

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 7 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360049

研究課題名(和文) ナノ結晶組織制御による高疲労強度薄膜構造の創製と疲労寿命予測

研究課題名(英文) Creation of high-fatigue-resistant thin-film structures by controlling nano-crystalline microstructure and fatigue-life prediction

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：材料表面をナノ結晶としてき裂発生を抑制し、内部の微細粒することでき裂進展抵抗を向上を目指し、多層膜を創製した。多層膜の疲労強度は、微細粒単独の場合より表面ナノ結晶層により疲労強度は向上する。しかし、層界面に剥離が生じる場合には強度向上の障害となった。多層化による一層の強度向上を実現するためには、中間層によるひずみ緩和が必要であると考えられる。UV-LIGAプロセスにより、ニッケルナノ結晶の切欠き試験片の作成に成功し、切欠き形状と疲労強度低下率との関係を明らかにした。ナノ結晶化により疲労強度の向上が認められたが、材料中の応力集中および微小欠陥に非常に敏感となり疲労強度低下を引き起こした。

研究成果の概要(英文)：Multilayer thin films were produced to have a core layer of ultrafine crystals sandwiched by nano-crystalline surface layers, where the surface layers improve the resistance to crack nucleation resistance and the core layer blocks crack propagation. The fatigue strength was improved by nano-crystalline surface layers, unless no inter-layer separation did not take place. Intermediate layers will be required to achieve high resistance against fatigue. Various notched specimens made of nanocrystals were produced by UV-LIGA process. The reduction of fatigue strength due to notches was predicted by the point stress model. Nano-crystallization can improve the fatigue strength of notched samples, while, at the same time, increases the notch sensitivity. Nano-crystalline samples are very much sensitive to micro defects. Bulk samples with millimeter thickness produced by long-period electrodeposition will be useful for further detailed investigations of fatigue mechanisms of nano-crystals.

研究分野：工学

キーワード：機械材料・材料力学 疲労 破壊力学 薄膜 ニッケルナノ結晶 電着法 X線プロフィール解析

1. 研究開始当初の背景

金属薄膜は電子デバイスや MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) などの構造材料として多用されており、フレキシブルセンサーや薄膜アクチュエータなどのように、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、さらには結晶組織と疲労特性の相関に立脚した高い疲労強度を有する構造体の創成法の開発が望まれている。特に、MEMS 技術の一つである LIGA (Lithographie, Galvanoformung, Abformung) プロセスでは、電着法によるニッケル薄膜が有力な構造材料となるが、疲労特性として S-N 特性の取得は行われているが、結晶学的な検討に基づく薄膜に特有な疲労機構の検討は十分ではなかった。

薄膜の高強度化技術としてナノ結晶化が注目されている。海外において、電着法で作成したニッケルや銅のナノ結晶(粒径 100nm 以下)薄膜では硬さや引張強度が大きく向上することが報告されている。しかしながら、疲労強度および微視機構に及ぼすナノ結晶化の影響に関してはほとんど検討されていなかった。

このような状況を鑑み、申請者らは電着法を用いたニッケルナノ結晶薄膜の創製と疲労機構の解明および疲労強化法の開発を目的として数年前から研究を開始した。その結果次の成果が得られた。スルファミン酸ニッケル溶に光沢剤量、温度、電流密度などの電着条件を制御することから、粒径が 330nm 程度の超微細結晶(UFC: ultra-fine crystal)から 16nm までのナノ結晶(NC: nanocrystal)の薄膜を創成することに成功した。疲労限度は結晶微細化により上昇し、粒径が約 10nm までは、ホール・ペッチ関係が成立する。一方、結晶微細化は、き裂進展下限界近傍でのき裂進展抵抗の低下を引き起こす。

この結果を基に、き裂発生部を微細粒に、き裂進展部を粗粒にする結晶組織制御により、疲労き裂発生に対しても進展に対しても高い抵抗を有する多層薄膜構造を創成することが可能であるとの着想を得て、本研究の企画に至った。

2. 研究の目的

(1) ニッケル薄膜に関して、電着法を使用した組織制御により超微細粒からナノ結晶の種

々結晶粒径の結晶粒の薄膜を創製し、疲労強度に及ぼす結晶粒径の影響を明らかにする。銅薄膜との比較により Ni 薄膜と特徴を抽出する。

(2) 多層構造にすることから、高い疲労き裂発生強度と高いき裂進展抵抗の両特性を兼備する薄膜構造を創成する手法を開発する。

(3) 疲労過程中的の薄膜の X 線回折、走査型電子顕微鏡(SEM)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構造体特有のき裂発生・進展における微視機構を明らかにする。

