スズめっき皮膜/銅基板界面の微視的不均一性評価

村上浩二*, 宮本吾郎**, 岡野雅子*, 日野 実*, 高見沢政男***, 仲井清眞****

*岡山県工業技術センター(〒701-1296 岡山県岡山市芳賀 5301)

**東北大学 金属材料研究所(〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

***オーエム産業㈱(〒700-0971 岡山県岡山市野田 3-18-48)

****愛媛大学 大学院理工学研究科(〒790-8577 愛媛県松山市文京町 3)

Evaluation of Microscopic Nonuniformity at the Interface between Tin Plated Film and Copper Substrate

Koji MURAKAMI*, Goro MIYAMOTO**, Masako OKANO**, Makoto HINO*,
Masao TAKAMIZAWA*** and Kiyomichi NAKAI****

*Industrial Technology Research Institute of Okayama Prefectural Government(5301, Haga, Okayama-shi, Okayama 701-1296)

**Institute for Materials Research, Tohoku University(2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577)

***OM Sangyo Co., Ltd.(3-18-48, Noda, Okayama-shi, Okayama 700-0971)

****Graduate School of Science and Engineering, Ehime University(3, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi, Ehime 790-8577)

Three-dimensional visualization by serial sectioning and deformation analysis by EBSD were performed for detailed microscopic evaluation of the interface between an electroplated film of tin and a copper substrate. Three-dimensional morphology revealed that the intermetallic compound of Cu_6Sn_5 developed nonuniformly from the tin grain boundaries, which are thought to be preferred nucleation sites of Cu_6Sn_5 . Results further showed that the whisker root grain coarsened in the plated plane because of incoming tin atoms and consequent grain boundary movement. Scanning ion microscopy and a kernel average misorientation map showed that copper deforms locally as Cu_6Sn_5 develops at the interface between the electroplated film and substrate. The mode of the local deformation of copper adjacent to Cu_6Sn_5 was evaluated using pattern analysis of EBSD. The tensor, which describes the local deformation, showed that rotation and shear strain were introduced because of the volume change in the Cu_6Sn_5 formation. The nonuniform morphology of Cu_6Sn_5 and resultant local deformation of copper suggest nonuniform deformation in the tin film, which might induce tin atom diffusion and promote whisker growth.

Keywords : Electroplating, Interface, Microscopy, Three-dimensional Visualization, Deformation

1. 緒 言

材料の機械・電磁気・化学的特性を議論する際には、その微視的不均一性にさかのぼって系の特徴を把握することが重要であり、近年の評価・解析技術の向上により、不均一性に関して従来よりもさらに詳細な議論が可能となってきた。特に、顕微鏡法ならびにそれと組み合わせられた分析法における分解能の向上は顕著であり、形態・元素分布のみならず、結晶構造・結晶方位・変形・化学状態等を評価することで、材料本来の性能を極限まで引き出すことは、国際競争力に秀でた最先端のものづくりを支えるために不可欠の技術であろう。表面処理においても、界面の構造、特に不均一性が表面特性に大きく影響することから、その微視的・粗視的構造を定量的に評価・可視化することが重要である。

本稿では、めっき皮膜と基板との界面における不均一性評価技術について述べるにあたり、銅基板上のスズめっき皮膜を例に挙げる。既報^{1)~3)}より、スズめっき皮膜に見られる

ウィスカの発生要因として、めっき皮膜/基板界面に発生し、その際の体積変化によるひずみを発生させる金属間化合物(Cu_6Sn_5)の影響が指摘されている。 Cu_6Sn_5 の形態を詳細に調査するためには、断面に対する二次元的評価のみならず、三次元的評価が重要であるとともに、変形については、粗視的変形の元となる微視的変形ならびにその不均一性をとらえる技術が必要である。

微細構造の三次元的評価としては、透過もしくは断面像の連続観察結果から三次元的情報を構築する方法が用いられる。ここでは、ミクロトームによる切削と走査イオン像によって、めっき皮膜/基板界面周辺の形態を三次元可視化した結果について述べる。また、めっき皮膜/基板界面近傍に導入された微視的変形を解析する方法として、電子線後方散乱回折(Electron Backscatter Diffraction, EBSD)図形測定を用いた。EBSD図形の変位量から変形を定量的に記述する方法は、A. J. Wilkinsonらによって考案されたもので^{4)~8)}、ひずみ・回転テンソルが高精度で求められる。これまでに、シ

