

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686018

研究課題名(和文)形態制御金属ナノ要素配列薄膜の創製と新奇機械特性の階層型解明

研究課題名(英文)Production of thin film consisting of metal nano-helices and hierarchical elucidation of the novel mechanical properties

研究代表者

澄川 貴志 (Takashi, Sumigawa)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80403989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,000,000円

研究成果の概要(和文)：これまで困難とされてきた銅(Cu)を用いたナノらせん要素配列薄膜を実現することを目的として、成膜時の基板冷却が可能な動的斜め蒸着装置を開発した。材料の融点に対する基板温度の比を0.22以下にすることで、Cuナノらせん要素の形成に成功した。要素単体に対する負荷試験により、ナノらせん要素は寸法の効果によって高い降伏応力を有する一方で、その弾性特性は形状因子のみで支配されていることを明らかにした。また、Cuナノらせん要素配列薄膜は、その要素形状に起因して大きな破断許容ひずみを有しており、 1×10^6 サイクルの繰り返し変形では疲労破壊しないことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to produce nano-helices from copper (Cu) by glancing angle deposition (GLAD), a vacuum evaporation system capable of both cooling a substrate and measuring its temperature was developed. Using this system, a thin film consisting of arrays of Cu nano-helices was successfully formed on silicon substrates by maintaining the substrate temperature at $T_s/T_m < 0.22$ (T_s : substrate temperature, T_m : melting temperature of target material). Additionally, the mechanical properties of nano-helices were examined. Although the nano-helix produced by GLAD possessed high yield stress, its elastic deformation property was governed only by the shape. The thin film consisting of Cu nano-helices exhibited large allowable fracture strain, and did not show fatigue fracture at $N = 1 \times 10^6$ cycles.

研究分野：微小材料強度学

キーワード：斜め蒸着法 銅 低温制御動的斜め蒸着装置 ナノらせん 薄膜 変形 破壊 疲労

1. 研究開始当初の背景

基板から大きく傾いた方向から蒸着を行う斜め蒸着 (Glancing angle deposition: GLAD) 法では、蒸着初期に離散した核が基板上に形成され、その核上に選択的に原子が堆積 (遮影効果) することで、幾何形状を有するナノ要素が無数に配列した薄膜 (形態制御ナノ要素配列薄膜; 以下、「ナノ要素配列薄膜」と記す) を作製することができる^①。このような薄膜は、構造に起因した材料特性の制御および設計が可能であるため、様々な分野で注目を集めている。特に力学分野では、要素にらせん形状を付与することで、均質薄膜では達成不可能な変形異方性や巨大な破断ひずみを実現できることが報告されている。さらに異材間に挿入すると、界面端や界面き裂先端に生じるはずの特異応力場が消失することが明らかにされている^②。これらの特性は、鉛フリーはんだ/金属パンプ接合部での界面破壊問題を解決できる革新技術として、産業界からも大きな期待が寄せられている。しかし、これまでは、セラミック等の高融点材料以外ではナノ要素配列薄膜の作製は困難とされており、導電特性が良好な銅 (Cu) やアルミニウム (Al) を材料としたナノらせん要素配列薄膜の実現が強く望まれてきた。

2. 研究の目的

本研究では、Cu を用いたナノらせん要素配列薄膜を実現するために、低温制御動的斜め蒸着装置を開発する。さらに、電子顕微鏡内その場観察負荷試験によりナノ要素単体および薄膜が発現する機械特性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

Cu や Al は、セラミックス等に比べて融点が低く、表面拡散速度が速いことから、ナノ要素配列薄膜の作製が困難な材料とされてきた。そこで、成膜時の拡散速度を抑制するために、基板温度を低温に制御できる動的斜め蒸着装置を開発・作製した (図 1)。本装置は、基板を保持するホルダー内部に液体窒素を循環させる機構を設け、蒸着時の基板温度を -50°C 以下まで冷却することができる。さらに、基板温度の直接測定が可能な仕様にするすることで、成膜直前および直後の基板温度を正確に測定できる。GLAD による成膜は、電子ビーム蒸着を用い、自然酸化層を有するシリコン (Si) 基板に実施する (蒸着時の真空度: 1.0×10^{-3} Pa)。蒸着角は 84° 、基板温度を $T_s = 453, 353, 323, 300$ および 253 K に設定して複数回の成膜を行った。

