顕微サーモリフレクタンス法による はんだ接合界面金属間化合物層の熱伝導率測定

三宅 修吾^{1,2} 長野 恭子¹ 三宅 綾¹ 高松 弘行³ 喜多 隆²

¹株式会社コベルコ科研

²神戸大学大学院工学研究科

³株式会社神戸製鋼所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 11 (2010), pp. 740-745

© 2010 The Japan Institute of Metals

Spatially Resolved Thermal Conductivity of Intermetallic Compounds Measured by Micro-Thermoreflectance Method

Syugo Miyake^{1,2}, Yasuko Nagano¹, Aya Miyake¹, Hiroyuki Takamatsu³ and Takashi Kita²

¹Kobelco Research Institute Inc., Kobe 651-2271

²Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501

³Kobe Steel Ltd., Kobe 651-2271

Spatially resolved thermal conductivity of Cu_6Sn_5 intermetallic compounds (IMCs) formed in Sn-Ag-Cu lead free solder has been investigated by using a periodically modulated thermoreflectance (TR) method. The high spatial resolution has been achieved by focusing a modulated laser beam. The temperature response on the irradiated surface has been analyzed by calculating the phase lag of the TR signal as a function of the thermal diffusion length. We found that the boundary of IMCs influences the phase lag. Furthermore, the thermal conductivity of Cu_6Sn_5 was selectively measured by the TR method considering three-dimensional thermal diffusion model. The estimated thermal conductivity of Cu_6Sn_5 is 39 W/(mK) which is lower than 54 W/(mK) of Sn-3.5Ag-0.5Cu. Thus the micro-TR method is a powerful method to characterize the thermal conductivity of not only IMCs but also various complex materials.

(Received May 31, 2010; Accepted July 20, 2010)

Keywords: intermetallic compound, lead-free solder, tin-silver-copper system, Cu_6Sn_5 , thermal conductivity, thermal effusivity, thermoreflectance method

1. 緒 言

近年、地球温暖化や資源の有効利用の観点から、あらゆる分野においてエネルギー利用や変換効率が重要視されるようになってきた。例えばパワーエレクトロニクス分野では、IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor)のようなスイッチング素子を含むパワーモジュールの高出力化の要求が高まっており、用途によっては数 10 A、数 100 V 以上の電力が与えられることから、発熱密度が増加傾向となっている。情報処理、情報通信機器においても同様に、電子機器の小型化傾向に伴う発熱密度の増大が極めて顕著となってきている。一方、これらの電子部品・機器の信頼性確保のためには、特に接合部において常に高い耐熱性と優れた放熱特性が要求される¹⁻³⁾。一般に熱問題を含めた電子機器の信頼性設計技術には、数値解析法による熱設計と、環境耐久試験による信頼性試験が広く用いられている⁴⁾。これらの技術により熱疲労寿命評価を行い、実用範囲内での不良発生確率を見極める。従って、特にはんだ接合部数値解析の精度向上は熱設計精度の確保において非常に重要な課題であるといえる。従来ははんだ

材料として Pb 入り共晶はんだが広く用いられてきたが、WEEE/RoHS 指令以降、Pb フリーはんだの利用が増加してきた。

一般に、リフロー過程後のはんだ接合界面近傍では、はんだ母相と金属間化合物からなる組織が形成されるが、金属間化合物は、はんだおよび接合相手材の成分、リフロー条件により多様な形態となる。例えば代表的な Cu-Sn 系金属間化合物は、数 μm サイズの Cu_6Sn_5 や Cu_3Sn がはんだと銅板界面に形成され、冷却速度によって成長過程も異なる⁵⁾。これら金属間化合物は母相より硬く、また形成時の固相変態による破壊の起点となることも指摘されており⁶⁾、物性評価の重要性は高まっている。さらに、近年の電子パッケージ部品においては、接続端子の小型化、多ピン化傾向にあり、パッケージ-基板間の電氣的接合に用いられるバンプ高さは、現在の数 100 μm から数 10 μm にまで小型化していくと考えられていることから⁷⁾、金属間化合物の物性評価の重要性の高まりが示唆されていると考えられる。

