

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246026

研究課題名(和文) その場観察・解析ナノメカニカルラボによるナノ薄膜の破壊機構と寸法効果の解明

研究課題名(英文) Investigation on Fracture Mechanisms and Size Effects of Nano-Films Using Nano-Mechanical Testing System based upon in-situ Observations and Analyses

研究代表者

箕島 弘二 (MINOSHIMA, Kohji)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50174107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 39,300,000円、(間接経費) 11,790,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、基板から自立した厚さ100 nmオーダーの金属薄膜(ナノ薄膜)を対象として、制御された力学的負荷条件下において、き裂先端などの応力集中場における変形・破壊のその場観察と微視的構造解析が可能なその場観察・解析ナノメカニカルラボを開発し、これを基に実験・観察・解析を通じて、ナノ薄膜の破壊機構と強度の支配力学の解明を試みた。その結果、銅ナノ薄膜において、膜厚の減少に伴い破壊じん性が低下する膜厚効果、き裂前方の入込み・突出し状損傷を経由して進展する疲労き裂進展機構、疲労き裂閉口の存在と疲労き裂進展特性に及ぼす影響、およびアルミニウムナノ薄膜のクリープ特性に及ぼす膜厚効果等を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We developed an experimental setup for clarifying the mechanics and mechanisms of fracture in freestanding submicron-thick metallic films. This system can conduct in situ FESEM observation of deformation/fracture and EBSD crystallographic analysis on the local region at stress concentration sites such as crack tips under controlled mechanical conditions. Systematic experiments clarified the thickness effect on fracture toughness in copper nano-films where the fracture toughness decreases with a decrease in thickness, the characteristic fatigue crack growth mechanism of copper films where a fatigue crack propagates through intrusions/extrusions formed ahead of the crack tip, the presence of fatigue crack closure and the impact on the fatigue crack propagation property, and the effect of thickness on creep properties of aluminum nano-films.

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：マイクロ材料力学 材料強度学 薄膜 破壊 疲労 クリープ

1. 研究開始当初の背景

薄膜の弾性特性や塑性特性などの基本的な機械的特性については、 μm からサブ μm 厚の薄膜を対象としては、国内外で検討されている。例えば塑性特性については、膜厚が薄くなるにしたがい塑性変形抵抗が増大する顕著な寸法効果を示すことが明らかとなっている。これは、結晶の微細化に伴い、相対的に割合が増加する結晶粒界における転位運動の拘束や体積の縮小による転位源の枯渇などに起因するとされている。材料の破壊は、き裂先端などの応力集中部における局所的な塑性変形を伴う現象であるため、周囲の力学場に基づく破壊じん性などの強度にも寸法効果が存在すると考えられる。しかし、実験・観察が困難なこともあり、破壊強度に関する検討は少なく、次世代マイクロ・ナノデバイスの構成要素として中核を担う厚さが $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ オーダーの薄膜(ナノ薄膜)に対する実験的検討は皆無である。

また、バルク材では、高温下において熱活性による原子拡散に起因して低応力で破壊に至るクリープ破壊や、繰返し荷重による局所的塑性変形の蓄積によって破壊に至る疲労破壊の重要性が広く認識されている。ナノ薄膜では、高速拡散路である表面や粒界の割合が大きいこと、表面や粒界の存在によって転位に鏡像力が作用するなど、転位の運動がバルク材とは異なること、さらに表面自然酸化膜は転位運動の障壁となること、などのために、クリープ特性や疲労特性はバルク材と大きく異なると考えられる。ナノ薄膜が構成要素として用いられるマイクロ/ナノ電子機械システム(MEMS/NEMS)や先端電子デバイスにおいても、高温下や繰返し荷重下などの過酷環境下で使用されるため、クリープ破壊や疲労破壊の防止が大きな課題である。しかし、ナノ薄膜のクリープ破壊や疲労破壊についての検討例は皆無であり、その機構や支配力学は解明されていない。

