

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656077

研究課題名(和文) ナノスケール結晶粒界品質の定量的評価手法の開発とその応用に関する研究

研究課題名(英文) Quantitative Evaluation of the Crystallinity of Grain Boundaries in Nano Scale

研究代表者

三浦 英生 (Miura, Hideo)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90361112

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：構造材料を構成する多結晶材料中に存在する結晶粒界を、体積を有する原子配列の秩序がくずれた遷移領域としてとらえ、その秩序性を評価する指標を電子線回折技術を応用して開発した。ナノスケールに集束した電子線を材料表面で走査し、各微小領域から得られる後方電子散乱像の信号品質を分析することで、材料内の原子配列の秩序性を表すパラメータを提案した。隣接した結晶の方位差という従来の粒界性状評価では説明できない、電気機械物性を支配する結晶構造パラメータの有効性を、半導体実装用配線材料や火力発電用耐熱合金の損傷評価を通し実証した。本成果に基づき二十一世紀の安全で安心なもの創りに資する材料評価技術が確立できた。

研究成果の概要(英文)：A novel evaluation method of the crystallinity of grain boundaries was proposed by analyzing the quality of Kikuchi lines obtained from the conventional EBSD analysis. This method can evaluate the porous and brittle grain boundaries by IQ (Image Quality) and CI (Confidence Index). Both IQ and CI values are the parameters which are calculated from the observed result of the Kikuchi pattern obtained from the area where electron beams penetrate during EBSD analysis. It was found that the local areas with low IQ value and low CI value correspond to porous grain boundaries. The change of these values corresponded to the changes of mechanical and electrical properties of thin films. Therefore, the quality of grain boundaries can be evaluated by using the proposed combination of the IQ and CI values clearly, and thus, this method is effective for evaluating the crystallinity of grain boundaries and thus, the change of mechanical and electrical properties of the polycrystalline thin films.

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：結晶粒界品質 材料設計 物性評価 電子線回折

1. 研究開始当初の背景

21世紀の高度情報化通信社会を支える基盤デバイスとなるエレクトロニクス部品や薄膜デバイスでは、小型・軽量化の加速と情報処理密度の向上を目的に配線構造も微細化が加速し、断面積の縮小による電気抵抗の増加による信号遅延と、エレクトロマイグレーションに起因した断線不良の発生などの信頼性低下を防止するため、配線材料はアルミニウム合金から銅に移行している。この配線構造は、絶縁膜中に形成した溝内部に銅を電解めっき法で埋め込む製造方法が採用されている。しかし、電解めっき法で形成した銅薄膜の電気抵抗率は数十倍にも達する場合があることが多くの研究者から報告されていた。さらに申請者は、機械特性（弾性率や降伏応力あるいは疲労強度特性）もバルク特性と比較して著しい変化を示すことを明らかにし（例えば(1)玉川, 作谷, 三浦, 銅めっき薄膜機械特性の微細組織依存性, 材料, vol. 56 (2009), pp. 907-912., (2)N. Murata, K. Tamakawa, K. Suzuki, and H. Miura, J. of Solid Mechanics and Materials Engineering, vol. 3, (2009), pp. 498-506.), その主要因が疎な結晶粒界に起因したものであることを示してきた(例えば, N. Murata, K. Suzuki, and H. Miura, Proc. of ASME InterPACK'11, No. 52048, (2011), pp. 1-7.)。近年では多くの研究者が薄膜材料とバルク材料の各種特性の相違に着目した研究を展開しており、申請者らの研究がその端緒の一因となっているものと考えている。申請者らの研究成果は国内外からも注目されており、例えば IEEE Electronic Materials and Packaging では Outstanding Paper Award を ASME 2011 Pacific Rim Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Systems, MEMS and NEMS では Best Poster Award などそれぞれ受賞している。

2. 研究の目的

本研究においては、ナノスケールの多結晶薄膜あるいはナノワイヤの物理化学特性を支配する、結晶粒界の品質を定量的に評価する実験的手法を開発し、各種特性の分布広がりやばらつきを支配因子を解明するとともに、材料の健全性制御手法の確立を目的とする。特に、多結晶材料における結晶粒界を線境界あるいは面境界ではなく、体積を有する原子配列秩序がくずれた遷移領域と捉え、その領域の結晶性をナノスケールに集束させた電子線の回折像から得られる菊池線の信号品質から分析する手法を提案し、その有効性を実証する。ナノスケール薄膜では電気特性や機械特性がバルク材料と比較して著しく異なることが知られており、その主要因として柱状組織に代表される特異な結晶構造と結晶間に存在する結晶粒界の結晶品質に着目する。電気抵抗の著しい増加や金属材料の脆性的な破壊現象を、体積を有する結晶粒

