

サブミクロンスケール異材積層界面の  
破壊特性に関する研究

河合 江美

# 目次

<b>第1章 緒論</b>	<b>1</b>
第1章の参考文献.....	7
<b>第2章 サブミクロンスケールの応力特異場を有する Cu/SiN 界面端からの破壊基準</b>	<b>11</b>
2.1 緒言.....	11
2.2 試験および解析方法.....	12
2.2.1 供試材.....	12
2.2.2 試験片の作製方法.....	15
2.2.3 試験装置および負荷方法.....	20
2.2.4 解析方法.....	23
2.3 結果および考察.....	26
2.3.1 Cu/SiN 界面端からのはく離発生荷重.....	26
2.3.2 Cu/SiN 界面での応力分布とはく離破断基準.....	29
2.4 結言.....	32
第2章の参考文献.....	33
<b>第3章 サブミクロンスケール厚さのエポキシ薄膜のクリープによる Si 基板/薄膜界面のき裂伝ば特性</b>	<b>35</b>
3.1 緒言.....	35
3.2 試験および解析方法.....	36
3.2.1 試験片の作製方法.....	36
3.2.2 試験装置および負荷方法.....	40
3.2.3 解析方法.....	43
3.3 結果および考察.....	45
3.3.1 破面観察結果.....	45
3.3.2 Si 基板/エポキシ薄膜界面のき裂伝ばに及ぼす 負荷荷重速度の影響.....	51
3.3.3 Si 基板/エポキシ薄膜界面のき裂伝ばに及ぼす 薄膜厚さの影響.....	54
3.4 結言.....	58
第3章の参考文献.....	59

<b>第4章 Cuらせん型ナノ要素集合薄膜を有する サブミクロン異材積層体の界面端からの破壊基準</b>	<b>61</b>
4.1 緒言.....	61
4.2 試験および解析方法.....	62
4.2.1 蒸着装置の基本構造.....	62
4.2.2 供試材.....	68
4.2.3 試験片の作製方法.....	73
4.2.4 試験装置および負荷方法.....	76
4.2.5 解析方法.....	76
4.3 結果および考察.....	81
4.3.1 破断荷重および破面観察結果.....	81
4.3.2 Cuらせん型ナノ要素集合薄膜を挿入した異材界面での 破壊の力学的支配因子.....	84
4.4 結言.....	94
第4章の参考文献.....	95
<b>第5章 結論</b>	<b>97</b>
発表論文および講演	99
謝辞	103

# 第1章 緒論

近年では、大規模集積回路や各種センサー等，ナノ～サブミクロンサイズの材料や構造が適用された電子デバイスが多く製品に使用されている．これらのデバイスは，金属，セラミックスおよび高分子材料等が積層した構造を有しており，多くの異材接合界面が内在する[1-3]．電子デバイスは温度環境の異なるいくつかのプロセスを通過して製造されるため，内部には熱応力が生じる．さらに，モバイル端末や自動車等に搭載される場合には，使用時に外部から力学的負荷がかかる．このとき，電子デバイス内部の界面では，異材同士の変形の不連続に起因した応力集中が生じ，この応力集中による破壊がデバイスに致命的な機能損失をもたらす[4,5]．

異なる材料が接合された異材界面では，とくに界面上のき裂伝ぱおよび界面と自由表面が交差する界面端からの破壊発生が重要な力学現象である．これらの現象を理解するためには，界面き裂先端および界面端近傍に存在する高応力場に注目し，その詳細な力学状態を明らかにして議論する必要がある．

き裂を有する弾性材料（図 1.1）が負荷を受ける場合，き裂先端近傍には，応力が無限大に発散する高応力場（応力特異場）が存在し，応力  $\sigma$  は

$$\sigma = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \quad (1.1)$$

で表される．ここで， $r$  はき裂先端からの距離である． $K$  は弾性応力拡大係数と呼ばれ，応力特異場の強さを表すパラメータである．き裂の伝ぱ挙動は，この  $K$  によって記述できることが明らかにされており[6]，界面き裂伝ぱについても同様の議論を行うことができる[7-9]．

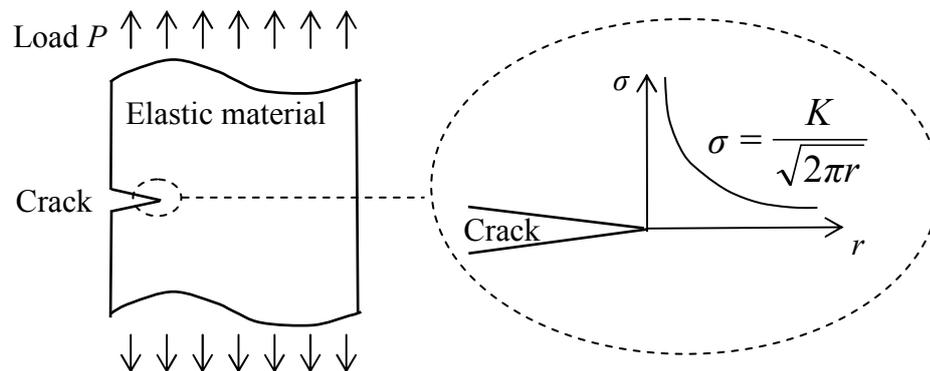


Fig. 1.1 Stress distribution near the crack tip for the elastic material.

一方、任意の角度を有する異材接合界面端（図 1.2）近傍に存在する高応力場は、以下の式で表される[9].

$$\sigma \propto r'^{\lambda}. \quad (1.2)$$

ここで、 $r'$ は界面端部からの距離である。 $\lambda$ は特異性指数（高応力場の特異性を表す指数）と呼ばれ、材料の組合せと界面端部の形状に依存し[9]、Bogy の特性方程式[10]を解くことによって求めることができる。 $-1 < \lambda < 0$  のときは界面端近傍で応力が無限大に発散する応力特異性を示し、 $0 < \lambda$  のときは特異性が消失する[9].

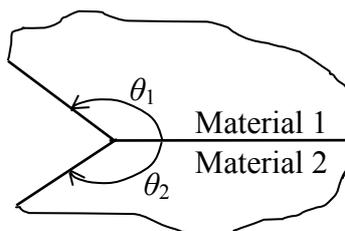


Fig. 1.2 Dissimilar materials with arbitrary edge shape.

積層構造体中の界面破壊は、複雑な現象である。これは、破壊のメカニズムに加えて、界面構造が破壊現象に影響を及ぼすためである。前者は、一方向単調負荷による破壊だけでなく、繰返し負荷による疲労破壊や高温環境下でのクリープ破壊などを指す。後者は、界面上に集積した析出物や第三相など、界面

特有の材料構造を指す。近年の電子デバイスでは、破壊メカニズムの詳細な理解や界面への特殊構造の導入等、高信頼性化・高機能化を実現するための様々な工夫がなされている。

メカニズムに関して最も単純な破壊は、一方向単調負荷によるものである。マクロな弾性材料にき裂が存在し、一方向単調負荷を受ける場合、き裂先端近傍の応力特異場の強さを表すパラメータである  $K$  が、限界値 ( $= K_c$ ) に達したときにき裂は伝ばする。材料の破壊じん性値は、この  $K_c$  を用いて表される。マクロ材では、界面上のき裂伝ばや界面端からのき裂発生についても同様の考えを適用できることが報告されている[11,12]。一方、微小な積層構造体では、き裂伝ばの空間（構成材料の占有体積）が限定されるため、ぜい性材料同士、あるいは高融点金属とぜい性材料の界面端では、き裂の発生後、瞬時にき裂が伝ばし、構造体全体の破壊に至ることが多い。すなわち、サブミクロンスケールの積層構造体の信頼性評価では、界面端の高応力場に着目し、その力学的破壊特性を評価することが重要である。構成材料の寸法と界面端近傍の高応力場の大きさには相似則の関係がある[13]。サブミクロンスケールの積層構造体では、界面端近傍に生じる高応力場の大きさは、同スケール（ナノ～サブミクロンスケール）となり、この領域の原子数は数十～百個程度となる。このスケールの高応力場がサブミクロンスケールの積層構造体の界面での破壊を支配しているかどうか（バルク材と同様に連続体仮定に基づく破壊力学の概念が適用できるかどうか）については、いくつかの研究で実験による評価が行われている[14-17]。例えば、シリコン（Si）と銅（Cu）の界面端近傍に生じる応力集中場（応力特異性のない高応力場）を対象とし、その大きさが数十 nm レベル（20～30 nm）であっても、破壊はこの応力集中場に支配されることが報告されている[17]。しかし、前述のように異材界面端では、材料の組合せや界面端形状によって応力

特異場が発現する場合があるため、このときのサブミクロンスケールの積層構造体の界面破壊現象について研究を行う必要がある。

疲労は、繰返し負荷が加わることで破断に至る、繰返し数に依存した破壊現象である。き裂が存在する材料では、繰返し数の増加とともにき裂は安定的に進展し、そのき裂進展特性は、 $K_{\max}$ - $K_{\min}$  ( $K_{\max}$ :最大負荷における応力拡大係数,  $K_{\min}$ :最小負荷における応力拡大係数) で表される応力拡大係数範囲  $\Delta K$ , あるいはき裂開口現象を考慮に入れた有効応力拡大係数範囲  $\Delta K_{\text{eff}}$  ( $= K_{\max} - K_{\text{op}}$ ,  $K_{\text{op}}$ :き裂開口時の応力拡大係数) を用いて記述できる[18]ことが知られている。高温環境下や腐食環境下では、原子拡散や化学的要因によって、繰返し数だけでなく時間にも依存した疲労破壊現象を示す場合もある。

クリープは、一定負荷の下で時間に依存して材料が変形する現象であり、クリープに起因した破壊がクリープ破壊である。クリープが十分に発達した領域（以降、“クリープ支配領域”と記す）をき裂が進展する場合には、その単位時間当たりの伝ば速度  $da/dt$  は、

$$\frac{da}{dt} = C_c (J^*)^{m_c}, \quad (1.3)$$

$$J^* = \int_{\Gamma} (W^* v_1 - T_i \cdot \dot{u}_{i,1}) ds,$$

$$W^* = \int_0^{\epsilon_{ij}} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}.$$

で表される[19]。ここで、 $C_c$ および $m_c$ は材料定数である。 $J^*$ はクリープ $J$ 積分、 $\Gamma$ はき裂下面の1点から上面の1点に至る材料内の経路（図1.3参照）であり、 $W^*$ はひずみ速度エネルギー密度、 $v_j$ は積分経路の外向きの単位法線ベクトルの成分、 $T_i$ は応力ベクトルの成分および $\dot{u}_i$ は変位ベクトル成分である。

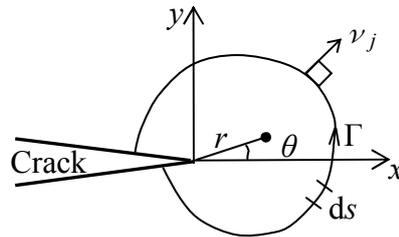


Fig. 1.3 Integral circuit of creep  $J$  integration.

負荷の初期段階では、高応力領域（例えば、界面き裂先端あるいは界面端近傍）にのみクリープを生じる（小規模クリープ（Small scale creep: SSC）状態）。時間の経過とともにクリープ支配領域は拡大して、材料の大半を占める（大規模クリープ（Large scale creep: LSC）状態）。式（1.3）は、LSC 状態のときに成立する。サブミクロンスケールの積層構造体では、特定の層の変形に及ぼす他層からの拘束の影響は、マクロ材のそれに比べて強くなる。積層材料として、高分子材料等のクリープを示す材料が用いられると、他層からの強い拘束によってクリープ支配領域の拡大は抑制され、SSC 状態が支配的となる。すなわち、サブミクロン積層構造体では、異材界面でのクリープき裂伝ばは、SSC 状態の中で進行すると考えられる。SSC 状態でのき裂伝ばに関する実験的研究は、炭素繊維強化熱可塑性プラスチックの層間はく離き裂伝ば[20]や高温疲労環境下での casting ニッケル（Ni）超合金のき裂伝ば[21]等が報告されているが、サブミクロンスケールの積層構造体に関しては、十分な研究はなされていない。

さて、界面上へ特殊構造を導入する例の一つとして、界面へのナノ構造の付与が挙げられる。近年では、薄膜製造技術や微細加工技術の発展により、材料にナノスケールの要素（ナノ要素）が集合した構造を付与することが可能となっている[22-25]。例えば、原子の入射方向に対して基板を大きく傾けて成膜を行う斜め蒸着（Glancing angle deposition: GLAD）法では、無数のナノ要素が集合した薄膜（以降、“ナノ要素集合薄膜”と記す）を作製できる[26,27]。蒸着時に

基板の回転を制御することにより、これまでに、斜め[28]，ジグザグ[29]，枝分かれ[30]，らせん[31]等のナノ要素形状が報告されている。

ナノ要素が集合した構造では，要素の形状や配置を考慮することで，その巨視的機械特性をコントロールすることができる．このような材料（ナノ構造材料）を界面層として電子デバイス中の異材間に適用すると，変形の不連続性に起因した応力集中を緩和することが期待される．すなわち，界面に特別な機械的特性を設計・付与できる．これまでに，GLAD 法で作製したらせん型ナノ要素薄膜を異材界面に挿入し，界面端・界面き裂先端近傍の応力特異場の消失[32,33]，および，巨大な破断ひずみの発現[33]等が報告されているが，力学特性に関する研究例は少ない．実際にナノ要素集合薄膜を導入した電子デバイスの信頼性設計を実施するためには，変形特性や破断ひずみ量だけでなく，破壊発生を支配する力学的因子も特定する必要がある．

本研究の目的は，サブミクロンスケールの寸法を有する異材積層体の界面での破壊特性を明らかにすることである．

本論文は，本章を含め全 5 章から構成される．

第 2 章は，サブミクロンスケール材料で構成される界面の基本的な破壊現象を明らかにするために，異なる均質材が接合された界面に一方向単調負荷が作用する際の界面破壊を対象とする．Cu と窒化シリコン（SiN）の組み合わせを有するサブミクロンスケールのカンチレバー型試験片を用いてその場観察負荷試験を実施し，Cu/SiN 界面端部からの破壊を支配している力学因子を明らかにする．

第 3 章は，破壊メカニズムの複雑性のひとつとして，クリープによる界面破壊を対象とする．サブミクロンスケールの異材接合界面におけるクリープき裂

伝ば特性を明らかにすることを目的として、サブミクロン厚さのエポキシ薄膜とぜい性材料である Si 基板との界面上のき裂伝ば試験を実施する。

第 4 章は、界面構造の複雑性のひとつとして、GLAD 法で作製されたナノ要素集合薄膜を有する積層体の界面での破壊を対象とする。その破壊特性を明らかにするために、Cu および Si 均質材料間に Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を挿入した供試材を作製して界面はく離破断試験を行い、力学的検討を実施する。

第 5 章は、各章で得られた結果を総括する。

## 第 1 章の参考文献

- [1] 岩井洋, 大見俊一郎, 微細シリコンデバイスに要求される各種高性能薄膜, 応用物理, 69, 1, (2000), pp.4-14.
- [2] 小田典明, 多層配線技術の現状と今後の動向, 精密工学会誌, 74, 5, (2008), pp.447-450.
- [3] Y.C.Lin, Jue Zhong, A review of the influencing factors on anisotropic conductive adhesives joining technology in electrical applications, Journal of Materials Science, 43, (2008), pp.3072-3093.
- [4] Michael Lane, Reinhold H Dauskardt, Adhesion and reliability of copper interconnects with Ta and TaN barrier layers, Journal of MATERIALS RESEARCH, 15, 1, (2000), pp.203-211.
- [5] 澁谷忠弘, 鶴賀哲, 干強, 白鳥正樹, LSI 用サブミクロン薄膜のモード別界面端はく離発生条件, 日本機械学会論文集 A 編, 69, 685, (2003), pp.1368-1373.
- [6] 岡村弘之, 破壊力学と材料強度講座 1 線形破壊力学入門, 培風館, (1976).
- [7] J.R.Rice, Elastic fracture mechanics concepts for interfacial cracks, Journal of Applied Mechanics, 55, (1988), pp.98-103.

- [8] A.G.Evans, B.J.Dalgleish, The fracture resistance of metal-ceramic interfaces, *Acta Metallurgica et Materialia*, 40, (1992), pp.S295-S306.
- [9] 結城良治, 石川晴雄, 岸本喜久雄, 許金泉, 界面の力学, 培風館, (1993).
- [10] Bogy.D.B, Two edge bonded elastic wedges of different materials and wedge angles under surface tractions, *Journal of Applied Mechanics*, 38, (1971), pp.377-386.
- [11] PER.A.Gradin, A fracture criterion for edge-bonded bimaterial bodies, *Journal of Composite Materials*, 16, (1982), pp.448-456.
- [12] A.R.Akisanya, C.S.Meng, Initiation of fracture at the interface corner of bi-material joints, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51, (2003), pp.27-46.
- [13] T.L.Becker Jr, J.M.McNaney, R.M.Cannon, R.O.Ritchie, Limitations on the use of the mixed-mode delaminating beam test specimen: Effects of the size of the region of  $K$ -dominance, *Mechanics of Materials*, 25, (1997), pp.291-308.
- [14] Takayuki Kitamura, Tadahiro Shibutani, Takashi Ueno, Crack initiation at free edge of interface between thin films in advanced LSI, *Engineering Fracture Mechanics*, 69, (2002), pp.1289-1299.
- [15] Takayuki Kitamura, Hiroyuki Hirakata, Do Van Truong, Initiation of interface crack at free edge between thin films with weak stress singularity, *Thin Solid Films*, 515, (2007), pp.3005-3010.
- [16] 平方寛之, 高橋可昌, 新見耕二, Do Van Truong, 北村隆行, 透過型電子顕微鏡によるナノ構造体の界面端き裂発生のその場観察試験法の開発, *材料*, 55, 12, (2006), pp.1073-1080.
- [17] Takashi Sumigawa, Tetsuya Shishido, Tadashi Murakami, Takayuki Kitamura, Interface crack initiation due to nano-scale stress concentration, *Materials Science and Engineering A*, 527, (2010), pp.4796-4803.

- [18] 岡村弘之, 片桐一宗, 北川英夫, 酒井信介, 城野政弘, 田中啓介, 西谷弘信, 総合材料強度学講座 6 疲労強度学, オーム社, (1985).
- [19] 平修二, 大谷隆一, 材料の高温強度論, オーム社, (1980).
- [20] Yoshihiko Uematsu, Takayuki Kitamura, Ryuichi Ohtani, Delamination behavior of a carbon-fiber-reinforced thermoplastic polymer at high temperatures, *Composites Science and Technology*, 53, 3, (1995), pp.333-341.
- [21] Kuwabara.K, Nitta.A, Kitamura.T, Ogata.T, Effect of small-scale creep on crack initiation and propagation under cyclic loading, *ASTM STP 924*, (1988), pp.41-59.
- [22] 徳山巍, 超微細加工技術, オーム社, (1997).
- [23] K.Y.Zang, Y.D.Wang, S.J.Chua, L.S.Wang, Nanoscale lateral epitaxial overgrowth of GaN on Si (111), *Applied Physics Letters*, 87, (2005), pp.193106-1 – 193106-3.
- [24] Premila Mohan, Junichi Motohisa, Takashi Fukui, Controlled growth of highly uniform axial/radial direction-defined individually addressable InP nanowire arrays, *Nanotechnology* 16, (2005), pp.2903-2907.
- [25] Yuekun Lai, Changjian Lin, Hui Wang, Jianying Huang, Huifang Zhuang, Lan Sun, Superhydrophilic-superhydrophobic micropattern on TiO<sub>2</sub> nanotube films by photocatalytic lithography, *Electrochemistry Communications*, 10, (2008), pp.387-391.
- [26] Kevin Robbie, Michael J Brett, Akhlesh Lakhtakia, First thin film realization of a helicoidal bianisotropic medium, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13, (1995), pp.2991-2993.
- [27] Russell Messier, Vijayakumar C Venugopal, Paul D Sunal, Origin and evolution of sculptured thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 18, (2000), pp.1538-1545.
- [28] K.Robbie, J.C.Sit, M.J.Brett, Advanced techniques for glancing angle deposition,

Journal of Vacuum Science & Technology B, 16, (1998), pp.1115-1122.

[29] J.Lintymer, N.Martin, J.M.Chappe, P.Delobelle, J.Takadoun, Influence of zigzag microstructure on mechanical and electrical properties of chromium multilayered thin films, Surface and Coatings Technology, 180-181, (2004), pp.26-32.

[30] S.V.Kesapragada, D.Gall, Anisotropic broadening of Cu nanorods during glancing angle deposition, Applied Physics Letters, 89, (2006), pp.203121-1 – 203121-2.

[31] Scott R Kennedy, Michael J Brett, Fabrication of tetragonal square spiral photonic crystals, NANO LETTERS, 2, 1, (2002), pp.59-62.

[32] Takashi Sumigawa, Hiroyuki Hirakata, Masaki Takemura, Shohei Matsumoto, Motofumi Suzuki, Takayuki Kitamura, Disappearance of stress singularity at interface edge due to nanostructured thin film, Engineering Fracture Mechanics, 75, (2008), pp.3073-3083.

[33] Takashi Sumigawa, Taisuke Sueda, Yuya Futamura, Motofumi Suzuki, Takayuki Kitamura, Effect of interface layer consisting of nanosprings on stress field near interface edge, Engineering Fracture Mechanics, 76, (2009), pp.1336-1344.

## 第 2 章 サブミクロンスケールの応力特異場を有する Cu/SiN 界面端からの破壊基準

### 2.1 緒言

異材積層体に荷重が負荷されると、材料の変形の不連続性によって界面に応力が集中し、とくに、界面と自由境界が交差する界面端で応力が高くなる[1-3]。したがって、界面端はき裂発生起点となりやすい。材料の組み合わせによっては、界面端で応力が無限大となる応力特異性を示す[4]。

マクロな異材積層体での界面端からのき裂発生基準は、均質材中のき裂先端近傍の応力特異場との類似性から、応力特異場の強さを表すパラメータで表され、それが臨界値に達したときに、き裂が発生することが報告されている[5-8]。これは、応力特異場が十分な原子の数で構成されるとみなせる連続体仮定に基づく概念である。

サブミクロンスケールの異材積層体の界面端近傍の応力特異場の領域の大きさは、積層材の寸法との相似則の関係によりナノ～サブミクロンスケールとなり、それを構成する原子数は数十～百個程度となる[9,10]。そのため、このスケールの応力特異場の領域を連続体とみなし、マクロ材と同様な破壊基準（連続体仮定に基づく破壊力学的基準）を適用できるかについて疑義が生じる。これまでに、サブミクロンスケール寸法の応力特異場を有する異材界面端からのき裂破壊を支配する力学因子については明らかとなっていない。

本章では、サブミクロンスケールの応力特異場を有する Cu と SiN との界面端からのき裂破壊基準を明らかにすることを目的として、Cu/SiN 界面を有するサブミクロンスケール寸法のカンチレバー型試験片に対して透過型電子顕微鏡

を用いたその場観察負荷試験を実施する。寸法が異なる 4 種類の試験片に対して負荷試験を行い、それらの結果を基に、各試験片の Cu/SiN 界面での応力分布を有限要素法解析より求める。得られた結果から、Cu/SiN 界面端からのはく離破断の支配力学因子について検討する。

## 2.2 試験および解析方法

### 2.2.1 供試材

本研究では、サブミクロンスケールの応力特異場を有する界面端からのはく離を対象としているため、異材界面端で応力特異性を示す材料の組み合わせについて検討する。

異材界面では、材料の変形の不連続性によって、界面上および界面端に応力が集中する[4]。材料の弾性変形は、ヤング率  $E$ （あるいはせん断弾性係数  $\mu$ ）とポアソン比  $\nu$  で定まる[4]。したがって、2 種類の材料が積層された界面の特性は、 $E_1, E_2$ （あるいは  $\mu_1, \mu_2$ ）と  $\nu_1, \nu_2$  の 4 つの材料定数によって表される[4]。界面と直線自由境界とが直交する界面端での応力特異性に関しては、2 つのパラメータで表すことができる[4]。これらのパラメータは Dunders パラメータ  $\alpha, \beta$  と呼ばれ、次式で表される[4]。

$$\alpha = \frac{\mu_1(x_2+1) - \mu_2(x_1+1)}{\mu_1(x_2+1) + \mu_2(x_1+1)}, \quad \beta = \frac{\mu_1(x_2-1) - \mu_2(x_1-1)}{\mu_1(x_2+1) + \mu_2(x_1+1)}. \quad (2.1)$$

ここで、

$$\mu_i = \frac{E_i}{2(1+\nu_i)}, \quad x_i = 3 - 4\nu_i \quad (i=1, 2) \quad (2.2)$$

である。

異材界面端での応力特異性の有無を簡易的に判定する方法として、Dunders パラメータ  $\alpha, \beta$  を用いた特異性の判別式があり、次式で定義される[4]。

$$\alpha(\alpha - 2\beta). \quad (2.3)$$

式 (2.3) で得られる値が負の場合、異材界面で特異性を示さない材料の組み合わせ (good pair) であり、正の場合は特異性を示す材料の組み合わせ (bad pair) と判別できる。

本研究では、電子デバイスに用いられる代表的な材料である Si, Cu および SiN を対象とする[11]。式 (2.3) を用い、Si/Cu 界面端、Cu/SiN 界面端および Si/SiN 界面端での応力特異性の有無について検討する。表 2.1 は、各材料の組み合わせで算出した Dunders パラメータと特異性の判別結果を示す。表より、Si と Cu の組み合わせは good pair であるため、特異性を示さない。一方、Cu と SiN、Si と SiN の組み合わせは、それぞれ bad pair であるため特異性を示す。したがって、本研究では Cu と SiN での界面を対象として破壊試験を実施する。

Table 2.1 Dunders parameter and singularity at each interface.

