Ⅱ 溶接・接合プロセスとシステム化技術

6. ろう付・はんだ付

宮沢 靖幸*, 小山 真司**

Brazing and Soldering

by MIYAZAWA Yasuyuki* and KOYAMA Shinji**

キーワード：熱交換器，フェライト系ステンレス鋼，低融点硬ろう，フリップチップ実装，金属間化合物，信頼性

6.1 ろう付

6.1.1 ろう付に関する学術発表の推移とトピックス

最初にろう付に関する学術発表の推移を調査した。今回は，前報¹⁾，前々報²⁾などを参照し，いくつかの学術発表に関連するデータベースを利用し，キーワードとして「ろう付」を含む学術発表件数を調査した。利用したデータベースは，JDream II (JST Document REtrieval system for Academic and Medical fields)³⁾，Scopus⁴⁾，Science Direct⁵⁾の3つである。JDream II は，科学技術振興機構（JST）が作成した科学技術や医学・薬学関係の文献情報を検索できるデータベースサービスである。Scopus は，世界4,000以上の出版社による15,000誌以上の科学・技術・医学・社会科学分野を網羅する抄録・索引データベースである。また，Science Direct は，Elsevier 社発行の雑誌（2,500誌以上）の本文を見ることができるデータベースである。

調査結果をまとめた表1よりろう付に関する研究は減少傾向も見られる様であるが，継続的に研究されている様子が確認できる。また，学術発表件数は，アメリカやドイツで開催されるろう付に関する国際会議に影響を受ける事が示唆されている¹⁾。ろう付に関する国際会議が開

催されない2011年は発表件数が減少する事も懸念されるが，複数年の発表件数の変遷を見る事により継続的に研究が続けられている事が判る。

続いて，図1に材料別の研究発表件数をまとめた。図1などから取り上げた全ての材料のろう付が継続的に研究されている事が判る。

Alのろう付に関する研究は，環境負荷低減などを考慮した製品や部品の軽量化に伴うAl製熱交換器の製造工程改善などが一つの駆動力になっていると考えられる。一例として，ノコロック法に変わる工業的なAlろう付法開発が挙げられると考えている。また，Alと異種金属材料のろう付⁶⁾も継続的かつ精力的に取り組まれている。特にレーザーブレイジング⁷⁾やMIGブレイジング⁸⁾への期待は高く，取り組みが続いている。ろう材開発では，特殊な事例ではあるが，希土類元素を添加したAl合金用ろう材が開発されている⁹⁾。この研究では，Al-20Cu-7Siろう合金に0.5%までの微量の希土類元素エルビウム（Er）を添加し，融点，微視組織，硬さおよび3003アルミニウム合金に対するぬれ性に及ぼす影響を調査した。

Cu，Cu合金のろう付ではCdなど環境負荷物質を含まないAg-Cu-Zn-Sn-In系¹⁰⁾などの低融点銀ろうの開発が積極的に行われている。また，ろう付用母材として新たなCu合金が開発されている。一例として高温での機械的性質と熱抵抗特性を改善したCu-Sn-Zr-P合金¹¹⁾などが挙げられる。今後，これらの合金のろう付性に関する詳細な検討が期待される。

鉄鋼材料に関するろう付研究も続けられている。他の

表1 最近2年間のろう付に関連する学術発表件数の推移

データベース	調査方法	研究発表件数	
		2010	2009
JDream II	キーワード「接合」で検索	16329	17258
Scopus	キーワード「brazing」で検索	585	1021
Science Direct	キーワード「brazing」で検索	319	279
JDream II	キーワード「ろう付」で検索	706	814
	日本語で発表された研究発表	246	253
	学術論文	445	496
	日本語	62	65
	英語	365	414
	ドイツ語	8	15
	短報・レビュー・解説・会議録・紹介の記事・その他	260	316

原稿受付 平成23年4月7日

*正 員 東海大学 Member, Tokai University

**正 員 群馬大学 Member, Gunma University

図1 取り扱う素材ごとに分類したろう付に関する学術発表件数の推移

金属と同様に異種金属材料とのろう付に関する研究も多く、発表件数は少ないが、フェライト系ステンレス鋼のろう付に関する研究も進められている。さらに、工業製品の使用用途や要求される環境の細分化などにより新たに開発されるステンレス鋼の種類が増加しており、今後、それらに対するろう付性の検証が必要となってくる。また、詳細は後述するが、Fe系ろう材がステンレス鋼のろう付用として開発された。

