

微小領域における金属材料の材料力学

—Ⅲ．微小金属材料の機械的特性への集合組織・合金化・双晶および不純物の効果—

曾 根 正 人*

この講座では、第一回に微小材料を扱うための組織解析方法を説明し、光学顕微鏡・X線回折法・走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡の相補的解析とそれぞれの計測限界の重要性を議論した。第二回では微小材料の機械的特性を測定する上でのサンプルサイズや結晶粒サイズの効果を議論するとともに、マイクロメートルサイズの大きさに独特の問題を議論した。議論する金属材料としては、基本的に純物質の金属、特に電気めっき材料を対象にした。電気めっき材料は、基本的に結晶粒が小さく、同時に集合組織も小さい。したがって、材料として均質な部類に分類されるため、機械的特性の議論に対しては扱いやすい。

今回の講座では、この微小金属材料における様々な結晶組織、合金化さらに不純物がどのように材料の機械的特性に影響を与えるかについて、実験結果に基づいて議論する⁽¹⁾。金属材料のサンプルサイズが小さい場合には、金属材料の結晶組織および不純物はバルク材料とは異なる影響を機械的特性に与える可能性がある。今回は特に、電気めっき材料の機械的強度への集合組織、合金化、双晶及び不純物の影響をマイクロメートルサイズで議論する。

3・1 微小金属材料における集合組織の影響

第二回目の講座で、微小材料試験、特に微小圧縮試験を用いることで、金属の結晶粒がどのようにマイクロメートルサイズの金属材料における機械的特性に影響するかを明らかにした⁽²⁾⁽³⁾。図3.1に、めっき材料のような薄膜材料から集束イオンビーム(FIB)加工機を用いた微小角柱試験片の加工方法を示す⁽⁴⁾。この図より薄膜に対してFIBをどの方向から

照射するかにより、マイクロメートルレベルの角柱試験片を薄膜に対して様々な方向に作製できることはわかる。

典型的な例として、図3.2にシアン金めっき浴から作製した純金めっきの微小角柱試験片(微小金角柱試験片)の走査イオン顕微鏡(SIM)像を示す⁽⁵⁾⁽⁶⁾。ここでシアン金めっきは金めっきの代表的なものであり、我々が日常で触れる機会のある金めっき材料であることを強調しておきたい。SIM像を用いることで、結晶粒の方位の違いが色の違いとして示される。図3.2(a)は結晶成長の方向(すなわちめっき膜に鉛直の方向)と角柱の長軸が垂直であり、図3.2(c)では平行である。これらの図から、シアン金は繊維状集合組織を呈しており、結晶粒方位の一致する柱状領域(柱状ドメイン)の直径はおおよそ数マイクロメートルであることがわかる。これを圧縮した結果が、それぞれ図3.2(b)および(d)である。図3.2(b)においては微小金角柱試験片では圧縮変形において脆性破壊が見られている。純金バルク材料は典型的な延性材料であるにもかかわらず、脆性破壊が見られている。特に集合組織における結晶方位の異なる領域の境界で破壊が起こっている⁽⁷⁾。

図3.3に図3.2の微小圧縮試験で得られた公称応力-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。この図より、3つの大きな知見が得られた。まず図3.2(a)に示す結晶成長の方向が角柱の長軸に対して垂直な試験片では650 MPaの降伏強度を示し、一方で図3.2(b)すなわち結晶成長の方向が角柱の長軸に対して平行な試験片では300 MPaの降伏強度を示している。純金バルク材料の降伏強度は50~200 MPaとして報告されており⁽⁸⁾、どちらも純金の強度より大きい。また脆性破壊を示すにもかかわらず、純金バルク材料より強度が大きい。次に重要な点は、結

* 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 III. Effects of Texture, Alloying, Twin and Impurity on Mechanical Property of Micro-size Metal; Masato Sone (Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Keywords: *micro-size, mechanical property, texture, twin structure, alloying, impurity, strengthening*

2020年7月7日受理[doi:10.2320/materia.59.618]

