九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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壌の汚染 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、 ボ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。その上にフォトレジスト法で接合用の 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⁾。E P M A で × 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 Wm)はX線発生深さ Zm 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だけ低くして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Zm、(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Zmの 関係(Specimen:80wt%Au-20wt%Sn, X-ray:Au-M)

表1 EPMA データの分解能 (Specimen:80wt%Au-20wt%Sn, X-ray:Au-M)						
分析	電圧	試料電	電子線径 *	X線発生深さ	水平方向の分解能	
	(kV)	流(nA)	(µm)	Zm(µm)	分析面積の直径 \m(μm)	
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			
X R D の結果	Au₅Sn, AuSn			
Au-Sn合金状態図	過共晶(Au₅Sn, 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^{®)}からも分かるように共晶点(80wt%Au-20wt%Snで280)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。溶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)は溶融はんだが 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 µ m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:Au₅Sn、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: $Au_{5}Sn$, 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 µ m)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 S i 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:Au₅Sn、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:Au₅Sn、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。

表4. 共晶組織	の断面の解析結果
組織	亜共晶
明白色の部位	89.6wt%Au-10.4wt%Sn (Au₅Sn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2-3µm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 る場合は溶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⁹⁾¹⁰⁾。したがって 2-3µm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。



5. まとめ

- 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_sSn 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) E P M A 分析やS B S 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。