

Title	環境対応車用パワーモジュールにおけるCu/Niめっき/Sn-Cu系はんだ接合部のエレクトロマイグレーションと高耐熱化の研究
Author(s)	門口, 卓矢
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67138
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

博士学位論文

環境対応車用パワーモジュールにおける
Cu/Ni めっき/Sn-Cu 系はんだ接合部の
エレクトロマイグレーションと高耐熱化の研究

門口 卓矢

2017年7月

大阪大学大学院工学研究科

知能・機能創成工学専攻

環境対応車用パワーモジュールにおける Cu/Ni めっき/Sn-Cu 系はんだ接合部の エレクトロマイグレーションと高耐熱化の研究

Abstract

自動車業界では CO₂ 排出量を低減するとともに、電気や水素などの石油代替エネルギーへの転換を目指している。このような社会が実現すると、すべての車両は電動パワートレインをもつようになる。ハイブリッド自動車(HV)、電気自動車(EV)、燃料電池自動車(FCV)などの環境対応車には、パワーモジュールが搭載されている。パワーモジュールは、バッテリー電圧の昇圧、および直流から交流への電力変換の機能をもつ。また、電力の低損失化、高出力化だけでなく、客室に十分なスペースを確保するための小型化も同時に要求される。小型化技術の 1 つに、パワーデバイスの高温動作化が挙げられる。パワーデバイスは、動作すると電力損失により自己発熱するため、最大動作温度を超えないような素子サイズに設計される。そこで、高温動作化により発熱密度を高めることができるため、素子の小型化が可能となる。また、パワーモジュール内部には、パワーデバイスよりも小さいはんだ接合部が存在する。このはんだ接合部にも、パワーデバイスと同じ電流が印加されるため、パワーモジュールの接合部で電流密度が最も高くなる。今後、パワーモジュールの小型化に向けて、はんだ接合部の小型化が進み、電流密度はさらに高くなる。パワーモジュールには、Sn 系のはんだ材が使用され、被接続材は Ni めっきで表面処理されている。このように、パワーモジュールの小型化は、高温動作化による Ni めっきの消失、および電流密度増加によるはんだ接合部のエレクトロマイグレーション(EM)といった、はんだ接合界面の劣化を加速させる。

本論文では、環境対応車向けパワーモジュールに使用される Sn-0.7Cu 系はんだと Ni めっきの接合界面を研究対象とした。第一にはんだ接合界面の EM による破壊メカニズムの解明、第二に、高耐熱接合界面の形成方法を提案する。

第一に、Sn-0.7Cu 系はんだと Ni めっきの接合界面の EM による破壊メカニズムを解明するために、実使用環境下に近い条件の電流密度 10 kA/cm² 以下で、EM によって引き起こされる各元素の挙動を調査した。無電解 Ni-P めっき/Sn-0.7Cu 系はんだにおいて、150 °C、5.0 kA/cm² の条件で実験した。破壊箇所は、カソード側の Ni₃SnP 層とはんだ層の間であった。カソード側の Ni めっき反応層である P リッチ層(Ni₃P+Ni)の成長は、アノード側よりも速く、電流を印加しない場合に比べても速かった。カソード側では、はんだに対する Ni めっき中の Ni 拡散

の方向は、電子の流れと同じ方向であったため、Ni 原子の流束が大きくなり EM が見かけ上の Ni 拡散を加速させたといえる。また、Ni 拡散の加速に伴い、P リッチ層が成長し Cu 電極に到達すると、P リッチ層内にボイドが発生した。このボイドの発生メカニズムは、非晶質相の Ni-P めっきが、結晶相の Ni₃P に変化する際の体積収縮が原因である。P リッチ層のボイドを通して、Sn が熱拡散により移動し Cu 電極と反応し Cu₃Sn 層、および Cu₆Sn₅ 層が形成した。さらに、カソード側の Ni₃SnP 層付近の Sn は、カソード側 Cu 電極への熱拡散と、アノード側への EM により Ni₃SnP 層界面付近で、はんだボイドが形成し、破断に至った。アノード側の P リッチ層の成長はカソード側よりも遅く、電流を印加しない場合に比べても遅かった。アノード側のはんだに対する Ni 拡散の方向は、電子の流れと反対方向であったため、Ni 原子の流束が小さくなり、EM が見かけ上の Ni 拡散を抑制させた結論できる。

電解 Ni めっき/Sn-0.7Cu 系はんだにおいて、150 °C、2.5 kA/cm² の条件で、Sn 結晶方位によるはんだボイドの形成、Ni めっきの消失量を調査した。Sn 結晶の c 軸が電子の方向に対して平行のはんだ領域では、カソード側の (Cu,Ni)₃Sn₄ 層付近に、はんだボイドは形成したが、垂直のはんだ領域では 1000 h においても、はんだボイドは形成しなかった。カソード側において、Sn 結晶方位が垂直領域に面した Ni めっき消失量は、電流を印加しない場合と同等であった。しかしながら、Sn 結晶方位が平行領域に面した Ni めっき消失量は、垂直領域に比べて約 3 倍多かった。このように、Sn 結晶の c 軸と電子方向の関係は、はんだボイドの形成や Ni めっきの消失量に大きな影響を与えることがわかった。Ni めっき/Sn-0.7Cu 系はんだ接合部の EM による破壊メカニズムの解明により、EM 耐性を向上させるためには、はんだ材の改良だけでなくカソード側の Ni めっき消失の抑制、およびはんだ結晶方位の制御が必要である。

第二に、Ni めっき/Sn-0.7Cu はんだの高耐熱接合界面の形成方法を提案する。従来の Sn-0.7Cu はんだでは、Ni めっき界面に (Ni,Cu)₃Sn₄ 層が形成する。また、Cu の含有率が高い Sn-3.0Cu はんだでは、Ni めっき界面に (Cu,Ni)₆Sn₅ 層が形成し、Ni めっき消失量を抑制すると言われている。しかしながら、Sn-0.7Cu の共晶組成を超えて Cu 含有率を上げると、液相温度が上昇する。液相温度以下で溶融させると、Ni めっき界面で不濡れが発生しやすい。今回、液相温度を上げないように、Cu ボールを 2.5 mass% 添加した Sn-0.7Cu はんだを Ni めっきに接合した。接合界面に (Cu,Ni)₆Sn₅ 層が晶出し、Ni めっき消失量を Sn-0.7Cu はんだに比べて約半分に抑制した。はんだ溶融時、Cu は Ni よりも早く溶解するため、Cu ボールを添加したはんだは、Sn-Cu はんだ合金と同等の性能をだすことができる。また、200 °C、1000 h の高温保持試験においても、Cu ボールを 2.5 mass% 添加したはんだの接合界面には、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層は形成せず、Ni めっきの消失量を Sn-0.7Cu はんだに比べて 60% 以上抑制した。このように、Cu ボールを 2.5 mass % 添加したはんだは、Sn-3.0Cu はんだと同等以上の性能をもつことがわかった。これらの結果により、環境対応車用パワーモジュールのさらなる小型・高密度化に向けて、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだは、環境負荷、資源保有量に問題なく、安価に入手可能な材料であり、耐熱性を向上できる接合材である。

目次

第1章	序論	1
1.1	環境対応車用パワーモジュールの小型化技術	2
1.1.1	片面冷却型パワーモジュール構造	3
1.1.2	両面冷却型パワーモジュール構造	5
1.2	パワーモジュール向け Pb フリーはんだ材料	7
1.3	パワーモジュールの電流密度とはんだ接合部のエレクトロマイグレーション	9
1.4	はんだ接合部の界面反応	13
1.4.1	Cu 電極とはんだの界面反応	13
1.4.2	Ni めっき電極とはんだの界面反応	14
1.4.3	Ni めっき電極とはんだの界面反応の抑制方法	17
1.5	研究目的	19
	参考文献	21
第2章	はんだ接合部のエレクトロマイグレーションによる破壊メカニズム	23
2.1	緒言	24
2.2	実験手順	27
2.2.1	サンプル作製と解析方法	27
2.2.2	電流印加試験方法	29
2.2.3	電流印加時のサンプル温度	30
2.3	結果と考察	32
2.3.1	EM による破壊箇所の解析	32
2.3.2	電流印加試験による P リッチ層の挙動	36
2.3.3	P リッチ層下の Cu–Sn IMC 形成メカニズム	40
2.3.4	カソード側はんだ接合部の破壊メカニズム	42
2.4	結論	43
	参考文献	44
第3章	はんだ接合部のエレクトロマイグレーションにおける Sn 結晶方位の影響	46
3.1	緒言	47
3.2	実験手順	49
3.2.1	サンプル作製	49
3.2.2	電流印加試験と解析方法	51
3.3	結果と考察	52
3.3.1	EM による破壊箇所の解析	52
3.3.2	Sn 結晶方位におけるはんだボイドの形成	54

3.3.3	Sn 結晶方位における Ni めっきの消失量.....	58
3.3.4	Sn 結晶方位によるカソード側の破壊メカニズム.....	60
3.4	結論.....	61
	参考文献.....	62
第4章	Ni めっき/Sn-Cu 系はんだ接合界面の高耐熱化.....	63
4.1	緒言.....	64
4.2	実験手順.....	66
4.2.1	供試材.....	66
4.2.2	サンプル作製.....	67
4.2.3	接合界面の評価方法.....	68
4.3	結果と考察.....	69
4.3.1	リフロー後のはんだ接合界面.....	69
4.3.1.1	無電解 Ni-P めっき接合界面.....	69
4.3.1.2	電解 Ni めっき接合界面.....	75
4.3.1.3	Cu 含有率における金属間化合物の拡散経路.....	80
4.3.2	リフロー3回後のはんだ接合界面.....	82
4.3.2.1	無電解 Ni-P めっき接合界面.....	82
4.3.2.2	電解 Ni めっき接合界面.....	85
4.3.3	200 °C 高温保持後のはんだ接合界面.....	87
4.3.3.1	無電解 Ni-P めっき接合界面.....	87
4.3.3.2	電解 Ni めっき接合界面.....	92
4.3.4	Sn-Cu はんだの Cu 含有率が Sn 結晶粒径に及ぼす影響.....	97
4.4	結論.....	105
	参考文献.....	106
第5章	総括.....	108
	謝辞.....	112
	論文・学会発表実績.....	113

第1章 序論




Introduction

1.1 環境対応車用パワーモジュールの小型化技術

自動車業界が、直面する課題に CO₂ 排出量や大気汚染の増加、石油資源の枯渇といった環境・エネルギー問題が挙げられる。この問題に対応するため、自動車メーカー各社は、既存の内燃機関の効率向上の他に、ハイブリッド自動車(HV)、電気自動車(EV)、燃料電池自動車(FCV)などの環境対応車の開発に取り組んでいる。これらの環境対応車では、電気エネルギーを有効活用することでエネルギーの利用効率を従来以上に高めることができる。また、CO₂ 排出量を低減するとともに、将来的には電気や水素などの石油代替エネルギーへの転換を目指している [1-4]。

たとえば、トヨタ自動車は低燃費性能に優れた HV を開発し、普及に努めてきた。1997 年に初の量産 HV であるプリウスを開発し、従来のガソリン車に比べ約 2 倍の低燃費を実現した。さらに、2003 年には第 2 世代プリウスとして、昇圧システムを導入し、高出力化と低燃費を両立することに成功した。2009 年には、第 3 世代プリウスとして、高出力と低燃費を高次元なレベルで実現した。LS600h では、モータ出力を 165 kW まで強化した。2015 年には、第 4 世代プリウスで、JC08 モードで 40.8 km/L の世界最高水準を達成した[5]。これらの HV システムには、パワーコントロールユニット(PCU)が搭載され、高回転・高出力モータのパフォーマンスを最大限に引き出されるよう最適化されている。この PCU では、バッテリー電圧を昇圧し、モータ、および電池の小型化に寄与すると同時に、システム効率の向上を図っている(Table 1.1)。また、世代毎に MG(Motor Generator)用インバータ、ならびに昇圧コンバータ用パワーモジュールの一体化や冷却効率の向上により、ユニットを小型化することで、搭載性を向上し多くの車両の電動化に貢献してきた。

Table 1.1 Comparison of HV system [1-4].



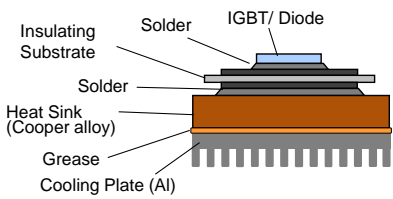
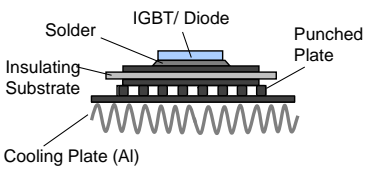
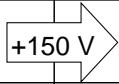
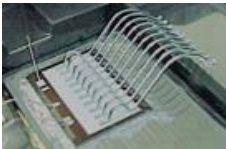

		1st generation (From 1997)	2nd generation (From 2003)	3rd generation (From 2009)
Vehicle exterior				
Maximum system voltage	V	288	500	650
Battery voltage	V	288	202	202
PCU maximum total output	kVA	147	162	178
Motor maximum output	kW	33	50	60
10-15 mode fuel economy	km/L	28.0	35.5	38.0
Objective (Except for fuel economy)		First mass produced HV	Improved power performance	Compact units

1.1.1 片面冷却型パワーモジュール構造

Table 1.2 に示すように、第3世代プリウスに搭載されているパワーモジュールには、放熱グリースを介することなくパワーデバイスを片側から冷却する直接冷却構造（以下、直冷構造）を採用した。

直冷構造の課題は、線膨張係数の高い冷却器(Al)からの熱応力が、直接絶縁基板に作用することで、ヒートサイクル性を悪化させることにあった。そこで、絶縁基板と冷却器の間にパンチングメタル(Al)を介してろう付けし、熱ひずみを吸収させる構造を採用した。Fig. 1.1 に示すように、熱抵抗の悪化を最小限に抑制できるように、パンチングメタルに複数の孔を設けた。ヒートサイクル時には、これらの孔を変形させることにより、絶縁基板端部に集中するひずみ振幅を低減することができた。この応力緩和と冷却効率のトレードオフ特性を考慮しつつ、冷却効率を第2世代比30%向上した[3]。

Table 1.2 Comparison of power module structure [3].

	2nd Prius	3rd Prius
IPM Appearance		
Cooling Structure		<p>(Direct Cooling Structure)</p> 
Operating Max. Voltage	500 V	<div style="text-align: center;">  </div> 650 V
Wire Bonding Technology	<p>Wire</p> 	<p>Ribbon</p> 

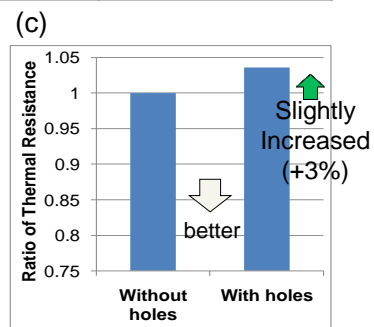
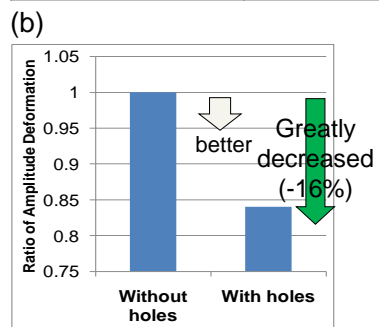
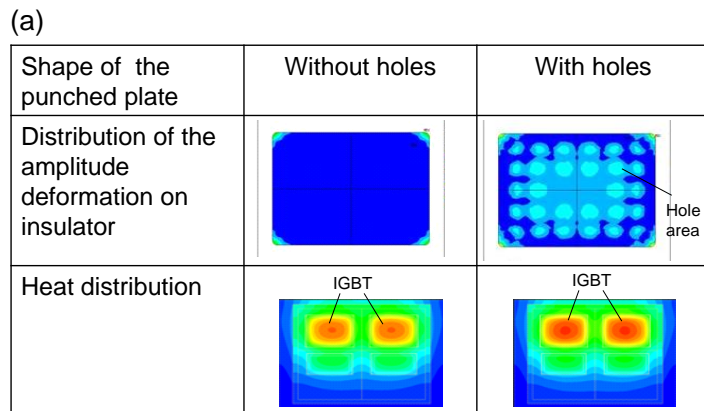


Figure 1.1 Stress reduction by punching metal. (a) Distribution of the amplitude deformation on insulator and heat distribution by FEM, (b) Ratio of amplitude deformation without and with holes, (c) Ratio of thermal resistance without and with holes [3].

1.1.2 両面冷却型パワーモジュール構造

Fig. 1.2 に、第 4 世代プリウスで採用している PCU、および両面冷却型パワーモジュールを示す[5, 6]。PCU の体格は、第 3 世代プリウスと比べて約 33%小型化され、トランスアクスル上に搭載できるようになった(Fig. 1.3)。それにより、従来ラゲッジスペースに搭載されていた補機バッテリーが、エンジンルームの空いたスペースに搭載可能となり、ラゲッジスペースの容量拡大につながった。パワーモジュールは、従来の片面冷却型から、パワーデバイス表裏面にヒートシンクが実装された両面冷却型が採用され

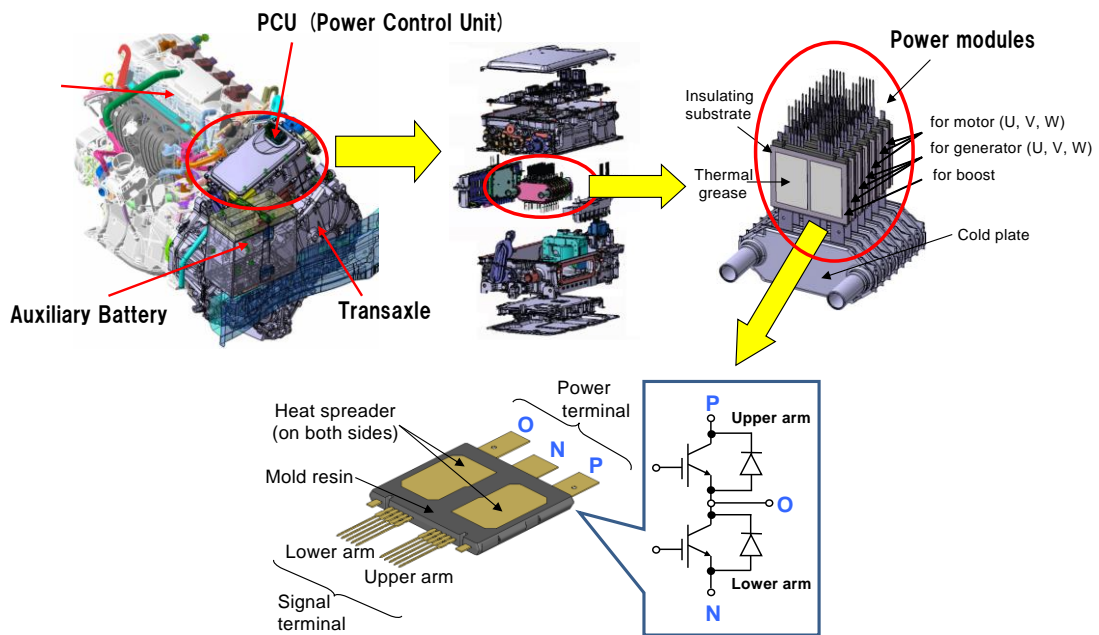


Figure 1.2 Double-sided cooling power module mounted in 4th Prius [5, 6].

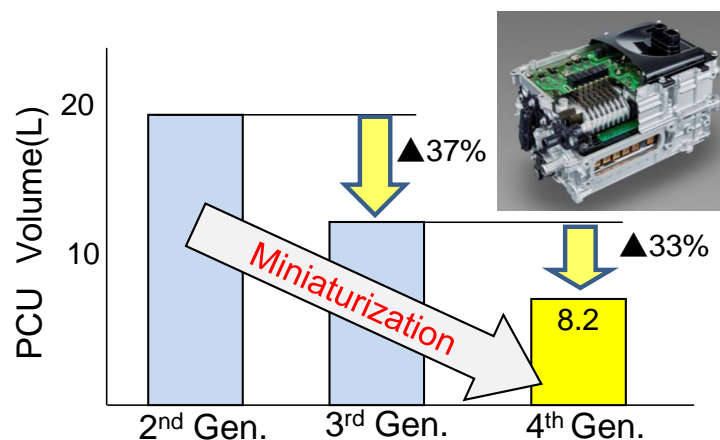


Figure 1.3 Trend of PCU volume for HV [5, 6].

た。それにより、冷却効率は第3世代プリウスと比べて30%以上向上した。

Fig. 1.4 に示すように、1枚のパワーモジュールには、Insulated Gate Bipolar Transistor (IGBT) と Diode が2組実装されており、三相交流モータ用の一相分の上下アームが構成されている。両面冷却型パワーモジュールは、パワーデバイスの両面にCuヒートスプレッダをはんだ接合し、エポキシ樹脂でモールド封止された構造である。パワーモジュールの動作時、これらの材料間の線膨張係数差により、はんだ接合部には熱ストレスが発生するが、モールド樹脂の線膨張係数を適切な範囲にすることにより、各はんだ接合部の歪振幅を制御することができる[7]。

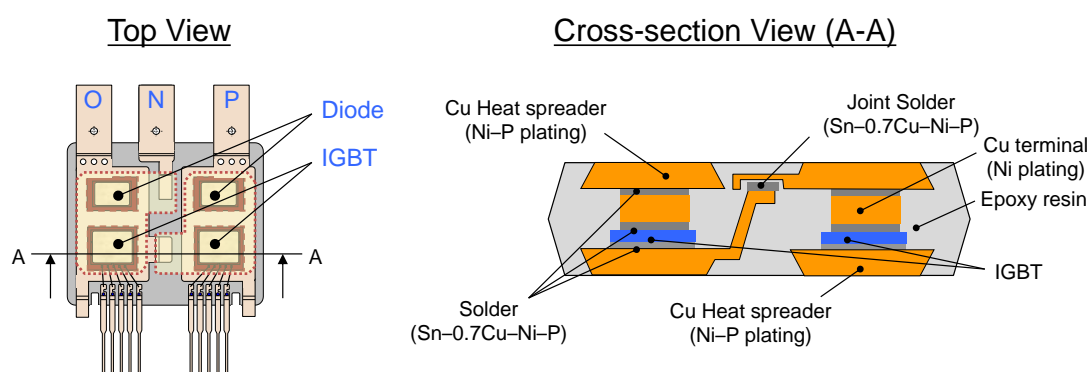


Figure 1.4 Schematic of double-sided cooling power module [5, 6].

1.2 パワーモジュール向け Pb フリーはんだ材料

Table 1.2 に示すような片面冷却型パワーモジュールにおいて、素子表面は、Al リボンにより結線されるが、両面冷却型では、素子表面は Cu ブロックがはんだ付けされる [7, 8]。そのため、はんだ材は素子表面に形成されているデバイスへの影響が少ないものを採用する必要があった。

Fig. 1.5 に素子上面はんだ付け部の詳細を示す。一般的に使用される Sn–Ag–Cu 系のような硬いはんだ材料で接合すると、Al 電極は変形し、クラックが入りやすくなるため、デバイスの特性変動が懸念される。

はんだ材料設計の考え方は、はんだを優先的に変形させることで、はんだを第一寿命に設定し、Al 電極のクラックを抑制することである。Sn 系の Pb フリーはんだの物性では、線膨張係数は Al 電極と同程度であり、ヤング率は Al 電極よりも小さいため、Al 電極への熱応力の影響は小さい。しかしながら、材料の降伏点に相当する 0.2% 耐力は、材料の結晶組織によって影響を受けやすいため、はんだ組成によって 0.2% 耐力は大きく異なる。

Fig. 1.6 に、はんだ、および Al 電極の 0.2% 耐力の温度依存性を示す。Sn–Ag 系、Sn–Ag–Cu 系の 0.2% 耐力が低温側にて Al–Si 電極のそれを上回る領域が存在するが、Sn–Cu 系、Sn–Ni 系の 0.2% 耐力では、ほぼ全温度域において Al–Si 電極を下回る値を示している。

Fig. 1.7 に、各はんだ組成の疲労曲線図を示す。縦軸に FEM (有限要素法) から算出した相当塑性歪振幅、横軸には、はんだ付けテストピースのクラック進展から熱スト

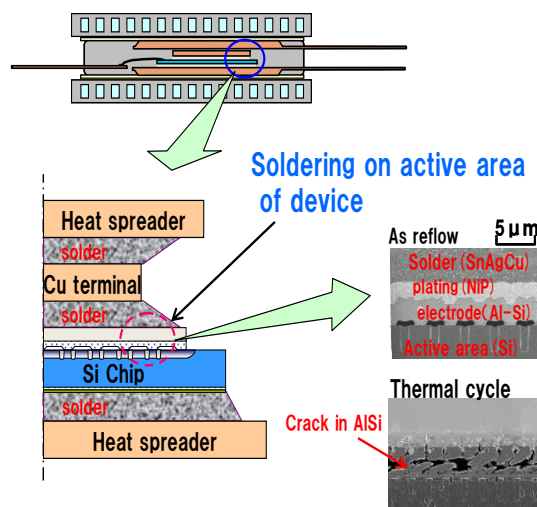


Figure 1.5 Structure of upper side of power device [8].

レス寿命を示す。製品ひずみレベルにおける各はんだの疲労寿命を破線で示す。Al電極へのダメージが小さく、製品のひずみ振幅レベルでの熱疲労特性から、Sn-Cu系はんだをパワーモジュール用 Pb フリーはんだとして採用した[8]。

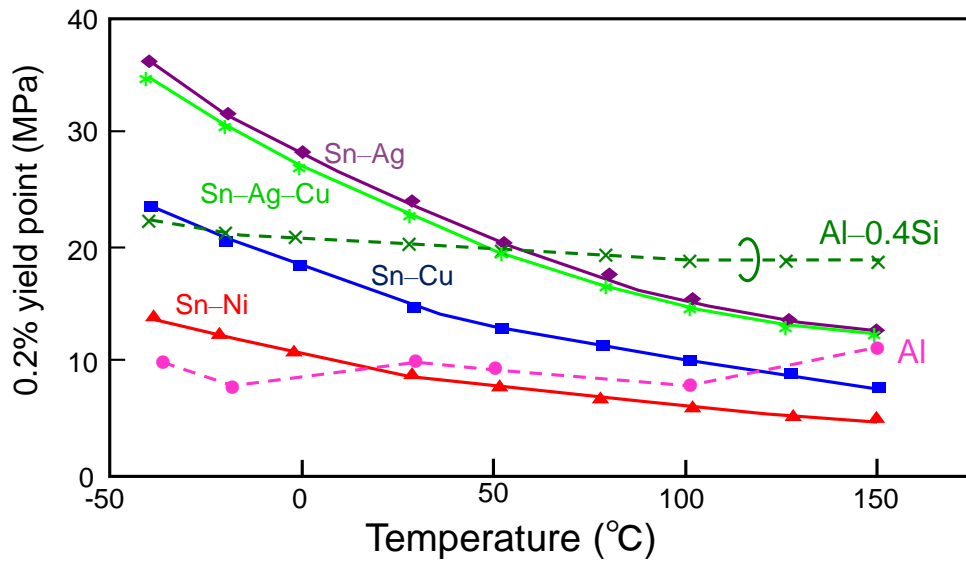


Figure 1.6 Yield point of the solder [8]

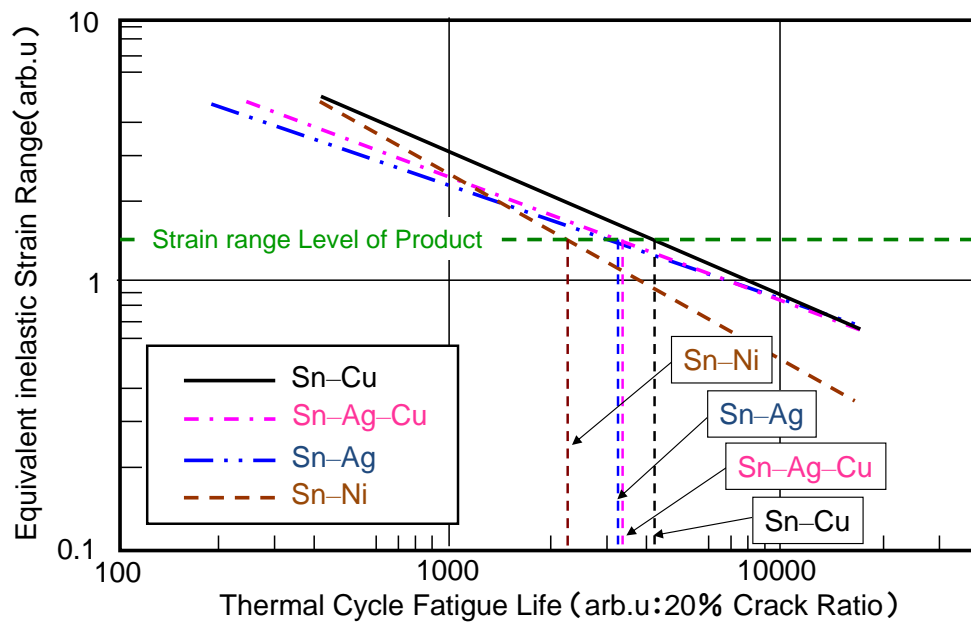


Figure 1.7 Fatigue curve of the solder [8]

1.3 パワーモジュールの電流密度とほんだ接合部のエレクトロマイグレーション

エレクトロマイグレーション(EM)は、金属配線に流れる電子が金属原子と衝突し、金属原子が移動する現象である。高電流密度、高温環境下で進行しやすく、最終的に金属原子が減少する箇所は断線し、オープン故障を引き起こす。

EM のドライビングフォースは「電子風 (Electron wind)」と言われており、Fig. 1.8 にそのイメージを示す。電子の強い流れが生じている場では、原子にその「風」が当たり流されるといったモデルであり、第 1 原理シミュレーションなどからこの効果が検証されている。

電場 E 中の有効電荷 Z^* をもつ原子に働く力 F_{em} には、以下の式(1.1)が得られている[9]。

$$F_{em} = Z^*eE \quad (1.1)$$

ここで、 e は電子の電荷である。金属の場合は電場の下で電流が流れるので電場 E は電流密度 j と抵抗率 ρ の積になり、以下の式(1.2)で表される。

$$F_{em} = Z^*ej \quad (1.2)$$

有効電荷 Z^* は、電子が原子に衝突してどの程度の運動エネルギーが移動するかの目安になり、これをもとに原子のフラックス J_{em} (単位時間に単位面積を通過する原子数、原子/cm² 秒)は、式(1.3)で表される。

$$J_{em} = C(D/kT)F_{em} = C(D/kT)Z^*ej \quad (1.3)$$

ここで、 C は、単位体積あたりの原子密度、 n は単位体積あたりの電子密度、 D は拡散係数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

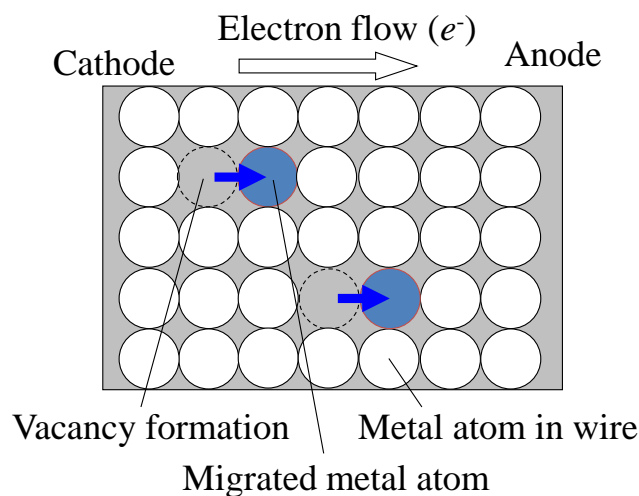


Figure 1.8 Schematic of electromigration phenomenon.

