鉛高温はんだ代替・耐熱接合材料の特性

加藤 力弥*, 山形 咲枝*, 岡本 正英**, 池田 靖**

Features of Heat-Resistant Jointing Material That Replaces High-Temperature Lead Solder

Rikiya KATO*, Sakie YAMAGATA*, Masahide OKAMOTO** and Osamu IKEDA**

* 千住金属工業株式会社田口研究所 (〒120-8555 東京都足立区千住橋戸町23)

** 株式会社日立製作所生産技術研究所 (〒244-0817 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292)

* Taguchi Laboratory, Senju Metal Industry Co., Ltd. (23 Senju Hashido-cho, Adachi-ku, Tokyo 120-8555)

** Production Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd. (292 Yoshida-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 244-0817)

Abstract

At present, heat-resistance is given to a soldered joint by using a Pb-based single-alloy solder. In order to achieve Pb-free soldering, a reliability test was conducted using a composite type solder paste to solder joints. From this test it was found that joints made using a composite-type solder paste were equal to or stronger than joints made using the Pb-free single-alloy solder. It was also confirmed that the high-melting-point intermetallic compounds (IMC) were bonded continuously, forming a heat-resistant joint. The composite-type paste was prepared by mixing solder powder, Cu powder, and flux. This paper reports on the strength of the formed IMC of the joint after it is allowed to stand at a high temperature, the strength after a temperature cycle test, and the features observed in the structure of the soldered part before and after the test.

Key Words: Heat Proof Joint, Compound Material, SnAgCu Solder, Cu Powder

1. 緒言

近年は地球環境の面からすべての人間社会において、環境に配慮した活動が必然的に重要になっている。生産活動における各種材料についても同じで、エコマテリアル材の調達がどの企業でも必須であるため、供給側においてもそれに対応した材料の創製は、日々求め続けられている。接合材料としてははんだ材においても開発が始まってからすでに20年が経過した。この時点から基本的な構成は変わっていない。それとともに基本的な問題も変わってはいないと言える。2006年に実施が始まったRoHS規制でも除外項目となった、高温に固相温度をもつ高Pbはんだ領域の合金が、単一としては明確に存在していないことである。Table 1は、単一合金であり、270°C以上の固相温度をもち、320°C位の液相温度を目標として、Zn系、Sb系を基本元素として選択し、その他おおよそ考えられる添加元素を考慮して行った試験結果を示した。測定はDSC(示差走査熱量計)で行った。固相温度、液相温度の最適化を図ったが、いずれにおいても意図した状況にはなり得なかった。元素添加によって耐熱温度、作業温度の最適化を図っても固相温度は極端に低下してしまったり、液相温度はほとんど変化せず、高温液相低温固相という熔融温度域の広域化をま

ねいたのみであった。

そのためにNEDOなどでも高温接合代替技術の開発に着手したが、その前提となった調査段階¹⁾からすでに代替は非常に無理であるということから導電接着材料の方向がほぼ打ち出された。

Table 1. Composition and temperature of single alloy

No.	Alloy composition mass %										Temperature °C		
	Zn	Al	Ag	Ge	Cu	In	Bi	Sb	Au	Sn	Solid	Peak	Liquid
zn1	89	5		6							355	358	381
zn2	87	5		6				2			354	358	370
zn3	87	5	2	6							355	361	379
zn4	87	5		6	2						353	357	375
zn5	88	5		6						1	193	354	367
zn6	87	5		6			2				253	356	367
zn7	83	6		6			5				254	356	364
zn8	83	6		6		5					313	345	351
zn9	68	6		6		20					145	332	351
zn10	58	6		6		30					143	321	352
sb1			15				10	50		35	226	365	426
sb2			15			10		50		35	338	369	398
sb5			15			20		45		35	228	315	406
sb6			15			10		50	35	35	303	307	419
au1			4						42	54	235	240	308
au2			10						40	50	277	294	323

Table 2. Composition of compound alloy

Mother material group	Mixed material group	Reactoin product IMC group
Bi-Ag	Ag	Ag ₃ Sn
Bi-Cu	Cu	Cu ₃ Sn
Bi-Zn	Co	Cu ₆ Sn ₅
Sn-Ag	Ni	CoSn ₂
Sn-Bi	Cu-Ni	NiBi ₃
Sn-Co	Cu-Sn	Cu ₂ Sb
Sn-Cu	Ag-Sn	Ag ₃ In
Sn-Zn	Cu-Zn	CoSb ₃
Sn-Sb	Co-Sb	NiSb ₃
Sn-Ag-Cu	Sb-Sn	SnSb
Sn-In-Ag	Zn-Ag	Cu ₅ Zn ₇

