

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

2017年9月

秦 英恵

目 次

第1章 緒言	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 低融点鉛フリーはんだの研究開発動向	6
1.3 本研究の目的	14
1.4 本論文の構成	17
参考文献	19
第2章 Sn-Bi-Ag系はんだの機械的性質	22
2.1 緒言	22
2.2 Sn-Bi-Ag 3元系はんだの機械的特性評価	23
2.2.1 供試材	23
2.2.2 引張試験方法	24
2.2.3 格子定数の計測方法	24
2.2.4 共晶組織生成量の計測	25
2.3 Sn-Bi-Ag 3元系はんだの機械的性質と変形挙動	26
2.3.1 Sn-Bi-Ag はんだの機械的性質	26
2.3.2 Sn-Bi-Ag はんだの初期組織	27
2.3.3 Sn-Bi-Ag はんだの変形挙動	30
2.4 Sn-57Bi-1Ag はんだの組織変化と機械的性質	42
2.4.1 組織変化測定方法	43
2.4.2 Sn-57Bi-1Ag はんだの組織変化の機械的性質に及ぼす影響	43
2.5 結言	48
参考文献	50
第3章 Sn-57Bi-1Ag はんだの実用化検討	52
3.1 緒言	52
3.2 Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の使用上限温度および下限温度の検討	53
3.2.1 はんだおよびはんだ接合部のクリープ試験方法	55

3. 2. 2	Sn-57Bi-1Ag はんだおよび接合部のクリープ特性と最高使用温度の検討	56
3. 2. 3	Sn-57Bi-1Ag はんだの使用下限温度の検討	59
3. 3	高ひずみ速度での Sn-57Bi-1Ag はんだの機械的性質	61
3. 3. 1	高ひずみ速度での引張試験方法および衝撃試験方法	61
3. 3. 2	高ひずみ速度での機械的特性	61
3. 3. 3	Sn-57Bi-1Ag はんだの衝撃特性	63
3. 4	Sn-57Bi-1Ag はんだの適用可能条件のまとめ	69
3. 5	Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の信頼性	70
3. 5. 1	接合部の信頼性試験方法	70
3. 5. 2	Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の信頼性	72
3. 6	結言	77
	参考文献	78
第4章	Sn-57Bi-1Ag はんだの低温接合による接合部高融点化検討	81
4. 1	諸言	81
4. 2	Sn-57Bi-1Ag はんだの Cu および Au メタライズとの接合性検討方法	85
4. 3	Sn-57Bi-1Ag はんだ/Cu メタライズ接合部の評価結果	87
4. 4	Sn-57Bi-1Ag はんだ/Au メタライズ接合部の評価結果	92
4. 5	結言	103
	参考文献	104
第5章	本論文の総括	106
5. 1	本研究の総括	106
5. 2	今後の展開	109
	本論文の関連論文	110
	謝辞	111

第 1 章 緒言

1. 1 本研究の背景

近年の電子機器の発展は目覚ましく、数十年前までは、各家庭の有する電化製品は、洗濯機、冷蔵庫、テレビ、エアコン程度であったが、現在では、大画面・薄型の高精細液晶テレビ、高性能で小型のパソコン、高機能スマートフォン、携帯可能なタブレットなどが開発され、各家庭、更に各個人にまで普及し、現代の豊かで便利な生活の基盤となっている。特に、パソコンやスマートフォンの開発とともに、世界的なインターネット網が構築されたことから、情報伝達の分野における進歩は、社会の仕組みの変革をももたらしている。

このような電子機器を支える重要な要素として、これらの機能を司る電子回路基板がある。電子回路基板は、様々な機能を有する電子部品をプリント配線板に搭載し、はんだや導電性接着剤で電極間を電気的かつ機械的に接続し、電子回路を形成したものであるが、この電子回路基板、およびその製造技術の発展が、新たな電子機器を生み出す鍵となっている。電子部品の製造、プリント配線板の製造、更にこれらを組み立て電子回路基板全体を製造する技術は、大きくまとめて実装技術と呼ばれている。

近年の実装技術のロードマップ^[1.1]を Fig. 1-1 に示した。また、プリント配線板の推移^{[1.2] [1.3]}、半導体パッケージの構造の推移^[1.4]をそれぞれ、Fig. 1-2、Fig. 1-3 に示した。1980 年頃までは、主に挿入実装と言われる方式により電子回路基板の製造が行われていた。これは、Dual Inline Package (DIP) 構造などの電子部品のリード端子を、プリント配線板の電極であるスルーホールに挿入し、溶融したはんだ浴に浸漬し電子部品のリード端子とプリント配線板の電極間の接合を行うものである。或いは、はんだごてで線はんだの先端を溶融させて電極間の接合を行うものである。しかし挿入実装では、電極として、基板の表裏を貫通するスルーホールが必要なため、プリント配線板は主に片面のみしか使えず配線密度に限界があった。このため、スルーホールを用いず、電子部品をプリント配線板表面に設けた電極に接合する表面実装技術が 1990 年頃までに開発され、両面実装が可能となり、配線密度が向上した。この表面実装とは、はんだ粉末をフラックスといわれる有機材料（有機溶剤や酸化膜除去材料等からなる混合物）に混ぜ合わせ粘土状にしたはんだペーストを主に用いるもので、まず始めにプリント配線板の各電極上に、スクリーン印刷などの方式で必要量のはんだペーストを供給する。次にこれに電子部品の端子を位置合わせして搭載し、リフロー炉等で加熱をしてはんだを溶融させることで、電子部品の端

	1980	1990	2000	2010	2020			
Main change of mounting technology		• Insertion mount → Surface mount	• Peripheral → area array • Multi-layered PCB → Build-up PCB	• Pb-free solder • Narrower pitch • 3D-chip stack	• Device embedded • Optical inter-connection			
Component, Size	Chip component	3216	2012	1608	1005	0603	0402	
Semiconductor package		QFP•SOP	BGA	CSP	SiP	POP	3D-chip stack	
Gap between leads				200 μm		100 μm	80 μm	50 μm
Size of fillet		400 μm	250 μm	200 μm	100 μm	60 μm	40 μm	→ Filletless
Main product	TV, Video Home electronics	PC	Mobile phone Digital camera	Smartphone LCD-TV	Tablet			

Fig. 1-1 Road map of recent mounting technology.

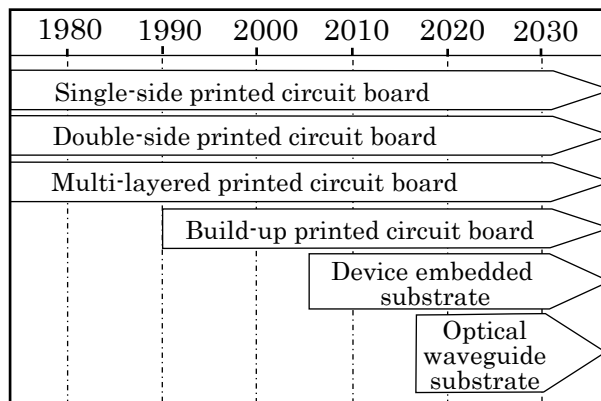


Fig. 1-2 Change of printed circuit board.

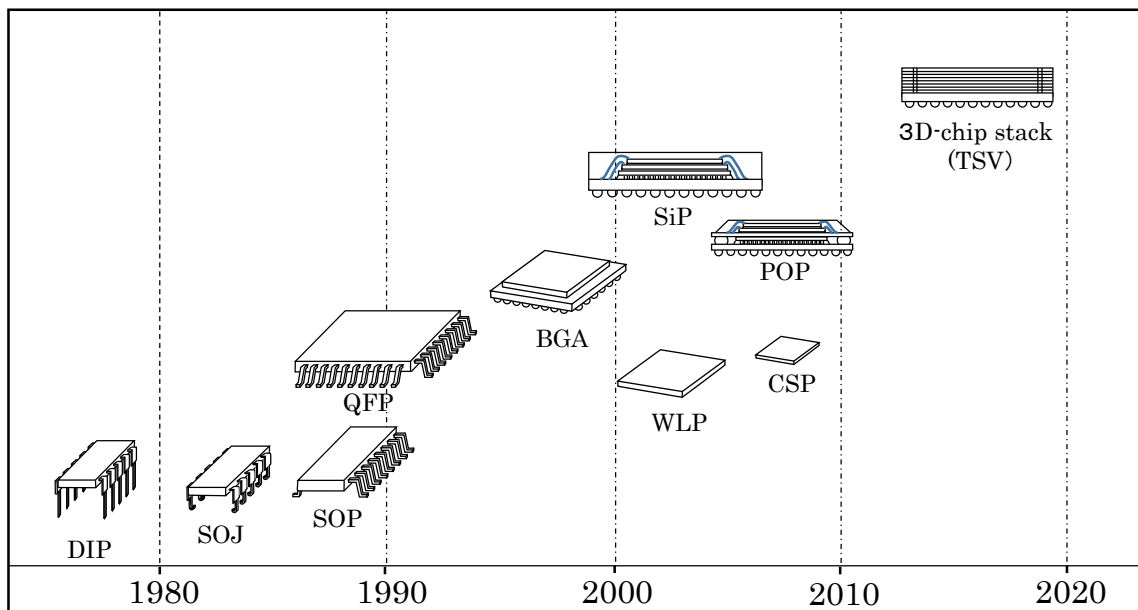


Fig. 1-3 Change of semiconductor packaging technology.

子とプリント配線板の電極との接合を行うものである。このため、半導体部品は Fig. 1-3 に示したように、端子を J 型に成形した Small Outline J-lead (SOJ)、或いは、端子をガルウイング形状に成形した Quad Flat Package (QFP) 等が開発された。抵抗・コンデンサなどの機能を有する電子部品は、表面実装に適した形状の箱型のチップ部品の開発が進み、1990 年頃までは 3216 といわれる 3.2 mm×1.6 mm の大きさが主流であったが、その後小型化が進み、2000 年頃までには 1608 といわれる 1.6 mm×0.8 mm の大きさが主流となった。現在では、0402 といわれる 0.4 mm×0.2 mm の形状のチップ部品が実用化されている。電極周囲に広がるはんだフィレットのサイズは、1990 年頃は約 400 μm 程度であったが、2000 年頃には 200 μm 程度まで小型化が進み、現在では、50 μm 程度のサイズまで実用化されている。

一方、1990 年代には、小型の携帯機器実現の鍵となる、多層構造のビルドアップ配線板が開発された。ビルドアップ配線板とは、芯となる 2 層から 4 層程度のコア基板の両面に、一層毎に積層、穴あけ、フォト工程等を利用した微細な配線形成を行うことによって、合計して 4 層から 10 層程度の多層構造の配線板を実現したものである。これにより、配線の引き回しの自由度が大きく向上したことから、パッケージ裏面全面に狭ピッチで端子を配置したエリアアレイの Ball Grid Array (BGA) パッケージ構造が使用可能となり、高密度化が大幅に進展した。このビルドアップ配線板は、限られたスペースで高機能を実現しなくてはならないスマートフォンなどの携帯機器に適していて、マザーボードとして使用されている。更には、これらの携帯機器に搭載される最新のプロセッサや大容量メモリなどの半導体パッケージは、主に、Fig. 1-3 に示したような System in Package (SiP) や Package on Package (PoP) の構造を有していて、これらの半導体パッケージの内部にもビルドアップ配線板が用いられている。半導体パッケージとしては、更に高密度化を図るため、現在は、Through-Silicon Via (TSV) 構造の電極を有する 3 次元半導体パッケージの開発・実用化が進められている。

このような電子機器の高性能、高機能化の流れの中、一方では、環境保護、人体の健康への影響に対する意識が世界的に高まり、実装技術分野においても環境調和型の実装技術として、様々な環境汚染物質の規制が進められてきた。エレクトロニクス業界での環境対応の主な動きを振り返ると、1980 年代ではオゾン層破壊物質の削減として特定フロンが製造禁止となり、脱フロン化が進展した^[1,5]。実装業界でも、はんだ付け後のフラックス洗浄のためにフロンが一般的に使われていたが、代替フロンに置き換えられた。その後、フラックスの改良によって残渣の腐食性が抑えられるようになり、無洗浄の実装工法も実現されてきた。また、欧州においてダイオキシン対策の機運が高まったことから、塩素や臭

素を含まない樹脂難燃化技術の開発が進んだ。2000年代に入ると6物質の使用を制限するRoHS指令(Restriction of Hazardous Substances)^{[1.5]~[1.7]}がEU域内で施行された。具体的には、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)の6物質が対象となり、2006年7月1日から電気、電子機器向けに使用制限が開始された。さらにEUのREACH規制(Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals)が2007年6月より施行されたことにより、全ての業種、製品において化学物質の管理・情報開示が必要となった。対象となった化学物質は高懸念物質(Substances of Very High Concern (SVHC))と呼ばれ、鉛も対象となっている。電子回路基板の製造工程においては、それまで電極間を電氣的に接合する材料として、錫と鉛を含むはんだが全世界で標準的に使用されていたため、これらの規制に対応するため、実装業界として、鉛を含まないはんだ材料およびこの鉛フリーはんだを用いた接合技術の開発、実用化が急務となった^[1.8]。

なお、前述のRoHS指令では、あまりに技術課題が高く、代替技術の開発が困難であると予測された材料に関しては除外規定が設けられた。例えば、自動車用の電子機器等に用いられていた鉛を多く含有(鉛:85 mass%以上)する融点が300℃近くの高鉛はんだは、代替材料の候補がなく、使用制限材料から除外された^[1.9]。しかし、その後2016年より欧州ELV(End-of Life Vehicles Directive)指令が施行され、自動車に搭載される電子機器のはんだでは、現在は、鉛フリー化が必須となっている。

鉛フリーはんだの開発の歴史であるが、1990年頃から米国が先行して開発が進められた。日米欧で実施された主なプロジェクトをFig. 1-4に示した^[1.10]。1990年代初頭に米国でNCMS(National Center for Manufacturing Sciences)のプロジェクトとして鉛フリーはんだの検討が行われた。欧州では、鉛フリーはんだの開発プロジェクトとして、IDEALS(Improved Design Life and Environmentally Aware Manufacturing of Electronics Assemblies by Lead-free Soldering)の活動が実施された。日本では、当初、各企業毎に鉛フリーはんだの材料開発が進められていたが、日本の産業界としては、1999年度にNEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization)による鉛フリーはんだ材料の評価プロジェクト(NEDO-Pj)が実施された。このプロジェクトでは、委託先を産業環境管理協会とし、再委託先として日本溶接協会と日本電子情報技術産業協会(現在はJEITA: Japan Electronics and Information Technology Industries Association)が中心となり、材料の基本物性評価、製品適用時に想定される試験が進められた。このプロジェクトには、アセンブリーメーカーとして、ソニー、パナソニック、東芝、NEC、日立等や、電子部品メーカー、はんだ材料メーカー、大学研究機関などもメン

バーとなった。このような活動を経て、その後、JEITAにより推奨の鉛フリーはんだ材料として Sn-3Ag-0.5Cu (mass%) が示され、このはんだが、日本国内の鉛フリーはんだ材料の主流の組成となった^[1.10]。その後も、各種の鉛フリーはんだ付け技術に関するプロジェクトが行われ、例えば、鉛フリーはんだの環境影響評価を行った Intelligent Manufacturing Systems (IMS) プロジェクト^[1.11]、低温鉛フリープロジェクト^[1.12]、高鉛代替接着剤プロジェクト^[1.13]等が実施された。上記のように、国家プロジェクト、学会主導のプロジェクトの推進、および、各メーカーでの研究開発により、日本国内では、主な電気製品においては、鉛フリーはんだへの代替が概ね完了している^[1.14]。

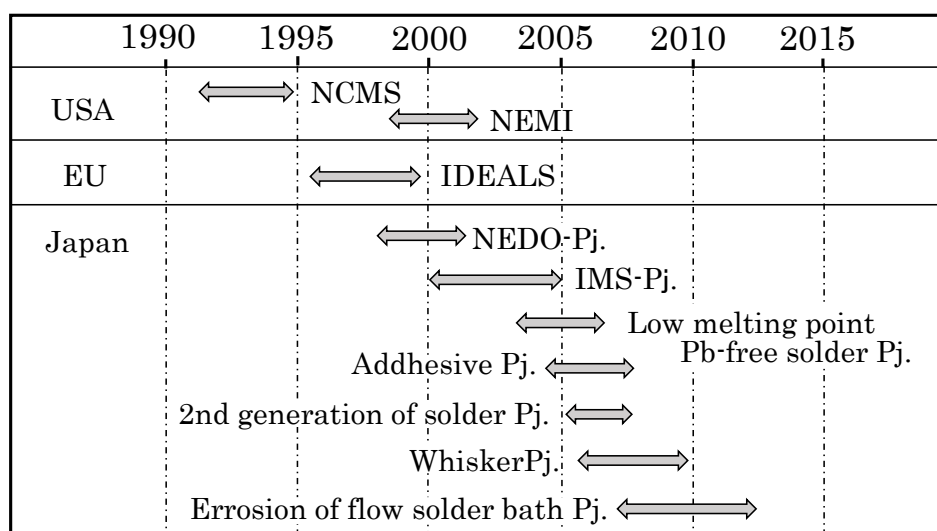


Fig. 1-4 Projects on Pb-free solder.

1. 2 低融点鉛フリーはんだの研究開発動向

電子機器はそれぞれの用途に応じ、様々な温度で使用される。例えば家電などの一般製品では、使用時の発熱による温度上昇も考慮すると約 0~60 °C で使用される。ノートパソコンでは -40~85 °C 程度、自動車(エンジンルーム)では -55~150 °C 程度となる^[1.15]。従ってこれらの電子機器の電子回路基板は、オンオフに伴い温度サイクル負荷を受けるが、はんだ接合部は他の構成材料に比較し強度が弱いこと優先的に熱疲労破壊が生じやすく、製品寿命に影響を与える。このため、はんだ接合部の品質が重要となっている。

はんだによる接合は、はんだを融点以上に加熱して十分に熔融させ、部材と反応させて接合するものである。このため、電子回路基板の信頼性を確保するためには、電子部品やプリント配線板などのそれぞれの部材の耐熱温度以下ではんだ付けを行う必要があり、使用されるはんだとしては、適切な融点を有することが必須条件である。そこで、Fig. 1-5 に、従来の錫、鉛を含む 2 元系はんだ、錫系の主な 2 元系鉛フリーはんだ、そして、新たに日本国内推奨の鉛フリーはんだとなった Sn-3Ag-0.5Cu の融点および熔融温度域を示した。

Fig. 1-5 には、従来の錫、鉛 2 元系はんだとして、2 種類のはんだを示した。まず、最も標準的に用いられていたはんだは、融点が 183 °C の Sn-Pb 2 元共晶組成である Sn-37Pb (mass%) である。このはんだの場合には、一般的には 210~220 °C 程度ではんだ付けが行われていた。この他に、Sn-95Pb (mass%) のように熔融温度域が 300 °C 付近の高鉛はんだがあり、高温環境で使用される電子機器のはんだ付けに一般的に使用されていた。本研究での鉛フリー化の検討は、融点が 183 °C の Sn-37Pb はんだの代替技術を対象とする。

Sn-37Pb の代替材料として可能性があると考えられた Sn 系の 2 元系鉛フリーはんだは、高融点側から Au-Sn、Sn-Sb、Sn-Ag、Sn-Zn、Sn-Bi、Sn-In があり、それぞれの特徴を Table 1-1 に示した^[1.16]。Au-Sn 系はんだの代表的な組成は Au-20Sn (mass%) であり、融点が 278 °C で硬いはんだ材料として知られ、使用時の寸法変化を抑える必要のある光関連のモジュール等で、既に使用実績がある。しかし、融点が高く、はんだ付け温度が非常に高温になる点、および Au が希少金属で高価であり、広範囲に渡る電子機器のはんだ付けに標準的には使用できない点が課題となっている。Sn-Sb 系は、Sn-5Sb (mass%) が代表的な組成で熔融温度域は 232~240 °C である。この Sn-Sb はんだは、自動車の車載部品のはんだ付けなどで使用実績があるが、Sb の人体への影響も懸念されている^[1.17]。Sn-Ag 系はんだの代表的な組成は共晶組成の Sn-3.5Ag (mass%) であり、融点が 221 °C である。このはんだは、ぬれ性や熱疲労特性が優れていて、既に使用実績もあり^[1.18]、標準的に使用できる鉛フリーはんだ材料として最も期待されていた。しかし、Sn-37Pb より融点が約

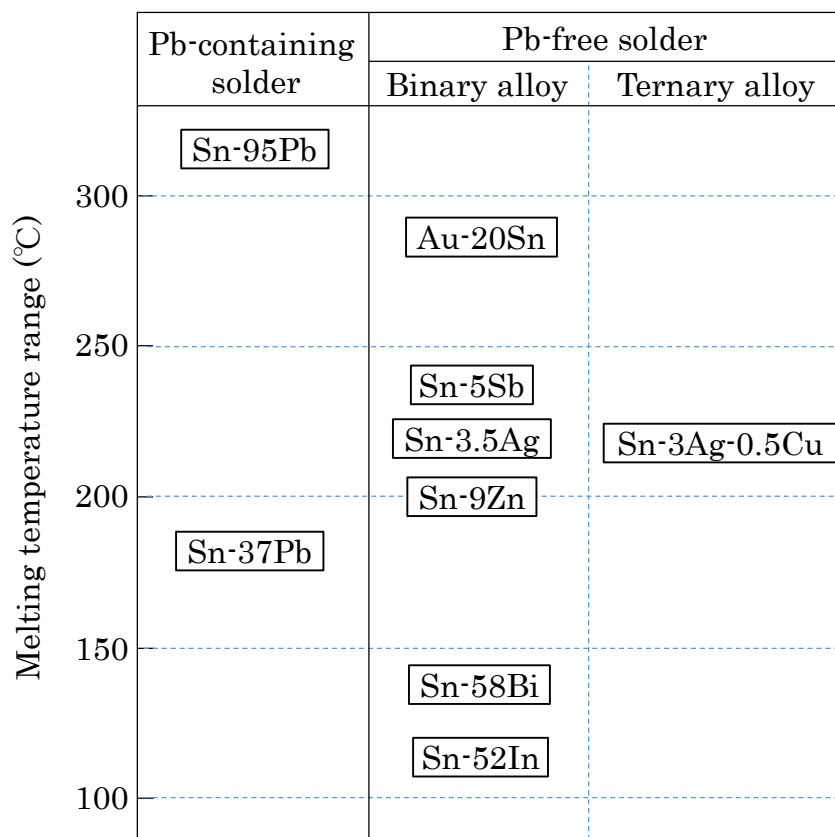


Fig. 1-5 Melting temperatures of Pb-containing solder and several Pb-free solder.

40 °C 高く、はんだ付け温度が上昇することから、製品によっては部材の熱損傷が懸念される。

Sn-3.5Ag より融点の低いはんだとしては Sn-Zn 系はんだがあり、代表組成は、融点が 199 °C の Sn-9Zn (mass%) である。このはんだは、Sn-37Pb に融点が近く部材の熱損傷は低減するが、Zn の反応性が高いためはんだ表面が Zn の強固な酸化膜で覆われ、はんだ付け性が非常に悪い点が課題である。また、実使用環境でのはんだ接合部の腐食も懸念された。更に融点の低いはんだでは、Sn-Bi 系はんだがあり、代表組成としては融点が 139 °C の Sn-58Bi (mass%) の共晶はんだがある。このはんだは、大型コンピュータなどで階層接続時の接合材料として既に使用実績がある^[1,12]。更に融点の低いはんだとしては、Sn-In 系はんだが知られ、代表的な組成として Sn-52In (mass%) の、融点が 119 °C のはんだがある。しかし、In は希少金属で高価であり、一般的なはんだ材料として大量に使用することは考えにくい。また、高湿度環境下での腐食も懸念される。

Table 1-1 Alternative Sn based binary Pb-free solder.

	Typical composition (mass%)	Melting temperature range (°C)	Remarks
Au-Sn	Au-20Sn	278	Hard solder, high m.p., expensive
Sn-Sb	Sn-5Sb	232-240	Toxicity concern
Sn-Ag	Sn-3.5Ag	221	Good thermal fatigue
Sn-Zn	Sn-9Zn	199	Low wettability, corrosion concern
Sn-Bi	Sn-58Bi	139	Suitable for low temperature application
Sn-In	Sn-52In	119	Limited availability, corrosion concern, expensive

以上より、Sn 系の 2 元合金では、Sn-37Pb の代替材料として同等の温度ではんだ付け可能で、且つ、汎用的に使用できる材料は得られず、これらに第 3 元素を添加した 3 元系はんだ、更に微量添加元素による改良を試みた 4 元系以上のはんだ材料の検討が行われた。前述の鉛フリーはんだに関する NEDO-Pj においても、この 3 元系および 4 元系の鉛フリーはんだのうち、いくつかの組成を抽出し横並びで特性を評価している。また、JEITA により、Sn-3Ag-0.5Cu が、日本国内の推奨組成として選定された^[1.10]。この Sn-3Ag-0.5Cu は、Sn-Ag-Cu 3 元系合金の 3 元共晶に近い組成であり、良好なはんだ付け性、接続信頼性を有し、且つ、様々なはんだ付け部に対してより汎用的に適用しやすいはんだであるが、固相線温度は Sn-3.5Ag より若干低い 217 °C である。すなわち、従来の Sn-37Pb と比較すると 30 °C 程度高いことから、電子部品やプリント回路基板への熱のダメージが懸念され、部材の耐熱性の向上が求められた。はんだ付けプロセスにおいては、はんだ付け温度を少しでも低温化できるように、例えば、ゾーンを細かく分けて高精度に温度制御を行い、より融点近傍での接合が可能なりフロー炉も開発された。

このような電子部品、プリント配線板などの耐熱性の向上、或いは、接合プロセスの高度化に寄与する実装設備面、また高温でのぬれ性を向上させたはんだペーストなどの材料面等の、様々な分野での改良、開発により、はんだの鉛フリー化が進展したが、Sn-3Ag-0.5Cu だけでは解決できない接合形態も存在し、鉛フリー化を推進する上での問題となっていた。具体的には、耐熱性の低い部品を接合する場合や、階層接合が必要となる電子回路基板の製造時などである。階層接続とは、第一のはんだを用いて電子部品や半導体部品を基板等に接合したのち、この接合体を、第一のはんだによる接合部を溶融させずに他の

基板等に更にはんだ接合を行う場合などである。このため、第二のはんだとして、第一のはんだより低温接合が可能な低融点の鉛フリーはんだ材料も必要となっている。また、はんだ付け時においては、はんだの凝固する温度と室温との温度差と、接合する部材間の熱膨張係数差の積に比例して接合部に応力が発生し、接合部材の破壊、または接合寿命の低下などが生じる場合がある。このため、はんだ材料を低融点化できれば、接合部に発生する応力が低減し、接合品質を向上できる。このように、低融点のはんだ材料を用いた接合部の低応力化技術も必要となっている。更に、低温接合が可能であれば、はんだ付けプロセスにおいて使用する電力の低減にも寄与できる。

以上から、本研究においては、Sn-Bi-Ag 3元合金に着目し、低温接合が可能なはんだ材料の探索を行うことを目的とした。Sn-Bi-Ag 3元合金は、元素自体の供給性、安全性、コスト、腐食などの問題の少ない Sn、Bi、Ag を構成元素としたものであり、Fig. 1-6 に示したように、Sn-Ag 2元共晶組成 (Sn-3.5Ag、融点：221 °C) から、Sn-Bi-Ag 3元共晶組成 (Sn-57Bi-1Ag (mass%)、融点：138 °C) を結ぶ液相面上の谷に沿って、Bi 添加量を変えることによって、連続的に融点を変化させることができる。これらのことから、Sn-Bi-Ag 3元合金は、低温鉛フリー接合技術の確立に最も近い材料系と考えられた。この Sn-Bi-Ag 3元合金は多くの研究者も注目し、研究が行われている。次にこれまでの主要な研究成果を説明する。

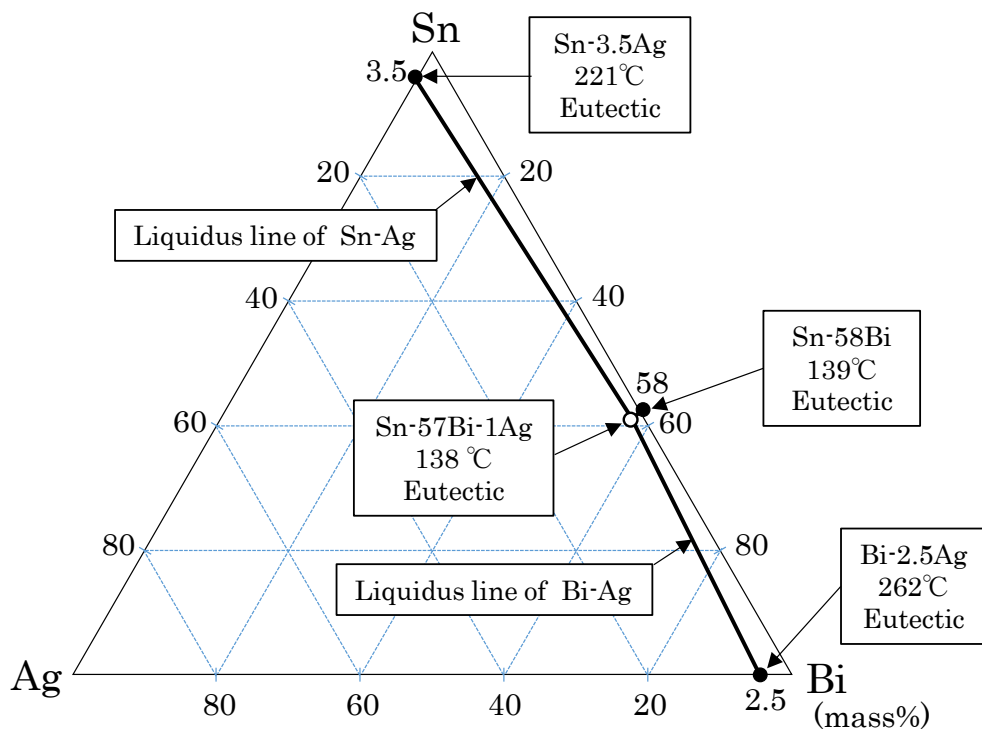


Fig. 1-6 Sn-Bi-Ag ternary phase diagram.

鉛フリーはんだの開発が行われる前には Sn-Bi-Ag 3 元系の平衡状態図は十分検討されていなかったが、Kattner^[1.19]や Hassam^[1.20]らによって、Sn-Bi-Ag 3 元系状態図が詳細に検討された。これらによると、Sn-Bi 共晶組成に Ag を約 1 mass% 添加した組成で 3 元共晶となり、共晶点の温度は 136.5 °C、或いは 138.4 °C と報告されている。また Kattner らは、実際の実験による加熱冷却工程で形成されるはんだ組織は、計算によって求められた平衡状態図とずれが生じやすいことを報告している。Kattner らによって報告された Sn-Bi-Ag 3 元系状態図の Sn リッチ部分の液相線、固相線を、Fig. 1-7 に示す^[1.19]。この状態図は at% で表示されていたため、Fig. 1-7 には mass% の目盛りも追加した。この 3 元状態図より、融点が 221 °C の Sn-Ag 2 元共晶組成の Sn-3.5Ag から、融点が 138 °C 付近の 3 元共晶組成に向かって、液相線温度が徐々に低くなるのがわかる。

機械的性質に関しては、Bi 量が 0~15 mass% の範囲の Sn-Bi-Ag 系はんだについて、竹本らにより詳細に検討されている。この検討結果では、Sn-3.5Ag に 5 mass% まで Bi を添加すると、引張強度は急激に上昇し、更に 15 mass% にまで Bi 量が増えるにつれて、引張強度が徐々に増加した。伸びは Bi 量が 7.5 mass% の組成で最小となり、100 °C での時効により更に伸びは低下する傾向があるが、このような伸びの低下は、針状 Ag₃Sn の析出による影響ではなく、Bi の Sn への固溶強化が影響していることを、Sn の格子定数の測定により説明している。また、Bi が 15 mass% までの範囲の Sn-Bi-Ag 系はんだでは、Bi 量が 2 mass% までの組成が Sn-3.5Ag とほぼ同等の信頼性を有することを期待でき、他の組成は高信頼性が必要とされる電子機器への適用は推奨できないことを報告している^[1.21]。

Vianco らは、Bi 量が 1~10 mass% の範囲の Sn-Bi-Ag 系はんだについて、溶融特性、組織、ぬれ性、および機械的性質等に関する報告を行っている。溶融特性に関しては、Bi 量が 6.23 mass% 以上含むはんだで 138 °C 付近の低温相の吸熱ピークが見られたが、この濃度以下の 4.83 mass% の組成でもアニール条件によっては低温相が生成することを示している。また、Bi が 4.83 mass% の Sn-Bi-Ag 系はんだと Cu との界面に生成する化合物層は Cu₃Sn、Cu₆Sn₅ であり、化合物層の成長速度の予測式を求めている。はんだのぬれ性は Bi の添加とともに改善するが、Bi を 4.83 mass% 含む組成が最大であった。Cu との接合強度、はんだ自体の硬度も Bi の添加量とともに上昇するが、Bi を 4.83 mass% 含むはんだの TEM 観察結果から、Bi による Sn の固溶強化と析出強化がこれらの強度上昇の要因となっていることを報告している^{[1.22]、[1.23]}。

Sn-3.5Ag に Bi を 1~10 mass% 添加した Sn-Bi-Ag 系はんだの疲労特性については、荻谷らによって検討されていて、Bi 添加量が増すにつれてはんだの低サイクル疲労寿命が低下すると報告されている。また、QFP との接合体について、温度サイクル試験を行ってい

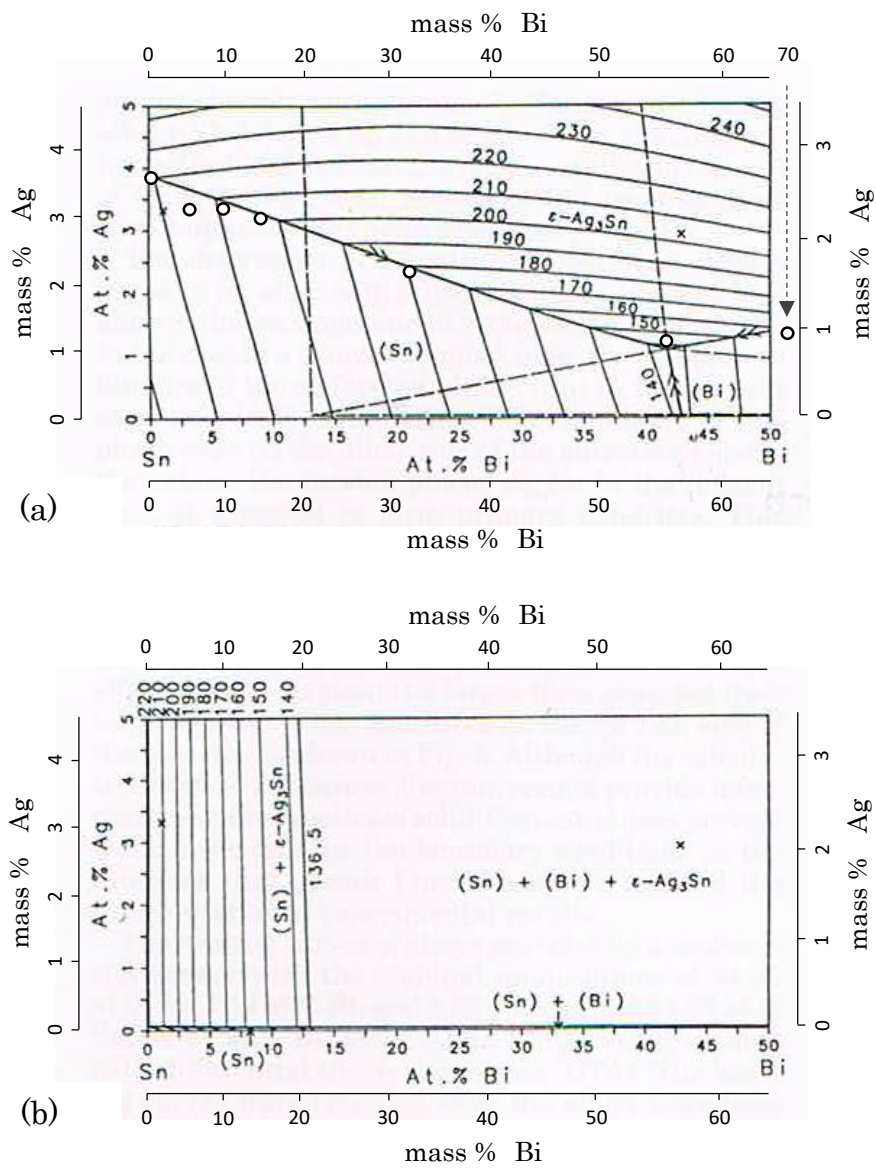


Fig. 1-7 Sn-rich corner of the Sn-Bi-Ag system with isotherms obtained by Kattner et. al. [1.19] added with mass% scale.

(a) Liquidus surface, (b) Solidus surface.