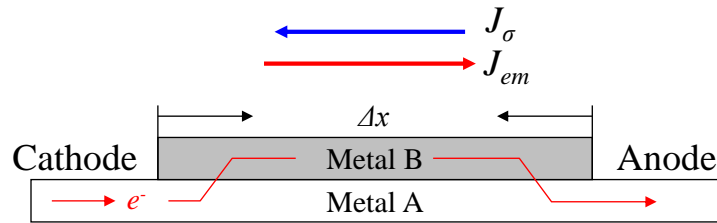


Figure 1.9 Schematic of short strip confined by rigid walls [9].

LSI 配線やフリップチップはんだは、2 つの電極壁に挟まれている。たとえば、フリップチップは、Si チップとプリント基板といったようなリジッドな材料で拘束される。その際、Fig. 1.9 に示すように、EM による原子の流束 J_{em} とは反対の方向にもバックストレスによる流束 J_{σ} がはたらく[9]。ここで、 Δx は Metal B の長さの変化である。これらをもとに、原子のトータル流束 J_{total} は、式(1.4)で表される。

$$J_{total} = J_{\sigma} + J_{em} = -C(D/kT)(\Delta\sigma\Omega/\Delta x) + C(D/kT)Z^*epj \quad (1.4)$$

ここで、 Ω は原子体積、 σ は金属中の静的ストレスである。 $J_{total}=0$ の場合、EM によるダメージはないものと考えることができ、式(1.5)で表される。

$$\Delta x = (\Delta\sigma\Omega / Z^*epj) \quad (1.5)$$

$(j\Delta x)$ を EM が生じる臨界積として整理すると、式(1.6)で表される。

$$(j\Delta x)_{critical} = (\Delta\sigma\Omega / Z^*ep) = (Y\Delta\epsilon\Omega / Z^*ep) \quad (1.6)$$

ここで、 Y はヤング率、 ϵ は 0.2% 耐力である。式(1.6)の Δx を一定とみなすと Fig. 1.10 に示すように、はんだの EM が発生する電流密度は、Cu、Al に比べて 3 桁ほど低いことがわかる[10, 11]。LSI の配線材料に使用される Al、Cu の場合、EM が問題となる電流密度は 100~1000 kA/cm² であるが、はんだの場合、さらに低い電流密度 10 kA/cm²

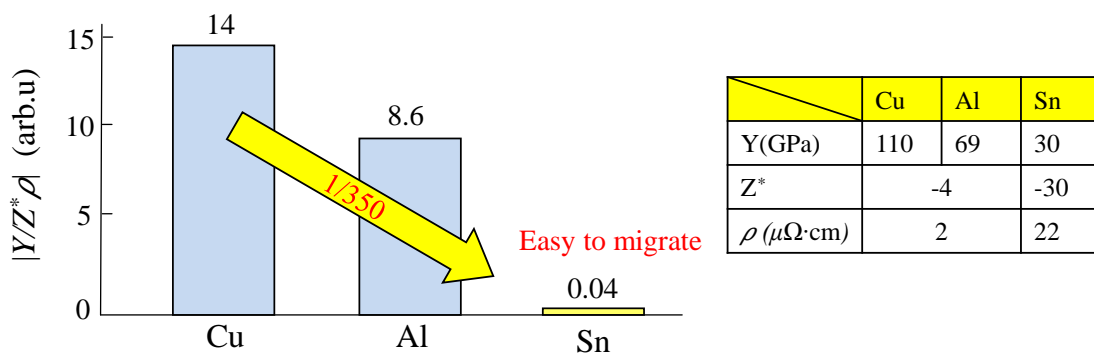


Figure 1.10 Index of electromigration occurrence [10, 11].

とされている[9]。

Fig. 1.11 に示すように、フリップチップ接続が使われている半導体ロジックデバイスでは、100 μm 直径のはんだバンプに 0.2 A ほどの電流が流れる。これが、最先端のデバイスになると 50 μm 直径にまで縮小される。その縮小されたはんだバンプでは電流密度が 10 kA/cm^2 となり、はんだで EM 起因の故障が発生するとされている電流密度を超え問題となる[12]。

また、パワーモジュールに実装されるパワーデバイスは、低損失化、高耐圧化と同時に、小型化も要求される。Table 1.3 に示すように、プリウスに搭載されている IGBT

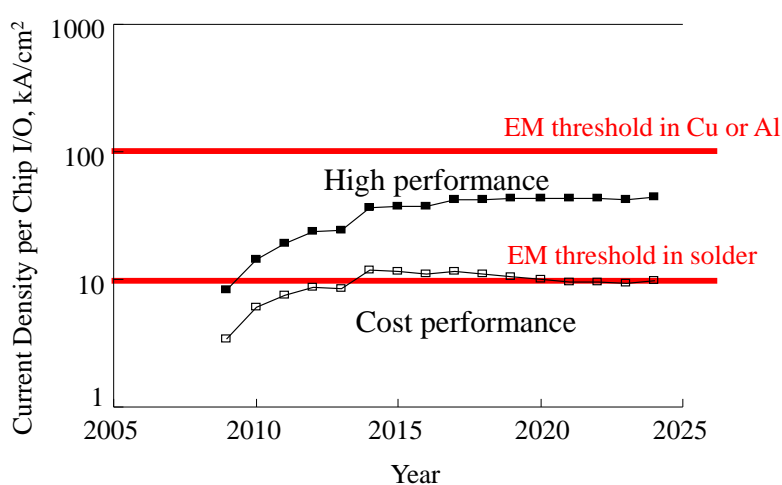
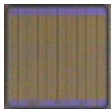





Figure 1.11 Roadmap of current density in flip chip solder joint based on ITRS 2009 [12].

Table 1.3 Characterization of IGBT device in Prius [13].

Item		1 st Prius	2 nd Prius	3 rd Prius	4 th Prius
Chip appearance					
Device Structure	Gate	Planar	Planar	Trench	Trench
	Vertical	Punch Through	Punch Through	Field Stop	Field Stop
	Lifetime Control	He Irradiation	He Irradiation	None	None
	Drift Layer	N-epi	N-epi	N-bulk	N-bulk
Chip thickness (μm)	380	380	165	165	
Current (A)	200	200	200	200	
Breakdown voltage (V)	700	850	1250	1400	
Chip size(1 st Prius=1)	1	0.79	0.65	0.47	

は、世代が変わる毎に性能を向上させ、小型化されてきた[13]。パワーモジュールは、フリップチップのような微細接合ではないが、200 A 以上の大電流を扱い、高温雰囲気下のエンジンコンパートメントに搭載されるため、EM が発生しやすい。しかし、現在の両面冷却型パワーモジュールに実装されているパワーデバイスのダイアタッチ部の電流密度は、0.24~0.4 kA/cm² ほどであり[14]、この使用環境下において、はんだ接合部の EM は発生しない領域である。

Fig. 1.12 に示すように第 4 世代プリウスに搭載されている両面冷却型パワーモジュールでは、内部にパワーデバイスよりも小さい継手部にはんだが使用される。この継手部にも、パワーデバイス同等の電流が流れ、電流密度は 2.1~4.2 kA/cm² とパワーデバイスよりも 5~10 倍ほど高くなるため、EM に留意する必要がある[15, 16]。

環境対応車向けパワーモジュールにおいて、低燃費化を実現するために Wide Band-Gap パワーデバイスの採用を急務としている[1, 4]。たとえば、SiC パワーデバイスでは、低損失化に加えて、200 °C 以上の高温動作化が可能となる。高温動作化は、パワーデバイスの発熱密度を高めることができ、さらに小型化が進む。そうすると、パワーデバイスのダイアタッチ部の電流密度は一層高くなる。

このように、パワーデバイスの動作温度、および電流密度の向上といった観点から、パワーモジュールにおいても、EM が発生しやすくなる。今後、EM 耐性を向上させるにも、接合界面の破壊メカニズムの解明は重要である。

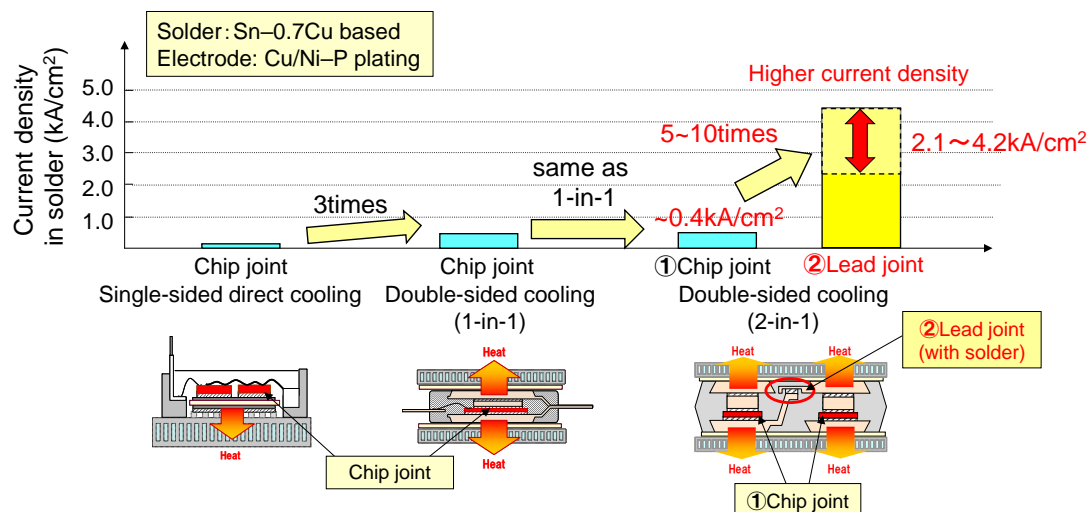


Figure 1.12 Trend of current density of power module [15, 16].

1.4 はんだ接合部の界面反応

1.4.1 Cu 電極とはんだの界面反応

はんだ付け中では、溶融したはんだが金属電極に触れ、はんだが液体、金属側が固体の状態です。界面反応が進み反応層が形成されます。はんだ付けは、数十秒から数分間の短い加工ですが、電極側が Cu であると反応層の成長は速い。Fig. 1.13 に、Sn-3.0Ag-0.5Cu と Cu との界面反応を示す。はんだ側の界面には、反応層である金属間化合物(Intermetallic Compound: IMC)が成長する。この反応層は、はんだ側に貝殻状(Scallop)の Cu_6Sn_5 層と Cu 側に薄い層の Cu_3Sn 層で構成される。

反応層の厚さは、接合構造の信頼性へ大きく影響する。特に、厚く形成された反応層は、欠陥が入ったときと同様の影響を及ぼす可能性がある。反応層である IMC は脆く、実装基板や部品などの線膨張係数やヤング率などの物性値の差により、厚く成長するほどクラックが発生しやすくなる。したがって、反応層の成長メカニズムを把握することは非常に重要である。

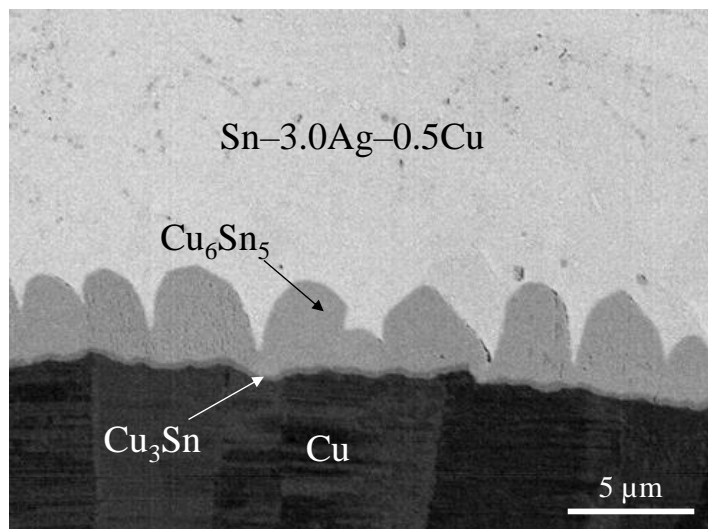


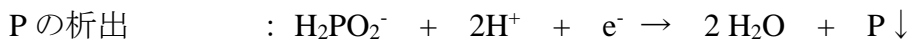
Figure 1.13 SEM image of Cu/Sn-3.0Ag-0.5Cu solder joint after reflow.

1.4.2 Niめっき電極とはんだの界面反応

パワーモジュールでは、はんだ濡れ性確保やカーケンダルボイド抑制を目的に、電極上に電解 Niめっき、あるいは無電解 Ni-Pめっきで表面処理される(Fig. 1.4)。Table 1.4 に電解めっき法と無電解めっき法の特徴を示す[17]。

電解 Niめっきは、Ni イオンを含む溶液中で外部電流による電子の供給によって Ni イオンを電気的に還元する方法である。また、車載向けパワーモジュールは、複数回のリフロー工程や、高温環境にさらされるため、厚い Niめっき膜が要求される。必要とされるめっき膜厚と生産性のバランスから無電解 Ni-Pめっきが選択されることが多い。

無電解 Niめっきは、電解 Niめっきとは異なり、通電による電子供給ではなく、めっき液に含まれる還元剤の酸化反応によって放出される電子により、金属イオンが還元される。無電解 Niめっきに使われる還元剤には、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジンなどがあるが、めっき液コスト、生産性、安全性などの観点から、次亜リン酸ナトリウム(NaH_2PO_2)が使われる。次亜リン酸ナトリウムを用いた Niめっき形成の反応機構は、次のとおりである[17]。



この反応系では、上記に示すように、Ni の還元析出とともに次亜リン酸塩由来のリン(P)も析出することになる。したがって、本手法により得られる無電解 Niめっき層は、Ni-P合金となる。ここで、Ni-Pめっきは、Table 1.5 に示すように、P含有率によ

Table 1.4 Comparison of electrolytic and electroless plating [17].

	Electrolytic plating	Electroless plating
Driving force	Electrical	Chemical
Plating solution composition	Simple	Complexity
Effect of pH	Small	Large
Control of plating speed	Current	pH and temperature
Crystalline of plating film	Small grain	Fine grain
Uniformity of film thickness	Unevenness	Uniform
Control of plating solution	Easy	Strict
Substrate	Conductor	Conductor, Nonconductor
Cost	Low	High

て低 P、中 P、高 P に分類される[18]。パワーモジュールにおいては、中～中高 P タイプ(5.0-9.5 mass%) の Ni-P めっきが使われることが多い[14-16]。P 濃度が低い場合は、耐食性が劣るため、空気中の酸素により酸化が進みやすい。パワーモジュールでは、はんだ箔を減圧下ではんだ付けされる[7, 8]。そのため、フラックスを使用せずにボイドを抑制するためには、はんだ濡れ性を確保しやすい中～高 P タイプが選ばれる。P 濃度が高い場合は、はんだとの接合界面で P 濃縮層(P リッチ層)の形成が速くなり、接合強度に影響をもたらす懸念がある。たとえば、Fig. 1.14 に示すように Ni-P めっきは熱履歴が加わると P リッチ層に変化する。P リッチ層が、下地電極に到達する

Table 1.5 P concentration in electroless Ni-P plating [18].

		Low P (P:1~4 mass%)	Middle P (P:7~9 mass%)	High P (P:10~12 mass%)
Physical properties	Density (g/cm ³)	8.5	8.1	7.9
	Melting point (°C)	880	880	880
	Electric resistivity (μΩ·cm)	20~30	50~60	100+
	Coefficient of thermal expansion (ppm/°C)	13	12	11
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)	200	800~900	750~900
	Elongation rate (%)	<0.5	0.7	<1.5
	Hardness (Hv)	650~700	550~600	500~550
	Taber wear (TWI)	10~12	15~20	20~25
	Internal stress on steel (kg/mm ²)	10	±5	-5
	Coercive force (Oe)	10	1~2	0
	Salt sprayer spray time (h)	24	200	1000
	Acid resistance	Bad	Good	Excellent
	Structure	Crystal	Crystal~Amorphous	Amorphous

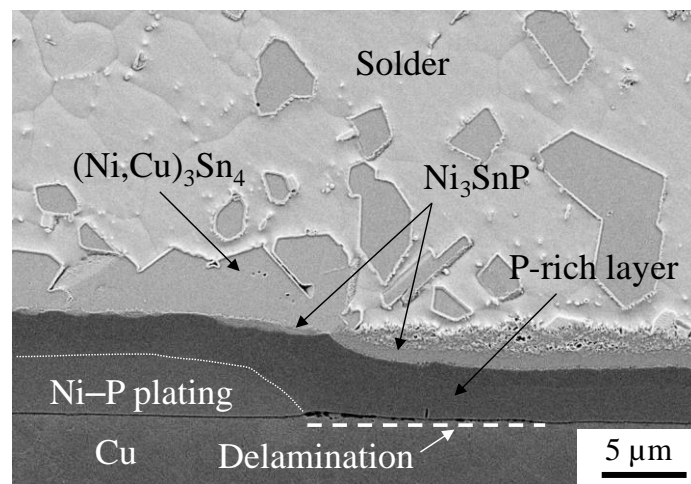


Figure 1.14 SEM image of delamination between P-rich layer and Cu after multiple reflows.

と、電極界面に剥離やボイドが発生し、深刻な影響が懸念される。そのため、電解 Ni めっき、および無電解 Ni-P めっきにおいて、高温環境下におけるめっき消失速度を把握し、信頼性確保に必要なめっき厚を設計することが重要である。

1.4.3 Ni めっき電極とはんだの界面反応の抑制方法

P リッチ層形成のメカニズムは、Ni-P めっき中の Ni がはんだ(Sn)中へ拡散し、Ni-P めっき中に取り残された P が、Ni₃P に変わることが要因である[19]。したがって、Sn 中への Ni 拡散を抑制することは、P リッチ層、および接合界面の IMC の成長を抑制することにもつながる。抑制方法は、電極材質、フラックス、およびはんだ合金組成など挙げられ、多くの研究が行われている。

電極材質からのアプローチは、はんだ中への Ni 拡散を抑制できるように、Ni-P めっき上に Pd 層を加えた Ni-P/Pd/Au めっきが挙げられる[20-22]。しかしながら、めっきプロセスが煩雑となり、コストアップなどの問題点が生じる。

フラックスからのアプローチは、有機酸 Cu(II)化合物、または有機酸 Zn(II)化合物の金属成分をフラックスに添加する方法が挙げられる。はんだ接合時に Cu や Zn が Ni-P めっき界面の IMC に析出し、P リッチ層の成長を抑制する[23-25]。しかしながら、パワーモジュールでは、はんだ箔を減圧下ではんだ付けするため、フラックスを使用しないことが多い[7, 8]。

はんだ合金組成からのアプローチは、Sn-Ag-Cu 系や Sn-Cu 系のような Cu を含有させたはんだが挙げられる。Ni めっきに Cu 含有はんだを接合させた場合、はんだ中の Cu と Sn が、Ni めっきと反応して平衡状態になり、接合界面には Cu-Ni-Sn 系の IMC が生成する。Table 1.6 に示すように、使用するはんだ中の Cu 含有率によって、IMC 種類が異なる。Cu 含有率が高いほど、(Cu,Ni)₆Sn₅層が形成しやすくなる。Ni めっき界面に形成する(Cu,Ni)₆Sn₅層は Ni 拡散を抑制すると言われている[26, 27]。また、Ni めっき界面に形成する Cu₆Sn₅層は、150 °C、電流密度 10 kA/cm² といった通電環境下においても、Ni-P めっき消失量を抑制でき EM 耐性が高いと報告されている[28]。しかしながら、リフロー条件、めっき厚等によっては、高温保持中に(Cu,Ni)₆Sn₅層と Ni めっき間に(Ni,Cu)₃Sn₄層が形成し、バリア層として十分に機能しないケースがある[29]。バリア層として、機能するためには、Cu の含有率が 3.0 mass% 以上必要と言われている[30]。しかしながら、Sn-0.7Cu の共晶組成から Cu 含有率を上げると、液相温度が上昇する。液相温度以下で溶融させると、はんだ中に含まれている Cu₆Sn₅層がすべて溶融しないため、Ni めっき界面では不濡れが発生しやすくなる。そのため、液相温度以上での溶融温度が必要とされるが、リフロー温度の上昇とともに、周辺部品のリフロー耐熱性も向上させる必要があり、新たな課題が発生する。

Table 1.6 Summary of the reported reaction products between Sn(Ag)Cu solders and various Ni platings after reflow [26].

Cu (mass %)	Ag (mass %)	Sn (mass %)	Surface finish(es)	Intermetallic(s)
0	3.5-3.9	Bal.	Ni and Ni(P)	Ni_3Sn_4
0.1	0	Bal.	Ni	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$
0.2	0-3.9	Bal.	Ni and Ni(P)	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$
0.3	0-3.0	Bal.	Ni	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$
0.4	0-3.9	Bal.	Ni	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4/(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
		Bal.	Au/Ni(P)	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4/(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
0.5	1.0-4.0	Bal.	Ni and Ni(P)	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4/(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
		Bal.	Ni and Ni(P)	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
0.6	0-3.9	Bal.	Ni	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
0.7	0-3.8	Bal.	Ni and Ni(P)	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
		Bal.	Au/Ni and Au/Ni(P)	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
0.8	3.9	Bal.	Ni	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
0.9	0	Bal.	Ni	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
1.0	3.5	Bal.	Ni and Ni(P)	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
1.5	0	Bal.	Ni	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
1.7	4.7	Bal.	Ni	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
3.0	0-3.9	Bal.	Ni and Au/Ni	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$

1.5 研究目的

自動車業界では CO₂ 排出量を低減するとともに、将来的には電気や水素などの石油代替エネルギーへの転換を目指している。このような社会が実現すると、ガソリンエンジンは、ほぼゼロとなり、すべての車両は電動パワートレインをもつようになる。ハイブリッド自動車(HV)、電気自動車(EV)、燃料電池自動車(FCV)などの環境対応車には、PCU が搭載されており、その中でもパワーモジュールは昇圧、および電力変換の機能をもつ基幹部品である。パワーモジュールは、低損失化と高出力化だけでなく、客室に十分なスペースを確保するための小型化も同時に要求される。その小型化技術の 1 つに、パワーデバイスの高温動作化が挙げられる。高温動作化は、パワーデバイスの発熱密度を高めることができ、さらに小型化が進む。また、パワーデバイスを小型化すると電流密度が増加する。このように、将来パワーモジュールは電流密度増加によるはんだの EM、および高温動作化による接合界面の拡散進行といったはんだ接合界面の課題に直面する。本研究では、環境対応車向けパワーモジュールに使用される Sn-0.7Cu 系はんだをベースに、無電解 Ni-P めっき、および電解 Ni めっきとの接合界面を研究対象とした。

電流密度 10 kA/cm² 以下といった実使用環境下に近い条件において、はんだの EM 現象の研究例は少ない。そのため、低電流密度での経時変化を詳細に観察し、各元素の移動現象を把握することは、今後 EM 耐性を向上させていく上で、非常に重要な研究である。そこで本研究では、Ni めっき/Sn-Cu 系はんだ接合部の EM による破壊メカニズムを明らかにする。また、パワーデバイスの高温動作化は Ni めっきの消失といったように、はんだ接合界面を劣化させる。本研究では、Ni めっき接合界面の耐熱性を向上させるために、環境負荷、資源保有量に問題なく、比較的安価に入手可能な接合材を提案する。

本論文の構成は以下のとおりである。

第 1 章では、環境対応車用パワーモジュールの小型化ニーズを紹介した。その実現に向けての課題として、パワーモジュールのはんだ接合部の小型化による電流密度の増加、およびパワーデバイスの高温動作化による接合界面への高温ストレスの増加が挙げられる。このように、パワーモジュールの小型化は、電流密度増加によるはんだ接合部の EM、および高温動作化による Ni めっきの消失といったように、はんだ接合界面の劣化を加速させる。

第 2 章では、無電解 Ni-P めっき/Sn-0.7Cu 系はんだ接合において、10 kA/cm²

以下の低電流密度における電流印加試験を実施し、はんだ接合部の破壊メカニズム、および EM に引き起こされる各元素の挙動を調査する。

第 3 章では、電解 Ni めっき/Sn-0.7Cu 系はんだ接合において、さらに実使用環境に近い低電流密度において電流印加試験を実施し、はんだ接合界面の破壊メカニズム、および EM に引き起こされる各元素の挙動を調査する。また、はんだ中の Sn 結晶方位による EM、および Ni めっき消失への影響についても調査する。

第 4 章では、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだを用いて、Ni めっき消失量を抑制する新しい手法を提案する。はんだ接合界面の耐熱性を評価するために、複数回のリフロー、および 200 °C 高温保持試験を行う。また、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだが、接合後の Sn 結晶粒径に及ぼす影響についても調査する。

第 5 章では、各章で得られた知見を総括し、今後の展望を述べる。

参考文献

- [1] K. Hamada, “Present Status a Future Prospects for Electronics in EVs/HEVs and Expectations for Wide Bandgap Semiconductor Devices” Mater. Sci. Forum. 600-603, 889 (2009)
- [2] T. Matsubara, H. Yaguchi, T. Takaoka, et al., “Development of new hybrid system for compact class vehicle” In: Proc. of JSAE2009, Japan (2009), p.21
- [3] N. Nozawa, T. Maekawa, E. Yagi, et al., “Development of Power Control Unit for compact class vehicle” In: Proc. of the 22nd ISPSD 2010, Japan (2010), p.43
- [4] S. Hirose, “Power electronics technology for the next generation environmentally-friendly vehicles” In: Proc. of the 24th Microelectronics Symposium, JIEP, Japan (2014), p.37 (Japanese)
- [5] S. Fushiki, M. Taniguchi, K. Takizawa, et al., “Hybrid Technology for the New Prius”, Toyota technical Review Vol.62, p.61 (2016) (Japanese)
- [6] O. Kitazawa, T. Kikuchi, M. Nakashima, et al., “Development of Power Control Unit for Compact-Class Vehicle”, SAE Int. J. Alt. Power. 5(2), 278 (2016)
- [7] N. Hirano, K. Mamitsu, T. Okumura, “Structural Development of Double-sided Cooling Power Modules”, Denso Technical Review Vol.16, p.30 (2011) (Japanese)
- [8] Y. Sakamoto, “Assembly Technologies of Double-sided Cooling Power Modules”, Denso Technical Review Vol.16, p.46 (2011) (Japanese)
- [9] K.N. Tu, “Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects” J. Appl. Phys. 94(9), 5451 (2003)
- [10] Q.T. Huynh, C.Y. Liu, Chih Chen, K.N. Tu, “Electromigration in eutectic SnPb solder lines” J. Appl. Phys. 89(8), 4332 (2001)
- [11] J.W. Nah, K.N. Tu, “Electromigration in Flip Chip Solder Joints”, Lead free workshop TMS Annual Meeting, San Francisco, Feb. 2005
- [12] International technology roadmap for semiconductors, Assembly and packaging section, Available from: <http://www.itrs.net/> (2009)
- [13] K. Toda, “Development of power electronics for environmentally-friendly vehicles”, JPCA Show, Japan (2016)
- [14] S. Miura, Y. Ookura, Y. Okabe, et al., “Development of Power Devices for Power Cards”, Denso Technical Review Vol.16, p.38 (2011) (Japanese)
- [15] T. Kadoguchi, “Electromigration in NiP/Sn-Cu joint system for HV power module”, The Japan Weld. ENG. Soc. Symposium, JWES, Japan,(2014), p.19 (Japanese)
- [16] T. Kadoguchi, K. Yamanaka, S. Nagao, et al., “Solder electromigration behavior in Cu/electroless Ni-P plating/Sn-Cu based joint system at low current densities” In: Proc. of the 48th IMAPS, p. 141, Orlando (2015)
- [17] 電気鍍金研究会編、無電解—めっき基礎と応用、日刊工業新聞社 (1994)
- [18] 斎藤 困、本間 英夫、山下 嗣人、小岩 一郎、入門新めっき技術、工業調査会 (2007)
- [19] C.W. Hwang, K. Suganuma, M. Kiso et al., “Interface microstructure between Ni-P alloy plating and Sn-Ag-(Cu)

- lead-free solders" J. Mater. Res. 18(11), 2540 (2003)
- [20] C.E. Ho, Y.C. Lin, S.J. Wang, "Sn–Ag–Cu solder reaction with Au/Pd/Ni(P) and Au/Pd(P)/Ni(P) platings", Thin Solid Films 544, 551 (2013)
- [21] C.E. Ho, W.-Z. Hsieh, T.-H. Yang, "Depletion and phase transformation of a submicron Ni(P) film in the early stage of soldering reaction between Sn–Ag–Cu and Au/Pd(P)/Ni(P)/Cu", Electron. Mater. Lett. 11(1), 155 (2015)
- [22] Y. Ejiri, T. Noudou, A. Takahashi, et al., "The Solder Ball Joint Reliability of Electroless Ni/Pd/Au Plating – Influence of Electroless Pd Plating Film Thickness" Proc. of the 22nd Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Japan (2016), p. 409 (Japanese)
- [23] H. Sakurai, Y. Kukimoto, S.J. Kim, A. Baated, K.J. Lee, K.-S. Kim, S. Kumamoto, and K. Suganuma, "Effects of Zn-Bearing Flux on Joint Reliability and Microstructure of Sn–3.5Ag Soldering on Electroless Ni–Au Surface Finish" Japan. Mater. Trans. 51(10), 1727 (2010).
- [24] H. Sakurai, S. Kim, A. Baated, K. Lee, K.-S. Kim, Y. Kukimoto, S. Kumamoto and K. Suganuma, "Effects of Zn-containing Flux on Sn–3.5Ag Soldering with an Electroless Ni–P/Au Surface Finish: Microstructure and Wettability" J. Electron. Mater. 39(12), 2598 (2010)
- [25] H. Sakurai, K.-S. Kim, K. Lee, C.-J. Kim, Y. Kukimoto and K. Suganuma, "Effects of Cu Contents in Flux on Microstructure and Joint Strength of Sn–3.5Ag Soldering with an Electroless Ni–P/Au Surface Finish" Microelectron. Reliab. 52(11), 2716 (2012)
- [26] C.E. Ho, S.C. Yang, C.R. Kao, "Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders", J. Mater. Sci: Mater. Electron. 18, 155 (2007)
- [27] J.S. Ha, T.S. Oh, K.N. Tu, "Effect of supersaturation of Cu on reaction and intermetallic compound formation between Sn-Cu solder and thin film metallization" J. Mater. Res. 18(9), 2109 (2003)
- [28] S.H. Wu, Y.J. Hu, C.T. Lu, et al., "Electromigration Study on Sn(Cu) Solder/Ni(P) Joint Interface" J. Electron. Mater. 41(12), 3342 (2012)
- [29] J.W. Yoon, S.W. Kim, S.B. Jung, "Interfacial reaction and mechanical properties of eutectic Sn-0.7Cu/Ni BGA solder joints during isothermal long-term aging" J. Alloys Compd. 391, 82 (2005)
- [30] O. Ikeda, K. Serizawa, "Joint Reliability of High Heatproof Bonding by Sn-Cu Solder" Proc. of the 15th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Japan (2009), p. 59 (Japanese)

第2章 はんだ接合部のエレクトロマイグレーションによる破壊メカニズム

Breakdown mechanism of electromigration in Ni-P plating/Sn-0.7Cu based solder joint

2.1 緒言

エレクトロマイグレーション(EM)は、金属配線に流れる電子が金属原子と衝突し、金属原子が移動する現象である。高電流密度、高温環境下で進行しやすく、最終的に金属原子が減少する箇所は断線し、オープン故障を引き起こす。電流密度、および温度が上昇すると、EMによる平均故障時間(Mean time to failure: MTTF)は短くなる。この関係は、ブラックの式(2.1)で表すことができ、半導体内部配線のEM寿命予測に使われている[1-7]。

$$MTTF(J, T) = AJ^n \exp(Ea/kT) \quad (2.1)$$

ここで、 A は定数、 J は電流密度(kA/cm^2)、 n はモデルパラメータ(Via:1, Line:2)、 Ea は活性化エネルギー[eV]、 T は絶対温度 [K]、 k はボルツマン定数 [eV/K]である。

