

Cu/Sn 系金属間化合物の変形特性評価のための  
材料試験法に関する研究

Study on Materials Testing Methods for Evaluating Deformation  
Characteristics of Cu/Sn Intermetallic Compounds

2021 年 3 月

黒沢 憲吾



## 目次

<b>第1章 序論</b> . . . . .	1
1・1 微細はんだ接合部の強度信頼性	1
1・2 Cu/Sn 系 IMCs の変形特性に関する研究の動向	5
1・3 本研究の目的・論文構成	9
<b>第2章 微小複合材料型はんだ試験片を用いた Cu/Sn 系 IMCs の引張変形特性評価</b> . . . . .	12
2・1 緒言	12
2・2 微小複合材料型はんだ (MCS) 試験片	13
2・2・1 MCS 試験片の作製方法	13
2・2・2 MCS 試験片の断面構造	16
2・2・3 MCS 試験片断面における IMCs 層の面積比と熱処理時間の関係	17
2・3 MCS 試験片の引張試験	20
2・3・1 試験装置および負荷条件	20
2・3・2 引張試験結果	22
2・4 Cu/Sn 系 IMCs の引張応力-ひずみ関係の推定	25
2・5 結言	31
<b>第3章 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価</b> . . . . .	32
3・1 緒言	32
3・2 実験方法および解析方法	33
3・2・1 銅-はんだ接合体のせん断試験	33
3・2・2 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA	35
3・2・3 材料モデル	37

---

3・3	せん断試験の実験・FEA 結果および考察	40
3・3・1	せん断試験 FEA のシミュレーション精度	40
3・3・2	Cu/Sn 系 IMCs の第 1 主ひずみとせん断ひずみの発達挙動	43
3・3・3	はんだ接合部観察による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価	48
3・4	結 言	51
<b>第4章</b>	<b>複合材料型銅線試験片を用いた <math>\text{Cu}_3\text{Sn}</math> の高温引張特性の評価</b> . . . . .	<b>53</b>
4・1	緒 言	53
4・2	実験方法	55
4・2・1	複合材料型銅線 (CCW) 試験片の作製方法	55
4・2・2	引張試験方法	59
4・3	引張応力-ひずみ関係	61
4・4	引張試験後の CCW 試験片の様相	65
4・5	$\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係の導出	69
4・6	結 言	74
<b>第5章</b>	<b>マイクロインデンテーション試験による <math>\text{Cu}_3\text{Sn}</math> のクリープ特性評価</b> . . . . .	<b>76</b>
5・1	緒 言	76
5・2	実験方法	78
5・2・1	$\text{Cu}_3\text{Sn}$ バルク試料	78
5・2・2	マイクロインデンテーション試験方法	82
5・3	マイクロインデンテーション試験結果	84
5・3・1	マイクロインデンテーション試験①	84
5・3・2	マイクロインデンテーション試験②	91
5・4	クリープ則の応力指数の推定	94
5・5	結 言	99

---

---

第6章 総括	100
6・1 結論	100
6・2 展望	106
参考文献	107
図表一覧	113
研究業績一覧	117
謝辞	120

# 第1章 序論

## 1・1 微細はんだ接合部の強度信頼性

線膨張係数が異なる部材がはんだで接合されている電子実装基板では、電源のON-OFFによる自己発熱や、使用環境の変化などにより周辺温度が変動すると、はんだ接合部に熱応力が生じる。これが繰返された場合には、はんだ接合部にき裂が発生し、熱疲労破壊に至ることがある。このような疲労破壊による通電不良は、高い安全性が要求される輸送機器や機械構造物が電子制御されている現状では、重大事故につながる恐れがある。このため、はんだ接合部の強度信頼性を確保することが必須となっている。

現在、はんだ接合部の強度信頼性は、有限要素解析（FEA）の結果に基づき評価されている。すなわち、はんだ接合部の強度信頼性評価の精度は、FEAの精度に大きく依存している。このため、はんだ接合部のFEAの高精度化を目的として、はんだ材の変形を正確にシミュレーションするための構成モデルに関する研究<sup>[1-3]</sup>が、これまでに数多くなされている。例えば、Baiら<sup>[1]</sup>はAnandモデルにひずみ速度の関数を導入することを試みている。Chen.XとChen.G<sup>[2]</sup>は、繰返し非弾性構成モデルであるChabocheモデルを用いてFEAの高精度化を図っている。Dubeら<sup>[3]</sup>は、微細構造依存性を示す数値モデルを考慮し、粘弾性構成モデルの高精度化を図っている。また、新製品開発競争の激しい電子機器では、設計・開発期間の短縮化も求められるため、構成モデルの高精度化とそれを用いたFEAの高速化を同時に目指す研究もなされている。例えば、Kobayashiら<sup>[4]</sup>は、非弾性ひずみ速度が過渡部分と定常部分から成る分離型構成式を用意し、その応力積分を陰解法で実行可能とする計算プログラムを作成することで、FEAソフトウェアABAQUSを用いたSn-3.5wt%Ag-0.5wt%Cuはんだ接合部の変形シミュレーションの高精度化と高速化を図っている。Ohguchiらは、種々の鉛フリーはんだ材の変形シミュレーションに適用可能な弾・塑・クリープ分離型の構成モデルを構築<sup>[5]</sup>すると共に、やはりその応力積分を陰解法で実行可能とする計算プログラムを作成して、汎用FEAソフトウェア

---

ANSYS用の高速・高精度ソルバを開発している<sup>[6]</sup>。また彼らは、提案した構成モデルの材料定数を速やかに導出することができる弾・塑性・クリープ特性の迅速評価法<sup>[7,8]</sup>を提案し、FEA実行までに要する期間の短縮化も図っている。

同じくはんだ接合部のFEAの高精度化を目的として、はんだ接合部の変形特性を的確に評価するための研究も行われている。特に、はんだ接合部の微細化が進んでいる近年は、微小はんだの変形特性の評価を試みるものが増えている<sup>[9-12]</sup>。例えば、Zimprich<sup>[9]</sup>らは、微小はんだ接合部を有する接合体試験片を用いた引張試験を実施して、実際のはんだ接合部の引張強さや破断伸びを推定し、それらの特性に対する試験片サイズの影響を調査している。Yinら<sup>[10]</sup>は銅線-はんだ接合体試験片を用いて引張クリープ試験を実施し、そのクリープ特性に対する接合部サイズの影響について考察している。また最近では、はんだ接合部の変形特性を直接評価することを目標として、インデンテーション試験（圧子押し込み試験）による非弾性変形特性評価に関する研究<sup>[13-16]</sup>も行われている。例えば、Takitaら<sup>[14]</sup>は、はんだ材のクリープ特性をインデンテーション試験で正確に評価するために、インデンテーション試験における応力の算出基準面積について、FEAによる数値実験を実施して考察している。そして、その考察結果に基づき、圧子の深さ保持過程を設けた、新たなインデンテーション試験法を提案している。

先述のように、近年は、はんだ接合部の微細化が進んでいる。これは、IoTや第5世代移動通信システム（5G）などへの対応のために、電子機器のさらなる小型化・多機能化が求められ、その実現に向けて電子実装基板の高密度化が進んだことによる。これにより、代表的なはんだ実装法であるBall Grid Array（BGA）やLeadless Leadframe Package（LLP）では、はんだ接合部のサイズは数百  $\mu\text{m}$ のオーダーとなっている<sup>[17,18]</sup>。また、電子実装基板の基幹部品であるセラミックコンデンサは0201サイズ（ $0.25 \times 0.125 \times 0.125 \text{ mm}$ ）にまで小型化が進んでおり<sup>[19]</sup>、今後これを実装する際には、はんだ接合部の寸法は極めて小さくなることが予想される。そして、高密度化された実装基板では放熱が困難となり、温度が上昇し易くなるため、熱応力に起因するはんだ接合部の変形はよ

り大きくなる。すなわち、従来よりも微細化したはんだ接合部には、従来よりも厳しい負荷が作用することとなり、はんだ接合部の強度信頼性を確保することはより困難となる。

微細はんだ接合部の強度信頼性を確保する上では、Cu/Sn系金属間化合物（IMCs）の存在が大きな障害となる。Cu/Sn系IMCsは、電子部品の実装工程で電極・銅配線とはんだの界面に生じるもので、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の2層から成る<sup>[20-22]</sup>（図1-1参照）。その変形特性は脆性的であるため、いわゆる冶金学的切欠き効果により、はんだ接合部の強度信頼性を低下させる可能性があることは知られていた<sup>[23]</sup>。しかし、従来のはんだ接合部中でCu/Sn系IMCs層が占める体積割合は小さかったため、その存在がはんだ接合部の強度信頼性に与える影響は極めて小さいと考えられてきた。このことから、はんだ接合部の強度信頼性を評価するためのFEAでは、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ や $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の存在は考慮されてこなかった。

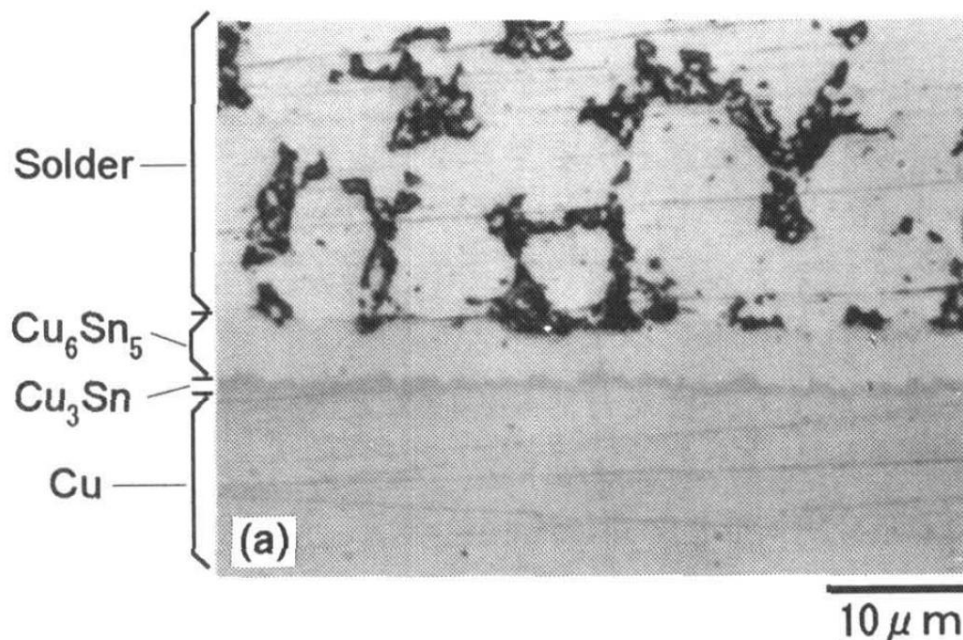


Fig.1-1 Microstructure of Cu-Sn intermetallic compound. Optical micrograph of the cross-sectional view of 63Sn-37Pb/Cu interface after heat treatment <sup>[21]</sup>.



一方、微細化が著しい現在のはんだ接合部中では、Cu/Sn系IMCsの体積割合は高く、その存在が強度信頼性におよぼす影響は無視できない状況となっている。実際に、微細はんだ接合部の破壊がCu/Sn系IMCs層で生じることが、これまでに報告されている<sup>[24-27]</sup>。例えば、Gaoら<sup>[25]</sup>は引張りやせん断をBGAパッケージに与えてはんだ接合部を破断させ、その破面解析により、破断を引き起こしたき裂がCu/Sn系IMCsとはんだの界面で生じたことを確認している。Shenら<sup>[26]</sup>はBGAパッケージの熱衝撃試験とそのFEAを実施し、熱衝撃によるき裂は、はんだ接合部中のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層で生じ、その層内を伝播することを明らかにしている。また、Tianら<sup>[27]</sup>は、BGA接合体試験片に熱サイクルを与えると、熱サイクル数の増加に伴いCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層が成長し、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層に沿ってき裂が進展し易くなることを明らかにしている。

このようにCu/Sn系IMCs層の存在は、微細はんだ接合部の強度信頼性に影響を及ぼすものであるため、微細はんだ接合部の強度信頼性を的確に評価するには、Cu/Sn系IMCs層の存在を考慮したFEAを実行しなければならない。そして、それを実現するには、Cu/Sn系IMCsの変形特性を明らかにすることが必須となる。

## 1・2 Cu/Sn系IMCsの変形特性に関する研究の動向

微細はんだ接合部の強度信頼性を的確に評価する上で、Cu/Sn系IMCsの変形特性を把握することが必須であることは多くの研究者が認識しており、その調査を試みた研究が、これまでも数多く存在する<sup>[28-32]</sup>。そのうち最も多いのは、銅の板材などをSnで接合し、その接合界面に生成されたCu/Sn系IMCs層の変形特性を評価したもので、その試験法としてはインデンテーション試験が採用されている(図1-2参照)。インデンテーション試験は、四角錘圧子や球圧子などを試料に押し込み、連続的に得られる時間一荷重一押し込み深さの関係から機械的特性を評価する方法である。Chromikら<sup>[28]</sup>はCu-Snの拡散対を用いて生成させたCu<sub>3</sub>Sn層とCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層においてナノインデンテーション試験を実施し、各IMCのヤング率を評価している。Dengら<sup>[29]</sup>も、Cu/Sn系IMCsのヤング率を評価するために、無酸素銅板上でSn-3.5Agはんだを熔融・凝固させ、銅とはんだの界面に生成させたCu<sub>3</sub>Sn層とCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層においてナノインデンテーション試験を実施している。近年では、これらのインデンテーション試験で得たCu/Sn系IMCsのヤング率を用いて、Cu/Sn系IMCs層を有する微細はんだ接合部のFEAを実行した研究例も存在する<sup>[33-38]</sup>。その中には、FEモデルのCu/Sn系IMCs層の形状や厚さを変えて、微細はんだ接合部の強度を確保する方法について検討した例<sup>[33,37]</sup>も存在する。

一方、インデンテーション試験以外の方法で、Cu/Sn系IMCsの変形特性を調査した

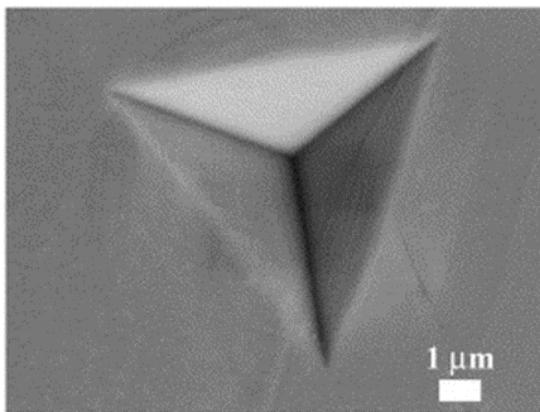


Fig.1-2 SEM image of indentations in Cu<sub>3</sub>Sn<sup>[29]</sup>.

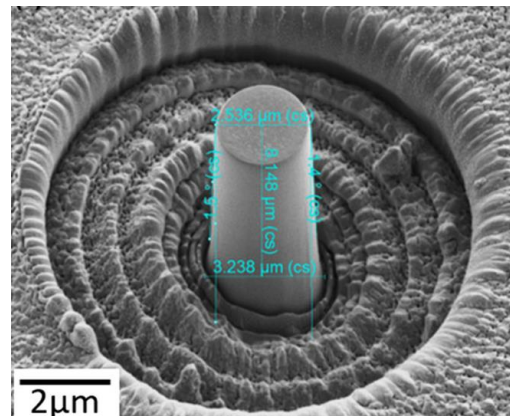


Fig.1-3 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> micropillar test specimen prepared by FIB<sup>[32]</sup>.

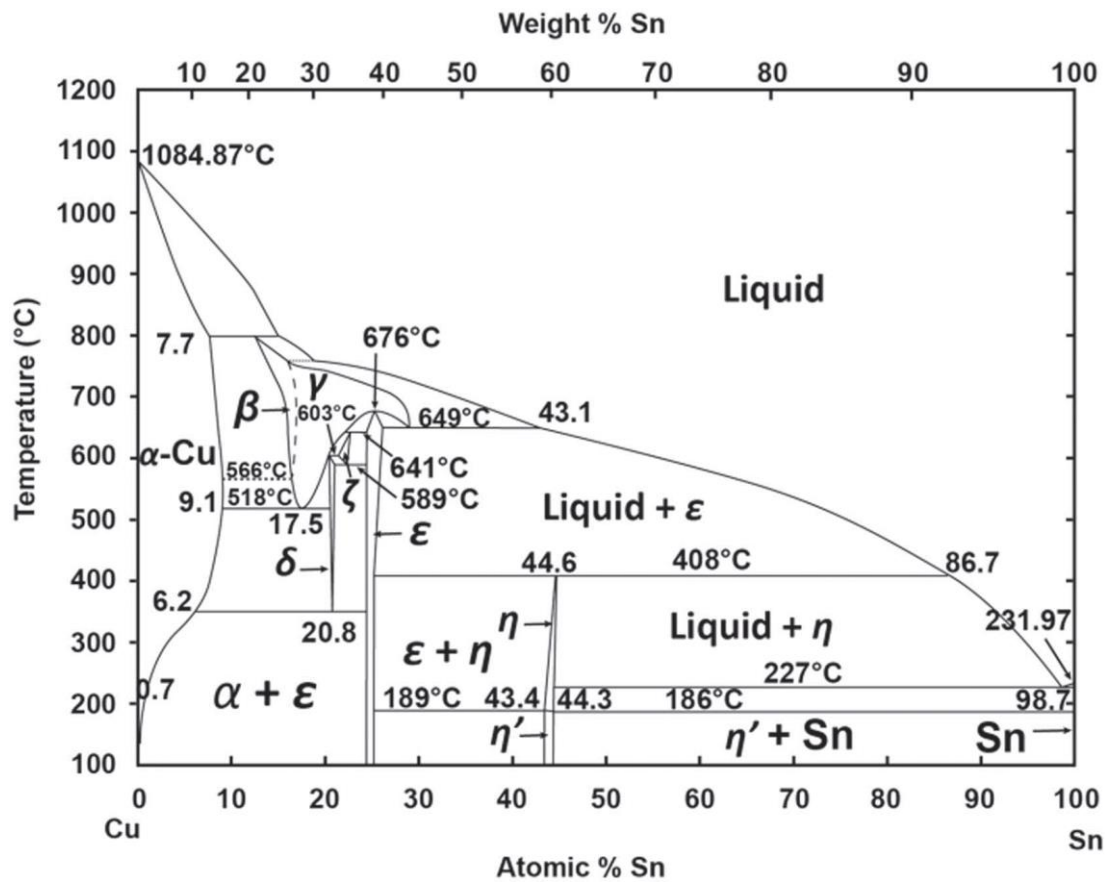
研究例も最近は見受けられる。例えば、Yu ら<sup>[32]</sup>は図 1-3 に示すマイクロピラー試験片の圧縮試験を実施し、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  の破断応力と破断ひずみは異方性を示すものの、それぞれの平均値が、約 2100 MPa と約 2%であることを示している。Jiang と Chawla<sup>[39]</sup>も同様の圧縮試験を実施して得た応力-ひずみ関係を用いて、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  の破断応力が  $1356 \pm 6$  MPa で、破断ひずみが  $1.37 \pm 0.18\%$ であることを示している。このように Cu/Sn 系 IMCs の変形特性に関する研究は、インデンテーション試験でヤング率を得るだけでなく、マイクロピラー試験片を用いた圧縮試験で応力-ひずみ関係を得るところにまで至っている。しかし、Cu/Sn 系 IMCs が脆性材料であることに加え、バルクから引張試験片を作製することが困難なこともあり、これまでに報告されている Cu/Sn 系 IMCs の変形特性に関する知見は、圧縮負荷で得られたものばかりである。

一般的に、脆性材料は圧縮には強く引張には弱い。すなわち、圧縮試験で得た Cu/Sn 系 IMCs の変形特性を用いて微細はんだ接合部の強度信頼性を評価した場合、強度を本来よりも高く見積もる可能性があり危険である。したがって、微細はんだ接合部の強度信頼性を的確に評価するためには、やはり引張試験で得た Cu/Sn 系 IMCs の変形特性、すなわち、引張応力-ひずみ関係が必要となる。

Cu/Sn 系 IMCs の変形特性を把握することは、微細はんだ接合部の強度信頼性評価とは別に、次世代パワー半導体のパワーモジュールへの実装を実現する上でも重要となっている。現在のパワーモジュールで使用されている Si 半導体チップの動作上限温度は約 423 K (150 °C) であり、ハイブリッド車などに搭載する際には冷却系の設置が必須となっている<sup>[40]</sup>。これに対して、SiC や GaN による次世代パワー半導体チップは、473 K (200 °C) を超える温度域でも低損失・高速での動作が可能という特長をもつ<sup>[41]</sup>。このことは、次世代パワー半導体チップのパワーモジュールへの実装は、現在、盛んに開発が進められている電動自動車において、冷却系の廃止・簡略化を可能にするため、電力消費削減のための軽量化に大きく貢献し得る技術になることを意味する。しかし、473 K (200 °C) 以上の温度域での使用が前提となる SiC や GaN 半導体チップの実装に、融

点が約 473 K (200 °C) の鉛フリーはんだは使用できない。また、現在の高融点はんだは多量の鉛を含むため、環境への配慮から使用を避けなければならない。さらに、その接合技術は、実装工程での各種部品の破損を防ぐために、接合温度は従来プロセスと同等に保つ一方で、チップ実装後の接合部には 473 K (200 °C) 以上の温度に長時間置かれても溶融することのない高融点が付与できる技術であることが求められている。

これを実現する新たな接合技術として、銅とスズの遷移的液相焼結 (Transient Liquid Phase Sintering: TLPS) を用いた接合技術が注目されている<sup>[42-46]</sup>。この技術は、スズの融点 503 K (230 °C) 付近の温度に銅とスズを加圧状態で置き、融点が 688 K (415 °C) の  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  と 949 K (676 °C) の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の 2 種類の Cu/Sn 系 IMCs から成る接合部を得るものである。このうち、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  は次世代パワー半導体チップの使用想定温度に長時間おかれると  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  に変態する<sup>[47]</sup>。また、図 1-4 に示す Cu-Sn 系状態図<sup>[48]</sup>では、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  が温度によって異なる結晶構造をとることがわかる。低温域では単斜晶系の  $\eta'$  相、463 K (190 °C) 以上の温度では六方晶系の  $\eta$  相として存在する。これらの変態は体積変化を伴うことから、接合部の強度信頼性を低下させる要因となり得る。一方、図 1-4 中の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は、低温から融点まで一貫して斜方晶系の結晶構造をとる。このため、TLPS による接合部は、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のみで構成されることが望ましく、そのような接合部を得るための研究がなされている<sup>[49-51]</sup>。しかし、その多くは接合メカニズムに関するものであり、この技術を実用化する上で最も重要ともいえる、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  接合部の強度信頼性について検討した例は見当たらない。このため、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  による接合技術の開発においても、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の変形特性を把握することは急務となっている。特に、次世代パワー半導体の使用想定温度となる 473 K (200 °C) 付近での変形特性の把握が極めて重要となっている。

Fig.1-4 Cu-Sn phase diagram <sup>[48]</sup>.

### 1・3 本研究の目的・論文構成

前節までに述べたように、微細はんだ接合部の強度信頼性を的確に評価するには、Cu/Sn系IMCs層の存在を考慮したFEAを実行しなければならない。これを実現するには、Cu/Sn系IMCsの引張応力-ひずみ関係が必要となる。しかし、そのための試験法すら未だ確立されていないのが現状である。また、はんだ接合部が受ける負荷は、主に温度変動による繰返し負荷であるため、種々の温度でのCu/Sn系IMCsの引張応力-ひずみ関係を把握しておく必要もあるが、これを室温以外の温度域で調査した例も見当たらない。

このことから本研究では、Cu/Sn系IMCsの引張応力-ひずみ関係を得るための試験方法と、室温以外の温度でCu/Sn系IMCsの変形特性を評価するための試験方法を開発することとした。そのために、まず、試験部外径が0.5 mmのSn-3.0wt%Ag-0.5wt%Cu (SACはんだ)製の微小試験片の外周にCu/Sn系IMCs層とCu層を設けた、複合材料型の試験片の作製を試みた。次いで、この試験片を用いた引張試験を実施して、Cu/Sn系IMCsの引張応力-ひずみ関係を導出することを試みた。その結果、これまでに報告例のない新たな知見が得られたため、FEAによる数値実験などを実施して、その妥当性について慎重に検討した。この後、複合材料型試験片を用いて、室温以外の温度域でのCu/Sn系IMCの引張応力-ひずみ関係を得るための方法について検討した。その際には、次世代パワー半導体のCu<sub>3</sub>Snによる接合部の強度信頼性について検討する上で必要となる、Cu<sub>3</sub>Snの473 K (200 °C)における引張応力-ひずみ関係の導出を試みた。また、473 K (200 °C)では、Cu<sub>3</sub>Snがクリープ変形する可能性がある。このため、Cu<sub>3</sub>Snのバルク材を作製し、それを用いたインデンテーション試験を473 K (200 °C)も含めた種々の温度で実施して、Cu<sub>3</sub>Snにおけるクリープ変形発生の可能性についても検討した。

本論文は、以上の成果をまとめたものであり、6章から構成されている。各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、本研究の背景と近年の研究動向および本論文の構成について述べている。研究背景として、高密度実装基板の微細はんだ接合部の強度信頼性を的確に評価するには、Cu/Sn系IMCsの変形特性、特に引張変形特性を把握することが必須となることを述べ、本研究の目的を示している。

第2章では、Cu/Sn系IMCsの引張変形特性を調査するために考案・作製した、SACはんだを母材とした微小複合材料型はんだ(MCS)試験片について述べる。次いで、MCS試験片の引張試験結果から、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張応力-ひずみ関係を導出するデータ解析法について述べる。そして、導出した引張応力-ひずみ関係を用いて、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の代表的な引張特性について述べる共に、これら2種類のIMCはいずれも材料非線形性を有する、すなわち塑性変形能を有する可能性があることを述べる。

第3章では、第2章で示すCu/Sn系IMCsの材料非線形性は従来にない新知見であることから、その妥当性について検討する。すなわち、Cu/Sn系IMCs層を有する銅-はんだ接合体のせん断試験とそのFEA、および接合体破面の観察・分析結果に基づき、Cu/Sn系IMCsの材料非線形性の有無について検討する。また、これらの検討結果に基づき、MCS試験片を用いてCu/Sn系IMCsの引張特性を評価する、材料試験法の有用性についても考察する。

第4章では、複合材料型試験片を用いて、室温以外の温度域、特に高温域でのCu/Sn系IMCの変形特性を評価するための方法について検討する。ここでは、次世代パワー半導体の接合材料としての実用化が期待されている、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の473 K (200 °C)における引張応力-ひずみ関係の導出を試みる。そのために新たに考案した、銅線の周りに一様な $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を配置した、複合材料型銅線(CCW)試験片の作製方法についても述べる。

第5章では、使用温度域が473 K (200 °C)以上となる次世代パワー半導体の接合材料として $\text{Cu}_3\text{Sn}$ を用いた場合、接合部の強度信頼性に大きく影響するクリープ変形が発生するの否かをインデンテーション試験で調査する。すなわち、荷重保持過程を含むマイクロインデンテーション試験を種々の温度で実施し、各温度における $\text{Cu}_3\text{Sn}$ にお

るクリープ変形発生の可能性について検討する共に、定常クリープ則の応力指数の導出を試みた。

第6章では、全体を総括して本研究の結論を述べる。



## 第2章

# 微小複合材料型はんだ試験片を用いた Cu/Sn 系 IMCs の引張変形特性評価

### 2・1 緒言

前章で述べたように、微細はんだ接合部の強度信頼性を的確に評価するには、Cu/Sn系 IMCsの引張応力-ひずみ関係が必要となる。これを得るためには、ドッグボーン型の引張試験片が必要となるが、一般的なサイズの試験片を作製するのに十分な量のCu/Sn系IMCsのバルクを用意するのは困難である。バルクを用意できたとしても、脆性材料として知られるCu/Sn系IMCsを加工して引張試験片形状とすることには、さらなる困難が伴う。極小サイズの試験片であれば、前章で紹介したマイクロピラー試験片のように、集束イオンビーム (FIB) を用いて加工することも考えられる。しかし、高価なFIBの導入を可能とする研究者は限られ、また、FIBで作製した極小試験片用の特殊な引張試験装置の導入を可能とする研究者も限られる。このように、一般的なサイズの引張試験片を用意することが困難であることと、極小試験片の引張試験の実施を可能とする研究者が限られることが、Cu/Sn系IMCsの引張変形特性に関する研究が進まない現状を招いていると考えられる。

そこで本研究では、まず、特殊な装置を使用することなく、容易に導入可能な装置のみで作製することができる、Cu/Sn系IMCsの引張変形特性評価用の試験片を提案した。この試験片は、銅めっきしたSACはんだ製の微小試験片を熱処理し、はんだと銅の間にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層とCu<sub>3</sub>Sn層を設けたものである。本研究では、これをIMCs層と銅でSACはんだを強化した複合材料とみなし、微小複合材料型はんだ (Miniature Composite Solder: MCS) 試験片と呼ぶこととした。

本章では、まず、MCS試験片の作製方法などを示す。次いで、MCS試験片の引張試験は、一般的な引張試験装置に簡単な改良を施せば実施できることを示す。そして、MCS試験片の引張応力-ひずみ関係からCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>とCu<sub>3</sub>Snの引張応力-ひずみ関係を導出する方法を示し、それらを用いて評価したCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>とCu<sub>3</sub>Snの引張変形特性について述べる。

## 2・2 微小複合材料型はんだ（MCS）試験片

図2-1は、MCS試験片の縦断面と横断面の構造を模式的に示したものである。図2-1の断面構造であれば、引張試験ではんだ、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 、および銅の各材料に生じるひずみは等しくなる。そして、等ひずみ条件での複合則（Rule of Mixtures: ROM）を用いて、引張試験でMCS試験片に生じる応力と各材料に生じる応力を関連づけることができる。すなわち、等ひずみ条件でのROMに基づく何らかの数値解法を用いれば、MCS試験片の引張試験結果から、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係を推定することができる。このような発想に基づき、図2-1の断面構造をもつMCS試験片を作製することとした。本節では、MCS試験片の作製方法と、実際のMCS試験片の断面構造について順に述べる。

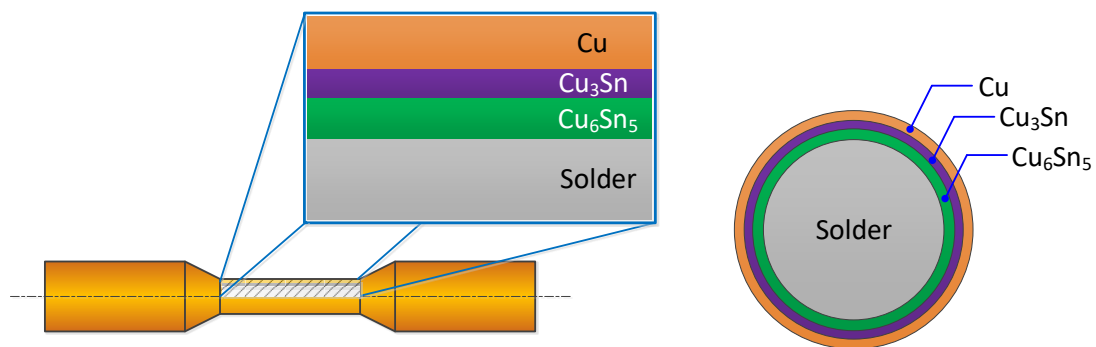


Fig.2-1 Schematic of cross sections of MCS specimen.

### 2・2・1 MCS 試験片の作製方法

MCS試験片は、以下の①～③の3工程により作製した。

#### ① 微小はんだ試験片の鋳造

微小はんだ試験片は、図2-2(a)に示す炭素工具鋼製の鋳型を用いて鋳造した。すなわち、ホットプレート（ND-1, AS-ONE）を用いて温度を553 K（280 °C）一定に保った鋳型の上で、直径0.5 mmのSn-3.0wt%Ag-0.5wt%Cu（SAC）はんだ線（千住金属工業）を溶解させて鋳造部に流し込んだ。鋳込み直後に、温度273 K（0 °C）とした軟鋼製冷し金の

上に鑄型ごと載せて急冷した。このようにして、標点部長さ2 mm、直径0.5 mmのドッグボーン型微小試験片を鑄造した。図2-2 (b)に、微小はんだ試験片の外観を示す。

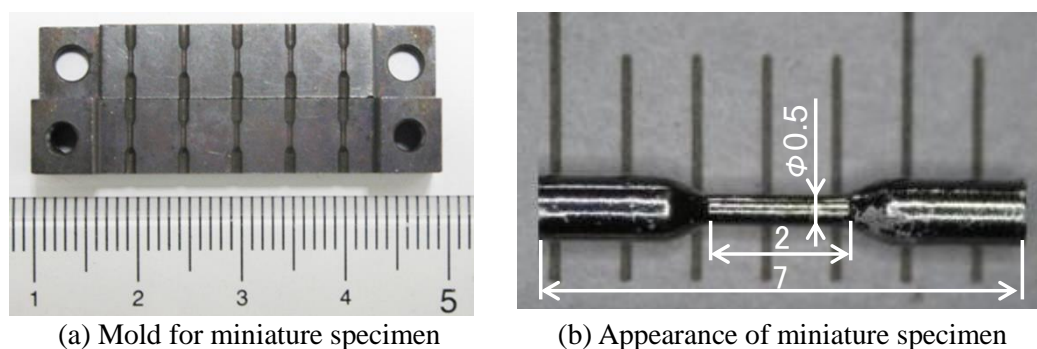
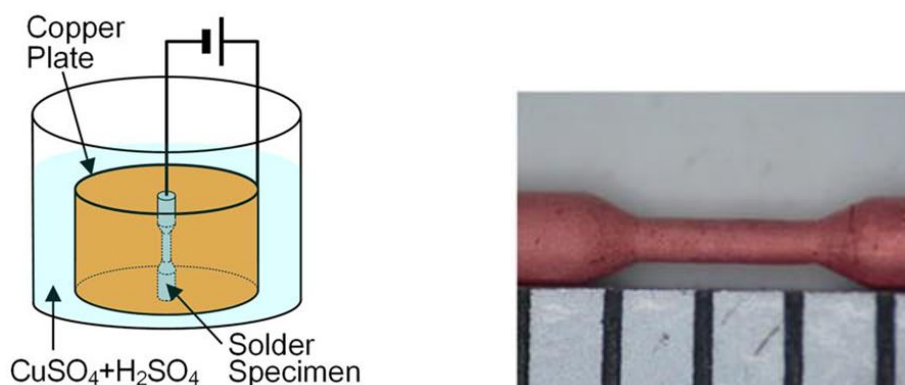


Fig.2-2 Casting process of miniature solder specimen.

## ② 微小はんだ試験片の電解銅めっき処理

目標厚さを3  $\mu\text{m}$ として、①の試験片に定電流密度下での電解銅めっき処理を施した。めっき液には、1 mol/Lの  $\text{CuSO}_4$ と1 mol/Lの $\text{H}_2\text{SO}_4$ から成る水溶液を用いた。電源にはポテンシostat/ガルバノスタット (HA-301, 北斗電工) を用いた。定電流密度は50 mA/ $\text{cm}^2$ とした。本研究では、一様厚さの銅めっきを施すために、陽極の銅板を図2-3(a)に示すように筒状にして、陰極の微小はんだ試験片を囲むように配置した。銅めっきが施された試験片の外観を図2-3 (b)に示す。



(a) Schematic of electrodeposition process (b) Appearance of copper-plated specimen  
Fig.2-3 Schematic of electrodeposition process and appearance of processed specimen.

### ③ 電解銅めっきした試験片の熱処理

はんだと銅の間に $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を生成させるために、②の電解銅めっきした微小はんだ試験片を石英管に真空封入した上で、453 K (180 °C) としたマッフル炉 (SAMF-20, 島津理化) 内で一定時間保持する熱処理を施した。図2-4に、マッフル炉内に配置した真空封入した試験片の様子を示す。図2-4で白枠内の写真は、真空封入した試験片の外観である。熱処理での保持時間は、36, 48, 60hの3種類とした。これは、後述するROMに基づく数値解法を用いて $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の応力-ひずみ関係を導出する際に、横断面におけるはんだ、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、銅層の面積割合が異なる、3種類のMCS試験片が必要となるためである。

なお、熱処理温度453 K (180 °C) は、予備実験として実施した433, 453, 473 K (160, 180, 200 °C) の3種類の温度での熱処理の結果に基づき決定した。433 K (160 °C) での予備実験では、Cu/Sn系IMCsの成長速度が非常に遅く、明瞭なCu/Sn系IMCs層を生じさせることができなかった。473 K (200 °C) では、接合界面のはんだ側にKirkendallポイドと推定される空孔が大量に発生し、引張試験に使用し得る試験片が得られなかった。これに対し、453 K (180 °C) では、空孔が少なく明瞭なCu/Sn系IMCs層をもつ試験片が得られた。これらのことから、熱処理温度を453 K (180 °C) とした。

以上のように、MCS試験片は、特殊な装置を使用することなく、導入が容易な装置だけで作製することができる。

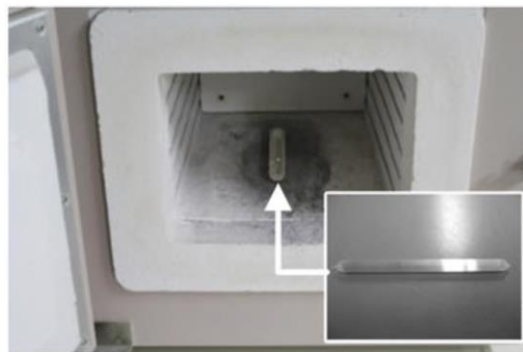


Fig.2-4 Vacuum-encapsulated specimen placed in the electric muffle furnace for heat treatment process.

