

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889038

研究課題名(和文) その場ナノ観察による自立単結晶銅ナノ薄膜の疲労き裂進展に及ぼす膜厚効果の解明

研究課題名(英文) Investigation of thickness effects on fatigue crack propagation in freestanding single crystalline copper nano-films by in situ nanoscopic observation

研究代表者

近藤 俊之 (Kondo, Toshiyuki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70735042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：膜厚が100 nmオーダーである金属ナノ薄膜の疲労き裂進展に及ぼす膜厚効果の解明を目的として、単結晶銅ナノ薄膜の疲労き裂進展試験およびき裂先端のナノ観察を実施した。膜厚が約600 nmの薄膜における疲労き裂は、き裂前方に入込み・突出しの形成を伴って安定進展した。一方、膜厚が約300 nmに減少すると、き裂進展の遅延、遅延時にき裂前方にすべり線の形成、およびすべり線に沿った急速進展を繰返してき裂が進展した。このとき、き裂周囲には顕著な疲労損傷や入込み・突出しを生じず、膜厚が減少すると疲労損傷の形成領域が局所化した。この結果は、疲労き裂進展機構に及ぼす膜厚効果の存在を示唆している。

研究成果の概要(英文)：To investigate the thickness effects on fatigue crack propagation in submicron-thick freestanding metallic films, fatigue crack propagation experiments and nanoscopic observation of fatigue damage formation at the crack tip were conducted in single-crystalline copper (Cu) films with two various film thicknesses. In roughly 600 nm-thick Cu films, intrusions/extrusions were formed ahead of the crack tip, and the fatigue crack stably propagated. In contrast, in roughly 300 nm-thick films, the fatigue crack propagated by repeating retardation of crack propagation and slip line formation ahead of the crack tip, and subsequent rapid crack propagation along the slip line. Specific fatigue damage or intrusions/extrusions were not formed near the fatigue crack, and moreover the range of fatigue damage formation around the fatigue crack was localized. These results suggest the presence of the thickness effects on fatigue crack propagation in submicron-thick metallic films.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：材料強度学 薄膜 疲労 き裂進展

1. 研究開始当初の背景

膜厚が 100 nm ~ 1,000 nm オーダの金属薄膜 (金属ナノ薄膜) の塑性変形特性および疲労損傷形成機構には膜厚効果が存在する。これは、膜厚の減少に伴う結晶粒の微細化と、体積に対する表面の割合の増大に起因する。すなわち、蒸着法で製膜した薄膜は、膜厚の減少に伴って結晶粒が微細化して結晶粒界の割合が増大するため、結晶粒界による転位運動の拘束が増大する。また、表面の割合が増大すると表面から転位が容易に排出され、これにより転位が枯渇する。この結果、降伏応力は膜厚の減少に伴って増大する。また疲労損傷の形成においては、固執すべり帯などの転位組織が形成されなくなり、代わって転位の個別的な運動により疲労損傷が生じる。

研究代表者は、金属ナノ薄膜の疲労き裂進展特性と進展機構の解明を目的として、膜厚が約 500 nm の自立多結晶銅ナノ薄膜の疲労き裂進展特性および進展機構を検討した。その結果、き裂先端前方に存在する双晶境界で応力集中を生じることで、双晶境界に沿って薄膜を膜厚方向に貫通する入込み・突出しを形成し、それらと主き裂が合体して進展する機構を明らかにした。これは、疲労き裂先端の鈍化と再先鋭化を繰返して進展する金属バルク材とは異なる機構である。

ここで、膜厚が減少すると薄膜内の転位の枯渇が促進され、疲労損傷の形成機構に膜厚効果が現れることから、疲労き裂進展においても膜厚効果が存在すると予想される。しかし、蒸着法で製膜した多結晶ナノ薄膜は、膜厚の減少に伴って結晶粒が微細化する。このため、多結晶ナノ薄膜を用いて膜厚効果を検討する場合、膜厚そのものが転位の運動や疲労損傷形成に及ぼす効果に加えて、結晶粒微細化の寄与が同時に作用する。さらに、微視組織は応力集中を生じて変形・破壊の起点となり、疲労き裂前方における変形・破壊に影響を及ぼす。したがって、多結晶ナノ薄膜では種々の寄与があるため、疲労き裂進展に及ぼす膜厚そのものの効果を解明できない。このため、微視組織を排除し、膜厚の効果のみを検討できる金属ナノ薄膜を用いることが不可欠である。

