

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656085

研究課題名（和文）形状と結晶方位を制御したナノワイヤ試験片の創製と力学設計による引張試験手法の開発

研究課題名（英文）Fabrication of Nanowire Specimen with Controlled Shape and Crystallographic Orientation and Development of Tensile Testing Method based on Mechanical Design of Specimen

研究代表者

澄川 貴志（SIMIGAWA 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）：

新しい引張試験手法を開発し、一辺の長さが 189 nm の正方形断面を有する金単結晶ナノワイヤに適用した。ナノワイヤは菱形形状を有するシリコン製のフレームに取り付けられており、フレームの上面に圧縮負荷を行うことで引張変形を与えることができる。荷重は負荷の初期段階では単調に増加するが、ある変位に達すると急落した。透過型電子顕微鏡を用いたその場観察によって、荷重の急落は結晶学的なすべりの発生に起因していることを示した。降伏時の臨界分解せん断応力を 325.8 MPa と見積もり、この値は、バルク材のそれに比べて 600 倍以上大きいことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

A new tensile test method was developed and was applied to a single crystalline gold nanowire with a square section of 189 nm. The nanowire, which was mounted on a lozenge-shaped silicon frame, was pulled by a compressive load on the top face of the frame. Although the applied load increased monotonically in the early stages of deformation, it dropped rapidly at a certain displacement. *In-situ* TEM observation indicated that the rapid decrease was due to crystallographic slip generation. The critical resolved shear stress at yielding was evaluated to be 325.8 MPa, which was about 600 times larger than that of bulk.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

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：ナノワイヤ、引張試験手法、単結晶、単一すべり、透過型電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

金属材料の寸法がサブミクロン～ナノメートルオーダーまで小さくなると、バルク材とは異なる降伏特性を示すことが指摘されているが、その詳細なメカニズムは明らかにされていない。これは、サブミクロン以下の微小材料に対する強度試験では、試験体の作製、ハンドリングおよび正確な負荷等が極めて難しく、その実施が困難なことが主な原因

である。

未解明な点の多いサブミクロン～ナノ材料を対象とした力学実験では、均一な応力分布を有し、力学的な考察が容易である引張試験の実施が望ましいが、引張試験では、圧縮や曲げ等の試験手法に比べて、試験体のチャッキングおよび荷重軸の調整は著しく難しくなる。鉤型圧子を用い、サブミクロンサイズの棒状試験片に引張負荷を加える試験等

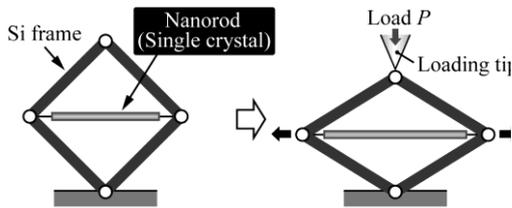


Fig. 1 Basic concept of tensile experiment for nanowire.

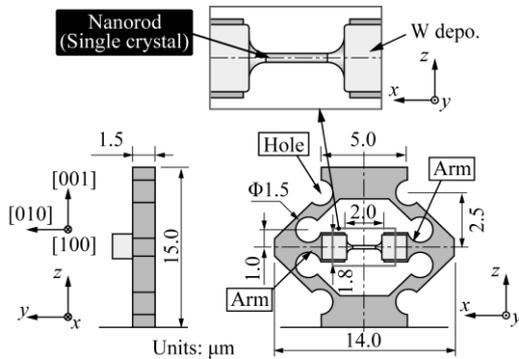


Fig. 2 Shape and size of specimen.

が行われてはいるが、圧子を接触させる際、試験片には初期ひずみが導入され易いことに加え、荷重軸の調整は容易ではない。このため、これらの欠点を取り除いた引張試験手欠点を取り除いた引張試験手法を開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、結晶方位と形状の制御が可能なナノサイズの棒状試験片（ナノワイヤ）の作製手法、および、正確な引張特性を取得できる試験手法を開発し、単一すべり方位に配向した金（Au）単結晶ナノワイヤの引張変形特性を評価することを目的とする。

3. 研究の方法

評価対象であるナノワイヤは、結晶方位および形状の制御を行うために集束イオンビーム（Focused Ion Beam: FIB）を用いて作製する。FIB加工で問題となる数十 nm 厚さの表面ダメージ層は、低エネルギー仕様のアルゴン（Ar）ミリング装置を用いて除去する。

