

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630007

研究課題名(和文) 添加元素によるナノ応力場を用いた三次元表面創製手法の開発

研究課題名(英文) Three dimensional surface by using nano-scale stress field induced by addition of elements

研究代表者

澁谷 忠弘 (Shibutani, Tadahiro)

横浜国立大学・リスク共生社会創造センター・准教授

研究者番号：10332644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、まず純錫と銅を微量添加しためっきを対象とした。スプリングバック後の残留応力により導入された局所応力場によって発生する表面ナノ欠陥の挙動について、原子間力顕微鏡を用いて観察した。欠陥の発生に加えて消失も確認することができ、デジタル画像相関法によるひずみ解析から、ひずみ勾配が急峻な場所で欠陥の発生が生じていることが確認できた。また、画像の差分から欠陥の体積成長速度を定量的に評価することができた。

続いて、ルテニウムを添加した試料をマイクロ波加熱することで生成し、表見観察から一部の酸化表面から欠陥の成長を確認した。観察された欠陥は、一般に錫表面から生成する欠陥とは異なる挙動を示している。

研究成果の概要(英文)：At first, the focus of this study is put on defects on pure tin and tin-copper surface finish. The behavior of defects induced by residual stresses are observed by atomic force microscopy. Residual stresses are developed by spring back effect. The digital image correlation method indicates that the severe strain gradient area is related to the surface defects. The qualitative evaluation of volume grow rate can be evaluated by using difference in images. Another sample is tin with addition of Ru. Microwave heating method was used. Defects are observed on the oxidized area of surface. This behavior is defferent from general mechanism of tin whisker growth.

研究分野：材料力学、薄膜工学

キーワード：薄膜 微小欠陥 ナノ材料強度

1. 研究開始当初の背景

マイクロ/ナノ構造物において、応力場の不均一性（応力集中）に起因したポテンシャル勾配を駆動力とした原子輸送現象は変形・破壊を支配する要因の一つである。とくに、高温域で支配的となる本メカニズムは、マクロスケールの従来構造物とは異なる機構であり、マイクロ、ナノスケール特有の現象である。原子の主な輸送経路は、粒界、界面および表面であり、局所的に原子が堆積、流出することで微小空洞（ポイド）や微小表面結晶（ヒロック/ウィスカ）が形成される。サイズの微小性に起因して、単一の微小な欠陥発生は、構造物の変形と破壊に直結するため、欠陥の発生と成長挙動を正確に解明する必要がある。

微量な元素の添加により原子輸送挙動が大きく変化することはよく知られている。例えば、錫薄膜に鉛をはじめ銀や銅を微量（数%）に添加することでウィスカ生成が大幅に抑制される。一方、一部のレアアース等では従来のメカニズムでは説明できない急速成長（数分で成長。通常、ウィスカは数日～数十年かけて成長する）が生じることが知られている。しかし、微量元素が原子輸送挙動に及ぼす影響については、現在でも不明な点が多い。とくに、表面と粒界の会合部における原子の輸送挙動を明らかにする必要があるが、観察技術の困難さから、報告例は極めて少ない。

一方で、原子輸送により生成されるウィスカは格子欠陥のない単結晶であり、十分な強度を有していることから、ナノ要素としての活用が期待されている。とくに、電極材料では表面の3次元化による効率化が取り込まれており、様々な形成手法が提案されている。しかし、発生箇所や成長速度の制御が困難であるため、ナノ要素として用いるには多くの課題がある。

2. 研究の目的

本研究では、添加元素が形成するナノ応力集中場に注目して、応力と添加元素の制御によるウィスカの急速成長メカニズムの解明とともに、3次元電極の3次元表面創製のためにウィスカを多数発生させるための手法を確立させる。申請者が独自に開発した、表面結晶（ウィスカ）の原子間力顕微鏡によるその場観察技術を改良して、これまで観察例がない添加元素によって形成されるナノ応力集中場を駆動力とする急速な原子輸送挙動の観察に挑戦した。

