

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289007

研究課題名(和文) ナノ形態・局所力学場制御とその場観察によるナノ材料のクリープ特性の解明

研究課題名(英文) Study on creep properties of nano-materials by using specimens with controlled shape, or stress concentration, and in situ observation

研究代表者

平方 寛之 (Hirakata, Hiroyuki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40362454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、基板上に成長させた「くの字」型ナノコラムに対するクリープ実験を実施した。形状をくの字にすることで曲がり部とナノコラム/基板界面に応力集中させることを意図している。Ti およびTa205ナノコラムは室温下でクリープ変形して応力集中部である曲がり部や界面で破壊した。ナノコラムのクリープを考慮した応力解析を実施して、ナノスケールの応力集中場が破断寿命を支配することを明らかにした。さらに、大気中および真空環境下でのクリープ実験を実施して、ナノコラムのクリープは水分や酸素などの大気環境により大きく加速することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Creep experiments were conducted for doglegged nanocolumns with controlled stress concentrated sites, which included the corner of the doglegged shape and the column/substrate interface. Ti and Ta205 nanocolumns deformed in a time-dependent manner under room temperature and then fractured at the stress concentrated sites. Stress analyses considering the creep of the nanocolumns suggested that the nanoscale stress concentration dominated the creep fracture life. In addition, the creep rate in air environment was much higher than that in vacuum environment. The results indicated that the creep deformation in the nanocolumns was significantly accelerated by air or moisture environment.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：マイクロ・ナノ材料力学 ナノ構造 クリープ 材料強度

1. 研究開始当初の背景

マクロな機械構造物では、高温下において静的強度よりもはるかに低い応力下であっても、原子や空孔の拡散に起因する時間依存型変形（クリープ）が問題となることは良く知っている。一方、構成要素の寸法がサブミクロンからナノメートルスケールに達している電子デバイスやマイクロ・ナノ電子機械システム（MEMS/NEMS）の長期信頼性確保のためには、ナノ構造要素のクリープ特性の解明が不可欠である。ナノスケールでは室温においてもクリープによる破壊が主要な機構となるにも関わらず、他の機械的特性（弾性、塑性、破断強度など）に比べて実験が困難なこともありクリープに関する研究は少なく、その特性は未解明である。とくに、複雑な構造を有するデバイスにおいて形状に起因する応力集中場の役割が明確になっていない。

マクロ材のクリープ破壊は、切欠き底やき裂先端の局所力学場（応力集中場、または特異応力場）によって支配され、応力や破壊力学パラメータに基づく強度評価の有効性が認識されている。しかし、構造体の寸法が縮小すると応力場も相似的に縮小するため、10 nm オーダーの構造体では、応力集中場は nm オーダーの局所に限定される。このような極めて局所的な応力集中場がクリープ破壊を支配するか否かは未解明である。強度則の解明には、ナノ構造体の局所応力集中場に対するクリープ破壊実験を実施し、破壊クライテリアを明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

表面の影響が支配的となるナノ構造体は、マクロな材料とは異なるクリープ特性を有する。直径 10 nm オーダーのナノコラム構造体では、高融点材料であっても室温下においてクリープが生じ、破壊へと至る。本研究では、このナノ構造体特有のクリープ機構と構成則、およびクリープ破壊の支配力学の解明を目的とする。その解明のため、(1)高分解能電界放射型走査電子顕微鏡（FESEM）によるナノ構造体に対するその場観察クリープ実験方法を開発する。さらに、(2)ナノコラム試験片の形態を制御（曲がり部の付与など）することにより制御された局所力学場（応力集中場）を作り出し、異なる力学条件下でのクリープ実験を実施する。得られた実験結果を基にナノ構造体のクリープに関する力学基盤を構築する。

3. 研究の方法

(1) 形状制御ナノコラム試験片の作製

供試材として、多結晶金属である Ti および非晶質金属酸化物である Ta_2O_5 のナノコラム構造体を作製した。図 1 に供試材の FESEM 像を示す。ナノコラムを「くの字」形状にすることにより曲がり部に高い曲げ応力を生じさせ、ナノコラム中央付近の強度特性を評

