

「金属薄膜の強度発現を担う外的・内的寸法効果の解明」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：近藤 俊之

1. 研究のねらい

寸法が数 μm からnmオーダーとなる微小金属材料は、寸法が小さくなるほど体積に対する表面積の割合が増大し、これに起因して機械的特性に寸法効果が発現する。例えば塑性変形抵抗については、塑性変形を担う転位が材料表面と相互作用することで、材料表面から転位が外部へと容易に排出されて転位密度が極度に減少して転位枯渇状態となる（Dislocation starvation）、あるいは転位が材料表面で断ち切られることで短い転位となる（Source truncation）、などの機構が影響を及ぼす。このように材料中の転位に対して材料表面の影響が顕著となることで、微小金属材料では金属バルク材料とは異なる転位の生成・運動・増殖過程が発現する。これによって金属バルク材料に比べて高い降伏応力を示し、また寸法が小さいほど降伏応力が大きくなるという寸法効果が発現する。このような微小金属材料の破壊に着目すると、破壊を支配するき裂の周囲では塑性変形を伴うことから、転位の生成・運動・増殖および降伏応力の寸法効果に起因した特異な破壊機構と強度が発現することが想定される。

微小金属材料の一種である金属薄膜は、物理蒸着法で製膜された場合は一般に結晶粒径が膜厚と同程度のオーダーの多結晶薄膜となる。このような金属薄膜の変形・破壊の機構と強度の寸法依存性に着目すると、膜厚とともに結晶粒径も変化するため、膜厚そのものの効果と結晶粒径の効果が重畳した寸法効果としての評価に限られる。結晶粒界は塑性変形に対して強く影響を及ぼす材料内部微視組織であるため、金属薄膜においても結晶粒径の変化は塑性変形や破壊の機構と特性に影響を及ぼすと考えられる。このため、微小金属材料の変形・破壊強度の発現機構を検討・解明するためには、金属薄膜において転位の生成・運動・増殖に強く影響を及ぼす寸法因子である膜厚（外的寸法）と結晶粒径（内的寸法）による効果を分離して、それぞれの因子が変形・破壊の機構と特性に及ぼす影響を独立に評価する必要がある。

本研究課題では、金属薄膜の変形・破壊の機構と強度特性に影響を及ぼす寸法因子として膜厚（外的寸法）と結晶粒径（内的寸法）の効果に着目し、これらを独立に制御した金属薄膜を対象とした変形・破壊の評価を通して、微小金属材料における強度の発現機構の解釈・理解を目標とした。

2. 研究成果

(1) 概要

金属薄膜の強度に及ぼす膜厚・結晶粒径効果の解明に向けて、膜厚と結晶粒径を独立に制御した自立銅薄膜群を作製し、これを試験片に用いて塑性特性、破壊じん性、疲労き裂進展特性を評価して膜厚・結晶粒径依存性を検討した。各項目について得られた成果を以下に示す。

(a) 膜厚と結晶粒径を独立に制御した自立銅薄膜群の作製

犠牲層材質の調整と真空中熱処理技術の確立により、自立銅薄膜の結晶粒径制御を実現した。本技術を基に、膜厚が 40 nm, 100 nm, 500 nm, 1500 nm の自立銅薄膜に対して、結晶粒径が異なる自立薄膜試験片を作製した。

(b) 塑性特性の膜厚・結晶粒径効果

単軸引張試験で評価した降伏応力と結晶粒径の関係は、巨視的傾向として膜厚が小さいほど降伏応力が増大した。これは単結晶で見られる塑性特性の寸法効果と同様の効果と考えられる。一方、各膜厚の薄膜における粒径依存性に着目すると、膜厚の減少とともに塑性特性の結晶粒径依存性の傾向が変化し、粒界強化の影響が膜厚にも依存することを明らかにした。

(c) 破壊じん性の膜厚・結晶粒径効果

各膜厚の薄膜のき裂進展抵抗は、結晶粒径が数十 nm の薄膜(微細粒薄膜)のほうが、数百 nm の薄膜(通常粒薄膜)に比べて大きかった。この粒径依存性について、き裂進展にかかわる塑性変形範囲と塑性特性の観点から解釈できることを示した。さらに、き裂進展経路において破壊に要した変形量の定量化技術を開発し、これによって破壊進行域内の微視的な破壊強度とその微視組織依存性に関して検討した。

