Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 鉛フリーはんだの機械的特性と組織の関係

長野 恵*, 日高 昇*, 下田 将義*, 小野 眞裕*

Mechanical Properties and Microstructure of Sn-Ag-Cu-Ni-Ge Lead Free Solder

Megumi NAGANO*, Noboru HIDAKA*, Masayoshi SHIMODA* and Masahiro ONO*

*富士電機アドバンステクノロジー株式会社生産技術研究所 (〒191-8502 東京都日野市富士町1)

*Production Technology Laboratory, Fuji Electric Advanced Technology Co., Ltd., (1 Fuji-cho, Hino-shi, Tokyo 191-8502)

概要 Sn-Ag-Cu系鉛フリーはんだに微量元素(Ni, Ge)を添加した材料の検討を進めている。添加元素のうちGeはSnの酸化を防止し、はんだ濡れ性を改善する効果があり、Niの添加は析出物を安定化させることによって機械的特性の向上を狙っている。本論文では、このはんだの機械的強度と材料組織との関係について検討した。その結果、Niの微量添加(0.07 mass%)によって共晶領域中の析出物の粒子径と間隔が添加しないものに比べて大きくなり、引張強度はやや低いものの、破断伸びは大きくなる。また、125°C、1000 hの時効処理前後の引張強度の推移は、析出強化合金として析出物の平均粒子径と平均間隔から見積もった値で説明できることがわかった。

Abstract

New lead-free, Sn-Ag-Cu based solder alloys with a small amount of added Ni and Ge, have been developed. While the addition of Ge prevented the oxidation of Sn and improved solder wettability, the addition of Ni aims at the improvement of mechanical properties by stabilizing the precipitate. In this paper, the tensile behavior and the microstructures of these solder alloys were studied. The results show that the size and the interval of the solder alloy particles in the eutectic region of the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder, which has a Ni content of 0.07 wt%, are larger than those of the Sn-Ag-Cu solder without Ni. Moreover, the elongation of the solder increases while the tensile strength is slightly reduced. Furthermore, using the average particle size and the average interval of the particles in the eutectic region, the change of the tensile strengths between the initial state and the state after aging treatment at 125°C for 1000 h can be explained.

Key Words: Sn-Ag-Cu-Ni-Ge Solder, Lead-Free Solder, Tensile Behavior, Microstructure, Aging Treatment

1. はじめに

電子機器の埋め立て廃棄に伴う鉛の流出抑制のため、EUのRoHS指令に代表されるように、鉛の使用を禁止しようとする動きが活発化しており、鉛フリーはんだの適用が積極的に進められている。

従来の鉛入りはんだ(Sn-Pb共晶はんだ)に比べて、鉛フリーはんだは主成分であるSnの量が相対的に多いことから、Snの再結晶による熱疲労強度の低下が懸念される。

特に、車載用電子機器や産業用エレクトロニクス製品においては、大電流や振動など厳しい環境下で稼動されることが多く、はんだ接合部は絶えず過酷な状況にさらされることから、信頼性の高い材料開発が望まれる。

われわれは濡れ性および熱ひずみ変化や熱疲労に対する耐久性の観点から、Sn-Ag-Cu系鉛フリーはんだに微量元素(Ni, Ge)を添加した材料の検討を進めている。添加元素のうち、Geは溶融状態ではんだの主成分であるSnの酸化を防止する効果があると考えられる^{1),2)}。また、Niは析

出物の状態の制御による機械的特性の向上を狙って添加しており、本論文では、機械的強度と材料組織との関係について検討したので報告する。

2. 試料および実験方法

実験に用いた鉛フリーはんだ材の合金組成は、3元系としてJEITA推奨鉛フリーはんだであるSn-3.0Ag-0.5Cu³⁾とSn-3.5Ag-0.5CuおよびNi, Geを添加した材料として、Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.07Ni-0.01Ge(以下Sn-3.0Ag-0.5Cu-Ni-Ge)、Sn-3.5Ag-0.5Cu-0.07Ni-0.01Ge(以下Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge)である。それぞれの化学分析値をTable 1に示す。引張試験片の作製は、JIS規格(JIS-Z3198鉛フリーはんだの機械的試験方法)に準拠した。作製方法としてはまず、切断した棒はんだをアルミナるつぼにて約330°C(液相線温度+100°C±5°C)で加熱・溶解させ、SUS製鋳込み治具に流し込んで直径14 mm、長さ160 mmの丸棒を製作した。その後、旋盤にてFig. 1に示すように、試験片平行部をφ6 mm×30 mmに加工し、加工後60°C 24時間の熱処理を

Table 1. Chemical compositions for Sn–Ag–Cu solder alloys (mass%)