リコン・ゲルマニウム・シリコン-ゲルマニウムなどに対する適用から、エピタキシャル界面ならびに割れ先端の変形が議論されている一方、著者の一人は、鉄合金中でマルテンサイトが生成する際に、母相のオーステナイトへ導入される変形を本手法で解析し⁹⁾、マルテンサイトの形態(薄板・レンズ・ラス状)に応じて、変形様式・分布が変化することを示した。ここでは、 Cu_6Sn_5 の発生が、その周辺に与える変形について、上記の方法で調査した結果を述べる。

2. 実験方法

2. 1 めっき皮膜/基板界面構造の三次元可視化

既報⁹⁾の要領で、銅基板上にアルカノールスルホン酸浴による電解スズめっきを行った。めっき時の電流密度は 5 A/dm^2 であり、めっき皮膜の厚さは1または $10 \mu\text{m}$ である。皮膜厚さ $1 \mu\text{m}$ の試料を大気中で 605 ks 保管したものを、以下では「試料-A」と表記する。試料-A に対して、マイクロトーム (Leica 製 REICHERT ULTRACUT S) による断面作製、ならびに集束ガリウムイオン線加工・観察装置 (Focused Ion Beam, 以下 FIB, 日立ハイテクノロジーズ製 FB-2100) の走査イオン像による観察を行った。ここで、断面作製にマイクロトーム、観察に FIB を用いた理由は、断面作製時の熱影響を抑制するためと、走査イオン像では、銅基板・銅-スズ金属間化合物・めっき皮膜が明瞭に識別されるためであり、ガリウムイオン照射による変質を抑制するため、観察時の加速電圧を 30 kV とした。マイクロトームによる断面作製では、粗加工にガラス刃を用い、仕上げ加工にはダイヤモンド刃を用いた。いずれの刃についても、刃先角は 45° であり、逃げ角を 6° とし、ダイヤモンド刃による仕上げ加工では、切削速度を 0.1 mm/s 、切削量を 50 nm とした。ウィスカ根元から約 $2 \mu\text{m}$ の位置まで予備加工を行った後、切削量 100 nm ($50 \text{ nm} \times 2$ 回) の加工ならびに走査イオン像観察を繰り返し、深さ方向に約 $5 \mu\text{m}$ 分の連続断面像を得た。観察位置を正確に一致させるため、撮影視野の端部 2 箇所を FIB による穴加工を行うとともに、マイクロトーム加工の進行に応じて、適宜追加加工を施した。上記の方法で得られた連続画像に対して、3.1 節で述べる三次元可視化を行った。

2. 2 めっき皮膜/基板界面の微視的変形測定

Cu_6Sn_5 周辺の変形を EBSD 法によって測定するために、膜厚 $10 \mu\text{m}$ の試料を作製し、これを大気中で 605 ks 保管した後、上記と同様にマイクロトームによる断面作製を行った。上記試料を、以下では「試料-B」と表記する。ダイヤモンド刃による切削加工後も、銅基板内の一部の結晶粒では、切削による加工変質層が走査イオン像内の一部で観察され、EBSD 図形の鮮明さが失われたことから、加工変質層を除去するためにアルゴンイオン線 (日本電子製 クロスセクションポリッシャ SM-09010) による仕上げ加工を行った。アルゴンイオン線による仕上げ加工では、評価すべきめっき面をイオン線の下流側に設置し、切削面に対するイオン線の入射角度を 5° 、加速電圧を 3.5 kV 、イオン電流を $60 \mu\text{A}$ 、照射時間を 900 s とした。上記の仕上げ加工を行った後、切削面とめっき皮膜/基板界面との交線を RD 方向、めっき皮膜の面法線を TD 方向、切削面の面法線を ND 方向として、 Cu_6Sn_5