て、サイクル数が増すとリードとの接合強度が低下するが、Bi 濃度が高くなると接合強度の低下が顕著になることを示している。対照実験として Sn-3.5Ag に In を添加したはんだと比較しているが、In を添加すると低サイクル疲労寿命の低下は少ない結果となっており、このようなはんだ組成による疲労寿命の違いは、合金の伸び特性と関係があると説明している^[1.24]。

Sn-Bi-Ag 3 元系ではないが、高尾らは、Sn-Bi 2 元はんだの機械的性質に及ぼす Bi 量の影響を報告している。評価した Sn-Bi 2 元系はんだの Bi 量の範囲は 0~62 mass% であり、Bi 量が 10 mass% の時に最大の引張強度、最小の伸びを示した。伸びが最大であったのは Bi が 30~45 mass% の組成で、それ以上 Bi 量が増えると伸びが低下する傾向であった。接合後のはんだフィレット部分の剥がれ不良の発生率も合わせて考慮し、Sn-Bi 2 元系はんだの中で Bi が 40~45 mass% の組成を選定し、これに Cu を添加し更に機械的性質の改善を図った。この結果、Cu を 0.1 mass% 添加した Sn-40Bi-0.1Cu はんだが強度が高く、伸びが優れた材料であることを見出している^[1.25]、^[1.26]。

以上は、Sn-Ag 共晶組成の Sn-3.5Ag に Bi を最大 15 mass% 程度まで含有するはんだ組成、或いは Sn に Bi を添加した組成に関する検討であったが、Sn-Bi 共晶組成の Sn-58Bi に Ag を数 mass% まで添加したはんだ組成に関する検討も行われている。

McCormack らによる検討では、Sn-Bi 共晶に 0.5 mass% 以下の Ag を添加すると、Sn-Bi 共晶はんだの延性が改善し、高ひずみ負荷においても信頼性が向上することが示されている^[1.27]。植田らは、Sn-Bi 共晶合金に Ag を 1 mass% 添加することにより伸び特性が向上し、熱衝撃試験での接合強度の低下が抑制可能であることを明らかにした^[1.28]。更に彼らは、Sn-57Bi-1Ag はんだと Pd めっきリードとの接合性についても検討を行い、接合強度は Pd めっきの厚みによって変化し、Pd が薄い場合の方が信頼性が高いことを報告している^[1.29]。

中原らは、Sn-58Bi に Ag、P を添加したはんだの機械的性質、組織等について検討を行っていて、P を 0.02 mass% 添加した組成では、Sn-58Bi に 1 mass% の Ag を添加した組成より伸びが向上することを示している^[1.30]。

作山らは、Sn-Bi 共晶合金に Ag、Sb、Zn、Cu をそれぞれ 0.5 mass% 添加した 4 種類のはんだについて機械的性質、組織などを比較している。この結果、延性は Sn-Bi < Sn-Bi-Zn < Sn-Bi-Ag < Sn-Bi-Cu < Sn-Bi-Sb の順に改善し、Sb 添加では組織が Sn-Bi 共晶はんだより微細化することが示されている。Sn-Bi-Ag の場合には、共晶組織中に Ag₃Sn が生成することによってはんだ組織の粗大化が抑制されて、延性が改善したと説明している^[1.31]。

上記のように、Ag 以外に、P、Cu、Sb 等の添加が Sn-Bi 共晶組成の機械的性質の向上に効果があるとの報告があったが、非常に微量な 0.02 mass% の添加量の制御は、例えばフローはんだ付け等の大量にはんだを使用するプロセスでは難しいことや、Sb は健康への影響も懸念されていることなどを考慮し、本研究では Sn-Bi に Ag を添加したはんだの検討のみに注力することとした。

Sn-Bi 共晶合金の組織、機械的性質に及ぼす Ag 添加の影響について、菅沼らも検討を行っている。検討した Ag 量の範囲は 0.25~1 mass% で、鑄込み温度により Ag_3Sn の初晶の形成状況が異なることを説明している。300 °C で鑄込んだ場合にはどの組成でも Ag_3Sn は微細に形成され組織中に分散しているが、180 °C で溶解し鑄込んだ場合には、Ag 量が多くなると粗大な Ag_3Sn の初晶が形成されやすく、この粗大な初晶の影響があるため、Ag を 0.5 mass% 添加したはんだが良好な延性を有することを示している^[1.32]。また、ガルウイング型の Sn-Pb めっきリードを有する半導体パッケージ (QFP) を対象に、Sn-58Bi に 1 mass% までの Ag を添加したはんだ接合部の信頼性についても、報告を行っている。この検討では、はんだ組織は Ag 量によって異なり、Ag 量が 0.8 mass% 以上で Ag_3Sn の初晶が生成した組織を示したが、QFP とのはんだ接合部の信頼性については、100 °C 以下の高温放置、および -20~80 °C の温度サイクル負荷において、どの Ag 量のはんだでも強度の低下はほぼ見られず同程度であり、Ag 量の違いはほとんど見られないことを報告している^[1.33]。

1. 3 本研究の目的

以上のように、Sn-Bi-Ag 3 元系はんだについては、これまで、Sn-Ag 共晶に Bi を約 15 mass% 程度まで添加した時の影響、また Sn-Bi 共晶に Ag を数 mass% まで添加した時の影響と、主に 2 つの観点からの検討が行われている。しかし、Sn-Bi-Ag 3 元系はんだの統一的な議論はなされていないといえる。Bi は一般的に脆い材料であると言われているため、実製品のはんだ付けに適用するには Sn-Bi-Ag 3 元系はんだの機械的性質への Bi の影響を明らかにする必要がある。そこで本研究では、特に接合信頼性に影響を与える Sn-Bi-Ag 3 元系はんだの機械的性質を明らかにし、実用化に結び付けることを目標に、研究を進めた。具体的な検討内容を、次の (1) ~ (3) で説明する。

(1) Sn-Bi-Ag はんだの機械的性質

信頼性の高い電子機器を提供するためには、電子回路基板の品質が重要であり、このためには、搭載される各電子部品の端子とプリント配線板の電極間を接続するはんだ接合部の品質が重要となっている。はんだ付けの原理は、“接合すべき母材を溶かすことなく、その継手間隙に母材よりも低融点の金属または合金を熔融、流入させて接合すること”であるため^[1.34]、まずは、熔融はんだの接合すべき母材表面へのぬれ性が重要である。着目した Sn-Bi-Ag 系はんだは、Zn のような表面酸化による問題が生じる可能性の低い Sn、Bi、Ag を構成元素としているため、Sn-Bi-Ag 系はんだのぬれ性は、良好であると予測できた。高品質なはんだ接合部を得るために必要な項目としては、その他に、はんだ材料自体の機械的特性、各種母材との接合強度、実使用時の温度変化に対応するための温度サイクル信頼性、実使用環境での耐腐食性等が良好であることが重要となっている。

このようなはんだ材料に要求される特性のうち、はんだ材料の機械的性質は、接合部の信頼性に影響を及ぼすため、特に重要である。これは、熱膨張係数に差のある部材間を接合しているために、接合時および実使用時には、はんだ接合部に応力、ひずみが発生するが、はんだはこれに柔軟に追従しなくてはならないためである。即ち、硬いはんだでは変形ができずに接合部が早期に破壊されるなど、必要なはんだ付け品質を確保できない。このため、はんだ材料はある程度の延性を有する必要がある。このように、はんだ材料の機械的性質の把握ははんだ接合部の信頼性確保のために非常に重要であり、Sn-Bi-Ag 系はんだの機械的性質を調査することを目的とした。特に Bi は、一般的に脆い材料であると考えられているため、Bi の機械的性質に及ぼす影響を明らかにする。機械的性質では、特に伸びに着目し、伸び変形を起こさせるメカニズムの解明を行った。これらの結果から、低温接合が可能なはんだ組成の選定を行い、この選定したはんだについて、高温放置による組織変化と機械的性質への影響を調査する。

(2) Sn-57Bi-1Ag はんだの実用化検討

(1) で選定した、低温接合が可能な Sn-57Bi-1Ag はんだについて、実製品へのはんだ付けに使用するために、適用可能条件の明確化を行うことを目的とした。

まず重要なのは、このはんだは融点が 138 °C と低融点であるために、どの程度の環境温度まで使用可能であるかを明確にすることであり、はんだ接合部のクリープ強度等による評価を、温度を変えて実施した。

第 2 に、Sn-Bi 共晶はんだは、ひずみ速度依存性が高いという報告があり^[1,35]、物理的な負荷に対し、適用が難しい条件があると考えられた。Sn-57Bi-1Ag においても同様の特性を有すると予測され、ひずみ速度の影響および携帯機器等での使用時の落下などを考慮し、衝撃負荷による影響を調査した。

以上より、電子部品のはんだ付け材料として、Sn-57Bi-1Ag はんだが適用可能な条件を明確化する。

次に、上記から示された適用可能範囲内にある実際の電子回路基板に対し、Sn-57Bi-1Ag はんだを用いてはんだ付けを実施し、温度サイクル試験により接合信頼性の評価を行った。この評価では有限要素法による応力解析も行い、解析により得られたひずみ量と実際の温度サイクル試験で評価した接合寿命との関係を明確化する。これらは、従来使用されていた Sn-37Pb はんだの場合と比較し、その差を明らかにする。

(3) Sn-57Bi-1Ag はんだの低温接合による接合部高融点化検討

融点の低い低温はんだは、使用環境が高温となる自動車などの電子機器の接合材料としては適用が難しいが、低温で接合できることがメリットとなる形態も様々存在する。例えば、Si チップと有機基板を直接接合する SiP の端子間の接合では、現在では Sn 系あるいは Sn-Ag 系はんだがよく用いられているが、熱膨張係数が約 $3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の Si チップと熱膨張係数が約 $16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の有機基板間では熱膨張係数差が大きいため、接合部に発生する応力が大きく、接合直後に接合部、あるいは脆性材料である Si チップが破壊される確率が高い。しかし、低温で接合が可能なはんだ材料に変更できれば、接合部に発生する歪を低減することができ、はんだ付け品質の向上につながると考えられる。そこで、Si チップの端子と有機基板の電極との接続プロセスに、融点が 138 °C である Sn-57Bi-1Ag はんだを適用することを考慮し、接合性の基礎検討を行った。

ここで、電極材料とはんだ材料との反応により金属間化合物を生成させ、接合層を高融点化する試みが、現在、多く行われている。例えば、融点が 232 °C の Sn と Cu 材料を接合プロセス中に反応させ、2 種類の Sn-Cu の金属間化合物を形成させて、接合層の融点を

金属間化合物の融点である 415 °C 以上に上昇させた検討例がある^[1,36]。これは、接合プロセスは低温で実施するが、接合部は反応により高融点の材料に変化させたことから、使用環境がより高温の電子機器にも適用可能となっている。

上記の Si チップの端子の材料は Au または Cu が主に使用されている。このため、Sn-57Bi-1Ag はんだと Cu、Au メタライズとの接合を行い、より高温での使用環境にも適用できるように、接合層の高融点化を試みた。即ち、はんだへの Cu、Au の溶け込みによる組織変化と融点の変化を調査し、新しい接合プロセスを提案することを目的とした。

1. 4 本論文の構成

本論文の全体の構成を、Fig. 1-8 に示す。

第1章では、現代の便利な社会を支えている電子機器に搭載されるプリント回路実装技術の発展と重要性、およびその実装技術において、環境や人体の健康に配慮した鉛フリーはんだ材料の開発の歴史、鉛規制の動向等を説明した。また、低温接合の必要性に言及し、低温鉛フリーはんだ開発の課題および低温鉛フリーはんだをより広範囲の製品に適用するための応用技術に触れ、本研究の目的を示した。

第2章では、従来の Sn-Pb 共晶はんだを代替可能と考えられた鉛フリーはんだ候補材料のうち、はんだ付け性、腐食等の問題が少なく、広範囲の電子機器への適用が期待される Sn-Bi-Ag 系鉛フリーはんだに着目し、機械的特性について評価を行う。特に、一般的に脆い材料であると考えられている Bi の影響について検討を行い、高い延性を有し、且つ、低温接合が可能なはんだ組成を提案する。

第3章では、低融点の Sn-57Bi-1Ag はんだを実製品へのはんだ付けに適用するため、環境温度、ひずみ速度の項目について評価を行い、適用可能条件を明らかにする。この条件のもとで実際の電子部品をはんだ付けし、温度サイクル試験により接合信頼性の評価を行う。

第4章では、Sn-57Bi-1Ag はんだの Cu および Au メタライズとの接合部において、接合後の組織と融点の変化について調査する。これは、170 °C程度の温度ではんだ付けを実施したとしても、メタライズとの反応により接合後のはんだ付け部を高融点化できれば、より実稼働温度が高い電気製品の接合にも適用できる可能性があるため、メタライズの溶解、或いは反応によるはんだ材料の変化を調査し、新たな接合形態を提案する。

最後に、第5章では、第2章から第4章までの研究成果を統括し、本研究で得られた主要な結論をまとめる。

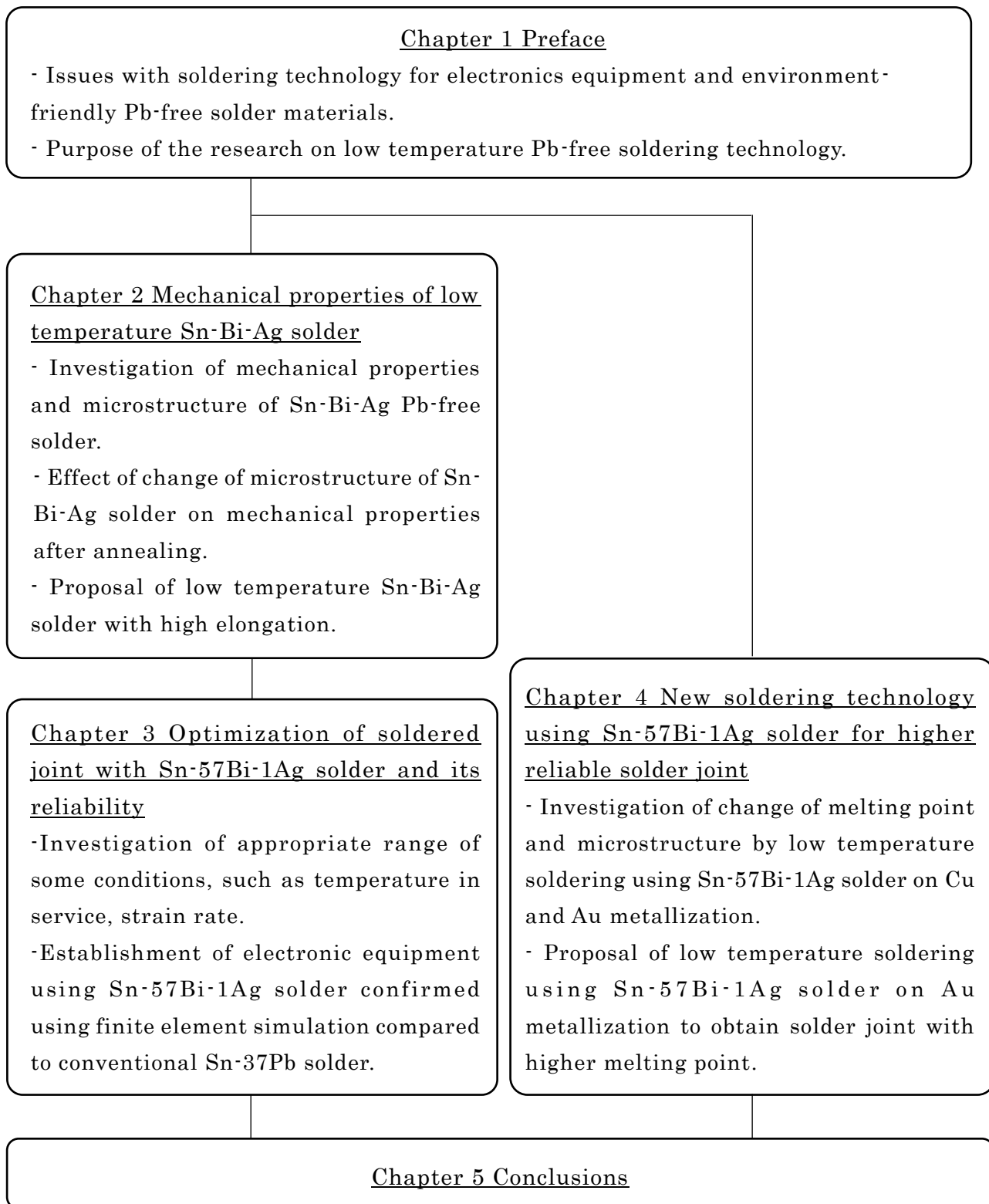


Fig. 1-8 Flowchart of this study.

参考文献

- [1.1] 検査技術委員会, “実装基板における検査技術の現状と課題,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 13, No. 1, pp. 25-27, 2010.
- [1.2] 検査技術委員会, “エレクトロニクス実装検査のキードライバと挑戦課題,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 14, No. 1, pp. 26-30, 2011.
- [1.3] 配線板製造技術委員会 次世代配線板研究会, “次世代配線板の進む方向,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 18, No. 1, pp. 14-17, 2015.
- [1.4] システムインテグレーション実装技術委員会, “パッケージング技術の流れと SiP の役割,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 14, No. 1, pp. 38-40, 2011.
- [1.5] 青木正光, “環境規制が加速した「環境調和型実装技術」,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 15, No. 3, pp. 169-174, 2012.
- [1.6] 環境調和型実装技術委員会, “環境調和実装技術の今後の課題,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 13, No. 1, pp. 31-36, 2010.
- [1.7] 環境調和型実装技術委員会, “環境調和実装技術の現状と展望,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 14, No. 1, pp. 34-37, 2011.
- [1.8] 青木正光, “環境法規制対応と是正対応について,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 17, No. 2, pp. 90-95, 2014.
- [1.9] 青木正光, “世界の環境規制動向の背景とその対応状況,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 8, No. 5, pp. 370-377, 2005.
- [1.10] 松重和美, “環境対応型鉛フリーはんだ,” コロナ社, pp. 1-22, 2009.
- [1.11] 芹沢弘二, 岡本正英, 下川英恵, “IMS プロジェクト “環境対応次世代接合技術の開発” への取り組み,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 5, No. 3, pp. 207-211, 2002.
- [1.12] 菅沼克昭, “JIEP の低温鉛フリーはんだ実装技術開発プロジェクト,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 5, No. 3, pp. 202-206, 2002.
- [1.13] 菅沼克昭, 進藤大輔, 大塚寛治, 荻谷義治, “エレクトロニクス分野の導電性接着剤技術の動向,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 12, No. 1, pp. 79-85, 2009.
- [1.14] 山部英喜, 関園子, “最近の鉛フリーはんだを取り巻く状況と鉛フリーはんだ合金の耐衝撃性,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 11, No. 6, pp. 427-431, 2008.
- [1.15] 菅沼克昭, “はじめての鉛フリーはんだ付けの信頼性,” 工業調査会, pp. 10-18, 2005.
- [1.16] A. Z. Miric and A. Grusd, “Lead-Free Alloys,” Soldering and Surface Mount

Technology, Vol. 10, No. 1, pp. 19-25, 1998.

[1.17] 岡本正英, 中塚哲也, 池田靖, 芹沢弘二, 下川英恵, “欧州をはじめとする有害物質使用制限に対応した鉛フリーはんだ接続技術,” 日立評論, Vol. 88, No. 12, pp. 66-69, 2006.

[1.18] 須賀唯知, “鉛フリーはんだ技術,” 日刊工業新聞社, pp. 35-55, 1999.

[1.19] U. R. Kattner and W. J. Boettinger, “On the Sn-Bi-Ag Ternary Phase Diagram,” J. of Electronic Materials, Vol. 23, No. 7, pp. 603-610, 1994.

[1.20] S. Hassam, E. Dichi and B. Legendre, “Experimental Equilibrium Phase Diagram of the Ag-Bi-Sn System,” J. of Alloys and Compounds, Vol. 268, pp. 199-206, 1998.

[1.21] 竹本正, 高橋昌弘, 松縄朗, 二宮隆二, 田井英男, “Sn-Ag-Bi 系 Pb フリーソルダの引張変形挙動,” 溶接学会論文集, Vol. 16, No. 1, pp. 87-92, 1998.

[1.22] P. T. Vianco and J. A. Rejent, “Properties of Ternary Sn-Ag-Bi Solder Alloys: Part I - Thermal Properties and Microstructural Analysis,” Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No. 10, pp. 1127-1137, 1999.

[1.23] P. T. Vianco and J. A. Rejent, “Properties of Ternary Sn-Ag-Bi Solder Alloys: Part II - Wettability and Mechanical Properties Analysis,” Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No. 10, pp. 1138-1143, 1999.

[1.24] 荻谷義治, 大塚正久, “鉛フリーはんだの疲労特性,” まてりあ, Vol. 38, No. 12, pp. 937-941, 1999.

[1.25] H. Takao, A. Yamada and H. Hasegawa, “Mechanical Properties and Solder Joint Reliability of Low-Melting Sn-Bi-Cu Lead Free Solder Alloy,” R&D Review of Toyota CRDL, Vol. 39, No.2, pp. 49-56, 2004.

[1.26] 高尾尚史, 山田明, 長谷川英雄, “低温系 Sn-Bi-Cu 鉛フリーはんだの機械的特性および接合信頼性,” Proc. of 7th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”, pp. 457-462, 2001.

[1.27] M. McCormack, H. S. Chen, G. W. Kammlott and S. Jin, “Significantly Improved Mechanical Properties of Bi-Sn Solder Alloys by Ag-Doping,” J. of Electronic Materials, Vol. 26, No. 8, pp. 954-958, 1997.

[1.28] 植田秀文, 落合正行, 山岸康男, 北嶋雅之, 竹居成和, “錫ビスマス系鉛フリーはんだの熱疲労特性,” Proc. of 2nd Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”, pp. 159-162, 1996.

[1.29] 植田秀文, 中西輝, 山岸康男, 北嶋雅之, 竹居成和, “Sn-Bi 共晶系はんだと Pd めっきリードの接合特性,” Proc. of 3rd Symposium on “Microjoining and Assembly

Technology in Electronics”, pp. 55-58, 1997.

[1.30] 中原祐之輔, 松永純一, 二宮隆二, “Sn-Bi 系はんだの機械的特性におよぼす微量添加元素の影響,” Proc. of 6th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”, pp. 251-254, 2000.

[1.31] 作山誠樹, 赤松俊也, 今泉延広, 上西啓介, “低環境負荷プロセスの実現に向けた低温接合技術の開発,” 溶接学会 第 93 回マイクロ接合研究委員会 第 3 回溶接連合講演会資料, pp. 21-28, 2010.

[1.32] 菅沼克昭, 酒井泰治, 金権鉄, “Sn-Bi 共晶合金の組織および機械的性質へ及ぼす Ag 添加の影響,” エレクトロニクス実装学会, Vol. 6, No. 5, pp. 414-419, 2003.

[1.33] K. Suganuma, T. Sakai, K. S. Kim, Y. Takagi, J. Sugimoto and M. Ueshima, “Thermal and Mechanical Stability of Soldering QFP with Sn-Bi-Ag Lead-Free Alloy,” IEEE Trans. on electronics packaging manufacturing, Vol. 25, No. 4, pp. 257-261, 2002.

[1.34] 大澤直, “はんだ付けの基礎,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 5, No. 3, pp. 304-309, 2002.

[1.35] S. K. Kang, “Lead (Pb)-Free Solders for Electronic Packaging,” J. of Electronics Materials, Vol. 23, No. 8, pp. 701-707, 2009.

[1.36] Y. Yamada, Y. Takaku, Y. Yagi, I. Nakagawa, T. Atsumi, M. Shirai, I. Ohnuma and K. Ishida, “Pb-Free High Temperature Solder Joint for Power Semiconductor Devices,” Trans. of the Japan Institute of Electronics Packaging, Vol. 2, No. 1, pp. 79-84, 2009.

第2章 Sn-Bi-Ag系はんだの機械的性質

2.1 緒言

前章で述べたように、環境、人体への影響を考慮した環境対応型実装技術を実現するため、Sn-Bi-Ag 3元系鉛フリーはんだについて検討を行った。このはんだは、高価で希少金属である Au や In を使用せず、且つ、人体への安全性が懸念される Sb、反応性が高く腐食や酸化の問題がある Zn を含まず、比較的一般に使用しやすい Sn、Bi、Ag の3元素が構成元素である。そのため、広範囲な製品のはんだ付けに適用できる可能性が高く、多くの研究者により注目され、1.2で述べたように様々な研究が進められた。しかしながらこのはんだについては、これまで Sn-Ag 共晶に Bi を約 15 mass%程度まで添加した時の影響、或いは Sn-Bi 共晶に Ag を数 mass%まで添加した時の影響と、主に2つの観点から検討されているが、Sn-Bi-Ag 3元系はんだの統一的な議論はなされていない。

鉛フリーはんだに要求される特性については、基本特性（1次）、作業上の素材特性および作業性（2次）、信頼性（3次）に分けて、まとめられている。基本特性（1次）としては、適切な融点および Cu などの一般的な電極材料とのぬれ性が重要である。作業上の素材特性および作業性（2次）としては、従来から実施されているリフロー方式、フロー方式に対応可能であり、具体的には、はんだペースト化するための粉末特性、はんだペーストの保存安定性、印刷性、フローはんだ付け時のドロス形成等である。また、はんだ付け時の欠陥発生性なども重要である。信頼性（3次）としては、機械、物理的な特性として、熱疲労、クリープ、強度や伸びなどの機械的性質、電気、化学的な特性として、耐食性、耐マイグレーション性などが重要である^[2.1]。これらの諸特性は、従来使用されていた Sn-37Pb (mass%) はんだと同等、或いは同等以上の性能が求められている。

このように、新規の鉛フリーはんだの開発には様々な特性の評価が必要であるが、材料選定初期から全ての項目を評価することは時間的、費用的に難しいことから、電子機器の信頼性に影響を与える基本的な機械的性質として、特に伸び特性の把握を最も重要視し、評価を進めた。これは、はんだ付けは、電子部品と基板の熱膨張係数に差のある異種材料間を接合するために、接合時および実使用時にはんだ接合部に応力、ひずみが発生するが、はんだ接合部はこれに柔軟に追従しなくてはならず、延性が必要となるためである。特に Bi は一般的に脆い材料であると言われているため、Sn-Bi-Ag 3元系はんだの機械的性質に及ぼす Bi の影響を明らかにする必要がある。そこで本章では、伸び、変形のメカニズムに着目し、Bi の影響を調査することとした。

2. 2 Sn-Bi-Ag 3 元系はんだの機械的特性評価

2. 2. 1 供試材

検討した Sn-Bi-Ag 3 元系はんだの組成と固相線および液相線温度およびカーボン鑄型の温度を Table 2-1 に示す。各はんだ組成を、Fig. 1-7 の Kattner らによる状態図^[1,19]上に白丸で示したが、Sn-3.5Ag に Bi を 70 mass%まで添加していて、Ag 濃度は、Sn-Ag 2 元共晶点および Ag-Bi 2 元共晶点から Sn-Bi-Ag 3 元共晶点に向かう液相面に沿うように、少しずつ変化させている。Sn-Ag 2 元共晶点および Ag-Bi 2 元共晶点と Sn-Bi-Ag 3 元共晶点を結ぶ線は、それぞれ Sn-Ag、Ag-Bi 共晶反応が生じ、周囲の液相線温度に比べ低く谷を形成している。このため、Ag 量は Ag_3Sn が初晶として晶出しない範囲で、液相線温度が最も低くなる谷線に近い組成とするため、Ag 量は Bi 量に伴い変化させた。また、比較のため、Bi100%の単体、および従来一般的に使用されていた Sn-37Pb はんだも検討した。各組成のはんだは、ホットプレート上で加熱したるつぼ内で熔融させ、所定の温度に保持したカーボン鑄型に流し込んだ。これを室温まで約 1 °C/s の速度で冷却させ、試験片を取り出した。この冷却速度は、通常のはんだ付けプロセスでの冷却工程と同程度の冷却速度とした。試験片の形状を Fig. 2-1 に示したが、幅が 2 mm、平行部の長さは 10 mm、厚みは 1 mm である。試験片は、鑄込み後、室温で 10 日間放置してから、試験を実施した。試験片を機械加工による切り出しではなく鑄込みにより作製したのは、機械加工では、表面付近に加工歪が残留し、この加工歪が機械的性質へ影響することが懸念されたためである。通常のはんだ付けは、加熱により熔融させて、その後の冷却工程により凝固させるプロセスで行われているため、実際のはんだ付けプロセスでの接合部に近い組織が得られるように、鑄込みの方法で試験片を作製した。

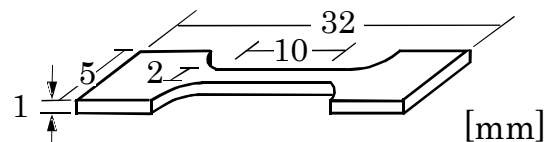


Fig. 2-1 Dimensions of tensile test specimen.

Table 2-1 Solder compositions, liquidus and solidus temperatures of solder, and temperatures of carbon mold.

Solder composition (mass%)	Liquidus (°C)	Solidus (°C)	Temperature of carbon mold (°C)
Sn-3.5Ag	221	221	280
Sn-5Bi-3Ag	215	193	
Sn-10Bi-3Ag	208	171	260
Sn-15Bi-2.8Ag	202	151	
Sn-32Bi-2Ag	180	138	
Sn-57Bi-1Ag	138	138	200
Sn-70Bi-1Ag	180	138	320
Bi	271	271	
Sn-37Pb	183	183	250

2. 2. 2 引張試験方法

引張試験はインストロン社製の引張試験機（4204 型）を用い、室温で試験を実施した。ヘッドスピードは 0.1 mm/min（ひずみ速度： $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ）であり、引張強度と破断までの伸びを計測した。変形のメカニズムを調べるために、表面を 0.25 μm のダイヤモンドペーस्टで研磨した試験片を準備し、引張試験前後の組織の変化を Secondary Electron Microscope (SEM) により観察した。

2. 2. 3 格子定数の計測方法

はんだの Sn 相の格子定数は、2. 2. 1 で説明した引張試験片を用い、X 線回折により解析した。解析には、Mac Science 社の大面積 X 線回折装置を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線（1.54056 Å）の結果を用いた。このときの X 線管球の電圧は 50 kV、電流は 300 mA であり、発散スリットと散乱スリットは 1° 、受光スリットは 0.3 mm を用いた。計数管の走査速度は $5^\circ / \text{min}$ とし、走査角度は最大 $100^\circ / 2\theta$ まで行った。Sn は正方晶系であるため、次式に示される a 軸、c 軸、面間隔 d、ミラー指数 (hkl) の関係式より格子定数を求めた。

$$1/d^2 = (h^2+k^2) / a^2 + 1 / c^2$$

2. 2. 4 共晶組織生成量の計測

はんだ中の共晶組織の生成量を調べるために、各組成のはんだについて、熱分析を行った。この計測においては、Table 2-1 に示したはんだ組成以外に、Sn-45Bi-1Ag (mass%) と Sn-20Bi-2.5Ag (mass%) の 2 つの組成の Sn-Bi-Ag 3 元系はんだを追加した。測定にはリガク製の熱分析装置 Differential Scanning Calorimetry (DSC) を使い、3.6 mg に切り出した各組成のはんだを、大気中にて、2 °C/min の速度で昇温させて解析を行った。解析に用いたはんだは、実際のはんだ付けに用いている標準的な窒素リフロー炉を用いて熔融させ、約 1 °C/s の速さで冷却させたサンプルを用いた。これは、はんだ中の低融点の共晶組織の生成は、凝固時の冷却速度に影響されるため、通常使用される量産用のはんだ付け装置を用い、通常のはんだ付け時の冷却条件と同等になるように考慮したものである。上記の計測によって得られた各はんだの DSC カーブを用い、Fig. 2-2 に示したように、138 °C 付近のピークの吸熱量を求め、Sn-57Bi-1Ag の場合の吸熱量との割合を求め、共晶組織生成量とした。

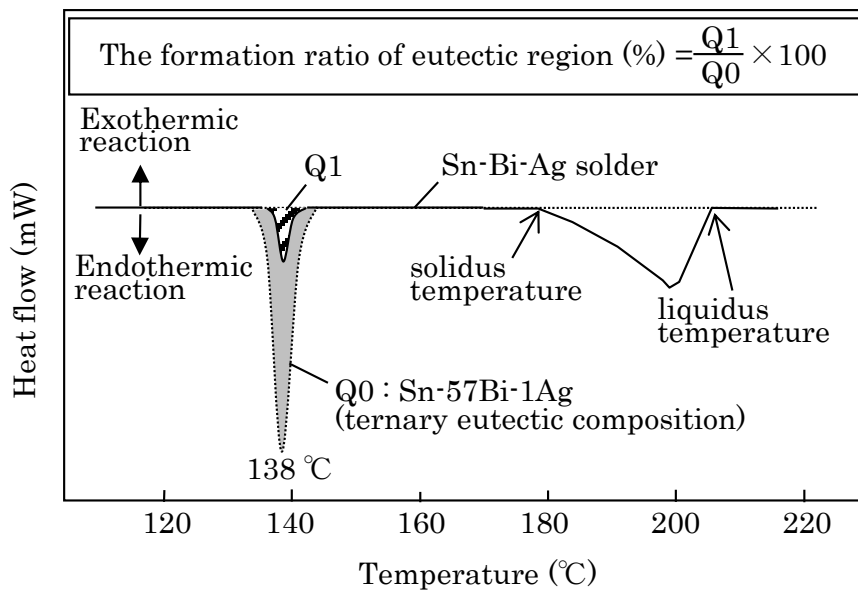


Fig. 2-2 Method of measuring formation ratio of eutectic region in Sn-Bi-Ag solder.

2. 3 Sn-Bi-Ag 3 元系はんだの機械的性質と変形挙動

2. 3. 1 Sn-Bi-Ag はんだの機械的性質

Sn-Bi-Ag 3 元系はんだについて、ひずみ速度 $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を実施した時の引張強度と伸びを、Fig. 2-3 に示す。同図には、Sn-37Pb の結果も合わせて示した。

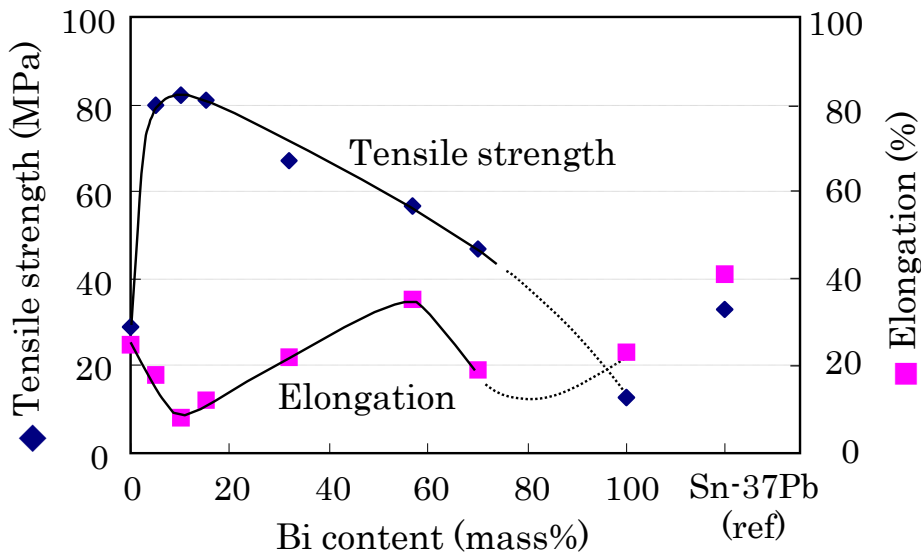


Fig. 2-3 Effect of Bi content on tensile strength and elongation of Sn-Bi-Ag solder (Ag content is also changed as shown in Table 2-1) .

Fig. 2-3 より、Sn-Ag への Bi の添加により引張強度は上昇し、Bi 量が 10 mass%の組成で最大となり、さらに Bi 量が増加すると引張強度は一様に低下した。伸びについては、Sn-Ag への Bi 添加により低下し Bi 量が 10 mass%で最小となるが、10 mass%を超えると伸びは回復して上昇し、Sn-Bi-Ag 3 元系の共晶組成付近の Sn-57Bi-1Ag で最大の伸びを示した。Bi 量が 57 mass%を超えると、70 mass%の組成では伸びは低下したが、更に Bi 量が増しても伸びが低下し続けることはなく、Bi 量が 100 %の場合では Bi 量が 70 mass%の組成とほぼ同等の伸びであった。従来のはんだ付けに使用されていた Sn-37Pb は、Sn-Bi-Ag 系はんだと比較すると伸びが良好であった。この Sn-37Pb に最も近い伸びが得られたのは、Sn-57Bi-1Ag である。

引張試験後の破断した試験片において、Sn-10Bi-3Ag、Sn-15Bi-2.8Ag のように伸びが低かった試験片では絞りがみられなかったが、Sn-32Bi-2Ag、或いは Sn-57Bi-1Ag のように伸びが回復したはんだ組成では、試験片の並行部に絞りがみられた。

2. 3. 2 Sn-Bi-Ag はんだの初期組織

Bi は通常脆いため、はんだの伸びは Bi 量に比例して一様に減少すると予測されたが、実際の Sn-Bi-Ag 系はんだの伸びは、Bi 量に比例しない結果となった。また引張強度も、Bi の微量添加によって上昇するが、更に添加量が増すと低下する傾向を示した。この理由を明らかにするために、引張試験前後のはんだの組織観察を行い、Fig. 2-4 に示した。同図中には、引張負荷の方向も図示したが、観察した組織写真の上下方向は引張試験の方向と同じである。Fig. 2-4 (1) ~ (8) は引張試験前の組織、Fig. 2-4 (9) ~ (16) は引張試験後の組織を示している。Sn-3.5Ag と Bi を除く他の 6 つの組成については、試験片の同じ場所を引張試験前後に観察した。

それぞれの組成について、観察結果を説明する。

Sn-3.5Ag の初期組織については、Fig. 2-4 (1) に示したように、微細な Ag_3Sn 、Sn 相からなる共晶組織に囲まれた Sn 相からなっている。Sn-3.5Ag は共晶組成であり、Sn-Ag 2 元状態図^[2.2]によれば、本来、 Ag_3Sn と Sn 相の共晶組織のみとなるはずであるが、状態図通りにはならず、Sn 相は初晶として組織中に晶出し、この周囲が Ag_3Sn と Sn 相の共晶組織となっている。Sn-3.5Ag が状態図通りの凝固組織とならない現象は、宮内らによっても報告されている。宮内らは凝固中断実験から、Sn-3.5Ag は冷却時に融点の 221℃となった時点で凝固せず過冷融液となり、この過冷融液中で核生成しやすい順に晶出が起これば各相が成長して初晶となり、 Ag_3Sn と Sn 相からなる一様な共晶組織とならないと考察している^[2.3]。また、Kobayashi らは、Sn-3.5Ag の凝固組織は冷却速度によって異なることを報告している。これは Sn-Ag 系のように金属間化合物と共晶となる合金系ではカップリング効果が生じ、冷却速度によって安定となる相の組成が変化するため、0.015 °C/s の遅い速度で冷却した場合には初晶は見られず、状態図通りの Ag_3Sn と Sn 相からなる共晶組織のみを示したが、12 °C/s 以上の冷却速度の場合には、 Ag_3Sn と Sn 相からなる共晶組織に加えて Sn 相の初晶が晶出した組織を示した^[2.4]。本検討においてははんだ付け時と同様のプロセス（冷却速度：1 °C/s）で試験片を作製しているため、状態図通りの凝固組織にはならず、Sn 相の初晶も見られたものと考えられる。

Fig. 2-4 (2) ~ (4) には、Sn-5Bi-3Ag、Sn-10Bi-3Ag、Sn-15Bi-2.8Ag はんだの初期組織をそれぞれ示したが、初晶の Sn 相の周囲に Ag_3Sn だけではなく、Bi も生成している点が Sn-3.5Ag の組織と異なる。

Sn-32Bi-2Ag はんだの初期組織を Fig. 2-4 (5) に示したが、図中に (a)、(b) と示した異なる 2 つの領域がみられた。(a) は、Sn の初晶であり、Fig. 2-4 (2) ~ (4) で見られた Sn 相と異なり、内部に Bi が細かく分散して析出している。Sn-Bi 2 元状態図^[2.5]

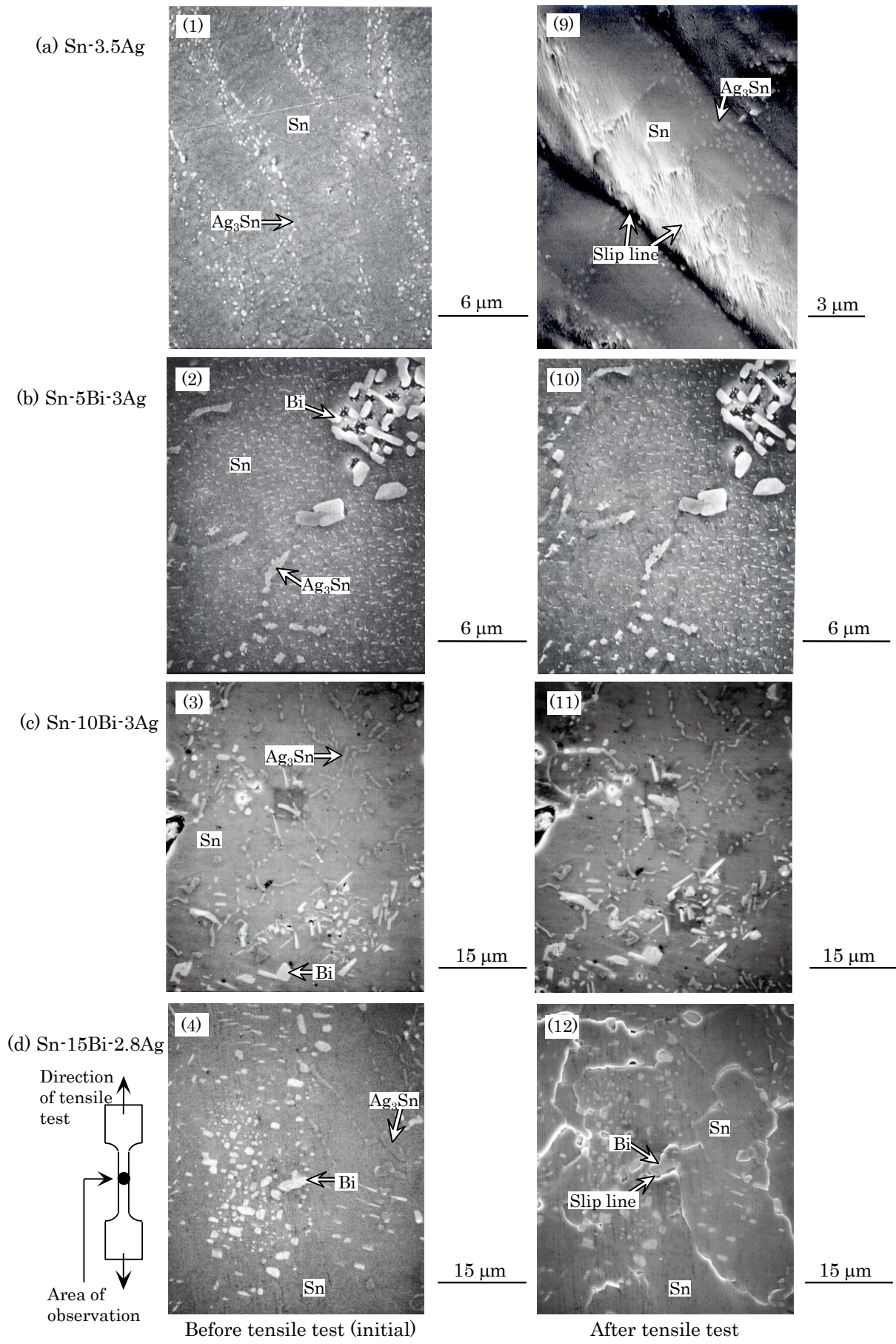


Fig. 2-4 Deformation behaviors of Sn-Bi-Ag solder in tensile test.

