高温はんだとCu板の接合部におけるカーケンダルボイドの生成

石川 信二*, 林 浩史*, 末永 誠*, 大野 恭秀**

Formation of Kirkendall Voids in the Reactive Diffusion between Cu Plate and Lead-Rich Solders

Shinji ISHIKAWA*, Hiroshi HAYASHI*, Makoto SUENAGA* and Yasuhide OHNO**

*熊本大学大学院自然科学研究科 (〒860-8555 熊本県熊本市黒髪2-39-1)

**熊本大学工学部知能生産システム専攻 (〒860-8555 熊本県熊本市黒髪2-39-1)

*Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University (2-39-1 Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555)

**Division of Science and Technology, Faculty of Engineering, Kumamoto University (2-39-1 Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555)

概要 本研究では、高温はんだとCu板の接合においてリフロー処理過程で顕著にカーケンダルボイドが生成することを確認した。また、生成機構に関する知見を得るため短時間リフロー処理と423Kの時効処理を行い、その生成状況を調査した。その結果、613K×60sリフロー処理により接合部界面にはCu₃Snが生成し明確にカーケンダルボイドが観察された。613K×10sリフロー処理ではリフロー直後にはカーケンダルボイドが確認できなかったが、続けて423Kで250hr以上熱処理すると明確なカーケンダルボイドが観察された。カーケンダルボイドの生成は、リフロー処理によるCuとはんだの反応初期にCu₃Snのみが生成する場合にのみ見られた。

Abstract

In this study, the formation of Kirkendall voids in the reactive diffusion between a Cu plate and lead-rich solders (90Pb-10Sn and 95Pb-5Sn) in a reflow process was investigated. In addition, to study the conditions for void formation, a short time reflow test was carried out to observe the initial stage of its formation. As a result, conspicuous large Kirkendall voids were observed at the interface between the Cu₃Sn layer and Cu after both a conventional reflow treatment and a 613K×60s reflow treatment. These voids were observed even after final mechanical polishing. When the sample was aged for 250hr or more at 423K followed by a 613K×10s reflow, large Kirkendall voids were observed in the sample in spite of observing only a small void after reflow. Large Kirkendall voids were observed in the case that only Cu₃Sn was formed during reflow.

Key Words: Solder, Kirkendall Void, Copper, Tin, Intermetallic Compound

1. 緒 言

IC接続技術は、電子機器の高機能化・小型化への要求からフリップチップ(FC)方式と呼ばれるはんだの突起(バンブ)を使用した直接接続方式に急速に移行している。このFC接合では、電極上に形成するUBM(Under Bump Metallization)が必須となっており、IBM社により開発されたC4技術の初期には95Pb-5Snの高温はんだとの組み合わせにUBMとしてCr-Cu/Cu/Auが使用された¹⁾。その後、FC接合に使用されるはんだにSn-Pb共晶はんだが用いられるようになり、さらには環境問題からSn-Ag系鉛フリーはんだ等の使用が検討されるなど、はんだ種の変更により種々のUBM構成が開発・実用化されている。特に鉛フリーはんだではCuに比べSnとの反応が緩やかであるNiが盛んに検討されているが、Cuが依然として重要な構成膜であることに変わりはない。また、Ni主体でありながらUBM最表面の酸化保護層としてAl/Ni(V)/CuのようにAuに代わりCuを利用する構成も実用化されている²⁾。

ところで、SnとCuの接触による拡散では、古くよりカーケンダル効果によるカーケンダルボイドの生成が信頼性の問題として関心をもたれてきた。C4技術においてもこの問題をCr-Cuの混合層により解決している^{3)~5)}。また、最近では鉛フリーはんだとして現状最も一般的なSn-Ag-Cu系はんだとBGAのCu電極間で顕著なカーケンダルボイドが発生し、耐落下衝撃特性を低下させることがChiuらにより報告されている⁶⁾。しかしながら、Chiuらを除けば、従来報告されているカーケンダルボイドの観察例はほとんどが透過電子顕微鏡による微細なものであり、光学顕微鏡レベルの比較的大きなものは、90Pb-10SnはんだとCu板のリフローにおける報告⁷⁾以外には非常に少ない。従来報告されているCu電極とSn-Ag-Cu系はんだや63Sn-37Pb共晶はんだとの組み合わせでは顕著なカーケンダルボイドの観察例はほとんどないのが現状である^{8)~10)}。ChiuらによるSn-Ag-Cu系はんだとBGAのCu電極の結果⁶⁾では、Cuとはんだの界面には2層の金属間化合物(Intermetallic Compound; IMC)が生成し、Cu側にCu₃Snが、はんだ側にCu₆Sn₅

