計装化ウルトラミクロトームを用いたはんだ接続部に生成する金属間化合物の切削力評価

依田 智子¹ 今村 裕子² 広畑 泰久³ 朝倉健太郎⁴

¹株式会社日立製作所生産技術研究所

²東芝ナノアナリシス株式会社

³日本医科大学

⁴東京大学

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 5 (2004), pp. 282-287
Special Issue on Materials Characterization by Advanced Specimen Preparation
Methods and Analytical Electron Microscopy
© 2004 The Japan Institute of Metals

Evaluation of Cutting Forces for Intermetallic Compounds Formed on Solder Joint Interface by Instrumented Ultramicrotome

Chiko Yorita¹, Yuko Imamura², Yasuhisa Hirohata³ and Kentaro Asakura⁴

¹Production Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Yokohama 244-0817

²Toshiba Nanoanalysis Corporation, Fukaya 366-8510

³Central Institute for Electron Microscopic Researches, Nippon Medical School, Sendagi Tokyo 113-8602

⁴Department of Materials Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

Observing interface states is especially important in evaluating solder joint reliability. Cross-section samples of intermetallic compounds generated by copper metallization with lead-free solders (Sn8Zn3Bi, and Sn9Zn, Sn3Ag0.5Cu), with Sn37Pb as a reference, were prepared using an ultramicrotome. We used an instrumented ultramicrotome to study the cutting force profiles of the intermetallic compounds. When we measured them with a needle-like diamond knife (60 μm in width), we found peaks in the profiles consisting of two elements that corresponded to those of the intermetallic compounds. These profiles also correlated well with the hardness of the constituent phases at the solder joint interface.

(Received December 16, 2003; Accepted March 30, 2004)

Keywords: ultramicrotome, instrumented ultramicrotome, Cutting force profile, solder joint reliability lead-free solder, intermetallic compound

1. 緒 言

電子部品の実装は製品の小型化に伴う高密度化、はんだ材料のPbフリー化の要求があり、接続部にはさらなる高信頼性が求められている。Auスタッドバンプやはんだバンプを用いたフリップチップ接続は、ワイヤボンディングに比べて実装面積を小さくできる利点がある。また、はんだ接続においては従来用いられてきたSnPb系はんだに対して、種々のPbフリーはんだの適用が進んでいる。このように構造や材料(これらに付随するプロセス)を変える場合、電子部品の接続部における信頼性を確保するなどの目的から、接続状態の観察が行われるが、より正確な観察ができるかが信頼性を検証する鍵になる。断面を観察するための試料作製としては断面研磨法が一般的であるが、ウルトラミクロトームにより任意の面を観察できるように調製した試料作製の試みがある。

ウルトラミクロトームは、透過型電子顕微鏡の超薄切片を作製する装置として生体材料、樹脂材料などの試料作製に広

く用いられている。とくに高分子材料においては透過型電子顕微鏡以外にも光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線マイクロアナライザ(EPMA)やラマン分光法、赤外分光法の試料作製にウルトラミクロトームは多用されている¹⁾。なかでも注目される点は、ウルトラミクロトームが電子材料の接続部の試料作製に用いられるようになってきたことである。たとえば、はんだ接続部の切削面を走査型電子顕微鏡で観察する場合、超薄切片側ではなく、切削した母材側を試料に用いている。ウルトラミクロトームで切削した試料は研磨試料に比べてダレ、腐食、歪みがほとんど見られないという利点を有する。電子部品接続部の観察例としては、金スタッドバンプを金メタライズに超音波接続した際の塑性変形を結晶方位から解析するEBSP法²⁾や、研磨時の水接触によって水酸化物が発生し易い高鉛はんだの接続界面観察用の試料調製などがある。

他方、試料作製用とは別の用途としてウルトラミクロトームに水晶測定素子センサーを取り付け、切削時における応力を測定する計装化ミクロトームが開発されてきた³⁾。このセ

ンサーを用いて高分子材料⁴⁾や金属材料⁵⁾の切削力や機械的特性が評価されており、これらの結果から、切削力と材料物性に相関のあることが確認されている。

本研究では計装化ウルトラマイクロトームによって、はんだ接続部に生成する Cu-Zn 系および Cu-Sn 系金属間化合物に対して切削力を測定すると共に、金属間化合物の層構造の物性値評価が可能であるかを検証することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

