

Sn-Sb-Ni 系高温鉛フリーはんだの機械的特性と
接合特性に関する研究

2019年3月

群馬大学大学院 理工学府

知能機械創製理工学領域

小林 竜也

目次

第1章 緒言

1.1 本研究の背景.....	1
1.2 パワー半導体の特徴.....	6
1.3 高温用鉛フリー接合材の研究開発動向.....	8
1.4 Sn-Sb 系はんだの研究事例.....	10
1.5 本研究の目的と構成.....	18
参考文献.....	23

第2章 Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの溶融温度域とマイクロ組織

2.1 緒言.....	27
2.2 実験方法.....	29
2.2.1 供試材.....	29
2.2.2 溶融温度域評価方法.....	29
2.2.3 微小試験片作製方法.....	31
2.2.4 初期組織観察方法.....	33
2.2.5 結晶粒観察方法.....	33
2.3 実験結果および考察.....	35
2.3.1 溶融温度域評価結果.....	35
2.3.2 初期組織観察結果.....	38
2.3.3 結晶粒観察結果.....	47
2.4 まとめ.....	52
参考文献.....	53

第3章 Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだ微小試験片の引張特性

3.1 緒言.....	55
3.2 実験方法.....	57
3.2.1 供試材.....	57
3.2.2 引張試験方法.....	57
3.2.3 破面観察方法.....	57
3.3 実験結果および考察.....	58
3.3.1 Sn-Sb 系はんだの引張特性.....	58
3.3.2 Sn-Sb-Ni 系はんだの引張特性.....	62
3.3.3 引張試験における破断モード.....	72
3.3.4 応力指数と活性化エネルギーの算出.....	82
3.4 まとめ.....	89
参考文献.....	92

第 4 章 Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだ微小試験片の疲労特性	
4.1 緒言.....	94
4.2 実験方法.....	96
4.2.1 供試材.....	96
4.2.2 疲労試験および破面観察方法.....	96
4.2.3 断面観察方法.....	97
4.3 実験結果および考察.....	98
4.3.1 Sn-Sb 系はんだの疲労特性.....	98
4.3.2 Sn-Sb-Ni 系はんだの疲労特性.....	100
4.3.3 Sn-Sb 系はんだの破断モード.....	105
4.3.4 Sn-Sb-Ni 系はんだの破断モード.....	108
4.3.5 疲労試験後の試験片断面観察結果.....	111
4.4 まとめ.....	118
参考文献.....	120
第 5 章 Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだ接合部の IMC 成長に及ぼす時効処理の影響	
5.1 緒言.....	123
5.2 実験方法.....	125
5.2.1 供試材および作製手順.....	125
5.2.2 時効処理方法.....	127
5.2.3 接合部組織観察方法.....	127
5.2.4 反応層厚さ評価方法.....	127
5.3 実験結果および考察.....	128
5.3.1 接合部初期組織.....	128
5.3.2 時効処理後の接合部組織.....	130
5.3.3 反応層の EPMA 分析結果.....	135
5.3.4 反応層厚さ測定結果.....	138
5.3.5 反応層成長の際の活性化エネルギー.....	142
5.4 まとめ.....	147
参考文献.....	148

第6章 パワーサイクルによる Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの接合信頼性

6.1 緒言.....	151
6.2 実験方法.....	153
6.2.1 供試材.....	153
6.2.2 接合体の断面観察方法.....	153
6.2.3 パワーサイクル試験方法.....	153
6.2.4 き裂面積率の算出方法.....	154
6.2.5 チップ接合体断面観察方法.....	155
6.3 実験結果および考察.....	156
6.3.1 はんだ接合部初期組織.....	156
6.3.2 パワーサイクル試験結果.....	161
6.4 まとめ.....	165
参考文献.....	166

第7章 本論文の総括

7.1 本研究の総括.....	168
7.2 今後の展望.....	172
本研究の関連論文.....	173
謝辞.....	174

第1章 緒言

1.1 本研究の背景

現代において、パソコンやスマートフォンといった情報通信機器、エアコンやテレビといった家電機器、ロボットや工作機械といった産業機器など、あらゆる所で電子電気機器が使用されており、社会や産業の発展に貢献している。更に、今日においては、Artificial Intelligence (AI:人工知能)や Internet of Things (IoT:モノのインターネット)、自動運転、Electric Vehicle (EV:電気自動車)、Fuel Cell Vehicle (FCV:燃料電池自動車)、Augmented Reality・Virtual Reality (AR・VR:拡張現実・仮想現実)などといった新しい技術や製品が研究開発および実用化されており、今後も社会や産業に大きな変革をもたらすと考える。ここで、これらの技術を確立し実用化するためには、電子デバイス自体の性能向上は勿論のこと、その電子デバイスを電氣的に接続する実装技術、特に、はんだ付といったマイクロ接合技術が重要である。このマイクロ接合技術において、最も汎用的な接合材として Sn-Pb (錫-鉛)系はんだが長年にわたって世界中で使用されてきた。中でも Sn-Pb 共晶はんだは、63 mass%の Sn と 37 mass%の Pb で形成された合金であり、比較的低温(共晶温度:183°C)で熔融するため、接合作業が容易であり、接合時における配線基板や電子デバイスへの熱影響が小さく、また、ぬれ性が良く接合性に優れるといった利点を持つ。

しかしながら、鉛を含有したはんだ合金には大きなデメリットが存在する。電子・電気機器を廃棄する際に、多くの機器は土壤に埋め立てて処分するが、雨水によって埋め立てられた機器内のはんだに含まれる鉛成分が溶出して、土壤や地下水を汚染するといった環境問題が発生することが判明している²⁾。更に、これらが河川や海洋に流れ込むことで水や魚が汚染され、それを人間が摂取して体内に鉛が取り込まれることで腹痛や貧血といった症状を引き起こし、さらに多量の鉛を体内に蓄積した場合、伸筋麻痺や神経障害など深刻な健康被害をもたらすことが指摘されている^{3,4)}。このような背景から、2006年7月に European Union (EU:欧州連合)で RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令が施行され、電子・電気機器および電子部品において、Pb(鉛)を含め、Hg(水銀)、Cd(カドミウム)、六価クロム、PBB(ポリ臭化ビフェニル)、PBDE(ポリ臭化ジフェニルエーテル)の6種類の物質が使用禁止になった。さらに、この EU-RoHS 規制を筆頭にして、2007年に中国では「電子情報製品生産汚染防止管理弁法」、2008年に韓国では「電気・電子製品および自動車の資源循環に関する法律」、同年にタイでは「TIS 2368-2551:危険物質を含有する可能性のある電気電子機器、特定の有害物質の使用制限」、2011年にベトナムでは「電気電

子機器中に含まれる有害化学物質の最大許容濃度に関する通知」、2012年にインドでは「e-waste (Management and Handling) Rules, 2011」が施行され、世界中で電気電子機器への鉛の使用を規制する動きが広がった。このような背景から、鉛を含有しないはんだ材、すなわち、鉛フリーはんだの実用化および適用が要求されており、世界中のメーカーや研究機関で研究、開発が行われてきた。

Table 1.1 に世界で用いられている主な鉛フリーはんだの種類を示す⁵⁾。表より、鉛フリーはんだは Sn を主成分金属として、Ag や Cu、In など添加した二元系、三元系合金が主流であり、中でも、Sn-Ag-Cu 系はんだが世界標準のはんだ材として確立している。Table 1.2 に各国、各地域の Sn-Ag-Cu 系はんだの推奨組成を示す⁶⁾。表から、日本では、Japan Electronics and Information Technology Industries Association (JEITA：電子情報産業協会)よりリフローおよびフローはんだ付共に Sn-3.0Ag-0.5Cu (mass%)を標準組成として推奨しており、欧米ではそれよりも Ag と Cu の多い組成を推奨している^{1,6)}。一方、Sn-Ag-Cu 系はんだ以外の鉛フリーはんだ材においては、日本では Japanese Industrial Standards (JIS：日本工業標準調査会)が標準化している。

Table 1.3 に JIS Z3282 「はんだ-化学成分及び形状」に規定される鉛フリーはんだの種類を示す。表より、JIS 規格で規定するはんだ材は、2017年3月に改定されて、現在は合計30種類である。また、鉛フリーはんだは融点別に5段階に分類されている。JIS Z3282より、高温系は、固相線温度 217°C以上かつ液相線温度 225°C以上、中高温系は、固相線温度 217°C以上かつ液相線温度 225°C未満、中温系は、固相線温度 150°C以上 217°C未満かつ液相線温度 200°C以上、中低温系は、固相線温度 150°C以上かつ液相線温度 200°C未満、低温系は、固相線温度 150°C未満である。高温はんだは、LED・レーザ素子のダイアタッチや車載部品実装、ヒートシンク接続など耐熱性が要求される領域で使用される⁵⁾。中温～中高温はんだは、汎用電子部品の実装に用いられる最も一般的なはんだ材であり、上記で述べた Sn-Ag-Cu 系はんだはここに分類される。中低温～低温はんだは、耐熱性の乏しい電解コンデンサや Micro Processing Unit (MPU：マイクロプロセッサ)といった部品の実装や、熱影響を受け易い部品が多数搭載される大型基板への実装⁷⁾、また、リフロー温度低下による消費エネルギー量削減を目的とした際に使用される。表より、各温度域で使用されるはんだ材として、高温～中温系では Sn-Cu 系や Sn-Ag 系、Sn-Ag-Cu 系が、中低温や低温系では Sn-Zn 系や Sn-Bi 系が用いられていることがわかる。さらに、これらのはんだ材を基本組成として、微量の元素を添加することによって特性改善を図ることが多い。例えば、はんだの低融点化に対しては Bi、In の添加⁸⁾、Cu 電極の消失抑制に対しては Ni の添加⁹⁾、はんだドロスの発

生量低減に対しては Ge、Ga、P の添加¹⁰⁾、はんだのブリッジ抑制(粘度の低減)に対しては Ga、P の添加¹¹⁾が効果的であることが報告されている。

以上のように、鉛フリーはんだは用途に応じて使い分けられており、ほとんどの製品において接合材の鉛フリー化を達成している。しかしながら、高温はんだにおいては、耐熱性や信頼性が要求される製品への適用は依然課題として残されており、切替えが十分には行われていない。また、上記で述べた通り、RoHS 指令では禁止物質が定められているが、製品の信頼性上、代替材料の適用が困難な場合は禁止物質の含有を許容する適用除外用途を設けている。例えば、車載機器および産業機器といった高温環境下での耐久性が要求される製品においては、鉛含有率が 85 mass%以上の Pb-Sn 系はんだ(Pb リッチはんだ)が現在も使用されている。しかしながら、適用除外用途は製品毎に期限が定められており、期限終了以降はその材料の使用自体が禁止されるため、Pb リッチはんだの代替となる新たな高温鉛フリーはんだの実用化が急務となっている。

Table 1. 1 Types of lead-free solder used in the world ⁵⁾.

Alloy system	Chemical composition (mass%)	Melting temperature (°C)
Pure Sn	100Sn	232
Sn-Ag	Sn-(3~4)Ag	221~
Sn-Cu	Sn-0.7Cu-(0~1)Ag	227~
Sn-Ag-Cu	Sn-(3.0~4.0)Ag-(0.5~1.0)Cu	217~
Sn-Bi	Sn-58Bi-(0~1)Ag	139~
Sn-In	Sn-52In	118
Sn-Ag-In	Sn-3.5Ag-(4~8)In-0.5Bi	206~
Sn-Zn	Sn-9Zn	199
	Sn-8Zn-3Bi	190

Table 1. 2 Recommended composition of Sn-Ag-Cu solder in each country ⁶⁾.

Country/Region	Organization/Project	Recommended solder composition (mass%)
JPN	JEITA	Reflow and flow soldering: Sn-3.0Ag-0.5Cu
EU	IDEALS Project	Reflow soldering: Sn-3.8Ag-0.7Cu
	SOLDERTEC (ITRI)	Reflow, flow and hand soldering: Sn-(3.4~4.1)Ag-(0.45~0.9)Cu
USA	NEMI project	Reflow soldering: Sn-3.9Ag-0.6Cu

Table 1. 3 Types of lead-free solder by JIS Z3282.

Alloy system		Chemical composition (mass%)	Melting temperature (°C)	
			Solidus	Liquidus
High temperature Solidus $\geq 217^{\circ}\text{C}$, Liquidus $\geq 225^{\circ}\text{C}$	Sn-Sb	Sn-5Sb	238	241
	Sn-Cu	Sn-3Cu	227	309
		Sn-0.7Cu	227	227
	Sn-Cu-Ni	Sn-0.7Cu-0.05Ni	227	227
	Sn-Ag	Sn-5Ag	221	240
	Sn-Cu-Ag	Sn-6Cu-2Ag	217	373
Sn-4Cu-1Ag		217	335	
Sn-0.7Cu-0.3Ag		217	226	
Sn-Ag-Cu-In	Sn-1.2Ag-0.5Cu-0.5In	217	225	
Medium high temperature Solidus $\geq 217^{\circ}\text{C}$, Liquidus $< 225^{\circ}\text{C}$	Sn-Ag	Sn-3Ag	221	222
		Sn-3.5Ag	221	221
		Sn-3.7Ag	221	221
	Sn-Cu-Ag-P-Ga	Sn-0.5Cu-0.3Ag-0.05P-0.05Ga	217	224
	Sn-Ag-Cu	Sn-1Ag-0.7Cu	217	224
		Sn-3Ag-0.5Cu	217	219
		Sn-4Ag-0.5Cu	217	219
Sn-3.5Ag-0.7Cu		217	217	
Sn-3.8Ag-0.7Cu		217	217	
Sn-Ag-Cu-Ni-Ge	Sn-3.5Ag-0.5Cu-0.07Ni-0.01Ge	217	219	
Sn-Bi-Cu-In	Sn-1.7Bi-0.8Cu-0.6In	217	218	
Sn-Cu-Ni-P-Ga	Sn-0.7Cu-0.25Ni-0.05P-0.05Ga	214	220	
Medium temperature $150^{\circ}\text{C} \leq \text{Solidus} < 217^{\circ}\text{C}$ Liquidus $\geq 200^{\circ}\text{C}$	Sn-Ag-Bi-Cu	Sn-2.5Ag-1Bi-0.5Cu	213	218
	Sn-Bi-Ag-Cu-In	Sn-1.6Bi-1Ag-0.7Cu-0.2In	210	222
	Sn-Bi-Ag-Cu	Sn-2Bi-1Ag-0.7Cu	208	221
	Sn-In-Ag-Bi	Sn-4In-3.5Ag-0.5Bi	207	212
Sn-8In-3.5Ag-0.5Bi		196	206	
Medium Low temperature Solidus $\geq 150^{\circ}\text{C}$ Liquidus $< 200^{\circ}\text{C}$	Sn-Zn	Sn-9Zn	198	198
	Sn-Zn-Bi	Sn-8Zn-3Bi	190	196
Low temperature Solidus $< 150^{\circ}\text{C}$	Bi-Sn	Bi-42Sn	139	139
	Sn-In	Sn-48In	119	119

1.2 パワー半導体の特徴

1.1 節にて新たな高温鉛フリーはんだの実用化の必要性を述べたが、対象となる主な用途は、パワーモジュール内部にあるパワー半導体向けの実装用接合材である。パワー半導体とは、大電流、高電圧を数百 Hz から数十 kHz で ON/OFF するスイッチであり、電力を制御および変換する主要なデバイスである。具体的には、直流を交流に変換するインバータ、交流を直流に変換するコンバータ、直流の電圧を昇降圧するレギュレータ、交流の周期を変換する周波数変換といった動作が可能であるため、モータやマイクロコントローラなどに制御および変換した電力を供給することができる。Fig. 1.1 にパワー半導体の主なアプリケーションを示す。図に示すように、パワー半導体は、発電や配送電などの大容量分野、電車や EV、Hybrid Electric Vehicle (HEV : ハイブリッド電気自動車) などの中容量分野、家電機器などの小容量分野といったように、産業機器から民生機器まで幅広い用途で用いられている¹²⁾。近年では、石油や石炭等の化石燃料に替わる自然エネルギー発電システムなどの実用化により、パワー半導体は更なる市場規模の拡大が見込まれている。

パワー半導体の材料には一般に Si が用いられているが、近年では性能向上のため SiC(シリコンカーバイド)が開発および実用化されており、市場に投入され始めている。SiC は現行の Si に比べ、バンドギャップが約 3 倍あり、熱励起で生成するキャリアが少ないため、より高温での使用が可能となる¹³⁾。具体的に説明すると、Si デバイスの動作温度は上限 175°C であるのに対して、SiC デバイスは 200°C 以上であるため¹⁴⁾、電力変換装置の高電力密度化による高温動作化が期待される。また、破壊電界強度が 10 倍以上を有しており、Si の 1/10 の厚さであっても同等の電圧に耐えられるため、デバイスの低抵抗化が可能である¹³⁾。さらに、電力変換動作における電力損失を大幅に低減するため、省電力化にも貢献する¹⁵⁾。以上のように、SiC は優れた物性や特性を持つため、次世代パワー半導体材料として注目されている。しかしながら、この SiC の性能を十分に発揮するためには、パワーモジュールを構成する部品においても高温高圧に耐えうる必要があり、特に、パワー半導体と直接接触する接合材については十分考慮しなければならない。

Fig. 1.2 にパワーモジュールの断面模式図を示す。図より、パワー半導体は、はんだなどの接合材によって絶縁基板に接合される。パワーモジュール動作中はパワー半導体が発熱するが、その熱は絶縁基板およびメタルベース基板を経由してヒートシンクから外部に放出される¹⁶⁾。このため、パワー半導体、絶縁基板、メタルベース基板を接合する接合材は熱

影響を大きく受ける。また、接合部はパワー半導体や絶縁基板、メタルベース基板の熱膨張係数差によって熱応力が発生し、さらに、パワーモジュールの ON/OFF 動作によるサイクル負荷によって繰返しひずみが生じるため、疲労破壊が起きやすい。以上を踏まえて、パワー半導体実装用接合材には、優れた耐熱性や破壊強度、疲労特性が要求される。

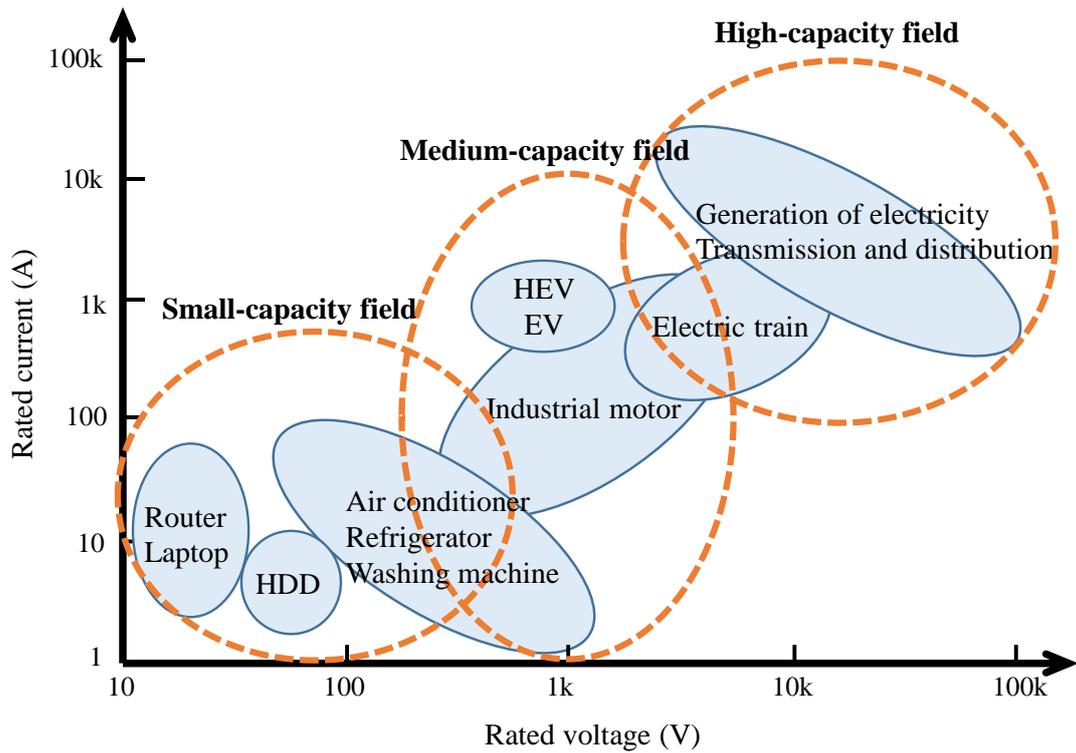


Fig. 1. 1 Main application of a power semiconductor¹²⁾.

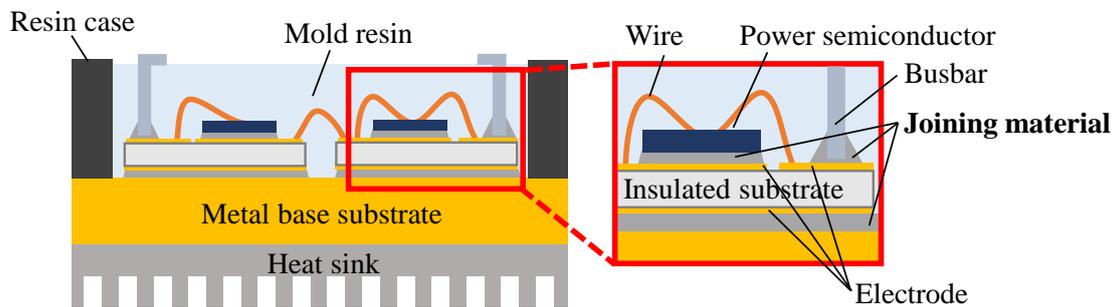


Fig. 1. 2 Diagram of a cross section of power module.

1.3 高温用鉛フリー接合材の研究開発動向

パワー半導体と絶縁基板、メタルベース基板との接合に用いる接合材は、現状、高融点はんたである Pb リッチはんたが主に用いられているが、これに替わる鉛フリー接合材の適用が検討されている。

Table 1.4 に従来から用いられてきた Pb リッチはんたと適用検討が進んでいる高温鉛フリー接合材の種類と融点を示す^{5,16)}。表より、高温鉛フリーはんたには、Sn-Sb 系や Au 系、Bi 系、Cu 系、Zn 系がある。Sn-Sb 系はんたの詳細は次節で説明する。Au 系はんたは、耐クリープ性が良好¹⁷⁾で、耐酸化性に優れており、フラックスレスが要求される光学デバイスの実装に使用されている⁵⁾。しかしながら、Au-Sn 系はんたは Au を 80 mass% 以上含有しており、Au-20Sn はんた 1 kg 当たりのコストは Sn-90Pb はんたの約 10 倍と非常に高価である。また、硬くて脆い性質がある Au-Sn 系 Intermetallic compound (IMC : 金属間化合物)を形成することが欠点である。Bi 系はんたは、Bi の結晶異方性が強く脆いが、Ag を添加することで引張強度および伸びを上昇させ機械的特性を改善している¹⁸⁻²¹⁾。しかしながら、Pb リッチはんたの電気抵抗率が約 17 $\mu\Omega\text{cm}$ に対して、Bi 系はんたは約 110 $\mu\Omega\text{cm}$ であり、6 倍以上と非常に高い⁵⁾。Cu 系はんたは、Sn-0.7Cu (mass%)が共晶組成で融点は 227°Cであるが、さらに Cu 量を増加させることで液相線温度を上昇させることが可能である。しかしながら、Cu 量を増加することによってはんた中に粗大な Cu-Sn 系 IMC が多量に形成するため、接合層が硬くて脆くなる欠点がある。Zn 系はんたは、Zn-Sn 系はんたのマイクロ組織が初晶 $\alpha\text{-Zn}$ と共晶 $\beta\text{-Sn}/\alpha\text{-Zn}$ で構成されており¹⁶⁾、IMC を形成せず延性に富むが、Zn の反応性が高いため、はんた表面が強固な酸化皮膜に覆われやすく、また、耐食性に劣る欠点をもつ。これに対して、Zn-Al 系はんたは、本来 Al 合金の接続用はんたとして開発された接合材であり²²⁾、このはんたに Mg や Ge、Ga を微量添加することで耐食性を改善させている。しかしながら、IMC を多量に形成し非常に脆くなるため、汎用性が低い⁵⁾。

上記以外の接合方法として、Cu/Sn、Ni/Sn 拡散接合がある。これは、Cu 粉末または Ni 粉末と Sn の粉末を混合し、Sn の融点で Cu、Ni 粉末との反応を誘発させて複合組織を形成する接合方法である⁵⁾。接合プロセス温度は 300°C~400°Cであるが、接合後は最終的に融点が高い Cu_6Sn_5 と Ni_3Sn_4 といった IMC を形成するため、優れた耐熱性を実現する。しかしながら、形成した IMC は硬く脆いため、機械的特性に懸念が生じる。このほかにも、Ag ナノ粒子を使用した焼結接合がある。これは、金属粒子がナノサイズ効果によりバルク材に比べて融点が降下するため²³⁾、250~300°Cと低い接合プロセス

温度で Ag 本来の高い融点(962°C)を持つ接合層を得ることが可能になる。Ag 接合層は優れた熱伝導率・耐熱性といった優れた特性を得られるが、欠点として、接合プロセスには加圧・加熱可能な装置が必要であることや、Ag を使用するため材料コストが比較的高価であること、また、高温環境下で接合層が脆化する¹⁶⁾といったことが挙げられる。

以上のように、Pb リッチはんだの代替となる鉛フリー接合材について様々な研究開発が行われているが、それぞれ一長一短があり、最適な材料は未だ確立されていない。

Table 1. 4 Types of high temperature materials^{5, 16)}.

Alloy system		Chemical composition (mass%)	Melting temperature or liquidus temperature (°C)
Pb solder	Pb-Sn	Sn-90Pb	301
		Sn-95Pb	314
Sn-Sb solder	Sn-Sb	Sn-5Sb	240
Au solder	Au-Sn	Au-20Sn	280
	Au-Si	Au-3.15Si	363
	Au-Ge	Au-12Ge	356
Bi solder	Bi-Ag	Bi-2.5Ag	263
		Bi-11Ag	360
Cu solder	Cu-Sn	Sn-(1~4)Cu	~400
Zn solder	Zn-Sn	Zn-(10~30)Sn	360
	Zn-Al	Zn-(4~6)Al-(Mg, Ge, Ga)	300~340
Cu/Sn diffusion	-	-	415~676
Ni/Sn diffusion	-	-	790
Ag nanoparticles	-	-	962

1.4 Sn-Sb 系はんだの研究事例

1.3 節で述べた通り、Sn-Sb 系二元系合金は高温はんだであり、Pb リッチはんだの代替候補の一つとして注目されている。Fig. 1.3 に Sn-Sb 二元系状態図を示す²⁴⁾。図より、Sn-Sb 系は包晶組成を持つ合金であり、Sb 量の増加と共に液相線温度が上昇する。200°C では Sb が β -Sn 中に約 7 mass% 固溶するが、室温付近ではほとんど固溶しない⁵⁾。また、JIS Z3282 で規定されている Sn-5Sb (mass%) のマイクロ組織について、はんだ付する時、すなわち高温状態では β -Sn 中に Sb が固溶しているが、温度が低下することによって SbSn 化合物が析出する。この SbSn 化合物が析出することではんだの強度が向上する。このように、Sn-Sb 系はんだは耐熱性だけでなく、優れた機械的特性を持つ可能性があり、多くの研究者に注目され様々な研究が行われてきた。

Table 1.5 に、これまでに報告されてきた Sn-Sb 二元系合金の組成と研究者および主な研究内容を示す。

J. H. Kim らは、Sb 量が 5、10 mass% の Sn-Sb 系はんだについて、はんだの初期組織、電気的特性、ぬれ性に関する報告を行っている²⁵⁾。はんだの初期組織は、X-ray diffraction (XRD: X 線回折) 分析により、両はんだ材ともに β -Sn 中に β 相(SbSn) が存在することを確認している。また、断面 Scanning electron microscope (SEM: 走査型電子顕微鏡) 観察により、Sn-5Sb では SbSn の粒子は観察されなかったが、Sn-10Sb では SbSn の粒子がはんだ中に分散していることを観察している。電気的特性は、Sn-95Pb の抵抗率が $17.47 \mu\Omega\text{cm}$ であるのに対して、Sn-5Sb は $15.87 \mu\Omega\text{cm}$ 、Sn-10Sb は $22.0 \mu\Omega\text{cm}$ であり、Pb リッチは

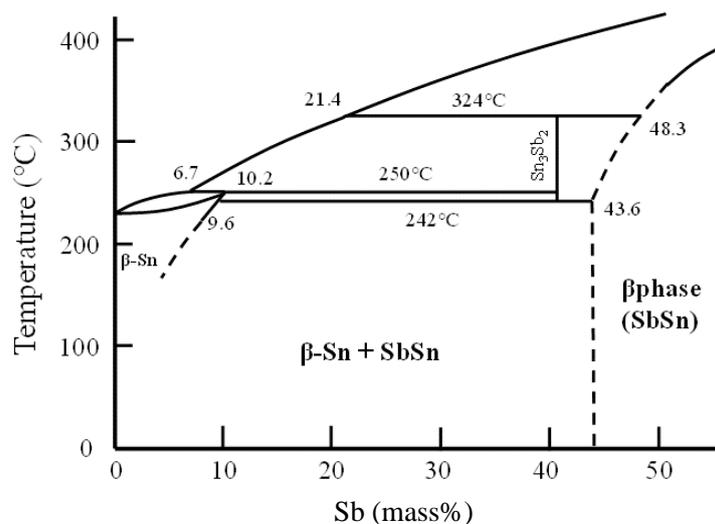


Fig. 1.3 Sn-Sb binary phase diagram²⁴⁾.

Table 1. 5 Reports for researches of Sn-Sb alloys.

Alloy system	Chemical composition (mass%)	Researchers	The main research content	Ref.
Sn-Sb	Sn-5Sb Sn-10Sb	J. H. Kim, <i>et al.</i>	Microstructures, melting behaviors, electrical resistivities and wettabilities	25)
	Sn-5Sb Sn-8.5Sb Sn-13Sb	Y. Toyama, <i>et al.</i>	Microstructures, tensile properties and hardnesses	26)
	Sn-(2~15)Sb	A. Morozumi, <i>et al.</i>	Microstructures and tensile properties	27)
	Sn-5Sb	A. A. El-Daly, <i>et al.</i>	Microstructures and tensile properties	28)
	Sn-5Sb	N. Hidaka, <i>et al.</i> A. A. El-Daly, <i>et al.</i>	Creep properties	29) 30)
	Sn-3Sb Sn-5Sb Sn-7Sb	C. Lee, <i>et al.</i>	Microstructures of solder joints	31)
	Sn-5.1Sb Sn-10.2Sb	S. W. Chen, <i>et al.</i>	Microstructures of solder joints	32)
	Sn-5Sb Sn-10Sb	Y. T. Chen, <i>et al.</i>	Microstructures of solder joints	33)

んだとほぼ同等であることを確認している。また、Cu および Ni に対する各はんだのぬれ角は、Sn-95Pb がそれぞれ 21.37° と 20.21° に対して、Sn-5Sb は 13° と 14°、Sn-10Sb は 46° と 28° であり、Sn-5Sb のぬれ性は良好であるが、Sb 量が多い Sn-10Sb では低下することを報告している。

Y. Toyama らは、Sb 量が 5~13 mass% の範囲の Sn-Sb 系はんだについて、引張強度、伸び、硬さに関する報告を行っている²⁶⁾。引張強度について、ひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲において、Sn-5Sb と Sn-8.5Sb は比較材である Sn-3.0Ag-0.5Cu や Sn-37Pb と

比較して低い、Sb 量が多い Sn-13Sb では比較材より大きいことを示している。伸びについて、Sn-5Sb と Sn-8.5Sb は比較材の Sn-3.0Ag-0.5Cu、Sn-37Pb、Sn-0.7Cu と比較して大きい、13 mass%は最も低いことを示している。また、引張試験後の破面観察より、Sn-5Sb と Sn-8.5Sb は延性破壊であるのに対して、Sn-13Sb は脆性破壊であることを確認している。この要因として、Sn-13Sb は粗大化した SbSn 相をはんだ中に形成しており、これは β -Sn (約 300 BHV)より約 4 倍の硬さ(約 1200 BHV)を持つため、相境界面で脆性破壊を引き起こしたと考察している。

A. Morozumi らは、Sb 量が 2~15 mass%の Sn-Sb 系はんだを対象に、引張強度、ヤング率、伸びに対する Sb 量の影響について報告を行っている²⁷⁾。Sb 量の増加に伴って引張強度は上昇する一方、伸びは低下することを示している。また、Sn-13Sb について、試験温度の上昇に伴って引張強度とヤング率は減少する一方、伸びは増加することを報告している。

A. A. El-Daly らは、Sn-5Sb (mass%)のはんだの初期組織と熔融温度域、引張特性に関する報告を行っている²⁸⁾。初期組織は、 β -Sn と SbSn 粒子であり、J. H. Kim らの報告²⁵⁾と同様の結果を示している。熔融温度域について、固相線温度と液相線温度はそれぞれ 237°C、240.9°Cであり、また、引張特性について、試験温度 90°C、ひずみ速度 $1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ における引張強度は 32.4 MPa、降伏応力は 7.3 MPa、伸びは 60.0%であることを示している。

日高²⁹⁾や A. A. El-Daly³⁰⁾らはクリープ特性に関する報告を行っている。日高らは、Sn-5Sb について、高応力域でのクリープ変形は主に回復クリープに律速し、また、低応力域の屈曲点(140°C)以上の温度域では格子拡散に律速し、屈曲点以下の温度域では粒界拡散に律速することを報告している。また、Sn-5Sb は SbSn 系の析出物が少ないため、クリープ変形の抑止効果は小さいと述べている。A. A. El-Daly らは、Sn-5Sb のクリープの応力指数と活性化エネルギーについて調査し、応力指数は低温域(25~80°C)では 6.0~7.0、高温域(130°C)では 4.0 と温度依存性があり、また、活性化エネルギーは 47.0 kJ/mol であると報告している。

C. Lee³¹⁾や S. W. Chen³²⁾、Y. T. Chen³³⁾らは、Sn-Sb 系はんだと被接合母材との接合界面に形成される反応層に関する報告を行っている。C. Lee らは、Sb 量が 3.0~7.0 mass%の Sn-Sb 系はんだと Cu との接合界面に形成する IMC の成長速度について報告を行っている。試験に用いた全てのはんだ材において、接合界面には Cu_6Sn_5 と $\delta(\text{Cu-Sn}$ 系 IMC)が生成しており、また、これら反応層の成長速度に対する Sb 量の影響がないことを明ら

かにしている。S. W. Chen は、Sn-Sb 系はんだと Ag および Cu との界面に形成する IMC の組成を調査しており、Sn-Sb/Ag では Ag_3Sn 、Sn-Sb/Cu では Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 が形成することを確認している。Y. T. Chen は、Sn-Sb 系はんだと Ni との界面に形成する IMC を調査しており、接合直後および 270°C と 320°C の時効処理では、界面に $\text{Ni}_3(\text{Sn, Sb})_4$ が形成し、また、400°C および 500°C の時効処理では、Ni 側から $\text{Ni}_3(\text{Sn, Sb})$ と $\text{Ni}_3(\text{Sn, Sb})_2$ が形成することを確認している。

以上のように、Sn-Sb 二元系合金に対して様々な研究が行われているが、このほかに、機械的特性を向上させることを目的として、Sn-Sb 系合金中に微量元素を添加する検討が行われている。Table 1.6 にこれまでに報告されている微量元素を添加した Sn-Sb-X 三元系合金の組成と研究者および主な研究内容を示す。

Sn-Sb-Cu 系合金は、C. Lee³¹⁾や、P. Šebo³⁴⁾、A. A. El-Daly²⁸⁾、Q. Zeng³⁵⁾らにより詳細に検討されている。C. Lee らは、260°C における Sn-Sb-Cu の平衡等温断面図を実験的に求めており、8 個の単相領域、12 個の二相領域、5 個の三相領域を持つことを報告している。P. Šebo らは、Cu/Sn-Sb/Cu および Cu/Sn-Sb-Cu/Cu 接合体における接合界面の IMC 組織の分析やせん断強度に関する報告を行っている。接合界面には Cu 側から Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 が生成しており、はんだ中の Cu 量の増加に伴い Cu_3Sn の厚さが低下することを確認している。また、Cu 量や Sb 量の増加に伴い、ぬれ性およびせん断強度が低下することを示している。A. A. El-Daly らは、Sn-5Sb-0.7Cu のマイクロ組織や熔融温度域、機械的特性に関する報告を行っている。Sn-5Sb-0.7Cu のマイクロ組織は、 β -Sn 中に Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、SbSn 化合物が分散した形態であることを示している。熔融温度域について、Sn-5Sb の固相線温度と液相線温度はそれぞれ 237.0°C と 240.9°C であるのに対して、Sn-5Sb-0.7Cu は 230.2°C と 237.1°C であり、Cu を添加することによって融点が低下することを確認している。また、機械的特性について、Sn-5Sb-0.7Cu は Cu_3Sn や Cu_6Sn_5 の分散強化によって引張強度および降伏応力が Sn-5Sb より大きいことを明らかにしている。Q. Zeng らは Sn-10Sb-5Cu のぬれ性に関する報告を行っている。Sn-10Sb-5Cu は、Cu に対する最大ぬれ力およびぬれ角度が Sn-95Pb と比較して優れていることを示している。また、Cu/Sn-10Sb-5Cu のぬれ時間は、IMC の生成速度が Cu/Sn-95Pb より速いため、短いことを明らかにしている。

Sn-Sb-Ag 系合金は、A. A. El-Daly^{28,30)} らが詳細に検討しており、Sn-5Sb-0.7Ag と Sn-5Sb-3.5Ag のマイクロ組織や熔融温度域、引張特性に関する報告を行っている。Sn-Sb-Ag 系はんだのマイクロ組織は、 β -Sn 中に、 Ag_3Sn と SbSn 化合物が分散した形態であること

Table 1. 6 Reports for researches of Sn-Sb alloys with the addition of trace elements.

Alloy system	Chemical composition (mass%)	Researchers	The main research content	Ref.
Sn-Sb-Cu	Various concentrations	C. Lee, <i>et al.</i>	Phase equilibria and microstructures of solder joints	31)
	Sn-7.6Sb-0.10Cu Sn-11Sb-0.18Cu Sn-21Sb-0.20Cu	P. Šebo, <i>et al.</i>	Microstructures of solder joints	34)
	Sn-5Sb-0.7Cu	A. A. El-Daly, <i>et al.</i>	Microstructures, melting behaviors and tensile properties	28)
	Sn-10Sb-5Cu	Q. Zeng, <i>et al.</i>	Wetting behaviors	35)
	Sn-Sb-Ag	Sn-5Sb-0.7Ag	A. A. El-Daly, <i>et al.</i>	Microstructures, melting behaviors and tensile properties
Sn-Sb-Au	Sn-5Sb-3.5Ag	A. A. El-Daly, <i>et al.</i>	Melting behaviors and creep properties	30)
	Sn-5Sb-1.5Au			
Sn-Sb-Au	Sn-5Sb-75Au	J. H. Kim, <i>et al.</i>	Microstructures, melting behaviors, electrical resistivities and wettabilities	25)
Sn-Sb-Ni	-	Y. T. Chen, <i>et al.</i>	Phase equilibria	40)
	-	H. Guo, <i>et al.</i>	Phase composition and electrochemical properties	41)
	-	S. Sengupta, <i>et al.</i>	Electrochemical properties and structural analysis	42)

を観察している。また、熔融温度域について、Sn-5Sb-0.7Ag の固相線温度と液相線温度はそれぞれ 225.4°C と 239.6°C、Sn-5Sb-3.5Ag は 216.0°C と 226.8°C であり、上記に示した Sn-5Sb と比較して温度が低く、また、Ag 量の増加に伴い融点が低下することを示している。引張特性について、Sn-5Sb-0.7Ag は Ag₃Sn の分散強化によって Sn-5Sb より最大引張強度および降伏応力が大きいことを明らかにしている。

Sn-Sb-Au 系合金は、A. A. El-Daly³⁰⁾や J. H. Kim²⁵⁾らにより詳細に検討されている。A.

A. El-Daly らは、Sn-5Sb-1.5Au のマイクロ組織や熔融温度域、クリープ特性に関する報告を行っている。Sn-5Sb-1.5Au のマイクロ組織は、 β -Sn 中に Au_4Sn 、 SbSn 化合物が分散した形態であることを観察している。また、熔融温度域について、Sn-5Sb-1.5Au の固相線温度と液相線温度はそれぞれ 203.5°C、231.0°C であり、上記に示した Sn-5Sb と比較して低いことを確認している。また、クリープ特性について、Sn-5Sb-1.5Au は Au_4Sn の分散強化によって Sn-5Sb よりクリープ耐性が優れることを報告している。J. H. Kim らは、Sn-5Sb-75Au のマイクロ組織や電気的特性、ぬれ性に関する報告を行っている。Sn-5Sb-75Au のマイクロ組織は、 Au_5Sn と AuSn の共晶組織で微細なラメラ構造を示し、その中に塊状の AuSn と AuSb_2 が存在することを観察している。また、電気抵抗率や Cu および Ni に対するぬれ性は、Sn-5Sb や Sn-10Sb より劣ることを示している。

以上のように、Sn-Sb 系はんだに Cu や Ag を添加することで引張特性が、Au を添加することでクリープ特性が改善することが明らかにされている。しかしながら、これらを添加することで融点が大きく低下するため、1.2 節で述べた通り、耐熱性が要求されるパワー半導体実装用接合材に適用する場合には難点がある。このため、本研究では融点を低下せずに機械的特性を向上する元素を調査し、Ni に着目した。

Table 1.7 に文献調査によって得た Sn-5Sb および Cu、Ag、Au を添加したはんだ材の組成および固相線温度と、Thermo-Calc Software 社製統合型熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc 2017a (TCSLD: Solder Alloys v3.2) で計算した Sn-5Sb および Ni を添加したはんだ材の組成と固相線温度を示す。表より、Sn-5Sb に Ni を 0.7 mass% 添加した時の固相線温度は 237.8°C、3.5 mass% 添加した時は 237.9°C であり、Sn-5Sb の固相線温度とほぼ同等であることがわかる。従って、Ni を添加した場合は Cu、Ag、Au とは異なり、はんだの固相線温度が低下しないので高温はんだとして採用できる可能性がある。

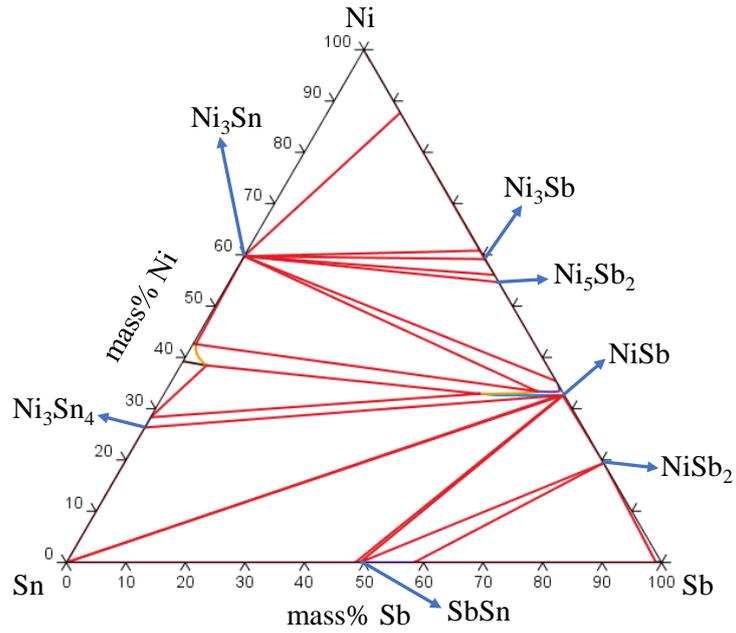
Fig. 1.4 に Thermo-Calc 2017a で計算した 25°C における Sn-Sb-Ni 三元系合金の平衡状態図を示す。ここで、図の(a)は Sb 量が 0~100 mass%、Ni 量が 0~100 mass% と全ての範囲を示しているのに対して、(b)は Sb 量が 0~10 mass%、Ni 量が 0~10 mass% の範囲を示している。図の(b)より、例えば、Sn-5Sb (mass%) や Sn-10Sb (mass%) に Ni を 0.05~0.50 mass% 添加したときのマイクロ組織は、Sn-Sb 二元系合金で存在する β -Sn 相や SbSn 相のほか、新たに NiSb 相が生成することがわかる。この NiSb 相が生成し分散することによって、はんだの強度が向上する可能性がある。また、このほかに Ni を添加する利点として、西川らの報告より、Sn-0.7Cu はんだにおいて、Ni を 0.05 mass% 添加することで Cu 基板との界面に形成される IMC の粗大化を抑制する効果があることが明らか

になっている³⁶⁾。また、S. Terashima³⁷⁾や Y. Kariya³⁸⁾らの報告による Sn-Ag-Cu 系はんだや、水野³⁹⁾らの報告による Sn-In-Al 系はんだにおいて、Ni を微量添加することで疲労特性が向上することが明らかになっている。疲労特性が向上した要因として、Sn 粒界に存在する微細な(Cu, Ni)₆Sn₅が再結晶後のβ-Snの粗大化を抑制するため^{37, 38)}、転位源の濃度を低いまま維持したためと考えられている。このことから、Sn-Sb 系はんだにおいても Ni 添加によって疲労特性が向上する可能性がある。

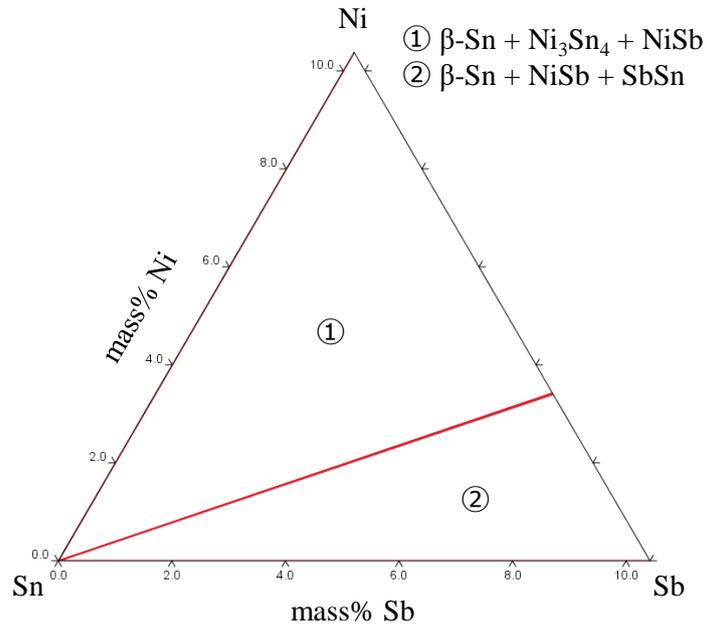
次に、Sn-Sb-Ni 三元系合金に関する研究事例であるが、Table 1.6 に示した通り、Y. T. Chen⁴⁰⁾や H. Guo⁴¹⁾、S. Sengupta⁴²⁾らによって報告されている。Y. T. Chen らは、270°Cにおける Sn-Sb-Ni の平衡等温断面図を実験的に求めている。また、H. Guo や S. Sengupta らは、Sn-Sb-Ni 三元系合金(H. Guo らが実験で用いた Sn:Sb:Ni の at%比は 43:33:24、S. Sengupta らの組成は不明)をリチウムイオン電池用アノード電極材として使用することを想定して、電気化学的特性やサイクル特性に関する研究報告を行っている。以上のことから、Sn-Sb-Ni 三元系合金を接合材用途に着目して評価した研究事例は皆無であり、溶融温度域や引張特性、疲労特性、接合特性については明らかになっていない。そこで、本研究では Sn-Sb-Ni 三元系合金について、これらを調査するとともに、その優位性について Sn-Sb 二元系合金と比較検討を行った。

Table 1. 7 Chemical compositions and solidus temperatures of Sn-Sb alloys with the addition of trace elements.

Alloy system	Chemical composition (mass%)	Solidus temperature (°C)	Ref.
Sn-Sb	Sn-5Sb	237.0	28)
		238.2	Calc.
Sn-Sb-Cu	Sn-5Sb-0.7Cu	230.2	28)
Sn-Sb-Ag	Sn-5Sb-0.7Ag	225.4	
	Sn-5Sb-3.5Ag	216.0	30)
Sn-Sb-Au	Sn-5Sb-1.5Au	203.5	
Sn-Sb-Ni	Sn-5Sb-0.7Ni	237.8	Calc.
	Sn-5Sb-1.5Ni	237.9	Calc.
	Sn-5Sb-3.5Ni	237.9	Calc.



(a) General view



(b) Enlarged view

(Sb: 0~10 mass%, Ni: 0~10 mass%)

Fig. 1. 4 Sn-Sb-Ni ternary phase diagram (25°C).

1.5 本研究の目的と構成

Sn-Sb 二元系合金は、1.4 節で述べた通り、機械的特性については多くの研究がなされているが²⁷⁻²⁹⁾、用いられている試験片のサイズが大型であることが多い。半導体実装における微小サイズのはんだ接合部と大型試験片は凝固組織が異なるため、両者の機械的特性に差異が生じることが懸念される^{43, 44)}。そのため、本研究では、Y. Kariya らが提唱するはんだ接合部のマイクロ組織を再現した微小試験片(直径 0.5 mm, 標点距離 2 mm)⁴⁵⁾を用いて機械的特性および疲労特性を評価することとした。加えて、Sn-Sb 系はんだを用いた接合体の信頼性評価に関する報告は殆ど無いため、JEITA で推奨するパワーサイクル試験を参考にして接合信頼性を明らかにした。また、Sn-Sb-Ni 三元系合金に関して、1.4 節で述べた通り、熔融温度域や引張特性、疲労特性、接合特性といった研究事例は皆無であるため、これらを実験して、Ni 添加量の影響を明らかにするとともに、Sn-Sb 二元系合金と比較した。具体的な研究内容とその必要性について次に説明する。

(1) Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの熔融温度域と初期組織

本研究では、Sn-Sb 二元系合金は JIS Z3282 に規定されている亜包晶はんだの Sn-5Sb (mass%) と、包晶成分に近い Sn-10Sb (mass%) の 2 種類を対象とした。また、Sn-Sb-Ni 系三元系合金は Sn-5Sb と Sn-10Sb に、Ni を 0.05~0.50 mass% 微量添加して評価を実施した。ここで、本研究で検討した Ni 添加量については、Sn-Ni 系はんだの Ni 含有量が多いほど Cu との接合界面に形成される反応層の IMC が厚くなるといった報告があるため⁴⁶⁾、上限値を 0.50 mass% とし、また、工業用材料としての生産性を考慮して、下限値を 0.05 mass% とした。

パワー半導体実装用接合材に要求される特性は、1.2 節で示した通り、1 つは耐熱性であり、Sn-Sb-Ni 系合金の熔融温度域を明確化することは非常に重要である。Sn-Sb 系はんだに Ni を添加することによって、はんだの熔融温度が大きく低下した場合、パワー半導体実装用接合材として適用することができない。1.4 節で固相線温度を熱力学ソフトウェアで計算して問題ないことを確認したが、固相線温度と液相線温度を実測して、JIS Z3282 で規定される高温はんだの定義である、「固相線温度 217°C 以上かつ液相線温度 225°C 以上」を満足するかを確認した。また、固相線温度と液相線温度の差が大きい場合、初晶 β -Sn の粗大化が生じるだけでなく、凝固割れ(引け巣)の発生が懸念される。このため、JIS Z3282 に規定されるはんだ材の固相線温度と液相線温度の差を参考にして、両者の温度差が 10°C 以内を満足するかを確認した。

また、はんだ材の初期組織を確認するため、微小試験片の断面観察を行い、マイクロ組織や結晶粒サイズに及ぼす Sb 添加量と Ni 添加量の影響を評価した。これは、後述する引張特性や疲労特性との関係性を明らかにするために調査を実施した。

(2) 微小試験片を用いた Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの引張特性と疲労特性

1.3 節で述べた通り、パワー半導体実装用接合材に要求される特性として、耐熱性のほか、破壊強度と疲労特性も重要であり、これらを調査しなければならない。破壊強度に関しては、引張試験により引張特性(0.1%耐力、引張強度、破断伸び)について評価を行い、Sb 添加量や Ni 添加量、ひずみ速度、温度による影響を調査した。また、試験後の試料の破面観察を行い、破壊挙動の解明を行った。疲労特性については、低サイクル疲労試験により、各温度における非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係を明らかにするとともに、試験後の試料について破面および断面観察を行って破壊挙動を解明した。

(3) Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの接合界面の反応層成長に及ぼす熱時効の影響

パワー半導体は、被接合母材である Cu とはんだで接合するが、接合界面には反応層が生成する。この反応層の IMC は一般的に硬くて脆いため、応力集中によりその部分から破壊が一気に進展することが指摘されている⁴⁷⁾。特に、反応層の成長は、実装工程による熱履歴だけでなく、製品の使用環境にも影響されるため、はんだ接合部における IMC の占有率が増加し、やがて接合信頼性に悪影響を及ぼすことが考えられる。一般に、反応層厚さは熱処理温度と熱処理時間に依存するため、本研究では時効試験を行い、反応層の熱処理温度毎の成長速度を評価し成長メカニズムを解明した。

(4) パワーサイクル試験による Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの接合信頼性と接合界面の反応層成長への影響

(2)で述べた疲労試験に加えて、Cu 板と Si チップがはんだで接合されたチップ接合体について、パワーサイクル環境下における接合信頼性とその破壊挙動を調査した。はんだ接合部は、電子・電気機器の使用中に半導体の抵抗発熱による温度上昇によって熱応力が働き、この熱応力の繰返し負荷により熱疲労を起こしてき裂が発生する。き裂が進展すると、熱抵抗や電気抵抗が急激に上昇して、やがて製品が動作不良を引き起こし、最悪、重大な製品事故が発生する可能性がある。そのため、はんだ接合部の熱疲労寿命を把握することは非常に重要であり、信頼性試験を行って評価しなければならない。パ

パワー半導体を接合する接合材の信頼性評価手法として、パワーサイクル試験がある。これは、パワー半導体の動作を ON/OFF することによりチップの発熱/冷却を短時間かつ周期的に繰り返し、部材の膨張収縮によって接合部に熱応力を発生させて接合材の疲労寿命を評価する手法である。パワーサイクル試験は、パワー半導体特有の試験方法であり、信頼性を検証するための重要な指標であるが、Sn-Sb 系や Sn-Sb-Ni 系はんだを用いた評価は殆ど見られない。そこで、本研究では Sn-Sb 系と Sn-Sb-Ni 系はんだを対象に、パワーサイクル環境下における接合信頼性に及ぼす Sb および Ni 添加量の影響を明らかにするとともに、Scanning Acoustic Tomography (SAT：超音波映像装置)を用いた非破壊検査と断面観察を行い、き裂進展挙動を調査した。

Fig. 1.5 に本論文の全体の構成を示す。

第 1 章では、本研究の背景として、鉛起因による環境および健康リスクの事例や主な法規制、鉛フリー化に向けたはんだ材の研究開発動向を説明した。また、高温鉛フリーはんだの重要性について言及し、これが用いられる主な製品であるパワー半導体の特徴と接合材に要求される特性を示すと共に、高温鉛フリー接合材の研究開発動向について説明した。さらに、Pb リッチはんだの代替候補である Sn-Sb 系はんだと、更なる特性向上のため、Ni を微量添加した Sn-Sb-Ni 系はんだについて説明すると共に、本研究の目的と評価内容を示した。

第 2 章では、Sn-Sb 系はんだと Sn-Sb-Ni 系はんだの熔融温度域とマイクロ組織を評価して、Sb 添加量および Ni 添加量の影響を調査した。

第 3 章では、Sn-Sb 系はんだおよび Sn-Sb-Ni 系はんだの引張特性を明らかにするため、直径 0.5 mm、標点距離 2 mm の微小試験片を用いた引張試験を行い、0.1%耐力と引張強度、破断伸びに及ぼす Sb および Ni 添加量と試験温度、ひずみ速度の影響を調査した。更に、引張試験後の微小試験片の破面を観察して、引張特性と破壊形態の関係を明らかにした。

第 4 章では、Sn-Sb 系はんだおよび Sn-Sb-Ni 系はんだの疲労特性を明らかにするため、直径 0.5 mm、標点距離 2 mm の微小試験片を用いた低サイクル疲労試験を行い、はんだの疲労寿命に及ぼす Sb および Ni 添加量と試験温度の影響を調査した。更に、疲労試験後の微小試験片の破面を観察して、疲労特性と破壊形態の関係を明らかにした。

第 5 章では、Cu とはんだの接合界面に形成する反応層の形態とその成長則を明らかにするため、反応層厚さに及ぼす Sb および Ni 添加量と熱処理温度、熱処理時間の影響

を調査した。

第 6 章では、**Sn-Sb** 系および **Sn-Sb-Ni** 系はんだを用いた接合体の接合信頼性を明らかにするため、**Cu** 板と **Si** チップを接合したチップ接合体を用いてパワーサイクル試験を実施し、はんだのき裂進展挙動に及ぼす **Sb** および **Ni** 添加量の影響を調査した。さらに、チップ接合体の断面観察を行い、破壊形態との関係を明らかにした。

第 7 章では、本研究の成果を統括し、得られた主要な結果をまとめた。

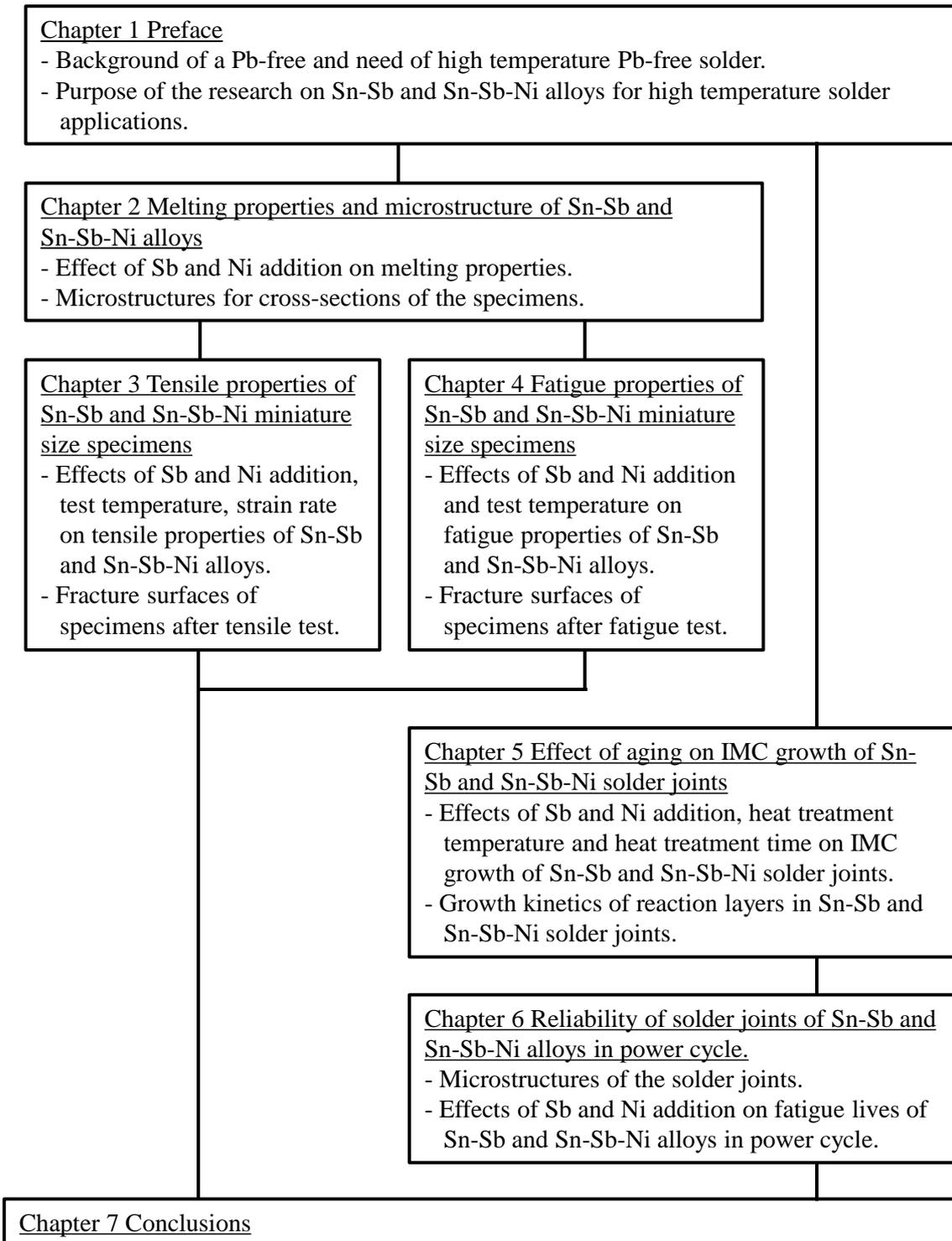


Fig. 1. 5 Flowchart of this study.

