



Title	金属化合物添加フラックスを用いたAu/Ni-P電極はんだ接合部の界面組織と接合強度評価
Author(s)	櫻井, 均
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/26186
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

金属化合物添加フラックスを用いたAu/Ni-P電極
はんだ接合部の界面組織と接合強度評価

櫻井 均

2013年7月

大阪大学大学院工学研究科
知能・機能創成工学専攻

目次

第一章 緒論

- 1.1 半導体パッケージの変遷
- 1.2 パッケージ基板電極のはんだ接合
 - 1.2.1 基板電極材質
 - 1.2.2 Ni系電極とはんだの界面反応
 - 1.2.3 無電解Ni-P系電極/はんだ接合に関する研究
- 1.3 本研究の目的

第二章 金属化合物添加フラックス

- 2.1 はじめに
- 2.2 金属化合物添加フラックスの作製
- 2.3 金属化合物添加フラックスの基礎物性

第三章 Cu化合物添加フラックスを使用したはんだ接合界面解析

- 3.1 はじめに
- 3.2 実験方法
- 3.3 結果と考察
- 3.4 まとめ

第四章 Cu化合物添加フラックスを使用したはんだ接合強度

- 4.1 はじめに
- 4.2 実験方法
- 4.3 結果と考察
- 4.4 まとめ

第五章 Zn 化合物添加フラックスを使用したはんだ接合界面解析

5.1 はじめに

5.2 実験方法

5.3 結果と考察

5.4 まとめ

第六章 Zn 化合物添加フラックスを使用したはんだ接合強度

6.1 はじめに

6.2 実験方法

6.3 結果と考察

6.4 まとめ

第七章 総括

参考文献

投稿論文および学会発表

謝辞

第一章

1.1 半導体パッケージの変遷

「マルチメディア」、「デジタル化」というキーワードに代表される現代の情報化社会において、ノートパソコン、タブレット型端末機器、スマートフォンなどの携帯可能な情報機器の多機能化、大容量化、高速処理化、高精細機能の発展は目覚ましい。これら諸機能の実現は、これら電子機器を構成する電子デバイスの発展によりもたらされ、その電子デバイスの性能を左右する半導体パッケージの技術開発がその進歩の駆動力になってきたといえる¹⁻⁸⁾。

図 1.1 にこれまでの半導体パッケージ形態の変遷を示す。このような半導体パッケージ形態の変化は、小面積に数多くのパッケージの搭載を可能とする新たな実装技術の進歩も助長している。1970年代は半導体パッケージ端子を回路基板へ挿入するという端子挿入実装技術（Through Hole Mounting Technology）を採用していたため、長いリード線を外部端子とする DIP（Dual In-line Package）や PGA（Pin Grid Array）が多く用いられていたが、1980年代に入ると電子機器の高性能化、薄型軽量化の要求に応えるために、半導体パッケージの多端子化や実装部品点数の増加が必要となり、新たに QFP（Quad Flat Package）、TSOP（Thin Small Outline Package）、SOJ（Small Outline J-lead Package）などが開発され、これらを回路基板の表面に接合する表面実装技術（Surface Mounting Technology）へと移行した。この表面実装技術への移行により、回路基板両面への半導体パッケージの実装が可能となり電子機器の高性能化に大きく貢献した。さらに1990年代に入ると、パソコンの低価格化やノートパソコン需要の拡大、また、デジタルビデオカメラやデジタルスチールカメラといった小型デジタル家電製品や携帯電話のような携帯情報端末の隆盛に応えるため、半導体パッケージのさらなる多端子化、薄型化が必要とされるようになった。

この要求を満たすためには、それまで主流であった QFP に代表されるようなパッケージ周辺に外部端子を設けるパッケージ形態では、パッケージサイズを保持したままの端子数の増加に限界が生じたため、半導体パッケージ設計に大幅な

変更をもたらし、外部端子をパッケージ裏面に格子状に配置する BGA (Ball Grid Array) という新たな半導体パッケージタイプが提案された。この場合、マザーボードへの 2 次実装における半導体パッケージの外部端子は従来のリード線に代わってはんだボールとなり、パッケージ基板裏面に配置された電極部にこれらはんだボールを接合することでパッケージ端子を形成することとなる。(図 1.2)

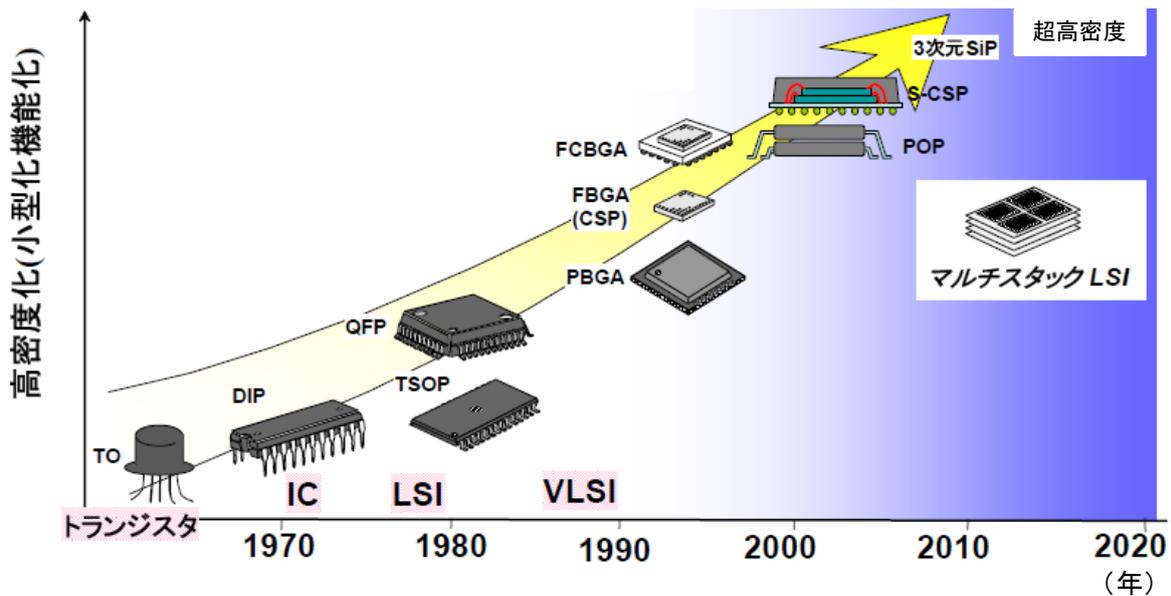


図1.1 半導体パッケージの種類とその変遷.

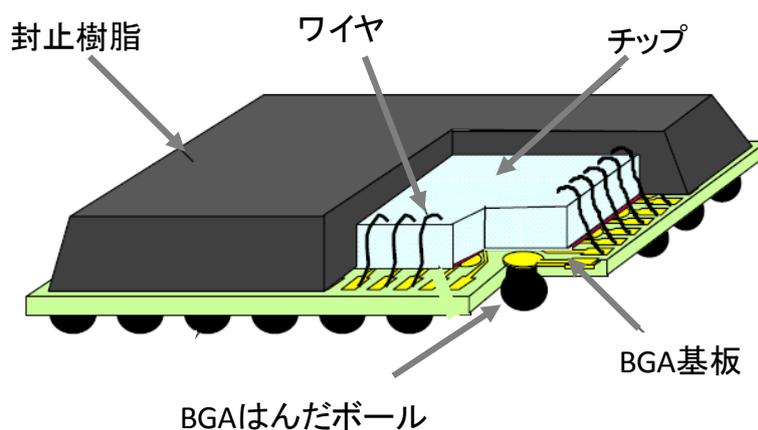


図1.2 BGAパッケージの構造例.

一方、はんだは Sn を主要金属とする合金種であり、比較的低温で簡便に金属部材間を接合できるため、様々な電子機器の組立において、電子部品と回路基板の電氣的接続用途に使用される接合材料である⁹⁻¹¹⁾。また、従来、はんだ付け可能な温度範囲やはんだ合金が有する各種特性などの面から、Sn-Pb 系合金はんだが主に用いられてきたが、Pb の有害性に関する指摘がクローズアップされて以来、はんだ合金組成は Pb を含まない Pb フリータイプへシフトしている¹²⁻¹⁸⁾。

また、BGA パッケージの出現はエレクトロニクス実装技術の大きな変革点となり、その後の電子機器の軽薄短小化、高性能化に大きく貢献し、BGA 設計をベースにパッケージサイズをチップに近いサイズまでダウンサイズ化した CSP (Chip Scale Package) や薄型ファインピッチ化した FBGA (Fine-pitch Ball Grid Array)、 μ BGA (micro Ball Grid Array) など様々な BGA パッケージファミリーが開発された。さらに 2000 年代に入り、例えば携帯電話には通常の通話機能以外にインターネット接続、画像撮影、電子マネー、テレビ視聴などより多くの機能を搭載することが要求され、それまでの 2 次元実装に加えて複数個のチップを 3 次元に積層することで小面積高性能化を可能とした SiP (System in Package) や PoP (Package on Package) などのマルチチップモジュール形態が考案された。現在では、これら半導体パッケージが携帯情報電子端末を代表とする数多くのデジタル電子機器に採用され、電子機器の目覚ましい進歩をもたらしている。そして、今後はさらに、光、無線、電磁波などの機能を複合した実装形態へ発展する可能性も提唱されている。

このような背景のもと、現在、QFP が使用されている半導体パッケージも、今後は 1 端子当たりのコストメリットの大きい BGA ファミリーに置き換えられ、主流の形態になると考えられている (図 1.3)¹⁹⁾。従って、半導体産業において BGA パッケージのさらなる高性能、大容量化は命題であり、その多端子化、薄型化への要求はますます加速する見込みである。

表 1.1, 1.2 は 2011 年に電子情報技術産業協会が発表した主に高性能電子機器用途に利用される各 BGA パッケージ (P-BGA/C-BGA, FBGA) に求める性能ロードマップである¹⁹⁾。これによると、2020 年頃には端子数が多いパッケージタイプで最大 5,000 ピンを超え、また、FBGA に至っては最小端子ピッチが 0.25mm までファイ

ンピッチ化すると考えられており、微細回路配線技術や微少はんだボール製造技術の革新が必要となる。さらに、これらの技術トレンドは、回路基板とはんだボールのさらなる微細接合化を意味するため、微細はんだ接合技術の確立は最先端パッケージの実現に欠かすことのできない要素技術と言える。特に、これら半導体パッケージの多くは携帯機器へ適用されることから、はんだ接合部の耐衝撃性能などが重要視され、これまで以上に接合面積がダウンサイジングされる条件下でも、高信頼性を確保できるはんだ接合技術の開発は関心の高い研究課題のひとつとなっている。

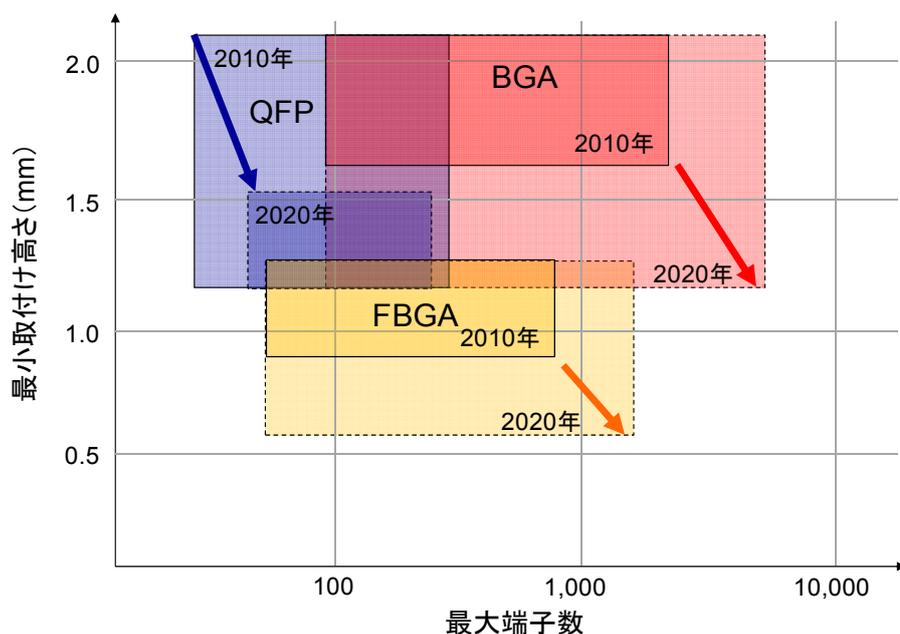


図1.3 各種半導体パッケージの技術動向¹⁹⁾。

表1.1 P-BGA/C-BGAパッケージの性能ロードマップ¹⁹⁾。

項目	2010年	2012年	2014年	2016年	2018年	2020年
最大端子数(信号+電源/GND)	4,200	4,600	5,000	5,000	5,100	5,100
最大信号端子数	2,100	2,300	2,500	2,700	2,900	2,900
最小端子ピッチ(mm)	1.00	0.80	0.80	0.80	0.65	0.65
最小取付け高さ(mm)	1.7	1.4	1.4	1.4	1.2	1.2

表1.2 FBGAパッケージの性能ロードマップ¹⁹⁾。

項目	2010年	2012年	2014年	2016年	2018年	2020年
最大端子数(信号+電源/GND)	900	1000	1100	1200	1300	1400
最大信号端子数	630	700	770	840	910	980
最小端子ピッチ(mm)	0.40	0.30	0.30	0.30	0.25	0.25
最小取付け高さ(mm)	0.65	0.65	0.5	0.5	0.5	0.5

1.2 パッケージ基板電極のはんだ接合

1.2.1 基板電極材質

マザーボードなどの回路基板の電極部の材質は、製造コストの面から一般的にCuが使用される。また、CuはSn-PbやSn-Ag-CuなどのSn系はんだ合金との間で界面反応が進行し、金属間化合物の生成を伴う金属結合を形成できることもその選択の理由である。通常、SnとCuは250°C程度の一般的なはんだ付け加熱条件下でCu-Sn化合物を生成することが知られている。図1.4にSn-3Ag-0.5CuとCu電極の接合界面の観察例を示す²⁰⁾。ここで、Cu₃Sn層は1μm以下の非常に薄い層であるに対して、Cu₆Sn₅は厚く成長し、はんだ側に多数の突起を形成する。金属間化合物は硬く脆い性質を有するために、Cu₆Sn₅のような半島状の金属間化合物が多く形成された接合界面に応力がかかった場合、クラックなどの接合破断が生じる原因になりやすいと考えられる。また、はんだ接合後の熱履歴中もSnとCuの拡散が進行するため、Cu-Sn金属間化合物はさらに成長する。

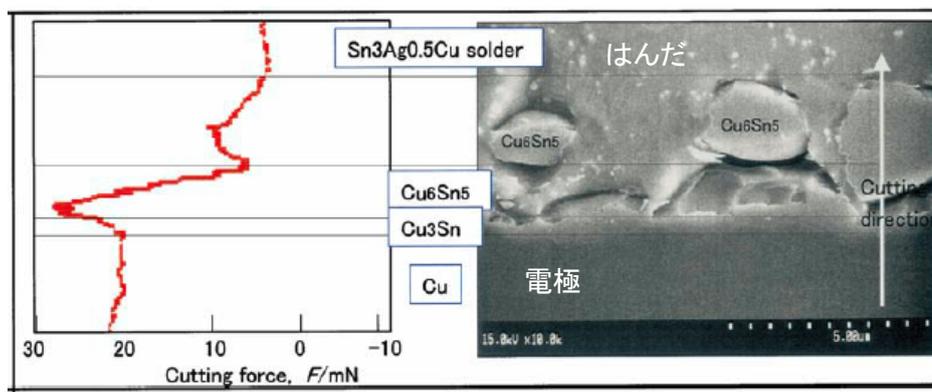


図1.4 Sn-Ag-CuとCu電極の接合界面観察例²⁰⁾。

現在では、環境配慮への意識の高まりから、電子機器に使用するはんだ合金組成も従来のSn-Pbに代わりPbフリーはんだが多用されるようになっている(表1.3)²¹⁻²³⁾。熱的特性や機械特性の観点から、いくつかあるPbフリーはんだ組成の中でもSn-Ag(-Cu)系はんだ合金がその主流となっている(図1.5)²⁴⁾。このよう

な Pb フリーはんだ合金を用いた実装では、Sn-Pb はんだに比べて、はんだ中の Sn 重量比率も高く、またははんだ付け作業時のリフロー温度も高温側にシフトしているため、接合界面反応や金属間化合物層の成長などがより加速される条件下にあると言える²⁵⁾。さらに、これら Cu と Sn の界面反応および Cu-Sn 化合物形成に起因するはんだ接合部の信頼性への懸念は、はんだ接合面積が小さい場合により大きく影響を及ぼすため、BGA 基板などの微細電極部への Cu の適用には十分な考慮が必要となる。

表1.3 Pbフリーはんだ組成例.

合金系	合金組成 (wt.%)	融点 (°C)
純Sn	Sn	232
Sn-Ag-Cu, Sn-Ag系	Sn-(3.0~4.0)Ag-(0.5~1.0)Cu	217~
	Sn-(3.0~4.0)Ag	221~
Sn-Cu系	Sn-0.7Cu-(0~1)Ag	227~
Sn-Bi系	Sn-58Bi-(0~1)Ag	139~
Sn-In系	Sn-52In	118
Sn-Ag-In系	Sn-3.5Ag-(4~8)In-0.5Bi	206~
Sn-Zn系	Sn-9Zn	199
	Sn-8Zn-3Bi	190
Sn-Sb系	Sn-5Sb	190

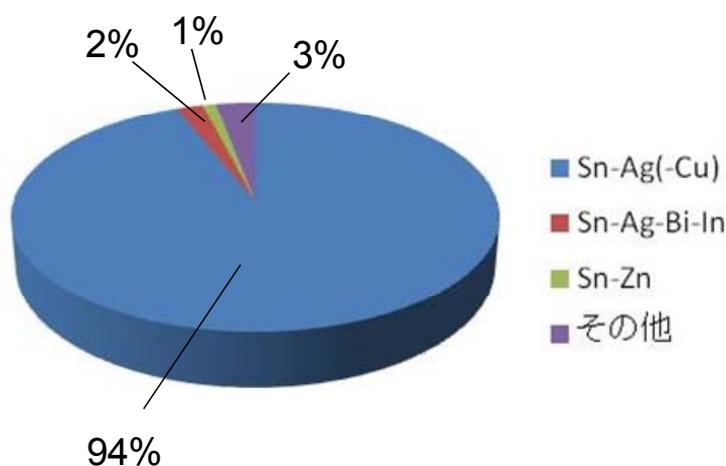


図1.5 日本におけるPbフリーはんだの選択組成 (リフロー用)²⁴⁾.

また、Cu は比較的酸化をしやすい金属であるため、通常その表面は Cu の酸化膜で被覆されている。従って、Cu 電極基板のはんだ付けでは、基板前処理として酸溶液を用いたエッチング処理により酸化銅を分解除去し、清浄な Cu 表面を確保することが良好なはんだ付けを得るために必要となる。しかしながら、微小化が進む BGA 基板電極においては、酸エッチング処理も容易ではなく、さらにはんだ接合部の腐食に繋がるエッチング処理後の酸の残存にも十分に配慮しなければならない。

そこで、Cu-Sn 金属間化合物形成による接合信頼性への懸念や基板前処理工程の煩雑さから、現在では BGA 基板には Cu の代わりに Ni 系電極を用いることが多くなっている。

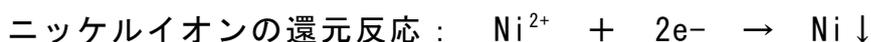
1.2.2 Ni系電極とはんだの界面反応

多くの BGA 基板電極部は、下地配線 Cu 層の上に Ni 層を設け、さらにその上に Au 層を形成した断面構造をとる。この Ni 層の存在により、下地 Cu のはんだ中への拡散が防止される。ここで通常、基板電極の Ni 層形成にはめっき法が用いられる。表 1.4 に電解めっき法と無電解めっき法の特徴を示す²⁶⁾。

表1.4 電気めっきと無電解めっきの比較²⁶⁾。

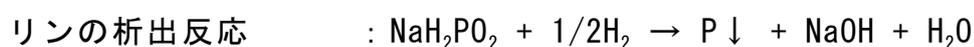
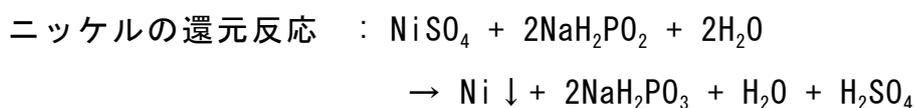
項目	電解めっき	無電解めっき
めっき反応の駆動力	電気力	化学力
めっき液の組成	比較的単純	複雑
pHの影響	比較的小	大
めっき速度	電流で調節	pH, 温度に依存
めっき被膜の結晶性	細粒	微粒
膜厚の均一性	不均一	均一
浴管理	容易	厳密
素地	導体	導体, 不導体
めっきコスト	低い	高い

電解 Ni めっき法は、Ni イオンを含む溶液中で外部電流による電子の供給によって Ni イオンを電氣的に還元する手法で、回路基板に設けた Cu 配線上に Ni の単一金属層を形成する。



さらに、Ni 層上に、酸化防止およびはんだぬれ性向上を目的に、置換めっき法により、0.05~0.1 μm 程度のごく薄い Au 層を設ける（フラッシュ Au めっき）。このようにして得られる Au/Ni 電極へはんだ付け（Sn-Pb あるいは Sn-Ag）を行った場合、Au は瞬時に Sn 中へ拡散し Au-Sn 化合物を形成するため、結果として Ni と Sn の間で界面反応が進行し、接合界面のはんだ側に Ni_3Sn_4 、Ni めっき側に Ni_3Sn_2 といった Ni-Sn 金属間化合物を形成する。これら Ni-Sn 金属間化合物も硬く脆い性質を持つが、Sn 中への Ni の拡散速度は Cu が Sn 中へ拡散する速度よりも小さいため²⁷⁾、Cu 電極の場合に比べて Ni 電極では金属間化合物の生成は軽減されることが考えられる。しかしながら、電解めっき法による Ni 電極形成のためには、上述の通りめっき用の給電配線を回路基板内に設ける必要があるため、配線パターンに制限が生じ、BGA 基板のような高密度配線への適用が難しい場合がある。また、給電配線の存在は、信号の反射やノイズの発生による半導体装置（チップ）の電気的特性の低下を引き起こす懸念がある。

そこで、高性能半導体パッケージ用の BGA 基板の Ni 電極形成には、給電配線が不要な無電解 Ni めっき法を適用することが一般的となっている。無電解めっき法では、電解めっき法とは異なり、通電による電子供給ではなく、めっき液に含まれる還元剤の酸化反応によって放出される電子により、金属イオンを金属に還元するメカニズムをとる。無電解 Ni めっきに用いられる還元剤には、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジンなどがあるが、回路基板の電極形成用には、一般にめっき液のコスト、安定性、生産性などの観点から次亜リン酸ナトリウムが使用される。次亜リン酸ナトリウム (NaH_2PO_2) を用いた Ni めっき形成の反応機構は、次の通りである。



この反応系では、上記メカニズムに示すように、Ni の還元析出とともに次亜リン酸塩由来の P も同時に析出することになる。従って、本手法により得られる Ni めっき層は、Ni-P 合金となる。なお、基板電極形成プロセスの最終段階は電解 Ni めっきの場合と同様に、Ni-P 層上に置換 Au めっき層を施す。ここで、Ni-P めっきは、表 1.5 に示す通り P 含有率のレベルによって、低リン、中リン、高リンの 3 種類に分類される²⁷⁾。BGA 基板に用いられる Ni-P 層は中リンタイプ (P:5~10wt%) が一般的である。理由としては、1) P 濃度が低い場合 (低リンタイプ/P:1~4wt%) は、耐食性が劣るために無電解 Ni-P めっき後の置換 Au めっきの際などに Ni が腐食され、最終的にはんだぬれ性が悪化する可能性があり、2) P 濃度が高い場合 (高リンタイプ/P:11~13wt%) は、はんだとの接合界面で P の濃縮層の形成が大きくなり、接合強度に悪影響をもたらす可能性があるためである。また、Au/Ni-P 電極へのはんだ付け (Sn-Pb あるいは Sn-Ag) においては、Au/Ni 電極の場合のように、はんだ側には Ni_3Sn_4 が形成されるが、Ni-P 層側の界面構造は複雑となる。

表1.5 無電解Ni-Pタイプ²⁷⁾。

項目	タイプ		
	低リン	中リン	高リン
リン含有率(%)	1~4	5~10	11~13
結晶構造	結晶質	結晶質~非晶質	非晶質
硬度(Hv)	700	550	500
耐酸性	劣る	普通	良好
耐アルカリ性	良好	普通	普通
耐食性	やや劣る	普通	普通
はんだ付け性	やや良好	普通	普通
pHによる浴種	5~8	4~5	4~5
浴安定性	やや劣る	普通	良好
浴寿命	3~5	5~10	3~4

図 1.6 に Ni-P めっき層と Sn 合金の接合界面モデルを示す²⁸⁾。ここで、Ni-P 層側の界面構造は、加熱温度、時間、リン濃度などに影響を受けるため形成される化合物の種類や組合せなどは一律でない。しかし、接合界面近傍にリン濃度の高い層 (P リッチ層) が形成されることが明かとなっている。この P リッチ層は、脆弱であり、また P リッチ層内や隣接層との界面にボイド (亀裂) が存在する場合

も観察されており²⁹⁻³⁰⁾、このような性質を有するPリッチ層が接合界面に形成されることは、接合強度の信頼性に悪影響を及ぼす要因のひとつと考えられる(図1.7)。

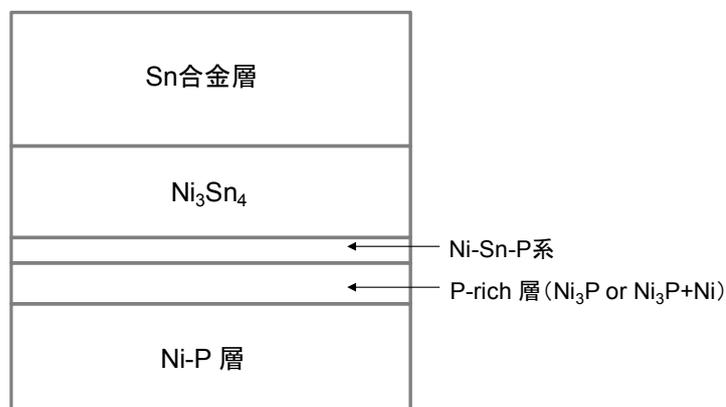


図1.6 Ni-PめっきとSn合金界面モデル²⁸⁾。

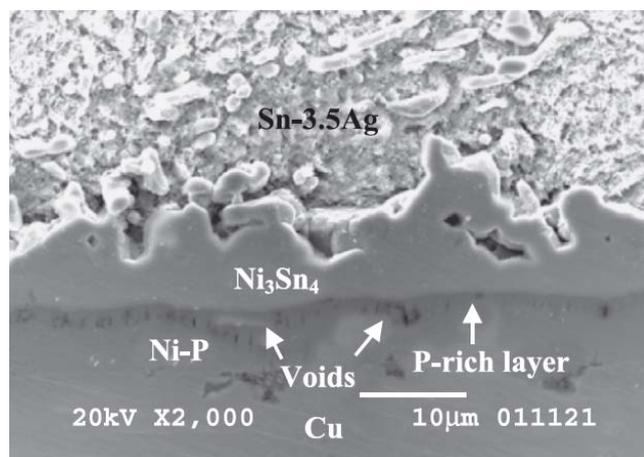


図1.7 Ni-P/Au電極とSn-Agはんだの接合界面³⁰⁾。

このPリッチ層の形成は、NiのみSn中へ拡散するためにPがNi-P層に取り残される現象に起因している。よって、Sn中へのNi拡散を抑制することは、Pリッチ層の生成を低減することに繋がると言える。また、Ni拡散が軽減すれば、接合界面での硬脆い金属間化合物層の成長も減少すると考えられるため、この点においてもNi拡散の抑制が、Ni-P電極のはんだ接合において、その接合信頼性を向上

するための有効な対策になると言える。

1.2.3 無電解 Ni-P 系電極/はんだ接合に関する研究

無電解 Ni-P 系電極/はんだ接合強度の改善策として、主にはんだ中への Ni 拡散の抑制などを狙って、これまで

- 1) 電極材質からの検討
- 2) はんだ合金組成面からの検討

が行われている。

1) 電極材質からの検討については、例えば Ni-P 層と Au 層の間に Ni のはんだ中への拡散を防止するバリア層の役割として、Pd 層を加えた Au/Pd/Ni-P 電極が提案されている³¹⁻³⁴⁾。しかしながら、この場合は電極形成プロセスが煩雑となり、基板製造の作業性、コストアップなどの問題点が生じる。また、同じく Ni 拡散低減を目的とした別の方法として、Ni-P 層上にめっき法により、ごく薄い Cu 層を形成した電極タイプも研究されている^{35,36)}。但し、Cu の酸化しやすい性質から、この電極を適用するためには、酸化防止目的のために薄膜 Cu 層の表面をプリフラックス (OSP : Organic Solderability Preservatives) 処理する必要がある。このため、電極形成プロセス数が増え、基板製造工程がさらに複雑になる問題がある。このような、追加金属層を設ける方法以外の対策としては、ひとつは Ni-P めっき層上の Au めっき層形成を置換 Au めっきから電解 Au めっきに変更する手法がある^{33,34)}。これは、置換 Au めっき法で生じる Ni 表面の酸化を防止する考えに基づいたはんだ接合強度改善対策ではあるが、前述したとおり電解めっき法は、微細配線パターン設計への制約が生じるために、BGA 基板への適用は困難であると言える。別の方法としては、Ni-P 層をリン濃度の異なる 2 層 (P=3~5wt.% と P=6~9wt%) で構成した Au/Ni-P 電極も提案されているが、無電解 Ni-P めっき法のめっき液管理は容易ではないため、この手法を実際の基板製造工程に反映させることは困難であると推測される。また、このような複雑な無電解 Ni めっき工程では、無電解 Au/Ni-P 系電極へのはんだ付けにおけるブラックパッド現象^{28,37-41)}の要因のひとつ

つである Ni-P めっき層の Ni 腐食の可能性を高めることも考えられる。

2) はんだ合金組成に関する検討の代表的な例としては、Sn-Ag-Cu 合金や Sn-Cu 合金といった Cu を含有するはんだが挙げられる。Ni 系電極へ Cu 含有はんだを接合した場合は、はんだ中の Cu が Sn と Ni の界面反応に関与して、接合界面に Sn-Ni-Cu 化合物を生成する⁴²⁻⁴⁷⁾。さらに、使用するはんだ中の Cu の含有量によってこれら Sn-Ni-Cu 化合物の種類も異なる(表 1.6)。これら一連の Cu 含有はんだの Ni 系電極との接合界面の結果は、Cu を含まないはんだを使用した場合の Ni の Sn 中への拡散メカニズムとは異なる界面反応が進行していると言え、さらにはんだ中の Cu 濃度も Sn, Ni, Cu 元素間の反応経路に影響を及ぼしていることを示している。

また、Cu と同様に Sn-Zn や Sn-Ag-Zn 合金などの組成の異なる Zn 含有はんだと Au/Ni 系電極の接合において、Au-Zn や Ni-Zn-Sn 系などの Zn を含む金属間化合物が接合界面に形成される⁴⁸⁾。これは Zn が Sn や電極材質 (Ni および Au) との界面反応に関与した結果であり、Zn の濃度も界面反応メカニズムに影響を与えることを示唆している。このような第 3 金属元素の存在によって、Sn と Ni の 2 元素間の反応から形成される接合部とは異なる界面組織が得られる現象は、第 3 金属元素の選択や濃度を調整することで、Ni-P 電極における Ni のはんだ中への拡散を制御し、信頼性の高い接合界面を与える有効な手段になりうる可能性が考えられる。しかしながら、上記の例では第 3 金属元素のはんだ中の含有率が低い場合 (1wt.% 以下) も多く、これらの金属を微量添加した BGA ボールを正確に製造することが必要となる。さらに、界面反応および得られる金属間化合物の種類や成長は、はんだ付け時のリフロー温度や時間に左右されるため、所望の界面組織、界面状態を得るためには、リフロー条件を十分にコントロールすることが求められ、はんだ付けプロセス条件に制約をもたらすとも言える。

従って、本項で取り挙げた 1) 電極材質からの検討、2) はんだ合金組成面からの検討は、いずれも量産製造への適用性の面での懸念点が存在し、無電解 Ni-P 電極基板へのはんだボール接合信頼性向上の対策として最善とは言い難い。

表1. 6 Sn-Ag (-Cu) およびSn-CuはんだとNi系電極の界面金属間化合物例.

Cu (wt.%)	Ag (wt.%)	Sn (wt.%)	Surface Finish*	Interfacial IMCs**	参考文献
0.0	3.5	Balance	Au/Ni(P)	Ni ₃ Sn ₄	42)
0.2	3.5	Balance	Ni(P)	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	43)
	3.9	Balance	Ni	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	44), 45)
0.4	3.9	Balance	Ni	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄ , (Cu,Ni) ₆ Sn ₅	44)
	0.0	Balance	Au/Ni(P)	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄ , (Cu,Ni) ₆ Sn ₅	46)
0.5	3.5	Balance	Ni(P)	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄ , (Cu,Ni) ₆ Sn ₅	43)
	3.9	Balance	Ni	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄ , (Cu,Ni) ₆ Sn ₅	44)
0.6	3.9	Balance	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	44), 45)
0.7	3.5	Balance	Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	43)
	0.0	Balance	Au/Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	47)
0.8	3.9	Balance	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	44)
1.0	3.5	Balance	Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	43)

* めっき厚, リフロー条件などは異なる

** Intermetallic Compounds(金属間化合物)

1.3 本研究の目的

これらの背景のもと本研究では、回路基板電極への BGA はんだボール接合に使用するフラックスに着目し、はんだ/Ni-P 電極間の界面反応をコントロールする特性を付与したフラックスの開発を目指した。このようなフラックス性能面からの研究はこれまでほとんど実施例もなく、Au/Ni-P 電極のはんだ接合強度問題に対して、実装工程への適用が比較的容易な改善策となる可能性があり、非常に興味深い研究と言える。

表 1.7 に一般的なフラックスの構成成分を示すが、フラックスの主な働きは、はんだ表面の金属酸化物を分解除去し、電極面へのはんだぬれ性を確保することである⁴⁹⁾。

表1.7 一般的なフラックスの構成成分とその役割⁴⁹⁾。

成分	役割
ロジン類 など	<ul style="list-style-type: none"> ・実装時の部品仮固定(粘接着機能) ・金属酸化物の分解除去 ・加熱リフロー中のはんだ表面の再酸化防止
有機酸 アミンハロゲン化水素酸塩 など	<ul style="list-style-type: none"> ・金属酸化物の分解除去促進
溶剤	<ul style="list-style-type: none"> ・粘度調整
ワックス類	<ul style="list-style-type: none"> ・チキソ性調整

本研究で検討したフラックスは、表 1.7 の従来成分に加えて金属化合物（有機酸 Cu(II)化合物、または有機酸 Zn(II)化合物）を含む。Cu や Zn の金属成分をフラックスに添加することで、はんだ接合時にこれら金属種が接合界面付近に存在し、加熱処理により原子レベルで金属種を析出し、これらがはんだと Ni-P 電極間の界面反応に介入して、Ni の拡散や接合界面の金属間化合物の生成に影響を及ぼすと考えた。



さらに、前項で述べたはんだ組成面からの研究結果と同様に、本研究においても各金属種の濃度の違いによって得られる界面組織が異なる可能性が期待できる。そこで、フラックスへの金属化合物の添加量と接合界面組織および接合強度の関係を把握することも重要である。なお、金属種として Cu および Zn を選択した理由は、界面反応への介入の可能性に加え、資源保有量に問題が無く、比較的安価に入手可能であることと、最終的にはんだ接合部に含有されても有毒ではない点に基づく。

本論文の構成は以下の通りである。第二章では、有機酸 Cu(II) 添加型フラックスと有機酸 Zn(II) 添加型フラックスの調製方法と各フラックスの基本特性について検討する。第三章では、有機酸 Cu(II) 添加型フラックスを使用した Sn-Ag はんだと Au/Ni-P 電極の接合界面の組織観察と生成メカニズムについて Cu 濃度との関係を含めて検証する。また、得られた接合面の 150°C 加熱条件下で時効処理した際の界面組織変化についても確認する。第四章では、第三章で得られた接合部材の接合強度を測定し、その傾向を Cu 濃度および界面組織の違いから考察する。第五章では、有機酸 Zn(II) 添加型フラックスを使用した Sn-Ag はんだと Au/Ni-P 電極の接合界面組織の観察と生成メカニズムについて確認する。また、Cu の場合と同様に、150°C 加熱条件下での時効処理の接合界面組織への影響も併せて評価を行う。第六章では、第五章で得られた接合部材の接合強度を調べ、Zn 濃度と強度の関係を検証し、接合界面の組織からその結果を考察する。

第二章 金属化合物添加フラックス

2.1 はじめに

本研究では、フラックスに添加する金属化合物として、ステアリン酸 Cu(II)，およびステアリン酸 Zn(II)を選んだ。これらステアリン酸金属塩は、市販されており、Cu や Zn といった金属資源は埋蔵量も豊富であることから安定して入手が可能であると考えられる⁵⁰⁾。

また、回路基板への BGA はんだボール接合工程において、接合部材へのフラックスの供給方法としては、スクリーン印刷法，ディスペンサ塗布法，ピン転写法などがあるが，本研究の試験では BGA はんだボールの搭載が簡便なスクリーン印刷法を採用することにした（図 2.1）。

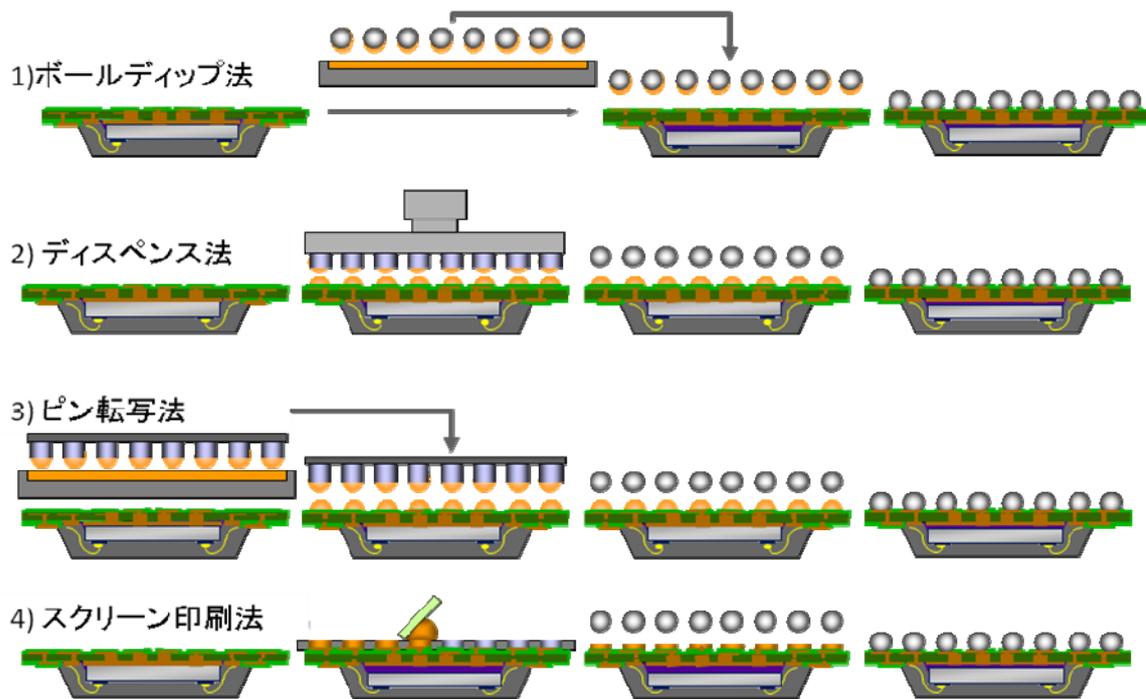


図2.1 BGAボール実装のフラックス供給方式.

