

ITES

株式会社アイテス

平成26年
(株)アイテス 品質技術
清野智志

続・物理化学セミナー ～固体の構造と結合～

<http://www.ites.co.jp>



内容

1. はじめに
2. 結晶構造
3. イオン結晶
4. 共有結合結晶
5. 分子結晶
6. 金属
7. X線回折
8. 加工技術
9. 観察事例
10. まとめ



はじめに

物質はいくつかの結合種で形成されており、おのおの特徴があります。結合種と結晶構造により物質の硬さが発現します。

もちろん物質を形成する原子の種類によって結合の仕方やそれに伴う硬さにも違いが生じます。

結晶の種類と型のパターンは決まっており、それらを把握することにより、加工方法の選択や顕微鏡等の観察から得られる像情報の解釈や解析がスムーズになりことも多い。

すべての現象はおおよそ物質の結合から発生しておりその原点を押さえることにより、現象の把握、ものづくりや開発ベクトルの決定、分析解析力やスピードを向上加速させられると考えます。

本セミナーでは、固体構造と結合の説明とともに、材料の加工技術や観察事例もご紹介します。

結晶構造

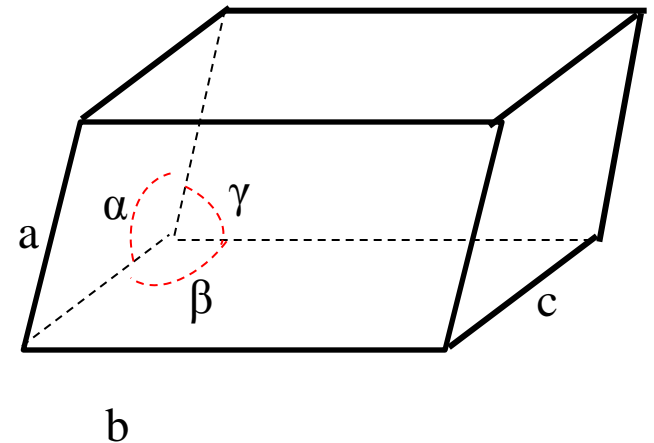
結晶を構成する原子を点で置き換えた配列を**空間格子**といい、空間格子の基本単位を**単位格子**という。

単位格子は、平行六面体で辺 a 、 b 、 c と辺のなす角度 α 、 β 、 γ によって定まります。

これら6つの定数を**格子定数**という。

単位格子はその対称性により、7種類の結晶性系に分類される。

- ・立法晶系 : $a=b=c$
- ・正方晶系 : $a \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- ・斜方晶系 : $a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- ・単斜晶系 : $\beta \geq 90^\circ \quad \alpha = \gamma = 90^\circ$
- ・三方晶系 : $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$
- ・六方晶系 : $a \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
- ・三斜晶系 : $a \neq b \neq c \quad \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$





イオン結晶

イオン結晶の構造や配位数は、陽イオンと陰イオンの半径の比で決まります。

イオン間の相互作用は、引力と斥力からなっており、1対のイオン間のポテンシャルエネルギーは以下の式で表わされます。

$$u = -(z_+z_-e^2)/4\pi\epsilon_0r) + b^2/r^n$$

- z_+ z_- : 陽イオン、陰イオンの価数
- r : イオン間距離
- n : ホルン指数(5~12で実験値とおよそ一致する)
- b : 経験的パラメーター

結晶1モルあたりのポテンシャルエネルギーの総和を格子エネルギーといい、イオン間距離無限大の時をゼロ点にとれば、格子エネルギーは以下のようなになる。

$$U = -(Lz_+z_-e^2/4\pi\epsilon_0r_0)A(1 - 1/n)$$

r_0 : 最隣接イオン間距離、 L : アボガドロ数、
 A : マーテルグ定数 結晶構造により異なり配位数が大きくなれば、大きくなる



イオン結晶

格子エネルギーはエネルギー保存側により熱的データからも求められ以下の式のように表わされる。

$$\Delta U = \Delta H + \Delta S + 1/2\Delta D + E_i - E_{ea}$$

- ΔH : 生成熱
- ΔS : 単体の昇華熱
- ΔD : 単体原子化熱
- E_i : 金属原子イオン化エネルギー
- E_{ea} : 非金属原子の電子親和力

格子エネルギーは1モルのガスイオンと結晶中のイオンポテンシャルエネルギー差であるので、エネルギー保存則より上式が得られる。

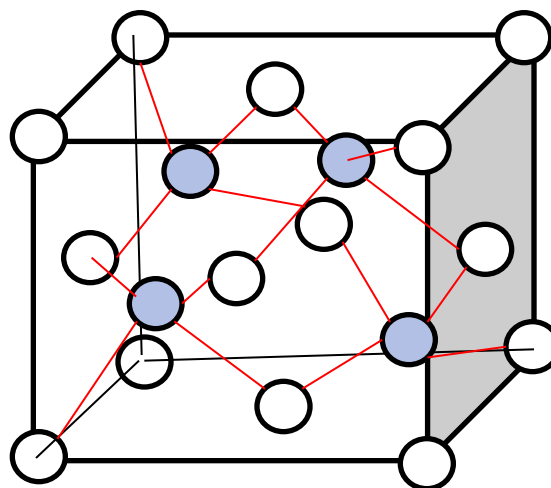
共有結合結晶

原子が共有結合で結合している結晶を、**共有結合結晶**といいます。具体例としては、ダイヤモンドが挙げられます。

ダイヤモンドは炭素原子が正四面体で結合しており、すべての炭素原子が sp^3 混成軌道関数による結合である。

C-Cの結合エネルギーは大きく格子エネルギーは 715kJmol^{-1} であり、あらゆる固体の中で最も硬度が高い。

- ダイヤモンド
- ・配位数: 4
 - ・構造: CuCl型



分子結晶

分子が集合した結晶を**分子結晶**という。

この結晶は、分子同士が**ファンデルワールス力**や**水素結合**で凝集している。

分子は一般に球状ではないため結晶構造は分子形状の影響が大きい。

二酸化炭素のような棒状分子やベンゼンのような板状分子により形成される結晶は、分子軸が交互に直行する配置をとるのがほとんどである。

水素結合性分子結晶の例として水が挙げられる。

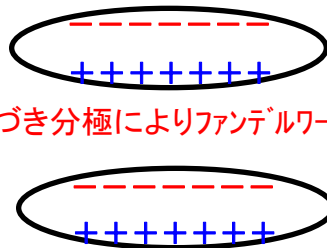
構成原子の酸素が水素と水素結合し**正四面体構造**をとる。

これは先に述べた、ダイヤモンドと同じ構造となる。

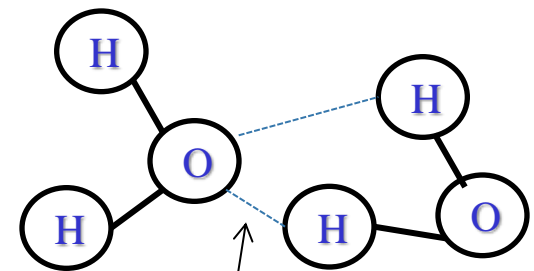
この結合と構造により、水は他の水化物や同分子量物質と比較して融点や沸点が異常に高くなるのである。



ファンデルワールス力によるベンゼン環 π/π スタッキング



分子が近づき分極によりファンデルワールス力が働く



酸素と水素による水素結合

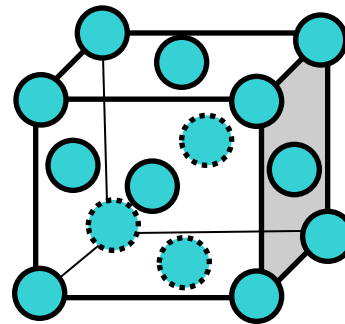
金属

金属の結晶構造は、**六方最密構造**、**立方最密構造**、**体心立方構造**である。
体心立方格子の配位数は8であり、それ以外は12である。

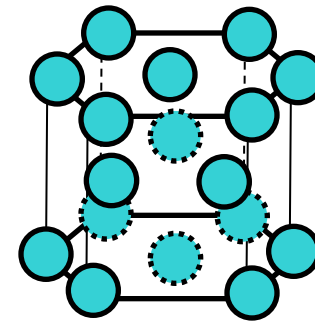
金属は温度によって結晶構造が変化するものがあるが、最密充填構造から体心立方構造へ変化するものが多い。