参考文献

- 1) 西川宏: “鉛フリーはんだの進歩と新規はんだ代替接合材料の新たな潮流,” 溶接学会誌, Vol. 81, pp. 45-57, 2012.
- 2) 平森智幸, 伊藤元剛, 吉川正雄, 廣瀬明夫, 小林紘二郎: “無電解Ni-P/AuめっきとSn-Ag系鉛フリーはんだの界面反応と接合部強度,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 6, pp. 503-508, 2003.
- 3) 内山巖雄: “環境汚染物質としての金属と生体への影響,” まてりあ, Vol. 43, pp. 636-638, 2004.
- 4) 梅津嘉蔵: “中毒性腎症: 早期診断と予防,” 日本内科学会雑誌, Vol. 83, pp. 1758-1761, 1994.
- 5) 菅沼克昭: “鉛フリーはんだ技術・材料ハンドブック,” 工業調査会, pp. 15-18, 2007.
- 6) 菅沼克昭: “鉛フリーはんだ国内外開発の現状,” ESPEC 技術情報, No. 26, pp. 1-7, 2001.
- 7) JEITA: “低温鉛フリーはんだ実装基盤技術の確立と標準化,” JEITA Review 2006.8, pp. 34-36, 2006.
- 8) 高尾尚史, 山田明, 長谷川英雄: “高信頼性 Sn-Ag系鉛フリーはんだの開発,” 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol. 35, pp. 39-46, 2000.
- 9) S. Saito, H. Ootani, H. Sato, K. Miyama, and T. Takashima: “Formation and growth of reaction layer at the Sn-Ni solder/metal interface,” Bulletin of Hokkaido University of Science, Vol. 41, pp. 1-5, 2016.
- 10) 鶴田加一: “マイクロ接合実装品(材料編) -Pbフリーはんだ材料-,” 溶接学会誌, Vol. 80, pp. 625-632, 2011.
- 11) 吉川俊策, Japan Patent WO2016035879 A1, 2016.3.10.
- 12) 高橋邦明, 鳶島真一, 高橋良和, 土井卓也: “「エネルギーデバイス」の信頼性入門,” 日刊工業新聞社, pp. 125-139, 2012.
- 13) 藤平龍彦, 宝泉敬, 栗原俊治: “パワー半導体の現状と展望,” 富士電機技報, Vol. 89, pp. 226-233, 2016.
- 14) 鶴田和弘: “SiC半導体パワーデバイスの車載実用化の展望,” デンソーテクニカルレビュー, Vol. 16, pp. 90-95, 2011.
- 15) 高橋良和, 両角朗, 池田良成, 西村芳孝: “パワーモジュールのパッケージ技術動向,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 16, pp. 341-346, 2013.
- 16) 平塚大祐, 佐々木陽光, 井口知洋: “パワー半導体の高温動作を可能にするダイボン

ド材料および焼結接合技術,” 東芝レビュー, Vol. 70, pp. 46-49, 2015.

- 17) J. W. Yoon, H. S. Chun, and S. B. Jung: “Liquid-state and solid-state interfacial reactions of fluxless-bonded Au-20Sn/ENIG solder joint,” *Journal of Alloys Compounds*, Vol. 469, pp. 108-115, 2009.
- 18) M. Nahavandi, M. A. Azmah Hanim, Z. N. Ismarrubie, A. Hajalilou, R. Rohaizuan, and M.Z. Shahrul Fadzli: “Effects of silver and antimony content in lead-free high-temperature solders of Bi-Ag and Bi-Sb on copper substrate,” *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43, pp. 579-585, 2014.
- 19) Z. Haidong, I. Shohji, M. Shimoda, and H. Watanabe: “Effect of strain rate and temperature on tensile properties of Bi-based lead-free solder,” *Materials Transactions*, Vol. 57, pp. 873-880, 2016.
- 20) 李在彦, 金權銖, 井上雅博, 菅沼克昭: “高温用鉛フリーはんだ Zn-Sn 合金と Cu 及び Ni 基板との接合界面と引張特性,” *エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集*, Vol. 20, pp. 227-229, 2016.
- 21) 下田将義, 山川智弘, 塩川国夫, 西川宏, 竹本正: “Bi-Ag 系高温鉛フリーはんだの基礎実装特性,” *エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集*, Vol. 25, pp. 257-258, 2011.
- 22) Y. Takaku, L. Felicia, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida: “Interfacial reaction between Cu substrates and Zn-Al base high-temperature Pb-free solders,” *Journal of Electronic Materials*, Vol. 37, pp. 314-323, 2008.
- 23) S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. H. Allen: “Size-dependent melting properties of small Tin particles: Nanocalorimetric measurements,” *Physical review letters*, Vol. 77, pp. 99-102, 1996.
- 24) T. B. Massalski: “Binary alloy phase diagrams,” ASM International, p. 3306, 1990.
- 25) J. H. Kim, S. W. Jeong, and H. M. Lee: “Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solders for high-temperature applications,” *Materials Transactions*, Vol. 43, pp. 1873-1878, 2002.
- 26) Y. Toyama, and I. Shohji: “Effect of strain rate on tensile properties of miniature size lead-free alloys,” *Proc. of IEMT 2012, IEMT2012-P151*, 2012.

- 27) A. Morozumi, H. Hokazono, Y. Nishimura, E. Mochizuki, and Y. Takahashi: "Influence of antimony on reliability of solder joints using Sn-Sb binary alloy for power semiconductor modules," *Transactions of the Japan Institute of Electronics Packaging*, Vol. 8, pp. 8-17, 2015.
- 28) A. A. El-Daly, A. Fawzy, A. Z. Mohamad, and A. M. El-Taher: "Microstructural evolution and tensile properties of Sn-5Sb solder alloy containing small amount of Ag and Cu," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 4754-4582, 2011.
- 29) 日高 昇, 渡邊 裕彦, 吉葉 正行: "Sn-3.5Ag 系と Sn-5Sb 系鉛フリーはんだ合金の高温クリープ挙動," *高温学会誌*, Vol. 36, pp. 47-52, 2010.
- 30) A. A. El-Daly, Y. Swilem, and A. E. Hammad: "Creep properties of Sn-Sb based lead-free solder alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 471, pp. 98-104, 2009.
- 31) C. Lee, C. Y. Lin, and Y. W. Yen: "The 260 °C phase equilibria of the Sn-Sb-Cu ternary system and interfacial reactions at the Sn-Sb/Cu joints," *Intermetallics*, Vol. 15, pp. 1027-1037, 2007.
- 32) S. W. Chen, A. R. Zi, P. Y. Chen, H. J. Wu, Y. K. Chen, and C. H. Wang: "Interfacial reactions in the Sn-Sb/Ag and Sn-Sb/Cu couples," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 111, pp. 17-19, 2008.
- 33) Y. T. Chen, and C. C. Chen: "Interfacial reactions in Sn-Sb/Ni couples," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 43, pp. 295-300, 2012.
- 34) P. Šebo, P. Švec, D. Janičkovič, E. Illeková, and Yu. Plevachuk: "Interface between Sn-Sb-Cu solder and copper substrate," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, pp. 5955-5960, 2011.
- 35) Q. Zeng, J. Guo, X. Gu, X. Zhao, and X. Liu: "Wetting behaviors and interfacial reaction between Sn-10Sb-0.5Cu high temperature lead-free solder and Cu substrate," *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 26, pp. 156-162, 2010.
- 36) 西川 宏, 朴 錦玉, 竹本 正: "Ni 添加 Sn-Cu 系はんだと Cu 基板界面の微細組織," *日本金属学会誌*, Vol. 70, pp. 427-433, 2006.
- 37) S. Terashima, Y. Kariya, and M. Tanaka: "Improvement on thermal fatigue properties of Sn-1.2Ag-0.5Cu flip chip interconnects by nickel addition," *Materials Transactions*, Vol. 45, pp. 673-680, 2004.
- 38) Y. Kariya, T. Hosoi, T. Kimura, S. Terashima, and M. Tanaka: "Low cycle fatigue properties of Ni added low silver content Sn-Ag-Cu flip chip interconnects," *Materials Transactions*,

- Vol. 45, pp. 689-694, 2004.
- 39) 水野宏紀, 鈴木直人, 田中順一, 成田敏夫: “微量元素添加による Sn-低 In 系はんだの組織特性の評価,” Proc. of Mate 2015, pp. 139-144, 2005.
 - 40) Y. T. Chen, G. Fang, and C. C. Chen: “The isothermal section of the Sn-Sb-Ni ternary system at 270°C,” Journal of Electronic Materials, Vol. 43, pp. 3324-3332, 2014.
 - 41) H. Guo, H. Zhao, X. Jia, W. Qiu, and F. Cui: “Synthesis and electrochemical characteristics of Sn-Sb-Ni alloy composite anode for Li-ion rechargeable batteries,” Materials Research Bulletin, Vol. 42, pp. 836-843, 2007.
 - 42) S. Sengupta, A. Patra, M. Akhtar, K. Das, S. B. Majumder, and S. Das: “3D microporous Sn-Sb-Ni alloy impregnated Ni foam as high-performance negative electrode for lithium-ion batteries,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 705, pp. 290-300, 2017.
 - 43) 荻谷義治: “微小はんだ材料の信頼性評価,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 9, pp. 138-142, 2006.
 - 44) I. Shohji, T. Osawa, T. Matsuki, Y. Kariya, K. Yasuda, and T. Takemoto: “Effect of specimen size and aging on tensile properties of Sn-Ag-Cu lead-free solders,” Materials Transactions, Vol. 49, pp. 1175-1179, 2008.
 - 45) Y. Kariya, T. Niini, T. Suga, and M. Otsuka: “Isothermal fatigue properties of Sn-Ag-Cu alloy evaluated by micro size specimen,” Materials Transactions, Vol. 46, pp. 2309-2315, 2005.
 - 46) 斎藤繁, 大谷晴紀, 佐藤宏, 見山克己, 高島敏行: “Sn-Ni はんだ/金属界面における反応層の形成と成長,” 北海道科学大学研究紀要, Vol. 41, pp. 1-5, 2016.
 - 47) 鄭聖哲, 村田直一, 佐藤祐規, 鈴木研, 三浦英生: “微細バンプ接合部の信頼性に及ぼす銅スズ金属間化合物の影響,” Journal of the Society of Materials Science, Vol. 58, pp. 827-832, 2009.

第2章 Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだの熔融温度域とマイクロ組織

2.1 緒言

1.1節で述べた通り、環境問題や健康問題の観点から、EU-RoHS指令をはじめとする鉛の使用を規制する動きが世界中に広がり、各種電子電気機器において鉛フリー化が進められ、接合材にはSn-Ag-Cu系といった鉛フリーはんだが広く普及している¹⁻⁶⁾。一方、高い信頼性が求められるパワーエレクトロニクス機器においても鉛フリー化の検討がなされており、多くのメーカーや研究機関で研究開発が行われている。

パワーエレクトロニクス機器に搭載されるパワー半導体は、デバイス性能改善による電力損失低減や高電力密度駆動が市場から要求されており、これらを満たすために半導体材料を従来のSiから優れた物性や特性を持つSiCに変更して開発が進められている⁷⁻⁹⁾。SiCの特長の一つは高温動作であり、この特性を持つSiCデバイスは、Siデバイスを搭載したパワーエレクトロニクス機器では必須であった専用冷却系が不要になるため、製品本体の小型化に貢献する。しかしながら、それに伴って、パワーエレクトロニクス機器を構成する部品は高温に耐えうるように設計しなければならない。特に、パワー半導体と絶縁基板の接合に用いられる接合材は優れた耐熱性が求められており、高い融点を持つ高温鉛フリーはんだの開発と実用化が期待されている¹⁰⁻¹⁵⁾。

JIS Z3282で規定される高温鉛フリーはんだは、「固相線温度217°C以上かつ液相線温度225°C以上」と定義されており、現在6種の合金系かつ9種類のはんだ組成が定められているが、中でも、Sn-Sb系はんだはPb-Sn系はんだの代替材として期待されている。その理由は、従来のはんだ付プロセスをそのまま利用可能であること、電気抵抗率がPb-Sn系はんだとほぼ同等であること、破壊強度が高いことにある¹⁰⁾。一方、機械的特性や接合信頼性を向上させることを目的として、Sn基合金に元素を微量添加したはんだ材の開発が行われている。Sn-Sb系はんだにおいても、これまでにAu、Ag、Cuをそれぞれ添加した研究が行われており、はんだ中に形成されたIMCの分散および析出強化によって引張特性やクリープ特性が向上することが報告されている^{1,16)}。しかしながら、これらのはんだ材は、固相線温度と液相線温度が低下することも明らかにされており、耐熱性が要求されるパワー半導体実装用接合材に適用するには懸念がある。そこで本研究では、Sn-Sb系はんだの熔融温度を低下せずに機械的特性を向上させる施策として、Niの添加を検討した。1.4節にて、熱力学計算ソフトウェアThermo-Calc 2017aで固相線温度の計算を行い、Sn-Sb-Ni系はんだの固相線温度がSn-Sb系はんだとほぼ同等であ

ることを示した。さらに、Sn 基はんだへの Ni 添加は、Ni の融点が高い(1453°C)ため合金の熱的安定性が増す¹⁷⁾とともに、結晶粒の微細化効果¹⁸⁻²⁰⁾、疲労特性向上効果^{21,22)}を持つことが明らかにされている。Sn-Sb 系はんだにおいても、Ni を添加することによって、これらの効果が発現することが期待される。しかしながら、Sn-Sb-Ni 系はんだの研究事例は無く、これらの特性については明らかにされていない。

そこで本研究では、Sn-Sb-Ni 系はんだを対象に、はじめに、溶融温度域およびマイクロ組織に及ぼす Ni 添加量の影響を調査した。溶融温度の評価は、固相線温度および液相線温度に対する Ni 添加量の影響を明らかにした。また、マイクロ組織の評価は、次章以降で述べる引張試験や疲労試験で使用する微小試験片を対象に、初期組織や結晶粒サイズに対する Sb および Ni 添加量の影響を調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

Table 2.2.1 に本研究で使用したはんだ材の組成を示す。本研究では、Sn-Sb 系はんだに対する Ni 添加量の影響を調査するため、Sn-5Sb (mass%) と Sn-10Sb (mass%) を基材として、Ni を 0.05、0.10、0.25、0.50 mass% 添加した Sn-Sb-Ni 系はんだを用意した。これらはんだ材のインゴットを線引き加工して直径 1.2 mm の線材を作製した。

Table 2.2.1 Alloy systems and chemical compositions of solder alloys used in this study.

Alloy system	Chemical compositions [mass%]
Sn-Sb	Sn-5Sb
	Sn-10Sb
Sn-Sb-Ni	Sn-5Sb-xNi (x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50)
	Sn-10Sb-xNi (x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50)

2.2.2 熔融温度域評価方法

Sn-Sb 系はんだの熔融温度に及ぼす Ni 添加の影響を調査するため、Differential Scanning Calorimetry (DSC : 示差走査熱量分析)測定を実施した。はんだ材は Sn-5Sb と Sn-5Sb-0.05Ni、Sn-5Sb-0.50Ni、Sn-10Sb、Sn-10Sb-0.05Ni、Sn-10Sb-0.50Ni の 6 種類を対象とした。JIS Z3198-1「鉛フリーはんだ試験方法—第 1 部：熔融温度範囲測定」で示す評価方法に基づいて DSC 曲線を取得し、固相線温度と液相線温度を求めた。評価の手順は、はんだ材を 10 mg 前後になるよう線材から切り出し、アルミニウム製の試料容器に入れた後、セイコーインスツル製示差走査熱量計(DSC6200)を用いて、加熱速度 0.5、1、2、5、10°C/min、温度範囲 200~300°Cの条件で測定を行い、DSC 曲線を取得した。

Fig. 2.2.1 に固相線温度の求め方を示す。図より、固相線温度は、加熱速度 2°C/min で取得した DSC 曲線を用いて、曲線がベースラインから離れ始める点 T_s から求めた。

Fig. 2.2.2 に液相線温度の求め方を示す。液相線温度は、Fig. 2.2.2 (a) で示すように、加熱速度 0.5、1、2、5、10°C/min でそれぞれ取得した DSC 曲線を用いて高温側のベースラインと熔融ピークの高温側の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線との交点の

温度 T_m (=溶融終了温度)を求め、その後、Fig. 2. 2. 2 (b)で示すように、 T_m と加熱速度の平方根の関係を一次関数で表して、温度軸切片 T_l から求めた。

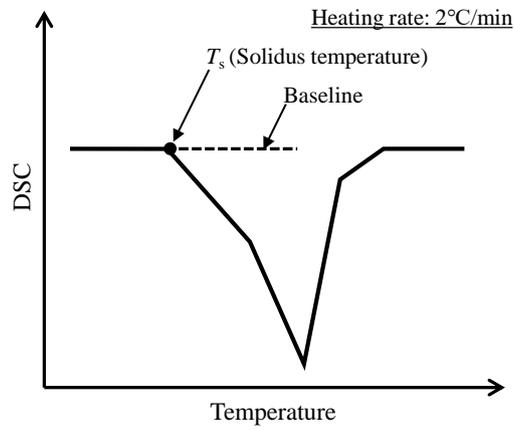
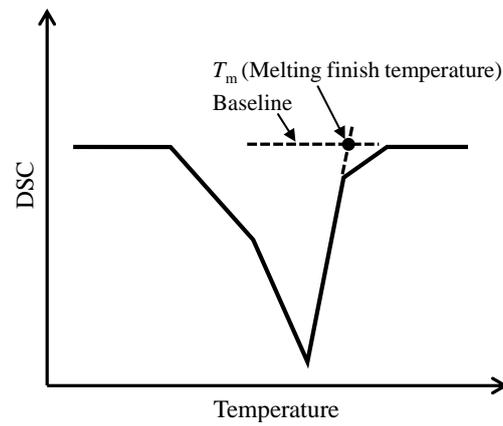
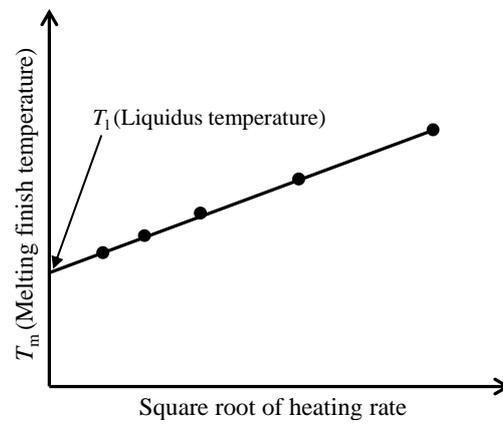


Fig. 2. 2. 1 Method of determining solidus temperature, T_s .



(a) DSC curve



(b) Relationship between T_m and square root of heating rate

Fig. 2. 2. 2 Method of determining liquidus temperature, T_l .

2.2.3 微小試験片作製方法

はんだのマイクロ組織および結晶粒サイズに及ぼす Sb および Ni 添加量の影響を調査するため、微小試験片の断面組織を観察した。Fig. 2.2.3 に微小試験片の形状および寸法を示す。微小試験片は標点部長さ 2.0 mm、標点部直径 0.50 mm のドッグボーン形状である。

Fig. 2.2.4 に固定治具の概要図と微小試験片の作製手順を示す。図で示すように、固定治具は、微小試験片の形をかたどったアルミニウム合金(A2219)製の金型と 2 本のねじ、2 つのばねで構成されており、金型に挟み込んだはんだ線材が溶融することによってばねの力で金型が閉じるように造られている。

微小試験片の作製手順は、Table 2.2.1 で示した 10 種類のはんだ材を対象として、切り出したはんだ線材を金型に挟み込んで、ねじで固定した後、ホットプレート上で加熱および加圧加工した。このときのホットプレートの温度を、金型の温度が Sn-5Sb と Sn-5Sb-xNi ($x=0.05, 0.10, 0.25, 0.50 \text{ mass\%}$) は 254°C、Sn-10Sb と Sn-10Sb-xNi ($x=0.05, 0.10, 0.25, 0.50 \text{ mass\%}$) は 264°C となるように設定した。なお、金型には温度を測定するために熱電対を取り付けた。はんだの溶融を確認した後、冷却速度を一定にするため、金型をステンレス板上で冷却して、はんだを凝固させた。Fig. 2.2.5 に熱電対で測定した冷却時における温度プロファイルを示す。図より、最大冷却速度は Sn-5Sb および Sn-5Sb-Ni は 3.5°C/s、Sn-10Sb および Sn-10Sb-Ni は 3.6°C/s であった。成型された微小試験片を金型から取り出した後、試験片に形成されたバリをカッターナイフで除去した。Fig. 2.2.6 に作製した微小試験片の外観を示す。

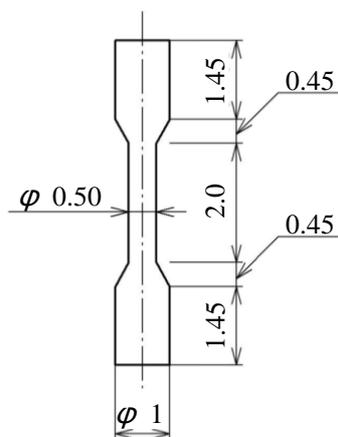


Fig. 2.2.3 Shape and dimensions of the miniature size specimen. (unit: mm)

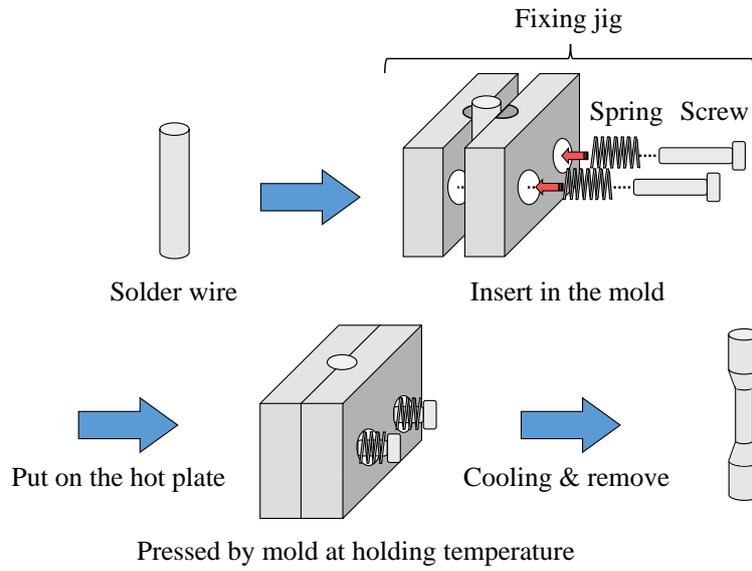
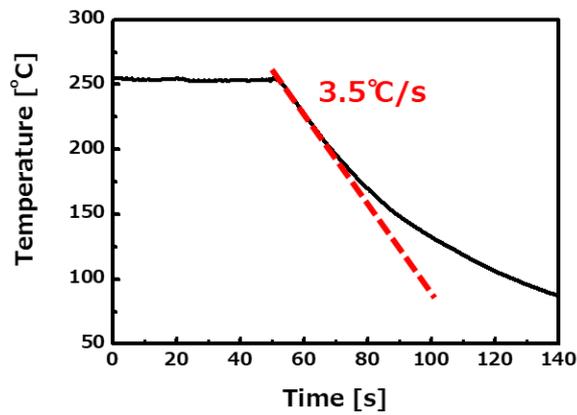
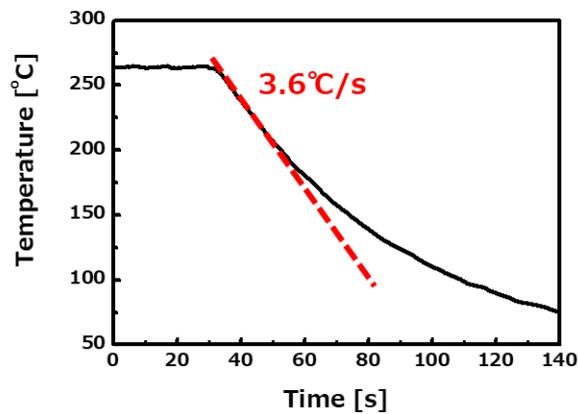


Fig. 2. 2. 4 Schematic of fixing jig and fabrication procedure of the miniature size specimen.



(a) Sn-5Sb and Sn-5Sb-xNi ($x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$ mass%)



(b) Sn-10Sb and Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$ mass%)

Fig. 2. 2. 5 Temperature profile in fabrication of the miniature size specimen.

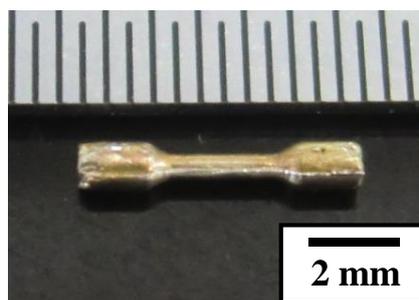


Fig. 2. 2. 6 Appearance of the miniature size specimen.

2. 2. 4 初期組織観察方法

作製した微小試験片のマイクロ組織を観察するため、断面観察用試料を作製した。微小試験片をエポキシ樹脂に埋め込み、その後、#300～#4000 の研磨紙と直径 $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末で断面研磨を行った。研磨後の試料を、レーザ顕微鏡と Electron probe X-ray micro analyzer (EMPA : 電子線マイクロアナライザ)を用いて断面観察した。

2. 2. 5 結晶粒観察方法

作製した微小試験片の結晶粒形態を観察するため、断面観察用試料を作製した。微小試験片をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、#300～#4000 の研磨紙と直径 $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末で断面研磨を行った。さらに、日立ハイテクノロジーズ製イオンミリング装置 (IM4000)を用いて、Table 2. 2. 2 に示す条件で Ar イオンビームによるフラットミリング処理を行った。試料作製後、Field emission-scanning electron microscope (FE-SEM : 電界放出型走査電子顕微鏡)と Electron backscatter diffraction pattern (EBSD : 電子後方散乱回折法)装置を用いて Sn の逆極点図方位マップ (Inverse pole figure map: IPF map)を描き、微小試験片を構成する結晶粒形態を調査した。Fig. 2. 2. 7 に EBSD による材料座標系の模式図を示す。測定では、微小試験片標点部の長手方向と Rolling Direction (RD)を一致させた。

Table 2. 2. 2 Ion milling conditions of miniature size specimens.

Acceleration volt [kV]	4.0
Discharge volt [kV]	1.5
Gas flow (Ar) [cm ³ /min]	0.08
Amount of eccentricity [mm]	1.5
Irradiation angle [°]	80
Machining time [min]	3

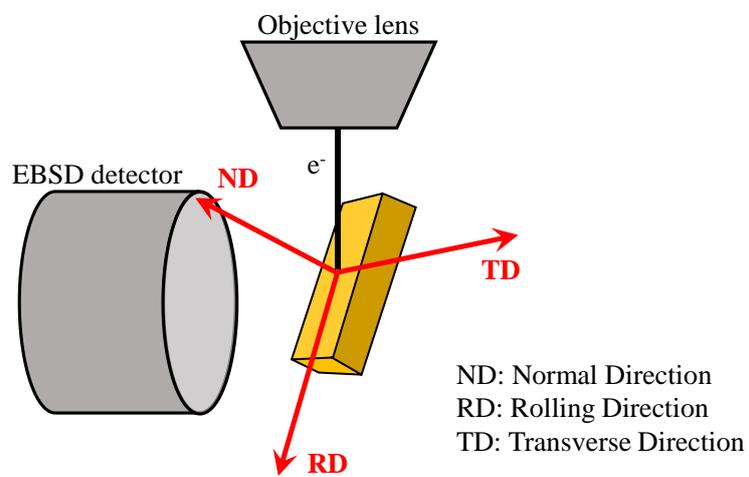


Fig. 2. 2. 7 Material coordinate system of EBSD.

2.3 実験結果および考察

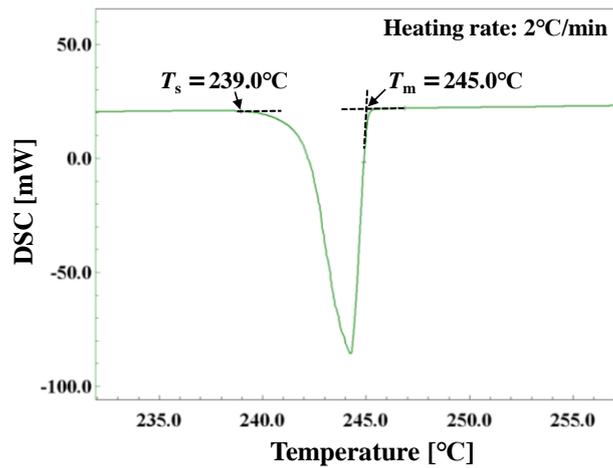
2.3.1 溶融温度域評価結果

Fig. 2. 3. 1 に一例として、Sn-5Sb の(a)DSC 曲線と、(b)溶融終了温度と加熱速度の平方根の関係を示す。図より、Sn-5Sb の固相線温度と液相線温度は、それぞれ 239.0°Cと 241.9°Cであった。先行研究において、Sn-5Sb の固相線温度と液相線温度は、A. A. El-Daly らがそれぞれ 237.0°Cと 240.9°C¹⁶⁾、Y. Zhou が 238°Cと 241°C²³⁾ と報告しており、また、JIS Z3282 では 238°Cと 241°Cと規定されていることから、今回取得した温度はこれらとほぼ同程度の値であることがわかる。

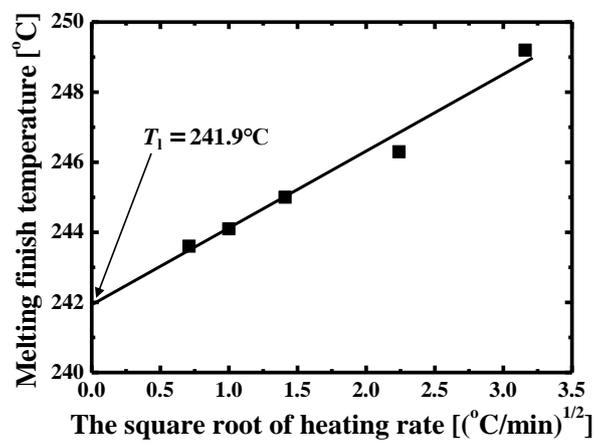
Fig. 2. 3. 2 に Sn-10Sb の DSC 曲線を示す。図より、Sn-10Sb は Sn-5Sb とは異なり、DSC 曲線を拡大すると、270°C前後でグラフの傾きが変化する領域が確認された。Fig. 1. 3 の Sn-Sb 二元系状態図より、Sn-10Sb は 270°C以下では Sn₃Sb₂ が存在するが、それ以上の温度域では消失して液相(Liquid)のみとなっていることから、DSC 測定において、この温度に達した際に Sn₃Sb₂ が β-Sn の包晶反応とともに消失したと見られる。なお、この現象は Sn-10Sb だけでなく、Sn-10Sb-Ni でも確認された。本研究では、このグラフの傾きは DSC 曲線全体に対して微小であるため、Sn-10Sb および Sn-10Sb-Ni の液相線温度は Sn-5Sb と Sn-5Sb-Ni と同様に、高温側のベースラインと溶融ピークの高温側の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度から求めた。

Table 2. 3. 1 に DSC で測定した各はんだ材の固相線温度と液相線温度を示す。表より、Sn-5Sb の固相線温度と液相線温度はそれぞれ 239.0°Cと 241.9°Cであるのに対して、Sn-5Sb-xNi (x = 0.05, 0.50 mass%)は 238.5~238.6°Cと 241.5~242.1°Cであり、Sn-5Sb とほぼ同じ値を示した。また、Sn-10Sb の固相線温度と液相線温度はそれぞれ 242.5°Cと 247.3°Cであるのに対して、Sn-10Sb-xNi (x = 0.05, 0.50 mass%)は 242.9~244.4°Cと 246.2~246.8°Cであり、Sn-10Sb と近い値であった。これより、Sn-5Sb および Sn-10Sb に Ni を 0.05~0.50 mass% 添加しても、固相線温度と液相線温度はほとんど低下しないことが明らかとなった。また、Sn-Sb-Ni 系はんだは、本研究で調査した Ni 添加量の範囲内(0.05~0.50 mass%)において、JIS Z3282 で規定される高温はんだの定義である「固相線温度 217°C以上かつ液相線温度 225°C以上」を満足することがわかった。さらに、Sn-Sb-Ni 系はんだの固相線温度と液相線温度の差は 2.4~3.6°Cであり、Table 1. 3 で示した JIS Z3282 で規定される高温はんだ材 9 種類と比較して、小さい部類(3~4 番目に低い温度差)であることがわかった。すなわち、他の高温はんだ材と比べて凝固割れ(引け巣)の影響が小さいことが考えられる。

以上より、Sn-5Sb-xNi および Sn-10Sb-xNi は、Ni 添加量が $x = 0.05 \sim 0.50$ mass% の範囲では、固相線温度と液相線温度が Sn-5Sb や Sn-10Sb とほぼ同等であり、また、JIS Z3282 で規定される「高温はんだ」に分類されることが明らかとなった。

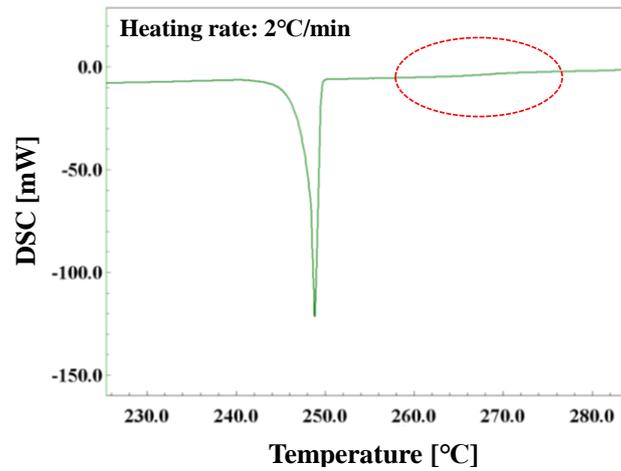


(a) DSC curve (Heating rate: $2^\circ\text{C}/\text{min}$)

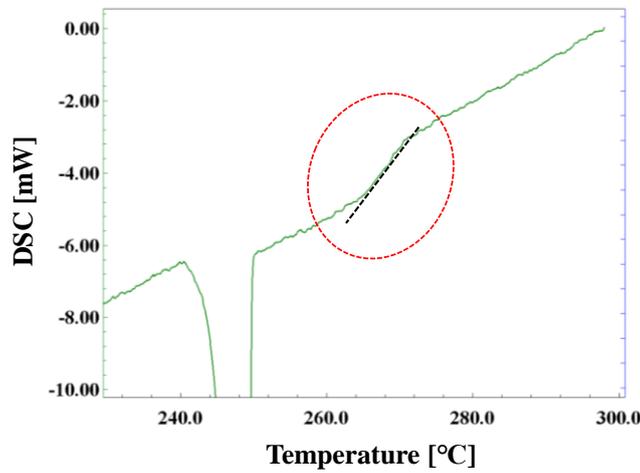


(b) Relationship between T_m and the square root of heating rate

Fig. 2. 3. 1 DSC measurement result of Sn-5Sb.



(a) DSC curve (Heating rate: 2°C/min)



(a) Detailed review

Fig. 2. 3. 2 DSC measurement result of Sn-10Sb.

Table 2. 3. 1 Chemical compositions and melting properties of solder alloys.

Chemical compositions [mass%]	Solidus temperature T_s [°C]	Liquidus temperature T_l [°C]	Difference between T_s and T_l [°C]
Sn-5Sb	239.0	241.9	2.9
Sn-5Sb-0.05Ni	238.5	242.1	3.6
Sn-5Sb-0.50Ni	238.6	241.5	2.9
Sn-10Sb	242.5	247.3	4.8
Sn-10Sb-0.05Ni	244.4	246.8	2.4
Sn-10Sb-0.50Ni	242.9	246.2	3.3

2.3.2 初期組織観察結果

Fig. 2.3.3 に Sn-5Sb と Sn-5Sb-xNi ($x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$ mass%) はんだの微小試験片断面組織の反射電子(Back-scattered electron: BSE)像観察結果を示す。図より、Sn-5Sb の組織は、明灰色部と暗灰色部が $1 \mu\text{m}$ 以下のサイズで形成されていた。また、Ni を 0.05、0.10 mass% 添加した Sn-5Sb-Ni の組織は、Sn-5Sb と同様に、明灰色部と暗灰色部が形成されていた。さらに、Ni を 0.25、0.50 mass% 添加した Sn-5Sb-Ni の組織には、明灰色部と暗灰色部のほかに、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ サイズの黒色部の形成が確認された。

Fig. 2.3.4 に Sn-10Sb と Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$ mass%) はんだの微小試験片断面組織の BSE 像観察結果を示す。図より、Sn-10Sb の組織は、Sn-5Sb と同様に $1 \mu\text{m}$ サイズ以下の明灰色部と暗灰色部が形成されていたが、さらに $10 \sim 40 \mu\text{m}$ サイズの白いもや(図中の White haze)が複数確認された。また、Ni を添加した Sn-10Sb-Ni の組織は、Sn-10Sb と同様に、明灰色部と暗灰色部と白いもやが確認され、さらに、Ni を 0.25、0.50 mass% 添加した Sn-Sb-Ni 系はんだの組織には、Sn-5Sb-0.25Ni や Sn-5Sb-0.50Ni と同様に、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ サイズの黒色部の形成が確認された。

Figs. 2.3.5~2.3.9 に Sn-5Sb と Sn-5Sb-xNi ($x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$ mass%) の微小試験片断面組織のレーザ顕微鏡による光学顕微鏡像と EPMA によるマッピング分析結果を示す。Sn-5Sb について、Fig. 2.3.5 のマッピング分析および 1.4 節で示した Fig. 1.3 の Sn-Sb 二元系状態図より、Fig. 2.3.3 で示した BSE 像の明灰色部は SbSn 相、暗灰色部は β -Sn 相であると推定される。このことから、Sn-5Sb では β -Sn を母相として SbSn が微細に分散していると見られる。次に、Sn-5Sb-Ni について、Fig. 2.3.6 と Fig. 2.3.7 の光学顕微鏡像より、Sn-5Sb-0.05Ni と Sn-5Sb-0.10Ni では Sn-5Sb と似たような組織が観察された一方、Fig. 2.3.8 と Fig. 2.3.9 の光学顕微鏡像より、Sn-5Sb-0.25Ni と Sn-5Sb-0.50Ni ではさらに $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ サイズの粒子の分散が観察された。Fig. 2.3.8 と Fig. 2.3.9 のマッピング分析および 1.4 節で示した Fig. 1.4 の Sn-Sb-Ni 三元系状態図より、この粒子は NiSb 相と推定される。この相は Ni 添加量が多い Sn-Sb-Ni 系はんだで顕著に見られることから、Ni 添加量を増加することによって粗大かつ多量に NiSb 相が形成されると考えられる。また、Sn-5Sb-0.05Ni と Sn-5Sb-0.10Ni においても、Sn-Sb-Ni 三元系状態図より、NiSb 相が形成されるが、この顕微鏡倍率では観察されなかったと考える。以上より、Fig. 2.3.3 で示した Sn-5Sb-0.25Ni と Sn-5Sb-0.50Ni の BSE 像の明灰色部は SbSn 相、暗灰色部は β -Sn 相、黒色部は NiSb 相であると推定される。

Figs. 2.3.10~2.3.14 に Sn-10Sb と Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$ mass%) の

微小試験片断面組織の光学顕微鏡像とマッピング分析結果を示す。Fig. 2. 3. 10 の光学顕微鏡像より、Sn-10Sb は Sn-5Sb では確認されなかった 10~50 μm サイズの粒子が分散していることが確認された。これらは、BSE 像で観察された白いもやと同じ位置に存在していた。この粒子は、マッピング分析結果と 1.4 節で示した Fig. 1. 3 の Sn-Sb 二元系状態図より、SbSn 相と推定される。このことから、Sn-Sb 系はんだは Sb 量を増加することによって粗大な SbSn 相が形成されることが明らかとなった。SbSn 相が BSE 像ではもやのように観察される要因について、BSE 像の組成コントラストは平均原子番号(原子量)に依存しており、Sn と Sb の原子番号はそれぞれ 50 と 51 であり、また、SbSn 相はその中間を取るため、結果として、 β -Sn と SbSn 相のコントラスト差はほとんど生じず、境界が明確に現れなかったと考える。

次に、Sn-10Sb-Ni について、Fig. 2. 3. 11 と Fig. 2. 3. 12 の光学顕微鏡像より、Sn-10Sb-0.05Ni と Sn-10Sb-0.10Ni では Sn-10Sb と似た組織が観察された一方、Fig. 2. 3. 13 と Fig. 2. 3. 14 の光学顕微鏡像より、Sn-10Sb-0.25Ni と Sn-10Sb-0.50Ni では、SbSn 相とは異なる 1~10 μm サイズの粒子が分散していた。Sn-10Sb-0.25Ni と Sn-10Sb-0.50Ni で観察された粒子は、Fig. 2. 3. 13 と Fig. 2. 3. 14 のマッピング分析と 1.4 節で示した Fig. 1. 4 の Sn-Sb-Ni 三元系状態図より、Sn-5Sb-Ni と同様に NiSb 相と推定される。Sn-10Sb-0.05Ni と Sn-10Sb-0.10Ni においても同様に NiSb 相が形成されるが、この顕微鏡倍率では観察されなかった。

以上より、Sn-Sb 系はんだは、SbSn 相が β -Sn 中に分散する組織であり、Sn-Sb-Ni 系はんだは、SbSn 相と NiSb 相が β -Sn 中に分散する組織であることがわかった。さらに、はんだ中の Sb 量を増加することで SbSn 相が、Ni 量を増加することで NiSb 相が増加および粗大化することが明らかになった。

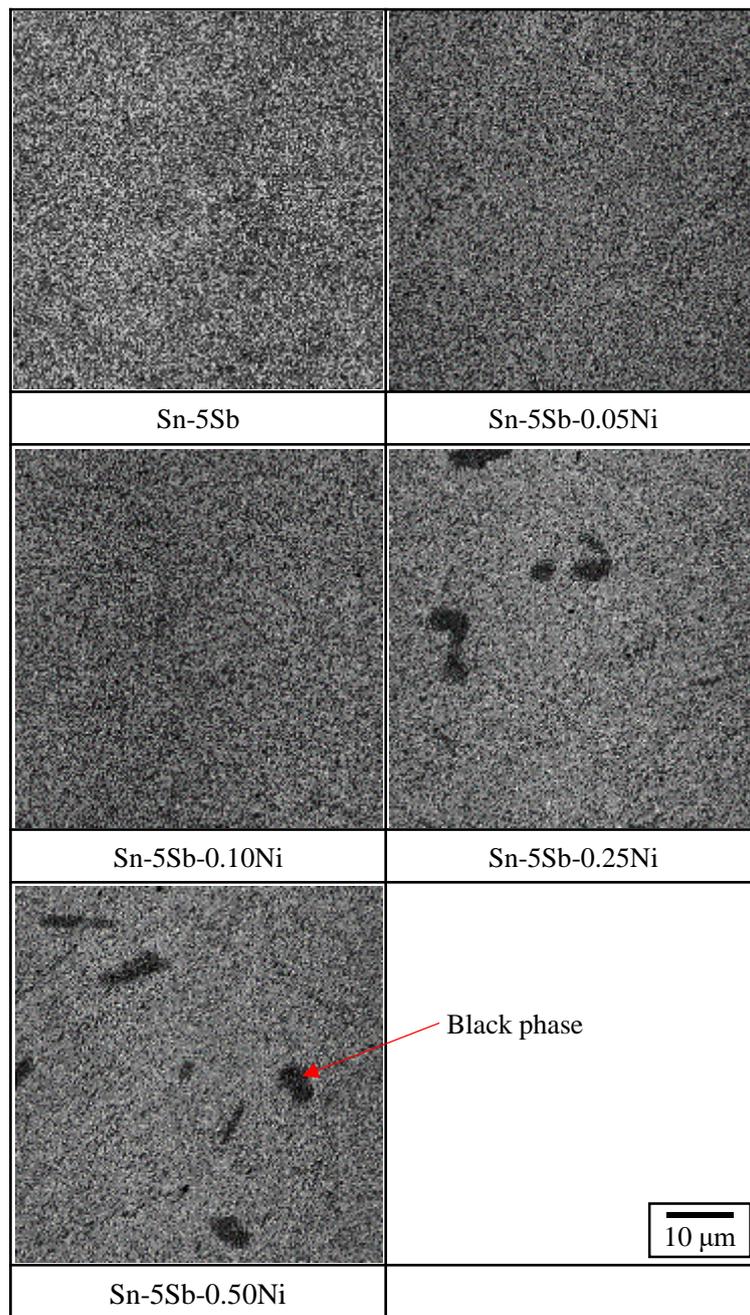


Fig. 2. 3. 3 Back-scattered electron images of Sn-5Sb and Sn-5Sb-Ni alloys.

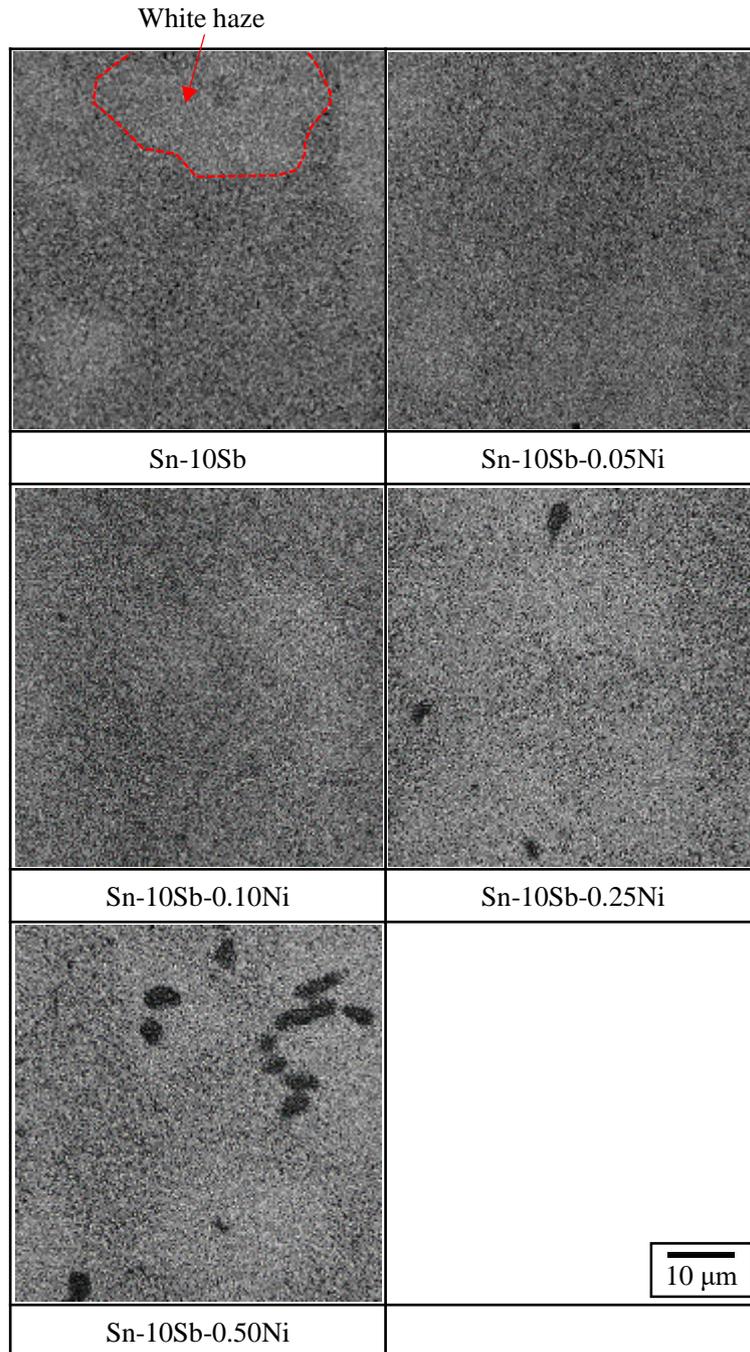


Fig. 2. 3. 4 Back-scattered electron images of Sn-10Sb and Sn-10Sb-Ni alloys.

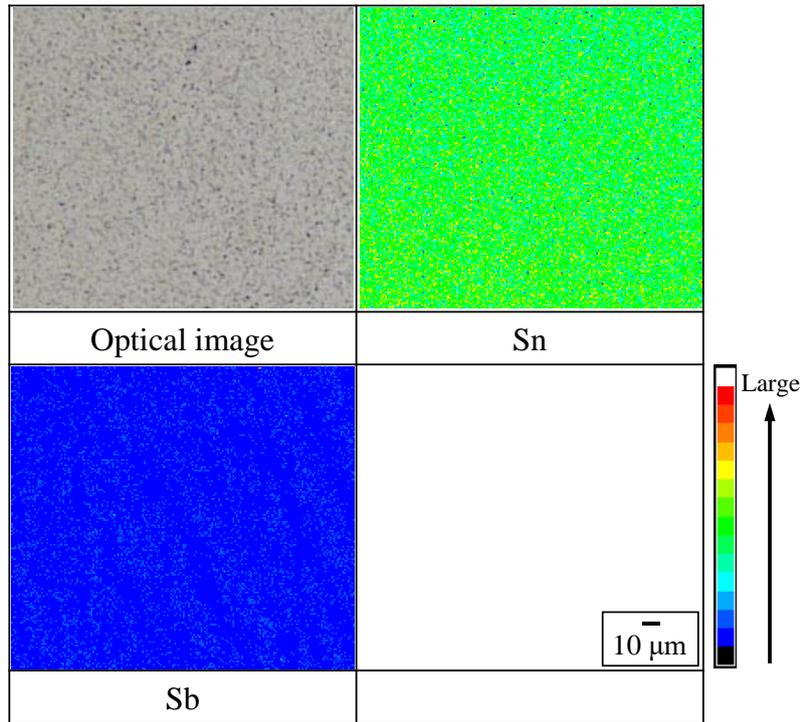


Fig. 2. 3. 5 Laser scanning microscope image of Sn-5Sb and its EPMA mapping analysis result.

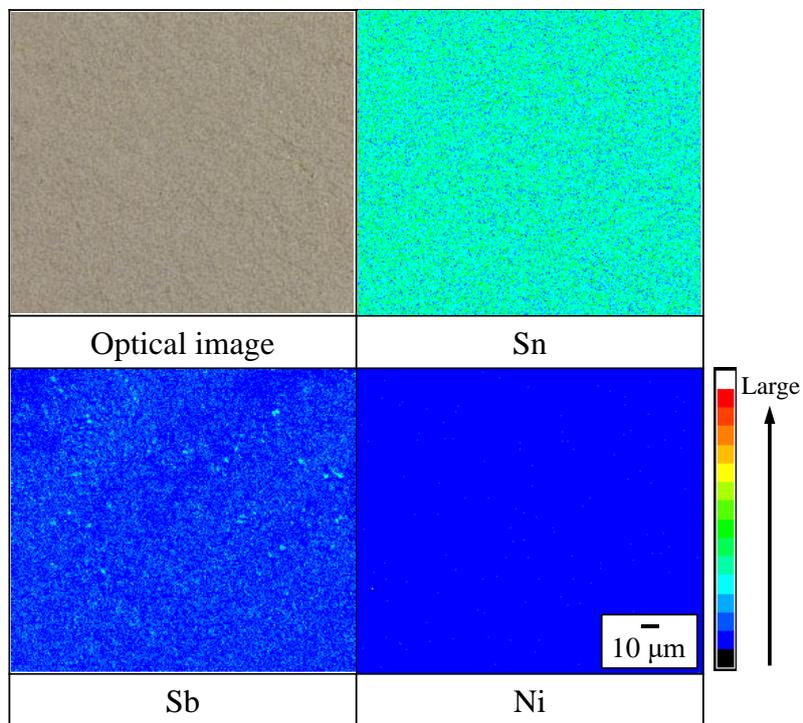


Fig. 2. 3. 6 Laser scanning microscope image of Sn-5Sb-0.05Ni and its EPMA mapping analysis result.

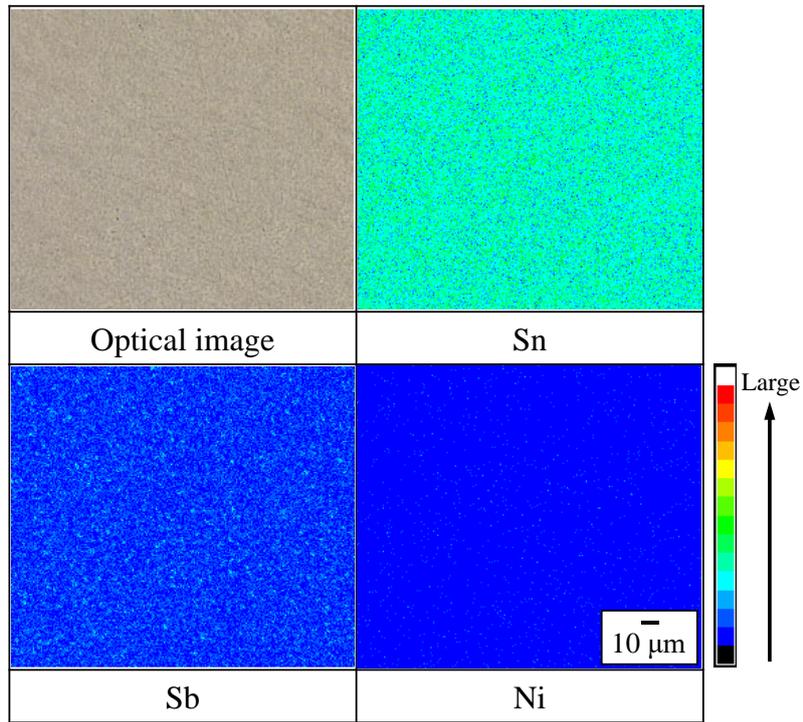


Fig. 2. 3. 7 Laser scanning microscope image of Sn-5Sb-0.10Ni and its EPMA mapping analysis result.

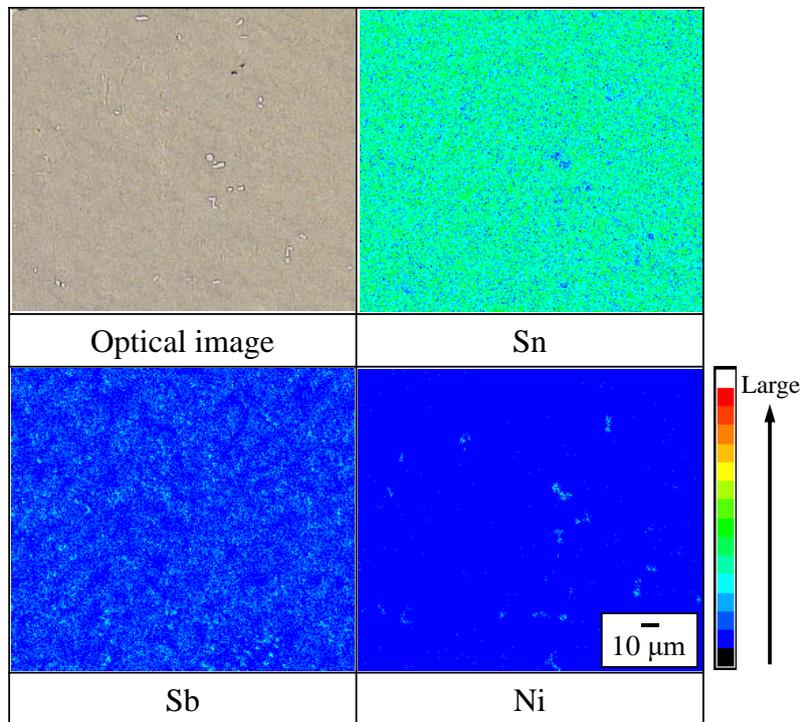


Fig. 2. 3. 8 Laser scanning microscope image of Sn-5Sb-0.25Ni and its EPMA mapping analysis result.

