

## 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 9 月 25 日現在

機関番号：24506

研究種目：研究スタート活動支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22860053

研究課題名（和文） 高機能性金属/セラミックスナノ積層薄膜の変形・破壊の力学

研究課題名（英文） Mechanics of deformation and fracture in metal/ceramic nano-laminated thin films

研究代表者

中谷 正憲 (NAKATANI MASANORI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80581553

研究成果の概要（和文）：

本研究では、従来の単層薄膜に比べて高信頼性および高機能性が期待される金属/セラミックス積層薄膜の自立薄膜試験片の作製および引張試験法の開発を行うとともに、変形・破壊挙動について検討した。銅/アルミナ 5 層薄膜(膜厚 500nm, 銅:120nm, アルミナ 60nm)の破壊じん性は銅単層膜(膜厚 500nm)のそれに比べて低下したが、依然として積層薄膜の銅層は塑性的に破壊していた。また、薄膜のさらなる高機能化を目指して、表面に微細構造を有する積層薄膜の創製方法を提案した。

研究成果の概要（英文）：

A fabrication method of free-standing metal/ceramic nano-laminate thin film and its tensile testing technique was developed, and the deformation and fracture behavior of free-standing metal/ceramic nano-laminate thin film was investigated. The fracture toughness of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laminated film with 5 layers (thickness: 500nm, Cu: 120nm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 60nm) was lower than that of Cu film (thickness: 500nm). However, Cu layer with a thickness of only 120nm in laminated film still caused plastic deformation. Moreover, we proposed a novel technique for the fabrication of laminated film with surface nanostructure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,240,000	372,000	1,612,000
2011 年度	1,110,000	333,000	1,443,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,350,000	705,000	3,055,000

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：積層構造, 表面構造, 薄膜, 機械的特性, 自立化

## 1. 研究開始当初の背景

2 種類以上の異種材料（金属/金属, セラミックス/セラミックス, 金属/セラミックスなど）を積層した薄膜は、単層薄膜に比べて、電気的・光学的・磁氣的・力学的特性などの物性が優れることが多くの研究者によって

明らかにされている。中でも、優れた力学特性を生かすために、積層薄膜を微小電気機械システム（MEMS）の構造材料として利用することで、従来不可能であった信頼性や機能性、感度などの実現が可能となるが、そのためには積層薄膜の変形特性や破壊に関する

力学の把握が不可欠である。

積層薄膜は基材の表面改質のためのコーティングとしての期待も高く、実用化に向けて、ナノインデンテーション法などの圧子押込みによる基材上の積層薄膜に対する力学的特性評価が数多く報告されている。一方、MEMS の構造材料として用いられる薄膜の多くは自立した状態にあり、薄膜の変形や破壊において、基板による変形の拘束を伴わない。また、成膜時に薄膜に生じる残留応力も基板から自立することで解放される。したがって、基板上の薄膜の機械的特性と自立薄膜のそれは異なると考えられる。等方的な性質を示す単層薄膜においては、基板上の薄膜であっても、圧子押込みにより得られる変形挙動からその機械的特性を推定することもできる。しかしながら、異種材料で構成される積層薄膜は異方性材料であり、薄膜の厚さ方向に圧子を押し込んで得られる特性と、薄膜の面方向の引張などの特性は異なると予測される。そのため、自立した積層薄膜の強度特性や破壊特性を系統的に評価した上で、ナノ積層薄膜における力学的特性の発現機構を明らかにし、材料創製指針を構築することは非常に重要であると考え、本研究課題の発案に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属とセラミックスを交互に積層した薄膜の力学的特性の発現機構の解明したうえで、自立した積層薄膜の機械的特性の簡易推定法の確立を最終目的とする。従来の自立薄膜の強度評価においては、試験片寸法がナノ・マイクロスケールであり、アスペクト比も小さいものが使用されていた。一方、ナノ・マイクロメートル厚の大面积自立膜はセンサやデバイスの機能や感度の向上に不可欠であるが、マイクロサイズ試験片のアスペクト比とは大きく異なるため、大面积自立膜としての強度評価が必要であると考え、本研究においては、ナノ・マイクロメートル厚で大面积 ( $\text{mm}^2$  オーダ) の自立した金属/セラミックス積層薄膜を対象とした。

