はんだのクリープ特性に及ぼす微視組織と寸法の影響*

瀬 瀬 英 之^{*1}, 高 橋 恭 平^{*1}
小 川 武 史^{*2}, 大 澤 直^{*3}

Influences of Microstructure and Specimen Size on Creep Properties of Solders

Hideyuki KOHKETSU, Kyouhei TAKAHASHI,
Takeshi OGAWA^{*4} and Tadashi OHSAWA

^{*4} Department of Mechanical Engineering, Aoyama Gakuin University,
5-10-1 Fuchinobe, Sagamihara-shi, Kanagawa, 229-8558 Japan

The influences of microstructure and specimen size on creep properties of Sn-37Pb and Sn-3.5 Ag solders were investigated by nano-indentation tests and tensile creep tests for fine wire solders. The nano-indentation tests enabled us to measure the indentation creep properties of the specific microstructures individually. Tensile creep experiments were performed on our original creep testing machine for fine wire solders with the diameters of 0.2, 0.5 and 1.0 mm. For the Sn-37Pb solder, the creep deformation properties were uniform for both α and β phases and grain boundary sliding was the dominating creep mechanism. For the Sn-3.5Ag solder, creep deformations of α phase were observed under much smaller stress levels than those for ϵ phase, and thus the creep deformations occurred only in α phase, which resulted in the nucleation of microvoids around the ϵ phase. The tensile creep tests for wire solders revealed that the significance of specimen size on the creep properties is strongly influenced by the microstructure of the solders.

Key Words: Creep, Size Effect, Material Testing, Nano-indentation, Solder

1. 緒 言

最近の電子機器の小型軽量化・高密度化に伴い、電子回路基板の接合部は極めて小さくなり、かつ過酷な熱環境にさらされている。これに用いられるはんだは、環境問題への配慮から鉛フリー化が進められており、多くの鉛フリーはんだが実用化に向けて開発されている。低融点のはんだ接合部では、実働状態で再結晶温度を超えており、クリープ損傷や微視組織変化が常に発生している。したがって、機器の健全性評価のためには、はんだのクリープ特性を微視組織との関連のもとに明らかにしておくことが重要である。著者らは、はんだの力学特性をインデンテーション法によって予測する方法を確立した⁽¹⁾⁽²⁾。この手法をナノインデンテーション試験(圧子の押込み深さ h が数百 nm 以下)に拡張すれば、微視組織の各相に関してクリープ特性を含む力学特性が予測でき、はんだ接合部の詳細な微視組織の評価が可能になると期待される。

一般に、はんだのクリープ特性は、直径 10 mm 程度の丸棒標準試験片を用いて測定されている⁽³⁾。一方、はんだ接合部は 100 μm 以下の微細なものが広く使われるようになった。高温にさらされた微視組織は粗大化する傾向にあるので、微視組織の代表寸法がはんだ接合部の大きさ程度になることも考えられる。したがって、直径の大きな丸棒試験片で測定したクリープ特性と微細なはんだ接合部のクリープ特性は異なることが懸念され、クリープ特性の寸法効果を明らかにしておくことが重要である。高田ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾および荻谷ら⁽⁶⁾は、はんだのクリープ特性に及ぼす寸法効果を明らかにした。これらの研究では、ミニチュアサイズの丸棒試験片を機械加工によって製作しているが、このような加工はきわめて困難である。また、微視組織との関連がきわめて重要であるが、十分な検討はなされていない⁽⁶⁾。

そこで本研究では、Sn-37Pb はんだに加えて代表的な鉛フリーはんだである Sn-3.5Ag はんだについて、ナノインデンテーション試験をはんだの微視組織解析に適用するとともに、市販の細線はんだを試験片としたクリープ試験機の開発を行った。得られた結果をもと

* 原稿受付 2005 年 2 月 23 日。

^{*1} 学生員, 青山学院大学大学院理工学研究科(〒229-8558 相模原市淵野辺 5-10-1)。

^{*2} 正員, 青山学院大学理工学部。

^{*3} 青山学院大学理工学部。

E-mail: ogawa@cc.aoyama.ac.jp

Table 1 Chemical compositions of solders (mass, %).

