無電解 Sn めっき膜上に形成されるウィスカ発生に対する Sn めっき膜の結晶粒径と基板の結晶配向性の影響

岡本尚樹¹ 藤井祐子^{1,*} 栗原宏明² 近藤和夫¹

¹大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻

²三井金属鉱業株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 2 (2009), pp. 116-123

© 2009 The Japan Institute of Metals

Effect of the Crystal Structures within the Sn Electroless Deposited Films and the Orientation Index of the Cu Foils for the Sn Whisker Formation on the Sn Electroless Deposited Films

Naoki Okamoto¹, Yuko Fujii^{1,*}, Hiroaki Kurihara² and Kazuo Kondo¹

¹Department of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

²Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd., Tokyo 141-0032

In this study, we studied how the orientation indexes of the Cu foil, which is used for a substrate, and the crystal grain size of the Sn deposited film affects tin whisker formation and the structure of the intermetallic compound deposits. In particular, we considered the relationship between the crystal grain size of Sn deposited films and the amount of intermetallic compound deposits that is formed at the interface between Sn deposited films with aging and Cu foils. We used two types of Cu foils for a substrate. One is “with gelatin additive” that has granular-shaped grains which are 0.5~1 μm in size and the other is “with Cl^- ion additive” that has pillar-shaped grains and their nodules. In addition to this, we used Cu (100), (110), (111) single crystals for a substrate. We used two types of Sn plating bath for plating. One is hydrofluoroboric acid bath and another is organic acid bath. The structure of tin whiskers, tin films and Cu foils were investigated by TEM and SEM. The number of the whiskers that formed on the Sn deposited film increased after aging. And the number of the whiskers that formed on the Sn films, which were made by using hydrofluoroboric acid bath, was larger than that formed on the Sn films, which were made by using organic acid bath. We also investigated the mechanisms of heat treatment for inhibiting whiskers formation. There are no whiskers on the Sn deposited film after an aging with heat treatment. From the analysis of TEM diffraction patterns that were obtained by after-aging with heat treatment sample, there were two kinds of intermetallic compound deposits at the interface between the Sn deposited film and the Cu foils.

(Received October 23, 2008; Accepted December 9, 2008)

Keywords: whisker, tin, copper, electrolessdeposition, intermetallic-compound

1. 緒 言

基板上に作製した Sn めっき膜からは、自然発生的にウィスカが形成されることが古くから知られている。Sn めっきに 1 mass% 以上の Pb を添加することによって、Sn ウィスカの発生が抑制されることが報告され¹⁾、ウィスカ発生を抑制する基本的な方法として、Pb の添加が行われてきた。しかし、現在、環境汚染防止の観点から、電子機器等においても Pb の使用が規制されるようになった。そのため、Sn ウィスカの発生が再び重大な問題となっており、ウィスカの発生機構の解明と Pb の添加に代わる新たなウィスカ発生抑制方法が求められている²⁾。電解めっきにより作製した Sn ウィスカについては、これまでに多くの研究報告があり、構造

や発生機構について考察がなされている²⁻⁵⁾。特に発生機構については、その原因として、内部応力の変化、金属間化合物の形成などが挙げられているが²⁻⁵⁾、現在でも不明な点が多い。しかし、無電解 Sn めっき膜から発生する Sn ウィスカについての研究報告は極めて少ない。また、Pb の添加に代わるウィスカ発生の抑制方法として、Pb に代わる合金元素の添加、Sn めっき膜への熱処理などが多く用いられているが、それらによるウィスカ発生の抑制機構については不明である⁶⁾。

我々は、これまでに無電解 Sn めっきより発生するウィスカに及ぼす基板の表面形態および結晶粒径の影響について報告を行った⁷⁾。ウィスカ発生の抑制方法で用いられる合金元素の添加や熱処理では、めっき膜の結晶構造や基板の配向性が大きく変化し、それがウィスカの発生の抑制につながることを考えられる。そこで、本研究では、電解銅箔上に作製した無電解 Sn めっき膜について、Sn めっき膜の結晶粒径な

* 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, Osaka Prefecture University)

らびに基板の配向性が、ウィスカの形態に与える影響を調査した。そのために、結晶方位の異なる単結晶銅基板上へのめっき膜の作製、結晶粒径や表面形態が異なる無電解 Sn めっき膜の作製、めっき膜への熱処理を行い、それぞれの条件で作製しためっき膜より発生するウィスカの発生数や形態に対するめっき膜の微細構造の影響を検討した。

2. 実験方法

基板には結晶粒径の異なる 2 種類の電解銅箔を用いた。電解銅箔は、定電流電解により、電流密度 125 A/m^2 でスターラによる攪拌を行いながら作製した。膜厚は $25 \pm 2 \mu\text{m}$ とした。電解銅箔の作製には、厚さ 0.5 mm の Ti 板 (純度 99.5%) を基板材料とした。この Ti 板に、作製する電解銅箔の面積が $2 \times 2 \text{ cm}^2$ となるように表面をマスキングテープで覆ったものを基板 (カソード) として電解銅箔を作製した。2 種類の電解浴を用いて結晶粒径の異なる電解銅箔を作製した。基本組成を $240 \text{ g/dm}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $100 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ として、ゼラチン 50 mg/dm^3 を添加した浴 (以下、この浴を用いて作製した銅箔をゼラチン添加と標記) と、 Cl^- イオン 50 mg/dm^3 を添加した浴 (以下、この浴を用いて作製した銅箔を Cl^- イオン添加と標記) の二種類を用いた。また、単結晶銅板を用いた実験では、(100), (110), (111) の 3 種類の銅単結晶を用いた。単結晶銅版は、機械研磨を行ったのち、さらに電解研磨を行うことで、表面の鏡面化およびベイルビー層の除去を施したものを基板とした。

作製した電解銅箔および単結晶銅板に置換反応によりめっき膜が析出する無電解 Sn めっき浴を用いて、膜厚約 $0.6 \mu\text{m}$ のめっき膜を施した。めっき浴の組成は Sn (II) からなる金属塩およびチオ尿素からなる錯化剤、有機酸からなる酸

性液を基本組成とした。このとき、酸性液にホウフッ化水素を加えたものをホウフッ化浴、有機酸を加えたものを有機酸浴として用いた。尚、特にめっき浴の種類を指定していない実験では、有機酸浴を基本浴として用いた。

作製した Sn めっき膜を室温・常湿下で保管し、その間に発生したウィスカの数および形態を観察した。また、Sn めっき膜の結晶粒径を変化させることを目的として錯化剤の異なる二種類のめっき浴を用いた。ウィスカの分布状態は、光学顕微鏡と FE-SEM (日立製作所製, S-4300) により観察した。ウィスカの発生数は、3 点の計測箇所を予め選び、それぞれの計測箇所光学顕微鏡を用いて直径 12.5 mm^2 の面積を観察し、突起と観察されるものをウィスカとしてカウントし、計測した 3 点の平均値をウィスカの個数とした。めっき膜およびウィスカの断面形態は、FIB-SIM (fei 社製, FIB-200), TEM (日立製作所 HD-2000 および日本電子 JEM-2010F) により観察し、同時に EDS (ノーラン社製, UTW 型 Si (Li) 半導体検出器) により組成の分析を行った。また、結晶配向性を X 線回折装置 (リガク製, RINT-1500) により、 2θ - θ 走査で得られた強度プロファイルのピーク高さを比較することにより解析した。Sn めっき膜の膜厚は蛍光 X 線分析装置 (セイコーインスツルメンツ社製, SFT-9300) を用いて測定した。

3. 実験結果

3.1 単結晶基板上に作製した Sn めっき膜上のウィスカ

3.1.1 Sn めっき膜およびウィスカの形態とその分布

(100), (110), (111) の 3 種類の銅単結晶に作製しためっき膜の表面形態およびめっき膜作製後 1.3 Ms 経過したのちに Sn めっき膜表面で観察されたウィスカの形態を Fig. 1 に

Fig. 1 Surface morphologies of Sn deposited films (organic acid bath) formed on the Cu substrate (single crystal). (a) as deposited on Cu (100), (b) as-deposited on Cu (110), (c) as-deposited on Cu (111), (d) kept for 1.3 Ms at ambient conditions after deposition on Cu (100), (e) kept for 1.3 Ms at ambient conditions after deposition on Cu (110), (f) kept for 1.3 Ms at ambient conditions after deposition on Cu (111).