具体的には以下の内容について研究を実施した。(1)自立した積層薄膜試験片の製作および試験方法を構築した。(2)自立薄膜試験片に対して引張試験および破壊試験を行うとともに、自立した積層薄膜の機械的特性の簡易的推定法としてのインデンテーション法の可能性を検証した。先駆的な試みとして、(3)表面に自己組織的な表面微細構造を有する積層薄膜の創製を行った。

## 3. 研究の方法

### (1)自立薄膜試験片の作製

成膜にはイオンビーム支援蒸着装置を使用した。イオンビーム支援蒸着法は、真空蒸

着と同時にイオンビームを照射することにより薄膜を作製する手法である。本実験で使用した装置は、二元系の電子ビーム蒸発源と窒素およびアルゴンのイオン源、基板ホルダ、膜厚計などから構成されている。

自立薄膜の作製においては、レジスト法を用いた。シリコン基板上にレジスト樹脂をコーティングし、その上に試験片形状のメタルマスクを乗せ、積層薄膜の蒸着を行った。成膜後、アセトンに浸漬して、レジスト樹脂を溶解し、自立薄膜試験片を取り出すことが可能となる。本実験においては、ゲージ部の幅 2mm、長さ 10mm、厚さ 500nm の引張試験片を作製した。本研究においては、自立薄膜試験片として作製可能な材料の組み合わせについて検討した。

### (2)大面积自立薄膜の引張試験システムの開発

上記(1)で作製した薄膜試験片を引張試験に供する上で次のような課題が存在する。(a)レジスト樹脂上に成膜した薄膜には残留応力が存在する。そのため、レジストを除去すると、残留応力により薄膜が中心方向へ丸まろうとする。(b)薄膜の強度が非常に低いため、それを直接ピンセットなどで扱うことはできない。(c)アセトン中でレジストを除去するため、それを大気中に取り出す際に表面張力を受ける。(d)試験機へのチャッキング時の軸を合わせると同時に損傷を防ぐ必要がある。

本研究では、上記の課題を克服し、薄膜の自立化、チャッキングおよび引張試験を一連の流れの中で実施可能な引張試験システムを開発した。その概要と手順は以下の通りである。自立後の薄膜の丸まりの防止およびハンドリングの容易化を目的として、レジスト上の薄膜にアルミ製治具を接着した。このとき、治具と試験片の軸を合わせることで後述の試験片のチャッキングを容易にした。XYZ ステージを用いて治具を接着した薄膜試験片をアセトン中に浸漬し、レジストを除去した後、アセトン中に浸漬したまま、同じくアセトン中に設置した表面に微細な凹凸のある Al 板 (ワイヤ放電加工により作製) 上へ移動させ、そのまま乾燥させた。シリコン基板など平滑な面に薄膜をのせたまま乾かすと、薄膜が基板に付着して剥がすことができないが、微細な凹凸を有する平板上で乾かすことにより、凸の部分で薄膜を支持しながら凹の部分でアセトンが蒸発するため、薄膜の付着を防ぐことができ、自立薄膜試験片を空気中に取り出すことが可能となった。

薄膜に接着した治具を Z ステージにより持ち上げたまま引張試験機の治具に取り付けた。ロードセル、ステッピングモータステージ、静電容量型変位センサで構成される試験機の軸と XYZ ステージの軸をあらかじめ併せておくことで、試験機と試験片の軸のズレ

を抑制することができる。本研究で使用したロードセルはビーム型であり、軸方向以外への可動範囲が広く、試験片を取り付ける際に位置が定まらない可能性が考えられた。そこで、ロードセル先端につけた治具とステージ側の治具の間に中央をくりぬいたポリエチレンシートを接着剤で貼り付け、治具同士を仮固定した。その上に接着剤を塗布し、薄膜試験片をゆっくりと載せ、接着剤が完全に固化する前に、試験片に接着していた治具を根元で切り離した。試験片につけた接着剤が完全に固まったあと、ポリエチレンシートを半田ごてにより切断することにより、自立薄膜試験片に損傷を与えることなく、試験片を試験機にチャッキングすることができた。

