

サブミクロン組織のEPMA分析・解析技術：電子部品 マイクロ接合用 PVD-Au-Sn 鉛フリーはんだ共晶組織 の場合

松原, 監壯
九州大学応用力学研究所技術室

<https://hdl.handle.net/2324/14018>

出版情報：九州大学応用力学研究所技術職員技術レポート．9, pp.53-61, 2008-03. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

サブミクロン組織の EPMA 分析・解析技術

電子部品マイクロ接合用 PVD-Au-Sn 鉛フリーはんだ共晶組織の場合

九州大学 応用力学研究所 技術室 松原監壯

1. はじめに

世界経済の発展に伴いオゾン層の破壊、地球温暖化、酸性雨による池沼や土壤の汚染などの環境問題が顕在化しつつある近年、欧州連合（EU）は生態系に重大な影響を及ぼす鉛、六価クロム、水銀、カドミウム、ポリ臭化ビフェニール、ポリ臭化ジフェニルエーテルなどの 6 特定物質の使用制限指令、通称 RoHS を施行した¹⁾。その対応から世界各国の電気電子部品メーカーが使用はんだの鉛フリー化（無鉛化）を進めている。しかし、鉛フリーはんだは本質的に濡れが悪く、金属間化合物の粗大化、界面剥離、凝固割れ、ポイドなどの接合欠陥を生じ易い²⁾。センサーなどの接合欠陥により自動車やガス電気機器類のリコールが多発している昨今、日本、米国、EU などの鉛フリーはんだ先進国の間で金属間化合物抑制はんだの開発競争が行われている²⁾。

PVD（物理的蒸着法）で Au/Pt/Ti をメタライジングコートしたセラミックス基板と電子部品のマイクロ接合に PVD-Au-Sn 鉛フリーはんだがつい最近になって使用されはじめた。本はんだ接合層に金属間化合物抑制機能が有ることや、その抑制のキーがメタライジング成分 Au の拡散によって生じる Au-Sn 共晶反応の遷移であることは、我々が行った応用力学研究所の共同利用研究で既に明らかにされている^{3) 4) 5) 6)}。

本技術レポートは一連の共同利用研究で得られた共晶組織の電子像、拡散元素のマッピング、金属間化合物の組成の定量値などの EPMA（電子線マイクロアナライザー）データを示しその分析方法や解析技術を詳しく述べると共にメタライジング成分 Au の拡散が Au-Sn 共晶反応の遷移に及ぼす影響について金属凝固学の観点から考察する。

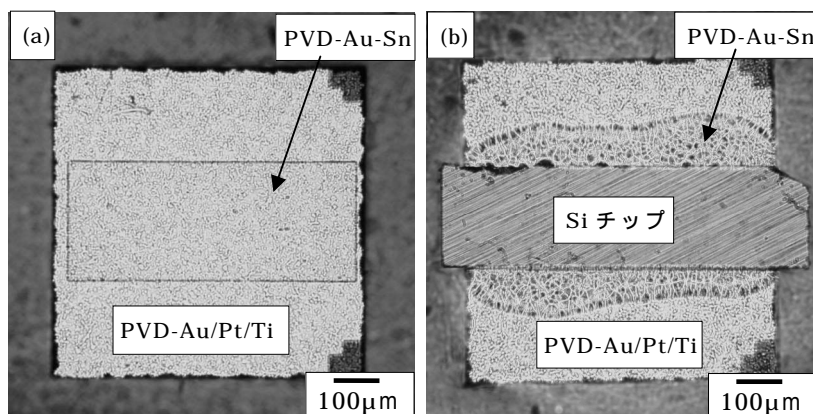


図1 分析試料の光学顕微鏡像、(a)接合前、(b)接合後

2. 分析用試料

図1は分析用試料の光学顕微鏡像である。分析用試料はPVD-Au-Snの共晶はんだを使用してAIN基板と電子部品のダミーのSiチップをマイクロ接合させたものである。夫々の接合面はサブミクロン厚さのPVD-Au/Pt/Tiの三層膜でメタライジングされている。その上にフォトリソ法で接合用のPVD-Au-Snはんだが3 μ mの厚さに成膜されている。接合の界面はSiチップ/Ti/Pt/Au/Au-Snはんだ/Au/Pt/Ti/AIN基板である。

3. EPMAデータの分解能

Au-Snはんだは共晶合金である。はんだ接合で溶融したはんだは凝固する際に共晶反応を起こしサブミクロンサイズの微細な組織を形成する⁹⁾¹⁰⁾。EPMAで $\times 10000$ -20000倍の高倍率でマイクロアナリシスをする際に気になるのは、はたして微細な組織に対して十分に満足できる分解能精度を得ることが出来るだろうかということである。