2.2 金属化合物添加フラックスの作製

各フラックス処方を表 2.1, 各原料の化学式あるいは構造式を表 2.2 にそれぞれ示す。フラックス中の樹脂類（ロジン，変性ロジン）は，はんだボール接合時に接合部を覆い，雰囲気中の酸素とはんだ金属の反応によるはんだ表面の再酸化を防止する役割を果たすとともに，粘着層として BGA ボール搭載時の仮止めや，はんだボール表面の酸化物を除去し，清浄なはんだ金属表面を確保する働きを担う⁴⁹⁾。さらに，より効果的にはんだ表面の酸化物分解除去反応が進行するようにカルボン酸類を活性剤としてフラックスに添加した。また，溶剤（ヘキシルカルビトール）とチキソ剤（カスターワックス）を加えて，スクリーン印刷が可能な粘度とチキソ性を調整した。有機酸金属塩については，ステアリン酸 Cu(II)，あるいは，ステアリン酸 Zn(II) を使用することとし，各金属の濃度の違いによる界面組織への影響を探るために，表 2.1 中に示すとおり各 2 水準の添加量を検討した。また，これら有機酸金属塩添加型フラックスのはんだ接合への効果を検証するために，有機酸金属塩を含まないフラックス（C-0，Z-0：リファレンス）も同一のロジン，活性剤，溶剤，チキソ剤を用いて調製した。なお，C-0 と Z-0 は同一処方である。

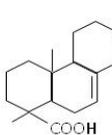
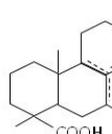
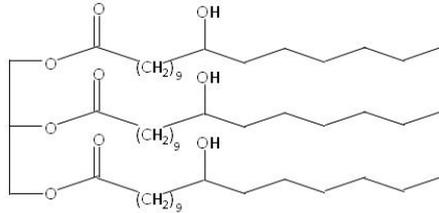
表2.1 フラックス処方一覧。

フラックス名	リファレンス	有機酸Cu塩添加型	
	C-0	C-20	C-40
ロジン	49.7	39.7	29.7
変性ロジン	14.0	9.0	4.0
カルボン酸	2.3	2.3	2.3
ヘキシルカルビトール	31.0	27.5	24.0
カスターワックス	3.0	1.5	0.0
ステアリン酸Cu(II)	0.0	20.0	40.0

フラックス名	リファレンス	有機酸Zn塩添加型	
	Z-0	Z-20	Z-40
ロジン	49.7	39.7	29.7
変性ロジン	14.0	9.0	4.0
カルボン酸	2.3	2.3	2.3
ヘキシルカルビトール	31.0	27.5	24.0
カスターワックス	3.0	1.5	0.0
ステアリン酸Zn(II)	0.0	20.0	40.0

(単位:wt%)

表2.2 フラックス原料の化学式，構造式。

原料名	化学式，構造式
ロジン	 アビエチン酸 90 wt.% +  ネオアビエチン酸 10 wt.%
変性ロジン	 水添ロジン 50 wt.% +  ホルミル化ロジン 50 wt.%
カルボン酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ + $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ジカルボン酸 50 wt.% モノカルボン酸 50 wt.%
カスターワックス	
ヘキシルカルビトール	H_{13}C_6 — O — CH ₂ — CH ₂ — O — CH ₂ — CH ₂ — OH
ステアリン酸金属塩	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Cu}$ or $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Zn}$ ステアリン酸Cu(II) ステアリン酸Zn(II)

フラックスの作製手順は以下の通りである。

- (1) 室温下で 100ml の 4 つ口フラスコに表 2.1 に記載のロジン種、カルボン酸、溶剤、チキソ剤を所定量仕込んだ。
 - (2) 図 2.2 に示す通り原料を仕込んだ 4 つ口フラスコに冷却管、攪拌羽根、温度計、窒素導入管を組み合わせ，マントルヒーター内にセットした。
 - (3) 窒素雰囲気下でマントルヒーターを用いて加熱を開始し、約 20 分後に 90℃ に達した時点で攪拌を始め、さらに 5 分間昇温を続け、ピーク温度 120℃まで加熱した。
 - (4) 120℃に保持した状態でさらに約 10 分間攪拌を続け，フラスコ内の原料がすべて熔融していることを確認した後，冷却を開始した。
 - (5) 冷却開始後，約 20 分で 80℃に達した時点でフラスコからフラックスを取り出し，さらに静置した状態で室温程度まで自然冷却を継続した。
- なお，フラックスの保存条件は冷蔵（0～10℃）とした。

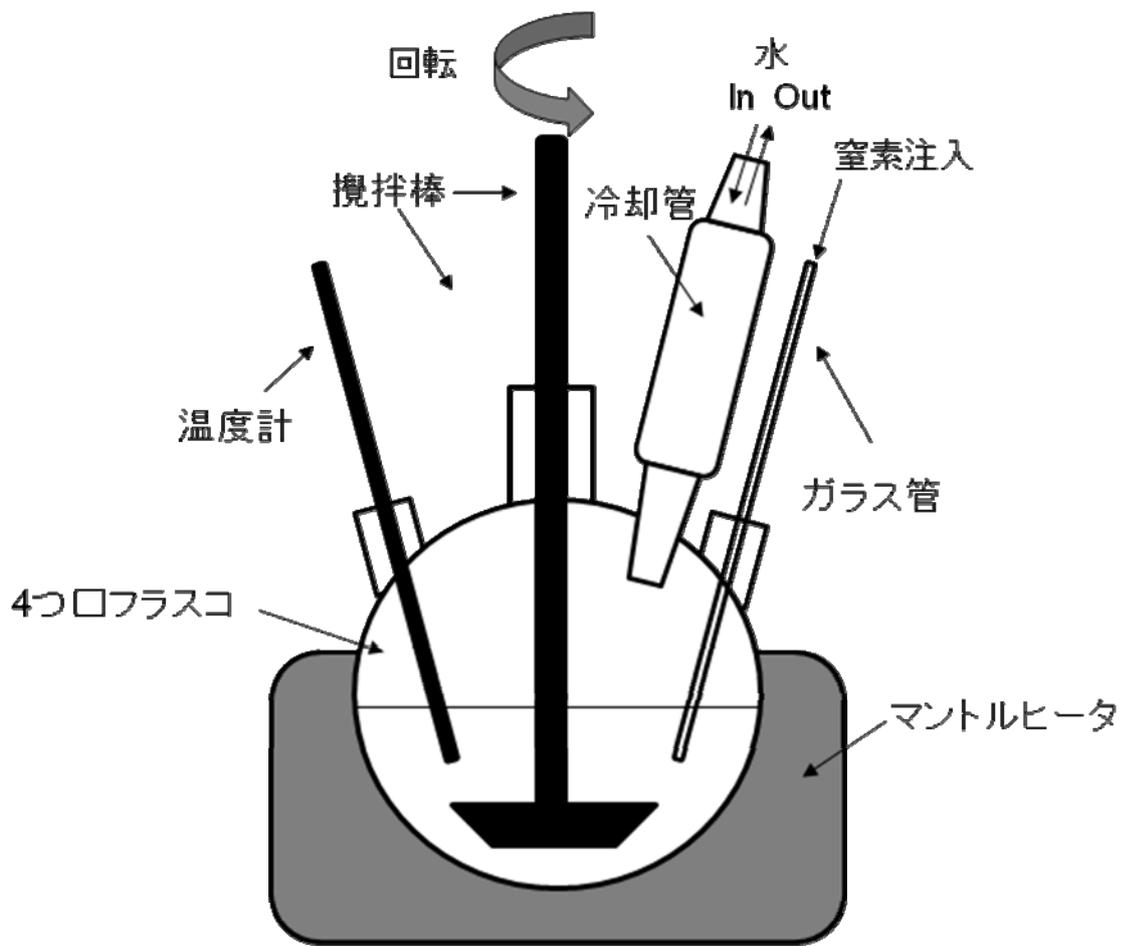


図2.2 フラックス作製装置(概略図).

2.3 金属化合物添加フラックスの基礎物性

2.2 で作製した各フラックスの基礎特性を把握するために、1) 粘度、2) 粘着性（タッキング力）、3) 水溶液比抵抗、4) はんだぬれ広がりを測定した。

各評価方法、測定条件を以下に示す。

1) 粘度

フラックス 0.4g をサンプル皿に入れ、E 型粘度計を用いて温度 25℃、回転数 10rpm の粘度を測定した。

2) 粘着性（タッキング力）

- ①温度 25℃、湿度 50RH%の作業条件下でフラックスをメタルマスク（厚み：0.2mm、開口径：6.5mm）を用いてガラス板上に印刷した。
- ②ガラス基板上のフラックス中に直径 5.1mm のステンレス製の円柱型プローブを 2mm/sec. の速度で押し込み、50gf で加圧した。
- ③加圧後、0.2 秒以内に 10mm/sec. で同プローブを引き上げ、その際にかかる最大荷重を測定した。
- ④各フラックスについて同測定を 5 回実施し、その平均値を各フラックスの粘着性（タッキング力）とした。

3) 水溶液比抵抗

- ①フラックス 0.100g を清浄な 100ml ビーカーに測りとり、さらに精製水を 50ml 加えた。
- ②ビーカー上部を時計皿で蓋をした状態でホットプレート上で加熱を行い、60 秒間沸騰させた後、ビーカーを 20℃に保持した水槽中に浸漬し、測定サンプルを冷却した。
- ③熱平衡に達した後、この温度で抽出水の比抵抗を測定した。
- ④各フラックスについて同測定を 3 回実施し、その平均値を各フラックスの水溶液比抵抗とした。

4) はんだぬれ広がり

- ①外形寸法が□50mm×50mm（厚み：約 0.5mm）の Cu 板の表面をアルコールで清浄化した。次に塩酸 3%，硝酸 5%，エタノール 92%から構成されるエッチング溶液に Cu 板を 30 秒間浸漬した後，水洗によりエッチング溶液を洗い流し，室温下で充分乾燥させた。
- ②メタルマスク（厚み 100μm，開口径 2mm）を用いてフラックスを Cu 板上にスクリーン印刷した後，続いて測長済みの直径約 1.5mm の Sn-3.5Ag 組成はんだボールを印刷されたフラックス上に搭載した。
- ③②で準備した試験片を約 240℃に設定したホットプレート上に乗せて加熱し，Cu 板上のはんだが完全に溶融した状態で 30sec. 間加熱を保持した。その後，試験片をホットプレート上から，水平に保ちながら取り除き，室温になるまで自然冷却した。最後に，フラックス残さをアルコールで除去した。
- ④③で得られたはんだ付き Cu 板のはんだ層トップと Cu 板表面間の距離（H）を測定顕微鏡（OLYMPUS STM）を用いて測定した。測定値（H）を下記の計算式（A）に代入して，はんだ広がり率を算出した。各フラックスについて，同測定，計算を 5 回実施し，その平均値をはんだ広がり率とした。
- ⑤Cu 板表層を Ni（5μm 厚）/Au（0.05μm 厚）めっきした Ni-Au 板についても上記②～④の操作を実施して，各フラックスの平均はんだぬれ広がり率を求めた。

$$S_R = \{(D-H)/D\} \times 100 \text{ ----- (A)}$$

S_R ： はんだ広がり率（%）

H： はんだトップ/Cu 板表面間の距離（mm）

D： 試験に用いたはんだボールの直径（mm）

各フラックスについて得られた物性値を表 2.3 に示す.

表2.3 各フラックスの特性値.

フラックス		C-0 (or Z-0)	C-20	C-40	Z-20	Z-40
粘度 (PaS)		58	69	85	68	89
粘着性 (gf)		159	155	163	163	160
水溶液比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		1.0×10^5	1.0×10^5	1.1×10^5	1.1×10^5	1.0×10^5
ぬれ広がり率 (%)	Cu	76.1	75.7	76.1	74.2	72.3
	Ni-Au	82.3	81.9	81.8	77.3	77.5

いずれのフラックス系においても、有機酸金属塩の含有量増加に伴い、溶剤成分の含有量が低下することで、粘度値の増加が見られた。また、粘着性や水溶液比抵抗に関しては、全てのフラックスで同レベルの値となっており、有機酸金属塩の添加は、これら特性値には影響を及ぼさないことがわかった。ぬれ広がり率は、ステアリン酸 Cu 添加型フラックスは、リファレンスフラックスと同等レベルの値が得られたが、ステアリン酸 Zn 添加型フラックスはそれらよりも低い傾向を示した。Sn-Zn 系はんだで生じるはんだぬれ性の低下は、活性の高い Zn が安定な酸化膜を形成することに原因があると考えられており、ステアリン酸 Zn 添加型フラックスのぬれ性低下の傾向もこの Zn の性質に起因した結果と推察する^{51, 52)}。

2.4 まとめ

本章では Cu あるいは Zn の有機酸金属塩化合物を添加したフラックスの調製と各フラックスの基礎物性を評価した。結果を以下にまとめる。

1. 各金属塩とも長鎖の有機酸ユニットの存在により，他フラックス原料との相溶性を確保し，一様なペースト状のフラックス形態となった。
2. 粘度は有機酸金属塩添加型フラックスの方が，リファレンスフラックス（C-0，Z-0）に比較して高めの値を示した。この傾向は，溶剤含有量の違いが影響していると推測する。
3. 粘着性，水溶液比抵抗は全てのフラックスで同等レベルであり，これらの特性に関して有機酸金属塩添加の有無は影響を及ぼさない。
4. ステアリン酸 Cu 添加型フラックスに比べて，ステアリン酸 Zn 添加型フラックスでは，ぬれ広がり率は低い値を示した。Zn は活性が高いため，安定な酸化膜を形成する性質に関連していると推察する。但し，ステアリン酸 Zn 添加型フラックスを用いた場合の Ni-Au めっき板上でのぬれ広がり性の値は，Cu 板上でのリファレンスフラックスが示すぬれ広がり率よりも大きい。従って，ステアリン酸 Zn 添加型フラックスのはんだぬれ性に関して，本研究の対象とする Au/Ni-P 電極への接合においては，実用上問題ないレベルと判断する。

第三章 Cu 化合物添加フラックスを使用したはんだ接合界面解析

3.1 はじめに

本章では、ステアリン酸 Cu(II) を添加したフラックスを用いた場合に得られる無電解 Au/Ni-P 電極とはんだの接合界面に関して、形成される金属間化合物層や P リッチ層についての観察を行う。第一章で述べたように、Cu を含有するはんだ合金と Au/Ni-P 電極の接合界面では、Cu, Ni, Sn の間で界面反応が進行し、Ni-Sn-Cu 系化合物が形成されることが知られている。この際、はんだ中の Cu 含有量によって異なる Ni-Sn-Cu 系化合物が生成し、P リッチ層の厚みも異なる傾向が確認されている。そこで本研究においても、ステアリン酸 Cu(II) の添加量が異なるフラックスを使用した場合に、はんだと Au/Ni-P 層の接合界面に形成される金属間化合物や P リッチ層形成に違いが生じるかを観察した。また、あわせてはんだ接合部形成時にフラックス中の Cu が界面反応へ介入するかを確認する。さらに、放置環境温度の変化に対する半導体パッケージ実装基板の接続信頼性の評価は重要であるため、高温放置などの熱負荷を施した場合の接合界面の組織変化を知ることも必要である。そこで、本章で得られるステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスを使用して形成される BGA はんだ接合部に時効処理を実施し、その際の接合界面組織の変化について観察した。

3.2 実験方法

3.2.1 BGA はんだボール接合サンプルの作製

本研究で使用する BGA はんだボール組成は、代表的な Pb フリーはんだ組成のひとつである Sn-3.5Ag (wt.%表記) とした。なお、BGA はんだボールの直径は 600 μ m である。一方、BGA 基板の基材には一般的な FR-4 を用い、1000 μ m ピッチの格子状に円形電極を配列した。この電極部のソルダーレジスト開口径は 500 μ m とし、電極表面処理は、下地 Cu 層上に約 3~5 μ m 厚の無電解 Ni-P 層を形成した後、約 50nm

厚のフラッシュ Au めっきを Ni-P 層上に施した。ここで無電解 Ni-P 層の P 含有率は、一般に BGA 基板に多用される中リンタイプ (P:5~10wt%) とした。なお、実際の半導体パッケージ製造工程においては、BGA はんだボール接合前にフリップチップ面電極部へのはんだプリコートや半導体素子の実装が行われるため、この点を考慮して BGA はんだボール接合工程前に上記 BGA 基板を窒素雰囲気下 (酸素濃度 300ppm 以下) で、図 3.1 に示すピーク温度 250°C のプロファイル条件にて熱風赤外線併用型リフロー炉 (タムラ製作所製 TNX25-537EH) を用いて 2 回のリフロー加熱処理を行った。

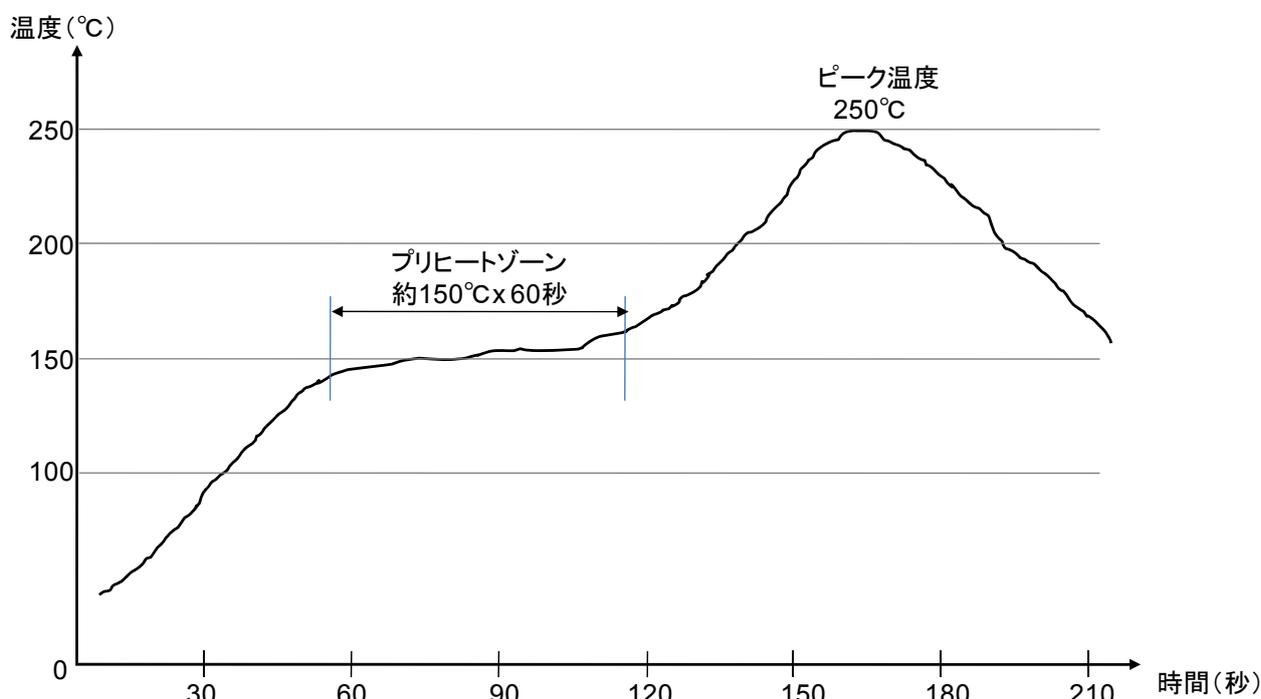


図3.1 リフローチャート図.

次に、BGA はんだボール接合サンプルを作製するために、100 μ m 厚のステンシルマスクを用いて BGA 基板上の電極部へスクリーン印刷法によりフラックスを塗布した。使用したフラックスは表 3.1 に示すステアリン酸 Cu(II) の含有率が異なる 3 種類 (C-0, C-20, C-40) である。続いて、フラックスが塗布された電極上に Sn-3.5Ag ボールを 1 サンプルあたり 15 個搭載した後、上記の窒素リフロー炉を使用して BGA ボール接合サンプルを作製した。なお、リフロー温度条件は基板前処理と同様に

図 3.1 に示す 150°C/60 秒のプリヒートゾーンを有するピーク温度 250°C のプロファイルを適用した。リフロー加熱処理後は、接合サンプルを室温程度まで自然冷却してから、超音波装置を備えたバッチ型洗浄機を使用してはんだペースト残渣洗浄液であるエチレングリコール系溶剤（化研テック製マイククリン WS-2104）にてフラックス残渣を除去した。最後に、イソプロピルアルコールを用いてサンプル表面をリンスしてから自然乾燥させた。得られた Sn-3.5Ag はんだボール接合サンプルの外観を図 3.2 に示す。

表3.1 処方一覧 / ステアリン酸Cu(II)添加型フラックス。

フラックス名	リファレンス	有機酸Cu ₂ 塩添加型	
	C-0	C-20	C-40
ロジン	49.7	39.7	29.7
変性ロジン	14.0	9.0	4.0
カルボン酸	2.3	2.3	2.3
ヘキシルカルピトール	31.0	27.5	24.0
カスターワックス	3.0	1.5	0.0
ステアリン酸Cu(II)	0.0	20.0	40.0

(単位: wt%)

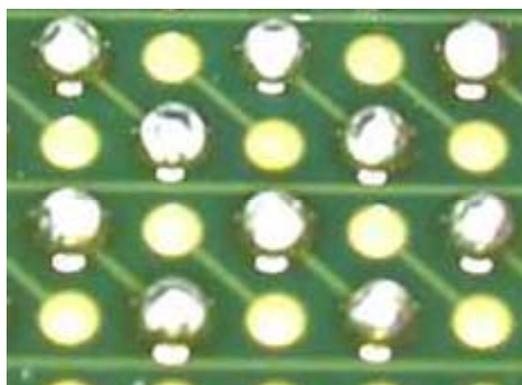


図3.2 BGA接合サンプルの外観写真。

3.2.2 はんだ接合部界面観察用サンプルの作製

接合界面の断面観察用試験片は、3.2.1 で作製した Sn-3.5Ag はんだボール接合サンプルをエポキシ樹脂で封止した後、エメリー研磨紙（#80, 400, 1000, 1500,

2000) を用いて接合界面部まで研磨し, 続いて $0.04\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉によるバフ研磨を施した. そして最後に, 上記の研磨サンプルをエタノール溶液中 (3wt. %塩酸, 5wt. %硝酸, 92wt. %エタノール混合溶液) に 10 秒間浸漬し, 研磨面をエッチングして断面観察用試験片とした. また, 接合界面部に形成された金属間化合物の形状を上部より観察する目的のために, 3.2.1 で得られた接合サンプルを 3wt. %の塩酸を含むメタノール溶液中に, はんだ層が除去されるまで数日間放置し, 界面金属間化合物層が露出した上部観察用試験片を作製した.

3.2.3 はんだ接合部界面の観察

3.2.1 で作製した各種観察用サンプルについて, 界面組織の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM: Supra-35 カールツアイ社製) を使用した. また, 金属間化合物層や P リッチ層などの組成分析は, 波長分散型 X 線マイクロアナライザー (EPMA: JXA-8500F 日本電子製) を用いて行い, 各金属間化合物の組成は測定 5 点の平均値から決定した. なお, 加速電圧はいずれも 15kV とした.

3.2.4 時効処理サンプルの作製と観察

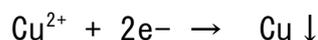
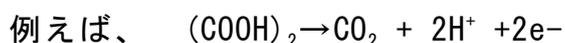
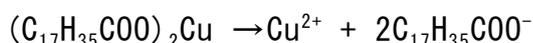
3.2.1 で作製した各 Sn-3.5Ag はんだボール接合サンプルを 150°C に設定した熱風式乾燥装置内 (大気雰囲気下) に 1000 時間まで放置して, 時効処理接合サンプルを作製した. そして, 得られた時効処理サンプルは, 3.2.2 に記載の手順により接合界面観察用試験片に加工し, 続いて 3.2.3 の観察手法により界面組織の分析を実施した.

3.3 実験結果および考察

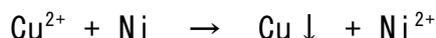
3.3.1 Cu 析出性試験

ステアリン酸 Cu(II) 添加フラックスからの Cu の析出を調査した。分析用サンプルは、C-20 および C-40 をそれぞれ Au/Ni-P 電極上に 100 μ m 厚で塗布し、ホットプレート上で 210 $^{\circ}$ C/60 秒間放置して作製した。得られた各サンプルの電極面上の任意の 5 点について EDX を使用して Cu 検出量を測定し、その平均値を求めた。図 3.3 にその結果を示すが、フラックス中のステアリン酸 Cu(II) 添加量の増加に伴って Cu の検出量も多くなることがわかった。

Cu の析出メカニズムについては、ステアリン酸 Cu(II) の Cu イオンが加熱中に Cu に還元されたものと推測する。ここで、フラックス中にはシュウ酸をはじめとする有機カルボン酸が多く含まれており、これらは還元剤としての作用を有する。従って、加熱中にこれら有機酸から生じた電子の供与を通じて、Cu イオンが還元された可能性が考えられる。



また、イオン化傾向の関係から電極材質の Ni と Cu イオンとの間での置換反応の可能性も考えられる。



Au/Ni-P 電極は、その表層を覆う Au めっき層が非常に薄いため、Ni が電極表面に露出している部分が存在することも考えられ、また基板の加熱前処理により Ni が表層にマイグレーションしている可能性もある。従って、C-20 や C-40 フラックス中の Cu イオンがこれら電極表層の Ni と置換反応を起こすことも推察される。

本試験での加熱温度 (210 $^{\circ}$ C) は Sn-3.5Ag の融点 221 $^{\circ}$ C よりも低い。よって、はんだと電極間の界面反応が開始する前にフラックスから Cu が析出し界面付近に存在し、その後のはんだと電極との界面反応に介入すると考える。特に C-40 フラックスの場合は、より多くの Cu が界面反応に関与すると推定される。

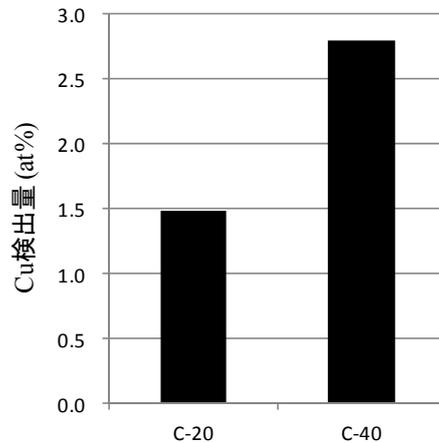


図3.3 フラックス処理試験後の電極表面の平均Cu検出量.

次に、ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックス由来の Cu の接合界面反応への関与を調査した。ステアリン酸 Cu(II) 添加量が 40% の C-40 を Au/Ni-P 電極上に 100 μ m 厚でスクリーン印刷した後、Sn-3.5Ag 組成の BGA ボールを搭載し、ホットプレートを用いて約 220 $^{\circ}$ C で 10 秒間程度の加熱処理をし、はんだ接合段階の接合サンプルを作製した。得られた試験片の断面サンプルを作製し、接合開始付近の断面 EPMA ライン分析を行った。結果を図 3.4 に示す。なお、図 3.4 中の各チャートの上側がはんだ層、下側が電極層にそれぞれ相当する。ここで、接合界面付近に Cu のピークが検出された。本接合試験条件では、接合界面に供給される Cu 源はフラックス中のステアリン酸 Cu(II) のみのため、この断面分析結果は、接合初期の段階で接合界面領域に存在するフラックスから析出した Cu が界面反応に関与することを示唆している。

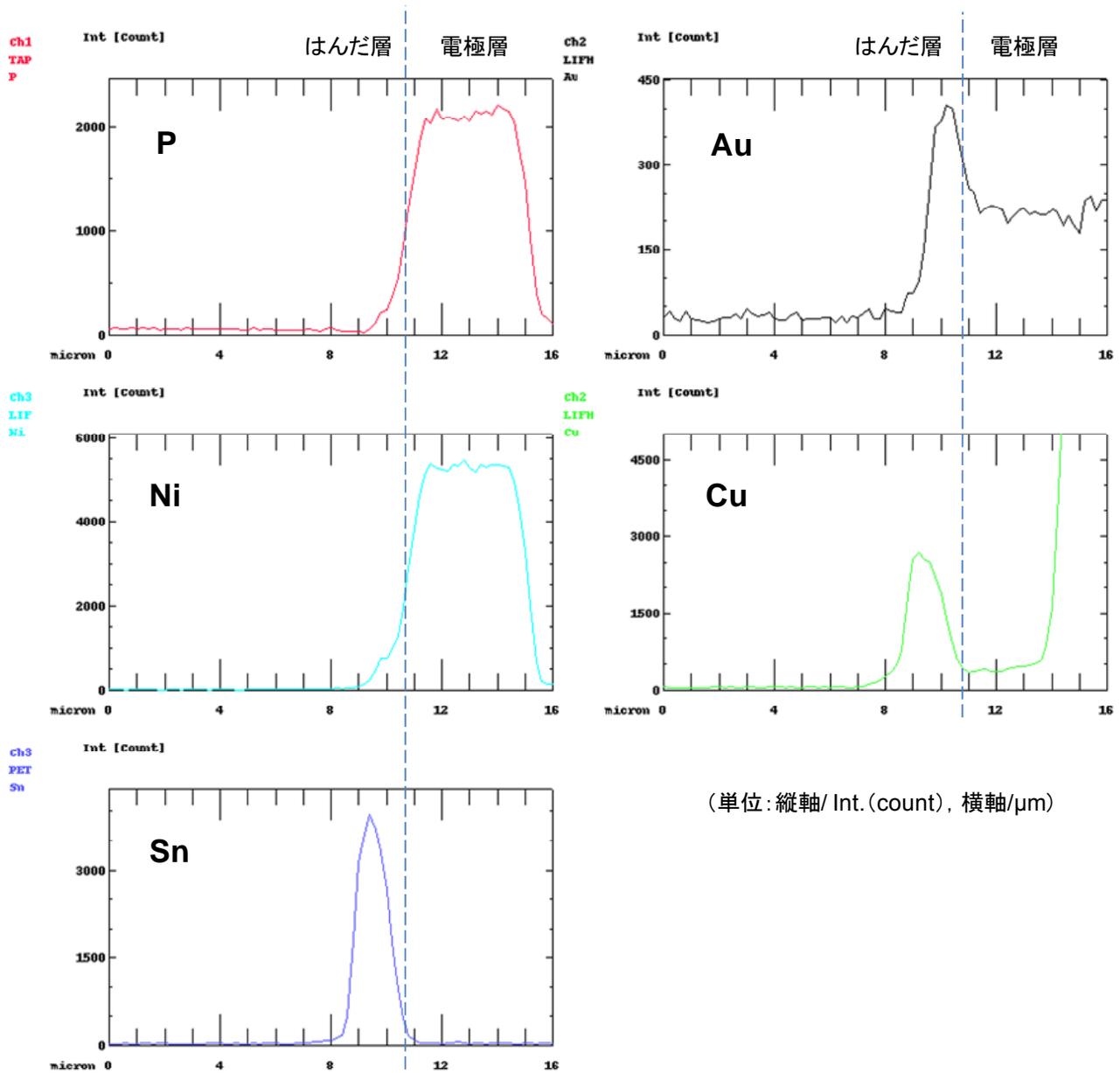


図3.4 C-40を用いた接合初期段階のはんだと電極界面の断面EPMA分析チャート.

3.3.2 Sn-3.5Ag ボール接合後の接合界面組織の観察

3 種類のフラックス (C-0, C-20, C-40) をそれぞれ用いて作製した Sn-3.5Ag はんだボールと無電解 Au/Ni-P 電極の接合サンプルについて, それらのはんだ層を除去し, 表面に露出した界面金属間化合物層の上部からの SEM 観察写真を図 3.5 に示す.

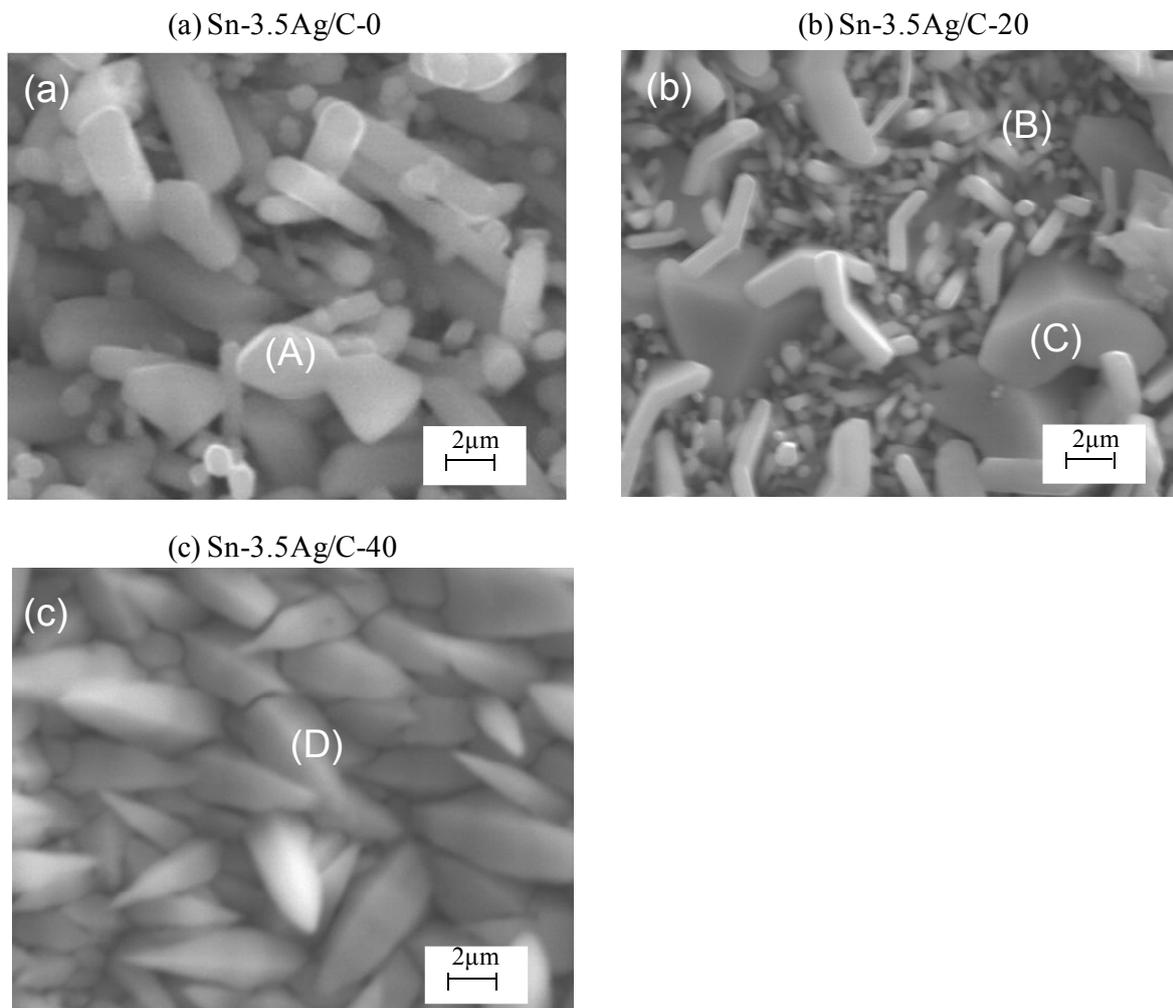


図3.5 各接合界面に形成された金属間化合物のSEM観察写真.

