

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630012

研究課題名(和文) ナノ構造異方性制御による3次元薄膜機械要素の創製

研究課題名(英文) Creation of three-dimensional mechanical elements by controlling anisotropic nanostructures of thin films

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、斜め蒸着法により内部構造異方性を有するTiおよびCuナノポーラス薄膜を作製した。ナノポーラス薄膜は傾斜したナノ要素が連結した構造を有し、コラム傾斜方向には離散的、それと直交する方向には連続的な構造となった。ナノポーラス薄膜を基板から自立させると、薄膜の2次元形状によらずコラム傾斜方向に曲げ変形が生じた。すなわち、構造異方性付与により薄膜の曲げ変形方向を制御できた。また、ナノポーラス薄膜は均質薄膜と同程度の高い引張強度およびクリープ強度を示した。本技術により、高強度ナノポーラス薄膜を素材として、コイルばね等の3次元外部形状を有するこれまでにない微小機械要素の創製が可能になった。

研究成果の概要(英文)：Titanium and copper nanoporous films with anisotropic internal structures were fabricated by glancing angle deposition. The nanoporous films consisted of oblique nanocolumns connected to each other, and the film internal structures were relatively discrete in the column-tilt direction and continuous in the transverse direction. Removing of the substrate induced the bending of film due to internal stress only in the column tilt direction irrespective of the two-dimensional film shape, indicating that the bending direction could be controlled by adding the structural anisotropy. In addition, the nanoporous films had high tensile and creep strengths which were similar to those of solid film counterparts. Thus, this technique enabled the creation of three-dimensional mechanical elements such as coil springs made of high strength nanoporous films.

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

1. 研究開始当初の背景

ボトムアップ型の構造作製技術の発展により、ナノスケールで形態を制御した構造体の作製が可能になりつつある。とくに、基板法線方向から大きく傾斜した方向から物理蒸着を行い、かつ基板の面内回転角を制御する動的斜め蒸着法は、高度に形状を制御したポーラスな内部ナノ構造を有する薄膜（以降、ナノポーラス薄膜と称する）を作製することができる。研究代表者は、ナノポーラス薄膜の機械的特性にいち早く着目し、構造の非対称性に起因する機械的特性の異方性など、特有の性質を解明してきた。一方、薄膜は面外への曲げ剛性が極めて小さい構造体であり、製膜時に生じる薄膜の内部応力分布により、基板からの自立時に曲げ変形し、湾曲する。湾曲を嫌う自立薄膜デバイスの開発では内部応力を如何に小さくするかに大きな関心が払われてきた。研究代表者は、デバイス開発では欠点とされている自発的変形を積極的に制御・利用すれば、所望の3次元外部構造を有する薄膜要素を創出できないかと考え、その実現の可能性を検討した。この結果、(1)外部構造を決定づける因子は、曲げ変形方向（湾曲する方向）と変形量に帰着されるが、変形量は膜厚に依存するため制御が可能であり、変形方向の制御が主要な課題であること、(2)動的斜め蒸着法により、薄膜内部に異方性のあるナノポーラス構造を付与すれば、曲げ剛性に異方性が生じるため、曲げ変形方向を制御できること、に気付いた。

2. 研究の目的

本研究では、薄膜内部のナノスケールの幾何学構造を制御することにより、所望の機械的特性を有する薄膜機械要素を創製する方法を開発する。基板法線から大きく傾斜した角度から物理蒸着を行う斜め蒸着法は、ナノスケールで内部構造を制御したナノポーラス薄膜を作製できる（図1(a)）。さらに、薄膜を基板から自立させると、製膜時に生じる内部応力により自発的に曲げ変形する。本研究では、薄膜の内部ナノ構造に異方性を付与することにより、曲げ変形方向を制御する（図1(b)）。これにより、平面状の薄膜素材から、制御された曲げ変形を介して、コイルばね等の3次元外部構造を有する薄膜機械要素を創製する（図1(c)）。一方、図2に示すように、ナノポーラス薄膜は寸法が10 nm オーダーのナノ材料が連結した構造体である。ナノ材料はバルク材に比べて優れた機械的特性を有する。例えば表面の強い鏡像力により転位が容易に排出され、かつ転位が増殖しにくいいため、塑性変形抵抗が上昇する。また、材料表面では原子や空孔の拡散が内部に比べて活発なため、体積に対する表面積の割合が大きいナノ材料ではエネルギーの高い表面を減らそうとする駆動力が顕著になる。このため、引張荷重に対するクリープ変形が抑制される。このような要素微小化による強化が、ポ