動的斜め蒸着法を用いて作製したナノ要素単体の力学特性を明らかにするために、①要素単体に対する負荷試験、および、②膜全体に対する負荷試験を実施した。要素単体に対する負荷試験については、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM)

内でその場観察を行いながら実施した。図 2 は、試験システムを示す。負荷は、原子間力電子顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) の自己検知式カンチレバーを用いて行い、電子線硬化接着剤を用いて圧子先端を単体要素に固定する。膜全体に対する負荷試験は、Si 基板に作製した薄膜を均質材の Cu キャップ層およびステンレス製の棒で固定し、棒の一端に負荷を与えることで実施した (図 3)。

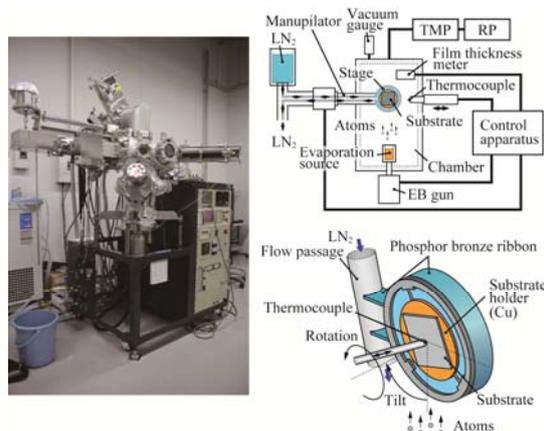


Fig.1 Deposition apparatus including substrate cooling and direct temperature measuring mechanisms.

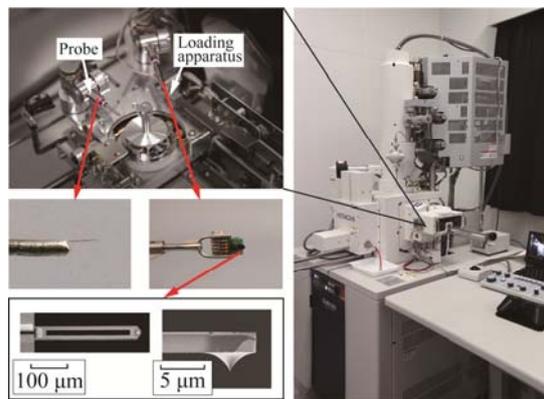


Fig.2 Load testing system for a nano-element produced by GLAD.

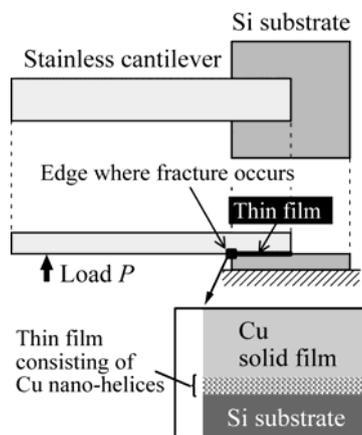


Fig.3 Illustration of loading method for thin film consisting of nano-helices.

