微小材料試験を用いた電析ニッケル薄膜の力学的特性評価

名越 貴志^{1,2} Tso-Fu Mark Chang² 曽根 正人²

¹国立研究開発法人産業技術総合研究所製造技術研究部門

²東京工業大学精密工学研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 1 (2016), pp. 7-12

Special Issue on Frontier Researches Related to Nano/Microstructure, Microstructure Control and Mechanical Properties of Materials

© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

OVERVIEW

Evaluations of Mechanical Properties of Electrodeposited Nickel Film by Using Micro-Testing Method

Takashi Nagoshi^{1,2}, Tso-Fu Mark Chang² and Masato Sone²

¹Advanced Manufacturing Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8561

²Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503

Compression and tensile testing of electrodeposited nickel films with micron-sized specimens are reviewed. Our developed fabrication method enabled to shape specimens without tapering. Accurate micro-testing method with uniformly shaped specimens revealed mechanical properties of electrodeposited metal. The micro-testing on nanocrystalline nickel plated by using electrodeposition method with supercritical carbon dioxide showed very high strength, which increased with decreasing sample size. The results indicate grain boundary mediated deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel.

[doi:10.2320/jinstmet.JB201508]

(Received July 1, 2015; Accepted July 28, 2015; Published December 25, 2015)

Keywords: micro-testing, electrodeposition, nanocrystalline

1. はじめに

微小寸法材料を用いた機械的特性評価は，微小電気機械システム (MEMS : Micro-Electro-Mechanical Systems) のさらなる集積化，小型化において非常に重要な課題である．微小材料の機械的特性は結晶粒界や結晶方位などに代表される材料内部の微細組織に大きく影響されることが知られており，同一材料であっても寸法がマイクロメートル以下では寸法効果が現れる¹⁻³⁾．微小材料の機械的特性におけるこれらの影響を正確に評価するためにはサイズの異なる均一な試験片を正確に作製する方法とそれら試験片を正確に評価する試験機が必要である．

電析ニッケルは靱性，耐食性および耐摩耗性に優れ，表面処理被膜として様々な材料に利用されている．この電析技術とリソグラフィーを組み合わせることによって 3 次元構造物を作製することができ，MEMS 微小部材への応用が期待されている．これら微小構造物の力学的特性を評価する手法は信頼性と耐久性に優れた MEMS デバイスの開発において極めて重要である．本論文では，我々が開発した微小材料試験による力学的特性評価手法を電析ニッケルの研究事例とともに紹介する．

2. 微小材料試験手法

ミクロンサイズの試験片を作製するためには，集束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) が広く用いられている．これは，細く集束させたガリウムイオンによって試料を切削することで試料を自由に加工することができるからである．しかしながら，FIB による加工断面はイオン照射方向に対して 1°~2° 程度の傾きを持つことから，微小試験における応力負荷方向のみから加工を行った場合，試験片ゲージ部が先細り形状となり，力学的特性評価に悪影響を及ぼす⁴⁾．これを回避するため，斜め側方からのイオンビームを試験片の全周から照射し，加工を行う Lathe mill 法を用いることにより均一な円柱試験片の作製が可能となるが，この方法は試験片の回転と加工領域の調整を幾度となく繰り返す必要がある⁵⁾．一方 Fig. 1 に示すようにゲージ部の長手方向に対し垂直二方向からのイオンビーム照射を用いて加工を行うことにより，先細り形状のない試験片の作製が汎用 FIB 装置で可能となる^{6,7)}．作製プロセスの流れとしては，あらかじめ 50 μm 程度の厚みに加工された薄板の面方向から FIB 加工を行い，Fig. 1(a) に示すように薄板試料のエッジ部分から角柱を作製した後，±45 度の方向からの加工 (Fig. 1(b)) により一回り小さな角柱に加工する．その後，最終仕上げとして加工断面の傾きを考慮しながら角柱の各面を FIB 加工することにより直方体の試験片が作製できる．また，荷重負荷方向

Fig. 1 Schematic and corresponded SEM images in the process of pillar fabrication.