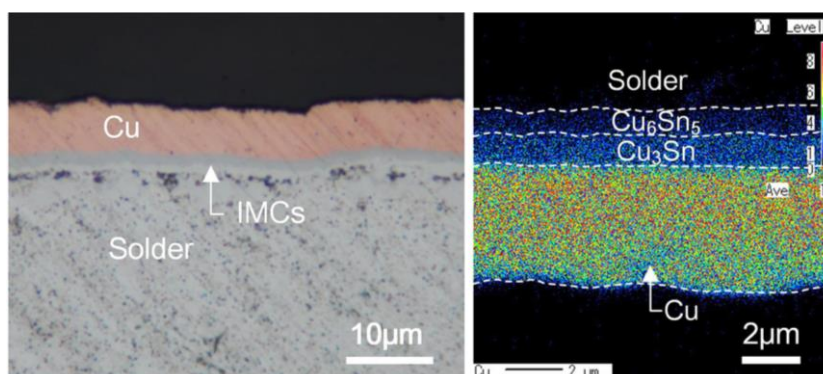
## 2・2・2 MCS 試験片の断面構造

図2-5は、48 hの熱処理で作製したMCS試験片の軸方向断面において、はんだと銅の界面近傍を観察した結果である。図2-5の(a)と(b)は、それぞれ、光学顕微鏡画像とEPMAによるCuの元素マッピング像である。図2-5 (a)の光学顕微鏡画像では、はんだと銅の間にCu/Sn系IMCs層と推定される層が認められ、そしてその層は、はんだ側の薄い灰色の層と銅側の濃い灰色の層の2層で構成されていることがわかる。

図2-5 (b)のCuの元素マッピング像でも、白色点線で分けて示すように、はんだと銅の間に色の異なる2つの層を確認することができる。これら2つの層で点分析をした結果、図2-5 (b)中に示すように、はんだ側の層は $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ であり、銅側の層は $\text{Cu}_3\text{Sn}$ であることが判明した。したがって、図2-5 (a)の光学顕微鏡画像で観察された、はんだ側の薄い灰色の層は $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層、銅側の濃い灰色の層は $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層であるといえる。

他の熱処理時間36, 60 hによるMCS試験片でも、はんだと銅の間で同様の観察・分析を行った結果、48 hのものと同様に、はんだ側で $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層を、銅側で $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を確認することができた。また、光学顕微鏡画像でも、これらの層を判別することができた。

以上のことから、前節で示した工程により、図2-1に示した断面構造をもつMCS試験片を狙い通りに作製できることが判明した。また、MCS試験片中の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層は、光学顕微鏡による観察で判別できることも判明した。



(a) Optical micrograph

(b) Elemental map of Cu

Fig.2-5 Longitudinal section of specimen.

### 2・2・3 MCS 試験片断面における IMCs 層の面積比と熱処理時間の関係

本研究で、36, 48, 60 hの3種類の熱処理時間でMCS試験片を作製したのは、横断面内ではんだ部、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、銅層の面積割合が異なる、3種類の試験片を用意するためである。前節で述べたように、MCS試験片断面中の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層は光学顕微鏡観察で判別できる。このことを利用して、本節では、熱処理時間を変えることで、実際に面積割合を変えられたのか否かを確認する。すなわち、各熱処理時間によるMCS試験片の断面を光学顕微鏡で観察・撮影し、その撮影画像から各試験片断面におけるはんだ部、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、銅層の面積割合を求め、それらを熱処理時間で比較する。

光学顕微鏡で観察・撮影する断面は試験片軸方向（縦断面）とし、縦断面の観察画像からMCS試験片の横断面における各材料層の面積割合を求めることとした。そのために、まず、光学顕微鏡による縦断面の観察・撮影を5箇所で行った（観察画像を5つ用意した）。その際、試験片の直径も測定した。次いで、観察画像1つにつき5箇所 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、銅層の厚さを測定して材料層毎に厚さの平均値を求め、それを当該画像における各材料層の厚さとした。そして、材料層毎に、各画像における平均厚さを5つの画像で平均し、その値を観察した試験片における各材料層の厚さとした。このようにして得た各材料層の厚さと試験片の直径を用いて、当該MCS試験片の横断面における各材料の面積割合を算出した。

図2-6は、上記の手順で算出した面積割合と熱処理時間の関係である。図2-6で、各熱処理時間での面積割合を表すマーカーは、5本の試験片の平均値であり、橙色の○、赤色の□、青色の△は、それぞれ、銅層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層の面積割合を示している。灰色の◎は銅層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層の面積割合の和である。図中の灰色、橙色、赤色、青色の実線は、同じ色の材料層の面積割合と熱処理時間の関係を近似した関係であり、それぞれ次式で表すことができる。

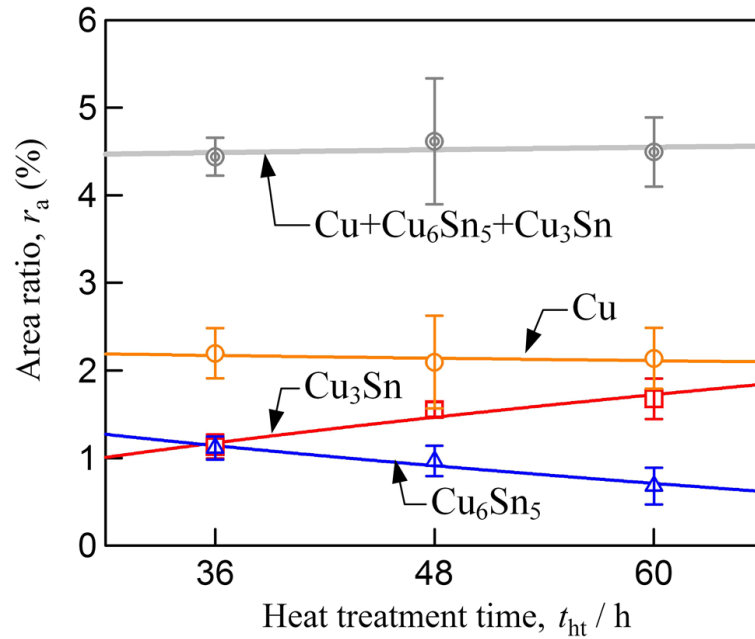


Fig.2-6 Relationship between area ratios and heat treatment time.

$$(r_a)_{\text{RM}} = 3.52 \times 10^{-2} t_{\text{ht}}^{1/2} + 4.27 \text{ (\%)} \quad (2-1)$$

$$(r_a)_{\text{Cu}} = -3.40 \times 10^{-2} t_{\text{ht}}^{1/2} + 2.38 \times 10^{-1} \text{ (\%)} \quad (2-2)$$

$$(r_a)_{\text{Cu}_3\text{Sn}} = 3.16 \times 10^{-1} t_{\text{ht}}^{1/2} - 7.26 \times 10^{-1} \text{ (\%)} \quad (2-3)$$

$$(r_a)_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} = -2.47 \times 10^{-1} t_{\text{ht}}^{1/2} + 2.62 \text{ (\%)} \quad (2-4)$$

式(2-1)～(2-4)中の $(r_a)$ は面積割合である。下付き文字は各材料層と対応している。このうちRMは、銅層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層をMCS試験片における強化材料 (Reinforcing Material : RM) 層とみなした (根拠は次節で後述する) 表記であり、 $(r_a)_{\text{RM}}$ は銅層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層の面積割合の和であること意味する。すなわち、式(2-1)は、図2-6の灰色マーカーによる関係の近似関係を表す関数である。また、ここで式(2-1)～(2-4)を熱処理時間 $t_{\text{ht}}$ の1/2乗の関数としているのは、面積割合の変化が元素の拡散に起因するためである。

式(2-1)~(2-4)で、 $t_{ht}^{1/2}$ の係数に着目すると、まず、式(2-3)と式(2-4)から、 $Cu_3Sn$ の面積割合は熱処理時間の増加に伴い増加するのに対し、 $Cu_6Sn_5$ の面積割合は減少することがわかる。これは、MCS試験片の横断面におけるCu/Sn系IMCs層の面積割合は、熱処理時間によって異なることを意味する。すなわち、36, 48, 60 hの3種類の熱処理時間でMCS試験片を作製したことで、狙い通りに各材料層の面積割合が異なる3種類の試験片を用意することができたといえる。

次に、 $t_{ht}^{1/2}$ の係数の大きさを式(2-1)~(2-4)で比較すると、式(2-1)と式(2-2)での大きさは、式(2-3)と式(2-4)の1/10程度であることがわかる。また、このことを踏まえて、図2-6を改めてみると、熱処理時間36~60 hの範囲では、RM層と銅層の面積割合はほぼ一定であるのに対し、 $Cu_6Sn_5$ は減少し、 $Cu_3Sn$ 層は増加している。このようにRM層と銅層の面積割合が一定の状態、RM層内で $Cu_6Sn_5$ が減少して $Cu_3Sn$ 層が増加したことから、MCS試験片の作製過程におけるCu/Sn系IMCs層の生成過程は、最初に一定量の $Cu_6Sn_5$ が生成し、それが熱処理時間の増加に伴い $Cu_3Sn$ 層へ変化する形で進んだと考えられる。

なお、式(2-1)~(2-4)は、 $Cu_6Sn_5$ と $Cu_3Sn$ の引張応力-ひずみ関係を導出する際にも使用する。すなわち、後述するROMに基づく数値解法を用いて、 $Cu_6Sn_5$ と $Cu_3Sn$ の引張応力-ひずみ関係を導出する際には、RM層と銅層の引張応力-ひずみ関係も導出する必要がある。その過程で必要となる、任意の熱処理時間における各材料層の面積割合を算出する際に式(2-1)~(2-4)を改めて使用する。



## 2・3 MCS 試験片の引張試験

### 2・3・1 試験装置および負荷条件

引張試験には、図2-7に示す試験装置を用いた。試験装置のベースには、小型卓上試験機 (EZ-S, 島津製作所) を使用した。この装置の変位分解能は、微小試験部をもつMSC試験片の引張試験を行うには不十分であった。このため、図2-7に示すように、小型卓上試験機の下部に、変位分解能20 nmの電動アクチュエータ (DRL42PB2G-04, オリエンタルモーター) を微小試験片用の負荷装置として取り付けた。

本章で扱う引張試験は、すべて室温で一定変位速度20  $\mu\text{m/s}$ の下で実施した。試験片標点部に生じる変位は、試験片を取り付けたチャック間の距離を高速・高精度デジタル寸法測定器 (LS-7030, キーエンス) を用いて測定した。ここで測定した変位を初期標点部長さで除して、ひずみを算出した。荷重は、容量500 Nのロードセルの出力を動ひずみ計 (DPM-713B, 共和電業) で増幅して検出した。このようにして、微小試験片に作用する小さな荷重でも計測できるようにした。

以上のように、市販の小型卓上試験機に簡単な改良を加えた上で、熱処理条件の異なる3種類のMCS試験片と、微小はんだ試験片の引張試験を実施した。微小はんだ試験片の引張試験は、2・4節で示す $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係の導出過程で、その引張応力-ひずみ関係が必要となるため実施した。微小はんだ試験片は、MCS試験片の芯材としたもの (図2-2 (b)参照) であり、引張試験には熱処理条件が異なる3種類を使用した。すなわち、MCS試験片と同様に、温度453K (180 °C) で保持時間を36, 48, 60 hとする熱処理を施した3種類の微小はんだ試験片を引張試験で使用した。

なお、引張試験に用いる各試験片のサンプル数は5 ( $n=5$ ) とした。

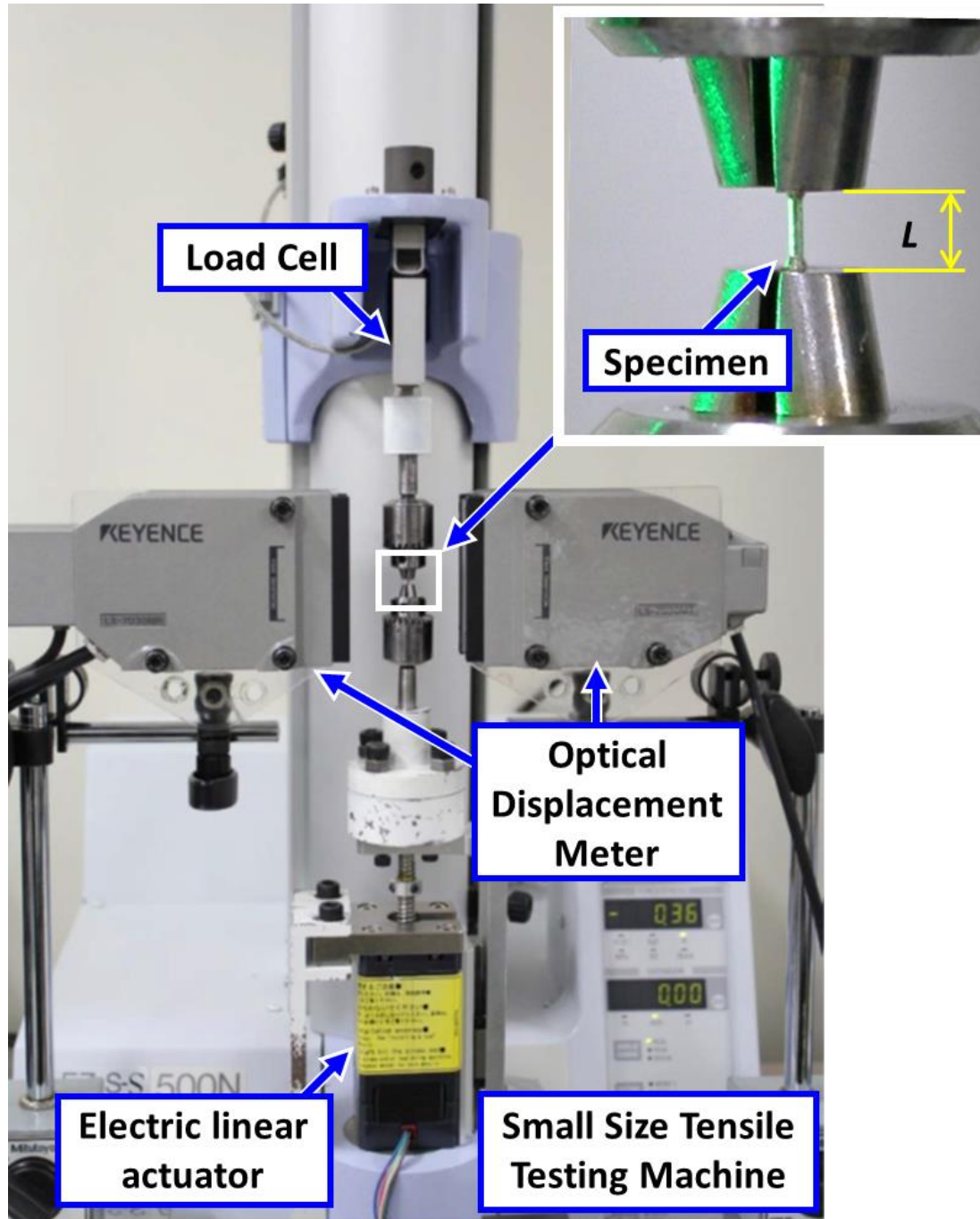


Fig.2-7 Appearance of apparatus for tensile testing.

## 2・3・2 引張試験結果

図2-8に、引張試験で得たMCS試験片と微小はんだ試験片の代表的な引張応力-ひずみ関係を示す。○、□、△は、それぞれ、36、48、60hの熱処理によるMCS試験片の引張応力-ひずみ関係である。また、黒色破線、青色破線、赤色破線は、それぞれ、36、48、60hの熱処理を施した微小はんだ試験片の引張応力-ひずみ関係である。

図2-8で、同じ熱処理時間でMCS試験片と微小はんだ試験片の引張応力-ひずみ関係を比較すると、いずれの熱処理時間でも、MCS試験片の方が高い応力レベルにあることがわかる。このことは、微小はんだ試験片がMCS試験片の芯材に相当することを考慮すれば、MCS試験片において銅層、Cu<sub>3</sub>Sn層、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層は、はんだの強化材料層として機能していることを意味する。そして、2・2・3項で銅層、Cu<sub>3</sub>Sn層、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層の3層を併せて強化材料層(RM層)と表したのは妥当であったことも意味する。このことから本研究では、銅層、Cu<sub>3</sub>Sn層、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層の3層を併せて1層として扱う場合にはRM層と表している。

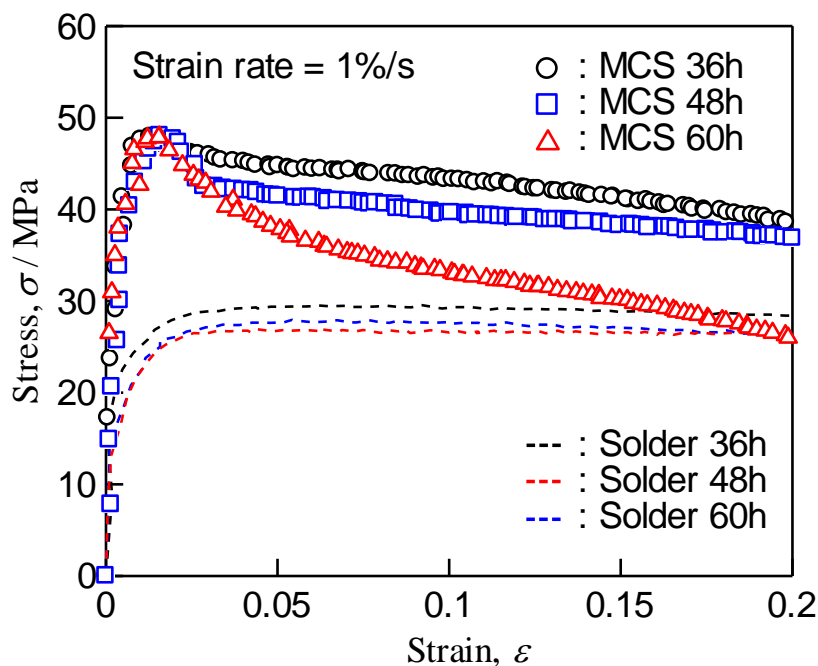


Fig.2-8 Stress-strain relations of MCS specimens and heat-treated solder specimens.

---

## 第2章 微小複合材料型はんだ試験片を用いた Cu/Sn 系 IMCs の引張変形特性評価

---

ここで、図2-8でMCS試験片の引張強さに着目すると、いずれの熱処理時間でも、引張強さは1%をわずかに超えたひずみ量で観測されることがわかる。すなわち、MCS試験片の一樣伸びに熱処理時間の違いによる差はみられない。また、いずれの熱処理時間でも、引張強さが観測された後の応力は、微小はんだ試験片の引張応力-ひずみ関係に漸近することもわかる。これらの現象は、すべてのMCS試験片（既述のように熱処理時間毎に5本の試験片を使用（ $n=5$ ））の引張試験で認められた。

以上のことは、MCS試験片の引張試験において、Cu/Sn系IMCs層あるいは銅層は、MCS試験片の一樣伸びに相当するひずみ1%程度で破断したことを示唆している。図2-9は、引張試験で破断したMCS試験片の形態を示したものである。図2-9 (a)は引張試験後のMCS試験片の外観である。この外観から、MCS試験片においてはんだは、銅やCu/Sn系IMCsよりも大きな伸びを示すことがわかる。これにより、引張試験においてRM層はんだよりも早い段階で破断したことがわかる。また、RM層が破断した後のMCS試験片は、はんだと同程度の強度しか持たないため、図2-8において、MCS試験片の応力が微小はんだの引張応力-ひずみ関係に漸近する現象が生じたといえる。

図2-9 (b)と(c)は、引張試験後のMCS試験片の軸方向断面で、RM層とはんだの界面を観察したものである。図2-9 (b)では、Cu/Sn系IMCs層にはいくつかのクラックがあるが、銅層にはクラックはない。図2-9 (c)では、銅層はネッキングを伴って破断しているが、Cu/Sn系IMCs層ではネッキングを伴う破断はみられない。これらの観察結果は、MCS試験片では、銅層はCu/Sn系IMCs層よりも高い延性を有していることを意味する。そして、MCS試験片の一樣伸びは、Cu/Sn系IMCsの破断伸びに対応していることも示唆している。

ここで、36, 48, 60 hの熱処理時間によるMCS試験片の平均一樣伸びを調べたところ、それぞれ、1.44%, 1.40%, 1.47%であり、熱処理時間の違いによる差はみられなかった。これに対し、MCS試験片の横断面に占めるCu<sub>3</sub>Sn層とCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層の面積割合は、図2-6で示したように熱処理時間により変化した（熱処理時間が長くなるとCu<sub>3</sub>Sn層は増加し、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層は減少した）。このようにCu<sub>3</sub>Sn層とCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層の面積割合が変わっても一樣伸びに差がないことを考慮すると、Cu<sub>3</sub>Sn層とCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層の破断伸びはほぼ等しいといえる。すなわち、Cu<sub>3</sub>Sn層とCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層の破断伸びは、1.4%程度と推定される。

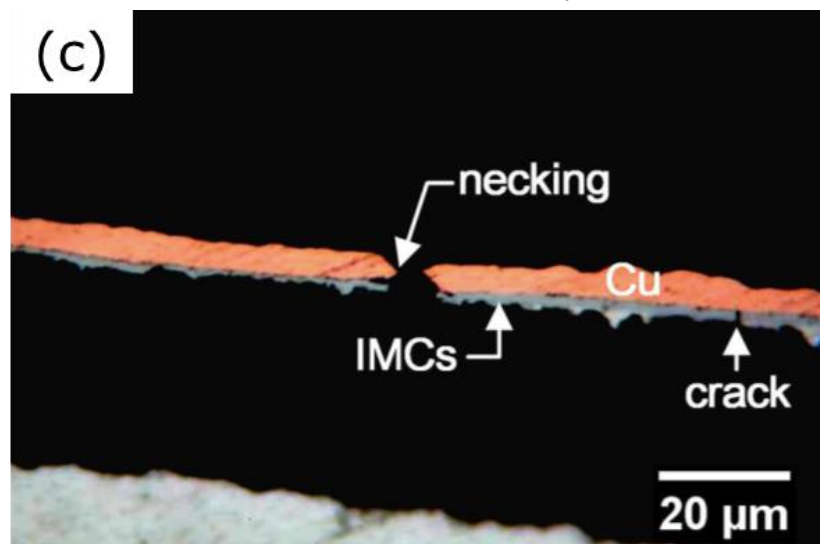
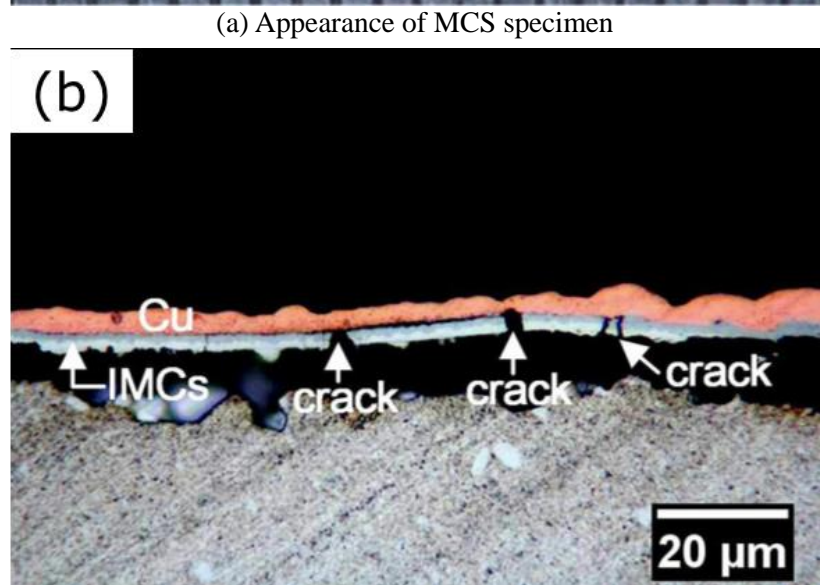


Fig.2-9 Appearance and longitudinal section of MCS specimen after tensile test.

## 2・4 Cu/Sn 系 IMCs の引張応力-ひずみ関係の推定

前節では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層の破断伸びが1.4%程度と推定されることと、これらの層はMCS試験片の引張試験で最も早い段階で破断することを述べた。このことと図2-1で示したMCS試験片の断面構造を考慮すると、MCS試験片の引張応力-ひずみ関係における応力 $\sigma_{\text{MCS}}$ は、1.4%までのひずみ範囲では、等ひずみ条件でのROMを用いて次式のように表すことができる。

$$\sigma_{\text{MCS}} = \{1 - (r_a)_{\text{RM}}\} \sigma_{\text{SAC}} + (r_a)_{\text{RM}} \sigma_{\text{RM}} \quad (2-5)$$

ここで、 $(r_a)_{\text{RM}}$ はMCS試験片の横断面におけるRM層（銅層+ $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層+ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層）の面積割合であり、式(2-1)を用いて算出することができる。変数の下付き文字MCS, SAC, RMは、それぞれ、MCS試験片、はんだ、RM層に対応する変数であることを意味する。式(2-5)より、引張試験中のRM層の応力 $\sigma_{\text{RM}}$ は次式で表される。

$$\sigma_{\text{RM}} = [\sigma_{\text{MCS}} - \{1 - (r_a)_{\text{RM}}\} \sigma_{\text{SAC}}] / (r_a)_{\text{RM}} \quad (2-6)$$

図2-10に、MCS試験と微小はんだ試験片のひずみ1%までの引張応力-ひずみ関係を示す。これらは、いずれも5本の試験片による引張応力-ひずみ関係を平均したものである。図2-10に示す引張応力-ひずみ関係を式(2-6)に適用すれば、すなわち熱処理時間の等しいMCS試験片とはんだの引張応力-ひずみ関係を、同一のひずみにおいて、当該ひずみにおける各試験片の応力を式(2-6)に適用することを繰り返せば、その熱処理条件によるMCS試験片のRM層の引張応力-ひずみ関係が導出できる。この方法により導出した、各熱処理条件によるMCS試験片のRM層の引張応力-ひずみ関係を図2-11に示す。

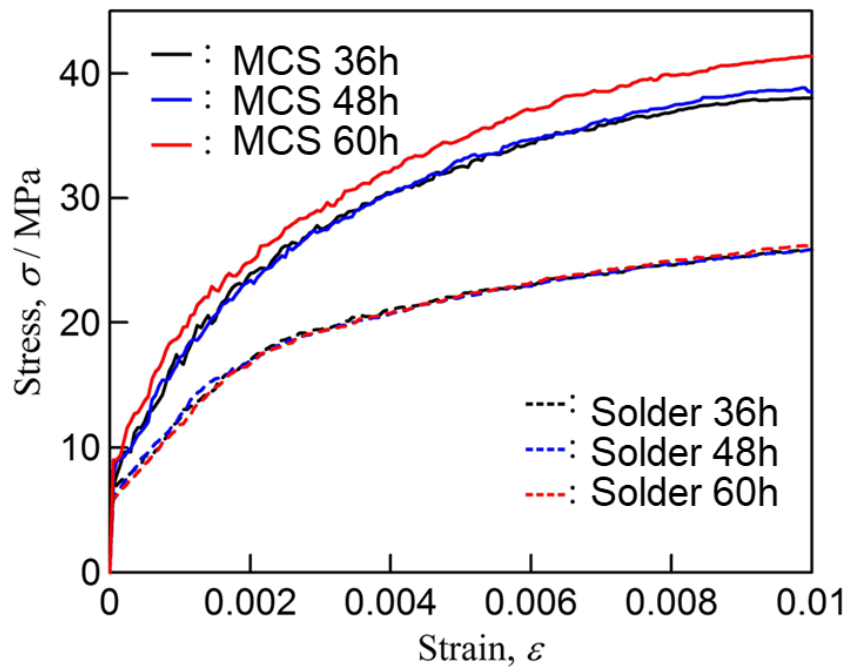


Fig.2-10 Average stress-strain relations of MCS specimens and heat-treated solder specimens.

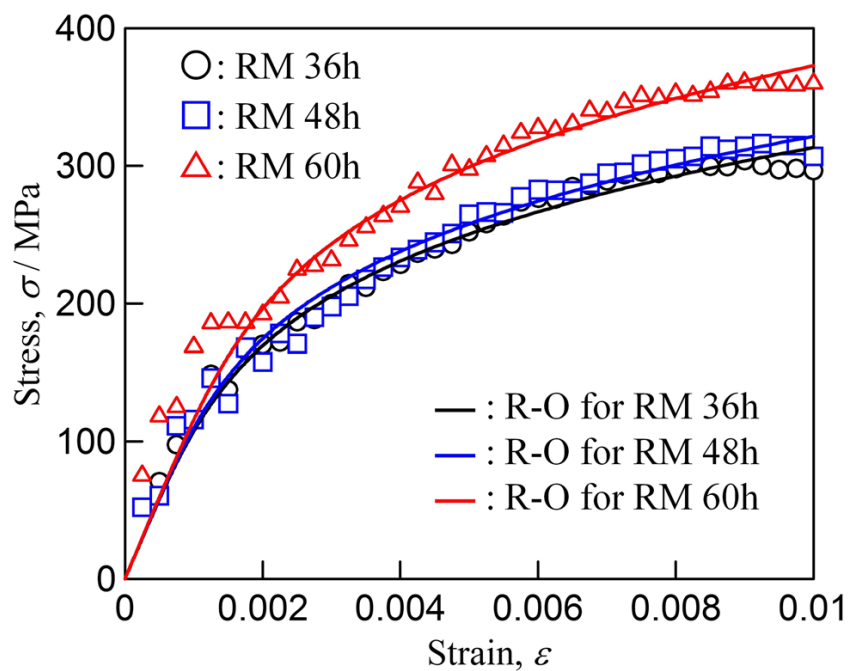


Fig.2-11 Stress-strain relations of RM layer with different heat-treatment times.

## 第2章 微小複合材料型はんだ試験片を用いた Cu/Sn 系 IMCs の引張変形特性評価

図2-11で、黒色の○、青色の□、赤色の△は、それぞれ36, 48, 60 hの熱処理時間でのRM層の引張応力-ひずみ関係であり、これらの比較からRM層の強度は、熱処理時間が長い方が高いことがわかる。また、図2-11の黒色、青色、赤色の実線は、次式に示すRamberg-Osgood則で引張応力-ひずみ関係を近似したものである。

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + 2.0 \times 10^{-3} \left( \frac{\sigma}{\sigma_{0.2}} \right)^m \quad (2-7)$$

ここで、 $E$ はヤング率、 $\sigma_{0.2}$ は0.2%耐力、 $m$ は硬化指数である。表2-1に、図2-11での近似に用いた式(2-7)のRamberg-Osgood則のパラメータを示す。表中に示す各RM層のヤング率 $E_{RM}$ はROMを用いた次式で算出した。

$$E = \left\{ (r_a)_{Cu} E_{Cu} + (r_a)_{Cu_3Sn} E_{Cu_3Sn} + (r_a)_{Cu_6Sn_5} E_{Cu_6Sn_5} \right\} / (r_a)_{RM} \quad (2-8)$$

式(2-8)中の各層の面積割合は、式(2-1)~(2-4)を用いれば算出することができる。Cuのヤング率 $E_{Cu} = 110$  GPaは文献値を用いた<sup>[52]</sup>。また、 $Cu_3Sn$ と $Cu_6Sn_5$ のヤング率は、Dengらが推定した値、134.2 GPa、112.3 GPaを用いた<sup>[53]</sup>。

Table 2-1 Parameters used in Ramberg-Osgood law for approximate stress-strain relations of RM layers.

Heat-treatment time, $t_{ht} / h$	Young's modulus, $E / GPa$	0.2% Proof stress, $\sigma_{0.2} / MPa$	Hardening exponent, $m$
36	123	230	4.2
48	124	238	4.3
60	125	285	4.6



ここで、表2-1に示す0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ と硬化指数 $m$ を熱処理時間の関数として表すと、次式のようになる。

$$\sigma_{0.2} = \exp(8.93 \times 10^{-3} t_{th} + 5.09) \quad (2-9)$$

$$m = \exp(3.79 \times 10^{-3} t_{th} + 1.29) \quad (2-10)$$

青山ら<sup>[54]</sup>は、熱間圧延銅材の引張変形特性に対する熱処理の影響を調査し、450 K (177 °C) を超える温度で3 h保持すると銅の引張強さが45%低下することを明らかにしている。その一方で、熱処理温度が3 h以上になれば、引張強さはそれ以上変化しないことも明らかにしている。これは、本研究でMCS試験片を作製した際の熱処理時間はすべて3 h以上であることを考慮すれば、RM層の銅部分の引張強さに熱処理時間による差はないことを意味する。

村田ら<sup>[55]</sup>は電解銅めっき箔の0.2%耐力に対する熱処理の影響を調査し、焼鈍未処理材では約300 MPaであり、焼鈍材 (473 K, 30 min保持) では170 MPaとなることを明らかにしている。すなわち、電解めっき銅の0.2%耐力も、上述の熱間圧延材と同様に熱処理によって約43%低下する<sup>[54]</sup>。熱処理時間が0 hの場合、式(2-9)の $t_{th}=0$ とすると、0.2%耐力162 MPaが得られる。熱処理時間が0 hでは、RM層にCu/Sn系IMCs層は存在しないため、この場合に得られる値は電解めっき銅の0.2%耐力と見なせる。また、 $t_{th}=0$ で得られた162 MPaは、焼鈍した電解めっき銅箔の0.2%耐力170 MPa<sup>[55]</sup>と同等の値であることから、この値をRM層に含まれる銅層の0.2%耐力として扱うことは妥当であると考えられる。この仮定に基づき、RM層中の銅層の引張応力-ひずみ関係を式(2-9)、(2-10)を熱処理時間0 h ( $t_{th}=0$ ) として解くことで導出した。図2-14の橙色線は、銅層の引張応力-ひずみ関係である。図2-14にはRM層の引張応力-ひずみ関係も破線で示しており、黒色、青色、赤色はそれぞれ熱処理時間36, 48, 60 hである。緑色の破線は、熱処理時間5.28 hのRM層の引張応力-ひずみ関係である。この関係は式(2-9)、(2-10)に $t_{th}=5.28$  hを代入して得

られたヤング率, 0.2%耐力を式(2-7)に適用して導出した. この熱処理時間では, 式(2-3)よりMCS試験片中の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の面積割合が0になる. つまり, 熱処理時間5.28 hで作製されたMCS試験片には,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層が存在しないことを意味する.

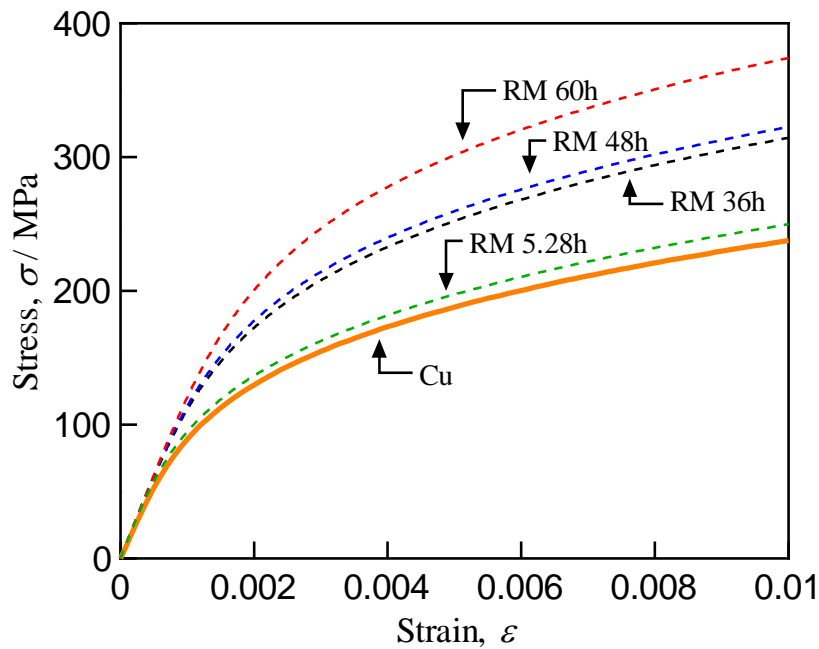


Fig.2-12 Estimated stress-strain relations for Cu layer and RM layer.