4. 研究成果

(1) Cu ナノらせん要素作製結果

図4(a)-(e)は、成膜後の薄膜に対する断面SEM観察像を示す。 $T_s = 453$ 、 353 および 323 K (図4(a)、(b)および4(c))においては、要素形状は均一ではない。また、成長した要素の間に低い未成熟な要素が多数存在し、温度の減少とともに、要素は細くなっている。一方、 $T_s = 300$ および 253 K (図4(d)および4(e))において、らせん形状のナノ要素を作製することに成功した。本結果は、Cu のらせん要素を作製できる基板温度の境界が $T_s = 300$ と 323 K の間に存在することを示唆している。

図5は、 $T_s = 300$ で作製した Cu ナノらせん要素配列薄膜に対する X線回折パターンを示す。(111)、(200)、(220)および(311)に明確なピークが存在し、ほぼ100%の結晶化度を示している。Scherrer の式³⁾から、作製した Cu ナノ要素配列薄膜の平均結晶粒径を約 27 nm と概算した。

図6(a)は、基板温度に対するナノらせん要素作製の成否をまとめたものを示す。本研究では、Al およびニッケル (Ni) についてもナノらせん要素の形成条件を明らかにした。尚、図6の横軸は、蒸着時の基板温度をそれぞれの材料の融点 T_m で規格化してある。Cu、Al および Ni ナノらせん要素の作製境界は、それぞれ $T_s/T_m = 0.22 - 0.24$ 、 $0.25 - 0.27$ および $0.22 - 0.26$ に存在する ($T_{m,Cu} = 1358$ K、 $T_{m,Al} = 933$ K および $T_{m,Ni} = 1728$ K)。図6(b)は、均質膜についての Structure zone model (SZM)⁴⁾における成膜温度に依存した内部組織の変化を模式的に示す。SZM においては、薄膜の内部構造は三つの領域 (Zone I、Zone II および Zone III) に分けられる。Zone I においては、低い表面拡散速度に起因して細いコラム状の内部構造となり、コラム間では微小

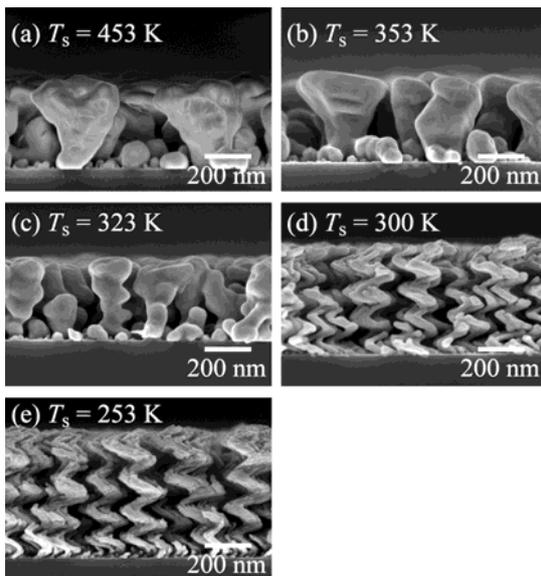


Fig.4 Arrays of Cu nanostructures deposited at substrate temperatures of (a) 453 K, (b) 353 K, (c) 323 K, (d) 300 K, and (e) 253 K.

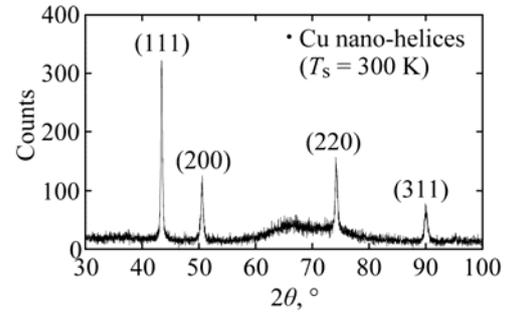


Fig. 5 X-ray diffraction pattern for a layer of Cu nano-helices produced at $T_s = 300$ K.

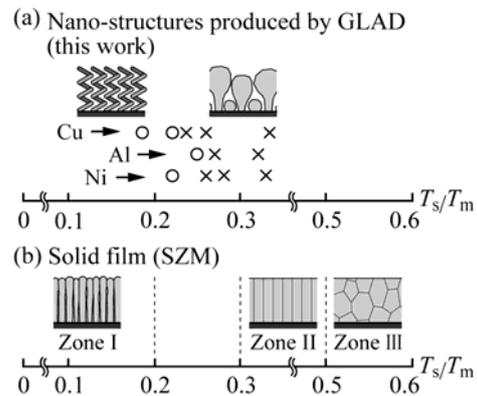


Fig.6 (a) Nanostructures formed by GLAD as a function of T_s/T_m , and (b) structure zone model (SZM) for solid films with a normal deposition flux⁴⁾.