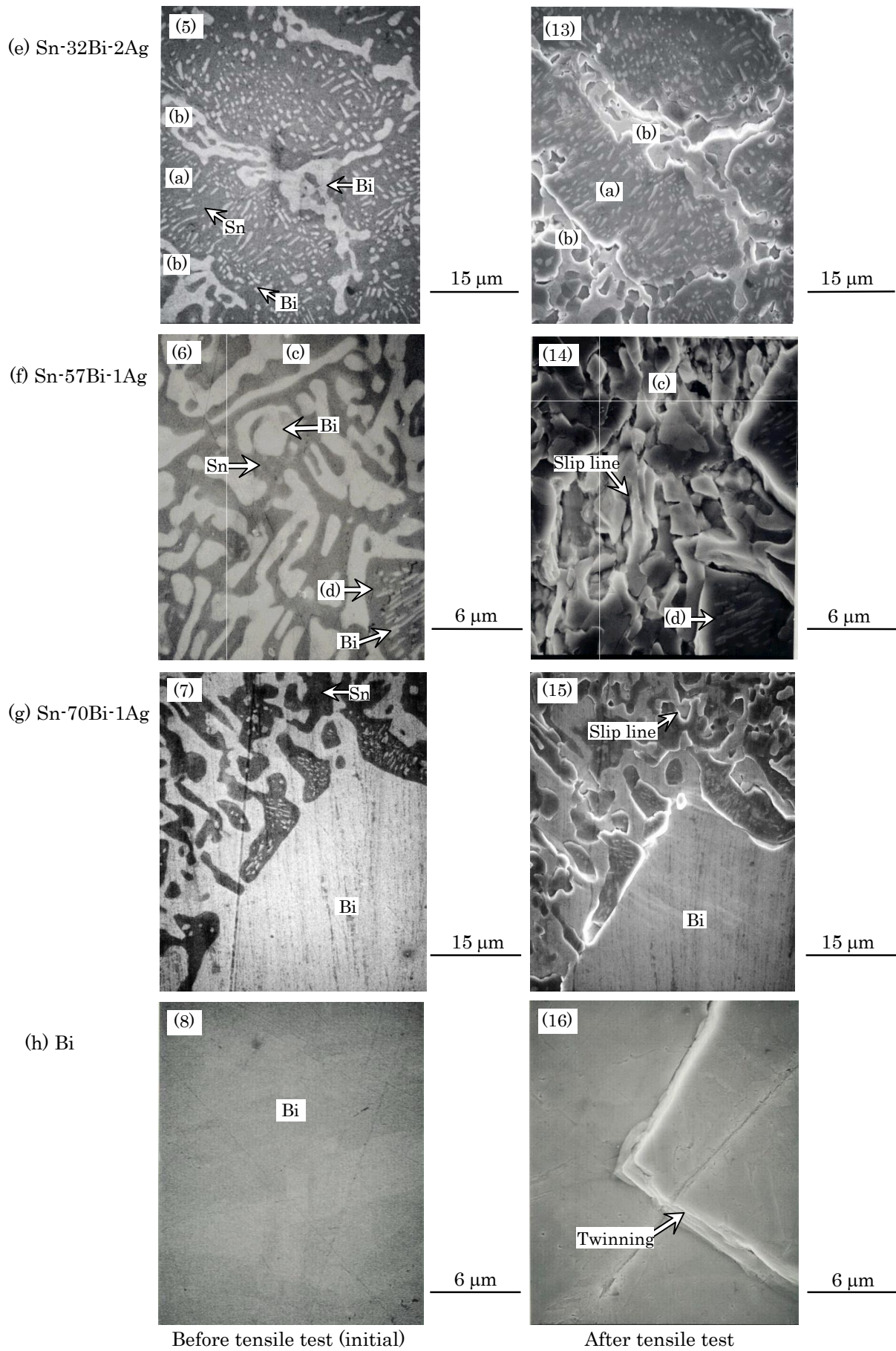


Fig. 2-4 Deformation behaviors of Sn-Bi-Ag solder in tensile test.

から、Bi は Sn に固溶し、共晶温度の 138 °C では Sn 中に最大 21 mass% の Bi が固溶するが、室温では固溶度が減少するため、Sn 中に固溶していた Bi の一部が析出したものと考えられる。Sn の初晶の周囲の (b) の領域は、主に Bi 相と Sn 相が見られ、Fig. 1-7 に示した Sn-Bi-Ag 3 元状態図^[1.19]から、Sn 相、Bi 相、微量の Ag₃Sn からなる微細な Sn-Bi-Ag 3 元の共晶組織と考えられる。

Fig. 2-4 (6) に Sn-57Bi-1Ag の組織を示したが、(c) と示した領域は Sn-Bi-Ag 3 元の微細な共晶組織がみられたが、領域 (d) には、Bi が微細に析出した Sn の初晶が見られた。1 mass% の Ag を含有する Sn-57Bi-1Ag では、初晶として Ag₃Sn が晶出するという報告があるが^{[1.29]、[1.30]}、本実験では Sn の初晶が観察された。この違いは、試験片形状や冷却速度の違いなどにより、初晶の晶出に差が生じたためと考えている。即ち、本実験での試験片作製は、実際のはんだ付けプロセスを模擬して行っていて、Fig. 1-7 の計算状態図^[1.19]に示されるような各温度での平衡状態にまで達しない状況で冷却が進んでいることが、状態図通りの組織にならなかった要因と考えられる。また他に、熔融時にははんだ表面の酸化なども同時に起こり、はんだ中で若干の組成の分布も生じていたことが考えられる。

Sn-70Bi-1Ag の組織を Fig. 2-4 (7) に示したが、Bi の粗大な初晶がみられ、周囲は Sn-Bi-Ag 3 元の微細な共晶組織を示している。

Fig. 2-4 (5) ~ (7) の組織観察結果では、Ag は濃度が低いため明確に観察しにくいですが、Sn-Bi-Ag 3 元状態図^{[1.19]、[1.20]}より、3 元共晶組織部分は、Sn、Bi、Ag₃Sn で構成されていると考えられる。

2. 3. 3 Sn-Bi-Ag はんだの変形挙動

引張試験後の変形し破断した試験片の組織を観察し、初期組織と比較することによって、変形挙動を調査した。始めに、伸びが大きく、比較的変形が大きい Sn-3.5Ag、Sn-57Bi-1Ag、Bi について考察を行う。

Sn-3.5Ag では、引張試験後には、Fig. 2-4 (9) に示したように、Sn 相中にすべり線がみられ、Sn-3.5Ag の変形は、ほぼ純粋な Sn 相内のすべりにより支配されていると考えられる。Sn-Ag 2 元状態図^[2.2]から、Sn 中には Ag は固溶しにくく、Sn 相はほぼ純粋の Sn に近いいため、固溶強化などの影響がなく軟質で、相内変形が可能であったと考えられる。

Sn-57Bi-1Ag は、Bi を多く含有するにもかかわらず、Sn-37Pb に近い、高い伸びを示したが、Fig. 2-4 (6) の引張試験前の組織と、同じ場所を引張試験後に観察した Fig. 2-4 (14) の組織と比較すると、領域 (c) の 3 元共晶組織の部分は、領域 (d) の微細な

Bi が分散して析出している Sn の初晶の部分より明らかに変形が大きいことがわかった。更に領域 (c) では、3 元共晶組織中の Sn 相と Bi 相の粒界において、Sn 相と Bi 相が剥がれるように変形が生じていることがわかる。Fig. 2-5 には、Sn-57Bi-1Ag はんだの他の部分の引張試験後の観察結果を示すが、この結果からも、Bi が微細に分散している Sn 相の初晶部分の変形は少なく、3 元共晶組織中の Sn 相と Bi 相の粒界においてすべり変形が生じていることがわかる。以上から、Bi が細かく析出した Sn 相の初晶は Bi による析出硬化を起こして変形が難しいことから、Sn-57Bi-1Ag はんだが比較的高い伸びであったのは、3 元共晶組織中の Sn 相と Bi 相の粒界でのすべりによる変形が生じやすいことが要因と考えられる。

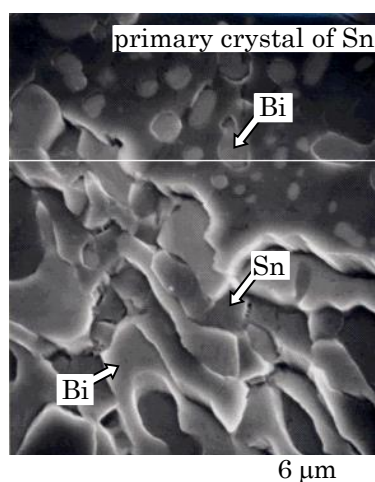


Fig. 2-5 Microstructure of surface of Sn-57Bi-1Ag specimen after tensile test.

100 %の Bi は、Sn-Bi-Ag 系はんだとは異なる変形挙動を示した。まず、Fig. 2-3 に示した引張試験の結果から、Bi 100 %の引張強度は、他のどのはんだよりも低い値を示した。100 %の Bi 試験片の引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を Fig. 2-6 に示すが、試験中に強度が何度も急激に低下したが、破断に至る前に強度が回復する動きが見られた。またこの時、破壊に伴う音も聞こえた。伸びが 12 %を示した試験片では、Fig. 2-4 (16) に示したように、双晶変形と考えられる組織の変化がみられた。また、8 サンプルの伸びの平均値は 23 %であるが、ばらつきが大きく、8 %から 79 %まで分布していた。このばらつきは、引張試験の負荷の方向と、結晶軸の方位に関係すると考えられる。Fig. 2-7 に

引張試験で破断した2つの試験片の破断部を示す。(a)は伸びが79%の試験片であり、破断面と引張試験の負荷の方向との角度は約60°であったが、伸びが9%の試験片(b)の場合には、角度はほぼ90°であった。即ち、伸びの低いBi試験片では、与えられた負荷に対しほぼ垂直に破断する傾向があった。このように、伸び特性によって、破断面と負荷方向との角度が異なる傾向と同様の結果が、単結晶のBi線において報告されている。この報告では、伸びのばらつきは、結晶構造の向きに影響を受けていて、Bi線の長手方向と破断面の角度が57°以下の場合には、高い伸びを有することが示された^[2.6]。今回実施した試験片は多結晶のものであるが、同様の現象が生じていると推測できる。谷中らは、Bi単結晶の塑性変形挙動を調査している。主軸方位により変形機構が異なり、a₁軸方向の負荷では双晶変形が生じ、急激な強度低下と回復が見られたことが報告されていて^[2.7]、本研究のFig. 2-6と同様の現象と考えられる。また、c軸方向の負荷ではすべり変形が観察されたことを報告している^[2.7]。今回作製したサンプルは単結晶ではないため、上記の2つの変形機構が混合しているものと考えられる。即ち、Fig. 2-7(a)では、破断部の観察結果から、すべり変形によるせん断破壊と考えられ、Fig. 2-7(b)では、破面は負荷に対し垂直であり、ほぼ平坦でディンプルは見られず、劈開による破壊が生じていると考えられる。

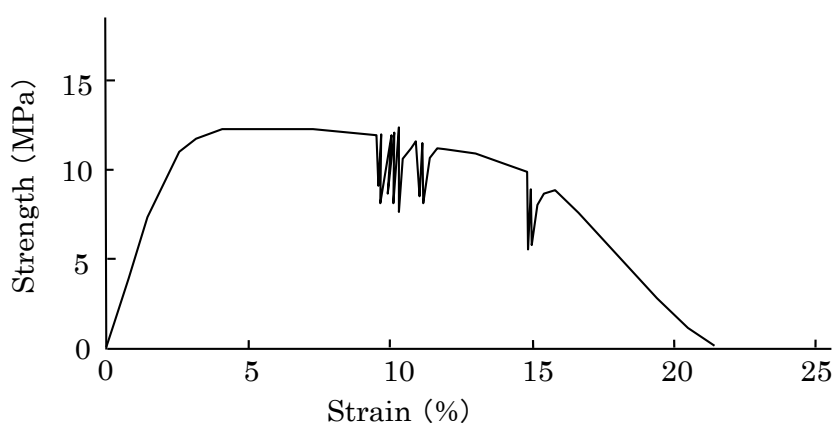


Fig. 2-6 Stress-strain curve of Bi tested at cross head speed of 0.1 mm/min.

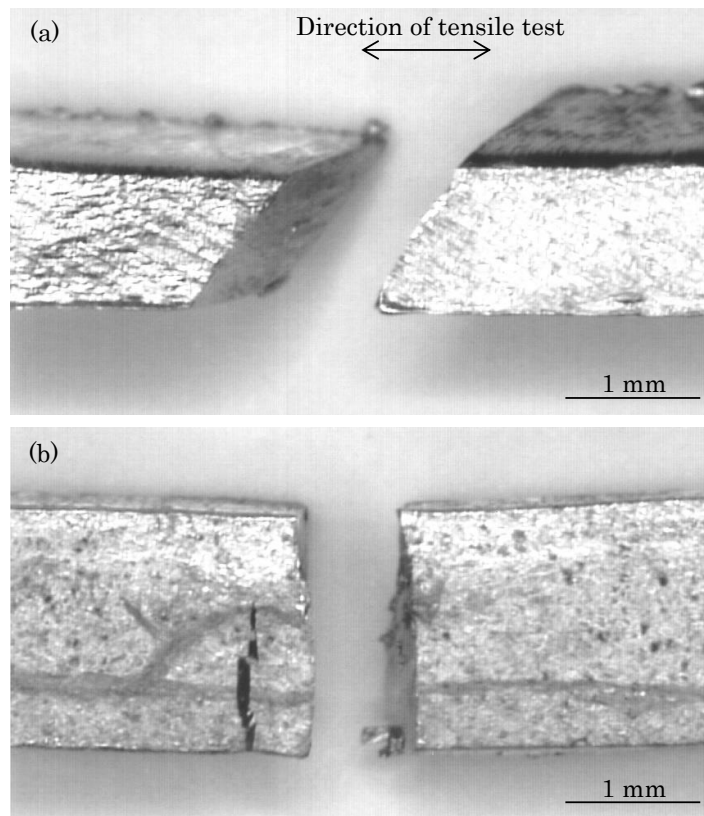


Fig. 2-7 Fractured tensile specimen of Bi.
 (a) Elongation: 79 %, (b) Elongation: 9 %.

次に、Bi 量が 5~32 mass%、および 70 mass%の、伸びがあまり高くない Sn-Bi-Ag はんだの変形挙動について考察を行う。

Sn-70Bi-1Ag の引張試験後の組織を Fig. 2-4 (1 5) に示したが、変形は Bi 相ではなく Sn-Bi-Ag 3 元共晶組織で主に起こっていて、Sn 相と Bi 相の粒界すべりがみられた。従って、Bi 量が 57 mass%を超える Sn-Bi-Ag 系はんだの主な変形の要因は、Sn-57Bi-1Ag と同様に 3 元共晶組織中の Sn 相と Bi 相間の粒界すべりと考えられる。また Sn-57Bi-1Ag と比較して Bi 量が多いため、Bi の初晶が晶出した分、Sn-Bi-Ag 3 元共晶組織の割合が減少し、伸びが低下したと考えられる。引張強度が Sn-57Bi-1Ag、更に Sn 量の多い Sn-32Bi-2Ag 等の他の Sn-Bi-Ag はんだより低いのは、Bi が微細に分散して析出強化される Sn の初晶が晶出せず、Bi の初晶が晶出したためと考えられる。Sn-Bi 2 元状態図^[2.5]、Ag-Bi 2 元状態図^[2.8]より、Bi への Sn、Ag の固溶度は低いことから、Bi の初晶はほぼ純 Bi と考えられる。通常、純金属は合金より柔らかく、また、Fig. 2-3 でも Bi100%での引張強度の値が小さいことから、Bi 初晶の量が増したことにより強度が低下したと考えられる。

Sn-32Bi-2Ag の引張試験後の組織を Fig. 2-4 (13) に示したが、同図中の領域 (a) の Bi が細かく析出した Sn の初晶ではほとんど変形がみられなかったが、領域 (b) の Sn-Bi-Ag 3 元共晶領域では Sn 相と Bi 相 の粒界で大きく変形がみられた。このはんだ組成と Sn-57Bi-1Ag を比較すると、Sn-32Bi-2Ag では Sn-57Bi-1Ag より Bi 含有量が少ないため、変形に寄与する Sn-Bi-Ag 3 元共晶組織の割合が減少し、伸びが Sn-57Bi-1Ag より低くなったと考えられる。また、Sn-57Bi-1Ag より Bi 量が少ないため Sn の初晶の割合が多く、この Sn の初晶は Bi により析出硬化を起こしてほぼ変形に寄与しないため、引張強度が高くなったと考えられる。

Fig. 2-4 (12) には、Sn-15Bi-2.8Ag の引張試験後の組織を示したが、Bi 相に沿って変形がみられるが、Bi 量が Sn-32Bi-2Ag より少ないため、Bi 相の粒界での変形の発生率は低いと考えられる。

Fig. 2-4 (11) と (10) は、それぞれ Sn-10Bi-3Ag と Sn-5Bi-3Ag の引張試験後の組織を示している。Sn 相の周囲に細かい Bi が生成しているが、Sn-15Bi-2.8Ag と比べて更に Bi 量が少ないため、全体の変形への寄与は少ないと考えられる。また、Sn-3.5Ag の場合には、Sn 相内ですべりがみられたが、これらの Sn-10Bi-3Ag と Sn-5Bi-3Ag では Sn 相内の変形はほぼ見られなかった。以上より、Bi 量が 5 mass% から 32 mass% の範囲の Sn-Bi-Ag 系はんだについては、初晶の Sn 相内のすべりによる変形が生じにくく、且つ、Sn-Bi-Ag 共晶組織の割合が少ないことにより Sn 相と Bi 相間の粒界すべりも生じにくいいため、伸びが少なく、引張強度が高くなったと考えられる。

上記のように、引張試験前後の組織を比較することにより、Sn-3.5Ag の変形は Sn 相内のすべりが主であるが、Sn-Bi-Ag 3 元系では、3 元共晶組織中の Sn 相と Bi 相界面での粒界すべりが変形の主要因であることが示唆された。このことから、Sn-Bi-Ag の 3 元共晶組織の生成量と伸びには相間があると推測され、この関係を引張試験結果と平衡状態図より検証することとした。Fig. 2-3 に示した引張試験結果より、伸びの変曲点は Bi 量が約 10 mass% の組成であり、この濃度以上で伸びが上昇した。しかし、Fig. 1-7 に示した Sn-Bi-Ag 3 元系はんだの状態図^[1.19]では、Bi 量が約 20 mass% 以下の組成では Bi は Sn 相中に存在していて 3 元系の共晶組織は生成しないことが示され、伸びが回復し始める Bi 量と共晶組織が生成し始める Bi 量とは一致しないことがわかった。このようなずれが生じているのは、平衡状態図通りの組織の得られる冷却速度と、実際の試験片作製時の冷却速度が異なり、実際の試験片では、コアリングに伴う凝固偏析が生じていることが考えられる^[2.9]。平衡状態図は、液相、固相での拡散が十分に行われるよう完全に平衡状態を保ちながら冷却したとして計算された結果である。Fig. 1-7 に示した Sn-Bi-Ag 3 元系はんだの状態

図[1.19]も、熱力学的計算によって求められている。これに対し、本実験での試験片は、実際のはんだ付けプロセスを模擬して作製して、平衡状態図作製時に比較して冷却速度が速いため、特に固相内での拡散が遅く平衡状態にまで達しない凝固組織となり、計算による状態図からずれが生じていることが予測される。このずれを単純化して Sn-Bi 2 元系はんだの平衡状態図^[2.5]を用いて説明すると、Fig. 2-8 に示すように、平衡状態図では Sn リッチ側の固相線は a で示されるが、冷却速度が速いと Sn 固相内での拡散が遅く、実際には固相線は a' のように Sn リッチ側にずれて、共晶組織が生成する領域が低 Bi 量のはんだ組成にまで広がる。3 元系においても、実際のはんだ付けプロセスのように冷却速度が速く、平衡状態に達していない場合には、Fig. 1-7 (b) に示した固相線が Sn リッチ側にずれて、3 元共晶組織の生成する組成が低 Bi 側に広がったと推測される。

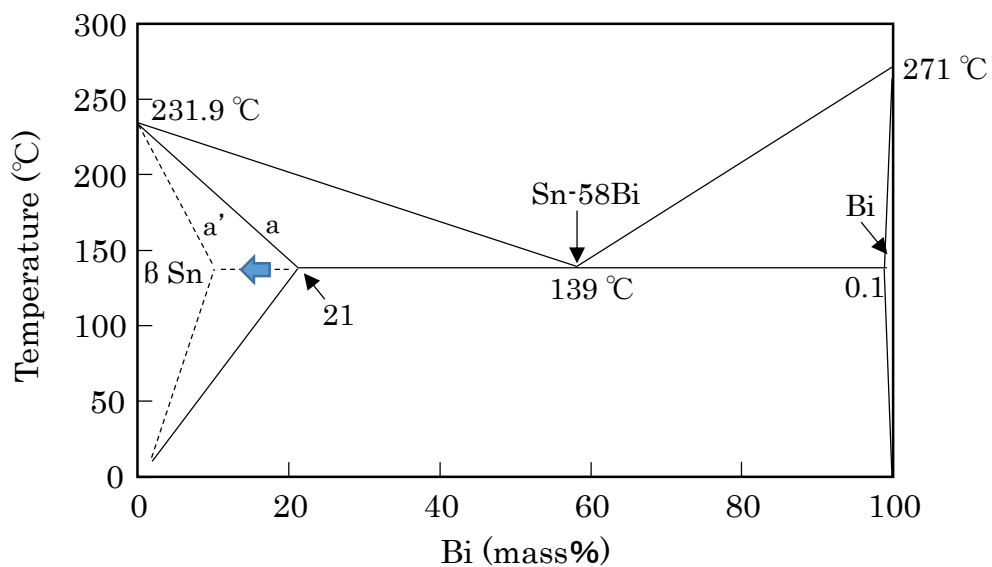


Fig. 2-8 Sn-Bi binary phase diagram with new solid phase line, a', in the case of solder sample formed in usual soldering process.

そこで、引張試験の試験片と同じ冷却速度で作製したはんだを用いて、3元共晶組織の生成量をDSCにより求め、Fig. 2-9に示した。この結果、平衡状態図^[1.19]では3元共晶組織が生成しないBiが20 mass%以下の組成でも、実際には138 °Cで熔融する3元共晶組織が形成されることがわかった。また3元共晶組織が生成し始めるBi濃度は約10 mass%であり、引張試験で伸びが回復し始める変曲点のBi濃度と一致した。更に、Bi量が10~70 mass%の範囲の組成では、Fig. 2-9で得られた共晶組織の生成割合と、Fig. 2-3に示した伸びはほぼ同じカーブを示した。以上より、3元共晶組織の生成量と伸びには相間があることがわかり、Sn-Bi-Ag 3元系はんだは、微細な3元共晶組織の領域で生じるSn相/Bi相間の粒界すべりが変形の主要因であるといえる。

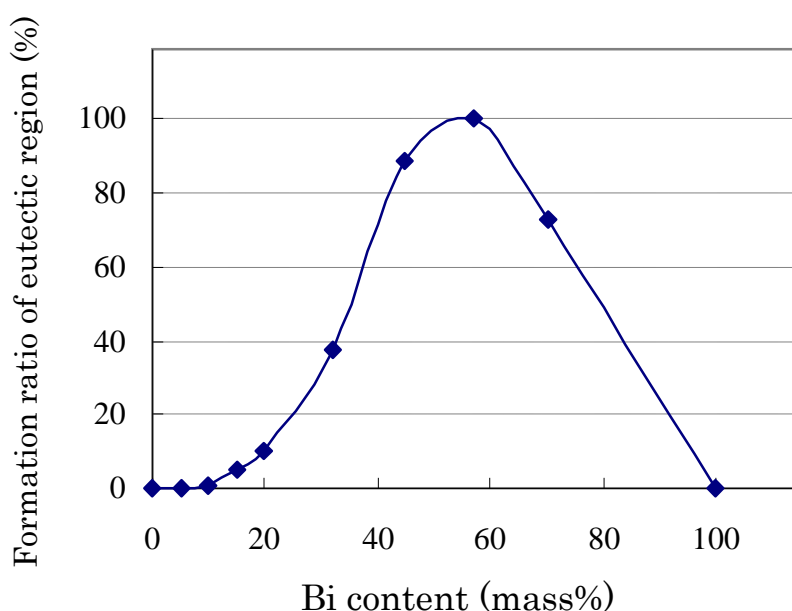


Fig. 2-9 Formation ratio of eutectic region in Sn-Bi-Ag solder.

以上のように、微細な3元共晶組織中のSn相とBi相の界面で粒界すべりが起きやすいため、3元共晶組織の生成量と伸びに相間があるという結果を示したが、この変形モードだけでは、Sn-Bi-Ag 3元系はんだ中のBi量が10 mass%まで増加するにつれて伸びが低下することを説明できない。そこで、このBi添加による伸び低下の原因を調べるために、Sn相の格子定数を調査した。Fig. 2-10には、57 mass%までのBi含有量とSn相の格子定数の関係を示した。Snは正方晶系であるため、a軸、c軸の結果を示した。

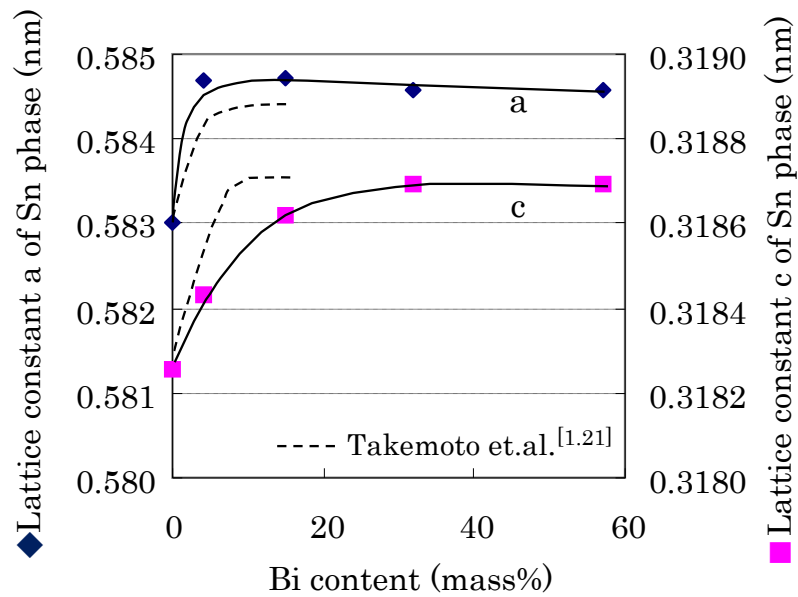


Fig. 2-10 Effects of Bi content on lattice constant of Sn phase formed in Sn-Bi-Ag solder.

Sn-3.5Ag における Sn 相の格子定数は、ICDD (International Center for Diffraction Data) -PDF (Powder Diffraction File) に記載されている Sn 単体の格子定数とほぼ同じ値を示し、格子定数 a は 0.5831 nm、格子定数 c は 0.3182 nm であった。これから、Sn-3.5Ag はんだの Sn 相は、ほぼ Sn 単体であるといえる。Sn-Ag 2 元状態図^[2.2]は、Sn 中の Ag の溶解度が少ないことを示しており、上記の結果と一致している。

次に、Sn-5Bi-3Ag と Sn-15Bi-2.8Ag の Sn 相の格子定数は、Sn-3.5Ag の場合より増加している。Sn-Ag 2 元状態図^[2.2]、Sn-Bi 2 元状態図^[2.5]、Sn-Bi-Ag 3 元状態図^[1.19]では、Sn 中の Ag の溶解度は少なく、Bi の溶解度が大きいことが示されているため、Sn 相中には主として Bi が溶解し、Sn 相は Bi による固溶強化が生じていることがわかる。この結果は、Fig. 2-10 中に点線で図示したが、Bi 量が 15 mass% までの Sn-Bi-Ag はんだの機械的性質に関して評価した、竹本らの結果^[1.21]とほぼ同じ傾向を示した。更に、Fig. 2-10 から、Sn 相の格子定数は、a 軸は Bi 量が 5 mass% を超えた組成、c 軸は Bi 量が 20 mass% を超えるとほぼ一定になることがわかった。これは Sn-Bi 2 元状態図^[2.5]に示される Sn 相中の Bi の最大固溶量は 139 °C で 21 mass% であり、且つ、Fig. 2-8 に示した凝固偏析の影響により最大固溶量が減少していたと考えるても、Sn 相中の Bi が飽和したため、格子定数が一定になったものと考えられる。このため、Bi 量が約 20 mass% 以上の Sn-Bi-Ag はんだにおいては、Sn 相はほぼ同程度に固溶強化を起こしていると考えられる。Fig. 2-4 の (5)、

(6) に示した Sn-32Bi-2Ag、Sn-57Bi-1Ag はんだの初期組織では、初晶の Sn 相中に Bi が細かく析出していて、引張試験後の組織の比較により変形が起りにくいことがわかったが、この Sn の初晶は、上記の結果から固溶強化の影響に加え、析出強化も生じているものと考えられる。Bi 量が 20 mass%以下の Sn-Bi-Ag 系はんだでは、特に Bi 量が 5 mass%以下の組成では Sn 相中への Bi の固溶が少なく、固溶強化の影響が小さいため、比較的高い伸びを示し、Bi 量が増加するほど Sn 相の固溶強化の影響が増して伸びが低下し、強度が上昇したのものと考えられる。

上記の結果を、高尾らによる Sn-Bi 2 元系合金 (Bi 量 : 0~62 mass%) における Bi 量の機械的特性に及ぼす影響を評価した結果^{[1.25]、[1.26]}と比較する。Sn-Bi 2 元合金では、Bi 量が 10 mass%で引張強度が最大となり、Bi 含有量の増加とともに引張強度は低下し、本研究の Sn-Bi-Ag 3 元系はんだの引張強度とほぼ同じ結果であった。高尾らによる Sn-Bi 2 元合金の伸びは、Bi 量が 3~10 mass%で最小となるが、Bi 量が増すと伸びは増加に転じ 30~40 mass%で極大を示し、これ以上の Bi 濃度で伸びは低下した。従って、伸びの低い組成の Bi 量はほぼ一致したが、伸びの極大値を示す Bi 量に違いが見られた。この違いは、Sn-58Bi へ Ag を添加すると Ag₃Sn が組織中に分散し、組織が微細化し延性が改善する傾向があること^[1.28]と関係があると考えられる。即ち、Ag は Sn、Bi 中にほとんど固溶せず、共晶組織中に Ag₃Sn として存在するため、共晶組織の割合が大きくなる Bi が 58 mass%の共晶組成付近で Ag 添加の効果が大きく、伸びが最大となる組成が異なると考えられる。一方、Bi 量の少ない組成で伸びの傾向に良い一致が見られたのは、Sn-Ag 2 元合金の伸びの性質と関係すると考えられる。菅沼らにより報告された Sn-Ag 2 元合金の機械的特性^[2.10]は、Sn に Ag が添加されると引張強度が上昇し Ag 量が 3.5 mass%で最大になるが、この Ag 量が 3.5 mass%の組成の伸びは単体の Sn とほぼ同じであった。即ち、Sn に Ag が 3.5 mass%程度添加されると Sn の粒界に微細な Ag₃Sn が晶出した組織となり、引張強度は上昇するが軟質な Sn 相の変形は阻害せず、伸びの低下には至らなかったと考えられる。従って、Bi 量の少ない組成では、Sn-Bi 2 元系と Sn-Bi-Ag 3 元系であまり違いがなかったと考えられる。高尾らはこの評価より Sn-40Bi を選定し、更に Cu を 0.1 mass% 添加し延性の改善を図っている。また、この Sn-40Bi、Sn-40Bi-0.1Cu の変形メカニズムについても言及していて、初晶の Sn は Bi による固溶強化のため低延性であるが、その周囲の Sn-Bi、Sn-Bi-Cu 共晶部分は Sn の初晶より高い延性を有し、この共晶組成部分ですべり変形が起きることで超塑性的な挙動を示すことを報告している。従って、本研究の Sn-Bi-Ag 3 元系はんだでは、最大の伸びを示す組成は異なるが、変形挙動は、上記の Sn-40Bi、および Sn-40Bi-0.1Cu はんだと類似したメカニズムであることがいえる。

比較として、Fig. 2-3 で良好な伸びがみられた Sn-37Pb について、変形挙動を調べるため、引張試験前後の組織変化を観察した結果を Fig. 2-11 に示した。Sn-37Pb は Sn-Pb 2 元合金の共晶組成であり、組織は、薄い灰色の Pb 相と濃い灰色の Sn 相の 2 つの相からなる。引張試験後の組織観察から、変形は Sn 相と Pb 相界面でのすべりも見られるが、Sn 相、Pb 相両方の内部を通る大きいすべり線も見られ、変形は Sn 相と Pb 相の内部でも生じているものと考えられる。北村らは Sn-37Pb の変形について報告している^[2.11]、変形初期においては微細な共晶組織の塊であるコロニーの境界、および、ラメラ相内での Sn、Pb 相界面でのすべりの他に、Sn 相内での粒内変形も見られることを示している。このように、Sn-37Pb では、Sn 相、Pb 相の粒界以外でも変形が可能であり、伸びが良好で、且つ、引張強度も低いといえる。

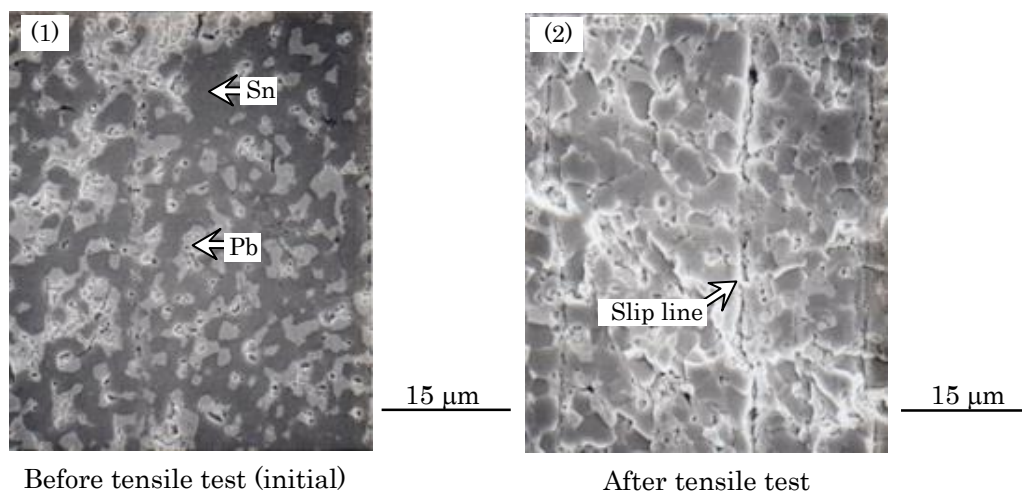


Fig. 2-11 Deformation behavior of Sn-37Pb solder in tensile test.

ここで、Sn-37Pb はんだの共晶組織中の Sn 相、Pb 相間の粒界すべりより、Sn-Bi-Ag 系はんだの共晶組織中の Sn 相と Bi 相間の粒界すべりの方が顕著に見られた。これは、Sn 相/Pb 相の粒界強度と Sn 相/Bi 相の粒界強度に差があるのではないかと推測している。即ち、Sn-Pb 2 元合金では、共晶温度の 183 °C において、Sn 相に Pb は 19 mass% まで固溶し、Pb 相に Sn は 2.5 mass% まで固溶する^[2.12]。従って、Sn 相/Pb 相粒界に位置する Sn 原子は Pb 相に拡散でき、且つ、Pb 原子も Sn 相中に拡散できるため、相互に拡散しやすい状況にある。これに対し、Ag は添加量が微量なため除いて考えるが、Sn-Bi 2 元合金

では、Sn 相には Bi は 21 mass%まで固溶するが、Bi 相には Sn は 0.1 mass%しか固溶できない^[2,5]。従って Sn 相/Bi 相界面の Bi 原子は Sn 相には拡散しやすいが、Sn 原子は Bi 相に拡散することは難しいと予測される。従って原子が相互に拡散しやすい Sn/Pb 相界面の粒界強度は、片方の原子しか拡散しにくい Sn 相/Bi 相間の粒界強度より高いことが予測され、これが Sn-Bi-Ag はんだの方が共晶組織内で粒界すべりが顕著にみられた要因と考えている。

上記の検討結果に基づき、Sn-Bi-Ag はんだの変形挙動を、以下にまとめる。

- 1) Sn-3.5Ag はんだでは、変形は、固溶強化が生じていない軟質な Sn 相内のすべりにより支配される。
- 2) Sn-57Bi-1Ag はんだでは、3 元共晶組織中の Sn 相と Bi 相の界面の粒界すべりにより変形が生じる。
- 3) Bi 量が 5~32 mass%の Sn-Bi-Ag はんだでは、初晶の Sn 相は Bi により固溶強化され Sn 相内での変形は生じにくい。Bi 量が増すと Sn 相中に Bi が微細に析出し、析出強化の影響も生じる。加えて Sn-Bi-Ag 3 元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く、結果として変形が起こりにくくなり、伸びが低い。また Bi により固溶強化、析出強化された硬質な Sn 初晶の影響で、高い引張強度を示す。
- 4) Bi 自体の変形挙動は Sn-Bi-Ag はんだとは異なり、双晶変形が生じる。

以上より、Bi による Sn 相の固溶強化の影響が少ない Bi 量が 5 mass%以下の Sn-Bi-Ag はんだおよび 3 元共晶組織の割合が最も大きい Bi が 57 mass%付近の Sn-57Bi-1Ag はんだが伸びが比較的高く、変形能を有することから、低ひずみ速度の負荷が生じる電子機器のはんだ接合部に適用できる可能性があることがわかった。これらの結果を、Fig. 2-12 に模式的に示した。

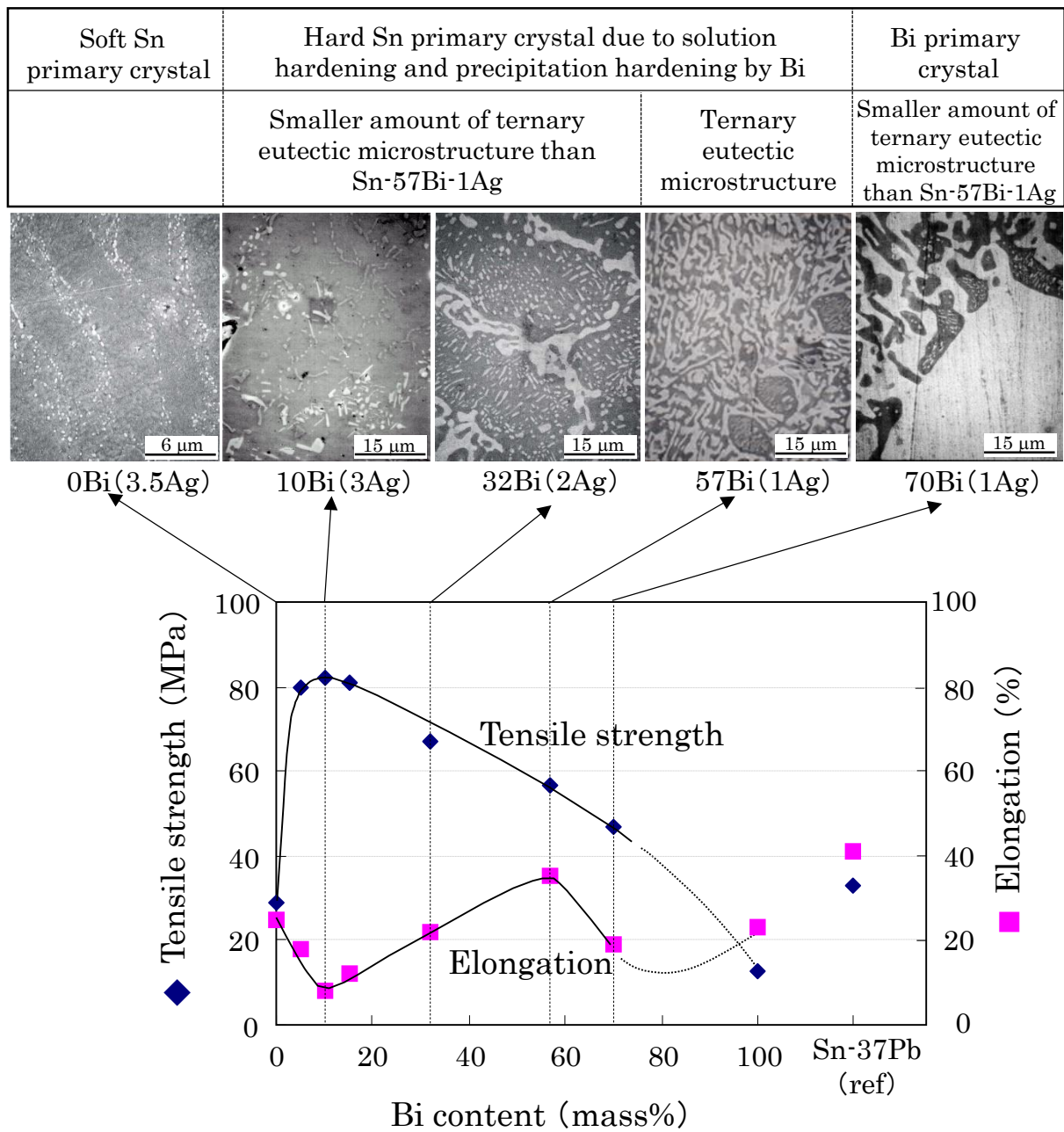


Fig. 2-12 Deformation mechanism of Sn-Bi-Ag solder.