価することを意図している。図 1(a)に示した Ti ナノコラム試験片は、Si 基板、Ti 均質薄膜、Ti のくの字型ナノコラム層、および Ti キャップ層により構成されている。図 1(b)の Ta_2O_5 ナノコラム試験片は、Si 基板、 Si_3N_4 均質薄膜、 Ta_2O_5 のくの字型ナノコラム層、および Ta_2O_5 キャップ層で構成されている。各ナノコラムの太さは、曲がり部近傍で約 50 nm である。

Ti ナノコラム試験片では、各層を電子ビーム蒸着によって作製した。まず、Si 基板上に基板法線方向から均質薄膜層を蒸着した。つぎに、蒸着角（基板法線方向からの角度） $\alpha = 85^\circ$ の方向からの斜め蒸着により、くの字型ナノコラムの下部を作製した。その後 $\alpha = -85^\circ$ で、くの字型ナノコラムの上部を作製した。最後に基板法線方向（ $\alpha = 0^\circ$ ）から蒸着してキャップ層を製膜した。

Ta_2O_5 ナノコラム試験片では、 Si_3N_4 均質薄膜を反応性高周波マグネトロンスパッタリングにより製膜して、各 Ta_2O_5 層を電子ビーム蒸着によって作製した。蒸着角 $\alpha = 85^\circ$ の斜め蒸着により、くの字型ナノコラムの下部を作製した。つぎに、 $\alpha = -85^\circ$ に設定し、くの字型ナノコラムの上部を作製した。最後に、基板法線方向（ $\alpha = 0^\circ$ ）からキャップ層を製膜した。

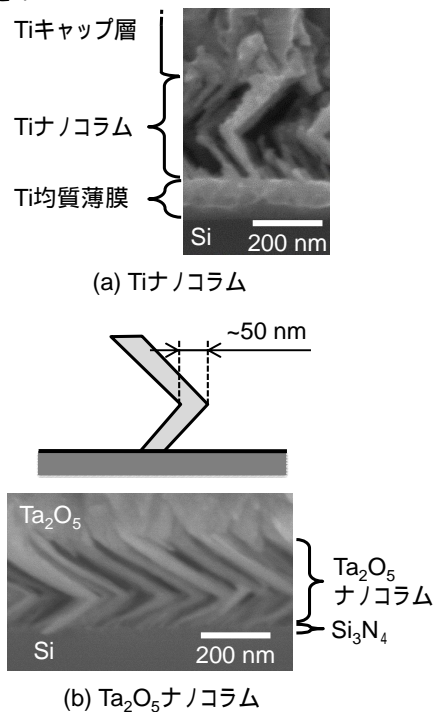


図 1 く の 字 型 ナ ノ コ ラ ム

(2) クリープ実験方法

図 2 に試験片と試験方法を模式的に示す。供試材より集束イオンビーム（FIB）加工により図に示すマイクロ試験片を加工した。試験片の寸法 W と H は約 $2 \mu m$ である。試験片のキャップ層にダイヤモンド圧子を用いて荷重 F を図に示す方向に負荷することで、ナノコラムに応力を負荷する。非対称なくの字型ナノコラムに対する負荷方向を変えることで、高い引張応力が生じる箇所を変えるこ

とができる．図 2(a)に示すように，くの字を開く方向に負荷することで，ナノコラムの曲がり部に高い引張応力が作用する．これにより，クリープによる変形・破壊箇所をナノコラム曲がり部に特定することができる．これを順方向試験と称する．一方，図 2(b)に示すように，くの字を閉じる方向に負荷することで，ナノコラムの根元部，すなわちナノコラム/均質薄膜界面に高い引張応力を負荷することができる．これを逆方向試験片と称する．

