高温保持によるSn-Zn系鉛フリーはんだとCu接合部の微細組織変化

金 槿銖*, 金 迎奄*, 菅沼 克昭**, 中嶋 英雄**

Microstructure Changes in Sn-Zn/Cu Joints During Heat-Exposure

Keun-Soo KIM*, Young-Sun KIM*, Katsuaki SUGANUMA** and Hideo NAKAJIMA**

*大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻（〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1）

**大阪大学産業科学研究所（〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1）

*Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871)

**Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University (8-1 Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka 567-0047)

概要 Sn-Zn系はんだとCuとの界面反応について、125、135、150℃で高温保持により組織の変化を調べた。Sn-8Zn-3BiとSn-9Zn/Cu接合体の場合、高温保持の初期段階では、界面反応層は平坦に成長するが、時間の経過と共にすべての温度で凹凸になった。界面のCu₅Zn₈層とはんだ内部のCu₅Zn₈相は、多量のCuがはんだ側に拡散することで形成される。Zn相のCu₅Zn₈相への変化は、すべての温度でSn-9ZnよりSn-8Zn-3Bi/Cuが早い。長時間保持するとはんだと界面反応層の間に多数のボイドの形成が観察される。なお、界面反応層とCuの間に、Snの逆拡散によるSn-Cu相とSn相が形成する。一方、Sn-20ZnとSn-30Zn/Cu接合体では長時間の高温保持でもボイドや異常界面の形成が少なく、比較的安定した界面構造を維持する。

Abstract

The interfacial reaction between Sn-Zn solders and Cu in solid-state was examined. The microstructure change of the solders due to heat-exposure at 125°C, 135°C, and 150°C was also examined. In case of Sn-8Zn-3Bi and Sn-9Zn/Cu joints, the Cu-Zn intermetallic compounds at the interface grow by following the parabolic law at initial stage, by the heat-exposure. Much amount of Cu diffuses into the solder layer resulting in the formation of Cu₅Zn₈ grains. The speed of the phase transformation of Zn phase into Cu₅Zn₈ of the Sn-8Zn-3Bi/Cu reaction system is higher than that in the Sn-9Zn/Cu system at all temperatures. The voids are found at the solder/reaction layer interface in long time heat-exposure. The Sn-Cu compound and Sn phase which is with a small amount of Zn and Bi are observed at the interface of reaction layer and Cu. On the other hand, Sn-20Zn and Sn-30Zn/Cu joints not to form large voids at interface and can maintain good stability against heat-exposure.

Key Words: Sn-Zn Solder, Lead-Free, Cu₅Zn₈, Heat-Exposure

1. はじめに

Sn-Zn系はんだは、融点が最もSn-Pbはんだに近く部品と基板に対する熱損傷が少ない低温用の鉛フリーはんだとして注目されている。この合金の欠点は酸化しやすいこととCuとの界面の安定性であるが、最近、酸化性やぬれ性等の問題がフラックスの改良により改善され、Sn-Zn系はんだの実用化を促しつつある。しかしながら、合金元素のZnはCuとの反応性が高く、接合界面にはSn-Pbはんだとは異なるCu-Zn反応層を形成する¹⁾。さらに、CuにSn-Pb等のめっきをした場合、波状の反応層構造を示す異常な界面形成が報告されている²⁾。

はんだ接合部の信頼性を確保するためには、このようなCuとSn-Zn系はんだとの特異な界面反応メカニズムを明らかにする必要があるが、これまでに金属学的な界面反応解析や信頼性改善を試みた例は極めて少ない。そこで、本研究では、Sn-Zn系はんだ/Cu界面の高温保持による反応層

の成長挙動やはんだの組織変化を明らかにし、はんだ接合部の高温安定性および信頼性確保の指針を得ることを目的とした。

2. 実験方法

はんだとして、昭和電工製のSn-8wt%Zn-3wt%BiとSn-9wt%Znの2種類のペーストを選択し、厚さ100μmのマスキを用いてCu板に印刷リフローを行った。リフロー条件は、プリヒート150℃-60秒間、ピーク温度は230℃とし大気中で行った。Zn含有量による接合界面やはんだの組織変化を比較するため、さらに多量にZnを含んだSn-20wt%ZnとSn-30wt%Znを溶製し、RAタイプフラックスを用いて上述と同様の条件でCu板との接合試料も作製した。以後、簡単のためそれぞれを8Zn、9Zn、20Zn、30Zn/Cu接合試料と称する。