これらの状況から技術としては古い、2種以上の金属の組み合わせからなる複合材料についてその特性を検討した。現在の高温はんだは、部品内部の接合が数回の加熱によっても動かないこと、樹脂封止などは内部のはんだがこれを壊さないこと、ソルダリング特性が良いこと、信頼性寿命に優れていること、などが要求される部分に応用されている。以上のような背景から、はんだ合金粉末、高融点合金粉末、フラックスの混合から成り立つ複合材料について検討を重ねた。

はんだ付けの分野に使用可能な複合材はTable 2のようなものがある。母体金属ははんだ付けおよび分散金属との反応に使用されるため、低めの融点がよく濡れ性に優れるほどよい。分散合金は母体と反応させて反応物を形成させ被はんだ付け物同士を連続結合、または全体を反応物にして高温耐熱性をもたなければならない。このため反応物の融点は少なくとも260°C以上は必要である。母体金属または分散金属はそれぞれ2種以上の混合でもよい結果を生じる。例えばSnAg-Cu-SnCu組み合わせなどである。

試験の結果、はんだ付け性に優れている母体金属はSn-Ag-Cu系で、Sn-Bi系は低温接合に有利であり、Bi90 mass%の合金は脆性が強い信頼性に欠ける。分散合金はNi、Coなどははんだ付け時の反応速度が遅く均一な反応物連続結合は難しかった。Agは反応は速く、接合部をすべて反応物にした方が有利だが、そのためには60 mass%以上にする必要がありコスト的に難題である。これらに較べてCu合金は連続結合型およびすべて反応物型の両者に応用可能である。

以上の試験結果をもとに、本報告はSnAgCuを母体とし、分散合金にCuを用いてIMCの連続型結合について試験した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 実験材料

試験材料はフラックスと、はんだ粉末とCu粉末を混合

したsolder pasteを作成して用いた。粉末はSn3Ag0.5CuとSn₁Ag_{0.5}Cu合金を粒度15~25 μm範囲で球状粉を標準として用いたが必要に応じて他の粒度も用いた。Cu粉末は平均7.5 μm粒度、BET比表面積1,600 cm²/g、酸素濃度0.08%のアトマイズ粉末を用いた。フラックスタイプは低ハロゲンのロジンタイプでフラックス量10 mass%、金属90 mass%ではんだ粉末70 mass%、Cu粉末30 mass%を混合して標準pasteとした。混合率は試験の必要に応じて他の場合もある。

2.2 試験片の作成

上記のpasteを用いてセラミック基板上に5 mm角、150 μm厚に印刷し、リフローした物を採り洗浄して化合物生成量の試験片とした。ガラエボ基板(FR-4) Cu padにpasteを厚さ150 μmで印刷し、キャパシタ3216を搭載しreflow温度250°Cではんだ付けした基板を恒温放置試験、温度サイクル試験、組織観察などに用いた。リフローはSMIC STR-2010 N₂M-IIItypeを用い、N₂は40~50~40 L/minの総量130 L/minで酸素濃度100 ppm以下で行った。

2.3 金属間化合物の生成量測定

試験片をDSCで測定し400°C付近に生じる熱量変化の大きさと、加熱条件を比較することによって、はんだと分散合金の反応による金属間化合物の生成量を知り、両者の最適な混合比率や最適な加熱条件を調査する。Cuの混合率10~40 mass%、加熱条件は240~300°C、加熱時間は30~120 secの範囲である。熱量測定はSII exster 6000 DSC 6200を用いた。

2.4 恒温放置試験

試験基板をYamato製DH410type150°C恒温槽内に置き200, 400, 600, 1000時間まで放置試験を行った。試験を終えた基板はシェア強度測定、組織観察を行った。シェア強度はREHSCA製STR 1000 typeを用いて計測しシェアスピード20 mm/minで行った。

2.5 温度サイクル試験(TCT)

試験基板をEspec TSA101L・A type温度サイクル槽内で200, 400, 600, 1000 cycleまで行った。条件は-55°C+155°C、各30 min、途中25°Cで5 minの放置がある。試験後基板を取り出しシェア強度、組織観察を行った。

