めっき構造内における物質移動の計算機シミュレーション

Numerical Calculation of Material Movement in Electric Plating Structure

吉田浩一* Hirokazu Yoshida

概要 最近,車載用電気機器用に高機能な材料が要求されている。そのため,クラッド材や多層めっ き材が利用されている。今回は、この多層めっき内における物質移動現象を定量的に把握することを 目的に数値計算を行った。

まず、多元系状態図計算ソフトウェアPandatによって433 KのCu-Sn-Ni系平衡状態図を計算したところ、Cu₃Sn、Cu₆Sn₅、Ni₃Sn、Ni₃Sn₂、Ni₃Sn₄の金属間化合物の存在が示唆された。そのため、拡散対を用いて各金属間化合物の評価を行ったが、Cu₃Sn とCu₆Sn₅の金属間化合物は24時間保持することにより確認できた。しかし、Ni₃Sn,Ni₃Sn₂、Ni₃Sn₄の金属間化合物は1000時間保持しても確認できなかったことから、この金属間化合物の生成については無視した。シミュレーションを行ううえで次の仮定を行った。

- (1) 界面反応障壁は無い。
- (2) 空孔は無い。
- (3) 各相における各原子のモル体積は一定とする。

各相における各原子の物質移動係数(D)は、拡散実験を再現する値を採用した。

- 計算結果並びに実測値から次のことが確認された。
 - (1) Cu-Sn系とCu-Ni-Sn系での多層めっきの濃度プロファイルにおいて,計算結果と実測値とは よく一致した。
 - (2) ε相の厚みが1 µmより小さい領域では界面反応律速型で層は成長するが、それ以上では拡散 律速型の層の成長が確認された。
 - (3) 反応障壁は小さい。
 - (4) Sn中のCuのDは、拡散係数の外挿値よりも小さな値になった。
 - (5) Cu₃SnのCuのDは, 拡散係数の外挿値と同じ値になった。

1. はじめに

自動車における電子機器の高度化に伴い高機能材料のニーズ が高まってきており、この高機能を再現する上で材料表面特性 の改善が昨今特に注目されている。具体的には、クラッドに代 表される複層材料や、めっきなどに代表される表面改質材料が 挙げられる。

これらの材料は基本的には異種材質間の拡散現象に立脚した 工業技術である。しかしながら、技術の進歩とともに使用され る環境(温度など)やサイズは刻々と変化しており、さらに反 応拡散の積極的な利用も進められてきている。しかし、これら の実用化されている素材における固体金属間の反応拡散につい ては十分定量化されているとはいえないのが現状である。

銅合金の拡散における拡散係数については数多く報告」)がな

されており、昨今ではめっきの拡散現象についても多くの報告 がなされている。

また、図1²に見られるようなCuとSnとの反応拡散^{3,4}現象 はよく知られており、この反応拡散についての解析^{5)も}行われ ているが測定結果と計算結果の対比は十分ではない。

この拡散現象において、微小領域の解析には例えばモンテカ ルロ法などに代表される原子レベルの拡散解析が適応されてい る。しかし、このような原子レベルのシミュレーション手法を 現在使用されている例えばめっき材表面へ応用することは経済 的ではない。そのため、多層めっきを有する有限空間を対象と した簡便でなおかつ反応拡散層の成長を再現できる手法の開発 が望まれていた。このような背景の元に、多層めっきを有する 銅合金条の反応拡散現象を解析し得るシミュレーション技術を 構築した。今回このシミュレーション内容並びに解析結果につ いての報告を行う。

^{*} 研究開発本部メタル総合研究所



図1 銅と錫の金属間化合物の銅のモル分率 Mol fraction Cu of Cu / intermetallic-compound / Sn²⁾.

2. シミュレーション方法

拡散シミュレーションとしては、大きく分けて3種類の手法 が挙げられる。1次元無限長において拡散係数が一定な場合に は、厳密解が求められる。次に、微小領域における原子レベル での拡散現象には、モンテカルロ法が有効である。最後に、計 算対象領域が大きい場合には離散化することで直接差分法を適 用した数値計算法にて評価することができる。

今回の解析対象では、多元素の拡散を評価することが必要で あり、数 µm ~数10 µm程度の大きな有限領域での拡散を計 算することになる。そのため、今回は直接差分法を適応した数 値解析方法を採用した。