示す。(a) Cu 単結晶(100)上に作製した Sn めっき膜(以下(100)と標記する)の表面には、ブロック状の結晶粒が観察される。(b) Cu 単結晶(110)上に作製した Sn めっき膜(以下(110)と標記する)では、三角柱状の結晶粒が見られる。(c) Cu 単結晶(111)上に作製した Sn めっき膜(以下(111)と標記する)では、三角錐状の結晶粒が観察される。いずれのめっき膜も多結晶状の表面形態をしており、それぞれの Sn めっき膜の結晶粒の形態は、基板の単結晶の配向によって異なった。Sn めっき膜作製後 15 日経過後の Sn めっき膜表面に現れたウィスカの形態は、(d) (100)では直線的な針状のウィスカが、(e) (110)では曲線的な柱状のウィスカが、(f) (111)では塊状のウィスカが多く観察される傾向であった。ただし、ウィスカの形状についてはその分布や形状は不規則であり、いずれの単結晶基板でも針状、柱状、塊状のウィスカがそれぞれ観察された。また、それぞれの Sn めっき膜について、X 線回折測定を行ったが、それらの結晶配向性に違いは見られなかった。

Fig. 2 に、それぞれの Sn めっき膜より発生したウィスカの発生数を Sn めっき膜作製後の経過時間に対して調べた結果を示す。図中■が(100)、▲が(110)、●が(111)のそれぞれのウィスカ発生数を示している。ウィスカの発生数は、いずれの配向性の Cu 単結晶基板においても、作製後の経過日数と共にほぼ直線的に増加している。また、それぞれのウィスカ発生数は、(111)が他の二つに比べて多くなっており、

Fig. 2 Change of the number of whiskers observed on Sn deposited films (organic acid bath) on Cu substrate (single crystal).

(100)と(110)では有意な差が見られなかった。

3.1.2 Cu 単結晶基板上の Sn めっき膜の断面形態

Fig. 3 にめっき膜作製直後の Cu 単結晶基板上の Sn めっき膜の断面 TEM 像を示す。(a) (100)では、Sn めっき膜の結晶粒径は 200 nm~2 μ m であり、Sn めっき膜と Cu 単結晶基板との間に厚さ約 50 nm の、Sn および Cu に対して異なるコントラストを持つ層が形成されていた。尚、FIB 加工による温度上昇で内部組織が変化する可能性が考えられる。しかし、FIB 加工に伴う組織の変化を確認した予備実験の結果から、FIB 加工に伴う温度上昇による微細構造の変化は、本論文で示す経時変化による微細構造の変化に比べて、小さいと考えられる。これを電子線回折により調べたところ金属間化合物 Cu_6Sn_5 の層が形成されていることがわかった。(b) (110)では、Sn めっき膜の結晶粒径は 400 nm~3 μ m で、Sn めっき膜と Cu 単結晶基板との間に厚さ約 50 nm の金属間化合物 Cu_6Sn_5 の層が形成されていた。(c) (111)では、Sn めっき膜の結晶粒径は 1.5 μ m~5 μ m で、Sn めっき膜と Cu 単結晶基板との間に厚さ約 100 nm の金属間化合物 Cu_6Sn_5 の層が形成されていた。また、観察される Sn めっき膜厚が(c) (111)では、(100), (110)に比べて薄くなっていた。ただし、いずれの試料においても金属間化合物層の厚さは均一であった。(111)においては、Sn めっきを行う時間を増加させて膜厚を大きくする実験を複数回試みたが、Fig. 3 に示しためっき膜よりも、大きい膜厚のめっき膜を得ることは出来なかった。(100)と(110)の間には、断面形態に違いは見られなかった。しかし、(111)では、めっき膜作製直後に形成される金属間化合物 Cu_6Sn_5 の層が(100)や(110)に比べて厚く形成されていることがわかった。