2.6 組織観察

恒温放置、温度サイクル試験を終了した基板の一部を切り出し、エポキシ樹脂に埋め込み、耐水研磨紙、バフ研磨を施し試料とした。この後さらにイオンエッチングを行い、バフ研磨面の影響を除去するとともに組織境界の明確化を行った。エッチングはSII製FIB 3050SEを用いて行ったが、ビームはスキンスピードやプローブ電流によって、大きく完了時間が変化した仕上がり表面状態も変わるが、今回はエッチングが1~2時間で終了する条件とした。組織観察はFE SEM (JEOL, JSM7000F)を用い元素定量も行った。その他塩酸、硝酸混液でのエッチングも行った。

3. 結果および考察

3.1 金属間化合物 (IMC) の生成量

セラミック基板上において、はんだとCu粉末間のみに起こる反応量を検討するためリフローで生成した金属間化合物(IMC)の量を、試料中で吸収された全熱量(母体のはんだが溶解する熱量+IMCが溶解する熱量)とIMCが溶解する熱量との比で行った。Fig. 1はDSCで計測した試料の熱量-温度図例である。最初にはんだの吸熱、後半にIMCの吸熱が見られる。Fig. 2はCu混合率、温度240~300℃、時間30~120秒のリフロー条件下の試料をDSC測定した結果である。この範囲での加熱条件では熱量差は小さく、母体のはんだが溶解すれば高速で反応が起こることを示す。またCu混合率に対しては直線の変化をする。このことはCu粉末個々の表面とはんだとの反応は、ほぼ100%いつでも行われていることを示す。

3.2 恒温放置による接合強度評価

キャパシタ 3216を実装した基板の150℃恒温放置による $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ はんだ付け接合強度変化をFig. 3に示した。Fig. 4にははんだを $\text{Sn}_1\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ に変えて同様の試験をした結果を示す。これは低Agタイプにしてコストを考慮したときの変化を見るためである。

$\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ において、Cu30mass%の混合は初期強度はCuなしに比較して、およそ10%の低下が見られる。しかし1,000時間後には10%程度の強度上昇が見られる。したがって $n=30$ 個の試験結果でのばらつきなどを考えるとCu30mass%の混合の有無は1,000時間後の信頼性強度は変わらないと言える。また1Agの場合は初期だけを見ると

Fig. 1 Dissolution calorimetry of solder and IMC

Fig. 2 Relation between IMC calorie ratio and Cu mixing rate and reflow temperature time

3Agよりも10%程度強度の低下があるがその後変化がなく、Cu30%混合も3Agと同様に上昇しCuなしと同じになる。これらの結果から $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$, $\text{Sn}_1\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$, 150℃放置、1,000時間後、キャパシタ 3216という範囲では接合強度の差はないといえる。また今回の試験結果では恒温放置による接合部へのストレスはないと言える。

3.3 温度サイクル試験結果

$\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ はんだ、キャパシタ 3216で基板作成し、温度サイクル試験した結果をFig. 5に示した。またFig. 6には低Ag化した $\text{Sn}_1\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ はんだの結果も示す。サイクルによる接続強度の挙動として基本的には初期より低下する。しかしCu粉末の混合はいずれのはんだも500サイクル以上でも変化がほぼなくなり、強度の維持が起こっている。この原因を見極めるのは現在できていないが、恒温放置での強度上昇と関連して考えると、接続強度に影響を与える部位、

Fig. 3 Joint strength after constant temperature storage of $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ soldering capacitor

Fig. 4 Joint strength after constant temperature storage of $\text{Sn}_1\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ soldering capacitor

Fig. 5 Joint strength after TCT (-55+155°C) of $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ (normal and Cu mix) soldering capacitor

Fig. 6 Joint strength after TCT ($-55+155^{\circ}\text{C}$) of $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ (normal and Cu mix) soldering capacitor

接続界面において強固なIMCの成長,あるいは熱応力破壊のクラック成長を抑制する,はんだ内のIMC成長によるのではないかと考察される。

温度サイクル後の接続強度は観察によると,金属的な接合をとっていると考えられる場合は30N以上である。片側接続はほぼ破壊していると考えられる時の接続強度は20N程度であった。したがって,この強度の時は電氣的導通があるかは不明だが,基本的には部品両端にある接続のうち片側電極部接続強度を示しているとも言える。これらのことから今回の試験では,はんだ合金 $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$, $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ 温度サイクル1,000回の範囲内では相違はなくCu粉末混合の有無によって大きな違いが生じている。

