

微小領域における金属材料の材料力学

— II. 金属材料のサイズ効果と機械的特性の評価 —

曾根 正人*

前章では、ナノメートルの結晶粒を有するニッケルめっき、サブミクロンからミクロンメートルの結晶粒を有するニッケルめっきの微小領域における結晶組織の解析法について議論した。これら二種類のめっきは、それぞれ産業上極めてありふれためっき浴であるワット浴とスルファミン酸浴から作製したものである。エッチングと組み合わせた光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡およびX線回折法といった金属組織解析法の中核をなす分析技術を利用してなお、粒径の誤算があり得ることを示した。我々が組織解析を行う場合は、その金属材料の作製方法を調査・確認し、過去の結晶組織に関する研究論文を調べる。そして、想定されるサイズに合わせた分解能を有する解析法を選択し、その解析法に合わせたサンプル作製方法で試験片を作製し、組織解析を行えば信頼性の高い分析結果が得られる。更に硬度や降伏強度など機械的特性評価を行い過去の文献と比較して、その妥当性を確認すれば良い。逆を言えば、金属材料の組織解析には、対象となる金属材料の基礎知識と材料解析法のマッチングが必要であり、対象となる金属材料の理解と実験経験がない場合には致命的なミスを生じかねない。

この回では、なぜ微小サイズの金属材料の物性評価をする必要があるのか、その場合金属材料のサイズ効果とはどのようなものであり、どのような解決すべき課題があるかを議論する。そして金属材料のサイズが、その機械的特性にどのような影響を与えるかを、測定方法を含めて議論する。

2.1 微小サイズの金属材料を評価する必要性

エレクトロニクスの高機能化に伴い、電子回路およびその周辺を構成する配線および様々な部材が微細化している⁽¹⁾。特に半導体の超微細銅配線はナノメートルレベルに到達している。そしてその半導体技術から生まれた微小電気機械シス

テム(Micro Electro Mechanical Systems: MEMS)技術においては、機械的構造部材がマイクロメートルサイズで作製されている。現在のMEMSの中心的な材料はシリコンである。シリコンは軽量であり、破断強度も2.6 GPaに達し、非常に強靱である。しかしながら、シリコン材料でもマイクロメートルサイズの構造部材としてMEMSに利用する場合には、バルクのシリコン材料より疲労強度は低下する。これは、微細化に伴い、酸化シリコン層の厚さが相対的に大きくなるためである⁽²⁾。従って、微細なサイズの材料を実用のサイズで機械的特性評価する必要がある⁽¹⁾。

MEMS技術は加速度センサの高機能化と微小化に応用されているが、最近更なる高感度化の実現が報告されている。東京工業大学のMasuらは、MEMS加速度センサの構成材料をシリコンから高密度の金属材料に変更することで、超高感度化を実現することを報告している⁽³⁾⁽⁴⁾。この高感度MEMS加速度センサの実現により、パーキンソン氏病などの神経性難病の早期診断が期待できる。図2.1に金属材料で作製したMEMS加速度センサの心臓部を示す。重力を感知する錘(Proof Mass)、ばね、支持体およびストッパー全てが金属材料、詳しくは金めっきでできている。更に、2019年にこの金で作製した超高感度MEMS加速度センサにより、いままで計測が難しいとされている「筋音」が観測できることを報告している⁽⁵⁾。

このように金属材料のMEMS構造部材への応用は、高感度化や高機能化という点で、重要かつ広い可能性を有している。しかしシリコン材料と同様、微小な金属材料をエレクトロニクスへ応用する時に、図2.1のような複雑な三次元金属構造からなるMEMSにおいてその構造部材の信頼性を保証するための機械的特性評価が必要なのは明らかである。ただしシリコンなど無機材料と異なり、微小金属材料には独特な

* 東京工業大学科学技術創成研究院；教授(〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259-R2-35)
 Mechanics of Metallic Materials in Micro-Scale — II. Size Effects of Metallic Materials and the Mechanical Property Evaluation—;
 Masato Sone (Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)
 Keywords: *mechanical property, single crystalline metal, multi-crystalline metal, size effect, nano-crystalline metal*
 2020年5月25日受理[doi:10.2320/materia.59.537]

