

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360055

研究課題名（和文） ナノ結晶金属薄膜の疲労損傷機構に関する微視破壊力学的研究

研究課題名（英文） Microscopic fracture mechanics approach to fatigue damage mechanisms of nanocrystalline metallic thin films

研究代表者

田中 啓介（TANAKA KEISUKE）

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：80026244

研究成果の概要（和文）：スルファミン酸ニッケル浴を用いて、電着条件を制御することによりサブミクロンから 10nm までの所定の結晶粒径を有する均質膜の創製が可能となった。陰極に研磨したステンレス板を使用することにより自立膜を得ることができた。結晶粒径のナノ結晶への微細化は疲労き裂発生に対しては強度向上をもたらすのに対して、き裂進展に対しては逆に低下をもたらす。粒径が約 15nm 以下の領域での疲労機構には粒界の影響が大きい。

研究成果の概要（英文）：Nickel thin films with the grain size ranging from sub-micrometers down to 10nm can be produced by changing the electrodeposition temperature and brightener contents. Free-standing thin films were produced by using polished stainless plate as cathode. The reduction of grain size is beneficial to fatigue crack initiation, while detrimental to fatigue crack propagation. In nanocrystals with the grain size less than 15nm, grain boundaries play a major role in fatigue micromechanisms.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	8,500,000	1,274,900	9,774,900
2010 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	3,104,900	17,704,900

研究分野：材料強度学、疲労

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：ニッケルナノ結晶、疲労強度、き裂進展、電着法、結晶 X 線評価

1. 研究開始当初の背景

金属薄膜は MEMS あるいは電子デバイスなどの構造材料として多用されており、機械的な繰返し負荷を受ける場合も多く、長期使用に対する健全性保証のためには、金属薄膜の疲労微視機構の解明と疲労寿命評価法の開発が強く求められている。

しかしながら、従来の薄膜ないしは微小材料の疲労の研究はシリコンあるいはポリシリコンが大部分であり、金属薄膜中の疲労微小き裂の発生・進展挙動に関する研究は国内外で少ない。また、近年薄膜の高強度化技術

としてナノ結晶化が注目されており、電着法で作成したナノ結晶（粒径 100nm 以下）を有するニッケルや銅の薄膜の硬さあるいは引張強度が大きく向上することが報告されているが、疲労強度に及ぼすナノ結晶化の影響に関しては不明である。また、X 線回折法あるいは電子線後方散乱(EBSD)による疲労過程の微視的観察も十分ではなく、疲労機構も明確でない。また、従来疲労研究が多く行われてきた ECAP 材は、ナノ結晶と超微細粒の混相であるため、ナノ結晶の疲労特徴を抽出することが困難であった。

2. 研究の目的

本研究ではMEMSの構造材料として期待されているニッケルを主たる対象として、電着法によってナノ結晶薄膜を創製する。電着条件と結晶粒径などの結晶構造との関係を明らかにする。ついで、ナノ結晶薄膜の疲労強度および疲労き裂進展特性に及ぼす結晶粒度、配向性および膜厚の影響を明らかにする。さらに、細束X線、SEMおよびEBSDなどによるその場観察を通して、結晶学的観点からナノ結晶薄膜特有のき裂発生・進展における微視機構を明らかにし、微視機構についてモデル化を検討する。

3. 研究の方法

(1) 薄膜の創製

ニッケル薄膜の創製には、図1に示すスルファミン酸浴ニッケル浴を用いた。界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウムを添加した。また、欠陥であるピットの形成を防ぐためにマグネチックスターラーで電着浴を攪拌した。pHは3.7~4.2に調整した。光沢剤としてアシルスルホン酸ナトリウムの量を2.0g/Lまで変化させた。電着温度は40℃と55℃である。陰極に研磨し上げたステンレス鋼板を用いることにより、電着後の薄膜の基板からの剥離を容易にした。

(2) 微視構造のX線観察

ニッケル薄膜の微視構造の観察はX線回折法および走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)で行った。放射光を用いた回折プロファイルをフーリエ解析し、粒径分布および転位密度を評価した。