なポイドが存在する。Zone II では、表面拡散が活発化してポイドを埋めるため、多結晶構造となる。Zone III では、体拡散が支配的になり、再結晶化が促される。本研究で得られたナノらせん要素の作製境界は、Zone I と Zone II の間に存在する。すなわち、この境界より低い基板温度では、効率的に表面拡散が抑制されたため、Cu ナノらせん要素を形成できたものと考えられる。

(2) ナノらせん要素単体に対する負荷試験結果

図7は、要素単体に対する負荷試験のために作製した Si ナノらせん要素配列薄膜の断面SEM像を示す。ナノ要素単体に対する試験手法の開発および要素形状が機械特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、形状制御が容易な Si を用いてナノらせん要素を作製した。

図8(a)は、負荷試験中のその場観察像を示す。負荷圧子と要素との接合部は負荷の最中に剥がれることなく、ナノらせん要素は最終破断に至る (図8(b))。変形は、線径の細い基板から一巻き目に集中していることがわかる。

図9は、実験より得られた荷重-変位関係を示す。負荷によるナノらせん要素の変位増分

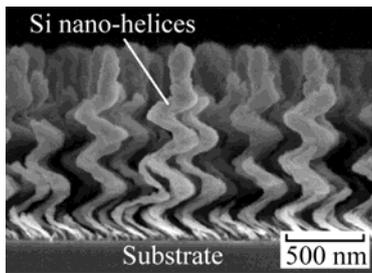


Fig. 7 SEM image of Cu nano-helices of loading test.

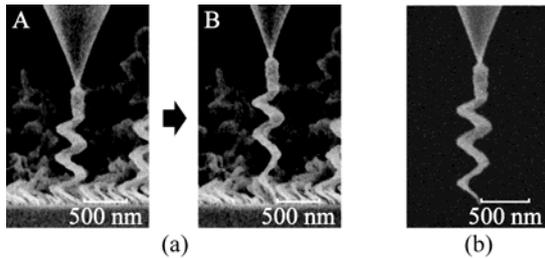


Fig. 8 (a) SEM observation images of a nano-helix during experiment, and (b) after fracture.

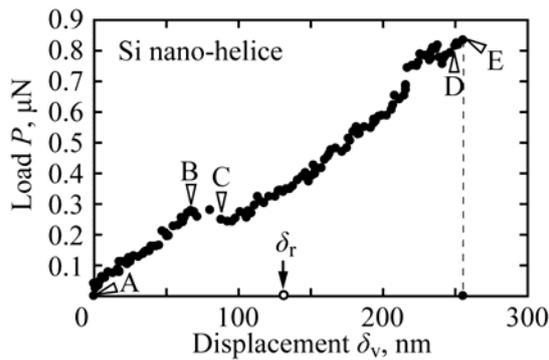


Fig. 9 Load-displacement curve.

については、標点追跡ソフトを用いて、その場観察像より導出した。同様の変位計測手法をナノらせん要素の局所領域（一巻き目、二巻き目および三巻き目）に適用し、それぞれの局所領域における機械特性とナノらせん要素の形状因子（外径および線径）との関係性を評価した結果、GLAD法で作製されるナノ要素は、寸法の効果により降伏応力が上昇する一方で、変形剛性はその形状因子のみで決定されていることが明らかになった。

(3) Cu ナノらせん要素配列薄膜に対する負荷試験結果

図 10 は、膜全体に対する負荷試験に用いるナノらせん要素配列薄膜の断面 SEM 観察像を示す。本供試材を用いて、三本の一方向負荷用試験片を作製した。

図 11 は、一方向負荷試験によって得られた荷重-荷重点変位関係 ($P-u_y$ 関係) を示す。

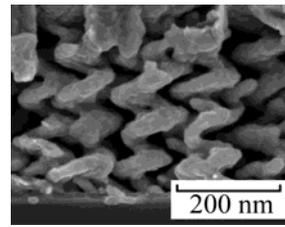


Fig. 10 SEM observation image of thin film consisting of Cu nano-helices for monotonic and cyclic loading experiments.

