無電解 Ni-P めっきと Sn-Ag 系はんだの継手強度と 接合界面構造におよぼす各添加元素の影響*

中原祐之輔**, 平 加津雄***, 二宮 隆二**, 田上 道弘****, 菅井 幹夫****, 中田 真一****

The Effect of Additional Elements on the Interfacial Structure and Strength at the Solder Joint between Sn-Ag-X Solder and Electroless Ni-P Plating*

by NAKAHARA Yuunosuke**, HIRA Kazuo***, NINOMIYA Ryuuji**, TAGAMI Michihiro****, SUGAI Mikio****
and NAKATA Shinichi****

The joint strength and the joint interfaces between electroless Ni-P plating and Sn-Ag solders, as replacement solders for the eutectic Sn-37 Pb, were investigated. The joint strength between Cu plated by electroless Ni-P and Sn-3.5 Ag and Sn-3.5 Ag-(8, 9, 10) In decreased after annealing at 373 K, 398 K and 423 K. The effect of Zn addition to Sn-3.5 Ag and Sn-3.5 Ag-8 In on the joint strength and thickness of reaction layers was investigated. The joint strength of as-joined interfaces between Sn-3.5 Ag and Sn-3.5 Ag-8 In and electroless Ni-P plating increased by 1 % Zn addition and decrease of the joint strength was inhibited by 1 % Zn addition after annealing. The joint interface between Sn-Ag solders and electroless Ni-P plating consists of Ni_x-Sn_y and P-rich reaction layers. It was found that the decrease of the joint strength relates to the growth of these reaction layers. The growth of these reaction layers is inhibited by 1 % Zn addition.

Key Words: Lead-free solder, Electroless Ni-P film, Zn addition, Joint strength, Reaction layer, P-rich layer, Ni_x-Sn_y reaction layer

1. 緒 言

近年、電気機器の小型化や高機能化にともない BGA (Ball Grid Array) や CSP (Chip Size Package) 実装が用いられ、高密度実装が多用されている^{1,2)}。また、電子デバイスの狭ピッチ化が進み接合面積が小さくなっている。そのような小さい接合面積においても従来同様の高い接合信頼性を必要とされている。接合部においては、電極材として従来から Cu が多く使用されているため、はんだ付によって Cu とはんだの接合界面が多く形成される。その接合界面においては、はんだ中の Sn と電極材の Cu が Cu_6Sn_5 や Cu_3Sn の反応層を形成し、熱処理により反応層 Cu_6Sn_5 がおもに大きく成長することが報告されている³⁻⁵⁾。近年、はんだ付部の面積が減少しているため、接合界面での反応層の成長が継手強度に大きく影響する。そのため、反応層 Cu_6Sn_5 より熱処理による成長が遅く、高継手強度が得られる Ni とはんだの接合が注目されている。Ni の表面処理方法としては、無電解めっき法、電気めっき法、スパッタ法などが考えられるが、微細部に選択析出が可能でかつ均一な皮膜が容易に得られる無電解 Ni-P めっき (以下、Ni-P めっきと省略する) が注目され、

電子実装に多用され始めている⁶⁾。一方はんだ材では、はんだ中の Pb の環境への負荷から Sn-Pb 系はんだの代替組成に関する研究がさまざま行われており⁷⁻¹⁰⁾、その中心は Sn-Ag 系はんだである。Sn-Ag 系はんだと Cu との接合界面については、近年多くの研究がされ継手強度と界面構造の関係が詳細になっている^{4,11-13)}。また、無電解 Ni-P めっきと Sn-Ag 系はんだの接合界面についても研究結果が多く報告されており¹⁴⁻¹⁸⁾、それらの研究結果から Sn-3.5 mass%Ag (以下、mass%を省略する) と Ni-P めっきの継手強度において、接合初期の継手強度の低さおよび熱処理による継手強度低下などが問題となっている²⁰⁾。一方、Sn-Ag 系はんだは Sn-37 Pb より融点が約 40K ほど高いため、Cu, Bi, In などの添加元素により低融点化が行われているが⁷⁻⁹⁾、Bi, In 添加の Ni-P めっきとはんだの接合界面への影響については詳細にされていない。本研究では、Sn-3.5 Ag および Cu, Bi, In, P, Zn 添加はんだと Ni-P めっきの継手強度および接合界面について調査し、継手強度の低下防止に有効な元素を調べた。

