Au-Sn 合金はんだによるフラックスレス薄板積層接合*

堀野 正也**, 渡辺 啓司***, 玉橋 邦裕***

Fluxless Soldering of Laminated Thin Metal Plates Using Au-Sn Alloy Solder*

by Masaya Horino**, Keiji Watanabe*** and Kunihiro Tamahashi***

Au-Sn solder has relatively high reliability because of the higher corrosion resistance and high temperature strength compared with Pb-Sn solder. It is, however, difficult to form Au-Sn alloy solder layer in the wet plating process on bonding surfaces. In this study, Au-Sn solder is provided as laminated Au-Sn-Au plating formed in a wet process on thin metal plates. Ni plating is formed prior to laminated Au-Sn-Au plating in order to improve wettability of the solder. Soldering process for thin metal plates without flux is investigated at the view point of soldering conditions and outgassing from the solder. Experimental result shows that Au plating contains larger amount of gas compared with Ni or Sn plating and the gas causes the solder layer to form voids. Forming many small holes around the specimen surface, amount of voids can be reduced. Peeling test shows that the peel strength of bonded specimen is influenced by the residual Ni thickness on the bonding interface rather than the bonding time or bonding pressure.

Key Words: Soldering, Thin plate, Au-Sn solder, Plating, Outgassing

1. 緒 言

Au-Sn はんだは Pb-Sn はんだと比較して耐食性、高温強度及び耐熱衝撃性に優れる¹⁻⁸⁾ことから、高信頼性が要求される接合部に使用されることが多い。また、LSI とリードとの接合方法の一つである TAB (Tape Automated Bonding) では、ピッチ100 μm 以下の微細な接合を実現するために Sn めっきを施したリードを LSI 上に形成された Au パンプに加熱しつつ押し付けることにより、Au-Sn 合金を形成させて熱圧着する方法がすでに実用化されている^{9,10)}。

これらの報告での接合対象は接合面積が数平方ミリメートル以下の微小部品であり、数平方センチメートルに及ぶ比較的広い面積を厚さ10 μm 程度の薄い Au-Sn はんだにて接合した例はほとんど見受けられない。広い面積に薄く金属膜を形成する方法としては、めっきがあげられる。Pb-Sn 系はんだにおいては、Pb-Sn 合金を直接電気めっきする湿式合金めっきの手法が開発されており、広い範囲で使用されているが、Au-Sn はんだの湿式合金めっき法は確立されていない。また湿式の電気めっきでは、めっき液に含まれる微量の添加剤や水分とともに H_2 がめっき皮膜中に吸蔵され¹¹⁾、接合部におけるボイド形成の原因となる可能性がある。薄膜プロセスを応用した例として、交互に蒸着した10層を超える多層の Au と Sn とを加熱溶解させて Au-Sn 共晶相を形成することにより接合する方法について報告^{12,13)}がある。しかし薄膜プロセスに比較して、湿式めっきでは多数の薄い層を積層するのは困難である。そこで本研究では厚さ53 μm 以下の SUS304 の表面に湿式電気めっきにより下地 Ni めっき及び最大3層の Au めっき及び Sn めっきを積層して形成し、 N_2 ガス中で加熱溶解させることによりフラックスレスで Au-Sn はんだ付を行い、接合条件及びめっき層からのアウトガスが接合強度に

及ぼす影響について検討を加えた。

2. 実験方法

Fig. 1 に接合試験片形状を示す。接合試験片として厚さ13 μm の SUS304 箔に厚さ1 μm の下地 Ni めっき及び厚さ0.5 μm の Au めっきを施したもの(以下プレート A と称する)及び厚さ53 μm の SUS304 箔に母材側から順に厚さ1 μm の下地 Ni めっき, Au めっき, Sn めっき及び厚さ0.5 μm の Au めっきの四層を積層してめっきしたもの(以下プレート B と称する)を用いた。すべてのめっき加工は湿式電気めっきにより行った。プレート B の断面図には、はんだ中 Sn 濃度28 mass%, Au 及び Sn めっき厚さの合計(以下はんだめっき厚さと称する)が13 μm の場合における各めっき厚さが示されている。Sn 濃度はプレート B の Ni めっき上に形成された Au めっき及びその上に形成された Sn めっきの厚さを変化させることにより22~30 mass%に調整した。プレート B には湿式エッチングによりピッチ1 mm 以下の矩形、円形のパターンが試験片中央部に形成されている。それ以外の部分にはガス抜き穴として直径0.2 mm の穴がピッチ約0.8 mm で一面に形成されて

Fig. 1 Configurations of specimens.