Fig. 2 Fabricated micro-tensile specimens observed in SEM.

からの FIB 加工を行わないため、グリップ部を残して加工を行うことで Fig. 2 に示すような微小引張試験片の作製も可能である^{8,9)}。

微小圧縮試験は硬度試験機のインデンターの先端を平面に加工することによって比較的簡便に行うことができるため、微小試験において広く行われている^{2,10)}。しかしながら、硬度試験機の特徴から荷重制御となりひずみ速度の制御が難しいことに加え、引張試験を行うことも困難である。特に、様々なサイズの試験片の機械試験を行う上では試験機を内製し、試験片に応じて構成を使い分けることが重要である。これに対し、Fig. 3 に示すように試験片位置を制御する XYZ ステージとは別に、試験片に負荷するアクチュエータを用いることが考えられる。これにより XYZ ステージでインデンターもしくはグripper と試験片との位置調整をしたうえでアクチュエータにより変位制御を行うことによって、引張・圧縮・曲げ試験を同じ試験機で行うことが可能である。さらにロードセルの最大荷重が異なるものを用いればより微小な試験片においても高い精度を保ち試験を行うことができる。

3. 単結晶ニッケルの引張試験

材料の力学的特性、特に変形挙動の評価がバルク材料と同等に行えるか検証する上で、材料内部が全面にわたって均質

Fig. 3 Block diagram of the micro-mechanical test systems.

な単結晶試料を用いるのが理想的であるといえる。そこで、単結晶試料から微小試験片を作製し、機械的特性の評価を行った⁸⁾。

ゲージ部の応力負荷方向に対して単結晶の方位が $\langle 111 \rangle$ となる試料 A, B と $\langle 223 \rangle$ となる試料 C, D をそれぞれ作製した。つかみ具には作製した試験片のグリップ部に合うようダイヤモンドインデンターを FIB 加工したものを用い、引張試験を行った。引張試験中の様子とそれぞれの結果を Fig. 4 に示す。引張試験では、それぞれ最大変位点から除荷を行い、破断に至った試料はない。過去の単結晶ニッケルバルク材の臨界分解せん断応力は 3.24~7.35 MPa と報告されている¹¹⁾。Table 1 に EBSD によって測定した試料の方位から計算したシュミット因子を FCC 結晶のすべり系である $\{111\}\langle 110 \rangle$ について最も高いものから 6 つ示した。各試料で最も高いシュミット因子から予測される単結晶試料の降伏応力は $\langle 111 \rangle$ 方位、 $\langle 223 \rangle$ 方位の試料についてそれぞれ 9.81~22.27 MPa, 7.36~16.70 MPa であり、最大応力に対して小さすぎるため正確な評価は行えないが、観察された降伏応力 6.3~10.5 MPa と良い一致を示した。方位を $\langle 223 \rangle$ に持つ試料の引張試験は fcc 単結晶に典型的な応力ひずみ曲線を描き、ステージ 1 の容易すべり領域、ステージ 2 の直線硬化領域、ステージ 3 の放物線効果領域に分けられる。一方、方位を $\langle 111 \rangle$ にもつ引張試験片は Table 1 に示すように同等のシュミット因子をもつすべり系が多いため、変形初期においても複数のすべり系の転位が活動しステージ 1 が存在しないとして理解できる。このようにマイクロ引張試験がバルクと同等の変形挙動を示し、単結晶試料の負荷方位による変形挙動の違いを評価することが十分可能であることがわかる。

4. 微小圧縮、引張によるナノ結晶ニッケルの力学的特性評価

4.1 超臨界エマルションめっきによるナノ結晶ニッケルの電析

従来法によるめっきでは内部組織が電析方向に伸長した柱状粒となり、電析方向により強度と剛性が異なることから MEMS 部材への利用には結晶異方性に配慮が必要であ

Fig. 4 (a) Optical image of micro-tensile test, and true stress-true strain curves of tensile specimen (b) $\langle 111 \rangle$ oriented, and (c) $\langle 223 \rangle$ oriented with respect to tensile axis.