EPMAの特性X線の発生領域や得られるデータの分解能については1970年代に副島が空間分解能の定義を示すと共に精度の高いX線発生領域のモデルを作成していて、水平方向の分解能(分析面積の直径 W_m)はX線発生深さ Z_m に電子線径 De を加えたものにほぼ等しくなることが分かっている⁷⁾。したがって、分解能精度を上げるためには分析に使用する加速電圧をなるべく低くしてX線発生領域(深さと幅)を小さくすれば良いのだが、しかし得られる検出強度は微弱である。そこで、検出強度を上げるために照射電流を増加させると、それに連れて電子線径とX線発生領域も拡大して分解能が落ちてしまう。加速電圧を高くして使用すると検出強度は強くなるのだが、今度は電子線が深く進入しすぎてX線発生領域が拡大するので分解能が悪くなる。この様に相互に影響を及ぼし合う電圧、電流、検出強度の微妙なバランスの上に分解能精度が成り立っている。EPMA分析の目的や分析対象元素に応じた最適な分析条件を探し出す必要がある。

Au-Sn共晶組織のEPMAデータ分解能を調べるためにEPMAワークステーションの電子線進入解析ソフトを使用してモンテカルロシミュレーションを行った。その結果、Au-Sn合金の様に分析対象元素の原子量が大きい場合は、タングステンフィラメントを使用したEPMAでも、組織の大きさに相当するサブミクロンの分解能が得られるというのが分かった。シミュレーションで得られた電子線の進入深さ、特性X線の発生深さ、分析面積の直径などの結果を図2、図3、表1に示す。

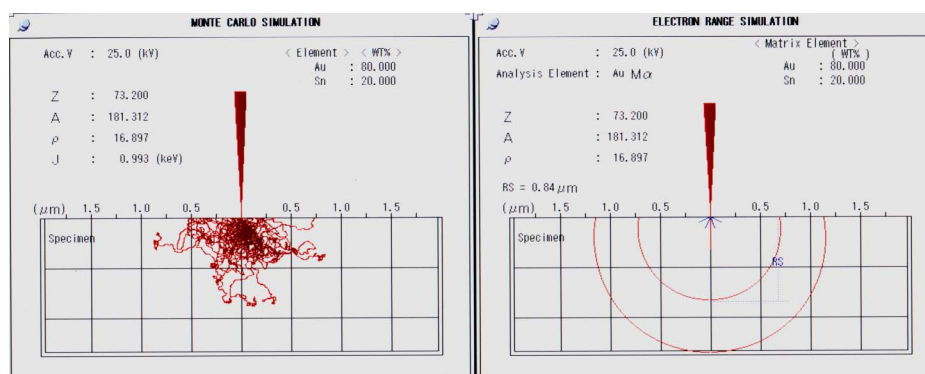


図2 電子線の進入深さのモンテカルロシミュレーション及び特性X線の発生深さ Z_m 、(Specimen:80wt%Au-20wt%Sn, X-ray: Au-M)

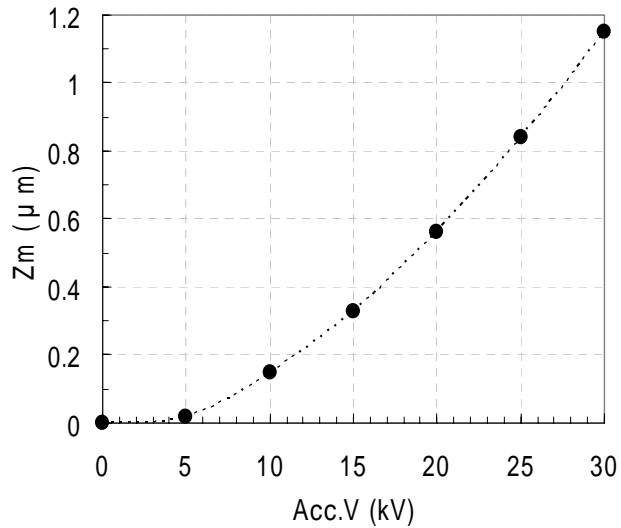


図 3 加速電圧 Acc.V と特性 X 線の発生深さ Z m の関係 (Specimen:80wt%Au-20wt%Sn, X-ray: Au-M)