$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の応力 $\sigma_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$ は, 銅の応力 $\sigma_{\text{Cu}}$ とRM層 ( $t_{\text{ht}}=5.28\text{ h}$ ) の応力 $\sigma_{\text{RM}5.28\text{h}}$ を用いた次式で表される.

$$\sigma_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} = [ (r_{a5.28h})_{\text{RM}} \sigma_{\text{RM}5.28\text{h}} - (r_{a5.28h})_{\text{Cu}} \sigma_{\text{Cu}} ] / (r_{a5.28h})_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} \quad (2-11)$$

$\sigma_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$ ,  $\sigma_{\text{RM}5.28\text{h}}$  および  $\sigma_{\text{Cu}}$  は, 各層の引張応力-ひずみ関係から得られる当該ひずみにおける応力であり,  $(r_{a5.28h})_{\text{RM}}$ ,  $(r_{a5.28h})_{\text{Cu}}$ ,  $(r_{a5.28h})_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$  は式(2-1), (2-2), (2-4)に $t_{\text{ht}}=5.28\text{ h}$ を代入して得られた各層の面積割合である.  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の応力は, Cuと $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の推定した引張応力-ひずみ関係と, ROMによって導出した図2-12に示すRM層の引張応力-ひずみ関係を用いて, 次式で表される.

$$\sigma_{\text{Cu}_3\text{Sn}} = [ (r_a)_{\text{RM}} \sigma_{\text{RM}} - (r_a)_{\text{Cu}} \sigma_{\text{Cu}} - (r_a)_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} \sigma_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} ] / (r_a)_{\text{Cu}_3\text{Sn}} \quad (2-12)$$

$\sigma_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ ,  $\sigma_{\text{RM}}$ ,  $\sigma_{\text{Cu}}$  および  $\sigma_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$  は、各層の引張応力-ひずみ関係から得られる当該ひずみにおける応力である。このような数値処理で導出した  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  と  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ関係を図2-13に示す。緑色と水色の線がそれぞれ  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  と  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ関係である。  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ関係は、  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  よりも応力レベルが高いことから、  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  よりも  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  が高強度である。また、どちらの引張応力-ひずみ関係も非線形性を示す、すなわち材料非線形性を示すことも明らかとなった。  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  と  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は一般的に脆性材料と考えられている。しかし、 Cu/Sn系IMCsを使用してインデンテーション試験を実施した一部の研究例では、圧痕の周囲にき裂が存在しなかったことが報告されている<sup>[29,56,57]</sup>。さらに、Dengら<sup>[29]</sup>やMarquesら<sup>[56]</sup>は、 Cu/Sn系IMCsの圧痕の周囲に Pile-upが生じていることも確認している。これらの現象は、  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  と  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の両方が塑性変形能を有することを示唆している。これらを考慮すれば、図2-15で明らかとなった Cu/Sn系IMCsが材料非線形性を有するという結果は妥当である。本研究で提案した方法は、 Cu/Sn系IMCsの引張変形特性の評価するために役立つ有用な材料試験法であると考えられる。

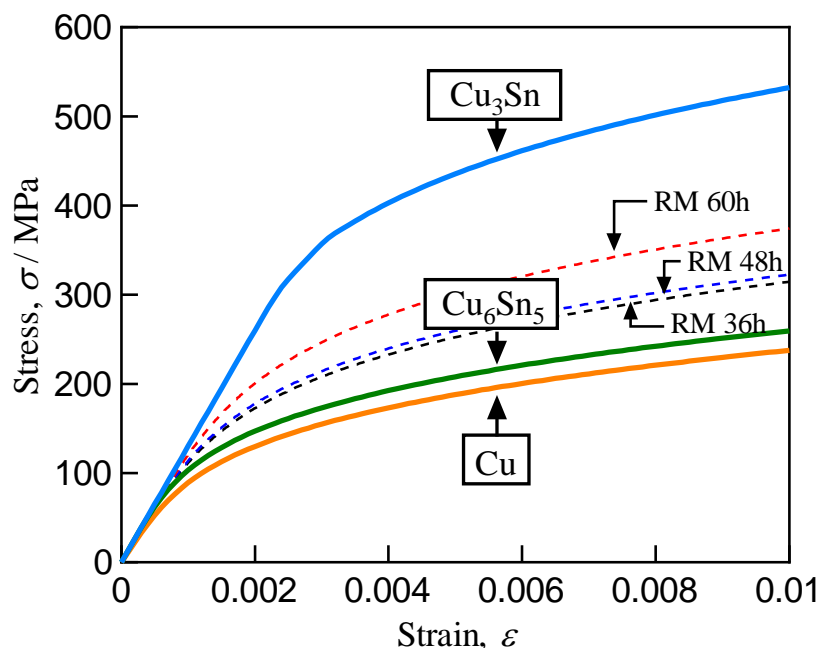


Fig.2-13 Estimated stress-strain relations for Cu/Sn IMCs.

## 2・5 結 言

本章では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ および $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張変形特性を評価するため、Cu/Sn系IMCs層を有するMCS試験片を使用する材料試験法を提案し、以下の結論を得た。

- (1) ドッグボーン型の微小はんだ試験片に電解銅めっきを施し、これに熱処理を施すことで、MCS試験片を作製した。この試験片は、はんだの周りに $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、銅層を同心円状に配置した断面構造を有する。
- (2) MCS試験片のCu/Sn系IMCs層の厚さを変化させるため、熱処理には36, 48, 60 hの3種類の保持時間を適用した。MCS試験片の断面における $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の面積割合は、熱処理時間の増加とともに増加し、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層の面積割合は減少した。
- (3) MCS試験片の均一伸びはCu/Sn系IMCs層の破断伸びとみなすことが可能であり、その値は約1.4%と推定された。
- (4) ROMに熱処理時間が異なるMCS試験片の引張応力-ひずみ関係を適用することでRM層の引張応力-ひずみ関係を推定した。RM層の引張応力-ひずみ関係の応力レベルは、熱処理時間の増加とともに増加した。
- (5) ROMを用いた数値処理にRM層の引張応力-ひずみ関係を適用することで $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係を推定した。その結果、引張負荷下では $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ よりも $\text{Cu}_3\text{Sn}$ が高強度であることが明らかとなった。
- (6) 結論(5)で得られた $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張応力-ひずみ関係は、どちらのCu/Sn系IMCsも材料非線形性を示した。このことは、従来の考え方と異なる知見であるため、その妥当性を慎重に検証する必要がある。

## 第3章

# 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価

### 3・1 緒言

前章では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張応力-ひずみ関係を得るために、MCS試験片を用いる材料試験法を提案した。そして、この試験法により、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の破断伸びはいずれも1.4%程度であることと、それぞれの引張応力-ひずみ関係がいずれも非線形領域をもつことを示した。これら2つの知見のうち、破断伸び1.4%については、序論で示したJiangとChawla<sup>[39]</sup>やYuら<sup>[32]</sup>がマイクロピラー試験片の圧縮試験を実施して得たCu/Sn系IMCs層 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の破断ひずみとも近く、妥当な値と考えられる。一方、序論で示したCu/Sn系IMCs層を考慮したはんだ接合体のFEA例では、いずれもCu/Sn系IMCsの変形を弾性変形のみとして扱っている。このことを考慮すると、引張応力-ひずみ関係が非線形領域をもつこと、すなわちCu/Sn系IMCsが材料非線形性を有することの妥当性については慎重に検討する必要がある。

そこで本章では、Cu/Sn系IMCs層を有する銅-はんだ接合体のせん断試験と、そのFEAを実施して、Cu/Sn系IMCsの材料非線形性の有無について検討することとした。すなわち、Cu/Sn系IMCs層の材料非線形性の有無が異なる2種類の銅-はんだ接合体の有限要素 (FE) モデルを用いてせん断試験FEAを実行し、どちらの解析結果が実際のせん断試験で確認された実験事実を反映するのかを調査した。そして、その結果に基づき、Cu/Sn系IMCsの材料非線形性の有無について検討した。

### 3・2 実験方法および解析方法

#### 3・2・1 銅-はんだ接合体のせん断試験

図3-1に、本研究で用いた銅-はんだ接合体試験片の形状を示す。試験片は、L字形に加工した長さ40 mm、厚さ1 mmの2枚の無酸素銅板（C1020P材）をSACはんだで接合して作製した。はんだ接合部の目標寸法は、長さ $l=5$  mm、高さ $h=1$  mm、厚さ $t=1$  mmとした。はんだ接合は、L字形の2枚の無酸素銅板を図3-1のように配置することができる金型を用いて行った。523 K（250 °C）にしたその金型の中に、L字形無酸素銅板を接合部にフラックスを塗布した上でセットし、接合部の間でSACはんだを溶融させ、その状態を60 s間保持してから凝固させることで接合した。この接合温度と溶融状態の保持時間は、Gaglianoらのはんだ接合体の作製方法<sup>[58]</sup>を参考にして決定した。

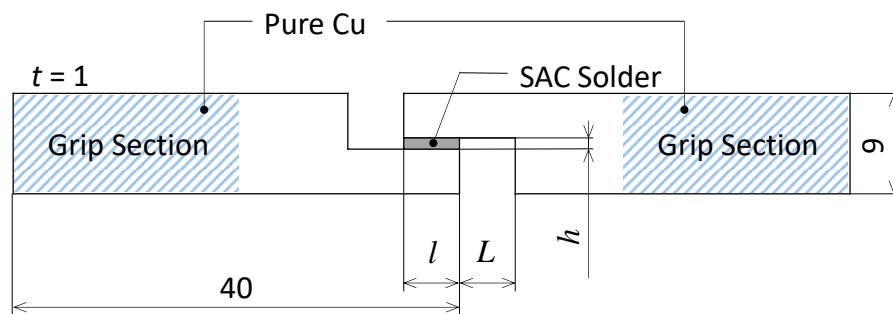


Fig.3-1 Geometry of copper-solder joint specimen.

図3-2は、試験片はんだ接合部の銅-はんだ接合界面近傍をEPMAで分析して得たマッピング像である。図3-2 (a)と(b)は、それぞれ、CuとSnのマッピング像である。図3-2の分析に加えて、光学顕微鏡による観察も行った結果、接合体試験片の接合界面には、平均厚さ $2 \pm 0.16 \mu\text{m}$ （平均  $\pm$  標準偏差,  $n=9$ ）の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層が銅側に、平均厚さ $3 \pm 0.48 \mu\text{m}$ （ $n=9$ ）の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層がはんだ側に存在することが判明した。

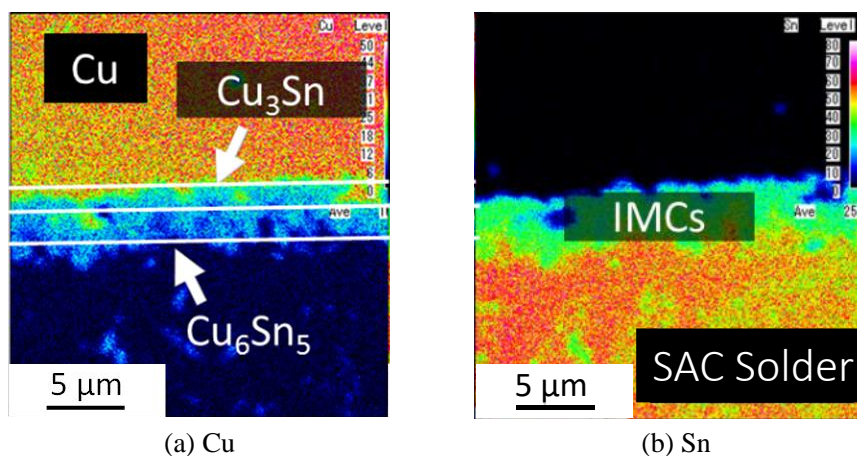


Fig.3-2 Elemental maps at the interface between copper and solder in joint part of specimen.

銅-はんだ接合体のせん断試験は、精密万能試験機（オートグラフAG-X，島津製作所）を用いて実施した。後述のFEAの結果から，銅部で生じる変形は極めて小さいことが判明したため，試験中は，図3-1中でLと示す部分の長さを高速・高精度デジタル寸法測定器（LS-7030，KEYENCE）で測定し，その初期値からの変化量を試験片に生じた変位量とした。せん断試験で銅-はんだ接合体に与える変位量は，後述するFEAの結果に基づき，0.3 mmとした。変位速度は，0.1，1，10 μm/sの3種類とした。

## 3・2・2 銅-はんだ接合体のせん断試験FEA

銅-はんだ接合体のせん断試験FEAには、汎用FEAソフトANSYS 18.2を用いた。接合体のFEモデルは、厚さの設定が可能な平面応力要素を用いて作成した。本解析では、図3-1の接合体試験片を簡略化した、図3-3(a)に示す形状のFEモデルを厚さ1 mmとして作成した。FEモデルのはんだ接合部には、図3-2で示した接合体試験片の接合界面におけるCu/Sn系IMCsの生成状態を考慮して、銅側に厚さ $2\ \mu\text{m}$ の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を、はんだ側に厚さ $3\ \mu\text{m}$ の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層を配置した。この $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層は、はんだ部と銅部に比べて非常に薄く、Cu/Sn系IMCs層での解析精度を確保し得る要素サイズを基準にして、はんだ部と銅部を含むFEモデル全体の要素分割を行うと、膨大な数の要素と節点が必要となる。このため本解析では、Cu/Sn系IMCs層、はんだ部、銅部を異なる要素サイズで分割した上で、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と銅の界面、および $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ とはんだの界面のそれぞれに接触要素を配置し、各界面で接触ペアを固着させる解析方法を採用した。この際、要素の食い込みを防ぐため、接触ペアではソリッド構造要素のサイズが小さい面にコンタクト要素、大きい面にターゲット要素を配置した。また、解析中は滑りや剥離が生じないように設定した。接触要素の配置状態を図3-3 (b)のはんだ接合部の拡大図に示す。接触要素は、図3-3 (b)に

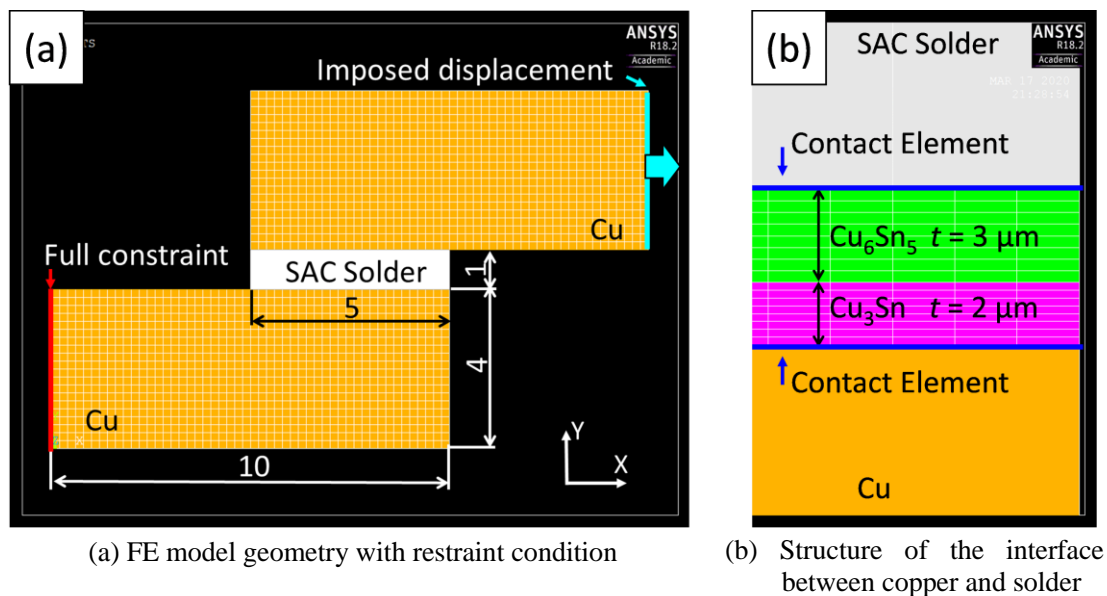


Fig.3-3 Geometry of FE model of copper-solder joint specimen.



### 第3章 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価

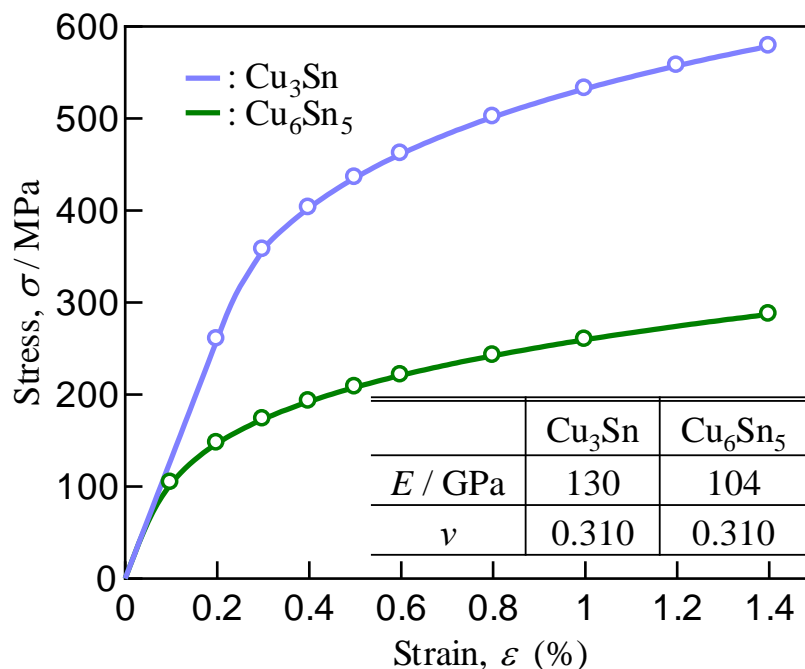
---

青色線で示す部分に配置されている。このようにして、計算コストの削減と解析精度の確保を両立させた。

せん断試験のFEAは、図3-3(a)のFEモデルの赤色線上にある節点を完全拘束し、水色線上の節点に、y方向の自由度を拘束した上で、x方向へ0.5 mmの強制変位を与える方法で実行した。その際の変位速度は、せん断試験と同じ0.1, 1, 10  $\mu\text{m/s}$ の3種類とした。

## 3・2・3 材料モデル

図3-4に示す引張応力-ひずみ関係は、前章で導出した $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張応力-ひずみ関係<sup>[59]</sup>である。図3-4から、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の方が $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ よりも高い強度を有することがわかる。また、強度に違いはあるものの、引張応力-ひずみ関係の形状から、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ はいずれも材料非線形性を有することもわかる。本章では、この材料非線形性の有無について検討するために、図3-3のFEモデルにおいて、Cu/Sn系IMCs層に適用する材料モデルを弾・塑性構成則としたものと、弾性構成則としたものの2種類のFEモデルを用意した。弾・塑性構成則には、図3-4に示す $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の各引張応力-ひずみ関係上の9個のマーカーを結んで得た、多直線近似による引張応力-ひずみ関係を用いた。弾性構成則には、図3-4中の表に示すヤング率とポアソン比を使用した。ヤング率は図3-4の引張応力-ひずみ関係の低応力領域で求めた値、ポアソン比は文献値<sup>[33,60]</sup>である。

Fig.3-4 Stress-strain relations for  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  and  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  <sup>[33,59,60]</sup>.

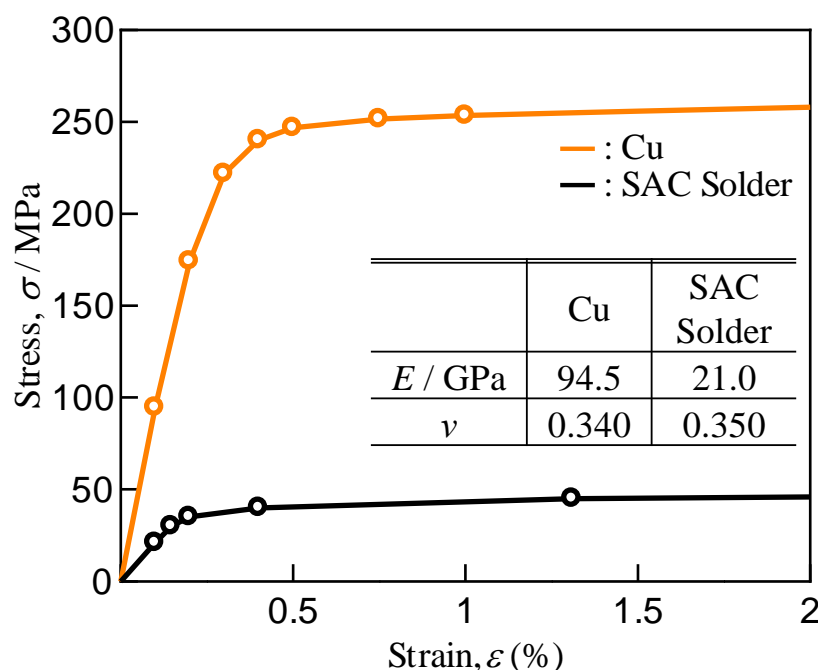


Fig.3-5 Stress-elastic-plastic strain relations for copper and SAC solder [8,31].

FEモデル中の銅の材料モデルには、弾・塑性構成則を用いた。この構成則で参照する引張応力-弾・塑性ひずみ関係は、無酸素銅板の引張試験を室温で実施して得た。引張試験用の無酸素銅板は、接合体試験片作製時に銅部が受ける熱履歴に相当する熱処理を施してから試験に用いた。図3-5に、このようにして得た無酸素銅の引張応力-ひずみ関係を橙色線で示す。銅の弾・塑性構成則には、この橙色線上にある7つのマーカーを結んで得た、多直線近似による引張応力-ひずみ関係を用いた。ヤング率とポアソン比は、図3-5中の表に示す値とした。ヤング率は図3-5の引張応力-ひずみ関係の低応力領域で求めた値、ポアソン比は文献値<sup>[31]</sup>である。なお、本解析では、無酸素銅板の引張応力-ひずみ関係は、室温ではひずみ速度依存性を示さないものとして扱った。

FEモデル中のSACはんだの変形を表す材料モデルには、弾・塑性・クリープ構成則を用いた。弾・塑性構成則で参照する引張応力-弾・塑性ひずみ関係には、Ohguchiら<sup>[8]</sup>がSACはんだ用に導出した、次式のRamberg-Osgood則を多直線近似して用いた。

$$\varepsilon_t^{\text{ep}} = \frac{\sigma_t}{E} + \varepsilon_0 \left( \frac{\sigma_t}{D} \right)^m \quad (E = 21.0 \text{ GPa}, \varepsilon_0 = 5.00 \times 10^{-4}, D = 36.1 \text{ MPa}, m = 14.0)$$

(3-1)

式(3-1)で  $\varepsilon_t^{\text{ep}}$  は弾・塑性ひずみを意味し、右辺第1項目は弾性ひずみ、第2項目は塑性ひずみに相当する。  $E$  はヤング率、  $D$  は塑性ひずみ  $\varepsilon_0 = 5.00 \times 10^{-4}$  での基準応力、  $m$  は硬化指数である。降伏応力は、式(3-1)右辺第2項目（塑性ひずみ）が  $5.00 \times 10^{-5}$  でとなる応力  $\sigma_t$  とした。図3-5に、式(3-1)によるSACはんだの引張応力-弾・塑性ひずみ関係を黒色線で示す。黒色線上の5つのマーカーは、式(3-1)による関係を多直線近似した際に結んだ点である。SACはんだのポアソン比は、文献値<sup>[14]</sup>の0.350とした。

クリープ構成則には、Norton則を用いた。Norton則の材料定数  $A$  と  $n$  にも、Ohguchiら<sup>[8]</sup> がSACはんだ用に導出した値を用いた。その値を、次式にNorton則と共に示す。

$$\dot{\varepsilon}^c = A \bar{\sigma}^n \quad (A = 8.10 \times 10^{-19}, n = 9.32)$$

(3-2)

式(3-2)で  $\dot{\varepsilon}^c$  は相当クリープひずみ速度、  $\bar{\sigma}$  は相当応力である。

### 3・3 せん断試験の実験・FEA結果および考察

前章で述べたように、せん断試験のFEAは、Cu/Sn系IMCsの変形を弾・塑性構成則で表した場合と弾性構成則で表した場合の2通りについて実行した。本章では、これら2つの材料モデルによる解析結果を比較することで、Cu/Sn系IMCsが材料非線形性を有することの妥当性について議論する。このため、これ以降は、Cu/Sn系IMCsの材料モデルに弾・塑性構成則を用いた場合を材料非線形性「有り」、弾性構成則を用いた場合を材料非線形性「無し」と表す。

#### 3・3・1 せん断試験FEAのシミュレーション精度

図3-6は、せん断応力-せん断ひずみ関係をFEAと実験で比較したものであり、(a)と(b)は、それぞれ、Cu/Sn系IMCsの材料非線形性「有り」の場合と「無し」の場合での比較である。図3-6(a)と(b)のいずれにおいても、FEA結果は実線で、実験結果はマーカーで示してある。FEA結果において、せん断応力は図3-3 (a)の赤色線部にある節点に生じた力の合計を接合面積で除した値である。また、せん断ひずみは図3-3 (a)の水色線部にある節点のx方向変位を接合部高さで除した値である。実験結果において、せん断応力はロードセルで検出した荷重を接合面積で除した値、せん断ひずみはデジタル寸法測定器で測定した変位を接合部高さで除した値である。なお、図3-6の実験結果は、各変位速

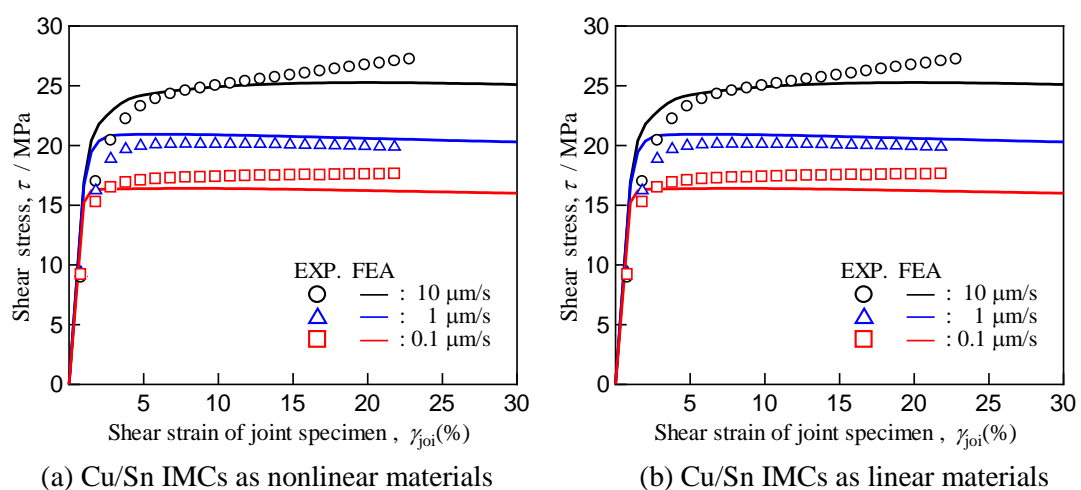


Fig.3-6 Comparison of shear stress-shear strain curves between FEAs and experiments.

度において3回ずつ試験を行った結果の平均値である。表3-1に、各変位速度のせん断応力-せん断ひずみ関係における最大せん断応力の平均値 $(\tau_{MAX})_{ave}$ と標準偏差 $SD(\tau_{MAX})_{ave}$ を示す。

Table 3-1 Average and standard deviation of maximum shear stress ( $n=3$ ).

Displacement rate / $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$(\tau_{MAX})_{ave}$ / MPa	$SD(\tau_{MAX})_{ave}$ / MPa
10	27.7	$\pm 0.76$
1	20.8	$\pm 1.79$
0.1	17.7	$\pm 2.68$

図3-6の(a)と(b)で、FEAによるせん断応力-せん断ひずみ関係を比較した結果、材料非線形性「有り」の場合と「無し」の場合の間で、せん断応力-せん断ひずみ関係は一致することが確認された。材料非線形性の有無によるFEA結果の比較では、相当応力分布においても一致が確認された。その一例として、図3-7に $1\mu\text{m/s}$ でのせん断試験FEAで変位が $0.2\text{mm}$ に到達したときの相当応力分布を示す。図3-7では、(a)が材料非線形性「有り」の場合、(b)が材料非線形性「無し」の場合である。図3-7(a)と(b)を比較すると、FEモデル全体で捉えた場合には、相当応力の分布形態に大きな違いはみられない。また、

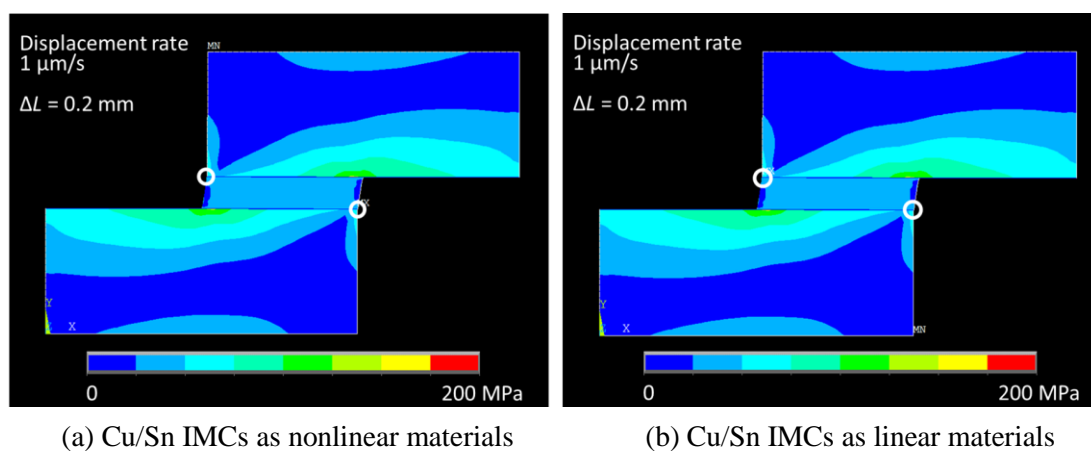


Fig.3-7 Equivalent stress contour maps at the displacement of  $0.2\text{mm}$  under the displacement rate of  $1\mu\text{m/s}$ .

### 第3章 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価

---

最大相当応力の発生箇所も同じで、各図中で白丸により囲んで示す、はんだ接合部の銅端部側角であった。以上のことから、接合体試験片全体としての変形には、Cu/Sn系IMCsの材料非線形性の有無は影響しないと考えられる。

ここで、改めて図3-6のせん断応力-ひずみ関係に着目すると、変位速度が高くなると応力レベルも増加する、変位速度依存性のあることが実験結果からわかる。また、この変位速度依存性が、FEAで表されていることもわかる。さらに、せん断応力-ひずみ関係の応力レベルを実験とFEAで比較すると、いずれの変位速度においても、近い値となっていることもわかる。したがって、本FEAは実現象を再現するのに十分なシミュレーション精度を有しているといえる。このことを踏まえて、次項以降でのCu/Sn系IMCsの材料非線形性の有無についての議論を、本FEAの結果に基づいて進めることとした。

### 3・3・2 Cu/Sn系IMCsの第1主ひずみとせん断ひずみの発達挙動

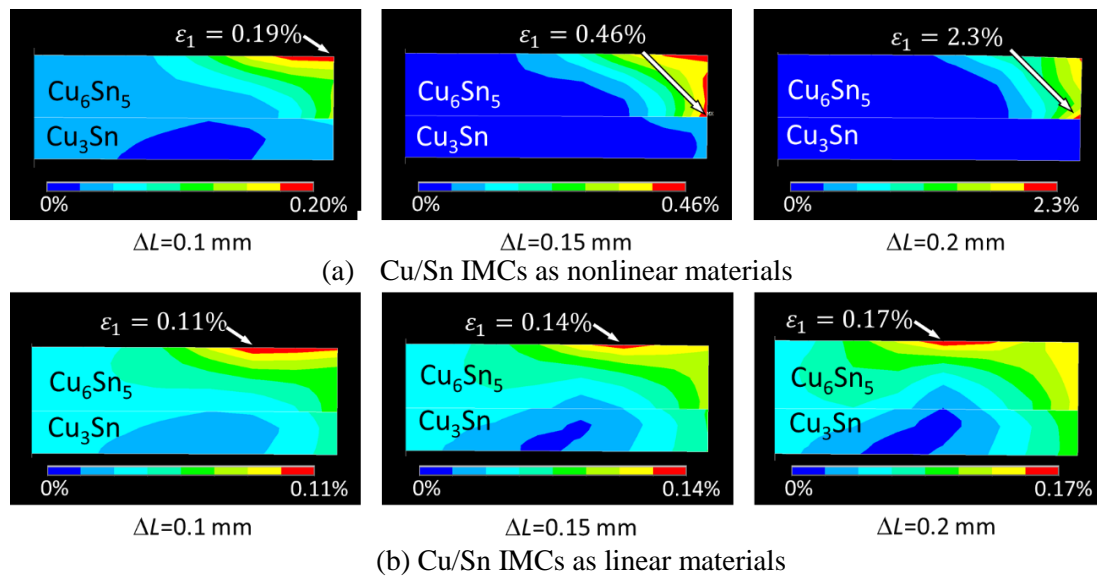
前項では、図3-7を用いて、はんだ接合部の銅端部側角で最大相当応力の発生が認められたことを示した。本研究で実行したすべてのせん断試験FEAの結果で、試験片変位0.05 mm毎に最大相当応力の発生箇所を確認した結果、いずれも図3-7で示した箇所と同じであった。したがって、本章のせん断試験では、はんだ接合部の銅端部側角で破壊が生じると考えられる。

3・1節で述べたように、1.4%としている $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の破断伸びは、他の研究者が示している値<sup>[30,32]</sup>と近く、妥当な値と考えられる。このほかに、ZhangらがCu/Sn系IMCs層を有する銅板試験片に1%を超える引張ひずみを与えるとCu/Sn系IMCs層は破断する<sup>[61]</sup>としていることも考慮すれば、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の破断伸びを1.4%とすることは妥当といえる。このことは、本章のせん断試験において、接合体試験片はんだ接合部のCu/Sn系IMCs層で1.4%以上のひずみが生じれば、き裂が発生することを意味する。そして、そのき裂発生は、最も厳しい応力状態にある、はんだ接合部の銅端部側角で生じると考えられる。

本章で議論しているせん断試験では、引張応力によるモードIのき裂と、せん断応力によるモードIIのき裂の発生が考えられる。これら2つのき裂の発生は、それぞれ、第1主ひずみとせん断ひずみに起因する。そこで、せん断試験のFEA結果において、はんだ接合部の右下角部に位置するCu/Sn系IMCs層で生じる第1主ひずみとXYせん断ひずみに着目し、これらのひずみの発達挙動がCu/Sn系IMCs層の材料非線形性の有無により、どのように異なるのかを調査した。

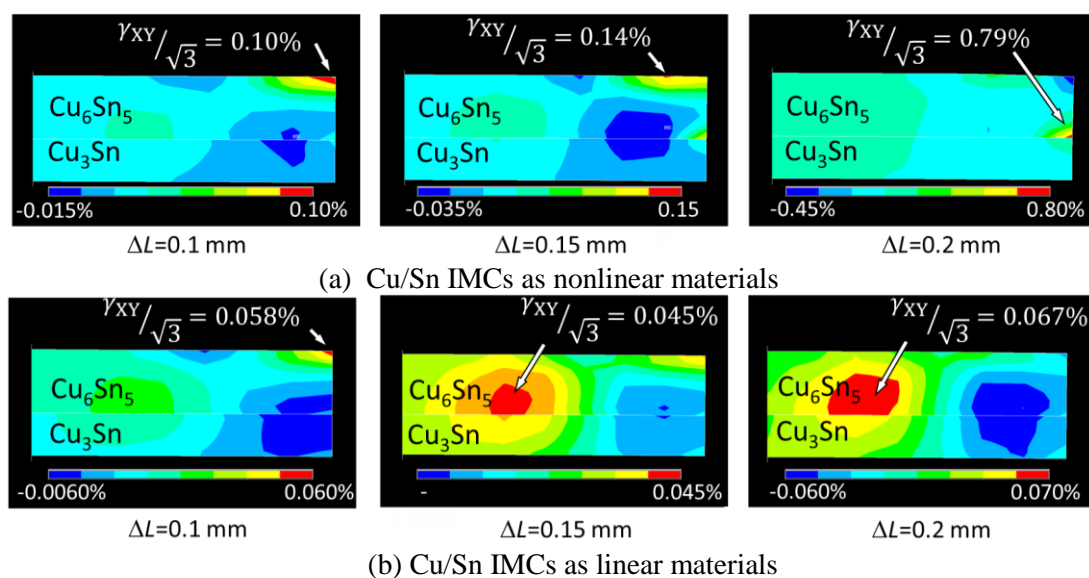
まず、はんだ接合部の右下角部に位置するCu/Sn系IMCs層内の第1主ひずみとXYせん断ひずみの分布形態を、試験片変位0.05 mm毎に調査した。その例として、図3-8と図3-9に、それぞれ、変位速度1  $\mu\text{m/s}$ でのせん断試験のFEAから得た、試験片変位0.1, 0.15, 0.2 mmにおける第1主ひずみ分布とXYせん断ひずみ分布を示す。図3-8と図3-9では、上段の(a)が材料非線形「有り」の場合、下段の(b)が材料非線形「無し」の場合に相当する。



Fig.3-8 First principal strain contour maps under the displacement rate of 1  $\mu\text{m/s}$ .