金属には以下の特徴があるが、これらの特徴は**自由電子**の存在が起因する。

- ・電気・熱の良導体
- ・光沢(光の反射)
- ・不透明(光の吸収)
- ・展性・延性



面心立方格子



六方最密格子

自由電子による金属原子間の結合を**金属結合**という。

共有結合は、原子間で電子が局在化しているが、金属結合の電子は非局在化しており自由に動ける。

遷移金属は典型金属と比べて結合が強く硬い。これは遷移金属の**内殻d軌道電子**が部分的に結合し、共有結合しているためである。



X線回折

X線を結晶に照射すると、結晶内で平行に配列した格子面によりX線が反射される。

格子面に対し入射角 θ で当てたX線が第一格子面と第二格子面で反射されるときX線光路差(赤線)は、下図から $2d\sin\theta$ となる。

反射したX線の干渉が強め合う条件は、以下の式で表わされる。

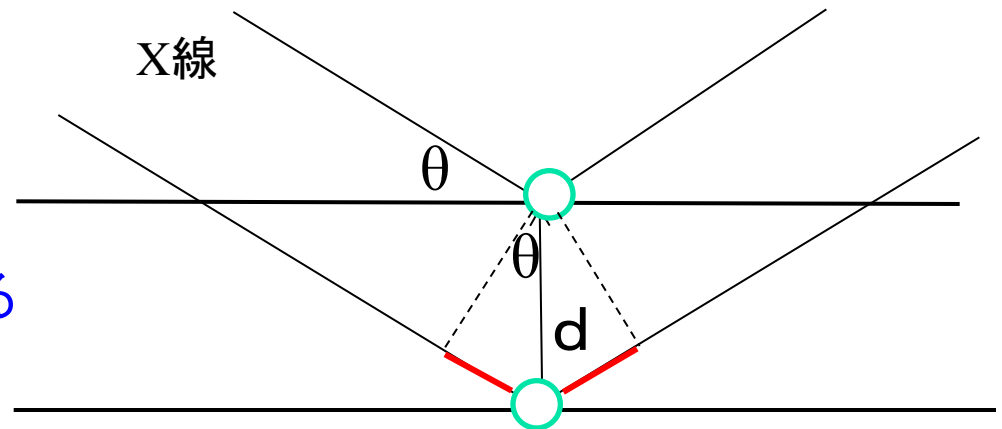
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

・ d : 格子間隔

・ λ : X線の波長

・ n : 整数

X線波長の整数倍で強まる





加工技術

- 機械研磨法
- FIB
- ミクローム
- トリプルイオンホリッシャー
- 斜め切削
- ワイヤソー

対象材料の原子結合エネルギー、結晶構造、格子エネルギーの違いにより、加工効率は変わる。

加工で与えたエネルギーが既述エネルギーを越えれば結合が切れ結晶構造が乱れ切断される。



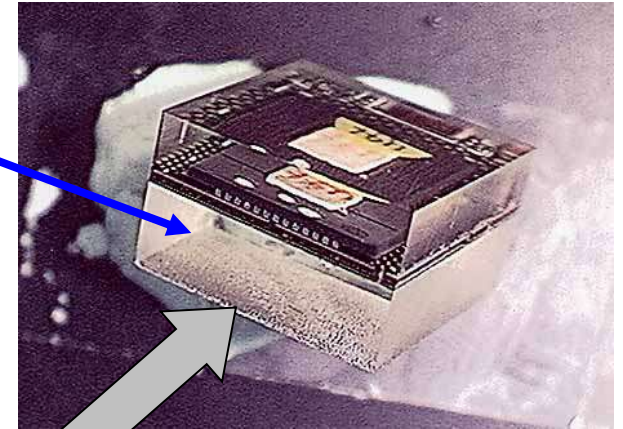
機械研磨法



研磨機

試料を樹脂に埋め込み、回転式研磨機を用いて機械的に研磨する

樹脂

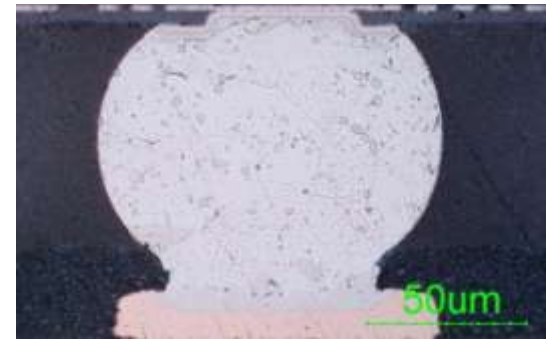


観察

試料



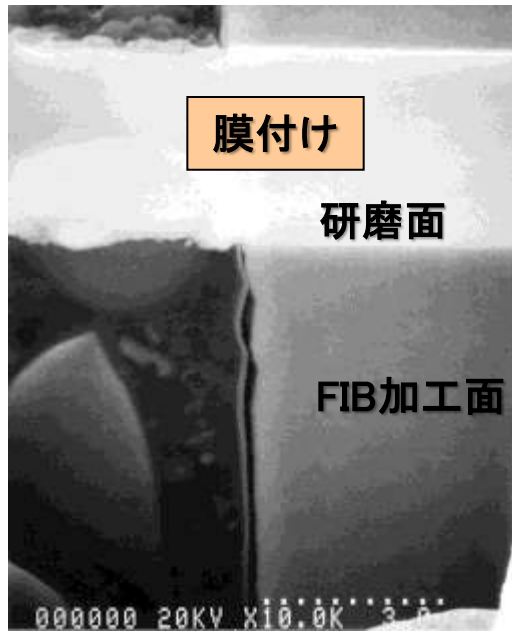
各種研磨材



FCA(半田接合部)の断面



FIB



膜付け

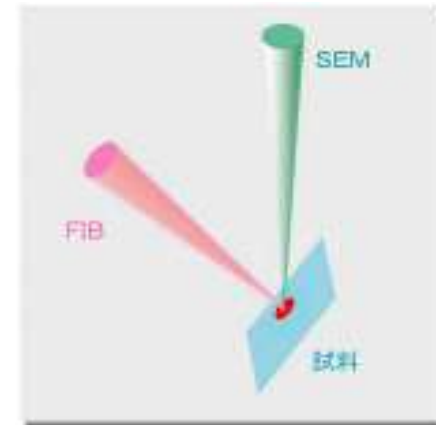
研磨面

FIB加工面

加工



観察



3つの機能

膜付け : 表面保護、導電膜(回路)接続

加工 : 断面加工、TEM薄片試料作製、配線カット

観察 : グレイン観察

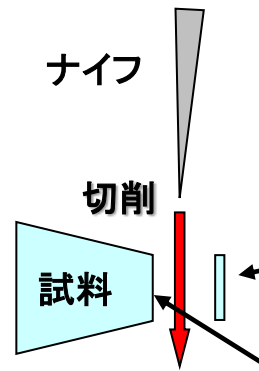




マイクローム法



ウルトラマイクローム



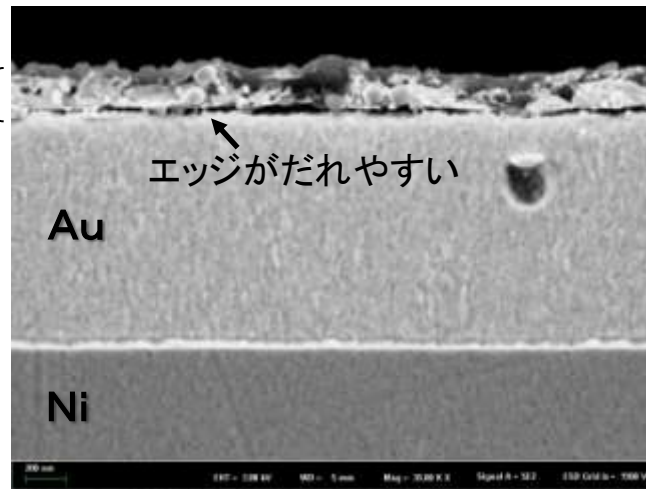
主にTEM用薄片試料作製に用いられるが、研磨やFIBではダメージが入りやすい試料の断面観察にも適用できる

薄片側は主に、TEM用試料に用いられるが、場合によっては薄片側を断面観察することも可能

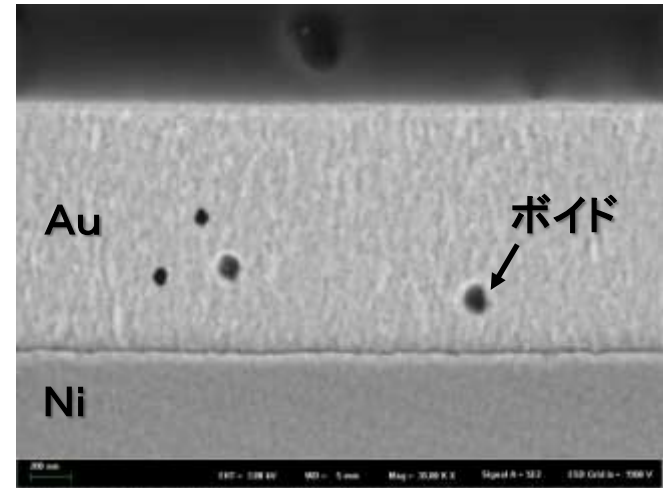
母材側も観察することができる

マイクロSD カード端子Auめっき部の観察

研磨法では、埋込み樹脂との界面が剥離し、研磨くずが入り込みやすい



機械研磨法



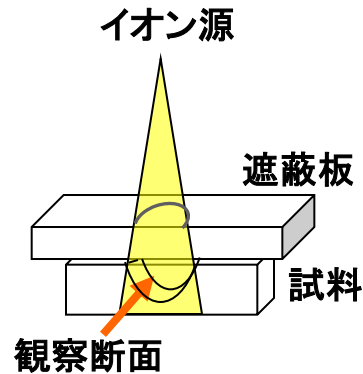
マイクローム法

材料硬度、組成に応じて加工手法を選定する必要がある

トリプスイオンミリング法



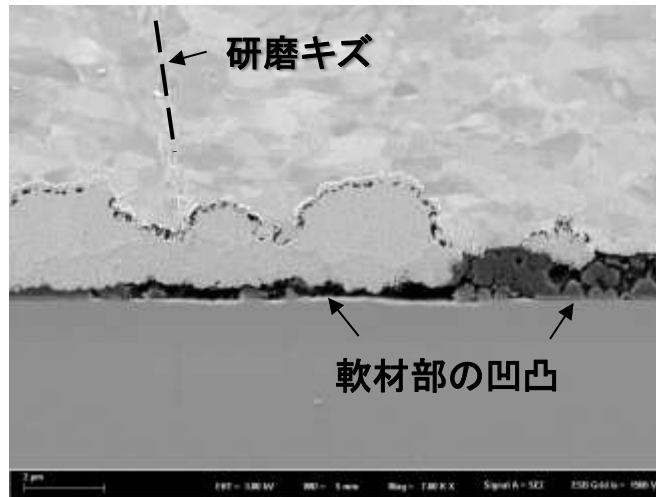
トリプスイオンミリング装置



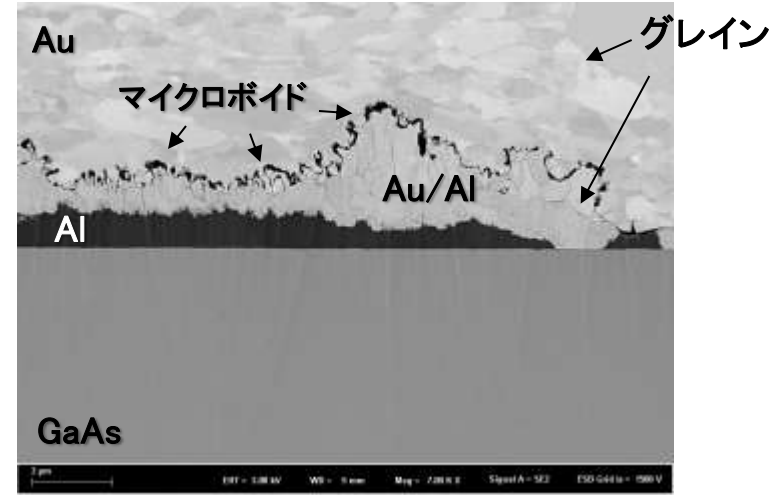
加工概念

加速させたArイオンビームを試料に照射させスパッタリングにより切削させる。機械研磨より加工範囲は狭いが、研磨では困難な硬軟材をフラットに切削加工できる等の利点が多い。

LED 金ワイヤ接合部の観察



機械研磨法

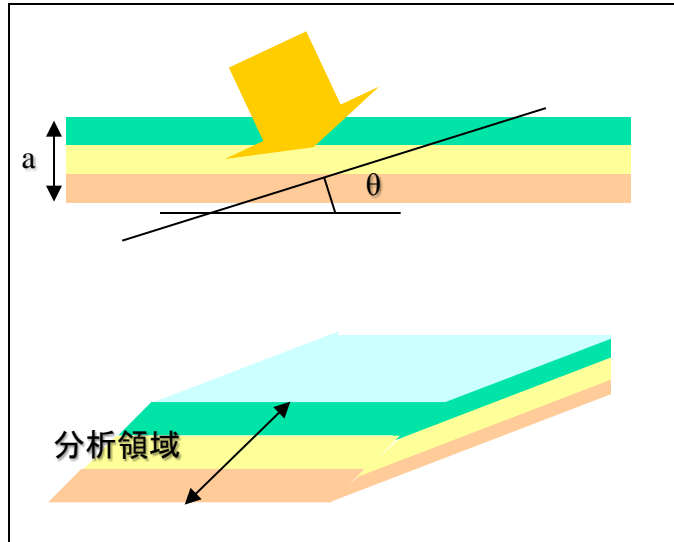


クロスセクションポリッシャー法

材料硬度、結合エネルギーに応じた加工手法を選択する必要がある



傾斜切削装置



卓上傾斜切削装置

$$\text{分析領域} : \frac{a}{\sin \theta}$$

多層膜の界面に存在する汚染物質を分析するには、**斜め研磨により、分析部位を拡大する必要があります。**

斜め研磨の角度が小さいほど、拡大の効果が増大します。

薄膜厚さ: a 、研磨角度: θ とすると上記の関係式が成り立ちます。

ワイヤーソー



多機能型ダイヤモンドワイヤーソー

水を嫌う素材を含む試料に対する精密切削ツール。

- ・水を使用しない(乾式)切削が可能であること。
- ・試料に対してミクロンレベルの正確な位置決めができること。
- ・硬軟 両材料に適用できる。
- ・切断角度が自由に調整できること。
- ・次工程である表面仕上げ装置(CP装置)へのつながりがスムーズに行える。