が生成していた。この点は従来の報告と同じであるが、彼らの報告でははんだの組成が明確にされていない。なぜ、彼らの研究において顕著なカーケンダルボイドが観察されたのかについては、最近 Mei ら¹¹⁾によって断面観察を従来の機械研磨仕上げで行うと例えばボイドが存在していても研磨剤と同じ程度の大きさのために見ることができないとの報告があった。Mei らは Chiu らの用いた FIB (Focused Ion Beam) 法により種々のはんだと電極金属で実際にカーケンダルボイドを観察している。しかしながら、ボイドは観察されるものの、信頼性への直接的な影響は確認できなかった。また、依然としてカーケンダルボイド発生の有無に影響している要因については不明なままである。

顕著なカーケンダルボイドの生成は界面の強度を劣化させるため、BGA のみならず FC 接合の信頼性にとって非常に重要な点であるが、実際のところ、その生成状況やメカニズムに関する研究は非常に少ない。本論文では FC 接合において従来から主に用いられている 95Pb-5Sn はんだと Cu の組み合わせについて、リフロー過程でカーケンダルボイドが容易に発生することを確認し、その生成状況を調査した。さらに、カーケンダルボイドが Sn-Ag-Cu 系はんだと Cu 電極で必ず発生するとは限らず、その発生の有無を支配している要因が不明であることから、容易に発生する 95Pb-5Sn はんだと Cu の組み合わせを用いて支配要因に関する知見を得るための検討を行った。具体的には、通常のリフロー処理による約 60 s よりもはんだの熔融時間が短い短時間リフロー処理により反応初期の状態を観察するとともに、カーケンダルボイド発生への影響を調査した。

2. 供試材および実験方法

2.1 通常リフロー実験

実験には、市販の厚み 1.0 mm の無酸素 Cu 板を 10 mm 角に切断したものを用いた。はんだは、Pb-5 mass% Sn (以後 95Pb-5Sn と表記する、以下同様)、Pb-10 mass% Sn (90Pb-10Sn)、Sn-37 mass% Pb (63Sn-37Pb)、Sn-3 mass% Ag-0.5 mass% Cu (Sn-3Ag-0.5Cu)、Sn-3.5 mass% Ag (Sn-3.5Ag)、Sn-3.5 mass% Ag-1 mass% Cu (Sn-3.5Ag-1Cu) の直径 400 μ m のはんだボールを用いた。

手順は、まず Cu 板を 5% 酢酸で 5 min 間酸洗後、RMA タイプのフラックスを点状に塗布し、さらに上記はんだボールを各 1 個搭載した後、5 ゾーンのコンベア式リフロー炉により Fig. 1 に示す温度プロファイルの熱処理を行った。95Pb-5Sn、90Pb-10Sn はんだはピーク温度 613 K のプロファイルを、Sn-3Ag-0.5Cu、Sn-3.5Ag、Sn-3.5Ag-1Cu はんだはピーク温度 533 K のプロファイルを、63Sn-37Pb はんだはピーク温度 503 K のプロファイルを適用した。はんだ熔融時の雰囲気酸素濃度はすべて 100 ppm 以下にコントロールされた。なお、ピーク温度 613 K のプロファイルにおいて

Fig. 1 Temperature profile of reflow for (a) lead-rich solders, (b) lead-free solders and (c) 63Sn-37Pb

Fig. 2 Temperature profile of short time reflow

95Pb-5Sn はんだの融点である約 583 K 以上の保持時間は約 60 s である。

2.2 短時間リフロー実験

はんだが熔融し Cu 板と反応する初期状態を観察する目的で行った短時間リフロー処理品については、通常リフロー実験と同一の Cu 板および 95Pb-5Sn、90Pb-10Sn、63Sn-37Pb のはんだボールを用いた。これらを用いて通常リフロー実験と同様に酸洗処理、フラックス塗布およびボール搭載後、大気中で 613 K に保持したホットプレート上で加熱し、目視で濡れ広がりを確認後 5 s~240 s まで保持し、銅板上で冷却するリフロー処理を行った。Fig. 2 にその熱処理条件を示す。なお、ここでは Sn-Pb 成分系はんだにおいて Sn 量がカーケンダルボイドの生成に及ぼす影響を調べるため 63Sn-37Pb はんだを選択した。このため 63Sn-37Pb はんだについても 613 K で処理を行った。