*原稿受付 平成8年3月25日 平成7年2月 Mate '95 シンポジウムで発表

**正 員 ㈱日立製作所 Member, Hitachi Co., Ltd.

*** 日立工機㈱ Hitachi Koki Co., Ltd.

Fig. 2 Equilibrium phase diagram for Au-Sn system.

(a) Dimensions of the specimen

Ni (t=10 μ m)	Au (t=10 μ m) Ni (t=10 μ m)	Sn (t=10 μ m) Ni (t=10 μ m)	Sn (t=10 μ m) Au (t=10 μ m) Ni (t=10 μ m)
SUS304 (t=53 μ m)	SUS304 (t=53 μ m)	SUS304 (t=53 μ m)	SUS304 (t=53 μ m)

(b) Schematic view of cross sections

Fig. 3 Schematic view of the specimen for outgassing evaluation.

いる。穴やパターンが全く形成されていない厚さ53 μ m の SUS304 製プレートも一部の試験で使用した。

Fig. 2 に Au-Sn 合金の状態図⁴⁾を示す。Au-Sn 合金は Sn 濃度20 mass%にて共晶点を有し、共晶点近傍では Sn 濃度の変化に伴い融点が増大する。めっき皮膜の密度はめっき条件によって微妙に変化する場合があるので、めっき皮膜の厚さではんだ組成を管理すると、組成のばらつきが大きくなる可能性がある。そこでめっきの各工程において試験片の質量増加分を測定し、これを各めっき皮膜の質量としてはんだ組成を求めた。そして、はんだ組成のずれが指定値より0.3 mass%以内の試験片のみを使用した。Fig. 3 にめっき皮膜アウトガス評価用試験片の形状を示す。めっき厚さは Ni, Au 及び Sn についてそれぞれ10 μ m とした。めっき皮膜の積層の種類として母材側から Ni, Ni/Au, Ni/Sn 及び Ni/Au/Sn の4種類を用い、各めっき皮膜からのアウトガス量の評価とめっきの積層によるガス放出挙動の変化を検討した。

Fig. 4 に実験装置の概略を示す。真空チャンバーは一辺400 mm の立方体であり、 1×10^{-5} Pa までの高真空対応となっている。油圧プレスにより不活性ガス中及び真空中で10000 N までの加圧が可能である。Fig. 5 に接合治具を示す。試験片は AIN 板にはさんだ状態で上下可動のばね内蔵支持機構に装着した。AIN 板は試験片と接合治具との接合を防止することを目的として使用した。試験片を急激に加圧加熱すると、試験片と AIN 板との線膨張係数の差異が原

Fig. 4 Schematic view of experimental equipment.

(a) Upper heating apparatus

(b) Lower heating apparatus

Fig. 5 Schematic view of heating and pressing apparatus.

因となって試験片に歪みが生じると予想された。まためっき皮膜の溶融時に発生したガスが接合部に閉じこめられ、ボイド形成を促進すると予想された。そこで AIN 板にはさんだ試験片を上下に可動のばね内蔵支持機構にのせた状態で、予め昇温させた上側の加熱治具をばねの反発力を利用して10 s 試験片と接触させることにより予熱し、AIN 板と試験片との温度差を小さくするとともに、めっき皮膜から発生するガスを雰囲気中に放出させた。次に加熱治具を試験片に所定加圧力で密着させ、加圧接合した。その後加熱

治具を除去して試験片を冷却した。ばね内蔵支持機構により、加圧治具除去後は試験片が加熱治具から離れるので、試験片冷却速度は加熱治具のそれよりも速くなる。同治具を用いた場合の430 K から600 K の試験片の平均昇温速度は約30 K/s、冷却速度は約1 K/sである。Table 1 に接合条件を示す。はんだめっき厚さが13 μm の場合は予熱を省略した。最高加熱温度は治具耐熱性の点から633 K とした。各条件について一個の試験片を使用した。