研究代表者らは、基板の影響を排除した純粋な薄膜の特性を評価するため、自立金属ナノ薄膜に対する強度評価手法の開発に取り組んできた。とくに、基本的な変形特性のみならず、破壊じん性、クリープ特性、および疲労特性にわたる総合的な強度評価方法論の確立に努めており、成果を挙げつつある。これらの研究の過程で、ナノ薄膜における強度の寸法効果を理解するためには、局所の変形機構に着目した強度実験の実施が不可欠であると認識するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、厚さが 100 nm オーダーの金属薄膜(ナノ薄膜)を対象として、制御された力学的負荷条件下において、き裂先端などの応力集中場における変形・破壊のその場観察と微視的構造解析が可能となるその場観察・解析ナノメカニカルラボを開発し、これを基に実験・観察・解析による破壊機構の解

明を通じて、ナノ薄膜の強度の支配力学を明らかにすることを目的とする。ここでは、基本的な強度・破壊じん性のみならず、クリープ強度や疲労強度における寸法効果を、微視的な変形・破壊機構に着目して解明する。

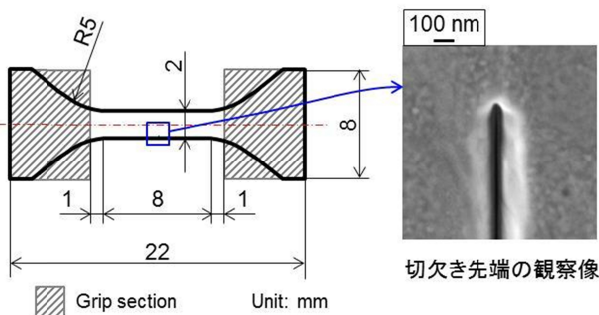


図1 自立ナノ薄膜試験片

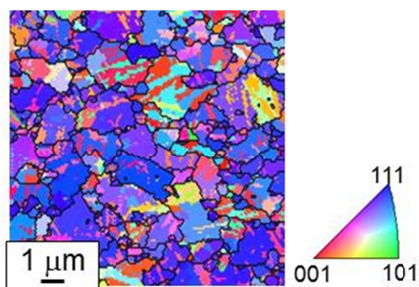


図2 膜厚 500 nm 銅ナノ薄膜のEBSD結晶方位分布図

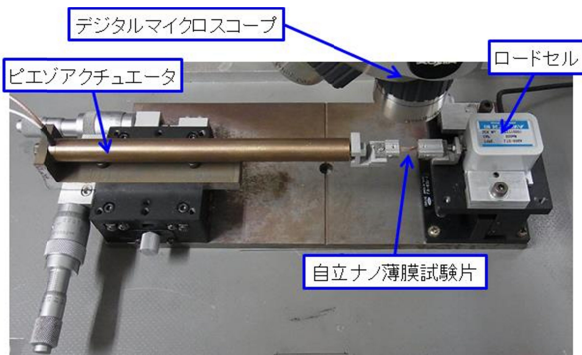


図3 自立ナノ薄膜用疲労試験装置

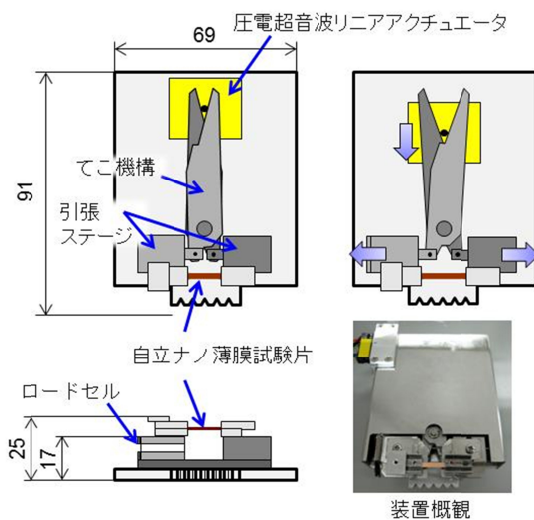


図4 その場FESEM引張試験機

3. 研究の方法

(1) Cu 薄膜の疲労き裂進展特性

供試材は、純度 99.999% の Cu を蒸着源とする電子ビーム蒸着法によって製膜した膜厚約 500 nm の Cu ナノ薄膜である。犠牲層エッチングによる自立ナノ薄膜作製法によって、片側切欠き試験片を作製した。試験片形状を図 1 に示す。長距離にわたる疲労き裂進展を観察するために、膜厚に対して、試験片幅を 2 mm、平行部長さを 8 mm と大きくした。試験片平行部の中央片側に、集束イオンビーム装置を用いて先端の曲率半径が 100 nm 以下である微小切欠きを導入した。