観察事例

- **超音波顕微鏡観察**
- **光学顕微鏡観察**
- **SEM観察**
- **TEM観察**

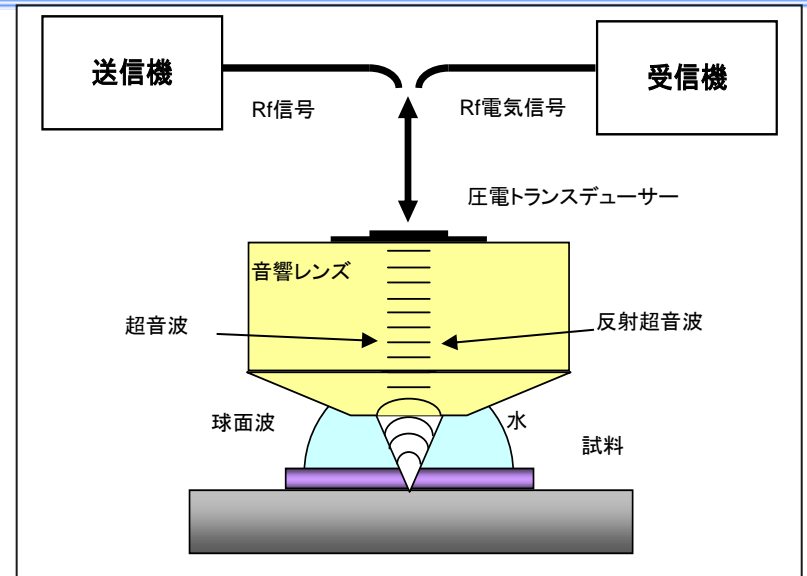
観察装置の原理により、観察対象物の組成、結合種、結合エネルギーの違いにより色の情報、濃淡等に違いが出る。

照射する光源可視光、レーザー波長、電子、イオンエネルギーは、観察対象材料の元素、組成、結合種、結晶型、方位、密度等の特性差により、それぞれ違ったエネルギー、波長の吸収、散乱を起こし、その結果見え方が異なる。

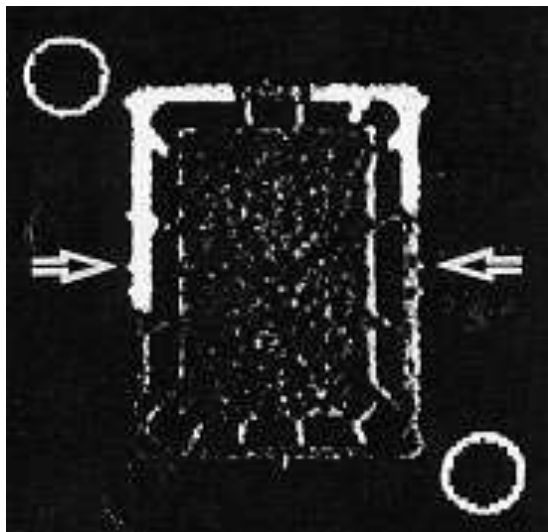
超音波顕微鏡 (SAT) 観察



SAT装置



原理



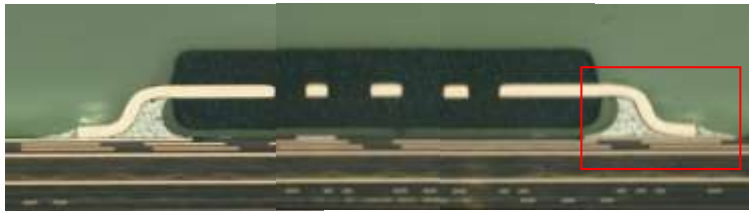
SAT像

超音波顕微鏡観察 (SAT) により、熱サイクル試験後の半導体PKG材料の剥離観察を行った。白く見える箇所が剥離部(空気層)である。材料の違いにより界面ができ、**はね返り超音波強度差**により画像化している。

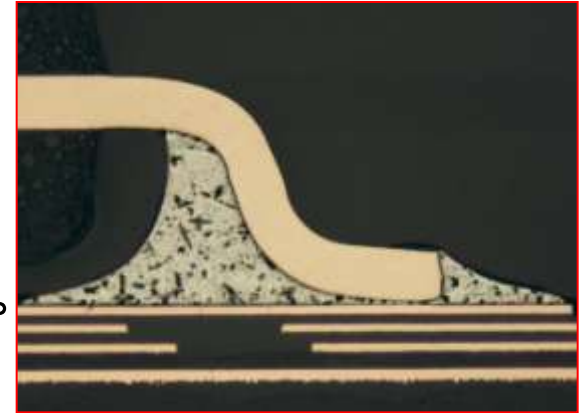
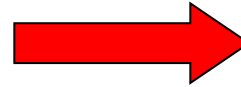


光学顕微鏡観察

■ SOP (Small Outline Package) 部品

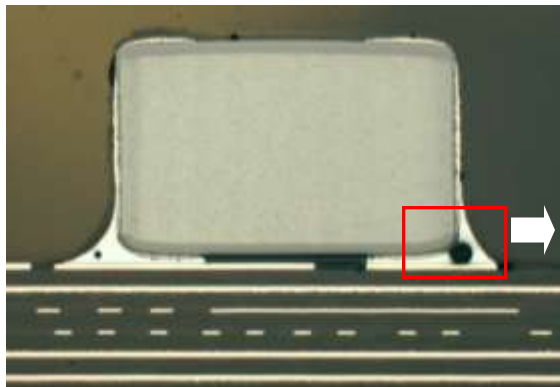


拡大

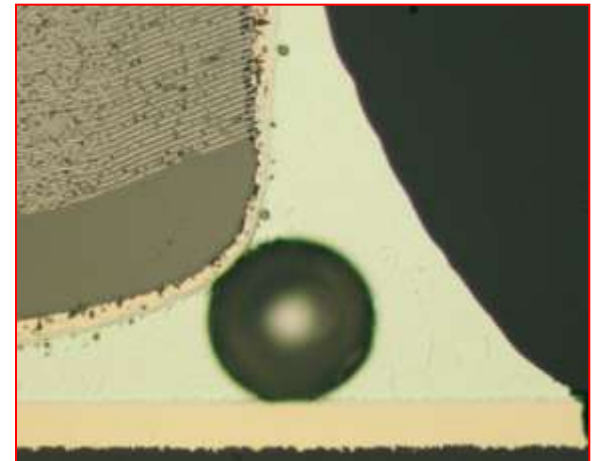


SOP部品の断面全体像から半田接続部まで、詳細な観察。

■ セラミックコンデンサ



拡大



基板に実装された、セラミックコンデンサの全体から部分まで詳細に観察

材料(元素、結合)差起因の可視光吸収・反射により色情報を得る

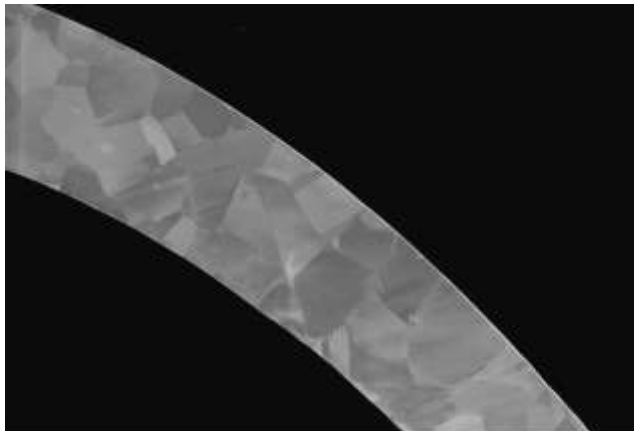
SEMによる金属粒子観察



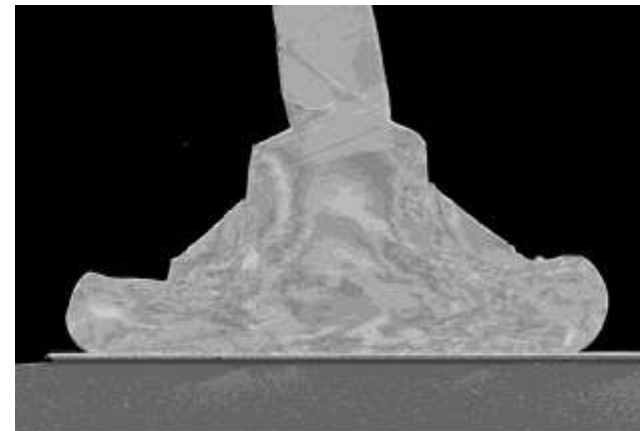
SEM装置

ICパッケージ、実装・接合部品、実装基板、LSIデバイス、LCD薄膜

金属表面状態、結晶粒の観察・分析



金ワイヤ (In-lends観察)