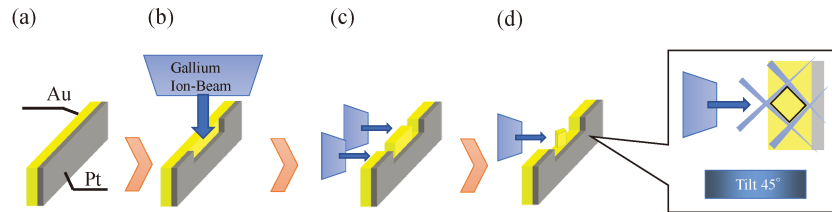


図3.1 FIBによる微小角柱試験片の作製工程。(a)プラチナ上にめっきした材料の切断および断面研磨, (b) FIBによる端面からのめっき部分の切り出し, (c)角柱の粗加工, (d)精密加工。

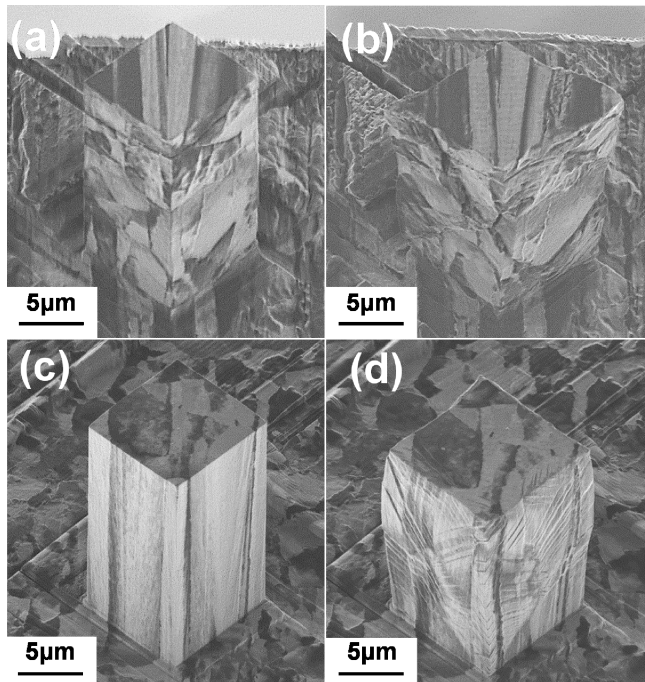


図3.2 微小圧縮試験前後のシアン金めっき浴で作製した微小金角柱試験片 ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$) のSIM像。(a), (b): めっき成長方向と角柱長軸が垂直, (c), (d): 平行, (a), (c): 試験前, (b), (d): 試験後。

晶成長の方向と角柱の長軸の方向との関係で二倍程度異なる降伏強度を示すことである。これに関しては、集合組織の違いが影響している可能性がある。最後に、650 MPa という降伏強度であり、数マイクロメートルの柱状ドメインの影響としては、あまりにも大きく強化されていることがわかる。

そこで、図3.4に示すX線回折パターンと電子線後方散乱回折(EBSD)パターンを計測した⁽⁶⁾。X線回折パターンからはその大きな半値幅からナノ結晶の存在が示され、Scherrerの式から14.7 nmの結晶粒径が計算された。この結晶粒径は650 MPa という高い降伏強度を説明する。しかしEBSDからは1~3マイクロメートルの方位の異なる柱状ドメインの存在を明示している。これは矛盾しているように見える。そこで、図3.5にこの金めっき材料の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。このTEM像から約10ナノメートル直径の柱状微細粒を確認できる。このTEM像はX線回折パターンか