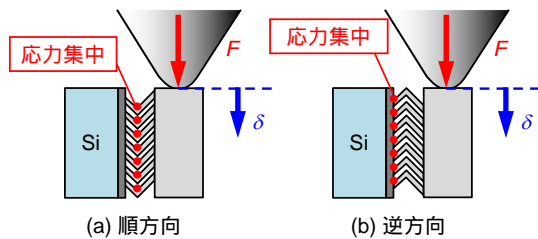


図 2 ナノコラムに対するクリープ実験方法

クリープ特性に及ぼす試験環境の影響を検討するため，試験は大気中および真空中で実施した．大気中試験には，原子間力顕微鏡の試料ステージに，荷重 F と変位 δ の測定・制御が可能な静電気力負荷方式の力学試験装置 (Hysitron 製, Triboscope) を組み合わせた試験システムを使用した．圧子にはダイヤモンド円錐圧子 (先端曲率半径 $1 \mu\text{m}$, 頂角 60°) を用いた．試験は試験片近傍の温度が $295.7 \sim 298.8 \text{ K}$ で実施した．試験中の熱ドリフトの影響を低減するため，試験装置全体を精密空調機を用いた恒温ブース内に設置し，試験片近傍部を断熱チャンバーで囲った．試験中の温度変動は 0.02 K であった．相対湿度は $30 \sim 70\%$ の範囲内であった．

真空中試験 (および一部の大気中試験) には，FESEM (JEOL 製, JSM-7001F) の真空チャンバー内に，静電気力負荷方式である力学試験装置 (Hysitron 製, PI-85 SEM PicoIndenter) を取り付けした試験システムを用いた．本装置では，FESEM によるクリープ試験のその場観察が可能である．圧子にはダイヤモンド円錐圧子 (先端曲率半径 $0.2 \mu\text{m}$, 頂角 60°) を用いた．試験は $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の圧力で実施した．試験中の真空チャンバー外側の気温は約 300 K ，温度変動は 0.2 K 以内であった．

まず，負荷速度一定 ($dF/dt = 50 \mu\text{N/s}$) の単調増大荷重下における試験を実施した．荷重 F を試験片の寸法 WH で除した公称せん断応力 $\tau_{ap} = F/WH$ を定義し，破壊時の公称せん断応力 τ_{apC} を評価した．クリープ試験は以下の手順で実施した．垂直荷重 F を負荷速度一定 ($dF/dt = 50 \mu\text{N/s}$) で，単調増大荷重試験における τ_{apC} 以下の設定荷重まで増加させた．その後， F を一定に制御して，変位 δ の時間変化を評価した．

4. 研究成果

(1) Ta_2O_5 ナノコラムのクリープ特性

図 3 に単調増大荷重試験における破断応力の約 75% の公称せん断応力 τ_{ap} を負荷して大気中で実施した順方向クリープ試験の変位 δ と時間 t の関係を示す．図には，白金抵抗温度計で測定した試験片近傍の温度を併せて示している．試験中の温度は 298.5 K でほぼ一定であった．設定荷重到達時の変位 δ は 27 nm であった．その後，荷重 F が一定であるにもかかわらず，時間の経過とともに変位 δ が増加する時間依存型の変形が見られた． $t = 100 \text{ s}$ 程度まで変位速度が徐々に低下する遷移クリープ域が見られ，その後， $t = 660 \text{ s}$ 程度まで変位速度がほぼ一定である定常クリープ域が見られた．その後，変位速度が加速し， $t = 681 \text{ s}$ において試験片が破断した．

試験後の試験片を荷重負荷面の方向である上方から観察した FESEM 像を図 4 に示す．Si 基板/ Si_3N_4 均質薄膜側，および Ta_2O_5 均質薄膜側の双方にナノコラムが存在しており，意図したとおり，曲がり部の応力集中で， Ta_2O_5 ナノコラムのクリープ変形・クリープ破壊が生じたことが分かる．