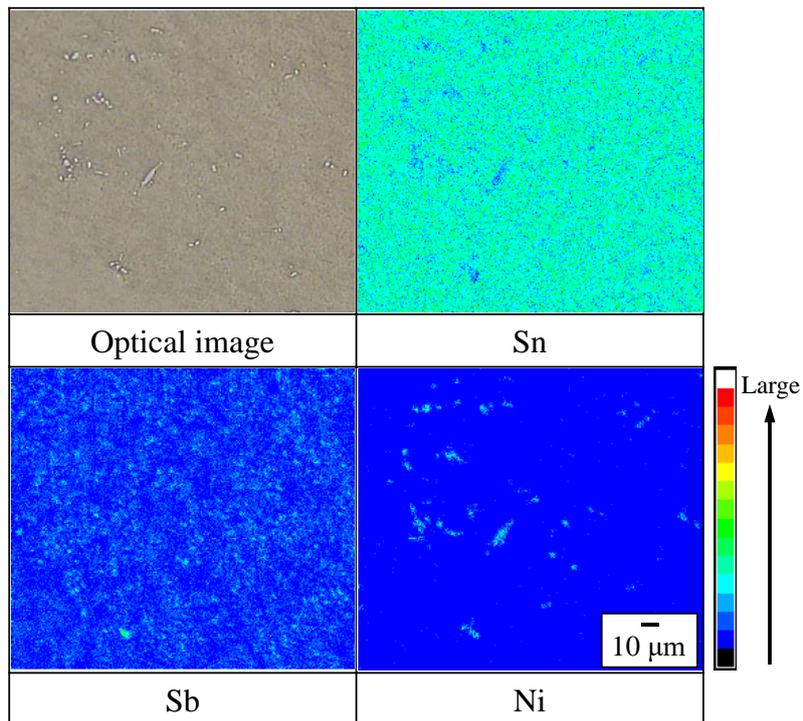


Fig. 2. 3. 9 Laser scanning microscope image of Sn-5Sb-0.50Ni and its EPMA mapping analysis result.

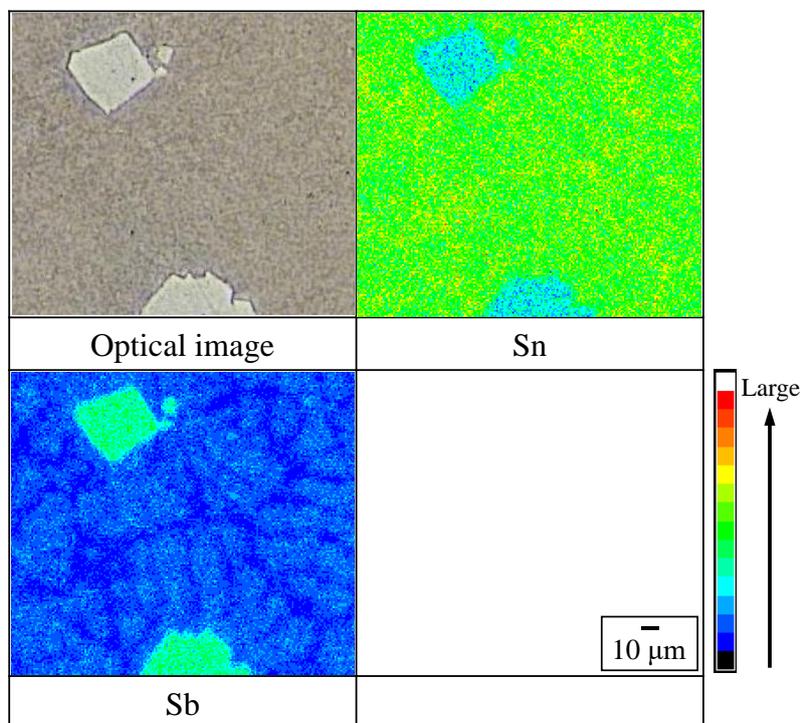


Fig. 2. 3. 10 Laser scanning microscope image of Sn-10Sb and its EPMA mapping analysis result.

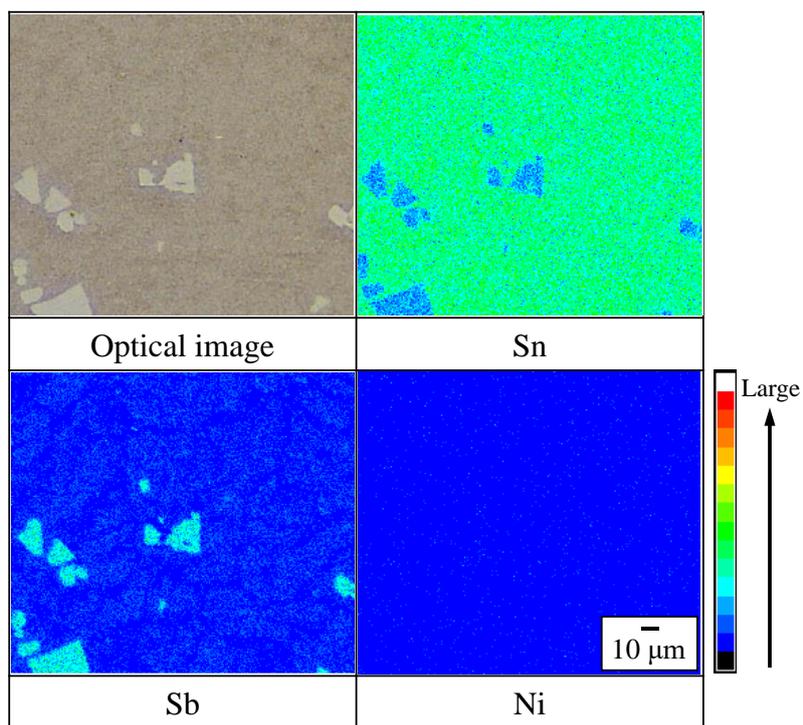


Fig. 2. 3. 11 Laser scanning microscope image of Sn-10Sb-0.05Ni and its EPMA mapping analysis result.

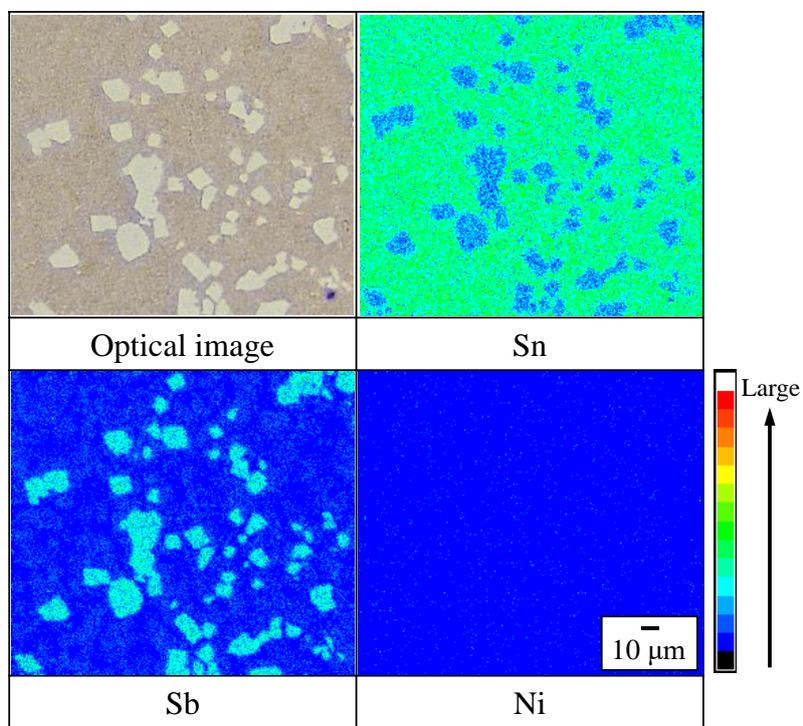


Fig. 2. 3. 12 Laser scanning microscope image of Sn-10Sb-0.10Ni and its EPMA mapping analysis result.

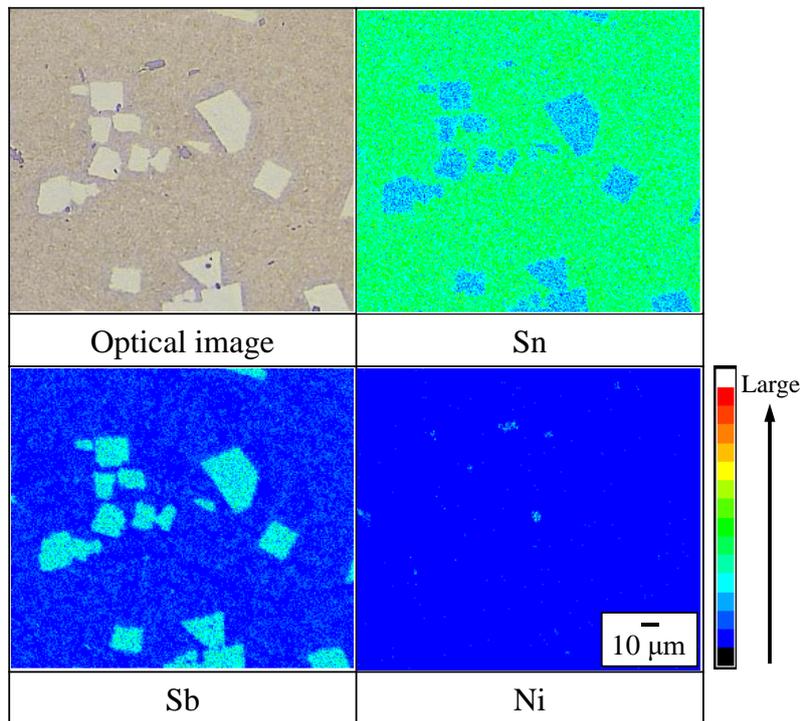


Fig. 2. 3. 13 Laser scanning microscope image of Sn-10Sb-0.25Ni and its EPMA mapping analysis result.

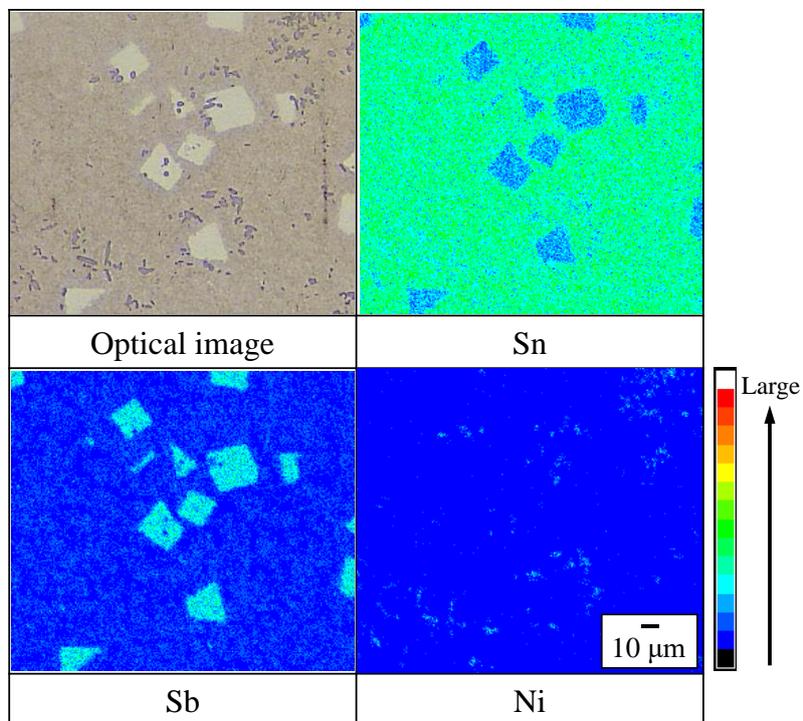


Fig. 2. 3. 14 Laser scanning microscope image of Sn-10Sb-0.50Ni and its EPMA mapping analysis result.

2.3.3 結晶粒観察結果

Fig. 2.3.15 に Sn-5Sb および Sn-5Sb-xNi (x=0.05、0.10、0.25、0.50 mass%) はんだの微小試験片標点部の長手方向の断面に対する EBSD 分析により得られた Sn の IPF maps を示す。図より、Sn-5Sb および Sn-5Sb-Ni の微小試験片は、Ni 添加量に関わらず、全てのはんだ材において単結晶であることが確認された。また、これらの方位依存性は確認されなかった。

Fig. 2.3.16 に Sn-10Sb および Sn-10Sb-xNi (x=0.05、0.10、0.25、0.50 mass%) はんだの微小試験片標点部の長手方向の断面に対する EBSD 分析により得られた Sn の IPF maps を示す。図より、Sn-10Sb の微小試験片は単結晶または複数の結晶粒で構成されており、また、Sn-10Sb-Ni の微小試験片は Ni 添加量に関わらず、複数の結晶粒で構成されることがわかった。先行研究より、Sn 基合金は通常、過冷却しやすく核生成の不均一性により粗大な初晶 Sn が晶出するが^{24, 25)}、はんだ中に Ni を微量に添加することによって結晶粒が微細化することが報告されている^{18, 20, 24)}。しかしながら、本研究では Sn-5Sb-Ni は単一の結晶粒、Sn-10Sb-Ni は複数の結晶粒で微小試験片が構成されており、Ni を添加した場合においても Sb 量によって微小試験片を構成する結晶粒のサイズに相違が生じた。そのため、この要因について調査した。

Fig. 2.3.17 と Fig. 2.3.18 に Thermo-Calc 2017a を用いて計算した、Sb 量をそれぞれ 5 mass% と 10 mass% に固定して Ni 添加量を 0~0.50 mass% まで変化させたときの Sn-Sb-Ni 三元系状態図を示す。ここで、各図の(a)は 0°C~400°C、(b)は 200°C~300°C の範囲を示している。

液相状態から冷却した時に晶出される組織について、Fig. 2.3.17 より、Sn-5Sb-Ni は、Ni 添加量 0~0.08 mass% では Liquid (液相) を経て、Liquid + β -Sn、Liquid + β -Sn + NiSb、 β -Sn + Ni₃Sn₄ が晶出し、Ni 添加量 0.08~0.50 mass% では Liquid から Liquid + Ni₃Sn₄、Liquid + NiSb + Ni₃Sn₄、Liquid + NiSb を経て Liquid + β -Sn + NiSb、 β -Sn + Ni₃Sn₄ が晶出する。なお、生成するこれらの化合物(NiSb、Ni₃Sn₄)の体積分率は 2% 以下である。

一方、Fig. 2.3.18 より、Sn-10Sb-Ni は、Ni 添加量 0~0.05 mass% では Liquid から Liquid + Sb₂Sn₃、Liquid + SbSn を経て Liquid + β -Sn + NiSb、 β -Sn + NiSb が晶出し、Ni 添加量 0.05~0.10 mass% では Liquid から Liquid + Sb₂Sn₃ を経て Liquid + β -Sn + NiSb、 β -Sn + NiSb が晶出し、Ni 添加量 0.10~0.50 mass% では Liquid から Liquid + NiSb、Liquid + Sb₂Sn₃ + NiSb を経て Liquid + β -Sn + NiSb、 β -Sn + NiSb が晶出する。なお、生成するこれらの化合物(NiSb、Sb₂Sn₃)の体積分率は 2% 以下である。これより、Sn-10Sb および Sn-10Sb-Ni

は、Sn-5Sb および Sn-5Sb-Ni とは異なり、 β -Sn が晶出する前に Sb_2Sn_3 が存在しており、 β -Sn が生成すると共に消失することがわかる。したがって、Sn-10Sb および Sn-10Sb-Ni の微小試験片は、凝固過程において、はんだ中に分散した Sb_2Sn_3 が β -Sn の核生成サイトとして作用して、 β -Sn の粗大化を抑制したと推測する。

以上より、本研究で作製した微小試験片について、Sn-5Sb、Sn-5Sb-Ni は単結晶、Sn-10Sb は単結晶または複数の結晶粒、Sn-10Sb-Ni は複数の結晶粒で構成されることが明らかとなった。

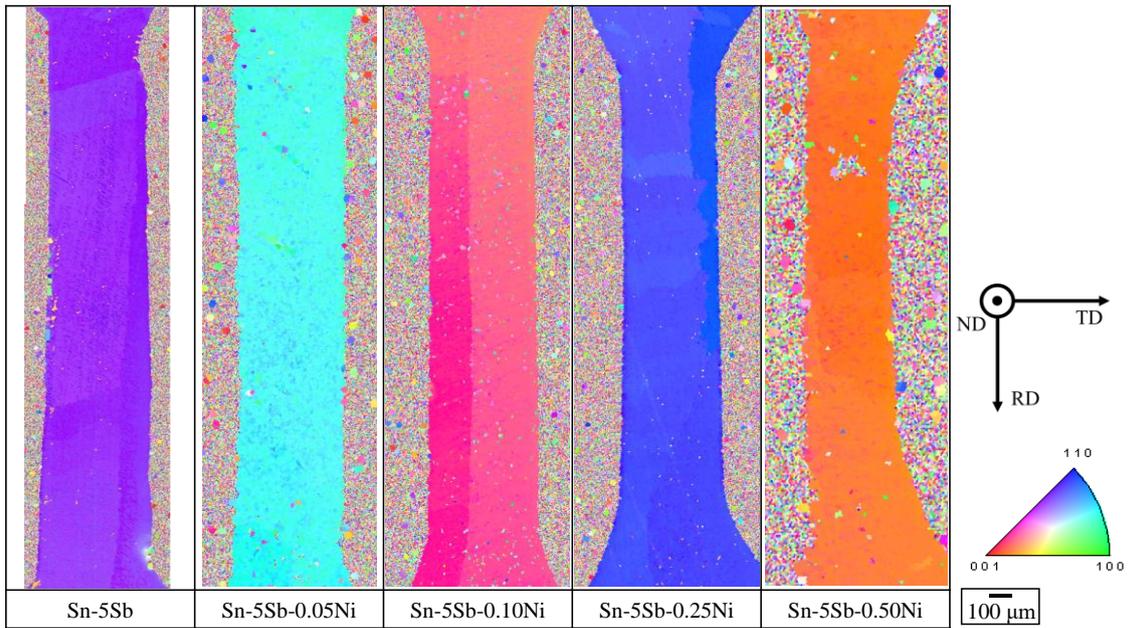


Fig. 2. 3. 15 IPF maps of initial microstructures of Sn-5Sb and Sn-5Sb-Ni miniature size specimens.

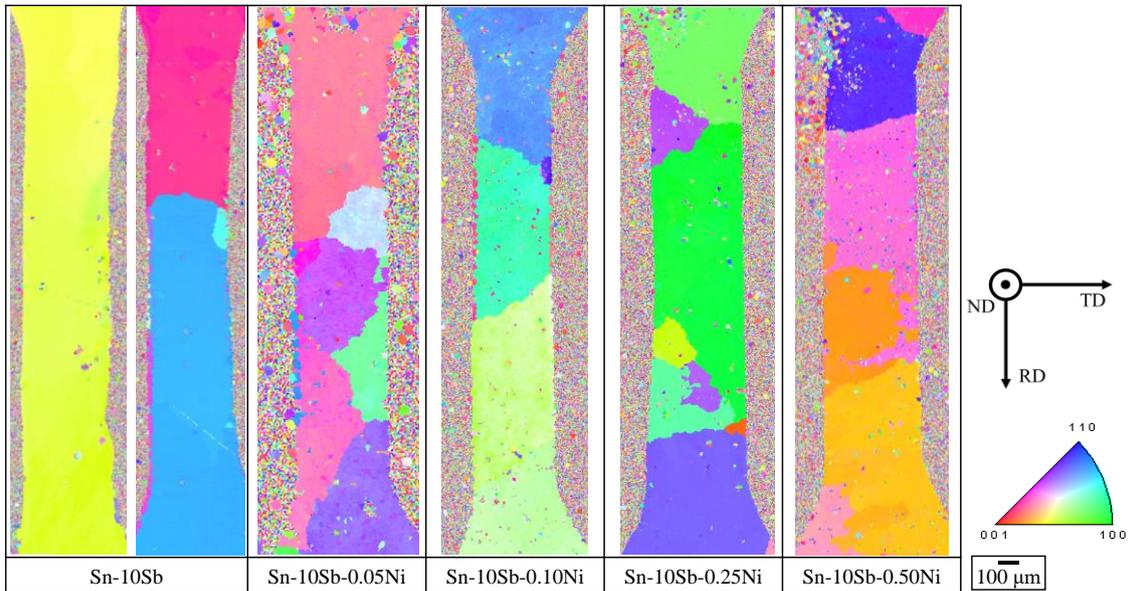
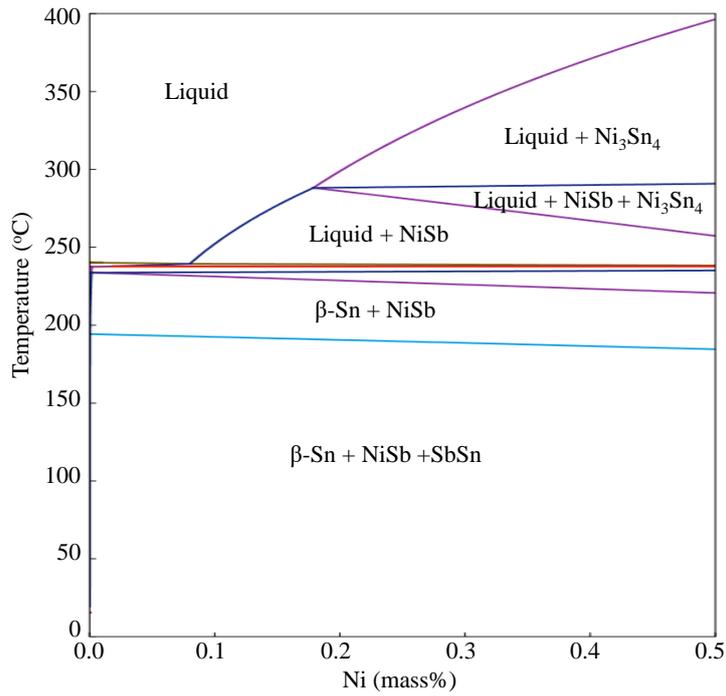
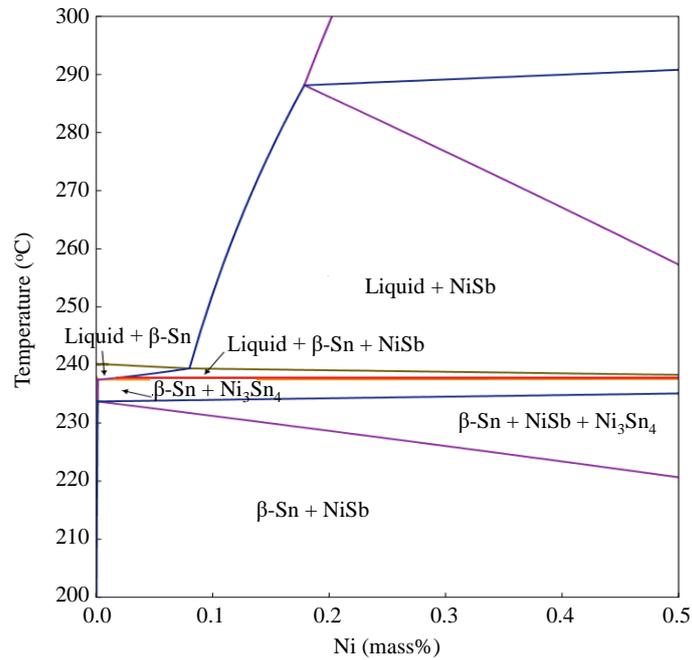


Fig. 2. 3. 16 IPF maps of initial microstructures of Sn-10Sb and Sn-10Sb-Ni miniature size specimens.

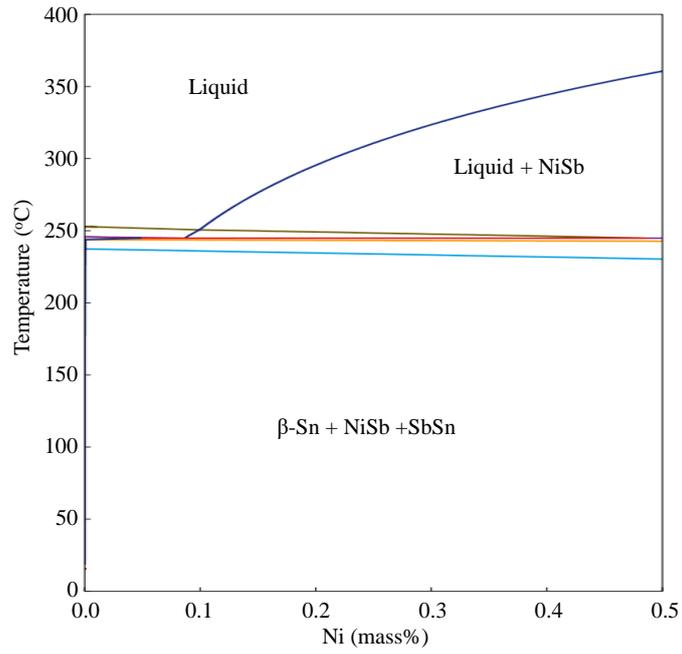


(a) 0°C ~ 400°C

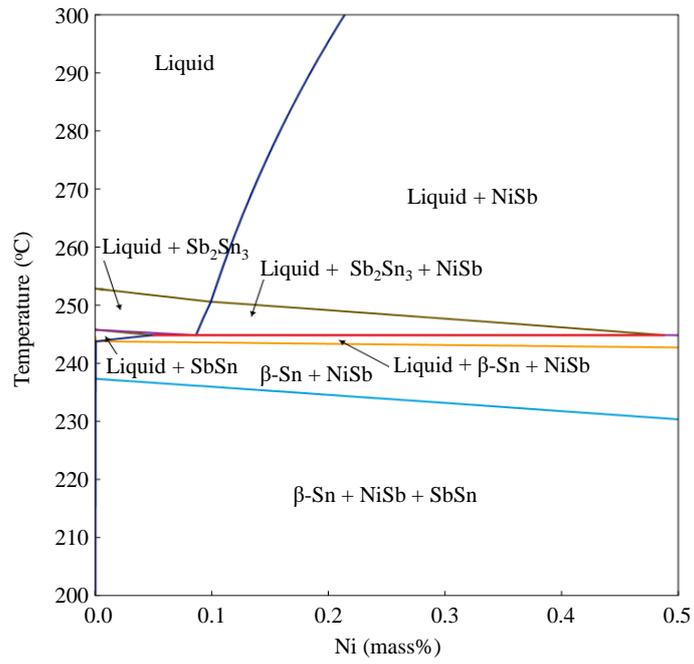


(b) 200°C ~ 300°C

Fig. 2. 3. 17 Thermodynamic calculation of Ni addition of Sn-Sb solders in Sn-5Sb-Ni ternary phase diagram (the amount of Sb is fixed at 5 mass%).



(a) 0°C ~ 400°C



(b) 200°C ~ 300°C

Fig. 2. 3. 18 Thermodynamic calculation of Ni addition of Sn-Sb solders in Sn-10Sb-Ni ternary phase diagram (the amount of Sb is fixed at 10 mass%).

2.4 まとめ

第2章では、熔融温度域およびマイクロ組織に及ぼす Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだにおける Sb および Ni 添加の影響を調査した。具体的には、DSC 測定により、Sn-5Sb-xNi および Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05, 0.50$ mass%)の液相線温度と固相線温度を調査し、Sn-5Sb および Sn-10Sb と比較した。また、Sn-5Sb、Sn-10Sb、Sn-5Sb-xNi、Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05 \sim 0.50$ mass%)について、断面 SEM 観察とマッピング分析によるマイクロ組織の観察、さらに、EBSD 分析による微小試験片の結晶粒形態の調査を行った。得られた主な結果を以下にまとめる。

- (1) Sn-5Sb-Ni および Sn-10Sb-Ni は、Ni 添加量が 0.05~0.50 mass%の範囲では、固相線温度と液相線温度がそれぞれ Sn-5Sb や Sn-10Sb とほぼ同等であることがわかった。また、JIS Z3282 で規定される高温はんだ (固相線温度 217°C以上かつ液相線温度 225°C以上)に分類されることが明らかとなった。
- (2) Sn-Sb 系はんだの初期組織は β -Sn を母相として SbSn 相が分散するのに対して、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだは β -Sn を母相として SbSn 相と NiSb 相が分散することがわかった。さらに、Sb 量を増加することで SbSn 相が、Ni 量を増加することで NiSb 相が粗大化することが明らかとなった。
- (3) 作製した微小試験片(直径 0.5 mm、標点距離 2 mm)について、Sn-5Sb と Sn-5Sb-Ni は単結晶で構成される一方、Sn-10Sb は単結晶または複数の結晶粒、Sn-10Sb-Ni は複数の結晶粒で構成されることがわかった。この要因として、Sn-10Sb および Sn-10Sb-Ni の微小試験片は、凝固過程において、はんだ中に分散する Sb_2Sn_3 が β -Sn の核生成サイトとして作用し β -Sn の粗大化を抑制したと推測する。

参考文献

- 1) A. A. El-Daly, Y. Swilem, and A. E. Hammad: "Creep properties of Sn-Sb based lead-free solder alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 471, pp. 98-104, 2009.
- 2) V. Chidambaram, J. Hattel, and J. Hald: "High-temperature lead-free solder alternatives," *Microelectronic Engineering*, Vol. 88, pp. 981-989, 2011.
- 3) J. H. L. Pang, T. H. Low, B. S. Xiong, X. Luhua, and C. C. Neo: "Thermal cycling aging effects on Sn-Ag-Cu solder joint microstructure, IMC and strength," *Thin Solid Films*, Vol. 462-463, pp. 370-375, 2004.
- 4) S. Ahat, M. Sheng, and L. Luo: "Microstructure and shear strength evolution of SnAg/Cu surface mount solder joint during aging," *Journal of Electronic Materials*, Vol. 30, pp. 1317-1322, 2001.
- 5) C. Lee, C. Lin, and Y. Yen: "The 260°C phase equilibria of the Sn-Sb-Cu ternary system and interfacial reactions at the Sn-Sb/Cu joints," *Intermetallics*, Vol. 15, pp. 1027-1037, 2007.
- 6) Y. Plevachuk, W. Hoyer, I. Kaban, M. Köhler, and R. Novakovic: "Experimental study of density, surface tension, and contact angle of Sn-Sb-based alloys for high temperature soldering," *Journal of Materials Science*, Vol. 45, pp. 2051-2056, 2010.
- 7) 四戸孝: "SiC パワーデバイスの開発状況 Si 半導体の限界を越える新半導体," *電気学会誌*, Vol. 118, pp. 282-285, 1998.
- 8) 菅原良孝: "SiC パワーデバイス," *東芝レビュー*, Vol. 59, pp. 49-53, 2004.
- 9) 高橋良和, 両角朗, 池田良成, 西村芳孝: "パワーモジュールのパッケージ技術動向," *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol. 16, pp. 341-346, 2013.
- 10) J. H. Kim, S. W. Jeong, and H. M. Lee: "Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solders for high-temperature applications," *Materials Transactions*, Vol. 43, pp. 1873-1878, 2002.
- 11) K. Suganuma, S. J. Kim, and K. S. Kim: "High-temperature lead-free solders: properties and possibilities," *JOM*, Vol. 61, pp. 64-71, 2009.
- 12) M. Nahavandi, M. A. Azmah Hanim, Z. N. Ismarrubie, A. Hajalilou, R. Rohaizuan, and M. Z. Shahrul Fadzli: "Effects of silver and antimony content in lead-free high-temperature solders of Bi-Ag and Bi-Sb on copper substrate," *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43, pp. 579-585, 2014.
- 13) Z. Haidong, I. Shohji, M. Shimoda, and H. Watanabe: "Effect of strain rate and temperature

- on tensile properties of Bi-based lead-free solder,” *Materials Transactions*, Vol. 57, pp. 873-880, 2016.
- 14) K. Kobayashi, I. Shohji, and H. Hokazono: “Tensile and fatigue properties of miniature size specimens of Sn-5Sb lead free solder,” *Materials Science Forum*, Vol. 879, pp. 2377-2382, 2016.
 - 15) K. Kobayashi, I. Shohji, S. Koyama, and H. Hokazono: “Fracture behaviors of miniature size specimens of Sn-5Sb lead-free solder under tensile and fatigue conditions,” *Procedia Engineering*, Vol. 184, pp. 238-245, 2017.
 - 16) A. A. El-Daly, A. Fawzy, A. Z. Mohamad, and A. M. El-Taher: “Microstructural evolution and tensile properties of Sn-5Sb solder alloy containing small amount of Ag and Cu”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 4754-4582, 2011.
 - 17) 富士電機株式会社, 特開平 10-286689, 1997.4.16.
 - 18) 高野雅幸, 黒田圭児, 長谷康平, 田中嵩人, 山崎重人, 光原昌寿, 中島英治: “Sn-Cu-Ni 系はんだ合金の高温変形挙動におよぼす Cu と Ni 添加の影響,” *日本金属学会誌*, Vol. 81, pp. 337-344, 2017.
 - 19) Y. Kariya, T. Hosoi, T. Kimura, S. Terashima, and M. Tanaka: “Low cycle fatigue properties of Ni added low silver content Sn-Ag-Cu flip chip interconnects,” *Materials Transactions*, Vol. 45, pp. 689-694, 2004.
 - 20) 横井雅輝, 荘司郁夫: “Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 微小試験片の引張特性および疲労特性に及ぼす温度の影響,” *Proc. of Mate* 2018, pp. 75-78, 2018.
 - 21) S. Terashima, Y. Kariya, and M. Tanaka: “Improvement on thermal fatigue properties of Sn-1.2Ag-0.5Cu flip chip interconnects by nickel addition,” *Materials Transactions*, Vol. 45, pp. 673-680, 2004.
 - 22) 水野宏紀, 鈴木直人, 田中順一, 成田敏夫: “微量元素添加による Sn-低 In 系はんだの組織特性の評価,” *Proc. of Mate* 2015, pp. 139-144, 2005.
 - 23) Y. Zhou: “Microjoining and nanojoining,” Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2008.
 - 24) 渡邊裕彦: “微量元素を添加した産業用鉛フリーはんだ,” *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol. 8, pp. 183-187, 2005.
 - 25) 吉村龍, 長岡賢, 長友康浩, 江阪久雄, 篠塚計: “Sn-X 系合金における初晶晶出時の過冷度と初晶の体積率,” *日本金属学会誌*, Vol. 81, pp. 80-88, 2017.

第3章 Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだ微小試験片の引張特性

3.1 緒言

パワーエレクトロニクスは、スマートグリッド(次世代電力送電網)やEVなどといった最先端のシステムや製品を支える重要な技術であり、各種産業における電力の高効率化や省エネルギー化に大きく貢献している^{1,2)}。一般に、パワーエレクトロニクス機器は、高温、大電圧印加、振動など厳しい使用環境下や条件下で稼働することが多い。このため、機器内部のパワー半導体と絶縁基板を接合するはんだ材は絶えず過酷な状況に曝されることから、高い接合信頼性を持つ高温はんだ材の開発および適用が望まれている³⁾。このような背景の下、本研究では、パワーエレクトロニクス機器への適用に対応し、かつ、有害な鉛を含まないはんだ材として、Sn-Sb系はんだにNiを微量添加したSn-Sb-Ni系高温鉛フリーはんだに着目して評価を行っている。

Sn-Sb-Ni系はんだをパワー半導体実装用接合材として適用するためには、はんだ材の機械的特性を十分に把握する必要がある。はんだ材に要求される機械的特性には、熱負荷によって接合部に発生する熱応力や熱ひずみに柔軟に追従するための伸び(延性)や、はんだ材が容易に破壊されないための機械的強度がある。これらは接合信頼性に直結するため、試験を行って評価しなければならない。

はんだの機械的特性は、組成、すなわち組織形態や、はんだの形状、サイズ、結晶粒径によって大きく影響されることが知られている³⁻⁶⁾。第2章にて、Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだの微小試験片における初期組織を観察して、はんだ中のSb量やNi量によって組織形態や結晶粒径が異なることを明らかにした。すなわち、これらを反映して機械的特性も相違が生じることが考えられる。

Sn-Sb系はんだに関する機械的特性評価は多くの研究者によって報告されている⁷⁻⁹⁾。しかしながら、評価に用いられる数十mmオーダの大型試験片と実製品における数百 μm ～数mmオーダのはんだ接合部は、寸法効果や結晶粒径の影響から機械的特性に大きな相違が生じることが報告されている⁴⁾。このため、はんだ材の機械的特性を適切に取得するためには、実際の接合部サイズに準じた試験片あるいはマイクロ組織を模した試験片を用いて評価する必要がある。

そこで本研究では、実際の接合部サイズを模した微小試験片(直径0.5mm、標点距離2mm)¹⁰⁾を用いて、Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだを対象に、Sb量とNi量、ひずみ速度、温度を変化させて引張試験を行い、各はんだ材の引張特性(0.1%耐力、引張強度、

破断伸び)を評価すると共に、第 2 章で得られたはんだの初期組織や結晶粒径との関係を調査した。また、引張試験後の微小試験片の破面観察を行い、各条件における破壊メカニズムについて推定した。さらに、引張試験結果をもとに、各はんだの応力指数と活性化エネルギーを算出して引張変形メカニズムを解明した。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

Table 2.2.1 で示した 10 種類のはんだ材を用いて微小試験片を作製した。微小試験片の作製方法は、第 2 章の「2.2.3 微小試験片作製方法」で述べた通りである。その後、微小試験片を引張試験機の治具に固定するために、微小試験片のつかみ部に真鍮パイプ (長さ 9 mm、内径 1.05 mm、外径 2 mm) を取り付けて、エポキシ樹脂で接着固定した。

3.2.2 引張試験方法

Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの機械的特性に及ぼす Sb 量と Ni 量の影響を調査するために引張試験を実施した。引張試験は、鷺宮製作所製微小変位制御万能試験機 (LMH207-10) を用いた。

Table 3.2.1 に引張試験の条件を示す。温度を 25°C、150°C、200°C の 3 条件、ひずみ速度を $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $2.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の 3 条件で変化させて試験を行った。試験数は 1 条件あたり 5 本として、0.1% 耐力、引張強度、破断伸びを調査した。さらに、引張試験結果から各はんだの応力指数と活性化エネルギーを算出し、先行研究における各はんだ材の応力指数と活性化エネルギー値と比較した。応力指数と活性化エネルギーの算出方法は 3.3.3 項で示す。

Table 3.2.1 Conditions of tensile test.

Test temperature [°C]	25, 150, 200
Strain rate [s^{-1}]	2×10^{-3} , 2×10^{-2} , 2×10^{-1}
Number of samples	5

3.2.3 破面観察方法

引張変形による破壊メカニズムを解明するため破面観察を実施した。引張試験後、微小試験片の外観および破面を EPMA を用いて観察して、引張特性との関係性を明らかにした。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 Sn-Sb 系はんだの引張特性

Fig. 3.3.1 に代表として、Sn-5Sb の各条件での応力-ひずみ(S-S)線図を示す。Fig. 3.3.1 の(a)より、同一温度(25°C)で比較した場合、引張強度はひずみ速度の上昇に伴って増加することがわかった。しかしながら、0.1%耐力と破断伸びはひずみ速度に対する傾向は見られなかった。Fig. 3.3.1 の(b)より、同一ひずみ速度($2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)で比較した場合、温度の上昇に伴って引張強度と 0.1%耐力が増加することがわかった。しかしながら、破断伸びは温度に対する傾向は見られなかった。

Fig. 3.3.2 に試験温度 25°C、150°C、200°Cにおける Sn-5Sb および Sn-10Sb のひずみ速度と引張特性(0.1%耐力、引張強度、破断伸び)の関係を示す。

はじめに Sn-5Sb について、Fig. 3.3.2 (a)より、0.1%耐力は、試験温度に関わらずひずみ速度が速いと大きい傾向にある。試験温度 200°Cのときのひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ を比較すると、平均 0.1%耐力が 1.7 倍に増加した。また、温度の影響について、0.1%耐力はひずみ速度に関わらず温度上昇に伴って低下する。25°Cと 200°Cを比較すると、平均 0.1%耐力が 0.40 倍以下に低下した。これは、温度が上昇したことによって回復が進行し、また、Fig. 1.3 に示した Sn-Sb 二元系状態図より、25°Cでは SbSn 相は分散強化相として働いているが、150°Cでは SbSn 相が一部分解するため分散強化効果が低下し、また、 β -Sn 相が軟化したことが要因と考える。200°Cでは SbSn 相が消失して、 β -Sn 相のみとなるため、さらに 0.1%耐力が低下したと見られる。

Fig. 3.3.2 (b)より、引張強度は、試験温度に関わらずひずみ速度の上昇に伴い増加する傾向にある。同一試験温度下でひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ を比較すると、平均引張強度が 1.2 倍以上に増加した。これは、高ひずみ速度域では引張変形による加工硬化により導入された転位の再配列や合体消滅といった回復プロセスが起こらなかったために引張強度が増加したと考える¹¹⁾。

次に温度の影響について、引張強度はひずみ速度に関わらず温度上昇に伴い低下する。試験温度 25°Cと 200°Cを比較すると、平均引張強度が 0.28 倍以下に低下した。これは、温度上昇による回復の進行と SbSn 相の分解によって引張強度が低下したと考える。

Fig. 3.3.2 (c)より、破断伸びは、ひずみ速度や試験温度間で明確な傾向は見られず、また、一部の条件に関しては測定値のばらつきが比較的大きい。ばらつきが大きい要因について、2.3.3 項で示した微小試験片の結晶粒観察結果より、Sn-5Sb はんだの微小試験片は単結晶であり、Sn 基合金の引張特性は体心正方晶である β -Sn の結晶方位に強く

依存することから⁶⁾、本研究でも β -Sn の異方性が出現したものと見られる。

次に、Sn-10Sb について、Fig. 3. 3. 2 (a)より、0.1%耐力は、ひずみ速度に対する明確な傾向は見られないが、温度上昇に伴って低下する。試験温度 25°Cと 200°Cを比較すると、平均0.1%耐力が0.42倍以下に低下した。これは、Sn-5Sbと同様に、高温下では SbSn 相が分解するため、SbSn 相の割合が減少して β -Sn 相の割合が増加したことが要因と考える。

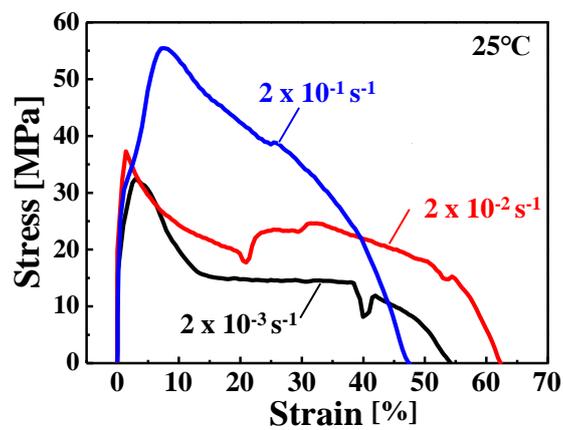
Fig. 3. 3. 2 (b)より、引張強度は、試験温度 25°Cと 200°Cでは、ひずみ速度に対する変化は見られないが、試験温度 150°Cでは、ひずみ速度の上昇に伴ってやや増加する傾向を示す。ひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ を比較すると、平均引張強度が 1.3 倍に増加した。また、温度の影響について、ひずみ速度に関わらず温度上昇に伴い引張強度は低下する。試験温度 25°Cと 200°Cを比較すると、平均引張強度が 0.33 倍以下に低下した。

Fig. 3. 3. 2 (c)より、破断伸びは、試験温度 200°Cではひずみ速度に対する傾向が見られないが、25°Cと 150°Cではひずみ速度の上昇に伴って増加する。試験温度 25°Cと 150°Cのときのひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ を比較すると、平均破断伸びが 1.2 倍以上に増加した。これは、SbSn 相がネッキングに対する抵抗を高めて破断伸びを増加させるが、200°Cといった高温下では SbSn 相が分解するため、差異が生じなかったと考える。また、温度の影響について、ひずみ速度に関わらず温度上昇に伴って破断伸びが増加する傾向を示す。試験温度 25°Cと 200°Cを比較すると、平均破断伸びが 1.2 倍以上に増加した。これは、温度上昇による回復の進行と SbSn 相の分解による β -Sn 相の増加が要因と考える。

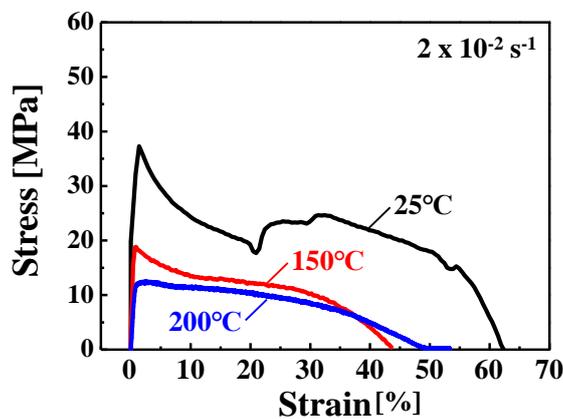
Sn-5Sb と Sn-10Sb を比較すると、Fig. 3. 3. 2 (a)と (b)より、0.1%耐力と引張強度は、試験温度 25°Cにおいて、Sn-5Sb より Sn-10Sb の方が大きいことがわかる。これは、先行研究で SbSn 相の Berkovich 硬さ (約 1200 BHV)は β -Sn (約 300 BHV)より約 4 倍高いことが報告されており⁶⁾、また、2. 3. 2 項で示したはんだの組織観察結果より、Sn-Sb 系はんだの Sb 量が増加することで SbSn 相が増加および粗大化するため、Sn-10Sb の 0.1%耐力と引張強度が上昇したと考える。しかしながら、試験温度 150°Cおよび 200°Cでは、Sn-5Sb と Sn-10Sb の 0.1%耐力および引張強度の差異は 25°Cより小さい。さらに、Fig. 3. 3. 2 (c)より、破断伸びは、25°Cにおいて Sn-10Sb より Sn-5Sb の方が大きい傾向にあるが、150°Cと 200°Cでは差が小さい。これらの要因は上述した通り、高温下では、両はんだ材ともに SbSn 相が分解されて SbSn 相の割合が減少し、 β -Sn 相の割合が増加するため、はんだ組織の差は小さくなり、引張特性における両者の差が小さくなったと考え

られる。

以上より、Sn-5Sb と Sn-10Sb について、0.1%耐力と引張強度は両者ともに温度上昇に伴い低下したが、破断伸びは Sn-5Sb では温度上昇による影響は見られないが、Sn-10Sb では温度上昇に伴い増加する傾向を示した。また、試験温度 25°Cでは 0.1%耐力と引張強度は Sn-5Sb より Sn-10Sb の方が高く、破断伸びは Sn-10Sb より Sn-5Sb の方が高いが、150°Cと 200°Cではこれらの両者間の差は小さくなった。

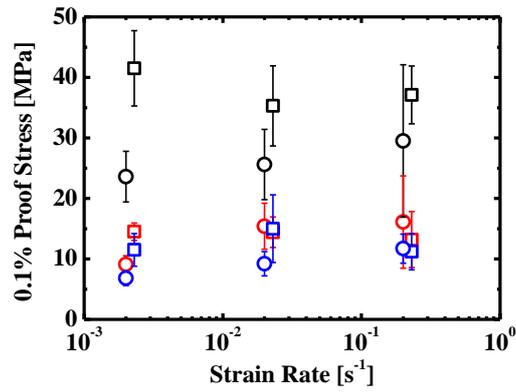


(a) 25°C

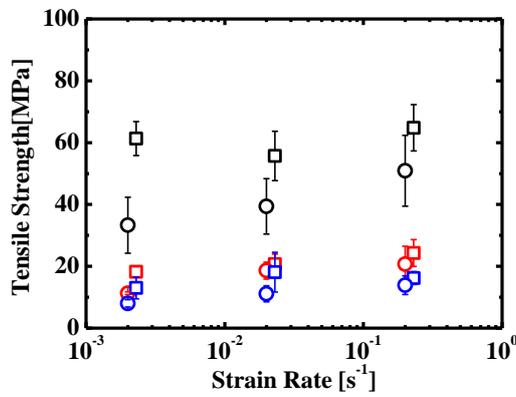


(b) Strain rate: $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

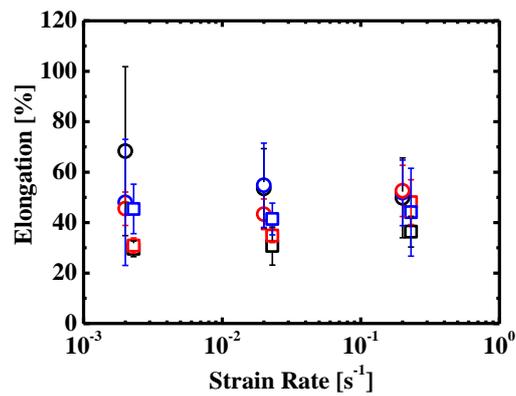
Fig. 3. 3. 1 Typical stress-strain curves of Sn-5Sb.



(a) 0.1% proof stress



(b) Tensile strength



(c) Elongation

○ Sn-5Sb, 25°C ● Sn-5Sb, 150°C ◉ Sn-5Sb, 200°C
 ◻ Sn-10Sb, 25°C ◼ Sn-10Sb, 150°C ◽ Sn-10Sb, 200°C

Fig. 3. 3. 2 Tensile properties of Sn-5Sb and Sn-10Sb.

3.3.2 Sn-Sb-Ni 系はんだの引張特性

Fig. 3.3.3 に試験温度 25°C、150°C、200°C、ひずみ速度 $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ における Sn-5Sb と Sn-5Sb-xNi (x = 0.05、0.10、0.25、0.50 mass%) の Ni 添加量と引張特性(0.1%耐力、引張強度、破断伸び)の関係を示す。

Fig. 3.3.3 (a)より、0.1%耐力は、試験温度 25°Cにおいて、Ni 添加量の増加に伴い増加する傾向にあるが、150°Cや 200°Cでは明確な傾向は見られない。Fig. 3.3.3 (b)より、引張強度についても 0.1%耐力と同様に、試験温度 25°Cでは Ni 添加量の増加に伴い増加する傾向にあるが、150°Cや 200°Cでは傾向は見られない。Fig. 3.3.3 (c)より、破断伸びは、試験温度 25°Cにおいて、Ni 添加量の増加に伴い低下する傾向が見られるが、150°Cや 200°Cでは傾向は見られない。これらについて、2.3.2 項に示したはんだの初期組織観察結果より、Ni 添加量が増加したことではんだ中の NiSb 相が増加して、分散強化が働くことにより、25°Cでは 0.1%耐力および引張強度が上昇して破断伸びが低下する。一方、高温下では、Fig. 3.3.4 に示す熱力学計算による Sn-5Sb および Sn-5Sb-Ni 系はんだ中の β -Sn 相、NiSb 相、SbSn 相の体積分率より、NiSb 相は分解されずに存在するが、SbSn 相は分解してはんだ中の β -Sn 相の割合が相対的に増加するため、0.1%耐力や引張強度、破断伸びに対するはんだ中の化合物の影響が小さくなる。

Fig. 3.3.5 に試験温度 25°C、150°C、200°Cにおける Sn-5Sb と Sn-5Sb-xNi (x = 0.05、0.10、0.25、0.50 mass%) のひずみ速度と引張特性の関係を示す。Fig. 3.3.5 (a)より、0.1%耐力は、試験温度 25°Cでは顕著な傾向は見られないが、150°Cと 200°Cではひずみ速度の上昇に伴い増加する傾向を示す。また、温度の影響について、0.1%耐力は、試験温度に関わらず、ひずみ速度の増加に伴い増加する傾向を示す。同一ひずみ速度下で試験温度 25°Cと 200°Cを比較すると、平均 0.1%耐力は 0.42 倍以下に低下した。これは、温度が上昇したことによって回復が進行したことと、SbSn 相が分解されて、はんだ中の β -Sn 相の割合が増加したことが要因と考える。Fig. 3.3.5 (b)より、引張強度は、試験温度に関わらず、ひずみ速度の増加に伴い増加する傾向を示す。各はんだ材について、同一試験温度下でひずみ速度 $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ を比較すると、平均引張強度は 1.3 倍以上に増加していた。これは、高ひずみ速度域では回復プロセスが起らなかったため⁸⁾ 引張強度が上昇したと考えられる。また、温度の影響について、引張強度は 0.1%耐力と同様に温度上昇に伴って低下する傾向を示す。同一ひずみ速度下で試験温度 25°Cと 200°Cを比較すると、平均引張強度は 0.31 倍以下に低下した。Fig. 3.3.5 (c)より、破断伸びは、Sn-5Sb-0.25Ni の 25°Cおよび Sn-5Sb-0.50Ni の 150°Cの条件を除いて、ひずみ速

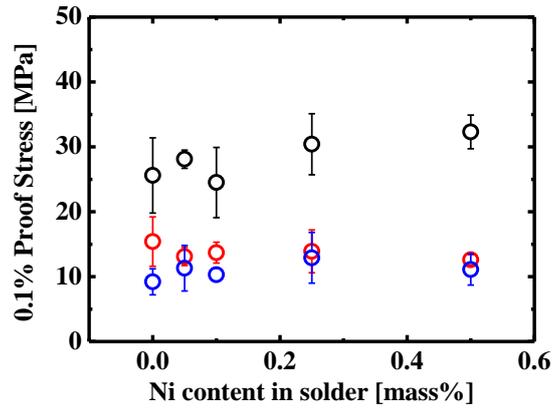
度の増加に伴って増加する傾向が見られる。同一試験温度下でひずみ速度 $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ を比較すると、平均破断伸びは 1.1 倍以上に増加した。また、試験温度間では破断伸びの明確な傾向は見られない。

Fig. 3. 3. 6 に試験温度 25°C、150°C、200°C、ひずみ速度 $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ における Sn-10Sb と Sn-10Sb-xNi ($x=0.05, 0.10, 0.25, 0.50 \text{ mass}\%$) の Ni 添加量と引張特性の関係を示す。Fig. 3. 3. 6 (a) より、0.1%耐力は、試験温度 150°C では Ni 添加量の増加に伴い増加する傾向を示すが、その他の温度では明確な傾向は見られない。Fig. 3. 3. 6 (b) より、引張強度も 0.1%耐力と同様に、試験温度 150°C では Ni 添加量の増加に伴い増加する傾向を示すが、その他の温度では明確な傾向は見られない。Fig. 3. 3. 6 (c) より、破断伸びは、試験温度に関わらず Ni 添加量による明確な傾向は見られない。以上より、Sn-10Sb-Ni については 0.1%耐力、引張強度、破断伸びに対する Ni 添加量の影響は小さい。2. 3. 2 項で示したはんだの初期組織観察結果および Fig. 3. 3. 7 に示す熱力学計算による Sn-10Sb および Sn-10Sb-Ni 系はんだ中の β -Sn 相、NiSb 相、SbSn 相の体積分率より、Sn-10Sb-Ni は β -Sn 中に粗大な SbSn 相が分散し、また、200°C においても Sn-5Sb-Ni とは異なり SbSn 相が存在する。このため、Sn-10Sb-Ni の引張特性は粗大な SbSn 相による影響が支配的であり、Ni 添加量(NiSb 相)の影響は小さい。

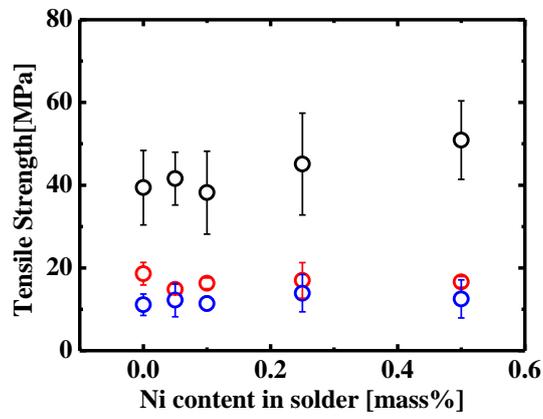
Fig. 3. 3. 8 に試験温度 25°C、150°C、200°C における Sn-10Sb と Sn-10Sb-xNi ($x=0.05, 0.10, 0.25, 0.50 \text{ mass}\%$) のひずみ速度と引張特性の関係を示す。Fig. 3. 3. 8 (a) より、0.1%耐力は、Sn-10Sb-0.25Ni と Sn-10Sb-0.50Ni ではひずみ速度の増加に伴い増加する傾向を示すが、その他はひずみ速度に対して明確な傾向は見られない。また、温度の影響については、0.1%耐力は温度上昇に伴って低下する傾向にある。同一ひずみ速度下で試験温度 25°C と 200°C を比較すると、平均 0.1%耐力は 0.43 倍以下に低下した。Fig. 3. 3. 8 (b) より、引張強度は、試験温度に関わらずひずみ速度の増加に伴い増加する傾向にある。各はんだ材について、同一試験温度下でひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ を比較すると、平均引張強度が 1.2 倍以上に増加した。また、温度の影響について、引張強度はひずみ速度に関わらず温度上昇に伴い低下する。同一ひずみ速度下で試験温度 25°C と 200°C を比較すると、平均引張強度は 0.33 倍以下に低下した。Fig. 3. 3. 8 (c) より、破断伸びは、ひずみ速度による影響は見られない。また、試験温度間で比較すると、破断伸びは、温度の上昇に伴って増加する傾向を示す。同一ひずみ速度下で温度 25°C と 200°C を比較すると、平均破断伸びは 1.5 倍以上に増加した。これらについて、Fig. 3. 3. 7 で示した通り、温度上昇によって SbSn 相が減少し、はんだ中の β -Sn 相の割合が増加した

ため、引張強度や0.1%耐力が低下して破断伸びが増加したと考える。

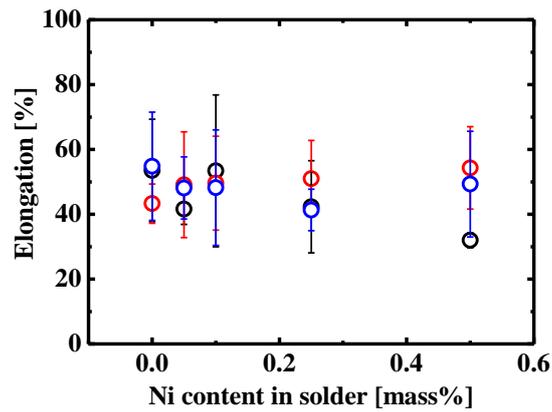
Fig. 3. 3. 9 に Sn-5Sb-xNi と Sn-10Sb-xNi (x = 0.05、0.10、0.25、0.50 mass%) における引張特性を比較した結果を示す。0.1%耐力および引張強度は、試験温度 25°C では、ひずみ速度に関わらず Sn-5Sb-Ni より Sn-10Sb-Ni の方が高い傾向にある。これは、3. 3. 1 項で述べた Sn-Sb 系はんだの比較結果と同様に、Sb 量が増加したことで SbSn 相が増加および粗大化したためである。一方、150°C と 200°C でも 0.1%耐力および引張強度は Sn-10Sb-Ni の方が高い傾向にあるが、25°C の場合より差異は小さい。また、破断伸びは、試験温度 25°C では Sn-10Sb-Ni より Sn-5Sb-Ni の方が高い傾向にある。150°C では、ひずみ速度 $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ と $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ は Sn-5Sb-Ni の方が破断伸びがわずかに高い傾向にあるが、 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ は明確な差異は見られない。200°C では、ひずみ速度 $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ は Sn-5Sb-Ni の方が破断伸びがわずかに高い傾向にあるが、その他のひずみ速度では明確な差異は見られない。この要因は、Fig. 3. 3. 4 と Fig. 3. 3. 7 より、Sn-5Sb-Ni と Sn-10Sb-Ni はともに高温下では SbSn 相は分解するが、Sn-10Sb-Ni は残存する SbSn 相が多いため、Sn-5Sb-Ni より 0.1%耐力および引張強度が高く、破断伸びが小さい。しかしながら、高温下では SbSn 相の分解によって SbSn 相の割合は減少して β -Sn 相の割合が増加するため、常温と比較して両者の引張特性の差異が小さくなったと言える。



(a) 0.1% proof stress



(b) Tensile strength



(c) Elongation

● 25°C ● 150°C ● 200°C

Fig. 3. 3. 3 Effect of Ni content on tensile properties of Sn-5Sb and Sn-5Sb-Ni (strain rate: $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

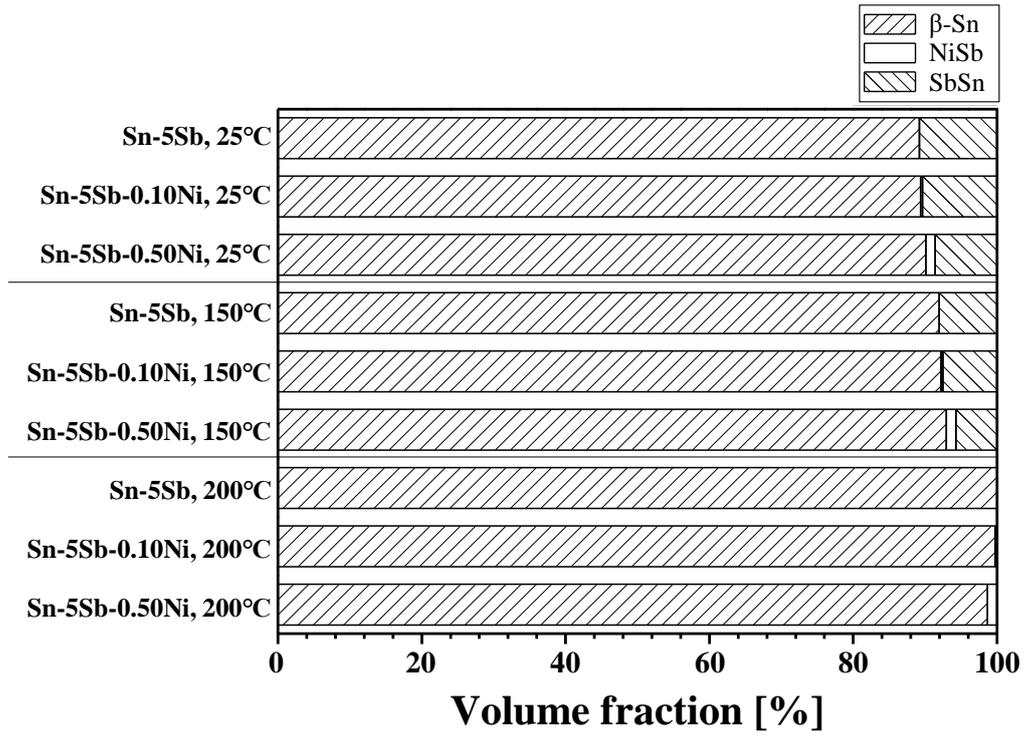
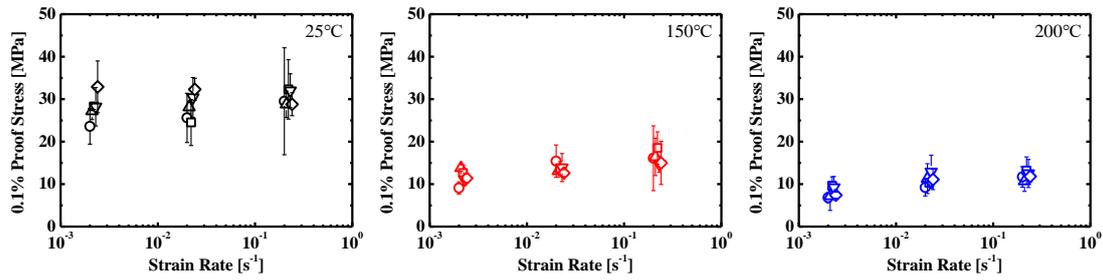
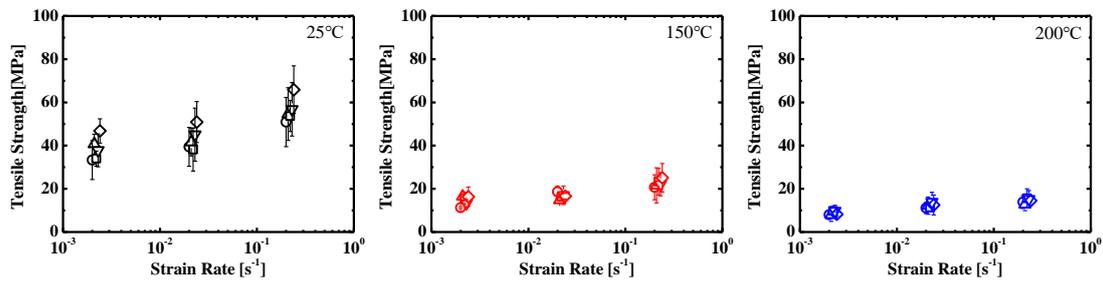


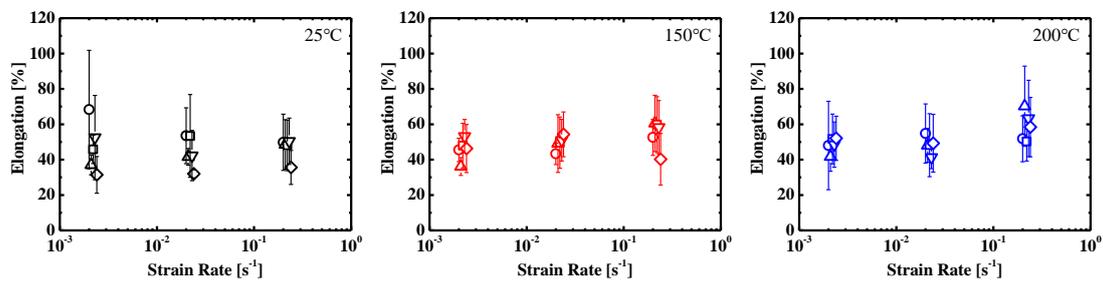
Fig. 3. 3. 4 Volume fraction of β -Sn, NiSb and SbSn phases in Sn-5Sb and Sn-5Sb-Ni by thermodynamic calculation analysis.