(4) LIGA プロセスによりマイクロ部品を製作して、その疲労特性を評価することから結晶組織制御による最適の多層膜創製法を部品製作に展開する。

3. 研究の方法

(1) スルファミン酸浴を基本として光沢剤量、電着温度などを電着条件を制御して、超微細粒からナノ結晶までの種々の粒径を有するニッケルナノ結晶薄膜を創製する。創製した薄膜の結晶粒径を X 線回折プロファイルのフーリエ解析を基に結晶粒径分布などの微視構造を非破壊的に評価する。粒径分布に関しては透過電子顕微鏡(TEM)による評価と比較する。

(2) 疲労強度およびき裂進展挙動に及ぼす粒径の影響を明らかにする。き裂先端の SEM および X 線に観察よりき裂進展機構を検討する。

(3) 結晶粒径を微細化することでき裂発生強度は向上するが、疲労き裂進展抵抗は低下する。そのため、材料の表面を微細粒としてき裂発生を抑制し、内部の粒径を大きくすることでき裂進展抵抗を向上させる。表面をナノ結晶、内部を粗粒にした多層薄膜を創製して、引張および疲労強度に及ぼす多層膜効果を検討する。

(4) UV-LIGA プロセスにより微小構造体を創製して、結晶粒径制御による疲労強度の向上を目指す。このための第一段階として種々の応力集中を有するモデル試験片を製作し、粒径が疲労切欠き係数に及ぼす影響を検討する。

(5) 電着を長時間することによりナノ結晶のニッケルバルクの創製を可能にし、疲労強度および疲労機構を明らかにするとともに、微小構造体へ展開を目指す。

4. 研究成果

(1) ナノ結晶の創製と評価

スルファミン酸ニッケル浴をベースに、表面活性剤（ラウレル硫酸ナトリウム）を添加し、さらに微粒化させるための光沢剤（アシルスルホン酸ナトリウム）の添加量は 0～2.0g/L の範囲で変化させ、浴温度をそれぞれ 40℃ と 55℃ に設定し、合計 12 種類の結晶粒径の異なる薄膜を創製した。X 線フーリエ解析法（XRD）、透過電子顕微鏡法（TEM）で粒径分布を求めた。TEM 粒径では 16nm から 400nm 程度の粒径が創製できた。粒径が 16nm と小さい領域では XRD と TEM の粒径分布は図 1 に示すように対数正規分布で表される。図 2 には XRD と TEM の粒径の関係を示す。一方、粒径が大きくなると XRD の粒径が TEM の粒径より小さくなる。これは、前者が転位による可干渉領域を測定しているためである。また、引張降伏応力は図 3 に示すように Hall-Petch 関係が 16nm 領域まで成立した。