Alloy. No	Sn	Ag	Cu	Ni	Ge
Sn–3.0Ag–0.5Cu	Rem.	3.07	0.522	—	—
Sn–3.5Ag–0.5Cu	Rem.	3.57	0.487	—	—
Sn–3.0Ag–0.5Cu–Ni–Ge	Rem.	3.09	0.523	0.063	0.011
Sn–3.5Ag–0.5Cu–Ni–Ge	Rem.	3.58	0.509	0.064	0.011

JIS Z3198-2 conformity

Fig. 1 Appearance of specimen

行った。

組織観察は、引張試験片の平行部分の一部をエポキシ樹脂に埋め込み、耐水研磨紙(#2400)およびダイヤモンドペースト(0.25 μm)を用いて研磨後、コロイダルシリカ懸濁液を用いて機械化学研磨を行った。その後、Ar イオンエッチングを行い、走査型電子顕微鏡にて観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 室温および高温時効後の引張試験特性

引張試験は、室温放置(約1000時間)および、75°C×1000時間、125°C×1000時間の時効処理後に行った。Fig. 2に時効温度と最大引張強度との関係を示す。Fig. 2から、室温では3元系のSn–3.0Ag–0.5CuおよびSn–3.5Ag–0.5Cuの方がNi, Geを添加した材料に比べて引張強度がやや高い。

また、いずれの材料も時効温度が高くなるに従って引張強度が低下しており、3元系のSn–3.0Ag–0.5CuおよびSn–3.5Ag–0.5Cuの強度低下が大きく、125°C×1000時間後ではNi, Geを添加した材料の強度とほぼ同じ値になっている。

3.2 引張試験特性のひずみ速度依存性

Sn–3.0Ag–0.5CuとSn–3.5Ag–0.5Cu–Ni–Geの機械特性の比較として、室温にて引張強度のひずみ速度依存性を調べた。

ひずみ速度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ および、その1/10, 1/100の速度($2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)について実施した。各試験条件についてサンプル数は4~5である。

Fig. 3(a), (b), (c)に各々のひずみ速度における応力-ひずみ曲線の破断までの曲線を示す。ひずみ速度が $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合、Sn–3.0Ag–0.5Cuの引張強さは約43 MPa, Sn–3.5Ag–0.5Cu–Ni–Geは約41 MPaである。また、破断伸びは、Sn–3.0Ag–0.5Cuは約48%, Sn–3.5Ag–0.5Cu–Ni–Geは約55%であり、Ni, Geを添加した方がやや大きい。

Fig. 4に引張強度のひずみ速度依存性を示す。ひずみ速度が遅くなるに従って引張強さは小さくなり、その近似直線の傾きはひずみ速度感受性指数mに対応する。

Fig. 2 Relation between tensile strength and aging temperature

m値はSn–3.0Ag–0.5Cuでは0.05, Sn–3.5Ag–0.5Cu–Ni–Geでは0.09であり、Sn–3.0Ag–0.5Cuに比べて大きな値を示す。

すなわち、Ni, Geを添加した材料は、ひずみ速度の違いによる引張強度の変化が大きく、ひずみ速度が遅い領域ではは塑性変形しやすいと考えられる。Fig. 5に破断伸びのひずみ速度依存性を示す。いずれの材料もひずみ速度を遅くするにつれて、破断伸びは小さくなるが、ばらつきはあるものの、Sn–3.0Ag–0.5Cuに比べSn–3.5Ag–0.5Cu–Ni–Geは5~15%程度大きい傾向を示す。

Fig. 6にひずみ速度がいちばん遅い条件($2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)でのSn–3.0Ag–0.5Cu合金および、Sn–3.5Ag–0.5Cu–Ni–Ge合金それぞれのひずみ量約20%で引張試験を中断した試験片の平行部の外観拡大写真を示す。

伸びの少ないSn–3.0Ag–0.5Cuではネッキングが発生し、断面積が局部的に減少しているのに対し、Ni, Geを添加した材料では平行部全体が伸びており、表面にしわ(オレンジピール)が認められる。すなわち、Sn–3.0Ag–0.5Cuでは局部的にネッキングが発生することで、引張応力に対してあまり変形を伴わず、急速に破断に至るため、破断伸びが小さいと考える。

3.3 組織観察

以上のような機械的特性のメカニズムを解明するため、それぞれの合金の結晶組織を観察した。

Fig. 6に示した引張試験後の試験片の破断部近傍(先端から約2mm)の引張方向と平行な断面の組織観察を行った。その結果をFig. 7に示す。低倍率の写真で黒い部分がβ-Sn相であり、白いコントラストの部分がSn–Ag–Cuの共

(a) Strain rate : $\dot{\epsilon} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