試験片の接合強度は423 K 大気中での180°ピール試験により評価した。ピール強度の評価は、引っ張り荷重を試験片の接合幅で除すことにより算出される。ここで試験片のうちプレートBにはエッチングによりパターンが形成されており、実質の接合幅が一定ではない。そこで得られた引っ張り荷重をエッチングパターンを考慮した実質の接合幅(以下有効幅と称する)で除すことによりピール強度を算出した。

アウトガス評価実験では試験片表面状態の観察及びアウトガス量の測定を行った。Fig. 6 に試験片表面状態観察用の治具を示す。同治具を利用して試験片を吊り下げた状態で下側の加熱治具上に置き加熱した。また同治具には試験片表面観察用の鏡が取り付けられており、加熱中の試験片表面をチャンバーの外から覗き窓を通して長作動距離顕微鏡により観察した。雰囲気は1気圧 N_2 である。試験片にはFig. 1 に示すプレートBを使用した。各条件について一個の試験片を使用した。

アウトガス量の測定用試験片の加熱は、Fig. 5 に示す治具を用いて 1×10^{-4} Pa 以下の真空中にて行った。試験片の長手方向両端部に厚さ0.5 mm のAlN板をスペーサーとして置き、試験片表面とAlN板との密着を防止した。試験片からのアウトガスのマスペクトルを、チャンバー内部残留ガスの四重極質量分析計による測定結果に基づいて求

めた。各条件について一個の試験片を使用した。

ガスの放出量 Q は雰囲気圧力測定値を加熱開始から150 s の間、次式を用いて時間に対して積分することにより評価した。

$$Q = \frac{S \times \int_{t_s}^{t_E} (P - P_{BG}) dt - Q_0}{V \times 10^5} \quad (1)$$

Q はめっき皮膜単位体積当たりの1気圧換算アウトガス量 (m^3/m^3)、 S は排気系の実効排気速度 ($=1.2 \text{ m}^3/\text{s}$)、 P は雰囲気圧力 (Pa)、 P_{BG} は加熱前雰囲気圧力 (Pa)、 V はめっき皮膜体積 (m^3)、 t_s は加熱開始時間 ($=0 \text{ s}$) 及び t_E は終了時間 ($=150 \text{ s}$)、 Q_0 はそれぞれの測定実験の直前に治具のみで測定したアウトガス量 ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3$) である。

3. 実験結果および考察

3.1 アウトガス量の評価

Fig. 7 にエッチングパターンの形成されていない厚さ53 μm のSUS304製プレートを573 K、0.2 MPaにて90 s加熱加圧した場合の接合部断面組織例を示す。はんだめっき厚さは6 μm 、はんだ組成は28 mass%Sn-Auである。同図にははんだ中に大きなボイドが形成されていることが示されている。このボイドは接合部全面に形成されており、ピール強度は30 N/m以下と低い値であった。Fig. 8 にアウトガス量測定用試験片を加熱した場合の試験片温度及び表面状態の変化を示す。加熱前に試験片の温度が400 Kまで昇温しているのは、ガスの対流と接合治具からの輻射によって試験片が加熱されていることによる。加熱開始後約2 sでめっき皮膜は溶融し、表面に無数の気泡が現れ、めっき皮膜からガスが放出されていることがわかる。加熱開始後25 sで表面は滑らかとなり、ほとんどのガスが放出されたと考えられる。

Fig. 9 にアウトガス量測定用試験片の加熱に伴う雰囲気圧力変化の測定例を示す。めっき構成は母材側からNi、Au及びSnである。Au及びSnめっき厚さが各10 μm と厚いことから、完全に溶融するまでに約90 s必要であった。加熱開始直後の雰囲気圧力上昇はガスの発生が急激であることから試験片表面及び試験片を保持しているAlN板表面からのアウトガスに起因すると考えられる。加熱開始後二回目の圧力上昇は、加熱開始から50 s程度遅れて始まっていることから、めっき皮膜の溶融によって発生したガスと考

Table 1 Bonding conditions.