各図中で数値付きの矢印は、当該変位での最大ひずみの値と発生箇所を示している。なお、XYせん断ひずみ分布を示す図3-9では、引張ひずみとの比較を容易にするために、すべての数値を $\sqrt{3}$ で除してある。

図 3-8 から、Cu/Sn 系 IMCs 層の材料非線形性の有無に関わらず、試験片変位が増加すると、第 1 主ひずみの最大値も増加することがわかる。また、最大値の発生箇所も、Cu/Sn 系 IMCs 層の材料非線形性の有無に関わらず、すべて  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  層に位置していることもわかる。しかし、同一の変位において、材料非線形性の有無で第 1 主ひずみの最大値を比較すると、その値は大きく異なる。例えば、図 3-8 の試験片変位  $\Delta L = 0.2 \text{ mm}$  において第 1 主ひずみの値を比較すると、材料非線形性「有り」の場合は 2.3%であるのに対し、「無し」の場合は 0.17%であり、約 14 倍もの差がある。また、この比較において、第 1 主ひずみの最大値は、材料非線形性「有り」の場合は  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  の破断伸び 1.4%を超えているのに対し、「無し」の場合は破断伸びの約 1/8 しか生じていない。このことは、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  層において、材料非線形性「有り」の場合は変位が 0.2 mm に到達する前にき裂が発生するのに対し、材料非線形性「無し」の場合はき裂が発生しないことを意味

Fig.3-9 XY shear strain contour maps under the displacement rate of 1  $\mu\text{m/s}$ .

する。なお、銅端部側角のはんだで生じる第1主ひずみは、いずれの場合もその破断伸び<sup>[62,63]</sup>には到達していなかったことから、はんだ部でき裂は発生しないと考えられる。

図3-9のXYせん断ひずみでも、第1主ひずみと同様に、Cu/Sn系IMCs層の材料非線形性の有無に関わらず、試験片変位が増加するとその最大値も増加する傾向がみられる。また、材料非線形性の有無に関わらず、最大ひずみの発生箇所がすべてCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層であることと、同一の変位では最大ひずみの大きさは材料非線形性「有り」の方が「無し」よりも大きいことも、第1主ひずみが示す傾向と同じである。はんだ部で生じるXYせん断ひずみも、その破断伸びには到達していなかった。

一方、図3-8と図3-9の試験片変位 $\Delta L = 0.2 \text{ mm}$ における解析結果を比較すると、材料非線形性の有無に関わらず、ひずみの最大値は、第1主ひずみの方がXYせん断ひずみよりも3倍近く大きいことがわかる。このことは、本章で実施したせん断試験において、接合体試験片のはんだ接合部のCu/Sn系IMCs層にき裂を発生させる要因となるのは、第1主ひずみの発達である可能性が高いことを意味する。また、図3-8に関して既述したように、その発生箇所はCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層である可能性が高い。

これらのことから、次にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層での第1主ひずみの発達挙動を調査することとした。

### 第3章 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価

すなわち、図3-8(a)と(b)の各図で、試験片変位 $\Delta L=0.2$  mmにおいて最大ひずみ値が得られた $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層中の節点に着目し、その節点で生じる第1主ひずみと試験片変位の関係を調査した。その結果を図3-10に示す。図3-10には、変位速度 $0.1 \mu\text{m/s}$ と $10 \mu\text{m/s}$ でのFEA結果から同様にして得た関係も示す。図3-10の第1主ひずみと試験片変位の関係で、実線は材料非線形性「有り」の場合、点線は「無し」の場合に相当する。また、変位速度 $0.1$ ,  $1$ ,  $10 \mu\text{m/s}$ での各ひずみと変位の関係は、それぞれ、赤色、青色、黒色で示してある。そして、図中の黄色線は、Cu/Sn系IMCsの破断伸び $1.4\%$ を示すものであり、この黄色線にひずみが到達すると、き裂が発生することになる。

図3-10において、実線で示す材料非線形性「有り」の関係をみると、すべての変位速度で第1主ひずみは変位 $0.3$  mmまでの間に破断伸びに達することがわかる。また、変位速度の高い方が小さな変位でCu/Sn系IMCsの破断伸びに到達することもわかる。すなわち、本章で実施したせん断試験では、変位速度 $10 \mu\text{m/s}$ の試験において、最も早い段階で $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層にき裂が発生する可能性が高い。これに対して、点線で示す材料非線形性「無し」の場合、第1主ひずみは、いずれの変位速度でも変位 $0.3$  mmまでの間に破断伸びに

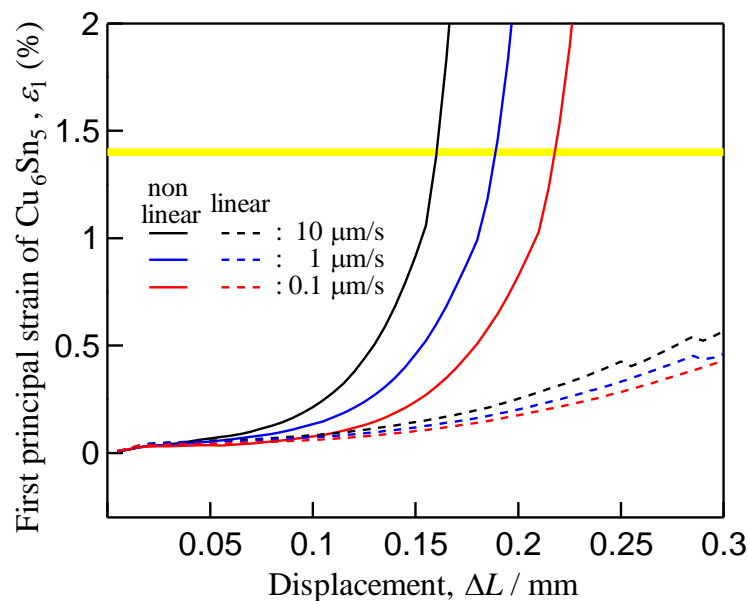


Fig.3-10 Relationships between first principal strain and displacement in  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  layer.

### 第3章 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価

---

到達していない。最もひずみ発生量の大きい最高変位速度 $10\ \mu\text{m/s}$ でも、Cu/Sn系IMCsの破断伸びの1/2にすら到達していない。

以上のことから、試験片変位 $\Delta L = 0.3\ \text{mm}$ までの銅-はんだ接合体のせん断試験を実施すると、Cu/Sn系IMCsが材料非線形性を有する場合には、「0.1, 1,  $10\ \mu\text{m/s}$ のいずれの変位速度でも、はんだ接合部の銅端部側角でき裂が発生」し、「き裂は $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層で発生する」といったことが起こり得る。そして、き裂の発生は、変位速度 $10\ \mu\text{m/s}$ の試験において、最も早い段階で生じる可能性が高いと考えられる。

## 3・3・3 はんだ接合部観察による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価

前項の最後に推定した事柄が、実際のせん断試験で確認できれば、Cu/Sn系IMCsが材料非線形性を有する可能性は高いことになる。このことから、銅-はんだ接合体に0.3 mmまでの変位を与えるせん断試験を実施し、試験後のはんだ接合部の状態をすべての試験片で調査した。

図3-11 (a)~(c)は、それぞれ、0.1, 1, 10  $\mu\text{m/s}$ での試験後のはんだ接合部の外観である。図3-11で、はんだ接合部は、せん断変形を受けたことにより、すべての変位速度で平行四辺形形状となっている。しかし、接合状態は保たれており、銅とはんだの分離や、はんだ部の破断は生じていない。このような状態は、せん断試験で使用した試験片すべてにおいて確認することができた。

図3-11中の赤枠内の写真は、前項でCu/Sn系IMCsの材料非線形性「有り」の場合にき裂が発生するとした位置の拡大図である。図3-11 (a)~(c)の拡大図では、白矢印で示すように、き裂の存在が認められる。これにより、Cu/Sn系IMCsが材料非線形性を有する可能性は高まったといえる。Cu<sub>3</sub>SnとCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の融点 $T_m$ はそれぞれ949 K, 688 Kで、いずれのCu/Sn系IMCsでも室温は融点の半分 ( $T_m/2$ ) に相当しない。このため、Cu/Sn系IMCsの変形は速度依存性を示さないと考えられることからき裂の進展の程度はCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>で発生する応力の大きさだけで決まると推察される。図3-11では、(c)の変位速度10  $\mu\text{m/s}$ での試

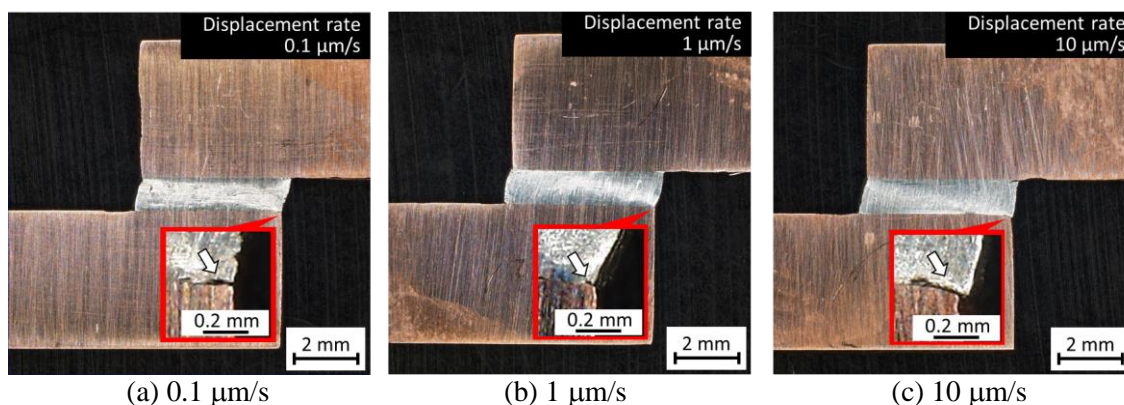


Fig.3-11 Appearances of the joint specimens after shear test.

## 第3章 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価

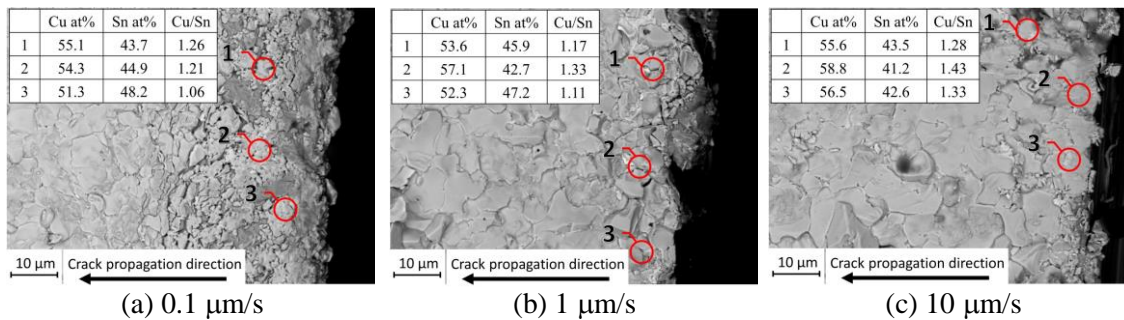


Fig.3-12 SEM images of the fracture surfaces in the crack initiation zones of solder joints.

験後の試験片において、最も明瞭なき裂が確認できる。このことは、前項において、材料非線形性「有り」の場合、変位速度10 μm/sでの試験で最も早い段階でき裂が生じるとした推定結果を裏付けるものである。

ここで、前項で示した材料非線形性「有り」の場合についての推測を、さらに裏付けるために、き裂発生部破面のSEM観察と化学組成分析を行った。き裂発生部破面のSEM観察と化学組成分析には、EDX付きの卓上顕微鏡 (TM3030Plus, 日立ハイテック) を用いた。図3-11で示したき裂発生部破面のSEM観察と化学分析の結果を図3-12に示す。図3-12は、銅側破面のき裂発生部のSEM像であり、(a)~(c)は、それぞれ、0.1, 1, 10 μm/sでの破面である。これらの破面は、接合端部から60~70 μmの範囲を観察したものであり、き裂がいずれも右から左へ進展したものである。図3-12 (a)~(c)に示す破面性状は、Wangら<sup>[64]</sup>がCu/Sn系IMCs層を有する銅-はんだ接合体を用いて実施した破壊靱性試験における破面や、Sunら<sup>[65]</sup>がCu/Sn系IMCsで銅を接合して実施したせん断試験における破面の性状とよく似ている。なお彼らは、その破面の大部分がCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>で構成されていることも示している。

図3-12 (a)~(c)中の赤丸は、EDXによる化学組成分析を実施した箇所であり、各図中の表は各分析箇所でのCuとSnの組成比を示すものである。表中の各Cu/Sn比をみると、すべての分析箇所でもCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>のCu/Sn比1.2に近い値となっていることがわかる。これは、上述のWangらとSunらの破面の分析結果とも対応する。このような分析をせん断試験に用いたすべての試験片の銅側破面において3回ずつ実施した結果、変位速度0.1 μm/sでは

### 第3章 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価

---

Cu/Sn比 $1.25 \pm 0.09$  (平均  $\pm$  標準偏差) ( $n = 9$ ),  $1 \mu\text{m/s}$ ではCu/Sn比 $1.27 \pm 0.09$  ( $n = 9$ ),  $10 \mu\text{m/s}$ ではCu/Sn比 $1.30 \pm 0.07$  ( $n = 9$ ) であることが判明した. 同様の測定を対となるはんだ側破面でも実施した結果, 変位速度 $0.1 \mu\text{m/s}$ ではCu/Sn比 $1.20 \pm 0.07$  ( $n = 9$ ),  $1 \mu\text{m/s}$ ではCu/Sn比 $1.16 \pm 0.09$  ( $n = 9$ ),  $10 \mu\text{m/s}$ ではCu/Sn比 $1.18 \pm 0.07$  ( $n = 9$ ) であることが判明した. また, 銅側破面に残存するCu/Sn系IMCs層の厚さは, 変位速度 $10 \mu\text{m/s}$ では $3.64 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m/s}$ では $4.30 \mu\text{m}$ ,  $0.1 \mu\text{m/s}$ では $3.82 \mu\text{m}$ であった. 接合部には厚さ $5 \mu\text{m}$ のCu/Sn系IMCs層が存在していたことを考慮すると, 銅側破面にはその70%以上が残存していることが判明した. これらの実験事実は, 本章で実施したせん断試験では, いずれの変位速度でも, き裂の発生箇所は $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層であったことを意味し, 前項で「き裂は $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層で発生する」とした推定結果を裏付けるものでもあり,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ が材料非線形性を有することは妥当であると判断できる.

### 3・4 結 言

本章では、Cu/Sn系IMCsの材料非線形性の有無について検討するために、Cu/Sn系IMCs層を有する銅-はんだ接合体のせん断試験とそのFEAを実施した。本章において、それらの結果について議論した結果、以下の結論を得た。

- (1) 銅-はんだ接合体試験片を作製し、銅とはんだの接合界面において、厚さ $2\mu\text{m}$ の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層が銅側に、厚さ $3\mu\text{m}$ の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層がはんだ側に生成していることを確認した。
- (2) 結論(1)のCu/Sn系IMCs層の生成状態を反映させたせん断試験片のFEモデルを作成し、Cu/Sn系IMCsの材料モデルにおいて材料非線形性の有無が異なる2種類のモデルでせん断試験FEAを実行した。各モデルによるFEAから導出したせん断応力-せん断ひずみ関係を比較した結果、それらは一致することが判明した。また、FEモデル全体としての相当応力分布にも、材料非線形性の有無による違いはみられず、最大応力の発生箇所もはんだ接合部の銅端部側角で同じであった。
- (3) せん断試験FEAから導出したせん断応力-せん断ひずみ関係は、実験結果とよく一致し、実験で認められた変位速度依存性もよく表していた。このことから、本FEAは、十分なシミュレーション精度を有していると判断した。
- (4) FEA結果を用いて、最も厳しい応力状態にあるはんだ接合部の銅端部側角に位置するCu/Sn系IMCs層中での、試験片変位の増加に伴う第1主ひずみとXYせん断ひずみの分布の変化を調査した。その結果、材料非線形性の有無に関わらず、いずれのひずみも最大値は $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層で確認され、その大きさは、試験片変位 $0.2\text{mm}$ において、第1主ひずみの方がXYせん断ひずみよりも3倍近く大きいことが判明した。
- (5) 試験片変位 $0.2\text{mm}$ で第1主ひずみの最大値が得られた $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層中の節点において、第1主ひずみの発達挙動を調査したところ、変位 $0.3\text{mm}$ までのせん断試験を



### 第3章 銅-はんだ接合体のせん断試験 FEA による Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性の評価

---

3種類の変位速度 0.1, 1, 10  $\mu\text{m/s}$  で実施すると、いずれの速度でも、Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性「有り」の場合には  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  層でき裂が発生するのに対し、「無し」の場合は発生しないという推定結果が得られた。また、き裂が発生する場合、変位速度 10  $\mu\text{m/s}$  の試験で最も早い段階でき劣が生じることが推測された。

- (6) 結論(5)の調査結果に基づき、銅-はんだ接合体に 0.3 mm までの変位を与えるせん断試験を変位速度 0.1, 1, 10  $\mu\text{m/s}$  で行った結果、すべての試験において、はんだ接合部の銅端部側角でき裂の発生が確認された。また、すべての試験において、き裂発生部は  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  層であった。さらに、変位速度 10  $\mu\text{m/s}$  の試験で最も明瞭なき裂が認められた。

結論(6)の実験事実は、結論(5)の材料非線形性「有り」の場合の推定結果を裏付けるものであることから、Cu/Sn 系 IMCs が材料非線形性を有する可能性は極めて高いといえる。

## 第4章

# 複合材料型銅線試験片による $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の高温引張特性の評価

### 4・1 緒言

序論で述べたように、微細はんだ接合部が受ける負荷は、主に温度変動による繰返し負荷である。このため、その強度信頼性を評価する際には、所定の温度範囲での熱サイクルを電子実装基板に与えるFEAが実行されている。従来、その温度範囲は233～398 K (-40～125 °C) に設定されていた<sup>[66]</sup>。しかし近年では、電子実装基板の高密度化による排熱問題や、パワーデバイス用基板におけるパワー半導体の動作温度を考慮して、223～423 K (-50～150 °C) といった、従来よりも温度範囲を拡大した熱サイクルに対する強度信頼性がはんだ接合部に求められるケースも出てきた<sup>[67]</sup>。このため、微細はんだ接合部の強度信頼性をCu/Sn系IMCs層の存在を考慮したFEAで評価するには、このような温度範囲におけるCu/Sn系IMCsの変形特性を把握しておく必要がある。

現在までに、Cu/Sn系IMCsの変形特性を室温以外の温度域で調査した例はいくつか存在する。Fahimら<sup>[68]</sup>は $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ のナノインデンテーション試験を数種類の温度で実施し、ヤング率・硬さの温度依存性を調査している。Muら<sup>[69]</sup>は $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ のインデンテーションクリープ試験を298～423 K (25～150 °C) で実施し、そのクリープ特性を表すパラメータの温度依存性について調査している。しかし、室温と同様に、Cu/Sn系IMCsの高温引張特性を引張負荷によって評価した例は見当たらない。

序論では、次世代パワー半導体のパワーモジュールへの実装を実現するために、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  による接合技術の開発が望まれていることも述べた。そして、そこでは、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の473 K (200 °C) 付近での変形特性の把握が急務となっていることを述べた。このことを考慮して、本研究では、Cu/Sn系IMCsのうち、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の室温以外の温度域での変形特性を評価するための試験方法について検討することとした。本章では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の変形特性のうち、微細はんだ接合部や $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 接合部のFEAを実行する上で不可欠となる、引張特性を評価

するための材料試験法を提案する。

第2章では、微小SACはんだ試験片を芯材とした複合材料型試験片を用いれば、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  と  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  の引張特性が評価できることを示した。この方法は、室温付近の温度であれば有用な試験法であるが、SACはんだの融点は503K (230 °C) 程度であるため、473 K (200 °C) での引張試験に適用することは困難である。そこで本章では、芯材を銅線とした複合材料型試験片を新たに提案する。すなわち、銅線の周りに $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を設けた複合材料型銅線 (Composite Copper Wire: CCW) 試験片を新たに作製して引張試験を実施し、その結果から $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の473 K (200 °C) における引張応力-ひずみ関係を導出することを試みる。

## 4・2 実験方法

### 4・2・1 複合材料型銅線試験片 (CCW) の作製方法

図4-1は、本章で提案するCCW試験片の断面構造を模式的に示したものである。図4-1の断面構造であれば、第2章で示したMCS試験片と同様に、引張試験で銅線部と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層に生じるひずみは等しくなる。そして、等ひずみ条件でのROMを用いて、引張試験でCCW試験片に生じる応力と銅線部および $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層で生じる応力を関連づけることができる。すなわち、銅線の引張応力-ひずみ関係があれば、ROMを用いて  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係を推定することができる。

CCW試験片は図4-2に示す2工程により作製した。すなわち、電解スズめっきを施した銅線を熱処理することで作製した。それぞれの工程の具体的な内容を以下に示す。

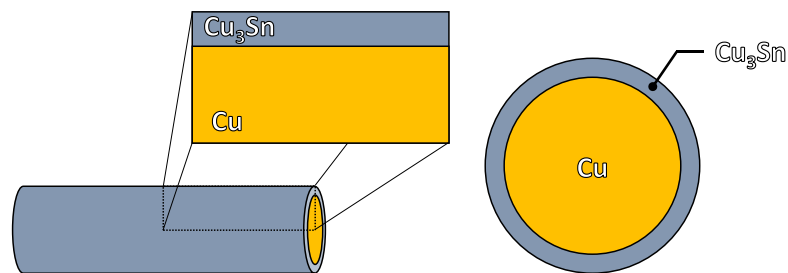


Fig.4-1 Schematic of vertical and horizontal cross section of CCW specimen.

#### ① 銅線へのスズめっき

CCW試験片の芯材となる銅線には、直径0.5 mm、長さ40 mmの純銅線（ニラコ製、99.9%）を用いた。この銅線に目標厚さを20  $\mu\text{m}$ とした定電流密度での電解スズめっきを施した。めっき液には 0.186 mol/Lの $\text{SnSO}$ を用いた。電流密度は20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ として、陰極に銅線、陽極にスズ板を接続した。一様厚さのスズめっき層を得るために、図4-2 (a)に示すように、陽極のスズ板は円筒状に加工したものとし、その中央に陰極の銅線を配置した。

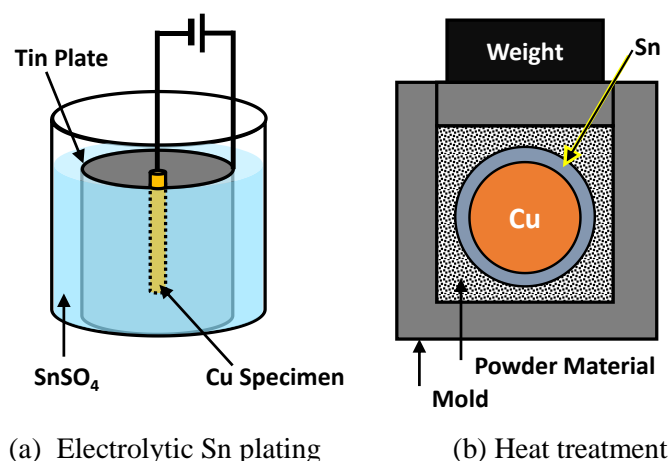


Fig.4-2 Processes for making CCW specimen.

## ② スズめっきした銅線の熱処理

ここでの熱処理は、①の方法でスズめっきを施した銅線においてCuとSnの反応拡散を生じさせることで、銅線が $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層のみで覆われた、図4-1に示した断面構造のCCW試験片を得ることを目的としている。そのための熱処理条件は、Liuら<sup>[70]</sup>の銅- $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 接合体の作製条件を参考にして、保持温度673 K (400 °C)、保持時間18 hとした。この保持温度はSnの融点505 K (232 °C) を超えるため、Cu/Sn系IMCsは固液拡散で生成される。このような場合には、CuとSnの拡散速度の差が大きくなり、Kirkendallボイドが発生しやすくなる<sup>[71-74]</sup>。ため、ボイドのない試験片を得るためには、何らかの対策が必要となる。

YaoとLi<sup>[76]</sup>は、銅- $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 接合体のせん断強度の速度依存性について調査するための試験片を、スズめっきした2枚の銅板を重ねて接合して作製している。その方法は、重ねたこれら2つの材料の上に錘を載せ、その状態を533 K (260 °C) で40 h保つというものである。これにより、2つの材料の接触部は $\text{Cu}_3\text{Sn}$ となって接合され、その $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 接合層は、接合過程で生じるKirkendallボイドを押しつぶす錘の効果により、ボイドのないものとなる。このように加圧する方法は、ボイドのない $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を得るのに有効と考えられる。しかし、本研究のCCW試験片の場合、単に錘を載せて加圧しただけでは、円柱状の銅線の周囲に均等な厚さの $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を設けることはできない。そこで、本研究では、図4-

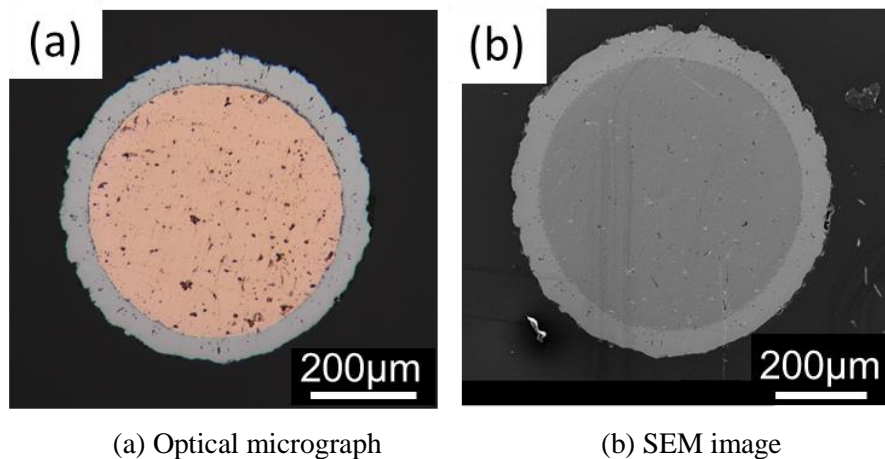


Fig.4-3 Cross section of CCW specimen.

2(b)に示すように、スズめっきを施した銅線を銅とSnのどちらにも固溶しない粉状材料中に埋めた上で加圧し、その状態で熱処理することを試みた。すなわち、等方圧加圧下で熱処理することで、銅線の周囲に均等な厚さの $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を設けることを試みた。

図4-3 (a)と(b)は、この方法で熱処理した試験片の断面の光学顕微鏡写真とSEM像である。図4-3から、銅線が1色の層で覆われていることがわかる。図4-4は、図4-3 (b)の銅線を覆っている層を拡大したSEM像である。図4-4中の赤色点①と②において、EPMAによるCuとSnの定量分析を行った結果、①ではCu/Sn比が3.78、②では3.93であり、いずれも $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のCu/Sn比に近いことが判明した。また、図4-3の一部を拡大した図4-4中においても、黄色破線間の層の色は図4-3と同様に1色であり、MCS試験片で観察されたCu/Sn系IMCs層内での色の違い(第2章 図2-5参照)はない。これは、銅線の周囲に $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のみの層を設けることができたことを意味する。さらに、3本の試験片を作製して、各試験片の断面の5箇所 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の厚さを測定し、最大最小を除く3箇所の測定値から、その平均値と標準偏差を求めた。その結果、厚さの平均値は $50.1 \mu\text{m}$ であり、各試験片における厚さの標準偏差は $\pm 3.81 \mu\text{m}$ の範囲であった。これらのことから、スズめっきを施した銅線に本熱処理を施せば、厚さ約 $50 \mu\text{m}$ の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を銅線の周囲に均等に設けることができると判断した。

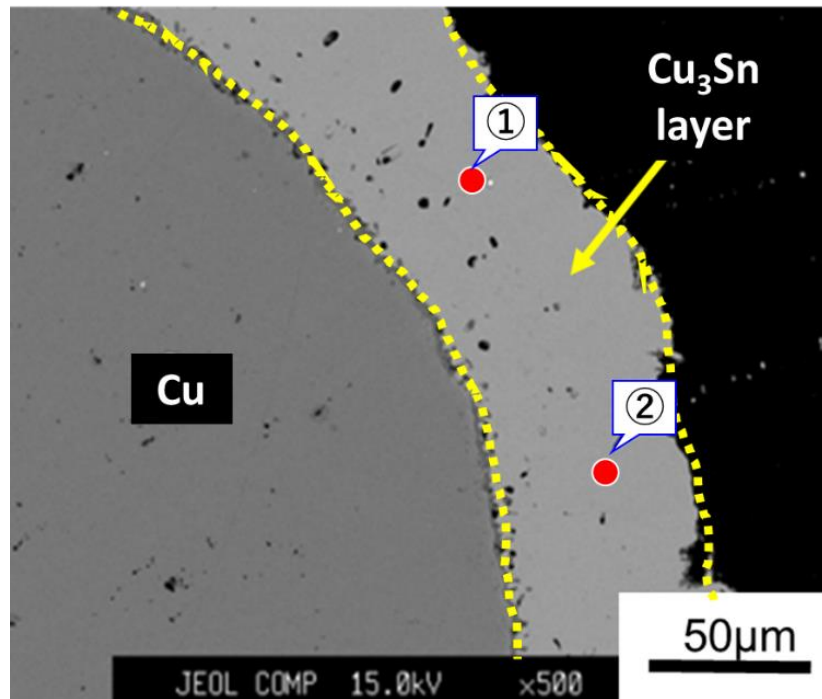


Fig.4-4 SEM image with analysis points of chemical composition.

以上の方法で、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張特性を評価するためのCCW試験片を作製した。なお、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係を導出するには、本節の冒頭で述べたように、CCW試験片の芯材である銅線の引張応力-ひずみ関係も必要となる。このため、CCW試験片の芯材用の銅線を石英管に真空封入した上で、それにCCW試験片と同様の673 K (400 °C) で18 h保持する熱処理を施して、引張試験用の銅線試験片も用意した。

#### 4・2・2 引張試験方法

本章の引張試験には、図4-5に示す恒温槽付きの万能材料試験機（デュアルコラム床置型モデル5985, Instron）を用いた。試験温度は473 K（200℃）と室温298 K（25℃）とし、変位速度（クロスヘッド速度）は0.02 mm/sとした。CCW試験片と銅線試験片の引張試験を実施する際には、適切に試験片をチャッキングするために、図4-6に示すようにつかみ部に5×20 mm（ $t=1$  mm）のアルミニウム製のタブを取付けた。荷重は容量1 kNのロードセルで測定した。

図4-5の装置による引張試験は、恒温槽内で実施するため、試験片に生じた変位の測定に、第2章のMCS試験片の引張試験で用いた寸法測定機を使用することができない。このため、この装置による引張試験では、恒温槽の窓から試験片標点部を動画撮影し、その動画ファイルとクロスヘッド位置データから試験片変位を算出した。すなわち、まず、試験後にその動画ファイルを解析して10 s毎の試験片変位を求めた。次いで、それらの変位を、各変位を得た時刻におけるクロスヘッド位置と対応させてプロットし、その関係を最小二乗直線近似した。そして、その関係直線に引張試験機付属のデータロガーで収集したクロスヘッド位置データを適用し、各データサンプリング時刻における試験片変位を算出した。この方法での試験片変位の算出を可能とするために、CCW試験片と銅線試験片には、図4-6で赤色の点で示す位置に長さ10 mmの標点部を示すための印を耐熱塗料でつけた。試験後の動画解析では、この2つの印の間の距離を画像上で測定して試験片変位を求めた。画像処理には、汎用画像処理ソフト（ImageJ）を用いた。

473 K（200℃）での引張試験では、試験温度までの昇温速度を、室温～423 K（200℃）の温度範囲では15 K/min、423～473 Kの温度範囲では5 K/minとした。また、昇温過程で治具などの熱膨張により試験片が座屈するのを防ぐために、試験片にかかる荷重を±3 Nの範囲に抑える、試験装置の試験片保護機能を使用した。恒温槽の内部温度が473 K（200℃）に到達してからも、試験片保護機能を有効にした状態を約1 h保った。そして、治具等の膨張が収まったのを確認してから引張試験を実施した。



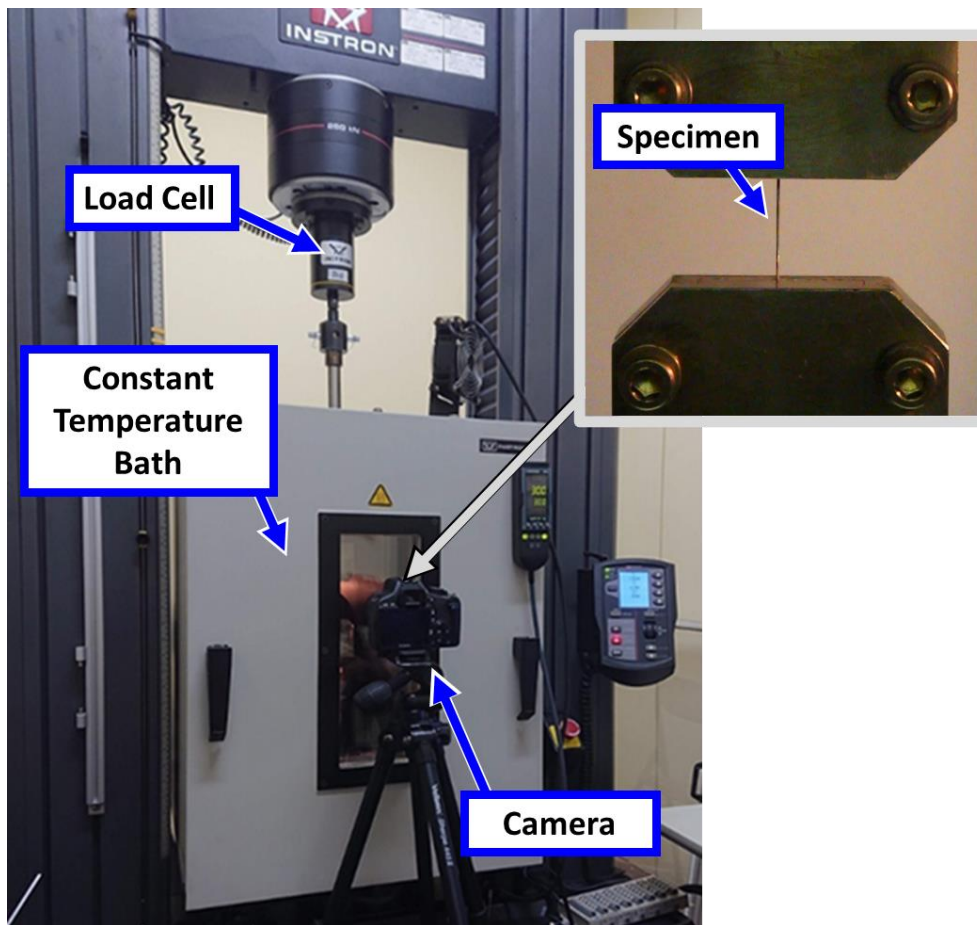


Fig.4-5 Appearance of apparatus for tensile testing.

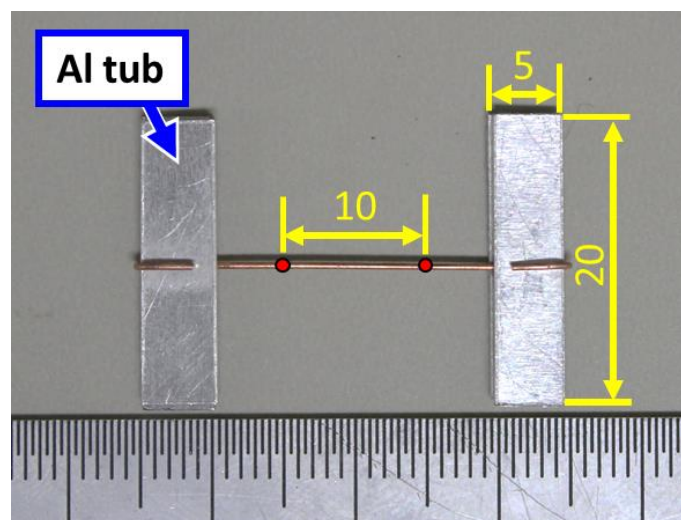


Fig.4-6 Appearance of tabbed specimen.

