

令和元年5月30日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2014～2018

課題番号：26220901

研究課題名(和文) 金属ナノ薄膜の強度に及ぼす寸法効果の本質的理解

研究課題名(英文) Essence of Size Effects on Strength of Metallic Nano-Films

研究代表者

箕島 弘二 (MINOSHIMA, Kohji)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：50174107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 152,900,000円

研究成果の概要(和文)：厚さが10～1,000 nmオーダーの金属ナノ薄膜の強度に及ぼす表面酸化層の影響と本質的な寸法(膜厚)効果を分離・抽出して解明するために、環境質制御型その場電界放射走査型電子顕微鏡観察・解析実験システムを構築し、変形・破壊・クリープ・疲労強度特性を評価して、それらの破壊機構を考察した。これにより、金属ナノ薄膜の各種強度と変形・破壊機構の膜厚効果を明らかにするとともに、表面酸化層厚さあるいは表面酸化層の有無が強度特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、ナノ薄膜の強度に及ぼす寸法効果と環境効果の本質を解明することで、ナノ薄膜を構造部材とするマイクロ・ナノデバイスの強度設計において、実環境下で生じる酸化・酸化層の影響をも考慮した合理的な強度・設計基準を提供するものである。本研究で得た知見や確立した技術は、表面層の制御によるナノ材料の高強度・高信頼性化を通してデバイスの高信頼性化、さらにナノ材料のみならずバルク工業材料で問題となる水素脆化などの環境誘起破壊、大気中における変形・破壊機構解明にも応用展開可能な基盤研究技術として、学術的・社会的意義が大きく、かつ広い波及性を有する。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the essence of size effects on strength of metallic nano-films with thickness on the order of 10 - 1,000 nm, we developed an in situ field emission scanning electron microscope mechanical testing/analysis system under a controlled environmental condition to investigate the effects of surface oxide layer and film thickness itself separately. We investigated into the size effects on fracture toughness, fatigue and creep strength, and mechanisms of deformation and fracture, and clarified that the thickness or presence/absence of a thin surface oxide layer strongly affects the strengths of the nano-films.

研究分野：機械工学，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 破壊 疲労 クリープ 金属薄膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

厚さが 10 nm から 1,000 nm オーダーの金属薄膜（金属ナノ薄膜）の機械的特性や強度は膜厚に強く依存し、材料の寸法が小さくなると強度が上昇する寸法効果が生じる。蒸着などで成膜した金属多結晶薄膜でも、膜厚が薄くなると結晶粒が微細化し、この効果による転位運動の拘束や体積の縮小による転位源の枯渇により塑性変形抵抗が上昇する。一方で薄膜は体積に対して表面の占める割合がバルク材に比べて大きくなることを特徴とする。表面は原子配列の乱れや自然酸化層（酸化皮膜）を有するなど、材料内部とは異なる構造を呈して、表層部の機械的特性は内部とは異なる。したがって、薄膜の機械的・強度特性に及ぼす膜厚効果の本質を明らかにするには、結晶粒界による転位運動の拘束や体積の縮小による転位源の枯渇に加え、表面自然酸化層や破壊中の新生面の酸化の影響を含めた表面の影響を分離・抽出して解明することが不可欠である。特に体積に比べて表面積の割合が極めて大きいナノ薄膜では、表面酸化層や破壊時の新生面の酸化の影響がより大きく影響すると考えられる。したがって、金属ナノ薄膜の変形と破壊に及ぼす寸法効果の本質を解明するには、大気中で生じる「表面酸化層の効果」、「変形・破壊時の酸化の効果」、それらを除外した表面の効果および結晶粒寸法などの微視組織効果による「本質的な寸法効果」に分離・抽出して解明することが不可欠である。しかし、金属ナノ薄膜の変形・強度特性発現機構に対してこれらの効果に着目した研究は行われていない。