接合した試料は125℃～150℃の温度区間で高温保持した。なお、はんだ自体の組織変化を観察するため、はんだ

ペーストだけをリフロー処理した後、高温保持した。高温保持した後、試料を樹脂に埋め込んで断面を耐水研磨紙で研磨後、0.05 μm のアルミナ粉を用いてバフ研磨し鏡面に仕上げた。組織観察および反応層の同定は、OM(Optical Microscope), SEM(Scanning Electron Microscope), EDX(Energy Dispersive X-ray analysis), およびEPMA(Electron Probe Microanalysis)を用いて行った。

3. 実験結果と考察

3.1 高温保持初期組織の変化

8Znと9Zn/Cu接合試料のリフロー後の初期界面組織をFig. 1に示す。接合界面の反応層は両合金共にEDX分析の結果からは Cu_5Zn_8 相と判定されるが、以前著者らが報告したように薄いCu-Zn相がCu側に存在すると考えられる¹⁾。はんだ内部の共晶Znは8Znより9Znが微細な組織を示す。Sn-Znのはんだに添加されたBiは界面層の形成にはほとんど影響がないが、はんだ内部の組織には影響を与える。高温保持温度125, 135, 150 $^{\circ}\text{C}$ で50, 100, 200時間保持後の8Zn/Cu接合試料の界面組織をFig. 2に示す。反応層は時間の経過と共に成長するが125, 135 $^{\circ}\text{C}$ で保持した場合は100時間で、150 $^{\circ}\text{C}$ では50時間を超える時点ですではんだと反応層の界面の凹凸が激しくなる。

Fig.1 SEM photographs of Sn-8Zn-3Bi (a) and Sn-9Zn (b)/Cu joint after reflow

Fig.2 SEM photographs of interface between Sn-8Zn-3Bi/Cu joint

Fig.3 SEM photograph of Sn-8Zn-3Bi/Cu joint aged for 50h at 135 $^{\circ}\text{C}$

すべての温度で、50時間保持によりはんだ/反応層界面近傍の共晶Zn相の変化が認められた。生成した相は、EDX分析から反応層と同じ Cu_5Zn_8 相であることがわかった。Fig. 3に界面の拡大を示す。はんだ部は共晶Zn相の Cu_5Zn_8 相への変化が完了した領域と、未変化領域が存在する。保持時間の経過と共に、反応層近くのはんだ内部の共晶Zn相は拡散してくるCuと反応し Cu_5Zn_8 相を形成する。それと同時に、比較的微細な共晶Zn相は Cu_5Zn_8 相の形成のため界面側に拡散し徐々に消滅する。このような現象はSn母相中でCuの拡散係数はZnより大きく (Table 1)³⁾⁻⁵⁾、反応層成長や共晶Zn相の変化はCuの拡散に依存しているためと考えられる。Cu原子は、拡散によりCu側から反応層を通過しはんだ中の共晶Zn相と反応し、はんだ内部に Cu_5Zn_8 相を形成することになる。なお、250 $^{\circ}\text{C}$ でSn-3.5Ag/Cu接合体のはんだ側に固溶するCuは2~3at%であることが報告されていることから⁶⁾⁻⁷⁾、Sn-Zn系はんだでもリフロー処理中に固溶したCuがはんだ内部の Cu_5Zn_8 相の形成にCuを供給することも考えられるが、本実験ではCu側からZn分散相の変化が進行していることから、Cu母相からのCu拡散がこの反応に支配的であると言える。

高温保持温度125, 135, 150 $^{\circ}\text{C}$ で50, 100, 200時間保持後の9Zn/Cu接合界面の組織をFig. 4に示す。9Znの場合も8Znと同じ傾向を示すが、はんだ/反応層界面の界面形状の乱れは8Znより遅く200時間経過した時点で著しくなり始めた。

8Zn/Cu接合試料では、150 $^{\circ}\text{C}$ -200時間経過するとはんだ/反応層界面のはんだ側にボイドの形成が顕著になる。このボイドは数 μm の大きさに局所的に観察されているが、接合強度や熱疲労性などに大きな影響を与える可能性が高く、はんだ接合部の信頼性を低下させる原因になるだろう。

一方、Znの含有量が多い20Zn/Cuの場合はFig. 5に示したように、はんだ内部に粗大な初晶Zn相と共晶Zn相が混

Table 1. Arrhenius constants and diffusion coefficients for impurity diffusion in Sn

Element	Diffusion direction	D_0 (m^2/s)	Q (kJ/mol)	$D_{\text{Cu or Zn in Sn}}$ (m^2/s)			Ref.
				125 $^{\circ}\text{C}$	135 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	
^{64}Cu	$\perp$	2.4×10^{-7}	33.1	1.1×10^{-11}	1.4×10^{-11}	2.0×10^{-11}	3
^{65}Zn	$\perp$	8.4×10^{-4}	89.1	1.7×10^{-15}	3.3×10^{-15}	8.3×10^{-15}	4
^{65}Zn	$\parallel$	1.1×10^{-6}	50.2	2.8×10^{-13}	4.1×10^{-13}	6.9×10^{-13}	4