近傍で EBSD 測定 (TSL ソリューションズ製、電界放射型電子プローブマイクロアナライザ JXA-8500 FS (日本電子製) に搭載) を行った。ここで、RD・TD・ND 方向は、図 1 (a) に示す走査電子顕微鏡の機械座標である。EBSD 測定では、一次電子線の加速電圧を 20 kV 、電流量を 10 nA とし、面分析 (間隔 50 nm -RD 方向 $5 \mu\text{m}$ -TD 方向 $10 \mu\text{m}$) ならびに線分析 (間隔 150 nm -TD 方向 $10 \mu\text{m}$) を行った。EBSD 図形の露光時間については、面分析では 50 ms 、線分析では 1 s とした。各点について、相 (スズ・銅・ Cu_6Sn_5) ならびに Euler 角情報を保存するとともに、線分析では各点の EBSD 図形を保存した。EBSD 図形の保存形式は、 480×480 画素の 8 bit グレースケールビットマップであり、これらを 3.2 節で述べる微視的変形解析に用いた。

3. 解析方法

3. 1 めっき皮膜/基板界面近傍組織の三次元可視化

2.1 節で得た連続断面画像に対して、三次元画像構築用ソフトウェア IMOD¹⁰⁾ を用い、銅基板・ Cu_6Sn_5 ・スズの結晶粒界・ウィスカ+根元結晶粒の 4 領域を対象領域として、三次元形態可視化を行った。スズの結晶粒界については、各走査イオン像中で Cu_6Sn_5 に接しているものを表示対象とした。なお、2.2 節で述べた加工変質層は、銅基板側で見られるのみであり、ここでの三次元可視化作業には特に悪影響をおよぼさなかった。

三次元形態情報の構築に先立ち、画像処理ソフトウェアのレイヤー機能を利用して、各走査イオン像中の Cu_6Sn_5 を塗り潰した。各画像に対して、2.1 節で述べた FIB 加工穴位置を一致させるための平行移動・回転補正を施し、 Cu_6Sn_5 の輪郭を等高線として登録した後、等高線を深さ方向に接続する曲面を作成した。この作業を、銅基板・スズの結晶粒界・ウィスカ+根元結晶粒に対して同様に行った後、各領域を合成した。

3. 2 EBSD 法による微視的変形解析

EBSD 法による変形解析方法は、前述の Wilkinson らの論文で述べられており、ここでは測定系・基礎式・解析手順について概説する。図 1 は、EBSD 法による微小変形測定方法の模式図である。試料表面の一次電子線照射位置 M を $\vec{R}$ で表し、そこから発生する EBSD 図形に対して、投影面に注目領域 (Region Of Interest, ROI) を設ける (図 1 (a))。注目領域内の極の位置は、位置 M の微小体積の変形にともなって変化することから (図 1 (b))、微小体積が変形を受けていない、すなわち完全に無変形の場合の極の位置を P、変形を受けた場合のそれを位置 P' とする。位置 P から位置 P' へ向かうベクトル $\vec{q}$ は、位置 M の微小体積の変形量ならびに方向を表す量であり、これを測定・解析することで、位置 M での変形が記述される。

図 1 (c) は、位置 M の微小体積の変形ならびに微小ベクトル $\delta \vec{r}$ の変向を表す模式図である。 $\delta \vec{r}$ の大きさは、微小体積の寸法と同程度であり、その方向は位置 M から注目領域内の任意の位置へ向かうとしておく。変形に際して、位置 M の変位を $\vec{u}(\vec{R})$ で表すと、 $\vec{R} + \delta \vec{r}$ で表される点は $\vec{u}(\vec{R} + \delta \vec{r})$ だけ変位する。図 1 (c) より、微小体積の変形

にともなう、 $\delta \vec{r}$ が $\delta \vec{r}'$ に変化する時、 δr が十分小さい場合には、式(1)が得られる。

$$\delta \vec{r}' - \delta \vec{r} = \delta \vec{Q} \approx A \delta \vec{r} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式(1)中の $\delta \vec{Q}$ は、微小体積の変形にともなうEBSD図形の変位に関係する。また、式(1)中の行列 A は、位置 M における変形を記述するもので、以下では「変位勾配行列」と表記し、その各成分は変位勾配を用いて式(2)で与えられる。添字(1, 2, 3)は、それぞれ図1(a)に示す機械座標系の(RD, TD, ND)に対応する。

$$a_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \bigg|_{\vec{R}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