ここで, ステアリン酸 Cu(II) を含まない C-0 フラックスを使用した場合に得られる接合界面には, 約 5μm 程度の長さを有する柱状の金属間化合物が形成されていることがわかる. これに対して, C-20 および C-40 のステアリン酸 Cu(II) を含

有したフラックスを用いた際に得られる接合界面の金属間化合物の形状は、C-0の場合とは異なることがわかった。例えば、図 3.5 (b) に示す通り C-20 接合部界面には、無数の小さな針状組織と大きな多面体組織の 2 種類の金属間化合物が確認された。一方、ステアリン酸 Cu(II) の含有率が高い C-40 を使用して得られた接合界面は、多角錐の金属間化合物が観察された (図 3.5 (c))。一般に金属間化合物の形成、成長に影響を及ぼす主な因子としては温度と時間の要因が挙げられるが、本実験においては同一のリフロー条件を使用して接合サンプルを作製しているために温度、時間は同一条件である。よって、これら金属間化合物の組織の違いは、使用したフラックスに起因する。すなわち、フラックス中のステアリン酸 Cu(II) の有無や、その添加量が Sn-3.5Ag はんだと Au/Ni-P 層の界面反応に影響したと言える。

次に、これら異なる金属間化合物層が得られた結果を考察するために、各サンプルの界面金属間化合物の EPMA 組成を分析した。その結果を表 3.2 に示す (表 3.2 中の金属間化合物 A, B, C, D は図 3.5 を参照)。

表3.2 金属間化合物(上面)のEPMA分析結果:(A) C-0化合物, (B) C-20/針状化合物, (C) C-20/多面体化合物, (D) C-40化合物。

フラックス	C-0	C-20		C-40
金属間化合物	(A)	(B)	(C)	(D)
Sn (at%)	57.5	56.6	45.6	43.8
Ni (at%)	42.5	32.0	19.9	20.8
Cu (at%)	0.0	11.4	34.5	35.4

ここで、Sn-3.5Ag はんだボール中の Ag は、はんだ層中で Sn と反応して Ag_3Sn を形成し、Ni 系電極との界面反応に介入しない⁵³⁾。また、Au/Ni-P 電極の表層の Au は、はんだ接合時に瞬時にはんだ層へ拡散し、Au-Sn 系化合物を形成する⁵⁴⁾。そこで組成分析にあたって対象元素として、はんだ由来の Sn、電極由来の Ni およびフラックス由来の Cu の 3 種類とした。また、表中の各元素 (Sn, Ni, Cu) の検出値は各サンプルについて 5 点測定した平均値である。なお、C-20 サンプルに関して

は針状組織（表 3. 2(B)）と多面体組織（表 3. 2(C)）の各々について分析を行った。

C-0 サンプルの金属間化合物では Ni と Sn のみが検出され、分析結果ではその比率が Ni : Sn = 42. 5at% : 57. 5at% であることから Ni_3Sn_4 と推定される。これは、Sn-Ag はんだと Ni 系電極間での Sn と Ni の相互拡散により得られる代表的な化合物である⁵⁵⁾。一方、C-20 と C-40 の界面金属間化合物では、Sn と Ni に加えて Cu が検出された。この接合系において Cu の供給源は、ステアリン酸 Cu(II) を含むフラックスしかないため、形成された金属間化合物中に Cu が存在するという事は、はんだ接合プロセスにおいてフラックス中の Cu が界面反応に関与したことを示している。ここで、各接合界面の金属間化合物の組成について、C-20 界面の針状組織と多面体組織では Sn, Ni, Cu の存在比率が異なっており、針状化合物は 56. 6at. %Sn - 32. 0at. %Ni - 11. 4at. %Cu から $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ と推定され、多面体の金属間化合物は、45. 6at. %Sn - 19. 9at. %Ni - 34. 5at. %Cu から $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ と考えられる。また、C-40 界面組織の分析結果は 43. 8at. %Sn - 20. 8at. %Ni - 35. 4at. %Cu であるため、図 3. 5(c) 中の多角錐の金属間化合物は $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ と推定される。従って、ステアリン酸 Cu(II) の含有量は、生成する Sn-Ni-Cu 系化合物の種類を左右することがわかった。

そこでこの界面化合物層の詳細を調べるために、接合界面の断面分析を実施した。図 3. 6 は、各フラックスを用いて Sn-3. 5Ag ボールを接合した後の接合断面の SEM 観察写真である。また、表 3. 3 はそれら金属間化合物層の EPMA による分析結果を示している（表 3. 3 中の金属間化合物 A' , B' , C' , D' は図 3. 6 を参照）。

ここで、いずれの接合サンプルに関してもはんだ層中に点在して見られる金属間化合物は、 Ag_3Sn である。次に、接合界面付近のはんだ側に形成された化合物層に着目すると、それらの形状が上記で述べた各金属間化合物の上部観察結果と一致していることがわかった。図 3. 6(a) の C-0 断面については、厚さ 3~6 μm 程度の金属間化合物層が接合界面に沿って形成されている。EMPA 分析によると、この化合物層では Cu は検出されず、57. 2at. %Sn - 42. 8at. %Ni の比率から Ni_3Sn_4 が形成されていると言える。Ni-Sn 系化合物としては、 Ni_3Sn や Ni_3Sn_2 なども知られているが、これらは通常、高い反応温度で生成するため、250 $^\circ\text{C}$ 程度のはんだ付け条件下では Ni と Sn の相互拡散により Ni_3Sn_4 が接合界面に観察される。一方、C-20 のはんだ側の界面化合物層は、上部観察で確認されたように 2 つの異なる形状の組織か

ら構成されていることがわかる。図 3.6 (b) 中の厚さ $3\mu\text{m}$ 程度の薄い針状化合物層は、 $(\text{Ni}+\text{Cu}):\text{Sn}=(31.5+10.9):57.6$ の比から $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ であり、半島状に成長した組織は $(\text{Ni}+\text{Cu}):\text{Sn}=(20.4+33.6):46.0$ の組成比のため $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ と推定される。この結果は、接合面のはんだ側からの観察で確認された 2 種類の金属間化合物の形状および組成分析の結果ともよく一致する。また、図 3.6 (c) に示されるステアリン酸 $\text{Cu}(\text{II})$ の含有量の高い C-40 フラックスにより得られた接合界面の金属間化合物層は、 Sn , Ni , Cu の存在比から、接合面のはんだ側からの観察の分析結果と同じく $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ と考えられる。

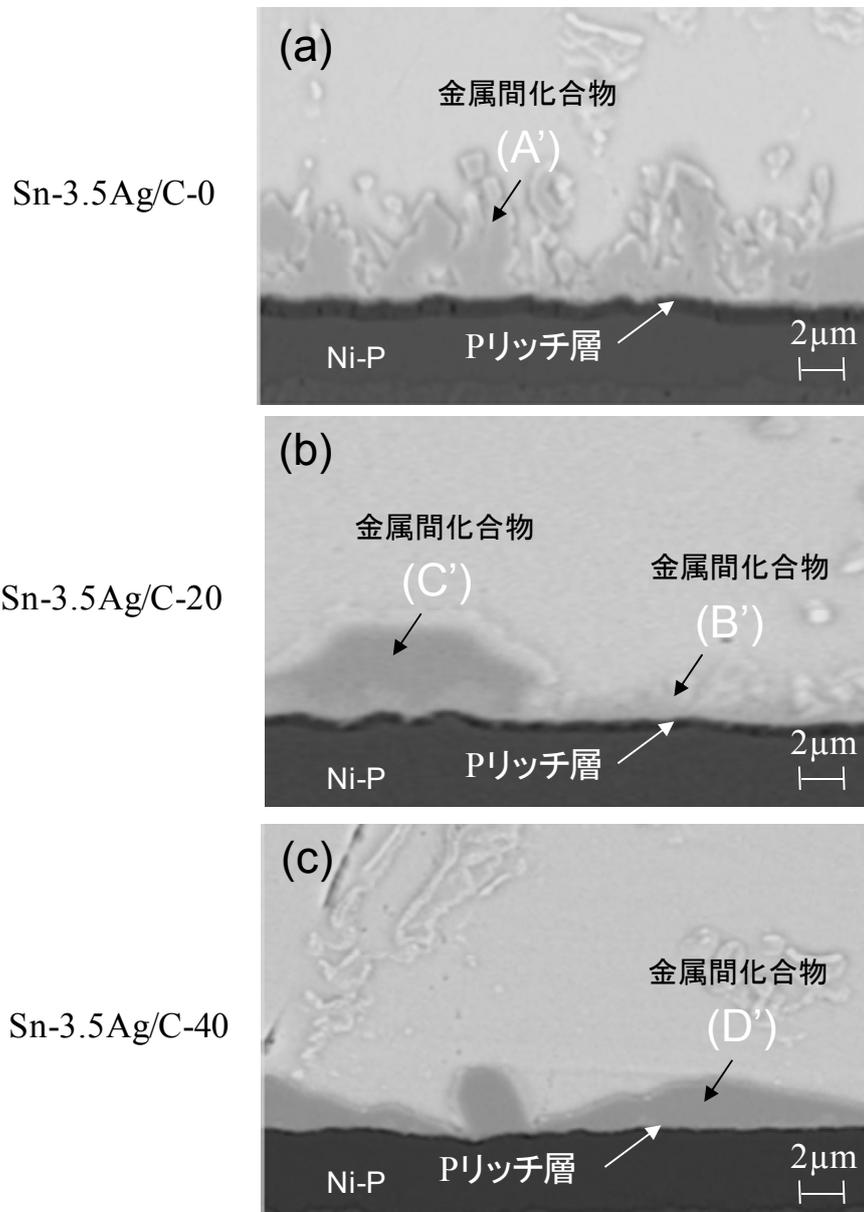


図3.6 各接合界面に形成された金属間化合物の断面SEM観察写真.

表3.3 金属間化合物(断面)のEPMA分析結果:
 (A') C-0化合物, (B') C-20/針状化合物,
 (C') C-20/多面体化合物, (D') C-40化合物.

フラックス	C-0	C-20		C-40
金属間化合物	(A')	(B')	(C')	(D')
Sn (at%)	57.2	57.6	46.0	44.1
Ni (at%)	42.8	31.5	20.4	20.7
Cu (at%)	0.0	10.9	33.6	35.2

copyright(c)2012 IEICE

C-20 と C-40 で異なる界面組織が得られた結果は、界面反応に参与する Cu 濃度の違いによるものと推測される。過去の Cu 含有量の異なる Sn-Ag-Cu はんだと Ni 系電極との接合界面に関する研究例においても、Cu 含有量の違いにより種類の異なる Sn-Ni-Cu 系界面金属間化合物が形成されることが報告されている⁵⁶⁾。通常、形成される金属間化合物の種類は接合温度、Ni めっき、はんだ量などの条件にも影響を受けるため、単純な比較は容易でないが、これらの報告例を大別すると、Cu 含有量が少ない場合(約 0.3wt%以下)には $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ が優先的に生成し^{57, 58)}、一方、Cu 含有量が多い場合(約 0.5wt%以上)は $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が優先的に接合界面に形成される傾向がある⁵⁷⁻⁶¹⁾。そして Cu 含有量がこれらの中間に属する場合は、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ と $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ の両方が界面に存在することが確認されている^{57-59, 62-64)}。

Ho らは、240°Cにおける Sn-Ni-Cu 等温断面状態図を用いて上記の傾向を次のように考察している。Ho らにより報告された Sn-Ni-Cu 等温断面状態図の Sn リッチコーナー部を図 3.7 に示す⁵⁶⁾。この図からは、界面の Cu 濃度が低い(Cu 含有率が低い)場合は、Ni と Sn の拡散が $\text{Sn} + (\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 相を通して開始するため $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ が Sn 相と隣接して形成され、Cu 濃度が高い(Cu 含有率が高い)場合は、Ni と Sn の拡散が $\text{Sn} + (\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相を通して開始するため $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が Sn 相と隣接して形成されると考えられる。また、Cu 濃度が中間(Cu 含有率が中

程度) の場合は, Ni と Sn の拡散が $\text{Sn} + (\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4 + (\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相を通して開始するため $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ と $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が Sn 相と隣接して形成される.

本実験条件で C-20 および C-40 を用いた際に得られるはんだの理論組成は, C-20 の場合で Cu 含有量が約 0.3 wt%, C-40 では約 0.6 wt% である. 上述した Cu 濃度と Sn-Ni-Cu 形成に関する過去の報告例や C-20 および C-40 界面で観察された Sn-Ni-Cu 化合物の種類から, ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスを用いた無電解 Au/Ni-P 電極へのはんだ接合も同様のメカニズムによって界面反応が進行していると推察する, すなわち, C-20 では Cu 濃度が中程度の状態, C-40 では Cu 濃度が高い状態に相当すると考えられる.

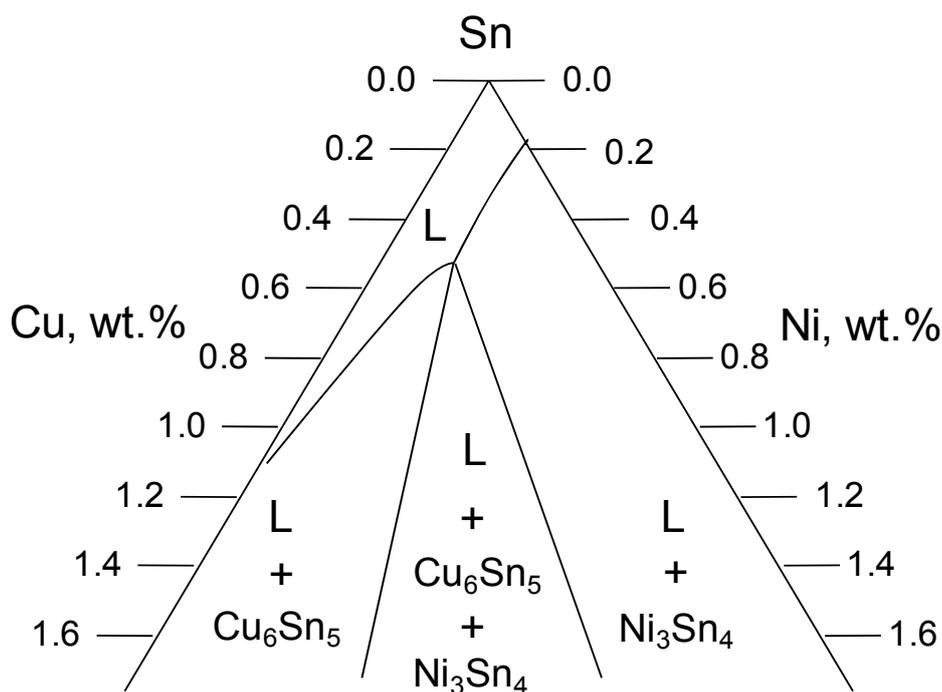
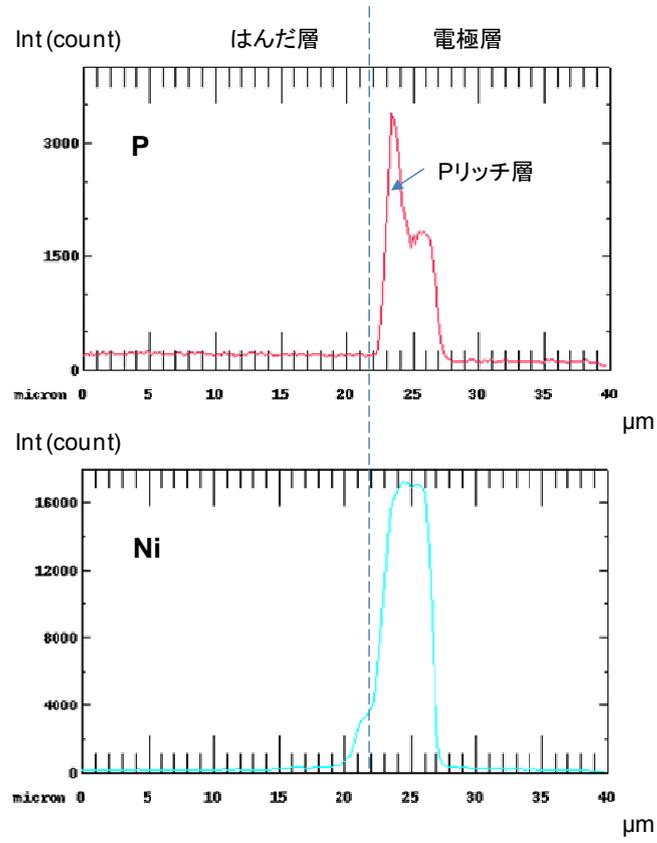


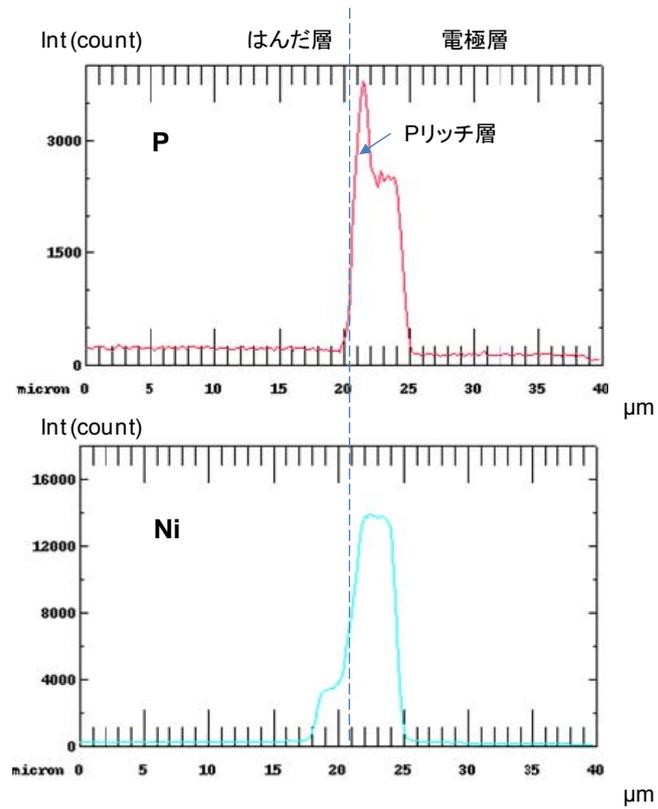
図3.7 240°CにおけるCu-Ni-Sn 等温断面状態図のSnリッチコーナー部⁵⁶⁾.

次に、図 3.5 の各断面写真中の接合界面の電極側に着目すると、ほぼ界面に沿って帯状のやや濃い灰色の部分がいずれの接合サンプルにも存在することがわかる。また、図 3.8 は接合界面断面の電極側 (Ni, P) の EPMA ライン分析チャートであり、電極表層部に P の濃縮層が確認された。従って、濃い灰色部分は P リッチ層であり、一般に Ni_3P または $Ni_3P + Ni$ で構成されると言われている⁵⁶⁾。そして、C-0, C-20, C-40 に形成された各 P リッチ層の厚みが異なることがわかる。そこで各 P リッチ層の厚みをそれぞれ 10 点測定し、その平均値とばらつきを調査した。結果を図 3.9 に示すが、厚みの関係は C-0, C-20, C-40 の順で薄くなり、ステアリン酸 Cu(II) の添加量の増加に伴って形成される P リッチ層の厚みが減少している。この結果は、はんだ接合時の界面付近に Cu が存在することで、Ni の Sn 中への拡散が抑制されることを示しており、特に、Cu 含有量の多い C-40 を使用した場合は、P リッチ層厚のばらつきも小さく、Ni 拡散の抑制効果が大きいと言える。また、図 3.10 は各接合界面の P リッチ層付近の拡大断面 SEM 写真である。ここで、C-0 に関しては P リッチ層と Ni_3Sn_4 化合物層の間に灰色で示される厚さ $0.2\mu m$ 程度の薄い層が存在することがわかる。この層は、過去の研究から Ni_3P (P リッチ層) へはんだ層から Sn が拡散して形成された Ni-Sn-P と考えられている⁶⁵⁻⁶⁸⁾。例えば、中リンタイプの Ni-P 電極を使用した系では、 Ni_3SnP が確認されている^{69,70)}。また、いずれの P リッチ層内にも大きさ、発生数は異なるが、黒色で表される部分が生じており、特に C-0 サンプルでは大きなものが存在している。この黒色部は、接合界面に隣接した Ni-P 層から Ni がはんだ側に拡散した際にできるポイド (空孔) と考えられている⁷¹⁾。これらポイド (亀裂) の形成は、P リッチ層の脆弱さを助長するため、Ni-P 層からの Ni 拡散の抑制がはんだ接合信頼性に大きく影響を及ぼすと言える。

(a) Sn-3.5Ag/C-0界面



(b) Sn-3.5Ag/C-20界面



(c) Sn-3.5Ag/C-20界面

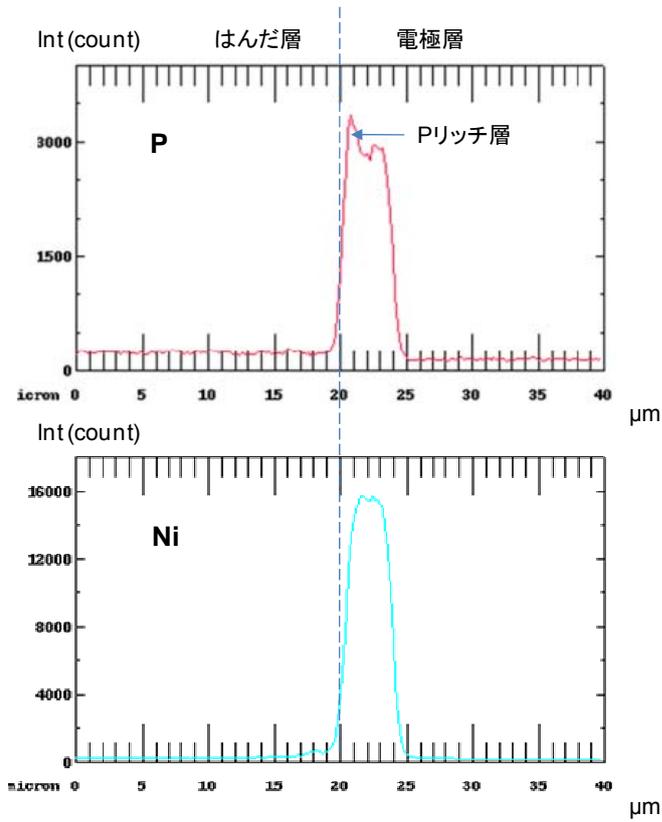


図3.8 各接合界面断面のEPMA分析チャート(電極側:P, Ni).

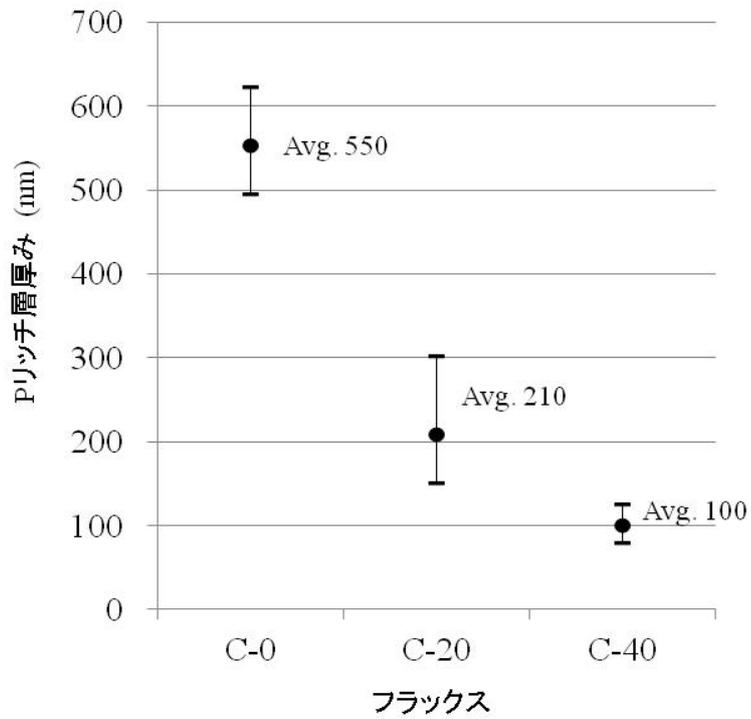


図3.9 各接合界面に形成されたPリッチ層の厚み分布と平均厚み.

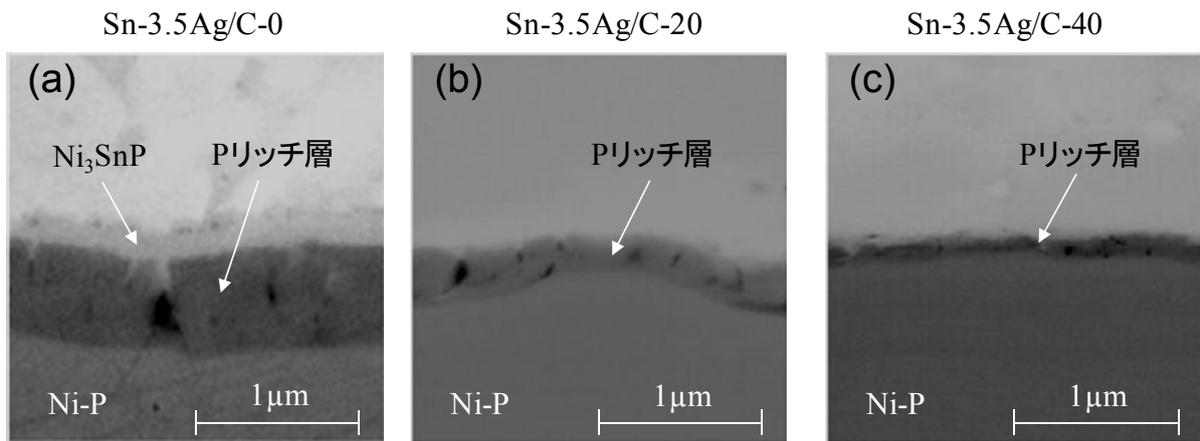


図3.10 各接合界面に形成されたPリッチ層の拡大SEM写真.

3.3.3 高温放置試験における接合界面組織の観察

無電解 Au/Ni-P 電極に各フラックスを使用して Sn-3.5Ag ボールを接合したサンプルを、大気中 150°C の条件下で 500 時間および 1000 時間放置した。得られた時効処理サンプルの接合界面の断面観察結果を図 3.11 に示す。表 3.4 は、1000 時間放置後の各金属間化合物の EPMA による組成分析の結果である(表 3.4 中の金属間化合物 A'', B'', C'', D'' は図 3.11 を参照)。また、図 3.12 は 150°C/1000 時間放置後の P リッチ層付近の拡大断面 SEM 写真であり、表 3.5 は各接合界面で観察された P リッチ層の厚みを 10 点測定し算出した平均厚みを示している。

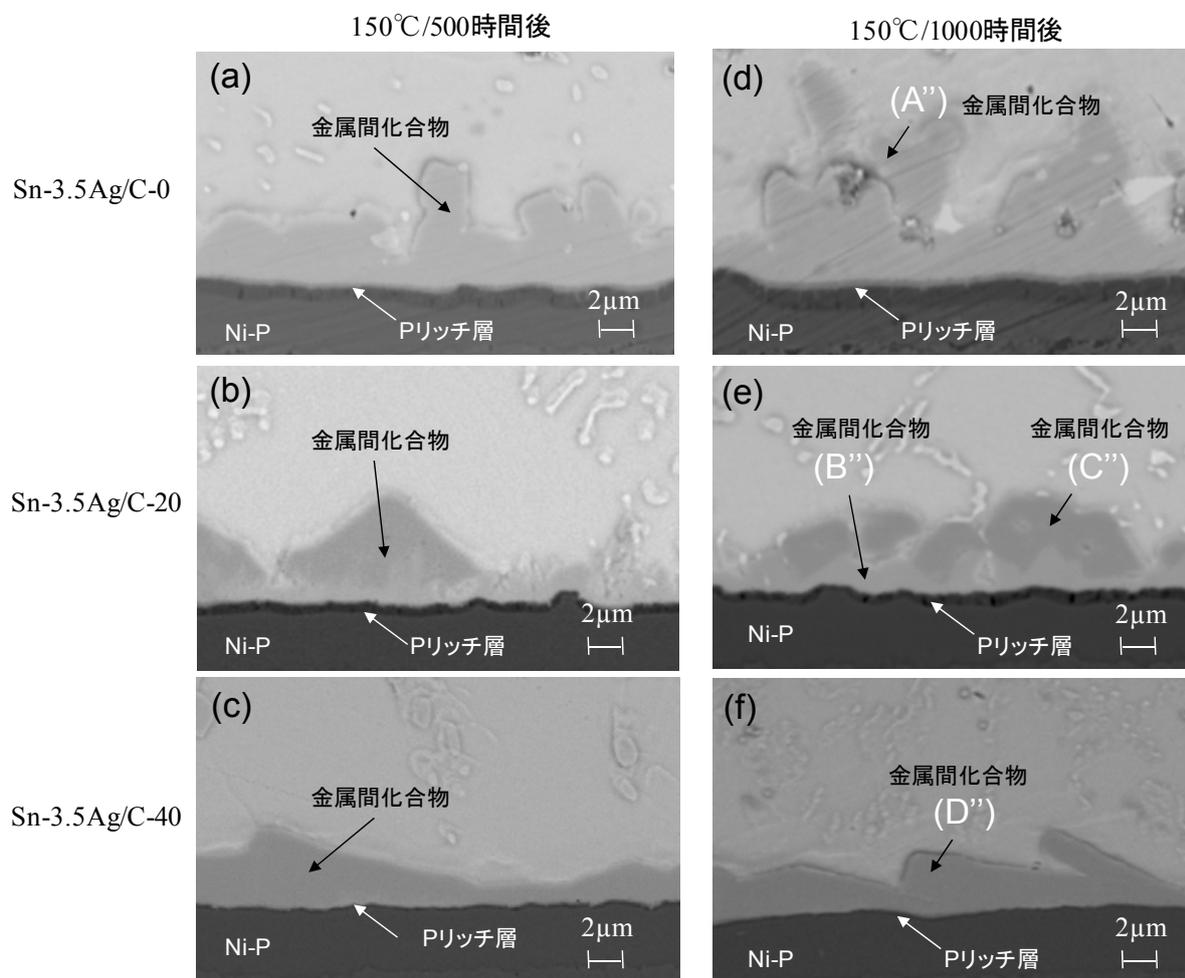


図3.11 150°Cエージング処理を施した各接合サンプルの断面SEM観察写真.

表3.4 150°C/1000時間エージング処理を施した各接合サンプルの金属間化合物のEPMA分析結果:
 (A') C-0化合物, (B') C-20/針状化合物,
 (C') C-20/多面体化合物, (D') C-40化合物.

フラックス	C-0	C-20		C-40
金属間化合物	(A')	(B')	(C')	(D')
Sn (at%)	56.8	58.1	46.1	43.9
Ni (at%)	43.2	32.4	20.5	21.2
Cu (at%)	0.0	9.5	33.4	34.9

copyright(c)2012 IEICE

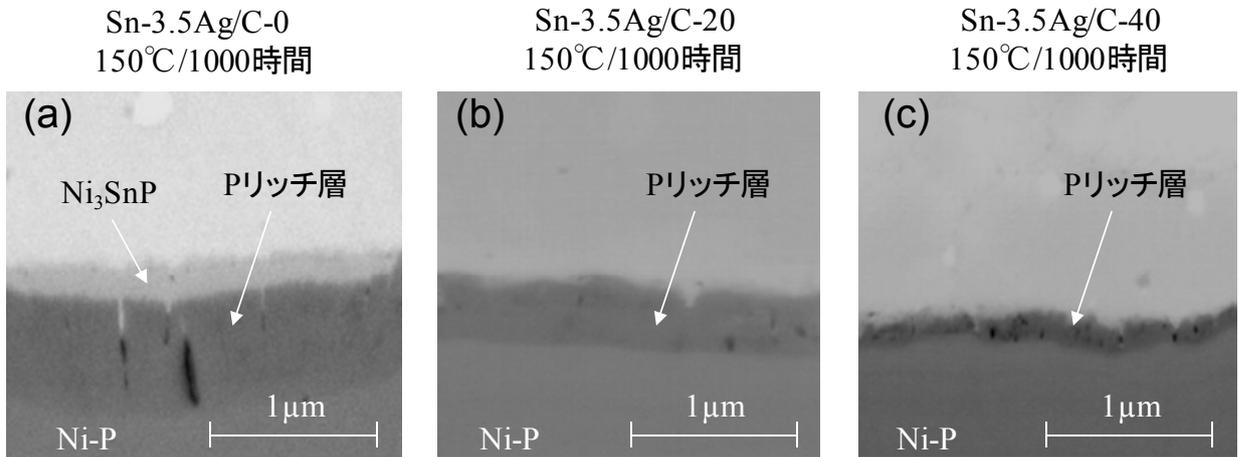


図3.12 150°C/1000時間エージング処理を施した各接合サンプルの界面に形成されたPリッチ層の拡大SEM写真.

フラックス	C-0		C-20		C-40	
エージング時間 (Hr)	0	1000	0	1000	0	1000
Pリッチ層平均厚み (nm)	550	870	210	500	100	200

表3.5 各接合サンプルの界面に形成されたPリッチ層の平均厚み (エージング処理前と150°C/1000時間エージング処理後).