1stBond部 (In-lends観察)

結晶方位、形状の違いにより、金結晶組織の状態が観察できる。

SE検出器の構造と特徴

低エネルギーの二次電子を検出

高分解能

試料最表面の状態による二次電子の放出量を反映

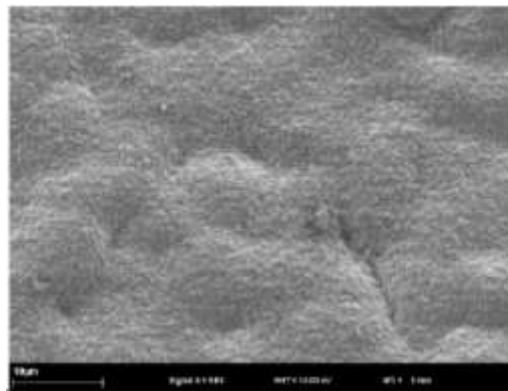
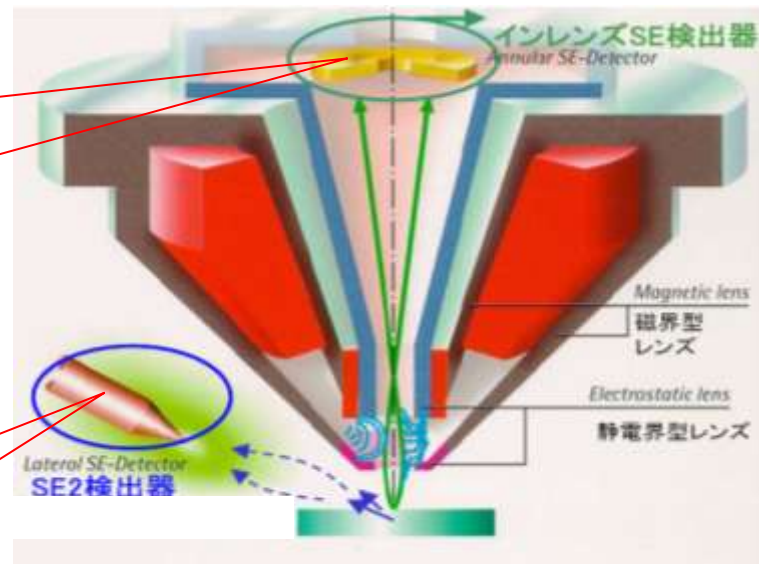
表面状態(物質)の違いに敏感