### 4・3 引張応力-ひずみ関係

図 4-7 に 473 K (200 °C) の引張試験で得た CCW 試験片と銅線試験片の引張応力-ひずみ関係を示す。図 4-7 中で、紺色線と橙色線は、それぞれ、CCW 試験片と銅線試験片の引張応力-ひずみ関係であり、どちらも 3 本の試験片によるデータを平均したものである。図 4-7 (a) は CCW 試験片と銅線試験片の強度の比較を容易にするために 10% までのひずみ範囲を示したもので、図 4-7 (b) は銅線試験片が破断するまでのひずみ範囲を示したものである。

図 4-7 (a) で CCW 試験片と銅線試験片の引張応力-ひずみ関係を比較すると、ひずみ約 2% までの範囲では CCW 試験片の応力は銅線試験片よりも高い。このことから、第 2 章で示した室温における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  と銅の強度の比較と同様に、473 K (200 °C) においても、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は銅よりも高い強度を有することがわかる。その一方で、ひずみ 2% 以降は、CCW 試験片と銅線試験片の応力に大きな差は認められず、ひずみ 2% 以降は CCW 試験片の応力が銅線試験片よりも低いケースもみられる。このことは、ひずみ 2% 以降では  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層は強化材料層として機能しないことを意味し、ひずみ 2% までに  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が破断したことを示唆している。

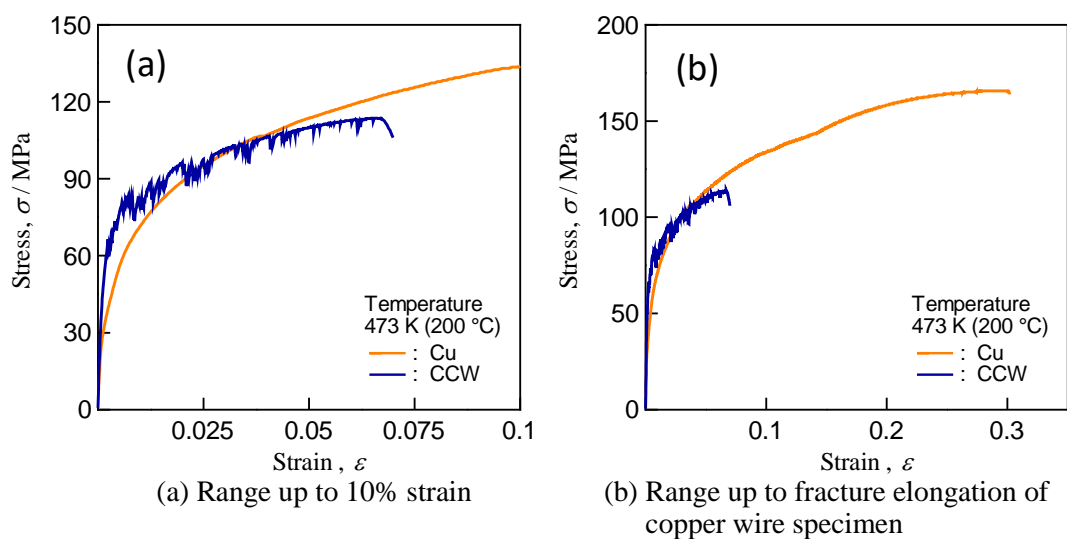


Fig.4-7 Comparison of stress-strain curves between CCW specimen and copper wire specimen at 473 K (200 °C).

このように、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層はひずみ 2%までに破断したと図 4-7 (a)から推測されるが、図 4-7 (a)で CCW 試験片自体の破断伸びは約 7%である。CCW 試験片において  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が破断した後は、銅線のみが荷重を担うこととなるため、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の破断伸び以降は銅線のみが変形してひずみ 7%で破断したこととなる。しかし、その破断ひずみ 7%は、図 4-7 (b)に示す銅線の破断伸び 30.1%に比べ著しく小さい。この現象は、CCW 試験片断面における銅線の面積割合と、図 4-7 (b)から以下のように解釈することができる。

ひずみ 2%において  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が破断したと仮定すると、その時点で CCW 試験片に生じている応力は 95.8 MPa であり、この応力を生じさせている引張荷重は 21.1 N である。平均直径が 0.530 mm ( $n=3$ ) の CCW 試験片の断面における銅線部と平均厚さ 50.1  $\mu\text{m}$  の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の面積割合は、それぞれ 65.8%と 34.2%である。したがって、( $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が破断したと仮定した)ひずみ 2%において、銅線は引張荷重 21.1 N を CCW 試験片の 65.8%の断面積で担うこととなり、銅線に生じる応力は 95.8 MPa から 145 MPa へ急増することとなる。その結果、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が破断した位置にある銅線が急速にくびれて応力集中が生じ、銅線部が一様に変形できなくなったため小さな伸びで破断したと考えられる。

図 4-8 は、室温における CCW 試験片と銅試験片の引張応力-ひずみ関係である。図 4-7 と同様に、CCW 試験片と銅線試験片の引張応力-ひずみ関係は、それぞれ、紺色線と橙色線で示されており、どちらも 3 本の試験片による引張応力-ひずみ関係を平均したものである。また、図 4-8 (a)は 10%までのひずみ範囲を示したもので、図 4-8 (b)は銅線試験片が破断するまでのひずみ範囲を示したものである。室温の引張応力-ひずみ関係では、CCW 試験片の応力はひずみ約 7%程度まで銅線より高い。このことは、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層がひずみ約 7%まで強化層として機能し、このひずみ領域まで  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が変形したことを示すものであるかのようにもみえる。しかし、MCS 試験片による引張試験で推定した  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の破断伸びが 1.4%であったことを考慮すると、図 4-8 のみで  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の破断伸びについて言及することはできない。このため、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の破断伸びについては、4・5 節で後述する ROM による  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ関係の導出過程で改めて議

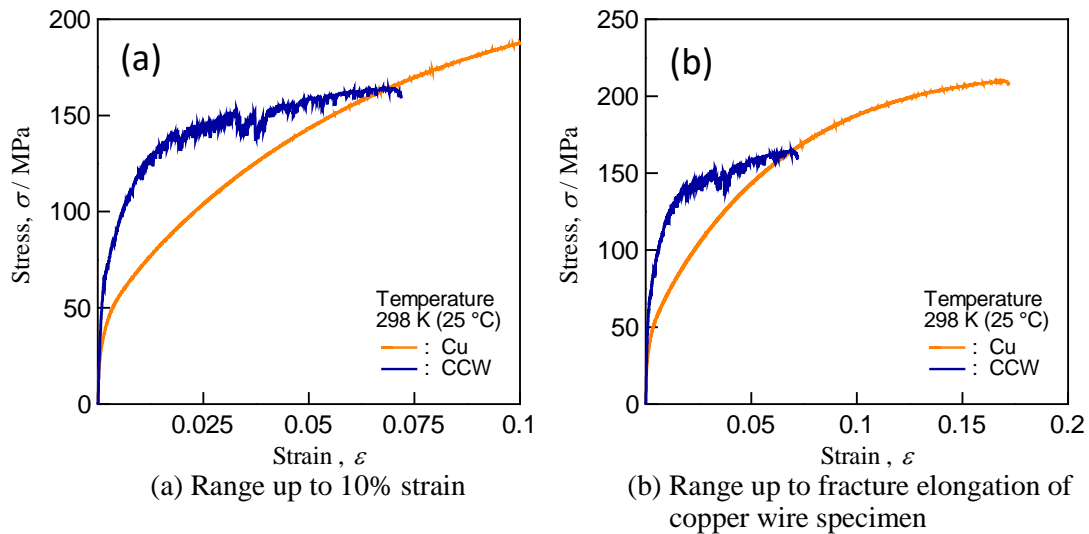
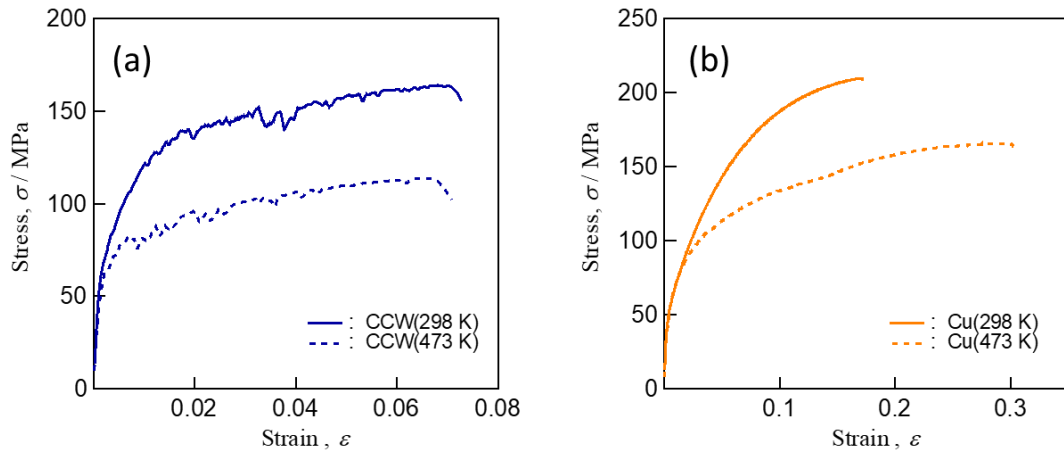


Fig. 4-8 Comparison of stress-strain curves between CCW specimen and copper wire specimen at 298 K (25 °C).

論する。なお、473 K (200 °C) と同様に、室温における CCW 試験片の破断伸びも銅線試験片よりも小さくなった原因としては、やはり 473 K (200 °C) と同様に、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層破断部に位置する銅線での急速なくびれの発生による応力集中が考えられる。

図 4-9 は、図 4-7 と図 4-8 の引張応力-ひずみ関係の比較図である。図 4-9 (a), (b) はそれぞれ CCW 試験片と銅線試験片の比較図である。図 4-9 (a) から、CCW 試験片と銅線試験片のいずれも 473 K (200 °C) の方が低強度であることがわかる。このことは、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の 473 K (200 °C) における強度は室温よりも低いことを示唆するものともとれる。しかし、図 4-9 (b) に示す銅線試験片の引張応力-ひずみ関係では、銅線試験片の強度は 473 K (200 °C) の方が室温よりも低く、また室温と 473 K (200 °C) で加工硬化の程度も異なる。これらのことを考慮すると、この段階で  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の 473 K (200 °C) における強度が室温より低いと判断することはできない。このため、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の強度の室温と 473 K (200 °C) での比較についても、4・5 節で後述する ROM による  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ関係の導出過程で改めて議論する。



(a) CCW specimens

(b) Copper wire specimens

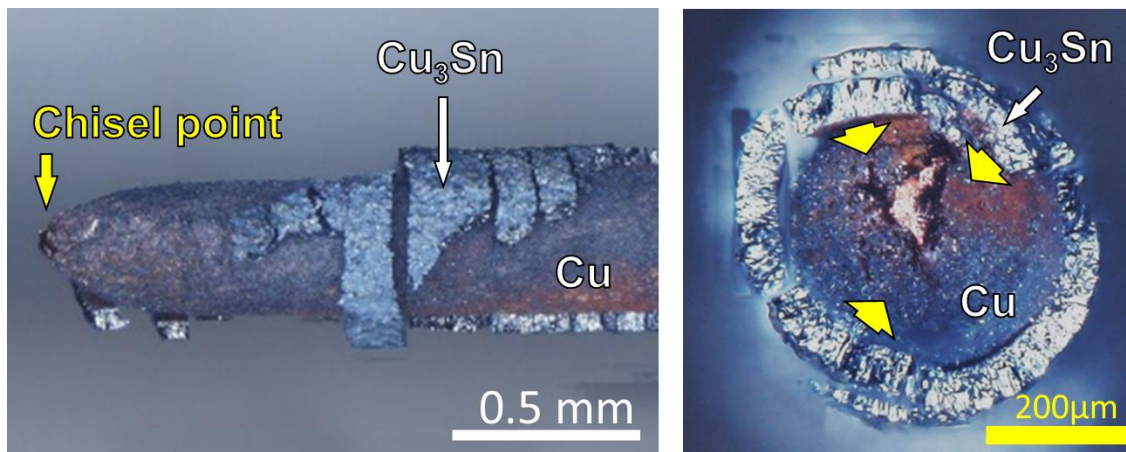
Fig.4-9 Comparison of stress-strain curves at different temperatures.

図 4-9 からは、CCW 試験片の破断伸びは室温と 473 K (200 °C) でほぼ等しい値であるのに対し (室温 : 6.98%, 473 K (200 °C) : 6.56%), その芯材となる銅線の破断伸びは 473 K (200 °C) の方が室温の 1.7 倍も大きい (室温 : 17.2%, 473 K : 30.0%) こともわかる. この現象には、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の破壊形態が関連していると推測されるため、次節において、引張試験後の CCW 試験片の観察結果を示した上で議論する.

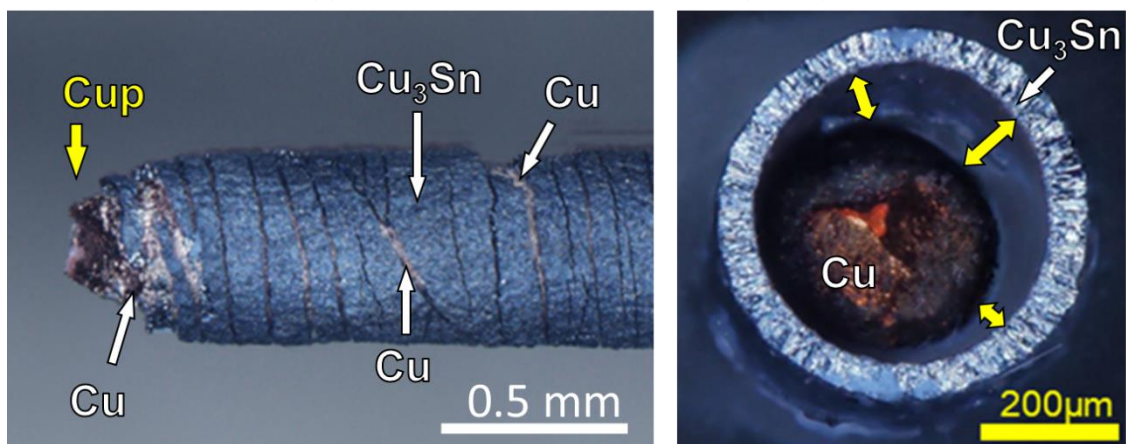
## 4・4 引張試験後の CCW 試験片の様相

図 4-10 に、引張試験後の CCW 試験片の破断部を側面と正面から観察した結果を示す。図 4-10 (a), (b) は、それぞれ 473 K (200 °C) と室温の引張試験に使用した CCW 試験片の外観である。図 4-10 (a), (b) で側面の観察結果をみると、473 K (200 °C) と室温のいずれにおいても、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  部に試験片軸方向に対して垂直方向に割れが発生している。この割れの形態から 473 K (200 °C) と室温のいずれにおいても  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は脆性的に破断することがわかる。

一方、図 4-10 からは、473 K (200 °C) での試験後の CCW 試験片の側面において、室温での試験後の試験片ではほとんどみられない、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の剥離・脱落が生じていること



(a) Side surface and fracture surface (473 K)



(b) Side surface and fracture surface (298 K)

Fig.4-10 Appearance of CCW specimens after tensile test and their fracture surfaces.

もわかる。また、芯材の銅線部を 473 K (200 °C) と室温で比較すると、473 K (200 °C) の方が室温よりも大きくくびれており、破断部正面からの観察結果とあわせてみると、室温での破断部がカップ状であるのに対し、473 K (200 °C) の破断部はチゼルポイント破壊が生じたことを示す形状であることもわかる。このことは、CCW 試験片の芯材である銅線は、473 K (200 °C) の方が室温よりも高い延性を示すことを意味し、これは図 4-9 において銅線試験片の破断伸びを 473 K (200 °C) 室温で比較した結果と対応している。

上述の 473 K (200 °C) における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の剥離・脱落については、CCW 試験片芯材の銅線部が示す延性の温度依存性と  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が脆性的に破壊することに基づき、図 4-11 に示す機構により生じたと解釈することができる。図 4-11 が示す内容は、以下の通りである。

- (i) CCW 試験片のある部位で  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層に割れが発生し、その直下の銅線部の応力が急増する。
- (ii) (i)の応力が急増した銅線部では変形が急速に進もうとするが、脆性材料の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が銅線の半径方向への収縮を拘束して、当該銅線部は塑性拘束されたようになり、軸方向への伸びも半径方向への収縮も困難となる。
- (iii) (ii)の塑性拘束に類似した現象により、当該銅線部の応力はさらに上昇し、ある段階で銅線を半径方向へ収縮させようとはたらく応力が、銅線部  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の界面強度を超え、銅線部と  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の界面の一部が剥離する。
- (iv) (iii)の剥離が生じた位置で銅線部は急速に収縮し、その結果として界面の剥離が連続的に進み、最終的に  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の脱落に至る。

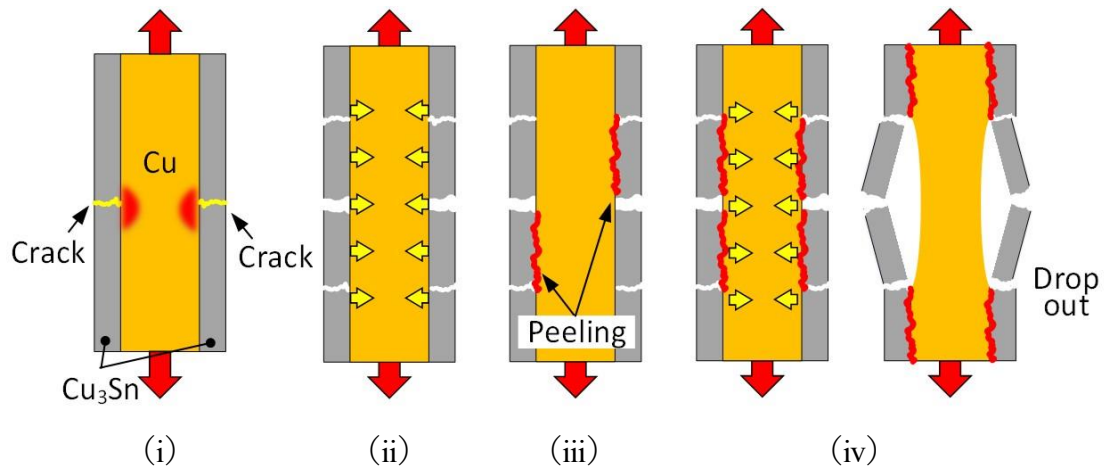


Fig.4-11 Conceptual diagram of fracture mechanism of the  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  layer in CCW specimen.

上記(i)~(iv)が 473 K (200 °C) における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の剥離・脱落の主な原因と考えられるが、以下のような酸化による影響も考えられる。図 4-10 の銅線部の色を、473 K (200 °C) と室温と比較すると、室温での試験後の試験片で  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の割れの下に見える銅線部は銅本来の色に近いのに対し、473 K (200 °C) での試験後の銅線部は黒色で酸化されていることがわかる。このことから、473 K (200 °C) での引張試験では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層に割れが生じた際に、その直下にある銅線部が室温に比べて極めて短時間で酸化したことが予想される。そして、酸化物が形成されたことによる体積変化により、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の剥離・脱落が促進されたことも考えられる。

以上の 473 K (200 °C) における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の剥離・脱落の原因は、図 4-9 で示した、銅線の破断伸びは 473 K (200 °C) の方が室温の 1.7 倍も大きいにも関わらず、CCW 試験片の破断伸びは室温と、473 K (200 °C) でほぼ等しい値となったことにも関与していると考えられる。例えば、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層に割れが生じたとき、473 K (200 °C) の方が芯材の銅線の塑性変形は進みやすいため、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層による銅線部収縮の拘束の程度（銅線部で生じる塑性拘束に類似した現象の程度）が室温よりも大きくなったことが原因の 1 つとして考えられる。すなわち、この結果、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の割れによる銅線部の応力急増の程度も、473 K (200 °C) の方が室温よりも大きくなり、割れ直下の銅線部断面が急速に収縮



して応力集中を生み、本来の銅線の破断伸びよりも小さなひずみで破断するといったことが起こった可能性がある。そして、その結果として、473 K (200 °C) と室温で CCW 試験片の破断伸びに大きな違いが現れなかった可能性がある。

#### 4・5 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係の導出

CCW試験片は、図4-1に示した断面構造を有することから、引張試験で銅線部と  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層に生じるひずみは等しくなる。したがって、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の一樣伸びに相当するひずみに到達するまでは、次式の等ひずみ条件による ROM が成立する。

$$\sigma_{\text{CCW}} = (r_a)_{\text{Cu}} \sigma_{\text{Cu}} + (r_a)_{\text{Cu}_3\text{Sn}} \sigma_{\text{Cu}_3\text{Sn}} \quad (4-1)$$

ここで、 $\sigma$ は応力、 $(r_a)$ は面積割合である。変数の下付き文字CCW, Cu,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ は、それぞれ、CCW試験片、CCW試験片のCu部、CCW試験片の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層に対応する変数であることを意味する。

銅部と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の面積割合は、引張試験時に測定したCCW試験片の直径と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の厚さを用いて算出した。CCW試験片の直径は引張試験前に3箇所測定した。また、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層は図4-10に示したように脆性的に破断しており、塑性変形による試験前後の厚さの変化が極めて小さいと考えられたため、引張試験後にその破面の5箇所測定し、最大最小を除いた3箇所の平均を $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の厚さとした。各面積の算出には、引張試験に使用した3本の試験片から得た試験片直径 ( $n=3 \times 3$ 箇所) と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の厚さ ( $n=3 \times 3$ 箇所) の平均値を用いた。CCW試験片の面積はCCW試験片の平均直径を用いて算出した。銅部の面積はCCW試験片の直径から $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の厚さを除いた銅部の直径を用いて算出した。 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の面積はCCW試験片と銅部の面積の差とした。これらの値を基に算出した銅部と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の平均面積割合はそれぞれ、473 K (200 °C) では  $(r_a)_{\text{Cu}} = 65.7\%$ 、 $(r_a)_{\text{Cu}_3\text{Sn}} = 34.3\%$  であり、室温では  $(r_a)_{\text{Cu}} = 72.3\%$ 、 $(r_a)_{\text{Cu}_3\text{Sn}} = 27.7\%$  であった。式(4-1)より、CCW試験片の引張試験中の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の応力  $\sigma_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$  は次式で表される。

$$\sigma_{\text{Cu}_3\text{Sn}} = [\sigma_{\text{CCW}} - (r_a)_{\text{Cu}} \sigma_{\text{Cu}}] / (r_a)_{\text{Cu}_3\text{Sn}} \quad (4-2)$$

式(4-2)に、図 4-7, 4-8 に示す CCW 試験片と銅線試験片の引張応力-ひずみ関係を適用すれば、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ関係を導出できる。すなわち、同一のひずみにおいて、当該ひずみにおける CCW 試験片と銅線試験片の応力を、式(4-2)に適用することを繰り返せば、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ関係が導出できる。

この方法で導出した  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の 473 K (200 °C) と室温での引張応力-ひずみ関係を、それぞれ、図 4-12 (a)と(b)に示す。図 4-12 の(a)では黒色の○で、(b)では黒色の△で  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の推定応力-ひずみ関係を示してある。橙色線と紺色線は、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の応力-ひずみ関係の導出に使用した CCW 試験片と銅線試験片の引張応力-ひずみ関係である。 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の推定応力-ひずみ関係の低ひずみ領域でヤング率を算出した結果、473 K (200 °C) では 108 GPa, 室温では 122 GPa が得られた。この室温でのヤング率はインデンテーション試験による文献値<sup>[54]</sup>と同等である。このようにして得た室温と 473 K (200 °C) のヤング率を比較すると、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のヤング率は温度上昇により低下することがわかる。また、推定応力-ひずみ関係から得た 473 K (200 °C) と室温の引張強さは、それぞれ、122 MPa と 275 MPa であり、引張強さも温度上昇により低下する傾向を示すことが判明した。

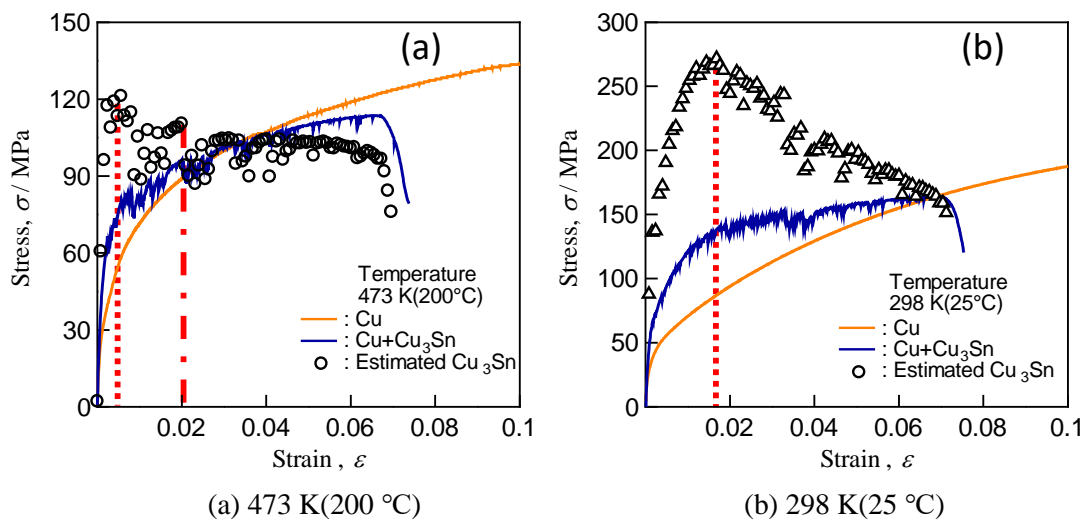


Fig.4-12 Estimated stress-strain relation of the  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  layer in CCW specimen.

一方、上記の CCW 試験片を用いて得た室温の引張強さは、第 2 章で MCS 試験片を用いて得た  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張強さ約 580 MPa の 1/2 程度である。この原因としては、試料サイズが大きくなると Griffith の理論に従って強度が低下する、脆性材料特有の寸法効果が考えられる。すなわち、MCS 試験片中の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の厚さは 2~5  $\mu\text{m}$  程度（熱処理時間により厚さが異なる）であるのに対し、CCW 試験片の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層の厚さはその 10 倍以上の約 50  $\mu\text{m}$  である。このため、CCW 試験片の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層に内包されるミクロスケールのき裂の数は MCS 試験片よりも遥かに多くなり、強度が低下したと考えられる。したがって、将来、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  によるパワー半導体接合部の強度について検討する際には、寸法効果があることに十分注意する必要がある。

ここで、図 4-12 の推定応力-ひずみ関係で引張強さを得たひずみに着目する。図 4-12 (a)と(b)のいずれにおいても、引張強さを得た位置は赤色破線で示されており、そのひずみ値は(a)の 473 K (200 °C) では 0.7%、(b)の室温では 1.7%である。これらは一様伸びに相当し、その値を単に比較すると室温の方が大きな一様伸びをもつことになる。しかし、図 4-12 の推定応力-ひずみ関係で一様伸び以降の応力の変化をみると、室温の(b)では明確な減少傾向がみられるのに対して、473 K (200 °C) の(a)では引張強さと同程度の値をひずみ 2%程度まで保つことがわかる。

図 4-10 で示したように、引張試験後の CCW 試験片では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が脆性的に破断していた。また、上述の寸法効果がみられたことを逆説的に言えば、それは  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  が脆性材料であることの証左といえる。これらのことを考慮すると、図 4-12 (b)の推定応力-ひずみ関係のように一様伸び以降も応力を減少させながら変形が進行する、延性材料的な変形挙動を  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  が示すことは考えにくい。したがって、室温の(b)ではひずみ 1.7%で  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層が破断したと考えて、室温における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の応力-ひずみ関係は、ひずみ 1.7%までの推定応力-ひずみ関係で与えられると考えるのが合理的である。これに対して、明確な応力減少がみられない 473 K (200 °C) の(a)では、引張強さと同程度の応力が続くひずみ 2%程度（図 4-12 中の一点鎖線参照）まで破断しなかった可能性がある。

以上のことから、Cu<sub>3</sub>Sn の 473 K (200 °C) と室温における応力-ひずみ関係を、図 4-13 のように推定した。図 4-13 では、図 4-12 と同様に、黒色の○と△が、それぞれ 473 K (200 °C) と室温における推定結果を示している。また、図 4-13 中の曲線は、それぞれの温度の推定応力-ひずみ関係を、次式の Ramberg-Osgood 則で近似したものである (桃色曲線 : 473K, 黄緑色曲線 : 室温)。

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + 2.0 \times 10^{-3} \left( \frac{\sigma}{\sigma_{0.2}} \right)^m \quad (4-3)$$

Table 4-1 Parameters used in Ramberg-Osgood law for approximate stress-strain relations of Cu<sub>3</sub>Sn.

	Young's modulus, $E$ / GPa	0.2% Proof stress, $\sigma_{0.2}$ / MPa	Hardening exponent, $m$
473 K (200 °C)	108	111	14.0
298 K (25 °C)	122	167	4.10

式(4-3)で、 $\varepsilon$ はひずみ、 $\sigma$ は応力である。また、 $E$ はヤング率、 $\sigma_{0.2}$ は0.2%耐力、 $m$ は硬化指数であり、473 K (200 °C) と室温の近似には、表 4-1 に示す値を用いた。473 K (200 °C) の近似曲線については、一様伸び 0.7% までの範囲を実線、それ以降の範囲を点線で示した。

これらの近似曲線の形状から、MCS 試験片で得た Cu<sub>3</sub>Sn の室温の応力-ひずみ関係と同様に、CCW 試験片で得た Cu<sub>3</sub>Sn の室温の応力-ひずみ関係も材料非線形性を示すことがわかる。この材料非線形性は、473 K (200 °C) の応力-ひずみ関係でも認められる。また、473 K (200 °C) では、0.2%耐力 111 MPa に到達した後、その応力レベルを保ちながら、ひずみが増加していることもわかる。本研究の引張試験は変位速度一定 (ひずみ速度一定) で実施したため、この現象は一定ひずみ速度の変形が一定応力で進行したことを意味する。これは定常クリープと同じ現象であることから、Cu<sub>3</sub>Sn は 473 K

(200℃)においてクリープ変形する可能性があることを示唆している。ただし、この結果は複合材料のCCW試験片で得たものであるため、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ が473 K (200℃)でクリープ変形するか否かについては、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 単体での実験により検証する必要がある。

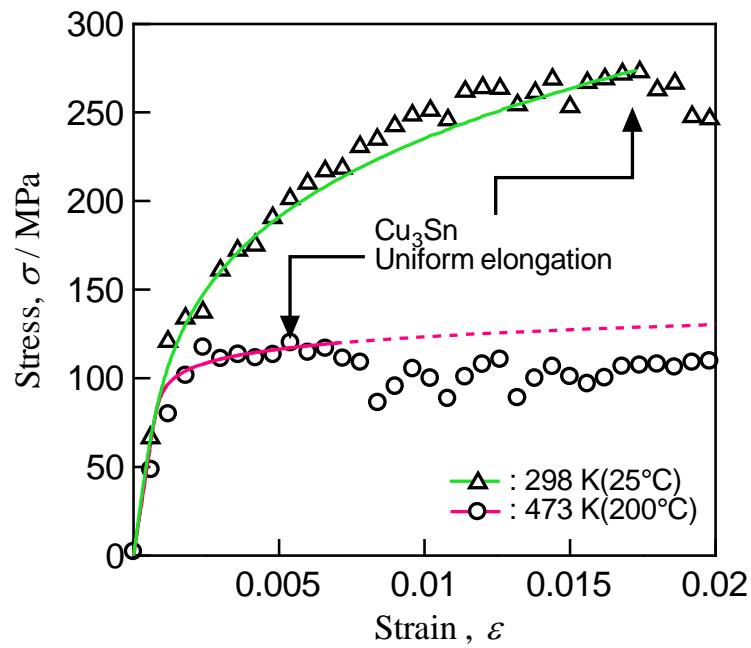


Fig.4-13 Tensile stress-strain relations approximated by Ramberg–Osgood law.

#### 4・6 結 言

本章では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の 473 K (200 °C) における引張応力-ひずみ関係を得るために、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層を有する複合材料型銅線 (CCW) 試験片を用いる材料試験法を提案した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 銅線に電解スズめっきを施し、これを等方圧加圧状態で熱処理することで、銅線の周りに均等な厚さ約 50  $\mu\text{m}$  の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層を有する CCW 試験片を作製することができた。
- (2) CCW 試験片と、その芯材に相当する銅線試験片を用いた引張試験を 473 K (200 °C) と室温で実施し、そこで得た引張応力-ひずみ関係に ROM に基づく数値処理を施して、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の 473 K (200 °C) と室温の引張応力-ひずみ関係を推定した。この関係から求めた 473 K (200 °C) における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のヤング率と引張強さは、いずれも室温よりも低い値であった。
- (3) 結論(2)の室温における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張強さは、第 2 章の MCS 試験片で得た値の約 1/2 であった。CCW 試験片中の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層は MCS 試験片のものより 10 倍以上厚いことから、この差は脆性材料特有の寸法効果に起因すると考えられる。したがって、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  によるパワー半導体接合部の強度について検討する際には、寸法効果を十分に考慮する必要がある。
- (4) 結論(2)で推定した  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ関係から、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の破断伸びは、室温で 1.7%、473 K (200 °C) で約 2%であると判断した。その上で、室温と 473 K (200 °C) の引張応力-ひずみ関係を曲線近似した結果、いずれの温度でも、その曲線形状は材料非線形性を示すものとなった。特に、473 K (200 °C) の曲線形状は、0.2%耐力に到達した後、ほぼ一定応力でひずみが増加することを示すものであった。

- (5) 結論(4)の 473 K (200 °C) における一定応力下でのひずみの増加は、定常クリープと同じ現象とみなすことができるため、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は 473 K (200 °C) でクリープ変形する可能性がある。



## 第5章

# マイクロインデンテーション試験による $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のクリープ特性評価

### 5・1 緒言

前章では、銅線の周囲に $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を設けたCCW試験片を作製して、その引張試験を実施し、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の473 K (200 °C) と室温における引張応力-ひずみ関係の推定を試みた。この方法で得た $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張強さは473 K (200 °C) で122 MPa、室温で275 MPaであり、473 K (200 °C) では室温の50%未満の強度となることが示唆された。

このCCW試験片を用いる材料試験法は、高温での $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張特性を評価するために考案したものであるが、室温で得た引張強さをMCS試験片で得た値と比較した結果、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ は脆性材料特有の寸法効果を示すことも判明した。すなわち、試験片内の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の厚さが1.5~3  $\mu\text{m}$ のMCS試験片で得た引張強さが約580 MPaであるのに対して、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の平均厚さが50  $\mu\text{m}$ のCCW試験片で得た値は、その50%程度の値であった。このことから、次世代パワー半導体の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ による接合技術の開発過程で、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 接合部の強度信頼性について検討する際には、寸法効果を十分に考慮する必要があることも判明した。

これらの知見に加えて、CCW試験片の引張試験結果から推定した $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係からは、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ は473 K (200 °C) においてクリープ変形する可能性のあることも示唆された。すなわち、推定した473 K (200 °C) での $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係では、応力がほぼ一定の状態ではひずみが増加する領域が確認された。これは、CCW試験片の引張試験は一定変位 (ひずみ) 速度で実施したことを考慮すると、定常クリープと同じ現象が生じたことを意味する。

脆性材料のIMCがクリープ変形する可能性は、低いと考えられがちである。しかし、融点 $T_m$  (K: 絶対温度) の1/2を超える温度域では、一般的な金属材料と同様に、IMCでもクリープ変形が生じることを示す報告例もある<sup>[76-78]</sup>。例えば、GorzelとSautho<sup>[77]</sup>はTi/Al系IMCsについて、圧縮クリープ試験を1173~1473 K (900~1200 °C) の温度範囲で実施

し、そこで生じたクリープ変形がDorn型の材料モデルで表せることを示している。 $\text{Cu}/\text{Sn}$ 系IMCsでは、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ についての報告例はないが、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ については、Fahimら<sup>[69]</sup>やMuら<sup>[70]</sup>が、種々の温度で実施したナノインデンテーション試験に基づいてクリープ変形することを報告している。

序論において、はんだ接合部に関する研究例の内容説明として述べたように、はんだ接合部の強度信頼性について検討する際には、必ずクリープ変形が考慮されている。これは融点 $T_m$ が473 K (200 °C) 程度のはんだ材料の場合、電子実装基板の使用温度域は $T_m/2$ を超える温度域に相当し、そこで生じる変形には常にクリープ変形が含まれるためである。融点 $T_m$ が949 K (676 °C) の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の場合、一般的な電子実装基板の使用温度域でクリープ変形の発生が問題になることはないと考えられる。しかし、既述のように、次世代パワー半導体の使用温度域は473 K (200 °C) 以上を想定しており、その接合に $\text{Cu}_3\text{Sn}$ を用いた場合には、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 接合部におけるクリープ変形の発生が懸念される。したがって、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ による次世代パワー半導体の接合技術を開発する上で、高温下にある $\text{Cu}_3\text{Sn}$ でのクリープ変形発生の有無について把握することは必須となる。そしてクリープ変形が発生する場合には、その基本的な特性について把握することが極めて重要となる。

上述のように、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  が 473 K (200 °C) でクリープ変形する可能性があることは、前章のCCW試験片による引張試験で確認できた。ただし、CCW試験片は、銅と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ から成る複合材料であるため、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  が 473 K (200 °C) でクリープ変形するか否かについては、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  単体を用いる材料試験で検証することが望ましい。

このことから本研究では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  バルク試料を作製し、それを用いたマイクロインデンテーション試験を、473 K (200 °C) を含む種々の温度で荷重保持過程を含む負荷パターンで実施し、各温度における $\text{Cu}_3\text{Sn}$ でのクリープ変形発生の有無について調査した。本章では、それらの結果を用いて、ある温度以上では $\text{Cu}_3\text{Sn}$ がクリープ変形することを示す。また、押し込み荷重速度が異なる荷重-押し込み深さ ( $F-h$ ) 曲線を用いて、定常クリープ則の応力指数の導出を試みる。

## 5・2 実験方法

### 5・2・1 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ バルク試料

銅線と  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  から成る複合材料のCCW試験片を用いて、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  単体でクリープ変形が発生するか否かを調査することは困難である。このことから本研究では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のバルク試料を作製し、それを用いたマイクロインデンテーション試験を実施して、クリープ変形発生の有無について検討することとした。

$\text{Cu}_3\text{Sn}$  のバルク試料の作製にあたって、これまでに行われてきた金属間化合物のバルク材の作製方法を調査した。その結果、粉末焼結法<sup>[79,80]</sup>とアーク溶解法<sup>[81-83]</sup>が有効であることが判明した。その中で、平野<sup>[82]</sup>がアーク溶解法を用いればシリサイド系、アルミナイド系、Ni基などの種々のIMCが作製可能であることを示していた。このため、本研究では、アーク溶解法で  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のバルク試料を作製することとした。

試料の原料には、銅チップ（ニラコ製，99.99 wt%）とスズチップ（ニラコ製，99.99 wt%）を用いた。これらの原料を、元素比（Cu:Sn）が3:1になるように秤量した上で、

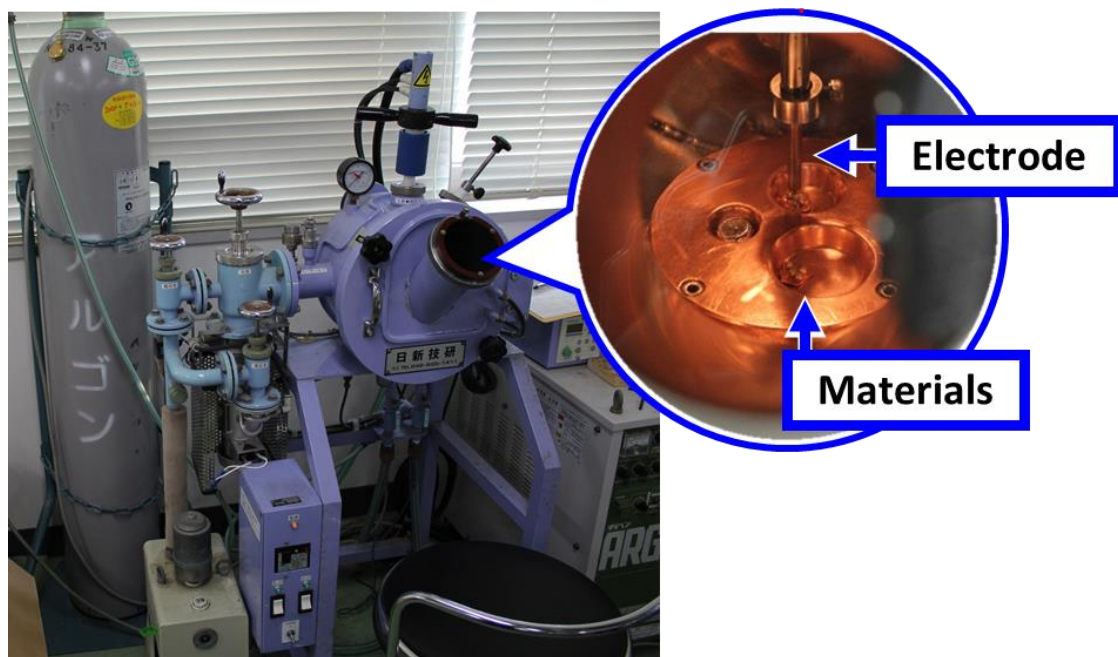


Fig.5-1 Vacuum arc melting furnace.

