

	かわもと なおゆき
氏 名	川 本 直 幸
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成21年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料システム工学専攻
学位論文題目	透過電子顕微鏡を用いた導電性評価手法の開発とその応用
指 導 教 員	東北大学教授 進藤 大輔
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 進藤 大輔 東北大学教授 小山 裕 東北大学教授 小池 淳一

## 論 文 内 容 要 旨

透過型電子顕微鏡法(TEM: Transmission electron microscopy)を用いることでナノスケールの構造評価が可能である。従来の電子顕微鏡法では、材料の機能・特性に影響を及ぼす転位、積層欠陥、格子欠陥等の評価する事が可能である。近年、欠陥等の微細構造評価に加え、電子線ホログラフィーや強度輸送方程式(Transport of intensity equation)を利用したローレンツ顕微鏡像解析による電場・磁場の評価が可能となり、ナノワイヤー等のフィールドエミッター周辺の電場解析や磁性材料の磁気特性評価、磁気相転移現象の観察、保磁力機構の解明など、電磁場と微細構造の同時評価により機能材料の特性や物質特有の基礎的物理現象の解明に役立っている。ナノスケールの微細構造と電磁場の同時評価に加え、微小な領域で導電性評価が可能な手法の開発も進められている。これまでに、STM(Scanning tunneling microscopy)機能を搭載したピエゾ駆動1探針ホルダー等を利用する事で、TEM内で金の単原子鎖やナノチューブ等についてナノスケールでの導電性評価が試みられている。しかしながら、これまでに報告されているTEM内での導電性評価は、1本のピエゾ駆動機構を利用した導電性評価手法であり、被測定試料の形状や物質に限りがある。具体的には、金の単原子鎖の評価の場合は、針状の金の試料に測定用電極である金を接触させた後、ピエゾ駆動により両電極を引き離すことで生じた金の単原子鎖の導電性を評価しており、試料と測定用試料の針が、同じ物質で構成されていなければならない。また、カーボンナノチューブのI-V測定についてもマイクロスケールの長さを持つチューブの評価にとどまっており、測定時の接触抵抗や接点付近のアモルファスカーボンによる測定誤差が生じるため、接触抵抗に起因した測定誤差の低減が求められている。また、近年、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ などのマンガン酸化物における強磁性金属相と常磁性絶縁相の磁気相分離に注目した超巨大磁気抵抗効果(Colossal magnetoresistance)の研究が進められており、磁場印加に伴う強磁性金属相のパーコレーション的な連結に起因して伝導が生じることが予想されている。このような微視的な磁氣的構造と導電性を同時に評価するため、任意の場所を局所的に導電性評価が可能な自由度の高い電気抵抗測定手法が求められている。近年、ナノスケールの微細構造評価が可能であるTEMの機能を活かし、さらに電磁場評価と局所導電性評価手法を組み合わせた総合的な手法の開発が渴望されている。

本研究の目的は、TEM内で微細構造・導電性・電場の同時評価手法の基盤技術を確立し、本手法を

応用する事で、近年高温鉛フリーはんだの代替材料として工業的にも注目される導電性 Ag ペーストにおいて、これまでに未解明である導電機構に関わる微視的な導電現象を解明することである。

最初に、微細構造・導電性・電場評価手法の開発を図り、回路の最適化により TEM 内での導電性評価手法の高精度化を図った。具体的には、図 1 に示すように、先端部に 2 本の微小探針を搭載し、それぞれ独立に 3 次元で駆動させることが出来るピエゾ駆動 2 探針ホルダーを新たに開発し、FIB で先鋭化させた 2 本の探針を利用することで、ナノスケールの局所導電性評価を実現した。開発した局所導電性評価を、実際に実用材料である導電性 Ag ペースト内の局所導電性評価に応用し、図 2(a)のような欠損が認められる孤立した Ag の凝集体や図 2(b)のような離れた Ag の凝集体間の電気的な接続の評価を実現した。