Table 1 Six slip systems which have high schmid factor.

Loading axis: $\langle 111 \rangle$		Loading axis: $\langle 223 \rangle$	
Slip system	Schmid factor	Slip system	Schmid factor
$[110](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	0.33	$[101](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	0.44
$[0\bar{1}1](111)$	0.32	$[\bar{1}\bar{1}0](111)$	0.43
$[\bar{1}01](111)$	0.30	$[\bar{1}01](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	0.35
$[\bar{1}01](111)$	0.28	$[110](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	0.35
$[0\bar{1}1](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	0.19	$[0\bar{1}1](111)$	0.09
$[110](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	0.19	$[0\bar{1}1](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	0.08

る^{12,13}). さらに、めっき中に共析する水素が気泡となりめっき膜内に取り残されることでピンホールといわれる孔状の欠陥が発生する。これはパターンング不良を引き起こすと同時に機械的特性を劣化させる欠陥であり、MEMS 製造プロセスにおいて致命的な問題となる。

超臨界二酸化炭素エマルションめっき (Electroplating in Supercritical CO_2 emulsion : ESCE) は加圧し、超臨界状態とした二酸化炭素と界面活性剤を電解質溶液へ加え、攪拌することにより乳濁化させ、電気めっき液として用いるめっき法である^{14,15}). ESCE による電気めっきにおいてはめっき反応中に生成した水素気泡が分散相である超臨界二酸化炭素に相溶し、速やかに基板表面から取り除かれることで内部に水素由来の欠陥がほとんどない成膜が可能となる。さらに Fig. 5 のように電解液と基板界面で生成した結晶核が分散相との接触によって成長を阻害されることで結晶核生成が高頻度で発生する周期的めっき特性 (PPC) により、結晶粒が微細化される^{16,17}). 結晶粒径は製膜時の圧力によって変化し、Fig. 6 に示すように 15 MPa において最小の結晶粒径である 8 nm 以下となる。それぞれの圧力でめっきを行い成膜されたニッケルに対してグロー放電分光法を用いた元素分析を行った。膜内不純物濃度を Table 2 に示す。界面活性剤のみ導入した膜に比べて非常に大きな炭素不純物が確認でき、これは電解

Fig. 5 Reaction models of periodic plating characteristics (PPC) effect: (a) nickel nucleus formed on substrate surface and (b) nickel nuclei stopped growing when engulfed by dispersed CO_2 .

Fig. 6 Grain size of the film plated at different applied pressures.

液中に溶けた二酸化炭素が還元され、共析したものであると考えられる¹⁸). 炭素不純物の多く含まれる膜ほど結晶粒径が小さくなっていることから不純物炭素も同様に結晶粒の微細化に寄与していると考えられる。Fig. 7 に 15 MPa で成膜されたニッケル電析膜の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察結果を示した。面方向および断面方向どちらの TEM 観察においても等軸の結晶粒とリング状の回折像が観察されたことから従来法で見られたような方位による機械的特性の変化

はないと考えられる．また，ニッケル炭化物なども確認できず，ニッケル単相であることが確認できる．

4.2 圧縮，引張による力学的特性評価

2 節に記述した試験片作製法を用いて圧縮・引張試験片が 15 MPa で成膜されためっき膜内部から作製された．圧縮試験片は高さ 40 μm ・幅 20 μm である角柱試料 A, B, 引張試験片はゲージ長さ 50 μm ・幅 10 μm である試料 C, D を作製し，微小試験を行った^{6,9)}．それぞれの試験結果を Fig. 8 に示す．圧縮において 3.5 GPa, 引張において 3 GPa の非常に高い最大応力が確認できる．試験後の圧縮・引張試験片の SEM 像を Fig. 9 に示す．圧縮の試験片 A は写真手前から奥にかけての幅広いせん断帯が入ることにより変形している．一方，引張の試験片 C は試験片上部に顕著なネッキングが