Combination of materials	$\alpha$	$\beta$	Singularity
Si/Cu	-0.017	-0.036	Good pair
Cu/SiN	0.186	0.016	Bad pair
Si/SiN	-0.202	-0.058	Bad Pair

図 2.1 は、供試材の構成の模式図を示す。供試材は、Si 基板 ((100) 表面) 上にチタン (Ti), Cu, SiN の順に堆積させた多積層体である。本研究では、マグネトロンスパッタ法により供試材を作製する。初めに、Si 基板と Cu 層の界面強度の向上を目的として、Si 基板上に厚さ数 nm の Ti 層を堆積速度 20 nm/min で積層する。その後、堆積速度 25 nm/min で厚さ 200 nm の Cu 層を、堆積速度 11 nm/min で厚さ 900 nm の SiN 層を堆積させる。

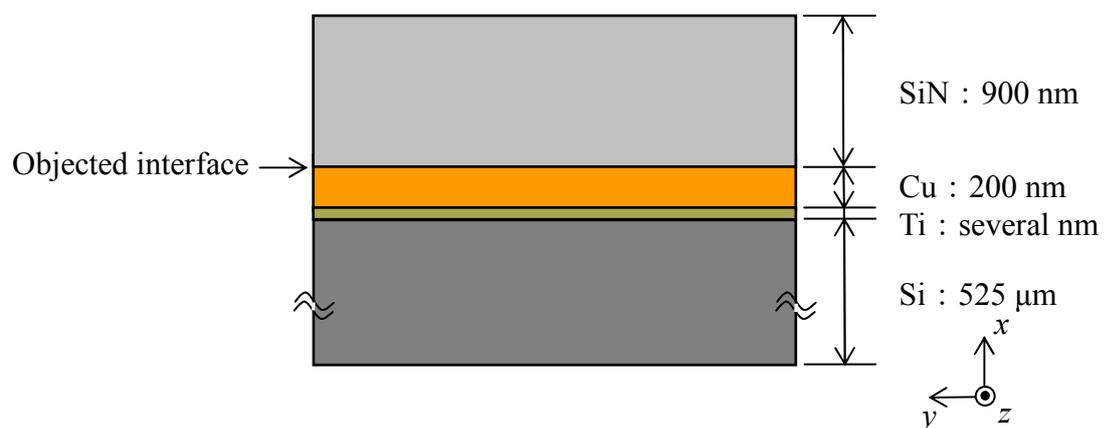


Fig. 2.1 Multi-layered thin films and their thickness.

### 2.2.2 試験片の作製方法

図 2.2 は、試験片の形状の模式図を示す。試験片は、一端を固定したカンチレバー形状を有しており、Si/Ti/Cu/SiN 界面はカンチレバー型試験片の長手方向に対して垂直に配置されている。負荷チップを用いてカンチレバー先端部 (SiN 部) に鉛直方向 (図中  $y$  軸方向) の負荷を与えることで、界面上端に生じる引張応力により、Cu/SiN 界面上端からはく離を生じさせる。

図 2.3 は、サブミクロンスケールのカンチレバー型試験片の作製方法を示す。試験片の作製には、集束イオンビーム (Focused ion beam: FIB) 加工システム (HITACHI, FB-2100FB) を用いる。加工時に使用するガリウム (Ga) イオンビームの加速電圧は 40 kV、ビーム電流は加工精度に合わせて 10 pA~10 nA の範囲で変化させる。以下に、試験片の作製手順を示す。

1. Ga イオンビームを供試材に照射し、 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  のブロックを切り出す (図 2.3 (a))。
2. プローブとブロックをタングステン (W) 蒸着により固定させる。その後、ブロックを供試材から切り離し、ピックアップする (図 2.3 (b))。
3. Au ワイヤ (φ0.25 mm) 先端の平坦部に、W 蒸着を用いてブロックを固定する (図 2.3 (c))。
4. 図中  $y$  軸方向から Ga イオンビームを照射して試験片を薄片化し (図 2.3 (d))、その後 Si/Ti/Cu/SiN 界面を含むカンチレバー型試験片を作製する (図 2.3 (e))。

図 2.4 は、カンチレバー型試験片の走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) 像を示す。Cu/SiN 界面端からはく離き裂発生強度に及ぼすサブミクロンスケールの応力特異場の領域の大きさの影響について検討するために、カンチレバー部の高さ  $h$  (図 2.2 参照) が異なる 4 つの試験片を用意する。表 2.2 は、各試験片の寸法を示す。以下では、 $h = 700, 300, 250$  および  $170\ \text{nm}$  の

試験片をそれぞれ“試験片 1”，“試験片 2”，“試験片 3” および “試験片 4” とする。

Table 2.2 Specimen size.

Specimen	Height $h$ [nm]	Width $w$ [nm]	Length of SiN $l_1$ [nm]	Length of Si $l_2$ [nm]	Thickness of Cu and Ti thin film $t$ [nm]	Distance from the loading point to Cu/SiN interface $L$ [nm]
Specimen 1	700	665	897	308	205	750
Specimen 2	300	670	888	298	200	755
Specimen 3	250	685	896	286	198	785
Specimen 4	170	786	929	301	193	859

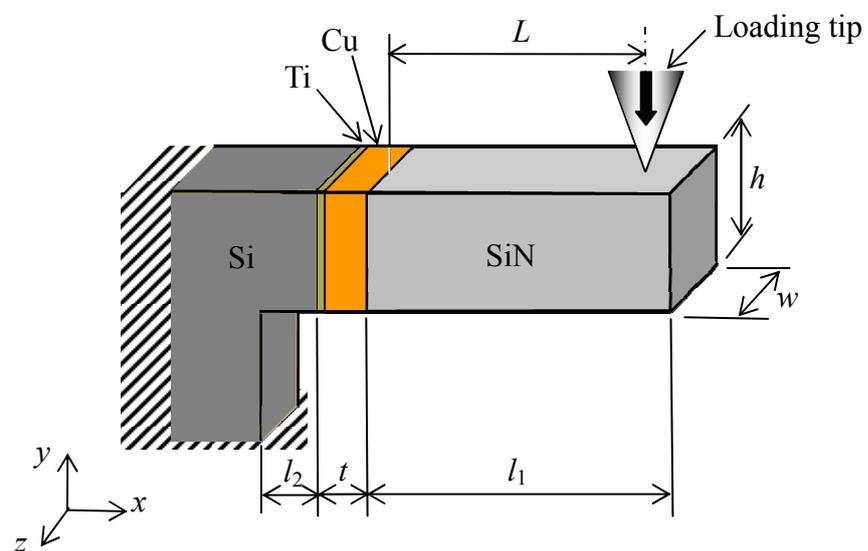


Fig. 2.2 Nanoscale cantilever specimen and loading method.

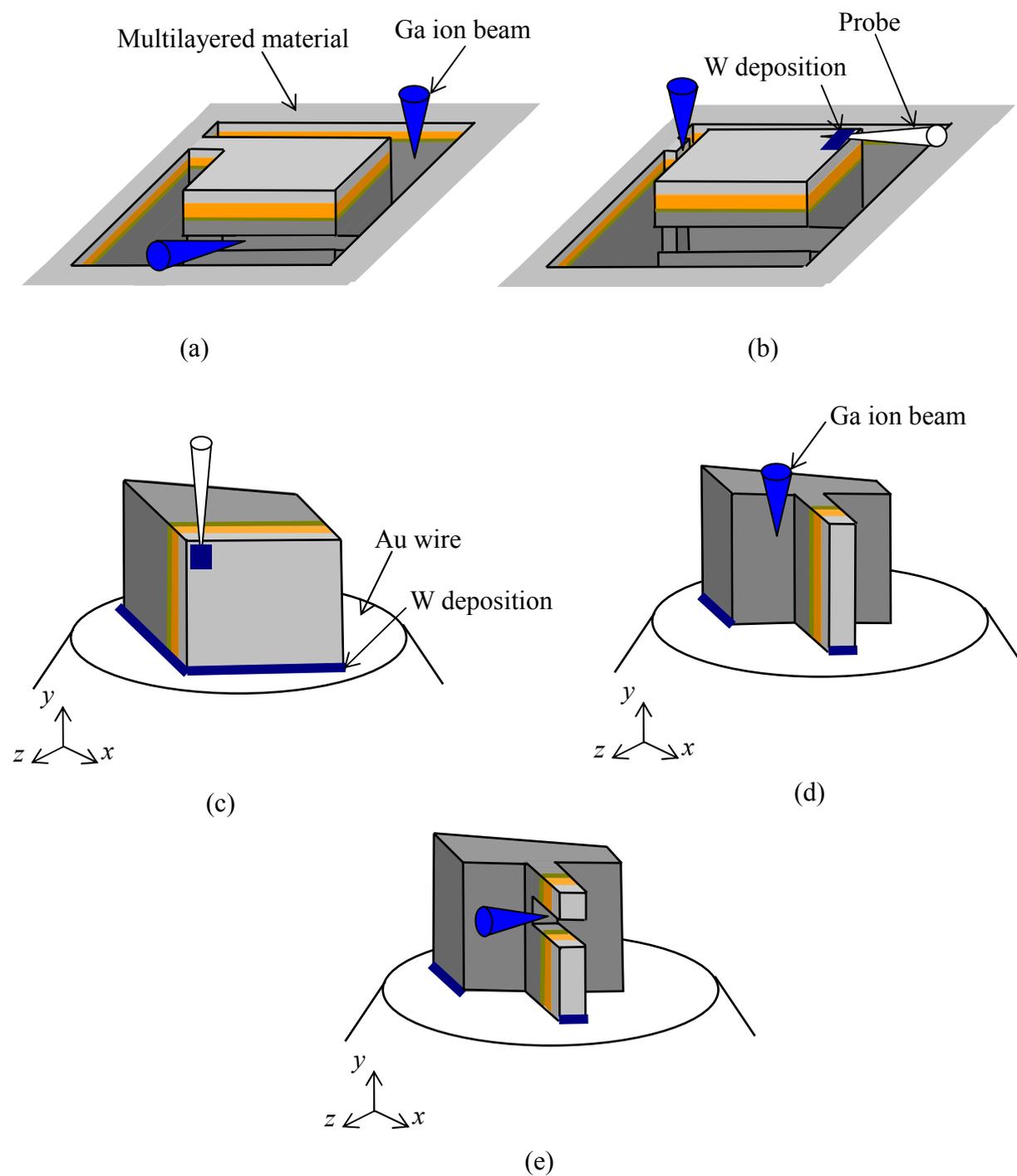


Fig. 2.3 Preparation procedure of the nanoscale cantilever specimen.

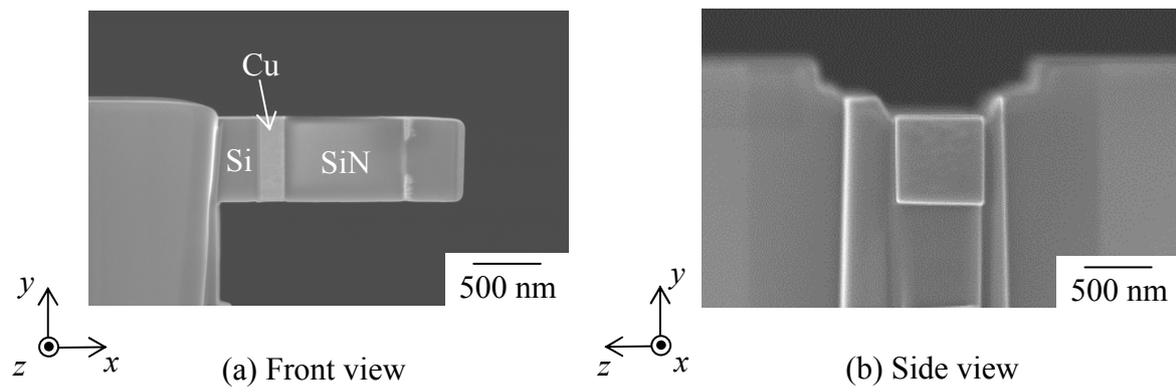


Fig. 2.4 SEM images of the nanoscale cantilever specimen.

### 2.2.3 試験装置および負荷方法

図 2.5 は試験システムの模式図を示す。本システムは透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM) (日本電子製, JEM-2100), 微小負荷装置 (Nanofactory Instruments AB, SA2000N) を組み込んだ TEM 試料ホルダーおよび観察像を取り込むデジタルカメラ (Gatan 社製, ES500) より構成される。

図 2.6 は, 微小負荷装置を示す。本装置は, ピエゾ素子によって 3 軸移動が可能な試料ステージ, 負荷チップおよび荷重センサーにより構成される。ピエゾ素子の移動精度は各軸方向に約 1 nm である。負荷チップには円錐型ダイヤモンドを使用する。カンチレバー型試験片を先端に取り付けた Au ワイヤを試料ステージに取り付け, ステージを移動させて, 負荷チップを試験片に接触させることで負荷を与える (図 2.2 参照)。負荷チップ背面に具備された荷重センサーの測定範囲は 0-1000  $\mu\text{N}$ , 検出精度は  $\pm 0.1 \mu\text{N}$  である。

試料ホルダーを TEM 鏡筒内に挿入して, 試験片および負荷チップに対して図 2.5 に示すように電子線を照射し, シンチレータを介して TEM に取り付けられたデジタルカメラに画像を取り込む。この試験システムによって, Cu/SiN 界面での離挙動を観察しながら負荷試験を実施することが可能となる。試験片の TEM 像は, フレームレート 60 Hz で連続的に録画される。試験は, TEM 内で加速電圧 200 kV および真空度  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa 以下の条件で実施する。

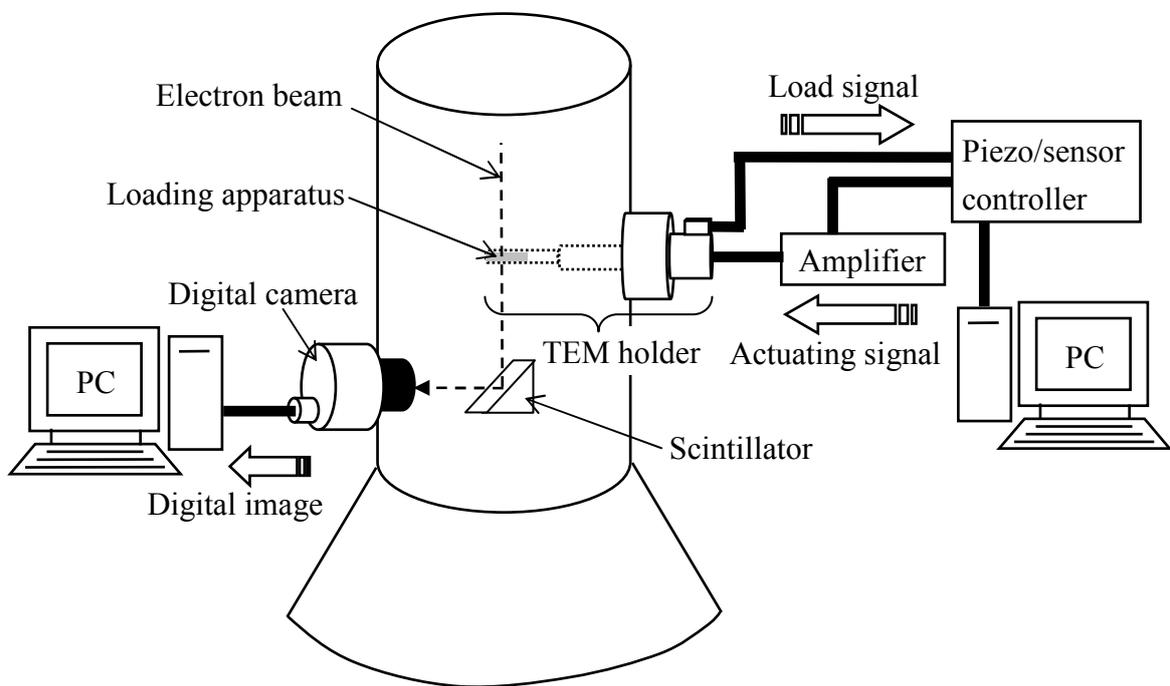


Fig. 2.5 *In-situ* TEM testing system.

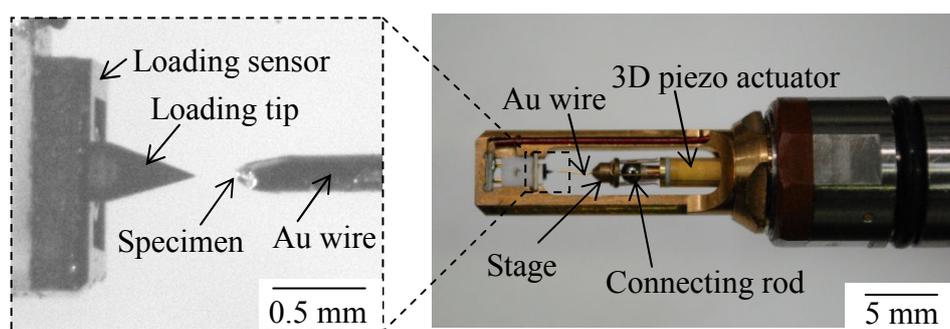


Fig. 2.6 Mechanical loading apparatus built into TEM holder.

## 2.2.4 解析方法

対象とする Cu/SiN 界面に作用する応力は、負荷試験前の各試験片の SEM および TEM 像を基に再現した 3 次元モデルに対して有限要素法 (Finite element method: FEM) を用いた解析により算出する。解析モデルは、Si/Cu/SiN から構成されている。Ti 層を考慮した解析モデルとそうでないモデルに対し弾性解析を行った結果、Cu/SiN 界面での応力分布にほとんど差は表れなかった。すなわち、Ti 層は他の薄膜に比べ極めて薄いため、Cu/SiN 界面での応力分布に影響を及ぼさないといえる。したがって、本解析モデルでは、Ti 層を考慮しない。図 2.7 は試験片 1 の解析モデルのメッシュ分割図を示す。応力が集中すると考えられる界面 (Si/Cu および Cu/SiN) には、十分に細かいメッシュ分割を施す。解析モデルの背面および下端の境界条件として完全拘束条件を適用する。Si および SiN は、降伏応力が著しく高い材料であるため、弾性体として取り扱う。表 2.3 および表 2.4 は、解析に用いた材料物性値を示す。Cu 薄膜の降伏応力は、Si 基板と SiN 層に比べて低いため、Cu 薄膜は弾塑性体として取り扱う。Cu 薄膜の弾塑性構成式は次式で与えられる[12].

$$\sigma = \begin{cases} 129000\varepsilon & , \text{for } \sigma \leq 223 \quad (\text{MPa}) \\ 2106\varepsilon^{0.35} & , \text{for } \sigma \geq 223 \quad (\text{MPa}) \end{cases} \quad (2.4)$$

ここで、 $\sigma$  と  $\varepsilon$  はミーゼス応力およびひずみである。

スパッタリングによって作製された薄膜には、堆積過程で生じる原子構造のひずみや基板との熱膨張係数の差に起因する残留応力が生じる[13]。残留応力は異材界面の応力状態に大きな影響を及ぼすため、残留応力を考慮した FEM 解析を行う。Cu 薄膜および SiN 層の残留応力の値は  $\sigma_{\text{Cu}} = 147 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{\text{SiN}} = -290 \text{ MPa}$  を用いる[12]。解析は、汎用有限要素法コード ABAQUS (ver.6.5-6) を用いる。

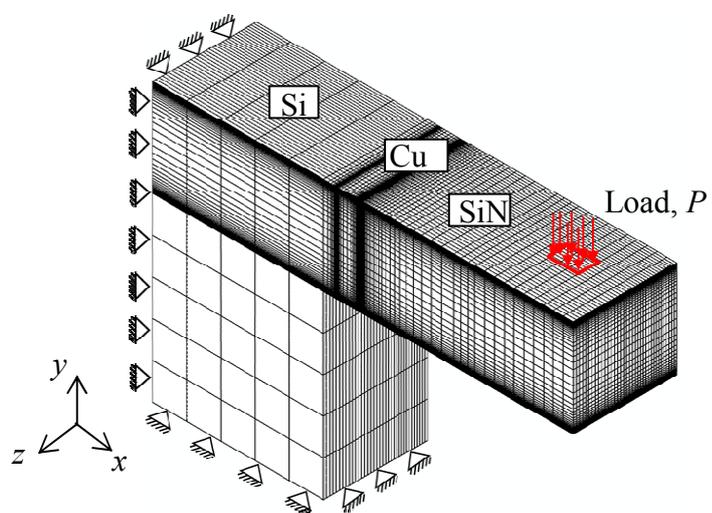


Fig. 2.7 Finite element analysis model of Specimen 1.

Table 2.3 Elastic constants for the component materials (Cu, SiN).

Material	Young's modulus $E$ [GPa]	Poisson's ratio $\nu$
Cu	129	0.34
SiN	197	0.27

Table 2.4 Elastic constants for the component materials (Si).

Material	$C_{11}$ [GPa]	$C_{12}$ [GPa]	$C_{44}$ [GPa]	Poisson's ratio $\nu$
Si	167.4	65.2	79.6	0.28

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 Cu/SiN 界面端からのはく離発生荷重

図 2.8 は, 試験片 1 における荷重-時間関係 ( $P$ - $t$  関係) を示す. 荷重  $P$  は  $173 \mu\text{N}$  (図 2.8 中 B 点) まで単調に増加し, その後  $0 \mu\text{N}$  (図 2.8 中 C 点) まで急落する. 図 2.9 は, 図 2.8 中に示したアルファベット (A~C) に対応する試験片のその場 TEM 観察像を示す. 荷重が最大値 (図 2.8 中 B 点) に達するまでは, Cu/SiN 界面上端近傍に, き裂はみられない (図 2.9 (b)). SiN 層は, 荷重が  $173 \mu\text{N}$  に達したとき, Cu 層から急速に剥がれる. すなわち,  $P$ - $t$  関係中の急激な荷重減少は, Cu/SiN 界面でののはく離によって生じている. Cu/SiN 界面上端から発生したき裂は, 界面に沿って急速に進展したものと考えられる. そこで, 最大荷重を Cu/SiN 界面はく離破断荷重  $P_c$  として定義する. 他の試験片においても同様の挙動が観察された. 表 2.5 は, 各試験片の  $P_c$  をまとめて示す. 表より, 試験片の高さ  $h$  が減少するとともに,  $P_c$  も減少する.

Table 2.5 Crack initiation load of each specimen.

Specimen	Crack initiation load $P_c$ [ $\mu\text{N}$ ]
Specimen 1	173
Specimen 2	39.4
Specimen 3	21.2
Specimen 4	16.2

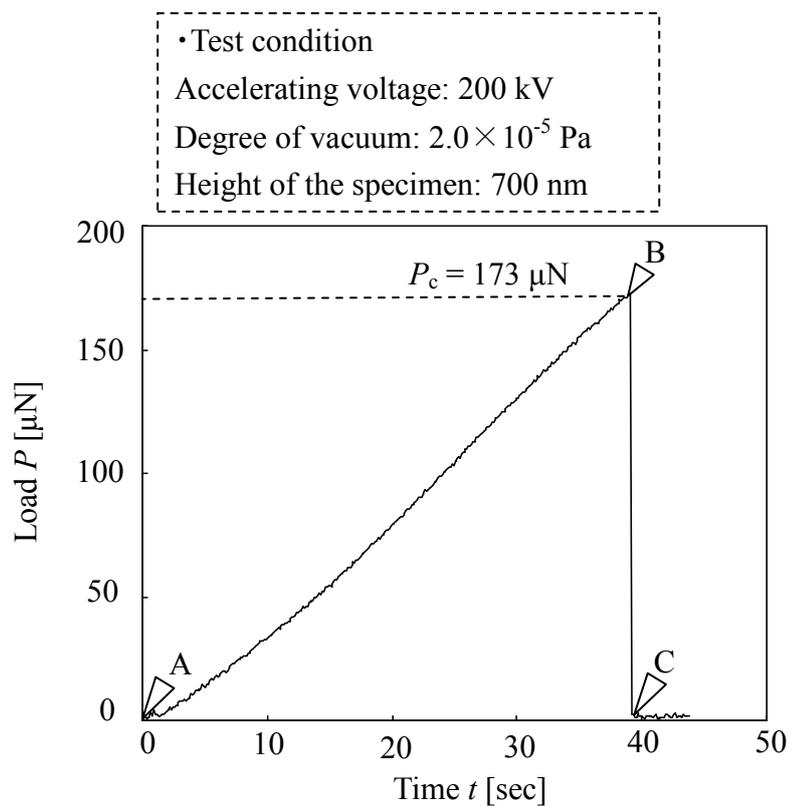
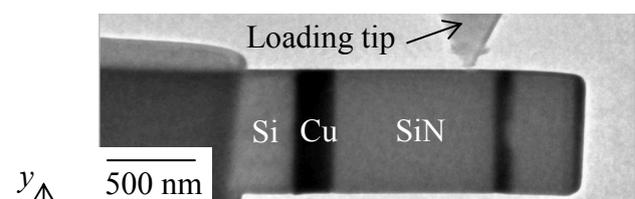
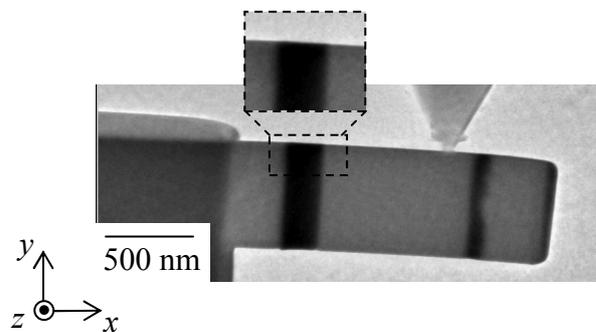


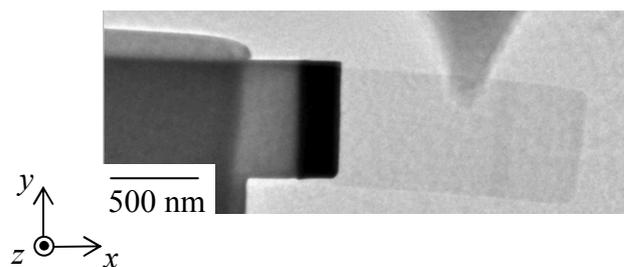
Fig. 2.8 Relationship between applied load and time for Specimen1.