C-0 接合サンプルでは、高温放置時間の経過とともに界面に形成される金属間化合物層が成長し、1000 時間放置後には 10 μ m 前後の厚みになっていることがわかる。この金属間化合物は、リフロー直後に観察されたものと同じく Ni₃Sn₄ である。また、P リッチ層も同じく高温放置処理により成長し、その厚みは 1000 時間放置後に平均約 870nm にまで増加していることもわかった。この 150 $^{\circ}$ C エージング処理中の Ni₃Sn₄ 層および P リッチ層の成長は、はんだ側からの Sn と Ni-P 電極側からの Ni が、接合界面において比較的容易に相互拡散したことを示している。また、リフロー処理直後の C-0 サンプルの接合界面と同様に P リッチ層と Ni₃Sn₄ 層の間に Ni₃SnP の存在が確認でき、その厚みも増している (図 3.11 (a), (d) および図 3.12 (a))。0h によると、P リッチ層と隣接して Ni-Sn-P 層が存在する場合、この Ni-Sn-P が P リッチ層内に形成された亀裂を充填し、電極側の Ni とはんだ側の Sn の相互拡散が起こりやすくなると報告している⁷²⁾。従って、C-0 フラックスを用いた接合サンプルにおいて観察された 150 $^{\circ}$ C エージング処理中の P リッチ層の過度な成長は、リフロー直後に形成された Ni₃SnP と P リッチ層内の亀裂により Ni と Sn の拡散が比較的容易に進行したものと推測する。

C-20 接合界面の 150 $^{\circ}$ C エージング処理中の挙動については、(Ni, Cu)₃Sn₄ 化合物が放置時間の延長にともなって成長を続け、1000 時間後には、接合界面に沿って P リッチ層と隣接する形で層状の (Ni, Cu)₃Sn₄ が形成され、その上に (Cu, Ni)₆Sn₅ が存在することが確認された (図 3.11 (b), (e))。ステアリン酸 Cu(II) の含有率が低い C-20 の場合は、接合部に供給される Cu 量が少ないことから、(Cu, Ni)₆Sn₅ を形成するために Cu が消費されると (Cu, Ni)₆Sn₅ に代わり、Sn と Ni の拡散による Ni₃Sn₄ 系の (Ni, Cu)₃Sn₄ の成長が進行すると考えられる。このような現象は、Sn-Ag-Cu や Sn-Cu などの Cu 含有はんだと Ni 系電極の接合に関する研究でも報告されている^{59, 73)}。この場合、Sn と Ni の拡散はリフロー直後に界面に形成された (Cu, Ni)₆Sn₅ 層を通して進行するため、(Cu, Ni)₆Sn₅ の下で (Ni, Cu)₃Sn₄ の成長が進むと考えられる。従って、はんだ側の Sn と電極側の Ni の相互拡散が容易に進行する C-0 界面に比べ、初期に接合界面に形成された (Cu, Ni)₆Sn₅ が Sn と Ni の相互拡散に対してバリア層のように働くため、P リッチ層の増加は抑制される。表 3.5 に示す通り、C-20 の 1000 時間後の P リッチ層の平均厚みは約 500nm まで増加

したが、C-0のリフロース直後の状態よりも薄く、接合界面でのCuの存在がNi拡散の低減に有効であると言える。しかしながら、接合直後に形成された $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ は接合界面上に部分的に存在するため電極側からのNi拡散の進行程度にもばらつきが生じ、これがC-20の接合界面が比較的凹凸を有する形状になる原因と推察する。このことから、本実験条件において、Cuによる十分なNi拡散抑制の効果を得るためには、フラックス中のステアリン酸Cu(II)は20wt.%よりも多いことが好ましいと考える。

これに対して、C-40接合界面の150°Cエージング試験では、1000時間放置後まで $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ 層がゆっくりと成長していることがわかった(図3.11(c), (f))。また、1000時間後のPリッチ層の平均厚も約200nmであり、他のフラックスを用いて形成した接合界面と比較してPリッチ層の増加も大幅に抑制されることがわかった(図3.12(c))。ステアリン酸Cu(II)の含有率が高いC-40の場合は、リフロース直後に接合界面に沿って $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が形成される。Cu含有はんだとNi系電極の接合界面の金属間化合物層の過去の研究例では、同一のリフロース(またはエージング)温度、時間の条件下では、Cu含有量の多いはんだの方が、 $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ の形成に続く $(\text{Ni, Cu})_3\text{Sn}_4$ の生成開始は遅くなることが報告されている^{57, 59, 73, 74}。本研究において、C-40サンプルの150°C/1000時間経過後の接合界面に $(\text{Ni, Cu})_3\text{Sn}_4$ 化合物の形成は見られない。従って、C-40は、はんだ接合時に本エージング処理条件内において $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ の形成を継続するに必要なCu量を供給していたと推測される。そして、エージング処理中も接合界面に存在する $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ が、はんだ側からのSnの拡散と、電極側からのNiの拡散に対してバリア層となり、Ni-P層のNi消費を抑え、結果、Pリッチ層の成長が遅くなったと推測する。これらの結果から、本研究における実装条件、エージング処理条件内ではC-40が最も効果的に電極面からはんだ中へのNi拡散を軽減し、Pリッチ層の成長を抑制したと言える。

3.4 まとめ

ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスを含む 3 種類のフラックス (C-0, C-20, C-40) を用いて作製した Sn-3.5Ag はんだと, Au/Ni-P 電極の各接合サンプルの接合界面観察を実施した. そして, 観察結果から, フラックス種と形成される界面組織の関係について評価を行った. さらに, 各接合サンプルを 150°C の高温状態で 1000 時間まで放置した場合の界面組織を観察し, フラックス種による界面組織の変化について考察を行った. 結果を以下にまとめる.

1. ステアリン酸 Cu(II) 添加フラックス (C-20 および C-40) を Au/Ni-P 電極上で約 210°C 加熱した場合, 電極表面に Cu が析出した. また, フラックス中のステアリン酸 Cu(II) の添加量に比例して, Cu の析出量も増加した.
2. Sn-3.5Ag はんだと Au/Ni-P 電極の初期接合界面に形成された金属間化合物は, C-0 の場合は Ni_3Sn_4 であったが, C-20 と C-40 に関しては Sn-Ni-Cu 系化合物であり, フラックス由来の Cu が界面反応に介入することがわかった. なお, C-20 の接合界面には $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ と $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が混在し, より Cu 濃度の高い C-40 の接合界面では $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が優先的に形成された.
3. 使用したフラックス中のステアリン酸 (II) の添加量増加に伴って, Sn-3.5Ag はんだと Au/Ni-P 電極の初期接合界面に形成される P リッチ層の厚みは減少した. この結果は, はんだ接合時の界面付近に Cu が存在することで, 電極 Ni の Sn 中への拡散が抑制され, 特に Cu 含有量の多い C-40 を使用した場合は, その効果が大きいことを示している.
4. 各接合サンプルを 150°C の条件下, 1000 時間エージング処理を行ったところ, C-0 接合サンプルの界面では, 電極 Ni のはんだ中への拡散が進行しやすく Ni_3Sn_4 が大きく成長し, P リッチ層も 870nm に成長した. C-20 接合サンプルに関しては, $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ がエージング処理時間の延長にともなって成長を続け, 1000 時間後には, 接合界面に沿って P リッチ層と隣接する形で層状の $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ を形成し, その上層に $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が存在した. また, Cu の Ni 拡散抑制効果により, P リッチ層の成長は C-0 の場合よりも小さく,

平均厚みは 500nm となった。C-40 接合サンプルについては、Cu の Ni 拡散抑制の効果が最も大きく、エージング処理中も $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の成長がゆっくりと進行し、1000 時間後の P リッチ層厚が 200nm と他接合サンプルと比較して最も薄かった。

これらの結果より、Au/Ni-P 電極と Sn-3.5Ag はんだの接合に関して、3 種類のフラックスのうち C-40 が界面金属間化合物や P リッチ層の成長を抑制する効果が最も高く、接合強度問題に対する有望な改善策となりうる可能性を確認した。

※) 本章に記載の内容、図表については、社団法人電子情報通信学会 (IEICE) の許可を得て、電子情報通信学会論文誌 C, Vol. J95-C, No. 11, (2012), pp. 317-323 に投稿した論文から一部を転載した。

第四章 Cu 化合物添加フラックスを使用したはんだ接合強度

4.1 はじめに

第三章では、フラックスを用いた Sn-3.5Ag はんだと無電解 Au/Ni-P 電極のはんだ接合において、フラックス中のステアリン酸 Cu(II) 添加の有無やその添加量が異なる場合に、接合界面に生成する金属間化合物の種類や P リッチ層の厚みに違いが生じることがわかった。また、これらの接合部を時効処理した場合にも、界面組織の変化に違いがあることも確認した。一般に、はんだ接合部の接合強度はこれら接合界面に形成される界面組織（金属間化合物、P リッチ層など）の影響を受けるため、第三章の実験において得られたはんだ接合サンプルの接合強度に関してサンプル条件間で異なる傾向を示す可能性が考えられる。そこで、本章ではこれらの接合サンプルの強度を評価し、使用するフラックスによってはんだ接合強度に違いが見られるか確認する。なお、実際に電子部品パッケージが実装された電子機器を使用する際には、落下や衝撃など様々な種類の外部応力がはんだ接合部に付与されることが想定される。従って、はんだ接合部には接合部に対して垂直方向と水平方向の二方向の応力が負荷される可能性を考慮して、本研究ではこの点を考慮した 2 種類の異なる手法による強度測定試験を実施した。また、強度試験により得られた破壊サンプルに関しては、接合破断面の観察を行い、接合強度の傾向との関係を考察する。

4.2 実験方法

4.2.1 接合強度測定用サンプルの作製

本研究で検討する接合強度試験には、第三章の 3.2.1 で述べた部材、条件、手順に従って作製した BGA はんだボール接合サンプルを使用した。また、接合サンプルの時効処理は、第三章の 3.2.4 に記載の条件に準拠する。概要は、以下の通りである。

1) フラックス

- ・ C-0 (ステアリン酸 Cu(II) 添加量 : 0 wt.%)
- ・ C-20 (ステアリン酸 Cu(II) 添加量 : 20 wt.%)
- ・ C-40 (ステアリン酸 Cu(II) 添加量 : 40 wt.%)

2) BGA はんだボール

- ・ 組成 : Sn-3.5Ag (wt.%表記)
- ・ 直径 : 600 μ m

3) BGA 基板

- ・ 基材 : FR-4
- ・ 電極ピッチ : 1000 μ m
- ・ ソルダレジスト開口径 : 500 μ m
- ・ 電極表面処理 : 下地 Cu/無電解 Ni-P 層 (約 5 μ m 厚) /Au めっき層 (約 50nm)
- ・ 無電解 Ni-P 層の P 含有率 : P:5~10wt% (中リンタイプ)

4) 接合サンプル作製条件

- ・ フラックス印刷厚 : 100 μ m
- ・ リフロー : 熱風赤外線併用型炉 (タムラ製作所製 TNX25-537EH),
O₂ 濃度 300ppm 以下, 150°C プリヒート (60 秒) /ピーク温度 250°C
- ・ BGA ボール搭載数 : 15 個/サンプル
- ・ 洗浄 : エチレングリコール系溶剤 (化研テック製マイククリン WS-2104)

5) 時効処理

- ・ エージング処理温度 : 150°C (熱風式乾燥装置内, 大気雰囲気下)
- ・ エージング処理時間 : 500, 1000 時間

4.2.2 プル強度試験方法

はんだ接合部への垂直方向の応力負荷を想定した接合強度評価は、ボンドテスター/DAGE-SERIES-4000P（DAGE 社製）を使用した。この測定方法では、プローブを用いてはんだボールを垂直方向に引っ張り上げるため、基板電極部を含め接合部位の一番弱い層から破壊することになる。装置外観を図 4.1 に示す。強度測定に際しては、プル速度を 300 μ m/sec. に設定し、1 サンプル条件（フラックス種類 + 時効処理条件の組み合わせ）あたりの測定点数は 30 点とした。また、本強度試験において得られた破壊サンプルは、その破断面をマイクروسコープで観察して、図 4.2 に示す 3 種類の破壊モード（パッド破壊、はんだ破壊、界面破壊）に分類した。



図4.1 プル強度測定装置の外観写真.

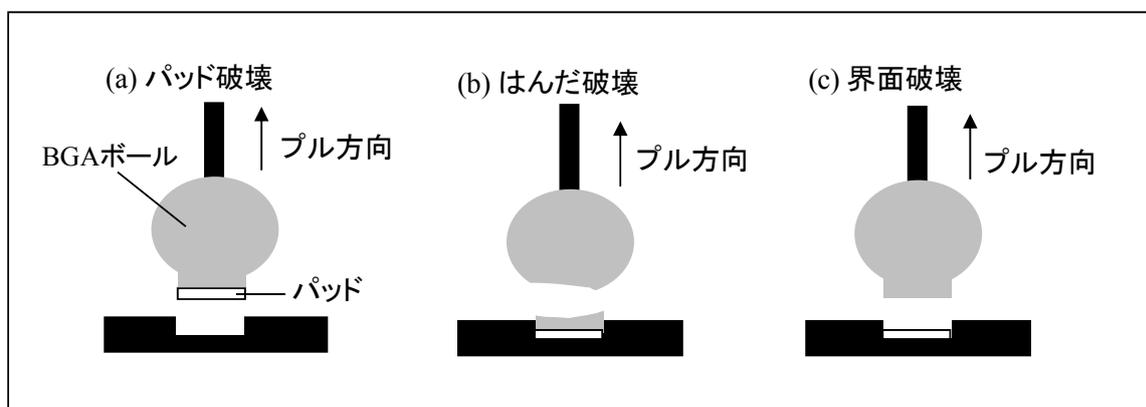


図4.2 プル強度試験における破壊モードパターン.

4.2.3 マイクロインパクト試験方法

はんだ接合部に水平方向の応力負荷がかかった場合の接合強度評価は、マイクロインパクト（米倉製作所製）を用いて実施した。同様の水平方向の応力負荷によるせん断試験方法としてシェア強度試験があるが、この場合は試験速度が数 $10 \mu\text{m}/\text{sec.}$ ～数 $\text{mm}/\text{sec.}$ となり、実際に電子製品を使用する際に受ける可能性のある落下衝撃に比べるとその速度は非常に遅く、破壊面もほとんどがはんだボール内で発生するため、はんだ合金自体の機械的性質を測定していることになる点が指摘されている^{75,76)}。これに対して、マイクロインパクト試験でははんだボール接合部への応力負荷速度を $1000\text{mm}/\text{sec.}$ 程度の高速に設定できるため、実用により近い条件下での接合強度評価と考えられる。装置外観を図 4.3 に示す。マイクロインパクト試験は振り子方式であり、高剛性のアームの先端に取り付けたおもりを所定の高さまで振り上げた後、落下させはんだボール側面に衝突させる。はんだボールを接合部から衝撃的に破断させる一種のシャルピー試験である（図 4.4）。

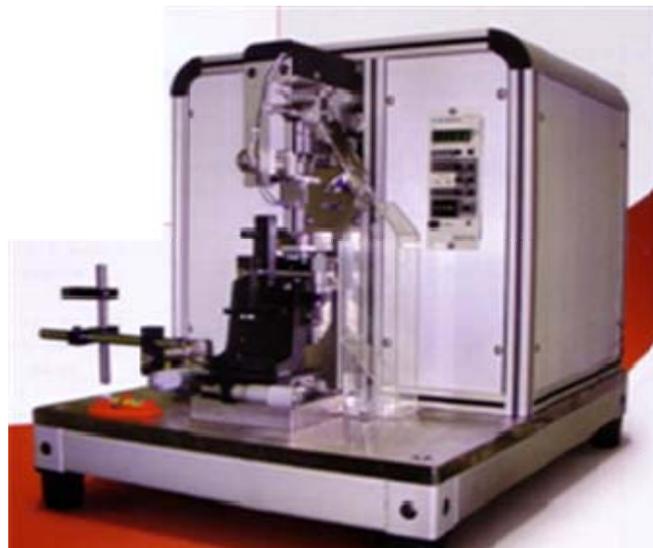


図4.3 マイクロインパクト試験装置の外観写真.

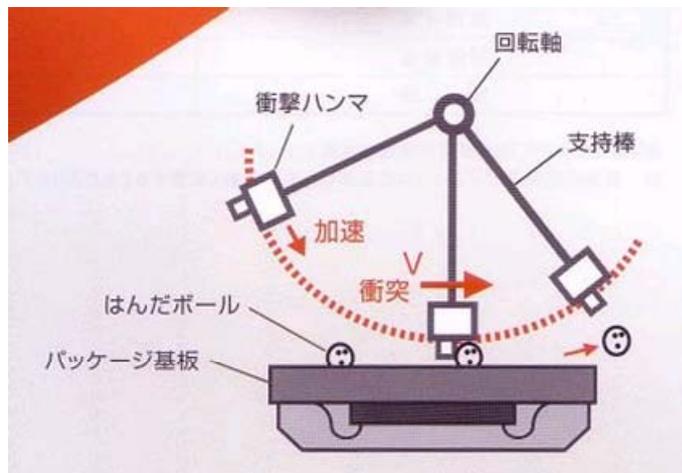


図4.4 マイクロインパクト試験装置の測定部概略図.

衝撃強度測定に際しては、おもり重量を 100g、衝突速度を 1000mm/sec. に設定し、1 サンプル条件（フラックス種類＋時効処理条件の組み合わせ）あたりの測定点数は 30 点とした。また、マイクロインパクト試験で得られた破壊サンプルの破断面の観察と分析は、走査型電子顕微鏡（SEM：Supra-35 カールツアイ社製）、および波長分散型 X 線マイクロアナライザー（EPMA：JXA-8500F 日本電子製）を用いて実施した。なお、加速電圧はいずれも 15kV とした。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 初期接合強度の評価

4.3.1-1 プル強度試験

Sn-3.5Ag はんだボールと無電解 Au/Ni-P 電極を 3 種類のフラックス (C-0, C-20, C-40) を用いて加熱接合したサンプルのプル強度測定結果を図 4.5 に示す。ステアリン酸 Cu(II) を含まない C-0 を使用したサンプルの平均強度が 14.2N であったのに対して、ステアリン酸 Cu(II) を添加したフラックス (C-20, C-40) を用いたサンプルではそれぞれ 19.4N (C-20), 22.0N (C-40) と C-0 サンプルの約 1.4~1.6 倍の平均強度を示した。さらに、C-20 と C-40 の結果からは、Cu 化合物添加量の増加に伴いプル強度が上昇する傾向が見られた。また、強度の最小値についても同様の傾向であり、C-0 サンプルの 8.8N に対して、C-20 は 13.5N, C-40 は 17.5N と、ステアリン酸 Cu(II) の添加量が多くなるほど強度の最小値も高くなった。これらの強度測定結果から、無電解 Au/Ni-P 電極へのはんだ接合においてステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスの使用は、はんだ接合信頼性の向上に有効な手段になると期待できる。

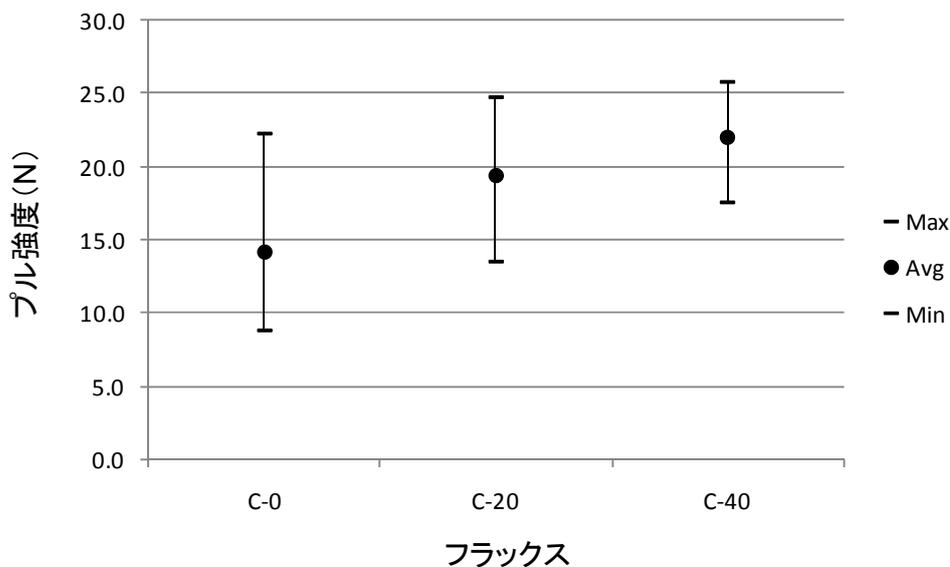


図4.5 各接合サンプルの初期プル強度測定結果.

次に、得られたプル強度測定値をワイブル解析した結果を図4.6、表4.1に示す。各フラックスに関する累積不良率0.1%の強度(S(0.1))を比較すると、C-0の3.0Nに対してC-20は8.4N、C-40は12.2Nとステアリン酸Cu(II)添加量の増加に伴って強度も上昇傾向にある。また、63.2%累積不良強度(S(63.2))の結果も同様の傾向から、フラックス中のステアリン酸Cu(II)添加量が強度向上に影響を及ぼす可能性が示された。さらに形状パラメータ(β)に関しては、C-0の4.2に比べてC-20は7.8、C-40は11.3であり、ステアリン酸Cu(II)の添加量が多いほど強度のばらつきが小さく信頼性が高いといえる。また、異なる β 値が得られた結果からは、使用するフラックスによって接合部の破壊モードが異なる可能性が考えられる。

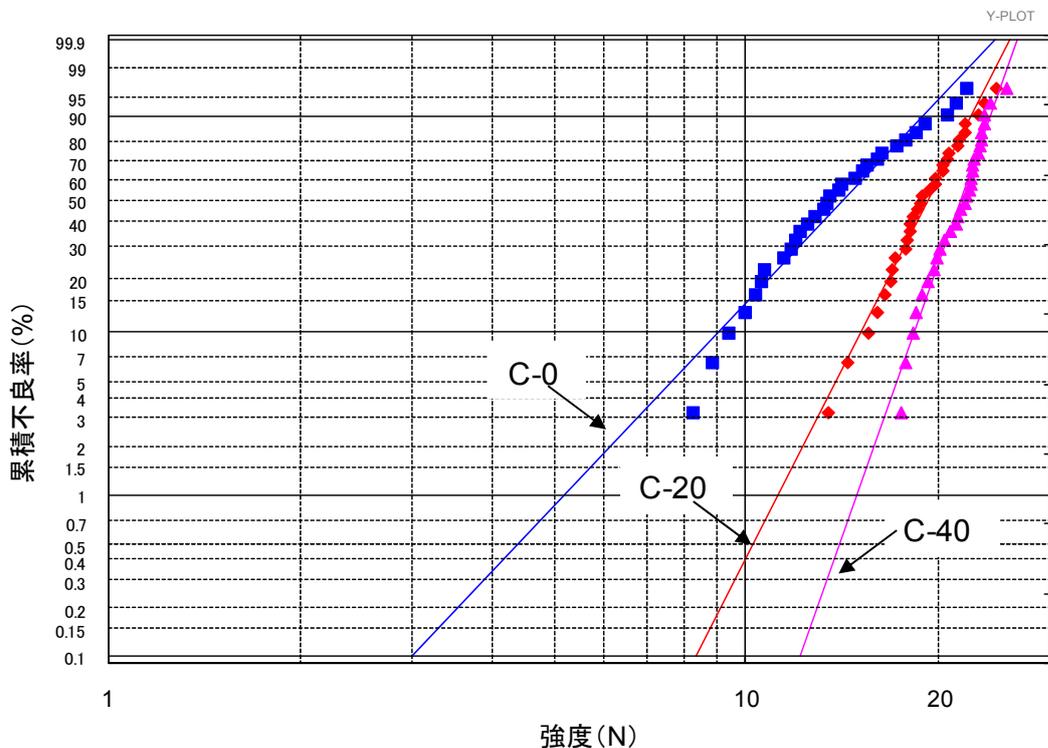


図4.6 各接合サンプルの初期プル強度に関するワイブルプロット。

表4.1 各接合サンプルの初期プル強度に関するワイブル解析結果.
(0.1%および63.2%累積不良強度, 形状パラメーター)

		各累積不良率における強度(N)		形状パラメーター
		S(0.1)	S(63.2)	β
フラックス	C-0	3.0	16.0	4.2
	C-20	8.4	21.0	7.8
	C-40	12.2	23.0	11.3

(強度単位:N)

4.3. 1-2 マイクロインパクト試験

Sn-3.5Ag はんだと無電解 Au/Ni-P 電極の接合部の横方向の応力に対する強度を評価した。マイクロインパクト試験の結果を図 4.7 に示す。なお、評価を行ったフラックスは C-0, C-20, C-40 の 3 種類である。各フラックスの平均接合強度は C-0 が 21.5N, C-20 は 24.3N, C-40 では 26.2N と、ステアリン酸 Cu(II) 化合物の添加量増加に伴って約 10~20%程度の強度の上昇が認められた。また、最小強度値を比較した場合、C-0 の 10.5N を基準とすると、C-20 は 16.7N と約 1.7 倍、C-40 では 19.9N と約 2 倍となり、平均強度と同様にステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスの方が高い最小強度を示した。

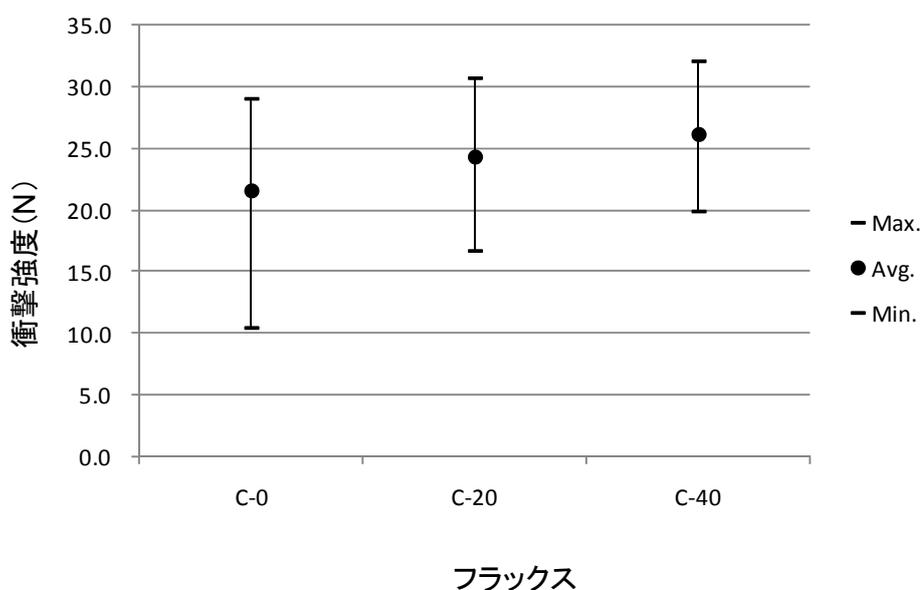


図4.7 各接合サンプルの初期衝撃強度測定結果.

さらに横方向の衝撃に対する接合信頼性を詳細に評価するために、本試験結果をワイブル解析した結果を図 4.8 と表 4.2 に示す。0.1%累積不良率 (S(0.1)) および 63.2%累積不良率 (S(63.2)) における強度値はいずれも、C-0、C-20、C-40 の順で高くなり、フラックス中のステアリン酸 Cu(II) 添加量の増加によって、耐衝撃性の高いはんだ接合部を与えていることがわかる。また、形状パラメータ (β) はプル強度試験結果と同様に衝撃強度についても、C-0、C-20、C-40 の順で高くなり、ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスの方がばらつきの少ないより信頼性の高い結果となった。

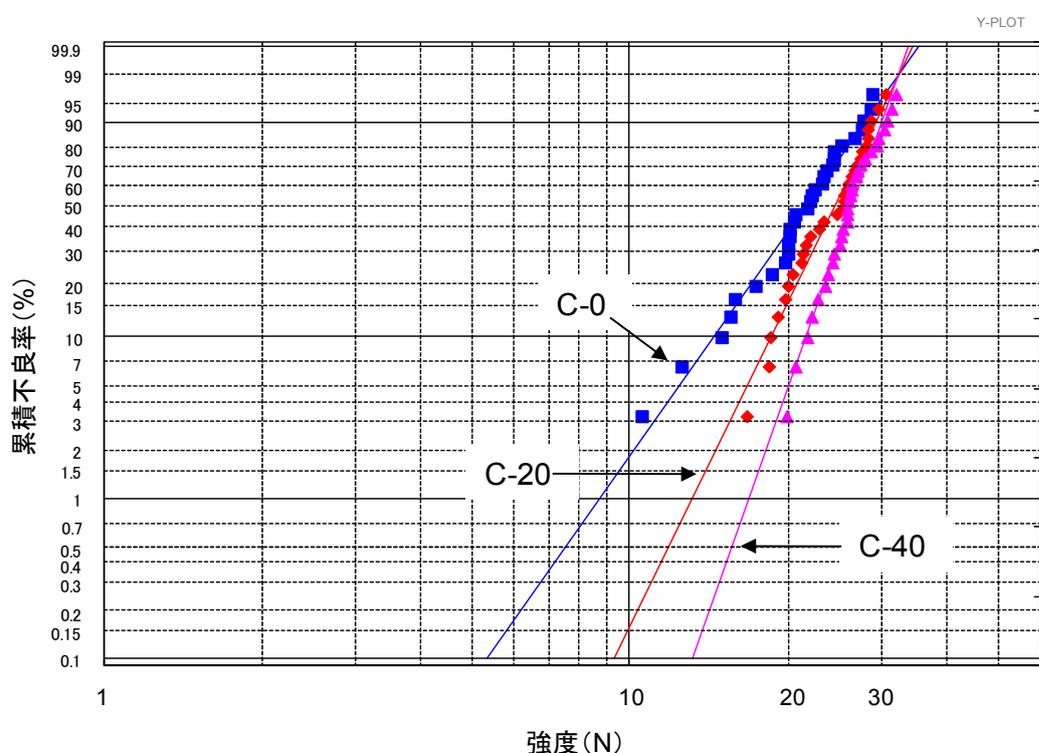


図4.8 各接合サンプルの初期衝撃強度に関するワイブルプロット.

表4.2 各接合サンプルの初期衝撃強度に関するワイブル解析結果.
(0.1%および63.2%累積不良強度、形状パラメーター)

		各累積不良率における強度(N)		形状パラメーター
		S(0.1)	S(63.2)	β
フラックス	C-0	5.4	23.5	4.7
	C-20	9.4	26.0	6.8
	C-40	13.1	27.2	9.3

(強度単位:N)

4.3.1-3 破壊面の観察

各サンプルのプル強度試験後の破断面を観察し、図 4.2 に示した 3 種類の破壊モード（パッド破壊、はんだ破壊、界面破壊）に分類した結果を図 4.9 に示す。

C-0 では、界面破壊の発生率が 60% と主要な破壊モードであった。これに対して、ステアリン酸 Cu(II) を添加した C-20、C-40 では界面破壊モードの発生率がそれぞれ 33.3%、10% と徐々に減少し、逆にこれらのフラックスを用いた接合部ではパッド破壊の発生率が上昇し、C-20、C-40 いずれのフラックスにおいても主要な破壊モードとなった。通常、はんだと電極間の接合強度が弱い場合は、はんだと電極の接合界面での破壊が発生しやすく、一方、これらの接合界面が強固な場合は、電極と基板基材間でのパッド破壊やはんだ内部での破壊が生じやすくなる。従って、破壊モードの比較結果からも、ステアリン酸 Cu(II) を添加したフラックスは、はんだと電極間の接合強度の向上をもたらし、さらに添加量の増加はその効果が大きいと言える。

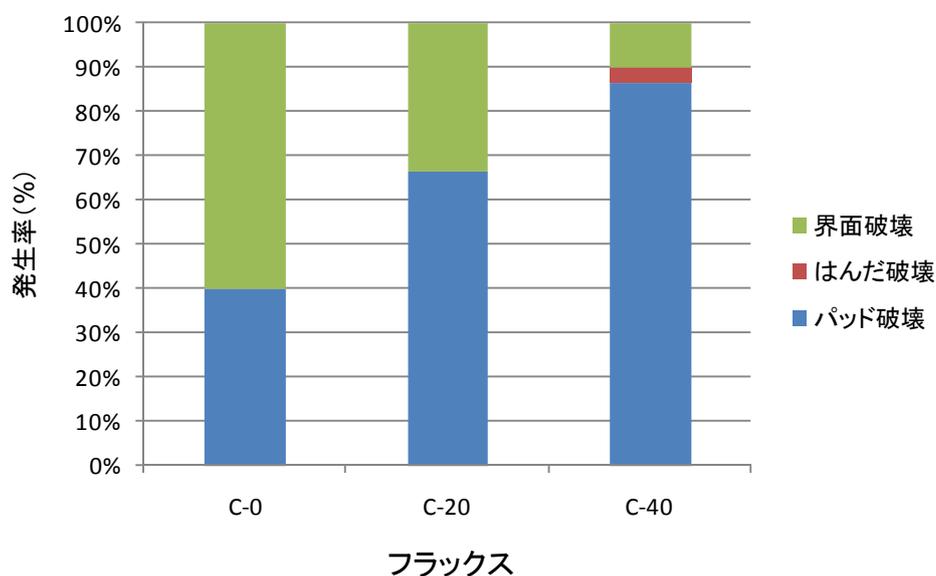


図4.9 各接合サンプルの初期プル強度に関する破壊モード別発生率。

ここで得られたフラックス間のプル強度の差異は、各フラックスを用いて形成したはんだと電極間の接合界面の違いに起因すると推測される。無電解 Au/Ni-P 電極の場合に接合界面に形成される P リッチ層は脆弱な構造を有しており、また P

リッチ層の形成しやすさはカーケンダルボイドの生成も助長するため、これらの要素は接合強度に悪影響を及ぼすと考えられている^{77,78)}。第三章で述べた通り、C-0 の場合は接合界面に脆弱な P リッチ層が厚く形成されたのに対して、C-20 および C-40 ではフラックスから供給された Cu が界面反応に関与することで、電極からはんだ中への Ni 拡散が抑制され、P リッチ層の形成が減少している。特にステアリン酸 Cu(II) 添加量が多い C-40 では、Cu の界面反応への関与が大きくなるため Ni 拡散の低減効果も大きく、P リッチ層の厚みは非常に薄く抑えられている。従って、このような接合界面付近での P リッチ層の成長の差異がプル強度の結果に反映されたと考えられる。

マイクロインパクト試験の各サンプルの試験後の破断面に関し、SEM/EDX 分析を実施した。図 4.10 に、各破壊面を上部より SEM 観察した結果を示す。なお、各 SEM 写真においてははんだボール部への衝撃は、左側から右側へと応力を負荷した。

C-0 の破壊面（図 4.10(a)）においては、濃い灰色部分で示される箇所が大部分を占めていた。この箇所の EDX 分析結果では、Ni と P が検出された。従って、C-0 の接合部では、主に P リッチ層の内部、あるいは、P リッチ層と界面に形成された金属間化合物層の間で、破壊が発生および進行したと考えられる。C-0 の接合部では、脆弱な P リッチ層が厚く形成されていることが、この破壊面の傾向につながったと推定される。

一方、C-20 の破壊面の観察結果では、濃い灰色部分の面積が減少し、明るい灰色で示される箇所が増加していることがわかった。さらに、C-40 の破壊面については、同様の明るい灰色部分が増加し、破断面の大部分を占める結果となった。この C-20 と C-40 で観察された明るい灰色部の組成分析を実施したところ、いずれも Sn, Ni, Cu が検出された。従って、C-20 および C-40 接合部では、衝撃による破壊が、界面に形成された Sn-Ni-Cu 系金属間化合物層、あるいは、はんだボールの Sn マトリックス中でも進行したと推測できる。特に、明るい灰色で示される破断面が大部分を占めた C-40 の場合はその傾向が高く、これは接合部の断面観察でも確認された通り、C-40 では電極 Ni のはんだ中への拡散が抑制され、接合界面の P リッチ層が非常に薄い状態で形成されることに起因していると考えられる。マイクロインパクト試験において得られたステアリン酸 Cu(II) 添加量の増加に伴

う強度の上昇傾向は、衝撃による破壊の発生と進行がPリッチ層周辺から金属間化合物層あるいははんだ層周辺へシフトしたことによるものと推定する。

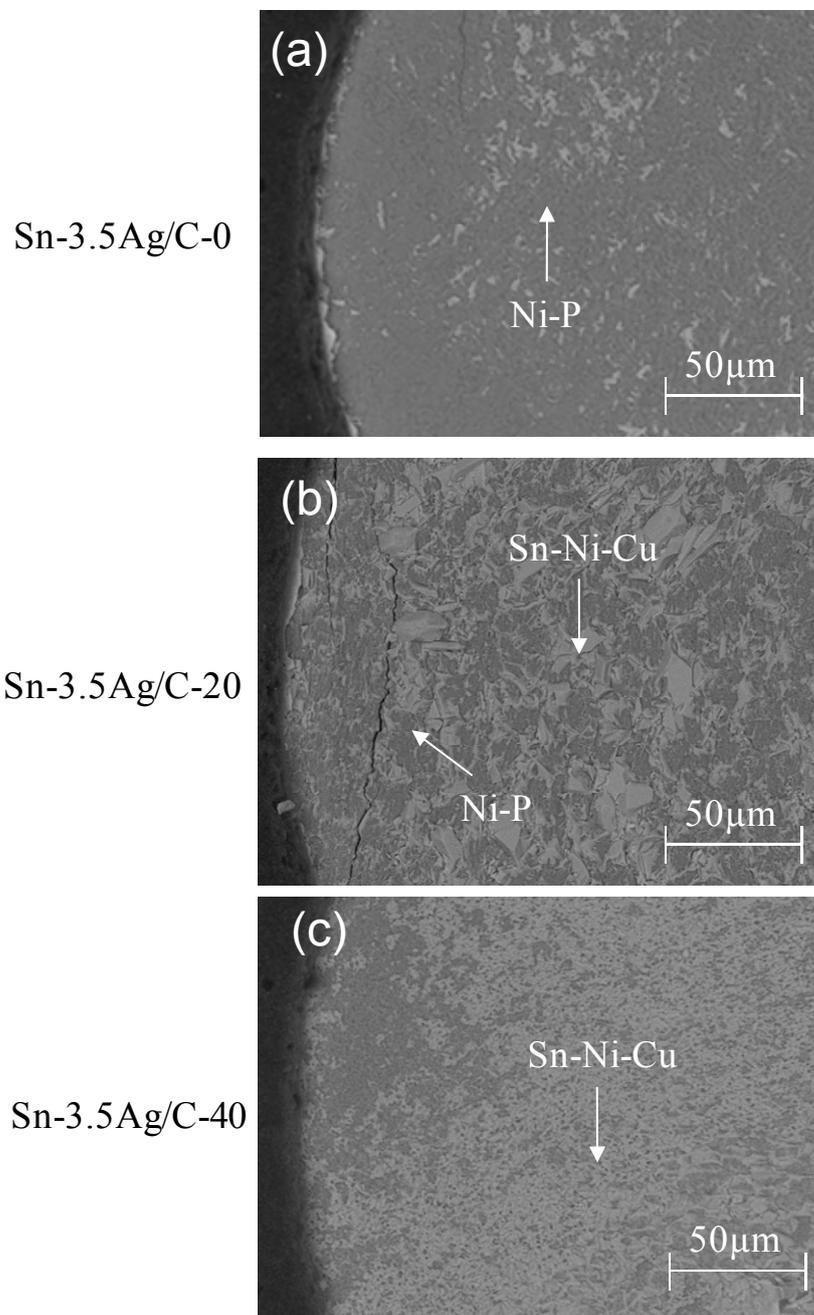


図4.10 マイクロインパクト試験における各接合サンプルの破壊面SEM写真.
(衝撃の方向:左から右)