2.3 時効処理

高温保持によるカーケンダルボイドと IMC の生成挙動を

Fig. 3 Schematic diagram of tilted cross sectional polishing

調査するため、通常リフロー実験のリフロー処理後さらに398 Kで1000 hrの大気中熱処理を行ったサンプルを作成し断面観察等を行った。また、短時間リフロー実験のリフロー処理に続けて423 Kで最長500 hrまでの大気中熱処理を行ったサンプルを作成し同様に断面観察等を行った。

2.4 断面観察および分析

リフロー後および時効処理後の各試料について、樹脂埋め込み後機械研磨し、接合部界面のSEM観察を行った。一部については、IMC層の生成状況を明確にするため、Fig. 3に示す斜め研磨（傾斜角度約6度）を行い、SEM観察を行った。また、IMCの形態を上部から確認するため95Pb-5Snについては2.3 vol% HNO_3 で150 minのエッチングを、90Pb-10Snについては5 vol% HNO_3 で3 minのエッチングを、63Sn-37Pbについては5 vol% HNO_3 で3 minのエッチング後さらに30 vol% HCl で6 minのエッチングを行い、はんだを除去した後SEM観察を行った。さらに、一部の試料についてはEPMAおよびEDXによりIMCの確認を行った。

3. 結果

3.1 通常リフロー処理および時効処理によるカーケンドルボイド生成

Cu板に95Pb-5Sn, 63Sn-37Pb, Sn-3Ag-0.5Cu, Sn-3.5Ag, Sn-3.5Ag-1Cuはんだボールを載せて、Fig. 1に示す温度プロファイルをもつリフロー処理を行ったもの、およびさらに続けて398 Kで1000 hr熱処理した後のCu/はんだ接合部のSEM写真をFig. 4に示す。1回のリフロー処理により、95Pb-5Snではすでにカーケンドルボイドが生成するのに対し、63Sn-37Pb, Sn-3Ag-0.5Cu, Sn-3.5Ag, Sn-3.5Ag-1Cuでは明確には見られない。接合部界面のIMCは、95Pb-5Snではフラットな薄い層が見られる。EMPAによる分析結果ではこの層は Cu_3Sn と考えられる。一方、398 Kで1000 hr熱処理した後の接合部の観察結果では、Chiuらの報告⁶⁾においてカーケンドルボイドが観察されたSn-Ag-Cu系はんだであるSn-3Ag-0.5CuおよびSn-3.5Ag-1Cuはんだを含め、95Pb-5Sn以外のはんだでは依然として明確なカーケンドルボイドが見られない。本研究が機械研磨であるためMeiら¹¹⁾が指摘しているように微細なボイドが発生しているにもかかわらず確認できない可能性はあるが、Chiuらの結果⁶⁾では398 Kで保持することによりボイドが連結する様相を呈

Fig. 4 SEM images of IMC's between 95Pb-5Sn, 63Sn-37Pb, 96.5Sn-3.5Ag, 96.5Sn-3Ag-0.5Cu, 95.5Sn-3.5Ag-1.0Cu solder and Cu plates after reflowed at Max. 613 K (95Pb-5Sn), Max. 503 K (63Sn-37Pb), Max. 533 K (96.5Sn-3.5Ag, 96.5Sn-3Ag-0.5Cu, 95.5Sn-3.5Ag-1.0Cu) and aged at 398 K for 1000 hr

しており、明確な相違がある。

3.2 短時間リフロー処理によるカーケンドルボイド生成

Cu板に95Pb-5Sn, 90Pb-10Sn, 63Sn-37Pbはんだを搭載し、Fig. 2に示す613 K×5 s~240 sリフロー処理を行った後の断面SEM写真をFig. 5に示す。

95Pb-5Snはんだは5 sではIMCは非常に薄く、明確なカーケンドルボイドは確認できない。しかしながら、10 s以上になると明確に確認できるようになる。60 s以上では特に顕著になり、240 sではボイドが連結している。