(a) Point A



(b) Point B



(c) Point C

Fig. 2.9 TEM images of Specimen 1 at points A, B and C shown in Fig. 2.8.

### 2.3.2 Cu/SiN 界面での応力分布とはく離破断基準

図 2.10 は, Cu/SiN 界面はく離破断発生時におけるすべての試験片の界面上での垂直応力  $\sigma$  の分布を両対数グラフ上に示す. グラフの縦軸  $\sigma$  は, 実験により得られた Cu/SiN 界面はく離破断荷重  $P_c$  を用いて, 2.2.4 節に示した FEM 解析により算出してある. 横軸は, Cu/SiN 界面上端からの距離  $r$  を示す. 図より, いずれの試験片においても, Cu/SiN 界面端近傍で応力特異場が生じている.

界面端近傍の応力特異場での垂直応力分布は, 次式により表される[4,5].

$$\sigma(r, \theta) = \frac{K_p}{r^\lambda} f(\theta). \quad (2.5)$$

ここで,  $\sigma(r, \theta)$  は界面端を原点として極座標表示した応力テンソル,  $K_p$  は界面端近傍の応力特異場の強さを表すパラメータ,  $\lambda$  は特異性指数,  $f(\theta)$  は  $\theta$  の無次元関数である. とくに, 界面上 ( $\theta = 0$ ) での応力分布は,

$$\sigma(r) = \frac{K_p}{r^\lambda}. \quad (2.6)$$

となる. ただし, 図 2.10 は弾塑性応力分布を示したものであり, 本研究では,  $K_p$  は弾塑性応力特異場の強さを表すパラメータである. 図に示すように, Cu/SiN 界面端近傍から約 25 nm の領域で, 各試験片の応力分布はほぼ一致するが, この領域以外では, 応力分布は一致しない. 本研究では, 応力値が式 (2.6) で表される直線に対して 5 % かい離する位置までを応力特異場の領域  $A_K$  と定義する. 各試験片の応力特異場の強さを表すパラメータ  $K_p$  を  $A_K$  と併せて表 2.6 に示す. 表より, 試験片寸法に関わらず,  $K_p$  はほぼ一定 ( $112 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.179}$ ) となる. これらのことから, Cu/SiN 界面端からのはく離発生は, 界面端から約 25 nm の応力特異場によって支配されている. すなわち, この寸法オーダーの応力特異場では, 連続体を仮定してはく離発生を議論することが可能であり, 破壊力学に基づいてはく離発生を評価できることが明らかとなった.

Table 2.6 Magnitude of stress singular field at the Cu/SiN interface and critical magnitude of the elasto-plastic stress intensity parameter for each specimen.

Specimen	Magnitude of singular stress field $\lambda_K$ [nm]	Critical magnitude of the elasto-plastic stress intensity parameter $K_p$ [MPa $\cdot$ m $^\lambda$ ]
Specimen 1	150	123
Specimen 2	50	99
Specimen 3	45	101
Specimen 4	25	127

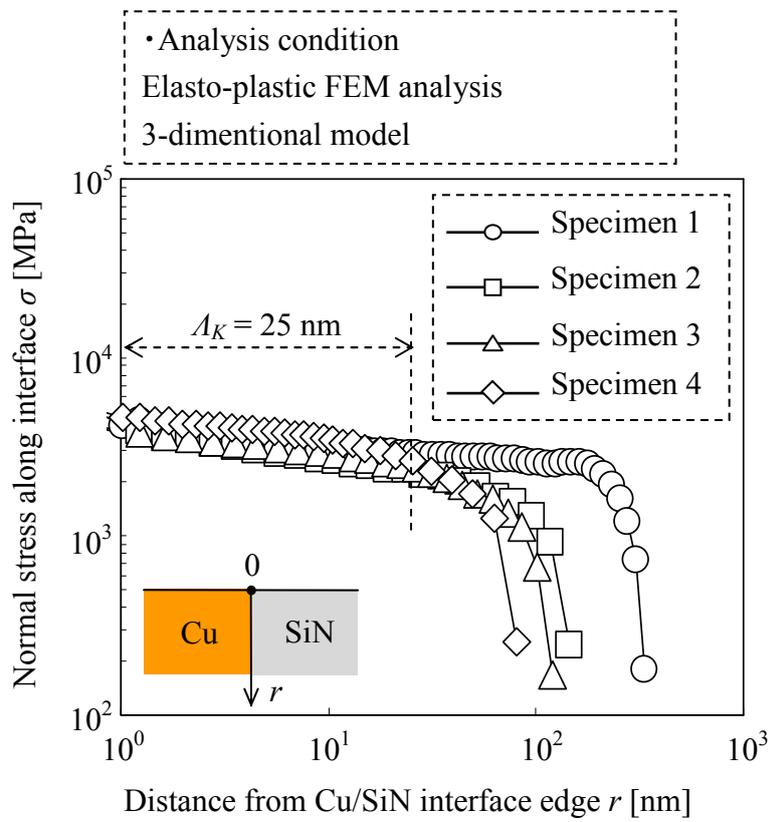


Fig. 2.10 Distribution of normal stress along the Cu/SiN interface at crack initiation.

## 2.4 結言

本章では、サブミクロンスケールの応力特異場を有する異材界面端からの破壊を支配している力学的因子を明らかにすることを目的とし、Cu/SiN 界面を有するサブミクロンスケールのカンチレバー型試験片に対して力学的実験および FEM 解析を実施した。以下に得られた結果を示す。

- (1) 応力特異場を示す Cu/SiN 界面ではなく離破断させるために、本研究では、Si/Cu 界面に Ti 層を挿入することによって、Si/Cu 界面強度を向上させた。
- (2) カンチレバーの長手方向に対して垂直に Si/Ti/Cu/SiN 界面を配置したサブミクロンスケールの試験片を作製した。TEM を用いてその場観察を行いながら、カンチレバーの一端に界面に対して平行に一方向単調負荷を与えた。その結果、Cu/SiN 界面端から生じたき裂は、瞬時に伝ばすることが観察された。
- (3) 高さが異なるカンチレバー型試験片に対する負荷試験により得られた破断荷重と 3 次元解析モデルを用いて弾塑性 FEM 解析を実施した。その結果、すべての試験片において、Cu/SiN 界面端近傍では応力特異場が生じていることが示された。また、各試験片の応力分布は、Cu/SiN 界面端から約 25 nm まではほぼ一致するが、それ以外の領域では異なる分布を示すことがわかった。
- (4) 各試験片の応力特異場の強さは、試験片の寸法によらず、ほぼ一定 ( $112 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.179}$ ) となった。この結果と (3) より、Cu/SiN 界面端からのはく離破断は、界面端から約 25 nm の応力特異場によって支配されていることが明らかとなった。すなわち、この寸法の応力特異場を有するサブミクロンスケ

ールの積層材の界面はく離破断強度は、マクロ材と同様に破壊力学に基づく基準によって評価できることが示された。

## 第2章の参考文献

- [1] PER.A.Gradin, A fracture criterion for edge-bonded bimaterial bodies, *Journal of Composite Materials*, 16, (1982), pp.448-456.
- [2] Zhixue Wu, Stress concentration analyses of bi-material bonded joints without in-plane stress singularities, *International Journal of Mechanical Science*, 50, 4, (2008), pp.641-648.
- [3] D.B.Bogy, Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading, *Journal of Applied Mechanics*, 35, 3, (1968), pp.460-466.
- [4] 結城良治, 石川晴雄, 岸本喜久雄, 許金泉, 界面の力学, 培風館, (1993).
- [5] A.R.Akisanya, C.S.Meng, Initiation of fracture at the interface corner of bi-material joints, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51, (2003), pp.27-46.
- [6] E.D.REEDY, JR, Intensity of the stress singularity at the interface corner between a bonded elastic and rigid layer, *Engineering Fracture Mechanics*, 36, 4, (1990), pp.575-583.
- [7] D.Munz, Y.Y.Yang, Stresses near the edge of bonded dissimilar materials described by two stress intensity factor, *International Journal of Fracture*, 60, (1993), pp.169-177.
- [8] A.R.Akisanya, N.A.Fleck, Interfacial cracking from the free-edge of a long bi-material strip, *International Journal of Solids and Structures*, 34, 13, (1997), pp.1645-1665.
- [9] T.L.Becker Jr, J.M.McNaney, R.M.Cannon, R.O.Ritchie, Limitations on the use of the mixed-mode delaminating beam test specimen: Effects of the size of the region of

*K*-dominance, *Mechanics of Materials*, 25, (1997), pp.291-308.

[10] Takashi Sumigawa, Tetsuya Shishido, Tadashi Murakami, Takayuki Kitamura, Interface crack initiation due to nano-scale stress concentration, *Materials Science and Engineering A*, 527, (2010), pp.4796-4803.

[11] 岩井洋, 大見俊一郎, 微細シリコンデバイスに要求される各種高性能薄膜, *応用物理*, 69, 1, (2000), pp.4-14.

[12] Takashi Sumigawa, Tetsuya Shishido, Tadashi Murakami, Tomio Iwasaki, Takayuki Kitamura, Evaluation on plastic deformation property of copper nano-film by nano-scale cantilever specimen, *Thin Solid Films*, 518, (2010), pp.6040-6047.

[13] 吉田貞史, 薄膜, 培風館, (1993).

# 第 3 章 サブミクロンスケール厚さのエポキシ薄膜のクリープによる Si 基板/薄膜界面のき裂伝ば特性

## 3.1 緒言

サブミクロンスケールの応力特異場を有する異材界面端からの破壊は、マクロ材で用いられている破壊基準と同様に、界面端近傍の応力場の強さによって支配されることが、2章で明らかとなった。一方、微小デバイスには、層間絶縁膜として高分子材料が用いられる[1,2]。高分子材料の変形では、一定の荷重・温度条件下において時間の経過に伴って材料が変形するクリープが生じる[3]。したがって、高分子薄膜と基板や他の薄膜との界面でのき裂伝ばは、クリープの影響を受けると考えられる。しかし、高分子薄膜の厚さがサブミクロンスケールの場合、この界面に対して精密な負荷や界面き裂伝ばの観察が難しく、これまでクリープによる界面き裂伝ば特性に関する研究例は少ない。

本章では、サブミクロンスケールの異材積層体でのクリープによる界面き裂伝ば特性を評価することを目的とする。クリープを示す高分子薄膜材料としてエポキシを用い、薄膜の厚さが異なる試験片を作製する。これらの試験片に対して界面き裂伝ば試験を実施し、Si 基板とエポキシ薄膜との界面き裂伝ばを評価する。これらの結果と Si 基板/エポキシ薄膜界面に対する応力解析により、サブミクロン厚さのエポキシ薄膜のクリープによる Si 基板/薄膜界面のき裂伝ば特性について検討する。

## 3.2 試験および解析方法

### 3.2.1 試験片の作製方法

本研究では、高分子薄膜材料としてエポキシ（ペルノックス（株），ペルノックス XW-2310）を、基板として Si 基板（(100) 表面）を用いる。

図 3.1 は、本章で用いた試験片の形状の模式図を示す。短冊状に切り出した Si 基板の表面の一部にエポキシ薄膜を積層し、エポキシ薄膜上面はガラス板で固定されている。なお、負荷による Si 基板の破壊を防ぐため、ステンレス板で補強している。Si 基板/エポキシ薄膜界面端部から離れた Si 基板表面位置に界面に対して垂直方向に荷重を与えることで、曲げモーメントにより負荷位置に近いほうの界面端部（図中 Edge X）からき裂を発生・伝ばさせる。その様子は、ガラス越しにその場観察することができる。

図 3.2 は、カンチレバー型試験片の作製方法を示す。ダイサー（（株）ディスコ製，DAD322）を用いて 25 mm×5 mm の形状に切り出した Si 基板表面にエポキシ溶液を塗布し、室温（298 K）で 5 時間風乾する。また、厚さ 2 mm のガラス板表面にエポキシ溶液を塗布し、スピコート法により製膜し、298 K で 5 時間風乾させ溶剤を揮発させる。エポキシを塗布した Si 基板とガラス板を重ね合わせ、ヒーター上で約 374 K，10 分間放置する（図 3.2 (a)）。ゲージメイトを用いエポキシを加圧したままヒーター上で約 374 K，10 分間放置したのち、約 424 K で 30 分間加熱しエポキシを硬化させる（図 3.2 (b)）。触針式段差計（アルバック販売（株）製，Dektak XT-S）を用いて、Si 基板とエポキシの総膜厚  $h_{\text{Si+epoxy}}$  を図 3.2 (c) に示す走査線上の高低差より測定する。それらの平均値から Si 基板の膜厚  $h_{\text{Si}}$  を引いた値よりエポキシ膜厚  $h_{\text{epoxy}}$  を求める。Si 基板背面にステンレスの角柱をシアノアクリレート系接着剤を用いて接着し、室温（298 K），大

気中 ( $60 \pm 15$  %RH) で 24 時間乾燥する (図 3.2 (d)). その後, Si 基板とガラス板が接着している部分以外のエポキシおよび接着剤を除去する (図 3.2 (e)).

表 3.1 は, 上述の方法で作製した 6 本の試験片の  $h_{\text{epoxy}}$  を示す.

Table 3.1 Size of cantilever specimen.

Specimen	$h_{\text{epoxy}}$ [nm]
S-300-0.2	300
S-300-0.002	300
S-400-0.002	420
S-500-0.002	500
S-600-0.002	640
S-400-0.002-const.	400

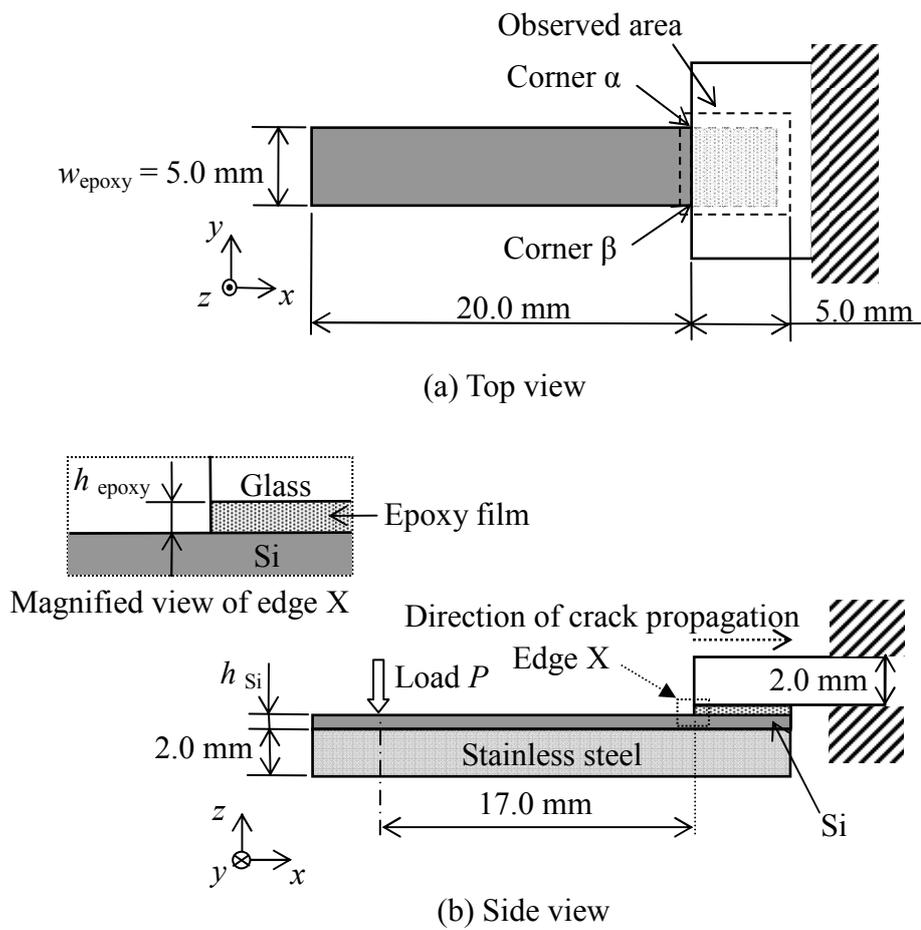
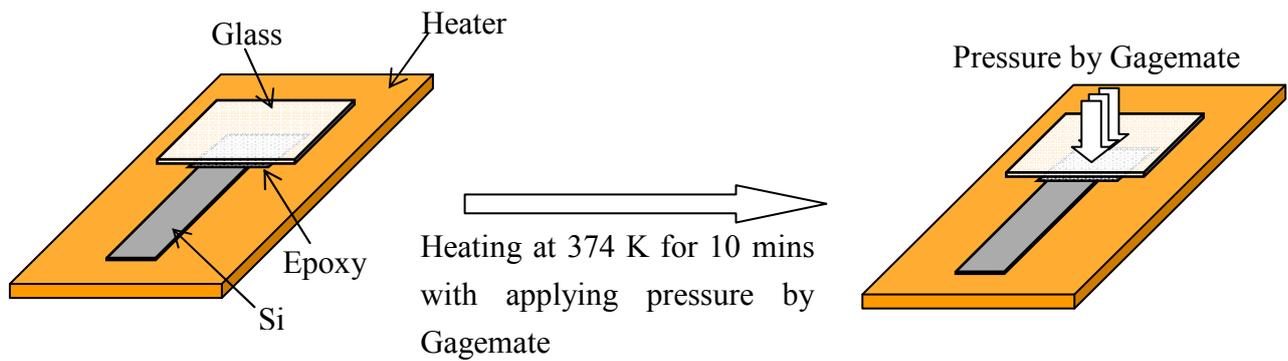
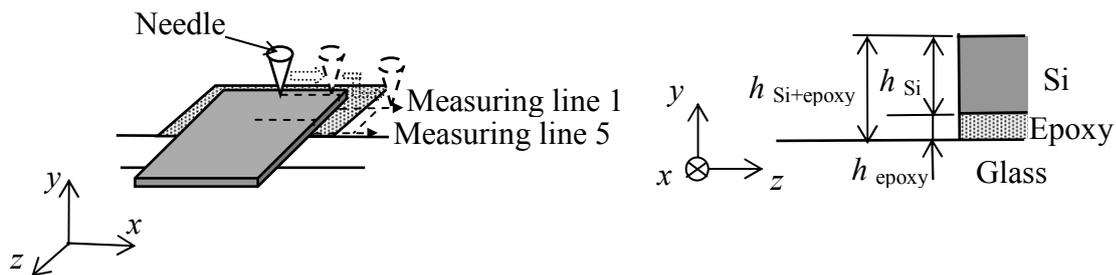


Fig. 3.1 Dimension of cantilever specimen.

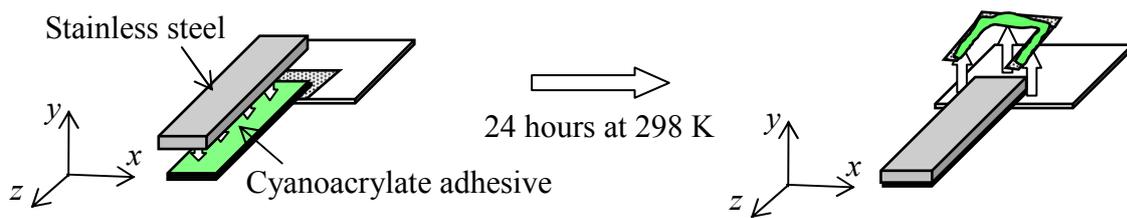


(a) Heating at 374 K for 10 mins.

(b) Curing at 424 K for 30 mins with applying pressure by Gagemate.



(c) Measuring by the probe type step profile.



(d) Attaching stainless steel to the Si.

(e) Removing epoxy.

Fig. 3.2 Preparation procedure of cantilever specimen.

### 3.2.2 試験装置および負荷方法

図 3.3 は、負荷試験の様子を示す。試験片を治具に固定し、試験片のエポキシ薄膜端部から 17 mm 離れた位置に垂直な荷重を与える。負荷には電磁力負荷方式の微小材料試験機（島津製作所製，MMT-100NB）を用いる。荷重は定格±100 N のロードセルによって計測し、荷重制御は、島津サーボパルサ 4826 型コントローラー（島津製作所製）によって行う。荷重精度は指示値の±0.5 %以内である。荷重点の変位は差動トランスによって測定する。変位精度は指示値の±1.0 %以内である。試験中に得られる荷重と変位を、コンピュータ（PC）に出力し、データを保存する。試験はすべて室温（298 K）、大気中（60±15 %RH）で行う。

ガラス板越しに Si 基板/エポキシ薄膜の界面き裂を観察するために、試験片上方に鏡を設置し（図 3.3 参照）、鏡に映し出された観察対象部分（図 3.1 (a) 中点線枠内）を紙面に対し垂直方向に設置した一眼レフカメラにより一定時間間隔でタイマー撮影する。観察画像は接続した PC に保存する。

#### ・一方向単調負荷試験

界面き裂進展に及ぼす負荷荷重速度の影響を評価するため、エポキシ薄膜の厚さが約 300 nm の試験片に対し、それぞれ負荷荷重速度 0.2, 0.002 N/sec の一方向単調負荷を加える。本研究では、負荷荷重速度 0.2 N/sec を与えた試験片を“S-300-0.2”，同速度 0.002 N/sec を与えた試験片を“S-300-0.002”とする。

また、エポキシ薄膜の厚さによる界面き裂進展への影響を評価するため、膜厚が約 300, 400, 500 および 600 nm の試験片に対し負荷荷重速度 0.002 N/sec の一方向単調負荷試験を行う。以下では、エポキシ薄膜の厚さが 300 nm の試験片を“S-300-0.002”，400 nm の試験片を“S-400-0.002”，500 nm の試験片を“S-500-0.002” および 600 nm の試験片を“S-600-0.002”とする。

- ・ 荷重保持試験

厚さが約 400 nm のエポキシ薄膜を有する試験片に対し，まず負荷荷重速度 0.002 N/sec で荷重を負荷し，き裂発生後，荷重を一定にする．この試験片を “S-400-0.002-const.” とする．

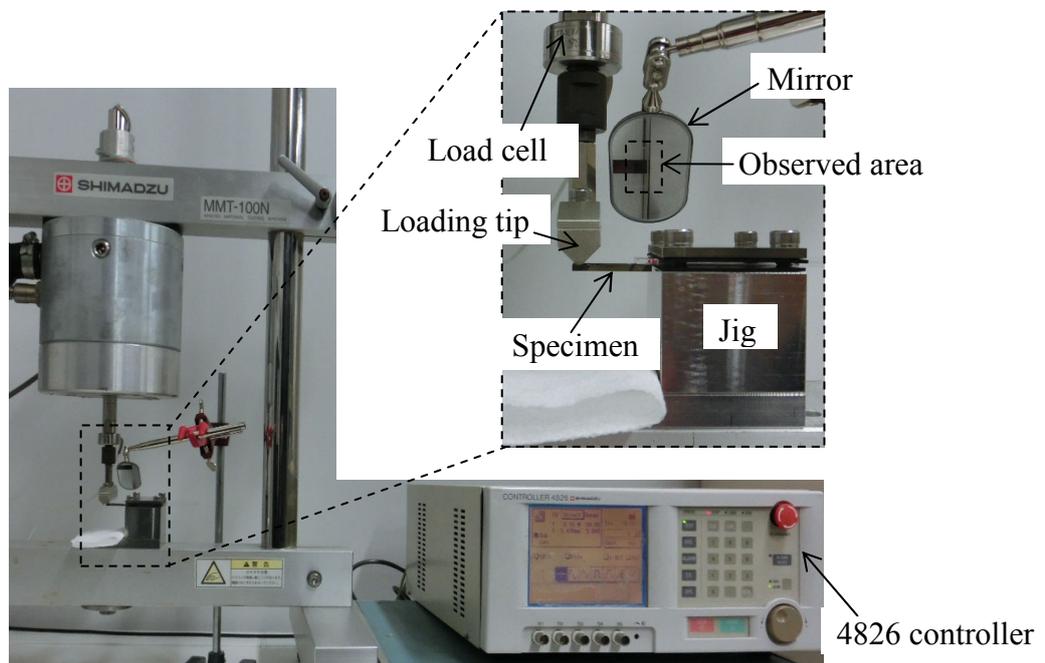


Fig. 3.3 Loading and *in-situ* observation of Si/epoxy interface cracking.

### 3.2.3 解析方法

Si 基板/エポキシ薄膜の界面き裂先端近傍の力学状態を評価するため、各試験片の 2 次元モデルに対し有限要素法 (Finite element method: FEM) (ABAQUS Version6.5) を用いた弾性解析を行う。解析モデルは試験片と同様に、ステンレス/Si/エポキシ/ガラスから構成されている。図 3.4 は S-300-0.002 の解析モデルのメッシュ分割図を示す。強い応力勾配が予想される Si 基板/エポキシ薄膜の界面き裂先端近傍は細かいメッシュに分割する。解析は平面ひずみ条件で実施し、すべての材料について等方性を仮定する。表 3.2 は、本解析で用いた材料物性値を示す。エポキシの弾性係数は同材のバルク試験片を用いた単軸引張試験より求めた値を、他の材料については文献値を用いる[4,5]。

Table 3.2 Elastic constants for the component materials [4,5].

