

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656076

 研究課題名（和文） ストレスマイグレーションの熱制御増速機構の解明と
金属ナノ・マイクロ材料の大量創製

 研究課題名（英文） Acceleration of Stress Migration Using Thermal Control and its
Application in Mass Fabrication of Micro/Nano Materials

研究代表者

坂 真澄（SAKA MASUMI）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20158918

研究成果の概要（和文）：

応力勾配に起因する原子拡散現象であるストレスマイグレーション（Stress Migration: SM）を扱い、異なる金属薄膜試験片を用い、熱サイクル付与と雰囲気冷却なる条件を付加して表面形状の変化を観察し、原子を集積することへのこれら熱制御の効果を明らかにした。同時に熱制御による増速機構を解明することで、金属微細材料の大量創製に資する知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

To realize the mass fabrication of various metallic micro/nano materials using stress migration (SM), the effect of thermal control including thermal cycle and atmosphere cooling was investigated systematically by carrying out a series of annealing experiments on different metallic thin films samples. The investigation on the suitable condition of thermal control for effective atomic diffusion and discharge indicates that the induced promotion of both atomic mobility and driving force can increase the absolute value of the atomic flux divergence and accelerate SM, which makes a significant contribution to mass fabrication of various metallic micro/nano materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価、ストレスマイグレーション、原子拡散

1. 研究開始当初の背景

Sn や Zn、Cd 等のめっき上に自然発生するウィスカ（直径 1~2 μ m 程度で、長さが直径の 10 倍以上の棒状単結晶）は、微細電子回路の短絡を招く害悪要素として知られている（R.H. Doremus, *et al.*, *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, 1958）。そのため、多くの研究者によりウィスカの抑制方法に関する研究がなされてきた。一方、ウィスカ

は単結晶で理想強度に迫る高強度を示すことから、高強度な微細部材としての応用が期待されている。

最近、物理的な手法で直径数十ナノメートルなる極微細 Cu ウィスカを数時間なる驚くべき速さで成長させる報告がある（M.Saka, *et al.*, *Scripta Mater.*, 56, 2007, 1031）。これは静水圧勾配を駆動力とした原子拡散であるストレスマイグレーション（Stress Migration: SM）

を利用し、集積した金属原子を表面酸化膜の弱部(Weak Spot: WS)より排出して再配列させるという新たな金属微細材料の創製手法である。しかし同創製手法を他の金属原子に適用した場合、金属微細材料の大量創製が直ちに容易に実現できる状況ではない。

一方、熱サイクル試験が表面劣化(原子が移動した結果)を促進する効果を有することが報告された(S. Ri, *et al.*, Strength, Fracture and Complexity, 7, 2011, 61)。特に興味深いことに、原子拡散が支配的な一定の高温で保持するクリープ試験と熱疲労が支配的な高サイクル試験の間である低サイクル試験において、大幅な原子拡散の増速が観察された。

そこで、適切な熱制御条件を用いれば、原子拡散を増速できる可能性があり、従来の化学的手法と同様に、SMに基づいた物理的な手法の適用範囲を拡張して、多種類の金属微細材料の大量創製を実現させ得ることが期待できる。

2. 研究の目的

本研究はSMにおける熱制御増速機構を解明し、今後使用が大いに期待されるマイクロ・ナノオーダの世界に先駆けた金属微細材料の大量創製に挑戦することを目的とする。すなわち異なる金属薄膜試験片に様々な熱負荷を与え、SM現象を利用して、材料創製において必要とされる金属原子をより多く集積するために適する熱制御条件を見出すことで、これまでにない有益な金属微細材料の新たな大量創製技術の実現に資する。

2年継続により、(1)定温条件下と加速試験下における表面変化・断面実験観察、(2)表面変化・断面観察状況の定量的考察、(3)原子拡散の熱制御増速のメカニズム解明、(4)原子排出への外部冷却の影響に関する調査実験、(5)原子排出への分布加熱の影響に関する検討、(6)効率的な原子排出制御、なる6項目の研究を推進する。

3. 研究の方法

熱酸化膜を形成したシリコン基板上に作製した異なる金属薄膜試験片(表1)を用い、様々な熱負荷を加えて加熱実験を行い、走査型電子顕微鏡により加熱前後の薄膜表面変化を観察した。ここに、単純な多結晶薄膜においても、加熱時に発生する熱応力が、個々の結晶粒の異方性に起因して、結晶粒レベルで不均一となり、生じた静水圧の分布において、応力の絶対値が大きい場所から応力の絶