界の品質低下によるものと考え、この領域の結晶品質を定量的に評価し、これによりナノスケールの視点での材料特性の安定性や信頼性を論じ、21世紀の安全で安心な社会構築に資するモノ創りに貢献する新たな学術基盤の構築を目指す。手法の汎用性を確認するため、具体的な評価対象として、(1)高度情報化通信社会の発展に不可欠な次世代半導体三次元実装構造のナノスケール配線材料の信頼性評価、(2)地球温暖化対策に貢献する発電プラント用超耐熱合金の高温損傷評価、を取り上げる。

3. 研究の方法

本研究においては、電子線後方散乱回折 (EBSD: Electron Back-Scattering Diffraction) を応用し、電子ビーム径を 50 nm 以下に集束して走査し、局所的に得られる菊池線模様の信号品質を定量的に評価し、結晶品質の二次元分布を定量的に可視化する手法を確立する。このため、以下の2種類の評価パラメータを導入する。結晶品質の定量的指標として、IQ (Image Quality)を使用する。このIQ値は視野内で観察された菊池線の鮮明度(強度)の平均値を示す。次に、結晶粒界の存在位置を特定するCI (Confidence Index)値を使用する。この指標は視野内の独立した菊池線模様の数に相当するもので、視野内に結晶粒が1個しか存在しない場合は1、複数存在した場合はその存在比率で0~1の値を示し、視野中央に粒界が存在すると0となる。したがってこの2種類の指標を組み合わせることで観察視野内の結晶と結晶粒界の品質を定量的に評価可能となる。本研究ではまず、電気・機械特性も並行して評価可能なめっき銅薄膜を対象とし、各種めっき条件とその後の熱処理条件を変化させ、結晶品質の大きく異なる薄膜材料を準備し、本提案手法を応用した結晶粒界品質評価結果と各種電気・機械特性の変化との相関性評価から、提案手法の有効性を実証する。さらに、バルク材料特性評価への適用事例としてエネルギー機器に使用される耐熱合金も対象とし、高温疲労・クリープ損傷過程における結晶品質変化と強度物性変化(特に粒内割れから粒界割れへの変化)の相関性評価を通し、本提案手法の汎用性評価へ挑戦する。

4. 研究成果

従来多結晶材料の結晶品質評価は主に結晶粒径、結晶の配向性で論じられ、結晶粒界の性状は隣接した結晶の結晶方位差でのみ評価されてきた。しかし、これらの評価指標では、同一の組成でも結晶粒径変化等では説明できないナノスケールの高機能材料物性の多様性(特性の分布広がり)は説明できず、バルク特性では発現しない脆性的な破壊挙動の発現メカニズムを解明することができなかった。本提案手法は、材料の結晶構造を、共に体積を有する結晶と結晶粒界からなる

複合材料として捉えるという革新的なものであり、結晶と結晶粒界の様々な物性を分離評価することで、材料物性の支配因子解明に資する重要なナノスケールでの材料評価学術基盤を構築するものである。さらに本手法はバルク材料の結晶粒界品質評価や異種材料界面近傍の結晶品質評価など極めて汎用性の高い材料評価技術として展開できる可能性が期待できるものである。

本研究においては、電子線後方散乱回折 (EBSD: Electron Back-Scattering Diffraction) を応用し、電子ビーム径を50 nm以下に集束して走査し、局所的に得られる菊池線模様の信号品質を定量的に評価し、結晶品質の二次元分布を定量的に可視化する手法を開発した。特に定量的な結晶粒界品質評価を可能とする2種類の評価パラメータとして、(1)視野内で観察された菊池線の鮮明度(強度)の平均値を意味するIQ(Image Quality)値と、(2)視野内の結晶数評価により結晶粒界の存在位置を特定するCI(Confidence Index)値を使用し、電気・機械特性も並行して評価可能な次世代薄膜配線用めっき銅薄膜を対象として、各種めっき条件とその後の熱処理条件を変化させ、結晶粒界品質と各種電気・機械特性の相関性を評価し、提案手法の有効性を実証した。ナノスケールに集束した電子線を材料表面で走査し、各微小領域から得られる後方電子散乱像の信号品質を分析することで、材料内の原子配列の秩序性を表すパラメータを提案し、隣接した結晶の方位差という従来の粒界性状評価では説明できない、電気機械物性を支配する結晶構造パラメータの有効性を、半導体実装用配線材料や火力発電用耐熱合金の損傷評価を通し実証した。本成果に基づき二十一世紀の安全で安心なものの創りに資する材料評価技術が確立できた。

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 7件)

Ken Suzuki, Naokazu Murata, Naoki Saito, Ryosuke Furuya, Osamu Asai, and Hideo Miura, “Improvement of Crystallographic Quality of Electroplated Copper Thin-Film Interconnections for Through-Silicon Vias” Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol. 52, (2013), pp. 04CB01-1-8.
Naoki Saito, Naokazu Murata, Kinji Tamakawa, Ken Suzuki, and Hideo Miura, “Evaluation of the Crystallinity of Grain Boundaries of Electronic Copper Thin Films for Highly Reliable Interconnections”, Proc. of IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conference, 査読有,

(2013), pp.1153-1158.

