Sn/Sn 固相接合強度に対する金属塩生成接合法の適用効果

Application Effect of Metal Salt Generation Bonding Method on
Solid State Bonding Strength of Sn/Sn小山 真司*
Shinji KOYAMA

(Received September 21, 2012)

The effect of metal salt generation bonding method on the bond strength of the solid-state bonded interface of tin has been investigated by SEM observation of the interfacial microstructures and fractured surfaces. Metal salt generation was carried out by boiling a tin surface in organic-acid. Solid-state bonding was carried out in a vacuum chamber at bonding temperature T of 393–483 K and bonding pressure P of 7 MPa (bonding time: $t = 1800$ s). The bond strength increased with an increase in the bonding temperature, independently of the metal salt generation method. Because of the metal salt generation, bonded joints were obtained at a bonding temperature that was 40 K or more than the typical temperature required, and the bond strength was comparable to that of the base metal. When metal salt generation is not applied, the oxide film is destroyed by the improved plastic deformability of the tin. Thus the tensile strength of the joint is increased. On the other hand, when metal salt generation is applied, a high-tensile-strength joint is obtained at a low bonding temperature because metallic tin are exposed at the bond interface as a result of the decomposition of metal salt in the bond interface at a low temperature.

Key Words: Metal Salt Generation Bonding, Tin, Bond Strength, Interface, Fracture

1. 緒言

固相接合とは、母材を溶融することなく固相状態で顕著な変形を加えずに加熱・加圧して接合する方法で、従来、大型部材に用いられてきた。しかしながら現在では、精密組立可能な接合法として注目され、今後の発展が期待されている。また携帯電話に代表されるように、小型化される電子機器のニーズは増加し、それを支える実装技術として、パッケージの多様化やリード間ピッチの微細化が急速に加速している。今後の更なる高精細化、あるいは耐熱性の低い樹脂製部品（光学関連）や機械的強度の低い部品（MEMS）などの直接接合を考える場合、溶融接合での課題である位置決め精度、マクロな金属間化合物層（脆弱層）の形成および Pb フリーはんだに見られる高融点の問題にとらわれない固相接合で、低温・低荷重・短時間で高い接合強度の得られる安価な接合法が求められているのが現状である。しかしながら、現実の接合面は自然酸化皮膜や吸着層で覆われており、固相接合やろう・はんだ付などの界面接合において、表面酸化皮膜は界面特性を支配する重要因子としてよく知られている¹⁾。そこで本報では、フリップチップ実装におけるパンプと基板の電極端子間などの、低温・低荷重で接合を必要とする箇所への固相接合の適用を検討す

るため、はんだの主要元素である Sn を研究対象として、その表面を各種有機酸を用いて表面改質を行い、その継手性能を評価することで、金属塩生成接合法の適用を検討した。

2. 金属塩生成接合法

近年、溶融接合とは異なる固相接合現象を利用した実装方が提案され、一部実用化が進んでいる。たとえば表面活性化接合と呼ばれる接合プロセスがある。これは、超高真空中で接合面の清浄化に高周波プラズマを照射し、表面清浄化後にそのまま接合する方法である²⁾。また、超音波振動により接合界面の酸化皮膜を破壊・除去後にそのまま接合する方法もある³⁾。一方で、高周波プラズマにより酸化物をフッ化物に変化させて接合する方法、すなわち表面改質後に接合するプロセスも検討されてきた⁴⁾。著者らも以前の研究で、Sn どうしの固相接合界面強度に対するハロゲン化物への改質効果について検討し、Sn の酸化皮膜に比べてハロゲン化物の方がはるかに低温で凝集・粗大化し、Sn 母相どうしの金属的接触をした領域が増加することで、低温プロセスでありながら高い界面強度を有する接合部が得られることを明らかにした⁵⁾。しかしながらこれらのプロセスは高額かつ適用範囲に制限があり、用いた試薬がハロ

*群馬大学大学院工学研究科 機械システム工学専攻（〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1）

Department of Mechanical System Engineering, Graduate School of Engineering, Gunma University (1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma, 376-8515 Japan)

Fig. 1 Schematic illustration of to-be-bonded specimen (in mm).