変形の有無によるEBSD図形の移動については、図1(d)による幾何学的考察を行うべきであるが、位置 M において無変形状態のEBSD図形を得ることは事実上不可能である。そこで、ここでは位置 M と比較して無変形とみなせる位置からのEBSD図形を利用するとともに、一次電子線照射位置の移動にともなうEBSD図形の移動量を、試料傾斜角度・投影面取付角度・EBSD図形中心位置から幾何学的に算出し、照射位置の移動に対する補正を行った。以上の議論から、本手法において注意すべき点は、式(1)の近似が成立する微小変形に限られることと、測定点の属する結晶粒内に、無変形とみなせる領域が必要なことである。

次に、図1(d)において、ベクトル $\delta \vec{r}'$ を延長し、その終点が投影面に達した点を P' として、位置 M から位置 P' に至るベクトルを $\vec{r}'$ とする。その倍率でベクトル $\delta \vec{r}$ を延長し、これを $\vec{r}$ とすれば、その終点は一般に投影面とは異なる位置にあり、この終点から投影面に至るベクトル $\lambda \vec{r}$ によ

て、式(1)から式(3)が得られる。

$$\vec{q} = A \vec{r} - \lambda \vec{r} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式(3)中の $\vec{q}$ ならびに位置 M から位置 P に至るベクトル $\vec{r}^s$ は直接測定可能であり、 $\vec{r}$ は厳密には直接測定不可能であるが、微小変形では $1 + \lambda \approx 1$ と近似して良いことから、式(4)が得られる。

$$\vec{r}^s = (1 + \lambda) \vec{r} \approx \vec{r} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式(4)を式(3)に代入し、 a_{ii} に対する λ を無視せず記述した後に λ を変数消去することで、式(5)、(6)が得られる。

$$r_3^s q_2 - r_2^s q_3 \approx r_2^s r_3^s (a_{22} - a_{33}) + r_3^s r_1^s a_{21} + r_3^s a_{23} - r_1^s r_2^s a_{31} - r_2^s a_{32} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$r_1^s q_3 - r_3^s q_1 \approx r_3^s r_1^s (a_{33} - a_{11}) + r_1^s r_2^s a_{32} + r_1^s a_{31} - r_2^s r_3^s a_{12} - r_3^s a_{13} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式(5)、(6)から求まる量は、変位勾配行列の9成分のうち、 a_{12} , a_{21} , a_{23} , a_{32} , a_{31} , a_{13} , $a_{11} - a_{33}$, $a_{22} - a_{33}$ の8成分である。ここでは、EBSD図形内に24個の注目領域を設け、それぞれにおけるEBSD図形移動量を算出し、変形勾配行列 A に関する上記8項をフィッティングによって求めた。

各注目領域におけるEBSD図形移動量の計算には、位相限定相関法¹¹⁾を用いた。この方法では、2個の画像からFourier変換によって計算された位相限定相関関数のピークを検出することで、画像の変位量がサブピクセルの精度で求められる。ここで、図1では、投影面上の注目領域内に存在する極の位置を P として、これが移動する状況が示されているが、上記の方法もしくは相互相関法^{4)~8)}によってEBSD図形の移動量を直接求める場合には、ベクトル $\vec{r}_s$ が晶帯軸に平行であるとの制限を受けない。よって、ここでは $\vec{r}_s$ を

Fig. 1 Schematic illustration for measurement of local deformation by EBSD. ((a) Configuration of specimen, primary electron beam and screen, (b) Shift of Kikuchi bands due to deformation, (c) Deformation of infinitesimal volume and deflection of zone axis, (d) Vectors which characterize pattern shift on screen)

一次電子線照射位置から注目領域中央へ向かうベクトルとして計算した。

最後に、上記の方法で求めた変位勾配行列要素 a_{ij} に対して、式(7)からひずみ(式(8))ならびに回転テンソル(式(9))を計算した。

$$a_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Big|_{\vec{r}} = e_{ij} + w_{ij} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Big|_{\vec{r}} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \Big|_{\vec{r}} \right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 2 Cross-sectional scanning ion micrograph of specimen-A.

Fig. 3 Three-dimensional images of specimen-A reconstructed by the serial sectioning images of Fig. 2. ((a) Cu+Cu₆Sn₅, (b) Cu+Cu₆Sn₅+whisker+root grain, (c) Cu+Cu₆Sn₅+grain boundary of Sn)

$$w_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Big|_{\vec{r}} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \Big|_{\vec{r}} \right) \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし、変形勾配行列の9要素のうち、決定可能な量は前述の8項であることから、式(8)、(9)によって求まるものについても $e_{11}-e_{33}$, $e_{22}-e_{33}$, e_{12} , e_{23} , e_{13} , w_{23} , w_{13} の8項である。このことは、材料が等方的に膨張・収縮する際にはEBSD図形が移動せず、菊池線の幅が変化するのである一方、本手法ではその変化が評価されていないことに起因する。

4. 結 果

4. 1 銅-スズ金属間化合物ならびにウィスカの形態

図2は、試料-Aのめっき皮膜/基板界面周辺における断面走査イオン像であり、左右下端の正方形穴は、定点観察のためにFIBで導入されたものである。走査イオン像では、結晶方位によって二次電子の発生量が変化し、本系において最も軽い元素で構成される銅基板からの発生量が最も多く、スズめっき皮膜からのそれは少ない。一方、Cu₆Sn₅からの二次電子発生量は、結晶方位の変化によらずほぼ一定であることから、走査イオン像ではCu₆Sn₅の識別性が高い。

Cu₆Sn₅は、室温保持によってめっき皮膜/基板界面に発生し、めっき皮膜側に成長するが、基板側への成長は認められない。また、図2をはじめとする一連の走査イオン像において、すべてのCu₆Sn₅はスズの結晶粒界に接していた。Cu₆Sn₅の発生にともない、この近傍の銅基板内で走査イオン像の輝度変化(図2中央右)が見られるが、めっき皮膜側ではこのような輝度変化が観察されない。

図3は、図2をはじめとする一連の走査イオン像から作成された、めっき皮膜/基板界面周辺の三次元形態である。図3(a)より、Cu₆Sn₅は界面で不均一に発生し、粒状に成長していることが分かる。図2より、スズの結晶粒は粒径約1 μmの等軸粒であるが、図3(b)に示すウィスカの根元結晶粒は、めっき面内でz方向に成長している。また、一連の走査イオン像において見られた、Cu₆Sn₅とスズの結晶粒界とが接している状況は、図3(c)によって確認される。

Fig. 4 Kernel average misorientation maps of specimen-B in the vicinity of Cu₆Sn₅ grains. ((a) Cu, (b) Sn)

4. 2 めっき皮膜/基板界面近傍の変形

図4は、試料-Bの Cu_6Sn_5 周辺で得られた Kernel Average Misorientation (KAM) 像である。KAM 像は、各点での方位変化量を可視化したもので、ここではある点とそれに隣接する点との間で結晶方位差を計算し、すべての隣接点に対する計算結果の平均値に対して、 $0-3^\circ$ のものを表示した。塑性変形が起こり、結晶方位が徐々に回転する領域では、方位変化に分布が生じることから、KAM 像では局所的な塑性変形が可視化されていると考えれば、図4(a)において、 Cu_6Sn_5 の近傍で銅が塑性変形していることが分かる。一方、スズめっき皮膜側の KAM 像(図4(b))では、 Cu_6Sn_5 の発生に起因する KAM 値の変化、すなわち塑性ひずみは確認されない。