Solder material	Pb	Ag	Sb	Cu	Bi	Zn	Fe	Al	As	Cd	In	Sn
Sn-37Pb (cast)	37.24	-	0.002	-	-	0.0001	0.002	-	-	-	-	Bal.
Sn-3.5Ag (cast)	-	3.46	-	-	-	0.0001	0.002	-	-	-	-	Bal.
Sn-37Pb (wire)	37.13	-	0.075	-	0.01	0.0003	0.003	-	-	-	-	Bal.
Sn-3.5Ag (wire)	0.01	3.54	0.015	-	0.01	0.0001	0.002	-	-	-	-	Bal.
Sn-37Pb (wire, $\phi=0.2\text{mm}$)	36.4	0.005	0.01	0.001	0.02	0.01	0.006	0.005	0.02	0.001	0.01	Bal.

Fig. 1 Microstructures of cast solders of Sn-37Pb (a) and Sn-3.5Ag (b).

に、はんだのクリープ特性に及ぼす微視組織と寸法の影響を明らかにした。

2 微視的なクリープ特性

2.1 材料および実験方法 供試材は、ニホンハンダ (株) の Sn-37Pb および Sn-3.5Ag 铸造材であり、化学成分を表 1 に示す。それぞれ 556 K および 594 K の溶融したはんだを室温の軟鋼铸型に流し込み、直径 15 mm、長さ 200 mm の円柱状の素材を作製した。この素材を旋盤で直径 10 mm に機械加工した後、約 10 mm の長さに切断し、組織安定化のために融点の $87 \pm 1\%$ の温度 (Sn-37Pb は 398 K、Sn-3.5Ag は 433 K) で 1 時間の熱処理を施した⁽³⁾。断面にエメリー紙 (～ #2000) 研磨およびバフ研磨を施した後、電解研磨によって仕上げた。電解研磨は 273 K の過塩素酸 8%、ブトキシエタノール 10%、エタノール 70%、蒸留水 12% から成る溶液を用い、電圧 20～25 V、研磨時間 5 秒の条件で行った。電解研磨面を光学顕微鏡で観察すると図 1 のような微視組織が観察された。Sn-37Pb は白い α 相 (Sn rich) と黒い β 相 (Pb rich) の共晶組織である。Sn-3.5Ag には、白い α 相 (Sn rich) と黒い金属間化合物の ϵ 相 (Ag_3Sn) を多く含む ($\alpha+\epsilon$) 相が認められる。

インデンテーション試験には、ナノスコピック表面検査装置 (島津製作所製, SPH-1) を用い、対稜角 115° の Berkovich 圧子の試験力 F と押し込み深さ h の関係を測定した。Sn-37Pb および Sn-3.5Ag の負荷および除荷速度 dF/dt は、それぞれ 12.5 および 25 $\mu\text{N/s}$ とし、最大の試験力 $F=500$ (Sn-37Pb) および 1000 μN (Sn-3.5Ag) を 120 s 保持した。図 2 に SPH-1 の AFM 機能によって観察された組織写真と圧痕の例を示す。微視組織の寸法

Fig. 2 AFM image of indentation on the specific microstructures for Sn-37Pb (a) and Sn-3.5Ag (b).

と比較して、圧痕寸法は小さく、微視組織の構成相ごとに力学特性の評価が可能である。

2.2 実験結果 室温におけるインデンテーション試験で得られた $F-h$ 曲線を図 3 に示す。Sn-37Pb の場合、 α 相と β 相に対して試験を行った。両者の $F-h$ 曲線に顕著な差異は認められない。一方、Sn-3.5Ag の場合、 α 相と ($\alpha+\epsilon$) 相の $F-h$ 曲線には顕著な差異が認められる。はんだは室温でクリープ変形を示すことから、 F を一定とした保持過程で h が増大する。保持過程における h の変化からクリープ特性を求めた⁽¹⁾⁽²⁾。一方、負荷過程においてもクリープ変形は生じているが、その影響は小さいと考えて、負荷過程終了直後の h からピッカース硬さ HV を求めた。得られた HV とクリープ特性を図 4 および図 5 に示す。図には $F=2\text{N}$ のインデンテーション試験で求められた HV およびク

Fig. 3 F - h curves of Sn-37Pb (a) and Sn-3.5Ag (b)

クリープ特性を併記した⁽⁹⁾。 $F=2$ Nでは、圧痕の平面寸法が数 100 μm となるので、それぞれのはんだのバルク特性が得られている。Sn-37Pb の場合、α相とβ相の HV およびクリープ特性はバルク特性とほぼ一致している。一方、Sn-3.5Ag の場合、α相はバルク特性よりも軟質、(α+ε)相は硬質の挙動を示している。

3. 細線のクリープ特性

3.1 材料および実験方法 供試材の細線はんだは、線引き加工が施された Sn-37Pb および Sn-3.5Ag であり、直径 0.2, 0.5 および 1.0 mm であり、化学成分を表 1 に示す。Sn-37Pb の直径 0.2 mm は田中電子工業(株)、その他はニホンハンダ(株)製である。Sn-37Pb の顕微鏡組織を図 6(a)および(b)に示す。線引き加工の影響により、図 1 に示した铸造材とはまったく異なる微視組織の様相となっている。組織安定化のために、398 K で熱処理を施すと、粗粒化の傾向が認められる。直径が 0.5 および 1.0 mm の試料については 48 h、直径 0.2 mm の試料については 1 h の熱処理で図 6(b)とほぼ同様な組織様相になったので、これらを線引き加工の影響がほぼ除外された組織状態と考えた。図 6(c)および(d)に示す Sn-3.5Ag の顕微鏡組織も铸造材とは異なっており、図 1(b)のα相が認められず、全体が(α+ε)相の共晶組織の様相を呈していた。433 K で熱処理を施しても顕微鏡組織の顕著な変化は認められなかったが、1 h および 48 h の熱処理を施した試験片をクリープ試験に供した。

Fig. 4 Comparison of Vickers hardness obtained by micro-indentation and nano-indentation.

Fig. 5 Indentation creep characteristics of Sn-37Pb (a) and Sn-3.5Ag (b).

Fig. 6 Microstructures of wire solders of Sn-37Pb (a) (b) and Sn-3.5Ag (c) (d), heat treated for 1 h (a) (c) or 48 h (b) (d).

Fig. 7 Creep testing machine for fine wire solders.

細線のクリープ試験は、図 7 に示す自作の引張試験機によって行った。試験片である細線はんだは、リニアガイドの上に設置した可動支柱の間に取り付けられている。その一端は容量 20 N の自作ロードセルに固定し、他端はステップモータで変位を与える可動支柱に固定されている。両端の可動支柱は固定支柱のプーリーを介してスチールワイヤーでつながれており、互いに逆方向へ同じ変位量が発生する機構となっている。ロードセルの出力は A/D コンバータを介して PC に送られ、ステップモータの駆動にフィードバックされている。試験条件は試験力 P 制御であり、 P 一定の保持過程において 5 % 以下の誤差で制御が行われている。可動支柱の間には電気炉を設置し、試験片中央部の 50 mm の範囲が一定温度となっていることを確認した。試験片の変形は、試験片にインクで付けた約 5mm 間隔のマーク画像を、電気炉の観察窓からビデオカメラで PC に取り込み、同一点探索法に基づく自作の画像伸び計で測定した。同一点探索にはサブピクセル処理を組み込んでおり、測定の分解能は約 5 μm 程度である。試験温度は 313 K とした。なお、室温で実験を行うと、両端の試験片固定部から破断する。

3.2 実験結果 クリープ試験で得られた公称応力 σ_n と公称ひずみ ϵ_n の関係から求めた真ひずみ ϵ およびその傾きから求めた真ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と時間 t の関係の例を図 8 に示す。 σ_n は Sn-37Pb が 5 MPa、Sn-3.5Ag が 12 MPa である。両者の破断延性は大きく異なるが、いずれの場合にも 1 次クリープはほとんど認められず、2 次クリープと 3 次クリープの挙動が観察される。Sn-37Pb の 3 次クリープの挙動は、クリープひずみの増大に伴う断面減少により、真応力 σ が増大すること起因している。他の試験片や応力条件に対する実験においても、同様な傾向が得られた。破断延性を表 2 に示す。Sn-37Pb の場合には σ_n が高いほど破断延性が小

Fig. 8 Creep curves and the derived creep strain rate for Sn-37Pb (a) and Sn-3.5Ag (b).

Table 2 Creep test conditions and elongations.