電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM, 日本電子, JSM-7001F) に電子線後方散乱回折装置 (EBSD, TSL ソリューションズ) を取付けたその場観察・解析ラボを開発した。本装置を用いて取得した Cu 薄膜表面の結晶方位分布図を図 2 に示す。柱状晶組織を有しており、平均結晶粒径は双晶境界 (主に 3) を粒界として含めずに求めた場合は 920 nm、粒界として含めた場合は 380 nm であった。

図 3 に示す積層型 piezoアクチュエータと微小荷重ロードセルを組み合わせた自立ナノ薄膜用疲労試験機を開発し、疲労き裂進展試験を室温大気中で実施した。試験は応力比 $R = 0.1, 0.5$, および 0.8 とし、最大応力 σ_{\max} 一定、応力繰返し速度 $f = 10$ Hz の K 漸増試験、および $f = 30$ Hz で K 漸減率が $(1/K)(dK/da) = -0.5 \text{ mm}^{-1}$ の K 漸減試験を実施した。

さらに、疲労き裂進展特性に及ぼすき裂開閉口の影響を解明するため、FESEM 観察下で微小引張荷重の負荷が可能試験機 (その場 FESEM 引張試験機) を開発し、上述のその場観察・解析ラボに搭載することにより「その場観察・解析ナノメカニカルラボ」を完成させた。本システムを用いて疲労き裂の開閉口挙動をその場高倍率観察した。開発したその場 FESEM 引張試験機を図 4 に示す。試験片を引張ステージに取付け、圧電超音波リアクチュエータの変位をてこ機構を介して試験片に与える。てこ機構により試験片の両端に等しい変位を与えられるため、観察位置が移動しにくく FESEM 観察が容易である。薄膜試験片の荷重は、引張ステージの片方に内蔵した微小荷重ロードセル (定格容量 500 mN) で測定する。

(2) Al 薄膜のクリープ特性の膜厚効果

供試材は、電子ビーム蒸着法によって製膜した Al 薄膜である。犠牲層エッチングにより自立薄膜平滑試験片を作製した。試験片のゲージ幅は 2 mm、ゲージ長さは 10 mm である。クリープ特性に及ぼす膜厚の影響を解明するため、膜厚が約 100 nm、200 nm、400 nm、および 800 nm の 4 種類の試験片を作製した。

図 5 に示す自立薄膜用引張クリープ試験装置を開発した。本装置は、リンク機構を介して錘による死荷重を薄膜試験片に負荷し、その際の試験片の伸びをレーザー変位計 (分解能