微細な金属間化合物の機械的特性についてはナノインデンテーション法により評価した例が報告されている^{6,8)}。一方、伝熱解析において最も重要な熱物性値のひとつである熱

伝導率に関しては、熱処理によりバルク試料を作製して測定した報告例はあるが⁹⁾、実試料における評価事例は見当たらない。しかしながら、リフロー条件により化合物の成長が異なることが知られている Pb フリーはんだにおいて、実材料を用いた熱伝導率評価は、金属間化合物の正味の特性を評価するという観点から見て、非常に重要であると考えられる。微細な金属間化合物の熱伝導率の評価には、ミクロンオーダーの空間分解能を持つ計測方法が必要である。

周期加熱サーモリフレクタンス法は、対物レンズにより試料表面にレーザー光をミクロンオーダーまで集光させることが可能であり、高い空間分解能を有する物性計測技術である¹⁰⁾。強度変調したレーザー光で試料表面を加熱、同一位置に照射された連続光のレーザーの反射強度の位相変化(温度応答特性)から、試料の熱物性を求めることができる¹¹⁾。この方法では、式(1)に示すように、変調周波数 f と被照射材料の熱拡散率 κ により熱拡散長 L_{th} が決定されることから、測定中の評価深さを見積ることができる。

$$L_{th} = \sqrt{\kappa/\pi f} \quad (1)$$

例えば金属でも比較的に高い $100 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の熱拡散率を持つ試料の場合、変調周波数 1 MHz で約 $5.6 \mu\text{m}$ となり、試料最表層のみの情報を選択的に取得できる。さらに周波数を変えることで評価深さを変更することが可能となる。計測された温度応答特性は、加熱光径と熱拡散長の比率を考慮した熱拡散モデルを仮定して解析されることから、熱拡散長と加熱光径の評価は本計測において極めて重要である。例えば、加熱光径が熱拡散長よりも十分大きく、表面から深さ方向に対して一次元的な熱拡散状態を実現することで、解析解から熱浸透率を求めることが可能である。ところが加熱光径が熱拡散長に近づくにつれ、面内方向への熱拡散の影響が現れ、表面温度応答に試料の熱拡散率の寄与が増加していく。著者らは、加熱光径と表面温度応答の関係について、三次元熱拡散モデルを用いて解析し、熱拡散率の評価方法を見出した¹²⁾。さらに加熱光径を精密に制御できる周期加熱サーモリフレクタンス計測装置を開発し、熱拡散率と熱浸透率を求め、厚さ 300 nm の Cu 合金薄膜の熱伝導率を評価した^{12,13)}。このように、周期加熱サーモリフレクタンス法は、ミクロンオーダーの空間分解能を持ち、かつ深さ方向の情報を選択的に取得可能な熱物性計測方法であることから、はんだ中の金属間化合物のみを選択的に測定・評価できる可能性があると考えられる。

本稿では、Sn-Ag-Cu 系はんだに形成された金属間化合物について、周期加熱サーモリフレクタンス法による熱伝導率評価を試みた結果について報告する。最初に、熱拡散長内に金属間化合物の粒界が存在する場合における表面温度応答の変化について数値解析によるシミュレーションを行った。次に、リフローによりはんだ接合した試料を準備し、断面試料調製を施した後、変調周波数を数条件変えてサーモリフレクタンス法による熱浸透率分布測定を行った。得られた結果から特定の金属間化合物のみの情報を取得している領域を選定し、温度応答の加熱光依存性から金属間化合物の熱伝導率評価を試みた。

