

Title	Developments of Zn-Sn Based High and Low Temperature Lead-Free Solders and Their Reliability Analysis
Author(s)	李, 在彦
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48497
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"〉 大阪大学の博士論文について <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	李 在 彦
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 1 6 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科知能・機能創成工学専攻
学 位 論 文 名	Developments of Zn-Sn Based High and Low Temperature Lead-Free Solders and Their Reliability Analysis (Zn-Sn 系高温及び低温鉛フリーはんだの開発と信頼性分析)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 菅 沼 克 昭 (副査) 教 授 田 中 敏 宏 教 授 南 埜 宜 俊

論 文 内 容 の 要 旨

This dissertation primarily focused on the research and development of the Zn-Sn alloy system, especially on the development of new Zn-Sn based high temperature lead-free solder, and the reliability analysis and improvement of oxidation resistance of low temperature lead-free solder. Two new guidelines were established by current work. One is that solder alloy can form a partial liquid phase in a secondary reflow process at ~ 250 °C, during which the volume of the liquid phase should be controlled so as not to distort the bonding structure. Two alloy systems, the Zn-Sn and Zn-In alloys, have become the prime candidates for this application. To establish these hypereutectic Zn-Sn and Zn-In alloys, the alloys were extensively examined; microstructural, thermal, and mechanical properties were studied, and environmental tests carried out. The Zn-In alloy was severely damaged in a humid atmosphere. The Zn-Sn alloy was joined to Cu and Ni substrates in order to examine the interface structure. Double reaction layers were formed in the Zn-Sn/Cu interface; they are ϵ -CuZn₅ / γ -Cu₅Zn₈ phases. Single γ -Ni₅Zn₂₁ reaction layer was formed in the Zn-Sn/Ni interface.

The second focus became the oxidation behavior of the Zn-Sn system, because the oxidation behavior of high Zn and Sn-Zn eutectic alloys in this system is basically the same. The oxidation resistance of Zn-Sn hypereutectic or Sn-Zn eutectic alloy can be improved by adding a third element, which improves the low temperature lead-free solder. If the amount of Zn phase in Sn-Zn eutectic alloy can be reduced or fixed by forming intermetallic compounds (IMCs), it is expected that the oxidation resistance can be effectively improved. Two types of ternary alloys, Sn-9Zn-xAg and Sn-9Zn-xCu ($x=1, 2, \text{ and } 4$ wt%), were examined. It has been discovered that the addition of these third elements into a Sn-Zn eutectic alloy is quite effective at boosting oxidation resistance. In particular, the Sn-9Zn-4Ag alloy has superior tensile properties, as well as excellent oxidation resistance.

論文審査の結果の要旨

本論文は、研究報告例が少ない半導体内部接続で使われている高温用鉛フリーはんだの新たな合金系の開発及び低温鉛フリーはんだ Sn-Zn 共晶合金の耐酸化性の改善を目指し、それらの信頼性解析を行ったものである。新たな概念として高温鉛フリーはんだ合金系の設計概念を提案し、Zn-Sn や Zn-In 系などの新たな合金系を推奨している。これらの合金は、従来の合金の設計基準である「260℃以下で液相を形成しない」ことを「部分的に熔融してもパッケージを破壊しない」という新たな基準に置き換えている。一方、同じ合金系の Sn リッチ側の Sn-Zn 共晶はんだは、低温はんだとして実用化が進むが、Zn と Cu 基板との反応性が高く酸化しやすいための実装性が悪い課題がある。そこで、Sn-Zn 共晶はんだへ第3元素を添加し Zn 金属間化合物を形成し耐酸化性の改善を試している。それらの結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 新たな高温鉛フリーはんだ Zn-Sn 及び Zn-In 合金は、状態図から予測される通り金属間化合物を生成せず、高い液相線を持っていることを確認している。また、小さい過冷度と二次実装温度 (250℃) でも、液相形成による大きな変形は起こらず、引張試験を通じて優れた強度と延性を持つことを明らかにしている。本研究により、Zn-Sn 及び Zn-In 合金が、高温鉛フリーはんだとして優れた特性を持つことを示している。
- (2) 信頼性評価として、高温高湿環境 (85℃/85%RH) における Zn-Sn 及び Zn-In 合金の劣化挙動を調べている。各合金表面と断面組織の変化を観察し、Zn-Sn 合金は 1000 h 保持まで組織的な変化はないことを確認している。Zn-In 合金の場合、100 h 時間でも激しく酸化することを示している。引張試験の結果、Zn-Sn 合金は多少延性減少は見られるが著しい劣化がない結果を得ている。したがって、Zn-Sn 合金は、激しい湿度の環境でも優れた耐酸化性を示すことを明らかにしている。
- (3) Zn-Sn 合金を対象にして、対向する電極としてよく使われる Cu 及び Ni 基板との接合界面特性評価をしている。Cu 基板との反応層は、 ϵ -CuZn₅ 相と γ -Cu₅Zn₈ 相の二層であり、Ni 基板との反応層は、 γ -Ni₁₅Zn₂₁ 相の一つ層であることを確認している。また、基板との接合界面強度は、既存のはんだ接合強度に比べて十分に高い強度であることを示している。
- (4) Sn-Zn 共晶合金に第3元素 (Ag 及び Cu) を添加し、合金の中の酸化しやすい Zn 相と第3元素との反応を用いて金属間化合物化させ、この耐酸化性の効果を評価している。その結果、第3元素の添加は Sn-Zn 共晶合金の耐酸化性を向上させている。特に、4wt%Ag の添加は、よい耐酸化性のみならず、優れた引張特性も持っていることを示している。

以上のように、本論文は Zn-Sn 系合金を主とする高温及び低温鉛フリーはんだ開発と信頼性分析であり、高温はんだ合金開発として、新たな概念を提案し、新たな高温鉛フリーはんだ Zn-Sn 合金を開発し、低温鉛フリーはんだ Sn-Zn 合金の耐酸化性を向上させ、今後の鉛フリーはんだ開発及び信頼性評価技術への寄与は大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。