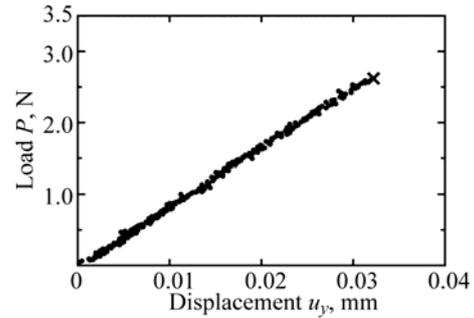


Fig. 11 Load-displacement curve.

P の増加に伴い u_y は比例的に増加し、最大荷重 (図中の \times 点) に達した時点で試験片は急速に全面破断した。その他の試験片についても同様の結果が得られた。実験より得られた破断荷重を用いて、弾性有限要素法 (Finite element method: FEM) 解析を実施し、破断時の薄膜の力学状態を特定した。その結果、破壊の発生起点となる膜端部に位置する要素のみかけの応力はすべての試験片でほぼ一致し、 $\sigma_c' = 21.5 \pm 0.9$ MPa と評価された。また、別途行った薄膜に対する押し込み試験により、Cu ナノらせん要素のみかけの降伏応力を $\sigma_f' = 18.5 \pm 0.9$ MPa と見積もった。これらの結果は、GLAD 法で作製した Cu ナノらせん要素配列薄膜は、破断直前までほぼ弾性変形が支配していることを示唆している。また、破断時におけるナノらせん要素の見かけのひずみ量を $\epsilon_c' = 4.4 \pm 0.2 \times 10^{-2}$ と見積もった。この値は、Cu 均質薄膜 (膜厚 500 nm) より約 8 倍大きい値である。

図 12 は、図 3 に示した繰り返し負荷試験 ($R = 1$) より得られた $\Delta \epsilon' - N$ (みかけのひずみ幅-破断繰り返し数) 関係を示す。グラフ中には、一方向負荷試験から得られた破断ひずみの平均値 ($\epsilon_c' = 4.4 \times 10^{-2}$) を実線で示してある。本結果より、電子デバイスへの適用時に必要とされる 1×10^6 サイクルの繰り返し負荷では、Cu ナノ要素配列薄膜に疲労破壊は生じないことがわかった。一方、Cu 均質薄膜において 1×10^6 サイクルの疲労強度を与えるひずみ振幅は約 5.0×10^{-3} である。すなわち、Cu ナノ要素配列薄膜は、均質薄膜と比べて約 9 倍大きいひずみ振幅を受け持つことができることが明らかになった。

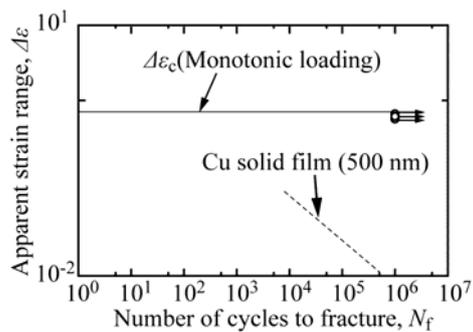


Fig. 12 $\Delta\epsilon-N_f$ curve.