2. 実験方法

10×30×1 mm の Cu をアセトンおよび 5 %HCl で洗浄した後、Ni-10 %P の無電解めっきを約 5 μ m 施した Cu 板を作製した。この Cu 板を用い Fig. 1 に示す方法で継手試験片を作製した。使用したはんだ組成は、Sn-3.5 Ag, Sn-3.5 Ag-0.5 Cu, Sn-3.5 Ag-0.1 P, Sn-3.5 Ag-1 Zn, Sn-3.5 Ag-(0.5, 1, 3, 4, 5, 6)Bi, Sn-3.5 Ag-(3, 4, 5, 6, 7, 8, 10)In および Sn-3.5 Ag-8 In-(0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)Zn を用いた。これらはんだを用い作製した試験片は、373 K, 398 K, 423 K で 8.1×10^5 s,

*原稿受付 平成 14 年 4 月 14 日

**正 員 三井金属鉱業(株)総合研究所 Member, Corporate
R&D Center, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.
*** 吉野川電線(株) Yoshinogawa Electric Wire & Cable
Co., Ltd.

**** 秋田大学工学資源学部 Faculty of Engineering
and Resource Science, Akita University

Fig. 1 Schematic illustration of fabrication process of lap joint and its tensile strength measurement.

18.2×10^5 s, 36×10^5 s 熱処理を行った後、インストロン型試験機を用い継手強度を測定した。引張試験条件は、室温でクロスヘッドスピードを 10 mm/min で、n 数は 5 で測定した。

接合界面の断面観察用試料は、5 種類 (#80, 280, 400, 1000, 1500) のエメリー研磨紙で研磨し、 $0.3 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉によるバフ研磨によって仕上げた。断面観察は走査型電子顕微鏡 (SEM)、ビーム径が $0.5 \mu\text{m}$ の波長分散型 X 線マイクロアナライザー (EPMA) およびエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) を用いて行った。反応層の厚さは、SEM 像から 10 点を測定し平均した。

3. 実験結果および考察

3.1 P, Cu および Zn 添加の影響

3.1.1 継手強度

Sn-3.5 Ag, Sn-3.5 Ag-0.5 Cu, Sn-3.5 Ag-0.1 P, Sn-3.5 Ag-1 Zn と Ni-P めっきの接合初期の継手強度を Fig. 2 に示す。継手強度の測定のばらつきは、全て平均値 ± 2 MPa 以内におさまっていた。Cu, Zn 添加により接合初期の継手強度が上昇しており改善効果が得られた。Cu 添加による接合初期の継

Fig. 2 Strength of lap of joints bonded with Sn-3.5Ag, Sn-3.5Ag-0.5 Cu, Sn-3.5Ag-0.1P and Sn-3.5Ag-1Zn solders.

手強度の改善は、荻谷らの研究結果でも認められている¹⁷⁾。Fig. 3 には、継手試験片を 373 K, 398 K, 423 K で熱処理した時の熱処理時間に対する継手強度の変化を示す。各はんたにおいて、熱処理温度が高くなるにしたがい継手強度の低下は大きくなっていった。423 K で 36×10^5 s まで継手試験片を熱処理したときの継手強度低下の割合を示すと、Sn-3.5 Ag では約 14 %, P 添加はんたでは 20 %, Cu 添加はんたでは 26 %, Zn 添加はんたでは 8 % の低下があった。これら継手強度の評価の結果、Zn 添加により初期の継手強度を上昇させることができ、さらに熱処理による継手強度低下を抑制できることが明らかとなった。