Material	Young's modulus $E$ [GPa]	Poisson's ratio $\nu$
Stainless steel	200	0.30
Si	130	0.28
Epoxy	2.3	0.30
Glass	64	0.20

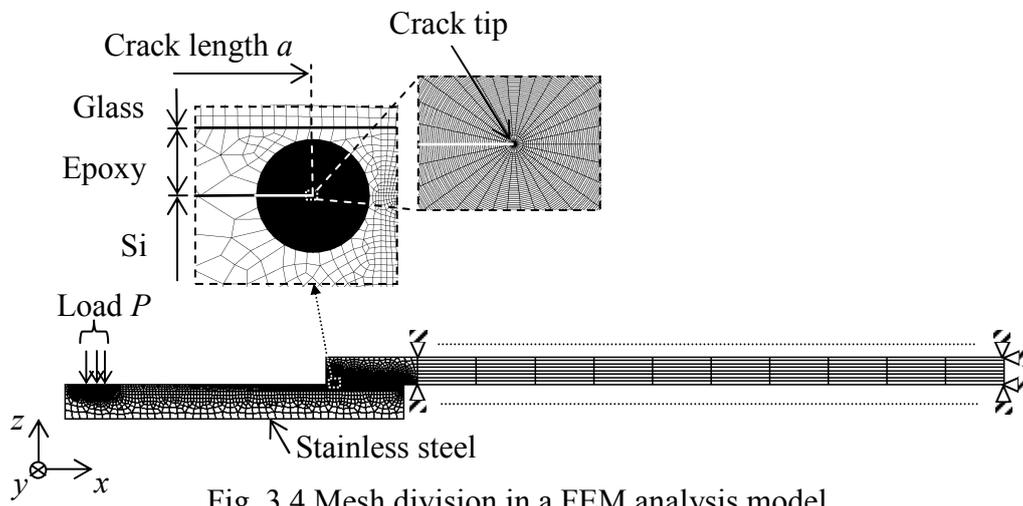


Fig. 3.4 Mesh division in a FEM analysis model.

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 破面観察結果

図 3.5 は，試験片 S-500-0.002 を用いた一方向負荷試験で得られた荷重-荷重点変位関係 ( $P-\Delta u_y$  関係) を示す。  $P$  は， 16.2 N (図 3.5 中 D 点) までほぼ線形であり，巨視的には非線形挙動は認められない。最大荷重に達した直後，試験片が破断する。図 3.6 は，図 3.5 中に示したアルファベット (A~D) に対応する Si 基板/エポキシ薄膜接合部分のその場観察画像を示す。画像は，図 3.6 中に示した試験片模式図点線枠内の領域を，鏡を通して得たものである。図 3.5 中の B 点において，界面角部近傍にき裂が発生する (図 3.6 (b))。その後，界面端部および角部から個々に発生したき裂が伝ぱ合体し (図 3.5 中 C 点，図 3.6 (c))，1 本のき裂となって成長する。  $P = 16.2$  N (図 3.5 中 D 点) に達した直後，試験片が破断する。図 3.7 は，一方向単調負荷試験後の試験片 S-500-0.002 の破面を示す。ただし，図 3.6 に示したき裂画像は，鏡を通して観察しているため，図 3.7 (a) は図 3.6 とは上下反転した画像となっていることに注意されたい。図 3.7 (a) に示す Si 側の破面において，エポキシは，き裂発生～初期伝ぱ領域には存在せず，ガラス側 (図 3.7 (b)) に残存している。これは，き裂が Si 基板/エポキシ薄膜界面で発生・伝ぱしたことを示唆している。他の試験片においても同様の破面が観察された。

図 3.8 は，S-500-0.002 における平均界面き裂長さと荷重関係 ( $a_{ave}-P$  関係) を示す。ただし，図 3.6 に示すように Si 基板/エポキシ薄膜の界面き裂前縁は一様に伝ぱしないので，本研究では， $a_{ave}$  は Si 基板/エポキシ薄膜界面のき裂伝ぱ面積  $A$  をエポキシ薄膜の幅  $w_{epoxy}$  (図 3.1 参照) で除した値と定義する。図中 A~B 点まで Si 基板/エポキシ薄膜界面にき裂は存在せず，き裂発生後 (図中 B 点以

降),  $a_{ave}$  は急速に増加する. そして,  $a_{ave} \doteq 1.1 \text{ mm}$  (図中 D 点) に達した際に, 試験片が Si 基板/エポキシ薄膜界面ではく離破断する.

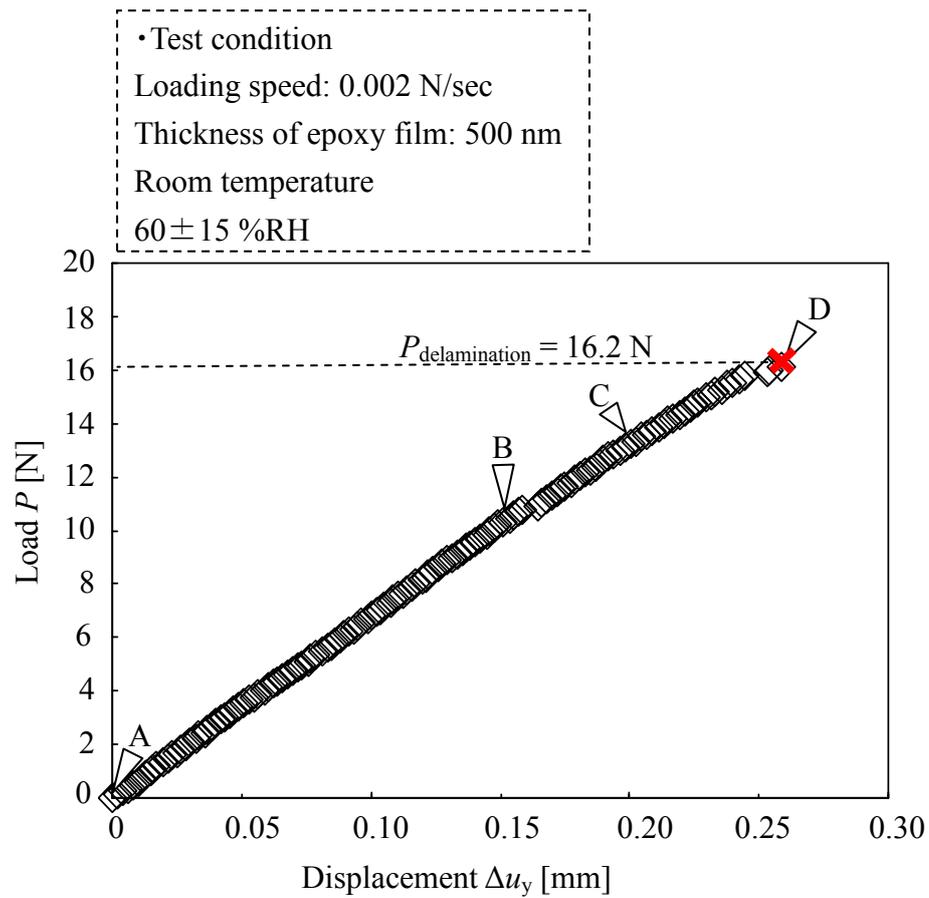


Fig. 3.5 Relationship between load and displacement in the specimen S-500-0.002.

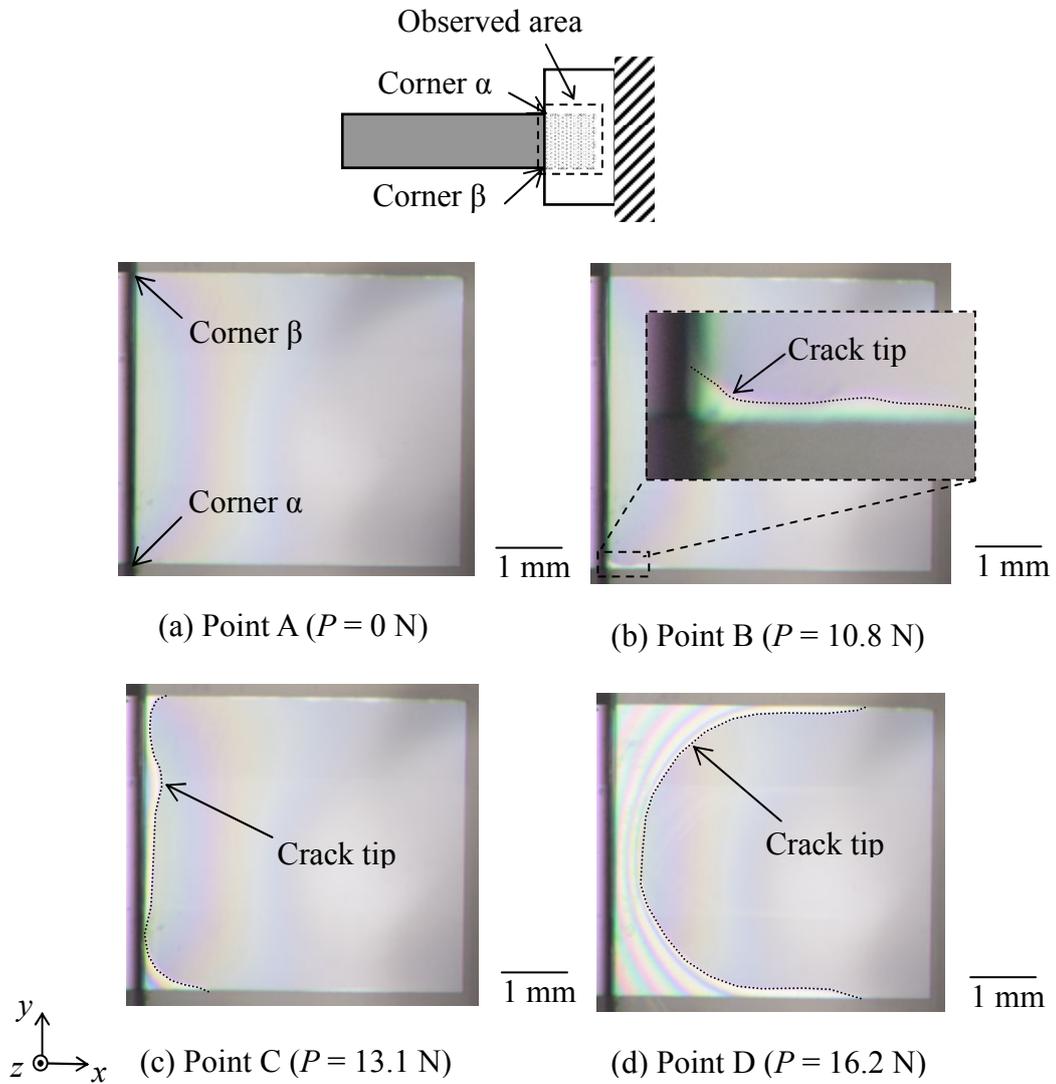


Fig. 3.6 Photographs of cracking morphology in the specimen S-500-0.002 corresponding to points A-D shown in Fig. 3.5.

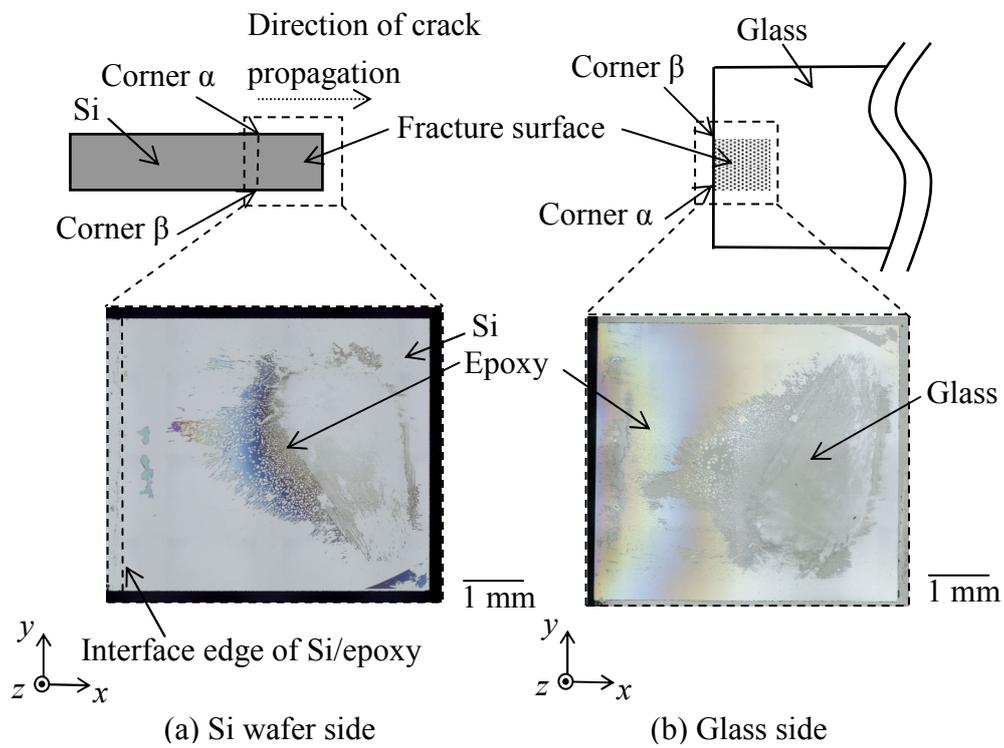


Fig. 3.7 Optical microscope photographs of fracture surface in the specimen S-500-0.002.

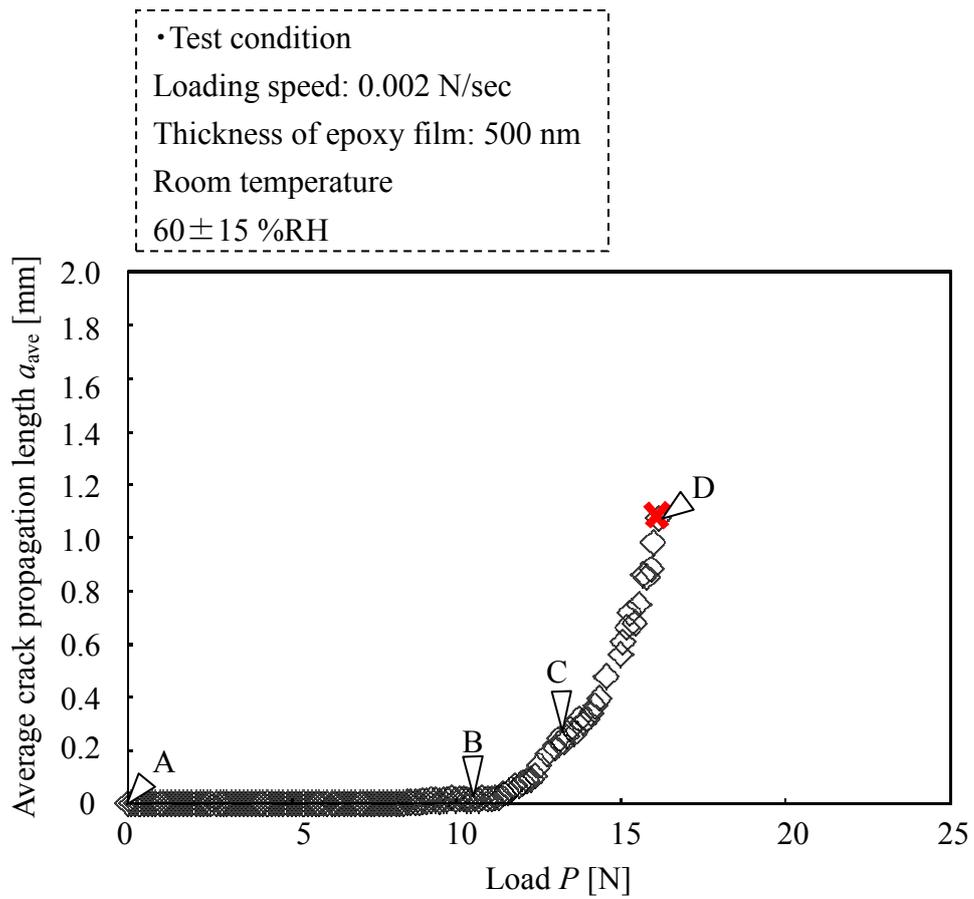


Fig. 3.8 Relationship between average crack propagation length and load for specimen S-500-0.002.

### 3.3.2 Si基板/エポキシ薄膜界面のき裂伝ぱに及ぼす負荷荷重速度の影響

図 3.9 には、エポキシ薄膜の厚さが同一（約 300 nm）の試験片に対して負荷荷重速度が異なる試験を実施して得られた  $a_{ave}-P$  関係を示す。負荷荷重速度によって、 $a_{ave}-P$  曲線は異なっている。エポキシは高分子材料であり、時間に依存して変形するクリープを示すことが知られている[3]。すなわち、図 3.9 にみられる Si 基板/エポキシ薄膜の界面き裂伝ぱの負荷荷重速度依存性は、エポキシ薄膜のクリープによるものと考えられる。

クリープの影響を確認するため、試験片 S-400-0.002-const を用いて一定荷重下におけるき裂伝ぱ挙動を観察する（荷重保持試験）。図 3.10 は、観察により得られた平均界面き裂長さとの時間の関係（ $a_{ave}-t$  関係）を示す。図中では、荷重を一定にした瞬間を  $t = 0$  sec としてある。負荷荷重が一定であるにも関わらず、Si 基板/エポキシ薄膜界面上の平均き裂長さは時間とともに増加し、約 1740 sec 後に、試験片は界面はく離破断する。本結果より、Si 基板/エポキシ薄膜界面のき裂は、エポキシ薄膜の時間依存変形（クリープ）によって伝ぱすることがわかる。

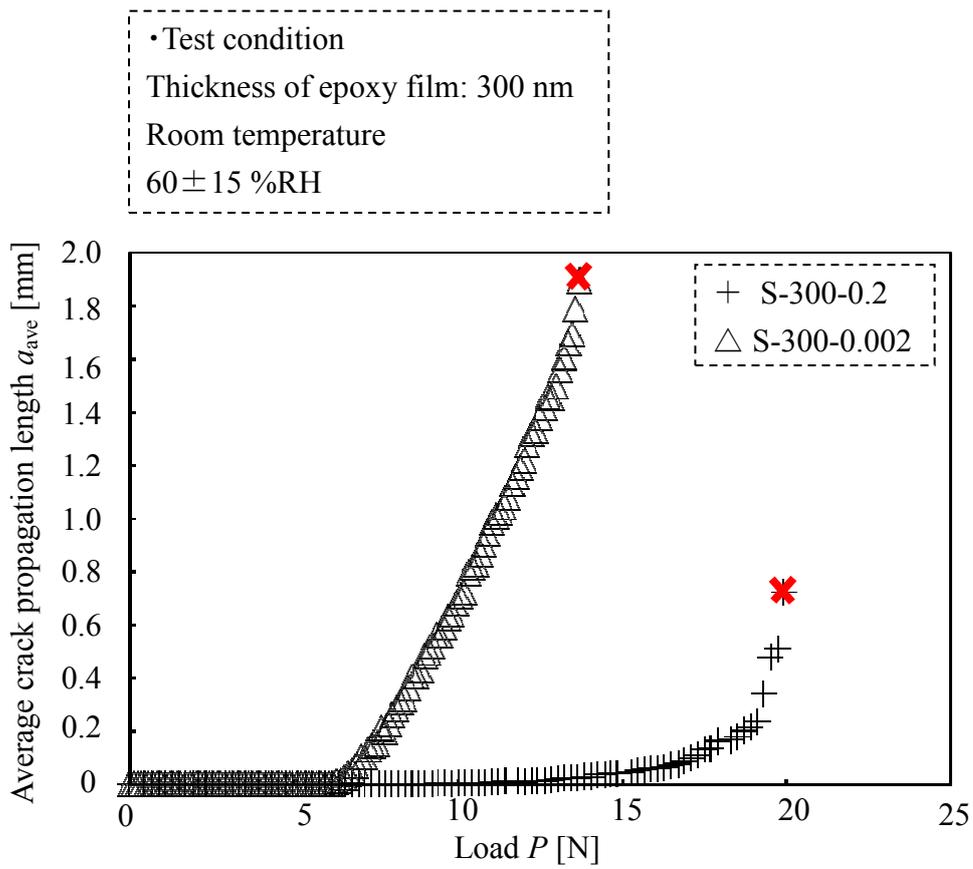


Fig. 3.9 Relationship between average crack propagation length and load for specimen S-300-0.2 and specimen S-300-0.002.

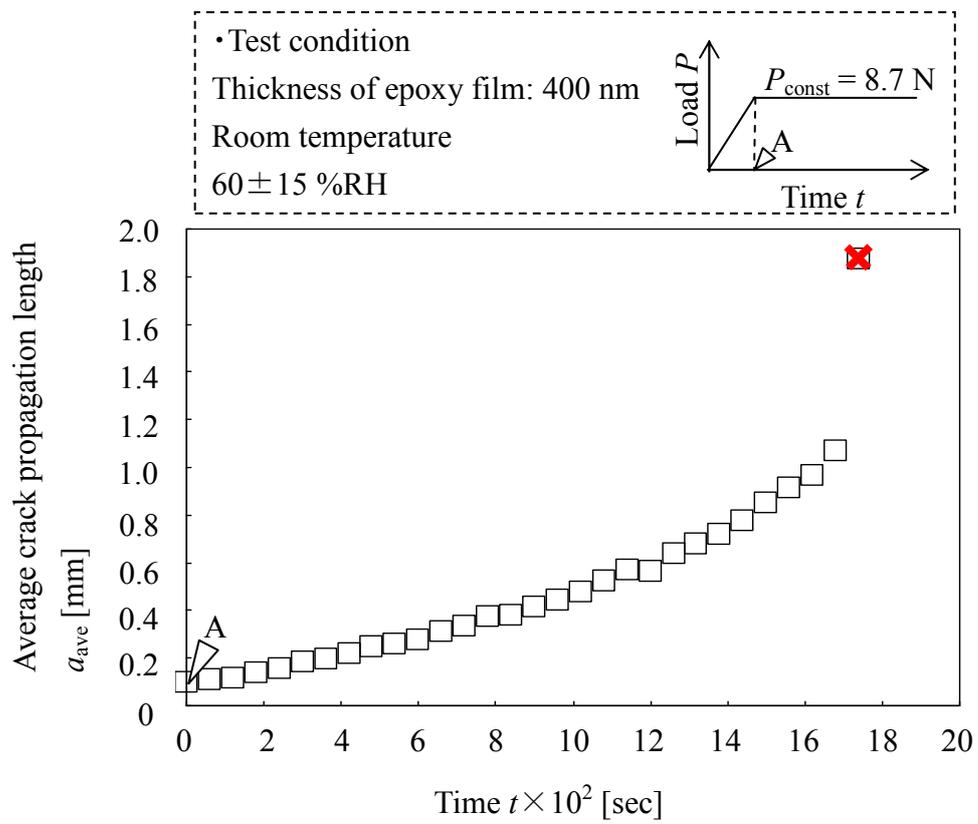


Fig. 3.10 Crack propagation curve in the specimen S-400-0.002-const.