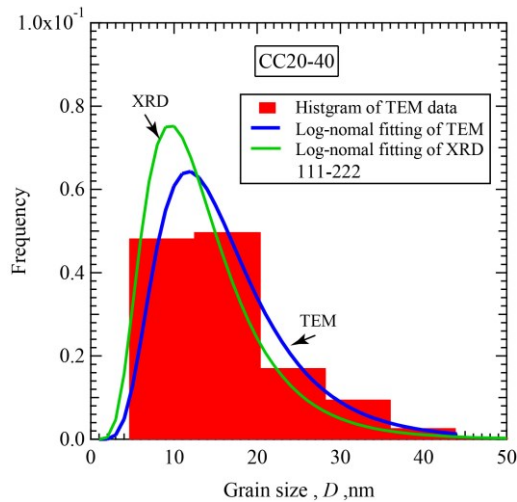


図 1 XRD と TEM の結晶粒径分布、光沢剤 0.20g/L、浴温度 40℃

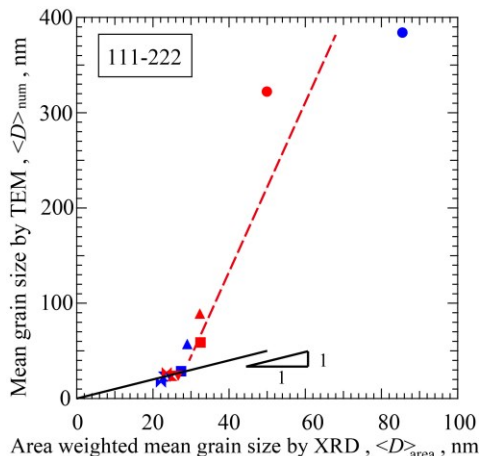


図 2 XRD と TEM の平均粒径

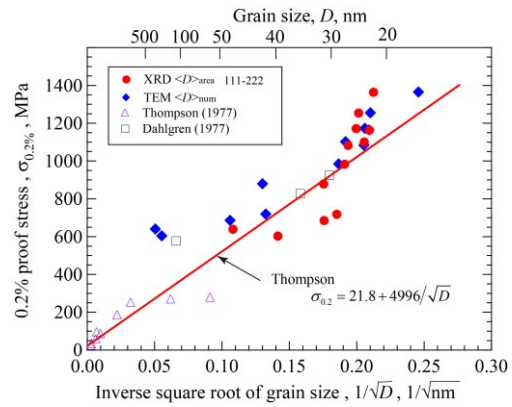


図 3 降伏応力と $1/\sqrt{D}$ との関係

(2) 結晶粒径の疲労強度に及ぼす影響

結晶粒径が小さくなると降伏応力が上昇し、同時に疲労限度も上昇する。図 4 に疲労限度と粒径の平方根の逆数との関係を示す。いわゆる Hall-Petch 関係に従って、疲労限度は上昇するが、その上昇の程度は降伏応力と比較して小さい。ナノ結晶においても疲労き裂は不可逆な非弾性変形の蓄積によって発生するものと理解される。粒径が小さくなるとその領域（き裂発生領域の寸法）の寸法が小さくなり、強度が上昇すると理解される。引張降伏が上昇するほどには疲労強度が上昇しないのは、引張に対しては平均的な抵抗が強度を決めるが、疲労では一番低い抵抗の領域から亀裂が発生し、疲労強度を決定しているためであろう。

一方、疲労き裂進展抵抗は結晶粒径が小さい方が小さくなる。図 5 に示すように、疲労き裂進展の下限界応力拡大係数 ΔK_{th} は、結晶粒径の平方根に対して、線形的に上昇する。結晶粒径が小さくなると、き裂の屈曲がほとんどなくなり直線的になる。このため荒さ誘起き裂開口が小さくなることが一因と考えられる。

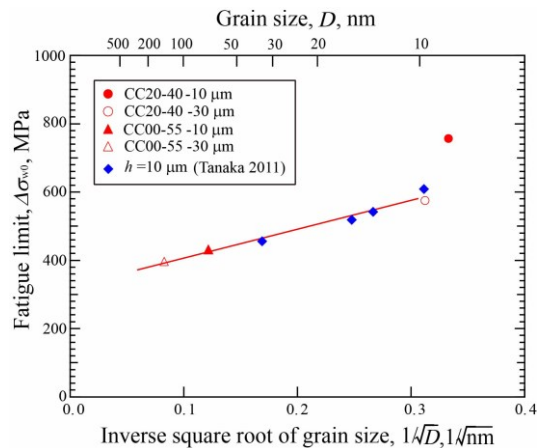


図 4 疲労限度と $1/\sqrt{D}$ の関係

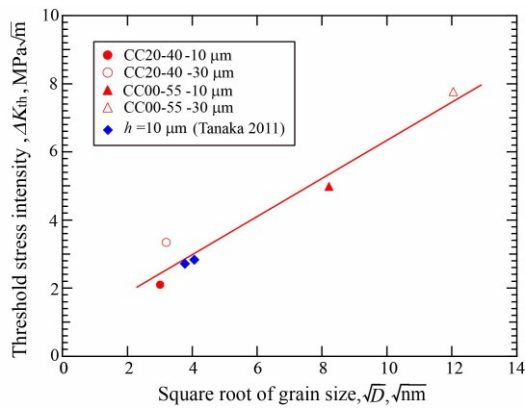


図5 ΔK_{th} と \sqrt{D} との関係

疲労破面においてナノ結晶粒では特徴的な様相が認められる。粒径が大きくなった超微細粒(CC00-50)では、図6に示すようにストライエーションが認められ、従来のミクロン粒径での粒内すべり変形によるき裂進展機構が働いていることがわかる。一方、図7に示すナノ結晶(CC20-40)の疲労破面は粒状で破面にはストライエーションは認められない。ナノ結晶の変形は粒界すべりが主役となり、繰返しによりき裂先端の粒界でき裂が発生しそれらを連結するようき裂が進展するものと予想される。また、ニッケルのナノ結晶では、き裂先端においても銅のような結晶の粗大化は生じていない。