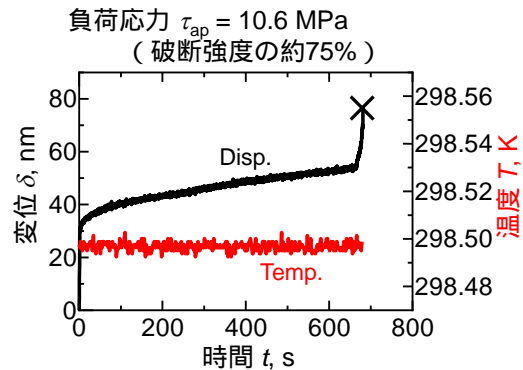


図 3 Ta_2O_5 ナノコラムのクリープ試験結果

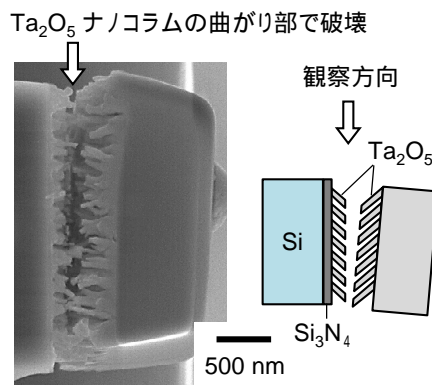


図 4 破断後の試験片の FESEM 像

図 5(a)と(b)に，定常クリープ域の変位速度 $d\delta/dt$ および破断時間 t_f と公称せん断応力 τ_{ap} の関係をそれぞれ示す．負荷応力 τ_{ap} の増大とともに，変位速度 $d\delta/dt$ は加速し，破断時間 t_f は小さくなった．なお，図 5(b)中の上矢印を付したプロット点は，設定した試験時間

で破断せず，その時点で試験を中断した試験片を示している．

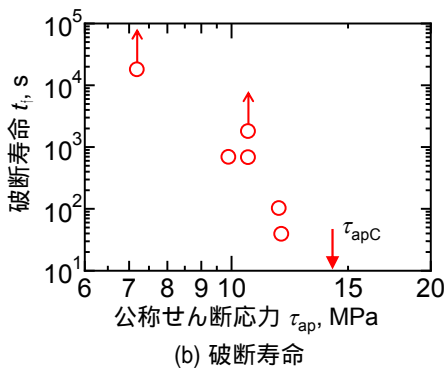
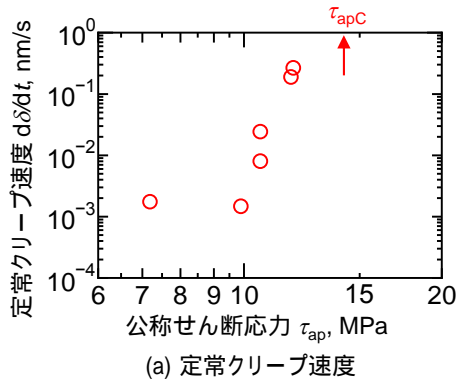


図5 Ta₂O₅ ナノコラムクリープ特性

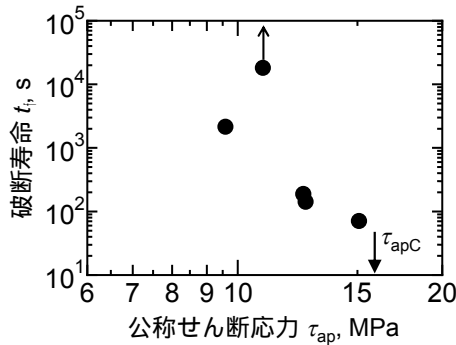


図6 Ta₂O₅ ナノコラム/Si₃N₄ 界面のクリープ特性

Ta₂O₅ ナノコラムと Si₃N₄ 均質薄膜の界面に応力が集中する逆方向試験片においても定性的に同様のクリープ特性，すなわち，変位速度が減少する遷移クリープ，一定となる定常クリープ，および加速クリープが見られた．試験片は，Ta₂O₅ くの字型ナノコラムと Si₃N₄ 均質薄膜の界面もしくはその近傍で破壊した．図6に公称せん断応力 τ_{ap} と破断時間 t_f の関係を示す． τ_{ap} が高くなるほど t_f が小さくなる傾向が見られた．

以上のように，金属酸化物である Ta₂O₅ ナノコラムは，室温下でクリープを示し，破壊へと至ることが明らかになった．Ta₂O₅ の融点は 1872 であり，Ta₂O₅ パルク材は室温下では顕著なクリープを示さないと考えられ