2. 4 Sn-57Bi-1Ag はんだの組織変化と機械的性質

2. 3 より、Sn-Bi-Ag 3 元はんだで高い伸びを示したのは、Bi 量が 5 mass% 以下の Sn-Bi-Ag はんだ、および共晶組成付近の Bi 量が 57 mass% の Sn-57Bi-1Ag はんだであった。しかし、Bi 量が 5 mass% 以下の Sn-Bi-Ag はんだは、液相線温度が約 215 °C 以上であり、融点が高い。このため、融点が 138 °C で低温での接合が可能な Sn-57Bi-1Ag はんだに着目し、更に機械的性質等の調査を行うこととした。

通常、電気製品は使用中に通電されるため、電子回路基板のはんだ接合部は稼働時に温度が上昇する。温度の上昇幅は、製品や使用環境、使用時間によって大きく異なるが、パソコンなどの電子機器では 60 °C 程度までは上昇するといわれている。金属材料においては、一般的に、融点の絶対温度 (T_m) の半分以上の温度になると原子の拡散が容易になり、強度が低下し、クリープ破壊などが生じやすいことが知られている^[2.13]。Sn-57Bi-1Ag はんだの融点は 138 °C であり、はんだ付けは 170 °C 程度以上の温度があれば可能で低温接合のメリットがあるが、このはんだの融点の絶対温度 (T_m : 411 K) の半分の温度 ($1/2 T_m$: 205.5 K) は -67.5 °C であり、室温の環境においてさえこの拡散が容易となる温度を超えている。従って、実使用時に接合部の温度が上昇した場合、組織が更に大きく変化し、機械的性質も影響を受けることが考えられる。2. 3 の検討から、Sn-57Bi-1Ag はんだが高い伸び率を示したのは、はんだ組織は、局所的に Sn の初晶が見られるものの、ほぼ大部分が微細な Sn-Bi-Ag 3 元共晶組織からなっていて、この共晶組織中の Sn 相と Bi 相との間で粒界すべりが起こりやすいことが要因となっていた。このため、実使用時にはんだ組織が粗大化すると変形メカニズムが変化し、機械的性質が影響を受けることが予測された。これまでの研究では、Sn-Bi 共晶はんだについて、高温放置による硬度の変化などの報告は行われているが^{[2.14]~[2.16]}、Sn-57Bi-1Ag はんだの高温での組織変化と、変形メカニズムへの影響までは明らかになっていない。そこで、125 °C までの高温放置を行い、組織学上の見地から変形メカニズムを明らかにし、機械的性質への影響について調査を行うこととした。

2. 4. 1 組織変化測定方法

供試材として、2. 2で用いたものと同じ引張試験片を用いた。この試験片について、65 °Cの高温槽で1000、2500時間、および、90、125 °Cの高温槽で1000、2500、7500時間放置し、取り出した。それぞれの条件で放置した試験片の組織について、SEMにより、ランダムに選んだ3箇所について組織を撮影し、各写真において6本の線を引き、Fig. 2-13に示すように、その線を通るSn相とBi相の長さを計測した。これらの測定数はそれぞれの高温放置条件で約100点とし、その平均値を求めた。

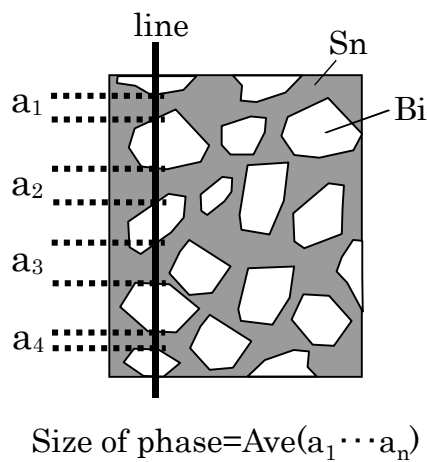


Fig. 2-13 Schematic representation of measurement of size of Sn phase.

2. 4. 2 Sn-57Bi-1Ag はんだの組織変化の機械的性質に及ぼす影響

Fig. 2-14 に、高温放置によって粗大化した Sn-57Bi-1Ag はんだの組織を示した。Fig. 2-14 (a) は初期の組織であり、(b) は同じ個所について、90 °Cで2500時間放置後に観察した組織を示す。薄い灰色の部分が Bi 相であり、濃い灰色の部分が Sn 相であるが、(b) より、Sn 相、Bi 相ともに粗大化がみられた。そこで、各条件においてそれぞれの相のサイズを Fig. 2-13 に示したように計測し、Sn 相の粒径の変化を Fig. 2-15 に示したが、Sn 相は放置温度、放置時間に伴い、粗大化していることが確認された。この粗大化は、系における各相の総界面面積の減少による系全体のエネルギーの低下を駆動力として進行するが^[2.17]、これ以外に、Sn-Bi-Ag 系はんだでは、Sn-Bi 2元状態図^[2.5]より Sn 相への Bi の溶解量が温度によって変化するため、高温放置中に各温度における平衡状態へ移行するため Bi の Sn 相への固溶が起これ、組織変化が生じやすかったものと考えられる。

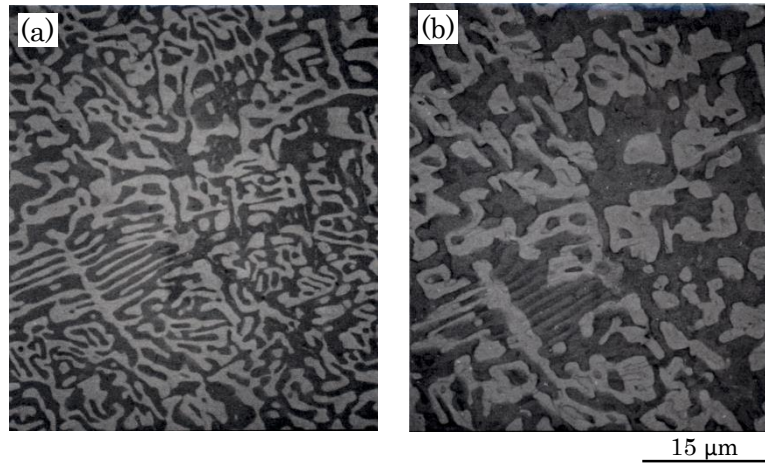


Fig. 2-14 Microstructures of Sn-57Bi-1Ag.

(a) Initial.

(b) After annealing at 90 °C for 2500 h.

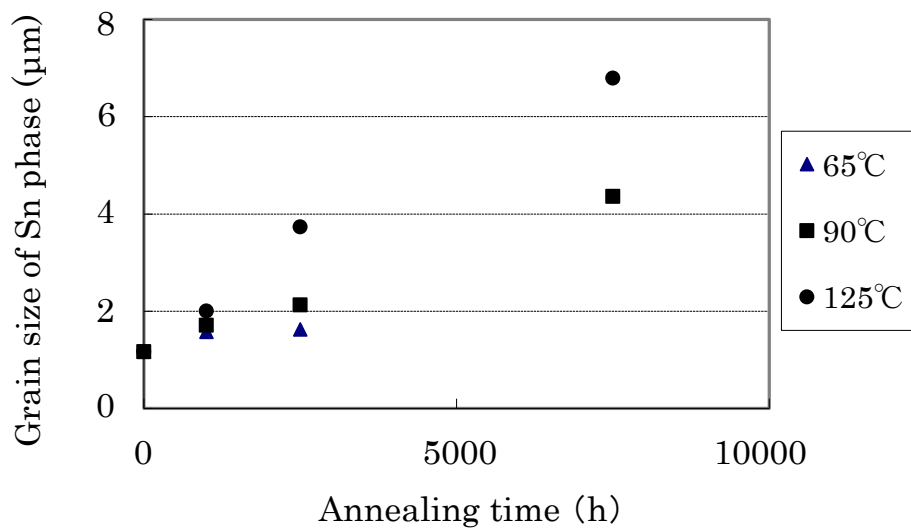


Fig. 2-15 Change in size of Sn phase of Sn-57Bi-1Ag solder with annealing.

次に、各条件で高温放置を行った Sn-57Bi-1Ag はんだについて、引張試験を行い、Fig. 2-15 に示した Sn 相の平均粒径に対して引張強度、伸びをプロットした結果を、Fig. 2-16 に示す。この結果、Sn 相の平均粒径が約 2 μm までは引張強度は若干上昇し、伸びは低下したが、Sn 相の粒径が約 2 μm を超えて粗大化するにつれ、引張強度は若干減少し、伸びは上昇することがわかった。そこで、このように粗大化した Sn-57Bi-1Ag はんだにおいても、高温放置前の微細な組織を有する初期のはんだと同等以上の伸びを示す理由を調べるために、引張試験前後の組織観察を実施した。その結果を、Fig. 2-17 に示す。図は、90 $^{\circ}\text{C}$ で 7500 時間放置した試験片の観察結果であり、(a) は引張試験前の組織を示している、(a) と同じ個所について引張試験後に観察した結果を、(b) に示した。これから、変形は粗大化後のはんだにおいても 3 元共晶組織中の Sn 相と Bi 相の粒界で生じていた。且つ、Sn の初晶は Bi による固溶強化、析出強化の影響により変形が見られず、変形のメカニズムははんだ凝固初期の状況と同じであることがわかった。しかし、Fig. 2-17 (c) に示したように、Bi 相中にもすべりが見られた。これは、Sn-Bi、Ag-Bi 2 元状態図^{[2.5], [2.8]}より、Bi 相中への Sn、Ag の固溶量が限られていて、Bi はほぼ純 Bi の状態であるため、固溶強化、析出強化等が生じていないことによる。従って、粗大化したことにより Bi 相内の変形が全体の変形にも寄与できるようになったと考えられる。

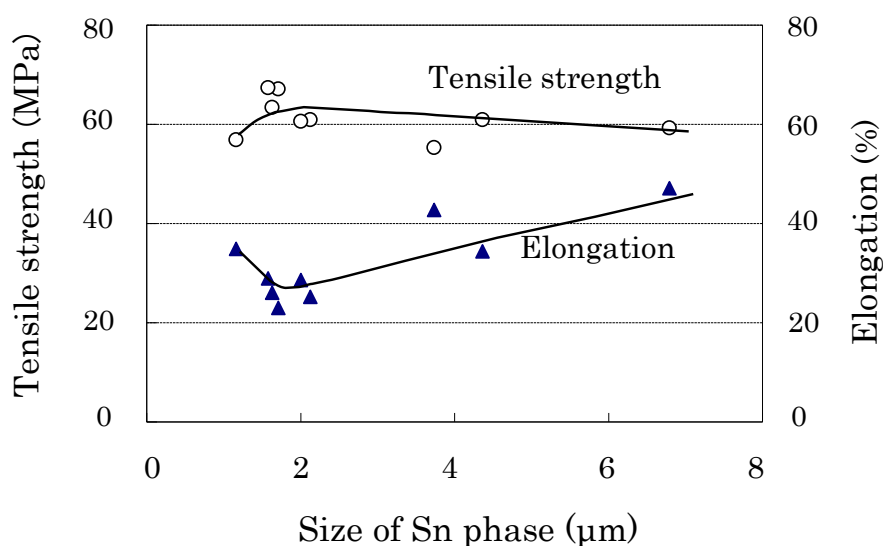


Fig. 2-16 Change in tensile strength and elongation with size of Sn phase.

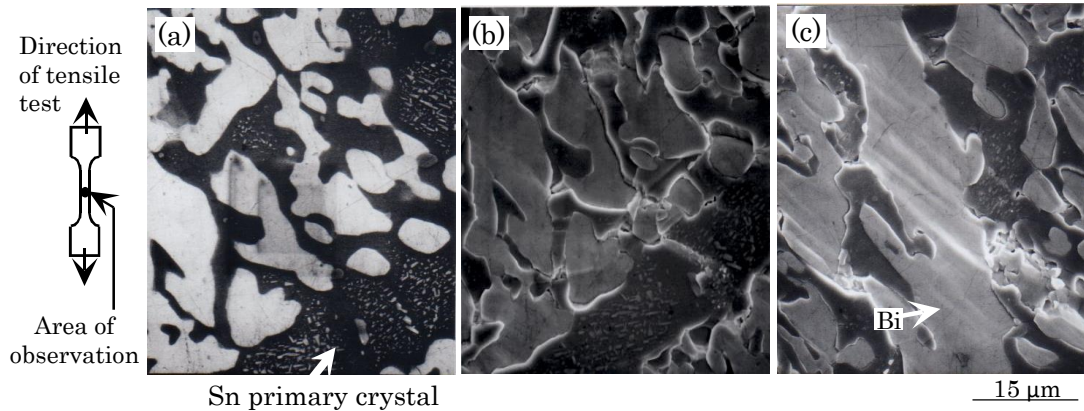


Fig. 2-17 Change in microstructure of Sn-57Bi-1Ag annealed at 90 °C for 7500 h by tensile test.

(a) Before tensile test.

(b) After tensile test (same area with (a)).

(c) Another area after tensile test.

胡らは Sn-Bi 2 元共晶はんだにおける高温放置条件と硬度の変化を報告していて、凝固後の Sn-Bi 共晶はんだでは、Bi 相内には状態図より多い Sn が固溶しているが、100 °C の高温放置中に粗大化する過程で Bi 相から Sn が排出され、本来のほぼ純 Bi の状態に変化した結果が示されている。また Sn-Bi 2 元状態図から、100 °C では Sn 相中の Bi の溶解量が室温の場合より増すため、高温放置の初期において、Sn 相中への Bi の固溶が生じることも報告している。上記の Bi 相の変化と Sn 相内の変化は、Sn 相内の変化の方が高温放置の初期の段階で生じている [2.14]・[2.15]。また、Miyazawa らも急冷した Sn-Bi 共晶はんだについて高温放置の機械的性質への影響を検討していて、100 °C での高温放置によって Sn 相内の Bi 固溶量の増加が見られ、固溶強化により硬度の上昇につながったという報告がある [2.16]。

上記の結果は Ag を含まない Sn-Bi 共晶はんだの例で、且つ冷却速度も異なっている試験片の検討結果であるが、今回作製した Sn-57Bi-1Ag はんだの試験片でも同様の現象が生じているものと考えられる。即ち、Sn-57Bi-1Ag の高温放置による機械的性質の変化において、まず Sn 相が初期から約 2 μm 程度に粗大化した場合に伸びが低下したのは、Sn-Bi

状態図^[2.5]から高温では Sn 中への Bi の溶解量が増加するため、Sn 相中へ Bi の固溶が進み、固溶強化の影響が増したためと考えられる。この Sn 相中への Bi の固溶は平衡状態に達すると一定になり、固溶強化の影響も安定すると考えられる。Sn 相が約 2 μm 以上で伸びが回復したのは、状態図で示される平衡状態からのずれにより Sn を若干含んでいた Bi 相がほぼ純 Bi へ変化したことにより Bi 相内での変形も可能となっていること、および、組織全体の粗大化により伸びが回復する傾向にあったものと考えられる。この変化を Fig. 2-18 に纏めて示した。

以上より、Sn-57Bi-1Ag はんだは、Bi が多いため脆性的であり、且つ融点が低く、実使用時の組織変化の影響で機械的性質として、特に伸び特性が低下すると予測されていたが、125 °C までの高温放置後においても、伸びは初期に若干低下するがその後回復し、良好な伸び特性を維持することが明らかになった。従って、このはんだは、実製品の電極間の接合材料として使用できる可能性があることがわかった。

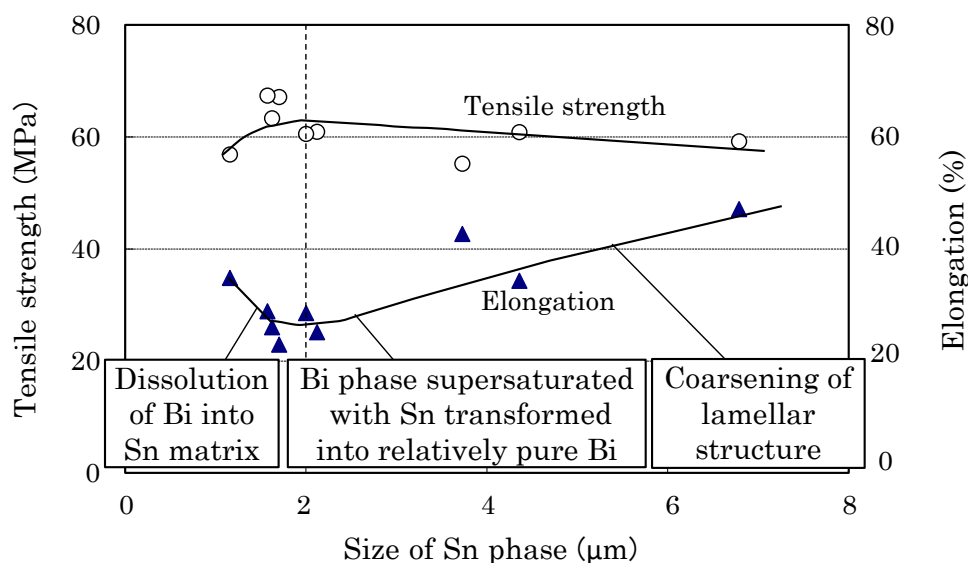


Fig. 2-18 Schematics of mechanical properties and microstructure change as a function of size of Sn phase in Sn-57Bi-1Ag annealed at temperatures between 65 °C and 125 °C.

2. 5 結言

環境、人体への影響を考慮した環境対応型実装技術を実現するため、Sn-Bi-Ag系鉛フリーはんだに着目し、機械的性質について検討を行った。Biは一般的に脆い材料であると言われているため、実製品のはんだ付けに適用するには、Sn-Bi-Ag系はんだの機械的性質へのBiの及ぼす影響を明らかにする必要がある。このため、特に接合信頼性に影響を与える伸びおよび変形のメカニズムに着目し、Biの影響を調査した。主な結果を要約すると、以下の通りである。

(1) Sn-Ag共晶はんだにSn-AgおよびBi-Ag2元共晶点からSn-Bi-Ag3元共晶点に向かう液相面に沿ってBiを70 mass%まで添加したSn-Bi-Ag3元はんだにおいては、Bi量が10 mass%付近で引張強度が最大となり、10 mass%以上のBi添加で引張強度は一様に減少した。

(2) Sn-Ag共晶はんだにBiを添加すると伸びは低下し、10 mass%で最小となるが、その後伸びは回復し、57 mass%付近で最大となった。Bi量が57 mass%を超えると再度伸びは低下した。

(3) Sn-Ag共晶はんだの変形は、軟質なSn相中のすべりによって支配され、Biを57 mass%含むSn-57Bi-1Agでは、Sn-Bi-Ag3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。Sn-Bi-Ag3元はんだの変形は、軟質なSn相の割合と、Sn-Bi-Ag3元共晶組織の割合に影響を受ける。

(4) 通常のはんだ付け工程で得られる凝固はんだのSn-Bi-Ag3元共晶組織は、冷却速度の違いから、Sn-Bi-Ag平衡状態図で示される組成とずれが生じることがわかった。このため、実際のはんだ付けとほぼ同じ冷却速度で作製した凝固はんだの熱解析により、Sn-Bi-Ag3元共晶量と伸びに相間があることを明らかにした。

(5) Bi量が5~32 mass%のSn-Bi-Agはんだでは、初晶のSn相はBiにより固溶強化されSn相内での変形は生じにくい。Bi量が多い場合にはSn相のBiによる析出強化も加わる。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く、結果として変形が起こりにくく、伸びが低い。またBiにより固溶強化、析出強化された硬質なSn相の影響で、高い引張強度を示す。

(6) Bi自体の変形挙動はSn-Bi-Agはんだとは異なり、双晶変形が生じる。

(7) 以上より、BiによるSn相の固溶強化の影響が少ないBi量が5 mass%以下のSn-Bi-Agはんだ、および、3元共晶組織の割合が最も大きいSn-57Bi-1Agはんだが、電子機器のはんだ材料として適用できる可能性を有することがわかった。このうち、低温接合可

能であるのは、融点が 138 °C の Sn-57Bi-1Ag である。

(8) Sn-57Bi-1Ag はんだは、高温放置により粗大化が顕著に見られ、高温放置初期で、伸びの低下が見られたが、その後粗大化が進むと伸びは回復した。

(9) Sn-57Bi-1Ag は粗大化が生じても、変形メカニズムは初期の場合と同じであり、Sn の初晶部分は Bi の固溶強化、析出強化により変形せず、Sn-Bi-Ag 共晶組織中の Sn 相と Bi 相の界面での粒界すべりによって変形が生じる。従って、Sn-57Bi-1Ag はんだは、125 °C までの高温放置後も良好な延性を維持することが明らかになり、実製品の電極間の接合材料として使用できる可能性を示した。

参考文献

- [2.1] 松重和美, “環境対応型鉛フリーはんだ,” コロナ社, pp. 23-39, 2009.
- [2.2] M. Hansen and K. Anderko, “Constitution of Binary Alloys, Second edition,” McGraw-Hill Book Company, New York, pp. 52-54, 1958.
- [2.3] 宮内喜子, 江坂久雄, 篠塚計, “凝固中断実験による Sn-Ag 系合金の凝固過程の解析,” 日本金属学会誌, Vol. 73, No. 9, pp. 732-741, 2009.
- [2.4] T. Kobayashi, J. Tanaka, S. Hayashi, T. Takashima and T. Narita, “Effect of Cooling Rates on Microstructures of Binary Sn-Ag Solder,” Proceedings of 2001 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), pp. 66-71, 2001.
- [2.5] M. Hansen and K. Anderko, “Constitution of Binary Alloys, Second edition,” McGraw-Hill Book Company, New York, pp. 336-339, 1958.
- [2.6] G. Motoyasu, H. Kadowaki, H. Soda and A. McLEAN, “The Characteristics of Single Crystal Bismuth Wires Produced by the Ohno Continuous Casting Process,” J. Materials sciences, Vol. 34, pp. 3893-3899, 1999.
- [2.7] 谷中勇一, 苅谷義治, 渡邊裕彦, 外菌洋昭, “Bi 単結晶の塑性変形挙動とその機構,” Proc. of 22nd Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”, pp. 45-48, 2016.
- [2.8] M. Hansen and K. Anderko, “Constitution of Binary Alloys, Second edition,” McGraw-Hill Book Company, New York, pp. 10-11, 1958.
- [2.9] 須藤一, 田村今尾, 西澤泰二, “金属組織学,” 丸善株式会社, pp. 68-69, 1972.
- [2.10] 菅沼克昭, “はじめての鉛フリーはんだ付けの信頼性,” 工業調査会, pp. 50-54, 2005.
- [2.11] 北村辰雄, 菊池潮美, 小岩昌宏, “Sn-Pb 共晶合金凝固材の不均一変形と動的再結晶,” 材料, Vol. 40, No. 448, pp. 15-20, 1991.
- [2.12] M. Hansen and K. Anderko, “Constitution of Binary Alloys, Second edition,” McGraw-Hill Book Company, New York, pp. 1106-1109, 1958.
- [2.13] 荘司郁夫, 小山真司, 井上雅博, 山内啓, 安藤哲也, “機械材料学,” 丸善出版株式会社, pp. 112-113, 2014.
- [2.14] 胡佳寧, 田中大之, 宗形修, 田中稔孫, 成田敏夫, “Sn-Bi 共晶合金の時効処理による組織と硬さに関する研究,” Proc. of 5th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, pp. 409-414, 1999.

- [2.15] J. N. Hu, H. Tanaka and T. Narita, "Aging Behavior of a Sn-Bi Eutectic Solder at Temperatures between 233 and 373 K," *Materials Transactions*, Vol. 42, No. 5, pp. 769-775, 2001.
- [2.16] Y. Miyazawa and T. Ariga, "Influences of Aging Treatment on Microstructure and Hardness of Sn-(Ag, Bi, Zn) Eutectic Solder Alloys," *Materials Transactions*, Vol. 42, No. 5, pp. 776-782, 2001.
- [2.17] 莊司郁夫, 小山真司, 井上雅博, 山内啓, 安藤哲也, "機械材料学," 丸善出版株式会社, pp. 74-75, 2014.

第3章 Sn-57Bi-1Ag はんだの実用化検討

3.1 緒言

2章より Sn-Bi-Ag 3元系鉛フリーはんだについて、特に伸びに着目して機械的性質を評価した結果、融点が 138 °C の Sn-57Bi-1Ag (mass%) はんだは、伸びが良好であり、また高温放置後も延性を維持することから、実製品の電極間の低温接続材料として使用できる可能性があることがわかった。そこで、このはんだの実用化に向けて、どのような製品の接合部のはんだとして適するかを調べるために、以下の項目を検討し、適用可能条件を明確化することを目的とした。

まず、Sn-57Bi-1Ag では融点が 138 °C と低融点であるため、原子の拡散が速くなりクリープ破壊が生じやすい融点の絶対温度 (T_m : 411 K) の半分の温度 ($1/2 T_m$: 205.5 K (即ち -67.5 °C)) を室温環境においてさえ超えている。2章において、125 °C までの高温放置であれば粗大化による組織変化があっても基本的な延性の低下はみられないことがわかったが、本章では、どの温度域までであれば、従来の Sn-Pb はんだの接合部と同等以上のクリープ強度を有するかを、リード接合部を用いて検討することで、使用上限温度を求めることとした。また反対に、使用下限温度を求めるため、低温での機械的性質について検討を行った。

第2に、Sn-Bi 2元共晶組成の Sn-58Bi (mass%) は、ひずみ速度依存性が大きいことが知られている^{[3.1]~[3.3]}。従って、Sn-57Bi-1Ag においても同様の性質を有し、適用が難しい条件があると推測される。このため、ひずみ速度を変えて、この現象を調査した。また、携帯機器のような製品では、落下時に衝撃のような負荷が生じる場合があり、衝撃負荷による影響についても検討を行った。

上記の2つの観点から、Sn-57Bi-1Ag はんだの適用可能条件を明確化する。次にこの条件の範囲にある接合形態において、実際に製品試作を行い、温度サイクル負荷により接合部の信頼性を評価した。接合部のクラックの進展状況を調査し、FEM 解析によるひずみ量と接合部の寿命との関係を明らかにして、従来の Sn-37Pb (mass%) はんだの場合と比較を行うことを目的とした。

3. 2 Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の使用上限温度および下限温度の検討

はんだ接合部の信頼性を確保するためには、使用するはんだ合金の力学特性を理解する必要がある。通常、金属材料の室温における変形は、応力のみ依存し、時間に依存しないが、金属材料の融点が低い場合には、熱活性化の助けで時間依存型のクリープ変形を起こすようになる^[3.4]。即ち、環境温度が、融点の絶対温度 (T_m) の 1/2 以上の温度になるとクリープ変形が起こりやすいことが経験的に言われているが、本研究で着目した Sn-57Bi-1Ag はんだは融点が 138 °C ($T_m = 411$ K) と低く、室温環境でも上記の融点の絶対温度の 1/2 を超えるため、クリープ変形が生じやすいことが懸念される。はんだ材料はこのような環境下においても、電子部品の接合部を、電気的、且つ機械的に接続し続けなくてはならない。このため、使用上限温度を求めるため、はんだ材料およびはんだ接合部のクリープ特性に関して、検討を行った。

これまで、Sn-Bi 2 元系の共晶組成である Sn-58Bi のクリープ強度について、調査が行われている。Mei らによる検討では、プリント基板上の Cu に接続した低融点はんだについてクリープ強度の評価が行われていて、65 °C では、Sn-58Bi はんだは定常クリープ速度が遅く、Sn-37Pb の約 1/10、Sn-52In (mass%) の約 1/1000 であり、これらの 3 つのはんだの中では、Sn-58Bi はんだのクリープ耐性が優れることが報告されている^{[3.5]、[3.6]}。また Jin らによる検討では、100 °C における Sn-58Bi はんだのクリープ耐性は、Sn-37Pb はんだより高く、Sn-58Bi に 2.5 mass% の Fe を添加すると更にクリープ耐性が向上することが報告されている^[3.7]。

荻谷らは、Sn-57Bi (mass%) はんだのクリープ強度を、Sn-37Pb、Sn-3Ag-0.5Cu (mass%) はんだと比較している^{[3.4]、[3.8]、[3.9]}。クリープ試験は、実際の接合部の組織と同等になるように、ゲージ長さが 2 mm、ゲージ直径が 0.5 mm の微小試験片を用いていて、室温 (< 融点の絶対温度 (T_m) $\times 0.6$) と高温 (\equiv 融点の絶対温度 (T_m) $\times 0.85$) の 2 条件で実施している。尚、室温での比較は同じ 25 °C で実施しているが、高温での評価は、Sn-57Bi は融点が低いので 75 °C で実施し、他の 2 つのはんだの 125 °C での試験結果と比較している。この結果を Fig. 3-1 に示すが、室温の 25 °C では、同じ応力におけるクリープ速度は Sn-57Biの方が Sn-37Pb、Sn-3Ag-0.5Cu よりも小さく、クリープ強度に優れていた。高温でも、試験温度は異なるが、ほぼ Sn-57Bi が他の 2 つのはんだよりクリープ強度が優れている結果となった。また、この Fig. 3-1 の結果から得られたそれぞれの直線の勾配に違いがあることがわかった。クリープ変形の記述には、一般的な方法として、定常クリープ速度と応力がべき乗則に従う以下の式 (Norton 則) が用いられる。

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A \sigma^n \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は定常クリープ速度、 σ は応力、 n は応力指数、 A は材料定数を示している。Fig. 3-1 で直線の勾配が異なるというのは、(1) 式において、応力指数 n の値が異なることを示していて、Sn-3Ag-0.5Cu は図中に記載されているように、低温、高温ともに $n = 9 \sim 10$ であった。これは、Sn-3Ag-0.5Cu は Sn の母相に Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 が粒子状に分散した組織であり、析出・粒子分散強化機構が高温の 125 °C でも働いていることを意味している。一方、Sn-37Pb、Sn-57Bi では、室温では低ストレス側で応力指数が約 5、および高温では応力指数が 2~3 と低くなっている。応力指数が 5 では純金属の変形機構に近く、応力指数が 2 であるときは粒界すべりによる変形が支配的であることが一般的にわかっている^[3.9]。以上のように、Sn-57Bi は高温（ \div 融点の絶対温度 (T_m) $\times 0.85$) でも良好なクリープ耐性を有する。また、低温の Sn-37Pb、Sn-57Bi、高温の Sn-57Bi では、応力が高くなると応力指数が変わり、クリープ変形のモードが変化していることが推測できる。

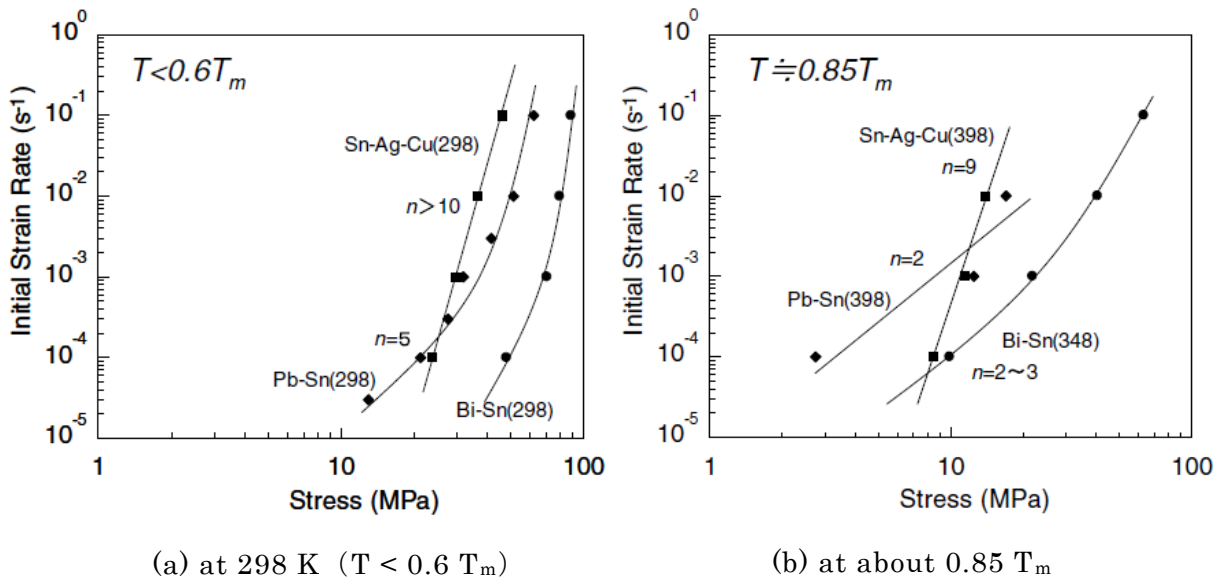


Fig. 3-1 Initial strain rate as a function of stress for eutectic solder alloys.

(a) at 298 K (25 °C) ($T < 0.6 T_m$) , (b) at about $0.85 T_m$ ^[3.8].

上記のように Sn-Bi 共晶組成のクリープについてはこれまでに様々な評価がなされているが、Sn-57Bi-1Ag については、特に機械加工の影響のない試験片を用いたクリープ強度などはあまり議論されていない^[3.10]、^[3.11]。そこで、通常のはんだ付け条件に近い試験片を

用い、はんだ材自体のクリープ強度およびはんだ接合部のクリープ強度を求め、使用上限温度を求めることとした。

3. 2. 1 はんだおよびはんだ接合部のクリープ試験方法

Sn-57Bi-1Ag はんだのクリープ特性について、Fig. 2-1 に示した試験片断面が 1 mm×2 mm の引張試験片を用い、評価を行った。試験片の作製方法は、2. 2. 1 に示した通りである。試験温度は 55、90、125 °C の 3 条件であり、0.2~4 kgf の荷重を負荷し、破断までの時間を計測した。

はんだ接合部のクリープ試験の模式図を Fig. 3-2 に示した。試験片はガラスエポキシ材料のプリント配線板上に形成した Cu 電極に、Cu 素材のリードをはんだ付けしたものである。この Cu リードには、Ni めっき (約 2 μm)、その表面に Au めっき (約 0.1 μm) を施してある。Cu リードの幅は 3 mm であり、接合部の面積は 9 mm² とした。この評価は Sn-57Bi-1Ag はんだと Sn-37Pb について行い、はんだペーストを用いてプリント配線板上に各組成のはんだを供給し、Cu リードを搭載し、酸素濃度を約 100 ppm に制御した窒素リフロー炉を用いてはんだ付けを行った。はんだ付けは、予熱を Sn-57Bi-1Ag はんだでは 100 °C、Sn-37Pb はんだでは 150 °C で約 90 秒間行い、その後の本加熱は、最高温度が Sn-57Bi-1Ag はんだでは 200 °C、Sn-37Pb はんだでは 220 °C とし、融点以上の温度が 60~90 秒の範囲になるようにした。これらの試験片について、90 °C、125 °C の高温槽内で、Fig. 3-2 に示したように 0.5~3.3 kgf までの錘を吊るし、せん断方向に荷重を負荷した。同時に、プリント配線板の電極先端と、Cu リード先端間の電気抵抗の測定を実施した。せん断荷重により接合部はクリープ変形し抵抗値は若干変化したが、この測定では Cu リードが外れるまでの時間を測定するために、抵抗値が大きく変化 (約 1 kΩ 以上) する時間を測定し、破断時間とした。

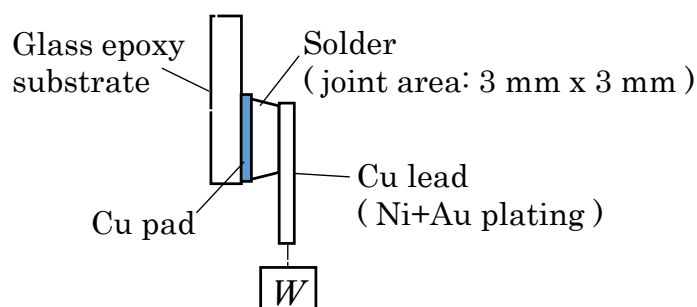


Fig. 3-2 Schematic of creep test set up.

3. 2. 2 Sn-57Bi-1Ag はんだおよび接合部のクリープ特性と最高使用温度の検討

実際のはんだ付け条件に近いサンプルで、カーボン鋳型を用い鋳込みにより作製した試験片を用いて Sn-57Bi-1Ag のクリープ強度を、55、90、125 °C の 3 条件で測定した結果^[3.12]を、Fig. 3-3 に示した。得られた結果を検証するために、Nakano らによる Sn-58Bi、およびこれに 0.5 mass% の Ag、更に Cu、Ni、Ge を添加した 3 種類のはんだについて、直径 2 mm φ、平行部長さ 25 mm の試験片を用いてクリープ試験を行った結果と比較した。Nakano らの検討では、この 3 種類の Sn-Bi 系はんだのうち、Ni、Cu、Ge を添加したはんだのクリープ寿命が最も長くなるが、Ag の添加有無ではクリープの寿命に大きな変化がなく、ほぼ同等であると報告している^[3.13]。そこで、Sn-57.5Bi-0.5Ag のクリープ強度を、Fig. 3-3 に併記したが、試験温度は若干異なるが、本実験で得られた結果とほぼ同等の結果が得られた。

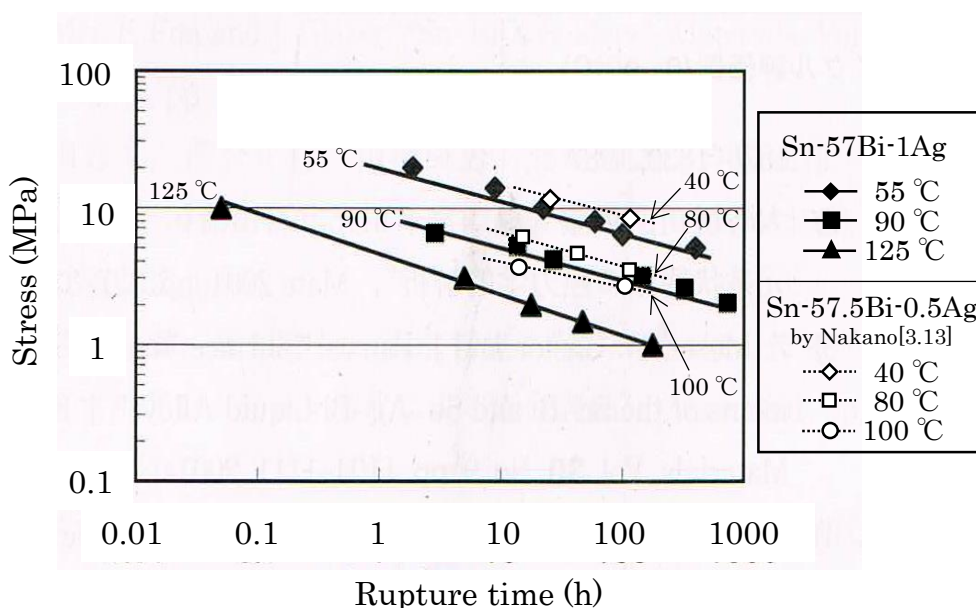


Fig. 3-3 Relationship between stress and time to rupture for Sn-57Bi-1Ag solder at 55, 90 and 125 °C.

上記のようにクリープ速度は、応力だけではなく温度にも依存する。そこで、(2) 式に示したように、温度依存性を加味した一定応力下でのクリープ速度の一般的な構成式を用い予測式を求める。ここで、 R : 気体定数、 Q : クリープの活性化エネルギー、 T : 絶対温度 (K) である。

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \cdot \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

クリープ速度は、通常、定常クリープ速度、或いは最小クリープ速度を用いるが、本検討では、装置上の問題で定常クリープ速度が求められなかったため、Nakano らの測定した Sn-57.5Bi-0.5Ag はんだの結果を参考にと、 $A=5.4 \times 10^9$ 、 $n=4.4$ 、 $Q=80.4 \times 10^3 \text{ J/mol}$ の値が得られている。

上記は、Sn-57Bi-1Ag はんだ自体のクリープ強度の評価結果であるが、次に、Fig. 3-2 に示したガラスエポキシ基板と Cu リードを接合した Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部について、クリープ試験を行った結果を示す。Fig. 3-4 は、せん断方向の負荷応力と破断時間との関係を示したものである。本検討は、比較のため Sn-37Pb はんだについても評価を行い、Fig. 3-4 に合わせて示した。この結果から、Sn-57Bi-1Ag はんだの接合部は、125 °C では Sn-37Pb より短い時間で破断するが、90 °C では Sn-37Pb より破断時間が長いことがわかった。Fig. 3-5 に 90 °C での試験の、プリント配線板側の破面の SEM 観察結果を示したが、破断はどちらのはんだでも界面ではなく、はんだ中で生じていた。図示していないが、Cu リード側の破断部も、界面の金属間化合物ではなく、はんだが引き延ばされたようなデンプル形状が見られた。どちらかの界面で破壊されている場合には、はんだ接合部のクリープ強度ではなく、界面での化合物生成の影響を受けたクリープ強度となるため、電極材料によって異なる結果となりうるが、今回のようにはんだ層内での破壊であれば、はんだ材質の影響によるクリープ強度と考えられる。

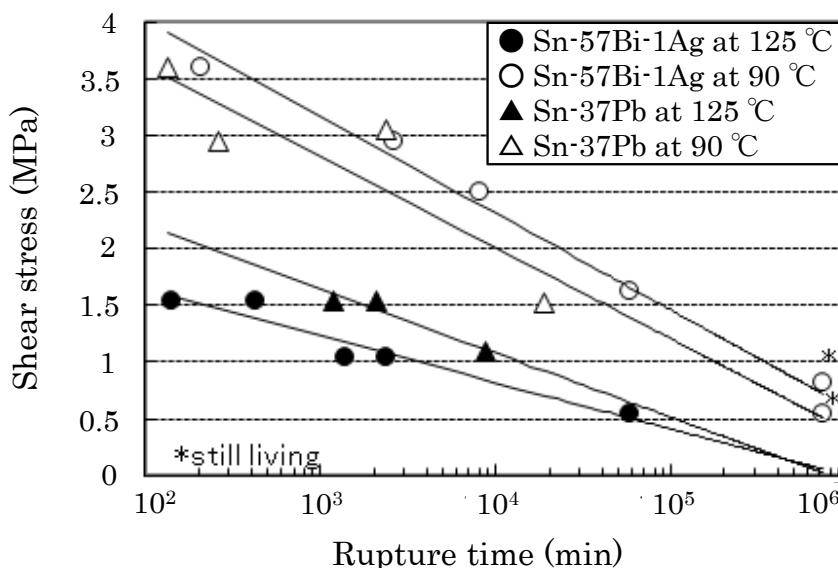
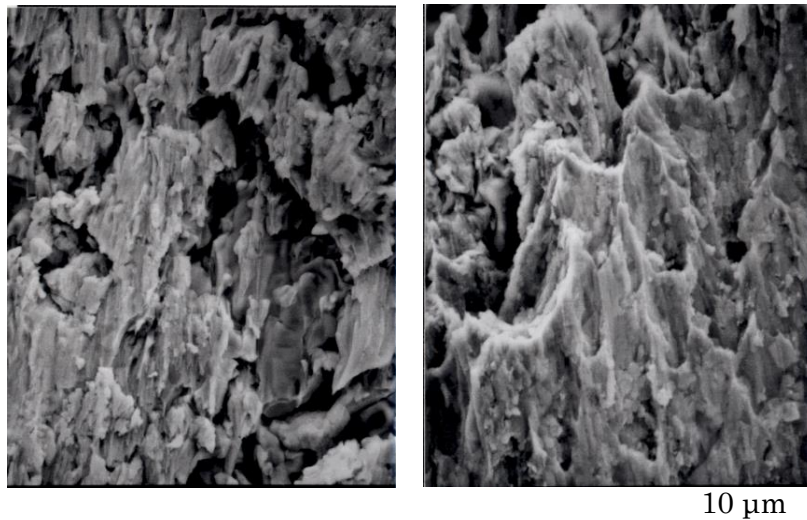


Fig. 3-4 Rupture time of solder joint against shear stress.



(1) Sn-57Bi-1Ag

(2) Sn-37Pb

Fig. 3-5 Fracture surfaces of solder joints after creep test at 90 °C.

そこで、Fig. 3-6 に、1.1 MPa、1.6 MPa のせん断応力を負荷した場合の破断時間を、試験温度によって整理した結果を示した。今回の試験では、2条件の温度での測定であり、直線で近似してよいか判断が難しいが、両はんだとも融点の絶対温度の半分以上の温度域での評価であるため、90 °Cと 125 °Cの間のクリープ強度は比例関係にあると考えた。そのため、Fig. 3-6 の 90 °Cと 125 °Cの間は、点線で示したように直線で近似した。この結果、これらの点線の交わる点は 100 °C付近であり、Sn-57Bi-1Ag はんだの接合部と Sn-37Pb はんだの接合部は、ほぼ 100 °Cにおいて等しいクリープ耐性を示していると考えられる。従って、ほぼ 100 °C以下の領域では Sn-57Bi-1Ag はんだによる接合部のクリープ耐性は Sn-37Pb はんだによる接合部より優れていて、100 °Cを超えた温度では、Sn-37Pb はんだの接合部よりクリープ強度が低下すると考えられる。このため、Sn-37Pb はんだを用いていた接合部を Sn-57Bi-1Ag はんだに変更する場合には、その接合部の上限温度は 100 °C以下であることが望ましいといえる。100 °Cを超えると、Sn-57Bi-1Ag はんだは融点の 138 °Cに非常に近くなり、軟化する。Sn-57Bi-1Ag はんだのインゴットを用いたはんだ材の硬度の測定結果から、21 °Cでは 20 HV の硬度を示すが 100 °Cでは約 75 %減少し、5 HV となることがわかっており、このようなはんだ自体の軟化によりクリープ耐性が低くなるといえる。以上より、Sn-57Bi-1Ag はんだの使用上限温度は、ほぼ 100 °Cであることがわかった。

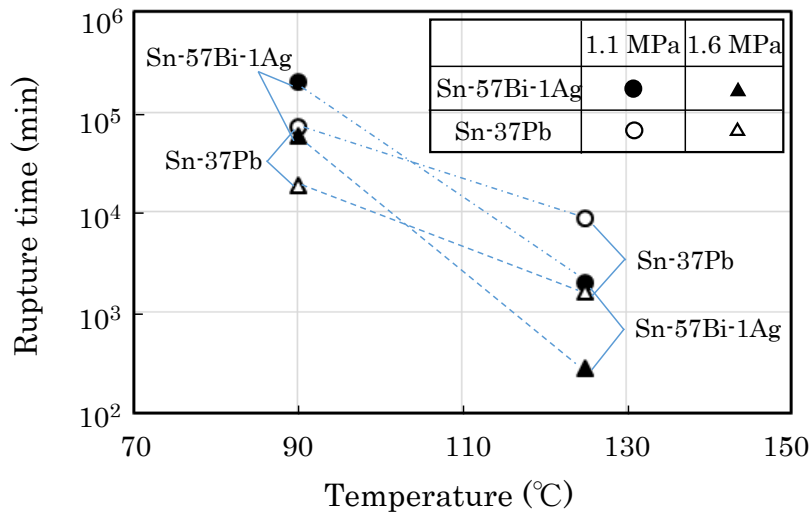


Fig. 3-6 Effect of temperature on rupture time by shear stress.

3. 2. 3 Sn-57Bi-1Ag はんだの使用下限温度の検討

3. 2. 2 では、Sn-57Bi-1Ag はんだの使用上限温度について検討したが、著者が参加した (IMS) プロジェクト^[1.11]での過去の研究から、使用下限温度についても検討を行った。使用下限温度の検討はクリープ強度ではなく、低温ではんだの機械的性質に着目した。例えば、Sn は常温では軟質で延性に富む白色 Sn (β -Sn) であるが、約 13.2 °C 以下の低温では同素変態を起こし、機械的性質が劣り極めて脆い灰色 Sn (α -Sn) に変化する^[3.14]。そこで、Sn-57Bi-1Ag はんだについても、引張試験による評価結果から低温での性質を調査した。Fig. 3-7 に、Narita らにより報告された 5 種類の鉛フリーはんだ (Sn-0.7Cu、Sn-3Ag-0.5Cu、Sn-3Ag-0.5Cu-1Bi、Sn-57Bi-1Ag、Sn-8Zn-3Bi (すべて mass%)) の引張強度と伸びに関する試験結果を示す^[3.15]。試験温度は、-50、25、80、125 °C の 4 条件であり、ひずみ速度は $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の 2 条件である。この結果、Sn-57Bi-1Ag はんだは、他のはんだに比較し試験温度による引張強度の変化率が最も大きく、低温の -50 °C では引張強度が最も高いが、高温の 125 °C では最も軟化した。伸びに関しては、室温の 25 °C 以上で良好な伸びを示したが、低温の -50 °C では、伸びが大幅に低下し数% 以下となり、脆性的になることがわかった。Fig. 3-8 に Sn-57Bi-1Ag はんだの応力-ひずみ曲線を示したが、-50 °C では、引張負荷初期の塑性変形領域に入る前に破断し、図示していないが $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の試験では 0.2 % 耐力を求めることができなかった^[3.15]。山岸らは、Sn-Bi 共晶合金において力学損失が 0 °C 以下の低温で著しく減少し、塑性変形しにくくなることを述べている^[3.11]。以上より、Sn-57Bi-1Ag はんだは低温では延性が低下して低温脆性を示すため、低温になる環境下で使用される製品への適用は難しいことがわかった。山岸らの結果も考慮し、ほぼ 0 °C 以上の環境が望ましいといえる。

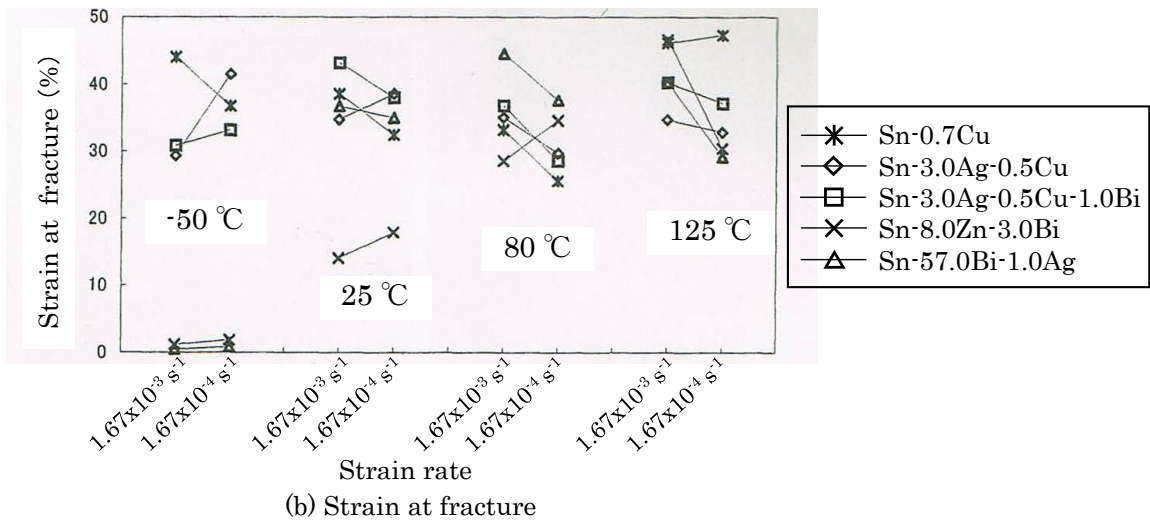
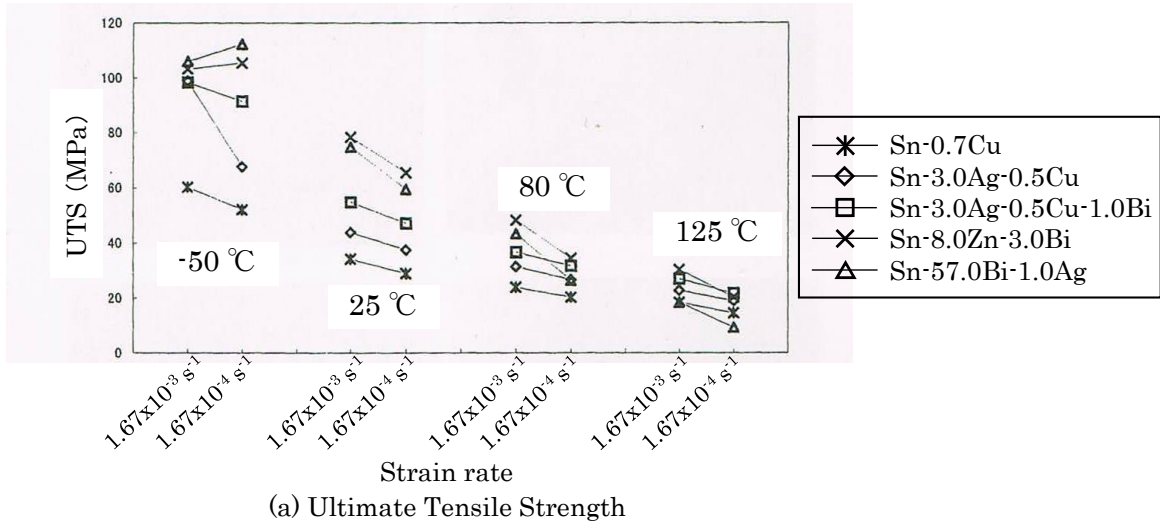


Fig. 3-7 Changes in ultimate tensile strength and strain at fracture for five Pb-free solders [3.15].

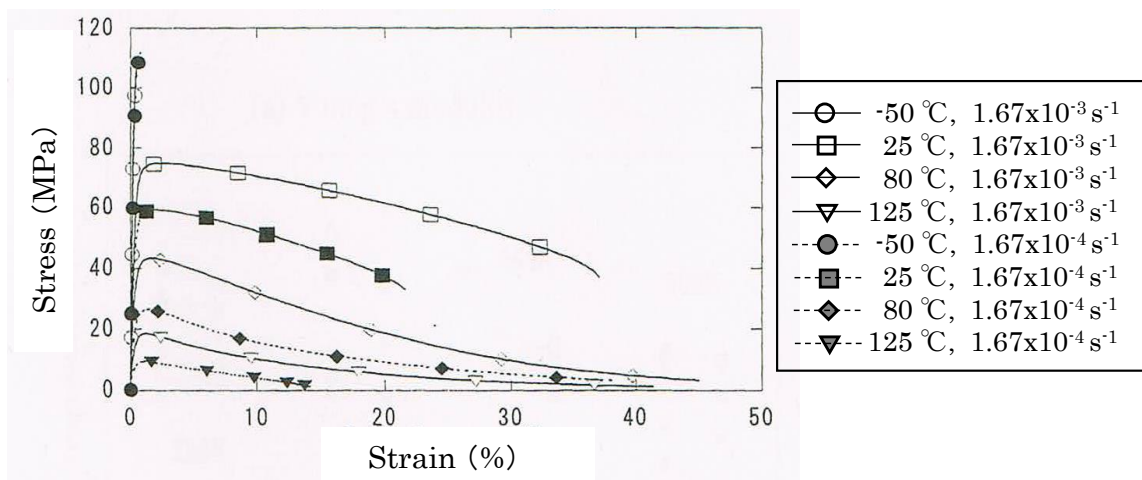


Fig. 3-8 Stress-strain curves obtained for Sn-57Bi-1Ag with two strain rates of $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at different temperatures [3.15].

3. 3 高ひずみ速度での Sn-57Bi-1Ag はんだの機械的性質

3. 3. 1 高ひずみ速度での引張試験方法および衝撃試験方法

Fig. 2-1 に示した引張試験片を用いて、室温にて 500 mm/min のクロスヘッドスピード、即ちひずみ速度が $8.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の条件で引張試験を実施した。試験装置は、インストロンの引張試験器 (4204) を用いた。はんだは、Table 2-1 に示した Sn-Bi-Ag 3 元はんだについて評価を行った。

シャルピー衝撃試験を、東洋工機製の装置を用い、 $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ と室温にて実施した。はんだは、Table 2-1 に示した Sn-3.5Ag、Sn-32Bi-2Ag、Sn-57Bi-1Ag、更にこの他に Sn-1Bi-3Ag (mass%) と Sn-3Bi-3Ag (mass%) を追加した。試験片の形状は、JIS 規格 Z2202-5 の U ノッチを有するものとした。U ノッチの形状は、長さが 5 mm、幅 2 mm であった。

3. 3. 2 高ひずみ速度での機械的特性

2 章で明らかになった低融点の Sn-57Bi-1Ag はんだの機械的性質は、ひずみ速度が $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ での結果である。しかし本検討では、より速いひずみ速度である $8.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の条件で引張試験を行った。Fig. 3-9 は、Sn-Bi-Ag はんだの高ひずみ条件での機械的性質について、Bi 量で整理したものである。2 章で示したひずみ速度が $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の場合の機械的性質は、Fig. 2-3 のように、Sn-3.5Ag に Bi が添加されると伸びは低下し、Bi 量が 10 mass% 付近で最低となるが、その後 Bi 量が増えると伸びが回復し、57 mass% の Sn-57Bi-1Ag では良好な伸びを示した。しかし、Fig. 3-9 に示したようにひずみ速度が速くなると、Sn-3.5Ag に Bi が添加されて伸びが低下したのち、Bi 量が増しても伸びはほとんど回復をみせず、Sn-57Bi-1Ag の伸びも低かった。これは、Sn-57Bi-1Ag はんだは基本的には脆性的であるが、室温の低ひずみ速度領域では、Sn-Bi-Ag 3 元共晶領域の微細な Sn 相と Bi 相の粒界でのすべり変形が生じるが、高ひずみ速度の領域では、このすべり変形が生じにくいためと考えられる。引張強度については、変形が難しくなった分、Bi 量が 57 mass% までの範囲で Sn-3.5Ag と比べ上昇している。

Fig. 2-3、Fig. 3-9 の結果から、Sn-57Bi-1Ag と Sn-37Pb の伸びとひずみ速度との関係を Fig. 3-10 に示した。図より、Sn-57Bi-1Ag はんだでは、ひずみ速度が大きくなると、伸びが大きく低下するが、Sn-37Pb では、ひずみ速度が大きくなると伸びは若干低下するが、Sn-57Bi-1Ag より変化率が小さいことがわかった。Fig. 3-11 に、測定後の試験片を示したが、Sn-37Pb の場合には、高ひずみ速度の場合でも絞りが見られたが、Sn-57Bi-1Ag では高ひずみ速度の場合には、絞りがほぼみられなくなることがわかる。以上より、Sn-57Bi-1Ag はんだは、ひずみ速度依存性が従来の Sn-37Pb より大きいことがわかる。

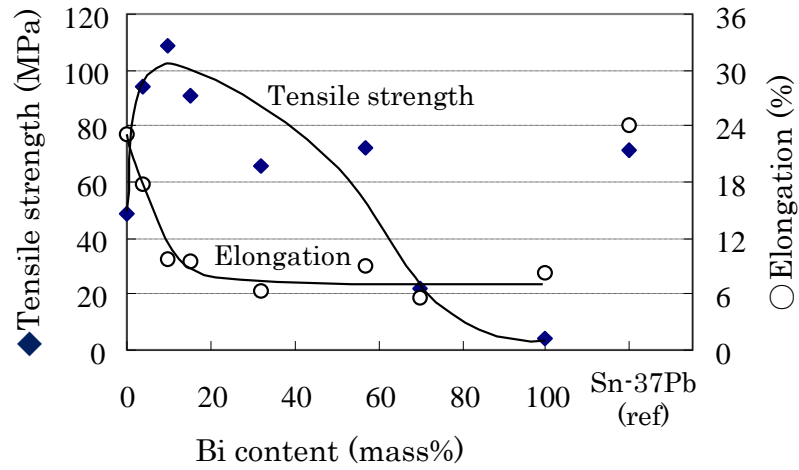


Fig. 3-9 Tensile strength and elongation of Sn-Bi-Ag solder at strain rate of $8.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

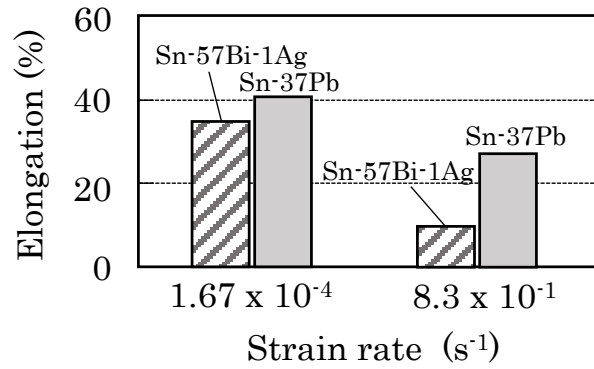


Fig. 3-10 Relationship of elongation and strain rate.

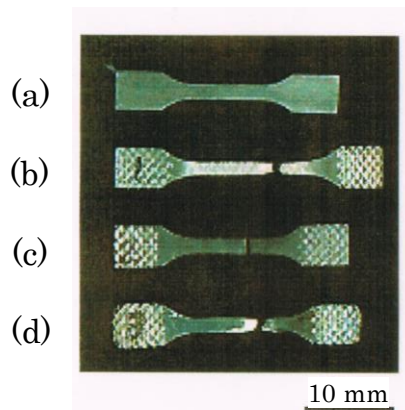


Fig. 3-11 Specimens after tensile test.

(a) Initial specimen for tensile test, (b) Sn-57Bi-1Ag tested at $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,

(c) Sn-57Bi-1Ag tested at $8.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, (d) Sn-37Pb tested at $8.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3. 3. 3 Sn-57Bi-1Ag はんだの衝撃特性

−50℃と室温にて、衝撃試験を行った結果を Fig. 3-12 に示す。Fig. 3-12 には Bi 量と衝撃吸収エネルギーの関係を示したが、Sn-Ag に Bi 量が少量でも添加されると衝撃吸収エネルギーが大きく低下することがわかった。Fig. 3-13 に、衝撃試験後のサンプルの様子を示す。Sn-3.5Ag の場合では、室温、および−50℃でも試験片が折れ曲がった状態であり、2つに分離することはなかった。しかし、1 mass%の Bi を添加した Sn-Bi-Ag はんだでは、室温では試験片が2つに分離しなかったが、−50℃では2つに分離し、低温での延性が低下することがわかった。3 mass%の Bi を添加した Sn-Bi-Ag はんだでは、室温においても試験片が2つに分離した。Sn-37Pb では、1 mass%の Bi を添加した Sn-Bi-Ag はんだとほぼ同様であり、室温では2つに分離しなかったが、−50℃では2つに分離した。Sn-57Bi-1Ag は、室温、−50℃の両方の条件で2つに分離し、室温においても非常に脆性的な破面を示した。Fig. 3-14 に、−50℃の衝撃試験後の、試験片の破面を SEM により観察した結果を示す。Sn-37Pb の破面には、延性的に引き伸ばされたディンプルが見られたが、Bi を含有したはんだによる試験片の破面ではディンプル形状は見られず、特に Sn-57Bi-1Ag はんだの破断部は劈開のような形状が見られた。以上の結果は、Sn-Ag への Bi の添加により、衝撃の吸収能力が大きく減少し、特に低温で非常に脆性的な性質に変化することを示している。

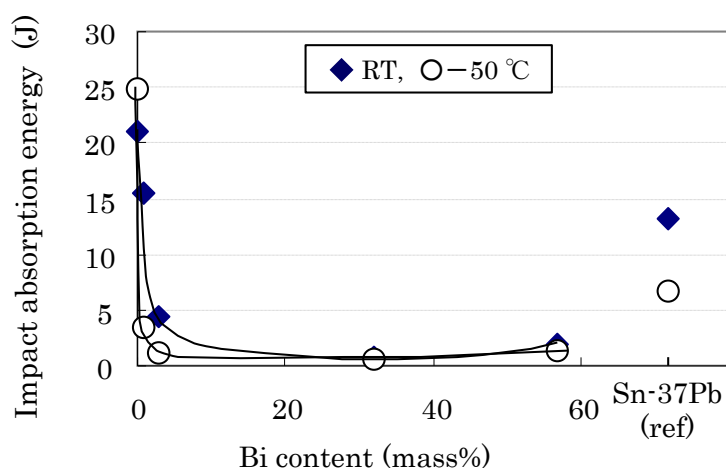


Fig. 3-12 Effect of Bi content on impact absorption energy of Sn-Bi-Ag solder.

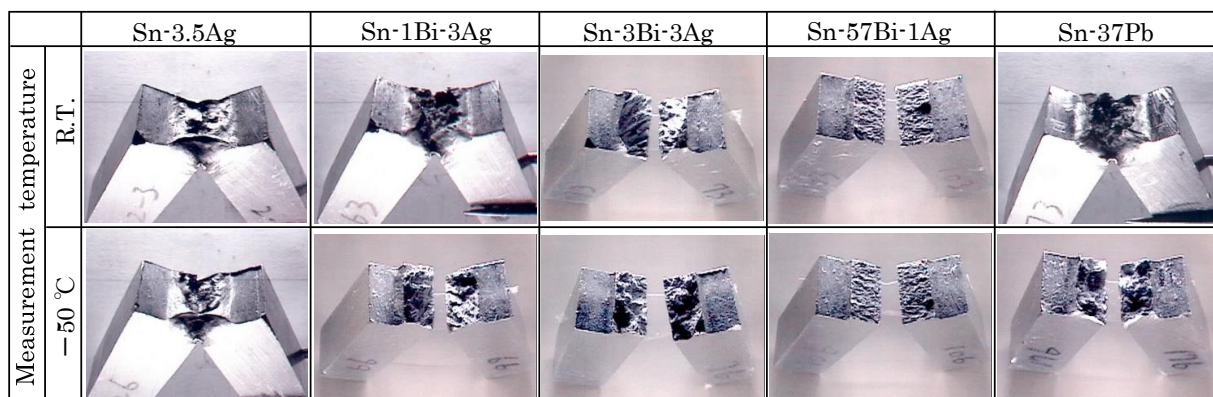


Fig. 3-13 Morphology of test pieces after impact test.

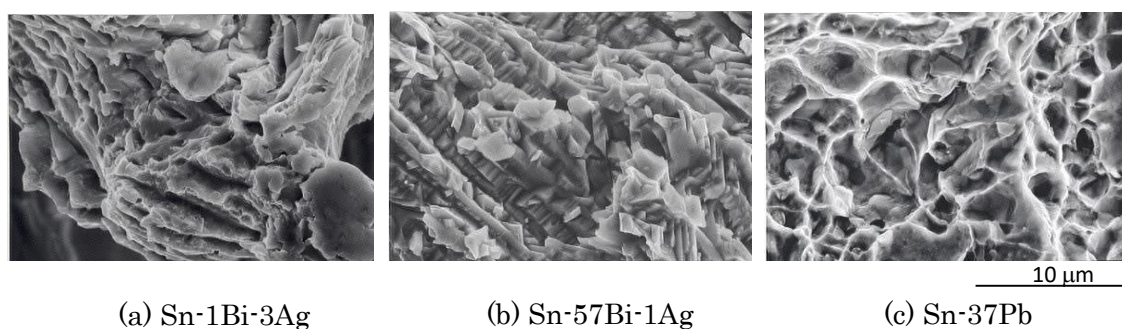
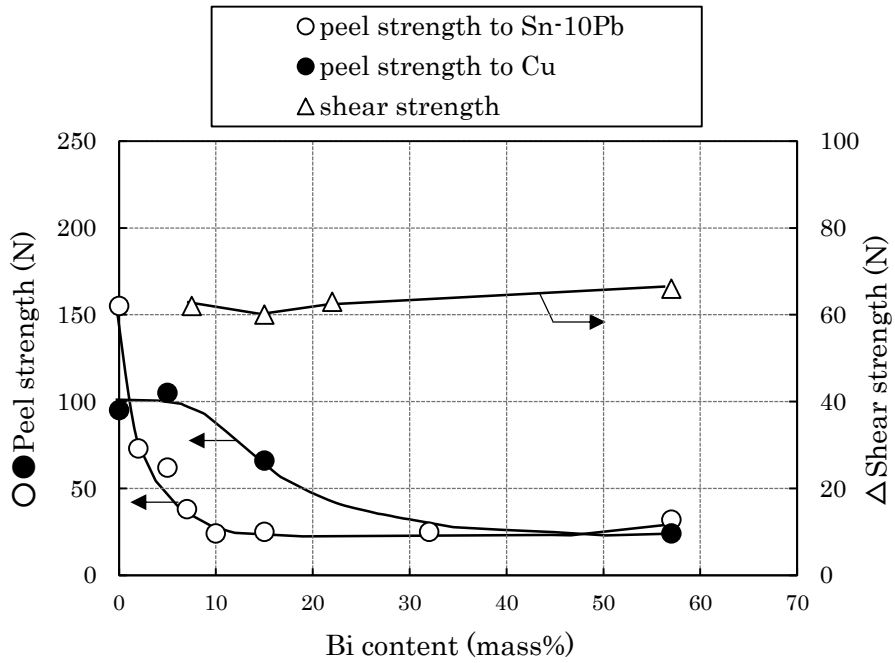
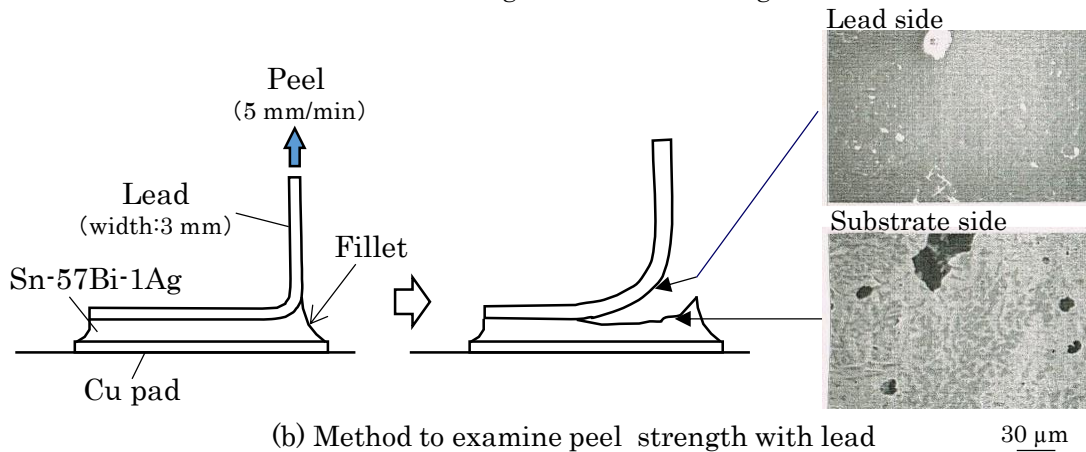


Fig. 3-14 Fracture surfaces of specimens after impact test at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

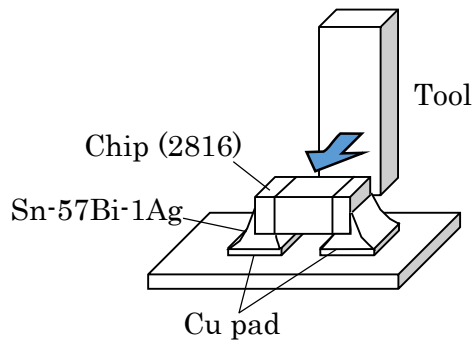
ここで、上記は試験片に切り欠きがあり、その切り欠き部分が衝撃負荷により瞬時に応力集中したことにより、破断したものである。しかしこの結果から、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部では、落下などによる瞬時の衝撃的負荷でなくとも、何かの負荷による応力集中が切り欠きのような形状で生じる場合、低強度となることが推測される。Fig. 3-15 は、著者らの過去の研究^{[3.16]、[3.17]}から、Sn-57Bi-1Ag を含む Sn-Bi-Ag はんだの接合強度を示したものである。横軸は Sn-Ag 共晶への Bi 添加量を示している。縦軸は、はんだ接合部のピール強度とせん断強度を示している。ピール強度は、Fig. 3-15 (b) に示したような 90° に折り曲げたリード（メタライズ：Sn-10Pb (mass%) メタライズ、Cu メタライズの 2 種類）を用い、接合部を垂直方向に引張り、フィレットが壊れるときの強度を測定したものであるが、Sn-Ag への Bi 添加とともに強度が低下し、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部ではどちらのメタライズのリードでも低強度であった。これに対し、せん断強度の結果は、Fig. 3-15 (c) のように、2816 チップ部品の接合部をせん断したときの強度を示したものであ



(a) Peel strength and shear strength



(b) Method to examine peel strength with lead



(c) Method to examine shear strength with chip component

Fig. 3-15 Joint strength of two types of Sn-Bi-Ag solder joints [3.16], [3.17].

るが、Bi 添加量によって強度が変化しなかった。これは、Fig. 3-15 (b) のようなリードとの接合部で、引張により引き剥がしのような負荷を受ける場合は、はんだフィレットの先端に応力が集中するため、フィレットとリードとの角度によっては、フィレット先端部で応力拡大を起こし、Fig. 3-15 (b) 中に示した破面のように、リードとはんだ層の界面で脆性的に破断しやすい。これに対し、Fig. 3-15 (c) に示したチップ部品接合部の横方向からのせん断負荷では、接合部に局所的な応力集中は生じにくく、チップ部品と基板間のはんだ接合部全面でせん断応力を受ける。このため、はんだ材料が局所的な応力集中に耐えられるかどうかは問題とならず、薄いはんだ接合部では接合面積の方が支配的となり、Bi 添加量に寄らず強度を確保できたといえる。このことから、Sn-57Bi-1Ag はんだでは、想定される負荷に対し、局所的な応力集中部ができないような形状になるよう、基板電極、リード電極の形状などを予め配慮することが重要と考えられる。

以上より、Sn-57Bi-1Ag では、温度上昇、冷却が急速に生じたり、衝撃的な負荷が生じる高ひずみ速度領域、低温で使用される電子機器には適さないことがわかった。また、局所的な応力集中部が生じる場合には、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部は特に低強度になりやすく、接合部の形状に配慮が必要である。

2章と3.2の結果を合わせて考えると、Sn-57Bi-1Ag はんだの適する電子機器の環境条件は、Fig. 3-16 に示したようになると考えられる。この図では、横軸は、電子機器の使用される環境温度、縦軸はひずみ速度を示している。①は融点の 138 °C 以上の領域であり、②は従来の Sn-37Pb と比較してクリープ強度が低かった領域である。③は、高ひずみ速度の領域で、延性が低下し絞りが見られなかった領域である。④は、衝撃のような更に高いひずみ速度の負荷を受ける領域であり、室温でも非常に脆性的な破壊を起こす領域である。⑤はほぼ 0 °C 以下で、塑性変形が難しく低温脆性を示し、非常に硬い領域である。そして、⑥が Sn-57Bi-1Ag はんだが適用可能と考えられる領域であり、Sn-Bi-Ag 3 元共晶の Sn 相、Bi 相の界面で粒界すべりにより変形しやすく、伸びも良好で延性的であり、且つクリープ強度も Sn-37Pb と比較して優れている領域である。③と⑥の領域の境は明確ではないが、Fig. 3-7、Fig. 3-8^[3.15]から 10^{-3} のオーダーのひずみ速度では、 10^{-4} のオーダーのひずみ速度の結果に比べて機械的特性は大きく低下していないこと、および菅沼らのひずみ速度を変えた伸びの検討結果^[3.18]では、 10^{-2} のオーダーではすでに延性が低かったことを考えると、 10^{-3} のオーダー付近に境界があると考えられる。変形メカニズムの観点から考えると、⑥の領域では Sn-57Bi-1Ag はんだは、粒界すべりが生じやすく、延性的であるが、③の領域では、延性が低下した。これは、⑥の低ひずみ速度では粒界すべりを生じさせるため、各原子が熱活性化過程を経て高いエネルギー状態なるまでの時間が十分に確保できるが、

③の高ひずみ速度では、熱活性化過程に十分な時間が与えられないこと^[3.19]が原因と考えられる。このため、高ひずみ速度でひずみを強制的に与えられても変形が難しく、強度が大きく上昇し引張強度が高くなるが、最終的には、Bi相内の劈開などの破壊^[3.18]が生じたことが起点となって、脆性的に破壊するものと考えられる。佐藤らも、Sn-Bi 2元共晶合金のSn-58Biについて、低サイクル寿命におよぼす温度、ひずみ速度の影響を議論していて、低ひずみ速度の場合にはコロニー内部のSn相とBi相の粒界すべりによる変形を起こすが、高ひずみ速度では、コロニー境界に沿って破壊が生じることを報告している。更に、約100℃の高温では、粒界すべりによる変形に加えて、Sn相、Bi相の変形能力が向上し、粒界すべりで粒界3重点に生じるくさび型のキャビティを埋める働きをするため、高延性、高疲労寿命を示すことも述べている^{[3.20]、[3.21]}。谷口らも、約100℃の高温では粒界すべりが支配的であると報告している^[3.22]。従って、②の領域では、Fig. 3-7、Fig. 3-8に示したように、100℃以上でSn-57Bi-1Agの伸びは良好で延性は高いが、引張強度が小さくなったため、接合部を機械的に保持できず、Sn-37Pbと比較してクリープ強度が低下したものと考えられる。④および⑤の領域で脆性的な破壊を示したのは、③の領域と同様に、④は時間的な問題、⑤は温度の問題で、粒界すべりを生じさせるほど各原子が熱活性化できなかったためと考えられる。

ここで、西山らははんだのクリープ変形について、微視組織の影響を評価している。はんだ組織の各相についてナノインデンテーション試験を行った結果、Sn-37Pbでは、Sn相、Pb相ともにクリープ変形するが、Sn-3.5Ag、Sn-3Ag-0.5Cu はんだはSn相のみクリープ変形を起こし、Ag₃Sn、Cu₆Sn₅などの金属間化合物の相は変形の抵抗になっていることを報告している^[3.23]。これらの結果から、Sn-57Bi-1Ag はんだのクリープ変形を推測すると、Sn-Pb や Sn-3.5Ag、Sn-3Ag-0.5Cu では、Sn相は軟質で顕著にクリープしやすいが、Sn-57Bi-1Ag では、Sn相はBiによって固溶強化、および析出強化されているため、Sn相内でのクリープは室温、高温に温度上昇しても難しいと考えられる。Bi相内のクリープについては明らかではないが、2章のFig. 2-4、Fig. 2-7に示したBi100%の引張試験での変形挙動から、Biは結晶の向きと負荷方向とのなす角度によって影響を受け、室温ではすべり変形も見られたが、双晶変形などの塑性変形も生じ、破断は、劈開による脆性的なものもみられた。岩田らのBi/Ni接合部のクリープについての検討では、室温では活動すべり系が少なく脆性的だが、100℃近い高温になると動的回復型の挙動となり、延性が向上することが報告されている^[3.24]。しかし、2章で示したように、通常のはんだ付け条件に近い冷却時には平衡状態からずれが生じて、Bi相が若干のSnを固溶した状態となっている場合にはBi相内の変形もあまり期待できない。従って、Sn-57Bi-1Ag はんだでは、Sn相、

Bi 相間の粒界すべりのみが主要な変形モードとなっていて、この変形が難しい高ひずみ、低温の領域では脆性的な挙動となるものと考えられる。また、このため高ひずみ領域では変形モードが変わり、ひずみ速度依存性が生じるものと考えられる。

以上より、Sn-57Bi-1Ag はんだは、高温で軟化しクリープ強度が従来の Sn-37Pb 接合部と同等の強度を確保できない温度域②を除き、粒界すべりにより高延性を示す領域⑥で有効なはんだ材料と考えられる。

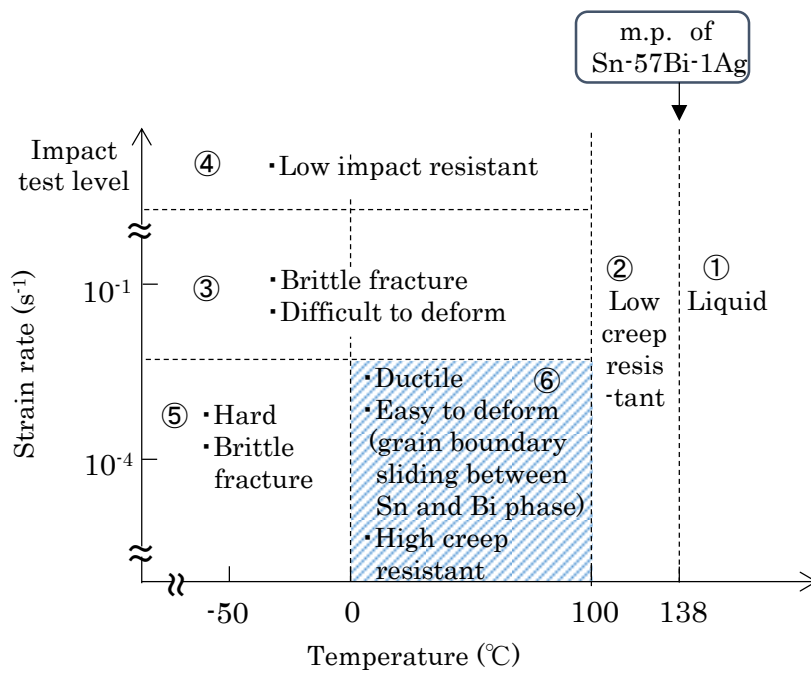


Fig. 3.16 Optimal range of temperature and strain rate to use Sn-57Bi-1Ag.