<引用文献>

- ① Robbie, K, Brett, MJ, Sculptured Thin Films and Glancing Angle Deposition: Growth Mechanics and Applications, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.15, 1997, 1460-1465.
- ② Sumigawa, T., Hirakata, H., Takemura, M., Matsumoto, S., Suzuki, M. and Kitamura, T., "Disappearance of Stress Singularity at Interface Edge due to Nanostructured Thin Film", Eng. Frac. Mech., Vol.75, 2008, 3073-3083.
- ③ Warren, B.E., "X-ray Diffraction", Dover, New York, 1990, p.253.
- ④ Movchan, B.A., Demchish. A.V., Study of Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide, Phys. Metal. Metallograh. -USSR, Vol.28(4), 1969, 83-88.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Hui Fang, Kenta Matsumoto, Takashi Sumigawa, Takayuki Kitamura, Anisotropic elastic properties of chiral sculptured thin films at micro-scale evaluated by resonance frequency spectra, European Journal of Mechanics - A/Solids, with peer review, Vol. 49 (2015) pp. 510-517. DOI:10.1016/j.euromechsol.2014.09.011
- ② Emi Kawai, Kazunori Sanada, Takashi Sumigawa, Takayuki Kitamura, Delamination Crack Initiation from Copper/Silicon Nitride Interface Edge with Nano-scaled Stress Singular Field, Engineering Fracture Mechanics, with peer review, Vol. 120 (2014) pp. 60-66. DOI:10.1016/j.engfracmech.2014.02.001
- ③ Takashi Sumigawa, Kenta Matsumoto, Hui Fang, Takayuki Kitamura, Formation of Slip Bands in Nano-polycrystalline

Copper under High-Cycle Fatigue of Si/Ti/Cu/SiN Nanoscale Material, Material Science and Engineering A, with peer review, Vol. 608 (2014) pp. 221-228.

DOI: 10.1016/j.msea.2014.04.085

- ④ Hui Fang, Ryosuke Shiohara, Takashi Sumigawa, Takayuki Kitamura, Size dependence of fatigue damage in sub-micrometer single crystal gold, Material Science and Engineering A, with peer review, 618(2014) 416-423. DOI: 10.1016/j.msea.2014.09.017
- ⑤ Van Lich Le, Takashi Sumigawa, Van Truong Do, Takayuki Kitamura, Crack Initiation Site at the Interface between a Nano-Component and Substrate, JSME Mechanical Engineering Journal, with peer review, 1(5) (2014) SMM0048.
- ⑥ Takashi Sumigawa, Ryosuke Shiohara, Kenta Matsumoto, and Takayuki Kitamura, Characteristic Features of Slip Bands in Submicron Single-Crystal Gold Component produced by Fatigue, Acta Materialia, with peer review, Vol. 61 (2013) pp. 2692-2700. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.01.053
- ⑦ 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, 査読有り, 62 卷 11 号 (2013) pp. 695-701. DOI: 10.2472/jsms.62.695
- ⑧ Yan Yabin, Takashi Sumigawa, Licheng Guo, Takayuki Kitamura, Strength Evaluation of Selected Interface in Multi-layered Nano-material, Engineering Fracture Mechanics, with peer review, Vol. 116 (2014) pp. 204-212. DOI:10.1016/j.engfracmech.2013.12.014
- ⑨ Takashi Sumigawa, Kenta Matsumoto, Toshiyuki Tsuchiya, and Takayuki Kitamura, Fatigue of 1 μm -scale gold by Vibration with Reduced Resonant Frequency, Material Science and Engineering A, with peer review, Vol. 556 (2012) pp. 429-436. DOI: 10.1016/j.msea.2012.07.009
- ⑩ Takashi Sumigawa, Takuya Nakano, and Takayuki Kitamura, Effect of Microscopic Structure on Deformation in Nano-sized Copper and Cu/Si Interfacial Cracking, Thin Solid Films, with peer review, Vol. 531 (2013) pp. 362-372. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.01.019
- ⑪ Takashi Sumigawa, Ryosuke Shiohara, Kenta Matsumoto, and Takayuki Kitamura, Characteristic Features of Slip Bands

in Submicron Single-Crystal Gold Component produced by Fatigue, Acta Materialia, with peer review, Vol. 61 (2013) pp. 2692-2700.
DOI: 10.1016/j.actamat.2013.01.053