LSIの配線材料に使用されるAlとCuの場合、EMが問題となる電流密度は、100~1000 kA/cm^2 であるが、はんだの場合、さらに低い電流密度の10 kA/cm^2 と言われている[7]。たとえば、フリップチップ接続が使われている半導体ロジックデバイスでは、100 μm 直径のはんだバンプに、0.2 Aほどの電流が流れる。これが、最先端のデバイスになると50 μm 直径にまで縮小される。そうすると、はんだバンプの電流密度は、10 kA/cm^2 となり、はんだでEM起因の故障が発生すると言われている電流密度を超える[8]。また、パワーモジュールに実装されているパワーデバイスは、低損失化、高耐圧化と同時に、小型化も要求される。パワーモジュールは、微細接合ではないものの200 A以上の大電流を扱い、高温雰囲気下のエンジンコンパートメントに搭載されるため、EMが発生しやすい。しかしながら、現在の両面冷却型パワーモジュールにおいては、パワーデバイスのダイアタッチ部の電流密度は、0.24~0.4 kA/cm^2 ほどであり[9-11]、この使用環境下において、はんだのEMは問題にならない領域である。

三相交流モータを制御するパワーモジュールは、複数のパワーデバイスを6in1や2in1といったように1パッケージに集積化することで小型化が可能になる。たとえば、Fig. 2.1に示すように、2in1パワーモジュールでは、上アームIGBTのエミッタ電極は、下アームIGBTのコレクタ電極と導通しており、モジュール内部にパワーデバイスよりも小さい継手部位にはんだが使用されている。この継手部位も、パワーデバイス同等の電流が流れ、電流密度は2.1~4.2 kA/cm^2 とパワーデバイスのダイアタッチ部よりも5~10倍ほど高くなるため、EMに留意する必要がある[12, 13]。また、継手はんだ接合部には、無電解Ni-Pめっきで表面処理されている。

環境対応車向けパワーモジュールは、電力の低損失化を実現するためにWide Band-Gapパワーデバイスの採用を急務としている[14, 15]。たとえば、SiCパワーデバ

イスでは、電力の低損失化に加えて、200 °C 以上の高温動作化が可能となる。そうになると、パワーデバイスは、さらに小型化が進み、電流密度はさらに高くなる。このように、将来のパワーモジュールに向けて、EM 耐性を向上させるには、はんだ接合界面の破壊メカニズム解明が必要である。

Cu 電極より Ni 電極は溶解速度が遅く EM 耐性が向上するため、Ni や Ti/Ni などの UBM(Under Bump metallurgy)を使用した EM が研究されている[16-21]。しかしながら、Fig. 2.2 に示すように、Sn-0.7Cu 系はんだにおける 10 kA/cm² 以下の低電流密度域での報告事例は少ない[16, 18, 19]。たとえば、Ramanathan らの Ni-P めっき/Sn-0.7Cu 接合界面における電流印加試験の結果を Fig.2.3 に示す[16]。135 °C、6.0 kA/cm² の条件では、2550 h 後では Ni-P めっきの消失、およびはんだボイドは発生していないが、179 °C、10.6 kA/cm² の条件では、330 h 後には、はんだボイドが発生している。さらに、209 °C、11.8 kA/cm² の条件では、117 h 後には Ni-P めっきが消失し、はんだ中に IMC が存在していた。このように電流密度、および温度が高くなるにつれ、はんだボイドの発生、および Ni-P めっきの消失といった EM による影響が知られている。このように、はんだ接合界面の EM による破壊メカニズムを解明するためには、破壊箇所の特長、経時変化、およびアノード側の挙動についても調査していく必要がある。

この章では、無電解 Ni-P めっき/Sn-0.7Cu 系はんだ接合において、10 kA/cm² 以下の低電流密度の電流印加試験を実施し、EM によって引き起こされる破壊メカニズム、および各元素の挙動を調査する。

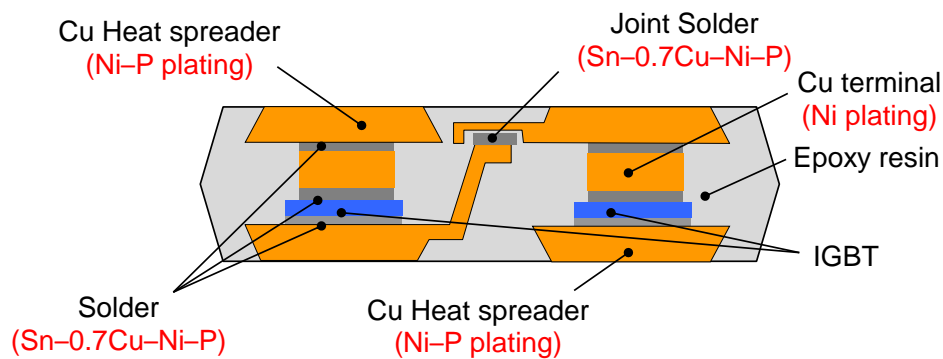
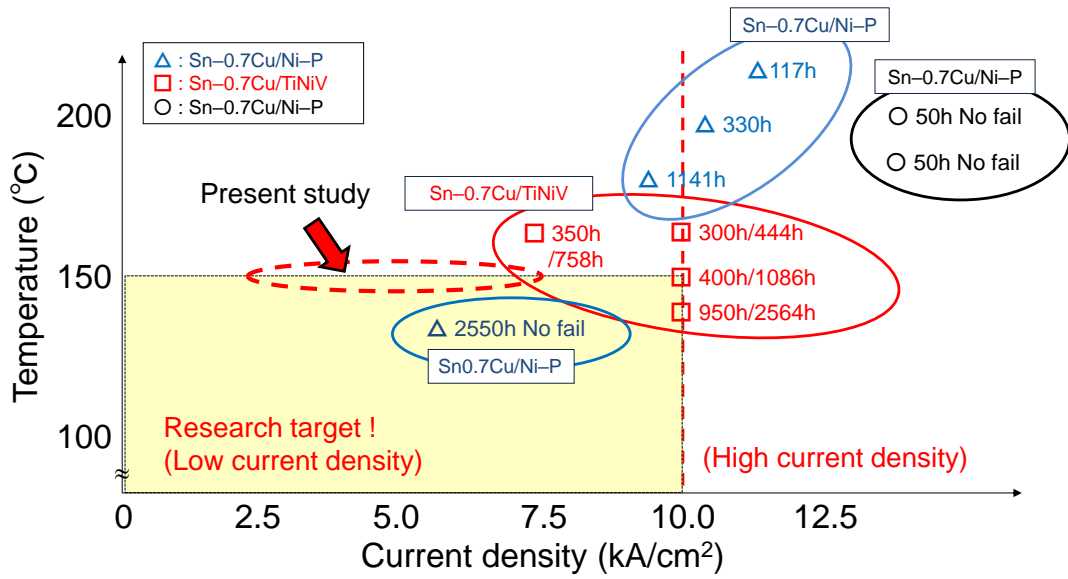


Figure 2.1 Schematic of double-sided cooling power module [12, 13].



△ : L. N. Ramanathan et. al., Current Carrying Capability of Sn0.7Cu Solder Bumps in Flip Chip Modules for High Power Applications, Proc. ECTC2007, 1456-1461, 2007.
 □ : K. H. Kuo et. al., Electromigration Performance of Printed Sn0.7Cu Bumps with Immersion Tin Surface Finishing for Flip Chip Applications, Proc. ECTC2012, 698-702, 2012.
 ○ : J.W.Jang et. al., Electromigration behavior of lead-free Solder flip chip bumps on NiP/Cu metallization, J.Appl. Phys.103,123506(2008).

Figure 2.2 Previous studies of solder EM in Sn-0.7Cu joint [16, 18, 19].

Current density	6.0 kA/cm ²	10.6 kA/cm ²	11.8 kA/cm ²
Temperature	135 °C	179 °C	209 °C
Time	2550 h	330 h	117 h
SEM image			
Schematic of cathode			
Ni-P plating	Remain	Remain	Disappearance
Void in solder	No occurrence	Occurrence	No occurrence

Figure 2.3 Previous study of solder EM in Ni-P plating/Sn-0.7Cu joint [16].

2.2 実験手順

2.2.1 サンプル作製と解析方法

接合材は、千住金属工業株式会社製 M725 (Sn-0.7Cu-Ni-P) $\phi 0.5$ mm のはんだボールを使用した。電極材は、無酸素銅(C1020)を長さ 1 mm、断面積 0.4×0.4 mm になるよう加工した。はんだ接合部には無電解 Ni-P/Au めっき処理を行い、Ni-P めっきの P 濃度は、9.5 mass%、Ni-P めっき厚は 7 - 14 μm 、Au めっき厚は、0.03 - 0.06 μm とした。

Fig. 2.4 にサンプル作製手順を示す。Cu 電極材の Ni-P/Au めっき部にフラックスを塗布し、カーボン治具内にはんだボールを挟み込むように 2 つの Cu 電極材をセットした。カーボン治具にセットした状態で、リフローによりはんだを溶融した。リフロー雰囲気は $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 30 : 70$ 、溶融時間は 230 °C 以上 600 sec、ピーク温度は 295 °C とした。治具から取り出したサンプルを 60 °C の水でフラックス除去を行い乾燥した。

Fig. 2.5 に試験サンプル全体を示す。はんだ接合後の厚さは 0.4 mm であった。Fig. 2.6 (a) に、リフロー後の接合界面の断面 SEM 像を示す。はんだと Ni-P めっき界面には、3 - 10 μm の $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 層、0.6 μm の Ni_3SnP 層、および 1.3 μm の P

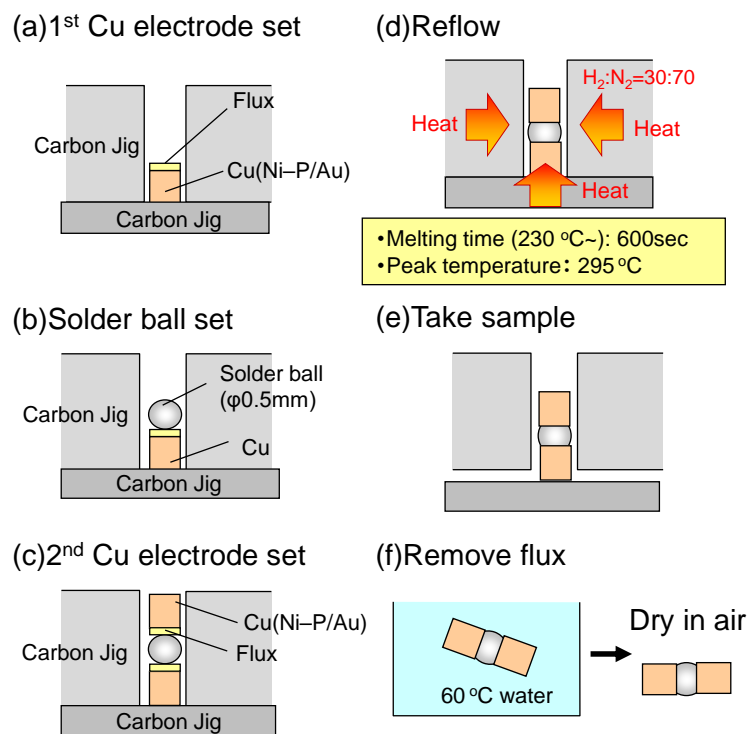


Figure 2.4 Schematic of soldering process.

リッチ層($\text{Ni}_3\text{P}+\text{Ni}$)が形成していた。また、Au めっきは Ni めっき界面から消失しており、はんだ中に拡散したと考えられる。このように、カソード側では、Fig. 2.6 (b)に示すような断面構成であった。矢印は電子の流れる方向を示す。

電流印加試験後のサンプルを樹脂包括後、断面研磨し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また、Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)、あるいは Electron Probe MicroAnalyser (EPMA)により、構成元素分析を行った。

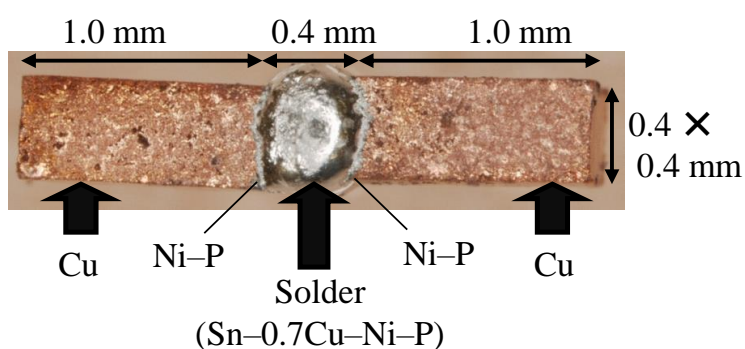


Figure 2.5 Photograph of EM test sample.

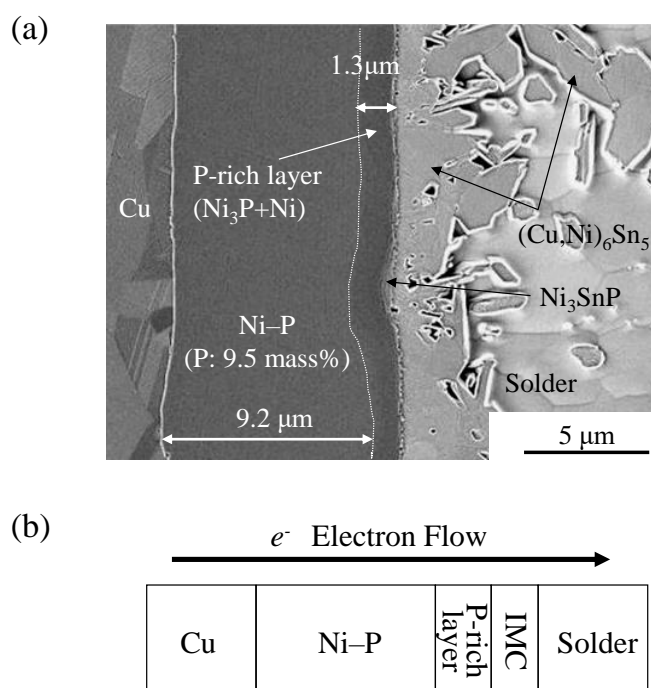


Figure 2.6 (a) Cross section SEM image of solder interface after reflow. (b) Schematic of cathode side. The arrow shows the electron flow direction.

2.2.2 電流印加試験方法

Fig. 2.7 に電流印加試験装置の概要を示す。はんだ接合部の電流密度が 5.0 kA/cm^2 、 7.5 kA/cm^2 となるように、電流をそれぞれ 8 A 、 12 A 印加した。また、電流印加時にはんだ接合部が $150 \text{ }^\circ\text{C}$ になるようにホットプレートで温度制御し、ガラス板上に評価サンプルを固定した。電圧を常時モニターすることにより EM 現象の進行に伴う抵抗値を測定した。電気抵抗値が初期より 20% 上昇した時間を故障判定時間と定義した。また、EM 現象の進行を調査するために、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 5.0 kA/cm^2 の電流印加条件で 250 、 500 、 750 、 2500 h で抜き取り、断面観察した。

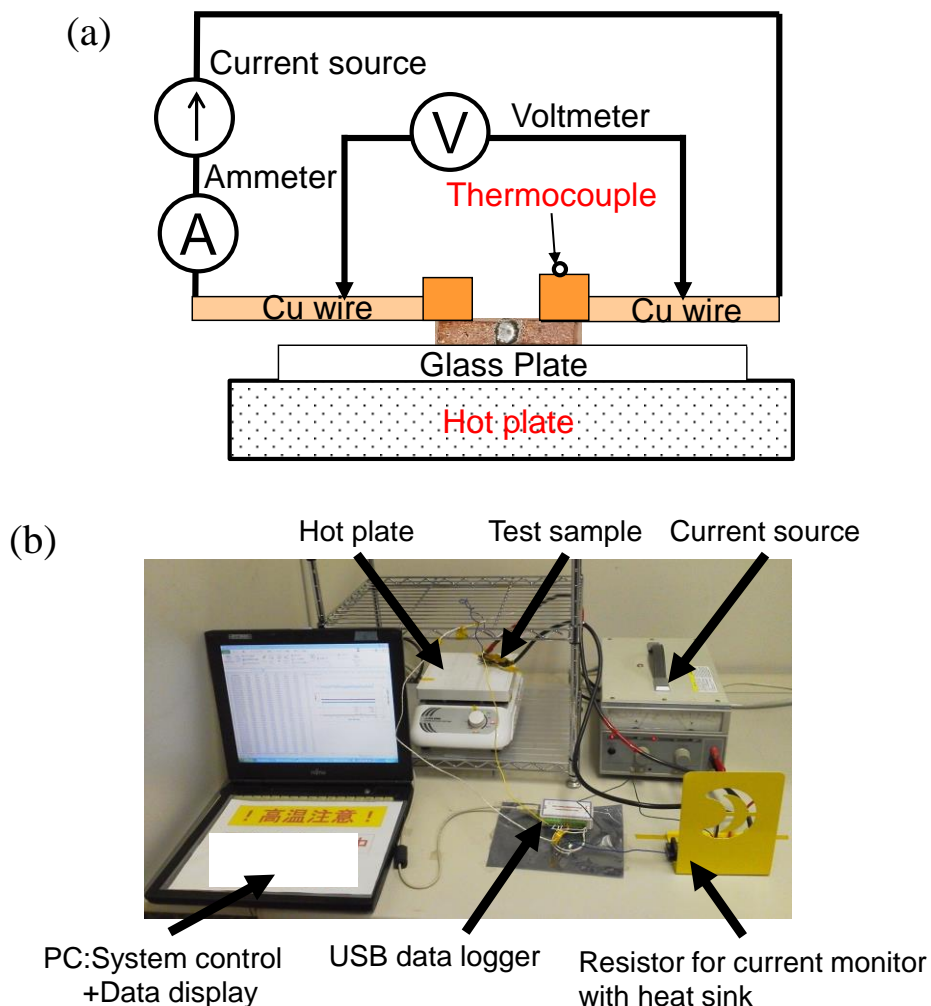


Figure 2.7 (a) Schematic and (b) photograph of EM test equipment setup.

2.2.3 電流印加時のサンプル温度

電流印加時のジュール熱による温度上昇を含めたサンプル温度を確認するために、Fig. 2.8 に示すように、Cu 配線とサンプルにそれぞれ熱電対をセットした。サンプルの温度測定箇所は、はんだに面した片側の Cu 電極部とした。Cu 配線とサンプル間の熱電対距離は 2.0 mm とした。

Fig. 2.9 に、ホットプレートの温度に対する Cu 配線とサンプル温度の関係を示す。今回の電流印加試験(8, 12 A)よりも高い電流値 20 A で確認したが、Cu 配線とサンプル間の温度差は $\pm 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内の誤差であったため、試験中は Cu 配線で温度モニターを行った。

Fig. 2.10 に、有限要素法 (Finite Element Method: FEM) によるはんだ内部の温度を示す。はんだ接合部は $0.4 \times 0.4\text{ mm}$ 、電流は 12A (7.5 kA/cm^2) とした。周辺部の温度を $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固定にした場合、はんだ部の温度は最大で $150.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ であつ

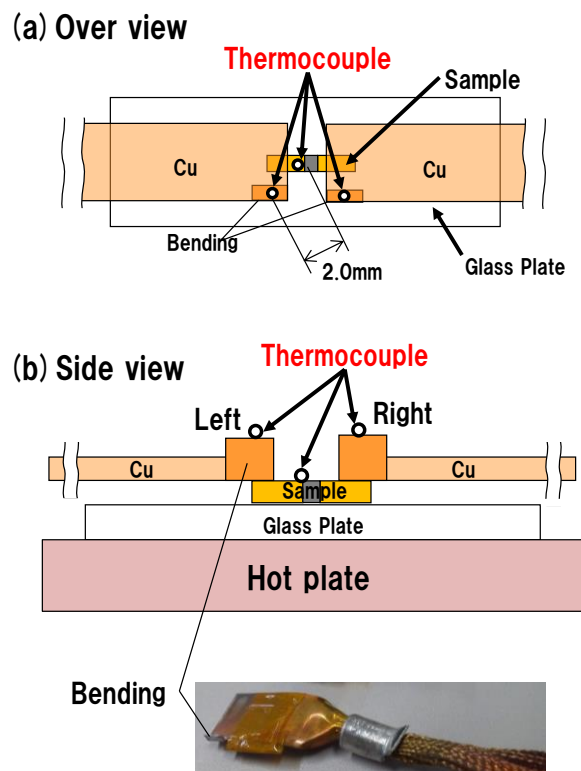


Figure 2.8 Schematic of sample temperature measurement. (a) Over view, and (b) Side view.

た。はんだ部の温度上昇も $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ほどであり、電流印加による温度上昇の影響は小さいことを確認した。

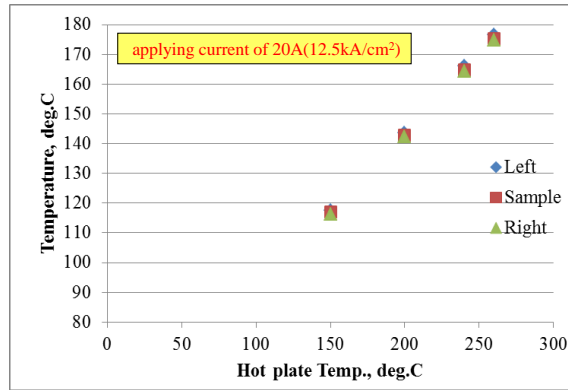


Figure 2.9 Sample temperature as a function of hot plate temperature with applying current of 20 A (12.5 kA/cm^2).

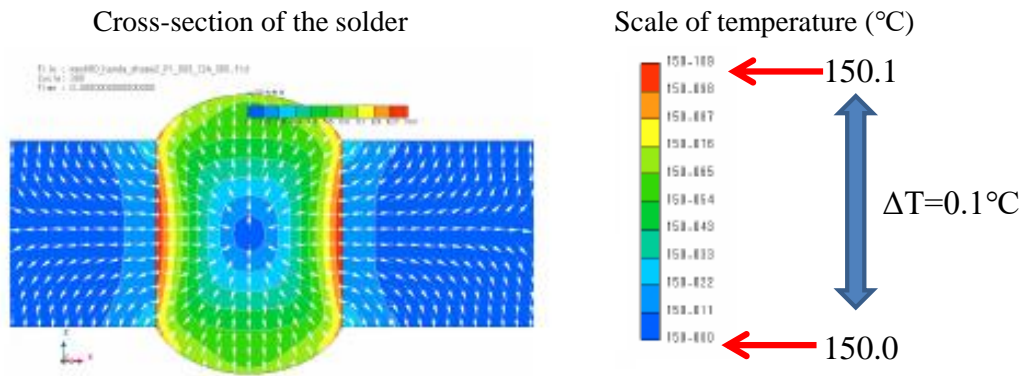


Figure 2.10 Temperature of the solder in the sample with applying current of 12 A (7.5 kA/cm^2) by FEM.

2.3 結果と考察

2.3.1 EM による破壊箇所の解析

Fig. 2.11 に、150 °C、5.0 kA/cm²、および 7.5 kA/cm² の電流印加試験による抵抗値の変化を示す。故障時間は 5.0 kA/mm² では、2320 h であり、7.5 A/cm² では 1060 h であった。Fig. 2.12 に示すように、各試験後カソード側 Cu 電極付近からはんだが剥がれた。

Fig. 2.13 に、電流密度 5.0 kA/mm²、2320 h で故障したサンプルの破断面の SEM 観察、および元素分析の結果を示す。カソード側において、エリア(a)は Cu が露出しており、エリア(b)の主な構成元素は Ni, Sn, P であった。また、カソード側のエリア(a)と一致するアノード側のエリア(a)の構成元素は、Ni, P であった。アノード側のエリア(b)の構成元素は、Sn であった。カソード側の破壊界面を確認するために、Fig. 2.13 の破線部に沿って断面観察を行った。Fig. 2.14 (a) に示すように、カソード側の Cu 電極付近から剥がれていた。Fig. 2.14 (b, c) は、破壊界面の拡大 SEM 像を示す。Fig. 2.14 (b) に

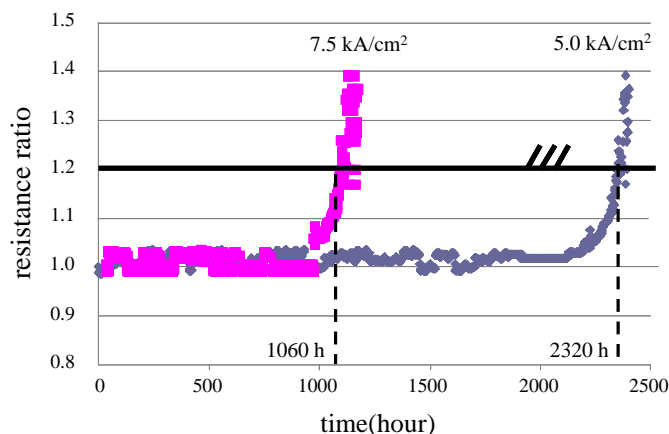


Figure 2.11 Resistance ratio over time under EM stress.

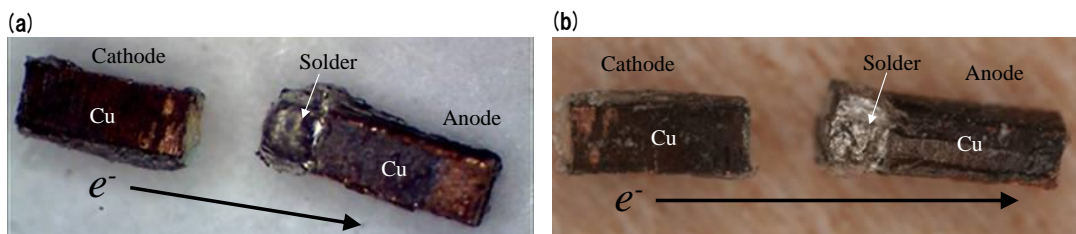


Figure 2.12 Overview of failure samples. (a) 5.0 kA/cm², 2320 h, and (b) 7.5 kA/cm², 1060 h.

示すように、Ni-P めっき層は、Ni₃SnP 層、および P リッチ層に変化していた。また、カソード側では P リッチ層と Cu 層の間に剥離が発生しており、Ni₃SnP 層、および P リッチ層にはボイドが発生していた。Cu 層側には、Cu₃Sn 層、および(Cu,Ni)₆Sn₅層が形成

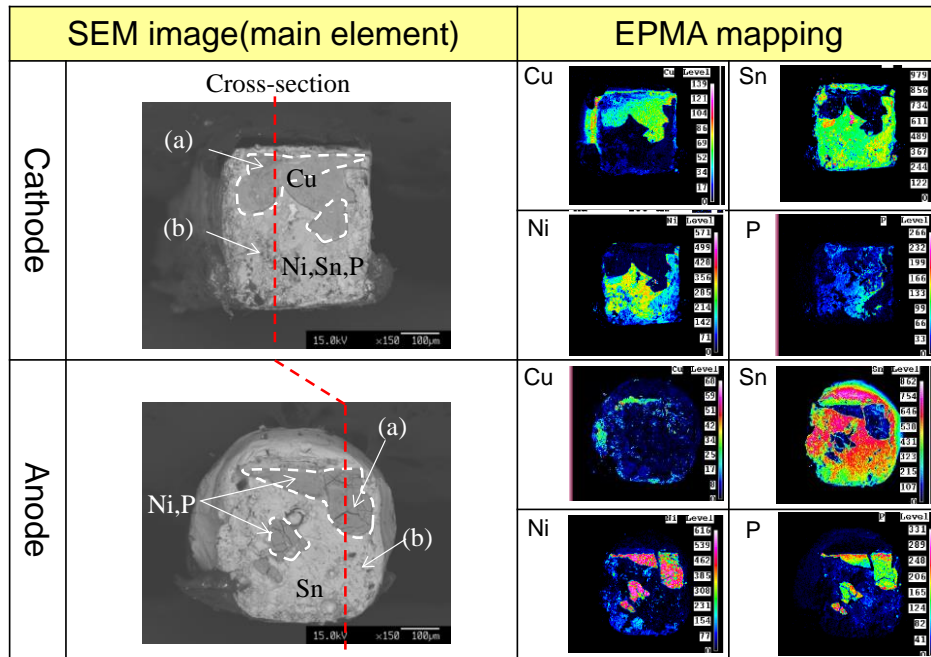


Figure 2.13 SEM and EPMA images of failure interface after 2320 h at 150 °C and 5.0 kA/cm².

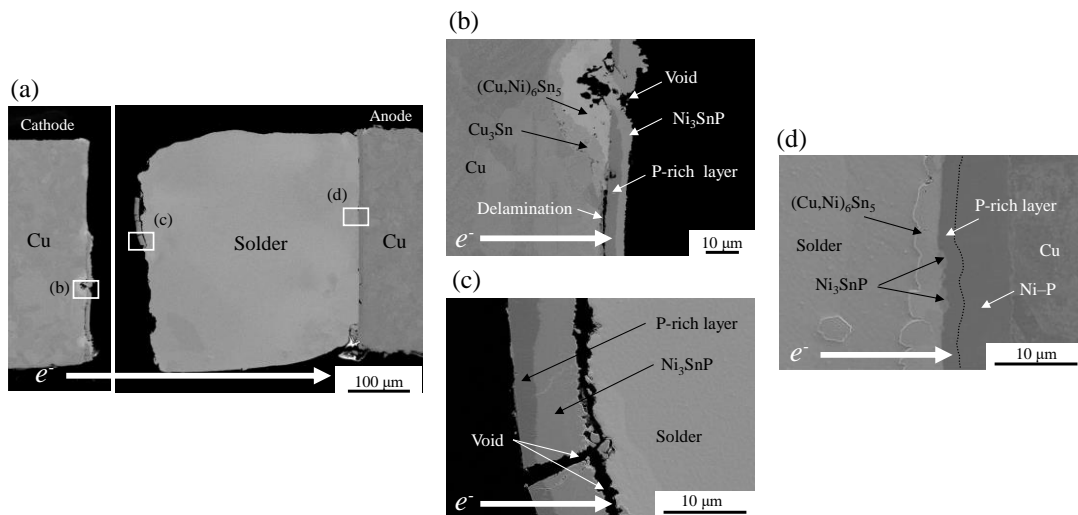


Figure 2.14 (a) Cross-section SEM image of the solder joint after 2320 h at 150 °C and 5.0 kA/cm², (b),(c) Enlarged images of cathode side, and (d) Enlarged image of anode side.