2. 評価領域内に粒界が存在している場合の表面温度応答

2.1 周期加熱モデル

周期加熱サーモリフレクタンス法を用いて、金属間化合物が形成されているはんだ接合部断面の測定を想定した温度応答シミュレーションを行った。測定位置表面に見られる金属間化合物の直下数 μm に、マトリックスとの界面が存在した場合をモデル化し、サーモリフレクタンス信号に現れる影響について数値解析を用いた調査を行った。ここでは Sn-Ag-Cu 系はんだと Cu 基板の接合界面に形成されることがよく知られている金属間化合物のうち¹⁴⁾、 Cu_6Sn_5 について計算を試みた。Fig. 1 に計算モデルの概要を示す。試料の最表面には、サーモリフレクタンス法においてレーザー光の吸収発熱と反射板の役割のため、膜厚 100 nm の Mo を施した。Mo 膜の直下に Cu_6Sn_5 、さらにその下にマトリックスとなる Sn-3.5Ag-0.5Cu はんだの平均的な物性値を持つ層を与えた。 Cu_6Sn_5 の厚さ d は $0 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ および Sn-3.5Ag-0.5Cu の無い場合のモデルとした。 Cu_6Sn_5 の厚さは熱拡散長を考慮して決定した。レーザーフラッシュ法で実測した Sn-3.5Ag-0.5Cu バルク材の熱拡散率 $31 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ を式(1)に代入すると、Fig. 2 に示すように 100 kHz から 2 MHz における熱拡散長は約 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。加熱光径と熱拡散長の比率が 1 前後で適当に配分できることと、一般的に観察される Cu_6Sn_5 の成長スケールにほぼ近いことから、この条件を決定した。加熱条件は変調周波数 100 kHz から 1 MHz、加熱光径は Cu_6Sn_5 のサイズに近い $\phi 7.7 \mu\text{m}$ とし、式(2)で入熱条件を与えた。三次元熱拡散状態における表面温度応答は、式(3)の非定常熱伝導方程式を用いて、反射光位相と加熱の位相差を位相遅れとして求めた。

$$Q(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{z}{L_{th}}\right) \exp\left\{-2\left(\frac{r}{w/2}\right)^2\right\} \cos(2\pi ft) \quad (2)$$

Fig. 1 Schematic model for numerical calculation.

Fig. 2 Thermal diffusion length of Cu_6Sn_5 and Sn-3.5Ag-0.5Cu.

Table 1 Thermal properties for numerical calculation.

	Mo	Cu_6Sn_5	Sn-3.5Ag-0.5Cu
Density (g/cm^3)	10.06	8.28	7.4
Thermal diffusivity ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)	19.1	14.5	31
Specific heat ($\text{J}/(\text{gK})$)	0.250	0.286	0.234
Thermal conductivity ($\text{W}/(\text{mK})$)	48	34	54
Thermal effusivity ($\text{J}/(\text{s}^{0.5} \text{ m}^2 \text{ K})$)	10989	9017	9641

$$\begin{cases} C_{vt} \frac{\partial T_f}{\partial t} = (\kappa_f \cdot C_{vt}) \nabla^2 T_f + Q, & 0 < z \leq m \\ C_{v\text{imc}} \frac{\partial T_i}{\partial t} = (\kappa_{\text{imc}} \cdot C_{v\text{imc}}) \nabla^2 T_{\text{imc}}, & m < z \leq d \\ C_{v\text{mtr}} \frac{\partial T_{\text{mtr}}}{\partial t} = (\kappa_{\text{mtr}} \cdot C_{v\text{mtr}}) \nabla^2 T_{\text{mtr}}, & d < z \end{cases} \quad (3)$$