(3) 引張試験

創製した薄膜の引張試験では、幅5mm、長さ40mmで、中央部に幅4mm、長さ10mmの平行部を有する試験片を用いた。引張試験は電磁式マイクロサーボを用い、瞬間接着剤により試験片を治具に固定した。変位の測定には、非接触で寸法測定ができる高速・高

精度デジタル寸法測定器を使用した。

(4) 疲労試験

S-N特性は中央部に半径15mmの両側半円切欠きを有し、最小幅は2mmの試験片を用いた。試験機は引張試験と同一である。試験は室温大気中で、荷重制御で周波数15Hz~20Hzの正弦波である。最小荷重の最大荷重に対する比は $R=0.1$ である。

き裂進展試験には、薄膜を5mm×40mmに切り出し、薄膜の端にカッターナイフにより片側切欠きを約1mm導入した。試験条件は周波数5Hz~20Hzの正弦波で、荷重制御により行い、応力比は $R=0.1$ とした。片側き裂試験片の応力拡大係数は、有限要素法により求めた。疲労き裂近傍の側面および破面のSEM観察を行った。

4. 研究成果

(1) 電着条件と結晶粒径の関係

電着条件と結晶粒径の関係を求めた。図2が、40℃と55℃での電着における光沢剤と結晶粒径の関係を示す。ここで結晶粒径は、10 μ mの電着膜の溶液側での、X線回折の幅広がりからScherrerの式で求めた。光沢剤の量が増えると急速に結晶粒径は小さくなる。また、浴の温度が低い方が、粒径は小さい。また、粒径が小さい場合には結晶はランダム配向であるが、粒径が大きくなると200繊維配向を示す。

光沢剤なしで55℃での薄膜(CC膜)はScherrerの式による評価では67.7nmであるが、EBSDで評価した場合には670nmである。一方、光沢剤を2.0g/Lを加え40℃での電着膜(CCall膜)が最も粒径が小さい9.0nmであるが、これをTEMで観察した場合には15nmであった。このようにX線と顕微鏡で評価した粒径は異なり、X線で評価した粒径の方が小さい。X線で粒径を評価する場合には、微視的ひずみも幅広がりにも寄与するためと考えられる。

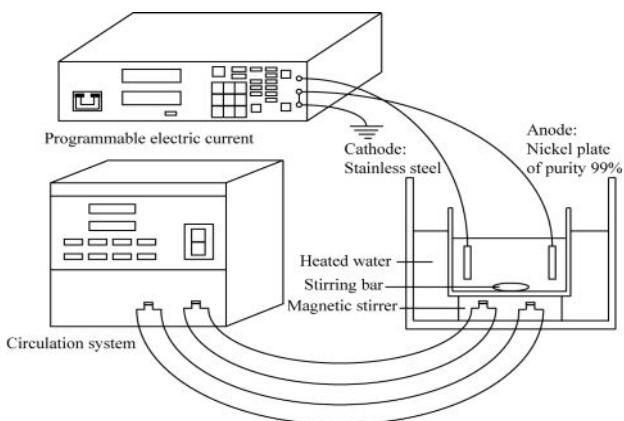


図1 電着装置.