0.2 μm , 作動範囲 ± 3 mm) によって測定する。試験は、室温 (296 ± 2 K) 大気中で実施した。

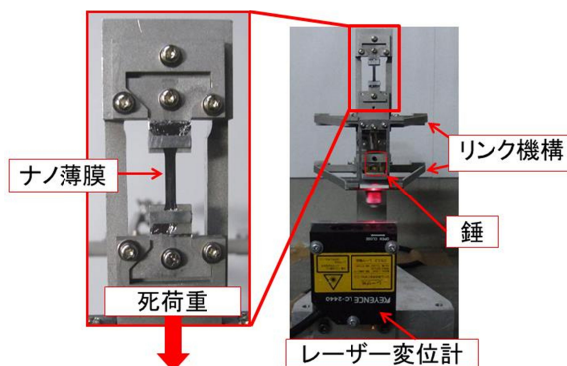


図 5 ナノ薄膜用クリープ試験装置

4. 研究成果

(1) Cu 薄膜の疲労き裂進展特性

疲労き裂進展特性

疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を図 6 に示す。全 ΔK 領域において応力比の影響が明瞭に見られ、応力比が大きくなるほど da/dN が加速する傾向となった。 da/dN を最大応力拡大係数 K_{\max} で整理した結果を図 7 に示す。 K_{\max} が約 $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上の領域 (以後、高 K_{\max} 領域と称する) では、応力比の影響は明瞭には見られず、 $da/dN - K_{\max}$ 関係はおおよそ 1 本の帯上で一致している。すなわち、高 K_{\max} 領域では、疲労き裂進展特性は K_{\max} によって支配されている。一方、 K_{\max} が約 $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以下の領域 (低 K_{\max} 領域) では応力比の影響が明瞭に見られ、 R が小さいほど da/dN が大きくなった。すなわち、低 K_{\max} 領域の疲労き裂進展には繰返し塑性変形が寄与しており、 ΔK が大きくなる条件ほど疲労き裂進展速度が加速した。

疲労破面の FESEM 像を図 8 に示す。高 K_{\max} 領域の破面 (図 8(a)) は、 R によらず破面中央部が大きく塑性変形したチゼルポイント型破壊を呈した。破壊じん性試験の破面も、全面がチゼルポイント型破壊を呈したことから、高 K_{\max} 領域における疲労き裂進展は、静的引張による破壊が支配的な機構であると言える。これは、疲労き裂進展特性が K_{\max} によって支配されたことと整合している。

一方、 $R = 0.1$ と 0.5 の低 K_{\max} 領域では、ネッキングなどの大きな塑性変形の痕跡は見られず、面外方向の変形を伴う微細な凹凸を有する破面が見られた (図 8(b))。この領域では、疲労き裂はき裂先端近傍の結晶組織に依存する繰返し塑性変形の蓄積を伴った機構によって進展したと考えられる。また $R = 0.8$ の低 K_{\max} 領域では、チゼルポイント型破面が見られた。これは、応力比が大きくなり、したがって応力拡大係数範囲が小さくなる $R = 0.8$ では、繰返し塑性変形の寄与が小さく、代わって K_{\max} 支配の静的引張による破壊の影響が大きくなったことを意味している。