一方で、開発した TEM 内局所導電性評価手法は、いわゆる二端子法であり、接触抵抗による測定揺らぎ約  $3\ \Omega$  が無視できなかつた。そこで、開発したピエゾ駆動 2 探針ホルダー先端に新たに 2 本の端子を増設し、測定試料に直接接続することで四端子回路を敷設した。敷設した四端子回路により  $Pt_{0.9}Ir_{0.1}$  モデル試料の抵抗測定を行った結果、形状や電気抵抗率を考慮した理論値と実験値が良く一致し、測定誤差は  $10^2\ \Omega$  以下であった。また、測定時の揺らぎも  $10^4\ \Omega$  以下であり、TEM 内での局所導電性評価においても、金属薄膜や金属ナノワイヤーのような電気抵抗率が小さい材料の評価への応用が期待できる。さらに、金属探針が試料との接触時に塑性変形しやすく破損しやすい問題点を解決するため、新たに柔軟性に富んだ MWCNT と金属電極を接合した複合探針を作製し、試料への応力付加を低減させた。本探針を四端子回路の電圧測定用端子として用いれば、試料への応力負荷や破損を防ぐことができるだけでなく、高精度な導電性評価の実現が期待できる。

実装材料として利用されている導電性 Ag ペーストは、近年、高温鉛フリーはんだの代替材料、印刷技術を利用した実装材料として注目されている。導電性 Ag ペーストは、導電性を担う Ag の凝集体を接着性を担う絶縁体のエポキシ樹脂で硬化して利用される。これまでのところ、試料内部における導電機構がいまだ未解明であるため、実用的にもより電気抵抗率が低い新たな導電性 Ag ペーストの開発を行う上で、その基礎的理解が期待されている。基本的には、Ag の凝集体同士の電気的な接続が良好なことが望まれるが、硬化後のバルクの導電性 Ag ペーストの I-V 計測の結果で非線形の I-V 特性を示し、通電後にはオームの法則に従う線形の I-V 曲線を示す不可逆的な電気的特性の変化が確認されている。そのため、Ag の凝集体間の単純な電気的な接続で同通が達成されているわけではなく、分散した Ag の凝集体間で新たな導電経路が形成されるなどの何らかの導電機構が関与していると考えられている。これまでも光学顕微鏡や走査電子顕微鏡(SEM)等による微視的な形態評価はなされているが、通電時の状態を微視的に直接観察する手法がなく、

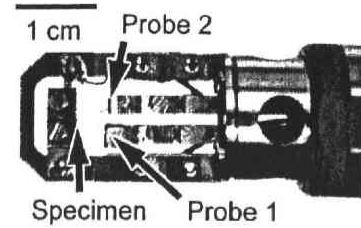


図 1 ピエゾ駆動 2 探針ホルダーの先端部。

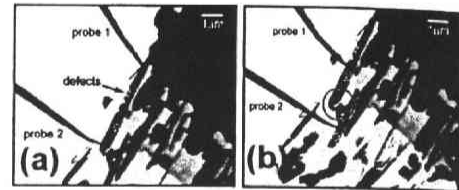


図 2 二本の微小探針が接触する導電性 Ag ペースト内の(a)欠損を含む Ag の凝集体および(b)2 つの隣接する Ag の凝集体。

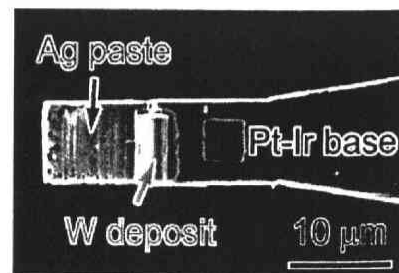


図 3 Pt-Ir 金属電極上に支持し、W で電気的に接続した導電性 Ag ペーストの導電性・電場同時評価用試料。

導電機構に関わる手がかりは得られていない。そこで、本研究で開発したピエゾ駆動2探針ホルダーを利用した微細構造・電場・導電性の総合評価手法により、本手法を利用した導通に伴う導電性 Ag ペーストの導電経路に関わる現象の直接評価を行った。