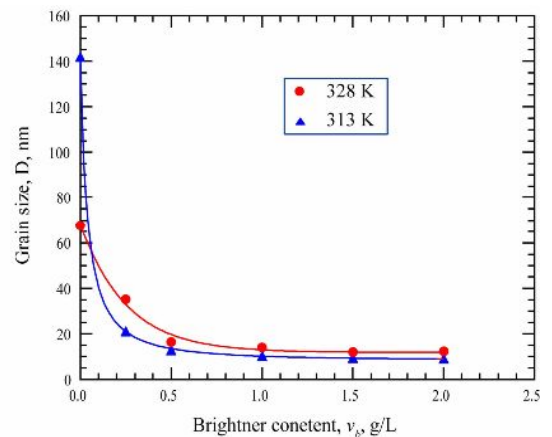


図2 光沢剤の量と結晶粒径の関係

(2) X線フーリエ解析による粒径分布

微視的ひずみの効果も考慮して粒径を評価するため、放射光で計測した200と400回折プロファイルをフーリエ解析した。Krill-Birringierと同様に、粒径分布を対数正規分布と仮定して、Ungarらと同様に微視的ひずみから転位によるものとコントラスト因子を用いて転位分布を評価した。図3が粒径分布を示す。CC膜の体積平均粒径は62nmであり、CCally膜では16nmとなり、後者はTEMの測定値に近い。一方、CC膜ではEBSDの値よりは小さい。しかし、X線法で粒径分布が非破壊的に測定できることは、疲労にもなう結晶成長の検出手段と有力となる。

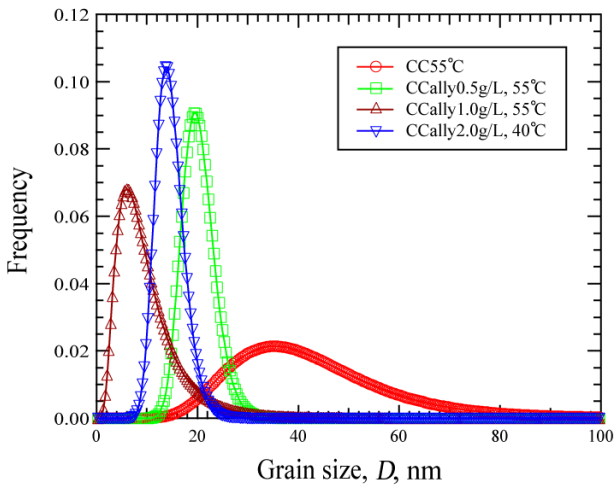


図3 結晶粒径の分布

(3) 引張特性

膜厚10mmの薄膜の引張ひずみ曲線の例を図4に示す。興味深い点は結晶粒径が小さいほど強度の延性も増加していることである。

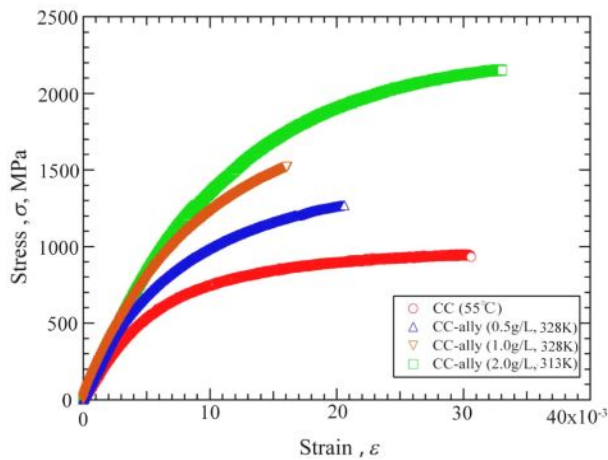


図4 引張応力-ひずみ曲線.

引張強さを結晶粒径の平方根の逆数との関係を図5に示す。粒径が15nm程度において2領域に分かれる。粒径が15nmより大きい領域(Region I)では、通常のHall-Petch関係が成立する。一方、これ以下の領域(Region II)ではこれと異なる直線で近似される。しかしながら、強度が粒径の微細化とともに上昇することは変わらず、10nm程度の粒径までの領域では、逆Hall-Petch関係は認められない。破断延性と結晶粒径との関係を図6に示すが、15nmくらいの粒径以上では破断延性は粒径が小さくなると減少するが、15nm以下では逆に増加する。

なお、両図の結晶粒径はScherrerの式で評価しており、15nmより大きい粒径では200配向しており、それより小さい結晶粒ではランダムとなっていた。しかし、約15nmの粒径を境として2領域に分かれる原因は配向性ではなく、塑性変形の機構そのものに起因すると考えられる。つまり、粒径が大きいRegion Iでは、通常の結晶粒内の転位の運動により塑性変形が生じ、結晶粒界では転位の堆積が生じる。一方、Region IIでは、粒界からの転