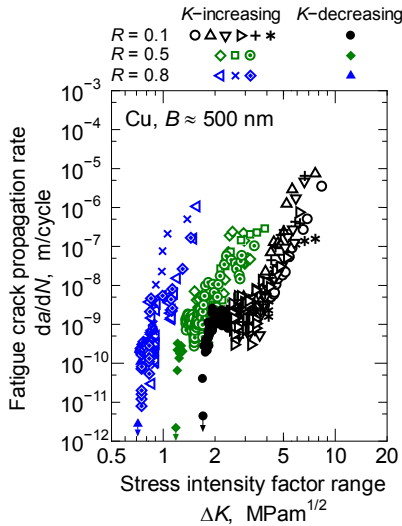


図6 疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係

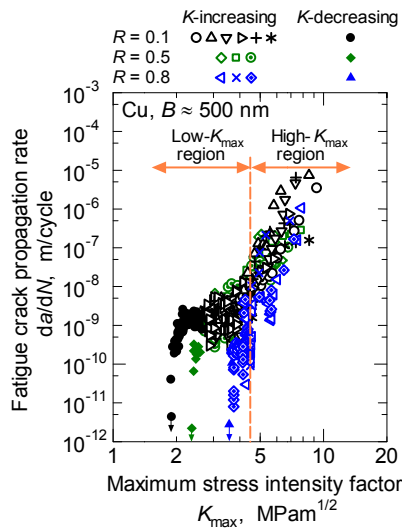


図7 疲労き裂進展速度 da/dN と最大応力拡大係数 K_{max} の関係

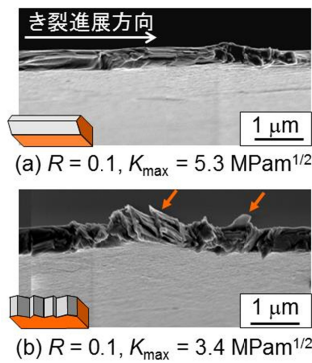


図8 破面の FESEM 像

$R = 0.1$ の低 K_{max} 領域の疲労き裂進展過程を連続的に観察して得た FESEM 像を図 9 に示す。図 9(a) に示すように、 $N = 1.0 \times 10^3$ ($a = 104 \mu\text{m}$, $K_{max} = 2.6 \text{ MPam}^{1/2}$) までに、切欠き底から約 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 前方に図中 A で示す面外方向の損傷が形成された。つぎに、図 9(b) に示すように、 $N = 5.0 \times 10^3$ ($a = 107 \mu\text{m}$, $K_{max} = 2.6 \text{ MPam}^{1/2}$) までに、切欠き底から疲労き裂が進展を開始し、しかも損傷 A の大きさは増大した。さらに、主き裂前方に先行する損傷 B

と C が新たに形成された。その後、 $N = 8.0 \times 10^3$ (図 9(c), $a = 121 \mu\text{m}$, $K_{max} = 2.8 \text{ MPam}^{1/2}$) までに、疲労き裂は損傷 A~D に沿って進展し、き裂進展経路の縁に沿って損傷 E が、き裂先端前方に損傷 F が形成された。結晶方位分布図より、損傷 A~F はそれぞれ単一の結晶粒内に形成され、双晶境界に沿って形成されたことが分かる。さらに、疲労き裂先端近傍に形成された損傷部を切断して、断面を FESEM で観察したところ、面外への損傷は、単一の結晶粒内において、 $\Sigma 3$ 双晶境界に沿って形成された入込み・突出し状損傷であり、この入込み・突出しを形成するすべり変形は、薄膜を膜厚方向に貫通していた。

以上の観察結果から、 $R = 0.1$ の低 K_{max} 領域では、繰返し応力を負荷することにより、主き裂前方で双晶境界に沿って面外への入込み・突出し状損傷が先行して形成され、これらの損傷と主き裂が合体することで疲労き裂が進展したことが分かる。すなわち、自立 Cu ナノ薄膜は、金属バルク材とは異なる機構で疲労き裂が進展した。

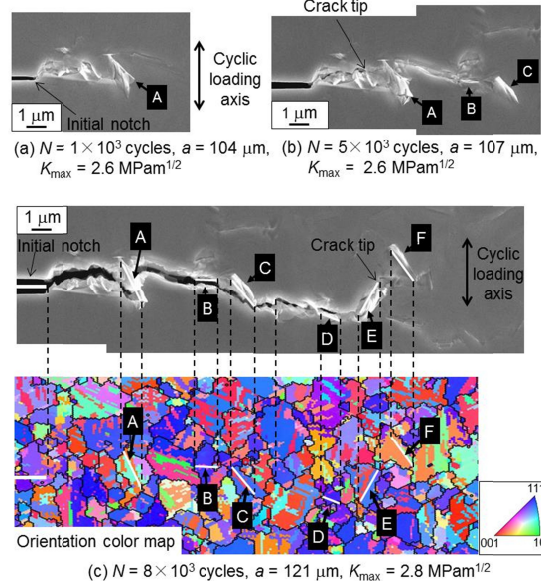
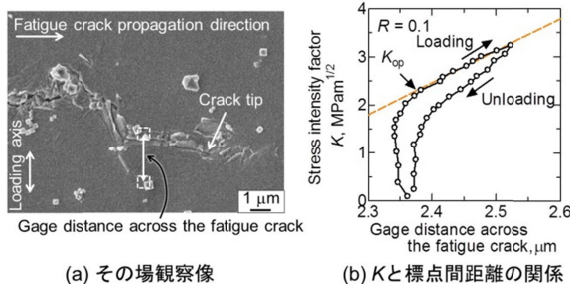