Solders	Aging time	Stress MPa	Elongation %		
			0.2mm dia.	0.5mm dia.	1.0mm dia.
Sn-37Pb	1h	5	73.2	123.4	112.7
		7	60.15	114.2	98.8
		10	48.33	110.6	68.4
	10h	5	-	95.9	110.6
		7	-	96	88.4
		10	-	79.1	89.3
	48h	5	-	111.8	111.2
		7	-	100.9	93.2
		10	-	88.8	66
Sn-3.5Ag	1h	12	-	-	7.92
		14	-	4.98	9.58
		15	-	5.83	13.03
		16	-	8.19	-
	48h	12	-	-	14.86
		13	-	7.5	-
		14	-	5.5	15.68
		15	-	9.32	10.29
		16	-	9.34	-
	18	-	-	14.65	-

さくなる傾向が見られるが、Sn-3.5Ag では一貫した傾向は見られない。

図 8 のクリープ試験から $\dot{\epsilon}$ の最小値を求め、 σ_n との関係性をバルク試験片の結果と比較して図 9～11 に示す。なお、Sn-37Pb のバルク試験片の試験温度は細線はんだよりも 10 K 高い。いずれの場合にも、次式で示されるノートン則が成立している。

$$\dot{\epsilon} = A \sigma_n^n \quad (1)$$

ここで、 A はクリープ定数、 n は応力指数である。図 9 および図 10 は、それぞれ Sn-37Pb および Sn-3.5Ag の

Fig. 9 Dependence of annealing time on creep characteristics of Sn-37Pb solder with diameters of 0.5 mm (a) and 1.0 mm (b).

熱処理時間依存性をバルク材の結果⁽⁹⁾と比較して示している。図(a)は直径 0.5 mm, 図(b)は直径 1.0 mm の結果である。Sn-37Pb の場合, 熱処理時間の増加に伴って $\dot{\epsilon}$ は減少し, n がやや増大している。この傾向は線引き加工の程度が大きい直径 0.5 mm において顕著である。一方, Sn-3.5Ag の場合, 熱処理時間の増加に伴って $\dot{\epsilon}$ はやや増大しているが, n の変化は不明瞭である。

線引き加工の影響が最も小さい 48 h の熱処理を行った試験片について, 試験片直径依存性を図 11 に示す。Sn-37Pb の場合, 寸法効果はほとんど認められず, 細線はんだとバルク試験片の結果は近い値を示しているが, 細線はんだの n 値は小さい。一方, Sn-3.5Ag の場合, バルク試験片よりも細線はんだの $\dot{\epsilon}$ はかなり大きく, n も大きい。このように, 両細線はんだの寸法依存性は明らかに異なっている。

クリープ破断した試験片側面の走査型電子顕微鏡写真を図 12 に示す。これらは熱処理を 48 h 施した直径 0.5 mm の細線はんだの結果であり, σ_n は Sn-37Pb が 10 MPa, Sn-3.5Ag が 18 MPa である。Sn-37Pb には粒界き裂が多く認められるのに対して, Sn-3.5Ag は粒内に空孔が発生している。

4. 考 察

微視的なクリープ特性の検討から, Sn-37Pb および Sn-3.5Ag はんだのクリープ変形機構は, かなり異なる。

Fig. 10 Dependence of annealing time on creep characteristics of Sn-3.5Ag solder with the diameters of 0.5 mm (a) and 1.0 mm (b).

Fig. 11 Creep characteristics of fine wire solders of Sn-37Pb (a) and Sn-3.5Ag (b).

Sn-37Pb の場合, α 相と β 相のクリープ特性に顕著な相違はなく, バルク材の特性ともほぼ一致している。したがって, クリープ変形は両相ともに発生していると考えられる。これに対して Sn-3.5Ag の場合, α 相のクリープ変形は ϵ 相(Sn₃Ag)を多く含んでいる($\alpha+\epsilon$)相よりも低応力側で生じている。したがって, クリープ変形

Fig. 12 SEM micrographs of creep fractured specimen surface of Sn-37Pb (a) and Sn-3.5Ag (b).