2. 研究の目的

自立金属ナノ薄膜を対象として、(1) 表面酸化層を除去し、(2) 結晶粒径などの微視組織を制御・調整した試験片に対して、(3) 環境（酸素ガス分圧）を制御した条件下において、(4) その場電界放射走査型電子顕微鏡（FESEM）観察/電子線後方散乱回折（EBSD）解析を駆使した変形・強度実験を実施することにより、ナノ薄膜の変形・破壊・クリープ・疲労強度特性と破壊機構に及ぼす「表面酸化層の影響」と「変形・破壊時の酸化の影響」を分離・抽出して、寸法（膜厚）効果の本質を明らかにする。これによりナノ薄膜の変形と強度に関する総合的な学術基盤を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、目的遂行のために「環境質制御型その場 FESEM 観察・解析実験システム」を開発する。これは、4 kPa までのガス環境下で FESEM 観察が可能な環境質制御型 FESEM とき裂先端などの破壊進行域における動的な微視組織変化の解析がリアルタイムに可能な EBSD 装置を組合せ、この中で稼働する各種その場観察試験装置からなる。これに Ar イオン銃（イオンエッチング装置）を組合せて薄膜の表面酸化層を除去する機能を取り入れる。これにより、(a) 表面酸化層を有する薄膜の O₂ 分圧を制御した酸化環境（大気）中試験、(b) 表面酸化層を有する薄膜の表面酸化が生じない環境（真空）中試験、(c) 表面酸化層除去薄膜の真空環境中試験、および(d) 真空/大気環境変動試験等を実施して、表面酸化層の有無や破壊時の酸化の影響を分離・抽出して、上記の目的を達成する。

4. 研究成果

(1) 環境質制御型その場 FESEM 観察・解析実験システムの構築

4 kPa までのガス環境下においても高分解能で表面性状、損傷・破壊過程観察が可能な環境質制御型電界放射走査型電子顕微鏡（FESEM）に、表面酸化層を除去するための Ar イオン銃を組み合わせたシステムを開発した。つぎに、単調引張負荷、疲労・クリープ負荷試験が可能なその場 FESEM 観察薄膜試料引張試験装置を開発した。さらに、本装置の知見を基に、小型・軽量化を図った小型その場 FESEM 観察薄膜試料引張試験装置（引張・クリープ試験）と小型その場 FESEM 観察薄膜試料疲労試験装置（疲労試験）を開発して、既設の FESEM（JSM-7001F）内でも破壊じん性・クリープ・疲労試験を可能にして、2 台の FESEM を用いたその場 FESEM 観察試験を行える体制とした。しかも軽量化を実現したことにより、試験装置を 70°と大きく傾けて実施するその場 EBSD 解析実験が容易になった。

(2) 自立ナノ薄膜試験片の作製と表面酸化層の制御

電子ビーム蒸着により成膜した Cu 薄膜を対象として、大気中で生じる自然酸化層厚さの経時変化をオージェ電子分光装置（AES）により同定するとともに、Cu 薄膜のコンディショニング環境と酸化速度の関係、熱処理条件と酸化層厚さの関係を明らかにした。また、環境質制御型 FESEM に取付けた Ar イオン銃により表面酸化層を除去するためのエッチング条件を決定した。

(3) 金属ナノ薄膜の破壊じん性の膜厚効果とこれに及ぼす表面酸化層の影響の解明

① Cu 薄膜の破壊じん性の膜厚効果

その場 FESEM 観察（真空環境）下で、厚さ約 100 nm から 2,700 nm の単結晶および多結晶 Cu 薄膜の破壊じん性試験（図 1、中空のデータ点）を実施した。破壊じん性（限界き裂先端開口変位）は膜厚が薄くなるにしたがいほぼ比例して低下すること、しかも破壊じん性値は組織（単結晶、多結晶）に依存しないことを明らかにした。この結果は、局所変位場に基づく破壊基準において、組織に依存しない寸法効果則が存在することを示しており、薄膜の材料強度設