2. 研究の目的

結晶粒界や双晶境界などの微視組織を排除した単結晶金属ナノ薄膜を製し、自立金属ナノ薄膜の疲労き裂進展に及ぼす膜厚効果を解明することを目的とする。応力集中を生じる双晶境界が存在しない自立単結晶銅ナノ薄膜では、入込み・突出しの形成が困難になると考えられ、入込み・突出しの形成が寄与する疲労き裂進展を生じるかは明らかではない。さらに、膜厚が減少した場合には転位の枯渇が促進されるため、疲労損傷の形成過程および疲労き裂進展機構に膜厚効果が現れると予想される。そこで、疲労き裂先端の変形・破壊を nm オーダの分解能で観察

できる試験機を開発し、これを用いて単結晶銅ナノ薄膜の疲労き裂進展機構およびこれに及ぼす膜厚効果を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 単結晶銅ナノ薄膜試験片の作製

本研究では、膜厚が約 300 nm と約 600 nm の単結晶銅ナノ薄膜を対象とする。単結晶薄膜試験片の作製法としてエピタキシャル成長法を採用した。製膜基板には、(100)面でへき開後、基板表面を機械研磨した塩化ナトリウム (NaCl) 単結晶を用いた。試験片形状を図 1 に示す。膜厚約 600 nm の薄膜では平行部幅 2 mm、平行部長さ 8 mm の試験片 (図 1(a)) としたのに対し、膜厚約 300 nm の薄膜では最小幅 2 mm のアワグラス形状の試験片 (図 1(b)) とした。これは、後述する犠牲層ウェットエッチング法による試験片自立化工程において、膜厚が小さくなるとフレット部に生じる応力集中で破壊が生じるためである。荷重負荷方向の結晶方位が  $\langle 110 \rangle$  と  $\langle 100 \rangle$  方向となる 2 種類の試験片を製した。

製膜は純度 99.999% の銅を蒸着材とする電子ビーム蒸着法によって行った。試験片形状をかたどったメタルマスクを製膜基板上に配置し、基板表面温度を 300°C に昇温した状態で薄膜を製膜した。製膜速度は、膜厚約 600 nm の場合は 0.04 nm/s、膜厚約 300 nm の場合は 0.01 nm/s とした。作製した膜厚約 600 nm

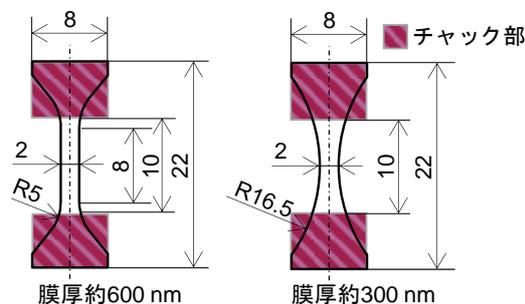
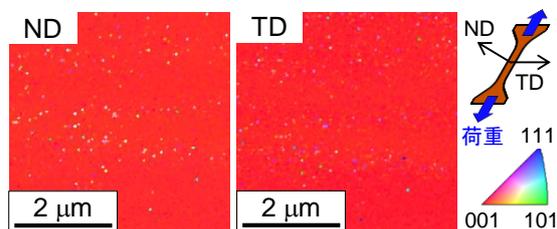
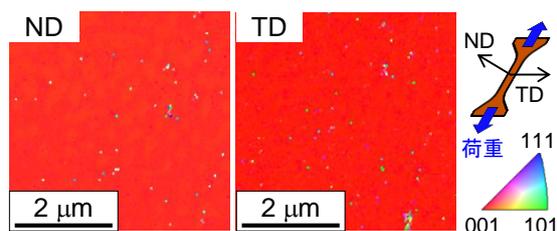


