



Title	Sn-Ag-Bi-In系はんだ実装部の耐熱疲労特性向上に及ぼす添加元素の影響
Author(s)	日根, 清裕
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61768
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-Bi-In 系はんだ実装部の
耐熱疲労特性向上に及ぼす添加元素の影響

日根清裕

2017年1月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章 序論

1. 1 本研究の背景	1
1. 1. 1 わが国の製造業におけるエレクトロニクス産業	1
1. 1. 2 車載電装デバイスの現状	1
1. 2 これまでの関連研究と課題	4
1. 3 Sn-Ag-Bi-In 系はんだの耐熱疲労特性に関する研究と課題	10
1. 4 本研究の目的	12
1. 5 本論文の構成	14
1. 6 参考文献	15

第 2 章 実験方法および実験装置

2. 1 相変態温度測定	19
2. 1. 1 示差走査熱量測定	19
2. 2 断面状態評価、組織評価	20
2. 2. 1 走査型電子顕微鏡	20
2. 3 元素分析	21
2. 3. 1 X 線分光法	21
2. 4 結晶構造解析	22
2. 4. 1 電子線後方散乱	22
2. 4. 2 X 線回折	22
2. 5 機械的特性評価	24
2. 5. 1 引張試験	24
2. 6 耐熱疲労特性評価	26
2. 6. 1 気槽式温度サイクル試験	26
2. 6. 2 シェア力測定	26
2. 7 参考文献	28

第 3 章 Sn-Ag-Bi-In 系はんだの耐熱疲労特性に与える In 添加率の影響

3. 1	はじめに	29
3. 2	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の耐熱疲労特性および材料物性	31
3. 2. 1	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の耐熱疲労特性	31
3. 2. 2	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の機械的特性	32
3. 2. 3	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の相変態挙動	36
3. 3	Sn-3.5Ag-0.5Bi-xIn の材料物性に対する In 添加率の影響	37
3. 3. 1	In 添加率による相変態温度の変化	37
3. 3. 2	In 添加率による機械的特性の変化	39
3. 3. 3	In 添加率による耐熱疲労特性への影響	41
3. 4	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の耐熱疲労特性に関する考察	42
3. 4. 1	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の機械的特性改善メカニズム	42
3. 4. 2	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の耐熱疲労特性向上メカニズム	47
3. 5	高温下での耐熱疲労特性向上に向けた In 添加率の設計指針	48
3. 5. 1	In 添加率の下限値の指針	48
3. 5. 2	In 添加率の上限値の指針	49
3. 6	まとめ	51
3. 7	参考文献	53
第 4 章	Sn-Ag-Bi-In はんだ接合界面反応と耐熱疲労特性に及ぼす Cu 添加の影響	55
4. 1	はじめに	55
4. 2	Sn-Ag-Bi-In はんだと Au/Ni めっき電極との接合	57
4. 2. 1	Au/Ni めっき電極との接合における耐熱疲労特性	57
4. 2. 2	Au/Ni めっき電極との接合における界面反応	59
4. 2. 3	被接合材との界面反応が耐熱疲労特性に及ぼす影響の考察	63
4. 3	Sn-Ag-Bi-In はんだと Au/Ni めっき電極との接合における 微量添加元素の影響	65
4. 4	Sn-Ag-Bi-In-Cu はんだと Au/Ni めっき電極との接合における Cu 添加の影響	68
4. 4. 1	Au/Ni めっき電極との接合時の金属間化合物層成長に 及ぼす Cu 添加の影響	68
4. 4. 2	Au/Ni めっき電極との接合時の耐熱疲労特性に及ぼす Cu 添加の影響	71

4. 4. 3	Au/Ni めっき電極との接合時の界面反応に及ぼす Cu 添加の影響	73
4. 4. 4	Au/Ni めっき電極との接合における Cu 添加の影響に関する考察	77
4. 5 まとめ		83
4. 5 参考文献		85
 第 5 章 Sn-Ag-Bi-In 系はんだ接合における相変態挙動及び耐熱疲労特性に及ぼす Sb 添加率の影響		 87
5. 1 はじめに		87
5. 2 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In-0.8Cu の-40°C/175°C の耐熱疲労特性		88
5. 3 最高 175°C の高温環境での耐熱疲労特性向上に向けたコンセプトの検討		90
5. 4 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In-0.8Cu への Sb 添加による物理的特性への影響		94
5. 4. 1 Sb 添加による相変態温度への影響		94
5. 4. 2 Sb 添加による機械的特性への影響		95
5. 4. 3 Sb 添加によるはんだ組織への影響		98
5. 4. 4 Sb 添加による接合時の界面反応への影響		100
5. 5 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In-0.8Cu への Sb 添加による耐熱疲労特性への影響		102
5. 6 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In-0.8Cu への Sb 添加による物理的特性への影響に関する考察		104
5. 6. 1 Sb 添加による機械的特性への影響に関する考察		104
5. 6. 2 Sb 添加による組織状態への影響に関する考察		108
5. 6. 3 Sb 添加による相変態温度への影響に関する考察		111
5. 6. 4 Sb 添加による耐熱疲労特性への影響に関する考察		112
5. 7 耐熱疲労特性確保に向けたはんだ・接合構造の設計指針に関する提言		113
5. 7. 1 はんだ接合構造の設計指針に関する提言		113
5. 7. 2 はんだ材料の実用化に向けた材料設計に関する提言		115
5. 8 まとめ		116
5. 9 参考文献		118
 第 6 章 結言		 120

謝辞

123

発表論文

125

関連論文

125

第1章 序論

1.1 本研究の背景

はじめに、本研究の背景であるわが国の製造業におけるエレクトロニクス産業の位置づけと、本研究の成果の適用を必要とする車載電装デバイスの現状について示す。

1.1.1 わが国の製造業におけるエレクトロニクス産業

わが国の成長において、製造業が果たしてきた役割は非常に大きく、現在も GDP の 2 割弱を占める基幹産業の一つである。天然資源に乏しいわが国においては、今後も製造業には重要な役割を果たすことが求められている[1]。しかしながら、近年は GDP 比率も低下しており、製造業が今後も経済成長を牽引するためには、競争力のある分野において、国際的な技術優位性を維持し続ける必要がある。

わが国の製造業における 2013 年当時の GDP の分野別割合は、食料品、輸送用機械、一般機械、電気機械の順となっている[1]。このうち、自動車に代表される輸送用機器分野はその後も成長し続いているものの、わが国の基幹産業の一つであり長年経済成長を牽引してきたエレクトロニクス分野を含む電気機械は、この 10 年で大きく低下している。その原因として、デジタル化による擦り合わせ型開発から組み合わせ型開発への変化による技術のコモディティ化や、商品サイクルの短期化により、近年の成長を牽引してきたデジタル家電や情報通信機器における日本のモノづくり力の優位性が小さくなり、新興国とのコスト競争が厳しくなっていることが挙げられ、新たな競争軸の創出が必要となっている[2, 3]。

一方、電気機械分野においても、自動車の安全・安心、快適、環境対応を支える車載電装デバイスの分野は、材料、プロセスなどのモノづくり技術が製品性能を大きく左右するため、わが国の国際競争力が現在も保たれている。わが国の自動車分野の競争力を支える一つの基盤技術であるこの分野における競争力を保つために、イノベーションを創出し続けることが求められる。

1.1.2 車載電装デバイスの現状

車載電装デバイスは、自動車の安全・安心、快適、環境対応の実現のための電子制御に用いられ、様々な機能が求められる。そのため、これらのシステムを構成するために、多種多様なデバイスが集積されている。Fig. 1.1 に車載エレクトロニクスにおけるシステムの一覧を示す[4]。

車載電装デバイスの搭載数は急速に増加している。例えば、車載電装デバイスの一つである ECU(Electronic Control Unit)の搭載数は、2012 年では車 1 台あたり平均 17.9 個であったのに対し、2022 年の予測では平均 21.2 個となっている[5]。搭載数の増加に伴い搭載スペース確保が困難になっ

てきており、小型化による省スペース化や、従来搭載されなかったエンジンルーム内などの苛酷な環境への搭載などの要求が高まっている[6]。それらの背反事項として、前者では熱密度の増加、後者では周囲温度の増加があり、機器の最高使用温度の上昇が発生する。そのため、これらのデバイスには、今後さらなる高温環境での動作に耐えることが求められている。現在の最高温度は 125°C 程度であるが、150°C の要求が始まっている[7]。高温化の要求は今後もさらに続くことが予想され、さらに 175°C の高温を想定した設計が求められるようになる。Fig. 1. 2 は、民生機器と車載電装デバイスそれぞれの使用環境温度を示している[8]。このような高温環境は、自動車の可動時に発生し、停止と共に低下するため、繰り返しの高温動作に耐えうる耐熱疲労特性が求められる。

また、車載電装デバイスの特徴として、一般的な民生用途のデバイスと比較して長期間、苛酷な環境での動作が要求されるため、高い信頼性が求められることが挙げられる。Fig. 1. 3 は、自動車の平均使用年数の推移を示している[8]。自動車の平均使用年数は年々増加しており、1995 年から比較して 2009 年には 2~4 年長くなっている。それに伴い、ますますの長期間の寿命の確保が必要となっている。

以上のことから、今後の自動車の進化を実現するために、車載電装デバイスのより高温、長期間の耐熱疲労特性の確保が必要であり、特に心臓部である実装基板の耐熱疲労特性確保は大きな課題の一つである。その理由とこれまでの関連研究、課題を次節にて説明する。

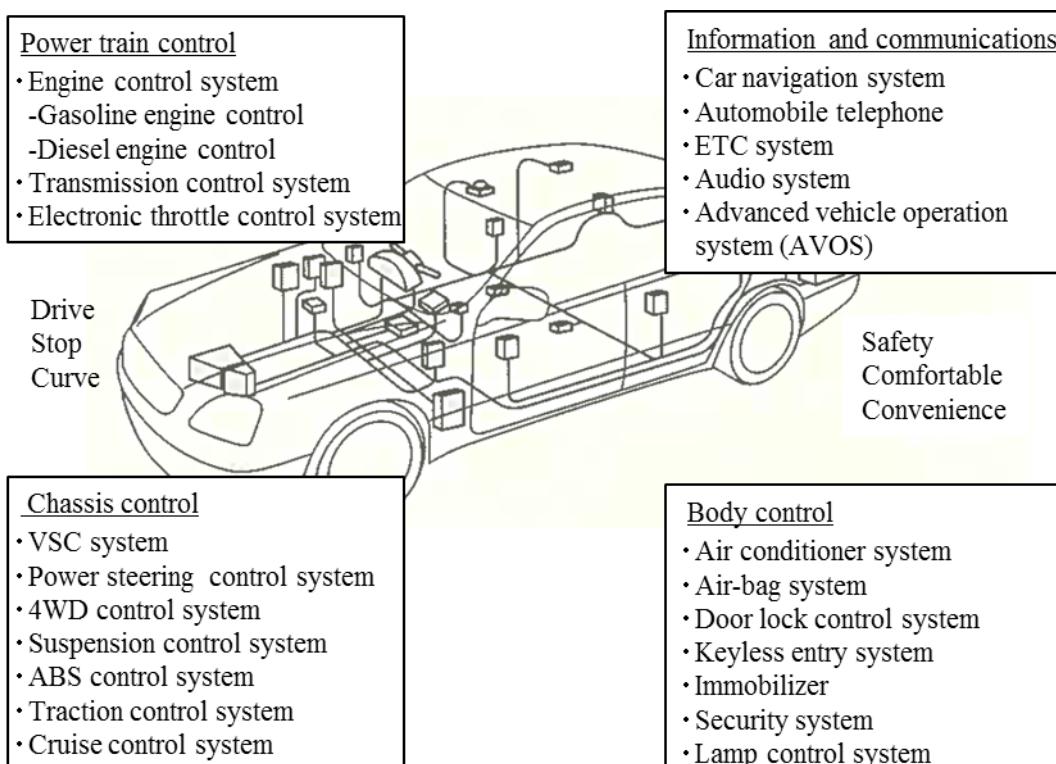
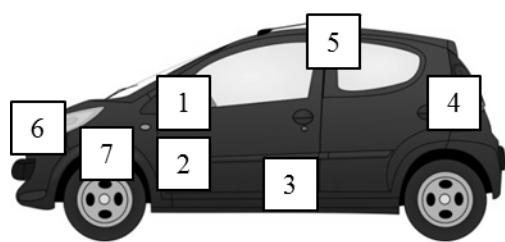


Fig. 1. 1 Car electronics systems[4].



No.	Place	Maximum temperature (°C)
1	On instrument panel	120
2	Below instrument panel	71
3	Foorboard	105
4	Rear deck	117
5	Head lining	83
6	Headlight	80
7	Engine room	120 120 150 120 650 130

Fig. 1. 2 Maximum temperature of several places of vehicle [8]

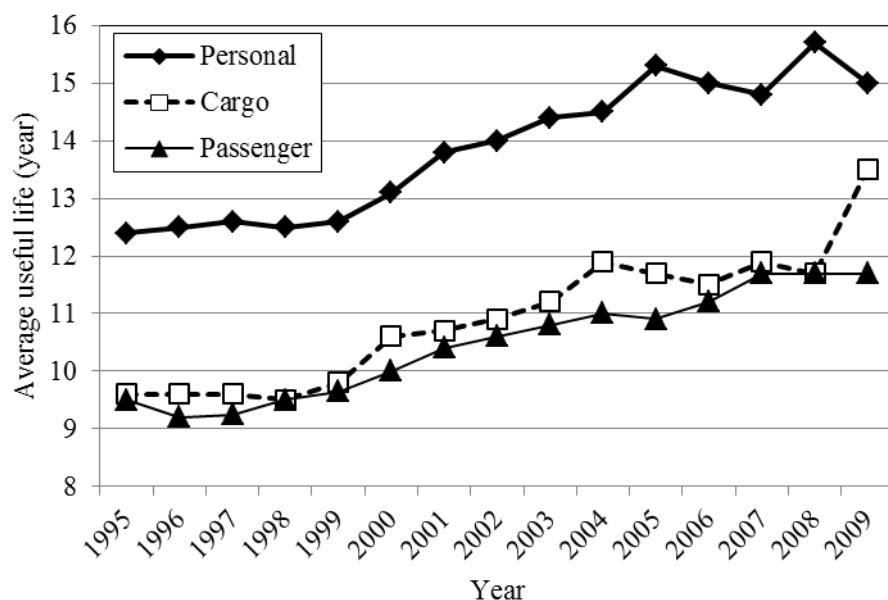


Fig. 1. 3 Average useful life of several type vehicles

1.2 これまでの関連研究と課題

Fig. 1. 4 は、実装基板のはんだ接合部の模式図を示している。電子部品やプリント基板(主に樹脂基板)、はんだなどが使用されており、はんだは電子部品とプリント基板の電極間の接合に用いられ、低融点であるはんだを用いた接合部は、特に耐熱疲労特性確保が難しくなってきている[9]。車載電装デバイス動作時の繰り返しの高温動作によって、はんだ接合部には次に示すような様々な負荷が生じる。まず、電子部品とプリント基板の間の線膨張係数差によって発生する熱応力がある。熱応力によって、弾性率が低いはんだに大きなひずみが発生し、このひずみの負荷が繰り返されることではんだにクラックが発生、進展する。また、熱によるはんだの元素拡散の活性化が生じる。融点の低いはんだでは、はんだの再結晶や、電極材料との相互拡散が促進される。そのため、はんだおよび電極との界面の金属間化合物層で、接合直後からの状態変化が発生し、クラック進展速度に影響を与える。いずれの劣化についても、動作における最高温度が高くなるほど急速に進展するため、今後の車載電装デバイスの進化のためには、より高温環境でこれらの負荷に耐えうる基板実装用接合材料技術が必要である。

基板実装用接合材料の研究開発は、従来から汎用的に使用されてきたはんだに加え、近年では様々な材料、プロセスが提唱されている。

まず、はんだは実装基板における電子部品とプリント基板間の接合技術として最も一般的な材料である。はんだによる接合はロウ付けの一種であり、通常は比較的低温のプロセスで接合を行う。はんだの融点は 250°C 以下と一般的な金属材料と比較して低いため、耐熱疲労特性の確保が難しい。Fig. 1. 5 は、各種合金の融点で規格化した使用温度との比を示している[10]。車載電装デバイスの使用温度として、150°C(423K)と仮定した場合、いずれのはんだでも T_{150}/T_m が 0.7 以上である。これはガスターピン等の耐熱合金の使用温度よりも苛酷な環境である。一般に金属材料は $T/T_m=0.5$ 付近以上から再結晶温度域であり、はんだにとって、室温は再結晶が進行する非常に厳しい温度環境であるといえる。

これまでに、様々な組成のはんだの研究および実用化が進められてきた。主なはんだとして、紀元前から長年、Pb を含有した Sn-Pb 共晶はんだが用いられてきた。しかしながら、Pb の環境への悪影響から、各国で使用禁止の規制が進み[11]、近年は Pb を含まない鉛フリーはんだの使用が広がっている。これまでに、鉛フリーはんだの開発が積極的に行われ、鉛フリー化による被接合材へのねれ性の低下、融点上昇、機械的特性の変化に対する対策と、耐熱疲労特性などの信頼性評価が進められてきた。一般的な鉛フリーはんだとして、例えばわが国では、Sn-3.0wt.%Ag-0.5wt.%Cu(以下はんだ組成における wt.% は省略、SAC と略記)のはんだ組成[12]が、電子情報技術産業協会 (Japan Electronics and Information Technology Industries Association, JEITA) の推奨鉛フリーはんだとなっている。

はんだ材料の耐熱疲労特性を向上するために、いくつかの強化機構が用いられている。はんだ材料

は、一般的な基板実装工法である表面実装工法(Surface Mount Technology, SMT)やフローはんだ付けにおいて、他点を同時接合することが求められる。そのため、一般的な金属材料で用いられる急冷却による結晶粒微細化や、接合後の熱処理を用いるような材料の強化機構を適用するのが難しいという側面がある。SACにおいては、Ag、CuはそれぞれSnと金属間化合物を形成し、Sn結晶粒界に析出させてはんだを強化する目的で添加しており、析出強化型のはんだである。SACは民生機器で先行して特に広く使用されており、車載電装デバイスにおいても使用されている。しかしながら、車載用途の中でも厳しい環境下ではその耐熱疲労特性が不十分であり、主に最高温度 125°Cまでの温度環境下で使用されている。このようなことから、より最高温度が高い温度環境下でのはんだの耐熱疲労特性向上に向けた研究開発が進められている。

上記のように、車載電装デバイスの温度サイクル中の温度環境は、はんだにとって室温でも再結晶温度域である。そのため、はんだの劣化は、熱応力に加えて元素拡散など様々な要因による影響を受けた負荷によって生じる。温度サイクル下でのはんだの耐熱疲労特性および劣化挙動については、多くの研究がなされている[13-19]。はんだには、温度サイクル中の熱および熱応力によって、弾性変形に加え、塑性変形、クリープ変形のような様々な機構による非弾性変形が生じる[17]。はんだの温度サイクルによる疲労は、 10^3 から 10^4 サイクルのオーダーの低サイクル疲労であり、非弾性変形の影響が支配的である[17-20]。低サイクル疲労での寿命は、式 1. 1 に示す Coffin-Manson 則に従うことが知られている。

$$\Delta\varepsilon_{in} \cdot N_f^\alpha = C \quad (1. 1)$$

ここで、 $\Delta\varepsilon_{in}$ は非弾性ひずみ範囲、 N_f は疲労寿命、 C, α は定数である。

また、山田ら[21]は、拡散型半導体ゲージを用いて、温度サイクル中にはんだ接合部の応力について報告しており、はんだ接合部では高温領域において、応力緩和および非弾性ひずみが生じることが示されている。このことから、温度サイクル時において、はんだは高温域でのはんだ自身の変形によってひずみを吸収していると考えられる。

従って、より最高温度が高い温度環境下でのはんだの耐熱疲労特性を高めるためには、はんだを次のような観点で設計することが重要であると考える。まず、はんだ自身の高温領域での非弾性変形を抑制すること挙げられる。はんだ自身の変形を抑制するためには、はんだの降伏応力をより高めることが重要である。次に、温度サイクル時に発生するひずみに対し、はんだの破断に至るまでの吸収量を高めることが挙げられ、そのためにははんだの延性を高めることが重要である。また、再結晶温度域での使用であることから、はんだ中および接合界面における元素の拡散速度を小さくすることも、高温動作時のはんだの劣化を抑制することにつながるため、耐熱疲労特性向上に良い影響を与えると考えられる。

はんだの耐熱疲労特性向上に向けた研究はこれまでにも行われている。はんだは再結晶温度域での

使用であることから、採用できる強化機構は限定的であり、SACにおいても用いられた析出強化機構と、固溶強化機構の2つが主に採用されている。このうち固溶強化機構は、母相の金属中に異種の元素が母相元素の一部を置換する、または母相元素の格子間に侵入する形で存在することで、金属格子にひずみを生じさせることによって強化する。はんだの主成分である Sn に固溶する主な元素としては一般的に Bi、Sb、Pb、In があり、それぞれの元素について研究が行われてきた[22-36]。これらの固溶系各元素が固溶した場合の特徴についての概要を Table 1. 1 に示す。また、従来の Sn-Pb 共晶はんだのような共晶組成のはんだもあり、Sn-Zn 系はんだがこれに含まれる。

固溶系元素に関する研究として、Sn に Sb を添加した際の効果については、部品内部接合用の高融点の鉛フリーはんだへの適用を目指した研究において主に評価が進められてきた。例えば、Lee ら[22]は、Sn-3.5Ag に Sb を添加した場合の添加率と融点、繰返し応力による疲労寿命について報告している。Sb 添加率の増加と共に、融点の上昇、SnSb 化合物の析出、繰返し応力による疲労寿命の上昇が起こることを報告している。また、El-Daly ら[23]は Sn-5Sb 系はんだのクリープ特性を評価し、5wt.% の Sb 添加においても SnSb 化合物の析出が生じると報告している。これらのように、Sb 添加による強化は、融点上昇による接合プロセス温度の高温化を招くため、弱耐熱部品への熱ダメージが大きくなるという問題がある。そのため、SMT で用いるためには、Sb の添加率は限定される。

Sn に Bi および In を添加した際の効果については、鉛フリー化の初期の段階で課題となった、はんだの低融点化を目的として研究が進められてきており[24]、それらと併せて機械的特性や温度サイクル試験による評価が行われてきた。例えば、Bi 添加系については、次のような研究がなされている。竹本ら[26]は、Sn-Ag-Bi はんだの引張特性を評価し、機械的特性、組織、引張変形挙動、ひずみ速度感受性指数 m から耐熱疲労特性を推定しており、Bi 添加率 2wt% で Sn-3.5Ag と同程度の熱疲労特性が得られることが期待できること、Bi 添加率が大きい場合、Bi の析出が生じ、延性が著しく低下するため、Bi 添加率は 5wt% 程度までと考えられると記している。また、その他の報告においても、約 5wt.% 以上の Bi の添加は延性低下を招き機械的特性に悪影響を与えることが示されている[27-29]。このことは、莊司ら[30]が報告している、Sn-1.9Ag-0.52Cu-7.6Bi の耐熱疲労特性が、Sn-3.5Ag や Sn-3.5Ag-0.76Cu の固溶強化機構が適用されていないはんだと比較して低下するということからも伺うことができる。

In 添加については、次のような研究がなされている[29, 31-35]。山口ら[31]は、Sn-Ag-Bi-In の融点、組織状態、引張特性および QFP(Quad Flat Packaging)のはんだ接合部での温度サイクル試験および高温高湿試験の評価について、Kim ら[32]は、Sn-3.5Ag-0.5Bi-0~16In の高温高湿試験、温度サイクル試験の評価について、山田ら[33]、西浦ら[34]は、Sn-3.5Ag-0.5Bi-8In(以下 SABxI と略記、x は In 添加率を示す)を用いたチップ抵抗のはんだ接合部での温度サイクル試験の評価について報告してい

る。これらの報告では、In の添加は Bi の場合と比較して、添加率に対する強度上昇の度合いが小さく、一方で Bi の場合に見られたような延性の著しい低下は見られないこと、また、SAB8I では最高温度が 110°C の温度サイクル試験の場合には、SAC と比較して良好な耐熱疲労特性を示すのに対し、それ以上の最高温度での温度サイクル試験では、はんだ接合部表面の形状が大きく変化し、耐熱疲労特性も低下するという報告がなされている。Sn-In 系はんだの特徴として、Fig. 1. 6 に示す二元系状態図[36]から分かるように、 β -Sn への In 固溶量が増加するため機械的強度は上昇する。一方で、添加量が大きくなるほど、低 In 領域で見られる β -Sn から γ (InSn₄)への相変態がより低温で発生する。また、In は酸化物の標準生成エネルギー自由が低いため、SMT ではんだの供給に用いられるソルダーペーストの劣化が酸化還元反応によって進行しやすいという問題がある。

その他のはんだとして、Sn-Zn 系共晶はんだの研究がなされている[37-39]。Sn-Zn 系はんだは共晶組成で融点が 198°C と比較的低いという利点があるものの、はんだの酸化や腐食が著しいという実用上非常に大きな問題があり、解決に向けた研究開発がなされている。

また、はんだ接合部の耐熱疲労特性向上の研究として、固液共存状態での金属間化合物形成を用いたプロセスも提唱されている[40, 41]。Sn 系のはんだと、Cu や Ag などの Sn と金属間化合物を形成する他元素の混合物を加熱し、Sn 系のはんだを溶融させる。溶融はんだと固体の他元素が反応し、はんだよりも高融点の金属間化合物で接合を行うことによって、耐熱疲労特性の向上を図っている。一方で、このプロセスは、固相-液相間の反応を促進させるためプロセスの長時間化、金属間化合物生成時の体積差による空隙の発生などの解決すべき問題もあり、一般的な SMT 用接合材料用途で広く使用されるには至っていない。

はんだと異なる接合材料として、耐熱性が要求されるパワー半導体の分野を中心に、ナノ粒子のサイズ効果を応用した焼結系材料の研究が近年進められている[42-45]。比表面積が大きいナノ粒子の持つ多大な表面エネルギーによる低温焼成機能を利用して、Ag や Cu、Ni などの高融点物質による接合を低温で実施することが出来る。この材料は高融点であるため耐熱疲労特性は非常に優れ、盛んに研究されている。一方で、主に用いられている Ag ナノ粒子では、焼結にかかるプロセス時間の長期化や、材料が高価格であることなどから、一般的な SMT 用接合材料用途のはんだとしての代替は難しい。

このように、基板実装用接合材料の耐熱疲労特性向上を目的とした材料、プロセス開発が進められているが、いずれの材料においても課題が残存する。将来の基板実装用接合材料として広く用いるためには、耐熱疲労特性に加えて次のようなことが要求される。従来の SMT で適用可能であることや、様々な電子部品や基板に適用可能であること、従来のはんだと比較して著しく高価でないこと、環境に対して悪影響を及ぼさないことなどである。

車載電装デバイスは今後ますます進化し、その搭載数も増加していくと考えられ、その進化において、基板実装用接合材料の耐熱疲労特性向上の課題が顕著になってきている。一方、実際のモノづくりへの汎用的に適用していくことを考慮した場合、従来のモノづくりプロセスを大幅に変えるなどの制約は好ましくない。上記の要求を考慮すると、従来のはんだをベースに、耐熱疲労特性を向上することができれば、基板実装用接合材料としての適用が最も容易であると考えられる。

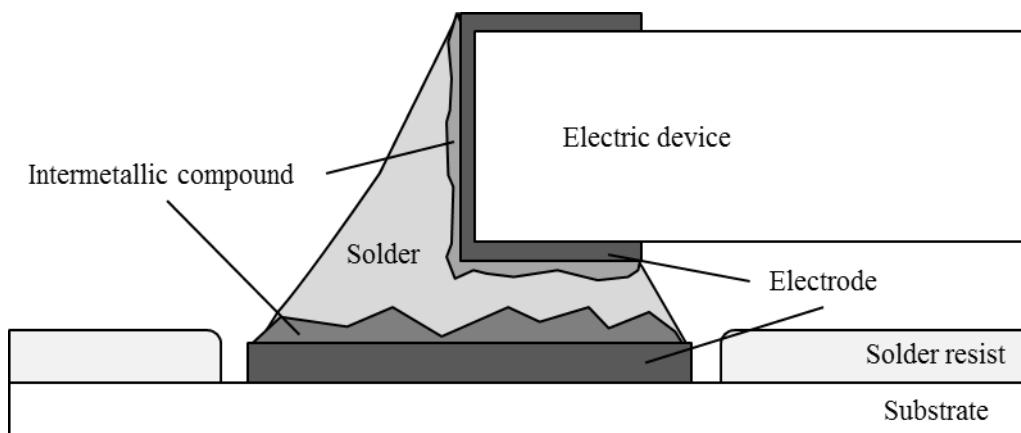


Fig. 1. 4 Schematic image of joint part on print circuit board

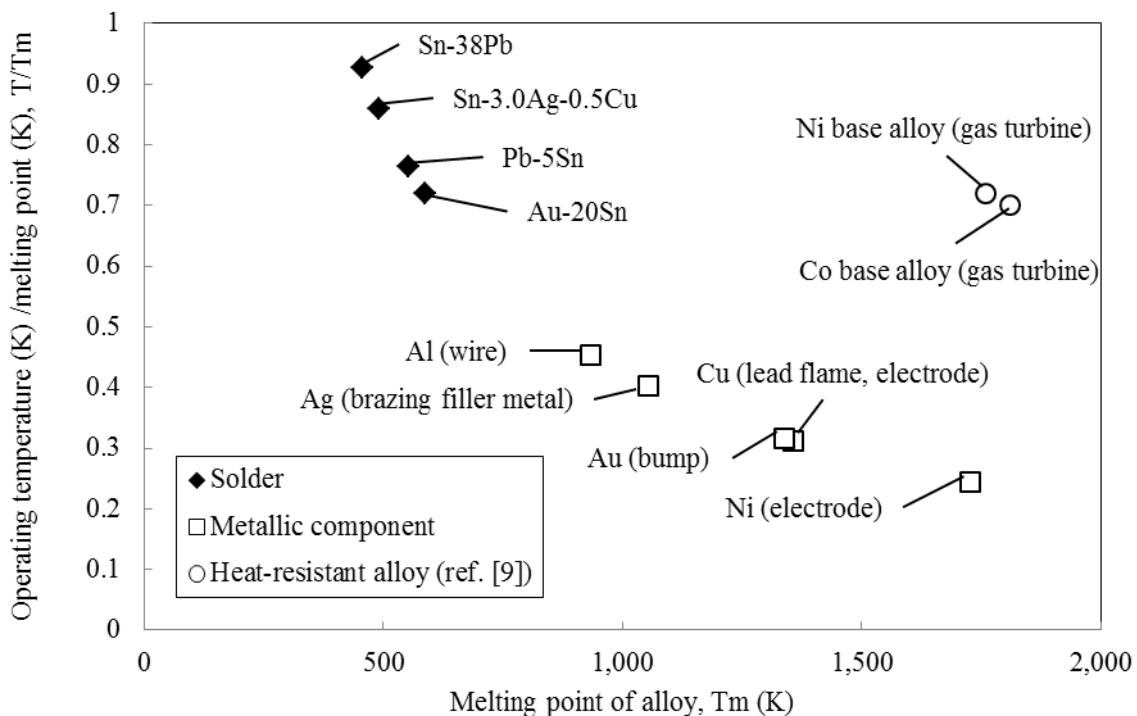


Fig. 1. 5 T/T_m of solders and alloys.

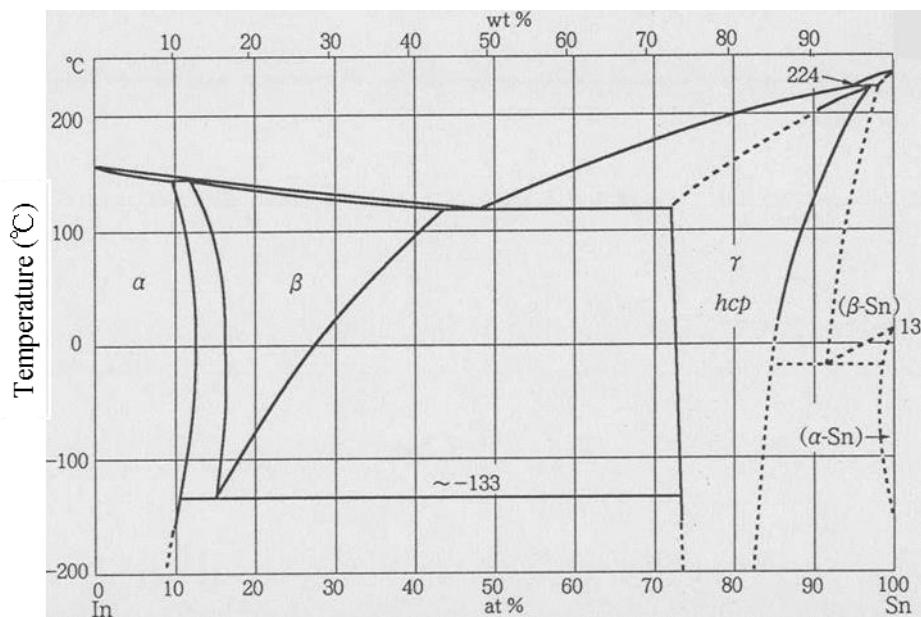


Fig. 1. 6 Binary phase diagram of Sn-In alloy [36].

Table 1. 1 Major feature of solid solution elements in Sn.

Element	Change of melting point	Maximum weight of solid solution (wt.% 25°C)	Behavior over solid solubility limit	Solubility limit		Cost
				Higher temperature	Lower temperature	
Bi	Fall	≈ 1.5	Bi precipitation	Increase	Decrease	Low
Sb	Rise	Slightly	SbSn IMC formation	Increase	Decrease	Low
Pb	Fall	<1	Pb precipitation	Increase	Decrease	Low
In	Fall	≈ 7	γ(InSn ₄) IMC Formation	Decrease	Increase	High

1. 3 Sn-Ag-Bi-In 系はんだの耐熱疲労特性に関する研究と課題

1. 2 節で示した過去の関連研究から、我々は、固溶量が比較的大きく、融点の上昇を伴わない In の効果に主に着目してはんだの耐熱疲労特性向上に関する研究を進めてきた。先述のように、Sn-In 系はんだでは、最高温度が高い温度環境下での温度サイクルではんだ接合部表面の形状が大きく変化し、耐熱疲労特性も低下する問題がある。この原因は、 β -Sn と γ (InSn₄)の相変態であると考えられている。 β -Sn と γ (InSn₄)は、それぞれ面心正方晶、六方最密構造であるため、単位格子辺りの体積が異なる。そのため、相変態によってはんだの体積変化が発生する。SAB8I の研究において、相変態が発生する温度を超えた最高 125°C の温度サイクル条件での繰り返し温度変化が負荷された場合に、はんだがその体積変化に耐えられず、Fig. 1. 7 に示すような、はんだ自身の変形が生じることが報告されている。この変形がクラック進展や短絡などを誘発するため耐熱疲労特性に大きく影響を与える。

そこで、我々の研究グループでは、相変態温度に基づき、はんだ自身の変形の抑制と、耐熱疲労特性の両立に向けた In 添加量の調整を行ってきた。酒谷ら[46, 47]によって、SAB6I を用いることによって、SAC と比較して低融点化が可能でありながら、最大 150°C の繰り返し温度変化において、はんだ自身の変形を抑制しつつ優れた耐熱疲労特性を示すことを見出した。その耐熱疲労特性向上のメカニズムとして、 β -Sn/ γ (InSn₄)相の共存による高温域でのはんだの延性向上によることが示唆している。

これらの研究結果から、Sn-Ag-Bi-In 系はんだの耐熱疲労特性には、In の添加率、特に固溶量と相変態挙動の制御が非常に重要な影響を与えることが考えられる。しかしながら、In 添加率との関係については 8In、6In の 2 つの添加率の研究が主であり、In 添加率による機械的物性および耐熱疲労特性への詳細な影響は研究がなされていない。特に、耐熱疲労特性に大きな影響を与えると考えられる高温領域での延性向上については、 β -Sn と γ (InSn₄)の相変態挙動の与える影響や、延性向上のメカニズムについては十分に解明されているとは言いがたいのが現状である。

また、実際の車載電装デバイスにおいて、実装される電子部品の種類は多種多様であり、部品や電極の構造、材質も多岐にわたる[48]。部品や電極の構造の影響については、有限要素法を用いた数値解析などによる評価[49-51]が進展しているのに対し、被接合材となる電極材質については、実験的な手法によって現象を把握することが極めて重要である。

Sn-Ag-Bi-In 系はんだにおける報告は、酒谷ら[47]の被接合材として Cu プリフラックス電極および Au/Ni めっき電極に接合した場合の耐熱疲労特性の変化についての報告がある。Au/Ni めっき電極との接合において、Sn-Ag-Bi-In では、温度サイクルによってはんだと電極の界面の金属間化合物層の成長が著しく、成長と共に金属間化合物層に In が濃化するのに対し、Cu を添加することによって Au/Ni めっき電極との接合時のはんだ/電極界面の金属間化合物層が制御でき、これらを抑制して耐熱疲労

特性を改善できることを明らかにしている。しかしながら、これらの現象について明らかにした一方で、金属間化合物層の制御によって金属間化合物層の成長および In 濃化についての考察は十分ではなく、接合界面の金属間化合物の生成、成長とその制御のメカニズムは明らかにされていない。そのため、Au/Ni めっき電極との接合時の耐熱疲労特性確保においては勿論のこと、様々な電極材質に対する耐熱疲労特性確保のための技術的指針は未だ不足している。

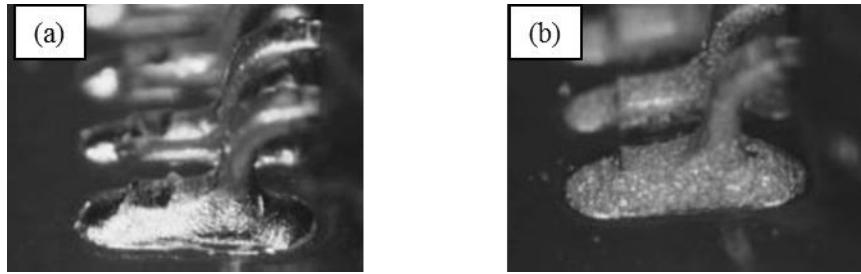


Fig. 1. 7 SAB8I solder joint [31],

(a) as-reflowed and (b) after the heat cycle test (-40 °C for 30min and 125 °C for 30 min).