計に極めて重要な指針を与える。

② Cu 薄膜の破壊じん性に及ぼす表面酸化層の影響

破壊じん性に及ぼす酸化層の影響を解明するため、厚さ約 500 nm の多結晶 Cu 薄膜を対象として、乾燥空気中熱処理により 3~6 nm の表面酸化層を付与した試験片、Ar イオンエッチングにより酸化層を除去した試験片および酸化層除去後に厚さ 0.8 nm の酸化層を成長させた試験片に対してその場 FESEM 観察破壊じん性試験を実施して、自然酸化層を有する試験片と比較した。表面酸化層を有する薄膜では酸化層厚さにかかわらず破壊じん性値は一定となった。これに対して、表面酸化層を除去すると破壊じん性値が増大した(図2)。これは、表面酸化層により変形が抑制され、き裂発生箇所(切欠き先端)近傍に変形が局所化することに因ることを、局所ひずみ分布を実測することを通して明らかにした。

③ Cu 超ナノ薄膜の破壊じん性

厚さが 10 nm オーダーのナノ薄膜(超ナノ薄膜)では、薄膜自由端からの破壊を抑制するために、円孔を有する基板(円孔基板)の円孔部に超ナノ薄膜を自立化させた円孔基板支持自立超ナノ薄膜中央切欠き試験片を用いた破壊じん性試験法を確立した。つぎに本試験法を用いて厚さ 39 nm の超ナノ薄膜の破壊じん性値を FEM を用いた応力解析を併用することにより求めた結果(図1の中実のデータ点)、超ナノ薄膜ではき裂発生箇所周囲の変形がナノ薄膜に比べてさらに局所化すること、100 nm 厚以上のナノ薄膜で見られた破壊じん性の寸法効果則が超ナノ薄膜でも成立することを明らかにした。

Single-crystalline □ <100> ◇ <110>

Polycrystalline ○ ●

Open: Single-edge notched specimen

Solid: Center notched specimen

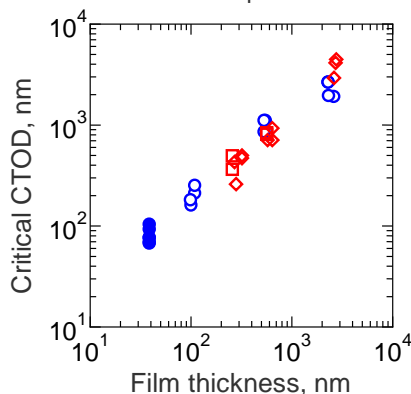


図1 単結晶および多結晶 Cu 薄膜の破壊じん性に及ぼす膜厚の影響(図中の単結晶薄膜の結晶方向は引張応力負荷方向である。)

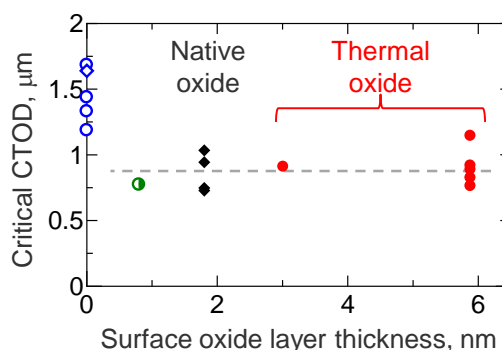


図2 多結晶 Cu 薄膜の破壊じん性に及ぼす表面酸化層厚さの影響(酸化層厚さ 6 nm および自然酸化層を除去した結果をそれぞれ○, ◇で示す。)

(4) 金属ナノ薄膜の疲労き裂進展の膜厚効果とこれに及ぼす表面酸化層の影響の解明

① Cu ナノ薄膜の疲労き裂発生挙動

厚さ約 500 nm の多結晶 Cu 薄膜(柱状晶)では、膜厚方向に貫通し、かつ分解せん断応力が最大となる双晶境界に沿って入込み・突出しを形成してき裂が発生すること、さらに薄膜の微視組織を再現した結晶異方性応力解析により、バルク材に比べてき裂発生応力は極めて大きくなることを明らかにした。続いて、多結晶 Cu 薄膜における双晶境界のような微視組織による応力集中源のない単結晶 Cu 薄膜においても、入込み・突出し、あるいはすべりを形成して疲労き裂が発生することを明らかにした。