従来から活発な研究が行われているTiのろう付では、特殊な積層型ろう材の使用や異種金属材料のろう付が注目され、研究が続けられている。また、航空宇宙産業などへの需要を想定し、TiやTi合金と複合材料C/Cとの異種材料のろう付¹²⁾も研究が進んでいる。

また、今後発展が期待される材料の一つであるダイヤモンドのろう付では、ダイヤモンド砥粒固定式ワイヤソーに適したコート材として、低融点Ag-Cu-Sn系ろう材へのNi添加効果が検討された¹³⁾。さらに、ろう付に関連する興味深い話題の一つとしてAlろう付では一般的なブレージングシートをリン銅ろうやNiろうを用いて作製し実用化した事例が報告されている¹⁴⁾。報告によれば、BCuP、BNiろう等の延性の低いろう材粉末を金属板(芯材)に均一な厚さで圧延固着させ、その後、真空中でN₂またはH₂キャリアガス雰囲気での加熱連続炉で熱処理を施し製造する方法であると報告されている。さらに、工程上、バインダー等の有機溶剤を全く使用しない事を特徴の一つとして紹介している。今後、熱交換器の製造などへの応用が期待されている。

6.1.2 国際的な動向

ろう付に関する国際会議は、アメリカ合衆国とドイツでそれぞれ三年ごとに開催されている。2009年4月にアメリカ合衆国でIBSC2009 (International Brazing and Soldering Conference 2009) が開催され¹⁵⁾、86件の口頭発表があった。また、2010年6月にドイツアーヘンでLOT2010 (Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding 2010) が開催され¹⁶⁾、55件の口頭発表と22件のポスター発表があった。

LOT2010では、基調講演で2009年に他界したRobert L Peaslee氏のろう付における功績が紹介され、Ni系ろう材の発展の経緯が紹介された¹⁷⁾。さらに、Ni系ろう材でろう付されたステンレス鋼を飲料水と接触する部分で使用する場合、Niの飲料水への溶出が規制される可能性が示唆された。早急に変化が要求されるわけではないが、今後気に留めておくべき話題と言えよう。一方、溶出するNiがどこから来るのかという問題が解決されていない事も事実であり、今後の検証が必要となろう。既に飲料水に直接晒されるろう付配管部の飲料水中へのろう材成分の溶出現象¹⁸⁾などが研究されている。

また、前述したステンレス鋼のろう付に関連し、ステンレス鋼ろう付用として新たに開発されたFe系ろう材に関する研究が多く発表された。Fe系ろう材として良好な耐食性を保持するためにCrを添加したFe-Cr系ろう材が開発され¹⁹⁾、断面組織観察、圧縮せん断試験、高温引張試験、シャルピー衝撃試験などでろう付体の機械的性質を評価した。その結果、ろうの硬さは従来のNi系ろう材

より僅かに低く、良好な圧縮せん断強度が得られたと結論づけている。

市場に供給されるろう材には幾つかの形態がある。液体急凝固法による箔状ろう材はバインダーを含まない合金ろう材であり、使い勝手が良いと言われている。Vacuumschmelze社の技術資料²⁰⁾によると幅70mm以下であれば、厚さ20 μ mの箔状ろう材の製造が可能であり、幅110mm以下であれば、厚さ25 μ mの箔状ろう材が製造供給可能である。今後の利用範囲の拡大が期待されている。

液体急凝固法による箔状ろう材は、現在まで多くの種類のろう材が供給されているが、比較的高い価格が利用範囲拡大の足かせとなっている様である。今後の低価格化に期待したい。また、箔状ろう材は薄肉化を目指す事により適切なろう材供給が可能になると考えられている。これまで市販されているNi系ろう材では38 μ mが最も薄いろう材であった。今回、厚さ20 μ mのろう材が開発された事で新たな展開が期待できる。

6.1.3 今後の展開

ろう付は工業製品の製造工程において必要不可欠な接合技術であると併に特殊工程から脱却し、より科学的に裏付けられた工程へと変貌を遂げなければならない。詳細は、溶接学会界面接合研究委員会がまとめたロードマップ²¹⁾に示されているので参照されたい。