ここで、 z は加熱光照射方向軸、 r は面内方向軸をであり、 L_{th} は熱浸透長、 w は加熱光直径($P=P_0/e^2$ となる距離、 P :レーザ強度)、 f は加熱周期、 T は温度、 t は時間、 Q は熱量、 C_v は定積比熱容量、 m はMo層厚さ、 d は金属間化合物の厚さ、添え字の f は反射膜のMo、 imc は金属間化合物 Cu_6Sn_5 、 mtr は母相のSn-3.5Ag-0.5Cuを示す。Table 1に計算に用いた物性値を示す。Mo膜の熱拡散率はピコ秒サーモフレクタンス法¹⁵⁾、密度はX線反射率法で実測した値を計算に用いた。比熱はバルクのMoと大きく乖離しないとの判断で文献値を採用した¹⁶⁾。Sn-3.5Ag-0.5Cuの熱拡散率と比熱はレーザフラッシュ法で測定した値を用いた。 Cu_6Sn_5 の熱物性値はFieldsらの値を用いた⁹⁾。

2.2 金属間化合物界面の存在による表面温度応答の変化

Fig. 3に数値解析によって得られた Cu_6Sn_5 の厚さに対する位相遅れの周波数依存性を示す。位相遅れは高周波数側で大きくなっている。これは固定された加熱光径において、周

Fig. 3 Dependence of phase lags on thickness of Cu_6Sn_5 in solder at $\phi 7.7 \mu\text{m}$ heating area.

波数の増加に伴う熱拡散長の減少から、加熱光径と熱拡散長の比率が大きくなり、加熱中心において試料厚さ方向に熱拡散の一次元性が現れていることを示唆している¹²⁾。 $\lambda = 55 \text{ W}/(\text{mK})$ のSn-Ag-Cu(マトリックス相)のみの場合の位相遅れは、 $\lambda = 31.4 \text{ W}/(\text{mK})$ の Cu_6Sn_5 バルクの場合よりも小さい。これは熱伝導率が高い材料の方が温度振幅に対する応答性が速いことを示している。 Cu_6Sn_5 がMo膜とSn-Ag-Cu間に存在し界面が生じることによって、位相遅れはSn-Ag-Cuと Cu_6Sn_5 の応答曲線間で変化していることがわかる。その変化量は Cu_6Sn_5 の厚さに対して非線形であり、周波数によって違いが認められる。600 kHz以上の周波数では、 Cu_6Sn_5 厚さが3 μm 以上の場合、 Cu_6Sn_5 バルクの位相遅れにはほぼ等しくなっている。 Cu_6Sn_5 厚さが2 μm 以下、つまり加熱光照射面直下2 μm 以内に界面が存在している場合では、位相遅れが Cu_6Sn_5 厚さに大きく依存していることがわかる。一方、300 kHz以下では Cu_6Sn_5 厚さが4~5 μm でも Cu_6Sn_5 バルクの値より1~2°低めの傾向が認められる。これはそれぞれの Cu_6Sn_5 厚さに対して、Fig. 2に示したように低周波数側では熱拡散長が界面まで到達し、表面温度応答に影響していることを示唆していると考えられる。以上のことから、熱拡散長の範囲に異なる物性を持つ材料との界面を有する場合は、表面温度応答の周波数依存性はバルクの挙動と異なっていることが明らかとなった。位相遅れの絶対値は測定周波数と加熱光径に依存して変化するが、物性が既知である試料を用いることで、熱浸透率を求めることができる¹⁷⁾。従って、バルク材料の場合、加熱光径が一定条件において、各周波数で計測された位相遅れから求められる熱浸透率は常に同じである。すなわち、同一測定位置において周波数を変えて熱浸透率を測定した結果、同じ熱浸透率を得られている場合は、その測定位置での熱浸透率は表面直下の異物質界面の影響を受けていない、正味の熱浸透率として評価されていると考えられる。逆に周波数によって得られる熱浸透率が異なっている場合は、バルク材料の位相-周波数特性

とは異なる挙動であり、界面の存在を示唆していることから、目的としている物質のみの情報が得られていない可能性が考えられる。

以上の結果から、周期加熱サーモリフレクタンス法では、周波数を変えた熱浸透率測定を行うことにより、目的の物質の情報のみを持つ測定位置の選択が可能であることを見出した。