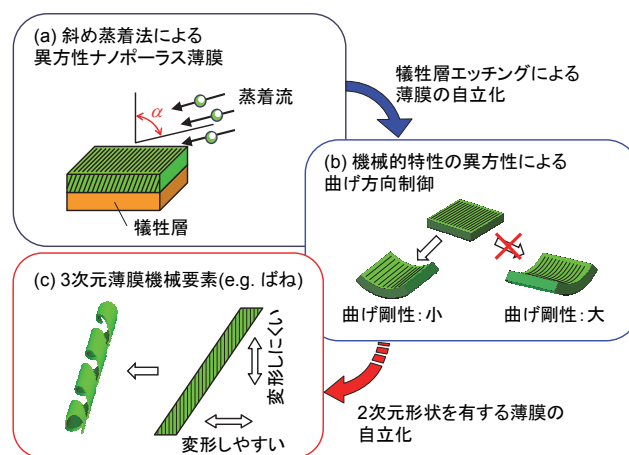


図1 自発的曲げ変形による3次元薄膜機械要素の創製

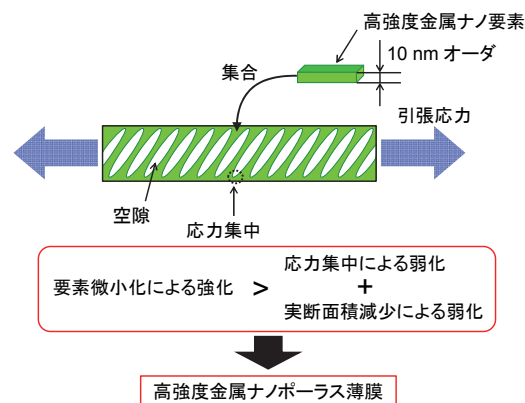


図2 ナノポーラス構造による高強度薄膜の実現

ーラス構造に起因して生じる応力集中による弱化や実断面積減少による弱化を上回れば、優れた機械的特性を有する高強度ナノポーラス薄膜を作製することができる。本研究は、高強度ナノポーラス薄膜を素材として、コイルばね等の3次元外部形状を有するこれまでにない微小機械要素を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) ナノポーラス薄膜の作製

① Ti ナノポーラス薄膜 シリコン(100)基板上にスピコートによって樹脂犠牲層を製膜した。その上面に電子ビーム蒸着により基板法線からの傾斜角（蒸着角） $\alpha = 60^\circ$ の斜め蒸着により Ti ナノポーラス薄膜を作製した。蒸着材の純度は 99.9% であり、ベース圧 4.0×10^{-5} Pa 以下、蒸着時圧力 3.6×10^{-4} Pa 以下の条件で作製した。膜厚は約 200 nm である。また、比較のため、蒸着角 $\alpha = 0^\circ$ 、すなわち基板法線から蒸着した膜厚約 270 nm の均質薄膜も作製した。

② Cu ナノポーラス薄膜 シリコン(100)基板上にスピコートによって樹脂犠牲層を製膜し、その上に電子ビーム蒸着を用いた斜め蒸着法により Cu を蒸着した。蒸着角は $\alpha = 75^\circ$ および 0° （均質薄膜）とし、膜厚は 300 ~ 400 nm とした。蒸着材の純度は 99.999% であり、蒸着条件はベース圧 3.2×10^{-5} Pa 以下

および蒸着時圧力 2.4×10^{-3} Pa 以下である。

(2) Ti ナノポーラス薄膜の自発的曲げ変形試験

ナノポーラス薄膜を製膜した基板を切断することで一辺が mm オーダーである長方形試験片を作製し、有機溶剤（アセトン）に浸漬することで犠牲層を除去した。薄膜の曲げ変形に及ぼす試験片アスペクト比の影響について検討するため、長辺寸法 L_l と短辺寸法 L_s の比 L_l/L_s が異なる ($L_l/L_s = 0.2 \sim 4.1$) 試験片を作製した。さらに、3次元コイルばね要素を作製するため、図 1(c)に示したような傾斜したリボン型の薄膜を作製し、自立化した。