図9 疲労き裂進展過程の連続観察

疲労き裂進展に及ぼすき裂開口の影響

$R = 0.1$, $K_{max} = 3.5 \text{ MPam}^{1/2}$ におけるき裂開閉口挙動のその場 FESEM 観察 (図 10(a)) では、最小応力拡大係数 K_{min} 近傍では、き裂面同士が接触した状態、すなわちき裂が閉口した状態であったが、 K を大きくするとき裂が開口した。すなわち、膜厚約 500 nm の自立 Cu ナノ薄膜においても、 $R = 0.1$ ではき裂開閉口が生じることが明らかになった。き裂開閉口挙動を定量的に評価するために、薄膜表面の疲労き裂を挟むに位置に付着させた 2 つの酸化マグネシウム粒を標点として、負荷・除荷過程の標点間距離を測定した。 K と標点間距離の関係を図 10(b) に示す。負荷過程の K_{min} 近傍では、 K を大きくしても標点間距離はおおよそ一定であった。しかし、さらに K を大きくすると標点間距離が徐々に増大し、 K_{max}

近傍では標点間距離が線形に増大した。除荷過程の K_{max} 近傍では、 K の減少に伴って標点間距離が線形に減少したが、その後、減少量が徐々に小さくなった。 K_{min} 近傍では、 K に依存せずに標点間距離はおおよそ一定となった。このように、負荷・除荷過程の K -標点間距離関係には、き裂の開口・閉口に対応して折れ曲がりが見られた。 $R = 0.5$ における K -標点間距離関係でも $R = 0.1$ と同様に負荷・除荷過程に折れ曲がりが見られた。一方、 $R = 0.8$ では折れ曲がりは見られず、き裂は常に開口状態であった。



(a) その場観察像 (b) K と標点間距離の関係
図 10 疲労き裂開閉口とその場観察

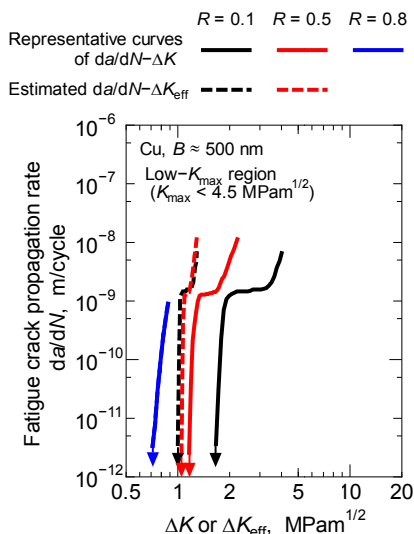


図 11 疲労き裂進展速度と有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} の関係

負荷過程の K_{max} 近傍領域を直線近似し、近似直線から外れる K をき裂開口応力拡大係数 K_{op} と定義した。これを基に求めた有効応力拡大係数範囲 $\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{op}$ と da/dN の関係を図 11 に示す。 ΔK_{eff} を用いると、 $R = 0.1$ と 0.5 の da/dN はほぼ等しい。すなわち、き裂先端前方に入込み・突出しの形成を伴って疲労き裂が進展する $R = 0.1$ と 0.5 では、き裂閉口を考慮した ΔK_{eff} により、 da/dN を整理できる可能性がある。一方、 $R = 0.8$ の場合は、 ΔK_{eff} ($= \Delta K$) で整理しても、 $R = 0.1$ と 0.5 に比べて da/dN が大きかった。 $R = 0.8$ では、引張破壊モードが支配的な機構でき裂が進展しており、 $R = 0.1$ と 0.5 の進展機構とは異なるため、 ΔK_{eff} を用いても da/dN が $R = 0.1$ と 0.5 の da/dN と一致しなかったものである。