3. 4 Sn-57Bi-1Ag はんだの適用可能条件のまとめ

使用上限温度および使用下限温度の検討、並びにひずみ速度を変化させた機械的性質の評価より、Sn-57Bi-1Ag はんだを電子機器のはんだ付けに適用するためには、以下のような環境条件であれば、実際の電子部品の電極とプリント配線板の電極間の接合に適用できると考えられる。

(1) 100 °Cを超える環境に設置されない、或いは使用中でも 100 °C以上への温度上昇が生じない製品

(2) -50 °Cなどの低温に晒されず、ほぼ 0 °C以上で使用される製品

(3) 衝撃、或いは高ひずみ速度の負荷が生じる可能性が少ない製品

以上の適用が難しい製品としては、(1)は、自動車などに搭載される電子機器^[3,25]であり、(2)は屋外や極低温等の環境などに設置される製品を想定している。(3)は例えば携帯機器や、頻繁に持ち運びされ、落下などが起こりやすい家電製品などである。

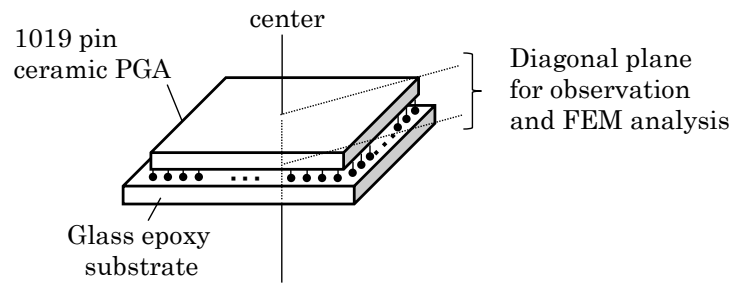
上記のような環境条件に当てはまる電子機器として、サーバーや大型のコンピューターなどの製品がある。このような製品は通常、温度、湿度が管理された室内に設置され、移動による負荷も少ない。且つ、このような大型のコンピューターなどは、中心となる Central Processing Unit (CPU) の基板への接続後、この基板を他のプリント配線基板へ搭載するために接合するなど、何種類かのはんだを使用して温度階層を設けたはんだ付けも必要となっている。また、電源用の配線基板などは、大型の電子部品も使用され、低耐熱の部品もあるため、低温接合が重要となっている。そこで、このような電子機器で低温接合が必要な基板について Sn-57Bi-1Ag はんだを用いて接合試作を行い、接合信頼性を評価した。

3. 5 Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の信頼性

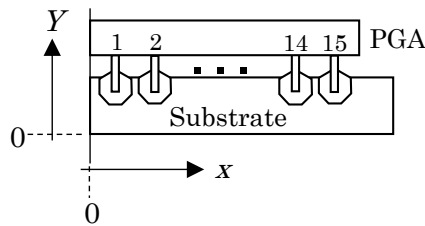
3. 5. 1 接合部の信頼性試験方法

Sn-57Bi-1Ag はんだによる接合部の信頼性を評価するために、セラミック製の 1019 ピンの Pin Grid Array (PGA) 部品をガラスエポキシ材料のプリント配線板の電極孔に Fig. 3-17 のように接合した接合構造体を作製した。Fig. 3-17 (a) は実験に用いた接合構造体全体、(b) は中心から対角方向の断面の構造、(c) は電極のはんだ接合部の構造を示している。Fig. 3-17 (b) において、電極は中心から対角方向に 1.8 mm ピッチ (x、y 方向には 1.27 mm ピッチ) で 15 ピン並んでいる。PGA は 45 mm 角×3.2 mm 厚の大型の部品であり、また、プリント配線板の厚みは 4 mm であり、一般的なプリント配線板の厚みである約 1 mm の場合より熱容量が大きいため、はんだ付け時の最高温度は通常より高い 215 °C とし、融点以上の時間は約 60~90 秒とした。はんだ付けは、はんだペーストを電極孔に充填し、PGA を搭載し、通常の生産用のリフロー炉を用いて行った。はんだ付け後に、この接合部について、気相温度サイクル試験層にて、0 °C から 90 °C、各温度での保持時間は 30 分、昇温時間、冷却時間が約 10 分の温度サイクル試験を行った。この PGA の接合体を Fig. 3-17 (b) に示したように対角線の方向に切断し、SEM により各電極部の接合部の組織観察を行い、発生したクラックの長さを計測した。対角方向に位置する接合部のクラックの長さを調べたのは、中心からの距離が最大になる対角方向のピンに最大のひずみ、応力が発生すると考えられたためである。

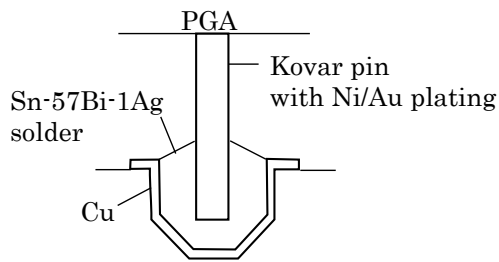
従って、上記のクラック長さを測定した接合部に対応するよう、Fig. 3-17 (b) に示した対角線の方向の基板断面構造を 2 次元でモデル化し、Finite Element Method (FEM) 解析を行った。Table 3-1 に、解析に用いた物性値を示した。また、解析における熱負荷は、90 °C→0 °C→90 °C の温度プロファイルを用い、初期の 90 °C を変形、応力ともに 0 としている。解析により、中心から対角方向の各電極ピンのはんだ接合部に発生している最大相当ひずみ振幅の値を求めた。また、Fig. 3-17 (b) に示したように、各電極ピンの接合部において、x 方向の主応力も調査した。これらの評価は、従来、この PGA 部品の基板との接合に使用していた Sn-37Pb はんだの場合と比較した。



(a) Specimen using PGA



(b) Structure of diagonal plane



(c) Structure of solder joint

Fig. 3-17 Shape of the specimen for reliability test.

Table 3-1 Material properties used.

Material	Temperature	Young's modulus	Poisson ratio	CTE	Yield stress	Work-hardening coefficient
	(°C)					
Sn-57Bi-1Ag	-50	38.9	0.35	1.38×10^{-5}	84.3	1666
	25	33.6	↑	↑	41.2	882
	125	13.2	↑	↑	6.9	343
Sn-37Pb	-60	30.3	0.3	2.10×10^{-5}	40.3	1119.2
	25	28.8	↑	2.24×10^{-5}	21.2	613.5
	120	17.7	↑	2.44×10^{-5}	9.0	281.3
PGA	-55	180.3	0.23	2.45×10^{-6}		
	20	179.7	↑	2.70×10^{-6}		
	100	179.3	↑	2.83×10^{-6}		
Substrate	-55	22.5	0.23	1.56×10^{-5}		
	20	22.5	↑	↑		
	100	22.5	↑	↑		

3. 5. 2 Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の信頼性

3. 2の使用上限温度の検討において、Ni/Auメタライズを施した電極をSn-57Bi-1Agによりはんだ付けした接合部では、約100℃以下で従来のSn-37Pbと比較してクリープ耐性が優れていた。また機械的性質の検討から、低温では延性が大きく低下したことから、温度サイクル試験条件は0℃～90℃の範囲とし、1000サイクルまで行った。Fig. 3-18には、1000サイクル後の接合部のクラックの様子を示す。クラックは、図中に示した矢印のようにピンのPGAの中心方向、すなわちピンの内側に発生し、Ni/Au電極とはんだとの界面ではなく、はんだ層を進展していた。そこで、1000サイクル後の接合部について、中心から各電極ピンでのクラックの長さを求めFig. 3-19に示したが、Sn-37Pbはんだの接合部より、Sn-57Bi-1Agはんだの接合部の方が、クラック進展長さが小さいことがわかった。

そこで、はんだ接合部の寿命と接合部に発生しているひずみ量との関係を明らかにするために、PGAパッケージの中心から対角線方向に2次元でモデル化した構造体について、弾塑性熱応力解析を実施した。評価指標として、各電極ピンの接合部において発生している最大相当ひずみ振幅を求めた。Fig. 3-20には、Sn-57Bi-1AgとSn-37Pbはんだ接合部の最大相当ひずみ振幅の計算結果を示すが、各電極ピンでSn-57Bi-1Agはんだ接合部の方が、発生するひずみ量が小さいことがわかった。これは、0℃から90℃における大部分の範囲において、ヤング率、降伏応力がSn-57Bi-1Agはんだの方が大きいためと考えられる。このため、はんだと電極ピンのNi層との界面に発生するx方向の主応力は、Fig. 3-21に示したが、Sn-57Bi-1Agはんだの接合部の方が逆に大きくなり、PGAパッケージの最も外周に近いNo.15ピンでは、x方向の主応力はSn-37Pbの場合の約1.7倍となることがわかった。各電極に発生するひずみがSn-57Bi-1Agはんだ接合部の方が小さかったのは、熱膨張係数がSn-57Bi-1Agの方がSn-37Pbより小さく、Sn-57Bi-1Agの熱膨張係数は基板と部品間の値であることも要因の1つであると考えられる。従って、PGA、基板の熱膨張係数の差によって生じる変形を受けたとき、はんだ内で変形しにくく、電極との界面に発生する応力が高くなったものと考えられる。また、Fig. 3-18に示した接合部のクラックの状況から、今回検討した電極メタライズでは、このように界面に生じる応力以上の強度を有していたといえる。

これらのはんだ接合部について、基板の電極孔の長さである600μmの半分の300μmの距離までクラックが進展した時点を寿命と考えて各ピンの寿命を求め、Fig. 3-22に、各電極ピンのはんだ接合部の寿命と最大相当ひずみ振幅との関係を示した。この結果から、はんだ接合部に発生するひずみ量が同じ場合には、Sn-37Pbはんだ接合部の方が寿命が長

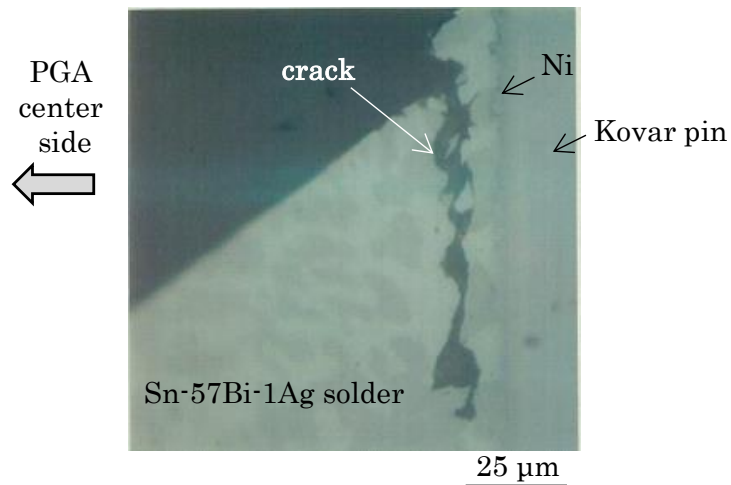


Fig. 3-18 Crack occurred in Sn-57Bi-1Ag solder joint (0~90 °C, 1000 cycles).

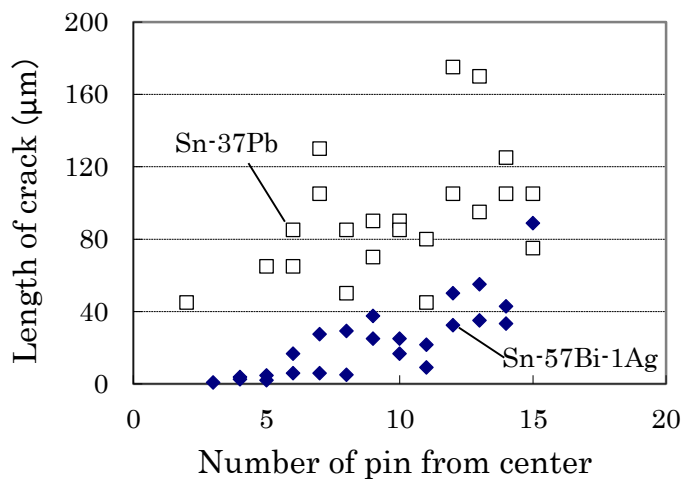


Fig. 3-19 Comparison of length of crack between Sn-57Bi-1Ag and Sn-37Pb (0~90 °C, 1000 cycles).

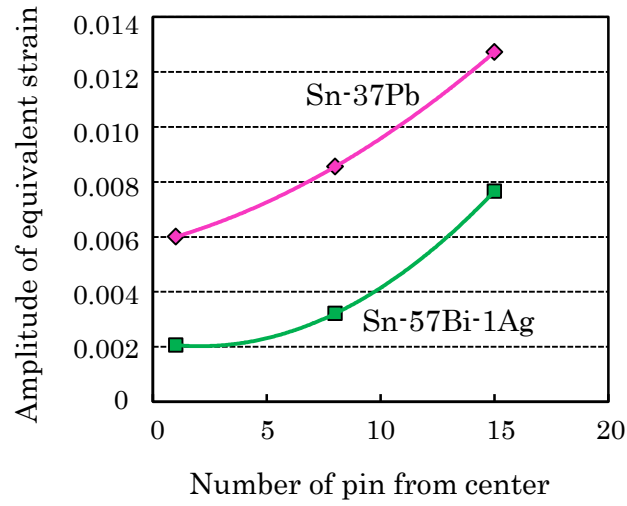


Fig. 3-20 Comparison of the amplitude of equivalent strain between Sn-57Bi-1Ag and Sn-37Pb (0~90 °C, 1000 cycles).

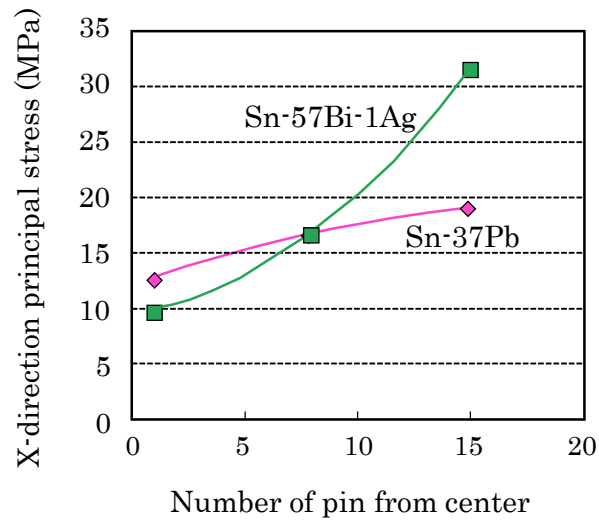


Fig. 3-21 Comparison of x-direction principal stress between Sn-57Bi-1Ag and Sn-37Pb (0~90 °C, 1000 cycles).

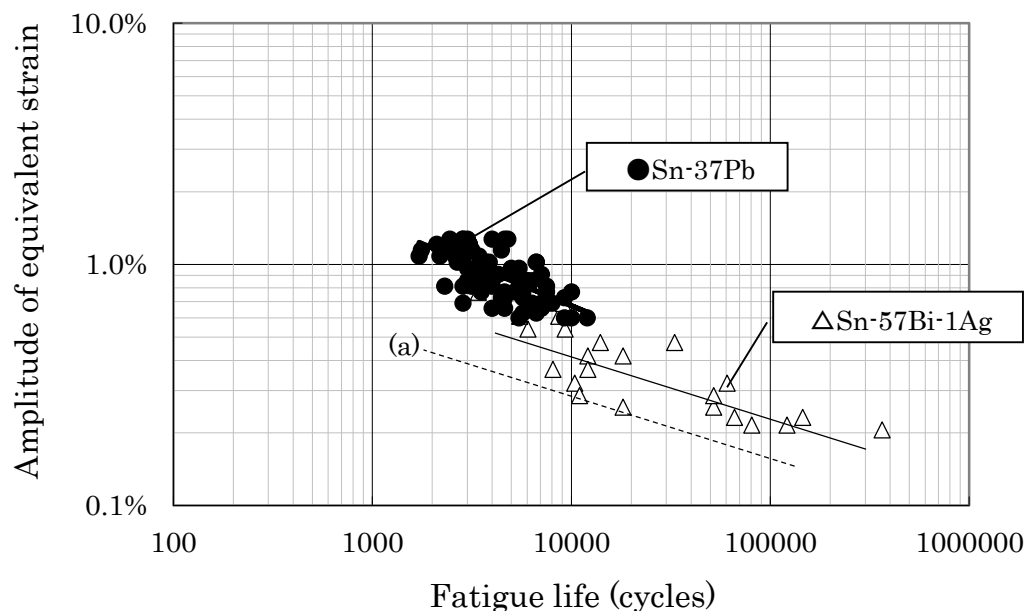


Fig. 3-22 Fatigue life of Sn-57Bi-1Ag and Sn-37Pb (0~90 °C).

いが、同じ部品、基板の組み合わせをはんだ付けする場合には Sn-57Bi-1Ag はんだでは Sn-37Pb はんだより発生するひずみ量が小さいため、接合部に生じるクラック長は短く、結果的に Sn-37Pb はんだより接合寿命が長くなることがわかった。

本製品は実際の使用環境温度はほぼ 20~60 °C であり、オンオフ回数は一日一回と想定される範囲にある。そこで、Fig. 3-22 で得られた Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の結果のうち、ばらつきの中で最も疲労寿命の短かった測定点を通る直線(a)を用い、実使用条件 (20~60 °C、1 サイクル/日) での寿命を求めた。疲労寿命 N_f とひずみ振幅 $\Delta \varepsilon$ との関係、 $N_f \propto C (\Delta \varepsilon)^{-n}$ という Coffin-Manson の式は広く用いられていて、これを元にした式 (3) にて、計算を行った。

$$N_f = C (f)^{1/3} \cdot \exp(Q/kT_{\max}) \cdot (\Delta \varepsilon_{\text{eqmax}})^{-n} \quad (3)$$

N_f : 疲労寿命、 $\Delta \varepsilon_{\text{eqmax}}$: 最大相当ひずみ振幅、 f : 温度サイクルの周波数、 Q : 活性化エネルギー (0.123 eV)、 k : ボルツマン定数 (8.61×10^{-5} eV/K)、 T_{\max} : 最高温度 (K)、 n : 定数である。ここで $\Delta \varepsilon$ は塑性ひずみ範囲が一般的に用いられるが、最大相当ひずみ振幅を

用いたのは、き裂進展の少ない接合部や、き裂発生初期に近い接合部の寿命は、相当ひずみ範囲でも接合部の疲労寿命を推定できると考えられるためである [3.26]。実稼働時の 20～60 °C の温度域では、部品によっては塑性ひずみ範囲が 0 である場合もあり、より安全サイトとなる最大相当ひずみ振幅を評価指標にした。そこで、まず、疲労寿命曲線(a)を、最高温度 $T_{\max}=90\text{ °C}\rightarrow 60\text{ °C}$ 、周波数 $f=24\rightarrow 1$ への補正を行い、また別途 20～60 °C の範囲での PGA 接合部の最大相当ひずみ振幅を求めた結果、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の寿命が約 4000 サイクルとなり、製品に必要な寿命を確保できる見通しを得ることができた。これらの結果をもとに、実製品の配線板の実装に Sn-57Bi-1Ag はんだの適用を行った [3.27]～[3.29]。

尚、今回の接合部の寿命計算には、クリープの影響を考慮しなかった [3.30]、[3.31]。これはこの温度域では Sn-57Bi-1Ag はんだの耐クリープ特性が良いためであるが、接合部の微細化なども進んでいてクリープの影響がより重要になる可能性があり、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部寿命予測の高度化は今後の課題としたい。

3. 6 結言

融点が 138 °C の Sn-57Bi-1Ag はんだは、伸びが良好であり、また高温放置後も延性を維持することから、実製品の電極間の低温接続材料として使用できる可能性がある。そこで、このはんだの実用化に向けて、どのような製品の接合部のはんだとして適するかを調べるために、使用可能な温度域、高ひずみや衝撃などの影響などを検討し、適用可能条件を明確化することを目的とした。また、この適用可能条件にある製品について、接合試作を行い、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部の信頼性を評価した。これらは、従来使用していた Sn-37Pb はんだより同等以上の品質を有することを目標とした。主な結果を以下に要約する。

(1) はんだ接合部のクリープ試験の結果から、使用上限温度はほぼ 100 °C であることがわかった。

(2) 機械的性質の評価から、-50 °C では延性が大きく低下することがわかり、使用下限温度は、ほぼ 0 °C 以上であることが望ましい。

(3) Sn-57Bi-1Ag はんだは、高ひずみ速度の負荷に対しては延性が低下し、衝撃的な負荷に対しては脆性的な破壊を起こす。このため、携帯機器や、移動体製品などへの適用は難しい。

(4) (1) ~ (3) の条件を満たす製品について、試作を実施した。この接合部について、0~90 °C の温度サイクル試験を 1000 サイクルまで実施した結果、Sn-57Bi-1Ag はんだは、クラック進展が遅く、Sn-37Pb より接合寿命が長いことがわかった。

以上より、Sn-57Bi-1Ag はんだは、このはんだの性質に適する環境条件にある製品に対しては、Sn-37Pb はんだ接合部と同等以上の信頼性を確保でき、有効なはんだ材料であることがわかった。

参考文献

- [3.1] S. K. Kang, "Lead(Pb)-Free Solders for Electronic Packaging," *J. of Electronic materials*, Vol. 23, No. 8, pp. 701-707, 1994.
- [3.2] J. Glazer, "Metallurgy of Low Temperature Pb-Free Solders for Electronic Assembly," *International Materials Reviews*, Vol. 40, No. 2, pp. 65-93, 1995.
- [3.3] 平田晃大, 荘司郁夫, 土田徹勇起, 大久保利一, "Sn-Bi 系鉛フリーはんだボールと無電解 Ni/Au および Ni/Pd/Au 電極の接合特性," *Proc. of 19th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics"*, pp. 231-234, 2013.
- [3.4] 苅谷義治, "機械的特性," *溶接学会誌*, Vol. 76, No. 2, pp. 109-113, 2007.
- [3.5] Z. Mei, H. V. Plas, J. Gleason and J. Baker, "Low-Temperature Solders," *Proc. of the Electronic Materials and Processing Symposium*, pp. 485-495, 1994.
- [3.6] Z. Mei and J. W. Morris, Jr., "Characterization of Eutectic Sn-Bi Solder Joints," *Journal of Electronic Materials*, Vol. 21, No. 6, pp. 599-607, 1992.
- [3.7] S. Jin and M. McCormack, "Dispersoid Additions to a Pb-Free Solder for Suppression of Microstructural Coarsening," *J. of Electronic Materials*, Vol. 23, No. 8, pp. 735-739, 1994.
- [3.8] Y. Kariya and T. Suga, "Low-cycle Fatigue Properties of Eutectic Solders at High Temperatures," *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, Vol. 30, pp. 413-419, 2007.
- [3.9] 苅谷義治, "はんだ材料の非線形特性," *エスペック技術情報*, No. 50, pp. 15-27, 2007.
- [3.10] J. Gleason, J. Lau, V. Schroeder, G. Henshall, W. Dauksher and B. Sullivan, "Design, Materials, and Assembly Process of High-Density Packages with a Low-Temperature Lead-Free Solder (SnBiAg)," *Soldering and Surface Mount Technology*, Vol. 20, No. 2, pp. 11-20, 2008.
- [3.11] 須賀唯知, "鉛フリーはんだ技術," *日刊工業新聞社*, pp. 165-178, 1999.
- [3.12] 芹沢弘二, 下川英恵, 寺崎健, "Sn-Bi 系はんだの実用化状況と今後の課題," *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol. 6, No. 5, pp. 394-399, 2003.
- [3.13] S. Nakano, M. Sakane, H. Kokazono and M. Yamashita, "Effect of Additive Elements on Tensile, Creep and Low Cycle Fatigue Strength for SnBi Solders," *Proc. of the 14th International Conference on Electronic Materials and Packaging 2012*, pp. 122-126, 2012.
- [3.14] 大澤直, "電子材料とはんだ付け技術," *工業調査会*, pp. 88-103, 1983.
- [3.15] T. Narita, J. Tanaka, X. Han, T. Takashima, H. Shimokawa, M. Okamoto and K.

Serizawa, “Mechanical Properties of Sn-based Solders at Temperatures between 223 and 398 K,” Proc. of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4), pp. 1067-1070, 2001.

[3.16] 須賀唯知, “鉛フリーはんだ技術,” 日刊工業新聞社, pp. 125-151, 1999.

[3.17] 下川英恵, 曾我太佐男, 奥平弘明, “鉛フリーハンダのリードメタライズ評価、および継手の信頼性評価,” Internepcon Japan '99 環境調和型実装技術とマイクロソルダリング資料, pp. 47-55, 1999.

[3.18] 菅沼克昭, 酒井泰治, 金権鉄, “Sn-Bi 共晶合金の組織および機械的性質へ及ぼす Ag 添加の影響,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 6, No. 5, pp. 414-419, 2003.

[3.19] 黒木剛司朗, 大森宮次郎, 黒田陽, “金属の強度と破壊,” 森北出版, pp. 98-118, 1994.

[3.20] 佐藤琢磨, 神田喜彦, 荻谷義治, “Sn-Bi 共晶合金の組織と高温低サイクル疲労損傷,” 第 26 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, pp. 399-400, 2012.

[3.21] 佐藤琢磨, 荻谷義治, 福井一真, 松岡洋, 矢野雅史, “Sn-Bi 共晶合金の低サイクル疲労寿命におよぼす温度とひずみ速度の影響,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 16, No. 4, pp. 293-299, 2013.

[3.22] 谷口麻衣子, 荻谷義治, “Bi-Sn 共晶合金の微小疲労き裂進展におよぼすひずみ速度および温度の影響,” Proc. of 22nd Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”, pp. 207-210, 2016.

[3.23] 西山達也, 瀬瀬英之, 高橋恭平, 小川武史, 大澤直, “はんだクリープ特性に及ぼす微視組織の影響,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 9, No. 3, pp. 162-170, 2006.

[3.24] 岩田大輔, 荻谷義治, 渡邊裕彦, 外菌洋昭, “Bi/Ni 接合部のクリープおよび低サイクル疲労特性,” 第 26 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, pp. 395-396, 2012.

[3.25] 菅沼克昭, “はじめての鉛フリーはんだ付けの信頼性,” 工業調査会, pp. 10-18, 2005.

[3.26] 荻谷義治, 大塚正久, “鉛フリーはんだの疲労特性,” まてりあ, No. 38, No. 12, pp. 937-941, 1999.

[3.27] 岡本正英, 中塚哲也, 池田靖, 芹沢弘二, 下川英恵, “欧州をはじめとする有害物質使用制限に対応した鉛フリーはんだ接続技術,” 日立評論, Vol. 88, No. 12, pp. 66-69, 2006.

[3.28] “はんだの鉛フリー化技術を開発,” 日立製作所ニュースリリース (平成 11 年 8 月 9 日), 1999.

[3.29] “循環型社会の構築を目指して,” 日立グループ環境報告書 2000, 2000.

[3.30] 窪田悠人, 荘司郁夫, 土田徹勇起, 中村清智, “有限要素解析によるガラスインターポーター実装基板の熱応力解析,” Proc. of 22nd Symposium on “Microjoining and

Assembly Technology in Electronics”, pp. 395-400, 2016.

[3.31] I. Shohji, T. Kobayashi, T. Tohei, “Analysis of Stress-Strain Hysteresis Loop and Prediction of Thermal Fatigue Life for Chip Size Package Solder Joints,” Key Engineering Materials, Vols. 462-463, pp. 76-81, 2011.

第4章 Sn-57Bi-1Ag はんだの低温接合による接合部高融点化検討

4.1 緒言

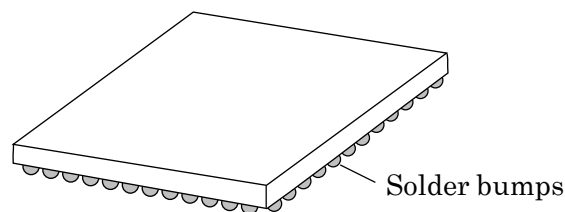
Sn-57Bi-1Ag (mass%) は融点が 138 °C であるため、従来使用されていた融点が 183 °C の Sn-37Pb (mass%) はんだ、或いは、新たに鉛フリーはんだとして日本国内で標準的に用いられている固相線温度が 217 °C の Sn-3Ag-0.5Cu (mass%) はんだ等に比較し、接合温度の低温化が可能である。低融点のはんだは、例えば、実稼働時に高温になる自動車等に使用される電子機器の接合材料には適用が難しいなどの問題があり、Sn-57Bi-1Ag はんだ組成に限らず、どのような製品のはんだ付けにも使用できる材料ではない。しかし、いくつかの製品分野においては、低温接合がメリットとなる実装形態も様々存在する。

まずは、接合温度を低温化することで、接合部の応力低減による初期破壊の防止、或いは、長期信頼性の向上などが図れる場合である。接合時には、はんだ材料の融点と室温との温度差と、接合する部材間の熱膨脹係数の差の積に比例する量のひずみが生じ、これにより接合部には応力が発生する。この応力によって、部材、またははんだ接合部に破壊が生じ、初期不良となることがある。或いは、接合初期には破壊が生じなくても、実使用時の寿命の低下を引き起こす場合がある。

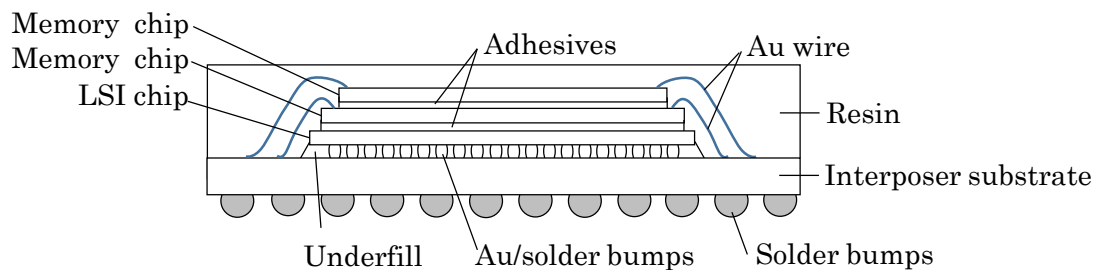
例えば、携帯電話などでキーデバイスとして用いられている SiP の代表的な構造を Fig. 4-1 に示すが、インターポーザといわれる有機基板に半導体チップを直接搭載するため、これらの半導体チップの電極と有機基板の端子間を、従来は、融点が約 220 °C の Sn-Ag 系はんだ、融点が 232 °C の Sn などにより接合していた^{[4.1]~[4.3]}。しかし、半導体チップの素材は主に Si で熱膨脹係数が約 $3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるのに対し、有機基板の熱膨脹係数は約 $16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であり、部材間の熱膨脹係数に差が存在する。そのため、接合プロセスにおいて、高温ではんだ付け後に室温まで冷却された時点で、基板の反りやはんだ接合部にひずみが発生し、はんだ接合部が破壊したり、或いは脆性材料である Si チップや Si チップの微細配線層等が破壊する確率が高かった。更に近年は、半導体チップの特性改善のため、チップの配線層に、低誘電率材料 (Low-k 材) の絶縁膜が導入されている。しかしこの Low-k 材は弾性率が低い材料で機械的に脆弱であり、かつ接着強度も低いため、半導体チップを実装する際には、絶縁層のクラック、剥離などが問題になっている^{[4.4]、[4.5]}。そこで、Si チップと有機基板間の間隙全体にアンダーフィルと言われる樹脂を充填させ、はんだ接合部に生じる応力集中を低減させることで、破壊を低減する対策をとっている。しかしここで、従来の融点が約 220 °C の Sn-Ag 系はんだ等を低温で接合が可能なはんだ材料に変更

できれば、接合部に発生する応力を更に低減することができ、初期の破壊確率の低減、或いは長期的な信頼性の向上を図ることができる。そこで例えば、156.7 °Cの低融点のInはんだを用いた半導体チップの接合技術なども検討されている^[4.4]。清水らも、Sn-Ag-Cuはんだより低温、低応力で接合可能なSn-Bi共晶はんだでチップのCuバンプを接合する検討を行っていて、実装時の基板の反りや電子部品の損傷の防止について報告している^[4.5]。

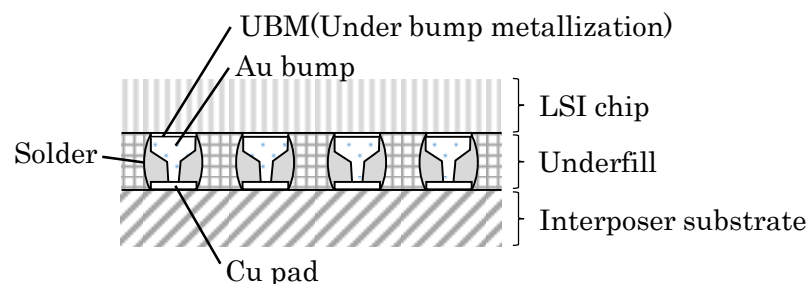
半導体チップの有機基板への実装において、はんだを低融点化する他の効果としては、破壊防止のために必要であった半導体チップの形状、端子の形状、本数、配置、ピッチなどの様々な制約が少なくなり、設計の自由度を増すことができる。また、接合工程における消費電力も削減でき、製品の低コスト化にも寄与できる。



(a) Outlook view of typical SiP



(b) Schematic of packaging structure of SiP



(c) Structure of Au/solder bumps

Fig. 4-1 Packaging structure of SiP with Au/Solder bumps ^[4.2].

低温接合を効果的に利用する新しい実装形態も検討されている。これは、接合は通常のはんだ付け温度で実施するが、接合中に電極材料とはんだ材料を反応させて金属間化合物を生成させ、これによりはんだ層の融点が上昇し、低温での接合にもかかわらず高融点の接合部を形成させる方法である。即ち、高温での信頼性の確保が必要であるが、部材の耐熱性等の制約があり、高融点の接合材料を使用できない場合である。これは、Fig. 4-2 に示すように、主に半導体チップのデバイス面と反対の面を基板にダイボンド接合する場合で、現在、信頼性向上のために多くの検討がなされている。

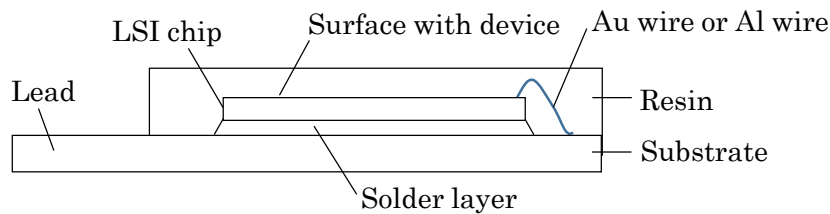


Fig. 4-2 Structure of package with die bonded chip.