Ken Suzuki and Hideo Miura, Osamu Asai, Naoki Saito and Naokazu Murata, “Stress-induced Migration of Electroplated Copper Thin Film Interconnections Depending on Thermal History”, Proc. of IEEE SISPAD 2013, 査読有, (2013), pp. 396-399.

Ryosuke Furuya, Chuanhong Fan, Osamu Asai, Ken Suzuki, and Hideo Miura, “Improvement of the Reliability of TSV Interconnections by Controlling Crystallinity of Electroplated Copper Thin Films”, Proc. of IEEE ECTC2013, 査読有, (2013), pp. 635-640.

Osamu Asai, Ryosuke Furuya, Chuanhong Fan, Ken Suzuki, Hideo Miura, “Improvement of the Reliability of Thin-Film Interconnections Based on the Control of the Crystallinity of the Thin Films”, Proc. of ASME2013 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems, 査読有, No. 73149, (2013), pp. 1-6.

Ken Suzuki, Osamu Asai, Ryosuke Furuya, Jaek Sung, Naokazu Murata, and Hideo Miura, “Micro-Texture Dependence of Stress -induced Migration of Electroplated Copper Thin Film Interconnections Used for 3D Integration”, Proc. of the 18th International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices, 査読有, No. P18, (2013), pp. 264-267.

Ken Suzuki, Ryosuke Furuya, Fumiaki Endo and Hideo Miura, “Micro-Texture Dependence of Mechanical Properties of Fine Metallic Bumps Used for Three-Dimensional Electronic Packaging”, Proc. of 2013 Inter Conference on SOLID STATE DEVICES AND MATERIALS, 査読有, (2013), pp. 864-865.

[学会発表](計 11件)

Masaru Gotoh, “Micro-Structure Dependence of Strong Anisotropic Mechanical Properties of Poly-Crystalline Thin Films”, The 1st INSA de Lyon-Tohoku Univ. Mini-Workshop, - International Workshop on Security Science and Engineering of Advanced Energy Systems, Feb. 23-25, 2014, Lyon, France.

Rittinon Pornvitoo, “Effect of Microtexture in Electroplated Copper Thin Films on Their Thermal Conductivity”, 15th International Conference on Electronic Materials and

Packing, Oct. 6-9, 2013, Goyang-si, Korea.

Chuanhong Fan, "Effect of the Lattice Mismatch between Copper Thin-film Interconnection and Base Material on the Crystallinity of the Interconnection", ASME2013 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems, July 16-18, 2013, Burlingame, California, USA.

Hideo Miura, "Improvement of Device Performance in 3D Modules by Optimizing Mechanical Stress and Strain Fields", 2nd Annual World Congress of Emerging Info Tech 2013, June 20-22, 2013, Dalian, China.

Hideo Miura, "Improvement of the Reliability of TSV Interconnections by Controlling Crystallinity of Electroplated Copper Thin Films", The 63rd Electronic Components and Technology Conference, May 28-31, 2013 Las Vegas, NV, USA.

範伝紅, "めっき銅薄膜配線の結晶品質評価手法の開発", 第27回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, March 15, 2013, 仙台.

Osamu Asai, "Improvement of the Reliability of Thin-Film Interconnections Based on the Control of the Crystallinity of the Thin Films", The 14th International Conference on Electronic Materials and Packaging, Dec. 14, 2012, Hong Kong, China.

Ryosuke Furuya, "Evaluation of the Crystallographic Quality of Electroplated Copper Thin-Film Interconnections Embedded in TSV Structures", The 14th International Conference on Electronic Materials and Packaging, Dec. 14, 2012, Hong Kong, China.

Yusuke Watanabe, "Micro-Texture and Physical Properties of the Cold-sprayed Copper Deposit", Asian Thermal Spray Conference 2012, Nov. 26, 2012, Tsukuba, Japan.

Hideo Miura, "QUANTITATIVE EVALUATION OF THE CRYSTALLINITY OF GRAIN BOUNDARIES IN POLYCRYSTALLINE MATERIALS", ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, Nov. 14, 2012, Houston, TX, USA.

Hideo Miura, "Mechanics, Strength and Reliability of Materials in Nano- and Micro Scales", 2nd Annual World Congress of Nanoscience and

Nanotechnology 2012, Oct. 27, 2012, Qingdao, China.

[図書](計 0件)
[産業財産権]
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]
ホームページ等
www.miura.rift.mech.tohoku.ac.jp

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
三浦 英生 (Miura, Hideo)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90361112
- (2) 研究分担者
鈴木 研 (Suzuki, Ken)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40396461

(3) 連携研究者
()

研究者番号: