

(様式第4号)

鉛フリーはんだ Sn-0.7Cu-xNi 中の(Cu,Ni)₆Sn₅ 金属間化合物の結晶構造および Cu、Ni 原子状態の同定

Identifications of Cu, Ni atoms and crystallography of (Cu,Ni)₆Sn₅ in lead-free solder Sn-0.7Cu-xNi

野北和宏¹、末永将一²、大谷亮太³、隅谷和嗣³

Kazuhiro Nogita¹, Shoichi Suenaga², Ryota Ohtani³, Kazushi Sumitani⁴

クイーンズランド大学¹、日本スペリア社²、九州シンクロトロン³

The University of Queensland¹, Nihon Superior Co. Ltd.², SAGA Light Source³

1. 概要

鉛フリーはんだにおいて、Cu₆Sn₅ は重要な金属間化合物である。Cu₆Sn₅ は固体において二つの結晶構造を有する。すなわち、186°C以上の温度での六方晶 eta-Cu₆Sn₅ からそれ以下の温度での単斜晶 eta'-Cu₆Sn₅ へ固相変態を起こす。本研究では、九州シンクロトロンの BL15 において、XRD および XAFS 測定により、Cu_{6-x}Ni_xSn₅ 中の Ni による結晶構造への影響および Cu と Ni 原子構造を調べた。

Cu₆Sn₅ is the key intermetallic compound for lead-free solders. The Cu₆Sn₅ has two crystal structures in the solid state, with an allotropic transformation occurring at 186°C, from monoclinic eta'-Cu₆Sn₅ at lower temperatures to hexagonal eta-Cu₆Sn₅ at higher temperatures. In this study, the effects of Ni on crystallography and atomic/electronic structures surrounding Cu, Ni atoms in Cu_{6-x}Ni_xSn₅ had been studied using XRD and XAFS at BL15 in Kyushu synchrotron.

2. 背景と研究目的：

はんだの対環境性向上で特に重要な点は、基板の Cu とはんだ母体の Sn との界面に形成される数マイクロメートルの Cu₆Sn₅ 金属間化合物相の性状(厚さや界面粗さなど)をいかにして制御するかにかかっているといても過言ではない。はんだ接合の強度を支配するのは、接合部の Cu₆Sn₅ 金属間化合物であるため、その機械的性質や物性を知る必要がある。それと同時に、電子回路の小型化、高集積化および高電流密度化により、はんだ接合部 Cu₆Sn₅ 金属間化合物相の物性に関するナノレベルでの理解が不可欠となっている。

Cu₆Sn₅ 金属間化合物は、186°C以上の温度で六方晶、それ以下で単斜晶となり、固相変態を起こすことが知られている。固相変態による体積変化は約2%であり、この体積変化は、はんだ界面の接合性に多大なる影響を及ぼすことが懸念される。すなわち、固相変態により、界面にクラックが発生したり、歪エネルギーを蓄積し、接続信頼性を低下させる。極最近、申請者は、Sn-0.7Cu-xNi バルク試料を用いた TEM による結晶格子像観察および電子線回折図形実験によ

り、このバルク試料中の Cu₆Sn₅ が (Cu,Ni)₆Sn₅ になることにより、高温安定相の六方晶が室温でも安定化し、単斜晶への固相変態を抑制することを発見した[1]。すなわち、Cu₆Sn₅ 中の微量 Ni の存在が、はんだ接合部のクラックの発生を抑制する可能性を示した。この現象は、鉛フリーはんだの接続信頼性の向上に大きな影響を与えるものであるため、工業的に非常に重要な発見である。しかしながら、この固相変態抑制の詳細なメカニズムはまだ解明されておらず、特に微量添加 Ni の (Cu,Ni)₆Sn₅ 中の原子状態および結晶構造安定化の閾値などを解明する必要がある。

よって、本研究の目的を、「鉛フリーはんだ Sn-0.7Cu-xNi 中の (Cu,Ni)₆Sn₅ 金属間化合物の結晶構造および Cu、Ni 原子状態の同定」とした。

3. 実験内容：

XRD測定：

粉末状試料5試料(0, 2, 4, 6, 8at%Niの計5試料)の測定を行う。供試材を表1に示す。試料はキャピラリーに封入して、粉末回折を行う。

入射エネルギーは8 keVとする。測定はデバイシェラーカメラにて、 $20-70^\circ$ の範囲で行う。

実験手順を以下に示す。

- ① 試料ホルダー（キャピラリー）に試料をマウントする。
- ② デバイシェラーカメラにより測定する。
- ③ 測定後、試料を取り替えて、②、③と同じ測定を行う(測定条件は同じ)。
- ④ 回折データを画像処理により数値化する作業をビーム担当研究者による支援を得て行い、リートベルト解析を行う。

表 1 供試材

1	Cu_6Sn_5
2	$\text{Cu}_{5.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sn}_5$
3	$\text{Cu}_5\text{Ni}_1\text{Sn}_5$
4	$\text{Cu}_{4.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}_5$
5	$\text{Cu}_4\text{Ni}_2\text{Sn}_5$

XAFS測定：

本研究では、 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 金属間化合物中に含まれる元素CuおよびNi 周囲の局所構造を観測する。そのため、元素CuおよびNi のK 端付近のXAFS 測定を行う。元素Niのドーパ量の異なる試料を5個について測定する。試料は粉末状であり、透過法で行う。

実験手順を以下に示す。

- ① 粉末試料をBN粉末に混ぜ、透過用試料成形体試料を作成する。
- ② 標準試料にて元素NiおよびCuの吸収カーブを測定し、スペクトル形状を確認する。
- ③ 吸収カーブを確認した後、XAFS測定を行う。
- ④ 測定後、試料を取り替えて、③、④と同じ測定を行う(測定条件は同じ)。

4. 結果、および、考察：

図1に各試料のX線回折ピークを、 $2\theta=35-45^\circ$ の範囲で示す。結晶構造が低温安定相である単斜晶の場合、この回折角度範囲に弱い反射が現れる。図1から明らかなように、Niが存在しない Cu_6Sn_5 試料では、単斜晶に起因した弱いピークが確認された。一方、Ni添加試料は、全てのNi添加量において、単斜晶に起因した反射は確認されず、高温安定相である六方晶構造が明確に示された。よって、Niによる Cu_6Sn_5 の高温六方晶構造での安定化現象がより詳細に理解された。また、各ピークの角度がNi添加量に依存して高角度側へシフトしており、Ni添加

による格子定数の変化が確認された。

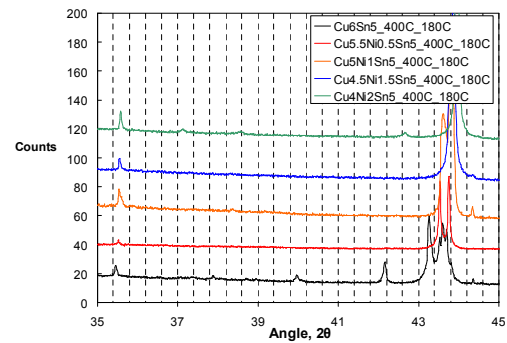


図1 各試料のXRDプロファイル

図2にCuのXAFSプロファイルを示す。Cu-K吸収端はNi添加により低エネルギー側へ系統的にシフトしていた。

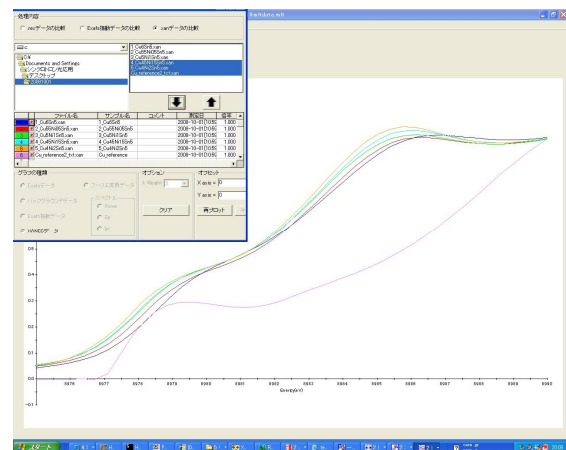


図2 各試料のCu-K線吸収端のプロファイル

5. 今後の課題：

XRD: SnとCu基板の間に形成した Cu_6Sn_5 を板材として測定する。
XAFS: Snの原子構造の測定および、SnとCu基板の間に形成した Cu_6Sn_5 を板材として測定する。

6. 論文発表状況・特許状況

本実験結果を Acta Materialia に投稿予定。

7. 参考文献

[1] K. Nogita and T. Nishimura, Scripta Materialia 59 (2008) 191-194.

8. キーワード

・XRD

X線が結晶格子によって回折される現象を利用して物質の結晶構造を調べ、結晶内部で原子がどのように配列しているかを決定する手法。