Cu 配線プリント基板を用いた。試料は以下に示す 4 種類のはんだボール($\phi = 0.56$ mm)を用いた。Pb フリーはんだ組成 3 種(Sn3Ag0.5Cu(組成比 Sn96.5 mass% : Ag3 mass% : Cu0.5 mass%以下同じ)、Sn8Zn3Bi, Sn9Zn)と、比較のため Pb 添加組成 Sn37Pb を用いた。ランド径は $\phi 0.3$ mm で、はんだ接続用金属としては Cu を用いた。これらのはんだと Cu の接続界面に生成する金属間化合物に対して、ダイヤモンドナイフの幅や切削方向を変えて切削力評価を行い、切削力プロファイルから金属間化合物層が検知できるかを明らかにした。

2.2 はんだバンプ形成条件

上記はんだボールを大気中、ホットプレート上において、フラックスを用いてはんだバンプ試料を作製した。各種はんだ材料と最高温度、融点、融点以上の保持時間を Table 1 に示す。一般的な実装部品のリフロープロファイルに則して加熱した。金属間化合物二層の合計厚さが 2~3 μm 程度に成長する条件としてはんだ融点以上の保持時間を 60 s とした。ただし Sn3Ag0.5Cu はんだについては、金属間化合物を成長させるために融点以上の保持時間を 180 s とした。

2.3 試料作製方法

はんだボールの接続界面に関しては、同じ条件で作成した試料を別途樹脂包埋し、断面研磨後に観察を行った。接続界面にクラック等の発生がないことを確認している。切削用試料は、樹脂包埋した試料の基板部分を研磨によって落とし、Cu 部とはんだボール 1 個分が切削領域になるようにナイフでトリミングした。その後、ウルトラマイクロトームを用いて接続界面に垂直で、かつ矩形になるようにトリミングを行った。SEM 観察用試料は切削面をさらにウルトラマイクロトームでトリミングし、アルゴンスパッタを行った後、走査型電子顕微鏡(S-4700)にて観察した。

その後、計装化ウルトラマイクロトーム³⁾によって切削力プ

ロファイルを測定した。切削ナイフは、Histo 4 mm 幅のダイヤモンドナイフ(市販品)と、集束イオンビーム試料作製装置(FIB)によって刃幅 60 μm に加工した細刃ダイヤモンドナイフを用いた。切削速度は $1.0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。

3. 結果と考察

3.1 はんだ接続部の SEM 観察

はんだ接続部の SEM 観察用試料を切削によって作製した。その結果を Fig. 1 に示す。界面に生成する金属間化合物を観察するためのウルトラマイクロトームによる最終仕上げは、界面付近へダメージが入らないように化合物層に平行に切削した。Cu-Sn 系の Sn3Ag0.5Cu はんだと Sn37Pb はんだでは Cu 部側から Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 化合物層が生成した。また、Cu-Zn 系の Sn8Zn3Bi はんだと Sn9Zn はんだにおいては、 CuZn , Cu_5Zn_8 化合物層を生成することが知られている⁶⁾。ウルトラマイクロトームによるこのような切削方法は、はんだ/化合物層間/Cu 界面に対して、加工によるダメージを与えることなく、良好な断面試料を作製することが可能であることがわかった。

3.2 Histo ナイフによる切削力

4 mm 幅の Histo ナイフを装着した計装化ウルトラマイクロトームを用いてトリミング面全体の切削力を測定した。Sn37Pb はんだの切削力プロファイルと切削後の SEM 像を Fig. 2 に示す。はんだ側から切削したプロファイルを Fig. 2(a)に示す。プロファイルは左からプリント基板のガラスクロス/Cu 粗化面部分/Cu 部/Sn37Pb はんだに対応している。しかし、このプロファイルを拡大しても Cu 部/Sn37Pb はんだ界面の化合物に対応するピークは見られなかった。基板側から切削したプロファイルを Fig. 2(b)に示す。この場合は Cu 部の切削においてチャターが発生し、プロファイル自体を正確に測定できなかった。切削厚さ 100 nm を、200 nm に変更して切削を行ったが、これらの傾向は変わらなかった。これらの結果から細刃ダイヤモンドナイフ(刃幅 60 μm)による切削プロファイルの測定を試みた。

3.3 Cu-Zn の切削力プロファイル

Cu-Zn 金属間化合物層に対する切削力プロファイルの測定は Sn9Zn はんだ試料を用いた。トリミングは Fig. 3 に示すように、はんだ/金属間化合物層/Cu 部を含み、金属間化合物層に対して平行な辺と垂直な辺とで囲まれる正確な矩形に成形した。その中央域を、刃幅 60 μm のダイヤモンドナイフを装着した計装化ウルトラマイクロトームにより切削力を測定した。