図1 試験片形状



(a) 膜厚約600 nm, 荷重軸方向  $\langle 100 \rangle$



(b) 膜厚約300 nm, 荷重軸方向  $\langle 100 \rangle$

図2 単結晶銅ナノ薄膜の結晶方位分布図

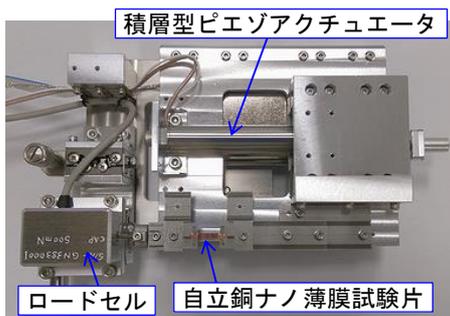


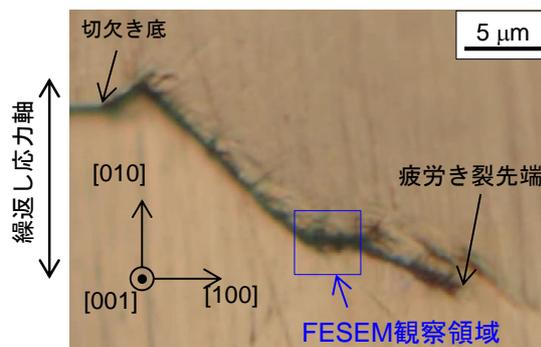
図3 自立金属ナノ薄膜用  
その場FESEM観察疲労試験機

および 300 nm の銅ナノ薄膜の表面の結晶方位分布図を図2に示す．ここでは荷重負荷方向が  $\langle 100 \rangle$  方向となる薄膜試験片を例として示す．いずれの膜厚においても，NaCl 基板表面の結晶方位に沿って単結晶薄膜が成長し，薄膜表面が(100)である単結晶銅ナノ薄膜が作製できたことがわかる．製膜後，超純水を用いた犠牲層ウェットエッチング法により NaCl 基板を溶解・除去することで，基板から自立した単結晶薄膜試験片を作製した．その後，集束イオンビーム装置 (FEI 社製，Versa 3D) を用いて試験片の中央に片側切欠きを加工した．

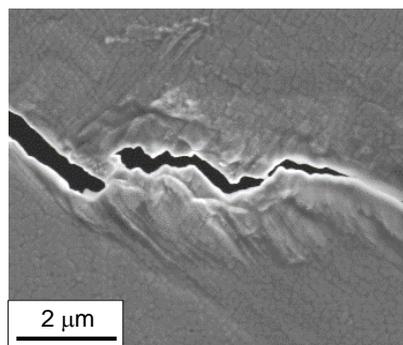
## (2) 疲労き裂進展試験方法

本研究では，当初は原子間力顕微鏡 (AFM) に搭載できる疲労試験機の開発し，これを用いて疲労き裂先端に形成される疲労損傷を観察することを計画した．しかし，開発した試験機を用いて疲労き裂先端を観察する場合，AFM は観察領域が限定されるため，巨視的な疲労き裂進展を捉えることが困難であった．加えて，荷重を負荷した状態の自立薄膜試験片の表面性状を AFM を用いて安定的に観察することが困難であった．これらにより，本試験機を用いて疲労き裂先端をナノ観察して疲労き裂進展機構を考察することが困難であった．そこで，nm オーダの分解能を有しながら広範囲の観察が可能であり，また荷重を負荷した状態でも観察が容易な電界放射走査型電子顕微鏡 (FESEM) に着目し，別途開発したその場 FESEM 観察疲労試験機 (図 3) を用いて疲労き裂進展試験を実施した．本試験機は，大気中と FESEM 内で動作可能である．繰返し荷重の負荷には積層型ピエゾアクチュエータを，また荷重測定にはロードセルを用いており，高繰返し速度の繰返し応力を薄膜試験片に対して負荷できる．これを用いることで，nm オーダの分解能で疲労き裂進展先端の損傷を観察し，自立単結晶銅ナノ薄膜の疲労き裂進展機構を検討した．

疲労き裂進展試験は，最大応力  $\sigma_{\max}$  一定，応力比 0.1，応力繰返し速度 30 Hz の条件で実施した．試験は室温大気中で実施し，主として光学顕微鏡を用いて巨視的な疲労き裂進展



(a) 光学顕微鏡像



(b) FESEM像 (図4(a)中青枠領域)

図4 膜厚約600 nmの薄膜における疲労き裂進展 ( $\sigma_{\max} = 60$  MPa)

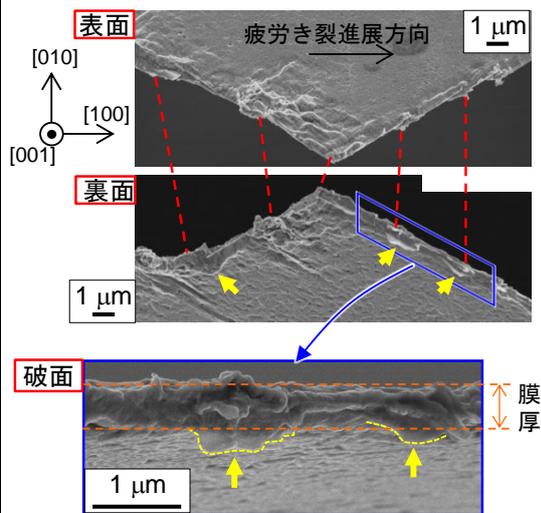


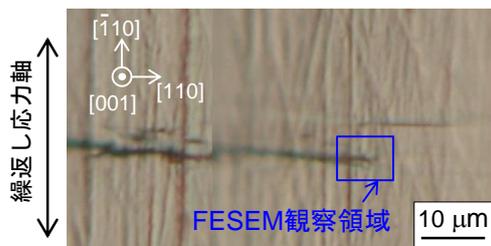
図5 膜厚約600 nmの薄膜の疲労破面

展過程を観察した．一部の試験片においては試験を中断して疲労き裂先端を FESEM を用いてナノ観察することを繰返すことで，大気中で疲労き裂先端に形成される疲労損傷の形成過程および疲労き裂進展機構を検討した．

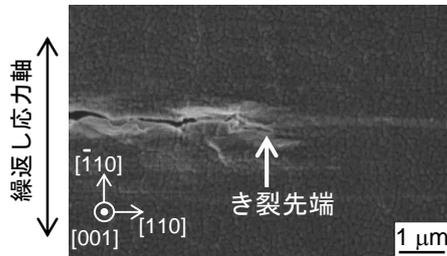
## 4. 研究成果

### (1) 膜厚約 600 nm の薄膜の疲労き裂進展

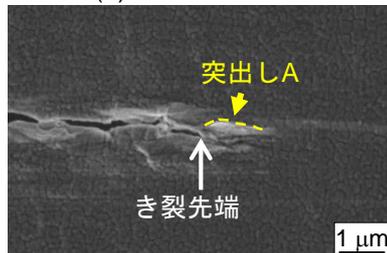
膜厚約 600 nm，荷重軸方向が  $\langle 100 \rangle$  の試験片において， $\sigma_{\max} = 60$  MPa の条件における疲労き裂進展の光学顕微鏡観察結果を図4に示す．き裂は切欠き底を起点として発生し，すべり方向と対応する  $[110]$  方向へと進展を開始した．約 5  $\mu\text{m}$  進展した後に，き裂は  $[1\bar{1}0]$