90Pb-10Snはんだは95Pb-5Snはんだの同じリフロー時間に比べIMCは厚く成長しているものの、10 sまでは明確なカーケンドルボイドは確認できない。30 s以上になると95Pb-5Snはんだに比べ少量ではあるものの明確に確認できる。ただし、240 sでもボイドの増加および連結は見られない。なお、90Pb-10Snはんだの特徴として、カーケンドルボイドの生成・成長にはサンプル内でばらつきが見られ、部分的に顕著に生成することが挙げられる。

これらに対し、63Sn-37Pbはんだでは同じリフロー時間の95Pb-5Snあるいは90Pb-10Snに比べIMCは非常に厚く成長しているが、240 sまで保持してもカーケンドルボイドの生成は認められない。また、63Sn-37PbはんだではIMCは2層観察され、Cu側が Cu_3Sn 、はんだ側が Cu_6Sn_5 と考えられる。なお、Fig. 5においてははんだ内にボイド状のくぼ

Fig. 5 SEM images of IMC's between three solders and Cu plates after reflowed at 613 K

みが多数見られるが、これらは研磨およびミクロ組織観察のためのエッチングにより鉛が溶け出したもので、カーケンドルボイドでない。

Fig. 6 にリフロー後のはんだをエッチングにより除去してIMCの形態を上方からSEMにより観察した結果を示す。95Pb-5Sn, 90Pb-10Snでは微細なIMCが生成しているのに対し、63Sn-37Pbはんだでは10s後にすでに形態の異なる大きなIMCが生成している。EDX分析結果から95Pb-5Snおよび90Pb-10Snはんだで生成しているIMCは主に Cu_3Sn 、63Sn-37Pbはんだでは Cu_6Sn_5 と考えられる。ただし、95Pb-5Snおよび90Pb-10Snはんだでも特に240sでは形態の異なるIMCが混在しており、 Cu_6Sn_5 も生成しているものと推定される。

3.3 短時間リフロー処理品の時効処理後のカーケンドルボイド生成

リフロー処理は溶融はんだとCu板の反応であるが、カーケンドルボイドの生成機構に対するより多くの知見を得るため、短時間リフロー後のサンプルについて423Kおよび453Kで500hrまで時効処理を行って固相-固相反応におけ

るカーケンドルボイドの生成・成長状況を観察した。

95Pb-5Snはんだの613K×10sおよび60sのリフロー処理品、およびそれらを続けて423Kで時効処理した後の断面SEM写真をFig. 7に示す。613K×10sリフロー処理のみの場合にはカーケンドルボイドがわずしか見られなかったが、これを423Kで時効処理するとカーケンドルボイドが明確に見られるようになる。250hr保持後には特に顕著になり、リフロー処理ですでにボイドが見られた60s保持品と近いボイドが連結したものとなる。IMCの厚みは約 $2\mu\text{m}$ になったところで一定になり、ボイドの連結のみが進む。一方、613K×60sリフロー処理品はリフロー処理のみでカーケンドルボイドが見られたこともあり、423Kの時効処理により開始直後から徐々にカーケンドルボイドが成長し、250hr保持後にはほぼ連結している。IMCの厚みは初期から約 $2\mu\text{m}$ のままで、ボイドの連結のみが進んでいる。なお、613K×10sリフロー処理品と613K×60sリフロー処理品のIMC形態を比較すると、60sでは比較的平坦なIMC層であるのに対し、10sではIMC上部のはんだ内に非常に多くの島状のIMCが生成している。この島状IMCは、60sで

Fig. 6 SEM images of the growth of IMC's between three solders and Cu plates after reflowed at 613 K (Solder was removed)

はんだ内の界面近傍にあるSnの大部分がすでにIMCとして消費されたのに対し、10sでは依然として残っていたため、IMCがはんだ内へ成長したものと考えられる。このようにはんだ中の限られた量のSnが分散しているため、最終的なIMCの厚みは10sがわずかに薄くなっている。

