

銅ナノ結晶薄膜における繰返し変形および疲労損傷の微視的解析 Microstructural Analysis on Cyclic Deformation and Fatigue Damage Mechanisms in Nano-crystalline Copper Thin Films

田中 啓介^a, 菖蒲 敬久^b, 田中 浩人^a, 渡邊 勇人^a, 竹下 峻平^a, 大塚 一史^a
Keisuke Tanaka^a, Takahisa Shobu^b, Hiroto Tanaka^a, Hayato Watanabe^a, Syunpei Takeshita^a,
Kazushi Otsuka^a

^a名城大学, ^b(独)日本原子力開発機構
^aMeijo University, ^bJAEA

電着法で創製した銅のナノ結晶(CC-TU; 結晶粒径 29 nm)および超微細粒結晶(CC-B; 結晶粒径 237nm)薄膜に負荷除荷サイクルを加え、エネルギー 12 keV の単色光を用いて、X 線回折プロファイルのその場計測をした。回折プロファイルをフーリエ解析し、結晶子サイズの分布および転位密度を求め、ナノ結晶薄膜におけるひずみの負荷その後の除荷サイクルに伴う転位密度、結晶子サイズの変化挙動を明らかにした。さらに、超微細粒結晶薄膜の挙動と比較することからナノ結晶薄膜の結晶変形の特徴を抽出した。

キーワード: 銅ナノ結晶、回折プロファイル解析、転位密度、結晶子サイズ

背景と研究目的:

電子機器に対する小型化・高性能化の要求から電子部品の高密度化は年々進む傾向にある。これに従い、携帯電話やノート PC などで使用されるフレキシブル配線には、モバイル機器のヒンジ部での連続屈曲や持ち運びなどによる振動など負荷が、従来より厳しい条件で作用することになる。そのため、配線材料としての電着めっき銅薄膜の長期使用に対する健全性保証のためには疲労破壊の微視機構の解明と、薄膜の強化法の開発が強く求められている。金属薄膜の強化法として、結晶粒のナノ化が注目されており、なかでも電着法では電着条件の適正な選択により、欠陥のない均質なナノ結晶組織を創製することが可能である。申請者らは独自に工夫した電着法により、銅ナノ結晶薄膜を創製することに成功し、ステンレス陰極から薄膜をはがし、フリースタANDING膜として力学的特性を評価した[1, 2]。創製した膜の結晶粒径約 29 nm であり、ほぼ均質でランダムな配向を示す。また、このナノ結晶薄膜は、従来の電着法による銅薄膜の 2 倍以上の疲労強度を有しており、引張強度においても、通常のマイクロ結晶が 250 MPa 程度であるのに対して、超微細粒(CC-B; 結晶粒径 237 nm)、さらにナノ結晶(CC-TU; 結晶粒径 29 nm)と微細粒になるにしたがい、3 倍程度まで向上することが明らかになった。通常のマイクロメートルの結晶粒径の金属薄膜における塑性変形は、結晶粒内の転位の運動により支配されており、疲労では転位の不可逆運動の蓄積によりき裂が発生し、それが成長して破壊に至ることが明らかになっている。さらに、銅では繰返し変形により結晶成長が生じ、微細粒の効果を低減する。一方、ナノ結晶では結晶粒界の役割が大きくなることが予想されるが、変形や疲労の微視機構および結晶成長の寄与の詳細は不明である。

本研究の最終目的は、電着法で創製した薄膜における繰返し変形に伴う材料内部構造の変化を X 線回折法により測定することを基礎として、繰返し変形と疲労損傷の微視機構を明らかにすることである。本実験では、電着法により創製したナノ結晶銅薄膜(CC-TU; 結晶粒径約 29 nm)の繰返し変形における内部構造変化を測定し、超微細粒銅薄膜(CC-B; 結晶粒径約 237 nm)の挙動と比較することからナノ結晶変形の特徴を抽出する。

実験:

測定試料は膜厚が 10 μm の 2 種類の純銅薄膜である。硫酸銅浴を用いた電着法により結晶粒径が約 29 nm のナノ結晶(CC-TU)薄膜、および比較材として結晶粒径が約 237 nm の超微粒子結晶(CC-B)薄膜を創製した。薄膜は基板から剥離したフリースタANDING薄膜である。この薄膜を引張負荷装置に装着し、負荷装置自体をゴニオメータの試料台 x-y-z ステージ上に搭載した。

エネルギーが 12 keV の単色光を使用した。光学系は、入射側に 0.5x0.5 mm スリットを、受光側には 1x10 mm のダブルスリットを設置し、シンチレーション検出器で記録した。Fig.1 が実験状態である。回折は θ -2 θ スキャンで記録した。また、真空パスにより空気散乱を最小にした。ニッケルの 200、400 の 2 つの回折プロファイルの測定を行った。一プロファイルを 60 点で計測した。負荷ひずみ零から、段階的にひずみ 1.5% まで増大させ、その後段階的に除荷した。この間、荷重の変化も記録し、応力-ひずみ関係を求めた。