3.1.2 接合界面観察および反応層

各はんたと Ni-P めっきの接合初期の接合界面における各元素の分布状態を EPMA により測定した結果を Fig. 4 に示す。EPMA の測定結果から、Cu, Zn を添加したはんたでは Cu, Zn が接合界面に集中し、反応層中に存在していた。各接合界面において Ni がはんた側にわずかに拡散している様子が観察できる。他の研究結果から拡散した Ni は、 Ni_3Sn_4 もしくは NiSn_3 などを形成すると報告されている^{14,16-18,21,22)}が、本研究においても $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層が形成していると考えられるが、反応層が薄いため組成を詳細に決定することができなかった。また、Fig. 4 の測定結果から、はんたと Ni-P めっきの接合界面において P の濃度が高くなる傾向があった。他の研究によって観察されている P 濃縮層¹⁶⁻¹⁸⁾ (Ni-P めっきの組成より P 濃度が高くなっている層) であると考えられるが、この層においても非常に薄いので、組成を明確にすることはできなかった。このため、Sn-3.5 Ag と Ni-P めっきの継手試験片を 423K- 36×10^5 s で熱処理し、接合界面で反応層が成長した状態での観察を行い、組成の測定を行った。そのときの接合界面観察結果を Fig. 5 に示し、各層について EDX で定量分析した結果を Table 1 に示す。これらの結果から、はんた側に生成している反応層は 47 at%Ni-53 at%Sn と分析され Ni_3Sn_4 であると考えられる。また、 $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層と Ni-P めっきの接合界面で観察される反応層について分析し

Fig. 3 Joint strength of solders as a function of annealing time at 373 K, 398 K and 423 K.

Fig. 4 Cross sections and EPMA line analysis of as-joined interfaces between electroless Ni-P plating and (a) Sn-3.5Ag, (b) Sn-3.5Ag-0.5Cu, (c) Sn-3.5Ag-0.1P and (d) Sn-3.5Ag-1Zn.

た結果, 75 at%Ni-25 at%P (Ni-15 P) と分析され Ni_3P と考えられる. ここで, Ni-P めっき層の分析では 82 at%Ni-18 at%P (Ni-10 P) と分析され Ni-P めっき組成と一致していた. この結果から $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層と Ni-P めっきの接合界面で観察された反応層は, Ni-P めっきより P 濃度が約 7 at% 高くなっていることから P 濃縮層であることが明らかとなった. また, はんだ中に成長している $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層中に P が検出されていないことから, Ni がはんだ中に拡散することによって Ni-P めっき側に P 濃縮層が形成したと考えられる. 荻谷らの Sn-3.5 Ag と Ni-P めっきの接合界面反応層の分析結果から, P 濃縮層は 71 at%Ni-29 at%P と分析され, $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系

反応層については Ni_3Sn_4 であると報告しており^{16,17)}, 本研究結果と同様の結果となった. これらの反応層の成長が継手強度低下と大きく関係していることが指摘されている^{16,17)} ため, 熱処理による反応層の成長について調査した.

Sn-3.5 Ag, Sn-3.5 Ag-0.5 Cu, Sn-3.5 Ag-0.1 P, Sn-3.5 Ag-1 Zn と Ni-P めっき接合界面に形成される $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層と P 濃縮層の各温度における変化を調査した結果を Fig. 6, 7 に示す. Sn-3.5 Ag, Sn-3.5 Ag-0.5 Cu, Sn-3.5 Ag-1 Zn の P 濃縮層厚さの測定ばらつきは, $0.07 \mu\text{m}$ 以内におさまっていた. Sn-3.5 Ag-0.1 P の P 濃縮層厚さの測定ばらつきは, 接合初期では $0.07 \mu\text{m}$ で 125°C 熱処理においては $0.2 \mu\text{m}$ 以内で,

Fig. 5 Joint interface between Sn-3.5Ag and electroless Ni-P plating after annealing at 423 K for 36×10^5 s.