ゲンであるため、新たなイノベーションが必要となっているのが現状である。

そこで著者らは、環境調和型の有機酸を用いた表面改質法について検討してきた。後述するように、一般に Sn および Sn の酸化物は、各種有機酸に曝露することで金属塩を生成することが知られている⁶⁾。またその金属塩は加熱することで、脱水反応や CO₂ および CO などを放出しながら熱分解することが分かっている。さらに XPS による表面分析の結果、有機酸にクエン酸を選択すると、Sn 表面の酸化物が減少し、金属状態の Sn が露出する効果を有していることも明らかとなった。これらの金属塩の諸性質を低温固相接合に利用しようとしたのが我々の検討している金属塩生成接合法 (Metal Salt Generation Bonding) である。

3. 実験方法

実験に用いた接合用試験片は、Sn ブロック (5.0 mm × 15 mm × 15 mm) に引張試験機への取り付け用として、直方体の Cu ブロック (10 mm × 15 mm × 15 mm) を接合し、Fig. 1 に示す形状に成形した後、接合面となる一対の Sn 表面を、加工層の除去および平滑化を目的とした電解研磨により仕上げた。電解液には 5 vol% 過塩素酸 + 10 vol% ブトキシエタノール + 85 vol% エタノール溶液を用い、電解液中で温度 273 K、電圧 14 V の条件で、120 s 間、電解研磨を行った。

各種有機酸による金属塩生成処理は、Sn 表面を煮沸した有機酸中で所定時間 (ギ酸: 750 s、クエン酸: 300 s) 煮沸することにより行った。以上により作製した接合用試験片の Sn 表面どうしをつき合わせて真空炉中 (最高到達圧力: 1.3×10^{-1} Pa) で接合時間を 1.8 ks、接合温度を 393 ~ 483 K、接合圧力を 7 MPa に設定して接合した。なお、金属塩生成処理した表面の酸化あるいは吸湿による変化をできるだけ抑えるため、処理後 180 s 以内に試験片を真空炉内に設置するようにした。

Fig. 2 Effect of metal salt generation on the relation between joint efficiency and bonding temperature. The bonding pressure and time for all joints were 7 MPa and 1.8 ks respectively.

得られた継手の界面強度は、引張試験により評価した。引張試験にはインストロン型試験機を用い、変位速度は 0.017 mm/s とした。組織観察は、接合界面に対し垂直方向の断面を走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。

また、金属塩生成処理による生成物の解析は、示差走査熱量測定 (DSC) および X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて行った。

4. 実験結果と考察

4.1 固相接合強度に及ぼす金属塩生成処理の効果

有機酸にギ酸およびクエン酸を用いて金属塩生成処理した場合、継手の引張強さ (継手効率) が接合温度とともにどのように変化するかを調べた結果を Fig. 2 に示す。図中には比較のため、金属塩生成処理を施さず、電解研磨仕上げたままの接合面を用いた場合の測定結果も示した。Fig. 2 に示されるように、金属塩生成処理の有無に関わらず、継手の引張強さは接合温度の上昇とともに増加する傾向を示したが、改質処理を施さなかった場合は 453 ~ 463 K の接合温度範囲で大きな引張強さの上昇がみられるのに対し、ギ酸およびクエン酸で処理した場合は 393 ~ 403 K の範囲で引張強さの上昇がみられた。したがってギ酸およびクエン酸で処理を施すと約 60 K 低い接合温度から継手の引張強さが増加し始め、40 K 以上低い接合温度で錫中で母材破断する継手の得られることが分かった。

界面破断した要因を調べるため、界面破断した領域を SEM により観察した。観察結果を Fig. 3 に示す。

金属塩生成処理を施さなかった場合、接合温度が 453 K 以下では、Fig. 3 に示すように、破面は滑らかで脆性的な破断形態を示していた。接合温度を 463 K に上昇させると、微細なディンプル状の延性的な破断形態を示すようになり、ディンプルの底には直径 1 μm 以下の微細な粒子が認められた。この変化の生じる接合温度域は継手の引張強さ

Fig. 3 SEM micrographs of the fractured surface of joints after tensile test.

が増加した温度域とはほぼ一致しており、またディンプル状の延性的な破断形態が認められた接合温度 463 K は Sn の母材並みの引張強さを有する継手が得られた接合温度と一致していた。

一方、ギ酸により金属塩生成処理を施した場合、接合温度が 393 K 以下では、Fig. 3 に示すように、淡いコントラストを呈した脆性的な破面上に、図中の白矢印で示す直径数 μm の黒色を呈したいびつな形状の粒子が認められた。

接合温度を 423 K に上昇させると、滑らかな破断形態を示した領域が減少し、微細なディンプル状の延性的な破断形態が認められるようになった。また、ディンプルの底には直径 1 μm 以下の微細な粒子が認められた。破面観察の結果、微細なディンプルが認められたのは、接合温度 423 K 以上であり、断面収縮を示したのち破断した継手が得られた接合温度と一致することが分かった。

またクエン酸により金属塩生成処理を施した場合、接合温度 393 K 以下では、Fig. 3 に示すように、滑らかで脆性的な破断形態を示した。接合温度を 413 K に上昇させると、滑らかな破断形態は認められなくなり、ディンプル状の延性的な破断形態を示すようになり、ディンプルの底には直

Fig. 4 SEM micrographs of bonded interfaces. The bonded interface is a horizontal direction.