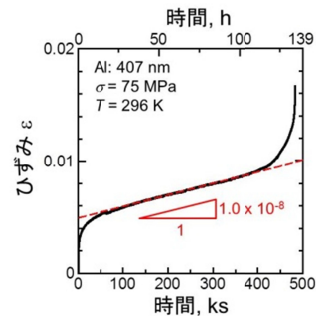
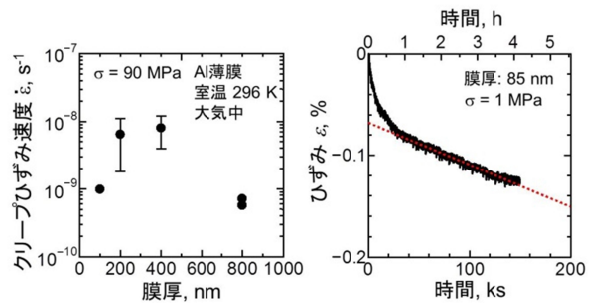


図 12 アルミニウム薄膜のクリープ曲線



(a) ひずみ速度の膜厚依存性 (b) 低応力下の負のクリープ速度

図 13 クリープ速度の膜厚依存性

(2) Al 薄膜のクリープ特性に及ぼす膜厚効果

図 12 に、膜厚約 400 nm の試験片を用いて負荷応力 75 MPa で実施して得たクリープ曲線を示す。ひずみ速度が徐々に低下する遷移クリープ領域、ひずみ速度が一定となる定常クリープ領域、およびひずみ速度が加速して破断に至る加速クリープ領域からなる典型的なクリープ曲線を示した。クリープ曲線の定常クリープ領域の傾きから定常クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を算出した。図 13(a) に、応力 $\sigma = 90$ MPa における定常クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と膜厚の関係を示す。膜厚 400 nm ~ 800 nm では膜厚が薄くなると $\dot{\epsilon}$ が上昇したのに対して、膜厚 100 nm ~ 400 nm の範囲では逆に低下した。すなわち、ナノ薄膜では、クリープ特性が膜厚に依存することが明らかとなった。この膜厚効果の原因として、膜厚の減少に伴い、表面や粒界の割合が増大するため、拡散クリープが促進される、しかし、膜厚が 100 nm ~ 200 nm 程度まで薄くなると、エネルギーの大きい表面を減らそうとする駆動力が支配的となり、クリープ速度が低下する機構が考えられる。膜厚 85 nm の試験片に対して 1 MPa の低応力下で実施した試験(図 13(b)) では、時間の経過とともに薄膜が収縮する負のクリープ速度が得られ、これは薄膜を収縮させる駆動力の存在を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Hiroyuki Hirakata, Toshiyuki Kondo, Masayuki Sakihara, Kohji Minoshima, Mechanics of fatigue crack propagation in submicron-thick freestanding copper films, Advanced Materials Research, 査読有,

Vols.891-892, 2014, 1681-1687,
10.4028/www.scientific.net/AMR.891-892.1681

Toshiyuki Kondo, Takahiro Imaoka, Hiroyuki Hirakata, Masayuki Sakihara, Kohji Minoshima, Effects of stress ratio on fatigue crack propagation properties of submicron-thick freestanding copper films, Acta Materialia, 査読有, Vol.61, 2013, 6310-6327,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.017>

Hiroyuki Hirakata, Naomichi Fukuhara, Shoichi Ajioka, Akio Yonezu, Masayuki Sakihara, Kohji Minoshima, The effect of thickness on steady state creep properties of freestanding aluminum nano-films, Acta Materialia, 査読有, Vol.60, 2012, 4438-4447
10.1016/j.actamat.2012.04.036