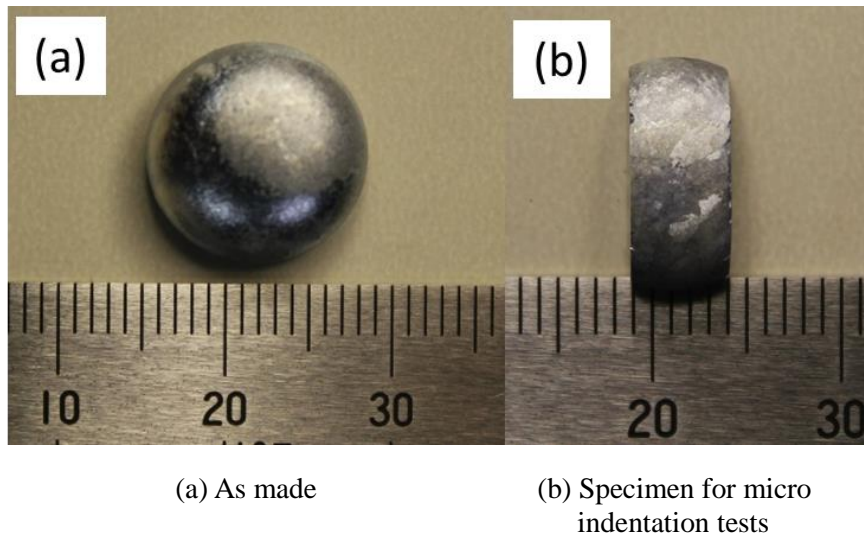
Fig.5-2 Appearance of  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  bulk specimen.

図5-1に示す超小型真空アーク溶解装置 (NEV-AD03, 日新技研) を用いて, 約 $5 \times 10^{-4}$  Pa の真空中で溶解した. アーク放電の条件はベース電流50 A以下, 放電時間30 s/回とし, この条件による放電を原料が完全に熔融するまで繰返した. 凝固後アーク溶解装置から取出した試料には, 組織の均質化を目的に, 873 K (600 °C) で100 h保持する熱処理を施した. この温度は, Cu-Sn系状態図 (図1-4参照) を参考に決定した. 図5-2 (a)に熱処理後の試料の外観を示す. 図5-2 (b)には, 熱処理後の試料を切断・研磨して用意したマイクロインデンテーション試験用の試料を示す. 図5-2 (b)で左右に位置する試料の平行面は, エメリー紙とバフによる研磨で鏡面に仕上げた.

作製した試料の一部は, 乳鉢で粉碎してXRD (RINT-2500, リガク) によるX線回折に用いた. これにより,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 試料が合成できているかどうかを調査した. 図5-3に作製した試料のSEM像を示す. 図5-3 (a)と (b)はそれぞれ熱処理前と熱処理後の反射電子像である. 図5-3 (a)では, 白色の点状または線状の第2相の存在が認められる. この相は母相よりも明るいことから, Snを多く含む相であると考えられる. 一方, 熱処理後の図5-3 (b)では, (a)で見られた第2相は消失している. このことから, 熱処理により組織が均質化されたことがわかる.

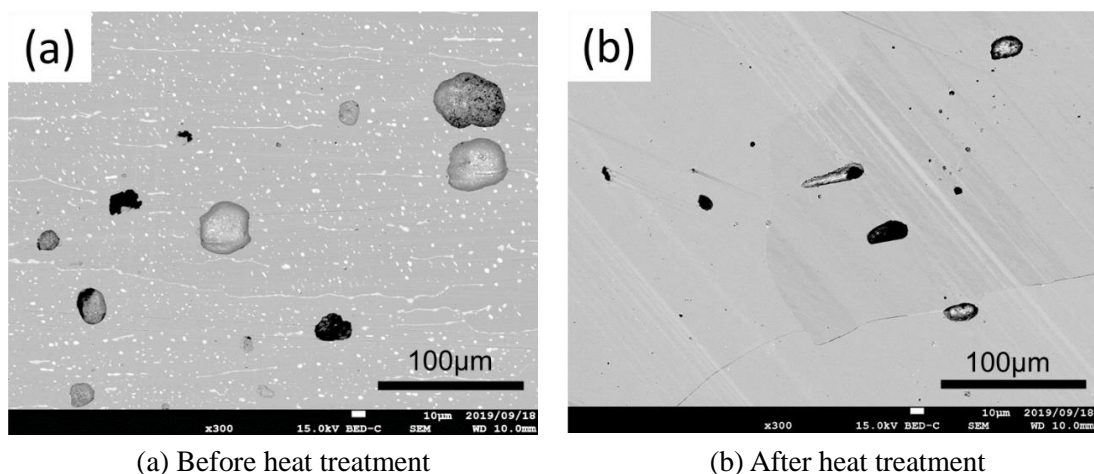


Fig.5-3 SEM images of  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  specimen prepared by arc melting method.

図5-4に図5-3で示した試料のXRD結果を示す. 上段(a)が熱処理前, 下段(b)が熱処理後の試料から得られた回折パターンである. 図中に示した破線は $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の主要な回折ピーク (JCPDS 01-1240<sup>[84]</sup>) を示しており, 図中の○で示された作製した試料の回折ピークとよく一致する. また, 熱処理前(a)では▽で示すSnの回折ピーク (JCPDS 04-0673<sup>[85]</sup>) が確認できるが, 熱処理後(b)では認められない. このことから, 図5-3 (a)で認められた第2相は, 熱処理によって消失させられることが結晶学的にも確認することができたといえる. なお, 図5-3 (b)に示すように, 作製した試料にはボイドが存在する. しかし, 圧子押し込み深さは数  $\mu\text{m}$ 程度であり, ボイドから十分に離れた位置で圧子を押し込むことが可能であるため, この試料を用いて実施したマイクロインデンテーション試験の結果に基づいて,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のクリープ変形について議論することに問題はないと判断した.

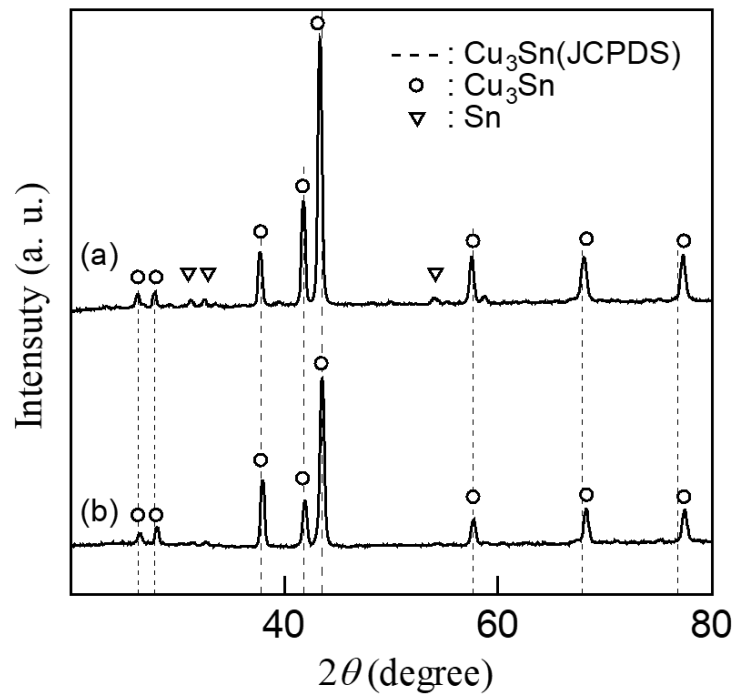


Fig.5-4 X-ray diffraction patterns of the specimen prepared by arc melting<sup>[84,85]</sup>.  
(a) Before heat treatment, (b) After heat treatment.

### 5・2・2 マイクロインデンテーション試験方法

マイクロインデンテーション試験には、図 5-5 に示す微小硬さ試験機 (H-100, フィッシャー・インストルメンツ) を用いた。本研究では、図 5-6 に示す 2 種類のマイクロインデンテーション試験を実施した。

1 つ目は  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  がクリープ変形する材料であるかどうかを判断するために実施した、荷重保持過程を含むマイクロインデンテーション試験である。この試験は、図 5-6(a) に示すように、荷重速度 50 mN/s で 1000 mN に到達するまで圧子を押込み、荷重 1000 mN に到達したらそのまま荷重を 5 s 保持し、その後 50 mN/s で除荷する負荷パターンで実施した。この試験は、298, 323, 373, 423, 473 K (25, 50, 100, 150, 200 °C) の 5 種類の温度で実施した。これ以降、この試験をマイクロインデンテーション試験①とする。

2 つ目は、定常クリープ則の応力指数の導出を目的に実施した試験であり、図 5-6(b) に示すように、負荷パターンは負荷条件①とほぼ同様であるが、荷重保持過程の前後の負荷・除荷を 10, 50, 100 mN/s の異なる 3 種類の荷重速度で行った試験である。この試験は、373, 423, 473 K (100, 150, 200 °C) の温度で実施した。これ以降、この試験をマイクロインデンテーション試験②とする。

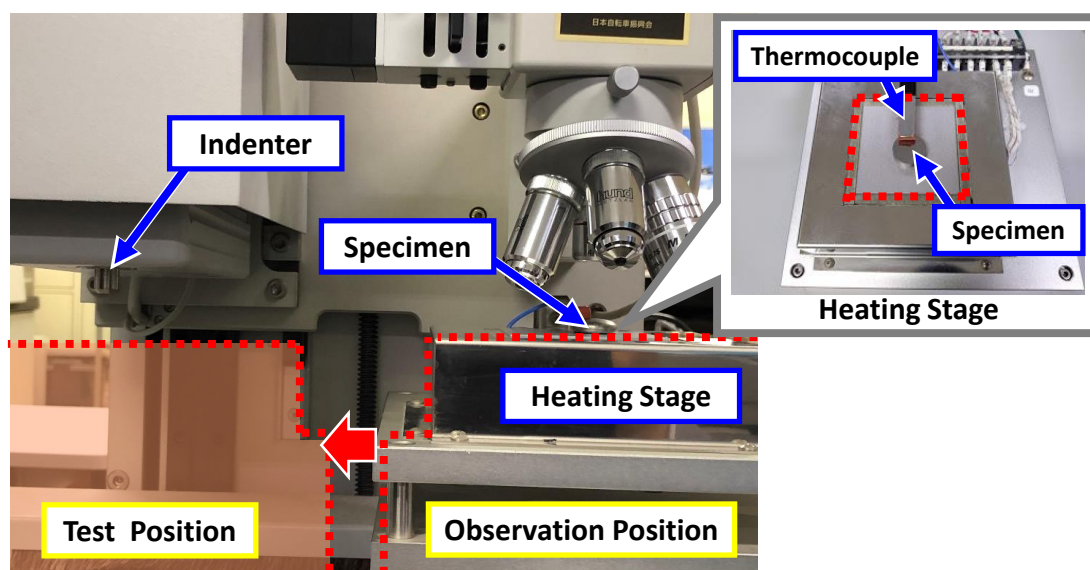


Fig.5-5 Appearance of apparatus for micro indentation test.

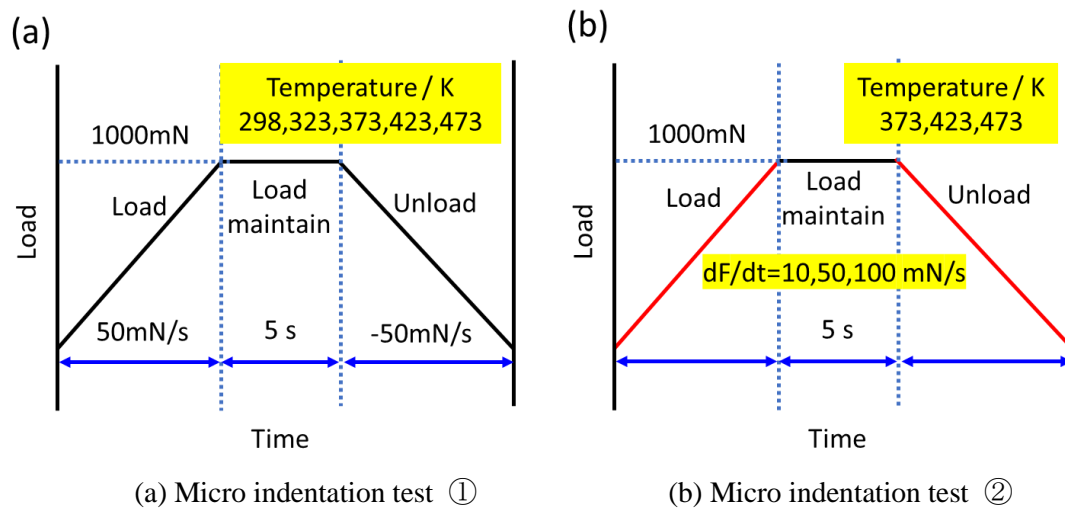


Fig.5-6 Load patterns of micro indentation test.

室温以外の試験は、試料温度が試験温度となるように、図 5-5 中の加熱ステージを用いて試料温度を管理して実施した。また、圧子には、四角錘形状の Vickers 圧子を用いた。なお、すべてのマイクロインデンテーション試験は、1つの負荷条件で3回ずつ実施した。



### 5.3 マイクロインデンテーション試験結果

#### 5.3.1 マイクロインデンテーション試験①

マイクロインデンテーション試験では、試験中に得られる荷重  $F$ 、押し込み深さ  $h$ 、時間  $t$  の関係を用いて種々の変形特性を評価する。本研究では、これ以降の議論を進め易くするために、荷重  $F$  と押し込み深さ  $h$  の関係曲線を  $F$ - $h$  曲線、押し込み深さ  $h$  と時間  $t$  の関係曲線を  $h$ - $t$  曲線と呼ぶこととする。

マイクロインデンテーション試験①では、図 5-7 の模式図のような  $F$ - $h$  曲線が得られた場合、クリープ変形が生じたこととする。すなわち、最大荷重を保持する過程で、図 5-7 の赤色実線部のように押し込み深さ  $h$  の増加がみられた場合、クリープ変形が生じたこととする。

一方、図 5-7 の赤色実線部の長さがゼロであった場合は、クリープ変形は発生しなかったことになる。この場合は、除荷過程の  $F$ - $h$  曲線を用いれば、試料のヤング率を求めることができる。すなわち、図 5-7 に赤色点線で示すように、 $F$ - $h$  曲線の除荷開始直後の箇所を接線を横軸と交わるまで引き、その傾き  $dF/dh$  と横軸との交点の  $h$  として与えられる塑性深さ  $h_p$  を次式に用いれば、ヤング率を推定することができる。

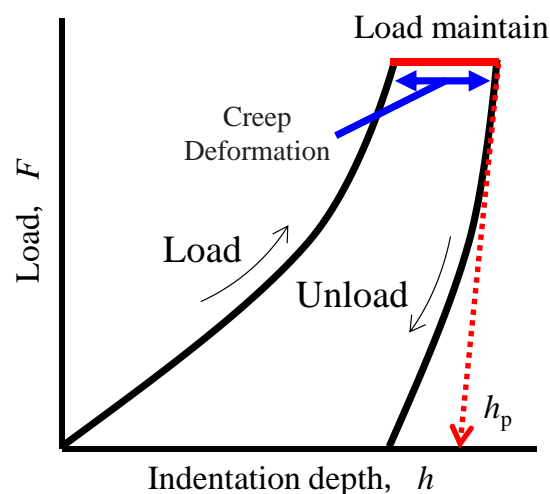


Fig.5-7 Schematic diagram of  $F$ - $h$  curve.

$$E_{\text{comp}} = \frac{dF}{dh} \frac{1}{2h_p} \left( \frac{\pi}{C} \right)^{1/2} \quad (5-1)$$

ここで、 $E_{\text{comp}}$  は試料と圧子の複合ヤング率である。  $C$  は圧子形状による定数で、本研究のように、ビッカース圧子を用いる場合は  $C=24.5$  となる。 また、複合ヤング率  $E_{\text{comp}}$  は、圧子のヤング率  $E_{\text{ind}}$  ・ポアソン比  $\nu_{\text{ind}}$  と、試料のヤング率  $E_{\text{samp}}$  ・ポアソン比  $\nu_{\text{samp}}$  を用いて、次式で与えられる。

$$\frac{1}{E_{\text{comp}}} = \frac{1-\nu_{\text{samp}}^2}{E_{\text{samp}}} + \frac{1-\nu_{\text{ind}}^2}{E_{\text{ind}}} \quad (5-2)$$

本研究で使用した試験装置の場合は、圧子のヤング率と圧子のポアソン比を  $E_{\text{ind}}=1140 \text{ GPa}$  ,  $\nu_{\text{ind}}=0.07$  として式(5-2)に用いることとなる。 なお、これらの値は、文献<sup>[86]</sup>から得た。

以上のことを踏まえて、マイクロインデンテーション試験①で得た  $F-h$  曲線を確認していく。 図 5-8 は、マイクロインデンテーション試験①で得た、各温度における  $F-h$  曲線の一例である。 図中の黒色、青色、緑色、橙色、赤色の線が、それぞれ、298, 323, 373, 423, 473 K (25, 50, 100, 150, 200 °C) における  $F-h$  曲線の一例に相当する。 図 5-8 で、クリープ変形発生の判断基準となる、最大荷重の保持過程における深さの増加の有無を確認すると、423 K と 473 K では明らかに深さの増加が認められる。 したがって、これらの温度では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  はクリープ変形することとなる。 また、この実験事実は、第 4 章において、推定した  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の 473 K の応力-ひずみ曲線の形状から「 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は 473 K でクリープ変形する可能性がある」とした考察に裏付けを与えるものとなる。

その他の温度 298, 323, 373 K におけるクリープ変形発生の有無は、図 5-8 の  $F-h$  曲線のみで判断することが難しい。 そこで、最大荷重に到達した直後の押し込み深さを  $0 \mu\text{m}$  として、その後 5 s 間の荷重保持中に生じた押し込み深さの変化量  $\Delta h$  と荷重保持時間  $t$  の関係を表す  $\Delta h-t$  曲線を作成した。 図 5-9 に、その  $\Delta h-t$  曲線を示す。 図 5-9 中のマーカ

一〇, □, ◇, △, ▽は, それぞれ, 298, 323, 373, 423, 473 K (25, 50, 100, 150, 200 °C) での結果であり, 各温度の結果を近似している曲線の色は, 図 5-8 と対応している. 298, 323 K (25, 50 °C) では, 荷重保持時間 3 s 以降は  $\Delta h$  に変化がみられず, 約  $0.03 \mu\text{m}$  でほぼ一定となっている. 一方, 373 K (100 °C) 以上の温度では, 298 K と 323 K とは異なり, 荷重保持時間の増加に伴って  $\Delta h$  も増加している. そして, その増加量は温度が高いほど大きい. これらのことから, 373 K (100 °C) 以上では,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  はクリープ変形すると考えられる. また, そのクリープ変形量は, 一般的な金属材料と同様に, 温度上昇に伴い増加すると考えられる.

ここで改めて図 5-8 の  $F-h$  曲線を見ると,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の変形は温度が上昇すると容易になることがわかる. すなわち, 最大荷重までの負荷過程で, 任意の深さでの荷重値を温度で比較すると, 温度が高いほど荷重値は低いことから,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の変形は温度が上昇すると容易になることがわかる. この実験事実は, 第 4 章で推定した室温と 473 K における

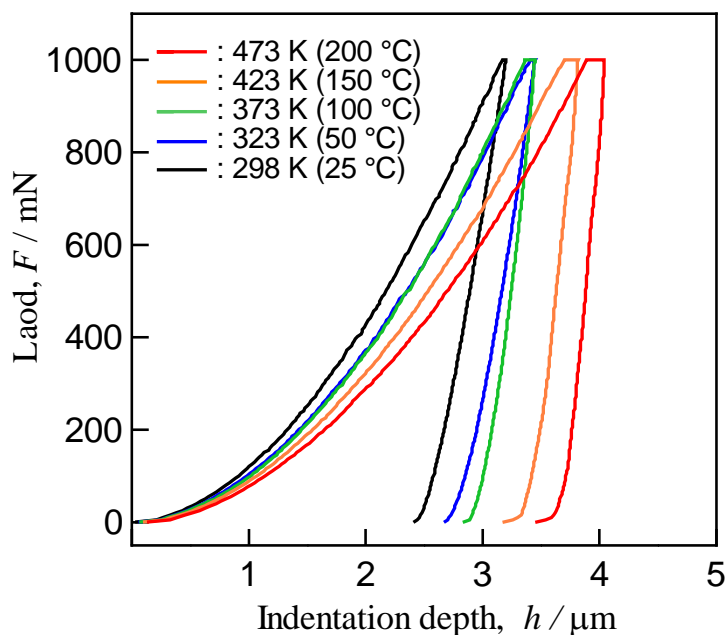


Fig.5-8  $F-h$  curves obtained by micro indentation test ①.

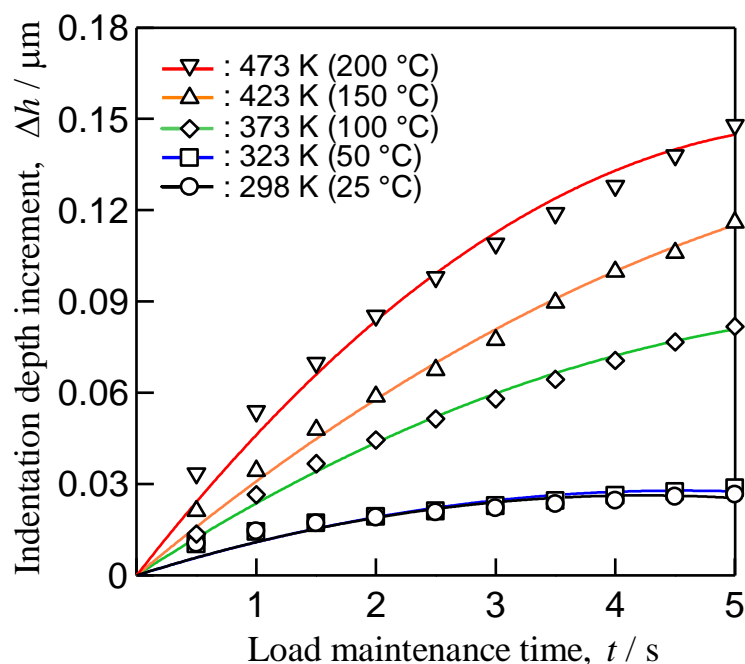


Fig.5-9 Relationships between indentation depth increment and load maintenance time.

$\text{Cu}_3\text{Sn}$  の応力-ひずみ関係で 473 K の応力の方が低くなった結果が正しいものであることを裏付けるものとなる。

また、図 5-8 の  $F-h$  曲線で、除荷後の最終押し込み深さをみると、いずれの温度でも 0 にはなっていないこともわかる。このことは、非弾性変形あるいは割れによる、回復することのない永久的な形状変化が試料に生じたことを意味する。図 5-10 は、マイクロインデンテーション試験①の実施後に撮影した、各温度の圧子押し込み箇所顕微鏡写真である。いずれの温度でも明確な圧痕が観察されるが、圧痕周辺にき裂の存在は認められない。これは、マイクロインデンテーション試験①で試料に生じた永久的な形状変化は、非弾性変形によるものであることを意味し、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  が室温以上の温度で塑性変形能を有することを意味する。すなわち、図 5-10 は、第 2~4 章で示した、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  が材料非線形性を有するという推定結果を支持するものとなる。

図 5-8 の  $F-h$  曲線を用いれば、第 4 章で CCW 試験片を用いて推定した、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のヤング率の妥当性についても検討することができる。すなわち、図 5-8 と図 5-9 により、

室温 298 K では  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のクリープ変形は発生しないことが判明した. このことから, 図 5-8 において, 298 K の  $F-h$  曲線の除荷開始部で接線を横軸と交わるまで引き, その傾き  $dF/dh$  と横軸切片 (塑性深さ  $h_p$ ) を求め, それらを式(5-1), (5-2)に用いれば, 室温での  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のヤング率が得られる. この処理を行ったところ, 室温 298 K におけるヤング率は 115 GPa となり, 第4章で示した  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の室温におけるヤング率 122 GPa とほぼ等

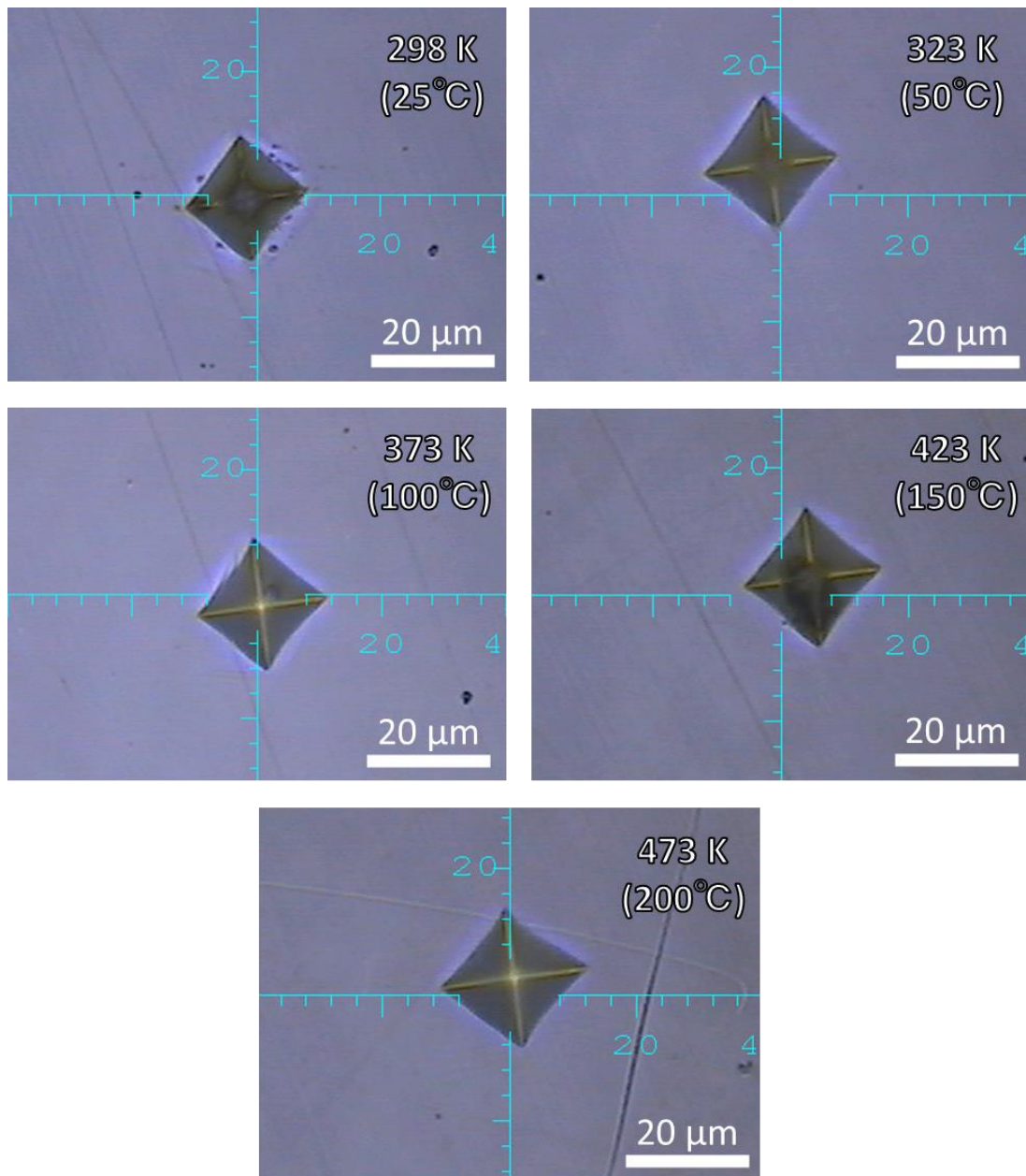


Fig.5-10 Microscopic images obtained by micro indentation test ①.

しい値となった。したがって、第4章で提案した CCW 試験片を用いる材料試験法により導出した  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ曲線から求めたヤング率の値は妥当なものであり、この値を与えた引張応力-ひずみ曲線も信頼性の高いものであるといえる。

先に述べたように、除荷過程の  $F-h$  曲線からヤング率を求めることができるのは、クリープ変形が生じない場合に限られる。このため、図 5-8 でヤング率を求めることができるのは、298 K と 323 K の  $F-h$  曲線だけであるが、ここでは、図 5-8 のすべての  $F-h$  曲線を用いてヤング率を求める処理を実行してみた。その結果を、ヤング率と温度の関係として図 5-11 に示す。図 5-11 で、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のヤング率は 298 K (25 °C) で 115 GPa, 323 K (50 °C) で 120 GPa であり、これらの温度での値はほぼ等しい。これに対し、373, 423, 473 K (100, 150, 200 °C) でのヤング率は、それぞれ、143, 163, 137 GPa であり、298, 323 K よりも明らかに高い値となっている。

ヤング率は温度上昇に伴い減少するのが一般的であるが、上記のように図 5-11 では温度の高い方がヤング率は高くなっている。これは、除荷時の  $F-h$  曲線の傾きが温度の高い方が大きいことを意味する。この原因は、 $F-h$  曲線からヤング率が求められるのはクリープ変形しない場合に限られることからわかるように、クリープ変形にある。すなわち、除荷のために圧子を試料から抜く方向（マイナス方向）に移動しても、圧子に荷重が作用している状態は続くため、クリープ変形が生じると圧子は押し込まれる方向（プラス方向）に移動しようとする。その結果、クリープ変形が生じない場合に比べて、除荷量に対応するマイナス方向への圧子移動量が少なくなり、除荷時の  $F-h$  曲線の傾きは大きくなる。この現象は、圧子に作用している荷重が大きいほど顕著になるため、ヤング率を求める最大荷重近くの  $F-h$  曲線が最も影響を受ける。また、高温になるほどクリープ変形は生じ易くなる。これらの結果として、373 K (100 °C) 以上でのヤング率の方が室温よりも高い値となる、図 5-11 の不自然な結果が生じたと考えられる。

一方、図 5-11 における不自然な結果は、図 5-9 において「 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は 373 K (100 °C) 以上でクリープ変形する」とした考察を裏付けるものであると換言することもできる。このことから、本研究では、マイクロインデンテーション試験②を 373, 423, 473 K (100, 150, 200 °C) で実施して、クリープ特性の評価指標となる、定常クリープ則の応力指数の導出を試みた。その結果を次節で示す。

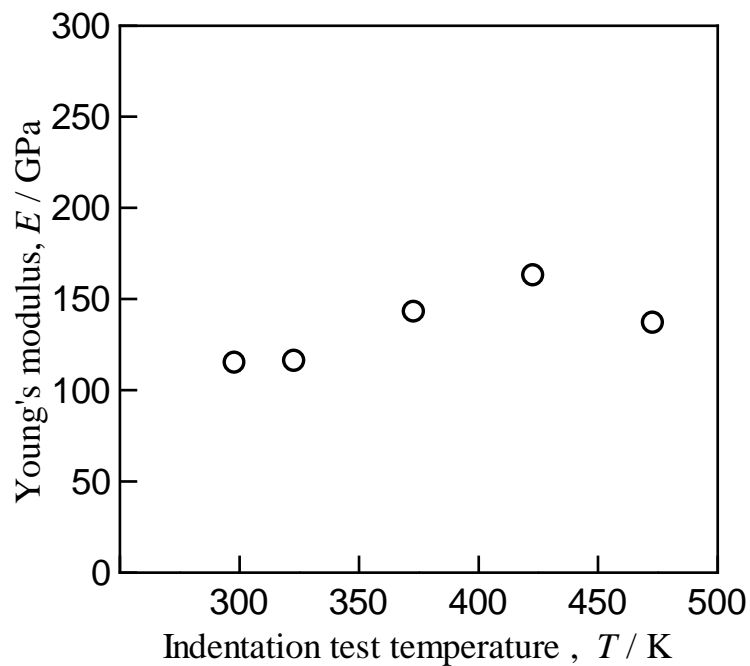


Fig.5-11 Relationship between Young's modulus and indentation test temperature.