90Pb-10Snはんだの613K×10sおよび60sのリフロー処理品、およびそれらを続けて423Kで時効処理した後の断面SEM写真をFig. 8に示す。613K×10sリフロー処理のみではカーケンダルボイドがほとんど見られなかったが、時効処理によりわずかに観察されるようになる。また、初期にわずかながらカーケンダルボイドが見られた613K×60sリフロー処理品では、長時間の保持後もボイドの成長は小さく、95Pb-5Snはんだのようなボイドの連結は見られない。一方、IMCは時間の経過にしたがって厚くなっており、95Pb-5Snはんだで見られた成長の飽和は見られない。また、95Pb-5Snはんだの613K×10sリフロー処理品で見られたIMC層上部に生成する島状のIMCは90Pb-10Snはんだでは見られなかった。

63Sn-37Pbはんだの613K×10sおよび60sのリフロー処

理品、およびそれらを続けて423Kで時効処理した後の断面SEM写真をFig. 9に示す。500hrまでの時効処理後においても、明確なカーケンダルボイドが観察されなかった。IMCは時間の経過とともに2層が明確に見られるようになり、長時間後にはほぼ同じ厚みになっている。なお、IMCの界面は他の2つのはんだに比べ非常に波打っている。

ボイドの観察された95Pb-5Snはんだと90Pb-10SnはんだのカーケンダルボイドとIMCの状態をより詳細に見るため、613K×10sおよび613K×60sのリフロー処理後、およびリフロー処理後さらに423Kで500hr保持した試料について、Fig. 3に示した斜め研磨後、SEM観察およびEPMA分析を行った。Fig. 10に10s品の結果を、Fig. 11に60s品の結果を示す。両者に基本的な相違はないが、リフロー処理後ではIMC層の境界が明確ではないのに対し、423Kで500hr保持後には、はっきりしている。その原因の1つは、用いたCu板の表面にあった圧延あるいは研磨の凹凸が斜め研磨により顕著に現れ、Fig. 10では研磨面と平行に、Fig. 11のリフロー後では研磨面と垂直であったために境界を波打たせたものと考えられる。一方、これとは別に、Fig. 10および

Fig. 7 SEM images of IMC's between 95Pb-5Sn solder and Cu plates after aging at 423 K following reflowed for 10 s or 60 s at 613 K

Fig. 9 SEM images of IMC's between 63Sn-37Pb solder and Cu plates after aging at 423 K following reflowed for 10 s or 60 s at 613 K

Fig. 8 SEM images of IMC's between 90Pb-10Sn solder and Cu plates aged at 423 K following reflowed for 10 s or 60 s at 613 K

Fig. 10 SEM images and EPMA mappings of joints between 95Pb-5Sn solder and Cu plate after reflowed at Max. 613 K for 10 s and aged at 423 K for 500 hr (Tilted cross sectional polished)

Fig. 11 ともしフロー処理後ではIMC層上部のはんだ内にSnが分散して見られるが、423 Kで500 hr保持後には明確な島状のIMCとなっている。ただし、10s品に比べ60s品ではIMC上部のSnあるいは島状IMCが少ない。Fig. 12に同一試料でSn, Cu, Pbについてライン分析を行った結果を示す。リフロー後のIMC層の厚みは423 Kで500 hr保持後と同程度であるが、IMC層内のCu濃度およびSn濃度は後者がほぼCu₃Snの組成で一定であるのに対し前者は濃度勾配をもっていることがわかる。

4. 考 察

一般にカーケンダルボイドは相互拡散の不均衡により発生した原子空孔が消滅することなく集積した結果生じるものを指す。本研究の場合、初期には溶融したはんだとCu

板の接触による反応が起こるが、対象となる拡散元素はIMCを通してのSn（はんだ）およびCuである。すなわち、カーケンダルボイドがIMCとCuの界面（あるいはCu近傍のIMC内）に生成することから、一般的機構としてはIMCとはんだの界面でIMCの成長が起こり、IMCを通して拡散するCuに対して入ってくるSnが少ないために過剰な空孔がIMCとCu界面に発生・集積すると考えられる。

Chiuら⁶⁾が述べているカーケンダルボイドの生成過程も

Fig. 11 SEM images and EPMA mappings of joints between 90Pb-10Sn solder and Cu plate after reflowed at Max. 613 K for 60 s and aged at 423 K for 500 hr (Tilted cross sectional polished)