6.2 はんだ付

6.2.1 はんだ付に関する国際的な動向

はんだ付に関する国際的な動向を調べるため、Elsevier社の電子ジャーナルであるScience Directにより“soldering”をキーワードに、2000~2010年の単年度毎の論文数を調査した。その結果、図2に示すように、2000~2008年にかけて大きく増加し、その後はほぼ一定で推移していることが分かった。一方、1999年以前の単年度の論文数は200報台であったことから、ここ10年で2倍以上の報告数にまで増加したことになる。この間、2006年7月にはRoHS指令 (Restriction of Hazardous Substances)、2007年6月にはREACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) が施行されるなど、これまでに確立されたはんだ材料及び周辺技術には大きな変革が求められた。

図2 はんだ付に関する各年の論文数

また、PDA (Personal Digital Assistant) に代表されるように電子機器の出荷台数の増加と同時に軽薄短小化が急速に進み、それを支える実装技術においても数多くの要素技術が創出された。したがって報告数の増加は、近年の地球環境に対する意識の高まりと電子・電気機器の需要の増加を反映しているに他ならない。

ここで、上記論文で取り上げられている主要な研究テーマを整理すると、“interface”や“solder joint”，また“IMC layer”といったいわゆる界面現象に関するキーワードが必ず上位に入っており、この傾向は10年以上続いていることから、未だに解決されていない重要な研究課題であることを示している。次節に、はんだ付技術に関する最近の取り組みについて、トピック毎に紹介する。

6.2.2 接続法

フリップチップ実装とは実装基板にチップを実装する方法の一つであり、チップと基板を電氣的に接続する際、アレイ状に並んだバンプと呼ばれる突起状の端子によって接続する手法であり、電子機器の小型化、薄型化において欠くことのできない重要な技術である。従来、バンプ形成には、はんだ粉末とフラックスを主成分とするソルダペーストを基板電極上に印刷して加熱、あるいはめっき法により行われていたが、近年の更なるバンプ間の狭ピッチ化に対応するため、金属のイオン化傾向を利用した化学反応により加熱中に合金を形成しながら基板電極上にバンプを形成する技術が開発された²⁰⁾。これは、AgやCuのイオン性化合物を含有するフラックスとSn系金属粉末を主成分とするソルダペーストを用いることで、イオン化傾向の違いからAgやCuに比べSnはイオン化し易いため、加熱中にSnの一部がイオン性のAgやCuと置換してSn-AgやSn-Ag-Cuはんだを形成することが可能になるというもので、110 μ mピッチを達成している。また従来の技術と異なる手法として、はんだ粉末を予め付着させたシートと基板電極を対向させ、はんだの融点以下で加熱圧着することにより拡散接合し、その後シートを剥離させることではんだ粉末のみが選択的に基板電極上に残り、加熱によりはんだバンプを形成する方法も提案されている²³⁾。

一方、接続信頼性を高める技術開発も盛んに行われている。中でもICパッケージの高密度実装に伴うパッケージ内の金属配線の微細化・薄膜化により配線内を流れる単位断面積当たりの電流密度が急激に上昇した結果、配線内を流れる電子と配線を形成する原子との衝突により発生する運動量の変換が無視できなくなり、結果として電子の流れに沿った原子の移動が誘起される、いわゆるエレクトロマイグレーション (EM: Electromigration) に対する方策が提案されている。その一例として、EMによる原子の移動速度が不連続となる箇所でも空孔が蓄積され、ボイド形成により断線することを防止するため、基板及びチップのCu電極上には無電解Ni-P/Auめっきを施した後はんだボールを用いてバンプを形成し、さらにチップ側のバンプ内に球状のCuボールをコアとし、その表面にNi、はんだの順にめっきを施したCuコアはんだボールを加熱により装入することで、ジュール熱、熱抵抗及び電流密度分布の改善により接続後のEMを抑