切削面の顕微鏡組織と切削力プロファイルを比較すると、Fig. 3 に示すように Cu 部やはんだ部分とよく対応している。ナイフと金属間化合物層の位置関係を正確に設定した場合(矩形にトリミング)、プロファイルは試料端部に対応して垂直な立ち上がりや降下を示す。このように切削力プロファイルは試料の形状や構成材料に対応していることがわかる。また切削力プロファイルからは、Cu/はんだ界面の金属間化

Table 1 Solder melting points and reflow conditions.

Solder	Sn3Ag0.5Cu	Sn8Zn3Bi	Sn9Zn	Sn37Pb
Maximum Temp. (K)	533	493	493	473
Liquidus-line Temp. (K)	490	472	471	456
Holding time in molten solder condition (s)	180*	60	60	60

Fig. 1 Cross sectional SEM images of joint interfaces.

Fig. 2 Schematic diagram of solder bump and cross sectional SEM images with cutting forces (a) from solder side, (b) from substrate side (by Histo diamond knife: 4 mm width).

合物に対応する鋭いピークが得られた。

基板側と、はんだ側から切削した場合の切削力プロファイルの違いを Fig. 4 に示す。Sn-Zn 系ははんだとの間に生成する金属間化合物は CuZn と Cu₅Zn₈ であることを EDS によって確認した。基板側から切削した場合の切削力プロファイルは Fig. 4(a) に示すように、CuZn 領域に切削力の増加として現れた後、小さく垂直に立ち上がり Cu₅Zn₈ の領域にピークとして現れる。

一方、はんだ側から切削した場合の切削力プロファイルは Fig. 4(b) に示すように、CuZn と Cu₅Zn₈ の領域に対応して、二つのピークが現れている。この Sn-Zn 系においては

切削方向の違いにかかわらず、金属間化合物近傍に割れは見られなかった。

3.4 Cu-Sn の切削力プロファイル

次に、Cu-Sn 金属間化合物層に対する切削力の評価を Sn3Ag0.5Cu はんだ試料を用いて行った。刃幅 60 μm のダイヤモンドナイフで切削した切削面(はんだパンプ中央に白く見える部分)の光顕組織と、切削力プロファイルの比較を Fig. 5 に示す。Cu-Zn 系の場合と同じように、ナイフと金属間化合物層の位置関係を正確(矩形トリミング)に設定した。切削面の形状と切削力プロファイルとはよく一致してお

Fig. 3 Comparison between sample surface and cutting force profile for Cu-Zn intermetallic compound layers by the use of a diamond knife (60 μm in width) (Sn9Zn solder/Cu interface).

Fig. 4 Comparison of cross sectional SEM images and magnified profiles of the cutting forces (a) from substrate side, (b) from solder side by the use of a diamond knife (60 μm width) for Cu-Zn intermetallic compound layers (Sn9Zn solder/Cu interface).

り、Cu/はんだ界面には金属間化合物と想定されるピークが見られる。界面に見られる模様は、切削時に金属間化合物が遊離して引きずられたと考えられる跡であり、切削力プロファイルにもそれに対応したピークがみられる。

Cu/はんだ界面に対応する切削力プロファイル部分を拡大して、切削面の SEM 像と参照した結果を Fig. 6 に示す。Cu 側から Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 化合物が生成されるが、それらに対応した切削力プロファイルが得られる。基板側から切削し

Fig. 5 Comparison between sample surface and cutting force profile for Cu-Sn intermetallic compound layers by the use of a diamond knife (60 μ m width) (Sn3Ag0.5Cu solder/Cu interface).

Fig. 6 Comparison of cross sectional SEM images and magnified profiles of the cutting forces (a) from substrate side, (b) from solder side by the use of a diamond knife (60 μ m width) for the Cu-Sn intermetallic compound layers (Sn3Ag0.5Cu solder/Cu interface).

Fig. 7 Relation between cutting forces and Knoop hardnesses for various constituent elements (Sn3Ag0.5Cu/Cu interface).