基本的には同様である。Snに比べて拡散が速い元素であるCuが Cu_3Sn および Cu_6Sn_5 中を拡散して Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 の界面では Cu_3Sn を、 Cu_6Sn_5 とはんだの界面では Cu_6Sn_5 を形成するが、Cuの外方拡散により生成した原子空孔はSnの内方拡散が遅いために埋められず、Cu/ Cu_3Sn 界面にカーケンドルボイドが生成するとしている。これ以上の詳細は触れられていないが、 Cu_3Sn / Cu_6Sn_5 界面ではなくCu/ Cu_3Sn 界面にカーケンドルボイドが生成する理由としては、 Cu_6Sn_5 中よりも Cu_3Sn 中のCuとSnの拡散速度の差が大きいことが考えられる。しかしながら、本研究の通常リフロー実験の結果、カーケンドルボイドが発生しなかったSn-Ag-Cu系はんだおよび63Sn-37Pbはんだの場合でも、 Cu_6Sn_5 および Cu_3Sn の生成と成長が起こっており、これのみではボイド発生有無の要因としては不十分と言わざるを得ない。

ここで再度本研究結果によるカーケンドルボイドの発生状況をまとめると、①リフロー時の初期生成物が Cu_3Sn のみの場合には、カーケンドルボイドが生成・成長する(95Pb-5Snはんだおよび90Pb-10Snはんだ)、②リフロー時の初期生成物が Cu_6Sn_5 の場合には、時効処理等によって後に Cu_3Sn が生成してもカーケンドルボイドが見られない(63Sn-37Pbはんだ)であった。すなわち、リフロー時に Cu_6Sn_5 が生成せず Cu_3Sn のみが生成・成長する場合に、Snに比べCuが速く大量に拡散するため Cu_3Sn とCuの界面に

Fig. 12 EPMA line profiles of joints between 95Pb-5Sn solder and Cu plate after reflowed at 613 K for (a) 10 s or (b) 60 s and aged at 423 K for 500 hr for (c) 10 s or (d) 60 s (Tilted cross sectional polished)

原子空孔が大量に発生し、またそれらが粒界等で消滅することなく集積しカーケンドルボイドが発生・成長していると考えられる。なお、リフロー時間に関係なく Cu_3Sn の厚みが約 $2\mu\text{m}$ であることから、一定量のCuの拡散によりカーケンドルボイドが発生するとCuの拡散の障壁となり、以後のIMC成長が阻害されると考えられる。10sのリフロー処理ですでにカーケンドルボイドが見られ、時効によりボイドの連結のみが起きたことから、この状態には10s以内で到達する。一方、63Sn-37Pbはんだで生成する Cu_6Sn_5 でカーケンドルボイドが見られないのは、 Cu_6Sn_5 中の拡散はSn、Cuともあまり差がないことによる。また、時効処理後に見られたように Cu_6Sn_5 が厚くなりIMC内のCu側でSnが不足した場合に Cu_6Sn_5 が Cu_3Sn に変化するが、この状態ではCuの外方への拡散量と原子空孔の発生量が少なくなるためカーケンドルボイドは発生しないと考えられる。なお、63Sn-37PbはんだではIMCの成長が95Pb-5Snはんだおよび90Pb-10Snはんだに比べ速かったことから、拡散速度としては Cu_3Sn 中のSnの拡散が極端に遅いと推定される。

次に、リフロー時の初期生成物がカーケンドルボイドの生成と関係のある Cu_3Sn のみとなる条件について考察する。95Pb-5Snはんだと63Sn-37Pbはんだでは通常リフロー温度が異なり、例え同じIMCが生成してもその性状等が異なることが予想されたため、本研究では63Sn-37Pbはんだについても613Kでリフロー処理を行った。しかしながら、63Sn-37Pbはんだではリフロー初期に Cu_3Sn が生成せず Cu_6Sn_5 が生成していた。Tuら⁴⁾は、Cuとはんだの反応初期に生成するIMCについて、623Kのリフロー処理では95Pb-5Snはんだあるいは90Pb-10Snはんだでは Cu_3Sn が生成し、63Sn-37Pbはんだでは Cu_6Sn_5 が生成すると述べている。これは613Kでリフロー処理を行った本研究の結果と一致する。さらにTuら⁴⁾の結果からは、反応初期に Cu_3Sn のみが生成するためには、Sn量が少なくかつ反応温度が高いことが必要条件と考えられる。なお、Cuがはんだ(Sn)に対して十分に多くはんだが少ないときには一度生成した Cu_6Sn_5 は Cu_3Sn に変化し、逆にはんだ(Sn)に対してCuが少ない場合には Cu_3Sn が Cu_6Sn_5 に変化するため^{12)~14)}、例えば