は α 相のみで生じ、クリープ変形しない ϵ 相が変形抵抗として働き、結果的にバルク材のクリープ変形特性が得られるものである。

細線はんだの顕微鏡組織(図6)は、鋳造材の顕微鏡組織(図1)とかなり異なるが、含んでいる各相に差異はなく、上述の微視的な変形機構は同様であると考えられる。この結果として、図8のクリープ変形挙動および図12のクリープ変形後の試験片様相が観察されたものである。Sn-37Pbの場合、100%を超えるクリープ変形が粒界すべりによって生じたと考えられ、破断試験片の表面には粒界き裂が観察される。一方、Sn-3.5Agの場合、クリープ変形しない ϵ 相(Sn₃Ag)のまわりの α 相に微小空洞が発生することによってクリープ損傷が累積され、 $\epsilon = 10 \sim 20\%$ でクリープ破断に至った。図8(b)の ϵ が破断直前に増大するのは、微小空洞の発生と合体に起因するものである。

Sn-37Pbの場合、細線のクリープ特性がバルク材と異なる原因は、線引き加工および寸法の影響である。図9および図10に示したように、前者はクリープひずみ速度の加速とクリープ指数の低下をもたらした。これらの挙動は、融点の87%の絶対温度で熱処理を行うと消失する傾向を示した。この熱処理を48 h保持することによって線引き加工の影響がほぼ除外されたとすると、図11(a)に示したように寸法効果はほとんど認められなくなった。ただし、この熱処理状態においても、Sn-37Pbの細線はんだはクリープ指数がバルク材の結果よりも小さい。

Sn-3.5Agの場合、細線のクリープひずみ速度はバルク材よりもかなり加速されていたが、線引き加工の顕著な直径0.5 mmのクリープひずみ速度が直径1.0 mmの結果よりもやや低い。図11(b)からわかるように、これらの傾向は上記の熱処理を行ってもほとんど除去できていない。この原因が寸法効果によるものか線引き加工によるものかは明らかでない。

以上の考察から、本研究で試験したSn-37PbおよびSn-3.5Agはんだのクリープ特性に及ぼす寸法の影響は、細線はんだの製造過程で用いられる線引き加工に顕著な影響を受けるが、その寄与はそれぞれのはんだの微

視組織状態とクリープ機構に強く依存している。実用的に重要な加工の影響を受けない細線はんだのクリープ特性は、本研究の方法では評価ができなかった。しかし、実機の電子回路接合部は、繰返し熱応力が負荷されることによって漸次経時変化し、接合時の組織状態がそのまま維持されとは考えられない。すなわち、実用的な観点からは、実機の電子回路接合部の断面においてインデンテーション法による測定を行うことが有効であると考えられる。

5. 結 言

本研究では、Sn-37PbおよびSn-3.5Agはんだについて、ナノインデンテーション試験をはんだの微視組織解析に適用するとともに、市販の細線はんだを試験片としたクリープ試験機の開発を行い、はんだのクリープ特性に及ぼす微視組織と寸法の影響を明らかにした。得られた主な結果は以下のとおりである。

(1) Sn-37Pbはんだの場合、 α 相と β 相のクリープ変形特性の差異は小さく、粒界すべりが支配機構である。Sn-3.5Agはんだの場合、 α 相のクリープ変形は($\alpha + \epsilon$)相よりもかなり低応力側で発生したので、クリープ変形は α 相のみで生じ、 ϵ 相のまわりの α 相に空洞が発生・成長・合体してクリープ破壊に至る。

(2) 細線はんだのクリープ特性は、線引き加工による繊維状組織の影響を受ける。加工の影響が顕著なほど、クリープひずみ速度はSn-37Pbで加速、Sn-3.5Agで減速する傾向を示した。

(3) クリープ特性に及ぼす寸法の影響は、はんだの種類と微視組織によって異なる。

本研究の一部は、文部科学省21世紀COEプログラムの一環として行われた。記して謝意を表する。

文 献

- (1) 宮本 輝・小川武史・大澤 直, 材料, 51-4, 445-450 (2002).
- (2) 小山直哉・宮本輝・小川武史・大澤 直, 材料試験技術, 47-4, 216-223 (2002).
- (3) はんだのクリープ試験法標準, 日本材料学会, JSMS-SD-8-04, 1-23 (2004).
- (4) 高田暁男・坂根政男, 舞鶴高専紀要, 35, 1-5 (2000).
- (5) 高田暁男・壇上博史・坂根政男・塚田 裕・西村秀夫, 機論 A 編, 69-683, 1082-1087 (2003).
- (6) 荻谷義治・浅井 強・須賀唯知・大塚正久, Symp. Microjoining Assem. Tech. Electron., 10, 61-64 (2004).
- (7) 戎谷隆・川久保隆, 日本金属学会誌, 57-4, 455-462 (1993).