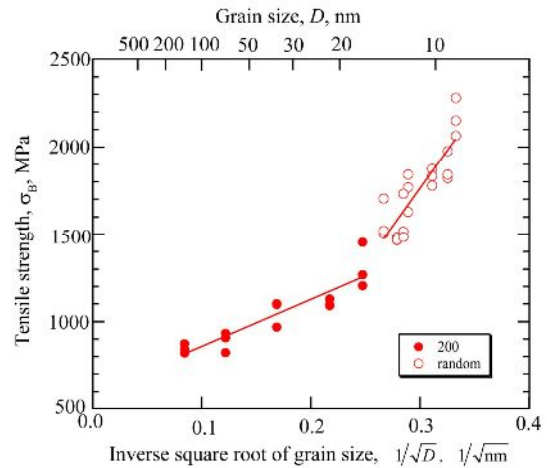


図5 Hall-Petch 関係

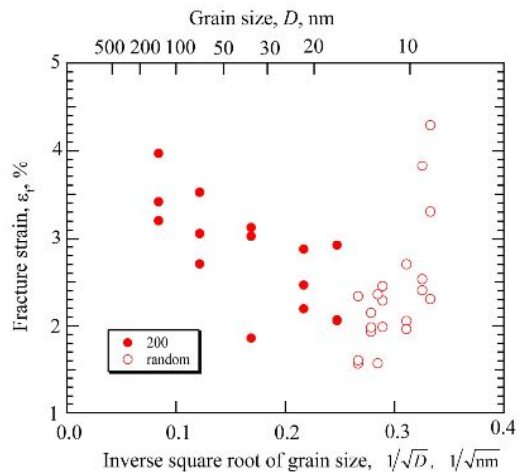


図6 破断延性と粒径の平方根の逆数との関係

位発生と、粒界への転位の吸収が生じるものと考えられる。そのため、強度および延性の結晶粒度依存性が異なる。

引張破面は Region I の薄膜はネッキングをともなったチゼルエッジ型の破面であるが、CCally では平坦な破面となり、大きく異なった。

(4) 疲労強度

膜厚が 10 μ m の各種薄膜の S-N 曲線を図 7 に示す。結晶粒径が小さくなると非常に大きく疲労限度が上昇する。

疲労限度の応力振幅と結晶粒径の平方根の逆数との関係を図 8 に示す。この場合にも引張強さの場合と同様に 2 領域に分けられ、15nm 程度以下の Region I で Hall-Petch 関係が成立する。Region II での関係はこれと異なる。なお、10nm 程度までは逆 Hall-Petch 関係は認められていないが、粒径がさらに小さい場合には逆 Hall-Petch 関係が現れるものと予想されるが、実験データは得られていない。また、純ニッケルの電着で 10nm 以下のナノ結晶を創製することは難しく、Ni-W 合金電着を採用することが必要であろう。