1.4 本研究の目的

これまでの関連研究を鑑みて、我々はSn-Ag-Bi-In系はんだが最高150°Cの環境での耐熱疲労特性に優れており、車載電装デバイスで用いるはんだとして有望と考える。また、SAB6Iは一部の車載電装デバイスにおいて適用されている。一方、今後の車載電装デバイスのトレンドを考慮すると、150°C以上の最高温度の温度環境下への適用が今後求められ、175°Cの環境での適用が近い将来必要となると予想される。このようなさらに厳しい温度環境に対し、Sn-Ag-Bi-In系はんだで対応が可能であるかは未知数である。その主な原因は、In添加によるはんだ材料に対して、その接合、凝固、繰り返し温度サイクル負荷といった一連のプロセス中のはんだ材料および接合界面の状態、それらに伴う材料特性の変化と耐熱疲労特性に与える影響に対する金属材料学的な解明がなされておらず、そのメカニズムの把握が不十分であることである。

さらなる最高温度の環境への適用を目指した新規はんだの開発には、熱によるはんだ接合部の変化や耐熱疲労特性に関するメカニズムに基づき、はんだ特性改善に向けた材料設計を実施することが求められる。しかしながら、Sn-Ag-Bi-In系においては耐熱疲労特性向上メカニズム解明が不十分であり、改善指針を明確に示すことが出来ないのが現状である。特に自動車においては、車載電装デバイスの故障が人命に直結する場合が多く、民生機器と比較して非常に高い信頼性が要求される。そのため、車載電装デバイスの設計、製造においては、破壊に至るまでの諸現象とそれに至るまでのメカニズム、はんだ材料の諸特性を把握し、そのメカニズムに基づいた材料・デバイスの設計を行うことが強く求められる。とりわけ、In添加率と相変態挙動の関係、相変態によるはんだの機械的特性の変化は、使用可能温度域や耐熱疲労特性と密接に関連することが示唆されるが、他の固溶系元素では考慮を必要としないメカニズムである。このメカニズムを明らかにすることは学術的にも重要であり、産業上もSn-Ag-Bi-In系はんだの車載電装デバイスでの実用化においても不可欠である極めて重要な研究である。

そこで、本研究では、Sn-Ag-Bi-In系はんだにおいて、In添加率および β -Snと γ (InSn₄)との相変態の挙動に特に焦点を当て、接合プロセスおよび温度負荷時のはんだの機械的特性などの物性、相変態挙動、被接合材の表面との界面反応に関する考察を深め、その現象を明らかにすること、そして、今後の要求温度の上昇に向けた考察を行い、最高175°Cの高温環境下での耐熱疲労特性確保に向けた向上と新規はんだ技術の方向性を示すことを目的とし、以下の3点に対する研究を行う。

- (1) Sn-Ag-Bi-In系はんだにおけるIn添加がはんだ材料の諸特性に与える影響の明確化と、耐熱疲労特性向上メカニズムの解明
- (2) 被接合材の材質による界面反応挙動の明確化と、それによって生じるはんだ接合部の耐熱疲労特性変化に関するメカニズムの解明

(3) (1)、(2)に基づいた今後の車載電装デバイスに求められる最高温度 175°Cの環境における耐熱疲労特性確保に向けた新規はんだ材料技術の開発とはんだ設計指針の検討
これらの研究によって、未だ十分に確立されていない極めて過酷な高温環境下におけるはんだの劣化機構と耐熱疲労特性を発現するメカニズムを解明し、車載電装デバイスの進化を支える高耐熱疲労はんだ接合技術の確立を目指す。

1.5 本論文の構成

以下、本論文の構成と各章の概要を示す。

本章では、わが国の製造業における車載デバイスの分野の重要性と技術動向について記し、はんだ接合技術の重要性と技術開発の現状について述べた。特に、車載電装デバイスにおける耐熱疲労特性確保とさらなる高温環境への適用の実現に対する必要性を示し、さらなる高温環境で適用可能な耐熱疲労特性向上のためのはんだ創出における問題と研究課題、本研究の目的について述べた。

第2章では、本研究で用いた実験装置の原理と構成、実験手順について示し、各実験装置の使用目的とその妥当性について示す。

第3章では、はんだの耐熱疲労特性向上に向けた、Sn-Ag-Bi-InはんだにおけるInの添加率の影響と、In添加率がその結晶構造に与える影響と、それに伴うはんだの特性変化の現象について検証する。In添加率が変化した場合の、相変態温度の評価、引張試験による機械的特性評価、温度サイクル試験による評価により、In添加率とそれによる諸特性変化が最高150°C環境における耐熱疲労特性に与える影響を検証し、In添加による耐熱疲労特性向上メカニズムを明確にする。それを基に耐熱疲労特性確保のためのIn添加率の設計指針についての考察を示す。

第4章では、車載電装デバイスで広く用いられている被接合材に対する耐熱疲労特性への影響を検証する。Cuプリフラックス処理電極およびNiめっき/Auフラッシュめっき(Au/Niめっきと略記)電極に着目し、それらと接合した場合の温度サイクル試験と、接合界面状態の解析により、被接合材による接合時および温度サイクルによる接合界面の反応機構について検証し、接合界面の状態が与える耐熱疲労特性への影響を検討する。さらに、それらの被接合材での耐熱疲労特性確保に向けた、はんだへの微量のCu元素を添加した場合のその接合界面の反応機構の変化について検証し、それらが耐熱疲労特性に与える影響とそのメカニズムについての考察を示す。

第5章では、将来の車載電装デバイスで要求されるさらなる耐熱疲労特性に向けた、Sn-Ag-Bi-In系はんだへの微量のSb元素の添加の効果を検証した。最高温度175°Cでの使用を想定し、Sbを添加した場合のはんだの特性変化の検証と、温度サイクル試験の実施により、Sb添加が耐熱疲労特性に与える影響を明らかにする。Sb添加によるはんだ特性変化のメカニズムを考察すると共に、最高175°C環境における耐熱疲労特性確保に向けたはんだの設計指針を検討した結果について示す。最後に、今後の車載電装デバイスにおけるはんだ接合部の耐熱疲労特性確保に向けた材料・デバイスの設計指針について提言する。

最後に、第6章で第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述べる。

1.6 参考文献

- [1] 経済産業省、厚生労働省、文部科学省：“製造基盤白書（2016 年版ものづくり白書）”，http://www.meti.go.jp/report/whitepaper/mono/2016/honbun_pdf/index.html、(2016)
- [2] 佐野昌：“半導体衰退の原因と生き残りの鍵”，日刊工業新聞社 (2012)
- [3] 湯之上隆：“日本型モノづくりの敗北 零戦・半導体・テレビ”，文藝春秋 (2013)
- [4] 徳田昭雄：“自動車のエレクトロニクス化と標準化-転換期に立つ電子制御システム市場”，晃洋書房 (2008)
- [5] 富士キメラ総研：“2013 車載 ECU 関連市場の現状と将来展望”，富士キメラ総研 (2013)
- [6] 伊東維年：“カーエレクトロニクス化の進展とその課題”，産業経営研究, Vol. 9 (2010) pp. 65-88
- [7] Jisso 技術ロードマップ専門委員会：“2015 年度版実装技術ロードマップ”，電子情報技術産業協会 (2015)
- [8] デンソーカーエレクトロニクス研究会：“増強版図解カーエレクトロニクス[下]要素技術編”，日経 BP 社 (2014)
- [9] 武井利泰：“RoHS 規制スタート後の鉛フリーはんだ化の現状・・・車載電装品への適用課題”，マテリアルステージ, Vol. 6, No. 9 (2006) pp. 21-25
- [10] 竹本正, et al.: “高信頼度マイクロソルダリング技術”，工業調査会 (1991)
- [11] 市川芳明：“改正 RoHS 指令および整合規格の徹底理解”，情報機構 (2012)
- [12] 西浦正孝：“錫基はんだ材料の機械的特性および熱疲労特性”，エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 3, No. 7 (2000) pp. 592-599
- [13] 坂根政男：“熱疲労破壊の新展開 3. 電子デバイスと熱疲労”，材料, Vol. 56, No. 3 (2007) pp. 302-308
- [14] H. Takahashi, et al.: “Thermal Fatigue Life Simulation for Sn-Ag-Cu Lead-Free Solder Joints”，エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 7, No. 4 (2004) pp. 308-313
- [15] 宮崎政行, et al.: “はんだ接合部の熱疲労強度の評価”，材料, Vol. 30, No. 331 (1980) pp. 8-13
- [16] 于強, et al.: “電子デバイスはんだ接合部の熱疲労強度における解析・実験ハイブリッド評価”，日本機械学会論文集(A 編), Vol. 64, No. 619 (1998) pp. 550-557
- [17] 莢谷義治, et al.: “はんだ材料の非線形特性と熱疲労信頼性”，エレクトロニクス実装学会誌 Vol. 8, No. 2 (2005) pp. 150-155
- [18] J. H.L. Pang, et al.: “Low Cycle Fatigue Models for Lead-free Solders”, Thin Solid Films, Vol. 462-463 (2004) pp. 408- 412

- [19] X.Q. Shi, et al.: “Low Cycle Fatigue Analysis of Temperature and Frequency Effects in Eutectic Solder Alloy”, International Journal of Fatigue, Vol. 22 (2000) pp. 217–228
- [20] 日本熱処理技術協会: “入門・金属材料の組織と性質”, 大河出版 (2004)
- [21] 山田晴彦, et al.: “電子部品はんだ接合部の熱疲労寿命解析”, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol. 31, No. 4 (1996) pp. 43-52
- [22] H-T. Lee, et al.: “Reliability of Sn–Ag–Sb Lead-Free Solder Joints”, Materials Science and Engineering: A, Vol. 407, No.1 (2005) pp. 36-44
- [23] A. A. El-Daly, et al.: “Creep Properties of Sn–Sb Based Lead-free Solder Alloys”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 471, No. 1 (2009) pp. 98-104
- [24] 末次憲一郎, et al.: “詳説鉛フリーはんだ付け技術”, 工業調査会 (2004)
- [25] L. Zhang, et al.: “Reliability of Lead-free Solder Joints in CSP Device under Thermal Cycling”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 25 (2014) pp. 1209-1213.
- [26] 竹本正, et al.: “Sn-Ag-Bi 系 Pb フリーソルダの引張変形挙動”, 溶接学会論文集, Vol. 16, No. 1 (1998) pp. 87-92
- [27] 竹本正, et al.: “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”, 4th symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” (1998) pp. 243-248
- [28] 森郁夫, et al.: “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”, 5th symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” (1999) pp. 359-364
- [29] 小口康男, et al.: “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”, 4th symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” (1998) pp. 253-258
- [30] 荘司郁夫, et al.: “熱サイクル負荷を受ける Sn-Ag 系 Pb フリーはんだ接合部の破断寿命評価”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 4, No. 4 (2001) pp. 289-292
- [31] A. Yamaguchi, et al.: “Properties of Solder Joints Using Sn-Ag-Bi-In Solder”, Materials Transactions, Vol. 45, No. 4 (2004) pp. 1282-1289
- [32] K-S. Kim, et al.: “Properties of Low Temperature Sn–Ag–Bi–In Solder Systems”, Microelectronics Reliability, Vol. 47 (2007) pp. 1113–1119
- [33] 山田保, et al.: “Sn₈In_{3.5}Ag_{0.5}Bi 鉛フリーはんだの接合信頼性に関する一考察(歪応力変形)”, 12th symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” (2006) pp. 239-242

- [34] 西浦正孝, et al.: “Sn-3.5mass%Ag-9.0mass%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”, 13th symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” (2007) pp. 221-226
- [35] 二宮隆二, et al.: “Sn-Ag-Bi-In 系 Pb フリーソルダの組織と機械的性質”, 4th symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” (1998) pp. 249-252
- [36] 長崎誠三, et al.: “二元合金状態図集”, アグネ技術センター (2001)
- [37] 小松出, et al.: “Sn-Zn 共晶はんだの機械的特性と組織観察”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 3, No. 3 (2000) pp. 240-244
- [38] 北嶋雅之, et al.: “Sn-Zn-Al はんだのはんだ付け性と接合信頼性に関する研究”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 6, No. 5 (2003) pp. 433-438
- [39] W. R. Osório, et al.: “Microstructure and Mechanical Properties of Sn-Bi, Sn-Ag and Sn-Zn Lead-free Solder Alloys”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 572 (2013) pp. 97-106
- [40] 加藤力弥, et al.: “鉛高温はんだ代替・耐熱接合材料の特性”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 12, No. 4 (2009) pp. 340-345
- [41] 木村裕二, et al.: “Cu-Sn 合金を用いたウェハレベルパッケージング技術の開発”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 14, No. 5 (2011) pp. 409-412
- [42] 小林紘二郎: “有機-銀複合ナノ粒子のエレクトロニクス実装への適用”, 表面技術, Vol. 56, No. 12 (2005) pp. 847-851
- [43] 廣瀬明夫: “特集「ナノ技術を応用した機能性接合」”, 溶接学会誌, Vol. 76, No. 3 (2007) pp. 162-166
- [44] 米澤徹, et al.: “低温焼結に向けた銅微粒子系”, 22nd symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” (2016) pp. 97-100
- [45] 清水隆之, et al.: “ニッケルナノ粒子を用いた接合材料の開発”, 第 25 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 (2015) pp. 29-32
- [46] 酒谷茂昭, et al.: “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, Vol. 4, No. 5 (2015) pp. 254-259
- [47] 酒谷茂昭: “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”, 学位論文
- [48] 田中裕章, et al.: “カーエレクトロニクス用プリント配線板入門”, 日刊工業新聞社 (2006)
- [49] 矢口明弘, et al.: “Pb フリーはんだ BGA 接続部の衝撃信頼性設計技術”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 6, No. 7 (2003) pp. 573-580

- [50] 三浦英生: “構造解析に基づく電子パッケージ・モジュールの強度・信頼性評価”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 10, No. 5 (2007) pp. 427-432
- [51] 北野誠: “疲労の基礎と実機疲労設計の最新動向 4. 電子機器の疲労設計における最新の動向”, 材料, Vol. 59, No. 4 (2010) pp. 322-328

第2章 実験方法および実験装置

本章では、本研究における各種評価、解析を行う際の、実験方法および実験装置と、その妥当性について示す。

2.1 相変態温度測定

本研究において、はんだの溶融、相変態などの挙動を明らかにするために、示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)によるはんだの熱物性を測定した。本研究では、はんだ接合部の耐熱疲労特性に大きな影響を及ぼすと考えられる β -Sn と γ (InSn₄)との相変態挙動の評価に用了た。

2.1.1 示差走査熱量測定

DSC は、Fig. 2. 1 に示すような構成である。試料と基準物質を設置した測定室内をヒータで加熱し、設定したプログラムに沿って試料を加熱した際の、試料と基準物質との温度差と試料温度を測定した。試料と基準物質との温度差は単位時間あたりの熱エネルギー入力差に比例するため、ある温度における試料のエンタルピー変化を測定することが出来る。試料のエンタルピー変化によって、試料の溶融、凝固、相変態、化学反応など熱の変化を伴う現象の発生を観察することが可能である[1]。

本研究で扱う β -Sn と γ (InSn₄)の相変態挙動における熱の変化はごく小さいため、窒素雰囲気下で実験を行うことではんだの酸化反応による熱の影響を小さくして実験を行う。試料および基準試料共に Al パンを用い、基準試料側の Al パンは空とする。昇温速度は 5°C/分として測定を行った。

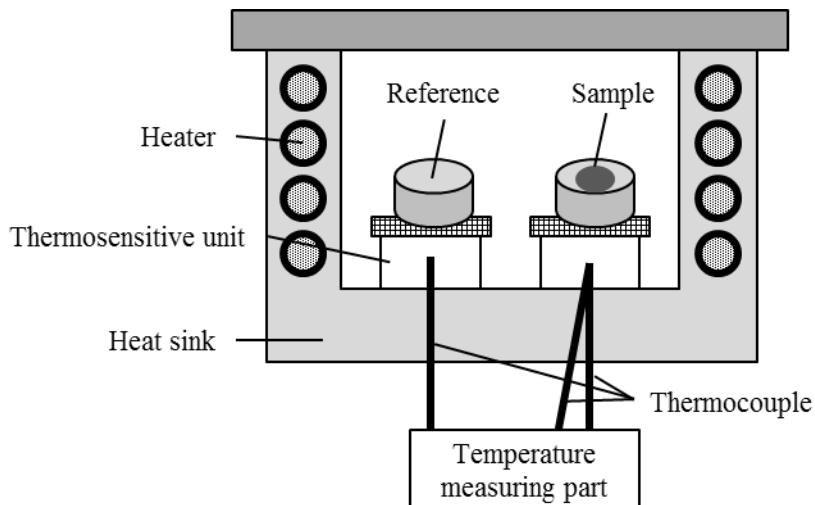


Fig. 2. 1 Schematic view of differential scanning calorimetry

2.2 断面状態評価、組織評価

本研究において、機械的特性に与える結晶状態の影響を評価するため、また、耐熱疲労特性評価におけるはんだおよび接合部の亀裂進展挙動とそれに与える結晶状態の影響を評価するため、断面観察および組織観察を行う。観察は走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)または金属性顕微鏡を用いた。このうち、SEM の撮像原理について次で説明する。

2.2.1 走査型電子顕微鏡

SEM は、試料に電子を照射した際に発生する二次電子や反射電子を用いた測定装置である。まず、真空中でフィラメントを加熱することによって熱電子を発生させる。発生した電子に高電圧を印加することで加速し、電子プローブによって試料表面に走査させながら加速した電子を照射する。その際に発生する、反射電子または二次電子を検出器で検出し、検出した信号を電子プローブの走査と同期してモニターに表示することによって試料表面の像を得ることができる[2]。

本研究における断面観察および組織観察時の試料の前処理は、次のように行った。まず、測定したい箇所を、#2000 までの研磨紙を用いて研磨し、断面出しを行い、その後、 $3\mu\text{m}$ のダイヤモンド研磨液と、 $0.05\mu\text{m}$ のアルミナ研磨液を用いて鏡面出しを行い、水研磨を行って表面を洗浄したのちに測定を行った。

2.3 元素分析

本研究において、はんだおよびはんだと被接合材との接合界面における添加元素や被接合材の存在状態を明らかにするために、材料元素分析を行う。本研究ではエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray spectrometry, EDX)および波長分散型 X 線分析(Wavelength Dispersive X-ray spectrometry, WDX)を用いた X 線分光法によって分析を行った。

2.3.1 X 線分光法

X 線分光法の装置構成のうち、WDX の構成を Fig. 2. 2 に示す。WDX では電子プローブで発生、加速された電子を試料に照射することで、試料に含まれる元素特有の特性 X 線が放射される。発生した特性 X 線は、分光結晶によって、特定の波長のみ回折されて X 線検出器に入射する。X 線検出器で X 線量子数に応じて発生する電気パルス数から X 線強度を算出し、波長と X 線強度を評価することで試料に含まれる元素を定性、定量解析する[3]。

WDX では波長分散を行うのに対し、エネルギー分散を行う方式が EDX である。EDX と WDX と比較すると、WDX のほうが単一の特性 X 線ごとに検出できるため、スペクトルの分解能が高い。一方、装置構成や測定時間は EDX のほうが優れる。そのため、本研究では原子番号の近い Sn と In の判別が必要な場合は特に WDX を用いて解析を行った。

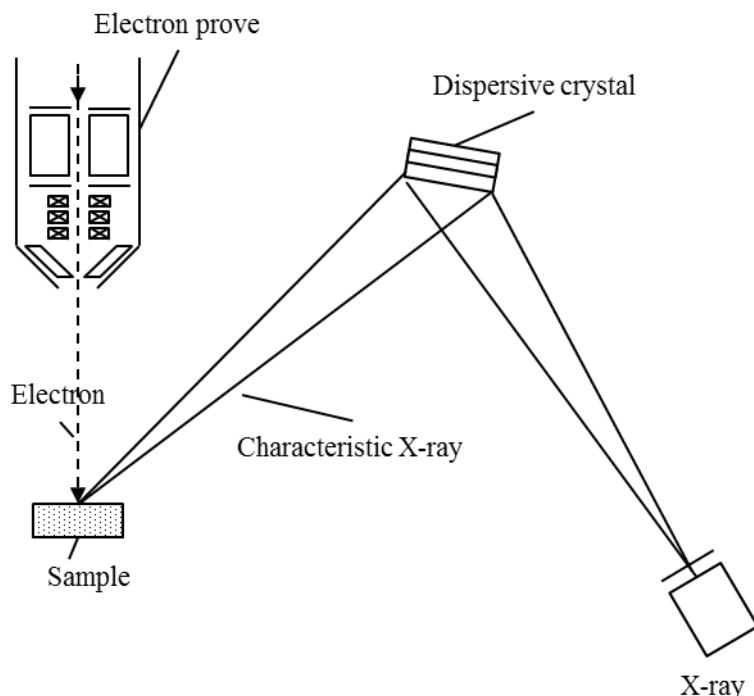


Fig. 2. 2 Schematic view of wavelength dispersive X-ray spectrometry apparatus

2.4 結晶構造解析

はんだの機械的特性に対する結晶構造状態の影響を明らかにするために、結晶構造解析を行う。本研究における結晶構造解析は、電子線後方散乱(Electron Backscatter Diffraction, EBSD)解析およびX線回折(X-ray Diffraction, XRD)を行った。

2.4.1 電子線後方散乱

試料を高角度に傾斜した状態で電子線を照射し、試料外へ飛び出す回折を起こしたブレッガ条件を満たす後方散乱電子を検出器で捉えることで、結晶構造に特有のパターンを得られる。このパターンをコンピューターで解析することで、結晶方位を同定する。これを観察視野全体で行うことによって結晶方位のマッピングを行うEBSDは、後方散乱電子の発生深さは試料表面から数十nmと浅いため空間分解能に優れ、試料表面近傍の結晶方位情報を得ることが出来る[4]。

本研究における試料の前処理は、耐水研磨紙を用いて#4000番まで研磨することで断面を出し、その後 $1.0\mu\text{m}$ 径のダイヤモンドペーストを用いてダイヤモンド研磨を行った。その後、ストルアス社製酸化物研磨懸濁液OP-S(腐食液添加コロイダルシリカ)を用いて仕上げ研磨を行った。

2.4.2 X線回折

XRDは、ブレッガの回折を用いたものである。Fig. 2.3に示すような、面間隔が $d(hkl)$ の結晶に、波長 λ のX線を角度 θ で照射した場合、異なる面で反射したX線の行路差は $2dsin\theta$ となる。この行路差が波長の整数倍の場合に回折線が強めあうため、回折条件は式2-1のようになる。

$$2dsin\theta = n\lambda \quad (2-1)$$

式2-1によって面間隔 d によって θ が決定するため、 θ を変化させながら回折されたX線の強度を測定することによって、試料の面間隔を明らかにすることが出来る。この θ とX線強度の関係から既知の物質についてはデータシートから同定することが出来る[5]。

本研究では、Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In系はんだの β -Snと γ (InSn₄)の相変態挙動について、DSCでは明らかに出来ない相変態前後での結晶構造の状態を明らかにするために実施した。試料は#1000まで耐水研磨紙を用いて研磨したものを使用した。X線回折装置の試料ホルダーを加熱して測定することで、温度による結晶構造の変化を解析した。

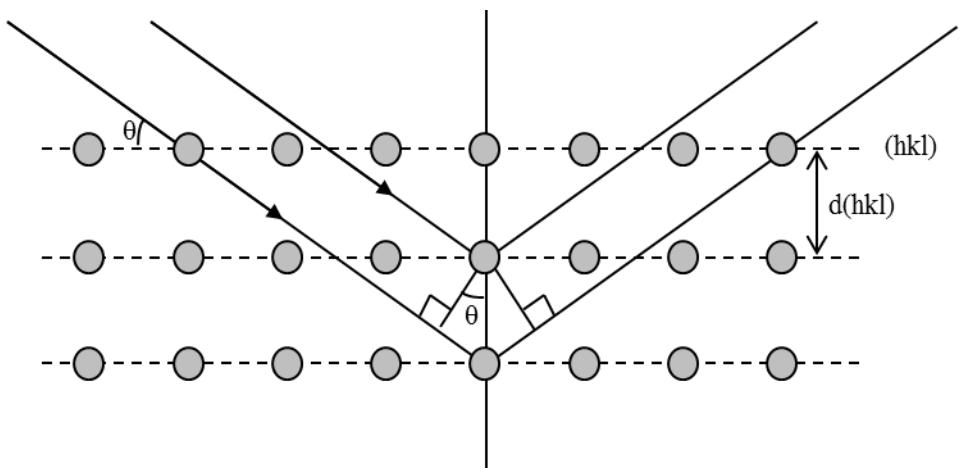


Fig. 2. 3 Image of Bragg diffraction on X-ray diffraction

2.5 機械的特性評価

本研究において、接合部の耐熱疲労特性とはんだの機械的特性との関係を把握することは、耐熱疲労特性向上の指針を示す上で非常に重要である。本研究では、はんだの機械的特性評価として、引張試験による評価を行った。

2.5.1 引張試験

引張試験装置の構成を Fig. 2.4 に示す。上下に可動なクロスヘッドを動作させることで、チャック部に設置された試料に引張方向の荷重を印加する。試料に印加された荷重をロードセルで測定し記録する。測定された荷重から応力を計算し、クロスヘッド移動量や各種ひずみ計を用いて計算されたひずみとの関係である応力-ひずみ関係を求める[6]。

ロードセルで測定された荷重は試料に印加された荷重と等しい一方、クロスヘッド移動量にはロードセルやチャック部などの接続部の変形量も含まれており、試料測定部のひずみ量とは異なる。本研究では、引張試験における試料のひずみ量を測定するためにひずみゲージを用いる。ひずみゲージは、ひずみに伴う金属抵抗体の電気抵抗の変化を測定することで、微小なひずみを精度よく求めることが出来る[7]。本研究では、試験片の形状、測定条件を考慮して、200°C耐熱を有するゲージ長 1mm、単軸型のひずみゲージを用いた。

本研究の引張試験では、Fig. 2.5 のような丸型のダンベル型試験片を用いた。引張試験片の作製方法は次の通りである。まず、所望のはんだ組成となるように構成元素の単体金属の原料を、電子天秤を用いて秤量した。その後、るつぼに主成分となる Sn を投入し、窒素雰囲気下で 600°Cまで加熱して溶融させた。溶融した Sn に他の添加元素を投入して 5 分間保持した後に攪拌を行い、溶け残りが無いことを確認した後に、凝固させてインゴットを得た。作製したインゴットを再び加熱、溶融し、Fig. 2.5 の形状のグラファイト製のるつぼに流し込んで鋳込むことで、引張試験片を作製した。なお、試験片作製時の凝固速度は 5~10°C/s とした。

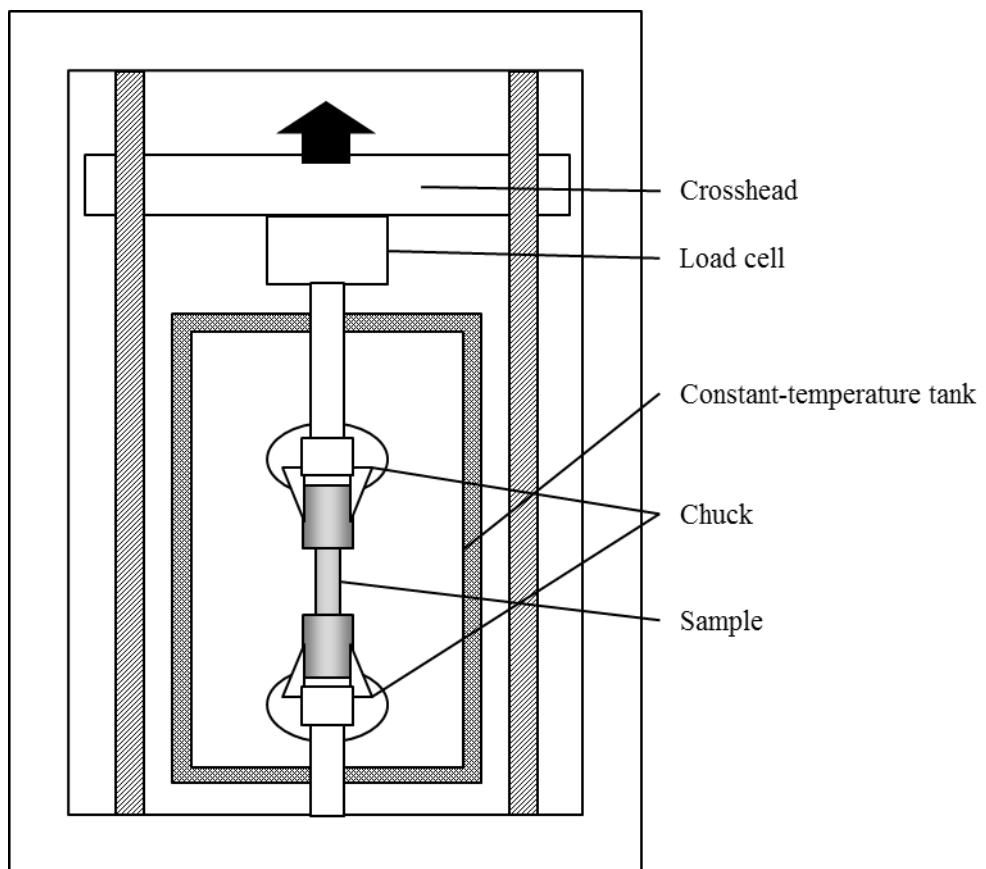


Fig. 2. 4 Components of tensile test apparatus

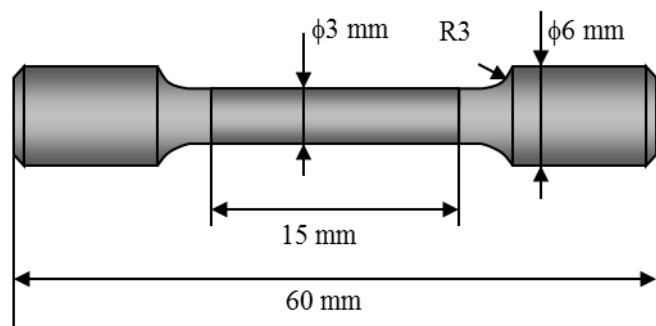


Fig. 2. 5 Shape of tensile test sample

2.6 耐熱疲労特性評価

本研究における、はんだ接合部の耐熱疲労特性の把握、および接合部の劣化挙動とそれに与えるはんだ組成の影響について検証するために、温度サイクル試験を実施した。

温度サイクル試験における温度変化速度や保持時間などのパラメーターがはんだの亀裂進展に及ぼす影響について、過去に研究がなされている。試験中の保持時間ははんだに発生する非弾性ひずみ量に影響を与え、鉛フリーはんだにおいても極端に保持時間が小さい場合には、生じる非弾性ひずみが小さくなる[8-10]。一方、温度変化速度の違いは、破壊モードの変化を招く場合があることが報告されており[11、12]、温度サイクル試験による加速試験を実施する際には注意する必要がある。

そのため、本研究における耐熱疲労特性評価手法としては、実デバイスの温度変化速度を考慮し、一般的に用いられている気槽式の温度サイクル試験装置を用いた試験を実施した。また、耐熱疲労特性評価のために、先述の断面観察に加えて、シェア力測定によって接合強度変化を評価した。

2.6.1 気槽式温度サイクル試験

気槽式温度サイクル試験は、低温と高温の空気を一定時間ごとに試験室に導入することで雰囲気温度を制御し、空気からの伝熱によって試料の加熱と冷却を行う。

本研究で用いた気槽式温度サイクル試験では、試料が所定の低温状態から高温状態に至るまでに数分の時間を要する。そのため、液体によって試料を加熱、冷却する液槽式温度サイクル試験と比較して試験に長時間を有する一方で、温度変化による急激な負荷がかからないため、環境温度が変化する車載電装デバイスの実使用における負荷に近い負荷で試験を行うことができる。

2.6.2 シェア力測定

シェア力測定によって、接合初期および温度サイクル試験後のはんだ接合部の接合強度の推移を評価した。シェア力測定に用いるシェアテスターは、Fig. 2. 6 のような構成であり、試料を設置するステージと、シェアツールを取り付けたロードセルで構成されている。試料をシェアツールに押し当てる方向に、所定のプログラムでステージを動作させることで、はんだ接合部にせん断方向の負荷を印加する。この時の最大荷重をシェア強度として測定した。本研究におけるシェア力測定は、シェアツールの高さを基板から 0.05mm とし、ステージの移動速度を 0.1mm/s として実施した。

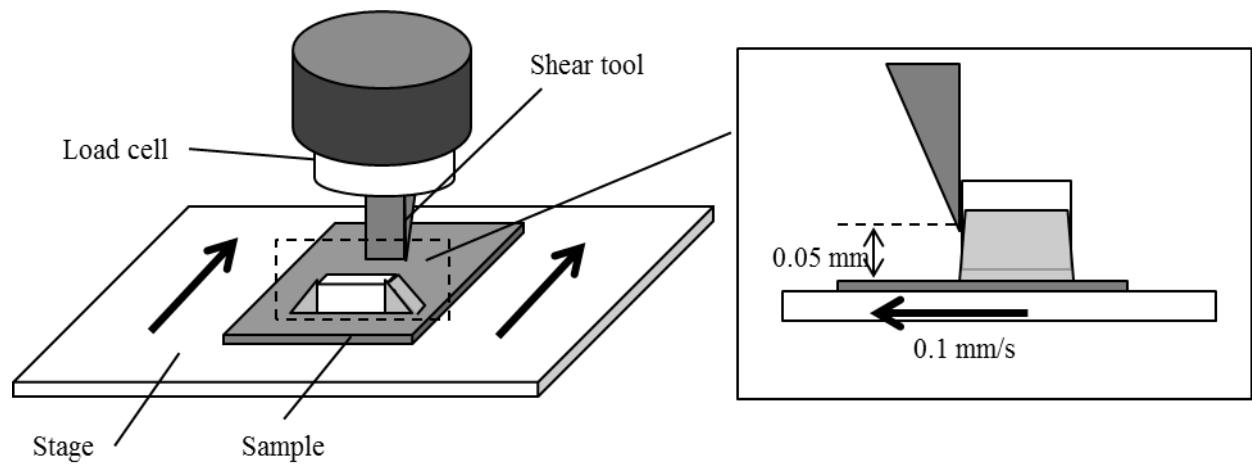


Fig. 2. 6 Schematic view of shear tester

2.7 参考文献

- [1] 大谷肇: “機器分析”, 講談社 (2015)
- [2] 日本表面科学会: “表面分析技術選書 ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡”, 丸善 (2004)
- [3] 木ノ内嗣郎: ”EPMA 電子プローブ・マイクロアナライザ”, 技術書院 (2001)
- [4] 日本分析化学会: ”半導体・電子材料分析”, 丸善 (2013)
- [5] 大橋裕二: “X 線・中性子による構造解析”, 東京化学同人 (2015)
- [6] 荘司郁夫, et al.: ”機会材料学”, 丸善 (2014)
- [7] 渡辺理: ”ひずみゲージとその応用”, 日刊工業新聞社 (1968)
- [8] 向井稔, et al.: “はんだ接合部の熱疲労寿命に及ぼす保持時間の影響”, 日本機械学会論文集 (A 編), Vol. 63, No. 611 (1997) pp. 1594-1600
- [9] 河野賢哉, et al.: “高温保持後の Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだ接合部の疲労寿命評価”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol. 78, No. 793 (2012) pp. 1314-1324
- [10] 門田朋子, et al.: “Sn-Ag-Cu はんだ接合部の熱疲労寿命に及ぼす保持時間の影響”, 第 20 回エレクトロニクス実装学会講演大会予稿集 (2006)
- [11] 永井孝幸, et al.: “はんだ接合部の温度サイクル試験における温度変化率の影響”, 第 20 回エレクトロニクス実装学会講演大会予稿集 (2006)
- [12] 永井孝幸, et al.: “はんだ接合部の温度サイクル試験における温度変化率の影響(第 2 報)”, 第 21 回エレクトロニクス実装学会講演大会予稿集 (2007)

第3章 Sn-Ag-Bi-In系はんだの耐熱疲労特性に与えるIn添加率の影響

3.1 はじめに

安全、快適、環境の観点から、自動車の電子制御化が進んでいる。自動車に搭載される車載電装デバイスは、製品の特性上、長期間の使用が想定されており、耐熱疲労特性の確保が必要である。デバイスの小型化や搭載スペース確保のための高温環境への設置などにより、最高到達温度が高い環境での耐熱疲労特性の確保が求められ、その要求は今後ますます大きくなると考えられている。

しかしながら、民生分野における標準鉛フリーはんだであるSACでは、特にエンジンルーム内のような125°Cを超えるような過酷な環境で使用されるデバイスで耐熱疲労特性を確保することが難しい。それにも関わらず、最高175°Cでの動作が将来的に求められる現状であり、より耐熱疲労特性に優れるはんだの実現が求められている。耐熱疲労特性向上に向け、はんだに様々な元素を添加することで、その強度やクリープ特性などの機械的特性の改善を行った研究が過去に行われている[1-13]。しかしながら、車載電装デバイスで求められる最高150°Cの高温環境での耐熱疲労特性確保には至っていない。

我々のグループは、Sn-Ag系はんだへのIn添加による効果に着目し、最高150°Cの高温環境での耐熱疲労特性を有し、実用上問題の無い融点を有するはんだとしてSAB6Iが有望であることを報告してきた[14, 15]。最高150°Cの高温環境での使用を想定した試験条件である、-40°C/150°C、各30分保持の温度サイクル試験において、3000サイクル後も電気的導通確保が可能であることを報告した。また、SAB6Iでは、高温環境で β -Snと γ (InSn₄)の相変態が発生していることを明らかにし、それによって高温ではんだの延性向上と耐熱疲労特性の向上が起こる可能性を示した。

しかしながら、耐熱疲労特性に優れたSAB6Iを用いても、今後要求される最高175°Cの環境での適応は困難であると考えられ、さらなる高温下での耐熱疲労特性を確保するはんだの実現が必要である。その実現に向けて、SAB6Iを基にした金属材料の強化機構に則るはんだ組成の設計が一つの手段として考えられるが、はんだの様々な特性に大きな影響を与える相変態の影響や、それらとIn添加率との関係の把握が不十分であり、耐熱疲労特性向上メカニズムに基づく考察による改善指針を示すことが困難である。

そのため、In添加率が相変態を中心としたはんだの諸特性に与える影響、さらにそれらが耐熱疲労特性に与える影響を詳細に検証し、その発現メカニズムを明確にすることは、未だ十分に解明されていないはんだ中のInの挙動を考察する上でも、車載電装デバイスのさらなる耐熱疲労特性向上に向けた技術確立を目指す上でも重要な課題である。

そこで、本章では、まず我々のグループがこれまでに報告してきた、Sn-Ag系はんだにInを6%添加し

た SAB6I の機械的特性と、Sn-In 系はんだで発生し耐熱疲労特性に影響を与える相変態挙動について述べる。続いて、In 添加率と機械的特性、相変態挙動との関係について検証を行い、本研究の目的の一つである In 添加が耐熱疲労特性に与える影響と、その発現メカニズムの解明に向けた考察を行う。また、得られた知見を基に、今後の車載電装デバイスの進化において求められる、最高 175°C のさらなる高温環境下での耐熱疲労特性確保に向けたはんだ設計指針を考察する。

3.2 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の耐熱疲労特性および材料物性

SAB6I の相変態挙動が耐熱疲労特性に与える影響およびメカニズムを明らかにするためには、まず SAB6I における相変態挙動や機械的特性を把握することが必要である。そこで、SAB6I の耐熱疲労特性と、機械的特性および相変態挙動について実験的な検証を行う。

3.2.1 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の耐熱疲労特性

SAB6I および JEITA 標準鉛フリーはんだである SAC の耐熱疲労特性評価のために、温度サイクル試験を行う。供試材として、はんだ材料は SAC、SAB6I と、In 添加率による傾向を明確にするために SAB4I、SAB8I を加えた 4 種を用いた。評価に用いた基板(Test Elemental Group, TEG)は、基材が FR-5 相当 ($T_g=163^{\circ}\text{C}$)、基板厚みが 1.2mm、電極がプリフラックス処理を施した Cu である。TEG 基板上に 1005 サイズから 5750 サイズまでのチップコンデンサ(C)と、1608 および 2012 サイズのチップ抵抗(R)を実装した。マスク厚み 150 μm のメタルマスクではんだペースト(フラックス含有量 11.4wt.%)をスクリーン印刷により供給し、部品を搭載した後にリフロー炉を用いて実装した。温度サイクル試験は-40°C/150°C、各 30 分保持の条件で実施し、断面観察によるクラック進展挙動、シェア力測定による強度変化をリフロー直後、1000 サイクル後、3000 サイクル時に実施した。

Fig. 3. 1 は、1000 サイクルでの C5750 接合部の断面観察結果を示している。In を含まない SAC では 1000 サイクル時点で大きなクラックが発生した。SAB4I では、SAC と比較して抑制されたものの、クラックが発生した。In 添加率が SAB4I より大きい SAB6I ではクラックは見られなかった。しかしながら、In 添加率がさらに大きい SAB8I では大きくクラックが進展し、さらにはんだフィレット形状の変形が著しかった。1000 サイクル後のクラックの発生挙動は、SAB6I のみ 1000 サイクル時に全ての部品サイズでクラックの発生は見られなかった。なお、3000 サイクル時点では、SAC では破断が発生したのに対し、SABxI では電気的導通が確保され、特に SAB6I のクラック進展が小さかった。以上のように、SAB6I は最高 150°C の温度サイクル試験において、1000 サイクルでクラック発生が無く、3000 サイクル後も電気的導通を確保しており、優れた耐熱疲労特性を有しているはんだであることを確認した。

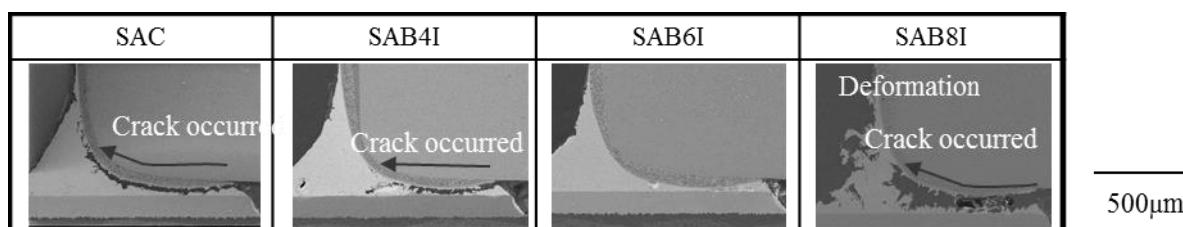


Fig. 3. 1 Cross-sectional views of C5750 joint parts after 1000 cycles [15].

3. 2. 2 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の機械的特性

はんだ接合部の耐熱疲労特性に影響を及ぼす機械的特性を検証するために、引張試験による機械的特性評価を行う。はんだは SAB6I と、比較のために SAC を用いた。なお、本項の引張試験では、既知の SAC の機械的特性のデータとの比較を行うために、一般的な試験片形状である JIS Z 2201 で規定される 10 号試験片（定形試験片）[16]を用いており、第 2 章で記したものとは異なっている。

Fig. 3. 2 に、-40°C、25°C、150°Cでの SAB6I および SAC の応力-ひずみ曲線を示す。25°Cにおいて、SAB6I の 0.2% 耐力、引張強度、破断伸びはそれぞれ 57.2MPa、60.7MPa、27.3% であり、SAC ではそれぞれ 28.9MPa、33.1MPa、46.2% であった。25°C 環境において、SAB6I は SAC と比較して強度が高い一方、破断伸びが小さく延性が小さいはんだであることを確認した。

Fig. 3. 2 に示した-40°C、25°C、150°Cでの、0.2% 耐力、破断伸びの結果を、それぞれ Fig. 3. 3 および Fig. 3. 4 に示す。いずれのはんだでも 0.2% 耐力は温度の上昇と共に低下した。はんだ材料で比較すると、いずれの温度においても SAB6I のほうが高いが、150°Cにおいては SAC とほぼ同等であった。一方、破断伸びは、-40°C、25°C では SAB6I のほうが小さいが、150°C では SAB6I の破断伸びが向上し、SAC よりも大きくなかった。これらの結果から、SAB6I は SAC と比較して強度が高く温度サイクル中の非弾性変形が発生しにくくこと、150°Cでの破断伸びが大きく、高温での延性に優れており、破断に至るまでにより大きな非弾性変形に耐えうることが分かる。

SAB6I および SAC の機械的特性の違いを評価するにあたり、引張試験時の変形機構を検証するために、試験後の試料の破断部近傍の状態観察を行う。Fig. 3. 5 に 150°C の試験後の試料の破断部近傍の断面観察結果を、Fig. 3. 6 に破断面の観察結果を示す。Fig. 3. 5 に示すように、SAC では引張方向に組織の延伸が見られた。一方、SAB6I では 150°Cにおいて破断伸びが大きいにもかかわらず、SAC と比較して組織の粒内変形は小さかった。Fig. 3. 6 の破断部の表面状態から、SAB6I は破断伸びの比較的小さい-40°C と 25°Cにおいて、SAC と比較してディンプルが浅かった。破断伸びが大きい SAB6I の 150°C の試験片では、破断面に見られるディンプルが深くなっており、さらに表面に約 10μm の粒子状の形状が確認された。また、Fig. 3. 7 は試験後の SAB6I の 150°C の試験片の外観を示しており、破断部近傍のくびれが非常に大きくなかった。

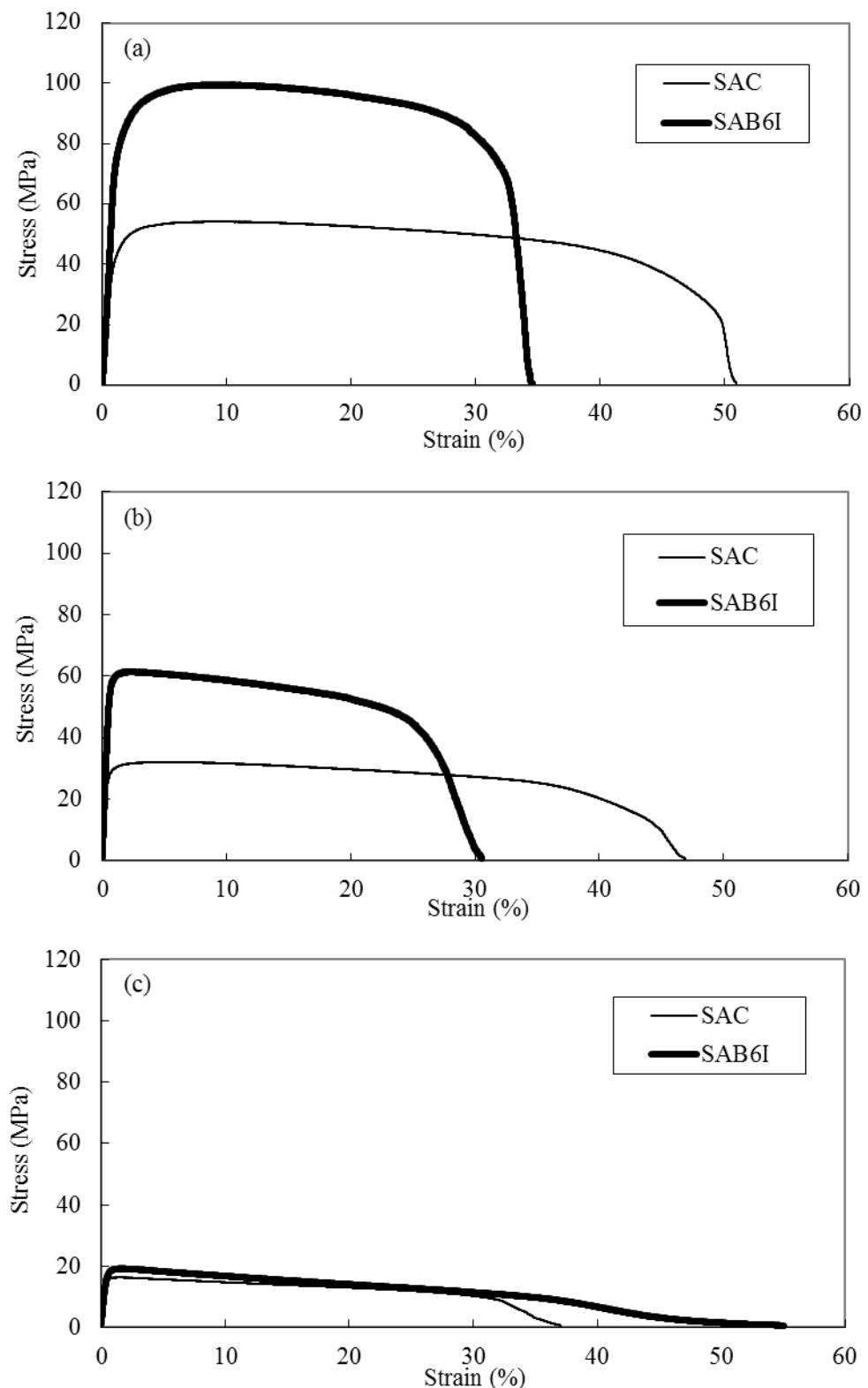


Fig. 3. 2 Stress-Strain curves of SAB6I and SAC, (a) -40°C, (b) 25°C and (c) 150°C.

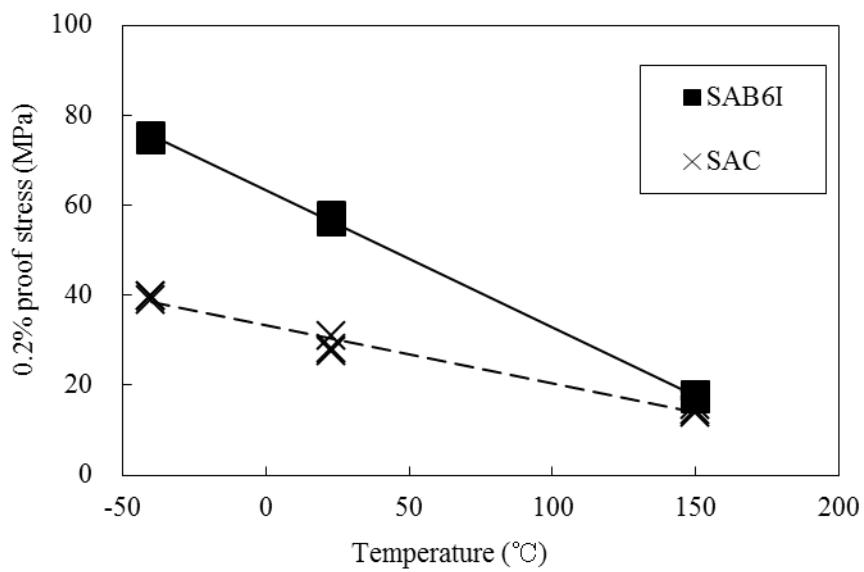


Fig. 3. 3 0.2% proof strength of SAB6I and SAC between -40 °C and 150 °C.

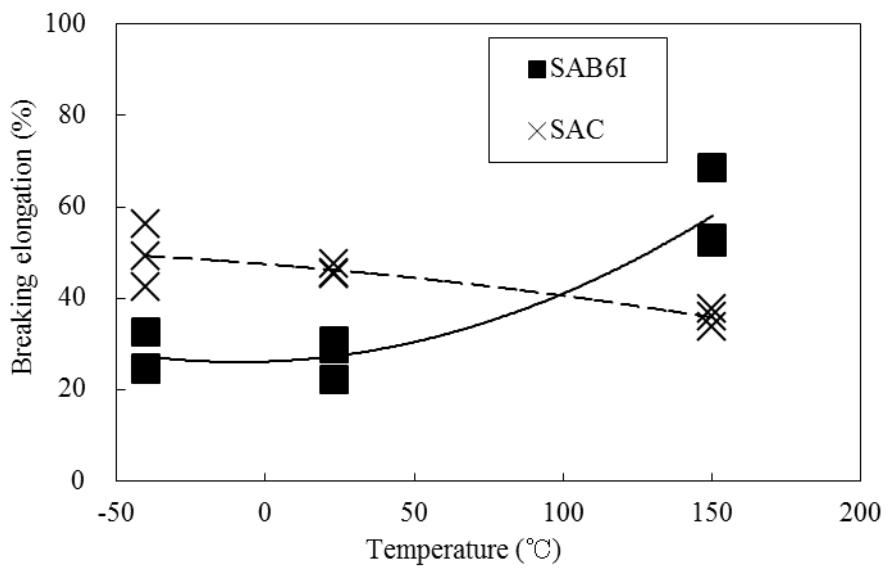


Fig. 3. 4 Breaking elongation of SAB6I and SAC between -40 °C and 150 °C [15].

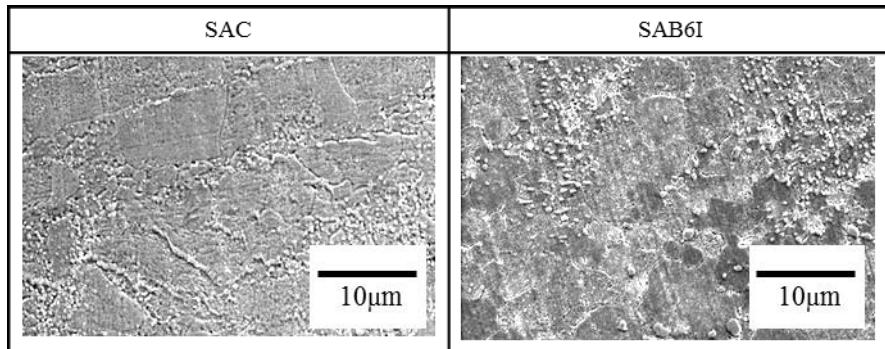


Fig. 3. 5 Cross-sectional images of SAB6I and SAC after the tensile test at 150 °C measured by SEM [15]. Tensile direction was transverse.

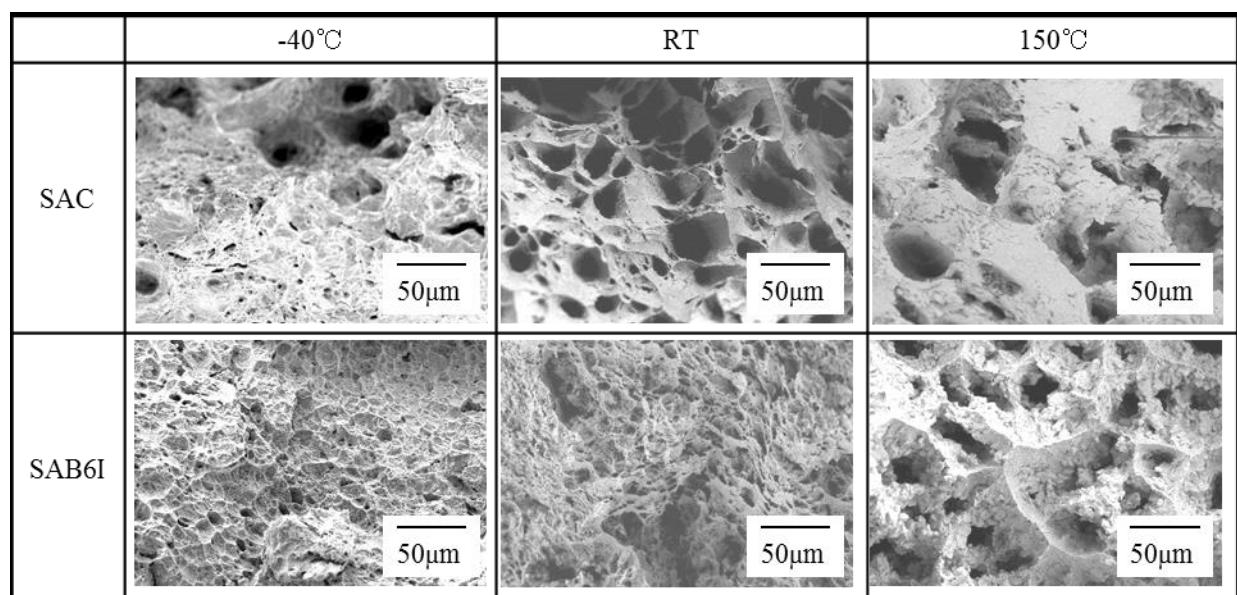


Fig. 3. 6 Surface views of breaking points measured by SEM.

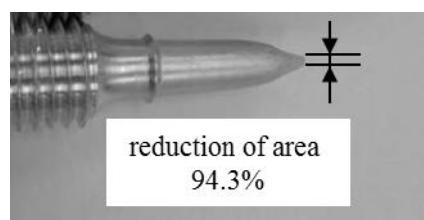


Fig. 3. 7 SAB6I test piece after the test at 150 °C.

3. 2. 3 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の相変態挙動

SAB6I の相変態挙動を確認するために、XRD による結晶構造の評価を行う。SAB6I の 25°C および 150°C におけるθ-2θスキャンのスペクトルを Fig. 3. 8 に示す。Fig. 3. 8 中には $\gamma(\text{InSn}_4)$ を示すピーク位置を ↓ で示している。25°Cでの $\gamma(\text{InSn}_4)$ の強度は僅かであった一方、150°Cでは、 $\gamma(\text{InSn}_4)$ を示す強度が大きくなつた。このことから、状態図からも予想されるように、SAB6I は高温になることで β -Sn から $\gamma(\text{InSn}_4)$ への相変態が進行していることが確認された。また、150°Cで 30 分保持した後の状態は、150°Cに加熱した直後の状態と比較して、 $\gamma(\text{InSn}_4)$ を示すピークが大きくなつてゐる。このことから、 $\gamma(\text{InSn}_4)$ への相変態は温度変化によって瞬間的に進行するのではなく、温度と時間に影響を受け経時的に進行することが確認された。

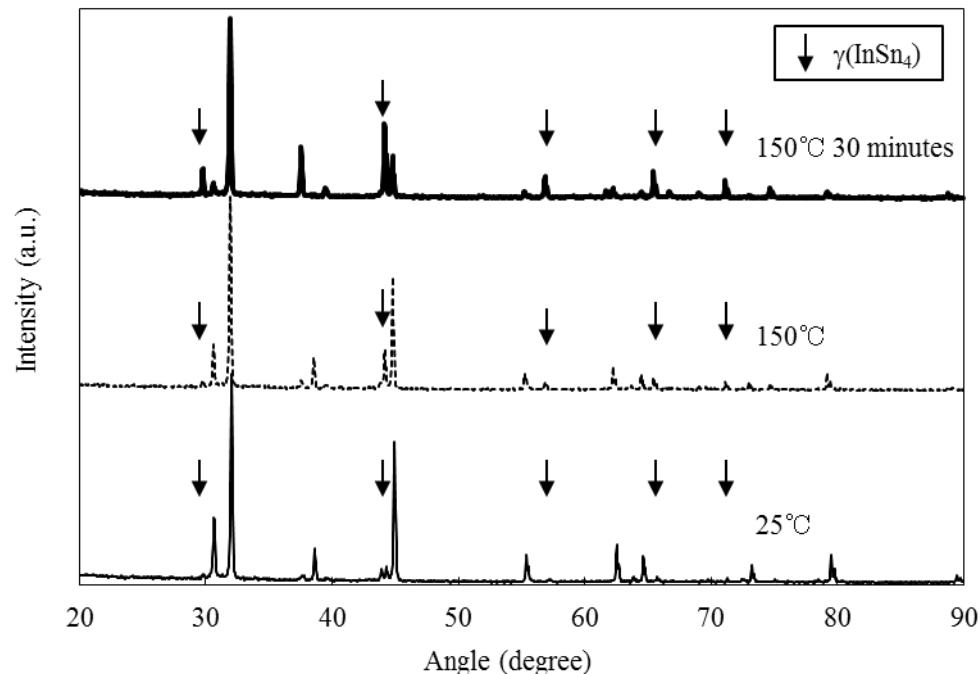


Fig. 3. 8 XRD spectra of SAB6I between 25°C and 150°C.

3. 3 Sn-3.5Ag-0.5Bi-xIn の材料物性に対する In 添加率の影響

3. 2 節で示したように、SAB6I は In 添加による In の固溶や相変態の影響を受け、機械的特性や結晶構造の状態、耐熱疲労特性が変化する。In 添加率が異なる SAB4I や SAB8I では、SAB6I と比較して耐熱疲労特性が劣ることから、これらの挙動は In 添加率によって大きく影響されると考えられる。そのため、In 添加率とそれらの特性との関係を明らかにすることが、耐熱疲労特性向上メカニズムの解明や実装基板の耐熱疲労設計において必要である。さらに、今後要求される最高温度がさらに大きい場合の耐熱疲労特性の確保に向けたはんだの設計においても非常に重要である。そこで、本節では、In 添加率が SABxI の材料物性に与える影響を明確にするための評価を行う。

3. 3. 1 In 添加率による相変態温度の変化

In 添加率による相変態挙動の変化を評価するために、SAB6I および SAB4I、SAB8I について DSC による測定を行う。試料は SABxI を用いた実装基板の接合部のフレットからはんだを採取したものを使用した。Fig. 3. 9 は SAB6I の DSC 曲線を、Fig. 3. 10 はそれぞれのはんだにおける吸熱反応の開始温度を示す変曲点を示している。SABxI いずれにおいても、Fig. 3. 9 の SAB6I と同様に、溶融反応を示す 200°C 付近の吸熱反応以外の相変態挙動を示すと思われる僅かな吸熱反応が見られた。その吸熱反応の開始温度を示す変曲点は、SAB4I、SAB6I、SAB8I において、それぞれ 189°C、165°C、127°C であった。変曲点は In 添加率の増加に伴って低下し、特に SAB4I、SAB6I は 3. 2. 1 項での温度サイクル試験の上限温度である 150°C より大きいのに対し、SAB8I では小さかった。このことから、SAB8I は、-40°C / 150°C の温度サイクル試験において、変曲点温度を越えるため相変態が発生し、この相変態が試験中にはんだ表面形状の変化を誘発したと考えられる。また、それぞれの融点(固相線温度)は、SAB4I で 207°C、SAB6I で 203°C、SAB8I で 196°C であった。

Fig. 3. 11 に CALPHAD 法[17, 18] (ソフトウェア、Thermo-calc)で計算した SABxI の計算状態図を示しており、赤の点線は β -Sn と β -Sn/ γ (InSn₄)の境界を示している。Fig. 3. 11 から、In 添加率が大きいほど γ (InSn₄)への相変態がより低い温度で開始することが分かった。そのため、SAB6I の組織は、より低い温度で β -Sn と γ (InSn₄)が共存する状態となっていると考えられる。

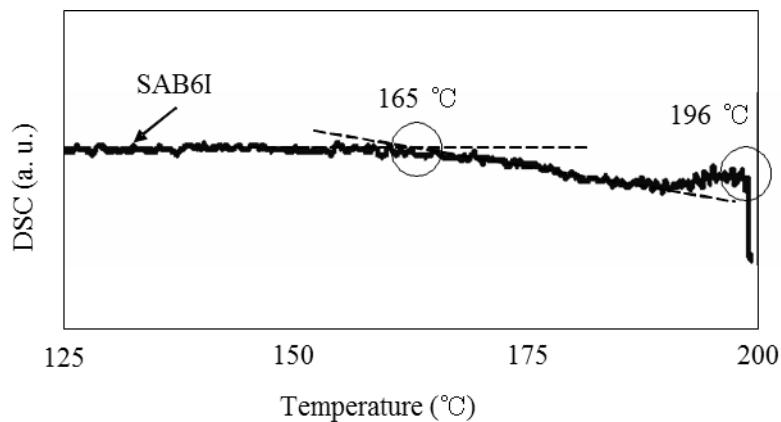


Fig. 3. 9 DSC curves of SAB6I [15].

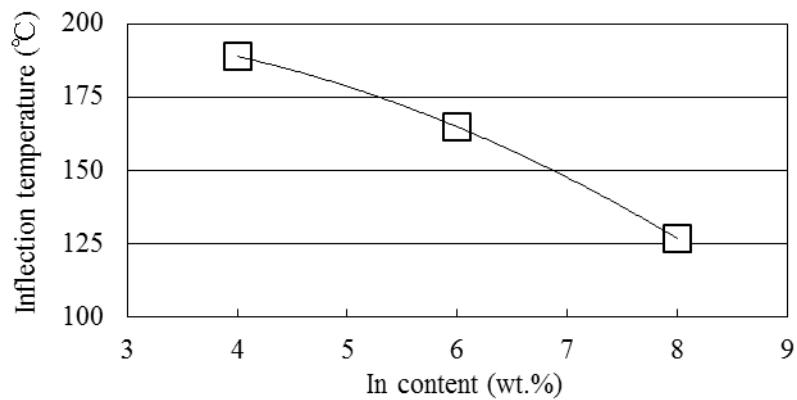


Fig. 3. 10 Inflection temperature of SABxI [15].

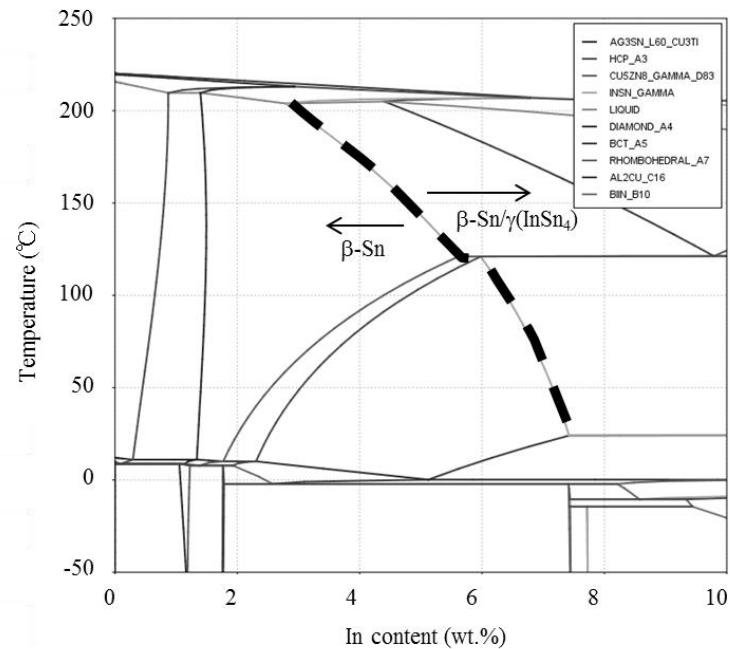


Fig. 3. 11 Calculated phase diagram of SABxI.

3.3.2 In 添加率による機械的特性の変化

SAB6I は SAC と比較して、強度が高く、高温での延性が向上することを 3.2 節で示した。はんだの機械的特性は、耐熱疲労特性に大きな影響を及ぼす。そこで、In 添加率とはんだの機械的特性との関係を明らかにするために、相変態による自己変形が影響を与えたと考えられる SAB8I を除く SAB6I と SAB4I、さらに In 添加率による影響の傾向を評価するための比較として SAB2I を加えた 3 種の試験片を準備し、引張試験による機械的特性の評価を行う。本項における試験片の作製方法、形状は 2.5.1 項で示した通りであり、引張速度は $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、試験温度は 25°C、100°C、150°C で行った。

SAB2I、SAB4I、SAB6I の引張強度、破断伸びを Fig. 3.12、Fig. 3.13 にそれぞれ示す。Fig. 3.12 に示すように、引張強度は In 添加率が大きくなるにつれて大きくなる傾向を示した。SAB2I と SAB4I の間と、SAB4I と SAB6I の間の強度の増分を比較すると、SAB2I と SAB4I の間のほうが大きかった。これは、強度向上は In の固溶効果によるものであることを示唆している。固溶による強度向上は、固溶量が少量の場合、固溶量の平方根に比例することが知られている[19]。SAB4I から SAB6I への In の固溶量の変化量は、SAB2I から SAB4I の固溶量の平方根の変化量と比較して小さいため、SAB6I と SAB4I との強度の差が小さかったと考える。破断伸びは、Fig. 3.13 に示すように、SAB6I では温度上昇と共に破断伸びの向上が確認でき、150°C より低温の 100°C の段階で破断伸びは向上した。一方、SAB4I では 150°Cにおいて破断伸びの向上が見られるものの、100°C では上昇が見られなかった。また、SAB2I では 100°C、150°C いずれにおいても破断伸びの大きな向上は見られなかった。

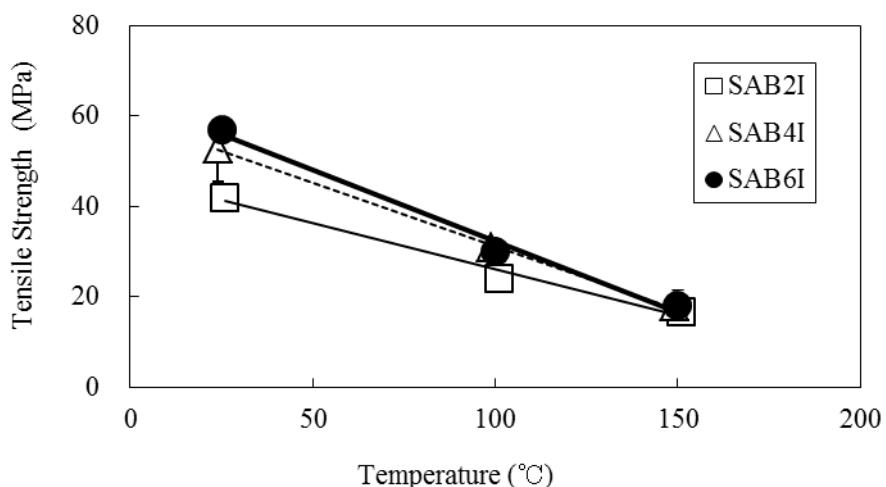


Fig. 3.12 Tensile strength of SABxI ($x=2, 4, 6$) between 25°C and 150°C.

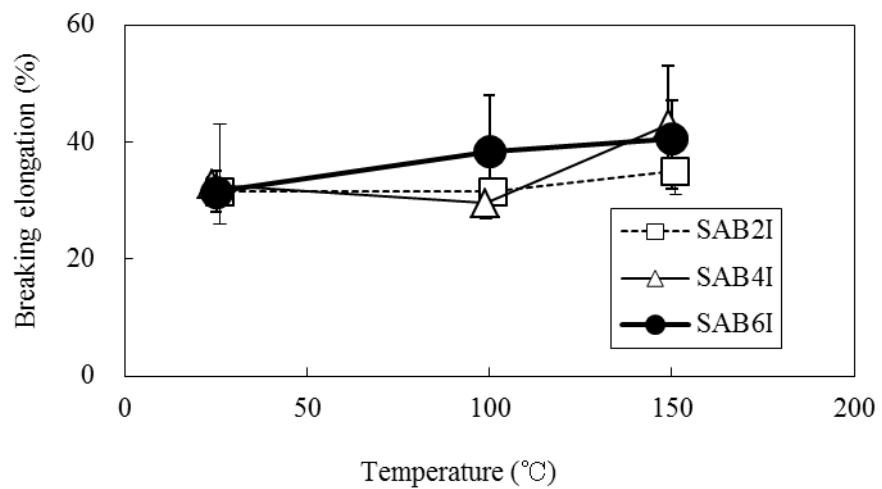


Fig. 3. 13 Breaking elongation of SABxI ($x=2, 4, 6$) between 25°C and 150°C.

3. 3. 3 In 添加率による耐熱疲労特性への影響

本節および 3. 2. 1 項の結果から、In 添加率の耐熱疲労特性への影響について考察する。

SAB6I は SAC、SAB4I、および SAB8I と比較して優れた耐熱疲労特性を示した。そのうち SAB8I は、温度サイクルによるはんだの形状変化が著しかった。相変態は In 添加率が大きくなるほどより低い温度で発生し、SAB8I における DSC での変曲点は 150°C より小さかったことから、SAB8I では相変態によつてはんだの形状変化が発生し、他のはんだと異なりこの形状変化が耐熱疲労特性の低下を引き起こしたと考えられる。

また、機械的特性の点では、In の添加によって強度および高温での延性が改善された。In 添加率が小さい SAB4I の場合、機械的特性の改善が不十分となり、耐熱疲労特性が十分に改善されない。SAB4I と SAB6I との間では、強度の改善は僅かであったにもかかわらず、耐熱疲労特性には大きな違いが見られたことから、SAB4I と SAB6I の耐熱疲労特性の違いは、相変態による高温での延性向上の効果が主要因であると考えられることを新たに明らかにした。

3.4 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の耐熱疲労特性向上に関する考察

本節では、これまでの結果を踏まえ、相変態による SAB6I の機械的特性改善メカニズムおよび耐熱疲労特性改善メカニズムに関する考察を行う。

3.4.1 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の機械的特性改善メカニズム

3.2.2 項および3.3.2 項で示したように、SAB6I では、In 添加による強度の向上と、高温での延性向上が見られた。特に、高温での延性については、Fig. 3.12 および Fig. 3.13 に示したように、はんだ種類および試験温度によってその挙動は異なる。まず、150°Cでの SAB6I の結果を除き、破断伸びが大きいほど、結晶粒組織の変形、ディンプル深さが大きい。このことから、150°Cでの SAB6I を除き、粒内変形によりはんだが変形していると考えられる。一方、150°Cでの SAB6I の結果は、破断伸びが大きいにもかかわらず、粒内変形は小さい。このことは、150°Cでの SAB6I では、SAC と異なる伸びの機構が働くことを示唆する。

150°Cにおいて SAB6I は、試験後の粒内変形が小さいことから、粒界での変形が影響すると考えられる。そこで、粒界変形の影響を明らかにするために、粒界すべりの影響を示すひずみ速度感受性指数 m の測定を SAB2I, SAB4I, SAB6I について行う。 m は次の式(3.1)で与えられる[20]。

$$m = \frac{d(\ln\sigma_T)}{d(\ln\varepsilon)} \quad (3.1)$$

ここで、 σ_T は公称応力最大時の真応力、 $\dot{\varepsilon}$ はひずみ速度である。 m が大きいほどひずみ速度の影響を受けやすく、変形の際の粒界すべりの寄与が大きい。式(3.1)から m を求めるために、 $2 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ 、 $2 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ の異なるひずみ速度での引張試験を行った。Fig. 3.14 に SAB6I の 25°C、100°C、125°C、150°C でのひずみ速度と公称応力最大時の真応力を示す。Fig. 3.14 の傾きである m の値を、Fig. 3.15 に示す。温度が大きくなることにより、SAB6I の m は大きくなつた。これは粒界すべりの寄与が大きくなることを示している。また、SAB2I、SAB4I は 100°C では m の値が小さく、伸びの結果と同様の傾向が見られた。このことから、SAB6I は高温になると粒界すべりが発生しやすくなり、それによって延性が向上すると考えられる。

SAB6I における粒界すべりを確認するために、引張試験前後での結晶粒の状態について検証を行う。引張試験片の引張方向と平行に断面研磨を行うことで観察面を形成し、 $1.0\mu\text{m}$ 径のアルミナで引張方向に傷をつけた試験片を作製した。引張試験前の観察面の状態を Fig. 3.16 に示す。このような傷がついた試験片を、ひずみ速度 $2 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ で 25°C、150°C それぞれの温度で引張試験を行い、ひずみが 20% 負荷された状態で試験を停止し、その際の観察面の傷の方向を観察することで粒界すべりの状態を評価した。Fig. 3.17 は試験後の観察面の状態を示している。25°Cでの試験後の観察面では、隣

接する結晶粒の間で、引張方向に対して付けた傷の角度の大きな変化は見られなかった。一方、150°Cでの試験後の観察面では、一部の結晶粒において引張方向からの角度のズレが確認され、隣接する結晶粒間で傷の角度の変化が見られた。これは、一部の結晶粒が引張による変形時に回転していることを示していると考えられ、このことからも、150°Cにおいて粒界すべりの影響が大きくなっていることが示唆される。

ここまでに示した結果のように、試験温度が高温になるほど粒界すべりの寄与度が大きくなるメカニズムについては、次のように考える。粒界すべりは結晶粒の状態に大きく影響を受けることが知られている[21-24]。3. 2. 3 項で示したように、SAB6I は高温で β -Sn から γ (InSn₄)への相変態が進行して結晶粒状態が変化することから、 γ (InSn₄)への相変態が粒界すべりに影響を与えることが考えられる。そこで、相変態で発生した γ (InSn₄)の結晶中での存在状態を明らかにするために、はんだ組織の元素マッピングを行う。

はんだの表面を鏡面加工した後、25°Cおよび 150°Cで保持し、150°Cで保持した試料は液体窒素中に浸漬して結晶状態を固着させ、とで再結晶による影響を可能な限り小さくして、WDX による分析を行った。Fig. 3. 18 にマッピング像を示す。In のマッピング結果を比較すると、150°Cは 25°Cと比較して In 濃度が大きい箇所が見られ、これが γ (InSn₄)であると思われる。また、 γ (InSn₄)と思われる相は、Ag の濃度が高い箇所の近傍に存在していることが多かった。このことから、 γ (InSn₄)への相変態は、 β -Sn の粒内ではなく、Ag 化合物との共晶組織の近傍の粒界で発生していると考えられる。

これらの結果から、SAB6I の高温での延性向上メカニズムを次のように考える。Fig. 3. 19 は、これまでの観察から考えられる 25°Cおよび 150°Cでの SAB6I の結晶状態の模式図である。Fig. 3. 19 のように、150°Cでは相変態により結晶粒界から γ (InSn₄)が生成するため、 β -Sn と γ (InSn₄)が混在しており、25°Cの場合と比較して微細な結晶粒状態になると考えられる。そのため、25°Cの場合と比較して β -Sn と γ (InSn₄)の結晶粒界が多く、結晶粒径は小さい。粒界すべりは元素の拡散を伴うため、高温となるほど起こりやすいことが知られている[21]。また Sn-Pb 系のはんだのような共晶組織のように異なる相が均一に混在している状態ほど、さらにその結晶粒径が小さいほど、起こりやすいためも知られている[22-24]。そのため、高温での SAB6I は、低温での SAB6I や、SAC と比較して粒界すべりの影響が顕著となり、延性が向上すると考える。

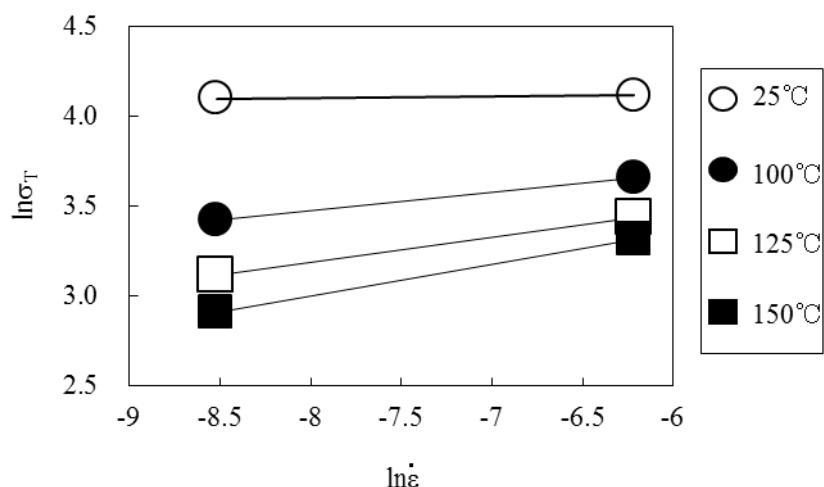


Fig. 3. 14 Maximum true stress versus true strain rate of SAB6I at $2 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ and $2 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$, between 25°C and 150 °C.

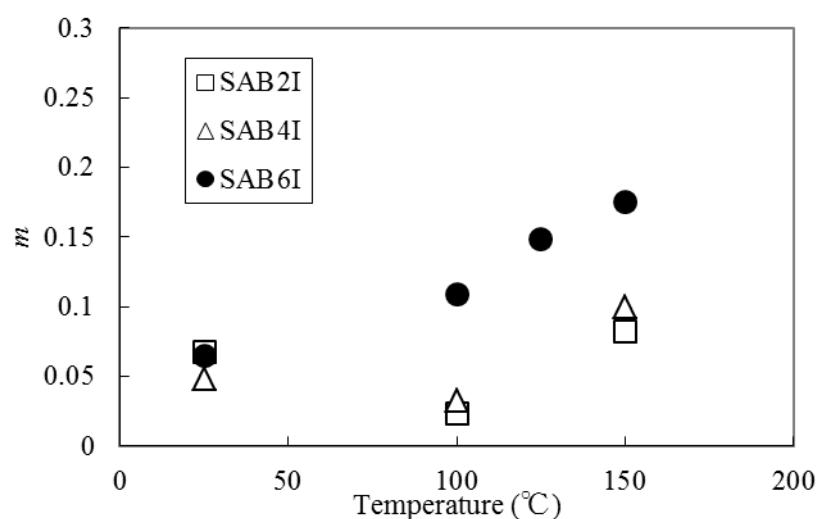


Fig. 3. 15 m -parameter of SAB2I, SAB4I, and SAB6I between 25°C and 150°C.

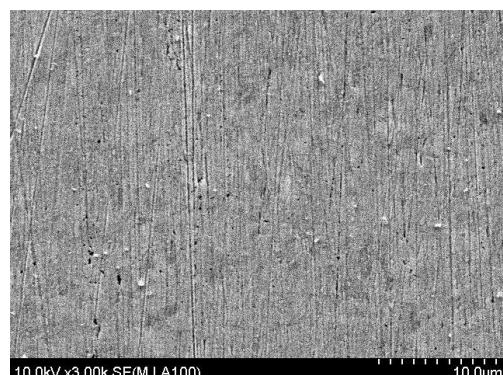
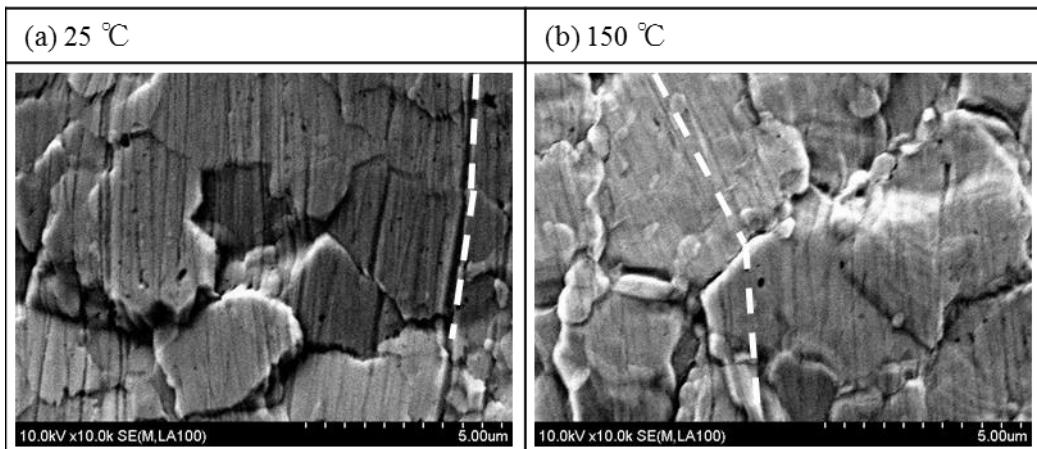


Fig. 3. 16 Surface scratched by $\phi 1\mu\text{m}$ diamond paste before the tensile test.



**Fig. 3. 17 Surface scratched by $\phi 1\mu\text{m}$ diamond paste after the tensile tests.
(tensile direction: vertical)**

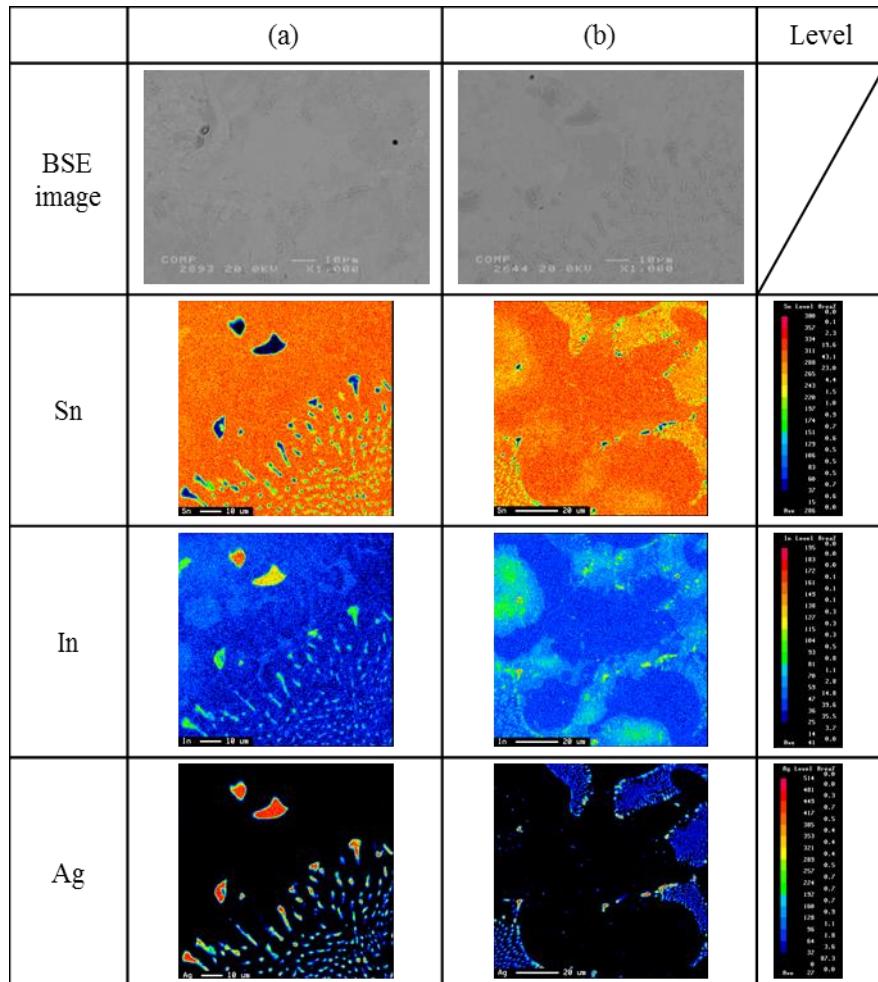


Fig. 3. 18 WDX mapping of SAB6I. (a) 25°C (b) 150°C [15]

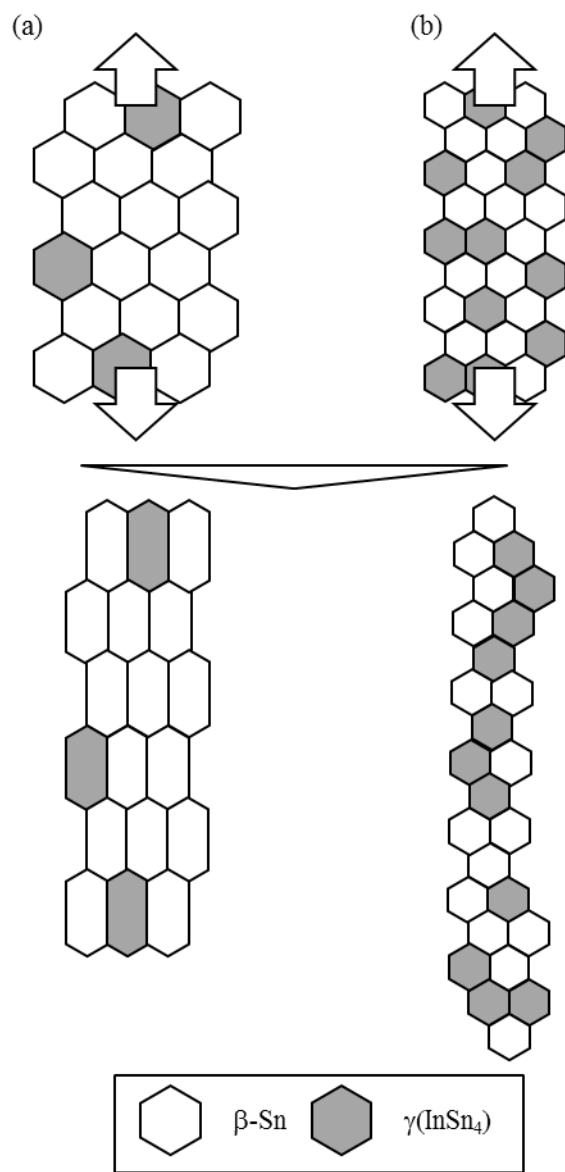


Fig. 3. 19 Schematic images of SAB6I elongation mechanism. (a) 25°C, (b) 150°C

3.4.2 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In の耐熱疲労特性向上メカニズム

これまでに示した結果を踏まえ、SAB6IにおけるIn添加による耐熱疲労特性向上メカニズムについて、次のように考察する。SAB6Iにおいて、In添加による固溶、相変態といった組織状態の変化によって発生する機械的特性の変化が、耐熱疲労特性の向上に影響を及ぼすことが強く示唆される。

まず、SAB6Iの強度はSACと比較して高くなっている、これはInの固溶による効果であると考えられる。この高強度化によって、温度サイクル中に発生する熱応力による非弾性変形が発生しにくくなる。そのため、1サイクルに発生するはんだの非弾性変形量が小さく、クラックの発生を抑制すると考えられる。この効果はIn添加率が大きいほど、大きくなると考えられる。

また、SAB6Iは、高温での変形において粒界すべりの影響が大きくなっている、高温での延性は大きくなっている。高温での延性が大きいことにより、破断に至るまでの総ひずみ量が大きくなるため、温度サイクル中に発生する熱応力によるひずみをより大きく緩和することが可能であると考えられる。この効果はIn添加率が大きいほど、より低温で生じると考えられる。

以上の2点が耐熱疲労特性の向上を発現していると考えられるが、SAB4IとSAB6Iの機械的特性を比較した場合に、強度の違いに比べ高温での変形挙動の違いが大きいことから、相変態による高温延性の向上の効果のほうが、SABxIの耐熱疲労特性向上メカニズムにおいて寄与が高いと考える。一方、SAB4Iにおいても150°Cで延性向上が見られたにもかかわらず耐熱疲労特性は劣っていたが、これは相変態が経時的に進行するのに対し、熱応力は温度変化と共に瞬間的に発生しているためだと考える。つまり、SAB4Iでは温度上昇時の $\gamma(\text{InSn}_4)$ への相変態の進行速度が小さく、相変態によって誘発される粒界すべりが活発になる前に、熱応力によるはんだの非弾性変形が発生し、温度サイクル中に発生する熱応力によるひずみの緩和量が小さいと考える。

また、過度な相変態の進行は、はんだの自己変形を発生させ、耐熱疲労特性の低下をもたらす。はんだの自己変形は、 $\beta\text{-Sn}$ と $\gamma(\text{InSn}_4)$ の体積差によって起こることが過去に示されており、 $\beta\text{-Sn}$ および $\gamma(\text{InSn}_4)$ の結晶構造、格子定数[25]から、 $\beta\text{-Sn}$ から $\gamma(\text{InSn}_4)$ への相変態による体積変化を計算すると、約1%の体積減少が生じる。通常、相変態は温度に対して可逆的な現象であるため温度サイクルの進行による変化は起こらないと考えられるが、この体積変化によって発生する局所的な内部応力は降伏応力が小さくなる高温領域では無視できず、不可逆的な永久ひずみを発生させると考える。それにより、はんだの自己変形とそれに伴う非弾性ひずみの蓄積が生じると考える。

3.5 高温下での耐熱疲労特性確保に向けた In 添加率の設計指針

以上を踏まえ、今後の車載電装デバイスに要求される最高 175°C の高温環境における耐熱疲労特性の確保に向けた In 添加率の検討を行う。3.4.3 項で述べたように、In 添加による耐熱疲労特性向上は、相変態による自己変形が生じない範囲で、In 添加量を増大させることが有効であると考える。そこで、SAB6I を基準として In 添加率の詳細評価を行い、In 添加率の改善によるさらなる耐熱疲労特性向上について検討する。

3.5.1 In 添加率の下限値の指針

最高温度 150°C での耐熱疲労特性を確保するための In 添加率の影響を評価するために、6.0wt.% 近傍の、In 添加率が 6.0wt.% より小さい組成のはんだを用いて実装し、温度サイクル試験を行った。試験片の作製方法は、3.3.1 項で行ったのと同様に混合粉を作製してはんだペーストを作製し、3.2.1 と同様の方法で実装・試験を行った。1000 サイクル後の亀裂の状態を、Fig. 3.20 および table 3.1 に示す。In 添加率が 5.5wt.%まで低下した場合において、亀裂の発生が確認された。このことから、最高 150°C の耐熱疲労特性を確保するためには、In 添加率は 5.5wt.% より大きくする必要がある。最高 175°C での耐熱疲労特性を考えた場合、熱および熱応力の影響はより過酷になるため、この 5.5wt.% よりも In 添加率が小さい場合に、耐熱疲労特性はより低下すると考えられる。

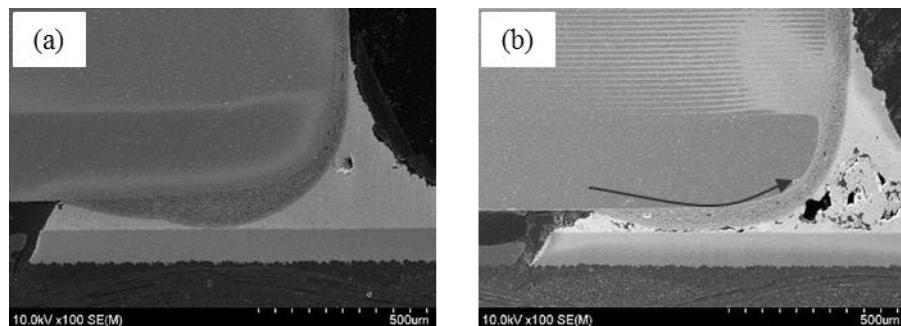


Fig. 3.20 Cross-sectional views of C4532. (a)SAB5.7I, (b)SAB5.5I

Table 3.1 Crack behavior of SABxI after 1000 cycle of the heat cycle test.

	1005	1608	2012	3216	4532	5750
SAB6I	○	○	○	○	○	○
SAB5.7I	○	○	○	○	○	○
SAB5.5I	○	○	○	○	×	○

3. 5. 2 In 添加率の上限値の指針

温度サイクルにおける相変態によるはんだの自己変形は耐熱疲労特性を著しく低下させる。そこで、In 添加率が高い場合の相変態温度とはんだの自己変形との関係を、DSC 測定により詳細に評価する。SAB6I と SAB8I のはんだ粉を、In 添加率が 6.0～7.0wt.% の所定の値となるような割合で混合し、混合粉を一度溶融させることで、所定の In 添加率の供試材を作製した。Fig. 3. 21 に SABxI の In 添加率と、DSC 測定における吸熱反応の変曲点温度との関係を示している。In 添加率が 6.0wt.% の場合、変曲点は 160°C であった。In 添加率の増大と共に変曲点温度は低下し、In 添加率が 7.0wt.% では 150°C よりも小さかった。この結果から、変曲点温度の点では、SAB6I は最高温度 160°C までの使用が可能であると考えられる。

DSC における変曲点温度と、はんだの変形挙動との関係を明確にするために、温度サイクル試験による変形挙動の評価を行う。作製した混合粉を用いたはんだペーストを作製し、Cu 電極上に印刷後、リフロー炉を用いて溶融させた。作製した試料について、-40°C/150°C、各 30 分保持の条件で試験を実施し、500 サイクル後のはんだの形状を確認した。Fig. 3. 22 に外観写真を示す。SAB6I および SAB6.2I では、はんだの顕著な自己変形は見られなかったのに対し、SAB6.5I では顕著な変形が見られた。Fig. 3. 21 に示した SAB6.5I の変曲点は 155°C であったことから、DSC における変曲点の値は、相変態によるはんだの自己変形挙動と大きな相関が見られるものの、自己変形挙動が発生する温度と必ずしも一致しないことを確認した。また、最高 150°C での耐熱疲労特性確保に向けて、はんだの自己変形を抑制するためには、In 添加率を 6.2wt.% 以下とする必要があることを確認した。

なお、Fig. 3. 21 には、Fig. 3. 10 の接合部のフィレット部での測定結果から得られた変曲点温度も併せて示しているが、SAB6I における値が異なる。これは、フィレット部においては接合部品のチップ抵抗の電極表面に施された Sn めっきが溶出することにより、相対的な In 添加率が変化するためと考える。このことから、実使用における実装基板の耐熱疲労特性確保には、はんだの組成だけでなく、電極へのはんだの供給量や電子部品のめっきの組成や厚みを考慮し、接合後の接合部の組成を検討してプロセス設計を行うことが重要である。

以上の結果から、最高 175°C の高温環境において相変態におけるはんだの自己変形の影響を抑制するための In 添加率の上限は、約 5wt.% であると考えられ、3. 5. 1 節で示した In 添加率の下限を下回る。そのため、SABxI において In 添加率の改善のみで最高 175°C の高温環境での耐熱疲労特性確保は困難である。本研究によって得られた知見を基に、(1)延性を中心とした機械的特性の向上、(2)相変態温度を制御し、相変態による自己変形が発生する温度の上昇 の 2 つを実現する新たなはんだ設計技術が必要である。

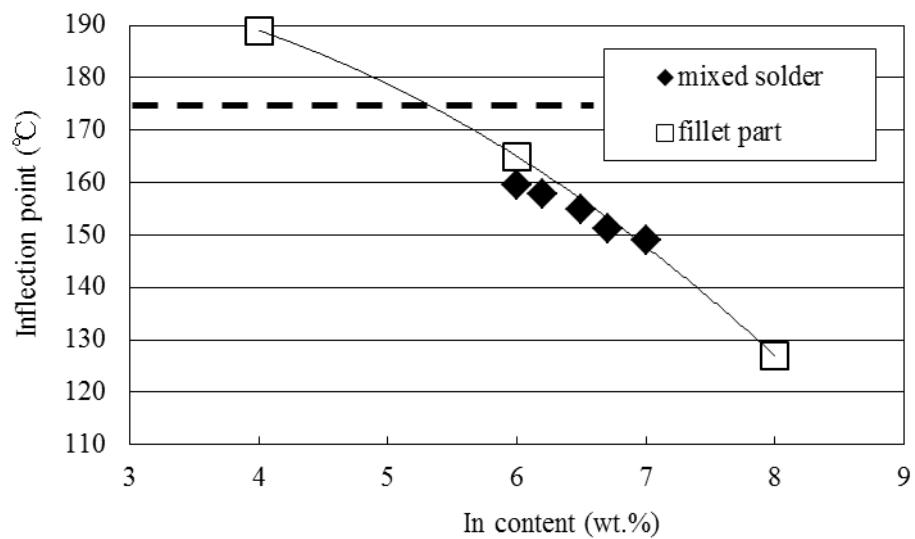


Fig. 3. 21 inflection point of SABxI calculated by DSC curves.

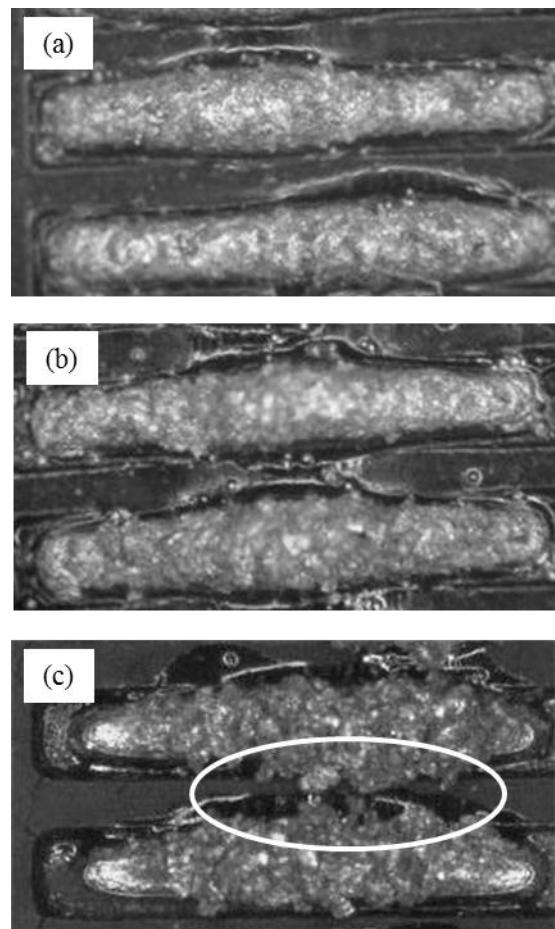


Fig. 3. 22 surface views of (a)SAB6I, (b)SAB6.2I, and (c)SAB6.5I after 500 cycle.

3. 6 まとめ

車載電装デバイスの基板実装に用いられるはんだは、高温の使用環境における高い耐熱疲労特性が求められる。特に、エンジンルームで用いられるはんだは最高 150°Cでの耐熱疲労特性が求められ、今後最高温度に対する要求はさらに高まることが予想される。我々は In を添加したはんだである SAB6I が耐熱疲労特性に優れることを明らかにしてきたが、その耐熱疲労特性向上メカニズムは明らかになつておらず、また、将来的な 150°Cを超えるような非常に過酷な環境において耐熱疲労特性を確保する要求に応える新たなはんだは見つかっていない。

本章では、まず最高 150°Cの環境での耐熱疲労特性に優れる SAB6I について、高温環境下におけるはんだの組織状態や機械的特性の検証を行い、In 添加率の影響の観点で議論することで、金属材料科学的な観点からの In 添加による耐熱疲労特性向上メカニズムの解明を試みた。その結果、以下の知見を得た。

SABxI の DSC による熱分析により、SABxI の β -Sn から γ (InSn₄)への相変態によると考えられる吸熱反応のピークが検出され、In 添加率の増加によって、吸熱反応はより低温で発生することが確認された。

はんだの引張特性の評価から、In 添加によって、In の Sn への固溶による機械的強度が向上することが確認された。その固溶強化の効果は、In 添加率が大きくなるほどに増分が小さくなり、In 添加率を 4wt.%から 6wt.%へ変化させた場合の機械的強度の上昇は僅かであった。一方、In 添加によって高温環境における延性が向上することが確認された。In 添加率が大きくなるほどにより低い温度からの延性の向上が認められ、In 添加率との強い相関性が見られた。

また、SAC および SABxI の -40°C/150°C の温度サイクル試験において、SAB6I では 1000 サイクルの段階でクラックの発生が無く、3000 サイクルの段階で電気的導通を確保していたのに対し、SAB4I では 1000 サイクルの段階でクラックが発生し、両者には明確な差が見られた。SAB8I は過度な相変態によると考えられるはんだの自己変形がみられ、1000 サイクルで大きなクラックが見られた。

以上のことから、In 添加による耐熱疲労特性向上は、機械的強度の向上と高温延性の向上によるものであり、特に高温延性の寄与が大きいことが示唆された。この結果から、SAB6I の機械的強度の向上が主要因であると考えていたこれまでの考察と異なる新たな知見を得ることが出来た。

この In 添加による高温延性向上のメカニズムについて、金属組織学的および金属加工学的な観点から研究を行った。ここが本章の研究において最も重要な要素である。

SABxI の引張試験後の破断部の観察から、SAB6I は 150°Cにおいて大きな破断伸びを示し、延性を示す破断部の深いディンプルが確認された一方、結晶粒の変形は小さかった。SAC などで見られた粒内変形とは異なり、粒界変形の寄与が示唆された。

引張試験によるひずみ速度感受性指数の評価により、SAB6I のひずみ速度感受性指数が温度の上昇と共に大きくなることが確認され、150°Cにおける引張試験前後での結晶粒の引張方向からの回転も確認された。このことから、SAB6I の高温での延性向上は、粒界すべりの寄与が大きくなることが影響していることを新たに見出した。

また、SAB6I の XRD による結晶構造分析によって、 β -Sn から γ (InSn₄)への相変態による結晶構造変化を明らかにし、相変態が温度だけでなく保持時間にも依存することが確認された。さらに、150°Cから急冷した SAB6I の組織観察により、SAB6I における β -Sn から γ (InSn₄)への相変態が結晶粒界で生じること、150°Cでは β -Sn と γ (InSn₄)の混合組織であること、相変態による組織の微細化が確認された。以上の結果を基に、相変態による金属組織の状態が相変態によって β -Sn と γ (InSn₄)の異なる 2 相が微細に存在することによって粒界での拡散が促進され、粒界すべりが促進されるという高温延性向上メカニズムが示唆され、In 添加が相変態と機械的特性に与える影響とその発現メカニズム、それらが耐熱疲労特性を向上させるメカニズムに関する研究成果を得ることが出来た。

一方、今後の車載電装デバイスに求められる、さらなる高温環境における耐熱疲労特性の確保に向けて、明らかとなつた耐熱疲労特性向上メカニズムに基づく In 添加率の最適化の観点から検討を行つたが、In 添加率のみによるはんだ設計では、さらなる高温環境における耐熱疲労特性は困難であることが示唆された。本章の研究によって得られた、In 添加による耐熱疲労特性向上メカニズムに基づく、新たなはんだ設計に関する研究については、第 5 章にて議論を行う。

3.7 参考文献

- [1] H-T. Lee, et al.: "Reliability of Sn–Ag–Sb Lead-free Solder Joints." Materials Science and Engineering: A, Vol. 407, No. 1 (2005) pp. 36-44
- [2] A. A. El-Daly, et al.: "Creep Properties of Sn–Sb Based Lead-free Solder Alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 471, No. 1 (2009) pp. 98-104
- [3] L. Zhang, et al.: "Reliability of Lead-free Solder Joints in CSP Device under Thermal Cycling", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 25 (2014) pp. 1209-1213.
- [4] 竹本正, et al.: "Sn-Ag-Bi 系 Pb フリーソルダの引張変形挙動", 溶接学会論文集, Vol. 16, No. 1 (1998) pp. 87-92
- [5] 荘司郁夫, et al.: "熱サイクル負荷を受ける Sn-Ag 系 Pb フリーはんだ接合部の破断寿命評価", エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 4, No. 4 (2001) pp. 289-292
- [6] G. Henshall, et al.: "Impact of Component Terminal Finish on the Reliability of Pb-free Solder Joints", Journal of Surface Mount Technology, Vol. 15, No. 4 (2002) pp. 30-39
- [7] 平田康紀, et al.: "QFP/Sn-3.5mass%Ag-X(X=Bi,Cu)はんだ接合体・熱疲労特性とはんだバルクおよび銅接合体の等温疲労特性との関連性", 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, (1999) pp. 421-426
- [8] A. Yamaguchi, et al.: "Properties of Solder Joints Using Sn-Ag-Bi-In Solder", Materials Transactions, Vol. 45, No. 4 (2004) pp. 1282-1289
- [9] K-S. Kim, et al.: "Properties of Low Temperature Sn–Ag–Bi–In Solder Systems", Microelectronics Reliability, Vol. 47 (2007) pp. 1113–1119
- [10] 山田保, et al.: "Sn₈In_{3.5}Ag_{0.5}Bi 鉛フリーはんだの接合信頼性に関する一考察(歪応力変形)", 12th symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" (2006) pp. 239-242
- [11] 西浦正孝, et al.: "Sn-3.5mass%Ag-9.0mass%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", 13th symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" (2007) pp. 221-226
- [12] 西浦正孝: "錫基はんだ材料の機械的特性および熱疲労特性", エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 3, No. 7 (2000) pp. 592-599
- [13] 長野恵 et al.: "Sn-Ag-Cu 系鉛フリーはんだのクリープ特性における微量添加元素の影響", エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 9, No. 3 (2006) pp. 171-179

- [14] 酒谷茂昭, et al.: “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, Vol. 4, No. 5 (2015) pp. 254-259
- [15] 酒谷茂昭: “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”, 学位論文
- [16] 日本規格協会: “JIS ハンドブック 2016 3. 非鉄”, 日本規格境界 (2016)
- [17] 大谷博司, et al.: “第一原理-CALPHAD 法を用いた準安定平衡状態図の計算”, までりあ, Vol. 44, No. 5 (2005) pp. 395-402
- [18] I. Ohmuma, et al: “Thermodynamic Database for Phase Diagrams in Micro-Soldering Alloys”, Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No. 11 (1999) pp. 1164-1171
- [19] J. Syarif, et al.: “ α 鉄の硬さと延性一脆性遷移に及ぼす固溶 Cu の影響”, 鉄と鋼, Vol. 86, No. 8 (2000) pp. 558-562
- [20] 吉澤宗晴, et al.: “超塑性材料の圧縮試験におけるひずみ速度感受性指数 m 値の評価”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol. 62, No. 595 (1996) pp. 827-833
- [21] 丸山公一, et al.: “高温強度の材料科学”, 内田老鶴園 (1997)
- [22] 佐藤了平, et al.: “Pb-Sn 系はんだの鋳造組織と引張特性”, 日本国金属学会誌, Vol. 49, No. 1 (1985) pp. 26-33
- [23] 超塑性研究会: “超塑性と金属加工技術”, 日刊工業新聞社 (1980)
- [24] 高尾尚史, et al.: “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”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 5, No. 2 (2002) pp. 152-158
- [25] M. Wolcyrz, et al.: “X-Ray Investigation of Thermal Expansion and Atomic Thermal Vibrations of Tin, Indium, and Their Alloys”, Physica Status Solidi (b), Vol. 107 (1981) pp. 245-253

4. 1 はじめに

第 3 章においては、SAB6I は耐熱疲労特性に優れ、最高 150 °C の環境でも優れた耐熱疲労特性を有するはんだであること、さらにその発現メカニズムを明らかにし、今後の車載電装デバイスで要求される耐熱疲労特性確保の課題解決に貢献するはんだとして有望であることを示した。

一方で、車載電装デバイスの構成部品や基板に着目すると、はんだ接合において被接合材として用いられる電極は、第 3 章で評価を行った Cu プリフラックス電極のみならず、長期保管やはんだ付けの際のぬれ性を考慮して無電解 Ni めっき上に Au フラッシュめつきを施した電極(以下、Au/Ni めっき電極と略記)や、はんだめつきを施した電極なども広く用いられており、その材質は多岐にわたる[1-3]。被接合材の種類や表面処理、Au/Ni めっき電極の Au めっきの厚さなどの被接合材の設計は、はんだ接合部の接合強度や耐衝撃性などの様々な特性に影響を与える[4-9]。また、接合時に形成される接合界面の金属間化合物層の種類や厚みは、被接合材の設計だけでなく、はんだ中に含まれる微量の元素によって様々に変化し、はんだ接合部の様々な特性に影響を与えるため[10]、はんだ接合部での反応を考慮したはんだ組成の研究もなされている[11]。様々な電子部品やプリント基板が使用される車載電装デバイスの耐熱疲労特性の設計においては、はんだそのものの特性に加えて、これらの被接合材による影響とそのメカニズムを把握したうえで、適切なはんだの選定、実装プロセスの設計を行うことが不可欠である。

はんだめつきを施した電極では、接合時にめつきははんだ中に溶け込み、接合界面は下地の電極材料との反応による金属間化合物層となる。そのため、はんだめつきの影響については、第 3 章で示したようなはんだ中の In などの添加率を考慮してはんだ供給量などの設計を行うことで、耐熱疲労特性の確保が可能である。それに対し、Au/Ni めっき電極などの異なる材質の電極との接合では、Cu プリフラックス電極の場合と異なり、Ni や Au とはんだとの反応によって接合が進行するため、界面反応の影響を把握することが耐熱疲労特性確保のために不可欠である。

被接合材の影響については、これまでの他の鉛フリーはんだにおける報告において、被接合材が異なる場合に接合界面や耐熱疲労特性が大きく異なることが示されている[5, 6]。SAB6I においても、我々の研究グループにおいて、酒谷[12]が Au/Ni めっき電極との接合時耐熱疲労特性が大きく低下することを報告しており、はんだへの Cu 添加がその対策として効果を示すことを報告している。一方、その接合時および温度サイクル中の反応挙動のメカニズムについては、まだ明らかでないところが大きい。車載電装デバイスのような高温環境での使用が想定される機器の接合部では、熱による被接合材との界面反

応の進行がより顕著となるため、このような接合界面で起こる諸現象のメカニズムを把握することは、今後要求される更なる最高温度での耐熱疲労特性確保に向けた設計において重要である。また、Au/Ni めっき電極は車載電装デバイスにおいても広く使用されている被接合材であり、汎用性の面でもその影響の把握と、耐熱疲労特性確保は重要である。

そこで、本章では、車載電装デバイスでも広く使用されている Au/Ni めっき電極との接合に着目し、SAB6I はんだを用いて接合を行った場合の界面反応および耐熱疲労特性について評価を行い、Au/Ni めっき電極との接合時および温度サイクル試験による界面反応過程の把握を行う。その後、それらの結果を基に、Au/Ni めっき電極との接合における耐熱疲労特性確保に向けた、SAB6I への Cu 添加による効果について、同様に評価を行う。それらの結果を基に、本章の研究における主目的である、SAB6I および Cu 添加したはんだを用いた場合の、被接合材が接合界面の状態変化と耐熱疲労特性に与える影響に関するメカニズムの解明を、金属組織および拡散現象の観点から行い、各種被接合材における耐熱疲労特性確保に向けた設計指針の検討を行う。

4. 2 Sn-Ag-Bi-In はんだと Au/Ni めっき電極との接合

SAB6I はんだを用いた Au/Ni めっき電極との接合における接合界面での反応と耐熱疲労特性の検証を行うために、本章では、Au/Ni めっき電極を有する実装基板で温度サイクル試験を実施し、その前後でのはんだ接合部の状態の評価を行い、第 3 章で示した Cu プリフラックス電極との接合との比較を行うことで、被接合材の Au/Ni めっき電極が与える影響と、そのメカニズムについての考察を行う。

4. 2. 1 Au/Ni めっき電極との接合における耐熱疲労特性

本研究における耐熱疲労特性評価を行った供使材を table 4. 1 に示す。Au/Ni めっき電極と、比較のために Cu プリフラックス電極の TEG 基板を用いた。Au/Ni めっき電極は、Cu 上に無電解 Ni めっき (Ni 浴中の P 濃度 7.4 %) を $5.4\mu\text{m}$ 施した後、Au フラッシュめっきを $0.07\mu\text{m}$ 施したものを使用した。接合時の界面反応評価および温度サイクル試験を行うために、プリント基板上に 3216 サイズチップ抵抗を実装した。はんだペーストは、汎用フラックス(品番 M500SI、弘輝製)をソルダーペースト全体に対して 11 wt.% 混合して使用した。実装は、それぞれのフラックスで推奨される $110\sim160\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 105 秒のプリヒートを行った後に、 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上時間 45 秒、ピーク温度 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度プロファイル条件でリフローを行った。

耐熱疲労特性評価のために行う温度サイクル試験は、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}/150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、各 30 分保持で 3000 サイクル実施し、その前後でのクラック進展挙動を評価した。Fig. 4. 1 に SEM での接合部の断面観察結果を示す。Cu プリフラックス電極との接合では、第 3 章の場合と同様、1000 サイクルでクラックの発生がなく、3000 サイクル後も接続が確保された。一方、Au/Ni めっき電極との接合では、1000 サイクルで部品下部のはんだ接合部にクラックが発生し、3000 サイクル後は接合が確保されているもののクラックの進展が著しく、Cu プリフラックス電極の場合と比較して耐熱疲労特性が大きく低下することが確認された。

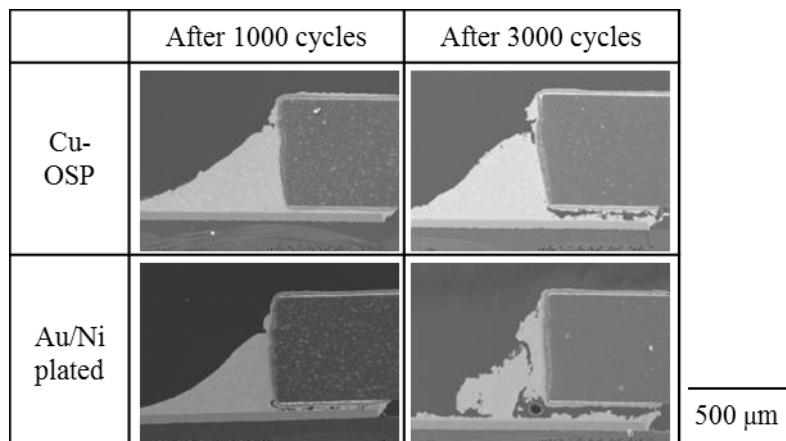


Fig. 4. 1 Cross-sectional views of SAB6I joints after the heat cycle test [12].

Table 4. 1 Test specimens of the heat cycle test.

Element	Detail	
Solder (wt.%)	Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In (SAB6I)	
Circuit board	Substrate	R-1755D (double-sided board) Tg=163°C, t=1.2 mm
	Electrode material	Cu-OSP Au/Ni plating
Electric parts	R3216	

4. 2. 2 Au/Ni めっき電極との接合における界面反応

4. 2. 1 項で実施した温度サイクル試験における、接合部の初期および 3000 サイクル後の接合界面の反射電子像と、WDX による EPMA 像を、Fig. 4. 2 および 4. 3 にそれぞれ示す。Fig. 4. 2 に示す接合初期の EPMA 像から、接合界面の金属間化合物層(A 部)では、Sn と Ni が強く検出された。一方、金属間化合物層には In が存在しなかった。金属間化合物層付近に見られる粒状の化合物からは、In と P が検出された(B 部)。金属間化合物下部の濃灰色の層では、Ni めっき中よりも強く P が検出された。

Fig. 4. 3 に示す 3000 サイクル後の EPMA 像では、金属間化合物層(A 部)が厚く成長していることが確認された。厚く成長した金属間化合物層からは、初期と同様の Sn、Ni に加え、In が検出された。金属間化合物層の In 濃度ははんだ内と比較して高く、In が濃化していることが分かった。また、Ni めっき層は全体が P 濃度の高い P 濃化層に変化しており、一部は Sn が貫通した(B 部)。また、P 濃化層と下地の Cu との間には空隙が見られ、P 濃化層側の界面には Cu と In が検出された。

接合部の金属間化合物層を中心とした組織の同定を行うために、EDX による定量分析を行う。測定を行う接合部の反射電子像を Fig. 4. 4 に示す。EDX 測定部の組織状態は、Fig. 4. 2 および 4. 3 と傾向がよく一致している。Fig. 4. 4 に示す各点における EDX 測定時のスペクトルを Fig. 4. 5 に、そこから得た定量結果を table 4. 2 に示す。なお、table 4. 2 は小数点第 3 位を四捨五入しており、0.01at.%未満のものは省略している。Cu プリフラックス電極との接合の場合、接合初期の金属間化合物層は主に Cu と Sn で構成されており、その比率から Cu_6Sn_5 と思われる。3000 サイクル後の金属間化合物層は、はんだ側の層が Cu_6Sn_5 、Cu プリフラックス電極側の層は Cu_3Sn と思われる。この結果は、Vuorinen らの報告[13]と同様であり、温度サイクル中の高温側での保持により成長したものと思われる。なお、In が若干量検出されたが、EDX において Sn と In のピークエネルギーは非常に近いため、両者の分離は難しい。

Au/Ni めっき電極との接合の場合、接合初期の金属間化合物層は、主に Sn と Ni で構成されており、その比率から Ni_3Sn_4 と思われる。また、粒状の化合物は、In と P であり、InP と思われる。3000 サイクル後の金属間化合物層は、主に Sn と Ni で構成されているが、Fig. 4. 3 の結果と併せて考えると、 $\text{Ni}_3(\text{Sn}, \text{In})_4$ と思われる。3000 サイクル後の金属間化合物層において、Cu がわずかに含まれたが、これは Ni めっきの下地の Cu が拡散によって浸入したものと考える。また、金属間化合物層の下部の点(g)の部分においては、主に Ni および P が検出され、プリント基板作製時に用いた Ni-P めっき浴中の P 濃度と比較して非常に大きく、電極全体が P 濃化層となっていることが確認された。これは、酒谷らの報告[14]のように、Ni がはんだ側に拡散し成長することで、金属間化合物層付近の Ni めっき層で Ni が不足し、Ni めっき層に含まれるめっき液の成分の P の濃化が生じていると考える。

Fig. 4. 4 および table 4. 2 の結果から、Cu プリフラックス電極と Au/Ni めっき電極の場合では接合界

面に形成される金属間化合物層とその成長速度、In 濃化の発生の有無が異なっており、そのことが耐熱疲労特性に影響を与えると考えられる。また、第 3 章で示したように、はんだ中の In 添加率は耐熱疲労特性に大きな影響を与えるため、これらが Au/Ni めっき電極との接合時の耐熱疲労特性の低下の原因であると考えられる。

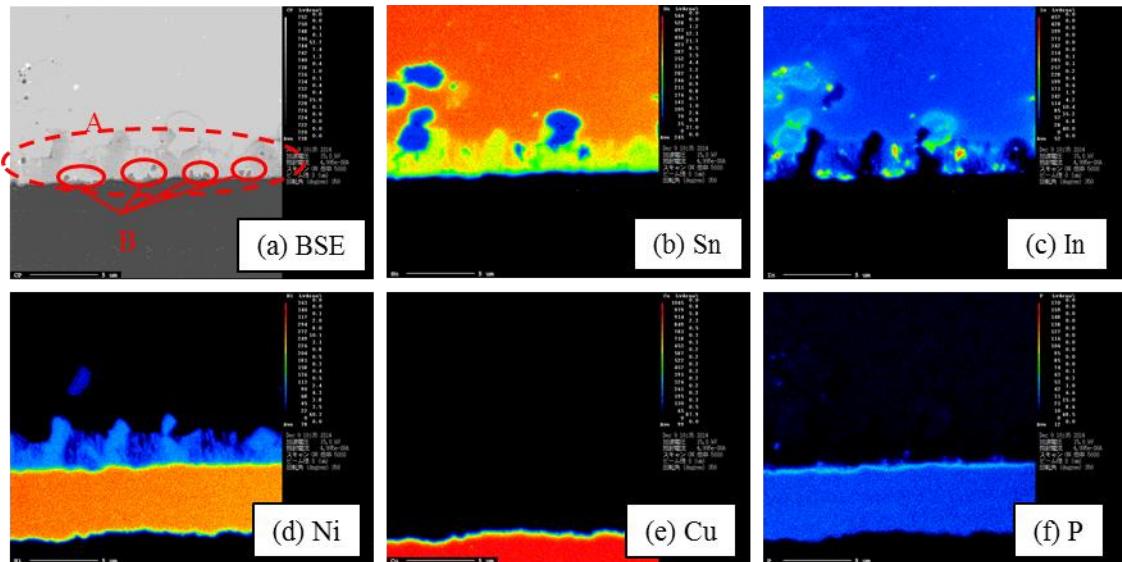


Fig. 4. 2 EPMA images of SAB6I the joint part between SAB6I and Au/Ni plated electrode.

(as-reflowed) [12]

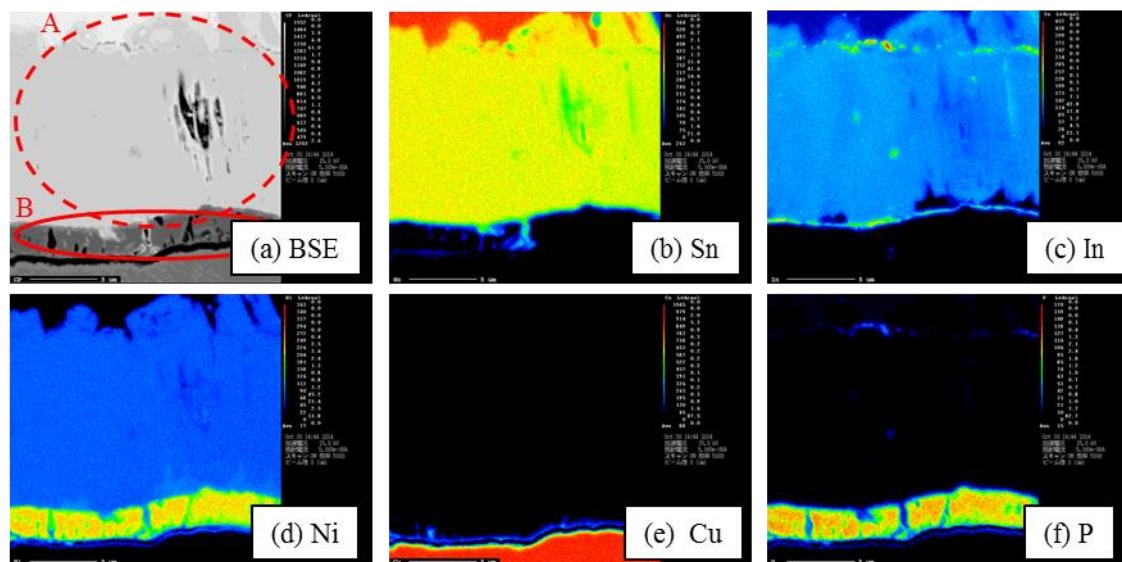


Fig. 4. 3 EPMA images of the joint part between SAB6I and Au/Ni plated electrode

(after 3000 cycles) [12].

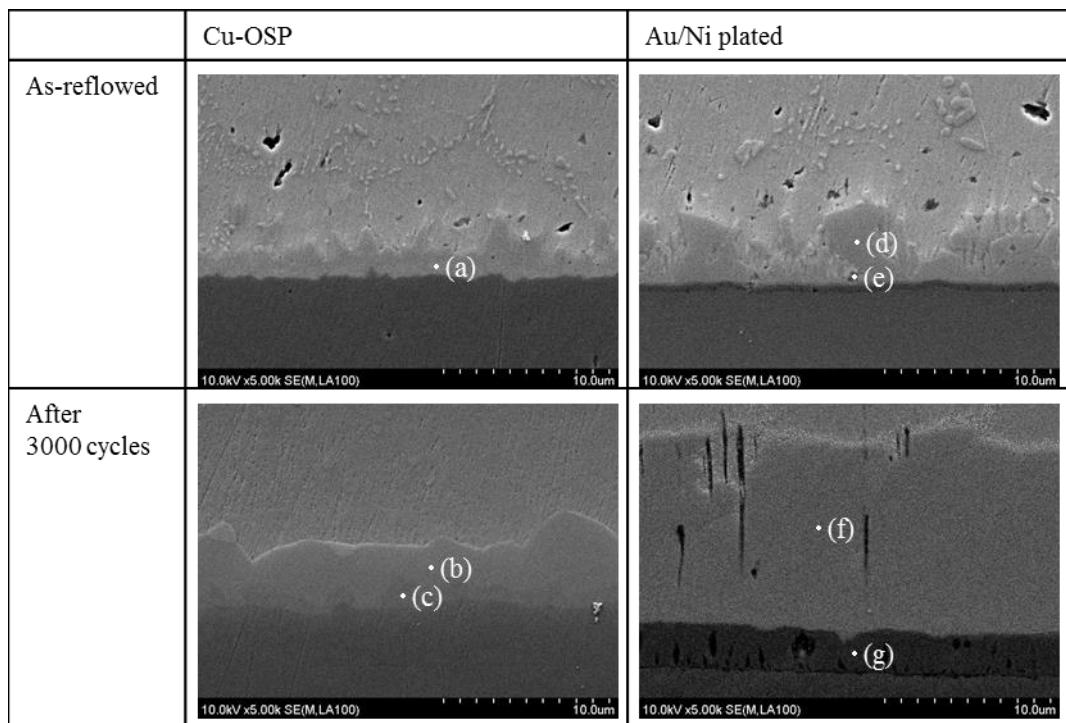


Fig. 4. 4 Cross-sectional views at the interfaces between solder and each electrode.

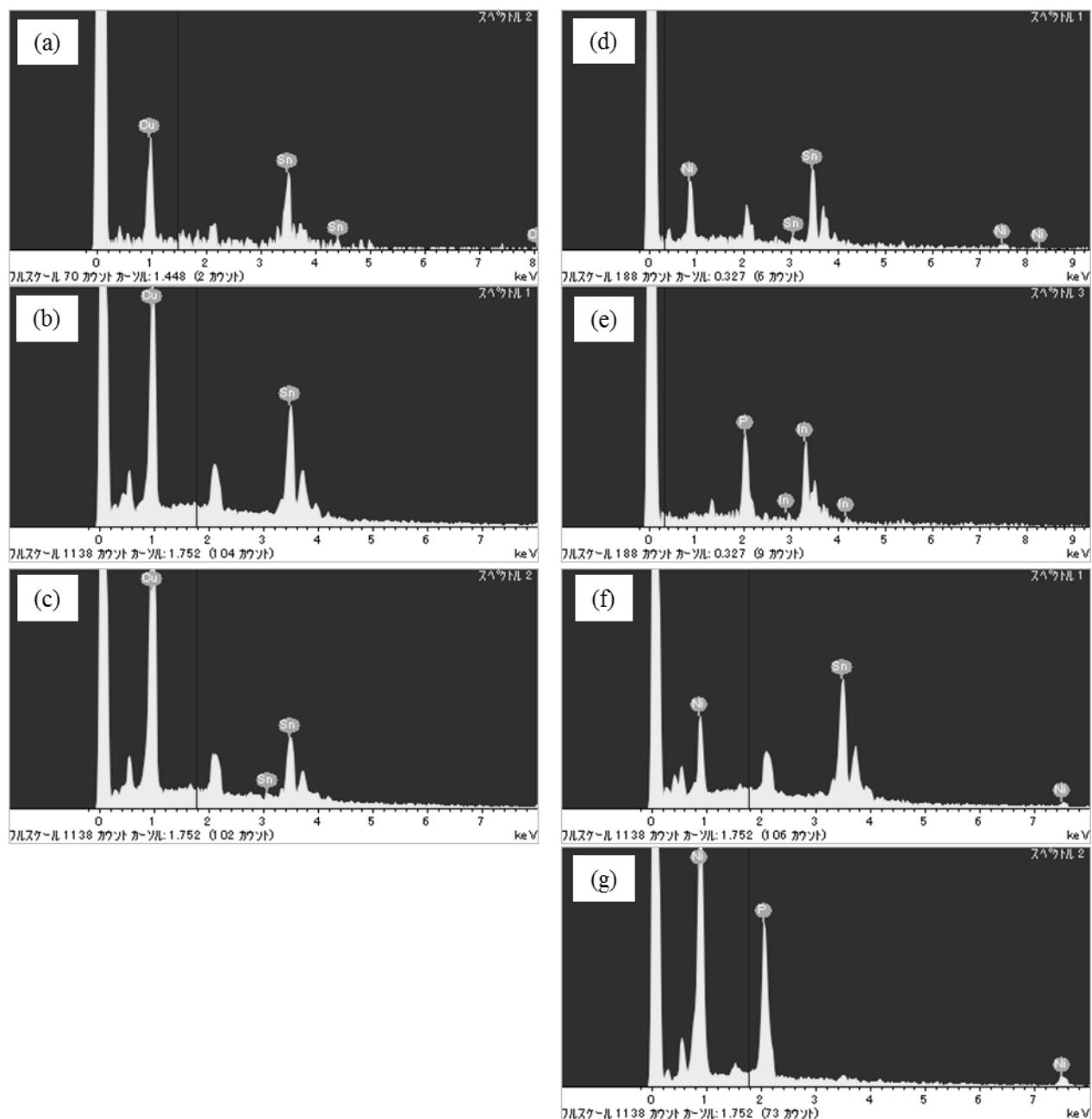


Fig. 4. 5 EDX spectra of the joint part between SAB6I and Cu-OSP electrode shown in Fig. 4. 3.

Table 4. 2 The results of quantitative analysis by EDX.

	Cu-OSP (at.%)	Au/Ni plated (at.%)
As-reflowed	(a) Cu _{0.56} , Sn _{0.37} , In _{0.07}	(d) Sn _{0.57} , Ni _{0.38} , Bi _{0.04} , In _{0.02} (e) In _{0.60} , P _{0.40}
After 3000 cycles	(b) Cu _{0.59} , Sn _{0.36} , In _{0.04} , Ag _{0.01} (c) Cu _{0.75} , Sn _{0.22} , In _{0.02}	(f) Sn _{0.50} , Ni _{0.41} , Cu _{0.02} , In _{0.05} , Au _{0.01} (g) Ni _{0.70} , P _{0.26} , Cu _{0.03} , Au _{0.01}

4.2.3 被接合材との界面反応が耐熱疲労特性に及ぼす影響の考察

4.2.1 項および4.2.2 項の結果から、Au/Niめっき電極の場合における、被接合材との界面反応が耐熱疲労特性に与える影響について考察を行う。

Fig. 4.6 は、4.2.1 項および4.2.2 項の結果から考えられる、接合界面での拡散挙動および各層の成長挙動を示している。Au/Niめっき電極の場合、 Ni_3Sn_4 金属間化合物層が形成され、Cu プリフラックス電極の場合に接合時に界面に形成される Cu_6Sn_5 や Cu_3Sn の金属間化合物層と異なる。この Ni_3Sn_4 は、 Cu_6Sn_5 や Cu_3Sn の金属間化合物層と比較して温度サイクル中の成長が大きい。また、温度サイクルを経ることで Ni_3Sn_4 中の In 濃度が上昇する。その結果、はんだ中の In 添加率は温度サイクルの進行と共に低下する。第3章で明らかにしたように、はんだ中の In 添加率の低下は、はんだの機械的特性や、 β -Sn と $\gamma(\text{InSn}_4)$ の相変態挙動に影響を与え、耐熱疲労特性が低下する。そのため、Au/Niめっき電極との接合において、Cu プリフラックス電極の場合と比較して耐熱疲労特性が大きく変化したと考えられる。

Fig. 4.2 および Fig. 4.3 の結果から、温度サイクルによるはんだ中の In 添加率の低下の定量化を行う。Fig. 4.2 の接合初期のはんだ中と、Fig. 4, 3 の 3000 サイクル後の金属間化合物層中の In の検出強度を比較すると、3000 サイクル後の金属間化合物層での In 検出強度は約 1.8 倍に増大している。また、3000 サイクル後の金属間化合物層の厚みは約 15 μm である。本章におけるはんだの供給量は、はんだペーストの体積の約半分がはんだであることを考慮すると、はんだの供給量は約 75 μm であると考えられる。以上より、初期のはんだ中の In 添加率に対する 3000 サイクル後のはんだ中の In 添加率の比を x とすると、次の式(4.1)のようになる。

$$75 \cdot 1 = 15 \cdot 1.8 + (75 - 15)x \quad (4.1)$$

上記の式(4.1)を解くと、 $x = 0.8$ となり、3000 サイクルの温度サイクルによって、はんだ中の In は 20% 低下することが分かる。これは、第3章で示した In 添加率と耐熱疲労特性の関係から考えると、耐熱疲労特性に大きな影響を与えると考えられる。

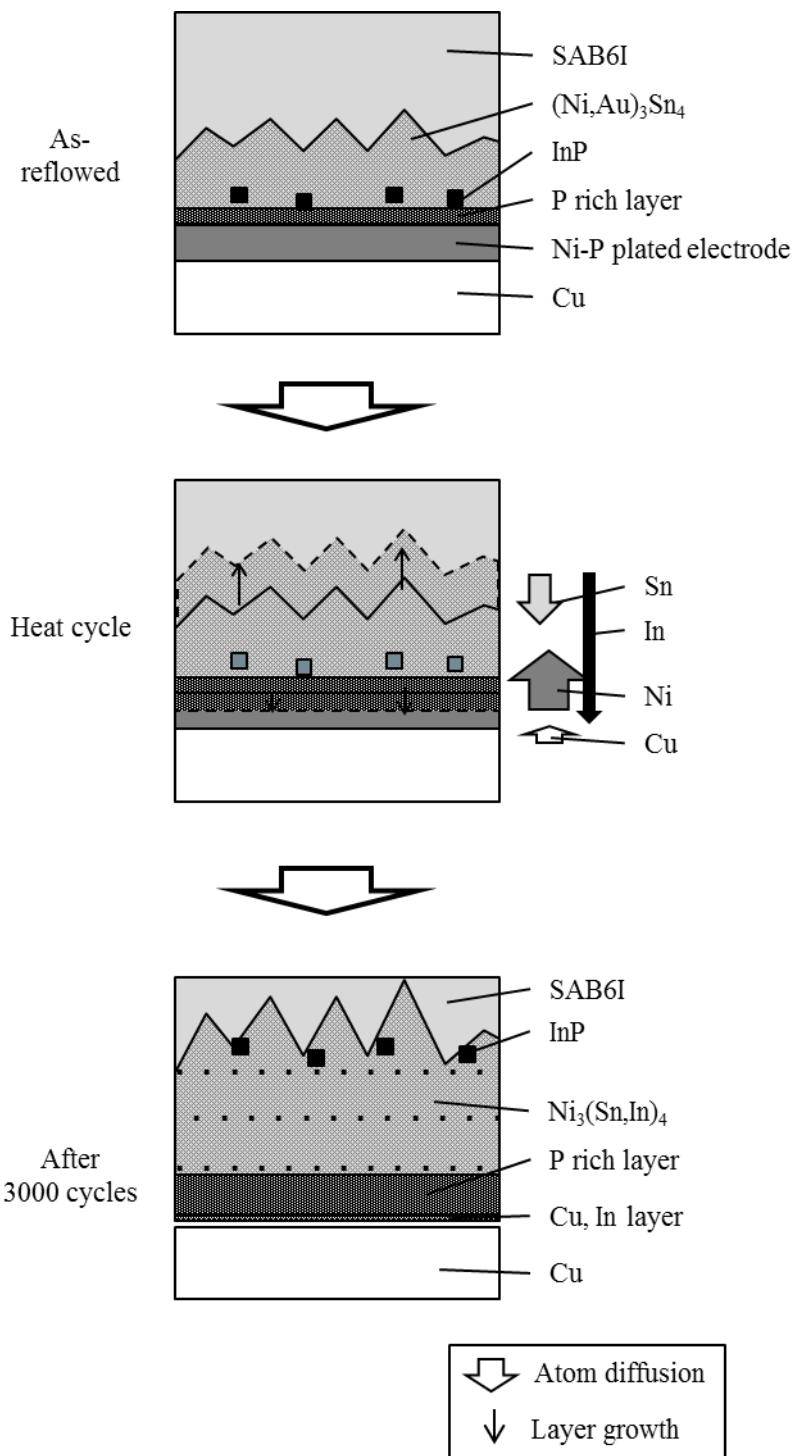


Fig. 4. 6 Schematic images of the reaction on joint part with Au/Ni plated electrode.

4. 3 Sn-Ag-Bi-In はんだと Au/Ni めっき電極との接合における微量添加元素の影響

4. 2 節で示した結果から、Au/Ni めっき電極との接合においても、Cu プリフラックス電極の場合のような SAB6I の優れた耐熱疲労特性を発現するためには、接合界面の Ni_3Sn_4 の成長を抑制する、または温度サイクル中の接合界面の金属間化合物層への In 拡散を抑制することが必要と考えられる。そこで、他元素を添加することによる接合界面制御の検討を行う。

接合界面の Ni_3Sn_4 の成長に対する他元素の添加の効果を評価するために、SAB6I に 500ppm の他の元素を添加したはんだをそれぞれ作製した。Au/Ni めっき電極との接合を行った後に、150°Cで 500h のエージング処理を施し、断面研磨を行い SEM による接合界面の観察を行った。それぞれの元素を添加した際の接合界面の SEM 像を Fig. 4. 7 に示す。各元素の添加によって接合界面状態は変化し、Cu、Al、Zn、Mo の添加により金属間化合物層の成長が抑制される傾向が確認された。一方、Ge、Ga、Co の添加では、金属間化合物層の成長が促進される傾向が確認された。金属間化合物層の成長を抑制した元素のうち、Al、Zn の添加は酸化によるぬれ性の低下を引き起こし、特に Zn は腐食の促進も招く[15]。また、Mo の添加は融点の著しい上昇を招く。そのため、これらの 3 つの元素の多量な添加は好ましくない。そこで、我々は添加による融点や諸特性に及ぼす影響が比較的小さい Cu に着目した。

Au/Ni めっき電極と Sn 系はんだの接合界面の反応について、Sn-Ag はんだおよび Sn-Ag-Cu はんだでの接合界面反応について平森らから報告されている[16]。Sn-3.5Ag はんだでは Au/Ni めっき電極との接合界面に Ni_3Sn_4 が形成されるのに対し、Sn-3.5Ag-0.75Cu はんだでは Cu_6Sn_5 の Cu の一部が Ni に置換された $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が形成されることが明らかにされており、SAB6I はんだにおいても Cu の添加によって同様の現象が発現されることが考えられる。そこで、金属間化合物層を中心とした接合界面の状態に与える Cu 添加率の影響について、次節にて検証を行う。

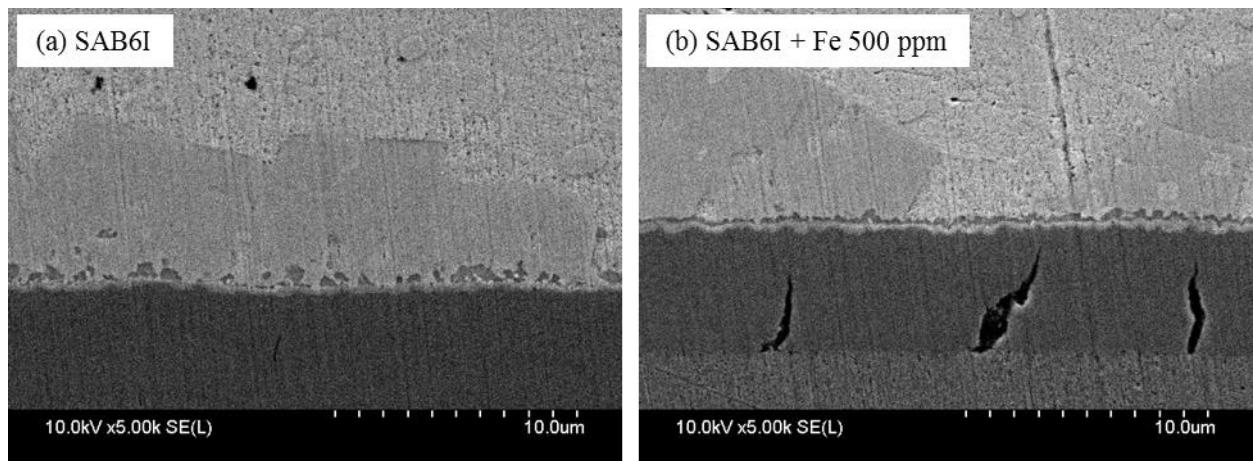


Fig. 4. 7 (a)-(b) Cross-Sectional views of SAB6I adding each element.

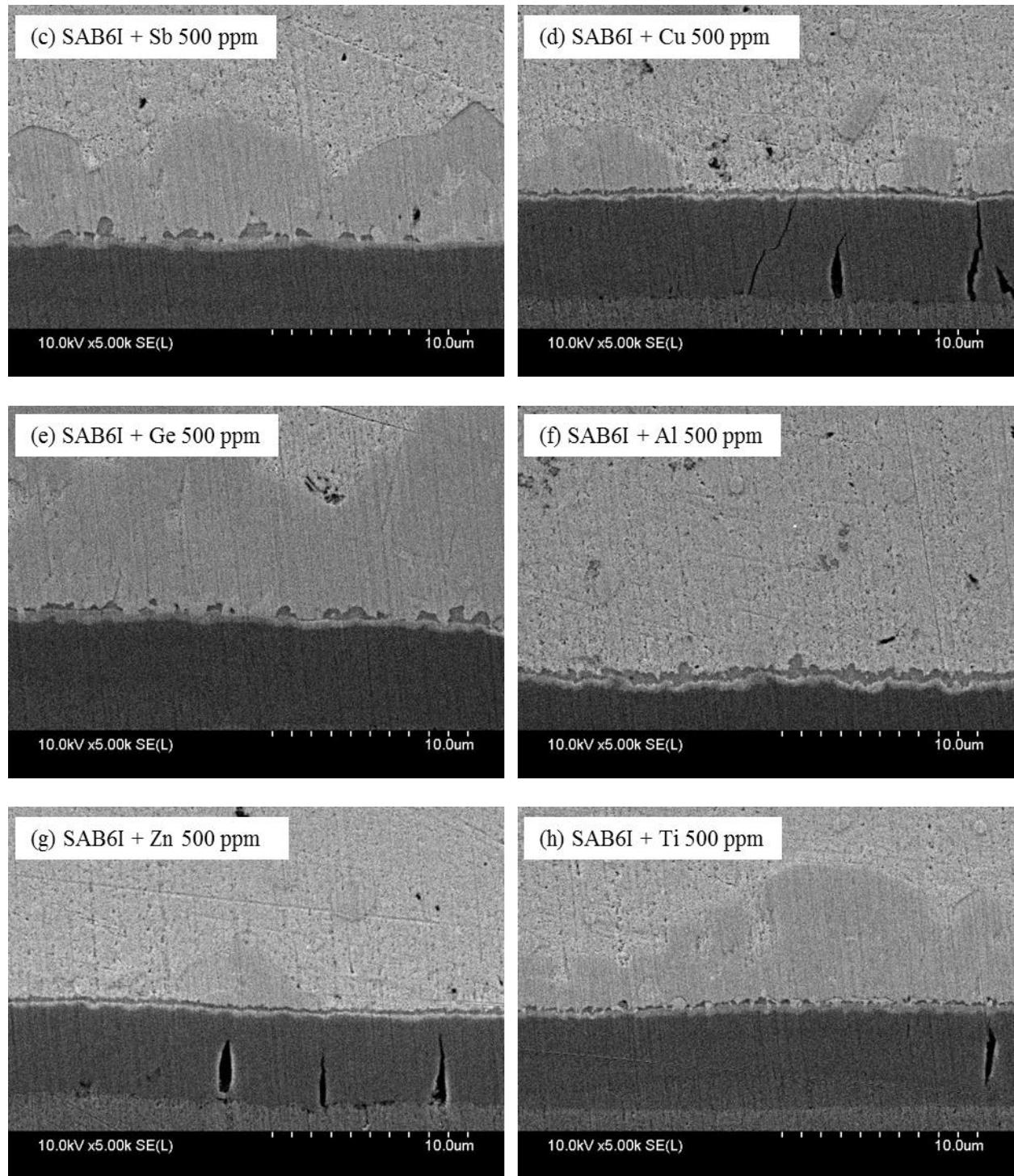


Fig. 4. 8 (c)-(h) Cross-Sectional views of SAB6I adding each element.

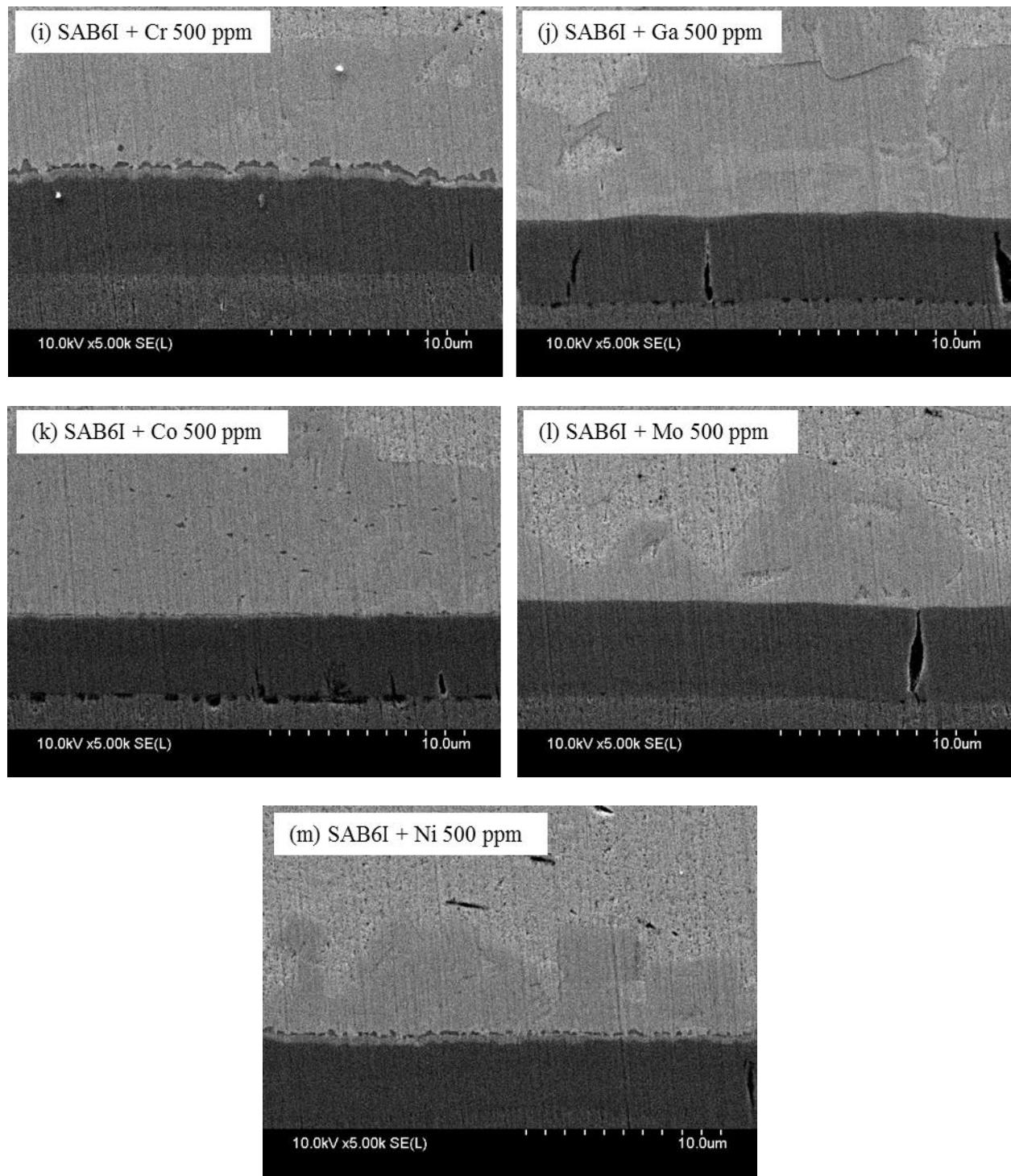


Fig. 4. 7 (i)-(m) Cross-Sectional views of SAB6I adding each element.

4. 4 Sn-Ag-Bi-In-Cu はんだを用いた Au/Ni めっき電極との接合における Cu 添加の影響

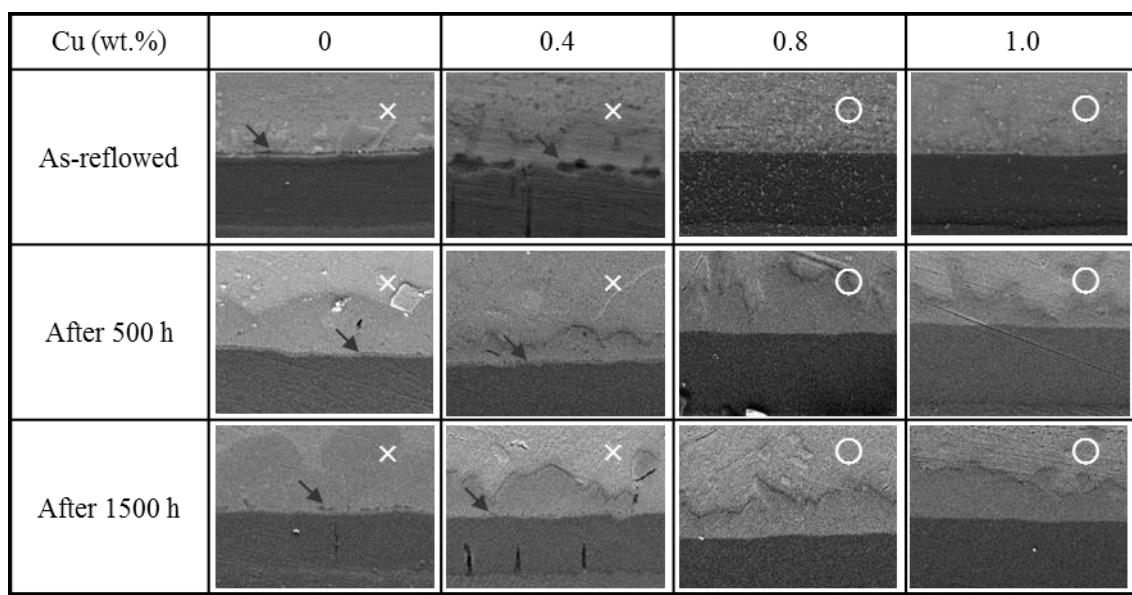
Au/Ni めっき電極との接合においても SAB6I の耐熱疲労特性を確保するために、まず、Cu 添加による接合界面の金属間化合物の影響に与える効果を検証し、その後、耐熱疲労特性および温度サイクル中の接合界面での反応のメカニズムについて検証を行う。

4. 4. 1 Au/Ni めっき電極との接合時の金属間化合物層成長に及ぼす Cu 添加の影響

Cu 添加が接合界面の金属間化合物の形成挙動に与える影響を評価するために、SAB6I の Sn の一部を Cu に置換したはんだを作製した。Cu 添加率は、0.4wt%、0.8wt.%、1.0wt.% であり、はんだの作製方法は 2. 5. 1 項と同様である。作製したはんだを 4. 2. 1 項と同様の手順で Au/Ni めっき電極上にはんだ付けし、金属間化合物層の成長が主に進行すると考えられる高温側の 150°C 環境にて高温放置を施した。接合初期および 500h、1500h 放置後の状態の試料を抜き取り、断面研磨を行った後に接合界面の状態観察と、金属間化合物層の厚みの計測を行った。また、実装プロセスへの影響を考慮するため、それぞれのはんだについて DSC による融点の評価を行った。Fig. 4. 8 にそれぞれの反射電子像を、Fig. 4. 9 に Fig. 4. 8 から測定した金属間化合物層の厚みを、Fig. 4. 10 にそれぞれの融点を示す。

Cu 添加がない SAB6I では、4.2 節と同様に、接合初期から InP が形成され、高温放置と共に金属間化合物層の成長が大きかった。一方、Cu を 0.4wt.%、0.8wt.%、1.0wt.% 添加したはんだでは、SAB6I と比較して高温放置後の金属間化合物層の成長は抑制された。しかしながら、Cu 添加率が 0.4wt% のはんだでは、初期から InP が形成された。これらの結果から、SAB6I と Au/Ni めっき電極との接合において、Cu 添加によって接合界面の金属間化合物層の制御が可能であることが示唆される。

次に、InP の形成が無い Cu 添加率の範囲から、はんだの融点変化を考慮し、共晶組成付近の 0.8wt.% の Cu を添加したはんだ(以下、SAB6IC と省略)について、耐熱疲労特性および界面反応挙動について検証を行う。



○ : InP not generated, × : InP generated

Fig. 4. 9 Cross-sectional views of intermetallic layers between Au/Ni plated electrode and SAB6I or solders adding Cu atom to SAB6I.

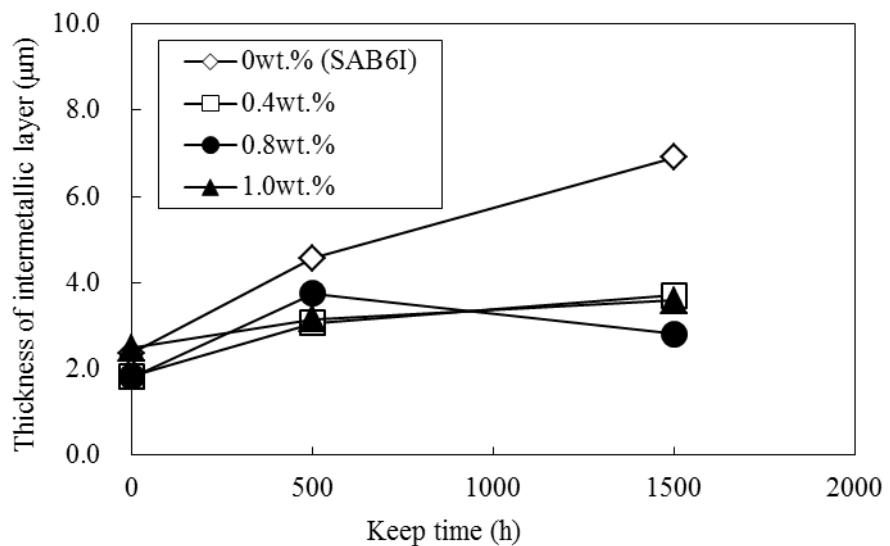


Fig. 4. 10 Thickness of intermetallic layer after keeping at 150°C high-temperature.

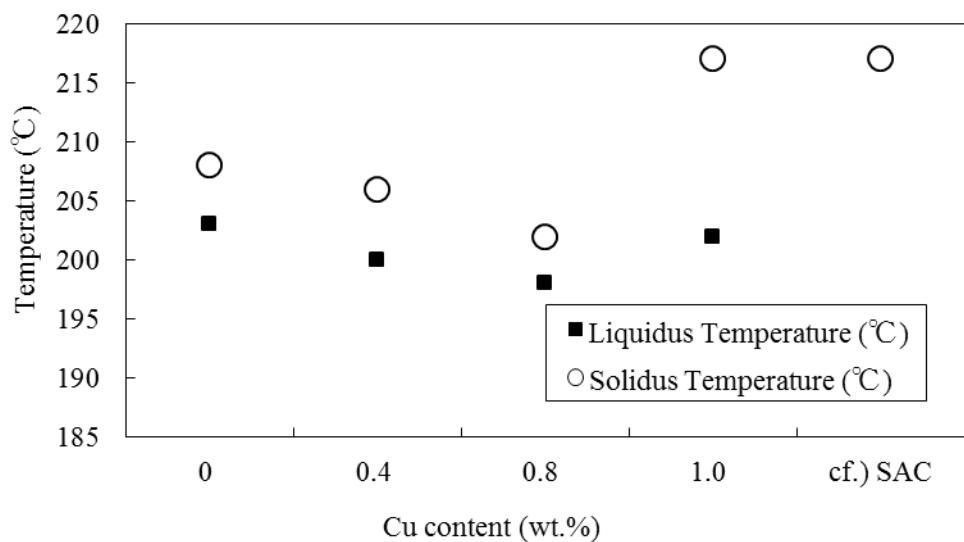


Fig. 4. 11 Solidus and liquidus temperature of SAB6I, solders adding Cu to SAB6I, and SAC.

4. 4. 2 Au/Ni めっき電極との接合時の耐熱疲労特性に及ぼす Cu 添加の影響

SAB6IC を用いて、4. 2. 1 項と同様の方法で耐熱疲労特性の評価を行う。Fig. 4. 11 は、温度サイクル試験を実施した際の SAB6IC と Cu プリフラックス電極、Au/Ni めっき電極それぞれとの接合界部の断面観察結果を示している。4. 2. 1 項で示した SAB6I の場合に見られた Au/Ni めっき電極での大きなクラックの進展は見られず、Cu プリフラックス電極の場合と同様に 1000 サイクル後にクラックの発生が無く、3000 サイクル後も電気的導通が確保されていることが確認された。

接合界面の金属間化合物層の成長の影響を検証するために、各サイクルにおいてシェア力測定を実施する。Fig. 4. 12 に 3216 サイズのチップ抵抗(R)接合部のシェア力測定結果を示す。それ故 N=6 での測定の平均値を示している。SAB6I では、1000 サイクルの段階で Au/Ni めっき電極との接合の場合にシェア力の大きな低下が見られたのに対し、SAB6IC では 1000 サイクル後も Cu プリフラックス電極との接合と同等の強度を示した。また、3000 サイクル後のシェア力は、SAB6IC では Cu プリフラックスと比較して若干低下しているものの、SAB6I と比較して高い強度を示し、強度低下が抑制された。

Fig. 4. 13 に、1000 サイクル時のシェア力測定後の破壊箇所の観察結果を示す。SAB6I では、金属間化合物層での破壊が発生したのに対し、SAB6IC でははんだまたは部品内部での破壊のみであり、SAB6I で見られた金属間化合物層の大きな成長や InP の生成が抑制されていることに起因すると思われる結果である。

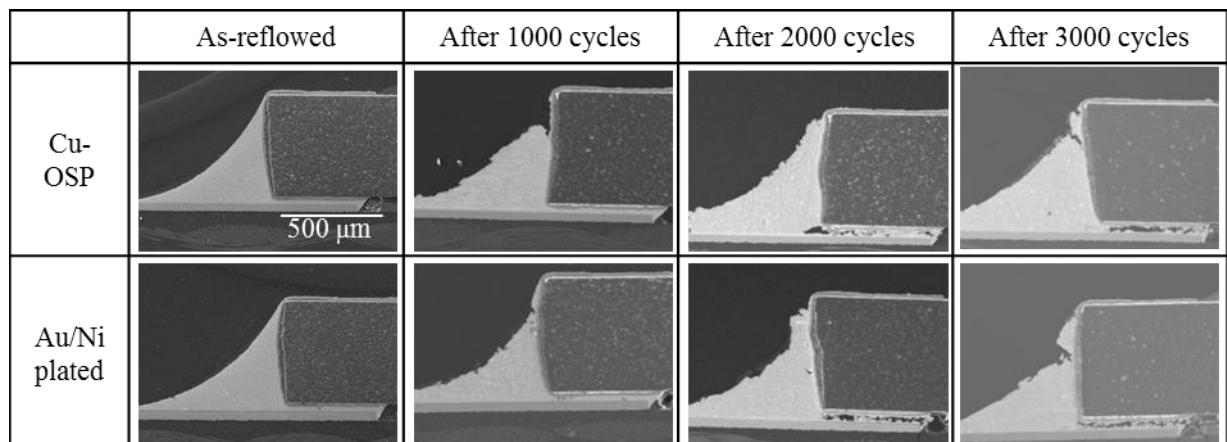


Fig. 4. 12 Cross-sectional views of SAB6IC joint parts using Cu-OSP and Au/Ni plated electrode after the heat cycle test [12].

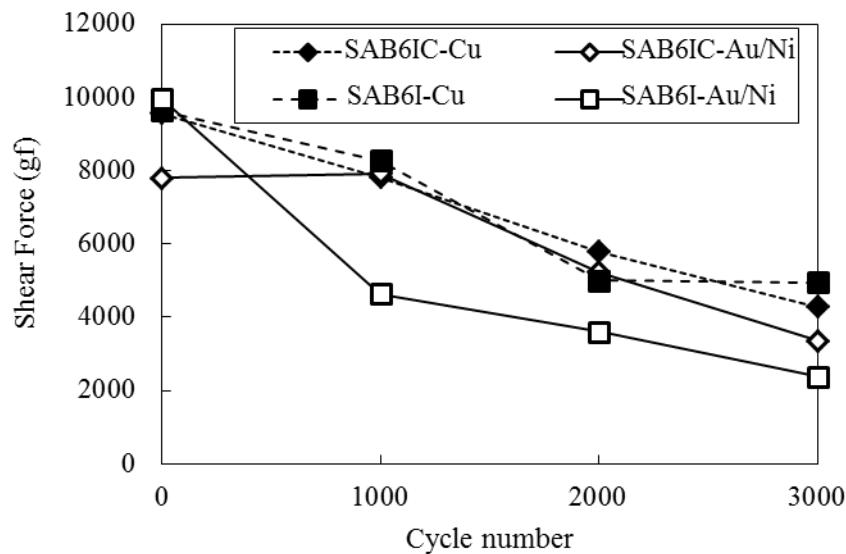


Fig. 4. 13 Shear forces of SAB6I and SAB6IC joint parts after the heat cycle test (R3216).

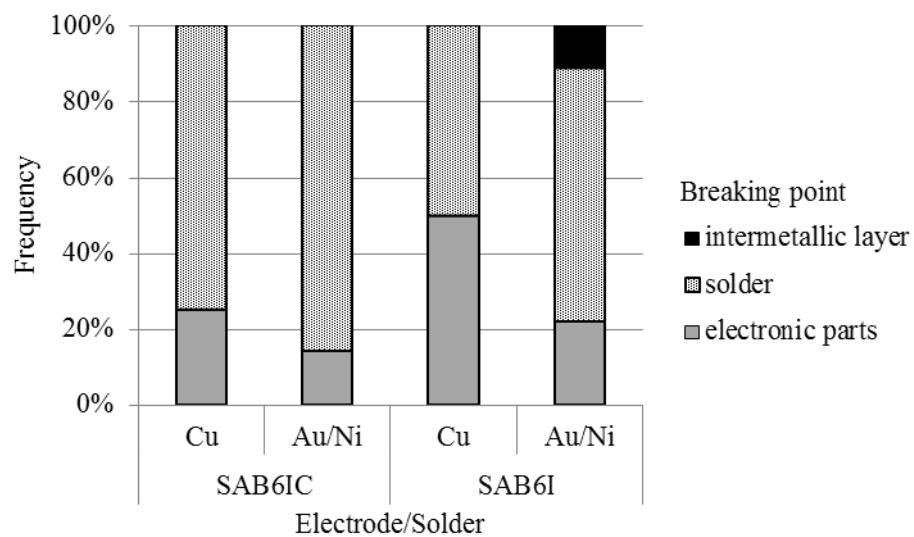


Fig. 4. 14 Breaking point of of SAB6I and SAB6IC joint parts at 1000 cycles (R3216).

4. 4. 3 Au/Ni めっき電極との接合における界面反応に及ぼす Cu 添加の影響

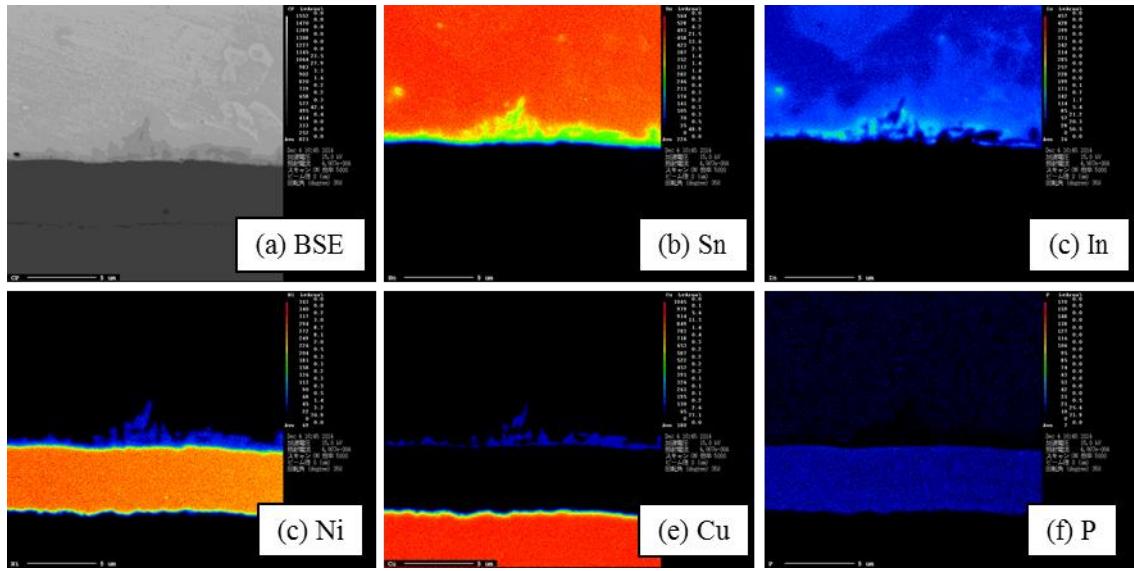
4. 4. 1 項で実施した温度サイクル試験における、プリント基板の電極との接合部の初期および 3000 サイクル後の接合界面の状態を検証するために、WDX による分析を行う。Fig. 4. 14、Fig. 4. 15 は、それぞれ接合初期と 3000 サイクル後の SAB6IC と Au/Ni めっき電極との接合界面の反射電子像および WDX による EPMA 像を示す。

Fig. 4. 14 に示す接合初期の EPMA 像から、接合界面の金属間化合物層では、主に Sn と Cu、Ni が観測され、金属間化合物中に In は観測された。Fig. 4. 15 に示す 3000 サイクル後の EPMA 像では、成長した金属間化合物層は、はんだ側から 2 層で構成されることが分かった。はんだ側の層では Sn、Cu、Ni が含まれているのに対し、Ni めっき側の層では Cu は観測されなかつた。このことから、SAB6IC では温度サイクル中に、初期の金属間化合物層と異なる金属間化合物層が成長することを明らかにした。これらの金属間化合物層では、SAB6I の場合と異なり、In の濃化は見られなかつた。また、3000 サイクル後は初期に見られなかつた P 濃化層が形成されたが、SAB6I の場合と比較して厚みは非常に薄く、Ni めっき下部の Cu と In の化合物層も見られなかつた。P 濃化層では In も観測されており、若干の InP は形成されたが、SAB6I の場合と比較してはんだ中の In 添加率の低下は抑制された。

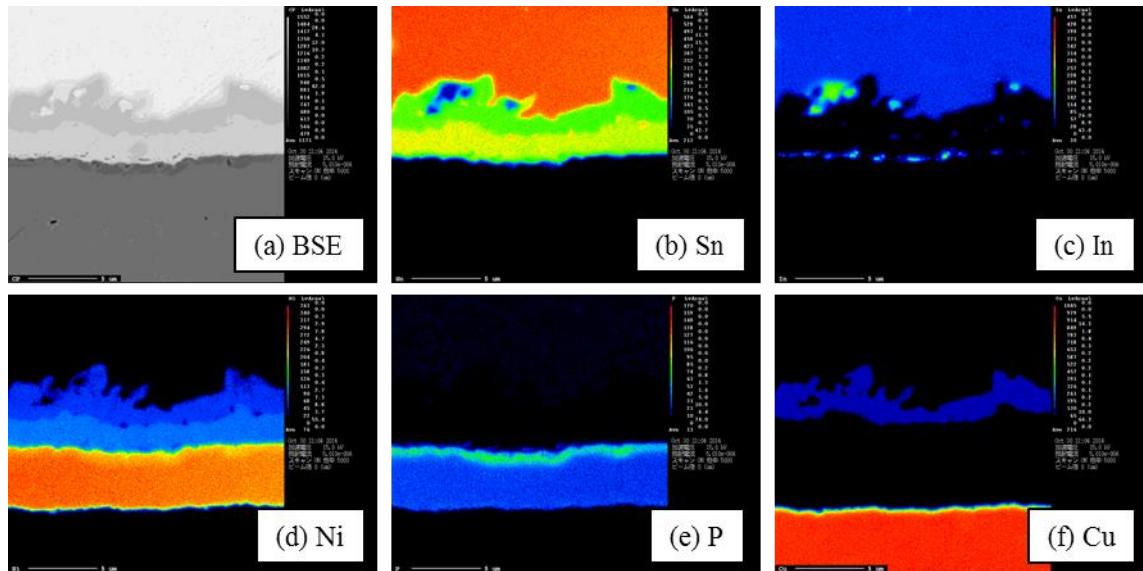
接合部の初期および 3000 サイクル後の接合界面の金属間化合物層の同定を行うために、EDX による分析を行う。測定を行った接合界面の箇所の反射電子像を Fig. 4. 16 に、また、Fig. 4. 16 中の各点での EDX スペクトルを Fig. 4. 17 に、そこから得られた元素分析の定量結果を table 4. 3 に示す。

初期の接合界面の状態は、Cu プリフラックス電極の場合と比較して、Au/Ni めっき電極では界面の金属間化合物層の厚みが若干小さかつた。また、SAB6I と Au/Ni めっき電極との接合と異なり、金属間化合物層と電極との間の濃灰色の薄い P 濃化層は見られなかつた。EDX 分析結果から、この金属間化合物層は、Cu、Ni、Sn で構成され、その比率から $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ であると考えられる。

3000 サイクル後の状態は、Cu プリフラックス電極の場合、SAB6I の場合とほぼ同様に、はんだ側から Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn が形成された。Au/Ni めっき電極の場合は、SAB6I の場合と異なり、金属間化合物層の厚みは Cu プリフラックス電極の場合とそれほど違いが見られず、SAB6I の場合に見られたような Ni めっきの極端な低減も見られなかつた。EDX 分析の結果から、はんだ側の金属間化合物層は接合初期と同様に $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ であり、Ni めっき側の金属間化合物層は Ni_3Sn_4 と考えられる。Fig. 4. 15 および table 4. 3 の結果から、SAB6I への Cu 添加によって、Au/Ni めっき電極との接合界面に形成される金属間化合物層の構成が変化し、SAB6I で見られたような金属間化合物層の大きな成長、InP 化合物の形成、Ni めっき層の低減が抑制されていることが確認された。



**Fig. 4. 15 EPMA images of the joint part between SAB6IC and Au/Ni plated electrode.
(as-reflowed) [12]**



**Fig. 4. 16 EPMA images of SAB6IC joint part between SAB6I and Au/Ni plated electrode.
(after 3000 cycles) [12]**

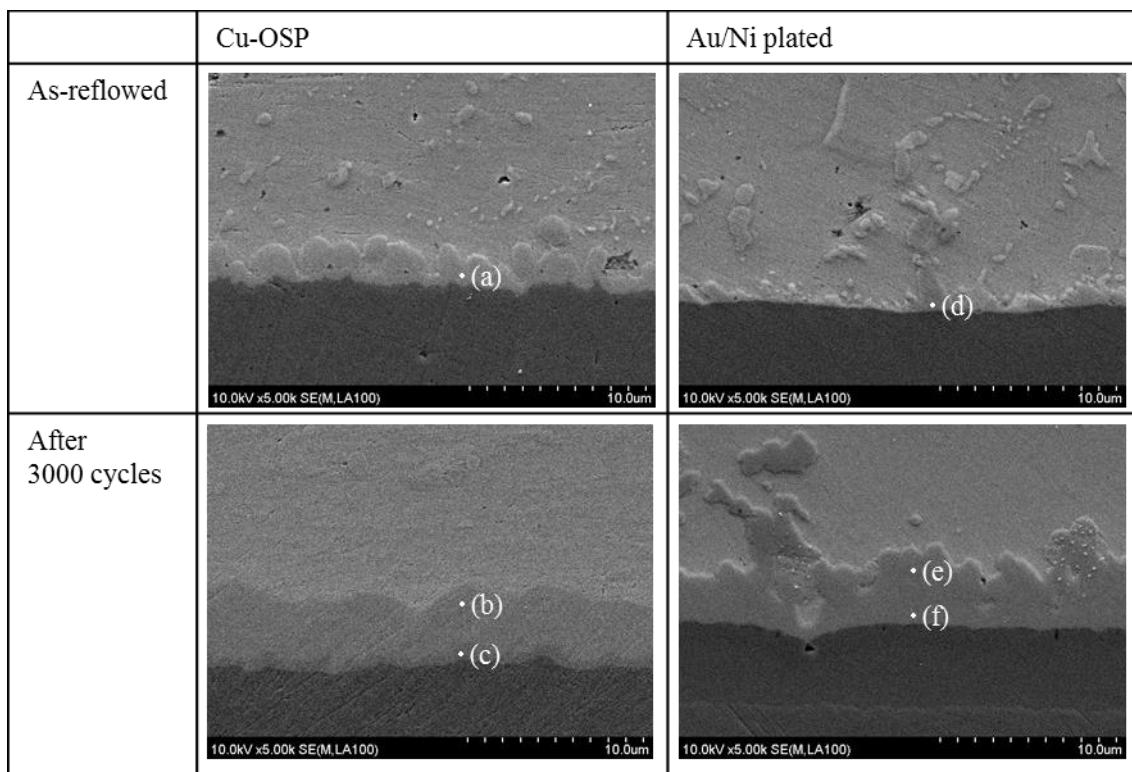


Fig. 4. 17 Cross-sectional views at the interfaces between SAB6IC and each electrode.

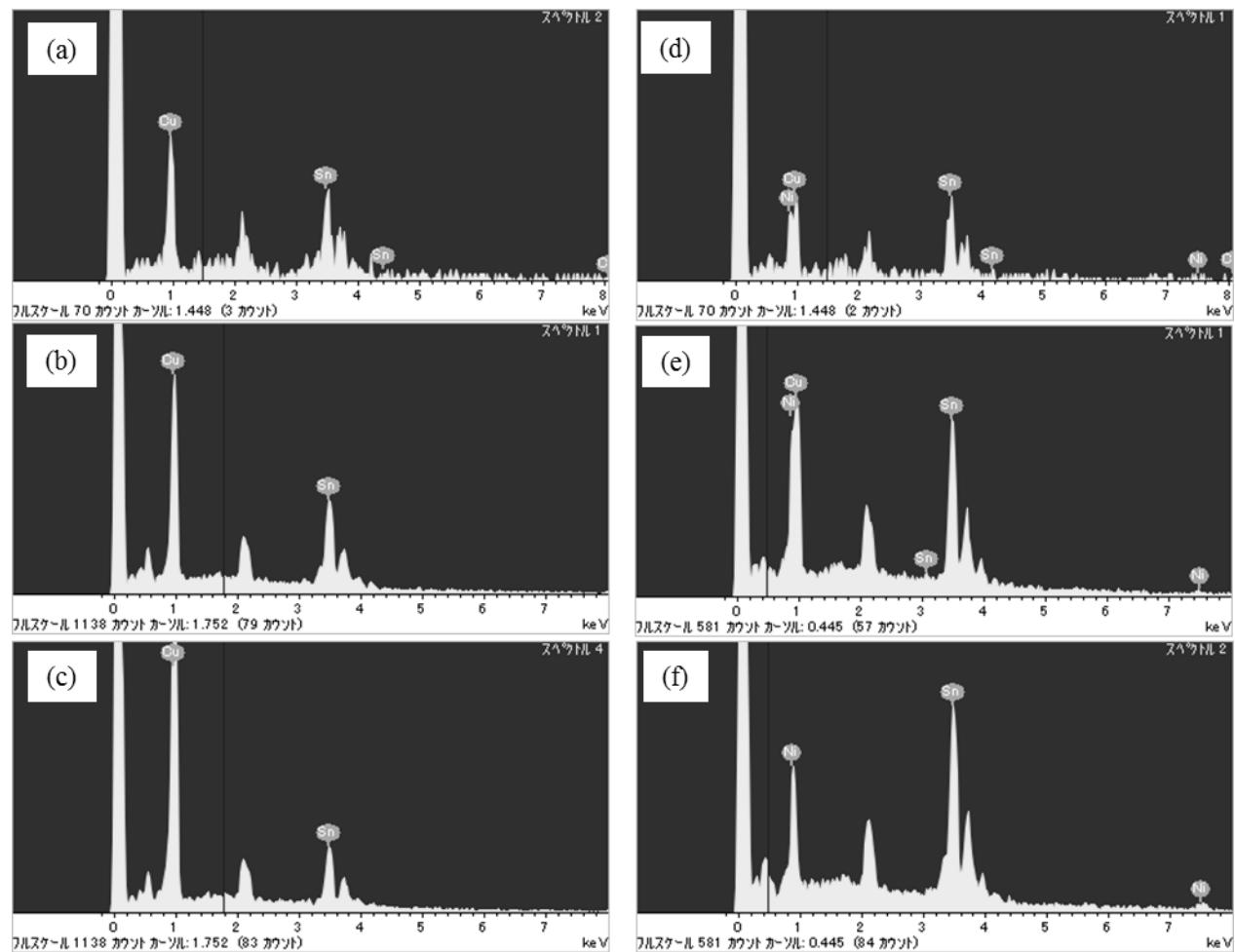


Fig. 4. 18 EDX spectra of the joint part between SAB6IC and Cu-OSP electrode shown in Fig. 4. 10.

Table 4. 3 The results of quantitative analysis by EDX.

	Cu-OSP (at.%)	Au/Ni plated (at.%)
As-reflowed	(a) Cu _{0.54} , Sn _{0.39} , In _{0.07}	(d) Cu _{0.30} , Ni _{0.26} , Sn _{0.31} , P _{0.07} , Au _{0.04} , Ag _{0.02}
After 3000 cycles	(b) Cu _{0.60} , Sn _{0.34} , In _{0.05} (c) Cu _{0.76} , Sn _{0.22} , In _{0.01}	(e) Cu _{0.33} , Ni _{0.27} , Sn _{0.35} , P _{0.02} , Au _{0.01} , In _{0.01} (f) Ni _{0.42} , Cu _{0.02} , Sn _{0.46} , In _{0.06} , P _{0.03}

4. 4. 4 Au/Ni めっき電極との接合時の Cu 添加の影響に関する考察

4. 4. 1 項および 4. 4. 2 項で示した、SAB6I への Cu 添加によって Au/Ni めっき電極との反応が変化したメカニズムについて、次のように考える。SAB6IC と SAB6I を比較した場合、はんだ中の Cu の有無が界面反応に影響した。接合時に接合界面に形成される金属間化合物層は、SAB6I では Ni_3Sn_4 が、SAB6IC では $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が形成した。3000 サイクル後は、SAB6I では Ni_3Sn_4 層の大きな成長と、金属間化合物層での In 濃化が発生した。それに対して、SAB6IC では SABI と比較して合金層厚みの成長が抑制され、合金層ははんだ側の層が初期と同様に $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層、Ni めっき側が Ni_3Sn_4 層と思われる 2 層で形成された。しかしながら、SAB6IC は SAB6I の場合と異なり金属間化合物層での In 濃化は発生しなかった。このことから、SAB6IC では Cu 添加による初期の $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の形成が、金属間化合物層成長の抑制効果をもたらしていると考える。

これらの反応の進行プロセスについては、次のように考える。まず、SAB6I と Au/Ni めっき電極との反応のメカニズムについては、次のように考える。Fig. 4. 18 に、SAB6I と Au/Ni めっき電極との接合時の接合界面の反応の模式図を示す。SAB6I が溶融する際は、はんだと電極との反応は固相の Ni と液相のはんだの間での反応であり、はんだを構成する元素は溶融はんだ中を比較的容易に拡散する。はんだ中の Sn および In が Ni めっきと接触することによって、接合界面の金属間化合物層が形成される。はんだ中の元素のうち、Sn は Ni と容易に反応し化合物を形成するが、P とは反応せず化合物を生成しない。そのため、Sn と Ni の反応により Ni_3Sn_4 が形成され、この Ni_3Sn_4 の形成により、Ni めっきのはんだと接する面側では相対的に Ni が減少し P が濃化する。In は Ni_3Sn_4 との反応には影響せず、P と反応しやすいため、はんだ中の接合界面付近の In は、濃化した P との間で InP を形成し消費される。そのため、初期に形成される Ni_3Sn_4 中にはほとんど In が含まれない。このことは、Chuang ら[17]らが Sn-20In-2.8Ag と Ni 電極との接合時において報告した結果とも一致している。

Fig. 4. 19 (a) は、SAB6I と Au/Ni めっき電極の接合界面の、温度サイクルにおける変化の模式図である。温度サイクル中の接合界面での金属間化合物層を中心としたはんだと被接合材との反応は、固相中の拡散によって進行する。そのため、SAB6I と Au/Ni めっき電極との接合の際の Ni_3Sn_4 層の成長は、めっき中の Ni やはんだの元素の固相拡散によって進行する。過去の研究[18]において、Sn-52In はんだと Ni 電極との接合部での高温放置($T/T_m=0.87\sim0.94$)では、 $\text{Ni}_3(\text{Sn}, \text{In})_4$ の In の比率が本研究での結果より大きいという報告もあり、 Ni_3Sn_4 の成長がはんだ中の Sn と In の拡散によって進行する際に、In 濃化も進行すると考えられる。一方、Ni めっき中の P は、 Ni_3Sn_4 層中での拡散が非常に小さく、そのほとんどは Ni めっき中に留まる。そのため、温度サイクル中の $\text{Ni}_3(\text{Sn}, \text{In})_4$ 層の成長時に P は In との反応機会が少ないと考えられ、InP の成長は起こらなかったと考える。

それに対し、SAB6IC と Au/Ni めっき電極の反応については、次のように考える。Fig. 4. 20 に、SAB6IC と Au/Ni めっき電極との接合時の接合界面の反応の模式図を示す。SAB6IC の溶融時、溶融はんだ中には Sn, In のほかに Cu が含まれており、溶融はんだ中を容易に拡散することができる。溶融はんだ中の Cu は Ni めっき表面に集まり界面で $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層を生成する。そのため、反応の際に金属間化合物層の生成で消費される Ni の量は SAB6I と比較して相対的に少ない。そのため、Ni めっき表面での P 濃化が抑制されたと考えられる。また、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層ははんだの溶融直後に形成されるため、はんだ溶融時の In の Ni めっき層への接触が抑制され、InP の生成が抑制されたと考えられる。Cu 添加率が小さい場合に、温度サイクル中の $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の成長抑制効果があったにもかかわらず初期の InP の生成が発生したのは、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の生成速度が小さく、Ni めっき中の P と In の反応の機会が相対的に大きいためと考えられる。

Fig. 4. 19 (b) は、SAB6IC と Au/Ni めっき電極の接合界面の、温度サイクルにおける変化の模式図である。Cu 添加による温度サイクル中の金属間化合物層の成長抑制効果については、次のように考えられる。中原らの報告[19]によると、Cu を含まない Sn-3.5Ag はんだで接合した場合の Ni_3Sn_4 系合金層中の 150 °Cにおける Ni の拡散係数は $2.9 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ と示されている。一方、Huang らの報告[20]によると、 Cu_6Sn_5 系合金層中の Ni の拡散係数は、Ni の濃度によるが、120 °Cでは約 $1 \sim 6 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ 、160 °Cでは約 $1 \sim 8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ と示されており、150 °Cでは $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであると考えられる。 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層を形成する SAB6IC は、合金層での Ni の拡散速度が SAB6I と比べて非常に小さい。そのため、SAB6IC の場合の熱疲労試験時の合金層の成長は、はんだと $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 金属間化合物層の界面で SAB6I と比較して遅く、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 金属間化合物層と Ni めっきとの界面における成長が主となる。そのため、SAB6IC の場合の合金層の成長は SAB6I と比較して遅い速度で進行したと考える。温度サイクル試験によって、SAB6IC では $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 金属間化合物層/Ni めっき間で Ni_3Sn_4 が成長したことは、はんだや下地の Cu からの Cu の拡散がほとんど無く、Sn と Cu の反応の進行が起こらず、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 金属間化合物層と Ni めっきとの間で Ni と Sn の反応が進行するためと考える。

また、Cu 添加による界面反応への影響が、接合部の耐熱疲労特性に及ぼす影響については、次のように考える。SAB6I の場合の 3000 サイクルの接合界面では、 Ni_3Sn_4 層での In 濃化と、層の厚みの大きな成長が確認でき、 Ni_3Sn_4 層の In 添加率ははんだ中のそれよりも大きい。4. 2. 3 項で示したように、温度サイクルの進行と共にはんだ中の In が Ni_3Sn_4 層へ移動し、はんだ中の In 添加率は初期と比較して約 20% 低下する。一方で、SAB6IC では Ni_3Sn_4 層および $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層への In 濃化は見られない。In のみ着目した場合、In は温度サイクルの進行と共に Ni_3Sn_4 には拡散するが、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層には拡散しないため、SAB6IC では初期に形成される $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が合金層への In の拡散を抑制し、SAB6I

と比較して3000サイクル後もInの濃化を抑制したと考えられる。第3章に示したように、はんだ接合部の特性に対し、In添加率は少量の変化でも大きく影響を与える。そのため、経時的に Ni_3Sn_4 層にInが濃化したSAB6Iでは、はんだ接合部のIn含有量が相対的に減少し、耐熱疲労特性が低下すると考える。

一方、SAB6ICでは、3000サイクル後に一部P濃化層でInとPの化合物であるInPの生成と思われるInの濃化が見られるものの、SAB6Iで見られた金属間化合物層でのIn濃化は見られない。SAB6ICのはんだ中のIn添加率低下と、それに伴う耐熱疲労特性の低下はSAB6Iのそれと比較して非常に小さく、3000サイクル後も維持されると考える。

また、SAB6Iでは、 Ni_3Sn_4 層の厚みが大きくなるにつれて、相対的にはんだ層の厚みは小さくなる。また、Niめっき下部に大きな空隙を形成する。これらははんだによる応力緩和特性の低下に繋がり、耐熱疲労特性に悪影響を与えると考えられる。

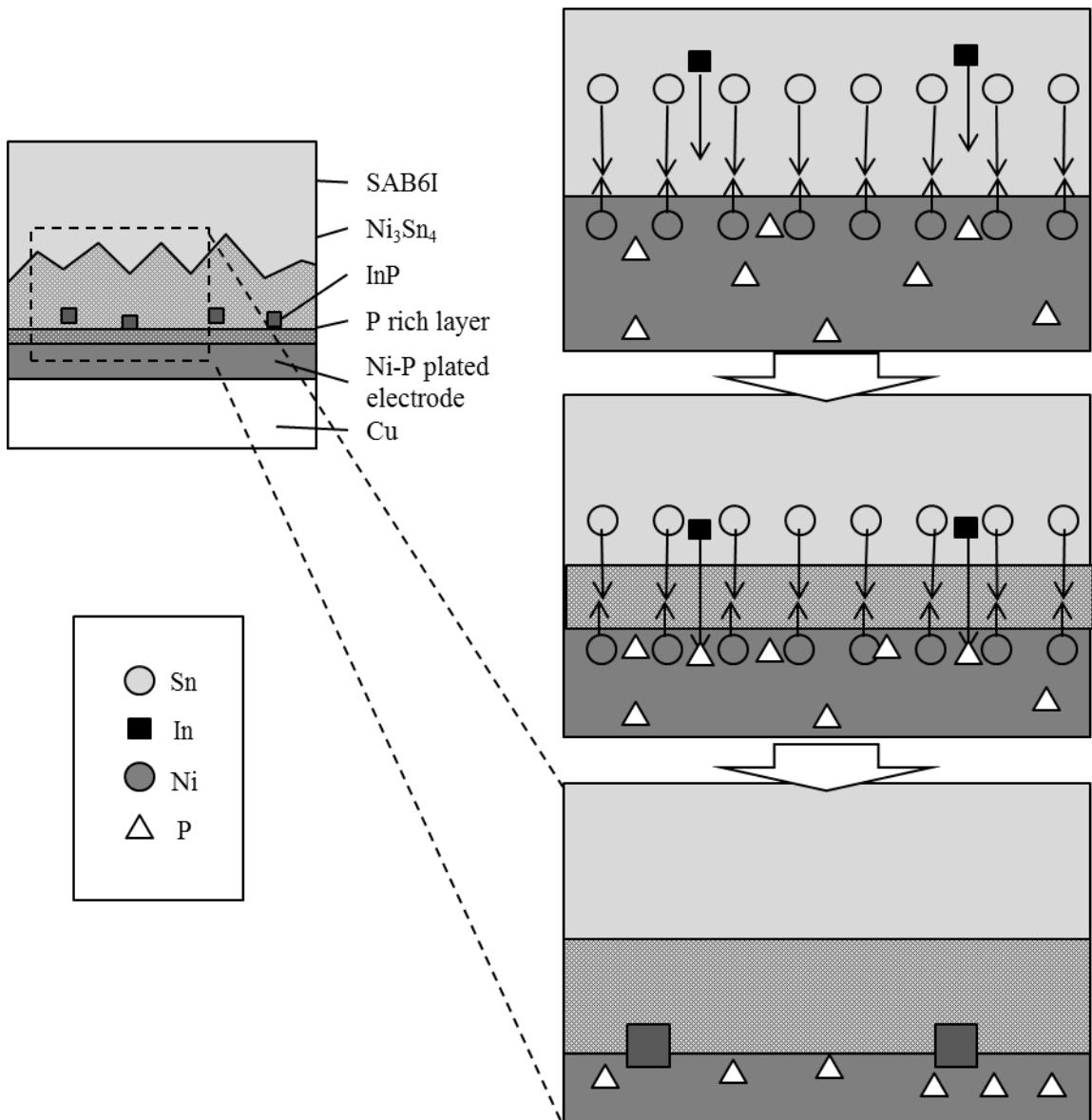


Fig. 4. 19 Schematic views of soldering processes between SAB6I and Au/Ni plated electrode.

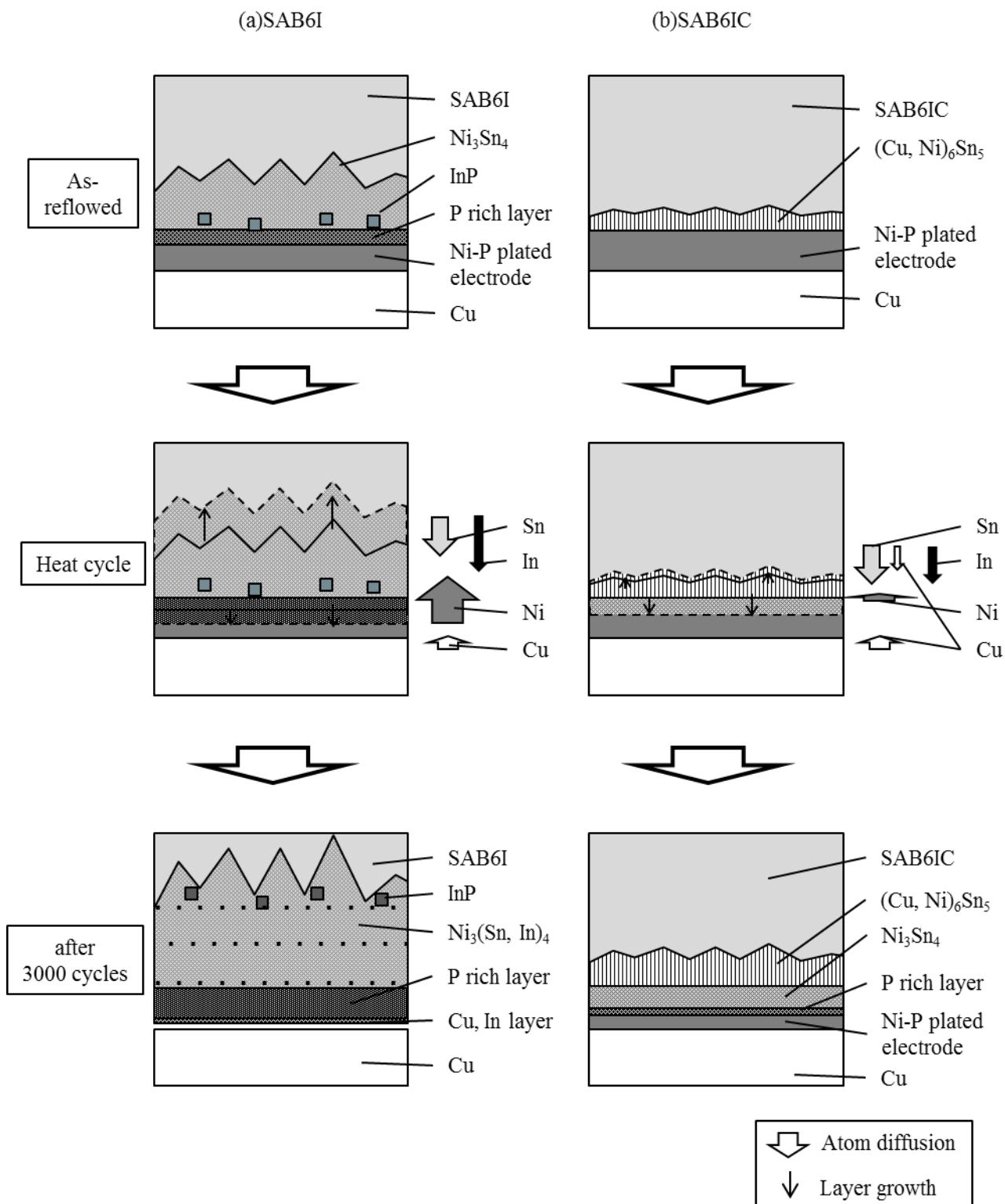


Fig. 4. 20 Schematic views of the growth process while the heat cycle test.

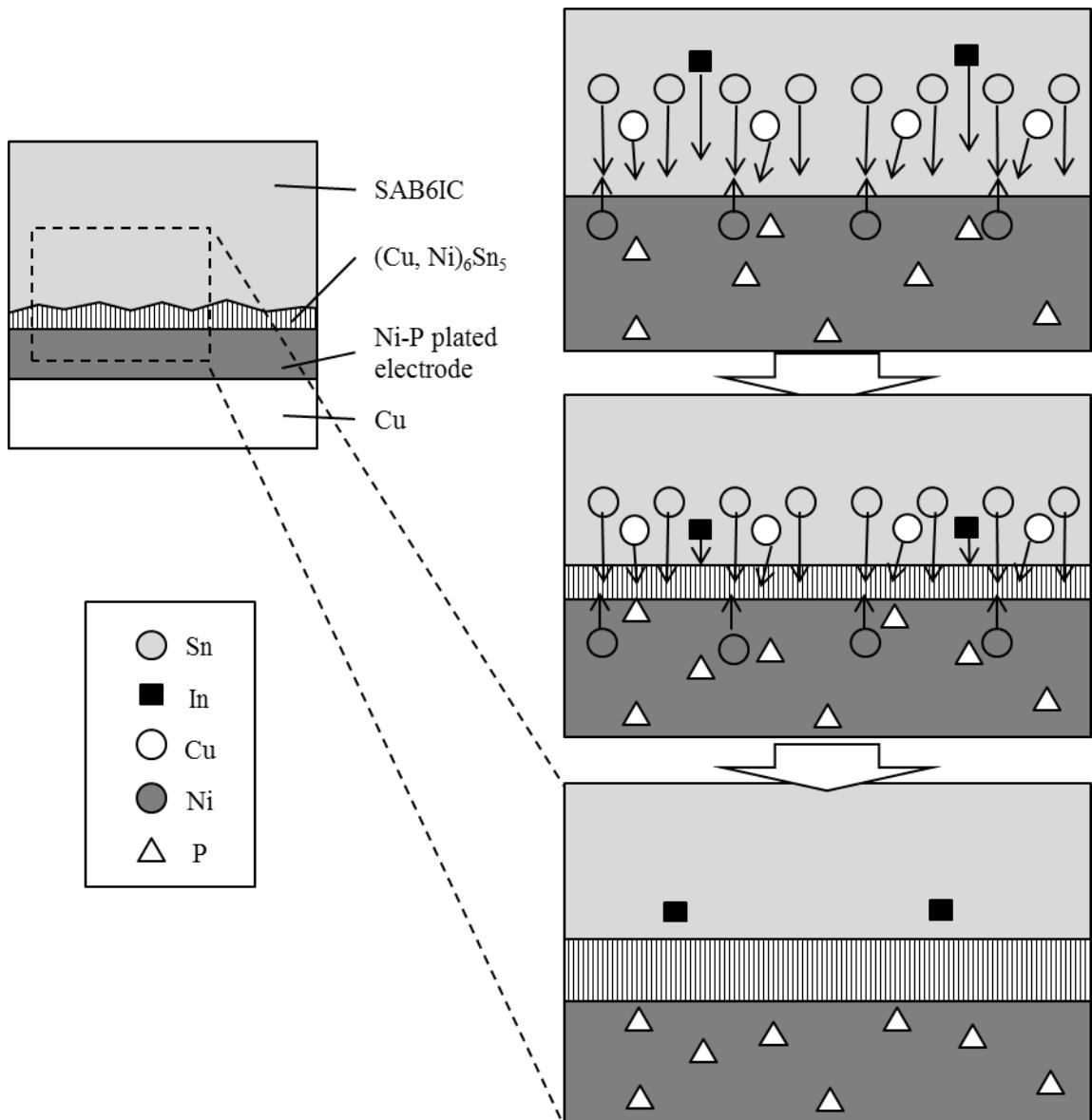


Fig. 4. 21 Schematic views of soldering processes between SAB6IC and Au/Ni plated electrode.

4.5 まとめ

本章では、SAB6I の耐熱疲労特性に対する、接合界面の状態の影響に着目して研究を行った。車載電装デバイスのプリント基板において汎用的に使用される Cu プリフラックス電極と、Au/Ni めっき電極との接合における接合界面の状態と耐熱疲労特性を明らかにし、主に金属組織および元素拡散の観点から、本章における研究の主目的である SAB6I、被接合材や添加元素の Cu が接合界面反応や金属間化合物層の経時変化のメカニズム、それに伴う耐熱疲労特性への影響解明を試みた。それらの結果を基に、車載電装デバイスでの適用の際に重要である、Au/Ni めっき電極との接合での耐熱疲労特性確保を試みた。

Au/Ni めっき電極と SAB6I との接合を行った場合、-40°C/150°C の温度サイクル試験において、1000 サイクルの段階でクラックが発生し、Cu プリフラックス電極との接合時と比較して耐熱疲労特性が著しく低下した。接合界面の状態を SEM および EPMA によって評価した。Au/Ni めっき電極では、接合界面の金属間化合物層として Ni_3Sn_4 層が形成され、温度サイクルと共に大きく成長した。また、温度サイクルと共に Ni_3Sn_4 中での In の濃化が発生し、相対的にはんだ中の In 添加率が約 20% 減少することを新たに明らかにした。

一方、SAB6I へ Cu を添加した SAB6IC と Au/Ni めっき電極の接合を行った場合について同様の評価を行い、SAB6IC は SAB6I と比較して Au/Ni めっき電極との接合の際のクラック進展が抑制されており、Cu プリフラックス電極との接合の際と同様の耐熱疲労特性を発現することを確認した。接合時に形成される金属間化合物層は $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ であり、SAB6I で見られた温度サイクルによる厚みの成長および In の濃化は見られなかった。

以上の結果を踏まえて、本研究の主目的である、接合界面反応と金属間化合物層の経時変化に対する Cu 添加の影響について、元素拡散の観点からメカニズムを示した。Cu を添加しない場合、Ni と Sn の反応によって金属間化合物層として Ni_3Sn_4 層が生成され、Ni めっき中に濃化する P は In と反応しやすいため InP を生成する。それに対し、Cu が添加されている場合は、Ni と Sn、Cu の反応により $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が生成され、Ni の拡散量が少なく P の濃化が抑制されるため、InP の生成が抑制されると考えられる。接合界面の金属間化合物層の成長は、はんだ中の Sn と、被接合材の Ni との反応によって進行するため、金属間化合物中の Sn と Ni の拡散速度に律速される。 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層中の Ni の拡散速度は Ni_3Sn_4 層中と比較して非常に遅いため、金属間化合物の成長およびそれに伴う金属間化合物層での In の濃化も抑制されると考えられる。このメカニズムの解明が本章の研究における最も重要な知見である。

金属間化合物層への In の濃化は、はんだ中の In 添加率の低下をもたらすため、第 3 章の研究で明

らかにしたように、はんだの高温での延性の低下を招き、クラックに至るまでに許容される非弾性ひずみ量が小さくなる。その結果、Au/Ni 電極での耐熱疲労特性が低下したと考えられる。

以上のように、本章の研究の結果、金属組織および元素拡散の観点から、被接合材および添加元素である Cu の添加による接合界面反応および温度サイクル中の成長メカニズムを明らかにし、耐熱疲労特性に与える影響と紐付ける新たな知見を得た。接合界面での反応および金属間化合物の成長を制御した SAB6IC は、車載電装デバイスで主に使用される被接合材である Cu プリフラックス電極および Au/Ni めっき電極との接合時に耐熱疲労特性を確保することを理論的に示し、車載電装デバイスの要求を実現するための有望なはんだであることを示した。

本章では、被接合材として最もよく使用される Cu プリフラックス電極と Au/Ni めっき電極にターゲットを絞って研究を進めてきた。車載電装デバイスの耐熱疲労特性確保には、構成する様々な電子部品の電極構成や、プリント基板の電極材を把握し、それぞれについて本章での Au/Ni めっき電極の場合と同様に接合界面反応および金属間化合物の成長についての影響を理解することが重要である。そのための基礎となる知見を本章の研究により示した。

4.6 参考文献

- [1] 田中裕章, et al.: “カーエレクトロニクス用プリント配線板入門”, 日刊工業新聞社 (2006)
- [2] 新井進: “はんだの鉛フリー化に対応しためっき技術の現状と課題”, 表面技術, Vol. 55, No. 9 (2004) pp. 576-581
- [3] 田中薰: “無電解スズめっきのプリント配線板への対応”, 表面技術, Vol. 62, No. 8 (2011) pp. 392-395
- [4] 藤原裕, et al.: “複合めっき法による Sn-Ag 合金皮膜の鉛フリーはんだめっきとしての特性”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 5, No. 4 (2002) pp. 366-371
- [5] 伊藤潔, et al.: “Sn-Ag-Cu 鉛フリーはんだとの接合信頼性に優れた無電解純 Ni めっき”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 9, No. 1 (2006) pp. 52-56
- [6] 長谷川清, et al.: “半導体基板用無電解金めっき技術(はんだボール接続信頼性)”, 日立化成テクニカルレポート, No. 36 (2001) pp. 21-26
- [7] 杉崎敬, et al.: “BGA はんだ接合に及ぼす無電解 Ni/Au 処理の影響”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 4, No. 2 (2001) pp. 124-127
- [8] 山本健一, et al.: “電解 Ni/Au めっき BGA 鉛フリーはんだ接合部の衝撃強度メカニズムと高強度化”, 溶接学会論文集, Vol. 26, No. 1 (2008) pp. 15-23
- [9] 珍田聰, et al.: “無電解金めっき TAB テープ材の金めっき厚さとはんだボール接合信頼性”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 3, No. 4 (2000) pp. 308-314
- [10] 大藤友也, et al.: “Sn-Ag-Cu はんだバンプ継手の破壊形態と耐衝撃性に及ぼす界面反応層厚さの影響”, スマートプロセス学会誌, Vol. 1, No. 3 (2012) pp. 143-148
- [11] 田中将元, et al.: “耐落下衝撃特性に優れた鉛フリーはんだボール材料 LF35 の開発”, までりあ, Vol. 48, No. 3 (2009) pp. 138-141
- [12] 酒谷茂昭: “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” 学位論文
- [13] V. Vuorinen, et al.: “Solid-State Reactions between Cu (Ni) Alloys and Sn”, Journal of Electronic Materials, Vol. 36, No. 10, (2007) pp. 1355-1362
- [14] 酒谷茂昭, et al.: “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. 5 (2003) pp. 509-515
- [15] 末次憲一郎, et al.: “詳説鉛フリーはんだ付け技術”, 工業調査会 (2004)
- [16] 平森智幸, et al.: “無電解 Ni_P/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”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 6, No. 5 (2003) pp. 503-508

- [17] T. H. Chuang, et al.: "Mechanisms for the Intermetallic Formation during the Sn-20In-2.8Ag/Ni Soldering Reactions", Journal of Electronic Materials, Vol. 33, No. 4 (2004) pp. 374-381
- [18] D-G. Kim, et al.: "The Effect of Isothermal Aging on the Thickness of Intermetallic Compound Layer Growth between Low Melting Point Solders and Ni-Plated Cu Substrate", Journal of Electronic Materials, Vol. 33, No. 12 (2004) pp. 1561-1566
- [19] 中原祐之輔, et al.: "無電解 Ni-P めつきと Sn-Ag 系はんだの継手強度と接合界面構造におよぼす各添加元素の影響", 溶接学会論文集, Vol. 21, No. 1 (2003) pp. 116-125
- [20] K. C. Huang, et al.: "Ni Interdiffusion Coefficient and Activation Energy in Cu_6Sn_5 ", Journal of Electronic Materials, Vol. 41, No. 1 (2012) pp. 172-175

第 5 章 Sn-Ag-Bi-In 系はんだ接合における相変態挙動及び耐熱疲労特性に及ぼす Sb 添加率の影響

5.1 はじめに

第 3 章で示したように、SAB6IC は -40°C/150°C の温度サイクル評価において優れた特性を有し、車載電装デバイスに求められる耐熱疲労特性を確保するための接合材料としての可能性を示した。

一方、車載電装デバイスにおける機器の高温化は今後益々進むと考えられ[1,2]、はんだ接合部にも、さらなる高温環境における耐熱疲労特性の確保が求められ、まず最高 175°C での耐熱疲労特性の確保が求められる。しかしながら、SAB6IC によるはんだ接合部の耐熱疲労特性については、最高 150°C 以上の高温環境における評価は不十分である。また、第 3 章で示したように、SAB6I の DSC における相変態温度は 165°C であること、SAB6.3I では最高 150°C の温度サイクルによって変形が生じることから、最高温度の大きな上昇に耐えられる可能性は低いと考えられる。そのため、さらなる高温環境下での耐熱疲労特性確保のためのはんだの新たな設計が必要であると考える。

第 3 章で示したように、SAB6I 系はんだにおいて最高温度が 175°C とより高い環境下での耐熱疲労特性を確保するためには、要求される温度域において相変態による変形が生じないことが求められる。相変態は、物質がある環境においてより安定な相に遷移することによって生じるため、熱力学的、金属組織学的な観点からの研究が必要である。その上で、得られた知見を基に、175°C の高温環境でもはんだの自己変形が生じないよう相変態温度を上昇させるはんだの設計、さらに耐熱疲労特性に影響を与える機械的特性などを把握することが非常に重要である。この観点において、In を減らすことなく相変態温度を上昇させ、かつ機械的特性を維持または向上させる添加元素の発見が求められる。

上記のことから、本章の目的は、熱力学的、金属組織学的観点から、SAB6IC の相変態挙動を明らかにすること、相変態挙動の制御を目的とした微量添加元素の選定とその効果、メカニズムを明確にすること、さらにそのメカニズムを基に最高 175°C の高温環境での温度サイクル試験において相変態による変形が抑制でき、耐熱疲労特性にも優れる新たなはんだを創出することである。本章では、まず SAB6IC の最大 175°C の高温環境における耐熱疲労特性を検証し、その現象を明確にする。さらに、SAB6IC の相変態温度の制御を目的に添加元素の検討を行い、その結果から可能性があると考えられた Sb を添加したはんだについて、本章の主目的である、熱力学、金属組織学の観点からの相変態挙動と物理的特性の明確化を行う。さらに、Sb を添加したはんだを用いたはんだ接合の耐熱疲労特性についての検証を行う。最後に、さらなる耐熱疲労特性向上に向けた指針について述べる。

5. 2 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In-0.8Cu の-40°C/175°Cの耐熱疲労特性

SABI6IC の最高 175°C の温度環境での耐熱疲労特性を評価するために、-40°C/175°C での温度サイクル試験を実施する。供試料の SABI6IC はんだの作製方法、プリント基板への実装方法、温度サイクル試験、および断面観察の試料作製方法は 3. 2. 1 項と同様である。また、被接合材として Cu プリフラックス電極を用いた。

Fig. 5. 1 に 1000 サイクル、2000 サイクル、3000 サイクル後の金属顕微鏡による断面の観察結果を示す。1000 サイクルの段階では、SAC と比較して、フィレット表面の凹凸が大きかった。一方、クラックの進展は SAC と比較して小さかった。2000 サイクルの段階では、SAB6IC では表面の凹凸が顕著になると共に、チップ抵抗下部のはんだ接合部にクラックが進展した。SAC ではクラックが顕著になると共に、フィレット表面に凹凸も見られた。3000 サイクルの段階では、SAB6IC の表面の凹凸がより細かくなり、SAC でははんだ接合部全域をほぼ貫通するクラックが進展した。

はんだ表面の凹凸の変化をより詳細に観察するために、□2mm のパッド上に印刷、溶融したはんだの表面観察を行う。その観察結果を Fig. 5. 2 に示す。SAB6IC のリフロー後のはんだ表面には、凹凸が見られなかった。しかしながら、1000 サイクル後の表面では大きな凹凸が見られ、表面の金属的な光沢は小さくなつた。サイクルの進行につれてその変化は顕著になり、3000 サイクル後には大小様々な凹凸が発生した。一方、SAC では 1000 サイクルの段階では一部ではんだのやせが見られるものの、全体に発生する凹凸は見られず、金属光沢も見られた。2000 サイクル、3000 サイクルと進行するにつれて、引け巣やはんだの縦割れが進行したものの、SAB6IC で見られたような全体の凹凸の変化は見られなかつた。Fig. 5. 1 および Fig. 5. 2 の SAB6IC で見られたこのような凹凸は、3. 2. 1 項や 3. 3. 1 項で見られたものとよく一致しており、温度サイクル時の過度な β -Sn と γ (InSn₄)の相変態の影響による変形と思われる。一方、SAC で見られた引け巣や縦割れは、SAC の高温での延性が乏しいことにより、温度サイクル時に発生する熱応力に耐えられなかつたために発生すると考える。

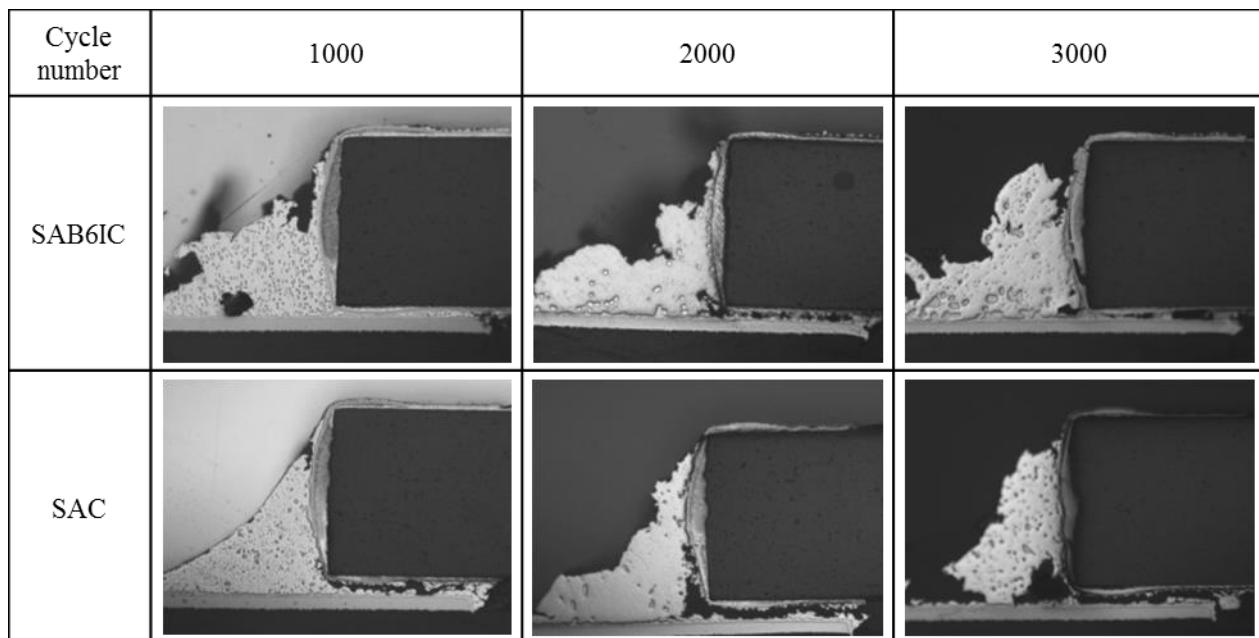


Fig. 5. 1 Cross-sectional views of SAB6IC and SAC after the heat cycle test.

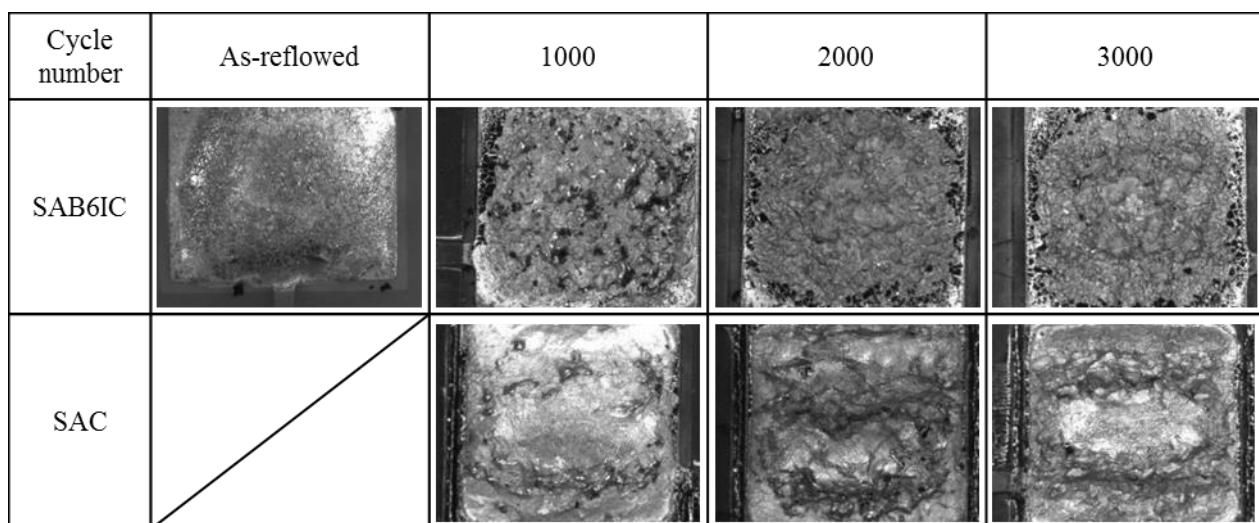


Fig. 5. 2 Surface views of SAB6IC and SAC after the heat cycle test.

5.3 最高 175°C の高温環境での耐熱疲労特性向上に向けたコンセプトの検討

5.2 節で明らかにしたように、最高 175°C の高温環境での温度サイクル時に、SAB6IC は相変態による変形が発生し、端子間短絡のような故障を誘発する可能性がある。一方で、クラックの進展の観点では、3000 サイクル後も接合部の破断に至らず、電気的導通を確保した。このことから、最高 175°C の高温環境でのはんだ接合部の耐熱疲労特性を確保するためには、SAB6IC の相変態温度をより高い温度に制御することが重要であると考えられる。

SAB6IC の相変態温度の制御のためには、In 添加率の低減が一つの方法として挙げられるが、機械的特性の低下につながるため難しい。一方、 β -Sn と γ (InSn₄) の相変態は、各相の Gibbs 自由エネルギーの違いによって、より安定な相に変化することで発生すると考えられる[3]。その点に着目すると、新たな元素の添加によって自由エネルギー状態の変化を起こすことで、相変態温度を変化させることが可能であると考えられる。そこで、相変態温度の制御が可能な添加元素の探索を、計算状態図を用いて行う。

Fig. 5. 3 は、各種元素(α)を添加した場合の CALPHAD 法[4, 5]によって作成した Sn6In-X(X は添加元素)の擬似二元系計算状態図を示す。Fig. 5. 3 は熱力学データベース(Alloys Database for Micro-Solder: ADAMIS)を基として、状態図計算ソフト Thermo-Calc 2015a (Thermo-Calc Software AB 社)を用いて計算を行ったものである。太破線で示している線は、 β -Sn と β -Sn / γ (InSn₄) の相変態の境界線を示している。Fig. 5. 3 (a)に示した Sn6In-Sb の擬似二元系状態図では、Sb 添加率の増加と共に、 β -Sn と β -Sn / γ (InSn₄) の相変態の温度が上昇する。この結果から、Sb の添加によって、相変態温度が制御出来る可能性が示唆される。そこで、SAB6IC への Sb 添加による効果の検証を実施し、結果について次節で報告する。なお、以下では、SAB6ICxS(x は Sb 添加率、wt.%) のように略記する。

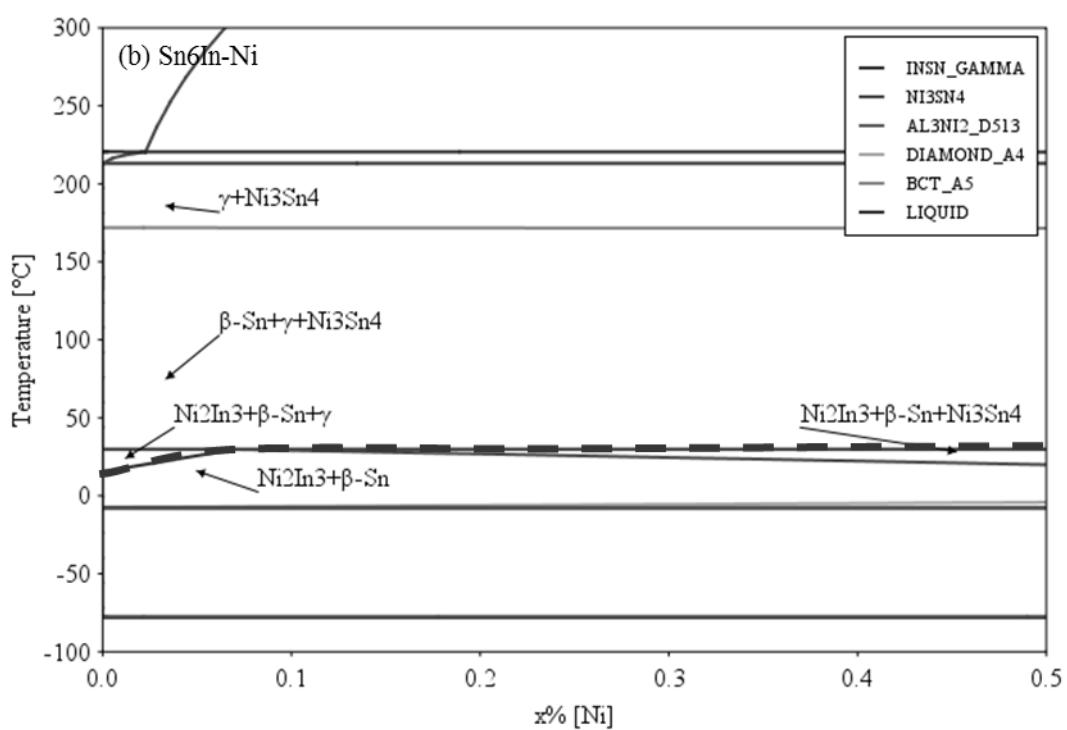
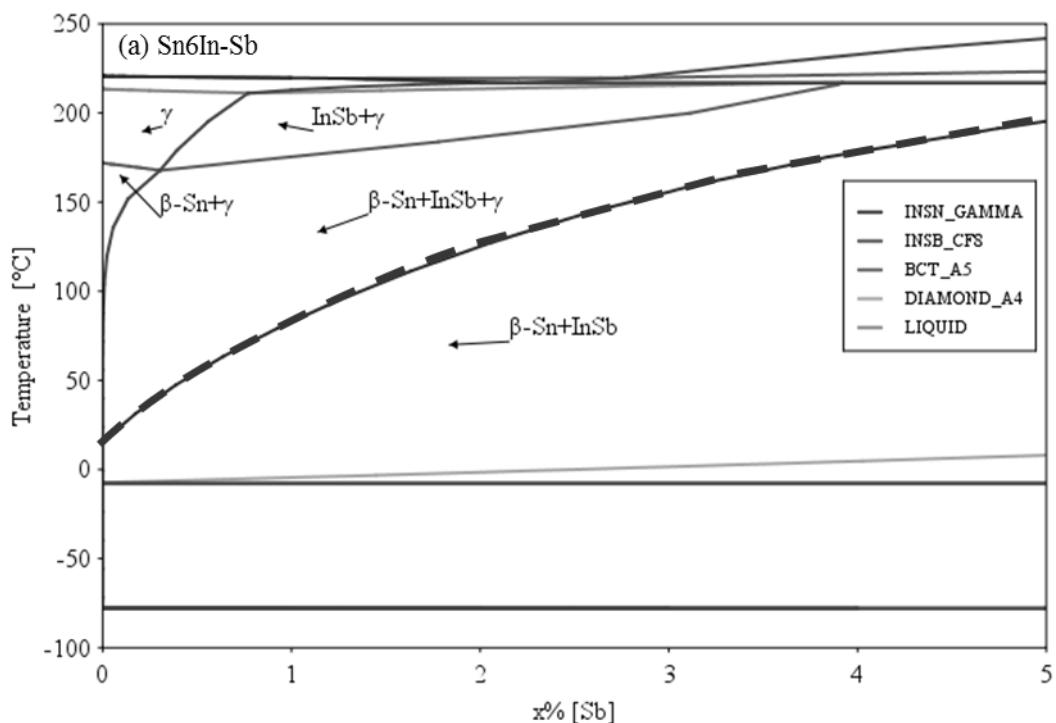


Fig. 5. 3 (a), (b) Sn6In-X phase diagram calculated by using the CALPHAD method.