マイクロ/ナノ構造体の変形と破壊は材料力学分野において重要な課題の一つであるが、申請者のように原子輸送による欠陥の発生と成長について体系的に検討している例は少ない。また、対象としている急速な原子輸送挙動の解明は、学術的には新規のマイクロ/ナノ構造物における破壊機構を提案するものである。また、社会的意義としては

電極材料への展開が期待できる。

3. 研究の方法

本研究では2つの実験を行った。まず、SnめっきとSn-Cuめっきを比較することで、同じ負荷条件のとき添加元素の有無がどういった影響を及ぼすのか確認した。

試料には電解めっき作製したSn-Cuめっきを用いた。めっき種の厚さは $2[\mu\text{m}]$ 、下地めっきは厚さ $1.5[\mu\text{m}]$ のニッケル、試料母材は厚さ $200[\mu\text{m}]$ のリン青銅である。

スプリングバック効果により圧縮応力を導入し、表面に微小欠陥を発生させた。図1に、試験方法の概要を示す。観察領域に片持ちはりの要領で0.375%のひずみを7日間負荷し、除荷後2日間観察を行った。

AFMによる観察で得られた画像データを画像相関法で解析し、ひずみの測定を行った。また、別の試料を用いてSnとSn-Cuで結晶粒数、結晶方位を比較するためにEBSD解析を行った。図2は、Sn-CuめっきのIPFマップを示す。

レア元素の添加により欠陥の急速成長が生じることが報告されている。このメカニズムを明らかにすることで、三次元表面の創製に参考となる知見を得ることが期待できる。そこで、SnにRuを添加して、微小欠陥の発生と成長について検討した。

試料は、Sn粉末とRu粉末を還元剤としての炭素粉末と一緒にマイクロ波加熱により溶解し、銅板に付着させたものを使用した。実験条件は、 $500[\text{W}]$ で15分加熱である。添加元素としてはRuを用いて5wt%と10wt%添加したものを作成し、各試料についてSEMによる観察を行い、欠陥の発生の有無を確認した。

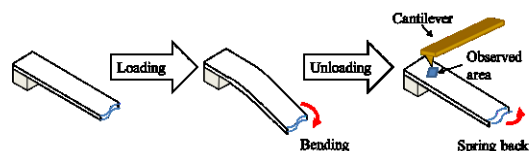


図1 試験方法

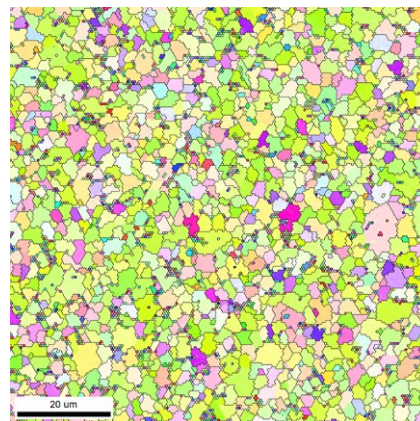
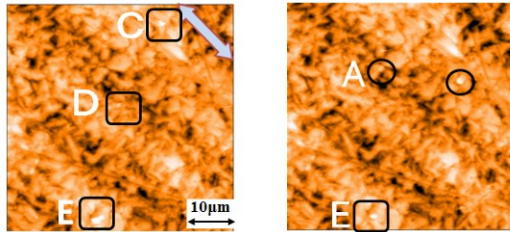


図2 EBSDによるSn-Cu表面の結晶方位解析

4. 研究成果

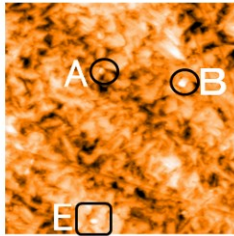
4. 1 Sn-Cu めっきでの欠陥発生と消失

図3は、めっき表面のAFM観察結果を示す。除荷後18分に観察領域内における3個(C, D, E)の欠陥が発生した。除荷後117分に欠陥C, Dが消失し、欠陥Eが小さくなり、欠陥A, Bが発生した。欠陥A, Bは、除荷後189分においても成長し続けた。



(a) 10 min.