表1 金属薄膜試験片

Target metal	Adhesion layer	Passivation layer
Ag	Ti	SiO ₂
Al	×	Natural oxide
Sn	×	Natural oxide

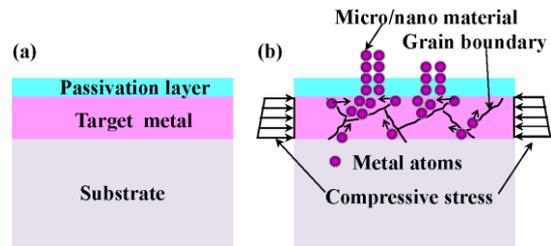


図1 SMによる金属微細材料の形成プロセス (a)金属薄膜サンプル (b)原子拡散と再配列

対値が小さい場所へ原子が移動して、SMが発生する。蓄積した金属原子は、表面の自然/人工保護膜中に存在する局所的弱部から排出され、微細材料の形成につながる(図1)。

4. 研究成果

(1) 定温条件下と加速試験下における表面変化・断面実験観察

膜厚が100nmであるAg薄膜サンプルを作製し、独自に開発した高速熱サイクル試験装置を用いて、熱サイクル試験を行った。すなわち室温から250°Cに加熱し、10s保持して、また室温に戻し、これを1500サイクル繰り返して実施した。これらの熱サイクルを事前に付与した後、定温加熱実験を行い、表面変化を観察した。また定温加熱において、送風機を用いて雰囲気冷却することの影響も調べた。なお原子が大量に排出されることを想定して400°Cにて2h加熱を行った。

(2) 表面変化・断面観察状況の定量的考察

定温条件下の加熱実験と比べ、熱サイクルによる加速試験下において、生成するヒロックの数はわずかに増加し、体積ははるかに増加することがわかった(図2)。これは事前熱サイクルを付与することで、結晶粒内の転位を粒界に移動させ、粒界拡散が頻繁に起こって原子が多く排出されたものと考えられる。雰囲気冷却の加味により、ヒロックの形状が

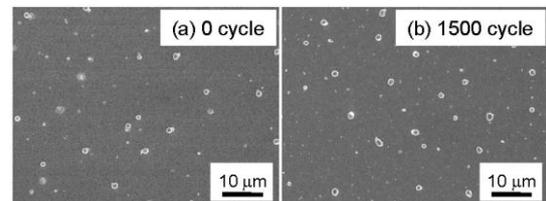


図2 事前熱サイクルがAg薄膜に与える影響

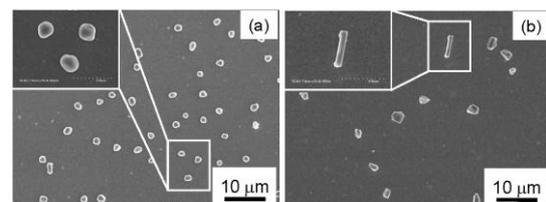


図3 雰囲気冷却がAg薄膜に与える影響 (a) 雰囲気冷却なし (b) 雰囲気冷却あり

大きく変化した (図 3)。これにより雰囲気冷却を行うことで、微細材料の形状を制御できる可能性があることを示唆した。

(3) 原子拡散の熱制御増速のメカニズム解明

厚さ $5\mu\text{m}$ の Al 薄膜サンプルを用いた周期が異なる三つの熱サイクル試験の結果として以下のことがわかっている。すなわち定温加熱試験では、表面に複数個の結晶粒からなるヒロックがランダムに形成された。これは結晶粒界から結晶粒内への応力勾配を駆動力とする原子拡散が支配的であるためである。一方、高サイクル試験では、結晶粒サイズのヒロックのみが形成された。これは結晶粒単位での隆起・沈降、すなわち熱疲労による粒界すべりが支配的であるためである。これらの結果に比べ、低サイクル試験では高密度かつ不均一サイズのヒロックが形成された。これは原子拡散のみの場合、熱疲労のみの場合と明らかに異なる。