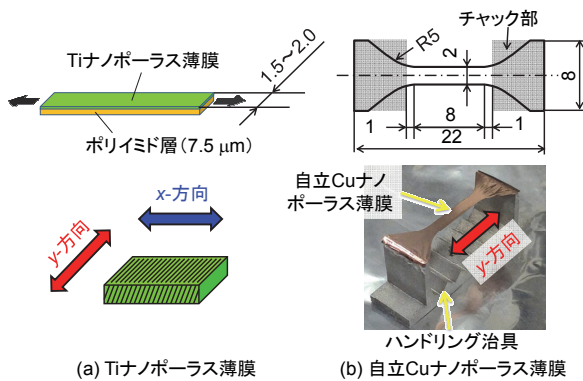


図3 ナノポーラス薄膜の機械的特性評価

(3) ナノポーラス薄膜の機械的特性評価

① Ti ナノポーラス薄膜の変形異方性 ナノポーラス薄膜のヤング率およびその異方性を評価するため、図 3(a)に示すような厚さ $h = 7.5 \mu\text{m}$ 、幅 $1.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ 、長さ 35 mm のポリイミド膜 (Kapton 30EN, 東レ・デュポン (株)) 上に Ti ナノポーラス薄膜を製膜し、引張試験を行った。蒸着角 $\alpha = 60^\circ$ の x 方向と y 方向を長手方向に持つ試験片、および均質薄膜試験片を作製した。試験には、リニア DC モーター駆動方式材料試験装置 (Tytron250, MTS System Corporation) を使用した。荷重測定には微小荷重ロードセル (共和電業製: LTS-50GA, 定格容量: 500 mN) を用いた。

② Cu ナノポーラス薄膜の引張特性 ポリイミド上の薄膜に対する試験では破断強度の厳密な評価が困難であるため、図 3(b)に示す形状の基板から自立した Cu ナノポーラス薄膜に対する引張試験を実施した。犠牲層ウェットエッチングにより試験片を自立させた。蒸着方向に直交する y 方向が荷重軸となる試験片を作製した。平行部寸法は幅 2 mm 、長さ 8 mm とした。比較のため、均質薄膜の試験片も作製した。試験には、自作の積層型ピエゾアクチュエータ式材料試験装置を用いた。荷重測定には微小荷重ロードセル (共和電業製: LTS-50GA, 定格容量: 500 mN) を用いた。クロスヘッドの変位を一定速度 ($10 \mu\text{m/s}$) で破断まで増大させた。なお、一部の試験片では負荷除荷試験を実施した。

③ Cu ナノポーラス薄膜のクリープ特性 引張試験と同様の試験片 (ナノポーラス薄膜および均質薄膜) に対してクリープ試験を実施した。試験には、自作のナノ薄膜用クリープ試験機を用いた。本試験機は、錘によりリンク機構を介して薄膜に死荷重を与えることでクリープ試験を行うものである。試験片の伸びはレーザー変位計 (キーンエンス, LK-H020, 分解能 $0.01 \mu\text{m}$) により測定した。試験は、負荷応力 80 MPa 、室温、大気中で実施した。

4. 研究成果

(1) ナノポーラス薄膜の作製結果

① Ti ナノポーラス薄膜 図 4(a)に、Ti ナノポーラス薄膜の電界放射型走査型電子顕微鏡 (FESEM: JEOL, JSM-7001F) 観察像を示す。蒸着角 $\alpha = 60^\circ$ で作製した薄膜は、蒸着流飛来方向である x 方向に傾斜したコラム要素から構成されており、 x 方向には離散的な、それと垂直な y 方向には連続的な面内直交異方性を有する構造となっている。このような異方性が生じるのは、 x 方向にのみシャドーイング効果が働くためである。表面観察像 (図 4(a)-Z) より、コラム要素の間に y 方向に長い空隙が観察される。 x 方向と y 方向の空隙の寸法 v_x と v_y を測定すると、 $v_x = 33 \pm 7 \text{ nm}$ および $v_y = 241 \pm 85 \text{ nm}$ であった。また、図 4(a)-Y に定義する傾斜角 β を測定したところ $28 \pm 3^\circ$ であった。一方、均質薄膜は、柱状晶で構成されている典型的な薄膜構造となっており、