Bonding temperature	563–633K
Bonding pressure	0.25–1.2MPa
Pre-Heating time	0s, 10s
Bonding time	30–80s
Atmosphere	1atm N_2
Solder plating thickness	6 μm , 13 μm
Chemical compositions of solder	Au–22~30mass%Sn

Fig. 6 Schematic view of heating apparatus for surface observation experiment.

Fig. 7 SEM microstructure of cross section for bonded specimen without etched patterns and holes.

Fig. 8 Surface structures of plate B during heating.

Fig. 9 Profile of atmosphere pressure on heating Ni/Au/Sn plated specimen.

えられる。ガス放出は約100 s 続き、その後雰囲気圧力は加熱前とほぼ同じ値に戻っている。

Fig. 10 に Ni/Au/Sn めっきを施した試験片を真空中で加熱した場合の加熱開始直後 (10 s) 及び加熱開始後90 s のチャンパー内残留ガス分析例を示す。同図(a)及び(b)は各質量数のガスの加熱後増加分を質量分析計の出力信号強度として示しており、両者の測定感度は同一である。同図(a)に示す加熱直後の場合は、わずかではあるが H_2O 、 N_2+CO 及び CO_2 ピークが確認される。これに対して同図(b)に示す加熱後90 s の場合は、 N_2+CO 及び CO_2 と比較して H_2O の割合が顕著に高く、アウトガスのほとんどが H_2O であることがわかる。 H_2O の由来としては、めっき工程でめ

(a) 10s after heating start

(b) 90s after heating start

Fig. 10 Residual gas analysis for the chamber.

き皮膜中に取り込まれためっき液や大気保存中にめっき皮膜に吸着した水分などが考えられる。またリークのない真空チャンパー内の残留ガスの場合、16 m/e のピークは H_2O に付随するピークであり、通常は17 m/e のピーク強度よりも小さいのが普通である。しかし Fig. 10 に示されるデータではこれらの大小関係が逆転していることがわかる。したがってこの場合16 m/e のピークは CH_4 (メタン) に相当すると考えられる。めっき液には安定化剤などの有機物が配合されており、これがめっき皮膜に混入したと考えられる。加熱後90 s ではめっき皮膜の溶解が進んだことから、これらの物質が外部に放出されて質量分析計の検出部で分解され、その一部がメタンとして検出されたと考えられる。

Fig. 11 に四種類の構成のめっき皮膜について、すべてのめっき皮膜からの平均アウトガス量を測定した結果を示す。AlN 板表面からのアウトガスは式(1)に示すとおり、各測定データから差し引かれている。最もアウトガスが少なかったのは Ni/Au めっきの $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2$ である。Ni めっきのみの場合よりもアウトガス量が少なかった理由として、Ni めっきの上面に施されている Au めっき層が Ni めっきからのガス放出に対するバリア層として作用したことが考えられる。Ni/Sn めっきのアウトガス量は $6.8 \text{ m}^3/\text{m}^2$ と、Ni めっきのみの場合よりも少ない。この場合 Sn めっき層は溶融しているので、Ni めっきからのアウトガスに対するバリア効果はほとんどないと考えられる。したがって、Sn めっきからのアウトガスが Ni めっきよりも少ないと考え

Fig. 11 Outgassing quantity per unit volume of the plating for several plating constructions.

Fig. 12 Optical microstructure of bonded specimen.

られる。これに対して Ni/Au/Sn めっきでは $31.6 \text{ m}^3/\text{m}^3$ と めっき皮膜体積の30倍を越える量のアウトガスが発生している。Ni/Au/Sn めっきの場合にアウトガス量が顕著に増大している原因として、Au めっきと Sn めっきとの界面あるいは Au めっき皮膜中に多量のガスが吸蔵されていることが考えられる。Ni/Au めっきの場合に Au めっきが存在するにもかかわらずアウトガスが少ないのは、Au めっきが溶融しないので吸蔵されているガスが外部に放出されにくいことが原因と思われる。

以上述べた通り、Au めっき及び Sn めっきを積層した めっき皮膜からは多量のガスが発生する。したがって、良好な接合を行うには、発生したガスを接合部の外に排出する構造や、接合前に予め加熱してガスをある程度放出させることが有効と考えられる。

3.2 接合条件の検討

Fig. 12 にはんだめっき厚さ $13 \mu\text{m}$ 、加熱温度 633 K 、加圧時間 60 s の場合のプレート接合部断面組織例を示す。接合界面には穴のあいていない箔同士の接合の際に認められた大きなボイドもなく、プレート B にあけられた穴がガス抜き穴として作用していることがわかる。はんだとプレート A 及びプレート B との界面付近には Ni めっきとはんだとの反応により形成されたとと思われる金属間化合物（以下化合物と称する）が認められるが、Ni めっきの残存は認めら

Fig. 13 Peel strength of the bonded specimens at various temperature.