### 3.3.3 Si基板/エポキシ薄膜界面のき裂伝ぱに及ぼす薄膜厚さの影響

図 3.11 は、エポキシ薄膜の厚さが異なる試験片 (S-300-0.002, S-400-0.002, S-500-0.002 および S-600-0.002) に対する一方向単調負荷試験により得られた  $a_{ave}-t$  関係を示す。エポキシ薄膜の厚さが減少するにつれて、 $a_{ave}-t$  曲線の接線の傾き (平均界面き裂伝ぱ速度) は増加する。

クリープは、応力が集中するき裂先端領域で顕著に生じる[6-8]。本研究で用いた試験片 (図 3.1 参照) では、エポキシ薄膜は Si 基板とガラス板によって拘束されている。したがって、膜厚が減少するにつれて、拘束の影響は強くなりエポキシ薄膜の変形は抑制されるため、Si 基板/エポキシ薄膜界面上のき裂先端近傍に生じるクリープ支配領域は小さくなると考えられる。また、き裂先端近傍の特異場の強さは、クリープ支配領域が小さいほど強いことが知られている[6,7]。これらのことから、エポキシ薄膜の厚さの減少に伴って、界面き裂伝ぱ速度が増加したと考えられる。

バルク材では、負荷後の初期段階において、き裂先端近傍の力学状態は、き裂先端にクリープ支配領域が限定される小規模クリープ状態となる。その後、時間の経過とともにクリープ支配領域が拡大し、クリープ支配領域がリガメントの大半を占める大規模クリープ状態となる[6,7]。小規模クリープ状態では、き裂先端近傍の特異場の強さは、弾性応力拡大係数  $K$  と関連付けられる[6,7]。ここでは、Si 基板/エポキシ薄膜界面のき裂伝ぱ特性の概要を知るため、実験により得られた平均界面き裂長さを基にして 3.2.3 節で示した解析方法により、Si 基板/エポキシ薄膜界面上の垂直応力の特異場の強さ  $K_{normal\ stress}$  を算出し、実験により求めた平均界面き裂伝ぱ速度との関係を求める。図 3.12 は、エポキシ薄膜の厚さが異なる試験片の平均界面き裂伝ぱ速度  $da_{ave}/dt$  と弾性解析により得られた  $K_{normal\ stress}$  との関係を示す。図中には、エポキシ薄膜の厚さが約 300 nm の試験片

に対して負荷荷重速度 0.2 N/sec の一方向負荷試験を行った結果も併せて示す。ただし、 $K_{\text{normal stress}}$  は 2 次元平均界面き裂長さ  $a_{\text{ave}}$  に対する値である。図より、幅があるものの、エポキシ薄膜の厚さによらず  $da_{\text{ave}}/dt-K_{\text{normal stress}}$  関係は、試験片 S-300-0.2 の  $da_{\text{ave}}/dt-K_{\text{normal stress}}$  関係で近似できる。また、エポキシ薄膜の厚さが異なる試験片 (S-300-0.002, S-400-0.002, S-500-0.002 および S-600-0.002) の  $da_{\text{ave}}/dt-K_{\text{normal stress}}$  関係に注目すると、 $da_{\text{ave}}/dt-K_{\text{normal stress}}$  関係は一致しておらず、膜厚によって多少異なる。これは、膜厚によって、Si 基板とガラス板による拘束の影響が異なり、界面き裂先端近傍に限定されるクリープ支配領域の大きさが異なることを示唆している。すなわち、Si 基板/エポキシ薄膜の界面き裂先端近傍の力学状態は、小規模クリープ状態に近いことを示唆している。

以上の結果から、サブミクロンスケール厚さのエポキシ薄膜と Si 基板との界面き裂は、き裂先端近傍の力学状態が小規模クリープ状態に近いときに伝ばすることが示された。

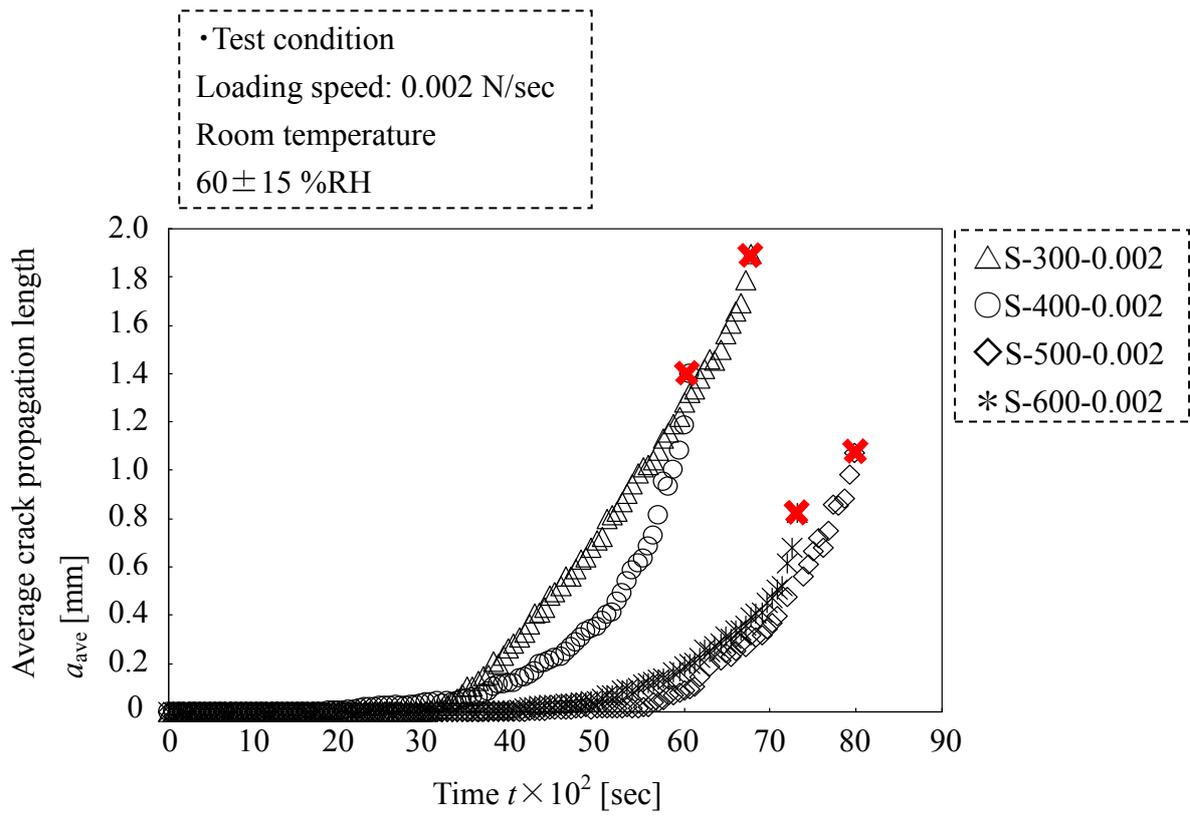


Fig. 3.11 Dependence of crack propagation curves on the thickness of epoxy film.

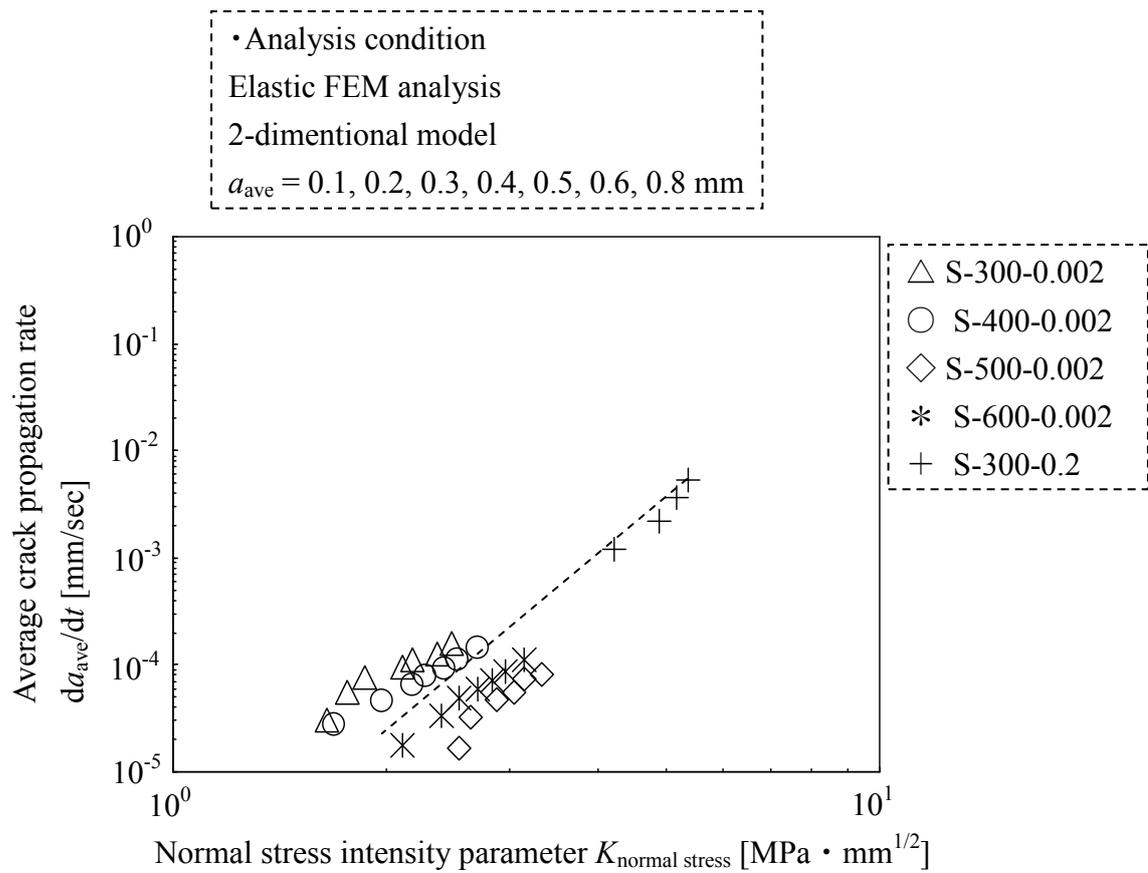


Fig. 3.12 Relationship between normal stress intensity parameter and average crack propagation rate.

### 3.4 結言

本章では、サブミクロンスケール厚さの高分子薄膜のクリープによる基板/薄膜界面でのき裂伝ぱ特性を明らかにすることを目的として、試験方法を開発するとともに、Si 基板/エポキシ薄膜界面に対するき裂伝ぱ試験および FEM 解析を行った。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) エポキシ薄膜の片面をガラス板で拘束することで、界面き裂伝ぱの様子をその場観察できる試験手法を開発した。
- (2) 同一のエポキシ薄膜の厚さ（約 300 nm）を有する試験片に対し負荷荷重速度が異なる一方向単調負荷試験を実施した結果、負荷荷重速度によって平均界面き裂長さとの関係が異なった。これは、エポキシ薄膜のクリープによるものと考えられる。
- (3) 荷重保持試験の結果、エポキシ薄膜のクリープによって、Si 基板/エポキシ薄膜界面に沿ってき裂が伝ぱし、全面破断に至った。すなわち、エポキシ薄膜のクリープは、Si 基板/エポキシ薄膜界面のき裂伝ぱに影響を及ぼすといえる。
- (4) エポキシ薄膜の厚さが異なる4種類の試験片に対し一方向単調負荷試験を実施した。その結果、膜厚が減少するにつれて、Si 基板/エポキシ薄膜の平均界面き裂伝ぱ速度は加速する。これは膜厚の減少に伴ってエポキシ薄膜の変形に及ぼす拘束の影響が強くなり、クリープ支配領域の拡大が抑制され、界面き裂先端近傍の特異場の強さが増加したことが原因であると考えられる。

- (5) FEM 解析によって、サブミクロン厚さのエポキシ薄膜と Si 基板との平均界面き裂伝ば速度は、き裂先端近傍の弾性応力特異場と関係があることが示された。すなわち、界面き裂先端近傍の力学状態が小規模クリープ状態に近いときに、エポキシ薄膜と Si 基板との界面でき裂が伝ばすることが示された。

### 第 3 章の参考文献

- [1] 肥塚裕至, 高分子の電子デバイスへの応用, 高分子, 38, 10, (1989), pp.964-967.
- [2] Y.C.Lin, Jue Zhong, A review of the influencing factors on anisotropic conductive adhesives joining technology in electrical applications, Journal of Materials Science, 43, (2008), pp.3072-3093.
- [3] 成沢郁夫, 高分子材料強度学, オーム社, (1982).
- [4] Hiroyuki Hirakata, Yoshimasa Takahashi, Do Van Truong, Takayuki Kitamura, Role of plasticity on interface crack initiation from a free edge and propagation in a nano-component, International Journal of Fracture, 145, (2007), pp.261-271.
- [5][http://www.schott.com/japan/japanese/products/white\\_goods/tempax/mechanical.html](http://www.schott.com/japan/japanese/products/white_goods/tempax/mechanical.html)
- [6] 大路清嗣, 小倉敬二, 久保司郎, クリープ変形初期のき裂先端近傍の応力・ひずみ場と修正 J 積分, 材料, 29, 320, (1980), pp.465-471.
- [7] Riedel H, Rice J.R., Tensile cracks in creeping solids, Fracture Mechanics Twelfth Conference ASTM STP 700, (1980), pp.112-130.
- [8] Y.Uematsu, T.Kitamura, R.Ohtani, Creep-fatigue interaction in delamination crack propagation of advanced CFRPs at high temperatures, ASTM STP 1302, (1997), pp.110-132.



## 第4章 Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を有するサブミクロン異材積層体の界面端からの破壊基準

### 4.1 緒言

蒸着原子の入射方向に対して基板を大きく傾けて成膜を行う斜め蒸着 (Glancing angle deposition: GLAD) 法によって、無数のナノスケールの要素が集合したナノ要素集合薄膜を製造することが可能となった[1-3]. GLAD 法では、基板に対して斜め方向から原子が飛来するため、初期に基板上に形成された凝集核の背後には後続原子は到達できず (射影効果)、凝集核上のみ原子が堆積する. GLAD 法を用い、蒸着中に基板を回転させることによって、ジグザグ、らせんなどの 3 次元形状を有するナノ要素集合薄膜を作製することができる [4,5]. ナノ要素集合薄膜を、応力集中が生じる異材界面に挿入した場合、薄膜の離散的な構造と低い変形剛性によって界面端や界面き裂先端近傍の特異場が消失する[6,7]. さらに、ナノ要素の形状がらせんの場合、均質薄膜では達成できない巨大な破断ひずみを受け持たせることができる[7]. このような特有の力学特性を有しているため、ナノ要素集合薄膜は産業用途への適用が期待されている.

電子デバイスを構成する均質積層材の間に、らせん型ナノ要素集合薄膜を挿入する場合、異材界面は離散的に集合したナノ要素と均質薄膜により構成されている. したがって、らせん型ナノ要素集合薄膜を挿入した異材積層体の界面強度特性は、均質薄膜のみからなる異材界面のそれとは異なると考えられる. しかし、らせん型ナノ要素集合薄膜が挿入された異材積層体の界面での離破壊を支配する力学因子は明らかとなっていない.

本章では、ナノ要素集合薄膜を有するサブミクロンスケールの異材積層体の

界面破壊を支配している力学因子を明らかにすることを目的とする。Cu および Si 均質材料間に、単位面積あたりの Cu らせん型ナノ要素の本数（数密度）が異なる 3 種類のナノ要素集合薄膜を挿入した供試材を作製して、界面端からのはく離破断試験を実施する。さらに、実験により得られた結果を基に、Cu らせん型ナノ要素集合薄膜と基板との界面での応力解析を行う。

## 4.2 試験および解析方法

### 4.2.1 蒸着装置の基本構造

図 4.1 および図 4.2 は、本研究で使用した蒸着装置の写真およびその構造の模式図を示す。電子ビーム蒸着を用いる動的斜め蒸着装置を基本とし、真空チャンバー、真空排気系、蒸着機構、基板傾斜角・回転速度の制御機構、基板冷却機構および成膜時の装置の過熱を防ぐための装置冷却機構によって構成される。

真空排気系は、チャンバーに設置されたロータリーポンプおよびターボ分子ポンプによって構成される。ターボ分子ポンプの排気速度は、905 L/min である。チャンバー内圧力は、クリスタルイオンゲージと真空計（キャノンアネルバ製、M-601GC）によって測定する。排気時にチャンバーに取り付けてあるヒーターを用いてベーキングを行い、チャンバー内面に化学吸着している水分子を取り除くことで、チャンバー内圧力は約  $5 \times 10^{-5}$  Pa に到達する。

蒸着機構は、電子銃（エイコー・エンジニアリング製、MB-5031V）および電源ユニットによって構成される。電子銃に取り付けられたタングステン（W）フィラメントを加熱することで電子が放出される。電子は約 6 kV の電圧によって加速され、電子銃周りの磁場で集束されて高エネルギーのビームとなる。この電子ビームを用いて蒸着源を融点以上に加熱して蒸発させ、直上に設置された基板ホルダー上の基板に成膜する。成膜の開始と終了は、電子銃と基板の間

に設置されたシャッターの開閉によって制御する。基板上に成膜された薄膜の膜厚は、金 (Au) 電極水晶振動子を用いた膜厚計 (エイコー・エンジニアリング製, ETM101R) によって測定する。本装置では、蒸着源から基板面および膜厚計に設置された水晶振動子までの距離は約 350 nm である。

図 4.3 は、基板傾斜角・回転速度の制御機構の模式図を示す。2つのモーターによって基板の傾斜および回転を独立して制御する。基板の傾斜角は、 $-90^{\circ}$ ~ $90^{\circ}$  の範囲で  $0.1^{\circ}$  単位の制御が可能である。また、速度を制御して連続的に基板を面内回転させることができる。基板回転に関しては、一定速度で回転させることや膜厚計から得られる成膜速度の変化に応じて基板回転速度を自動調節することができる。

図 4.4 は、基板の冷却機構の模式図を示す。基板ホルダーを冷却するためのリン青銅製リボン、液体窒素 ( $\text{LN}_2$ ) を投入するための投入口および  $\text{LN}_2$  をリボンまで運ぶ流動路によって構成される。リン青銅製リボンは、基板ホルダーを保持する円盤状の土台に巻きつけられており、注入口に投入された  $\text{LN}_2$  によって、基板ホルダーを冷却する。冷却時には、熱伝導性の高い Cu 製の基板ホルダーを用いることで、ホルダーに設置された基板の表面温度を 223 K 程度まで冷却することができる。

装置冷却機構は、空冷冷凍式サーモクーラー (SMC 製, HRG002-A) によって構成される。冷却水は膜厚計の水晶振動子の設置部および電子銃に供給され、装置の温度上昇を防ぐ。

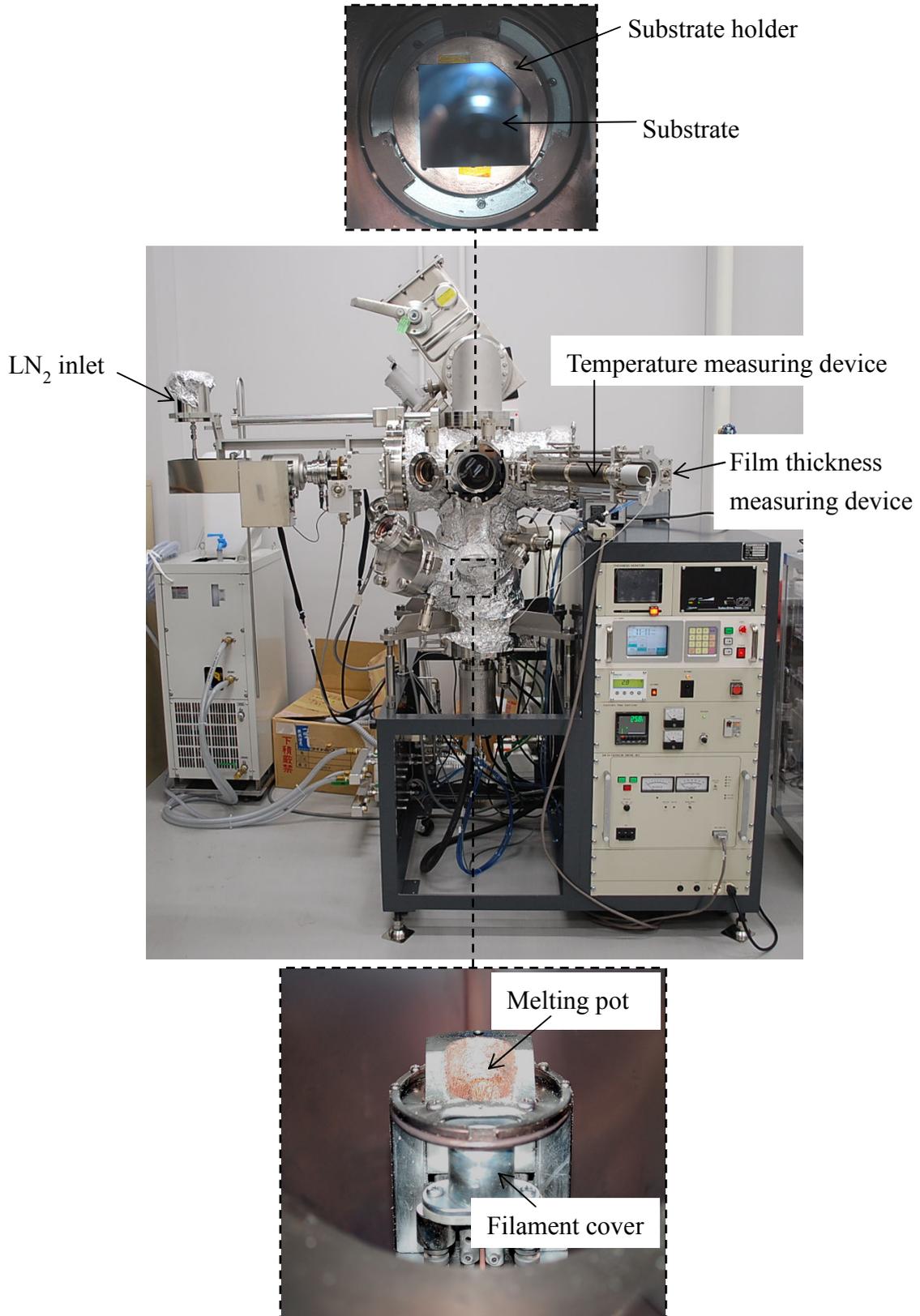


Fig. 4.1 Photographs of a deposition apparatus.

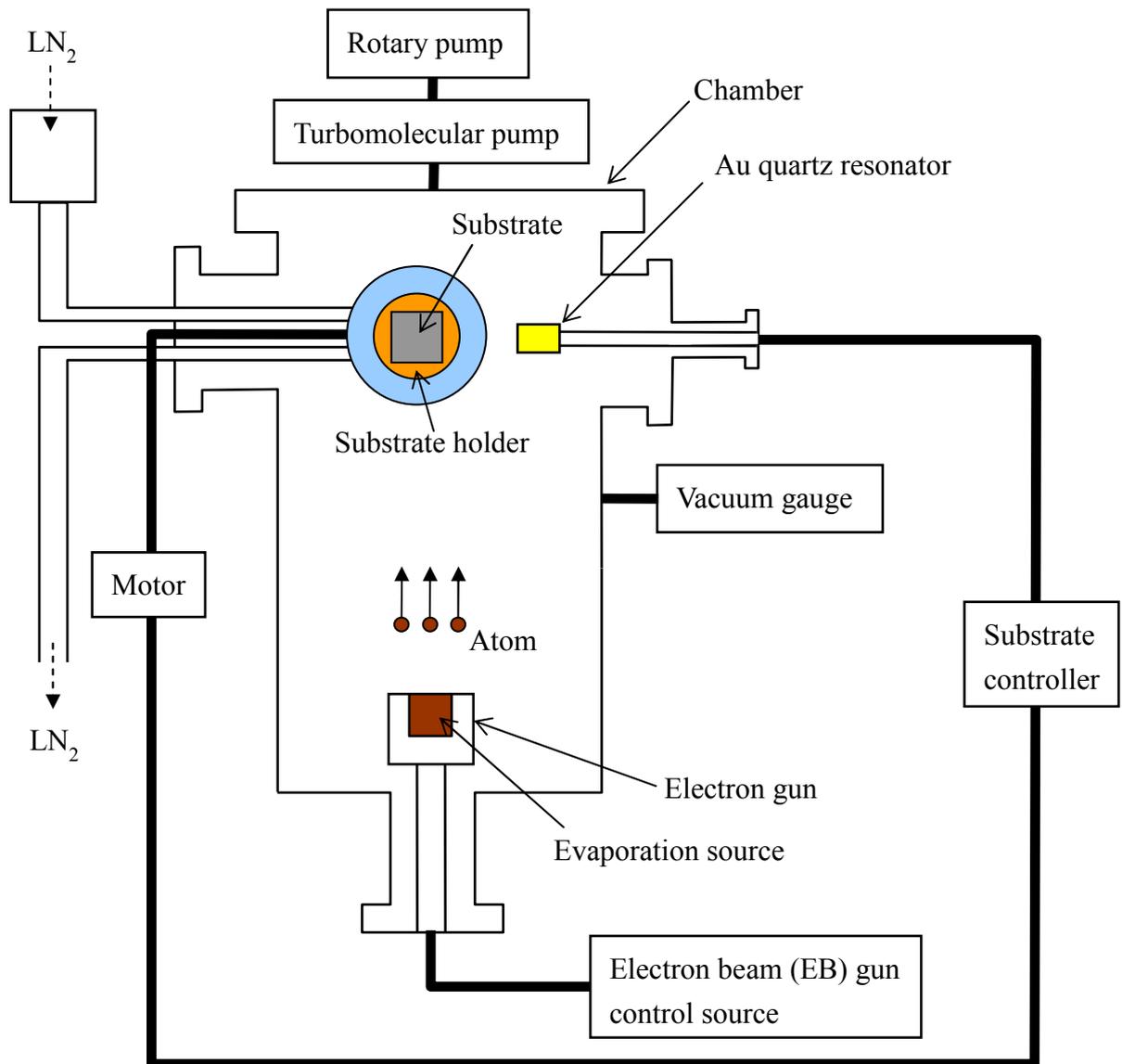


Fig. 4.2 Schematic illustration of the deposition apparatus.

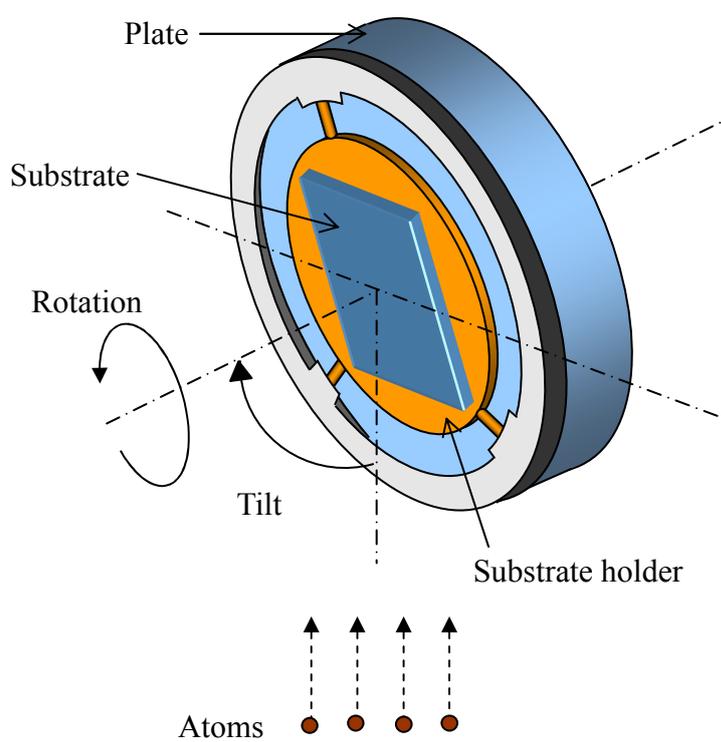


Fig. 4.3 Rotation and tilt system.