制する手法が開発された²⁰⁾。この方法により汎用のSn-3.0Ag-0.5Cu (mass%) はんだ接続部より約4倍の寿命の延長が達成されている。

6.2.3 はんだ材料

民生品で多用されているSn-3.0Ag-0.5Cu (mass%) はんだ合金を車載実装 (パワー半導体デバイス) に展開する場合、一部の設計では長期信頼性を満足できないことがある。これは主として基板電極のCuとはんだの主要成分元素であるSnとの間で形成される金属間化合物に起因する接合界面の脆弱化であり、その後の高温環境中でのカーケンダルボイドの生成も挙げられる。そこで近年、これらの諸問題を解決すべく、はんだ材料自身あるいはチップ部品電極の多層薄膜材の付与といった改良技術が提案された。前者には、はんだ中にSbを添加することで、はんだ付後の組織におけるAg₃Snからなる粒子の粗大化による強度低下を固溶硬化により補う手法などが挙げられる²⁵⁾。また後者には、長期加熱安定性の観点から、接合過程において高融点の金属間化合物を形成させることを目的として、Ag、Cu及びSnなどの蒸着膜を接合部に挿入し、接合時にCu₃Snや(Ag, Cu)₃Snからなる層状組織を形成させることで長期接合信頼性を獲得する手法などが挙げられる²⁶⁾。

また耐落下衝撃特性を高める技術開発も進められている。例えば、標準的な鉛フリーはんだ組成においてAg添加量を低減し、Niを添加するといった手法がある。これは、低Ag化することで衝撃吸収特性を発現させ、Niを添加することで落下衝撃の際にクラック発生箇所となりやすいCu₆Sn₅/Cu₃Sn界面での脆化を、Cu₆Sn₅ (高圧縮歪) /Cu₃Sn (引張歪) から(Cu, Ni)₆Sn₅ (低圧縮歪) /Cu₃Sn (引張歪) の組合せに緩和し、高い耐衝撃特性を発現させる方法であると理解される²⁷⁾。

一方で、高密度実装への急速な進歩により、パッケージ内部に組み込まれた部品は、後工程で熱処理を受ける回数が増加し、はんだの再溶融によるショートが問題となっている。この対処法として、融点変化型のはんだが開発された²⁸⁾。具体的には、低融点材料と高融点材料からなるはんだ粉末とフラックスの混合物でソルダペーストを構成し、接合時の加熱により、低融点材料が溶融し高融点材料に拡散することで、低融点材料よりも高融点の新たな合金を接続部に形成するといったメカニズムを利用するものである。

6.2.4 接続部の試験・信頼性評価法

近年、はんだ実装部品の設計や製造の支援を目的に各種シミュレーションが行われるようになった。フリップチップ実装については多数の報告例がある中、自由表面流体解析により基板電極に印刷されたソルダペーストがマウントされたチップ部品電極にぬれ上がる形状 (移流) を計算した研究例がある。解析において、電極表面におけるSnめっきがぬれ性に及ぼす影響を考慮しなければならない点を除けば、実測結果とよく一致し、解析から算出されたフィレット形状を用いて曲げ寿命を評価した結果、実際の破断寿命の傾向が再現できたことが報告されている²⁹⁾。

この他、フリップチップ接合構造体における熱疲労き

裂の進展過程を X 線マイクロ CT により非破壊で観察した研究事例がある。この手法を用いることで、従来は 2 次元の観察であったが 3 次元的な評価パラメータでき裂を取り扱うことが可能となり、はんだ接合部内の局所的な変化を基にした評価だけでなく接合部全体の状態を反映した正確な評価を行うことが可能としている³⁰⁾。

