

Title	Sn-Ag-Cu系鉛フリーはんだの接合特性におよぼす微量添加元素(Ni、Ge)の効果に関する研究
Author(s)	長野, 恵
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46890">https://hdl.handle.net/11094/46890</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	ながの めぐみ 長野 恵
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20331 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科生産科学専攻
学位論文名	Sn-Ag-Cu 系鉛フリーはんだの接合特性におよぼす微量添加元素 (Ni, Ge) の効果に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 小林紘二郎  (副査) 教授 藤本 公三 教授 高橋 康夫 助教授 廣瀬 明夫

#### 論文内容の要旨

産業用電子機器の用途に適したはんだ材料として開発された、Sn-Ag-Cu 系はんだに微量元素 (Ni, Ge) を添加した鉛フリーはんだについて、その特性を明らかにし、各元素の添加効果とそのメカニズムの解明を行った。

第 1 章では序論として、産業用電子機器の特徴および鉛フリーはんだ適用の課題を示し、本研究論文の目的と研究の流れについて記した。

第 2 章では、はんだのぬれ性について、Sn-Ag-Cu 系はんだへの添加元素、特に Ge を添加することによる改善および、合金組成の変動や不純物の観点から検討した結果を示した。

第 3 章では、Ge の添加効果として Sn-Ag-Cu 系はんだのドロロス低減を示し、XPS による表面分析から表面に約 10 nm の Ge 酸化物が生成していること、はんだの各構成元素の酸化物標準生成自由エネルギーから、Ge が最も酸化し易く、Sn の酸化を抑制していることを明らかにした。

第 4 章では、機械特性として、室温、低温および高温での引張試験、クリープについて比較を行なった。その結果、Ni, Ge を添加したはんだでは破断伸びが 10~12% 大きいこと、高温 (125°C) でのクリープ破断時間が約 3 倍長く、応力指数が 7 以上であり、析出強化機構が働いていることを示した。

第 5 章では、はんだの高温放置前後の結晶組織の比較から、共晶領域中の析出物の成長による存在形態 (粒子径、間隔) の変化と機械特性 (引張強度、硬さ) との間に関係があることを示した。さらにクリープ試験前後の TEM 観察から、析出物が転位移動の抵抗になっている可能性を示した。

Ni, Ge を添加したはんだでは、共晶領域の析出物があまり大きく成長せずに分散しているため転位移動の抵抗となり、高温でのクリープ変形がおこりにくく破断に至るまでの時間も長いと考えられた。

第 6 章では、挿入部品を実装したプリント配線板を用いて、はんだ付け品質および信頼性について、Sn-Pb 共晶はんだや、Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだとの比較を行った。その結果、Ni, Ge を添加したはんだでは「引け巣」が少ないこと、温度サイクル試験によるフィレット損傷率が少ないことがわかった。温度サイクル試験結果には、Ni, Ge を添加したはんだの機械的特性である、破断伸びが大きいことおよび、高温 (125°C) でのクリープ特性が反映していると推察された。

第 7 章では、被接合材であるプリント配線板との間に形成される合金反応層、金属間化合物について、組成や形態、

接合後の高温放置による成長や継手強度について検討した。その結果、Sn-Ag系、Sn-Ag-Cu系はんだでは、Cu電極接合界面に柱状の金属間化合物が生成するのに対し、Niを添加したはんだでは合金反応層は比較的平坦で薄いこと、Cu電極界面の合金反応層は、Cu電極側には $\text{Cu}_3\text{Sn}$ が、はんだ側には $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ と $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が混在しているがわかった。Niを添加したはんだのBGA (Ball Grid Array) のボールシェア強度が比較的高いことから、これら合金反応層の形態の違いが接合強度に影響を及ぼしていると推察された。

さらに、Niの添加量を変化させ、Ni添加有無によって界面の合金反応層生成の様相が異なることを明らかにした。このメカニズムとして、凝固過程でCu電極界面に析出した $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ がバリア層として作用することによって、SnとCu電極の直接の反応が減少し、電極側からの金属間化合物の成長が抑えられるため、その形態が平坦になると考察された。

第8章では、本研究開発で得られた成果をまとめ、本研究論文の総括を行った。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、産業用電子機器の用途に適したはんだ材料として開発された、Sn-Ag-Cu系はんだに微量元素(Ni, Ge)を添加した鉛フリーはんだについて、その特性を明らかにし、各元素の添加効果とそのメカニズムを解明することによって、産業用電子機器の鉛フリーはんだへの切り替え、製品適用を加速し、品質・信頼性の向上に資することを目的としている。具体的には、はんだの組成、不純物とぬれ性との関係や、はんだの合金組成や結晶組織、微細組織と、機械的特性、および、はんだ接合部の品質・信頼性との関係について系統的に検討を行い、以下の知見を得ている。

### ① ぬれ性の改善、表面酸化の抑止

Sn-Ag-Cu系はんだへGeを添加することによってはんだのぬれ性が改善されることおよび、噴流式はんだ付け装置において、はんだドロソ(酸化物)が大幅に低減することを示し、その理由として、表面に約10nmのGe酸化物が生成していること、はんだの各構成元素の酸化物標準生成自由エネルギーから、Geが最も酸化し易く、Snの酸化を抑制していることを明らかにしている。

### ② 機械的特性と結晶組織の関係

室温、低温および高温での引張試験、クリープ試験を行ない、Ni, Geを添加したはんだでは破断伸びが大きいこと、高温(125°C)でのクリープ破断時間が約3倍長く、高温でも析出強化機構が働いていることを示している。これらの機械特性のメカニズムとして、高温放置前後の結晶組織の比較から、共晶領域中の析出物の粒子径、間隔の変化と機械特性(引張強度、硬さ)との間に関係があること、クリープ試験前後のTEM観察から、析出物が転位移動の抵抗になっていることを示している。

### ③ はんだ接合部の評価

はんだ接合部について各種はんだとの比較を行い、Ni, Geを添加したはんだでは、温度サイクル試験によるフィレット損傷率が少なく、機械的特性や高温でのクリープ特性が反映されていることを明らかにしている。また、接合部に形成される合金反応層の組成や形態、高温放置による成長について検討し、Ni添加によって合金反応層生成の様相が異なり、その形態が平坦になることを示している。この理由として、界面層の詳細な検討から、凝固過程で界面に析出した $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ がバリア層として作用することによってSnとCuの反応が減少し、金属間化合物の成長が抑えられると考察している。

以上のように、本論文はSn-Ag-Cu系鉛フリーはんだに添加された微量元素(Ni, Ge)の効果、メカニズムについて体系的に調査したもので、工業的に価値が高い。これらの成果は、産業用電子機器への鉛フリーはんだの製品適用を加速することが期待できる。また、プリント配線板全般に幅広く応用できる知見でもあり、今後の実装技術開発に大きく寄与すると評価できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。