(a) 0.1% proof stress



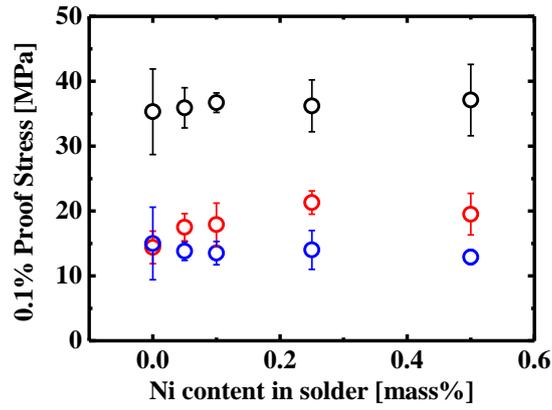
(b) Tensile strength



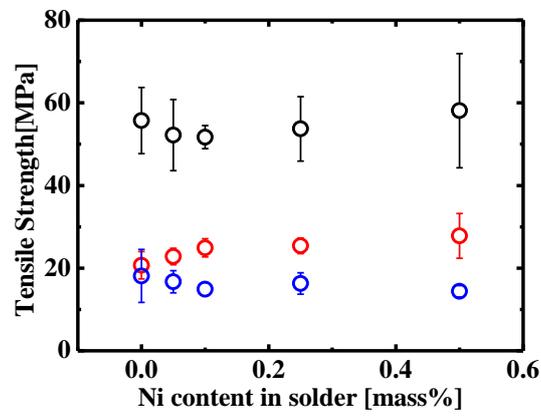
(c) Elongation

- Sn-5Sb, 25°C ◐ Sn-5Sb, 150°C ◑ Sn-5Sb, 200°C
- ▲ Sn-5Sb-0.05Ni, 25°C ◔ Sn-5Sb-0.05Ni, 150°C ◕ Sn-5Sb-0.05Ni, 200°C
- ◻ Sn-5Sb-0.10Ni, 25°C ◗ Sn-5Sb-0.10Ni, 150°C ◘ Sn-5Sb-0.10Ni, 200°C
- ◙ Sn-5Sb-0.25Ni, 25°C ◚ Sn-5Sb-0.25Ni, 150°C ◛ Sn-5Sb-0.25Ni, 200°C
- ◜ Sn-5Sb-0.50Ni, 25°C ◝ Sn-5Sb-0.50Ni, 150°C ◞ Sn-5Sb-0.50Ni, 200°C

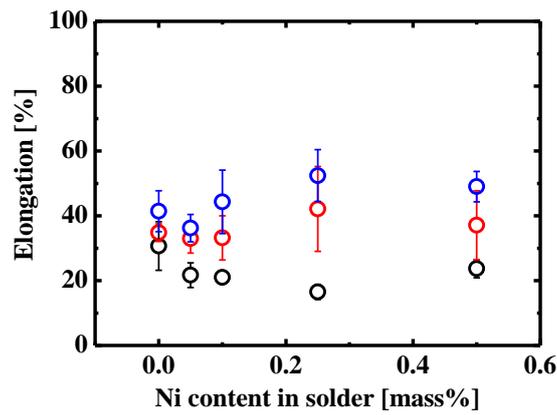
Fig. 3. 3. 5 Effect of strain rate on tensile properties of Sn-5Sb and Sn-5Sb-Ni.



(a) 0.1% proof stress



(b) Tensile strength



(c) Elongation

● 25°C ● 150°C ● 200°C

Fig. 3. 3. 6 Effect of Ni content on tensile properties of Sn-10Sb and Sn-10Sb-Ni (strain rate: $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

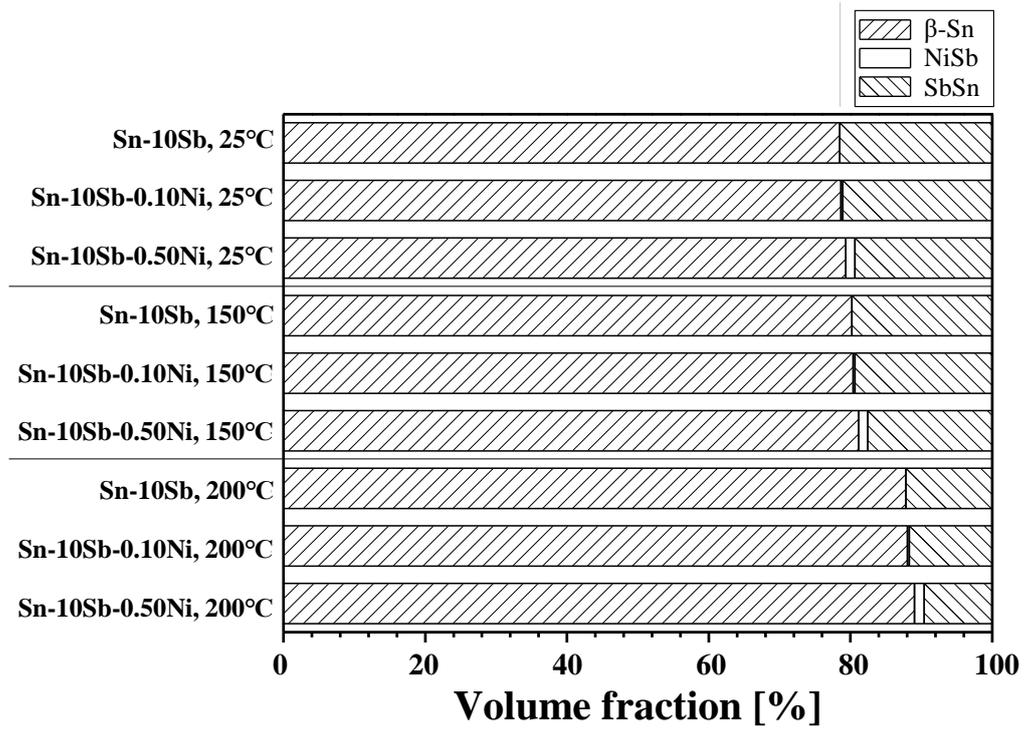
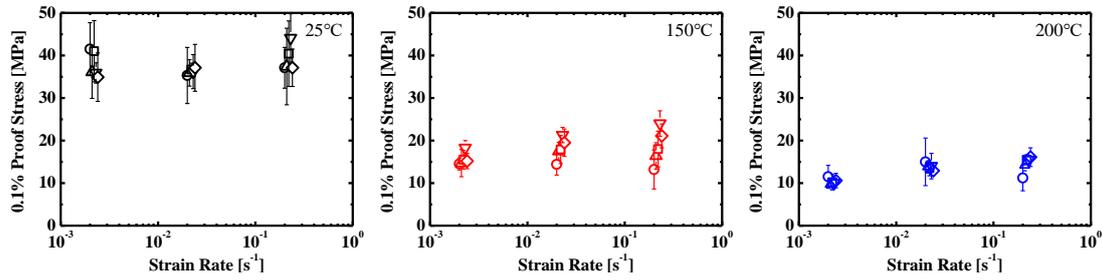
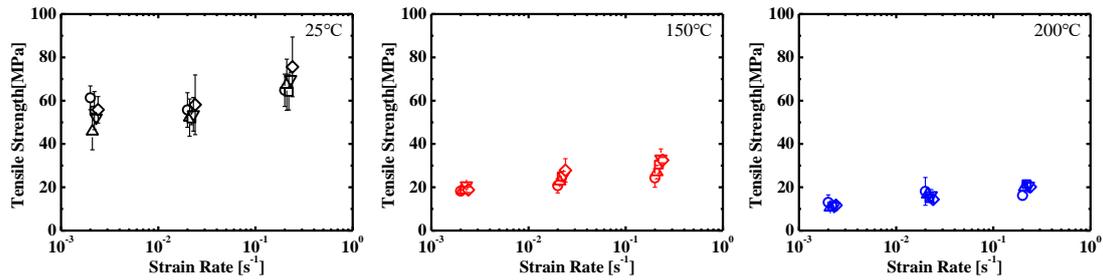


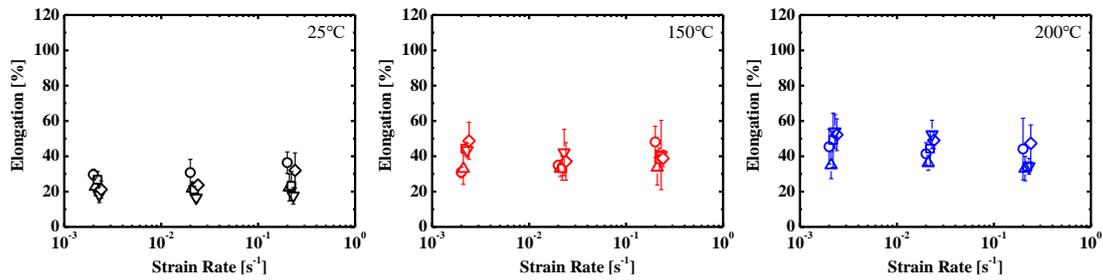
Fig. 3. 3. 7 Volume fraction of β -Sn, NiSb and SbSn phases in Sn-10Sb and Sn-10Sb-Ni by thermodynamic calculation analysis.



(a) 0.1% proof stress



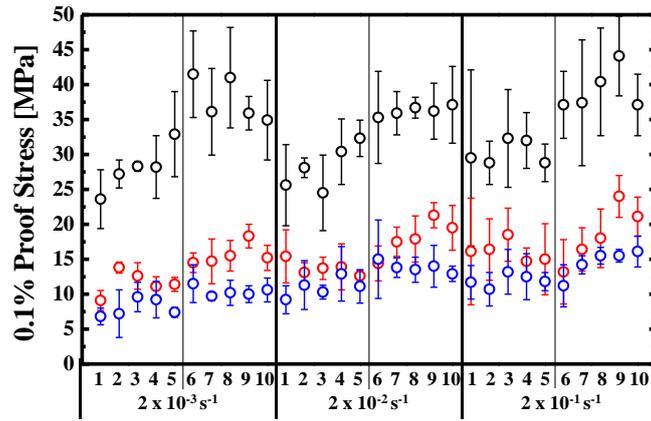
(b) Tensile strength



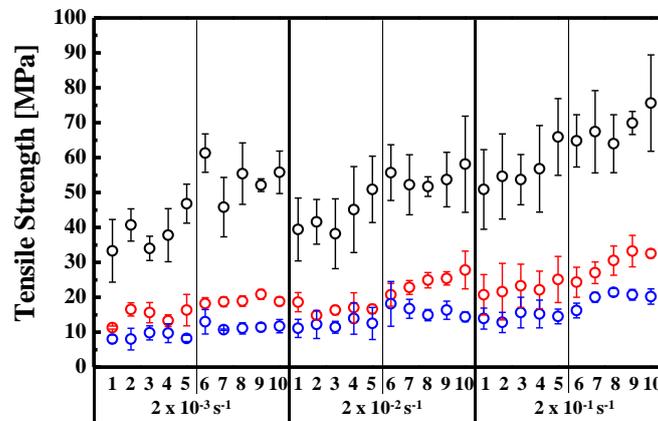
(c) Elongation

- Sn-10Sb, 25°C
- △ Sn-10Sb-0.05Ni, 25°C
- Sn-10Sb-0.10Ni, 25°C
- ▽ Sn-10Sb-0.25Ni, 25°C
- ◇ Sn-10Sb-0.50Ni, 25°C
- Sn-10Sb, 150°C
- △ Sn-10Sb-0.05Ni, 150°C
- Sn-10Sb-0.10Ni, 150°C
- ▽ Sn-10Sb-0.25Ni, 150°C
- ◇ Sn-10Sb-0.50Ni, 150°C
- Sn-10Sb, 200°C
- △ Sn-10Sb-0.05Ni, 200°C
- Sn-10Sb-0.10Ni, 200°C
- ▽ Sn-10Sb-0.25Ni, 200°C
- ◇ Sn-10Sb-0.50Ni, 200°C

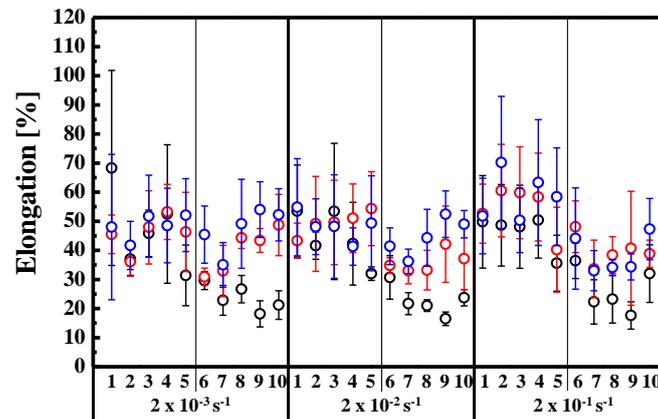
Fig. 3. 3. 8 Effect of strain rate on tensile properties of Sn-10Sb and Sn-10Sb-Ni.



(a) 0.1% proof stress



(b) Tensile strength



(c) Elongation

1: Sn-5Sb, 2: Sn-5Sb-0.05Ni, 3: Sn-5Sb-0.10Ni, 4: Sn-5Sb-0.25Ni, 5: Sn-5Sb-0.50Ni
 6: Sn-10Sb, 7: Sn-10Sb-0.05Ni, 8: Sn-10Sb-0.10Ni, 9: Sn-10Sb-0.25Ni, 10: Sn-10Sb-0.50Ni
 ○ 25°C ● 150°C ● 200°C

Fig. 3. 3. 9 Comparison of tensile properties of Sn-5Sb-Ni and Sn-10Sb-Ni.

3.3.3 引張試験における破断モード

Figs. 3.3.10~3.3.15 に引張試験後の Sn-5Sb、Sn-10Sb、Sn-5Sb-xNi、Sn-10Sb-xNi (x = 0.05、0.50 mass%) における微小試験片の外観と破面を示す。また、Table 3.3.1 にはんだ材、試験温度、ひずみ速度毎の破壊モードをまとめた結果を示す。

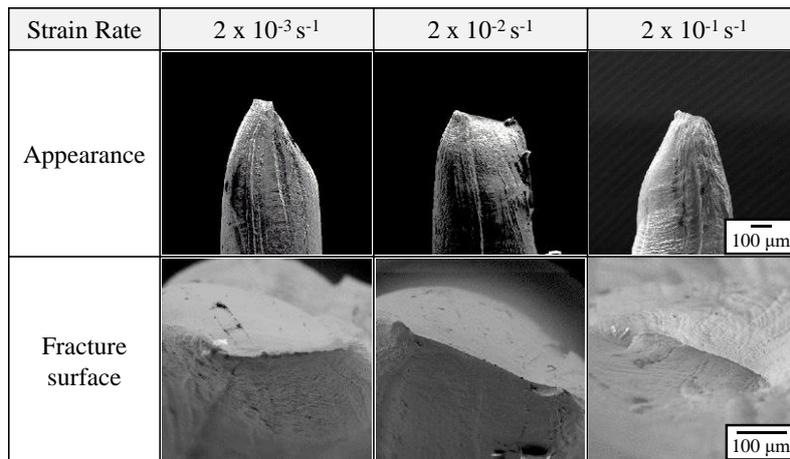
Figs. 3.3.10、3.3.11 より、Sn-5Sb および Sn-10Sb は、いずれの試験温度、ひずみ速度においてもチゼルポイント破壊型で延性的な破面であり、破壊先端部は一文字に絞られることを確認した。微小試験片の結晶粒は1~数个しか存在しないため、試験片の引張特性はその結晶粒の結晶配向に大きく依存する上、 β -Sn は結晶構造が複雑ですべり系が限定される¹²⁾。このため、変形や破壊は限られたすべり系により支配されるため、破壊面は一様に変形せず、一文字状に減少したと考えられる。

Figs. 3.3.12、3.3.13 および Table 3.3.1 より、Sn-5Sb-Ni は、試験温度 25°C において、Sn-5Sb-0.05Ni と Sn-5Sb-0.10Ni はチゼルポイント型破壊で延性的な破面であり、破壊先端部は一文字に絞られることを確認した。Sn-5Sb-0.25Ni と Sn-5Sb-0.50Ni においてもチゼルポイント型破壊であったが、破面には多数のディンプルが観察された。Fig. 3.3.16 に Sn-5Sb-0.25Ni における微小試験片破面の二次電子像およびマッピング分析結果を示す。二次電子像の拡大像より、破面上に粒状物(赤丸枠箇所)が観察された。マッピング分析より、これらは NiSb 相または SbSn 相と推測される。Fig. 3.3.17 にディンプル形成メカニズムの模式図を示す。ディンプルは、塑性変形によって材料中の析出物といった第二相の周りに空洞が生じ、これが結合することで破壊が生じて形成されると言われている^{13,14)}。すなわち本研究では、引張変形に伴って β -Sn 相中の SbSn 相や NiSb 相が β -Sn 相から剥離し、周囲に微小な空隙が形成され、これらの空隙が成長および合体したことで破面にディンプルが形成されたと推測する。特に Ni 添加量が多い場合、第2章で述べた通り、はんだ中に粗大な NiSb 相が形成されるため、ディンプルが形成され易いと考ええる。一方、試験温度 150°C と 200°C では、Ni 添加量に関わらず、延性的なチゼルポイント型破壊であり、試験片の先端が一文字状に絞られることが確認された。これは、3.3.2 項で述べた通り、高温下では SbSn 相の割合が減少して、はんだ中の β -Sn 相の割合が増加するため、ディンプルが形成されにくくなり、結果として先端が一文字状に絞られたと考える。

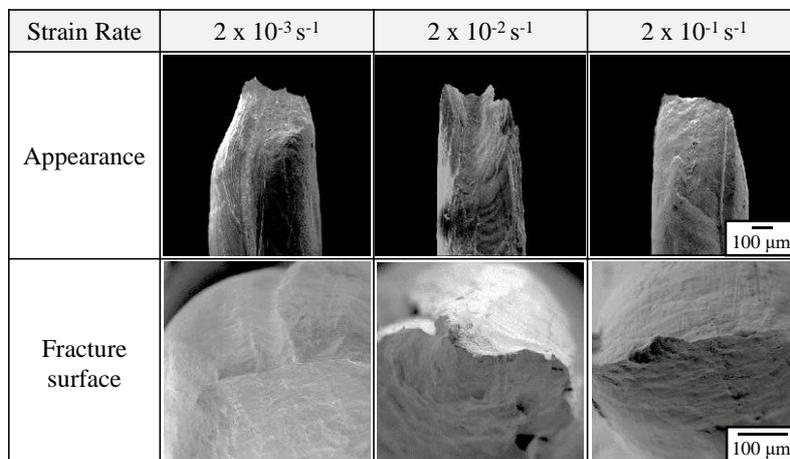
Figs. 3.3.14、3.3.15 および Table 3.3.1 より、Sn-10Sb-Ni は、試験温度 25°C において、Ni 添加量に関わらず破面には多数のディンプルが存在することを確認した。Sn-10Sb-Ni は β -Sn 相中に粗大な SbSn 相だけでなく NiSb 相も分布するため、引張変形に

よって β -Sn 相中に多数の空隙が形成され、絞られることなく破断したと考える。また、Fig. 3.3.15 に示す Sn-10Sb-0.50Ni の試験温度 25°C、ひずみ速度 $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ や $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の側面および破面観察像からわかるように、一部の微小試験片で破断部が複雑な形状をしたものが確認された。これは、第 2 章で述べた通り、Sn-10Sb-Ni の微小試験片は複数の結晶粒で構成されることから、引張試験によってディンプルの形成以外に、局所的に粒界破壊(脆性破壊)が起きたと推測する。Fig. 3.3.18 にディンプルおよび粒界破壊の形成メカニズムの模式図を示す。一方、試験温度 150°C と 200°C では、Ni 添加量に関わらず、延性的なチゼルポイント型破壊であったが、破壊部先端が一文字状に絞られた試験片とディンプルを形成した試験片の 2 種類が確認された。この要因として、一つは、高温下では SbSn 相が分解して β -Sn 相の割合が増加するため、試験片によっては破面が一文字状に絞られ、もう一方は、Sn-10Sb-Ni は高温下でも SbSn 相は残存し、かつ、NiSb 相は分解されずに存在するため、これらに起因して破面にディンプルが形成されると考える。

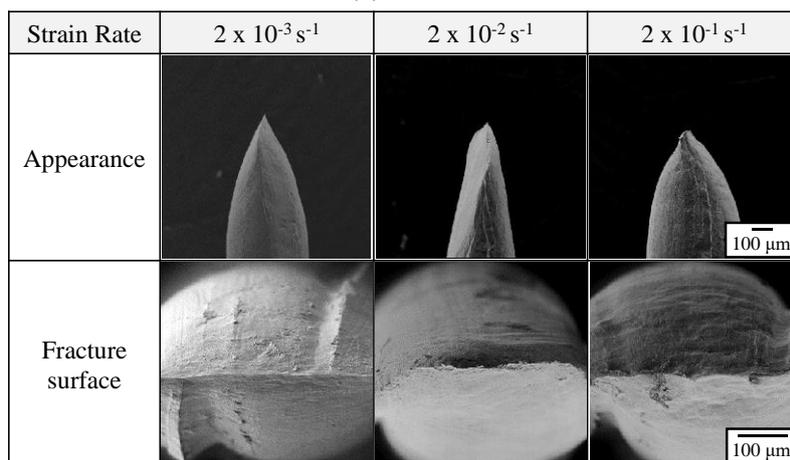
以上より、引張試験後の破面について、Sn-5Sb と Sn-10Sb は試験温度やひずみ速度に関わらず、延性的なチゼルポイント型破壊であり、破壊部先端が一文字状に絞られることがわかった。Sn-5Sb-Ni は、試験温度 25°C では、Ni 添加量が 0.05 mass% と 0.10 mass% の場合は延性的なチゼルポイント型破壊であり、破壊部先端が一文字状に絞られたが、0.25 mass% と 0.50 mass% の場合は破面には多数のディンプルが観察された。また、150°C と 200°C では、Ni 添加量に関わらず破壊部先端が一文字状に絞られることがわかった。Sn-10Sb-Ni は、25°C では Ni 添加量に関わらず破面に多数のディンプルが観察され、一部の試験片では局所的な粒界破壊が発生した。また、150°C と 200°C ではチゼルポイント型破壊であったが、破壊部先端が一文字状に絞られるものとディンプルを形成するものの 2 種類が存在することがわかった。



(a) 25°C

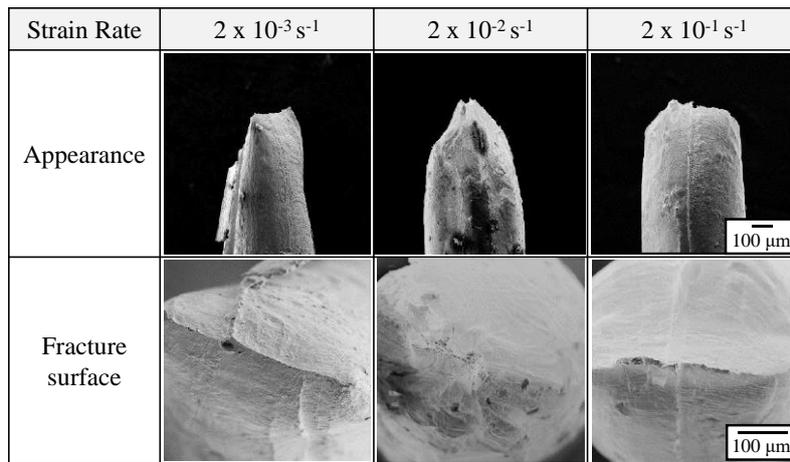


(b) 150°C

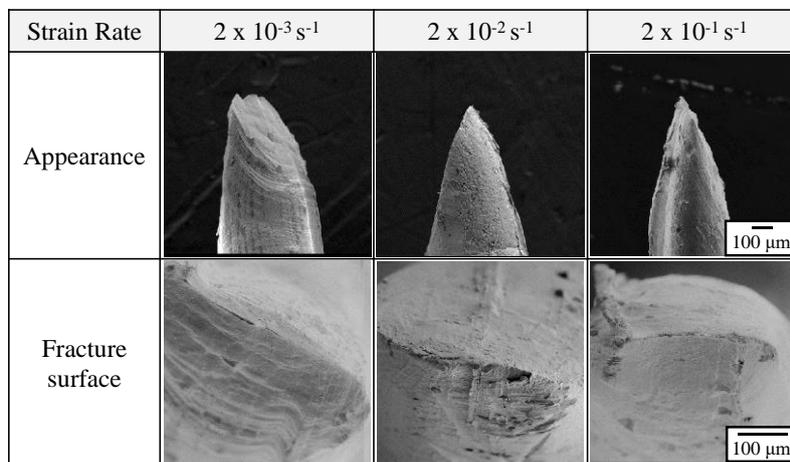


(c) 200°C

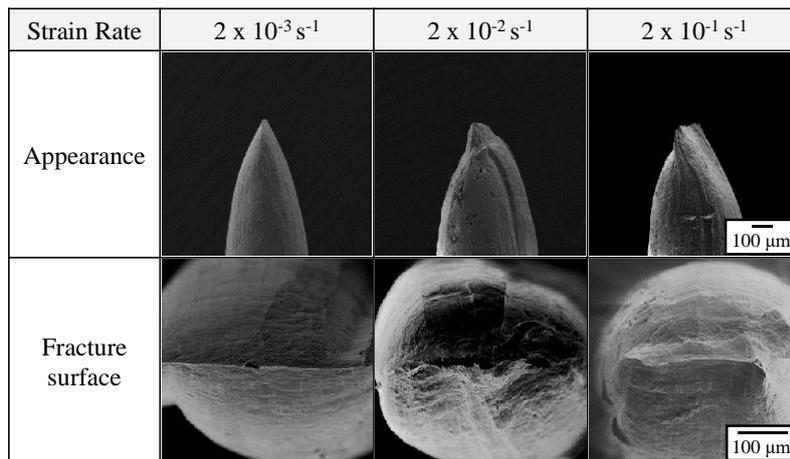
Fig. 3. 3. 10 Secondary electron images of fractured specimens after tensile test of Sn-5Sb.



(a) 25°C

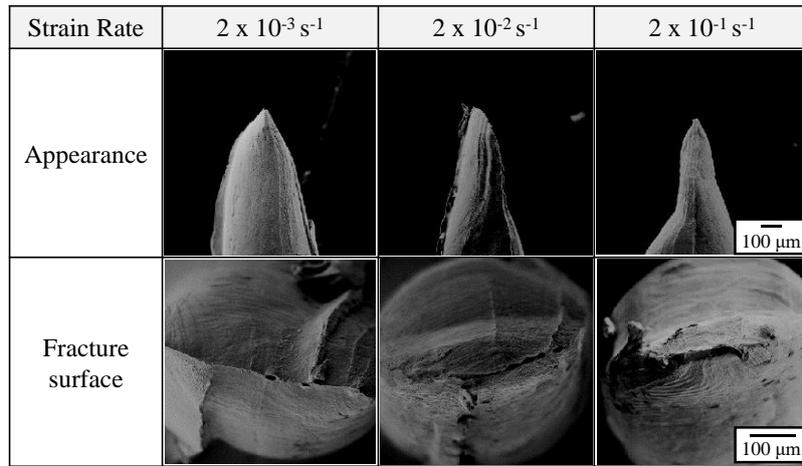


(b) 150°C

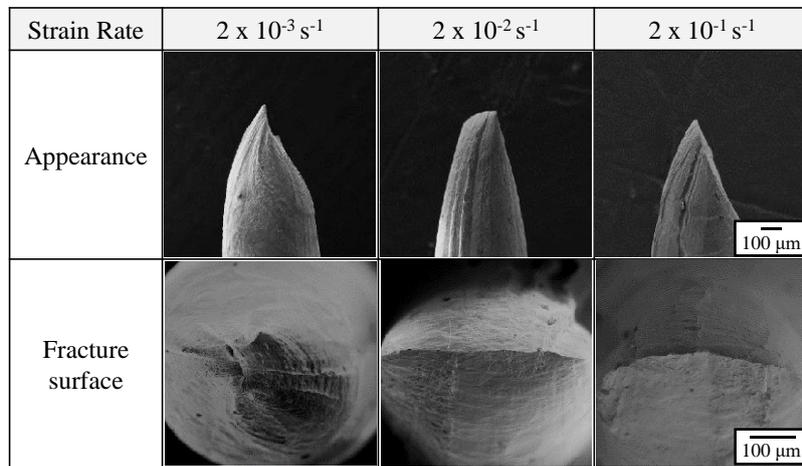


(c) 200°C

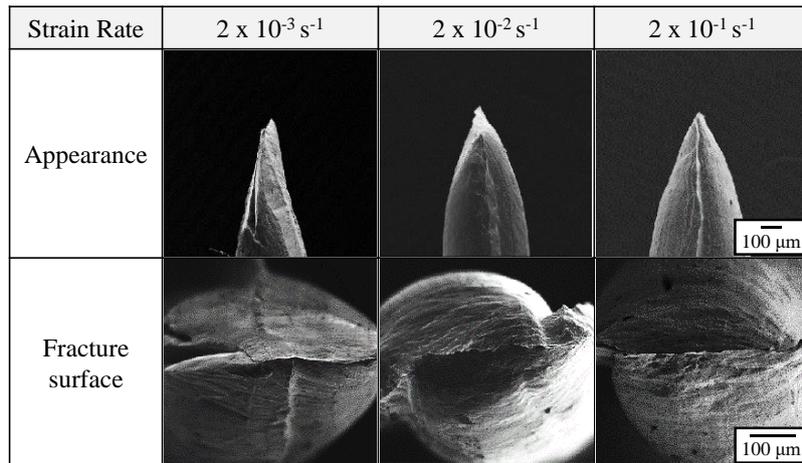
Fig. 3. 3. 11 Secondary electron images of fractured specimens after tensile test of Sn-10Sb.



(a) 25°C

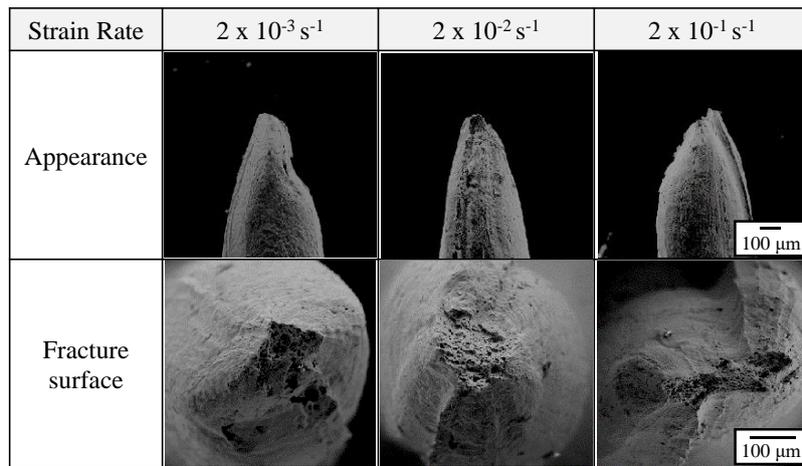


(b) 150°C

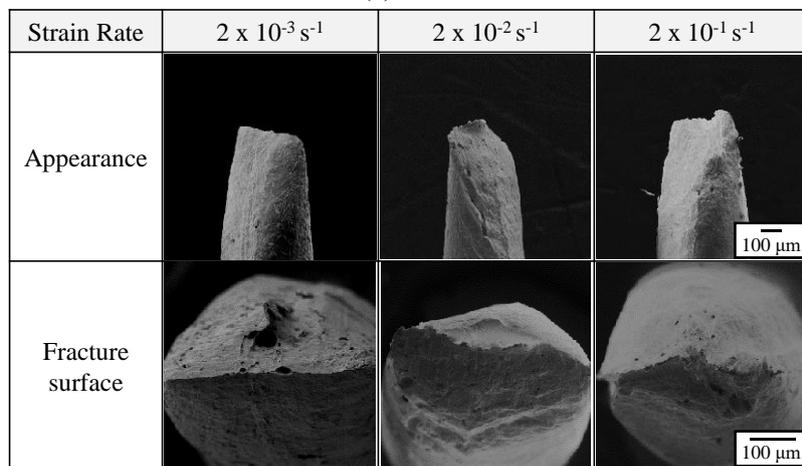


(c) 200°C

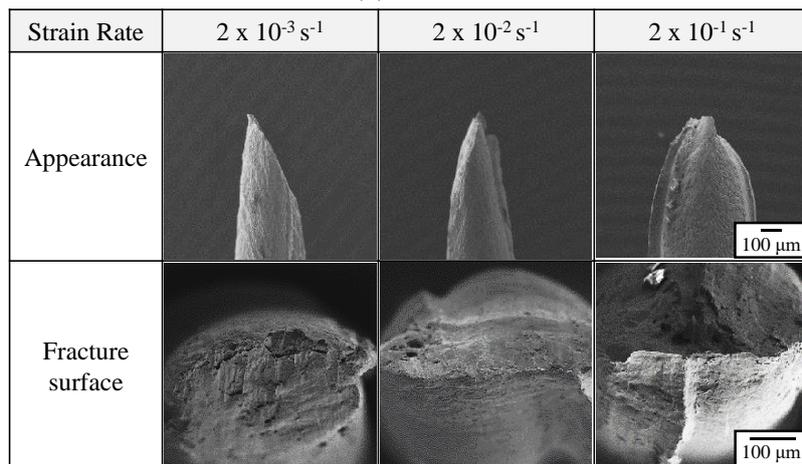
Fig. 3. 3. 12 Secondary electron images of fractured specimens after tensile test of Sn-5Sb-0.05Ni.



(a) 25°C

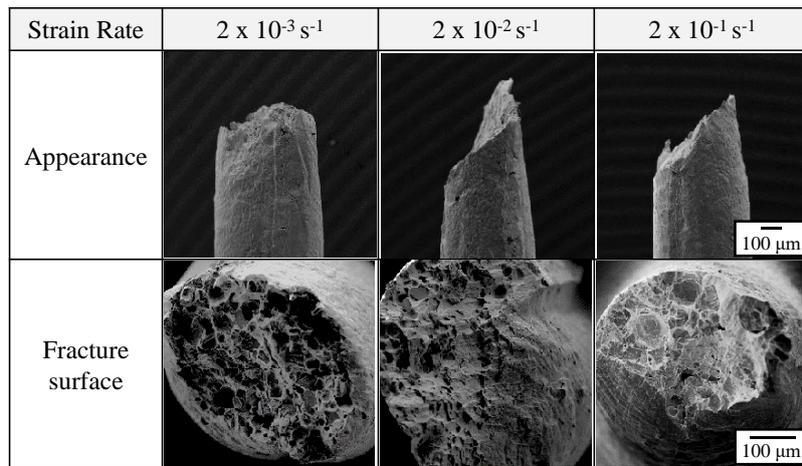


(b) 150°C

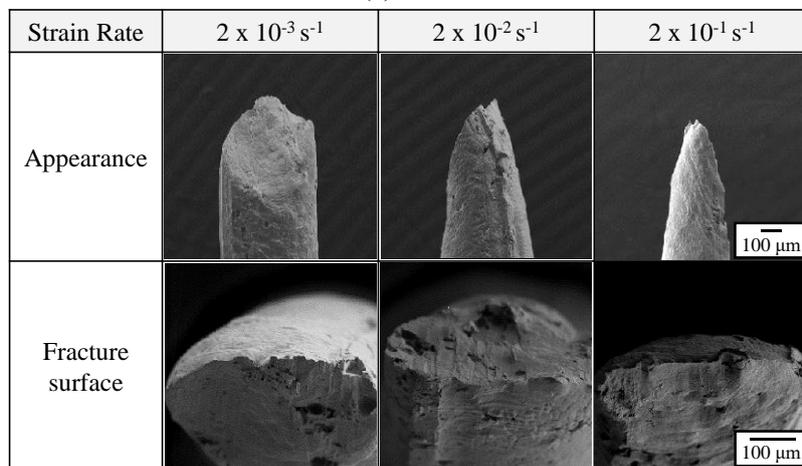


(c) 200°C

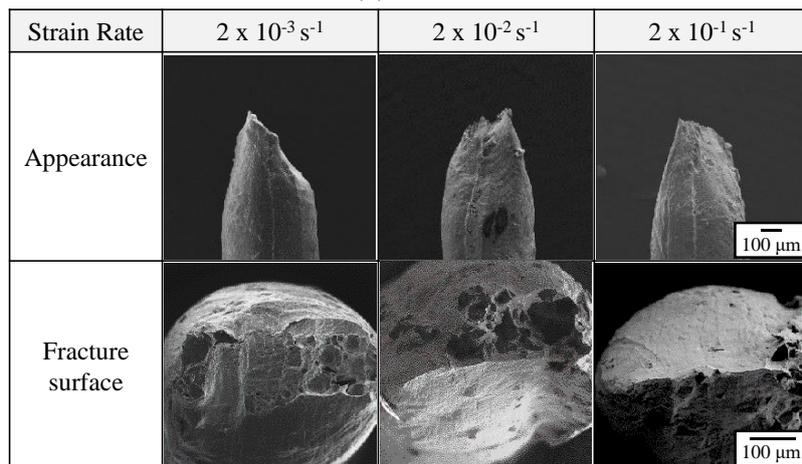
Fig. 3. 3. 13 Secondary electron images of fractured specimens after tensile test of Sn-5Sb-0.50Ni.



(a) 25°C

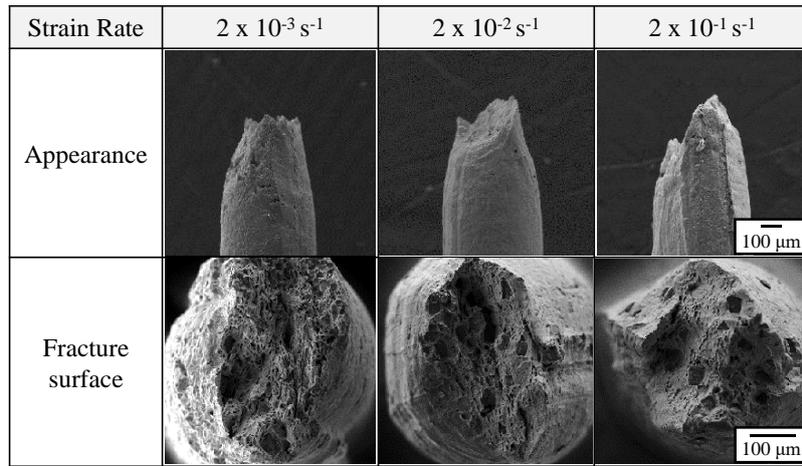


(b) 150°C

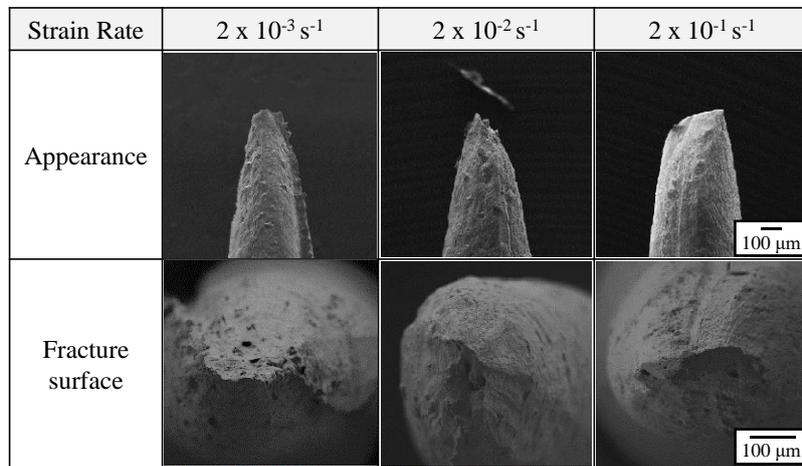


(c) 200°C

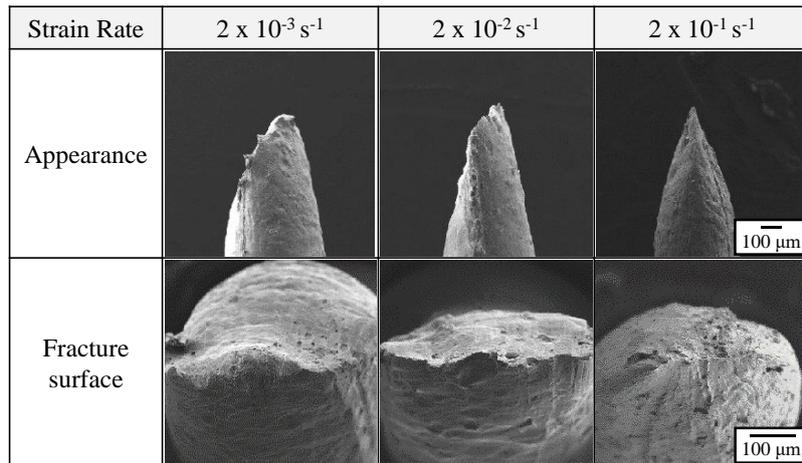
Fig. 3. 3. 14 Secondary electron images of fractured specimens after tensile test of Sn-10Sb-0.05Ni.



(a) 25°C



(b) 150°C



(c) 200°C

Fig. 3. 3. 15 Secondary electron images of fractured specimens after tensile test of Sn-10Sb-0.50Ni.

Table 3. 3. 1 Summary of observation results of fracture mode.

○ : Chisel point fracture / straight line
 ● : Chisel point fracture / dimple

Chemical composition (mass%)	25°C			150°C			200°C		
	$2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Sn-5Sb	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Sn-5Sb-0.05Ni	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Sn-5Sb-0.10Ni	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Sn-5Sb-0.25Ni	●	●	●	○	○	○	○	○	○
Sn-5Sb-0.50Ni	●	●	●	○	○	○	○	○	○
Sn-10Sb	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Sn-10Sb-0.05Ni	●	●	●	●	○	○	●	●	●
Sn-10Sb-0.10Ni	●	●	●	●	○	●	○	●	●
Sn-10Sb-0.25Ni	●	●	●	●	●	○	●	●	●
Sn-10Sb-0.50Ni	●	●	●	○	○	○	○	○	●

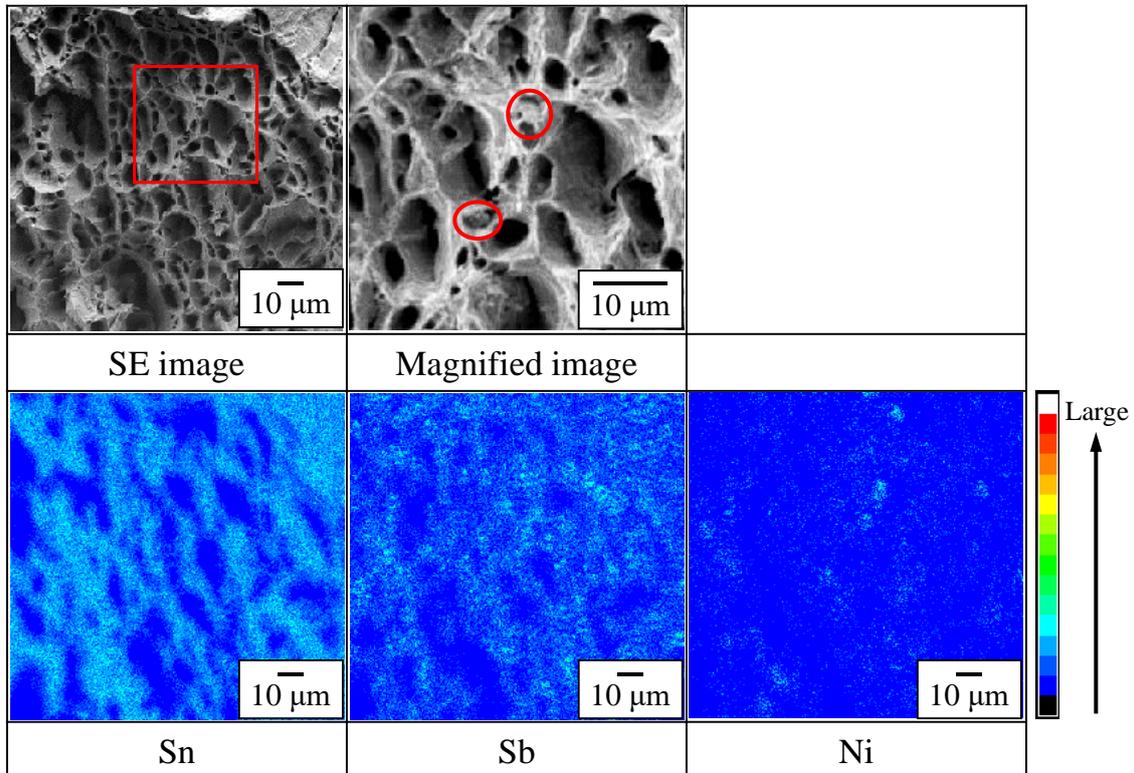


Fig. 3. 3. 16 Secondary electron images of fractured specimens after tensile test of Sn-5Sb-0.25Ni and its EPMA mapping analysis result (Temperature: 25°C, Strain rate: $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$).

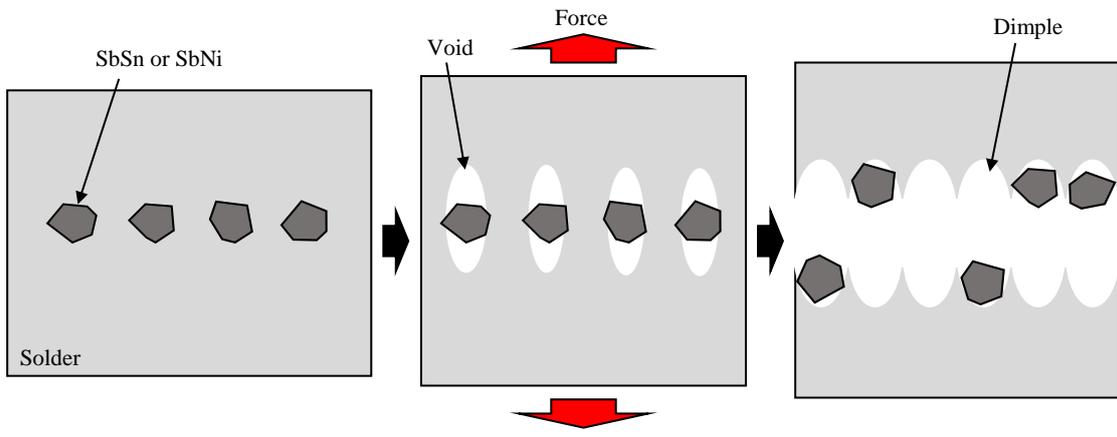


Fig. 3. 3. 17 Formation mechanism of dimple.

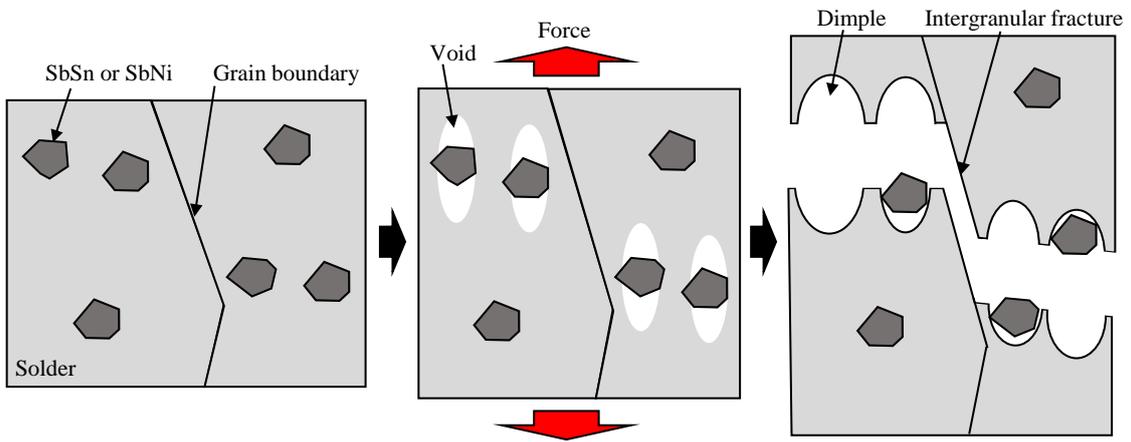


Fig. 3. 3. 18 Formation mechanism of dimple and intergranular fracture.

3.3.4 応力指数と活性化エネルギーの算出

はんだ材の引張変形メカニズムを解明するため、引張試験結果をもとに、応力指数と活性化エネルギーを算出した。さらに、Sn-Sb系はんだの応力指数と活性化エネルギーは、複数の研究者が報告しているため^{8,15,16}、これらと本研究で得られた結果を比較した。

Sn基はんだの応力とひずみ速度の関係は、一般的に式(3.1)に示すNorton則に従うことが知られている^{8,17,18}。

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \cdots (3.1)$$

$\dot{\epsilon}$: ひずみ速度、 A : 材料定数、 σ : 応力、 n : 応力指数、
 Q : 活性化エネルギー、 R : ガス定数 (= 8.314 kJ/mol)、 T : 絶対温度

式(3.1)を変形することにより、式(3.2)が導出される。

$$\ln(\dot{\epsilon}) = n\ln(\sigma) + \left(\ln(A) - \frac{Q}{RT}\right) \cdots (3.2)$$

式(3.2)より、ひずみ速度と応力(引張強度)の関係を両対数グラフ($\ln(\dot{\epsilon})$ と $\ln(\sigma)$)で表した際の一次関数の傾きを求めることで、応力指数 n を算出することができる。ここで、 n 値は変形の機構に関連しており、 $n=1$ は拡散クリープ、 $n=2$ は粒界すべり、 $n=3$ は粘性すべり、 $n \geq 4$ は転位上昇を示す⁸。

また、式(3.1)を変形することにより、式(3.3)が導出される。

$$\ln(\sigma) = \frac{Q}{nR} \cdot \frac{1}{T} + \left(\frac{\ln(\dot{\epsilon}) - \ln(A)}{n}\right) \cdots (3.3)$$

式(3.3)より、絶対温度の逆数と応力(引張強度)の関係を片対数グラフ($1/T$ と $\ln(\sigma)$)で表した際の一次関数の傾き(Q/nR)を求めることで、活性化エネルギー Q を算出することができる。今回調査したSn-5SbとSn-5Sb-xNi、Sn-10Sb、Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05 \sim 0.50$ mass%)について、ひずみ速度と平均引張強度の関係から n を、また、絶対温度の逆数と平均引張強度の関係および得られた n 値の平均から Q を算出し、先行研究^{9,15,16}のSn-

Sb系合金の n と Q との比較を行い、引張変形メカニズムを推定した。

はじめに、応力指数 n について述べる。Fig. 3. 3. 19に例として、Sn-5Sbにおけるひずみ速度の対数と応力(引張強度)の対数の関係を示す。また、Table 3. 3. 2とTable 3. 3. 3にSn-5SbとSn-5Sb-xNiおよびSn-10SbとSn-10Sb-xNiの各温度における n 値についてまとめた結果を示す。Table 3. 3. 2より、Sn-5Sb-Niの n 値は、25°C~200°Cの範囲では7.5~12.6であり、Ni添加量の影響は見られず、また、Sn-5Sb($n=6.7\sim 10.7$)と比べ明確な差異はないことがわかった。Table 3. 3. 3より、Sn-10Sb-Niの n 値は、7.0~13.0であり、Sn-5Sb-Niと同様にNi添加量の影響は見られず、また、Sn-10Sb($n=8.8\sim 12.9$)と比べ明確な差異はないことがわかった。さらに、Sn-5Sb-NiとSn-10Sb-Niの n 値についても顕著な差異は見られないことがわかった。

今回評価した条件でSn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだの n 値は全て4以上を示していることから、これらは転位上昇による変形機構であると考えられる⁸⁾。一般に、純金属の場合、 n 値は5前後を示すが^{19,20)}、今回取得したSn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだの n 値は、これより約1.3倍以上高い値を示すことがわかる。これは、Sn-Sb系はんだでは β -Sn中のSbSn相が分散強化相として、 β -Sn中のSbが固溶強化相として働き、また、Sn-Sb-Ni系はんだでは β -Sn中のSbSn相やNiSb相が分散強化相として、 β -Sn中のSbやNiが固溶強化相として働くため、純金属と変形機構が異なると見られる。また、全てのはんだ材において高温であるほど n 値が低下する傾向にあることがわかる。この要因は、3.3.2項で述べた通り、SbSn相は高温下では分解し、分散強化相としての機能が低下するためである。

次に、活性化エネルギー Q について述べる。Fig. 3. 3. 20に例として、Sn-5Sbにおける絶対温度の逆数と応力(引張強度)の対数の関係を示す。また、Table 3. 3. 4とTable 3. 3. 5にSn-5SbとSn-5Sb-NiおよびSn-10SbとSn-10Sb-Niの各ひずみ速度における活性化エネルギー Q についてまとめた結果を示す。Table 3. 3. 4より、Sn-5Sb-Niの Q 値は、ひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲では77.6~109.0 kJ/molであり、Ni添加量の影響は見られないことがわかった。Sn-5Sb-NiとSn-5Sb(63.9~86.4 kJ/mol)の Q 値を比較すると、Sn-5Sb-Niの方がわずかに高い傾向が見られる。Table 3. 3. 5より、Sn-10Sb-Niの Q 値は72.5~106.0 kJ/molであり、Ni添加量の影響は見られず、また、Sn-10Sb(82.9~113.7 kJ/mol)の Q 値との明確な差異は見られないことがわかった。さらに、Sn-5Sb-NiとSn-10Sb-Niの Q 値を比較したが、顕著な差異は見られないことがわかった。

先行研究の純Snの活性化エネルギーについて、転位芯拡散は40~60 kJ/mol²¹⁻²³⁾、格

子拡散は ~ 100 kJ/mol^{20, 21, 24)}と報告されている。これより、Sn-5Sbは低ひずみ速度域では格子拡散に律速した変形機構、高ひずみ速度域では転位芯拡散に律速した変形機構であると推測される。一方、Sn-5Sb-NiやSn-10Sb、Sn-10Sb-NiはNi添加量やひずみ速度に関わらず格子拡散に律速した変形機構であると推測される。しかしながら、これらのはんだ材においても同様に、ひずみ速度が高いと Q 値が小さくなる傾向にあることから、 2×10^{-1} s⁻¹以上のひずみ速度域では転位芯拡散に律速した変形機構に変化することが推測される。

Table 3.3.6に先行研究^{9, 15, 16)}のSn-Sb系はんだおよびSn-Sb系はんだにCu、Ag、Auを添加したはんだ材の n 値と Q 値を示す。なお、Sn-5Sb-0.7Cu、Sn-5Sb-0.7Ag、Sn-5Sb-1.5Auの変形機構は格子拡散に律速した転位上昇であることが報告されている^{8, 16)}。本研究で調査したSn-Sb-Ni系はんだとTable 3.3.6に示すはんだ材の n 値と Q 値を比較すると、Sn-5Sb-NiおよびSn-10Sb-Niの n 値はSn-5Sb-1.5Auと近い値を示し、 Q 値はSn-5Sb-0.7CuやSn-5Sb-0.7Ag、Sn-5Sb-1.5Auと近い値を示すことがわかった。このことから、Sn-5Sb- x NiやSn-10Sb- x Ni ($x = 0.05 \sim 0.50$ mass%)はSn-5Sb-0.7Cu、Sn-5Sb-0.7Ag、Sn-5Sb-1.5Auと同様の変形機構であることがわかった。

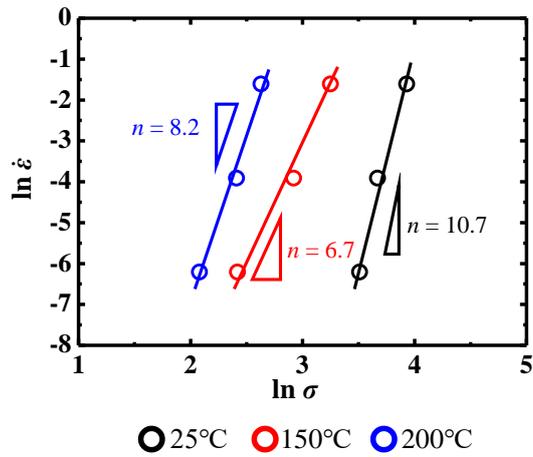


Fig. 3. 3. 19 Relationship between logarithm of strain rate and logarithm of stress in Sn-5Sb.

Table 3. 3. 2 Summary of stress exponent (n) values for Sn-5Sb-Ni and Sn-5Sb-Ni.

Alloy [mass%]	Temperature [°C]	n -value
Sn-5Sb	25	10.7
	150	6.7
	200	8.2
Sn-5Sb-0.05Ni	25	12.6
	150	8.2
	200	8.1
Sn-5Sb-0.10Ni	25	9.3
	150	9.6
	200	9.5
Sn-5Sb-0.25Ni	25	11.2
	150	9.0
	200	9.2
Sn-5Sb-0.50Ni	25	12.4
	150	8.4
	200	7.5

Table 3. 3. 3 Summary of stress exponent (n) values for Sn-10Sb and Sn-10Sb-Ni.

Alloy [mass%]	Temperature [°C]	n -value
Sn-10Sb	25	11.0
	150	12.9
	200	8.8
Sn-10Sb-0.05Ni	25	11.5
	150	12.5
	200	7.0
Sn-10Sb-0.10Ni	25	13.0
	150	9.5
	200	7.0
Sn-10Sb-0.25Ni	25	11.2
	150	9.8
	200	7.6
Sn-10Sb-0.50Ni	25	12.4
	150	8.0
	200	8.2

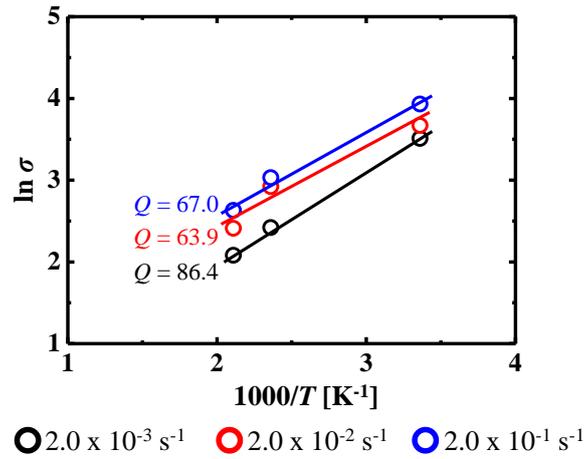


Fig. 3.3.20 Relationship between logarithm of stress and reciprocal of temperature in Sn-5Sb.

Table 3.3.4 Summary of activation energy (Q) values for Sn-5Sb and Sn-5Sb-Ni.

Alloy [mass%]	Temperature [°C]	Strain rate [s ⁻¹]	Q [kJ/mol]
Sn-5Sb	25~200	2×10^{-3}	86.4
		2×10^{-2}	63.9
		2×10^{-1}	67.0
Sn-5Sb-0.05Ni	25~200	2×10^{-3}	95.6
		2×10^{-2}	80.1
		2×10^{-1}	88.0
Sn-5Sb-0.10Ni	25~200	2×10^{-3}	78.5
		2×10^{-2}	77.6
		2×10^{-1}	78.8
Sn-5Sb-0.25Ni	25~200	2×10^{-3}	97.6
		2×10^{-2}	79.7
		2×10^{-1}	87.6
Sn-5Sb-0.50Ni	25~200	2×10^{-3}	109.0
		2×10^{-2}	91.1
		2×10^{-1}	95.4

Table 3. 3. 5 Summary of activation energy (Q) values for Sn-10Sb and Sn-10Sb-Ni.

Alloy [mass%]	Temperature [°C]	Strain rate [s^{-1}]	Q [kJ/mol]
Sn-10Sb	25~200	2×10^{-3}	113.7
		2×10^{-2}	82.9
		2×10^{-1}	96.3
Sn-10Sb-0.05Ni	25~200	2×10^{-3}	94.0
		2×10^{-2}	77.2
		2×10^{-1}	82.9
Sn-10Sb-0.10Ni	25~200	2×10^{-3}	106.0
		2×10^{-2}	81.1
		2×10^{-1}	72.5
Sn-10Sb-0.25Ni	25~200	2×10^{-3}	96.1
		2×10^{-2}	75.7
		2×10^{-1}	77.0
Sn-10Sb-0.50Ni	25~200	2×10^{-3}	100.7
		2×10^{-2}	87.0
		2×10^{-1}	84.0

Table 3. 3. 6 Stress exponent (n) and activation energy (Q) values for Pb free solders.

Alloy	Temperature [°C]	n -value	Q [kJ/mol]	Ref.
Sn-5Sb	25~120	6.8~7.5	89.0	9)
Sn-5Sb-0.7Cu	25~120	3.5~8.0	85.0~90.0	
Sn-5Sb-0.7Ag	25~120	3.8~9.5	63.3~104.0	
Sn-5Sb	23~200	4.7~5.3	41.0~48.4	15)
Sn-5Sb	25~130	4.0~7.0	47.02	16)
Sn-5Sb-3.5Ag	25~130	4.5~7.7	69.45	
Sn-5Sb-1.5Au	25~130	6.4~11.0	127.47	

3.4 まとめ

第3章では、機械的特性に及ぼす Sn-Sb 系はんだにおける Ni 添加量の影響を明らかにするため、引張試験を実施した。具体的には、Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだで作製した微小試験片を用いて、Sb 添加量と Ni 添加量、ひずみ速度、温度を変化させて引張強度、0.1%耐力、破断伸びを調査し、第2章で得られたマイクロ組織との関係性を調査した。さらに、引張試験後の微小試験片の破面観察を行い、破壊メカニズムについて調査した。また、Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの引張変形メカニズムを解明するため、応力指数と活性化エネルギーを算出した。得られた主な結果を以下にまとめる。

(1) Sn-5Sb の引張特性に対するひずみ速度依存性について、0.1%耐力は、試験温度 150°C ではひずみ速度に対する傾向は見られなかったが、25°Cと 200°Cではひずみ速度の上昇に伴って増加した。引張強度は、ひずみ速度の増加に伴って増加した。破断伸びは、依存性は見られなかった。また、温度依存性について、0.1%耐力と引張強度は温度上昇に伴って低下したが、破断伸びは明確な傾向は見られなかった。

引張試験後の破面について、Sn-5Sb は試験温度やひずみ速度に関わらず、延性的なチゼルポイント型破壊であり、破壊部先端は一文字状に絞られた。

引張試験から算出した Sn-5Sb の応力指数 n は 6.7~10.7、活性化エネルギー Q は 63.9~86.4 kJ/mol であり、Sn-5Sb の引張変形は、低応力(低ひずみ速度)側では格子拡散、高応力(高ひずみ速度)側では転位芯拡散に律速した転位上昇による変形機構であると推測された。

(2) Sn-10Sb の引張特性に対するひずみ速度依存性について、0.1%耐力は明確な傾向は見られなかったが、引張強度はひずみ速度の増加に伴って増加した。破断伸びは、試験温度 200°Cではひずみ速度に対する傾向は見られなかったが、25°Cと 150°Cでは、ひずみ速度の上昇に伴って増加した。また、温度依存性について、温度上昇に伴って 0.1%耐力と引張強度は低下し、破断伸びは増加した。

引張試験後の破面について、Sn-10Sb は試験温度やひずみ速度に関わらず、延性的なチゼルポイント型破壊であり、破壊部先端は一文字状に絞られた。

引張試験から算出した Sn-10Sb の n は 8.8~12.9、 Q は 82.9~113.7 kJ/mol であった。これより、Sn-10Sb の引張変形は、格子拡散に律速した転位上昇による変形機構であると推測された。

(3) Sn-5Sb と Sn-10Sb の引張特性の比較について、Sn-Sb 系はんだ中の Sb 量が増加することで SbSn 相が増加および粗大化するため、試験温度 25°Cでは 0.1%耐力と引張強度は Sn-5Sb より Sn-10Sb の方が高く、破断伸びは Sn-10Sb より Sn-5Sb の方が高い傾向にあった。しかしながら、試験温度 150°Cと 200°Cでは、SbSn 相が分解されて β -Sn 相の割合が増加するため、両者の引張特性の差異が小さくなった。

(4) Sn-5Sb-Ni の引張特性に対する Ni 添加量依存性について、試験温度 25°Cでは、Ni 添加量の増加に伴って引張強度と 0.1%耐力は増加し、破断伸びは低下する傾向にあったが、150°Cや 200°Cではこれらに明確な傾向は見られなかった。ひずみ速度依存性について、0.1%耐力は試験温度 150°Cのみがひずみ速度の増加に伴って増加するが、引張強度は試験温度に関わらず増加する傾向にあった。破断伸びは Sn-5Sb-0.5Ni の 150°Cの条件を除いて、ひずみ速度の増加に伴って増加する傾向にあった。また、温度依存性について、温度の上昇に伴って 0.1%耐力と引張強度は低下し、破断伸びは増加する傾向にあった。

引張試験後の破面について、Sn-5Sb-Ni は、試験温度 25°Cでは、Ni 添加量が 0.05 mass%と 0.10 mass%の場合は延性的なチゼルポイント型破壊であり、破壊部先端が一文字状に絞られたが、0.25 mass%と 0.50 mass%の場合は破面には多数のディンプルが観察された。150°Cと 200°Cでは、Ni 添加量に関わらず破壊部先端は一文字状に絞られた。

引張試験から得られた Sn-5Sb-Ni の n は 7.5~12.6、 Q は 77.6~109.0 kJ/mol であり、Ni 添加量による影響は見られなかった。Sn-5Sb-Ni の引張変形は、格子拡散に律速した転位上昇による変形機構であると推測された。

(5) Sn-10Sb-Ni の引張特性に対する Ni 添加量依存性について、0.1%耐力、引張強度、破断伸びへの影響は見られなかった。ひずみ速度依存性について、0.1%耐力および破断伸びは、明確な傾向は見られなかった。引張強度はひずみ速度の増加に伴って増加する傾向にあった。温度依存性について、温度の上昇に伴って 0.1%耐力と引張強度は低下し、破断伸びは増加する傾向を示した。

引張試験後の破面について、Sn-10Sb-Ni は、試験温度 25°Cでは Ni 添加量に関わらず破面に多数のディンプルが観察され、一部の試験片では局所的な粒界破壊が生じていた。また、150°Cと 200°Cではチゼルポイント型破壊であったが、破壊部先端は一文字

字状に絞られるものとディンプルを形成するものの2種類が確認された。

引張試験から得られた Sn-10Sb-Ni の n は 7.0~13.0、 Q は 72.5~106.0 kJ/mol であり、Ni 添加量による影響は見られなかった。Sn-10Sb-Ni の引張変形は、格子拡散に律速した転位上昇による変形機構であると推測された。

(6) Sn-5Sb-Ni と Sn-10Sb-Ni の引張特性の比較について、Sn-Sb 系はんだと同様に、はんだ中の Sb 量が増加することで SbSn 相が増加および粗大化するため、試験温度 25°C では 0.1%耐力と引張強度は Sn-5Sb-Ni より Sn-10Sb-Ni の方が高く、破断伸びは Sn-10Sb-Ni より Sn-5Sb-Ni の方が高い傾向にあった。しかしながら、試験温度 150°C と 200°C では、SbSn 相が分解されて β -Sn 相の割合が増加するため、両者の引張特性の差異が小さくなった。

参考文献

- 1) 高橋邦明, 鳶島真一, 高橋良和, 土井卓也: “「エナジーデバイス」の信頼性入門,” 日刊工業新聞社, pp. 125-139, 2012.
- 2) 坂本善次, 平野尚彦: “車載用パワーエレクトロニクス製品の紐解きと、両面放熱パワーモジュールの実装技術,” 溶接学会誌, Vol. 80, pp. 294-298, 2011.
- 3) 長野恵, 日高昇, 下田将義, 小野眞裕: “Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 鉛フリーはんだの機械的特性と組織の関係,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 8, pp. 495-501, 2005.
- 4) 荻谷義治: “微小はんだ材料の信頼性評価,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 9, pp. 138-142, 2006.
- 5) I. Shohji, T. Osawa, T. Matsuki, Y. Kariya, K. Yasuda, and T. Takemoto: “Effect of Specimen Size and Aging on Tensile Properties of Sn-Ag-Cu Lead-free Solders,” Materials Transactions, Vol. 49, pp. 1175-1179, 2008.
- 6) Y. Toyama, and I. Shohji: “Effect of strain rate on tensile properties of miniature size lead-free alloys,” Proc. of IEMT 2012, IEMT2012-P151, 2012.
- 7) A. Morozumi, H. Hokazono, Y. Nishimura, E. Mochizuki, and Y. Takahashi: “Influence of antimony on reliability of solder joints using Sn-Sb binary alloy for power semiconductor modules,” Transactions of the Japan Institute of Electronics Packaging, Vol. 8, pp. 8-17, 2015.
- 8) A. A. El-Daly, A. Fawzy, A. Z. Mohamad, and A. M. El-Taher: “Microstructural evolution and tensile properties of Sn-5Sb solder alloy containing small amount of Ag and Cu,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, pp. 4754-4582, 2011.
- 9) 日高昇, 渡邊裕彦, 吉葉正行: “Sn-3.5Ag 系と Sn-5Sb 系鉛フリーはんだ合金の高温クリープ挙動,” 高温学会誌, Vol. 36, pp. 47-52, 2010.
- 10) Y. Kariya, T. Niimi, T. Suga, and M. Otsuka: “Isothermal Fatigue Properties of Sn-Ag-Cu Alloy Evaluated by Micro Size Specimen,” Materials Transactions, Vol. 46, pp. 2309-2315, 2005.
- 11) A. A. El-Daly, and A. E. Hammad: “Effects of small addition of Ag and/or Cu on the microstructure and properties of Sn-9Zn lead-free solders,” Material Science and Engineering A, Vol. 527, pp. 5212-5219, 2010.
- 12) A. U. Telang, and T. R. Bieler: “The orientation imaging microscopy of lead-free Sn-Ag Solder joints,” Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 57, pp. 44-49, 2005.
- 13) 寺澤富久長: “金属材料の延性破壊,” 塑性と加工, Vol. 13, pp. 139-148, 1972.

- 14) 大路清嗣, 小倉敬二, 武藤睦治: “焼結銅を用いた延性破壊機構に関する研究,” 日本機械学会論文集, Vol. 40, pp. 2979-2985, 1974.
- 15) M. D. Mathew, H. Yang, S. Movva, and K. L. Murty: “Creep deformation characteristics of Tin and Tin-based electronic solder alloys,” Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 36, pp. 99-105, 2005.
- 16) A. A. El-Daly, Y. Swilem, and A. E. Hammad: “Creep properties of Sn-Sb based lead-free solder alloys,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 471, pp. 98-104, 2009.
- 17) A. A. El-Daly: “Tensile properties of Pb-Sn bearing alloy containing small amount of Sb,” Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 201, pp. 2035-2041, 2004.
- 18) 佐藤琢磨, 苅谷義治, 福井一真, 松岡洋, 矢野雅史: “Bi-Sn 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, pp. 293-299, 2013.
- 19) 辛島誠一: “金属の高温クリープ変形機構に関する研究の現状,” 鉄と鋼, Vol. 65, pp. 98-108, 1979.
- 20) 苅谷義治, 向井稔: “はんだ材料の非線形特性と熱疲労信頼性,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 8, pp. 150-155, 2005.
- 21) 苅谷義治: “微小体積における鉛フリーはんだの力学的特徴,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 11, pp. 368-374, 2008.
- 22) T. Reinikainen, and J. Kivilahti: “Deformation behavior of dilute SnBi (0.5 to 6 at. pct) solid solutions,” Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, pp. 123-132, 1999.
- 23) V. I. Igoshev, and J. I. Kleiman: “Creep phenomena in lead-free solders,” Journal of Electronic Materials, Vol. 29, pp. 244-250, 2000.
- 24) H. G. Song, J. W. Morris, and Jr., F. Hua: “Anomalous creep in Sn-rich solder joints,” Materials Transactions, Vol. 43, pp. 1847-1853, 2002.

第4章 Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだ微小試験片の疲労特性

4.1 緒言

風力発電や太陽光発電といった再生可能エネルギー分野、FCV やインバータエアコンといった省エネルギー分野などにおいて、その根幹を担うパワーエレクトロニクスの技術革新に対する期待が高まっている。このパワーエレクトロニクス技術の中核を担う部品がパワー半導体であり、この部品の小型化、高機能化、高信頼性が著しく進展している^{1,2)}。パワー半導体は絶縁基板上にダイボンディングされるが、接合材には一般にPb-Sn系高温はんだが用いられている。しかしながら、環境への配慮から鉛を含まない鉛フリー接合材の適用が検討されており、中でも、比較的低コストであるはんだ材の研究開発が盛んに行われている。パワーエレクトロニクス機器における車載および産業用途は、必要とされる耐久年数が10年~20年と長期的であるため、高い接合信頼性が得られる高温鉛フリーはんだ材の実用化が期待される^{3,4)}。

本研究では、上記の要求を満たすと考えるSn-Sb系はんだにNiを添加したSn-Sb-Ni系はんだに着目して評価を実施し、第3章では、Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだの引張試験を行い、引張特性に及ぼすNi添加量の影響を明らかにした。本章では、Sn-Sb-Ni系はんだの疲労特性の調査を検討した。一般に、電子デバイスのはんだ接合部は、半導体チップや配線基板などの部材間の熱膨張係数差に起因する熱応力を受け、また、加熱冷却の繰り返し負荷によって熱ひずみが蓄積して、き裂が発生する⁵⁻⁷⁾。さらに、このき裂がはんだ接合部を進展することにより、電気抵抗が上昇して導通不良といった製品故障の原因につながる。はんだ材は降伏応力が低く低サイクル疲労による破壊が生じやすいため、疲労は重要な特性であり^{8,9)}、新規はんだ材を製品に適用するにあたり、そのはんだ材の疲労特性を把握しなければならない。

はんだ材の疲労特性を評価する方法として、電子デバイスと配線基板をはんだで接合した実製品による温度サイクル試験から、疲労寿命を予測することが多い¹⁰⁾。しかしながら、このような評価で求められるはんだ材の疲労寿命は、はんだの形状やサイズ、また、構成部材といった製品仕様によって様々である上、はんだと電極の接合界面に形成される金属間化合物にも影響されるため¹¹⁻¹⁴⁾、一概に予測することは困難である。このため、実際の接合部サイズを模したはんだの微小試験片を用いて、引張圧縮の繰り返し変形による低サイクル疲労試験を行い、はんだ材の疲労特性を評価することが望ましいと考える^{8,15)}。

本研究では、Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだの微小試験片(直径0.5 mm、標点距離2 mm)を用いて、SbおよびNi添加量、温度、非弾性ひずみ範囲を変化させて低サイクル疲労試験を実施して、各温度域での疲労寿命と非弾性ひずみ範囲の関係を調査した。また、疲労試験後の微小試験片の破面観察や断面観察を行い、各条件での破壊メカニズムを推定した。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

本実験では、Table 2.2.1 で示した 10 種類のはんだ材を用いて微小試験片を作製した。微小試験片の作製方法は、第 2 章の「2.2.3 微小試験片作製方法」で述べた通りである。その後、微小試験片を万能試験機の治具に固定するために、微小試験片のつかみ部に真鍮パイプ(長さ 9 mm、内径 1.05 mm、外径 2 mm)を取り付けて、エポキシ樹脂で接着固定した。

4.2.2 疲労試験および破面観察方法

低サイクル疲労試験は、引張試験と同様、微小変位制御万能試験機(鷺宮製作所製 LMH207-10)を用いた。Fig. 4.2.1 に疲労試験の制御波形を示す。ひずみの制御波形は引張と圧縮による対称三角波であり、ひずみ速度を $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ に固定した。Table 4.2.1 に低サイクル疲労試験の条件を示す。表より、試験温度を 25°C、150°C、200°C の 3 条件、全ひずみ範囲($\Delta\epsilon_t$)を 0.4~2.0% の間で試験を実施した。疲労寿命は、最大荷重から 20% 低下したときのサイクル数と定義した。Fig. 4.2.2 に疲労試験における応力・ひずみヒステリシスループの例を示す。このときの非弾性ひずみ範囲($\Delta\epsilon_{in}$)を図のように定義した。疲労試験後、微小試験片の外観および破面を EPMA を用いて観察した。

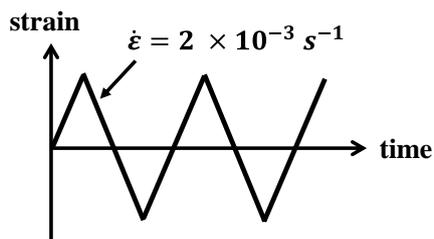


Fig. 4.2.1 Strain profile for low cycle fatigue test.

Table 4.2.1 Fatigue test conditions.

Test temperature [°C]	25, 150, 200
Strain rate [s^{-1}]	2×10^{-3}
Total strain range, $\Delta\epsilon_t$ [%]	0.4 ~ 2.0

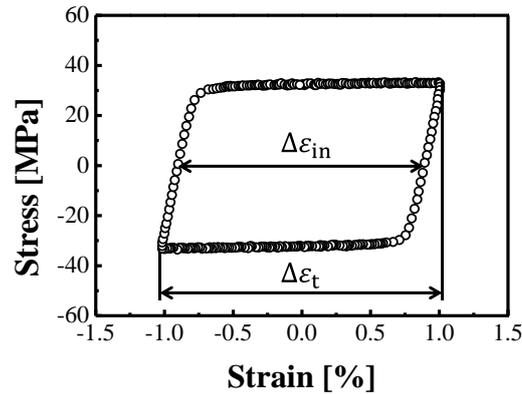


Fig. 4. 2. 2 Example of stress-strain hysteresis loop at tenth cycles in fatigue test ($\Delta\epsilon_t= 2.0\%$).

4. 2. 3 断面観察方法

疲労試験後の微小試験片について、き裂近傍の組織や結晶粒の状態を確認するため、断面観察を実施した。Sn-5Sb、Sn-10Sb、Sn-5Sb-xNi、Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05、0.50 \text{ mass\%}$) について、Table 4. 2. 2 に示す条件で、最大荷重から 20% 低下するまで疲労試験を実施した。その後、これら試験片を、エポキシ樹脂に埋め込んで #300~#4000 の研磨紙と直径 $1 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末で断面研磨した。さらに、日立ハイテクノロジーズ製イオンミリング装置 IM4000 を用いて、Table 2. 2. 2 に示した条件で Ar イオンビームによるフラットミリング処理を行った。試料作製後、FE-SEM と EBSD 装置を用いて Sn の IPF map と結晶粒界構造像を描き、き裂近傍の組織を観察した。測定では、微小試験片標点部の長手方向と RD を一致させた。

Table 4. 2. 2 Conditions of additional fatigue test.

Test temperature [$^{\circ}\text{C}$]	25, 200
Strain rate [s^{-1}]	2×10^{-3}
Total strain range, $\Delta\epsilon_t$ [%]	1.0

4.3 実験結果および考察

4.3.1 Sn-Sb 系はんだの疲労特性

非弾性変形が支配的な低サイクル疲労では、非弾性ひずみはその材料の寿命に大きく影響することが知られている。はんだ材の非弾性ひずみ振幅と疲労寿命の関係は、一般に Manson-Coffin 則に従うことがわかっており、以下の式で表される¹⁶⁻¹⁸⁾。

$$\theta = \Delta\varepsilon_{in} \cdot N_f^\alpha \quad \cdots(4.1)$$

θ : 疲労延性係数、 $\Delta\varepsilon_{in}$: 非弾性ひずみ範囲、
 N_f : 疲労寿命 (疲労サイクル数)、 α : 疲労延性指数

式(4.1)を変形することにより、式(4.2)が導出される。

$$\ln(\Delta\varepsilon_{in}) = -\alpha \ln(N_f) + \ln(\theta) \quad \cdots(4.2)$$

これより、非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係を両対数グラフで表した際の一次関数の傾きを求めることで、疲労延性指数 α 値を算出することができる。ここで、優れた疲労特性を得るためには、低 α 値が要求される¹⁹⁾。

Fig. 4.3.1 に微小試験片による Sn-5Sb と Sn-10Sb の非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係を示す。図より、両はんだ材ともに非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係は Manson-Coffin 則に従うことがわかった。また、Sn-Sb 系はんだは疲労寿命に対する温度の影響はほとんど認められず、温度上昇に伴う特性変化は見られない。一般に、鉛フリーはんだ合金の疲労寿命は温度の上昇によって低下する傾向を示すが²⁰⁻²²⁾、Sn-Sb 系はんだはそのような傾向を示さず、25°C~200°Cの範囲において、優れた疲労特性を持つことが明らかとなった。このため本研究では、Sn-5Sb および Sn-10Sb は試験温度に関わらずそれぞれ一本の回帰直線から傾き(α 値)を算出した。Sn-5Sb と Sn-10Sb の回帰直線の決定係数 R^2 は、両者ともに 0.74 であり、強い相関をもつことを確認した。Sn-5Sb と Sn-10Sb の α 値を比較すると、それぞれ 0.44 と 0.45 であり、大きな差は見られなかった。しかしながら、Sn-10Sb は Sn-5Sb より非弾性ひずみ範囲に対する疲労寿命が高い傾向を示すことから、疲労特性は Sn-10Sb の方が優れていることがわかった。

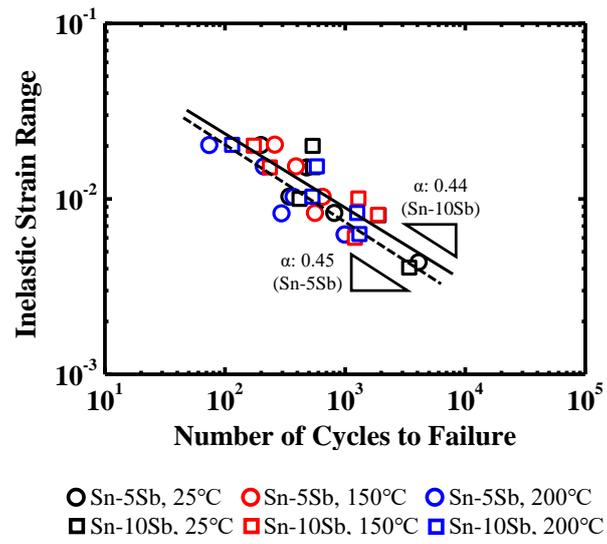


Fig. 4. 3. 1 Low cycle fatigue properties of Sn-5Sb and Sn-10Sb.

4.3.2 Sn-Sb-Ni 系はんだの疲労特性

Fig. 4.3.2 に微小試験片による Sn-5Sb-xNi (x = 0.05、0.10、0.25、0.50 mass%) の各試験温度(25°C、150°C、200°C)における非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係を示す。ここで、比較のために Sn-5Sb の結果をグラフに示した。また、グラフ内の数値は疲労延性指数 α 値を示す。図から、Sn-5Sb-Ni においても試験温度に関わらず非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係は Manson-Coffin 則に従った。Fig. 4.3.2 (a) より、試験温度 25°C における Sn-5Sb-Ni の α 値は 0.23~0.26 であり、Sn-5Sb の 0.45 より小さい。Fig. 4.3.2 (b) より、試験温度 150°C における Sn-5Sb-Ni の α 値は 0.31~0.54 であり、温度が上昇すると α 値が増加する傾向を示した。Fig. 4.3.2 (c) より、試験温度 200°C における Sn-5Sb-Ni の α 値は 0.24~0.47 であった。Ni 添加量間で比較すると、試験温度 25°C では、Ni 添加量が 0.05 mass% より 0.10~0.50 mass% の方が非弾性ひずみ範囲に対する疲労寿命が高いことがわかった。また、高温(150°C、200°C)では、Ni 添加量が 0.05 mass% と 0.10 mass% では低い α 値を維持する一方、0.25 mass% と 0.50 mass% では α 値が増加する傾向が見られた。

Fig. 4.3.3 に微小試験片による Sn-10Sb-xNi (x = 0.05、0.10、0.25、0.50 mass%) の各試験温度(25°C、150°C、200°C)における非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係を示す。ここで、比較のために Sn-10Sb の結果をグラフに示した。図から、Sn-10Sb-Ni も Sn-5Sb-Ni と同様に、非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係は Manson-Coffin 則に従った。Fig. 4.3.3 (a) より、試験温度 25°C における Sn-10Sb-Ni の α 値は、0.22~0.49 であり、Sn-10Sb より小さいかほぼ同等であることがわかった。Fig. 4.3.3 (b) より、試験温度 150°C においては、Ni 添加量 0.05~0.25 mass% では 0.38~0.48 であり、Sn-10Sb と同等であるが、0.50 mass% では 0.69 であり、Ni 添加量が多いと増加する傾向を示した。Fig. 4.3.3 (c) より、試験温度 200°C においては、Ni 添加量 0.05~0.25 mass% では 0.34~0.48、0.50 mass% では 0.56 であり、150°C と同様の傾向を示した。これより、Sn-10Sb-Ni は、Ni 添加量が 0.05~0.25 mass% では高温環境下でも低い α 値を維持するが、0.50 mass% では α 値が増加することがわかった。また、Sn-5Sb-Ni と Sn-10Sb-Ni の疲労特性を比較したが、両者間に顕著な傾向は見られなかった。

Fig. 4.3.4 に非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係模式図を示す。図より、2 直線の交点($\Delta\varepsilon_{in}'$ と N_f')について、下記の式が成り立つ。

$$\theta_1 = \Delta\varepsilon_{in}' \cdot N_f'^{\alpha_1} \quad \cdots(4.3)$$

$$\theta_2 = \Delta\varepsilon_{in}' \cdot N_f'^{\alpha_2} \quad \cdots(4.4)$$

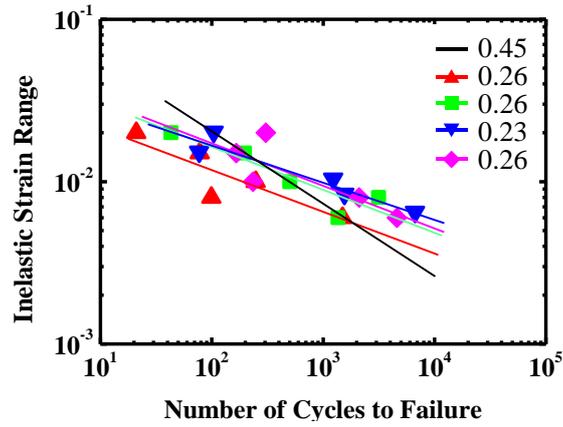
式(4.3)と式(4.4)から、式(4.5)が導出される。

$$N_f' = \left(\frac{\theta_2}{\theta_1}\right)^{\frac{1}{\alpha_2 - \alpha_1}} \quad \cdots(4.5)$$

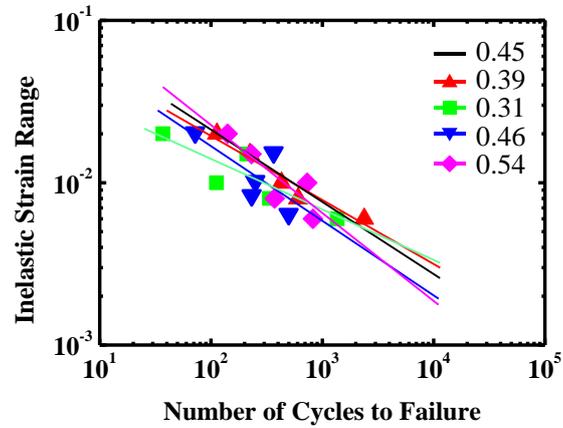
これより、本研究で対象とする Sn-Sb-Ni 系はんだは、この疲労寿命 N_f' を軸として、Ni 添加量によって直線の傾きが変化すると考える。これに基づき、Ni 添加量が異なる 2 種類の Sn-Sb-Ni 系はんだの N_f' をそれぞれ算出して、試験温度 25°C と 200°C における Sn-5Sb-Ni および Sn-10Sb-Ni の平均 N_f' を求めた。なお、2 種類のはんだ材の α 値が同じ場合は平均値算出から除外した。評価の結果、Sn-5Sb-Ni は、試験温度 25°C では $N_f'=616$ cycles、200°C では $N_f'=304$ cycles、また、Sn-10Sb-Ni は、25°C では $N_f'=813$ cycles、200°C では $N_f'=751$ cycles であった。これより、得られた N_f' の軸より左側(低疲労寿命側)の領域では α 値が高いはんだ材の方が非弾性ひずみ振幅に対する疲労寿命が優れ、また、右側(高疲労寿命側)の領域では α 値が低い方が非弾性ひずみ振幅に対する疲労寿命が優れる。このように、 N_f' を境にして要求される α 値が異なるため注意する必要がある。

Fig. 4.3.5 に Sn-Sb-Ni 系はんだにおける疲労延性係数の対数と疲労延性指数の関係を示す。本グラフは、試験温度 25°C~200°C において、Ni を 0.05~0.50 mass% 添加した Sn-5Sb-Ni および Sn-10Sb-Ni の疲労試験の結果を全て表示させている。これより、はんだ材や試験温度に関わらず、疲労延性係数の対数と疲労延性指数に関係は一次関数で表わせることが明らかとなった。

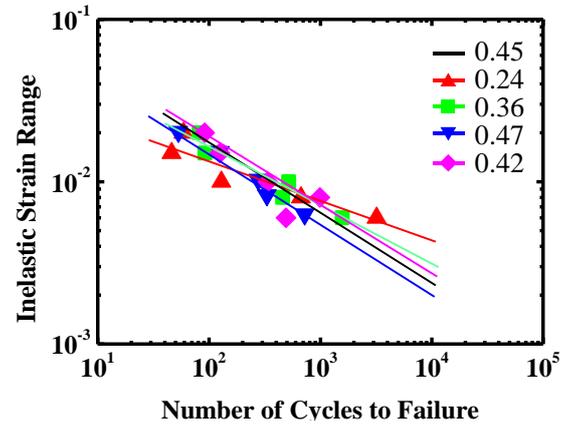
以上より、Sn-Sb 系はんだに Ni を添加することによって、常温(25°C)での疲労延性指数 α 値が低下し疲労特性が向上することがわかった。また、高温(150°C~200°C)においては、Sn-5Sb-Ni は、Ni 添加量が 0.05~0.10 mass% では低い α 値を維持し、0.25~0.50 mass% では α 値が増加する傾向を示した。一方、Sn-10Sb-Ni は 0.05~0.25 mass% では低い α 値を維持するが、0.50 mass% では α 値が増加する傾向を示した。これらの結果を踏まえて、温度 25°C~200°C の範囲において、Sn-5Sb に 0.05~0.10 mass% Ni 添加することで Sn-5Sb より優れた疲労特性が得られ、また、Sn-10Sb に 0.05~0.25 mass% Ni 添加することで Sn-10Sb と同等以上の疲労特性を得られることが明らかとなった。Sn-Sb-Ni 系はんだの α 値の変動要因に関する考察は、4.3.4 節および 4.3.5 節で説明する。



(a) 25°C



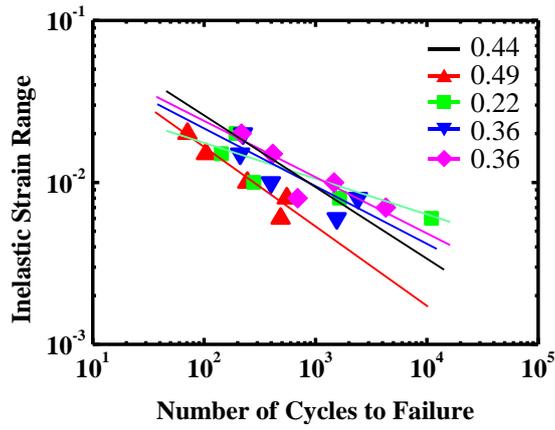
(b) 150°C



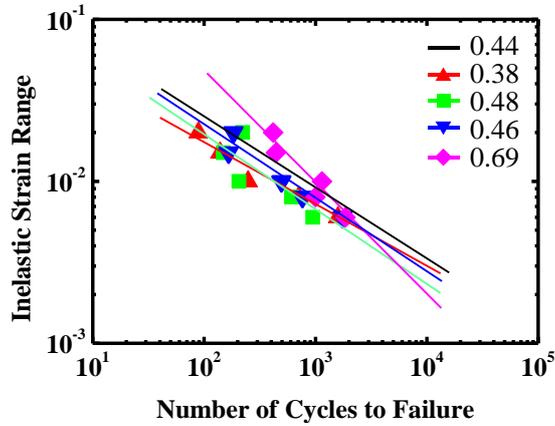
(c) 200°C



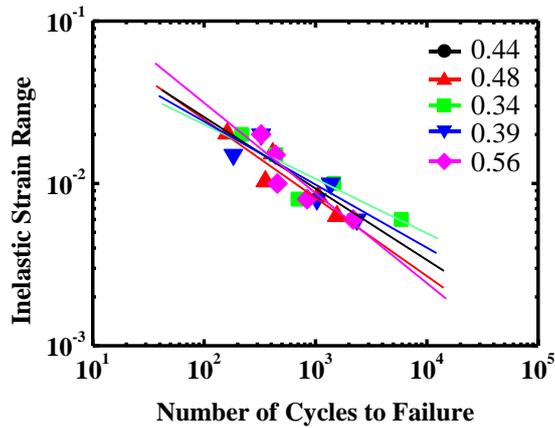
Fig. 4. 3. 2 Comparison of low cycle fatigue properties of Sn-5Sb and Sn-5Sb-xNi (x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50 mass%).



(a) 25°C



(b) 150°C



(c) 200°C



Fig. 4. 3. 3 Comparison of low cycle fatigue properties of Sn-10Sb and Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$ mass%).

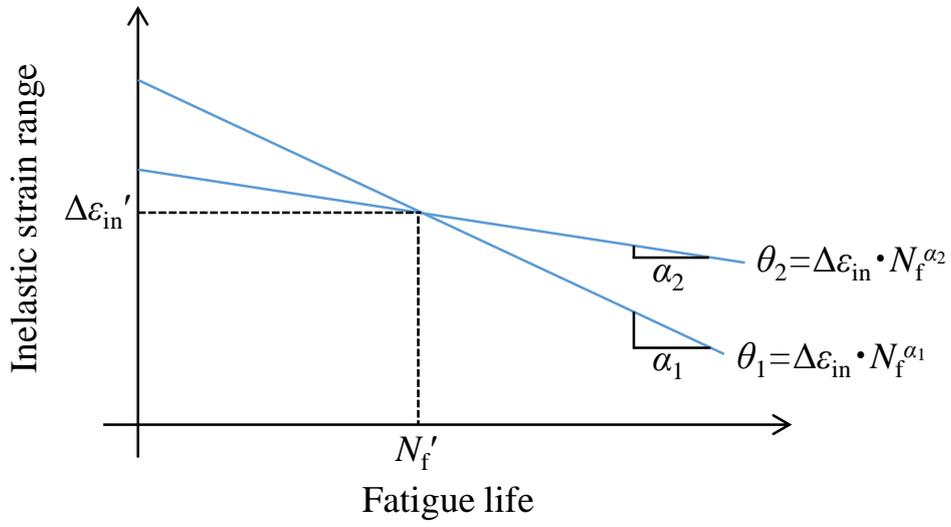


Fig. 4. 3. 4 Relationship between inelastic strain range and fatigue life.

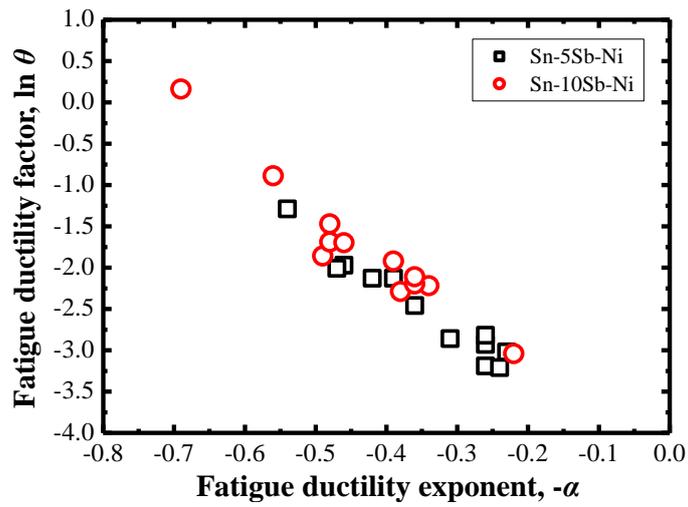


Fig. 4. 3. 5 Relationship between fatigue ductility exponent and logarithm of fatigue ductility factor.

4.3.3 Sn-Sb 系はんだの破断モード

Fig. 4.3.6に各試験温度(25°C、150°C、200°C)における Sn-5Sb の全ひずみ範囲 $\Delta\epsilon_t = 0.8\%$ および 2.0% で実施した疲労試験後の微小試験片側面および破面の観察結果を示す。側面観察より、Sn-5Sb は試験温度 25°C では $\Delta\epsilon_t$ に関わらず、破面が一様に引張圧縮軸 45° 方向に形成される傾向にあるが、高温(150°C、200°C)では、一部の試験片で破面が複雑な形状であることを確認した(例えば、試験温度 150°C、 $\Delta\epsilon_t = 0.8\%$ の条件)。これは、4.3.5 項で後述するが、高温環境下では再結晶組織が形成され、再結晶粒の境界に沿ってき裂が進展するためと考える。また、全ての条件で試験片に規則的な縞模様(ストライエーション)が観察された。

Fig. 4.3.7 に試験温度 150°C、 $\Delta\epsilon_t = 0.8\%$ および 200°C、 $\Delta\epsilon_t = 0.8\%$ の破面の拡大図を示す。これら試験片の破面には細かいき裂が確認された。この細かいき裂は、4.3.5 項で後述するが、繰返し変形で生じる連続動的再結晶によって生成した微細な結晶粒の粒界に沿って進展することで生成される。

Fig. 4.3.8 に各試験温度(25°C、150°C、200°C)における Sn-10Sb の $\Delta\epsilon_t = 0.8\%$ および 2.0% で実施した疲労試験後の微小試験片側面および破面の観察結果を示す。側面観察より、破面の形成方向が多様であることを確認した。さらに、破面観察より、破面の凹凸が Sn-5Sb と比較して大きい傾向にあることが確認された。Table 4.3.1 にレーザ顕微鏡で測定した試験温度 25°C と 150°C における Sn-5Sb と Sn-10Sb の破面の表面粗さ(最大高さ R_z)の測定結果を示す。表に示す値は、線分析による破面内 20 領域の表面粗さを測定したときの平均である。これより、Sn-10Sb の破面の最大高さ R_z は Sn-5Sb より大きいことがわかった。

Fig. 4.3.9 に疲労試験後の Sn-10Sb 微小試験片の断面の光学顕微鏡像を示す。図に示す微小試験片の疲労試験の条件は、試験温度 25°C、 $\Delta\epsilon_t = 0.8\%$ である。光学顕微鏡像より、破面近傍に粗大な SbSn 相が複数存在することが確認された。ここで、SbSn 相の Berkovich 硬さ (約 1200 BHV) は β -Sn (約 300 BHV) より約 4 倍高いことが報告されている²³⁾。したがって、Sn-Sb 系はんだに生じたき裂は SbSn 相を破壊せずにその外周部を通過して進展すると見られる。すなわち、粗大な SbSn 相が分散する Sn-10Sb はんだは、低サイクル疲労によって生じるき裂の進展方向を複雑化し、破面の凹凸を大きくすると考えられる。以上より、Sn-10Sb は、はんだ中の粗大な SbSn 相がき裂の進展を遅らせるため、疲労特性が向上することが明らかとなった。

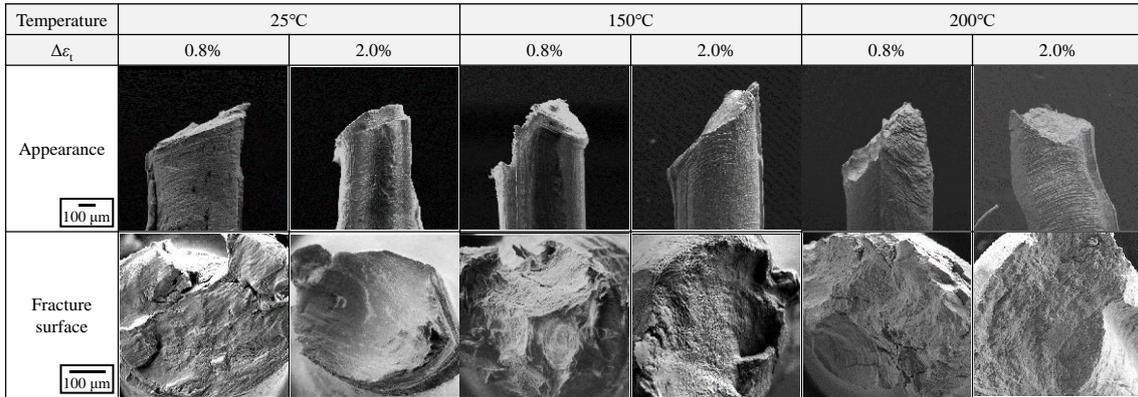


Fig. 4. 3. 6 Secondary electron images of fracture specimens after low cycle fatigue test of Sn-5Sb.

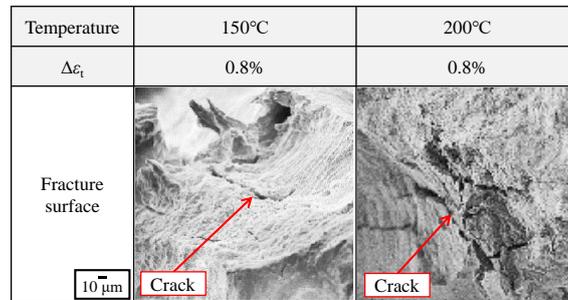


Fig. 4. 3. 7 Magnified images of fracture surfaces after low cycle fatigue test of Sn-5Sb.

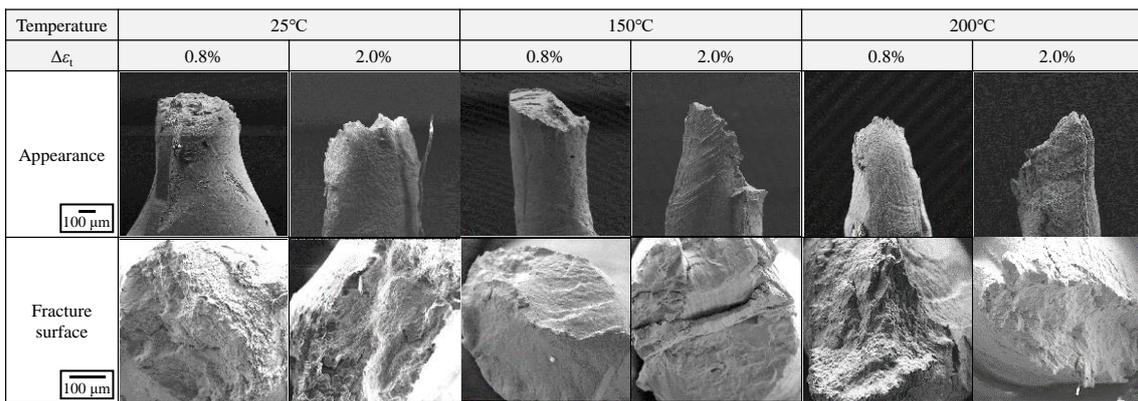


Fig. 4. 3. 8 Secondary electron images of fracture specimens after low cycle fatigue test of Sn-10Sb.

Table 4. 3. 1 Maximum height, R_z investigated in fracture surfaces.

Solder type	Sn-5Sb				Sn-10Sb			
	25		150		25		150	
$\Delta\varepsilon_t$ (%)	0.8	2.0	0.8	2.0	0.8	2.0	0.8	2.0
R_z (μm)	26.5	33.5	93.5	48.4	105.2	125.6	162.6	102.9

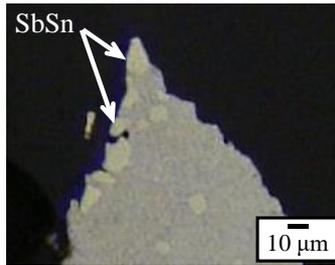


Fig. 4. 3. 9 Optical image of cross-sectional microstructure of fractured specimen after low cycle fatigue test of Sn-10Sb (The fatigue test conditions: 25°C, $\Delta\varepsilon_t = 2.0\%$).

4.3.4 Sn-Sb-Ni 系はんだの破断モード

Figs. 4.3.10 および 4.3.11 に各試験温度(25°C、150°C、200°C)における Sn-5Sb-xNi (x=0.05、0.50 mass%)の全ひずみ範囲 0.8%および 2.0% で実施した疲労試験後の微小試験片側面および破面の Secondary electron (SE：二次電子)像観察結果を示す。図より、試験温度 25°Cでは、Ni 添加量や非弾性ひずみ範囲に関わらず、破面が引張圧縮軸 45°方向に形成される傾向を示すが、試験温度 150°Cや 200°Cといった高温環境下では、一部試験片の破面が複雑な形状であることが確認された。破面が複雑形状である要因について、Fig. 3.3.4 に示した Sn-5Sb-Ni 系の計算状態図より、高温域では SbSn 相は分解されるが NiSb 相は存在しており、また、4.3.5 項で後述するが、NiSb 相が粗大化するため、き裂がその外周部を進展することで複雑化されると推測する。また、いずれの条件においても、破面に細かいき裂が認められた。これは、疲労試験による繰返し変形によって細かい再結晶粒が形成され、き裂が再結晶粒の粒界に沿って進展するからである。

Figs. 4.3.12 および 4.3.13 に各試験温度(25°C、150°C、200°C)における Sn-10Sb-xNi (x=0.05、0.50 mass%)の全ひずみ範囲 0.8%および 2.0% で実施した疲労試験後の微小試験片側面および破面の観察結果を示す。図より、試験温度 25°Cでは、Sn-5Sb-Ni と同様に、Ni 添加量や非弾性ひずみ範囲に関わらず、破面が引張圧縮軸 45°方向に形成される傾向にあるが、試験温度 150°Cや 200°Cといった高温では、一部試験片の破面は複雑な形状であることを確認した。破面が複雑な形状である要因は、上述の Sn-5Sb-Ni と同様に、高温環境下では NiSb 相が粗大化するため、き裂の進展経路が複雑化されると推測する。また、第 2 章で述べた通り、Sn-10Sb-Ni の微小試験片は複数の結晶粒で構成されていることから、粒界破壊も同時に起きていると推測する。また、いずれの条件においても、破面に細かいき裂が認められた。これは、繰返し変形によって生じた微細な再結晶粒の粒界に沿ってき裂が生じるからである。

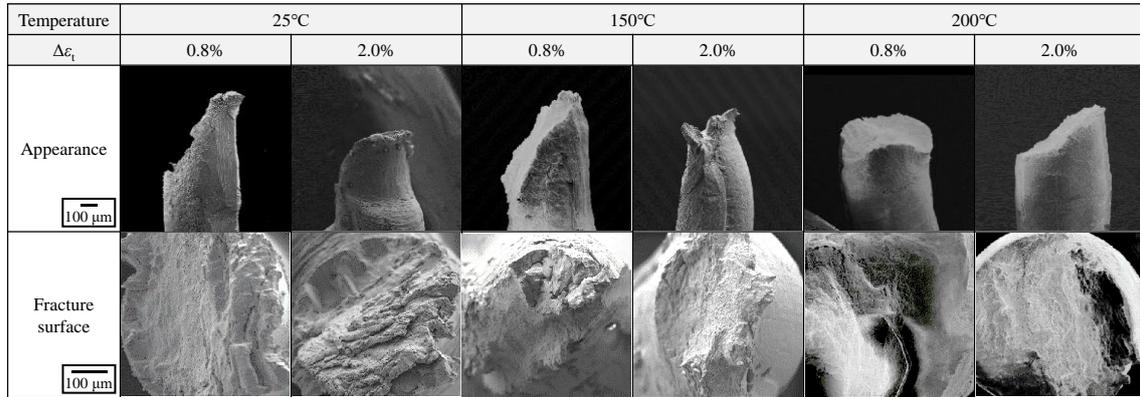


Fig. 4. 3. 10 Secondary electron images of fracture specimens after low cycle fatigue test of Sn-5Sb-0.05Ni.

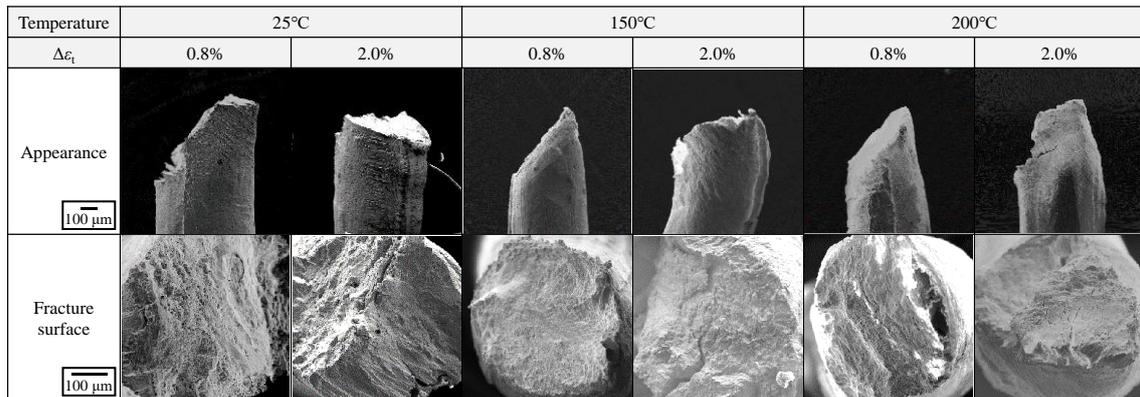


Fig. 4. 3. 11 Secondary electron images of fracture specimens after low cycle fatigue test of Sn-5Sb-0.50Ni.