Fig. 4 に、めっき膜作製後 2.6 Ms 経過したのちの Sn めっき膜と Cu 単結晶基板との界面近傍の断面 TEM 像を示す。明視野像(a) (100), (b) (110), (c) (110)のいずれにおいても、Sn めっき膜と Cu 単結晶基板との間に、コントラストが異なる部分が見られる。電子線回折図形より、それらは、金属間化合物 Cu_6Sn_5 であることがわかった。明視野像のコントラストが異なる領域と暗視野像(d) (100), (e) (110), (f) (111)でコントラストが異なる領域が一致していることから、金属間化合物 Cu_6Sn_5 の層が Sn めっき膜と Cu 単結晶基板との間に形成されており、その厚さは、作製直後(Fig. 3)に比べて 2 倍から 10 倍程度に厚く、不均一になっていたことがわかった。また、Sn めっき膜の膜厚も不均一になっていた。金属間化合物層の厚さの経時変化は、いずれ

Fig. 3 Cross-sectional TEM bright-field images of as-deposited Sn films (organic acid bath) on Cu substrate (single crystal). (a) Cu (100), (b) Cu (110), (c) Cu (111).

Fig. 4 Cross sectional TEM images of the interface between Cu substrates (single crystal) and Sn deposited films (organic acid bath) kept for 2.6 Ms at ambient conditions. (a) Bright-field image of the Sn film on Cu (100), (b) BFI of Sn on Cu (110), (c) BFI of Sn on Cu (111), (d) Dark-field image of (a), (e) DFI of (b), (f) DFI of (c).

Fig. 5 Secondary electron images of the surfaces of Sn deposited films. (a) Deposited by hydrofluoroboric acid bath on Cu foil (gelatin-added bath), (b) Deposited by hydrofluoroboric acid bath on Cu foil (Cl^- -added bath), (c) Deposited by organic acid bath on Cu foil (gelatin-added bath), (d) Deposited by organic acid bath on Cu foil (Cl^- -added bath).

の Cu 単結晶基板においても同様であった (Fig. 4(a), (b), (c)).

3.2 結晶粒径の異なる Sn めっき膜上のウィスカ

3.2.1 Sn めっき膜およびウィスカの形態とその分布

Fig. 5 に、二種類の電解銅箔に対して、二種類のめっき浴で作製した無電解 Sn めっき膜の表面形態を示す。ホウフッ化浴 (a, b) では、三角錐状の突起が見られる。一方、有機酸浴 (c, d) では、丸みを帯びた多角形の平板が並んだような形態が見られ、Sn めっき浴の種類によって表面形態は異なっ

た。また、いずれの Sn めっき膜でも、表面の突起や多角形の平板の大きさは、ゼラチン添加の Sn めっき膜 (a, c) が、 Cl^- イオン添加 (b, d) よりも小さい。それぞれの電解銅箔の結晶粒径は、TEM を用いた断面観察の結果、ゼラチン添加の電解銅箔では結晶粒は粒状であり、粒径は約 $0.3 \mu\text{m}$ であった。一方、 Cl^- イオン添加では、結晶粒は柱状で、粒径は約 $5 \mu\text{m}$ であった。また、Sn めっき膜の結晶粒径は、ホウフッ化浴で作製した Sn めっき膜について、ゼラチン添加 (a に対応) で約 70 nm 、 Cl^- イオン添加 (b に対応) で約 $1 \mu\text{m}$ であった。一方、有機酸浴では、ゼラチン添加 (c に対応) で約

150 nm, Cl^- イオン添加で約 $2\ \mu\text{m}$ であった. これらのことから, 電解銅箔の種類および Sn めっき浴の種類によって, 作製された Sn めっき膜の表面形態が異なることがわかった.