図 1 は、引張試験手法のアイデアを模式的に示す。下端を固定された菱形形状の単結晶シリコン（Si）製フレームの中段位置において、試験対象である単結晶ナノワイヤは水平に取り付けられている。Si フレームの上端に鉛直下向きの荷重を与えると、ナノワイヤには水平方向の引張り荷重が加わる。このオンチップ型の試験片では、ナノワイヤは剛性の高い Si フレームに固定されており、ハンドリングや試験装置への固定が容易である。さらに、荷重は Si フレーム上端への接触のみで良いため、容易に引張試験を実現できる。

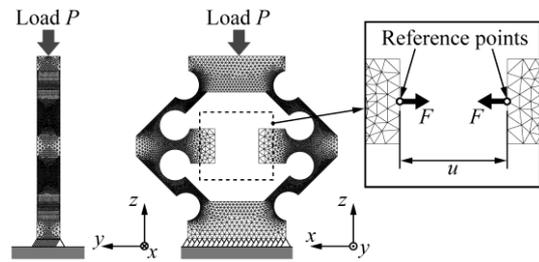


Fig. 3 (a) Mesh division of analytical model, and (b) $P\Delta u$ - F relationship obtained by an elastic FEM analysis.

図 2 は、実際に作製する試験片の形状および寸法を示す。Si フレームの下端および上端は、それぞれ固定および圧子による接触荷重を実現するため平坦化し、応力集中が予想されるフレーム角部には、その緩和のために円孔を設けてある。Si フレームの高さ、幅および厚さは、それぞれ 15.0 μm 、14.0 μm および 1.5 μm である。試験対象である金単結晶ナノワイヤ（以下では、“Au ナノワイヤ”と記す）は、タングステン（W）蒸着（後述）を用いて Si フレームの右端および左端から内側に伸びるアーム部上に固定する。

ナノワイヤに作用する引張力 F は、Si フレームに対する弾性有限要素法（Finite Element Method: FEM）解析を用いて算出する。図 3 は、解析モデルに対するメッシュ分割図を示す。解析モデルは、実際に作製する Si フレームの形状および寸法を忠実に再現してある。Si 単結晶の材料物性値は、 $C_{11} = 167.4 \text{ GPa}$ 、 $C_{12} = 65.23 \text{ GPa}$ および $C_{44} = 79.57 \text{ GPa}$ を用い、Si フレームの結晶方位に対応させて入力する。Si フレームの下端には完全拘束条件を課し、上端の中央位置に鉛直下向きの荷重 P を与える。ナノワイヤを固定するアーム部に二つの標点を設定し（図 3 中拡大図参照）、それぞれの標点に対して対向する数通りの大きさの力 F を与える。また、標点間の水平距離を u とする。FEM 解析より得られた P 、 F および標点間距離増分 Δu の関係は、次式で表される。

$$F[\text{N}] = 1.28P[\text{N}] \cdot 366.88\Delta u[\text{m}] \quad (1)$$

荷重センサで測定される P およびその場 TEM 観察像によって得られる Δu を式(1)に代入することで、ナノワイヤに作用する引張力 F を求めることができる。

ナノワイヤの供試材は、金（Au）多結晶板を用いる。真空加熱処理（800 $^{\circ}\text{C}$ 、24 時間、真空度： $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ）を施して残留ひずみの除去を行った後、電子線後方散乱回折（Electro Back Scattering Diffraction: EBSD）法を用いて、板表面の結晶粒の結晶方位や粒界形状を特定する。

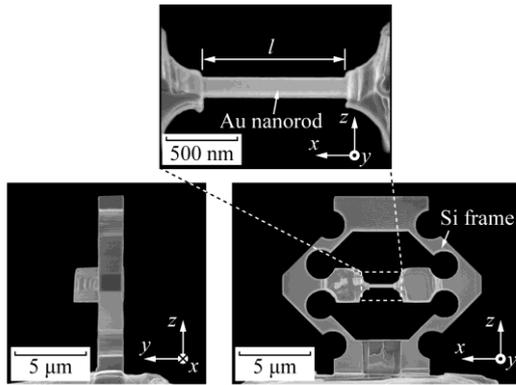


Fig. 4 SEM images of specimen where a single crystalline Au nanowire is mounted on a Si frame.