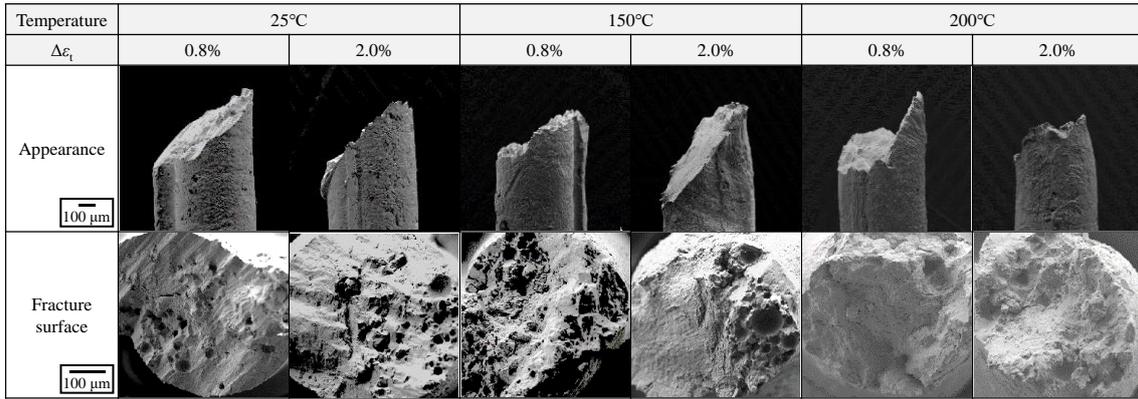


Fig. 4. 3. 12 Secondary electron images of fracture specimens after low cycle fatigue test of Sn-10Sb-0.05Ni.

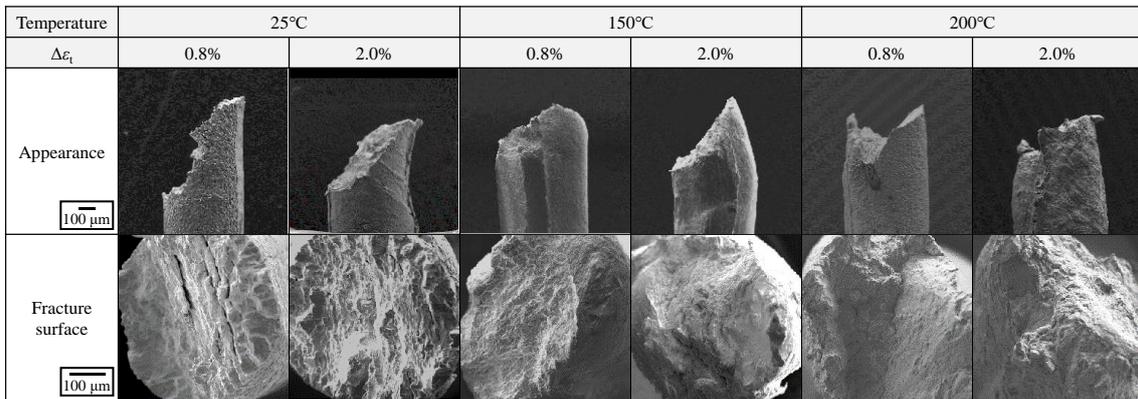


Fig. 4. 3. 13 Secondary electron images of fracture specimens after low cycle fatigue test of Sn-10Sb-0.50Ni.

4.3.5 疲労試験後の試験片断面観察結果

Fig. 4.3.14 に Sn-5Sb、Sn-10Sb、Sn-5Sb-xNi、Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05$ 、 0.50 mass%) はんだにおける疲労試験で最大荷重から 20% 低下した後の微小試験片の断面組織の SE 像観察結果を示す。図の(a)は試験温度 25°C、(b)は 200°C で疲労試験を実施したときの結果である。図中の丸枠は、き裂発生箇所を指し示し、また、各像の下の数値は試験終了時のサイクル数を示す。これより、全てのはんだ材において、き裂が試験片の外側から内部へと進展することがわかる。

Fig. 4.3.15 に Fig. 4.3.14 の SE 像に対応した各はんだ材の疲労試験後の微小試験片標点部の長手方向の断面に対する EBSD 分析により得られた Sn の IPF maps を示す。また、Fig. 4.3.16 に Fig. 4.3.14 の SE 像に対応した各はんだ材の結晶粒界構造像を示す。ここで、方位差が 5° ~ 15° の小傾角粒界を赤色の線、 15° ~ 90° の大傾角粒界を黒色の線で表している。一般に、金属の高温下(絶対温度で表した融点の約 0.5 倍以上の温度)における繰返し変形では、交差すべりによる回復が起きるため、連続動的再結晶と呼ばれる組織変化が生じることが知られている^{24,25)}。連続動的再結晶による組織変化は、負荷によってき裂先端で形成された転位が再配列を起こして小傾角粒界が形成され、さらに、その小傾角粒界が繰返し変形することによって大傾角粒界が形成される²⁵⁾。今回評価した Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの固相線温度と液相線温度は、第 2 章で述べた通り、それぞれ 511.5~517.4 K (238.5~244.4°C) と 514.5~520.3 K (241.5~247.3°C) であり、298K (25°C) の相対温度は約 0.58 であるため、常温でも連続動的再結晶が生じうる。

試験温度 25°C について、Sn-5Sb および Sn-5Sb-0.05Ni では、Fig. 4.3.15 の IPF maps より、き裂発生領域で微細な結晶粒が存在することが確認された。第 2 章で示した微小試験片の EBSD 解析より、疲労試験前の微小試験片は Sn-5Sb と Sn-5Sb-Ni は単結晶で構成されていることから、微細な結晶粒は連続動的再結晶によって新たに生成されたと見られる。また、Fig. 4.3.16 の結晶粒界構造像より、き裂近傍では小傾角粒界と大傾角粒界が確認された。このことから、Sn-5Sb と Sn-5Sb-0.05Ni は連続動的再結晶によって生成した大傾角粒界内をき裂が進展すると考える。Sn-10Sb と Sn-10Sb-0.05Ni では、IPF maps より微細な結晶粒はほとんど確認されなかったが、結晶粒界構造像より、き裂近傍で小傾角粒界および大傾角粒界が確認されることから、上記と同様の現象が起きると見られる。一方、Ni 添加量が多い Sn-5Sb-0.50Ni と Sn-10Sb-0.50Ni では、き裂近傍に小傾角粒界のみが確認されることから、動的回復によって生成した小傾角粒界内をき裂が進展すると考える。一般に、き裂は小傾角粒界よりも整合性の低い大傾角粒界を進

展し易いことが報告されている²⁶⁾。すなわち、25°Cにおいて Ni 添加量の多い Sn-5Sb-0.50Ni および Sn-10Sb-0.50Ni の疲労寿命が高い要因は、他のはんだ材とは異なり、き裂が進展し易い大傾角粒界ではなく小傾角粒界内をき裂が進展するからである。

次に、試験温度 200°C について、IPF maps より、全てのはんだ材においてき裂発生領域に関わらず、試験片全体で複数の結晶粒が存在することを確認した。これより、高温環境下では疲労試験によって生じる連続動的再結晶とは別に β -Sn 相の再結晶および成長が起きると考える。Sn-5Sb と Sn-10Sb は、この再結晶粒の粒界に沿ってき裂が進展しており、25°C の時とはき裂生成挙動が異なることがわかった。しかしながら、4.3.1 項より、Sn-Sb 系はんだは試験温度による疲労寿命の差は見られなかったことから、今回評価した条件下では、常温での連続動的再結晶によって生成した大傾角粒界内のき裂進展と、高温での再結晶後の粒界のき裂進展の発生タイミングは同じであると推測する。一方、Ni を添加した Sn-5Sb-0.05Ni と Sn-5Sb-0.50Ni、Sn-10Sb-0.05Ni、Sn-10Sb-0.50Ni は、結晶粒界構造像より、Ni 添加量に関わらず、き裂近傍で小傾角粒界と大傾角粒界が確認された。このことから、Sn-Sb-Ni 系はんだは連続動的再結晶によって生成した大傾角粒界内をき裂が進展すると考える。ここで、4.3.2 項より、高温環境下では Ni 添加量が少ないはんだ材の方が疲労特性に優れることを明らかにしたが、上記の通り、き裂生成挙動に相違が見られなかったため、はんだのミクロ組織を観察した。

Fig. 4.3.17 に Sn-5Sb-xNi、Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05, 0.50 \text{ mass\%}$) はんだの各試験温度 (25°C、200°C) におけるき裂発生時の微小試験片断面組織の光学顕微鏡像を示す。ここで、図中の矢印は NiSb 相を指し、数値は試験終了時のサイクル数を示す。図から、Sn-5Sb-Ni と Sn-10Sb-Ni とともに Ni 添加量に関わらず、試験温度 200°C の方が 25°C より NiSb 相のサイズが大きいことが確認された。これより、高温環境下で試験を実施すると、NiSb 相が粗大化することがわかった。合金元素が添加された金属において、金属中に微細な粒子が分散する場合は、ピン止め効果が働いて、転位の運動を抑制し再結晶の進行を遅らせることが知られている (Zener-drag 効果)²⁷⁻²⁹⁾。すなわち、Sn-Sb-Ni 系はんだにおいて、Ni 添加量が微量の場合は、試験温度に関わらず微細な NiSb 相が存在するため、転位のピン止め効果が働いて連続動的再結晶が抑制され、高温環境下でも優れた疲労特性が得られると考える。一方、Ni 添加量が多量の場合は、常温では微細な NiSb 相が存在するために良好な疲労特性が得られるが、高温では NiSb 相が凝集粗大化し、転位のピン止め効果が低下して、さらに NiSb 相周辺部で変形が生じて連続動的再結晶が促進されるため、疲労寿命が低下すると考える。ここで、転位のピン止め効果に関して、Sn-

Sb-Ni 系はんだにおける転位の移動に必要とする応力の算出を試みた。Orowan 機構より、すべり面上に分散粒子が一定間隔で存在する場合、転位を一定速度で動かすのに必要な応力は下記の式で示される。

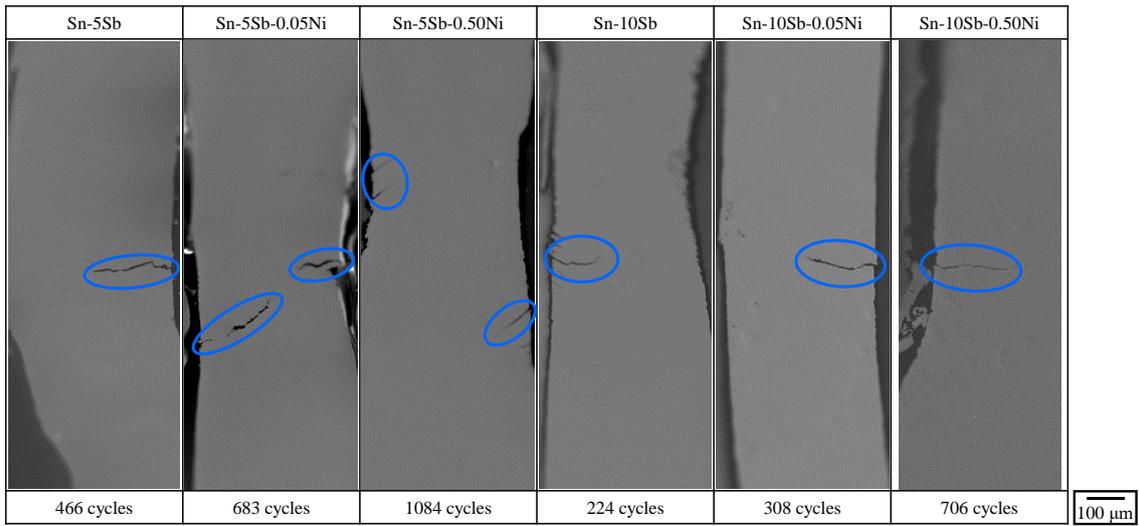
$$\tau = Gb/l \quad \cdots(4.3)$$

τ : Orowan 応力、 G : 母材の剛性率、 b : バーガースベクトル、 l : 分散粒子間隔

すなわち、分散粒子間隔が狭いほど、転位の移動に必要とする応力は増大する。本研究では(4.3)式に基づき、Sn-Sb 系はんだを基材として、Ni を添加したときに析出する NiSb 相の Orowan 応力に対する影響を調査した。

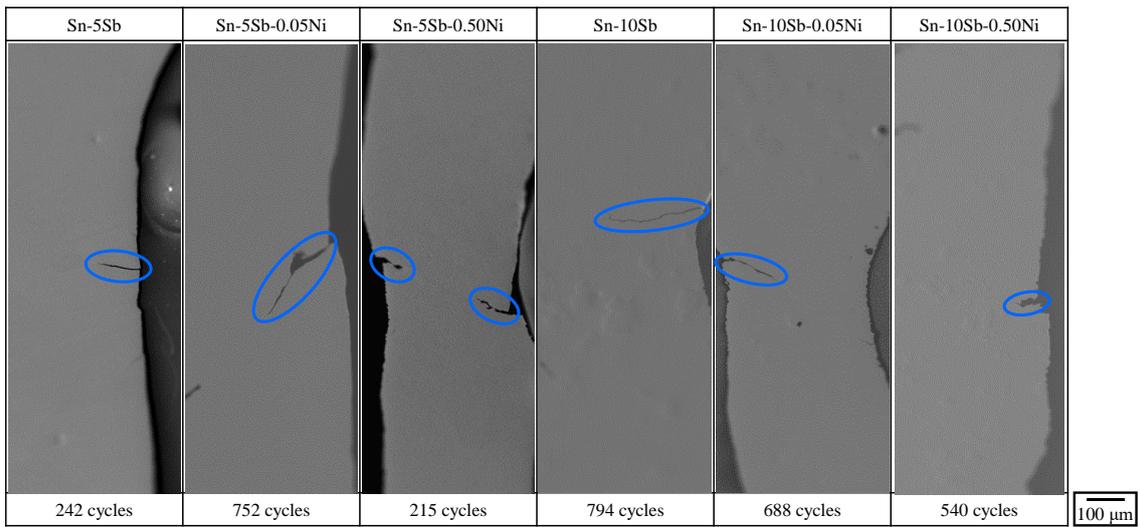
Table 4.3.2 に Sn-Sb-Ni 系はんだの各温度における NiSb 相の平均粒子間隔と NiSb 相の影響による Orowan 応力値を示す。ここで、NiSb 相の平均粒子間隔は、Fig. 4.3.17 の光学顕微鏡像を用いて、画像処理ソフトウェア ImageJ(開発元：アメリカ国立衛生研究所)の画像処理によって算出した。また、Orowan 応力の算出には、3.3 節で示した Sn-5Sb と Sn-10Sb の引張試験結果から得た縦弾性係数と Sn-Sb 系はんだのポアソン比 $\nu = 0.36^{30)}$ から算出した剛性率 G (Sn-5Sb : 10.3 GPa (25°C) および 2.0 GPa (200°C)、Sn-10Sb : 10.0 GPa (25°C) および 1.6 GPa (200°C)) と、 β -Sn のバーガースベクトル値 $b = 3.175 \times 10^{-10} \text{ m}^{31)}$ を用いた。表より、試験温度 200°C における Ni 添加量 0.50 mass% の Sn-Sb-Ni 系はんだは、NiSb 相が凝集粗大化して平均粒子間隔が広くなるため、Ni 添加量 0.05 mass% と比較して Orowan 応力値が小さい。このことから、Ni 添加量が多い Sn-Sb-Ni 系はんだは、高温環境下において転位の移動が容易であることがわかる。

以上より、試験温度 25°C では、Sn-5Sb、Sn-5Sb-0.05Ni、Sn-10Sb、Sn-10Sb-0.05Ni は動的回復によって生成した大傾角粒界内をき裂が進展し、Ni 添加量が多い Sn-5Sb-0.50Ni や Sn-10Sb-0.50Ni では小傾角粒界内をき裂が進展する。試験温度 200°C では、Sn-5Sb と Sn-10Sb では再結晶粒の結晶粒界に沿ってき裂が進展し、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだは、大傾角粒界内をき裂が進展する。また、Ni 添加量が少ない Sn-Sb-Ni 系はんだでは、試験温度 25°C ~ 200°C の範囲では微細な NiSb 相が存在するため、転位のピン止め効果が働いて優れた疲労特性が得られる。一方、Ni 添加量が多い Sn-Sb-Ni 系はんだは、高温環境下では NiSb 相の凝集粗大化に伴い、ピン止め効果が低下し、さらに NiSb 相周辺部で変形が生じて連続動的再結晶が促進されることにより疲労寿命が低下する。



100 μm

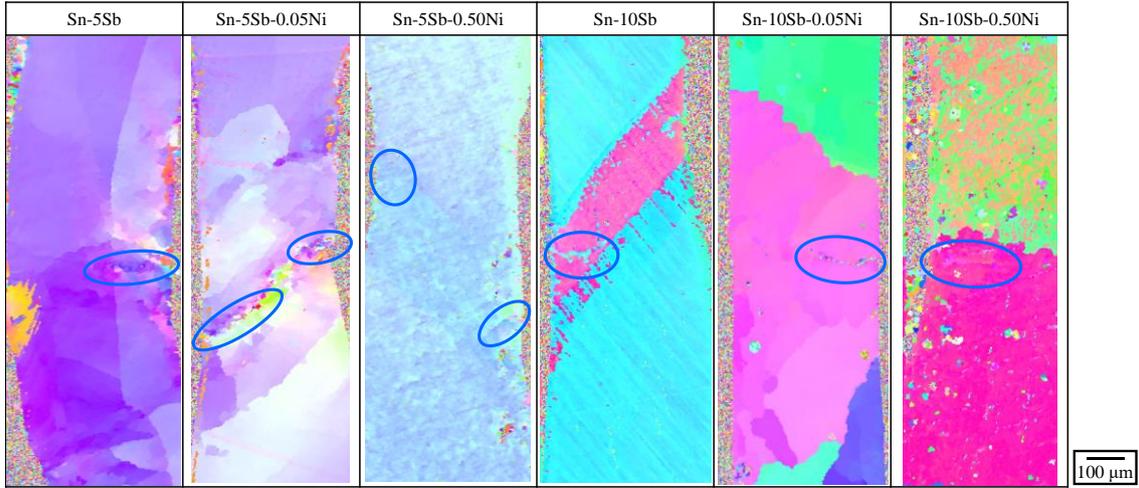
(a) 25°C



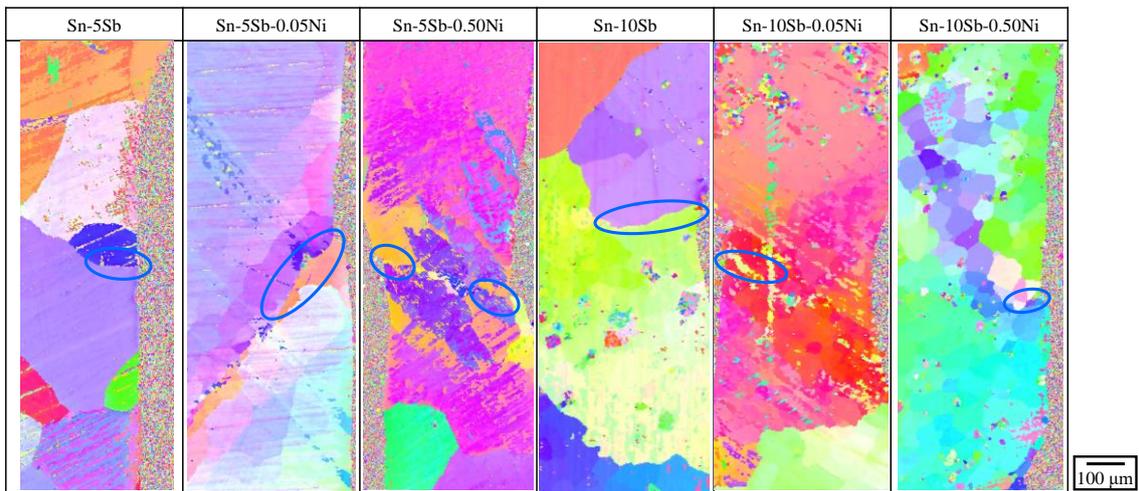
100 μm

(b) 200°C

Fig. 4. 3. 14 Secondary electron images of Sn-Sb and Sn-Sb-Ni miniature size specimens after low cycle fatigue test.

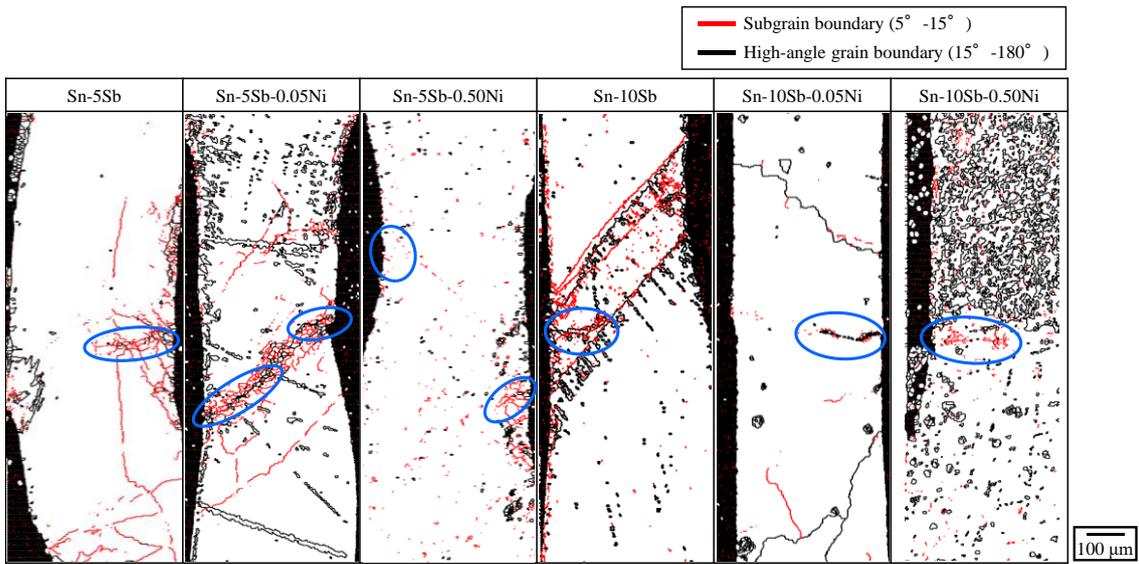


(a) 25°C

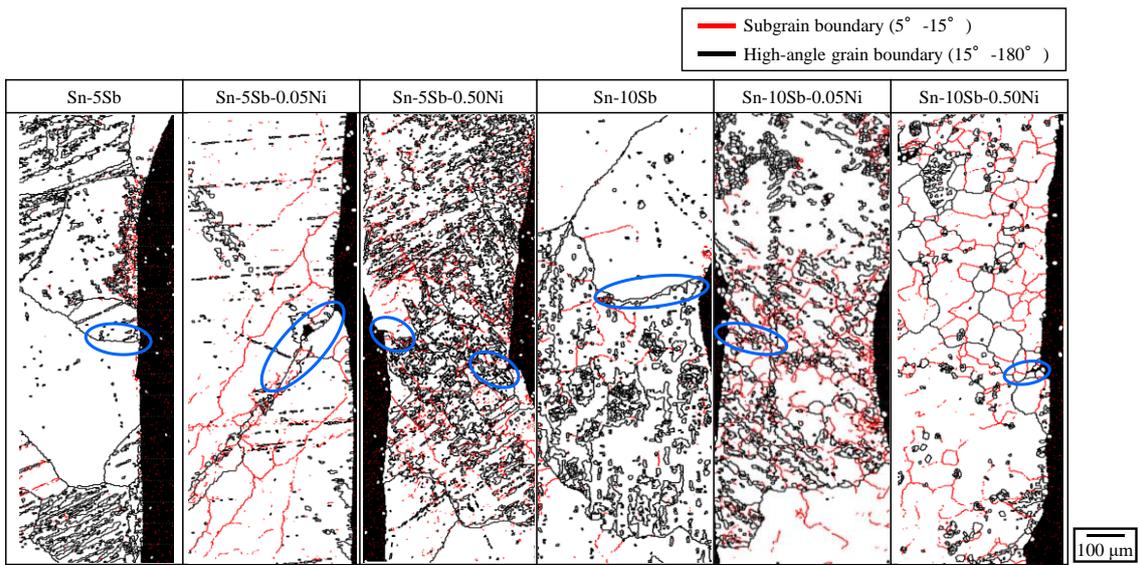


(b) 200°C

Fig. 4. 3. 15 IPF maps of Sn-Sb and Sn-Sb-Ni miniature size specimens shown in Fig. 4. 3. 14.



(a) 25°C



(b) 200°C

Fig. 4. 3. 16 Grain boundary structure maps of Sn-Sb and Sn-Sb-Ni miniature size specimens shown in Fig. 4. 3. 14.

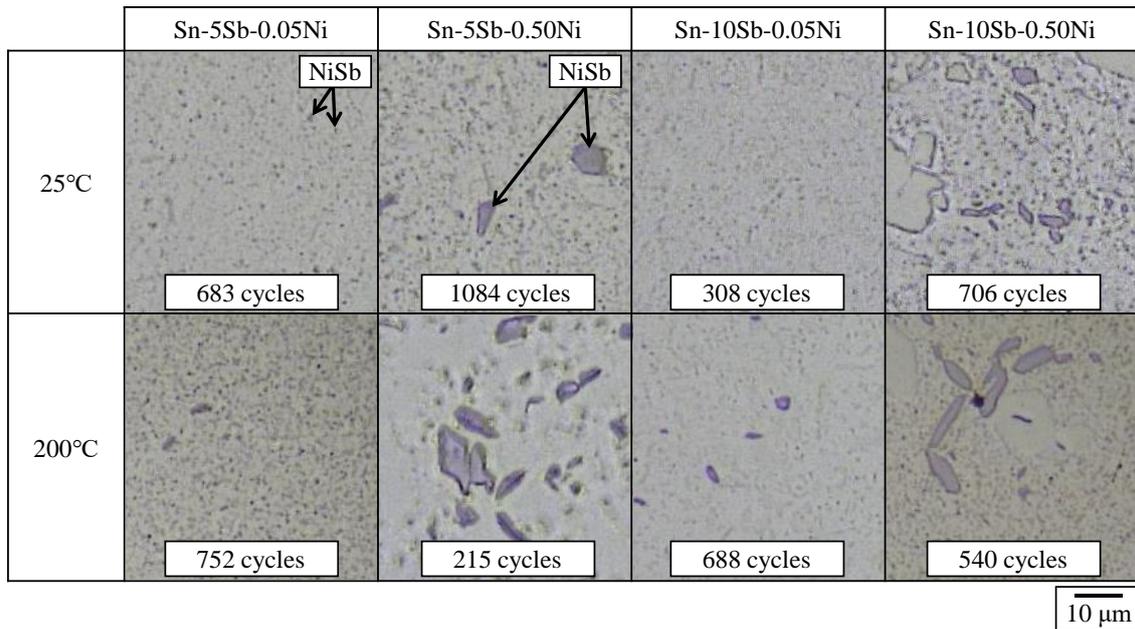


Fig. 4. 3. 17 Laser scanning microscope images of Sn-5Sb-Ni and Sn-10Sb-Ni miniature size specimens after low cycle fatigue test ($\Delta\epsilon_t = 1.0\%$).

Table 4. 3. 2 Summary of interval of NiSb phases and orowan stress caused by the influence of the SbNi phases in Sn-Sb-Ni.

Solder alloy [mass%]	25°C		200°C	
	Interval of NiSb phases [μm]	Orowan stress [MPa]	Interval of NiSb phases [μm]	Orowan stress [MPa]
Sn-5Sb-0.05Ni	1.09	2.99	1.00	0.65
Sn-5Sb-0.50Ni	1.05	3.10	2.97	0.22
Sn-10Sb-0.05Ni	0.96	3.32	1.16	0.44
Sn-10Sb-0.50Ni	1.02	3.12	1.72	0.30

4.4 まとめ

第4章では、疲労特性に及ぼす Sn-Sb 系はんだに対する Ni 添加量の影響を明らかにするため、低サイクル疲労試験を実施した。具体的には、Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの微小試験片を用いて、Sb 添加量と Ni 添加量、温度を変化させて疲労試験を行い、各はんだ材の疲労寿命と非弾性ひずみ範囲の関係を評価した。さらに、疲労試験後の微小試験片の破面観察や断面観察を行い、各条件での破壊メカニズムについて推定した。得られた主な結果を以下にまとめる。

(1) Sn-5Sb と Sn-10Sb はともに試験温度に関わらず非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係は Manson-Coffin 則に従い、温度上昇に伴う疲労寿命の変化は見られなかった。Sn-5Sb と Sn-10Sb の疲労延性指数 α 値を比較すると、それぞれ 0.44 と 0.45 であり大きな差は見られないが、Sn-10Sb は Sn-5Sb より非弾性ひずみ範囲に対する疲労寿命がわずかに高い傾向にあり、疲労特性に優れていることが明らかとなった。

疲労試験後の破面観察より、Sn-10Sb は、破面の凹凸が Sn-5Sb より大きいことを確認した。これは、粗大な SbSn 相が破壊されずにその外周部に沿ってき裂が進展するためと考えられる。これより、Sn-10Sb はんだ中に形成される粗大な SbSn 相は、き裂の進展を遅らせるため疲労特性を向上させる効果があることが明らかとなった。

(2) Sn-5Sb-Ni と Sn-10Sb-Ni はともに試験温度に関わらず非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係は Manson-Coffin 則に従った。また、25°Cでの疲労延性指数 α 値は、Sn-Sb-Ni 系はんだは Sn-Sb 系はんだより低い傾向があり、疲労特性に優れることがわかった。高温(150°C~200°C)での α 値は、Sn-5Sb-Ni は Ni 添加量が 0.05~0.10 mass%では低い値を維持する一方、0.25~0.50 mass%では増加する傾向を示した。また、Sn-10Sb-Ni は 0.05~0.25 mass%では低い値を維持する一方、0.50 mass%では増加する傾向を示した。

疲労試験後の破面観察より、試験温度 25°Cでは、Sb および Ni 添加量や非弾性ひずみ範囲に関わらず、破面が引張圧縮軸 45°方向に形成されていたが、試験温度 150°C や 200°Cでは一部の試験片で破面が複雑な形状を呈していた。これは、高温環境下では、はんだ中の NiSb 相が粗大化するため、き裂がその外周部に沿って進展することで破面形状が複雑化される。

- (3) 疲労試験後の微小試験片の断面観察より、試験温度 25°Cでは、Sn-5Sb、Sn-5Sb-0.05Ni、Sn-10Sb、Sn-10Sb-0.05Ni においては、連続動的再結晶によって生成した大傾角粒界内をき裂が進展した。一方、Ni 添加量が多い Sn-5Sb-0.50Ni や Sn-10Sb-0.50Ni では、小傾角粒界内をき裂が進展した。その結果として、25°Cにおいて Sn-5Sb-0.50Ni および Sn-10Sb-0.50Ni は他のはんだ材より優れた疲労特性を示した。試験温度 200°Cでは、Sn-5Sb と Sn-10Sb では結晶粒界に沿ってき裂が進展した。一方、Sn-Sb-Ni 系はんだは、Ni 添加量に関わらず、大傾角粒界内をき裂が進展した。
- (4) Sn-Sb-Ni 系はんだにおいて、Ni 添加量が少ない場合は、試験温度に関わらず微細な NiSb 相が分散するため、転位のピン止め効果が働いて連続動的再結晶が抑制され、優れた疲労特性が得られる。一方、Ni 添加量が多い場合は、常温では微細な NiSb 相が分散するため良好な疲労寿命が得られるが、高温では NiSb 相が粗大化し、NiSb 相周辺部で変形が生じて連続動的再結晶が促進されるため疲労寿命が低下する。

参考文献

- 1) 高橋邦明, 鳶島真一, 高橋良和, 土井卓也: “「エネルギーデバイス」の信頼性入門,” 日刊工業新聞社, p. 125, 2012.
- 2) 菅原良孝: “進展著しい SiC パワーデバイスと適用装置の開発,” 電学誌, Vol. 125, pp. 25-28, 2005.
- 3) 渡邊裕彦, 浅井竜彦, 外菌洋昭, 齋藤俊介: “微量元素を添加した SnAgCu 系鉛フリーはんだの産業電子機器への適用に関する開発,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 19, pp. 427-434, 2016.
- 4) 北嶋雅之, 庄野忠昭, 野口道子: “錫-銀-銅はんだによる鉛フリー化技術,” FUJITSU, Vol. 51, pp. 341-344, 2000.
- 5) 酒井秀久, 森宗克文, 米本宜司: “はんだ接合部熱疲労寿命予測技術への取組み,” 富士通テン技報, Vol. 27, pp. 40-46, 2009.
- 6) 山田春彦, 小川一義: “電子部品はんだ接合部の熱疲労寿命解析,” 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol. 31, pp. 43-52, 1996.
- 7) 吉岡純夫, 谷周, 熊沢道夫, 井上彰: “はんだ材料(36Pb62Sn2Ag)の低温下での低サイクル疲労特性,” 材料, Vol. 39, pp. 908-913, 1989.
- 8) 荻谷義治, 向井稔: “はんだ材料の非線形特性と熱疲労信頼性,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 8, pp. 150-155, 2005.
- 9) 熊井真次, 加藤雅治: “金属材料の低サイクル疲労,” SHM 会誌, Vol. 13, pp. 1-10, 1997.
- 10) 于強, 白鳥正樹: “表面実装はんだ接合部の強度信頼性評価,” 回路実装学会誌, Vol. 12, pp. 384-390, 1997.
- 11) 谷口文彦, 安藤史彦, 高島晃: “FBGA のはんだ接合部の熱疲労および機械的信頼性,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 4, pp. 56-62, 2001.
- 12) P. L. Tu, Y. C. Chan, and J. K. L. Lai: “Effect of intermetallic compounds on the thermal fatigue of surface mount solder joints,” IEEE Transactions on components, packaging, and manufacturing technology-Part B, Vol. 20, pp. 87-93, 1997.
- 13) D. R. Frear, J. W. Jang, J. K. Lin, and C. Zhang: “Pb-free solders for flip-chip interconnects,” JOM, Vol. 53, pp. 28-33, 2001.
- 14) W. Yang, R. W. Messler, and L. E. Felton: “Microstructure evolution of eutectic Sn-Ag solder joints,” Journal of Electronic Materials, Vol. 23, pp. 765-772, 1994.

- 15) Y. Kariya, and T. Suga: "Low-cycle fatigue properties of eutectic solders at high temperatures," *Fatigue and fracture of engineering materials and structures, and electronics*, Vol. 30, pp. 413-419, 2007.
- 16) H. Takahashi, T. Kawakami, M. Mukai, and N. Ohno: "Thermal fatigue life simulation for Sn-Ag-Cu lead-free joints," *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, Vol. 7, pp. 308-313, 2004.
- 17) C. Kanchanomai, Y. Miyashita, and Y. Mutoh: "Low-cycle fatigue behavior of Sn-Ag, Sn-Ag-Cu, and Sn-Ag-Cu-Bi lead-free solders," *Journal of Electronic Materials*, Vol. 31, pp. 456-465, 2002.
- 18) C. C. Lee, and K. C. Chang: "Lead-free solder joint reliability estimation of flip chip package using FEM-based sensitivity analysis," *Soldering & Surface Mount Technology*, Vol. 21, pp. 31-41, 2009.
- 19) Y. Kariya, T. Hosoi, T. Kimura, S. Terashima, and M. Tanaka: "Low cycle fatigue properties of Ni added low silver content Sn-Ag-Cu flip chip interconnects," *Materials Transactions*, Vol. 45, pp. 689-694, 2004.
- 20) Y. Kariya, T. Niimi, T. Suga, and M. Otsuka: "Isothermal fatigue properties of Sn-Ag-Cu alloy evaluated by micro size specimen," *Materials Transactions*, Vol. 46, pp. 2309-2315, 2005.
- 21) 大戸悠司, 岡崎和也, 神田喜彦, 荻谷義治: "Sn-Ag-Cu 微小はんだの疲労延性指数および係数の温度・周波数依存性," 第24回エレクトロニクス実装学術講演大会, 10DP-15, 2014.
- 22) J. H. L. Pang, B. S. Xiong, and T. H. Low: "Low cycle fatigue study of lead free 99.3Sn-0.7Cu solder alloy," *International Journal of Fatigue*, Vol. 26, pp. 865-872, 2004.
- 23) Y. Toyama, and I. Shohji: "Effect of strain rate on tensile properties of miniature size lead-free alloys," *Proc. of IEMT 2012*, IEMT2012-P151, 2012.
- 24) 田中啓介, 水野良輔, 藤井貴之, 渋谷隆治, 藤山一成: "鉛フリーはんだにおけるクリープ・疲労き裂進展の微視的観察," *日本機械学会論文集*, Vol. 81, p. 15-00214, 2015.
- 25) 文倉智也, 紺谷洋之, 荻谷義治: "Sn-Ag-Cu 微小接合部における連続動的再結晶と低サイクル疲労損傷," *Proc. of Mate 2014*, pp. 223-228, 2014.
- 26) 田代直樹, 佐藤加奈, 浅利翔太, 荻谷義治: "超微小 SnAgCu はんだ接合部の疲労破壊機構," *エレクトロニクス実装学会春季講演大会論文集*, Vol. 24, pp. 314-315, 2010.

- 27) 鈴木竹四: “鉄および低炭素鋼の再結晶に及ぼす固溶原子と析出物の影響,” 鉄と鋼, Vol. 15, pp. 1888-1897, 1984.
- 28) 西沢泰二: “単相鋼と二相鋼における結晶粒成長,” 鉄と鋼, Vol. 15, pp. 1984-1992, 1984.
- 29) 中川祐介, 多田雅毅, 小島克己, 中丸裕樹: “缶用極低炭素鋼のフェライト結晶粒径に及ぼす Nb 量の影響,” 鉄と鋼, Vol. 101, pp. 40-45, 2015.
- 30) R. M. Shalaby: “Effect of rapid solidification on microstructure, creep resistance and thermal properties of Sn-10 wt.% Sb-3wt.% X (X= In, Ag, Bi and Zn) lead-free solder alloys,” Journal of Advances in Physics, Vol. 9, pp. 2287-2298, 2015.
- 31) 日本金属学会: “金属便覧,” 丸善, p. 318, 2000.

第5章 Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだ接合部のIMC成長に及ぼす時効処理の影響

5.1 緒言

パワー半導体実装用接合材として、優れた電気特性や高い破壊強度を有するSn-Sb系高温鉛フリーはんだ^{1,2)}が注目されているが、このはんだ材の機械的特性および接合特性の更なる向上が求められている。本研究では、Sn-Sb系はんだについて、熔融温度を低下せずにこれらの特性を向上させる施策として、Niの微量添加に着目し、Sn-Sb-Ni系はんだの調査を行っている。第2章～第4章ではSn-Sb-Ni系はんだの熔融温度域と機械的特性を明らかにした。

本章では、接合特性の評価として、Sn-Sb-Ni系はんだを用いたチップ接合体における接合界面のIntermetallic compounds (IMC: 金属間化合物)成長に及ぼす時効処理の影響を調査した。Fig. 5.1.1にInsulated gate bipolar transistor (IGBT: 絶縁ゲートバイポーラトランジスタ)パワー半導体を使用したパワーモジュールの断面模式図を示す。図より、放熱機能を持つヒートシンクとメタルベース基板の上には、絶縁と電気回路の機能を兼ね備えた絶縁基板と、電力の制御や供給を行うパワー半導体が搭載されており、これらはボンディングワイヤによって外部端子と電気的に接続されている³⁾。ここで、はんだ材はパワー半導体と絶縁基板間、絶縁基板とメタルベース基板間の接合に使用されているが、パワー半導体の電極表面には無電解Ni/Auめっき^{4,5)}が施されており、また、絶縁基板の電極やメタルベース基板にはCuが用いられる⁶⁻⁸⁾。このため、パワー半導体と絶縁基板をはんだで接合した際に、これらの金属とはんだの間で拡散反応が進み、接合界面には反応層が生成される。また、この生成した反応層のIMCは、はんだ材と比較して硬くて脆いことが知られている^{9,10)}。

動作中のパワーモジュールは、パワー半導体自身の導通損失やスイッチング損失といった発生損失によって熱が発生するため機器内部の温度が上昇する。このため、IMCは温度上昇によって成長が促進され粗大化する。さらに、接合部は電源のスイッチングや環境温度の変化によってサイクル負荷を受けるため、結果として、IMCまたはIMCとはんだの界面からき裂が生じる¹¹⁻¹³⁾。このように、各母材とはんだの接合界面に形成される反応層は接合信頼性に大きく影響するため、IMCの組織や形状、厚さ、成長挙動を調査する必要がある。

Sn-Sb系はんだにおいては、Cu¹⁴⁻¹⁷⁾やAg^{15,18)}、Ni^{16,19)}といった被接合母材との界面に形成される反応層について多くの研究者によって調査されている。しかしながら、Sn-

Sb-Ni 系はんだと各母材の界面に形成される反応層の調査は行われておらず明らかにされていない。そこで本研究では、Sn-Sb-Ni 系はんだと一般的な被接合母材である Cu の接合部を対象として、接合部組織や反応層成長に及ぼす Ni 添加量や処理温度、処理時間の影響について調査した。また比較のため、Sn-Sb 系はんだも同様の評価を実施した。

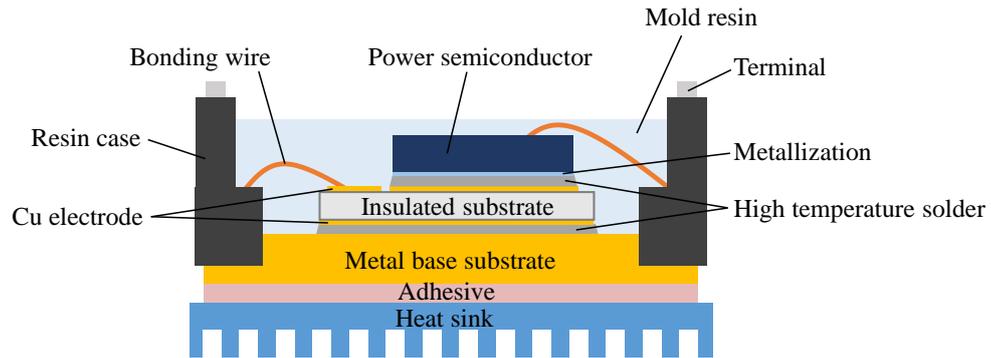


Fig. 5. 1. 1. Diagram of a cross section of power module.

5.2 実験方法

5.2.1 供試材および作製手順

Table 5. 2. 1 に本研究で使用したはんだ材の組成を示す。本研究では、Sn-Sb/Cu および Sn-Sb-Ni/Cu の界面に形成される反応層を調査するため、はんだ材を Sn-5Sb および Sn-10Sb (mass%) と、これらを基材として Ni を 0.05、0.50 mass% 添加した Sn-Sb-Ni 系はんだの計 6 種類を用意した。はじめに、はんだ材のインゴットを線引き加工して直径 1.2 mm の線材を作製した。その次に、はんだ線材を、圧延機を用いて厚さ 0.2 mm にし、さらにカッターナイフを用いて 1.5 mm x 1.5 mm x 0.2 mm t のはんだ箔に加工した。

Fig. 5. 2. 2 にチップ接合体の作製手順を示す。10 mm x 10 mm x 1.2 mm t の Cu 板の表面を #800 の研磨紙で研磨した後、その上にはんだ箔と、さらに 3 mm x 3 mm x 0.48 mm t の Si チップを載せた。ここで、Si チップ表面にはスパッタリング法によって Si 側から Ti、Ni、Au の膜を形成しており、厚みは Ti/Ni/Au = 100/500/100 nm である。試料を治具で固定した後、雰囲気炉に投入した。Fig. 5. 2. 3 に Cu 板上に取り付けた熱電対で測定したリフロー温度プロファイルおよび雰囲気炉内の圧力(ゲージ圧)を示す。ここで、炉内の雰囲気は N₂ : H₂ = 95 : 5 (%) である。このように、試料を N₂+H₂ 雰囲気中で 270°C、20 min の条件で接合して作製した。

Table 5. 2. 1 Alloy systems and chemical compositions of solder alloys used in solder joint specimens.

Alloy system	Chemical compositions [mass%]
Sn-Sb	Sn-5Sb
	Sn-10Sb
Sn-Sb-Ni	Sn-5Sb-0.05Ni
	Sn-5Sb-0.50Ni
	Sn-10Sb-0.05Ni
	Sn-10Sb-0.50Ni

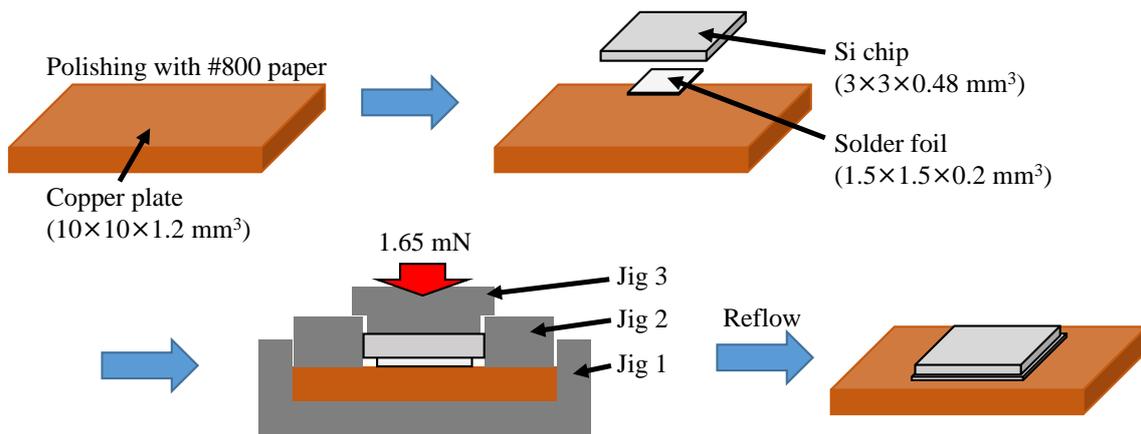


Fig. 5. 2. 2 Fabrication procedure of the specimen for heat aging test.

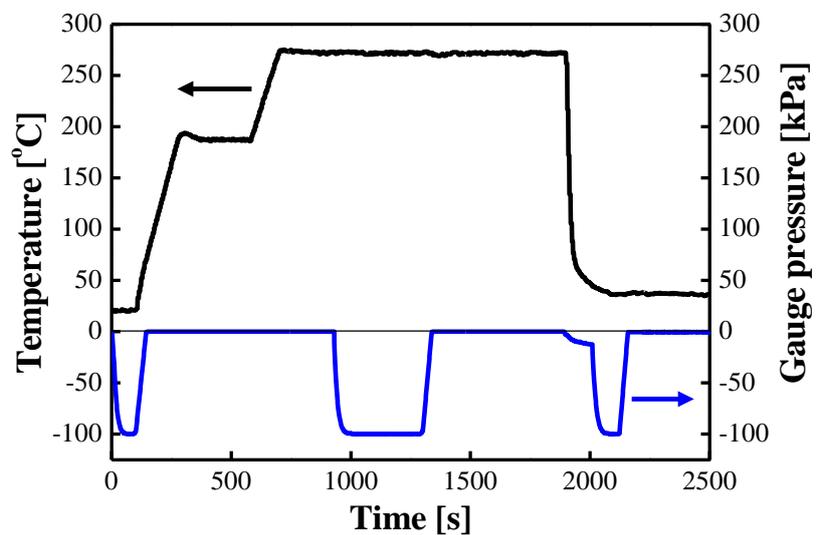


Fig. 5. 2. 3 Temperature and gauge pressure profile in fabrication of the specimen.

5.2.2 時効処理方法

時効処理は熱処理炉を使用した。Table 5. 2. 2 に時効処理試験の条件を示す。各チップ接合体に対して、温度を 100°C、150°C、200°C の 3 条件、時間をそれぞれ 100 h、300 h、500 h まで大気雰囲気中で熱処理を行った。

Table 5. 2. 2 Heat aging test conditions.

Atmosphere	Air
Temperature [°C]	100, 150, 200
Exposure time [h]	100, 300, 500

5.2.3 接合部組織観察方法

チップ接合体の接合界面に形成された反応層を観察するため、断面観察用試料を作製した。接合直後および熱処理後の試料をエポキシ樹脂に埋め込み、その後、#300～#4000 の研磨紙と直径 1 μm のアルミナ粉末で断面研磨を行った。研磨した後の試料を、EPMA を用いて接合部断面の BSE 像を観察した。また、マッピング分析により反応層の組織観察を、定量分析により反応層の成分分析を行った。

5.2.4 反応層厚さ評価方法

EPMA で撮影した BSE 像を用いて、各はんだ材と Cu との界面に形成された反応層の厚さを測定した。反応層厚さの測定方法は、BSE 像から反応層の任意の 1 点を決定し、その箇所から 10 μm 幅間隔で反応層の厚さを 10 点測定して、平均値を算出した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 接合部初期組織

Fig. 5.3.1 に、接合直後における Sn-5Sb、Sn-10Sb、Sn-5Sb-xNi、Sn-10Sb-xNi ($x=0.05$ 、 0.50 mass%) はんだと Cu 板の接合界面に形成された反応層の断面 BSE 像観察結果を示す。図より、反応層と見られる領域の色の濃淡を確認すると、全てのはんだ材で Cu との接合界面に暗灰色部(Reaction layer 1)と明灰色部(Reaction layer 2)に分けられる 2 種類の反応層が観察された。

それぞれの反応層の厚さと形状を確認すると、Sn-5Sb および Sn-10Sb では、Cu の接合界面に厚さが平均 $0.5 \mu\text{m}$ の Reaction layer 1 と厚さが平均 $4.5 \mu\text{m}$ の Scallop 状の Reaction layer 2 のほか、局所的に長さ $10\sim 20 \mu\text{m}$ の明灰色の細長い反応物が観察された。接合時の Sn 基はんだと Cu との接合界面に形成される Cu-Sn 系化合物の成長挙動は Cu の結晶方位に依存しており、特定の方位において化合物が成長し易いことが報告されている²⁰⁾。本研究で局所的に細長い反応物が生成した要因は、これらの特定の方位において反応物が生成したためと推測する。一方、Sn-Sb-Ni 系はんだでは、Cu の接合界面に厚さが平均 $0.5 \mu\text{m}$ の Reaction layer 1 と、粒状化合物が堆積していると思われる厚さが平均 $4.6 \mu\text{m}$ の Reaction layer 2 が観察された。これについて、はんだ中の Ni が核生成サイトとなり、Cu との接合界面において粒状化合物が形成されることが報告されている²¹⁾。すなわち、本研究において、Sn-Sb-Ni 系はんだが凝固する際に Cu との接合界面近傍に晶出した微細な NiSb 相が核生成サイトとなって粒状化合物の形成を促進させ、さらに、NiSb 相が分散して存在するため、粒状化合物が多数形成され堆積したと考える。また、Sn-5Sb-0.05Ni や Sn-10Sb-0.05Ni においても Sn-Sb 系はんだと同様に、局所的に長さ約 $10 \mu\text{m}$ の細長い反応物の生成が確認された。

以上より、Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだと Cu との接合界面に形成された反応層は、両者ともに 2 種類存在することが確認された。Cu 側の反応層の形状は両者ともに層状であったが、はんだ側の反応層の形状は異なり、Sn-Sb 系はんだでは Scallop 状に形成するのに対して、Sn-Sb-Ni 系はんだでは粒状に形成することがわかった。

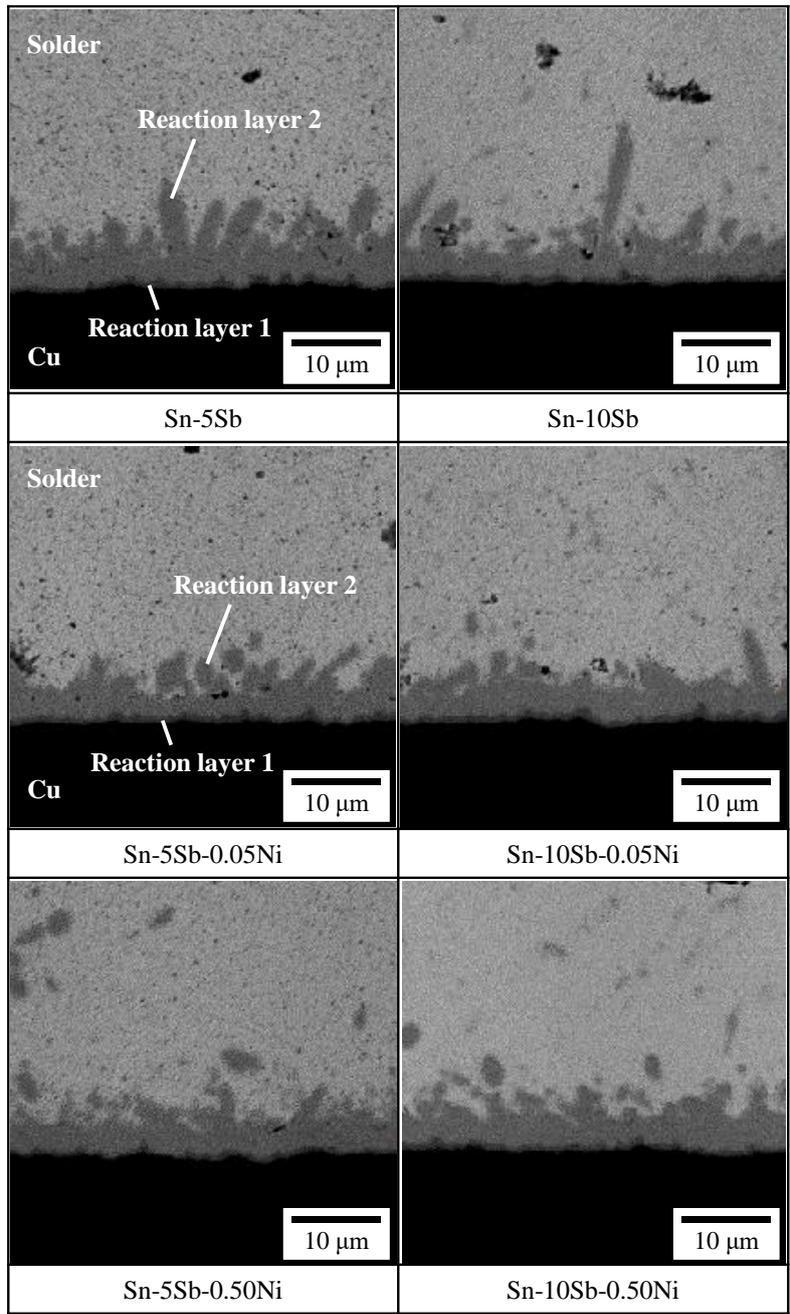


Fig. 5. 3. 1 Back-scattered electron images of cross sections of solder joints after reflow soldering.

5.3.2 時効処理後の接合部組織

100、150、200°Cの各温度で100、300、500 h 熱処理を施した各はんだ材と Cu 板との接合部の断面組織のうち、ここでは代表として、熱処理温度 200°Cのときの観察結果を示す。Figs. 5.3.2~5.3.4 に 200°Cで 100、300、500 h 熱処理を施した各はんだ材と Cu との接合界面の BSE 像観察結果を示す。

Fig. 5.3.2 より、200°C、100 h で熱処理した場合、Sn-5Sb および Sn-10Sb では、Reaction layer 2 の形状は接合直後の Scallop 状から層状へと推移した。また、Reaction layer 1 の厚さは平均 2.0 μm 、反応層全体(Reaction layer 1 + Reaction layer 2)の厚さは平均 11.7 μm まで成長することを確認した。さらに、Fig. 5.3.1 の初期接合部で見られた一部成長が速い反応物が同様に観察された。一方、Sn-Sb-Ni 系はんだでは、Reaction layer 1 の厚さは平均 1.7 μm 、反応層全体の厚さは平均 10.1 μm まで成長することを確認した。Ni を 0.05 mass% 添加した Sn-Sb-Ni 系はんだは、反応層の凹凸が大きい一方、0.50 mass% 添加したはんだでは比較的なだらかな反応層が形成されることを確認した。

Fig. 5.3.3 より、200°C、300 h で熱処理した場合、いずれのはんだ材でも熱処理時間の増加に伴って反応層が厚く成長することを確認した。Sn-5Sb および Sn-10Sb では、Reaction layer 1 の厚さは平均 2.8 μm 、反応層全体の厚さは平均 16.2 μm であり、また、Fig. 5.3.1 の初期接合部で見られた一部成長が速い反応物が同様に確認された。Sn-Sb-Ni 系はんだでは、Reaction layer 1 の厚さは平均 2.5 μm 、反応層全体の厚さは平均 14.2 μm であることを確認した。ここで、一部のサンプルにおいて、反応層にき裂の進展が確認されるが(例えば、Sn-5Sb-0.50Ni)、これは機械研磨における試料と研磨紙の砥粒との衝撃によって生じたものである。

Fig. 5.3.4 より、200°C、500 h で熱処理した場合、いずれのはんだ材でも熱処理時間の増加に伴って反応層がさらに厚くなり、また、Ni 添加の有無に関わらず、層状に形成されていた。Reaction layer 1 の厚さは、Sn-Sb 系では平均 4.5 μm 、Ni を 0.05 mass% 添加した Sn-Sb-Ni 系はんだでは平均 4.1 μm 、0.50 mass% 添加した Sn-Sb-Ni 系はんだでは平均 3.6 μm であり、Ni 添加量が多いと反応層厚さが薄い傾向にあった。また、反応層全体の厚さは、Sn-Sb 系はんだでは平均 20.3 μm 、Ni を 0.05 mass% 添加した Sn-Sb-Ni 系はんだでは平均 21.1 μm 、0.50 mass% 添加した Sn-Sb-Ni 系はんだでは平均 18.1 μm であり、上記と同様に、Ni 添加量が多いと反応層厚さが薄い傾向にあった。これより、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだは、Cu との接合界面に生成する反応層の成長を抑制する効果があることがわかった。

その他の熱処理温度における反応層の成長挙動について、熱処理温度 100°Cでは、Sn-5Sb および Sn-10Sb は反応層のほかに、Fig. 5. 3. 1 の初期接合部で見られた局所的に成長が速い反応物が同様に観察された。また、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだでは、初期接合部で見られた粒状化合物の堆積が確認された。Reaction layer 1 と Reaction layer 2 の反応層の厚さは、全てのはんだ材において、500 h 後でも接合直後と比較して顕著な成長は見られなかった。

熱処理温度 150°Cでは、全てのはんだ材で熱処理温度 100°Cのときよりも反応層が厚くなった。Sn-5Sb および Sn-10Sb は局所的に成長が速い反応物が熱処理 100°Cのときと同様に観察された。また、Sn-Sb-Ni 系はんだでは粒状化合物ではなく、層状に形成されることを確認した。Reaction layer 1 と Reaction layer 2 の2つの反応層の厚さは、全てのはんだ材において、熱処理時間の増加とともに増加する傾向にあるが、はんだ間で明確な差異は見られなかった。

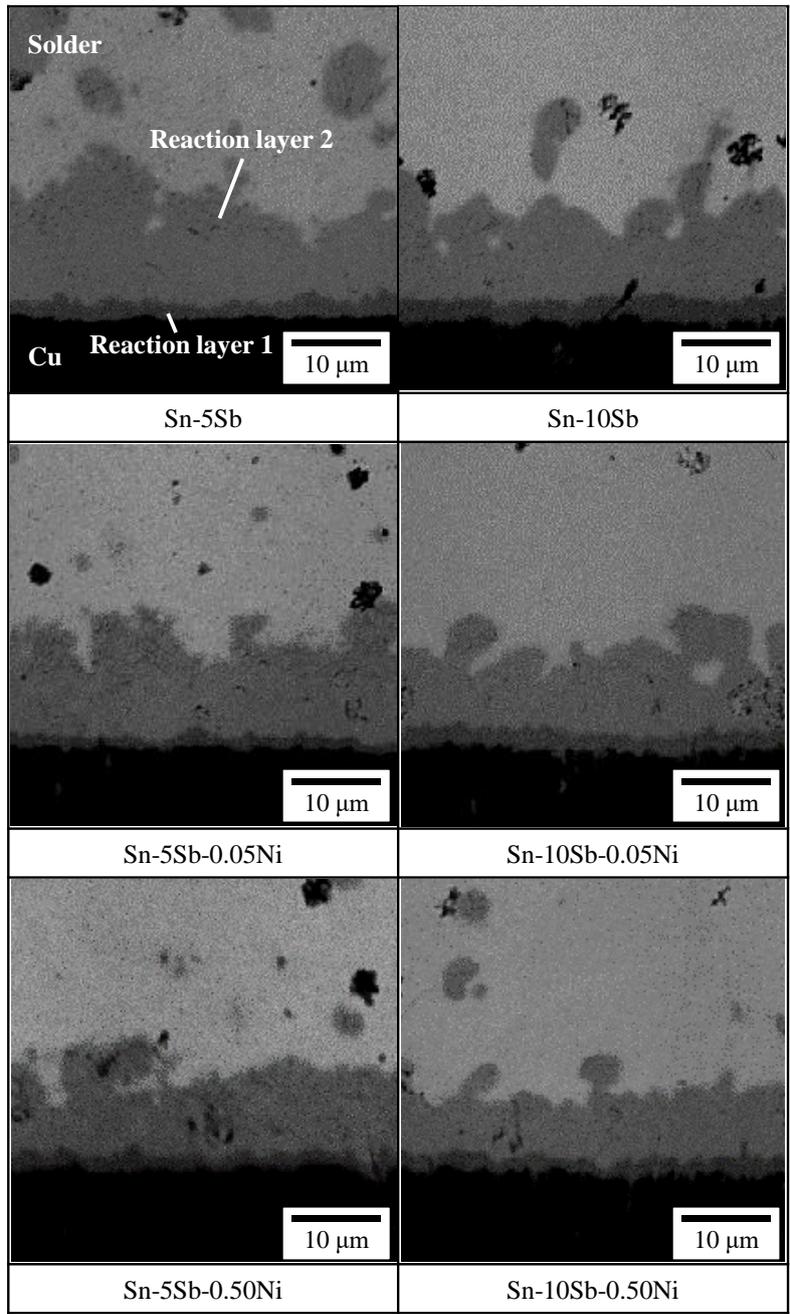


Fig. 5. 3. 2 Back-scattered electron images of cross sections of solder joints after heat aging test at 200°C for 100 h.