3. 実 験

3.1 Cu-Sn 系金属間化合物

数値解析の結果から、周波数を変えて熱浸透率測定を行うと、特定部位の正味の情報が選択的に得られることが明らかとなった。同一位置で位相の加熱光径依存性を解析することで、熱伝導率の評価が可能となる。今回ははんだを Cu 基板上で加熱凝固させたときに形成される Cu_6Sn_5 金属間化合物の熱伝導率測定を試みた。はんだは市販の Sn-3.5Ag-0.5Cu 板はんだを用いた。板厚 1 mm の Cu 基板(無酸素銅)上に板はんだを置き、大気雰囲気下のヒータプレートにてピーク温度 240°C で熔融、直後にヒータプレートから取り出して 1 分程度で急冷した試料を作製した。Fig. 4 にミクロトームにより断面加工したはんだ接界面の SEM 写真を示す。EDX 分析による結果から、Cu 基板上に厚さ 1 μm 以下の Cu_3Sn が層状に形成されており、その上に Cu_6Sn_5 が 5 μm 程度の塊状に成長している典型的な組織であることを確認した。また、マトリックスである (Sn-Ag-Cu) 相は、Sn 相と Sn-Ag 共晶および Ag_3Sn の各相で構成されていることが知られているが¹³⁾、本試料も同様の組織を有していることを SEM/EDX 分析で確認している。 Cu_6Sn_5 の端部に欠陥が認められるが、これは硬い化合物がミクロトーム加工により欠損したものである。

3.2 サーモリフレクタンス計測装置

Fig. 5 に実験に用いたサーモリフレクタンス信号計測装置の概要を示す¹³⁾。音響光学変調器(AOM)で所定の周波数に

Fig. 4 Microstructure of intermetallics between Sn-Ag-Cu solder and Cu substrate.

強度変調された YAG レーザ(出力 1 W, 波長 532 nm)を、L1, L2 レンズで加熱光径を調整し試料表面に照射して加熱する。AOM による変調周波数は 100 kHz から 1 MHz を用いた。L2 レンズを光軸方向に移動させることで、試料表面の加熱光径を任意に変化させることができる。本測定では、試料からの熱反射信号を十分計測できる加熱光径として検討を行い、最終的に $\phi 7.7 \sim \phi 31.5 \mu\text{m}$ で測定した値を解析に用いた。なお、加熱光径はピエゾステージで制御されたナイフエッジ方式のビームプロファイラーにより、サブミクロンの精度で計測している。He-Ne レーザ(出力 5 mW, 波長 633 nm)の連続光を検出光として試料表面の加熱中心に照射する。温度応答に同期して変調、反射された He-Ne レーザ光は、ビームスプリッタ(BS2)とロングパスフィルター(LPF)を介して加熱光と分離され、光検出器でサーモリフレクタンス信号として電気信号に変換される。AOM により変調された加熱光と、反射された検出光を、参照信号(ref.)と入力信号(sig.)としてそれぞれロックインアンプに入力し、サーモリフレクタンス信号の位相遅れとして計測する。本装置の位相測定精度は熱物性が既知である単結晶シリコンおよび石英ガラスを用いて検証を行い $\pm 1^\circ$ 以内であることを確認している。試料は X, Y, Z 電動ステージ上に固定した。Z 軸で焦点を調整し、X, Y 軸自動スキャンにより 1 μm の精度でマッピング測定が可能である。今回の実験では、Fig. 4 に示した領域(25 $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$)を 1 μm ピッチでマッピング測定を行った。測定回数は 1 点につき 10 回とし、平均値を用いた。同一領域において、周波数を 300 kHz, 600 kHz および 1 MHz でマッピングした。熱浸透率の評価は、物性が既知であるシリコン、ゲルマニウムおよび石英ガラスを用いて、位相と熱浸透率の校正曲線を各周波数と加熱光径ごとに作成し、校正曲線を検量線として得られた位相遅れから熱浸透率を求めた¹⁷⁾。

3.3 三次元的な情報を含んだ熱浸透率評価

Fig. 6 に周波数 300 kHz から 1 MHz で測定した熱浸透率分布を示す。左上端を直交座標(X, Y) = (0, 0)、右下端を(X, Y) = (25, 25)とした二次元座標上に熱浸透率の等高線であり、はんだおよび金属間化合物の物性分布に注目するために、熱伝導率の高い Cu 基板部および金属間化合物の欠損

Fig. 5 Block diagram of the experimental setup.