(d) 疲労き裂進展特性の膜厚・結晶粒径効果

500 nm 厚銅薄膜の疲労き裂進展速度および疲労き裂進展の下限界値は明確な粒径依存性を示し、これは疲労き裂前方における疲労損傷形成過程の粒径依存性に基いて解釈できることを示した。つぎに 500 nm 厚薄膜と 100 nm 厚薄膜について、同程度の粒径で比較することで、疲労き裂進展特性の膜厚依存性について検討した。

(2) 詳細

(a) 微視組織を制御した自立金属薄膜群の作製

本課題では、微小金属材料の普遍的な変形・破壊特性を検討するために、薄膜を基板から取り外す(自立化する)ことで変形・破壊に影響を及ぼす基板や異材界面などを排除した自立金属薄膜試験片を用いた。自立金属薄膜は、薄膜に損傷を与えない純水や有機溶剤によって除去できる犠牲層上に薄膜を製膜し、その後犠牲層を除去することで作製した。

ここで結晶粒径の制御手法として、異なる製膜方法(例えば電子ビーム蒸着法とスパッタリング法)で製膜することで粒径を変えることを考えた場合、原料の純度の違いや製膜中のガスの混入などが強度に影響を及ぼす可能性が考えられた。そこで、犠牲層として異なる材料を用いた上で、犠牲層材料以外の条件、すなわち薄膜の製膜原料、製膜装置、基板温度、製膜速度、製膜室内の真空条件などを揃えて製膜することで、意図しない不純物混入などを可能な限り低減しつつ、犠牲層材料(有機溶剤可溶性樹脂と塩化ナトリウム)に依存して結晶粒径が異なる薄膜を作製した。ここでは、樹脂犠牲層上に製膜したままの薄膜を通常粒薄膜、塩化ナトリウム上に製膜して結晶粒が微細化した薄膜を微細粒薄膜と呼ぶ。加えて、自立薄膜を真空炉で熱処理することで結晶粒を成長させた粗大粒薄膜を用いた。

本課題では転位の生成・運動・増殖挙動および塑性変形特性に膜厚効果が現れるように膜厚を 40 nm, 100 nm, 500 nm, 1500 nm の 4 段階に制御した銅薄膜を作製して、これらの結晶粒径を変化させることで各膜厚における結晶粒径効果の検討を実現した。各膜厚での結晶組織として、微細粒と通常粒の結晶方位分布図の例を図1に示す。図中の灰色領域は方位を決定できなかった部分であり、主として数十 nm 程度の微細結晶粒の領域となる。各膜厚で 2 段階から 4 段階に粒径を制御することで、膜厚効果の寄与を揃えて粒径効果の検討を実現できる薄膜の作製を実現した。

(b) 塑性特性の膜厚・結晶粒径効果

多結晶金属薄膜において、結晶粒界は転位運動を阻害して塑性変形抵抗を増大させる強化因子として働くことが予想される。一方で、外的寸法が小さくなり、結晶粒内での転位の生成・運動・増殖が困難な条件下では、粒界を起点とする塑性変形の変形抵抗よりも粒内の塑性変形抵抗のほうが大きくなり、結晶粒界における応力集中や粒界すべりなどが塑性変形を支配して塑性変形抵抗を減少させる可能性も考えられる。

これを検討するために、膜厚が 40 nm, 100 nm, 500 nm の自立銅薄膜における塑性変形特性の結晶粒径依存性をそれぞれ検討した。大面積の自立金属薄膜から、幅と長さが μm オーダーの短冊形状の微小試験片を切り出し、これに対する単軸引張試験により応力-ひずみ関係を求めて、降伏応力と結晶粒径の関係 (Hall-Petch 関係) を各膜厚で評価した。膜厚効果としては、すべての結晶粒径範囲で銅バルク材の關係に比べて降伏応力が大きく、さらに膜厚が小さいほど降伏応力が大きくなった。これは、単結晶で報告されている降伏応力の寸法効果と同様の機構によるものと考えられる。一方、粒径依存性に関しては、膜厚の減少とともに粒界粒微細化強化の寄与が減少した。すなわち、寸法が数百 nm から数十 nm の領域において、塑性変形に果たす粒界の力学的役割が変化することを明らかにした。

(c) 破壊じん性の膜厚・結晶粒径効果

単調負荷によるき裂発生・進展過程では、切欠き・き裂先端前方で膜厚方向への塑性変形を伴って破壊が生じる。このため、き裂発生強度を限界き裂先端開口変位で評価した場合、き裂発生に要する変形量は膜厚に依存し、膜厚の減少とともにき裂発生強度は減少する (T. Kondo et al., Eng. Fract. Mech., **200**, 521 (2018)). 一方、結晶粒界が膜厚方向への塑性変形を阻害する場合、破壊強度に影響を及ぼすと考えられる。

