OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Sn-Ag系はんだを用いた実装部の熱疲労耐性向上に関する研究
Author(s)	酒谷, 茂昭
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/53990
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

Sn-Ag 系はんだを用いた実装部の熱疲労耐性向上に関する研究

酒　谷　茂　昭

２０１５年　７月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第１章　　序論
１．１　研究の背景　1
１．２　研究の目的　4
１．３　本論文の構成　6

第２章　　鉛フリーはんだの劣化挙動の明確化と評価手段の決定　8
２．１　はじめに　8
２．２　評価方法　9
２．２．１　接合部組織観察　9
２．２．２　溶融温度測定及び変態点測定　10
２．２．３　合金機械特性評価及び接合強度評価　10
２．２．４　加速試験（信頼性試験）　12

第３章　　Sn-Ag 系はんだへの Cu 添加による界面反応変化に関する研究　15
３．１　はじめに　15
３．１．１　はんだ合金への添加元素について　15
３．１．２　基板電極表面処理の影響について　15
３．２　Sn-Ag 系はんだについて　17
３．２．１　リフロー直後の接合部組織観察　17
３．２．２　高温放置後の接合部組織観察　19
３．２．３　TEM による接合界面構造観察（Sn-Ag）　21
３．２．４　TEM による接合界面構造観察（Sn-Ag-Cu）　29
３．２．５　反応層成長過程　31
３．２．６　BGA 接合部の機械的特性　34
３．３　Sn/Ag 多層めっき Cu コアはんだボールの検討　38
３．３．１　多層めっき Cu コアボールの位置づけ　38
３．３．２　サンプル作製方法　38
３．３．３　Cu コアはんだボールの形態観察　39
３．３．４　Cu コアはんだボールの熱分析及び溶融挙動　40
３．３．５　接合特性　44
３．３．６　接合部せん断強度変化　48

３．４　本章のまとめ　50

第４章　Sn-Ag 系はんだへの Bi、In 添加による合金耐熱化に関する研究　52
４．１　はじめに　52
４．２　Sn-Ag-Cu はんだの劣化挙動について　53
４．２．１　結晶方位解析によるはんだ組織劣化の可視化　53
４．２．２　Sn-3Ag-0.5Cu のヒートサイクル性について　69
４．３　Sn-Ag-Bi-In 系はんだ合金のヒートサイクル性向上の検討　73
４．３．１　Sn-Ag-Bi-In 系の相変態について　73
４．３．２　信頼性評価によるスクリーニング　76
４．３．３　耐熱疲労性に及ぼす In 添加量の影響　83
４．３．４　熱分析による相変態温度の数値化　89
４．３．５　EPMA による相変態挙動の可視化　90
４．３．６　合金の機械特性把握と引張による微細組織変化観察　93
４．３．７　金属間化合物成長とヒートサイクル信頼性の関係　96
４．４　本章のまとめ　98

第５章　Sn-Ag-Bi-6In 系はんだの実装性評価と信頼性検討　100
５．１　はじめに　100
５．２　Sn-Ag-Bi-6In の BGA 接合信頼性評価　100
５．２．１　評価条件について　100
５．２．２　実装後サンプルの断面観察結果　103
５．２．３　-40℃／150℃(233K/423K)ヒートサイクル試験結果　105
５．２．４　落下試験結果　108
５．２．５　ヒートサイクルにおける強化メカニズムの考察　109
５．３　無電解 Ni-P/Au めっきとの信頼性検討　110
５．４　Sn-Ag-Bi-6In への Cu 添加検討　114
５．５　界面付近元素分布の可視化　117
５．６　本章のまとめ　121

第６章　本論文の総括　123

謝辞 125

参考文献 126

発表論文 132

関連論文（筆頭、口頭発表など） 133

関連特許 133

第１章　序論

１．１　研究の背景

はんだ付けの歴史は古く、紀元前 3000 年頃の青銅器時代から現在までの 5000 年もの長い間材料を接合する技術として使い続けられている。ローマの遺跡からも西暦 300 年頃のものと思われるはんだ合金が発掘されている。Fig. 1.1 に接合技術の体系図を示す[1)]。はんだ付けは低融点金属を用いた接合で、「ろう接法（ろう付け）」に分類される技術であり、異材接合の重要な技術に位置づけられる。

現代に目を向けると、1990 年代から 2000 年代にかけてエレクトロニクス産業は飛躍的な進化を遂げ、電気製品の高機能化が進んだ。電子部品をプリント基板上に搭載して電気的に接続するいわゆる実装技術は、「JISSO」と書かれるように日本が世界をリードしてきた分野であると言っても過言ではない。

電子部品をプリント基板に電気的に接続する手法として最も代表的なものがはんだ付けであり、電気製品の寿命を左右する重要な要素技術である。旧来は電子部品のサイズが大きく、一つの商品に搭載される部品点数も数が限られていたため、人手による部品交換などの修理が一般的であった。しかしながら昨今のエレクトロニクス機器においては、電子部品の搭載点数が数百から数千点にも上ることが当たり前となり、またその一点一点の接続も微細であるため、修理が困難である場合が多い。したがって、電子部品における接続信頼性が製品の信頼性と密接に関わることになり、エレクトロニクス産業におけるはんだ微細接合技術の重要性が極めて重要となったのである。

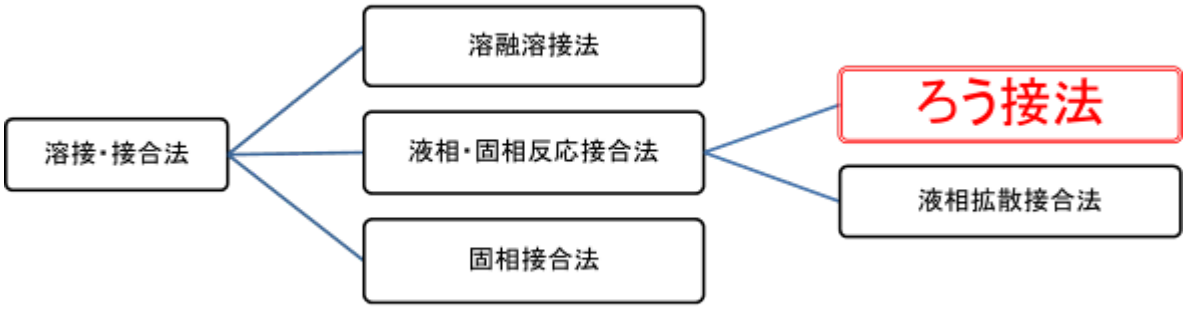


Fig. 1.1 The classification of bonding methods.

一方はんだ合金としては、錫と鉛の混合物からなるSn-37mass%Pb共晶はんだ合金(以下mass%は省略）がこれまでに広く使用されてきた。過去エレクトロニクス機器の廃棄後に、はんだ中に含まれる鉛が環境中に拡散する可能性についてはあまり論じられていなかったが、鉛はその性質上、酸性の水に徐々に溶けて、有毒の可溶性鉛化合物になることが明らかとなってきた[2)-4)]。大気汚染の問題として取り上げられている酸性雨は、鉛を水に可溶な化合物にする作用を持っているため、水に溶けた可溶性の鉛化合物が、自然界の飲料水へ混入する可能性が示唆された。飲料水として人体に入り込むと、人間の中枢神経に影響を及ぼすこととなり、地球環境の保全の観点から対策が必要とされた。

廃棄物中の総鉛量のうち、エレクトロニクス機器由来の鉛の割合は非常に多いとされ、環境省の調査ではその多くはブラウン管からであるものの、酸性雨として溶出する鉛はむしろ基板に用いられるはんだ由来であることが言われている。はんだとして使用される鉛の量は9,000t、エレクトロニクス産業に限定すると5,000t程度と言われている。

鉛含有はんだの法規制に関する動きは1990年にアメリカから始まった。この法案によって鉛フリーはんだの開発がアメリカ、ヨーロッパ、次いで日本でも活発化した[5)-6)]。

日本では一般社団法人電子情報技術産業協会（JEITA）を中心として、鉛を含まない新しいはんだ合金（鉛フリーはんだ合金）の研究が大学等の研究機関やエレクトロニクス企業で盛んに行われた。

鋭意研究の結果JEITA推奨合金としてはSn-3Ag-0.5Cuが選ばれ、RoHS指令が施行された2006年から2015年の今日に至るまで広く普及することとなった。本合金組成は千住金属工業株式会社と松下電器産業株式会社（現パナソニック（株））によって宇宙用電子機器における接合用の高温はんだとして発明されたものである[7)]。

一方社会情勢を見てみると、2009年4月1日、長期間の使用に伴い生ずる劣化（経年劣化）により安全上支障が生じ、 特に重大な危害を及ぼすおそれの多い９品目について「長期使用製品安全点検制度」が設けられた。屋内式ガス瞬間湯沸器（都市ガス用、LP ガス用)、屋内式ガスふろがま（都市ガス用、LPガス用)、石油給湯機、 石油ふろがま、密閉燃焼式石油温風暖房機、ビルトイン式電気食器洗機、浴室用電気乾燥機がこれにあたる。本制度は、これらの９品目の製造又は輸入事業者に加えて、小売販売事業者、不動産販売事業者、建築事業者、ガス・電気・石油供給 事業者などの事業者、さらには消費者等、それぞれが適切に役割を果たして経年劣化による事故を防止するための制度である。

また、経年劣化による注意喚起表示の対象となる５品目について、経年劣化による重大事故発生率は高くないものの、 事故件数が多い製品について、消費者等に長期使用時の注意喚起を促すため「長期使用製品安全表示制度」が設けられた。扇風機、エアコン、換気扇、洗濯機、

ブラウン管テレビがこれにあたる。

この法改正により、社会は長期使用が予想される製品について生産者責任として安全に関する見極めを求めるようになった。はんだ付けに関しても、製品安全にまつわる箇所については安全の観点で寿命予測が求められ、各社各様に対応の上実装設計がなされているため、Sn-3Ag-0.5Cu 合金が多くの市場実績を得ることができた。これまでにエレクトロニクス業界としては、2000 年代から 10 年近い鉛フリーはんだの導入実績が積めたこととなる。今後の展望としては、車載関係のエレクトロニクス化が進むために、はんだ合金はより一層熱的に過酷な環境で使用されることが予想される。車載関係はその事業の性質上、完全鉛フリー化はまだこれからであり、エレクトロニクス業界で培った信頼性に関する知見が大いに重要となる。

１．２　研究の目的

はんだ合金は他の一般的な金属材料と比較すると、かなり過酷な状況で使用されていることが多いと言える。Fig. 1.2 に合金の融点に対する使用温度の相対関係を示す[8]。

自動車などの厳しい環境においては、例えば最高温度を 100℃（373K）と仮定したとすると、この 100℃は Sn-Pb 共晶合金の融点 Tm（K）である 183℃（456K）に対して約 0.8Tmp に相当し、合金材料としては蒸気タービンやジェットエンジン材料などの超耐熱材料ですら経験したことのない高温状態に相当する。一方マイナスの温度環境のような低温での動作も求められるゆえ、温度変化に対してはかなり劣悪な状況を想定せざるを得ず、このような傾向は今後も続くことが予想される。特に自動車においては、燃費向上のためにできる限り軽量化することが望まれているが、エンジンルーム内でのハーネスの引き回しやラジエータによる水冷システムは車体重量が増大してしまう。エンジンコントロールユニット（ECU）等は、耐熱性が高いほど軽量化につながるが、その耐熱性を決める要素としてはんだ接合部の耐熱性能の位置づけは大きい。昨今エンジン近くに搭載される環境においては 150℃（423K）の耐熱性が求められることも想定される状況である。

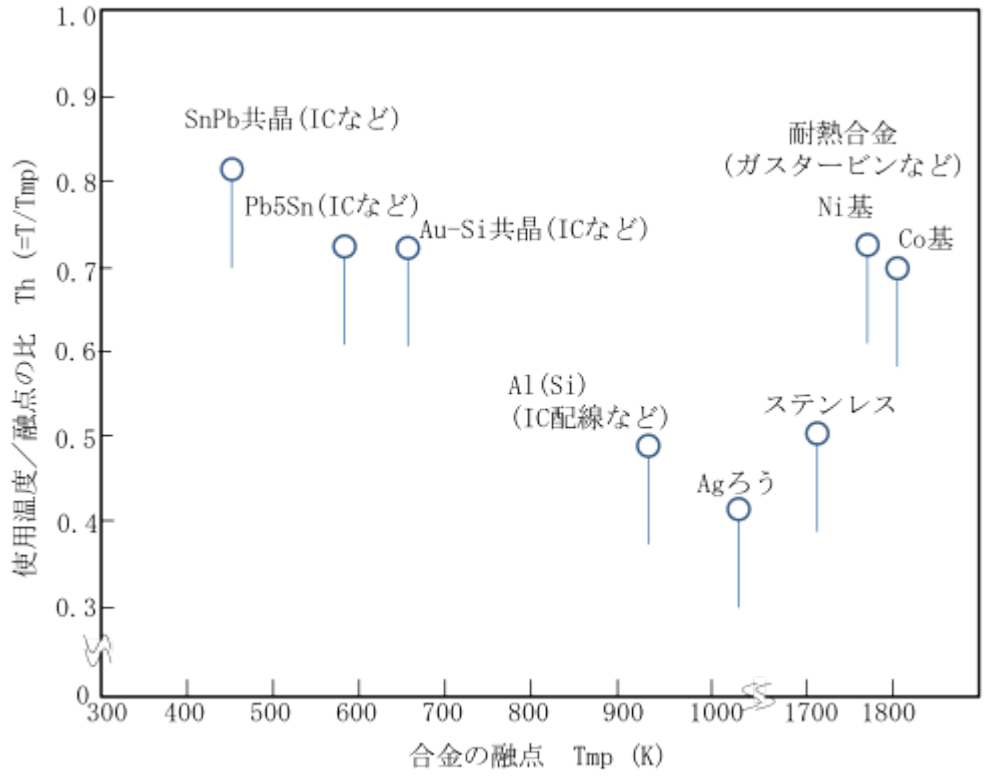


Fig. 1.2　The relative relations between the use max temperatures and the melting points of the various alloys.

今後のトレンドからすると、JEITA 推奨合金であった Sn-3Ag-0.5Cu 合金だけでは耐熱性に満足しないケースが予想され、さらなる高耐久なはんだ合金の開発が必要と考えられる。

はんだ接合技術は、はんだ合金をろう材として融点以上に加熱して溶かし、物質と物質とを電気的かつ機械的に接続する技術である。その意味ではんだ接合技術は、融点といったはんだ合金そのものの溶融性、引張強度といった機械的な物性に加えて、被接合体の表面との界面反応の制御が重要となる技術である。

本研究では、Sn-Ag 系のはんだ合金を中心に金属組織学的な観点から、合金および接合部界面の長期信頼性に関して考察を深めつつ、特にこれまで低融点はんだ合金として実用化されてきた Sn-Ag-Bi-In の四元系合金にフォーカスし、高信頼性化に向けた開発とその性能発現のメカニズムについて研究を行うものである。

１．３　本論文の構成について

Sn-Ag 系はんだを用いた実装構造体の高耐熱化のための界面反応制御と新合金組成の開発を目的として、本論文の全体構成を以下に簡単に述べる。本論文の全体構成を Fig. 1-3 に示す。

第１章（本章）においては、鉛フリーはんだ合金の開発が始まった経緯を述べ、昨今のエレクトロニクス分野の成長の中で高まる接合技術の信頼性について、その研究意義を述べた。特に使用環境の観点から、車載分野においては今後はんだ接合の信頼性を高めていく必要があることを示し、はんだ接合部の高耐熱化に関する研究の必要性を述べた。

第２章では、市場でのはんだ接合部の劣化挙動の代表事例について示し、はんだ接合部の信頼性に対する評価手段について整理し、本研究論文での使用した装置ならびに、実験方法についてまとめた。

第３章前半部では、代表的な Sn-Ag 系はんだとプリント基板でよく使用される Ni/Au めっきとの接合界面における微細構造に及ぼす添加元素の影響について検討し、特に Cu 添加の効果について透過型電子顕微鏡（TEM）観察によって解明を試みた。

第３章後半部では、今後の半導体パッケージの微細化や三次元実装化に用いられる可能性が高い Cu コアのはんだボールに関して行った接続信頼性の検証について述べた。

はんだ接合部の高信頼化については、界面の接合信頼性とバルク自体の信頼性を考える必要がある。第３章では、界面での破壊を起こしにくい接合構造の研究に取り組んだが、第４章では、新たな耐久性の強いはんだ合金の探索として、In を含有した Sn-Ag-Bi-In 系合金に関する評価結果をまとめ、ヒートサイクル性の向上メカニズムについて解明し、新合金組成として Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In 合金を提案した。

第５章にて Sn-Ag-Bi-In 系はんだ合金の中で特に優れた耐久性を有していた Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In 合金の接合信頼性にフォーカスして、BGA（Ball Grid Array）パッケージへの適用可能性は関心が高いところであり、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In 合金のはんだボールを作製して基板実装、ヒートサイクル性の検証までを行い、汎用 Sn-Ag-Cu 合金との有意差を明らかにした。

また特に第５章では、特に３章で得た知見に基づき、Sn-Ag-Bi-In への Cu 添加による接合界面構造の変化について研究し、無電解 Ni-P めっきと Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In 系合金の組み合わせにおいて、界面反応の検討から、接合界面を高信頼性化させる研究に取り組んだ。

最後に第６章にて、第３章から第５章までの研究成果を総括し、本研究で得られた主要な結論についてまとめた。

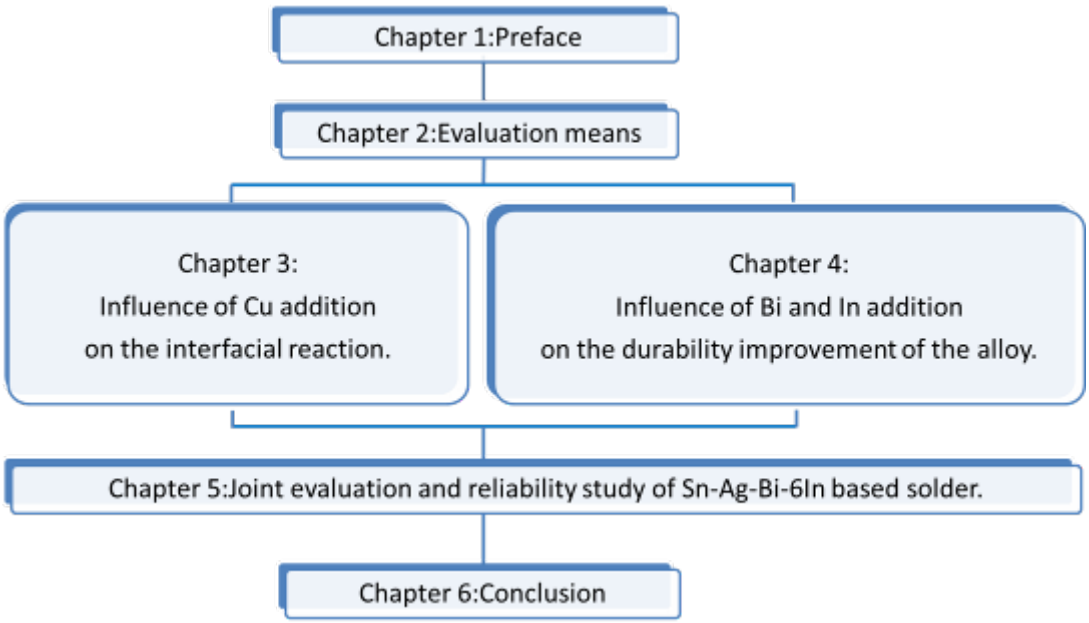


Fig. 1-3 Flowchart of this doctoral thesis.

第２章　鉛フリーはんだの劣化挙動の明確化と評価手段の決定

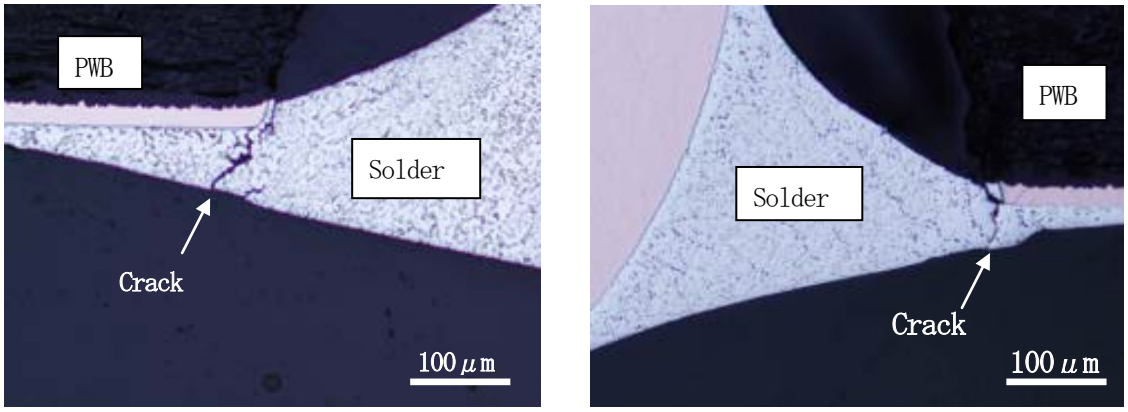
２．１　はじめに

一般のエレクトロニクス製品においては、製品の寿命は信頼性工学におけるバスタブ曲線で説明されることが多い。すべての製品には寿命があり、このバスタブ曲線は初期故障モード、偶発故障モード、摩耗故障モードで整理される。市場品質から考えて製品としてのあるべき故障モードは磨耗故障である[9]。

第１章で述べたように、電子基板のはんだ接合部は他の金属構造材と比較して、過酷な使用環境にさらされる。寿命予測の観点から考えると、電子基板の寿命ははんだ接合部の寿命で設計されることが好ましく、磨耗故障モードで整理されるべきである。

Fig. 2.1 に市場から回収したエレクトロニクス製品のはんだ付け接合部の断面観察写真の例を示す。(a)、(b)いずれも基板材質として紙フェノールが用いられたものであり、はんだ合金としては、Fig. 2.1(a)が鉛含有はんだである従来の Sn-37Pb 共晶はんだが用いられたもの、2.1(b)が鉛フリーはんだである Sn-3Ag-0.5Cu が用いられたものである。いずれの接合部もはんだフィレットの薄くなった箇所でき裂（クラック）が生じていることがわかる。

このクラックは、実装された電子部品と電子基板の線膨張係数差によって温度上下時に生じる熱応力が主原因となって起こる。Fig. 2.1 では挿入型（フロー実装）におけるクラック発生



(a)Sn-Pb solder　　(b)Pb free solder

Fig. 2.1 Cross-sectional images of solder joints using (a)Sn-Pb solder, (b) Pb free solder after actual use.

事例を示したが、表面実装（リフロー実装あるいはSMT実装）の場合でも同様である。

以上のことから、はんだ合金としての評価は合金特性としていかに耐久性を向上させるか、またはんだ接合部に関する寿命評価は、このクラックを発生させうる条件を加速試験で再現できるかが重要である。

本論文では、初期故障及び偶発故障は対象外とした上で、はんだ接合部の劣化挙動に関して評価することとした。

２．２　評価方法

２．２．１　接合部組織観察

はんだの形状変化及びボイド観察のため、X線観察にはDAGE社製XD7600NTを用いた。部品電極あるいは基板電極とはんだ接合界面に形成した界面反応層の観察には、日立ハイテク製の走査型電子顕微鏡（SEM）X-650T及びSU-70を用いた。観察された組織の元素分析にはオックスフォード製エネルギー分散型X線分析装置（EDX）INCA X-ACT及び波長分散型Ｘ線分析装置（WDX）を有する日本電子製の電子線分析装置（EPMA）JXA-8800またはJX-8500Fを用いた。さらに接合界面の詳細な構造解析には、セイコーインスツルメント製の収束イオンビーム加工観察装置（FIB）SMI2050、日立ハイテク製の透過型電子顕微鏡（TEM）H-3000を用いた。

TEM観察のための試料作製について以下に詳細に記載する。はんだボールを電極に接合した接合部試料をエポキシ樹脂に埋め込み、接合界面と垂直方向に観察部を切り出した後、研磨により50μm程度の厚さの薄片に加工した。Fig. 2.2に薄片の模式図を示す。この薄片をFIBでさらに薄膜化し、観察試料を作製した。

FIB法はGaイオンを0.01～0.1μm程度に収束し、試料表面をスキャンさせながら、表面から出てくる2次電子像を見ながら加工を行うため、特定箇所をサブミクロンの精度で薄膜化することが可能であり、イオンミリング法などと比較して均一な膜が得られやすい。

X線回折測定にはスペクトリス社製の多目的Ｘ線回折分析装置（X’Pert-PRO）に加熱アタッチメントを装着したものを用いた。

またはんだ組織の熱による劣化を調査するために結晶方位解析（EBSP）を行った。EBSP解析を行うにあたり、断面作製をライカ社製 ウルトラミクロトーム、日本電子社製 クロスセクションポリッシャ SM-09010で行い、観察には日本電子製の電界放射走査電子顕微鏡 JSM-7000F、元素分析にはEDAX社製 Pegasus（Genesis4000）を使用した。またEBSP解析にはTSL社製 OIMを使用した。

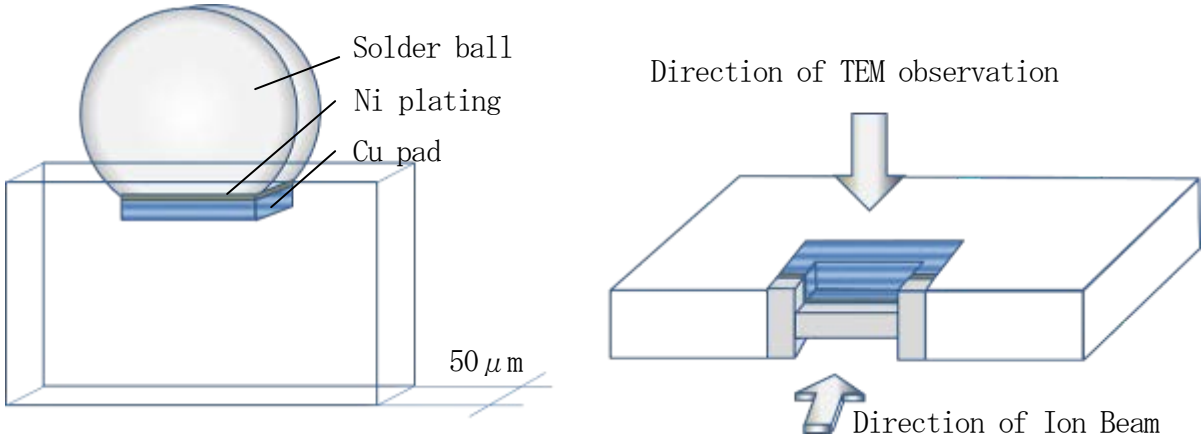


Fig. 2.2 Schematic illustrations of FIB sample preparation for TEM observation.

２．２．２　溶融温度測定及び変態点測定

各種はんだ合金サンプルの融点または溶融開始温度を把握するため、エスアイアイ・ナノテクノロジー製の示差走査型熱量計(DSC)DSC6200 を用いた。また In 含有合金である Sn-Ag-Bi-In についてはこのはんだ合金系特有のγ相変態の挙動を把握する目的でも DSC を使用した。

２．２．３　合金機械特性評価及び接合強度評価

各種はんだ合金の機械的特性及び温度ごとの変化を明確にするため、各種温度環境での引張試験を行った。Fig. 2.3 に本実験で用いた丸棒引張試験片の形状を示す。試験片の寸法は JIS 規格(JIS Z2201 金属材料引張試験片)に準拠したものである。

試験片は以下の手順で作製した。まず所定の組成のはんだ合金を溶融させ、水冷で引き出し、直径 24mm、長さ 160mm の丸棒を作製した。作製した丸棒を、Fig. 2.3 に示した形状に旋盤加工した。

引張試験にはインストロン製の引張試験機 5582 型材料試験機を用い、試験片の端部を固定して引張応力を加え、その際に生じる伸び量をインストロン製の伸び計 2630-113 型で測定した。

またこの引張試験機は加熱機構および冷却機構を有しているため、合金の特性の温度依存性を把握するためにも、測定条件のパラメータとして温度を加えることとした。測定した引張応力と伸び量の関係から、応力-歪み曲線を求めた。作成した応力-歪み曲線から、各温度条件での両はんだ合金の引張強度、破断伸びを算出した。

接合強度に関しては、せん断強度試験、常温バンププル試験、加熱バンププル試験を行った。

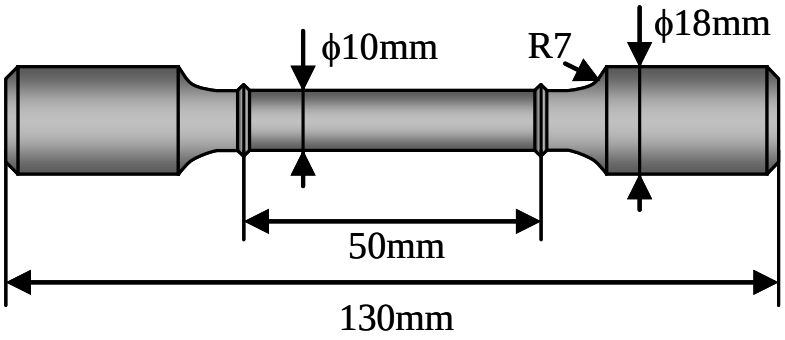
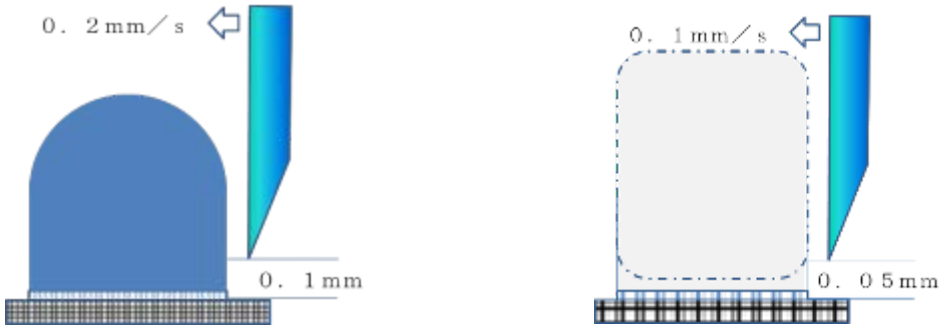
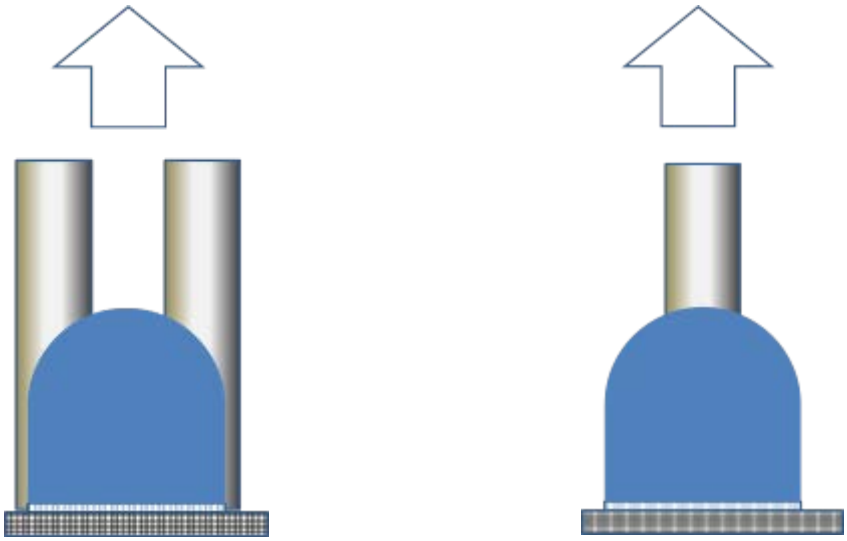


Fig. 2.3 Schematic illustration of tensile test sample.



(a-1) Solder ball joint (a-2) Electronic component

(a) Shear test



(b) Cold bump pull test (c) Hot bump pull test

Fig. 2.4 Schematic illustrations of (a) Shear test, (b) Cold bump pull test and (c) Hot bump pull test for solder joints.

各試験には、DAGE 社製ボンドテスターDAGE-SERIES-4000P およびレスカ社製シェアテスタPTR1100 を用いた。Fig. 2.4 に各試験の模式図を示す。なお、加熱バンププル試験の加熱温度はSn-37Pb の場合で275℃（548K）、その他のはんだ材料は295℃（568K）とした。

２．２．４　加速試験（信頼性試験）

本研究目的においては、市場での劣化モードと寿命の把握、またそれの再現が重要である。特にはんだ合金の劣化としては1.2節でも述べたように、はんだ合金の融点に対してはんだの使用温度の比が0.8以上と高くなることが想定されることから、高温時の組織の劣化が懸念される。したがって、はんだ合金内部の金属間化合物相の粗大化や変化を確認することと、接合部界面の界面反応層の成長を定量化する目的には、恒温槽を用いた高温放置試験を用いることとした。

一方実装技術とは、異なる物性を持つ異種の材料を接合する技術でもある。例えばシリコン半導体からなる電子部品は、ガラス繊維とエポキシ樹脂、銅配線からなる電子基板と比較して、加温時に伸びにくい（線膨張係数が小さい）性質を持つ。この線膨張係数差によってはんだ接合部に熱応力が発生する。寿命予測試験としては、製品使用時にはんだ接合部に発生する熱応力の繰り返しによってクラックが発生し破壊することを再現させたい。

一般的には温度を繰り返し上下する熱サイクル試験が用いられる。試験機としては、気槽式のものと液槽式のものとが存在する。液槽式の試験の方が一般的には、温度の勾配が急で、1サイクルが早いので短時間で終わることが可能である。こちらの試験方法をヒートショックと呼ぶ。一方、気槽式のものは液槽式のもの比べて勾配が緩やかとなり、試験時間は長くなることが一般的である。

本研究では、まずこの試験方法の違いを見極めるための事前検証を行った。Table 2.1 に各試験条件を記す。またFig. 2.5 にヒートサイクル試験とヒートショック試験の温度プロファイルを示す。ヒートショックは室温から加温を始めて17秒という時間で150℃に達するため400℃／min の速さで昇温することになる試験方法となる。一方、ヒートサイクル試験は 15℃／min ほどの時間である。

Table 2.1 The comparison of the reliability test conditions.

	Atmosphere in the test bath	Thermal Test range (℃)	Holding Time(min)
Heat cycle test	Air	-40/150	30
Heat shock test	Oil	-65/150	5

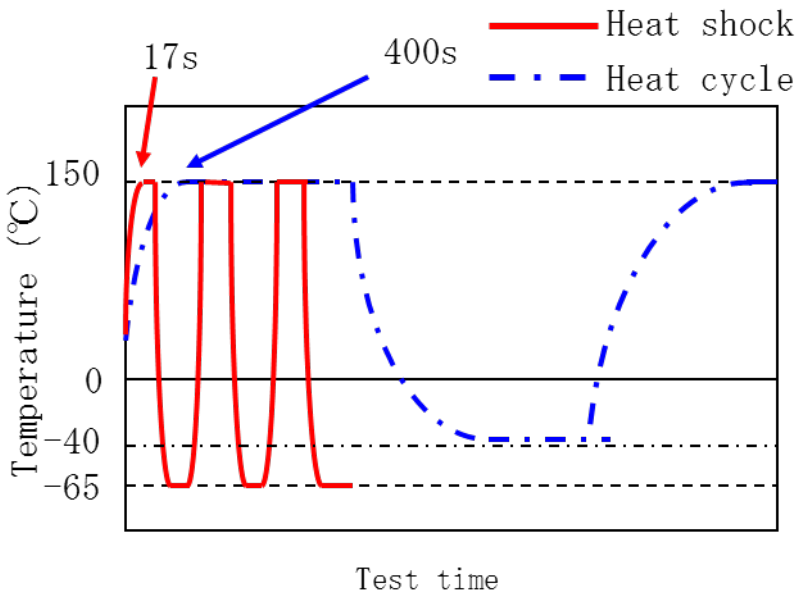
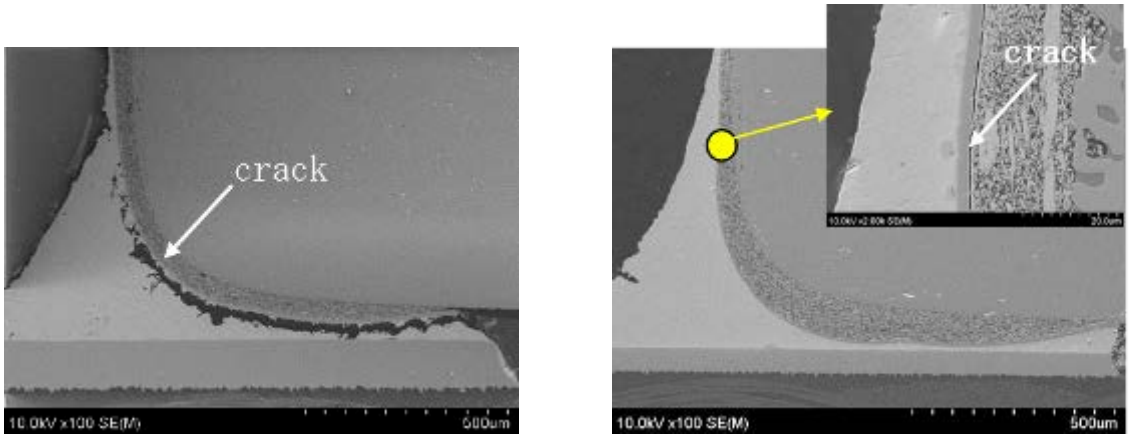


Fig. 2.5 The temperature profiles of heat cycle test and heat shock test.



(a) Heat cycle test (b) Heat shock test

Fig. 2.6 SEM images of solder joints using Sn-3Ag-0.5Cu solder after (a) heat cycle test to 1000 cycle and (b)heat shock test to 1000 cycle.

一般的なエレクトロニクス製品の発熱時の比較から考えただけでも現実の昇温速度は 10～15K／min 程度であろうことから、ヒートサイクル試験の方が実態に近いことが予想されうる。

Fig. 2.6 に最も代表的な鉛フリーはんだである Sn-3Ag-0.5Cu はんだを用いて 5750 サイズのコンデンサーチップ部品を FR-4 基板上に実装したサンプルのはんだ接合部断面観察写真を示す。Fig. 2.6(a)に気槽ヒートサイクル試験 1000 サイクル後の結果、Fig. 2.6(b)に液槽ヒートショック試験 1000 サイクル後の結果を示す。

Fig. 2.6(a)では、はんだ接合部の部品電極めっき上界面反応層にそってき裂が進展しているのに対し、Fig. 2.6(b)でははんだ接合部でき裂が進展するのではなく、部品内部電極と部品電極めっきの界面で剥離していることがわかった。

この事前検証から、本研究の中では加速試験としては気槽のヒートサイクル試験を採用することとした。実際、接合部のウィークポイントを表す意味においては液槽ヒートショック試験から得られる情報もあるが、はんだの寿命を検討するには不向きであると判断すべき結果であった。

第３章　　Sn-Ag 系はんだへの Cu 添加が基板電極接合界面の反応に与える影響

３．１　はじめに

３．１．１　はんだ合金への添加元素について

これまではんだ合金として使用されていた Sn-37Pb 共晶はんだは融点が 183℃(456K)であったのに対し、鉛 (Pb) フリーはんだとして検討される Sn 基の合金は基本的にこれより融点が上がるものが一般的である。一方純 Sn の融点は 232℃(505K)であり、はんだ付け温度を融点に対してプラス 20K 程度と考えた場合 252℃ (525K) となり、純錫そのものでは部品耐熱等で課題がある。Pb は溶融温度、合金そのものの延性、母材への優れた濡れ性などの観点から、他の合金と比較しても圧倒的な使い勝手の良さを有していた。

これまでの Sn-37Pb 共晶はんだの代替として使い勝手のよい合金探索として、純 Sn に各種金属を添加することで低融点化することがグローバルで試みられた[10) -12)]。

はんだ合金としては、Sn に 1 種類の元素を混ぜた 2 元系、2 種類の元素を混ぜた 3 元系、3 種類の元素を混ぜた 4 元系などが存在する。

本章で検討する Pb フリーはんだ合金としては、Sn-3.5Ag、Sn-3.5Ag-0.75Cu、Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi とし、リファレンス材として Sn-37Pb 合金を用いた。

本章で取り扱う Sn-Ag 系はんだは、現在最も主流となったはんだ合金である。2 元系の Sn-Ag、3 元系の Sn-Ag-Cu、4 元系の Sn-Ag-Cu-Bi はんだは、Sn-37Pb 共晶はんだと比較して融点は上がるものの、機械的強度と濡れ性、耐腐食性などの観点から、バランスの取れた合金系である。

また昨今の半導体パッケージの端子数の増加から、より電気抵抗が低いため電気特性に優れ、短絡不良 (ショート) の可能性も少ない Cu (銅) コアはんだボールの適用が期待される[13) -16)]。特に Cu コアボールは実装構造体において、スペーサーの役割をかねることができるため、今後の三次元実装化のための有用な部材のひとつでもある。本研究では、Cu ボールを核にして Sn および Ag の純金属を多層めっきすることで Sn-Ag 系はんだの組成を制御した Cu コアはんだボールの実装性も検討を行った。

なお、部品電極あるいは基板電極とはんだ接合界面に形成した界面反応層の観察には、日立ハイテク製の走査型電子顕微鏡 (SEM) X-650T、観察された組織の元素分析には SEM に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いて同定を行った。

３．１．２　基板電極表面処理の影響について

一般的にプリント基板は Cu のエッチング、レジストのフォトリソグラフィーの技術を使ってパターンを形成した基板を積層し、さらに基材の穴あけ加工、めっきの技術を使って形成した

多層基板によって構成される。

基材としては、E ガラスからなる繊維を織って形成したガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸させたガラエポ基板が一般的である。

最表層に出した電極を用いて電子部品を実装し、電子回路基板を作り上げるわけであるが、銅は酸化されやすく、酸化を防ぐ表面処理を施しておく必要がある。現在最も主流となったのが、プリフラックス（OSP: Organic Solderability Preservative）処理と Ni/Au めっき処理である。Ni/Au めっき処理には電解処理と無電解処理が存在する。

プリント基板では電気めっき処理のような配線の引き回しを要しない無電解 Ni めっきが主流として活用されるが、めっき浴への添加材に用いられている P（リン）が Ni めっき中に取り込まれることが知られている。また Ni は一旦酸化してしまうと酸化膜が強固ゆえ、はんだ付け性が極端に低下する。そのために表層に極微量の Au 層を形成することが一般的である[17)-22)]。本研究では、Sn-Ag 系のはんだと Ni/Au めっきとの接合界面の微細構造に関して、TEM を用いて考察を行う。

これまで一般的に使用されてきた Sn-37Pb 共晶はんだに含まれる Pb 成分は Cu や Ni などの電極表面上で優れた濡れ広がり性を発揮させることを助ける金属元素であり、Cu あるいは Ni との接合性が考察されてきた[23)-29)]。融点に加え、電極材料との濡れ性も候補合金組成の設計には重要な因子である。

Sn-Ag への Cu 添加の影響と Cu 電極あるいは Ni めっきとの接合性に関して考察を深めることが本章の目的である。

３．２　Sn-Ag 系はんだについて

３．２．１　リフロー直後の接合部組織観察

Pb フリーはんだ合金としては、Sn-3.5Ag、Sn-3.5Ag-0.75Cu、Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi とし、リファレンス材として Sn-37Pb 合金を用いた。

Sn-Ag はんだ合金は Sn に 3.5wt.%の Ag を添加することで Sn-Ag 共晶組成となり、融点が 221℃(494K)と純 Sn と比較して 11K 低下する。Ag は貴金属であるため非常に高価であり、Sn と比較しても地金単価で 10 倍以上であるが、融点降下に非常に有効であり標準的に添加されるようになった。

さらに Sn-Ag はんだに Cu を添加することで三元共晶組成となり、融点が 217℃(490K)まで低下させることができる。

Fig. 3.1 にリフローはんだ付け直後の Sn-Ag 系はんだ材料と無電解 Ni-P／フラッシュ Au めっきとの接合界面の組織観察写真を示す。また比較のために Sn-37Pb はんだの観察写真も併せて示す（Fig. 3.1(d)）。Fig. 3.1(a)は Sn-3.5Ag、(b)は Sn-3.5Ag-0.75Cu、(c)は Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi のはんだ合金を用いた接合継手である。

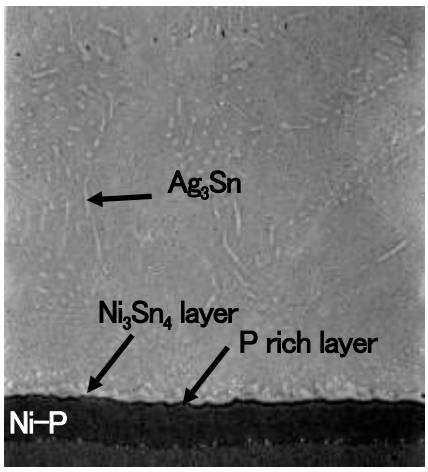
比較である Sn-37Pb はんだの場合、はんだ部は白くコントラストされた Pb(α)相と、黒くコントラストされた Sn(β)相の共晶組織を呈している。また接合界面には、Ni と Sn からなる Ni_3Sn_4 層が約 1μm の厚みで形成されていた。Ni めっき部での上層には接合面と比較して P が濃化した、いわゆる P リッチ層が観察された。リフロー前に Ni めっき上に 0.05μm 程度の厚みでめっきされたフラッシュ Au めっき層は、はんだ中に均一に分散しており検出されなかった。

Fig. 3.1(a)に示した Sn-3.5Ag はんだの場合、はんだ部には Sn 相をマトリックスとして、白くコントラストされた粒状あるいは棒状と考えられる金属間化合物 Ag_3Sn が確認された。また接合界面には Sn-37Pb はんだの場合同様、Ni_3Sn_4 層が形成され、Ni めっき部に P リッチ層の形成が見られた。

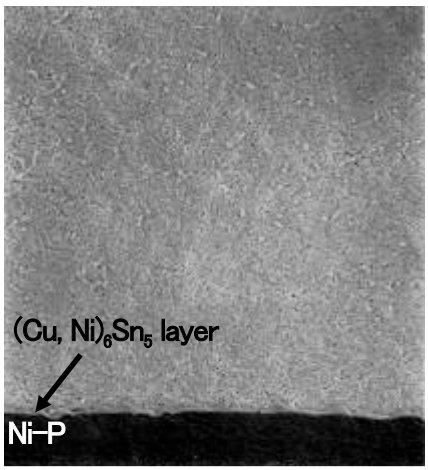
一方 Fig. 3.1(b)に示した Sn-3.5Ag-0.75Cu はんだを用いた場合、はんだ中には Sn-3.5Ag はんだボールの場合同様、Sn 相のマトリックス中に白くコントラストされた粒状あるいは棒状と考えられる Ag_3Sn と、ごく少量ではあるが、灰色にコントラストされた楕円形の Cu と Sn からなる金属間化合物 $(Cu, Ni)_6Sn_5$（η’）が観察された。

また、はんだ／電極接合界面では、Sn-37Pb、Sn-3.5Ag の場合に確認された Ni_3Sn_4 層ではなく、Cu_6Sn_5 に Ni が固溶した $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 層が約 0.7μm の厚みで形成されていた。Sn-Ag に Cu を添加することによって界面反応層の形成が変化したこととなる。

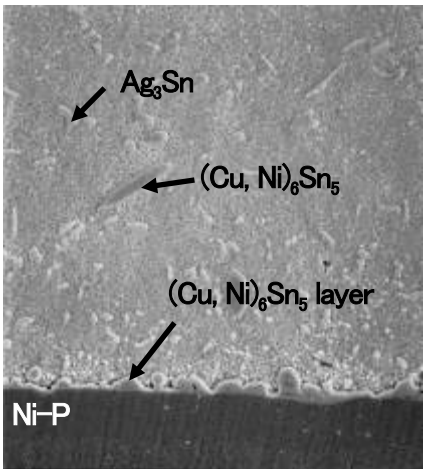
また Sn-37Pb や Sn-3.5Ag はんだの場合に形成された P リッチ層の形成はほとんど見られなかった。このことから、はんだ中への Ni の拡散量は Sn-37Pb や Sn-3.5Ag はんだの場合より少な



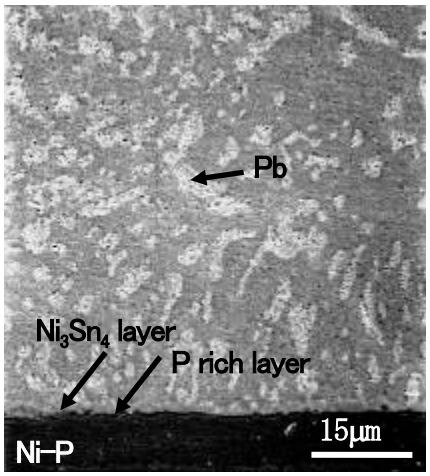
(a) Sn-3.5Ag



(b) Sn-3.5Ag-0.75Cu



(c) Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi



(d) Sn-37Pb

Fig. 3.1 SEM images of as reflowed BGA joints with electroless Ni-P plated Cu pad using (a) Sn-3.5Ag, (b) Sn-3.5Ag-0.75Cu, (c) Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi and (d) Sn-37Pb solder.

かったと考えられる。

はんだ接合にとって接合界面の微細構造の制御は長期信頼性の観点からも極めて重要である。特にPリッチ層の形成は、落下強度の低下を引き起こすことが報告されている[30),31)]。

異材接合において脆弱層の形成は避けるべきであり、Sn-Ag系はんだへのCuの微量添加は融点降下だけでなく、接合信頼性を向上させる意味でも好ましいと言える[32)-36)]。

Fig. 3.1(c)に示したSn-2Ag-0.75Cu-3Biはんだを用いた場合においては、はんだ部にはSn-3.5Ag-0.75Cuを用いた場合と同様にAg_3Snとごく少量の$(Cu, Ni)_6Sn_5$（η'）相が確認された。また接合界面には、Sn-3.5Ag-0.75Cuを用いた場合同様、界面微細構造の変化が見られ、$(Cu, Ni)_6Sn_5$（η'）が観察された。Biは室温においては3mass%程度Sn中へ固溶することから、Snマトリックス中に完全に固溶したと考えられ、はんだ中及び界面反応層中でBiの偏析相は見られなかった。またSn-3.5Ag-0.75Cuはんだを用いた場合同様、Pリッチ層の形成は確認できなかった。

３．２．２　高温放置後の接合部組織観察

Fig. 3.2に150℃（423K）で500h（1.8×10^6s）保持したBGA（Ball grid array)接合部の界面組織観察写真を示す。比較であるSn-37Pbはんだの継手は、はんだ部はリフロー直後同様Pb相とSn相の共晶組織であるが、Pb相は高温放置により肥大化していた。接合界面では初期にも確認されたNi_3Sn_4が約1.8μmの厚さで確認された。またNiめっき部にPが濃化した層が見られた。

Sn-3.5Agはんだを用いた場合、はんだ部にはリフロー直後同様Sn相をマトリックスとしてAg_3Snが確認されたが、高温放置によってリフロー直後と比較して粗大化していた。また接合界面にはSn-37Pbはんだ同様、約1.8μmのNi_3Sn_4層が形成され、Niめっき部にPの濃化層の形成が見られた。

一方、Sn-3.5Ag-0.75Cuはんだを用いた場合、はんだ中には金属間化合物Ag_3Snとごく少量のCu_6Sn_5（η'）相が観察された。またはんだ／電極接合界面では$(Cu, Ni)_6Sn_5$層が約1.5μmの厚みで形成されていた。またNiめっき部にリフロー直後にはほとんど見られなかったPリッチ層およびNi-Sn-P-Cu層が確認された。これは高温保持中に界面反応層である$(Cu, Ni)_6Sn_5$層にNiが拡散したため、Niめっきの上部においてPが濃化したために、Cuを添加していないはんだの場合同様Pリッチ層が形成されたと考えられる。しかし、このPリッチ層はSn-37PbやSn-3.5Agはんだの場合と比較して非常に薄く、界面反応の成長が抑制されていることがわかる。

Sn-2Ag-0.75Cu-3Biはんだを用いた場合、はんだ部にはリフロー直後同様、Ag_3Snとごく少量のCu_6Sn_5（η'）相が観察された。また接合界面にはSn-3.5Ag-0.75Cuはんだを用いた場合同

様、(Cu, Ni)$_6$Sn$_5$層が観察された。またBiはSnマトリックス中に完全に固溶したままと考えられ、はんだ中および界面反応層中で、Biの偏析は見られなかった。さらにSn-3.5Ag-0.75Cuはんだを用いた場合同様、Pの濃化層の形成が観察された。

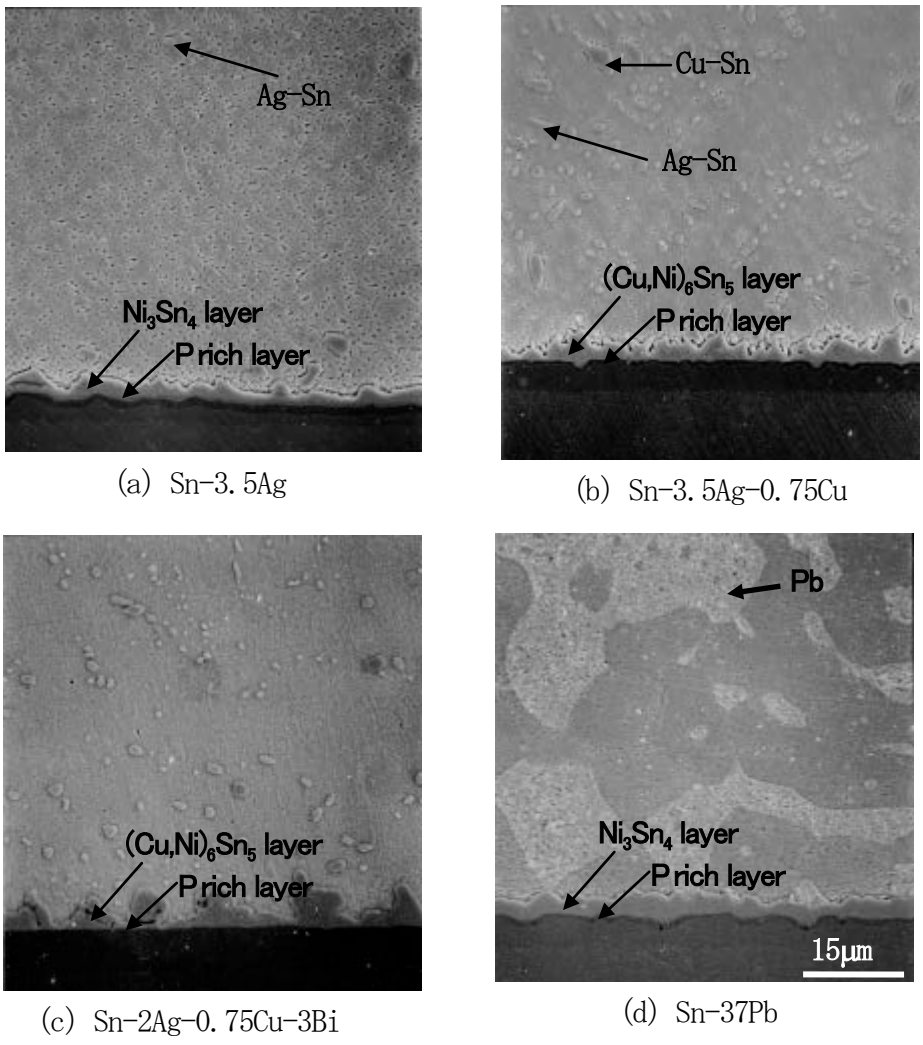


Fig. 3.2 SEM images of BGA joints with electroless Ni-P plated Cu pad using (a) Sn-3.5Ag, (b) Sn-3.5Ag-0.75Cu, (c) Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi and (d) Sn-37Pb solder heat-treated at 423K for 1.8×10^6s .

３．２．３　TEMによる接合界面構造観察（Sn-Ag）

３．２．１及び３．２．２で述べたように、Sn-37Pb及びSn-3.5Agを用いた場合、Cuを添加した他のはんだと比較してはんだ／無電解Ni－Pめっき間の界面反応が進み、Pリッチ層が厚く形成されやすいことがわかった。そこでSn-3.5Agはんだと無電解Ni-Pめっき電極の接合界面に対してTEM観察を試みた。

Fig. 3.3にリフロー直後のBGA接合継手についてTEM観察結果及び電子線回折パターンを示す。またFig. 3.4にNi-Pの二元系状態図を示す[37]。

得られた電子線回折パターンから、観察されたはんだ側の界面反応層はNi_3Sn_4であることが確認された。接合部界面近傍のNi-P合金めっき部ははんだと未反応と考えられる部分（A)、界面と垂直に結晶が成長したように見える白色にコントラストされた約600nm程度のPリッチ層であると考えられる層（B)、中に白色にコントラストされたボイドと考えられる列を有する暗くコントラストされた約250nm程度のNi-P-Snと考えられる層(C)から構成されていた。また層(B)と層(C)の間には一部図に示すような白くコントラストされた層(D)が確認された。そこで各層について詳細な観察を行った。

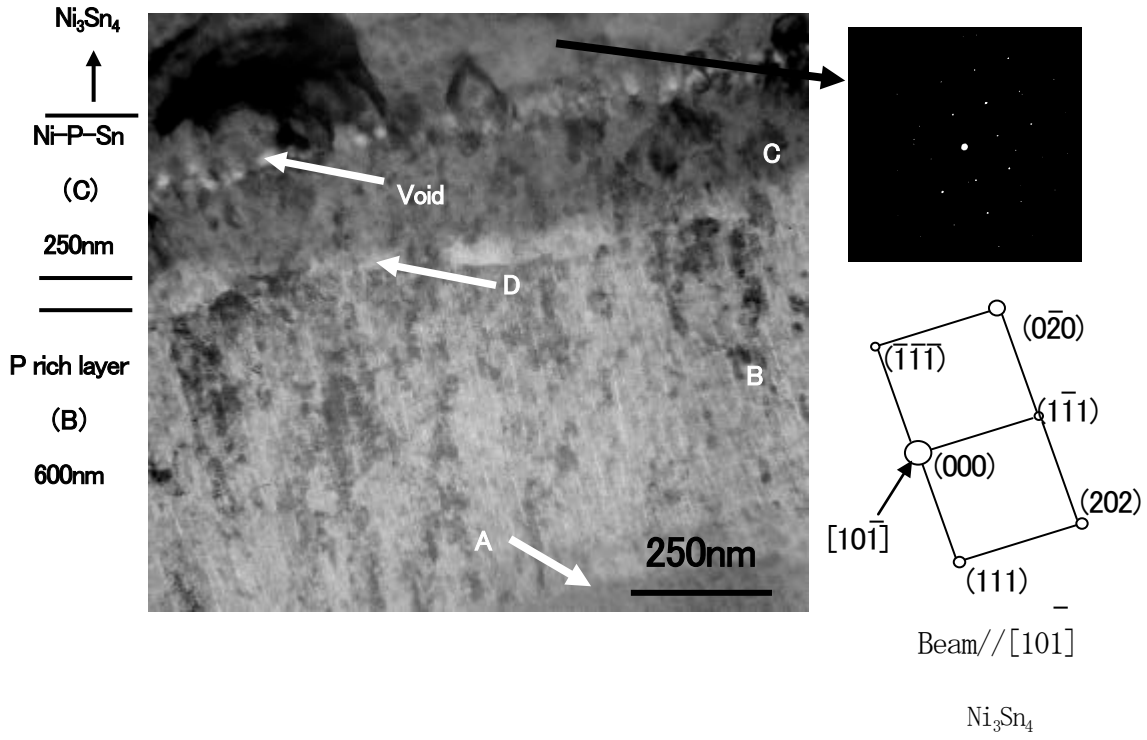


Fig. 3.3 TEM image of as reflowed Sn-3.5Ag / electroless Ni-P plated pad interface, diffraction pattern and key diagram of reaction layer Ni_3Sn_4.

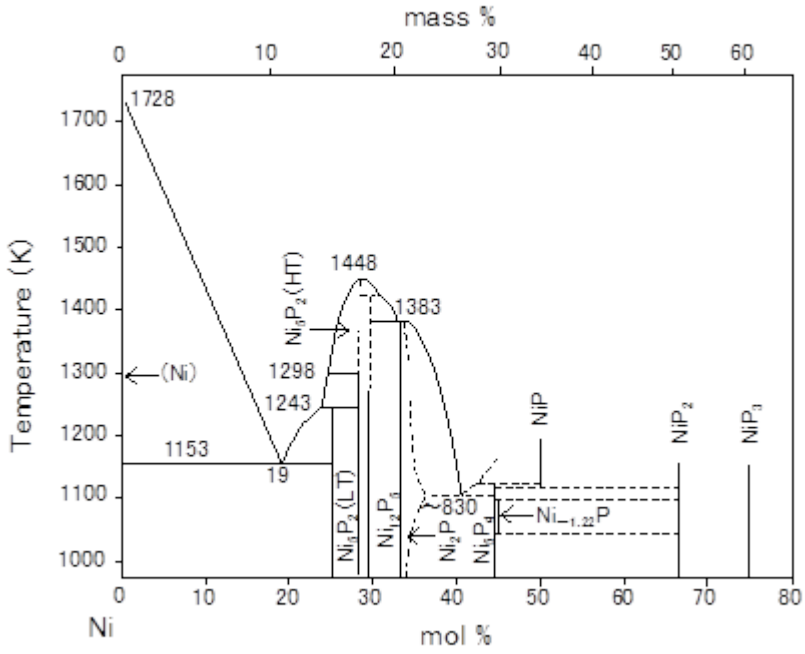
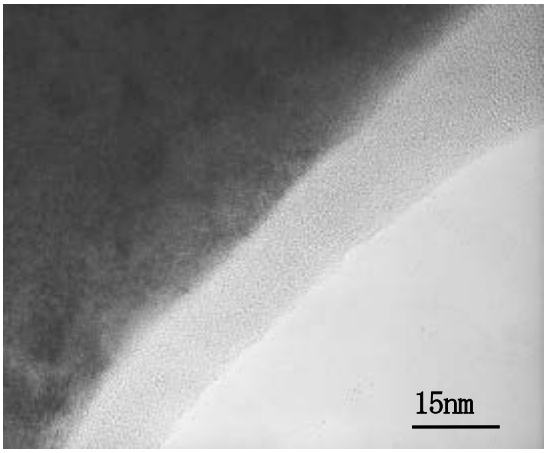


Fig. 3.4 Ni-P binary diagram.



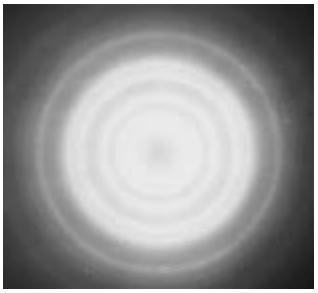


Fig. 3.5 TEM image and diffraction pattern of position A defined in Fig. 3.3.

Table 3.1 Result of EDX quantitative analysis of position A defined in Fig. 3.3.

	Composition	
	mass %	mol %
Ni-K	94.42	89.93
P-K	5.58	10.07

Fig. 3.5 に接合界面から十分に離れておりはんだと未反応で P が濃化していない Ni めっき部の TEM による観察写真を示す。また Table 3.1 に Fig. 3.3 中の A 付近の定量分析結果を示す。この部分においては,一部微結晶が見られたが、ほぼ全面にわたりアモルファス構造を呈した。また表に示したように EDX の定量分析結果によると P は約 10.1mol% (5.6mass%) 程度であった。接合前の Ni-P めっきの構造はアモルファスであることからほとんど変化が起きていないと考えられ、Ni、P 以外の元素は検出されなかった。

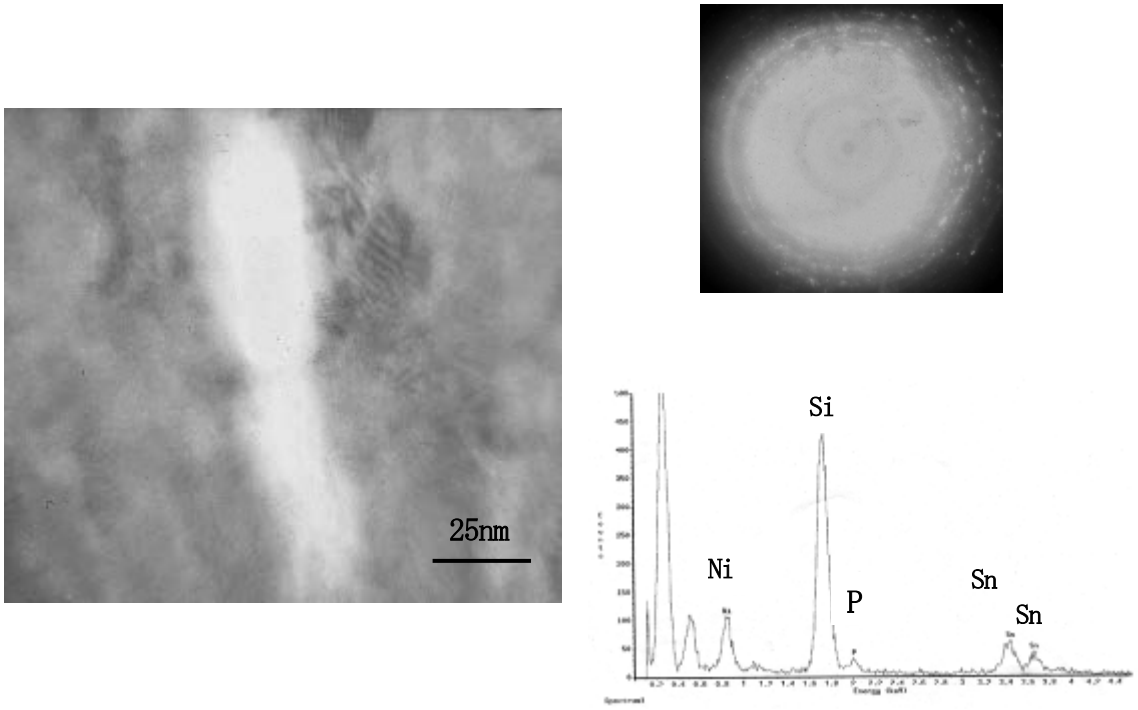
次に P リッチ層であると考えられる B 層付近の組織観察結果を Fig. 3.6 に示す。Fig. 3.6(a) はこの層中の伸びた結晶粒（灰色にコントラスト）の粒界にボイドと考えられる特に白色にコントラストされた部分近傍、(b) は灰色にコントラストされた部分付近のもので、合わせて Table 3.2 に EDX による分析結果を示す。

Fig. 3.6(a) に示す白くコントラストされた層付近の EDX による定性分析結果からは Si および Sn が検出された。これは試料研削過程において脱落し Sn および研磨剤がトラップされた部

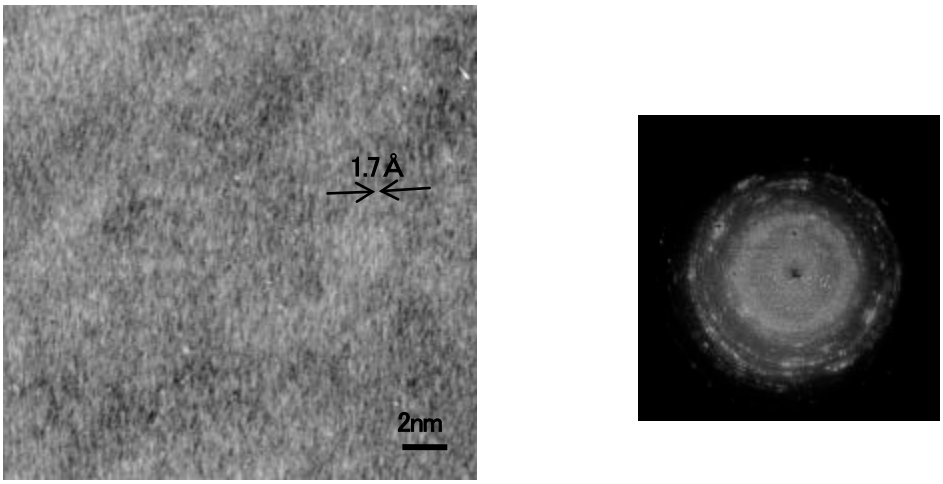
分として検出されたものと考えられ、またこの部分は確かに周りよりも薄くなっていたことから、この白色にコントラストされた層はPリッチ層の形成過程で生じたボイドである可能性が高いと考えられる。

Fig. 3.6(a)および(b)の定量分析結果はPリッチ層中の白色にコントラストされたボイドと考えられる部分付近ではNiとPのみの比率で考えると19.6mol%P(11.4mass%P)程度であり、NiとPの比率は4:1程度であったのに対して、ボイドから離れた部分ではP濃度は22mol%(13mass%)程度であった。いずれにおいてももともとのNi-P合金めっきに比べてPが濃化していることがわかる。またこのPの濃化はボイドの存在しない部分の方がボイド周辺よりも進んでいることがわかった。

Fig. 3.6(b)にPリッチ層で考えられる層のボイドが存在しない付近の拡大写真を示す。図からわかるように約1.7Å程度等の格子間隔をもつ格子像が確認された。またAの地点と同様のアモルファスであると考えられる非周期に原子が並んだ部分も確認された。ディフラクションパターンおよび状態図から考えて、Pリッチ層はアモルファスNi-PとNi$_3$Pの混在した組織であることがわかり、Ni$_3$Pの結晶化はボイドの形成されていない部分の方が進んでいた。



(a) TEM image, diffraction pattern and EDX qualitative analysis of near light contrast area.



(b) HR TEM image and diffraction pattern of dark contrast area in position B.

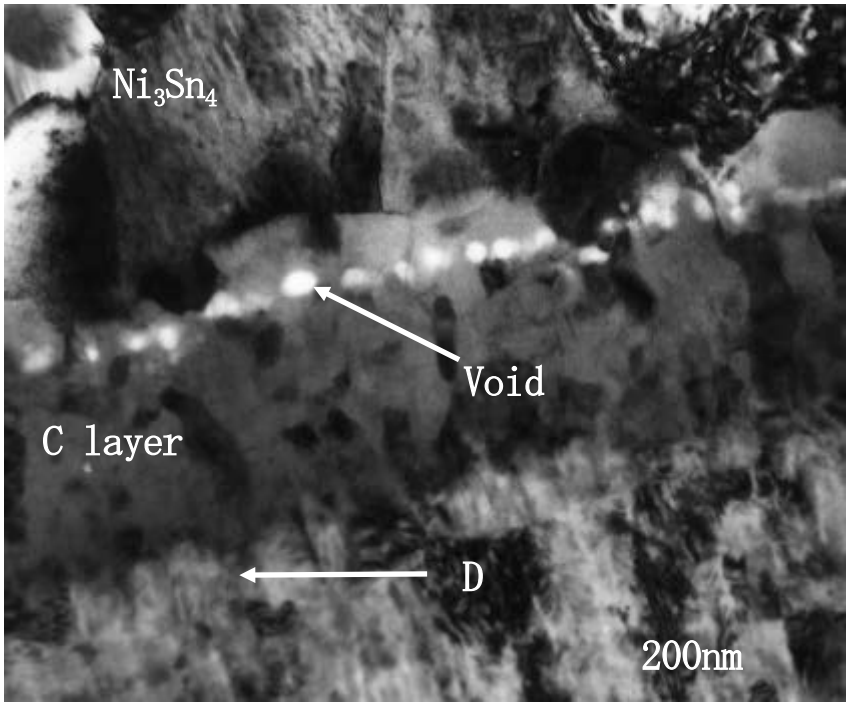
Fig. 3.6 Results of position B (P rich layer) defined in Fig. 3.3.

Table 3.2 Result of EDX quantitative analysis of position B defined in Fig. 3.3.

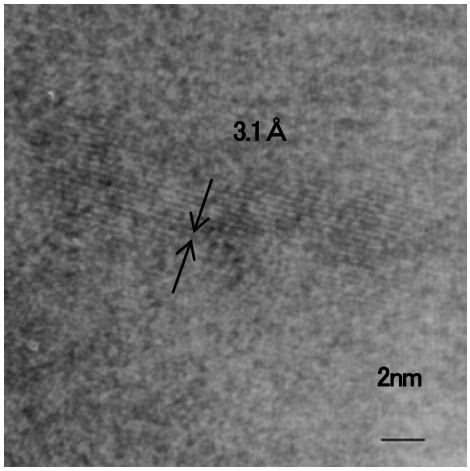
		Composition	
		mass%	mol %
Position of Fig. 3.6(a)	Ni-K	50.40	60.00
	Sn-L	43.12	25.39
	P-K	6.48	14.61
Position of Fig. 3.6(b)	Ni-K	87.19	78.21
	P-K	12.81	21.79

次にFig. 3.7にFig. 3.3中のC層のボイドと思われる周辺の拡大写真を示す。またTable3.3にこの層中および点DのEDXによる定量分析結果を示す。図からわかるようにC層の厚さは約250nm程度であった。なおこの層中には20～30nm程度の列状にならんだボイドと思われる白色にコントラストされた部分が存在していた。この層中には例えば 3.1Å等、多数の面間隔を有する格子像が確認され、この層はNi-Pのアモルファス構造ではなく微細な結晶粒を有する化合物から形成されると考えられる。

さらに Table3.3 の定量分析結果によるとボイドの下側と上側でそれほど大きな組成変化が見られないNi:Sn:P＝6:3:1の組成比を示したことから、このボイド列の上下は同一の化合物からなる。言い換えると Ni_6Sn_3P の化合物中にボイドが形成していることがわかった。なおこのボイドは主に固液反応におけるNiとSnの拡散過程や、この層の形成時に形成されたものであると考えられるが依然として検討の余地を有している。またD層に関してはおそらく Ni_3P 層であると考えられるが、今回行った分析からはB層との詳細な違いは明らかにならなかった。



(a) TEM image



(b) HR TEM image (c) Diffraction pattern

Fig. 3.7 TEM image, lattice image and diffraction pattern of position C defined in Fig. 3.3.

Table 3.3 Results of EDX quantitative analyses of lower and upper side of voids in position C defined in Fig. 3.3.

		Composition	
		mass %	mol %
Lower side of void	Ni-K	48.44	59.79
	Sn-L	46.52	28.40
	P-K	5.04	11.80
Upper side of void	Ni-K	47.75	60.63
	Sn-L	48.56	30.50
	P-K	3.68	8.87
D	Ni-K	77.93	72.92
	Sn-L	9.20	4.26
	P-K	12.87	22.82

次にFig. 3.8に高温放置150℃（423K）で1.8×10^6s後のSn-Agはんだと無電解Ni-Pめっき接合部のTEMによる組織観察写真を示す。

はんだ側の反応層はリフロー直後同様Ni_3Sn_4相と同定された。Fig. 3.3中のB層、つまりPリッチ層はリフロー直後の600nmから1.6μmまで成長していた。またFig. 3.3中のC層であるNi-Sn-Pに対応する層は250nmから750nm程度まで成長していた。リフロー直後Ni-Sn-P層中に存在していたボイドはFig. 3.8においても確認され、ボイドが多少連結する部分は見られるが、高温保持過程中にはほとんど変化せず、相対的な位置もほとんど変化しなかった。なおこれらの層以外に新たに形成される層は見つからなかった。

これらのことから高温保持過程中におけるNiめっき側からはんだ側へのNiの拡散は、Cu電極方向に向かってPリッチ層を形成しながら進んでいると考えられ、Niの供給はPリッチ層を形成することで保たれ、初期界面のNiめっき側への後退は顕著に見られなかった。またリフロー直後同様、アモルファス構造からNi_3Pが結晶化しPリッチ層が形成する過程において体積収縮が生じ，結晶の優先成長方向にすだれ状のボイドが形成された。

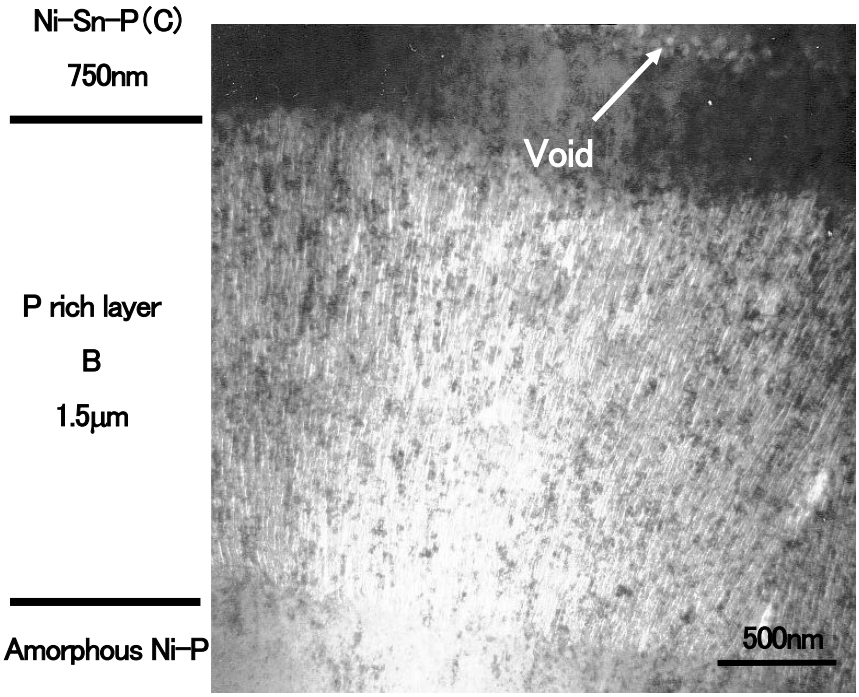


Fig. 3.8 TEM image of Sn-3.5Ag / electroless Ni-P plated pad interface heat-treated at 423K for 1.8×10^{6}s.

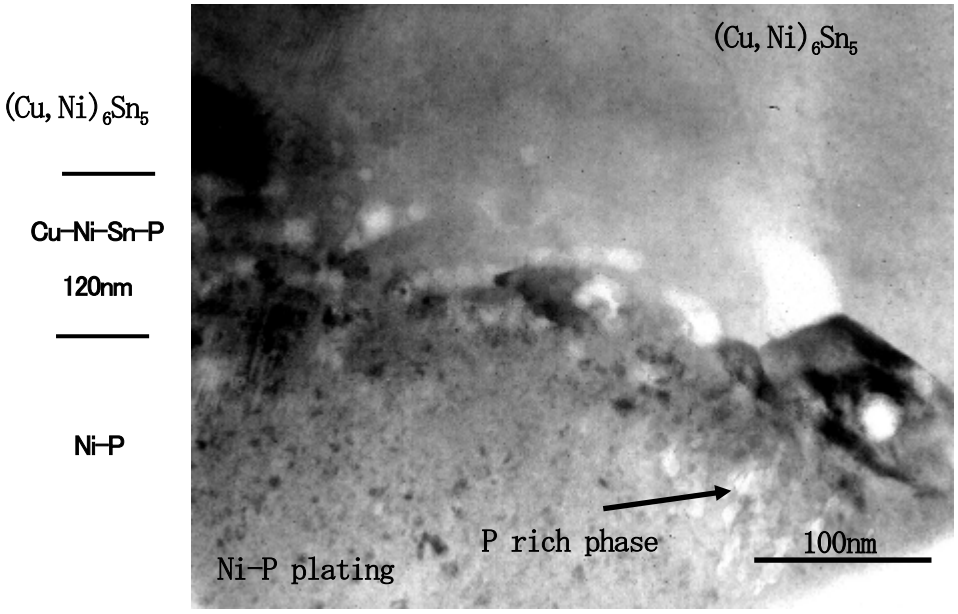
３．２．４　TEMによる接合界面構造観察（Sn-Ag-Cu）

Fig. 3.9にSn-3.5Ag-0.76Cuはんだと無電解Ni-Pめっきパッドとのリフロー直後のBGA接合継手のTEM観察結果及び電子線回折パターンを示す。またTable 3.4にFig. 3.9中に示した各層のEDXによる定量分析結果を示す。

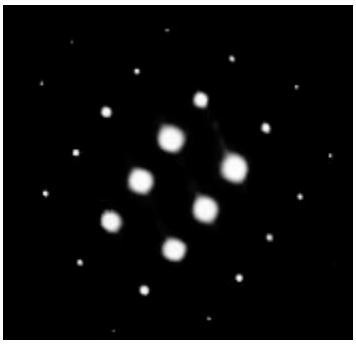
回折パターンから、はんだ側に形成された反応層はCu_6Sn_5にNiが固溶した$(Cu, Ni)_6Sn_5$層であると同定された。はんだ中に1wt%以下程度のCuを添加することにより、界面反応に変化が生じ、Ni-Snベースの化合物からCu-Snベースの化合物に変化した。またSn-Agはんだを用いた場合に形成したNi_3PからなるPの濃化部は一部確認されたが層状には形成されていなかった。はんだ側にCu-Sn系化合物が形成することにより、リフロー時においてはんだ中へのNiの拡散量が減少し、Pリッチ層の形成を抑制したと考えられる。

またこの$(Cu, Ni)_6Sn_5$は高温保持過程において、構成元素であるCuの十分な供給がないためほとんど成長しない。EDXによる定量分析結果からCu_6Sn_5層中にNiは20mol%程度まで固溶しているため、Pの濃化層は形成される可能性があり、実際Fig. 3.2に示すように150℃（423K）の高温放置によってPリッチ層が形成した。しかしはんだ中にCuを添加することによってこのPリッチ層の形成を遅らすことができることがわかった。

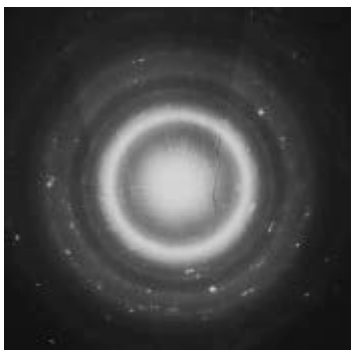
またNi-Pめっき部では回折パターンから判断してもほぼアモルファス構造を有しており、はんだ付け前とほとんど組織的な変化は生じていないことがわかる。はんだとNi-Pめっきの接合界面においては120nm程度のCu-Ni-Sn-P層が確認された。この層はほぼアモルファスの構造を有しており、Ni-Pアモルファスめっき層との明瞭な界面は観察されなかった。Sn-Agはんだを用いた場合に形成されたNi-Sn-P層のような完全な化合物単層ではなくアモルファス組織中になんらかの化合物が析出したような組織を呈したが同定には至っていない。



(a) TEM image at the solder/Ni-P plating interface



(b) Diffraction pattern of $(Cu,Ni)_6Sn_5$



(c)Diffraction pattern of Ni-P plating

Fig. 3.9 TEM image of as reflowed Sn-3.5Ag-0.76Cu / electroless Ni-P plated pad interface and diffraction patterns.

Table 3.4 Results of EDX quantitative analyses of each layer shown in Fig. 3.9.

		Composition	
		mass %	mol %
$(Cu,Ni)_6Sn_5$	Cu	35.4	45.7
	Ni-K	15.7	21.0
	Sn-L	48.9	33.3
	P-K	0	0
Cu-Ni-Sn-P	Cu	6.4	7.0
	Ni-K	65.2	68.1
	Sn-L	21.6	11.3
	P-K	6.8	13.6
Ni-P	Cu	0	0
	Ni-K	94.0	89.3
	Sn-L	0	0
	P-K	6.0	10.7

３．２．５　反応層成長過程

Fig. 3.10 にリフロー直後および150℃(423K) で500 時間(1.8×10^6s)後の界面反応層厚さを示す。Sn-37Pb はんだ及びSn-3.5Ag はんだを用いた場合にはんだ側に形成される界面反応層はNi-Sn をベースにしたNi_3Sn_4であり、この化合物はリフロー直後でSn-37Pb、Sn-3.5Ag の場合ともに 1μm 程度であったものが、150℃(423K)-500h(1.8×10^6s)の熱処理を行うことにより約1.8μm にまで成長した。

Ni めっき部ではFig. 3.3 及びFig. 3.8 に示すように、Ni-Sn-P 層およびNi_3P からなるP リッチ層が形成される。これらの層は高温保持中にNi がはんだ側に拡散することにより成長し、P リッチ層は主に接合界面と垂直方向に成長したと考えられ、高温放置によってそれぞれ750nm、1.6μm となった。またP リッチ層は垂直方向にすだれ状のボイドを有しておりNi の原子が抜けた箇所が多数存在していると言える。このような組織が成長した場合、継手の強度に悪影響を及ぼすことが考えられる。Ni-Sn-P 層中には中央よりややはんだ側の位置に20～30nm 程度のボイド列が存在していた。これはリフロー中の液相のSn とNi-P/Au めっき間の反応過程で生じたものと考えられる。高温放置によってNi-Sn-P 層は成長したがこのボイド列はほとんど変化せず、大きさもほぼ同程度のままであった。

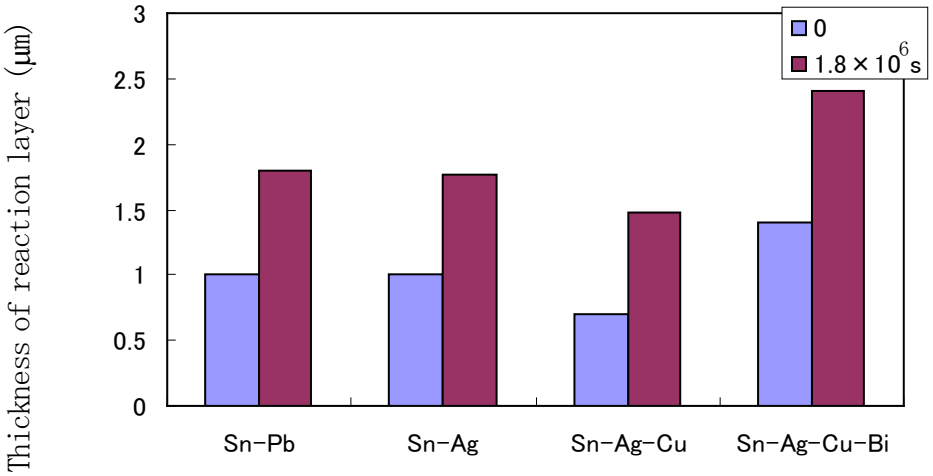


Fig. 3.10 Thickness of reaction layers of as reflowed and heat-treated joints at 423K for 1.8×10^6s.

Sn-Ag-Cu はんだ及びSn-Ag-Cu-Bi はんだを用いた場合にはリフロー後はんだ側には界面反応層としてCu_6Sn_5相にNi が固溶した$(Cu, Ni)_6Sn_5$層が形成された。今回の実験結果においては高温保持過程の成長量に関してCu を添加していない場合に形成されるNi_3Sn_4層とそれほど大きな差は見られなかった。

また Sn-Ag-Cu はんだ及び Sn-Ag-Cu-Bi はんだを用いた場合に形成されるP リッチ層は、一部P が濃化した相が確認されたが層状にはなっておらず、$(Cu, Ni)_6Sn_5$ 層の Ni めっき側にはNi-Sn-Cu-P からなると考えられる層が形成されていた。リフロー直後においてCu を添加していない場合にNi めっきに形成されるNi-Sn-P 層、P リッチ層（Ni_3P層）があわせて850nm であったのに対して、はんだ中にCu を添加した場合に形成されたNi-Sn-Cu-P 層はおよそ120nm 程度であり接合部の界面反応が抑制されていると言える。

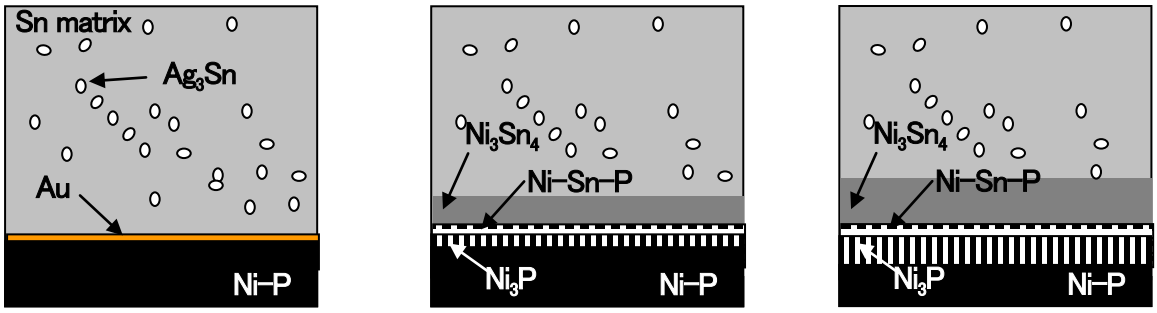
はんだ側に形成される界面反応層はCu_6Sn_5層のCu にNi が置換したものであり、はんだ中に含まれる Cu が微量であるためこの化合物の成長は Cu を添加していない場合に形成されるNi_3Sn_4層と比較してNi めっきからのNi の拡散量が抑えられ、Ni めっき部に形成されるP リッチ層の成長が抑えられると言える。実際、高温放置によって形成される P の濃化部は Fig. 3.2(b)、(c)からもわかるように(a)、(d)のCu を添加していないはんだと比較して薄かった。

以上の結果をまとめてFig. 3.11 に界面反応層形成、成長過程の模式図を示す。Cu を添加していないSn-37Pb はんだとSn-3.5Ag はんだを用いた場合,Ni-P/Au めっきとの接合部にはNi-Snをベースにした反応層が形成され、Ni めっき側にはNi：Sn：P が6:3:1 の組成比をもつNi-Sn-P層が形成される。なおこの層中には20～30nm 程度のボイド列が存在する。

さらに下部ではNi-P めっきから選択的にNi が抜け出し、はんだ付け前のNi-P めっき部より

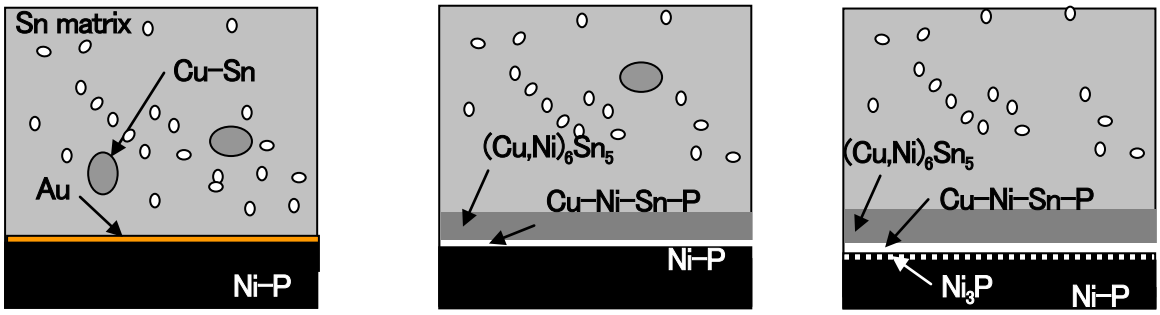
もPが濃化したNi_3PからなるPリッチ層が形成された。Pリッチ層は接合面と垂直方向にすだれ状のボイドを有しており、この層は接合界面から垂直方向に成長したと考えられる。

Cuを添加したはんだ、つまりSn-Ag-Cu及びSn-Ag-Cu-Biはんだを用いた場合では、はんだ側に形成される反応層は$(Cu, Ni)_6Sn_5$層である。$(Cu, Ni)_6Sn_5$層のNiめっき側にはNi-Sn-Cu-P及びNi-Cu-Pと考えられる層が形成される。熱処理によってNiめっきからNiがはんだ側の反応層に拡散することによりPリッチ層が形成されるが、Cuを添加していない場合と比較してその成長は十分に抑制されていると言える。Niの Ni-P 合金めっきからはんだ方向への拡散にともない、Ni-P表面付近ではPが濃化するもののその拡散量が少ないため結晶化するには至らず、アモルファス構造を維持しており，ボイドもほとんど形成されなかった。



(a-1) Before soldering　(a-2) as reflowed　(a-3) after heat-treatment

(a)Sn-Ag solder / Ni-P plating joint



(b-1) Before soldering　(b-2) as reflowed　(b-3) after heat-treatment

(b)Sn-Ag-Cu solder / Ni-P plating joint

Fig. 3.11 Schematic illustrations for BGA joints with Ni-P plating with (a) Sn-Ag solder and (b) Sn-Ag-Cu solder.

Ni-Sn-P 層中に確認された 20～30nm 程度のボイド列は、原子の相互拡散係数の違いによるカーケンダル効果によって生じる原子の欠陥であるカーケンダルボイドであると考えられる。

はんだ中に Cu を含まない場合、界面反応としては、Ni と Sn と P が関与するわけであるが、Ni_3Sn_4層中への Ni の拡散速度と Ni-Sn-P 中への Sn の拡散速度に違いが生じ、Ni-Sn-P 層の疎となった部分に空孔が集まりボイドを形成したものと考える。

一方、Cu を添加した場合、界面反応に関与する原子は Cu、Ni、Sn、P となるが、Cu_6Sn_5ベースである$(Cu, Ni)_6Sn_5$層への Ni の拡散速度は先のNi_3Sn_4層への Ni の拡散速度と比較して遅いため、カーケンダルボイドの形成が抑制できたものと考えられる。

３．２．６　BGA 接合部の機械的特性

無電解 Ni-P 合金めっきパッド材を用い作製した BGA 接合継手に対するボールせん断試験、および常温式ボールプル試験、加熱式ボールプル試験結果を Fig. 3.12 に示す。これらの試験方法は継手形状に依存し、必ずしも接合強度を代表するものではないが、各試験方法を比較することで接合強度を評価できると考えられる。

Fig. 3.12 より、ボールせん断試験においては Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi、Sn-3.5Ag-0.75Cu、Sn-3.5Ag、Sn-37Pb の順に破断強度が大きくなった。常温式ボールプル試験、加熱式ボールプル試験では、Sn-3.5Ag はんだを用いた場合に本実験で用いた他のはんだと比較して低い値を示し、加熱式ボールプル試験においてその傾向は顕著であった。

ボールせん断試験においては Sn-37Pb、Sn-3.5Ag、Sn-3.5Ag-0.75Cu を用いた場合は、はんだでき裂が発生し塑性変形により延性的に破断した。Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi はんだボールを用いた場合ははんだで破断が生じた場合とはんだ中をき裂が進展し一部 Ni めっきとη’-$(Cu, Ni)_6Sn_5$層の界面を通り破断が生じる場合とが混在していた。これは Bi の添加によりはんだの延性が低下し、試験時の応力がより界面に伝わりやすくなったためであると考えられる。

常温式ボールプル試験においては Sn-37Pb を用いた試料でははんだで破断が生じた。一方 Sn-3.5Ag、Sn-3.5Ag-0.75Cu、Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi はんだボールを用いた場合は界面で破断が生じた。しかし SEM レベルの観察からは破断が生じた詳細な位置やこれら界面破断が生じた場合の破断形態の違いは確認できなかった。

加熱式ボールプル試験においては、すべてのはんだボールの場合において Ni めっき／η’-$(Cu, Ni)_6Sn_5$層界面で破断が生じた。破断後のパッド側の破面を分析した結果、Ni-P 合金と考えられる化合物が確認された。また Sn-37Pb はんだボールおよび Sn-3.5Ag はんだボールを用いた試料では界面反応層であるNi_3Sn_4化合物、Sn-3.5Ag-0.76Cu はんだおよび Sn-2Ag-0.75Cu-3Bi はんだボールを用いた試料ではCu_6Sn_5に Ni が固溶した$(Cu, Ni)_6Sn_5$化合物が粒状に確認された。

これらの結果からボールせん断試験ははんだの強度に依存した結果が得られやすく、加熱式ボールプル試験がもっとも界面強度の差が出やすい試験方法であると考えられる。界面強度の差が出やすい加熱式ボールプル試験では、Cu を含まない鉛フリーはんだである Sn-Ag はんだを用いた場合、界面反応層の成長および P リッチ層の形成により、破断荷重の低下が見られた。

次に 150℃（423K）で 1.8×10^6s 熱処理後の無電解 Ni-P 合金めっきパッド材を用いた BGA 接合継手に対するボールせん断試験、および常温式ボールプル試験結果を Fig. 3.13 に示す。また試験後の試料の破面観察写真を Fig. 3.14 に示す。

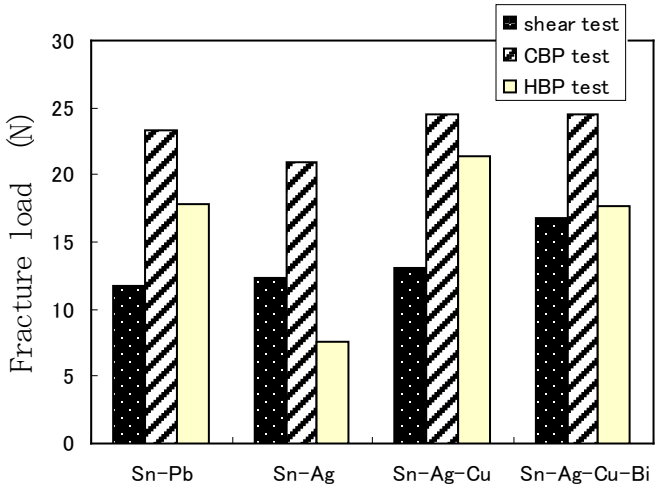


Fig. 3.12 Results of joint strength tests by using shear test, cold bump pull test and hot bump pull test for as reflowed BGA joints using Sn-Pb, Sn-Ag, Sn-Ag-Cu and Sn-Ag-Cu-Bi.

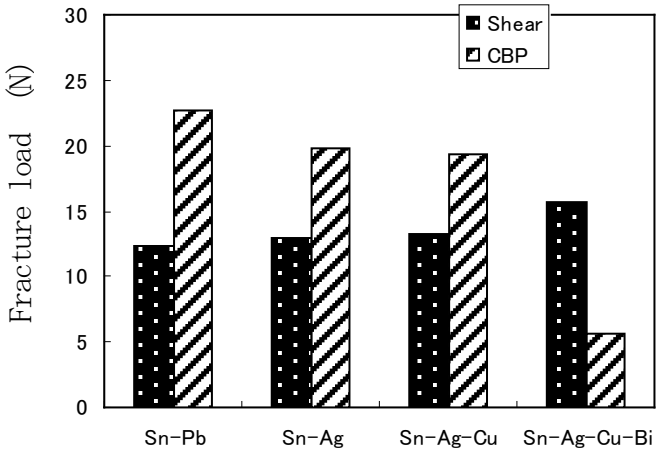
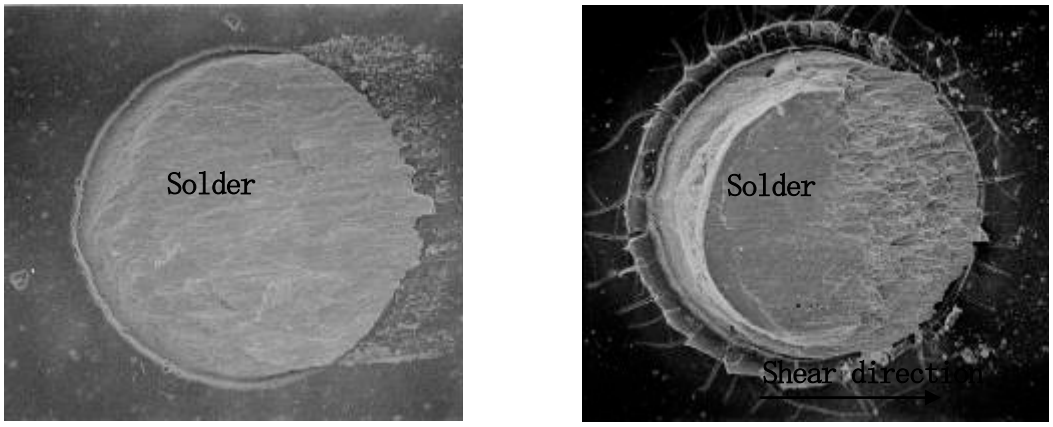
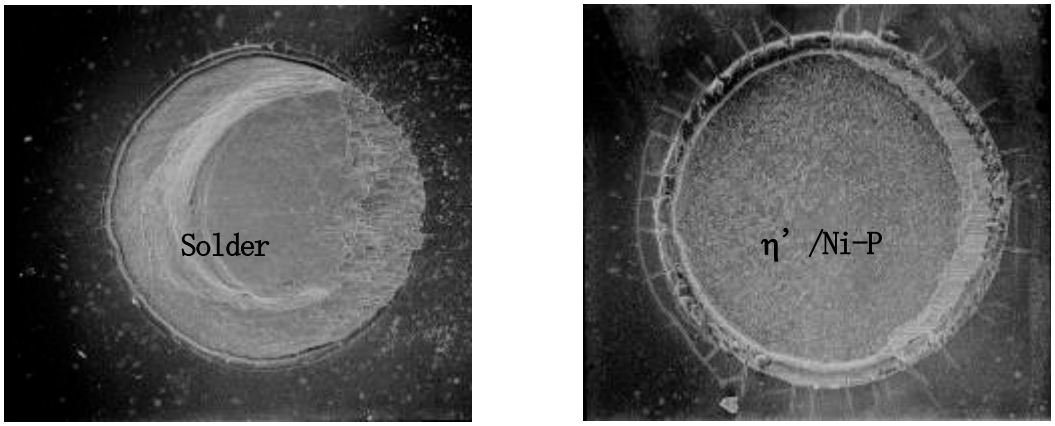


Fig. 3.13 Results of joint strength tests by using shear test and cold bump pull test and hot bump pull test for BGA joints using Sn-Pb, Sn-Ag, Sn-Ag-Cu and Sn-Ag-Cu-Bi heat-treated at 423K for 1.8×10^6s.

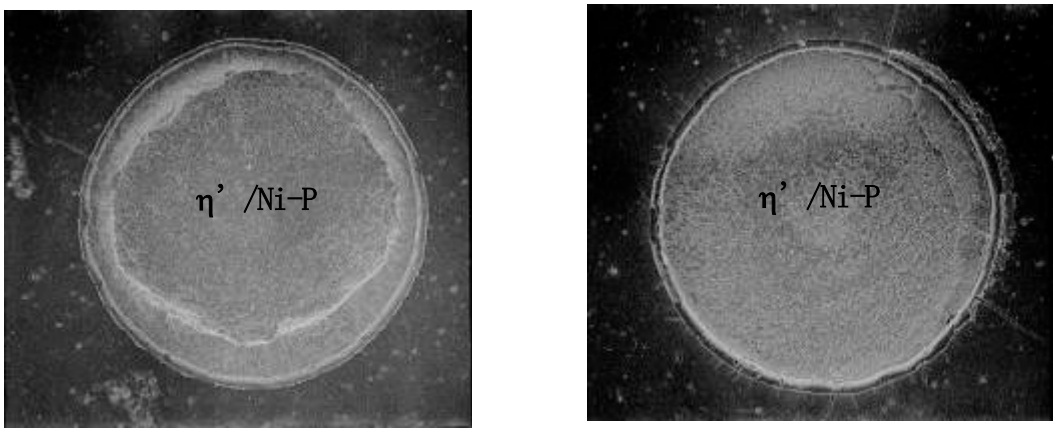


(a-1) Sn-Pb (a-2) Sn-Ag



(a-3) Sn-Ag-Cu (a-4) Sn-Ag-Cu-Bi

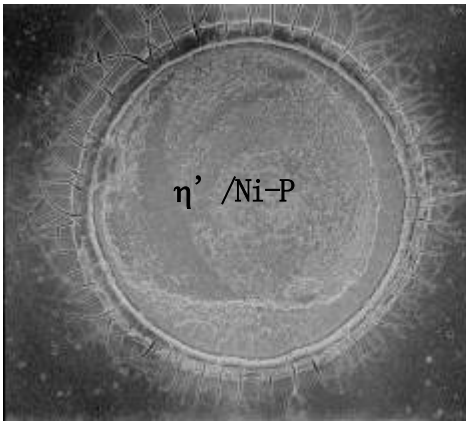
(a) Shear test



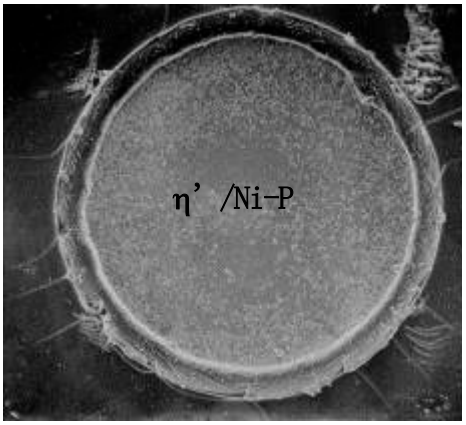
(b-1) Sn-Pb (b-2) Sn-Ag

(b) Cold bump pull (CBP) test

Fig. 3.14 Fracture surfaces after (a) shear and (b) cold pump pull tested BGA joints heat-treated at 423K for 1.8×10^{6}s.



(b-3) Sn-Ag-Cu



(b-4) Sn-Ag-Cu-Bi

200μm

(b) Continued

Fig. 3.14 Continued.

せん断試験結果によるといずれのはんだを用いた場合においても高温放置によってほとんど強度低下が見られないといえる。これまでに行ってきた研究によると150℃（423K）で高温放置を行うことによりいずれの試験方法を用いた場合でも強度低下が見られた。また伊藤、平森らはAuが0.05μm程度と薄い場合、Niめっき／はんだ間の界面反応が抑制され、最も安定した継手強度を有することを報告している[38)-43)]。

今回試験に用いた試料はAuが0.04μm程度と十分に薄く、このことが界面の強度低下を抑制したと考えられる。今回行った実験においてはAuの厚さをふっていないが、Auの厚みが増すとはんだ中へのNiの拡散量が増加し、特にSn-Agはんだを無電解Ni-Pめっきと接合した場合、Pリッチ層の形成がより顕著になり、極端な強度低下を引き起こすことが懸念される。

常温式バンププル試験においてはSn-Ag-Cuはんだを用いた場合、高温放置によりリフロー直後では見られなかったPリッチ層が形成され、そのためSn-Agはんだを用いた場合程度まで強度が低下した。Sn-Ag-Cu-Biはんだを用いた場合にはBi添加によりはんだの延性が低下しているゆえ、より接合界面に高い応力が加わり、界面強度低下の影響が顕著に出たと考えられる。Sn-Agはんだを用いた継手ではリフロー直後においてPリッチ層の形成がみとめられ、リフロー直後においてすでに界面強度が低下していたため、高温放置による強度低下が顕著に見られなかったといえる。

３．３　　Sn/Ag 多層めっき Cu コアはんだボールの検討

３．３．１　多層めっき Cu コアボールの位置づけ

エレクトロニクスの分野においては、情報機器と家電製品の融合が進み、まさに情報化社会となっている。また、自動車の分野においても、安全性の向上や自動運転走行に向け、電装化が一層進むと考えられ、半導体集積回路（LSI）技術はデータ伝達の高速化、大容量化が求められている。

本研究では表面実装技術である BGA パッケージのマイクロ接合に関する研究は、スマートフォンを初めとした携帯端末機器の進化や車載の電装化を支える重要な取り組みと考えている。

これまで Sn-37Pb はんだを Cu ボールにめっきした Cu コアはんだボールと Cu 配線板上に Au 及び Ni のめっきを施した Ni/Au めっきパッドとを接合した場合、Sn-37Pb はんだボールを用いた場合より高温劣化が起こりにくいことが報告されている [44]。また鉛フリー化に対応して Cu ボールと Ni/Au めっきパッドを Sn-3.5Ag ペーストを用いて接合した場合において、Cu ボールから Cu がはんだ中に溶解することにより Sn-3.5Ag-0.75Cu はんだボールとほぼ同程度の継手信頼性が得られるということが明らかとされてきた [45]。

本研究では 3D 実装を見越し、Cu ボールに純 Sn 及び純 Ag めっきを多層に施すことで組成を制御した Cu コアはんだボールを作製した。多層めっきの魅力はめっき組成の制御が難しい場合においても、めっきの厚みを制御することによりその組成を制御でき，かつ多元系合金の適用も可能であることから幅広い合金範囲の Pb フリーはんだめっき Cu コアボールの作製が可能となるはずである。

3.3 節では、このはんだボールについて溶融挙動を調査し予め合金化したはんだボールとの比較を行い実装プロセスへの適用可能性を検討した。また Ni/Au めっきを施したパッドと実際に接合を行い、リフロー及び高温放置に伴う継手強度変化及び組織的変化を観察することにより BGA 接合部信頼性の評価を行った。

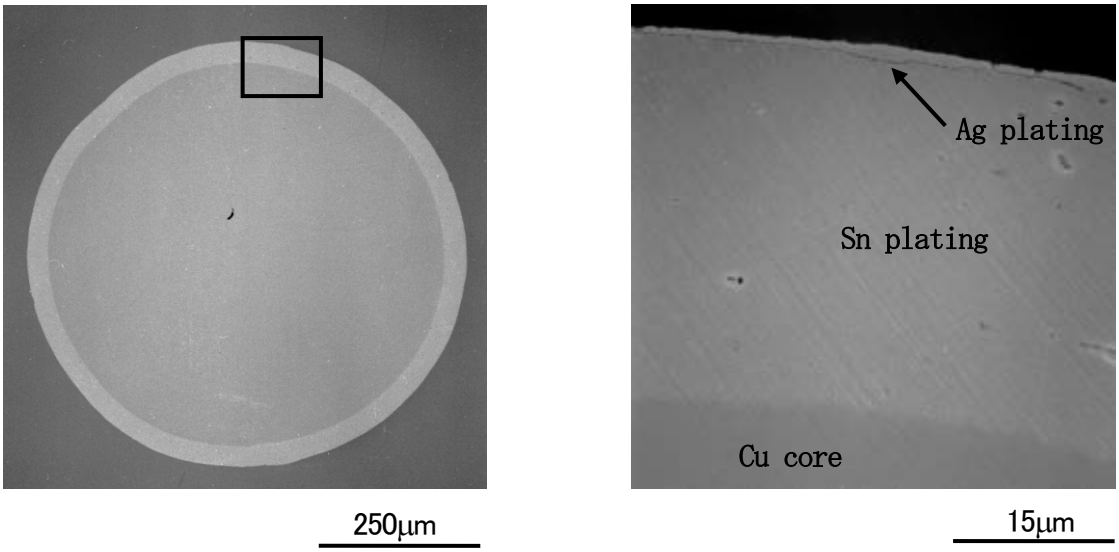
３．３．２　サンプル作製方法

基板側の電極材として、Cu 配線板上に Cu のはんだ中への拡散を防止するために Ni を 7μm、はんだの濡れ性を良くするために Au を 0.7μm の厚さに基板側から順に電解及び無電解めっきしたものを使用した。なお電解 Ni めっきには Co が 20mass%添加されたものを用いた。

またはんだボールには 670μm の Cu ボールのまわりに Sn と Ag をめっきした Cu コアはんだボール（住友特殊金属製）を用いた。Sn と Ag はバレルめっきを行い、それぞれ 34.2μm, 0.8μm の厚さとした。ただし Sn/Ag めっきのめっき厚ははんだの組成が Sn-3.5Ag となるよう計算した。

３．３．３　Cu コアはんだボールの形態観察

受け入れままのSn/Ag めっきCu コアはんだボールについてSEM を用いて観察を行った結果をFig. 3.15 に示す。Fig. 3.15 に示すようにSn/Ag めっきCu コアはんだボールにおいてSn、Agがほぼ均一にめっきされボールの形状が球形をしていることが観察された。またためっき厚のばらつきのデータから推測される組成を計算するとSn/Ag めっきの場合でAg の組成が3.26mass%から4.33mass%の範囲でばらつく可能性があることがわかった。



General view　　Higher magnification

Fig. 3.15 SEM images of cross sections of as received Cu core solder ball with Sn/Ag plating.

Table 3.5 Results of WDX quantitative analyses in Sn plating of Cu core solder ball with Sn/Ag plating

Analyzed position	Composition (mass%)	
	Cu	Ag
Sn plating as received	0.35	0.00
Sn plating near Cu core heated to 488K	1.14	0.06
Sn plating near Ag plating heated to 488K	0.37	0.03

またFig. 3.15に示すようにSnめっき/Cuコア界面，及びSnめっき/Agめっき界面ではリフロー後の試料において反応層の形成は観察されなかった。Snめっき中のEDXによる定量分析結果をTable 3.5に示す。

ほとんどの試料でSnめっき中Cu及びAgは検出されなかったが、EDXによる定量分析において、一部の試料のSnめっき中からCuを検出したことから実験で用いた試料おいて微量ながらCuがSnめっき中に含まれている可能性があることがわかった。これは今のところ実験のコンタミであると考えている。

３．３．４　Cuコアはんだボールの熱分析及び溶融挙動[46),47)]

Sn/Agめっき Cuコアはんだボールの熱分析によるDSC曲線をFig. 3.16に示す。また加熱速度の変化に伴うDSC曲線から測定した溶融開始温度(Ths)の変化をFig. 3.17に示す。

Fig. 3.16に示すように溶融開始温度はベースラインの延長線と、曲線の傾きが最大となる点での接線との交点によって求めた。また熱分析したときの加熱速度による溶融開始温度変化を最小二乗法で近似し関係式を求めた。ただし溶融開始温度をy(K)、加熱速度をx (K/s) とした。

Sn/Agめっき Cuコアはんだボール

$$y=0.1753x+489.26 \qquad (3.1)$$

Sn-3.5Ag-0.76Cuはんだボール

$$y=0.1134x+489.41 \qquad (3.2)$$

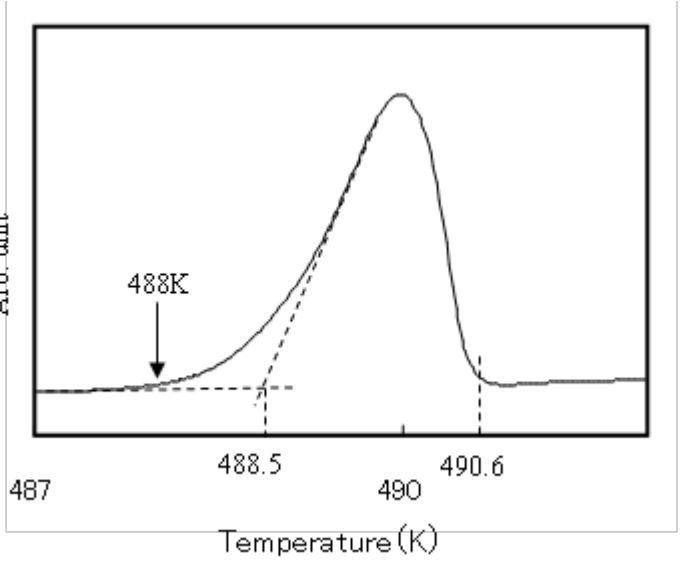


Fig. 3.16 DSC curve of Cu core solder ball with Sn/Ag plating at a heating rate of 2K/min.

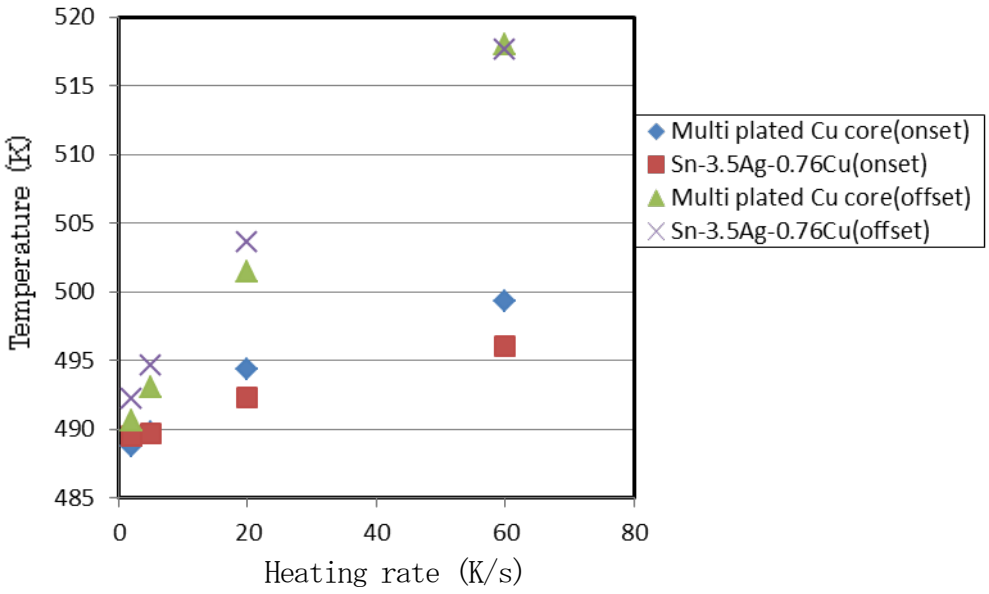


Fig. 3.17 Effect of heating rate on onset and offset temperature of melting for Cu core solder ball with Sn/Ag plating and Sn-3.5Ag-0.76Cu

Table3.6 Measured onset melting temperature(Ths) for various solder balls and comparison with reference value (Ts)

		Cu core solder balls		Solder balls			
		Sn/Ag plating	Sn plating	Sn	Sn-3.5Ag	Sn-0.7Cu	Sn-3.5Ag-0.76Cu
Temperature (K)	Ths_{60}	499	505	512	505	-	496
	Ths_{0}	489	498	505	493	-	489
	Ts	-	-	505	494	500	-

加熱速度 x=60K／s 場合の溶融開始温度 Ths_{60} と上式から加熱速度 x=0 へ外挿した溶融開始温度 Ths_0 を Table 3.6 に示す。また比較のために純 Sn、Sn-3.5Ag、Sn-3.5Ag-0.76Cu、Sn-0.7Cu はんだボールに対して行った測定結果及びメーカーカタログ値[48]を図中及び表中に示す。なお Table 3.6 中に Ts(K)で示した。Table 3.6 の純 Sn、Sn-3.5Ag、Sn-3.5Ag-0.76Cu すべてのはんだボールについての Ths0 の測定結果が文献に示されている融点の値の+1K の範囲の値をとっていることから、Cu コアはんだボールの測定結果もその範囲で信頼できると考えられる。Sn/Ag めっき Cu コアはんだボールでは、Sn および Sn-3.5Ag の溶融点よりも低く、Sn-Ag-Cu の三元共晶と考えられる温度で溶融が始まっていることがわかる。

そこで Sn/Ag めっき Cu コアはんだボールの溶融・凝固挙動を詳しく調べるために，溶融開始温度直前である 215℃ (488K) まで加熱し急冷した試料を作製した。これらの加熱条件が Sn/Ag めっき Cu コアはんだボールの溶融過程においてどのような位置にあるかを Fig. 3.16 の DSC 曲線上に示す。

溶融開始直前温度である 215℃ (488K) まで加熱したと Sn/Ag めっき Cu コアはんだボールの SEM 観察結果を Fig. 3.18 に示し，Sn めっき中の WDX による Cu と Ag の定量分析結果を Table 3.5 中に示す。Sn/Ag めっき Cu コアはんだボールは Fig. 3.18 に示すように、Sn/Ag めっき Cu コアはんだボールでは Sn めっき/Ag めっき界面では Ag3Sn であると考えられる白くコントラストされた粒状の Ag-Sn 化合物相が観察された。このことから Sn めっき/Ag めっき界面では、Ag が Ag-Sn 化合物相の形成を伴って Sn 中に微量ではあるが拡散していることが明らかとなった。

また Sn めっき/Cu コア界面に 2μm 程度の厚さの反応層が観察された。この反応層は Cu_6Sn_5 の相であると考えられる。さらに定量分析結果から、Cu が反応層形成を伴って Cu コアから固相である Sn めっき中に微量ではあるが拡散していると考えられる。このことから Sn と Ag だけでなく Cu もそれぞれの界面を通して拡散したため三元共晶温度で溶融が開始したと考えられる。Cu も溶融に寄与することは，Cu コアに Sn のみをめっきした場合 Sn-Cu の共晶温度で溶融することからも理解できる。

一方、溶融終了温度については、加熱速度 60K/s で Sn/Ag めっき Cu コアはんだボールを加熱したとき、245℃ (518K) で DSC 曲線がベースラインに戻ってきていることからめっきは全て溶解していると考えられる。以上の結果より Sn/Ag めっき Cu コアボールを用いた場合、Cu の拡散、固溶量が極めて微量であっても Sn-Ag-Cu 三元共晶反応により溶融が開始しあらかじめ合金化された Sn-3.5Ag-0.76Cu ボールとほぼ同じ温度で溶融が開始することから Sn-3.5Ag-0.76Cu はんだボールと同様の条件でリフローが可能であることがわかった。

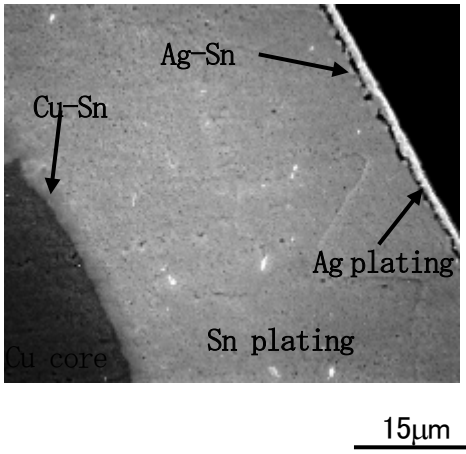
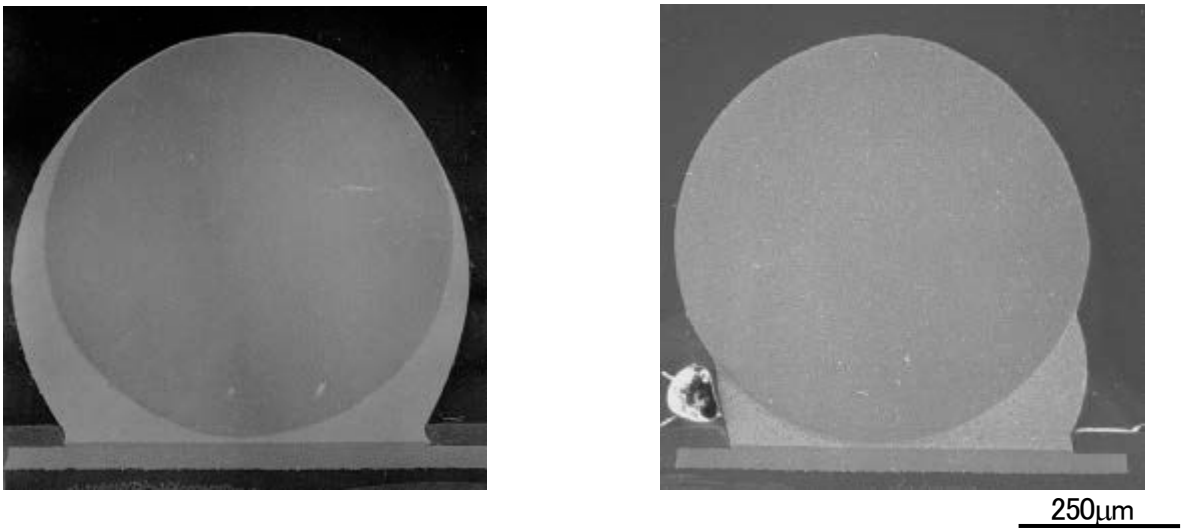


Fig. 3.18 SEM image for Cu core solder ball with Sn/Ag plating heated to 488K.

３．３．５　接合特性

電気炉を用いてSn/Agめっきコアはんだボールと電解Ni/Auめっきパッドを接合した時の全体像をFig. 3.19に示す。比較のためにCuボールをSn-3.5Agペーストを用いて接合した試料を示す。いずれの組み合わせにおいてもセルフアライメント機能を発現し、良好な接合形状が得られた。次にSn/Agめっきコアはんだボールと電解Ni/Auめっきパッドとを接合し、150℃(423K)で高温放置を行った。Fig. 3.20にSn/Agめっきコアはんだボールと電解Ni/Auめっきパッドとの500h（1.8×10^6s）後の接合部観察写真を示す。また比較のためにSn-3.5AgとSn-3.5Ag-0.76Cuはんだボールを用いてNi/Auめっきパッドと接合した場合の接合部組織写真も同時に示す。

Sn/Agめっきコアはんだボールを用いた場合、リフロー後はんだ部にはAg_3Sn相が微細に分散しており、さらにCu-Sn化合物からなるη’相が確認できた。またはんだ部にめっきの層が確認されなかったことから、Sn及びAgのめっきは完全に溶融、凝固したと考えられる。はんだ/パッド界面にはSn-3.5Ag-0.76Cuを用いた場合に形成されるCu-Sn化合物からなるη’相にAu、Co、Niが固溶した$(Au, Co, Cu, Ni)_6Sn_5$相、Cuコア/はんだ界面にはCu-Sn化合物からなるη’相にAuが固溶した$(Au, Cu)_6Sn_5$相が層状に確認できた。全ての試料についてリフロー後と高温放置後ではNiめっきの厚さにほとんど変化が見られないことより、反応層は主には



(a) Cu core solder ball with Sn/Ag plating　　(b) Cu core ball with Sn-3.5Ag paste

Fig. 3.19 General images of cross sections of BGA samples after reflow soldering.

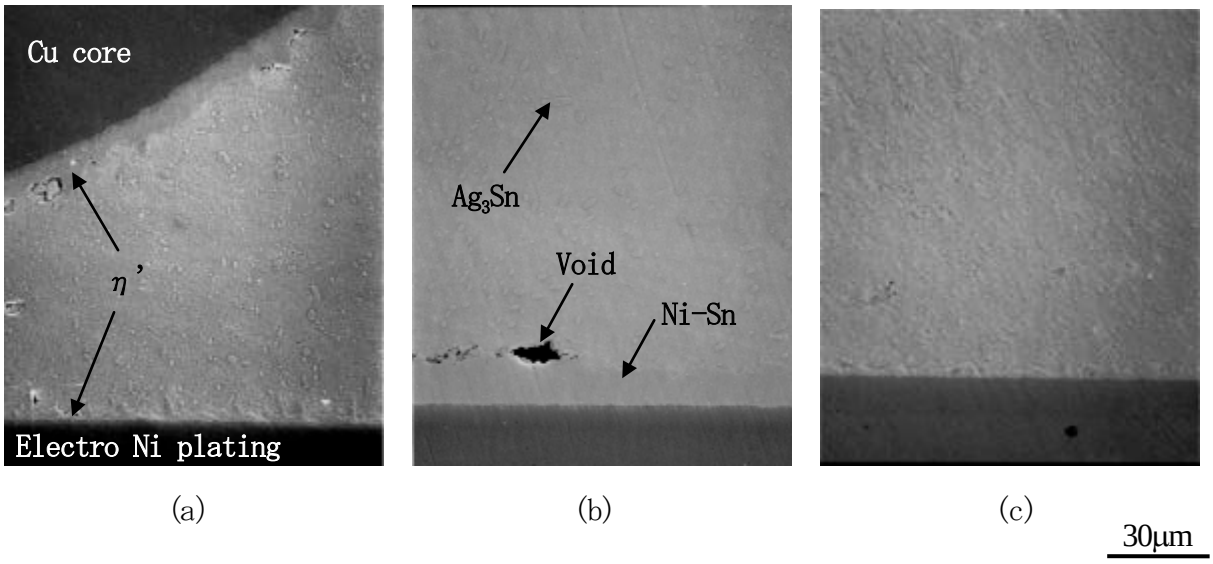


Fig. 3.20 SEM images for solder/electro plating pad joint after aging at 423K for 500h using (a) Cu core solder ball with Sn/Ag plating, (b) Sn-3.5Ag solder, and (c) Sn-3.5Ag-0.76Cu solders.

んだ側へ形成されたと考えられる。電解Ni/Auめっきパッドと Cu コアはんだボールを接合した場合、リフロー中に Cu コアの Cu、Au めっきの Au が溶解し、接合界面で Co、Ni、Sn と反応し(Au, Co, Cu, Ni)$_6$Sn$_5$層を形成し、残りの Cu はマトリックスである Sn とリフロー中に溶解し分散した Au と反応しはんだ中にη’相を形成したと考えられる。Cu コア/はんだ界面でも同様に溶解した Au と Sn が Cu と反応し(Au, Cu)$_6$Sn$_5$層を形成したと考えられる。この組織は Cu ボールを Sn-3.5Ag はんだペーストを用いて接合した場合と同様であった。なお反応層中に含まれている Co は Ni の電解めっきに初期から 20at.%添加されていたものである。

150℃（423K）で 500 h （1.8×10^{6}s）保持後、Sn/Ag めっき Cu コアはんだボールの場合ではんだ部はη’相と Ag$_3$Sn 相が確認できた。Ag$_3$Sn 相はリフロー後よりも粗大化していることが確認できた。はんだ/パッド界面には(Au, Co, Cu, Ni)$_6$Sn$_5$ 相、Cu コア/はんだ界面には(Au, Cu)$_6$Sn$_5$相が層状に確認され、反応層の厚さはリフロー後よりも成長していることが確認された。しかしはんだ/パッド界面の反応層はあまり成長しておらず、Sn-3.5Ag-0.76Cu はんだボールを用いた場合とほぼ同様の組織となった。また Sn-3.5Ag はんだボールを用いた試料では接合界面に準安定層である NiSn$_3$ の Ni に Au、Co が固溶した(Au, Ni, Co)Sn$_3$ と考えられる反応層が形成され、はんだ/反応層界面にボイドの形成が観察された。なお Sn めっき Cu コアはんだボールを

用いた場合ははんだ中にAg_3Sn相が存在しないことを除いてSn/Agめっきcuコアはんだボールと同様の組織が形成されることがわかった。

次にFig. 3.21にリフロー後から150℃（423K）で0から500h（1.8×10^6s）保持後の各試料において形成された反応層の厚さ変化について示す。Sn-3.5Agはんだを用いた場合に形成されるNi-Sn層はめっきから反応層へNiが拡散し、Fig. 3.21に示したように初期反応層厚さ、成長量ともに多く、反応層の成長に伴いはんだ/反応層界面にカーケンダルボイドが形成されたと考えられる。

またCuコアはんだボールを用いた場合はSn-3.5Ag-0.76Cuはんだボールを用いた場合と比べてCuコア/はんだ界面では反応層が厚くなり、一方はんだ/パッド界面では反応層がほぼ同程度となった。この原因としてCuコア/はんだ界面の反応層はCuコアからこの反応層の主成分であるCuの供給があったためFig. 3.21のように成長したのに対して、パッドとの界面近傍には殆ど存在せず、高温放置中にCuの供給が断たれたことが考えられる。

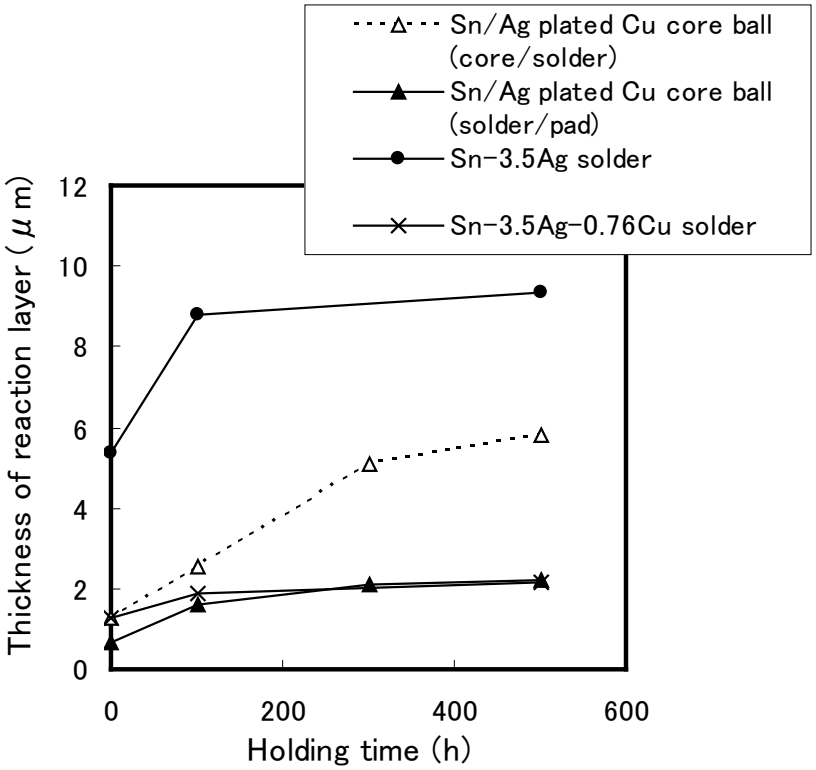


Fig. 3.21 Changes in the thickness of the reaction layers as a function of holding time at 423K for 500 h (1.8×10^6s).

また無電解Ni-P/Auめっきパッドと Sn/Agめっき Cuコアはんだボールとを接合した場合も電解 Ni/Au めっきパッドを用いた場合とほぼ同様の組織が観察された。Fig. 3.22 にリフロー後及び高温放置後の接合部の EPMA による P 及び Ni の面分析結果を示す。無電解 Ni-P めっき中に含まれていた P ははんだ側には確認されなかったが、Ni めっき中に P の濃化層が確認された。

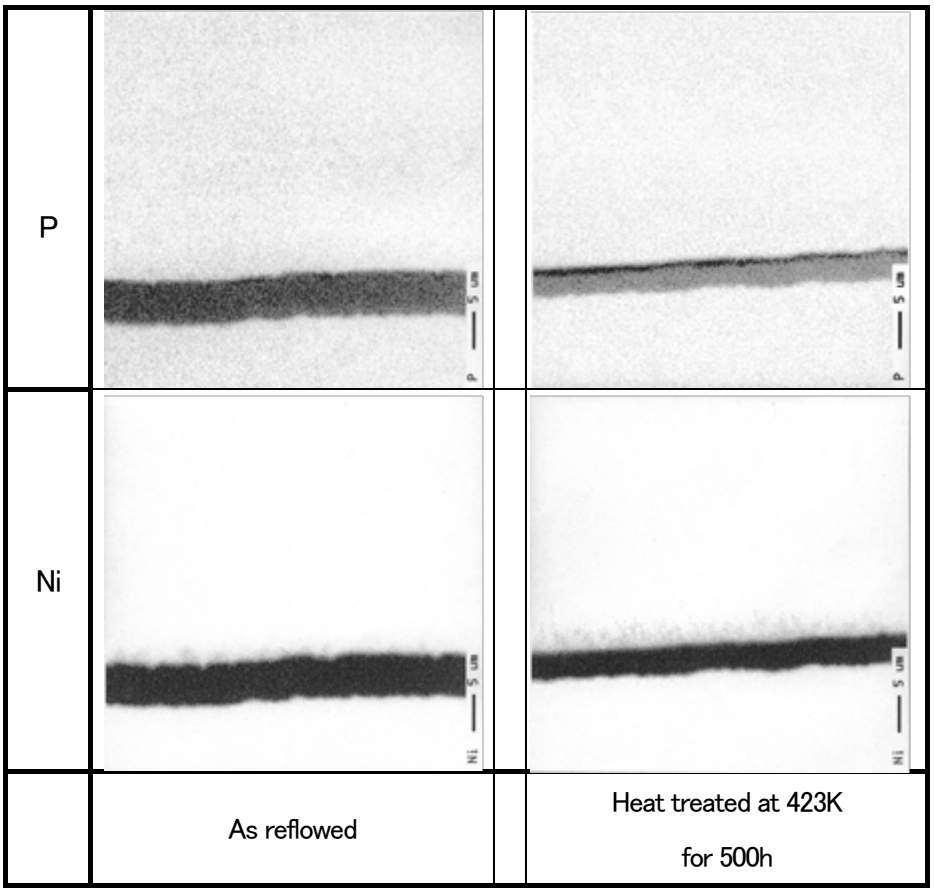


Fig. 3.22 Results of qualitative analyses of P and Ni of BGA joints between Ni/Au electroless plating pads and Cu core solder ball with Sn/Ag plating.

３．３．６　接合部せん断強度変化

Fig. 3.23 に電解 Ni/Au めっきパッドと Cu コアはんだボール接合部のリフロー後から高温放置 500h（1.8×10^6s）までのせん断試験結果を示す。また比較のために Sn-3.5Ag はんだボールと Sn-3.5Ag-0.76Cu はんだボールを用いた場合も示す。Sn-3.5Ag はんだボールを用いた試料では保持時間の増加に伴い破断荷重値は低下した。一方 Sn/Ag めっきコアはんだボールを用いた場合では 150℃（423K）保持 100h 以上で破断荷重値の低下はほとんど見られなかった。

破面及び破断面観察の結果から全ての試料においてはんだ部でき裂が発生し、その後 Cu コア/はんだ界面に沿って(Au, Cu)$_6$Sn$_5$層中をき裂が進展し、その後はんだ部または Ni めっき/反応層界面を通って破断に至ったと考える。また高温放置を行っても破断経路に変化は見られなかった。Sn/Ag めっき Cu コアはんだボールを用いた場合、リフローを行うことにより Cu コアから Cu がはんだ中への溶解し、Sn-3.5Ag-0.76Cu はんだボールと同様な組織が形成され、Sn-3.5Ag はんだを用いた場合と比べて反応層形成過程が変化し、より安定な継手を形成することがわかった。

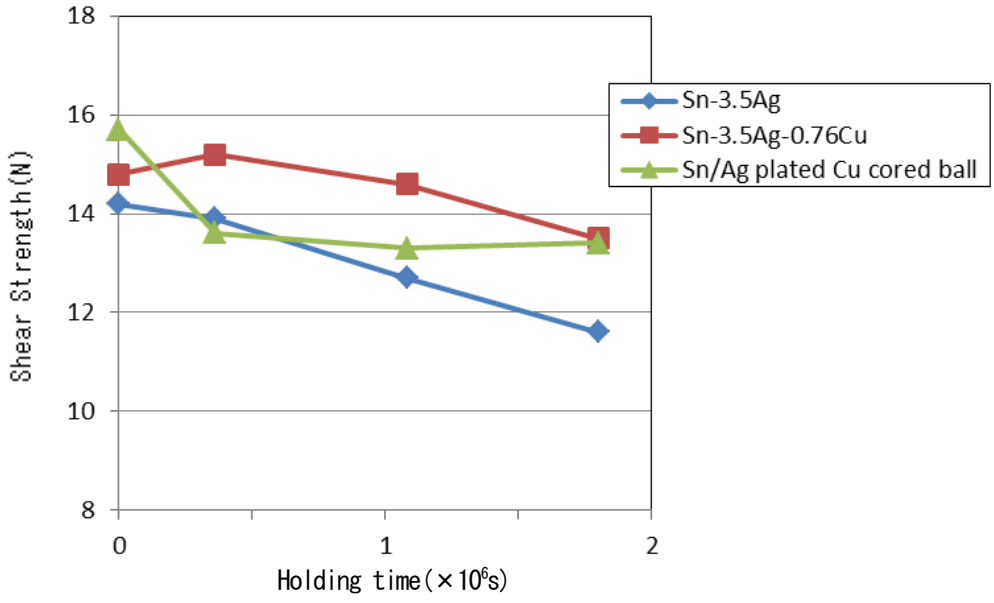


Fig. 3.23 Changes in shear fracture load for the BGA joints as a function of holding time at 423K.

Fig.3.24 に破断経路の模式図を示す。全ての試料においてはんだ部でき裂が発生し，その後 Cu コア/はんだ界面に沿って(Au,Cu)$_6$Sn$_5$層中をき裂が進展し、その後はんだ部またはNi めっき/反応層界面を通って破断に至った。また高温放置を行っても破断経路に変化は見られなかった。

よって、Cu コアボールを用いた場合、顕著な脆弱層の成長はなく、実使用に耐えうる接合形態が得られることが示唆された。

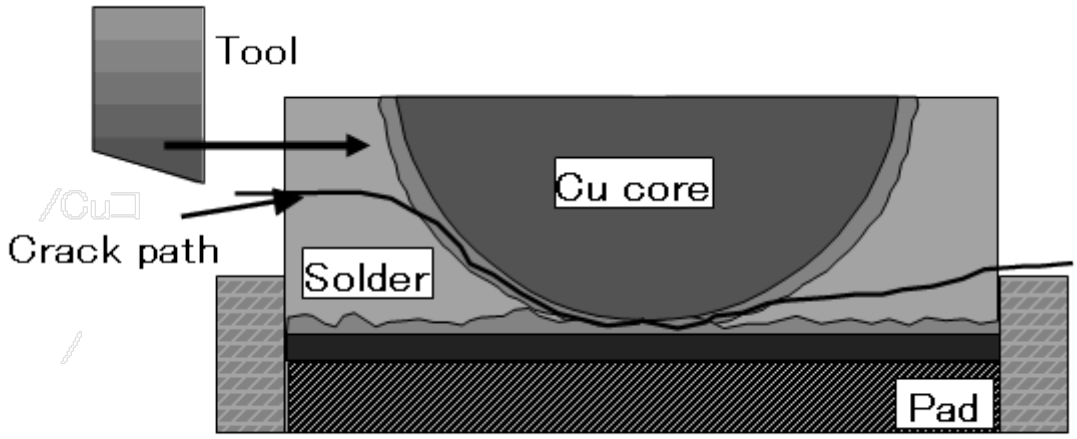


Fig. 3.24 Crack path of BGA joint using Cu core solder ball for shear test.

３．４　本章のまとめ

本章では、Sn-37Pb 共晶はんだ代替合金として Sn-Ag 系はんだに着目した。Sn-Ag はんだは融点は上がるものの、機械的強度と濡れ性、耐腐食性などの観点から、バランスの取れた合金系である。ここでは 2 元系の Sn-Ag、3 元系の Sn-Ag-Cu、4 元系の Sn-Ag-Cu-Bi はんだを用いて、プリント基板電極の接合界面の微細構造に関して研究を行った。

特に本研究では界面反応の影響が懸念されている無電解Ni-P めっきと Sn-Ag 系はんだの接合部界面構造について、TEM を用いた詳細分析を行い、エージング処理による接合部微細構造を観察することで考察を深めた。

Sn-37Pb はんだ及び Sn-3.5Ag はんだを用いた場合にはんだ側に形成される界面反応層は Ni-Sn をベースにした Ni_3Sn_4 であり、この化合物は 150℃（423K）で 500h の熱処理を行うことにより約 1.8μm にまで成長した。

Ni めっき部では Ni: Sn: P が 6:3:1 の組成比をもつ Ni-Sn-P 層および Ni_3P からなる P リッチ層が形成されることがわかった。これらの層は高温保持中に Ni がはんだ側に拡散することにより成長し、高温放置によってそれぞれ 750nm、1.6μm となった。また P リッチ層は垂直方向にすだれ状のボイドを有しており Ni の原子が抜けた箇所が多数存在していると言える。このような組織が成長した場合、継手の強度に悪影響を及ぼすことが考えられる。Ni-Sn-P 層中には中央よりややはんだ側の位置に 20～30nm 程度のボイド列が存在していた。これはリフロー中の液相の Sn と Ni-P/Au めっき間の反応過程で生じたものと考えられる。

一方 Cu を添加した Sn-Ag-Cu 及び Sn-Ag-Cu-Bi はんだを用いた場合、はんだ側に形成される反応層は $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 層であり、$(Cu, Ni)_6Sn_5$ 層の Ni めっき側には Ni-Sn-Cu-P 及び Ni-Cu-P と考えられる層が形成された。熱処理によって Ni めっきから Ni がはんだ側の反応層に拡散することにより P リッチ層が形成されるが、Cu を添加していない場合と比較してその成長は十分に抑制されることがわかった。Ni の Ni-P 合金めっきからはんだ方向への拡散にともない、Ni-P 表面付近では P が濃化するもののその拡散量が少ないため結晶化するには至らず、アモルファス構造を維持しており，ボイドもほとんど形成されなかった。

さらに本章では、今後三次元実装化のための有用な部材のひとつとして期待されている Cu コア Pb フリーはんだボールの検討を行った。本研究では、Cu ボールを核にして Sn および Ag の純金属を多層めっきすることで溶融後のはんだ組成を制御した Cu コアはんだボールと Ni/Au めっき電極との実装性を解析した。

その結果、Sn-Ag-Cu はんだを用いた場合同様、界面反応層としては $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 層が形成することがわかり、Cu コアはんだボールに関しても Sn-Ag 系はんだへの Cu 添加と同様の界面反応制御の効果があることを見出した。

本章の研究では、Sn-Ag 系はんだへの Cu の添加には、Cu プリフラックス処理ならびに Ni/Au めっき処理を施された電極に対して優れた接合信頼性を発現させる効果が期待できることを実証した。特に微量添加された Cu が Ni めっきとの界面反応に寄与し、その界面反応の成長を抑制できることを明らかにした。

第４章　　Sn-Ag 系はんだへの Bi、In 添加による合金耐熱化に関する研究

４．１　はじめに

鉛フリーはんだ合金の開発は 1990 年代から 2000 年代初頭にかけて盛んに行われた。主な Sn 系鉛フリーはんだのデメリットとしては、Sn-37Pb の融点より融点が上がってしまうことにあった。Ag、Bi、In、Cu、Zn といった元素は Sn に添加すると共晶反応を起こし、融点を下げる元素であり、基本の考え方は、Sn にこれらの元素を添加するものである[51]。それに加え、電極への濡れ性や強度を向上させることでその実用可能性を高めてきた。

世界的な鉛の人体への有害性の議論の高まる中、1998 年にプリント基板にて鉛フリーはんだが実用化された[52)-53)]。これに使用されたはんだ合金は、Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In である。その後日本国内においても NEDO プロジェクトなど国レベルでの検討が起こり、鉛フリー化は達成し、主軸のはんだ合金としては Sn-3Ag-0.5Cu となった。

一方、自動車の分野でソルダーペーストの使用量を調査してみると、2010 年代前半においても、出荷ベースの４割から５割を Pb 含有はんだが占めている状況である。直接安全にかかわる基幹部品においては、安易に Pb フリーはんだに切り替えるのではなく、実績を積んでからの切り替えと判断される。

Sn-Ag 系はんだに関しては、民生レベルではこれまで用いられてきた Sn-37Pb 共晶はんだと同レベルであり、繰り返し疲労寿命に関しては Sn-37Pb 共晶はんだより長い寿命を有することもあることが明らかとなってきている[54),55)]。しかしながら従来を大きく上回るような性能をもった合金が見つかっておらず、高耐久化の研究がなされている[56)]。高耐熱化という切り口では、高融点金属の粉末を添加する手法などが試みられている[57)-60)]。しかしながらこういった手法は Sn 中の疲労破壊を抑制することには至らず、繰り返しの熱応力による寿命を延命するには不十分な施策である。

また、昨今自動車の電装化の流れは留まることを知らず、高機能化と軽量化を同時に実現することで、快適性向上と航続距離増大を両立させていくことが求められる。車載で求められる要求品質に対し、民生で鍛えられた Sn-3Ag-0.5Cu 合金は十分たる実力があるかと考えた場合、特にヒートサイクル性には改善の余地があると言わざるを得ない。

そこでまず Sn 系はんだの劣化を可視化することで、その劣化挙動を金属組織学的な観点から捉え、より車載で適した耐久性の高い合金探索を行うことを研究目的とした。

今回可視化に用いた EBSP は、特に結晶粒の変化に着目した解析を得意とし、粒界を明示することができる優れた解析方法である[61)-63)]。

本章では、はんだの疲労劣化の挙動を金属組織観察から明らかにし、より信頼性を向上させ

うる合金強化メカニズムについて考察すること行った。

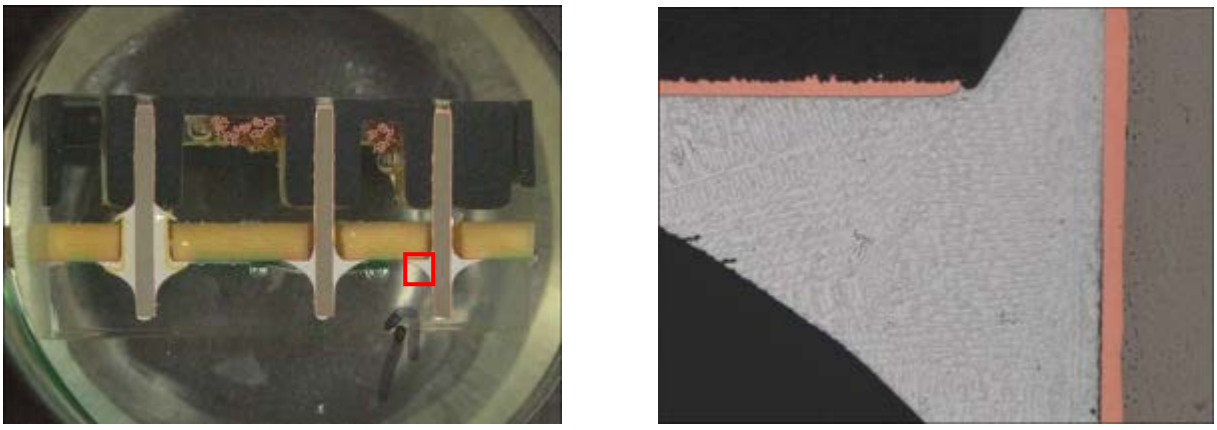
４．２　Sn-Ag-Cu はんだの劣化挙動について

４．２．１　結晶方位解析によるはんだ組織劣化の可視化

Fig. 4.1 に電子部品を Sn-3Ag-0.5Cu 合金を用いてフローはんだ付けした直後のはんだ接合部の断面写真を示し、Fig. 4.2 に Fig.4.1 の断面に対して、SEM を用いて観察した結果を示す。Fig. 4.1 および 4.2 からわかるように、はんだの組織中には樹枝状相といわれるデンドライト組織が確認された。Fig. 4.2(d)で縦にならんで球状に存在するものはボイドである。

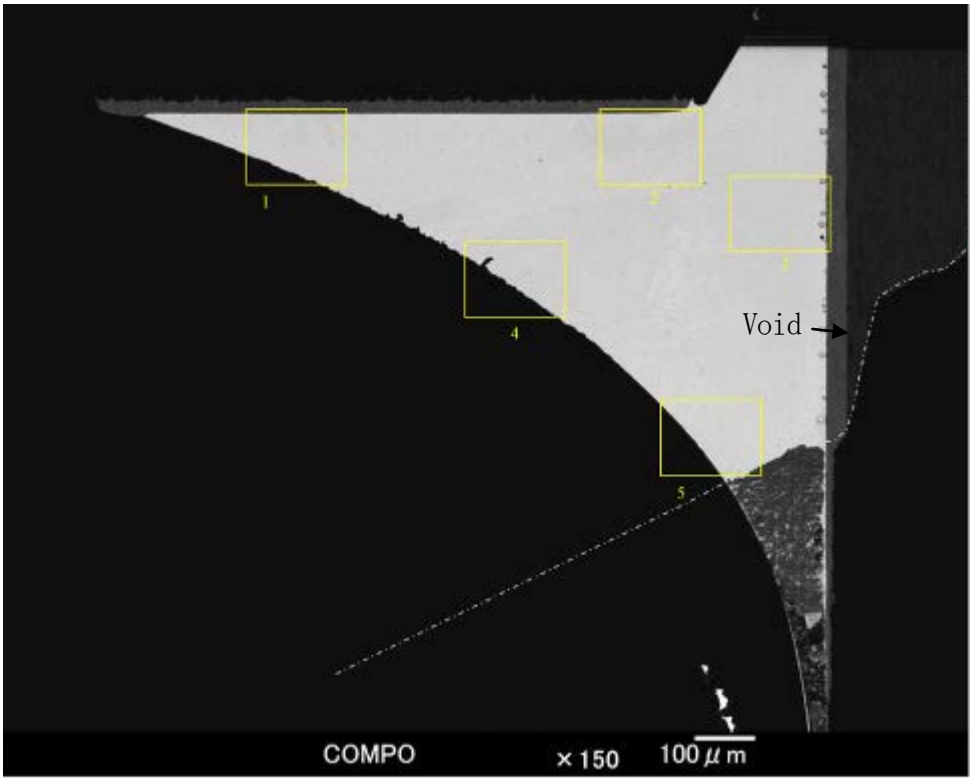
Fig. 4.1 に示した研磨ままの組織では、加工層に埋もれてしまっているためボイドとしては検出されなかったが、イオンミリングによって表層の加工層を取り除いたために露見したものである。すなわち、精密な分析を必要とする場合においては、イオンミリングのような精密加工を施すほうが好ましい。

SEM 写真はすべて BSE（後方散乱電子）像であり、組成差によるコントラスト（重い元素ほど明るく軽い元素ほど暗くなる）を主に示すが、組織の結晶方位に応じたコントラスト（ECC：Electron Channering Contrast）も現れている。はんだ中の結晶組織状態が確認できるのはこのためである。Sn-Ag-Cu はんだ特有の Ag-Sn、Cu-Sn 化合物が微細に分散したデンドライト組織を示しており、Fig. 4.2(b)から(f)を一覧で比較することで凝固の方向をうかがい知ることができる。



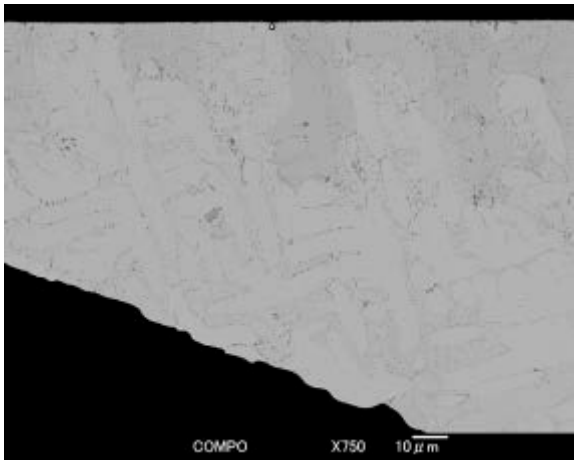
(a) General view　　(b)Higher magnification

Fig. 4.1 Cross-sectional microscope images of solder joint after as-flowed using Sn-Ag-Cu solder.

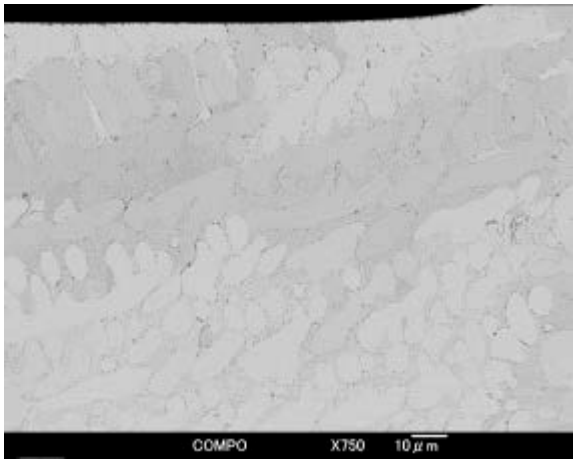


(a) General view

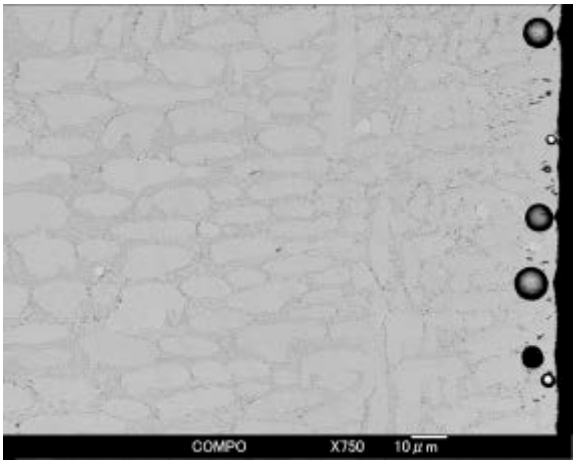
Fig. 4.2 SEM images of solder joint after ion-milling showed in Fig. 4.1.



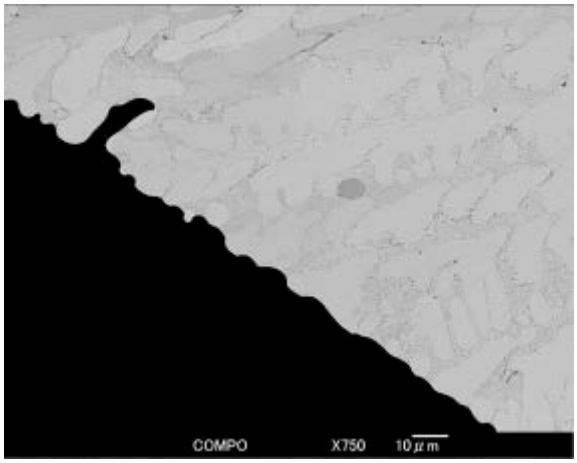
(b) Position 1 in Fig. 4.2(a)



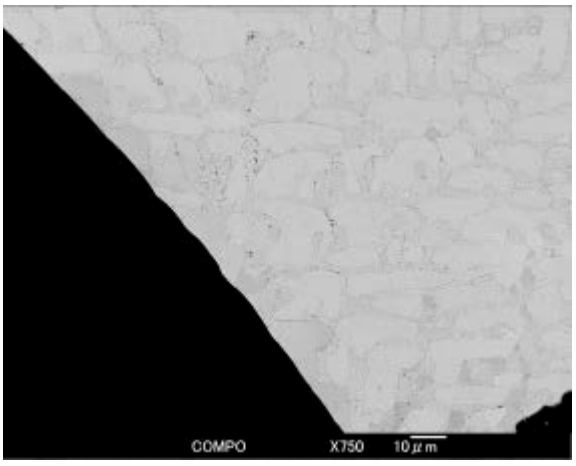
(c) Position 2 in Fig. 4.2(a)



(d) Position 3 in Fig. 4.2(a)

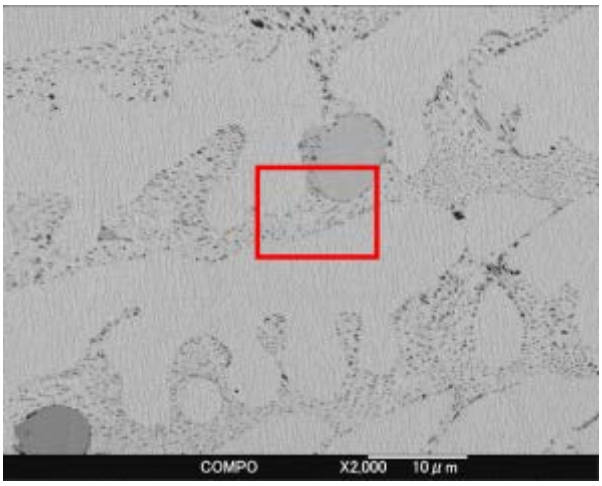


(e) Position 4 in Fig. 4.2(a)

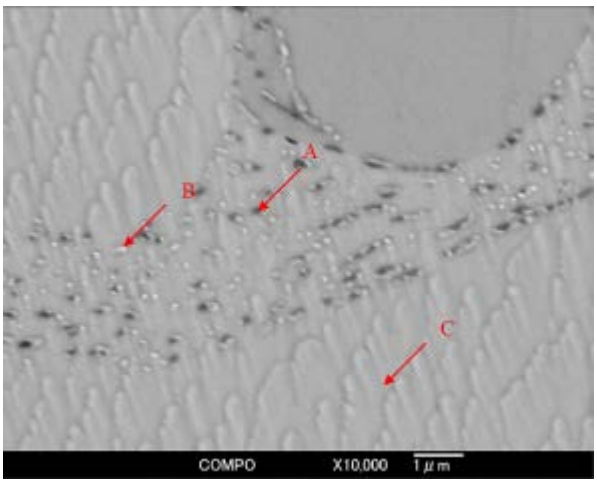


(f) Position 5 in Fig. 4.2(a)

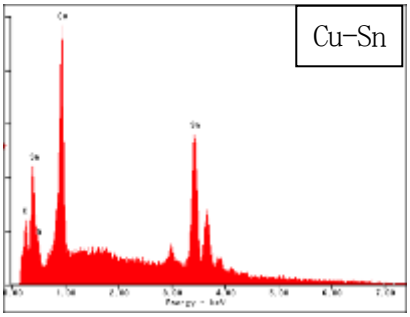
Fig. 4.2 Continued.



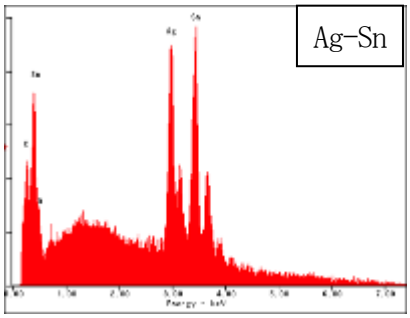
(a) EDX analysis area



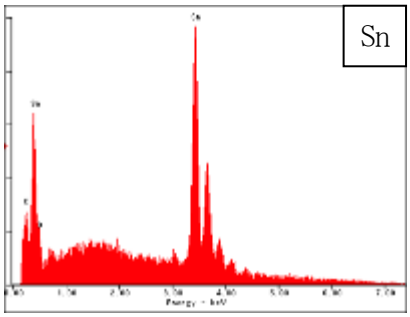
(b)point analyses for A, B and C



(c) Position A



(d) Position B



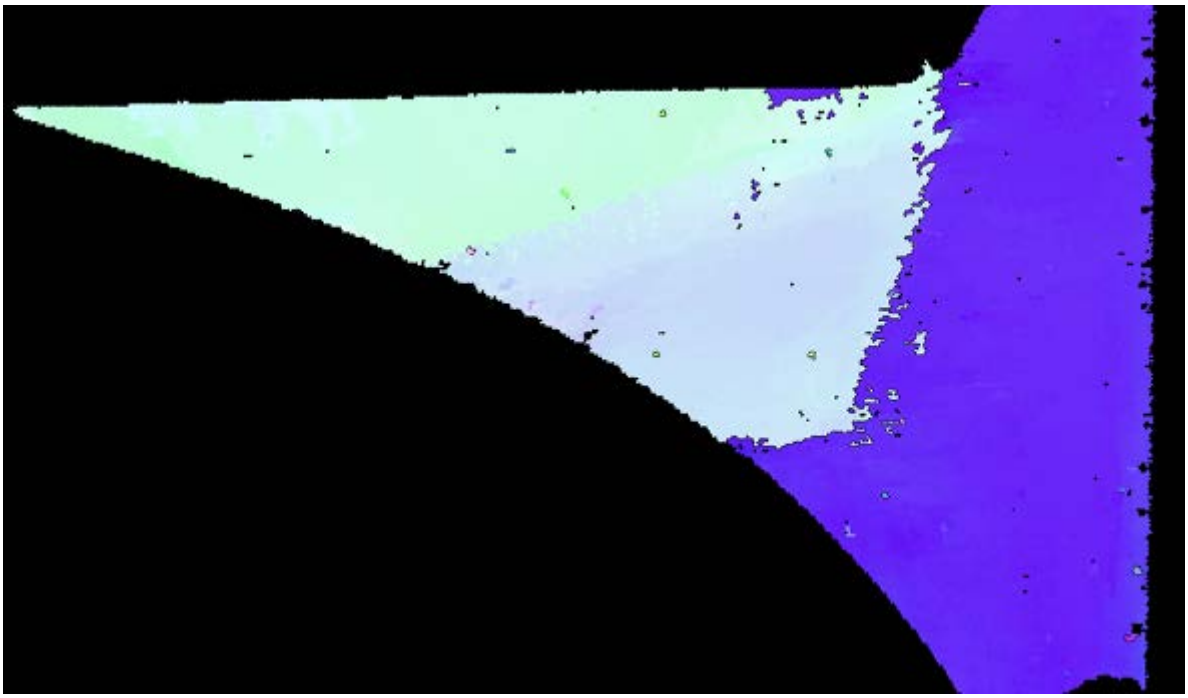
(e) Position C

Fig. 4.3 The results of EDX analyses for solder joints showed in Fig. 4.1(Point A, B and C).

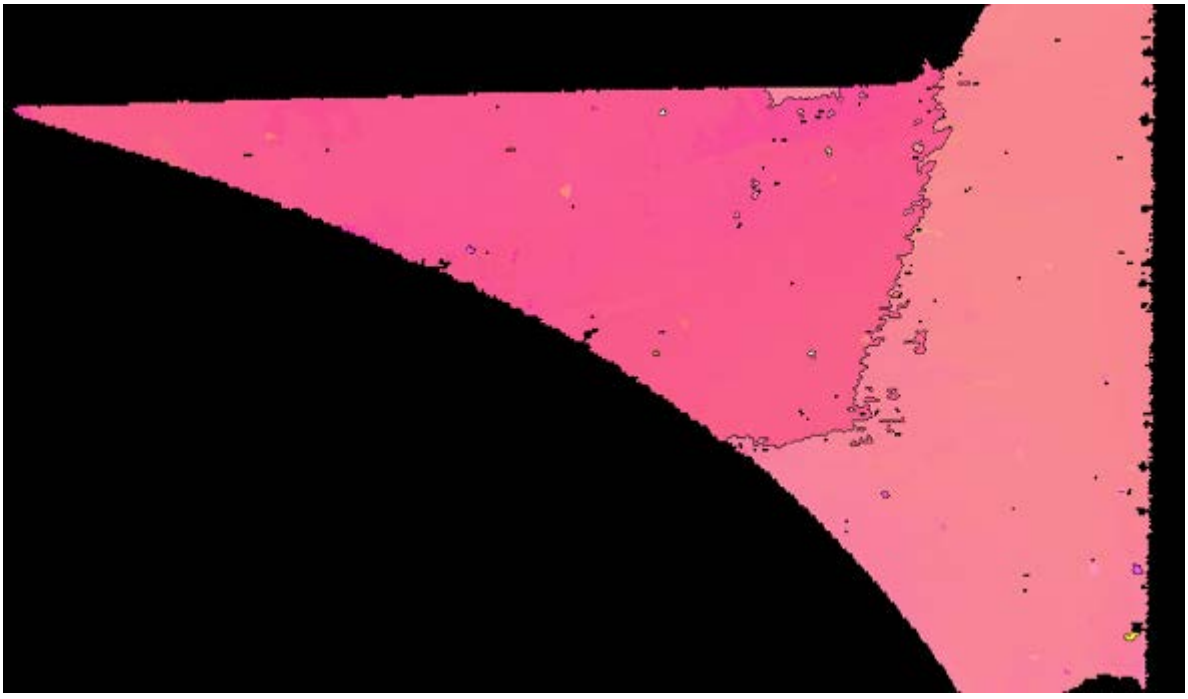
次にFig. 4.3にFig. 4.1に示したはんだ継手のEDXによる点分析結果を示す。Fig. 4.1(a)に分析エリア、Fig. 4.1(b)に分析箇所、(c)から(e)に分析箇所AからCの元素分析結果を示す。

微細に分散したAの結晶はCu-Sn、Bの結晶はAg－Sn、マトリックスのCはSnが検出されたことから、ごく一般的なSn-Ag-Cuの凝固組織であることが観察された。

Fig. 4.4にIPF（Inverse Pole Figure）Mapを示す。逆極点図マップとなるが、一般的には方位マッピングといわれるものである。三角形の逆極点図の配色に対応する色がその結晶方位の面方向を示す。Fig. 4.4(a)のNormal Directionは観察面（正面）方向の方位関係を、Fig. 4.4(b)のReference Directionは写真上下方向、Fig. 4.4(c)のTransverse Directionは左右方向を示すものです。Fig. 4.4(d)にInverse Pole Figureを示す。凝固方向をあらわすだけあり、比較的大きな塊からなり、そろった方位を向いていることがわかる。

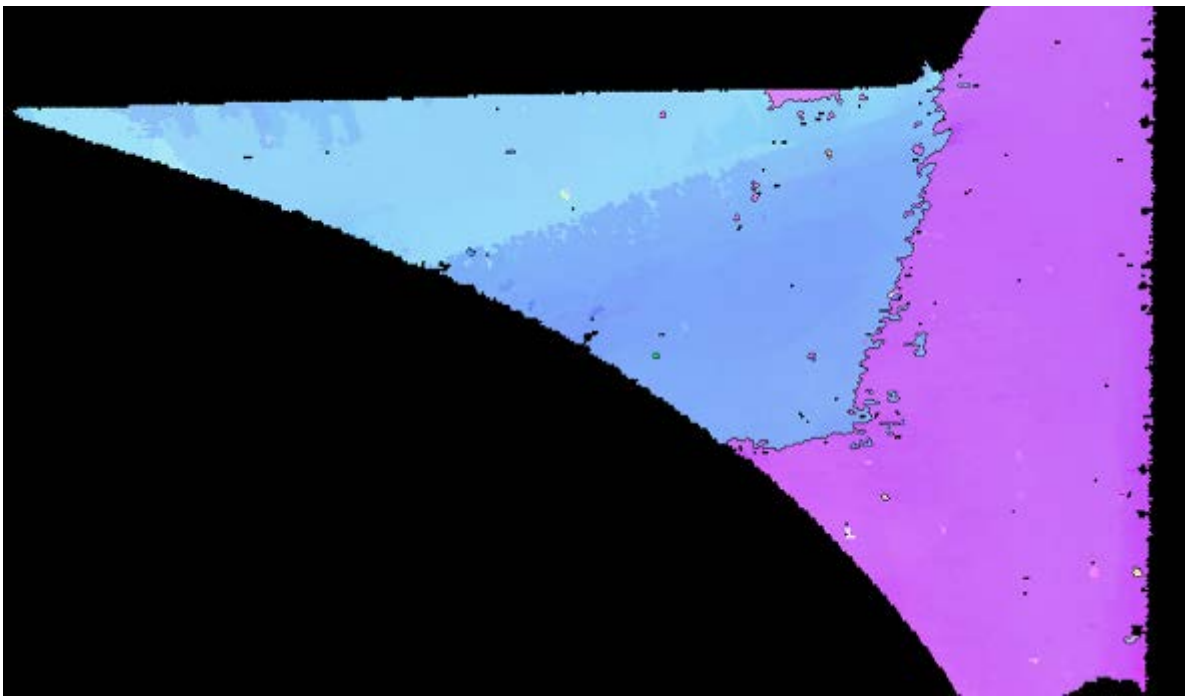


(a)Normal Direction

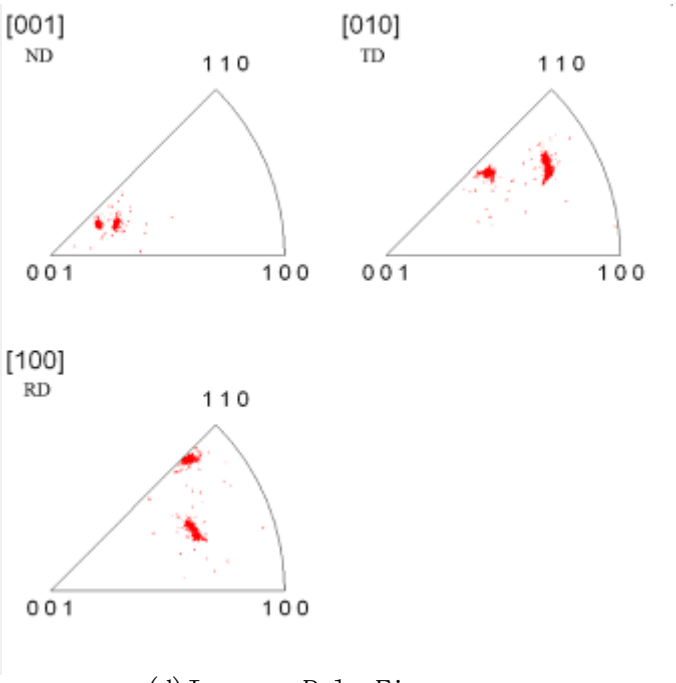


(b)Reference Direction

Fig. 4.4 The results of IPF (Inverse Pole Figure) Map.



(c) Transverse Direction



(d) Inverse Pole Figure

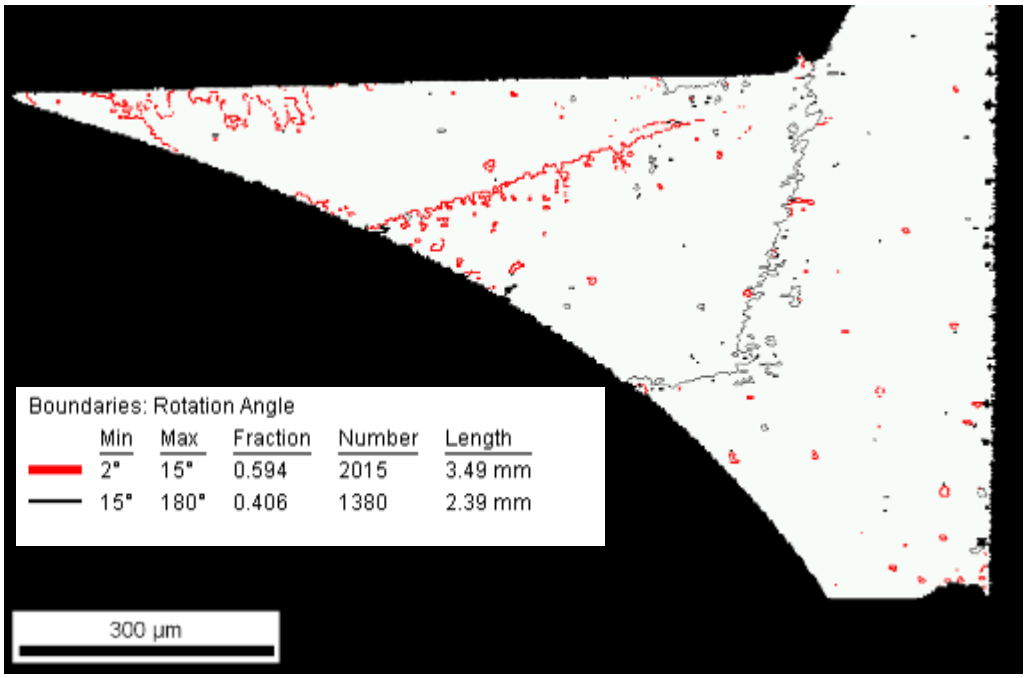
Fig. 4.4 Continued.

Fig. 4.5 にBoundary Map（粒界構造図）を示す。この図は結晶粒界の方位差存在状態を示している。図は 1～2°、2～15°、15°以上に分けてそれぞれの配色で示されている。一般的に 15°以上が結晶粒界（大傾角粒界）、それ以下は亜粒界（小傾角粒界）と言われている。またその存在率をFraction 表示する。

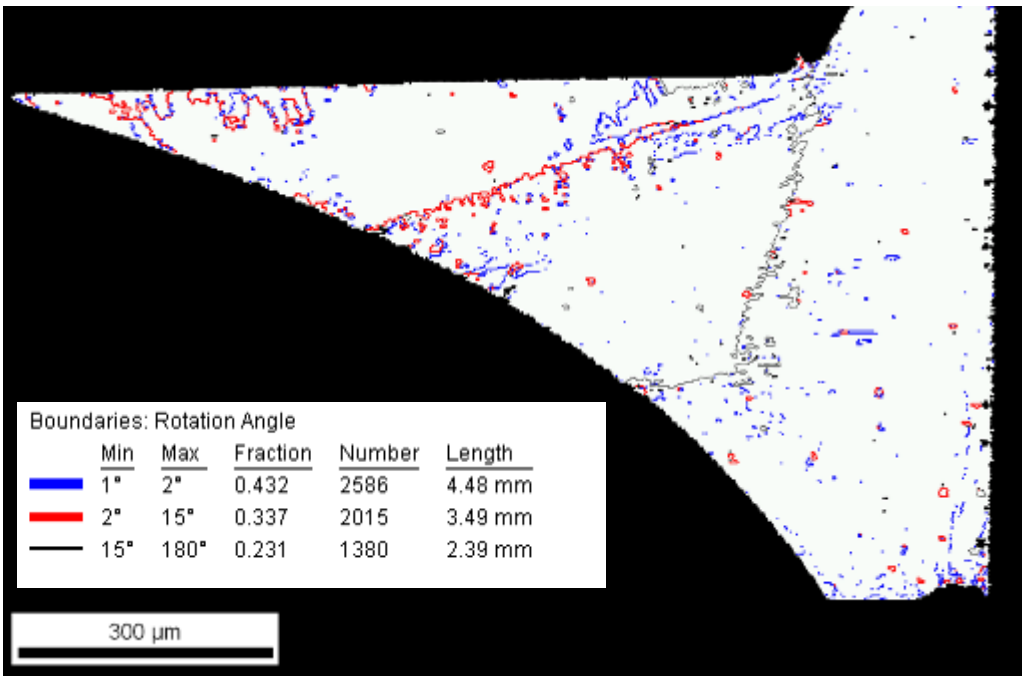
Fig. 4.5 から凝固組織の結晶粒界が見て取れる。すなわちはんだフィレット部の凝固組織は、部品リード及び基板電極からそれぞれ凝固組織が伸び、交わる付近で方位差を埋める形で方位を変えフィレットを形づくることとなることがわかる。

Fig. 4.6 に Fig. 4.4 に関する粒径解析結果を示す。Unique Grain Color（粒分布図）は結晶粒界のみを抜き出しその隣り合う結晶粒同士を異なる適当な配色で示したものである。これにより結晶粒組織を明瞭化した。なお結晶粒界を 2°以上と 15°以上の２通りで定義した。

これにより、信頼性試験をかける前の結晶粒サイズを可視化することができた。

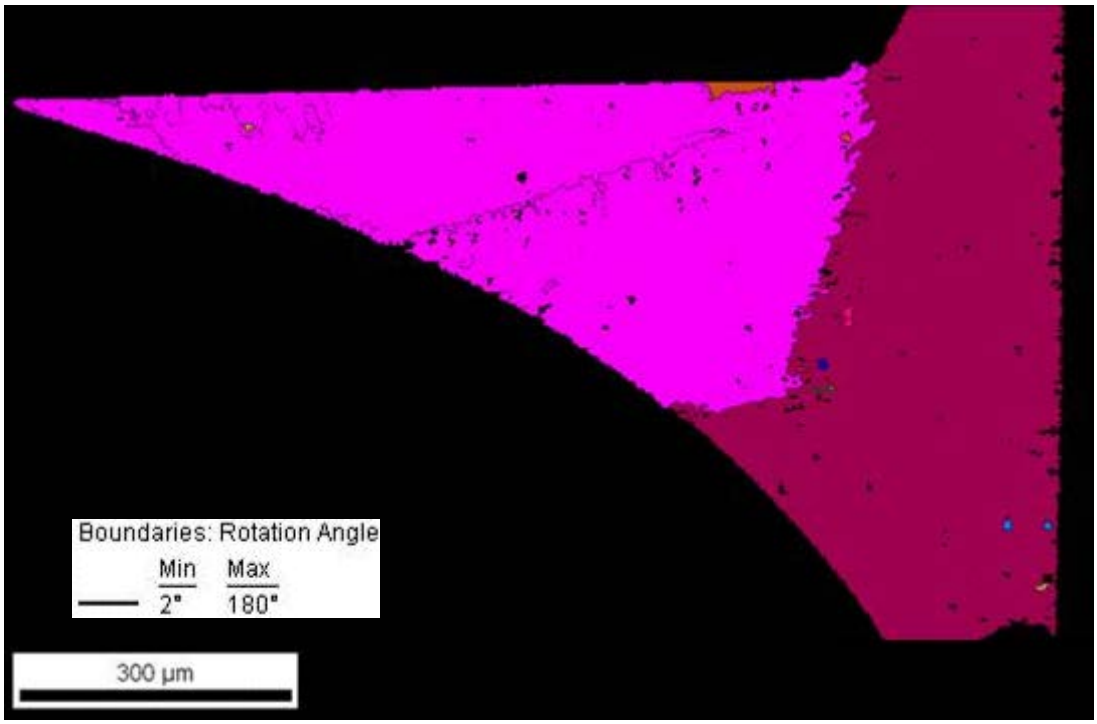


(a) 2° -180°

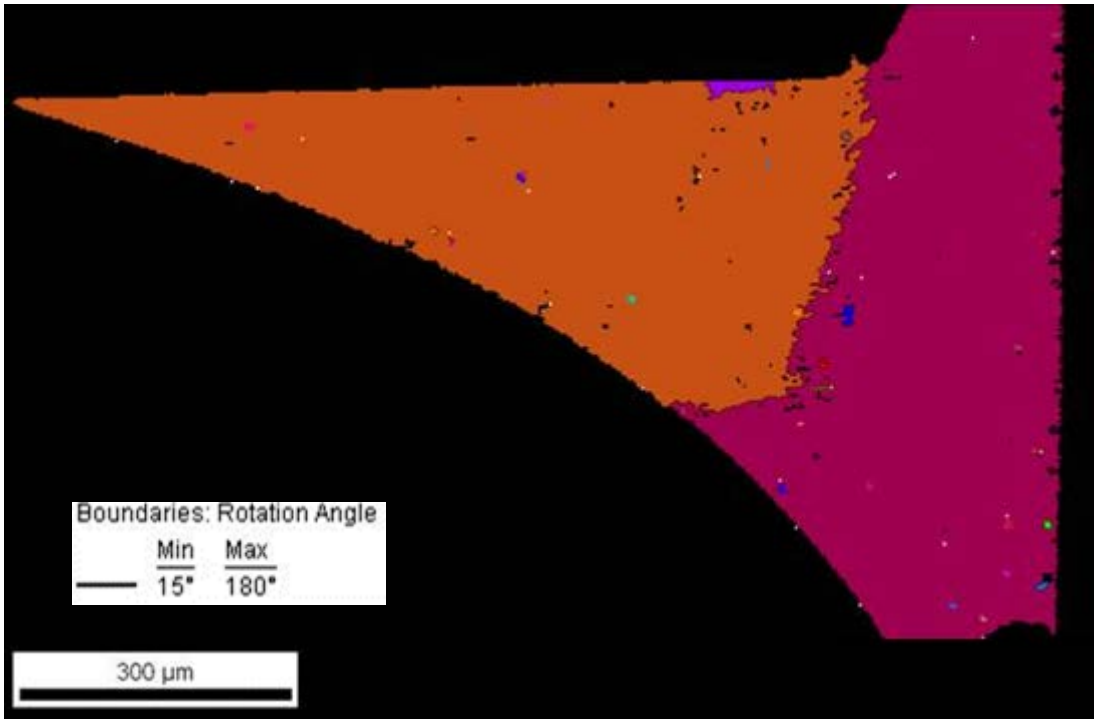


(b) 1° -180°

Fig. 4.5 Boundary Map for Fig. 4.4.



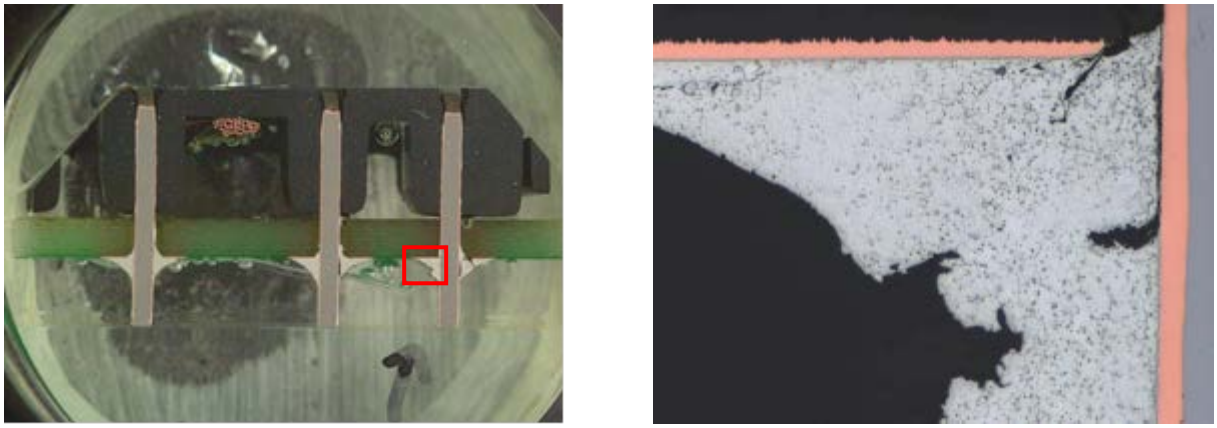
(a) 2° -



(b) 15° -

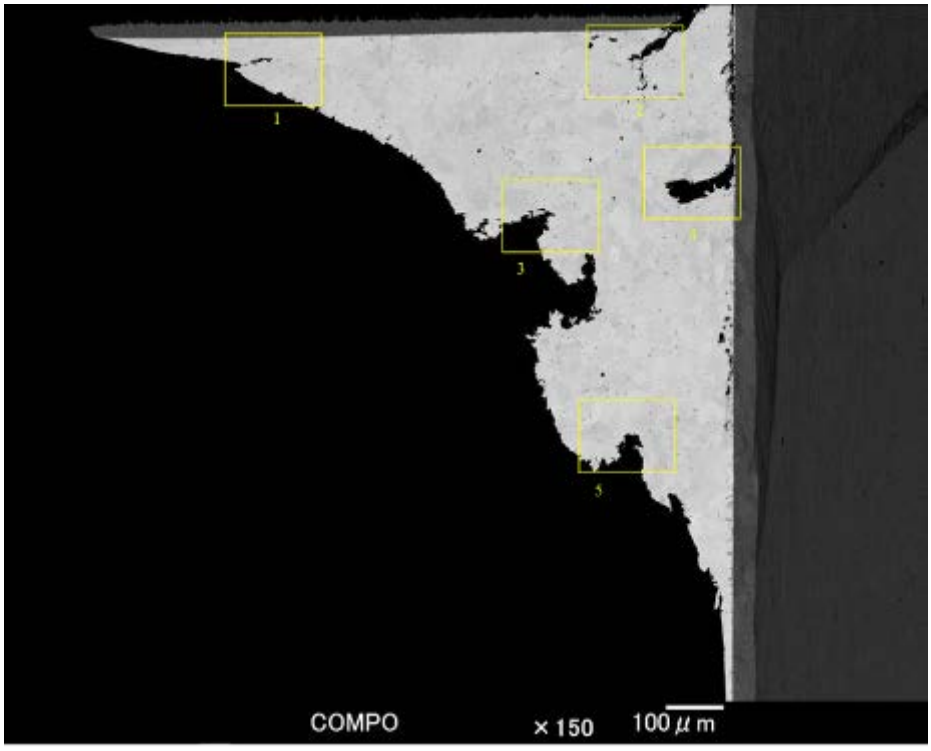
Fig. 4.6 Grain analysis for Fig. 4.4.

次に-65℃/125℃（208K/398K）のヒートサイクル試験1000サイクル後の接合部観察を行い、凝固組織がどのように変化したかを調査した。Fig. 4.7に1000サイクル後のはんだ接合部の外観写真を示し、Fig. 4.8にFig.4.7の断面に対してSEMを用いて観察した結果を示す。



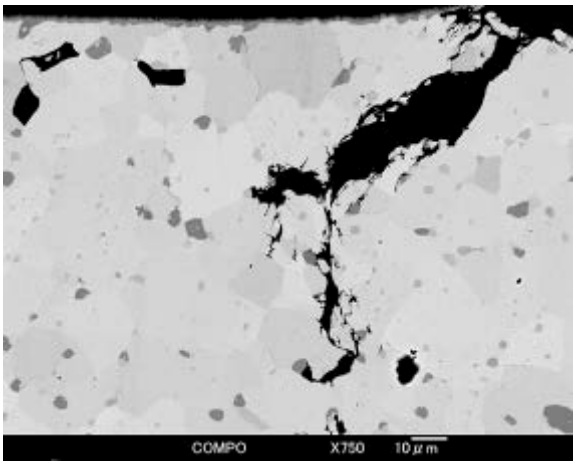
(a) General view　　(b)Higher magnification

Fig. 4.7 Cross-sectional microscope images of solder joint using Sn-Ag-Cu solder after heat-cycle test for 1000cycle (-65℃/125℃).

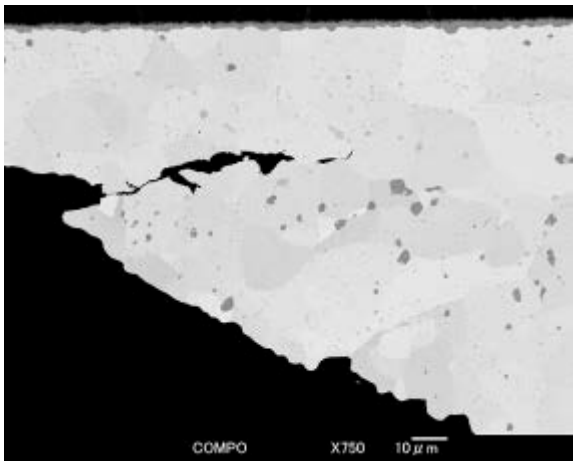


(a) General view

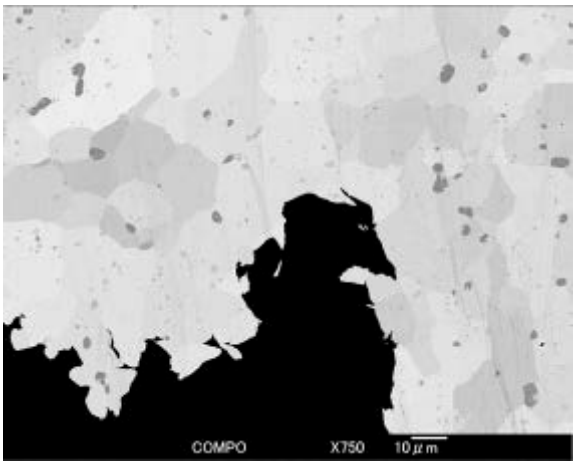
Fig. 4.8 SEM images of solder joint after ion-milling showed in Fig. 4.7.



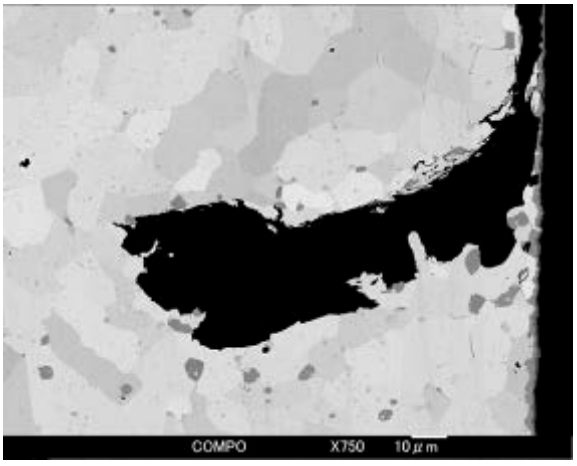
(b) Position 1 in Fig. 4.8(a)



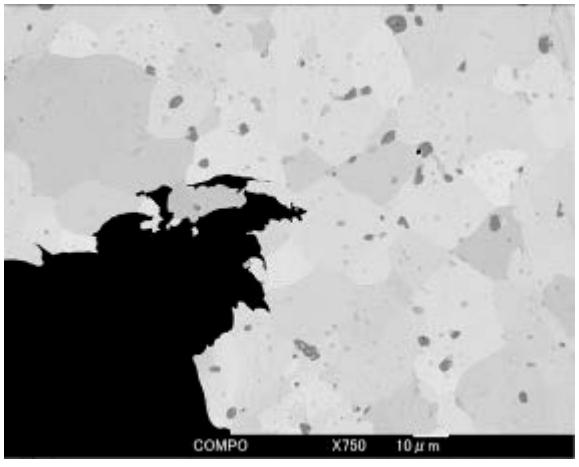
(c) Position 2 in Fig. 4.8(a)



(d) Position 3 in Fig. 4.8(a)



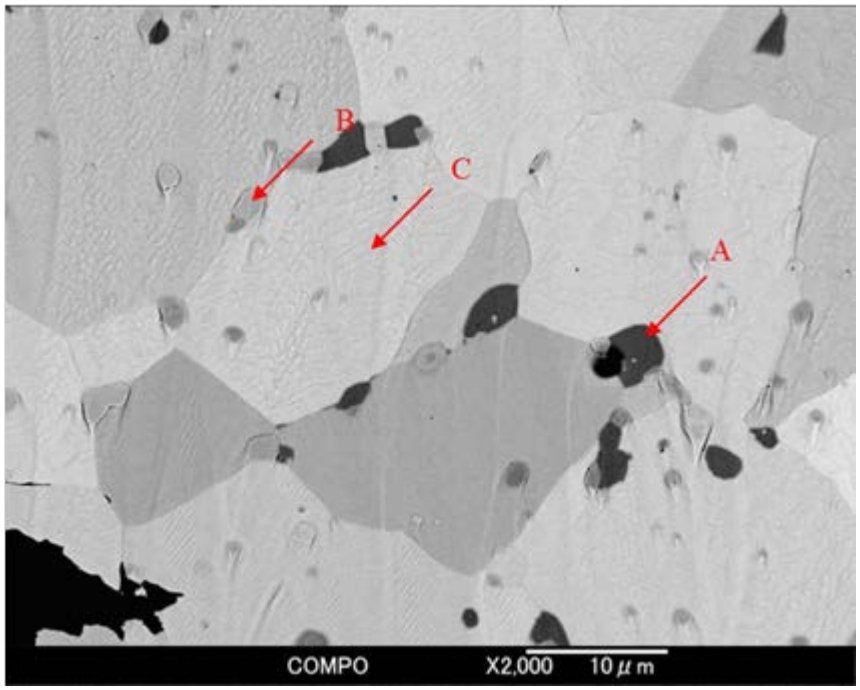
(e) Position 4 in Fig. 4.8(a)



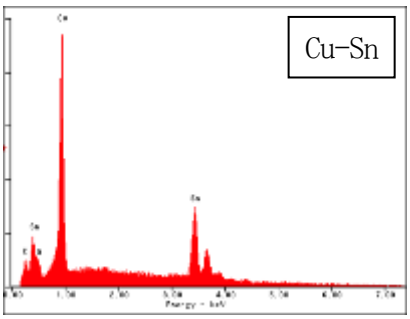
(f) Position 5 in Fig. 4.8(a)

Fig. 4.8 Continued.

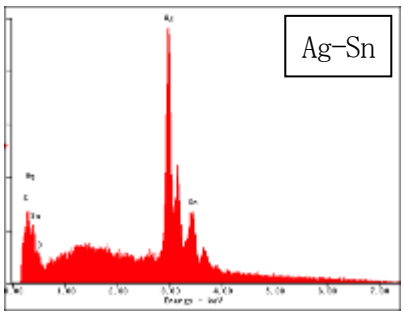
Fig. 4.7、Fig. 4.8 からわかるように、フロー直後に比べて、はんだ表面形状が変化し、起伏を生じているとともに、クラックが進展していることが見て取れた。また Fig. 4.9 にはんだ接合部の点分析結果を示す。Fig. 4.9 (a) はんだ中に分析箇所、(b)から(d)に分析箇所 A から C の元素分析結果を示す。所期に比べて肥大化した金属間化合物が確認され、微細に分散した A の結晶は Cu-Sn、B の結晶は Ag-Sn、マトリックスの C は Sn が検出されたことから、ごく一般的な Sn-Ag-Cu の疲労による劣化と解釈することができる。



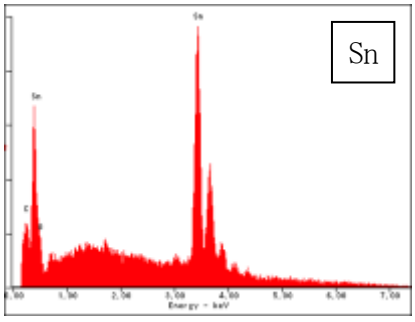
(a)point analyses for A, B and C



(b) Position A

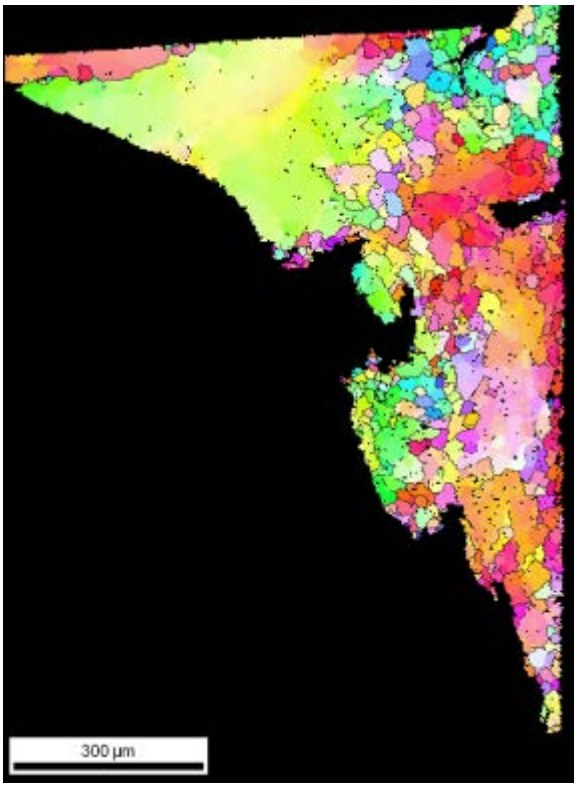


(c) Position B

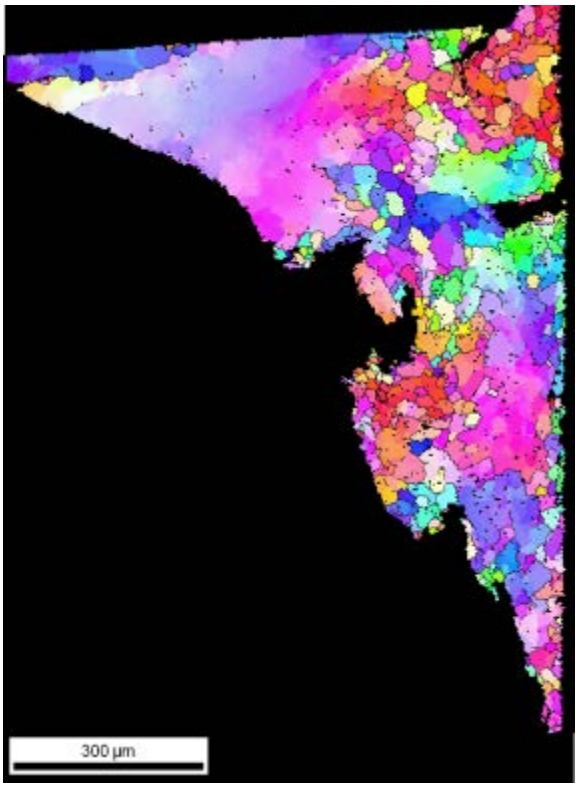


(d) Position C

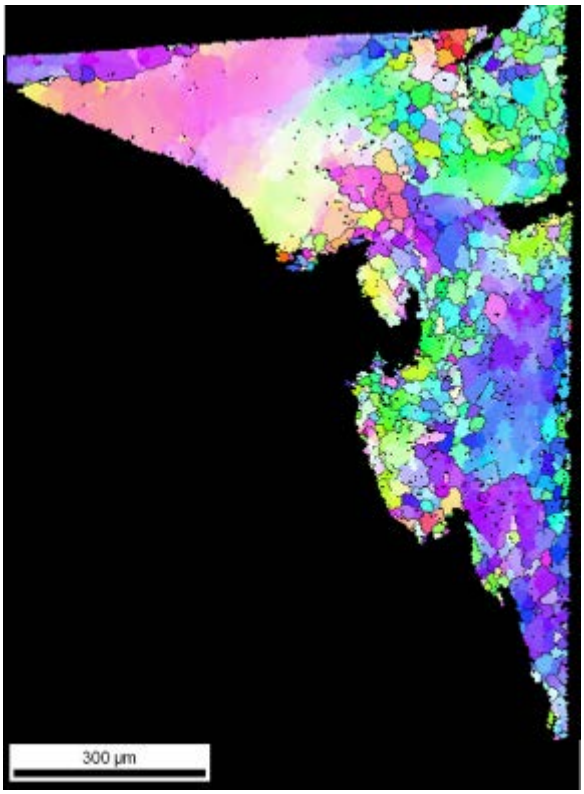
Fig. 4.9 The results of EDX analyses for solder joints showed in Fig. 4.7(Point A, B and C).



(a)Normal Direction



(b) Reference Direction



(c)Transverse Direction

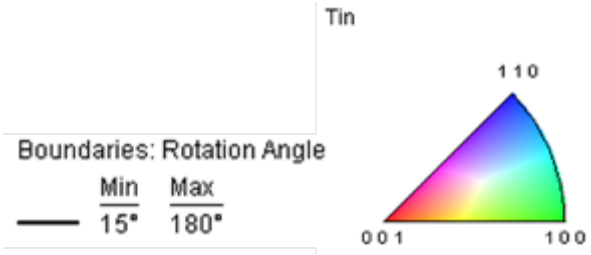
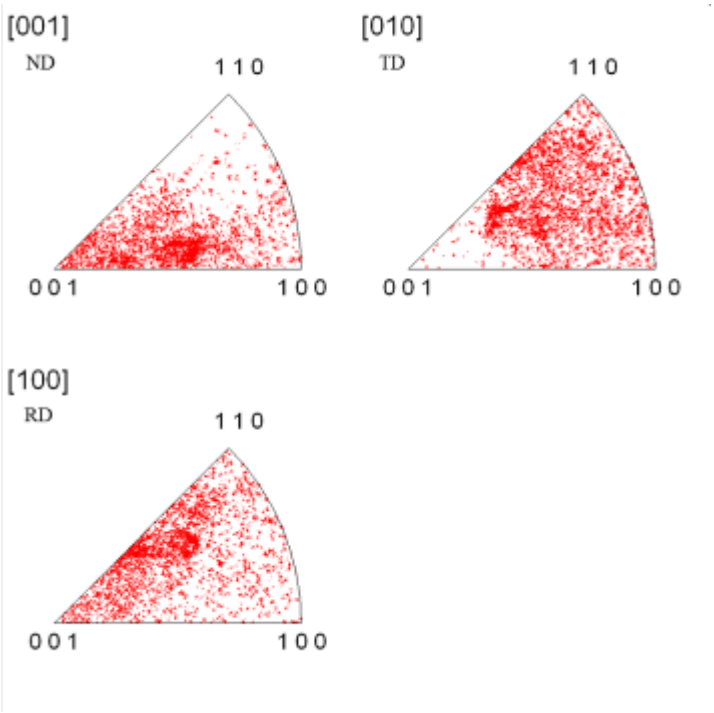


Fig. 4.10 The results of IPF (Inverse Pole Figure) Map.



(d) Inverse Pole Figure

Fig. 4.10 Continued.

Fig. 4.10 に IPF Map（方位マッピング）を示す。Fig. 4.10(a)の Normal Direction は観察面（正面）方向の方位関係を、Fig. 4.10(b)の Reference Direction は写真上下方向を、Fig. 4.10(c)の Transverse Direction は左右方向を示すものです。Fig. 4.10(d)に Inverse Pole Figure を示す。

いずれの方向から見ても、Fig. 4.4 で示した凝固直後の方位マッピングに比べてはるかに細かい要素で色づけがなされることがわかる。信頼性試験 1000 サイクルを経ることによって、Sn 相のデンドライト結晶に大きな変化が生じていることが見て取れる。

またき裂が伝播している周辺のほうが、結晶方位が乱れていることも傾向として読み取ることができる。

次に Fig. 4.11 に Boundary Map（粒界構造図）を示し、Fig. 4.12 に粒径解析結果を示す。Fig. 4.5 同様、Boundary Map は結晶粒界の方位差存在状態を示しており、1～2° 、2～15° 、15° 以上に分けてそれぞれの配色で示した。またその存在率を Fraction にて表示する。なお結晶粒界を 2° 以上と 15° 以上の２通りで定義した。

凝固組織の結晶粒界と比較すると、はるかに多くの結晶粒界が見て取れる。Fig. 4.12 の粒

径解析結果からも同様に多くの細かい粒子が生成していることがわかる。

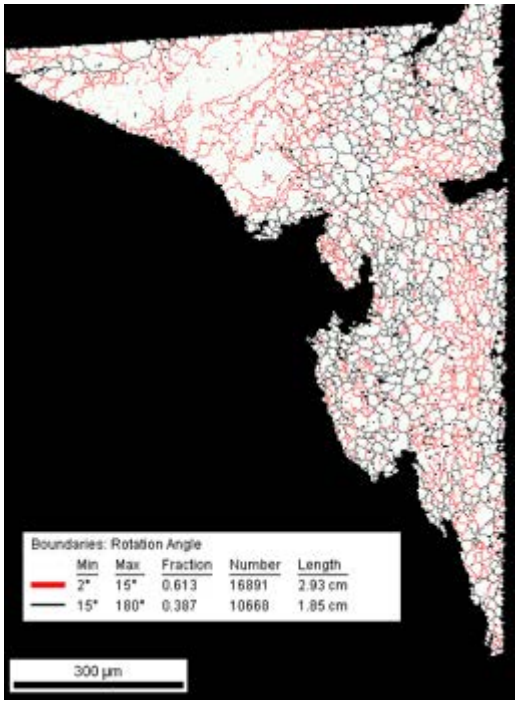
これは、すなわちはんだフィレット部の凝固組織から再結晶を起こし新たな結晶サイズに砕けたことを示唆する。またその傾向は Fig. 4.12(b)の大傾角粒界の結果が指し示すように、き裂周辺部で顕著に現れることがわかる。

クラックがまだ進展はしていないが、伝播の予想経路にもこの再結晶が見られることから、はんだに加わっている応力と大きな相関があることがわかる。

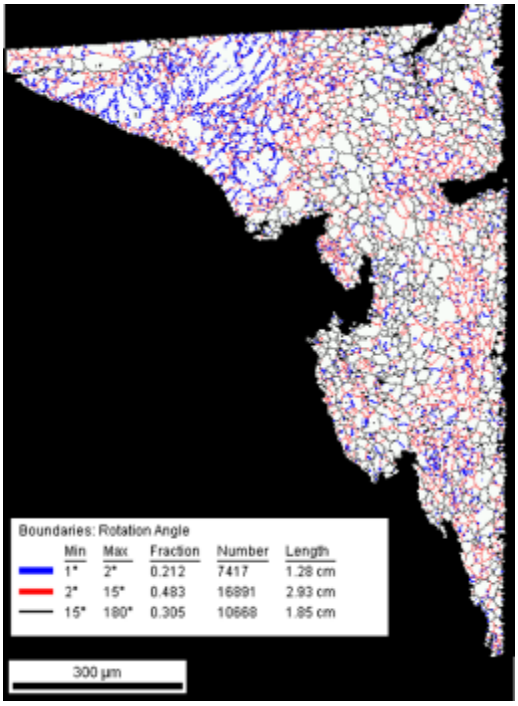
Sn-37Pb 共晶はんだの場合は、はんだの劣化は Pb の肥大化という指標で相関をとることが可能であるが、Sn-Ag-Cu 共晶はんだの場合は、指標化が難しい。金属間化合物である Ag-Sn あるいは Cu-Sn の粗大化である程度は劣化を考察することができるが、金属間化合物の結晶方位の関係性も考慮するとあいまいな点が残ってしまう。Sn の結晶方位解析は、極めて顕著にき裂伝播経路を可視化することができることがわかる。

一方 Sn 系はんだの接合信頼性を高めるためには、この再結晶化を遅らせる必要がある。しかしながら、この再結晶化は融点から考えると常温付近でも十分起こってしまう領域のため、合金の強化には、粒界にくいを打つ析出強化やマトリックスを強くする固溶強化などを駆使しなければ実現は困難である。

本研究ではこれまでの強化メカニズムに加えて In 含有 Sn 系はんだ特有のγ/β相変態機構を強化に応用することを検討した。この考え方が本論文の核となる要素である。

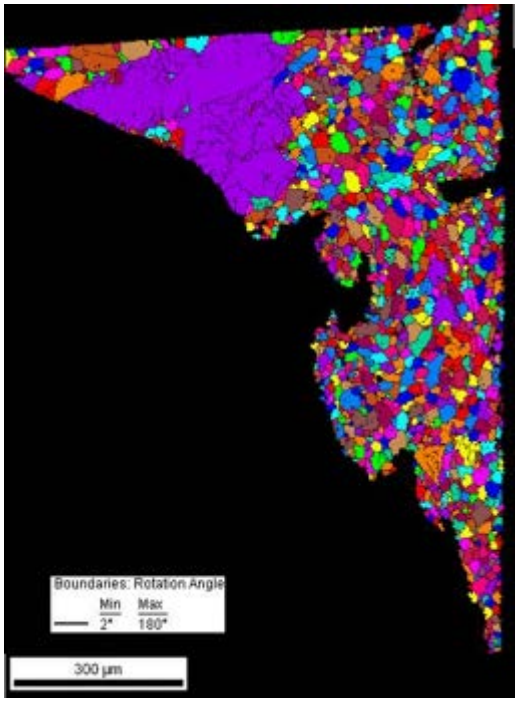


(a) 2° -180°

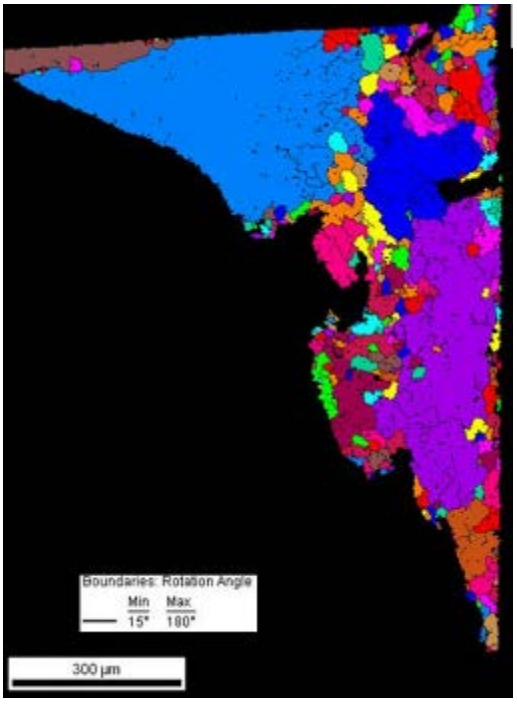


(b) 1° -180°

Fig. 4.11 Boundary Map for Fig. 4.10.



(a) 2° -



(b) 15° -

Fig. 4.12 Grain analysis for Fig. 4.10.

４．２．２　Sn-3Ag-0.5Cu のヒートサイクル性について

本節では Sn-3Ag-0.5Cu のエンジンルームでの使用を想定し、過酷な信頼性条件で耐久性試験を行い、新たな合金選定の必要性について検討した。Fig. 4.13 に試験基板の外観写真を示す。基板材質は Cu プリフラックス処理を施した FR-4 を用い、評価する部品は 1005、1608 サイズのコンデンサチップ部品、QFP 部品とし、はんだペーストには Sn-3Ag-0.5Cu 組成からなる千住金属工業製 M705-GRN360-K2-V を使用した。

ヒートサイクル試験-40℃/125℃(233K/398K)、-40℃/150℃ (233K/423K) のそれぞれの条件で 3000 サイクルを回したサンプルの断面観察写真を Fig. 4.14 に示す。Fig. 4.14 の外観観察からはんだのフィレット形状を確認した結果、-40℃/125℃(233K/398K)の場合は C1005、C1608 部品において形状が荒れていることが確認できた。また-40℃/150℃ (233K/423K) の場合は、実装した C1005、C1608 部品、QFP 部品すべてにおいて表面形状の荒れを確認した。

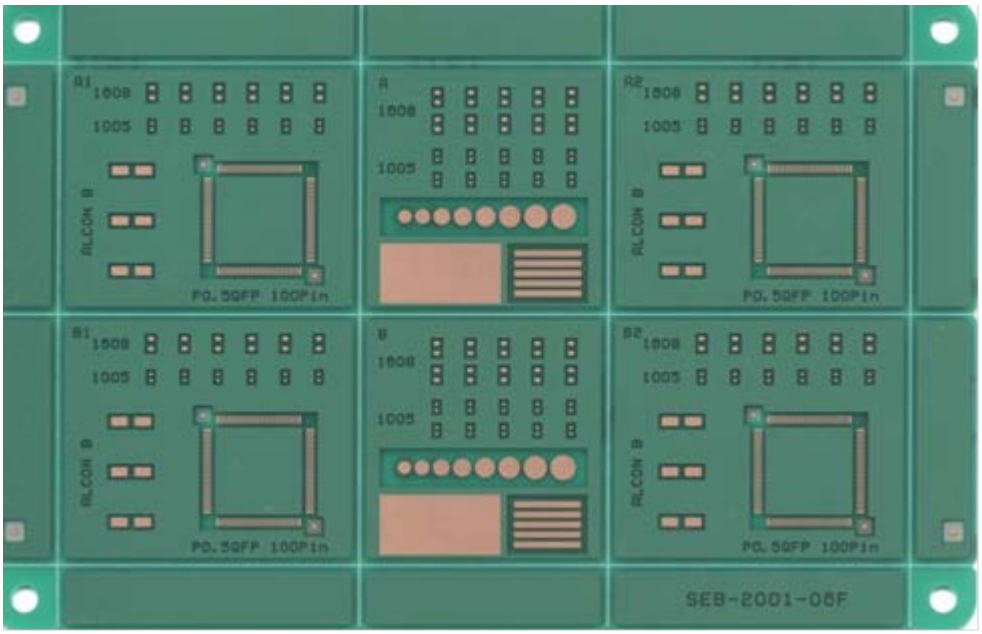


Fig. 4.13 The photograph of the TEG board.

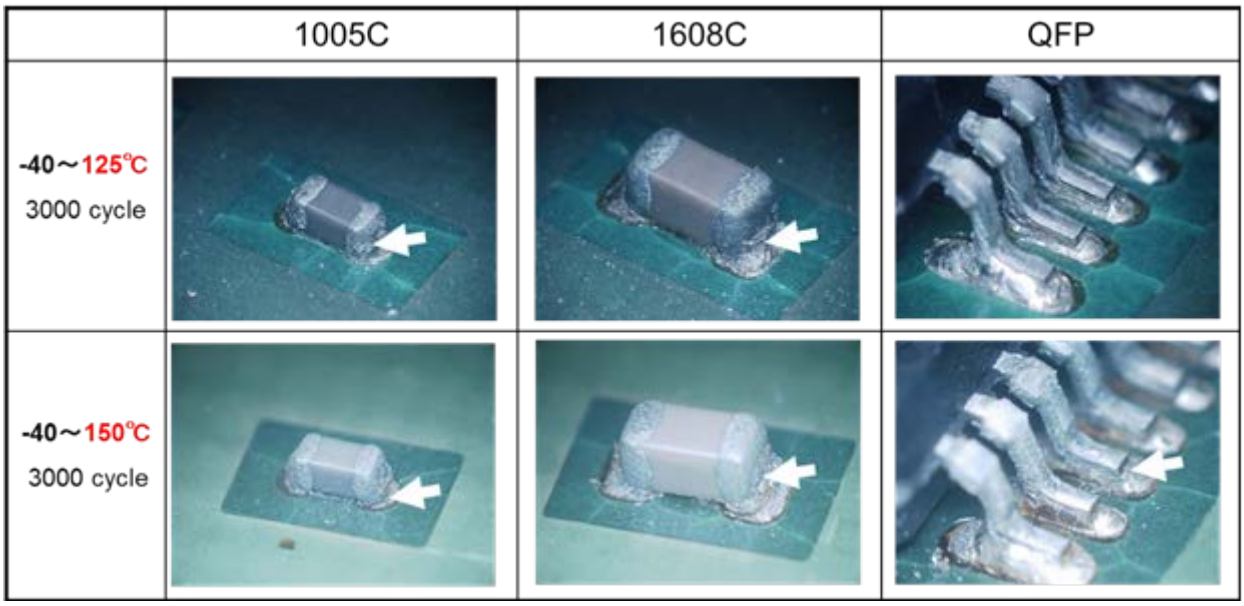


Fig. 4.14 External observation for solder joints using Sn-3Ag-0.5Cu solder after heat cycle tests for 3000cycle under the conditions of -40℃/125℃ (233K/398K) and -40/150℃ (233K/423K) .

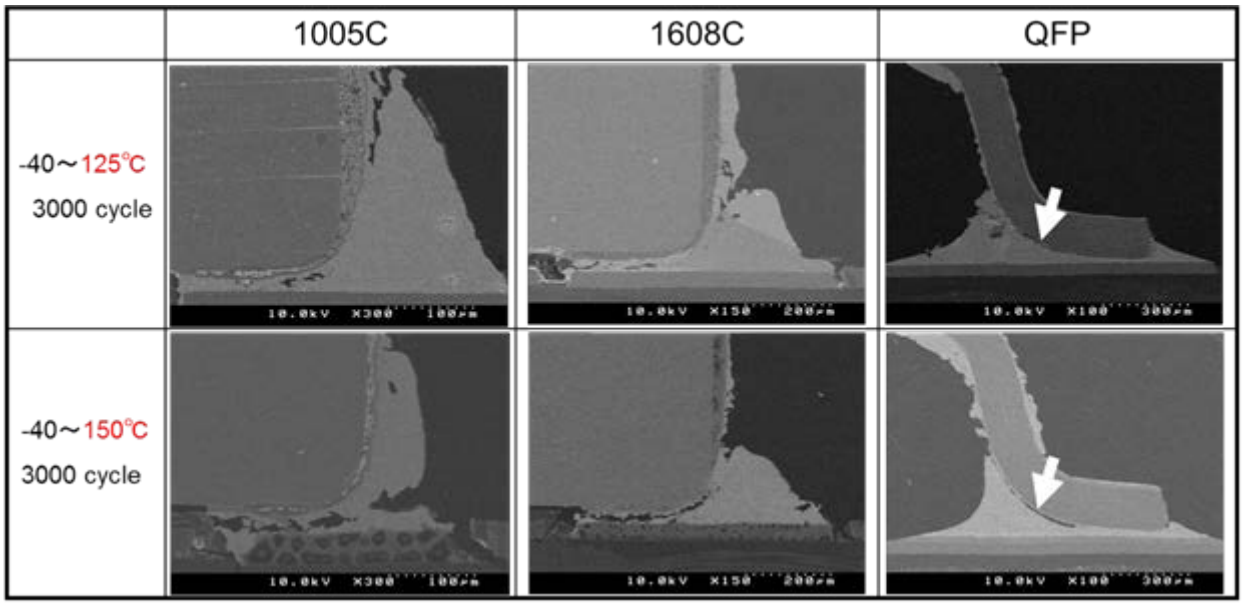


Fig. 4.15 Cross-sectional images for solder joints using Sn-3Ag-0.5Cu solder after heat cycle tests for 3000cycle under the conditions of -40℃/125℃ (233K/398K) and -40/150℃ (233K/423K) .

次に、Fig. 4.15 にFig.4.14 に示したはんだ接合部の断面観察結果を示す。観察の結果、いずれの部品においてもはんだ中のクラックが確認された。特にQFP 部品においてはクラックの判断が困難であったが、バックフィレット側からクラックが進展していることが観察できた。このことは外観観察のみでき裂の判断は危険であることを示している。

また-40℃/150℃（233K/423K）のサンプルの方が、-40℃/125℃（233K/398K）の条件に比べて相対的にフィレット形状の崩れが顕著であった。

以上のことからSn-3Ag-0.5Cu はんだは-40℃/125℃（233K/398K）、温度振幅165K 以上のヒートサイクルではクラックが進展すること、また-40℃/150℃（233K/423K）といった過酷な条件での3000 サイクルの信頼性確保は困難であることがわかった。すなわち車載品質確保のためには、はんだ接合部の耐クラック性向上が必要である。

はんだの場合、温度サイクル試験時の寿命予測式としては、ひずみ振幅を考慮した場合、4.1 式、4.2 式で示される修正コフィン・マンソン則がよい精度で成立することが知られている[64)-73)]。

$$Nf=(\Delta\varepsilon_p)^n=C \qquad 4.1$$

$$Nf=C\times F^m\times(\Delta\varepsilon_p)^{-\alpha}\times e^{E/RTmax} \fallingdotseq C\times F^m\times(\Delta T)^{-\alpha}\times e^{E/Rtmax} \qquad 4.2$$

Nf は疲労寿命サイクル、C、n は実験から求められる一定値、F はON/OFF 周波数、E は活性化エネルギー、R はボルツマン定数、Tmax は最高温度、mは定数である。

4.2 式より、市場条件と試験条件の加速係数AF を求めると4.3 式となる。

$$AF=(F_f/F_t)^m\times(\Delta T_f/\Delta T_t)^{-\alpha}\times e^{E/R\,(1/Tmaxf-1/Tmaxt)} \qquad 4.3$$

F_f、F_t は市場と試験のON／OFF 周波数、ΔT_f、ΔT_t は市場と試験の温度幅、T_{maxf}、T_{maxt} は市場と試験の最高温度(K)、E は活性化エネルギー(0.123eV)、R はボルツマン乗数(8.6159×10^{-5}eV/K)、m=1/3、α=1.9 である。

この式に従うと疲労寿命の向上には、ひずみ振幅を小さくすることが有効であり、そのため方策として、はんだの引張強度を上げるべきであると考えた。

Table 4.1 に候補となりうる材料のベンチマーク表を示す。はんだの引張強度を上げるという意味では、Sn-Ag-Bi-In 系、Sn-Ag-Cu-Sb 系が代表組成として考えうる。しかしながらSb（アンチモン）は有毒性が示唆される元素でもあることから、Sn-Ag-Bi-In 系をベースに検討することとした。

Table 4.1 Properties of matter comparison of candidate solder materials.

	Sn-Pb	Sn-Ag-Cu	Sn-Ag-Cu-Ni-Ge	Sn-Ag-Bi-6In	Sn-Ag-Bi-8In	Sn-Ag-Cu-Sb
Melting point(℃)	183	218	218	211	206	224
Tensile strength (MPa)	38	43	42	54.2	75	70
Elongation (%)	50	41	40	30.2	23	35
Elastic modulus(GPa)	27	51	50	51.3	51	-
coefficient of thermal expansion (ppm/K)	22	21.7	22.3	23.1	23	-

４．３　　Sn-Ag-Bi-In 系はんだ合金のヒートサイクル性向上の検討

４．３．１　Sn-Ag-Bi-In 系の相変態について

これまでにも述べてきたとおり、一般に実装基板上のはんだ接合部は市場における製品の使用温度変化や実使用時の発熱により生じる熱応力で金属疲労を生じる。これによって徐々にはんだ内部の金属組織が劣化し、はんだ中にき裂（クラック）が発生する。このクラックがさらに進展すると接合部の断線に至る。

従って製品の長期信頼性の観点から、はんだ接合部の信頼性向上の取組みは非常に重要と考えられる。4.2 節に示したとおり、特にこの疲労寿命はコフィンーマンソン則に則ることが知られており、工業的には気槽ヒートサイクル試験を用いた寿命予測が用いられることが多い。

これまでに Sn-3Ag-0.5Cu はんだの他に比較的低融点であるはんだ合金組成として Sn-Ag-Bi-In からなる四元系のはんだ合金である Sn-3.5Ag-0.5Bi-8.0In の組成が広く知られてきた[74)-76)]。この他にも、二宮らからは Sn-3.5Ag-0.5Bi-3In といった組成も提唱されている[77)]。

Sn-3.5Ag-0.5Bi-8.0In は Fig. 4.16 に示したとおり溶融温度が 206℃(479K)と、Sn-3Ag-0.5Cu の融点 218℃(491K)に比べ低温であり、さらに In の固溶強化によって高強度であるという特徴を有する。

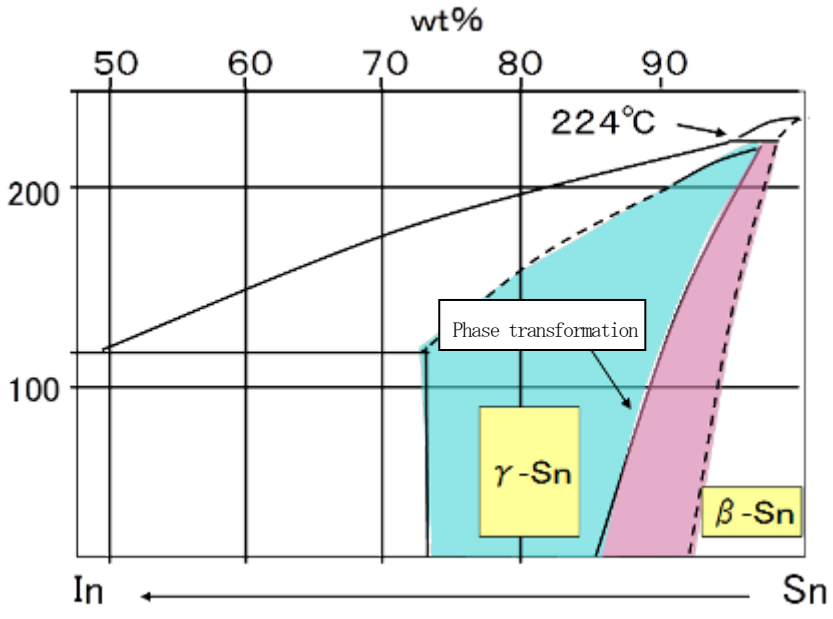


Fig. 4.16 Sn-In binary system diagram.

Fig. 4.16 に Sn-In の 2 元系状態図を示す。純 Sn の融点が 232℃（505K）であるのに対し、In を添加していくと 50%添加まで液相線が低温化することがわかる。また特徴的であるのが、水色で示したγ相（$InSn_4$）という金属間化合物からなる相を有することである。

一方 Bi の添加量に関しても過去から研究がなされており、竹本らは Sn-Ag 系はんだへの Bi 添加は引張強度を向上させるが、特に 5mass%を添加させると、急激な伸び低下が起こり脆性的な破面を形成することを報告している[78),79)]。また小口らは Sn-3.5Ag はんだに 2mass%Bi を添加すると疲労寿命は 1/3 に、5%まで添加すると 1/10 以下に低下することを報告している[80)]。

また中原らは Sn-3.5Ag-3In への Bi 添加量を検討し、150℃(423K)処理での機械的特性に影響を与えない範囲は 3%以下であることを報告している[81)]。

Fig.4.17 に Sn-3Ag-0.5Cu ならびに Sn-Ag-Bi-In 系はんだ 3 組成の-40℃/150℃（233K/423K）ヒートサイクルによる形状変化について示した。図はリフロー直後とヒートサイクル 3000 サイクル後のテストバンプの外観観察結果である。Fig. 4.17 からわかるように、Sn-3Ag-0.5Cu、Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の 3 組成では 3000 サイクル後も大きな形状変化は見受けられなかった。

一方、Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In については、想定以上に大幅な形状変化を起こすことが確認できた。この形状変化はもともとはんだバンプが存在するエリアから大幅にせり出す結果となり、もともとの形状から変化している。これははんだ合金の相変態によって起こるものであり、体積変化を伴うということが示唆される[82)、83)]。

Sn 基の In 含有はんだはエンジンルームのように特に 125℃（398K）を越える高温域では In 含有はんだ特有の相変態による体積変化が生じるため、高温での使用は避けるべきであるとされてきた。Fig. 4.18 に同一基板上に実装されていた QFP のリードピンの観察結果を示す。

リフロー直後にはこのような短絡は見られなかったが、ヒートサイクルによって形状が変化したために短絡の不良に繋がったものといえる。

本研究においては、特にこの相変態による変形も信頼性の観点から留意することとした。

このように Sn-Ag-Bi-In 系のはんだは Sn-Ag と比較して高強度になる特徴はわかっているものの、この相変態のために高温での使用を避けてきたゆえ、そもそも合金組成を最適化し、高温までの熱疲労特性を明確化する検討は過去ほとんどなされていない。耐熱疲労特性という観点で改めて合金組成を評価することが重要である。

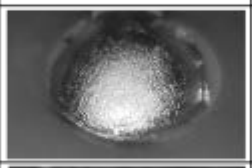
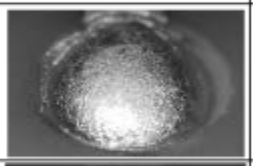
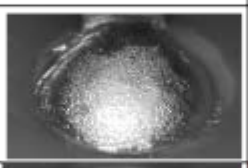
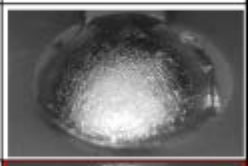
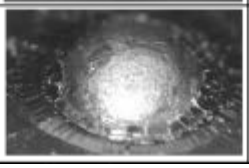
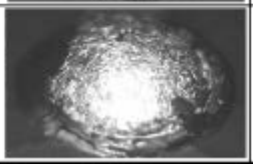
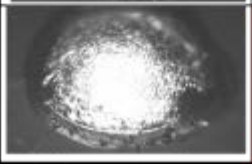
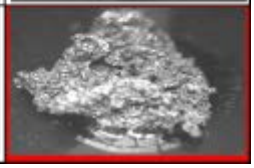
	Sn-3Ag-0.5Cu	Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In	Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In
As reflowed				
-40℃／150℃ 3000cycle				

Fig. 4.17 The comparison of the changes of test bump shapes by heat cycle test.
(Test condition:-40℃/150℃ (233K/423K) 3000cycle)

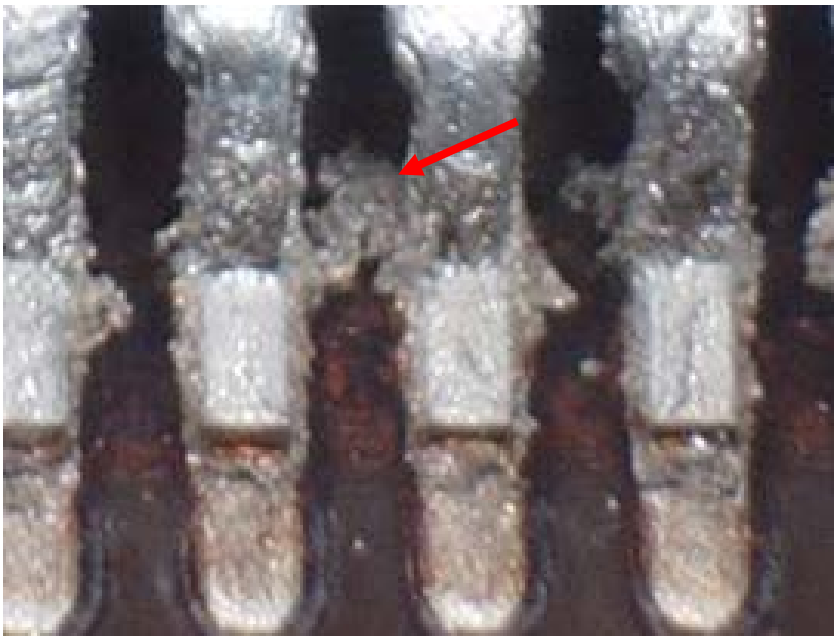


Fig. 4.18 The image of solder short error during the lead pins of QFP package by changing the shapes of solder alloy using Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In.
(Test condition:-40℃/150℃ (233K/423K) 3000cycle)

４．３．２　信頼性評価によるスクリーニング

まずは事前検討のため、Table 4.1 に基づき、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In、Sn-3.9 Ag-0.6Cu-3Sb 合金でペーストを作製した。。リファレンスはSn-3Ag-0.5Cu、Sn-16.75In とした。Sn-16.75In は平衡状態図において、ヒートサイクルの試験中にγ/βの変態をまたがない組成として設計したものである。なおSn-16.75In の融点（溶融開始温度）は170℃（443K）であった。

Fig. 4.19 にテスト基板の写真を示す。検討する部品は1608 サイズのR、C、1005 サイズのR、C、13mm 角のQFP とした。

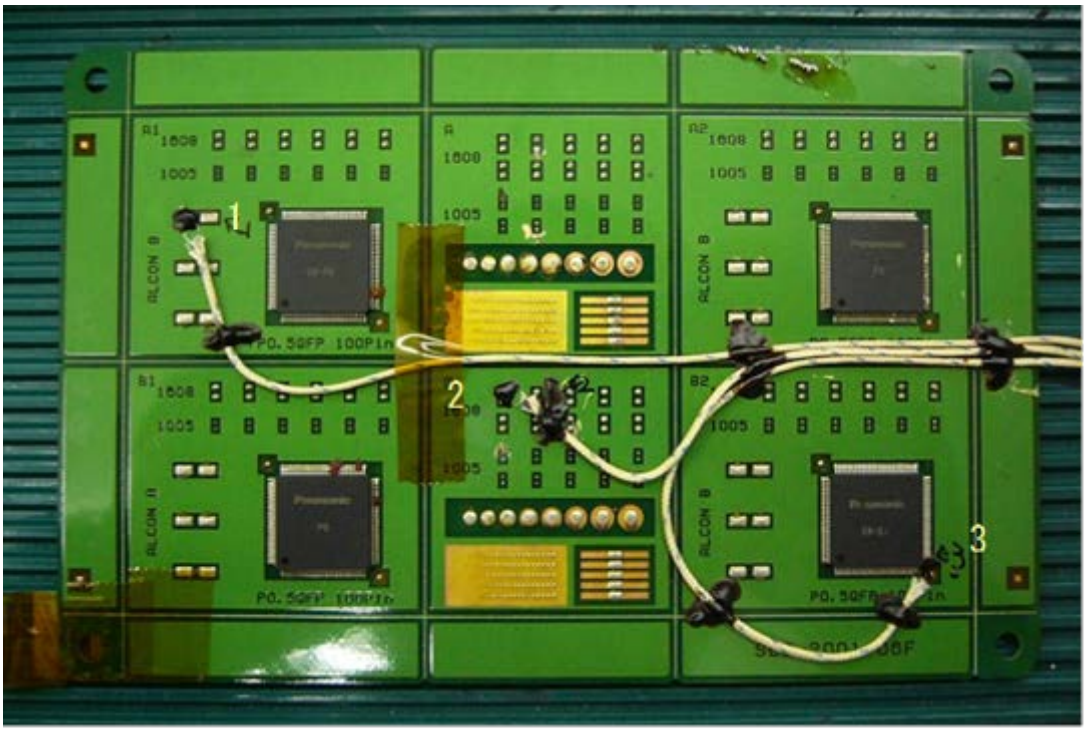


Fig. 4.19 The photograph of the TEG board.

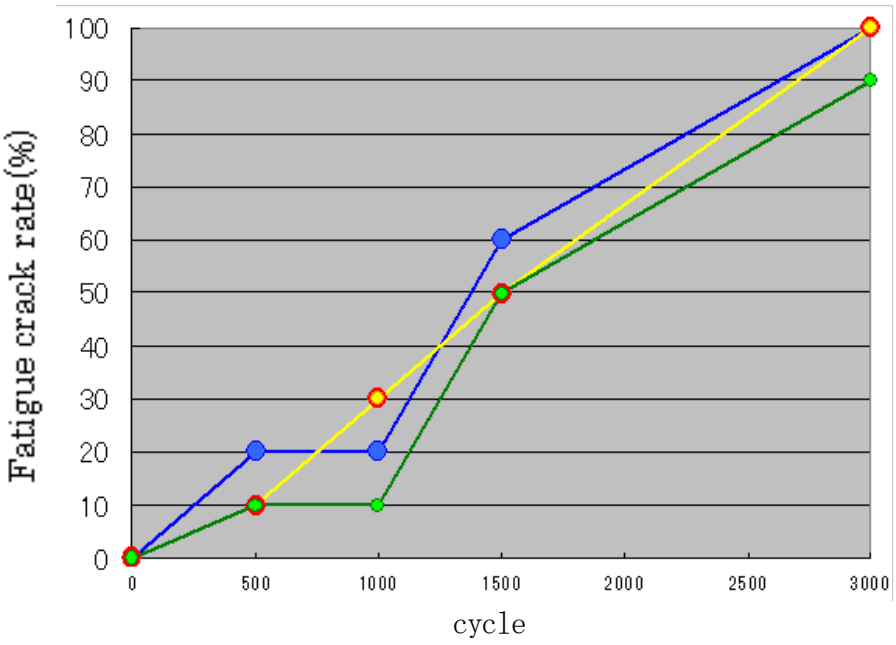
Fig. 4.20 にSn-3.5Ag-0.5Bi-6In、Sn-3.9Ag-0.6Cu-3Sb、Sn-16.75In、Sn-3Ag-0.5Cu を用いた実装部品に対する-40℃/150℃(233K/423K)ヒートサイクル試験によるクラック発生率を示す。

Fig. 4.20(a)、(b)、(c)、(d) に示した R、C のチップ部品の結果から考えると、Sn-3.9Ag-0.6Cu-3Sb、Sn-16.75In、Sn-3Ag-0.5Cu に比較して Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In はんだを用いた場合の方がクラックが入りにくい結果であったことがわかる。

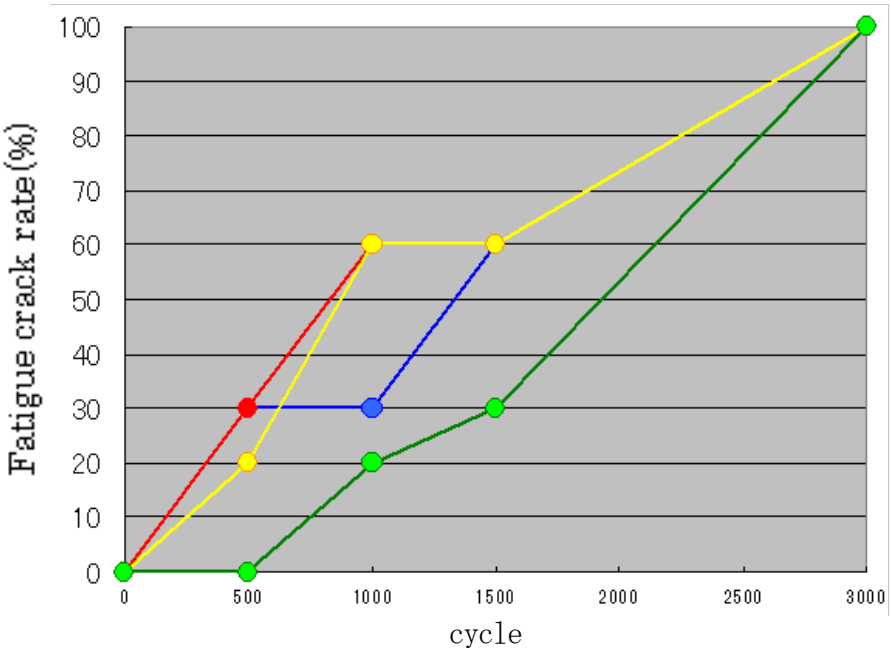
また Fig. 4.20(e)に示した QFP の結果から考えると、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In が(a)～(e)同様最もクラックが入りにくく、Sn-16.75In 、Sn-3.9Ag-0.6Cu-3Sb 、Sn-3Ag-0.5Cu の順に悪くなった。

Sn-In が最も悪かった原因として、加我らの報告に基づくと、Sn-Ag-Cu に比較して Sn-In の破断伸びが大幅に低下するため、クラックの進展が早かったものと推察する[84]。

以上の結果から総評すると Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In が最も耐クラック性に優れた合金であることがわかった。



(a) R1005



(b) C1005

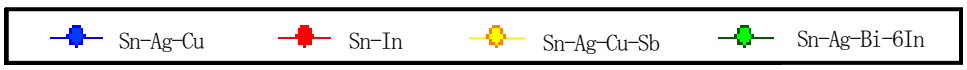
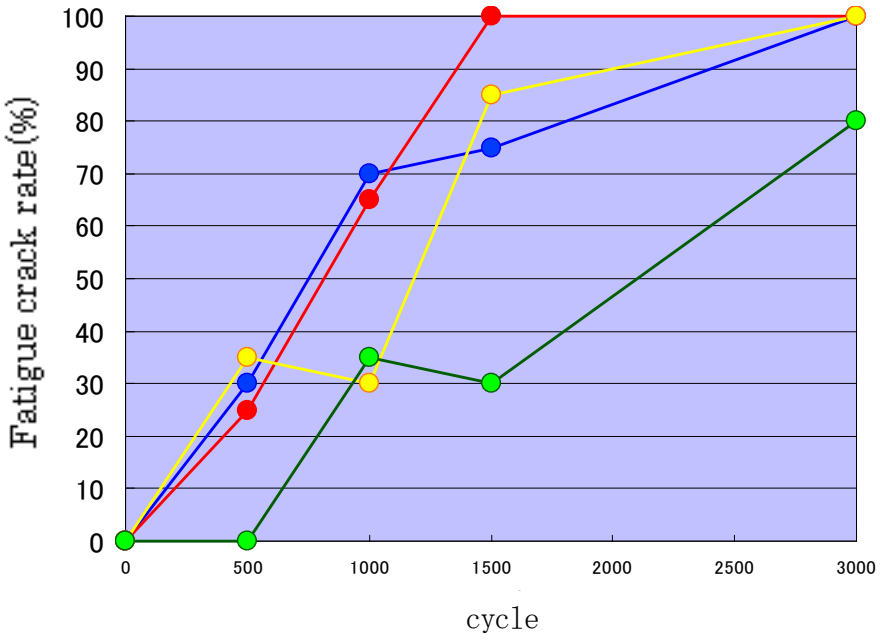
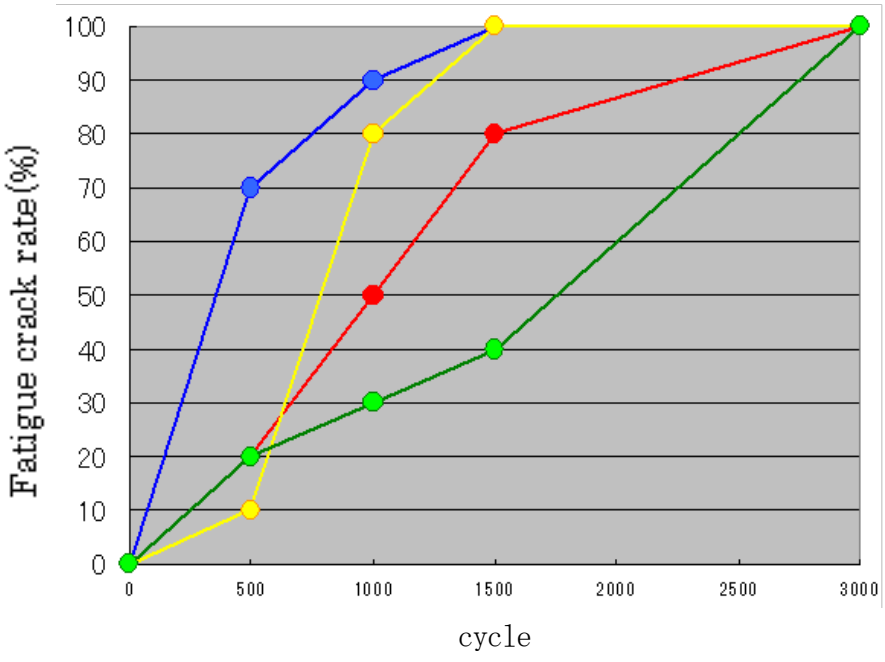


Fig. 4.20 The rate of the occurrence of fatigue cracks due to heat cycle test using various solders. (The condition:-40℃/150℃)



(c) R1608



(d) C1608

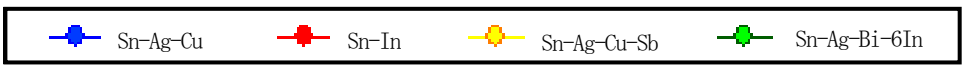


Fig. 4.20 Continued.

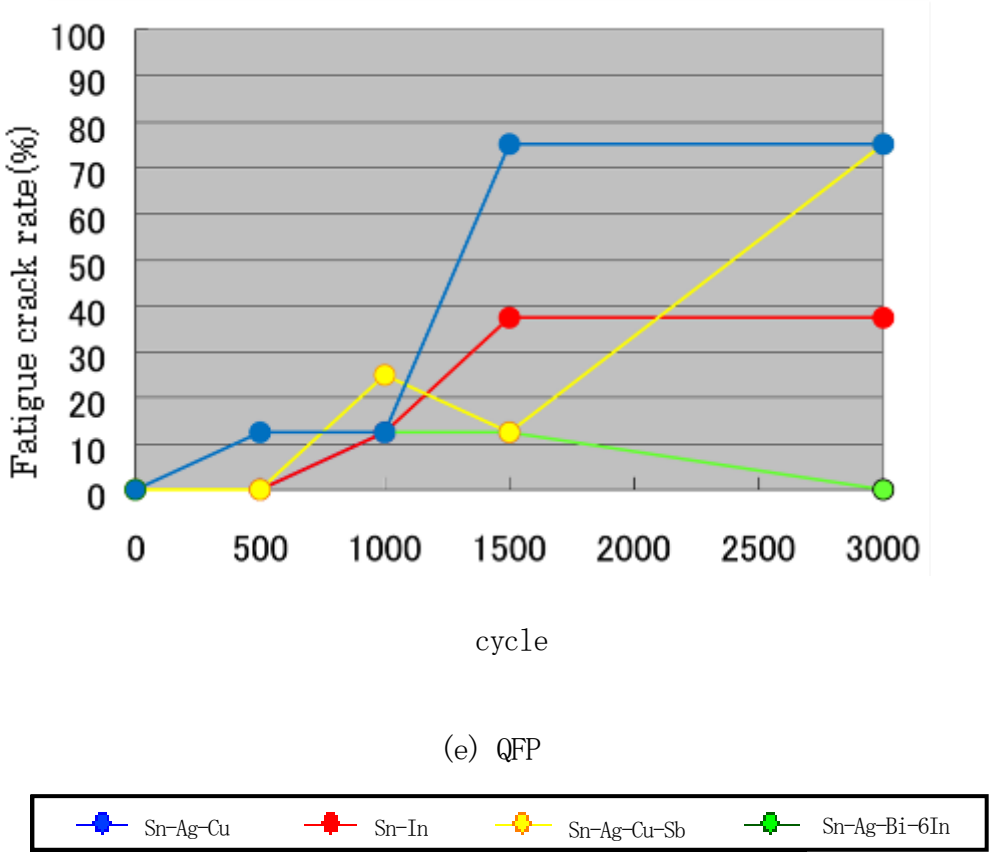
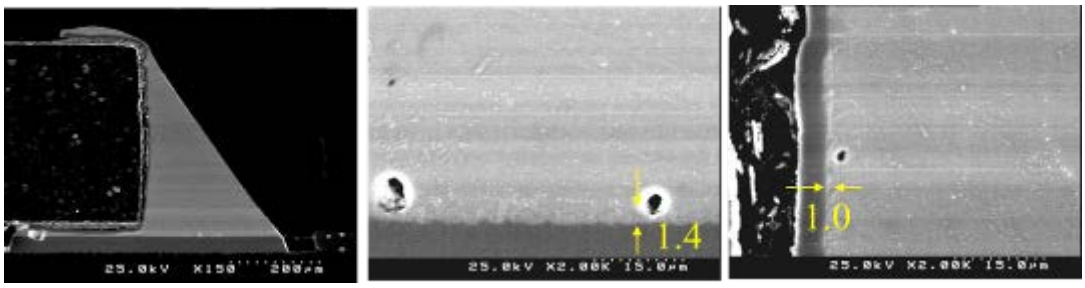


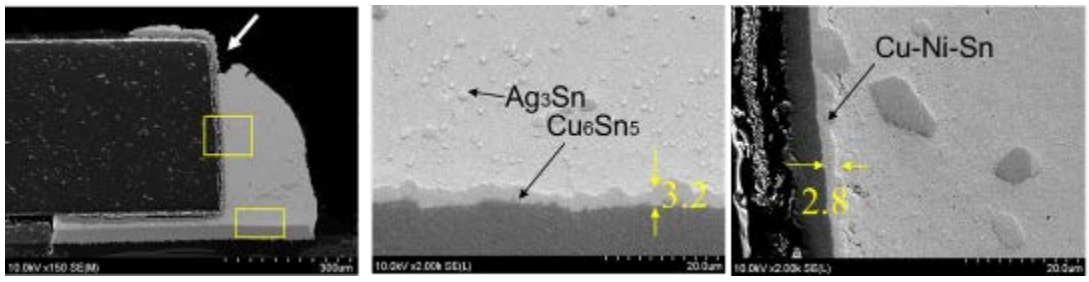
Fig. 4.20 Continued.

次に、Fig. 4.21 に抵抗部品のはんだ実装部の-40℃/150℃ (233K/423K) ヒートサイクルによる変化を示す。はんだ合金は Fig. 4.20 の Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In、Sn-3.9Ag-0.6Cu-3Sb、Sn-16.75In、Sn-3Ag-0.5Cu の 4 種類である。

ヒートサイクル 3000 サイクル後、すべての合金において、リフロー直後に比べて界面反応層に成長が見られた。また、はんだ中の金属間化合物相は粗大化していたが、(c) に示した Sn-16.75In が最もその傾向が強かった。これは In 含有量 12～18%で上記の変態温度をまたぐことを避けた組成ではあったが、融点が 170℃ (443K) と低いため、信頼性試験の上限との差が小さく、熱劣化が進んでしまったものと考えられる。Sn-16.75In は -40/150℃ (233K/423K) には適用不可能と判断した。微細組織の面から見ても Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In が最も Ag-Sn 等の合金相の成長が少ないと考えられる観察結果となった。

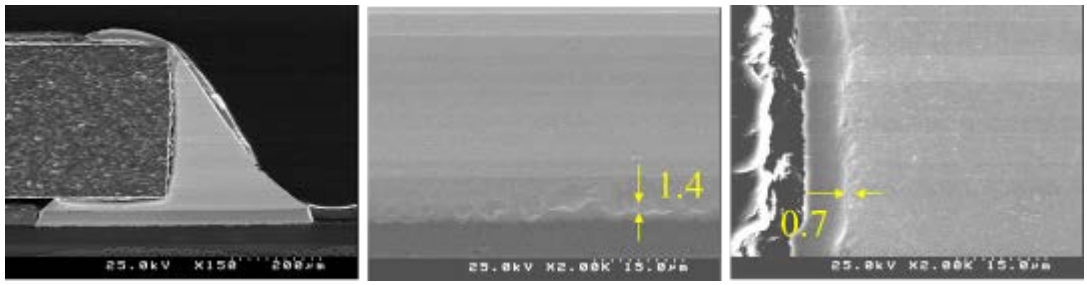


(a-1) As reflowed

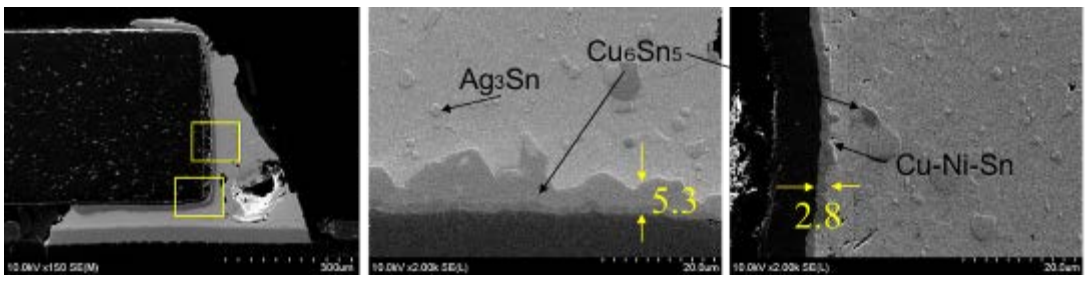


(a-2) After 3000 cycle

(a) Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In



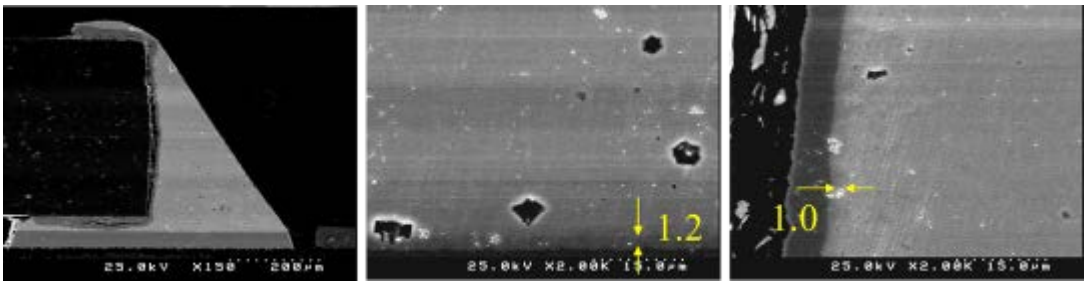
(b-1) As reflowed



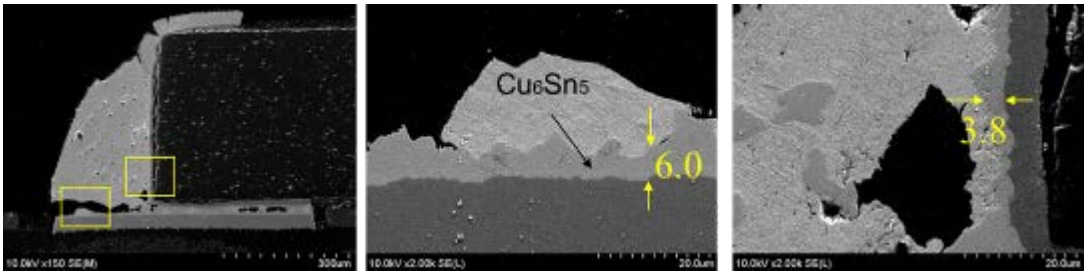
(b-2) After 3000 cycle

(b) Sn-3.9Ag-0.6Cu-3Sb

Fig. 4.21 The SEM observation of the changes of the microstructures by heat cycle test to 3000 cycle.



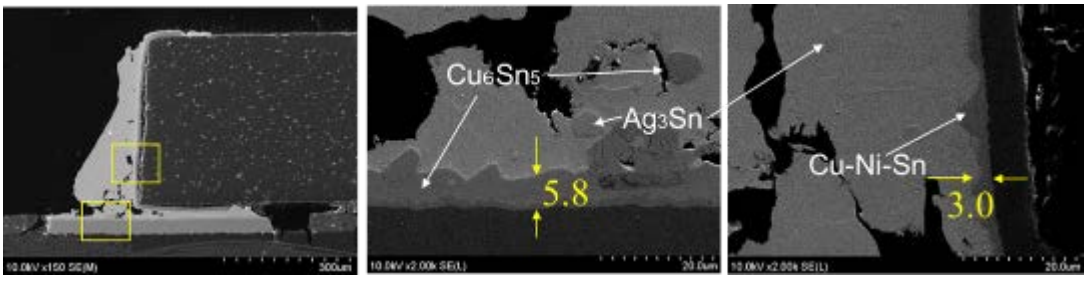
(c-1) As reflowed



(c-2) After 3000 cycle

(c) Sn-16.75In

(d-1) As reflowed



(d-2) After 3000 cycle

(d) Sn-3Ag-0.5Cu

Fig. 4.21 Continued.

４．３．３　耐熱疲労性に及ぼすIn添加量の影響

４．３．２の材料スクリーニングにおいて、Sn-Ag-Bi-In合金が従来のSn-3Ag-0.5Cuやその他比較材と比べて優れた耐ヒートサイクル性を有していた。そこでさらにIn量をパラメータとしてふり、その性能が変化するかを確認した。

Fig. 4.22 に評価基板の外観写真を示す。実装基板の材質には一般的なガラエポ基板であるFR-4に比べて耐熱性を有したFR-5相当の高耐熱基材である1.2㎜厚の両面銅張基板を使用した。FR-5相当の基板は従来のガラエポ基板に対して、エポキシ樹脂、ガラス繊維の配合設計により線膨張係数を小さく抑えた基板である。熱による変形量を小さく抑えることができるためはんだ接合部にとっては優位に働く。

実装部品はSnめっきのコンデンサ部品と抵抗部品とし、1005から5750サイズまでの部品を評価部材として選定した。

さらにサンプル作製は、はんだ粉末をフラックスと混合してペースト状にしたものを0.15㎜厚のメタルマスクを用いて基板電極上に印刷し、大気リフロー装置にて実装した。今回用いたはんだ合金粉末は最も一般的な粒度分布20～38μmのもので統一した。

はんだ合金組成としては、Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In、Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In、比較として Sn-3Ag-0.5Cu を用いた。リフローピーク温度は面内ばらつきはあるが、Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In、Sn-3.5Ag-0.5Bi-8Inについては約230℃(503K)、Sn-3Ag-0.5Cuで約245℃（518K）とした。

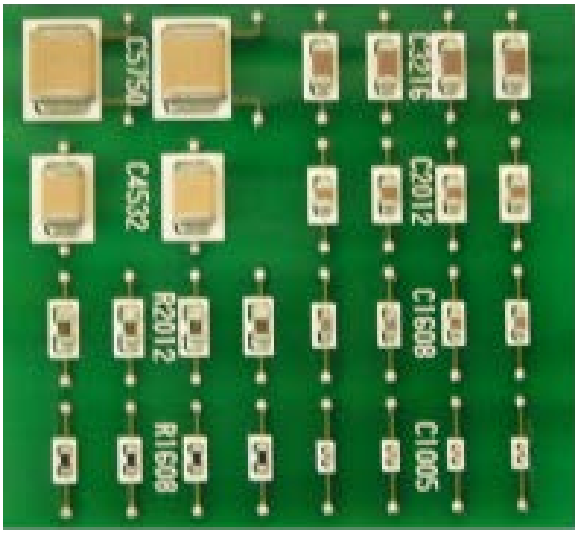


Fig. 4.22 The photograph of the TEG board.

Table 4.2 に-40℃/150℃ (233K/423K) のヒートサイクル試験後の導通検査結果を示す。1000 サイクル後にはSn-3Ag-0.5Cu を用いた基板、各種Sn-Ag-Bi-In を用いた基板ともに導通不良が発生することはなかった。

3000 サイクル後の抵抗チップ部品の導通検査結果においては、Sn-3Ag-0.5Cu を用いた基板にて 3／20 の発生率で導通不良が発生した。Sn-3Ag-0.5Cu を用いた基板では、-40℃／150℃ (233K/423K) のような過酷な条件では、基板を低熱膨張係数のものに変えたとしても 3000 サイクルまでに電気的不良が発生する可能性があると言える。

またSn-3.5Ag-0.5Bi-8In は相変態による体積変化を起こしており、その形状変化から隣接端子間のショート不良に繋がる可能性があると考えNG と判定した (Fig. 4.24(d)のはんだフィレットの形状を参照)。

以上外観観察および導通評価から、優れた接合であると考えられるのはSn-3.5Ag-0.5Bi-4In およびSn-3.5Ag-0.5Bi-6In であるとわかった。

Table 4.2 Error rates of continuity check after heat-cycle test to 1000cycle and 3000 cycle (-40℃/150℃).

	Sn-3Ag-0.5Cu	Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In	Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In
-40℃／150℃ 1000 cycle	0	0	0	0(※)
-40℃／150℃ 3000 cycle	3/20	0	0	0(※)

(※) Error by marked shape variations.

次に-40℃／150℃（233K/423K）のヒートサイクル試験3000サイクルまでの接合強度変化を定量的に把握するために、Sn-3Ag-0.5Cuおよび各種Sn-Ag-Bi-In系はんだで実装された基板のはんだ接合部に対してせん断剥離強度試験を行った。リフロー直後の初期から3000サイクル後までのせん断剥離強度の変化をFig. 4.23に示す。

なお試験は部品の長手方向中央下部を 0.1mm／秒の速度でせん断方向から剥離し、剥離強度を測定することにより行った。図中のせん断剥離強度のプロットは3216サイズのコンデンサ部品をn=4で試験した結果の平均値である。

Fig. 4.23のせん断剥離強度結果より、初期のせん断剥離強度としてはSn-3.5Ag-0.5Bi-6Inを用いた基板および Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In を用いた基板が最も高い値を示し、次いでSn-3.5Ag-0.5Bi-4In、Sn-3Ag-0.5Cuを用いた基板の順となった。

この傾向はSnへのIn添加によるSnIn（γ）相の晶出が寄与していると考えられ、SnIn相がSn 相と比較して硬い性質を持つために、せん断強度が上昇したものと考えられる。また 3000サイクル後ではSn-3.5Ag-0.5Bi-8In 、Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In、Sn-3Ag-0.5Cuを用いた基板では、はんだクラックの影響と考えられる大きな強度低下を示したのに対し、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inのせん断剥離強度は、Sn-3Ag-0.5Cuの約3倍の強度を有していた。

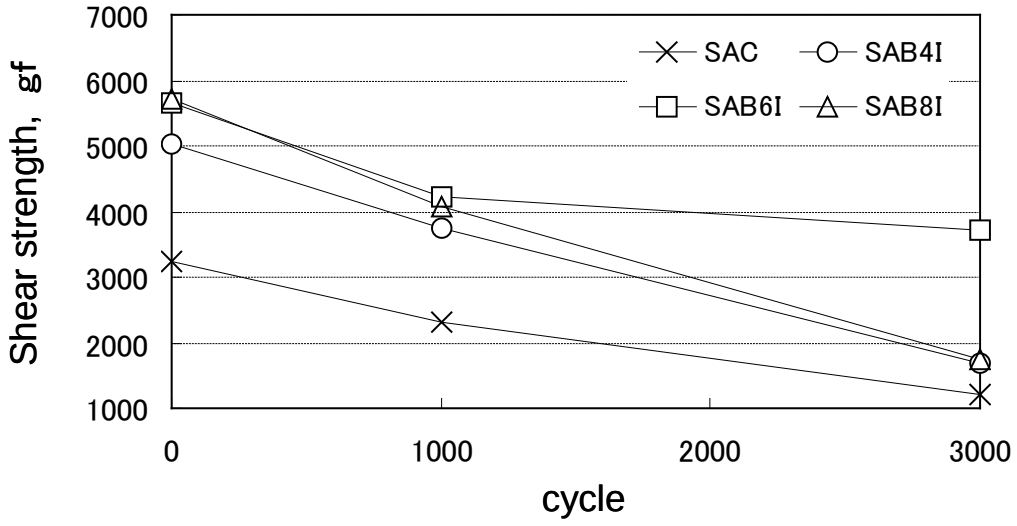


Fig. 4.23 The results of hear strength tests for solder joints after heat-cycle test to 0～3000cycle (-40℃/150℃).

Fig. 4.24 に-40℃／150℃ (233K/423K) のヒートサイクル 1000 サイクル後のはんだ接合部の観察結果として 5750 サイズのコンデンサチップ部品の断面 SEM 観察写真を示す。

Fig. 4.24(a)に示した Sn-3Ag-0.5Cu を用いた基板の 1000 サイクル後の断面観察から、Sn-3Ag-0.5Cu ではこのヒートサイクル条件でほぼ断線に至るほどのクラックが発生することがわかる。

Fig. 4.24(b)に示した Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In を用いた基板の断面観察からは Fig. 4.24(a)の Sn-3.5Ag-0.5Cu と比較してクラックの長さが改善していることがわかる。また Fig. 4.24(c)に示した Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In を用いた基板の断面観察からは、はんだ接合部にクラックが発生していないことが確認できた。

さらに Fig. 4.24(d)に示した Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In を用いた基板の断面観察からは、他のはんだ材料と比較してはんだフィレットの形状が大きく変化していることがわかる。また、クラックの長さに関しても SAC と同レベルまで進展していた。き裂が進展しているにもかかわらず、Fig. 4.24 の 1000 サイクル後のせん断剥離強度が高いのは、SnIn（γ）相の硬さが影響しているものと考えられる。

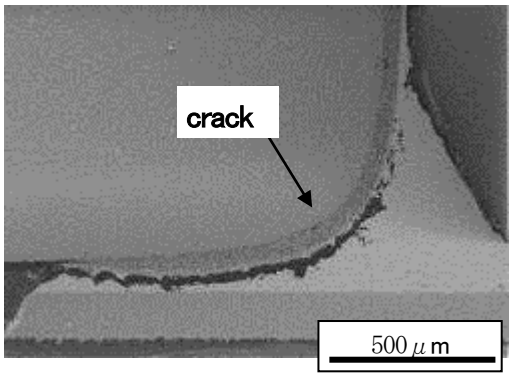
Table 4.3 に-40℃／150℃ (233K/423K) の 1000 サイクル後の断面観察によるはんだクラックの判定結果を示す。Sn-3Ag-0.5Cu を用いた基板では今回評価した中で最もサイズが小さい 1005 サイズのコンデンサチップ部品以外のすべてにおいてはんだクラックが発生する結果となった。

続いて Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In、Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In を用いた基板では 2012 サイズ以上のチップ部品ではんだクラックの発生が見られた。なお Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In を用いた基板のみが唯一 1000 サイクルにおいてクラックの発生が見られなかった。

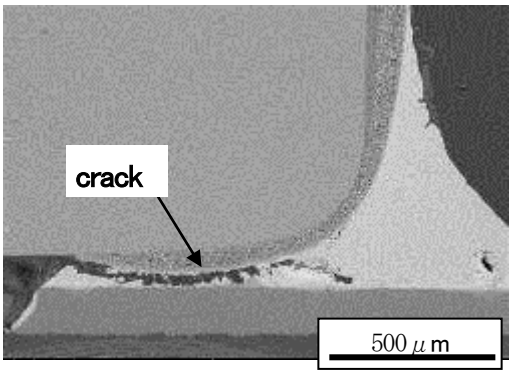
また今回のヒートサイクル試験ではすべての故障モードがはんだクラックによるものであることから、はんだ接合部に加わった熱応力によってはんだ合金が疲労し、組織が劣化、クラックが発生しており、はんだの寿命評価の条件としては適切であったと考える。

また Fig. 4.25 に 40℃／150℃ (233K/423K) のヒートサイクル 3000 サイクル後のはんだ接合部の観察結果として 5750 サイズのコンデンサチップ部品の断面 SEM 観察写真を示す。3000 サイクル後では検証したすべての部品においてはんだクラックが観察された。相対的には Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In を用いた基板が部品下でクラックが止まる結果となった。

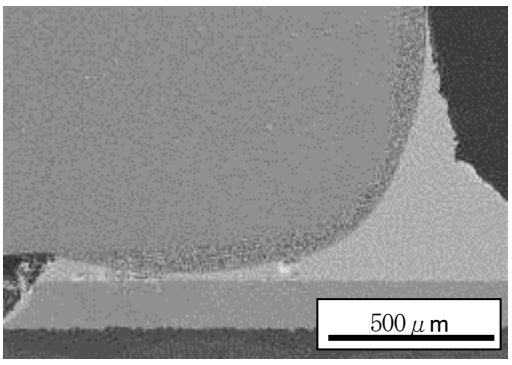
以上のことから今回最も耐熱疲労特性に優れたはんだ合金は SAB6I であることがわかった。



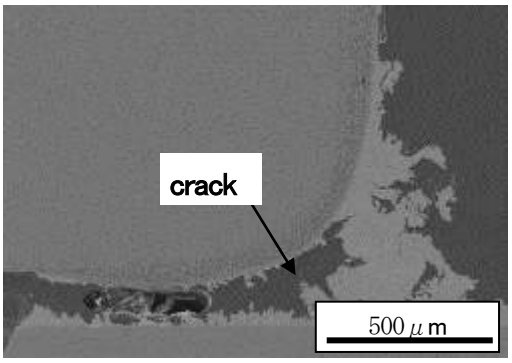
(a) Sn-3Ag-0.5Cu



(b) Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In



(c) Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In



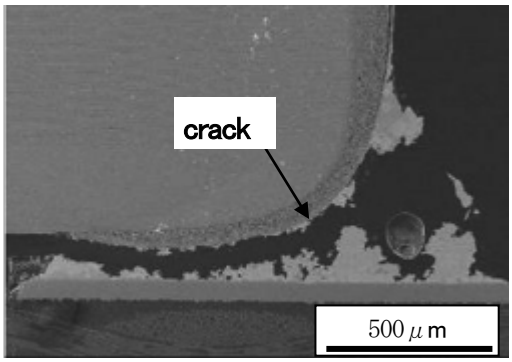
(d) Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In

Fig. 4.24 SEM images of cross section of solder Joint after heat-cycle test to 1000 cycle(-40℃/150℃).

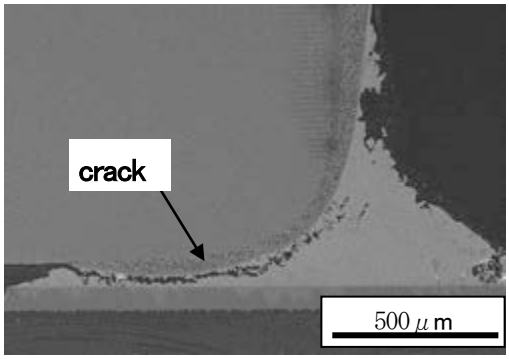
Table 4.3 Solder crack check after heat-cycle test to 1000cycle.

○ Non crack
× Crack

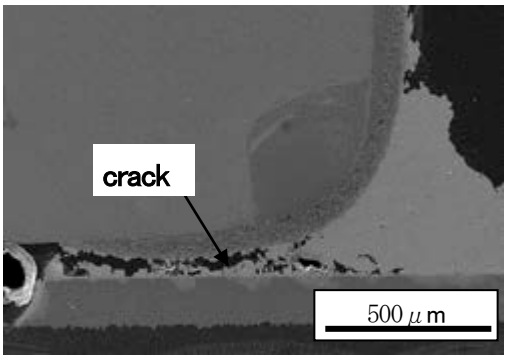
	Capacitor						Resistance	
	1005	1608	2012	3216	4532	5750	1608	2012
Sn-Ag-Cu	○	×	×	×	×	×	×	×
Sn-Ag-Bi-4In	○	○	○	×	×	×	○	×
Sn-Ag-Bi-6In	○	○	○	○	○	○	○	○
Sn-Ag-Bi-8In	○	○	○	×	×	×	○	×



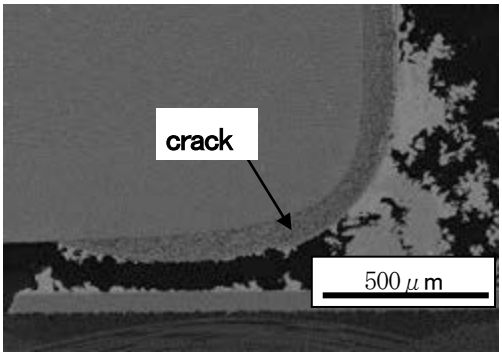
(a) Sn-3Ag-0.5Cu



(b) Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In



(c) Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In



(d) Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In

Fig. 4.25 SEM images of cross section of solder Joint after heat-cycle test to 3000 cycle(-40℃/150℃).

４．３．４　熱分析による相変態温度の数値化

今回検討したSn-Ag-Bi-In系はんだはSn-Ag-Cuと比較して低融点である特徴があるものの、Inを含有したはんだ特有の相変態挙動を有する。Sn-3.5Ag-0.5Bi-8Inは先にも述べたように-40℃／125℃（233K/393K）など高温側の温度が比較的高い試験条件の場合、相変態による体積変化によってフィレットの形状が大きく変化することが報告されている。またγ($InSn_4$)とSn＋γの変態によるものと考えられるこの挙動は、115℃（388K）近傍で発生すると報告されている。そこではんだ接合部の変態挙動を定量的に把握するためにDSCによる熱分析を試みた。相変態が起きていれば、加熱時に変態温度付近で溶融ほど大きな吸熱ピークではなくても、微弱な吸熱反応とその検出温度に差が現れると考えたからである。

Fig. 4.26にSn-Ag-Bi-4In、Sn-Ag-Bi-6In、Sn-Ag-Bi-8Inに関するDSCによる熱分析結果を示す。この時の昇温速度は10℃(K)／minとした。なおグラフの下方が吸熱側、上方が発熱側を示す。

Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In合金のDSC曲線では、188℃（461K）から緩やかな吸熱反応の開始が確認された。微弱な吸熱反応ピークの立ち上がりが見られた。またSn-3.5Ag-0.5Bi-6Inの場合は163℃（436K）、Sn-3.5Ag-0.5Bi-8Inの場合は122℃（395K）でSn-3.5Ag-0.5Bi-4In同様の微弱な吸熱ピークの立ち上がりが見られた。Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In、Sn-3.5Ag-0.5Bi-8Inの吸熱反応の開始温度がInの添加量とともに低温化することは、Fig. 4.16でγ(InSn4)相とSn＋γ相の境界線がInの添加量の増加とともに低下していくことと関連付くと考える。このことから添加するIn量の増加に伴い変態挙動を示す温度は低温化すると考えられる。DSCのピークの立ち上がりが150℃（423K）以下のSn-3.5Ag-0.5Bi-8Inを用いた基板ではヒートサイクル試験で大きく変形したのに対し、ピークの立ち上がりが150℃（423K)以上のSn-3.5Ag-0.5Bi-6In､Sn-3.5Ag-0.5Bi-4Inの場合は大きな変形が生じなかった。これはSn-3.5Ag-0.5Bi-8Inを用いた基板ではSn-3.5Ag-0.5Bi-6In、Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In基板と比較してγ($InSn_4$)とSn＋γの相変態量が多いことを示すと考えられる。

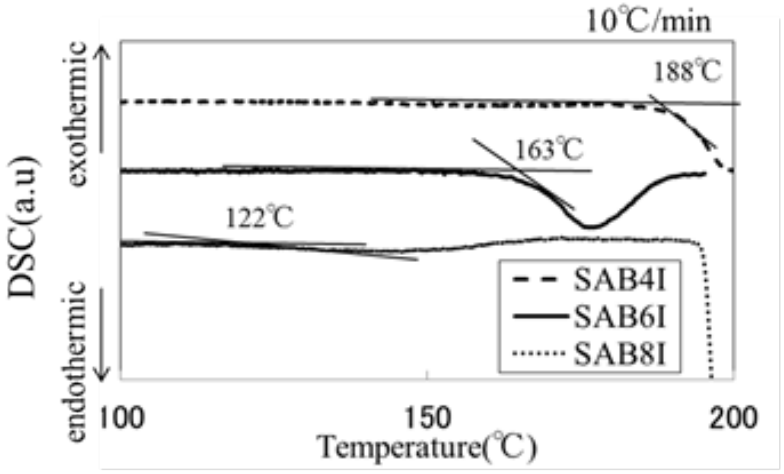


Fig. 4.26 The comparison of the phase transformation temperature of solder joints using Sn-Ag-Bi-4In, Sn-Ag-Bi-6In and Sn-Ag-Bi-8In by DSC measurement.

４．３．５　EPMA による相変態挙動の可視化

これまでに Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の優れた熱疲労特性と相変態との関係性を明らかにするために SEM によるはんだ組織観察を試みてきたが、組織変化を捉えることはできなかった。今回 EPMA を用いて急冷合金の組織観察を行うことでその変化を捉えた。

断面研磨した試料を 150℃から空冷による徐冷ならびに液体窒素への浸漬による急冷で冷却し、その組織観察を行った。　なおこの時の 150℃から 50℃までの間の冷却速度は徐冷の場合で 0.3℃/s、急冷の場合は 160℃/s であった。

各断面について EPMA を用いて元素マッピングを行った結果を Fig. 4.26 に示す。空冷の場合は再結晶温度にあたる室温 23℃で保持したのに対し、急冷の場合は観察直前まで液体窒素中 -190℃で保持した。

一方 Fig. 5(b)に示した液体窒素を用いた急冷試料の元素マッピングからは、Fig. 5(a)と比較して点在する Ag-In-Sn 化合物相に加えて化合物相周辺に Ag、In、Sn の元素マッピングから Ag-In-Sn 化合物の場所と合致しない In が濃化した分布が存在すると判断した。これを γ(InSn4)相の析出と考えられる。この分布については Sn マトリックスが γ(InSn4)を取り囲む形で存

Fig. 4.26(a)に示した徐冷試料の元素マッピングに関しては、Sn 相をマトリックスに Ag-In-Sn が濃化した化合物相として点在分布していることはわかるが、In の濃化した相を明確に確認することができない。また Bi は 0.5mass%と添加量が少ないため、Sn 相あるいは合金相

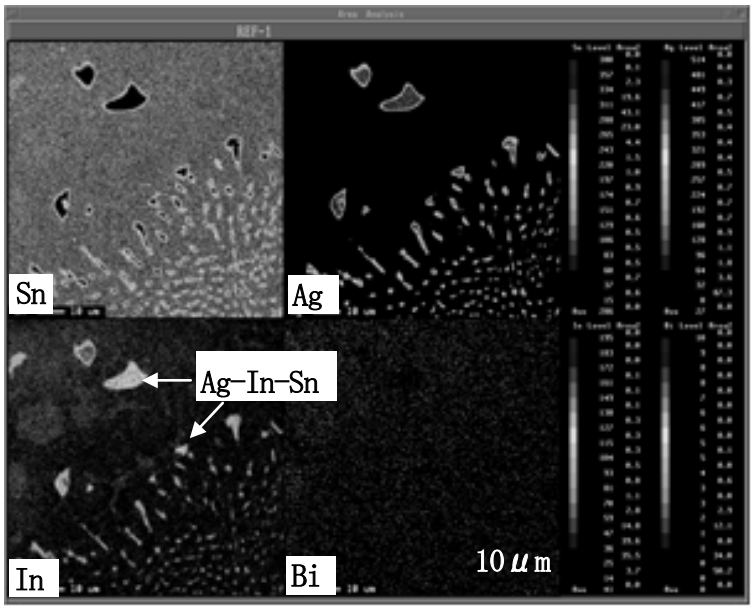
に固溶してしまっているものと考えられる。

一方 Fig. 4.26(c)に示した液体窒素を用いた急冷試料の元素マッピングからは、Fig. 4.26(a)と比較して点在するAg-In - Sn化合物相に加えて化合物相周辺にAg、In、Snの元素マッピングからAg-In-Sn化合物の場所と合致しないInが濃化した分布が存在すると判断した。これを γ($InSn_4$)相の析出と考えられる。この分布についてはSnマトリックスが γ($InSn_4$)を取り囲む形で存在しており、Inの供給源としてはAg-In-Sn化合物とSn相のいずれかの可能性を考えている。

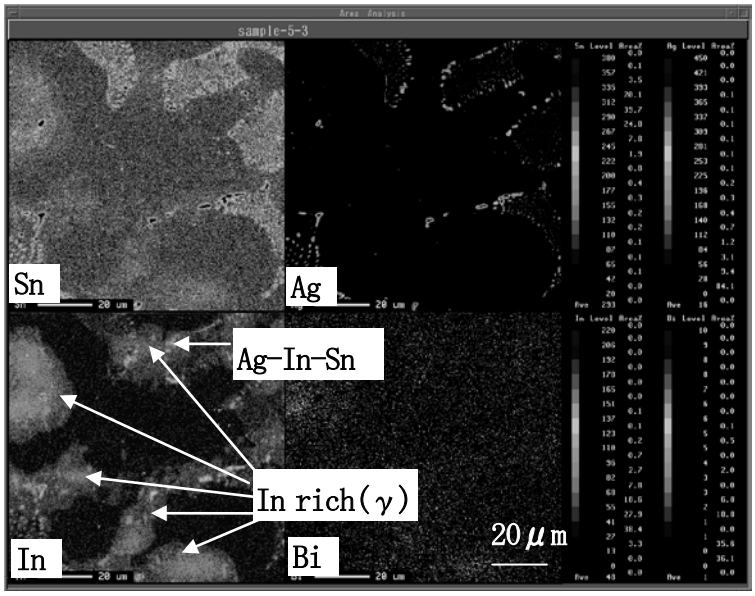
我々はこれまでに高温X線回折分析の結果を用いて150℃付近で γ($InSn_4$)相が増加する可能性について言及した。今回常温付近にて断面観察を行う場合においては確認が困難なγ($InSn_4$)相と思われる相が150℃付近では多く存在しているということを可視化することができた。

このγ($InSn_4$)相の存在はSn-Inの2元系状態図においても確認されるものであり、他の金属間化合物同様に硬い性質を持っているものと考える。はんだ合金の場合、一般的な構造部材に用いる金属に比べて融点が低く、室温付近は再結晶温度であり金属にとっては非常に元素が動きやすい状態にある。特に150℃という高温は絶対温度（K）での融点比で0.85を越える温度であり、この γ($InSn_4$)相の析出と溶解は非常に早い速度で可逆的に起こっていると推測される。

次にSn-3.5Ag-0.5Bi-6Inを用いた基板が優れた耐熱疲労特性を有する要因を調査するため、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In とSn-3Ag-0.5Cuはんだ合金について引張強度と破断伸びを調べることとした。



(a) Air cooling



(b) rapid cooling

Fig. 4.26 EPMA mapping images of Sn-Ag-Bi-6In solders after (a) slow cooling, (b) rapid cooling by liquid nitrogen from the holding temperature 150℃(423K).

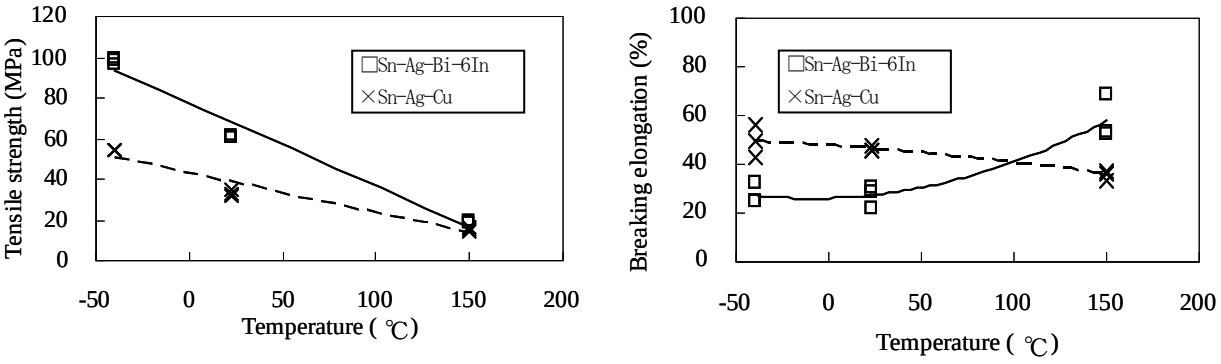
４．３．６　合金の機械特性把握と引張による微細組織変化観察

Fig. 4.27(a)にSn-3.5Ag-0.5Bi-6In, Sn-3Ag-0.5Cuを-40℃ (233K)、室温、150℃(423K)の3 条件で計測した丸棒引張試験の引張強度試験結果を、Fig. 4.27(b)にそれぞれの破断伸びの結果を示す。この時のひずみ速度は2.0×10-4／s とした。

-40℃ (233K)、室温、150℃(423K)の各温度において、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6InはSn-3Ag-0.5Cuと比較して破断伸びが小さくなっていた。これはSn-3.5Ag-0.5Bi-6InがInを含有する分、はんだの引張強度が増加しつつ延性が低下したことを意味する。はんだは部品と基板の線膨張係数差によって生じる熱応力を緩和するため、延性が優れる方が耐クラック性には有利と考えられる。この点ではSn-3.5Ag-0.5Bi-6InがSn-3Ag-0.5Cuに比べて優れていることに説明はつかない。

一方150℃(423K)の高温条件では、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inは引張強度がSn-3Ag-0.5Cuよりも高いにもかかわらず破断伸びも優れていた。高温環境下において、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In のSn-3Ag-0.5Cu を上回る伸び特性が優れた耐熱疲労性を引き出す要因になっているものと推察する。

またこの挙動は150℃(423K)付近での γ(InSn$_4$)相の増大と密接に関係するものと考える。高尾らはSn-Bi-Cu系はんだ合金に関して超塑性現象を報告している[85]。β-Sn相はBiが固溶することによって延性が低下する一方、β-Sn相周囲のSn-Bi 共晶組織は高延性を有するため、この延性の差が超塑性現象をもたらすとしている。Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In においても γ(InSn$_4$)相と β-Sn相の間の延性差が粒界すべり変形を促し、優れた伸び高温挙動を示すものと考える。



(a) Tensile strength　　(b) breaking elongation

Fig. 4.27　Mechanical characteristics of Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In and Sn-3Ag-0.5Cu at each test temperature.　(a) tensile strength, (b) breaking elongation.

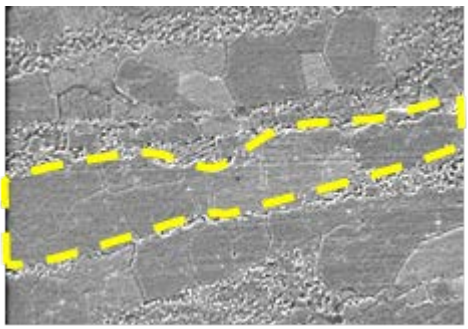
Fig. 4.28 に室温及び 150℃(423K)の温度条件における、破断部近傍の断面 SEM 写真を示す。なお、試験の際の引張荷重方向は、Fig. 4.28 に示した写真の左右方向である。Fig. 4.28(a)が Sn-3Ag-0.5Cu のもの、Fig. 4.28(b)が Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In のものである。

Sn-3Ag-0.5Cu の場合は、室温、150℃(423K)の高温ともに、引張方向への結晶粒の伸びが顕著に見られた。

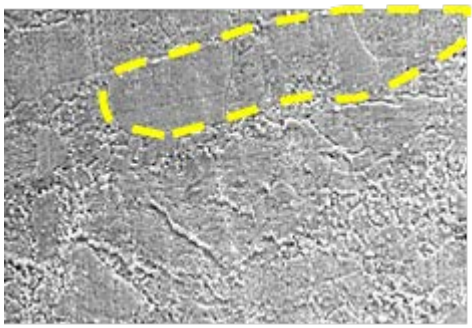
Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の結晶組織は、室温条件の場合、Fig. 4.28(b-1)に示すように若干引張方向に伸びており、引張荷重による結晶粒の変形が発生していた。

一方、150℃(423K)の高温条件では、Fig. 4.28(b-2)に示したように、室温条件と比較して破断伸びが約 2 倍に大きくなっているにもかかわらず Fig. 4.28(b-3)と同様の結果であり、結晶粒の引張方向への明確な変形は確認できなかった。

また、引張試験後のサンプルの断面観察結果から、凝固組織であるデンドライト組織中に、初期にはなかった粒界あるいは亜粒界と考えられるラインがランダムに入っていることを確認することができた。これは Fig. 4.28(a-1)および(b-1)の常温の引張り試験片でも確認できることから、はんだ合金の場合は、熱に関係なく応力のみであっても常温で再結晶を引き起こすということが示唆される結果となった。

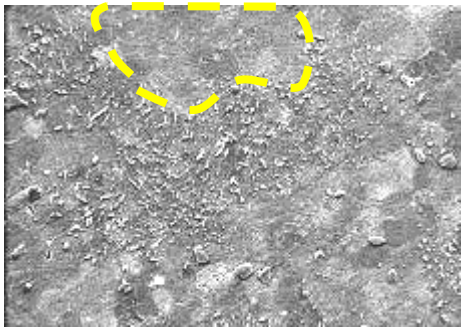


(a-1) Room temperature

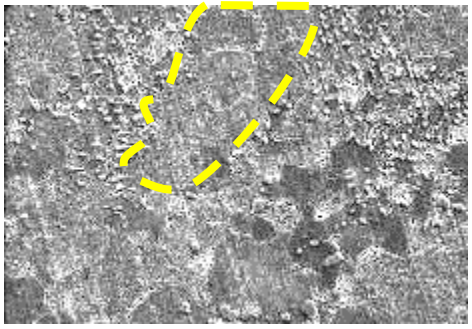


(a-2) 150℃

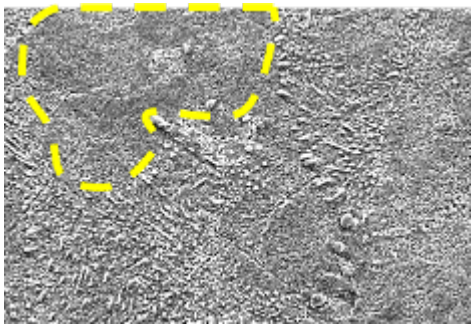
(a)Sn-3Ag-0.5Cu



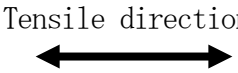
(b-1) Room temperature



(b-2) 150℃



(b-3) As fabricated



(b)Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In

Fig. 4.28 Cross-sectional SEM images near fracture point by the tensile test. ((a)Sn-3Ag-0.5Cu or (b)Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In alloy)

４．３．７　金属間化合物成長とヒートサイクル信頼性の関係

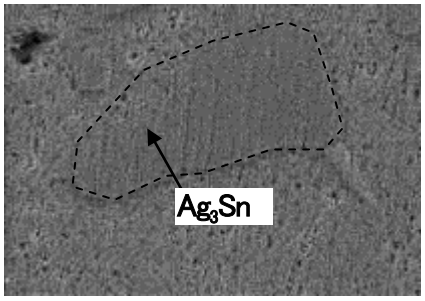
Fig. 4.29 に Sn-3Ag-0.5Cu、Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In および Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の 1000 サイクル後のはんだ組織内の Ag-Sn 系合金相の SEM 観察写真を示す。Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In および Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In では Ag-Sn に In が固溶した合金相で存在していた。

Ag-Sn 系合金相の粒径について、Ag-Sn 系金属間化合物の代表寸法で比較した場合、Sn-3Ag-0.5Cu のもので 9μm 程度、Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In で 5μm 程度、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In で 0.5μm 程度となり、Sn-3Ag-0.5Cu、Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In と比較して Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In が最も組織劣化が抑えられている結果となっていた。

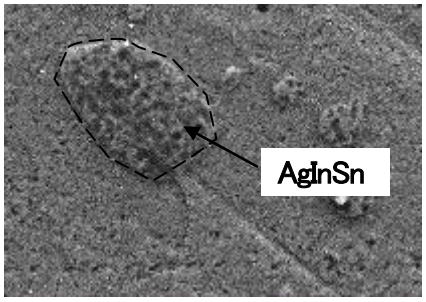
はんだの劣化は熱応力によって金属元素の拡散移動が加速され、はんだ相中合金相の成長が起こり、Sn の結晶粒界に沿ってクラックが発生・進展すると考えられる[86),87)]。

In の添加は，固溶強化および γ($InSn_4$)相の晶出によってはんだを硬くすることで、Sn の結晶粒自体にかかる変位を小さくし、この元素の拡散移動を抑制する効果を発現させ、合金相の成長を遅らせる効果があり、その効果は Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In に比べ Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の方が大きかったと考えられる。その結果 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In が最もクラックの発生を遅らせることができたと考えられる。

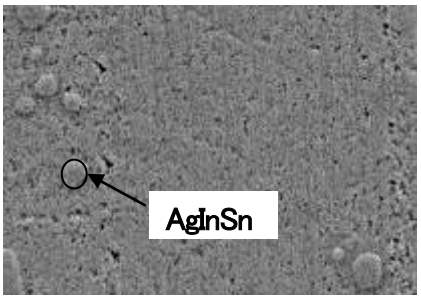
以上の考察が本章の研究で得られた結論であり、耐熱性が従来より優れた車載対応の合金組成としては、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In が好ましいということがわかった。



(a) Sn-3Ag-0.5Cu



(b) Sn-3.5Ag-0.5Bi-4In



(b) Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In

Fig. 4.29 The comparison of the microstructure of solder joint among Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Bi-4In and Sn-Ag-Bi-6In after heat-cycle test (-40℃/150℃ to 1000cycle).

４．４　本章のまとめ

鉛フリーはんだ合金の開発は1990年代から2000年代初頭にかけて盛んに行われた。これまでの寿命評価の中で、Sn-Ag 系はんだに関しては、ヤング率、引張強度は、これまで用いられてきたSn-37Pb 共晶はんだと同レベルであり、繰り返し疲労寿命に関してはSn-37Pb 共晶はんだより長い寿命を有することが明らかとなってきている。しかしながら従来を大きく上回るような性能をもった合金が見つかっていない。

本章ではまずSn 系はんだの劣化を結晶方位解析によって可視化し、その劣化挙動を金属組織学的な観点から捉え、より耐久性の高い合金の探索の指針を得ることを試みた。

その結果、き裂が伝播している周辺組織は、凝固組織のデンドライト組織から変化し、結晶方位が乱れていることが傾向として読み取れた。これははんだフィレット部の凝固組織から再結晶を起こし新たな結晶サイズに砕けたことを示唆する。

一方Sn 系はんだの接合信頼性を高めるためには、この再結晶化を遅らせる必要がある。しかしながら、この再結晶化は融点から考えると常温付近でも十分起こってしまう領域のため、合金の強化には、粒界にくいを打つ析出強化やマトリックスを強くする固溶強化などを駆使しなければ実現は困難であると考えた。

著者はこれまでのAg-Sn 析出強化ならびにBi の固溶強化メカニズムに加えてIn 含有Sn 系はんだ特有のγ/β相変態機構を強化に応用することを検討し、実証ベースで確認した高耐久化のメカニズムについて研究を行った。これが本論文の核となる要素である。

Sn-3Ag-0.5Cu に比べ低融点であるSn-Ag-Bi-In 系合金について、-40℃／150℃(233K/423K)のヒートサイクル試験によって評価した。また、150℃(423K)近辺での相変態挙動、高温域での合金組織及び機械的特性の変化を調査することにより、耐熱疲労特性向上のメカニズムおよび特性に及ぼすIn の添加量の影響について考察した。

40℃／150℃(233K/423K)のヒートサイクル試験3000サイクル後においてSn-3.5Ag-0.5Cu を用いた実装部では導通不良が発生したのに対し、Sn-Ag-Bi-In 系合金を用いた基板では導通不良の発生はなかったすべてのはんだ接合部においてせん断強度の低下が確認されたが、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In が最も強度低下が小さく、Sn-3.5Ag-0.5Cu と比較して約3倍の強度を示した。

Sn-Ag-Bi-In 系はんだを用いた実装部のフィレット部の熱分析により、すべての組成において、γ($InSn_4$) ／ Sn＋γ 間の相変態によると考えられる吸熱反応ピークが検出された。また150℃(423K)から急冷した試料の組織観察により、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In はんだにおいても，γ相が多く存在することが示唆された。

一方γ相単体となるSn-16.75In 合金は優れた耐熱疲労特性を示さないことが確認されたこ

とから、γ 相のみではなく、γ($InSn_4$)と βSn 相という硬さの異なる相が共存すること、あるいは熱サイクルにともなう可逆的な相変態により組織が微細化することが、高温域でのはんだの延性を向上させることが示唆された。

以上の結果により、熱疲労特性は熱サイクルにおけるはんだの変態量と関係があることが確認された。従って、適用する使用環境および自己発熱の高い部品の実装部で、より高温までの耐熱疲労特性を必要とする場合は，はんだ合金組成を見直し、In 添加量を適正化させることが有効であることがわかり、今回検討組成の中で最も信頼性が高い組成が Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In であることを裏付ける研究成果を得ることができた。

４．２．２でコフィンマンソン則に従うとすると、ひずみ振幅を小さくすることが有効であり、そのため方策として、はんだの引張強度を上げるべきであると考えたが、その設計コンセプトは正しかったものと考える。そのコンセプトに加えて Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In が保有する優れた高温伸び挙動は、き劣の発生および進展を抑制する効果を発現できたものと推測する。

第５章　Sn-Ag-Bi-6In 系はんだの実装性評価と信頼性

５．１　はじめに

これまで第３章にて、接合信頼性に影響を及ぼす因子として接合材の電極材質仕様に関して言及してきた。また第４章にて、鉛フリーはんだ合金として優れた耐熱疲労性を持つ組成はどういったものであるかを中心に議論してきた。

さらに今後は車載分野であってもBGAパッケージ、CSP（Chip size package）の搭載は増加すると予想されることから、これらパッケージの信頼性向上施策を検討しておくことは極めて重要である。BGA パッケージの信頼性に関しても過去から熱疲労評価や数値解析などが取り組まれている[88-97]。寿命推定に関してはき裂進展による信頼性評価手法も検討されている。

特に BGA パッケージははんだボールがはんだ量の大半を占める。クリームはんだでSn-3.5Ag-0.5Bi-6In を印刷し、通常の Sn-3Ag-0.5Cu 合金ボールのついた BGA とを接合した場合、はんだ組成は大幅に Sn-Ａｇ-Cu 組成に寄るため、In 添加による狙った通りの耐熱疲労特性が得られないことが想定される[98]。そこで、Sn-Ag-Bi-6In を BGA 接合部に用いた場合の信頼性評価について検討する。

また４章ではCu 電極に対して最も接合信頼性が優れていた Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In に関して実装性の検討を行ったが、汎用性を追及すると Cu 電極だけでなく、Ni/Au めっきが施された電極との組み合わせも見極めが必要である。

Sn-Ag-Bi-In 系は元来の合金設計思想が低温での実装性に着眼したものであり、150℃(423K)といった高温での界面反応に関しては報告された事例がほとんどない。そもそも代表組成であった Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In は、100℃(373K)を超えた温度で変態による変形を起こしてしまうゆえ実用性を満たさなかったためである 。

本章ではSn-Ag-Bi-In 系はんだの将来展開性を見据えて適用検証した内容をまとめる。

５．２　Sn-Ag-Bi-6In の BGA 接合信頼性評価

５．２．１　評価条件について

本研究では、今後の車載機器分野でのさらなる高集積化を想定し、BGA パッケージに Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In を適用し、信頼性向上の効果を検証した。

BGA パッケージの場合、信頼性という観点では一般的に熱疲労劣化及び衝撃によるはんだクラックによる断線不良が懸念される。

また民生分野においてBGAパッケージの接合部の長寿命化のために用いられるアンダーフィルは、ガラス転移点や線膨張係数の影響があるため 150℃のような高温化においては、適切な

材料選定が非常に困難となる。よって、本研究ではんだ合金そのものの特性を明らかにし、今後の車載基板の高耐熱化を支えるパッケージ実装技術の見極めを行った。

本研究で用いたDaisyチェーンタイプのBGAパッケージの模式図をFig. 5.1に示す。TEGパッケージのため、BGAパッケージ内にはICチップが封入されていないものを用いた。

評価基板には厚み1.6mm両面基板の汎用FR-4基板を用いた。Cu箔の厚みは32μmのものを用いた。実装基板構成についてはFig. 5.2に詳細を記した。基板の電極処理はCuプリフラックス処理である。

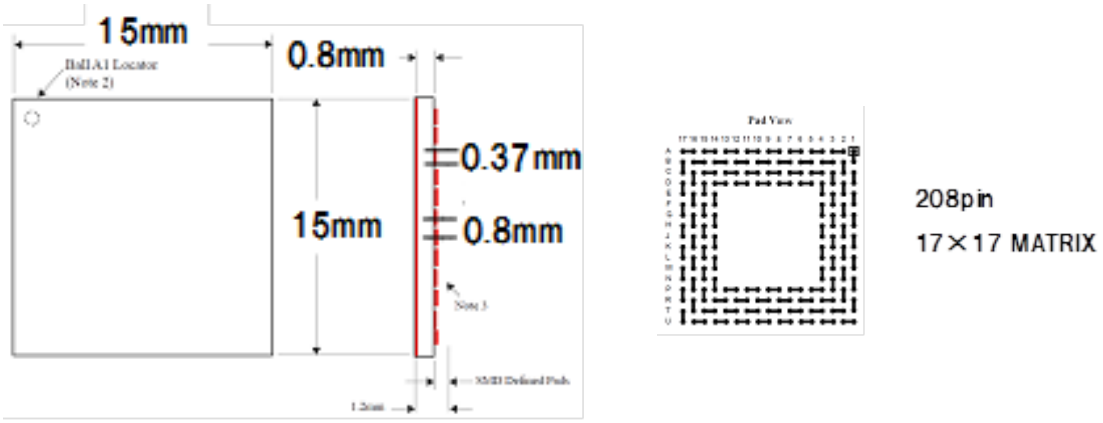


Fig. 5.1 Schematic illustration of the BGA package.

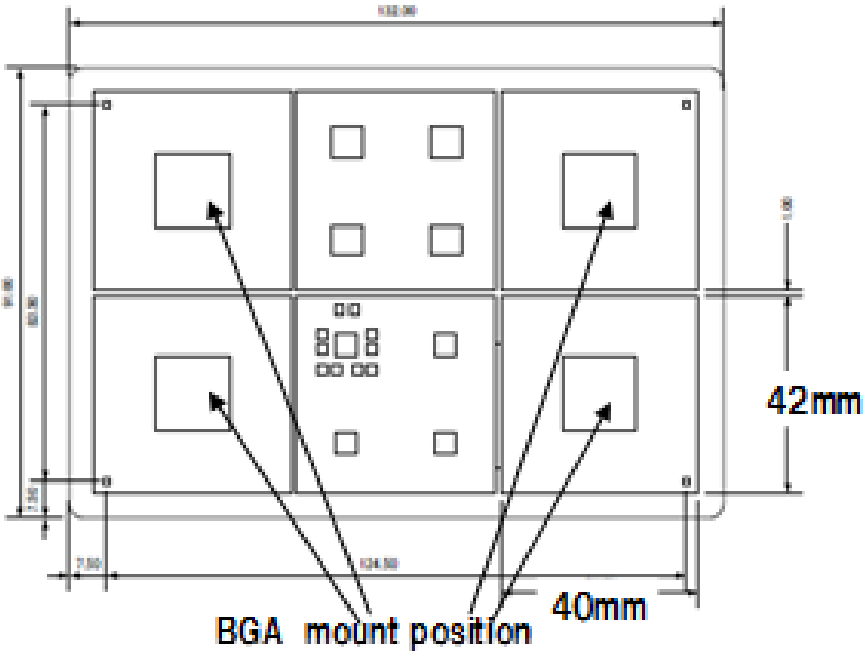


Fig. 5.2 Schematic illustration of the Daisy chain TEG board for BGA joint test.

Table 5.1 Experimental conditions of BGA joint test.

Solder ball composition	Sn-3.0wt%Ag-0.5wt%Cu Sn-3.5wt%Ag-0.5wt%Bi-6.0wt%In
Solder ball size	ϕ0.45mm
Solder paste composition	Sn-3.0wt%Ag-0.5wt%Cu Sn-3.5wt%Ag-0.5wt%Bi-6.0wt%In
Composition of BGA solder joint	Solder Ball × Solder paste (a) Sn-Ag-Bi-6In × Sn-Ag-Bi-6.0In (b) Sn-Ag-Cu × Sn-Ag-Bi-6.0In (c) Sn-Ag-Cu × Sn-Ag-Cu
Reflow condition	peak temperature : 240℃

次にBGAボールのはんだ組成及びボール径、ボール付け条件をTable 5.1に示す。また基板に実装する際に用いるはんだペーストについてもTable 5.1に併せて記載した。

メタルマスクには0.12mm厚のマスクを用い、基板電極上にクリームはんだを印刷し，７ゾーンの大気リフロー装置にてTable 5.1に示すピーク温度条件を用いて実装した。

はんだ接合部の接合信頼性を評価するため、ヒートサイクル条件-40℃／150℃(233K/423K)（各30 min）でN=10を試験槽に投入した。その後500サイクルごとに槽から取り出し、抵抗測定による導通検査と外観観察を1500サイクルまで繰り返し行った。

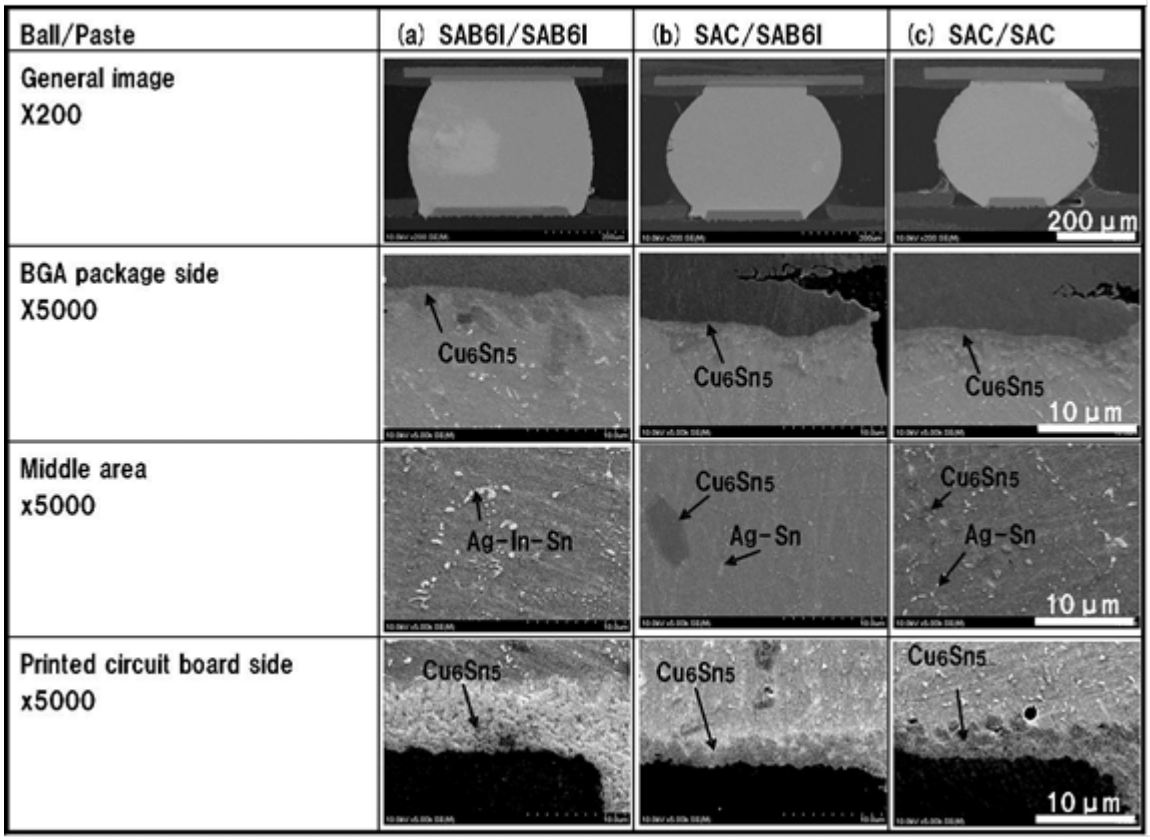
５．２．２　実装後サンプルの断面観察結果

Fig. 5.3にTable 5.1に示した条件ごとの実装直後の断面観察写真を示す。
Fig. 5.3の断面観察結果から、いずれの組み合わせもボール／ペースト間のはんだの融合は問題ないことがわかり、初期のはんだ接合としては問題ないレベルのものが得られたと判断した。

はんだの組織に関しては、Fig. 5.3のSEM観察結果から一般的なSn-Ag-Cu系あるいはSn-Ag-Bi-In系のはんだ組織を呈していた。

パッケージ側、基板側とも、界面反応層としてはCu_6Sn_5からなる層が形成していた。パッケージ側の厚みは各水準とも1.5μm程度であったが、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inボール／Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inペーストの組み合わせでは、他の組み合わせに比べて厚く形成していた。これは、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inの溶融温度が低いためにリフロー中でのはんだ溶融時間が増え、その結果、はんだ中へ溶解するCuの量が増えたためと考えられる。

一方はんだ内部に関してはSn-3Ag-0.5Cuボールを用いた2水準に関してはSn相中に微細なAg_3SnおよびCu_6Sn_5相の形成が確認され、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inボールを用いた水準ではAg-Sn-InとCu_6Sn_5の形成が確認された。



※SAB6I means Sn-Ag-Bi-6In 、SAC means Sn-Ag-Cu

Fig. 5.3 Cross-sectional SEM images of BGA solder joints as reflowed. ((a) Sn-Ag-Bi-6In/ Sn-Ag-Bi-6In, (b)Sn-Ag-Cu/ Sn-Ag-Bi-6In, and (c) Sn-Ag-Cu/ Sn-Ag-Cu)

５．２．３　-40℃／150℃(233K/423K)ヒートサイクル試験結果

Fig. 5.4 に-40℃／150℃(233K/423K)のヒートサイクル試験 1500 サイクルまでの導通検査による累積損傷率を示す。

Sn-Ag-Cu ボール／Sn-Ag-Cu ペースト、Sn-Ag-Cu ボール／Sn-Ag-Bi-6In ペーストの組み合わせでは 1000 サイクルで断線するものが発生した。Sn-Ag-Bi-6In ボール／Sn-Ag-Bi-6In ペーストの組み合わせでは断線の発生はみられなかった。

1500 サイクル後では、いずれの条件でも断線が発生したが、Sn-Ag-Bi-6In ボール／Sn-Ag-Bi-6In ペーストの組み合わせのサンプルに優位性が見られた。

しかしながら本結果から、-40℃／150℃(233K/423K)の 3000 サイクルといった仕様を満足する接合の組み合わせは今回の実験の中には存在せず、今後の課題を残す結果となった。

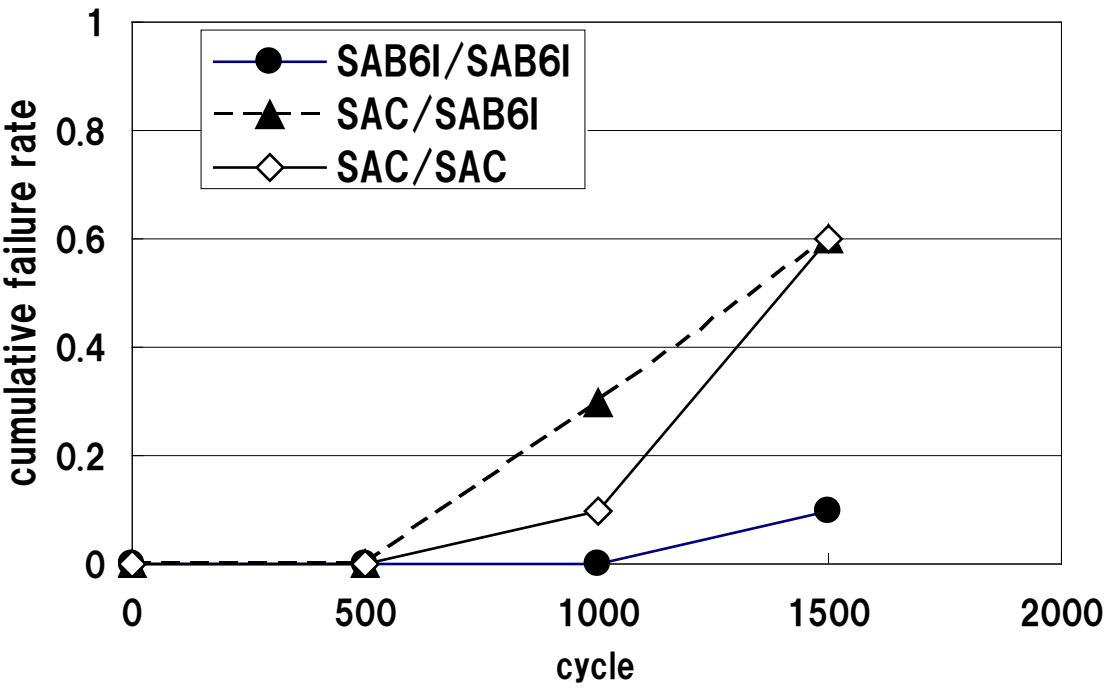
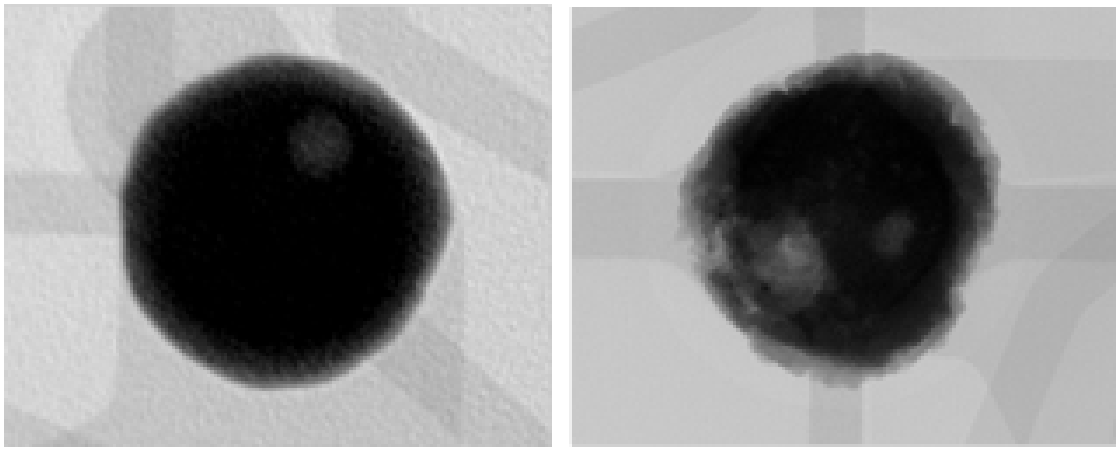


Fig. 5.4 Cumulative failure rate of continuity check after heat-cycle test from 0 to 1500cycle (-40℃/150℃).

Fig. 5.5(a)にリフロー直後、Fig. 5.5(b)に 1500 サイクル後の Sn-Ag-Bi-6In ボール／Sn-Ag-Bi-6In ペーストの組み合わせのBGA接合部のX線観察結果、Fig. 5.6にSn-Ag-Bi-6In ボール／Sn-Ag-Bi-6In ペーストの組み合わせの 1500 サイクル導通品の SEM 観察結果を示す。Sn-Ag-Bi-6In 同士の組み合わせでは、Sn-Ag-Cu ボール／Sn-Ag-Bi-6In ペースト、Sn-Ag-Cu ボール／Sn-Ag-Cu ペーストの組み合わせと比べて、はんだ表面に独特の凹凸が確認された。



(a)As reflowed　　(b)After 1500cycle

Fig. 5.5 The results of X-ray analyses of BGA joints using Sn-Ag-Bi-6In ball/Sn-Ag-Bi-6In paste.

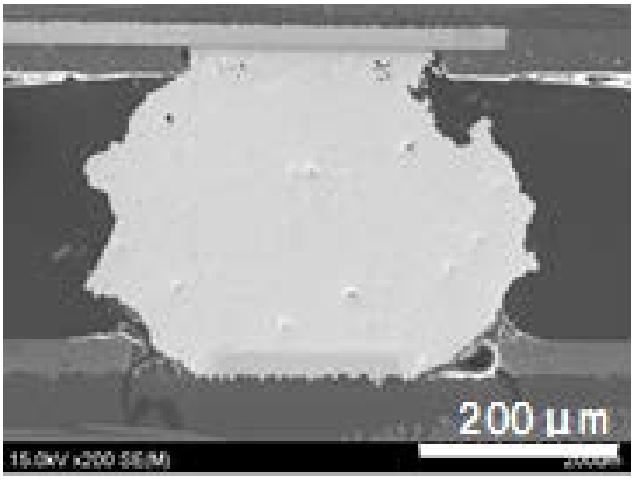
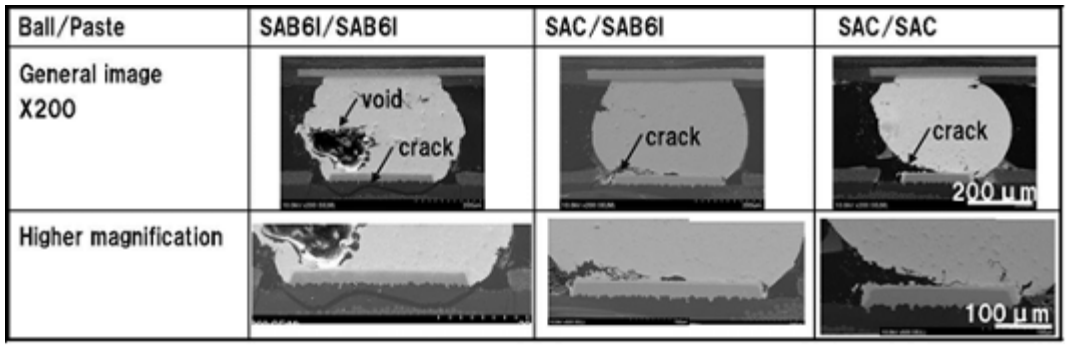


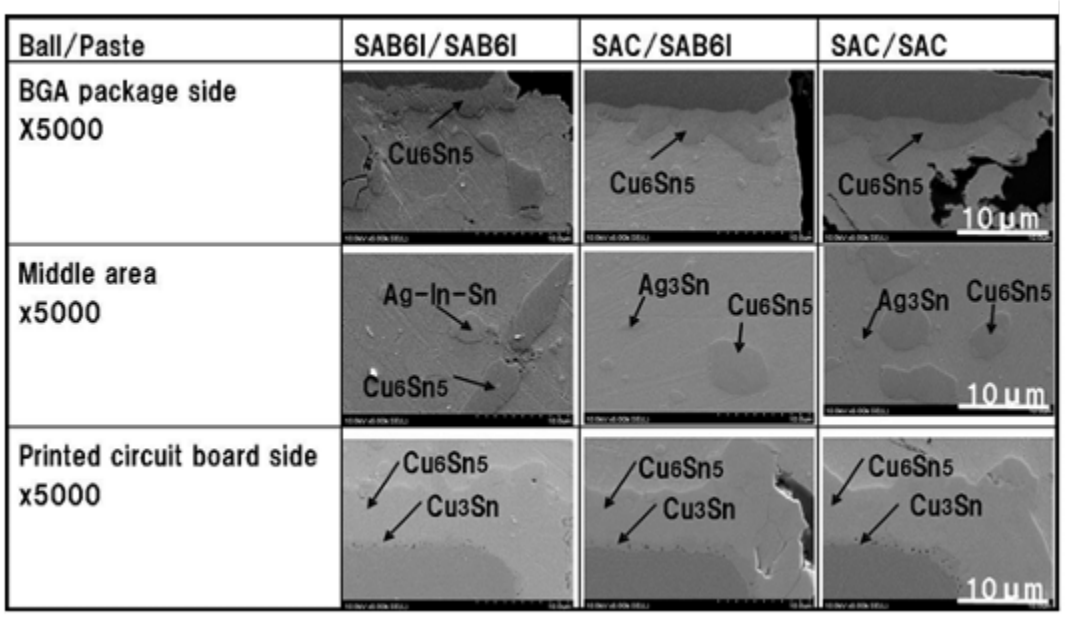
Fig. 5.6 Cross-sectional SEM image of BGA joint after heat cycle test to 1500cycle using Sn-Ag-Bi-6In ball/Sn-Ag-Bi-6In paste.

続いてFig. 5.7(a)に1500サイクルNG品の断面観察結果、Fig. 5.7(b)にはんだ中組織の観察結果を示す。Fig. 5.7(a)から、Sn-Ag-Cuボールを用いた2水準では、断線ははんだと基板界面に形成された合金層の直上にて伝播していることが確認された。一方、Sn-Ag-Bi-6Inボールを用いた基板は基板クラックによって銅電極パッドから割れる形で破断していた。

Sn-Ag-Bi-6Inボールは基板クラックによる破断ゆえ、より耐熱性が高く、割れにくい基板を選べば接合寿命は延びる可能性があると思われる。なお、基板クラックはすべての組み合わせにおいて1000サイクルから発生が確認された。



(a) Crack paths of NG bumps of the BGA joints



(b) Analyses of the microstructures of the solder joints

Fig. 5.7 Cross-sectional SEM images of NG bump of the BGA solder joints after heat cycle test to 1500cyle.

Fig. 5.7(b)の観察結果から、BGAパッケージ側の界面反応層の成長に水準ごとの違いは見られず、初期1.5μm程度であったものが4μm程度まで成長した。

またはんだ中には、SACボールを用いた2水準ではSn相をマトリックスとして、Cu_6Sn_5相とAg_3Sn相が初期より成長する形で確認された。Sn-Ag-Cuボール／Sn-Ag-Bi-6Inペーストの組み合わせで含有されるInは計算値で0.6wt%程度でありAg_3Snの中に固溶したものと思われ、明確な合金相の形成は見られなかった。

さらに基板側の界面反応層はCu_6Sn_5とCu_3Snが確認され、いずれの条件でも併せて6μm程度であった。Sn-Ag-Bi-6Inボールでは、リフロー直後スポンジ状に見えたものが層状へと変化し、厚みに大きな変化はなかった。

５．２．４　落下試験結果

Fig. 5.8に各組み合わせの落下試験結果を示す。棒グラフは平均値である。平均値で比較した場合、40～50回程度とほぼ同じ試験回数で断線に至る結果となった。

また本実験において、断線箇所はすべてにおいて基板クラックであったことから、はんだ接合界面の強度はそれ以上の強度を保有するものと言え、すべての組み合わせにおいて脆弱な層の形成は見られなかった。

車載を考えた場合においては、いずれの組み合わせもはんだ部で衝撃を吸収する力に優劣がつけられないこととなるため、耐衝撃性に関しては今後検討の余地がある。

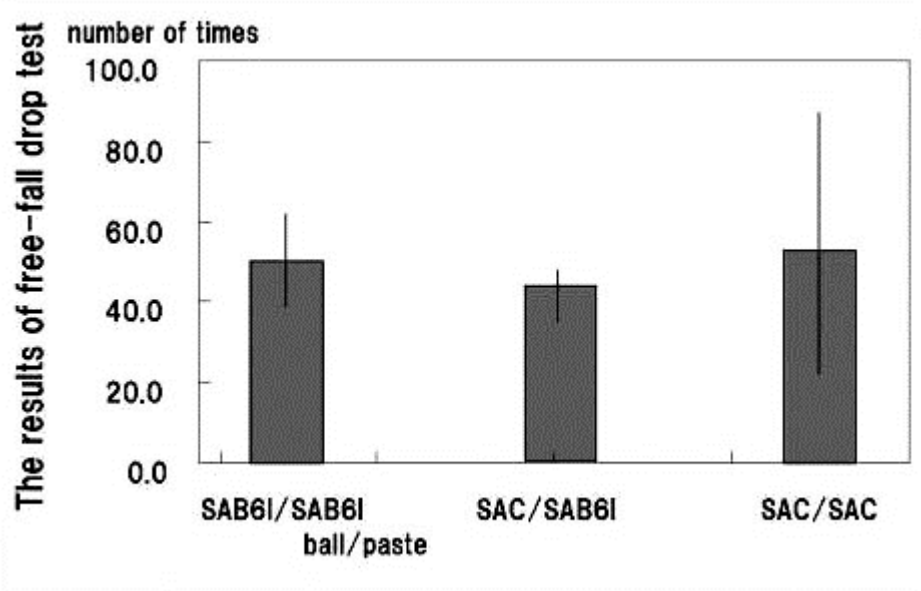


Fig. 5.8 The results of free-fall drop tests for BGA TEG boards.

５．２．５　ヒートサイクルにおける強化メカニズムの考察

Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In 合金の室温における引張強度、破断伸びの平均値は 60.7MPa、27.3%であるのに対し、Sn-3Ag-0.5Cu 合金では 33.1MPa、46.2%である。Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の引張強度が 2 倍近く高く、破断伸びは小さい性質を持つ。さらに 150℃(423K)の高温条件では Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の引張強度、破断伸びの平均値は 18.9MPa、58.0%に対し、Sn-Ag-Cu では 15.4MPa、35.8%となり、破断伸びについては Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In のほうが約 1.6 倍大きくなることを４章の Fig. 4.27 にグラフで示した。

すなわち、高温環境下では Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In は Sn-3Ag-0.5Cu に比べて硬くて伸びる金属物性を有することを指し示す。４章でも述べたように、150℃(423K)での引張試験では Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In はβSn 結晶の周りで粒界すべりが生じたため特異的な伸びを生じると考えている。

Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の場合、ヒートサイクルの高温側の 150℃(423K)付近では Sn に In が固溶したγ相の析出のため、部分的に高強度、低延性化する。このため、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In ではγ相とその周辺のβ-Sn／Ag-In-Sn／Cu_6Sn_5 共晶組織との間の延性の差が生じる。この差が粒界すべりの発生しやすくなる高温領域で影響し、粒界すべりが発生するものと考えられる。

今回の実験では、ヒートサイクル 1500 サイクル後、Sn-Ag-Cu ボールを用いた 2 水準では基板とはんだ界面でクラックが発生し、断線に至った。これははんだ自体が大きく変形しないために BGA パッケージと基板間の線膨張係数差に起因する熱応力によって BGA 接合部端部に生じた応力集中を緩和することができずにクラックが進展したものである。

Sn-Ag-Cu ボール／Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In ペーストは In の固溶効果が期待できるが、計算上 BGA 部はんだ内含まれる In 添加量 0.6wt%程度に留まるため、－40℃／150℃(233K/423K)のヒートサイクル条件下においては、接合寿命の向上に効果を発現しなかったものと思われる。

一方、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In ボール／Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In ペーストの組み合わせでは、はんだ表面の形状が大きく変形した。これは 150℃(423K)付近の高温域においてはんだ組織の一部がγ相に変態することによってはんだ内部に硬さ分布が生じ、先に述べた粒界すべりのメカニズムによって BGA 接合部に生じた熱応力をはんだ全体で変形し、緩和することによって、クラックの伝播を抑制することができたものと考える。

本実験では、汎用の FR-4 基板を用いたために基板自体が 150℃(423K)の温度に耐え切れず断線に至ってしまったが、適切な高耐熱基板を用いればさらなる長寿命化が期待できると考える。

５．３　無電解Ni-P/Auめっきとの信頼性検討

無電解Ni-P/Auフラッシュめっきと Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inはんだとの接合信頼性を評価するために、Fig. 5.9 に示す評価基板を作製した。基板サイズは 100mm×65mm、厚み 1.2mm であり、基板材質としては汎用 FR-4 よりも耐熱性を高めた FR-5 相当の R-1755D を使用した。比較として Cu プリフラックス処理した基板を用いた。めっき中の P 濃度は約 8%であった。

搭載した部品は Sn めっきを施した R3216 サイズのチップ部品であり、クリームはんだを用いてリフロー実装することにより信頼性評価サンプルを作製した。

ヒートサイクル試験の条件は第４章同様、-40℃/150℃(233K/423K)の各 30min とし、初期、1000 サイクル、2000 サイクル、3000 サイクル後の基板を評価した。

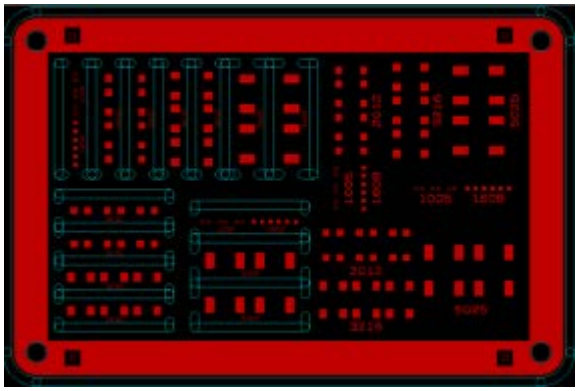
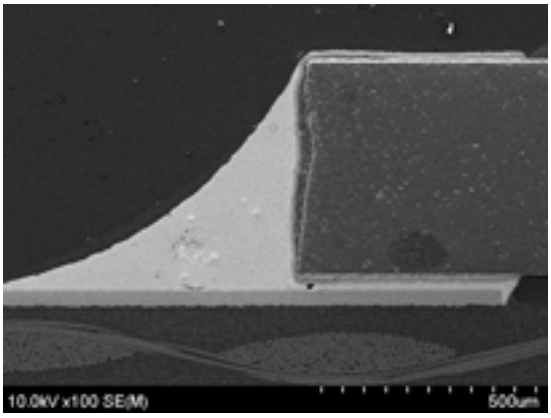
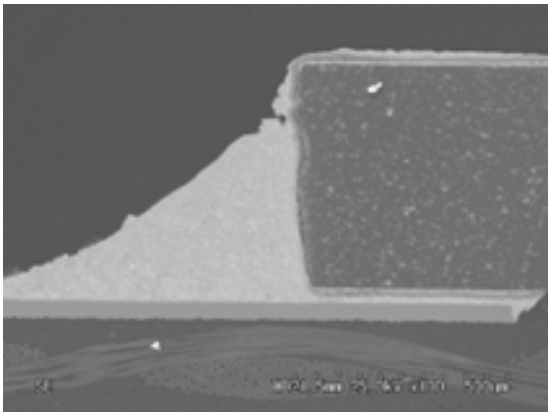


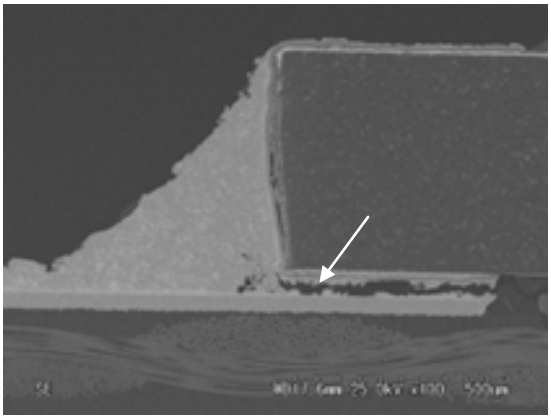
Fig. 5.9 The photograph of the TEG board.



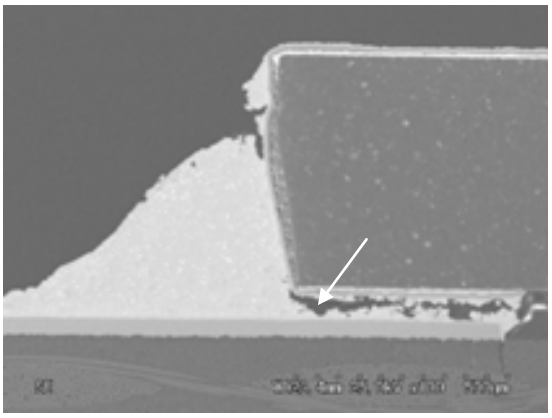
(a-1) As reflowed



(a-2) 1000 cycle later



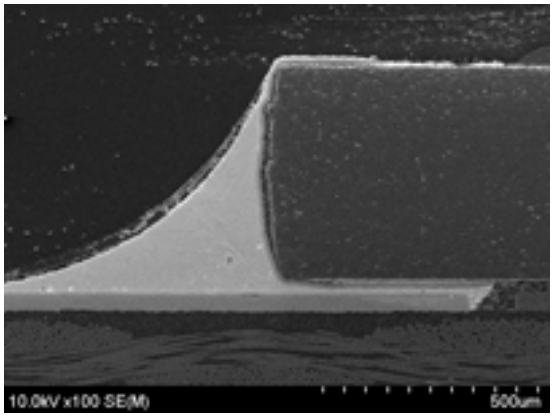
(a-3) 2000 cycle later



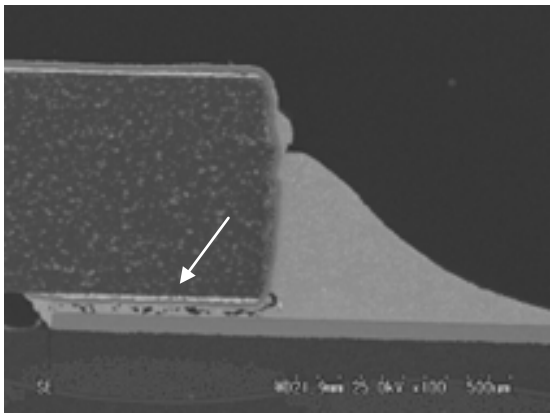
(a-4)3000 cycle later

(a) Cu pad

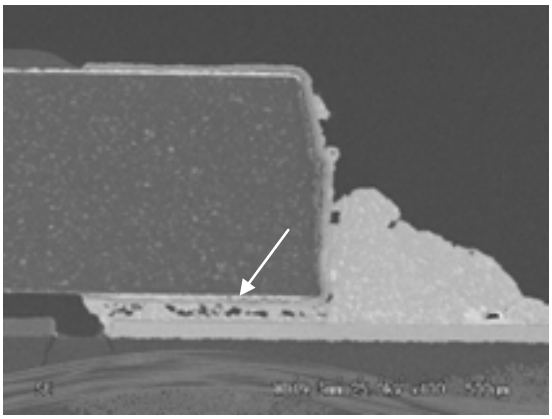
Fig. 5.10 Cross-sectional SEM images of the Sn-Ag-Bi-6In/(a)Cu pad or (b) Ni-P/Au plated pad joints after heat-cycle test (-40℃/150℃).



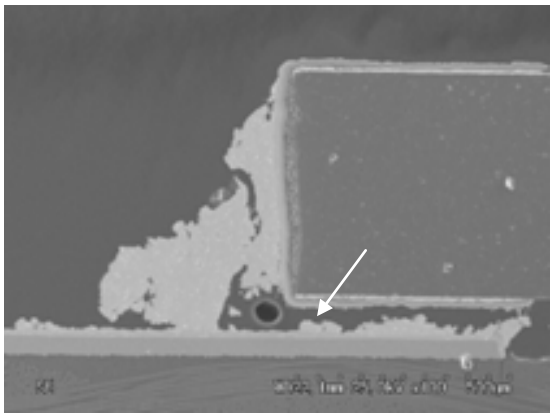
(b-1) As reflowed



(b-2) 1000 cycle later



(b-3) 2000 cycle later



(a-4)3000 cycle later

(b) Ni-P/Au plated pad

Fig. 5.10 Continued.

Fig. 5.10 に-40℃/150℃(233K/423K)、3000 サイクルまで回した試験片の断面観察結果を示す。(a)が Cu プリフラックス処理をしたリファレンス基板、(b)が無電解 Ni-P/フラッシュ Au めっきを施した基板である。

Fig. 5.10(a)の Cu プリフラックス基板では、1000 サイクルまではき裂の進展が見られず、2000 サイクル、3000 サイクルのもので部品下に顕著なクラックが確認された。

一方、Fig. 5.10(b)の無電解 Ni-P/フラッシュ Au めっきを施した基板については、1000 サイクルから部品下においてき裂が観察された。3000 サイクル後においては、ほぼ断線に至る程度までき裂の進展がみられた。すなわち、Cu プリフラックス基板に比べて、無電解 Ni-P/フラッ

シュ Au めっきを施した基板は信頼性が低下し、寿命が短くなったことがわかる。

この原因を調査するため、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In と無電解 Ni-P/フラッシュ Au の組み合わせ基板に対して 150℃(423K)で 500h の高温放置を行い、組織の成長を加速させることを試みた。Fig. 5.3 に SEM による接合界面の断面観察結果を示す。

Fig. 5.11 に示すように Ni めっき表層に Ni-Sn ベースの合金相が層状に形成しており、その中に点在する形で EDX 分析から In-P と考えられる相が形成していることが確認された。Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In は In がはんだ中に存在することでその特異な耐熱疲労特性を発現するものと考えている。この場合、界面に In 含有化合物が濃化するということは、はんだ中の In 濃度を低下させることにつながると考える。また、In－P という形で点在するだけではなく、Ni-Sn 系の界面反応層にも In が溶け込んでいるものと推測する。これが今回電極の表面処理により信頼性が変化した原因と考える。

そこで、より汎用性を高めるためには、この界面反応層の形成、成長を抑制することが最も重要であると考え、Sn-Ag-Bi-In への Cu 元素の添加を試みた。

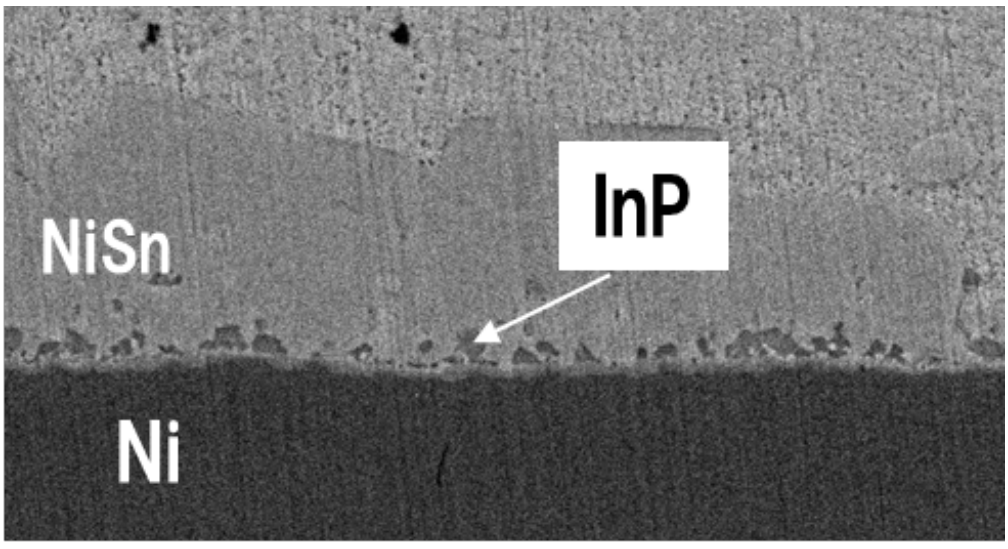
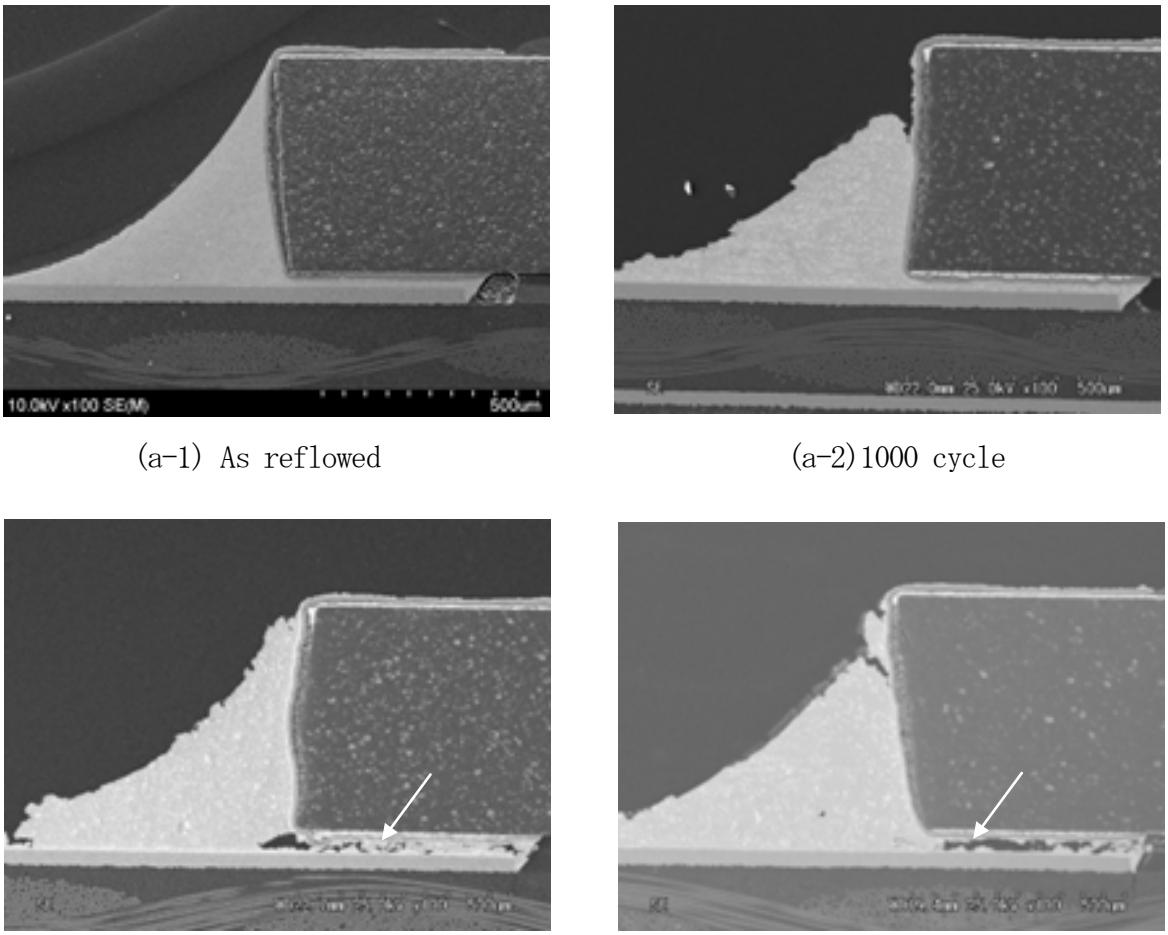


Fig. 5.11 SEM image of the Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In solder/Ni-P plated pad interface after 500 h heated at 423K (150℃).

５．４　Sn-Ag-Bi-6In へのCu 添加検討

Sn-Ag はんだにCu を添加することによって、界面反応層を制御することができる知見に基づき、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In に Cu を 0.8wt％添加した合金組成を作製し検討を行った。Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cu のCu プリフラックス処理電極との接合信頼性評価をFig. 5.12(a)に無電解Ni-P/Au フラッシュめっき電極との接合信頼性評価をFig. 5.12(b)に示す。

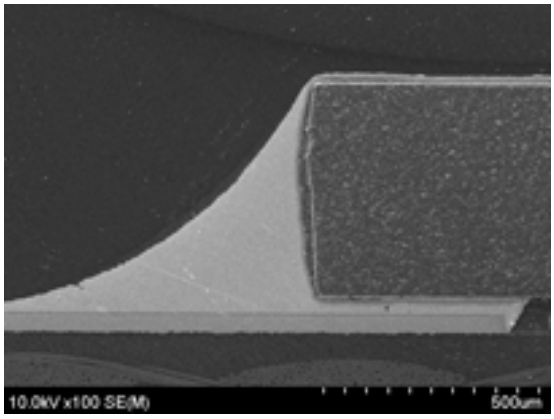


(a-1) As reflowed　　(a-2)1000 cycle

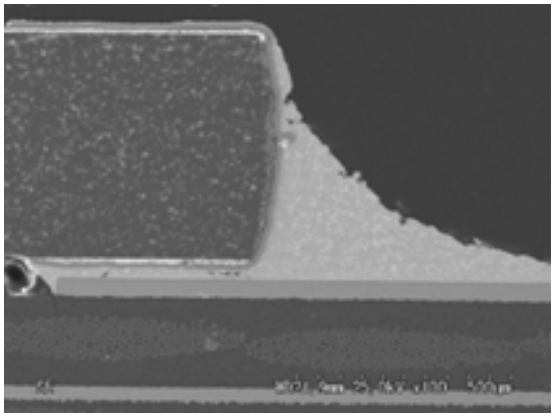
(a-3) 2000 cycle later　　(a-4)3000 cycle later

(a) Cu pad

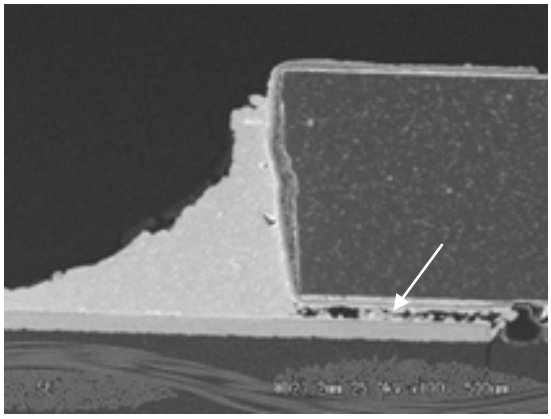
Fig. 5.12 Cross-sectional SEM images of the Sn-Ag-Bi-6In-0.8Cu/(a)Cu pad or (b) Ni-P/Au plated pad joints after heat-cycle test (-40℃/150℃).



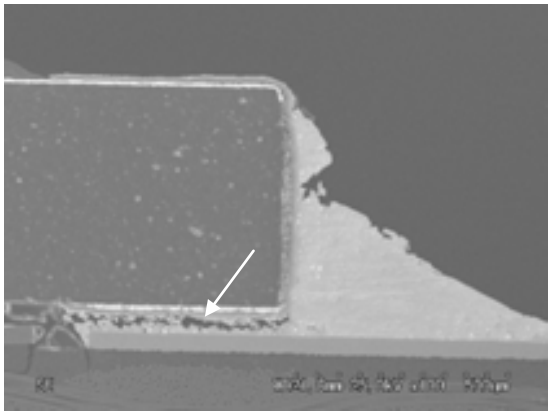
(b-1) As reflowed



(b-2) 1000 cycle



(b-3) 2000 cycle later



(b-4) 3000 cycle later

(b) Ni-P/Au plated pad

Fig. 5.12 Continued.

Fig.5.12(a)の結果から、Cuプリフラックス処理した基板については、1000サイクルまでは部品下のき裂の進展が見られなかった。フィレットの上部にき裂の起点が確認されたが、いったん問題ないレベルと判断した。また2000サイクル、3000サイクルのものでは部品下に顕著なクラックが確認された。これらの結果は、Fig.5.10(a)の結果とほぼ同様であったと言える。

一方、Fig. 5.12(b)の無電解Ni-P/フラッシュAuめっきを施した基板については、Fig. 5.10(b)で見られた1000サイクル後からのき裂は延命され、Cuプリフラックス処理した基板同様、2000サイクル、3000サイクルからき裂が進展する結果となった。

以上のことから、Sn-Agの場合同様、Cu添加がNi-P/Auめっきとの接合信頼性を向上させる施策として有効であることが証明された。

Fig. 5.11 に示した Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の場合同様、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cu と無電解 Ni-P/フラッシュ Au の組み合わせ基板に対して 150℃(423K)で 500h の高温放置を行い、組織の成長を加速させることを試みた。Fig. 5.13 に SEM による接合界面の断面観察結果を示す。

Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の場合に形成した Ni めっき表層の Ni-Sn ベースの合金層は Cu-Sn 系に変化し、点在していた In-P 合金形成は抑制されていることが確認された。

Ni-Sn 系の界面反応層に比べて Cu-Sn 系の反応層の方が In の溶け込みは少ないと考えられ、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cu は無電界Ni-P/Au めっき基板であっても優れた信頼性を発揮できる合金組成であることがわかり Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In と比較して汎用性を高めることが可能となった。

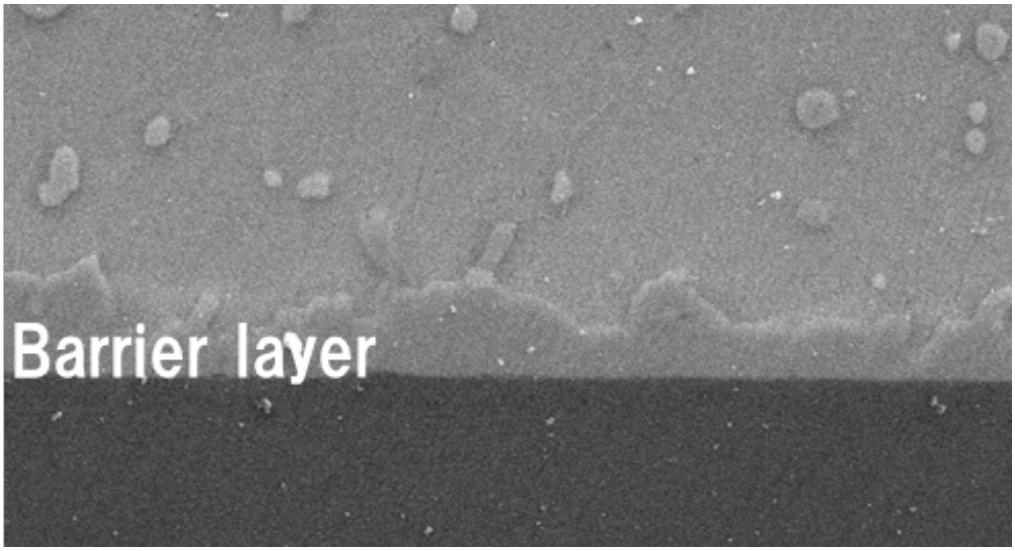
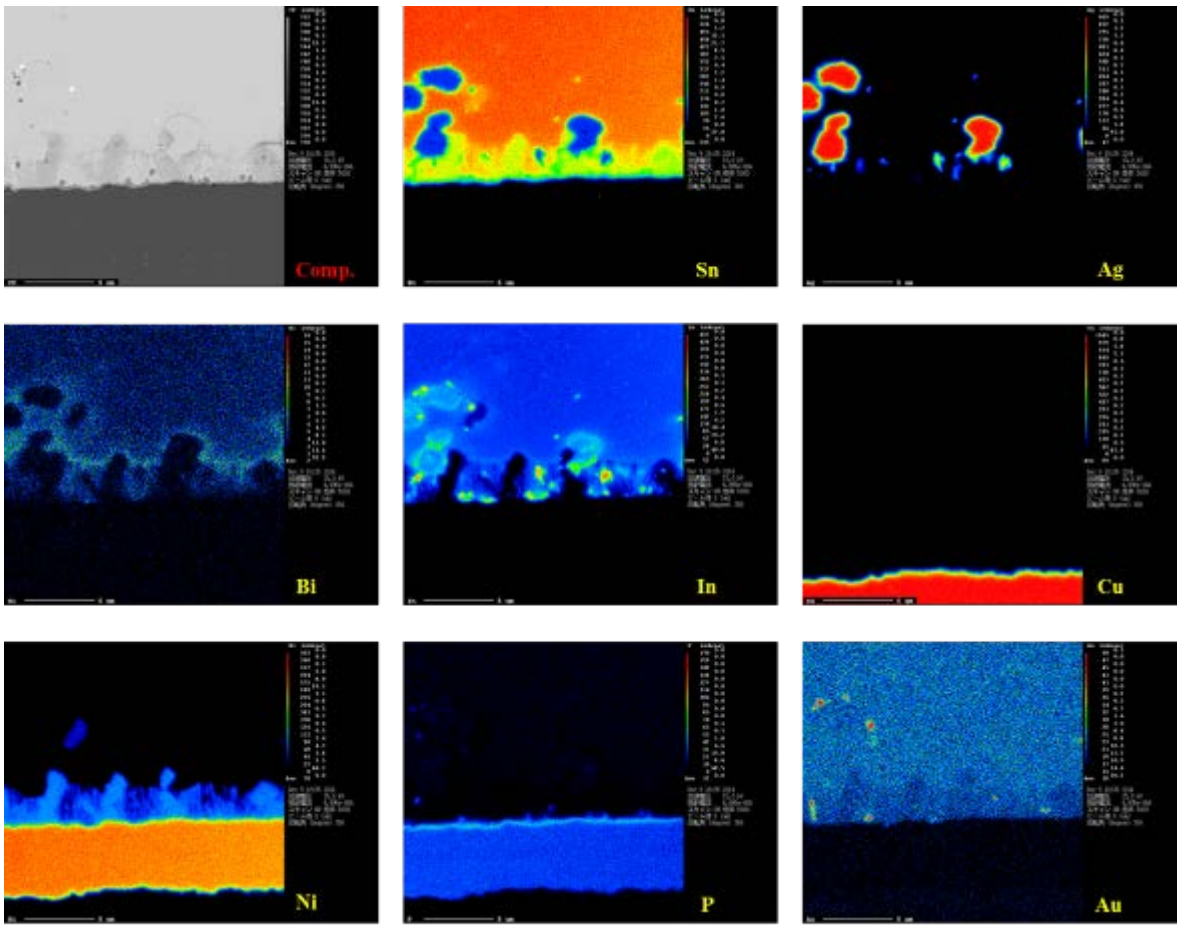


Fig. 5.12 SEM image of the Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-08Cu solder/Ni-P plated pad interface after 500 h heated at 423K (150℃).

５．５　界面付近元素分布の可視化

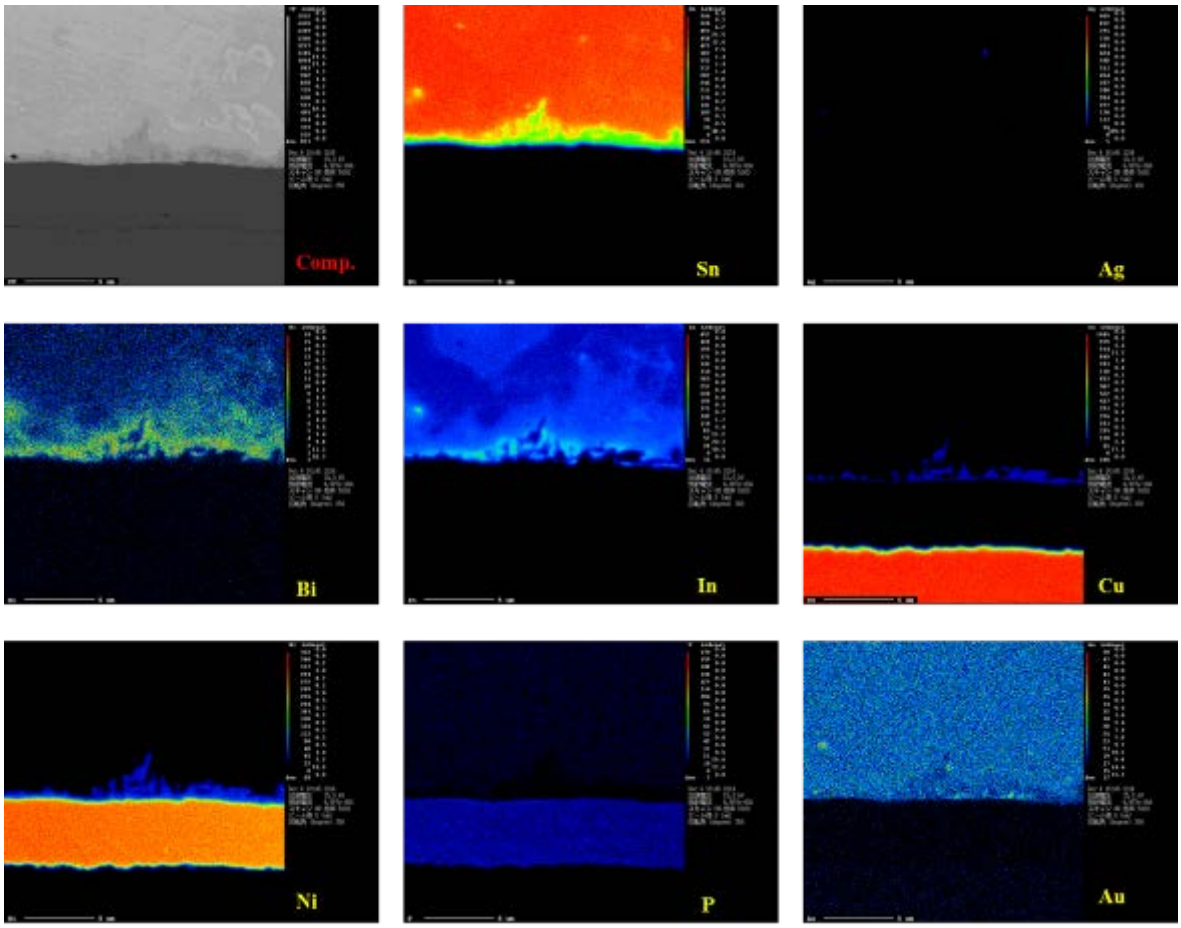
次に、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In および Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cu と無電解 Ni-P/フラッシュ Au めっきとの界面反応をより明確化するために EPMA を用いた元素マッピングを行った。

Fig. 5.13 にリフロー実装直後のサンプルのマッピング結果を示す。(a) が Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の結果、(b) が Cu を添加した Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cu のものである。観察には日本電子製　JX-8500F を用いた。



(a) Sn-Ag-Bi-6In

Fig.5.13　EPMA mapping analyses of the (a) Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In or (b) Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-08Cu solder/Ni-P plated pad interface solder/Ni-P plated pad interface as reflowed.

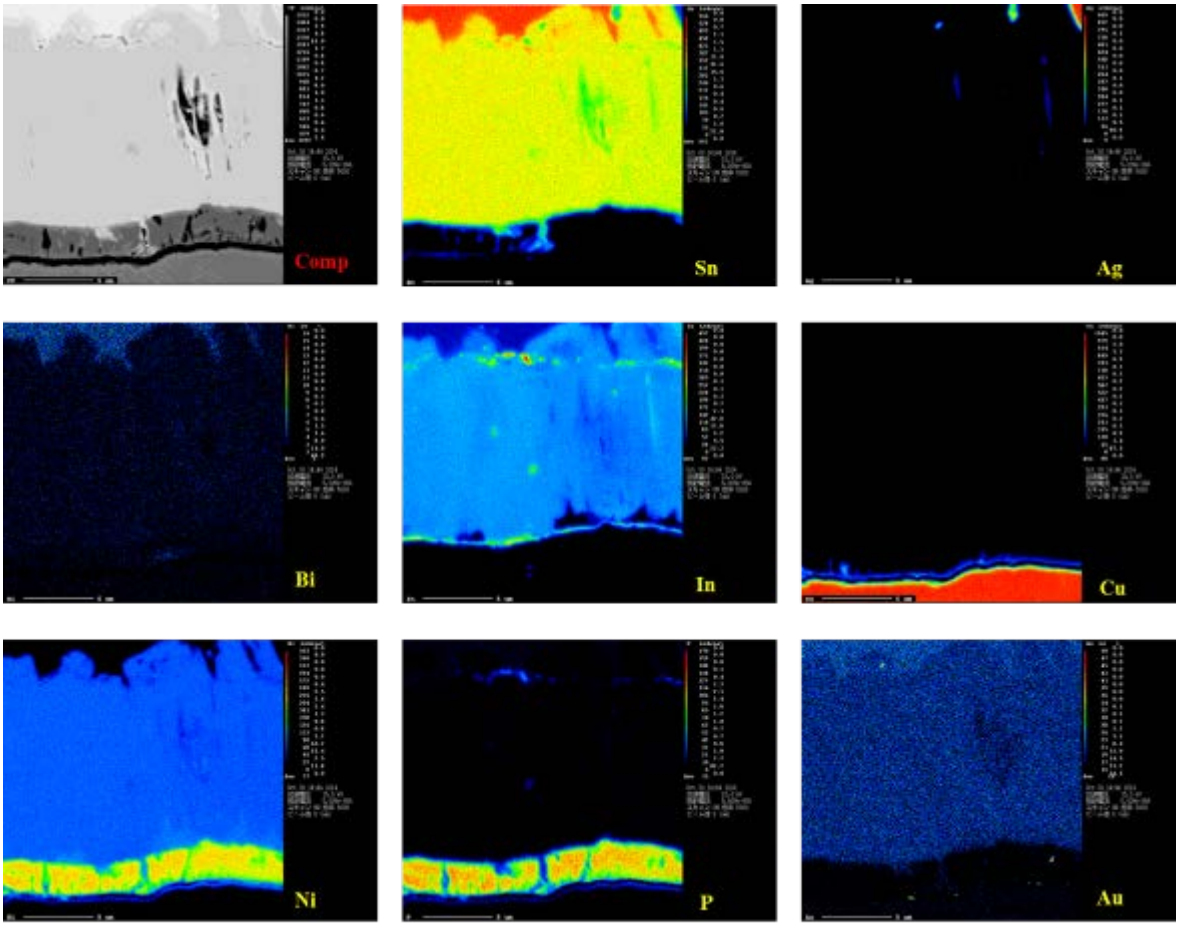


(b) Sn-Ag-Bi-6In-0.8Cu

Fig.5.13 Continued.

Fig. 5.13(a)のマッピング結果から、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の初期の場合においてはNi めっき界面付近に In の濃度が高くなっている様子が見て取れる。また Ni がはんだ中へ拡散していることが確認できる。

一方、Fig. 5.13(b)の結果からは Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cu の場合は、Ni めっきの上にCu-Ni-Sn 相が堆積していることが確認できる。これは微量に添加したCu が界面付近に集まり、(a)の場合と比較して Ni の拡散抑えていると判断することができた。

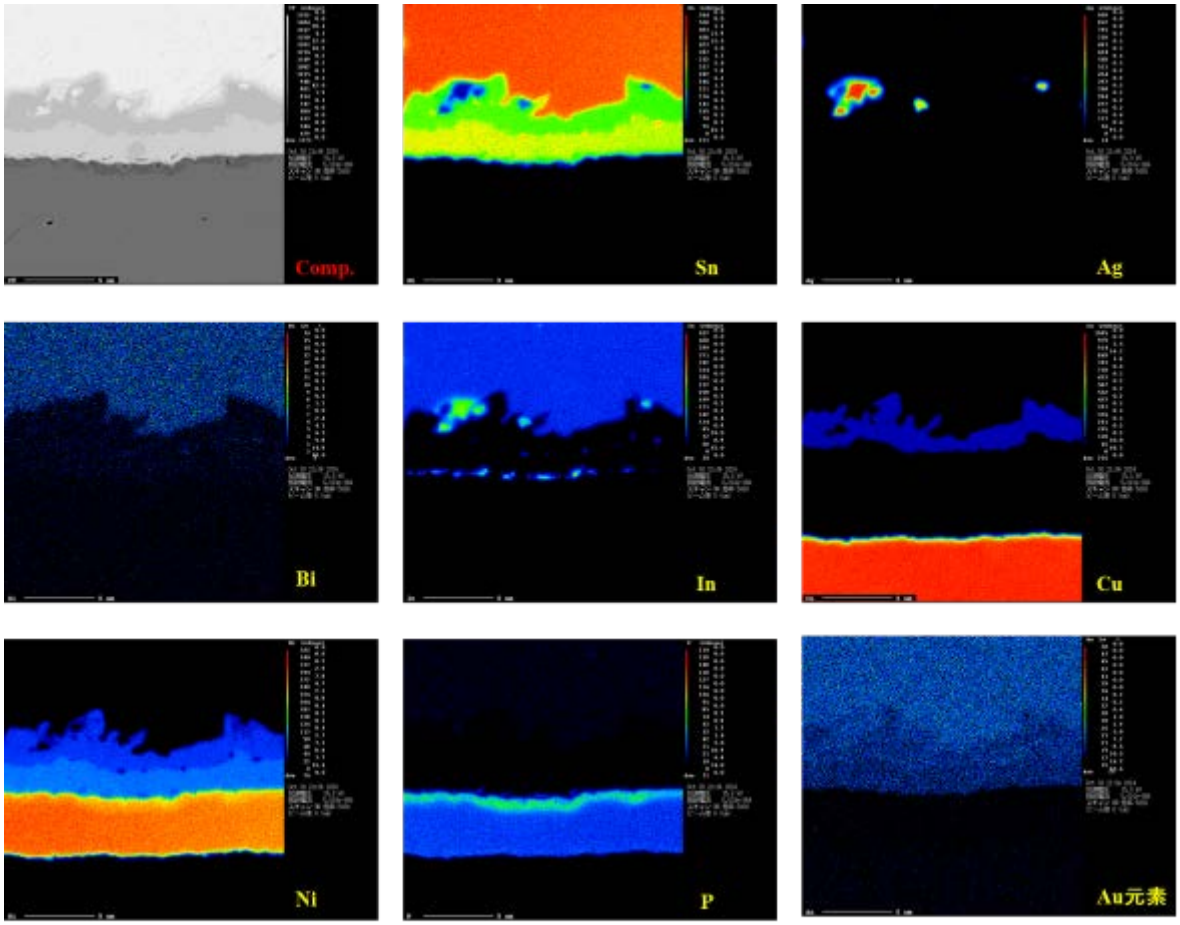


(a) Sn-Ag-Bi-6In

Fig.5.14 EPMA mapping analyses of the (a) Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In or (b) Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-08Cu solder/Ni-P plated pad interface solder/Ni-P plated pad interface after heat-cycle to 3000cycle (-40℃/150℃).

Fig. 5.14に-40℃/150℃(233K/423K)、3000サイクル後のサンプルのマッピング結果を示す。(a)がSn-3.5Ag-0.5Bi-6Inの結果、(b)がCuを添加したSn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cuである。

(a)がSn-3.5Ag-0.5Bi-6Inの結果から初期の状態からNi-Snｎ系の界面反応層がかなり分厚く成長したことがわかる。これに伴い、Niめっき層は痩せ細り、Cu-In-Pの相がNiめっき下部にIn-P相がNi-Sn化合物上面に確認された。またInがNi-Sn系の化合物層中に均一に分布していることが確認され、この合金層の成長がはんだ中のIn濃度を低減させている原因となっていることがわかった。



(b) Sn-Ag-Bi-6In-0.8Cu

Fig.5.14 Continued.

一方、Fig. 5.14(b)の結果から、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cu の 3000 サイクル後の場合、界面反応層の成長は抑制されていることがわかる。また界面反応層としてはNi リッチの層と Cu リッリの層の 2 層が存在することがわかる。

Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の場合と比較して、界面付近の In の濃化は圧倒的に抑えられており、はんだ中の In 濃度が適正に保たれたことが予想される結果となった。以上のことから Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In にCuを添加することによって無電解Ni-Pとの接合信頼性を高めることができる要因を明確化でき、0.8%と微量な元素量であっても絶大な効果を発現することができた理由が明らかにすることができた。

５．６　本章のまとめ

第４章での研究では、再結晶によるはんだ組織の劣化を抑制することによって高耐久化することを目指し、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In という合金組成を見出し、その強化メカニズムの解明に取り組んだ。

第５章では、今後の車載機器分野でのさらなる高集積化を想定し、BGA パッケージに Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In を適用し、信頼性向上の効果を検証した。民生分野において BGA パッケージの接合部の長寿命化のために用いられるアンダーフィルは、ガラス転移点や線膨張係数の影響があるため 150℃(423K)のような高温化においては、適切な材料選定が非常に困難となる。よって、本研究ではんだ合金そのものの特性を明らかにし、今後の車載基板の高耐熱化を支えるパッケージ実装技術の見極めを行った。

その結果、はんだの形状は乱れるものの、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In ボール／Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In ペーストの組み合わせが最も耐クラック性が優れるということがわかった。これは 150℃(423K)付近の高温域においてはんだ組織の一部がγ相に変態することによってはんだ内部に硬さ分布が生じ、先に述べた粒界すべりのメカニズムによってクラックの伝播を抑制することができたものと考え、BGA パッケージにおいても、相変態による高耐久化の可能性を示唆する結果を得ることができた。

さらに５章そのはんだ合金の基板電極との界面反応に着目して研究に取り組んだ。合金の汎用性も考慮すると、第４章で検証に用いた Cu プリフラックス処理電極だけではなく、無電解 Ni-P/Au フラッシュめっき電極との組み合わせも見極めが必要である。

-40℃/150℃(233K/423K)のヒートサイクル試験結果から、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In はんだと無電解 Ni-P/Au めっき電極とを接合した場合、Cu プリフラックス処理電極と比較して、き裂の進展が顕著であり、信頼性が低下し、寿命が短くなることがわかった。

150℃(423K)で 500h の高温放置することで電極界面の反応を加速し、断面組織観察を行ったところ、Ni めっき表層に Ni-Sn ベースの合金相が層状に形成しており、その中に点在する形で In-P と考えられる相が形成していることが確認された。EPMA による詳細分析結果によると、Ni-Sn 系の界面反応層がかなり分厚く成長することで Ni めっき層は痩せ細り、Cu-In-P の相が Ni めっき下部に、In-P 相が Ni-Sn 化合物上面に確認された。また In が Ni-Sn 系の化合物層中に均一に分布していることが確認された。

第４章の研究結果で、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In は In がはんだ中に存在することでその特異な耐熱疲労特性を発現するものであると考察した。界面に In 含有化合物が濃化するということは、はんだ中の In 濃度を低下させることにつながると考える。これが今回電極の表面処理により信頼性が変化した原因と考える。

そこで第３章で得たSn-Ag系はんだへのCu添加の知見を踏まえ、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inへの Cu微量添加も検討を行った。今回Cuの添加量としては0.8wt%とした。Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inの場合同様、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cuと無電解Ni-P/フラッシュAuの組み合わせ基板に対して150℃(423K)で500hの高温放置を行い、組織の成長を加速させることを試みた。

Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cuの場合、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inの場合に形成したNiめっき表層のNi-Snベースの合金層はCu-Sn系に変化し、点在していたIn-P合金形成は抑制されていることが確認された。Ni-Sn系の界面反応層に比べてCu-Sn系の反応層の方がInの溶け込みは少ないと考えられ、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cuは無電界Ni-P/Auめっき基板であっても優れた信頼性を発揮できる合金組成であることがわかった。以上のことから0.8%の微量なCu量であっても界面反応の抑制に効果を発現することを見出した。

第６章　　本論文の総括

本研究においては、従来の鉛フリーはんだである Sn-Ag-Cu と比較して、より耐熱疲労性が優れた新しい合金である Sn-Ag-Bi-6In 系を見出し、その強化メカニズムについて考察を行ったのでここにその成果をまとめる。

まず第２章においては、鉛フリーはんだが晒される温度が、その融点の低さゆえに他の金属と比較して厳しい条件であることについて言及し、鉛フリーはんだの劣化挙動を明確化するための評価手段を検討した。特に疲労破壊に着目して、低温/高温の繰り返しヒートサイクル試験を用いた合金性能評価手法の妥当性について述べた。

続いて、第３章においては、グローバルで最も一般的となった Sn-Ag 系はんだについて考察を深めた。３章前半においては、Sn-3.5Ag はんだに対して Cu を添加することで、溶融温度が低下するだけではなく、透過型電子顕微鏡（TEM）を駆使して、基板電極との界面反応を制御できることを明らかにし、ナノオーダーの界面微細構造を解明することに成功した。

特に基板電極で用いられる表面処理のひとつである無電解 Ni-P/Au フラッシュめっきは、はんだとの界面反応によって P の濃化現象が起こり、界面が脆弱化することが多数報告されていた。

まず Sn-3.5Ag と Ni-P/Au めっき電極との界面について、Fig. 3.3 に示す TEM 像を用いて解析を行った。TEM 観察結果から、SEM レベルで確認される P リッチ層に加えて、カーケンダルボイドと思われる層状に並んだ欠陥を確認した。また Ni:Sn:P＝6:3:1 の組成比をもつ Ni_6Sn_3P の形成を分析により明らかにした。

一方、Sn-3.5Ag に Cu を微量添加した合金と Ni-P/Au めっき電極との接合部界面は、その界面反応が変化し、Ni-Sn ベースの化合物から Cu-Sn ベースの化合物に変化することを確認した。また Sn-Ag はんだを用いた場合に形成した Ni_3P からなる P の濃化部は一部確認されたが層状には形成しないことを見出した。これははんだ側に Cu-Sn 系化合物が形成することにより、リフロー時においてはんだ中への Ni の拡散量が減少し、P リッチ層の形成を抑制したと考えられる。

またこの Cu-Sn 系化合物は高温保持過程において、構成元素である Cu の十分な供給がないためほとんど成長せず、P リッチ層の形成を遅らすことができることがわかった。

次に３章後半で、Cu ボールにはんだめっきを施した Cu コア鉛フリーはんだボールを用いた場合においても、Cu の微量添加と同じ界面反応制御効果を発現することを確認し、微細接合の可能性を確かめた。

次に今後急速に電子化が進む自動車の分野に着目し、150℃（423K）といったはんだ合金にとって超高温域では Sn-Ag-Cu はんだでは不十分であることを先読みし、新たな合金組成開発に取

り組んだ。

４章では、最も代表的なSn-Ag-Cu合金が熱疲労でどのように劣化するのかをEBSDを用いて可視化することに取り組んだ。その研究を通じて、引張強度を上げる方がより接合信頼性が上がるという開発コンセプトを立案し、Sn-Ag-Cu合金よりも引張強度が高いSn-Ag-Bi-In系合金に着眼した。

これまでSn-Ag-Bi-InはIn含有はんだ特有の変態を起こすことが知られており、代表組成であるSn-3.5Ag-0.5Bi-8Inは100℃（373K）以上での体積変化を伴う相変態を生じるため高温での使用は避けられてきた。著者はこのInの含有量を最適化することで、変態温度を影響のないレベルまで引き上げることを考え、検討を試みた。

その結果最も耐熱性が優れたIn量は6mass%であることを見出した。またSn-3.5Ag-0.5Bi-6InとCuプリフラックス基板を用いて-40℃/150℃（233K/423K）のヒートサイクル試験を行い、その優れた接合信頼性を実証した。

さらには５章で、さらなるアプリケーション展開も踏まえ、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inはんだを用いてBGAボールを作製し、BGAパッケージを作製した。Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inペーストを用いて実装基板を作製し、信頼性試験を行うことで、従来のSn-3Ag-0.5Cu継手の信頼性を向上させうることを確認した。

また５章において、この合金の汎用性を高めるために、さらなる添加元素の検討を行った。３章でも明らかにしたように、Cuの微量添加は界面反応の抑制に効果がある。そこで、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6InにCuを0.8%添加したSn-3.5Ag-0.5Bi-6In-0.8Cu合金を作製し、無電解Ni-P/Auフラッシュめっきとの接合信頼性を向上させることを試み、Cuプリフラックス基板同等の接合信頼性まで向上させることに成功した。

Sn-3.5Ag-0.5Bi-6Inは、Ni-P/Auめっきとの接合において接合界面反応層であるNi-Sn系の金属間化合物中に In が固溶することで、はんだ母相中の In の濃度が相対的に低下し、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In の持つ優れた耐熱疲労特性が低下してしまうことがわかった。これに0.7%のCuを添加することで界面反応層はNi-Sn系からCu-Sn系へと変化し、このCu-Sn系へのInの固溶量は極めて少なかったためInの濃度の低下を抑制でき、優れた耐熱疲労特性を発言させることができたものと考える。

ここ数年はんだペーストメーカー中心に研究開発が進み、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In同等の信頼性が得られる組成の開発も進んでいる。本研究成果をより優れた性能を持つ合金開発の一歩とし、今後さらなる研究開発を推進していく。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、丁寧なご指導と激励を賜りました大阪大学大学院　工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻　テクノロジーデザイン講座教授　上西啓介博士に心から厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、多大なるご指導、ご助言賜りました大阪大学大学院　工学研究科マテリアル生産科学専攻教授　廣瀬明夫博士、大阪大学大学院　工学研究科　ビジネスエンジニアリング専攻准教授　森裕章博士に心より御礼申し上げます。

学生のころよりご指導頂き、本研究分野に進むきっかけを与えて下さった恩師　小林紘二郎名誉教授に厚く感謝申し上げます。

本論文をまとめる機会を与えて下さった、パナソニック株式会社　生産技術本部　井上博之本部長、生産技術本部　生産技術開発センター　生産技術研究所　所長　西田一人博士、生産技術本部　南尾匡紀所長、藤原憲之所長に感謝申し上げます。

また研究開発に関して日々ご指導賜りました、宮川秀規部長、西川和宏部長、西脇健太郎プロジェクトマネージャー、古澤彰男課長に御礼申しあげるとともに、日根清裕主務をはじめ多くの支援いただいたパナソニックならびに関係各位の皆様方に感謝申し上げます。

最後に、社会人でありながら、博士課程に進学する意思を快く快諾してくれた妻　恵に心から感謝します。ありがとう。娘　真衣も含めて私たち家族を支えていただいた酒谷、小金丸の両家に感謝いたします。

本研究活動を通じて、得た知識や思考、人脈を大いに活用し、産業人として、豊かな社会づくりに貢献していくことで恩返しする所存です。ありがとうございました。

参考文献

1) 黄地,“溶接・接合プロセスの基礎（溶接・接合選書)”, 産報出版, 1997, pp.19

2) D. Napp, SAMPE Journal, 32, 1996, pp.59-65.

3) 竹本,“エレクトロニクス実装における環境問題 ”,溶接技術,45(1997), No. 2, pp.97-104.

4) T.Takemoto, Welding Technique, 47, 1999, pp.98-105.

5) Lead-Free Solder Project, Final Report, National Center for Manufacturing Science, Michigan, 1997.

6) （社）日本溶接協会,“鉛フリーはんだ規格化のための研究開発プロジェクト成果報告書”,pp.38-80.

7) 特許公報　特許第3027441号,　“高温はんだ”

8) 竹本, 佐藤, “高信頼度マイクロソルダリング”, 工業調査会, p.14

9) 市川, “信頼性工学”, 裳華房, P13-14

10) 江崎,二宮,森永,“Sn合金の溶融温度に及ぼす合金元素の影響”, 第11回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、11(2005)49-52.

11) K.Suganuma, Current Opinion Solid State Mater. Sci. 5, 2001, 55.

12) 鉛フリーはんだ実用化へのシナリオ,回路実装学会鉛フリーはんだ研究会資料,1997.

13) 若野, 板橋, 千綿, 藤吉, 谷江, “Cuコア低Ag系Sn-Ag-Cuはんだボールのはんだ接続信頼性”, 第15回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、15(2009) 47-52.

14) 谷江, 板橋, 千綿, 若野, 藤吉, “亀裂進展解析を用いたCuコアはんだボールの接続信頼性評価”, 第15回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合･実装技術シンポジウム論文集、15(2009) 53-58.

15) 藤吉, 千綿, 若野, 谷江, “Cuコアはんだボールによるフリップチップはんだ接続部の耐エレクトロマイグレーション特性向上”, 第16回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、16(2010) 313-316.

16) 谷江, 若野, 千綿, 藤吉, “Cuコアはんだボールを用いた高信頼フリップチップ構造およびBGA構造の開発”, 第16回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、16(2010) 317-320.

17) 片山ら,サーキットテクノロジー,9,99,1994.

18) 三橋ら,“無電解めっき法によるUBM形成と評価”,エレクトロニクス実装学会誌,Vol. 5, No.2, 2002, pp.188-191.

19) 中里ら, 第105回講演大会講演要旨集,2002,p.276.

20) 岩崎ら, 第105回講演大会講演要旨集,2002,p.308.
21) 高橋,吉原,伊崎, “無電解Ni-P/Auめっき膜の置換金層の構造”,マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集,2002,379-382.
22) 小川,高岡,浜田,坂部, “無電解Ni-P＋置換Auめっきのはんだ付け性について”, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集,2002,383-386.
23) Wenge Yang and Robert W. Meddler, Jr., J. Electronic Materials, Vol. 23, No.8, 1994, pp.765-772.
24) P.T. Vianco, K.L.Erickson, and P.L. Hopkins, J. Electronic Materials, Vol.23, No.8, 1994, pp.721-727.
25) K. H. Prakash and T. Sritharan, “Interface reaction between copper and molten tin-lead solders”, Acta Materials, 49 2001, Issue 13, pp.2481-2489.
26) K. N. Tu, T. Y. Lee, J. W. Jang, L. Li, D. R. Frear, K. Zeng, and J. K. Kivilahti, “Wetting reaction versus solid state aging of eutectic SnPb on Cu”, J. of APPLIED PHYSICS, 89, 2001, No. 9, pp.4843-4849.
27) A.S.Zuruzi, S. K.. Lahiri, P. Burman, and K. S. Siow, “Correlation Between Intermetallic Thickness and Roughness During Solder Reflow, J. of ELECTRONIC MATERIALS, 30, 2001, No.8, pp.997-1000.
28) Z. Mei, A. J. Sunwoo, and J. W. Morris, Jr., “Analysis of Low-temperature Intermetallic Growth in Copper-Tin Diffusion Couple”, METALLURGICAL TRANSACTION A, 23A, 1992, Issue 3, pp. 857-864.
29) 竹本,山本, “銅/はんだ界面の金属間化合物成長速度に及ぼす添加元素の影響”,伸銅技術研究会誌,40,2001, pp.309-316.
30) 松木, 井深, 坂, “ 半導体デバイスにおける半田接合界面のTEM観察”,日本金属学会誌, Vol.64, No.3, p.213, 2000
31) 苅谷義治, 中村久美子, 大塚正久, 田中晴則, “ 無電解Ni-P/Sn-Agはんだ接合部の界面組織と機械的信頼性”, 第６回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、6(2000)
32) K.Uenishi et al,”Effect of Cu in Pb Free Solder Ball on Microstructure of BGA joints with Au/NiCoated Cu Pads”, Material Transactions, Vol. 42, No.5, 2001, P.756.
33) 朝倉, “LSI事業の存続にPbフリーが必須”,日経マイクロデバイス,7月号,2001,P.55.
34) C.E.Ho, K.C. Shaiau, and C.R. kao, J. Electron. Mater. 31, 2002, 1264.
35) 黄,菅沼,木曽,橋本, “Sn-Ag系鉛フリーはんだとNi-Pめっきとの界面形成および成長メカ

ニズムにおけるCu添加の影響”,マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集,2003,37-40.
36) 長尾,藤原,星,三宅,“Sn-3.5Agはんだ微小接合部の強度に及ぼす基板からのCu溶出の影響とNiめっきの効果”,エレクトロニクス実装学会誌,vol. 8, 2005, pp.208.
37) 日本溶接学会,“金属データブック”, 丸善, 1993.
38) 伊藤, 平森, 廣瀬, 小林, “Sn-Ag-Xはんだ(X=Cu, Bi, Au)とAuコートNiめっきの接合界面の反応機構と信頼性の評価”, 第8回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、8(2002) 231-236.
39) 平森, 伊藤, 吉川, 廣瀬, 小林, “Ni/Auめっきと Sn-Ag系鉛フリーはんだの界面反応と接合部強度評価”, 第12回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, 2002, pp.131-134.
40) 平森, 伊藤, 谷井, 廣瀬, 小林, “無電解Ni-P/Auめっきパッドと Sn-Ag系鉛フリーはんだの界面構造と接合部強度”, 第12回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, 2003, pp41-44.
41) 伊藤, 平森, 廣瀬, 小林ら,“Sn-Ag系鉛フリーはんだとNi/Auめっきのリフロー過程での界面反応におけるAuの挙動”, 第9回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、9(2003) 277.
42) 伊藤, 谷井, 伊藤, 片桐, 平森, 廣瀬, 小林, “Sn-Ag-Cuはんだと無電解NiP/Auめっき接合体の界面ナノ構造の継手強度への影響”, 第10回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、10(2004) 159-164.
43) 平森, 伊藤, 谷井, 廣瀬, 小林, “Sn-Ag系鉛フリーはんだボールのNi-P/Auめっき CSP接合部強度評価”, 第10回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合･実装技術シンポジウム論文集、10(2004) 165-170.
44) 清野, 上西, 小林, 荘司, 山本, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 2, No. 4(1999)298-302.
45) 小原, 佐伯, 上西, 小林, 山本, 第13回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、7(2001) 119-124.
46) 浜田,片山,吉田,竹本,“鉛フリーはんだの溶融温度範囲測定”, 第11回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、11(2005) 43-48.
47) 浜田, “DSCを用いた鉛フリーはんだの液相線温度測定”, 第13回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、13(2007) 173-178.
48) 千住金属 HP, http://www.senju-m.co.jpproduct/ecosolder/
49) 鈴木, 大高, 杉本, 大森, “BGAパッケージ用TABテープのはんだボール接合信頼性”,

日立電線　Vol. 20, 2001, pp. 165-170.
50) 前田, 前田, 反田, 小山, 藤野, “Sn-Ag-Cu はんだ中 Au 含有量が信頼性に与える影響”, 第 13 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、13(2007) 197-200.
51) 菅沼克昭, “鉛フリーはんだの最新研究動向”, 電子材料, 4 月号, 2000, pp. 56-63.
52) パナソニック・イズム, 5000 年の歴史を塗りかえるモノづくり技術　～鉛フリーはんだ～, http://panasonic.co.jp/ism/handa/index.html
53) 平野, 末次, 山口, 桑田ら, “鉛フリーはんだ接合技術の開発とその実用化”, 第 5 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、5(1999) 393-396.
54) 加我, 石橋, “Sn-Ag-Cu 系鉛フリーはんだの応力緩和と寿命曲線”第 9 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、9(2003) 345-350.
55) 石橋, 加我, 大口, “Sn-Ag 系はんだの粘塑性解析による電子部品の温度サイクル寿命評価”, 第 10 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、10(2004) 35-38.
56) 田中,　吉冨,　石黒, “Pb フリー長寿命合金の開発”, 第 12 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、12(2006) 15-17.
57) 高岡, 中野, 渡辺, 上島, “耐熱 Pb フリーソルダーペーストの開発-粉末形状（コート粉、ナノ粉）の制御による耐熱化の検討-”, 第 12 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、12(2006) 45-48.
58) 中野, 高岡, 渡辺, 上島, “耐熱 Pb フリーソルダーペーストの開発-粉末組成の制御による耐熱化の検討-”, 第 12 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、12(2006) 45-48.
59) 池田, “高温使用製品用高耐熱鉛フリー接続技術の開発”, 第 14 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、14(2008) 101-104.
60) 池田, 芹沢 “高耐熱 Sn-Cu はんだ接続の接続信頼性についての検討”, 第 15 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、15(2009) 59-64.
61) 十河, 猪口, 上野, 大久保, 林, “Pb フリーはんだの EBSP 解析”, 第 10 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、10(2004) 69-72.
62) 林, “BGA/CSP マイクロ接合部の解析法”, エレクトロニクス実装技術, 1999 臨時増刊号, pp. 116-119.
63) 林, “マイクロ接合部の EBSP 分析”, 第 14 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、14(2008) 71-74.

64) S.S. Manson, “Thermal Stress and Low Cycle Fatigue”, McGraw-Hill Book Company, New York, 1996.
65) 北野, 河合, 清水, 日本機械学会論文集,56,525, A(1990),1140-1147.
66) Uegai, Y., Tani, S., Inoue, A, and Yoshioka, S., ASME, Advances in Electronic Packaging, EEP-Vol. 4-1,1993,493-498.
67) 川上, 向井, 日本機械学会誌,98,925,1995,981-985
68) Shiratori, M., Yu, Q. and Wang, S.B., Advances in Electronic Packaging, EEP-Vol. 10-1,1995,451-457.
69) Yu, Q.,Kashiwamura, T., Shiratori, M., and Satoh, K. Reliability and Structure Optimization of BGA packaging, ASME, EEP-Vol. 19-2, 1997, 1761-1765.
70) Yu, Q., Shiratori, M., IEEE Trans. Comppackage., Manufact. Technol., Vol.20, 266-273.
71) 于強,白鳥,大嶋,大石, “BGA はんだ接合部の熱疲労強度評価”, 第4回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、4(1998)205-208.
72) 山本,作山,清水,“修正コフィン・マンソン則による Sn-Ag-Cu はんだ疲労寿命の予測検討”, 第17回 マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集,2007,pp.203-206.
73) D.Chan et.al,” Effect of Dwell Time on the Fatigue Life of Sn3.8Ag0.7Cu and Sn3.0Ag0.7Cu Solder Joints During Simulated Power Cycling, IEEE, ECTC2007.
74) 山口, 山下, 古澤, 西田, “Sn-Ag-Bi-In はんだ接合部の継手特性”, 第10回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、10(2004)143-148
75) 山口ら, “Sn-Ag-Bi-In はんだを用いた BGA 接合部の継手特性と界面組織”,エレクトロニクス実装学会誌, 2005, Vol.8, No.1
76) A.Furusawa et al.:“Practical Use of Sn-Ag-Bi-In Lead Free Solder and It’s Advanced Technology”, 38th International Symposium on Microelectronics, WA10, 2005, p23
77) 二宮,中原,竹本, “Sn-Ag-Bi-In 系 Pb フリーソルダの組成と機械的性質”, 第4回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、4(1998) 249-252.
78) 竹本,高橋,二宮ら, “環境対応 Pb フリーソルダの微細組織と機械的特性に及ぼす Bi,In の添加効果”, 第4回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、4(1998) 243-248.
79) 森,山部,渡邊ら, “Sn-Ag 系鉛フリーはんだの接合信頼性に及ぼす Bi 添加の影響”, 第5回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、5(1999)359-364.
80) 小口,苅谷,大塚, “Sn-Ag-Bi,Sn-Ag-Cu および Sn-Ag-In はんだ接合体のせん断疲労特性“,

第4回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、4(1998) 253-258.
81) 中原,二宮,竹本ら,“Sn-3.5Ag-3In-xBi はんだの機械的性質と接合強度”, 第5回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、5(1999) 341-346.
82) 山田, 福山, 荒木, “Sn8In3.5Ag0.5Bi 鉛フリーはんだの接合信頼性に関する一考察”, 第12 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、12(2006) 239-242.
83) 西浦正孝, 荒木伸行, 小松敦: “Sn-3.5mass%Ag-8.0 mass%In-0.5mass%Bi 及び Sn-3.0mass%Ag-0.5mass%Cu 鉛フリーはんだの熱疲労信頼性”, 第 13 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、13(2007)221-226.
84) 加我,石橋,“Sn-In 系およびSn-Cu 系鉛フリーはんだの応力緩和と寿命”, 第10 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、10(2004)105-110.
85) 高尾尚史, 山田明, 長谷川英雄, 松井正夫, “低温系 Sn-Bi-Cu 鉛フリーはんだの機械的特性および接合信頼性”, Japan Institute of Electronics Packaging, Vol. 5 No.2 2002, pp152-158.
86) 横幕ら, “疲労とクリープ損傷度評価への後方散乱電子回折像 (EBSP) 法の応用”,こべるにくす vol.15, APR, 2006
87) 猪口,上野,十河,大久保,林, “鉛フリーボールにおける歪と結晶状態に関する研究”, 第11 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、11(2005)53-56.
88) 熊沢,鬼沢,河野,北野,西,“はんだボール接合部の寿命評価”,回路実装学会誌,Vol.12,No.6,1997, pp.413-417
89) 海老沢,小俣,茂木,中村,酒井, “BGA パッケージはんだ接合部の疲労強度評価”,エレクトロニクス実装学会誌, Vol.1, No.1,1998,pp.53-57.
90) 于強,白鳥, “BGA はんだ接合部の形状を考慮した疲労寿命評価”,エレクトロニクス実装学会誌 Vol.1, No.4,1998,pp.278-283.
91) 伊藤,堀田, 于強,坂入, “プラスチック PKG における BGA 接合部の信頼性評価”, 第7 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、7(2001)81-86.
92) 上貝,濱田,佐藤,谷, “機械的負荷を受けるBGA接合部の強度信頼性”, 第7 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、7(2001)91-94.
93) 荘司,森, “無電解Ni バンプと Pb フリーはんだを用いたフリップチップ接合部の熱疲労強度評価”, 第7 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、

7(2001)101-106.
94) 細井,苅谷,須賀,大塚, “鉛フリーはんだの接合部の低サイクル疲労寿命におよぼすクリープの影響”, 第 10 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、10(2004) 29-34.
95) X.J. Yang, C.L. Chow, K.J. Lau, “Time-dependent cyclic deformation and failure of 63Sn/37Pb solder alloy”, Int. J. Fatigue, 2003, pp.533-546.
96) 于強,白鳥,南,日焼,五十嵐ら, “車載用電子デバイスはんだ接合部の熱疲労寿命評価”, 第10 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、10(2004) 39-42.
97) 獅子原,松浪,松嶋,福本,藤本, “温度サイクル負荷による材料特性変化がはんだ接合部の疲労特性に及ぼす影響”, 第16回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、16 (2010) 81-86.
98) 山田,齋藤,福山,荒木,中川, “SnInAgBi はんだ実装の接合強度に関する一考察”,第17回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集,2007,pp.99-102

発表論文

・酒谷茂昭, 佐伯敏男, 小原康浩, 上西啓介, 小林紘二郎, 山本雅春, Sn/Ag 多層めっき Cu コアはんだボールとNi/Au めっきパッドとのBGA接合性評価, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.6 No.6 (2003) p.509-515
・Shigeaki Sakatani, Yasuhiro Kohara, Keisuke Uenishi, Kojiro F Kobayashi, Masaharu Yamamoto, Interfacial Reaction between Cu Core Pb Free Solder Balls and the Ni/Au Coated Cu Pads, Proc. of DIS'02, (2002), p.734-739
・酒谷茂昭, 日根清裕, 森将人, 古澤彰男, 上西啓介, Sn-Ag-Bi-In 系はんだの BGA 接合信頼性評価, 第19回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、19 (2013) 55-60
・酒谷茂昭, 日根清裕, 中村太一, 北浦秀敏, 森将人, 古澤彰男, 上西啓介, Sn-3.5Ag-0.5Bi-6In はんだの熱疲労特性優位性について, スマートプロセス学会誌, 2015, 9月号(Vol.4 No.5) 掲載予定 (2015.06.17 アクセプト済み)

関連論文（筆頭、口頭発表など）

・酒谷茂昭，小原泰浩，佐伯敏男，上西啓介，小林紘二郎，BGA 用 Sn-Ag 系はんだと Ni-P 合金めっきとの界面微細構造観察，Proc. of the 12th Sympo. on Microelectronics (MES2002), 2002, Osaka Japan, (2002) 127-130.

・酒谷茂昭，小原泰浩，上西啓介，小林紘二郎，山本雅春，Sn-Bi/Sn-Ag めっきした Cu コアはんだボールのリフロー特性，エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集，(2002) 147-152.

・Shigeaki Sakatani, Yasuhiro Kohara, Keisuke Uenishi, Kojiro F. Kobayashi, Masaharu Yamamoto, Development of Sn Based Multi Component Solder Balls with Cu Core for BGA Package, Proc. of the Inter. Welding and Joining Conf.-Korea 2002, p.450-455.

・酒谷茂昭，日根清裕，中村太一，北浦秀敏，森将人，古澤彰男，Sn-Ag-Bi-In 系合金の耐熱疲労特性向上による長寿命化検討，第 16 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、16 (2010) 75-80

関連特許

酒谷茂昭他，特許第 5280520 号，“はんだ材料および電子部品接合体”