図5は、試料-Bの無変形領域ならびに Cu_6Sn_5 粒子近傍の銅が示す EBSD 図形と、両者の変化を検出した結果である。図5(a), (b)中の白線は、3.2節で述べた24個の注目領域のうち12番目を示し、両者から計算された位相限定相関関数(図5(c))は、(a)を基準とした(b)の移動量ならびに方向を表す。図5(d)は、24個の注目領域について変位を計算した結果であり、移動量を強調するために、矢印の長さは実際の移動量の3倍とした。ここで用いた位相限定相関法は、画像の平行移動量を高精度で検出することに適している一方、画像の回転を考慮していない。しかし、注目領域を多数設けることにより、図5に見られる EBSD 図形の回転は、各注目領域での画像変位の集積として表現可能であることが分かる。

図6は、上記の方法で計算された銅基板側のひずみ・回転テンソルである。この場合の変形では、ひずみよりも回転の

値が大きく、これは図5において、EBSD 図形の回転が顕著に見られたことに対応する。 Cu_6Sn_5 の近傍約300 nmでは、変形量が大きく、かつ EBSD 図形が急激に不鮮明となり、画像解析による変位量計算ならびにテンソルのフィッティング計算が適切に行われなかったため、ここではその結果を不良点として削除した。回転は、 Cu_6Sn_5 近傍1-1.5 μm の領域で顕著に生じているが、ひずみの量はこれに比べて小さく、せん断ひずみ e_{23} が、 Cu_6Sn_5 近傍約500 nmの領域で有意な変化を示す。

5. 考 察

5. 1 銅-スズ金属間化合物の形態とウィスカとの関係

図2, 3より、 Cu_6Sn_5 はめっき皮膜/基板界面で不均一に発生する一方、スズ-鉛めっきの場合には Cu_6Sn_5 が均一に発生し^{1)~3)}、ウィスカの成長が抑制される¹²⁾。図3(c)では、すべての Cu_6Sn_5 がスズの粒界に接していることから、スズめっき皮膜の場合、スズの結晶粒界は Cu_6Sn_5 の核発生に対して、極めて強い優先核生成サイトとして働くと考えられる。

Cu_6Sn_5 の発生は体積膨張をとまうため³⁾、これらの間に存在するスズには、圧縮ひずみが導入される。スズめっき皮膜の厚さが5 μm 以上で、 Cu_6Sn_5 が十分に成長し、事実上成長が停止した場合、その厚さは約1 μm に留まっている^{1)~3)}。一方、スズめっき皮膜の厚さが1 μm 前後の場合、 Cu_6Sn_5 の発生によって生じる変形は、めっき皮膜の表面に

Fig. 5 Shift of EBSD pattern due to deformation of copper of specimen-B in the vicinity of Cu_6Sn_5 grains. ((a) EBSD pattern from the deformation-free volume, (b) EBSD pattern from the deformed volume, (c) Phase-only correlation function calculated from the ROIs in (a) and (b), (d) Distance ($\times 3$) and direction of pattern shift in each ROI)

Fig. 6 Strain and rotation tensor obtained by Wilkinson method. ((a) Diagonal elements of strain tensor, (b) Off-diagonal elements of strain tensor, (c) Elements of rotation tensor)

まで及び、かつその影響は長期にわたるため、ウィスカが顕著に成長すると考えられる。さらに、 Cu_6Sn_5 の発生が不均一であれば、スズめっき皮膜内部の応力分布が不均一となるため、応力勾配に沿ったスズ原子の移動、すなわち応力誘起拡散により、低ひずみ領域へスズ原子が集積する。この時、スズ原子が集積したスズ結晶粒表面の酸化皮膜が脆弱、すなわち表面エネルギーがある値よりも小さい場合、表面張力に抗してウィスカが成長すると考えられる¹⁾。つまり、ウィスカの発生・成長を抑制するためには、スズの残留応力の分布ならびに不均一性が上記の特徴を示さないことが必要であり、そのための具体例としては、スズめっき皮膜の厚さを向上させる他に、スズの結晶粒を極めて大きく、もしくは小さくすることが有効であろう。但し、これはスズめっき皮膜が外力による変形を受けず、静置される場合に有効な対策である。スズめっきを施した端子が嵌合され、スズが大きく塑性変形を受ける場合には、局所的に膜厚が変化し、室温での回復・再結晶によって結晶粒の寸法が変化するため¹⁾、その有効性が消失すると考えるべきである。