150℃の熱処理では $0.3 \mu\text{m}$ 以内におさまっていた。Ni_x-Sn_y 系反応層の厚さの測定ばらつきを Table 2 に示す。また、全ての系において相関係数が、0.93 以上となり Ni_x-Sn_y 系反応層および P 濃縮層の反応は拡散律速に支配されていると言える。そこで、Ni_x-Sn_y 系反応層と P 濃縮層の成長は(1)にしたがい成長すると仮定し、

$$x = x_0 + \sqrt{(Dt)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

さらに、拡散現象において拡散係数 D は(2)式のアーレニウス型の温度依存性を示すことが知られている。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、x は反応層厚さ、t は熱処理時間、D₀ は振動因子、Q は活性化エネルギー、R は気体定数、T は温度を示す。各はんだにおけるアーレニウスプロットを Fig. 8 に示し、また直線の近似式の各係数を Table 3 に示す。さらにこれらの傾

Table 1 Results of quantitative EDX analyses for the reaction layers indicated in Fig. 5

Measurement position	Ni/at%	Sn/at%	P/at%	Ni/mass%	Sn/mass%	P/mass%
A (in Ni _x -Sn _y reaction layer)	47	53	-	31	69	-
B (in P-rich layer)	75	25	-	85	15	-
C (in electroless Ni-P plating)	82	-	18	90	-	10

Fig. 6 Thickness of Ni_x-Sn_y reaction layer for solders as a function of square root of annealing time at 373 K, 398 K and 423 K.

Fig. 7 Thickness of P-rich layer for solders as a function of square root of annealing time at 373 K, 398 K and 423 K.

Table 2 Standard deviation for measurements of thickness of Ni_x-Sn_y reaction layers of interfaces between electroless Ni-P plating and solders.

Solder	As-joined	373K- 18.2×10^5 s	373K- 36.0×10^5 s	398K- 18.2×10^5 s	398K- 36.0×10^5 s	423K- 18.2×10^5 s	423K- 36.0×10^5 s
Sn-3.5Ag	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
Sn-3.5Ag-0.5Cu	0.2	0.2	0.3	0.2	0.4	0.4	0.4
Sn-3.5Ag-0.1P	0.2	0.7	0.7	0.7	1.0	1.0	1.5
Sn-3.5Ag-1Zn	0.2	0.2	0.3	0.1	0.4	0.2	0.3

μm

きから求めた Ni_x-Sn_y 系反応層と P 濃縮層の成長における活性化エネルギーを Table 4 に示す。ここで、Sn の格子拡散 (433 K) の活性化エネルギーが $100 \text{ kJ/mol}^{23)}$ に対し、Table 4 の活性化エネルギーが約 20 % ~ 70 % 程度低くなっていることから、はんだと Ni-P めっき接合界面での拡散は粒界拡散など短回路拡散と考えられる。また、373K, 398K, 423K の拡散係数を比較することにより、実使用条件での各反応層の成長速度が比較できる。そこで Ni_x-Sn_y 系反応層と P 濃縮層の 373 K, 398 K, 423 K の拡散係数を Table 5 に示す。Sn-3.5 Ag の値と比較すると、Cu 添加により P 濃縮層は成長が抑制される傾向があるが、 Ni_x-Sn_y 系反応層はやや Cu 添加によって成長が促進されていると思われる。P 添加では Ni_x-Sn_y 系反応層および P 濃縮層の成長抑制効果はないことが明らかとなった。一方、Zn 添加では Ni_x-Sn_y 系反応層および P 濃縮層の拡散係数を Sn-3.5 Ag と比較すると小さい値となっていることから、Zn 添加により両反応層の成長を抑制する効

果が得られた。この結果から、継手強度の低下を抑制するには、 Ni_x-Sn_y 系反応層および P 濃縮層の成長を考慮する必要があると言える。また、Cu, Zn とともに接合界面近傍に濃縮する傾向があり、Cu 添加した場合については Ni-Cu-Sn 系反応層を形成していると報告されている^{16,17)}。Zn についても接合界面に濃縮する傾向があり、接合界面で Ni-Zn-Sn 系反応層を形成していると考えられる。Cu と Zn の添加効果の違いは接合界面で形成される反応層の違いであると思われるが、詳細なメカニズムについては Cu, Zn の存在形態を明らかにすることが課題であると考えられる。

3.2 Bi, In 添加の影響

3.2.1 継手強度

Sn-3.5 Ag への Bi, In 添加量に対する継手強度の変化を Fig. 9 に示す。継手強度の測定のばらつきは、全て平均値 $\pm 2 \text{ MPa}$

Fig. 8 Temperature dependence of diffusion coefficients of Ni in $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ reaction layer and Ni in P-rich layer.