まず、TEM 内での微小探針による局所導電性評価と電子線ホログラフィーによる電場評価を実現させるためには、導電性 Ag ペーストが電子線照射による帯電効果が大きなエポキシを多く含有していることを考慮した試料作製が必要となる。そこで、金属電極上に導電性 Ag ペーストの薄膜試料を支持させることで電子線照射による帯電効果を低減させた電場評価用試料を FIB で作製した (図 3)。本試料に、FIB で先鋭化した 1 本の探針を接触させることで、電圧が制御された導電性 Ag ペーストの導電性と電位分布の同時評価が可能となった。局所導電性評価および電場評価に先駆けて、導電性 Ag ペースト内の Ag の分散状態、Ag の酸化などについて調査するため、SEM および TEM による微細構造評価を行った。その結果、平板上の Ag の凝集体がエポキシ中で重なるように分散しており、凝集体間で物理的に接続していない箇所が多く観察された。また、EDS による Ag の酸化の評価を行った結果、検出限界の 1% 以下の酸化に留まっており、導電性 Ag ペーストの硬化時の還元反応が適切に行われている事が明らかとなった。電子回折実験からも、エポキシは非晶質状態であり、Ag の凝集体は FCC 構造の多結晶の Ag で構成されていることが分かった。また、一般的に、導電性 Ag ペーストは、導電性を担う Ag の凝集体が多く充填されるほど電気抵抗率が低下するが、バルクの導電性評価では、過剰な Ag の充填に伴い電気抵抗率が逆に上昇することが報告されており、その原因についても電子顕微鏡法による形態観察を行うことで追求した。まず、SEM によるマクロな形態評価を行った結果、Ag の充填率の上昇とともに Ag の凝集体間の連結が発達している様子が明らかとなった。一方で、過剰な Ag を充填した試料では、一つ一つの Ag の凝集体の大きさが成長する一方で、凝集体間の途切れも目立つ傾向が見られた。そこで、TEM による高倍率での形態観察を行った結果、Ag の充填率を増加させるに従い、硬化後に存在する空孔の体積が増加する傾向が確認され、過剰な Ag の充填による空孔率の増加が電気抵抗率の上昇に影響を及ぼしていると結論付けられた。

次に、本研究で確立した TEM 内での局所導電性評価手法を、実際に導電性 Ag ペーストに応用し、図 4(a)に示す回路で通電に伴う導電性 Ag ペーストの微視的な変化の観察と導電性の評価を行った。まず、図 4(b)に示すようにエポキシを挟んで隣り合う Ag の凝集体間に定電流(Probe→Base 方向)を流した時の、抵抗測定と動的 TEM 観察を行った結果、図 4(c)中の矢印が示す Ag の凝集体間にあるエポキシの位置においてコントラストが変化するとともに、図 4(d)の I-V 測定から、所定の電流印加に伴い、抵抗値が MΩ から kΩ へと低下する事が分かった。

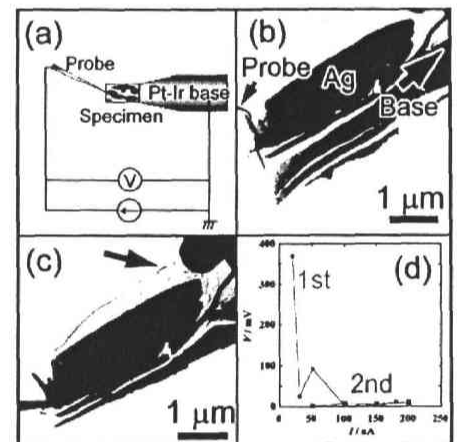


図 4 (a)定電流印加時の等価回路, (b)初期状態および(c)定電流印加後の TEM 像. (d)1 回目と 2 回目の定電流実験で得られた I-V 曲線.