ここで用いためっき条件によれば、スズめっき皮膜を構成する結晶粒は、直径約 $1\mu\text{m}$ の柱状晶となるため、膜厚が $1\mu\text{m}$ の場合、結晶粒は粒径約 $1\mu\text{m}$ の等軸粒に近い。これに対して図 3 (b) は、ウィスカ根元結晶粒 (以下「根元結晶粒」と表記) がめっき皮膜面で z 方向に約 $5\mu\text{m}$ まで伸張していることを示す。このことから、上記の応力誘起拡散によって、スズ原子が根元結晶粒へ集積すると、表面方向への膨張、すなわちウィスカの成長が起こるだけでなく、皮膜面内の粒界移動が起こることが分かる。根元結晶粒に隣接する結晶粒が、根元結晶粒へスズ原子を供給すると、根元結晶粒における原子空孔が減少し、隣接結晶粒の原子空孔が増加する。この時、原子空孔は熱平衡空孔値へ復帰するため、根元結晶粒では原子空孔の増加、すなわち結晶粒の膨張が起こり、隣接結晶粒では原子空孔の消滅、すなわち結晶粒の収縮が起こる。根元結晶粒の膨張がめっき皮膜表面方向へ起こる場合は、ウィスカの成長となり、これが皮膜面内で起こる場合は、図 3 (b) の様な粒界移動となる。両者の速度については、ウィスカの成長距離が粒界移動距離よりも大きいことから、前者よりも後者の方が遅いか、もしくは根元結晶粒の成長が早期に停止している可能性がある。

皮膜面内の粒界移動が停止する原因としては、スズと Cu_6Sn_5 との間に形成される整合・非整合界面が挙げられる。根元結晶粒がめっき皮膜面内で成長し、 Cu_6Sn_5 に接すると、両者の結晶方位によって整合もしくは非整合界面が形成され、前者の場合には、整合ひずみ場が形成される。粒界の挙動は、この関係に影響を受けると考えられるが、これを詳細に調査するためには、EBSD もしくは透過電子顕微鏡を用いた方位解析が必要となる。しかし、現段階では Cu_6Sn_5 から発生する EBSD 図形が極めて不明瞭であり、熱・変形等の加工変質を与えることなく透過電子顕微鏡観察用薄片を作製することが困難である。前処理方法を検討し、結晶方位を正確に求めることについては、今後の課題としたい。

5. 2 金属間化合物の発生に伴う変形

既報³⁾ より、スズめっき皮膜中の Cu_6Sn_5 の発生は体積膨

張をとともうため、 Cu_6Sn_5 の結晶粒に隣接するスズには圧縮ひずみが蓄積されるとともに、 Cu_6Sn_5 直下の銅においても変形が起こる。図 2, 4 より、銅の変形は走査イオン像の輝度変化ならびに結晶方位の変化として明瞭にとらえられるが、有意なスズの変形は確認できない。銅基板側の輝度変化は、アルゴンイオン線による断面加工を行った試料でも確認されたことから、ミクロトーム加工によって導入された加工変質ではないと考えられる。スズの残留応力測定¹⁾ より、スズめっき皮膜の厚さが $1\mu\text{m}$ の場合には、数十 MPa の圧縮応力が存在し、めっき皮膜の厚さが $10\mu\text{m}$ の場合には、ほぼ無応力である。このことから、 Cu_6Sn_5 近傍のスズには弾性ひずみが蓄積されているものの、EBSD 測定前処理の断面作製によって、弾性ひずみが開放された可能性がある。また、スズが塑性変形を受けると、室温で回復・再結晶が起るため¹⁾、 Cu_6Sn_5 の発生にともなって導入された塑性ひずみ、すなわち転位の多くは、その場で消滅している可能性が指摘される。