分析	電圧 (kV)	試料電流 (nA)	電子線径 * (μ m)	X 線発生深さ Zm (μ m)	水平方向の分解能 分析面積の直径 Wm (μ m)
SE 像	15	0.2-0.4	0.01-0.03		0.01-0.03
SBSE 像	25	0.3-0.4	0.01-0.03		0.01-0.03
定量	15	10	0.3	0.3	0.6
マッピング	15	4	0.2	0.3	0.5
	25	2.5	0.1	0.8	0.9

* 電子線径は装置仕様や文献からの予測値。

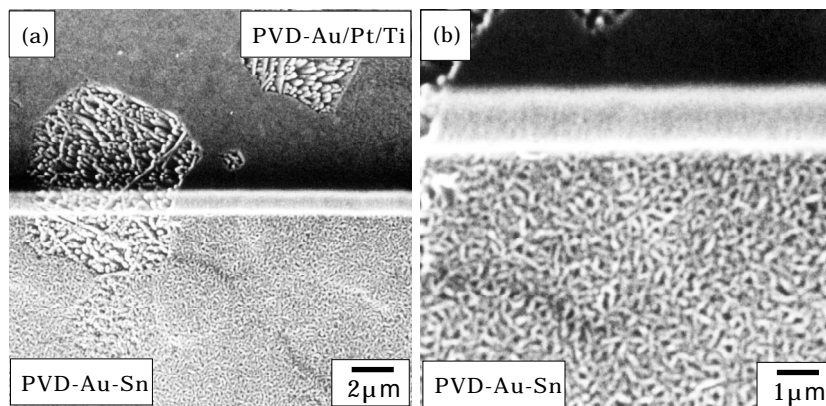


図 4 PVD-Au-Sn はんだの表面の組織の SE 像

表2. PVD-Au-Snのデータ解析の結果	
組織	微細
密度	小さい
組成の定量値	75wt% Au-25wt% Sn
XRDの結果	Au ₅ Sn, AuSn
Au-Sn合金状態図	過共晶(Au ₅ Sn, AuSn)

4. EPMAのデータ解析

4.1 PVD-Au-Sn

図4(a)(b)にPVD-Au-Snはんだ表面のSE像(二次電子像)を示す。成膜された組織は約200 nmの大きさである。膜の厚さは3 μmだがかなり深い部位のSE情報も得られていることから、バルクに比べて膜の密度が小さいというのが分かる。密度の影響を除くため断面方向からの定量分析を試みた。得られた結果は75wt% Au-25wt% Snであった。この組成値は図5のAu-Sn系合金状態図³⁾からも分かるように共晶点(80wt% Au-20wt% Snで280 °C)の右側の過共晶を示す。したがって、反応形成されている金属間化合物は初晶(AuSn)と共晶(Au₅Sn+AuSn)のAu₅SnとAuSnである。図5の相がAu₅Snである。同様に、4.4項の図14(a)のXRD(X線回折)からもAu₅SnとAuSnが検出された。AuはとSnは夫々別の蒸発源から同時に蒸着されているが、膜が成長する際にAu-Sn共晶反応を起こし金属間化合物を形成しているというのが今回新たに分かった。

PVD-Au-Snの組成を過共晶にしているのは、組織の粗大化防止である。熔融はんだへメタライジング成分Auが拡散しても共晶の微細な組織になるようにしたものである。

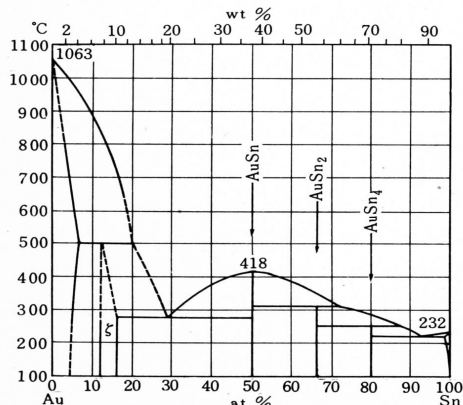


図5 Au-Sn合金状態図

(金属データブック日本金属学会編 1974)