径 100 nm 程度の微細な粒子が認められた。この変化の生じる接合温度域は継手の引張強さが増加した接合温度域と一致することが分かった。

以上の観察結果から、接合温度の上昇とともに接合界面の介在物が凝集することにより粒状化し、Sn 母相どうしの密着化した領域が増加することで、脆性的な破断形態から延性的な破断形態に変化し、その結果、継手の引張強さが上昇したものと考えられる。

4.2 接合界面の組織

接合界面近傍の組織に及ぼす金属塩生成処理の効果について検討するため、接合界面近傍の組織を SEM により観察した。観察結果を Fig. 4 に示す。なお接合界面は、写真中央部の水平方向近傍の領域である。

金属塩生成処理を施さなかった場合、接合温度が 443 K 以下では、接合線が明瞭に認められ、酸化皮膜の連続分布が示唆された。接合温度を 463 K に上昇させると、接合界面の結晶粒界が接合線から最大で数 μm 程度移動している領域が一部に認められるようになった。これは Sn の自己拡散によるものであると推察される。

一方、ギ酸により金属塩生成処理を施した場合、接合温度 393 K では、Fig. 4 に示すように、接合界面に厚さ数 μm の白色を呈した帯状に見える介在物が連続的に認められ、幅 1 μm 程度の偏平な形状をした介在物も認められた (図中の白矢印)。これらの介在物は、大きさ、形状および分布密度から判断して、帯状に見える介在物は破面上の淡いコントラストを呈した脆性的な破断領域に相当し、偏平な形状をした介在物は破面上の黒色を呈したいびつな形状をした形状の粒子の断面組織と考えられる。

したがって、接合界面に高密度の介在物が分布している場合は、高い引張強さを示さず、介在物あるいは Sn 母相と介在物間で脆性的に破断することが分かった。接合温度を 423 K に上昇させると、白色の帯状に見える介在物は認められなくなり、分断され、介在物の分布密度が減少する傾向が認められた。したがって接合温度 403 K で接合した継手は、接合界面近傍の酸化物を含む介在物が凝集し、分散分布することにより継手の引張強さが高かったものと推察される。

またクエン酸により金属塩生成処理を施した場合、接合温度 393 K では、Fig. 4 に示すように一部に接合線の不明瞭な領域が認められるが、ほとんどの領域では厚さが数 100 nm で幅が数 100 μm の帯状に見える介在物が認められた。したがって滑らかな破断形態を示したのは、帯状に見える介在物が接合界面に分布していたためであることが示唆された。接合温度を 413 K に上昇させると、介在物の厚みが減少するとともに分断される傾向が認められた。

これらの観察結果から、接合温度の上昇とともに接合界面近傍の介在物が凝集・粗大化し、Sn 母相どうしの金属的接触をした領域が増加することにより継手の引張強さが上昇することが分かった。

4.3 Sn 表面に対する有機酸の金属塩生成作用

4.3.1 ギ酸による表面反応と生成物

酸化皮膜および Sn 母相は、ギ酸と長時間煮沸することにより $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ を生成すると言われている。これらの生成反応式を式 (1)~(3) に示す。

すなわち、ギ酸による金属塩生成操作により、少なくとも接合表面近傍には $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ が生成しているものと考えられ、Fig. 5 に示す処理表面の XRD 解析結果から、 $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ の生成が裏付けられた。

Sn のギ酸による金属塩生成操作で得られた生成物の加熱による反応性を調べるため、厚さ 7 μm の Sn 箔 (約 14 mg) をギ酸中で 750 s 間煮沸し、直ちに DSC により熱分析を行った。その結果、Fig. 6 に示すように、425 ~ 493 K に発熱ピー

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the Sn surface modified by formic acid for 750 s.

Fig. 6 DSC curve of Sn modified by formic acid (modification time = 750 s).

クが認められた。よって、ギ酸により金属塩生成操作を行った接合面において、接合温度 423 K 近傍では何らかの前駆的な反応が生じていたものと考えられる。実際、脆性的な破断形態からデンプル状の延性的な破断形態に変化した接合温度域とほぼ一致している。また $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ は、453 K 以上に加熱すると、 SnO_2 、 CO_2 、 HCHO などに分解すると言われている。したがって、測定温度 453 K 近傍における発熱量の急激な上昇は、 $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ の分解に伴う発熱反応であると推察される。以上のことから、 $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ が 425 K 近傍で分解反応を開始した結果、Sn の酸化物に比べて、より低い接合温度で $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ が凝集粗大化し、介在物を介さない真実接合面積が増加したために、より低温で高い引張強さを有する継手が得られたものと考えられる。

4.3.2 クエン酸による表面反応と生成物

Sn のクエン酸による改質操作で得られた生成物の加熱による反応性を調べるため、厚さ 7 μm の Sn 箔 (約 14 mg) をクエン酸中で 300 s 間煮沸し、直ちに DSC により熱分析を行った。その結果、Fig. 7 に示すように、313 ~ 403 K

Fig. 7 DSC curve of Sn modified by citric acid (modification time = 300 s).