Fig. 6 に, それぞれの Sn めっき膜より発生したウィスカの発生数を Sn めっき膜作製後の経過時間に対して調べた結果を示す. 全てのめっき膜において, ウィスカ発生数は, 経過時間に対してほぼ直線的に増加していた. ゼラチン添加に対してハウフッ化浴で作製した Sn めっき膜においてもウィスカ発生数が多い (○), Cl^- イオン添加に対して有機酸浴で作製した場合に最も少ない (■). いずれの電解銅箔においても, 有機酸浴 (●, ■) に比べてハウフッ化浴 (○, □)

Fig. 6 Change of the number of whiskers observed on Sn deposited films (organic acid bath) on Cu foils. ○ Sn film, which was deposited by using hydrofluoroboric acid bath, on Cu foil with a gelatin additive. □ Sn film, which was deposited by using hydrofluoroboric acid bath, on Cu foil with a Cl^- ions additive. ● Sn film, which was deposited by using organic acid bath, on Cu foil with a gelatin additive. ■ Sn film, which was deposited by using organic acid bath, on Cu foil with a Cl^- ions additive.

において, ウィスカ発生数が多くなる傾向が見られた.

3.2.2 結晶粒径の異なる Sn めっき膜の断面形態

Fig. 7 にめっき膜作製後 2.6 Ms 経過したのちの Sn めっき膜と電解銅箔との界面近傍の断面 TEM 像を示す. ホウフッ化浴でゼラチン添加に作製した Sn めっき膜 (a) の結晶粒径は約 350 nm, 同じくホウフッ化浴で Cl^- イオン添加に作製した Sn めっき膜 (b) の結晶粒径は約 $1\ \mu\text{m}$ であった. 一方, 有機酸浴で作製した Sn めっき膜の結晶粒径は, ゼラチン添加 (c) で約 700 nm, Cl^- イオン添加 (d) では約 $2\ \mu\text{m}$ であった. それらの結晶粒径は, いずれもめっき膜作製直後と大きな変化はなかった. しかし, いずれのめっき膜においても, 電解銅箔と Sn めっき膜との間に, Sn および Cu と構造が異なる組織が観察される. 同じ観察視野における暗視野像および電子線回折図形を解析した結果, それらは, 金属間化合物 Cu_6Sn_5 であることがわかった. また, ゼラチン添加に作製した Sn めっき膜 (a), (c) では, 金属間化合物 Cu_6Sn_5 は, Sn めっき膜のほぼ全面に渡って形成されていることが分かった.

ゼラチン添加 (a), (c) では, 電解銅箔と Sn めっき膜との界面近傍にコントラストの無い直径 10~100 nm の大きさの円状の斑点がみられる (矢印). これらは同じ観察視野の暗視野像から, 空孔であることがわかった. また, 同様にして, Sn めっき膜中にも直径 2~5 nm の空孔が存在することがわかった. Cl^- イオン添加 (b), (d) では, 電解銅箔と Sn めっき膜との間において, 金属間化合物 Cu_6Sn_5 が層状に形成されているが, ゼラチン添加 (a), (c) で見られたようなポイドは観察されなかった. ホウフッ化浴で作製した Sn めっき膜で形成された金属間化合物 Cu_6Sn_5 は, 有機酸浴で作製した Sn めっき膜で観察されたそれと比べて, 大きく不均一な分布になっていた. また, いずれの試料においても金属間化合

Fig. 7 Cross-sectional TEM bright-field images of the interface between Cu foils and Sn deposited films kept for 2.6 Ms at ambient conditions. (a) Deposited by hydrofluoroboric acid bath on Cu foil (gelatin-added bath), (b) Deposited by hydrofluoroboric acid bath on Cu foil (Cl^- -added bath), (c) Deposited by organic acid bath on Cu foil (gelatin-added bath), (d) Deposited by organic acid bath on Cu foil (Cl^- -added bath).