3.4 組織観察結果

組織の観察は複合材料の基本的な構造を知るうえで,また接続強度あるいは信頼性寿命を考えるうえで最も重要な手がかりになる。このため研磨による組織のみならず,酸によるエッチング,イオンスパッタエッチングなどを行い,できるだけ正確な組織検証を行った。

Fig. 7はCuに $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ はんだの接合部を酸エッチングしたときの確認される各部の状況を示す。aはCu pad表面に生成した SnCu 化合物, bはpad近辺に生成した SnAg 羽状化合物, cははんだ中の成長した SnCu 化合物, dははんだ中でSn初晶の間を埋める SnAgCu 共晶中の SnAg 化合物を表す。共晶を形成している SnAg 化合物は微細な糸状が縦横に組み合わさった構造で,Agの量によってこの密度が変化することでバルクの強度に影響すると考えられる。

Fig. 8は,はんだ付けはんだ部の断面組織である。いずれもイオンスパッタエッチングによるがその深さが異なる。aは平坦部が初晶のSnで,黒点模様部が共晶部で黒点が SnAg 化合物である。bは恒温放置後のはんだ部で粒状に見えるのが SnAg 化合物である。c, dはa, bそれぞれをエッチングを深くし拡大した Ag_3Sn 部である。

これらによってはんだに熱処理を施すと,初期 Ag_3Sn の微細単独組織は近辺にある Ag_3Sn IMCが集合体に変化していることがわかった。また定量すると上記したすべての Ag_3Sn はAg70mass%, SnCu は40 Cu mass%以上となっており,構造は $\text{Ag}_3\text{Sn.Cu}_6\text{Sn}_5$ と考えられる。

Fig. 7 Micro structure with acid etching of $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ Soldered on Cu pad. a. Cu_6Sn_5 on pad b. Ag_3Sn on pad. c. Cu_6Sn_5 in solder d. Ag_3Sn in solder

Fig. 8 Micro structure with ion etching of $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ in solder of soldering a. initial b. after storage c. ion etching of initial d. ion etching of storage

Fig. 9はCu padはんだ付け部の界面,およびはんだ粉末とはんだ界面の断面組織を示した。aははんだ付け初期pad界面組織で Cu_3Sn は200 nm位の非常に薄い層しかなく,Cuとの界面にはボイドなどはない。反応物は Cu_6Sn_5 がbumpの連続体のようにになっている。この成長の度合いは個々に大きなばらつきがある。bは熱経時後のpad界面組織で特徴は Cu_3Sn の成長とこの界面層でのボイドが多く見られることである。cは初期はんだ中Cu粉末の界面反応を示す。dは熱経時後の反応でpad界面と同じく Cu_3Sn の成長とその層でのボイドの多発が見られる。このボイドは初期には全く見られず,拡散速度差によるカーケンダルボイドと見られる。

はんだ付け時にはCu pad界面の反応はCu粉末の有無にかかわらずほとんど相違はないが,経時によってその挙動

Fig. 9 Micro structure at the reaction of after storage with Cu in each part a. initial Cu pad-solder b. after storage Cu pad-solder c. initial compound alloy d. after storage Cu powder-solder

が変化している。Fig. 10, Fig. 11にその変化を示した。図中の各ポイントは1条件での測定10~20回の値を示している。反応量は Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 別に測定しているので合計すると総反応量になる。Fig. 10.1に示したように $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ 単一はんだでは 150°C で1,000時間の熱処理後も Cu_3Sn の成長は少なく $1\mu\text{m}$ ほどである。Fig. 10.2に示した Cu_6Sn_5 は増のようではあるが実際増加しているかどうかは不明である。これは計測方法が断面観察から行っていること、そのためその場のIMCのトップ位置ではないこと、Fig. 7aやFig. 9aに見られるように平坦でないことなど、そのつど計測される状態が異なるので、ばらつきが非常に大きい。これに対して Cu_3Sn は固相拡散であるため均一に成長しており、ばらつきも小さい。このように考えると固相状態でpadからのCuの拡散は Cu_3Sn の成長に影響を与えていると考える。次のCu粉末混合の場合はこの傾向がさらに大きい。