### 5・3・2 マイクロインデンテーション試験②

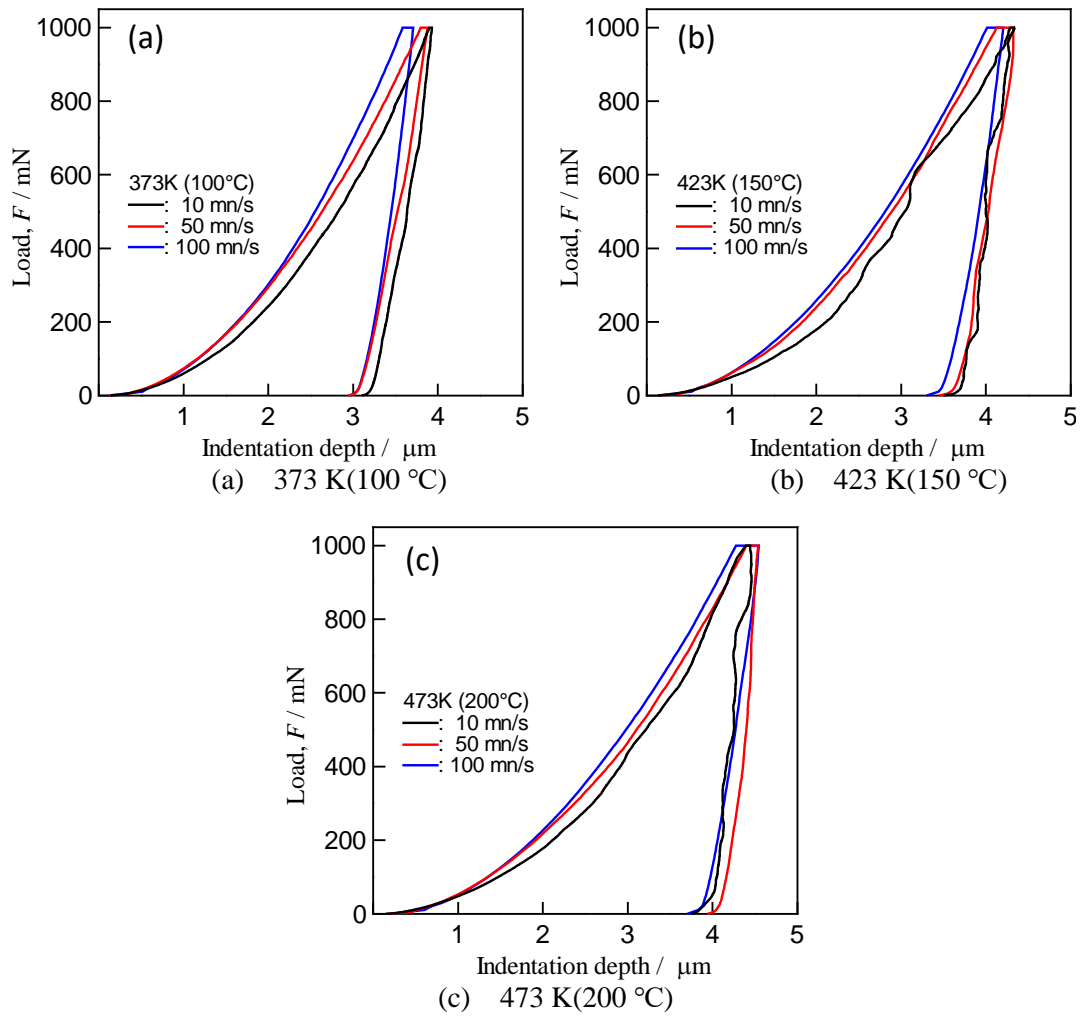
一般的な金属材料の場合、クリープ変形が生じる温度域で引張試験を異なるひずみ速度で実施すると、応力-ひずみ曲線はひずみ速度依存性を示す。Ohguchi らは、ひずみ速度依存性を示す金属材料であれば、3 種類のひずみ速度による引張試験を実施すれば、その応力-ひずみ曲線からクリープ構成則の材料定数が決定できることを示している<sup>[5,87]</sup>。クリープ変形する材料のインデンテーション試験において、圧子押し込み過程を引張試験の負荷過程とみなせば、圧子押し込み過程の  $F-h$  曲線で引張試験におけるひずみ速度依存性のような時間依存性を示す特徴が認められれば、 $F-h$  曲線から当該材料のクリープ特性に関する材料定数が導出できる可能性がある。このような考えに基づき、本研究では圧子押し込みと除荷を 3 種類の荷重速度で行うマイクロインデンテーション試験②を考案した。そして、この試験により、373, 423, 473 K (100, 150, 200 °C) における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のクリープ特性の評価を試みることにした。

図 5-12 は、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のマイクロインデンテーション試験②で得た  $F-h$  曲線である。図 5-12 (a), (b), (c) に示す  $F-h$  曲線は、それぞれ、373, 423, 473 K (100, 150, 200 °C) のものである。また、各図において、黒色線、赤色線、青色線は、それぞれ、荷重速度 10, 50, 100 mN/s による  $F-h$  曲線の代表例である。423 K (150 °C) の (b) と 473 K (200 °C) の (c) では、最も低い荷重速度 10 mN/s の  $F-h$  曲線の形状が安定していないが、373, 423, 473 K のいずれの温度においても、荷重速度が低いほど押し込み深さが大きくなる、荷重速度依存性が認められる。すなわち、 $F-h$  曲線で時間依存の特徴が認めらる。

図 5-13 は、マイクロインデンテーション試験②を実施した後に撮影した、圧子押し込み箇所顕微鏡写真である。いずれの条件でも明確な圧痕が観察されるが、圧痕周辺にき裂の存在は認められない。このことから、すべての  $F-h$  曲線の深さの変化は  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の変形によるものであり、割れの影響はないと考えられる。

以上のように、 $F-h$  曲線が時間依存性を示すことが判明し、 $F-h$  曲線の深さの変化は  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の変形のみによると考えられることから、図 5-12 の  $F-h$  曲線と各  $F-h$  曲線に対応する  $h-t$  曲線を用いて、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のクリープ特性について議論することとした。



Fig.5-12  $F$ - $h$  curves obtained by micro indentation test ②.

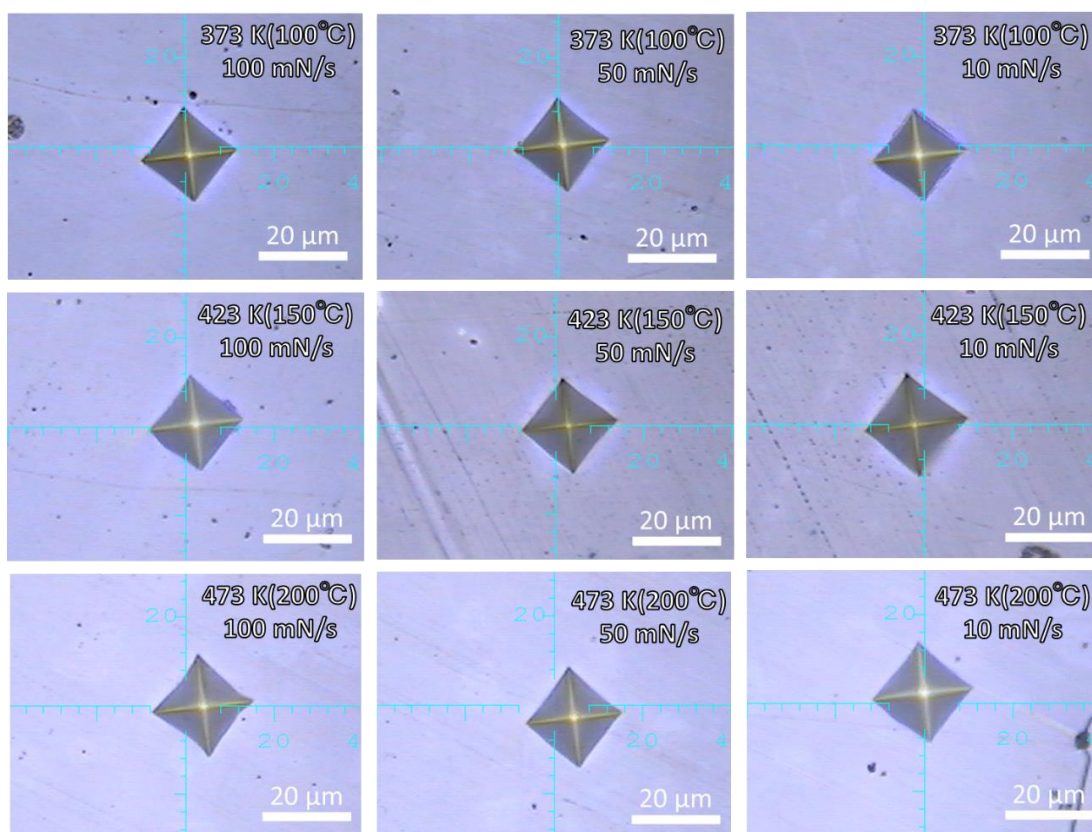


Fig.5-13 Microscopic images obtained by micro indentation test ②.

#### 5・4 クリープ則の応力指数の推定

ここでは、図 5-12 に示した Cu<sub>3</sub>Sn の 373, 423, 473 K (100, 150, 200 °C) における  $F-h$  曲線で認められた荷重速度依存性は、クリープ変形（クリープひずみの発生）に起因する現象であると考えられる。その上で、そのクリープひずみ速度が次式の Norton 則で与えられると仮定する。

$$\dot{\varepsilon}^c = A\bar{\sigma}^n \quad (5-3)$$

ここで、 $\dot{\varepsilon}^c$  は相当クリープひずみ速度、 $\bar{\sigma}$  は相当応力、 $A$  と  $n$  はクリープ定数と応力指数である。応力指数  $n$  は、クリープひずみ速度の応力への依存性を表す指標であり、簡易的ではあるが、その値からクリープ変形の律速機構を判別することができる。このことから本研究では、図 5-12 の  $F-h$  曲線と各  $F-h$  曲線に対応する  $h-t$  曲線を用いて、373, 423, 473 K (100, 150, 200 °C) の各温度における応力指数  $n$  の推定を試みることにした。

そのために、まず、 $F-h$  曲線で任意荷重  $F_a$  に対応する押し込み深さを  $h_a$  とする。そして、 $F_a$  により発生する相当クリープひずみ速度  $\dot{\varepsilon}^c$  は、 $h-t$  曲線の  $h = h_a$  における接線の傾き（押し込み深さ速度） $dh/dt$  を用いて、次式で表されると仮定する。

$$\dot{\varepsilon}^c = \left( \frac{dh}{dt} \right) / h_s \quad (5-4)$$

ここで、 $h_s$  はひずみ算出に用いる基準深さである。

インデンテーション試験における相当応力  $\bar{\sigma}$  は、押し込み荷重  $F$  を何らかの応力算出基準面積  $S_s$  で除すことで得られると仮定し、次式で与えられるものとする。

$$\bar{\sigma} = \frac{F}{S_s} \quad (5-5)$$

式(5-4) 中の  $h_s$  と, 式(5-5)中の応  $S_s$  は, いずれも押し込み深さ  $h$  の関数として  $h_s = f(h)$ ,  $S_s = g(h)$ と表されるとすると, 式(5-3)は, 式(5-4), (5-5)を用いて, 次のように書き改められる.

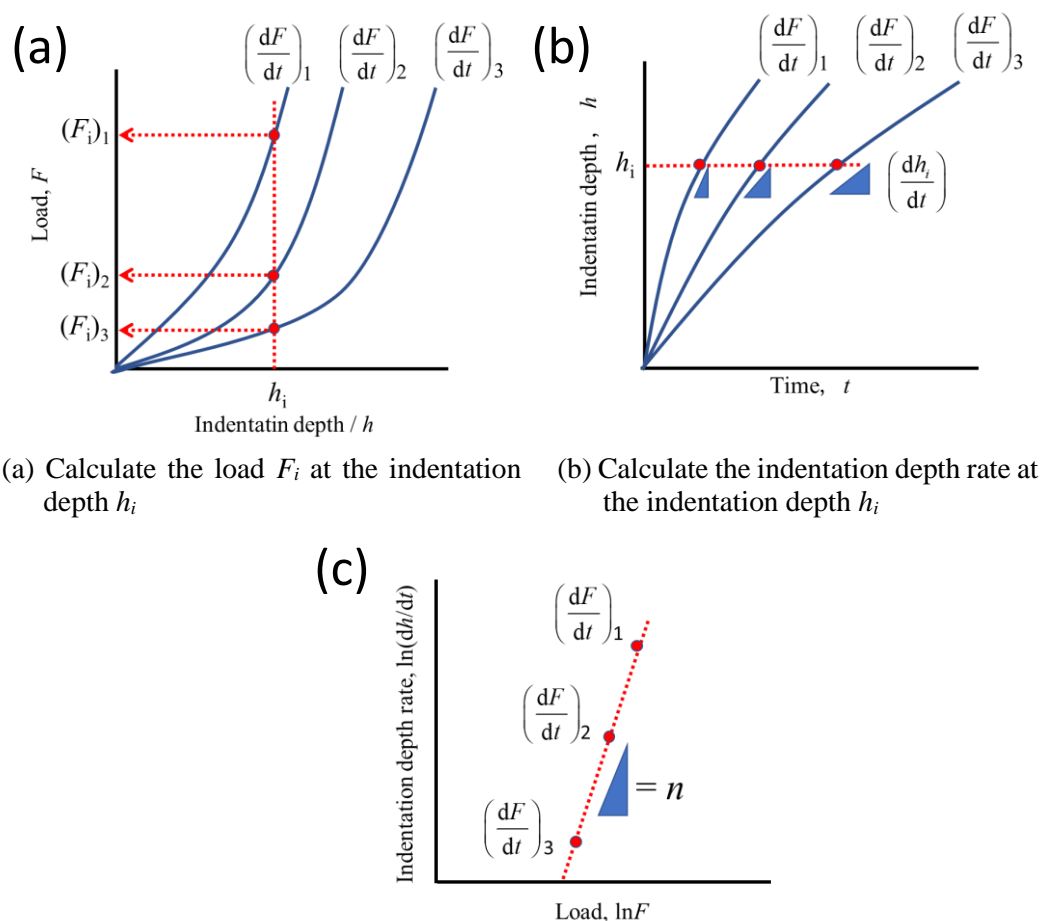
$$\left(\frac{dh}{dt}\right) / f(h) = A \left(\frac{F}{g(h)}\right)^n \quad (5-6)$$

式(5-6)の両辺の対数をとると次式が得られる.

$$\ln\left(\frac{dh}{dt}\right) = n \ln F + [\ln A - n \ln\{g(h)\} + \ln\{f(h)\}] \quad (5-7)$$

式(5-7)は, 押し込み深さ  $h$  が等しい条件で, 荷重  $F$  とそれに対応する  $dh/dt$  のデータが 3 個以上あれば, そのデータを  $\ln(dh/dt)$  と  $\ln F$  の関係としてプロットし, それを直線近似すれば, 応力指数  $n$  が近似直線の傾きとして得られることを意味する. このことから, 図 5-14 の模式図によって示される以下の手順に従って, 応力指数  $n$  を求めた.

- (a) 3 種類の荷重速度  $(dF/dt)_1$ ,  $(dF/dt)_2$ ,  $(dF/dt)_3$  による 3 つの  $F-h$  曲線から, 共通の押し込み深さ  $h_i$  に対応する荷重  $(F_i)_1$ ,  $(F_i)_2$ ,  $(F_i)_3$  をそれぞれ求める (図 5-14 (a)参照).
- (b) 3 種類の荷重速度  $(dF/dt)_1$ ,  $(dF/dt)_2$ ,  $(dF/dt)_3$  による  $h-t$  曲線で, (a)の  $h_i$  に対応する点での接線の傾きから, 荷重  $(F_i)_1$ ,  $(F_i)_2$ ,  $(F_i)_3$  に対応する押し込み深さ速度  $(dh_i/dt)_1$ ,  $(dh_i/dt)_2$ ,  $(dh_i/dt)_3$  を求める (図 5-14 (b)参照).
- (c) 横軸を  $\ln F$ , 縦軸を  $\ln(dh/dt)$  とし,  $((F_i)_1, (dh_i/dt)_1)$ ,  $((F_i)_2, (dh_i/dt)_2)$ ,  $((F_i)_3, (dh_i/dt)_3)$  の 3 点をプロットし, その関係を直線近似する. その傾きから応力指数  $n$  を得る (図 5-14 (c)参照).

Fig.5-14 Derivation method of stress index  $n$ .

本研究では、押し込み深さ  $h_i$  を 2.0, 2.5, 3.0  $\mu\text{m}$  の 3 種類として、それぞれの  $h_i$  に対応する応力指数  $n$  を導出した。

図 5-15 に上述の方法で得た押し込み深さ速度と荷重の関係を示す。図 5-15 (a), (b), (c) はそれぞれ試験温度 373, 423, 474 K (100, 150, 200  $^{\circ}\text{C}$ ) から得られたものである。各図において  $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\diamond$  のマーカーは、それぞれ押し込み深さ 2.0, 2.5, 3.0  $\mu\text{m}$  から得た値に対応する。また、図中に示す黒色の破線、実線、一点鎖線は、それぞれ押し込み深さ 2.0, 2.5, 3.0  $\mu\text{m}$  で得られた押し込み深さ速度と荷重の関係の近似直線である。本研究では、各温度についてそれぞれ 3 本の近似直線から得た値の平均値を当該温度の応力指数  $n$  とした。その結果、応力指数の値は 373 K (100  $^{\circ}\text{C}$ ) では 18, 423 K (150  $^{\circ}\text{C}$ ) では 4.5, 473 K

(200 °C) では 8.0 であった。これらの値は、本研究で実施したマイクロインデンテーション試験②で生じたクリープ変形が、転位クリープによるものであることを示唆している。また、473 K (200 °C) の応力指数  $n$  の方が 423 K (150 °C) よりも大きな値であるものの、373 K (100 °C) も含めて考えると、応力指数  $n$  は一般的な金属材料と同様に温度上昇に伴い減少する傾向を示しており、IMC 特有の複雑な結晶構造に起因する特異な現象はみられない。

ここで、次世代パワー半導体の使用想定温度となる 473 K (200 °C) における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の応力指数  $n$  (=8.0) に改めて着目すると、その値は SAC はんだの室温における値  $n=9.32$  (第3章式 (3-2)参照) に近いことがわかる。現段階では、マイクロインデンテーション

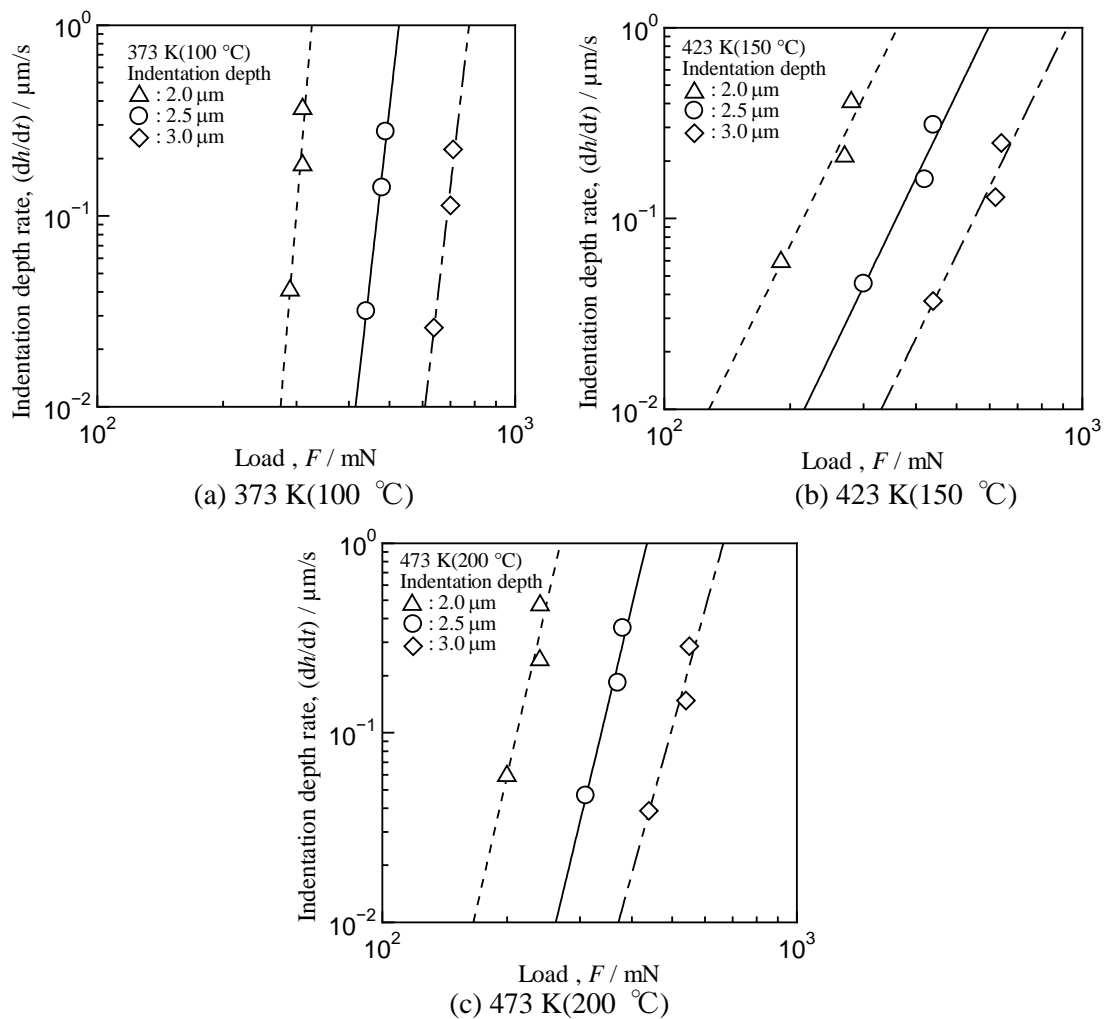


Fig.5-15 Relationships between indentation depth rate and load.

試験②で得たデータから、式(5-3)の Norton 則の係数  $A$  を求めることができない。このため、473 K (200 °C) で負荷を受けた場合に発生する  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のクリープ変形量を予測し、それを室温の SAC はんだと比較することはできないが、応力指数の値が近いことから、クリープ変形の応力に対する感受性は同等となる。したがって、次世代パワー半導体を  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  で実装した場合には、現在の電子実装基板 SAC はんだ接合部と同様に、クリープ変形を考慮した強度信頼性評価を行う必要があるかもしれない。

一方、その  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  接合部におけるクリープ変形の発生は、次世代パワー半導体の接合技術において、アドバンテージにもなり得る。例えば、大口らの研究グループは、セラミックスと工具鋼のろう付けプロセスでは、冷却中に温度保持過程を設ければ、ろう材のクリープ変形により接合体に生じた残留応力が緩和できることを FEA と実験で示している<sup>[88,89]</sup>。次世代パワー半導体の接合では、残留応力による実装基板の反り変形量の増加が危惧されているが<sup>[90]</sup>、上述のクリープ変形を活用した残留応力の低減技術を、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  によるパワー半導体の接合でも活用すれば、この問題も解決できる可能性がある。これを実現するには、今後、本研究で提案したマイクロインデンテーション試験法を高度化するなどして、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のクリープ則を導出することができる材料試験法を確立する必要がある。

## 5・5 結 言

本章では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のクリープ変形特性を評価するため、アーク溶解法により $\text{Cu}_3\text{Sn}$ バルク試料の作製を作製し、そのインデンテーション試験を実施した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 銅チップとスズチップを真空中でアーク溶解し、873 K (600 °C) で100 h保持する熱処理を施すことで、マイクロインデンテーション試験に用いることが可能な $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のバルク試料を作製した。
- (2) 結論(1)の試料を用いて、荷重保持過程を有するマイクロインデンテーション試験を298, 323, 373, 423, 473 K (25, 50, 100, 150, 200 °C) の試験温度で実施し、荷重保持時間と押し込み深さの変化量の関係を調査した。この関係から、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ は373 K (100 °C) 以上の温度でクリープ変形すると判断した。
- (3) 結論(2)のクリープ変形が生じない温度298, 323 K (25, 50 °C) の*F-h*曲線の除荷過程から、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のヤング率を導出した。298, 323 K (25, 50 °C) では、約120 GPaであり、第4章で導出した値と同等であった。
- (4) 結論(2)のマイクロインデンテーション試験後に圧痕周辺を観察したところ、すべての試験温度において、き裂の存在は認められなかったことから、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ は室温以上の温度で塑性変形能を有していると判断した。
- (5) 荷重保持過程の前後の負荷・除荷を10, 50, 100 mN/sの異なる荷重速度で行うマイクロインデンテーション試験を373, 423, 473 K (100, 150, 200 °C) で実施し、そこで得た*F-h*曲線から当該温度での応力指数を導出した。得られた応力指数の値は、これらの温度で生じたクリープ変形が転位クリープによって生じたことを示すものであった。



## 第6章 総括

### 6・1 結論

本研究では、微細はんだ接合部の強度信頼性をより高精度に評価する上で必要となるCu/Sn系IMCsの変形特性を評価するための材料試験法について検討した。

引張変形特性の評価に関しては、SACはんだ、または銅を基材とする複合材料型試験片を用いた材料試験法を提案し、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張応力-ひずみ関係を導出した。そこで得られたCu/Sn系IMCsの材料非線形に関する新知見については、銅-はんだ接合体のせん断試験とそのFEAを実施し、妥当性を検証した。

クリープ特性を評価するための材料試験法に関しては、アーク溶解により $\text{Cu}_3\text{Sn}$ バルク試料を作製し、そのマイクロインデンテーション試験を298~473 K (25~200 °C) で実施して検討した。この試験結果に基づき、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ がクリープ変形する温度域を判定し、クリープ則の応力指数をすることで $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のクリープ変形機構について検討した。

以上の検討を行い、本研究で得られた成果を以下にまとめる。

第1章では、高密度電子実装基板に含まれる微細はんだ接合部の強度信頼性を評価するためには、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ や $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の存在を考慮したFEAを実行する必要があることを示した。また、そのようなFEAを実行するためには、Cu/Sn系IMCsの変形特性を評価することが可能な材料試験法を確立することが急務であることを示した。

第2章では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ および $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張変形特性を評価するために、微小複合材料型はんだ(MCS)試験片を用いた引張試験を実施し、その引張応力-ひずみ関係から $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張応力-ひずみ関係を導出することが可能な材料試験法について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) ドッグボーン型の微小はんだ試験片に電解銅めっきを施し、これに熱処理を

施すことで、MCS試験片を作製した。この試験片は、はんだの周りに $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層、銅層を同心円状に配置した断面構造を有する。

- (2) MCS試験片のCu/Sn系IMCs層の厚さを変化させるため、熱処理には36, 48, 60 hの3種類の保持時間を適用した。MCS試験片の断面における $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の面積割合は、熱処理時間の増加とともに増加し、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層の面積割合は減少した。
- (3) MCS試験片の均一伸びはCu/Sn系IMCs層の破断伸びとみなすことが可能であり、その値は約1.4%と推定された。
- (4) ROMに熱処理時間が異なるMCS試験片の引張応力-ひずみ関係を適用することでRM層の引張応力-ひずみ関係を推定した。RM層の引張応力-ひずみ関係の応力レベルは、熱処理時間の増加とともに増加した。
- (5) ROMを用いた数値処理にRM層の引張応力-ひずみ関係を適用することで $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ と $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の引張応力-ひずみ関係を推定した。その結果、引張負荷下では $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ よりも $\text{Cu}_3\text{Sn}$ が高強度であることが明らかとなった。
- (6) 結論(5)で得られた $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張応力-ひずみ関係は、どちらのCu/Sn系IMCsも材料非線形性を示した。このことは、従来の考え方と異なる知見であるため、その妥当性を慎重に検証する必要がある。

第3章では、Cu/Sn系IMCsの材料非線形性の有無について検討するために、Cu/Sn系IMCs層を有する銅-はんだ接合体のせん断試験とそのFEAを実施した。その結果、以下の結論を得た。

- (7) 銅-はんだ接合体試験片を作製し、銅とはんだの接合界面において、厚さ2  $\mu\text{m}$ の $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層が銅側に、厚さ3  $\mu\text{m}$ の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 層がはんだ側に生成していることを確認した。

- 
- (8) 結論(7)の Cu/Sn 系 IMCs 層の生成状態を反映させたせん断試験片の FE モデルを作成し、Cu/Sn 系 IMCs の材料モデルにおいて材料非線形性の有無が異なる 2 種類のモデルでせん断試験 FEA を実行した。各モデルによる FEA から導出したせん断応力-せん断ひずみ関係を比較した結果、それらは一致することが判明した。また、FE モデル全体としての相当応力分布にも、材料非線形性の有無による違いはみられず、最大応力の発生箇所もはんだ接合部の銅端部側角で同じであった。
- (9) せん断試験 FEA から導出したせん断応力-せん断ひずみ関係は、実験結果とよく一致し、実験で認められた変位速度依存性もよく表していた。このことから、本 FEA は、十分なシミュレーション精度を有していると判断した。
- (10) FEA 結果を用いて、最も厳しい応力状態にあるはんだ接合部の銅端部側角に位置する Cu/Sn 系 IMCs 層中での、試験片変位の増加に伴う第 1 主ひずみと XY せん断ひずみの分布の変化を調査した。その結果、材料非線形性の有無に関わらず、いずれのひずみも最大値は  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  層で確認され、その大きさは、試験片変位 0.2 mm において、第 1 主ひずみの方が XY せん断ひずみよりも 3 倍近く大きいことが判明した。
- (11) 試験片変位 0.2 mm で第 1 主ひずみの最大値が得られた  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  層中の節点において、第 1 主ひずみの発達挙動を調査したところ、変位 0.3 mm までのせん断試験を 3 種類の変位速度 0.1, 1, 10  $\mu\text{m/s}$  で実施すると、いずれの速度でも、Cu/Sn 系 IMCs の材料非線形性「有り」の場合には  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  層でき裂が発生するのに対し、「無し」の場合は発生しないという推定結果が得られた。また、き裂が発生する場合、変位速度 10  $\mu\text{m/s}$  の試験で最も早い段階でき劣が生じることが推測された。
-

- 
- (12) 結論(11)の調査結果に基づき、銅-はんだ接合体に 0.3 mm までの変位を与えるせん断試験を変位速度 0.1, 1, 10  $\mu\text{m/s}$  で行った結果、すべての試験において、はんだ接合部の銅端部側角でのき裂の発生が確認された。また、すべての試験において、き裂発生部は  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  層であった。さらに、変位速度 10  $\mu\text{m/s}$  の試験で最も明瞭なき裂が認められた。
- (13) 結論(12)の実験事実は、結論(11)の材料非線形性「有り」の場合の推定結果を裏付けるものであることから、Cu/Sn 系 IMCs が材料非線形性を有する可能性は極めて高い。

第4章では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の473 K (200 °C) における引張応力-ひずみ関係を得るために、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層を有する複合材料型銅線 (CCW) 試験片を用いる材料試験法を提案した。その結果、以下の結論を得た。

- (14) 銅線に電解スズめっきを施し、これを等方圧加圧状態で熱処理することで、銅線の周りに均等な厚さ約 50  $\mu\text{m}$  の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層を有する CCW 試験片を作製することができた。
- (15) CCW 試験片と、その芯材に相当する銅線試験片を用いた引張試験を 473 K (200 °C) と室温で実施し、そこで得た引張応力-ひずみ関係に ROM に基づく数値処理を施して、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の 473 K (200 °C) と室温の引張応力-ひずみ関係を推定した。この関係から求めた 473 K (200 °C) における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のヤング率と引張強さは、いずれも室温よりも低い値であった。
- (16) 結論(15)の室温における  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張強さは、第2章の MCS 試験片で得た値の約 1/2 であった。CCW 試験片中の  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層は MCS 試験片のものより 10 倍以上厚いことから、この差は脆性材料特有の寸法効果に起因すると考えられ

る。したがって、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  によるパワー半導体接合部の強度について検討する際には、寸法効果を十分に考慮する必要がある。

- (17) 結論(15)で推定した  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の引張応力-ひずみ関係から、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の破断伸びは、室温で 1.7%、473 K (200 °C) で約 2% であると判断した。その上で、室温と 473 K (200 °C) の引張応力-ひずみ関係を曲線近似した結果、いずれの温度でも、その曲線形状は材料非線形性を示すものとなった。特に、473 K (200 °C) の曲線形状は、0.2% 耐力に到達した後、ほぼ一定応力でひずみが増加することを示すものであった。
- (18) 結論(17)の 473 K (200 °C) における一定応力下でのひずみの増加は、定常クリープと同じ現象とみなすことができるため、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は 473 K (200 °C) でクリープ変形する可能性がある。

第5章では、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のクリープ特性を評価するために、アーク溶解法により  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  バルク試料を作製し、そのインデンテーション試験を実施した。その結果、以下の結論を得た。

- (19) 銅チップとスズチップを真空中でアーク溶解し、873 K (600 °C) で 100 h 保持する熱処理を施すことで、マイクロインデンテーション試験に用いることが可能な  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のバルク試料を作製した。
- (20) 結論(19)の試料を用いて、荷重保持過程を有するマイクロインデンテーション試験を 298, 323, 373, 423, 473 K (25, 50, 100, 150, 200 °C) の試験温度で実施し、荷重保持時間と押し込み深さの変化量の関係を調査した。この関係から、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は 373 K (100 °C) 以上の温度でクリープ変形すると判断した。
- (21) 結論(20)のクリープ変形が生じない温度 298, 323 K (25, 50 °C) の  $F-h$  曲線の除荷過程から、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  のヤング率を導出した。298, 323 K (25, 50 °C) では、約 120 GPa であり、第4章で導出した値と同等であった。

- (22) 結論(21)のマイクロインデンテーション試験後に圧痕周辺を観察したところ、すべての試験温度において、き裂の存在は認められなかったことから、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ は室温以上の温度で塑性変形すると判断した。
- (23) 荷重保持過程の前後の負荷・除荷を10, 50, 100 mN/sの異なる荷重速度で行うマイクロインデンテーション試験試験を373, 423, 473 K (100, 150, 200 °C)で実施し、そこで得た*F-h*曲線から当該温度での応力指数を導出した。得られた応力指数は、これらの温度で生じたクリープ変形が転位クリープによって生じたことを示すものであった。

以上のように、本研究では、 $\text{Cu/Sn}$ 系IMCsの変形特性を評価するための材料試験法について検討した。引張特性に関しては、等ひずみ条件のROMに適用することが可能な断面構造を有する複合材料型試験片を作製し、その引張試験を実施して検討を行った。その結果、室温での $\text{Cu}_3\text{Sn}$ と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の引張応力-ひずみ関係が導出できることを示すとともに、どちらのIMCも室温で材料非線形性を有することを示した。また、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ については473 K (200 °C)での引張応力-ひずみ関係も導出した。 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のクリープ特性評価に関しては、バルク試料を作製し、そのマイクロインデンテーション試験を実施することで、373 K (100 °C)以上の温度でクリープ変形することを示した。また、373~473 K (100~200 °C)で生じる $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のクリープ変形は、転位クリープによるものであることを簡易的に評価した。

## 6・2 展 望

以上を踏まえて、本研究の展望について述べる。

本論文では、複合材料型試験片の引張試験を実施し、その引張応力-ひずみ関係を ROM による数値処理に適用することで Cu/Sn 系 IMCs の引張応力-ひずみ関係を導出した。この材料試験法は室温だけでなく、473 K (200 °C) でも実施可能であり、有用な材料試験法であることを確認した。この材料試験法は理論上、複合材料型の引張試験片さえ作製することができれば、化学的あるいは機械的に生成された表面処理層などの変形特性も評価することが可能である。

しかし、本研究が対象としている2種類の Cu/Sn 系 IMCs のうち、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> の高温変形特性については十分に検討できなかった。463 K (190 °C) で変態する Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> の高温変形特性を評価するためには、結晶学的な知見を考慮して、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 層を有する複合材料型試験片の作製方法および変形特性評価法を確立する必要がある。

第4章と第5章で評価対象として扱った Cu<sub>3</sub>Sn の結晶構造は a 軸と b 軸が 1 : 9 程度の極端なアスペクト比を有することが知られており、変形・力学特性において異方性を示すことが推察される。Cu<sub>3</sub>Sn による次世代パワー半導体接合部の強度信頼性を担保するには、この異方性に関しても把握する必要がある。

第5章では、Cu<sub>3</sub>Sn のマイクロインデンテーション試験を 298~473 K (25~200 °C) で実施し、Cu<sub>3</sub>Sn が 373 K (100 °C) 以上でクリープ変形することを明らかにするとともに、負荷過程の  $F-h$  曲線から Norton 則の応力指数を導出する方法を提案した。しかし、クリープひずみを算出するためには、Norton 則の係数も導出する必要がある。そのためには、インデンテーション負荷下での応力・ひずみ算出に用いる基準面積・基準深さを押し込み深さの関数として記述する必要がある。

---

## 参考文献

- [1] N. Bai, X. Chen and H. Gao: Simulation of uniaxial tensile properties for lead-free solders with modified Anand model, *Materials and Design*, 30 (2009), 122–128.
- [2] X. Chen and G. Chen: Cyclic stress–strain relationship of 63Sn37Pb solder under biaxial proportional and non-proportional loading, *Materials and Design*, 28 (2007), 85–94.
- [3] M. Dube and T. Kundu: Yield Function for Solder Elastoviscoplastic Modeling, *Journal of Electronic Packaging*, 127-2 (2005), 147-156.
- [4] Kobayashi, M., Mukai, M., Takahashi, H., Ohno, N., and Kawakami, T.: Implicit Integration and Consistent Tangent Modulus of a Time-Dependent Non-Unified Constitutive Model, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 58 (2003), 1523–1543.
- [5] Ohguchi, K., Sasaki, K., Ishibashi, M., and Hoshino, T.: Plasticity-Creep Separation Method for Viscoplastic Deformation of Lead-Free Solders,” *JSME International Journal, Series A*, 47 (2004), 371–379.
- [6] 大口 健一: はんだ接続部の変形解析用ソルバの開発, *溶接学会誌*, 79-3 (2010), 215-219.
- [7] Ohguchi, K., Sasaki, K. and Ishibashi, M.: A Quantitative Evaluation of Time-Independent and Time-Dependent Deformations of Lead-Free and Lead-Containing Solder Alloys, *Journal of Electronic Materials*, 35 (2006), 132–139.
- [8] Ohguchi, K., Sasaki, K. and Aso, S.: Evaluation of Time-Independent and Time-Dependent Strains of Lead-Free Solder by Stepped Ramp Loading Test, *ASME Journal of Electronic Packaging*, 131 (2009), 021003.
- [9] P. Zimprich, A. Betzwar-Kotas, G. Khatibi, B. Weiss and H. Ipser: Size effects in small scaled lead-free solder joints, *Journal of Materials Science*, 19-4 (2008), 383-388.
- [10] L. Yin, S. Wei, Z. Xu and Y. Geng: The effect of joint size on the creep properties of microscale lead-free solder joints at elevated temperatures, *Journal of Materials Science*, 24-4 (2013), 1369-1374.
- [11] L. M. Yin, X. P. Zhang and C. Lu: Size and Volume Effects on the Strength of Microscale Lead-Free Solder Joints, *Journal of Electronic Materials*, 38-10 (2009), 2179-2183.
- [12] Sasaki, T., Yanase, A., Okumura, D., Kariya, Y., Koganemaru, M. and Ikeda, T.: Measurements and FEM Analyses of Strain Distribution in Small Sn Specimens with Few Crystal Grains, *Materials Transactions*, 60-6 (2019), 868-875.
- [13] Shibutani, T., Q. Yu and Shiratori, M.: A Study of Deformation Mechanism During Nanoindentation Creep in Tin-Based Solder, *Journal of Electronic Packaging*, 129-1 (2007), 71-75.
- [14] Takita, A., Sasaki, K., and Ohguchi, K.: A method to identify steady creep strain from indentation creep using a new reference area of indentation, *Journal of Electronic Materials*, 43-7 (2014), 2530-2539.