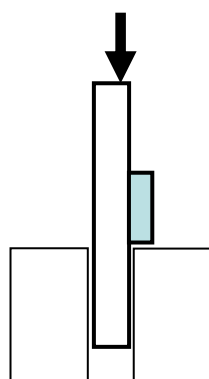


図6 せん断試験の
模式図

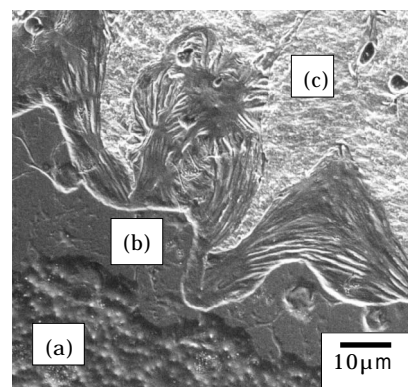


図7 接合層の破面のSE像

4.2 共晶組織の表面解析

図6に図示した方法ではんだ接合強さを調べた⁴⁾。ページ数の関係から今回は接合強さに関する解析の結果を省略する。

図7はせん断試験で得られた破面を表面から撮影したSE像である。符号(a)は熔融はんだが濡れ出た部位で、(b)が接合の境界、(c)はき裂が進展した部位である。接合層に30-50 μmの三角形模様が観察される。光学顕微鏡やSEの像では金属間化合物かと思われていたが、これはいわゆる湯が引いた⁹⁾模様でこの部位も共晶組織というのがSBSE像の組織観察で分かった。

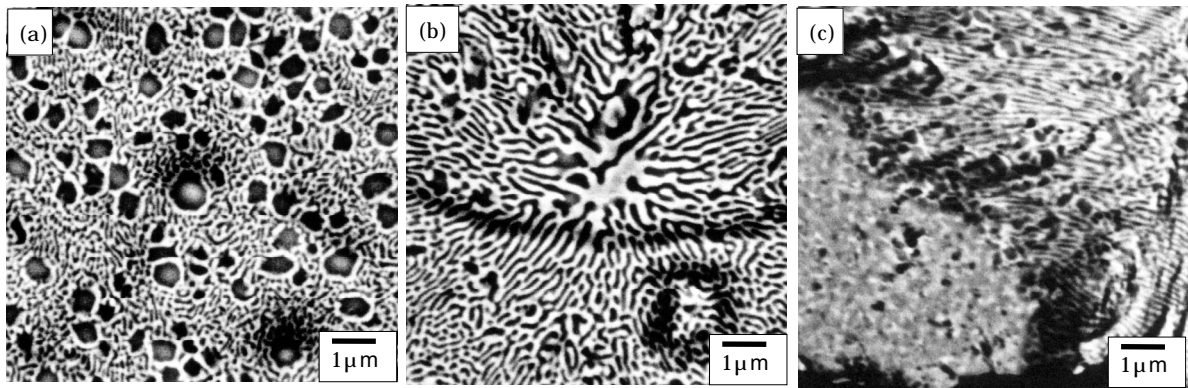


図 8 接合層の表面に反応形成された共晶組織の SBSE 像 (明白色: Au_5Sn 、暗灰色: $AuSn$ 、ナノの縞模様が共晶) (a)濡れ: 過共晶、(b)界面: 共晶、(c)破面: 亜共晶