### (3) 金属/セラミックス積層薄膜の機械的特性評価

上記で開発した方法を用いて、自立薄膜試験片の引張試験および破壊じん性試験を行った。試験はいずれもステージ変位制御により行い、引張速度は  $10\mu\text{m/s}$  とした。試験片の破面を電界放射型操作電子顕微鏡(FESEM)により観察し、その破壊挙動について考察した。

破壊じん性試験におけるクラックスタートノッチとして、ゲージ部の中央に集束イオンビーム加工装置を用いてき裂を模擬した長さ  $300\mu\text{m}$  の微小切欠きを導入した。実際には、長さ  $290\mu\text{m}$ 、幅  $2\mu\text{m}$  の矩形切欠きを加工した後、両端に長さ  $5\mu\text{m}$  の微小切欠きを加工した。先端の曲率半径は約  $100\text{nm}$  であった。なお、切欠きはレジスト樹脂上の薄膜に対して導入し、その後の自立化プロセスにおいて切欠きからき裂が発生していないことをあらかじめ確認した。

### (4) 表面微細構造を有する積層薄膜の創製

デバイスの性能や機能を決定する因子として、材料そのものの物性のほかに、材料表面の微細凹凸構造が挙げられる。したがって、薄膜そのものに微細構造を付与することができれば、高機能性または複合機能性材料の創製が可能となる。通常、固定した基板に蒸発流が到達すると、均質薄膜が形成されるが、蒸発流が基板法線方向から大きく傾いた角度から到達すると、自己遮蔽効果により結晶が選択的に成長し、コラム状薄膜が形成されることが報告されている。このコラム状薄膜は高機能材料として期待されているが、離散的構造であるため、外力に対して弱いという欠点が存在する。長期的安定性、信頼性を考慮すると、薄膜表面にのみ凹凸構造が存在し、内部は緻密であることが望ましい。

そこで、自己遮蔽効果によるコラム形成機構を考慮して、図1のように基板を面外方向に回転させながら成膜する方法を考案した。これにより、基板の位置により結晶の選択的成長と均一成膜が交互に生じ、薄膜表面にの

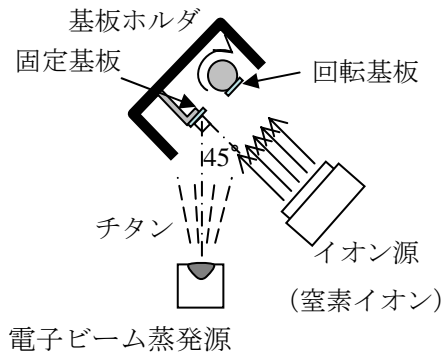


図1 微細表面構造を有する薄膜作製のための成膜システム

み凹凸構造が存在する薄膜を創製可能であると考えた。さらに、窒素イオンビームを片側から照射することにより、窒化物と金属の積層薄膜を作製することができ、高強度で機能性の高い材料の創製も可能となる。

## 4. 研究成果

### (1) 自立薄膜試験片の作製

イオンビーム支援蒸着法においては、金属の電子ビーム蒸発と同時にイオンビームを照射することにより化合物薄膜を形成可能である。そこで、電子ビーム蒸発を連続的に行いながら、イオンビームのオン・オフを繰り返すことにより金属/セラミックス積層薄膜の成膜を行った。

チタンを蒸発材料として、窒素イオンビームを照射し、チタンと窒化チタンの積層薄膜を作製した。しかしながら、レジスト樹脂上に成膜した段階で薄膜に多数のき裂が存在し、表面の凹凸が激しく見られた。これは、イオンビームの加速電圧を  $2\text{keV}$  としたために、そのエネルギーによってレジスト樹脂が変質するとともに、大きな引張の残留応力が薄膜に生じたためと考えられた。本装置で出力可能な最弱の  $0.2\text{keV}$  での作製を試みたところ、成膜直後の割れは防ぐことができたが、アセトンに浸漬し、レジストを除去したところでクラックを生じ、引張試験に供することはできなかった。したがって、イオンビーム支援蒸着法による積層薄膜は基材にコーティングとして成膜する場合には有効であるが、自立薄膜として使用することはできないことが明らかとなった。