4.3.2 高温放置後の接合強度評価

4.3.2-1 プル強度試験

3種類のフラックス（C-0, C-20, C-40）を用い Sn-3.5Ag はんだボールと無電解 Au/Ni-P 電極を加熱接合したサンプルを大気中 150°Cの条件下で 500 時間および 1000 時間放置した。得られた時効サンプルのプル強度測定結果を図 4.11 に示す。なお、経時変化を評価するため、グラフ中には各フラックスの初期プル強度結果もあわせて示している。

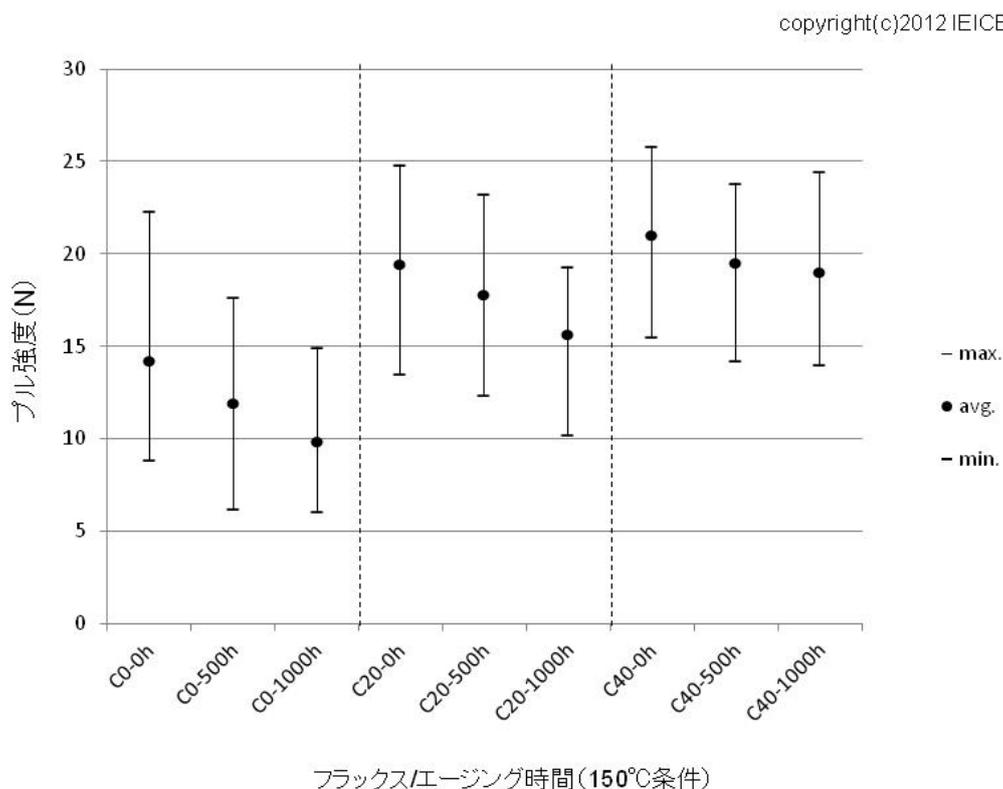


図4.11 各接合サンプルのプル強度測定結果(初期品とエージング処理品)。

C-0 接合サンプルでは、平均強度が放置時間の延長に伴って低下し、150°C/500 時間放置後で 11.9N、1000 時間放置後は 9.8N となった。ここで、1000 時間後の平均強度は、リフロー直後の初期平均強度の約 69%に相当する。この大きな強度低下の原因として、第三章で実施した接合界面の断面観察からも明らかのように、150°C処理中に電極部の Ni が継続的にはんだ中へ拡散し、その結果、接合強度に

悪影響を及ぼす固い界面金属間化合物層と脆弱な P リッチ層が大きく成長したことが挙げられる。

C-20 接合サンプルについても平均プル強度は、500 時間後に 17.8N、1000 時間後には 15.6N と 150°C 放置処理の長時間化とともにその低下が認められた。しかしながら、1000 時間放置後の平均強度はエージング処理前の初期強度値の 80%程度を保持し、C-0 接合サンプルと比較してプル強度の低下率は小さかった。さらに、ステアリン酸 Cu(II) 添加量の多い C-40 を用いて作製した接合サンプルについては、エージング処理によるプル強度の低下はさらに軽減しており、1000 時間後の平均強度と最低強度は、ほぼ 500 時間の各値と同レベルであり、1000 時間の平均強度はエージング処理前の初期強度から 10%程度の減少と 3 種類のフラックスの中で最も変化が小さいことがわかった。

4.3.2-2 マイクロインパクト試験

図 4.12 に、150°C エージング処理を施した各接合サンプルのマイクロインパクト試験の強度測定結果を初期接合強度とともにグラフで示す。

C-0 接合サンプルはエージング処理の長時間化に比例して強度が低下し、1000 時間後の平均強度は、13.9N と初期平均値の 21.5N から約 35%減少し、3 種類のフラックスの中で最も低い強度を示した。従って、プル強度結果とあわせて、C-0 フラックスで得られる Sn-3.5Ag と無電解 Au/Ni-P 電極の接合部は、エージング処理によって最も強度が低下する脆弱な接合界面と言える。

C-20 接合部に関しても、150°C エージング処理により段階的に強度が低下する傾向が認められたが、C-0 の場合に比べて低下率は小さく、1000 時間後の平均強度は 18.0N と初期平均強度の約 75%の値となった。

一方、C-40 接合サンプルは、500 時間のエージング処理により平均強度は 23.8N と初期値の約 91%まで低下したが、1000 時間後は 500 時間後の強度値とほぼ同程度を示し、プル強度の場合と同様に強度低下は非常に小さい結果となった。

上記の結果は、エージング処理を施した場合にも、横方向の衝撃力に対して、ステアリン酸 Cu(II) 化合物添加型フラックスは、より信頼性の高いはんだ接合界面を与えることを示唆しており、特に Cu 化合物の添加量の多い C-40 はその効果

が大きいと言える。

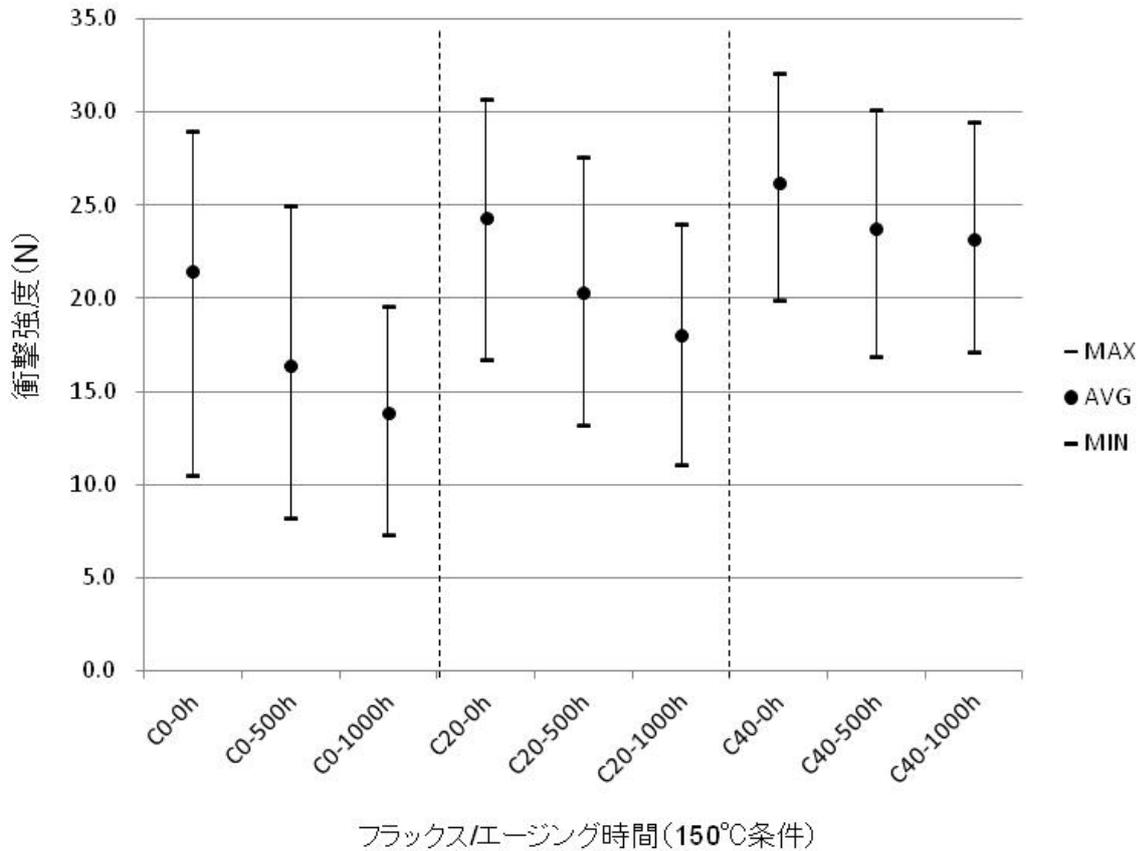


図4.12 各接合サンプルの衝撃強度測定結果(初期品とエージング処理品).

4.3.2-3 破壊面の観察

150°Cで500時間および1000時間エージング処理を実施した後の接合サンプルのプル強度試験における破壊面を調べた。図4.13に、パッド破壊、はんだ破壊、界面破壊の3種類に分類した発生頻度を示す。

C-0接合サンプルについては、エージング処理前と同様に、500時間後も1000時間後も界面破壊が主要モードであり、1000時間ではその発生率が70%以上となった。C-20接合サンプルは、エージング処理前はパッド破壊が主要破壊モードであったが、処理時間が長くなるにつれてその発生頻度は低下し、逆に界面破壊が増加した。1000時間後の破壊面のうち約60%が界面破壊に相当した。一方、C-40接合サンプルについては、1000時間のエージング処理後もパッド破壊の発生率が70%と支配的であった。第四章の4.3.1-3項で述べた通り、はんだ/電極間の接合

界面が強固な場合は、界面破壊またははんだ破壊が発生しやすくなる。従って、エージング処理を施した場合でも、C-40 によって形成された接合界面は、C-0 および C-20 のそれらよりも強固な界面状態を保持していると言え、このことは、プル強度値の関係と一致する。

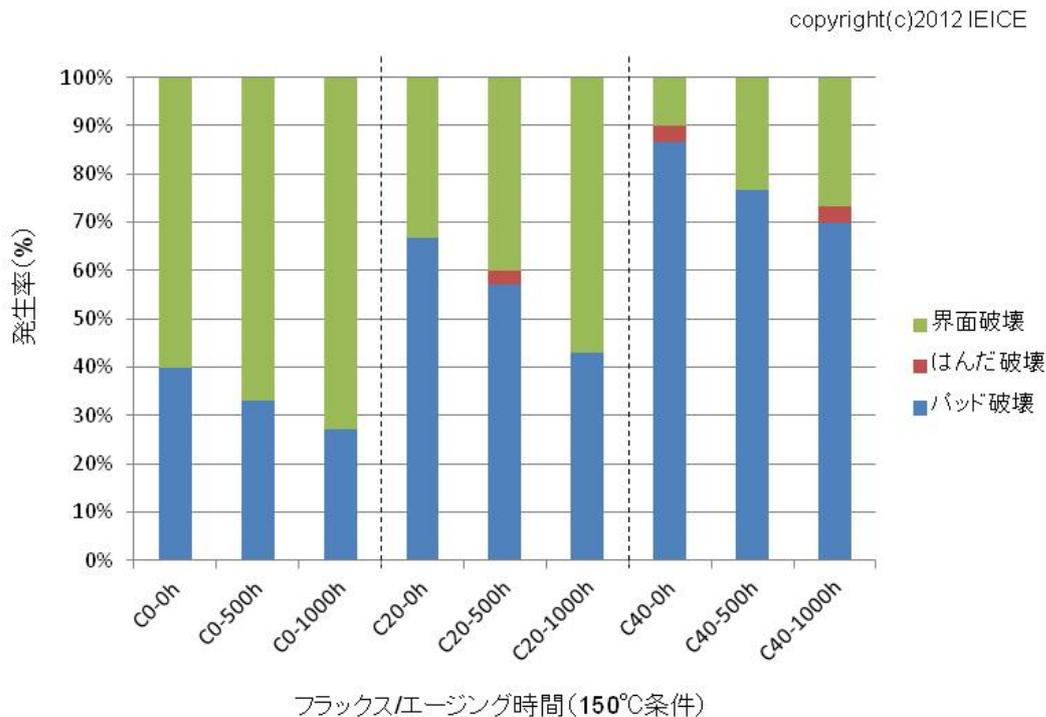


図4.13 各接合サンプルのプル強度に関する破壊モード別発生率(初期品とエージング処理品)。

150°Cで 1000 時間エージング処理を施した各接合サンプルのマイクロインパクト試験後の破断面を調べた。各サンプルを断面観察した結果を図 4.14 に示す。

C-0 の破壊面表層の帯状の灰色部分は P リッチ層であり、破壊は主に P リッチ層内部あるいは P リッチ層と界面金属間化合物層の境界で進行したと推定される。一方、C-20 や C-40 の破壊面表層には C-0 の破壊面と比べて金属間化合物が多く残存していた。また、C-40 の破壊面については非常に薄い P リッチ層の上部に金属間化合物の存在が確認された。従って、C-20 および C-40 のエージング処理後の接合サンプルでは、水平方向からの衝撃によって生じた亀裂が P リッチ層付近のみならず、金属間化合物層内も伝搬する傾向にあったと考えられる。特に、C-40 接合部では界面に形成される P リッチ層は非常に薄く破壊面に金属間化合物が多く残っているため、その傾向が高いと考えられる。

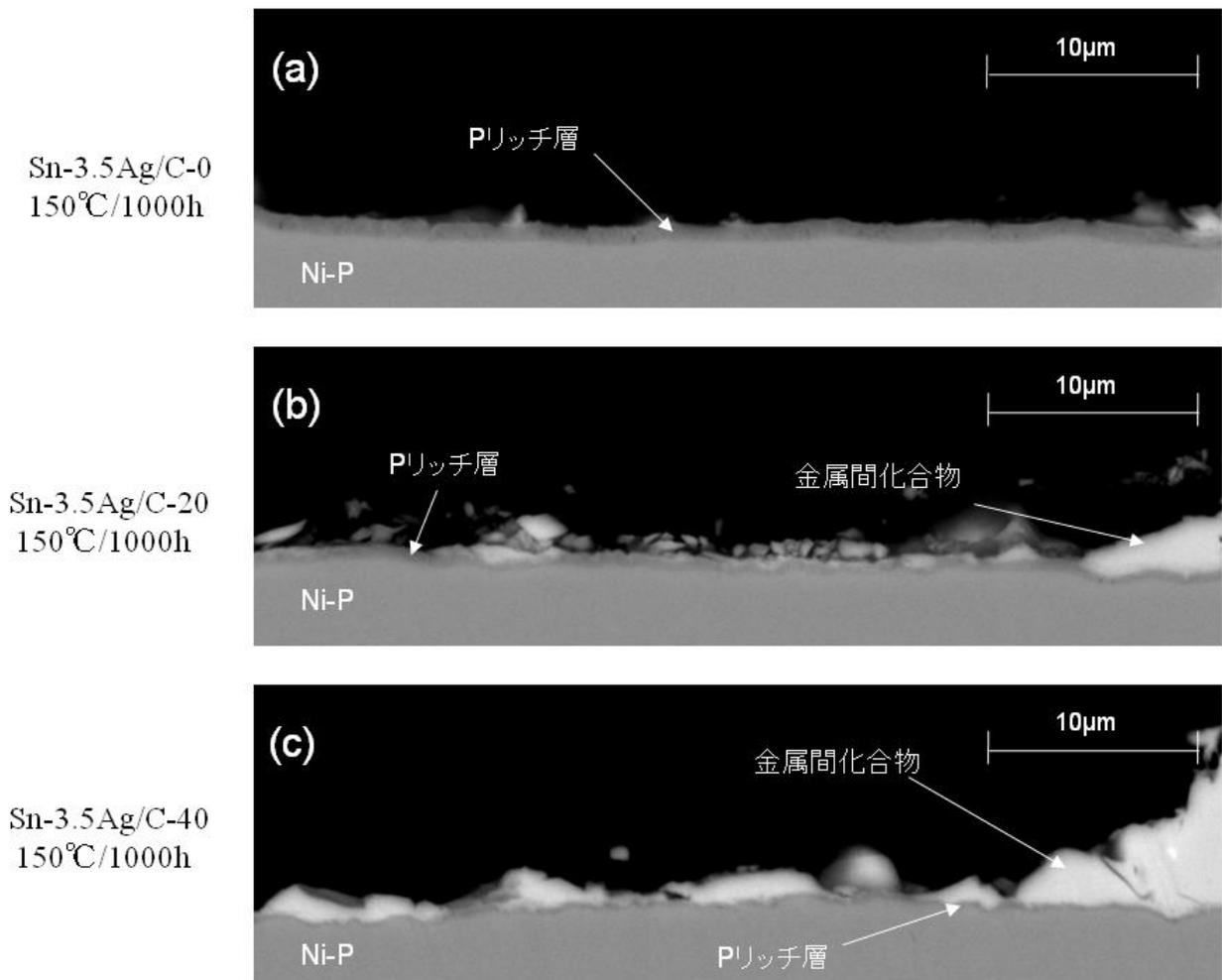


図4.14 150°C/1000時間エージング処理した接合サンプルのマイクロインパクト試験における破壊面SEM写真。

これら観察された破壊面の結果から、エージング処理を施した各接合サンプル間の強度の相互関係は、各接合界面におけるエージング処理中のPリッチ層と界面金属間化合物の成長の違いに関連していると考えられる。第三章で述べた通り、ステアリン酸Cu(II)を含むC-20あるいはC-40フラックスを使用して形成されたSn-3.5Agはんだと無電解Au/Ni-P電極の接合界面では、フラックス中のCuが界面反応に介入し、Sn-Ni-Cu系化合物が形成する。このSn-Ni-Cu系化合物は、C-0の場合に界面に形成されるNi-Sn化合物に比べて成長が遅いため、エージング処理中の電極側からはんだ中へのNi拡散も少ないと考えられる。特に、接合時に(Cu, Ni)₆Sn₅を形成するC-40接合界面では、Niの拡散が最も抑えられるため、結果として、150°C放置処理中のPリッチ層および金属間化合物層の成長が遅いことを断

面観察において確認した。このエージング処理中の界面組織の変化の違いの影響により C-40 接合サンプルの強度変化が最も小さく、高い強度を維持した結果につながったと考えられる。

4.4 まとめ

ステアリン酸 Cu(II)添加型添加フラックスを含む 3 種類のフラックス (C-0, C-20, C-40) を用いて形成した Sn-3.5Ag はんだと無電解 Au/Ni-P 電極の接合サンプルの接合強度を評価した。そして、プル強度とマイクロインパクトの 2 種類の強度試験の結果から、フラックス種と接合強度の関係について考察した。さらに、各接合サンプルを 150°C の条件で時効処理した場合の接合強度についても試験を行った。そして、破壊面の観察から接合強度と接合界面組織の関係について考察を行った。結果を以下にまとめる。

1. 接合初期のプル強度については、フラックス中のステアリン酸 Cu(II) 添加量が多いものほど高い値を示し、C-40 は強度ばらつきも小さく最も信頼性の高いはんだ接合を与えた。
2. 上記のプル強度試験の破壊モードを調べたところ、ステアリン酸 Cu(II) を含まない C-0 では、界面破壊が主要破壊モードであったが、C-20 および C-40 では、パッド破壊が主要モードとなり、特に C-40 ではパッド破壊の発生率が約 90% と支配的であった。
3. 接合初期のマイクロインパクト試験における強度を比較したところ、プル強度結果と同様にフラックス中のステアリン酸 Cu(II) 添加量の増加に伴い高い強度を示した。
4. 上記のマイクロインパクト試験における破壊面の観察結果からは、C-0 接合サンプルでは破壊が主に P リッチ層内あるいは P リッチ層と金属間化合物の界面で進行したと推定される。一方、ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスを使用した接合サンプルでは金属間化合物層内、あるいは、はんだ層内において破壊が進行する領域が増え、特に、C-40 接合サンプルではその傾向が高くなった。
5. 各接合サンプルを 150°C 条件下で 1000 時間までエージングした場合、C-0 接合サンプルは、エージング時間の延長に伴ってプル強度と衝撃強度はいずれも大きく低下した。一方、C-20 および C-40 ではエージング処理による

各強度の低下は C-0 に比べて小さく，特に C-40 接合サンプルでは 1000 時間処理後もほぼ 500 時間処理時と同程度の高い強度を維持した。

6. ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスを用いた場合に得られた高い接合強度の傾向は，Cu が接合界面に存在することで電極 Ni のはんだ中への拡散が抑制され，P リッチ層の形成が軽減したことに起因すると考えられる。

これらの結果より，検討した 3 種類のフラックスの中でステアリン酸 Cu(II) の添加量が最も多い C-40 の使用が，無電解 Au/Ni-P 電極のはんだ接合において最も有効な強度低下対策と言える。

※) 本章に記載の内容，図表については，社団法人電子情報通信学会 (IEICE) の許可を得て，電子情報通信学会論文誌 C, Vol. J95-C, No. 11, (2012), pp. 317-323 に投稿した論文から一部を転載した。

第五章 Zn 化合物添加フラックスを使用したはんだ接合界面解析

5.1 はじめに

本章では、ステアリン酸 Zn(II) を添加したフラックスを用いた場合に得られる無電解 Au/Ni-P 電極とはんだの接合界面に関して、形成される金属間化合物層や P リッチ層についての観察を行う。Cu と同様に Zn を含有する組成のはんだと Au/Ni-P めっきの接合界面では、Zn と Au, Ni, Sn との間で Au-Zn 系 や Ni-Zn-Sn 系などの Zn を含む金属間化合物が形成されることが知られている⁷⁹⁻⁸⁶⁾。また、はんだ中の Zn 含有量により、これら接合界面に形成される金属間化合物の種類が異なり、このことは Cu の場合と同じく接合界面の P リッチ層の形成にも差異が生じることが考えられる。また、第三章で検討したように、はんだボール実装後の放置環境条件が、はんだ接合部の信頼性に及ぼす影響を見極めることは実用面への適用を判断する上で重要である。特に、Zn のような酸化を受けやすい元素を含むはんだ接合部では、高温高湿などの環境ストレス条件下ではんだ組織の劣化なども懸念される。そこで、本章では、ステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスを用いて接合した Sn-3.5Ag と無電解 Au/Ni-P 電極の接合を行い、高温条件下および恒温恒湿条件下で放置した場合の接合界面組織の変化についても検証した。

5.2 実験方法

5.2.1 BGA はんだボール接合サンプルの作製

本研究で使用する BGA はんだボール組成は、ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスの検討と同じく、Sn-3.5Ag (wt.%表記) とした。また、使用した BGA はんだボールの直径は 600 μ m とした。一方、BGA 基板は FR-4 として、円形電極を格子状に 1000 μ m ピッチ間隔で配置した。基板電極部のソルダーレジスト開口径は 500 μ m であり、電極表面処理は Cu 層上に順に無電解 Ni-P 層 (約 3~5 μ m 厚)、Au めっき層 (約 50nm 厚) をそれぞれ形成した。なお、無電解 Ni-P 層の P 含有率は、中リンタイプ (P:5~10wt%) とした。また、第三章の実験条件と同じく BGA はんだボー

ル接合工程前に上記 BGA 基板を窒素雰囲気下（酸素濃度 300ppm 以下）で加熱処理を行った。この基板前処理条件は、第三章の図 3.1 に示したピーク温度 250℃のプロファイルとし、加熱装置には熱風赤外線併用型リフロー炉（タムラ製作所製 TNX25-537EH）を用いてリフロー加熱処理を 2 回実施した。

BGA はんだボール接合サンプルの作製に関しては、表 5.1 に示した 3 種類のフラックスの内、ステアリン酸 Zn(II) を含有した Z-20 と Z-40 を使用し、Z-0 に関しては第三章の C-0 と同一処方であるため、第三章で得られた C-0 についての結果を Z-0 の結果として用いることとした。接合サンプルの作製手順は、まず BGA 基板上の電極部へ 100 μ m 厚のステンシルマスクを用いてフラックスを印刷した。次に、フラックスが塗布された電極上に Sn-3.5Ag ボールを 1 サンプルあたり 15 個搭載した後、上述の基板前処理に使用したプロファイル条件（図 3.1）、窒素リフロー炉で加熱処理を行い、BGA ボール接合サンプルを作製した。リフロー加熱処理後は、室温程度まで自然冷却してから、超音波を併用しながらエチレングリコール系溶剤（化研テック製マイククリン WS-2104）中に浸漬し、フラックス残渣を除き、最後にイソプロピルアルコールを用いてリンス処理を行ってから自然乾燥させた。

表5.1 処方一覧 / ステアリン酸Zn(II)添加型フラックス。

フラックス名	リファレンス	有機酸Zn塩添加型	
	Z-0*	Z-20	Z-40
ロジン	49.7	39.7	29.7
変性ロジン	14.0	9.0	4.0
カルボン酸	2.3	2.3	2.3
ヘキシルカルビトール	31.0	27.5	24.0
カスターワックス	3.0	1.5	0.0
ステアリン酸Zn(II)	0.0	20.0	40.0

※Z-0は第三章に記載のC-0と同一。（単位:wt%）

5.2.2 はんだ接合部界面観察用サンプルの作製

接合界面の断面観察用試験片は、5.2.1 で作製した Sn-3.5Ag はんだボール接合サンプルをエポキシ樹脂で封止した後、エメリー研磨紙（#80, 400, 1000, 1500,

2000) を用いて接合界面部まで研磨した。続いて $0.04\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉によるバフ研磨を施した。その後、上記の研磨サンプルの研磨面のエッチング処理を目的にエタノール溶液 (3wt. %塩酸, 5wt. %硝酸, 92wt. %エタノール混合溶液) に 10 秒間浸漬して、断面観察用試験片とした。また、接合界面部に形成された金属間化合物の形状を上部より観察するために、5.2.1 で得られた接合サンプルを 3wt. %の塩酸を含むメタノール溶液中に、はんだ層が除去されるまで数日間放置し、界面金属間化合物層が露出した上部観察用試験片を作製した。

5.2.3 はんだ接合部界面の観察

5.2.1 で作製した各種観察用サンプルについて、界面組織の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM: Supra-35 カールツアイ社製) を使用した。また、波長分散型 X 線マイクロアナライザー (EPMA: JXA-8500F 日本電子製) を用いて金属間化合物層や P リッチ層などの組成分析を行った。なお、加速電圧はいずれも 15kV とした。

5.2.4 時効処理サンプルの作製と観察

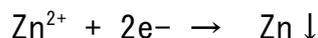
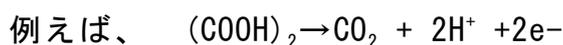
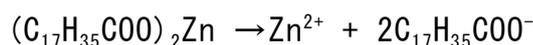
5.2.1 で作製した各 Sn-3.5Ag はんだボール接合サンプルを 150°C に設定した熱風式乾燥装置内 (大気雰囲気下) に 1000 時間まで放置し、高温処理接合サンプルを作製した。また、高温高湿処理サンプルについては、5.2.1 で Z-40 を使用し得られた接合サンプルを $85^\circ\text{C}/85\%RH$ に設定した高温高湿槽内で 500 時間放置し作製した。そして、これら各サンプルは 5.2.2 に記載の手順に従い、接合界面観察用試験片に加工し、続いて 5.2.3 の観察手法により界面組織の分析を実施した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 Zn析出性試験

ステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスからの Zn の析出を調査した。分析用サンプルは、Z-20 および Z-40 をそれぞれ無電解 Au/Ni-P 電極上に 100 μ m 厚で塗布し、ホットプレート上で 210 $^{\circ}$ C/60 秒間放置して作製した。得られた各サンプルの電極面上の任意の 5 点について EDX を使用して Zn 検出量を測定し、その平均値を求めた。結果を図 5.1 に示すが、フラックス中のステアリン酸 Zn(II) の含有量の増加に伴って、Zn の検出量も多くなることがわかった。

Zn 析出メカニズムについても、Cu の場合と同様にステアリン酸 Zn(II) から Zn イオンが加熱中にフラックス中の有機酸などの還元剤作用を有する物質によって還元され、析出されたものと推測する。



本試験の加熱温度は Sn-3.5Ag の融点 221 $^{\circ}$ C よりも低いため、はんだ熔融前にフラックスから Zn が析出し、はんだと電極間の界面反応に関与すると期待できる。また、Zn 析出量の比較実験結果からは、Z-40 を使用した場合により多くの Zn が界面反応に介入すると考えられる。

次に、ステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックス由来の Zn の接合界面反応への関与を調査した。ステアリン酸 Zn(II) を 40wt. % 添加した Z-40 を無電解 Au/Ni-P 電極上に 100 μ m 厚でスクリーン印刷した後、Sn-3.5AgBGA ボールを搭載し、ホットプレートを用いて約 220 $^{\circ}$ C で 10 秒間加熱し、はんだ接合開始の初期段階の接合サンプルを作製した。得られた試験片の断面サンプルを作製し、接合開始付近の断面 EPMA ライン分析を行った。結果を図 5.2 に示す。なお、図 5.2 中の各チャートの点線の左側がはんだ層、右側が電極層にそれぞれ相当する。この結果から、接合界面付近に Zn のピークが検出されていることがわかった。従って、接合初期の段階で加熱によりフラックスから析出した Zn が接合界面領域に存在し、界面反応に関与する可能性を示している。

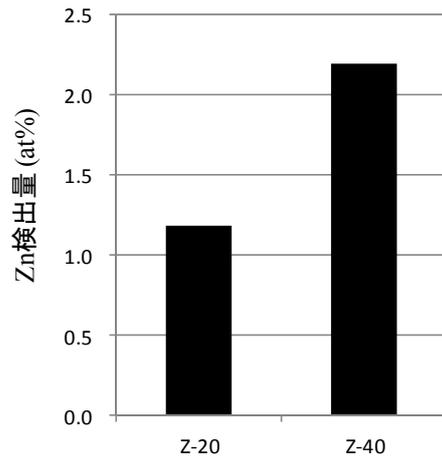


図5.1 フラックス処理試験後の電極表面の平均Zn検出量.

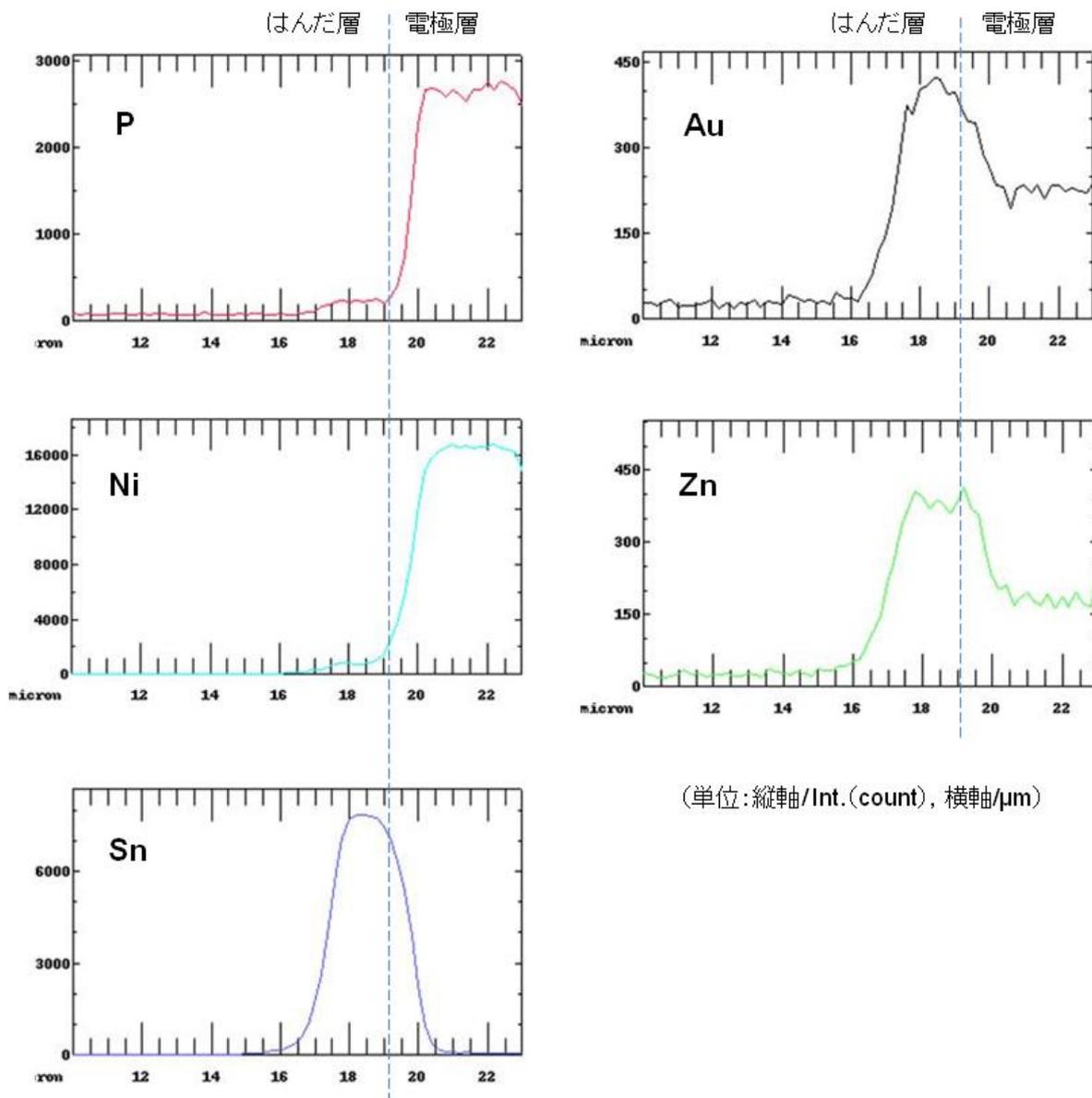


図5.2 Z-40を用いた接合初期段階のはんだと電極界面の断面EPMA分析チャート.