の間に大きな吸熱反応 (①) を生じ、443 ~ 463 K の間に小さな吸熱反応 (②) を生じることが分かった。ここで $\text{Sn}_3(\text{HO})\text{C}(\text{COO})-(\text{CH}_2\text{COO})_2$ は、318 K で脱水反応を生じながら加熱により分解することが知られている。したがって、DSC 測定により検出された大きな吸熱ピーク (①) は $\text{Sn}_3(\text{HO})\text{C}(\text{COO})-(\text{CH}_2\text{COO})_2$ の生成を裏付けていると考えられる。また $\text{Sn}_3(\text{HO})\text{C}(\text{COO})-(\text{CH}_2\text{COO})_2$ は、脱水反応に加え CO_2 、 CO を放出しながら SnO_2 を生成することが知られている。したがって、破面のデインブルの底に認められた粒子状の介在物は SnO_2 からなる酸化物であると推察される。ここで接合温度 393 ~ 413 K は、大きな吸熱反応の終了前後に相当し、この温度域では、破断形態が脆性的なものから延性的なものに変化していた。したがって、クエン酸により金属塩生成処理を施すことで、低温で熱分解する $\text{Sn}_3(\text{HO})\text{C}(\text{COO})-(\text{CH}_2\text{COO})_2$ が形成され、接合中に Sn の酸化物に比べてより低い接合温度で凝集することにより Sn 母相どうしの真実接合面積の増加が促進された結果、低い接合温度で高い引張強さを有する継手が得られたものと考えられる。一方、金属塩生成操作 (クエン酸中で 300 s 間煮沸) 後の Sn 表面を XPS により分析した結果、Fig. 8 に示すように、金属塩生成操作前に比べ Sn の酸化物が減少し金属状態の Sn が増加することが分かった。したがって金属塩生成操作は、Sn 表面の還元作用、すなわち Sn の金属面の露出にも寄与していることが示唆された。

5. 結論

本研究では、Sn の固相接合において、接合表面の有機酸による金属塩生成処理が接合強度に及ぼす影響を調べ検討を加えた。得られた結果は以下のように要約される。

- 1) XRD による解析の結果、酸化皮膜を含む Sn の表面は、ギ酸により金属塩生成処理を施すことで、少なくとも最

Fig. 8 XPS spectra of the Sn surface: (a) without surface modification and (b) with surface modification.

表面には $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ を生成することが分かった。また XPS による分析の結果、クエン酸により金属塩生成処理を施すことで Sn の酸化物が減少し Sn の金属面が露出することが分かった。

- 2) DSC による熱分析の結果、 $\text{Sn}(\text{HCOO})_2$ は 425 K、 $\text{Sn}_3(\text{HO})\text{C}(\text{COO})-(\text{CH}_2\text{COO})_2$ は 313 K から熱分解し、反応の開始前後の温度域では、引張試験後の破断形態が脆性的な形態から延性的な形態へと変化した。
- 3) 接合界面近傍を SEM により観察した結果、金属塩生成処理を施さなかった場合は膜状の酸化物が連続的に分布していたが、金属塩生成処理を施すことで塊状の酸化物が分散分布している様子に変化した。したがって金属塩生成処理を施すことで、より低い接合温度で Sn 母相どうしの金属的接触をした領域が増加した結果、低い接合温度で高い引張強さを有する継手が得られたものと推察される。

謝辞

本研究の一部は、日本溶接協会・マイクロソルダリング技術研究開発助成および JSPS 科研費 24760267 の助成のもと行われました。ここに記して、感謝の意を表します。

引用文献

- 1) S. Koyama, M. Takahashi, and K. Ikeuchi: Mater. Trans., 45 (2004) 300-302
- 2) T. Imamura, E. Higurashi, T. Suga, and R. Sawada: IEEJ Trans. Sens. and Micromachines, 128 (2008) 266-270
- 3) F. Wang, L. Han, and J. Zhong: Sens. and Actuators A, 149 (2009) 100-105
- 4) N. Koopman, S. Bobbil, S. Nangalia, J. Bousaba, and B. Piekarski: Proceedings of the 43rd ECTC, (1993) 595-605
- 5) 小山真司: 日本機械学会論文集 A 編, 76 (2010) 1221-1228
- 6) Y. Shibata and K. Kimura, Mukikagaku Zensyo VII -1-1 Suzu, Maruzen, (1963) pp. 153, 360