Fig.4 SEM photographs of interface between Sn-9Zn/Cu joint

Fig.5 SEM photographs of Sn-20Zn/Cu joint aged for 100h at 150°C

存在している。反応層の厚さは150°C、100時間ですでに20µm程度の平坦な界面を形成し、8Znと9Znに比べて4～5倍ほど厚くZnの含有量が多いほど反応層の成長は早くなる。しかしながら、はんだ/反応層界面付近にボイドは観察されずZnの含有量を増加させることで大幅にボイド形成を抑制できると言える。

3.2 長時間保持によるはんだ組織の変化

Fig.6 (a), (b)には、8Znと9Zn/Cu接合試料の150°C・500時間保持した後のはんだ側組織を示した。まず、8Znのはんだ側はすでに内部のすべての共晶Zn相がCu₅Zn₈相に変化しているが、9Znの場合は共晶Zn相の反応が完了してい

Fig.7 SEM photograph of Sn-8Zn-3Bi/Cu joint aged for 1000h at 135°C after deep etched

ないことがわかる。界面における9Znの反応層の成長は全温度で8Znとの差がほとんどないが、はんだ内部の共晶Zn相の変化は8Znより遅くなる。このような現象は8Znのほうが9Znより融点が低く、特にBi添加によって150°Cでは局所的に低融点のSn-Bi-Zn 3元共晶反応が生じる可能性もあるため拡散速度が速くなり、共晶Zn相の変化が早くなると考えられる。

以上のように、Cuとの接合状態では、リフロー後の共晶Zn相は微細な針状から高温処理によって粗大化、粒状化したCu₅Zn₈相になる (Fig.7)。このようなZn分散相の高温保持による形状の変化へ及ぼすCuの影響を調べるため、はんだペーストだけをリフロー後高温保持し組織観察した結果をFig.6の(c, d, e)に示した。リフロー後の8Znの組織 (Fig.6のc) は典型的なSn-Zn共晶組織を示すが、150°C・750時間保持すると共晶Zn相が合体、成長し粗大な棒状や球状になるものの、比較的微細なZn相も存在する。このような粗大化は、接合体でCu₅Zn₈相を形成する反応が生じた場合と比べて異なる形状を示す。Cuとの接合状態では、共晶Zn相の合体や成長と同時にCuとの反応による構造の変化 (Zn: HCP→Cu₅Zn₈: Cubic) や母相 (Sn: Tetragonal) との整合性の変化を伴う金属間化合物化が起きるため、異なる形状になると考えられる。

Cu原子が拡散しZnとの反応により反応相を形成し終えた領域は、保持時間と共に広がる。このような内部相の変化はSn-1Bi-5In-9ZnやPb-50In/Cu接合体でも報告され^{8),9)}、母相中でCuの拡散係数が他の元素に比べて遥かに大きく、さらにCuとの反応性が強い元素が母相中にある場合に生

Fig.6 SEM photographs of Sn-8Zn-3Bi (a) and Sn-9Zn (b)/Cu joint aged for 500h at 150°C and OM photographs of Sn-8Zn-3Bi (c, d) and Sn-9Zn (e) alloys. c) after reflow, d) and e) aged for 750h at 150°C

じると考えられる。

3.3 長時間保持による界面反応層の変化

Fig. 8 の(a)には、8Zn/Cu接合試料の150℃-500時間保持した後の接合界面組織を示す。接合界面では、反応層とはんだの界面に多数のボイドが観察される。ボイドは、150℃では200時間以上の保持後に顕著になり、保持時間と共に増えた。なお、反応層とCuの界面にSn-Cu化合物の生成が観察された。125, 135℃では、8Zn, 9Zn共に750時間保持で多数のボイドが観察された。Fig. 8 (b)には、8Zn/Cuの接合試料を150℃で750時間保持した後の断面組織を示した。はんだと反応層の界面では500時間と比べてボイドが多く、このボイドが界面に沿ってつながって粗大な亀裂になっている。Fig. 9 には、8Zn/Cuの接合試料を150℃で1000時間保持した後の断面組織と面分析結果を示した。反応層とCuの界面では、多数のSn-Cu化合物が観察された。一部のSn-Cu化合物の内部には、少量のCu, Biを含有したSnも観察された。Sn-Zn系はんだ/Cu接合体では高温-長時間保持によりCu側に Cu_6Sn_5 相の形成が報告^{10,11)}されているが、本研究のEDX分析ではSnの量が多く Cu_6Sn_5