Fig. 6 Contour of the thermal effusivity as a function of modulation frequency.

部, さらに熱浸透率が Sn-3.5Ag-0.5Cu バルクの平均熱浸透率 ($9641 \text{ J}/(\text{s}^{0.5}\text{m}^2\text{K})$) と大きく乖離する部分を白抜きで表示している. 1 MHz では, SEM 写真で確認される Cu_6Sn_5 上の $(X, Y) = (16, 16)$ と $(6, 16)$ 付近に $10500 \text{ J}/(\text{s}^{0.5}\text{m}^2\text{K})$ 程度の熱浸透率が認められる. マトリックス相の熱浸透率は Cu_6Sn_5 より若干高く, $13000 \text{ J}/(\text{s}^{0.5}\text{m}^2\text{K})$ 程度である. Cu_6Sn_5 とマトリックス相の表面上の粒界は熱浸透率分布では明確に確認できなかった. 600 kHz では, マトリックス相の熱浸透率が著しく変化するため, 大部分が白抜きとなったが, Cu_6Sn_5 上に位置する $(X, Y) = (16, 16)$ は 1 MHz と同じ熱浸透率を示している. 一方, もう一つの Cu_6Sn_5 上の点 $(X, Y) = (6, 16)$ は, $13000 \text{ J}/(\text{s}^{0.5}\text{m}^2\text{K})$ 程度の値となった. さらに 300 kHz では, 熱浸透率が異常値を示す領域が変わり, $(X, Y) = (16, 16)$ においても, 熱浸透率に変化が見受けられた.

数値解析結果が示すとおり, 一定の加熱光径において測定面直下に熱拡散長と同等の厚さの Cu_6Sn_5 が存在している場合は, 周波数が変わっても位相遅れの周波数依存性はバルクとほぼ同等であることから, 熱浸透率も同じ結果が得られるはずである. 本結果では, $(X, Y) = (16, 16)$ 付近において, 1 MHz と 600 kHz の熱浸透率が同等であることから, この領域の表面直下には熱拡散長より長い厚さで Cu_6Sn_5 が存在していると推察できる. 一方, $(X, Y) = (6, 16)$ では, 1 MHz の条件では Cu_6Sn_5 のみの情報を計測していた可能性が高いが, 600 kHz では熱拡散長が界面にまで到達しており, 熱浸透率に変化が生じたと考えられる. マトリックス相の熱浸透率分布の変化についても同様に考えると, 表面直下に何らかの界面を持った構造となっている可能性が示唆される. つまり, 1 MHz の熱浸透率マッピング結果において, $(X, Y) = (16, 16)$ では界面の影響を確実に受けていない Cu_6Sn_5 のみの情報から求められた熱浸透率であることが確認された. 一方, $(X, Y) = (6, 16)$ 付近では, 1 MHz で $(X, Y) = (16, 16)$ と近い熱浸透率を示したが, 600 kHz では異なる熱浸透率結果であったことから, 界面の影響を少なからず受けている可能性が考えられる. すなわち, 熱浸透率測定結果の妥当性は, 熱拡散長を考慮した評価により検証可能である. 以上の周波数を変えて測定した熱浸透率マッピング結果から, 目的の金属間化合物のみの情報が得られる測定位置を選択できることが明らかとなった.