物 Cu_6Sn_5 層の形成箇所とウィスカの発生箇所の分布に明確な相関性は見られなかった。

3.3 熱処理を行った場合の Sn めっき膜

3.3.1 Sn めっき膜の形態とウィスカの発生数

Sn めっき膜作製後に熱処理を行った際の、ウィスカ発生数と Sn めっき膜の形態について検討を行った。3.2. の実験においてウィスカ発生数が多かったホウフッ化浴を用いてゼラチン添加および Cl^- イオン添加上に作製した Sn めっき膜に、400 K で 3.6 ks の熱処理を行った。いずれの電解銅箔においても、めっき膜作製および熱処理を行ったのち 2.6 Ms 経過後もウィスカの発生が認められなかった。

3.3.2 熱処理を行った Sn めっき膜の断面形態

次に、ホウフッ化浴を用いて Sn めっき膜を作製および熱

処理を行い 2.6 Ms 経過した後の Sn めっき膜と電解銅箔との界面近傍の断面形態を行った。ゼラチン添加に作製した Sn めっき膜の明視野像を Fig. 8 に示す。また、明視野像中の 1~4 の矢印部(分析領域の直径 150 nm)に対応する電子線回折図形を Fig. 8 右に示す。Sn めっき膜と電解銅箔との界面において、それらと異なる層状の組織が確認された。この層状の組織は Sn めっき膜側と電解銅箔側の層の見かけの粒径が異なっている。電子線回折図形により調べた結果(矢印 2, 3)から、めっき膜側の組織(矢印 2)は金属間化合物 Cu_6Sn_5 であることがわかった。一方、電解銅箔側の組織(矢印 3)は、 Cu_3Sn であることがわかった。

Cl^- イオン添加において、ゼラチン添加と同様に、ホウフッ化浴を用いてめっき膜の作製を行い、400 K で 3.6 ks の熱処理を行った Sn めっき膜の断面形態を Fig. 9 に示す。ゼ

Fig. 8 Cross-sectional TEM bright-field image and selected-area diffraction patterns of Sn film (deposited by hydrofluoroboric acid bath) and Cu foil (gelatin-added bath) kept for 2.6 Ms at ambient conditions after heat treatment of 400 K–3.6 ks.

Fig. 9 Cross-sectional TEM bright-field image and selected-area diffraction patterns of Sn film (deposited by hydrofluoroboric acid bath) and Cu foil (Cl^- -added bath) kept for 2.6 Ms at ambient conditions after heat treatment of 400 K–3.6 ks.

ラチン添加と同様に、Sn めっき膜と電解銅箔との界面で、金属間化合物 Cu_6Sn_5 (矢印 2) と、 Cu_3Sn (矢印 3) が形成されていた。同じ断面観察を熱処理直後の試料についても行ったところ、同様に Sn めっき膜と電解銅箔との界面で、金属間化合物 Cu_6Sn_5 と、 Cu_3Sn が確認された。これらの結果から、Sn めっき膜作製後に熱処理を行うことによって、熱処理を行わなかった Sn めっき膜では見られなかった金属間化合物 Cu_3Sn が、金属間化合物 Cu_6Sn_5 と電解銅箔との間に層状に形成されていることがわかった。それら金属間化合物の分布状態は、電解銅箔が異なる場合にも同様であり、経時的に変化しないことがわかった。得られた電子線回折図形からは、Cu, Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 の間に明確な結晶方位関係は見られなかった。また、電解銅箔および二種類の金属間化合物層を除く Sn めっき膜の部分において、結晶粒界やその他の欠陥に起因するコントラストがほとんど見られず、組織が大きく変化していることがわかる。各種 Sn めっき膜および電解銅箔について、EDS を用いてめっき浴に含まれると考えられる C, S, Cl, Sn, Cu の元素の分布状態を調べたが、めっき浴や電解銅箔の違いによる、それらの分布状態の違いや、結晶粒界への特定の元素の偏析は見られなかった。

4. 考 察

これまでの実験結果から、Sn めっき膜より発生するウィスカの発生数やめっき膜の断面形態は、既報⁷⁾で報告した電解銅箔の結晶粒径のみならず、Sn めっき膜の種類および基板の結晶配向性の種類、熱処理の有無の違いによって変化することがわかった。