Fig.8 SEM photographs of Sn-8Zn-3Bi/Cu joint aged for 500h (a) and 750h (b) at 150°C

Fig.9 SEM and EPMA Sn-8Zn-3Bi/Cu joint aged for 1000h at 150°C

相であるとは断定できないため、さらに注意深い研究が必要である。このSn-Cu化合物やSnの形成は、はんだ内部の共晶Zn相とCuの反応が完了し、界面反応層へのZnの供給がなくなりZnより熱的に安定な Cu_5Zn_8 相からのZnの供給も難しくなるためCuへのSnの逆拡散が生じて形成すると考えられる。このような界面の変化と機械特性の関連を調べるためCuブロックを用いて作製した引張試験片を150℃で500時間保持し、引張試験を行った。破断ははんだと反応層の界面で生じている (Fig.10)。反対側の界面を見ると、ボイドが粗大化し連結したところで亀裂が成長しているが、同時成長した反応層中にも多数亀裂が観察された。すなわち、はんだと反応層界面のボイドは、反応層の成長にも寄与されて、はんだ接合部の信頼性を低下させる主な原因であることがわかる。一方、Zn含有量が多い場合をFig.11に示す。30Zn/Cuの接合試料を150℃で500, 1000時間保持した後の断面組織では長時間保持しても、はんだと反応層の界面のボイドが比較的少なく反応層とCuの界面

Fig.10 SEM photographs of Cu/Sn-8Zn-3Bi/Cu joint after tensile test aged for 500h at 150°C

Fig.11 SEM photographs of Sn-30Zn/Cu joint aged for 500h (a) and 1000h (b) at 150°C

でもSn-Cuの化合物は観察されなかった。

以上の結果を総合すると、共晶Zn相から界面反応層へのZnの供給が容易な状況ではSnの逆拡散は生じ難く、Sn-Cuの化合物やSn層は形成されなくなることと著しいボイド形成に至らないことがわかった。

S.P.Yuらは、Sn-Zn-Al系はんだ/Cu接合試料の長時間高温保持ではんだと接合界面の間に形成されたボイドが、 Cu_5Zn_8 相中のZnの固有拡散速度がCuより早いいため形成されたカーケンドールボイドであることを報告した¹²⁾。しかしながら、高Znはんだではボイドの形成が著しく少ないことから、Znの高速拡散だけがボイド形成の原因であるとは考え難い。Sn-Cu 2元系(固体-固体)での Cu_6Sn_5 相形成過程はカーケンドールマーカを用いて測定した場合(190~220℃)、Snの優先的な拡散であると報告されている¹³⁾。本研究でSn-Cu化合物は界面反応層の下Cuと接する部分(Fig. 8の(a))で観察されたため、Snは界面反応層の粒界や欠陥などを通じ優先的に拡散し、Cu側にSn-Cu化合物を形成すると考えられる。このようなSn逆拡散は、はんだと反応層界面のボイドの形成や反応層の凹凸化に影響を与える。

高温保持による8Znと9Zn/Cu接合試料の組織変化をまとめてFig.12に模式的に示す。まず、リフロー後や高温保持の初期段階では、薄い平坦な反応層がはんだとCuの界面に形成される。時間の経過により界面反応層は成長するが、界面には凹凸が目立ち始める。また、微小なボイドも形成される。なお、Cuがはんだ中へ一方向に拡散し、界面に近い方から徐々にはんだ内部の共晶Zn相は Cu_5Zn_8 相に変化する。さらに時間が経過すると、はんだと反応相の界面に多数のボイドが形成され界面形状も凹凸が激しくなり不均一な界面になる。はんだ中の共晶Zn相の Cu_5Zn_8 相への反応が完了し、反応層とCuの界面のCu側にSnの逆拡散が生じSn-Cu相やSnが形成される。最後には、はんだと反応層界面のみならず反応層とCuの界面にもボイドが形成され、接合部が破壊される。界面反応層の成長で亀裂が生じやすくなることも影響する。Biの存在は、はんだの融点低下や3元共晶の形成を引き起こすため、比較的多数の拡散サイトを提供し共晶Zn相の Cu_5Zn_8 相への変化を加速化させる。

4. まとめ

本研究では、Sn-Zn(Bi)/Cu界面の高温における反応および安定性に関する知見を得るために、Sn-9Zn、Sn-8Zn-3BiおよびSn-20、30ZnとCuとの界面組織の変化を調べた。その結果、以下の事項が明らかになった。