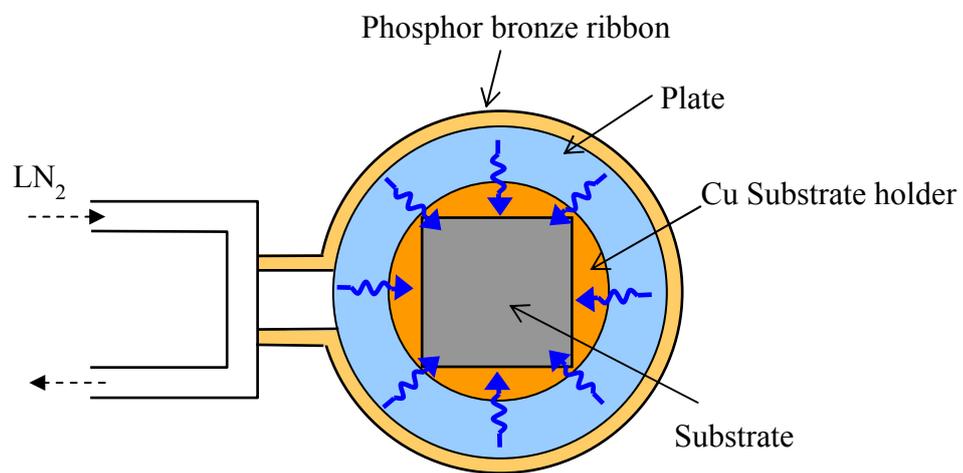


Fig. 4.4 Cooling system.

## 4.2.2 供試材

図 4.5 は、供試材の構成の模式図を示す。供試材は、4.2.1 節で示した蒸着装置を用いて Si (100) 単結晶基板の上に、Ti 層/Cu らせん型ナノ要素集合薄膜/Cu キャップ層（均質層）の順に蒸着された積層材である。

図 4.6 は、供試材の作製方法を示す。Si 基板と Cu ナノ要素の接着性を向上させるために、Si 基板の上に厚さ 20 nm の Ti 均質層を、蒸着角（基板に対する金属原子の入射角） $\alpha$  を  $0^\circ$  に設定して電子ビーム蒸着により形成する（図 4.6 (a)）。その後、Ti 層上に  $\alpha = 82^\circ$ 、基板回転角速度  $d\phi/dt \doteq 0.4 \text{ deg/s}$ 、基板温度  $T_s = 303 \text{ K}$ 、チャンバー内圧力  $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以下の条件下で、巻き数  $m$  の Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を作製する（図 4.6 (b)）。 $\alpha$  を  $0^\circ$  に設定し、Cu らせん型ナノ要素集合薄膜の上に厚さ 1000 nm の Cu キャップ層を作製する（図 4.6 (c)）。GLAD 法では、 $\alpha$  が大きくなると、初期凝集核による射影領域が拡大し、ナノ要素間の距離が増加する。この特性を利用して、本研究では 3 種類の初期凝集核作製時の蒸着角（ $\alpha_{\text{initial}} = 82^\circ, 84^\circ$  および  $86^\circ$ ）を用いて 5 分間斜め蒸着を実施し、ナノ要素の数密度（基板単位面積あたりのナノ要素の本数）を変えた供試材を作製する。一方、 $\alpha$  の大きい GLAD 法では、要素形状のばらつきが大きくなる。形状がほぼ等しく、数密度のみが異なる薄膜を実現するために、蒸着角が最も大きい  $\alpha_{\text{initial}} = 86^\circ$  については、凝集核作製後に  $\alpha$  を小さくし（ $\alpha_{\text{growth}} = 84^\circ$  に設定）、形状のばらつきの小さいナノ要素を成長させる。

図 4.7 は、作製した 3 種類の供試材に関して、(a) 上方および (b) 横方向（へき開断面）から撮影した走査型電子顕微鏡（Scanning electron microscope: SEM）像を示す。図 4.7 (a) より、異なる 3 種類の蒸着角を用いて初期形成核を作製することで、それぞれの供試材でナノ要素の数密度が異なっている。また、図 4.7 (b) より、互いに独立したらせん形状のナノ要素が基板の上に形成されている。

表 4.1 は、基板上方からの SEM 像をもとに求めた Cu らせん型ナノ要素の数密度  $n$  である。数密度が 2 倍以上異なる材料が作製できている。表 4.2 は、ナノ要素の外径  $\bar{D}_s$  および線径  $\bar{d}_s$  の平均値を示す。表に示すように、3 つのらせん型ナノ要素の寸法はほぼ等しい。負荷試験に用いる供試材は、同条件で高さ約 600 nm、巻き数 4.5 の Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を作製し、その後、 $\alpha = 0^\circ$  で薄膜上に厚さ 1000 nm の Cu キャップ層を成膜する。Ti 層とキャップ層の間に存在する Cu らせん型ナノ要素の高さ  $h_s$  は、 $\alpha_{\text{initial}} = 82^\circ$ 、 $\alpha_{\text{initial}} = 84^\circ$  および  $\alpha_{\text{initial}} = 86^\circ$  で作製した供試材において、それぞれ 569 nm、520 nm および 525 nm である。ナノ要素の間隔が広い場合には、キャップ層形成時に要素上部に原子が侵入するため、 $h_s$  が低くなる傾向がある。

Table 4.1 Number density of Cu helical nano-elements grown by glancing angle deposition with different deposition angles.

$\alpha$ [deg]	$n$ [ $\mu\text{m}^{-2}$ ]
$\alpha_{\text{initial}} = \alpha_{\text{growth}} = 82$	38.6
$\alpha_{\text{initial}} = \alpha_{\text{growth}} = 84$	25.2
$\alpha_{\text{initial}} = 86, \alpha_{\text{growth}} = 84$	17.3

Table 4.2 Size of Cu helical nano-elements.

$\alpha$ [deg]	$\bar{D}_s$ [nm]	$\bar{d}_s$ [nm]
$\alpha_{\text{initial}} = \alpha_{\text{growth}} = 82$	131	29
$\alpha_{\text{initial}} = \alpha_{\text{growth}} = 84$	123	36
$\alpha_{\text{initial}} = 86, \alpha_{\text{growth}} = 84$	124	32

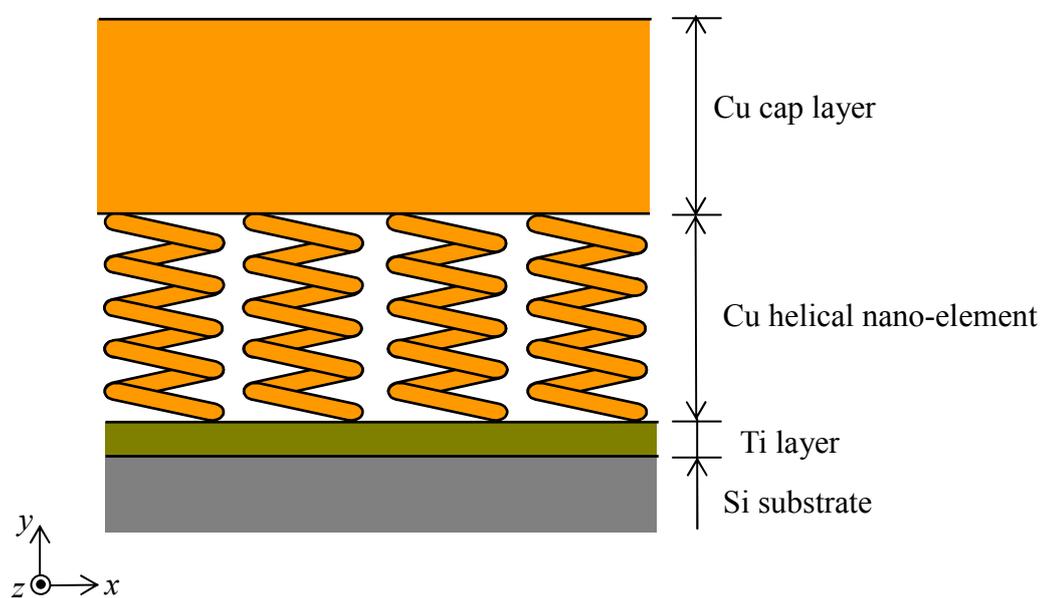
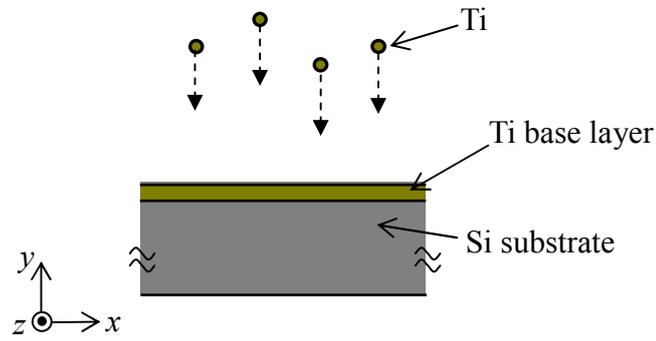
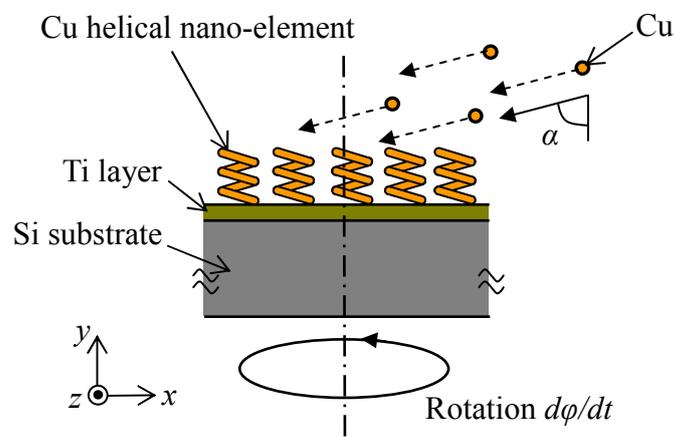


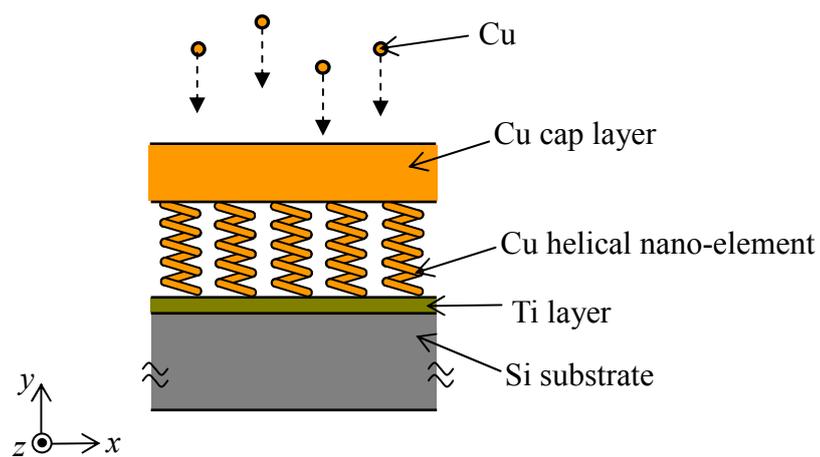
Fig. 4.5 Multi-layered thin films comprised of aggregated sculptured helical nano-elements.



(a) Deposition of Ti layer



(b) Fabrication of Cu helical nano elements using DOD



(c) Deposition of Cu cap layer

Fig. 4.6 Preparation procedure of the multi-layered thin films.

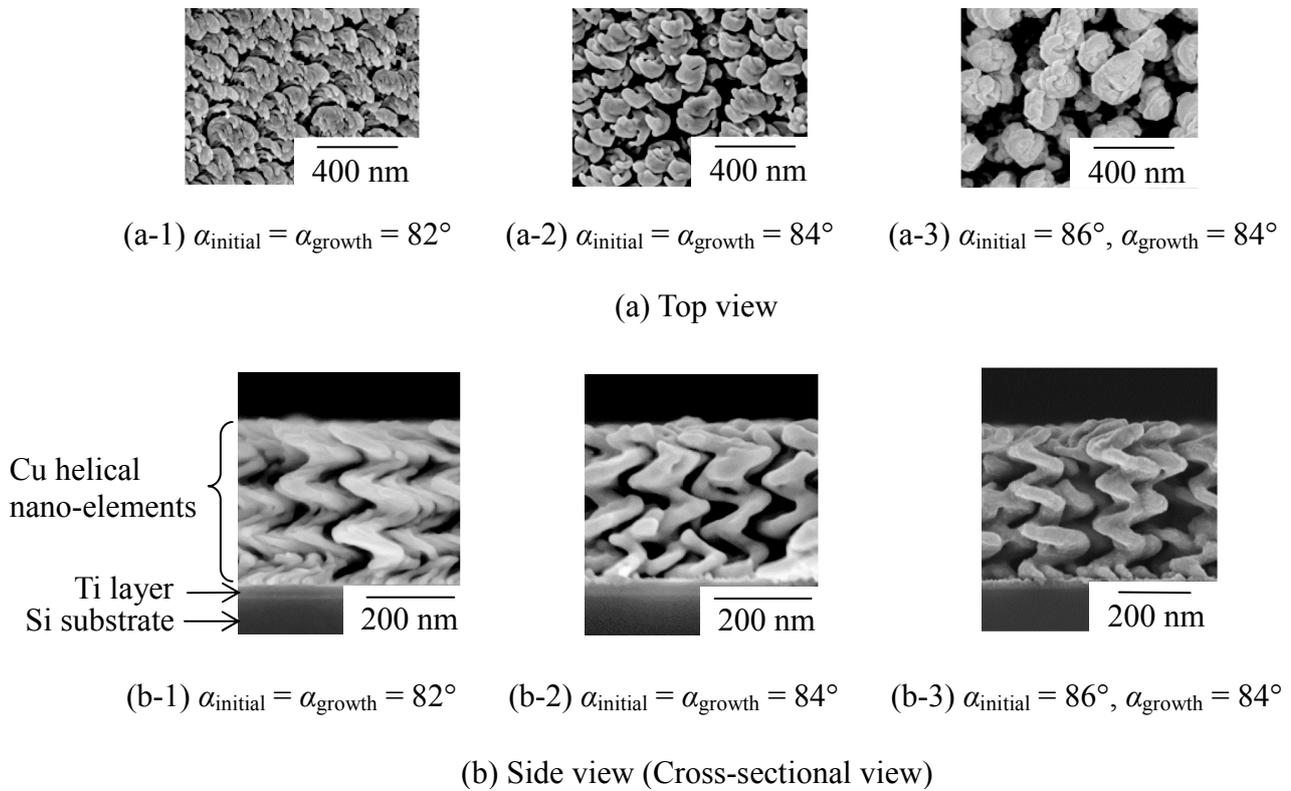


Fig. 4.7 SEM images of Cu helical nano-elements at each specimen.

### 4.2.3 試験片の作製方法

図 4.8 は、試験片の形状の模式図を示す。試験片は、供試材の Cu キャップ層上の一部に、ステンレス鋼製の角棒を接着させたカンチレバー形状を有している。Cu らせん型ナノ要素集合薄膜は、薄膜に比べ十分な剛性を有する Si 基板とステンレス製角棒で拘束されている。接合界面端から離れた位置に鉛直方向（図中  $y$  軸方向）上向きに負荷を与えることで、負荷点に近い接合界面端部に垂直引張応力が生じ、界面端部（図中 Edge X）から破壊を生じさせる。

図 4.9 は、試験片の作製手順を示す。供試材（Si 基板/Ti 層/Cu らせん型ナノ要素集合薄膜/Cu キャップ層）を Si 基板の（110）面に沿ってへき開破壊し、一辺が 5 mm の角片として切り出す。表面をエメリー紙（ $\sim\#1200$ ）で湿式研磨したステンレス鋼製のカンチレバー（長さ  $l$ : 25 mm, 幅  $w$ : 1.95 mm, 厚さ  $t$ : 1.95 mm）を用意し、アセトンを用いた超音波洗浄により表面の油分および埃を取り除いた後、シアノアクリレート系接着剤を用いて供試材端部の Cu キャップ層上に接着する（図 4.9 (a)）。接着剤を 12 時間硬化させた後、カンチレバーと接合していない周囲の接着剤および積層膜を基板から取り除く（図 4.9 (b)）。接合部の長さ  $a$  は 2.0 mm である。以下では、 $\alpha_{\text{initial}} = 82^\circ, 84^\circ$  および  $86^\circ$  で作製された供試材を用いた試験片をそれぞれ、“試験片 1”、“試験片 2” および “試験片 3” とする。

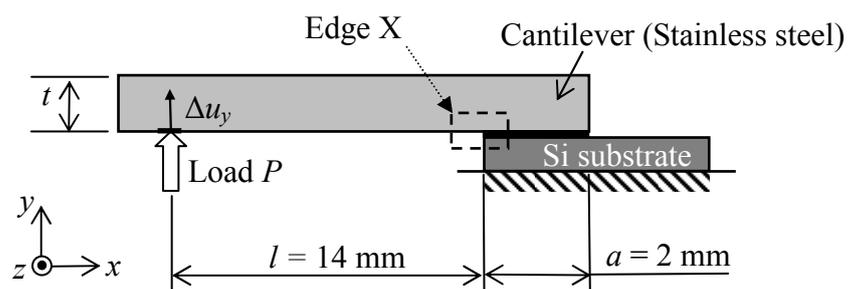
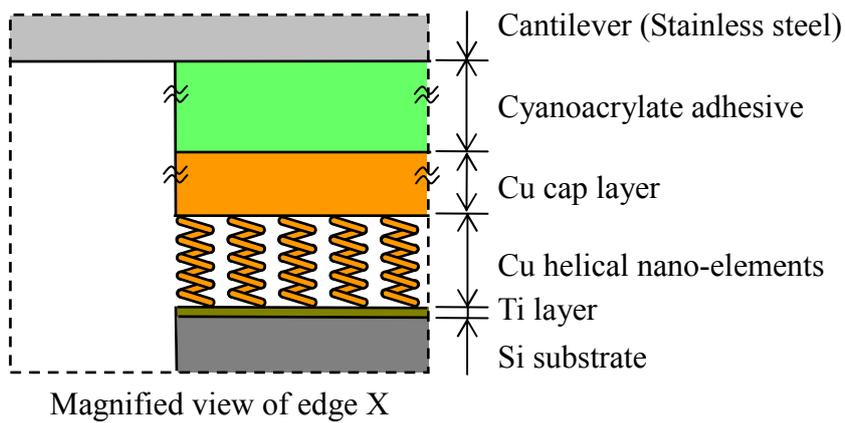
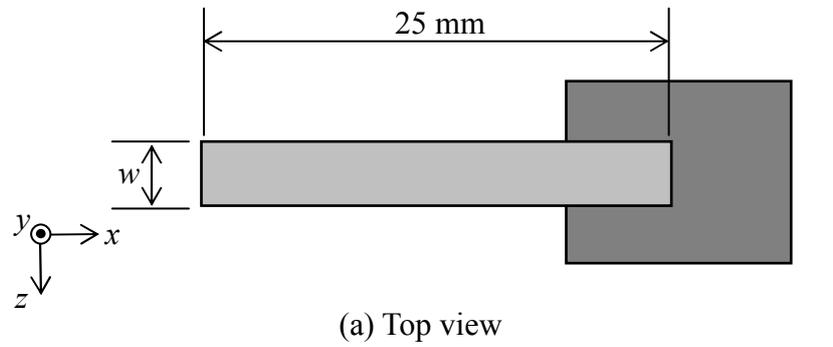


Fig. 4.8 Dimension of a specimen and loading method.

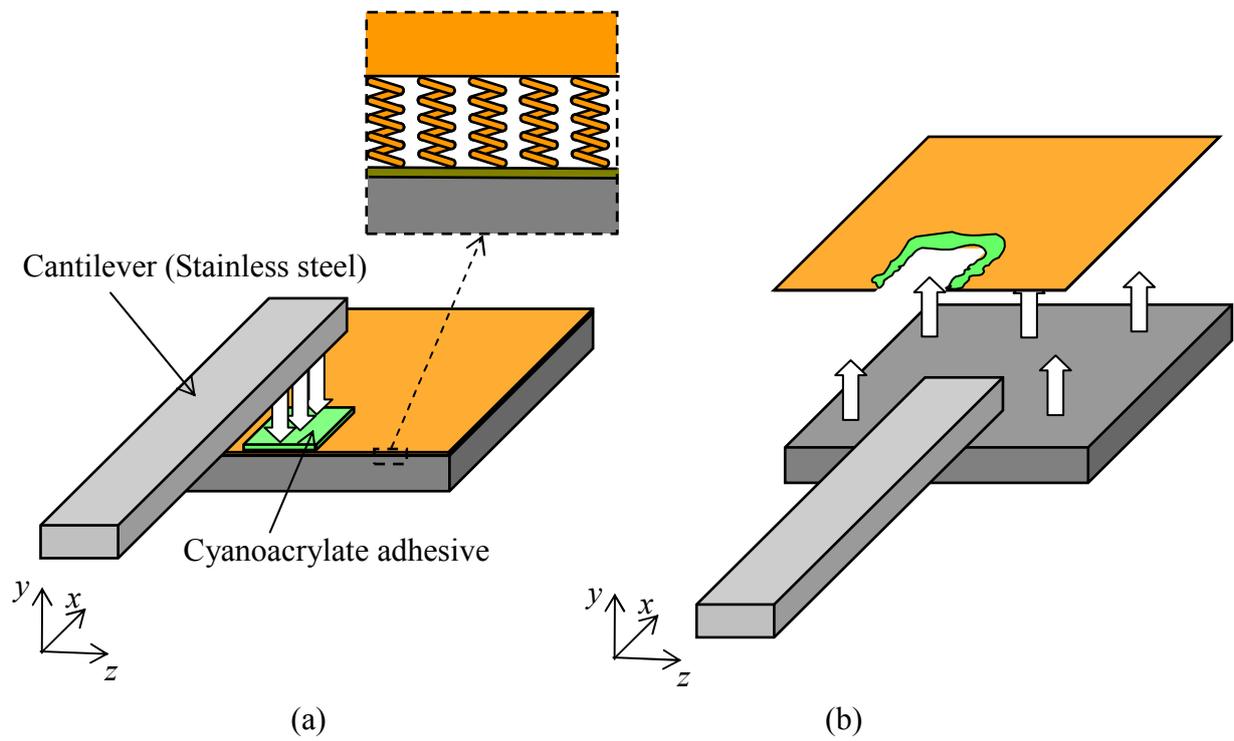


Fig. 4.9 Preparation procedure of the specimen.

#### 4.2.4 試験装置および負荷方法

Si 基板をステンレス鋼製のブロックに固定して、図 4.8 に示すように、接合界面端から  $l = 14 \text{ mm}$  離れた位置に一定の変位速度 ( $100 \text{ }\mu\text{m/s}$ ) を与え荷重を増加させる。試験は、電磁力負荷方式の微小材料試験機 (島津製作所製, MMT-100NB) を用いる。荷重は定格  $\pm 100 \text{ N}$  のロードセルによって計測し、荷重制御は、島津サーボパルサ 4826 型コントローラー (島津製作所製) によって行う。荷重精度は指示値の  $\pm 0.5 \%$  以内である。荷重点の変位は差動トランスによって測定する。変位精度は指示値の  $\pm 1.0 \%$  以内である。室温 ( $298 \text{ K}$ )、大気中 ( $60 \pm 15 \%$  RH) で実施する。

#### 4.2.5 解析方法

Cu らせん型ナノ要素集合薄膜と基板との接合界面での力学状態は、2次元弾性有限要素法 (Finite element method: FEM) 解析を用いて求める。図 4.10 は、解析モデルのメッシュ分割図を示す。解析モデルは、実験に用いた試験片と同様の構成 (Si 基板 ( $525 \text{ }\mu\text{m}$ ) /Ti 層 ( $20 \text{ nm}$ ) /Cu らせん型ナノ要素集合薄膜 ( $569 \text{ nm}$  (試験片 1),  $520 \text{ nm}$  (試験片 2),  $525 \text{ nm}$  (試験片 3)) /Cu キャップ層 ( $1000 \text{ nm}$ ) /シアノアクリレート系接着剤 ( $500 \text{ nm}$ ) /カンチレバー (ステンレス製)) を有している。シアノアクリレート系接着剤の厚さは、SEM 観察像により取得する。ナノ要素以外の均質体は等方弾性体とし、解析は平面ひずみ条件で実施する。表 4.3 は、各材料の弾性定数およびポアソン比を示す。

らせん型要素は、同じ高さで等価な剛性を有する円柱はり要素 (直径:  $D_b$ , ヤング率:  $E_b$ ) に変換して解析モデルに用いる。 $D_b$  および  $E_b$  は、1本のらせん型ナノ要素の縦剛性  $k_v$  および横剛性  $k_t$  から導出される。ただし、 $k_v$  および  $k_t$  は、SEM 観察結果を基に精密に形状を再現した 1本のらせん型ナノ要素のモデルの

FEM 解析により得られる。この解析には、Cu バルク材のヤング率 ( $E = 129 \text{ GPa}$ ) およびポアソン比 ( $\nu = 0.34$ ) を用いる。以下に、らせん型要素を円柱はり要素に変換する方法[6]を示す。

図 4.11 (a) に示すようならせん型要素の長手方向の変形では、荷重増分  $\Delta F_v$  と変位増分  $\Delta x_v$  との関係は次式によって表される。

$$\Delta F_v = k_v \Delta x_v. \quad (4.1)$$

一方、円柱はり要素の長手方向のフックの法則 ( $\sigma = E\varepsilon$ ) は次式によって表される。

$$\frac{\Delta F_v}{\pi D_b^2/4} = E_b \frac{\Delta x_v}{h_b}. \quad (4.2)$$

ここで、 $h_b$  は円柱はり要素の高さである。式 (4.1) と (4.2) を組み合わせることとで、次式が与えられる。

$$4k_v h_b = E_b \pi D_b^2. \quad (4.3)$$

図 4.11 (b) に示すような、らせん型要素の長手方向の軸に対して垂直な方向へのせん断変形では、荷重増分  $\Delta F_1$  と変位増分  $\Delta x_1$  との関係は次式によって表される。

$$\Delta F_1 = k_1 \Delta x_1. \quad (4.4)$$

円柱はり要素の上面と下面は、せん断変形中に長手方向へ移動しないと仮定すると、 $\Delta x_1$  は次式により得られる。

$$\Delta x_1 = \frac{\Delta F_1 h_b^3}{12 E_b I}. \quad (4.5)$$

ここで、 $I$  は断面二次モーメントであり、直径が  $D_b$  の円柱はり要素の場合、次式で表される。

$$I = \frac{\pi D_b^4}{64}. \quad (4.6)$$

式 (4.4) と (4.6) を式 (4.5) に代入し、次式を得る。

$$16k_1h_b^3 = 3E_b\pi D_b^4. \quad (4.7)$$

式 (4.3) および式 (4.7) により，円柱はり要素の直径  $D_b$  およびヤング率  $E_b$  は，らせん型要素の縦剛性  $k_v$  および横剛性  $k_1$  を用いて次式により表される．

$$D_b = \sqrt{\frac{4k_1}{3k_v}} \cdot h_b, \quad (4.8)$$

$$E_b = \frac{k_v^2}{k_1} \cdot \frac{3}{\pi h_b}. \quad (4.9)$$

表 4.4 は，3 種類の供試材に関して，式 (4.8) および (4.9) により得られた Cu らせん型ナノ要素と等価な変形剛性を有する円柱はり要素の直径およびヤング率をまとめて示す．解析モデル中の円柱はり要素の間隔は，SEM 観察像から得られたらせん型ナノ要素の平均要素間隔 ( $1/n^{1/2}$ ) を用いる．Si 基板下端には完全拘束条件を課し，実験と同じ位置に鉛直方向の負荷を与えて解析する．解析は，汎用有限要素法コード ABAQUS (ver.6.5-6) を用いる．

Table 4.3 Elastic constants for the component materials.