文 献

- 1) 山崎敬久, 「溶接・接合プロセスとシステム化技術 4. ろう付・はんだ付, 溶接学会誌, 第78巻 (2009), 88-90. 2) 宮沢靖幸, 溶接・接合プロセスとシステム化技術 4. ろう付・はんだ付, 溶接学会誌, 第76巻 (2007), 77-79. 3) <http://ninsho.jst.go.jp/portal/DispDBMenu.do> 4) <http://www.scopus.com/home.url> 5) <http://www.sciencedirect.com/> 6) 才田一幸, 西本和俊, ろう付プロセスの応用例 レーザブレイジングによる異種金属接合, 溶接技術, 第57巻, 6号, 56-66. 7) 片山聖二, 異種材料のレーザー接合技術, レーザー研究, 第38 (2010), 594-602. 8) EBBINGHAUS Michael, Werkstoff schonend und flexible, Praktiker, Vol.62 (2010), 436-439. 9) SHI Yaowu, YU Yang, LI Yapeng, XIA Zhidong, LEI Yongping, LI Xiaoyan, GUO Fu, Study on the Microstructure and Wettability of an Al-Cu-Si Braze Containing Small Amounts of Rare Earth Erbium, J Mater Eng Perform, Vol.18 (2009), 278-281. 10) 渡辺健彦, 黄仁恵, 柳沢敦, 佐々木朋裕, 低融点銀ろうの開発研究, 溶接学会論文集, 第28巻 (2010), 402-407. 11) ANDO Tetsuya, TAMAGAWA Hirokazu, SHOHJI Ikuo, Trans Jpn Inst Electron Package, 第3巻 (2010), 14-17. 12) T.-T. Ikeshoji, N. Kunika, A. Suzumura, T. Yamazaki, Brazing of C/C composites and titanium alloys with inserting OFHC copper foil, DVS263 (2010), 23-28. 13) 東泰助, 小野木伯薫, 中平敦, 井上誠, 横田勝, 村田安規, ダイヤモンドワイヤーソー高性能化のための低融点コート材の開発: 機械的性質に及ぼす Ni 添加の影響, 材料, 第59巻 (2010), 418-422. 14) 深井卓, 望月智俊, 米山夏樹, クラッドろう材 (P-FIT) を用いたろう付, 溶接技術, 第58巻 (2010) 9月号, 75-83. 15) 有賀正, 第4回 IBSC 参加報告, ぶれいず, 第43巻 (2009), 47-52. 16) 池庄司敏孝, LOT2010 参加の記録, 溶接学会誌, 第79巻 (2010), 768-770. 17) Anatol Rabinkin, High temperature brazing development since the time of the "Bow-Tie Generation": In memory of Robert L. Peaslee, Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding, DVS263 (2010), 1-8. 18) B. Wielage, I. Hoyer, S. Hausner, Development of iron filler metals for high-temperature brazing of materials in contact with drinking water, Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding, DVS263 (2010), 189-195. 19) K. Matsu, T. Sawada, S. Fukumoto, Y. Miyazawa and T. Ariga, Mechanical properties of Fe-Cr based brazing filler metals, DVS263, 2010, 48-51. 20) バキュームシュメルツ技術資料 21) 界面接合研究委員会, 界面接合アカデミックロードマップ, 溶接学会誌, 第79巻 (2010), 91-95. 22) 菅沼克明ほか: 環境調和型エレクトロニクスの信頼性向上技術, シーエムシー出版, (2009), 84. 23) 倉本武夫, 鶴田加一, 斉藤健夫: Precoat by Powder Sheet (PPS) 法による微小はんだブリコート形成技術, エレクトロニクス実装学会誌, 12-7 (2009), 596-600. 24) 若野基樹, 板橋武之, 千綿伸彦, 藤吉優, 谷江尚史: Cu コア低 Ag 系 Sn-Ag-Cu はんだボールのはんだ接続信頼性, Symp Microjoining Assem Technol Electron, 15th (2009), 47-52. 25) 加藤力弥, 山形咲枝, 岡本正英, 池田靖: 鉛高温はんだ代替・耐熱接合材料の特性, エレクトロニクス実装学会誌, 12-4 (2009), 340-345. 26) 高橋利英, 河野龍興, 小松周一: 金属間化合物層からなる微細接合継手の機械的・熱的特性, エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, 22a (2008), 213-215. 27) 田中將元, 寺嶋晋一, 佐々木勉: 耐落下衝撃特性に優れた鉛フリーはんだボール材料 LF35 の開発, までりあ, 48-3 (2009), 138-140. 28) 齊藤貴範, 西嶋純一: 内部接続ではんだ再融解問題に対する評価手法の確立と新規はんだペースト, 信頼性シンポジウム発表報文集 2009_春季(17), (2009), 61-64. 29) 山中哲, 袴田和喜, 作山誠樹, 清水浩三: シミュレーションによるチップ部品のはんだ凝固形状の検討と疲労寿命への影響, Symp Microjoining Assem Technol Electron, 15th (2009), 165-170. 30) 釣谷浩之, 佐山利彦, 岡本佳之, 高柳毅, 上杉健太郎, 森孝男: 放射光 X 線マイクロ CT によるフリップチップはんだ接合部における熱疲労寿命の非破壊評価, 日本機械学会論文集 A 編, 75-755 (2009), 799-806.