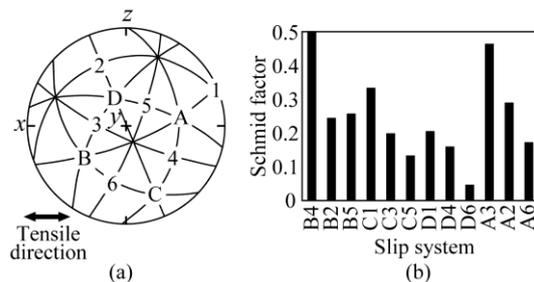


Fig. 5 (a) Stereographic projection and (b) Schmid factors on 12 slip systems of Au nanowire.

試験片は、FIB加工システムを用いて作製する。表面と平行なビームを用いて加工することにより、FIBによる表面ダメージ層の導入を極力抑制するよう考慮してある。最後にAuナノワイヤに対して、複数の方向からArイオンミリング(加速電圧:0.2 kV)を施し、FIB加工で導入された表面ダメージ層を除去する。

図4は、作製した試験片に対する走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)像を示す。Auナノワイヤの長さ $l=1460$ nmであり、断面は一辺の長さが189 nmの正方形形状を有している。本研究で用いるイオンミリング条件では、Auに対するミリングレートは5 nm/min.である。ミリング時間の調整により、Auナノワイヤの径をナノレベルで制御することができ、100 nm以下の径を有するナノワイヤの作製も十分可能である。

図5(a)は、Auナノワイヤの結晶方位を示すステレオグラフを示す。本ステレオグラフ中では、SchmidとBoasの表記法に従って、Auの四つのすべり面をA~D(A:臨界すべり面、B:主すべり面、C:共役すべり面、D:交差すべり面)、六つのすべり方向を1~6で示してある。

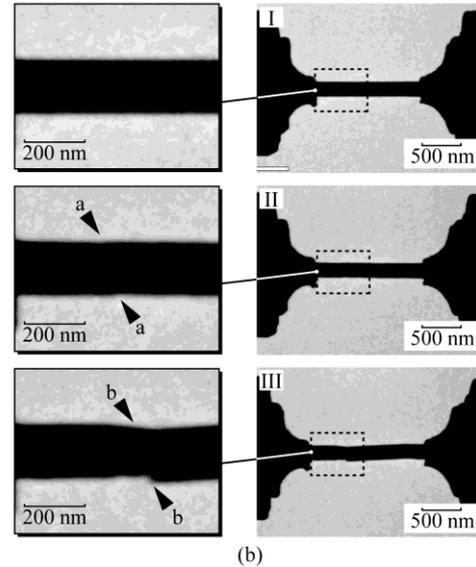
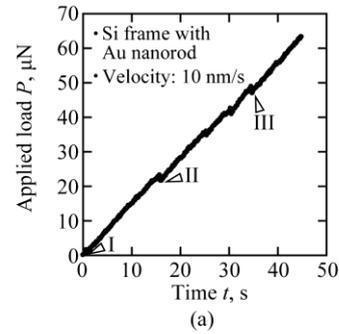


Fig. 6 (a) $P-t$ relationship of specimen, and (b) *in-situ* TEM images of nanowire corresponding to I - III shown in (a).

図5(b)は、Auナノワイヤの長手方向に負荷を与える場合のシュミット因子を示す。すべり系B4の値が最も大きく、実験では、このすべり系による単一すべりの発生が予想される。

実験は、TEM内でその場観察を行いながら実施する。試験片への負荷には、TEMに挿入可能な微小負荷試験装置を用いる。試験片を搭載したピンをステージに取り付け、対向する圧子に試験片を押し当てることで負荷を与える。試験片に加わる荷重 P を荷重センサによって取得し、Siフレームの標点間距離増分 Δu およびナノワイヤの伸び量 Δl は、連続TEM像から取得する。負荷時のステージの移動速度は、10 nm/sである。

4. 研究成果

図6(a)は、試験片に対する負荷試験から得られた $P-t$ 関係($t=0 \sim 45$ s)を示す。 P は、時間の経過と共に単調に増加する。しかし、 $P=23.3$ μN において急減を示し、その後も $P=36.0$ μN 、 $P=42.6$ μN および $P=49.0$ μN において、同様の急減が見受けられる。