Material	Young's modulus $E$ [GPa]	Poisson's ratio $\nu$
Cu	129	0.34
Si	130	0.28
Ti	106	0.34
Stainless steel	200	0.30
Cyanoacrylate	0.85	0.45

Table 4.4 Diameter and Young's modulus of cylindrical beam for each specimens.

Specimen	$D_b$ [nm]	$E_b$ [GPa]	$1/n^{1/2}$ [nm]
Specimen 1	77.8	7.53	161
Specimen 2	71.1	8.24	199
Specimen 3	71.9	8.16	240

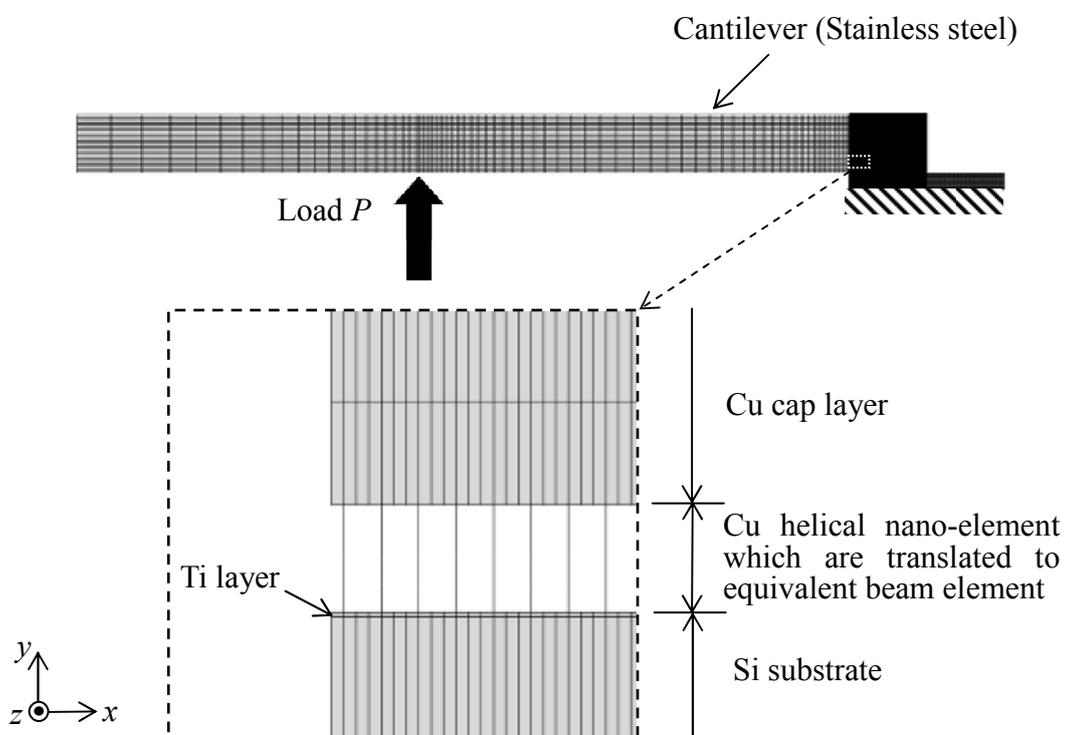


Fig. 4.10 Mesh division in a FEM analysis model.

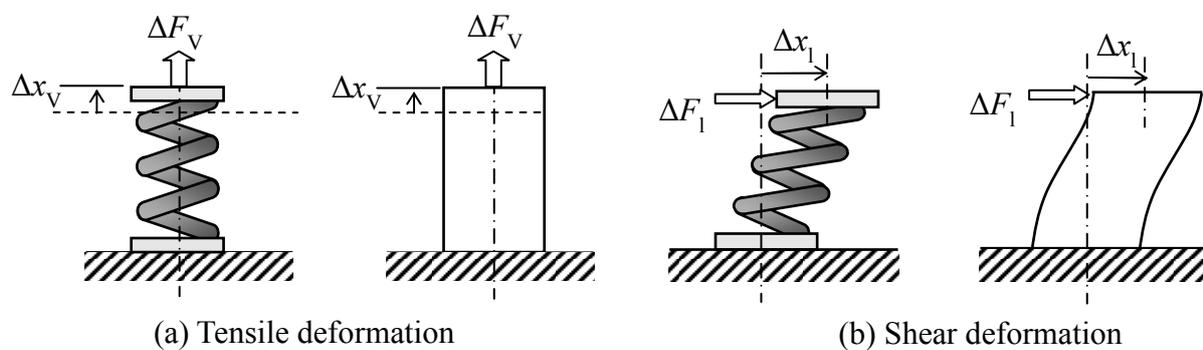


Fig. 4.11 Schematic illustrations of (a) tensile and (b) shear deformations of the helically-shaped nano-element and an equivalent cylindrical beam.

## 4.3 結果および考察

### 4.3.1 破断荷重および破面観察結果

図 4.12 は, Cu らせん型ナノ要素の数密度が異なる 3 種類の試験片の中で最も低い荷重で破断した試験片 3 における荷重-荷重点変位関係 ( $P$ - $\Delta u_y$  関係) を示す. 低荷重領域の試験であるにも関わらず, データのばらつきは小さく, 精度の良い荷重・荷重点変位測定が行われている.  $P$  は  $\Delta u_y$  に対して比例的に増加し, 2.21 N (図中の×点) に達したとき, 試験片は界面にそって瞬時に破断する. 他の試験片においても同様の挙動が観察された. したがって, 最大荷重を破断荷重  $P_c$  として定義する. 表 4.5 は, 各試験片の  $P_c$  を示す.

Table 4.5 Fracture load of each specimens.

Specimen	$P_c$ [N]
Specimen 1	6.24
Specimen 2	3.22
Specimen 3	2.21

図 4.13 は, 試験片 3 の接合界面端 (図 4.8 中 Edge X) 近傍の破面 SEM 観察像を示す. 図 4.13 (a) および (b) は, それぞれ Si 基板側およびカンチレバー側の破面端部 (図 4.8 中 Edge X) を図中  $x'$  軸から  $15^\circ$  傾け, 斜め上方向から観察した画像である. 破壊は, ナノ要素と Ti 層との界面近傍のナノ要素内で生じている. Si 基板側の破面に残っているナノ要素の高さは  $50\sim 100$  nm であり, ナノ要素の 1 巻目付近で破壊している. 一方, カンチレバー側に残ったナノ要素の高さは  $450\sim 500$  nm である. 接合端部以外の場所についてもナノ要素が破壊している. 試験片 1 および試験片 2 においても同様の破面が観察された. すなわち, Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を有する積層体の破壊は, ナノ要素集合薄膜と基板との境界では生じず, Cu らせん型ナノ要素の破断によって生じるといえる.

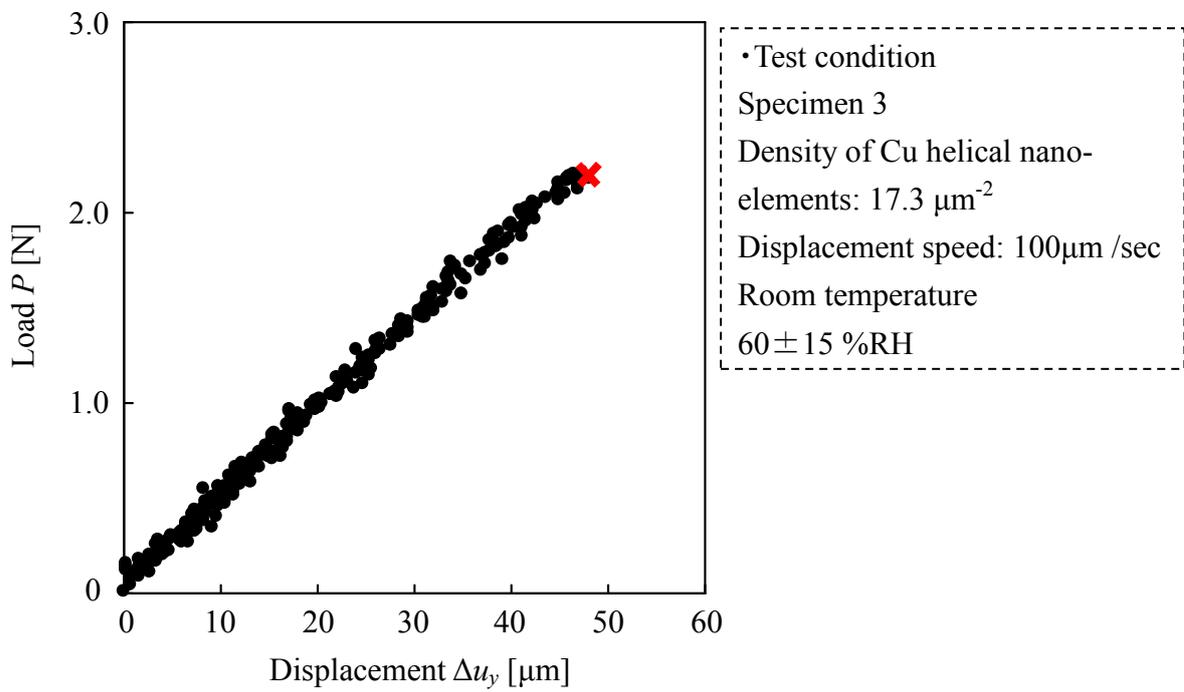


Fig. 4.12 Relationship between load and displacement for Specimen 3.

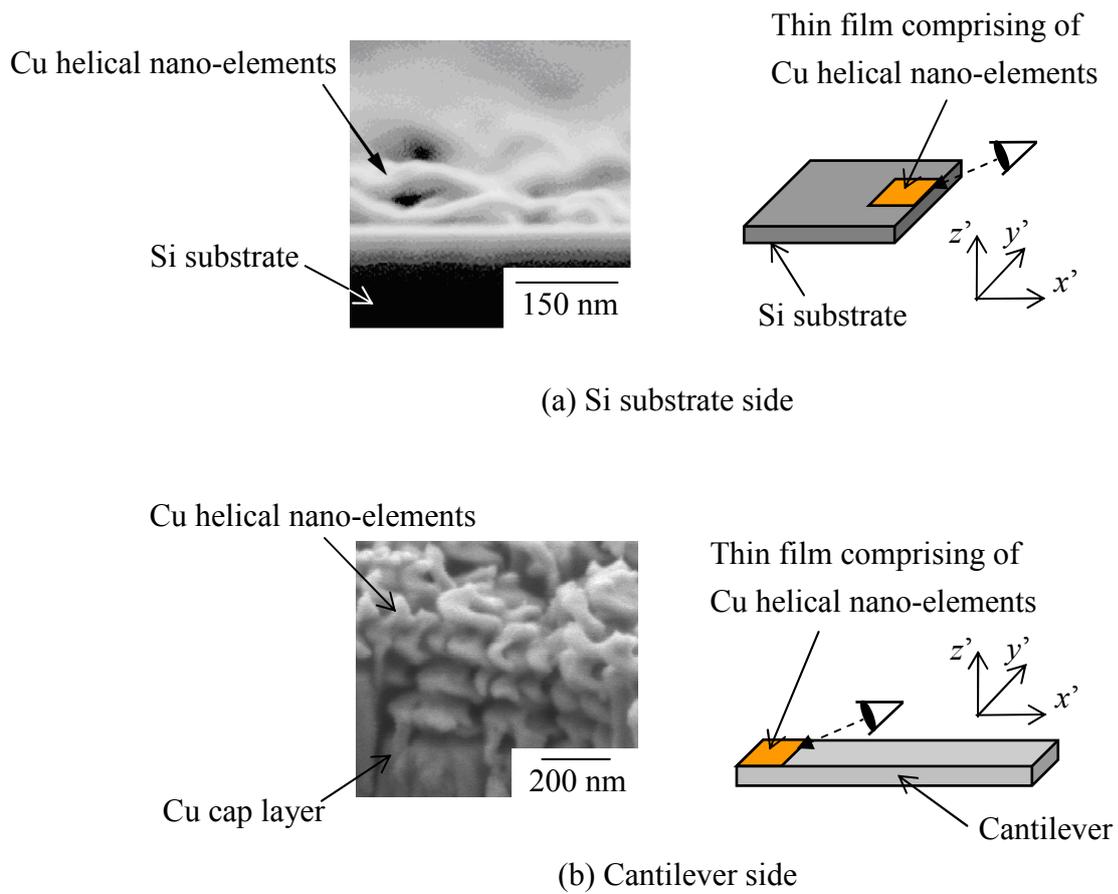


Fig. 4.13 SEM images of fracture surfaces of thin film comprising of Cu helical nano-elements (Specimen 3): (a) Si substrate side and (b) cantilever side.

### 4.3.2 Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を挿入した異材界面での破壊 の力学的支配因子

負荷試験で得られた破面（図 4.13）より，Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を挿入した異材積層体の界面破壊は，ナノ要素の破断によって生じることがわかった．したがって，ナノ要素集合薄膜を界面に挿入した積層構造体の界面端からの破壊を支配している力学因子を明らかにするためには，ナノ要素の破断の支配的力学因子を評価しなければならない．

実験により得られた破断荷重  $P_c$  を用いて，図 4.10 に示す解析モデルに対して FEM 解析を実施し，らせん型ナノ要素と等価な剛性を有する各円柱はり要素の長手方向に作用する力  $F_b$  を取得する． $F_b$  を一本のらせん型ナノ要素が基板上で占有する平均面積  $\bar{A}$  ( $= (1/n^{1/2})^2$ ) で除すことで，接合面上の平均垂直応力  $\bar{\sigma}$  を求める．

$$\bar{\sigma} = \frac{F_b}{\bar{A}} = nF_b. \quad (4.10)$$

図 4.14 は，試験片破断時における全試験片の Cu ナノ要素集合薄膜に沿った  $\bar{\sigma}$  の分布を両対数グラフ上に示す．図中では，グラフの左側に破壊発生起点となった薄膜端部（図 4.8 中 Edge X）が存在する．グラフの横軸は，薄膜端部からの距離  $r$  を表す．図より，薄膜端部に近づくとともに  $\bar{\sigma}$  は急増する．また，すべての試験片において，薄膜端部近傍では応力特異場は認められず， $\bar{\sigma}$  はほぼ一定の値となる．破断が生じたときの薄膜端部における  $\bar{\sigma}$  を，Cu らせん型ナノ要素集合薄膜の破断応力  $\bar{\sigma}_c$  とする．図 4.15 は，試験片 1~3 における  $\bar{\sigma}_c$  と  $n$  との関係を示す． $\bar{\sigma}_c$  は，試験片 3→1 の順で大きくなり，要素密度が高い場合には，比例的に破断応力が大きくなることを示している．この結果と式 (4.10) を考慮すると，破断時には  $F_b$  が一定となることを示唆している．図 4.16 は，3 つの試験

片に対する薄膜端部近傍の  $F_b$  の分布を両対数グラフ上に示す.  $\bar{\sigma}$ - $r$  曲線(図 4.14)とは異なり, らせん型ナノ要素の数密度によらず,  $F_b$ - $r$  曲線はほぼ一致する. すなわち, Cu らせん型ナノ要素集合薄膜の破断は, 一本のナノ要素への負荷  $F_b$  が固有の限界値  $F_{b(c)}$  に達したときに生じることを示唆している. つまり, らせん型ナノ要素の破断の支配的力学因子候補として  $F_{b(c)}$  が挙げられる.

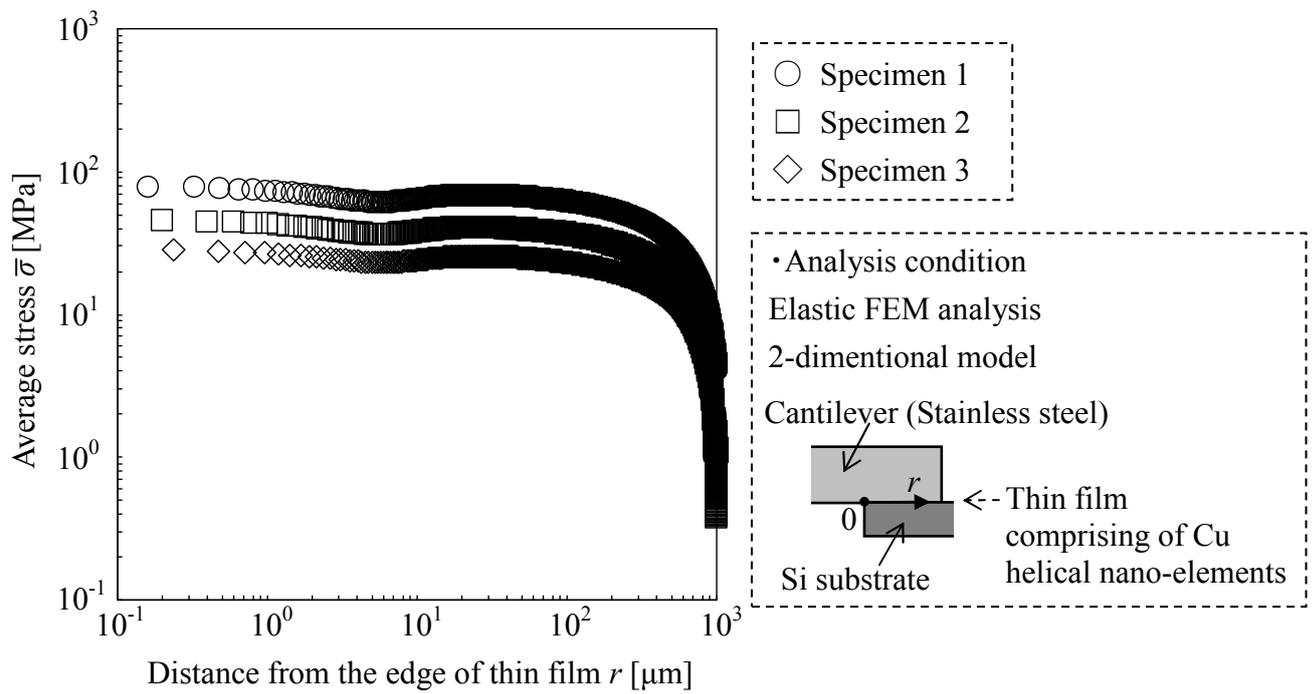


Fig. 4.14 Distributions of  $\bar{\sigma}$  along the thin film comprising of Cu helical nano-elements.

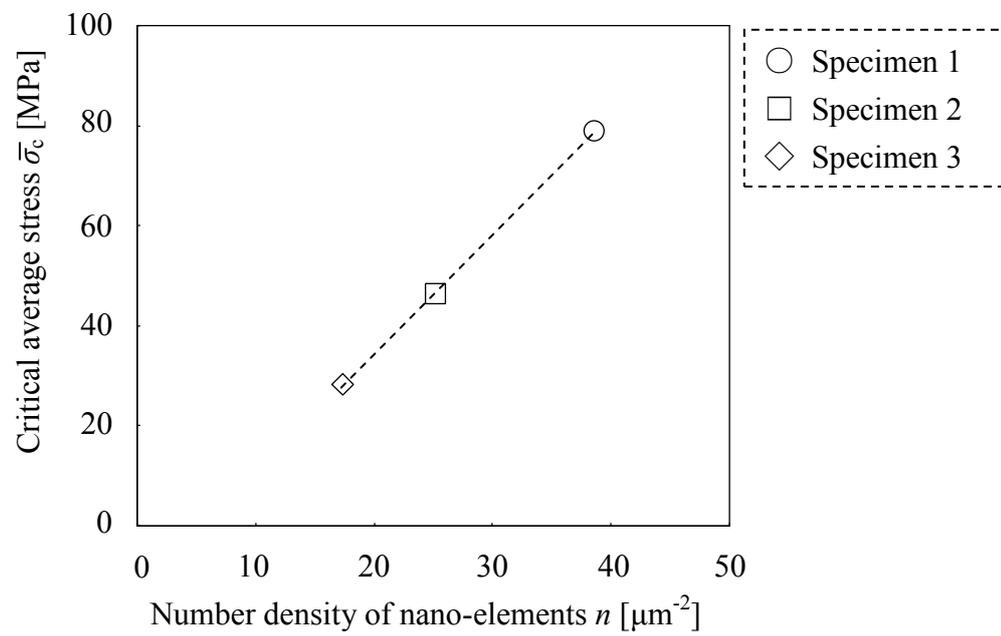


Fig. 4.15 Relationship between critical average stress at the edge of thin film and number density of nano-elements.

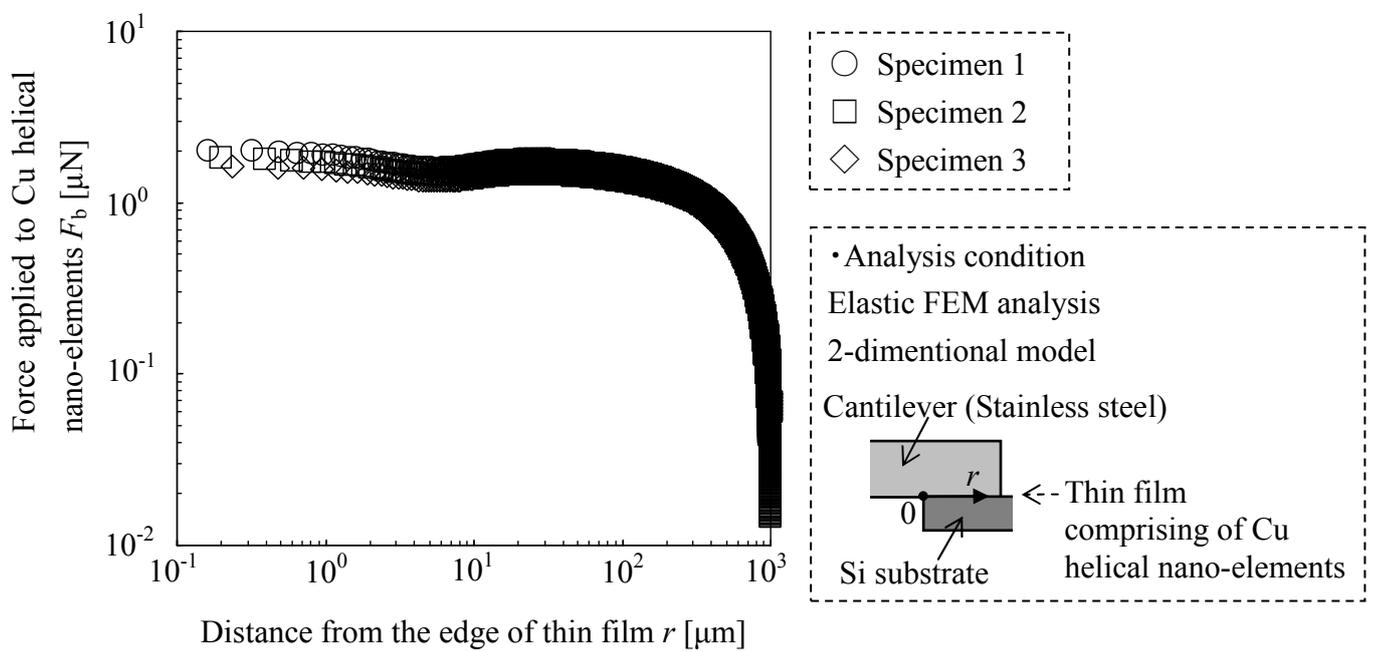


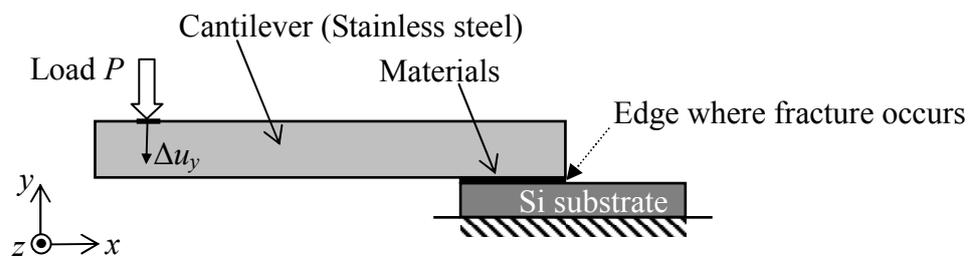
Fig. 4.16 Distribution of force applied to Cu helical nano-element along the thin film comprising of Cu helical nano-elements.