5.3.2 Sn-3.5Ag ボール接合後の接合界面組織の観察

2種類のスチアリン酸 Zn(II) 添加型フラックス (Z-20, Z-40) をそれぞれ用いて作製した Sn-3.5Ag はんだボールと Au/Ni-P 電極の接合サンプルのはんだ層を除去して、観察用試料を作製した。得られた界面金属間化合物層が露出した各試験片の上部からの SEM 観察写真を図 5.3 に示す。また、リファレンスであるスチアリン酸 Zn(II) を含まない Z-0 は、第三章の C-0 と同一処方であるため、図 3.5(a) で示した C-0 の上部観察写真を Z-0 に関する観察写真として図 5.3 中に併せて示す。ここで、Z-0 接合サンプルで観察された状態は、長さが約 3~5 μm 程度の柱状の金属間化合物が無数に存在している。一方、スチアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスを使用した場合は、得られる界面金属間化合物の大きさは Z-0 接合サンプルに比べて小さくなり、特にスチアリン酸 Zn(II) の含有量が多い Z-40 の接合界面のはんだ側は、図 5.3(c) に示す通り主に 1 μm 、あるいは、それ以下の非常に小さな微細金属間化合物で構成されていることが確認された。第三章でも述べた通り、金属間化合物の形成、成長に影響を及ぼす主因子である温度と時間は、同一条件としたため、図 5.3 で見られた金属間化合物の形状の差異は、使用したフラックス種に起因したものと考えられる。すなわち、フラックス中のスチアリン酸 Zn(II) の有無やその含有量が、Sn-3.5Ag はんだと Au/Ni-P 層間の界面反応に影響を及ぼしたものである。

そこで、これら 3 種類の接合界面の金属間化合物について EPMA を用い組成分析を行った。結果を表 5.2 に示す。なお、Z-0 に関する分析結果は第三章の表 3.2 に示した C-0 を用いた。また、表中の各元素の検出値は各サンプルについて 5 点測定した平均値である。(表 5.2 中の金属間化合物 A, B, C は図 5.3 を参照)。

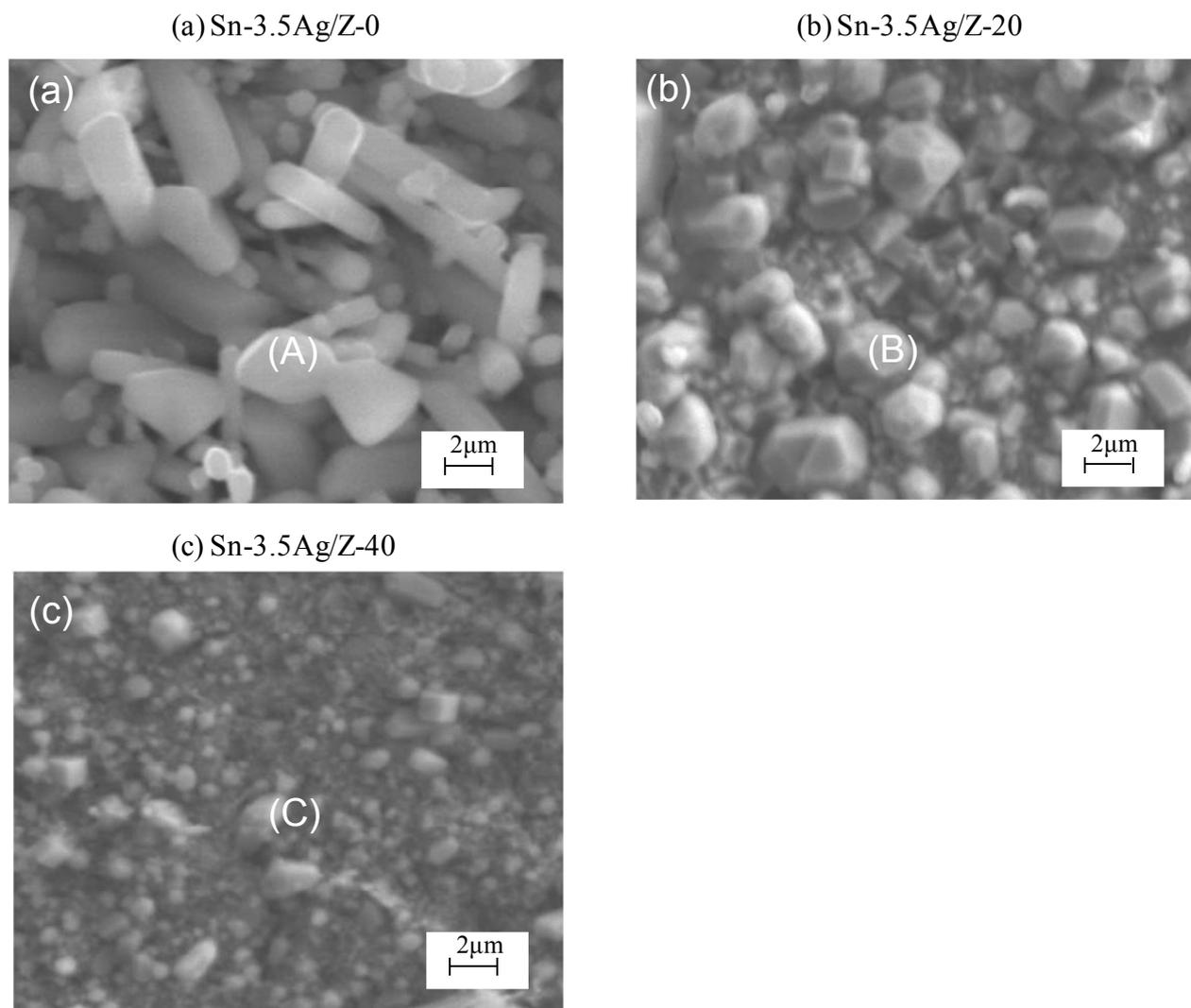


図5.3 各接合界面に形成された金属間化合物のSEM観察写真.

表5.2 金属間化合物(上面)のEPMA分析結果:(A) Z-0化合物, (B) Z-20化合物, (C) Z-40化合物.

フラックス	Z-0	Z-20	Z-40
金属間化合物	(A)	(B)	(C)
Sn (at%)	57.5	50.4	47.8
Ni (at%)	42.5	42.6	36.5
Zn (at%)	0	7.0	15.7

Z-0 の接合界面に存在する金属間化合物は、Sn-Ag はんだ中の Sn と無電解 Au/Ni-P 電極の Ni が相互拡散し形成した Ni_3Sn_4 である。一方、Z-20 の界面金属間化合物の組成は 50.4at.%Sn-42.6at.%Ni-7.0at.%Zn であり、Z-40 に関しては 47.8at.%Sn-36.5at.%Ni-15.7at.%Zn の組成であった。中原らは、Sn-3.5Ag-1Zn はんだと Ni-P 電極の接合界面に Sn-Ni-Zn 金属間化合物が生成することを報告している⁸⁶⁾。従って、Z-20 および Z-40 で観察された金属間化合物も Sn-Ni-Zn 系化合物である可能性が考えられる。Z-20 および Z-40 を使用した接合界面に Zn を含有する金属間化合物が確認された結果は、フラックス由来の Zn が接合界面反応に関与したことを示唆している。さらに、Z-20 に比べて Z-40 の界面金属間化合物により多くの Zn が含まれた点から、フラックス中のステアリン酸 Zn(II) の含有量が界面金属間化合物の組成に影響を与えたとはいえる。また、この Sn-Ni-Zn 系化合物中の Ni 量に着目すると、Z-20 と比較して Z-40 の金属間化合物中の Ni 含有量が少ないことから、ステアリン酸 Zn(II) 添加量の多いフラックスは、はんだ接合中の電極からはんだ中への Ni 拡散を抑制する効果が大きいと考えられ、このことは同時に P リッチ層の成長度にも影響を及ぼしていると推測される。

そこで、これらの接合界面組織の詳細を調べるために、断面分析を実施した。図 5.4 は、各フラックスを用いて Sn-3.5Ag ボールを接合した後の接合断面の SEM 観察写真である。なお、リファレンスである Z-0 の断面写真は図 3.6(a) の C-0 断面を用いた。Z-0 界面には上面観察でも見られたように無数の柱状の金属間化合物が存在し、比較的厚い界面反応層を形成している。これに対して、Z-20 および Z-40 の界面金属間化合物層は薄く、特にステアリン酸 Zn(II) を多く含む Z-40 の場合の方がより薄くなっていることがわかる。中原らも、Sn-3.5Ag-8In-xZn ($x=0\sim 1.0$) はんだを Ni-P 電極と接合した場合に、はんだ中の Zn 量の増加に伴って接合界面に形成される Sn-Ni-Zn 化合物層の厚みが薄くなる傾向を報告している⁸⁶⁾。

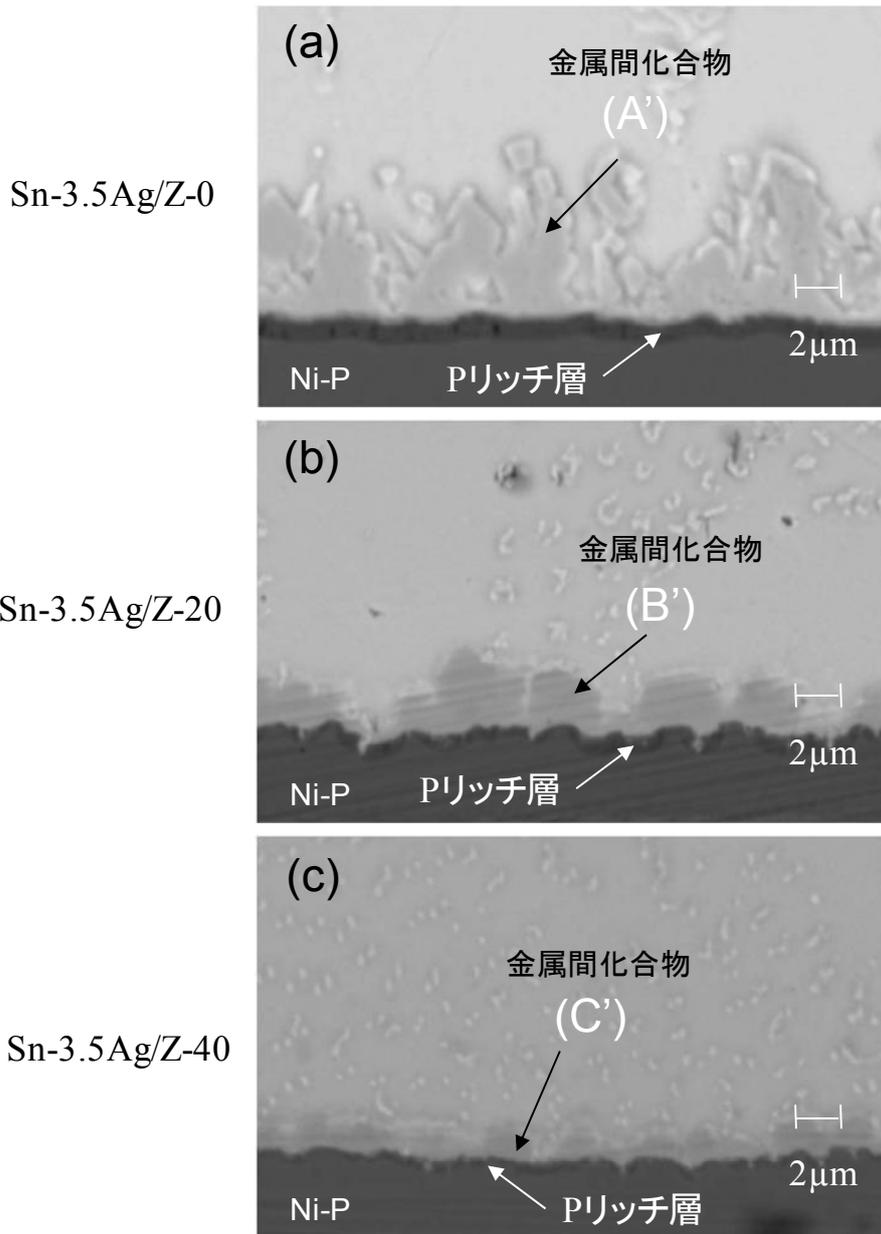


図5.4 各接合界面に形成された金属間化合物の断面SEM観察写真.

さらに、いずれの接合界面も電極部側の界面に沿って帯状の層が形成されていることが確認できる（図 5.4）。EPMA 分析からこの帯状の層は、いずれも P が濃縮した P リッチ層であることがわかった。図 5.5 は各界面の P リッチ層の拡大 SEM 写真であるが、ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスの場合にも観察されたように、ステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスの場合も使用するフラックス種によって P リッチ層の厚みが異なることがわかる。図 5.6 に、これらの P リッチ層の厚みを 10 点測定した結果を示す。Z-0 界面の P リッチ層の平均厚を基準とすると、

Z-20 と Z-40 の P リッチ層の平均厚は、それぞれ、Z-0 の約 43%、21%に相当する。従って、接合面のはんだ側から金属間化合物を EPMA 分析した結果から推察されたように Z-40 の Ni 拡散抑制効果が大きいと言える。

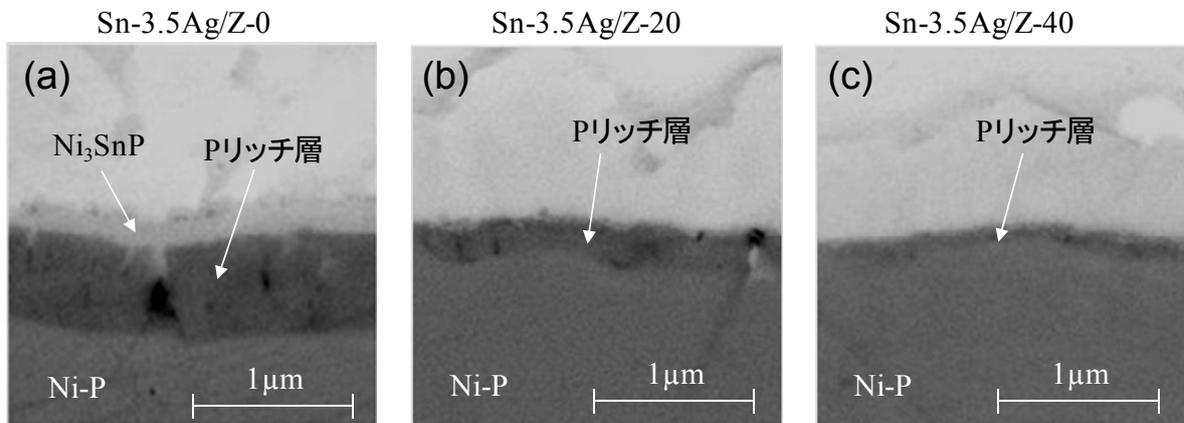


図5.5 各接合界面に形成されたPリッチ層の拡大SEM写真.

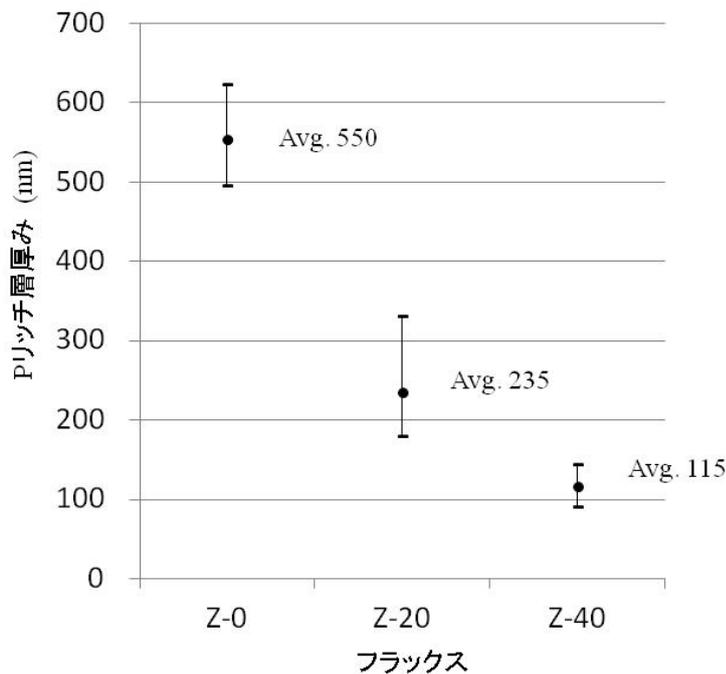


図5.6 各接合界面に形成されたPリッチ層の厚み分布と平均厚み.

次に、各金属間化合物層の EPMA を用いた組成分析結果を表 5.3 に示す。ここで、表中の値は、5 点測定の前平均値である。また、図 5.4 中の β -Sn 相中に点在して見られる金属間化合物は、いずれの場合も Ag_3Sn である。

表5.3 金属間化合物(断面)のEPMA分析結果:
(A') Z-0化合物, (B') Z-20, (C') Z-40化合物.

フラックス	Z-0	Z-20	Z-40
金属間化合物	(A')	(B')	(C')
Sn (at%)	57.2	48.1	45.9
Ni (at%)	42.8	43.0	36.5
Zn (at%)	0	9.0	17.5

この分析結果から、Z-0の界面金属間化合物層は、 Ni_3Sn_4 で形成されていることがわかる。一方、Z-20とZ-40に関しては、5.3.2の上部からの分析結果と同様の傾向を示し、Znの含有率は異なるが、いずれもSn-Ni-Znの3元系金属間化合物と考えられる。このようなZnを含む界面金属間化合物の形成例としては、Sn-Zn系はんだとNi系電極の接合において、AuとZnの2元系化合物である AuZn_8 ^{79, 80)}、 AuZn_3 ^{80, 82)}、 AuZn ^{71, 83)}の報告例がある。また、Sn-9Znと電解Au/Ni電極の接合界面では本系と同じく3元系のNi-Sn-Znが確認されている⁸⁴⁾。さらに、他の金属間化合物の例としては、Au-Zn-Ni-Snの形成も報告されている^{81, 85)}。このように、Ni系電極へのはんだ接合において、様々な組成のZnを含有する金属間化合物が確認されているが、この多様性の要因としては、使用したはんだ組成、電極条件以外にリフロー条件も影響を及ぼしていると考えられる。Sogoらは、Sn-8Zn-Biペーストを使用した無電解Au/Ni-P電極へのSn-3.0Ag-0.5Cuボール接合において、リフロー温度（さらに時間）によって形成される金属間化合物の種類が異なることを報告している⁸²⁾。上記の報告では、リフローピーク温度を210°Cと低くした場合は、Au-Zn化合物が優先的に界面に形成されたが、ピーク温度が240°Cのリフロー条件では、Au-Znの代わりにNi-Sn-Cu-Zn化合物の生成を確認している。この結果については、リフロープロセスにおけるはんだ溶融の初期段階では接合界面にAu-Zn化合物が生成するが、はんだ溶融時間の延長に伴い、このAu-Zn化合物は、はんだ層内に拡散し、代わって界面にNi-Sn-Cu-Zn化合物を生じたと推測されている。

ここで、5.3.1で実施したはんだ接合初期の界面分析結果から、ステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスを用いた Sn-3.5Ag と無電解 Au/Ni-P 電極間の接合プロセスを考察する。図 5.1 の EPMA ライン分析では、はんだ接合初期に相当する段階で Zn が接合界面付近に存在していることがわかる。また、最終的に界面に形成された金属間化合物中に Zn が含まれること、本実験系での Zn 供給源はフラックスのみとなるため、初期段階で析出した Zn が界面反応に介入することで、Zn を含有する金属間化合物を形成するとともに、界面で Ni のはんだ中への拡散を抑制する働きをしていると考えられる。この際、接合初期の界面付近に Au も検出されていることから、接合開始段階では Au-Zn 系化合物が形成され、その後の加熱継続によりこの Au-Zn 化合物は、はんだ層中に拡散し、最終的に Sn-Ni-Zn 化合物のみが界面に確認された結果につながったと推察する。

5.3.3 高温放置試験における接合界面組織の観察

各フラックスを使用して得られた Sn-3.5Ag と無電解 Au/Ni-P 電極の接合サンプルを大気中 150°C の条件下で 500 時間および 1000 時間エージング処理をした。各サンプルの接合界面の断面 SEM 写真を図 5.7 に示す。なお、Z-0 に関する断面写真（図 5.7(a), (d)）は、第三章の C-0 の観察写真（図 3.11 (a), (d)）を用いた。ここで各断面写真において接合界面の電極側に沿って存在する帯状の層は、リフロ一直後の断面観察においても確認された P リッチ層に相当する。P リッチ層の厚みは、各フラックスともにエージング処理が長時間化することで増加した。図 5.8 は、各接合サンプルの 1000 時間エージング処理後の P リッチ層部の拡大断面 SEM 写真である。また、表 5.4 に各フラックスにより得られた接合サンプルのリフロ一後（エージング処理 0 時間）とエージング処理 1000 時間後の平均 P リッチ層厚みを示す。なお、表中の値は 10 点測定の実測値である。

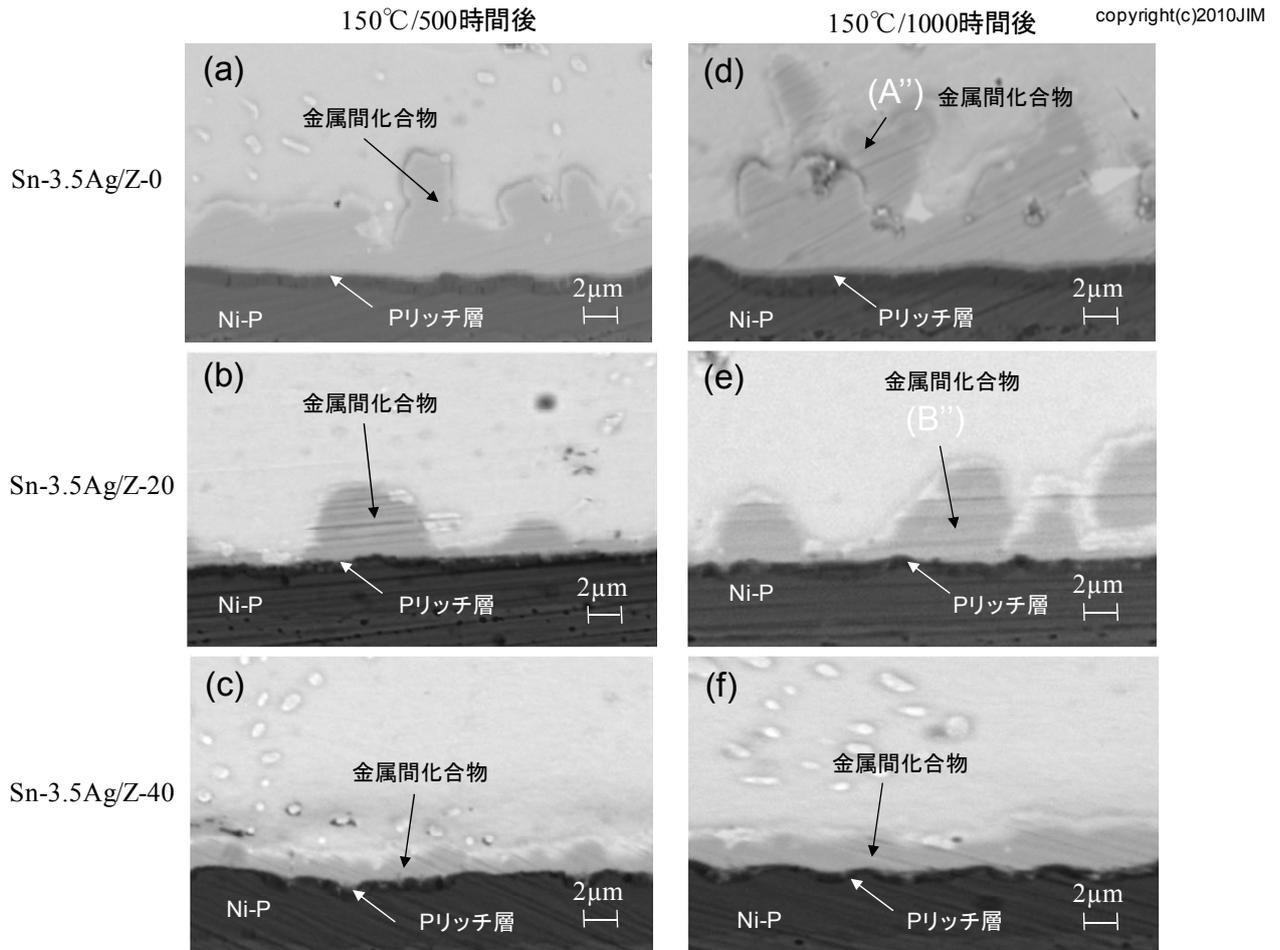


図5.7 150°Cエージング処理を施した各接合サンプルの断面SEM観察写真.

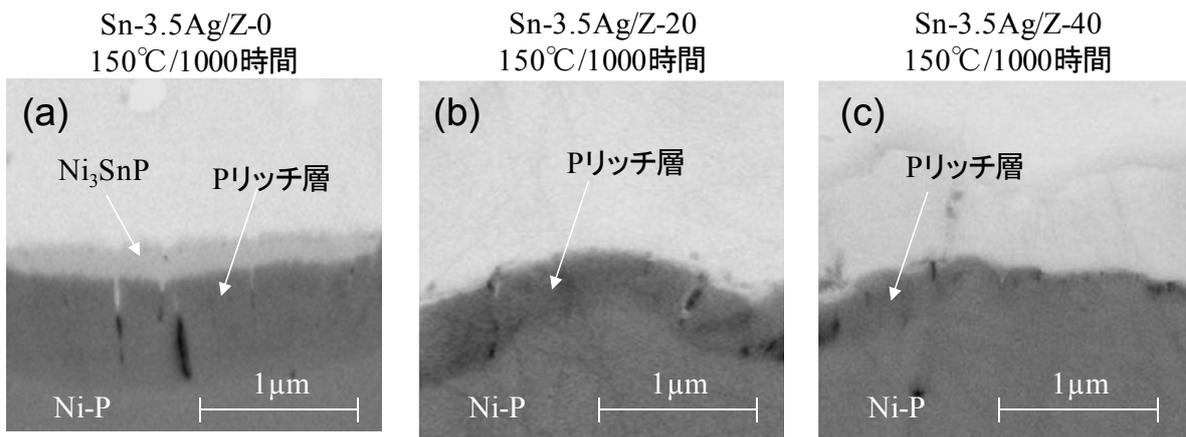


図5.8 150°C/1000時間エージング処理を施した各接合サンプルの界面に形成されたPリッチ層の拡大SEM写真.

フラックス	Z-0		Z-20		Z-40	
エージング時間 (Hr)	0	1000	0	1000	0	1000
Pリッチ層平均 厚み(nm)	550	870	235	530	115	240

表5.4 各接合サンプルの界面に形成されたPリッチ層の平均厚み
(エージング処理前と150°C/1000時間エージング処理後).

Pリッチ層厚みの測定結果からは、ステアリン酸 Zn(II)の添加量が多いフラックスを用いて得られた接合サンプルの方がエージング処理後のPリッチ層が薄く、これは第三章のステアリン酸 Cu(II)添加型フラックスで確認された傾向と同様と言える。また、150°C/1000時間のエージング処理中のPリッチ層厚の増加幅は、Z-0の約320nmに対してZ-20で約295nm、Z-40では約125nmとなり、Z-40で最もPリッチ層の成長が抑制された。このようなZnが接合界面に介在したはんだ接合部のエージング処理中の界面でのPリッチ層の成長の関係については、Znを含有するはんだの接合界面の研究でいくつか報告されている。例えば、中原らはNi-P電極とSn-3.5Ag-xZn(x=0または1)から形成された接合界面のPリッチ層の成長に関して、150°C/1000時間エージング処理により、Zn含有量の高いSn-3.5Ag-1Znの方がPリッチ層の成長が遅いことを確認している⁸⁶⁾。また、同報告においてはNi-P電極とSn-3.5Ag-8In-xZn(x=0~1.0)はんだの接合界面でもはんだ中のZn含有量が多いほど100°C/1000時間エージング処理中のPリッチ層の成長が抑制されることが報告されている⁸⁶⁾。

また、図5.7からはエージング処理中の界面金属間化合物の成長にもフラックス種間で差異が生じていることがわかった。表5.5に1000時間エージング処理後の各接合界面の金属間化合物のEPMA分析結果を示す。

表5.5 150°C/1000時間エージング処理を施した各接合サンプルの
金属間化合物のEPMA分析結果：
(A'') Z-0化合物, (B'') Z-20化合物, (C'') Z-40化合物.

フラックス	Z-0	Z-20	Z-40
金属間化合物	(A'')	(B'')	(C'')
Sn (at%)	56.8	48.3	46.4
Ni (at%)	43.2	45.2	38.7
Zn (at%)	0	6.5	14.9

Z-0 については，第三章の 3.3 で述べた通り，エージング処理中にも電極 Ni のはんだ中への拡散が比較的容易に進行し， Ni_3Sn_4 が約 $10\ \mu\text{m}$ 程度に成長している．一方，Z-20 および Z-40 の 1000 時間エージング処理後の金属間化合物は，エージング処理前と同様に Ni-Sn-Zn 系化合物と考えられる．表 5.5 からは，界面金属間化合物中の Ni 含有率は，Z-20 に比べて Z-40 の方が低い．また，表 5.4 に示した通り，Z-40 の方が P リッチ層の成長幅も小さいことから，リフロー直後に形成された Z-40 の接合界面組織は，その後のエージング処理においても電極 Ni のはんだ中への拡散を効果的に抑制していると言える．そして，Z-40 の接合界面の断面観察で確認されたエージング中のゆっくりとした Ni-Sn-Zn 系化合物の成長は，上記の抑制された Ni 拡散に起因すると考えられる．中原らも，Ni-P 電極と Sn-3.5Ag-8In-xZn ($x=0\sim 1.0$) はんだ接合部に関して，Zn 含有量の高いはんだを使用した方がエージング処理中の界面金属間化合物層の成長が遅いことを報告している⁸⁶⁾．

一方，Zn を含有するはんだ接合部については，高温放置下での湿度によるはんだ腐食の懸念がある．そこでこの点を調べるために，Z-0 および Z-40 を用いて作製した接合サンプルを 85°C/85% RH の条件下で 500 時間放置した．結果は，いずれの接合サンプルにおいても腐食などは見られなかった．Zn 含有はんだ接合の高

高温高湿劣化は、Sn/Zn 界面で生じるガルバニック腐食によって生じることが知られている⁸⁷⁾。一方、本研究における Zn は、界面化合物として固定されるために腐食が発生しなかったと考えられる。また、接合界面組織については、図 5.8 に示す通り Z-40 の金属間化合物層と P リッチ層が Z-0 のそれらと比べて非常に薄く、高温高湿条件においても前述のリフロー直後や 150°C エージング処理の場合と同様に、ステアリン酸 Zn(II) 添加フラックスを用いて形成した接合界面では Ni のほとんど中への拡散は抑制されることがわかった。

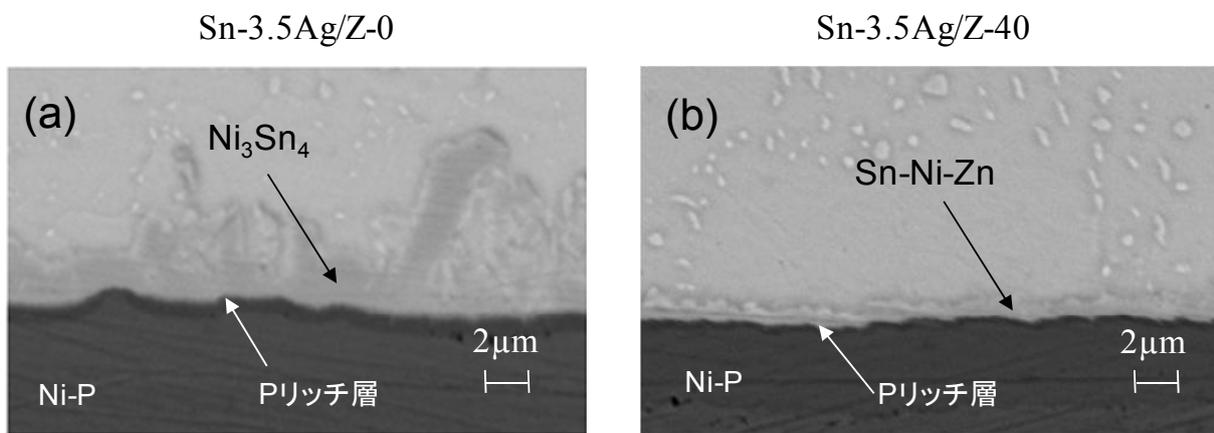


図5.8 85°C/85% RH / 500時間放置後の各接合サンプルの断面SEM観察写真.

5.4 まとめ

ステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスを含む 3 種類のフラックス (Z-0, Z-20, Z-40) を用いて形成した Sn-3.5Ag はんだと無電解 Au/Ni-P 電極の各接合サンプルの接合界面観察を実施した。さらに、各接合サンプルを 150°C で 1000 時間までエージング処理を施した場合と、85°C/85% RH の高温高湿条件下で 500 時間放置した場合のそれぞれの界面組織の変化を観察し、用いたフラックス種類の界面組織に及ぼす影響を考察した。結果を以下にまとめる。

1. Z-40 フラックスを使用した Sn-3.5Ag はんだと Au/Ni-P 電極の接合開始段階の接合界面に、Zn が存在することを確認した。このことは、リフロー加熱中にフラックス由来の Zn が電極表面に析出していることを示唆している。また、フラックス中のステアリン酸 Zn(II) 添加量の増加に伴って析出する Zn 量も増加した。
2. Sn-3.5Ag はんだと Au/Ni-P 電極の接合界面に形成された金属間化合物は、Z-20 と Z-40 のいずれの場合も Sn-Ni-Zn 系化合物と推定され、フラックス由来の Zn が界面反応に介入することがわかった。なお、Z-40 の Sn-Ni-Zn 層は薄く、含有される Ni 量も Z-20 の場合の界面金属間化合物に比べて少ないことがわかった。
3. 使用したフラックス中のステアリン酸 Zn(II) の添加量増加に伴って、Sn-3.5Ag と Au/Ni-P 電極の接合界面に形成される P リッチ層の厚みは減少した。この結果から、Zn が界面反応に介入することで、Ni の Sn 中への拡散が抑制され、特に Zn 含有量の多い Z-40 を使用した場合は、その抑制効果が大きいと言える。
4. 各接合サンプルを 150°C において 1000 時間までエージング処理を施した際に得られた界面金属間化合物は、Z-20 および Z-40 のいずれの場合も Sn-Ni-Zn 系化合物であった。これらの金属化合物のエージング処理中の成長は、Z-0 の場合にくらべて遅く、その傾向は Z-40 で顕著であった。また、エージング処理中の P リッチ層の変化は、Z-0 サンプルが 870nm 厚に成長した

のに対して、Z-20 サンプルは 530nm、Z-40 サンプルでは 240nm となり、平均厚みおよび厚みの変化は Z-40 が最も小さかった。Z-40 で観察されたエージング処理中の金属間化合物と P リッチ層の成長の遅さは、Zn を多く含む界面金属間化合物によってより効果的に電極 Ni のはんだ中への拡散を抑制したことを示している。

5. 85°C/85% RH で 500 時間放置した場合、Z-0 と Z-40 サンプルのいずれも腐食は生じなかった。また、Z-40 サンプルではエージング処理の場合と同様に金属間化合物と P リッチ層の成長が小さかった。

これらの結果より、本章で検討を実施した 3 種類のフラックスの中では、Z-40 の使用が、無電解 Au/Ni-P 電極のはんだ接合における接合強度に影響を及ぼす金属間化合物や P リッチ層の成長を最も抑制する効果が高いと言え、また、フラックス中の Zn により懸念される腐食などの問題も生じないことがわかった。

※) 本章に記載の内容、図表については、公益社団法人日本金属学会 (JIM) の許可を得て、Japan. Mater. Trans., Vol. 51, No. 10, (2010), pp. 1727-1734 に投稿した論文から一部を転載した。

第六章 Zn 化合物添加フラックスを使用したはんだ接合強度

6.1 はじめに

第五章では、Sn-3.5Ag はんだと無電解 Au/Ni-P めっき電極のはんだ接合において、使用するフラックス中のステアリン酸 Zn(II)の有無、および、その添加量の違いによって接合界面に形成される金属間化合物の種類や P リッチ層の厚みが異なる結果が得られた。また、これらの接合部を時効処理した場合、界面組織の変化に異なる傾向が見られることも確認した。そこで、ステアリン酸 Zn(II)添加型フラックスの使用が無電解 Au/Ni-P 電極へのはんだ接合において生じる接合強度問題の対策として有効であるかを判断するために、第五章の実験にて得られたはんだ接合サンプルについて接合強度を調べた。接合強度の評価については、第四章で実施した内容と同様に、はんだ接合部への落下や振動などの様々な応力が負荷されることを考慮して、プル強度試験（垂直方向応力）とマイクロインパクト試験（水平方向応力）の 2 種類の強度測定試験を実施した。また、強度試験により得られた破壊サンプルについては、接合破断面の観察を行い、接合強度の傾向との関係を考察する。

6.2 実験方法

6.2.1 接合強度測定用サンプルの作製

第五章の 5.2.1 に述べた BGA はんだボール (Sn-3.5Ag), BGA 基板 (無電解 Au/Ni-P 電極), フラックス (2 種類: Z-20, Z-40), 接合条件 (基板前処理条件, フラックス印刷量, 加熱条件, 洗浄条件) に準じて、はんだ接合サンプルを作製した。また、それら接合サンプルの一部については第五章の 5.2.4 に記載の各種条件 (加熱装置, 加熱条件) に従って、高温放置処理サンプル (150°C/500 時間および 1000 時間) を作製した。

6.2.2 プル強度試験方法

第四章の図 4.1 に示したボンドテスター/DAGE-SERIES-4000P (DAGE 社製) を用いて垂直方向の荷重に対するプル強度を評価した。また、測定条件は、プル速度を 300 μ m/sec. に設定し、1 サンプル条件 (フラックス種類+時効処理条件) について強度測定を 30 点行った。なお、本強度試験において得られた破壊サンプルは、その破断面をマイクロ스코ープで観察して、第四章の図 4.2 に示す 3 種類の破壊モード (パッド破壊, はんだ破壊, 界面破壊) に分類した。

6.2.3 マイクロインパクト試験方法

水平方向の応力負荷に対するはんだ接合強度は、第四章の図 4.3 に示したマイクロインパクト (米倉製作所製) を用いて評価した。なお、強度測定に際しては、おもり重量を 100g, 衝突速度を 1000mm/sec. に設定し、1 サンプル条件 (フラックス種類+時効処理条件) あたりの試験点数は 30 点とした。また、本強度試験において得られた破壊サンプルの破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM: Supra-35 カールツアイ社製), および、波長分散型 X 線マイクロアナライザー (EPMA: JXA-8500F 日本電子製) を用いて実施した。なお、加速電圧はいずれも 15kV とした。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 初期接合強度の評価

6.3.1-1 プル強度試験

Sn-3.5Ag はんだボールと無電解 Au/Ni-P 電極を 3 種類のフラックス (Z-0, Z-20, Z-40) を用いて接合サンプルを作製した。これらサンプルの初期のプル強度測定の結果を図 6.1 に示す。なお、リファレンスフラックスである Z-0 の強度値は、第四章のプル強度試験で得られた C-0 の測定結果を使用した。ステアリン酸 Zn(II) を含まない Z-0 の平均強度が 14.2N であったのに対して、Z-20, Z-40 の平均強度はこれよりも高く、それぞれ 15.5N, 17.9N であった。また、各フラックスの最小強度の比較においても、フラックス中のステアリン酸 Zn(II) の添加量の増加に伴って高い値が得られた。これらの測定結果から、Au/Ni-P 電極へのはんだ接合においてステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスの使用は、はんだ接合強度の向上に有効と言える。

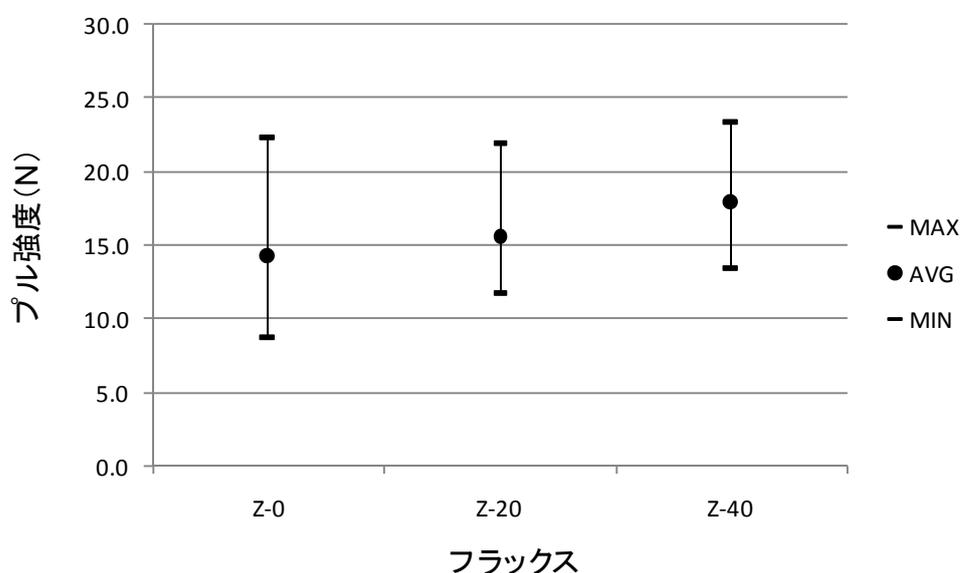


図6.1 各接合サンプルの初期プル強度測定結果.