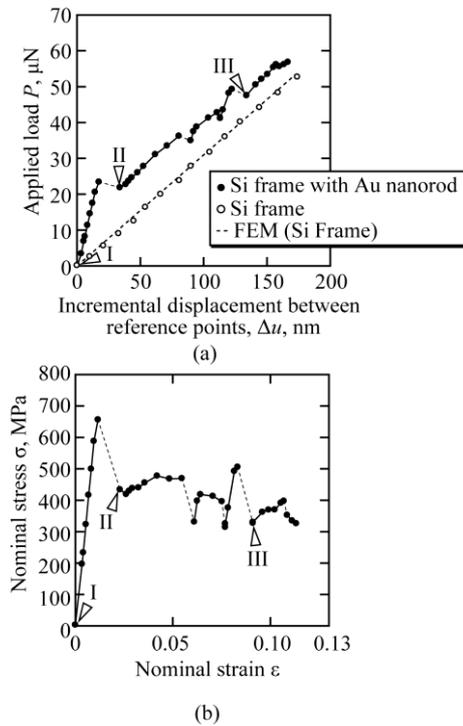


Fig. 7 (a) $P-\Delta u$ relationship of specimen, and (b) nominal stress-nominal strain ($\sigma-\epsilon$) curve for Au nanowire.

図 6(b)は、図 6(a)中の記号 I~III に対応したその場観察 TEM 像を示す。負荷開始時には、ナノワイヤの表面は平らであり顕著な凹凸は存在しない (図 I)。負荷の増加とともにナノワイヤは均一に伸び始め、 $P = 23.3 \mu\text{N}$ において荷重が急落した際、ナノワイヤ左方の上下面に不連続な段差が発生する (図 II 中矢印 a)。本結果は、ナノワイヤに初期降伏が生じたことを示している。その後、 $P = 36.0 \mu\text{N}$ および $P = 42.6 \mu\text{N}$ の急減においても同様の段差の発生を繰り返し、 $P = 49.0 \mu\text{N}$ の急減では、最初に段差が発生したナノワイヤ左方の部位で大きな段差を生じる (図 III 中矢印 b)。

図 7(a)は、 $P-\Delta u$ 関係を示す。負荷開始後、 P は Δu に対して線形的に上昇し、Au ナノワイヤに最初に段差が現れた $P = 23.3 \mu\text{N}$ において急減すると同時に Δu は急増する。その後、 P は、数回の微減を繰り返しながら上昇する。図中には、Si フレーム単体に対する負荷試験と FEM 解析から得られた $P-\Delta u$ 関係も載せてある。負荷開始直後から、Au ナノワイヤを搭載した試験片の $P-\Delta u$ 関係は Si フレーム単体のそれよりも大きな勾配を示し、初期降伏の後、小さくなる。

式(1)を用いてナノワイヤに作用する力 F を求め、ナノワイヤの初期断面積 ($189 \times 189 \text{ nm}^2$) で除して公称応力を算出する。また、その場 TEM 観察像で得られるナノワイヤの

伸び量 Δl と初期長さ l を用いて公称ひずみ ϵ を求める。図 7(b)は、Au ナノワイヤの公称応力-公称ひずみ ($\sigma-\epsilon$) 関係を示す。初期降伏までの傾きから求まるヤング率は $E = 60.2 \text{ GPa}$ である。Au バルク単結晶の弾性定数 ($C_{11} = 192.3 \text{ GPa}$, $C_{12} = 163.1 \text{ GPa}$, $C_{44} = 42.0 \text{ GPa}$) と本試験で用いた Au ナノワイヤの結晶方位を考慮した FEM 解析から得られるナノワイヤ長手の方向のヤング率は約 61 GPa であり、本実験で得られた値とほぼ一致する。一方、降伏応力は、 $\sigma_Y = 653.8 \text{ MPa}$ である。主すべり系 B4 のシュミット因子を考慮すると、すべりが発生する臨界分解せん断応力として $\tau_{\text{crss}} = 325.8 \text{ MPa}$ が得られ、この値は、バルク材における値 ($\tau_{\text{crss}} = 0.5 \text{ MPa}$) よりも 600 倍以上大きい。本結果は、材料寸法はヤング率に影響を及ぼさない一方、降伏応力には顕著な影響を及ぼすことを示唆している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- (1) 澄川貴志, Yabin Yan, 中野拓哉, 北村隆行, ナノロッドの引張試験手法の開発, 材料, 掲載予定.

〔学会発表〕 (計 2 件)

- (1) 中野拓哉, 澄川貴志, 北村隆行, 金単結晶ナノワイヤに対する引張り試験手法の開発とその評価, 日本機械学会関西支部第 88 期定時総会講演会, 2013 年 3 月 16-17 日, 大阪.
- (2) 澄川貴志, 北村隆行, 金ナノロッドの機械特性評価, 日本機械学会 2012 年度年次大会学術講演会, 2012 年 9 月 10-12, 金沢.

〔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