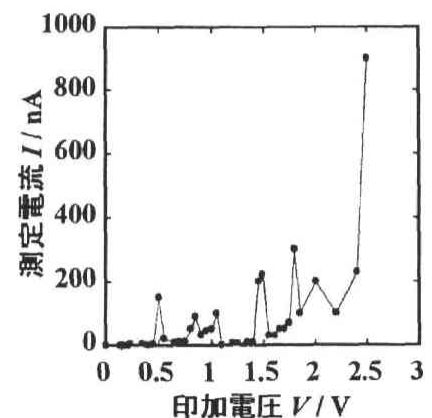


図 5 定電圧印加実験で得られた導電性 Ag ペースト薄膜試料の V-I 曲線.

このことは、通電に伴い何らかの絶縁破壊が生じたため、抵抗が低下したと考えられる。次に、導電性 Ag ペーストへ微小探針により定電圧を印加した時の電流値を計測した結果、図 5 で示すように、得られた V-I 曲線において主曲線から外れる揺らぎが伴った点が観測された。このことは、電圧印加に伴い電流が数秒間流れるような導電経路の形成が示唆され、離れた Ag の凝集体間で何らかの絶縁破壊現象が起きていると考えられる。

さらに、微小探針を利用した TEM 内局所導電性評価手法は、ありふれた電源を用いることで、試料内に高密度電流 ( $10^4$  A/cm 以下) ・急勾配電場 ( $10^6$  V/cm 以下) の印加が可能である。図 6(a)が示す導電性 Ag ペースト試料の Ag の凝集体に微小探針を接触させ、断続的に電流を流した結果、図 6(b)が示すように赤い破線領域で囲む部分の Ag が陽極側移動する事で Ag が消失している様子を捉えた。この事は、エレクトロマイグレーションにより Ag が移動したためと考えられる。エレクトロマイグレーションは、導電性 Ag ペーストの実用面においても、導電性の経時劣化に影響を及ぼす現象である。多結晶の Ag におけるエレクトロマイグレーションでは、輸送経路が結晶粒界であることが報告されている。すなわち、導電性 Ag ペーストの経時劣化を抑制するためには、導電性 Ag ペーストに配合される Ag の結晶粒径を大きく制御することが有効であると考えられ、今後の材料設計を行う上で重要な知見が得られた。

これまでの TEM 内での局所導電性評価から、導電性 Ag ペーストでは、所定の電流量が通電することで Ag の凝集体間の一部で絶縁破壊が生じ、導電経路が形成されると考えられる。すなわち、通電により導電経路の変化し、そのときに形成される電位分布像も変化する事が予想される。そこで、電子線ホログラフィーによる通電前後の電位分布評価を試みた。100  $\mu$ A の所定の電流を通電する前と後において、3 V 印加時の導電性 Ag ペースト内の電位分布像を観察したところ、図 7(a)が示すように、通電前は試料全体で比較的均一な電位分布像を示すのに対し、通電後は、図 7(b)における赤い破線で囲まれる一部の Ag の凝集体間に急勾配の電場が観察され、全体的に不均一な電位分布が形成された。このことは、通電に伴い一部の Ag の凝集体間で導電経路が形成され抵抗が低下した結果、未開通の Ag の凝集体間に余計な電圧が加わり、局所的な急勾配電場の箇所が形成されたと考えられる。また、通電に伴い一部の Ag の凝集体間で導電経路が形成されることを仮定した電位分布シミュレーションの結果においても、ほぼ同様の結果が得られ、観察される電位分布像がより不均一な分布に変化した。

以上から、導電性 Ag ペーストでは、通電に伴う導電経路の形成により、 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  の低電気抵抗率が達成されていると考えられ、本研究成果を基に通電後のエポキシ部のより詳細な分析を今後さらにを行う事で、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下の低電気抵抗率を示す新たな導電性 Ag ペーストの開発が期待できる。