る．本実験結果は，寸法がナノスケールに縮小すると，クリープが生じやすくなることを示している．表面における活発な拡散がクリープ変形をもたらしたものと考えられる．

(2) Ti ナノコラムのクリープ特性に及ぼす真空環境効果

図7に，Ti ナノコラム試験片に順方向単調増大荷重試験における公称せん断応力 τ_{ap} と変位 δ の関係を示す．いずれの試験でも， τ_{ap} の増大に伴い δ がほぼ線形に増大し，上に凸の非線形性を示した後破断した．図には，同一装置 (PI-85) で実施した大気中 (70%RH) と真空中の2本ずつの試験結果を示している．その他の試験も含めて，破断公称せん断応力 τ_{apC} は，大気中で 67.8 ± 11.8 MPa，真空中で 111.0 ± 12.3 MPa となった．すなわち，単調増大荷重試験に真空環境効果が現れ，大気中に比べて真空中では強度が増大した．

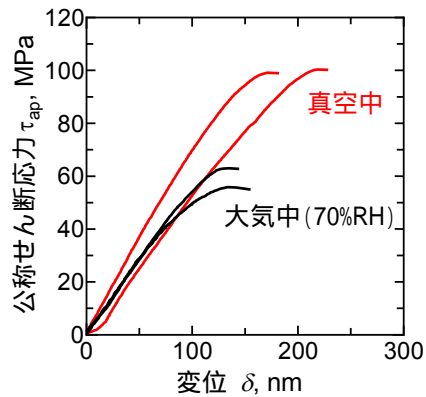


図7 Ti ナノコラムの単調増大荷重試験の強度に及ぼす真空環境効果

大気中の τ_{apC} の平均値の約 79% の τ_{ap} を負荷したクリープ試験の変位 δ と時間 t の関係を図8(a)に示す． τ_{ap} が設定値に達した後，一定応力下にもかかわらず，時間経過とともに変位 δ が増大する時間依存型変形が見られた．変位速度が徐々に低下する遷移クリープ，ほぼ一定である定常クリープが見られ，その後，変位速度が加速して試験片が破断した．

つぎに，真空環境下で τ_{apC} の平均値の約 87% の τ_{ap} を負荷したクリープ試験の変位 δ と時間 t の関係を図8(b)に示す．真空中においても時間依存型変形が生じ，遷移クリープ，定常クリープ，および加速クリープからなるクリープ曲線を示した． 10^{-4} Pa オーダーの真空環境下であっても，Ti ナノコラムは室温下でクリープ変形することが明らかとなった．

定常クリープ変位速度 $d\delta/dt$ と公称せん断応力 τ_{ap} の関係を図9に示す．図には，単調増大荷重試験で得られた破断応力 τ_{apC} の最小値から最大値の範囲をハッチングで示す．大気中と真空中ともに， τ_{ap} の増大にともない， $d\delta/dt$ が加速した．真空中では大気中に比べて

大きい τ_{ap} であるにもかかわらず、クリープ速度 $d\delta/dt$ が大気中よりも小さくなった。これらの結果は、大気中における時間依存型変形には、水分や酸素等の大気環境が強く影響することを示している。すなわち、大気環境がTi ナノコラムのクリープを加速することを明らかにした。

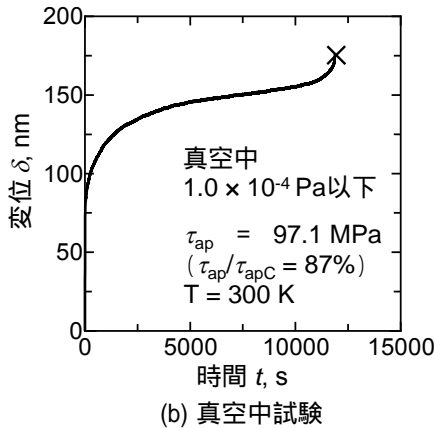
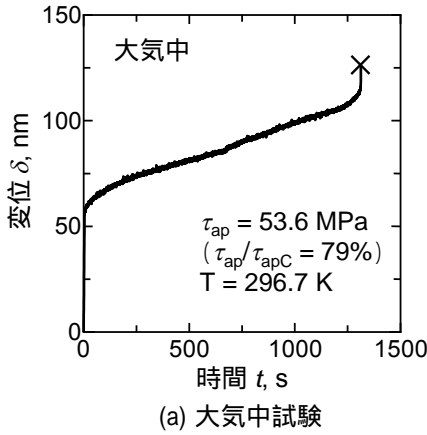