高エネルギーの二次電子を検出

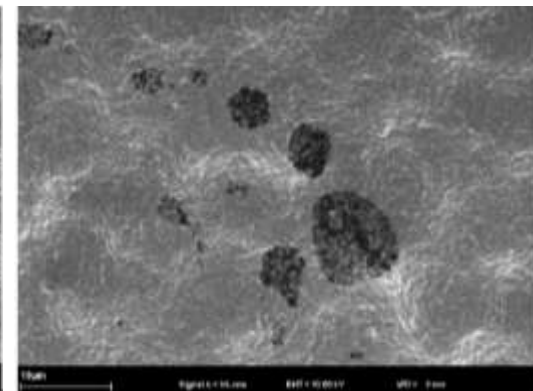
試料の形状状態を反映

表面形状に敏感

像形成している二次電子のエネルギーが異なる



SE2像



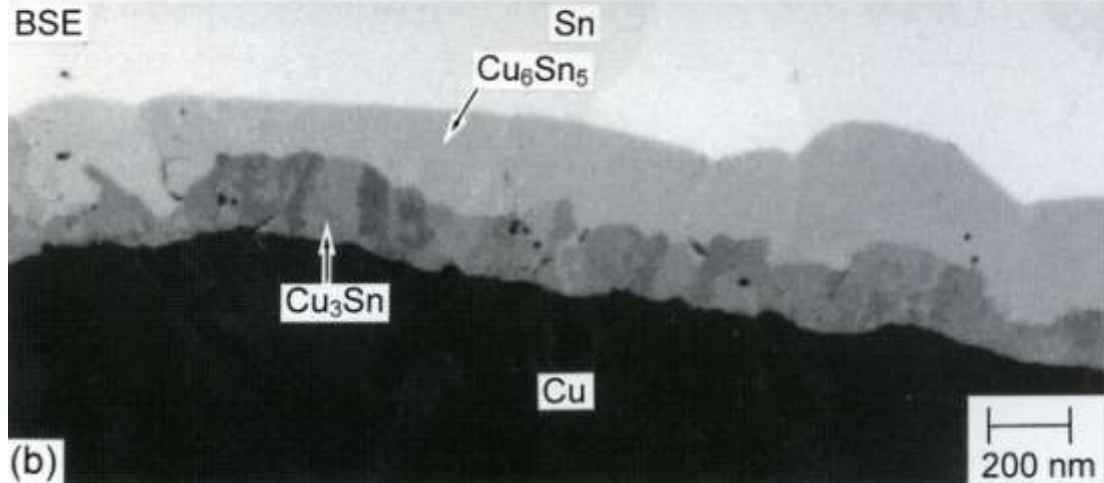
In-lens

はんだとメッキの界面SEM観察

SEM



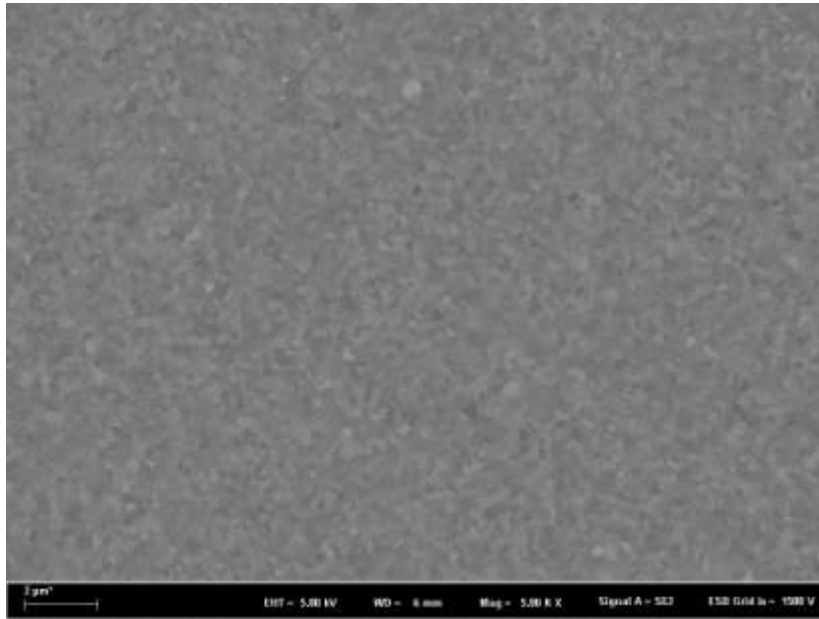
SEM



元素、組成式の違い起因の電子エネルギー差により濃淡ができる



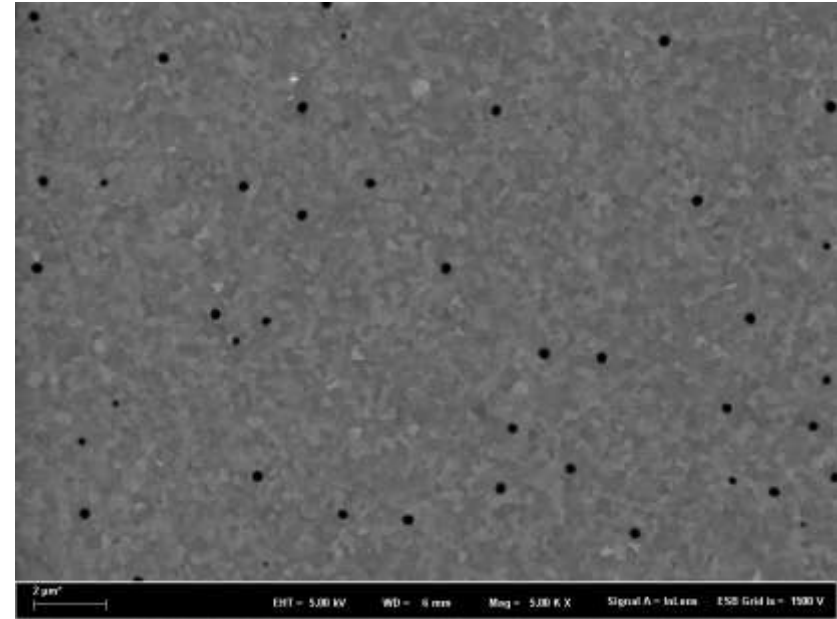
SEM検出器による見え方の差



SE2検出器

SE2検出器はSEM試料室内の斜め上方に位置し、検出器の特性及び、その搭載位置から陰影感のある立体的な見え方をし、形状の観察を得意とする。

一般的なSEMの二次電子検出器は、このSE2検出器と同様の特性を有す。



In-Lens検出器

In-Lens検出器はビーム経路内に直接設置されており、試料最表面の状態(汚染、帯電、酸化等)に対し高感度な特性を有す。

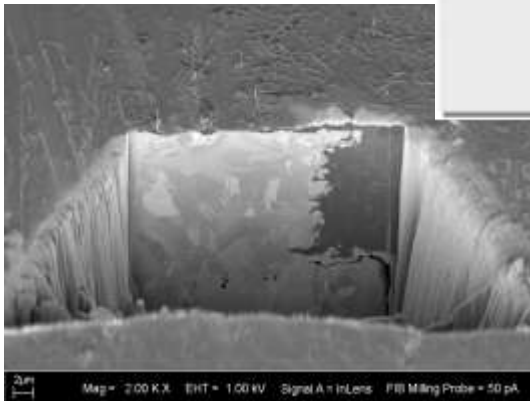
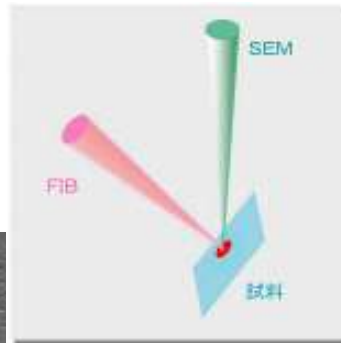
上記の特性からITO表面に付着した汚染物が発見できた事例であり(左のSE2像とは同視野)黒点が付着物

黒点厚み: 数百nmレベル



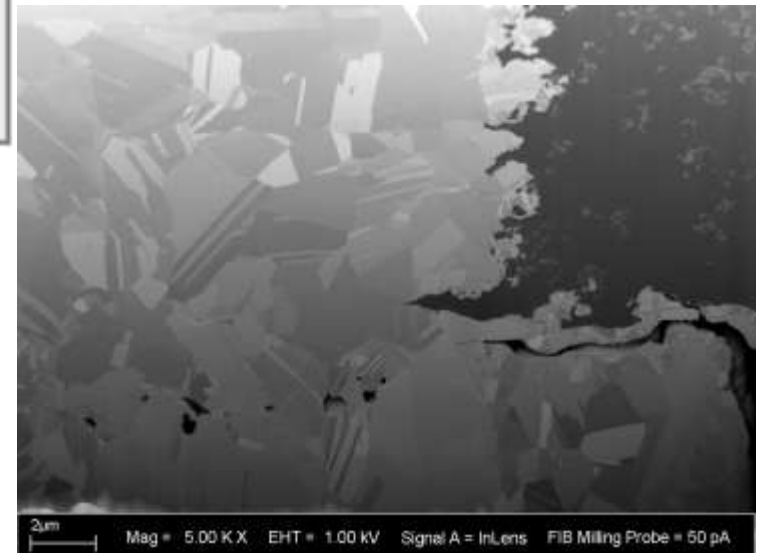
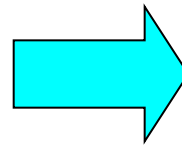
FIB-SEM

- 1) 特定箇所のFIB断面を作製し低加速SEM観察
- 2) 断面へのダメージを最小限に抑えて解析・分析
- 3) 組成、**結晶粒**、形状を画像化
- 4) 極最表面の状態を観察
- 5) 半導体拡散層の観察
- 6) 高分解能なEDX分析