Fig. 2 より単結晶 Cu 板を基板に用いた場合、(111) を基板としたとき、ウィスカ発生数が多くなった。この原因として、単結晶基板との間に形成された金属間化合物 Cu_6Sn_5 層の厚さが、他の単結晶基板よりも厚かったことが挙げられる。(111)における金属間化合物 Cu_6Sn_5 層の厚さが厚くなった原因としては、(111)における表面エネルギーが他の単結晶 Cu 基板に比べて、最も小さいと考えられていること⁸⁾が挙げられるが、本実験で用いた置換型無電解 Sn めっきの析出機構については不明な点が多く、詳細は不明である。また、(111)においては、Sn めっき膜の膜厚が他の単結晶 Cu 板よりも薄かったことから、Sn めっき膜中で金属間化合物 Cu_6Sn_5 層の占める割合が大きい。すなわち、Sn めっき膜の膜厚の違いが、金属間化合物による結晶格子内へのひずみの増大を起こす原因となり、(111)におけるウィスカ発生数が多くなったと考えられる。(111)においては、Fig. 3 に示しためっき膜よりも、大きい膜厚のめっき膜を得ることは出来なかった原因については、Sn の析出に必要な Cu の溶解速度が原子の最密充填面である(111)では他の面に比べて遅いと考えられる点、めっき膜析出時に金属間化合物が厚く形成されたことにより、Sn めっき膜の析出が妨げられたと考えているが、原因は現在も不明である。それらのことから基板の結晶方位に応じてめっき皮膜ならびに金属化合物の厚さが変化し、ウィスカ発生状況が変化したと考える。

Fig. 6 より二種類の浴を用いて結晶粒径の異なる Sn めっき膜を作製した場合、ハウフ化浴において結晶粒径が小さく (Fig. 7(a), (b)), ウィスカの発生数が多くなることがわかった。また、ウィスカ発生数は、電解銅箔の結晶粒径が小さいゼラチン添加において多くなる傾向が見られた。このとき、Sn めっき膜と電解銅箔の界面近傍で金属間化合物 Cu_6Sn_5 層がより厚く形成されていた。(111)における Cu_6Sn_5 層はめっき膜作製直後に既に厚く形成されているものの、そのときのウィスカ発生数は、他の結晶方位の基板と同等であった。そのため、形成された Cu_6Sn_5 層は Sn めっき膜析出時に形成される金属間化合物層である可能性が高く⁷⁾、基板の影響をより強く受けたと考えられる。それらのことから、膜厚が薄くなったことと同様に、結晶方位の違いによる自由エネルギーの違いにより形成される Cu_6Sn_5 層の厚さが大きくなったと推測される。ただし、その機構の詳細は不明である。また、Sn めっき膜と電解銅箔との界面近傍において、空孔が観察された (Fig. 7(a), (c))。これらは、Cu 原子が Sn めっき皮膜へ拡散することで形成されたカーケンダールポイドと考えられる。それらの結果から、Sn めっき膜および基板の電解銅箔の結晶粒径が小さいほど、粒界を介した Sn 中への Cu 原子の拡散が起こりやすく、金属間化合物 Cu_6Sn_5 層が厚く形成されて、ウィスカが多く発生したと考えられる。

Sn めっき膜作製後に熱処理を行った場合、経時変化によるウィスカ発生は確認できなかった。これらの Sn めっき膜においては、めっき膜と電解銅箔の界面において、二種類の金属間化合物 Cu_6Sn_5 と Cu_3Sn が形成されていた。

3.2 の結果および既報の研究⁷⁾において、ゼラチン添加に作製した Sn めっき膜では、作製後の経過日数の増加により、めっき膜と電解銅箔との界面近傍で金属間化合物 Cu_6Sn_5 の形成とともに、カーケンダールポイドと考えられる空孔が多数形成されていた。一方、熱処理により高温を付与した Sn めっき膜では、Sn めっき膜と電解銅箔との界面で二種類の金属間化合物が形成されていたものの、空孔の形成は見られず、その経時変化も無かった。これらは、同じ Sn めっき膜と電解銅箔との界面に形成された Cu_6Sn_5 を含む金属間化合物であっても、経時的に発生する場合と熱処理により発生した場合では、それらの形成過程が異なることを示唆している。また、熱処理を行った Sn めっき膜では、めっき膜と電解銅箔中の結晶粒界等の欠陥が見られなかった。そのことから、熱処理によりめっき膜と電解銅箔において、回復・再結晶過程が起こったと考えられる。