図8 Ti ナノコラムのクリープ試験結果

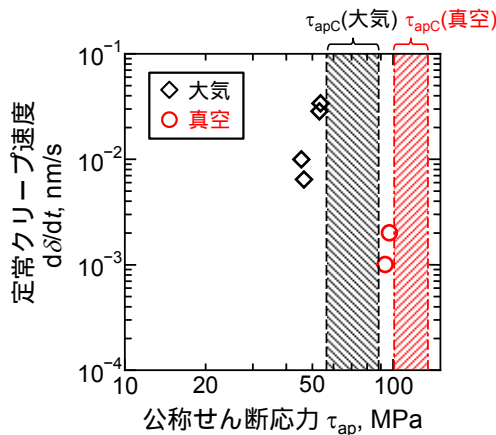


図9 Ti ナノコラムのクリープ特性に及ぼす真空環境効果

(3) クリープ破壊の支配力学に関する検討
ナノコラムのクリープ特性はバルク材と

異なる。そこで、ナノコラムのクリープ特性を推定するため、有限要素法を用いた弾性-クリープ解析を行った。ここでは、大気中で実施した Ti_2O_5 ナノコラム試験片を対象として、試験片形状を模擬した解析モデルを作成した。 Ti_2O_5 を次式に示すべき乗クリープ則にしたがうクリープ体と仮定した。

$$d\epsilon/dt = A\sigma^n$$

また、 Si_3N_4 は弾性体とした。クリープ特性 A と n を変えたクリープ解析を行い、負荷点の変位速度がクリープ実験の定常クリープ変位速度を再現する A と n を求めた。順方向と逆方向のすべての試験片に対して幾何標準偏差が最小となる $n = 5$ 、および対応する A の相乗平均値 $8.7 \times 10^9 s^{-1}TPa^{-n}$ を本材のクリープ特性と推定した。

クリープ破壊の支配力学を検討するため、推定したクリープ特性を用いて、ナノコラムのミーゼス応力場を評価した。ナノコラムの曲がり部に応力集中が生じる順方向試験における曲がり部(応力最大点)のミーゼス応力 σ_{eq} と破断時間 t_f の関係を図11に示す。ミーゼス応力 σ_{eq} と破断時間 t_f には良い相関が見られ、 σ_{eq} が小さくなるほど破断時間 t_f が長くなる傾向となった。この結果は、曲がり部に生じるナノスケールの応力集中場がクリープ破壊を支配することを示唆している。

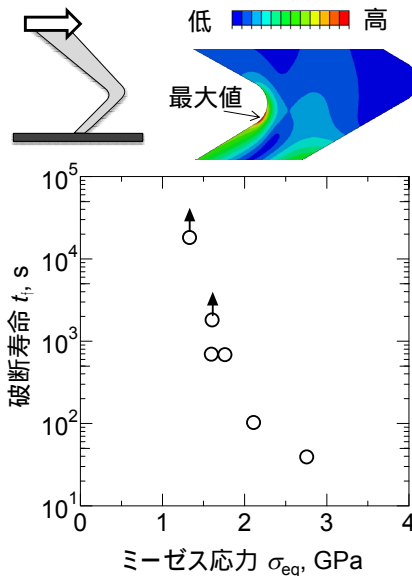


図11 Ta_2O_5 ナノコラム順方向試験における曲がり部の最大ミーゼス応力とクリープ破断寿命の関係

Ta_2O_5/Si_3N_4 界面に高い応力が生じる逆方向試験においては、界面端近傍に次式に示す特異応力場が表れる。

$$\sigma_y = K/r^\lambda$$

ここで、 σ_y は界面上の垂直応力、 r は界面端からの距離、 K は特異場の強さを表す応力特異場パラメータ、 λ は特異性の指数(本界面端では0.39)である。破断時間 t_f における応力特異場パラメータ K を図12に示す。破断時における K と破断時間 t_f にも良い相関が見