そこで、以降の実験では、2元系の電子ビーム蒸発源を利用して、銅とアルミナを交互に蒸着することにより、積層薄膜を作製した。積層薄膜においては、各層の間隔が機械的特性に大きく影響を及ぼすため、銅とアルミナの積層膜厚比を  $2:1$ 、 $1:1$  および  $1:2$  と変化させて成膜を行った。  $2:1$  および  $1:1$  の場合、自立薄膜試験片として取り出すことができたが(図2)、その場合でもCu層が薄くにつれて自立させることが困難となった。以上から、

金属とセラミックスの自立積層薄膜においては、材料の組み合わせと積層比が自立の可否を決定付けることが明らかとなった。

#### (2)銅/アルミナ積層薄膜の機械的特性評価

FIBにより微小切欠きを導入した自立薄膜試験に対して引張試験を行い、破壊じん性を測定した。試験には銅単層膜(膜厚 510nm)および銅/アルミナ積層薄膜(膜厚 500nm, 銅層: 120 nm, アルミナ層: 60nm, 5層)を用いた。破壊じん性はそれぞれ  $4.2 \text{ MPam}^{1/2}$ ,  $1.9 \text{ MPam}^{1/2}$  となり、積層薄膜の破壊じん性は銅単層膜のおよそ半分となり、積層化により破壊じん性は低下した。き裂が存在する場合の積層薄膜の破壊じん性はセラミックスの破壊に依存するものと考えられる。今後さらなるデータの蓄積を行う。

試験片の破面を FESEM により観察した一例を図 3 に示す。銅単層膜の場合、明瞭なネッキングを示しており、塑性的にき裂が伝播していることが分かる。一方、積層薄膜の場合、ネッキングに伴う筋が 3 本見られ、銅層に対応している。また、銅層はそれぞれの膜厚が 120nm と薄いものの、依然として塑性的に破壊を生じているが、図 3(a)の銅単層膜の表面に見られたすべり線が積層薄膜では観