Fig. 11.1のように複合タイプは、1,000時間後の Cu_3Sn の成長が単一合金に比較して3倍ほど大きい。その理由はpadからのCu拡散が Cu_3Sn 成長消費のみに使われたか、そのためには近接しているCu粉末生成化合物が、接合界面に移行し Cu_6Sn_5 の維持、 Cu_3Sn の成長に関与したと考えられるが明確ではない。またサイクル試験による化合物成長挙動は恒温放置に準じている。同じく $\text{Sn}_1\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ 合金の界面挙動も同様である。

接合材料がCu以外の時の界面挙動の確認のため、Niに対する接合状態をFig. 12に示した。はんだ中にCuが少ないときは界面は Ni_3Sn_4 、Cuが多くなると Cu_6Sn_5 が主体となる。またCuへの接合と異なりNi接合は界面Cu供給が行われず Cu_6Sn_5 のままであり、したがって界面ボイドの発生は起こらない。

Fig. 13および14は、はんだ合金が3Agと1Agの違いによ

10.1 Cu_3Sn Layer

10.2 Cu_6Sn_5 Layer

Fig. 10 Growth of IMC layer by storage time of $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ single alloy

11.1 Cu_3Sn Layer

11.2 Cu_6Sn_5 layer

Fig. 11 Growth of IMC layer by storage of compound alloy ($\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ solder+Cu powder)

Fig. 12 Micro structure soldering with Ni pad left. Single alloy right compound alloy

Fig. 13 Breaking crack after cycle of $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$

Fig. 14 Breaking crack after cycle of $\text{Sn}_1\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$

るサイクル後の破断位置を示している。3Agは部品電極界面で破断し、1Agは、ほぼはんだでの破断である。この違いははんだ自身の強度が異なること、界面強度よりも1Agの粒界の強度が少し劣り、温度サイクル負荷応力が作用するとき、それに対しての抗力の大きさが影響していると考ええる。また両者とも Cu_3Sn 層でのボイドは生成しているが、ここでの破断クラック発生はなく、カーケンダルボイドが接合部で最も弱いとは言えないことがわかった。

4. 結 言

- (1) 単一高融点はんだの代替として耐熱接合部を有する複合型はんだ合金の信頼性試験や組織観察などを行った。ベースとして $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}_1\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}$ 合金、分散材としてCu粉末、キャパシタ3216、Cu padを主構成とし、恒温放置試験、温度サイクル試験、組織観察の結果からIMCによる耐熱性、接合強度の推移など有益性はあると考える。

- (2) 恒温放置試験結果は本材料において、強度の劣化はなく、単一合金の接合性と同じ特性を示すことが確認された。また結果として初期と1,000時間後はほぼ同じ強度で、このことは応力負荷がないことを示している。また温度サイクル試験結果は複合材料の方が優性であることを示し、初期の10%程の劣性から試験後は20%以上の優性があった。
- (3) 単一合金、複合材の組織的特徴は Cu_3Sn の成長、Cuとの界面および Cu_3Sn 層におけるカーケンダルボイドの発生があげられる。 Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 間および Cu_6Sn_5 とはんだ間にはボイドやクラックの発生、あるいはそれらの相内での発生もない。Ni padの時はCuがはんだ中に多くとも接合界面は Cu_6Sn_5 であるため、同様にボイドやクラックはない。
- (4) バルクはんだのコストや強度などに影響を与えるAgの添加量は、長時間接合信頼性への影響はほぼないと言える。サイクル熱応力時の破断位置の違い、熱負荷試験での Ag_3Sn の変質に影響を受けているためと考える。

(2008.3.25-受理)

文 献

- 1) “高温鉛はんだ代替技術の現状と開発課題に関する調査2005”，新エネルギー・産業技術総合開発機構
- 2) 中野公介，高岡英清，辺 静春，上島 稔：“耐熱Pbフリーソルダーペーストの開発—粉末組成の制御による耐熱化の検討”，12th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”，溶接学会他，pp. 33-38，2006
- 3) 大沼郁雄，高久佳和，曹 戦民，貝沼亮介，石田清仁：“熱力学データベースADAMISを利用した鉛フリーはんだの合金設計と特性予測”，12th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”，溶接学会他，pp. 45-54，2006