た場合は Fig. 6(a)に示すように、切削力プロファイル内の Cu₃Sn に対応する部分では、わずかな切削力の増加として現れたあと、小さく垂直に立ち上がる。その後、Cu₆Sn₅ に対応するピークが現れるが、結晶粒の中で割れた際の振動と推測される波形の乱れがみられ、さらに遊離した Cu₆Sn₅ を切削したピークが検出される。

一方、はんだ側から切削した場合の切削力プロファイルは Fig. 6(b)に示すように、Cu₃Sn および Cu₆Sn₅ に対応するピークが現れる。Cu-Zn 化合物(Fig. 3)のプロファイル形状と比較して、Cu 部のうねりと Cu₆Sn₅ に凹凸があるにもかかわらず、ピークがはっきりと分離している。切削力プロファイルの波形には金属間化合物の頂点を結ぶ位置と、それに接する近傍のはんだ内の粒界で割れが発生している。なお金属間化合物内では割れは生じていない。このように切削方向の違いによって切削力プロファイルに差が生じるのは、切削方向に対する構成材料の硬さの違いが起因していると考えられる。つまり、はんだ側へ向かって切削する場合は、硬い金属間化合物が切削時に押されて軟らかいはんだ内部に引きずられるためである。このように切削方向の違いは、金属間化合物層を支持する材料の硬さの違いによって切削力に差が出ると思われる。

3.5 Cu-Sn 切削力プロファイルとヌープ硬さ

Cu-Sn 金属間化合物の切削プロファイル(Fig. 6(b))と、田中らによって測定された金属間化合物および純金属のマイクロヌープ硬さ⁷⁾の比較を Fig. 7 に示す。ただし Sn3Ag0.5Cu

はんだの硬さ 8.4[KHN]は、構成要素(Sn: 7[KHN], Ag: 47[KHN], Cu: 56[KHN])をその比率から計算した値で参考値とする。それぞれの構成要素の切削力は、バルク金属や Cu₆Sn₅ 化合物(参考に計算した Sn3Ag0.5Cu はんだの値も含め)とよく一致している。ただし文献に示された Cu₃Sn のヌープ硬さが高いにもかかわらず、切削力は低かった。この原因の一つは、文献では試料を高温放置によって Cu₃Sn 層を厚く成長させているが、今回作製した試料は、文献値に対して Cu₃Sn 化合物層が薄く、Cu 部起因のうねりが認められた。試料面(Cu₃Sn)が平坦でなかった場合、たとえば他の領域(Cu₆Sn₅)に比べて下側に位置したときには、切削力は見かけ上小さくなる。また切削力プロファイルには、Cu 部や Cu₆Sn₅ の切削力を含む値が加算されて計測されるため純粋に Cu₃Sn のみの切削力ではないと考えられる。

4. 結 言

はんだ接続の信頼性評価試料をウルトラミクロトームにより作製した。切削力プロファイルを測定し、以下の結果を得た。

- (1) 金属間化合物層に平行に切削することにより、加工によるダメージを生じることなく、はんだ/化合物/Cu 界面を作製できる。
- (2) 刃幅 60 μm のダイヤモンドナイフを装着した計装化ウルトラミクロトームを用いて、はんだ側から切削すると、二層から成る金属間化合物の切削力ピークが得られる。
- (3) Cu 部、二層から成る金属間化合物の切削力プロファイルは、界面の構成要素の硬さと良く一致している。

本研究は文部省科学研究費助成金の交付を受けて実施した。また、本原稿の執筆において榊三菱化学科学技術研究センターの丹羽博嗣氏をはじめ関係者各位に多くの助言をいただいたことを深謝する。

文 献

- 1) K. Asakura and Y. Hirohata: *Ultramicrotome technique Q & A*, AGNE-syofusya (1999) 22.
- 2) K. Inokuchi, K. Ueno, H. Togawa, S. Hirano and F. Hayashi: *Proc. Mate.* (2003) pp. 499–502.
- 3) K. Asakura and Y. Hirohata: *Proc. Analysis technical forum for Electron microscopy*. JSM.
- 4) H. Niwa, A. Taniyama, T. Suzuki, S. Asazuma, Y. Hirohata, K. Asakura and C. Yorita: *Proc. JSM of 58th* (2003) p. 118.
- 5) A. Taniyama, K. Asakura, Y. Hirohata, M. Hirasaka and T. Nagasawa: *Proc. JSM of 57th* (2002) 182.
- 6) K. Ishida and I. Oonuma: *Basic and Tech. of lead-free solder packaging*, JIM (2001) 15.
- 7) M. Tanaka, S. Kawase, N. Takeushi, K. Kaneko and M. Ooyama: *JEMS* **16**(1984) 22–30.