溶融はんだ中に薄いCu板を浸漬した場合など条件によっては同じCu板とはんだの組み合わせでも、IMCの生成には相違があることが予想される。本研究ではCu板と $400\mu\text{m}$ のはんだボールを用いているためCuは十分多く、はんだ中のSnの量により Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 のどちらが生成するかが決まると予想される。実際に90Pb-10Snはんだで場所によりカーケンドルボイドの発生にばらつきが見られたが、これは場所によっては Cu_6Sn_5 が生成したためにボイドが見られなかったとも考えられる。そこで、Pb-20mass% SnはんだおよびPb-30mass% Snはんだを作成し、2.1の通常リフロー実験と同様にCu板と接合した界面の観察結果をFig. 13に示す。80Pb-20SnはんだにおいてもEDX分析の結果 Cu_6Sn_5 が生成し、カーケンドルボイドは観察されなかった。本研究の条件で反応初期に Cu_3Sn が生成するSnの限界値は10%周辺にあるものと考えられる。

以上のように、カーケンドルボイドの発生は Cu_3Sn のみが生成・成長する場合に観察される結果となった。本研究では、生成するIMCの種類にのみ依存するのではなくIMC生成初期に生じる何らかの不均一性も関与していると考え、初期状態を観察できる短時間リフロー処理を行った。しかしながら、Fig. 6のIMCの形態からは、初期ほど均一性が大きく、逆にリフロー時間の経過とともに不均一性が増加している結果となった。Fig. 14に示す613K×10sリフロー処理品の斜め研磨後のSEM写真では、初期にはIMCの粒径と同じ分布で小さなボイドが発生している。したがって、IMC粒単位の不均一性はあるものの、カーケンドルボイドは Cu_3Sn が生成・成長する際に本質的に生じるものと考えられる。

Fig. 13 SEM images of the joints between Cu plates and (a) 80Pb-20Sn solder (b) 70Pb-30Sn solder after reflowed at Max. 613 K

Fig. 14 (a) SEM images of the joint between 95Pb-5Sn solder and Cu plate after reflowed at 613 K for 10 s. (b) Enlarged SEM image of dashed line area shown in (a). (Tilted cross sectional polished)

最後にChiuら⁶⁾の報告において顕著なカーケンドルボイドが観察された原因について本研究結果のみから推定すると、リフロー処理の初期においてCu₃Snのみが生成・成長する状態にあったと考えられる。ただし、本研究の単純な系ではSnが多量にある条件でCu₃Snのみが生成することはなく、他の要因の関与が必須となる。

5. 結 言

本研究では、はんだバンプが使用される際にその発生防止が信頼性確保に重要なポイントとなっているカーケンドルボイドに関し、各種のはんだとCu板を用いて検討を行い、以下の結果を得た。

通常のリフロー処理およびそれに続く時効処理の結果、

- (1) 高温はんだ(95Pb-5Sn)とCu板の接合において、リフロー過程で顕著にカーケンドルボイドが生成することを確認した。
- (2) Sn-Pb共晶はんだ、鉛フリーはんだ(Sn-Ag系、Sn-Ag-Cu系、Sn-Cu系)とCu板の接合では、リフロー後も、さらに398K×1000hr時効後もカーケンドルボイドは生成しなかった。

また、短時間リフロー処理およびそれに続く423K時効処理の結果、

- (3) 95Pb-5SnとCu板の接合部界面にはCu₃Snが生成し、613K×60sリフロー後、すなわちその厚みが2μm程度になると同時に明確にカーケンドルボイドが観察された。
- (4) 95Pb-5SnとCu板の613K×10sリフロー品の接合ではリフロー直後は確認できるカーケンドルボイドはわずかであるが、423Kで250hr以上時効処理すると明確なカーケンドルボイドが観察された。
- (5) 63Sn-37Pbはんだではリフロー時にCu₆Sn₅が生成し、それに続く423K時効処理によりCu₃Snも生成するが、明確なカーケンドルボイドは観察されなかった。
- (6) カーケンドルボイドの生成は、リフローによるIMC生成初期にCu₃Snのみが生成する、すなわちはんだ中のSnが少量でCu₆Sn₅が生成しない温度域でリフローされた場合にのみ見られた。