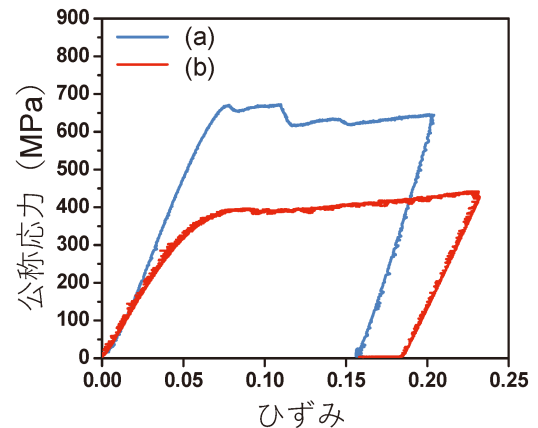


図3.3 シアン金めっき浴で作製した微小金角柱試験片の公称応力-ひずみ曲線。めっき成長方向と角柱長軸が垂直(a)および平行(b)。

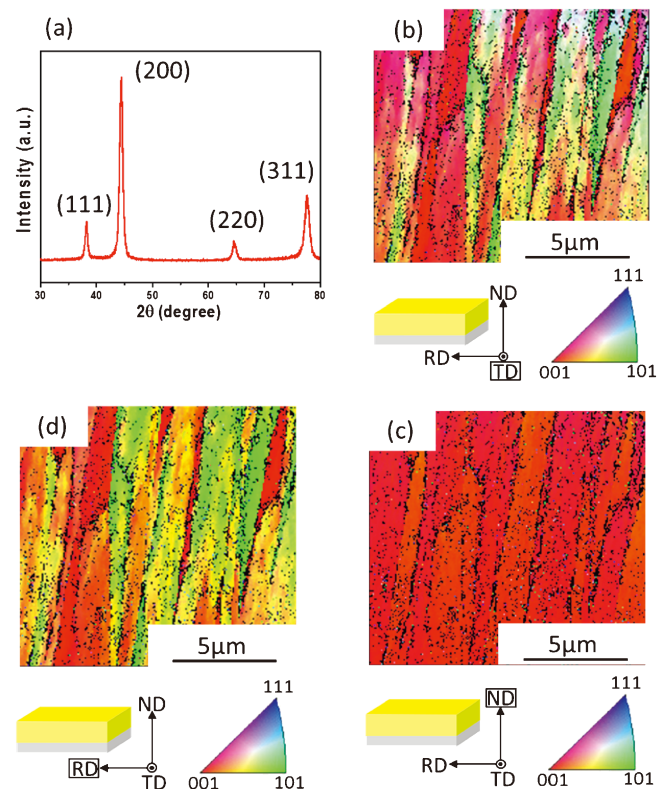


図3.4 シアン金めっき浴で作製した金めっきのX線回折パターン(a), およびEBSD像(b)TD, (c)ND, (d)RD。

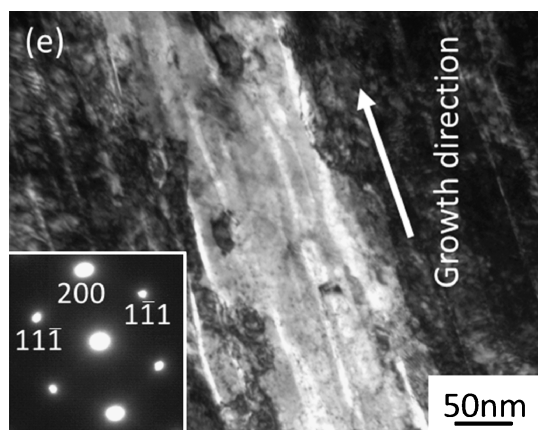


図3.5 シアン金めっき浴で作製した金めっきのTEM像.

ら得られる結晶粒径の値と一致している．従って，シアン金という最もありふれた金めっき材料でも，約10ナノメートルの柱状ナノ結晶粒と数マイクロメートルの柱状ドメインからなる複雑な繊維状集合組織を階層的に有しているのである⁽⁶⁾．また，EBSDパターンでは，当然ながら約10ナノメートルの等軸な柱状ナノ結晶粒を判別することはできない．これは，EBSDパターンを計測するSEMの分解能から起因している．

更にこの結果から，興味深いことがある．降伏強度650 MPaという高い降伏強度は10ナノメートルの柱状ナノ結晶組織に起因しており，脆性は数マイクロメートルの柱状ドメインの境界に起因している．シアン金めっきの集合組織に対する降伏強度の変化は，マイクロメートルサイズの柱状粒を有するニッケルの研究結果⁽⁹⁾と比較しても非常に大きいものであり，ナノ柱状結晶粒が大きく影響している．従って，集合組織と結晶組織は別々に金めっき材料の機械的特性に影響している．

このような興味深いシアン金めっき材料の機械的特性は，金属材料に被覆されている金めっきの形状では顕在化しない可能性が高い．なぜなら硬度測定におけるインデンターの印加方向は，めっき被膜の成長方向に沿っている．これは，図3.3(c)から(d)の圧縮変形に対応しているからである．硬度測定では，このような脆性は見えにくいと思われる．