れず、すべてのはんだと反応したと考えられる。

Fig. 13 に接合温度とピール強度との関係を示す。図中の T_B は加圧加熱時間を、 d ははんだめっき厚さを示す。同図に示すピール強度は前述の通り試験片の有効幅を考慮して算出されているが、試験片に形成されたパターンと同期して顕著な荷重の増減が現れ、その結果としてピール強度は大きく変動した。そこで同図にはピール強度として最大値及び最小値をエラーバーで表示し、それらの中央値をプロット点として示す。はんだめっき厚さ $13 \mu\text{m}$ 、加圧時間 60 s の場合には、接合温度の増大に伴い接合強度が増加し、接合温度 633 K にてピール強度が最大の $270 \text{ N/m} \pm 110 \text{ N/m}$ を示している。ピール強度のばらつきが $\pm 110 \text{ N/m}$ と大きい理由として、はみ出したはんだが試験片に設けられたパターンや穴の側面と接合し、実質の接合面積が増加したことが考えられる。一方はんだめっき厚さ $6 \mu\text{m}$ 、加圧加熱時間 50 s の場合には、接合温度 593 K にてピール強度は最大の $75 \pm 32 \text{ N/m}$ を示す。加圧加熱時間 80 s の場合のピール強度は接合温度 593 K 及び 613 K で約 60 N/m であり、加圧加熱時間 50 s の場合との有意差は認められない。また加圧加熱時間 50 s において、加圧力 0.6 MPa と 1.2 MPa とでピール強度には有意差が認められない。したがって、はんだ厚さ $6 \mu\text{m}$ の場合にははんだ厚さ $13 \mu\text{m}$ の場合と比較して強度が低い原因は、加圧加熱時間の不足や加圧力不足ではないと考えられる。

Fig. 14 にはんだめっき厚さ $13 \mu\text{m}$ 、加熱温度 593 K にて加圧時間を 30 s と 60 s とに変化させた場合の試験片断面組織例を示す。 30 s の加圧の場合は Ni めっき層が残存している。図中に示される間隙は、研磨用樹脂に試験片を埋め込んだ際の樹脂の収縮によって発生した割れである。破断は Ni めっきと化合物との界面近傍の化合物中で生じており、この部分の強度が低いことが予想される。一方、 593 K 、 60 s の加熱加圧の場合は、Ni めっきはほとんど残留していないことがわかる。Fig. 14 に示す通り、同試験片のピール強度は 190 N/m と高い値を示す。したがって接合後の Ni

(a) 593K, 30s, Peel strength=100N/m

(b) 593K, 60s, Peel strength=190N/m

Fig. 14 Effect of bonding time on microstructures of bonded interfaces.

Fig. 15 Effect of residual Ni thickness on the peel strength.

Fig. 16 Peel strength of specimens bonded by using Au-Sn solder of various Sn content.

めっきの残留が接合強度に大きな影響を与えている可能性があると考えられる。

Fig. 15 に接合後の Ni めっき厚さとピール強度との関係を示す。同図から接合後に残留する Ni めっきが薄い場合にピール強度が高くなる傾向があることがわかる。Ni めっきが残留している場合には、前述の通り Ni めっきと化合物との界面強度が低く、これが接合強度を支配していると考えられる。はんだ厚さが 6 μm の場合には同図に示すとおり Ni めっきが残留しており、これが強度が低い原因と考えられる。したがって接合強度を高くするには、接合界面に Ni めっきを残留させないことが重要であるといえる。

Fig. 16 にはんだ中 Sn 濃度とピール強度との関係を示す。Ni を完全にはんだと反応させることをねらい、下地 Ni めっき厚さを 0.2 μm としている。Sn 濃度 28 mass% にてピール強度は最大の 100 ± 15 N/m を示し、Ni めっき厚さ 1 μm の場合よりも 30% 以上の強度向上が認められた。