Table 4 Calculated activation energies of Ni in $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ reaction layers and Ni in P-rich layers of interfaces between electroless Ni-P plating and solders.

Solder	Q/(kJ/mol)	
	Ni in $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$	Ni in P-rich layer
Sn-3.5Ag	51.3	62.0
Sn-3.5Ag-0.5Cu	54.7	72.3
Sn-3.5Ag-300ppmP	55.8	78.9
Sn-3.5Ag-1.0Zn	30.0	28.0

Table 3 Slopes, y intercepts and correlation coefficients of the least squares method for $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ reaction layers and P-rich layers.

Solder	P-rich layer			$\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ reaction layer		
	Slope	y intercept	R	Slope	y intercept	R
Sn-3.5Ag	-6173	-18.4	0.99	-7460	-11.2	0.92
Sn-3.5Ag-0.5Cu	-6582	-18.1	0.96	-8697	-7.6	0.97
Sn-3.5Ag-300ppmP	-6708	-16.4	1.00	-9487	-3.3	0.96
Sn-3.5Ag-1.0Zn	-3608	-25.6	0.90	-3373	-21.8	0.90

Table 5 Calculated diffusion coefficients of Ni in $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ reaction layer and Ni in P-rich layer of interfaces between electroless Ni-P plating and solders.

	3.5Ag		3.5Ag-0.5Cu		3.5Ag-300ppmP		3.5Ag-1.0Zn	
	$D_{\text{Ni}_x\text{Sn}_y}$	$D_{\text{P-rich layer}}$	$D_{\text{Ni}_x\text{Sn}_y}$	$D_{\text{P-rich layer}}$	$D_{\text{Ni}_x\text{Sn}_y}$	$D_{\text{P-rich layer}}$	$D_{\text{Ni}_x\text{Sn}_y}$	$D_{\text{P-rich layer}}$
373K	2.7×10^{-14}	6.7×10^{-16}	3.9×10^{-14}	2.9×10^{-16}	3.3×10^{-13}	1.1×10^{-15}	3.9×10^{-14}	5.2×10^{-16}
398K	9.6×10^{-14}	1.9×10^{-15}	1.7×10^{-13}	8.8×10^{-16}	1.6×10^{-12}	3.5×10^{-15}	6.8×10^{-14}	9.2×10^{-16}
423K	2.9×10^{-13}	4.8×10^{-15}	6.2×10^{-13}	2.3×10^{-15}	6.7×10^{-12}	9.6×10^{-15}	1.1×10^{-13}	1.6×10^{-15}

cm^2/s

以内におさまっていた。接合初期の継手強度は、Bi 添加量に対し低下する傾向があったが、373 K- 36×10^5 s の熱処理後の継手強度は接合初期とほぼ同等の値であった。これより 6 % までの Bi 添加量では、373 K の熱処理では継手強度は低下することにはなかった。一方、In 添加量による接合初期の継手強度は 5 % まではほぼ一定値を示しているが、6 % 以上では緩やかに減少していた。さらに 373 K- 36×10^5 s の熱処理後では 4 % 程度までは低下しなかったが、5 % 付近から急激に低下が起こり 8 % 添加では接合初期の約 55 % 程度の継手強度低下が生じた。Bi 添加では、上述のように Ni-P めっきとは高接合信頼性を示すが、一方ではんだ自体の延性を低下させるため、落下試験や冷熱サイクル試験などで、継手強度が低下することが指摘されている²⁴⁾。そこで、Sn-Ag 系はんだの低融点化として In 添加が期待できる。そのため、高 In 添加 (8 % ぐらいの添加量) はんだと Ni-P めっきの継手強度低下の改善が必要である。