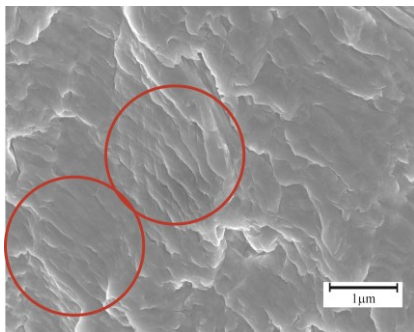


図6 超微細粒 CC00-50 の疲労破面、 $da/dN = 2.0 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$

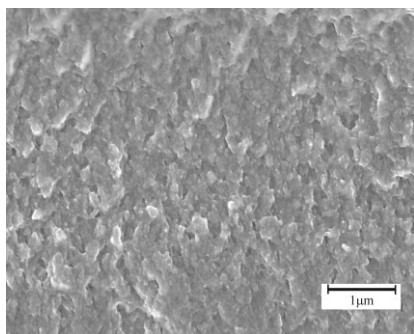


図7 ナノ結晶 CC20-40 の疲労破面
 $da/dN = 2.2 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$

(3) 多層膜の疲労強度

材料の表面をナノ結晶として、内部の粒径を大きくなるように創製した多層膜の断面SIM像を図8に示す。表面層はナノ結晶 (NC, CC20-40、結晶粒径 16nm)、内部は超微細粒 (UFC, CC00-55、結晶粒径 330nm)である。また、NC 膜、UFC 膜、NC 膜と条件を変えて電着した。界面には欠陥は認められない。2種類の方法で多層膜を作成した。基板にはじめに NC を電着しつつで UFC を電着し、その後 NC の電着を3段階におこない、その3層膜から試験片を切り出す方法(タイプA)と、UFC の膜から試験片の切り出し、その試験片の表面全面に NC 膜を電着する方法(タイプB)である。タイプBは側面も NC で覆われているが、タイプAは側面は3層が露出し、中間層の UFC が表面にでてくる。

図9にはS-N関係を示す。多層膜はタイプA、Bで表面層(基板側NC)-中間層(UFC)-表面層(溶液側NC)の膜厚を示す。タイプAでは、UFC単体の場合とほぼ等しいか、やや弱い、一方、タイプBでは向上が認められる。破面のSEM観察で中間層と表面層との間に剥離の発生が認められた。この剥離の発生が強度向上を阻んでいる要因と考えられる。剥離対策を膜の傾斜化などで阻止できれば強度向上が実現可能であろう。

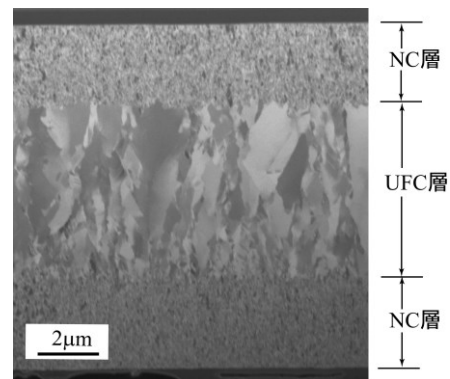


図8 表面 NC 内部 UFC の多層膜

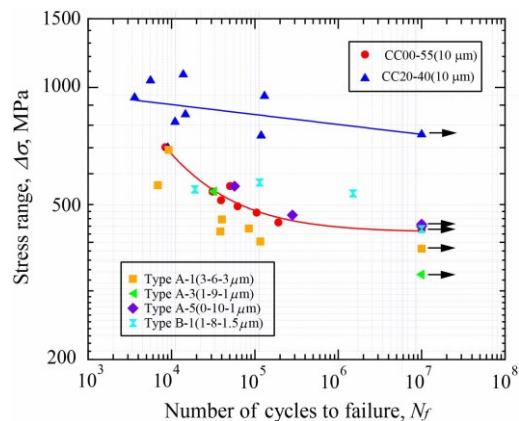


図9 多層膜の S-N 曲線

(4) UV-LIGA プロセスによる試験片の創製と疲労強度評価

種の応力集中を有する切欠き試験片を作成した。フォトマスクのパターンを図 10 に示すが、一度に 11 個の同一形状の試験片を多数製作することが可能である。実際には電着による試験片の厚さが周辺の試験片で大きくなる傾向があるため、中央部の②から⑧の試験片を疲労試験に使用した。