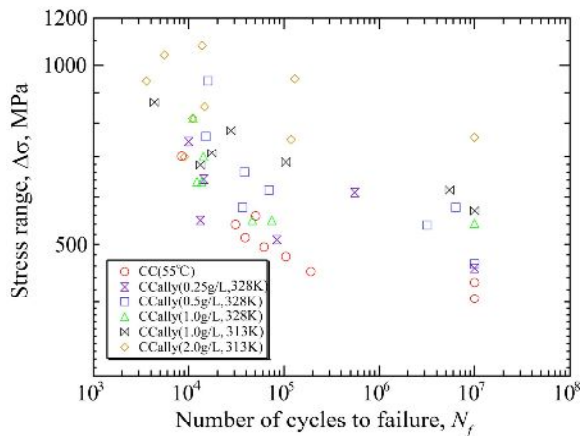


図 7 S-N 関係

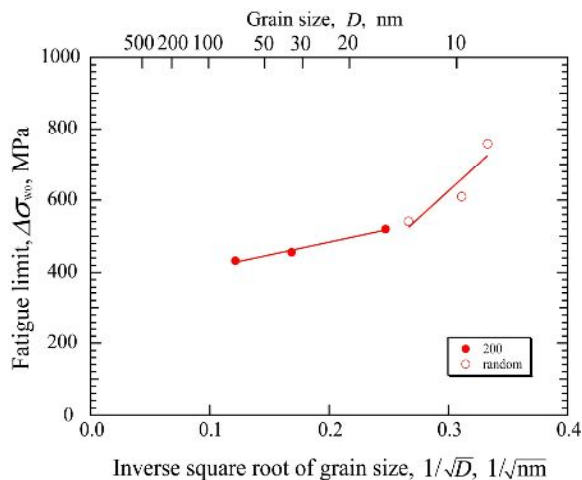


図 8 疲労限度と結晶粒径の関係

Region I における疲労き裂の発生の微視的機構は現在明確でない。疲労そのものは非可逆的な非弾性変形の繰返しの蓄積によって生じる。この非弾性変形が Region II では粒内転位の運動であるが、Region I では粒界転位のないしは粒界の移動であると考えられる。このき裂発生過程のモデル化が今後の課題である。また、本研究の純ニッケルナノ結晶の疲労においては、結晶粒の成長は観察されなかった。このため低サイクル領域から高サイクル領域にわたって結晶粒径の効果が認められたものと理解される。この点は、ECAP した銅の場合とは大きく異なる。ECAP 銅では、疲労限度近傍ではすべり帯に沿って結晶粒の成長が起こり、このため疲労限度近傍では粒径効果が消失する。

(5) 疲労き裂の進展挙動

4 種類の条件で創製した薄膜に対する疲労き裂進展速度と応力拡大係数範囲との関係を図 9 に示す。ここで、下限界近傍のき裂進展速度は荷重減少法で求めた。結晶粒径が小さくなるにしたがって、同一 ΔK に対してき裂進展速度は速くなっている。また、下限界応力拡大係数範囲は小さくなっている。つまり、結晶粒径が小さくなるほどき裂進展に対する抵抗は減少する。このことは、平滑材の疲労限度は結晶粒径が小さくなるとともに上昇することとは正反対である。つまり、ナノ結晶微細化は、き裂発生強度を上昇させるが、き裂進展抵抗が逆に低下する。

図 10 には CC 膜と CCally 膜の破面および破面近傍の側面の SEM 写真を示す。き裂進展方向は左から右である。CCally の破面は下限界近傍あるいは高い ΔK によらず粒状をしておりストライエーションは認められない。一方、CC 膜では高い ΔK においてストライエーションが認められる。また、側面にはすべり変形が認められる。