3・2 微小金属材料における合金化の影響

前節でシアン金めっきという極めてありふれた金属めっき材料を議論した．純金めっきであってもこれほどに複雑な結晶構造を有する場合がある．それでは，合金化によってどのような現象が起こるのかは興味深い．ここでは，金めっき浴においてシアン浴と並び一般的な亜硫酸めっき浴を選択し，金銅合金といったありふれた金合金めっき材料の特徴的な結果を議論する⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾．

前回において，一般的にはシリコンで作製されている

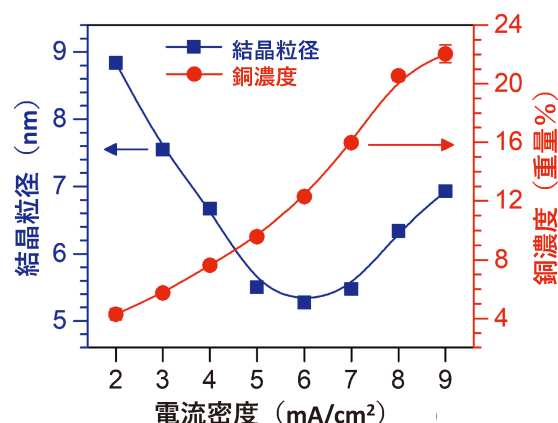


図3.6 亜硫酸金銅合金めっきの電流密度に対する結晶粒径および銅濃度.

MEMS 加速度センサを金で作製することにより，感度を飛躍的に上昇できることを示すと同時に，金属材料の高強度化が重要であることを記述した⁽¹²⁾．金めっき材料の結晶粒微細化強化によって600～800 MPaの降伏強度，すなわち3～4倍程度の強化は実現できる．しかし，シリコンは破断強度が2.6 GPaなので，更なる強化が必要である．金属材料を結晶粒微細化強化しても理論的限界があり，純金の場合は1.2 GPaを超えることはない⁽⁵⁾．しかし合金化した場合においては，固溶強化機構により純金よりも高い降伏強度が得られることが予想できる．興味深いことは，電気めっき反応においては，めっきの反応条件により合金組成が変えられることである．

図3.6に，市販の硬質亜硫酸金銅合金めっき浴を用いて，電流密度を変化させ得られた金銅合金の合金組成(銅濃度)とX線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径の値をプロットした結果を示す⁽¹⁰⁾．第一回で，X線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径をそのまま使うのは危険があると議論したが，これに関しては後ほど詳細に議論するので，お許し願いたい．この図より，2～9 mA/cm²の領域の電流密度の増加に伴い，銅の濃度は4から22重量%へと単調に増加している．電気めっき法により幅広い組成の金銅合金が作製できることがわかる．同時に興味深いことは，X線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径が，電流密度2～6 mA/cm²まで単調に減少し，その後増加することである．更にその大きさが最小で4ナノメートルまで減少する．4ナノメートルの結晶粒は通常アモルファス金属の領域⁽²⁾であり，信じがたい値である．

図3.7には，電流密度3.0, 5.0, 6.0, 8.0 mA/cm²で作製した金銅合金めっきの微小圧縮試験前後のSIM像である．銅の組成はそれぞれ16, 10, 5.0, 10重量%に対応している．特に8.0 mA/cm²では変形前に，シアン金とは異なる粒状ドメインが見られる．電流密度3.0, 5.0, 6.0 mA/cm²では，典型的なナノ結晶に見られる変形であり⁽³⁾，それに対して8.0 mA/cm²では脆性破壊している．シアン金の微小圧縮

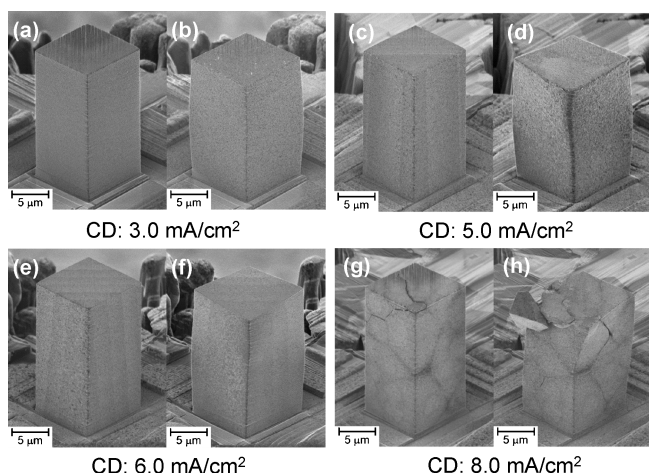


図3.7 亜硫酸金銅合金めっきの電流密度に対する微小圧縮試験前後のSIM像。各左(a), (c), (e), (g)：試験前, 各右(b), (d), (f), (h)：試験後。