それらのことから、熱処理を行った際の金属間化合物の形成とウィスカ発生抑制の機構について、次のように考えた。まず、熱処理により Cu 原子の Sn 中への拡散が起こり、金属間化合物が徐々に形成されるが、電解銅箔に近い電解銅箔/Sn めっき膜界面近傍では、 Cu_3Sn が形成され、拡散界面から離れた箇所では、拡散の進行に伴って Cu_6Sn_5 が形成される。同時に、電解銅箔および Sn めっき膜中においても回復・再結晶が進行し、それぞれの欠陥やひずみが大きく減少する。熱処理後、Sn めっき膜と電解銅箔中のひずみが減少したことで、 Cu_3Sn が Sn めっき膜と電解銅箔との界面に形

成されたことによって、常温における Cu 原子の Sn 中への拡散が起こりづらくなり、経時的な金属間化合物の形成は起こらず、ウィスカも発生しなかったと考える。

また、ウィスカの発生箇所については、Cu 単結晶基板、電解銅箔に作製したいずれの試料においても金属間化合物 Cu_6Sn_5 層の形成箇所とウィスカの発生箇所の分布に明確な相関性は見られなかった。また、単結晶基板においては、作製後 15 日後の試料 (Fig. 3) のように金属間化合物 Cu_6Sn_5 層の厚さが均一であった場合にもウィスカが多数発生している。一方、熱処理後のめっき膜のように不均一に金属間化合物層が形成された場合でも、ウィスカの発生は確認できなかった。それらのことから、金属間化合物層の厚さの増加とウィスカの発生数の増加との間に相関性は見られるものの、金属間化合物層の分布の不均一性とウィスカの発生数との間の相関性は明確でないと考えられる。

5. 結 論

(1) 単結晶 Cu 板に作製した Sn めっき膜より発生したウィスカの数は、用いた単結晶の配向によって異なった。

(2) 二種類のめっき浴で作製した Sn めっき膜より発生したウィスカ数は、形成されるめっき膜の結晶粒が小さいホウフ化浴において多くなった。

(3) めっき浴の種類が異なる場合でも、電解銅箔の違いにより、ウィスカ発生数は異なった。

(4) Sn めっき膜、電解銅箔共に結晶粒が小さいほど、めっき膜作製後の経時的な拡散による Cu_6Sn_5 が形成されやすいと考えられる。

(5) 熱処理を行うことで、経時的な金属間化合物層の変化が起こらず、ウィスカの発生も抑制できた。

(6) 熱処理により、Sn めっき膜と電解銅箔との界面において、金属間化合物 Cu_6Sn_5 と Cu_3Sn が層状に形成されていた。それらの金属間化合物の層は、めっき膜作製後の経過日数が増加しても、変化しなかった。

文 献

- 1) S. M. Arnold: Plating **53**(1996) 96–99.
- 2) K. S. Kim, C. H. Yu and J. M. Yang: Microelectronics Reliability **46**(2006) 1080–1086.
- 3) K. Tsuji: J. Surface Finishing Society of Japan **57**(2006) 451–458.
- 4) I. Boguslavsky and P. Bush: SUNY Buffalo, APEX Conference, (Anaheim, California, 2003).
- 5) K. S. Kim, C. H. Yu and J. M. Yang: Thin Solid Films **504**(2006) 350–354.
- 6) S. C. Britton: Trans. Inst. Met. Fin. **52**(1974) 95.
- 7) N. Okamoto, Y. Fujii, H. Kurihara and K. Kondo: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 413–419.
- 8) S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw: Phys. Rev., B **33**(1986) 7983.