していた。 Ni_3SnP 層と P リッチ層のボイドは、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層に面しており、 Ni_3SnP 層の Sn がこのボイドを通じて Cu 層に拡散したと考えられる。この Sn の拡散の方向は、電子の流れと反対方向であるため、Sn はカソード側に熱拡散したといえる。Fig. 2.14 (c) より、リフロー後存在していた $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層は、接合界面には存在しなかった。Fig. 2.14 (d) に示すように、アノード側では Ni-P めっきと $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層は存在していた。アノード側の P リッチ層厚は $\sim 1.5 \mu\text{m}$ であり、リフロー後よりも成長していたが、カソード側に比べて成長は遅かった。アノード側の Ni-P めっき中の Ni は、EM により下地の Cu 層とは反応していなかった。Ni の熱拡散の方向は、電子の流れと反対方向であったため、P リッチ層の成長を遅くしたと考えられる。このように、電流密度 5.0 kA/cm^2 において、EM は、カソード側 Ni-P めっき中の見かけ上の Ni 拡散をアノード側に加速させることがわかった。

Fig. 2.15 に、電流密度 7.5 kA/mm^2 、1060 h で故障したサンプルの破断面の SEM 像を示す。Fig. 2.15 (a) に示すように、カソード側のはんだで破断しており $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が、はんだ一面に存在していた。Fig. 2.15 (b, c) に、はんだ破断部の拡大 SEM 像を示す。Ni-P めっき層、および P リッチ層は消失しており、Cu 層は、はんだと反応して Cu_3Sn 層、および $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が形成していた。EM により破断したはんだ界面には、連続した Cu-P 層が形成していた。EDX 分析より、組成比は $\text{Cu:P}=3:1$ であり、金属状態図からも Cu_3P 層と推定することができる[22]。

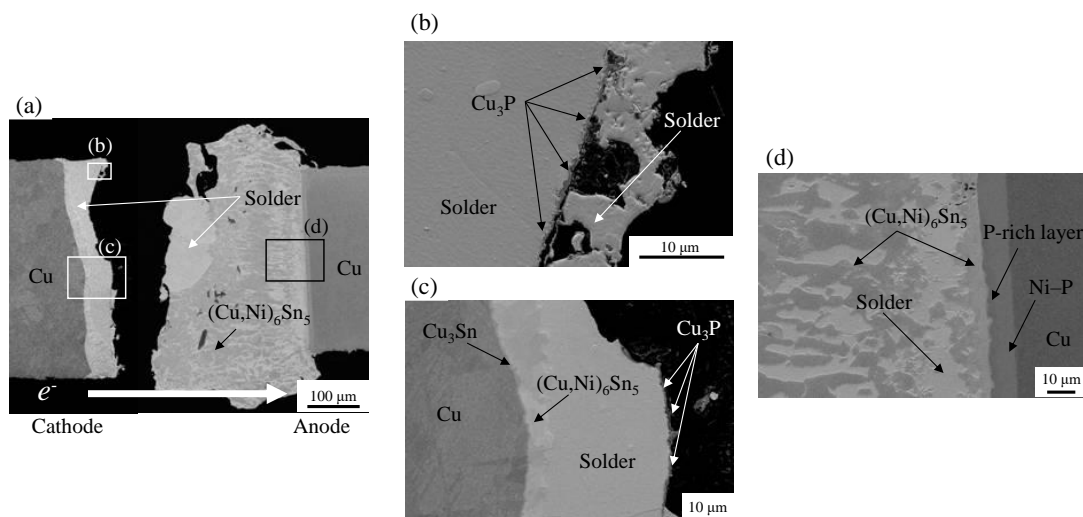


Figure 2.15 (a) Cross-section SEM image of the solder joint after 1060 h at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ and 7.5 kA/cm^2 , (b),(c) Enlarged images of cathode side, and (d) Enlarged image of anode side.

Jangらは、200 °C、13 kA/cm²の電流印加試験において、カソード側のNi-Pめっき中のPは移動し、アノード側のCu層(Ni-Pめっきなし)と反応し、Cu-P層が形成すると報告している[18]。今回サンプルのCu-P層の位置は、リフロー後のPリッチ層と一致していた。また、はんだ層、およびアノード側の(Cu,Ni)₆Sn₅層からはPが検出されず、アノード側においてはCu-P層は形成していなかった。これらの結果から、EM、および熱拡散によりカソード側のCu層中のCu原子はPリッチ層へ移動し、Cu₃P層が形成したといえる。

リフロー後に、カソード側Ni-Pめっき界面に存在していた(Cu,Ni)₆Sn₅層は、試験後確認できなかった。EMにより、(Cu,Ni)₆Sn₅層中の構成元素であるCu、Ni、Snは、はんだ中、あるいはアノード側に移動し、(Cu,Ni)₆Sn₅層が形成したといえる。

Fig. 2.15 (d) に、アノード側の拡大SEM像を示す。Pリッチ層厚は、約1.8 μmであり、リフロー後より1.4倍成長していた。また、アノード側のNi-Pめっき層は存在していた。このように、電流密度7.5 kA/cm²においても、EMは、カソード側Ni-Pめっき中の見かけ上のNi拡散をアノード側に加速させることがわかった。

2.3.2 電流印加試験による P リッチ層の挙動

EM による P リッチ層の成長挙動を調査するために、150 °C、5.0 kA/cm² の条件下において 250、500、750、2500 h で抜き取りしたサンプルの断面観察を行った。すべてのサンプルにおいて、電気抵抗値が初期より 20% 上昇するような故障はなかった。

Fig. 2.16 に、各時間で抜き取りしたサンプルのカソード、アノード側の断面 SEM 像を示す。カソード側の(Cu,Ni)₆Sn₅層は、250 h 後では約 15 μm あり、リフロー後より約 6 倍厚くなっていた。しかしながら、500、750 h 後では(Cu,Ni)₆Sn₅層は薄くなっていき、2500 h 後では接合界面から完全に消失していたが、接合界面には一面に Ni₃SnP 層が形成していた。一方、アノード側の(Cu,Ni)₆Sn₅層は、時間の経過とともに成長していた。これらの結果から、カソード側の(Cu,Ni)₆Sn₅層の各原子は、EM によりアノード側に移動したといえる。

カソード側の P リッチ層は時間とともに成長し、2500 h 後、Ni-P めっきは、すべて P リッチ層に変わり、P リッチ層内にボイドが発生していた。また、P リッチ層と Cu 層界面にも剥離が発生していた。今回試験に使用した Ni-P めっき(P:9.5 mass%)は非晶質であり、圧縮応力が加わっている。非晶質(Ni-P)から、結晶 (Ni₃P)に変化する際の体積収縮が、ボイド、および剥離を引き起こしたと考えられる [23, 24]。アノード側の P リッチ層は、時間とともに成長していたが、カソード側に比べて成長は遅く、2500 h 後で約 2.0 μm 厚であった。

Fig. 2.17 に、電流印加なしの 150 °C、2500 h 後の SEM 像を示す。Ni-P は残存しており、はんだは、剥がれていなかったが、(Cu,Ni)₆Sn₅層、および P リッチ層は、リフロー後より成長していた。P リッチ層厚は、約 4.0 μm であった。電流印加の有無において、2500 h 後の P リッチ層厚は、カソード側(8.0 μm) > 電流印加なし(4.0 μm) > アノード側(2.0 μm)の順であった。

Fig. 2.18 に、150 °C、5.0 kA/cm²、および電流印加なしの P リッチ層厚を比較する。すべての時間において、カソード側の P リッチ層の成長は電流印加しない場合に比べて速く、アノード側では、電流印加しない場合に比べて遅かった。

Fig. 2.19 に、Ni-P 中の Ni 原子の流束イメージを示す。熱拡散による Ni 流束を J_{D_Ni} (>0)とし、EM による Ni 流束を J_{EM_Ni} (>0)とする。カソード側では、Ni の熱拡散の方向と、電子の方向が同じであるため、カソード側の Ni 流束 $J_{Ni_cathode}$ は、式(2.2)で表すことができる。また、アノード側では、Ni の熱拡散の方向と、電子の方向が反対であるため、アノード側の Ni 流束 J_{Ni_anode} は、式(2.3)で表すことができる。

$$J_{Ni_cathode} = J_{D_Ni} + J_{EM_Ni} \quad (2.2)$$

$$J_{Ni_anode} = J_{D_Ni} - J_{EM_Ni} \quad (2.3)$$

$J_{Ni_cathode} > J_{Ni_anode}$ となり、カソード側では Ni 流束が大きくなり、アノード側では Ni 流束が小さくなる。また、電流印加試験においてもアノード側の P リッチ層は成長していたため $J_{Ni_anode} > 0$ であり、今回の電流密度 5.0 kA/cm^2 においては、 $J_{D_Ni} > J_{EM_Ni}$ であった。このように、EM は、カソード側においては Ni-P めっき中の見かけ上の Ni 拡散を加速、アノード側においては Ni 拡散を抑制させる効果がある。

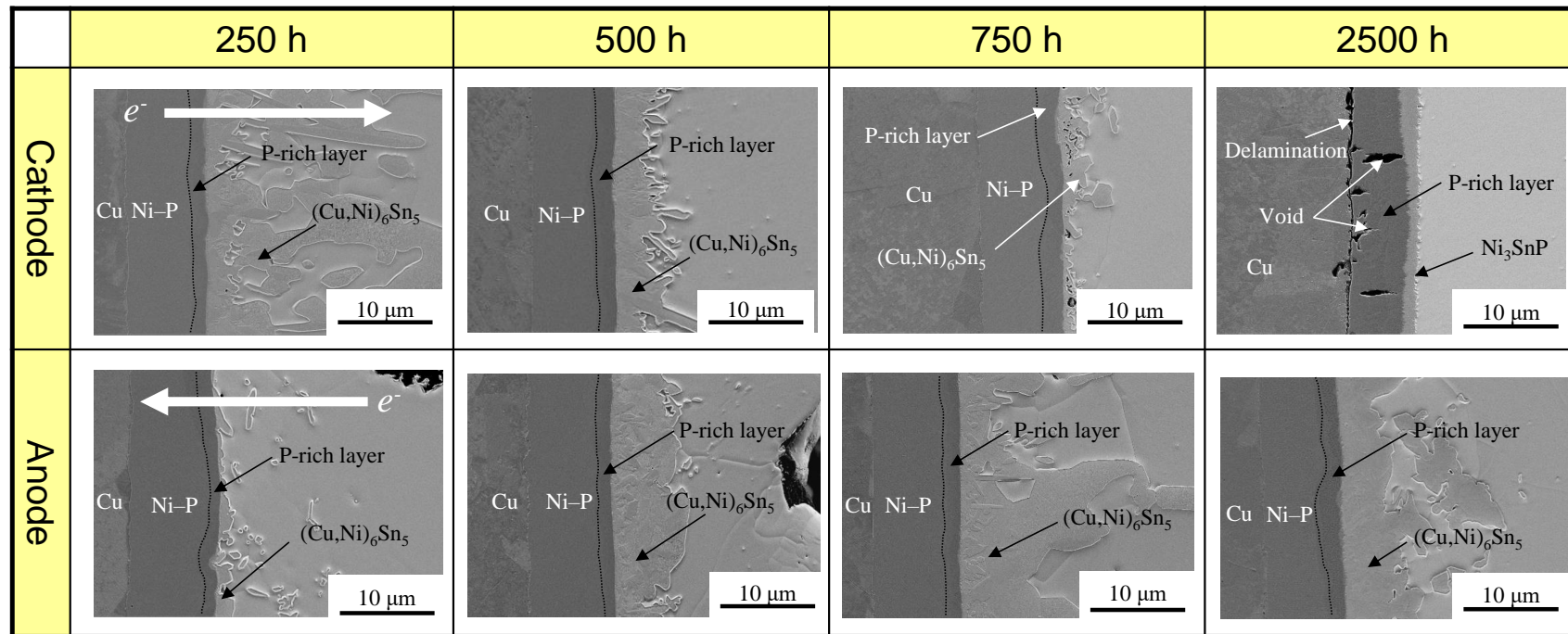


Figure 2.16 Cross-section SEM images of the solder with time at 5.0 kA/cm² and 150 °C.

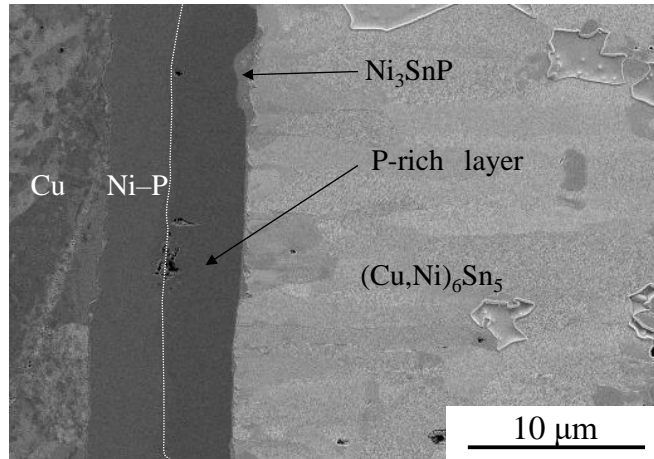


Figure 2.17 Cross-section SEM image of the solder joint after 2500 h without applying current at 150 °C.

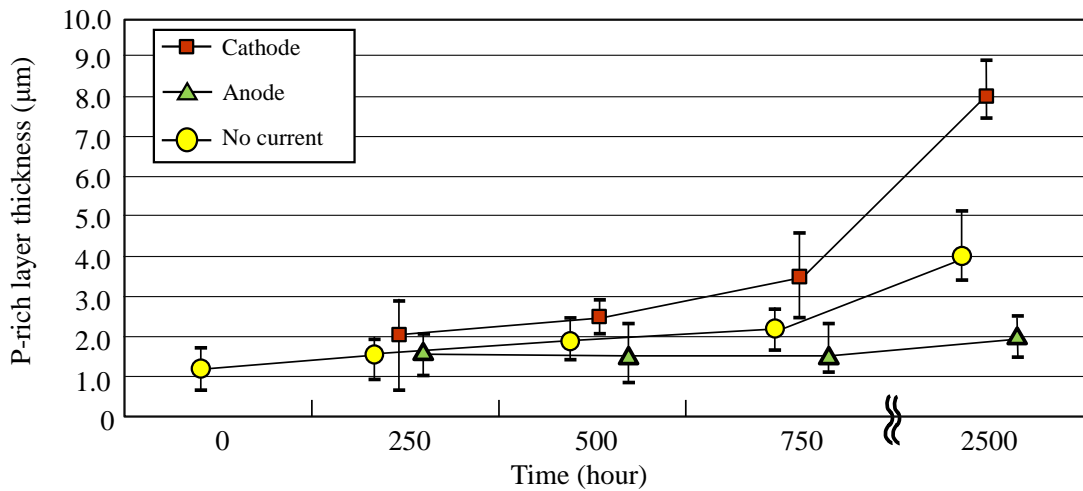


Figure 2.18 P-rich layer thickness with time at 5.0 kA/cm² and 150 °C.

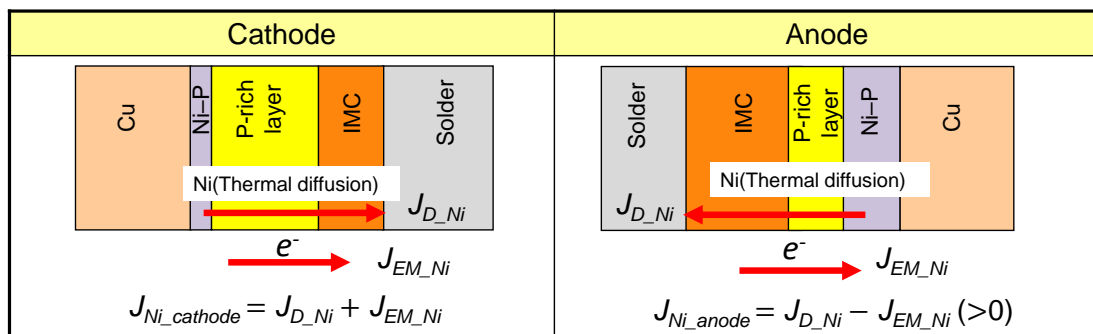


Figure 2.19 Ni atom flux in Ni-P plating at cathode and anode.

2.3.3 P リッチ層下の Cu–Sn IMC 形成メカニズム

Fig. 2.14 (b) に示すように、Sn は P リッチ層のボイドを通過して Cu 層と反応して、Cu–Sn IMC を形成していた。Fig. 2.20 (a) に、150 °C、5.0 kA/cm²、2500 h 後の断面 SEM 像を示す。Fig. 2.20 (c) に示すように、Ni–P めっきは、P リッチ層に変化し、P リッチ層内にはボイドが発生していた。

Fig. 2.21 (a) に Fig. 2.20 (c) の EDX による元素マッピングを示す。Ni₃SnP 層、および (Cu,Ni)₆Sn₅ 層に面した P リッチ層のボイド内部から、EDX 分析により Sn が検出された。Ni₃SnP 層、および(Cu,Ni)₆Sn₅ 層からの Sn 原子の拡散方向は、電子の流れとは反対であったため、Sn は熱拡散したといえる。Fig. 2.20 (d) に示すように、P リッチ層ボイド内部に 2 種類の IMC が存在していた。Fig. 2.21 (b) に EDX による元素マッピングを示す。解析ポイント(a)の Ni₃SnP 層側の IMC は、EDX 点分析により 34.1 at.%Ni–10.5 at.%Cu–55.5 at.%Sn であり、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層と推定した。また、解析ポイント(b)の Cu 層側の IMC は、75.2 at.%Cu–24.8 at.%Sn であり、Cu₃Sn 層と推定した。Ni₃SnP 層から P リッチ層内のボイドに Sn が熱拡散し、P リッチ層、および Cu 層と反応した結果、

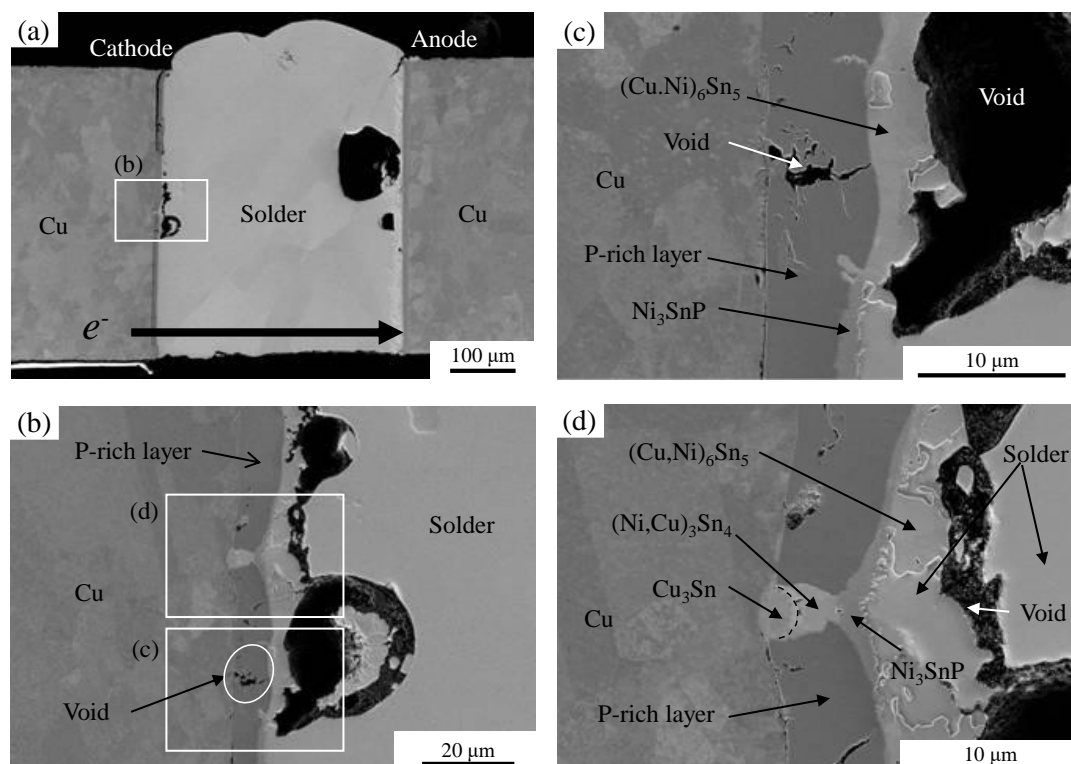


Figure 2.20 (a) Cross-section SEM images of the solder joint after 2500 h at 5.0 kA/cm² and 150 °C, (b) Enlarged image of cathode side, and (c),(d) Enlarged images of P-rich layer.

(Ni,Cu)₃Sn₄ 層、および Cu₃Sn 層が形成したといえる。

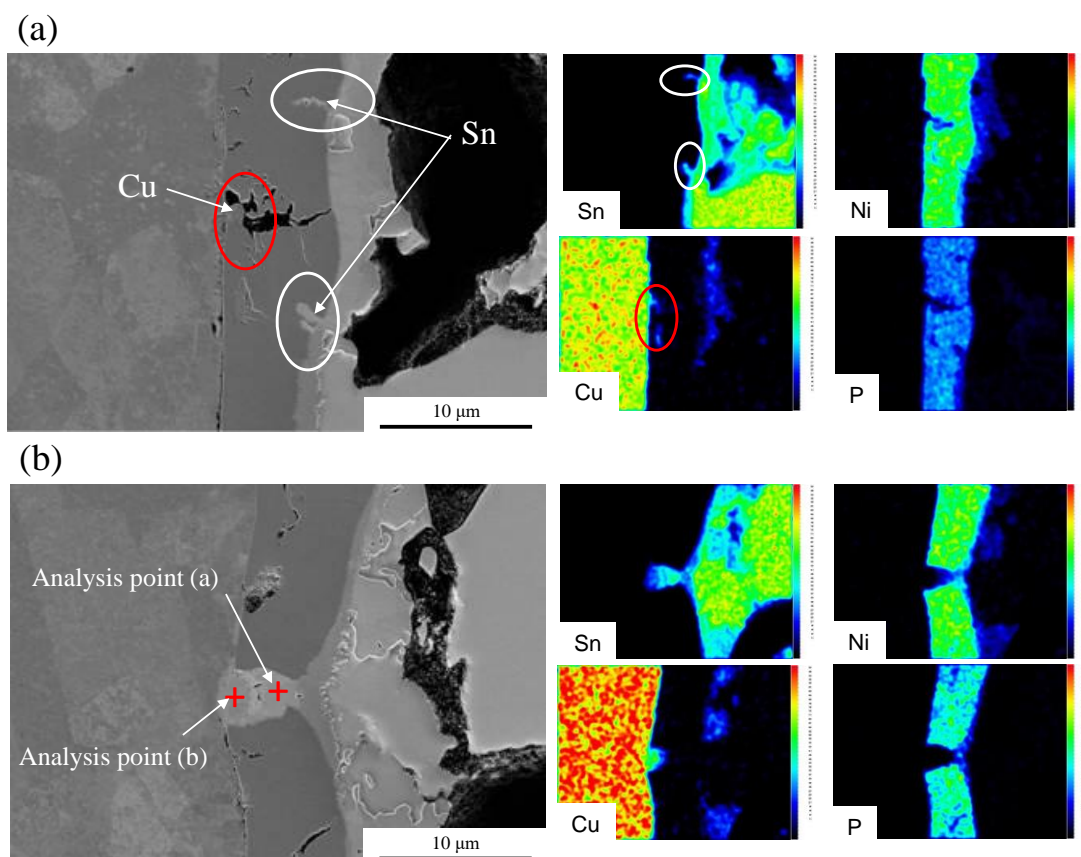


Figure 2.21 SEM image and element mapping by EDX (a) Fig. 2.20 (d), and (b) Fig. 2.20 (d).

2.3.4 カソード側はんだ接合部の破壊メカニズム

電流印加試験における故障サンプル、および抜き取りサンプルより分析したカソード側のはんだ接合部の破壊メカニズムを Fig. 2.22 に示す。

リフロー後、接合界面には P リッチ層、および $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が形成する(Fig. 2.22 (a))。電流印加により、Ni-P めっき中の見かけ上の Ni 拡散が加速し、P リッチ層の成長も加速する。その結果、Ni-P めっき層は P リッチ層に変化し、P リッチ層内にボイドが発生する(Fig. 2.22 (b))。さらに、P リッチ層中のボイドに Ni_3SnP 層から Sn が熱拡散により移動し、Cu 層と反応し Cu_3Sn 層、および $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が形成する。最終的に、カソード側の Sn が EM によりアノード側に移動し Ni_3SnP 層とはんだ間にボイドが発生し、破壊に至る(Fig. 2.22 (c))。

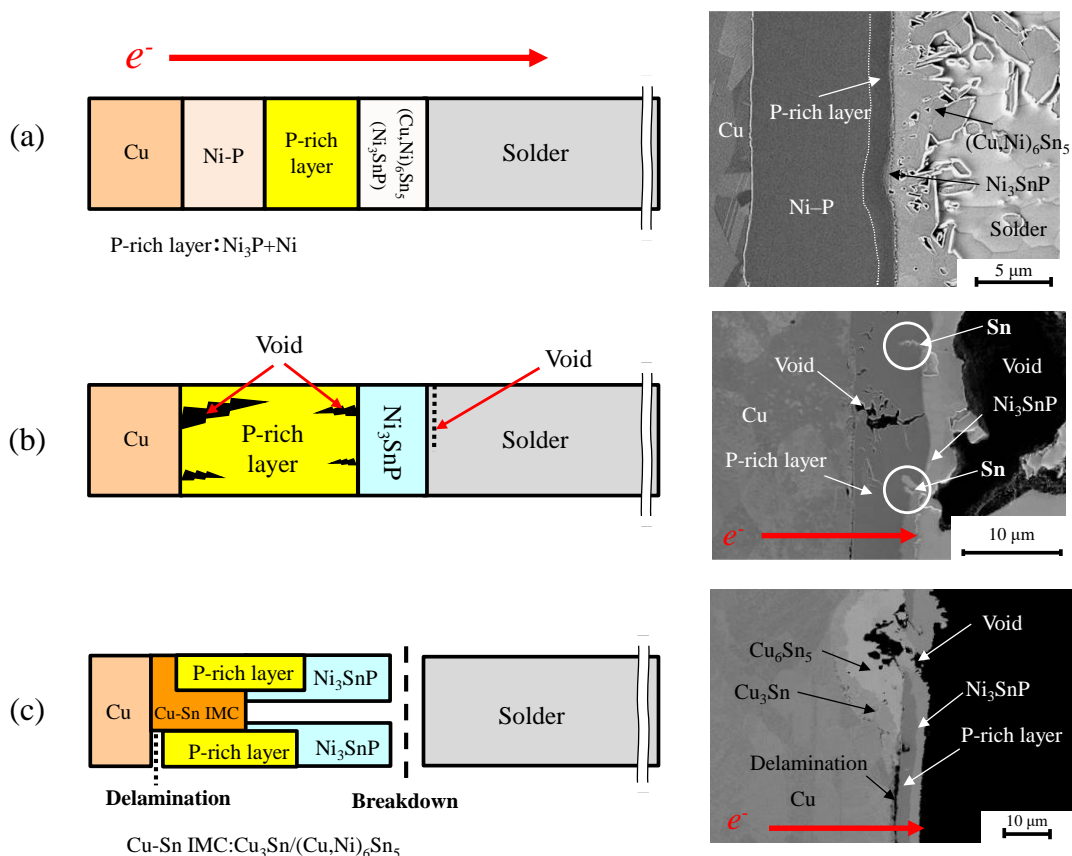


Figure 2.22 Schematic of the damage process at the cathode at low current density. (a) After reflow, (b) Void formation in P-rich layer, and (c) Breakdown between Ni_3SnP and solder

2.4 結論

無電解 Ni-P めっき/Sn-0.7Cu 系はんだ接合において、150 °C、10 kA/cm² 以下の低電流密度の電流印加試験を実施し、EM によって引き起こされるはんだ接合部の破壊メカニズム、および各元素の挙動を調査した。

- (1) 電流印加試験によるカソード側の破壊箇所は、電流密度 7.5 kA/cm² では Cu-P 層とはんだ層の間であり、電流密度 5.0 kA/cm² では、Ni₃SnP 層とはんだ層の間であった。
- (2) カソード側の P リッチ層の成長は、アノード側よりも速く、電流を印加しない場合に比べても速かった。カソード側における Ni 拡散の方向は、電子と同じ方向であったため、Ni 原子の流束は大きくなった。その結果、EM は Ni-P めっき中の見かけ上の Ni 拡散を加速させた。
- (3) アノード側の P リッチ層の成長は、カソード側よりも遅く、電流を印加しない場合に比べても遅かった。アノード側において、はんだ側に向かう Ni 拡散の方向は、電子と反対方向であったため、Ni 原子の流束は小さくなった。その結果、EM は Ni-P めっき中の見かけ上の Ni 拡散を抑制させた。
- (4) カソード側の P リッチ層の成長は速く、Cu 層まで到達した後、体積収縮より P リッチ層内にボイドが発生した。P リッチ層のボイド内に Sn は熱拡散により移動し、Cu 層と反応し Cu₃Sn 層、および (Cu,Ni)₆Sn₅ 層が形成した。さらに、カソード側のはんだ接合付近の Sn は、カソード側への熱拡散と、アノード側への EM により、Ni₃SnP 層界面付近ではんだボイドが形成し、破壊に至った。
- (5) 過去の研究例である 10 kA/cm² 以上の高電流密度において、Ni-P めっき/Sn-0.7Cu はんだ接合界面のカソード側では、はんだボイド、および Ni-P めっき消失が発生していた。本研究の 10kA/cm² 以下の低電流密度においても、同様の EM 現象が発生することを確認した。

このように、10kA/cm² 以下の低電流密度におけるはんだ接合部の EM による破壊メカニズムを明らかにした。

参考文献

- [1] J.R. Black, "Electromigration – a brief survey and some recent results" IEEE Trans Electron Dev 1969, p.338-47
- [2] J.R.Black, "Physics of electromigration" In: Annual proceedings of Reliability Physics. 1974, p.142-49
- [3] H.B.Huntington, "Electromigration in metals" In: Nowick AS, Burton JJ, editors. Diffusion in solids recent development. New York: Academic Press, 1975, p.303-52
- [4] I.A Blech, "Electromigration in thin aluminium films on titanium nitride" J Appl. Phys. 47(4), 1203 (1975)
- [5] J.R. Black, "Electromigration of Al-Si Alloy films" In: Annual Proc. of reliability physics; 1978, p.300-7
- [6] J.R. Lloyd, K.N Tu, J. Jaspal, "The Physics and material science of electromigration and thermomigraion in solders" In: Puttlitz KJ, Stalter KA, editors. Handbook of lead free solder technology for microelectronic assemblies.New York: Marcel Dekker, 2002, p 827-50.
- [7] K.N. Tu, "Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects" J. Appl. Phys. 94(9), 5451-73 (2003)
- [8] ITRS2011 (International Technology Roadmap for semiconductors). <http://www.itrs.net/Links/2011IITRS/Home2011.htm>
- [9] N. Hirano, K. Mamitsu, T. Okumura, "Structural Development of Double-sided Cooling Power Modules", Denso Technical Review Vol.16, p.30 (2011) (Japanese)
- [10] Y. Sakamoto, "Assembly Technologies of Double-sided Cooling Power Modules", Denso Technical Review Vol.16, p.46 (2011) (Japanese)
- [11] S. Miura, Y. Ookura, Y. Okabe, et al., "Development of Power Devices for Power Cards", Denso Technical Review Vol.16, p.38 (2011) (Japanese)
- [12] T. Kadoguchi, K. Yamanaka, S. Nagao, et al., "Solder electromigration behavior in Cu/electroless Ni–P plating/Sn–Cu based joint system at low current densities" In: Proc. of the 48th IMAPS, p.141, Orlando (2015)
- [13] O. Kitazawa, T. Kikuchi, M. Nakashima, et al., "Development of Power Control Unit for Compact-Class Vehicle", SAE Int. J. Alt. Power. 5(2), p.278 (2016)
- [14] S. Hirose, "Power electronics technology for the next generation environmentally-friendly vehicles" In: Proc. of the 24th Microelectronics Symposium, JIEP, Japan (2014), p.37 (Japanese)
- [15] K. Toda, "Development of power electronics for environmentally-friendly vehicles", JPCA Show, Japan (2016)
- [16] L.N.Ramanathan, Tien-Yu Tom Lee, Jin-Wook Jang, Seung-Hyun Chae, Paul S. Ho, "Current Carrying Capability of Sn0.7Cu Solder Bumps in Flip Chip Modules for High Power Applications" In: Proc. of 57th ECTC 2007, Reno, NV, p.1456-61
- [17] J.W.Jang, L.N. Ramanathan, D.R. Frear, "Electromigraion behavior of lead-free solder flip chip bumps on NiP/Cu metallization" J. Appl. Phys. 103(12), 123506 (2008)
- [18] J.W. Jang et al., "Electromigration behavior of lead-free Solder flip chip bumps on NiP/Cu metallization" J. Appl. Phys.103, 123506 (2008).
- [19] K.H. Kuo, et al., "Electromigration Performance of Printed Sn0.7Cu Bumps with Immersion Tin Surface Finishing

- for Flip Chip Applications” In: Proc. ECTC2012, 698-702, 2012
- [20] C.E Ho, C.W Fan, W.Z. Hsieh, “Pronounced effects of Ni(P) thickness on the interfacial reaction and high impact resistance of the solder/Au/Pd(P)/Ni(P)Cu reactive system” Surf. Coat. Tech, 259, 244 (2014)
- [21] C.E Ho, W.Z. Hsieh, T.H. Yang, “Depletion and phase transformation of a submicron Ni(P) Film in the Early Stage of Soldering Reaction between Sn-Ag-Cu and Au/Pd(P)/Ni(P)/Cu” Electron. Mater. Lett. 11(1), 155-63 (2015)
- [22] 長崎誠三、平林眞、二元系金属状態図、アグネ技術センター (2001)
- [23] C.Baldwin, T.E.Such, “Plating rates and physical properties of electroless nickel/phosphorus alloy deposits” Trans.Inst. Metal. Finish, 46, 73-80 (1968)
- [24] K.Parker, “Effects of Heat Treatment on the Properties Of Electroless Nickel Deposits” Plat. Surf. Finish. 68(12), 71-7 (1981)

第3章 はんだ接合部のエレクトロマイ グレーションにおける Sn 結晶方位の 影響

**Effect of Sn crystallographic orientation on
solder electromigration in Ni plating/Sn-0.7Cu
based solder joint**

3.1 緒言

パワーモジュールに使用されるパワーデバイスは、高出力化、電力の低損失化と同時に、小型化も要求される。パワーモジュールは、200 A 以上の大電流を扱い、エンジンルーム内では高温雰囲気下にあるため、エレクトロマイグレーション(EM)が発生しやすい環境である。三相交流モータを制御するためパワーモジュールは、6in1 や 2in1 といったように複数のパワーデバイスを1パッケージに集積化することで小型化が可能になる[1-4]。たとえば、Fig. 3.1 に示すような 6in1 パワーモジュールでは、パワーデバイスの表面電極には、リードフレームがはんだ付けされており、ヒートシンクにもリードフレームがはんだ付けされている。これらのはんだ接合部の面積は、パワーデバイスのダイアタッチ部よりも小さい。これらのはんだ接合部も、パワーデバイス同等の電流が流れるため、はんだ接合部の EM に留意する必要がある。また、パワーデバイスやはんだ接合部の表面処理には、無電解 Ni-P、または電解 Ni めっきが使用されている。

Fig. 3.2 に Electronic Control Unit (ECU) に搭載されている電子部品の最大動作温度、および外部端子の最大電流密度を示す[5]。微細な接合部品は少なく、ディスクリット部品や、Quad Flat Package(QFP)のようなリード部品が多いため、連続通電される部品は、電流密度は 3.0 kA/cm^2 以下のものが多い。

はんだの EM 寿命を左右する因子の 1 つに、Sn 結晶方位が挙げられる[6, 7]。Sn は、bct (body-centered tetragonal) 構造を有し、格子間距離が軸方向で異なるため、Ni、Cu 元素は Sn 結晶方位に対して拡散係数が異なると言われている[8, 9]。

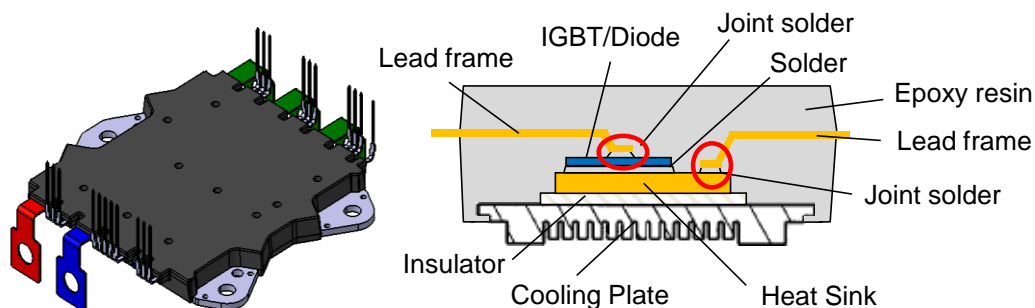


Figure 3.1 Appearance and cross-sectional image of 6in1 power module [3].