② Cu 薄膜の疲労き裂進展に及ぼすき裂開閉口の影響と膜厚効果

大気中で進展している厚さ約 500 nm の多結晶 Cu 薄膜の疲労き裂の開閉口挙動をその場 FESEM 観察した結果、ナノ薄膜においてもき裂開閉口が生じること、FESEM 像よりき裂開口点を実測し、これを基に求めた有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} のほうが応力拡大係数範囲 ΔK で整理した場合よりもき裂進展速度(da/dN)の応力比依存性が小さく、ナノ薄膜でも疲労き裂進展の支配力学量が ΔK_{eff} であることを明らかにした。さらに、膜厚 100 nm の多結晶 Cu 薄膜では膜厚 500 nm の下限界値 ΔK_{th} より小さい ΔK でもき裂は進展するものの、結晶粒径が極めて小さい箇所では疲労き裂進展の停留現象が生じることを明らかにした。

③ Cu 薄膜の疲労き裂進展の大気/真空環境効果

大気中と FESEM の真空環境中で厚さ約 500 nm の多結晶 Cu 薄膜の疲労き裂進展試験を行った。図3に示すように、静的破壊が支配的なモードで進展する高 ΔK 領域では da/dN に真空環境(新生面酸化)の影響は見られない。しかし、(i) き裂先端前方に入込み・突出しを生じ、これらを介してき裂が進展する中 ΔK 領域では、バルク材と同様に真空環境中では新生面酸化が抑

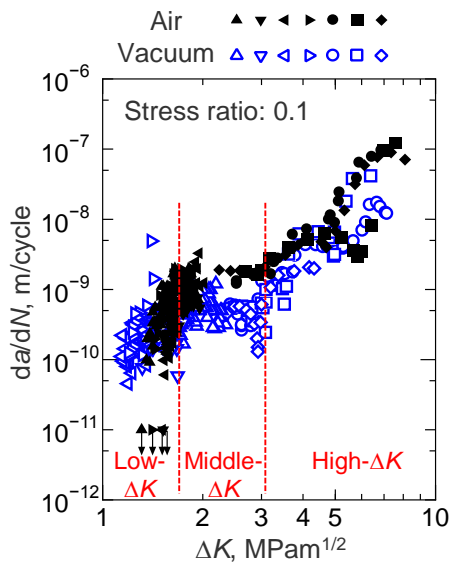


図3 Cu 薄膜の疲労き裂進展特性に及ぼす真空環境の影響

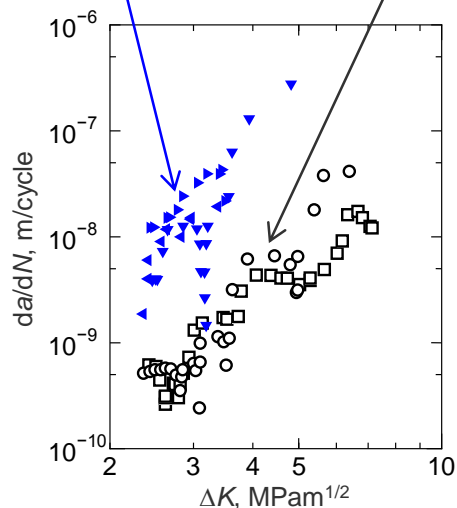
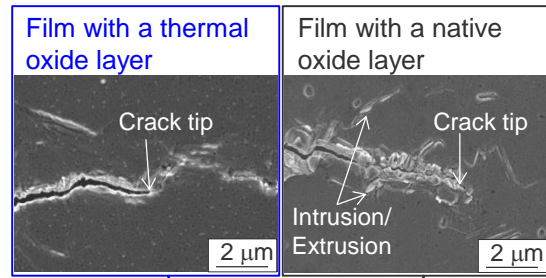


図4 Cu 薄膜の疲労き裂進展特性とき裂周囲の損傷形態に及ぼす表面酸化層の影響

制されてき裂壁面の再溶着や逆すべりを生じやすくなることにより真空環境中の da/dN は大気中に比べて減速する一方で、(ii) さらに ΔK が小さな領域では、真空環境中の da/dN は逆に加速して、下限値は大気中に比べて低下すること、しかも大気中で下限値に達した後に真空環境に環境を変える（真空/大気環境変動疲労試験）と、同一の局所応力場であるにもかかわらず直ちにき裂が進展して安定成長することを明らかにした。このように、薄膜ではバルク材の da/dN に及ぼす真空環境効果と全く異なる現象を生じることを特徴とする。この原因を解明するために、き裂先端前方の疲労損傷の発生・成長過程を解析することにより、き裂先端前方の損傷が生じる領域が真空環境中のほうが大気中に比べて拡がることを通して、真空環境下の下限値が大気中に比べて低下（ da/dN が加速）することを明らかにした。