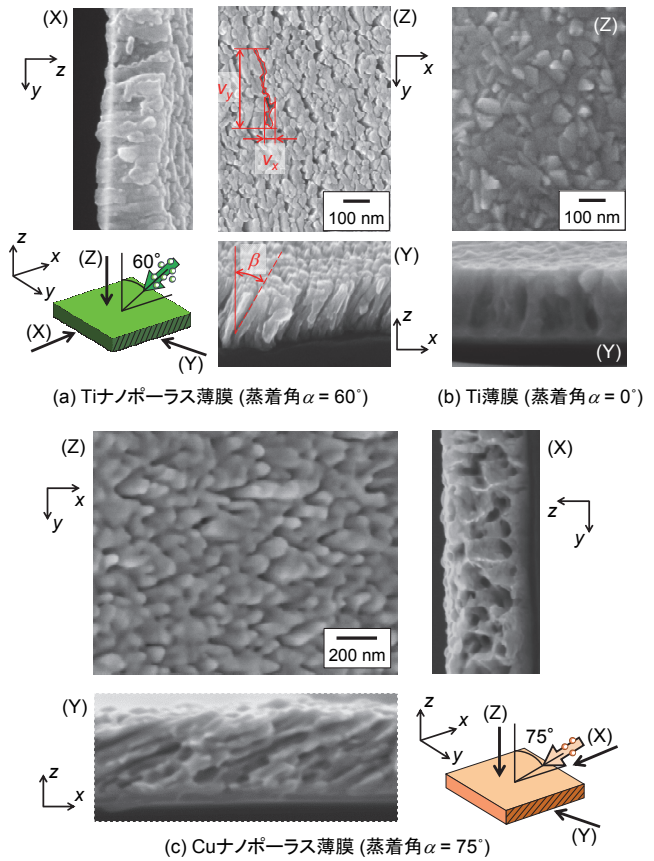


図4 ナノポーラス薄膜の微視構造

概ね面内等方性の構造となっている(図 4(b)).

② Cu ナノポーラス薄膜 図 4(c)に, 蒸着角 $\alpha = 75^\circ$ で作製した Cu ナノポーラス薄膜の FESEM 像を示す. 数 10 nm~100 nm 程度のナノ要素がある程度連結したナノポーラス構造が形成されている. 図 4(c)-Y の zx 断面像より, z 軸から約 60° 傾斜したポーラス構造を有し, また図 4(c)-X の zy 断面像より, 内部に円状の空隙を有することがわかる. すなわち, 本材においても Ti ナノポーラス薄膜と類似の構造異方性を有する.

(2) Ti 自発的曲げ変形試験結果および 3 次元薄膜機械要素の作製

① 自発的曲げ変形 図 5 は, 自発的曲げ変形前後の Ti ナノポーラス薄膜の光学顕微鏡像を示す. 均質薄膜のアスペクト比 $L_y/L_x = 1.2$ (図 5(a)) では, 犠牲層が試験片端部から溶解していくに伴い, 四辺からほぼ同時に曲げ変形し, 4 つの円筒構造を形成した. アスペクト比 $L_y/L_x = 2.4$ の試験片(図 5(b)) では, 長辺からの曲げ変形が短辺からの曲げ変形より優先され, 最終的に長辺を軸とする 2 つの円筒状の外部構造(デュアルチューブ構造と称する)を形成した. アスペクト比の小さい ($L_y/L_x = 1 \sim 2$) 範囲では, ランダムな方向

