

学 位 論 文 の 要 旨

Sn-Bi-Ag 3 元系低温鉛フリーはんだの機械的特性と接合信頼性

(Mechanical properties and bonding reliability of ternary Sn-Bi-Ag low temperature lead-free solder)

氏 名 秦 英 恵 印

本研究では、Sn-Bi-Ag 3 元系の鉛フリーはんだを研究対象として、低温接合が必要な電子部品、基板のはんだ付けに適用することを目標に、機械的性質の把握、低温接合可能な組成の選定、実用化するための適用可能条件の明確化を行った。選定したはんだ組成について、温度サイクル試験により接合部の信頼性を調査した。更に、上記のはんだ組成を用い、低温接合工程での電極材料との反応による接合部高融点化検討を行い、新たな接合形態を提案した。

第 1 章では、本研究の背景となる実装技術の特徴と重要性、およびその発展について、また、環境調和型実装技術への取り組みとして、鉛規制の動向、鉛フリーはんだ材料の開発の歴史等を記した。また、世界的に鉛フリーはんだの主流となっている Sn-Ag-Cu 系はんだでは実現できない低温接合の必要性について言及した。構成元素の安全性、供給性等の観点から、低温接合の可能性を有する Sn-Bi-Ag 3 元系鉛フリーはんだ合金に着目し、特に機械的性質等に関するこれまでの主な研究内容を明確にし、本研究における課題および目的を述べた。

第 2 章では、Sn-Bi-Ag 3 元系鉛フリーはんだ合金の機械的性質を明らかにするために、Sn-Ag はんだに Bi を 70 mass%まで添加した Sn-Bi-Ag はんだについて、機械的性質を検討した。Bi は一般的に脆い材料と言われているため、特に、伸びおよび変形メカニズムへの Bi の影響に着目した。

引張試験より、伸びは、Sn-Ag 共晶はんだに Bi を添加すると低下し、添加量が 10 mass%で最小となるが、その後回復し 57 mass%付近で最大となり、57 mass%を超えると再度低下する傾向を示した。変形メカニズムとして、良好な伸びを示した Sn-Ag 共晶はんだおよび Sn-57Bi-1Ag では、それぞれ軟質な Sn 相内のすべりおよび Sn-Bi-Ag 3 元共晶組織中の Sn 相と Bi 相界面での粒界すべりによって支配されることを明らかにした。一方、伸びの

低い Bi 量 5~32 mass% の Sn-Bi-Ag はんだでは、初晶の Sn 相は Bi による固溶強化や析出強化により変形が難しく、更に Sn-Bi-Ag 共晶組織の割合が少ないため Sn 相と Bi 相間の粒界すべりも生じにくいことにより、伸びが低くなることを示した。

以上より、Bi 量が約 5 mass% 以下の Sn-Bi-Ag はんだおよび Sn-57Bi-1Ag はんだが延性に優れるが、このうち、低温接合が可能であるのは Sn-57Bi-1Ag であることを確認した。

Sn-57Bi-1Ag はんだの融点は 138 °C であり、使用時の組織変化の影響が懸念され、高温放置後の機械的性質を評価した。その結果、はんだ組織の粗大化は見られるが、変形は初期と同様に Sn-Bi-Ag 共晶組織中の Sn 相と Bi 相間での粒界すべりが支配的であり、125 °C までの高温放置後も良好な延性を維持することを明らかにした。

第 3 章では、Sn-57Bi-1Ag はんだの適用可能条件を明確化することを目的とした。はんだ接合部のクリープ試験から、使用上限温度はほぼ 100 °C であり、機械的性質の評価から、使用下限温度はほぼ 0 °C であることがわかった。ひずみ速度の影響については、Sn-57Bi-1Ag はんだは、高ひずみ速度の負荷、衝撃的な負荷に対しては延性が低下し脆性的な破壊を起こすことを明らかにした。これらを纏め、温度とひずみ速度に関する適用可能条件を示した。

次に、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の信頼性を、従来使用していた Sn-37Pb はんだと比較した。0~90 °C の温度サイクル試験の結果、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部は、Sn-37Pb はんだ接合部よりクラックの進展が遅く、長寿命であることがわかった。これは、FEM 解析より、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部に発生するひずみが Sn-37Pb はんだ接合部より小さいためと推測された。以上より、Sn-57Bi-1Ag はんだは、上記の適用可能条件内では、従来の Sn-37Pb はんだと同等以上の信頼性を確保できる材料であることを示した。

第 4 章では、Sn-57Bi-1Ag を用い、170 °C の加熱工程においてはんだと電極材料とを反応させることにより、接合部の高融点化を図ることを目的とした。Au メタライズとの接合において、Sn-57Bi-1Ag はんだによるコーティング層を予め Cu 電極上に形成し、荷重を負荷して 170 °C で 30 分間加熱するプロセスにより、接合層は 230 °C まで高融点化が可能となることを明らかにした。この接合層ではボイドの発生が抑制され、はんだ組織は、主に Sn 相、Bi 相からなる共晶組織から、Au-Sn 金属間化合物および Bi 相が層状に生成し、Ag₃Sn が点在する組織に変化した。以上より、Sn-57Bi-1Ag と Au メタライズとを 170 °C で接合させることにより接合層の高融点化が可能であり、低温接合のメリットを活かしつつ、より高温環境に耐えうる接合層を提供できる新規接合構造、接合プロセスの可能性を見出した。

第 5 章では、本研究を総括した。

In this study, to achieve low temperature soldering of a printed circuit board and electrical components, ternary Sn-Bi-Ag Pb-free solder was investigated on the mechanical properties, proper solder composition and the appropriate condition range for practical use. The reliability of the solder joint using selected solder was also evaluated by a thermal cycling test. In addition, the interfacial reactions between solder and metallization of the electrode during soldering at low temperature were investigated to form a novel solder joint with a higher melting point than that at the initial state.