3.2.2 反応層の測定

Sn-3.5 Ag-(0, 0.5, 3, 6)Bi, Sn-3.5 Ag-(0, 4, 6, 8)In の 373 K での熱処理時間に対する $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層および P 濃縮層の厚さの変化を Fig. 10 に示す。In, Bi 全ての添加量における接合初期の $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層の厚さの測定ばらつきは 0.2 μm 以内におさまっており、In 添加量が 4 % 以下では熱処理後も 0.2 μm 以内におさまっていた。6 % In 添加はんだの 373 K- 18.2×10^5 s と 36×10^5 s のばらつきは 0.5 μm および 1.0 μm で、8 % In 添加はんだの 373 K- 18.2×10^5 s と 36×10^5 s のばらつきはそれぞれ 1.0 と 1.5 μm となっていた。P 濃縮層の厚さの測定ばらつきは、4 % In および 6 % In 添加はんだでは接合初期および熱処理後において、それぞれ 0.05 μm および 0.08 μm であった。また 8 % In 添加はんだでは接合初期が 0.08 μm で、373 K- 18.2×10^5 s と 36×10^5 s の測定ばらつきはそれぞれ 0.3 μm と 0.1 μm であった。Bi 添加はんだの P 濃縮層の厚さの測定ばらつきは、In 添加はんだの測定ばらつきより小さかった。Bi 添加はんだでは添加量が 6 % の時、 $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層がやや大きく成長しているが、

Fig. 9 Variations of joint strength of Sn-3.5Ag-xIn and Sn-3.5Ag-xBi with In and Bi contents.
— : as-joined, : post-annealed at 373 K for 36×10^5 s.

Fig. 10 Thickness of $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ reaction layers and P-rich layers for Sn-3.5Ag- (0, 0.5, 3, 6) Bi and Sn-3.5Ag- (0, 4, 6, 8) In as a function of square root of annealing time at 373 K.

373 K- 36×10^5 s 後も $1.6 \mu\text{m}$ 程度しか成長しておらず, P 濃縮層も添加量による差は見られなかった. 一方, In 添加はんだにおいて, 継手強度低下がなかった 4 %In 添加量では, $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層および P 濃縮層はほとんど成長しておらず Sn-3.5 Ag とほぼ同等であった. しかし, 継手強度低下が生じている 8 %In 添加量では, $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層および P 濃縮層の成長が顕著に現れた. このことから, 反応層の成長が継手強度に大きく関係しているため, Sn-3.5 Ag-8 In の継手強度改善に対し, 反応層の成長に抑制効果があった Zn 添加について検討した.

3.3 Sn-3.5 Ag-8 In はんだへの Zn 添加の効果

3.3.1 継手強度

Sn-3.5 Ag-8 In に Zn を 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 および 1 % 添加したときの接合初期の継手強度を Fig. 11 に示す. 0.1 %Zn 添加量でも接合初期の継手強度を約 15 % 向上させることができ, 1 % 添加量では約 22 % 上昇効果があった. 373 K- 36×10^5 s 後の継手強度低下の割合を Fig. 12 に示す. これより, 熱処理による継手強度低下防止効果は, 0.5 % 以上の Zn 添加が必

要であることが明らかとなった。しかし、0.1 %添加においても低下率は 17 %程度であり、Zn 無添加の約 55 %の低下と比べると、0.1 %でも継手強度低下の防止効果があった。

3.3.2 接合界面観察結果

Zn 添加量 0.1, 0.5, 1.0 %の接合界面観察結果を Fig. 13 に示す。継手強度低下が認められた 0.1 %添加量では、 $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層が大きく成長しているが、Zn 添加量が増加するにしたがい成長が小さくなっている様子が観察できた。また、Zn 添加量が少ない場合は、 $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層が一部大きく成長している部分が観察できるが、1 %添加量の際は反応層が平坦になっていた。Sn-3.5 Ag-8 In と Sn-3.5 Ag-8 In-1 Zn の 373 K- 36×10^5 s 後の接合界面における各元素について EPMA を用い測定した結果を Fig. 14 に示す。両接合界面において、P の濃縮層が観察でき、 $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層が形成されていた。Zn は接合界面近傍に集中しており、この Zn の挙