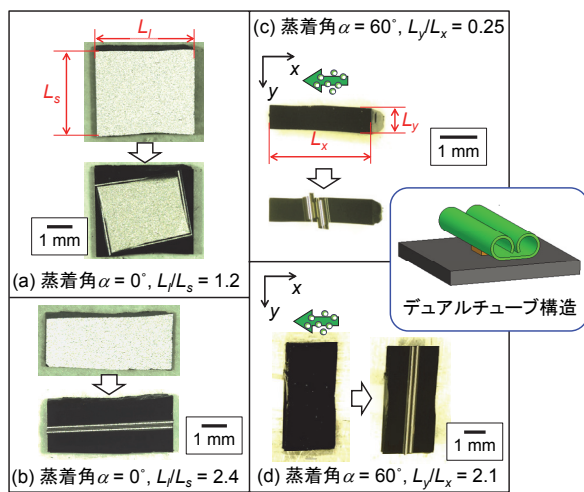


図5 Tiナノポーラス薄膜の自発的曲げ変形

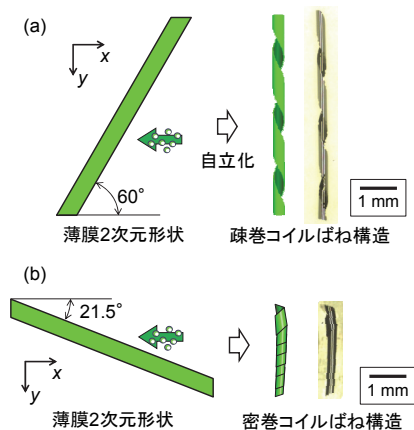


図6 Tiナノポーラス薄膜の自発的曲げ変形を利用した 3次元薄膜機械要素の作製

への曲げ変形が生じたため, 変形方向の制御は困難である. 一方, 図 5(c)と(d)は, 直交異方性ナノポーラス構造を有する $\alpha = 60^\circ$ の試験片の結果である. 蒸発流飛来方向である x 方向を長手方向にもつ試験片 ($L_y/L_x = 0.25$, 図 5(c))において, 短辺から曲げ変形が生じ, デュアルチューブ構造を形成した. このことは, 内部ナノ構造の異方性が変形方向を強く拘束していることを示している. y 方向に長手方向をもつ $L_y/L_x = 2.1$ の試験片においても, 同様に x 方向の曲げ変形が発生した(図 5(d)). すなわち, ナノ構造に構造異方性を付与することで, 薄膜の平面形状によらず曲げ変形方向を特定の方向に制御できることが明らかになった.

② 薄膜コイルばね要素の作製 図 6 に示すように, 長辺が x 方向から 60° および 21.5° の傾きを持つリボン型のナノポーラス薄膜を作製して, 自立化させた. いずれのリボン形試験片においても, x 方向に曲げ変形し y 方向を軸とするらせん状の外部構造, すなわちナノ薄膜によるコイルばね要素が形成された. 本手法により, 任意のらせん角のコイルばね要素を作製することが可能である.

(3) ナノポーラス薄膜の機械的特性

① Ti ナノポーラス薄膜の変形異方性 図 7 に, Ti ナノポーラス薄膜とポリイミド層の 2 層積層試験片の応力-ひずみ関係を示す. 図にはポリイミド層単体の結果を併せて示している. いずれの試験片においても, ひずみ ε の増大に伴い応力 σ はほぼ線形に増大した. 試験中に 3 度の除荷を行ったが, 負荷曲線と除荷曲線の傾きはほぼ等しくなった. ナノポーラス薄膜の y 方向試験片の傾きが x 方向試験片に比べて大きいことから, y 方向試験片のヤング率が x 方向試験片に比べて高いことがわかる. また, x 方向試験片の傾きはポリイミド試験片よりもわずかに大きい. Ti ナノポーラス薄膜のヤング率 E_{Ti} は以下の式で求められる.

$$E_{Ti} = 1/t \{ (t+h) E_{total} - h E_{polyimide} \} \quad (1)$$

ここで, t は Ti ナノポーラス薄膜の膜厚, E_{total} と $E_{polyimide}$ は複合膜とポリイミド膜のヤング率である. ここで, E_{Ti} は Ti のヤング率ではなく, ナノ構造を有する Ti 層を均質膜として考えた場合の見かけのヤング率である. 除荷曲線より評価した x 方向と y 方向試験片のヤング率は, $E_{Ti-x} = 7 \text{ GPa}$ および $E_{Ti-y} = 46 \text{ GPa}$ となり, 大きな異方性が見られた. これは蒸着角 60° のナノコラム構造が, 蒸発流飛来方向 (x 方向) に離散的で, y 方向に連続的である構造に起因している. 同様に求めた均質薄膜のヤング率は 69 GPa となった. 図 5 と 6 に示したように, 自発的曲げ変形の方法が x 方向に制御されたのは, ヤング率の異方性に起因していることが示唆された.

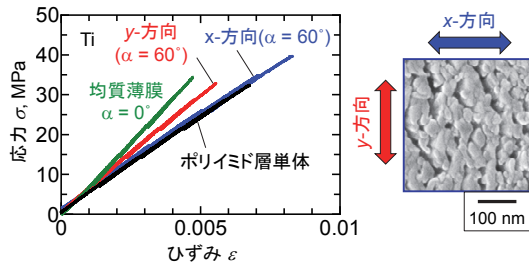
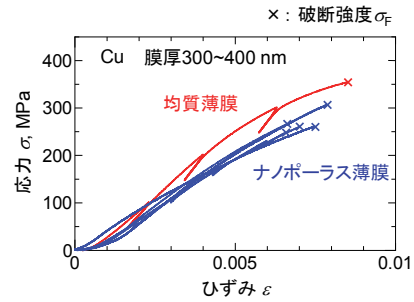


