

機関番号：12701
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21760068
 研究課題名（和文）原子輸送により発生する微小欠陥を予測するためのデジタルモニタリング手法の開発
 研究課題名（英文）Digital monitoring for prognostics to defects due to atomic migration
 研究代表者
 澁谷 忠弘（SHIBUTANI Tadahiro）
 横浜国立大学・環境情報研究院・准教授
 研究者番号：10332644

研究成果の概要（和文）：

原子輸送による微小欠陥発生現象をその場観察により定量的に評価するための方法について検討した。その場観察においては、微小欠陥の発生箇所の予測が最も重要である。本研究では、微量元素が添加された試験片を用いて典型的な表面欠陥であるウィスカ発生試験を実施した。微量添加された元素は、表面欠陥の発生を抑制する場合があるため、微量元素のモニタリングによる欠陥発生予測は難しい。一方、腐食と通電の複合試験においては、局部的に腐食した領域の周辺から比較的急速なウィスカの発生を確認することができた。これは、腐食生成物により電流の流れが乱されることで局所的に原子輸送の駆動力である応力勾配が形成されたことによるものであると考えられる。得られた知見をもとに、原子輸送による欠陥生成をその場観察するための装置について提案した。

研究成果の概要（英文）：

The aim of this project is to establish a methodology of in-situ observation for phenomena of small defects due to atomic transportation. Key technology is to predict the site of defects under some environmental conditions. In this study, pressure-induced tin whisker test was conducted for silver doped tin surface finish. Since doped silver can mitigate tin whiskers, it is not suitable for monitoring of tin whisker. On the other hand, long whiskers were observed under corroded samples with electric currents. The driving force of tin whiskers, stress gradient in the surface finish, was generated by surface oxides and distorted electric currents. Based on the above mechanism of tin whiskers, In-situ observation system for tin whiskers were proposed by using micro-manipulator and atomic force microscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：原子輸送、微小欠陥、応力、破壊予測、モニタリング

1. 研究開始当初の背景

電子デバイスに代表されるマイクロ／ナノ構造物は、高度情報化社会の要となりつつある。これに伴い、マイクロ／ナノ構造物の強度信頼性は材料力学・機械材料分野におい

ても主要な課題となっている。寸法の微小性に起因して、マイクロ／ナノ構造物は従来と異なる変形・破壊特性を示す。従来の構造物では、微小欠陥が成長・合体してき裂を形成し最終破壊に達するのに対して、寸法の微小

なマイクロ／ナノ構造物では、単一欠陥の発生・成長が構造物の破壊に直結する。

マイクロ／ナノ構造物の破壊機構を大別すると、(a) 原子輸送による微小欠陥の発生・成長、(b) 微小異材界面の破壊、(c) 微小材料の破壊、があるが多数の要素が集積している微小構造物では局所の変形拘束により界面破壊と原子輸送による破壊が主要な破壊機構となる。

界面破壊は、異材間の変形の不マッチ等により生じる応力集中場を駆動力として発生する。微小構造物だけでなく従来構造物でも主要な破壊機構の一つであり、これまでに数多くの研究が行われてきた。近年は、ナノオーダーでの界面破壊を透過型電子顕微鏡などを用いてその場観察が行われている。申請者も、これまで界面端部での応力特異性を考慮した界面強度評価技術の開発を行ってきた。

原子輸送によって生じる変形・破壊現象は、寸法がミクロン以下になることで顕在化する現象である。原子は、主として応力や電流を駆動力として高速拡散径路である粒界や界面に沿って輸送される。局所的に原子が流出／堆積することで、ミクロン以下の微小な欠陥が発生・成長する。界面破壊に比べ、原子輸送による破壊は発生箇所の予測が難しい。原子の移動挙動は、ナノスケールの局所的な応力勾配や結晶粒の大きさや形状などに強く依存している。このため、原子輸送をその場観察により定量的に予測する技術は十分に開発されているとはいえない。

2. 研究の目的

マイクロ／ナノ構造物の基本要素である金属薄膜を対象として原子輸送によるナノスケールでの変形・破壊現象をその場観察により定量的に評価する手法の開発を目的としている。

本研究では、その場観察において最も重要な微小欠陥の発生と成長の制御手法について検討した。まず、これまでに開発してきた微小押し込み試験装置を用いた評価試験を実施した。Agを微量に添加した試験片に適用し、原子輸送の基本的な挙動について調査した。得られた力学的なメカニズムに基づきその場観察を可能にするウイスカ発生評価試験方法の開発に取り組んだ。ウイスカが比較的発生しやすい腐食環境下で意図した場所に欠陥を発生させる手法を提案し実験的に検証した。最終的に、表面観察や元素分析を組み合わせることで原子輸送による欠陥発生をモニタリングするためのシステムを設計した。

