷重 $F_N$ の増加に伴って単調に増加するが、試験片の剛性は順方向の方が大きく、負荷方向によって変形特性が異なることが分かる。垂直変位 $\delta_N$ が急増する点(図中のX点)を明確に評価することができ、このときの垂直荷重 $F_N$ を破壊荷重 $F_{NC}$ 、垂直変位 $\delta_N$ を破壊変位 $\delta_{NC}$ と定義した。 $F_{NC}$ と $\delta_{NC}$ の平均値を図7(b)に示す。順方向試験片は逆方向試験片よりも $F_{NC}$ が約

2.0 倍、 $\delta_{NC}$  が約 1.6 倍大きく、負荷方向によって強度と許容変形量に大きな異方性が現れた。図 7 (c) に、順方向試験片の試験後の顕微鏡 (FESEM) 観察像を示す。試験片は、チタンナノ傾斜コラムとシリコン基板界面もしくは、界面近傍で破壊した。

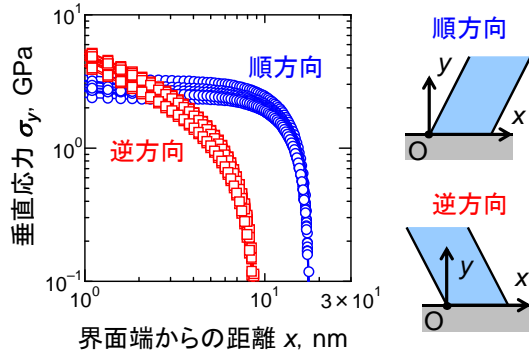


図 8 界面破壊時の界面上の応力分布

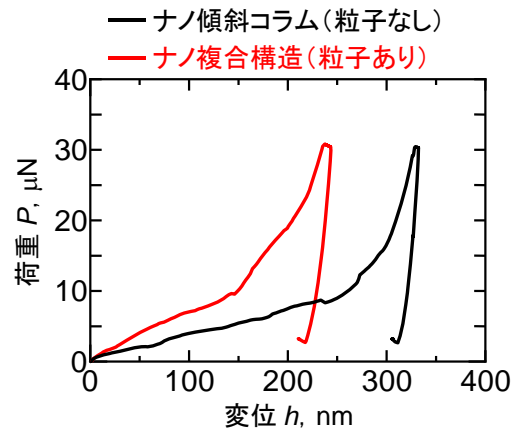
### (2) 界面破壊クライテリオン の 解 明

図 7 の実験結果を基に、破壊時のチタンナノ傾斜コラムとシリコン基板の界面における応力分布を有限要素法によって解析した。図 8 に、界面上の垂直応力分布を示す。順方向と逆方向のいずれの試験においても垂直応力  $\sigma_y$  が最も高くなる試験片端部 (圧子側) のコラムにおける分布を示している。横軸は、界面端からの距離であり、圧子側の界面端を原点としている。図には、複数の試験片に対して実施した結果を全て示している。順方向、逆方向ともに界面端近傍では特異応力場となっている。端部形状の違いに起因して、逆方向の方が特異性が高く (勾配が急) になっている。順方向と逆方向の垂直応力は、界面端から遠方の領域では大きく異なっているが、界面端近傍の約 3 nm の領域に着目すると、両者は同程度となっている。順方向と逆方向の試験片は負荷方向が異なるのみで、同一寸法のチタンおよびシリコンによって構成されるため、本質的な界面強度は同じであると考えられる。したがって、順方向と逆方向で界面破壊時の応力場が良い一致を示すことは、本材の界面破壊は、界面端近傍の nm オーダーの極めて局所的な応力拡大によって支配されていることを示唆している。