[学会発表] (計 13 件)

- ① 澄川貴志, 向井峻介, 北村隆行, 動的斜め蒸着法で作製した Si らせん型ナノ要素単体の変形特性評価, 第 58 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2014 年 10 月 27 日-28 日, 京都テルサ (京都市)
- ② 櫻井敦司, 澄川貴志, 北村隆行, 金属らせん型ナノ要素配列薄膜の力学特性評価, 第 58 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2014 年 10 月 27 日-28 日, 京都テルサ (京都市)
- ③ 澄川貴志, 異材界面に挿入したナノ要素配列薄膜の破壊基準, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演), 2015 年 03 月 11 日-14 日, 東海大学 (神奈川県・平塚市)
- ④ 幸下哲也, 澄川貴志, 北村隆行, 動的斜め蒸着法で作製したらせん型ナノ要素単体の引張変形特性評価, 機械学会関西学生会平成 26 年度学生員卒業研究発表講演会, 2015 年 03 月 14 日, 京都大学 (京都市)
- ⑤ Takashi Sumigawa, Kenta Matsumoto, Takayuki Kitamura, Effect of Microscopic Structure on High-cycle Fatigue Behavior in Nano-components, Fatigue2014, 2014/3/2-7, Melbourne (Australia)
- ⑥ 澄川貴志, 中野拓哉, 北村隆行, 金単結晶ナノロッドの引張特性評価, 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 2013 年 10 月 12-14 日, 岐阜大学 (岐阜県・岐阜市)
- ⑦ Takashi Sumigawa, Takahiro Shimada and Takayuki Kitamura, Fatigue and Fracture Criterion in Nano-Components, IUTAM Symposium Advanced Materials Modeling for Structures (招待講演), 2012/4/23-27, MINES Paris Tech, Paris (FRANCE)
- ⑧ Takashi Sumigawa, In-situ TEM Observation on Fracture of Dissimilar Interface in Nanoscale Component, Asian Pacific Conference on Fracture and Strength-Mechanics and Materials (招待講演), 2012/5/13-16, Bexico, Busan (KOREA)
- ⑨ 澄川貴志, 力学的形状設計を施したナノ試験片に対する微小負荷試験, (社)日本材料学会 第 61 期 破壊力学部門委員会 (招待講演), 2012 年 5 月 25 日-26 日, 岡山大学 (岡山市)
- ⑩ 澄川貴志, 超微小試験片の作製と力学実験, (社)日本溶接学会 第 101 回マイク

ロ接合研究委員会 (招待講演), 2012 年 9 月 4 日, 大阪大学 (大阪府・吹田市)

- ⑪ 澄川貴志, ナノ・マイクロ微小構造体に対する機械強度評価, 第 19 回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム (招待講演), 2013 年 1 月 29 日-30 日, パシフィコ横浜 (横浜市)
- ⑫ 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, 2012 年 9 月 9 日-12 日, 金沢大学 (石川県・金沢市)
- ⑬ 澄川貴志, 松本健太, 北村隆行, Si/Cu/SiN ナノ構造体に対する共振疲労試験手法の開発, 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 2012 年 9 月 21 日-24 日, 愛媛大学 (愛媛県・愛媛市)

[図書] (計 1 件)

- ① T. Sumigawa, T. Kitamura, InTech, The Transmission Electron Microscope, Dr. Khan Maaz (Ed.), 2012, 380 頁 (26 頁分担当)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 接合構造およびそれを用いた半導体装置

発明者: 谷江尚史、澄川貴志

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2013-153360

出願年月日: 2013 年 7 月 24 日

国内外の別: 国内

名称: ナノオーダ構造体の製造方法および製造装置、並びにナノオーダ構造体を有する基板構造体

発明者: 谷江尚史、澄川貴志、北村隆行

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2014-214096

出願年月日: 2014 年 10 月 21 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://kitamura-lab2.p2.weblife.me/>

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