3. 研究の方法

(1) 微小圧子を用いた Ag 添加めっきの

ウイスカ発生評価

短冊形のりん青銅(C5191)基板に、Ni 下地めっきを施し、錫もしくは Ag 添加された錫めっきを膜厚 5 ミクロンで仕上げた試料を用いた。いずれの膜も無光沢めっきであり、結晶サイズは 1~2 ミクロンとなっている。なお、Ag 添加した錫めっきでは結晶サイズが若干小さくなっている。

各試験片に対して、室温・大気中でナノインデンテーション試験を実施した。用いた装置は、MTS NanoindenterXP であり、Berkovich 型三角錐圧子を具備している。最大荷重を 1, 2, 4, 8, 80 mN で変化させてウイスカ発生挙動の変化を観察した。なお、最大荷重が 80 mN については後述の元素分析に供した。最大荷重での保持時間は 3000 s としている。めっき膜のクリープ特性は保持時間初期(押し込み後 10~100 s)での硬さの時間変化から算出した。

試験後、圧痕表面を走査型電子顕微鏡

(Keyence VE-9800)にて観察した。また、Ag 添加した錫めっきについては EPMA 分析を行い外圧によるウイスカ形成プロセスにおける Ag 分布の変化を調査した。

(2) 腐食によるウイスカ発生メカニズムとその制御

複合環境におけるウイスカ発生挙動を調査するため、腐食を行った試験片と腐食を行わない試験片の曲げ試験を実施した。試験片は、りん青銅母材、下地金属はニッケル、めっき種は錫合金であり、めっき厚は 2 μm である。腐食は小型環境試験器を用いて 70°C/85% の条件で 18 日間放置した。曲げ試験は応力印加治具を用いて行った。サンプルの変位を側面から CCD カメラを用いて観察した。曲げ試験では、引張側に表面に向かった応力勾配が、圧縮側に基板に向かった応力勾配が発生する。試験は 1 週間保持した後、表面を電子顕微鏡で観察した。

実環境のウイスカの発生挙動を知るため、腐食を行った試験片に通電試験を行った。小型環境試験器を用いて腐食した試験片(A:腐食なし B:60° C93%18 日間 C:70° C85%18 日間)に 3A の通電を 1 週間負荷した。この時の電流めっき部分の電流密度は約 40 [A/cm²] である。

4. 研究成果

(1) Ag 添加めっきのウイスカ発生評価

接触域から少し離れた両域でコラム状のウイスカが発生した。結晶サイズが大きい無光沢錫では、ウイスカを発生させるための応力の閾値が低いため、応力集中が緩和される少し離れた場所でもウイスカが発生・成長しやすい。

無光沢 Ag 添加めっき膜では、Ag を添加しな

い場合に比べ、欠陥径に対し長さのアスペクト比が1以下となるノジュール型欠陥がわずかに形成されているが明確なウイスカは確認されない。欠陥が確認されるもっとも低い荷重を臨界荷重と定義すると、今回の試験条件では純錫めっきでは1 mNであるのに対してAg添加しためっきは2 mNとなった。Ag添加により結晶サイズが若干小さくなっているため、形成される欠陥サイズも小さく単位当たりの表面エネルギーの増加が大きくなる。すなわち、ウイスカ形成の閾値の増大がウイスカ発生を抑制する一要因であることを示唆している。

ナノインデンテーション試験より得られたクリープ特性、べき乗型のクリープが支配的な変形機構であることを示している。Ag添加された錫めっき膜は、純錫膜に比べてクリープ変形能が高い。すなわち、応力緩和量がAg添加により増大しており、結果としてめっき内部に残留する応力は低くなる。ウイスカ形成の駆動力である応力の低下は、ウイスカ発生に対し大きな抑制効果があると思われる。上記の結晶サイズの減少と駆動力の低下が相俟ってAg添加は大きなウイスカ抑制効果が期待できる。