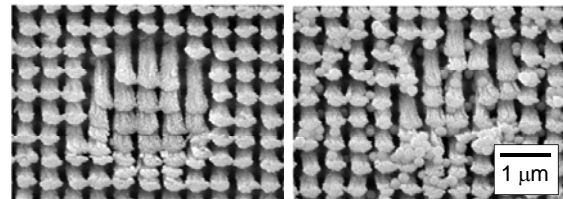
### (3) ナノ構造の複合化による高強度化

二酸化シリコンナノ複合構造の力学特性を評価するため、直径 1.4  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドフラットパンチを用いた圧子負荷実験を行った。図 9 (a) に荷重-変位関係を示す。図には、ナノ粒子を集積させていないナノ傾斜コラムに対する結果も併せて示している。粒子の集積によって剛性が向上していることが分かる。図 9 (b) に、試験後の FESEM 像を示

す。粒子のないコラムは大きく変形し、コラム同士が接触している。一方、ナノ複合構造では粒子が要素間に入り、力の伝達を行うことで、コラムの変形が抑制されている。この結果は、ナノコラムとナノ粒子の複合化によって広い表面積と強度を併せ持つナノ複合構造が実現可能であることを示している。



(a) 荷重-変位関係



(b) 試験後の FESEM 像 (上面図)

図 9 ナノ複合材料の変形特性評価実験 (フラットパンチ圧子の押込み実験)

## 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 4 件)

(1) Tomohiro MARUYAMA, Hiroyuki HIRAKATA, Akio YONEZU and Kohji MINOSHIMA, Realization of Freestanding Wrinkled Thin Films with Flexible Deformability, Applied Physics Letters, Vol. 98 (2011), pp. 041908-1-3, 査読有

(2) Hiroyuki HIRAKATA, Kenji ITO, Akio YONEZU, Hiroaki TSUCHIYA, Shinji FUJIMOTO and Kohji MINOSHIMA, Strength of Self-Organized  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays, Acta Materialia, Vol. 58 (2010), pp. 4956-4967, 査読有

(3) Hiroyuki HIRAKATA, Hiroki OGIWARA, Akio YONEZU and Kohji MINOSHIMA, Evaluation of Incipient Plasticity from Interfaces between Ultra-Thin Gold Films

and Compliant Substrates, Thin Solid Films, Vol. 518 (2010), pp. 5249-5256, 査読有  
(4) Hiroyuki HIRAKATA, Takeshi YAMADA, Yoshiki NOBUHARA, Akio YONEZU and Kohji MINOSHIMA, Hydrogen Effect on Fracture Toughness of Thin Film/Substrate Interfaces, Engineering Fracture Mechanics, Vol. 77 (2010), pp. 803-818, 査読有

〔学会発表〕(計 16 件)

- (1) 西平拓, 平方寛之, 箕島弘二, 斜め蒸着法により作製した Ti ナノ傾斜コラムの界面強度, 日本機械学会関西支部第 86 期定時総会講演会, 京都工芸繊維大学, 2011.3.19-20, 講演論文集 No.114-1, pp. 5-15
- (2) 味岡佳史, 平方寛之, 米津明生, 箕島弘二, マルチスケールセルフアセンブリによるナノ複合構造の作製と力学特性評価, 日本機械学会関西支部第 86 期定時総会講演会, 京都工芸繊維大学, 2011.3.19-20, 講演論文集 No.114-1, pp. 5-16
- (3) 西嶋修, 近藤俊之, 二宮諒, 米津明生, 平方寛之, 箕島弘二, 自立 Cu ナノ薄膜の破壊じん性の膜厚依存性, 日本機械学会関西支部第 86 期定時総会講演会, 京都工芸繊維大学, 2011.3.19-20, 講演論文集 No.114-1, pp. 6-9
- (4) 西平拓, 平方寛之, 箕島弘二, 斜め蒸着法により作製したナノ構造要素の界面強度, 第 54 回日本学術会議材料工学連合講演会, ハートピア京都, 2010.10.25-27, 講演論文集, pp.304-305
- (5) 福原直道, 味岡彰一, 平方寛之, 米津明生, 崎原雅之, 箕島弘二, Al ナノ薄膜のクリープ特性の膜厚依存性, 日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス, 長岡技術科学大学, 2010.10.9-11, 講演論文集 No.10-9, OS1505
- (6) 西平拓, 増井和樹, 平方寛之, 箕島弘二, 非対称ナノ構造を有する薄膜の界面強度異方性, 日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス, 長岡技術科学大学, 2010.10.9-11, 講演論文集 No.10-9, OS1506
- (7) 西嶋修, 福原直道, 平方寛之, 米津明生, 箕島弘二, 自立 Cu ナノ薄膜試験片の作製と破壊じん性評価, 日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス, 長岡技術科学大学, 2010.10.9-11, 講演論文集 No.10-9, PS4
- (8) 味岡彰一, 平方寛之, 崎原雅之, 箕島弘二, 自立薄膜試験片を用いたサブ $\mu\text{m}$ 厚 Al 膜のクリープ特性評価, 日本機械学会関西支部第 85 期定時総会講演会, 神戸大学, 2010.3.16-17, 講演論文集 No.104-1, p.1-2
- (9) 伊藤賢二, 平方寛之, 箕島弘二, 自己組織化  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ構造配列の強度特