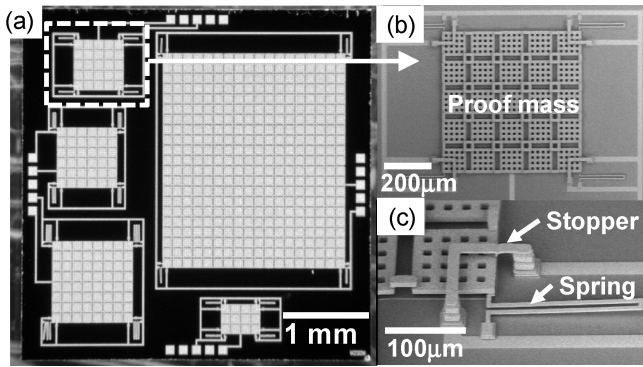


図2.1 金めっきをベースとした高感度 MEMS 加速度センサ⁽³⁾. (a)チップの写真, (b)金属錘の SEM 像, (c)ストップおよびばねの拡大図

議論が必要である。

2.2 マイクロメートルサイズの機械的特性評価法

材料のサイズ効果と聞かれた場合、材料サイズが数ナノメートルから数十ナノメートルになった時に発現する量子サイズ効果やヴァイスドメインなど、量子力学が扱うべき領域を想像することもできる⁽⁶⁾。Heisenberg の不確定性原理が支配する微小極限では、当然バルクの金属とは異なった量子的性質を示すのである。例えば、Takayanagi らが発見した金属ナノワイヤでは、断面に金原子 8 個が充填し直径 5.77 ナノメートルの極微小構造を形成している⁽⁷⁾。この場合、バルク金の理論的降伏強度 1.48 GPa、また原子理論的降伏強度 3.56 GPa さえも超える 12 GPa の降伏強度を有するという報告もある⁽⁸⁾。これはナノ領域では転位が存在せず完全結晶を形成していること、および安定な結晶構造あるいは分子構造がバルクとは異なることが理由である。金属のナノメートルサイズの領域は非常に魅力的な分野であるが、エレクトロニクスに应用するためには技術的な課題が残っている。

MEMS に用いる材料のサイズは、マイクロメートルである。金属ナノワイヤからバルク材料との間には大きな機械的特性の差がある。数ナノメートルの金属ナノワイヤとバルクとの機械的特性との大きな違いは、機械的特性を支配する因子が金属結合であるのか、あるいは転位であるのかである。マイクロメートルの金属材料に関しては後者である。

それでは、金属のマイクロメートルサイズの機械的強度を測定するとき、どのような方法があるだろうか？材料工学を学んだ場合、まず硬さ試験、そしてナノインデンテーション法が考えられるだろう。ビッカース硬さやロックウェル硬さなどの硬さ測定は、試験片の作製の容易さからも非常に便利な方法である。しかし、硬さ測定およびナノインデンテーション法では材料にインデントを打ち込むという工程を行う。この場合、複雑な応力場を介して機械的特性を議論するのであり、一般的な圧縮・引張・曲げなどの機械的試験と比較し限定された特性解析結果しか与えない。図2.1に示す MEMS の金属構造体を確認すれば明らかであるが、MEMS

内部では曲げ変形や圧縮変形が起こる。

そこで Nix らは、微小材料試験法を開発した⁽⁹⁾。この方法は、集束イオンビーム (FIB) 加工機で数十ナノメートルから数マイクロメートルサイズの円筒状圧縮片を作製し、マイクロインデンテーション装置を改良した装置で圧縮試験を行うものである。この方法は世界的に広く利用されている。この形状は円筒形を目指して作製されるが、FIB 加工機の Ga ビームの幾何学的特性上、テーパを有する円錐体形状になる⁽¹⁰⁾。この場合、得られた機械的特性値を応力に変換する時には工夫が必要である。この方法論のように、マイクロメートルの材料の機械的特性を調べる場合、試験装置開発と微小材料試験片の開発が同時に必要である。

日本では Takashima らが東京工業大学で 2001 年に微小材料試験装置を独自に開発している⁽¹¹⁾。現在著者らが利用している装置(図2.2参照)はその発展形である。この試験機の特徴は、MEMS に用いる数ミクロンから数十ミクロンメートルのサイズの材料の機械的特性を解析できることにある。この装置を用いることで、図2.3に示すように $10 \times 10 \times 20$ マイクロメートルの角柱試験片の微小圧縮試験を行うことができる⁽¹²⁾。この角柱試験片は我々のグループで提案したものであり、FIB の Ga ビームを制御することでテーパがなく、同時に Ga イオンの材料表面への注入を極限まで減少可能である。従って、機械的特性試験結果の再現性は非常に高い上に、公称応力への変換も容易である。