(b) 117 min.



(c) 189 min.

図3 AFM観察結果

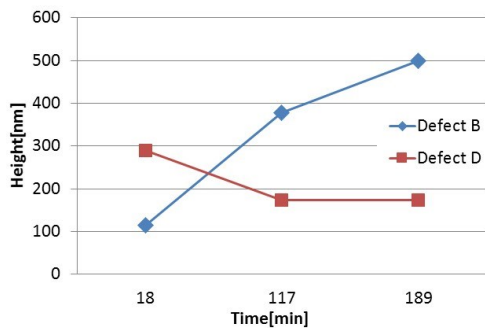


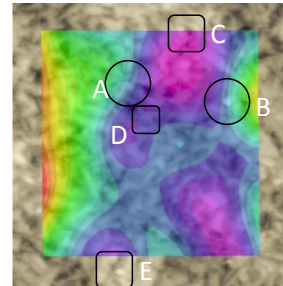
図4 欠陥の成長速度

温度変動環境では、ウイスカへ原子が集まることで、周囲の結晶粒が陥没することが確認されている。また、近年はウイスカ発生その場観察も報告されている。しかし、一旦成長した結晶が縮小する挙動については、これまでに確認された例は皆無である。

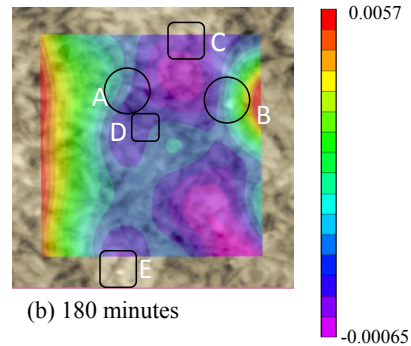
欠陥を中心として、断面プロファイルを解析した。全ての方向で、プロファイルはほぼ同じ傾向を示しており、欠陥のみが成長していた。欠陥BとDについて、成長速度を図4に示す。欠陥Dは、収縮しているが一定のサイズで停留している。また、欠陥Bの成長も鈍化している。本試験では、スプリングバックにより、圧縮応力を導入している。スズめっきは、室温でも応力緩和が生じるため、時間とともに応力は減少する。このため、発

生・成長は停留する傾向がある。

欠陥発生と消失の原因解明を目的として、デジタル画像相関法による表面ひずみの解析を実施した。解析は、Correlate Solutions社のVIC-2D TMを用いた。除荷後18分を基準とした117分後と189分後のひずみ量の変化を図5(X方向)と6(Y方向)に示す。

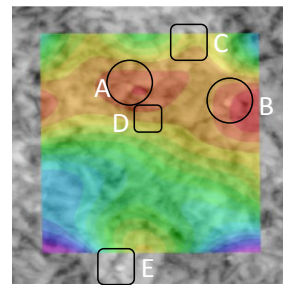


(a) 117 minutes

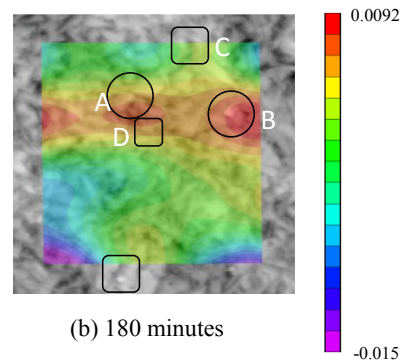


(b) 180 minutes

図5 デジタル画像相関法によるひずみ分布の変化 (X方向)



(a) 117 minutes



(b) 180 minutes

図6 デジタル画像相関法によるひずみ分布の変化 (Y方向)

本試験では、スプリングバックによりめっき膜に圧縮応力を導入している。このため、ひずみ変化が負であることは、圧縮ひずみの増大を示唆している。一方、ひずみ変化が正の領域では、原子の移動やクリープ変形により圧縮ひずみが緩和されたと考えられる。