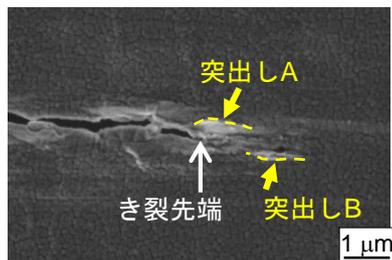
(a) 光学顕微鏡像,  $N = 1.26 \times 10^5$



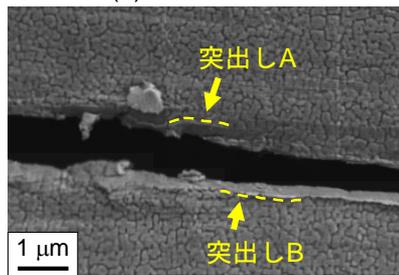
(b)  $N = 1.26 \times 10^5$



(c)  $N = 1.32 \times 10^5$



(d)  $N = 1.40 \times 10^5$



(e) き裂進展後

図6 膜厚約600 nmの薄膜における疲労き裂先端の損傷形成過程のナノ観察

方向に屈曲し安定的に進展した。その後、すべり方向と一致しない[100]方向へと屈曲し、巨視的にはすべり方向と対応しない方向へと進展した。図4(a)内の枠で囲んだ領域の表面をFESEM観察した結果を図4(b)に示す。き裂経路近傍に[110]方向と[110]方向に沿った複数のすべり線が形成されていた。また、き裂経路周囲の塑性変形領域は約3 μmであった。

破面のFESEM観察像を図5に示す。試験

片を表面からと裏面から観察した像を対応させて示している。き裂経路の周囲には約3 μmの範囲に疲労損傷が観察された。ここで、き裂経路の縁に着目すると、薄板状の損傷が図中矢印で示す位置に観察された。これらの損傷は、破面の観察像より、薄膜表面から突き出ていることが分かる。これは、薄膜を膜厚方向に貫通して形成した入込み・突出しであると推察される。また、荷重軸方向が<110>の試験片においても、き裂経路近傍の周囲および破面の縁に同様の突出しが観察された。これは、単結晶薄膜の結晶方位に関わらず、入込み・突出しの形成が疲労き裂進展に寄与することを示唆している。

膜厚約600 nm、荷重軸方向が<110>の試験片において、 $\sigma_{\max} = 60$  MPaの条件における疲労き裂先端前方での疲労損傷の形成過程を図6に示す。大気中で進展した疲労き裂のき裂先端前方(図6(a)中青枠領域)に形成される疲労損傷が応力繰返し数 $N$ の増大に伴って成長する様子をFESEMを用いて断続的に観察した。図6(a)におけるき裂先端のFESEM像を図6(b)に示す。 $N$ が増大すると、図6(c)に示すように、疲労き裂先端前方に突出しAが形成された。その後、さらに $N$ が増大すると、図6(d)に示すように、突出しAからさらに前方で新たな突出しBが形成された。その後、疲労き裂が進展した後にこの領域を観察した結果を図6(e)に示すが、疲労き裂は突出しA、Bを経由して進展していた。これらの観察結果は、応力集中を生じる双晶境界が存在しない自立単結晶銅ナノ薄膜においても入込み・突出しを形成し、さらに、主き裂がこれらを経由することで疲労き裂が進展することを示している。すなわち、入込み・突出しを伴って進展する疲労き裂進展機構は、多結晶、単結晶に関わらず、膜厚が約500~600 nmの薄膜では普遍的な機構であることを示唆している。

## (2) 膜厚約300 nmの薄膜の疲労き裂進展

膜厚約300 nm、荷重軸方向が<100>の試験片において、 $\sigma_{\max} = 20$  MPaの条件における疲労き裂進展の光学顕微鏡観察結果を図7に示す。疲労き裂は切欠き底を起点として[110]方向に発生した後、き裂進展の遅延、遅延時のき裂前方すべり線の形成、およびすべり線に沿った急速な進展を繰返しながら、[110]方向に沿って断続的に進展した。図7(a)中で青枠で囲んだ領域のFESEM像を図7(b)に示す。すべり線の形成範囲は、き裂経路周囲の1 μm以下の局所領域であった。また、き裂進展経路の縁およびき裂経路近傍に明確な入込み・突出しは見られなかった。