上記の実験結果を踏まえて、原子拡散・熱疲労の相互作用効果について議論し、熱制御増速のメカニズムを解明した。まず原子拡散現象である SM のメカニズムを示す (図 4a)。Al 薄膜と Si 基板との線膨張係数の差に起因して、加熱過程では Al 薄膜に一樣な圧縮応力が発生する。一般に、ランダムな結晶方位を持つ多数の結晶からなる多結晶金属薄膜は巨視的な視点からは等方的であるが、微視的な視点では各結晶粒は異方的である。このため、結晶粒界や三重点において応力集中が

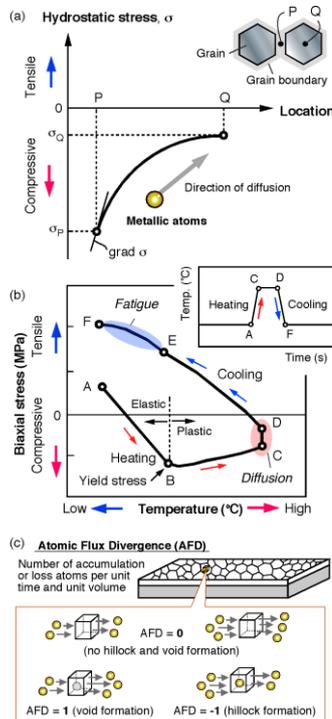


図 4 熱制御増速機構

(a)SM メカニズム (b)熱疲労機構 (c)AFD

生じる。よって、結晶粒界と結晶粒内に静水圧の勾配が発生する。SM では、圧縮の応力場において原子は高圧縮応力領域から低圧縮応力領域へ拡散する。すなわち結晶粒界 P から結晶粒内 Q へと原子が拡散する。次に、熱疲労のメカニズムを理解するために、一つの熱サイクル中の温度と Al 薄膜に作用する応力の関係を示す (図 4b)。複数の熱サイクルを与えると、Al 薄膜は繰り返しの引張応力を受ける。よって高サイクル試験による熱疲労の結果、結晶粒界に集積した転位により粒界すべりが誘起されたと考えられる。このことは、結果的に結晶粒界での転位密度が高くなる、すなわち見かけ上、結晶粒界の活性化エネルギーが低くなることに相当する。最後に原子流束の発散である AFD (Atomic Flux Divergence, K. Sasagawa, *et al.*, Trans. ASME, J. Electron. Packag., 120, 1998, 360) を用い、原子拡散・熱疲労の相互作用効果について説明する (図 4c)。AFD とは単位時間、単位体積当たりに入出力する原子の数であり、負の場合に原子が増加し、正の場合には原子が減少し、それぞれヒロックとボイドが発生することになる。また AFD の絶対値が大きいほど、大きなヒロックやボイドが形成される。SM における原子流束の発散は駆動力と易動度およびこれらの勾配に関連する。三つの熱サイクル試験は同じ高温温度で行ったため、駆動力と駆動力の勾配は同じであると想定できる。高サイクルでは熱サイクルの付与回数の増加に伴い、結晶粒内に存在する空孔や欠陥が結晶粒界に徐々に集まる。その結果、熱疲労により結晶粒界における転位密度が増え、活性化エネルギーを低下させ、易動度が指数的に向上する。そのため、高サイクルが定温加熱よりヒロックのサイズが減少し、生成密度が増加したと考えられる。また低サイクル試験において、熱疲労により結晶粒界の易動度が増加する上に、高温保持段階における原子拡散において、結晶粒界から粒内への易動度の勾配の絶対値も大きくなる。この結果、熱疲労が原子拡散を増速し、ヒロックの生成密度も体積も増加したと考えられる。

(4) 原子排出への外部冷却の影響に関する調査実験

金属薄膜サンプルの底面をセラミックヒータで加熱しながら、上面を外部空気で冷却できる装置 (ペルチェ素子冷却装置) を独自に設計し構築した。これを用い、膜厚 500nm である Ag 薄膜サンプルにおいて、異なる加熱温度における雰囲気冷却の付与が、金属原子排出へ与える影響を調査した。その結果、冷却付与により、ヒロックの生成密度が増加した。これは底面の加熱と上面の冷却を同時に行うことで、垂直方向に生じる温度差により応力勾配が誘起され、より多くの原子の排出が可能になったものと考えられる。