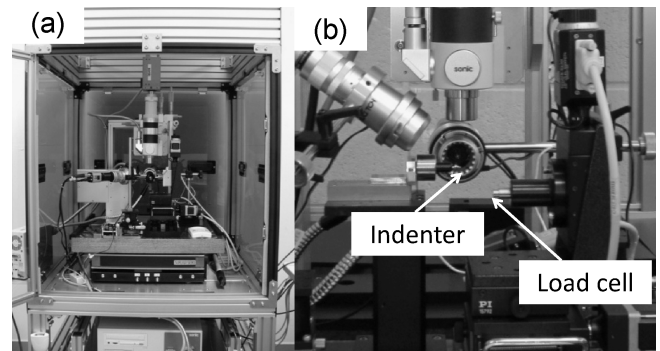


図2.2 微小材料試験装置. (a)外観図, (b)圧子およびロードセルの拡大写真

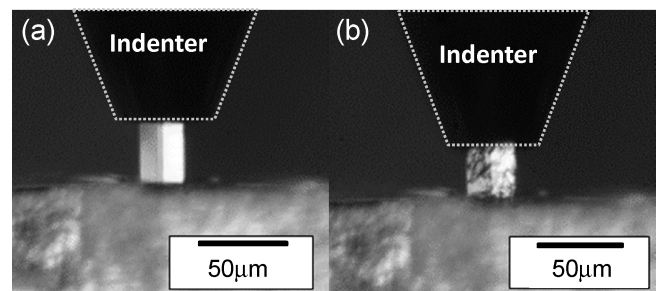


図2.3 微小金属材料試験片の圧縮試験の様子. (a)試験前, (b)試験後

2・3 単結晶金属材料のサイズ効果

前節で、バルクとの機械的特性を支配する因子は転位であり、それが金属ナノワイヤと大きく異なっていると記述した。それでは、どのようにサイズ効果があるのだろうか。マイクロメートルサイズの金属材料では、二つのパラメータによって機械的特性が強く影響を受ける⁽¹³⁾。一つはサンプルサイズであり、もう一つは結晶粒径である。サンプルサイズに影響することに関しては、Nixらは、転位が材料表面に移動して抜けることにより、完全結晶化する現象を透過型電子顕微鏡によって明らかにしている⁽¹⁴⁾。すなわち転位欠乏機構が働いている。それでは、実際の金属材料のサイズ効果を確認する。図2.4に、微小材料試験装置(図2.2)を用いた同一結晶方位(111)の単結晶ニッケル試料の圧縮変形の様子を示す⁽¹⁵⁾。図2.4(a)は5×5×10、(b)は10×10×20、(c)は20×20×40マイクロメートルの角柱試験片である。単結晶サンプルの変形後はそれぞれ、下の(d)(e)(f)に対応しており、多数のすべり線が見られるとともに、鋭い折れ曲がりが見られる。これらは、微小単結晶の圧縮変形に典型的なものである。図2.5に、図2.4の三種類の角柱試験片の圧縮試験結果に、30×30×60マイクロメートルの角柱試験片の結果を合わせた公称応力—ひずみ曲線を示す。ここでは、ひずみをクロスヘッドの変位から算出している。この図から、明らかにサンプルサイズの減少とともに降伏強度は上昇している。また試験後の単結晶材料表面には数多くのすべり線が見られ、転位の運動によって変形したことが確認できる。試験片のサイズを減少することにより材料の強度が上昇するサンプルサイズ効果は昔から知られており、金やニッケルなどfcc単結晶材料に関して、以下の式が成り立つことが知られている⁽⁹⁾⁽¹³⁾。