UFG(CC00-55)の試験片の S-N 曲線を図 11 に示す。切欠き先端の曲率半径が小さくなると疲労強度も低下する。NC(CC20-40)の結果を図 12 に示す。同一切欠き形状では後者の方が高い。NC 材では、平滑材 (SM) でも欠陥から破壊している場合もあり、データのばらつきの原因となっている。

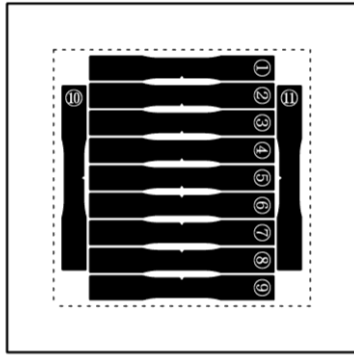


図 10 切欠き試験片のフォトマスク

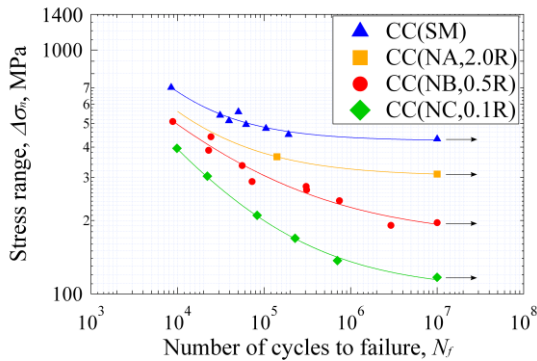


図 11 切欠き材の S-N 曲線 UFG (CC00-55)

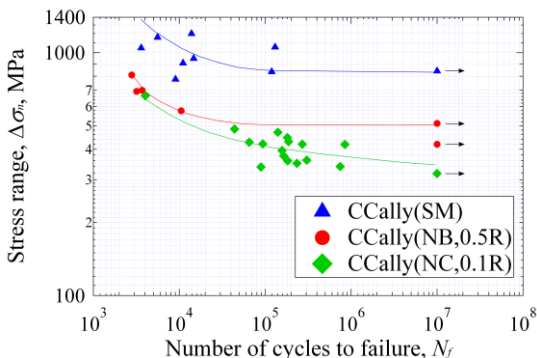


図 12 切欠き材 S-N 曲線 NC (CC20-40)

切欠き形状が疲労限度に与える影響は、点応力モデルで予測可能である。

(5) ナノ結晶バルク材の創製

電着法では創製する試料に寸法の制限は小さく、長時間の電着を行えばバルク材の創製が可能となる。バルク材では通常的手法により力学特性を評価することが可能であり、精緻な計測を通して、粒径効果を、膜厚効果を除いて、直接的に抽出することが可能となる。

そこで、長時間の安定した条件での電着を可能にするために、図 13 に示すシステムを構築した。タンクに溶液を蓄え、それを循環・濾過し、同時に PH の調整しつつ電着を続ける。浴槽、電極形状について電流密度が均一となるように設計した。電着を 32h46min 行い、1mm の平板を創製することに成功した。

放電加工で試験片を加工し、引張試験および疲労き裂進展試験を行い、薄膜とは異なる特性が測定された。ナノ結晶バルク材は、膜厚効果をなくして、ナノ結晶そのものの特性を評価するために非常に有力な試料となることが確認できた。ナノ結晶微視機構の明確化、微小構造体への展開が期待される。

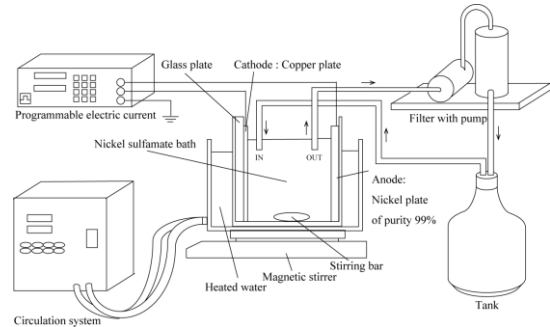


図 13 ナノ結晶バルクを創製するための電着システム

(6) まとめ

材料の表面をナノ結晶としてき裂発生を抑制し、内部の微細粒することでき裂進展抵抗を向上させることを目指して、多層膜を創製した。多層膜の疲労強度は、微細粒単独の場合より表面ナノ結晶層により疲労強度は向上する。しかし、層界面に剥離が生じる場合には強度向上の障害となった。多層化による一層の強度向上を実現するためには、中間層によるひずみ緩和が必要であると考えられる。