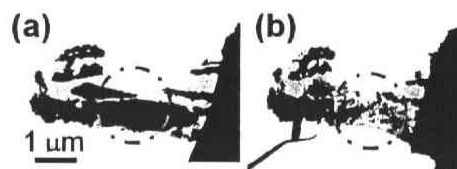


図 6 (a)初期状態および(b)高密度・急勾配電場印加後の導電性 Ag ペーストの TEM 像. 電流印加により赤い破線領域で囲む箇所の Ag が陽極側へ移動.

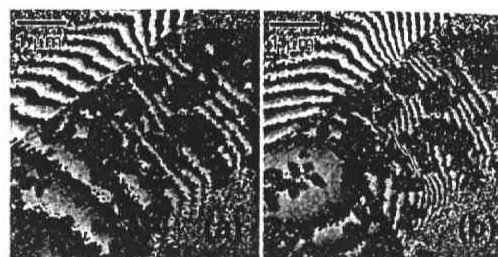


図 7 (a)初期状態よび、(b)定電流印加後の 3 V 印加時の位相再生像(2 倍増幅). 赤い破線領域内で、電流印加後は密な等電位線が確認できる.

# 論文審査結果の要旨

本論文では、 piezo 駆動 2 探針ホルダーの開発およびその周辺技術を高度化することにより、透過電子顕微鏡(TEM)内での微細構造・導電性・電場の同時評価手法の基盤技術を確立している。また、実際に本手法を環境材料として注目される導電性 Ag ペーストに応用する事で、これまでに明らかとなっていない導電機構に関わる微視的な導電現象の観察に世界に先駆けて取り組んだ。

具体的な成果は、以下にまとめられる。

- ① piezo 駆動 2 探針ホルダーの開発・電気計測用微小探針の作製・電気計測回路の検討・測定用試料の改良により、ナノスケールでの局所導電性評価法を確立した。
- ② 本ホルダー内への四端子回路の敷設により、TEM 内局所導電性評価における測定誤差が  $10^2 \Omega$  以下、測定時の揺らぎも  $10^4 \Omega$  以下に低減され、電気抵抗率が低い金属薄膜等の高精度な局所導電性評価が可能となった。
- ③ 電子顕微鏡法を用いた導電性 Ag ペースト内の Ag の分散状態の評価から、過剰な Ag の充填に伴い空隙が多くなる傾向が確認され、電気抵抗率の低下に影響を及ぼしている事を示した。
- ④ 開発した TEM 内局所導電性評価法により、導電性 Ag ペーストを評価した結果、試料への印加電圧上昇時の I-V 測定で、主曲線から外れる電流値が所々で計測されたのに加え、所定の電流の通電後は電気抵抗値が低下した。この結果から、通電に伴う絶縁破壊により導電経路が形成されることが示唆された。
- ⑤ 通電前後の導電性 Ag ペースト内の導電経路の変化を捉えるため、電子線ホログラフィーによる電位分布評価を行った。薄膜試料を金属電極上に支持させ、帯電を低減した前例のない電場評価用の試料作製に成功し、導電性 Ag ペースト内の電位分布観察を実現した。その結果、当初試料全体で比較的均一に電場勾配が変化する電位分布像であったのに対し、所定の電流印加に伴い、Ag の凝集体間に急勾配電場が局在する不均一な電位分布像に変化した。この事はシミュレーションによって再現性が得られ、通電により導電経路が形成される事が示された。

これらの成果は、今後様々な導電性材料における微細構造と局所導電性の同時評価が可能になった事を示し、工業材料として今後重要視される導電性 Ag ペーストの導電機構に関わる現象について、基礎的理解を深める重要な成果であり、工業材料開発における波及効果が大きいと考えられる。 よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。