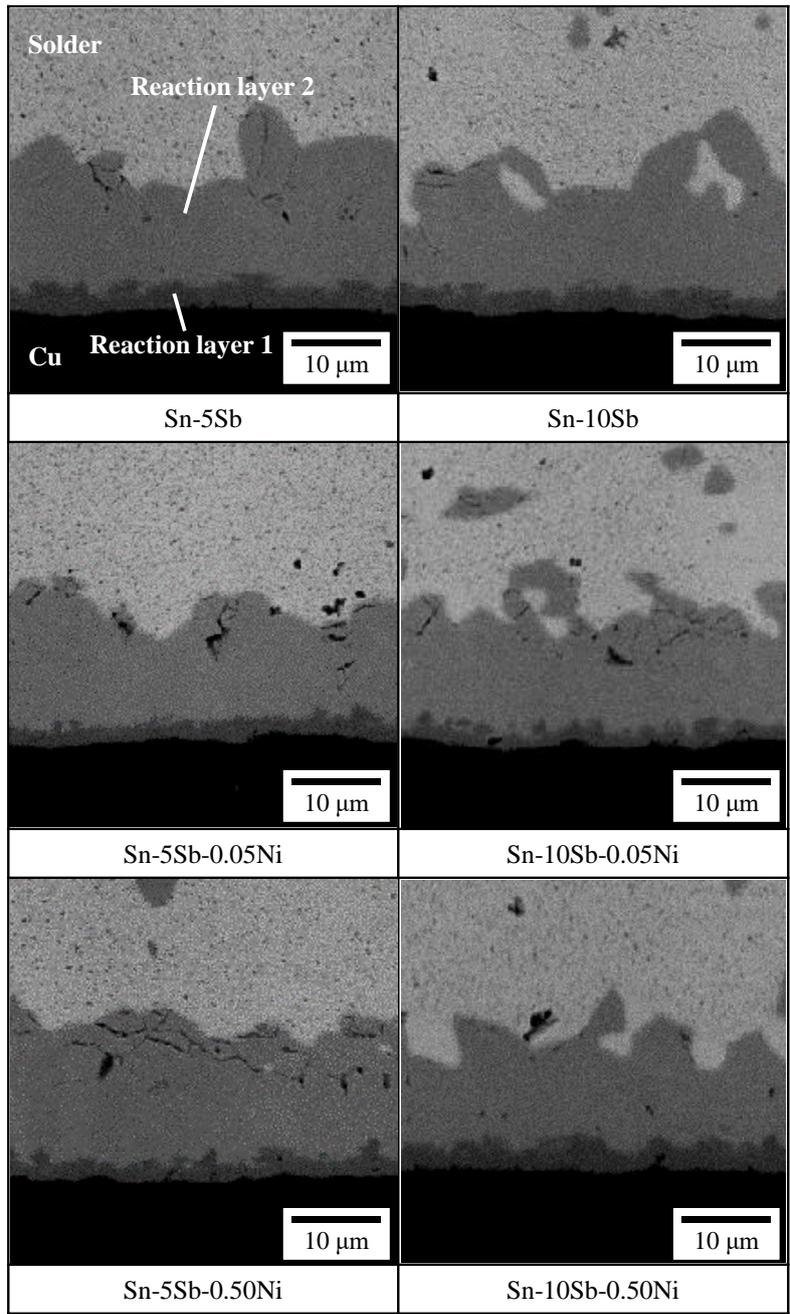


Fig. 5. 3. 3 Back-scattered electron images of cross sections of solder joints after heat aging test at 200°C for 300 h.

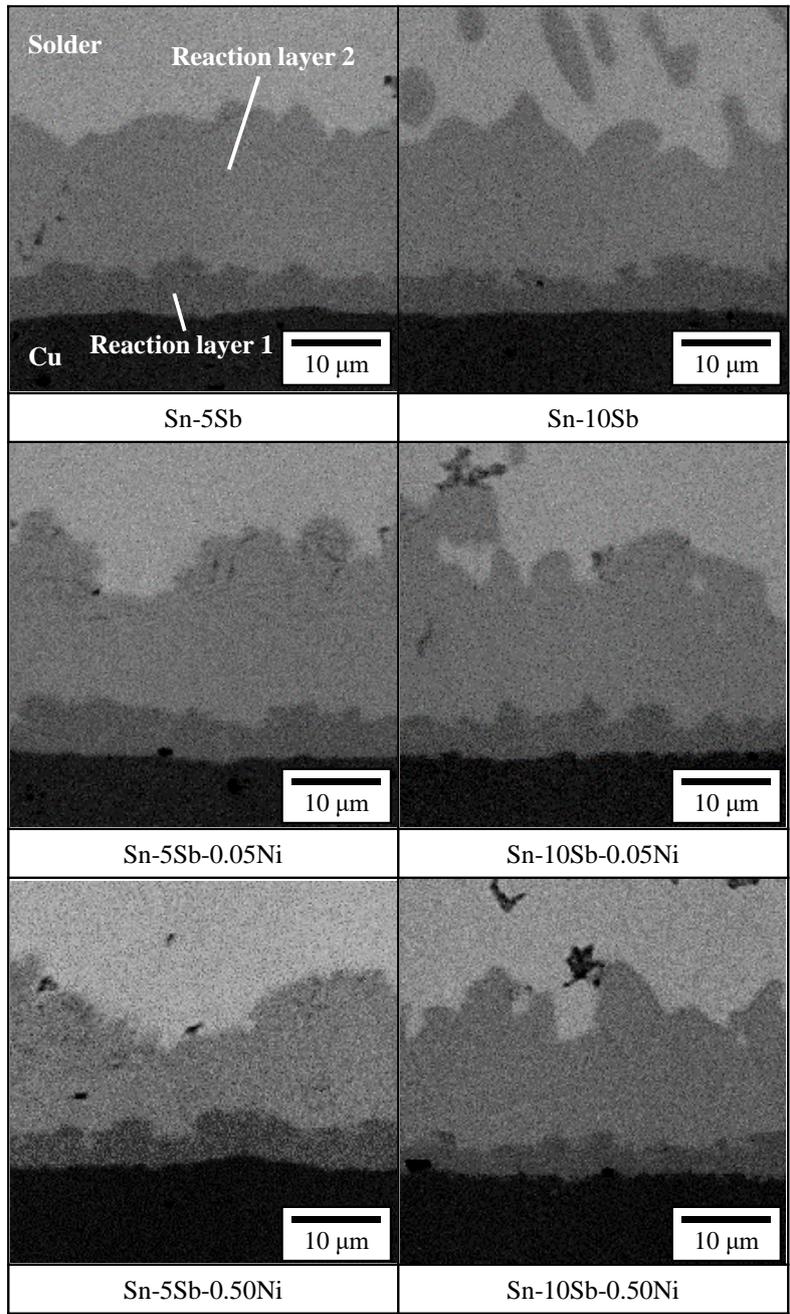


Fig. 5. 3. 4 Back-scattered electron images of cross sections of solder joints after heat aging test at 200°C for 500 h.

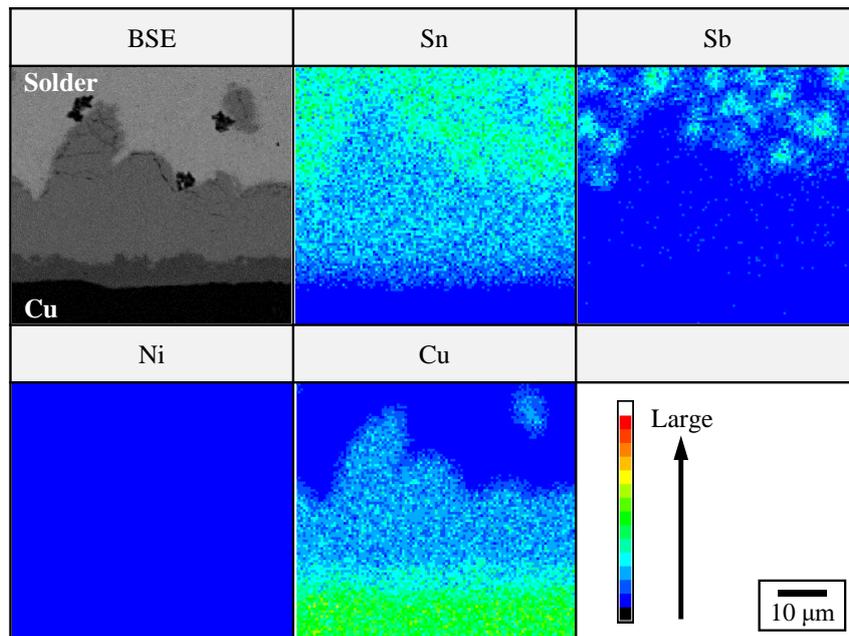
5.3.3 反応層の EPMA 分析結果

5.3.2 項で示した 200°C、500 h 熱処理後の各はんだ材と Cu 電極との接合界面に形成された反応層について、EPMA を用いてマッピング分析および定量分析を実施した。Fig. 5.3.5 に代表として Sn-5Sb/Cu および Sn-5Sb-0.50Ni/Cu の熱処理後の接合界面のマッピング分析結果を示す。Fig. 5.3.5 (a)より、Sn-5Sb では、暗灰色部反応層(Reaction layer 1)と明灰色部反応層(Reaction layer 2)の2つの反応層には Sn と Cu が存在することを確認した。これより、この2つの層は Cu-Sn 系化合物であると推定される。また、Sn-10Sb も同様の結果であった。Fig. 5.3.5 (b)より、Sn-5Sb-0.50Ni では、2つの反応層に Sn、Cu、Ni が存在することを確認した。これより、この2つの層は Cu-Sn-Ni 系化合物であると推定される。また、他の Sn-Sb-Ni 系はんだも同様の結果であった。

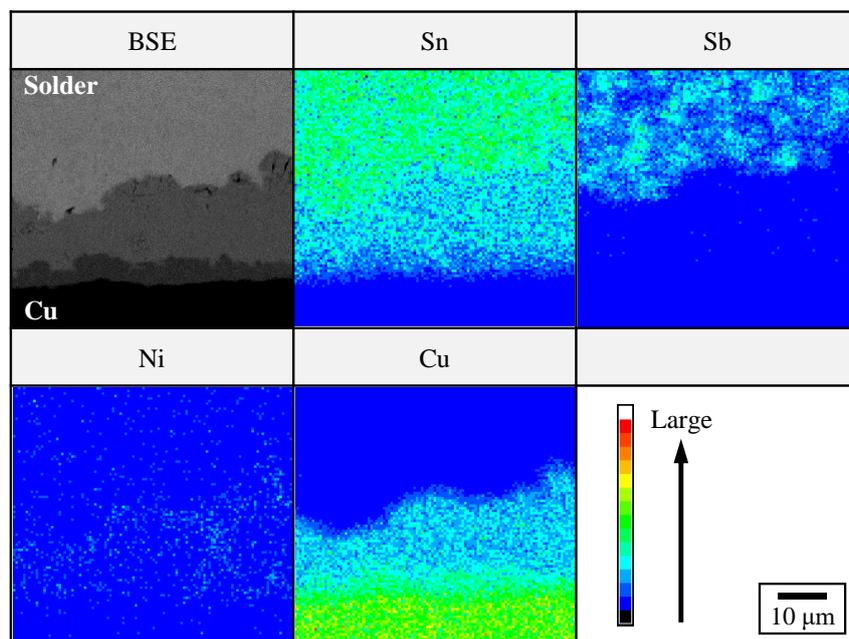
Table 5.3.1 に 200°C、500 h 熱処理後の各はんだ材と Cu の接合部に形成された反応層における定量分析結果を示す。ここで、定量分析に使用した EPMA の最小ビーム径が 1 μm であり、サブミクロンオーダーの組成分析は困難であるため、先行研究結果と併せて、生成した反応層の組成を推定した。Sn-Sb/Cu に形成された反応層の組成は、定量分析結果と先行研究^{15, 17)}における Sn-Sb 系はんだと Cu を接合した際の調査結果より、Cu 板側から Reaction layer 1 の Cu_3Sn と Reaction layer 2 の Cu_6Sn_5 が生成したと推定される。一方、Sn-Sb-Ni/Cu に形成された反応層の組成は、定量分析結果と先行研究における Ni 添加 Sn 基はんだと Cu を接合した際の調査結果^{20, 21)}から、Cu 板側から Reaction layer 1 の $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ と Reaction layer 2 の $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が生成したと推定される。

Sn-Sb-Ni/Cu で生成された Cu-Sn-Ni 系化合物について、含有する Ni 濃度は約 1.0~2.0 mol% であり、これを mass% に換算すると約 0.7~1.3 mass% であった。すなわち、形成された化合物の Ni 量は Sn-Sb-Ni 系はんだ中の Ni 量より高いことがわかる。この要因は、Ni の原子半径(1.24 Å)が Cu の原子半径(1.28 Å)と非常に近いため、 Cu_3Sn および Cu_6Sn_5 化合物中の Cu が Ni に置換され易く、さらに、Sn-Cu より Sn-Ni の方が親和力が強く、Ni 濃度が高いほど化合物の安定性が増すため、結果として、化合物中の Ni 濃度が高くなったと考える^{22, 23)}。

以上より、Sn-Sb 系はんだと Cu との接合界面に形成される反応層は Cu 側から Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 であり、Sn-Sb-Ni 系はんだと Cu との接合界面に生成される反応層は Cu 側から $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ 、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ であることが明らかとなった。



(a) Sn-5Sb/Cu



(b) Sn-5Sb-0.50Ni/Cu

Fig. 5. 3. 5 EPMA mapping analysis results of reaction layers in interfaces of solder joints after heat aging test at 200°C for 500 h.

Table 5. 3. 1 EPMA quantitative analysis results for reaction layers formed by heat aging at 200°C for 500 h (unit: mol%).

Solder	substrate	Reaction layer	Sn	Sb	Ni	Cu	Presume phase
Sn-5Sb	Cu	1	19.55	0.00	0.04	80.41	Cu ₃ Sn
		2	39.13	0.00	0.00	60.87	Cu ₃ Sn+Cu ₆ Sn ₅
Sn-5Sb-0.05Ni	Cu	1	21.56	0.00	1.66	76.78	(Cu, Ni) ₃ Sn
		2	39.59	0.00	1.12	59.29	(Cu, Ni) ₃ Sn+(Cu, Ni) ₆ Sn ₅
Sn-5Sb-0.50Ni	Cu	1	26.45	0.00	1.53	72.02	(Cu, Ni) ₃ Sn
		2	41.22	0.00	1.97	56.82	(Cu, Ni) ₆ Sn ₅
Sn-10Sb	Cu	1	27.94	0.00	0.26	71.80	Cu ₃ Sn
		2	41.11	0.00	0.00	58.89	(Cu, Ni) ₆ Sn ₅
Sn-10Sb-0.05Ni	Cu	1	39.87	0.00	1.10	59.04	(Cu, Ni) ₃ Sn+(Cu, Ni) ₆ Sn ₅
		2	43.24	0.00	0.99	55.77	(Cu, Ni) ₆ Sn ₅
Sn-10Sb-0.50Ni	Cu	1	28.94	0.00	1.03	70.03	(Cu, Ni) ₃ Sn
		2	40.31	0.00	1.03	58.67	(Cu, Ni) ₃ Sn+(Cu, Ni) ₆ Sn ₅

5.3.4 反応層厚さ測定結果

一般に、一定温度下における反応層の成長は拡散律速であり、下記の式に従う^{24, 25)}。

$$X = \sqrt{Kt} + X_0 \quad \cdots(5.1)$$

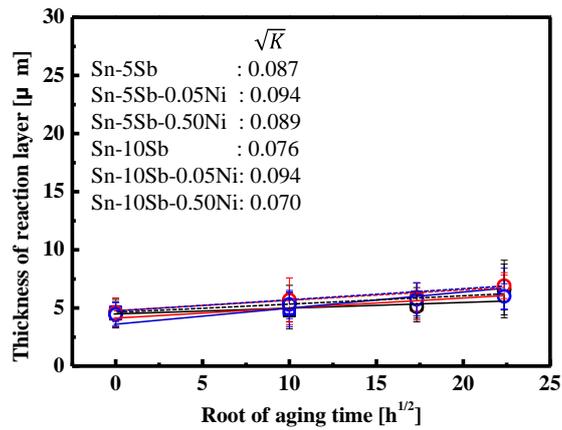
X : 反応層厚さ、 K : 反応速度定数、 t : 熱処理時間、 X_0 : 接合直後の反応層厚さ

Fig. 5.3.6 と Fig. 5.3.7 に(5.1)式に基づいた各熱処理温度における熱処理時間の平方根と反応層全体の厚さおよび Cu_3Sn または $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ 層の厚さの関係をそれぞれ示す。ここで、グラフ内に表示されている値は、各はんだ材における回帰直線の傾き($=\sqrt{K}$: 反応速度定数の平方根)を示している。図より、評価した全てのはんだ材において、反応層の厚さは熱処理温度の増加に伴って厚くなり、また、熱処理時間の平方根に比例した関係が成り立つことがわかる。

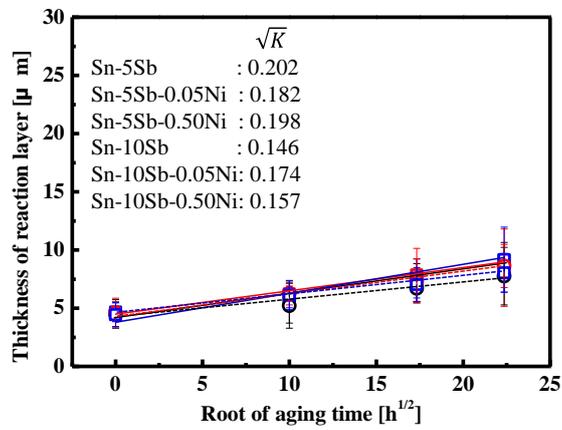
Fig. 5.3.6 より、反応層全体の成長速度は、Ni 添加量間で比較すると、熱処理温度 100°C および 150°C では顕著な差異は見られない。しかしながら、熱処理温度 200°C では、Ni 添加量の多い Sn-5Sb-0.50Ni および Sn-10Sb-0.50Ni では反応層の成長速度が他のはんだ材より低い傾向を示す。これは、Cu 板から拡散した Cu がはんだと反応層の界面の化合物成長に消費されるのではなく、堆積した粒状化合物中に取り込まれたはんだと先に反応するため、反応層の成長速度が見かけ上遅くなったと考える²³⁾。次に Sb 量間で比較すると、熱処理温度 100°C では顕著な傾向は見られないが、150°C および 200°C では Sb 量が 10 mass% より 5 mass% の方が反応層の成長速度が高い傾向にあることがわかった。ここで、S. Chen¹⁵⁾ および C. Lee¹⁷⁾ らは、Sn-Sb 系はんだと Cu との接合界面に形成された反応層の成長速度は、Sb 量に影響しないことを報告しているが、一方で、Y. T. Chen¹⁹⁾ らは、Sn-Sb 系はんだと Ni の接合界面に形成される反応層の成長速度は、Sb 量が少ない程高いことを報告している。その理由として、Sb は不活性であるが Sn は反応種であるため、Sn-5Sb の方がはんだ中の Sn 量が多いことから反応速度が高いこと、また、Sn-5Sb の融点は Sn-10Sb より低いことから、高い反応速度に寄与すると述べている¹⁹⁾。本研究では Y. T. Chen らの見解を支持する結果となった。

Fig. 5.3.7 より、 Cu_3Sn および $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ の成長速度について、Ni 添加量間で比較すると、熱処理温度 100°C および 150°C では大きな差異は見られないが、熱処理温度 200°C では、Ni 添加量の多い Sn-5Sb-0.50Ni および Sn-10Sb-0.50Ni は他のはんだ材より低い傾

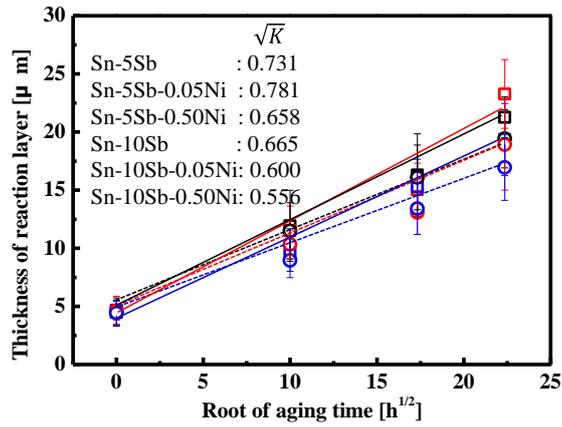
向にあることがわかった。また、Sb 量間で比較すると、熱処理温度 100°Cでは大きな差異は見られないが、150°Cおよび 200°Cでは Sb 量が 10 mass%より 5 mass%の方が反応層の成長速度が高い傾向にあることがわかった。これらは、上述した反応層全体の成長と同じ傾向である。



(a) 100°C



(b) 150°C



(c) 200°C

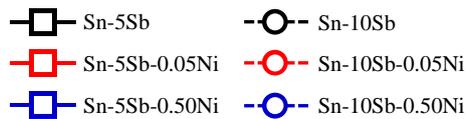
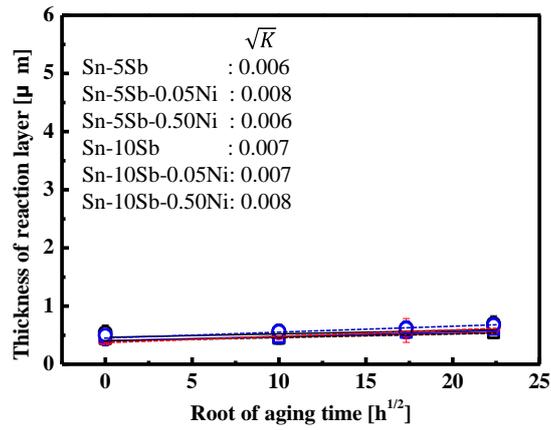
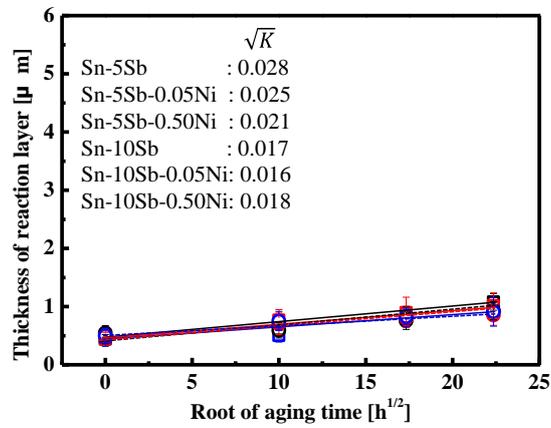


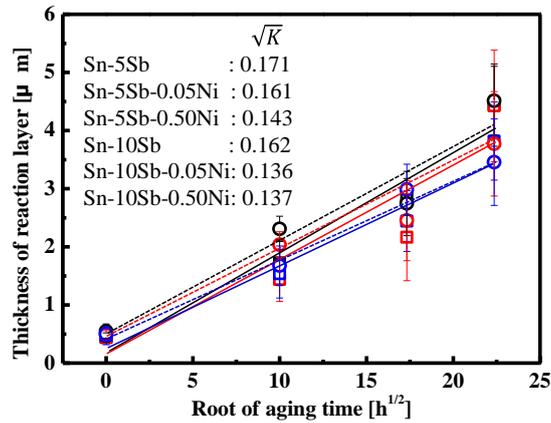
Fig. 5. 3. 6 Growth kinetics of total reaction layers after heat aging test.



(a) 100°C



(b) 150°C



(c) 200°C

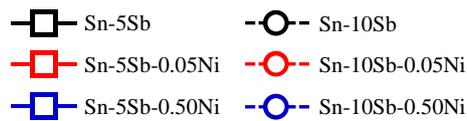


Fig. 5. 3. 7 Growth kinetics of Cu_3Sn or $(Cu, Ni)_3Sn$ layers after heat aging test at 200°C.

5.3.5 反応層成長の際の活性化エネルギー

Sn-Sb 系はんだおよび Sn-Sb-Ni 系はんだと Cu の接合界面に形成された反応層の成長メカニズムを明らかにするため、活性化エネルギーを算出した。反応速度定数 K と絶対温度 T には相関関係があり、下記に示すアレニウス則に従うことが明らかにされている^{24, 25)}。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \cdots(5.2)$$

$$K = kD \cdots(5.3)$$

D : 拡散係数、 D_0 : 振動数因子、 Q : 活性化エネルギー、 R : ガス定数、 T : 絶対温度、 K : 反応速度定数、 k : 定数

(5.2)式を(5.3)式に代入して両数の自然対数を取ると、(5.4)式が得られる。

$$\ln K = \ln k D_0 - (Q/RT) \cdots(5.4)$$

これより、 $1/T$ と $\ln K$ の関係をアレニウスプロットすることで、近似直線の傾きから反応層の成長の際のみかけの活性化エネルギー Q 値を求めることができる²⁴⁻²⁹⁾。

Fig. 5.3.8 に本研究で得られた K 値のアレニウスプロット結果を示す。これより、本研究で調査した Sn-Sb 系はんだおよび Sn-Sb-Ni 系はんだと Cu の接合界面に形成された反応層の成長はアレニウス則の関係が成り立つことがわかった。Table 5.3.2 に Fig. 5.3.8 のアレニウスプロットより求めた反応層成長の際の Q 値を示す。また、Table 5.3.3 に先行研究³⁰⁻³⁵⁾の Sn 基合金と Cu との界面に形成された反応層における、反応層成長の際の Q 値を示す。

反応層全体の Q 値について、Sn-5Sb と Sn-10Sb はそれぞれ 61.6 と 62.3 kJ/mol であった。Table 5.3.3 より、先行研究における反応層全体の Q 値は、59~82 kJ/mol であり、本研究で得た Q 値はこれらに近い値であることがわかる。ここで、T. Laulia²⁴⁾らにより、Sn と Cu の接合界面における Cu_6Sn_5 成長の際の Q 値は 53.9~70.4 kJ/mol と報告されており、このときの Cu_6Sn_5 の成長は Cu_6Sn_5 の粒界における Cu の拡散律速であるとされる。これより、Sn-Sb/Cu における反応層全体の成長の際の Q 値は、 Cu_6Sn_5 の粒界を Cu が拡散する際の活性化エネルギーであると推測する。

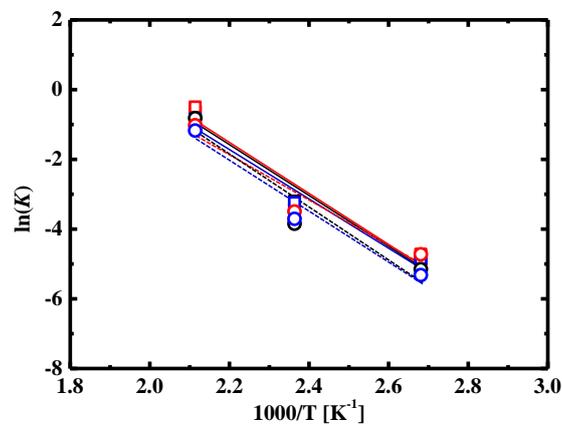
一方、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだの反応層全体の Q 値は 53.3~60.8 kJ/mol である。これらの値は、上記で述べた T. Laulia らによって報告された Q 値の範囲内にあることから、 $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ の成長は $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ の粒界を Cu が拡散する際の活性化エネルギーであると推測する。ここで、Sn-Sb 系はんだと Sn-Sb-Ni 系はんだの Q 値を比較すると、Sn-Sb 系はんだより Sn-Sb-Ni 系はんだの方が僅かに小さいことがわかる。これは、Fig. 5. 3. 1 より、Sn-Sb-Ni 系はんだ/Cu の接合界面で見られる明灰色反応層の $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ は粒状化合物であり、この化合物間にはんだの Sn が存在するため、反応層の一部領域では $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ と Sn の境界および Sn 中での拡散が可能であり、Sn-Sb 系はんだで見られる Scallop 状の Cu_6Sn_5 よりも拡散経路が多いため、 Q 値が小さくなったと考えられる。

次に、 Cu_3Sn 層の Q 値について、Sn-5Sb と Sn-10Sb はそれぞれ 97.5 kJ/mol と 92.4 kJ/mol であった。Table 5. 3. 3 より、先行研究における Cu_3Sn 系反応層の活性化エネルギーは 50~105.8 kJ/mol であり、本研究で得た Cu_3Sn の Q 値はこれらに近い値であることがわかる。ここで、T. Laulia ら²⁴⁾により、Sn と Cu の接合界面における Cu_3Sn 成長の際の Q 値は 61.9~70.4 kJ/mol と報告されており、このとき Cu_3Sn の成長は Cu_3Sn の粒界における Cu の拡散律速であるとされる。本研究で得られた Q 値はこれより 1.3 倍以上高い。これについて、5. 3. 1 項や 5. 3. 2 項で示した反応層の断面観察像より、 Cu_3Sn の形状は層状で粒界が少ないことから、粒界拡散より体拡散が支配的となり、 Q 値が高くなったと考えられる³⁶⁾。

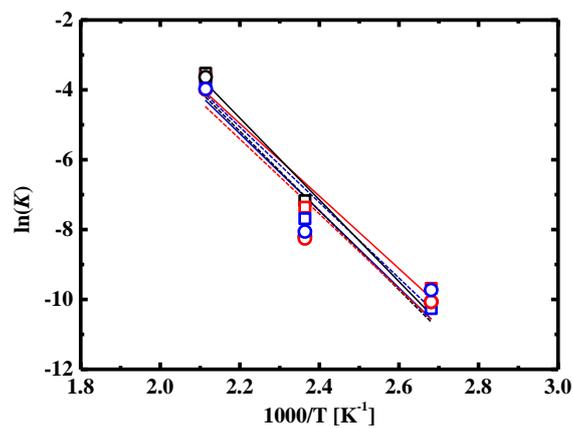
一方、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだの $(\text{Cu, Ni})_3\text{Sn}$ 層の Q 値は 82.6~92.3 kJ/mol であった。Sn-Sb 系はんだの Q 値と比較すると、反応層全体のときと同様に Sn-Sb-Ni 系はんだの方が僅かに小さいことがわかる。Sn-Sb-Ni 系はんだの場合、粒状化合物間にはんだの Sn が存在するため、Cu が Cu_3Sn 中を体拡散するだけでなく、粒界拡散も起きているため、結果として Q 値が小さくなったと考える。

以上の結果を踏まえて、Fig. 5. 3. 9 に Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだと Cu との接合界面に形成した反応層の形成過程の模式図を示す。Sn-Sb 系はんだと Cu 板を接合した際の接合界面には、Cu 板側から層状の Cu_3Sn と Scallop 状の Cu_6Sn_5 が形成され、これらの化合物ははんだ側に向かって成長する。このときの反応層の成長は Cu 板側からの Cu の拡散に律速される。Cu の拡散経路について、 Cu_3Sn は反応層の形状が層状であるため、主として Cu_3Sn 中を体拡散することによって成長する。 Cu_6Sn_5 は、距離が最も短い Scallop 状化合物の層間部で Cu が粒界拡散することでその箇所から優先的に成長するため、Scallop 状から層状へと変化する。

一方、Sn-Sb-Ni 系はんだと Cu 板を接合した際の接合界面には、Cu 板側から層状の $(\text{Cu, Ni})_3\text{Sn}$ と粒状の $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ が堆積した反応層が形成される。反応層の成長は、Sn-Sb 系はんだと同様に、Cu 板側からの Cu の拡散律速である。Cu の拡散経路について、 Cu_3Sn 中の体拡散および Cu_3Sn の粒界拡散によって成長する。 $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ は、Cu の $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ の粒界拡散および $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ /はんだ境界での拡散で成長し、粒状から層状へと変化する。



(a) Cu-Sn layer ($\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$)



(b) Cu_3Sn layer

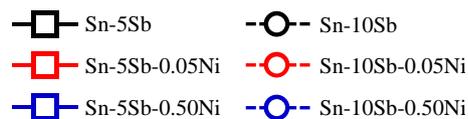


Fig. 5. 3. 8 Arrhenius plot results for K .

Table 5. 3. 2 Summary of the apparent activation energy for Cu-Sn IMC layers obtained from present study.

Solder/Substrate	Activation energy, Q (kJ/mol)	
	$\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ or $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}+(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$	Cu_3Sn or $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$
Sn-5Sb/Cu	61.6	97.5
Sn-5Sb-0.05Ni/Cu	60.8	87.2
Sn-5Sb-0.50Ni/Cu	58.0	92.3
Sn-10Sb/Cu	62.3	92.4
Sn-10Sb-0.05Ni/Cu	53.3	87.3
Sn-10Sb-0.50Ni/Cu	60.0	82.6

Table 5. 3. 3 Summary of the apparent activation energy of the Cu-Sn IMC layers from other works.

Solder/Substrate	Temperature range [°C]	Activation energy, Q (kJ/mol)		Reference
		$\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	Cu_3Sn	
Sn-3.5Ag-0.75Cu/Cu	100-200	62.6	80.1	30)
Sn-3.8Ag-0.7Cu/Cu	100-140	73.5	105.8	31)
Sn-3.2Ag-0.8Cu/Cu	70-150	70	69	32)
Sn-0.7Cu/Cu		66	72	
Sn-3.5Ag/Cu		82	90	
Sn-3.5Ag/Cu	70-170	64.82	89.06	33)
Sn-3.5Ag/Cu	70-200	65.4	75.7	34)
Sn-3.5Ag/Cu	70-135	59	50	35)
Sn-5Sb/Cu	70-205	61	50	

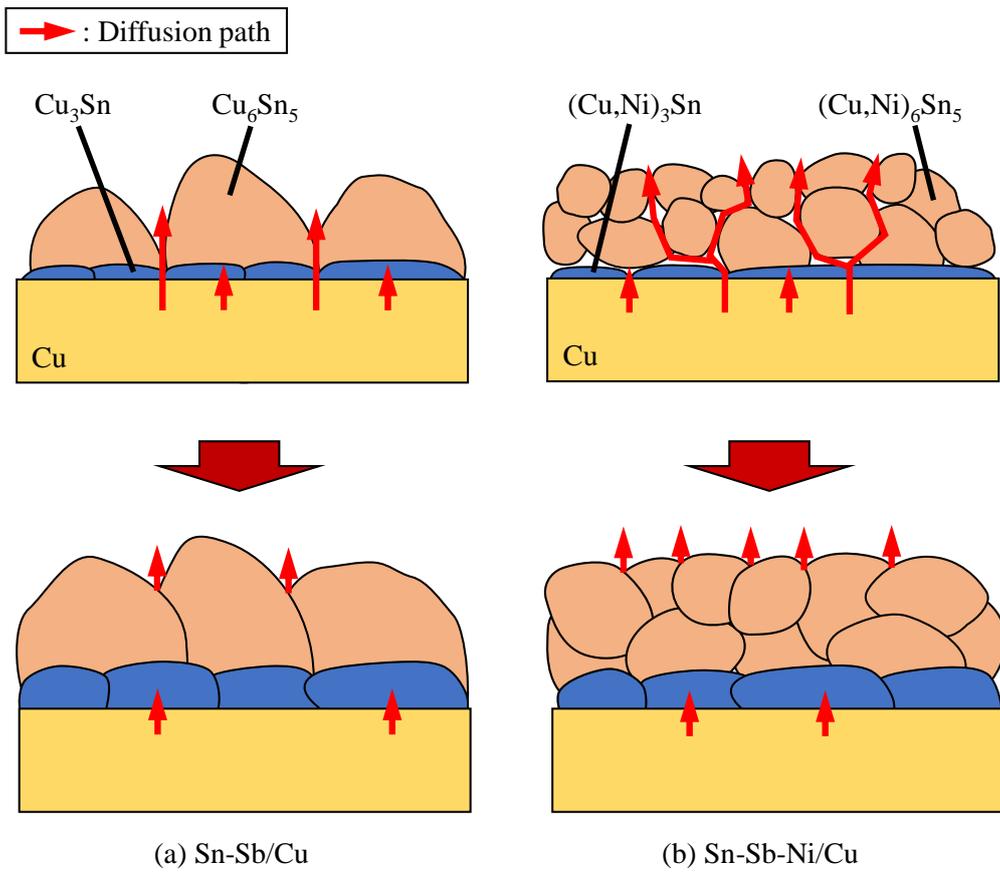


Fig. 5. 3. 9 Schematics of growth of Cu-Sn IMC layers during heat aging.

5.4 まとめ

第5章では、Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだとCu板を接合した際の接合界面に形成される反応層の組織や形状、成長挙動に及ぼす影響を調査した。具体的には、Sn-5Sb、Sn-10Sb、Sn-5Sb-x0.05Ni、Sn-10Sb-xNi (x=0.05、0.50 mass%)を用いたチップ接合体(Cu/はんだ/Siチップ)について、各温度(100、150、200°C)で100、300、500 h熱処理を施した後、各はんだ材とCuとの接合界面に形成した反応層の組織を分析し、反応層の厚さを測定した。さらに、反応層の成長する際のみかけの活性化エネルギーを算出し、先行研究の調査結果と比較した。得られた主な結果を以下にまとめる。

- (1) Sn-5Sb および Sn-10Sb はんだと Cu の接合界面には、層状の Cu_3Sn と Scallop 状の Cu_6Sn_5 、さらに局所的に細長い Cu_6Sn_5 が観察された。また、時効処理によって、 Cu_6Sn_5 は Scallop 状から層状へと変化した。一方、Sn-Sb-Ni 系はんだと Cu の接合界面には、層状の $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ と、粒状の $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が堆積した反応層が形成され、Sn-5Sb-0.05Ni や Sn-10Sb-0.05Ni はんだでは局所的に細長い $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が観察された。また、時効処理によって、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ は粒状から層状へと変化した。
- (2) 反応層全体および Cu_3Sn または $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ の成長速度について、はんだ中の Ni 添加量間で比較すると、熱処理温度 100°C および 150°C では大きな差異は見られなかった。200°C では、Ni 添加量の多い Sn-5Sb-0.50Ni および Sn-10Sb-0.50Ni は他のはんだ材より成長速度が低い傾向にあった。また、はんだ中の Sb 量間で比較すると、熱処理温度 100°C では大きな差異は見られなかったが、150°C および 200°C では Sb 量が 10 mass% より 5 mass% の方が成長速度が高い傾向にあった。
- (3) アレニウスプロットより、形成された反応層全体の成長の際のみかけの活性化エネルギー Q 値は、Sn-5Sb および Sn-10Sb は、それぞれ 61.6 および 62.3 kJ/mol、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだは 53.3~60.8 kJ/mol であった。これらの値は、 Cu_6Sn_5 の粒界を Cu が拡散する際の活性化エネルギーに相当すると推測された。

Cu_3Sn の成長の際の Q 値は、Sn-5Sb および Sn-10Sb は、それぞれ 97.5 および 92.4 kJ/mol であった。一方、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ の成長の際の Q 値は、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだにおいては 82.6~92.3 kJ/mol であった。これらの値は、Sn-Sb 系はんだでは Cu が Cu_3Sn 中を体拡散する際の活性化エネルギーに相当し、Sn-Sb-Ni 系はんだでは Cu が Cu_3Sn 中を体拡散および粒界拡散する際の活性化エネルギーに相当すると推測された。

参考文献

- 1) 菅沼克昭: “鉛フリーはんだ技術・材料ハンドブック,” 工業調査会, pp. 15-18, 2007.
- 2) Y. Toyama, and I. Shohji: “Effect of strain rate on tensile properties of miniature size lead-free alloys,” Proc. of IEMT 2012, IEMT2012-P151, 2012.
- 3) 池田良成, 西村芳孝, 望月英司, 高橋良和: “パワーモジュールにおけるパッケージ技術の現状と展望,” スマートプロセス学会誌, Vol. 4, pp. 46-50, 2015.
- 4) J. H. Kim, S. W. Jeong, and H. M. Lee: “Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solders for high-temperature applications,” Materials Transactions, Vol. 43, pp. 1873-1878, 2002.
- 5) 高橋弘樹, 村上善則, 安在岳士, 加藤史樹, 渡辺衣世, 佐藤伸二, 谷澤秀和, 樋山浩平, 佐藤弘: “高温動作 SiC 素子実装のための金系はんだの固相線温度制御技術,” スマートプロセス学会誌, Vol. 3, pp. 205-211, 2014.
- 6) 加藤史樹, 郎豊群, R. Simanjorang, 中川博, 山口浩, 佐藤弘: “高温動作に対応したサンドイッチ型ワイヤボンドレス SiC パワーモジュールの作製技術,” スマートプロセス学会誌, Vol. 16, pp. 300-304, 2013.
- 7) 小川翔平, 藤野純司, 菊池正雄: “パワー半導体パッケージと冷却器とのグリストレス高信頼性接合構造の開発,” スマートプロセス学会誌, Vol. 3, pp. 212-217, 2014.
- 8) 百瀬文彦, 西村芳孝, 望月英司: “IGBT モジュールの高信頼性実装技術,” 富士電機技報, Vol. 85, pp. 408-412, 2012.
- 9) 藤野純司, 加柴良裕, 福本信次, 藤本公三: “パワーモジュールにおけるソルダリング部のボイド低減,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 15, pp. 470-475, 2012.
- 10) 大藤友也, 西川宏, 竹本正: “Sn-Ag-Cu はんだバンプ継手の破壊形態と耐衝撃性に及ぼす界面反応層厚さの影響,” スマートプロセス学会誌, Vol. 1, pp. 143-148, 2012.
- 11) 北嶋雅之, 庄野忠昭, 野口道子: “錫-銀-銅はんだによる鉛フリー化技術,” FUJITSU, Vol. 51, pp. 341-344, 2000.
- 12) 菅沼克昭, 中村義一: “Sn-Ag 共晶はんだと Cu の接合界面の微細組織と強度,” 日本金属学会誌, Vol. 59, pp. 1299-1305, 1995.
- 13) 牧野篤: “車載用チップ部品のはんだ接合部における高温劣化の挙動と寿命予測,” 表面技術, Vol. 55, pp. 17-23, 2004.
- 14) 鄭聖哲, 村田直一, 佐藤祐規, 鈴木研, 三浦英生: “微細バンプ接合部の信頼性に及ぼす銅スズ金属間化合物の影響,” Journal of the Society of Materials Science, Vol. 58, pp. 827-

- 832, 2009.
- 15) P. Šebo, P. Švec, D. Janičkovič, E. Illeková, and Y. Plevachuk: “Interface between Sn-Sb-Cu solder and copper substrate,” *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 528, pp. 5955-5960, 2011.
 - 16) S. Chen, A. Zi, P. Chen, H. Wu, Y. Chen, and C. Wang: “Interfacial reactions in the Sn-Sb/Ag and Sn-Sb/Cu couples,” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 111, pp. 17-19, 2008.
 - 17) Y. Plevachuk, W. Hoyer, I. Kaban, M. Köhler, and R. Novakovic: “Experimental study of density, surface tension, and contact angle of Sn-Sb-based alloys for high temperature soldering,” *Journal of Materials Science*, Vol. 45, pp. 2051-2056, 2010.
 - 18) C. Lee, C. Y. Lin, and Y. W. Yen: “The 260°C phase equilibria of the Sn-Sb-Cu ternary system and interfacial reactions at the Sn-Sb/Cu joints,” *Intermetallics*, Vol. 15, pp. 1027-1037, 2007.
 - 19) S. W. Chen, P. Y. Chen, and C. H. Wang: “Lowering of Sn-Sb alloy melting points caused by substrate dissolution,” *Journal of Electronic Materials*, Vol. 35, pp. 1982-1985, 2006.
 - 20) Y. T. Chen, and C. C. Chen: “Interfacial reactions in Sn-Sb/Ni couples,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 43, pp. 295-300, 2012.
 - 21) H. F. Zou, H. J. Yang, and Z. F. Zhang: “Morphologies, orientation relationships and evolution of Cu₆Sn₅ grains formed between molten Sn and Cu single crystals,” *Acta Materialia*, Vol. 56, pp. 2649-2662, 2008.
 - 22) I. Shohji, S. Tsunoda, H. Watanabe, T. Asai, and M. Nagano: “Reliability of solder joint with Sn-Ag-Cu-Ni-Ge lead free alloy under heat exposure conditions,” *Materials Transactions*, Vol. 46, pp. 2737-2744, 2005.
 - 23) 山内啓, 林健太: “Ni 添加低銀鉛フリーはんだの接合強度評価,” *The GUNMA-KOHSSEN REVIEW*, Vol. 36, pp. 39-44, 2017.
 - 24) 西川 宏, 朴 錦玉, 竹本 正: “Ni 添加 Sn-Cu 系はんだと Cu 基板界面の微細組織,” *日本金属学会誌*, Vol. 70, pp. 427-433, 2006.
 - 25) T. Laurila, V. Vuorinen, and J. K. Kivilahti: “Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials,” *Material Science and Engineering R*, Vol. 49, pp. 1-60, 2005
 - 26) 中原祐之輔, 平加津男, 二宮隆二, 田上道弘, 菅井幹夫, 中田真一: “無電解 Ni-P めっきと Sn-Ag 系はんだの継手強度と接合界面構造におよぼす各添加元素の影響,” *溶接学会論文集*, Vol. 21, pp. 116-125, 2003.

- 27) 柳川博人, 今村武史, 井出英一, 廣瀬明夫, 小林紘二郎: “Sn-Zn-Bi 系鉛フリーはんだと Cu 電極との界面反応現象の解明,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 7, pp. 47-53, 2004.
- 28) 莊司郁夫, 藤原伸一, 清野紳弥, 小林紘二郎: “Au と In-48Sn はんだの界面における金属間化合物成長過程,” 回路実装学会誌, Vol. 13, pp. 24-29, 1998.
- 29) D. R. Flanders, E. G. Jacobs, and R. F. Pinizzotto: “Activation energies of intermetallic growth of Sn-Ag eutectic solder on copper substrates,” Journal of Electronic Materials, Vol. 26, pp. 883-887, 1997.
- 30) D. Kim, and S. B. Jung: “Interfacial reactions and growth kinetics for intermetallic compound layer between In-48Sn solder and bare Cu substrate,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 386, pp. 151-156, 2005.
- 31) J. W. Yoon, and S. B. Jung: “Effect of isothermal aging on intermetallic compound layer growth at the interface between Sn-3.5Ag-0.75Cu solders and Cu substrate,” Journal of Material Science, Vol. 39, pp. 4211-4217, 2004.
- 32) L. Zhang, S. B. Xue, G. Zeng, L. L. Gao, and H. Ye: “Interface reaction between SnAgCu/SnAgCuCe solders and Cu substrate subjected to thermal cycling and isothermal aging,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 510, pp. 38-45, 2012.
- 33) T. A. Siewert, J. C. Madeni, and S. Liu: “Formation and growth of intermetallics at the interface between lead-free solders and copper substrates,” Proceedings of the APEX Conference on Electronics Manufacturing, Vol. 23, pp. 583-594, 2003.
- 34) C. B. Lee, J. W. Yoon, S. J. Suh, and S. B. Jung: “Intermetallic compound layer formation between Sn-3.5 mass%Ag BGA solder ball and (Cu, immersion Au/electroless Ni-P/Cu) substrate,” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 14, pp. 487-493, 2003.
- 35) J. W. Yoon, S. B. Jung, D. U. Kim, and S. B. Jung: “Reaction diffusion of Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn intermetallic compound in the couple of Sn-3.5Ag eutectic solder and copper substrate,” Metals and Materials International, Vol. 9, pp. 193-199, 2003.
- 36) P. T. Vianco, K. L. Erickson, and P. L. Hopkins: “Solid state intermetallic compound growth between copper and high temperature, Tin-rich solders-Part I: experimental analysis,” Journal of Electronic Materials, Vol. 23, pp. 721-727, 1994.
- 37) P. J. Shang, Z. Q. Liu, C. M. Tsai, and C. R. Kao: “Growth mechanisms of Cu₃Sn on polycrystalline and single crystalline Cu substrates,” Acta Materialia, Vol. 57, pp. 4697-4706, 2009.

第6章 パワーサイクルによる Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだの接合信頼性

6.1 緒言

電力の変換や制御を行うパワーモジュールは、鉄道や自動車といった輸送機器、エアコンや洗濯機といった民生機器、エレベータや Uninterruptible power supply (UPS : 無停電電源装置)といった産業機器などのあらゆる分野で利用されている¹⁻⁵⁾。パワーモジュールの内部には、Si ウェハや SiC ウェハを用いた MOSFET (Metal oxide semiconductor field effect transistor : 金属酸化物半導体電界効果型トランジスタ)や IGBT といったパワー半導体が搭載されている。このパワー半導体によって制御された電力がモーターやマイクロコントローラへ供給されるため、機器は高効率で安定した運転が可能となる^{6,7)}。

パワー半導体の基本動作はスイッチングである。例えば、直流電流を交流電流に変換する場合は、スイッチングの通流幅(電流を流す時間の割合)を長くすると平均電流が増加し、短くすると減少するため、これら一連の動作によって正弦波を導出する¹⁾。このように、パワー半導体は常時 ON/OFF のスイッチング動作を行っており、ON 時の素子内で発生した電力損失による発熱と OFF 時の冷却が繰り返り起きている。このため、加熱冷却の影響を直接受けるパワー半導体実装用接合材は、熱サイクル環境下における接合信頼性が要求される。パワー半導体を対象とした実装用接合材には、主に Pb-Sn 系高温はんだが用いられているが、環境への配慮から鉛を含まない代替材料の研究開発が活発化している^{7,8)}。本研究では、JIS Z3282 に規定される Sn-Sb 系はんだにおいて、優れた機械的特性を持たせるため、Ni を微量添加した Sn-Sb-Ni 系はんだに着目して調査を行っている。

パワー半導体実装用接合材の接合信頼性評価として、パワー半導体デバイスの通電と遮断の繰り返し動作によってサイクル負荷を加えた場合の急激な温度変化に対する耐久性を評価するパワーサイクル試験がある⁹⁻¹¹⁾。これにより、半導体チップと配線基板を接合したチップ接合体に熱サイクル負荷を加えて、はんだ接合部の損傷挙動や疲労寿命を評価する。この試験方法は、Pb-Sn 系高温はんだの代替となる接合材を選定するために多くの研究者が採用している¹²⁻¹⁴⁾。しかしながら、Sn-Sb 系はんだを用いたチップ接合体のパワーサイクル試験に関する報告例は少なく、Sn-Sb-Ni 系はんだに至っては皆無である。

そこで本研究では、Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだを対象に、パワーサイクル環境下におけるはんだ接合部の損傷挙動を調査することを目的として、Cu 板と Si チップを

はんだで接合したチップ接合体についてパワーサイクル試験を実施し、き裂進展挙動を調査すると共に、両者を比較した。

6.2 実験方法

6.2.1 供試材

Table 2.2.1 で示した 10 種類のはんだ材を用いてチップ接合材を作製した。これらのはんだ材を線引き加工して直径 1.2 mm の線材を作製した。その後、はんだ線材を、圧延機を用いて厚さ 0.2 mm にして、さらにカッターナイフを用いて 1.5 mm x 1.5 mm x 0.2 mm t のはんだ箔に加工した。

チップ接合体の作製手順および接合条件は、第 5 章の「5.2.1 供試材および作製手順」で示した通りである。本研究では、作製したチップ接合体を用いて、パワーサイクル試験を実施した。

6.2.2 接合体の断面観察方法

はんだ接合部の初期組織を観察するため、断面観察用試料を作製した。チップ接合体をエポキシ樹脂に埋めて、#300～#4000 の研磨紙と直径 1 μm のアルミナ粉末で断面研磨を行った。研磨後の試料を、EPMA を用いて接合部断面を観察した。

6.2.3 パワーサイクル試験方法

パワーサイクル試験の条件は、Japan Electronics and Information Technology Industries Association (JEITA：電子情報技術産業協会)規格の ED-4701/600「半導体デバイスの環境及び耐久性試験方法：パワーサイクル試験」に基づいて決定した。ここで、JEITA ED-4701/600 に示すパワーサイクル試験方法は、パワー半導体デバイスへの通電・遮断によるチップ自己発熱と冷却の繰返し負荷によって接合部の耐久性を評価するが、本研究ではヒーターによる直接加熱と冷却用エアによる強制空冷によって接合部に繰返し負荷を与えて、き裂進展挙動を評価した。Fig. 6.2.1 にパワーサイクル試験の温度プロファイルを示す。はんだ接合部の温度(Junction temperature： T_j)を加熱オン時間(t_{on})で最大温度(T_{jmax})まで上昇させ、加熱オフ時間(t_{off})で初期温度(T_{jmin})まで降下させる周期を 1 サイクルとしている。本研究では、 $T_{jmax}=200^\circ\text{C}$ 、 $T_{jmin}=100^\circ\text{C}$ 、 $t_{on}=2\text{ s}$ 、 $t_{off}=18\text{ s}$ に設定した。Fig. 6.2.2 にパワーサイクル試験中に熱電対で測定したはんだ接合部の温度の推移を示す。パワーサイクル試験は 1000 cycles まで実施しており、試験数は各はんだ材につき 1 個とした。

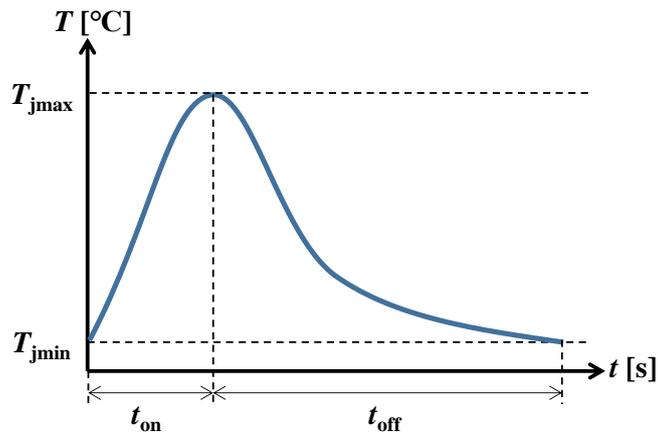


Fig. 6. 2. 1 Temperature profile in power cycling test.

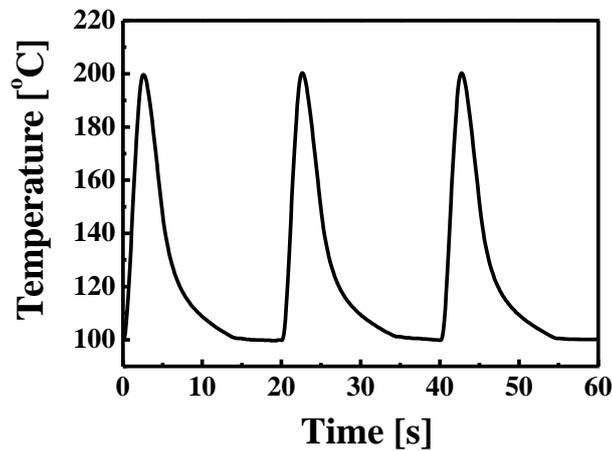


Fig. 6. 2. 2 Measurement result of temperature of solder joints in power cycling test.