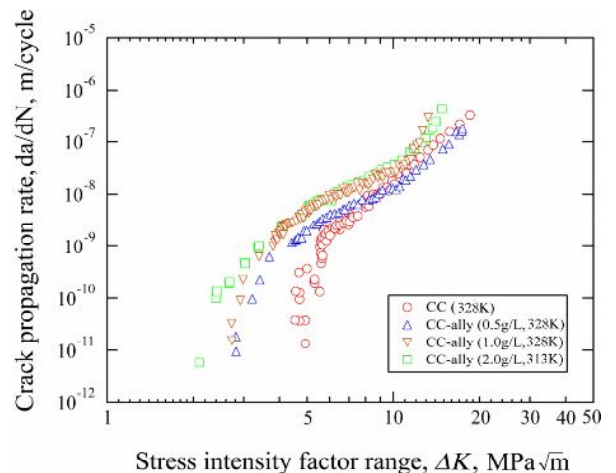


図 9 疲労き裂進展速度と応力拡大係数との関係

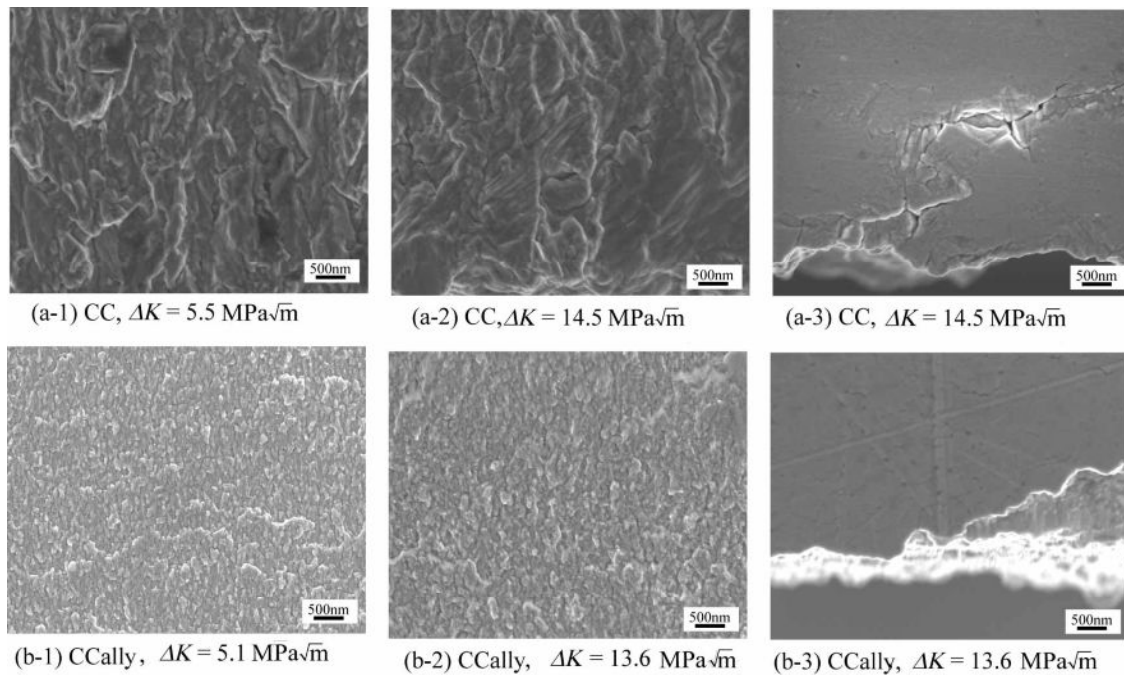


図 10 疲労破面および破面近傍側面の SEM 像

(6) 膜厚の影響

LIGA プロセスで、ニッケル薄膜構造体を創製する場合には、種々の厚さの薄膜が使用されるため、膜厚が引張特性および疲労特性に及ぼす影響を検討することが必要である。CC と CCally の電着条件で 30 μm の膜を創製し、10 μm の特性と比較した。その結果の概要は次の通りである。

CC 膜では、断面での結晶粒分布が大きく、電着時の基板側で最も小さく、基板側から離れるに従って粒径が大きくなる。一方、CCally 膜でも基板側でやや小さくなるが、膜厚にわたる変化は小さい。

CC 膜、CCally 膜ともに、引張降伏応力および破断応力は、膜厚が小さい 10 μm の方が、30 μm より高い。溶液側での X 線回折法で測定した結晶粒径と、降伏応力および破壊応力との間には、膜厚によらず、ほぼ Hall-Petch 関係が成立しており、膜厚の影響は粒径分布に起因する。

疲労強度に対しても両材料とも膜厚が小さい方が高い。しかし、疲労限度と溶液側の結晶粒径との間にはほぼ Hall-Petch 関係が成立する。疲労強度が溶液側の大きな結晶粒径で支配されている。

疲労き裂進展抵抗は、両材料とも膜厚が厚い方が大きい。特に下限界近傍での顕著である。下限界応力拡大係数範囲は、溶液側の結晶粒径の平方根との間に線形関係があり、この関係は膜厚に依存しない。き裂進展抵抗も、溶液側の大きな結晶粒径に支配される。