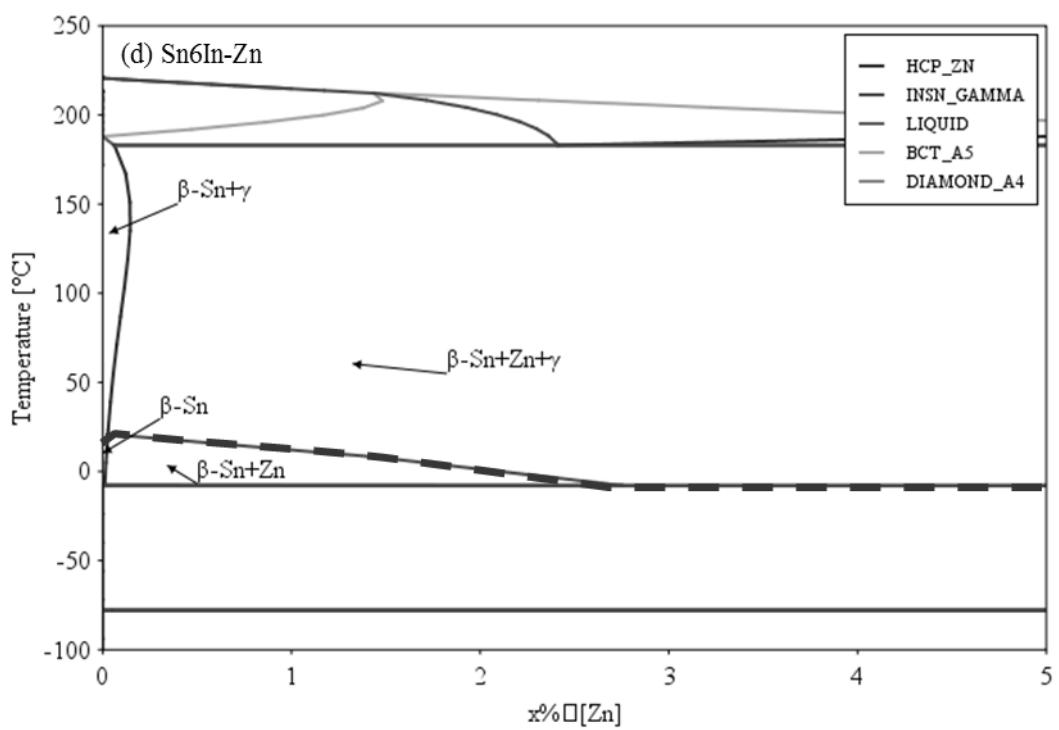
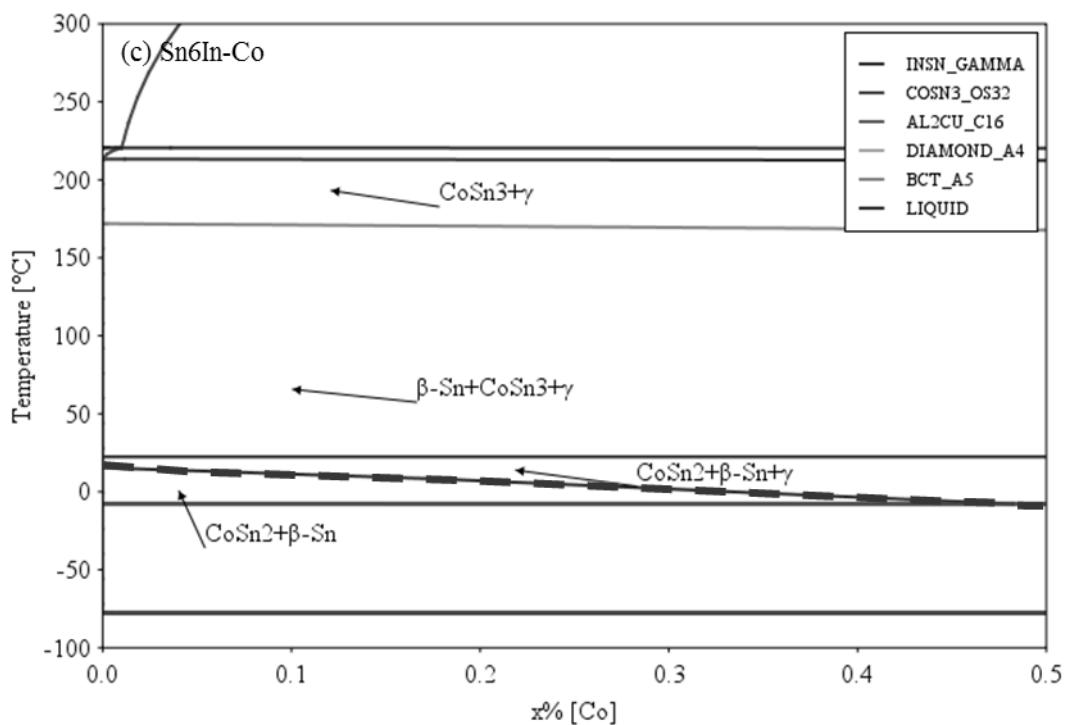


Fig. 5. 3 (c), (d) Sn6In-X phase diagram calculated by using the CALPHAD method.

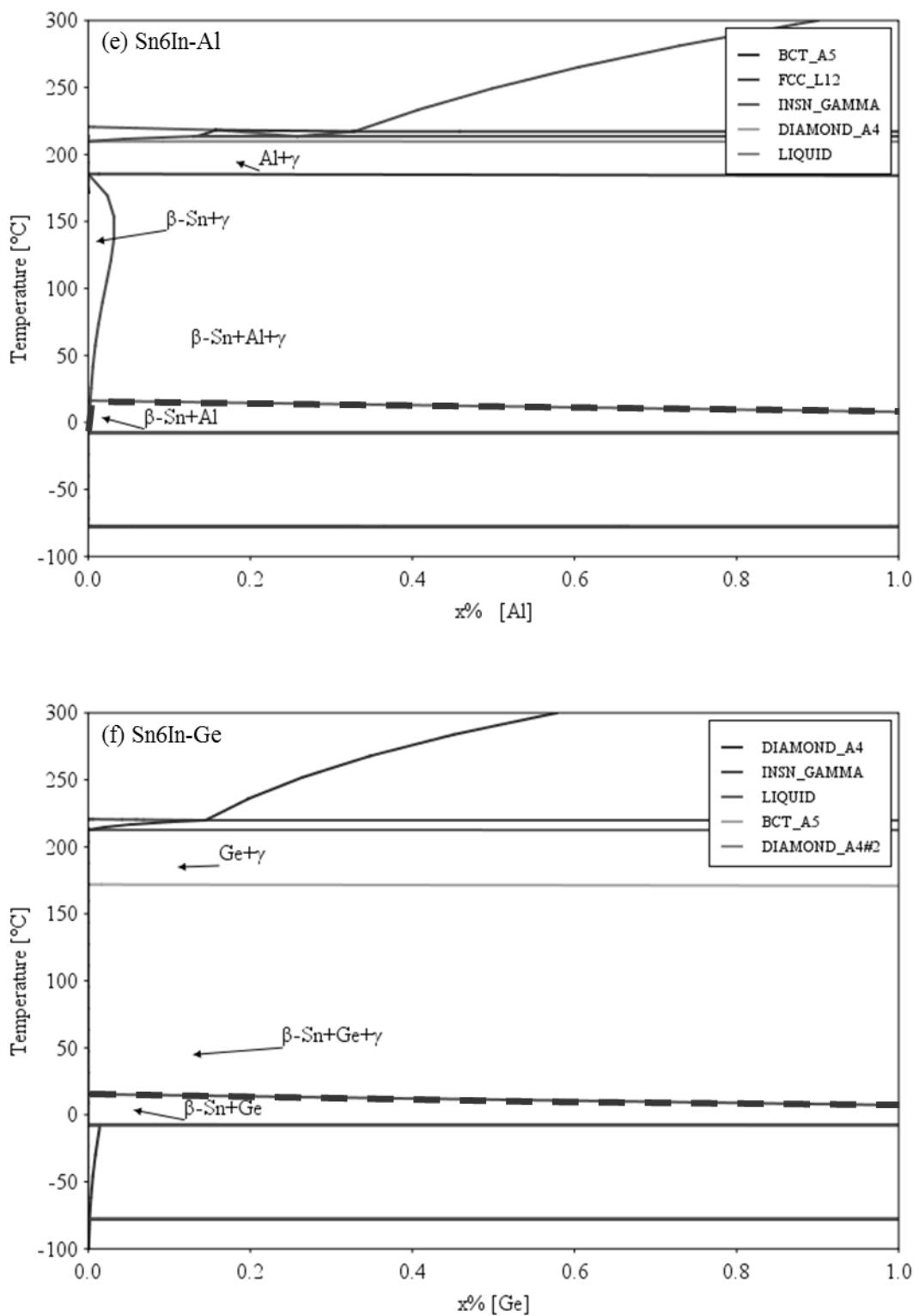


Fig. 5. 3 (e), (f) Sn₆In-X phase diagram calculated by using the CALPHAD method.

5. 4 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In-0.8Cu への Sb 添加による物理的特性への影響

SAB6IC ～ Sb を添加した SAB6ICxS による最高 175°C 環境での耐熱疲労特性確保の検証のために、Sb 添加による相変態挙動および機械的特性への影響について検証を行う。

5. 4. 1 Sb 添加による相変態温度への影響

SAB6ICxS の β -Sn と β -Sn/ γ (InSn₄)の相変態温度の評価のために、DSC による評価を行う。供試材として、SAB6IC、SAB6IC0.5S、SAB6IC1.0S、SAB6IC5.0S を準備した。供試材の作製方法および測定方法は、3. 2. 1 項および 3. 3. 1 項と同様である。得られた DSC 曲線から、融点以下のピークを割り出し、その開始の変曲点を測定した。DSC の測定結果を Fig. 5. 4 に示す。SAB6IC では、162°Cからの僅かな吸熱挙動を示した。SAB6IC0.5Sb では 170°C、SAB6IC1.0Sb では 178°Cとなり、Sb の添加と共に吸熱ピークは高温側に推移した。一方、SAB6IC5.0Sb では明確な吸熱ピークが見られなかった。なお、SAB6IC および SAB6IC0.5S で見られた 200°C付近の大きな吸熱反応は、はんだの溶融を示す反応である。Fig. 5. 4 の結果から、 β -Sn と β -Sn/ γ (InSn₄)の相変態に影響する変曲点が Sb 添加率の増加と共に上昇しており、相変態温度の上昇が示唆される。

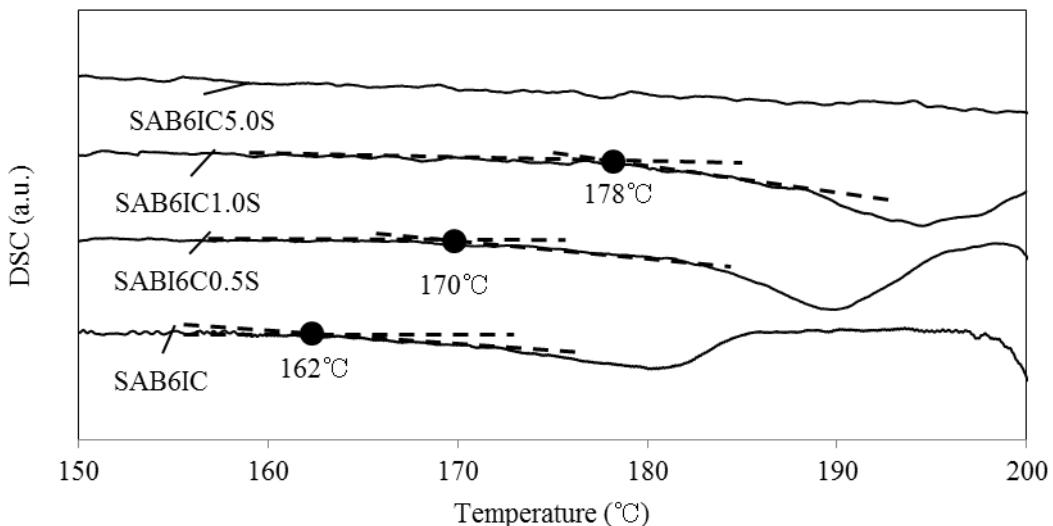


Fig. 5. 4 DSC curves of SAB6IC, SAB6IC0.5S, SAB6IC1.0S, and SAB6IC5.0S.

5.4.2 Sb 添加による機械的特性への影響

5.4.1 項に示したように、Sb 添加による SAB6IC の相変態温度の制御が可能であることが示唆される。一方で、温度サイクル時の相変態によるはんだの変形が抑制されたとしても、Sb 添加によって機械的特性が著しく変化した場合、耐熱疲労特性に対して悪影響を与える可能性がある。そのため、SAB6ICxS の機械的特性を明確にするために、引張試験による評価を行う。試験温度は 25°C、150°C、175°C、引張速度は $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であり、試験片の作製方法および形状は、3.3.2 項と同様である。

Fig. 5.5 に、引張試験で得られた SAB6IC の 25°C、150°C、175°C それぞれの温度での応力-ひずみ曲線を示す。25°Cでの引張強度は 61.1MPa、0.2%耐力は 55.0MPa、破断伸びは 31%であったのに対し、150°Cでは引張強度と 0.2%耐力はそれぞれ 14.5MPa、12.7MPa と低下し、破断伸びは 45%と増加した。また、175°Cでは引張強度と 0.2%耐力はそれぞれ 12.5MPa、11.3MPa と低下し、破断伸びは 92%と増加した。

SAB6IC0.5S から SAB6IC5.0S のはんだについて同様にして測定した引張強度を Fig. 5.6 に、0.2%耐力を Fig. 5.7 に、破断伸びを Fig. 5.8 にそれぞれ示す。引張強度および 0.2%耐力は、室温では Sb 添加率が増加することによって若干上昇し、150°C、175°Cでは大きな変化は見られなかった。一方、破断伸びは 0.5wt%の Sb を含有した SAB6IC0.5S で上昇し、特に 150°C、175°Cでは非常に大きな値を示した。しかしながら、さらに Sb 添加率を増加させた SAB6IC1.0S および SAB6IC5.0S では、破断伸びは低下した。

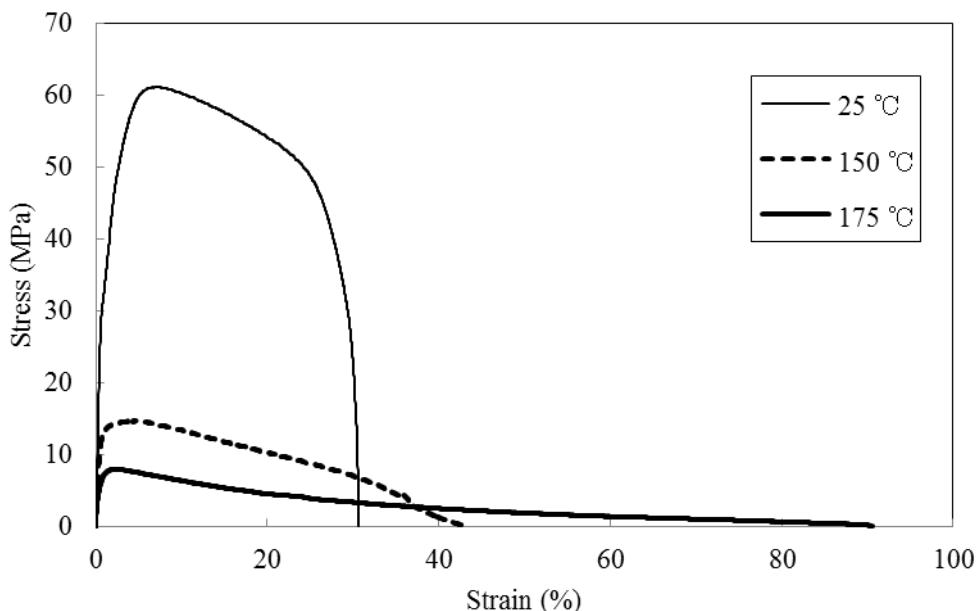


Fig. 5.5 Stress-Strain curves of SAB6IC at 25°C, 150°C, and 175°C.

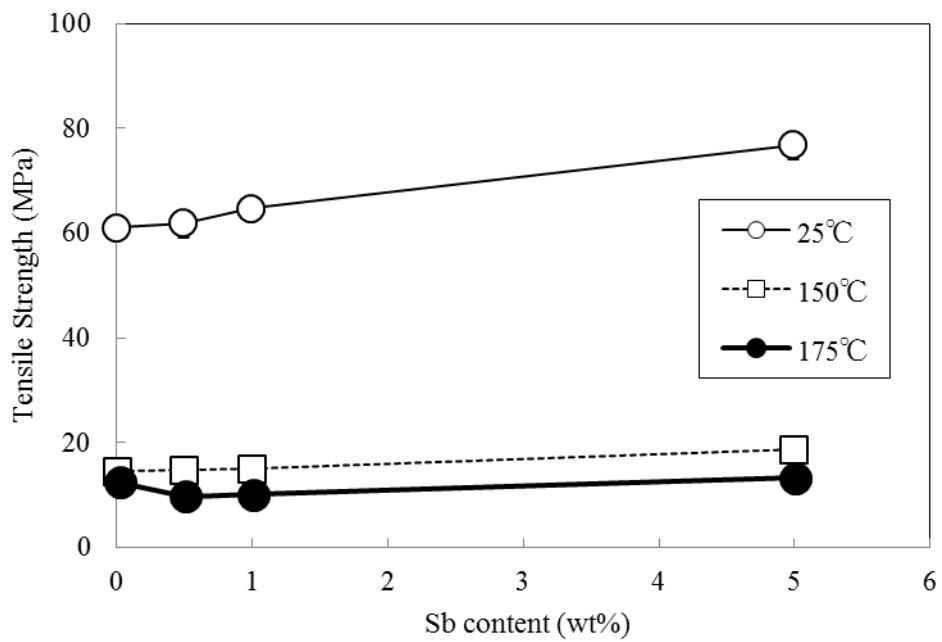


Fig. 5. 6 Tensile strength of SAB6ICxS ($x=0\sim 5.0$) at 25°C , 150°C and 175°C .

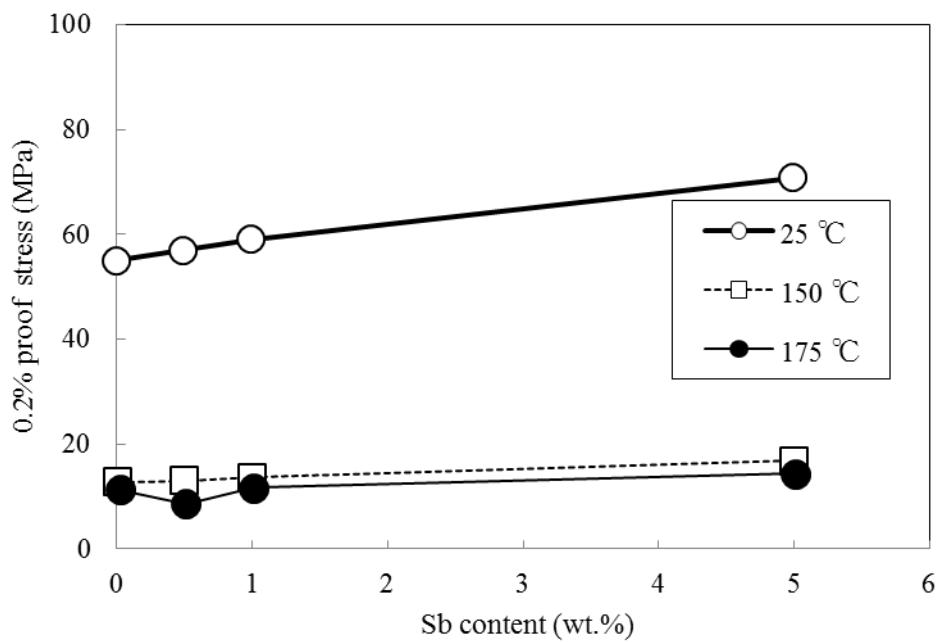


Fig. 5. 7 0.2% proof stress of SAB6ICxS ($x=0\sim 5.0$) at 25°C , 150°C and 175°C .

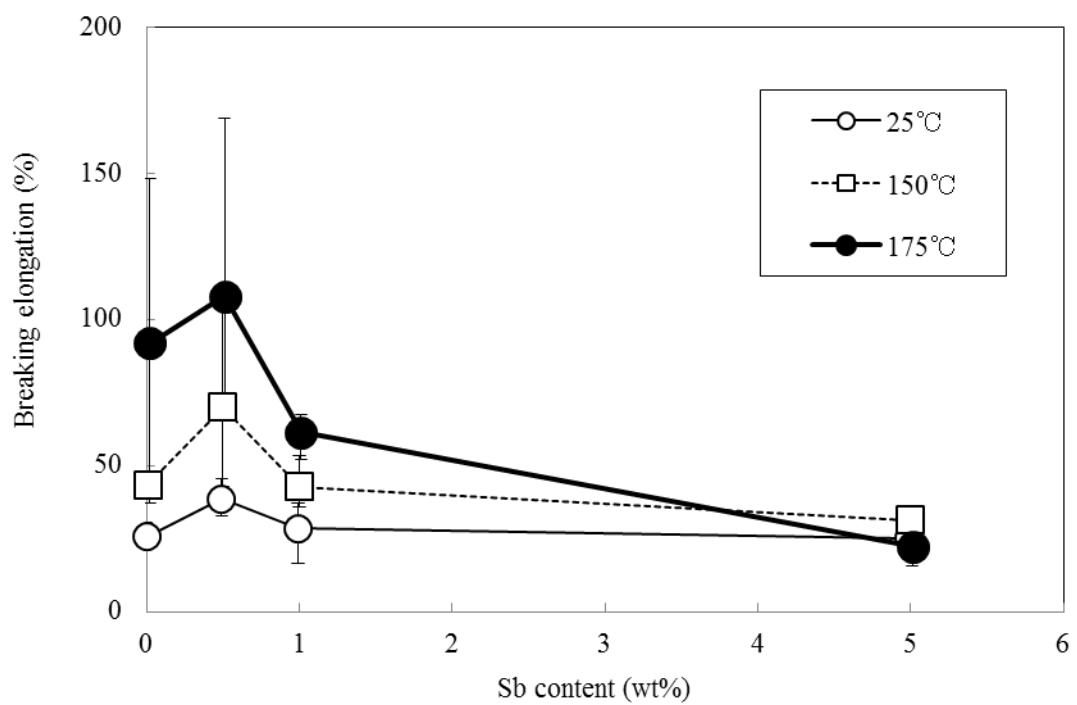


Fig. 5. 8 Breaking elongation of SAB6IC_xS ($x=0\sim 5.0$) at 25°C, 150°C and 175°C.

5. 4. 3 Sb 添加によるはんだ組織への影響

SAB6ICxS のはんだ組織に対する Sb 添加率の影響を評価するために、SEM および EPMA による分析を行う。SAB6IC、SAB6IC0.5S、SAB6IC1.0S および SAB6IC5.0S を供試材として用いた。分析のための前処理については、2. 2. 1 項と同様の方法である。

Fig. 5. 9 に、各はんだにおける BSE 像および EPMA の分析結果を示す。In の分析結果から、In ははんだの組織全体に分散しており、BSE において明灰色で示される金属間化合物において In 濃度は高かった。また、Sb の分析結果から、Sb は添加率の増加と共に、明灰色の金属間化合物の部分を除いたはんだ組織全体に分散した。Sb 添加率が 1.0wt.%以上の場合に、1.0wt.%未満では見られなかった暗灰色の金属間化合物が生成し、暗灰色の金属間化合物の部分で Sb 濃度は高かった。暗灰色の金属間化合物の部分では、In 濃度も高かった。暗灰色の金属間化合物について定量分析を行ったところ、In と Sb の原子数濃度の比はおよそ 1 であり、この金属間化合物は InSb と考えられる。なお、明灰色の金属間化合物は AgIn 化合物と考える。

これらの結果から、添加された Sb は最初に β -Sn 相に固溶し、Sb 添加率の増加と共に、 β -Sn 相への固溶量の増加と並行して InSb を生成することが明らかになった。

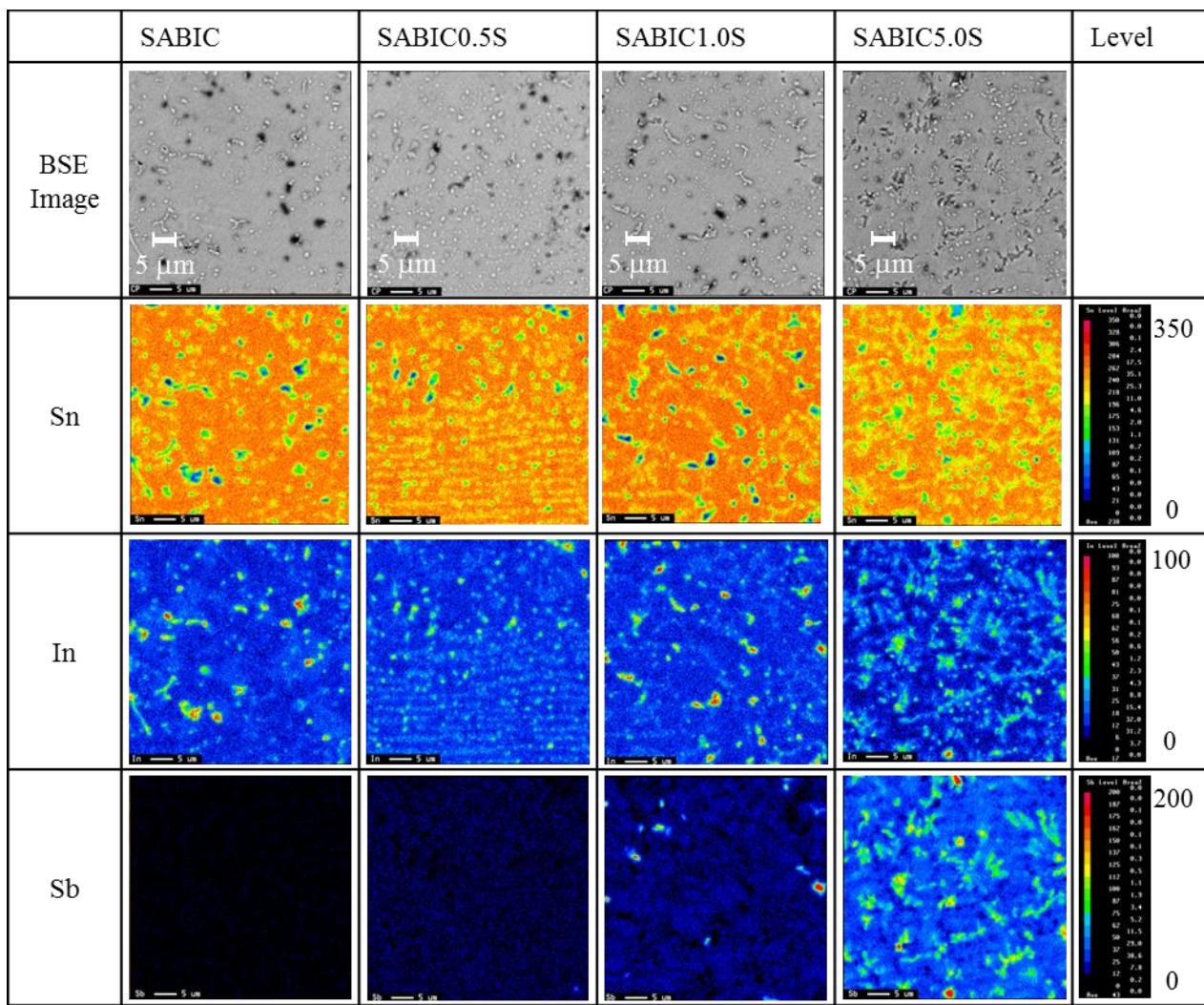


Fig. 5. 9 EPMA images of SAB6IC, SAB6IC0.5S, SAB6IC1.0S and SAB6IC5.0S.

5. 4. 4 Sb 添加による接合時の界面反応への影響

第4章で明らかにしたように、SABI系はんだにおいてCuの添加はAu/Niめっき電極との接合時の耐熱疲労特性に対して良好な影響を及ぼす。SAB6ICxSにおいても同様の目的でCuを添加しているが、Sb添加によって界面反応に影響を及ぼす可能性が考えられる。そこで、SAB6ICxSの接合時の界面反応へのSb添加の影響を評価するために、Cuプリフラックス電極およびAu/Niめっき電極との接合時の界面の金属間化合物層の同定を行う。SAB6IC0.5Sを用いてCuプリフラックス電極およびAu/Niめっき電極と接合を行った後に断面研磨を行い、SEMおよびEDXによる分析を行った。プリント基板への実装方法は3.2.1項と同様の方法で実施した。分析のための前処理については、2.2.1項で示したものと同様である。

Fig. 5. 10に接合直後のそれぞれの電極との接合界面のBSE像を、Fig. 5. 10に示したa、b点におけるEDXスペクトルをFig. 5. 11に、その定量結果をTable 5. 1に示す。SAB6IC0.5SとCuプリフラックス電極、Au/Niめっき電極との接合時の界面の金属間化合物は、Cu、NiとSnの比率から、それぞれ Cu_6Sn_5 層、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層と考えられる。また、それらの厚みは約2~3μmであった。この結果は、第4章で示したSAB6ICにおける接合界面と同様である。このことから、Cu添加の効果は、Sbを添加したSAB6IC0.5Sにおいても同様に発現することが確認され、Sb添加はSAB6ICxSの接合時の界面反応に大きな影響を及ぼさず、Au/Niめっき電極との接合時の耐熱疲労特性の確保に対してCuの添加が有効であると考えられる。

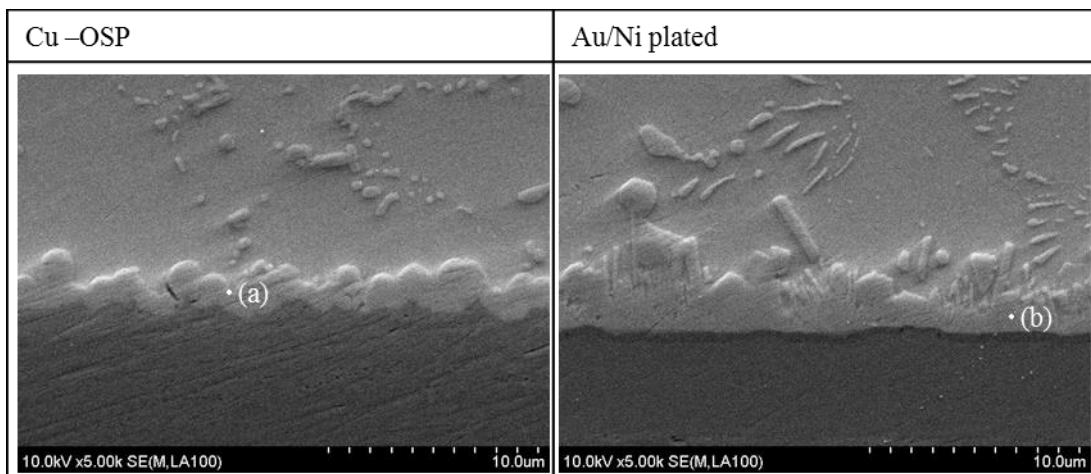


Fig. 5. 10 Cross-sectional views at the interfaces between SAB6IC0.5S and each electrode.

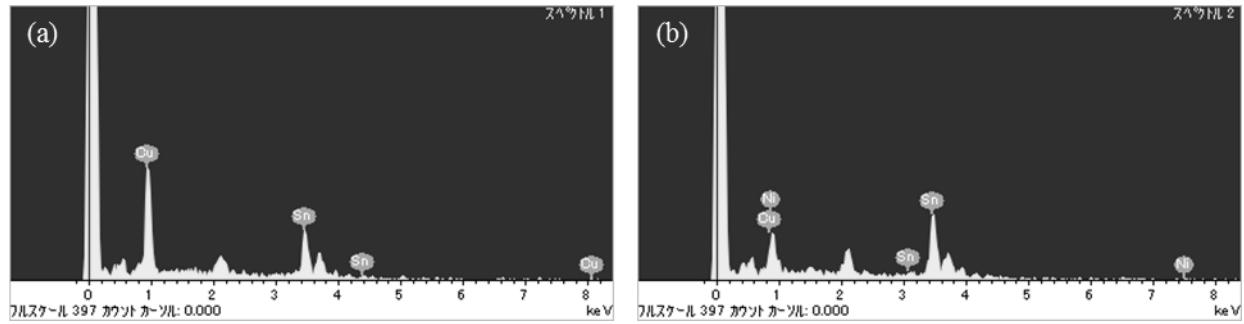


Fig. 5. 11 EDX spectra of the joint part shown in Fig. 4. 3.

Table 5. 1 The results of quantitative analysis by EDX.

Cu-OSP (at.%)	Au/Ni plated (at.%)
(a) Cu _{0.60} , Sn _{0.36} , In _{0.02} , Sb _{0.02}	(b) Ni _{0.40} , Cu _{0.14} , Sn _{0.42} , In _{0.01} , Sb _{0.02} , P _{0.01}

5. 5 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In-0.8Cu への Sb 添加による耐熱疲労特性への影響

SAB6ICxS の最高 175°C の温度環境での耐熱疲労特性を評価するために、温度サイクル試験を実施する。評価に用いたはんだは SAB6IC0.5S および SAB6IC1.0S であり、温度サイクル条件は、-40°C / 175°C、各 30min 保持で行った。Fig. 5. 10 に 1000 サイクル、2000 サイクル、3000 サイクル後のマイクロスコープによる断面の観察結果を、Fig. 5. 11 に □2mm のパッド上に印刷、溶融したはんだ表面の観察結果を示す。

1000 サイクルの段階では、SAB6IC0.5S、SAB6IC1.0S 共にフィレットの形状変化が SAB6IC と比較して小さく、はんだ表面の金属的な光沢は SAB6IC1.0S が最も大きかった。サイクルが進行するにつれて、SAB6IC0.5S ではフィレットの形状変化が大きかったのに対し、SAB6IC1.0S では変形が抑制された。また、クラックの進展や、はんだ表面の金属的光沢の残存についても、SAB6IC1.0S が最も優れていた。これらの結果から、-40°C/175°C の温度サイクル試験において、SAB6IC1.0S は最も優れた耐熱疲労特性を有しており、3000 サイクル後においてもクラックの進展が小さく電気的導通を確保していることが確認された。

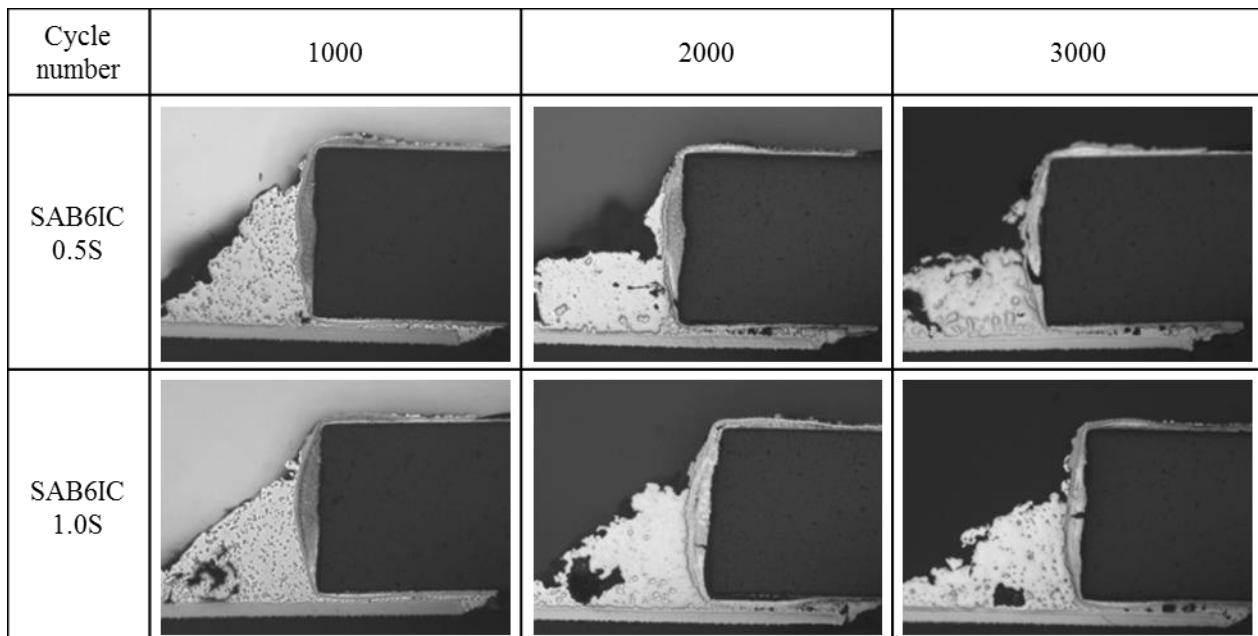


Fig. 5. 12 Cross-sectional views of SAB6IC0.5S and SAB6IC1.0S after the heat cycle test.

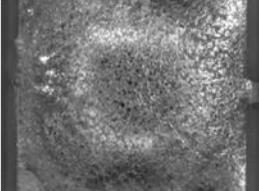
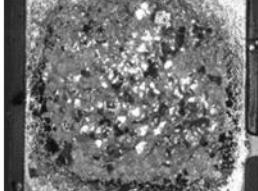
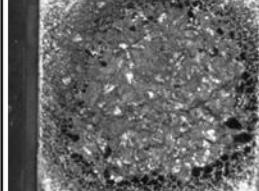
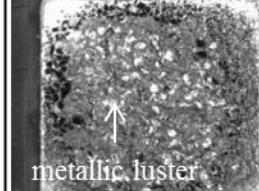
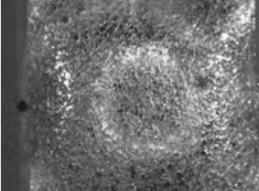
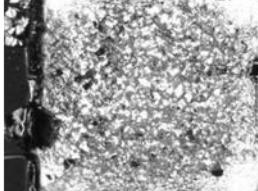
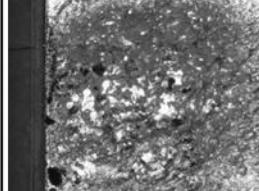
Cycle number	As-reflowed	1000	2000	3000
SAB6IC 0.5S				 metallic luster
SAB6IC 1.0S				 metallic luster

Fig. 5. 13 Surface views of SAB6IC and SAC after the heat cycle test.

5. 6 Sn-3.5Ag-0.5Bi-6.0In-0.8Cu への Sb 添加による諸特性への影響に関する考察

5. 4 節および 5. 5 節で示したように、SAB6IC への Sb 添加により、はんだの機械的特性、相変態温度、および耐熱疲労特性が大きく変化することを明らかにした。本節では、5. 4 節で示した Sb 添加による機械的特性と相変態温度への影響とそのメカニズムについて、熱力学的、金属組織学的の視点から考察を行う。

5. 6. 1 Sb 添加による機械的特性への影響に関する考察

まず、SAB6ICxS の機械的特性に対する Sb 添加率の影響について考察する。まず、引張強度および 0.2% 耐力については、Sb の固溶および InSb の生成が影響を与えると考える。Fig. 5. 9 で示したように、Sb 添加率の増加と共に、固溶する Sb 量は増加し、Sb 添加率が 1.0wt.% 以上のはんだでは、InSb の生成量も増加する。それゆえ、引張強度および 0.2% 耐力の僅かな増加は、固溶強化および析出強化によるものであると考える。

0.2% 耐力の上昇が Sb 添加率の増加に対して顕著ではなかった理由は、次のように考える。SAB6ICxS における Sn への Sb 固溶量は In のそれと比較して小さく、それゆえ Sb の固溶強化の効果は In による効果と比較して小さいと考える。加えて、SAB6ICxS の組織には、Ag, In, Sn の化合物や、 Cu_6Sn_5 が存在しているため、新たに InSb が析出した際の効果が小さいと考える。

破断伸びへの影響については、次のように考える。第 3 章で示したように、SAB6I において同様に高温での破断伸びの上昇が見られ、この要因として粒界すべりの影響を明らかにした。このことから、SAB6ICxS においても粒界すべりが影響している可能性があると考える。

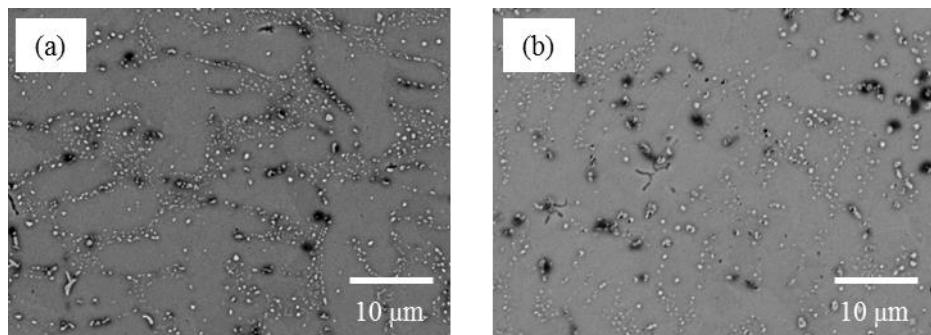
Fig. 5. 12 に、SAB6IC0.5S の 150°C での引張試験前後の組織を示している。引張試験において SAB6IC0.5S は大きな破断伸びを示したにもかかわらず、引張方向への組織の顕著な変形は見られなかった。このことから、SAB6ICxS でも粒界すべりが破断伸びに影響を与えると考えられる。そこで、粒界すべりに関してさらに考察を行うため、粒界すべりと密接に関係する結晶粒径および結晶方位について、EBSD による分析を行った。Fig. 5. 13 に、逆極点図(Inverse Pole Figure, IPF)マップを示す。SAB6IC では、結晶方位が等方的であるのに対し、SAB6IC0.5S および SAB6IC1.0S では、SAB6IC と比較して結晶方位の異方性が確認された。また、結晶粒径について、SAB6IC0.5S および SAB6IC1.0S は、SAB6IC と比較してより微細になっていることが確認された。

このことから、SAB6ICxS の粒界すべりについて、次のようなメカニズムを考える。粒界すべりによる変形は、粒径が小さいほど、また結晶方位がより異方性を持つほど起りやすい傾向であることがこれまでに報告されている[6, 7]。これは、高温、低応力の環境下において、粒界拡散が粒界すべりの主要因で

あるため[8]、結晶粒が小さいことによって粒界の割合が増加し、粒界拡散が促進されるためだと考える。また、結晶方位の異方性については、異方性が大きいほど結晶粒界エネルギーが大きくなり、粒界拡散が促進されることがこれまでに報告されており[9, 10]、それによって粒界すべりが促進されると考えられる。これらのことから、結晶粒が小さく結晶方位がより異方性を示した SAB6ICxS のほうが、より粒界すべりの影響が大きいことが考えられる。

一方、SAB6IC0.5S と SAB6IC1.0S を比較すると、SAB6IC1.0S で破断伸びは低下した。これについては、InSb の析出が影響を及ぼしたと考えられる。Fig. 5. 14 は SAB6IC1.0S の組織を、Fig. 5. 15 は Fig. 5. 14 の暗灰色の組織の EDX スペクトルの測定結果を示している。これらの結果より、結晶粒界に InSb が析出していることが分かる。粒界に析出する化合物は粒界すべりの際の抵抗となり、粒界すべりを阻害する。そのため、粒界の InSb の析出によって、SAB6IC1.0S は SAB6IC0.5S と比較して破断伸びが低下したと考える。

粒界すべりの影響を式(3. 1)のひずみ速度感受性指数 m で評価するために、150°C、 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の条件での SAB6IC および SAB6IC0.5S の引張試験を行った。引張試験から得られた 150 °C における m の値は、SAB6IC、SAB6IC0.5S でそれぞれ 0.11、0.18 であった。このことからも、SAB6IC0.5S では、粒界すべりの影響が SAB6IC よりも大きいことが考えられる。



**Fig. 5. 14 BSE images of SAB6IC0.5S (a) before and (b) after tensile test at 150 °C.
(tensile direction: vertical).**

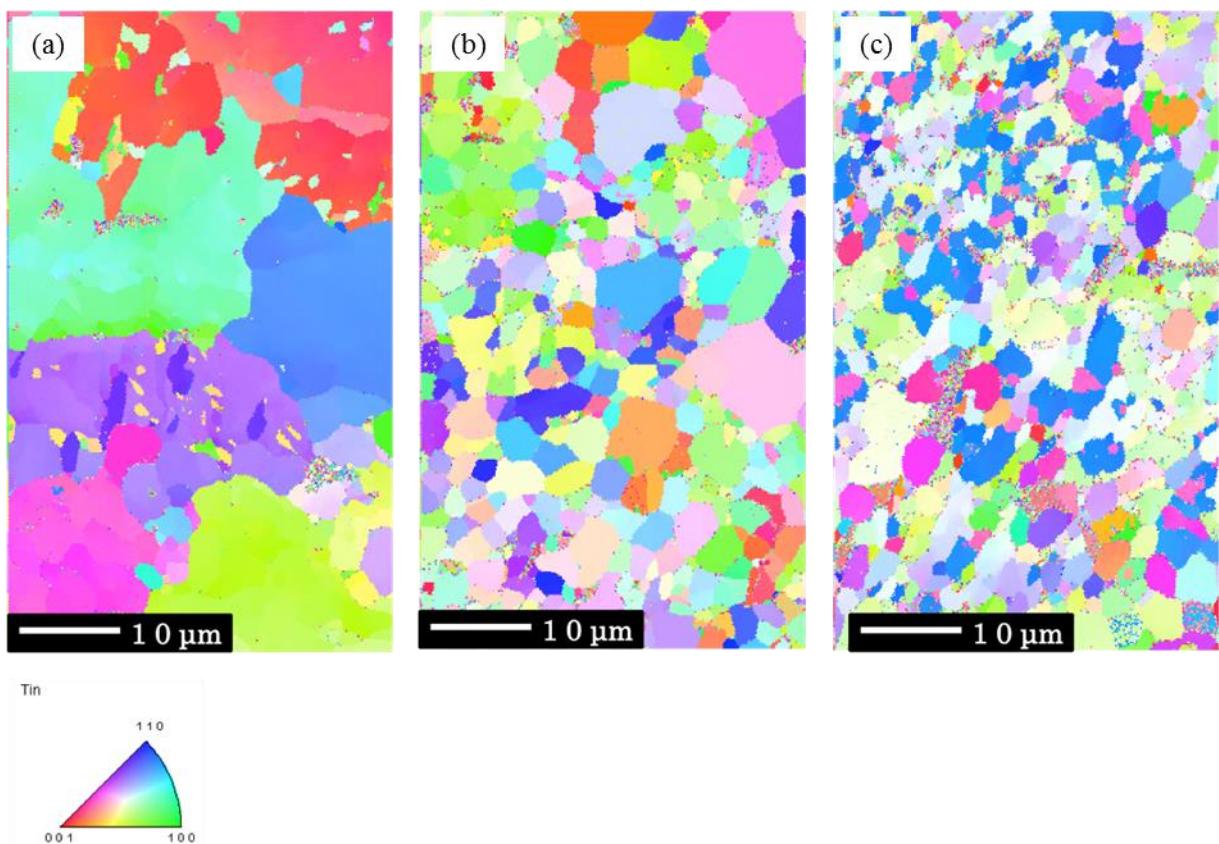


Fig. 5. 15 IPF maps measured by EBSD: (a) SAB6IC, (b) SAB6IC0.5S, and (c) SAB6IC1.0S.