近藤 俊之, 今岡 貴裕, 平方 寛之, 米津 明生, 崎原 雅之, 箕島 弘二, 自立ナノ薄膜の疲労き裂進展試験法の開発, 日本機械学会論文集 A 編, 査読有, Vol.78, 2012, 808-816, <http://dx.doi.org/10.1299/kikaia.78.808>

Hiroyuki Hirakata, Osamu Nishijima, Naomichi Fukuhara, Toshiyuki Kondo, Akio Yonezu, Kohji Minoshima, Size effect on fracture toughness of freestanding copper nano-films, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol.528, 2011, 8120-8127,
10.1016/j.msea.2011.07.071

〔学会発表〕(計 29 件)

Hiroyuki Hirakata, Toshiyuki Kondo, Masayuki Sakihara, Kohji Minoshima Mechanics of fatigue crack propagation in submicron-thick freestanding copper films, 11th International Fatigue Congress (Fatigue 2014), 2014.3.2-7, Melbourne Australia

近藤俊之, 平方寛之, 崎原雅之, 箕島弘二, 自立銅ナノ薄膜の疲労き裂進展過程のその場 FESEM 観察, 日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス, 2013.10.12-14, 岐阜大学

近藤俊之, 畢曉晨, 田村拓, 平方寛之, 箕島弘二, ナノ観察と EBSD 援用応力解析による自立銅ナノ薄膜の疲労損傷発生機構の解明, 日本材料学会第 62 期学術講演会, 2013.5.18-19, 東京工業大学

今岡貴裕, 近藤俊之, 平方寛之, 米津明生, 崎原雅之, 箕島弘二, 自立 Cu ナノ薄膜の疲労き裂進展特性に及ぼす膜厚効果, 日本材料学会第 31 回疲労シンポジウム, 2012.11.21, 慶応義塾大学

平方寛之, 近藤俊之, 竹田裕紀, 河尻隆宏,

米津明生, 箕島弘二, ナノメートル厚金属薄膜の破壊じん性に及ぼす膜厚効果, 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 2012.9.22, 愛媛大学

近藤俊之, 今岡貴裕, 平方寛之, 米津明生, 崎原雅之, 箕島弘二, 自立 Cu ナノ薄膜の疲労き裂進展の下限界特性, 日本材料学会第 61 期学術講演会, 2012.5.27, 岡山大学

Hiroyuki Hirakata, Naomichi Fukuhara, Akio Yonezu, Kohji Minoshima, Size effects on creep property in aluminum nano-films, Asia Pacific Conference on Fracture and Strength - Mechanics and Materials (APCFS-MM 2012), 2012.5.15, Busan, Korea

Toshiyuki Kondo, Takahiro Imaoka, Hiroyuki Hirakata, Akio Yonezu, Masayuki Sakihara, Kohji Minoshima, Effects of stress ratio on fatigue crack propagation in freestanding Cu nano-films, Asia Pacific Conference on Fracture and Strength - Mechanics and Materials (APCFS-MM 2012), 2012.5.15, Busan, Korea

平方寛之, 近藤俊之, 西嶋修, 米津明生, 箕島弘二, 自立 Cu ナノ薄膜の疲労き裂進展における膜厚効果, 日本機械学会第 3 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2011.9.27, タワーホール船堀 (東京)

Toshiyuki Kondo, Takahiro Imaoka, Hiroyuki Hirakata, Akio Yonezu, Masayuki Sakihara, Kohji Minoshima, Fatigue crack propagation in freestanding copper nano-films, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011 (ATEM'11), 2011.9.20, 神戸国際会議場

〔その他〕
ホームページ

<http://www-micro.mech.eng.osaka-u.ac.jp/home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

箕島 弘二 (MINOSHIMA, Kohji)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50174107

(2) 研究分担者

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

米津 明生 (YONEZU, Akio)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 40398566

(平成 23 年度まで分担者として参画)