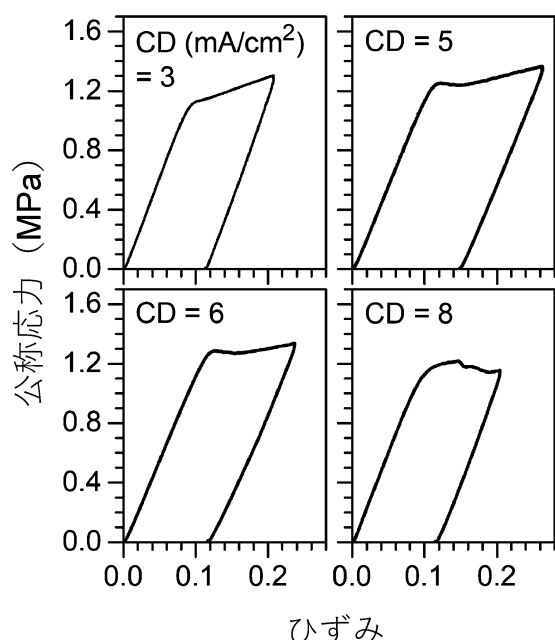


図3.8 亜硫酸金銅合金めっきの電流密度に対する微小圧縮試験の公称応力-ひずみ曲線の変化。

試験の結果とは破壊の仕方が異なっているが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、明確に粒状ドメイン境界での破壊が観察できる。このような延性-脆性転移は他の合金系でも報告されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

この微小圧縮試験で得られた公称応力-ひずみ曲線を図3.8に示す。電流密度3.0, 5.0, 6.0, 8.0 mA/cm²では降伏強度は、それぞれ1.03, 1.14, 1.15, 0.95 GPaと非常に高い値を示している。脆性破壊を示した8.0 mA/cm²においても純金めっきでは得られない高い降伏強度を示している。得られた降伏強度を結晶粒径と銅組成でプロットした結果が、図3.9である。既報の文献値も比較対象のために併記している。この図より、我々の金銅合金めっきの降伏強度の結果は、既報のいずれのものより高い値を示していることがわか

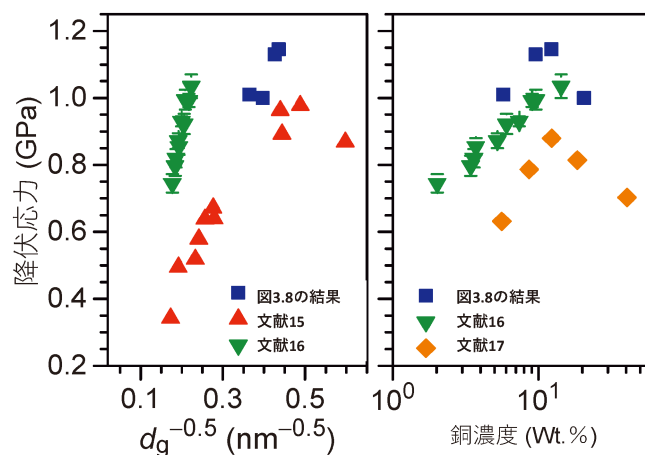


図3.9 亜硫酸金銅合金めっきの結晶粒径(d_g)および銅濃度に対する降伏強度の変化。

る。ただし図3.9の結晶粒径に対する降伏強度の相関に関して、Jankowski らの研究⁽¹⁵⁾と我々の結果は十分一致しているが、Lohmiller らの研究⁽¹⁶⁾とは全く一致していない。これは、結晶粒径の計測方法に起因している。Jankowski らの研究⁽¹⁵⁾と我々の結果はX線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径を用いており、Lohmiller らの研究⁽¹⁶⁾はSEMによる結晶粒径を用いている。一方、図3.9の銅濃度に対する降伏強度の相関に関しては、Lohmiller らの研究⁽¹⁶⁾は我々の結果と一致している。ここでまた、X線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径をそのまま使うのは危険があると議論した議論に戻る。すなわち我々の金銅合金のX線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径とは何かということである。