実際の複層めっき材を観察すると,めっき界面において図2 に見られるような金属間化合物の生成が確認されており,この 金属間化合物の生成について詳細な検討を行った。

まず、銅条表面にNiやSnをめっきすることから、Cu-Ni-Sn 系の状態図を図3に示す。これは(有)インターサイエンス保 有の多元系状態図計算ソフトPandatを用いて算出した433 K の等温断面図である。この平衡状態図から、Cu₆Sn₅(η 相), Cu₃Sn (ϵ 相), Ni₃Sn, Ni₃Sn₂及びNi₃Sn₄の金属間化合物の存在 が示唆された。このNi₃Sn, Ni₃Sn₂及びNi₃Sn₄の存在を確認す るうえで、Ni板の表面にSnめっきしたものの拡散実験を行っ た。その結果を図4及び図5に示すが、金属間化合物の生成は 確認できなかった。この原因としてはこれらの相の潜伏期間が 長い為に晶出しなかったと判断し、Cu₆Sn₅及びCu₃Sn の2種類 の金属間化合物の生成を考慮したモデルを構築した。

また,次の仮定を行い反応拡散のモデル化を図った。 ①異種元素に反応する金属間化合物の界面において"界面反応

障壁"はなく,図6のように境界濃度は平衡値と等しい。 ②完全置換型反応として,空孔の存在は無視する。

③各溶質及び金属間化合物における原子のモル体積は等しい。

なお、例えば金属Aと金属間化合物IMとの界面における金 属A側での平衡濃度を図6では℃_{A/IM}と表記した。

これらの対象領域を内節点直接差分法⁶⁾を用いて差分化した。

更に,溶質原子の拡散係数の違いから発生する"各溶質元素 の流入・流出の差"及び"金属間化合物の境界は要素境界となる



図2 433 K × 480 hr 加熱後の銅 – 錫拡散対の金属組織 Diffusion structure of Cu / Sn couple diffused for 480 hr at 433 K.



図3 計算ソフトPandat による銅-錫-ニッケル三元状態図 の433 Kの等温断面図 Constitutional diagram of Cu-Sn-Ni system at 433 K calculated by Pandat.



図4 433 K×480 hr加熱後の錫-ニッケル拡散対の金属組織 Diffusion structure of Sn / Ni couple diffused for 480 hr at 433 K.

べく化合物層の成長"を反映できるようにタイムステップ毎に リメッシングを行った。なお、今回はPandatで得られた化学 ポテンシャルを採用せずに、化学組成を用いて計算を行った。 本解析では、次の式(1)から導出された式(2)を用いて計算した。



図5 433 K×480 hr加熱後の錫-ニッケル拡散対の濃度分布 Concentration profiles of Sn / Ni couple diffused for 480 hr at 433 K.



図6 界面反応障壁が存在しない場合の拡散の濃度分布のモデル Schematic representation of the modeled reaction diffusion process in an interface between two materials without interfacereaction barries.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \times \frac{\partial C_i}{\partial L} \tag{1}$$

$$W_{i} = W_{i}^{B} + dt \times \rho \times S \times \sum_{j} \left\{ \frac{D_{j} \times (\overline{C}_{j}^{B} - C_{i}^{B})}{d_{j}} \right\} + Q$$
(2)

異種相隣接 $\overline{C_j} = {}^eC, d_j = d$ 同一相隣接 $\overline{C_j} = C_j, d_j = L$

W	:溶質重量	D	:物質移動係数
С	:溶質濃度	${}^{e}C$:平衡濃度
ρ	:密度	Q	: 質量収支の補正項
S	:面積	d	: 節点から要素境界までの距離
V	: 体積	L	:要素間距離
dt	:タイムステップ		

溶質重量については、添字Bは時刻t、添字無しは時刻t+dtの値を意味している。

Niの拡散係数については各種拡散対を433 Kで加熱したものの濃度プロファイルから算出した値 $(2 \times 10^{-16} m^2/s)$ を用いた。

しかし、Cu及びSnについては式(2)で用いる拡散係数につい ては満足できるデータが無いことから、図7に示すように既知 のデータ7)を外挿することで433 Kでの拡散係数を試算した。 その値を参考にし、式(2)から実際の拡散対のデータを再現でき るように物質移動係数Dを決定した。



図7 各元素に対する拡散係数の実測値と外挿値の比較 Comparison between measurement and extrapolation value of diffusion coefficient for each element.

次に、CuとSnの境界における金属間化合物層の生成については次のようなアルゴリズムを採用した。各元素の拡散が進むに従い、 α 相、 ϵ 相、 η 相などの組成と異なる中間層が生成する。この中間層が生成した際には、仮定①に準じて中間層を2つの相に分離させた。

また,逆にこれらの金属間化合物層が計算が進む際に0.1 µm よりも小さくなる場合には,この金属間化合物は成長しないと 判断して消滅させるアルゴリズムを採用した。ただし,今回採 用した物質移動係数を用いた計算では,各金属間化合物層は時 間経過とともに成長し続けた。