確認でき，その下部には変形の痕跡が確認できない．つまり，引張試験においては均一変形なしで破断に至ったと考えられる．一方で引張試験による破断後試料 D の SEM 像からは Fig. 9(c) および(d) に示すようにカップ・アンド・コーン型の破壊形態と破断面でのディンプルなど延性材料に特徴的な破壊形態が観察された．このように均一変形なしで延性破壊に至る変形挙動は強加工された金属材料などで確認されており¹⁹⁾，結晶粒径が微細化されることによって転位が増殖できず加工硬化が著しく制限されたため塑性不安定性条件が早期に満たされ，破断に至ったためであると考えられる．圧縮強度を引張強度に対する比で示すと降伏強度において 1.13，最大応力について 1.2 となり，引張と圧縮で強度が異なることがわかる．転位の運動によって変形する多くの多結晶金属材料は転位が静水圧の影響を受けにくく，せん断応力に大きく左右される²⁰⁾，一方，粒界からの転位の生成や粒界すべりなど粒界を起点とする変形において粒界の自由体積変化の影響を受け，圧縮において高強度となることが知られている^{21,22)}．

Table 2 Impurity concentrations of plated nickel evaluated using glow discharge optical emission spectroscopy.

Deposited film	Concentration (at%)		
	Boron	Carbon	Oxygen
Conventional plating	0.000785	0.015	0.027
Conventional with surfactant	0.00564	0.46	2.54
ESCE at 6 MPa	0.000910	1.91	0.0220
ESCE at 10 MPa	0.00114	2.43	0.0355
ESCE at 15 MPa	0.00114	2.61	0.0305
ESCE at 20 MPa	0.00102	2.17	0.0153
Plated at 15 MPa without surfactant	0.000961	2.20	0.0590

Fig. 7 TEM bright field image of electrodeposited nickel, inset shows diffraction image.

Fig. 9 SEM images of deformed sample. (a) Sample A, (b) sample C, (c) sample D, and (d) high magnification image of circled area in (c).

Fig. 8 Results of each test on electrodeposited nanocrystalline nickel. (a) Compression test and (b) tensile test as engineering stress-engineering strain curves.

4.3 サンプルサイズ効果

試験片のサイズを小さくすることによって材料の強度が上昇する試験片サイズ効果は古くから知られており、部材寸法がミクロンオーダーとなる MEMS 材料において非常に重要となる^{1,2)}。これまでの研究においては、金、銅、ニッケルなど fcc 単結晶材料に関して、 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, m を定数とし、

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

が成り立つことから、内部転位の運動に起因した強度上昇であると考えられている¹⁾。一方で、多結晶材料におけるサンプルサイズ効果の報告は限られており、統一的な見解は得られていない^{23,24)}。

内部組織を持つ材料の微小試験の場合、試験片内部に内部組織が均一に含まれていなければ試験片ごとに強度を始めとする力学的特性が変化してしまう。これは内部組織の大きさ

に依存して働くサイズ効果として知られ、試験片断面に存在する結晶粒が 20 個以下の場合、顕著に現れるとされる²⁵⁾。粒径 8 nm であるナノ結晶ニッケルを用いれば、試験片サイズが 1 μm でもその断面には 10000 以上の結晶粒が含まれ、試料自体の大きさのみに依存したサイズ効果を評価できる。