3・3 微小金属材料における双晶の影響

図3.10に亜硫酸金銅合金めっき浴を用いて作製したAu₈₅Cu₁₅とAu₆₈Cu₃₂の合金のTEM像および高分解能TEM(HRTEM)像を示す⁽¹⁷⁾。図3.10(a)および(b)のTEM像から計測された平均結晶粒径は、それぞれ25.6, 16.6ナノメートルである。同じ試料のX線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径は、それぞれ7.8, 4.7ナノメートルである。この場合でも、TEMの結晶粒径とX線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径は大きく異なる。

図3.10(a)および(b)のTEM像の図中の矢印で示しているのは双晶である。図3.10(c)および(d)のHRTEM像からナノ結晶粒の中に双晶が見られる。ここからわかることは、X線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径とは、ナノ結晶粒サイズと双晶間隔の組み合わせされた数値である。ここで、前回のナノ結晶ニッケルの場合はX線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径とTEMで計測された結晶粒径とは一致していたが、ニッケルの積層欠陥エネルギーが高いため双晶が形成されにくいことが理由として挙げられる⁽³⁾。それに対し、積層欠陥エネルギーが低い金および金銅合金で

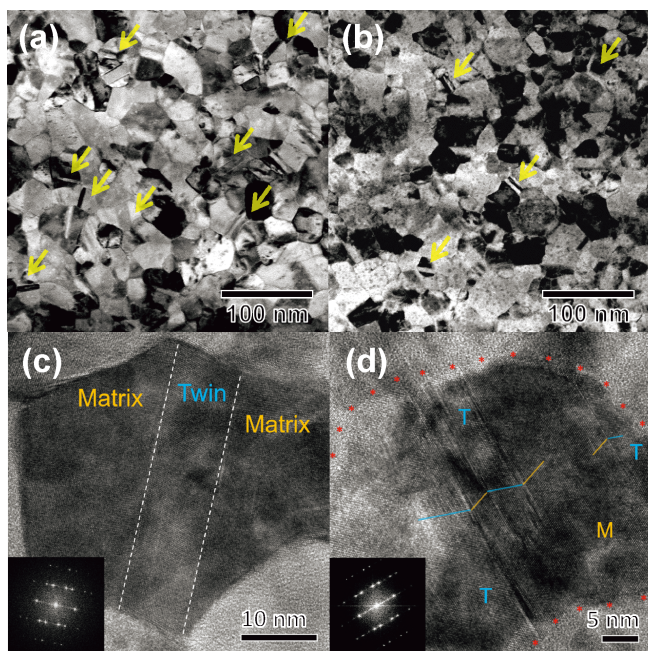


図3.10 亜硫酸金銅合金めっきの TEM 像. (a) $\text{Au}_{85}\text{Cu}_{15}$, (b) $\text{Au}_{66}\text{Cu}_{34}$ 及び HRTEM 像, (c) $\text{Au}_{85}\text{Cu}_{15}$, (d) $\text{Au}_{68}\text{Cu}_3$.

は、X 線回折パターンの半値幅から得られた結晶粒径は双晶を含む値であるということである。上記で異常に小さな結晶粒径と記述したが、双晶形成を考慮に入れると理解ができる。Lohmiller らの研究⁽¹⁶⁾は電気化学の分野で非常に丁寧に研究したものであり、めっき分野で引用数も多い論文である。材料工学において材料工学の理解を革新する HRTEM の破壊力の一端を見ることができる。

3・4 微小金属材料における不純物の影響

これまでに、微小圧縮試験片を用いて様々な金属の微細組織の影響を議論してきた。結晶粒や集合組織・双晶などは金属材料の本質的な構造であり、副次的な反応に起因する不純物とは区別するものである。しかし、不純物が微小金属材料に含まれる場合、どのような結果になるのかは興味深い。図 3.11 に一般的なスズめっきと、本講座第一回目で述べた超臨界二酸化炭素めっき浴によるスズめっきの微小角柱試験片の SIM 像を示している⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。超臨界二酸化炭素めっき浴では、めっきの副反応の水素発生が抑制できピンホールと言われるボイドの発生を抑制できる。X 線光電子分光法で元素分析した結果、通常のスズめっきの表面と内部には多量の酸化スズの形成が見られ、超臨界二酸化炭素めっき浴では表面のみ観測された。図 3.11 (a) は通常のスズめっきであるが、黒い欠陥が含まれており、ボイドの形成が表面に見られる。一方図 3.11 (b) には欠陥がない。微小圧縮試験後は双方ともに変形が見られる。図 3.12 に図 3.11 に対応する公称応力-ひずみ曲線を示す。超臨界二酸化炭素めっき浴によるスズめ