本研究で観察されたカーケンドルボイドは、リフロー直後は明確でなくとも時効処理により成長し、ほぼ全面積を覆うほどにまで連結成長する。したがって、FC接合で同様の現象が生じた場合、界面強度は著しく低下し信頼性に影響するものと予想される。

(2005.11.25-受理)

文 献

- 1) 塚田 裕：“高密度・高性能・低コストフリップチップ技術”，日刊工業新聞社，pp. 36-38, 2000
- 2) C. Y. Liu, K. N. Tu, T. T. Sheng, C. H. Tung, D. R. Frear and P. Elenius: “Electron Microscopy Study of Interfacial Reaction between Eutectic SnPb and Cu/Ni(V)/Al Thin Film Metallization”, J. Applied Physics, Vol. **87**, pp. 750-754, 2000
- 3) K. N. Tu and R. D. Thompson: “Kinetics of Interfacial Reaction in Bimetallic Cu-Sn Thin Films”, Acta Metall., Vol. **30**, pp. 947-952, 1982
- 4) K. N. Tu and K. Zeng: “Tin-Lead (SnPb) Solder Reaction in Flip Chip Technology”, Materials Science and Engineering, Vol. **R34**, pp. 1-58, 2001
- 5) G. Z. Pan, A. A. Liu, H. K. Kim, K. N. Tu and P. A. Totta: “Microstructures of Phased-In Cr-Cu/Cu/Au Bump-Limiting Metallization and Its Soldering Behavior with High Pb Content and Eutectic PbSn Solders”, Appl. Phys. Lett., Vol. **71**, No. 20, pp. 2946-2948, 1997
- 6) T.-C. Chiu, K. Zeng, R. Stierman, D. Edwards and K. An: “Effect of Thermal Aging on Board Level Drop Reliability for Pb-Free BGA Packages”, Proc. 54th ECTC, pp. 1256-1262, 2004
- 7) C. Y. Liu and K. N. Tu: “Morphology of Wetting Reactions of SnPb Alloys on Cu as a Function of Alloy Composition”, J. Mater. Res., Vol. **13**, pp. 37-44, 1998
- 8) G.-W. Xiao, P. C. H. Chan, A. Teng, J. Cai and M. M. F. Yuen: “Effect of Cu Stud Microstructure and Electroplating Process on Intermetallic Compounds Growth and Reliability of Flip-Chip Solder Bump”, IEEE Trans. on Comp. and Packaging Tech., Vol. **24**, pp. 682-690, 2001
- 9) T. C. Chang, M. C. Wang and M. H. Hon: “Crystal Growth of the Intermetallic Compounds at the Sn-9Zn-xAg/Cu Interface during Isothermal Aging”, J. Crystal Growth, Vol. **252**, pp. 401-412, 2003
- 10) D. Q. Yu, C. M. L. Wu, L. Wang and J. K. L. Lai: “Intermetallic Compounds Growth between Sn-3.5Ag Lead-Free Solder and Cu Substrate by Dipping Method”, J. Alloys and Comp., Vol. **392**, pp. 192-199, 2005
- 11) Z. Mei, M. Ahmad, M. Hu and G. Ramakrishna: “Kirkendall Voids at Cu/Solder Interface and Their Effects on Solder Joint Reliability”, Proc. 55th ECTC, pp. 415-420, 2005
- 12) D. Gravis, D. Frear, L. Quan and J. Morris: “The Formation of Cu₃Sn Intermetallic on the Reaction of Cu with 95Pb-5Sn solder”, J. Electronic Materials, Vol. **15**, pp. 355-359, 1986
- 13) A. J. Sunwoo, J. W. Morris Jr and G. K. Lucey, Jr: “The Growth of Cu-Sn Intermetallics at a Pretinned Copper-Solder interface”, Metallurgical Trans. A, Vol. **23A**, pp. 1323-1332, 1992
- 14) R. E. Pratt, E. I. Stromswold and D. J. Quesnel: “Effect of Solid-State Intermetallic Growth on the Fracture Toughness of Cu/63Sn-37Pb Solder Joints”, IEEE Trans. CPMT-A, Vol. **19**, No. 1, pp. 134-141, 1996