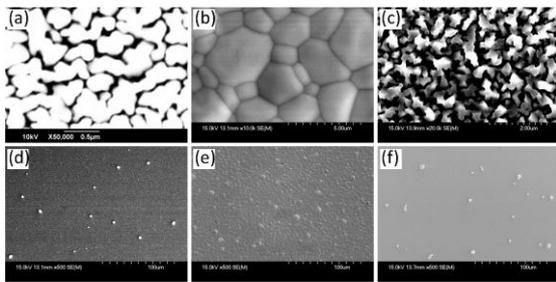


図 5 異なる構造を持つ Sn 膜加熱前後の変化

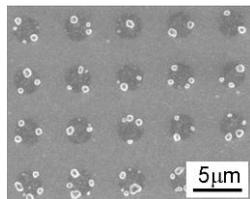


図 6 Ag 薄膜において表面保護膜に導入した微細穴境界へのヒロックの生成

(5) 原子排出への分布加熱の影響に関する検討

規則性のある温度勾配を作る目的で、微細穴配列（穴の直径：75 μm 、ピッチ：150 μm ）を持つ金属マスクを設計し、ハロゲンランプと組み合わせて分布加熱装置を構築した。これを用い、金属薄膜サンプルを加熱して表面観察を行った。その結果、温度勾配分布を作り出すためには、穴とピッチの寸法をより大きくする等のさらなる検討を要することがわかった。

(6) 効率的な原子排出制御

金属薄膜構造と熱処理条件を制御することで、より多くの金属原子を効率的に排出することを実現した。まず異なる膜構造において、加熱前後の Sn 薄膜の表面変化を観察することにより、独立した島状構造（図 5a）と明瞭な粒界を持つ Sn 薄膜（図 5b）においてそれぞれヒロックが多く生成（図 5d,e）し、一方、連続的な島状構造を持つ Sn 薄膜（図 5c）においてウィスカが多く生成すること（図 5f）を明らかにした。次に、Ag 薄膜において表面保護膜に微細穴をあけ、保護膜のあるところとないところの境界（穴の縁）下の Ag に応力勾配を付与することで、境界に意図的にヒロックを生成させることができ、ヒロックの個数と体積も飛躍的に増加させ得ること（図 6）を確認した。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

(1) S. Ri, M. Saka, Diffusion-fatigue Interaction Effect on Hillock Formation in Aluminum

Thin Films under Thermal Cycle Testing, Mater. Lett., 査読有, 79(2012), pp.139-141. DOI:10.1016/j.matlet.2012.03.109

〔学会発表〕（計 6 件）

- (1) Y. Li, K. Miura, S. Ri and M. Saka, Evaluation on the Factors Influencing Thermal-stress-induced Growth of Sn Nanowires, The 13th International Conference on Fracture, 2013 年 6 月 16-21 日（発表確定）, 北京, 中国.
- (2) 李淵, 金井敏行, 三浦健太郎, 李志遠, 坂真澄, 熱応力誘起による Sn ウィスカの作製, 日本機械学会東北支部第 48 期秋季講演会, 2012 年 9 月 22 日, 八戸市.
- (3) 李志遠, 坂真澄, 金属薄膜材料のストレスマイグレーション現象における原子拡散・熱疲労の相互作用効果, 日本機械学会 2012 年度年次大会, 2012 年 9 月 10 日, 金沢市.
- (4) 三浦健太郎, 李淵, 坂真澄, ストレスマイグレーションにおける効果的影響因子の作用を考慮した金属ナノワイヤの創製, 日本機械学会 2012 年度年次大会, 2012 年 9 月 10 日, 金沢市.
- (5) Y. Li, K. Miura, T. Kanai, S. Ri and M. Saka, Acceleration Factors for Stress-induced Growth of Metallic Nanowire, The 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology, 2012 年 8 月 3 日, 福岡市.
- (6) 藤田邦男, 坂真澄, ストレスマイグレーションによる Ag 微細材料の創製と諸因子の影響に関する研究, 日本機械学会東北支部第 47 期総会・講演会, 2012 年 3 月 13 日, 仙台市.

〔その他〕

ホームページ等

<http://king.mech.tohoku.ac.jp/saka/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂 真澄 (SAKA MASUMI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20158918

(2) 研究分担者

李 志遠 (RI SHIEN)
独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員
研究者番号：70509710

(3) 連携研究者

なし