次に、上記プル強度試験で得られたデータをワイブル解析した結果を図 6.2, 表 6.1 に示す。各フラックスに関する累積不良率 0.1%の強度 ($S(0.1)$) を比較する

と、Z-0の3.0Nに対してZ-20は5.9N、Z-40は7.6Nとステアリン酸Zn(II)添加量の多いものほど高い強度を示し、より信頼性が高いと言える。また、63.2%累積不良強度(S(63.2))の値に関しても同様にZ-0<Z-20<Z-40の関係となり、フラックス中のステアリン酸Zn(II)添加量が強度の上昇に影響を及ぼすことがわかった。さらに形状パラメータ(β)に関しては、Z-0の4.2に比べてZ-20は6.6、Z-40は7.5であり、ステアリン酸Zn(II)の添加量が多いほど強度のばらつきが小さく、3種類のフラックスの中ではZ-40が最も信頼性が高いことがわかった。また、異なる β 値が得られた結果からは、使用するフラックスによって接合部の破壊モードが異なる可能性も考えられる。

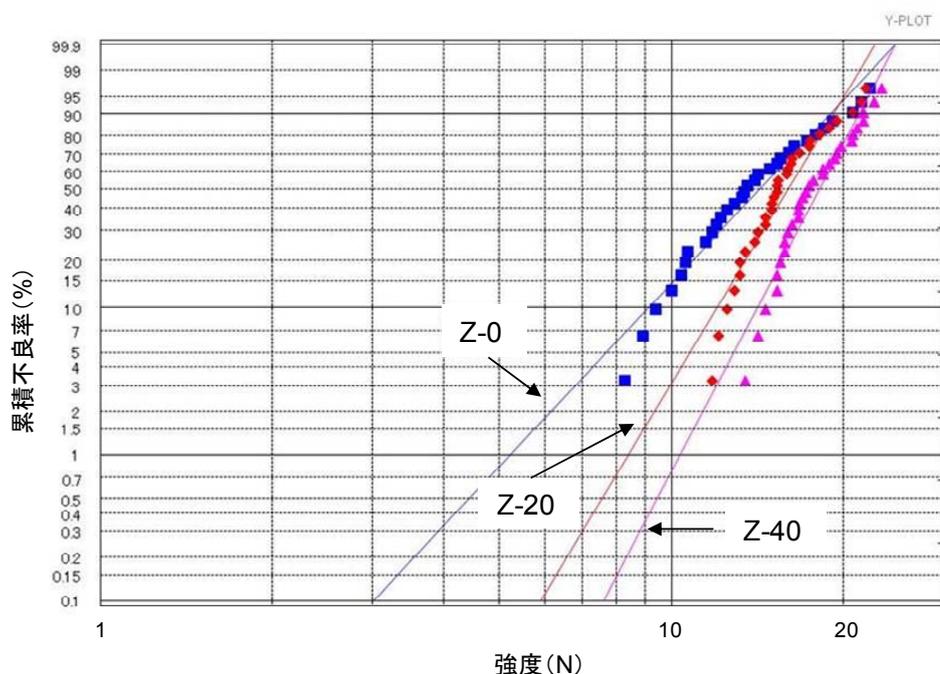


図6.2 各接合サンプルの初期プル強度に関するワイブルプロット。

表6.1 各接合サンプルの初期プル強度に関するワイブル解析結果。(0.1%および63.2%累積不良強度, 形状パラメーター)

		各累積不良率における強度(N)		形状パラメーター
		S(0.1)	S(63.2)	β
フラックス	Z-0	3.0	16.0	4.2
	Z-20	5.9	17.5	6.6
	Z-40	7.6	20.0	7.5

(強度単位: N)

6.3.1-2 マイクロインパクト試験

Sn-3.5Agはんだボールと無電解Au/Ni-P電極を3種類のフラックス(Z-0, Z-20, Z-40)を用いて接合サンプルを作製した。これらサンプルのマイクロインパクト試験の結果を図6.3に示す。なお、Z-0に関しては、第四章で実施したG-0接合サンプルの測定結果を使用する。各フラックスの平均接合強度は、Z-0が21.5N, Z-20は22.3N, Z-40では24.4Nとステアリン酸Zn(II)化合物を添加したフラックスの方が高い平均強度を与える結果となった。また、最小強度値を比較した場合、Z-0の10.5Nを基準とすると、Z-20は13.6Nと約1.3倍、Z-40では18.5Nと約1.8倍となり、ステアリン酸Zn(II)の添加量増加にともない最小強度が上昇する傾向を確認した。

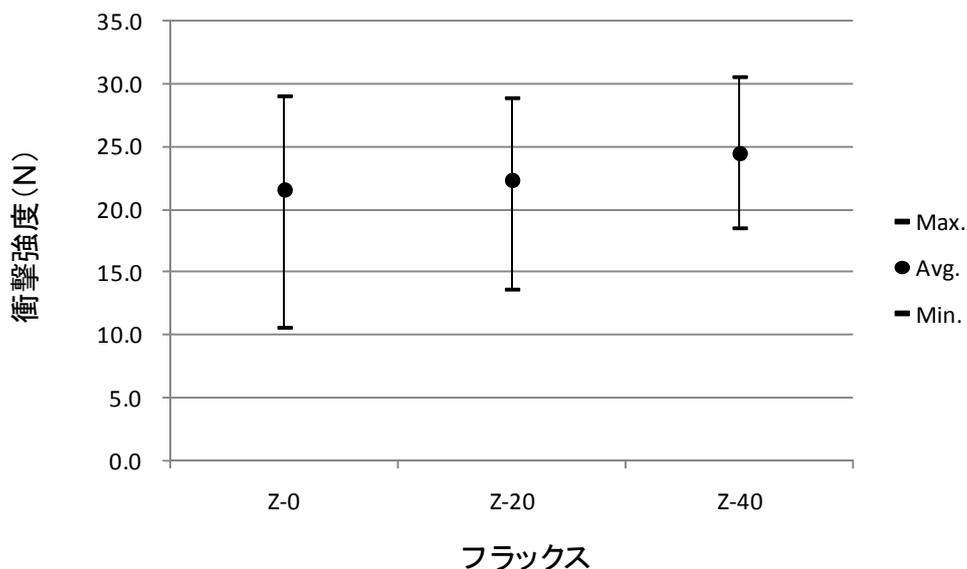


図6.3 各接合サンプルの初期衝撃強度測定結果.

これらの測定結果をワイブル解析し、接合信頼性を調べた。結果を図6.4と表6.2に示す。0.1%累積不良率(S(0.1))と63.2%累積不良率(S(63.2))に関して、いずれもステアリン酸Zn(II)の添加量が多いフラックスほど高い強度値となった。また、形状パラメータ(β)の値も、Z-0, Z-20, Z-40の順で上昇しており、ステアリン酸Zn(II)の添加によって、横方向の衝撃に対してより信頼性の高い接合部を与えると言える。中原らも、Ni-P電極とSn-3.5Ag-xZn(x=0または1)、またはSn-3.5Ag-8In-xZn(x=0~1.0)との接合部についての強度試験を実施し、はんだ

中への Zn の添加によって接合強度が上昇した結果を報告している⁸⁶⁾。

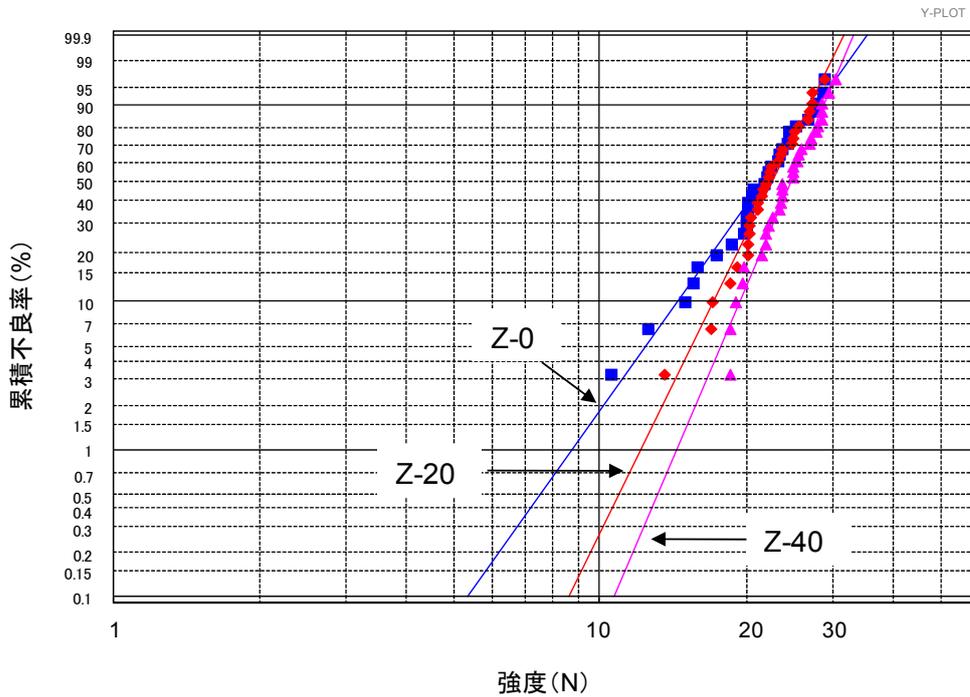


図6.4 各接合サンプルの初期衝撃強度に関するワイブルプロット。

表6.2 各接合サンプルの初期プル強度に関するワイブル解析結果。
(0.1%および63.2%累積不良強度, 形状パラメーター)

		各累積不良率における強度(N)		形状パラメーター
		S(0.1)	S(63.2)	β
フлакクス	Z-0	5.4	23.5	4.7
	Z-20	9.4	23.7	6.8
	Z-40	13.1	26.2	7.8

(強度単位:N)

6.3.1-3 破壊面の観察

プル強度試験の各サンプルの試験後の破断面を観察し、第四章の図 4.2 に示した 3 種類の破壊モード (パッド破壊, はんだ破壊, 界面破壊) に分類した結果を図 6.5 に示す。なお, Z-0 サンプルについては, C-0 の観察結果を用いた。

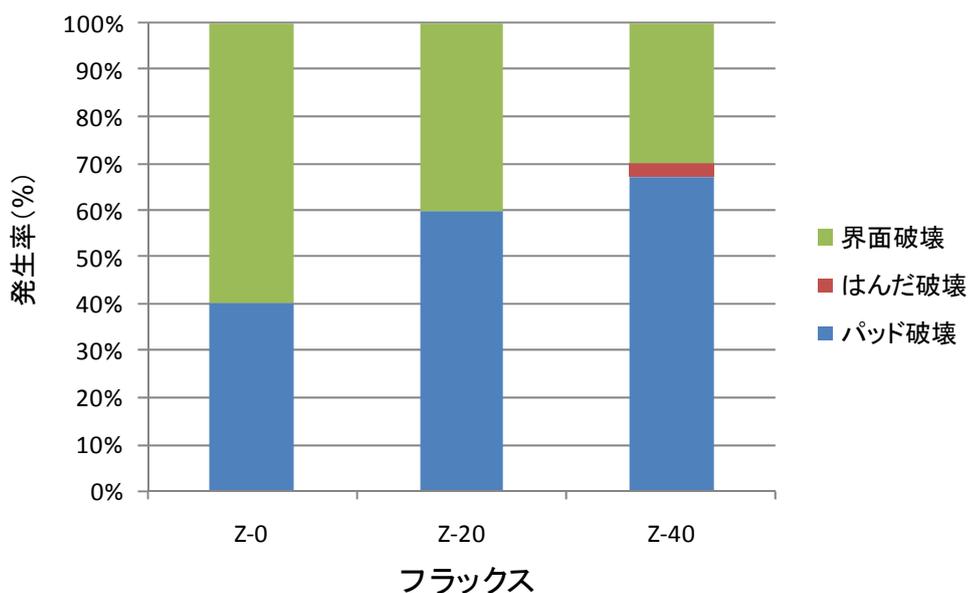


図6.5 各接合サンプルの初期プル強度に関する破壊モード別発生率。

第四章で述べたとおり，はんだと電極間の接合強度が弱い場合に発生しやすい界面破壊モードの発生率は，Z-0，Z-20，Z-40の順で低下し，特にZ-40では接合界面が強固な場合に生じるパッド破壊とはんだ破壊の各モードの合計発生率が70%を示した。従って，強度値の比較結果と同様に破壊モードの観点からも，フラックス中へのステアリン酸 Zn(II)の添加は接合強度の改善に有効であり，また，その添加量の増加は強度の向上に期待できると言える。

次に，マイクロインパクト試験後の各サンプルの破断面 SEM 観察写真を図 6.6 に示す。なお，はんだボール部への衝撃負荷の方向は，写真の左側から右側である。

Z-0 破壊面の濃い灰色部分で示される箇所では Ni と P が検出され，P リッチ層の内部あるいは P リッチ層と界面に形成された金属間化合物層の間で破壊が進行した部分と考えられる。これは，Z-0 の接合界面では，脆弱な P リッチ層が厚く形成されていることに起因すると推定される。

一方，Z-20，Z-40 のステアリン酸 Zn(II) 添加フラックスを用いた接合サンプルの破壊面では，濃い灰色部分の面積が減少し，明るい灰色で示される部分が増加した。この明るい灰色箇所の組成を分析したところ，Sn，Ni，Zn が検出された。従って，これらのサンプルでは，界面に形成された Sn-Ni-Zn 金属間化合物層，ま

たは、はんだボールの Sn 中で破壊が進行した部分が多くなったと考えられる。このような Z-20 や Z-40 の接合サンプルの破断層の傾向は、ステアリン酸 Zn(II) 添加フラックスを使用した場合、接合界面に形成される P リッチ層が薄いことに起因していると考えられる。以上の破断面の観察結果からフラックス中へのステアリン酸 Zn(II) 添加による接合強度の上昇傾向は、接合界面付近の Zn の存在により電極 Ni のはんだ中への拡散が抑制され、P リッチ層の形成が低減したこと、また界面に成長する金属間化合物層も薄いことに関連していると推定される。

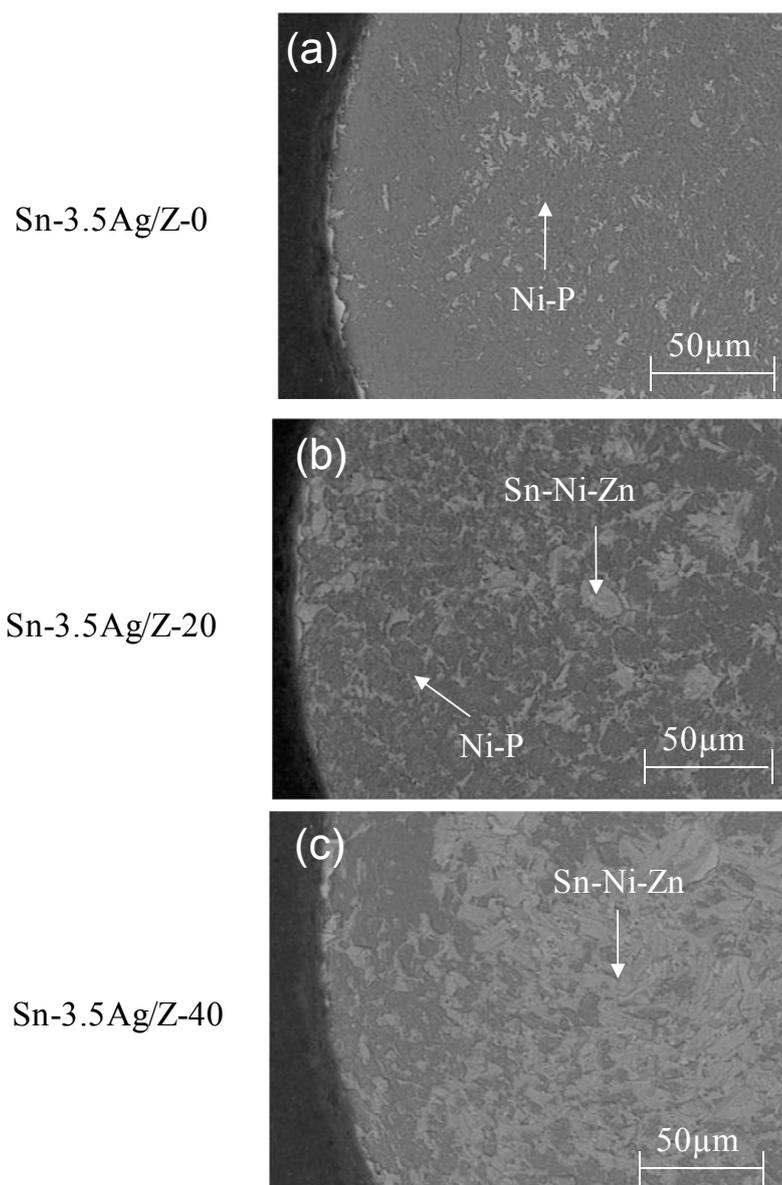


図6.6 マイクロインパクト試験における各接合サンプルの破断面SEM写真.
(衝撃の方向: 左から右)

6.3.2 高温放置後接合強度評価

6.3.2-1 プル強度試験

3種類のフラックス（Z-0, Z-20, Z-40）を用いて Sn-3.5Ag はんだボールと無電解 Au/Ni-P 電極の接合サンプル作製した。続いて、各サンプルを大気中 150°C の条件下で 500 時間および 1000 時間エージング処理を施した。得られた時効サンプルのプル強度測定の結果を図 6.7 に示す。なお、経時変化を評価するため、グラフ中には各フラックスの初期プル強度結果もあわせて示す。

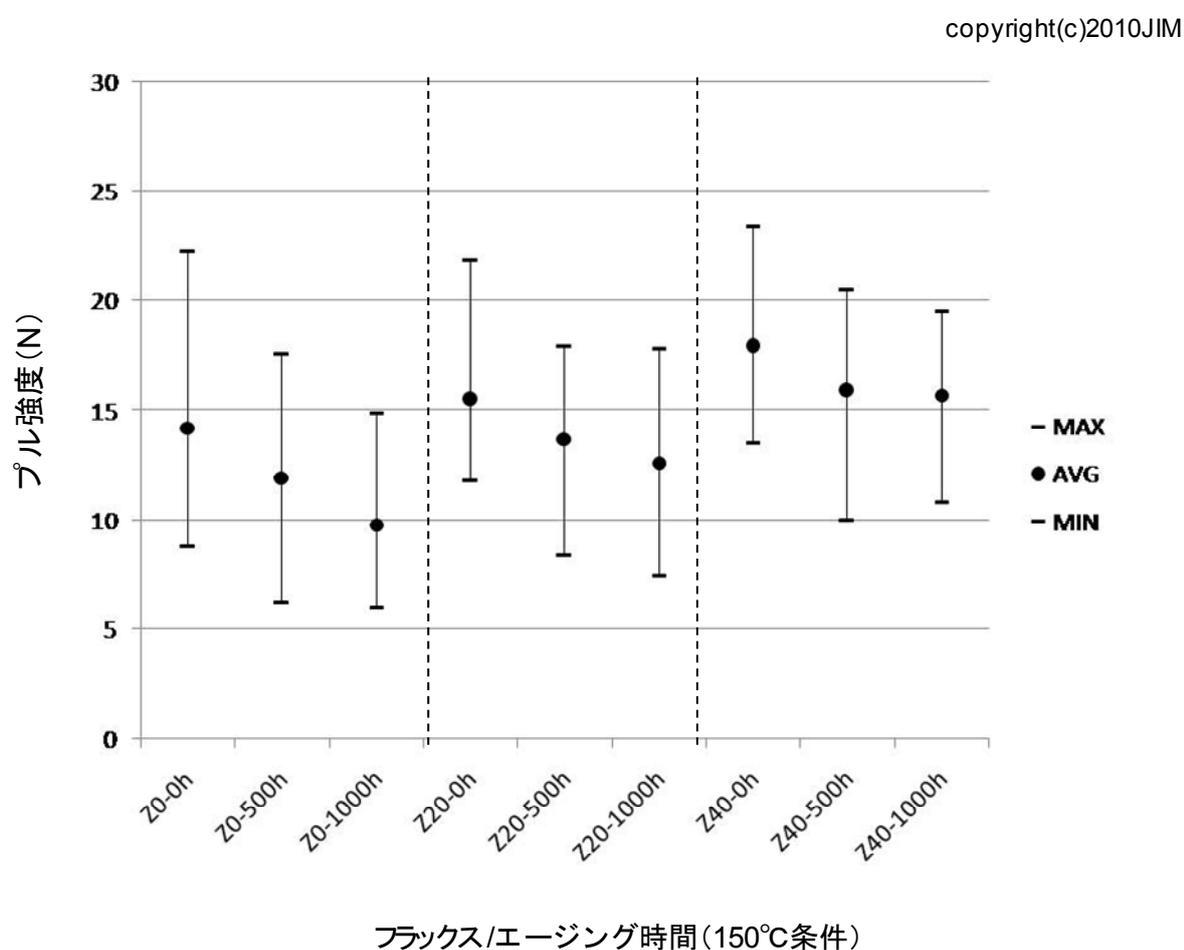


図6.7 各接合サンプルのプル強度測定結果(初期品とエージング処理品)。

いずれのフラックス接合サンプルも 150°C/500 時間放置後のプル強度はエージング処理前に比べて低下する傾向を示した。各接合サンプルの初期強度平均値を基準とすると 500 時間エージング処理によるプル強度平均値の低下率は、それぞれ

れ 16% (Z-0), 12% (Z-20), 11% (Z-40) となりステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスの方が低下率は小さいと言える。また, Z-0 サンプルに関してはエージング処理時間を 1000 時間にした場合, さらに強度は低下傾向を示し, プル強度平均値の低下率は 31% となった。Z-20 についても同様に 1000 時間のエージング処理により強度の低下が見られたが, プル強度平均値の低下率は 19% と Z-0 に比べて小さい結果となった。これに対して, Z-40 サンプルではエージング処理の延長 (500 時間から 1000 時間) によるプル強度の変化は小さく, 1000 時間後の平均強度は 15.7N と初期の平均強度に対して約 12% の低下にとどまった。

従って, 無電解 Au/Ni-P 電極へのはんだ接合にステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスを使用することは, エージング処理による接合強度の低下を軽減する効果が期待でき, 初期接合強度のみならず時効処理に対する信頼性の高いはんだ接合部を得るための有効な手段であると言える。また, 各接合サンプルのエージング処理に対する強度変化の差異は, 接合界面での P リッチ層および金属間化合物層の成長の程度に関連していると考えられる。特に, Z-40 サンプルが最も強度低下が小さい結果となったのは, Z-40 の接合初期に界面に形成された Sn-Ni-Zn 化合物がエージング処理中も電極 Ni のはんだ中への拡散を効果的に抑制し, P リッチ層と界面金属間化合物の成長が小さかったことに起因すると推測する。

6.3.2-2 マイクロインパクト試験

図 6.8 に, 150°C エージング処理を施した各接合サンプルのマイクロインパクト試験の強度測定結果を初期接合強度とともにグラフで示す。

第四章で述べたとおり, ステアリン酸 Zn(II) を含まないフラックスの場合は, エージング処理時間が長くなるに従い接合強度が低下し, 1000 時間後の平均強度は初期強度値の約 65% に相当する 13.9N を示した。これに対して Z-20 サンプルも同様の傾向を示し, 150°C/1000 時間エージング処理後の平均強度は 17.2N と初期強度の約 77% に減少した。しかしながら, 強度の低下の具合は Z-0 よりも小さく, プル強度測定結果と同じく, フラックス中へのステアリン酸 Zn(II) の添加が接合強度の低下を軽減する結果となった。また, Z-40 サンプルも 500 時間のエージング処理により平均強度は低下したが, 500 時間から 1000 時間での接合強度の変化

は小さく，最終的に 1000 時間後の平均接合強度は初期値の 89%となり，3 種類のフラックス中では接合強度の低下の程度は最も小さい結果となった。

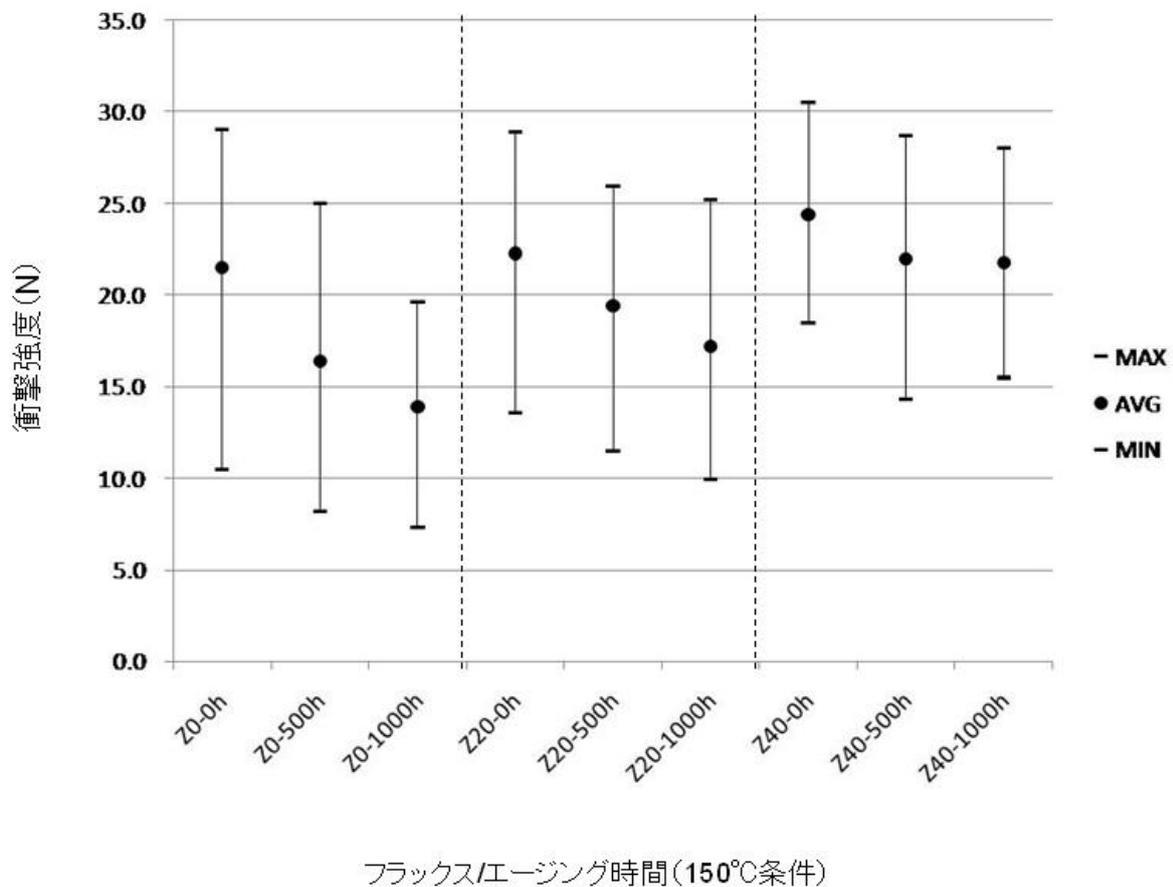


図6.8 各接合サンプルの衝撃強度測定結果(初期品とエージング処理品).

6.3.2-3 破壊面の観察

150°Cで 500 時間および 1000 時間エージング処理を施した接合サンプルのプル強度試験における破壊面を観察した。パッド破壊，はんだ破壊，界面破壊の 3 種類に分類した発生頻度を図 6.9 に示す。

Z-20 サンプルでは，エージング処理時間が長くなるにつれて脆弱な接合界面の場合に発生しやすい界面破壊モードの発生頻度が上昇し，1000 時間後の界面破壊発生率は約 63%となった。Z-40 サンプルに関しても，500 時間エージング処理によりパッド破壊モードが減少し，界面破壊モードが増加したが，1000 時間後の結果は 500 時間の結果と同程度であり，パッド破壊率は 50%以上であった。これら各サンプルで見られた主要破壊モードの変化は，エージング処理によるプル強度値の

変化と相関していると考えられ、破壊モードの観点からもフラックス中のステアリン酸 Zn(II) の添加量増加は、エージング処理に対する接合強度の低下が少ない強固なはんだ接合部を与えると言える。

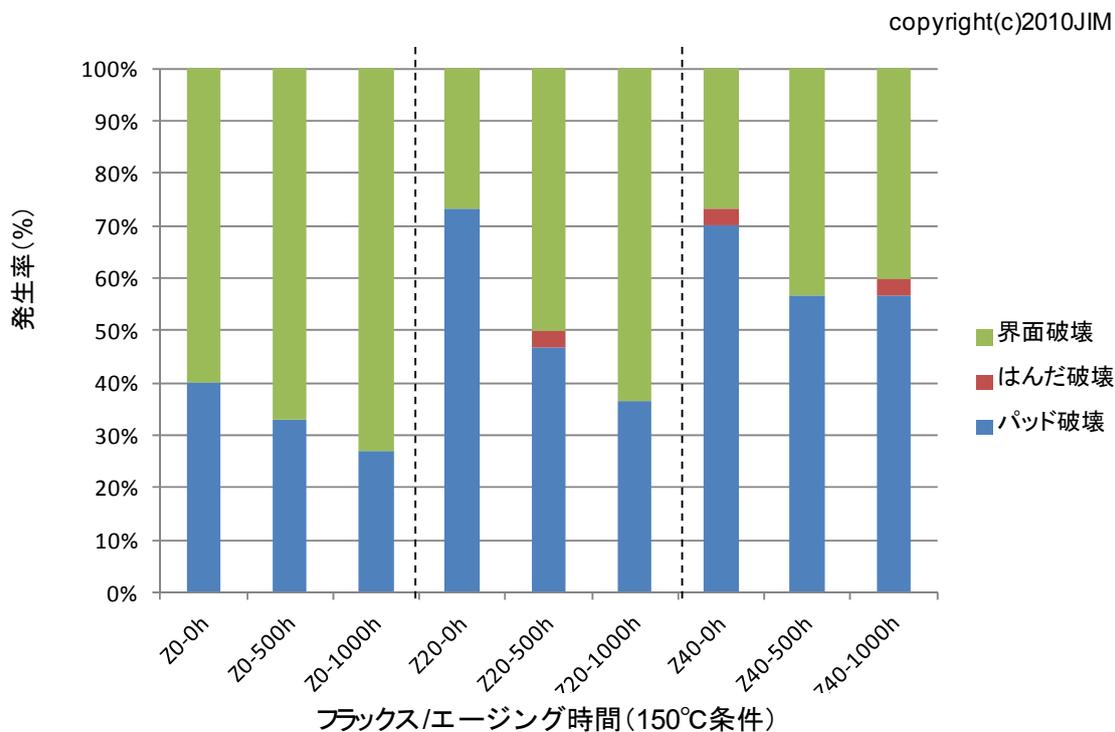


図6.9 各接合サンプルのプル強度に関する破壊モード別発生率(初期品とエージング処理品)。

150°Cで 1000 時間エージング処理を施した各フラックスの接合サンプルのマイクロインパクト試験後の破断面を断面 SEM 観察した結果を図 6.10 に示す。ここで衝撃負荷の方向は、写真の左から右である。

断面を比較した場合、Z-20 および Z-40 の破壊面表層部には Z-0 と比べて多くの金属間化合物が残存している。これらの破壊の進行は、P リッチ層内あるいは P リッチ層と金属間化合物層との境界だけでなく、金属間化合物層内も伝搬する傾向があり、特に、Z-40 では脆弱な構造の P リッチ層が非常に薄いためその傾向が強い可能性が考えられる。

これら破壊面の観察結果から、ステアリン酸 Cu(II) 添加フラックスの場合と同様に、各接合界面におけるエージング処理中の P リッチ層、界面金属間化合物の成長の程度が、使用したフラックス種間での接合強度の関係に影響を及ぼしていると考えられる。すなわち、Z-20 あるいは Z-40 を用いて接合した Sn-3.5Ag はん

だと無電解 Au/Ni-P 電極の接合界面には，Zn の界面反応への介入によって Sn-Ni-Zn 化合物が形成され，エージング中の Ni のはんだ中への拡散が低減し，P リッチ層の成長も抑制される．特に，この抑制効果は Zn を多く含む金属間化合物を形成する Z-40 で大きい．結果として Z-40 サンプルのエージング処理における強度低下が最も小さく，1000 時間処理後も，他と比較して高い接合強度を示したと考えられる．

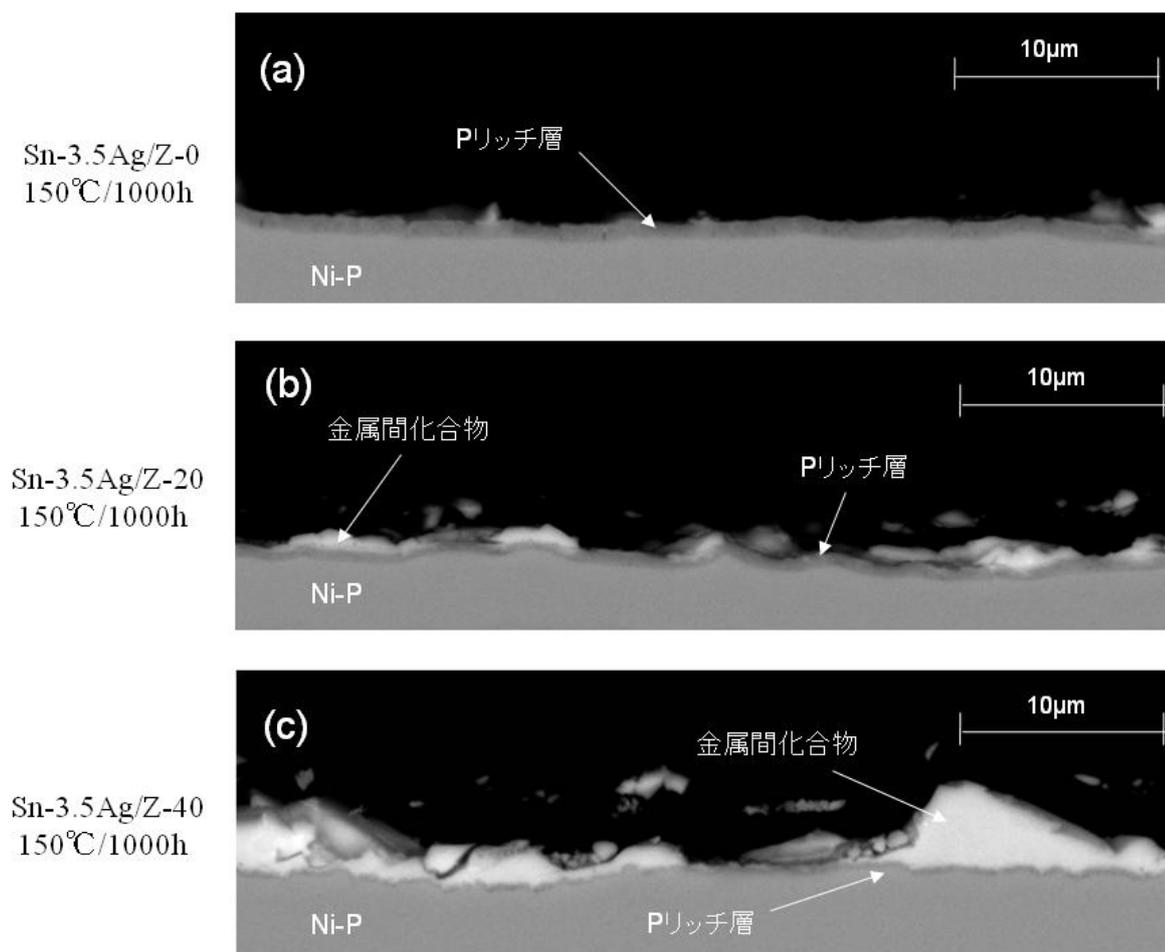


図6.10 150°C/1000時間エージング処理した接合サンプルのマイクロインパクト試験における破壊面SEM写真.