$$\tau/\mu = A(d/b)^m$$

ここで、 τ ：臨界分解せん断応力、 μ ：せん断剛性、 d ：試験片サイズ、 b ：バーガースペクトルの大きさとしたとき、 A 、

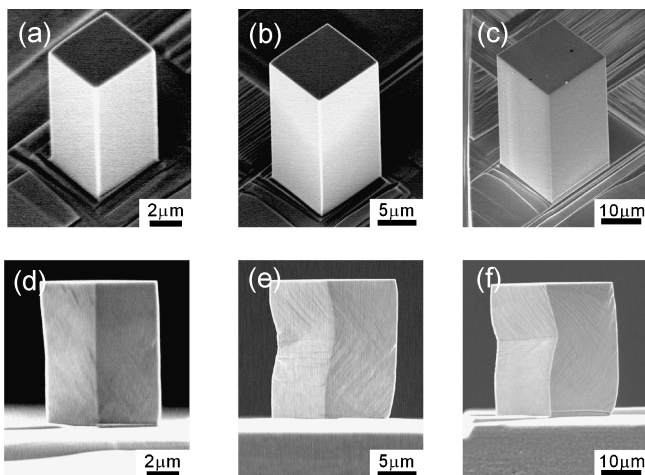


図2.4 (111)単結晶ニッケル試験片の圧縮試験の様子。(a, b, c)：試験前、(d, e, f)：試験後、(a, d)：5 μm × 5 μm × 10 μm 、(b, e)：10 μm × 10 μm × 20 μm 、(c, f)：20 μm × 20 μm × 40 μm

m を定数である。この式よりサンプルサイズ効果は、内部転位の運動に起因した強度上昇であることが考えられている⁽¹⁶⁾。

この公称応力—公称ひずみ曲線から、不思議な結果に気が付くはずである。微小圧縮試験では原点における傾きがヤング率に対応していることが知られているが、図2.5からサイズに依存して勾配が変わっていること、更にそこに規則性がないことである。しかもその変化はあまりにも大きすぎる。これは微小材料試験においてしばしば観測される現象であり、試験片の基板材料の剛性および、試験機のインデントーやロードセルの剛性が試験結果に干渉するためである。マイクロメートルサイズでこの問題は回避できず、それ故、この領域におけるヤング率の測定には、別の計測方法が必要である。これに関しては、別の回で述べる予定である。

2・4 微小多結晶金属材料の機械的特性

前節で、マイクロメートルサイズの単結晶材料のサイズ効果について議論した。しかし現実のMEMSの構成材料に用いるためには、単結晶では機械的特性が小さすぎる。結晶粒微細化強化をした多結晶金属材料が好ましいことは明らかである。多結晶金属材料の機械的特性への結晶粒サイズの効果としては、二つの大きな場合がある。

一つは、結晶粒サイズ(G ： μm)と、サンプルサイズ(S ： μm)のサイズ比(S/G)である。単結晶の場合は、 $S/G=1$ である。前節では議論していなかったが、単結晶ニッケルのサイズ効果が明確に示すことができたのは、結晶方位を(111)にそろえたためである⁽¹⁵⁾。当然のことながら、結晶方位が異なれば、最大シュミット因子が違うため異なったすべり変形と降伏強度を示す。 S/G が小さい場合では、構成する結晶粒の結晶異方性が現れ、降伏強度は試験回数に対して広い分布を有する⁽¹⁷⁾。従って、 S/G の増加とともに、細粒化強化機構により降伏強度は上昇すると同時に、降伏強度の分布は小さくなる。実用的には、 S/G が30以下の場合には、試験回数を多くしないと一定の値は得られない。

もう一つは、多結晶金属におけるサイズ効果である。そこ



図2.5 (111)単結晶ニッケルの微小圧縮試験による公称応力—ひずみ曲線。

で厳密にナノ結晶サイズを調べる必要があり，**図2.6**にナノ結晶粒ニッケルの透過型顕微鏡写真とそれを解析して得られた結晶粒サイズの分布を示す⁽¹⁸⁾．透過型電子顕微鏡写真の500個の結晶粒の平均を取った結晶粒径は7.7ナノメートルであり，Scherrer法により計算した結晶粒径8.0ナノメートルと一致している．**図2.7**に，ナノ結晶ニッケルから作製した，**図2.4**と同じサイズの微小角柱試験片の圧縮試験前後の走査型電子顕微鏡写真を示す．単結晶ニッケルの変形と異なり，滑らかな変形を示している．これは，ポリマーやナノ結晶材料で見られる等方性材料の典型的な変形である．サイズ変化とともに大きな変化は見られない．

図2.8にナノ結晶粒ニッケルから異なる大ききで作製した微小角柱試験片の公称応力-ひずみ曲線を示す⁽¹⁷⁾．この結果から，ナノ結晶ニッケルにおいてもサイズ効果が明らかに見えること，更にその強度は3 GPa以上の値を示すことがわかる．