4. 結 言

本研究ではピッチ 1 mm 以下の微細な構造を形成した厚さ 53 μm 以下の SUS304 プレートに湿式電気めっきにより Ni, Au 及び Sn めっき層を積層して形成し、 N_2 ガス中で加熱溶融させることによりフラックスレスでの Au-Sn はんだ付を行い、接合条件及びめっき層からのアウトガスが接合強度に及ぼす影響について検討を加えた。その結果以下の知見が得られた。

(1) 接合時にめっき層から多量のガスが発生する。ガスの大部分は H_2O であり、Sn/Au めっき界面あるいは Au めっき内部に吸蔵されていると考えられる。

(2) 穴のあいていないプレート同士を接合した場合、アウトガスにより大きなボイドが形成され、ピール強度は 30 N/m 以下と低い。

(3) 接合温度 633 K, はんだ組成 28 mass% Sn-Au の場合のピール強度は、はんだめっき厚さ 6 μm で 100 ± 15 N/m, はんだめっき厚さ 13 μm では 270 ± 110 N/m を示す。

(4) 接合部に Ni めっきが残留するとピール強度が低下する。金属間化合物と Ni めっきとの接合強度が低いことが原因と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 門田敏樹, 早坂東亜, 吉原秀雄: Au系共晶合金を用いた薄膜溶融接合について, 電気通信研究所研究実用化報告, Vol. 25, No. 9 (1976), 1461-1472.
 - 2) C. Wright: The Effect of Solid-State Reactions upon Solder Lap Shear Strength, IEEE Trans Parts Hybrids Packag, Vol. 13, No. 3 (1977), 202-207.
 - 3) D.R. Olsen, H.M. Berg: Properties of die bond alloys relating to thermal fatigue, IEEE Trans Components Hybrids Manuf Technol, Vol. 2, No. 2 (1979), 257-263.
 - 4) G.S. Matijasevic, C.Y. Wang, C.C. Lee: Void Free Bonding of Large Silicon Dice Using Gold-Tin Alloys, IEEE Trans Components Hybrids Manuf Technol, Vol. 13, No. 4 (1990), 1128-1134.
 - 5) M. Nishiguchi, N. Goto, H. Nishizawa: Highly Reliable Au-Sn Eutectic Bonding with Background GaAs LSI Chips, IEEE Trans Components Hybrids Manuf Technol, Vol. 14, No. 3 (1991), 523-528.
 - 6) C.Y. Wang, C.C. Lee: A Bonding Technique for Thin GaAs Dice with Via Holes Using Gold-Tin Composites, IEEE Trans Components Hybrids Manuf Technol, Vol. 14, No. 4 (1991), 874-878.
 - 7) 竹本正, 佐藤了平: 高信頼度マイクロソルダリング技術, 工業調査会 (1991), 50.
 - 8) A. Katz et al.: Au-Sn/W and Au-Sn/Cr metallized chemical vapor deposited diamond heat sinks for InP laser device applications, J Appl Phys, Vol. 75, No. 1 (1994), 563-567.
 - 9) 町田一道: ボンディング, 日本金属学会会報, Vol. 28, No. 1 (1989), 70-75.
 - 10) 森郁夫, 久保哲也, 渥美幸一郎, 田窪知章: 金-すず接合部の変形とその抑制方法50 μm ピッチ ILB プロセス 1, Symp Microjoining Assem Technol Electron, Vol. 1 (1995), 27-32.
 - 11) 日本金属学会編: 「表面処理」新版材料編, 日本金属学会 (1961), 48.
 - 12) C.H. Lee et al.: Study of Ni as a barrier metal in AuSn soldering application for laser chip/submount assembly, J Appl Phys, Vol. 72, No. 8 (1992), 3808-3815.
 - 13) W. Pittroff et al.: Au-Sn solder bumps with tungsten silicide based barrier, Appl Phys Lett, Vol. 67, No. 16 (1995), 2367-2369.
 - 14) 日本金属学会編: 「金属データブック」改訂2版, 日本金属学会 (1984), 437.
- ~~~~~