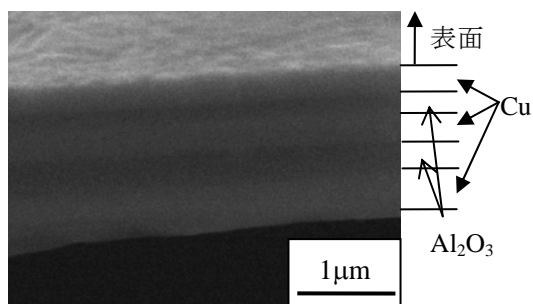


図 2 自立した銅/アルミナ積層薄膜の断面 FESEM 写真

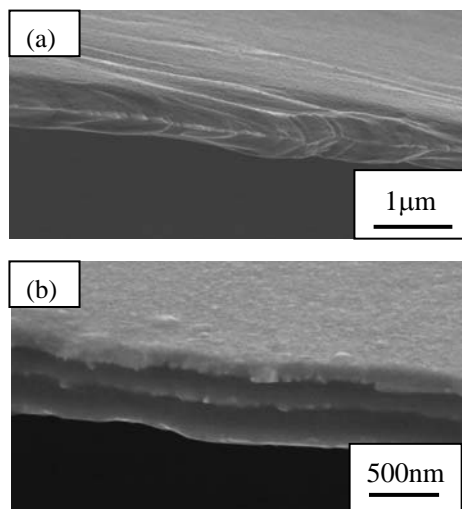


図 3 破壊した薄膜の破面写真。(a)銅単層薄膜, (b)銅/アルミナ積層薄膜

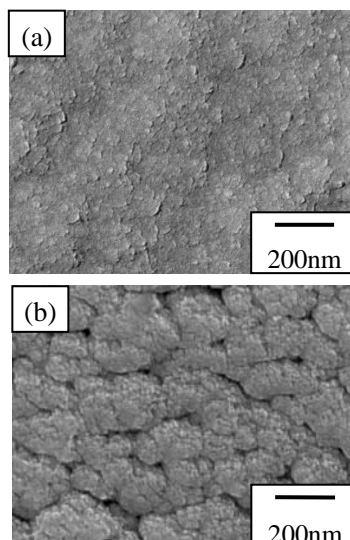


図 4 面外回転による表面微細構造の変化 (チタン/窒化チタン)。(a)回転なし, (b)回転あり

察されないことから、積層薄膜となることで銅層の塑性変形能は低下していると考えられる。

#### (3)表面微細構造を有する積層薄膜の創製

作製した薄膜表面の FESEM 像を図に示す。基板を固定して成膜した場合、凹凸が少なく極めて平滑な表面であるのに対して、回転材は直径  $100 \sim 200 \text{ nm}$  程度の島状ナノ構造を有していることがわかる。また、断面をみると、いずれも柱状に結晶が成長していたが、基板を面外に回転させた場合には層状の構造が見られた。

さらに、基板の回転速度を変化させて成膜すると、回転速度が増加するにつれて、表面の微細構造は小さくなり、層の間隔は狭くなることが明らかとなった。以上より、成膜条件や基板の回転条件を制御することにより、表面の微細構造を制御できる可能性が示唆された。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. 内田仁, 花木聡, 中谷正憲, イオンビーム支援硬質窒化物薄膜の作製と特性評価, プラズマ応用科学, Vol. 19, No. 2 (2011), pp. 85-92, 査読あり.
2. 中谷正憲, 大澤拓也, 花木聡, 内田仁, イオンビーム支援蒸着法による島状ナノ構造 TiN 薄膜の創製, プラズマ応用科学, Vol. 19, No. 2 (2011), pp. 155-158, 査読有り.

〔学会発表〕(計 9 件)

1. 中谷正憲, 西村淳樹, 花木聡, 内田仁, 自己き裂治癒能力を有する SiN/SiC 積層

- 薄膜の創製,日本材料学会第 60 期学術講演会, 2011/05/25, 大阪大学.
2. 植山広基, 花木聡, 中谷正憲, 内田仁, イオンビーム支援蒸着法により作製した BN 薄膜の機械的特性と内部応力緩和法の検討, 日本材料学会第 60 期学術講演会, 2011/05/25, 大阪大学.
  3. 中谷正憲, 花木聡, 内田仁, イオンビーム支援蒸着法により成膜した TiN 薄膜の破壊挙動, 日本材料学会第 60 期学術講演会, 2011/05/26, 大阪大学.
  4. 中谷正憲, 大澤拓也, 花木聡, 内田仁, イオンビーム支援蒸着法により面外回転体に成膜した TiN 薄膜の機械的特性評価, 日本機械学会 M&M 材料力学カンファレンス 2011, 2011/07/18, 九州工業大学.
  5. 西村淳樹, 中谷正憲, 花木聡, 内田仁, SiN/SiC 積層薄膜の創製とその自己き裂治癒能力, 日本材料学会第 61 期学術講演会, 2012/05/26, 岡山大学.
  6. 中谷正憲, 大澤拓也, 花木聡, 内田仁, 島状表面ナノ構造を有する TiN 薄膜の創製と機械的特性, 日本材料学会第 61 期学術講演会, 2012/05/26, 岡山大学.
  7. Masanori Nakatani, Takuya Ohsawa, Satoshi Hanaki, Hitoshi Uchida, Formation and mechanical properties of island-like nanostructured titanium nitride thin film by ion beam assisted deposition, The 15th International Conference on Experimental Mechanics (ICEM15), 2012/07/23, Porto, Portugal.
  8. Masanori Nakatani, Takuya Ohsawa, Satoshi Hanaki, Hitoshi Uchida, Mechanical property of nano-laminated TiN films with island-like morphology by ion beam assisted deposition, The 16th International Conference on Strength of Materials (ICSMA16), 2012/08/20, Bangalore, India.
  9. Masanori Nakatani, Takuya Ohsawa, Satoshi Hanaki, Hitoshi Uchida, Influence of mixed layer on fatigue strength in carbon steel coated with tin film by ion beam assisted deposition, International Conference on Fatigue Damage of Structural Materials IX, 2012/09/19, Massachusetts, USA.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中谷 正憲 (NAKATANI MASANORI)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80581553