④ Cu 薄膜の疲労き裂進展に及ぼす表面酸化層の影響

疲労き裂進展特性に及ぼす表面酸化層の影響を解明するために、厚さ約 500 nm の多結晶 Cu 薄膜を対象として、自然酸化層を有する試験片と熱処理により約 10 nm の酸化層を付与した試験片に対するその場 FESEM 観察疲労き裂進展試験を実施した。き裂進展をもたらすき裂先端前方の表面損傷（入込み・突出し）の形態は酸化層厚さにより大きく変化し、表面酸化層は表面疲労損傷を局在化させ、き裂進展を加速させることを明らかにした（図4）。

(5) 金属ナノ薄膜のクリープ特性に及ぼす膜厚と表面酸化層の影響

① Au 薄膜のクリープ変形およびクリープき裂進展に及ぼす膜厚効果

大気中で不活性である多結晶 Au 薄膜を用いて、酸化層がない場合のクリープ変形・クリープき裂進展特性に及ぼす膜厚効果の解明に取り組んだ。厚さ約 240 ~ 400 nm の Au 薄膜では、絶対温度で表した Au の融点の 1/3 より低い室温においても遷移・定常・加速クリープからなる典型的なクリープ変形挙動（クリープ指数 $\approx 3.6 \sim 6.0$ ）を呈し、かつクリープき裂が安定進展すること、薄膜においてもクリープき裂進展速度はクリープ J 積分により決定されることを明らかにした。さらに、厚さ約 100 nm と 200 nm の Au 薄膜のクリープ試験を行い、クリープ指数およびき裂進展に及ぼす膜厚効果を解明した。

つぎに、厚さ約 300 nm と 100 nm の多結晶 Au 薄膜のクリープき裂進展過程をその場 FESEM 観察/EBSD 解析して、結晶組織とクリープ変形を関連づけることによりクリープき裂進展機構を検討した。薄膜では、図5（膜厚: 300 nm）に示すように、主き裂前方で面外クリープ変形によって窪み状変形を生じた後、その領域の粒界（図中の A~C: 結晶粒）でポイド形成・成長、続いてポイド同士・ポイドと主き裂の合体によりき裂が進展した。ポイド発生箇所はバルク材で見られる粒界三重点や荷重負荷方向に対して直角方向の粒界ではなく、面外方向に変形して形成された窪んだ領域の粒界であること、膜厚が小さいことに起因して面外方向のクリープ変形が支配的になることを特徴とし、バルク材と大きく異なる。また、膜厚が 100 nm と薄くなると、膜厚 300 nm と同様の進展・破壊機構を示すものの、き裂先端のクリープ変形領域が極めて小さくなること（図6）、さらに粒界き裂による進展も見られることを特徴とする。