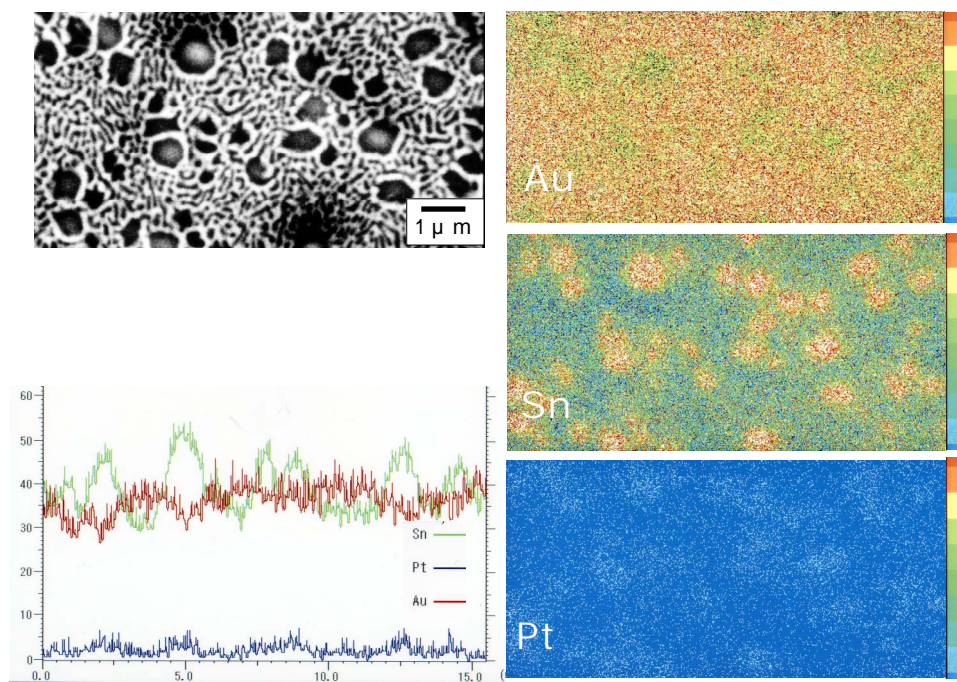


図 7 接合層の濡れを表面から分析した SBSE 像 (明白色: Au_5Sn 、暗灰色: $AuSn$ 、それら縞模様が共晶) とマッピング像および線分析の例

表3. 接合表面の解析の結果	
組織	微細 (共晶 + 暗灰色の初晶)
全体	78wt%Au-22wt%Sn (過共晶)
暗灰色の粒子	65wt%Au-35wt%Sn ($AuSn$ の初晶)
ナノサイズの縞模様	80wt%Au-20wt%Sn (共晶)

図 8(a)(b)(c)は接合層の表面に反応形成された共晶組織の SBSE 像である。何れも図 7 の図 (a)(b)(c) 部位を高倍率で撮影したものである。(a)(b)(c)の像の 10-100 nm (0.01-0.1 μm) の大き

さの縞模様は組成が80wt% Au-20wt% Sn の共晶組織であることを定量分析で確かめている。

図 9 は溶融はんだが濡れ出した表面のSBSE像、マッピング、線分析例である。

表 3 にその組織解析と定量分析の結果を表す。組成の定量値は 78%Au-22%Sn であった。接合をする前に比べて Au 量が増えているのははんだの下面からのメタライジング成分 Au の拡散の影響と思われる。この 78%Au-22%Sn の値も図 5 の共晶の右側つまり過共晶である。図 5 に示されている様に共晶の両端に金属間化合物を生じる場合は溶融液の濃度に近い方の化合物が初晶として晶出する。初晶が成長するのに連れて、残った溶融液の濃度が初晶から離れた方へ移行し、共晶濃度で凝固する事が分っている⁹⁾¹⁰⁾。したがって、濡れ部位に形成されている金属間化合物は初晶 (AuSn) と共晶 (Au₅Sn+AuSn) の Au₅Sn と AuSn ということになる。図 8 (a) と図 9 には、はんだが凝固する際に暗灰色 (AuSn) の粒子が初晶として成長し、残った溶液が明白色 (Au₅Sn) と暗灰色 (AuSn) のナノサイズの共晶組織を形成しているのが分かる。

図 8 (b) には Au - Sn 合金の共晶組織の典型的な縞模様が像全体に形成されているのが判る。定量値は 80wt% Au-20wt% Sn の共晶値を示した。メタライジング成分 Au がはんだ層の上下の面から拡散して共晶組織になったと思われる。今回の観察により Au-Sn 合金の共晶組織の Au₅Sn (明白色) が連続体というのが新たに分かった事実である。

図 10 は接合層の破面を表面から分析した SE 像、マッピング、線分析の例である。低倍率で分析したのは、き裂の進展が接合層の界面をジャンプする現象を確認するためである。せん断剛性の値が大きな試験片にき裂のジャンプが多く見られた。破面のフラットな部位は Si 板との界面で、この部位は金属間化合物の AuSn と Pt の三元系になっているのが分かる。Pt が拡散している部位には Sn が比較的多く存在し、しかも組織が微細化されている。