この章では、実使用環境下に近い電流密度 2.5 kA/cm^2 において、電解 Ni めっきとはんだ接合部の各元素の挙動を調査する。また、Sn 結晶方位がはんだボイドや Ni めっき消失量に及ぼす影響も調査する。

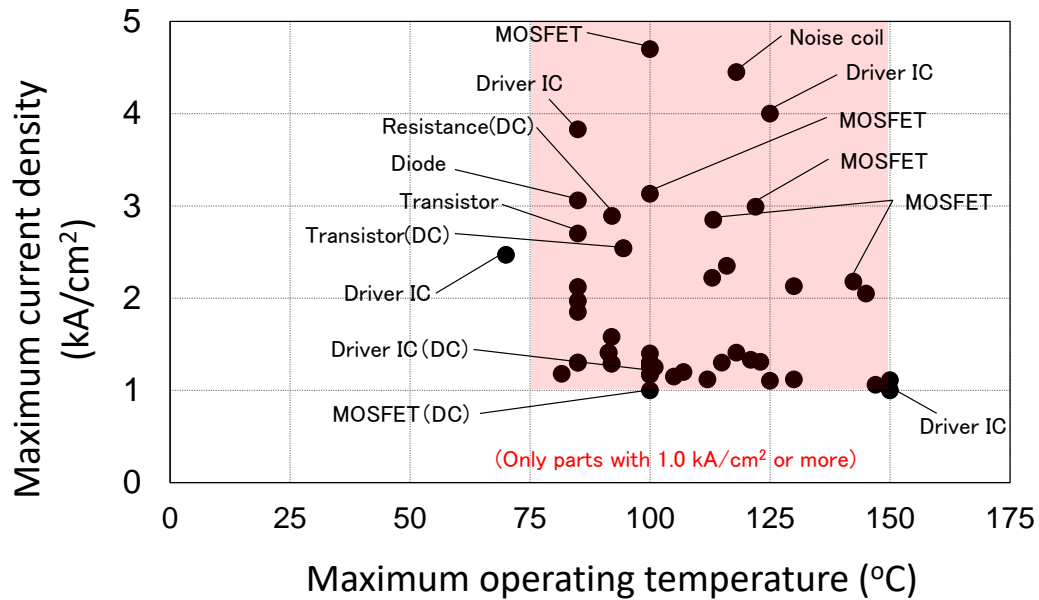


Figure 3.2 Current density and operating temperature of electronic parts mounted in ECU [5].

3.2 実験手順

3.2.1 サンプル作製

接合材は、千住金属工業株式会社製 M725(Sn-0.7Cu-Ni-P) $\phi 0.5$ mm のはんだボールを使用した。電極材は、無酸素銅(C1020)を長さ 1 mm、断面積 0.4×0.4 mm になるよう加工した。はんだ接合部には電解 Ni/Au めっき処理を行い、Ni めっき厚は 7 - 13 μm 、Au めっき厚は、0.03 - 0.06 μm とした。

Fig. 3.3 にサンプル作製手順を示す。Cu 電極の Ni/Au めっき部にフラックスを塗布した後、カーボン治具内にはんだボールを挟み込むように 2 つの Cu 電極材をセットした。カーボン治具にセットした状態で、リフローによりはんだを熔融し、リフロー雰囲気は $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 30 : 70$ 、熔融時間は 230 $^{\circ}\text{C}$ 以上 600 sec、ピーク温度は 295 $^{\circ}\text{C}$ とした。治具から取り出したサンプルを 60 $^{\circ}\text{C}$ の水でフラックス除去を行い乾燥した。

Fig. 3.4 に、試験サンプル全体を示す。はんだ接合後の厚さは 0.4 mm であった。Fig. 3.5 (a)に、リフロー後の接合界面の断面 SEM 像を示す。Ni めっきは、 ~ 9.0 μm 残存しており、はんだと Ni めっき界面には IMC が約 4.5 μm 形成していた。また、Au めっきは Ni めっき界面から消失しており、はんだ中に拡散したと

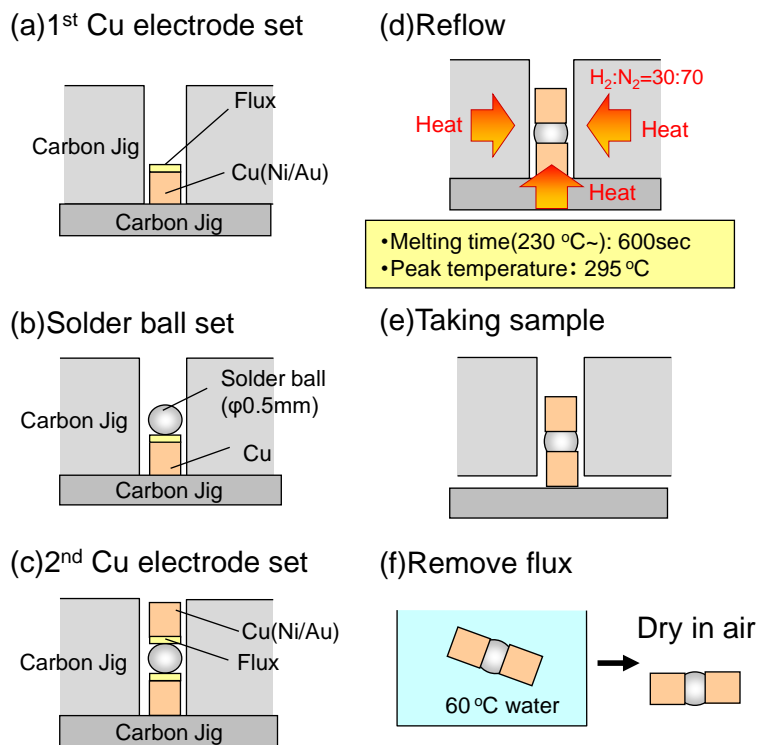


Figure 3.3 Schematic of soldering process.

考えられる。IMC組成は、EDX分析より 34.4 at.% Ni–8.9 at.% Cu–56.7 at.% Sn であったため、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ と推定した。このように、カソード側では、Fig. 3.5 (b)に示すような断面構成であった。矢印は電子の流れる方向を示す。

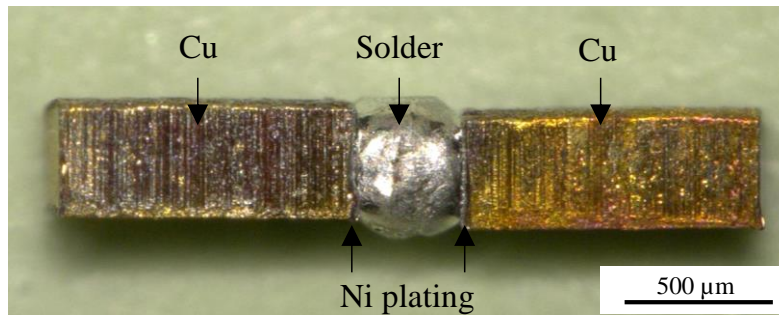


Figure 3.4 Photograph of EM test sample.

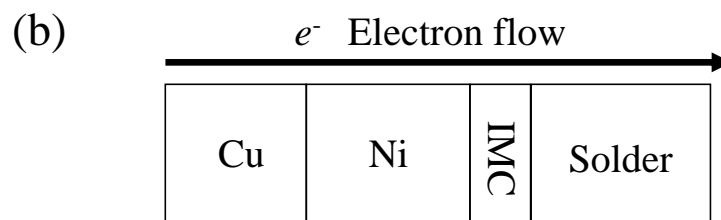
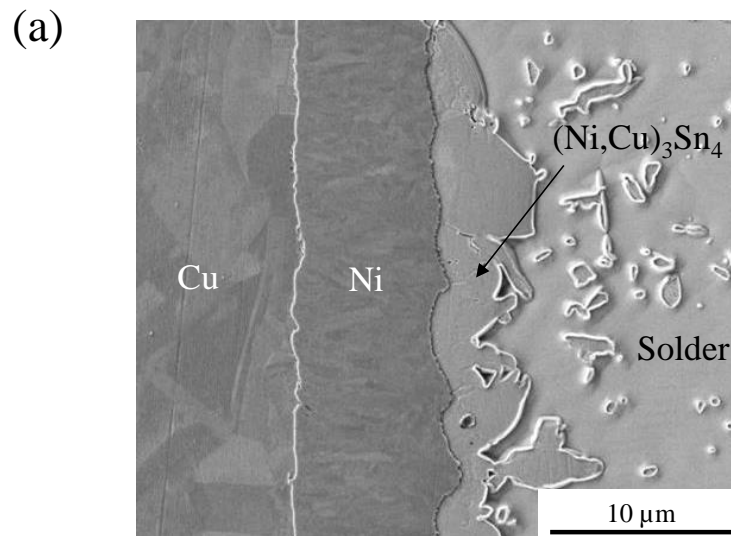


Figure 3.5 (a) Cross-sectional SEM image of the solder joint interface after reflow. (b) Schematic of the cathode side. The arrow shows the electron flow direction.

3.2.2 電流印加試験と解析方法

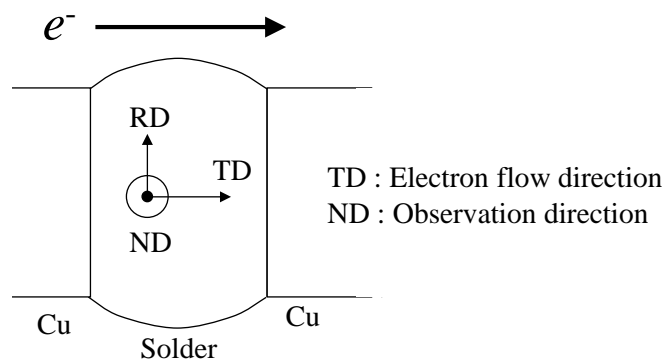
電流印加試験は、第 2 章の 2.2.2 電流印加試験方法に示す Fig. 2.7 のとおりである。はんだ接合界面の電流密度が 2.5 kA/cm^2 となるように、電流を 4 A 印加した。また、電流印加時に接合部が $150 \text{ }^\circ\text{C}$ になるようにホットプレートで温度制御し、ガラス板上に評価サンプルを固定した。電圧をモニターすることで、EM 現象の進行に伴う電気抵抗値の変化を測定した。電気抵抗値が初期より 20 % 上昇した時間を故障判定時間と定義した。また、はんだ接合部の EM 挙動を調査するために、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 2.5 kA/cm^2 の電流印加条件で 250、750、1000 h で抜き取り、断面観察を行った。

試験サンプルの断面研磨を行い、SEM 観察、および EDX 分析を行った。また、Sn 結晶方位を測定するため、EBSD(electron backscattered diffraction) 分析も行った。Fig. 3.6 に、はんだ接合部の断面観察方向と電子の方向を示す。観察方向は、ND(Normal Direction)とし、電子の方向は、TD(Transverse Direction)とした。RD(Reference Direction)は、TD に対し垂直方向とした。また、Sn 結晶の c 軸方向が電子の方向(TD)に対して、 45° 以下の場合には平行($c\text{-axis} \parallel e^-$)とし、 45° 以上の場合には垂直($c\text{-axis} \perp e^-$)と定義した。

Ni めっき消失量(Δi)は、式(3.1)で定義した。

$$\Delta i = d_0 - d_i, \quad (3.1)$$

d_0 は初期 Ni めっき厚、 d_i は試験後の平均 Ni めっき厚とした。SEM 観察により Ni めっき厚を各 10 箇所測定した。



Cross-section of the solder

Figure 3.6 Observation and electron flow directions of Sn crystallographic orientation.

3.3 結果と考察

3.3.1 EM による破壊箇所の解析

150 °C、2.5 kA/cm² の電流印加試験をした結果、故障時間は 2520 h であった。Fig. 3.7 に電流印加試験後の故障サンプルを示す。カソード側の Cu 電極からはんだが剥がれていた。この傾向は、Fig. 2.12 に示すように Ni-P めっき/Sn-0.7Cu 接合部の EM による破壊箇所と同じであった。

Fig. 3.8 (a) に故障サンプル (Fig. 3.7) の断面 SEM 像 (左)、および EBSD 像 (右) を示す。EBSD 像において、隣り合う結晶で 5°以上の傾角をもつものを 1 つの結晶単位と定義し色分けした。また、直方体セルは Sn 結晶、矢印は *c* 軸を示す。電子の方向 (TD) に対する *c* 軸の角度は、37.1~49.4°であった。

Fig. 3.8 (b) は、カソード側の拡大 SEM 像を示す。破壊箇所は、はんだ内、および (Cu_{0.57}Ni_{0.43})₆Sn₅ 層界面であった。カソード側界面では、カソード方向への Sn の熱拡散、および EM によるアノード方向への Sn の移動によりボイドが形成したといえる。リフロー後存在していた Ni めっきは消失、あるいは約 1.0 μm まで薄くなっていた。Ni めっきが消失している部位の Cu 電極は、Sn と反応して Cu₃Sn 層と (Cu_{0.92}Ni_{0.08})₆Sn₅ 層が形成していた。(Ni,Cu)₃Sn₄ 層は、電流印加試験後も Ni めっき層上に残存しており、約 7.5 μm に成長していた。

Fig. 3.8 (c) に、アノード側の拡大 SEM 像を示す。(Ni,Cu)₃Sn₄ 層は、電流印加試験後、約 6.2 μm に成長していた。さらに、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層は、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層上一面に形成しており、約 5.7 μm あった。EM により、カソード側の Cu 電極、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層、および (Ni,Cu)₃Sn₄ 層からは Cu 原子、Ni 原子がアノード側に移動し、はんだ中の Sn 原子もアノード側に移動したため、アノード側に、(Cu,Ni)₆Sn₅

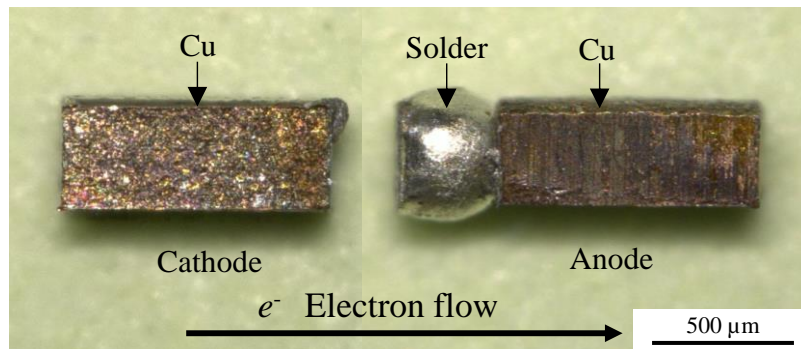


Figure 3.7 Photograph of failed sample after operation at 2.5 kA/cm² and 150 °C for 2520 h.

層が形成したと考えられる。Niめっき厚は約6.4μmであり、リフロー後に比べて薄くなっていたが、カソード側に比べてNi消失量は少なかった。

このように、2.5 kA/cm²以下の低電流密度においても、EMはカソード側において、アノード側に対して、Niめっき中の見かけ上のNi拡散を加速することがわかった。

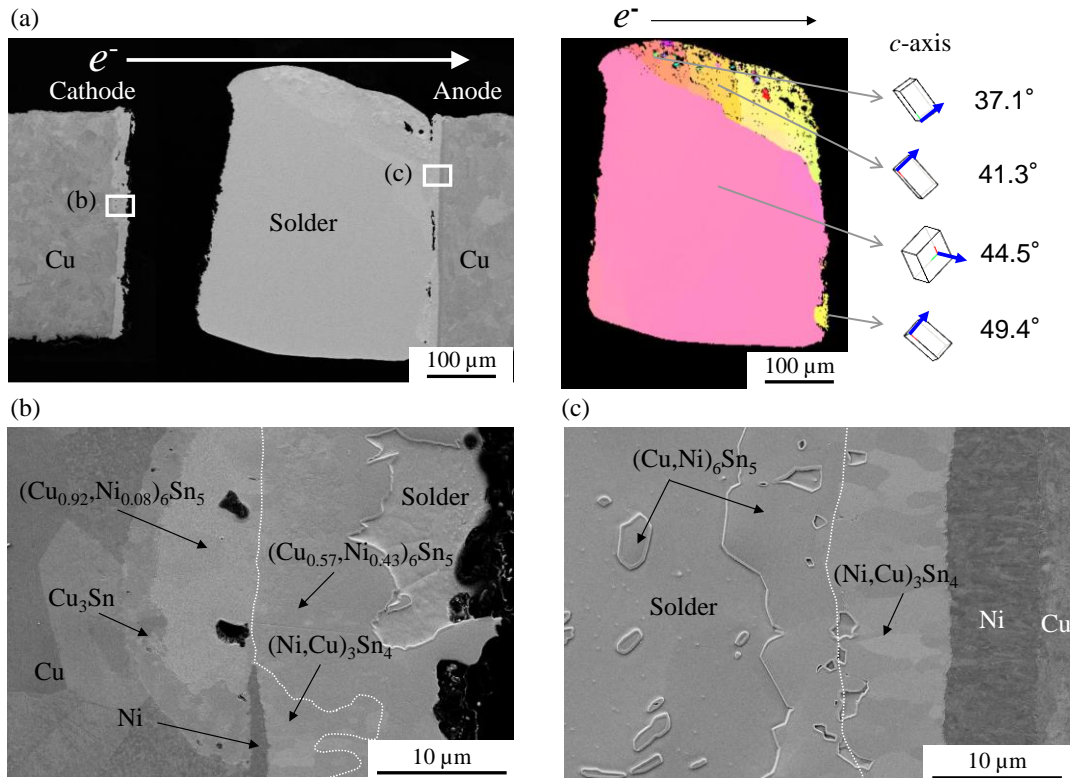


Figure 3.8(a) Cross-sectional SEM (left) and EBSD (right) images of a solder joint after 2520 h at 2.5 kA/cm² and 150 °C, (b) Enlarged image of the cathode side, and (c) Enlarged image of anode side.

3.3.2 Sn 結晶方位におけるはんだボイドの形成

Fig. 3.9 に 150 °C、2.5 kA/cm² の電流印加試験したサンプルの断面 SEM 像 (左)、および EBSD 像 (右) を示す。これらのサンプルは、電気抵抗値が初期より 20% 超えていなかった。SEM 像にある破線は、はんだのボイドエリアを示す。はんだボイドは、250 h、1000 h で発生したが、750 h では発生していなかった。

Fig. 3.9 (a) に示すように、250 h 後の Sn 結晶の *c* 軸は、電子方向に対し 2.7~12.3° であり、平行であった (*c*-axis // *e*⁻)。Fig. 3.9 (b) に示すように、750 h 後の Sn 結晶の *c* 軸は、電子の流れ方向に対し 84.9~85.3° であり、垂直であった (*c*-axis ⊥ *e*⁻)。Fig. 3.9 (c) に示すように、1000 h 後のサンプルには、電子方向に対して平行、および垂直の Sn 結晶が存在していた。Sn の *c* 軸が平行領域では、はんだ中にボイドが存在していたが、垂直領域では、はんだボイドは存在していなかった。Fig. 3.9 (d) に示すように、はんだボイドは (Ni,Cu)₃Sn₄ 層とはんだ層の間で形成していた。カソード側はんだ界面のボイド発生は、EM によるアノード側への Sn の移動と、熱拡散による Ni めっき層へ Sn の移動が原因であるといえる。

Fig. 3.10 に、150 °C、5.0 kA/cm² で 250 h、電流印加試験したサンプルの断面 SEM 像 (左)、および EBSD 像 (右) を示す。このサンプルの電気抵抗値は初期より 20% 超えていなかった。はんだボイドは、はんだ内、および (Ni,Cu)₃Sn₄ 層の界面で形成していた。Sn 結晶の *c* 軸方向は、電子方向に対して平行であった。この傾向は、150 °C、2.5 kA/cm²、250 h の電流印加試験の結果とよく一致していた (Fig. 3.9 (d))。また、Ni めっきが完全に消失している部位の Cu 電極では Sn と反応して Cu₃Sn、および (Cu,Ni)₆Sn₅ 層が形成していた。より高い電流密度 5.0 kA/cm² であったため、EM は、カソード側の Ni 拡散を加速させたと考えられる。また、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層とはんだ間にもボイドが形成していた。Ni めっきの消失後、Ni めっき付近のはんだにおいて、Sn 原子は EM によりアノード側への移動、および熱拡散によるカソード側 Cu 電極への移動により、はんだボイドが形成したと考えられる。このように、2.5 kA/cm² の低電流密度においても、Sn 結晶の *c* 軸が電子方向に対し平行であると、はんだボイド形成は加速することがわかった。

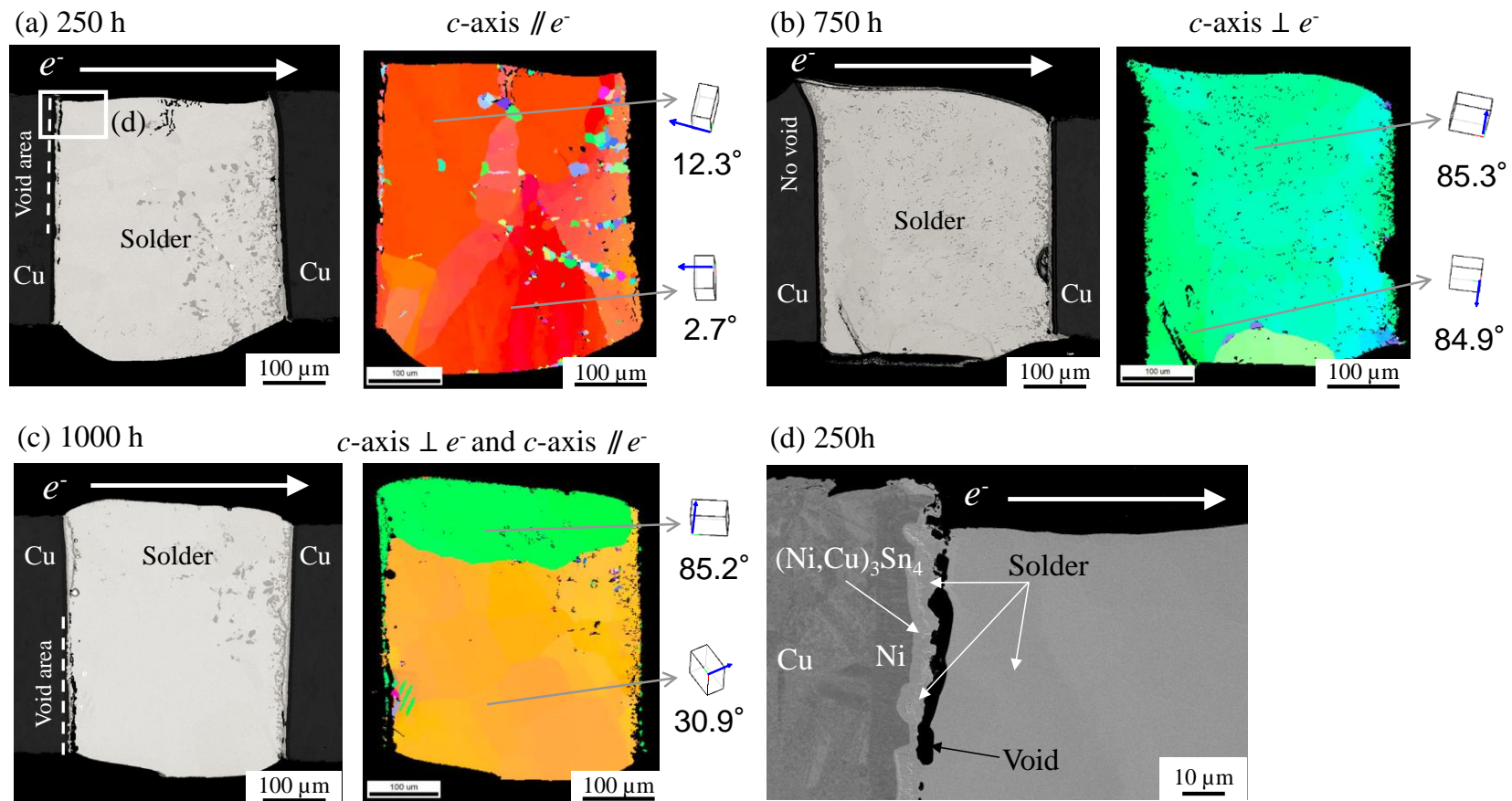


Figure 3.9 Cross-sectional SEM and EBSD images of a solder joint operated at 2.5 kA/cm² and 150 °C for (a) 250 h, (b) 750 h, and (c) 1000 h. (d) Enlarged SEM image of the cathode side for (a) 250 h.

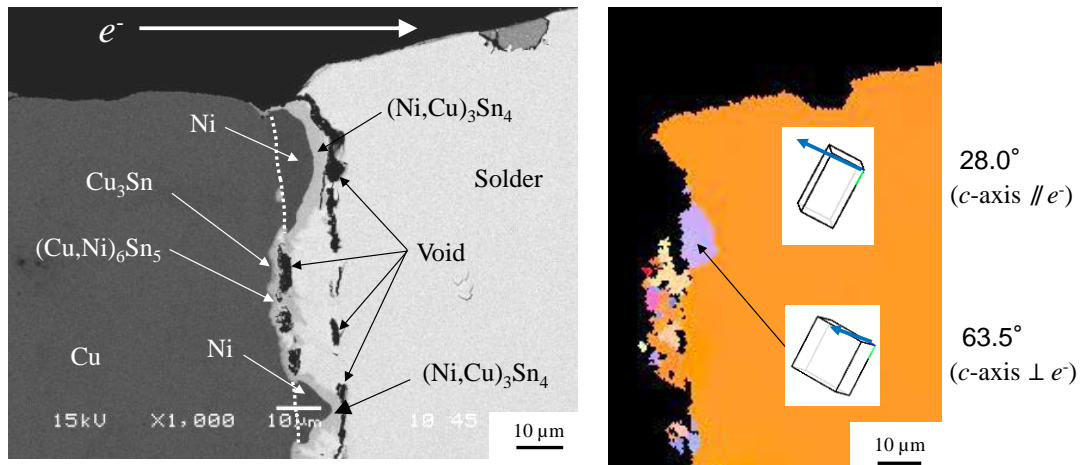


Figure 3.10 Cross-section SEM and EBSD image of the solder joint after 250 h at 5.0 kA/cm² and 150 °C.