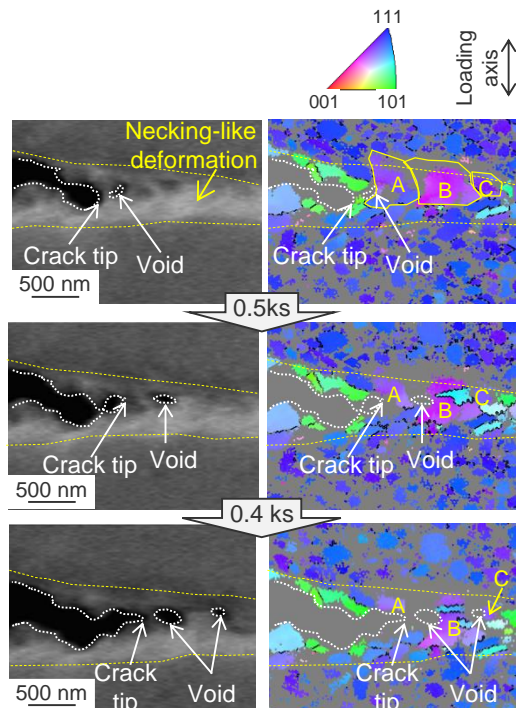


図5 厚さ約 300 nm の Au 薄膜のクリープ
き裂進展のその場 FESEM 観察・EBSD 解析

また、クリープでは粒界が大きな影響を及ぼすことから、膜厚 300 nm の単結晶 Au 薄膜の引張クリープ試験（負荷方向: $\langle 100 \rangle$ ）をその場 FESEM 観察をしながら実施した。多結晶薄膜と比較すると、(i) クリープひずみ速度は総じて小さくなること、(ii) 負荷応力が降伏応力よりも大きい場合は連続的なクリープ変形を生じるのに対して、負荷応力が降伏応力よりも小さい場合はひずみ急増（ひずみバースト）型のクリープ変形を生じること、(iii) クリープ試験を行った未破断試験片に対して引張試験を実施すると、降伏応力が試験を行う前の処女材と比べて大きくなり、しかも応力-ひずみ曲線に加工硬化挙動が見られることなど、多結晶 Au 薄膜と大きく異なる結果を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 15 件）

- ① Toshiyuki Kondo, Akihiro Shin, Masaya Akasaka, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Vacuum effects on fatigue crack growth in submicrometre-thick freestanding copper films", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 42 (2019), pp. 1118-1129, 査読有, DOI: 10.1111/ffe.12976
- ② 箕島弘二, "金属ナノ薄膜のクリープと疲労", *生産と技術*, Vol. 71 (2019), pp. 65-68, 査読無, <http://seisan.server-shared.com/712/712-65.pdf>
- ③ 近藤俊之, 井上寛之, 平方寛之, 箕島弘二, "自立金ナノ薄膜のクリープき裂進展のその場 FESEM 観察/EBSD 解析", *材料*, Vol. 67 (2018), pp. 1050-1057, 査読有, DOI: 10.2472/jsms.67.1050
- ④ Toshiyuki Kondo, Kazuki Hiramine, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Fracture toughness of freestanding copper films with a thickness of 39 nm", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 200 (2018), pp. 521-531, 査読有, DOI: 10.1016/j.engfracmech.2018.08.019
- ⑤ Hiroyuki Hirakata, Kousuke Shimbara, Toshiyuki Kondo and Kohji Minoshima, "Size effect on tensile creep behavior of micrometer-sized single-crystal gold", *Materialia*, Vol. 1 (2018), pp. 221-228, 査読有, DOI: 10.1016/j.mtla.2018.05.004
- ⑥ Toshiyuki Kondo, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Thickness effects on fatigue crack propagation in submicrometer-thick freestanding copper films", *International Journal of Fatigue*, Vol. 103 (2017), pp. 444-455, 査読有, DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2017.06.029
- ⑦ 近藤俊之, 秦彰宏, 平方寛之, 崎原雅之, 箕島弘二, "自立金属ナノ薄膜のその場電界放射走査型電子顕微鏡観察疲労/クリープ強度試験法の開発", *材料*, Vol. 65 (2016), pp. 869-876, 査読有, DOI: 10.2472/jsms.65.869
- ⑧ Hiroyuki Hirakata, Takuya Yoshida, Toshiyuki Kondo and Kohji Minoshima, "Effects of film thickness on critical crack tip opening displacement in single-crystalline and polycrystalline submicron Cu films", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 159 (2016), pp. 98-114, 査読有, DOI: 10.1016/j.engfracmech.2016.03.031
- ⑨ Hiroyuki Hirakata, Takumi Kameyama, Ryota Kotoge, Toshiyuki Kondo, Masayuki Sakihara and