6.4 まとめ

ステアリン酸 Zn(II) 添加フラックスを含む 2 種類のフラックス (Z-20, Z-40) を用いて形成した Sn-3.5Ag はんだと無電解 Au/Ni-P 電極の接合サンプルについて、接合強度を調べた。強度試験は、プル強度とマイクロインパクトの 2 種類の試験を実施した。そして、ステアリン酸 Zn(II) を含まないリファレンスフラックスとの比較により、フラックス種と接合強度の関係について評価を行った。さらに、各接合サンプルを 150°C の高温状態で放置した場合についても同様に強度測定を行い、破壊面の観察から接合強度と接合界面組織の関係について考察を行った。結果を以下にまとめる。

1. 接合初期のプル強度を比較したところ、フラックス中のステアリン酸 Zn(II) の添加量の増加にともなって平均強度および最小強度は上昇し、3 種類のフラックス中では Z-40 が信頼性の高いはんだ接合を与えた。
2. 上記のプル強度試験の破壊モードを調べたところ、界面破壊モードの発生率は、Z-0, Z-20, Z-40 の順で低下し、特に Z-40 では接合界面が強固な場合に生じるパッド破壊とはんだ破壊の各モードの合計発生率が 70% を示した。破壊モードの観点からも、フラックス中へのステアリン酸 Zn(II) の添加は接合強度の向上に有効である。
3. 接合初期のマイクロインパクト試験における強度を比較したところ、プル強度結果と同様にフラックス中のステアリン酸 Zn(II) 添加量の増加に伴い高い強度を示した。
4. 上記のマイクロインパクト試験における破壊面を観察したところ、ステアリン酸 Zn(II) 添加フラックスを使用した Z-20, Z-40 接合サンプルでは、破壊の進行が金属間化合物層内あるいははんだ層内で進行する傾向を示した。一方、Z-0 接合サンプルでは破壊が主に P リッチ層内あるいは P リッチ層と金属間化合物の界面で進行した。
5. 各接合サンプルを 150°C 条件下で 1000 時間までエージングした場合、Z-0 接合サンプルはエージング時間の延長に伴って、プル強度、マイクロイン

パクト強度はともに大きく低下した。一方、Z-20, Z-40 接合サンプルではエージング処理による各強度の低下は Z-0 の場合に比べて軽減され、特に Z-40 接合サンプルでは強度の低下が最も小さかった。

6. ステアリン酸 Zn(II) 添加フラックスを用いた場合に得られた高い接合強度は、Zn が接合界面に存在することで電極 Ni のはんだ中への拡散が低減し、P リッチ層の形成が軽減したことに起因すると考えられる。また、界面に形成された Ni-Sn-Zn はエージング処理中の電極 Ni のはんだ中への拡散を抑制し、特に Zn 含有率の高い Ni-Sn-Zn を形成する Z-40 ではその効果が大きいと言える。

これらの結果より、本章で検討を実施した 3 種類のフラックスの中でステアリン酸 Zn(II) の添加量が最も多い Z-40 の使用が、無電解 Au/Ni-P 電極のはんだ接合において最も有効な強度低下対策と言える。

※) 本章に記載の内容、図表については、公益社団法人日本金属学会 (JIM) の許可を得て、Japan. Mater. Trans., Vol. 51, No. 10, (2010), pp. 1727-1734 に投稿した論文から一部を転載した。

第七章 総括

情報化社会の進展が目覚ましい現代では、ノートパソコン、タブレット型端末機器、スマートフォンなどの携帯可能な情報機器の多機能化、大容量化、高速処理化、高精細機能への要求が加速している。これらの要求性能を達成するためには、電子製品に使用される半導体パッケージの技術開発が必要不可欠であり、半導体パッケージの形態は、より小型高性能化が可能な外部端子をパッケージ裏面に格子状に配置するBGA (Ball Grid Array) パッケージが主流となりつつある。

BGA パッケージの回路基板の電極表面処理には、耐酸化性、はんだぬれ性、耐食性などの観点から無電解 Au/Ni-P めっきが使用される。しかしながら、無電解 Au/Ni-P 電極へのはんだ接合においては、接合界面に脆弱なPリッチ層の形成を伴うことから接合強度の低下問題が指摘されている。特に高密度実装化実現のためにはんだ接合部面積が微小化しているため、この接合強度の低下はより深刻な問題と捉えられ、高信頼性を確保できるBGA パッケージのはんだ接合技術の開発は関心の高い研究課題と言える。

この無電解 Ni-P 系電極とはんだの接合強度問題の改善策として、これまで主に電極材質の変更やはんだ合金組成面からの検討が実施されているが、これらの手法は基板製造工程の煩雑化や合金製造の精度、加熱条件の制約などが付随するために、量産製造への適用を考慮した場合に最善策とは言い難い。

本研究では、はんだ接合時に使用するフラックスの機能に着目し、有機酸金属化合物 (Cu 塩, Zn 塩) を含有するフラックスの開発によって、簡便に現行の量産製造プロセスに適用できる接合強度改善手法を提案した。フラックスに含まれる金属種 (Cu, Zn) が、はんだ接合時の加熱処理により、はんだと Au/Ni-P 電極の界面反応に介入し、界面組織を変化させ、従来のフラックスに比べて接合強度の高いはんだ接合部を形成することを見出した。以下に論文の構成に従い得られた知見を述べる。

第二章では、ステアリン酸 Cu(II) およびステアリン酸 Zn(II) を添加したフラックスの基礎特性を評価した。いずれのステアリン酸金属塩化合物添加型フラックスも粘度、粘着性、電気信頼性、はんだぬれ性など一般的にフラックスに必要と

される基礎特性を満たす性能を有することを確認した。

第三章では、ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスに関して加熱処理による電極上への Cu の析出を確認した。また、ステアリン酸 Cu(II) 添加量の異なる 3 種類のフラックス (C-0, C-20, C-40) を用いて作製した Sn-3.5Ag はんだと Au/Ni-P 電極の各接合サンプルの接合界面組織を観察し、ステアリン酸 Cu(II) 添加量と界面組織の関係も評価した。

ステアリン酸 Cu(II) 添加フラックス (C-20 および C-40) を Au/Ni-P 電極上で約 210°C 加熱した場合、電極表面に Cu が析出し、ステアリン酸 Cu(II) の添加量に比例して、Cu の析出量も増加した。フラックスからの Cu 析出は、Cu イオンの還元あるいは電極 Ni との置換反応によるものと推定する。Sn-3.5Ag と Au/Ni-P 電極の初期接合界面の観察から、C-0 を使用した場合の界面金属間化合物が Ni_3Sn_4 であるのに対して、C-20 と C-40 についてはフラックス由来の Cu の界面反応への介入により C-20 では $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ と $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が混在し、より Cu 濃度の高い C-40 の接合界面では $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が優先的に形成されることを確認した。また、界面付近の P リッチ層の厚みは、使用したフラックス中のステアリン酸 Cu(II) の添加量増加に伴って減少した。この結果から、はんだ接合時の界面付近に Cu が存在することで、電極 Ni の Sn 中への拡散が抑制され、特に Cu 含有量の多い C-40 の場合は、その抑制効果が大きいと結論づけた。さらに、各接合サンプルをエージング処理 (150°C/1000 時間) した場合、C-0 接合サンプルでは、電極 Ni がはんだ中への拡散が進行しやすく Ni_3Sn_4 が大きく成長し、P リッチ層が厚膜化した。C-20 接合サンプルに関しては、 $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ がエージング処理時間の延長にともなって成長を続け、接合界面に沿って層状の $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ を形成し、その上層に $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が存在した。P リッチ層の成長は、Cu の存在により C-0 の場合よりも小さかった。また、C-40 接合サンプルでは、Cu の Ni 拡散抑制の効果が最も大きく、エージング処理中も $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層および P リッチ層の成長が遅い結果が得られた。以上の結果から Au/Ni-P 電極と Sn-3.5Ag はんだの接合において、C-40 が界面金属間化合物や P リッチ層の成長を抑制する効果が最も高いと結論した。

第四章では、ステアリン酸 Cu(II) 添加型添加フラックスを含む 3 種類のフラックス (C-0, C-20, C-40) を用いて形成した Sn-3.5Ag はんだと Au/Ni-P 電極の接

合サンプルに関してプル強度とマイクロインパクト（衝撃強度）の2種類の強度試験を実施し、得られた強度値と破壊面の観察からフラックス種と接合強度の関係について考察を行った。

強度試験結果からは、プル強度、衝撃強度ともにフラックス中のステアリン酸 Cu(II) 添加量の多いものほど高い値を示し、C-40 が最も信頼性の高いはんだ接合を与えた。プル強度試験の破壊面の観察から、C-0 では界面破壊が主要な破壊モードであるのに対して、C-40 ではパッド破壊モードが支配的であることがわかった。また、マイクロインパクト試験後の各破壊面を観察したところ、C-0 接合サンプルでは主に P リッチ層内あるいは P リッチ層と金属間化合物の界面で破壊が進行しており、一方、C-40 接合サンプルでは金属間化合物層内、あるいは、はんだ層内において破壊が進行する領域が増える傾向を確認した。これらの結果は、ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスを用いた場合に Cu の存在によって界面金属間化合物層および P リッチ層の形成が軽減することに起因すると考えられる。さらに、エージング処理（150°C/1000 時間）を施した各接合サンプルの強度試験（プル強度、マイクロインパクト）では、いずれのサンプルも初期に比べて強度値の低下は見られたが、C-0 に比較して C-20、C-40 では強度低下の程度は小さく、C-40 接合サンプルが最も高い強度を維持した。C-40 で得られた高い接合強度の傾向は、エージング処理中の界面金属間化合物層と P リッチ層の成長が最も抑制されたことに起因すると結論した。

第五章では、ステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックス（Z-20、Z-40）を用いて形成した Sn-3.5Ag はんだと Au/Ni-P 電極の接合サンプルの接合界面の組織観察から、ステアリン酸 Cu(II) 添加量と界面組織の関係を考察した。

EPMA 分析結果からは、Z-20、Z-40 のいずれの場合も Sn-Ni-Zn 系化合物と推定され、フラックス由来の Zn が加熱処理中にフラックスより析出し、界面反応に介入することがわかった。また、Z-40 の Sn-Ni-Zn 層は薄く、含有される Ni 量も Z-20 の場合の界面金属間化合物に比べて少なく、P リッチ層の厚みも薄い結果を得た。この結果から Zn が界面反応に介入することで、はんだ中への Ni 拡散が抑制され、特に、Zn 含有量の多い Z-40 の場合にその抑制効果が大きいと結論した。

さらに、Z-20 および Z-40 の各接合サンプルをエージング処理（150°C/1000 時

間)したところ、界面金属間化合物層は初期と同様に Sn-Ni-Zn 系化合物であったが、これらの金属間化合物層のエージング処理中の成長は、Z-0 接合サンプルと比べて遅く、特に、Z-40 では薄い金属間化合物層を維持した。また、エージング処理中の P リッチ層の厚みの変化も同様の傾向を示し、Z-40 の P リッチ層が最も薄いことがわかった。これらの結果は、Zn を多く含む界面金属間化合物によって効果的に電極 Ni のはんだ中への拡散を抑制したことを示唆している。また、はんだ接合部に含まれる Zn 量が少ないために、Z-40 接合サンプルを高温高湿条件 (85°C /85% RH) にて 500 時間放置したが腐食の発生は見られなかった。

第六章では、ステアリン酸 Zn(II) 添加型添加フラックス使用した Sn-3.5Ag と Au/Ni-P 電極の接合サンプルについてプル強度試験とマイクロインパクト(衝撃強度)試験を実施し、フラックス種と接合強度の関係について考察した。

初期のプル強度、衝撃強度はフラックス中のステアリン酸 Zn(II) 添加量の増加に伴い高くなり、Z-40 が最も接合強度が高い結果が得られた。プル強度試験の主要破壊モードを調査したところ、Z-0 が界面破壊であるのに対して、Z-40 はパッド破壊モードであり、破壊モードの観点からも Z-40 の接合信頼性の高さを確認した。また、マイクロインパクト試験後における、C-0 接合サンプルの破壊は主に P リッチ層内、あるいは、P リッチ層と金属間化合物の界面で進行したのに対して、C-40 接合サンプルでは金属間化合物層内、または、はんだ層内で破壊が進む傾向を確認した。

さらにエージング処理 (150°C/1000 時間) を施した場合、いずれのサンプルも初強度値の低下は見られたが、Z-40 の強度低下の程度は小さく、Z-40 接合サンプルが最も高い強度を維持した。

これらステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスを使用した場合に得られた接合強度の向上は、接合界面付近の Zn の存在によって界面金属間化合物層と P リッチ層の形成、成長が抑制されるためと考える。特に、Zn 含有量の高い Z-40 でこの抑制効果が大きく、高い接合強度を与えた結論した。

最後に、本研究では有機酸 Cu 化合物あるいは有機酸 Zn 化合物を添加したフラックスの使用により、Au/Ni-P 電極とはんだの接合強度が向上することを確認した。

さらに、それら化合物の添加量も接合界面組織や接合強度に影響を与えることを見出した。今回得られた結果からは、Cu、Zn いずれも強度向上の有効な手段と言える。しかしながら、Sn-Zn はんだなどの例に見られるように、Zn は活性が高いため、安定な酸化膜を形成しやすく、一般にぬれ性の悪化や腐食を引き起こすことが知られている⁸⁸⁾。本研究においてもステアリン酸 Zn(II) 添加型フラックスを用いた場合の電極へのぬれ性評価結果では、ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスに比べて、ぬれ広がり率が小さいことを確認した。従って、様々な作業環境や製品使用環境への適用性を考慮した場合、ステアリン酸 Cu(II) 添加型フラックスの方が、より信頼性の高い接合界面を得るためには好ましい選択と考えられる。本手法はフラックスへの機能付加による改善手法のため、現行実装プロセスへの適用も簡便であり、コスト面でも他手法に比べて有利であるため、Au/Ni-P 電極のはんだ接合強度対策法として工業的に有望な方法と言える。

参考文献

- 1) 春日壽夫, 超小型パッケージ CSP/BGA 技術, 日刊工業新聞社 (1998).
- 2) 春日壽夫, CSP 実装技術, 日刊工業新聞社 (1999).
- 3) 福岡義孝, はじめてのエレクトロニクス実装技術, 工業調査会 (1999).
- 4) R. Tummala, Fundamentals of Microsystems Packaging, McGraw-Hill (2001).
- 5) 赤沢隆, SiP 技術のすべて, 工業調査会 (2005).
- 6) 監修: 村上元, 図解最先端半導体パッケージ技術のすべて, 工業調査会 (2007).
- 7) 村上元ら, 次期半導体パッケージに向けた各社実装開発戦略と 2008 年の展開, 半導体新技術研究会 (2007).
- 8) R. Tummala, System on Package: Miniaturization of the Entire System, McGraw-Hill (2008).
- 9) 大澤直, はんだ付技術の新時代, 工業調査会 (1985).
- 10) L. P. Lambert, Soldering for Electronic Assemblies, CRC Press (1987).
- 11) M. Judd and K. Brindley, Soldering in Electronics Assembly, Newnes-Butterworths (1999).
- 12) 須賀唯知, 鉛フリーはんだ技術, 日刊工業新聞社 (1999).
- 13) 菅沼克昭, 鉛フリーはんだ付け技術, 工業調査会 (2001).
- 14) 菅沼克昭, はじめてのはんだ付け技術, 工業調査会 (2002).
- 15) J. H. Lau, C. P. Wong, N. C. Cheng and S. W. R. Lee, Electronics Manufacturing, McGraw-Hill (2002).
- 16) JEITA 鉛フリーはんだ実装編集委員会, 鉛フリーはんだ実装技術, コロナ社 (2003).
- 17) 末次憲一郎, 詳説鉛フリーはんだ付け技術, 工業調査会 (2004).
- 18) 菅沼克昭, 鉛フリーはんだ技術・材料ハンドブック, 工業調査会 (2007).
- 19) 電子情報技術産業協会, 2011 Japan Jisso Technology Roadmap 資料, pp. 146-149.
- 20) 依田智子, 今村裕子, 広畑泰久, 朝倉健太郎, 計装化ウルトラマイクローム

を用いたはんだ接合部に生成する金属間化合物の切削力評価, 日本金属学会誌, 68, pp. 282-287 (2004).

- 21) K. Suganuma, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5, 55 (2001).
- 22) 松重和美, 環境対応型鉛フリーはんだ, コロナ社 (2009).
- 23) 監修: 菅沼克昭, 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).
- 24) 芹沢弘二, 鉛フリー実装技術の最前線徹底解説, 電子ジャーナル No. 235 (2012).
- 25) 豊田陵子, 葛原一功, 高見茂成, 井上智広, 古久保英一, 車載用チップ部品のはんだ接合部における高温劣化挙動の解明と寿命予測, 松下電工技報, 5, pp. 41-49 (2001).
- 26) 電気鍍金研究会編, 無電解めっき基礎と応用, 日刊工業新聞社 (1994).
- 27) 橋爪佳, 内藤和久, 岡博幸, 奥村元, 無電解ニッケルめっきの現状と将来, 表面技術, 58, pp. 13-17 (2006).
- 28) 菅沼克昭, はじめてのはんだ付けの信頼性, 工業調査会 (2005).
- 29) 伴充行, 島内優, 電子部品の信頼性評価および不具合解析技術, JFE 技報, 13, pp. 97-102 (2006).
- 30) A. Kumar, M. He and Z. Chen, Barrier properties of thin Au/Ni-P under bump metallization for Sn-3.5Ag solder, *Surface & Coating Technology*, 198, pp. 283-286 (2005).
- 31) K. Hasegawa, Electroless gold plating for gold semiconductor package substrate, *Proceedings of 1st IEMT/IMC symposium*, pp. 230-233 (1997).
- 32) 長谷川清, パッケージ基板用無電解金めっき技術, 第14回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, pp. 295-296 (1997).
- 33) 長谷川清, 納堂高明, 高橋昭男, 中祖昭士, 半導体基板用無電解金めっき技術, 日立化成テクニカルレポート, 36, pp. 21-26 (2001).
- 34) 戸塚崇志, 電子工業部品への無電解 Ni/Pd/Au めっきの応用, 表面技術, 55, pp. 176-178 (2004).
- 35) Y. C. Sohn, J. Yu, S. K. Kang, D. Y. Shih and T. Y. Lee, *Proceedings of the*

- 55th Electronic Components and Technology Conference, pp.83-88 (2005).
- 36) Y. D. Jeon, Y. B. Lee and Y. S. Choi, Proceedings of the 56th Electronic Components and Technology Conference, pp.119-124 (2006).
- 37) K. Suganuma and K. S. Kim, The root cause of the “black pad” phenomenon and avoidance tactics, JOM, 60, pp.61-65 (2008).
- 38) P. Snugovsky, P. Arrowsmith and M. Romansky, Electroless Ni/Immersion Au interconnects: Investigation of black pad in wire bonds and solder joints, Journal of Electronic Materials, 30, pp.1262-1270 (2001).
- 39) K. Zeng, R. Stierman, D. Abbott and M. Murtuza, The root cause of black pad failure of solder joints with electroless Ni/Immersion gold plating, JOM, 58, pp.75-79 (2006).
- 40) N. Biunno, A root cause failure mechanism for solder joint integrity of electroless nickel/immersion gold surface finishes, Future circuit international, pp.133-137 (1998).
- 41) E. Hare, Failure analysis of BGAs, Sem lab. collection, pp.1-9 (2007).
- 42) S. K. Kang, D. Y. Shih, K. Fogel, P. Lauro, M. J. Yim, G. G. Advocate, M. Griffin, C. Goldsmith, D. W. Henderson, T. A. Gosselin, D. E. King, J. J. Konrad, A. Sarkhel and K. J. Puttlitz, Interfacial reaction studies on lead-free solder alloys, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 23, pp.155-161 (2002).
- 43) S. T. Kao and J. G. Duh, Interfacial reactions and compound formation of Sn-Ag-Cu solders by mechanical alloying on electroless Ni-P/Cu under bump metallization, Journal of Electronics Materials, 34, pp.1129-1134 (2005).
- 44) W. C. Luo, C. E. Ho, J. Y. Tsai, Y. L. Lin and C. R. Kao, Solid-state reactions between Ni and Sn-Ag-Cu solders with different Cu concentration, Materials Science and Engineering A, 396, pp.385-391 (2005).
- 45) C. E. Ho, Y. L. Lin, and C. R. Kao, Strong effect of Cu concentration on the reaction between lead-free microelectronic solders and Ni, Chemistry

- of Materials, 14, pp.949–951 (2001).
- 46) J.W. Yoon and S.B. Jung, Interfacial reactions between Sn-0.4Cu solder and Cu substrate with or without ENIG plating layer during reflow reaction, Journal of Alloys and Compounds, 396, pp.122–127 (2005).
 - 47) J.W. Yoon, S.W. Kim, J.M. Koo, D.G. Kim and S.B. Jung, Reliability investigation and interfacial reaction of ball-grid-array packages using the lead-free Sn-Cu solder, Journal of Electronic Materials, 33, pp.1190–1199 (2004).
 - 48) A. Sharif, Y.C. Chan and H.W. Zhong, Effect of multiple reflows on mechanical strength of the interface formed between Sn-Zn-Bi solder and Au/Ni/Cu bond pad, Journal of Materials Research, 22, pp.40–45 (2007).
 - 49) 大澤直, はんだ付け技術なぜなぜ 100 問, 工業調査会 (1996).
 - 50) U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, (2011).
 - 51) 谷本守正, 田中仁志, 鈴木智, 松田晃, Pb フリーめっき電子機器用部品の開発, 古河電工時報, 104, pp.31–36 (1999).
 - 52) 神谷佳久, 本間仁, 北嶋雅之, 錫-亜鉛-アルミニウム系鉛フリーはんだの実用化, *Fujitsu*, 54, pp.154–160 (2003).
 - 53) K. S. Kim, S. H. Huh, and K. Suganuma, Effects of intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints, Journal of Alloys and Compounds, 352, pp.226–236 (2003).
 - 54) C. M. Liu, C. E. Ho, W. T. Chen, and C. R. Kao, Reflow soldering and isothermal solid-state aging of Sn-Ag eutectic solder and Au/Ni surface finish, Journal of Electronic Materials, 30, pp.1152–1156 (2001).
 - 55) D. H. Kim, M. G. Cho, S. K. Seo, and H. M. Lee, Effects of Co addition on bulk properties of Sn-3.5Ag solder and interfacial reactions with Ni-P UBM, Journal of Electronic Materials, 38, pp.39–45 (2009).
 - 56) C. E. Ho, S. C. Yang, and C. R. Kao, Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders, *J Mater Sci: Mater Electron*, 18, pp.155–174 (2007).

- 57) C. E. Ho, R. Y. Tsai, Y. L. Lin, and C. R. Kao, Effect of Cu concentration on the reactions between Sn–Ag–Cu solders and Ni, *Journal of Electronic Materials*, 31, pp.584–590 (2002).
- 58) S. T. Kao, J. G. Duh, Interfacial reactions and compound formation of Sn–Ag–Cu solders by mechanical alloying on electroless Ni–P/Cu under bump metallization, *Journal of Electronic Materials*, 34, pp.1129–1134 (2005).
- 59) Y. D. Jeon, K. W. Paik, A Ostmann, and H. Reichl, Effects of Cu contents in Pb-free alloys on interfacial reactions and bump reliability of Pb-free solder bumps on electroless Ni–P under-bump metallurgy, *Journal of Electronic Materials*, 34, pp.80–90 (2005).
- 60) M. D. Cheng, S. Y. Chang, S. F. Yen, and T. H. Chuang, Intermetallic compounds formed during the reflow and aging of Sn–3.8Ag–0.7Cu and Sn–20In–2Ag–0.5Cu solder ball grid array packages, *Journal of Electronic Materials*, 33, pp.171–180 (2004).
- 61) J. W. Yoon, S. W. Kim, and S. B. Jung, Interfacial reaction and mechanical properties of eutectic Sn–0.7Cu/Ni BGA solder joints during isothermal long-term aging, *Journal of Alloys and Compounds*, 391, pp.82–89 (2005).
- 62) L. Y. Hsiao, S. T. Kao, and J. G. Duh, Characterizing metallurgical reaction of Sn–3.0Ag–0.5Cu composite solder by mechanical alloying with electroless Ni–P/Cu under-bump metallization after various reflow cycles, *Journal of Electronic Materials*, 35, pp.81–88 (2006).
- 63) Y. C. Lin, and J. G. Duh, Optimal phosphorous content selection for the soldering reaction of Ni–P under bump metallization with Sn–Ag–Cu solder, *Journal of Electronic Materials*, 35, pp.1665–1671 (2006).
- 64) Y. C. Lin, T. Y. Shih, S. K. Tien, and J. G. Duh, Morphological and microstructural evolution of phosphorous-rich layer in Sn–Ag–Cu/Ni–P UBM solder joint, *Journal of Electronic Materials*, 36, pp.1469–1475 (2007).
- 65) M. L. Huang, T. Loeher, D. Manassis, L. Boettcher, A. Ostmann, and H. Reichl, Morphology and growth kinetics of intermetallic compounds in solid-state

- interfacial reaction of electroless Ni-P with Sn-based lead-free solders, *Journal of Electronic Materials*, 35, pp.181-188 (2006).
- 66) N. Torazawa, S. Arai, Y. Takase, K. Sasaki, and H. Saka, Transmission electron microscopy of interfaces in joints between Pb-free solders and electroless Ni-P, *Materials Transactions*, 44, pp.1438-1447 (2003).
- 67) Z. Chen, M. He, and G. Qi, Morphology and kinetic study of the interfacial reaction between the Sn-3.5Ag solder and electroless Ni-P metallization, *Journal of Electronic Materials*, 33, pp.1465-1472 (2004).
- 68) H.B. Kang, J.H. Bae, J.W. Lee, M.H. Park, J.W. Yoon, S.B. Jung, and C.W. Yang, Characterization of interfacial reaction layers formed between Sn-3.5Ag solder and electroless Ni-immersion Au-plated Cu substrates, *Journal of Electronic Materials*, 37, pp.84-89 (2008).
- 69) C.W. Hwang, K. Suganuma, M. Kiso, and S. Hashimoto, Interface microstructures between Ni-P alloy plating and Sn-Ag-(Cu) lead-free solders, *J. Mater. Res.* 18, pp.2540-2543 (2003).
- 70) C.W. Hwang, K. Suganuma, M. Kiso, and S. Hashimoto, Influence of Cu addition to interface microstructure between Sn-Ag solder and Au/Ni-6P plating, *Journal of Electronic Materials*, 33, pp.1200-1209 (2004).
- 71) C.W. Hwang, K.S. Kim and K. Suganuma, Interfaces in lead-free soldering, *Journal of Electronic Materials*, 32, pp.1249-1256 (2003).
- 72) Y.J. Oh, and S.Y. Oh, Inhomogeneous consumption of the electroless Ni-P layer at the solder joint formed with Sn-3.5Ag-0.7Cu, *Journal of Electronic Materials*, 38, pp.2554-2562 (2009).
- 73) Y.D. Jeon, S. Nieland, A. Ostmann, H. Reichl, and K.W. Paik, A study on interfacial reactions between electroless Ni-P under bump metallization and 95.5Sn-4.0Ag-0.5Cu alloy, *Journal of Electronic Materials*, 32, pp. 548-557 (2003).
- 74) S.W. Chen, and C.H. Wang, Interfacial reactions of Sn-Cu/Ni couples at 250°C, *J. Mater. Res.*, 21, pp.2270-2277 (2006).

- 75) T. Morita, R. Kajiwara, I Ueno, and S. Okabe, New estimation method of impact strength for solder ball bonded interface in semiconductor packages, Proceedings of 9th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” , pp.157-160 (2003).
- 76) 矢口昭弘, 山田宗博, 山本健一, 衝撃曲げ試験による BGA はんだ接続部の信頼性評価, エレクトロニクス実装学会誌, 6, pp.314-321 (2003).
- 77) N. Trazawa, S. Arai, Y. Takase, K. Sasaki, and H. Saka, Transmission electron microscopy of solder joints of Sn-Ag-Cu/electroless Ni-P and Sn-Ag-Cu-Bi/electroless Ni-P of an electronic device, Journal of the japan institute of Metals, 66, pp.1122-1130 (2002).
- 78) Z. Chen, A. Kumar, and M. Mona, Effect of phosphorous content on Cu/Ni-P/Sn-3.5Ag solder joint strength after multiple reflows, Journal of electronic Materials, 35, pp.2126-2134 (2006).
- 79) M. Date, T. Shoji, M. Fujiyoshi, K. Sato and K. N. Tu, Ductile-to brittle transition in Sn-Zn solder joints measured by impact test, Scripta Materialia, 51, pp.641-645 (2004).
- 80) M. Date and K. N. Tu, Interfacial reactions and impact reliability of Sn-Zn solder joints on Cu or electroless Au/Ni(P) bond-pads, J. Mater. Res., 19, pp.2887-2896 (2004).
- 81) J. W. Yoon, H. S. Chun and S. B. Jung, Interfacial reaction and mechanical characterization of eutectic Sn-Zn/ENIG solder joints during reflow and aging, Materials Transactions, 46, pp.2386-2393 (2005).
- 82) Y. Sogo, T. Hojo, H. Iwanishi, A. Hirose, K. F. Kobayashi, A. Yamaguchi, A. Furusawa and K. Nishida, Influence of the interfacial reaction layer on reliability of CSP joints using Sn-8Zn-3Bi solder and Ni/Au plating, Materials Transactions, 45, pp.734-740 (2004).
- 83) K. S. Kim, J. M. Yang, C. H. Yu, I. O. Jung and H. H. Kim, Analysis on interfacial reactions between Sn-Zn solders and the Au/Ni electrolytic-plated Cu pad, Journal of Alloys and Compounds, 379,

pp. 314–318 (2004).

- 84) C. M. L. Wu and C. M. T. Law, Microstructure evolution and shear strength of eutectic Sn–9Zn and Sn–0.7Cu lead-free BGA solder balls, Proceedings of the 6th IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis (Shanghai : IEEE), pp. 47–51 (2004).
- 85) Y. Chonan, T. Komiyama, J. Onuki, R. Urao, T. Kimura and T. Nagano, Influence of P content in electroless plated Ni–P alloy film on interfacial structures and strength between Sn–Zn solder and plated Au/Ni–P alloy film, Materials Transactions, 43, pp.1887–1890 (2002).
- 86) Y. Nakahara, K. Taira, R. Ninomiya, M. Tagami, M. Sugai and S. Nakata, The effect of additional elements on the interfacial structure and strength at the solder joint between Sn–Ag–X and electroless Ni–P plating, Quarterly Journal of the Japan Welding Society 21, pp.116–125 (2003).
- 87) K. Suganuma and K. S. Kim, Sn–Zn low temperature solder, J Mater Sci: Mater Electron, 18, pp.121–127 (2007).
- 88) K. Suganuma, K. Niihara, T. Shoutoku and Y. Nakamura, Wetting and interface microstructure between Sn–Zn binary alloys and Cu, Journal of Materials Research, 13, pp.2859–2865 (1998).

投稿論文および学会発表

投稿論文

- 1) Hitoshi Sakurai, Alongheng Baated, Ki Ju Lee, Seong Jun Kim, Keun-Soo Kim, Youichi Kukimoto, Seishi Kumamoto, and Katsuaki Suganuma, Effects of Zn-Containing Flux on Sn-3.5Ag Soldering with an Electroless Ni-P/Au Surface Finish: Microstructure and Wettability, Journal of Electronic Materials, Vol. 39, No. 12, (2010), pp. 2598-2604.
- 2) Hitoshi Sakurai, Youichi Kukimoto, Seong Jun Kim, Keun-Soo Kim, Alongheng Baated, Ki Ju Lee, Seishi Kumamoto, and Katsuaki Suganuma, Effects of Zn-Bearing Flux on Joint Reliability and Microstructure of Sn-3.5Ag Soldering on Electroless Ni-Au Surface Finish, Japan. Mater. Trans., Vol. 51, No. 10, (2010), pp. 1727-1734.
- 3) Hitoshi Sakurai, Keun-Soo Kim, Ki Ju Lee, Chang-Jae Kim, Youichi Kukimoto, and Katsuaki Suganuma, Effects of Cu Contents in Flux on Microstructure and Joint Strength of Sn-3.5Ag Soldering with Electroless Ni-P/Au Surface Finish, Microelectronics Reliability, Vol. 52, No. 11, (2012), pp. 2716-2722.
- 4) 櫻井 均, 久木元 洋一, 菅沼 克昭, “Cu化合物添加型フラックスを用いた Sn-3.5Ag/無電解Au/Ni電極接合部の界面組織と接合強度評価, 電子情報通信学会論文誌C, Vol. J95-C, No. 11, (2012), pp. 317-323.

学会発表

- 1) Hitoshi Sakurai, Youichi Kukimoto, Katsuaki Suganuma, Effects of Zn-containing Flux on the Joint Strength and Microstructure of Sn-3.5Ag Soldering on an Electroless Ni-Au Surface Finish, TMS2010, 139th Annual Meeting & Exhibition, Seattle, WA, USA, Feb.14-18, 2010.

- 2) Hitoshi Sakurai, Keun-Soo Kim, Youichi Kukimoto, Katsuaki Suganuma, Effects of Cu-Bearing Flux on Sn-3.5Ag Soldering with Electroless Ni-P/Au Surface Finish: Microstructure and Joint Reliability, TMS2011, 140th Annual Meeting & Exhibition, San Diego, CA, USA, Feb.27-Mar.3, 2011.

- 3) Hitoshi Sakurai, Youichi Kukimoto, Chang-Jae Kim, Katsuaki Suganuma, Effects of Cu-Bearing Flux on the Joint Strength and Microstructure of Aged Sn-3.5Ag Soldering/ENIG Joint, TMS2012, 141th Annual Meeting & Exhibition, Orland, FL, USA, Mar.11-15, 2012.

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始御指導頂き、御教示を賜りました大阪大学産業科学研究所 教授 菅沼克昭先生に心より感謝の意を表します。

学位論文審査において、貴重な御指導と御助言を頂きました大阪大学大学院工学研究科 教授 田中敏宏先生、同大学院工学研究科 准教授 能木雅也先生、同准教授 長尾至成先生に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり種々のご助言、ご配慮を賜りました湖西大学校 教授 金槿銖先生に深く感謝いたします。また、菅沼研究室の皆様にも併せて感謝いたします。

ハリマ化成株式会社から大阪大学大学院博士後期課程への入学許可と本研究の機会を与えて頂き、終始御懇篤なる御指導、御鞭撻を賜りましたハリマ化成グループ株式会社 代表取締役社長 長谷川吉弘様に心から感謝申し上げます。

ハリマ化成株式会社から大阪大学大学院博士後期課程への入学の推薦を行って頂き、本研究を遂行する上で終始御指導、御助言を頂きましたハリマ化成グループ株式会社 常務取締役 河野政直様と同常務取締役 稲葉正志様に深く感謝いたします。

最後に、本研究の遂行にあたり終始研究の支援と論文執筆における有用な情報、資料を提供して頂きましたハリマ化成株式会社 電子材料事業カンパニー 隈元聖史部長と、ハリマ化成株式会社 研究開発カンパニー電子材料開発室 久木元洋一研究主任、池田一輝研究主任に感謝するとともに、同社研究開発カンパニーの皆様にも感謝いたします。