- 
- [15] L. Shen, Y. Wu, S. Wang and Z. Chen: Creep behavior of Sn–Bi solder alloys at elevated temperatures studied by nanoindentation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017), 4114–4124.
- [16] A. Jalar, M.A. Bakar and R. Ismail: Temperature Dependence of Elastic–Plastic Properties of Fine-Pitch SAC 0307 Solder Joint Using Nanoindentation Approach, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51A (2020), 1221-1228.
- [17] 電子情報技術産業協会 (JEITA) ,JEITAEDR-7316B 集積回路パッケージデザインガイド  
ファインピッチ・ボールグリッドアレイ／ファインピッチ・ランドグリッドアレイ,(2006).
- [18] 井原 惇行, 益田 昭彦ほか: 最新電子部品・デバイス実装技術便覧, R&D プランニング,  
(2002)
- [19] <https://www.murata.com/ja-jp/products/info/capacitor/ceramiccapacitor/2019/1205>, (2020 年 12  
月 1 日参照)
- [20] Haramaki, T. and Nakamura, M.: Joint Mechanism of Press-Soldered Joints in Copper to Copper,  
*Journal of the Japan Welding Society*, 10-3 (1992), 337-342. [in Japanese]
- [21] Takao, H., Yamamoto, N. and Hasegawa, H.: Wettability of Cu and Cu-Sn Intermetallic compound  
by Sn-Pb Solder Alloy, *Journal of the Japan Welding Society*, 28-3 (2010), 623-630. [in Japanese]
- [22] J.F. Li, P.A. Agyakwa and C.M. Johnson: Interfacial reaction in Cu/Sn/Cu system during the  
transient liquid phase soldering process, *Acta Materialia*, 59-3 (2011), 1198-1211.
- [23] 大塚 正久: 電子材料におけるはんだ接合部の構造と寿命—無鉛はんだへの転換のために—,  
*マテリアルライフ*, 8-2 (1996), 72-77.
- [24] W.H. Bang, K. C.U. Kim, S.H. Kang and K.H. Oh: Fracture mechanics of solder bumps using ball  
shear testing effect of bump size, *Journal of Electronic Materials*, 38-9 (2009), 1896-1904.
- [25] F. Gao, J. Jing, F.Z. Liang, R.L. Williams, and J. Qu: Loading Mixity on the Interfacial Failure  
Mode in Lead-Free Solder Joint, *Journal of ASTM International*, 7-5 (2010), 1-15.
- [26] J. Shen, D. Zhai, Z. Cao, M. Zhao and Y. Pu: Fracture Behaviors of Sn-Cu Intermetallic Compound  
Layer in Ball Grid Array Induced by Thermal Shock. *Journal of Electronic Materials*, 43-2 (2014),  
567-578.
- [27] R. Tian, C. Hang and Y. Tian: Growth behavior of intermetallic compounds and early formation of  
cracks in Sn-3Ag-0.5Cu solder joints under extreme temperature thermal shock, *Materials Science  
and Engineering A*, 709-2 (2018), 125-133.
- [28] R.R. Chromik, R.P. Vinci, S.L. Allen and M.R. Notis: Measuring the mechanical properties of Pb-  
free solder and Sn-based intermetallics by nanoindentation. *JOM*, 55 (2003), 66-69.
- [29] X. Deng, N. Chawla, K.K. Chawla and M. Koopman: Deformation behavior of (Cu, Ag)–Sn  
intermetallics by nanoindentation, *Acta Materialia*, 52-14 (2004), 4291-4303.
- [30] L. Jiang and N. Chawla: Mechanical properties of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallic by micropillar compression  
testing, *Scripta Materialia*, 63-5 (2010), 480-483.
-

- 
- [31] F.X. Che and J.H.L. Pang: Characterization of IMC layer and its effect on thermomechanical fatigue life of Sn–3.8Ag–0.7Cu solder joints, *Journal of Alloys and Compounds*, 541-15 (2012), 6-13.
- [32] J.J. Yu, J.Y. Wu, L.J. Yu, H.W. Yang and C.R. Kao: Micromechanical behavior of single-crystalline  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  by picroindentation, *Journal of Materials Science*, 52 (2017), 7166-7174.
- [33] J.W.R. Teo and Y.F. Sun: Spalling behavior of interfacial intermetallic compounds in Pb-free solder joints subjected to temperature cycling loading, *Acta Materialia*, 56-2 (2008), 242-249.
- [34] J. Jing, F. Gao, J. Johnson, F.Z. Liang, R.L. Williams and J. Qu: Simulation of dynamic fracture along solder–pad interfaces using a cohesive zone model, *Engineering Failure Analysis*, 16-5 (2009), 1579-1586.
- [35] Takahashi T., Komatsu S., Nishikawa H. and Takemoto, T.: Thin film joining for high-temperature performance of powersemi-conductor devices, *Microelectronics Reliability*, 50-2 (2010), 220-227.
- [36] K.E. Yazzie, H. Fei, H. Jiang and N. Chawla: Rate-dependent behavior of Sn alloy-Cu couples: Effects of microstructure and composition on mechanical shock resistance, *Acta Materialia*, 60 (2012), 4336-4348.
- [37] W.H. Chen, C.F. Yu, H.C. Cheng, Y. Tsai and S. T. Lu: IMC growth reaction and its effects on solder joint thermal cycling reliability of 3D chip stacking packaging, *Microelectronics Reliability*, 53-1 (2013), 30-40.
- [38] J. Magnien, G. Khatibi, M. Lederer and H. Ipser: Investigation of interfacial behavior in miniaturized solder interconnects, *Materials Science & Engineering A*, 673-15 (2016), 541-550.
- [39] L. Jiang and N. Chawla: Mechanical properties of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetallic by micropillar compression testing, *Scripta Materialia*, 63-5 (2010), 480-483.
- [40] Z. Peng, H. Ronggang, W. Dehui and Y. Biao: Design of Heat Sink in Power Electronic Device Using Liquid Metal, 453-1 (2020), 012061.
- [41] Tokuda H., Tanaka Y., Nakagawa H., Aoyagi M., Fukuda K., Ohashi H., Tsuno T., Hoshino T., Namikawa Y. and Hayashi H.: Fabrication of 200°C-operated SiC Switching Module, *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, 13-4 (2010), 280-287.
- [42] E. Christian, H. Matthias, O. Hermann and L.K. Dieter: A Lead Free Joining Technology for High Temperature Interconnects Using Transient Liquid Phase Soldering (TLPS), *Proceedings. Electronic Components & Technology Conference*, 64-2 (2014), 1321-1327.
- [43] F. Lang, Kato F., Nakagawa H., Yamaguchi H., Sato H., Ikeda H., Kimura R., Okada K., Shimokawa K. and Sekine S.: Low Temperature Low Bonding Technology with Cu/Sn Paste for High Temperature Operating Power Modules, *MES2016* (2016), 43-46.
- [44] L. Meinshausen, H. Frémont, K.W. Zaage and B. Plano: Electro- and thermomigration induced  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  and  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  formation in  $\text{SnAg}_{3.0}\text{Cu}_{0.5}$  bumps, *Microelectronics Reliability*, 55 (2015), 192-200.
- [45] G. Hannes and M.F. Patrick: Thermal conductivity of Cu-Sn transient liquid phase sintered interconnects for high power density modules, *IEEE Conference Proceedings*, 2017 No.IWIPP (2017), 1-7.
-

- 
- [46] X. Liu, S. He and Nishikawa H.: Thermally stable  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$  composite joint for high-temperature power device, *Scripta Materialia*, 110 (2016), 101-104.
- [47] P. Yao, X. Li, X. Liang and B. Yu.: Materials Investigation of soldering process and interfacial microstructure evolution for the formation of full  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  joints in electronic packaging, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 58 (2017), 39-50.
- [48] C. Sanabria, M. Field, P.J. Lee, H. Mao, J. Parrell, D.C. Larbalestier: Controlling Cu-Sn mixing so as to enable higher critical current densities in RRP®  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  wires, *Superconductor Science and Technology*, 31-6 (2018), 1-13
- [49] Z. Yin, F. Sun and M. Guo: The fast formation of full  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  solder joints in Cu/Sn/Cu system by thermal gradient bonding, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (2019), 2146-2153.
- [50] B. Liu, Y. Tian, C. Wang, R. An and Y. Liu: Extremely fast formation of Cu-Sn intermetallic compounds in Cu/Sn/Cu system via a micro-resistance spot welding process, *Journal of Alloys and Compounds*, 687-5 (2016), 667-673.
- [51] J. Liu, K. Wang, F. Yu, C. Hang, X. Fu, H. Chen and M. Li: A paste based on Cu@Sn@Ag particles for die attachment under ambient atmosphere in power device packaging, *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 31-3 (2020), 1808-1816.
- [52] W.D. Callister Jr.: *Materials Science and Engineering An Introduction*, (New York, NY: Wiley, 2007), 137.
- [53] X. Deng, M. Koopman, N. Chawla and K.K. Chawla: Young's modulus of (Cu, Ag)-Sn intermetallics measured by nanoindentation, *Materials Science and Engineering A*, 364-1-2 (2004), 240-243.
- [54] Aoyama, S., Onuki, M., Miyake, Y. and Urao R.: Effects of lead concentration on annealing properties of cold-drawn copper wires, *Journal of the Japan Institute of Metals*, 53-452 (1989) [in Japanese].
- [55] Murata, N., Tamagawa, K., Suzuki, K. and Miura, H.: Effect of grain boundary characteristics on fatigue strength properties of electroplated copper thin film, *Proceedings M&M 2008, JSME, OS0620 (2008)* [in Japanese].
- [56] V.M.F. Marques, C. Johnston and P.S. Grant: Nanomechanical characterization of Sn-Ag-Cu/Cu joints—Part 1: Young's modulus, hardness and deformation mechanisms as a function of temperature, *Acta Materialia*, 61-7 (2013), 2460-2470.
- [57] J.M. Song, Y.L. Shen, C.W. Su, Y.S. Lai and Y.T. Chiu: Strain Rate Dependence on Nanoindentation Responses of Interfacial Intermetallic Compounds in Electronic Solder Joints with Cu and Ag Substrates, *Materials Transactions*. 50-5 (2009), 1231-1234.
- [58] R.A. Gagliano and M.E. Fine: Thickening kinetics of interfacial  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  layers during reaction of liquid tin with solid copper, *Journal of Electronic Materials*, 32-12 (2003), 1441-1447.
- [59] K. Ohguchi and K. Kurosawa: An evaluation method for tensile characteristics of Cu/Sn IMCs using miniature composite solder specimen, *Journal of Electronic Materials*, 45-6 (2016), 3183-3191.
-

- 
- [60] S.F. Choudhury and L. Ladani: Miniaturization of micro-solder bumps and effect of IMC on stress distribution, *Journal of Electronic Materials*, 45-7 (2016), 3683-3694.
- [61] Q.K. Zhang and Z. F. Zhang: In-situ observations on fracture behaviors of Cu–Sn IMC layers induced by deformation of Cu substrates, *Materials Science and Engineering A*, 530-15 (2011), 452-461.
- [62] N. Bai, X. Chen and Z. Fang: Effect of strain rate and temperature on the tensile properties of tin-based lead-free solder Alloys, *Journal of Electronic Materials*, 37-7 (2008), 1012-1019.
- [63] H. Takahashi, M. Mukai and T. Kawakami: Strain rate dependency of strength properties of lead-free solder, *JSME proceeding 2006*, 3557 (2006), 729-730.
- [64] S. Wang, Y. Yao and W. Wang: Microstructure and size effect of interfacial intermetallic on fracture toughness of Sn3.0Ag0.5Cu solder interconnects, *Engineering Fracture Mechanics*, 202-15 (2018), 259-274.
- [65] L. Sun, M. Chen and L. Zhang: Microstructure evolution and grain orientation of IMC in Cu-Sn TLP bonding solder joints, *Journal of Alloys and Compounds*, 786 (2019), 677-687.
- [66] E.Y. Seo and J.E. Ryu: Influence of Reflow Profile on Thermal Fatigue Behaviors of Solder Ball Joints, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29 (2020), 4095-4104.
- [67] JEDEC: Temperature Cycling, *JESD22-A104-B* (2000).
- [68] A. Fahim, S. Ahmed, J. C. Suhling and P. Lall: Nanomechanical Characterization of Intermetallic Compounds in Lead Free Solder Joints, *2018 IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference Proceedings*, (2018), 2359.
- [69] D. Mu, H. Huang, S. D. McDonald and K. Nogita: Creep and Mechanical Properties of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> and (Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> at Elevated Temperatures, *Journal of Electronic Materials*, 42-2 (2013),304-311.
- [70] J. Liu, H. Zhao, Z. Li, X. Song, Y. Zhao, H. Niu, H. Tian, H. Dong and J. Feng: Microstructure evolution, grain morphology variation and mechanical property change of Cu-Sn intermetallic joints subjected to high-temperature aging, *Materials Characterization*, 135 (2018), 238-244.
- [71] P. Borgesen, L. Yin and P. Kondos: Acceleration of the growth of Cu<sub>3</sub>Sn voids in solder joints, *Microelectronic Engineering*, 52 (2012), 1121-1127.
- [72] M.O.G. Vakanes, N. Moelans, M. Kajihara and W. Zhang: Formation of compounds and Kirkendall vacancy in the Cu–Sn system, *Microelectronic Engineering*, 120-25 (2014), 133-137.
- [73] G. Ross, V. Vuorinen and M. Paulasto-Kröckel: Void formation and its impact on Cu single bond Sn intermetallic compound formation, *Journal of Alloys and Compounds*, 677-25 (2016), 127-138.
- [74] V.A. Baheti, P. Kumar and A. Paul: Effect of Au, Pd and Pt addition in Cu on the growth of intermetallic compounds and the Kirkendall voids in the Cu–Sn system, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017), 17014-17019.
- [75] P. Yao and X. Li: Investigation on shear fracture of different strain rates for Cu/Cu<sub>3</sub>Sn/Cu solder joints derived from Cu–15μm Sn–Cu sandwich structure, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (2020), 2862-2876.
-

- 
- [76] Z. L. Peng, S. Miura and Y. Mishima: High-Temperature Creep Behavior in Ni<sub>3</sub> (Al, Ta) Single Crystals with Different Orientations, 38-7 (1997), 653-655.
- [77] A. Gorzel and G. Sautho: Diffusion creep of intermetallic TiAl alloys, *Intermetallics*, 7 (1999), 371-380.
- [78] F.R. Long, S I. Baik, D.W. Chung, F. Xue, E. A. Lass, D. N. Seidman and D.C. Dunand: Microstructure and creep performance of a multicomponent Co-based L1<sub>2</sub>-ordered intermetallic alloy, *Acta Materialia*, 196 (2020), 396-408.
- [79] 時實 正治: 粉末冶金プロセスによる金属間化合物焼結体の作製とその諸特性, 粉黛および粉末冶金, 42-11 (1995), 1215-1222.
- [80] 渋江 和久: 軽量金属間化合物の反応焼結, 軽金属, 44-11 (1994), 614-621.
- [81] H. Yoshida, T. Shima, T. Takahashi and H. Fujimori: Preparation of Highly Pure MnBi Intermetallic Compounds by Arc-Melting, 40-5 (1999), 455-458.
- [82] 平野 敏幸: 金属間化合物の単結晶育成, まてりあ, 36-7 (1997), 717-722.
- [83] 花田 修治: 金属間化合物の高温加工と組織制御, まてりあ, 35-10 (1996), 1077-1082.
- [84] Newton Square: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction File, File No. 01-1240 (1997).
- [85] Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File, File No. 04-0673 (1983).
- [86] 田中 幸美: ナノインデンテーション法を用いた微小領域の機械特性評価技術に関する調査研究, 産総研計量標準報告, 10-1 (2019), 7-21.
- [87] Ohguchi K, Sasaki K: Elastic-Plastic-Creep Simulation of Pb/Sn Solder Alloys by Separation of Plastic and Creep, *JSME International Journal Series A*, 46-4 (2003), 559-566.
- [88] M. Kimura, K. Ohguchi, S. Goto and S. Aso, Effect of Creep Deformation on Stress Relaxation during Brazing Process for Electrical Ceramics-Metal Joint, *Quarterly Journal of The Japan Welding Society*, 22-4 (2004), 542-550. [in Japanese]
- [89] M. Kimura and K. Ohguchi: Elasto-Plastic-Creep Characteristics of BAg8 Brazing Filler Metal Estimated by Tension-Strain Maintenance Test, *Quarterly Journal of The Japan Welding Society*, 27-1 (2009), 96-103. [in Japanese]
- [90] 岩山 功, 桑原 鉄也, 中井 由弘, 池田 利哉, 小山 茂樹, 岡本 匡史: 電鉄車両用パワーモジュール向け新規放熱板, *SEIテクニカルレビュー*, 184 (2014), 66-65.
-

---

## 図表一覧

### 第1章

Fig.1-1	Microstructure of Cu-Sn intermetallic compound. . . . .	3
	Optical micrograph of the cross-sectional view of 63Sn-37Pb/Cu interface after heat treatment <sup>(21)</sup> .	
Fig.1-2	SEM image of indentations in Cu <sub>3</sub> Sn phase <sup>(29)</sup> . . . . .	5
Fig.1-3	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> micropillar test piece prepared by FIB <sup>(32)</sup> . . . . .	5
Fig.1-4	Cu-Sn phase diagram <sup>(48)</sup> . . . . .	8

### 第2章

Fig.2-1	Schematic of cross sections of MCS specimen. . . . .	13
Fig.2-2	Casting process of miniature solder specimen. . . . .	14
	(a) Mold for miniature specimen	
	(b) Appearance of miniature solder specimen	
Fig.2-3	Schematic of electrodeposition process and appearance of processed specimen. . . . .	14
	(a) Schematic of electrodeposition process	
	(b) Appearance of copper-plated specimen	
Fig.2-4	Vacuum-encapsulated specimen placed in the electric muffle furnace . . . . .	15
	for heat treatment process.	
Fig.2-5	Longitudinal section of specimen. . . . .	16
	(a) Optical micrograph	
	(b) Elemental map of Cu	
Fig.2-6	Relationship between area ratios and heat treatment time. . . . .	18
Fig.2-7	Appearance of apparatus for tensile testing. . . . .	21
Fig.2-8	Stress–strain relations of MCS specimens and heat-treated solder specimens. . . . .	22
Fig.2-9	Appearance and longitudinal section of MCS specimen after tensile test. . . . .	24
	(a) Appearance of MCS specimen	
	(b) Cracks in Cu/Sn IMCs layer	
	(c) Necking of Cu layer	
Fig.2-10	Average stress–strain relations of MCS specimens . . . . .	26
	and heat-treated solder specimens.	
Fig.2-11	Stress–strain relations of RM layer with different heat-treatment times. . . . .	26
Fig.2-12	Estimated stress–strain relations for Cu layer and RM layer. . . . .	29

---

---

Fig.2-13	Estimated stress–strain relations for Cu/Sn IMCs. . . . .	30
Table 2-1	Parameters used in Ramberg–Osgood law for . . . . . approximate stress–strain relations of RM layers.	27
 <b>第3章</b>		
Fig.3-1	Geometry of copper-solder joint specimen. . . . .	33
Fig.3-2	Elemental maps at the interface between copper . . . . . and solder in joint part of specimen. (a) Cu (b) Sn	34
Fig.3-3	Geometry of FE model of copper-solder joint specimen. . . . . (a) FE model geometry with restraint condition (b) Structure of the interface between copper and solder	35
Fig.3-4	Stress-strain curves for $\text{Cu}_3\text{Sn}$ and $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ <sup>(33,59,60)</sup> . . . . .	37
Fig.3-5	Stress-elastic-plastic strain curves for copper and SAC solder <sup>(8,31)</sup> . . . . .	38
Fig.3-6	Comparison of shear stress-shear strain curves between FEAs and experiments. . . . . (a) Cu/Sn IMCs as nonlinear materials (b) Cu/Sn IMCs as linear materials	40
Fig.3-7	Equivalent stress contour maps at the displacement of 0.2 mm . . . . . under the displacement rate of 1 $\mu\text{m/s}$ . (a) Cu/Sn IMCs as nonlinear materials (b) Cu/Sn IMCs as linear materials	41
Fig.3-8	First principal strain contour maps under the displacement rate of 1 $\mu\text{m/s}$ . . . . . (a) Cu/Sn IMCs as nonlinear materials (b) Cu/Sn IMCs as linear materials	44
Fig.3-9	XY shear strain contour maps under the displacement rate of 1 $\mu\text{m/s}$ . . . . . (a) Cu/Sn IMCs as nonlinear materials (b) Cu/Sn IMCs as linear materials	45
Fig.3-10	Relationships between first principal strain and displacement in $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ layer. . . . .	46
Fig.3-11	Appearances of the joint specimens after shear test. . . . . (a) 0.1 $\mu\text{m/s}$ (b) 1 $\mu\text{m/s}$ (c) 10 $\mu\text{m/s}$	48
Fig.3-12	SEM images of the fracture surfaces in the crack initiation zones of solder joints. . . . . (a) 0.1 $\mu\text{m/s}$ (b) 1 $\mu\text{m/s}$ (c) 10 $\mu\text{m/s}$	49

---

---

Table 3-1	Average and standard deviation of maximum shear stress ( $n = 3$ ). . . . .	41
第4章		
Fig.4-1	Schematic of vertical and horizontal cross section of CCW specimen. . . . .	55
Fig.4-2	Processes for making CCW specimen. . . . .	56
	(a) Electrolytic Sn plating	
	(b) Heat treatment	
Fig.4-3	Cross-section of CCW specimen. . . . .	57
	(a) Optical micrograph	
	(b) SEM image	
Fig.4-4	SEM image with analysis points of chemical composition. . . . .	58
Fig.4-5	Appearance of apparatus for tensile testing. . . . .	60
Fig.4-6	Appearance of tabbed specimen. . . . .	60
Fig.4-7	Comparison of stress-strain curves between CCW specimen . . . . . and copper wire specimen at 473 K (200 °C).	61
	(a) Range up to 10% strain	
	(b) Range up to fracture elongation of copper wire specimen	
Fig. 4-8	Comparison of stress-strain curves between CCW specimen . . . . . and copper wire specimen at 298 K (25 °C).	63
	(a) Range up to 10% strain	
	(b) Range up to fracture elongation of copper wire specimen	
Fig.4-9	Comparison of stress-strain curves at different temperatures. . . . .	64
	(a) CCW specimens	
	(b) Cupper wire specimens.	
Fig.4-10	Appearance of CCW specimens after tensile test and their fracture surfaces. . . . .	65
	(a) Side surface and fracture surface (473 K)	
	(b) Side surface and fracture surface (298 K)	
Fig.4-11	Conceptual diagram of fracture mechanism . . . . . of the $\text{Cu}_3\text{Sn}$ layer in CCW specimen.	67
Fig.4-12	Estimated stress-strain relation of the $\text{Cu}_3\text{Sn}$ layer in CCW specimen. . . . .	70
	(a) 473 K(200 °C)	
	(b) 298 K(25 °C)	
Fig.4-13	Tensile stress-strain relations approximated by Ramberg–Osgood law. . . . .	73
Table 4-1	Parameters used in Ramberg–Osgood law . . . . . for approximate stress-strain relations of $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .	72

---



## 第5章

Fig.5-1	Vacuum arc melting furnace. . . . .	78
Fig.5-2	Appearance of Cu <sub>3</sub> Sn bulk specimen. . . . . (a) As made (b) Specimen for micro indentation tests	79
Fig.5-3	SEM images of Cu <sub>3</sub> Sn specimen prepared by arc melting method. . . . . (a) Before heat treatment (b) After heat treatment	80
Fig.5-4	X-ray diffraction patterns of the specimen prepared by arc melting <sup>(84,85)</sup> . . . . . (a) Before heat treatment (b) After heat treatment.	81
Fig.5-5	Appearance of apparatus for micro indentation test. . . . .	82
Fig.5-6	Load patterns of microindentation test. . . . . (a) Micro indentation test ① (b) Micro indentation test ②	83
Fig.5-7	Schematic diagram of $F-h$ curve. . . . .	84
Fig.5-8	$F-h$ curves obtained by micro indentation test ①. . . . .	86
Fig.5-9	Relationships between indentation depth increment and load maintainance time. . . . .	87
Fig.5-10	Microscopic images obtained by micro indentation test ①. . . . .	88
Fig.5-11	Relationships between Young's modulus and indentation test temperature. . . . .	90
Fig.5-12	$F-h$ curves obtained by micro indentation test ②. . . . . (a) 373 K(100 °C) (b) 423 K(150 °C) (c) 473 K(200 °C)	92
Fig.5-13	Microscopic images obtained by micro indentation test ②. . . . .	93
Fig.5-14	Derivation method of stress index $n$ . . . . . (a) Indentation depth rate for the indentation depth $h_i$ (b) Calculate the indentation depth rate at the indentation depth $h_i$ (c) Derivation of stress index from the relationship between indentation depth rate and load	96
Fig.5-15	Relationships between indentation depth rate and load. . . . . (a) 373 K(100 °C) (b) 423 K(150 °C) (c) 473 K(200 °C)	97

---

## 研究業績一覧

### レフェリー制のある学術雑誌

- (1) 黒沢 憲吾, 大口 健一, 福地 孝平, 瀧田 敦子, 銅-はんだ接合体のせん断試験FEAによるCu/Sn系IMCsの材料非線形性の評価, 溶接学会論文集, 38-4 (2020), 429-437
- (2) 後藤 育壮, 黒沢 憲吾, 純銅鋳物の表面欠陥発生に及ぼす酸素含有率の影響, 銅と銅合金, 59-1 (2020), 355-359.
- (3) Goto, I., Aso, S., Ohguchi, K., Kurosawa, K., Suzuki, H., Hayashi, H. and Shionoya, J.: Deformation Behavior of Pure Copper Castings with As-Cast Surfaces for Electrical Parts, Journal of Materials Engineering and Performance, 28-7(2019), 3835-3843.
- (4) Goto, I., Aso, S., Ohguchi, K., Kurosawa, K., Suzuki, H., Hayashi, H. and Shionoya, J.: Effect of Solidification Conditions on the Deformation Behavior of Pure Copper Castings, Materials Transactions, 60-1 (2019), 2-9.
- (5) 後藤 育壮, 麻生 節夫, 大口 健一, 黒沢 憲吾, 鈴木 寛之, 林 博之, 塩野 谷純一, 純銅鋳物の変形挙動に及ぼす凝固条件の影響, 日本金属学会誌, 82-11 (2018), 423-430.
- (6) Ohguchi, K. and Kurosawa, K.: An evaluation method for tensile characteristics of Cu/Sn IMCs using miniature composite solder specimen, Journal of Electronic Materials, 45-6 (2016), 3183-3191.

### 国際会議

- (1) Ohguchi, K. and Kurosawa, K.: Tensile Characteristics of Cu/Sn IMCs Estimated by Using Miniature Composite Solder Specimen, Proceedings of Asian-Pacific Conference on Fracture and Strength 2014, (Sydney, Australia) (2014), 565-569.

### 国内口頭発表

- (1) 黒沢 憲吾, 大口 健一, 福地 孝平, 瀧田 敦子, Cu<sub>3</sub>Snの材料非線形性を考慮したインデンテーション有限要素解析, 日本機械学会2020年次大会, J03117, (2020).
- (2) 大森 誉之, 大口 健一, 福地 孝平, 黒沢 憲吾, 古澤 彰男, IMC層を有する複合材料型Cu線を用いたCu<sub>3</sub>Snの引張特性評価, 日本機械学会2020年次大会, J03123, (2020).
- (3) 菅 絢一郎, 大口 健一, 福地 孝平, 黒沢 憲吾, 微小SACはんだ試験片の疲労寿命に対する初晶Snの分布形態の影響, 日本機械学会2020年次大会, J03124, (2020).

- 
- (4) 福地 孝平, 大口 健一, 黒沢 憲吾, 瀧田 敦子, 古澤 彰男, Cu<sub>3</sub>Snバルク試料のマイクロインデンテーションにおける非弾性変形とその温度依存性, 日本機械学会2020年次大会, J03125, (2020).
  - (5) 黒沢 憲吾, 銅-はんだ接合体のせん断試験とその数値実験によるCu/Sn系IMCsの材料非線形の検証, 日本塑性加工学会東北・北海道支部若手研究発表, 一般公演2-No.8, (2019).
  - (6) 大口 健一, 菅 絢一郎, 福地 孝平, 黒沢 憲吾, 瀧田 敦子, 微小SACはんだの引張強さに対する初晶Snの形状と分布形態の影響, 日本機械学会M&M2019材料力学カンファレンス, OS1916, (2019).
  - (7) 福地 孝平, 新矢 伸昭, 大口 健一, 大森 誉之, 黒沢 憲吾, 坪田 頼昌, 永井 航, 山田 明德, 政家 弘樹, 大里 浩仁, 陽極酸化処理層を有するAl試験片を用いたアルマイトの引張変形挙動評価, 日本機械学会M&M2019材料力学カンファレンス, OS1918, (2019).
  - (8) 佐藤 龍士, 麻生 節夫, 後藤 育壮, 福地 孝平, 黒沢 憲吾, 過共晶高クロム白鑄鉄の強度に及ぼす炭化物形態の影響, 日本鑄造工学会第174回全国講演大会講演概要集, 12 (2019).
  - (9) 金森 陽一, 伊藤 恭祐, 樋尾 勝也, 内田 富士夫, 黒沢 憲吾, 積層造形砂型および鑄造品に発生する積層段差, 日本鑄造工学会第174回全国講演大会講演概要集, 19 (2019).
  - (10) 白井 康太, 後藤 育壮, 麻生 節夫, 黒沢 憲吾, 鉄鋼材料の耐溶損性に及ぼすアルミニウム合金溶湯組成の影響, 日本鑄造工学会第174回全国講演大会講演概要集, 64 (2019).
  - (11) 後藤 育壮, 麻生 節夫, 菊池 亜依, 黒沢 憲吾, 松木 俊郎, 純銅鑄物の鑄肌近傍の健全性に及ぼす砂型材質の影響, 日本鑄造工学会第173回全国講演大会講演概要集, 60 (2019).
  - (12) 大森 誉之, 大里 浩仁, 新矢 伸昭, 大口 健一, 福地 孝平, 黒沢 憲吾, 坪田 頼昌, 三田 拓朗, 永井 航, 山田 明德, 政家 弘樹, 陽極酸化処理層の有無が異なるAl試験片を用いたアルマイトの引張特性評価, 日本機械学会2019年度年次大会, J04211P (2019).
  - (13) 菅 絢一郎, 大口 健一, 福地 孝平, 黒沢 憲吾, 引張強さにばらつきを示す微小SACはんだ試験片内部における初晶Snの形状と分布形態, 日本機械学会2019年度年次大会, J04212P (2019).
  - (14) 杉本 悠希, 福地 孝平, 大口 健一, 黒沢 憲吾, 佐々木 克彦, PCMとポリエチレンの複合化による昇温抑制材料の開発, 日本機械学会2019年度年次大会, J04222P (2019).
  - (15) 黒沢 憲吾, 瀧田 敦子, 大口 健一, 福地 孝平, 銅-はんだ接合体のせん断試験FEAによるCu/Sn系IMCsの材料非線形性の検証, 日本機械学会M&M2018材料力学カンファレンス, OS0728 (2018).
-

- 
- (16) 福地 孝平, 大口 健一, 大森 誉之, 黒沢 憲吾, 坪田 頼昌, 永井 航, 陽極酸化処理層を有するアルミニウム試験片を用いたアルマイトの引張特性評価, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス, OS0725 (2018).

### 特 許

- (1) 大口 健一, 福地 孝平, 高橋 知也, 大森 誉之, 荒川 明, 黒沢 憲吾, 「複合Cu材、これを含む電子部品または実装基板、電子部品実装基板、複合Cu材の製造方法、および、接合体の製造方法」, 出願番号:2020-148313 (2020)

---

## 謝 辞

本研究は、秋田大学大学院理工学研究科 大口健一教授の懇切丁寧なるご指導の下、行われたものであります。研究計画から考察、論文作成に至る研究活動のすべてにおいて、丁寧で的確な御指導、御助言をいただきました。最後まで計画性がなく、至らなさを痛感するばかりで、多大なご迷惑をおかけしました。大口健一教授の下で研究できた8年間では、専門的な知識の他にも、研究に対する姿勢なども学ぶことができました。研究者として成長する貴重な機会を与えていただいたことに深謝申し上げます。今後もこの経験を活かし、研究活動に精進してまいります。

秋田大学大学院理工学研究科 齋藤嘉一教授、林滋生教授、棗千修准教授には、本論文を査読・審査いただき、ご専門の立場から有益な御検討と御意見をいただきました。ここに感謝の意を表します。

秋田大学大学院理工学研究科 肖英紀講師には、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ のバルク試料を作製するにあたり、アーク溶解炉など必要な設備をお貸しいただきました。また、X線回折など金属材料学に関する貴重な御意見を数多く頂戴しました。ここに感謝の意を表します。秋田大学大学院理工学研究科 後藤育壮講師には、 $\text{Cu-Sn}$ 系状態図や凝固シミュレーションなどについて、貴重な御意見をいただきました。ここに感謝の意を表します。

秋田大学大学院理工学研究科 福地孝平助教には、実験・解析手法などに関して相談に乗っていただきました。特に論文作成の際には、著者の稚拙な文章を夜遅くまで、親身に添削いただきました。心より感謝申し上げます。

多岐にわたり著者をサポートしてくれた荒川明技術職員、修士2年大森誉之君、菅純一郎君、杉本悠希君をはじめとする大口・福地研究室の諸氏にも感謝申し上げます。

本論文は、秋田県研究職員大学院博士後期課程研修支援事業により社会人入学し、その研究成果をまとめたものです。本研究を実施するにあたり、深いご理解とご支援を賜りました秋田県、秋田県産業技術センターに深く感謝いたします。上司である鈴木淑男博士、内田富士夫博士には、実務において多大なるご配慮をいただきました。木村光彦

博士には、高温引張試験を実施するにあたり、貴重な御助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。同僚である瀧田敦子博士には、FEAやマイクロインデンテーション試験に関して多くの御助言をいただきました。大学時代を含め、同じ場所で研鑽を積めたことに感謝いたします。また、同時期に社会人博士として入学した野辺理恵博士、関根崇研究員には、博士号取得を目指す同志として、公私にわたり相談に乗っていただきました。感謝申し上げます。

最後に、不出来な私に対して大学進学というチャンスを与え、今日まで日々支えてくれた家族に感謝の意を表し、謝辞といたします。

2021年3月

黒沢 憲吾