別のサンプルを 150 °C、2.5 kA/cm² で 8200 h、電流印加試験を続けたが、電気抵抗値は初期より 20% まで上昇しなかった。Fig. 3.11 (a) に、断面 SEM 像、および EBSD 像を示す。はんだは Cu 電極から剥がれてなかったが、カソード側のはんだ界面で、連続的なボイドが形成していた。カソード側電極に面している Sn 結晶 *c* 軸の角度は、80.8~87.1° であり垂直であった。Fig. 3.11 (b) にカソード側の拡大 SEM 像を示す。ボイドは、はんだと (Ni,Cu)₃Sn₄ 層の間に形成していた。カソード側の Ni めっきは、ほとんど残っておらず (Ni,Cu)₃Sn₄ 層は成長していた。Cu 電極部には、Ni めっきの消失により、Cu₃Sn 層と (Cu,Ni)₆Sn₅ 層が形成していた。Fig. 3.11 (c) は、アノード側の拡大 SEM 像を示す。(Ni,Cu)₃Sn₄ 層は、約 25 μm であり 2520 h 後の試験サンプル (Fig. 3.8 (c)) に比べて成長していた。アノード側の Ni めっきは 2.8 μm 残っており、2520 h 後のサンプルに比べて薄くなっていた。このように、Sn 結晶の *c* 軸は、電子の方向に対して垂直であったため、今回のサンプルでは 8200 h 以上の高寿命を示したといえる。

Sn 結晶は異方性をもつため、Pb フリーはんだの研究において多くの関心もたれている。Sn は、bct (body-centered tetragonal) 構造を有し、格子間距離は、 $a = b = 0.583$ nm、および $c = 0.318$ nm である [8, 9]。そのため、Sn の *c* 軸方向は、*a*, *b* 軸に比べて EM 挙動に大きな影響を与えたといえる。

今回の研究において、Sn 結晶の *c* 軸が電子方向に対し平行に近いと、2.5 kA/cm² の低電流密度においても、EM 寿命は約 1/3 まで短くなった。このように、Sn 結

晶方位は 10 kA/cm^2 以下の低電流密度においても、EM 寿命に影響を与えることがわかった。

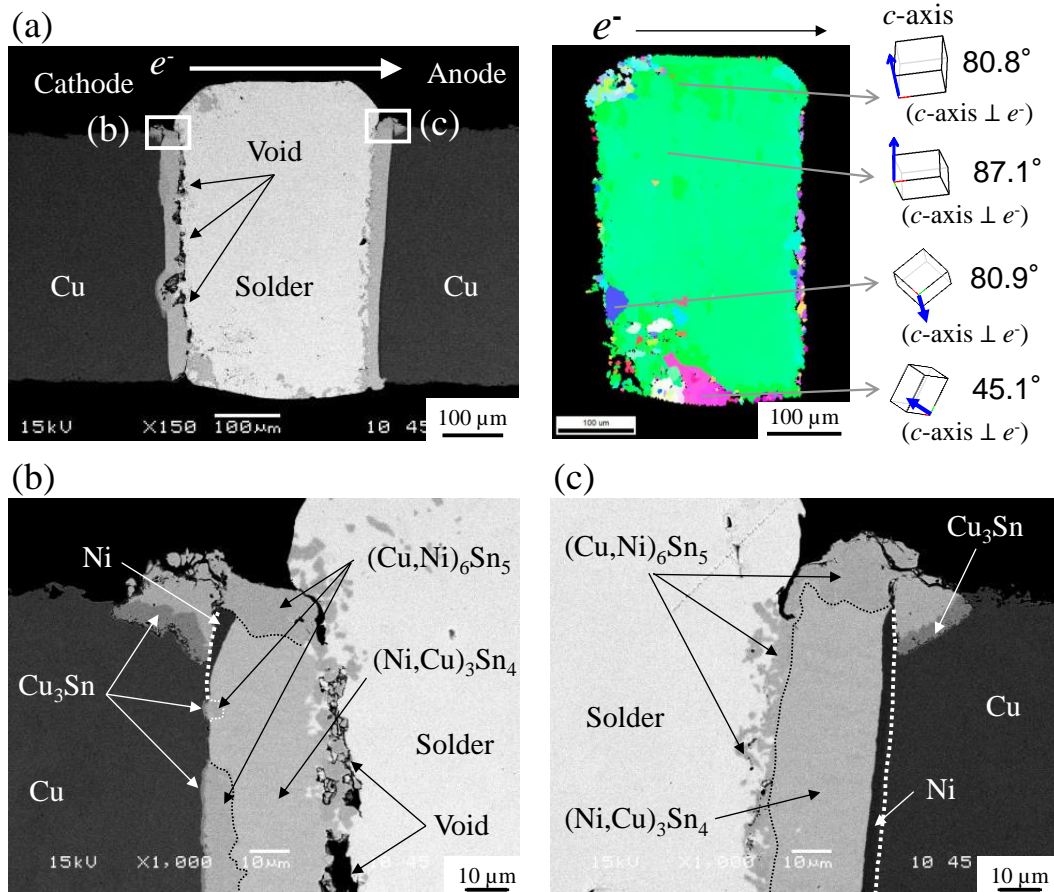


Figure 3.11(a) Cross-sectional SEM and EBSD images of a solder joint after 8200 h operating at 2.5 kA/cm^2 and $150 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) Enlarged image of the cathode side, and (c) Enlarged image of anode side.

3.3.3 Sn 結晶方位における Ni めっきの消失量

電流印加試験において、Ni めっきの消失量を調査した。Fig. 3.12 (a) に、2.5 kA/cm²、150 °C で 1000 h 電流印加したサンプルの断面 SEM 像を示す。また、Fig. 3.12 (b, c) に、拡大 SEM 像(左)とEBSD 像(右)を示す。Fig. 3.12 (b) に示すように、Sn 結晶の *c* 軸が電子方向に対し垂直領域 (86.7°) の Ni めっき厚は約 5.9 μm であり、リフロー後に比べて薄くなっていた。しかしながら、Fig. 3.12 (c) に示すように、隣接のするエリアの Ni めっき厚は、約 3.6 μm とさらに薄くなっていた。このエリアの Sn 結晶の *c* 軸は、電子方向に対し平行領域(35.6°)であった。Fig. 3.13 に、2.5 kA/cm²、150 °C で 1000 h 電流印加したサンプルにおいて、Sn 結晶方位による Ni めっきの消失量、および(Ni,Cu)₃Sn₄ 層厚を示す。カソード側の垂直領域の Ni 消失量は、1.1 μm であり、電流印加しない条件の消失量と同等であった。しかしながら、カソード側の平行領域の Ni 消失量は 3.4 μm であり、垂直領域に対して約 3 倍の Ni 消失量であった。アノード側の平行領域の Ni 消失量は 0.6 μm であり、電流印加しない条件の約半分の Ni 消失量であった。Sn 結晶には異方性があり、軸方向により格子間距離が異なる。そのため、Sn 結晶の *c* 軸に沿った Cu 原子の拡散速度は、160 °C では、*a*, *b* 軸に比べて約 40 倍速いと言われている[10]。また、Sn 結晶の *c* 軸に沿った Ni 原子の拡散速度は、*a*, *b* 軸に比べて約 20,000 倍速いと言われている[11]。この傾向は、低電流密度の電流印加試験においても、今回の研究結果によっても裏付けること

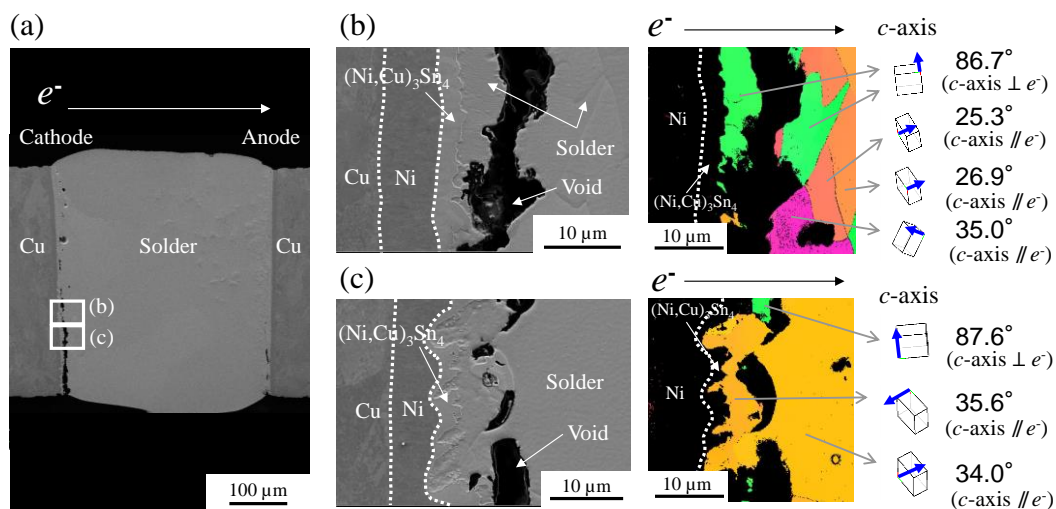


Figure 3.12 (a) Cross-sectional SEM image of a solder joint after 1000 h operating at 2.5 kA/cm² and 150 °C, and (b),(c) Enlarged SEM (left) and EBSD (right) images of the solder.

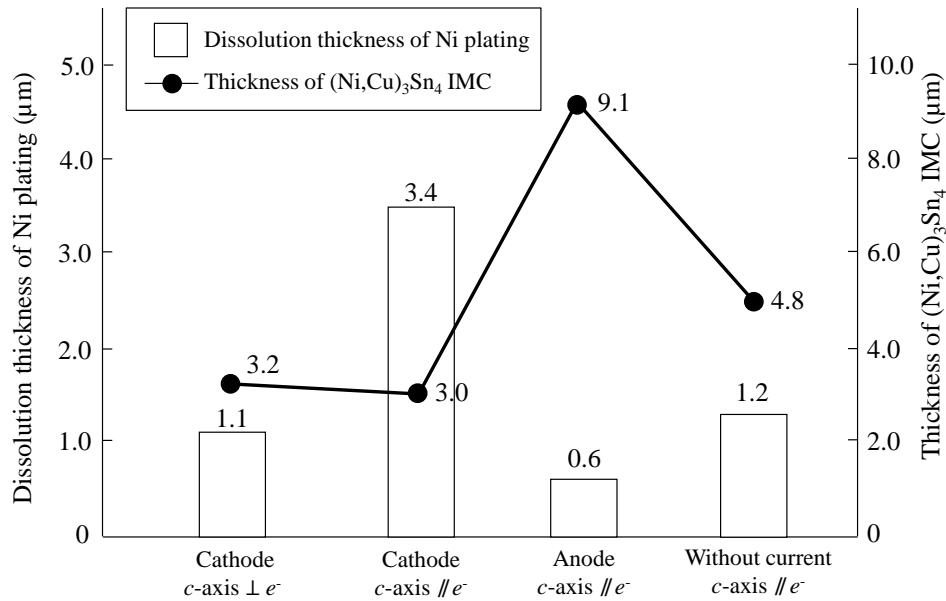


Figure 3.13 Dissolution of the Ni plating and thickness of (Ni,Cu)₃Sn₄ IMC over different Sn orientations after 1000 h operating at 2.5 kA/cm² and 150 °C.

ができる。このように、Sn 結晶の c 軸方向は、Sn の移動だけでなく、Ni 拡散にも影響を与えることがわかった。

カソード側の垂直領域における(Ni,Cu)₃Sn₄層の厚さは 3.2 μm であり、カソード側の平行領域の厚さと同等であった。アノード側の平行領域における(Ni,Cu)₃Sn₄層の厚さは 9.1 μm であり、カソード側、および電流印加しないサンプルよりも成長していた。EM は、アノード側では見かけ上の Ni 拡散を抑制させるが、カソード側から Ni、Cu および Sn が移動するため、アノード側での(Ni,Cu)₃Sn₄層は成長した。一方、EM はカソード側の平行領域で見かけ上の Ni 拡散を加速させるが、(Ni,Cu)₃Sn₄層は、垂直領域と同等の厚さであった。カソード側の平行領域における Ni めっき中の Ni は、IMC の成長よりも、アノード側に移動したと考えられる。このように、EM は、カソード側では Sn 結晶方位に関係なく、(Ni,Cu)₃Sn₄層の成長を抑制し、アノード側では、カソード側、および電流を印加しないサンプルと比べて、IMC 厚を増加させることがわかった。

3.3.4 Sn 結晶方位によるカソード側の破壊メカニズム

Fig. 3.14 は、電流印加環境下において Sn 結晶の c 軸方向に対するカソード側のダメージの模式図を示す。リフロー後、Sn 結晶方位によらず、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層は Ni めっき界面に形成する(Fig. 3.14 (a))。

Sn 結晶の c 軸が、電子方向に対し平行な場合、EM は Ni めっき中の Ni 原子の移動、およびはんだ中の Sn 原子の移動を加速させ、接合界面にはんだボイドが形成する(Fig. 3.14 (b))。さらに、電流印加が続くと Ni めっきは消失し、Sn は Cu 電極と反応し Cu_3Sn 層、および $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が形成する。最終的に、はんだと $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の界面で破壊に至る(Fig. 3.14 (c))。

Sn 結晶の c 軸が、電子方向に対し垂直な場合、電流を印加した条件の Ni めっきの消失速度は、電流を印加しない条件と同等である(Fig. 3.14 (b))。また、はんだ界面のボイド形成速度は遅く、EM によるはんだ接合部へのダメージは非常に小さく高寿命となる(Fig. 3.14 (c))。

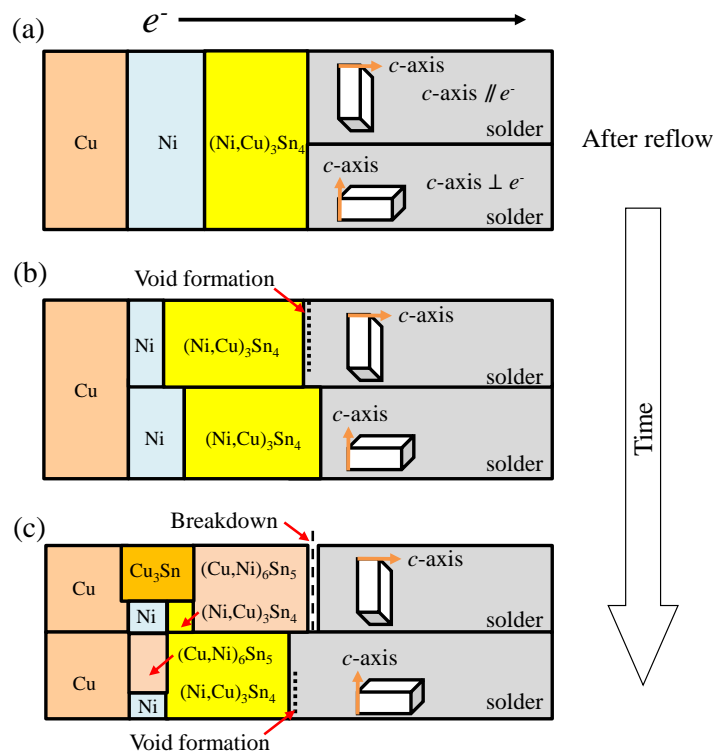


Figure 3.14 Schematic of the damage process with respect to the axis direction of Sn crystals at the cathode with applying current, (a) After reflow, (b) Void formation in (c -axis $\parallel e^-$), and (c) Breakdown in (c -axis $\parallel e^-$).

3.4 結論

電解 Ni めっき/Sn-0.7Cu 系はんだ接合において、実使用環境下に近い 2.5 kA/cm² の低電流密度における電流印加試験を実施し、EM によって引き起こされる各元素の挙動を調査した。また、Sn 結晶方位が、はんだボイド形成や Ni めっき消失に及ぼす影響について調査した。

- (1) EM 破壊箇所は、電流密度 2.5 kA/cm² において、カソード側のはんだ内、および(Cu,Ni)₆Sn₅層界面であった。カソード側の Ni めっきは消失しており、消失した部位の Cu 電極は Sn と反応し Cu₃Sn 層と(Cu,Ni)₆Sn₅層が形成していた。アノード側の Ni めっきは、カソード側に比べて消失量は少なかった。
- (2) Sn 結晶の c 軸方向は、はんだボイド形成に影響を及ぼすことがわかった。Sn 結晶の c 軸が電子方向に対して平行のはんだ領域では、(Cu,Ni)₆Sn₅層界面にはんだボイドが形成した。それとは対照に、垂直のはんだ領域では、はんだボイドは形成しなかった。垂直のはんだ領域をもつサンプルにおいて、8200 h 後でもカソード側で、はんだボイドは形成したが、破壊には至らず高寿命を示した
- (3) Sn 結晶の c 軸方向は、Ni めっき消失量に影響を及ぼすことがわかった。Sn 結晶の c 軸が電子方向に対して平行のはんだ領域に面したカソード側の Ni めっきでは、アノード側、および電流を印加しない場合に比べて、見かけ上の Ni 拡散は加速した。一方、アノード側では、電流を印加しない場合に比べて、見かけ上の Ni 拡散は抑制した。また、カソード側では、Sn 結晶方位に関係なく、(Ni,Cu)₃Sn₄層は成長しなかったが、アノード側では、カソード側、および電流を印加しないサンプルと比べて、(Ni,Cu)₃Sn₄層は成長した。

このように、2.5 kA/cm² の低電流密度においても、はんだ接合部の EM は発生する。Sn 結晶の c 軸が電子の方向と平行に近い場合、EM はカソード側の Ni めっき中の見かけ上の Ni 拡散、およびはんだ中の Sn の移動を加速させることがわかった。

参考文献

- [1] S. Fushiki, M. Taniguchi, K. Takizawa, et al., “Hybrid Technology for the New Prius”, Toyota technical Review Vol.62, p.61 (2016) (Japanese)
- [2] O. Kitazawa, T. Kikuchi, M. Nakashima, et al., “Development of Power Control Unit for Compact-Class Vehicle”, SAE Int. J. Alt. Power. 5(2), p.278 (2016)
- [3] T. Kadoguchi, Y. Suzuki, M. Kaji, .K Nakajima, T. Miyoshi, T Kawashima, T Okumura “Semiconductor Module” U.S. Patent 8,810,026, Aug. 19, 2014
- [4] T. Kadoguchi, K. Yamanaka, S. Nagao, et al., “Solder electromigration behavior in Cu/electroless Ni–P plating/Sn–Cu based joint system at low current densities” In: Proc. of the 48th IMAPS, p. 141, Orlando (2015)
- [5] T. Kadoguchi, “Soldering technorogy of power modules for environmentally-friendly vehicles”, JPCA Show, Japan (2017)
- [6] K. Lee, K.S. Kim, Y. Tsukada et al., “Effects of the crystallographic orientation of Sn on the electromigration of Cu/Sn-Ag-Cu/Cu ball joints” J. Mater. Res. 26(3), 467 (2011)
- [7] Y. Yamanaka, H. Nishikawa, H. Taguchi et al., “Effect of magnetic flux density on Sn crystallographic orientation in a solder joint sysytem” J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27, 3710 (2016)
- [8] T.R. Bieler, “Influence of Sn Grain Size and Orientation on the Thermomechanical Response and Reliability of Pb-free Solder Joints” IEEE Trans. CPT. 31(3), 370 (2008)
- [9] M.A. Matin, E.W.C. Coenen, W.P. Vellinga, M.G.D. Geers, “Correlation between thermal fatigue and thermal anisotropy in a Pb-free solder alloy” Scr. Mater. 53, 927 (2005)
- [10] B. F. Dyson, T. R. Anthony, D. Turnbull, “Interstitial Diffusion of Copper in Tin” J. Appl. Phys. 38(8), 3408 (1967)
- [11] D.C. Yeh, H.B. Huntington, “Extreme Fast-Diffusion System: Nickel in Single-Crystal Tin” Phys. Rev. Lett. 53, 1469 (1984)

第4章 Niめっき/Sn-Cu系はんだ接合界面の高耐熱化

Highly thermostable joint in a Ni plating/Sn-Cu based solder joint

4.1 緒言

環境対応車向けパワーモジュールは、電力低損失化と高出力化だけでなく客室に十分なスペースを確保するための小型化が同時に要求されている[1-3]。たとえば、小型化技術の1つに、パワーデバイスの高温動作が挙げられる。高温動作化により素子の発熱密度を高めることができ、小型化が可能となる。SiCやGaNのようなWide Band-gapパワーデバイスでは、200℃以上の高温動作が期待されており、ダイアタッチ部の接合材は、焼結材やTLP(Transient Liquid Phase)接合が研究されている[4-6]。また、175℃付近の動作温度においては、固溶/析出強化により信頼性を高めたSn系はんだ材が開発されている[7, 8]。

パワーモジュールのはんだ接合部は、Ni-Pめっきで表面処理されることが多い。Ni-Pめっきは、接続信頼性が高く、はんだ濡れ性も確保しやすいため、はんだ接続において重要な役割を果たしている[9, 10]。Fig. 4.1に示すように、無電解Ni-PめっきにSn-0.7Cuはんだで接合すると、接合界面にはPリッチ層(Ni₃P+Ni)、および(Ni,Cu)₃Sn₄層が形成する。高温環境下では、Ni-Pめっき中のNiは、はんだに拡散し、Pリッチ層、および(Ni,Cu)₃Sn₄層は成長する。本研究のNi-Pめっき(P:9.5 mass%)は非晶質で、めっき状態では圧縮応力が加わっている。Ni拡散、または熱負荷により、非晶質(Ni-P)から結晶(Ni₃P)に変化し体積収縮する[11, 12]。その結果、Pリッチ層内にボイド、および剥離を引き起こし断線につながる。これらの故障モードには、Ni-Pめっきの消失速度から、適切なNi-Pめっき厚さを確保することによって断線寿命を管理することができる[9]。

Cuを3.0 mass%以上含むSn-Cuはんだを接合すると、Niめっき界面にCu₆Sn₅層が形成し、高温環境下においてもNiめっきとはんだ間のNi₃Sn₄層の形成を抑制する

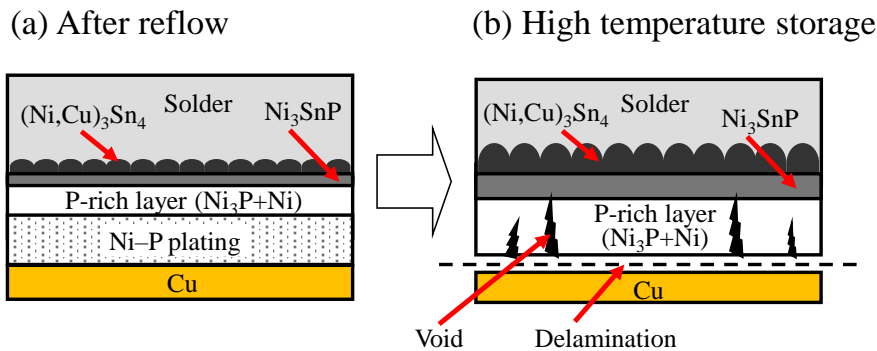


Figure 4.1 Schematic of device failure mode. (a) After reflow, (b) High temperature storage.

ことができる[13, 14]。また、Ni-P めっき界面の Cu_6Sn_5 層の形成は、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、電流密度 10 kA/cm^2 といった環境下においても、Ni-P めっき消失量を約半減にできるため、EM 耐性も高いと言われている[15]。しかしながら、Sn-0.7Cu 共晶組成を超えて Cu 含有率を上げると、液相温度が急激に上昇する。液相温度以下で熔融させると、はんだ中に含まれている Cu_6Sn_5 が最後まで熔融しないため、Ni めっき界面で不濡れが発生しやすい。そのため、液相温度以上での熔融温度が必要とするが、リフロー温度上昇とともに周辺部品のリフロー耐熱性も向上させる必要があり、新たな課題が生じる。

今回の研究では、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだにより、Ni めっき消失量を減少させる新しい手法を提案する。Fig. 4.2 に示すように、Cu は、はんだに対して、Ni よりも速く溶解する[16]。はんだが熔融する際、Ni めっきよりも先に Cu ボールを溶解させて、Cu リッチな Sn-Cu 合金はんだと同等の性能をだすことを狙いとする。また、ベース材料は Sn-0.7Cu はんだとするため、リフロー温度の上昇問題を解決することが期待できる。

この章では、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだ接合界面の耐熱性を評価するために、複数回のリフロー、および $200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温保持試験を行う。また、Cu 含有率がはんだ中の Sn 結晶粒径に及ぼす影響についても調査する。

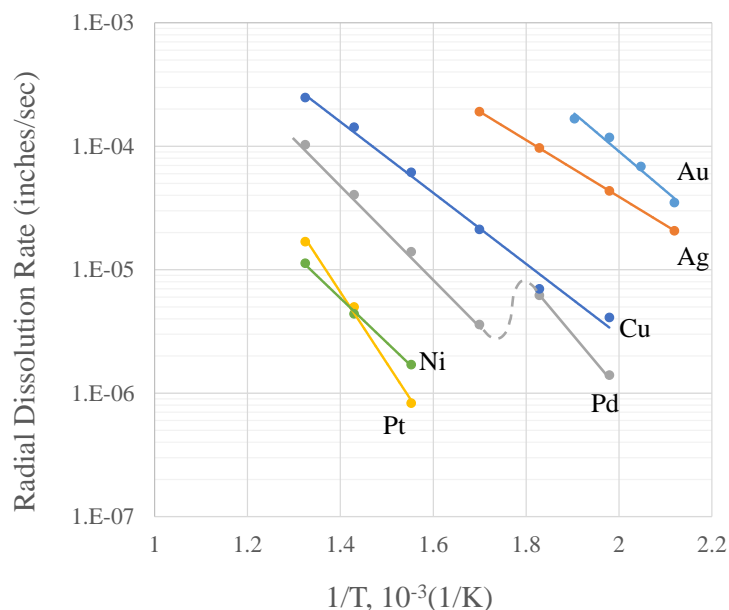


Figure 4.2 Temperature dependence of the dissolution rates of Au, Ag, Pd, Cu, Pt, and Ni in molten 60Sn-40Pb solder [16].

4.2 実験手順

4.2.1 供試材

溶融した Sn-0.7Cu(mass%)はんだ槽内に Cu ボールを添加後、攪拌し冷却することではんだ材を作製した。その後、はんだ材を幅 6.5 mm、厚さ 0.15mm になるように圧延加工し、長さ 6.5 mm になるようにカットし、はんだ箔を作製した。Cu ボールの添加量は 1.0, 2.0, 2.5 mass%、Cu ボールサイズは、 $\phi 40\sim 80\ \mu\text{m}$ とした。ICP 発光分析法 (JIS Z 3910 準拠)により、はんだ箔の Cu ボール含有率を測定したところ、Sn-0.7Cu+1.0, 2.0, 2.5 mass%Cu balls 品の Cu 含有率は、それぞれ、1.78, 2.82, 3.19 mass%であり、狙い通りの Cu ボールが添加されていることを確認した。また、Cu ボールを含まない Sn-0.7Cu、Sn-1.6Cu、Sn-3.0Cu はんだ箔も準備した。はんだ箔サイズは、それぞれ幅 6.5 mm、長さ 6.5 mm、厚さ 0.15 mm とした。以下はんだ材は、Table 4.1 に示す略称を用いる。

被接続材には無電解 Ni-P めっき、および電解 Ni/Au めっき処理を施した Cu 板 (C1020)を 2 種類準備した。Cu 板サイズは、無電解 Ni-P めっき用を幅 $40 \times 20 \times t3.0$ mm、電解 Ni/Au めっき用を $6.5 \times 6.5 \times t1.0$ mm とした。無電解 Ni-P めっきの P 濃度を 9.5 mass%とし、厚さを $10 \pm 3\ \mu\text{m}$ とした。電解 Ni/Au めっきの厚さは、それぞれ $10 \pm 3\ \mu\text{m} / 0.045 \pm 0.015\ \mu\text{m}$ とした。

Table 4.1 Solder composition, Cu content, and sample name.

Solder composition (mass%)	Cu content (by ICP-MS)	Sample name
Sn-0.7Cu	0.71 mass%	0.7Cu
Sn-1.6Cu	1.62 mass%	1.6Cu
Sn-3.0Cu	3.01 mass%	3.0Cu
Sn-0.7Cu+1.0 mass%Cu balls	1.78 mass%	0.7Cu+1.0Cu balls
Sn-0.7Cu+2.0 mass%Cu balls	2.82 mass%	0.7Cu+2.0Cu balls
Sn-0.7Cu+2.5 mass%Cu balls	3.19 mass%	0.7Cu+2.5Cu balls

4.2.2 サンプル作製

Fig. 4.3 に、評価サンプル構成を示す。電解 Ni めっき、および無電解 Ni-P めっき Cu 板ではんだ箔を挟み込む構造とし、自重のみで接合した。はんだ接合条件は、 H_2 還元リフローを用いて、雰囲気は酸素濃度 100 ppm 以下で行った。温度プロファイルは、Fig. 4.4 に示すように、Sn-3.0Cu はんだの固相、および液相温度を超えるように、溶融時間は 230 °C 以上を 204 sec とした。最大温度は、Sn-3.0Cu の液相温度 303 °C を超えるように 330 °C とした[17]。

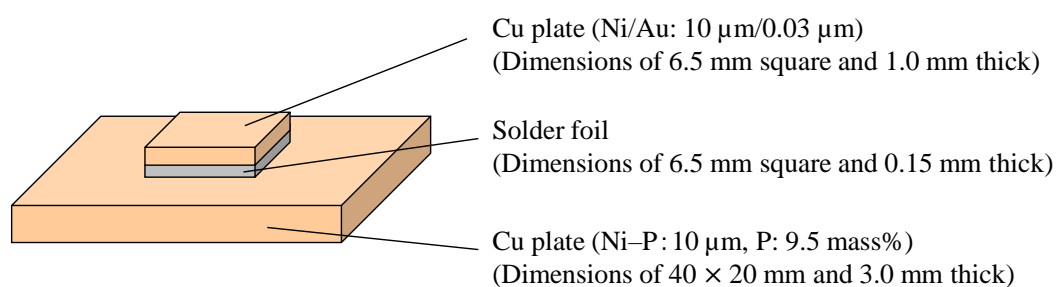


Figure 4.3 Schematic of test sample.

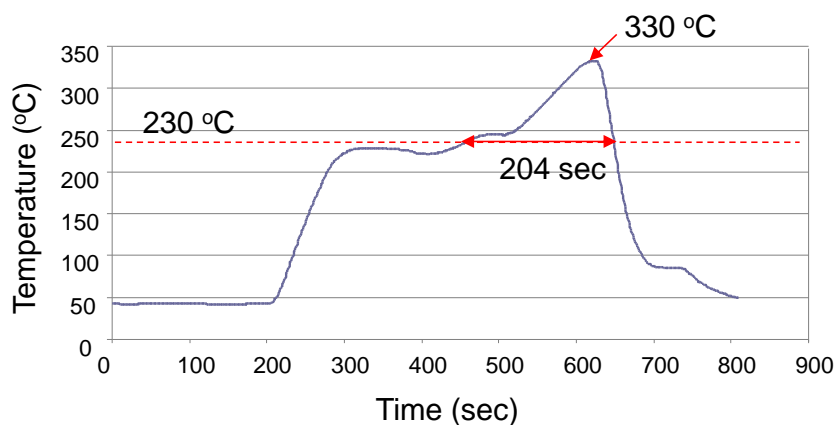


Figure 4.4 Reflow profile.

4.2.3 接合界面の評価方法

リフロー後の初期断面観察を行った。また、パワーモジュールは、複数のはんだ付け工程を経る場合があるため、同条件でのリフローを3回繰り返した後、断面観察を行った。接合界面を走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)で観察し、無電解 Ni-P めっき、電解 Ni の消失量を測定した。また、接合界面の化合物層をエネルギー分散型 X 線分析 (EDX: Energy Dispersive X-ray spectrometry)、および X 線結晶構造解析 (XRD: X-Ray Diffraction) により、金属間化合物 (Intermetallic Compound: IMC) の組成分析を行った。Fig. 4.3 の評価サンプル構成において、200 °C で 250, 500, 1000 h 保持したサンプルについても断面を SEM 観察し、無電解 Ni-P めっき、電解 Ni の消失量を測定した。各評価における Ni めっき消失量 Δi は、式(4.1) で定義した。

$$\Delta i = d_0 - d_i \quad (4.1)$$

Fig.4.5 に示すように、 d_0 は、サンプル毎ではんだ付けしていない部分の Ni めっき厚さとし、 d_i は、熱負荷後のはんだ接合部の Ni めっき平均厚さ(10箇所測定)とした。

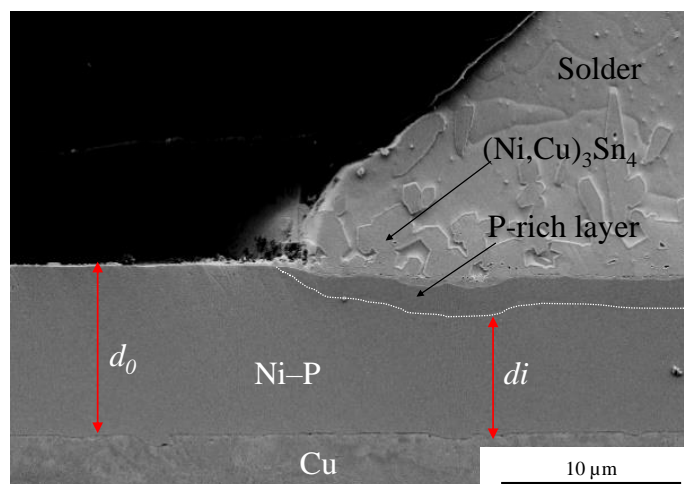


Figure 4.5 Measurement method of Ni plating dissolution.