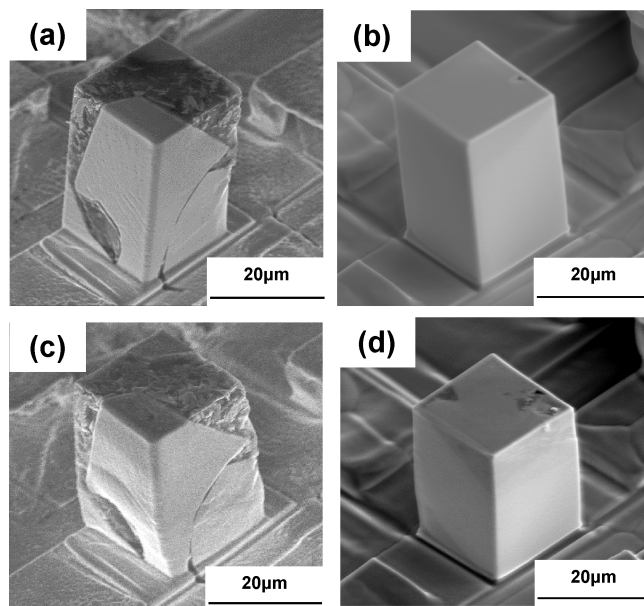


図3.11 微小圧縮試験前後のスズめっきの微小すず角柱試験片の SIM 像. (a), (c) : 通常法, (b), (d) 超臨界二酸化炭素めっき浴, (a), (b) 試験前, (c), (d) 試験後.

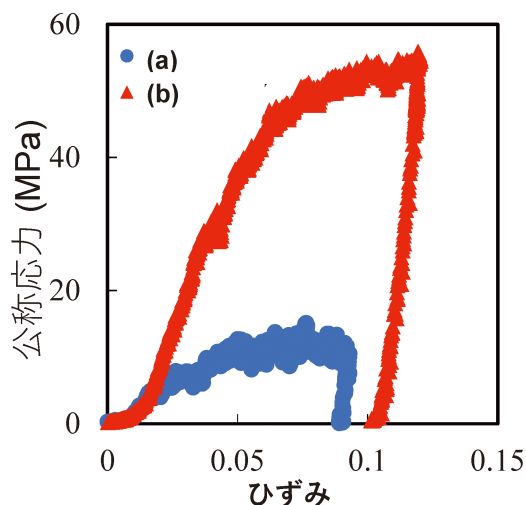


図3.12 超臨界二酸化炭素めっき浴より作製したスズめっき(a)及び通常電気めっき(b)の公称応力-ひずみ曲線.

きの降伏応力は 8 MPa であるのに対し、通常のスズめっきは 40 MPa と 5 倍の値を示している。これは、通常のスズめっきはボイドの形成とともに酸化スズがボイド内部および表面に大量に形成され、この酸化スズがめっき被膜の強度を向上させていると解釈できる。従って、スズめっきの場合、副反応に起因する酸化スズという不純物が複合材料強化しているのである。スズめっきは薄膜であるため、硬度測定を通してこのような奇妙な現象が見逃されてきたことは興味深い。

3・5 微小金属材料へ影響を与える様々な要素

前回の講義において金属の結晶粒サイズやサンプルサイズが微小金属材料に及ぼす影響について議論し、今回は更に集合組織や双晶など金属の本質的な構造および合金化という金属の機械的強度に大きな影響を与える因子について議論した。さらにバルク材料ではほとんど無視できる表面酸化層という不純物が微小金属材料にいかに関与しているかを示した。この内容のほとんどは、金属学を学ぶ研究者にとって常識的な組み合わせであると思う。異なっているのはサンプルサイズであり、サイズの変化に伴い顕在化する現象の強弱が変わるのである。集合組織やボイド更に表面酸化層は、微小金属材料にとっては致命的に大きな欠陥である。