In Chapter 1, the overview and roadmap of packaging technology were explained. As environment-friendly packaging technology, regulations for the use of Pb and the history of development on Pb-free solder were also described. The necessity of low temperature soldering, which cannot be achieved by the globally popular Sn-Ag-Cu Pb-free solder, was also explained. With consideration on safety and stability of supply of the materials, ternary Sn-Bi-Ag Pb-free solder, which is the potential material for low temperature soldering, was focused. The former studies especially on mechanical properties were reviewed and the purpose of this research was clarified.

In Chapter 2, the mechanical properties of ternary Sn-Bi-Ag Pb-free solder, which was Sn-Ag solder added with Bi up to 70 mass%, were investigated. Since Bi was considered to be brittle material, the effects of Bi on elongation and the deformation mechanism were especially evaluated.

Tensile tests showed that the addition of Bi to Sn-Ag solder initially decreased elongation, however as the Bi content was increased to 10 mass% and more, elongation increased up to a maximum at 57 mass% Bi. Elongation decreased again at higher Bi content than 57 mass%. The deformation of Sn-Ag eutectic solder was governed by slip inside the Sn phase, and that of Sn-57Bi-1Ag (mass%) was due to grain boundary sliding between the Sn phase and the Bi phase in the Sn-Bi-Ag ternary eutectic microstructure. In the case of Sn-Bi-Ag solder containing 5 to 32 mass% Bi, in which elongation are not high, the deformation hardly occurred in the primary Sn phase due to solid solution hardening and/or precipitation hardening by Bi. The grain boundary sliding between the Sn phase and the Bi phase was also hard to occur because of a small amount of the Sn-Bi-Ag ternary eutectic microstructure.

Consequently, although Sn-Bi-Ag solder with less than 5 mass% Bi and Sn-57Bi-1Ag solder were ductile, it was found that the solder available for low temperature soldering was Sn-57Bi-1Ag.

Since the melting point of Sn-57Bi-1Ag is 138 °C, it was considered that a change in the microstructure in service would affect the mechanical properties. Therefore,

tensile tests were carried out after annealing. The results showed that the ductility does not deteriorate even after annealing at 125 °C although the microstructure of Sn-57Bi-1Ag solder coarsened. It was also found that the deformation still occurred at the grain boundary between Sn and Bi phases in the coarsened Sn-Bi-Ag ternary eutectic microstructure.

In Chapter 3, the purpose was to clear the appropriate condition range to apply Sn-57Bi-1Ag solder for practical use. It was found that the maximum temperature in service is approximately 100 °C by the creep test of solder joints and the minimum temperature is approximately 0 °C by the evaluation of the mechanical properties. Concerning strain rate, Sn-57Bi-1Ag solder loses ductility and shows brittle failure at high strain rate and under an impact load. From these results, the appropriate condition range about temperature and strain rate was proposed.

Moreover, the reliability of the solder joint using Sn-57Bi-1Ag was compared with that of the solder joint using conventional Sn-37Pb (mass%). The thermal cycling test between 0 to 90 °C showed that the length of the crack in the solder joint using Sn-57Bi-1Ag is shorter than that using Sn-37Pb. This means that the thermal fatigue life of the joint with Sn-57Bi-1Ag is longer than that of the joint with Sn-37Pb. As for this reason, it was supposed that equivalent strain generated in the joint with Sn-57Bi-1Ag is smaller than that in the joint with Sn-37Pb by finite element analysis method. These results mean that Sn-57Bi-1Ag can ensure the reliability equal to or more than Sn-37Pb in the appropriate condition range proposed above.

In Chapter 4, the interfacial reactions between molten Sn-57Bi-1Ag and metallization at 170 °C were investigated to form the solder joint with higher melting point than that at the initial state. In the case of bonding to Au metallization, the melting point increased from 138 °C to 230 °C following the soldering process at 170 °C for 30 min with an optimal load with previously forming the thin solder coating layer on the Cu electrode. In the solder joint, the occurrence of voids was possibly suppressed and lamellar Au-Sn intermetallic compounds and lamellar Bi phases were formed with small amount of dispersed Ag₃Sn phase, instead of eutectic microstructure mainly consisting of Sn phase and Bi phase. As a result, it was confirmed that bonding to Au metallization using Sn-57Bi-1Ag solder at 170 °C can form the solder joint with higher melting point, and the novel joint structure and bonding process can provide the higher heat resistant joint while making use of advantage of the low temperature bonding.

In Chapter 5, this study was summarized.