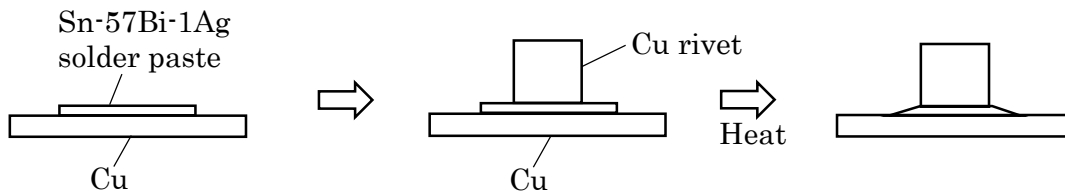
この検討例として、融点が $232\text{ }^{\circ}\text{C}$ の Sn めっきを施した Cu 板どうしを突き合わせて $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 30 分間加熱すると、接合層は、 Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 からなる Cu-Sn 系金属間化合物の層に変化することが報告されている。これらの 2 種類の Cu-Sn 系金属間化合物の融点は、それぞれ $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $415\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、形成された接合層は初期の Sn より大幅に融点が上昇し、高温での耐性が向上することが温度サイクル試験により確認されている^[4.6]。他には、半導体の気密封止方法の開発として、Sn 層を設けたキャップをウェハ上の Cu 層に搭載し、 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 60 分間加熱することにより、Sn 層が Cu_3Sn 層に変化し、初期の Sn の融点を超える $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ においても高いせん断強度を有することが報告されている^[4.7]。また芹沢らによると、Cu 粉末と Sn 粉末とを混合させたはんだペーストを作製し、このはんだペーストを接合材料として用いることで、融点が $232\text{ }^{\circ}\text{C}$ の Sn 粉末が溶融して Cu 粉末の周囲に Cu-Sn 系金属間化合物が形成され、最終的には、接合層中にこれらの高融点の Cu-Sn 系金属間化合物によるネットワークが形成されることから、高温での接続強度を確保できたという例が報告されている^[4.8]。Lu らは、Sn-Bi はんだと Ag との反応について、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で接合し、更に $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ で放置することで、約 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ で溶融する相が形成されることを報告している^[4.9]。

これらの特徴としては、接合プロセスは、そのはんだ材料が熔融する通常のはんだ付け温度で実施されるが、接合中に電極材料とはんだ材料間の反応を十分に起こさせることで元のはんだ材料より高融点の接合層が形成され、高温での耐性が増すことから、使用環境がより高温の電子機器に対しても適用可能となることである。

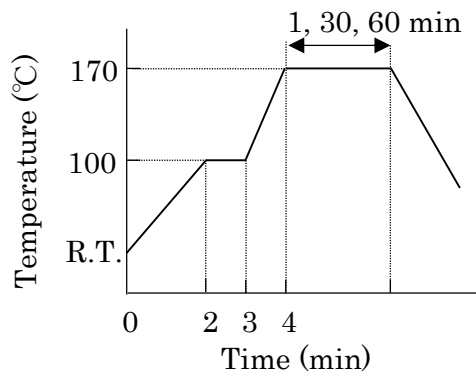
以上から、低温接合が可能な **Sn-57Bi-1Ag** について、170 °C 程度の加熱によって接合層を高温化させる検討を行うこととした。これは、低温接合のメリットを活かしつつ、より広範囲な使用環境に耐えうる接合層を提供するため、このような接合層の高温化が可能であれば、**Sn-57Bi-1Ag** はんだの適用可能な範囲がより広がるためである。反応させる電極材料としては、**Cu**、および **Sn-Pb** はんだとの過去の検討より、はんだへの溶解速度の速かった **Au** [4.10] についても検討を行った。**Au** は上述の **SiP** の半導体チップの電極材料としても使用されていて、半導体チップと有機基板間の接合において、低温接合による低応力化による初期破壊の防止とともに、形成される接合層の高融点化による信頼性向上の両方のメリットがあると考えられる。また、ダイボンド接合においても、チップ或いは基板の表面メタライズ層として **Au** も使用されている。従って、本章においては **Sn-57Bi-1Ag** はんだと **Cu** だけでなく、**Au** との組み合わせにおいて、それぞれの材料の **Sn-57Bi-1Ag** はんだとの反応による組織変化と、接合層の融点の変化を調査し、**Sn-57Bi-1Ag** 低温はんだ材料の新規接合形態への展開の可能性を見出すことを目的とした。

4. 2 Sn-57Bi-1Ag はんだの Cu および Au メタライズとの接合性検討方法

Cu および Au と Sn-57Bi-1Ag はんだとの 2 種類の接合対サンプルを作製した。このため、Cu リベットと、電解めっきにより Ni/Au メタライズを施した Cu リベットの 2 種類の部材を準備した。Cu リベットの表面に施した Ni/Au メタライズの各層の厚みは、Ni 層が約 2 μm、Au 層が約 10 μm である。Fig. 4-3 (a) に、接合対サンプルの作製プロセスを模式的に示すが、始めに 10 mm φ の Cu 板上に Sn-57Bi-1Ag はんだペースト（千住金属工業社製）を約 40 μm の厚みになるように印刷し、このはんだペースト上に 2 種類の Cu リベットを搭載した。はんだペーストに接する Cu リベットの接合部面積は 2 mm φ とした。これを、N₂ 雰囲気中に制御した赤外線イメージ炉を用い、はんだ付けを実施した。N₂ ガスによる置換は炉内を 20 Pa まで真空引きしてから行い、N₂ ガス流量は 1 L/min とした。はんだ付けの温度プロファイルは Fig. 4-3 (b) に示したが、ピーク温度は 170 °C であり、この温度で 1、30、60 分間保持した。はんだペースト中の溶剤除去、および温度ばらつきへの低減のため、室温から 170 °C に到達する間に 100 °C で 1 分間保持し、予熱を行った。昇温は、室温から 100 °C までを 2 分、100 °C から 170 °C までを 1 分で行った。これらの温度は、サンプル付近に取り付けた熱電対によって制御を行った。また、最高温度で一定時間保持した後は自然冷却を行い、サンプルを取り出した。



(a) Soldering process between Cu substrate and Cu rivet using Sn-57Bi-1Ag.



(b) Temperature profile in soldering.

Fig. 4-3 Schematic illustration of soldering process.

(a) Soldering process, (b) Temperature profile in soldering.

Ni/Au メタライズを施した Cu リベットについては、Fig. 4-4 に示したように、別のプロセスでもはんだ付けを実施した。始めに、Cu 板に Sn-57Bi-1Ag はんだペーストを約 60 μm の厚みになるように印刷を行った。これを赤外線イメージ炉内に入れ、 N_2 雰囲気中で 170 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分間加熱し、Sn-57Bi-1Ag はんだの薄いコーティング層を形成した。このときの N_2 ガスの流量は 1 L/min である。次に、上記の薄いコーティング層を形成した Cu 板をエタノールに浸漬して超音波洗浄を行い、はんだコーティング層周囲に残る有機残渣を除去した。次に、微量のフラックスをはんだコーティング層に塗布し、Ni/Au メタライズを施した Cu リベット、更にこの上に 4.4 gf の錘 (0.014 MPa) を搭載した。これを再度赤外線イメージ炉に入れ、 N_2 ガスで置換し、Fig. 4-3 (b) に示した温度プロファイル (最高温度 : 170 $^{\circ}\text{C}$ 、保持時間 : 1、30、60 分) で加熱を行い、Cu 板と Ni/Au メタライズを施した Cu リベット間を接合した。このプロセスにおいても熱電対はサンプルの近傍に設置し、錘などによる温度ばらつきの影響を無視できるようにした。

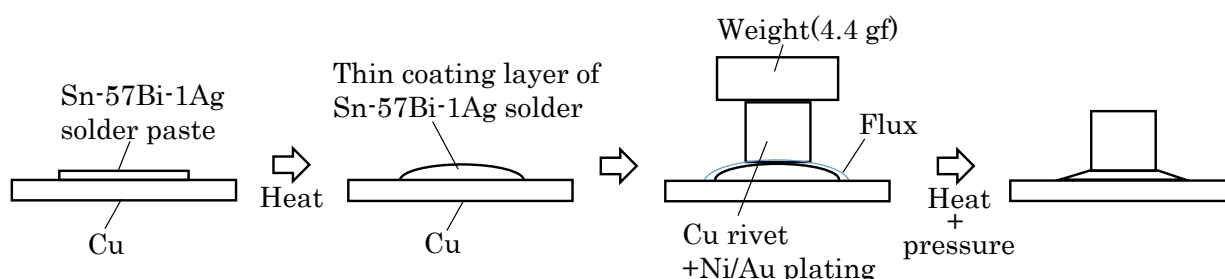


Fig. 4-4 Schematic illustration of soldering process with pressure.

上記の様に作製したはんだ接合対サンプルの接合層の溶融特性を調べるために、接合層を切り出し、DSC により熱分析を行った。熱分析は大気中で行い、昇温速度は 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、最高温度は 300 $^{\circ}\text{C}$ とした。接合部の組織は、断面研磨によりサンプルの調整を行い、Electron Probe X-ray Micro-Analyzer (EPMA) により観察を行った。また、Thermo-Calc 2015a を用いて、Cu-Bi-Sn、Au-Bi-Sn 3 元系状態図を計算により作製した。

4. 3 Sn-57Bi-1Ag はんだ/Cu メタライズ接合部の評価結果

Fig. 4-5 に、Cu 板と Cu リベット間を Sn-57Bi-1Ag はんだを用いて、170 °C で 1、30、60 分の加熱条件ではんだ付けし、この接合対サンプルのはんだ接合部について、熱分析を実施した結果を示す。同図には、接合前の Sn-57Bi-1Ag はんだ単体についての熱分析結果も (1) に示す。この結果、170 °C で 1、30、60 分間加熱しても、吸熱ピークは 1 本で位置は変わらず、どのはんだ接合部の融点も約 140 °C 付近であり、初期の Sn-57Bi-1Ag はんだ単体から変化しないことがわかった。

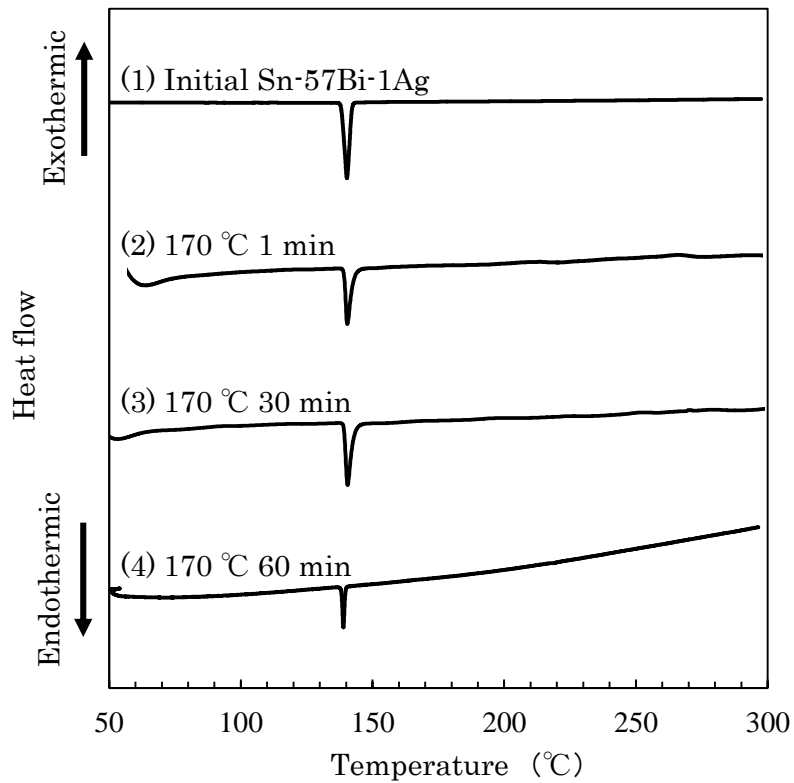


Fig. 4-5 DSC curves of Sn-57Bi-1Ag solder joints with Cu.

Fig. 4-6 に、それぞれの接合条件におけるはんだ接合部の反射電子像を示した。Fig. 4-6 (a) からわかるように、170 °C 1 分の加熱条件で接合したはんだ接合部では、細かい共晶組織が見られた。Fig. 4-6 (c) は、170 °C で 60 分間加熱したはんだ接合層の組織を示しているが、170 °C で 1 分間加熱を行った場合のはんだ組織に比較して粗大化が見られた。また、Cu とはんだ層との接合界面では、Cu-Sn の金属間化合物の成長がみられた。Fig. 4-7 に、170 °C で 60 分間加熱した接合層について EPMA により面分析を行った結果を示したが、Cu-Sn の金属間化合物層は約 3 μm 程度の厚みにまで成長していた。はんだ層中には Cu は数か所濃度の高い箇所が見られ、局所的に Cu-Sn 系金属間化合物が生成していると考えられるが、はんだ層の他の大部分には Cu はほぼ存在していなかった。従って、170 °C での放置ではんだ組織が粗大化したのは、リベット側、Cu 板側の両方の界面で Cu-Sn 系金属間化合物が生成したことにより、界面で Sn が選択的に消費されて、はんだ層の組成が数 mass% 程度 Bi リッチになったことと関係していると考えられる。即ち、170 °C

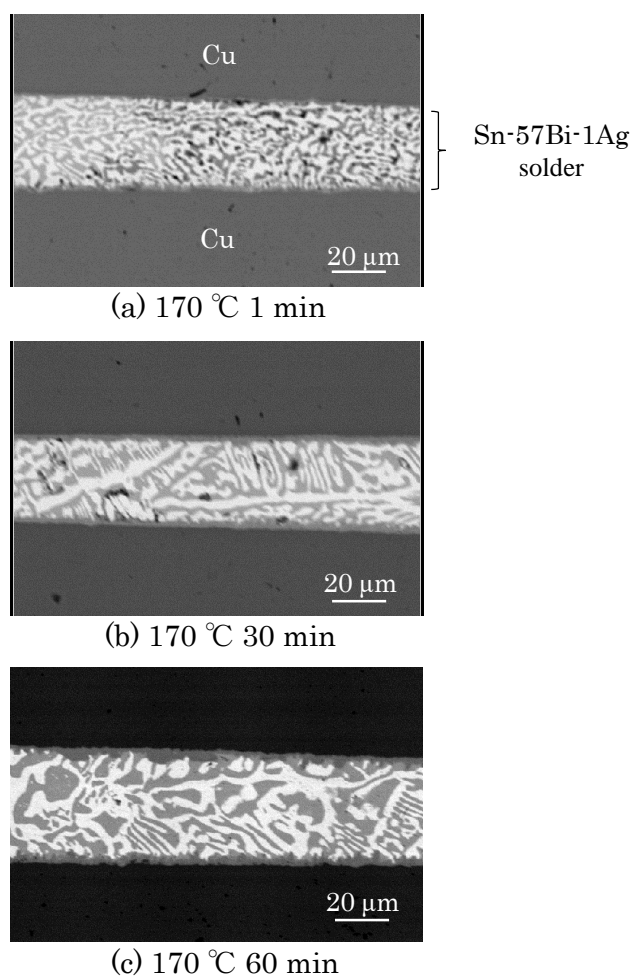


Fig. 4-6 Cross sectional images of Sn-57Bi-1Ag solder joints with Cu.

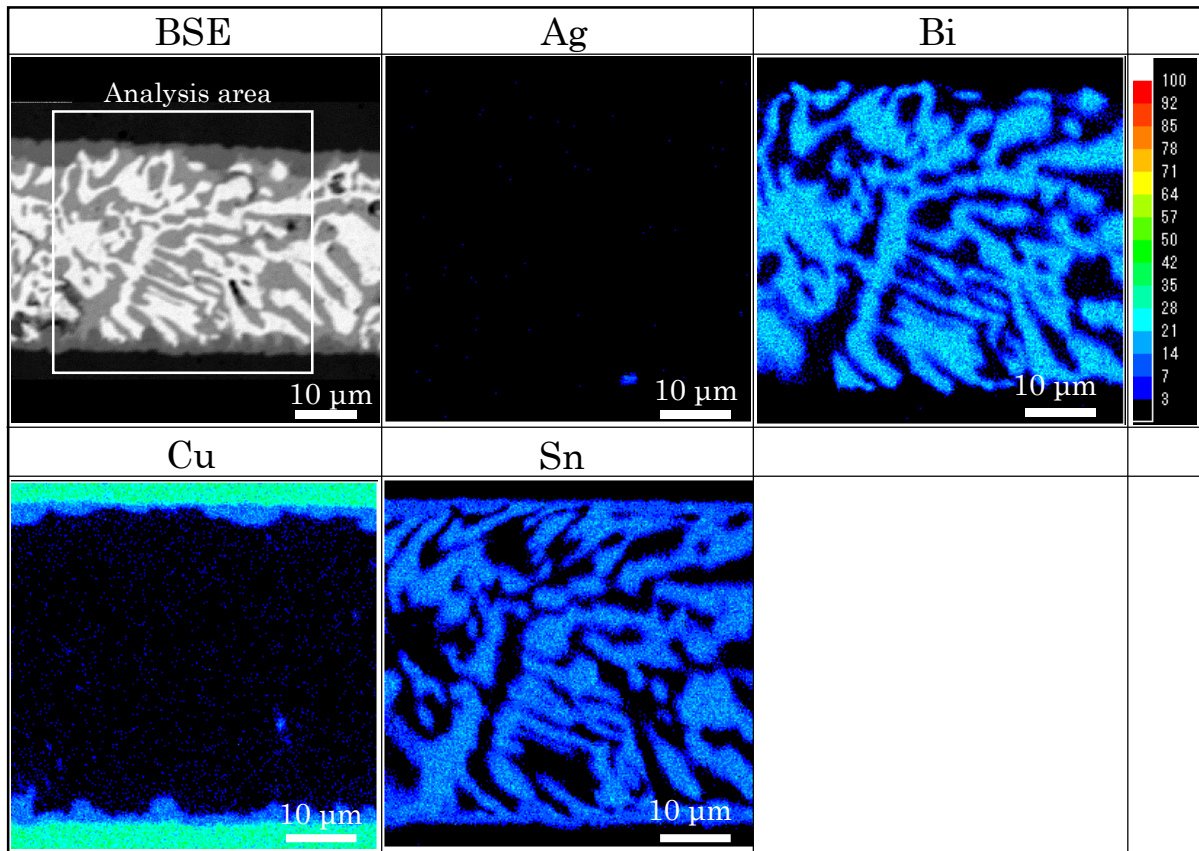


Fig. 4-7 EPMA mapping analysis results of Sn-57Bi-1Ag solder joint between Cu substrate and Cu rivet (Bonding conditions: 170 °C, 60 min).

で1分間加熱したはんだ層では、界面でのCu-Sn系金属間化合物の厚みも少ないので、初期のSn-57Bi-1Ag共晶組成から変化はほとんどないと考えられ、組成的過冷却も生じやすく、微細な組織を示している。一方、170 °Cで60分間加熱した接合部では、Biリッチ側に組成が若干変わり、Biの初晶が生じやすく、また、Cuもはんだ層内に局所的に見られるため、凝固核が多くなり、過冷却が抑制されて凝固反応が促進され、粗大化したものと考えられる。従って、接合部のはんだ組織は、粗大化および局所的なCuは見られるが、大部分がSn相とBi相、およびこの観察結果からは明確に見られないが Ag_3Sn からなるラメラ状の共晶組織からなると考えられる。このように、はんだ接合層の大部分がSn相、Bi相、 Ag_3Sn とからなる共晶組織によって構成されているため、170 °Cで60分間加熱しても、融点はほぼ140 °Cから変化しなかったと考えられる。

これまでに、Agを添加していないSn-57Bi (mass%) はんだとCuとの界面でのCu-Sn金属間化合物の成長については、様々な検討が行われている。高久らにより、熔融した

Sn-Bi と Cu 板の界面には Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 の 2 層の化合物層が成長し、この Cu-Sn 金属間化合物の成長は、他のはんだである Sn-37Pb、Sn-3.5Ag (mass%) および Sn と Cu 界面での成長より遅いことが報告されている。この原因は、Sn-57Bi では、Cu との金属間化合物形成に用いられる Sn の割合が、上記の他の Sn を含むはんだの場合より少ないためであると考察されている。また、この報告では、Sn-57Bi はんだが液相状態となる 250 °C で 60 分間保持した場合、界面での Cu-Sn の金属間化合物層の厚みは約 2 μm であることも示されている^[4.11]。

Vianco らは、Sn-58Bi (mass%) はんだと Cu 界面の固相状態での金属間化合物の成長を詳細に評価していて、界面には Cu_6Sn_5 の金属間化合物層の他に、高温での保持によって Sn リッチ相から Bi が析出し、Bi を 2~4 at%程度含む Cu-Sn-Bi 層も析出すること、および、はんだ層中には Cu の溶解がほぼみられないことを報告している。また、各種 Sn 系はんだと Cu との接合界面での金属間化合物層の厚みを比較していて、各はんだの融点の絶対温度に対する割合が同じになる温度でそれぞれ保持した場合、はんだ中の Sn 量と金属間化合物層の厚みに相関関係があると述べている。即ち、Sn-58Bi はんだと 100 %Sn はんだを比較すると、Sn-58Bi では Sn 量が 42 %であるため、融点に対し同じ相対温度での放置では、Sn-58Bi と Cu 界面での金属間化合物層の厚みは、100 %Sn はんだの場合の約 40 %となることが示されている^[4.12]。このように、Sn-58Bi はんだでは、反応に寄与しない Bi が多く、化合物を形成する Sn 量が少ないため、他の Sn 系はんだに比較し金属間化合物の形成が遅い。本論文で検討している 1 mass%の Ag が含まれる Sn-57Bi-1Ag でも、Ag-Cu 2 元状態図^[4.13]より、Ag は Bi と同様に界面での Cu との反応に寄与しないため、界面での Cu-Sn 金属間化合物層の成長は遅い。従って、200 °C 以下の低温接合により界面に Cu-Sn 金属間化合物層を成長させて接合層全体を高融点化させるには、初期のはんだ供給量が数ミクロン程度と非常に薄い場合を除いては難しいといえる。

Fig. 4-7 の接合部のマッピング分析結果から、接合層には Cu の溶解が顕著には見られないことがわかったが、はんだ中に Cu が溶解した場合の溶融特性の変化を調べるために、計算により状態図を作製し、Fig. 4-8 に示した。化学組成については、作山らによる検討結果も参考にした^[4.14]。Fig. 4-8 は、Ag を含有していない Sn-58Bi に Cu を添加した場合の状態図であるが、Cu の含有量が約 17 mass%以上にまで達した場合に固相線温度が約 200 °C 付近に上昇することがわかった。しかしながら、Cu の Sn-57Bi-1Ag はんだ中への溶解は遅く、ほぼ見られなかったことから、170 °C で 60 分間程度の加熱中に、溶解によってはんだ組成を変化させて高融点化することは難しいといえる。

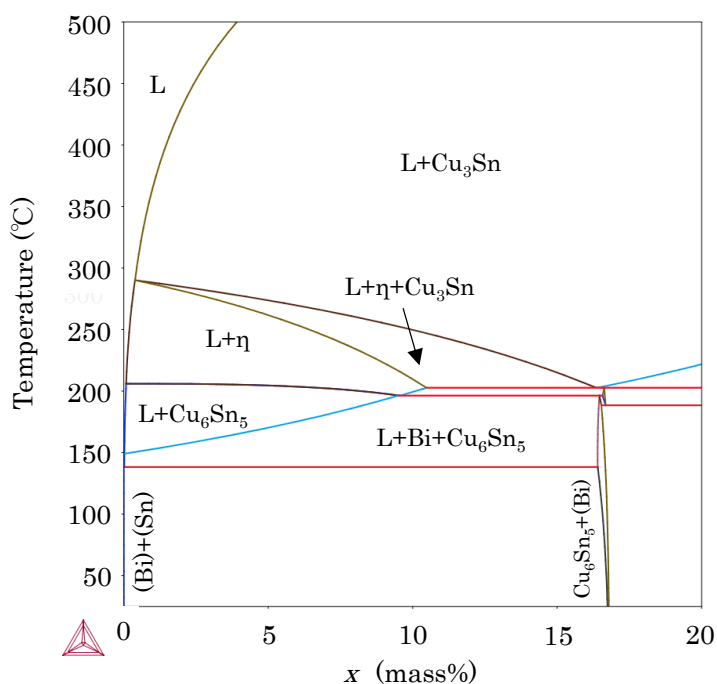


Fig. 4-8 Cu-Bi-Sn ternary alloy phase diagram of $(42-x)\text{Sn}-58\text{Bi}-x\text{Cu}$ (mass%) by Thermo-Calc 2015a.

以上から、Sn-57Bi-1Ag はんだと Cu との接合において、170 °C 60 分の加熱条件では、Cu の溶解によるはんだ組成変化による融点上昇は期待できず、且つ、界面での Cu-Sn 金属間化合物層の成長速度も遅いため、はんだ層に粗大化は見られるが Sn 相と Bi 相、Ag₃Sn との共晶組織がそのまま残り、融点はほぼ変化しないことがわかった。このため、Cu との接合においては、初期の Sn-57Bi-1Ag はんだの供給厚みが非常に薄く、界面での Cu-Sn 金属間化合物層の形成によって、Sn 成分が全て消費される場合を除いて高融点化は難しいといえる。

4. 4 Sn-57Bi-1Ag はんだ/Au メタライズ接合部の評価結果

Fig. 4-9 に、Cu 板と Au メタライズを施した Cu リベット間を、Sn-57Bi-1Ag はんだを用い、170 °C で 1、30、60 分間加熱処理して接合したはんだ接合部の DSC 測定結果を示す。170 °C で 1 分間加熱したはんだ接合部では、約 140 °C で吸熱ピークが見られ、初期の Sn-57Bi-1Ag はんだ単体とほぼ同じである。また、260 °C 付近には、発熱ピークが見られた。

170 °C で 30 分の加熱処理を行ったはんだ接合部では、約 140 °C での吸熱ピークは小さくなり、新たに約 150 °C と 230 °C 付近に 2 つの吸熱ピークが見られた。また、250 °C から 260 °C の間に、発熱ピークが見られた。170 °C で 60 分の加熱処理を行ったはんだ接合部では、140 °C 付近の吸熱ピークは見られなくなり、約 230 °C 付近に吸熱ピーク、および約 260 °C 付近に小さい吸熱ピークが見られた。従って、Au メタライズに対し Sn-57Bi-1Ag はんだを用いて 170 °C で接合を行うと、熔融開始温度が 140 °C から 230 °C 付近にまで上昇し、はんだ接合層が高融点化することがわかった。

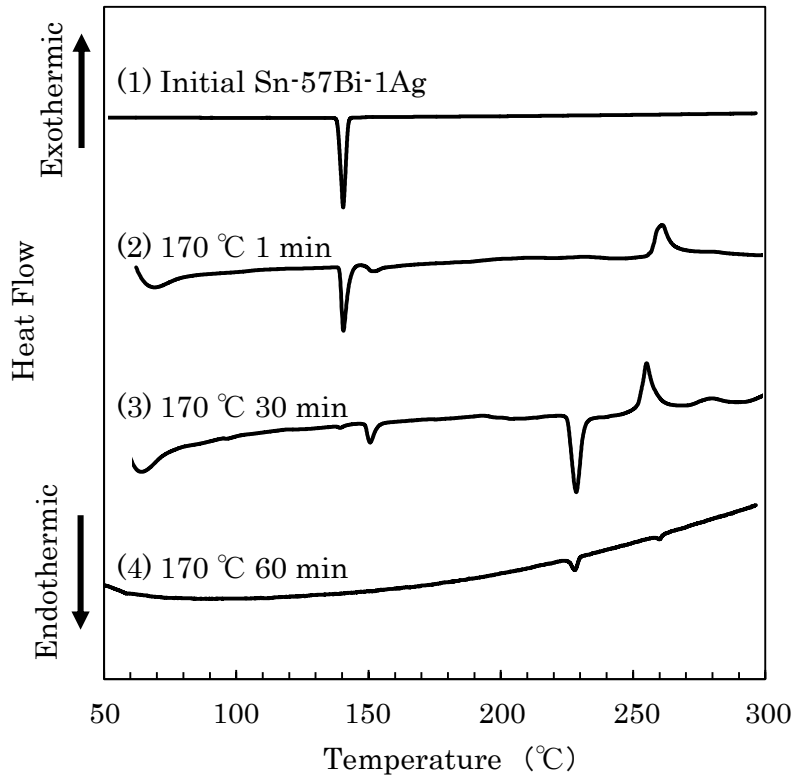


Fig. 4-9 DSC curves of Sn-57Bi-1Ag solder joints with Au.

Sn-57Bi-1Ag はんだと Au メタライズを、170 °C で 30 分間加熱したはんだ接合部の組織について EPMA により観察した反射電子像を、Fig. 4-10 に示す。この接合部では、初期のはんだに見られたような、Bi 相と Sn 相、Ag₃Sn とからなるラメラ状の共晶組織は見られず、白色と灰色で示されるほぼ 2 種類の粗大化した相が、界面に平行に生成した構造となっていた。また、Cu リベット表面に施した Au メタライズ層の厚みは、約 4.2 μm であり、初期では 10 μm の厚みであったことから、170 °C で 30 分間の加熱処理により Au 層の厚みが減少したことがわかる。更に、はんだ接合部には大きなボイドがいくつか見られた。

Fig. 4-10 で示したはんだ接合部について、EPMA にて元素のマッピング分析を行った結果を、Fig. 4-11 に示す。Fig. 4-11 中の (c)、(d) と示した部分を除き、組織中の白色の部分 (a) は Bi であり、灰色の部分 (b) は、Au と Sn の両方がほぼ均一に存在していた。これは、170 °C での加熱工程において、メタライズ層の Au の一部が溶融はんだ中に溶解し、はんだ中の Sn と反応して Au-Sn 系金属間化合物を形成したことを意味している。Fig. 4-11 の (c) に示した少し濃い灰色の部分は、(b) の部分より Sn が高濃度となっていた。Fig. 4-11 (d) の、Bi 相 (a) と Au-Sn 系金属間化合物 (b) の間の濃い灰色の部分は、Ag₃Sn と考えられる Ag-Sn 系金属間化合物が大きく成長していた。EPMA の定量分析の結果から、Au-Sn 系金属間化合物中の Au の濃度は、ほぼ 30 mass% から 50 mass% の範囲であったことから、この Au-Sn 系金属間化合物の組成は、Au-Sn 2 元状態図^[4.15]より AuSn₄、AuSn₂、或いは AuSn であると推測された。Fig. 4-11 (b) の Au-Sn 金属間化合物の部分は、EPMA の点分析により、Sn-47.4Au-1.8Cu (mass%) であった。Fig. 4-9 (3) で示した熱分析結果で、約 150 °C の付近に吸熱ピークが見られたが、この吸熱ピークは、(c) の Sn が高濃度の Au-Sn 系金属間化合物に相当していると考えられる。

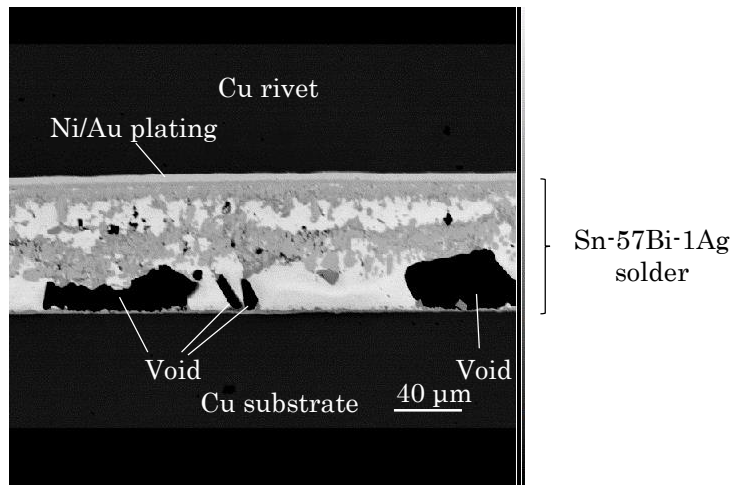


Fig. 4-10 Cross-sectional image of Sn-57Bi-1Ag solder joint between Cu substrate and Ni/Au plated layer (Bonding conditions: 170 °C, 30 min).

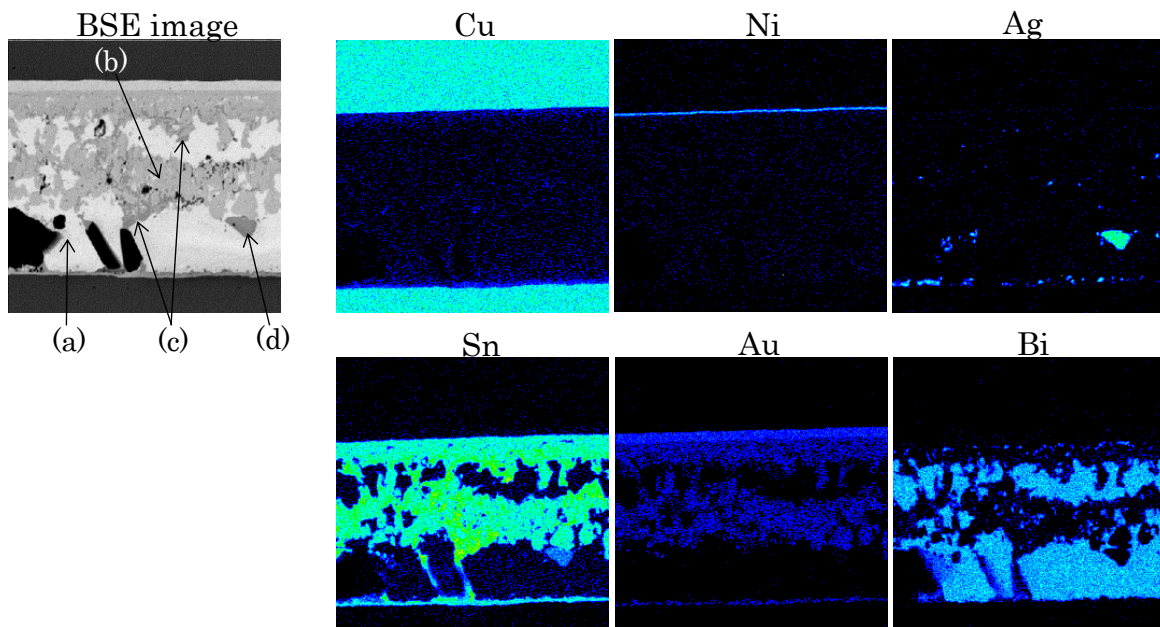


Fig. 4-11 EPMA mapping analysis of Sn-57Bi-1Ag solder joint between Cu substrate and Ni/Au plated layer (Bonding conditions: 170 °C, 30 min).

Fig. 4-12 に、Thermo-Calc 2015a を用いて計算した Au-Bi-Sn 3 元平衡状態図を示す。この状態図の計算では Bi 量を 58 mass% に固定して、Sn-58Bi に Au を 27 mass% まで添加している。即ち、Au の添加により Sn 量はその分減少する組成にて計算を行っている。それぞれの相での化学組成は、Au-Bi-Sn の 3 元系状態図も参考に考察を行った [4.14]、[4.16]、[4.17]。

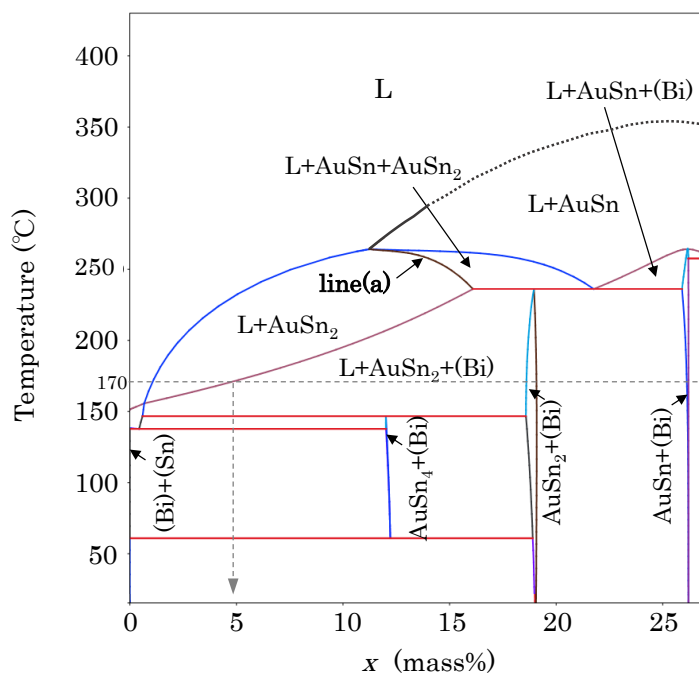


Fig. 4-12 Au-Bi-Sn ternary alloy phase diagram of $(42-x)\text{Sn}-58\text{Bi}-x\text{Au}$ (mass%) by Thermo-Calc 2015a.