UV-LIGA プロセスにより、ニッケルナノ結晶の切欠き試験片の作成に成功し、切欠き形状と疲労強度低下率との関係を明らかにした。ナノ結晶化により疲労強度の向上が認め

られたが、材料中の応力集中および微小欠陥に非常に敏感となり疲労強度低下を引き起こした。このため、微小欠陥の疲労強度への影響に関する系統的な研究の必要性である。

X線回折プロファイル解析により求めた結晶粒径分布は、粒径が50nm程度以下の場合には、TEMで求めた分布はよく一致した。X線法では転位密度も評価可能であり損傷検出の有力な手段となる。

長寿間に渡って電着することによりナノ結晶バルク材の創製に成功した。ナノ結晶バルクを用いた疲労研究は、薄膜の強度特性が、結晶特性に起因するものか、薄膜であるための形状効果であるのかを分離するのに有力であるばかりでなく、EBSD, SEM, AFM, X線回折による高精度の観察を容易にし、疲労破壊の微視機構の一層の解明に大きく寄与するものと期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2件)

- ① 田中啓介、小池祐基、佐野勝基、田中浩人、町屋修太郎、菖蒲敬久、來海博央、電着法により創製したニッケルナノ結晶薄膜の微視構造のX線評価、材料、査読有り、64巻、2015、528-535、<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jsms/-char/ja>
- ② 田中啓介、榊原将芝、田中浩人、竹下峻平、來海博央、ナノ結晶ニッケル電着薄膜の疲労特性に及ぼす板厚の影響、材料、査読有り、61巻、2012、946-952、<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jsms/-char/ja>

[学会発表] (計 7件)

- ① 佐野勝基、小林大純、田中啓介、來海博央、電着法によるニッケルナノ結晶バルク材の創製と力学特性評価、日本材料学会東海支部、第9回学術講演会、2015年3月5日、名城大学MSAT(名古屋)、
- ② 永田寛茂、長谷川弘幸、田中啓介、來海博央、UV-LIGAプロセスによるナノ結晶薄膜試験片の創製と切欠き疲労強度評価、日本材料学会、第32回疲労シンポジウム、2014年11月8日、高山市民文化会館(岐阜県、高山)
- ③ 小池祐基、佐野勝基、田中啓介、藤山一成、町屋修太郎、菖蒲敬久、ニッケルナノ結晶薄膜のX線回折プロファイル解析による評価、日本材料学会、第48回X線

材料強度に関するシンポジウム、2014年7月24日、エルおおさか(大阪)

- ④ 長谷川弘幸、田中啓介、來海博央、UV-LIGAプロセスによるナノ結晶薄膜試験片の創製と疲労強度評価、日本材料学会東海支部、第8回学術講演会、2014年3月3日、名城大学MSAT(名古屋)
- ⑤ 佐野勝基、田中浩人、田中啓介、來海博央、ニッケルナノ結晶分布のX線回折プロファイル解析と透過電鏡による評価、日本材料学会、第47回X線材料強度に関するシンポジウム、2013年7月18日、国立オリンピック記念青少年総合センター(東京都渋谷区)
- ⑥ 長谷川弘幸、田中啓介、來海博央、結晶制御した多層薄膜の疲労特性、日本材料学会東海支部、第7回学術講演会、2013年3月4日、名古屋工業大学(名古屋)
- ⑦ 田中浩人、田中啓介、來海博央、鈴木賢治、菖蒲敬久、電着ニッケル薄膜のX線回折法による粒径と転位密度の評価、日本材料学会、第46回X線材料強度に関するシンポジウム、2012年7月6日、日本材料学会会議室(京都)

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

(3) 研究分担者

藤山 一成 (FUJIYAMA Kazunari)
名城大学 理工学部 教授
研究者番号：20410772

(2) 研究分担者

藤井 朋之 (FUJII Tomoyuki)
静岡大学 工学(系) 研究科 助教
研究者番号：30377840