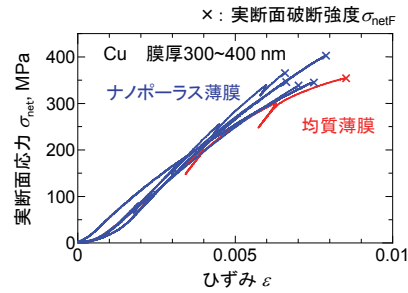
図7 Tiナノポーラス薄膜の機械的特性評価 (Tiナノポーラス薄膜/ポリイミド層積層試験片)

② Cu ナノポーラス薄膜の引張特性 図 8(a)に, Cu ナノポーラス薄膜と均質薄膜の応力-ひずみ関係を示す. ただし, ナノポーラス薄膜の応力 σ は, 空隙を含む断面積を用いて算出した. ナノポーラス薄膜と均質薄膜の引張強度はそれぞれ 266 ± 21 MPa, 345 ± 31 MPa となり, 破断ひずみはそれぞれ $(7.5 \pm 0.8) \times 10^{-3}$, $(8.6 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ となった. ナノポーラス薄膜の引張強度は均質薄膜に比べて低下した. つぎに, ナノポーラス薄膜の応力を, 空隙を除いた実断面積を用いて評価した. ナノポーラス薄膜の製膜過程で蒸着流方向に設置された水晶振動子膜厚計により計測された膜厚を t_0 とする. 空隙のない均質薄膜が製膜されたと仮定すると, $t_0 \cos \alpha$ の厚さになる. このときナノポーラス薄膜の空隙の占める割合を空隙率 e とすると, $e = (t - t_0 \cos \alpha) / t$ (本材では $e = 0.19-0.32$) となり, 実断面応力 σ_{net} は, $\sigma_{net} = \sigma(1-e)$ と与えられる. 図 8(b) は, σ_{net} と ϵ の関係を示す. 引張強度は, 363 ± 18.3 MPa となり, 均質薄膜の強度 (345 ± 31 MPa) と同等であった. これは, 要素微細化による強化が, ポーラス構造により生じる応力集中による弱화를相殺したためと考えられる.

③ Cu ナノポーラス薄膜のクリープ特性 図 9 にナノポーラス薄膜と均質薄膜に対して実施したクリープ試験におけるひずみと時間の関係を示す. いずれの試験においても, ひずみ速度が減少する遷移クリープが見られ, 約 150 ks 以降でひずみ速度がほぼ一定の定常クリープとなった. ナノポーラス薄膜と均質薄膜の定常クリープ速度 $d\epsilon_s/dt$ はそれぞれ, $4.77 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ および $4.76 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ とほぼ等しくなった. 本試験では, 空隙を含む断面積で算出した応力 $\sigma = 80$ MPa を等しく負荷しているため, 実際にはナノポーラス薄膜の内部ナノ構造には 80 MPa 以上の応力が負荷されている. 本材の空隙率は $e = 0.21$ であり, 実断面応力 σ_{net} は 101 MPa である. 均質薄膜よりも高い応力がナノポーラス薄膜に負荷されているにも関わらず, 同程度の定常クリープ速度となったことは, ナノポーラス薄膜は高い耐クリープ特性を有することを示している.



(a) 公称応力



(b) 空隙率を考慮した実断面応力

図8 自立Cuナノポーラス薄膜の引張特性

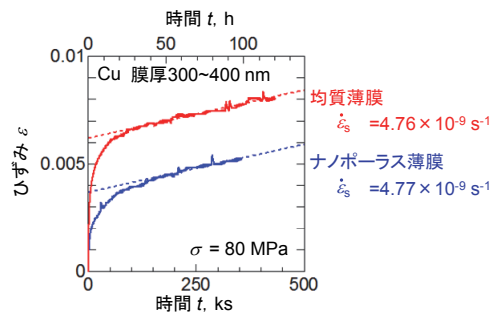


図9 自立Cuナノポーラス薄膜のクリープ特性

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

① 藤原圭介, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, 斜め蒸着法による自立ナノ構造薄膜の作製と機械的特性評価, 日本材料学会「第 1 回材料 WEEK」材料シンポジウム, 2015 年 10 月 13 日, 京都テルサ (京都市)

② 藤原圭介, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, 斜め蒸着法により作製した銅ナノポーラス薄膜の引張およびクリープ特性, 日本機械学会関西支部第 91 期定時総会講演会, 2016 年 03 月 12 日, 大阪電気通信大学 (大阪府・寝屋川市)

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