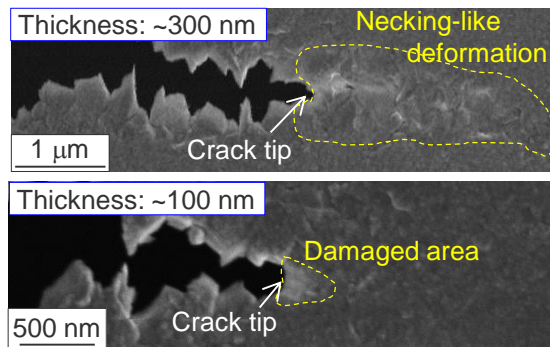


図6 Au 薄膜のき裂前方に形成されるクリープ変形領域の膜厚依存（負荷応力 = 160 MPa, き裂長さ $\approx 51 \sim 76 \mu\text{m}$ ）

Kohji Minoshima, "Creep crack propagation in gold submicron films at room temperature", International Journal of Fracture, Vol. 201 (2016), pp. 127-141, 査読有, DOI: 10.1007/s10704-016-0104-z

- ⑩ Toshiyuki Kondo, XiaoChen Bi, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Mechanics of fatigue crack initiation in submicron-thick freestanding copper films", International Journal of Fatigue, Vol. 82 (2016), pp. 12-28, 査読有, DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2015.08.019
- ⑪ Toshiyuki Kondo, Takaki Ishii, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Fatigue crack closure in submicron-thick freestanding copper films", Materials Science and Engineering: A, Vol. 643 (2015), pp. 96-108, 査読有, DOI: 10.1016/j.msea.2015.07.023
- ⑫ Hiroyuki Hirakata, Yuki Takeda, Toshiyuki Kondo and Kohji Minoshima, "Direct observation of the thickness effect on critical crack tip opening displacement in freestanding copper submicron-films by in situ electron microscopy fracture toughness testing", International Journal of Fracture, Vol. 192 (2015), pp. 203-216, 査読有, DOI: 10.1007/s10704-015-0003-8

[学会発表] (計 68 件)

- ① Toshiyuki Kondo, Kazuki Hiramane, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Fracture toughness of 39-nm-thick freestanding copper films", Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2018 (APCFS2018) (2018-10).
- ② Hiroyuki Hirakata, Hiroyuki Inoue, Toshiyuki Kondo and Kohji Minoshima, "Creep crack propagation in submicrometer-thick Au films", Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2018 (APCFS2018) (2018-10).
- ③ Hiroyuki Hirakata, Ryota Kotoge, Yuya Maegawa, Toshiyuki Kondo and Kohji Minoshima, "Effects of film thickness on creep crack propagation mechanisms of gold submicron films", 14th International Conference on Fracture (ICF14) (2017-6).
- ④ Toshiyuki Kondo, Masaya Akasaka, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Effects of vacuum on fatigue crack propagation in freestanding copper submicron films", 14th International Conference on Fracture (ICF14) (2017-6).
- ⑤ Toshiyuki Kondo, Xiaochen Bi, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Mechanisms of fatigue crack initiation in copper submicron films", Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016 (APCFS2016) (2016-9).
- ⑥ Hiroyuki Hirakata, Takuya Yoshida, Toshiyuki Kondo and Kohji Minoshima, "Effects of film thickness on fracture toughness in single-crystalline and polycrystalline submicron Cu films", Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016 (APCFS2016) (2016-9).

[図書] (計 1 件)

- ① Takayuki Kitamura, Takashi Sumigawa, Hiroyuki Hirakata, Takahiro Shimada, Pan Stanford Publishing, "Fracture Nanomechanics 2nd Edition", 2015, 323 pages.

[その他]

(1) ホームページ

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

(2) 受賞 (計 10 件)

- ① 近藤俊之, 日本材料学会論文奨励賞 (2018-5)
- ② 近藤俊之, 日本機械学会奨励賞 (研究) (2018-4)
- ③ 平方寛之, Ohji-Ohtsuka-Okamura Award 奨励賞 (平成 27 年度) (2015-10)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 平方 寛之

ローマ字氏名: (HIRAKATA, Hiroyuki)

所属研究機関名: 京都大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 40362454

研究分担者氏名: 近藤 俊之

ローマ字氏名: (KONDO, Toshiyuki)

所属研究機関名: 大阪大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 助教

研究者番号 (8 桁): 70735042