られ、 K の減少にともない t_f が長くなった。すなわち、ナノコラムの界面破壊においてもナノスケールの局所応力場が破壊を支配することを示唆した。

これらの結果は、ナノ構造体のクリープ破壊に対して合理的な強度設計指針を提供するものであり、微小構造物の長期信頼性設計に大きく貢献するものである。

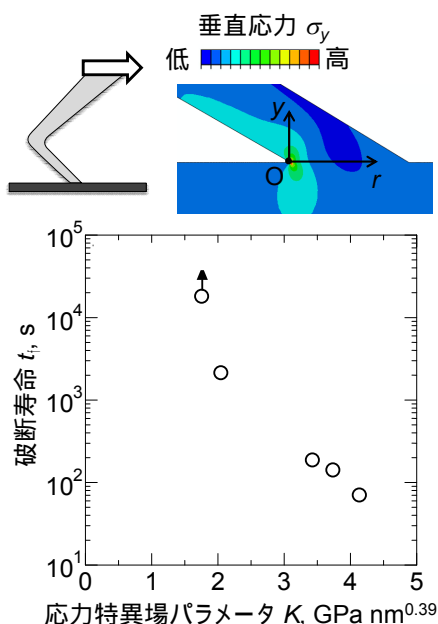


図 12 Ta₂O₅ ナノコラム逆方向試験における Ta₂O₅ ナノコラム/ Si₃N₄ 界面端の応力特異場パラメータとクリープ破断寿命の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Hiroyuki Hirakata, Takeshi Tagami, Kohji Minoshima, Creep and fracture of structured nanocolumns grown on a substrate, *Procedia Materials Science*, Vol.3 (2014), pp. 385-390. 査読有, DOI: 10.1016/j.mspro.2014.06.065

Hiroyuki Hirakata, Kyosuke Takeuchi, Kohji Minoshima, Mechanics of fracture at nanoscale stress concentrated sites in titanium doglegged nanocolumn, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 150 (2015), pp. 168-183. 査読有, DOI: 10.1016/j.engfracmech.2015.04.007

〔学会発表〕(計 14 件)

竹内恭介, 平方寛之, 箕島弘二, ナノ形態・応力場制御によるチタンナノコラムの強度評価, 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 2014 年 7 月 19-21 日, 福島大学

平方寛之, 田上孟史, 箕島弘二, 金属酸化物ナノコラムの室温クリープ特性, 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 2014 年 7 月 19-21 日, 福島大学

竹内恭介, 平方寛之, 箕島弘二, 斜め蒸着

法を用いたナノ構造・局所応力場制御によるナノ材料の強度評価, 第 58 回日本学会材料工学連合講演会, 2014 年 10 月 27-28 日, 京都テルサ(京都)

鬼崎光平, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, 基板形状援用斜め蒸着法による寸法制御ナノコラムの作製と強度実験法の開発, 日本機械学会関西支部第 90 期定時総会講演会, 2015 年 3 月 16-17 日, 京都大学

竹内恭介, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, ナノ形状・局所応力場制御によるチタンナノコラムの破壊特性評価, 日本機械学会関西支部第 90 期定時総会講演会, 2015 年 3 月 16-17 日, 京都大学

竹山翔太郎, 間部透, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, 真空環境下におけるナノコラム構造体のクリープ特性, 日本材料学会第 64 期学術講演会, 2015 年 5 月 23-24 日, 山形大学

平方寛之, 竹山翔太郎, 近藤俊之, 箕島弘二, ナノコラム構造体の室温下時間依存型変形に及ぼす真空環境効果, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015 年 9 月 13-16 日, 北海道大学

平方寛之, 竹山翔太郎, 近藤俊之, 箕島弘二, ナノコラム構造体の変形と強度に及ぼす環境効果, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015 年 11 月 21-23 日, 慶應義塾大学

竹山翔太郎, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, チタンナノコラムのクリープ特性に及ぼす真空環境効果, 日本機械学会関西支部第 91 期定時総会講演会, 2015 年 3 月 11-12 日, 大阪電気通信大学

新原康介, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, 金単結晶サブミクロン構造体の引張クリープ特性評価, 日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス, 2016 年 10 月 8-10 日, 神戸大学

新原康介, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, サブミクロン金単結晶の引張クリープ特性, 日本機械学会関西支部第 92 期定時総会講演会, 2017 年 3 月 13-14 日, 大阪大学

他 3 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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