4.3 結果と考察

4.3.1 リフロー後のはんだ接合界面

4.3.1.1 無電解 Ni-P めっき接合界面

Fig. 4.6 に、リフロー後の Ni-P めっき界面の SEM 像を示す。EDX により分析した各 IMC の組成結果を Table. 4.2 に示す。

(a) 0.7Cu の P リッチ層界面からはんだ方向に生成していた点(A)の IMC 組成比は 37.2at.%Ni-7.4 at.%Cu-55.4at.%Sn であり $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ と推定した。点(B)の IMC 組成比

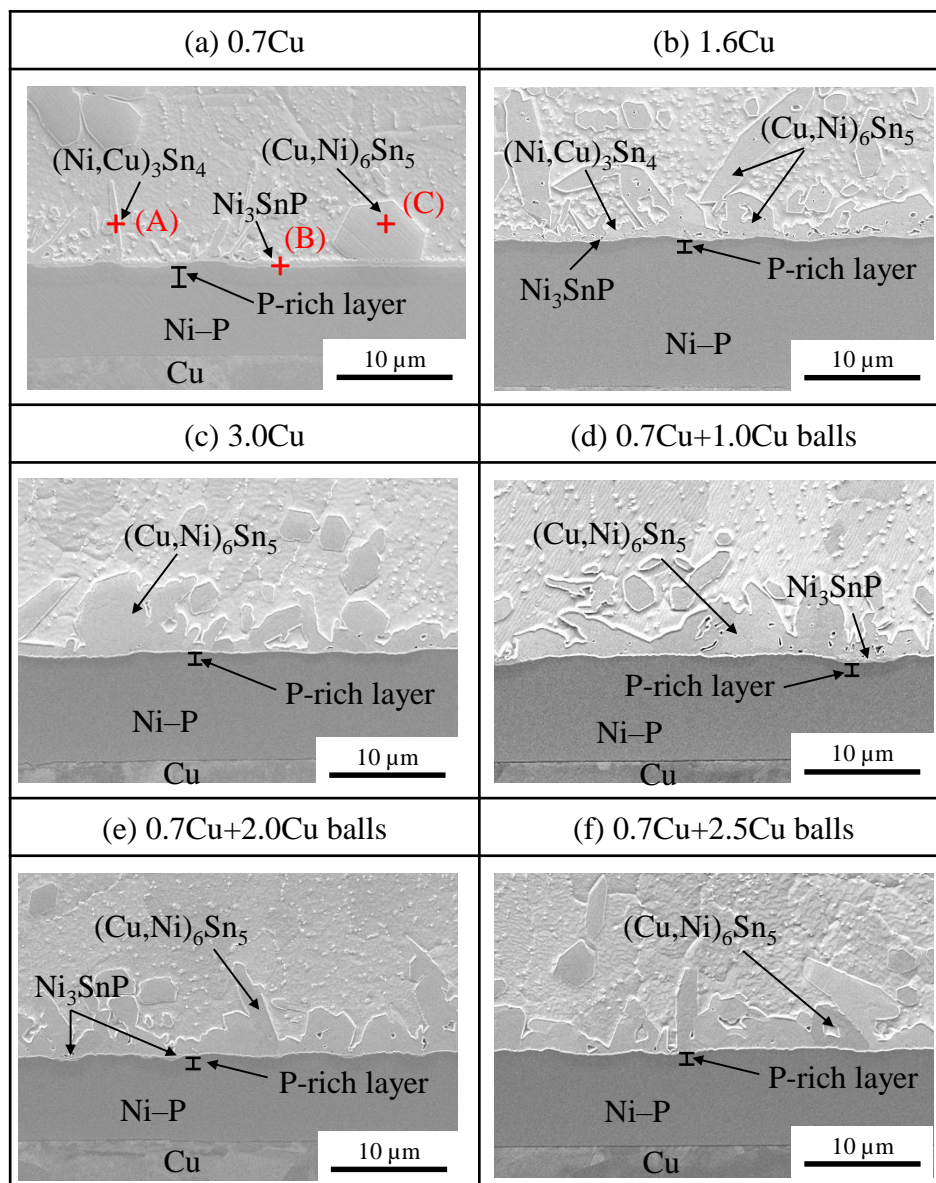


Figure 4.6 SEM images of Ni-P plating interface after once reflow. (a) 0.7Cu, (b) 1.6Cu, (c) 3.0Cu, (d) 0.7Cu+1.0Cu balls, (e) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (f) 0.7Cu+2.5Cu balls.

は 63.6 at.%Ni-17.3 at.%Sn-19.1at.%P であり、Ni₃SnP と推定した。また、Ni₃SnP 上に存在している点(C)の IMC 組成は、34.5 at.%Cu-18.6 at.%Cu-46.9 at.%Sn であり、(Cu,Ni)₆Sn₅と推定した。(b) 1.6Cu の IMC は、Ni₃SnP、(Ni,Cu)₃Sn₄、および(Cu,Ni)₆Sn₅であった。(c) 3.0Cu の IMC は(Cu,Ni)₆Sn₅であった。(b) 1.6Cu の反応は、(a) 0.7Cu と(c) 3.0Cu との間の遷移段階であったと考えられる。(d, e) 0.7Cu+1.0, 2.0Cu balls の IMC は、(Cu,Ni)₆Sn₅、および Ni₃SnP であったが、(f) 0.7Cu+2.5Cu balls の IMC は、(Cu,Ni)₆Sn₅のみであった。Cu ボールを添加したはんだ、および Cu ボールを添加していない Sn-3.0Cu はんだでは、Ni-P めっき上に連続した(Cu,Ni)₆Sn₅層が形成した。Cu ボールを添加していないはんだの Cu 含有率が 1.6 mass%以下のもの、および Cu ボールを添加したはんだの Cu ボール含有率が 2.0 mass%以下のものでは、Ni₃SnP層が形成した。Ni₃SnP(Ni₃Sn₂)と(Cu,Ni)₆Sn₅は、ともに NiAS 構造をとる結晶であり、Cu 量の割合で決定すると言われている[18]。Ni₃SnP 層に面している P リッチ層は、Ni₃SnP 層がないエリアと比べると厚く、Ni の拡散量は増加している。そのため、接合界面付近では Ni 割合の増加と Cu 割合の減少により、Ni₃SnP 層が生成したと考えられる。また、(c) 3.0Cu、(f) 0.7Cu+2.5Cu balls では、Cu 含有率が高かったため、(Cu,Ni)₆Sn₅層が生成したといえる。

Table 4.2 EDX analysis of IMC at Ni-P plating interface after once reflow, (a) 0.7Cu, (b) 1.6Cu, (c) 3.0Cu, (d) 0.7Cu+1.0Cu balls, (e) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (f) 0.7Cu+2.5Cu balls.

	Sample name	IMC	Element atomic ratio (at %)			
			Sn	Ni	Cu	P
(a)	0.7Cu	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	55.4	37.2	7.4	-
		(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	46.9	18.6	34.5	-
		Ni ₃ SnP	17.3	63.6	-	19.1
(b)	1.6Cu	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	69.2	24.5	6.3	-
		(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	47.5	20.8	31.8	-
		Ni ₃ SnP	22.4	54.7	-	22.9
(c)	3.0Cu	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	45.7	11.9	42.4	-
(d)	0.7Cu+1.0Cu balls	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	47.9	17.6	34.4	-
		Ni ₃ SnP	17.9	58.7	-	23.4
(e)	0.7Cu+2.0Cu balls	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	45.6	15.3	39.1	-
		Ni ₃ SnP	14.7	60.6	-	24.7
(f)	0.7Cu+2.5Cu balls	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	45.4	10.6	44.0	-

Fig. 4.7 に、Sn-3.0Cu はんだ、および Cu ボールを添加したはんだの Ni-P めっき界面の拡大 SEM 像を示す。また、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層と Ni-P めっき層の間の IMC を見分けるためにコントラストをつけた。(a) 3.0Cu、(b, c) 0.7Cu+1.0, 2.0Cu balls において、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層以外に 0.1~0.3 μm の IMC が形成しており、Cu 含有率が増加するにつれ薄くなっていた。(d) 0.7Cu+2.5Cu balls の Ni-P めっきとはんだ界面には、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層のみ形成していた。 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層と Ni-P めっき層の間に存在する IMC 組成を同定するため、EDX により組成分析した結果を Fig. 4.8 に示す。0.7Cu+1.0Cu balls IMC の組成比は、35.9 at.%Ni-7.4 at.%Cu-56.7 at.%Sn であったことから、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ と推定した。

Ni-P めっき界面に生成した IMC を表面観察するために、エタノールと塩酸の混合液ではんだをエッチングした。Fig. 4.9 に、リフロー後の (a) 0.7Cu、および (b) 0.7Cu+2.5Cu balls の IMC 表面の SEM 像を示す。(a) 0.7Cu の IMC は、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 、および $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ であった。Fig. 4.6 (a) に示すように、Sn-0.7Cu の断面 SEM 像と同じ種類の IMC であり、先行文献とよく一致していた [19-21]。(b) 0.7Cu+2.5Cu balls

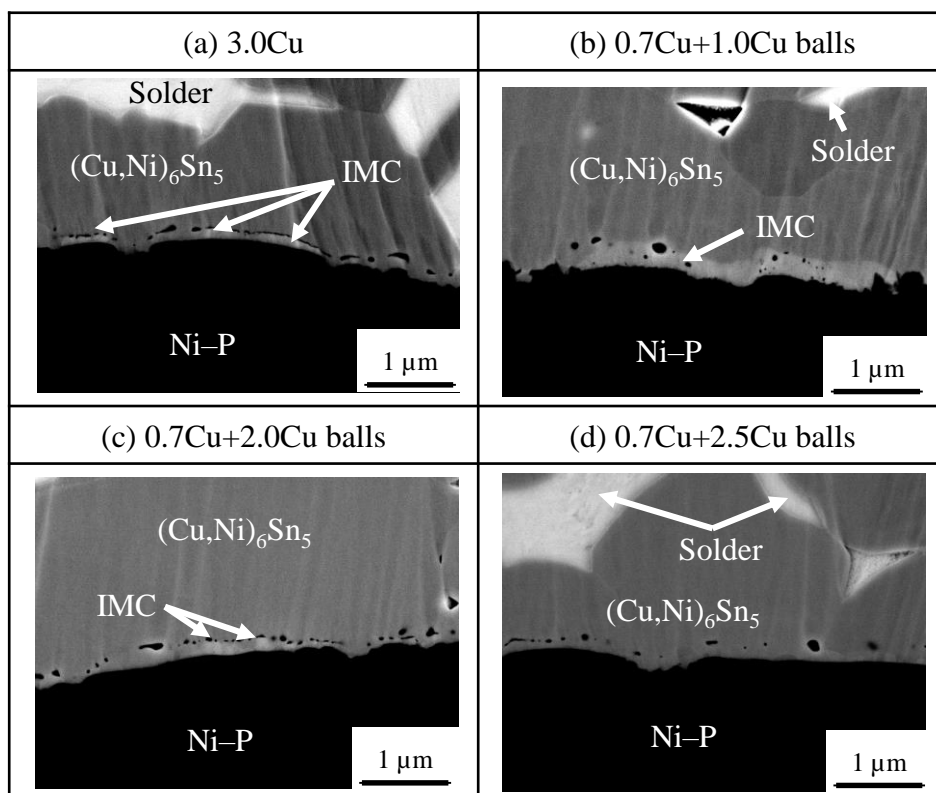


Figure 4.7 SEM images of Ni-P plating interface after once reflow. (a) 3.0Cu, (b) 0.7Cu+1.0Cu balls, (c) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (d) 0.7Cu+2.5Cu balls.

の表面 SEM から観察される IMC は、 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ であり、Fig. 4.6 (f)の断面 SEM 像と一致した。

Fig. 4.10 は、(a) 0.7Cu、および(b) 0.7Cu+2.5Cu balls の XRD 結果の比較を示す。(a) 0.7Cu の IMC は Ni_3Sn_4 と Cu_6Sn_5 が混合する結晶構造を示したが、(b) 0.7Cu+2.5Cu balls の IMC は Cu_6Sn_5 のみの結晶構造を示した。

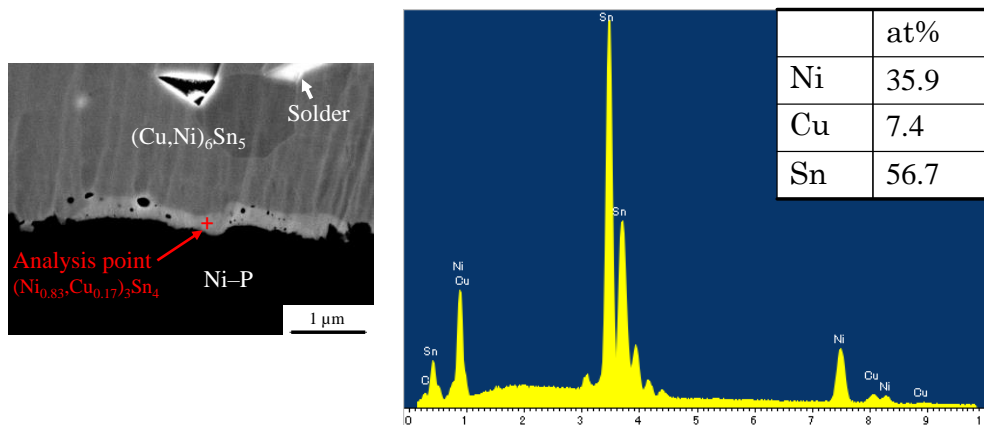


Figure 4.8 EDX analysis of 0.7Cu+1.0Cu balls IMC after once reflow.

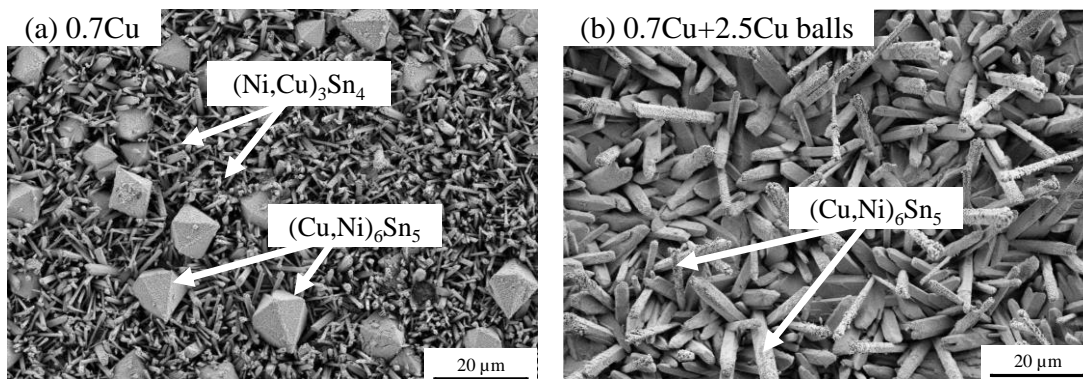


Figure 4.9 SEM images of IMC at Ni-P plating after once reflow. (a) 0.7Cu and (b) 0.7Cu+2.5Cu balls.

Fig. 4.11 に、リフロー後の Ni-P めっきの平均消失量を示す。(b) 1.6Cu、および(c) 3.0Cu の Ni-P めっき消失量は、1.3、および 1.1 μm であり、(a) 0.7Cu に対し、約半分の量であった。(d-f) 0.7Cu+1.0, 2.0, 2.5Cu balls の Ni-P めっき消失量は 1.2~1.5 μm であり、(a) 0.7Cu に対して約半分に低減した。また、(f) 0.7Cu+2.5Cu balls においては、(c) 3.0Cu と同等の消失量であった。

このように、Cu ボールは Ni-P めっきよりも速くはんだに溶解するため、Sn-0.7Cu はんだに Cu ボールを添加したはんだは、Cu 含有率が多い Sn-Cu はんだ合金と同様のはんだ合金となり、Ni めっきの消失を低減した。

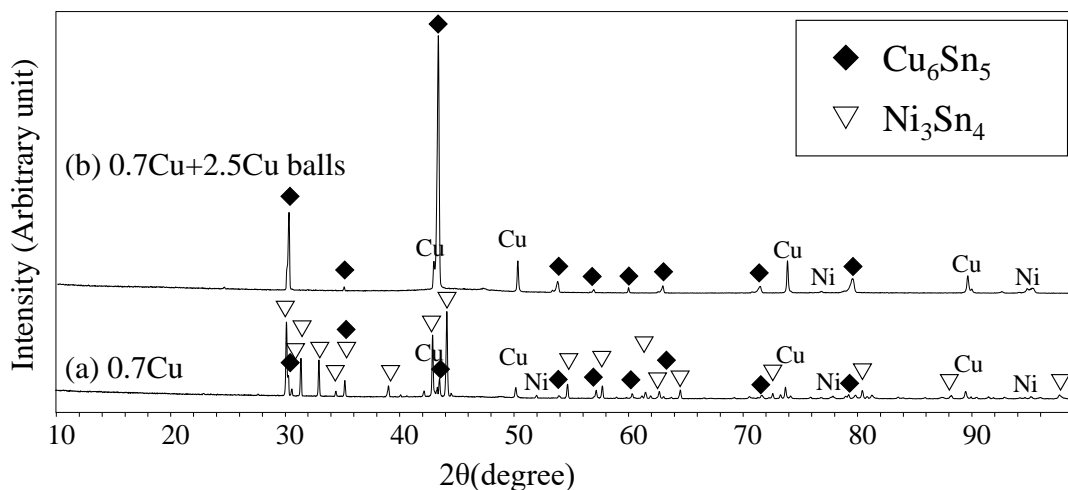


Figure 4.10 XRD patterns of IMC at Ni-P plating after once reflow. (a) 0.7Cu and (b) 0.7Cu+2.5Cu balls.

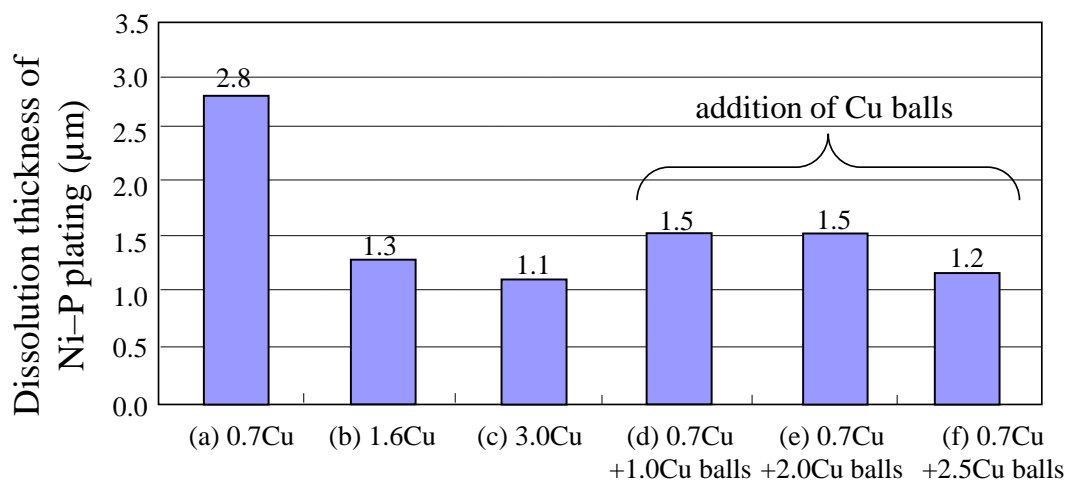


Figure 4.11 Dissolution thickness of Ni-P plating after once reflow.

Fig. 4.12 は、はんだ中の Cu 含有率(mass%)に対する、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の Ni または Cu 含有率(mass%)を示す。Cu の添加方法に関係なく、はんだ中の Cu 含有率が増加するにつれて、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の Ni 含有率は減少し、Cu 含有率は増加した。これらの傾向は、先行文献と一致しており、はんだ中に含まれる Cu が、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層として析出したと考えられる[22]。

Fig. 4.13 に、はんだ中の Cu 含有率(mass %)に対する $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の平均厚さを示す。はんだ中の Cu 含有率が増加するにつれて、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の厚さも増加した。Cu ボールを添加したはんだは、(a) 0.7Cu に比べて、(b) 1.6Cu、(c) 3.0Cu はんだ同様に、溶融はんだ中の Cu 濃度が高くなるため、はんだが凝固する際、Ni-P めっき界面に $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が晶出しやすくなったといえる。

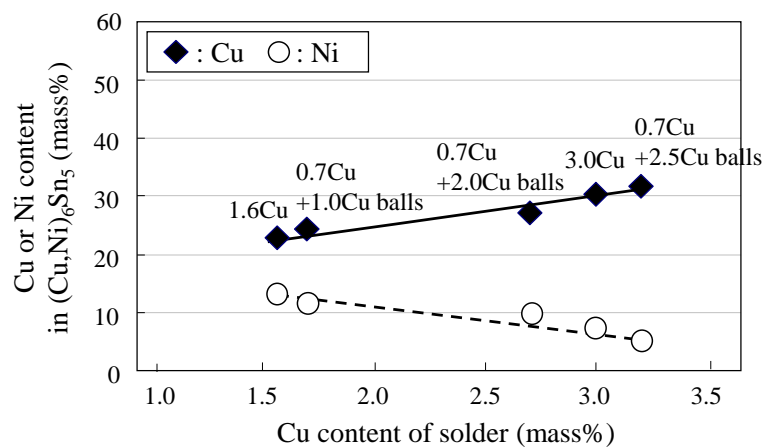


Figure 4.12 Cu or Ni content in $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ at Ni-P plating after once reflow.

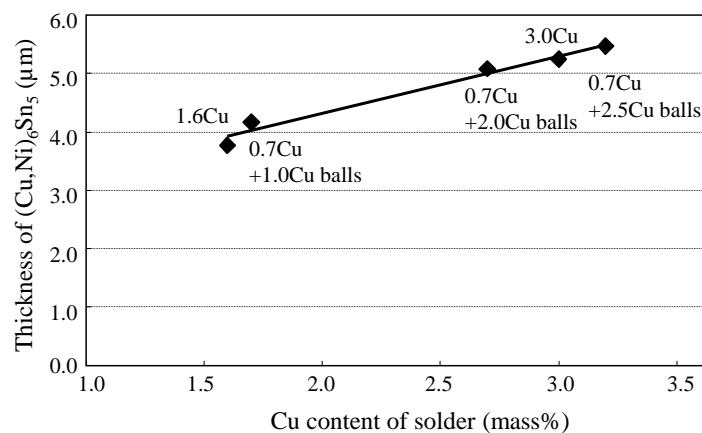


Figure 4.13 Thickness of $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ IMC at Ni-P plating after once reflow.

4.3.1.2 電解 Ni めっき接合界面

Fig. 4.14 に、リフロー後の Ni めっき界面の SEM 像を示す。EDX により分析した各 IMC の組成結果を Table. 4.3 に示す。

(a) 0.7Cu の IMC は、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ であった。(b) 1.6Cu の IMC は、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 、および $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ であった。(c) 3.0Cu の IMC は $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ であった。(b) 1.6Cu の反応は、Ni-P めっきと同様に(a) 0.7Cu と(c) 3.0Cu との間の遷移段階であると考えられる。

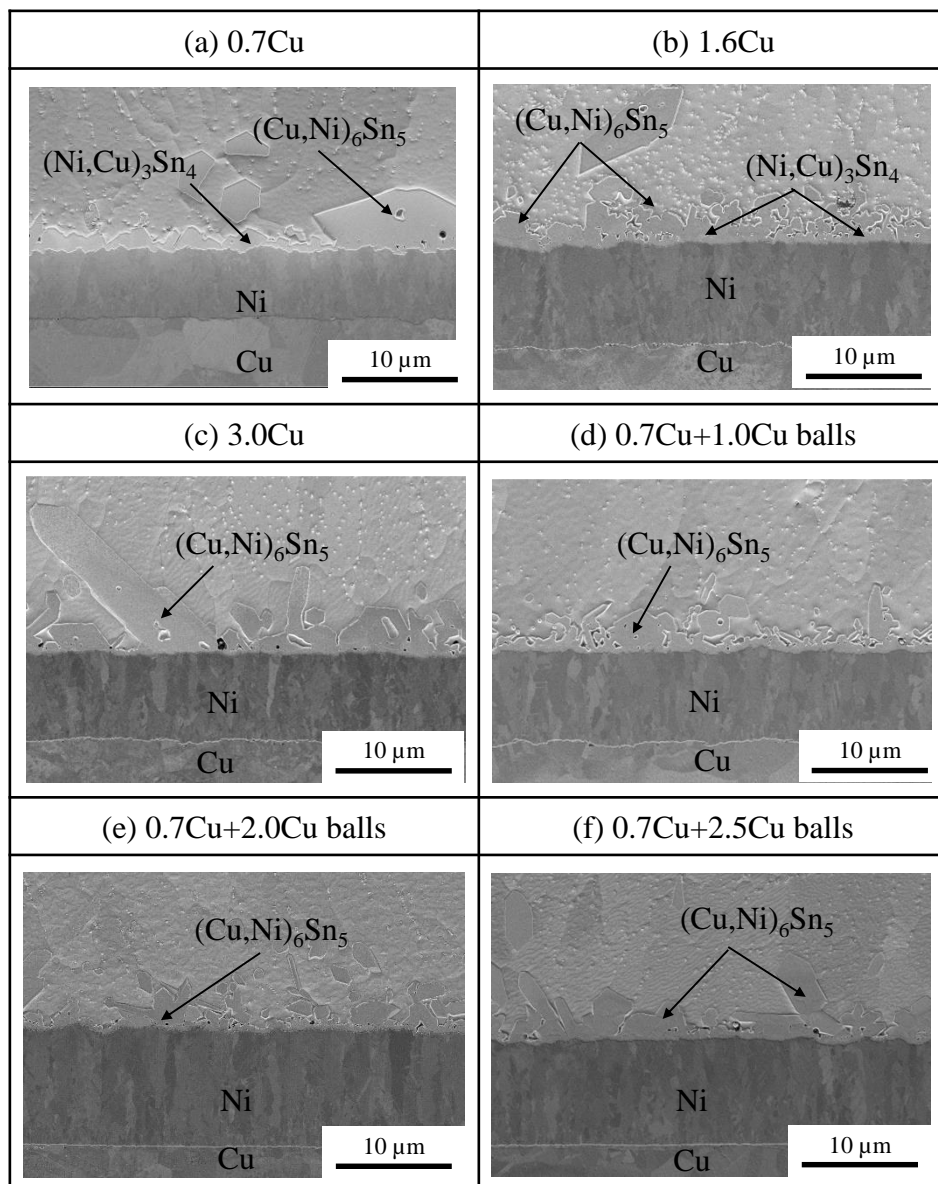


Figure 4.14 SEM images of Ni plating interface after once reflow. (a) 0.7Cu, (b) 1.6Cu, (c) 3.0Cu, (d) 0.7Cu+1.0Cu balls, (e) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (f) 0.7Cu+2.5Cu balls.

Table 4.3 EDX analysis of IMC at Ni plating interface after once reflow, (a) 0.7Cu, (b) 1.6Cu, (c) 3.0Cu, (d) 0.7Cu+1.0Cu balls, (e) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (f) 0.7Cu+2.5Cu balls.

	Sample name	IMC	Element atomic ratio (at %)		
			Sn	Ni	Cu
(a)	0.7Cu	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	56.3	35.9	7.8
		(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	48.8	16.9	34.3
(b)	1.6Cu	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	56.5	33.9	9.6
		(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	46.0	24.0	30.0
(c)	3.0Cu	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	47.0	12.5	40.5
(d)	0.7Cu+1.0Cu balls	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	48.3	19.9	31.8
(e)	0.7Cu+2.0Cu balls	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	48.8	19.1	32.1
(f)	0.7Cu+2.5Cu balls	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	45.3	12.7	42.0

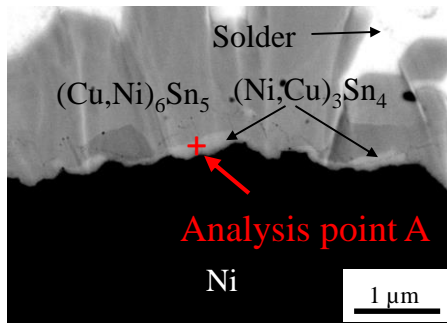
(d-f) 0.7Cu+1.0, 2.0, 2.5Cu balls の IMC は、(Cu,Ni)₆Sn₅ であった。Cu ボールを添加したはんだ、および Sn-3.0Cu はんだでは、Ni-P めっきと同様、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層が形成した。

Fig. 4.15 に、3.0Cu、および Cu ボールを添加したはんだの Ni めっき界面の拡大 SEM 像、および EDX 点分析結果を示す。(a) 3.0Cu、(b) 0.7Cu + 1.0 Cu balls、および (c) 0.7Cu + 2.0 Cu balls では、(Cu,Ni)₆Sn₅ IMC と Ni めっき間に IMC が形成していた。この IMC 厚は 0.1~0.5 μm であった。EDX 分析より (Ni,Cu)₃Sn₄ 層と推定した。(d) 0.7Cu+2.5Cu balls の Ni めっきとはんだ間には、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層のみ形成していた。

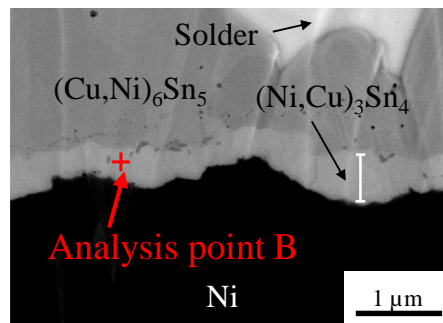
Ni めっき界面に形成した IMC を表面観察するために、エタノールと塩酸の混合液ではんだをエッチングした。Fig. 4.16 に、リフロー後の (a) 0.7Cu、(b) 3.0Cu、(c) 0.7Cu+1.0Cu balls、(d) 0.7Cu+2.5Cu balls の表面 SEM 像を示す。また、Fig. 4.17 に XRD による IMC の結晶構造を示す。(a) 0.7Cu の IMC は、それぞれ(Ni,Cu)₃Sn₄、(Cu,Ni)₆Sn₅ であった。(b) 3.0Cu、および(c) 0.7Cu+2.5Cu balls の表層の IMC は、(Cu,Ni)₆Sn₅ であった。

Fig. 4.18 に、はんだ中の Cu 含有率(mass%)に対する(Cu,Ni)₆Sn₅ 層中の Ni または Cu 含有率(mass%)を示す。はんだ中への Cu 添加方法に関係なく、Cu 含有率が増加するにつれて、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層の Ni 含有量は減少し、Cu 含有率は増加した。電解 Ni めっきにおいても、Cu ボールを添加したはんだは、Sn-Cu 合金はんだと同等の IMC を形成することができることがわかった。

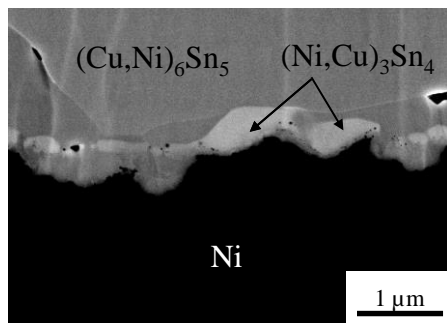
(a) 3.0Cu



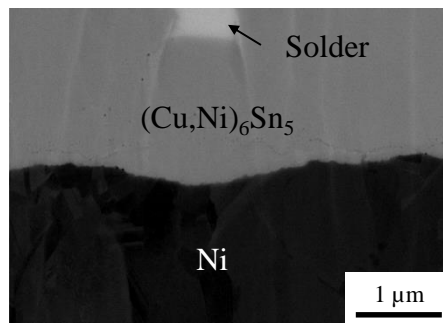
(b) 0.7Cu+1.0Cu balls



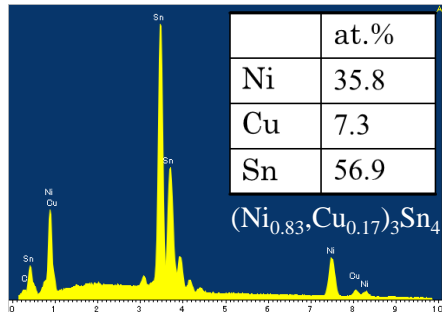
(c) 0.7Cu+2.0Cu balls



(d) 0.7Cu+2.5Cu balls



(e) Analysis point A



(f) Analysis point B

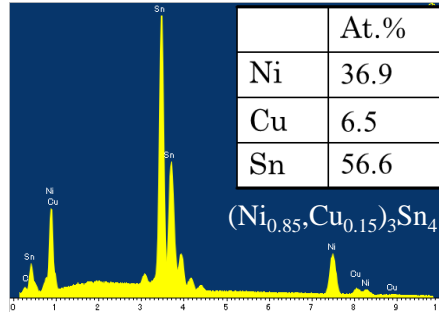


Figure 4.15 Enlarged SEM images and EDX point analysis of Ni plating interface after once reflow. (a) 3.0Cu, (b) 0.7Cu+1.0Cu balls, (c) 0.7Cu+2.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.5Cu balls, (e) EDX analysis of (a) 3.0Cu, and (f) EDX analysis of (b) 0.7Cu+1.0Cu balls.