単結晶およびナノ結晶のニッケル材料から一辺の長さが 5 ~ 30 μm と変化させた微小圧縮試験片を作製し、圧縮試験を行った²⁶⁾。圧縮試験前後の微小試験片の SEM 像を Fig. 10 に示す。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。一方、ナノ結晶ニッケルは幅広いせん断によって変形しており、クラックなども見受けられない。圧縮試験結果を Fig. 11 に示す。単結晶試料およびナノ結晶試料ともに 30 μm から 5 μm にかけて試験片が小さくなるに従い、明らかに強度が上昇していることがわかる。3 節で述べた単結晶の引張と同様、荷重軸を $\langle 111 \rangle$ に持つ単結晶ニッケルは降伏後直線硬化領域を経て放物線硬化領域へと遷移するが、圧縮試験にお

Fig. 10 SEM images of compression samples. (a) (b) Nanocrystalline specimens before deformation, (c) (d) single crystal specimens before deformation, (e) (f) nanocrystalline specimens after deformation, and (g) (h) single crystal specimens after deformation.

Fig. 11 Compression test of pillars with different sample size. (a) Single crystal nickel (SCNi) specimens, and (b) nanocrystalline nickel (NCNi) specimens.

Fig. 12 Double-logarithmic graph showing sample size dependence of 1% flow stress and yield stress of nanocrystalline nickel (NCNi) samples and peak stress of single crystalline nickel (SCNi) samples.

いては巨視的なせん断による断面積の減少と対応すると考えられる加工軟化が確認された。単結晶材料におけるピーク応力、ナノ結晶材料における1%オフセット応力と降伏応力について試験片サイズを横軸とし、両対数グラフ化したものをFig. 12に示す。強度の結晶粒径依存性を示す直線の傾きの値は単結晶において -0.25 であり、Dimidukらの報告である -0.64 ³⁾よりも小さいが、これは加工硬化の進んだピーク応力をプロットしたためであると考えられる。ナノ結晶材料においても傾きの値は小さいが、サンプルサイズ効果が観察されており、降伏応力で600 MPaの上昇が見られた。この結果に反してJangとGreerは60 nmの粒径を持つニッケルから3000~100 nmの直径のナノピラーを作製し、試験片サイズの減少に伴う強度低下を報告している²³⁾。この結果は試験片サイズが結晶粒径に近づくことで変形機構が転位の運動によるものから粒界すべりによるものへ変わったことが原因とされる。圧縮引張非対称性を示したことからも示唆されるように、結晶粒径が8 nmである材料において粒内での転位の運動による変形は考えにくく、変形は粒界すべりが支配的であると考えられる。粒界すべりによる変形のメカニズムとして協調粒界すべりが広く受け入れられている^{27,28)}。これは試料のせん断面に沿った粒界がすべることで巨視的な変形が進むものであり、せん断面が小さければ小さいほどすべりに必要な応力が大きくなることからサイズ効果が説明される^{29,30)}。しかしながら粒界すべりの発生は確認されておらず、さらなる研究が必要である。

5. お わ り に

本論文では試料内部からテーパーのない微小な試験片を簡便に作製する手法を紹介し、単結晶の微小力学試験によって試験法の妥当性を検証した。さらに微小試験の適用例としてMEMS部材への利用が期待される電析ニッケルの機械的特性の評価結果について紹介した。超臨界二酸化炭素エマルジョンめっきにより粒径8 nmのナノ結晶ニッケルが成膜でき、圧縮応力において3.5 GPa以上の高強度を示す一方、

圧縮引張非対称性など特異な機械的特性を示した。また、サイズの異なる試験片を用いてナノ結晶においてもサンプルサイズ効果が発現することを明らかにした。これらナノ結晶材料に特異な力学的特性は粒界すべりによる変形と関連していると考えられるが、その変形機構の詳細な解明はまだまだ不十分である。これら力学的特性評価に用いた微小試験片作製法はめっきのような本来試験片作製が難しい材料においても広く用いることのできる簡便な手法であり、ナノ結晶材料や単結晶材料などバルク試験の難しい材料の力学的特性の解明に貢献できる技術であると考えられる。