- (1) はんだ内部の共晶Zn分散相は、保持時間の経過により反応層の近傍から徐々に Cu_5Zn_8 相に変化する。
- (2) Zn分散相の変化は、Sn-8Zn-3Biの方がSn-9Znより早く完了する。

Fig.12 Schematic diagram of Sn-Zn/Cu interface change process during heat-exposure

- (3) Sn-8Zn-3Bi/Cuの場合、150℃-500時間保持で反応層/Cu界面にSn-Cu化合物が生成する。
- (4) 長時間保持により、反応層とはんだの界面部には多数のボイドが生成しはんだ接合部の信頼性を低下させる。
- (5) Znの含有量が多いSn-20、30Znは反応層とはんだの界面にはボイド形成が少なく、反応層/Cu界面でのSnの逆拡散も生じ難くSn-Cu化合物は形成されなくなる。

以上のように、Sn-Zn/Cu系界面における反応過程が明らかになり、ボイド形成メカニズムが理解できた。さらに、高Zn合金はこの反応メカニズムから、欠陥形成の抑制に効果的であることが明らかになった。今後さらに合金組成の最適化等を経て有望な鉛フリーはんだが開発できると期待される。

謝辞

本研究は、一部、JIEP低温鉛フリーはんだ実装技術開発プロジェクトおよびIMSプロジェクト「EFSOT」の一環として実施した。(2002.2.6-受理)

文 献

- 1) K.Suganuma, T.Murata, H.Noguchi and Y.Toyota : "Heat Resistance of Sn-9Zn Solder/Cu Interface with or without Coating", J.Mater. Res., Vol.15, pp.884-891, 2000
- 2) K.Young-Sun, C.W.Hwang and K.Suganuma : "Interface Microstructure of Sn-Zn-Bi Solder/Sn-10Pb Plating/Cu and High Temperature Stability", International Conf. On Electronics Packaging (2001 ICEP), Tokyo, April 18-20, pp.84-87, 2001
- 3) B.F.Dyson, T.R.Anthony and D.Turnbull : "Interstitial Diffusion of Copper in Tin", J.Appl. Phys., Vol.38, p.3408, 1967
- 4) F.H.Huang and H.B.Huntington : "Diffusion of Sb¹²⁴, Cd¹⁰⁹, Sn¹¹³, and Zn⁶⁵ in Tin", Phys. Rev., 9B, pp.1479-1488, 1974
- 5) K.Hoshino, Y.Iijima and K.Hirano : "Interdiffusion and Kirkendall Effect in Cu-Sn Alloys", Trans. JIM., Vol.21, pp.674-682, 1980
- 6) W.K.Choi and H.M.Lee : "Effect of Ni Layer Thickness and Soldering Time on Intermetallic Compound Formation at the Interface between Molten Sn-3.5Ag and Ni/Cu Substrate", J.Electron. Mater., Vol.28, pp.1251-1255, 1999
- 7) W.K.Choi and H.M.Lee : "Effect of Soldering and Aging Time on Interfacial Microstructure and Growth of Inter-metallic Compounds between Sn-3.5Ag Solder Alloy and Cu Substrate", *ibid.*, Vol.29, pp.1207-1213, 2000
- 8) S.W.Yoon, W.K.Choi and H.M.Lee : "Interfacial Reaction between Sn-1Bi-5In-9Zn Solder and Cu Substrate", Scripta Mat., Vol.40, pp.327-332, 1999
- 9) R.Kao, A.Bolcavage and Y.A.Chang : "Application of Thermodynamics in the Synthesis and Processing of Materials", ed. P.Nash and B.Sundman, Warrendale, PA: TMS, pp.141, 1995
- 10) H.M.Lee, S.W.Yoon and B.J.Lee : "Thermodynamic Prediction of Interface Phases at Cu/Solder Joints", J. Electron. Mater., Vol.27, pp.1161-1166, 1998
- 11) S.P.Yu, H.J.Lin, M.H.Hon and M.C.Wang : "Effects of Process Parameters on the Soldering Behavior of the Eutectic Sn-Zn Solder on Cu Substrate", J.Mat. Sci.-Mater. in Electron., Vol.11, pp.461-471, 2000
- 12) S.P.Yu, M.C.Wang and M.H.Hon : "Formation of Inter-metallic Compounds at Eutectic Sn-Zn-Al Solder/Cu Interface", J. Mater. Res., Vol.16, No.1, pp.76-82, 2001
- 13) M.Onishi and H.Fujibuchi : "Reaction-Diffusion in the Cu-Sn System", Trans. JIM., Vol.16, pp.539-547, 1975