上記のように、スズの弾性ひずみに関しては、その不均一性を直接測定することが困難である一方、銅の変形が不均一であることから、スズの変形についても不均一性が存在すると思われる。図 6 より、 Cu_6Sn_5 近傍の銅に導入された変形は、弾性ひずみよりも回転が主であるとともに、弾性ひずみについてはせん断成分中の e_{23} が顕著な変化を示す。回転成分は、変形によって導入された転位が活動・配列することによって生じるものであり、塑性変形量に対応する量と解釈できる。また、せん断変形のうち、最も顕著な変化を示す e_{23} は、最大で 1% であり、これは式 (1) の近似が成り立つ微小変形領域を超えていると考えられる。しかし、変形の様式としては、この領域が RD 方向から見て時計回りの回転をとともうせん断変形を受けたと推測され、今後は Cu_6Sn_5 周辺の変形を二次元ならびに三次元的に評価することで、変形の不均一性をより詳細に議論することが可能となるであろう。

6. 結 論

銅基板上のスズめっき皮膜を例に挙げ、めっき皮膜/基板界面の形態ならびに変形の不均一性について、走査顕微鏡法を用いて調査した。これらの不均一性は、ウィスカ発生の主要因と考えられており、その機構を解明する上で重要となる、以下の結論を得た。

- 1) ダイヤモンド刃による切削加工と走査イオン像による観察を繰り返すことで、 Cu_6Sn_5 ・スズの結晶粒界・ウィスカ+根元結晶粒の形態を三次元可視化することが可能である。
- 2) Cu_6Sn_5 は、スズの結晶粒界で優先的に発生し、不均一に粒状成長する。
- 3) 根元結晶粒にスズ原子が流入すると、ウィスカの成長とともに、めっき皮膜面内での粒成長、すなわちスズの粒界移動が起こる。
- 4) 走査イオン像ならびに KAM 像において、スズの変形は観察されないが、銅の不均一変形は明瞭に観察されることから、スズめっき皮膜についても不均一なひずみ場が存在すると思われる。
- 5) EBSD 法によるひずみ解析により、微小変形の際の弾

性ひずみならびに回転テンソルが求められる。

- 6) Cu_6Sn_5 の発生により, その近傍の銅には, せん断ひずみならびに塑性変形にともなう結晶回転が導入される。

(Received June 27, 2008 ; Accepted September 22, 2008)

文 献

- 1) K. Murakami, M. Hino, M. Takamizawa and K. Nakai ; *J. Jpn. Inst. Metals*, **72**, 168 (2008) (in Japanese).
- 2) M. Takamizawa, T. Naka, M. Hino, K. Murakami, Y. Mitooka and K. Nakai ; *J. Jpn. Inst. Metals*, **72**, 229 (2008) (in Japanese).
- 3) K. Murakami, M. Okano, M. Hino, M. Takamizawa and K. Nakai ; *J. Jpn. Inst. Metals*, **72**, in print (2008) (in Japanese).
- 4) A. J. Schwartz, M. Kumar and B. L. Adams ; *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, p. 231 (Kluwer Academic, 2000).
- 5) A. J. Wilkinson ; *Scripta Mater.*, **44**, 2379 (2001).
- 6) A. J. Wilkinson, G. Meaden and D. J. Dingley ; *Ultramicroscopy*, **106**, 307 (2006).
- 7) A. J. Wilkinson, G. Meaden and D. J. Dingley ; *Mater. Sci. and Tech.*, **22**, 1271 (2006).
- 8) A. J. Wilkinson ; *App. Phys. Lett.*, **89**, 241910 (2006).
- 9) G. Miyamoto, A. Shibata, T. Maki and T. Furuhashi ; *Proc. 1st Int. Symp. on Steel Sci.*, p. 179 (The Iron and Steel Inst. of Japan, 2007).
- 10) J. R. Kremer, D. N. Mastrorade and J. R. McIntosh ; *J. Struct. Biol.*, **116**, 71 (1996).
- 11) K. Takita, T. Aoki, Y. Sasaki, T. Higuchi and K. Kobayashi ; *IEICE Trans. Fundament.*, **E 86-A**, 1925 (2003).
- 12) R. Kawanaka, S. Nango, T. Hasegawa and M. Ohtani ; *J. Jpn. Assoc. for Crystal Growth Coop.*, **10**, 148 (1983) (in Japanese).