(b) Strain rate : $\dot{\epsilon} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(c) Strain rate : $\dot{\epsilon} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Fig. 3 Relation between S-S curves and strain rate

晶組織である。伸びの大きなSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge合金では、 β -Sn相の変形が大きく一様に伸びており、共晶領域も析出物の間隔が広がり、伸びていることがわかる。

一方、伸びの少ないSn-3.0Ag-0.5Cuでは β -Sn相は同様の変形が見られるものの、共晶領域は変形が少なく、マイ

Fig. 4 Relation between tensile strength and strain rate

Fig. 5 Relation between elongation and strain rate

(a) Sn-3.0Ag-0.5Cu (b) Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge

Fig. 6 Appearance of test specimen after 20% strained

クロクラックの発生が認められる。

これらのことから、引張変形に対する挙動の違いは共晶領域の様相，すなわち析出物の粒子径および存在密度が密接に関連していることが示唆される。

Fig. 8に高温時効をしていない4種類の合金の観察結果を示す。

3元系のSn-3.0Ag-0.5CuおよびSn-3.5Ag-0.5Cuでは、 β -Sn相の境界が明瞭であり、ネットワーク状になっている

Fig. 7 Microstructures of Sn-Ag-Cu solder alloys solder after tensile test

Fig. 8 Initial microstructures of Sn-Ag-Cu solder alloys before aging treatment

のに対し、Ni, Geを添加した合金では β -Sn相の境界の部分が乱れている。

また、Fig. 9に示すように、共晶組織を拡大すると、3元系では析出物が細かく緻密であるのに対しNi, Geを添加した材料では、析出物が比較的大きく粗いことがわかる。これらの析出物は、 Ag_3Sn および Cu_6Sn_5 であることが知られている^{4)~6)}。

Fig. 10にそれぞれの合金について $125^\circ\text{C} \times 1000$ 時間の高温時効処理後の組織を示す。Fig. 11はFig. 10の共晶組織の拡大である。3元系合金では初期に比べ時効処理後の析出

物が成長し、それぞれの析出物間の β -Sn相が占める間隔が広がっている。

これに対して、Ni, Geを添加した合金では、初期状態から析出物の大きさがやや大きく、時効処理後もあまり大きく成長はしていないものの、析出物それぞれの間隔は広がり、粒子形状がより明瞭になっている。

3.4 組織と機械的特性の関係

以上の組織観察結果を定量的に評価する試みとして、共晶領域の拡大像の画像処理から析出物の占める面積と個数を読み取り、平均粒子サイズおよび平均の粒子間隔を算出

Fig. 9 Microstructures of Sn-Ag-Cu solder alloys before aging treatment

Fig. 10 Microstructures of Sn-Ag-Cu solder alloys after aging treatment at 125°C for 1000 hr

した結果を Table 2 に示す。

時効前の平均粒子サイズは Ag 量の増加 (3.0%→3.5%) による変化はあまり大きくないが、Ag 量が同じもの同士では Ni, Ge を添加した合金では約 1.5 倍になっている。平均粒子間隔も同様に Ni, Ge を添加した合金では、約 20% の増加が見られる。

125°C 1000 時間の高温時効処理後の平均粒子サイズは、3 元系の Sn-3.0Ag-0.5Cu および Sn-3.5Ag-0.5Cu では時効処理前に比べ、ともに 1.5~1.8 倍に増加しているのに対し、Ni, Ge を添加した合金ではほぼ同じ平均粒子サイズである。

平均粒子間隔はいずれの合金でも増加しており、3 元系の合金では約 1.8 倍、Ni, Ge を添加した合金では約 1.5 倍に間隔が広がっている。

Ni, Ge を添加した合金において、時効処理前後で析出物の平均粒子サイズがほとんど変化しないにもかかわらず、時効処理後に粒子間隔が広がっている理由についてはまだよくわかっていない。Ni の添加によって析出物 Cu_6Sn_5 が $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ に変わる⁷⁾、あるいは Sn への Cu の固溶状態が変わることなどが作用している可能性が考えられるが、今後確認する必要がある。

Fig. 11 Microstructures of Sn-Ag-Cu solder alloys after aging treatment at 125°C for 1000 hr

Table 2. Average size of the precipitates (L) and interval of the precipitates (D) (unit: μm)

		Sn-3.0Ag-0.5Cu	Sn-3.5Ag-0.5Cu	Sn-3.0Ag-0.5Cu-Ni-Ge	Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge
L	As cast	0.19	0.23	0.39	0.32
	After aging	0.28	0.42	0.35	0.30
D	As cast	0.42	0.37	0.48	0.51
	After aging	0.75	0.67	0.70	0.76