性, 日本機械学会関西支部第 85 期定時総会講演会, 神戸大学, 2010.3.16-17, 講演論文集 No.104-1, p.1-6

- (10) 平方寛之, 西平拓, 箕島弘二, 傾斜ナノコラム集合薄膜の摩擦特性の異方性, 日本機械学会 2009 年度年次大会, 岩手大学, 2009.9.13-16, 講演論文集(8), No.09-1, p.45-46
- (11) 伊藤賢二, 平方寛之, 箕島弘二, 自己組織化  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ集合薄膜の破壊特性, 日本機械学会 2009 年度年次大会, 岩手大学, 2009.9.13-16, 講演論文集(8), No.09-1, p.47-48
- (12) 山田剛司, 延原由起, 崎原雅之, 平方寛之, 箕島弘二, ナノ薄膜と基板の界面破壊じん性に及ぼす吸蔵水素の影響, 日本機械学会関西支部第 84 期定時総会講演会, 近畿大学, 2009.3.16-17, 講演論文集 No.094-1, p.3-2
- (13) 荻原弘樹, 平方寛之, 箕島弘二, ナノ薄膜の界面からの塑性変形開始強度, 日本機械学会関西支部第 84 期定時総会講演会, 近畿大学, 2009.3.16-17, 講演論文集 No.094-1, p.3-3
- (14) 荻原弘樹, 平方寛之, 箕島弘二, ナノ薄膜の界面からの塑性変形開始強度に関する実験的検討, 日本機械学会 M&M2008 材料力学カンファレンス, 立命館大学, 2008.9.16-18, 講演論文集 No.08-6, OS1213
- (15) Hiroyuki HIRAKATA, Yoshimasa TAKAHASHI and Takayuki KITAMURA, Effect of Confined Plasticity on Interface Fracture in Nano-Components, The Second International Conference on Heterogeneous Material Mechanics (ICHMM-2008), Huangshan, China, 2008.6.3-8, pp. 106-110
- (16) Takayuki KITAMURA, Takashi SUMIGAWA, Hiroyuki HIRAKATA and Yoshimasa TAKAHASHI, Strength of Low-dimensional Nano-structure, The Second International Conference on Heterogeneous Material Mechanics (ICHMM-2008), Huangshan, China, 2008.6.3-8, pp. 79-88

〔図書〕(計 1 件)

Takayuki Kitamura, Hiroyuki Hirakata, Takashi Sumigawa, and Takahiro Shimada, Fracture Nanomechanics, Pan Stanford Publishing, ISBN: 978-9814241830, 2011, 出版予定

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平方 寛之 (HIRAKATA HIROYUKI)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 40362454