また、金属種の積層欠陥エネルギーの大小で、X線回折法により得られる結晶粒径の解釈を変更する必要があることも重要な知見である。TEMやHRTEMの出現によって、それまでの結晶組織そのものの見方も変わっている。従って単純な結晶粒径の文献値すらも、方法論や時代を考慮して、何が信頼できるのか、どの結果が現在の研究に通用するものであるのかを評価して文献として採用すべきである。

文 献

- (1) 加藤雅治, 熊井真次, 昆中晋著: 材料強度学, 朝倉書店, (1999), 69–86.
- (2) J. R. Greer, W. C. Oliver and W. D. Nix: *Acta Mater.*, **53** (2005), 1821–1830.
- (3) T. Nagoshi, M. Mutoh, T.–F. M. Chang, T. Sato and M. Sone: *Mater. Lett.*, **117**(2014), 256–259.
- (4) T. Nagoshi, T.–F. M. Chang, T. Sato and M. Sone: *Microelectron. Eng.*, **110**(2013), 270–273.
- (5) C.–Y. Chen, M. Yoshiba, T. Nagoshi, T.–F. M. Chang, D. Yamane, K. Machida, K. Masu and M. Sone: *Electrochem. Commun.*, **67**(2016), 51–54.
- (6) M. Yoshiba, C.–Y. Chen, T.–F. M. Chang, T. Nagoshi, D. Yamane, K. Machida, K. Masu and M. Sone: *Mater. Trans.*, **57**(2016), 1257–1260.

- (7) M. Yoshiba, C.-Y. Chen, T.-F. M. Chang, T. Nagoshi, D. Yamane, K. Machida, K. Masu and M. Sone: *Materials Letters.*, **202** (2017), 82–85.
- (8) H. D. Espinosa, B. C. Prorok and B. Peng: *J. Mech. Phys. Solids*, **52** (2004), 667–689.
- (9) H. Imamura, T. Nagoshi, A. Yoshida, T.-F. M. Chang, S. Onaka and M. Sone: *Microelectron. Eng.*, **100** (2012), 25–27.
- (10) H.-C. Tang, C.-Y. Chen, M. Yoshiba, T. Nagoshi, T.-F. M. Chang, D. Yamane, K. Machida, K. Masu and M. Sone: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017), D244–D247.
- (11) H.-C. Tang, C.-Y. Chen, T.-F. M. Chang, T. Nagoshi, D. Yamane, T. Konishi, K. Machida, K. Masu and M. Sone: *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018), D58–D63.
- (12) K. Machida, T. Konishi, D. Yamane, H. Toshiyoshi and K. Masu: *ECS Trans.*, **61** (2014), 21–39.
- (13) T. E. Tiez and J. W. Wilson: *Behavior and Properties of Refractory Metals*, Univ. Tokyo Press, (1965).
- (14) Y. Hiraoka, T. Inoue, H. Hanado and N. Akiyoshi: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 1663–1670.
- (15) A. F. Jankowski, C. K. Saw, J. F. Harper, B. F. Vallier, J. L. Ferreira and J. P. Hayes: *Thin Solid Films*, **494** (2006), 268–273.
- (16) J. Lohmiller, N. C. Woo and R. Spolenak: *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2010), 7731–7740.
- (17) E. Brun, F. Durut, R. Botrel, M. Theobald, O. Legaie, I. Popa and V. Vignal: *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011), D223–D227.
- (18) H.-C. Tang, T.-F. M. Chang, Y.-W. Chai, C.-Y. Chen, T. Nagoshi, D. Yamane, H. Ito, K. Machida, K. Masu and M. Sone: *Metals.*, **9** (2019), 987.
- (19) M. Tanabe, T.-F. M. Chang, H. Hosoda, T. Sato and M. Sone: *ECS Electrochem. Lett.*, **3** (2014), D44–D45.
- (20) M. Tanabe, T.-F. M. Chang, T. Nagoshi, S. T. Chung, W. T. Tsai, H. Hosoda, T. Sato and M. Sone: *Microelectron. Eng.*, **141** (2015), 219–222.



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。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★