測定回折プロファイルをフーリエ解析し、結晶子サイズ、微視的格子ひずみおよび転位密度を求め、CC-TU と CC-B 薄膜の挙動を比較することからナノ結晶薄膜の結晶変形の特徴を抽出する。測定したプロファイルの前処理は以下の手順で行った。LP 因子の補正、平滑化、バックグラウンド除去、プロファイルの擬フォークト関数によるフィッティング、装置の広がり除去である。

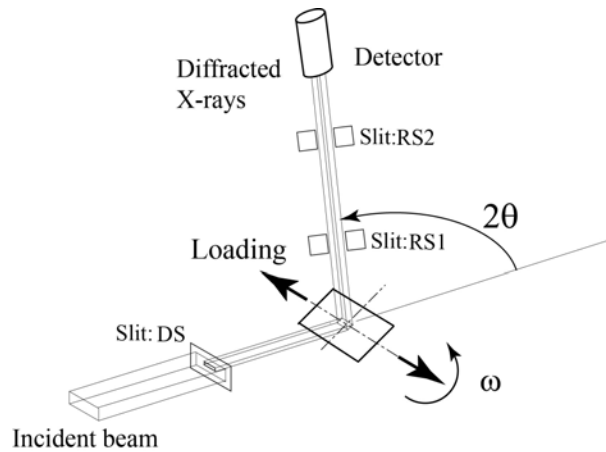


Fig.1. Experimental set-up.

結果および考察：

回折ペア 200-400 を用いたフーリエ解析により結晶子サイズの分布および転位密度の評価をした。フーリエ係数の余弦係数 A_L は結晶子サイズによる項 A_L^S とひずみによる項 A_L^D との積で与えられる。結晶子サイズの分布は、 A_L^S と L の関係から、コラム長さ L の面積平均 $\langle L \rangle_{\text{area}}$ および体積平均 $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ が求められる。さらに、結晶子サイズの分布関数を対数正規分布と仮定して、これらの量から分布の中央値 D_0 および分散 σ が求められた。Fig.2 には電着後の CC-TU 薄膜と CC-B 薄膜の結晶子サイズの分布を、引張前、1.5% ひずみ、完全除荷後について示す。CC-TU 膜の中央値は 28.3 nm であり、CC-B 膜の中央値は 52.4 nm であり、粒径分布の広がりも CC-TU の方が小さい。CC-TU 膜でのサイズは TEM (透過電子顕微鏡) で測定したサイズにほぼ等しいのに対して、CC-B 膜のサイズは TEM で測定したサイズより小さい。負荷ひずみを加えると減少し、除荷後はやや大きくなる。また、CC-B の除荷後はサイズ分布の広がりが大きくなる。

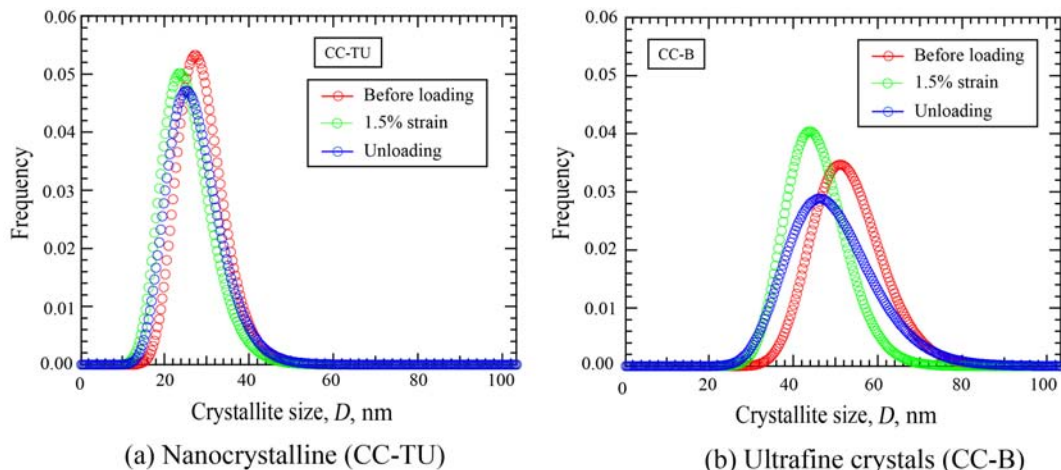


Fig.2. Distribution of crystallite size of Cu thin films.