図2.9に単結晶およびナノ結晶ニッケルの降伏強度をサンプルサイズに対してプロットした．特にナノ結晶ニッケルの場合は流動応力も一緒にプロットしている．この図から，単結晶では明確なサンプルサイズ効果が見られること，ナノ結晶では単結晶と比較すると小さいがサンプルサイズ効果が見

られることが明らかになった．

2・5 微小サイズの金属材料の機械的特性

今回は，なぜ微小サイズの金属材料を評価する必要があるかについて，その産業的な意味を議論し，そのうえで微小サイズ金属材料の機械的特性の評価手法を述べた．同時に微小サイズの単結晶ニッケルのサイズ効果を，著者のグループの実験結果を基に議論した．そのうえで，実用的に重要な多結晶金属材料における機械的特性を，結晶粒サイズとサンプルサイズのサイズ比と，サンプルサイズ効果を，実際の微小圧縮試験から得られた公称応力-ひずみ曲線を基に議論した．また，微小金属材料のヤング率測定において，圧縮試験のような一般的な評価方法が適応できないことなどを概論した．

今回議論した微小圧縮試験は，MEMS材料の評価手法としてはかなり強力な技術であり，金属めっきの材料設計において非常に有益な情報を与える．前回の金属の微細材料の組織解析手法と今回議論した微小材料の機械的特性評価手法を融合することで，微小金属めっき材料の固溶強化，析出強化および複合化強化を機能的に評価可能である．次回はこの詳細を説明する．

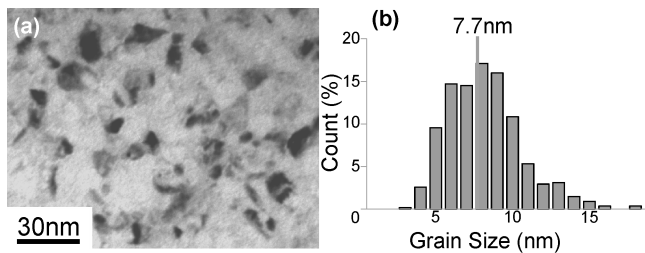


図2.6 ナノ結晶ニッケルめっき試験片の透過型電子顕微鏡写真(a)および粒径の分布(b)．

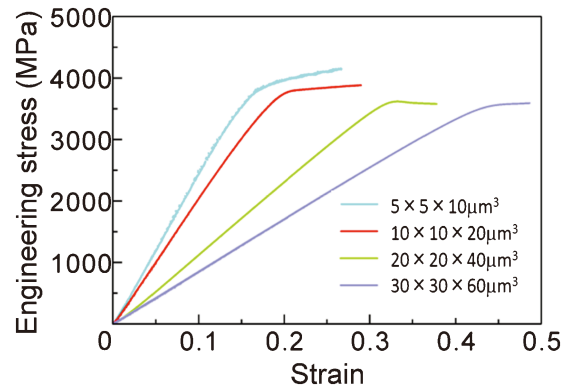


図2.8 ナノ結晶ニッケルめっきの微小圧縮試験による公称応力-ひずみ曲線．

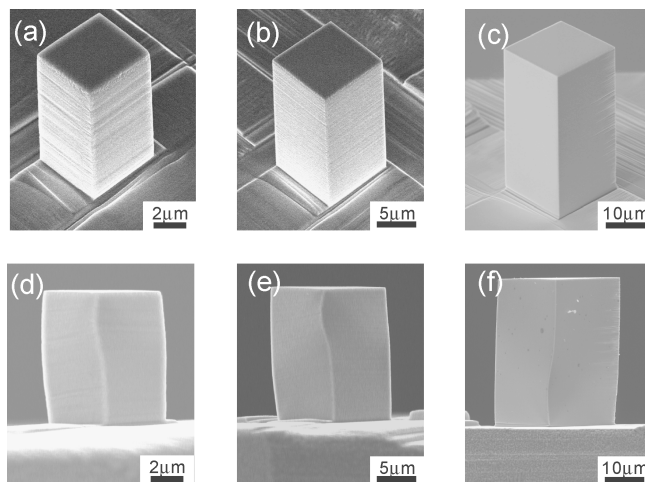


図2.7 ナノ結晶ニッケルめっき試験片の圧縮試験の様子．(a, b, c)：試験前，(d, e, f)：試験後，(a, d)：5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ，(b, e)：10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ，(c, f)：20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$