応力集中下の破壊において、力学的支配因子の有効性を議論するためには、遠方応力状態の大きく異なる試験を実施して、応力集中部の支配力学量がすべての試験片の破断を決定することを示す必要がある[8]。そこで、試験片 1~3 に対する負荷試験とは負荷の方向を変えることで、Cu らせん型ナノ要素集合薄膜と基板との接合面での応力状態が異なる試験を実施する（図 4.17 (a)，供試材： $\alpha_{\text{initial}} = \alpha_{\text{growth}} = 84^\circ$ ，試験片は“試験片 2a”とする）。カンチレバーの下側から鉛直上向きに荷重を与えた UP 試験（図 4.8 参照）に対して、図 4.17 (a) に示す試験では、カンチレバーの上側から鉛直下向きに荷重を与える（DOWN 試験）。DOWN 試験では、負荷点より遠い Cu らせん型ナノ要素集合薄膜端部から破壊が生じる。

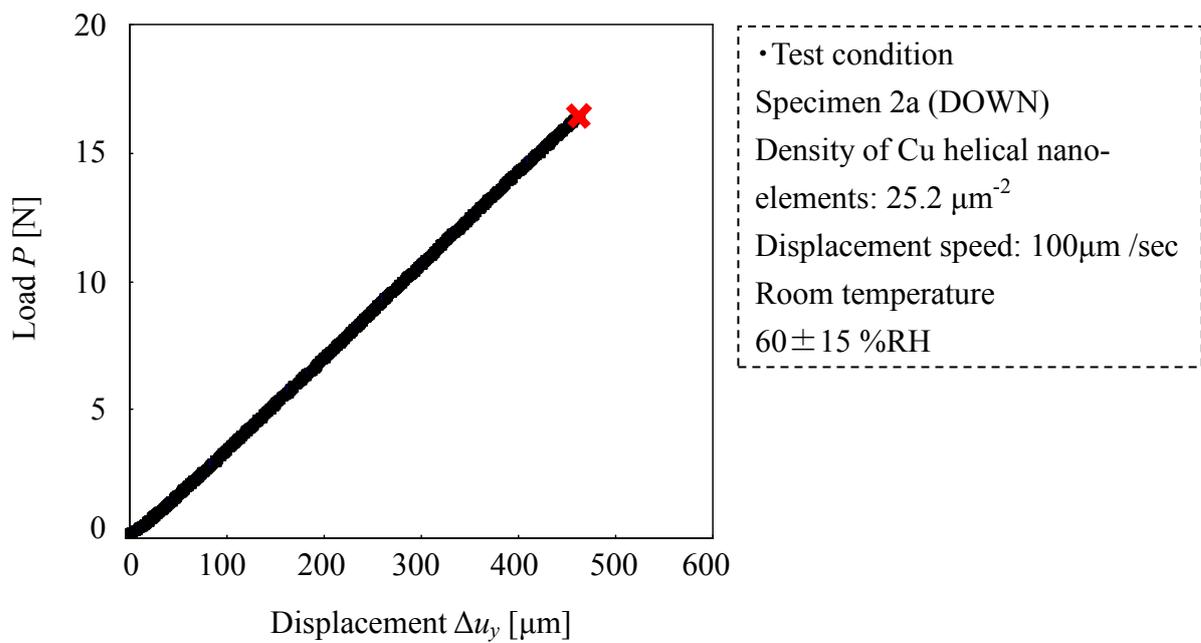
図 4.17 (b) は、DOWN 試験により得られた  $P-\Delta u_y$  関係を示す。 $P$  と  $\Delta u_y$  は線形関係を示しており、 $P = 16.5 \text{ N}$  で破断が生じる。破断荷重は、同じ供試材で作製された試験片 2 に対する UP 試験で得られた値 ( $P_c = 3.22 \text{ N}$ ) と比べると約 5 倍である。実験後の破面観察では、UP 試験で得られた破面と同様に、Cu らせん型ナノ要素自体が破断していた。

図 4.18 (a) は、FEM 解析により得られた試験片 2 および試験片 2a の破断時の界面端部近傍の  $F_b$  の分布を示す。 $F_b$  は界面端において最大値を示し、そこから遠方では、負荷方向の違いによって  $F_b$  の分布は大きく異なる。図 4.18 (b) は、同図 (a) の横軸を対数表示したグラフを示す。界面端近傍では、両者の分布曲線はほぼ一致する。図 4.19 は、試験片 1~3 および試験片 2a について、全断面内で最大の値を示す界面端に位置する Cu らせん型ナノ要素の  $F_{b(c)}$  をまとめて示す。 $F_{b(c)}$  のばらつきは、試験片間で小さい ( $F_{b(c)} = 1.87 \pm 0.19 \mu\text{N}$ )。したがって、 $F_{b(c)}$  は、らせん型ナノ要素の破断を支配している力学因子として有効であるといえる。

以上のことから、Cuらせん型ナノ要素集合薄膜を界面に挿入したサブミクロンスケールの積層構造体の界面端からの破壊は、ナノ要素単体の強度によって支配されていることが明らかとなった。

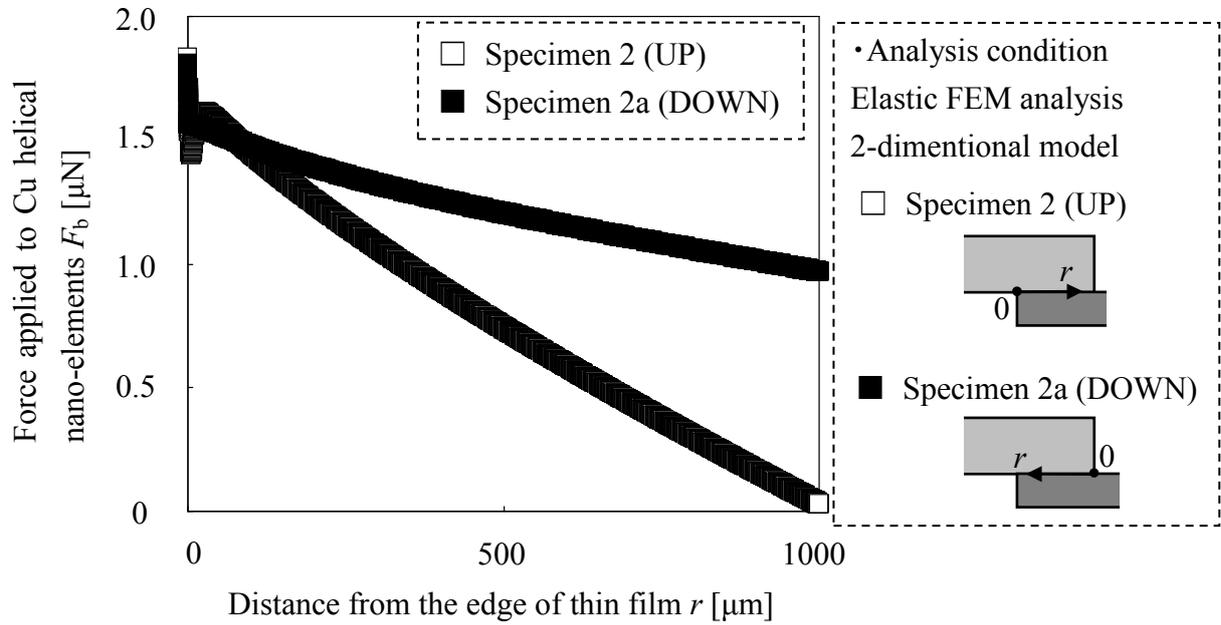


(a)

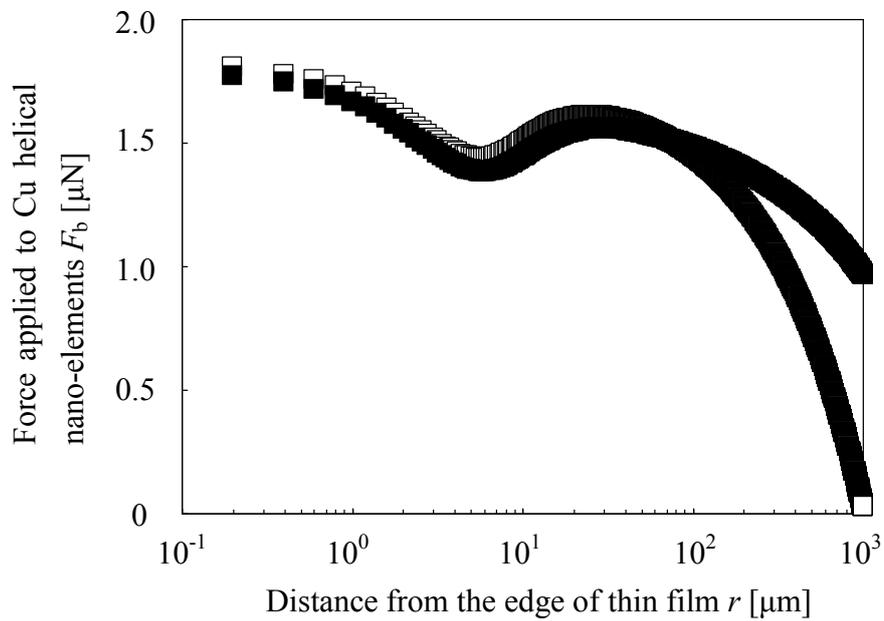


(b)

Fig. 4.17 (a) DOWN test and (b) relationship between load and displacement for Specimen 2a.



(a)



(b)

Fig. 4.18 Distribution of the force applied to Cu helical nano-element  $F_b$  in Specimen 2 and Specimen 2a.

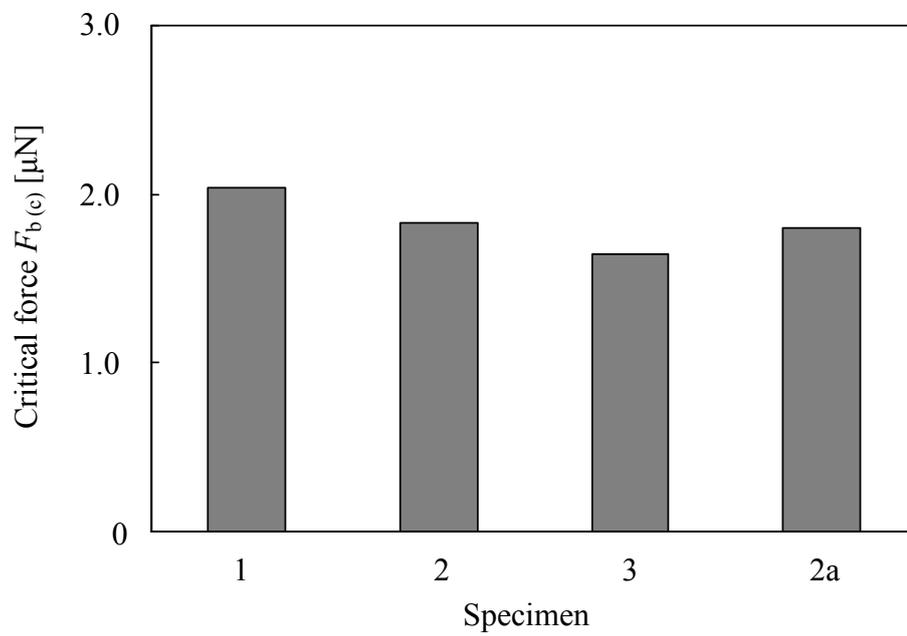


Fig. 4.19 Critical forces of the Cu helical nano-element at the edge of the thin film for each specimens.

## 4.4 結言

本章では、GLAD 法で作製したナノ要素集合薄膜を有する異材積層体の界面での破壊特性を明らかにするために、ナノ要素の数密度（単位面積あたりのナノ要素の本数）が異なる Cu らせん型ナノ要素薄膜を挿入した異材積層体に対して破壊試験および力学解析を実施した。得られた結果は、以下のように要約できる。

- (1) GLAD 法による蒸着初期に蒸着角  $\alpha_{\text{initial}} = 82^\circ$ ,  $84^\circ$  および  $86^\circ$  を用いて、間隔が異なる凝集核を形成した。蒸着角が大きい  $\alpha_{\text{initial}} = 86^\circ$  については、凝集核形成後に蒸着角を  $\alpha_{\text{growth}} = 84^\circ$  に変更してらせん型ナノ要素を作製した。この操作により、要素形状がほぼ等しく、数密度が異なる 3 種類の Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を得た。
- (2) 供試材（Si 基板/Ti 層/Cu らせん型ナノ要素集合薄膜/Cu 均質層）をステンレス鋼製の角棒で拘束したカンチレバー型試験片を作製し、ステンレス角棒の一端に負荷を与え、Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を有する積層体の破壊試験を実施した。負荷点変位の増加とともに荷重は線形に増加し、臨界荷重に達すると試験片が瞬時に破断した。
- (3) 試験片の破断は、Cu らせん型ナノ要素集合薄膜と均質材との境界ではなく、らせん型ナノ要素の破断により生じた。
- (4) 力学試験により得られた破断荷重と、らせん型ナノ要素と等価な剛性を有する円柱はり要素を用いた FEM 解析により、ナノ要素に作用する長手方向の

力  $F_b$  を得た。  $F_b$  をナノ要素が基板上で占有する平均面積で除した平均垂直応力を用いて、破壊発生起点の接合端部の応力状態を評価した結果、数密度の増加とともに破断応力は比例的に増大した。

- (5) らせん型ナノ要素単体に作用する力に注目すると、数密度の異なる薄膜に対する試験および応力分布の異なる試験から得られる破断時の破断断面内における最大の作用力は、ほぼ一致する。すなわち、Cu らせん型ナノ要素を有する積層体の破断は、ナノ要素単体の強度によって支配されることが明らかとなった。

## 第4章の参考文献

- [1] Kevin Robbie, Michael J Brett, Akhlesh Lakhtakia, First thin film realization of a helicoidal bianisotropic medium, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13, (1995), pp.2991-2993.
- [2] K.Robbie, M.J.Brett, Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 15, 3, (1997), pp.1460-1465.
- [3] K.Robbie, J.C.Sit, M.J.Brett, Advanced techniques for glancing angle deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 16, (1998), pp.1115-1122.
- [4] J.Lintymer, N.Martin, J.M.Chappe, P.Delobelle, J.Takadoum, Influence of zigzag microstructure on mechanical and electrical properties of chromium multilayered thin films, *Surface and Coatings Technology*, 180-181, (2004), pp.26-32.
- [5] Scott R Kennedy, Michael J Brett, Fabrication of tetragonal square spiral photonic crystals, *NANO LETTERS*, 2, 1, (2002), pp.59-62.

- [6] Takashi Sumigawa, Hiroyuki Hirakata, Masaki Takemura, Shohei Matsumoto, Motofumi Suzuki, Takayuki Kitamura, Disappearance of stress singularity at interface edge due to nanostructured thin film, *Engineering Fracture Mechanics*, 75, (2008), pp.3073-3083.
- [7] Takashi Sumigawa, Taisuke Sueda, Yuya Futamura, Motofumi Suzuki, Takayuki Kitamura, Effect of interface layer consisting of nanosprings on stress field near interface edge, *Engineering Fracture Mechanics*, 76, (2009), pp.1336-1344.
- [8] Takayuki Kitamura, Hiroyuki Hirakata, Takashi Itsuji, Effect of residual stress on delamination from interface edge between nano-films, *Engineering Fracture Mechanics*, 70, (2003), pp.2089-2101.

## 第 5 章 結論

サブミクロンスケールの異なる材料が接合された異材界面では、界面端からの破壊および界面き裂伝ば挙動が重要な力学現象となる。これらの現象を明らかにするためには、界面端および界面き裂先端近傍の高応力場に着目し、その力学的破壊特性を評価することが重要である。本研究では、サブミクロンスケールの寸法を有する異材積層体の界面での破壊特性を明らかにすることを目的とした。とくに破壊メカニズムと界面構造に着目し、実験と考察を行った。

第 2 章では、サブミクロンスケールの積層構造体において、応力特異場（特異性を示す高応力場）を有する界面端からの破壊現象を明らかにすることを目的とし、銅 (Cu) と窒化シリコン (SiN) との積層構造を有するサブミクロンスケールのカンチレバー試験片を用いて一方向単調負荷試験を実施した。透過型電子顕微鏡内でのその場観察試験により、Cu/SiN 界面端からのき裂は、発生とともに界面に沿って瞬時に伝ばし、Cu/SiN 界面で破断する様子を観察できた。さらに、負荷装置が具備する微小荷重センサーにより、界面はく離破断が生じた際の臨界荷重を測定することに成功した。大きさの異なる 4 種類の試験片を用いて同様に試験を実施し、実験で得られた臨界荷重と有限要素法 (Finite element method: FEM) 解析を用いて破壊発生時の Cu/SiN 界面端近傍の応力状態を評価した結果、試験片寸法によらず界面端から約 25 nm までの領域で応力分布はほぼ一致した。すなわち、界面端からのき裂発生は、応力特異場の大きさが 25 nm 程度であってもマクロ材と同様に破壊力学に基づく破壊基準によって評価可能であることが示された。

第 3 章では、界面破壊に影響を及ぼす破壊メカニズムの複雑性のひとつとしてクリープに注目し、クリープによる界面破壊を対象とした。界面き裂伝ぱの様子をその場で観察できる試験手法を開発し、クリープを示すエポキシ薄膜とゼイ性材料であるシリコン (Si) 基板との界面に対してその手法を適用した。エポキシ薄膜の厚さが異なる試験片を 4 種類用意して、き裂伝ぱ試験を実施した結果、薄膜の厚さの減少に伴い、界面き裂伝ぱ速度が増加することがわかった。本結果は、膜厚の減少によって Si 基板とガラス板による拘束の影響が強くなることで、界面き裂先端近傍に生じるクリープ支配領域の範囲が小さくなる結果、特異場の強さが増大して界面き裂伝ぱが加速されることを示唆している。実験結果を基に FEM 解析を用いた応力解析を実施し、サブミクロンスケールの厚さのエポキシ薄膜と Si 基板との界面でのき裂は、界面き裂先端近傍の力学状態が小規模クリープ状態に近い状態のときに伝ぱすることを示した。

第 4 章では、界面破壊に影響を及ぼす界面構造の複雑性のひとつとして、GLAD 法で作製されたナノ要素集合薄膜を挿入したサブミクロンスケールの異材界面に着目した。その界面破壊特性を明らかにするために、Cu および Si 均質材料間に、ナノ要素の間隔が異なる 3 種類の Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を挿入した供試材を作製し、界面はく離破断試験を行った。試験後に得られた破面から、薄膜と基板との境界ではなく、ナノ要素自体の破断によって界面破壊を生じていることが明らかとなった。実験により得た破断荷重と FEM 解析を用いて、破壊発生起点である Cu らせん型ナノ要素集合薄膜端部の力学状態を評価し、界面端部に位置するナノ要素単体への作用力が臨界値に達したときに破断が生じることを示した。以上のことから、Cu らせん型ナノ要素集合薄膜を界面に挿入した積層構造体の界面端からの破壊は、ナノ要素単体の強度によって支配されていることを明らかにした。

# 発表論文および講演

## 投稿論文

- (1) "Delamination crack initiation from copper/silicon nitride interface edge with nanoscale singular stress field"

Emi Kawai, Kazunori Sanada, Takashi Sumigawa, Takayuki Kitamura

(*Engineering Fracture Mechanics*, 120, (2014), pp.60-66)

- (2) "Mechanics of fracture in nanometer-scale components"

Takashi Sumigawa, Hui Fang, Emi Kawai, Takayuki Kitamura

(*Mechanical Engineering Reviews*, 1, 1, (2014), pp.1-20)

- (3) 「サブミクロンスケール厚さの高分子薄膜のクリープによる基板からの界面はく離特性」

河合江美, 澄川貴志, 北村隆行

(*材料*, 65, 2, (2016) )

- (4) 「斜め蒸着法で作製した銅らせん型ナノ要素集合薄膜の破壊強度支配因子」

澄川貴志, 河合江美, 丸毛智也, 谷江尚史, 北村隆行

(*日本機械学会論文集*, 81, 831, (2015), p.15-00446)

## 講演発表

- (1) 「多湿環境下において超高サイクル疲労荷重を受ける CFRP 及び CFRTP 製振動コンベア用板バネの層間はく離進展」  
河合江美, 葭孝彦, 大窪和也, 藤井透  
(日本機械学会関西学生会学生員卒業研究発表講演会, 京都工芸繊維大学, 2011.3, 講演前刷集, p.8.15)
  
- (2) 「微細 Polymer 繊維添加による炭素繊維強化プラスチックの機械的特性の改善」  
河合江美, 大窪和也, 藤井透  
(56<sup>th</sup> FRP CON-EX 2011 講演会, 大阪市立工業研究所, 2011.11, 講演要旨集, pp.111-113)
  
- (3) 「微細 Polymer 繊維の添加による炭素繊維強化プラスチックの疲労特性の改善」  
河合江美, 大窪和也, 藤井透  
(第 3 回日本複合材料合同会議(JCCM-3), キャンパスプラザ京都, 2012.3, JCCM-3 講演論文集, pp.643-646)
  
- (4) ”Improvement of fatigue property of carbon fiber reinforced plastics enhanced with nano-sized synthetic polymer fibers”  
Emi Kawai, Kazuya Okubo, Toru Fujii  
( Kathmandu Symposia on Advanced Materials 2012 (KaSAM-2012), Kathmandu (Nepal), 2012.5, Book of Abstracts, pp.88-89)

- (5) "Evaluation of crack initiation criterion at dissimilar interface edge with nanoscale singular stress field"
- Emi Kawai, Kazunori Sanada, Takashi Sumigawa, Takayuki Kitamura
- (20<sup>th</sup> European Conference on Fracture (ECF20), Trondheim (Norway), 2014.6, Procedia Materials Science, pp.873-879)
- (6) "Evaluation on tensile property of single crystalline gold nanorod with single slip orientation"
- Takashi Sumigawa, Yabin Yan, Takuya Nakano, Emi Kawai, Takayuki Kitamura
- (20<sup>th</sup> European Conference on Fracture (ECF20), Trondheim (Norway), 2014.6, Procedia Materials Science, pp.344-349)
- (7) 「サブミクロン高分子薄膜のクリープ変形による薄膜/基板界面のき裂伝ば特性」
- 河合江美, 澄川貴志, 北村隆行
- (日本機械学会関西支部第 90 期定時総会講演会, 京都大学, 2015.3, 講演論文集, pp.251-254)
- (8) "Crack propagation along interface between submicron-thick epoxy film and silicon substrate due to creep"
- Emi Kawai, Takashi Sumigawa, Takayuki Kitamura
- (International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015 (ATEM'15), Toyohashi (Japan), 2015.10, Abstracts book, p.193)



## 謝辞

本論文は、著者が京都大学大学院工学研究科博士後期課程在学中に行った研究をまとめたものです。本研究を遂行するにあたり、同研究科材料物性学研究室の北村隆行教授には、多大な御指導を賜りました。浅学非才の著者に学術の深遠さを説き、本論文完成へと導いてくださった先生から授けていただいたことの全ては、著者のこれからの研究活動の礎となるところであります。また、研究のことだけでなく、生活面においても親身になってくださった先生のもとで研究する機会を得られましたことは、著者にとって無類の幸福であります。心より敬意と感謝の意を表します。

本論文を完成するにあたり、同研究科の西脇眞二教授ならびに北條正樹教授には多くの有益な御助言をいただきました。深く感謝の意を表します。

材料物性学研究室の澄川貴志准教授には、本研究を遂行するために終始、数多くの御助言をいただき、多岐にわたり御指導いただきました。著者は、先生と交わした議論を通じて、学術的な知識だけでなく研究者としての心構えなど多くのことを学びました。深く感謝いたします。また、同研究室の嶋田隆広助教授には、有益な御助言を数多くいただきました。心よりお礼申し上げます。

京都大学工学研究科の波多野直也氏には、試験片作製について御協力を賜りました。心よりお礼申し上げます。

材料物性学研究室の皆様には大変お世話になりました。とくに、眞田一敬氏（現在、日産自動車株式会社）、塩原良祐君（現在、JR 西日本）、芦田晋作氏（現在、川崎重工業株式会社）、丸毛智也氏には、実験・解析にご協力いただき、有益な知見をいただきました。その他、同研究室の先輩・後輩諸氏には研究生活においても多くの支えをいただきました。感謝いたします。

京都大学工学研究科の名村今日子助教授には、様々な励ましのお言葉を賜り、多くの支えをいただきました。心よりお礼申し上げます。

大学および大学院博士前期課程の指導教官である同志社大学理工学部の大窪和也教授ならびに藤井透教授には、幅広い知識・深い学問内容とともに研究することの喜びを教えて頂きました。また、公私にわたり、御助言と励ましのお言葉を賜りました。心より感謝の意を表します。

最後に、著者を生み育て研究活動を精神的・経済的に支えてくれました両親、温かく見守り励ましてくださった友人に心から感謝申し上げます。本当にありがとうございました。

# 追記 (博士学位論文の公表方法について)

## 著作権等

第 2 章の内容 : Engineering Fracture Mechanics Vol.120 (2014) pp.60~66 に掲載.

第 3 章の内容 : 材料 Vol.65 No.2 (2016)に掲載予定.

第 4 章の内容 : 日本機械学会論文集 Vol.81 No.831 p.15-00446 (2015)に掲載.