そこで、十分に鋭い切欠きからのき裂発生強度およびき裂進展抵抗を微細粒および通常

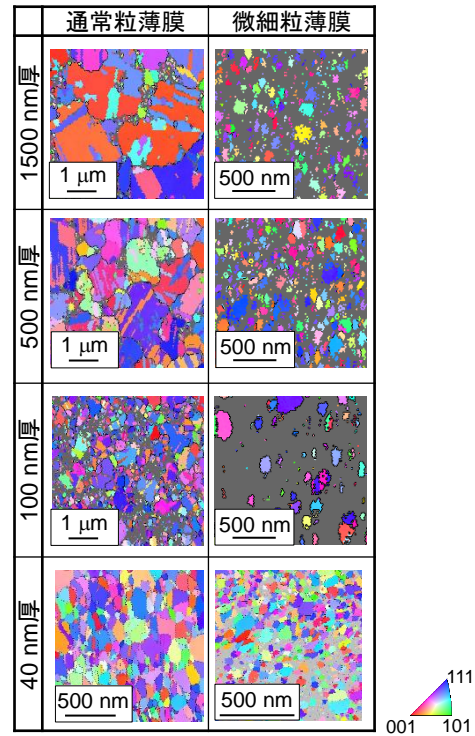


図1 さまざまな膜厚で、異なる結晶粒径を有する自立銅薄膜の作製結果

粒薄膜に対してそれぞれ評価した。500 nm, 1500 nm 厚の自立銅薄膜のき裂進展抵抗の粒径依存性をそれぞれ評価した結果、いずれも通常粒薄膜に比べて微細粒薄膜のほうがき裂進展抵抗が明確に大きくなった。このような巨視的なき裂進展特性の詳細の検討のために、引張試験で得た弾塑性特性を考慮した検討に加えて、デジタル画像相関法による同一点探索によって切欠き前方の変位場を定量評価することで、き裂進展過程における変形・破壊領域の定量化および破壊進行域内の微視的破壊強度とその微視組織依存性を検討した。

(d) 疲労き裂進展特性の膜厚・結晶粒径効果

自立多結晶銅薄膜では、厚さ方向に貫通する疲労損傷(入込み・突出し)が疲労き裂前方の結晶粒内で先行して形成され、主き裂がこれを優先的に経由して疲労き裂が進展するという特有の疲労き裂進展機構を示す(T. Kondo et al., *Acta Mater.*, **61**, 6310 (2013).). すなわち、入込み・突出しの形成が疲労き裂進展に強く影響を及ぼしていると考えられる。ここで、金属薄膜の疲労試験により、膜厚と結晶粒径の減少とともに転位の集団的運動が困難となること、およびこれによって入込み・突出しの形成が困難となることが報告されている(G. P. Zhang et al., *Acta Mater.*, **54**, 3127 (2006).). このことから、疲労き裂進展においても膜厚と粒径の依存性が現れると考えられる。

そこで本課題では、はじめに 500 nm 厚薄膜を中心として結晶粒径効果を評価した。種々の結晶粒径の薄膜の疲労き裂進展速度 da/dN を応力拡大係数範囲 ΔK で整理した結果、 ΔK がある程度大きい領域では結晶粒径が大きいほど da/dN が小さい傾向を示し、一方で ΔK が小さい領域では結晶粒径が大きいほど da/dN が大きく、また疲労き裂進展の下限界値が小さくなるという結晶粒径依存性を示した。このような結晶粒径効果の発現機構について、き裂前方の疲労損傷形成範囲の粒径依存性によって説明できることを示した。

つぎに膜厚効果の検討として、粒径が同程度でより薄い 100 nm 厚薄膜との比較を行った結果、同程度の ΔK においても膜厚が小さいほうが da/dN が小さくなった。これは、膜厚の減少とともに疲労損傷形成が困難となる膜厚効果が影響を及ぼしているものと考えられる。

3. 今後の展開

本課題を遂行する中で、nm～サブ μm スケールの微小金属材料は原子スケールとバルクスケールの境界領域にある材料と見なすことができ、その破壊と強度の取り扱いについては、微視的な視点と巨視的な視点の異なるスケールから破壊を理解する必要があると考えるに至った。すなわち、破壊力学パラメータに基づいた破壊過程と特性の巨視的な評価に加えて、破壊進行域内部の微視的な破壊の詳細な過程とその支配力学量を明らかにすることが、複雑な階層性を有する破壊の過程の理解と材料の強度の発現機構の解明につながると考えている。巨視的な強度評価は本課題でも各種負荷モードに対して広く取り組んで解明を進めたが、微視的な強度については破壊じん性試験における検討が主となっている。評価の方法を含めて各種負荷モードにおける破壊へと展開し、各種微視的強度の支配力学則のさらなる理解を行う必要がある。