3. 結果と検討

今回開発したシミュレーションの妥当性を評価するため,無 酸素銅条にSnめっきを施したものを433 Kで480 hr保持した サンプル内の濃度分布をオージェ電子分光分析法で測定した。 本条件でのシミュレーション結果及び測定結果を図8に示す。 CuとSn境界で2種類のη相及びε相の金属間化合物の生成が 確認され,本手法の妥当性が確認された。実測結果からは各金 属間化合物の境界で滑らかな濃度分布が確認されたが,計算結 果からは,図8に見られるような急激な濃度分布が確認された。 これは,金属間化合物層が必ずしも平滑でないことに起因する と考えられる。

次に多層めっき材の拡散現象について解析を行った。銅条に Sn/Cu/Ni/Cuめっきを施したものの実測値と計算結果を図9



図8 433 K × 480 hr 加熱後の錫 – 銅拡散対の拡散濃度分布の 計算値と実測値の比較 Comparison between calculation and measurement

value of Sn / Cu couple diffused for 480 hr at 433 K.



図9 433 K × 480 hr加熱後の錫 – 銅 – ニッケル – 銅拡散対 の拡散濃度分布の計算値と実測値の比較 Comparison between calculation and measurement value of Sn / Cu / Ni / Cu couple diffused for 480 hr at 433 K.

に示す。Sn/Cu/Ni/Cu多層めっき材ではSnとCuの境界に金 属間化合物の生成が実測値及び計算結果から確認された。η相 の領域でNiの浸入によりSn及びCuの濃度が減少しているこ とが計算結果には示されている。

また,時間経過に伴う2元拡散対のデータを再現出来る物質 移動係数を求めると,時間経過とともに物質移動係数が変化す ることが確認された。この物質移動係数を図10に示す。この 図には,図7に示される拡散係数の外挿値並びにI.V.BELOVA⁸⁾ らのCu₃Sn中の拡散係数の外挿値と,物質移動係数を示した。 この結果から,Sn中のCuの場合を除いて,その他は外挿値と ほぼ同じ値であることが確認された。

最後に、2元拡散対において ε 層及び η 層が同時に成長する が、その ε 層の成長状態に着目した変化を図11に示す。各相 の厚さと保持時間との間にはべき乗則が成立し、そのべき指数 をmとする。 ε 層が1 µmまで成長する領域においてはm = 1.21 と反応拡散領域となっており、それ以上の領域においてはm = 0.52と拡散律速となっていることが確認された。この転換層 が1 µmよりも薄い領域でmが1よりも大きいことは、拡散初 期において ε 相や η 相の結晶粒が微細で粒界拡散が寄与してい るためと考えられる。

今回,多層めっき材における拡散現象について3つの仮定を 行いシミュレーションしたが,計算結果と実測値がよく一致し た。このことから,このようなシミュレーションを行ううえで, 今回の仮定は妥当であることが確認された。

4. おわりに

有限な微小領域に於いて発生する反応拡散現象について簡便 な1次元での数値計算手法を適応させ解析を行った。拡散対を 用いての拡散実験で得られた濃度プロファイルを再現すべく物 質移動係数を算出した。その結果,次のことを仮定すれば,実 験結果をシミュレーションから再現できる。それゆえに,次の 仮定が妥当であると判断できる。

①異種境界での反応障壁は小さい。

②めっき界面の金属間化合物の転換層厚みは約1 μmであり、 その前後で成長モードが変化する。特に拡散初期に於いて ε 相やη相の結晶粒が微細で粒界拡散が寄与していると考えられる。





10 Calculated -Measured (m phase m=0.52 ω q Thickness m=1.21 (A) (B) 0.1 10 100 1000 10000 Time (hr)

図11 433 K における反応対に対する *ε* 相の層の厚さと時間 の関係 Relationship between layer thickness of *ε* phase and

time for reaction couple at 433 K.

③Sn中のCuの物質移動係数は外挿した拡散係数とは異なる結

果となった。

and Cu₃Sn.

④Cu₃Sn (*ε*相)に於けるCuの物質移動係数は外挿した拡散係 数とほぼ等しく大きな値であった。

今後は,今回の実験で得られた物質移動係数と拡散係数との 関係について検討を進めていく。

参考文献

- 例えば、高橋知司、南埜宜俊、山根壽己伸銅技術研究会誌, 35 (1996), 132.
- 2) 竹中俊夫,梶原正憲,黒川典治,坂本克彦:合金状態図第172 委員会第7回研究会資料.63.
- 3) 南埜宜俊:高温学会誌, 30 (2004), 4.
- Bernard Hallemans, Patric Wollants, Jozef R. Roos and Bart Blanpain : Mater. Trans, 42 (2001), 2630.
- R. D. SISSON, JR. AND M. A. DAYANANDA : Metall. Trans, 3 (1972), 647.
- 6) 大中逸雄:コンピュータ伝熱・凝固解析入門.
- 7) 日本金属学界:金属データブック.
- I. V. BELOVA and G. E. MURCH : J. Phys. Chem. Solids, 59 (1998), 1.