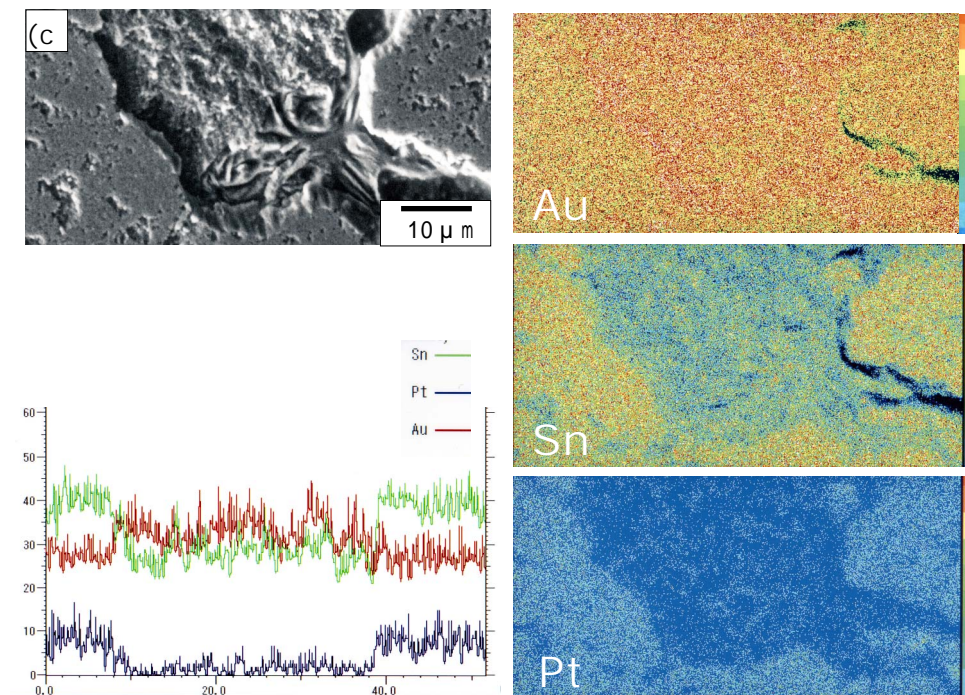


図 10 接合層の破面を表面から低倍率で分析した SE 像とマッピング像および線分析の例

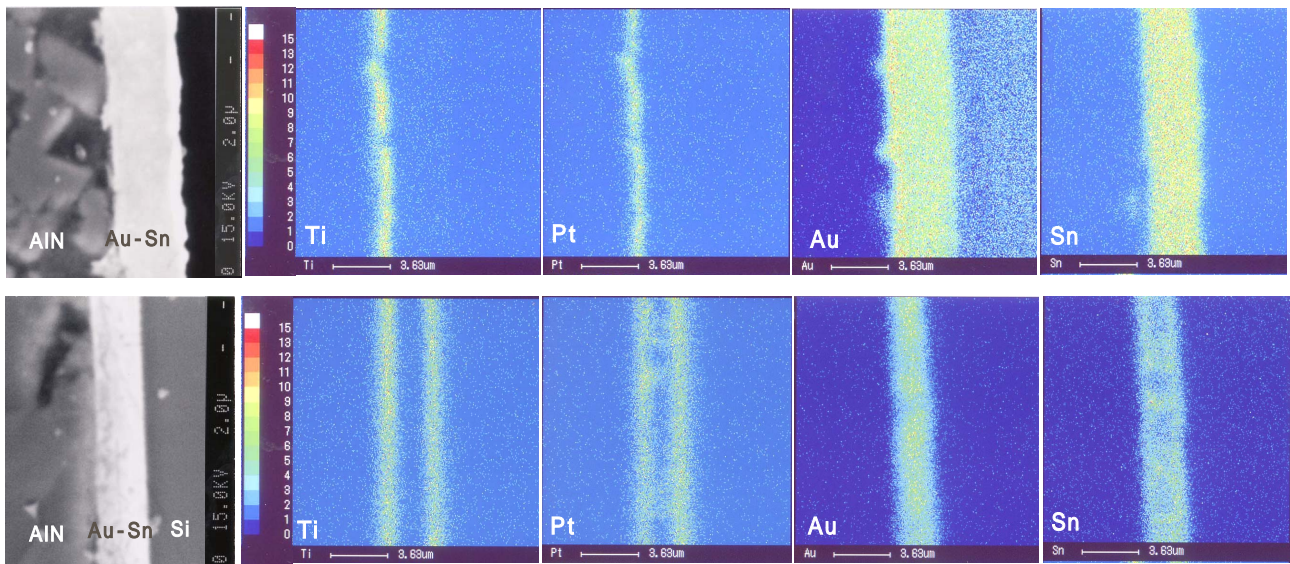


図 11 接合層の断面の SE 像とマッピング像(上段:接合前、下段:接合後)

4.3 共晶組織の断面解析

図 11 は接合断面の SE 像とマッピング像の組写真で、上段が Si チップを接合する前、下段は接合した後である。接合前は PVD-Au-Sn はんだ成分の Au と Sn の分布は略均一である。しかし接合した後はメタライジング成分 Au が拡散して Au と Sn の分布が不均一になっているのが判る。SE 像では共晶組織を観察することが出来なかったが、次の図 12 と図 13 の SBSE 像（原子番号の違いを色の濃淡で表示する反射電子像）でそれが可能になった。