また工業的には、本研究で得られた微小金属材料の強度特性(基本的な塑性変形抵抗、き裂発生と進展に対する強度、疲労き裂進展特性と下限界値)とそれらの外的・内的寸法効果に関する知見は、微小金属材料を部材とするマイクロ・ナノ機械構造物の強度設計・長期信頼性設計の実現に対して重要な情報となる。今後、微小金属材料の外的寸法と微視組織の制御技

術をさらに発展させることで外的・内的寸法効果の検討をさらに深化し、より高強度・高特性の微小金属材料を実現する材料設計指針の確立を目指す。

4. 自己評価

バルク材料とは異なるプロセスで作製される薄膜において、微視組織を制御して試験片を作製し、これを単体で取り扱って力学試験に供することは技術的に難易度が高く、本課題における大きな課題となった。これについて、薄膜の製膜条件の最適化によって各膜厚における結晶粒径の制御を実現し、かつそれを自立薄膜として力学試験に供することに成功し、膜厚と結晶粒径を制御した薄膜における強度特性評価を実現できた。特に結晶粒径が数十 nm の微細粒薄膜を作製でき、結晶粒界の寄与が大きな薄膜における強度評価を実現できたことは、結晶粒界の影響を検討するうえで重要な成果である。

また薄膜の強度特性評価について、塑性特性、破壊じん性、疲労き裂進展特性と幅広い強度特性を対象として、それらに及ぼす膜厚・結晶粒径効果の検討を遂行できた。特に本課題では、巨視的な強度を表現する破壊力学に基づく力学的取り扱いでは考慮が困難である微視的な破壊強度の定量評価に取り組み、微視組織と対応付けながらの変形・破壊過程の評価を実現した。本課題の遂行により、微小金属材料の巨視的強度の発現機構および微視組織に依存した強度ばらつき解釈に関する基礎的な知見を得ることができたと考えている。また金属材料の強度のさらなる理解を深めるためには、巨視的な視点と微視的な視点の両方から破壊を捉える必要があることを改めて認識した。

今後さらなる開発・実用化が期待されるマイクロ・ナノ機械構造物の構造部材として、微小金属材料の使用範囲は拡大するものと考えられる。本課題の成果は、材料の外的寸法と微視組織寸法のそれぞれが変形・破壊特性に及ぼす影響の定量化に貢献し、これに基づいて微小金属材料を利用した機械構造物の強度・信頼性設計の実現に寄与するものとなる。また、微小金属材料が高強度・高特性を発現するための材料設計に対して、材料微視構造・材料寸法に起因する特性に関する知見を与えるものと考えられる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:0件

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. 若池寛之, 近藤俊之, 箕島弘二, “10 nm オーダー厚銅薄膜の塑性特性評価”, 日本機械学会関西支部 第98期定時総会講演会, 2023年3月.
2. Toshiyuki Kondo, Koki Fukuda and Kohji Minoshima, "Grain Size Effect on Fracture Toughness of Submicrometer-Thick Copper Thin Films", 6th International Conference on Materials and Reliability (ICMR2022), 2022年12月.

3. 近藤俊之, 定木脩, 森国友章, 箕島弘二, “銅薄膜の弾塑性特性の結晶粒径/膜厚依存性”, 日本材料学会 第 71 期学術講演会, 2022 年 5 月.
4. 近藤俊之, 箕島弘二, “サブミクロン銅薄膜の破壊じん性に及ぼす結晶粒径の影響”, 日本材料学会 第 20 回破壊力学シンポジウム, 2021 年 11 月.
5. 近藤俊之, “電子顕微鏡その場観察・解析によるサブミクロン金属薄膜の変形・破壊の評価”, 日本物理学会 第 31 回格子欠陥フォーラム, 2021 年 9 月(招待講演).
6. 近藤俊之, 森国友章, 箕島弘二, “銅ナノ薄膜の疲労き裂進展における結晶粒径効果”, 日本材料学会 第 70 期学術講演会, 2021 年 5 月.

など

解説記事

1. 近藤俊之, “金属薄膜の破壊強度の外的・内的寸法効果”, 材料, Vol.72, No.8 (2023) (掲載予定)