動については、Sn-3.5 Ag-1 Zn の接合初期の測定結果と同様であった。また、Zn は室温～373 K の範囲で Ni に約 27 at% 近く固溶する²⁵⁾ので、接合界面に形成した $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層の Ni に Zn が固溶し化合物を形成していると考えられる。さらに Zn の添加により、 $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層および P 濃縮層の厚さは薄くなっており、Zn 添加による反応層成長抑制効果が得られた。Zn 添加量に対する反応層の成長について詳細に調べた結果を Fig. 15 に示す。Zn 添加により $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層および P 濃縮層の測定ばらつきは小さくなる傾向であった。この結果から、Zn 添加により $\text{Ni}_x\text{-Sn}_y$ 系反応層および P 濃縮層が 373 K- 36×10^5 s 後でもほとんど成長しておらず、Zn 添加の効果が明らかになった。このことから、無電解 Ni-P めっきと Sn-Ag 系はんだの継手強度の改善に Zn 添加は有効であると言える。

Fig. 11 Variation of joint strength of as-joined with Zn contents in Sn-3.5Ag-8In-xZn.

Fig. 12 Decreasing rate of joint strength for Sn-3.5Ag-8In-xZn after annealing at 373 K for 36×10^5 s.

(a) 3.5Ag-8In-0.1Zn

(b) 3.5Ag-8In-0.5Zn

(c) 3.5Ag-8In-1Zn

10 μ m

Fig. 13 Joint interface between Sn-3.5Ag- (0.1, 0.5, 1) Zn and electroless Ni-P plating after annealing at 373 K for 36×10^5 s.

Fig. 14 Cross sections and EPMA line analysis of joint interfaces after annealing at 373 K for 36 for 36×10^5 s between electroless Ni-P plating and (a) Sn-3.5 Ag-8 In and (b) Sn-3.5 Ag-8 In-1 Zn.

Fig. 15 Thickness of Ni_x-Sn_y reaction layers and P-rich layers for Sn-3.5Ag-8In as a function of square root of annealing time at 373 K.

4. 結 論

Sn-3.5 Ag に Cu, P, Zn, Bi, In を添加したはんだと Ni-P めっきの継手強度および接合界面について、調査した結果以下のことが明らかとなった。

- (1) Sn-3.5 Ag と Ni-P めっきにおいて、Zn 添加により継手強度低下の防止効果が得られ、また Ni_x-Sn_y 系反応層および P 濃縮層の成長を抑制していた。
- (2) Ni-P めっきの接合界面において、Zn は接合界面近傍に集中していた。
- (3) Sn-3.5 Ag-xBi はんだにおいて、Bi 添加量が 6 % までは 373 K- 36×10^5 s の熱処理で継手強度低下はなかった。
- (4) Sn-3.5 Ag-xIn で 5 % 以上の In を添加したとき、373 K- 36×10^5 s の熱処理後急激な継手強度の低下が認められた。

- (6) Sn-3.5 Ag-8 In-xZn において、0.5 % 以上の Zn 添加量によって継手強度の低下および反応層の成長抑制に効果が得られた。

参 考 文 献

- 1) 小林紘二郎, 莊司郁夫: エレクトロニクス実装におけるマイクロ接合の潮流と将来展望, 水曜会誌, 23-2 (2000), 123-132.
- 2) 春日壽夫: CSP/BGA 技術, 日刊工業新聞社 (1998).
- 3) P.T. Vianco, K.L. Erickson and P.L. Hopkins: Solid State Intermetallic Compound Growth Between Copper and High Temperature, Tin-Rich Solders-Part1: Experimental Analysis, J. Electron. Mater., 23-8 (1994), 721-727.
- 4) 菅沼克昭, 中村義一: Sn-Ag 共晶はんだと Cu の接合界面の微細組織と強度, 日本金属学会誌, 59 (1995), 1299-1305.
- 5) Wenge Yang and Robert W. Messler, Jr.: Microstructure Evolution of Eutectic Sn-Ag Solder Joints, J. Electron. Mater., 23-8 (1994),