3.4 Cu_6Sn_5 の熱伝導率測定

Cu_6Sn_5 の熱伝導率を求めるために, 熱浸透率マッピングで選択した $(X, Y) = (16, 16)$ の位置について, 位相遅れの加熱光径依存性について測定を行った. 上述の検討から, 変調周波数は 1 MHz, 加熱光径は $\phi 7.7 \sim \phi 31.5 \mu\text{m}$ とした. さらに数値シミュレーションを用いた熱伝導率の導出も試みた. 最初に, Fig. 1 のモデルを基に, Cu_6Sn_5 の熱拡散率と熱浸透率, さらに加熱光径を可変パラメータとしてあらかじめ計算した. 次に, これらを位相遅れの決定パラメータとした応答曲面関数を作成し, 測定した位相遅れの加熱光径依存性と最も一致する熱物性パラメータを抽出した. すなわち, 最適化された曲線の持つ熱物性パラメータが, 求める Cu_6Sn_5 の熱伝導率である. Fig. 7 に測定およびシミュレーションにより得られた位相遅れの加熱光径依存性を示す. 実線は測定結果, 破線はシミュレーションによる計算結果である. シミュレーションの結果, 加熱光径が $\phi 31.5 \mu\text{m}$ 以下の領域においては, 熱浸透率の影響による位相遅れの変化が小さかったことから, Fig. 7 には解析により求められた熱浸透率 $9777 \text{ J}/(\text{s}^{0.5}\text{m}^2\text{K})$ を採用した結果のみを示している. シミュレーション結果では熱拡散率が位相遅れに強く依存していることがわかる. これは加熱光径が小さい条件では, 三次元的な熱拡散が支配的であるということを示唆している. 加熱光径の増加に伴い, 熱拡散に伴う位相遅れの変化量が小さくなっていることから, 加熱光径の小さな領域での位相遅れ測定は, 熱拡散率を決定する上で重要であるといえる.

測定された位相遅れの加熱光径依存性は, 加熱光径が最も小さい領域でシミュレーション結果に対して若干の相違が認められるものの, 位相検出精度の範囲であり, 傾向は良好に一致しているといえる. 測定した位相遅れの加熱光径依存性とシミュレーションを用いた解析の結果, Cu_6Sn_5 の熱浸透率は $9777 \pm 782 \text{ J}/(\text{s}^{0.5}\text{m}^2\text{K})$, 熱拡散率は $16 \times 10^{-6} \pm 1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 熱伝導率は $39 \pm 5 \text{ W}/(\text{mK})$ であった. レーザフラッシュで測定した加熱前の Sn-Ag-Cu マトリックスの熱伝導率 $54 \text{ W}/(\text{mK})$ に対して, Cu_6Sn_5 の熱伝導率は低い. Cu_6Sn_5 はリフロー過程において, Sn 中に Cu 原子が侵入, 濃化することで, 規則格子を有する金属間化合物として形成されるが, このとき結晶格子に生じたひずみに伴う伝導電子の散乱や移動への妨げにより, Sn 相と比較して低い熱伝導率

Fig. 7 Phase lag characterization as a function of thermal diffusivity.

Fig. 8 Comparison of present study and Reference 9).

を示したものと考えられる。測定された熱伝導率は、Fieldsらの示した Cu_6Sn_5 熱伝導率 $34.1 \text{ W}/(\text{mK})$ と比べ 15% 程度高い。ここで Fields らの求めた熱伝導率を用いて、位相の加熱光径依存性を計算した結果を Fig. 8 に示す。加熱光径の小さい領域において、本測定結果と $\pm 2^\circ$ 程度の乖離が認められる。同一条件下で形成された金属間化合物でなく、欠陥や不純物濃度などが異なっていると考えられるため、差異について議論することは難しいが、本法の位相測定精度 $\pm 1^\circ$ 以下を考慮すると、計測された金属間化合物の熱伝導率は Fields らの値より高めであると考えられる。これらについては、今後材料中の組成や欠陥の調査を行うと共に、更なる測定精度の高度化が期待される。