膜厚約600 nmの結果と比較すると、膜厚約300 nmの薄膜における疲労き裂は、より小さい $\sigma_{\max}$ においてもき裂進展を開始した。また、疲労き裂周囲で疲労損傷が形成される範囲は膜厚の減少に伴って局所化するとともに、入込み・突出しの形成が明確には見られ

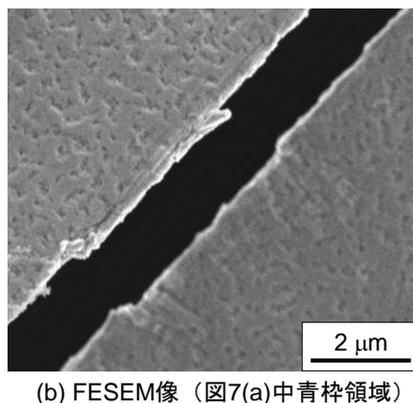
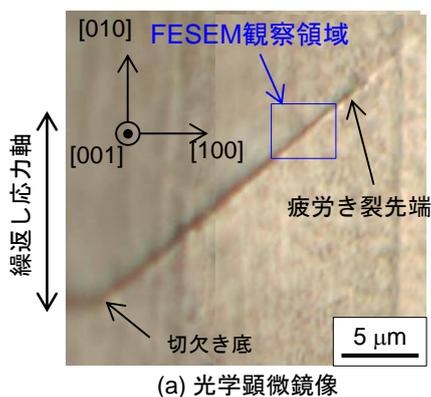


図7 膜厚約300 nmの薄膜における疲労き裂進展 ( $\sigma_{\max} = 20$  MPa)

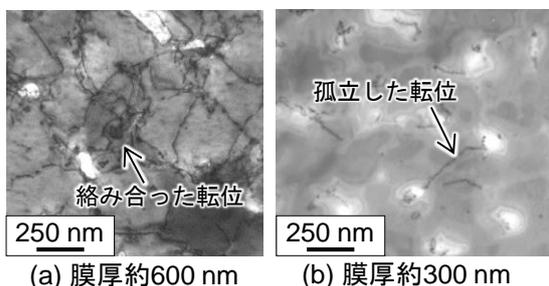


図8 透過電子顕微鏡による転位の観察

なくなった。疲労荷重を負荷する前の薄膜の透過型電子顕微鏡像を図8に示す。膜厚約600 nmの薄膜においては、絡み合った転位が観察されたのに対し、膜厚約300 nmにおいては孤立した転位が観察された。また、膜厚が減少すると転位密度が減少することがわかる。このことから、膜厚約600 nmから約300 nmに減少すると、転位の運動に膜厚効果が現れ、これにより入込み・突出しなどの疲労損傷の形成が困難となり、疲労き裂進展機構に膜厚効果が現れたと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計5件)

- ① 近藤俊之, 森國友章, 平方寛之, 箕島弘二, "単結晶銅ナノ薄膜の疲労き裂進展", 日本材料学会 第64期学術講演会, 山形大学, 710 (2015-5).
- ② 近藤俊之, 吉田高德, 森國友章, 平方寛

之, 箕島弘二, "自立単結晶銅ナノ薄膜の疲労き裂進展の膜厚依存性", 日本機械学会 2015年度年次大会, 北海道大学, J2210106 (2015-09).

- ③ 近藤俊之, 吉田高德, 平方寛之, 箕島弘二, "単結晶自立銅ナノ薄膜の疲労き裂進展のその場観察", 日本材料学会 第17回破壊力学シンポジウム, 京都テルサ, 講演番号 106 (2015-10).
- ④ 吉田高德, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, "自立単結晶銅ナノ薄膜の疲労き裂進展機構", 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, 慶應義塾大学, OS1431-362 (2015-11).
- ⑤ 吉田高德, 近藤俊之, 平方寛之, 崎原雅之, 箕島弘二, "自立単結晶銅ナノ薄膜の疲労き裂進展に及ぼす膜厚効果", 日本機械学会 関西支部第91期定時総会講演会, 大阪電気通信大学, M312 (2016-3).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

近藤 俊之 (KONDO, Toshiyuki)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70735042