図は、負荷荷重が80 mNとした試験後の表面のEPMA分析結果を示す。対象元素として、Ag, Sn, Ni, Cuの元素マップを示している。主として、AgおよびSnが検出されており、下地膜のNiやCu基板からの元素の検出は微量である。Agは、めっき内部に均等に分散している。一方、圧痕部ではBerkovich型の微小圧子の形状に沿って稜線部でAgが多く検出されている。原因は不明であるが、稜線部は試験の際に最も錫表面の酸化膜の破壊が著しい個所であり、Agがなんらかの形で表面酸化膜の破壊と関係して移動した結果と推測される。但し、Niについては、局所的な分布が若干認められる。これは、別途実施した断面観察よりめっき内部に生じるNi-Sn系金属間化合物であると確認されている。また、荷重の大きさに起因して圧子先端部は下地膜にほぼ達しており、Niが検出されている。

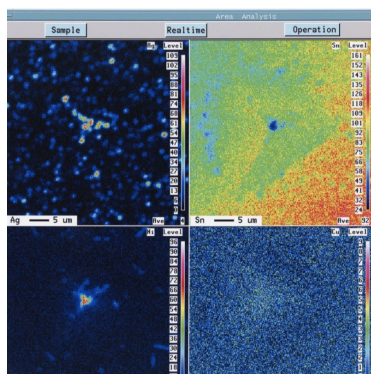


図1 EPMA of indented surface (80mN).

(2) 腐食と通電／曲げ複合環境によるウイスカ発生制御

ウイスカは、曲げ試験では引張のほうが長くなった。これは腐食後に曲げ試験を行っても同様であった。しかし、腐食なしと腐食ありの試験片の比較では腐食しないほうが長くなる結果となった。これは表面の酸化が応力勾配を妨げたためである。ウイスカの成長に応力勾配とその向きが重要である。

腐食済み試験片への通電試験の結果、局部腐食が発生する場合に通電によりウイスカ成長が著しく加速される場合があることが確認された。2つの複合環境試験結果から、腐食環境の圧縮応力の影響や腐食生成物の役割についてメカニズムを推定した。錫が酸化されると、体積増大によりめっき内に圧縮応力が発生すると考えられている。この圧縮応力は、表面で高くなる傾向があるため、応力勾配が駆動力となるウイスカ成長では成長を妨げる場合がある。これは曲げ試験で得られた結果をうまく説明している。一方、表面での高い応力場は再結晶を誘発し、ウイスカ発生の要因となる核を増加させる。通電環境では、腐食生成物の絶縁性から近傍で電流が乱れるため、局所的に応力勾配が形成されると考えられる。通電と局所的な腐食による成長の加速はこれに起因していると考えられる。このメカニズムを用いることで、圧子等を用いた負荷試験では困難であったウイスカ表面のその場観察が容易になることが期待できる。

以上の得られた力学的メカニズムをベースとして原子輸送による欠陥発生挙動のその場観察を可能にするためのシステムを構築した。局部腐食させた試験片を対象に、マイクロマンピュレーターとAFMを組み合わせることで局部腐食領域の近傍からの発生が予想される箇所を特定し、ウイスカ発生挙動をAFMにより評価する。本研究課題では、システムの構築までを実施したが、開発した手法の有効性等については今後検討していく予定である。

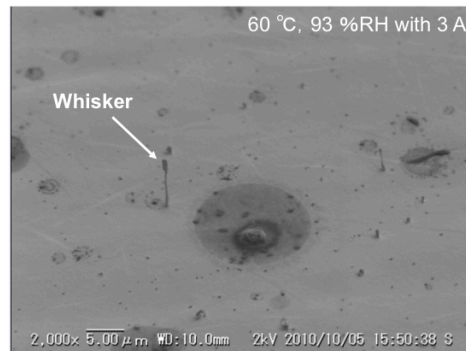


図2 通電により局所的な腐食により発生したウイスカ

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① Tadahiro Shibutani, “Effect of Grain Size on Pressure Induced Tin Whisker Formation”, IEEE Transactions on Electronics Packaging & Manufacturing, Vol. 33, Issue 3, pp. 177-182, 2010.7 (査読有).
- ② T. Shibutani, et. al., “Tin Whisker Reliability in Microelectronics”, Micromaterials and Nanomaterials, No. 9, pp. 49-53, 2009 (査読無).

[学会発表] (計2件)

- ① 澁谷忠弘、“錫ウイスカ発生における Ag 添加の影響”、日本機械学会 2009 年度年次大会講演会、No. 09-1、pp. 41-42、2009.9.14
- ② T. Shibutani, “Effect of grain size on pressure induced tin whiskers”, 3rd International Symposium on Tin Whiskers, 2009.6.23.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澁谷 忠弘 (SHIBUTANI Tadahiro)
横浜国立大学・環境情報研究院・准教授
研究者番号：10332644