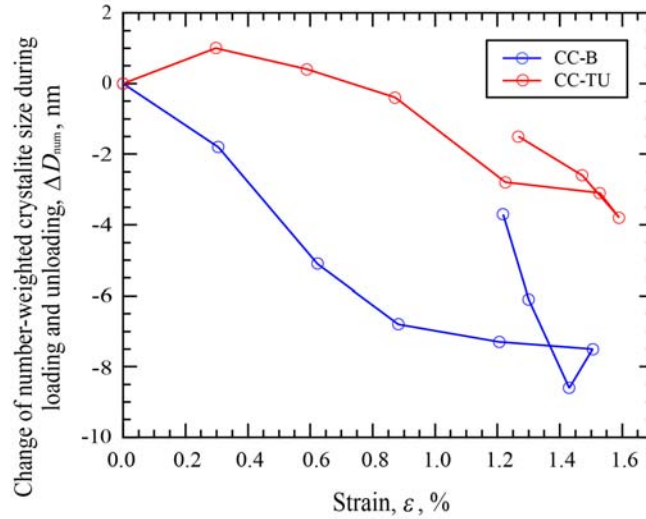


Fig.3. Change of crystallite size during loading and unloading.

Fig.3 は負荷除荷 1 サイクルでの結晶子サイズの変化量を示す。CC-TU での結晶子サイズは、変形の初期では変化しないのに対して、CC-B では小さなひずみでも変化が認められる。ひずみに対する変化量は CC-TU の方が CC-B に比較して少ない。いずれの場合にも除荷ともなって増加する。

一方、転位密度はコントラスト因子を介してひずみと関係する。200-400 回折ペアのコントラスト因子は等しくかつ平均値は理論計算されているため、200-400 回折ペアを用いて、ひずみ項 A_L^D と L の関係から転位密度の評価を行った。転位密度の引張前からの変化量と負荷ひずみとの関係を Fig.4 に示す。CC-TU 膜ではひずみに対して直線的の上昇し、除荷では直線関係で減少し、完全除荷後も転位は残る。一方、CC-B 膜での転位密度のひずみに対する変化はほぼ同じ傾向であるが、増加量そのものは小さい。また、除荷時には転位密度は減少し、完全除荷後も残留転位が存在する。この様に残留転位の蓄積が疲労き裂の発生に繋がるものと考えられる。フーリエ解析を用いることによって転位密度、結晶子サイズの負荷・除荷サイクルによる結晶変形挙動が明確に捉えられることが確認できた。

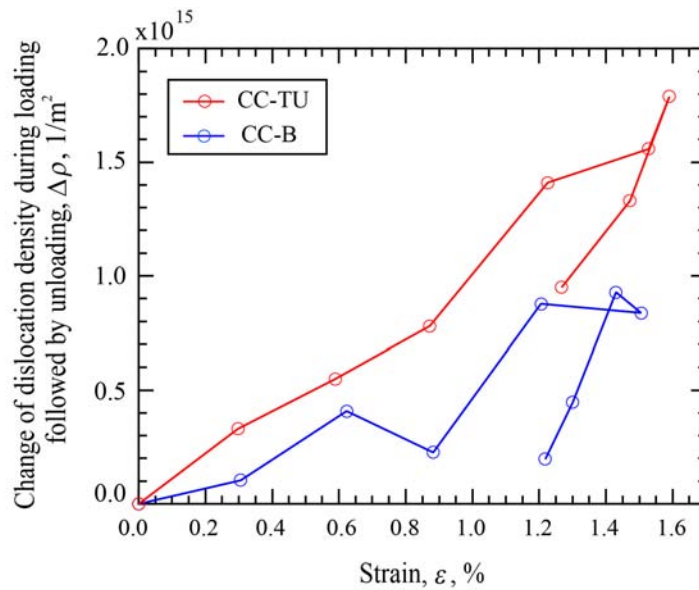


Fig.4. Change of dislocation density during loading and unloading of Cu thin films.

今後の課題：

本実験において、一定ひずみの負荷中に荷重が低下する減少が見られた。これは、測定中の材料のクリープ変形によるものであり、より短時間での計測が必要である。さらに、111, 200, 220, 311, 222, 400 の 6 つの回折面を全て使用した場合のフーリエ解析手法、および装置の広がり測定法についても、より精度を向上させる必要がある。ナノ結晶になるとアンジュレータ光源でも必ずしもピーク強度が増大するわけではない。光源の平行性を落として、発散角をやや大きくして使用することが必要となるであろう。また、装置広がりを求めるための標準粉末として、NIST の LaB6660b、およびシリコン 640d は光源の平行度が高い光源に対しては連続リングとはならず乱れたプロファイルとなる。さらに粒径の小さい粉末を使用するか、あるいは測定中に NIST 標準粉末試料の回転が必要である。

参考文献：

- [1] 田中啓介、他、材料、**59** (4)、315-321 (2010)
- [2] 田中啓介、他、材料、**61** (12)、946-952 (2012)