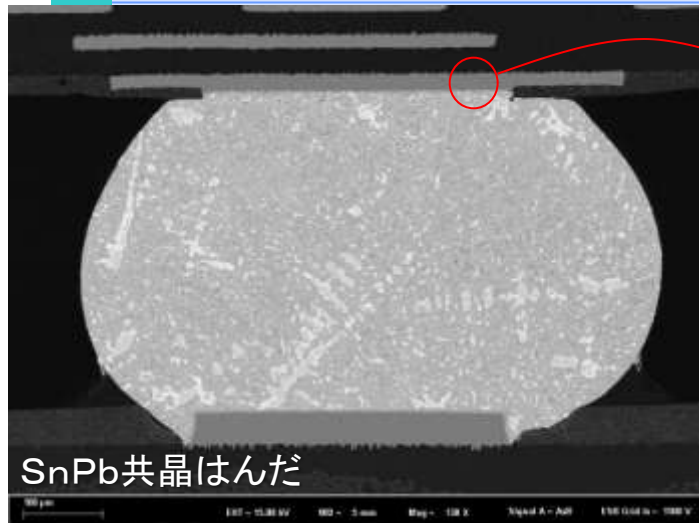


ビルドアップ基板の銅配線
FIB断面加工／SEM観察

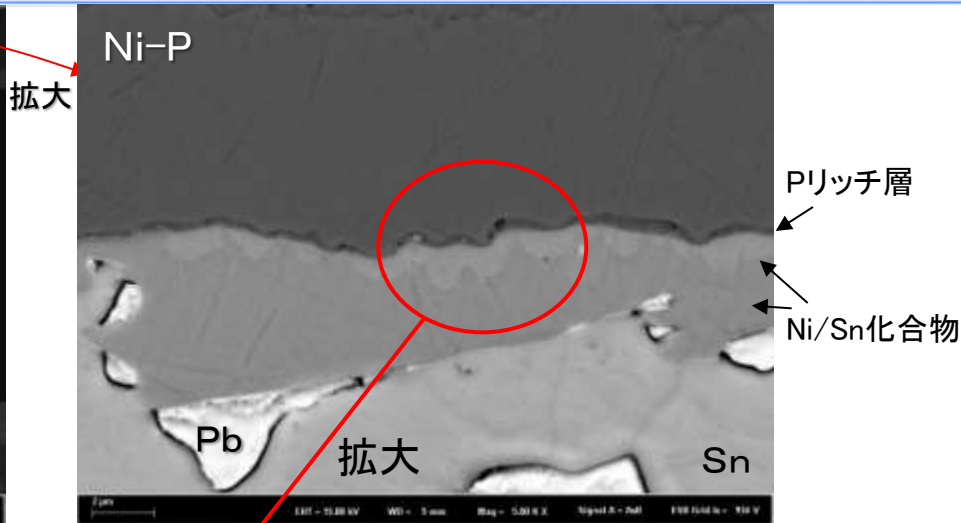
拡大



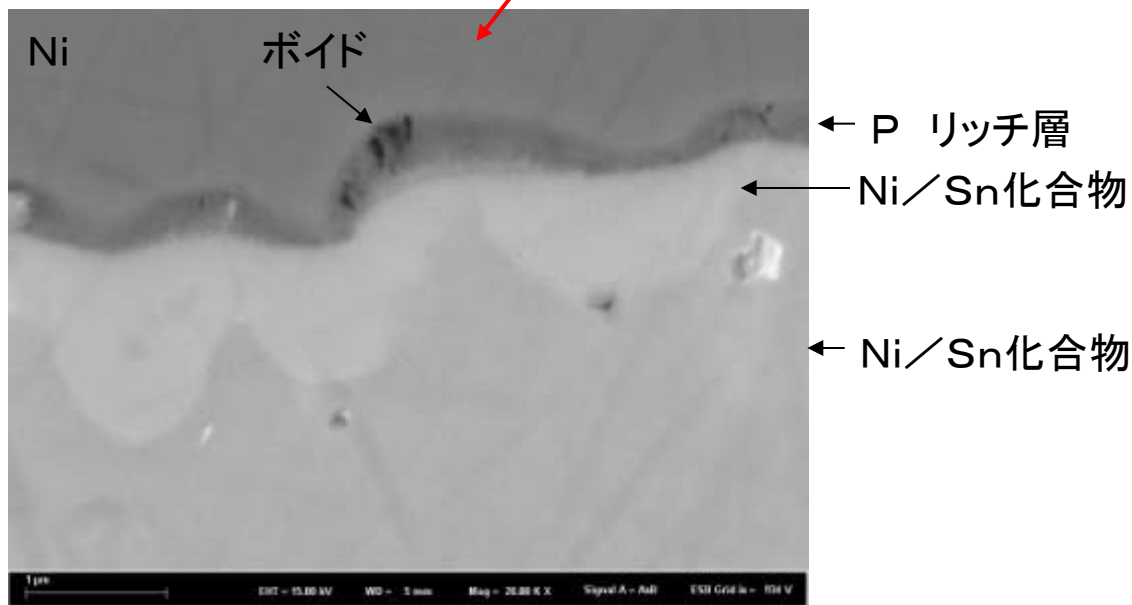
BGAはんだ断面SEM観察



BGA はんだボール接合部

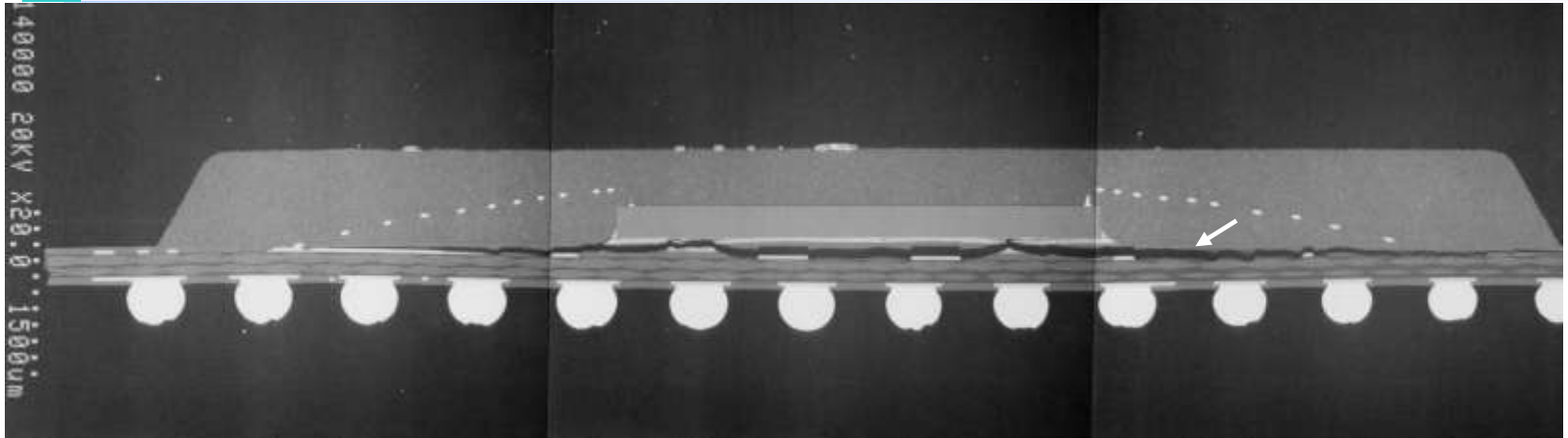


Niパッド側接合部拡大

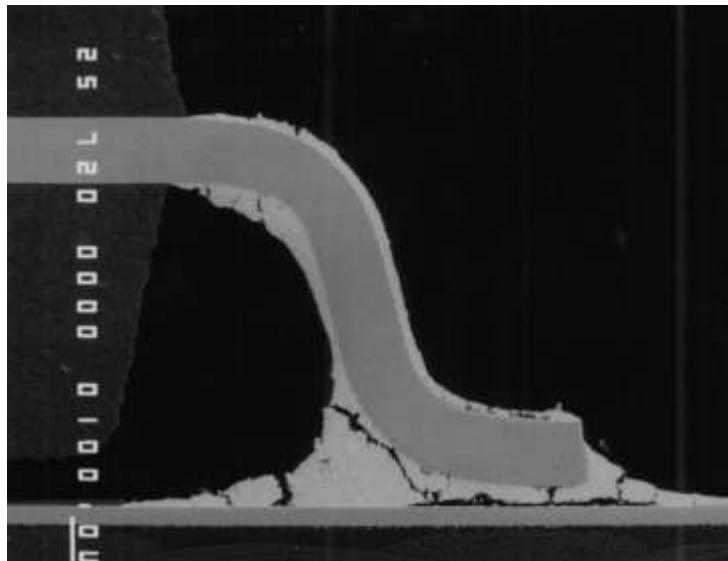


さらに拡大

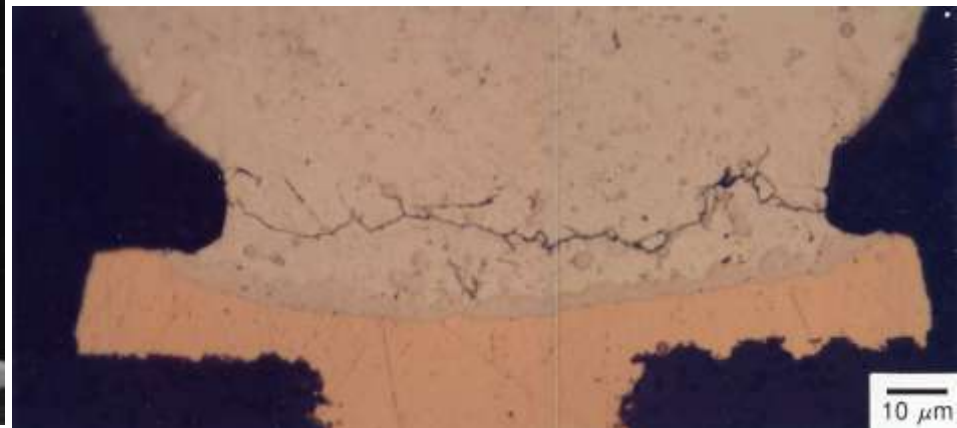
実装品断面SEM観察



BGA 基板とモールド材との間のクラック



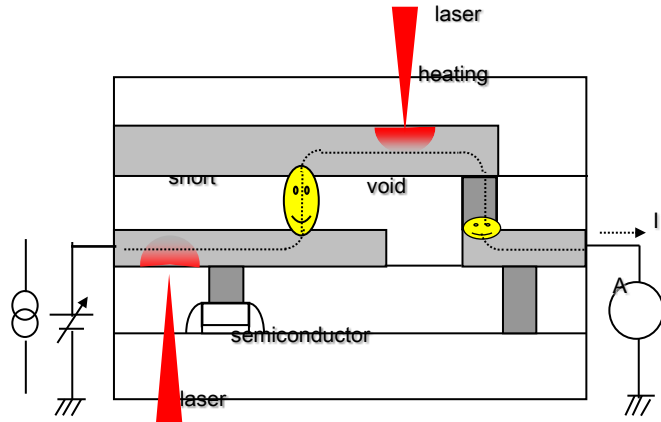
熱衝撃試験による破断



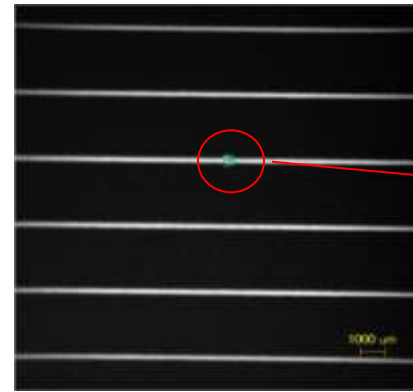
温度サイクル試験によるはんだボール部の破断



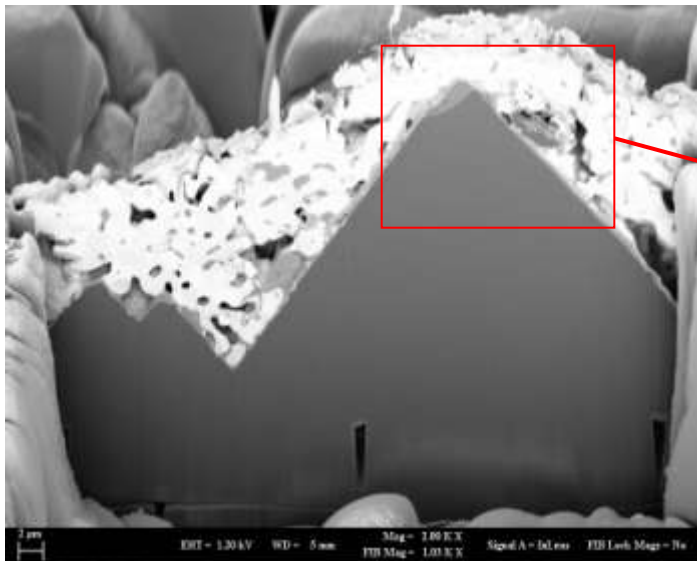
太陽電池の不具合部断面SEM



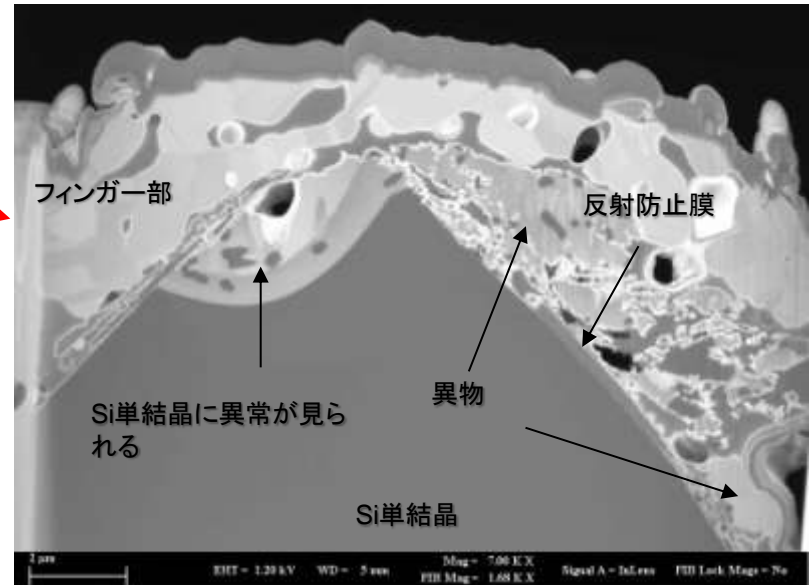
リーク箇所特定装置



発光解析によるリーク部位特定

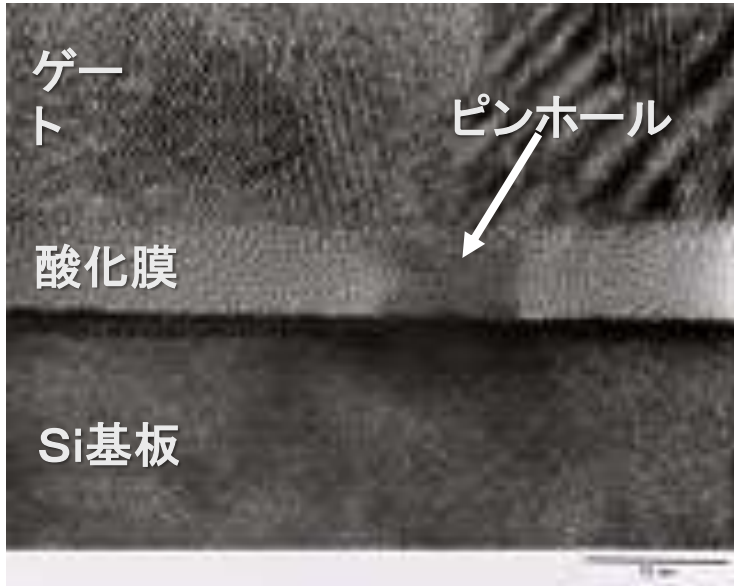


リーク箇所の断面SEM