この計算状態図から、Sn-58Bi に Au が添加されて Au の濃度が 2 mass% を超えると、固相線が 138 °C から 147 °C に変化し、高温側にシフトすることがわかる。Au の濃度が 19 mass% から 26 mass% の範囲のはんだ組成では、室温では、AuSn、AuSn₂ および Bi の 3 つの相によって構成されていて、この範囲の組成の固相線は 236 °C であり、液相線は 300 °C を超える。この計算状態図から求められた固相線の 236 °C は、Fig. 4-9 (3) に示した DSC カーブの、ほぼ 230 °C 付近に見られた吸熱ピークに相当するものと考えられる。また、この範囲の組成では、計算状態図から、236 °C から 265 °C の温度域で相変化が生じている。Fig. 4-9 (2)、(3) でそれぞれ、約 260 °C と 250 °C 付近で発熱ピークが見られたが、これらの発熱ピークは、Fig. 4-12 に示した Au-Bi-Sn 3 元状態図中の線 (a) に沿った相変化に相当しているものと考えられる。この線 (a) による相変化は、線 (a) より低

い温度側では $L + AuSn_2$ で構成されていたのが、温度が上昇し線 (a) を超えた温度になると、はんだの成分は $L + AuSn + AuSn_2$ に変化することを示している。Fig. 4-9 (2)、(3) から、170 °C で 1 分の加熱条件で接合したはんだ接合部より、170 °C で 30 分の長時間加熱の条件で接合したはんだ接合部の発熱ピークの方が、温度が低いことが示されたが、この発熱ピーク温度の違いは、Fig. 4-12 の相変化 (a) に着目すると、Au 濃度が高いほど、相変化 (a) が生じる温度が低くなっていることから説明できる。即ち、加熱時間が長いほどはんだ中の Au 濃度が高くなり、Fig. 4-12 での相変化 (a) の温度が低くなる。これが、Fig. 4-9 の発熱ピークの温度の違いに表れていると考えられる。

Fig. 4-12 に示した計算状態図は、Ag は計算から除外されて、また Bi 量は 58 mass% から変化しないものと仮定しているため、実際に、今回の接合実験により形成されたはんだ接合部とは同一とは言えない。しかし、Ag は 1 mass% と少量であること、および、Sn は界面での Cu との反応にも使用され、はんだ内部の Sn 濃度は減少していく傾向にあることを考慮すると、実際の接合部でも、Fig. 4-12 とほぼ同じ現象が生じていると考えられる。そこで、170 °C での Sn-57Bi-1Ag はんだと Au メタライズとの接合で生じる反応を、以下に纏める。組織変化の様子は、単純化して模式図を Fig. 4-13 に示した。

接合プロセスにおいて、加熱によりはんだが熔融し 170 °C に達すると、メタライズ層の Au が Sn-57Bi-1Ag 熔融はんだ中に溶解して Au 濃度が増加し、 $AuSn_2$ が液相中に晶出し始める。更に Au が溶解し、Au 濃度が 5 mass% 程度に達すると、Bi が晶出を開始する。更に Au 濃度が増加し、19 mass% 程度に達すると、液相部分が消滅し、 $AuSn$ が生成する。結果的に形成された接合部は Bi、 $AuSn_2$ 、 $AuSn$ で構成されることとなり、固相線温度は 236 °C に変化する。実際には、はんだ中には Ag が 1 mass% 含まれているため、Fig. 4-11 に示したように、接合層中には Ag_3Sn も生成する。また、各成分がはんだ中に均一に分散していれば、各相の生成ははんだ内で均一に生じるが、今回のような接合の場合には、Au は接合層の片方の界面のみから溶解するためはんだ中に Au の濃度勾配が発生し、均一の組成にはならない。このため、Au メタライズ層付近の Au 濃度が高く、このメタライズ層付近から Au-Sn 系金属間化合物の晶出が始まり、その後、ほぼ層状に各相が生成し、Cu 板側は Bi 相となる組織となっている。

以上から、170 °C で長時間加熱して形成されたはんだ接合部は、ほぼ層状に生成した $AuSn$ 系金属間化合物と粗大な Bi、且つ少量の Ag_3Sn によって構成されることになる。また、このはんだ接合部では、熱分析により固相線温度が 230 °C 程度であったことから、初期の Sn-57Bi-1Ag はんだより、約 100 °C 高融点化したこととなる。この 230 °C とは、Pb フリーはんだの国内の主流な組成となっている融点が 217 °C の Sn-3Ag-0.5Cu より高く、

融点が 232 °C の Sn とほぼ同じレベルである。これらのはんだの接合温度は少なくとも 240~250 °C 以上であることから、今回検討した Sn-57Bi-1Ag はんだを用いた接合温度が 170 °C での接合プロセスによって、上記はんだによる接合部とほぼ同じ高温耐性が得られたといえる。

ここで、Fig. 4-10 に示した実際の接合部は、微量の Ag_3Sn を除いて考えると、Au メタライズ側より、Au-Sn 系金属間化合物/Bi 相/Au-Sn 系金属間化合物/Bi 相と、より多層構造となっていて、Fig. 4-13 (4) の単純化した模式図と異なっている。これは、Fig. 4-13 の (2) または (3) の状態において、まだ液相が存在する時に、Au メタライズ側に

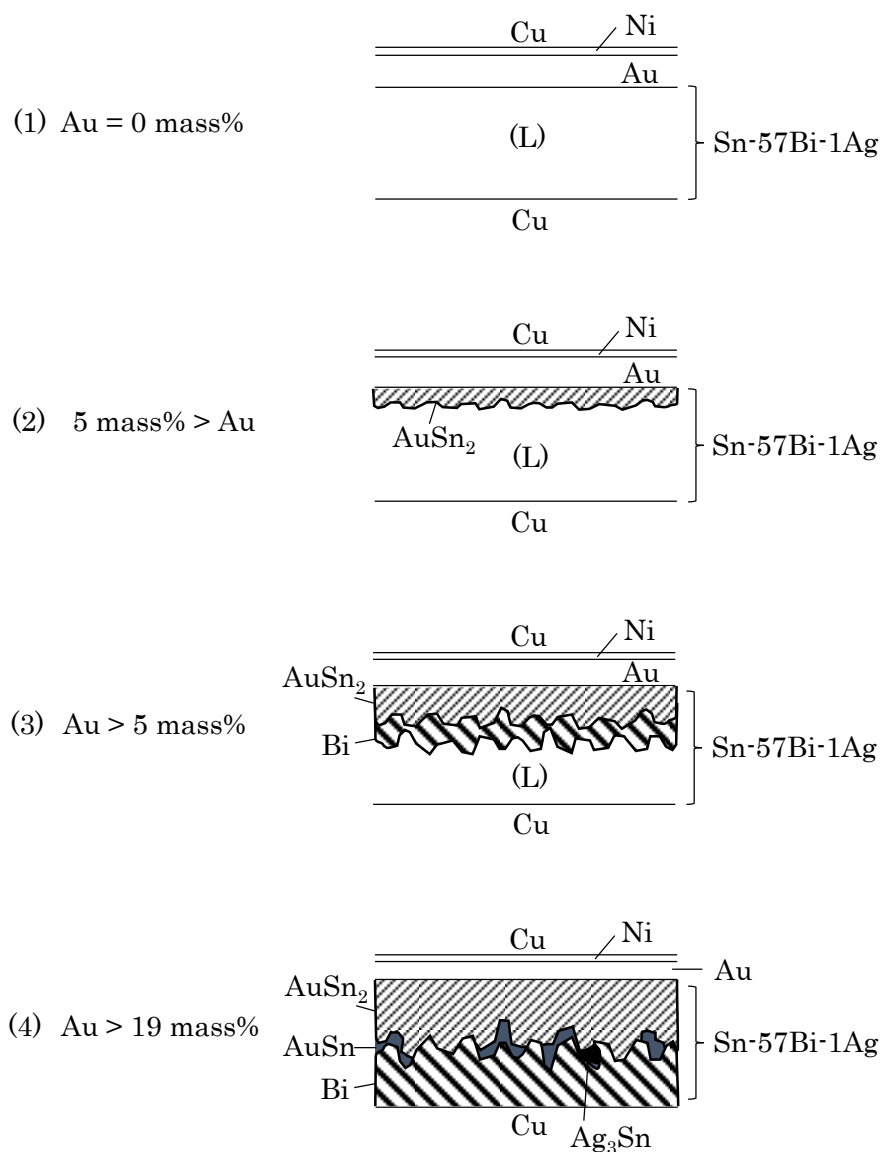


Fig. 4-13 Schematic view of microstructure change during soldering at 170 °C on Au metallization layer with Sn-57Bi-1Ag solder.

生じた AuSn_2 、および Bi 相が、液相中に遊離し、新たに Au メタライズ側から再度 AuSn_2 、Bi 相が生成したためと考えられる。本プロセスでは、Fig. 4-13 には図示していないが、加熱時には、はんだペースト中から有機成分の揮発、これに伴う溶融はんだの流動も生じていて、これらの物理的な力により、一度、Au メタライズ界面に晶出した AuSn_2 、Bi 相が剥がれて溶融はんだ中に遊離し、Au メタライズは再度溶融はんだに接することとなり、新たに AuSn_2 更に Bi 相の生成が生じたものと考えられる。

以上より、Au メタライズを用いた場合には、 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 程度の一般的には低温の接合条件でも、形成されたはんだ接合部は高融点化されていて、新たな製品へ適用できる可能性があることが確認できたが、Fig. 4-10 からわかるように、接合部には大きなボイドが多く形成されているため、接合部は十分な強度が得られず、信頼性が確保できないことが考えられた。メタライズに Au を含んでない Cu との接合部では、ボイドの形成は顕著にみられなかったことから、これらのボイドは、Au メタライズとの反応によりはんだの組織が大きく変化したことが原因と考えられた。即ち、Au が溶融したはんだ中に溶解し、Au-Sn 系金属間化合物、および粗大な Bi が生成される過程で、融点が急激に上昇し、溶融はんだの流動性が低下してしまうため、はんだペースト中の有機物が溶融はんだ層から十分排除されなくなり、はんだ中に残留してボイドとなったものと考えられた。

ほかにボイドを発生させる原因として、はんだとメタライズが反応し金属間化合物に変化したことに伴う体積変化によりボイドが形成されることも考えられるため、体積変化量を計算により検討した。計算では、断面積が 1 mm^2 の範囲について考え、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Au メタライズ層と $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚のはんだ層が反応し、はんだ中の Sn が全て AuSn_2 に変化すると想定した。はんだ中の Ag は、 $170\text{ }^\circ\text{C}$ の加熱で溶融するものの、反応前後で Ag_3Sn として存在し、化学組成、量ともに変化しないため、はんだ組成は Sn-58Bi として計算した。各物質の密度 (g/cm^3) は、Sn : 7.3、Bi : 9.8、Au : $19.3^{[4.18]}$ 、Sn-58Bi : $8.7^{[4.19]}$ 、 AuSn_2 : $10.07^{[4.20]}$ の値を用いた。 $170\text{ }^\circ\text{C}$ での反応により、断面積は変わらず厚み方向にのみ体積変化が生じたとすると、反応後にはんだ中に溶解せずに残存した Au 層 (厚み : $3.7\text{ }\mu\text{m}$) と新たに形成された接合層 (AuSn_2 層厚み : $26.6\text{ }\mu\text{m}$ 、Bi 層厚み : $20.6\text{ }\mu\text{m}$) を合わせた体積は、反応前のメタライズの Au 層とはんだ層を合わせた体積より約 2 % 増加することがわかった。従って、 $170\text{ }^\circ\text{C}$ の反応による体積変化によるボイド形成の懸念は少なく、上記のように、はんだペースト中の有機物がはんだ中に残留することがボイドの主原因といえる。

そこで、このような有機物残留によるボイドを低減するため、Fig. 4-4 に示した、異なるはんだ付け方法を検討した。このプロセスでは、はんだペーストを Ni/Au メタライズを

施した Cu リベットと直接接合するのではなく、Cu 板上に薄い Sn-57Bi-1Ag はんだ層を予め形成してから、錘を利用してこの Cu 板上のはんだ層と Cu リベットを接合するものである。錘は、溶融はんだが Cu リベットのメタライズ層表面にぬれ広がる速さを促進させるために使用していて、Au との反応により溶融はんだの融点が上昇し流動性が低下する前に、十分なぬれ性を確保するためである。この錘を用いたプロセスで作製したはんだ接合部の溶融特性を測定し、得られた DSC カーブを Fig. 4-14 に示す。170 °C 30 分以上の加熱により、固相線は 138 °C から 230 °C 付近に上昇することが確認できた。Fig. 4-15 には、錘を用い 170 °C で 30 分間加熱したはんだ接合部の組織と、EPMA により各構成元素のマッピング分析を行った結果を示した。これから、はんだ中には Au-Sn 系金属間化合物、Bi 相、Ag₃Sn が錘なしの接合プロセスの場合と同様に形成されているが、大きなボイドの発生は低減されていることが確認でき、Fig. 4-4 に示した予めはんだプリコート層を形成し、錘を活用したプロセスの有効性が示された。

Fig. 4-14 (2) に見られた 290 °C 付近の吸熱ピークについては、Fig. 4-12 に示した Au-Bi-Sn 3 元計算状態図からは明らかではないが、Au-Sn 系金属間化合物の液相線付近の反応によるものと推測される。

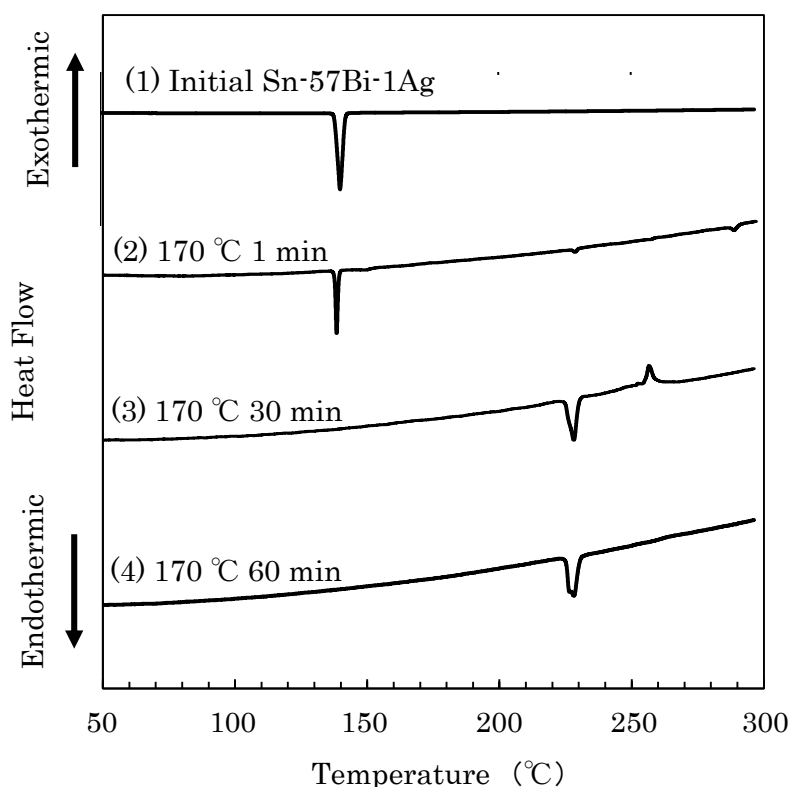


Fig. 4-14 DSC curves of Sn-57Bi-1Ag solder joints with Au bonded with pressure.

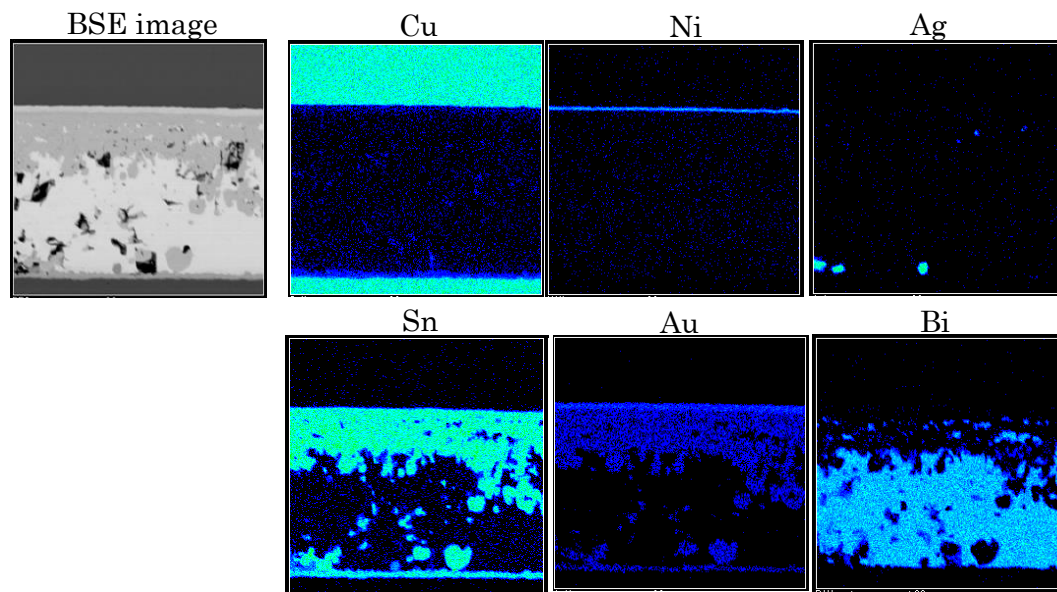


Fig. 4-15 EPMA mappings analysis results of Sn-57Bi-1Ag solder joint between Cu substrate and Au layer (Bonding conditions: 170 °C, 30 min, with load of 4.4 gf).

以上の検討結果をまとめると、Sn-57Bi-1Ag はんだを 170 °C の温度で接合する場合、Cu メタライズとでは溶融はんだ中への Cu の溶解および界面での Cu-Sn 系金属間化合物層の形成が遅く高融点化が難しかったが、Au メタライズと接合させた場合には、はんだ接合部は約 100 °C 近く高融点化できることがわかった。且つ、薄いはんだ層を予め形成し、荷重を負荷するプロセスにより、はんだ付け品質も向上できることが確認できた。ここで、今回は Sn-57Bi-1Ag はんだ層をはんだペーストを用いて Cu 板上に形成したが、めっき処理、或いははんだ粉末を利用する方法などを用いれば、より薄い均一な Sn-57Bi-1Ag はんだ層が形成でき、反応させる Au メタライズ層の厚みを薄くすることや、加熱時間の短縮も可能と考えられる。

上記の Sn-57Bi-1Ag はんだと Au メタライズとの低温接合により、接合層を高融点化させるプロセスは、Si チップ上に形成された Au バンプとの接合、または低耐熱半導体部品のダイボンド接合等に適用できると考えられる。Au バンプとの接合に適用した場合の模式図を Fig. 4-16 に示すが、接合層は Au-Sn 系金属間化合物層、 Ag_3Sn 、Bi 相で構成され、接合層の融点は 230 °C 以上となる。考えられるプロセスを Fig. 4-17 に示すが、まず始めに、Si チップ上に形成した Au バンプと、基板に予め形成した Sn-57Bi-1Ag はんだ層とを

位置合わせし、170 °Cで1分程度加熱加圧接合を行い、仮接合させる。このときのはんだ層はほぼ Sn-57Bi-1Ag のままである。次に Si チップ、基板の間に液体状の樹脂を流し込んで充填させ（流動性向上のため 100 °C以下で加熱して行ってもよい）、その後、170 °Cで30~60分程度加熱し、熔融した Sn-57Bi-1Ag はんだへの Au 溶解および金属間化合物生成による高融点化と、樹脂の硬化を同時に実施することにより、周囲を樹脂で囲まれた高融点接合層を得る。この接合の特徴は、電気的な信号のやり取りは Au バンプ接合部で行い、機械的な接続は、Au バンプ接合部周囲に充填した樹脂がその役割の大部分を担っていることである。例えば、一般的な SiP の構造である 10 mm 角の Si チップに 100 μm のバンプを 400 個、或いは大規模半導体として 2000 個のバンプを配置した例を用いて考えると、Au バンプ部分の接合部の面積の割合はそれぞれ全体の約 3 %、約 15 %であり、ほぼ 8~9 割以上の部分が樹脂との接合部となる。このため、樹脂部分の接続でほぼ全体の強度が保たれることとなり、Au バンプ接合部に若干のボイド等が生じても、強度的な問題は生じにくいといえる。このように電気的な接続と機械的な接続を有効に分ける接続構造以外にも、Sn-Bi 系はんだによる接続部の周囲に樹脂層を形成し、補強の役割を持たせた構造の検討なども行われていて、樹脂による強度向上への有効性が確かめられている [4.21] ~ [4.23]。例えば、大橋らは、Sn-Bi 共晶はんだ粉末と、高強度エポキシ樹脂、硬化剤、活性剤、チクソ剤等を混合した接合材料を開発し、通常印刷により電極に供給し、160 °C4 分の加熱により、Sn-Bi はんだによる電極間の接続、およびはんだ周囲をエポキシ樹脂で覆って樹脂補強を同時に実施する方法により、耐落下特性が向上したことを報告している [4.23]。以上より、Sn-57Bi-1Ag はんだを Au メタライズと低温接合することで接合層は高融点化し、耐熱性の向上や接合層の信頼性の向上が期待できると考えられる。

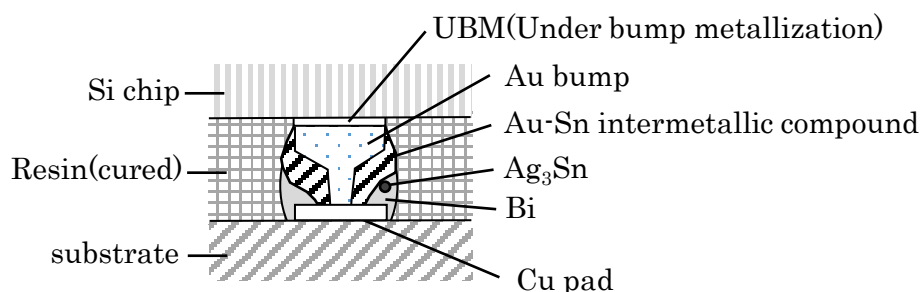


Fig. 4-16 Schematic view of Au bump joint using Sn-57Bi-1Ag solder with higher melting point than that of initial solder.

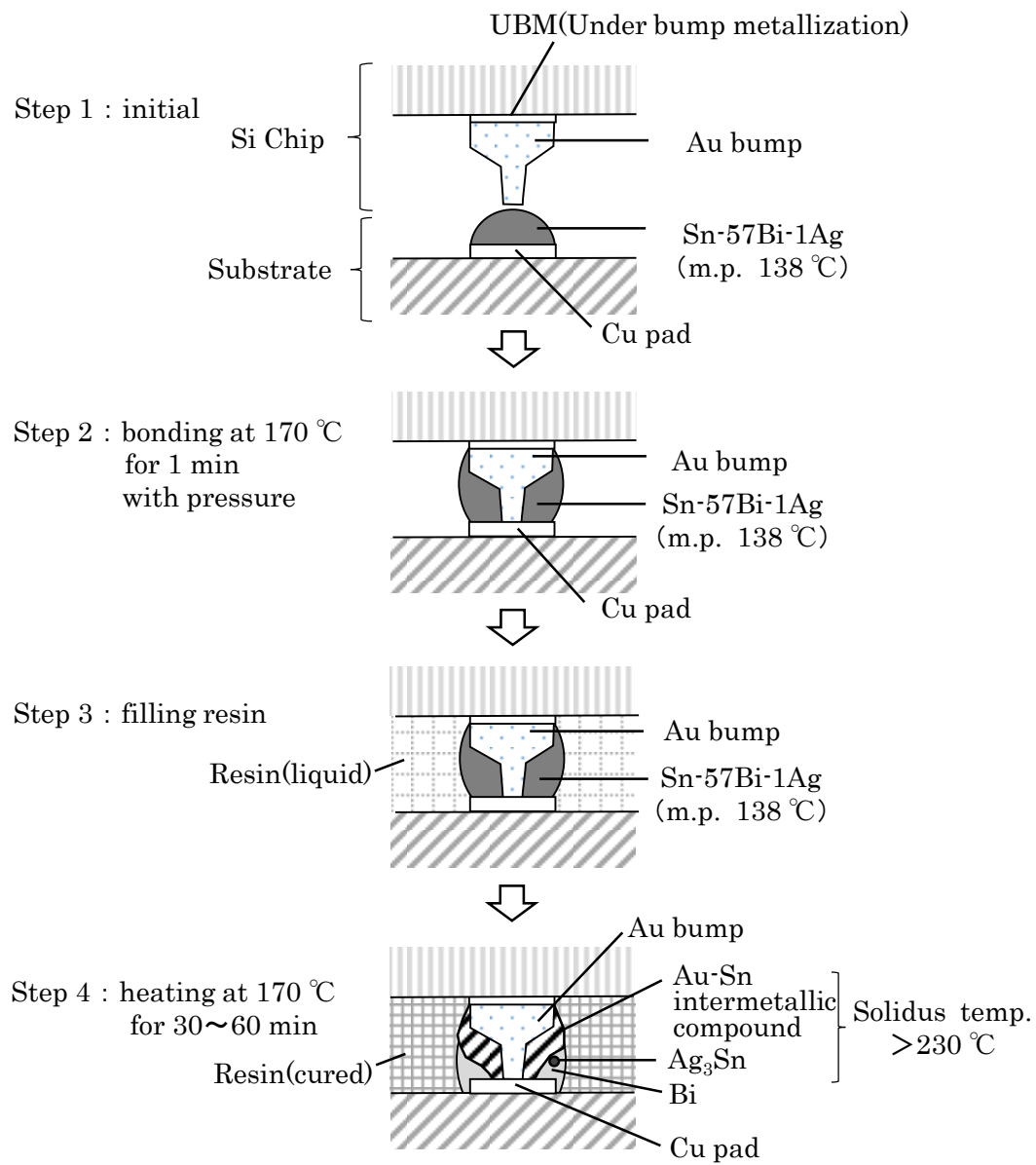


Fig. 4-17 Schematic view of soldering process.

4. 5 結言

低温接合が可能な Sn-57Bi-1Ag を用い、170 °C の加熱工程においてははんだと電極材料とを反応させることにより、接合層の高融点化を図る検討を行った。電極材料としては、Cu および半導体の電極材料等に使用されている Au について検討した。それぞれの材料と Sn-57Bi-1Ag はんだとの 170 °C での反応による組織変化と、接合層の融点の変化を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) Cu メタライズと Sn-57Bi-1Ag との接合においては、170 °C で 60 分まで加熱しても、接合層の融点の上昇はみられず、ほぼ 140 °C であった。接合部の組織は、粗大化は見られたが、初期と同じ Sn 相、Bi 相を主な構成成分とする共晶組織を示した。

(2) Au メタライズと Sn-57Bi-1Ag との接合においては、170 °C で 60 分の加熱により、固相線が 230 °C に上昇した。はんだ組織は、Sn 相、Bi 相を主な構成成分とする共晶組織は見られず、Au メタライズ側から、Au-Sn 金属間化合物、Bi 相が層状に生成し、Ag₃Sn が点在する組織に変化した。

(3) はんだペーストを使用する接合プロセスでは、はんだ中への Au 溶解による急激な融点上昇に伴う流動性低下のために、ペーストの有機成分が残留しやすく、接合部にボイドが発生しやすい。しかし、はんだ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 Au メタライズ層を施したサンプルと接合するプロセスでは、ボイドの発生を抑制することができた。更に、このプロセスでは 170 °C で 30 分の加熱でも、高融点化が可能であることがわかった。

以上より、低融点の Sn-57Bi-1Ag を用い、Au メタライズと 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ることが確認できた。従って、低温接合のメリットを活かしつつ、より高温の使用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。

参考文献

- [4.1] J. Kim and Y. Sun, "Reliability of Gold-Solder Bump Joint," Proc. of the 2006 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), pp. 153-156, 2006.
- [4.2] 赤沢隆, "SiP の最新技術動向," エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 10, No. 5, pp. 363-367, 2007.
- [4.3] K. Higashi, K. Ushikawa and K. Tomita, "Development of Flip-Chip Mounting Process by Metallic Joint which Uses Supersonic Ultrasonic Wave Energy," Proc. of the 2001 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), pp. 478-483, 2001.
- [4.4] 山中公博, "低融点はんだを用いたフリップチップ接合技術," スマートプロセス学会誌, Vol. 1, No. 3, pp. 114-119, 2012.
- [4.5] 清水浩三, 作山誠樹, 酒井泰治, 今泉延弘, 村山啓, 相澤光浩, 栗原孝, 東光俊, "Cu ピラー/Sn-Bi はんだフリップ接合部の経時変化," Proc. 19th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", pp. 239-242, 2013.
- [4.6] Y. Yamada, Y. Takaku, Y. Yagi, I. Nakagawa, T. Atsumi, M. Shirai, I. Ohnuma and K. Ishida, "Pb-Free High Temperature Solder Joint for Power Semiconductor Devices," Trans. of the Japan Institute of Electronics Packaging, Vol. 2, No. 1, pp. 79-84, 2009.
- [4.7] 木村裕二, 堀口広貴, 勝部彰夫, 高見和憲, 広田実保, "Cu-Sn 合金を用いたウェハレベルパッケージング技術の開発," エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 14, No. 5, pp. 409-412, 2011.
- [4.8] 松重和美, "環境対応型鉛フリーはんだ," コロナ社, pp. 99-122, 2009.
- [4.9] D. D. Lu, C. Hu and A. T. Huang, "Forming High Temperature Solder by Low Temperature Fluxless Processing," Proc. of HDP'07, pp. 729-734, 2007.
- [4.10] W.G. Bader, "Dissolution of Au, Ag, Pd, Pt, Cu and Ni in a Molten Tin-Lead Solder," Welding Research Supplement, pp. 551-557, 1969.
- [4.11] Y. Takaku, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, "Interfacial Reaction and Morphology between Molten Sn Based Solders and Cu Substrate," Materials Transactions, Vol. 45, No. 3, pp. 646-651, 2004.
- [4.12] P. T. Vianco, A. C. Kilgo and R. Grant, "Intermetallic Compound Layer Growth by Solid State Reactions between 58Bi-42Sn Solder and Copper," J. of Electronic Materials, Vol. 24, No. 10, pp. 1493-1505, 1995.
- [4.13] M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys, Second edition,"

McGraw-Hill Book Company, New York, pp. 18-20, 1958.

[4.14] S. Sakuyama, T. Akamatsu, K. Uenishi and T. Sato, "Effects of a Third Element on Microstructure and Mechanical Properties of Eutectic Sn-Bi Solder," Trans. of the Japan Inst. of Electronic Packaging, Vol. 2, No. 1, pp. 98-101, 2009.

[4.15] M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys, Second edition," McGraw-Hill Book Company, New York, pp. 232-234, 1958.

[4.16] Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, (ASM international 1995) pp. 1831-1840, 1995.

[4.17] D. B. Jacobson and G. Humpston, "Gold Coatings for Fluxless Soldering," Gold Bull, Vol. 22, No. 1, pp. 9-18, 1989.

[4.18] 大澤直, "電子材料のはんだ付け技術," 工業調査会, pp. 56-59, 1983.

[4.19] J. Glazer, "Metallurgy of Low Temperature Pb-Free Solders for Electronic Assembly," International Materials Reviews, Vol. 40, No. 2, pp. 65-93, 1995.

[4.20] K. Schubert, H. Breimer, R. Gohle, H. L. Lukas, H. G. Meissner and E. Stolz, "Einige Strukturelle Ergebnisse an Metallischen Phasen III," Naturwissenschaften, Vol. 45, pp. 360-361, 1958.

[4.21] 北村和大, 八木友久, 伊達仁昭, 山岸靖男, "接着剤併用型 Sn-Bi はんだペーストの開発," MES2014 (第 24 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム), pp. 295-298, 2014.

[4.22] 中林孝, 田代敏哉, 柿田俊彦, "環境に優しく、低温硬化が可能で、高い信頼性を実現した Sn/Bi 系はんだ導電性接着剤," JPCANEWS, pp. 70-73, 2008.

[4.23] 大橋直倫, 岸新, "160°C低温接合材料," Panasonic Technical Journal, Vol. 57, No. 2, pp. 35-37, 2011.

第5章 本論文の総括

5.1 本研究の総括

本研究では、**Sn-Bi-Ag** 3元合金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、基板間のはんだ付けに適用することを目標に、機械的性質として伸び特性と変形メカニズムの把握、低温接合可能な組成の選定、実用化するための環境温度など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、上記適用可能条件の範囲内にあるはんだ接合部に適用し、温度サイクル試験により接合部の信頼性を調査した。また、これらの結果を、従来使用されていた **Sn-37Pb** はんだ接合部の信頼性と比較検討した。更に、上記のはんだ組成を用いて低温接合を実施し、電極材料の **Au** との反応により接合部を高融点化させる検討を行い、新たな接合形態を提案した。

以下に、本論文で得られた主な結果を述べる。

第1章では、本研究の背景となる、現代の便利な社会を支えている電子機器に搭載されるプリント回路基板、およびプリント回路実装技術の特徴と重要性、発展について示した。また、環境や人体への健康に配慮した環境調和型実装技術への取り組みとして、鉛フリーはんだ材料の開発の歴史、鉛規制の動向等を記した。

種々の鉛フリーはんだ材料についての特徴をまとめ、且つ、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、例えば日本国内で標準的に用いられている固相線温度が $217\text{ }^{\circ}\text{C}$ の **Sn-3Ag-0.5Cu** はんだ等では実現できない低温接合の必要性について言及した。広範囲な接合部に適用するため、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元鉛フリーはんだ合金に着目したが、多くの研究者からも同様に注目され検討が行われた合金系であるため、特に機械的性質等についてこれまでに研究された主な内容を明確にし、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** 2元共晶点および **Bi-Ag** 2元共晶点から **Sn-Bi-Ag** 3元共晶点に向かう液相面に沿って、**Sn-Ag** はんだに **Bi** を 70 mass\% まで添加した **Sn-Bi-Ag** 3元はんだについて、機械的性質に関する検討を行った。**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。

引張試験の結果より、引張強度は **Sn-Ag** 共晶はんだへの **Bi** 添加量が 10 mass\% 付近で最大となり、 10 mass\% 以上の添加で一様に減少することを明らかにした。一方、伸びは、

Sn-Ag 共晶はんだに Bi を添加すると低下し 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。この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、Bi 量 5~32 mass%の Sn-Bi-Ag はんだでは、初晶 Sn 相の Bi による固溶強化、且つ、Bi 量が多い場合には Sn 相の Bi による析出強化により変形しにくく、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。従って、Sn-Bi-Ag 3 元はんだの変形は、軟質な Sn 相の割合と、Sn-Bi-Ag 3 元共晶組織の割合に影響を受け、凝固はんだ中の 3 元共晶生成量と伸びに相間があることを明らかにした。

以上より、Bi による Sn 相の固溶強化の影響が少ない Bi 量が 5 mass%以下の Sn-Bi-Ag はんだおよび 3 元共晶組織の割合が最も大きい Sn-57Bi-1Ag はんだが延性が高く、電子機器のはんだ材料として適することがわかったが、このうち、低温接合が可能であるのは Sn-57Bi-1Ag であった。

Sn-57Bi-1Ag はんだの融点は 138 °Cであり、再結晶が生じやすいと言われる融点の絶対温度の 1/2 を室温においても超えているため組織変化による影響が懸念され、高温放置後の機械的性質を評価した。その結果、Sn-57Bi-1Ag はんだは、高温放置によりマイクロ組織の粗大化が見られ、高温放置初期では伸びの低下が見られたが、更に粗大化が進むと伸びは回復する傾向にあることがわかった。これは、マイクロ組織に粗大化が生じてても、変形メカニズムは初期の場合と同様、Sn-Bi-Ag 共晶組織中の Sn 相と Bi 相の界面での粒界すべりによることによる。Sn-57Bi-1Ag はんだは、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、実製品の電極間の低温接合材料として使用できる可能性を示した。

第 3 章では、第 2 章で選定した融点が 138 °Cの Sn-57Bi-1Ag はんだの適用可能条件を明確化することを目的に、使用可能な温度域、高ひずみや衝撃などの影響を検討した。

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であることがわかった。また機械的性質の評価から、-50 °Cでは延性が大きく低下することがわかり、使用下限温度は、0 °C以上であることが望ましいことを示した。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に対しては延性が低下し、衝撃的な負荷に対しては脆性的な破壊を起こした。このため、携帯機器や、移動体製品などへの適用は難しいことがわかった。これらを纏め、適用可能条件を示した。

次に、この適用可能条件にある製品について、接合を行い、Sn-57Bi-1Ag はんだ接合部

の信頼性を評価した。接合部の信頼性は、従来使用していた Sn-37Pb はんだと同等以上であることを目標とした。0~90 °Cの温度サイクル試験を 1000 サイクルまで実施した結果、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、接合部の寿命が長いことがわかった。これは、FEM 解析により、同じ部品、基板の接合で熱膨張係数の違いにより接合部に強制的な負荷を与えられた場合、Sn-57Bi-1Ag はんだはヤング率、降伏応力が高いため、また熱膨張係数が小さいため、電極界面に発生する応力は高いが、はんだ中に発生するひずみ量が少ないためと推測された。

以上より、Sn-57Bi-1Ag はんだは、このはんだの性質に適する環境条件にある製品に対しては、Sn-37Pb はんだ接合部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、低温接合が可能な Sn-57Bi-1Ag を用い、170 °Cの加熱工程においては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り、新たな接合形態を提案することを目的とした。電極材料としては、Cu および半導体の電極材料等に使用されている Au について検討した。それぞれの材料と Sn-57Bi-1Ag はんだとの 170 °Cでの反応による組織変化と接合部の融点の変化を調査した。

Cu メタライズと Sn-57Bi-1Ag との接合においては、170 °Cで 60 分まで加熱しても、組織の粗大化は見られたが、接合層の融点に上昇はみられず、ほぼ 140 °Cであった。

Au メタライズと Sn-57Bi-1Ag との接合においては、170 °Cで 60 分の加熱により、固相線温度が 230 °Cに上昇した。はんだ組織は、Sn 相、Bi 相を主な構成成分とする共晶組織は見られず、Au メタライズ側から、Au-Sn 金属間化合物、Bi 相が層状に生成し、Ag₃Sn が点在する組織に変化した。加熱時に熔融はんだ中で金属間化合物の遊離が生じたと考えられる接合部では、Au メタライズ側から、Au-Sn 金属間化合物、Bi 相、Au-Sn 金属間化合物、Bi 相のように多層構造の組織に変化した。

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 Au メタライズ層と接合するプロセスでは、170 °Cで 30 分の加熱でも高融点化が可能であり、且つ、接合層のボイドの発生を抑制できることを示した。

以上より、低融点の Sn-57Bi-1Ag を用い、Au メタライズと 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ることを明らかにした。このことから、低温接合のメリットを活かしつつ、より高温の使用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。

以上、第 2 章および第 3 章の結果より、Sn-Bi-Ag 3 元はんだのうち Sn-57Bi-1Ag はんだは低温接合が可能であり、Sn-Bi-Ag 3 元共晶組織の Sn 相と Bi 相間の粒界すべりにより伸びが高く、且つ高温放置後も延性を維持することを明らかにした。使用温度域や負荷ひ

ずみ速度に関する適用可能な範囲は限られ、この範囲以外では品質が低下するが、特性を理解し、適切な環境にある製品に対しては、Sn-57Bi-1Ag はんだによる接合部は従来の Sn-37Pb によるはんだ接合部より高信頼性を実現できることが示された。

また第4章の結果から、Au メタライズと反応させることにより 170 °C の低温接合でも接合部の高融点化が可能となり、新規の接合構造の可能性を見出した。

5. 2 今後の展望

Sn-57Bi-1Ag はんだは、適用可能範囲以外では品質が大きく低下するため、評価手法や条件、加速試験条件等が不適切な場合、このはんだは使用できないという結論が導かれやすい。しかし、本研究から、適用可能条件の範囲内にある製品に対しては、従来の Sn-37Pb より高信頼なはんだ接合部が得られたことから、Sn-57Bi-1Ag はんだの特性を理解することにより、より多くの製品のはんだ付けに適用できると考えている。低温接合が可能であれば、部材の熱損傷の低減、はんだ付けプロセスにおける省エネルギー化にも寄与できることから、Sn-57Bi-1Ag はんだによる低温接合がより広い範囲で活用されることを期待したい。

また、Sn-57Bi-1Ag はんだと Au メタライズとの反応により接合部が高融点化することを見出したが、接合部周囲の樹脂補強も併用することにより、半導体パッケージ内部の接続等に適用検討したいと考えている。更に、メタライズサイズと供給はんだ量の適正化および超音波接合などの併用により、高融点化に要する温度の低減、短時間化も可能と予測され、プロセスの改善を図っていききたい。Au メタライズ以外の材料系も高融点化が可能か検討し、低コスト化を図っていききたいと考えている。

本研究の関連論文

- 1) Y. Maruya, H. Hata, I. Shohji and S. Koyama, “Bonding Characteristics of Sn-57Bi-1Ag Low-Temperature Lead-Free Solder to Gold-Plated Copper,” *Procedia Engineering*, Vol. 184, pp. 223-230, 2017.
- 2) H. Hata, Y. Maruya and I. Shohji, “Interfacial Reactions in Sn-57Bi-1Ag Solder Joints with Cu and Au Metallization,” *Materials Transactions*, Vol. 57, No. 6, pp. 887-891, 2016.
- 3) H. Shimokawa, T. Soga, K. Serizawa, K. Katayama and I. Shohji, “Evaluation on Mechanical Properties of Sn-Bi-Ag Solder and Reliability of the Solder Joint,” *Transactions of the Japan Institute of Electronics Packaging*, Vol. 8, No. 1, pp. 46-54, 2015.
- 4) H. Shimokawa, T. Soga and K. Serizawa, “Mechanical Properties and Microstructure of Tin-Silver-Bismuth Lead-Free Solder,” *Materials Transactions*, Vol. 43, No. 8, pp. 1808-1815, 2002.
- 5) H. Shimokawa, T. Soga, T. Nakatsuka and K. Serizawa, “Mechanical Properties and Microstructure of Sn-Ag-Bi Pb-Free Solder,” *Proc. of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4)*, pp. 1099-1102, 2001.
- 6) H. Shimokawa, T. Soga, T. Nakatsuka and K. Serizawa, “Evaluation on the Properties of Sn-Bi-Ag Solder with Low-Melting Point,” *Proc. of the 2001 International Conference on Electronics Packaging (ICEP)*, pp. 78-83, 2001.

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始ご懇切なるご指導ならびにご助言、ご鞭撻を賜りました、群馬大学大学院理工学府教授 荘司郁夫 博士に感謝の意を表し、心より厚くお礼申し上げます。

群馬大学大学院理工学府教授 林偉民 博士、同教授 松原雅昭 博士、同准教授 半谷禎彦 博士、同准教授 井上雅博 博士には、ご多忙の折、本論文をご審査頂き、また貴重なご助言とご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

本研究の機会を与えて頂きました株式会社日立製作所横浜研究所 横塚剛秀 博士（現日立オートモティブシステムズ株式会社）に感謝の意を表します。

本研究遂行にあたり、株式会社日立製作所横浜研究所の上司であった芹沢弘二 博士（現千住金属工業株式会社）、曾我太佐男 博士、岡本正英 博士には、終始ご指導、ご助言を賜りました。ここに厚くお礼申し上げます。

株式会社日立製作所横浜研究所の共同研究者である中塚哲也 主任研究員、石田治寿 研究員に心より感謝申し上げます。

本研究の実用化に向けて、多大なるご指導を頂きました株式会社日立製作所の当時のESD事業部の白井貢氏、片山薫氏をはじめ関係部門の方々に深くお礼申し上げます。

粘り強く実験に取り組んで頂きました群馬大学大学院博士前期課程2年 丸屋優樹さんに、心より感謝申し上げます。

技術補佐員の飯塚百合さんには、いつもお心遣いを頂き、お礼申し上げます。

最後に、長い間に亘り、全面的に協力してくれた両親、夫と息子に、心より感謝いたします。