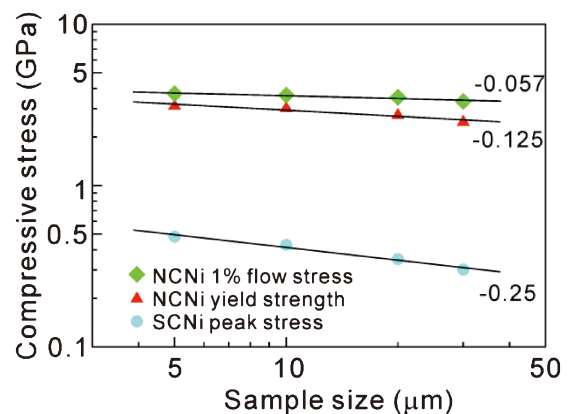


図2.9 単結晶ニッケルおよびナノ結晶ニッケルめっきの微小圧縮試験によるサンプルサイズに対する1%流動応力，0.2%降伏応力の両対数プロット．

文 献

- (1) 肥後矢吉編著: ちいさなものをつくるためのナノ/サブミクロン評価法, コロナ社, (2015), 75-86.
- (2) C. L. Muhlstein, S. B. Brown and R. O. Ritchie: Journal of Microelectromechanical Systems, (2001), 593-600.
- (3) D. Yamane, T. Konishi, T. Safu, K. Tachibana, M. Teranishi, C.-Y. Chen, T.F.M. Chang, M. Sone, K. Machida and K. Masu: 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS), IEEE proceedings, (2017), 2187-2190.
- (4) M. Sone and K. Masu ed.,: Novel Metal Electrodeposition and the Recent Application, Intech Open, (2019), 133-153.
- (5) T. Koga, T. Ichikawa, N. Tanaka, T. Ogata, H. Ora, D. Yamane, N. Ishihara, H. Ito, M. Sone, K. Machida, Y. Miyake and K. Masu: 2019 IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS), IEEE proceedings, (2019), 1-4.
- (6) L. Cademartini and G. A. Ozin: Concepts of Nanochemistry, Wiley-VCH, (2009), 19-22.
- (7) Y. Kondo and K. Takayanagi: Science, **289**(2000), 606-608.
- (8) K. Gall, J. Diao and M. L. Dunn: Nano Lett., **4**(2004), 2431-2436.
- (9) M. D.Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando and W. D. Nix: Science, **305**(2004), 986-989.
- (10) H. Fei, A. Abraham, M. Cahwla and H. Jiang: J. Appl. Mech., **79**(2012), 061011.
- (11) K. Takashima, Y. Higo, S. Sugiura and M. Shimojo: Mater. Trans., **42**(2001), 68-73.
- (12) T. Nagoshi, A. Shibata, M. Sone and Y. Todaka: 2011 Materials Research Society, Materials Research Society Symposium Proceedings, **1297**(2011), 169-174.
- (13) J. R. Greer and J. T. M. De Hosson: Pro. Mater. Sci., **56**(2011), 654-724.
- (14) K. J. Hemker and W. D. Nix: Nature Mater., **7**(2008), 97-98.
- (15) T. Nagoshi, M. Mutoh, T. F. M. Chang, T. Sato and M. Sone: Mater. Lett., **117**(2014), 256-259.
- (16) T. Nagoshi, T. F. M. Chang and M. Sone: J. Japan Inst. Met. Mater., **80**(2016), 7-12
- (17) M. Mutoh, T. Nagoshi, T. F. M. Chang, T. Sato and M. Sone: Microelectron Eng., **111**(2013), 118-121.
- (18) T. Nagoshi, T. F. M. Chang, T. Sato and M. Sone: Microelectron Eng., **110**(2013), 270-273.



曾根正人

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1996年 東京工業大学・理工学研究科博士課程修了
(博士(工学))
1996~2000年 日本石油株式会社・中央技術研究所・研究員
2000~2005年 東京農工大学・工学部・助教
2005~2017年 東京工業大学・精密工学研究所・准教授
2017年~現職
専門分野: 材料工学
◎エレクトロニクスや医用 MEMS センサ用材料創成
と材料評価技術開発を中心に活動。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★