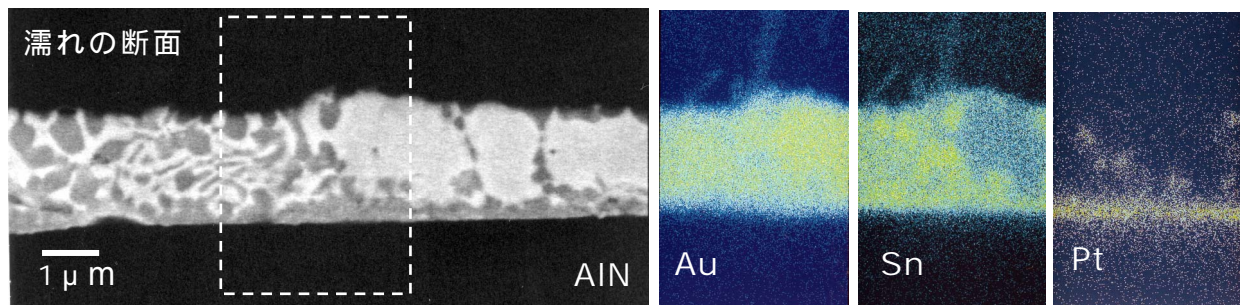


図 12 接合層の濡れを断面から分析した SBSE 像(明白色: Au_5Sn 、暗灰色: $AuSn$ 、)とマッピング像

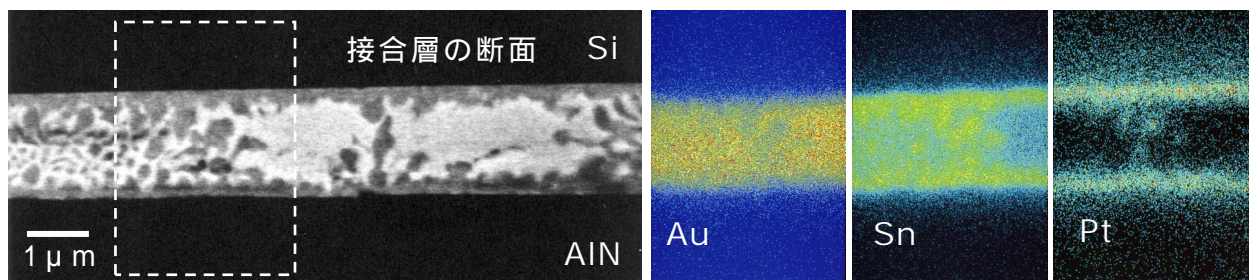


図 13 接合層を断面から分析した SBSE 像(明白色: Au_5Sn 、暗灰色: $AuSn$)とマッピング像

図 12 と図 13 は濡れの部位と接合層に反応形成された共晶組織の断面の高倍率の SBSE 像及びマッピング像である。これらの断面の解析結果を表 4 に表す。

組織	亜共晶
明白色の部位	89.6wt%Au-10.4wt%Sn (Au ₅ Snの初晶)
縞模様の暗灰色の部位	AuSn+Pt (三元系)
SiやAlNとの界面の暗灰色の部位	AuSn+Pt (三元系)

図 12 と図 13 の SBSE 像の 2-3 μm の大きさの明白色粒子の平均の定量値は Au が 89.6wt%、Sn が 10.4 wt% であった。前にも述べたように、合金状態図の共晶の両端に金属間化合物を生じる場合は熔融液の濃度に近い方の化合物が初晶として晶出する。そして残った熔融液の濃度が初晶から離れた方へ移行し、共晶濃度で凝固する⁹⁾¹⁰⁾。したがって 2-3 μm の大きさの明白色粒子は Au₅Sn の初晶で、周囲の小さな粒子も含めた組織全体としては亜共晶が支配的というのが解る。形成されている金属間化合物は初晶 (Au₅Sn) と共晶 (Au₅Sn+AuSn) の Au₅Sn と AuSn であるが、AlN 基板や Si 板との接合界面はメタライジング成分の Pt 成分が拡散し AuSn+Pt の三元系になっているのがマッピング像や定量分析から確かめられている。この部位は先に図 8(c) で示したように組織の微細化がなされているが、それは三元系になっているためと思われる。

4.4 XRD の分析結果

図 14(a)(b) は接合前(a)と接合した後(b)の試験片表面の XRD 分析結果である。Au の検出はメタライジング面の Au のもので接合層の表面とは無関係と考えて良い。接合前(a)の金属間化合物のピークの高さが Au₅Sn < AuSn であるのに比べ、接合後(b)のそれは Au₅Sn > AuSn で、しかも全体的にピークがかなり低くなっている。これは金属間化合物抑制が機能しているためと思われる。接合の欠陥になる硬くて脆い AuSn の粒子の成長が抑制されているのが分かる。