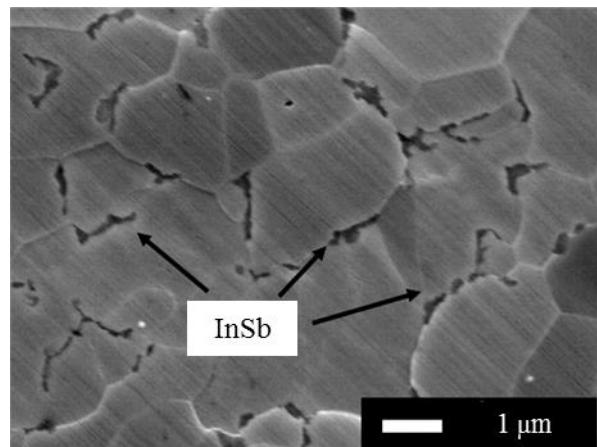


Fig. 5. 16 Cross-sectional view of SAB6IC1.0S microstructure.

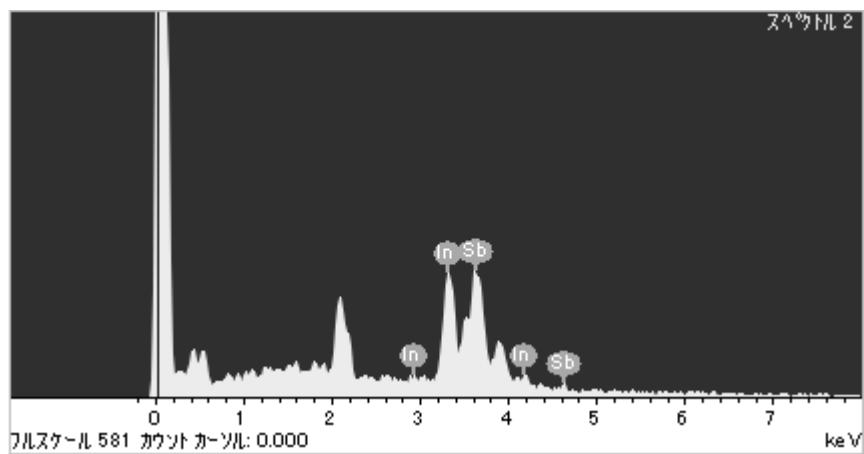


Fig. 5. 17 EDX spectrum of a dark gray IMC in Fig. 5. 14.

5.6.2 Sb 添加による組織状態への影響に関する考察

5.6.1 項で示したように、SAB6ICxS は、SAB6IC と比較して結晶粒が微細で、結晶方位がより異方性を示しており、そのことが機械的特性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。SAB6ICxS がこのような組織状態となる機構について、計算状態図を基にはんだの凝固過程から考察を行う。

Fig. 5.16 には、SAB6IC-Sb の擬似二元系計算状態図を示している。この擬似二元系状態図から考えられる、SAB6IC および SAB6IC0.5S の凝固過程の模式図を Fig. 5.17 に示す。 $\beta\text{-Sn}$ 相と $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相に着目すると、SAB6IC の場合は、凝固初期に $\beta\text{-Sn}$ 相の核がまず生成される。その後、固相線温度において一度 $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相のみに相変態する。凝固後、冷却が進行するにつれて、 $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相から $\beta\text{-Sn}$ 相への相変態が進行し、室温では $\beta\text{-Sn}$ 相のみとなる。

一方、SAB6IC0.5S の場合は、凝固初期には同様に $\beta\text{-Sn}$ 相の核がまず生成されるが、固相線温度において、一度 $\beta\text{-Sn}$ 相と $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相の混合状態となり、その後は SAB6IC と同様に、室温への冷却過程において $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相から $\beta\text{-Sn}$ 相への相変態が進行する。

Fig. 5.18 は、冷却過程における DSC 曲線を示している。SAB6IC では 151°C、SAB6IC0.5S では 131°C、SAB6IC1.0S では 136°C に小さな発熱ピークが見られた。それぞれの発熱エネルギーを比較すると、SAB6IC はより大きかった。計算状態図から考えると、SAB6IC は固相全体が $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相である状態から、 $\beta\text{-Sn}$ 相へ相変態するのに対し、SAB6IC0.5S および SAB6IC1.0S では、 $\beta\text{-Sn}$ 相と $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相が混在する状態から $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相の部分のみが $\beta\text{-Sn}$ 相に相変態するため、相変態の発生量が少なかったと考えられる。このことは、考察したそれぞれのはんだの凝固過程の妥当性を示唆していると考える。

SAB6IC0.5S が微細な組織を示した理由として、凝固過程において $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相と $\beta\text{-Sn}$ 相の核生成と、 $\beta\text{-Sn}$ 相から $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相への相変態が生じることによる結晶粒微細化が考えられる。相変態を用いた結晶粒微細化は過去にも報告されており[14]、SAB6IC、SAB6IC0.5S いずれにおいても相変態による結晶粒微細化は発生すると考えられる。さらに、SAB6IC0.5S においては、凝固過程で $\beta\text{-Sn}$ 相の核生成の後に $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相の核生成が生じることによって、さらに粒径の小さい結晶が形成されると考えられる。

このような変態による結晶粒微細化は、凝固過程のみでなく、温度サイクル中にも効果を発現することが考えられる。SAB6IC および SAB6ICxS では、温度サイクル中に $\beta\text{-Sn}$ 相から $\gamma(\text{InSn}_4)$ 相、およびその逆の相変態が繰り返し発生するため、いずれかの相が長時間高温に晒されることはなく、再結晶による結晶粒粗大化が抑制される可能性が考えられる。

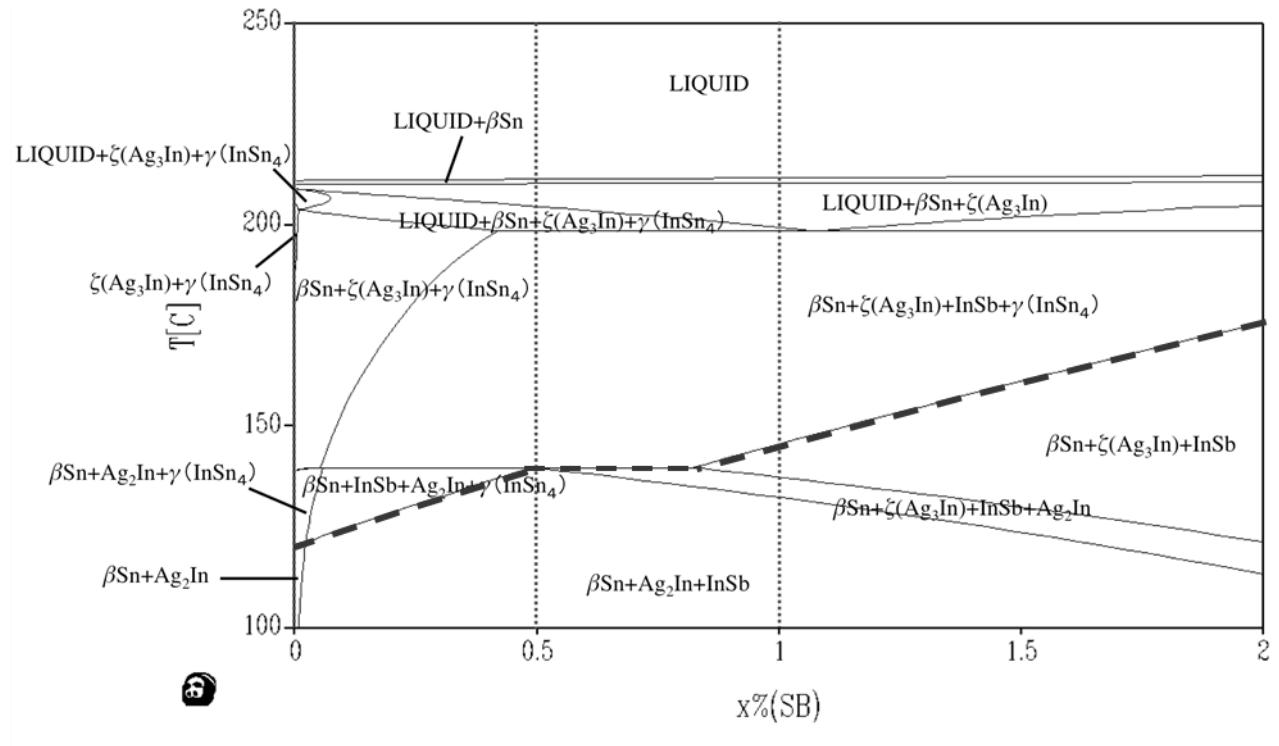


Fig. 5. 18 SAB6IC-Sb phase diagram calculated using the CALPHAD method.

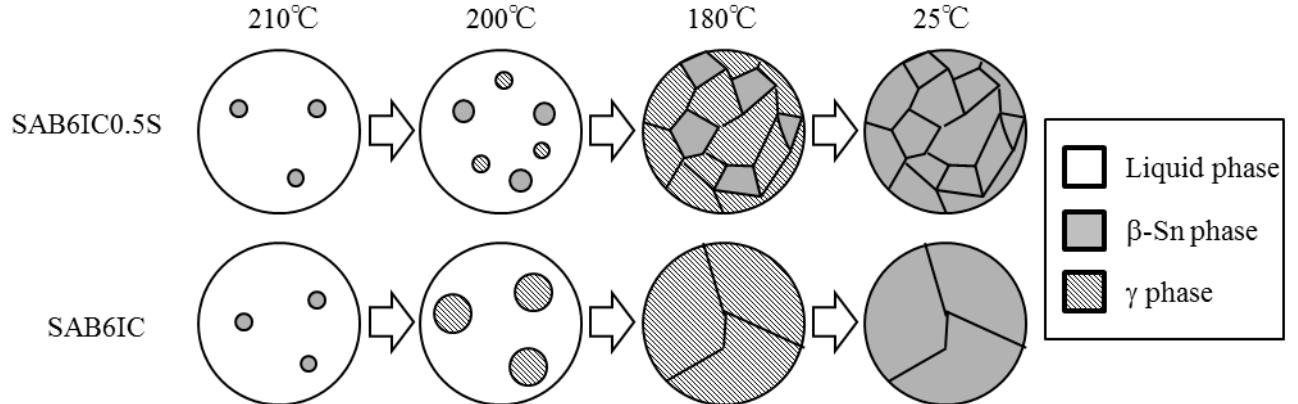


Fig. 5. 19 Schematic showing the solidification process in SAB6IC and SAB6IC0.5S.

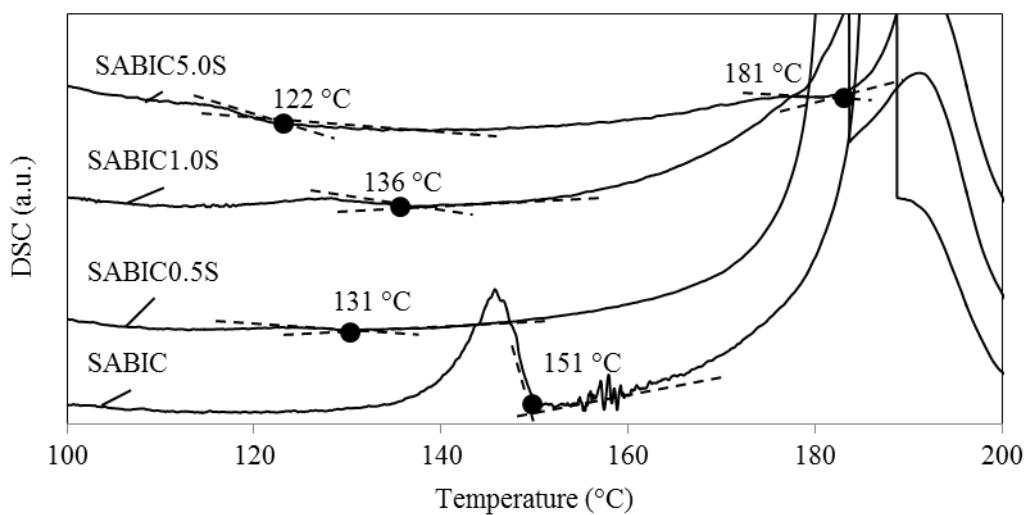


Fig. 5. 20 DSC curves of SAB6IC, SAB6IC0.5S, SAB6IC1.0S, and SAB6IC5.0S (cooling).

5. 6. 3 Sb 添加による相変態温度への影響に関する考察

Fig. 5. 4 で示したように、DSC 測定から得た相変態温度を示すと考えられる変曲点の温度は、Sb 添加率の増加と共に上昇した。また、Fig. 5. 16 で示した SAB6IC-Sb の擬似二元系状態図においても、太破線で示した β -Sn 相と β -Sn/ γ (InSn₄)相の共存領域との境界の温度は、Sb 添加率の増加と共に上昇しており、両者の傾向は一致している。SAB6IC-Sb の擬似二元系状態図は、各相の自由エネルギーの値から最も安定な状態を算出したものであることから、Sb 添加率の増加と共に、 β -Sn 相の自由エネルギーが高温においてより安定になると考えられる。

その理由は次のように考える。まず、Sn への In、Sb それぞれの固溶限に対する温度の影響を考える。In は高温ほど β -Sn 相への固溶量が減少するのに対し、Sb は高温ほど β -Sn 相への固溶量が増加することが、それぞれの Sn との二元系状態図から確認することが出来る[15]。つまり、 β -Sn 相に Sb が固溶した固溶体は、高温で自由エネルギーが安定になると考えられる。そのため、Sb 添加の効果で高温での β -Sn 相の自由エネルギーが低下し、 γ (InSn₄)相への相変態温度が上昇すると考えられる。

また、In と Sb の相互作用の影響を考えると、In と Sb の親和性が、Sn と In の親和性よりも高いため、 γ (InSn₄)相の析出が減少することが考えられる。熱力学第二法則において、系は自由エネルギーが減少する方向に進行する。低温・低圧下では、ギブスの自由エネルギーが最小の状態になるように反応が進む。混合ギブスの自由エネルギーは式(5. 1)で表される[3]。

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (5. 1)$$

ここで、 ΔH_{mix} は混合エンタルピー、 ΔS_{mix} は混合エントロピーである。一般に成分同士の相互作用が強い場合は混合エンタルピーが支配的になるため、混合エンタルピーの大小を比べることで、元素同士の親和性の強さが比較できる。Table 5. 2 に Sn、In、Sb のそれぞれの混合エンタルピーを示す[16]。各元素の組み合わせを比較すると、In-Sb が最も安定であり、Sn-In の組み合わせよりも親和性が高いことから、 γ (InSn₄)よりも InSb を優先的に形成しようとすると考えられる。InSb の形成により、 β -Sn 相および γ (InSn₄)相に含まれる In の見かけの量が減少するため、相変態温度が高くなると考える。

Table 5. 2 Mixing enthalpy of Sn-Sb, Sn-In, and In-Sb.

Element	Mixing enthalpy [cal/mol]
Sn-Sb	-332(± 25)
Sn-In	-47(± 10)
In-Sb	-769(± 50)

5. 6. 4 Sb 添加による耐熱疲労特性への影響に関する考察

5. 5 節で示したように、Sb を 1.0wt.% 添加した SAB6IC1.0S は、-40°C/175°C の温度サイクル試験において、耐熱疲労特性が最も優れた。このことについて、5. 6. 1 項から 5. 6. 3 項に示した、SAB6IC への Sb 添加による効果を基に考察を行う。

Fig. 5. 11 に示したように、Sb 添加量が大きくなるにつれてはんだの形状変化が抑制され、表面の金属的光沢が残存する。これらについては、Fig. 5. 4 で示した相変態温度の上昇によると考える。Sb 添加によって相変態温度が高くなることで、温度サイクル中に発生する繰り返しの体積変化量が小さくなるため、表面形状の変化が抑制されると考える。

一方、温度サイクルにおけるクラック進展は、SAB6IC と機械的性質が大きく変わらない SAB6IC1.0S において抑制される一方、SAB6IC0.5S は、SAB6IC と比較して優れた延性を有しているにもかかわらず、クラック進展は SAB6IC1.0S と比較して著しい改善は見られない。このことから、相変態温度を試験温度範囲より高くすることでクラック進展挙動が改善すると考える。相変態温度が低い場合、温度サイクル中に過度な相変態による体積変化が発生し、それによってクラックの進展が生じ、耐熱疲労特性が劣ると考えられる。

これらの結果から、Sn-In 系はんだにおいて耐熱疲労特性を確保するためには、車載電装デバイスの使用温度よりも高い温度に相変態温度の制御が最も重要であり、その上で、第 3 章で明らかにしたような高温での延性、強度などの機械的物性を高めることが重要であることを明らかにした。

5.7 耐熱疲労特性確保に向けた設計指針に関する提言

5.7.1 はんだ接合構造の設計指針に関する提言

本研究では、車載電装デバイスの進化に伴い要求される高温環境での長期信頼性の確保において大きな障壁となる、実装基板におけるはんだ接合部の耐熱疲労特性の観点から、SAB6I およびその発展系のはんだ材料である SAB6ICxS に関する研究を行った。

本論文にて明らかにしたように、SAB6ICxS は最高 175°Cまでの非常に苛酷な環境において優れた耐熱疲労特性を有するはんだ材料であり、このような過酷な温度環境で使用される車載電装デバイスにおける耐熱疲労特性確保に非常に有用な材料であるといえる。本研究における温度環境では、SAB6IC1.0S が最も耐熱疲労特性に優れる結果であった。一方、本章で明らかにしたように、SAB6ICxS は Sb 添加率が相変態温度、機械的特性に大きな影響を及ぼし、それぞれが耐熱疲労特性に密接に関連する。そのため、車載電装デバイスで適用する場合には、その動作環境、要求特性を考慮したはんだ組成設計を行うことが、耐熱疲労特性の最適化において望ましい。

車載電装デバイスは、自動車の高機能化に伴い様々な機能を有したもののが搭載されるようになっており、それに応じて電子部品も様々な種類が実装されるようになっている。それに伴い、実装基板のはんだ接合部の耐熱疲労特性に影響を与える因子も、部品や基板の形状、材質、電極構成など多岐にわたり、それぞれの車載電装デバイスにおけるそれら組合せは膨大になっている。また、車載電装デバイスの使用される環境についても、機器の搭載箇所や動作出力、重要保安部品か否かなどにより、要求される最高温度、動作保証期間も大きく異なる。

最高温度や動作保証期間については次のように考える。例えば、本研究では、最高 175°Cの高温環境での耐熱疲労特性を確保するためには、相変態温度の観点から SAB6IC1.0S が好適であると示したが、最高温度が 175°Cより低く、かつより長期間の使用が求められるようなデバイスであれば、Sb 添加率を低減し高温での延性がより高いはんだを用いるといった、機器要求に応じた材料設計が今後重要となると考える。また、第 4 章で示したように、部品や基板の電極材質との接合、動作時の反応は耐熱疲労特性に大きな影響を与える。本研究では Cu プリフラックス電極、Au/Ni めっき電極の場合について検証を行ったが、他の材質の電極を用いる場合は、同様な検証を行いその影響の把握と対策を行う必要がある。

なお、最高温度の上昇に伴いはんだの融点に対する最高温度の差が小さくなっている。はんだ融点以上の使用は不可能であり、175°Cを超えたさらなる高温環境での使用にははんだの高融点化設計を行うこと、また、実装プロセスを大幅な変更が必要だが、第 1 章で言及した新たな方式

の接合の適用を含めて検討を行うことが必要である。

他にも、SAB6I 系はなんだか相変態挙動を用いる新たな強化機構であるため、その挙動が耐熱疲労特性および機械的特性に大きく影響を与える。そこで、実機への搭載の際にはその実動作中の相変態挙動に影響を及ぼす因子について十分に検討を行う必要があると考えられる。

本研究において、 β -Sn から γ (InSn₄)への相変態挙動は、温度と保持時間によってその進行度合いが異なることを明らかにした。そのため、相変態挙動は機器の動作環境における最低、最高温度とその保持時間に加え、温度変化時の昇温、冷却速度にも影響を受けると考えられる。本研究においては、気槽式の温度サイクル試験による評価を行ったが、急昇温、急冷却となる液槽式の温度サイクル試験では相変態挙動が変化することが考えられる。急昇温は β -Sn から γ (InSn₄)への相変態が進行する前に熱応力が発生する形となり、急冷却は γ (InSn₄)から β -Sn への逆変態を阻害すると考えられる。本研究で示したように、相変態による過度の体積変化は耐熱疲労特性を低下させる要因である。そのため、急冷却が生じるような機器においては、その耐熱疲労特性に悪影響を与える懸念がある。例えば、機器の冷却のために冷却液への浸漬が行われるような急冷却を伴う機器である場合、実使用時の耐熱疲労特性を十分に検証することが必要と考えられる。

本研究によって、SAB6I における高温での材料の挙動とそれによる耐熱疲労特性発現のメカニズムや、Cu プリフラックスや Au/Ni めっき電極といった被接合材との反応メカニズムとそれが耐熱疲労特性に与える影響、Sb 添加による相変態温度および機械的特性の変化に対する知見を明確にした。これらは、今後の最高 175°C の高温環境における耐熱疲労特性確保の要求に対して重要な基礎研究である。本研究で得られた成果は、はんだのように融点に近い過酷な環境における材料の挙動を理解する上で学術的にも重要であり、また、車載電装デバイスの使用環境、要求性能に応じて実装基板の耐熱疲労特性に関する設計を実施する上で実用的にも重要な成果を得ることが出来た。

5.7.2 はんだ材料の実用化に向けた材料設計に関する提言

本論文で明らかにした SAB6ICxS などの Sn-Ag-Bi-In 系はんだでは、In 添加の効果によって耐熱疲労特性の向上を実現している。一方で、In を添加したはんだは、In が酸化しやすく、実用上非常に重要である材料の可使時間に対して悪影響を与える。そのため、実用化のためには車載電装デバイスの実装基板の製造に用いられる SMT やフローはんだ付けのような工法に耐えうる材料となるよう周辺技術の開発も併せて重要である。例えば、本研究では主に SMT による実装基板を対象として各種評価を行ったが、SMT で用いられるソルダーペーストに求められる特性であるはんだや電極の酸化膜除去特性、腐食が起こらないこと、量産工程において問題がない可使時間などが求められる。我々は、SAB6I 系はんだの研究を行う中で、フラックスの有機酸や有機溶剤の設計を行い、量産現場で用いるのに耐えうる可使時間有するソルダーペーストを開発した。

また、車載電装デバイスには様々な電子部品が混載実装されるため、SMT 以外のフロー工法や、人による手はんだ工法への適用も必要であり、フロー用フラックスや糸はんだの開発も必要である。SAB6I 系はんだの高温の優れた延性により、糸はんだ成形時のダイス押し出しによる加工が可能となった。われわれは、本研究の周辺技術の開発において、Fig. 5. 21 に示すようなフロー用フラックスや糸はんだについても同様に量産に耐えうる材料を開発し、各種工法への適用が可能であることを確認している。

本研究では耐熱疲労特性に着目してはんだ材料の設計指針を示してきたが、本節で述べたように、耐熱疲労特性が向上した車載電装デバイスの実用化には、デバイスの使用環境だけでなく生産プロセス、サプライチェーンなど製品ライフサイクル全体を考慮し、はんだ材料への要求特性や背反事項を明確し、材料の設計・評価に落とし込むことが非常に重要である。

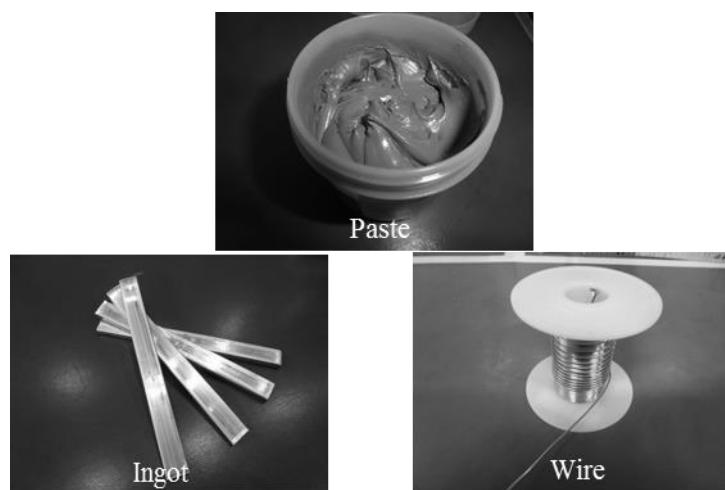


Fig. 5. 21 Sn-Ag-Bi-6In-related solder materials

5.8 まとめ

本章では、今後の車載電装デバイスにおいて求められる、最高 175°C の温度環境における耐熱疲労特性について、-40°C/175°C の温度サイクル試験による SAB6IC の耐熱疲労特性の評価を行い、その適用可能性について検証を行った。その後、最高 175°C の温度環境における耐熱疲労特性を確保するために、SAB6IC への Sb 添加による、耐熱疲労特性、機械的特性、および相変態挙動に与える影響に着目し、熱力学、金属組織学的観点で研究を行った。その結果から、所定の使用温度環境において、耐熱疲労特性を確保するための Sn-In 系はんだの設計指針について考察を行った。

SAB6IC で実装を行った場合、-40°C/175°C の温度サイクル試験において、温度サイクル進行と共にはんだ表面の金属的光沢が失われ、フィレットの形状変化が著しかった。これは、 β -Sn と β -Sn/ γ (InSn₄) の相変態によって生じる体積変化によるものであると考える。

β -Sn と β -Sn/ γ (InSn₄) の相変態温度の制御を目的として、SAB6IC に Sb を添加した SAB6ICxS について DSC による相変態温度を評価した結果、Sb の添加率が大きくなるにつれて相変態温度は上昇し、SAB6IC1.0S では 175°C より大きくなった。自由エネルギーの観点から、Sb 添加によって、高温での β -Sn 相の自由エネルギーはより安定となることが予測され、それによって相変態温度の変化が生じたと考えられる。これらの結果から、Sn-In 系はんだの相変態温度を、Sb 添加によって熱力学的視点から制御することが可能であることを新たに見出し、この新たな知見は本章の研究における重要な要素である。

また、SAB6ICxS の引張試験による評価から、機械的特性は SAB6IC0.5 において最も高温での延性が向上し、SAB6IC1.0S、SAB6IC5.0S のようにさらに Sb 添加率が大きくなると低下した。はんだの組織状態を評価したところ、SAB6IC0.5S では、Sb が β -Sn に固溶しており、結晶粒の微細化および結晶方位の異方性が確認された。これは、Sb 添加によって β -Sn/ γ (InSn₄) の状態で一度凝固することによって発生したと考えられ、これによって高温環境における粒界すべりの促進によって高温での延性が向上したことが示唆された。一方、SAB6IC1.0S では、結晶粒界への InSb の偏析が認められ、粒界すべりを阻害し、SAB6IC0.5S と比較して延性が低下したと考える。

SAB6IC0.5S および SAB6IC1.0S で実装を行った場合に、-40°C/175°C の温度サイクル試験を行った。その結果、いずれも SAB6IC と比較して金属的光沢の喪失およびフィレットの形状変化は抑制されており、Sb 添加率の上昇と共に改善効果は大きくなかった。SAB6IC1.0S で実装を行った場合が、温度サイクルによる接合部の劣化が最も抑制され、3000 サイクル後も優れた接合状態を保持した。このことから、In の添加効果を用いた SAB6ICxS において、所定の温度環境における耐熱疲労特性を確保するためには、使用環境における最高温度よりも相変態温度が高くなるようはんだを設計することが最も重要な指針であることを明らかにした。

これらの知見により、極めて厳しい環境下での車載電装デバイスの耐熱疲労特性確保に向けた設計における重要な指針を示すことが出来た。機器の構成部材や動作条件、要求特性を把握し、本研究で得られた知見を基にはんだ組成の最適化を行うことが重要であると考えられる。

5.9 参考文献

- [1] デンソーカーエレクトロニクス研究会: “図解カーエレクトロニクス[上]システム編”, 日経 BP 社 (2010)
- [2] Jisso 技術ロードマップ専門委員会: “2015 年度版実装技術ロードマップ”, 電子情報技術産業協会 (2015)
- [3] 阿竹徹, et al.: “熱力学”, 丸善 (2003)
- [4] 大谷博司, et al.: “第一原理-CALPHAD 法を用いた準安定平衡状態図の計算”, までりあ, Vol. 44, No. 5 (2005) pp. 395-402
- [5] I. Ohmuma, et al.: “Thermodynamic Database for Phase Diagrams in Micro-Soldering Alloys”, Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No. 11 (1999) pp. 1164-1171
- [6] 荏谷義治: “微小体積における鉛フリーはんだの力学的特徴”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 11, No. 5 (2008) pp. 368-374
- [7] H. Fukutomi, et al.: “<112>軸対称傾角粒界の応力誘起粒界移動”, 日本金属学会誌, Vol. 43, No. 11 (1979) pp. 1025-1031
- [8] A. Lasalmonie, et al.: “Influence of Grain Size on the Mechanical Behavior of Some High Strength Materials”, Journal of Material Science, Vol. 21 (1986) pp. 1837-1852
- [9] R. Monzen, et al.: “Nanometer Grain Boundary Sliding in Cu:{011} Symmetric Tilt Boundaries, Misorientation Dependence and Anisotropy”, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 38, No. 12 (1990) pp. 2553-2560
- [10] 三浦博巳, et al.: “Cu・Si 合金双結晶の動的再結晶に及ぼす粒界方位差の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 58, No. 3 (1994) pp. 267-275
- [11] D. A. Woodford: “Strain-rate Sensitivity as a Measure of Ductility”, Transactions of the ASM, Vol. 62 (1969) pp. 291-293
- [12] 超塑性研究会: “超塑性と金属加工技術”, 日刊工業新聞社 (1980)
- [13] R. C. Picu, et al.: “Strain Rate Sensitivity of Commercial Aluminium Alloy AA5182-O”, Material Science and Engineering A, Vol. 390 (2005) pp. 334-343
- [14] 高木節雄: “加工誘起マルテンサイトのオーステナイトへの逆変態と結晶粒超微細化機構”, 鉄と鋼, Vol. 80, No. 10 (1994) pp. N529-N535
- [15] 長崎誠三, et al.: “二元合金状態図集”, アグネ技術センター (2001)
- [16] R. R. Hultgren: “Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys”, American

Society for Metals (1973)

第 6 章 結言

本研究では、車載電装デバイスの今後の技術課題となる、はんだ接合部の高温環境での耐熱疲労特性確保への対応を目指し、SAB6I 系はんだの In 添加の効果である β -Sn と γ (InSn₄)の相変態挙動と、はんだの機械的特性などの物性、相変態挙動、被接合材の表面との界面反応に与える影響に関するメカニズムの考察を行った。ここにその成果をまとめる。

まず第 1 章においては、わが国の製造業における車載電装デバイスの分野の重要性と技術動向を記し、はんだ接合技術の重要性と技術開発の現状、車載電装デバイスにおけるさらなる高温環境での耐熱疲労特性確保の必要性を示し、そのための問題と研究課題、本研究の目的について述べた。

第 2 章においては、はんだの耐熱疲労特性と、それに影響を与える相変態挙動や機械的特性、元素拡散などの特性の評価手法の検討を行い、その手法の原理と妥当性について言及した。本章での検討から、車載電装デバイスの実使用環境における耐熱疲労特性およびはんだの状態変化との相關付けが可能な評価手法を選定し、次章以降の研究に繋げた。

次に、第 3 章においては、耐熱疲労特性向上のためのコンセプトを検討するうえで重要な、優れた耐熱疲労特性が報告されている SAB6I の耐熱疲労特性についての考察を深めた。前半では、SAB6I において耐熱疲労特性に与える影響と、その機械的特性を評価した。引張試験による機械的特性の評価から、SAB6I は温度の上昇と共に破断伸びの上昇を示すことを確認し、この延性向上が耐熱疲労特性に大きな影響を与えることを明らかにした。これは粒界すべりの寄与が大きくなることが影響していることを、ひずみ速度感受性指数と組織状態の評価から明らかにした。

後半では、それらの優れた耐熱疲労特性を発現するメカニズムについて、In 添加率の観点から考察を行った。In 添加率の上昇と共に、相変態はより低温から発生し、SAB6.3I において最高 150°C の温度サイクルにおける相変態による変形が生じることを確認した。In 添加率による相変態温度と高温延性の挙動の変化は密接に関係しており、より低温で相変態挙動が発生する高い In 添加率のはんだほど、より低温から延性の向上が確認された。

のことから、本研究の重要な目的の一つである、SAB6I における耐熱疲労特性向上メカニズムを次のように考えた。相変態の発生で β -Sn/ γ (InSn₄)共存状態への変化により粒界すべりが促進されて高温延性が向上することで、温度サイクル中のクラック発生に至るまでの非弾性ひずみの許容量が大きくなり、耐熱疲労特性が向上すると考えた。一方、In 添加率を変化させたはんだの相変態挙動、機械的特性の評価から、In 添加率の制御のみで今後の車載デバイスにおける最高 175°C の環境での耐熱疲労特性の確保は困難であることも示唆され、上記の耐熱疲労特性向上メカニズムに基づいた新たなはんだ

設計の必要性を明らかにした。

第4章では、Au/Niめっき電極と接合した場合の繰り返し温度サイクル試験の実施と、接合界面状態の解析により、界面反応と金属間化合物の成長に対する被接合材の影響を評価した。SAB6IとAu/Ni電極との接合では、Cuプリフラックス電極との接合の場合と異なり、接合界面にNi₃Sn₄が形成され、温度サイクルによって大きく成長すると共に、Inの濃化が確認された。このIn濃化量について定量的な検証を行い、はんだ中のIn添加率は約20%減少しており、これによって高温延性の低下を招き、耐熱疲労特性が低下したと考える。

Au/Niめっき電極との接合時の耐熱疲労特性確保に向けて、SAB6IにCuを添加した新たなはんだの検証を行った。Cu添加により、Au/Niめっき電極との接合における金属間化合物として(Cu, Ni)₆Sn₅が形成され、In濃化を抑制することが確認された。In濃化のメカニズムについて、接合界面における元素拡散の観点から考察を行い、次のようなメカニズムを構築するに至った。(Cu, Ni)₆Sn₅によってNiめっきのはんだ側への拡散速度が小さくなることによって、金属間化合物層の成長が抑制され、それによってInが金属間化合物層に取り込まれるのを抑制されたと考える。

第5章においては、第3章、第4章で得られたメカニズムに基づき、今後の車載デバイスにおいて要求される、最高175°Cの高温環境での耐熱疲労特性の確保に向けた新たなはんだ材料の創出を試みた。特に、In添加によるβ-Snとγ(InSn₄)の相変態に着目し、熱力学の観点から微量のSb元素の添加によるその制御を検討した。SAB6ICにSbを添加したSAB6ICxSの相変態温度の評価から、Sbの添加量の増加と共に、相変態はより高温で発生するようになり、SAB6IC1.0Sにおいて175°C以上に制御できるという新たな知見が明らかになった。Sb添加によって、より高温でもβ-Sn相の自由エネルギーが安定となると考えられ、これによって相変態温度がより高温になると考えられる。

SAB6ICxSの機械的特性の評価を行い、少量のSbを添加したSAB6IC0.5では高温延性が向上するという新たな現象を明らかにした。はんだの組織状態評価から、Sb添加による凝固過程によると考えられる結晶粒微細化と結晶方位の異方性の促進が起こり、高温環境における粒界すべりが促進されて延性が向上したことが示唆された。

SAB6IC0.5SおよびSAB6IC1.0Sで実装を行った場合の、最高175°Cの高温環境での耐熱疲労特性の評価を行い、その結果、SAB6IC1.0Sで実装を行った場合が、繰り返し温度サイクルによる接合部の劣化が最も抑制され、3000サイクル後も優れた接合状態を保持した。このことから、SAB6ICxSにおいて、所定の温度環境における耐熱疲労特性を確保するためには、使用環境における最高温度よりも相変態温度が高くなるようはんだを設計することが最も重要であるというはんだ設計指針を示すことができた。

現在の車載電装デバイスの進化は著しく、その進化を支える実装技術の重要性は今後益々高まって

いくと考えられる。本研究で得られた成果を基に、要求される耐熱疲労特性を確保するはんだ組成を含めた接合技術の確立を実現し、車載電装デバイス産業におけるわが国の優位性を確保し続ける一助となることを目指す。

謝辞

本研究を遂行するにあたっては、様々な方々に学術や技術、また人としてのご指導、ご助言を頂戴し、研究生活を進める上で多大な物理面、環境面でのサポートをいただきました。これらの支えをいただいたおかげで、本研究を進めていくことが出来ました。最後に、お世話になった方々への感謝の念を記させていただきます。

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 上西啓介博士には、本研究を進めていく上で直面する様々な課題に対し、いつも的確なご助言、技術的知見を下さりました。また、本論文を執筆するにあたっての多大なご助言、ご指導をいただくなど、本研究において全面的に私を支えていただきました。まことに感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、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 テクノロジーデザイン講座准教授 森裕章博士には、本論文を執筆するにあたって有益なご指導とご助言を頂きました。ここに敬意と深い感謝の意を表します。

大阪大学大学院 工学研究科 附属アトミックデザイン研究センター教授 浜口智志博士、准教授 吉村智博士には、学生時代からご指導をいただき、私に研究者としての基礎を教えていただきました。深く感謝いたします。

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 乗峯笙汰様(現 パナソニック株式会社)、三原一樹様には、研究を進める上で、実験、考察における様々なご助力をいただきました。深く御礼申し上げます。

パナソニック株式会社 生産技術本部 井上博之本部長、オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社 デバイスソリューション事業部 西田一人理事、生産技術本部 生産技術研究所 南尾匡紀所長、オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社 エナジー事業担当 三洋電機株式会社 二次電池事業部 藤原憲之総括担当には、本論分をまとめるにあたっての後押しを頂きました。ここに感謝申し上げます。

パナソニック株式会社 西川和宏氏、宮川秀規氏、古澤彰男氏、森将人氏、酒谷茂昭氏には、入社以来、日々的確なご指導をいただき、技術者としての私を育てていただきました。感謝申し上げます。また、北浦秀敏氏、中村太一氏、秋山真之介氏、酒井一樹氏をはじめとする皆様には、日々の開発において様々ご協力を頂きました。真にありがとうございました。

また、本研究におけるはんだ材料の加工、製造、提供において株式会社弘輝様にご協力頂き、

特に佐藤秀樹様には様々なご協力を頂きました。ありがとうございました。

最後に、これまで私を暖かく見守ってくれた両親、姉、家族のおかげで、今まで研究、開発に没頭することが出来ました。ありがとうございます。

本研究で学んだ技術、知識、経験を基に、これまでお世話になった方々の恩に報いるよう邁進し、学問、産業の発展への貢献を目指して一所懸命奮闘していきます。本当にありがとうございました。

発表論文

- ・ 日根清裕, 中村太一, 酒谷茂昭, 森将人, 北浦秀敏, 古澤彰男, 山口敦史: “Sn-Ag-Bi-In 系合金の耐熱疲労特性向上メカニズムに関する研究”, 17th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics (2011) pp.165-170
- ・ 日根清裕, 酒谷茂昭, 森将人, 北浦秀敏, 古澤彰男: “鉛フリーはんだの耐熱疲労特性に対する固溶元素の効果に関する研究”, 19th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics (2014) pp.61-64
- ・ 日根清裕, 酒谷茂昭, 森将人, 北浦秀敏, 古澤彰男: “鉛フリーはんだの耐熱疲労特性に対する固溶元素の効果に関する研究(第 2 報)”, 20th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics (2014) pp.237-240
- ・ 日根清裕, 酒谷茂昭, 北浦秀敏, 森将人, 古澤彰男, 上西啓介: “Sn-Ag-Bi-In 系はんだ接合の界面反応および耐熱疲労特性に及ぼす添加元素の影響”, エレクトロニクス実装学会誌 Vol. 19, No. 3, (2016) pp.177-183
- ・ K. Hine, S. Norimine, K. Mihara, S. Akiyama, A. Furusawa and K. Uenishi: “Effects of Sb Addition on Phase Transformation and Thermal Fatigue in Sn-Ag-Bi-In Solder Joints”, Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging Vol. 10, No. 1 (アクセプト済)

関連文献（筆頭、口頭発表など）

- ・ 日根清裕, 酒谷茂昭, 森将人, 古澤彰男: “Sn-Ag-Bi-In 系合金の耐熱疲労特性向上に関する研究”, 第 8 回電子デバイス実装研究委員会 (2014. 12. 2)
- ・ 日根清裕, 秋山真之介, 乗峯笙汰, 三原一樹, 北浦秀敏, 古澤彰男, 上西啓介: “耐熱疲労特性向上を目指した Sn-Ag-Bi-In 系はんだの研究”, 第 15 回電子デバイス実装研究委員会 (2016. 9. 7)
- ・ 日根清裕, 乗峯笙汰, 三原一樹, 秋山真之介, 上西啓介: “Sn-Ag-Bi-In はんだへの耐熱疲労特性向上を目指した微量添加元素の効果”, スマートプロセス学会 2016 年秋季総合学術講演会 (2016. 11. 21)