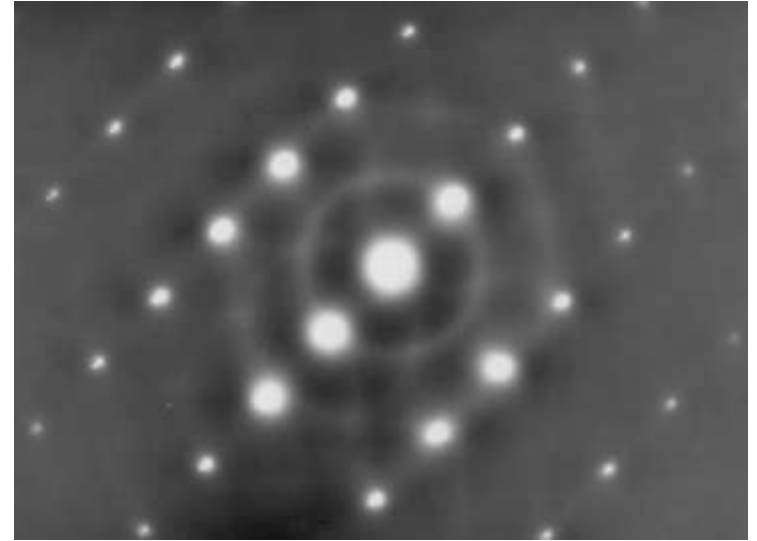


赤枠部拡大

TEM観察



半導体部材断面TEM像



Siの電子線回折像

TEMは高倍率観察のみならず、EDS、EELSによる元素分析、あるいは電子線回折による結晶構造、面方位、格子定数等の解析を行う事ができます。

材料(元素、結合、密度)起因による透過差により濃淡ができる。

X線の代わりに、電子線をあてることにより回折像が得られ、結晶構造の把握ができる

まとめ

- ・材料特性をミクロな視点、つまり原子や結合レベルで把握することで、マクロに発現する現象を原理的、論理的にとらえることができる。
- ・加工技術、および観察像解釈には材料特性と結合エネルギーの把握が必要である。
- ・単一物質で構成されている製品や部品は少なくなり、発現する現象の把握が困難となってきている。
- ・複合材料に対しては、界面の密着、結合、表面エネルギー差が鍵となる。
- ・加工、および観察、また観察から得られる情報の解釈・解析は、専門家、または専門会社に依頼相談することが大切である。



ご清聴、ありがとうございました

International Test & Engineering Services Co., Ltd

ITES

**SOLUTION
PROVIDER**

www/ites.co.jp

〒520-2392 滋賀県野洲市市三宅800番地

(株)アイテス 品質技術部 清野智志

e-mail : tomoyuki_kiyono@ites.co.jp

TEL : 077-599-5021 FAX : 587-5901