117分後と189分後比較すると、全体的にひずみが正值側に変化しているが、分布は大きく変化していない。これは、導入された圧縮応力が全体的に緩和されたことによると推定される。

X方向ひずみ変化量は欠陥C、D、Eが発生した付近で負値となっているが、正の値を示す領域が多い。Y方向ひずみは、ひずみ変化が負値であり、圧縮ひずみが増加している。欠陥AとBの位置を中心に、欠陥へ向かって正のひずみ勾配が形成されている。これは、圧縮ひずみの高い方から低い方へ原子が移動に堆積することによって欠陥が形成されることを示唆している。

除荷後117分には、欠陥Eが縮小し、欠陥C、Dが消失した。X、Y方向ともに、欠陥C、D、E付近の圧縮ひずみの変化量は、欠陥A、Bの位置でのひずみ変化量に比べて大きい。このため、欠陥C、D、Eから外側に向かって正のひずみ勾配が形成されている。このため、ひずみ勾配(応力勾配)を駆動力とする原子の流出により、欠陥が消失・縮小したと考えられる。

4. 2 Ru添加によるウイスカ発生

Sn (5wt%Ru) の試料でウイスカの発生を確認することができた。Sn (Ru5%) では、試料作成から1ヶ月後にRuの化合物部分から複数のウイスカが発生していることが確認できた。図7に観察された欠陥のSEM画像を示す。

一般に、銅基板に直接作製したSnめっきは、界面に化合物が形成されることが報告されている。化合物の成長によりめっき内部に応力が形成され、原子を移動させる駆動力となる。

Chuangらは、Lu(ルテチウム)を用いてSn-Lu膜から多数のウイスカの発生を確認している。それらの試料の表面には化合物が形成されており、Ru添加のサンプルは同じ特徴を有している。文献では、化合物部分の酸化による応力の導入がウイスカ発生の原因とされている。

本研究では酸化物上からの発生が確認された。従来のウイスカ発生メカニズムでは、化合物の生成によって圧縮応力が発生し、これが原子移動の駆動力となり、化合物周辺の粒界からウイスカが発生するという考え方であるが、このメカニズムでは酸化物上からのウイスカの発生現象を説明できない。そこで、RuとLuの共通点に着目すると、両方共がガス吸蔵金属という性質を有している。よって酸化による体積膨張により、酸化物とス

ズ原子との接触面に圧がかかったとき、従来のように周りのスズ原子を押し出すのではなく、酸化物内部にスズ原子が移動することで、酸化物上からウイスカが発生したのではないかと考えられる。



図7 Sn (5wt%Ru) における表面欠陥の生成

4. 3 まとめ

本研究の成果を以下にまとめる。

(1) 銅を添加することにより、欠陥の発生は確認できたが、局所的なひずみ分布により発生と消失が起こる。元素の添加により、結晶サイズなどの微視構造に影響を与えるが、ウイスカの成長の加速は起こらなかった。

(2) Ruを添加したときのウイスカ発生挙動は、Luのそれと非常に似ていることを確認した。Ruを添加すると化合物部分が酸化し、体積膨張を起こすことで応力が導入され、これが原子移動の駆動力となり、ウイスカの発生が促進される。

(3) Ru、Luに対する新たな原子輸送メカニズムとして、ガス吸蔵性に着目した仮説モデルを提案した。

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)

[学会発表] (計 2件)

1. 孫静文, 澁谷忠弘, 応力による欠陥発生・消失メカニズムの解明, 第21回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集21巻, (2015), pp. 61-64.

2. 牧 昂志, 澁谷 忠弘, 添加元素によるウイスカの発生加速現象, 日本機械学会 2015年度年次大会講演論文集, (2015), J0610203

[その他]

ホームページ等

http://er-web.jmk.ynu.ac.jp/html/SHIBUTANI_Tadahiro/ja.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澁谷忠弘 (SHIBUTANI, Tadahiro)

横浜国立大学・リスク共生社会創造センター・准教授

研究者番号: 10332644