文 献

- 1) J. R. Greer and J. T. M. De Hosson: *Prog. Mater. Sci.* **56**(2011) 654.
- 2) M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando and W. D. Nix: *Science* **305**(2004) 986.
- 3) D. M. Dimiduk, M. D. Uchic and T. A. Parthasarathy: *Acta Mater.* **53**(2005) 4065.
- 4) H. Zhang, B. E. Schuster, Q. Wei and K. T. Ramesh: *Scr. Mater.* **54**(2006) 181.
- 5) K. Boylan, D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust: *Scr. Metall. Mater.* **25**(1991) 2711.
- 6) T. Nagoshi, T. F. M. Chang, S. Tatsuo and M. Sone: *Microelectron. Eng.* **110**(2013) 270.
- 7) M. Mutoh, T. Nagoshi, T. F. M. Chang, T. Sato and M. Sone: *Microelectron. Eng.* **111**(2013) 118.
- 8) Y. Kihara, T. Nagoshi, T. F. M. Chang, H. Hosoda, S. Tatsuo and M. Sone: *Mater. Lett.* **153**(2015) 36.
- 9) Y. Kihara, T. Nagoshi, T. F. M. Chang, H. Hosoda, T. Sato and M. Sone: *Microelectron. Eng.* **141**(2015) 17.
- 10) M. D. Uchic and D. M. Dimiduk: *Mater. Sci. Eng. A* **400-401**(2005) 268.
- 11) R. Honeycombe (Ed.): *The Deformation of Metals*, (Second edition) p. 1984.
- 12) A. Shibata, H. Noda, M. Sone and Y. Higo: *Thin Solid Films* **518**(2010) 5153.
- 13) H. Imamura, T. Nagoshi, A. Yoshida, T. F. M. Chang, S. Onaka and M. Sone: *Microelectron. Eng.* **100**(2012) 25.
- 14) M. C. Liu, J. C. Huang, K. W. Chen, J. F. Lin, W. D. Li, Y. F. Gao and T. G. Nieh: *Scr. Mater.* **66**(2012) 817.
- 15) M. Sone, T. F. M. Chang and H. Uchiyama: *Advanced Topics on Crystal Growth*, Chapter 11, (2013).
- 16) T. F. M. Chang, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama and Y. Higo: *Electrochim. Acta* **55**(2010) 6469.
- 17) T. F. M. Chang and M. Sone: *Surf. Coat. Technol.* **205**(2011) 3890.
- 18) S. T. Chung and W. T. Tsai: *J. Electrochem. Soc.* **156**(2009) D457.
- 19) C. Y. Yu, P. W. Kao and C. P. Chang: *Acta Mater.* **53**(2005) 4019.
- 20) V. V. Bulatov, O. Richmond and M. V. Glazov: *Acta Mater.* **47**(1999) 3507.
- 21) A. C. Lund and C. A. Schuh: *Acta Mater.* **53**(2005) 3193.
- 22) S. Cheng, J. A. Spencer and W. W. Milligan: *Acta Mater.* **51**(2003) 4505.
- 23) D. Jang and J. R. Greer: *Scr. Mater.* **64**(2011) 77.
- 24) A. Rinaldi, P. Peralta, C. Friesen and K. Sieradzki: *Acta Mater.* **56**(2008) 511.
- 25) R. W. Armstrong: *J. Mech. Phys. Solids* **9**(1961) 196.
- 26) T. Nagoshi, M. Mutoh, T. F. M. Chang, T. Sato and M. Sone: *Mater. Lett.* **117**(2014) 256.
- 27) M. G. Zelin and A. K. Mukherjee: *Acta Metall. Mater.* **43**(1995) 2359.
- 28) V. V. Astanin, A. V. Sisanbaev, A. I. Pshenichnyuk and O. A. Kaibyshev: *Scr. Mater.* **36**(1997) 117.
- 29) H. Muto, Y. Takahashi, T. Futami and M. Sakai: *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**(2002) 2437.
- 30) H. Muto and M. Sakai: *Acta Mater.* **48**(2000) 4161.