6. 2. 4 き裂面積率の算出方法

パワーサイクルで生じたはんだ接合部のき裂面積率の算出手順を Fig. 6. 2. 3 に示す。パワーサイクル試験後のチップ接合体を、Scanning Acoustic Tomography (SAT : 超音波映像装置)を用いて観察してき裂を検出した。その後、チップ接合体の SAT 像について、画像処理ソフトウェア ImageJ (開発元:アメリカ国立衛生研究所)を使用して二値化処理を行い、き裂が発生した領域の面積をチップ全体の面積で割ってき裂面積率を算出した。なお、二値化処理における閾値の設定は初期設定のままとした。

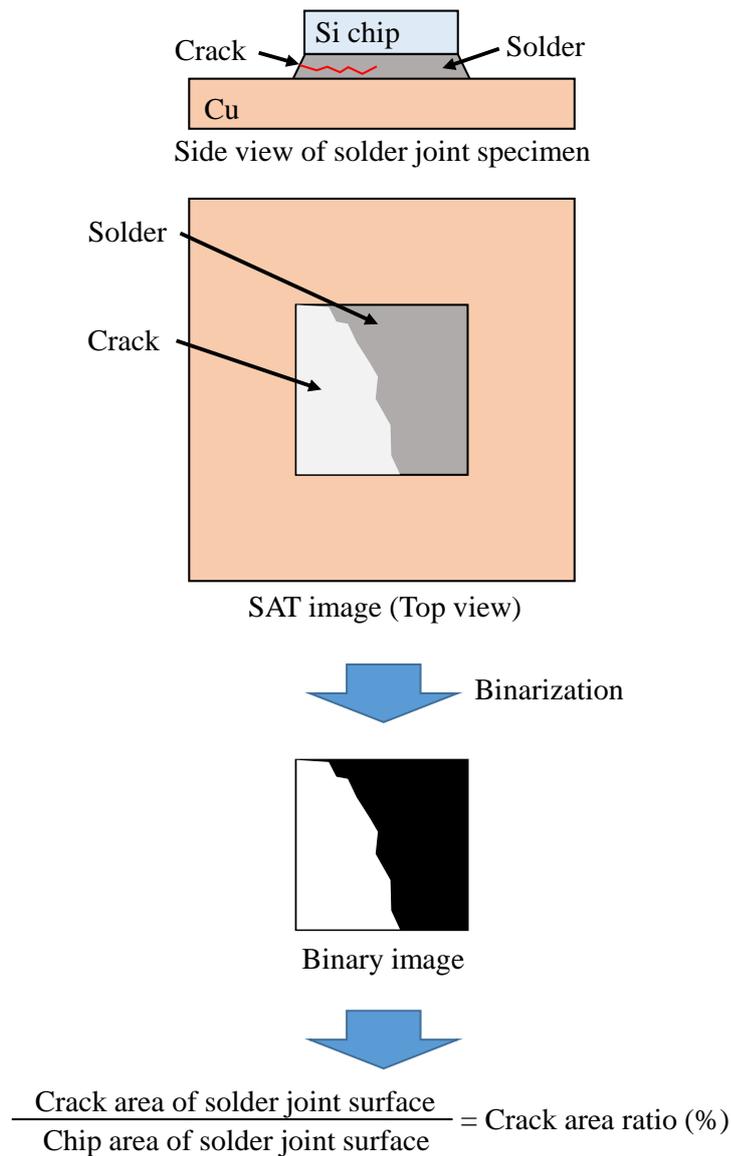


Fig. 6. 2. 3 Calculation procedure of crack area ratio.

6. 2. 5 チップ接合体断面観察方法

パワーサイクル試験後のチップ接合体について、き裂の進展経路を観察するため、断面観察用試料を作製した。パワーサイクル試験後の試料をエポキシ樹脂に埋め込み、その後、#300~#4000 の研磨紙と直径 1 μm のアルミナ粉末で断面研磨を行った。研磨後の試料について、EPMA を用いて BSE 像を観察した。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 はんだ接合部初期組織

接合直後におけるチップ接合体の断面組織のうち、ここでは代表として、Sn-5Sb、Sn-10Sb、Sn-5Sb-xNi、Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05, 0.50$ mass%)の観察結果を示す。Figs. 6.3.1～6.3.6に、接合直後におけるSn-5Sb、Sn-10Sb、Sn-5Sb-xNi、Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05, 0.50$ mass%)はんだ接合部断面組織の光学顕微鏡像とEPMAによるBSE像およびマッピング分析結果を示す。図より、全てのはんだ材で、はんだ/Cu板およびSiチップ/はんだの接合界面には反応層が、また、一部のはんだ材で、はんだ中に化合物が形成されていることがわかった。これらを詳細に調査すると、全てのはんだ材で、はんだとCu板の接合界面には約5 μm 厚の反応層が形成されており、Siチップとはんだの接合界面には約2 μm 厚の反応層のほか、最大40 μm の針状化合物が形成されていることを確認した。Niを0.50 mass%添加したSn-Sb-Ni系はんだにおいては、はんだ中に最大40 μm の針状化合物や最大10 μm の粒状化合物が形成されていることを確認した。Sn-10SbおよびSn-10Sb-Ni系はんだにおいては、はんだとCu板の接合界面やはんだ中に最大30 μm の化合物が形成されていることを確認した。

Fig. 6.3.7に各はんだ材におけるはんだ接合部の断面模式図を示す。ここで、図で示す化合物の組織は、5.3.3項で述べたはんだとCu板の接合界面に形成された反応層の定量分析結果と先行研究のSn系はんだ/Cu^{15,16}およびSn-Ni系はんだ/Cu^{17,18}、Sn-Sb系はんだ/Cu^{19,20}の調査結果に基づいて推定した。図より、はんだとCu板の接合界面に形成された反応層は、Sn-Sb系はんだではCu板側からCu₃SnとCu₆Sn₅、Sn-Sb-Ni系はんだでは(Cu, Ni)₃Snと(Cu, Ni)₆Sn₅であると推定される。また、Siチップとはんだの接合界面に形成された反応層および針状化合物は、はんだ材に関わらず、Siチップ側から(Cu, Ni)₃Snと(Cu, Ni)₆Sn₅であると推定される。ここで、Siチップ表面にはTi/Ni/Auの膜が形成されており、Cuは存在しないことから、Cu板側からCuがはんだ中を拡散してSiチップ側へと到達し、(Cu, Ni)₃Snと(Cu, Ni)₆Sn₅を形成したと考えられる。Niを0.50 mass%添加したSn-Sb-Ni系はんだにおいて、はんだ中に形成した針状および粒状化合物は(Cu, Ni)₆Sn₅と推定される。また、Sn-10SbおよびSn-10Sb-Ni系はんだにおいて、はんだとCu板の接合界面やはんだ中に形成した化合物はSbSnと推定される。

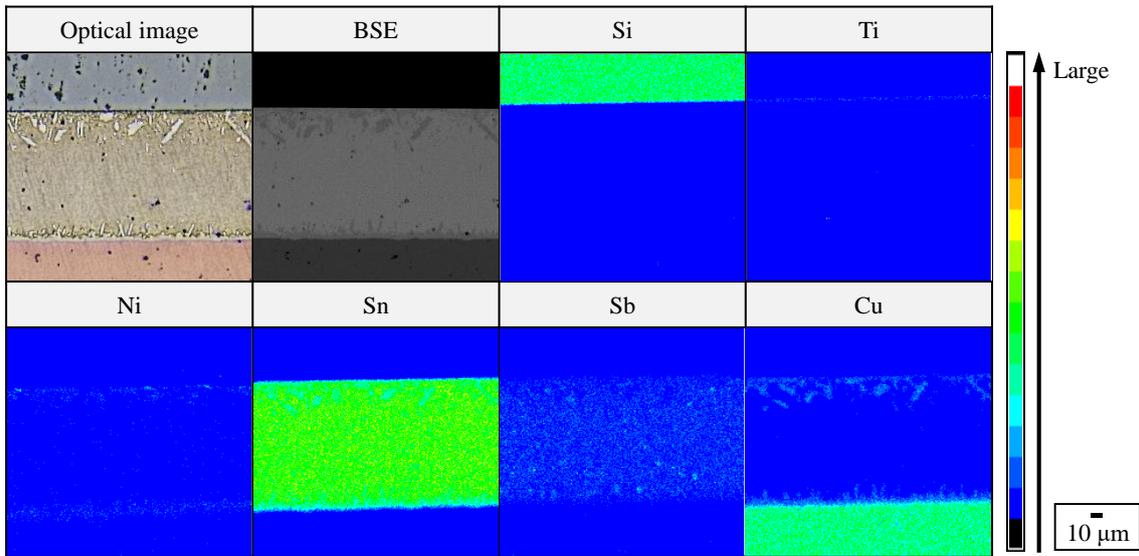


Fig. 6. 3. 1 Back-scattered electron image of cross section of solder joint with Sn-5Sb and its EPMA mapping analysis result.

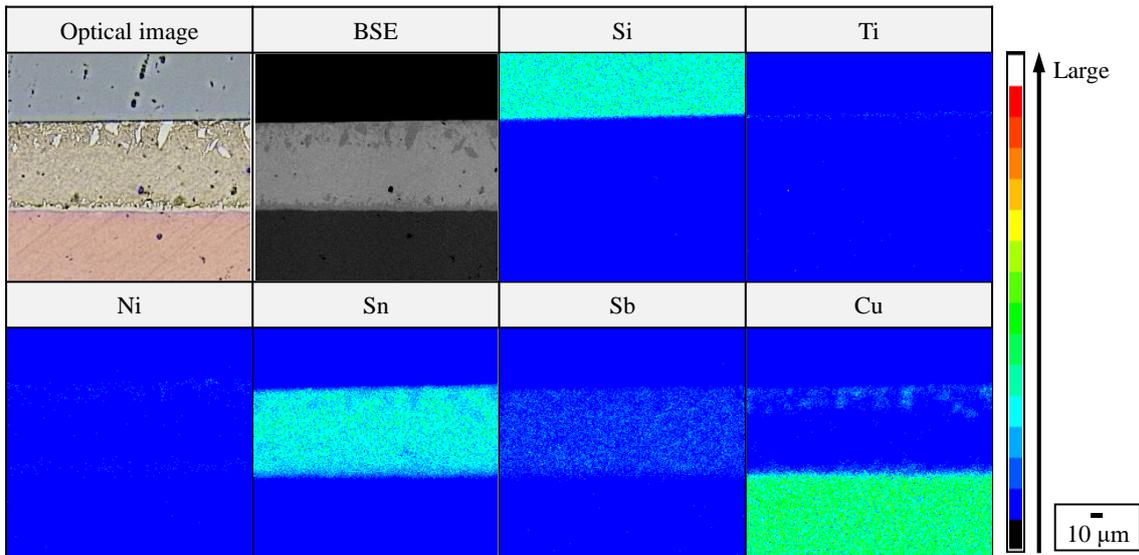


Fig. 6. 3. 2 Back-scattered electron image of cross section of solder joint with Sn-10Sb and its EPMA mapping analysis result.

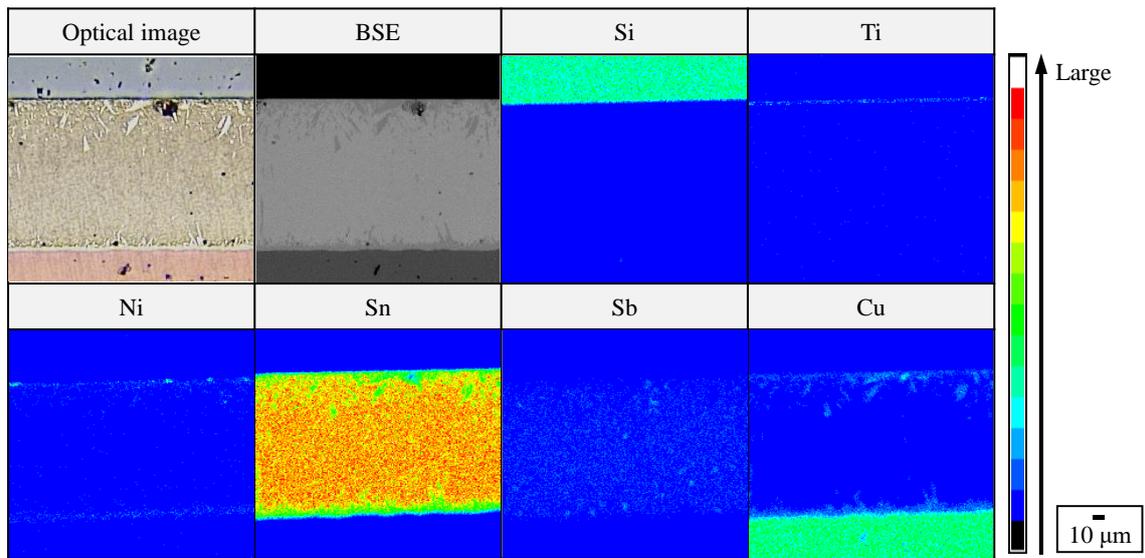


Fig. 6. 3. 3 Back-scattered electron image of cross section of solder joint with Sn-5Sb-0.05Ni and its EPMA mapping analysis result.

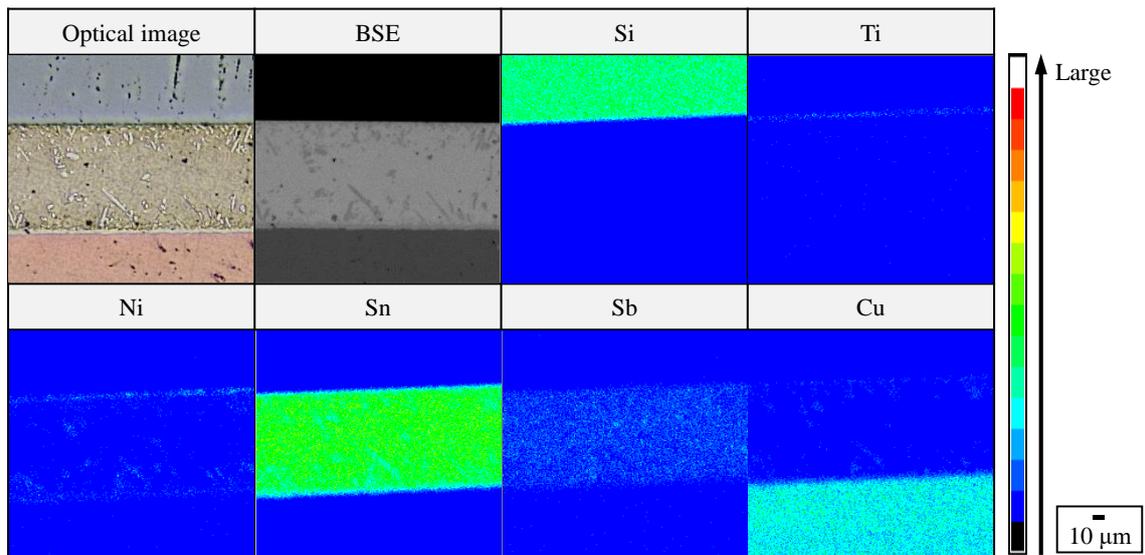


Fig. 6. 3. 4 Back-scattered electron image of cross section of solder joint with Sn-5Sb-0.50 and its EPMA mapping analysis result.

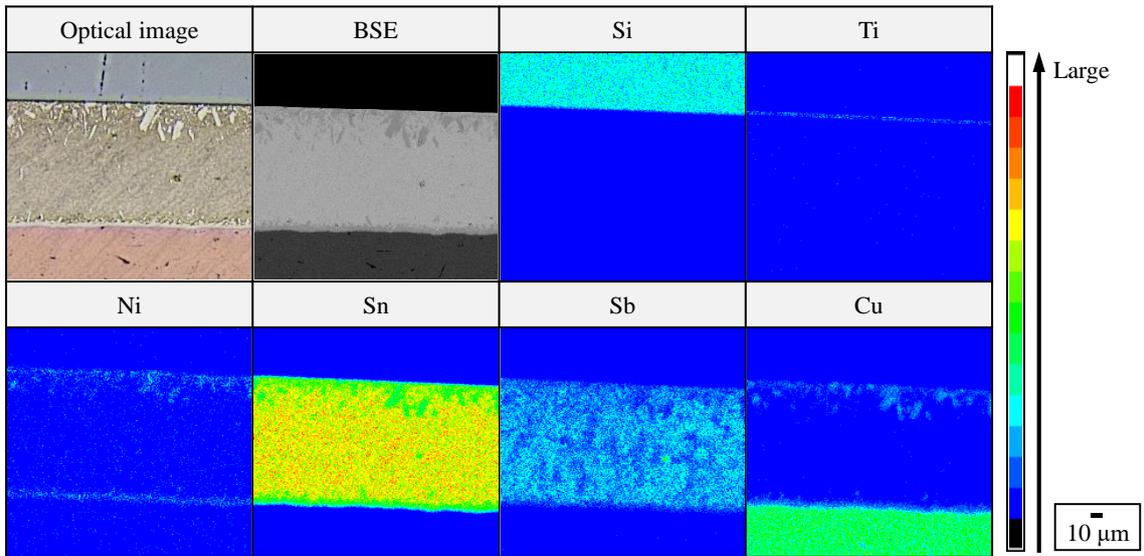


Fig. 6. 3. 5 Back-scattered electron image of cross section of solder joint with Sn-10Sb-0.05Ni and its EPMA mapping analysis result.

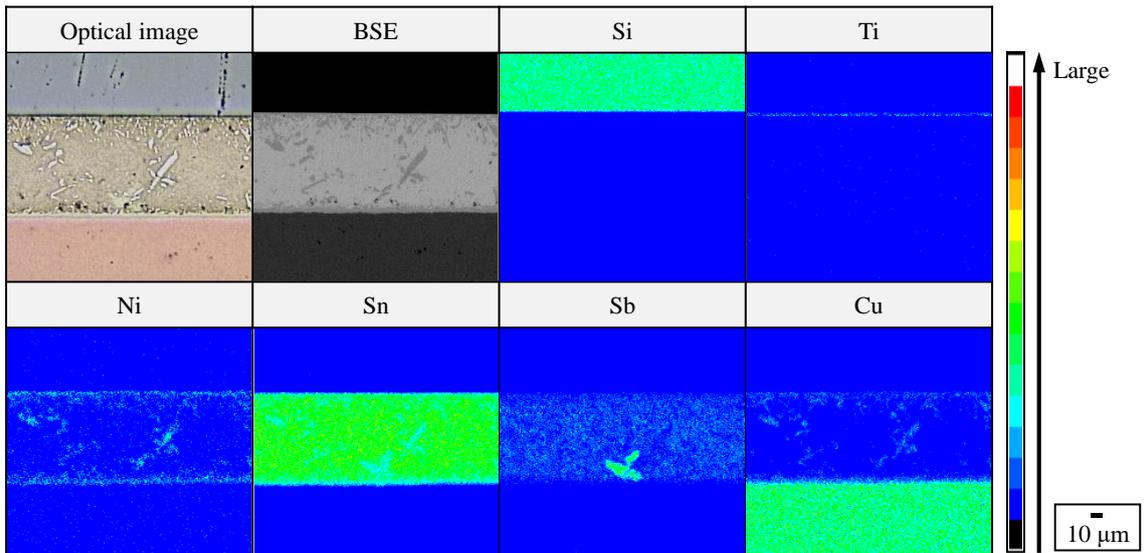
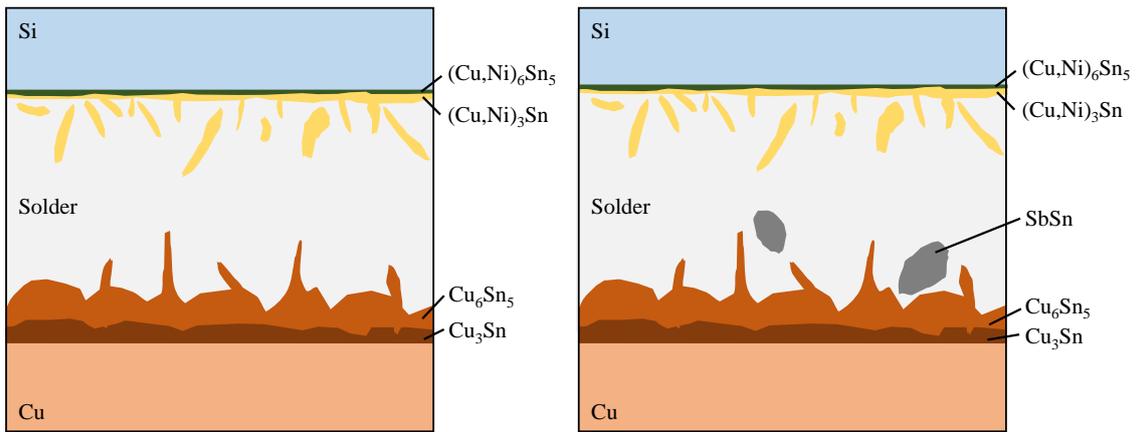
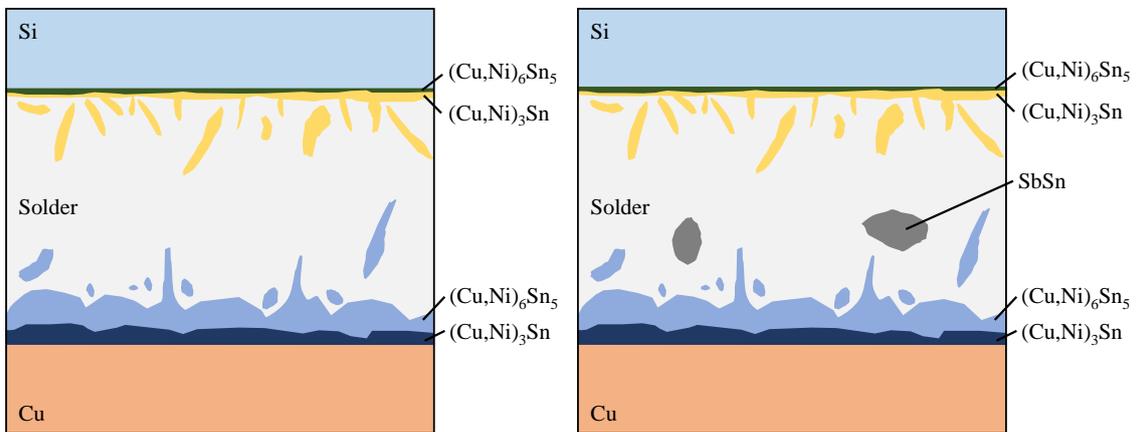


Fig. 6. 3. 6 Back-scattered electron image of cross section of solder joint with Sn-10Sb-0.50Ni and its EPMA mapping analysis result.



(a) Sn-5Sb

(b) Sn-10Sb



(a) Sn-5Sb-Ni

(b) Sn-10Sb-Ni

Fig. 6. 3. 7 Schematic illustration of four types of solder joints.

6.3.2 パワーサイクル試験結果

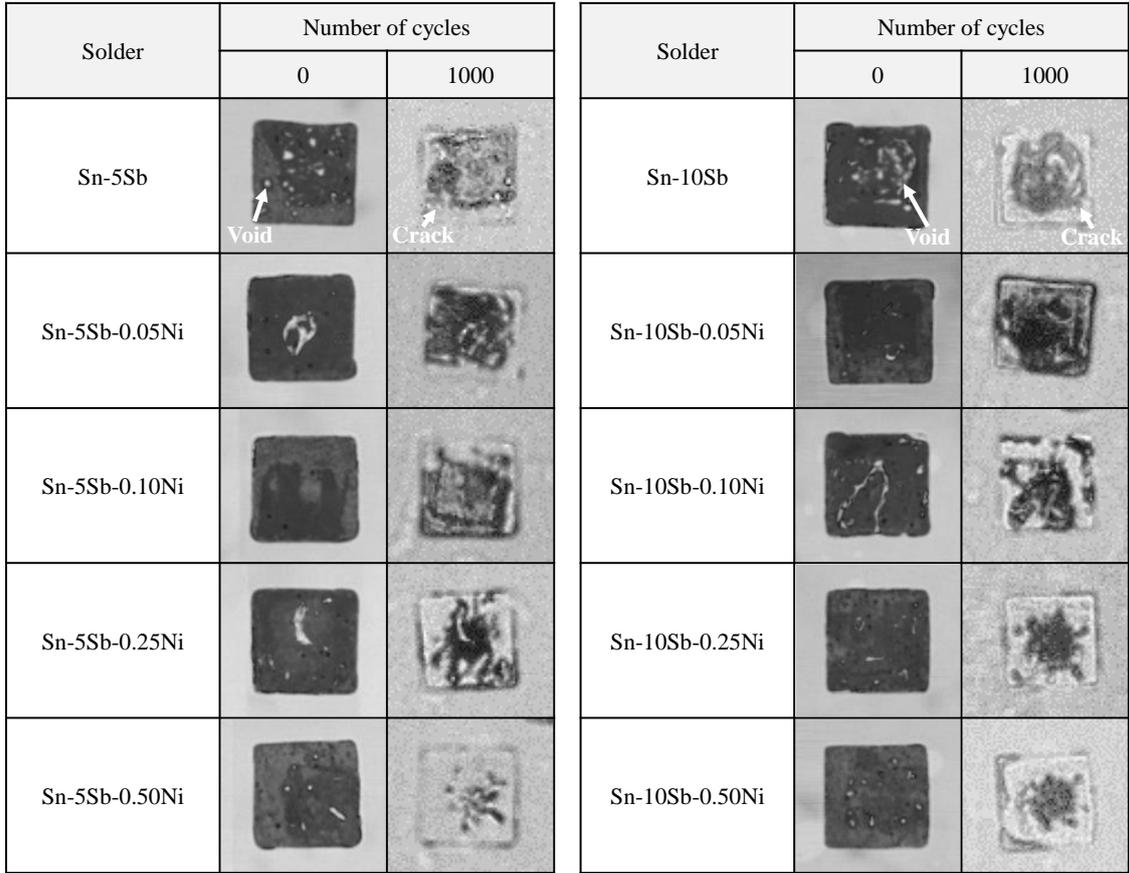
Fig. 6.3.8 にパワーサイクル試験前後(0、1000 cycles)の Sn-5Sb、Sn-5Sb-xNi、Sn-10Sb、Sn-10Sb-xNi ($x = 0.05 \sim 0.50$ mass%) はんだ接合部の SAT 観察結果を示す。ここで、パワーサイクル試験前の SAT 像について、黒の領域ははんだ、白の領域はボイドである。また、パワーサイクル試験後のチップ外周部で観察される白の領域がき裂発生個所であり、この領域が大きい程、き裂が広く進展していることを示す。

Fig. 6.3.9 に各はんだ材とき裂面積率の関係を示す。ここで、き裂面積率が小さいほど、き裂ははんだ接合部に広く進展していないため、接合信頼性が良好であることを示す。これより、き裂面積率は、Sn-Sb-Ni 系はんだ中の Ni 添加量が少ないと小さく、Ni 添加量が多いと大きい傾向にあることが明らかとなった。特に、Sn-5Sb-0.05Ni や Sn-5Sb-0.10Ni、Sn-10Sb-0.05Ni、Sn-10Sb-0.10Ni を用いたチップ接合体は、き裂面積率がそれぞれ Sn-5Sb や Sn-10Sb より小さく、接合信頼性が高いことがわかった。

ここで、第4章の微小試験片を用いた疲労試験の結果より、高温下(150°C~200°C)では、Sn-Sb-Ni 系はんだは Ni 添加量が微量であれば、疲労延性指数 α 値が小さく疲労寿命が高いが、Ni 添加量が多量であると α 値が増加して疲労寿命が低下することを示した。本章のパワーサイクル試験においても、Ni 添加量が微量な Sn-Sb-Ni 系はんだを用いたチップ接合体はき裂面積率が小さいが、Ni 添加量が多量な Sn-Sb-Ni 系はんだではき裂面積率が大きいことから、微小試験片による疲労試験と同じ傾向を示すことが明らかとなった。

Fig. 6.3.10~6.3.11 にパワーサイクル試験後の各チップ接合体断面の EPMA における BSE 像を示す。断面観察像から、ほぼ全てのはんだ材において、き裂は、はんだ部を起点にして発生し、その後 Cu 板とはんだの接合界面へと進み、はんだと IMC の界面を進展することがわかった。

以上より、チップ接合体の接合信頼性を向上させるためには、初期き裂が生じるはんだ材の疲労特性を高めることが重要である。すなわち、疲労特性の優れる Ni 添加量 0.05~0.10 mass% の Sn-Sb-Ni 系はんだをチップ接合体に適用することで接合信頼性は Sn-Sb 系はんだより向上すると言える。



(a) Sn-5Sb and Sn-5Sb-xNi

(b) Sn-10Sb and Sn-10Sb-xNi

Fig. 6. 3. 8 Scanning acoustic tomography images of solder joints after power cycling test.

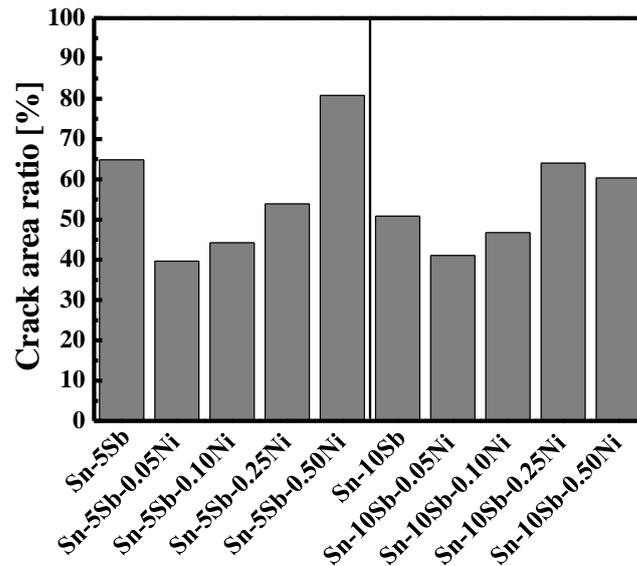


Fig. 6. 3. 9 Relationship between crack area ratio and solder alloys.

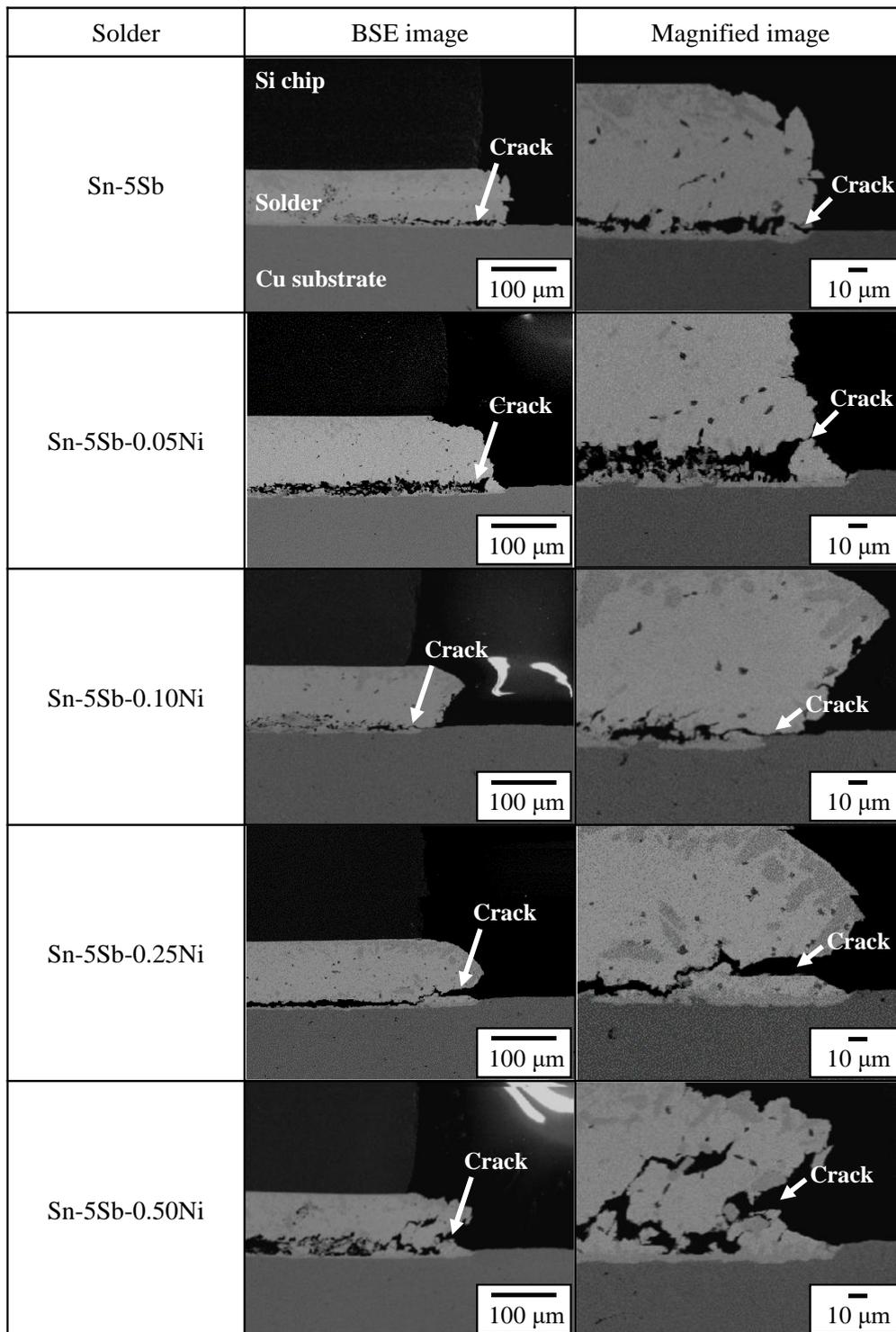


Fig. 6. 3. 10 Back-scattered electron images of cross sections of Sn-5Sb and Sn-5Sb-Ni solder joints after power cycling test.

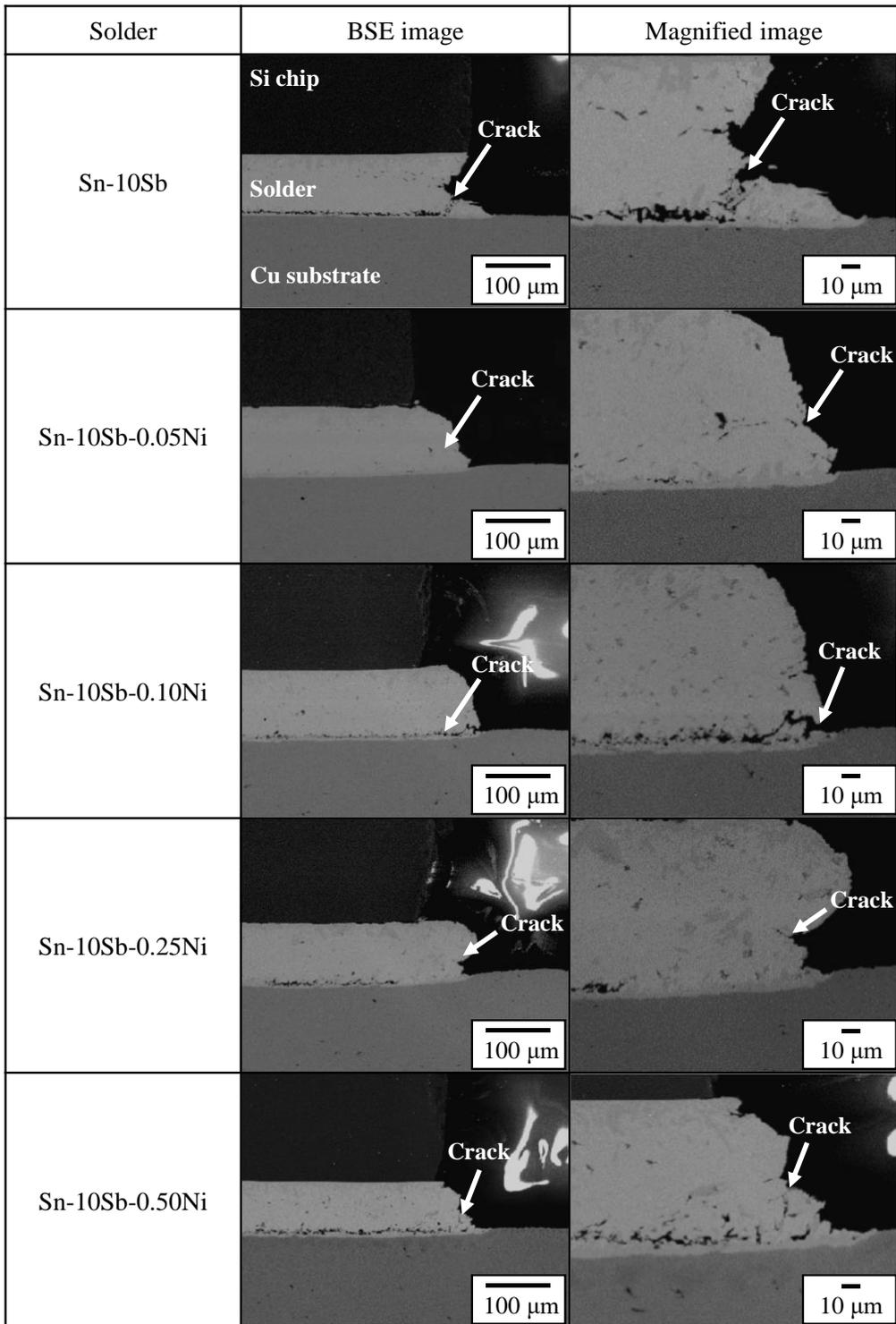


Fig. 6. 3. 11 Back-scattered electron images of cross sections of Sn-10Sb and Sn-10Sb-Ni solder joints after power cycling test.

6.4 まとめ

第6章では、Sn-Sb系およびSn-Sb-Ni系はんだのパワーサイクル環境下における損傷挙動を調査することを目的として、Cu板とSiチップをはんだで接合したチップ接合体についてパワーサイクル試験を実施し、はんだ接合部のき裂進展挙動を調査した。具体的には、チップ接合体について最小温度100°C、最大温度200°C、昇温時間2s、降温時間18s、1サイクル20sの条件でパワーサイクル試験を実施し、1000サイクル後のはんだ接合部に発生したき裂の進展状態を観察した。得られた主な結果を以下にまとめる。

(1) 接合直後のチップ接合体について、はんだとCuの接合界面には、Sn-Sb系はんだでは約5μm厚のCu₃SnとCu₆Sn₅、Sn-Sb-Ni系はんだでは約5μm厚の(Cu, Ni)₃Snと(Cu, Ni)₆Sn₅が形成された。また、Siチップとはんだの接合界面には、全てのはんだ材において、約2μm厚の(Cu, Ni)₃Snと(Cu, Ni)₆Sn₅のほか、最大40μmの針状の(Cu, Ni)₆Sn₅が形成された。

Niを0.50 mass%添加したSn-Sb-Ni系はんだでは、最大40μm程の針状化合物や最大10μm程の粒状の(Cu, Ni)₆Sn₅がはんだ中に形成された。また、Sn-10SbおよびSn-10Sb-Ni系はんだにおいては、はんだとCu板の接合界面やはんだ中に最大30μmのSbSnが形成された。

(2) パワーサイクル試験後のチップ接合体のSAT像から算出したき裂面積率について、Sn-Sb-Ni系はんだでは、Ni添加量が少ないほど小さく、多いほど大きい傾向を示した。また、今回実施したパワーサイクル条件下では、Ni添加量0.25 mass%以下のSn-5Sb-Niのき裂面積率はSn-5Sbより小さく、Ni添加量0.10 mass%以下のSn-10Sb-Niのき裂面積率はSn-10Sbより小さいことから、これらのSn-Sb-Ni系はんだはSn-Sb系はんだより接合信頼性が高いことがわかった。

(3) パワーサイクル試験によって生じたき裂の進展経路について、き裂ははんだ部を起点に発生して、その後、Cu板側のIMCとはんだの界面を進展することがわかった。これより、チップ接合体の接合信頼性を向上させるためには、初期き裂が生じるはんだ材の疲労特性を向上させることが重要であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 荒井和雄: “SiC 半導体のパワーデバイス開発と実用化への戦略 -新規半導体デバイス開発における産総研の役割-,” *Synthesiology*, Vol. 3, pp. 259-271, 2010.
- 2) 木下繁則: “次世代交通へのパワーエレクトロニクス挑戦の提案,” *パワーエレクトロニクス学会誌*, Vol. 36, pp. 122-129, 2011.
- 3) 坂本善次, 平野尚彦: “車載用パワーエレクトロニクス製品の紐解きと、両面放熱パワーモジュールの実装技術,” *溶接学会誌*, Vol. 80, pp. 294-298, 2011.
- 4) 高橋邦明, 鳶島真一, 高橋良和, 土井卓也: “「エナジーデバイス」の信頼性入門,” *日刊工業新聞社*, pp. 125-139, 2012.
- 5) 宍戸信之, 葉山裕, 宮崎則幸: “パワーモジュール用アルミワイヤボンディングの熱疲労信頼性に対する材料非線形の効果,” *Proc. of Mate 2017*, pp. 213-216, 2017.
- 6) 池田良成, 西村芳孝, 望月英司, 高橋良和: “パワーモジュールにおけるパッケージ技術の現状と展望,” *スマートプロセス学会誌*, Vol. 4, pp. 46-50, 2015.
- 7) 平塚大祐, 佐々木陽光, 井口知洋: “パワー半導体の高温動作を可能にするダイボンド材料および焼結接合技術,” *東芝レビュー*, Vol. 70, pp. 46-49, 2015.
- 8) 中田裕輔, 林和, 倉澤元樹, 橋本富仁, 三木健司, 荘司郁夫: “ピラー状金属間化合物分散鉛フリーはんだ接合部の信頼性に関する検討,” *Proc. of Mate 2018*, pp. 21-24, 2018.
- 9) 増森俊二, 浅田晋助, 村田大輔, 坂元創一, 柳本辰則: “パワーモジュールにおける接合部の高信頼化検討,” *Proc. of Mate 2016*, pp. 69-72, 2016.
- 10) 高橋秀人, 苅谷義治: “パワーサイクル試験中のパワーモジュールダイアタッチ部のクリープ変形,” *Proc. of Mate 2017*, pp. 217-222, 2017.
- 11) 両角朗, 山田克己, 宮坂忠志: “パワー半導体モジュールにおける信頼性設計技術,” *富士時報*, Vol. 74, pp. 145-148, 2001.
- 12) 日野泰成, 長谷川滋, 山田浩司, 巽裕章, 横村伸緒, 畑中康道: “高耐熱パワー半導体モジュールパッケージング要素技術,” *三菱電機技報*, Vol. 88, pp. 1-4, 2014.
- 13) 宮崎高彰, 池田靖: “パワーモジュール向け高信頼 Sn-Cu 系はんだの開発,” *スマートプロセス学会誌*, Vol. 4, pp. 184-189, 2015.
- 14) 小林恭輔, 荘司郁夫, 小山真司, 外菌洋昭: “Sn-5Sb の機械的特性とパワーサイクル環境下における Sn-5Sb 接合部の特性変化,” *Proc. of Mate 2017*, pp. 141-144, 2017.
- 15) X. Deng, G. Piotrowski, J. J. Williams, and N. Chawla: “Influence of initial morphology and

- thickness of Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn intermetallics on growth and evolution during thermal aging of Sn-Ag solder/Cu joints,” *Journal of Electronic Materials*, Vol. 32, pp. 1403-1413, 2003.
- 16) 菅沼克昭, 中村義一: “Sn-Ag 共晶はんだと Cu の接合界面の微細組織と強度,” *日本金属学会誌*, Vol. 59, pp. 1299-1305, 1995.
 - 17) 山内啓, 林健太: “Ni 添加低銀鉛フリーはんだの接合強度評価,” *The GUNMA-KOHSEN REVIEW*, Vol. 36, pp. 39-44, 2017.
 - 18) 西川 宏, 朴 錦玉, 竹本 正: “Ni 添加 Sn-Cu 系はんだと Cu 基板界面の微細組織,” *日本金属学会誌*, Vol. 70, pp. 427-433, 2006.
 - 19) S. W. Chen, A. R. Zi, P. Y. Chen, H. J. Wu, Y. K. Chen, and C. H. Wang: “Interfacial reactions in the Sn-Sb/Ag and Sn-Sb/Cu couples,” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 111, pp. 17-19, 2008.
 - 20) C. Lee, C. Y. Lin, and Y. W. Yen: “The 260 °C phase equilibria of the Sn-Sb-Cu ternary system and interfacial reactions at the Sn-Sb/Cu joints,” *Intermetallics*, Vol. 15, pp. 1027-1037, 2007.

第7章 本論文の総括

7.1 本研究の総括

本研究では、優れた耐熱性や破壊強度、疲労特性が要求されるパワー半導体実装用接合材として、Sn-Sb系高温鉛フリーはんだにNiを添加したSn-Sb-Ni系高温鉛フリーはんだに着目し、はんだ材の熔融温度域および微小試験片によるマイクロ組織や機械的特性、疲労特性を調査した。また、Cuとの接合界面に形成される反応層の組織や時効処理による成長挙動、形成メカニズムを調査するとともに、パワーサイクル試験による接合信頼性を評価した。

以下に、本論文で得られた主な結果を述べる。

第1章では、本研究の背景として、鉛による環境および健康リスクの事例や各国の法規制、鉛フリー化に向けたはんだ材の研究開発動向を述べた。また、高温用接合材の用途や研究開発動向を説明するとともに、Sn-Sb系はんだが従来のPb-Sn系はんだの代替材として期待されていることを述べた。一方で、Sn基はんだに元素を微量添加することで優れた機械的特性が発現することを説明し、これを踏まえて、Sn-Sb系はんだにNiを微量添加したSn-Sb-Ni系はんだに着目したことを述べた。最後に、本研究の目的と評価内容について説明した。

第2章では、Sn-Sb系とSn-Sb-Ni系はんだの熔融温度域およびマイクロ組織に及ぼすSbとNi添加量の影響を調査した。

Sn-5Sb-Ni (mass%)およびSn-10Sb-Ni (mass%)は、Ni添加量が0.05~0.50 mass%の範囲において、固相線温度と液相線温度がそれぞれSn-5Sb (mass%)やSn-10Sb (mass%)とほぼ同等であった。

Sn-Sb系はんだの初期組織は、 β -Snを母相としてSbSn相が分散するのに対して、Sn-Sb-Ni系はんだは、 β -Snを母相としてSbSn相とNiSb相が分散することがわかった。また、はんだ中のSb量を増加することでSbSn相が、Ni量を増加することでNiSb相が増加および粗大化することを明らかとした。

第3章では、Sn-Sb系とSn-Sb-Ni系はんだの引張特性に及ぼすSbとNi添加量の影響を調査した。

Sn-5Sbの引張特性に対する温度依存性について、0.1%耐力と引張強度は温度上昇に伴って低下したが、破断伸びは明確な傾向は見られなかった。引張試験から算出した応力指数 n (6.7~10.7)と活性化エネルギー Q (63.9~86.4 kJ/mol)より、Sn-5Sbの引張変形

は、低ひずみ速度側では格子拡散、高ひずみ速度側では転位芯拡散に律速した転位上昇による変形機構であると推測した。

Sn-10Sb の引張特性に対する温度依存性について、0.1%耐力と引張強度は温度上昇に伴って低下し、破断伸びは増加した。引張試験から算出した n (8.8~12.9) と Q (82.9~113.7 kJ/mol) より、Sn-10Sb の引張変形は、格子拡散に律速した転位上昇による変形機構であると推測した。

Sn-5Sb と Sn-10Sb の引張特性を比較すると、Sb 量が増加することで SbSn 相が増加および粗大化するため、試験温度 25°C では 0.1%耐力と引張強度は Sn-5Sb より Sn-10Sb の方が高く、破断伸びは Sn-10Sb より Sn-5Sb の方が高い傾向にあった。一方、150°C と 200°C では、SbSn 相が分解されて β -Sn 相の割合が増加するため、両者の引張特性の差異が小さくなった。

Sn-5Sb-Ni の引張特性に対する Ni 添加量依存性について、試験温度 25°C では、Ni 添加量の増加に伴って引張強度と 0.1%耐力は増加し、破断伸びは低下する傾向にあったが、150°C と 200°C ではこれらに明確な傾向は見られなかった。また、温度依存性について、温度の上昇に伴って 0.1%耐力と引張強度は低下し、破断伸びは増加する傾向にあった。引張試験から得られた Sn-5Sb-Ni の n は 7.5~12.6、 Q は 77.6~109.0 kJ/mol であり、Ni 添加量による影響は見られなかった。Sn-5Sb-Ni の引張変形は、格子拡散に律速した転位上昇による変形機構であると推測された。

Sn-10Sb-Ni は、引張特性に対する Ni 添加量依存性は見られなかった。また、温度依存性について、温度の上昇に伴って 0.1%耐力と引張強度は低下し、破断伸びは増加する傾向を示した。引張試験から得られた Sn-10Sb-Ni の n は 7.0~13.0、 Q は 72.5~106.0 kJ/mol であり、Ni 添加量による影響は見られなかった。Sn-10Sb-Ni の引張変形は、格子拡散に律速した転位上昇による変形であると推測された。

Sn-5Sb-Ni と Sn-10Sb-Ni の引張特性を比較すると、Sn-Sb 系はんだと同様に、Sb 量が増加することで SbSn 相が増加および粗大化するため、試験温度 25°C では 0.1%耐力と引張強度は Sn-5Sb-Ni より Sn-10Sb-Ni の方が高く、破断伸びは Sn-10Sb-Ni より Sn-5Sb-Ni の方が高い傾向にあった。一方、150°C と 200°C では、SbSn 相が分解されて β -Sn 相の割合が増加するため、両者の引張特性の差異が小さくなった。

第 4 章では、Sn-Sb 系と Sn-Sb-Ni 系はんだの疲労特性に及ぼす Sb と Ni 添加量の影響を調査した。

Sn-5Sb と Sn-10Sb はともに試験温度に関わらず非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係

は Manson-Coffin 則に従い、温度上昇に伴う疲労寿命の変化は見られなかった。また、両者は Manson-Coffin 則における疲労延性指数 α 値は試験温度に関わらず約 0.45 であったが、Sn-10Sb は Sn-5Sb より非弾性ひずみ範囲に対する疲労寿命が高い傾向にあり、疲労特性に優れることが明らかとなった。

Sn-Sb-Ni 系はんだについて、Sn-5Sb-Ni と Sn-10Sb-Ni はともに試験温度に関わらず非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係は Manson-Coffin 則に従った。試験温度 25°C での α 値は、Sn-Sb 系はんだより低い傾向にあり、疲労特性に優れることがわかった。150°C と 200°C での α 値は、Sn-5Sb-Ni は Ni 添加量が 0.05~0.10 mass% では低い値を維持するが、0.25~0.50 mass% では増加し、また、Sn-10Sb-Ni は 0.05~0.25 mass% では低い値を維持するが、0.50 mass% では増加した。

Sn-Sb-Ni 系はんだでは、Ni 添加量が少量 (0.05~0.25 mass%) の場合、試験温度に関わらず微細な NiSb 相が存在するため、転位に対するピン止め効果が働くことによって連続動的再結晶が抑制され、優れた疲労特性が得られる。一方、Ni 添加量が多量 (0.25~0.50 mass%) の場合、常温では微細な NiSb 相が存在するため良好な疲労寿命が得られるが、高温では NiSb 相が粗大化し、NiSb 相周辺部で変形が生じるため、連続動的再結晶が促進されて、疲労寿命が低下することを明らかにした。

第 5 章では、Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだについて、Cu とはんだの接合界面に形成される反応層の組織や成長に関する Ni 添加の影響を調査した。

接合直後の Sn-5Sb および Sn-10Sb はんだと Cu の接合界面には、Cu 側から層状の Cu_3Sn と Scallop 状の Cu_6Sn_5 が観察された。また、Sn-Sb-Ni 系はんだと Cu の接合界面には、Cu 側から層状の $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ と、粒状の $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が堆積した反応層が観察された。

形成された反応層全体の成長の際のみかけの活性化エネルギー Q 値は、Sn-5Sb と Sn-10Sb は、それぞれ 61.6 と 62.3 kJ/mol、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだは 53.3~60.8 kJ/mol であった。これらの値は、 Cu_6Sn_5 や $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ の粒界を Cu が拡散する際の活性化エネルギーに相当すると推測した。Sn-5Sb と Sn-10Sb における Cu_3Sn の成長の際の Q 値は、それぞれ 97.5 と 92.4 kJ/mol であった。一方、Sn-Sb-Ni における $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ の成長の際の Q 値は、82.6~92.3 kJ/mol であった。これらの値は、Sn-Sb 系はんだでは Cu が Cu_3Sn 中を体拡散する際の活性化エネルギーに相当し、Sn-Sb-Ni 系はんだでは Cu が Cu_3Sn 中を体拡散および粒界拡散する際の活性化エネルギーに相当すると推測された。

第 6 章では、Sn-Sb 系および Sn-Sb-Ni 系はんだを使用したチップ接合体のパワーサイ

クル環境下における損傷挙動を調査した。

パワーサイクル試験後のチップ接合体のき裂面積率について、Sn-Sb-Ni 系はんだでは Ni 添加量が少ないほど小さく、多いほど大きい傾向にあることがわかった。また、今回実施したパワーサイクル条件下では、Ni 添加量 0.25 mass%以下の Sn-5Sb-Ni と 0.10 mass%以下の Sn-10Sb-Ni は、き裂面積率がそれぞれ Sn-5Sb や Sn-10Sb より小さく、接合信頼性が高いことを明らかにした。

パワーサイクル試験によって生じたき裂の進展経路について、き裂ははんだ部を起点に発生し、その後 Cu 板とはんだの接合界面へと進み、はんだと IMC の界面を進展することがわかった。これより、チップ接合体の接合信頼性を向上させるためには、初期き裂が生じるはんだ材の疲労特性を向上させることが重要であることが明らかとなった。

7.2 今後の展望

Sn-Sb-Ni 系高温鉛フリーはんだは、現在、本研究成果に基づいて特許出願中である。今後、優れた耐熱性や接合信頼性が要求されるパワー半導体実装用接合材として Sn-Sb-Ni 系はんだが適用されることを期待する。一方、このはんだ材に関して、今後さらに研究を進めるべき課題が3つあると考える。

1つ目は、Sb および Ni 添加量の最適化である。本研究では、Sb 添加量は 5 mass% と 10 mass% の2種類、Ni 添加量は 0.05~0.50 mass% の範囲で評価を実施したが、他の添加量でも調査を行い、このはんだ材の各特性を把握する必要がある。しかしながら、調査対象とする添加量の範囲には注意を払わなければならない。例えば、Sb の場合、添加量が多いとぬれ性が低下するだけでなく、強度や硬度が上昇するため、はんだの変形抵抗が増大して接合界面に高い応力が加わり破壊し易くなる懸念がある。一方、添加量が少ないと固相線温度および液相線温度が低下するだけでなく、0.1%耐力や引張強度が低下するため、はんだが容易に破壊することが考えられる。Ni の場合、添加量が多いと高温域での疲労特性が劣化すること、また、添加量が少ないと引張強度や 0.1%耐力が低下することが考えられる。上記の点を考慮しつつ調査を行い、Sn、Sb、Ni の3つの元素の最適なバランスを求めることでこのはんだ材の更なる特性向上が見込めると考える。

2つ目は、各種金属との接合界面形成メカニズムの明確化である。本研究では Cu を対象にして、反応層の形態や成長挙動、パワーサイクル試験による接合信頼性を調査したが、その他の金属でも調査する必要があると考える。例えば、パワー半導体素子の Al-Si 系電極上に、Ni-P 無電解めっきが施されるため、Al-Si/Ni-P/Sn-Sb-Ni といった構造で評価を行うことを検討したい。

3つ目は、チップ接合体におけるはんだ形状の適正化である。チップ接合体に対して、同じはんだ材を使用した場合でもはんだのフィレット(裾広がり)形状が良好であると疲労寿命が向上することが知られている。本研究では、Cu 板に直接はんだ箔を搭載し、270°C、20 min の条件で接合してチップ接合体を作製したが、このはんだ材に対して最適なフラックスや接合条件を選定する必要があると考える。これにより、フィレット形状を良好にして疲労寿命を向上させて、Sn-Sb-Ni 系はんだが他の高温用鉛フリー接合材と比較して優れるかを確認したい。

今後もパワーエレクトロニクス機器の適用用途および普及が拡大する中、高温鉛フリー接合材に対する要求は一層高まっていくと考える。それに応えるべく研究を弛まず続けていきたい。

本研究の関連論文

- 1) T. Kobayashi, M. Yokoi, K. Kobayashi, K. Mitsui, and I. Shohji: “Comparison of Sn-Sb and Sn-Ag-Cu-Ni-Ge alloys using tensile properties of miniature size specimens,” *Solid State Phenomena*, Vol. 273, pp. 83-90, 2018.
- 2) T. Kobayashi, K. Kobayashi, K. Mitsui, and I. Shohji: “Comparison of Sn-5Sb and Sn-10Sb alloys in tensile and fatigue properties using miniature size specimens,” *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2018, Article ID 1416942, 2018.
- 3) T. Kobayashi, I. Shohji, and Y. Nakata: “Effect of power cycling and heat aging on reliability and IMC growth of Sn-5Sb and Sn-10Sb solder joints,” *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2018, Article ID 4829508, 2018.
- 4) T. Kobayashi, K. Mitsui, and I. Shohji: “Effect of Ni addition in Sn-5Sb high temperature lead-free solder on its microstructure and mechanical properties,” *Materials Transactions* (to be submitted).

謝辞

本研究の遂行および本論文を取り纏めるにあたり、終始御指導と御教示を受け賜りました、群馬大学大学院 理工学府 知能機械創製部門 教授 荘司郁夫博士に心から厚くお礼申し上げます。

本研究の論文作成において、御多忙のなか本論文の御審査を頂き、また、貴重なご意見やご助言を頂きました、群馬大学大学院 理工学府 知能機械創製部門 教授 松原雅昭博士、教授 半谷禎彦博士、准教授 岩崎篤博士、准教授 小山真司博士に心より感謝申し上げます。

微小試験片の引張試験および疲労試験の遂行にあたりご協力いただきました、富士電機株式会社 渡邊裕彦氏、大澤旺欣氏に心より感謝致します。

チップ接合体作製の遂行にあたりご協力いただきました、カルソニックカンセイ株式会社 中田祐輔氏、倉澤元樹氏、藤生一昭氏に心より感謝致します。

大学の装置の使用方法を教えて頂きました群馬大学大学院博士前期課程二年 横井雅輝さん、博士前期課程一年 三ツ井恒平さんに心より感謝致します。

技術補佐員の飯塚百合さんには、いつもお心遣いして頂き、お礼申し上げます。

最後に、全面的に協力してくれた両親に、心より感謝致します。