引張破壊の破面は CC 膜ではネッキングが進行してナイフエッジ状の破面であるが、CCally 膜では、ネッキングをほとんど伴わず

平坦破壊をした。この様相は膜厚には依存しない。

CC 膜では ΔK の増大とともに表面の変形が大きくなり、高い ΔK では破面にはストライエーションが認められる。一方、CCally 膜には、破面近傍の表面において塑性変形の明確な痕跡は認められない。破面の凹凸は ΔK が大きくなるほど増大する。破面はいずれの ΔK においても微細な粒状であり、ストライエーションは認められない。

(7) まとめ

スルファミン酸ニッケル浴を用いて、光沢剤の量および電着温度など電着条件とナノ結晶構造との関係が明確となり、電着条件を制御することにより、所定のナノ結晶構造の創製が可能となった。陰極基板に研磨したステンレス鋼板を用いることにより、電着後の膜の基板からの剥離が容易となった。

結晶粒径のナノ結晶への微細化は疲労き裂発生に対しては強度向上をもたらすのに対して、き裂進展に対しては逆に低下をもたらす。したがって、き裂発生部を微細粒に、き裂進展部を粗粒にすることによって、き裂発生および進展の両強度を同時に向上させることが可能であると考えられる。

疲労強度に及ぼす結晶粒径の影響に関して、粒径が約 15nm 以上の Region I と、15nm から 10nm 程度の Region II に分かれる。後者の領域での疲労き裂発生および進展機構については、今後のさらなる検討が必要である。さらに、10nm 以下の領域での疲労の研究は皆無であり、逆 Hall-Petch 関係となるのかどうかは興味深い。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) K. Tanaka, M. Sakakibara, H. Tanaka, H. Kimachi, Microstructural Characterization of Nanocrystalline Nickel Thin Films by X-Ray Diffraction, Proceedings of Advanced Technology of Experimental Mechanics, ATEM'11, Kobe, CD-ROM, OS04F033 (2011) (査読有り)
- (2) K. Tanaka, M. Sakakibara, H. Kimachi, Grain-Size Effect on Fatigue Properties of Nanocrystalline Nickel Thin Films Made by Electrodeposition, Procedia Engineering, Vol. 10, pp. 542-547 (2011) (査読あり)
- (3) 田中啓介、五十川有紀、浅野博昭、來海博央、ナノ結晶ニッケル電着薄膜の疲労特性、材料、第 59 巻、第 4 号、403-404 (2010) (査読有り)。

[学会発表] (計 5 件)

- (1) 榊原将芝、田中浩人、田中啓介、來海博央、電着ニッケルナノ結晶薄膜の疲労特性に及ぼす膜厚の影響、第 15 回破壊力学シンポジウム、日本材料学会、石垣市、日本、2011 年 11 月 25 日
- (2) K. Tanaka, M. Sakakibara, H. Tanaka, H. Kimachi, Microstructural Characterization of Nanocrystalline Nickel Thin Films by X-Ray Diffraction, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics, ATEM'11, Kobe, Japan, 2011 年 9 月 20 日
- (3) K. Tanaka, M. Sakakibara, H. Tanaka, H. Kimachi, Effect of Film Thickness on fatigue Properties of Nanocrystalline Nickel Films, European Congress on Advanced Materials and Processes, Montpellier, France, 2011 年 9 月 13 日
- (4) K. Tanaka, M. Sakakibara, H. Kimachi, Grain-Size Effect on Fatigue Properties of Nanocrystalline Nickel Thin Films Made by Electrodeposition, International Conf. on Mechanical Behavior of Materials, ICM11, Como, Italy, 2011 年 6 月 9 日
- (5) K. Tanaka, H. Asano and H. Kimachi, Fatigue Properties of Nano-Crystalline Nickel Thin Films Made by Electrodeposition, Proceedings of 18th European Conference on Fracture, Dresden, Germany, 2010 年 8 月 31 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 啓介 (TANAKA KEISUKE)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：80026244

(2) 研究分担者

來海 博央 (KIMACHI HIROHISA)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：30324453

藤山 一成 (FUJIYAMA KAZUNARI)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：20410772