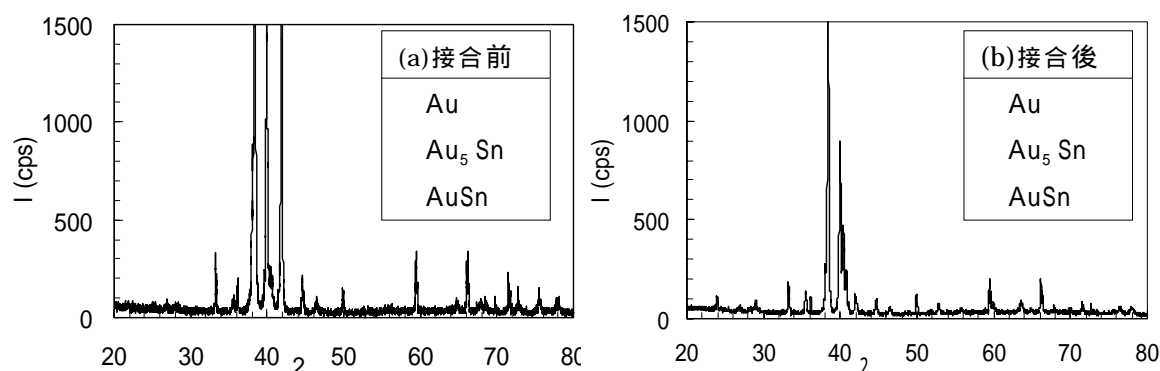


図 14 XRD の結果

5. まとめ

- 1) EPMAワークステーションの電子線進入解析ソフトを使用してモンテカルロシミュレーションを行った結果、Au-Sn合金などの様に分析対象元素の原子量が大きいものはタングステンフィラメントを使用してもサブミクロンの分解能が得られるというのが分かった。
- 2) PVD-Au-Sn鉛フリーはんだは別々の蒸発源から同時に蒸発されているが、膜が成長する過程でAu-Sn共晶反応を起こし Au_5Sn とAuSnの金属間化合物を形成しているというのが今回新たに分かった。
- 3) EPMA分析やSBS E像の3次元解析により、本はんだシステムが有する金属間化合物抑制機能が明らかにされた。
- 4) 抑制のキーは、メタライジング成分AuとPtの拡散による共晶反応の遷移である。過共晶から亜共晶へ組成が移行した組織は接合の欠陥になる硬くて脆いAuSn粒子の成長が抑制されているのが解った。

参考文献

- 1) 青木正光：「欧州の環境規制-WEEE/RoHS & REACH」表面技術，57-12，(2006)。
- 2) 菅沼克昭：「鉛フリーはんだ付けの信頼性」工業調査会，(2005)
- 3) 松原監壯，黄木景二，高雄善裕，岡部永年：「電子部品 Au-Sn 共晶接合層の組成分析」表面技術協会第112回講演要旨集，5E-18，(2005)。
- 4) 松原監壯，黄木景二，高雄善裕，岡部永年：「電子部品接合用はんだ PVD-Au-Sn/Au/Pt/Ti の金属間化合物抑制機能」表面技術協会第115回講演要旨集，7A-23，(2007)。
- 5) 松原監壯，黄木景二，高雄善裕，岡部永年：「PVD-Au-Sn はんだ接合層の共晶組織」表面技術協会第116回講演要旨集，19D-26，(2007)。
- 6) 松原監壯，黄木景二，高雄善裕，岡部永年：「極めて微小な領域のEPMA分析・解析技術-電子部品マイクロ接合用PVD-Au-Snはんだの共晶組織-」第25回マイクロアナリシス研究懇談会講演要旨集，pp.12.1-12.6。(2007)。
- 7) 副島啓義：「電子線マイクロアナリシス」第4章-空間分解能，日刊工業新聞社，pp.81-113，(1987)。
- 8) 「金属データブック-日本金属学会編」p.412，丸善，(1974)。
- 9) 大野篤美：「金属凝固学」第23章-結晶成長と結晶粒の生成，pp.115-128，地人書館，(2003)。
- 10) 清水要蔵，長崎誠三：「合金状態図の解説」第2章-2元合金，アグネ，(1974)。

謝辞

本研究は応用力学研究所共同利用研究、「PVDを使用した鉛フリーはんだ接合技術の新展開」の一環である。研究の遂行及び技術レポートの執筆に際し、愛媛大学の黄木景二先生、岡部永年先生、そして九州大学応用力学研究所の高雄善裕先生、汪文学先生からは実に熱心なご指導を授かった。ここにあらためて感謝の意を表します。

この研究の一部は平成19年度科学研究費(奨励研究19918040)の補助を受けた。