Fig. 6 のひずみ速度感受性指数 m の逆数である応力指数 n は、いずれも $n > 9$ であり析出強化型を示している。一般に、析出強化型の合金では、変形応力は母相の変形応力と分散強化応力（しきい応力）との加算と考えられる。このしきい応力が Orowan 機構によるとすれば、析出物の粒子面間隔 λ としきい応力 τ との関係は (1) 式で表され、粒子面間隔 λ の逆数に比例している⁸⁾。

$$\tau = Gb/\lambda \quad (1)$$

ここで、 b はバーガースベクトル、 G は剛性率である。Table 2 に示した 4 種類の合金の高温時効処理前後の平均粒子間隔、および、 β -Sn での $b = 3.175 \times 10^{-10}$ (m)、 $G = 22.8$ (GPa)⁹⁾ から見積もった結果を Fig. 12 に示す。この結果は、Fig. 2 に示す引張強度の推移とよく一致している。

以上の引張試験および組織観察の結果から、SnAgCu 系のはんだの機械的（引張）強度は、合金の共晶領域における析出物の粒子径とその存在密度が支配していることが推定される。すなわち、3 元系合金 Sn-3.0Ag-0.5Cu および Sn-3.5Ag-0.5Cu の初期状態（時効処理前）に見られるように、共晶領域の析出物が細かく緻密であると共晶領域の転位の移動が抑制され、強度は高くなるが伸びは少なくなると考えられる。

Fig. 12 Orowan stress (τ) by calculated using interval of precipitates (λ)

一方、Ni、Ge を添加したはんだでは初期状態から共晶領域の析出物のサイズがある程度大きく、粒子間の間隔も大きい状態では転位が比較的移動しやすいため、引張強度は小さいものの、伸びは大きくなる。

高温時効処理後では、いずれの合金も平均粒子間隔が増加し、ほぼ同じ値になっていることから、引張強度および伸びもほぼ同じ値を示しているものと考えられる。

4. まとめ

2種類のSnAgCu系鉛フリーはんだSn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-3.5Ag-0.5Cuおよび、これらにNi, Geを添加したはんだの機械的特性(引張試験)と組織観察を行い、次のことが明らかになった。

- 1) 室温での引張強度は3元系のSn-3.0Ag-0.5CuおよびSn-3.5Ag-0.5Cuの方がNi, Geを添加した合金に比べてやや高いが、125°C 1000時間の時効処理後ではNi, Geを添加した合金とほぼ同じ値を示す。
- 2) 室温にて破断伸びのひずみ速度依存性を調べた結果、いずれの材料もひずみ速度を遅くするにつれて、破断伸びは小さくなるが、ばらつきはあるものの、Sn-3.0Ag-0.5Cuに比べSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geは5~15%程度大きい傾向を示す。
- 3) 時効処理前後の組織観察の結果から、SnAgCu系のはんだの機械的(引張)強度は、合金の共晶領域の様相が支配しており、析出物の粒子径とその粒子間隔(存在密度)を見積り、相関関係があることを示した。今後、各合金のクリープ特性の比較を行うとともに、析出物の微細構造などからNiの添加効果のメカニズムについて解明を試みる予定である。

(2004.12.10-受理)

文 献

- 1) 竹本 正, 朱 淵俊, 西村哲郎, 大木政策, 藤本公三: “鉛フリーはんだのウェーブソルダーリングにおけるドロス形成低減化”, 第7回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 491-496, 2001
- 2) M. Nagano, N. Hidaka, M. Shimoda and H. Watanabe: “Effect of Germanium Content on Oxidation Prevention of Sn-Ag-Cu Lead-Free Solder”, Proc. of PSEA04, pp. 256-261, 2004
- 3) 電子情報技術産業協会(JEITA): “鉛フリーはんだ実用化検討の2002年成果報告書”, p. 152, 2002
- 4) 下田将義, 松村慶一, 仲西恒雄: “鉛フリーはんだの時効による強度および組織の変化”, 第9回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 325-330, 2003
- 5) 菅沼克昭: “鉛フリーはんだ付け技術”, 工業調査会, p. 122, 2001
- 6) 電子情報技術産業協会(JEITA): “鉛フリーはんだ実装技術”, コロナ, p. 27, 2003
- 7) 日高 昇, 長野 恵, 下田将義, 渡邊裕彦: “Sn-Ag-Cu系鉛フリーはんだのクリープ特性における微量添加元素の効果”, 第11回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 171-176, 2005
- 8) R. W. G. Wyckoff: “Crystal Structure”, Interscience Publisher, New York, Vol. 1, p. 28, 1963
- 9) 日本金属学会: “金属便覧”, 丸善, p. 318, 2000