4. 結 言

Pb フリーはんだと Cu 基板の接合界面に形成された Cu_6Sn_5 金属間化合物の熱伝導率測定を試みた。温度応答の数値シミュレーションにより、表面直下に存在する金属間化合物界面の存在深さと、位相遅れの周波数特性の関係を明らかにした。熱物性が既知である物質を用いることで位相遅れから熱浸透率が算出できることから、周波数条件を変えて同一位置の位相遅れを測定し、熱浸透率として評価することで、測定部直下する界面の存在を見極めることが可能となった。すなわち、熱拡散長を考慮することで見かけ上の熱浸透率の三次元分布を評価でき、目的とする物質のみの情報を選択的に測定する方法を考案した。有効性を検証するために、リフローにより作製したはんだ接合部の断面試料を用いて、 Cu_6Sn_5 金属間化合物周辺の温度応答測定を行い、各周波数における熱浸透率分布を求めた。結果、周波数が異なっても同一の熱浸透率である領域を SEM で確認した Cu_6Sn_5 金属間化合物上に見出すことができた。さらに同一位置において位相遅れの加熱光径依存性を測定し、パラメータフィッティングによる解析を行った結果、 Cu_6Sn_5 の熱浸透率 $9777 \text{ J}/(\text{s}^{0.5}\text{m}^2\text{K})$ 、熱拡散率 $16 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、熱伝導率 $39 \text{ W}/(\text{mK})$ を得た。これらの結果は過去の報告より高めの評価となったが、これは金属間化合物の純度や欠陥構造の違いによるものと考えられる。

文 献

- 1) H. Houzouji: Jpn. Inst. Electronics Packaging **13**(2010) 2-4.
- 2) Y. Nagatomo, T. Kitahara, T. Nagase, Y. Kuromitsu, H. Sosiati and N. Kuwano: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 433-439.
- 3) C. Deppisch, T. Fitzgerald, A. Raman, F. Hua, C. Zhang, P. Liu and M. Miller: JOM **58** No. 6 (2006) 67-74.
- 4) Q. Yu: Jpn. Inst. Electronics Packaging **12**(2009) 19-22.
- 5) W. K. Choi and H. M. Lee: J. Elec. Mater. **29**(2000) 1207-1213.
- 6) S. Jeong, N. Murata, Y. Sato, K. Suzuki and H. Miura: J. Soc. Mater. Sci., Japan **58**(2009) 827-832.
- 7) International Technology Roadmap for Semiconductors 2009 on <<http://www.itrs.net>>.
- 8) X. Deng, N. Chawla, K. K. Chawla and M. Koopman: Acta Mater. **52**(2004) 4291-4303.
- 9) R. J. Fields, S. R. Low III and G. K. Lucety, Jr.: *The Metal Science of Joining*, (Minerals, Metals and Materials Society, 1992) pp. 165-173.
- 10) A. Rosencwaig, J. Opsal, W. L. Smith and D. L. Willenborg: Appl. Phys. Lett. **46**(1985) 1013-1015.
- 11) N. Taketoshi, M. Ozawa, H. Ohta and T. Baba: Proc. 10th Int. Conf. Photoacoustic and Photothermal Phenomena, (1999) pp. 315-317.
- 12) S. Miyake, A. Miyake, K. Ikeda, H. Takamatsu and T. Kita: J. Japan Inst. Metals **73**(2009) 434-438.
- 13) S. Miyake, T. Kita, A. Miyake, K. Ikeda and H. Takamatsu: Rev. Sci. Instrum. **80**(2009) 124901.
- 14) T. Y. Lee, W. J. Choi and K. N. Tu: J. Mater. Res. **17**(2002) 291-301.
- 15) N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys. **38**(1999) L1268-L1271.
- 16) Japan Thermophys. Prop. Soc.: *Thermophysical Properties Handbook*, (Yokendo, 2008).
- 17) K. Hatori and H. Ohta: Netsu Bussei **22**(2008) 84-91.