- 765-772.
- 6) 稲葉裕之, 三浦修平, 本間英夫: 無電解ニッケルめっきによるアルミニウム電極上へのパンプ形成, 表面技術, 52-2 (2001).
 - 7) J. Glazer: Metallurgy of Low Temperature Pb-free Solders for Electronic Assembly, International Materials Reviews, 40-2 (1995), 65-93.
 - 8) M. McCormack and S. Jin: New, Lead-free Solders, J. Electron. Mater., 23-7 (1994), 635-640.
 - 9) Chad M. Miller, Iver E. Anderson and Jack F. Smith: A Viable Tin-Lead Solder Substitute: Sn-Ag-Cu, J. Electron. Mater., 23-7 (1994), 595-601.
 - 10) Jennie S. Hwang: Solder Joining in Electronics, International Journal of Powder Metallurgy, 37-7 (2001), 61-75.
 - 11) 西村一弘, 茂木正徳, 酒井秀久, 川瀬佳子, 作山誠樹, 今村和之, 森宗克文: 鉛フリーはんだ BGA 寿命解析, エレクトロニクス実装学会誌, 4-5 (2001), 416-420.
 - 12) Jun Seok Ha, Choon Sik Kang, Jae Yong Park and Jae Pil Jung: Microstructure and Mechanical Properties of Partial Melted Joint Using off Eutectic Lead-Free Solders, Materials Transactions, 42-5 (2001), 814-819.
 - 13) 中原祐之輔, 松永純一, 二宮隆二: Sn-Ag-In-Bi 系はんだの機械的性質に及ぼす P 添加の影響, シンポジウム Mate2001 論文集, 溶接学会 (2001), 397-400.
 - 14) K. Uenishi, T. Saeki, Y. Kohara, K. Kobayashi, I. Shoji, M. Nishiura and M. Yamamoto: Effect of Cu in Pb Free solder Ball on the Microstructure of BGA Joints with Au/Ni Coated Cu Pads, Materials Transactions, 42-5 (2001), 756-760.
 - 15) Kunihiro Noguchi, Mayumi Ikeda, Isao Shimizu, Yoshito Kawamura and Yasuhide Ohno: Effect of Cooling Rate on Microstructure and Strength Properties of Ti-Silver-Copper Solder Ball Bonding, Materials Transactions, 42-5 (2001), 761-768.
 - 16) 荻谷義治, 中村久美子, 大塚正久, 田中靖則: 無電解 Ni-P/Sn-Ag はんだ接合部の界面組織と機械的信頼性, シンポジウム Mate2000 論文集, 溶接学会 (2001), 217-222.
 - 17) 荻谷義治, 田中靖則, 中岸 豊, 大塚正久: 第 32 回マイクロ接合研究委員会ソルダリング分科会資料, 溶接学会 (2001), 1-8.
 - 18) Chang Bae Lee, Su Jeong Suh, Chang Chae Shur and Seung Boo Jung: The Growth Kinetics of Intermetallic Compound Layer at the Interface between Sn-3.5Ag Base Solder and (Cu, Electroless Ni-P/Cu, Immersion Au/Ni-P/Cu) Substrate, シンポジウム Mate2002 論文集, 溶接学会 (2002), 351-356.
 - 19) 長安安則, 小宮山崇夫, 大貫 仁, 浦尾亮一: Ni-P/Sn-Sb はんだ接合部の界面構造解析, シンポジウム Mate2002 論文集, 溶接学会 (2002), 363-366.
 - 20) 河野英一: 第 25 回マイクロ接合委員会ソルダリング分科会資料, 溶接学会 (1998), 1-6.
 - 21) J. Haimovich: Intermetallic Compound Growth in Tin and Tin-Lead Platings over Nickel and Its Effects on Solderability, Welding Research Supplement, 68 (1989), 102-111.
 - 22) J. Haimovich and D. Kahn: Metastable Nickel-Tin Intermetallic Compound in Tin-Based Coating, Proc. of the AESF Annual Technical Conference, (1990), 689-712.
 - 23) 日本金属学会編, 金属データブック, 丸善 (1993).
 - 24) 日本溶接協会編, 鉛フリーはんだ規格化のための研究開発プロジェクト成果報告書, 2000.
 - 25) Thadeus B. Massalski: Binary Alloys Phase Diagrams (1990).