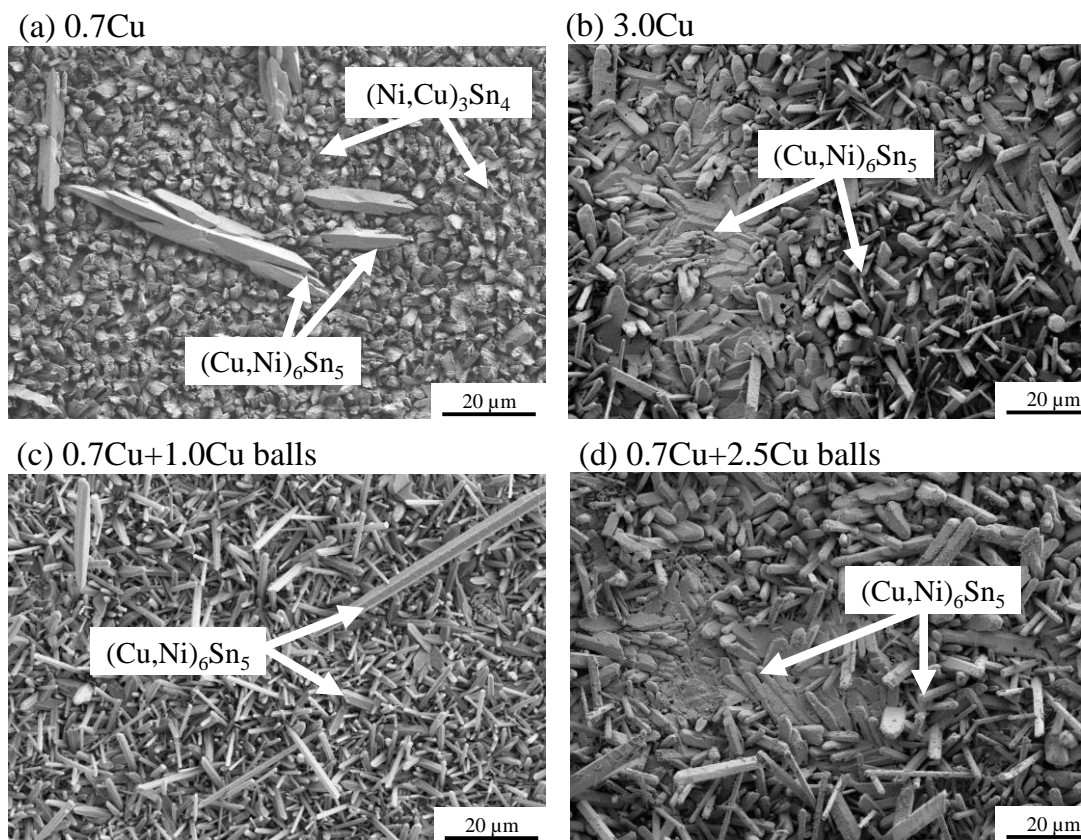


Figure 4.16 SEM images of IMC at Ni plating after once reflow. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, and (d) 0.7Cu+2.5Cu balls.

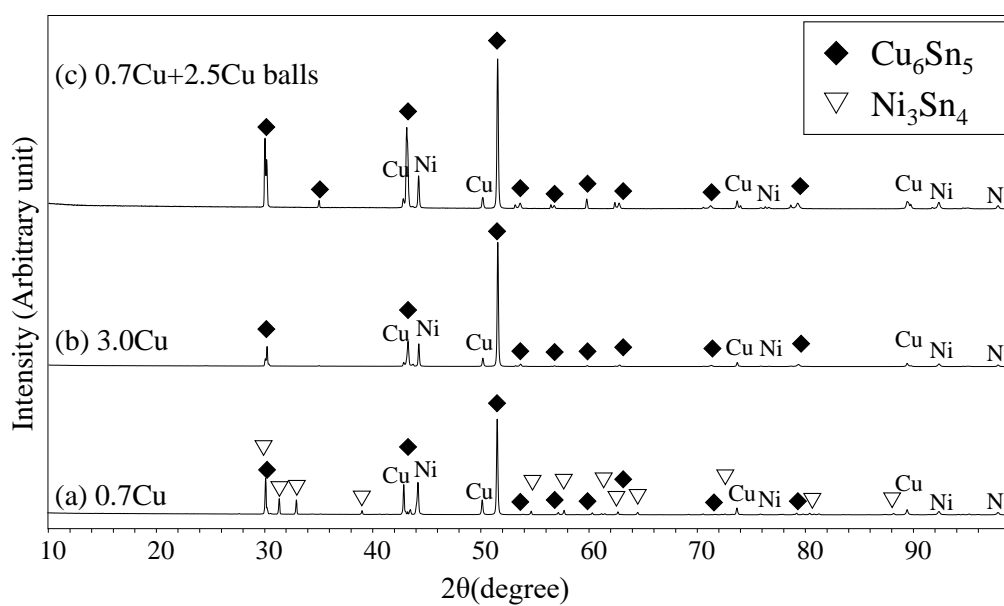


Figure 4.17 XRD patterns of IMC at Ni plating after once reflow. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, and (c) 0.7Cu+2.5Cu balls.

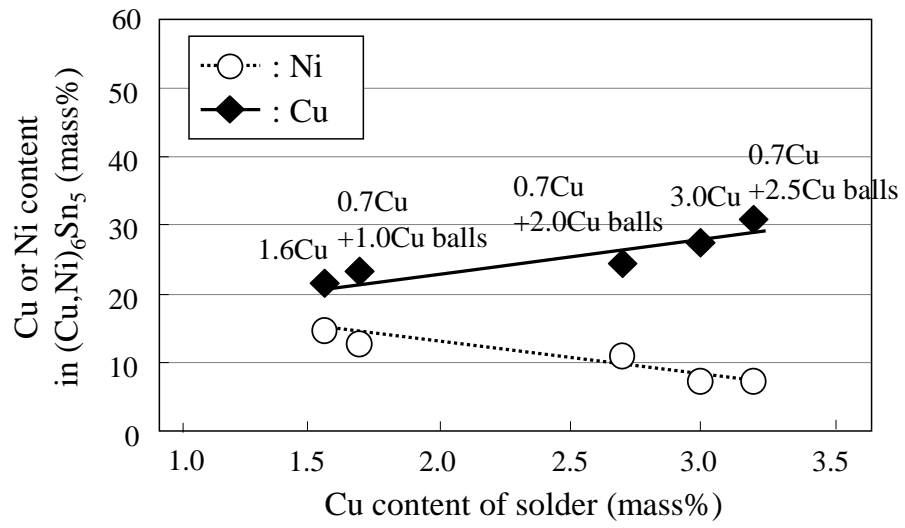


Figure 4.18 Cu or Ni content in $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ at Ni plating after once reflow.

4.3.1.3 Cu 含有率における金属間化合物の拡散経路

Fig.4.7、4.15 の各 Ni めっき接合において、3.0Cu はんだ、および 0.7Cu+1.0 Cu balls, 2.0Cu balls はんだでは、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ と $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ の 2 つの IMC が共存していた。Fig. 4.19 (a) の Cu–Ni–Sn 等温状態図(240 °C) に示すように、これらの IMC は熱的に平衡状態である[23-24]。また、0.7Cu+2.5 Cu balls はんだでは、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ が形成していたが、Ni と $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ は、熱的に平衡状態でないことがわかる。

Fig. 4.19 (a) に、4 つの拡散経路(Path I–IV)を示す[25]。C.E.Ho らは、Fig. 4.19 (b) に示すような Sn–3.0Ag–0.5Cu はんだ、および Cu/Ni–P/Pd–P/Au 電極構成を用いたときに析出する IMC から拡散経路を考察している。Ni–P めっきが 0 μm の場合は、Cu 電極との反応になるため、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層と Cu_3Sn 層が析出し Path I を通る。Ni–P めっきが 0.9 μm の場合は、2 つケースが存在する。1 つ目のケースとしては、Ni–P めっきが完全に消失した界面には、最終的に Cu との反応になり、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層と Cu_3Sn 層が析出し Path II を通る。2 つ目のケースとしては、Ni–P めっきが残った界面には、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層のみが晶出し Path III を通る。Ni–P めっきが 7.0 μm の場合は、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ を析出した後、Ni 電極との反応になり $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層、 Ni_3SnP 層が析出し Path IV を通る。

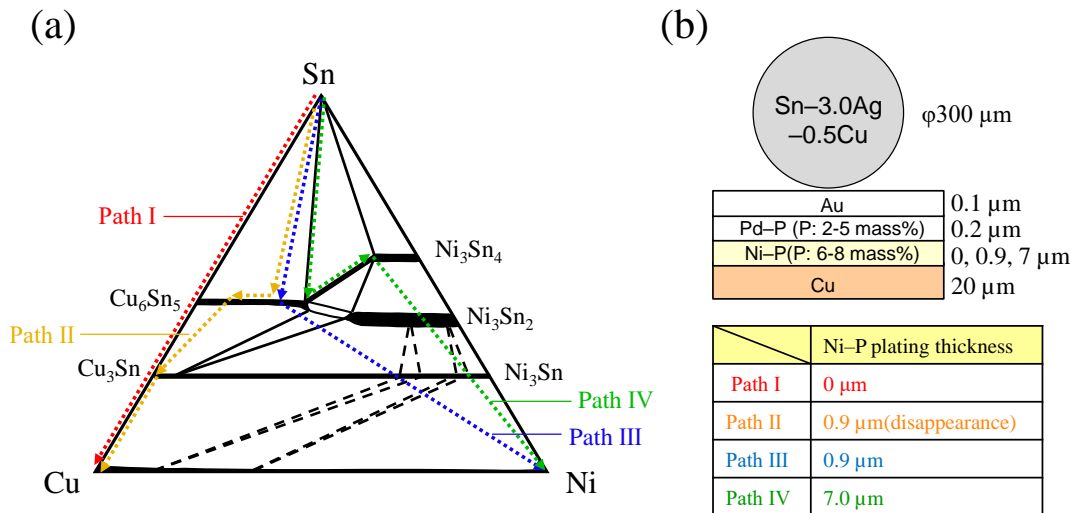


Figure 4.19 (a) Cu–Ni–Sn isotherm phase diagram at 240 °C and diffusion paths for the solder reaction based on previous works [23-25]. (b) Schematic of the metallization pad and solder material [25].

Table 4.4 Solder composition containing Ni plating dissolution during soldering.

	Composition before soldering (mass%)	Ni plating dissolution		Composition after soldering (at.%)
		μm	mass%	
(a)	Sn-0.7Cu	3.3	2.2	Sn-1.3Cu-4.3Ni
(b)	Sn-0.7Cu + 1.0Cu balls	1.8	1.1	Sn-3.1Cu-2.4Ni
(c)	Sn-0.7Cu + 2.0Cu balls	1.7	1.1	Sn-4.9Cu-2.2Ni
(d)	Sn-3.0Cu	1.3	0.87	Sn-5.4Cu-1.7Ni
(e)	Sn-0.7Cu + 2.5Cu balls	1.4	0.93	Sn-5.8Cu-1.8Ni

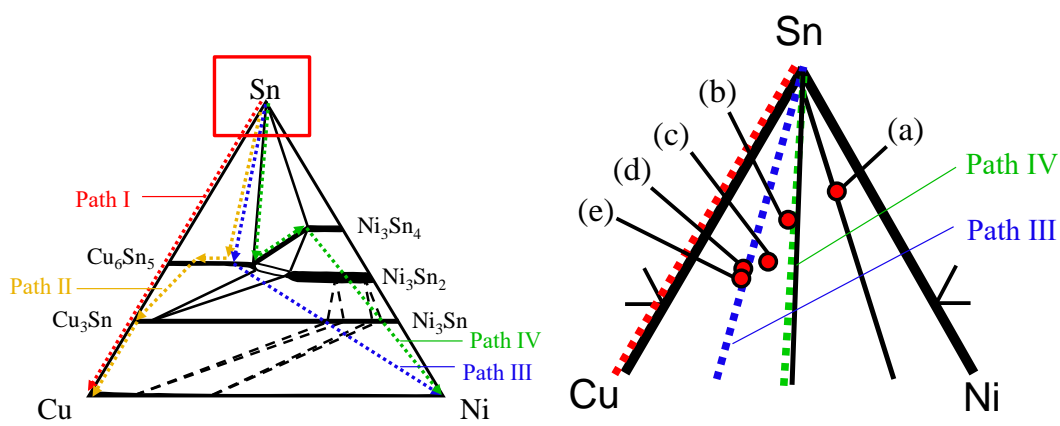


Figure 4.20 Solder composition containing Ni plating dissolution during soldering on Cu-Ni-Sn isotherm phase diagram at 240 °C.

今回実験の各はんだ中における Ni めっき溶解量から、熔融時のはんだ組成の計算結果を Table. 4.4 に示す。また、Fig. 4.20 の Cu-Ni-Sn 等温状態図(240 °C)に Table 4.4 に示す熔融時のはんだ組成をプロットした。(a) Sn-0.7Cu の接合界面には、主に $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層と Ni_3Sn_2 層が析出していたため Cu-Ni-Sn 等温状態図からも Ni_3Sn_4 、 Ni_3Sn_2 の拡散経路を通ったことがわかる。(b) Sn-3.0Cu、(c, d) Sn-0.7Cu+1.0, 2.0Cu balls では、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層と 0.1~0.3 μm 厚の $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層が析出したため Path IV の拡散経路を通ったと考えられる。(e) Sn-0.7Cu+ 2.5Cu balls では、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ のみ析出していたため Path IIIの拡散経路を通ったと考えられる。 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ と Ni は、熱的に平衡状態ではないため、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が Ni めっき上に晶出したものである。

4.3.2 リフロー3 回後のはんだ接合界面

4.3.2.1 無電解 Ni-P めっき接合界面

Fig. 4.21 に、リフロー3 回の Ni-P めっき接合界面の SEM 像を示す。リフロー3 回後においても、(a) 0.7Cu の IMC は、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層、および Ni_3SnP 層であったが、リフロー1 回後に比べて $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層、および P リッチ層は成長していた。(b) 1.6Cu の IMC は、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層、および $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層であったが、各 IMC の成長は(a) 0.7Cu に比べて遅かった。(c) 3.0Cu、および(d-f) 0.7Cu+1.0, 2.0, 2.5Cu balls の IMC は、

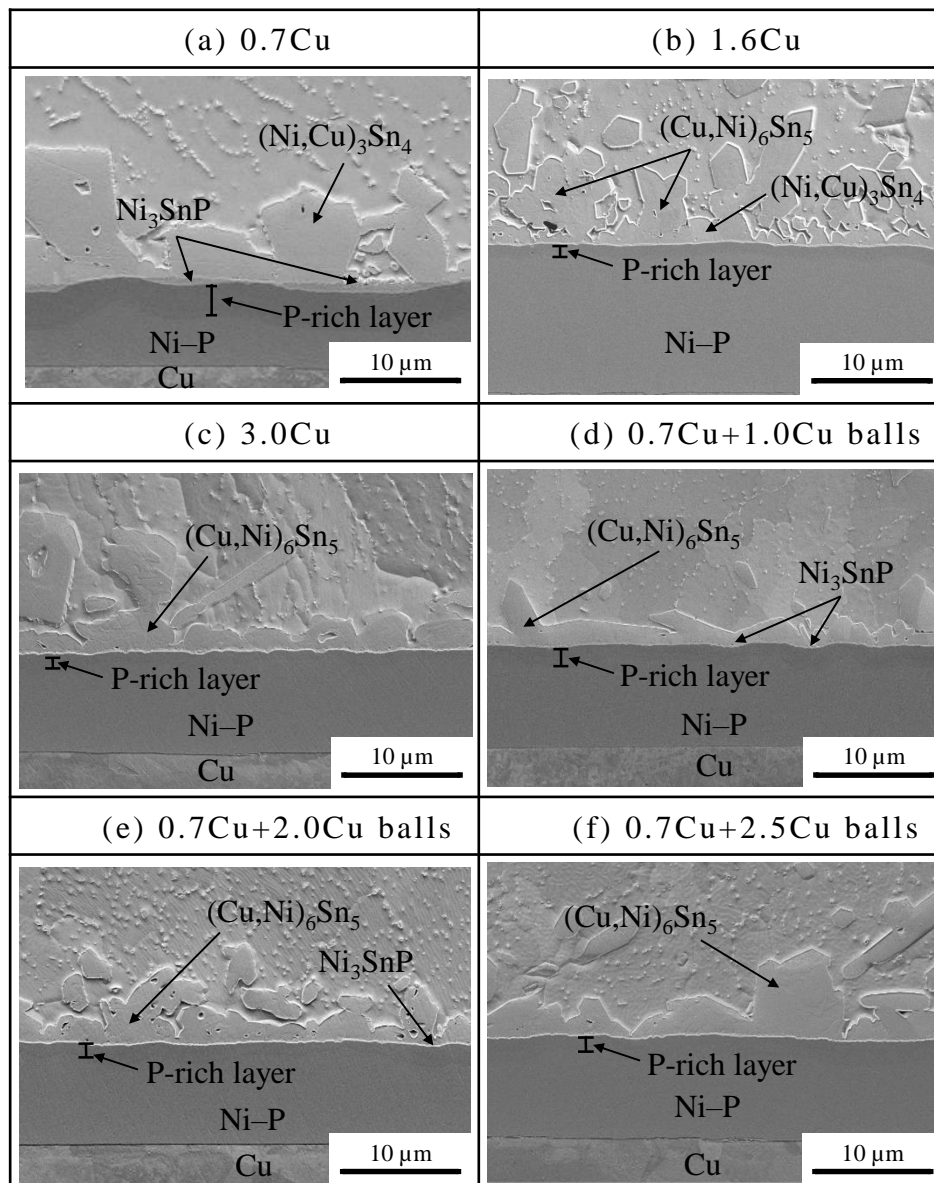


Figure 4.21 SEM images of Ni-P plating interface after multiple reflows. (a) 0.7Cu, (b) 1.6Cu, (c) 3.0Cu, (d) 0.7Cu+1.0Cu balls, (e) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (f) 0.7Cu+2.5Cu balls.

(Cu,Ni)₆Sn₅層であり、リフロー1回後に比べてわずかに成長していた。

Fig. 4.22 は、リフロー1回、および3回後の Ni-P めっき消失量を示す。(a) 0.7Cu の Ni-P めっき消失量は、リフロー3回後で増加しており 4.7 μm であった。(b) 1.6Cu、および(c) 3.0Cu の Ni-P めっき消失量は 2.0~2.3 μm であり、(a) 0.7Cu の約半分の量であった。(d-f) 0.7Cu+1.0, 2.0, 2.5Cu balls の Ni-P めっき消失量は 2.4~2.8 μm であり(a) 0.7Cu の約半分の量であった。Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだも、Sn-Cu 合金はんだと同等の Ni-P めっき消失量を示した。

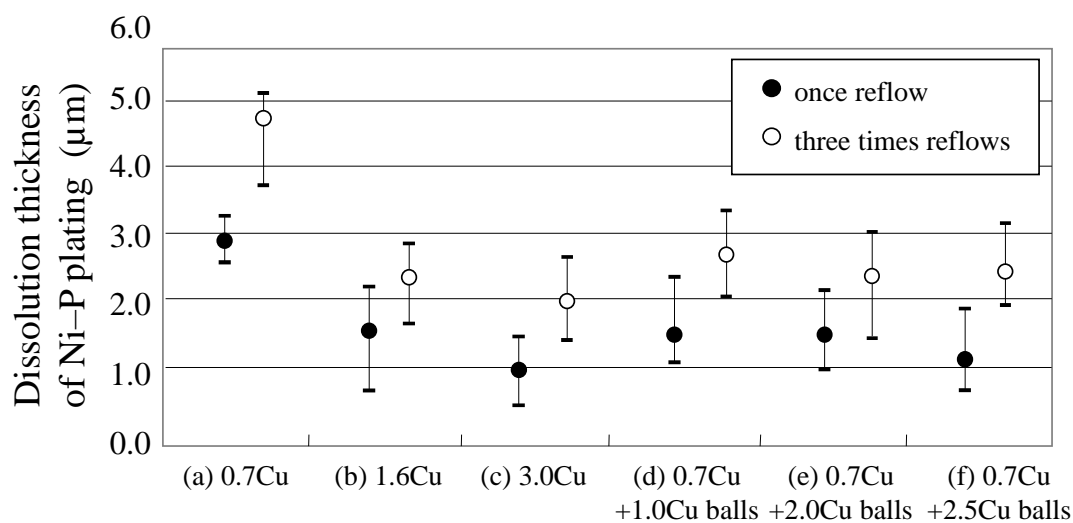


Figure 4.22 Ni-P plating dissolution after reflow.

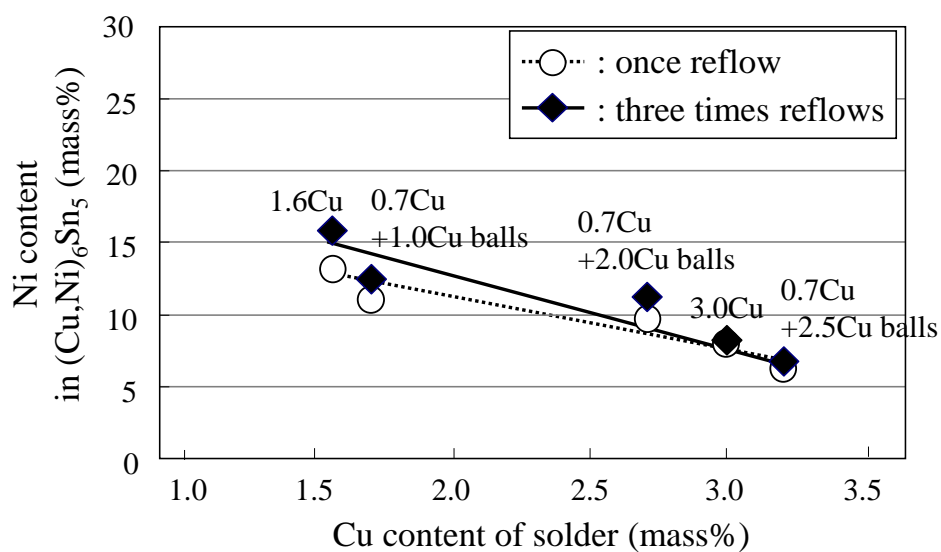


Figure 4.23 Ni content in (Cu,Ni)₆Sn₅ at Ni-P plating after reflow.

Fig. 4.23 に、リフロー1回、および3回後の $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層中の Ni 含有率を示す。リフロー3回後では、各 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層中の Ni 含有率は上昇していた。Ni-P めっき中の Ni 拡散により、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の成長だけでなく、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の Ni 固溶割合が上昇したと考えられる。

このように、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだは、リフロー3回後においても、Sn-0.7Cu はんだに対して、Ni-P めっき消失を抑制できることがわかった。

4.3.2.2 電解 Ni めっき接合界面

Fig. 4.24 に、リフロー3 回後の Ni めっき接合界面の SEM 像を示す。リフロー3 回後においても、(a) 0.7Cu の IMC は、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層であったが、リフロー1 回後に比べて成長していた。(b) 1.6Cu の IMC は、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層、および $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層であった。(c) 3.0Cu、および (d-f) 0.7Cu+1.0, 2.0, 2.5Cu balls の IMC も、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層であった。すべてのはんだにおいて、リフロー3 回後でも、リフロー1 回後で形成した IMC 状態のままであった。

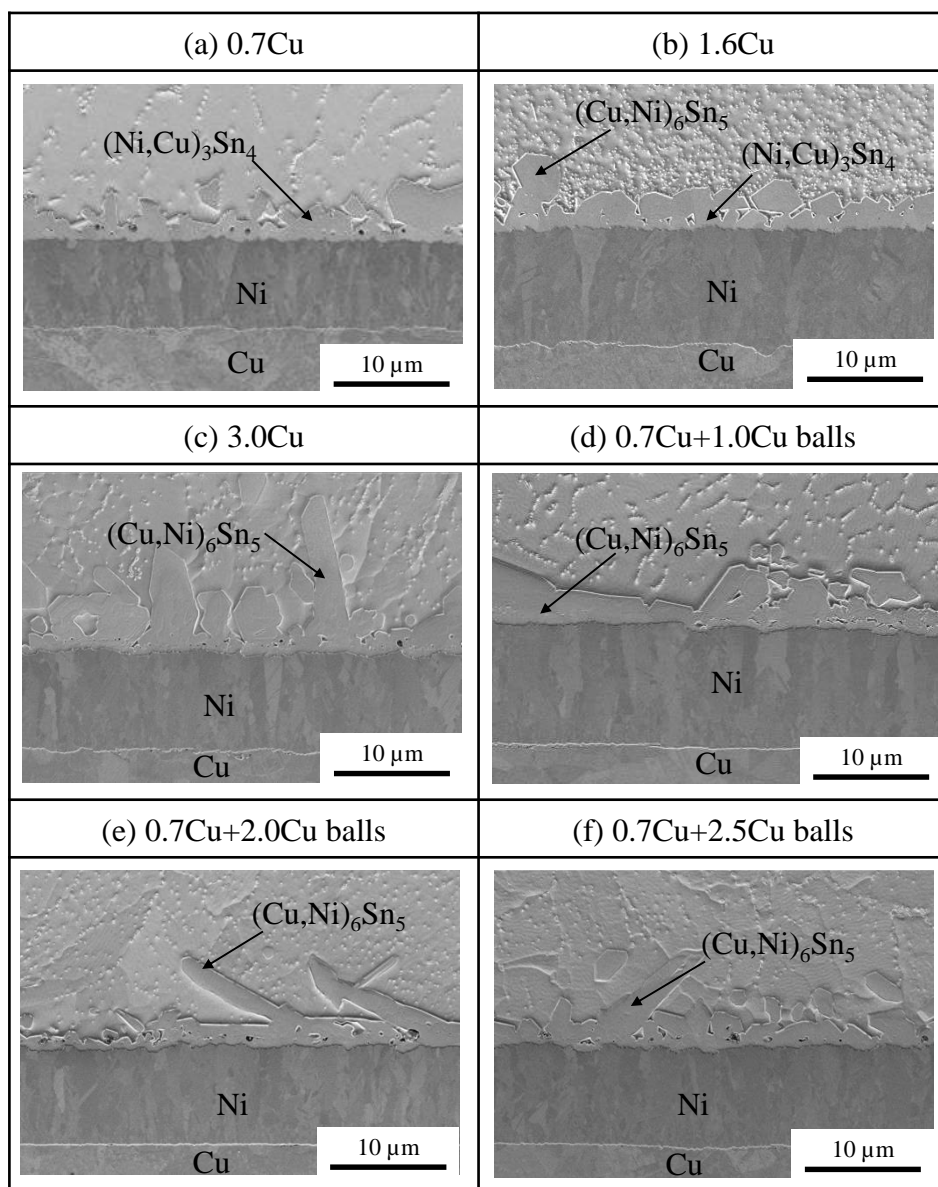


Figure 4.24 SEM images of Ni plating interface after multiple reflows. (a) 0.7Cu, (b) 1.6Cu, (c) 3.0Cu, (d) 0.7Cu+1.0Cu balls, (e) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (f) 0.7Cu+2.5Cu balls.

Fig. 4.25 は、リフロー1回、および3回後の Ni めっき消失量を示す。(a) 0.7Cu のリフロー3回後の Ni めっき消失量は 0.75 μm であった。(b) 1.6Cu、および(c) 3.0Cu の Ni めっき消失量は、それぞれ 0.55 μm 、0.22 μm であり(c) 3.0Cu は、(a) 0.7Cu の 1/3 以下の消失量であった。(d-f) 0.7Cu+1.0, 2.0, 2.5Cu balls の Ni めっき消失量は、0.38~0.41 μm であり、(a) 0.7Cu に比べて約半分であった。

Fig. 4.26 にリフロー1回、および3回後の $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層中の Ni 含有率を示す。リフロー3回後においては、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の成長は少なかったが、各 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層中の Ni 含有率は上昇していた。Fig. 4.23 の Ni-P めっきと同様に、Ni めっき中の Ni 拡散により、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の成長だけでなく、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の Ni 固溶割合が上昇したと考えられる。

このように、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだは、リフロー3回後においても、Sn-0.7Cu はんだに対して、Ni めっきの溶解を抑制できることがわかった。

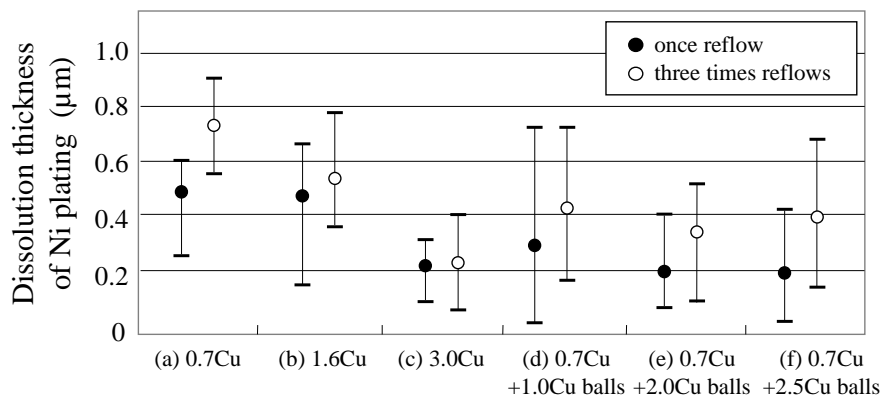


Figure 4.25 Ni plating dissolution after reflow.

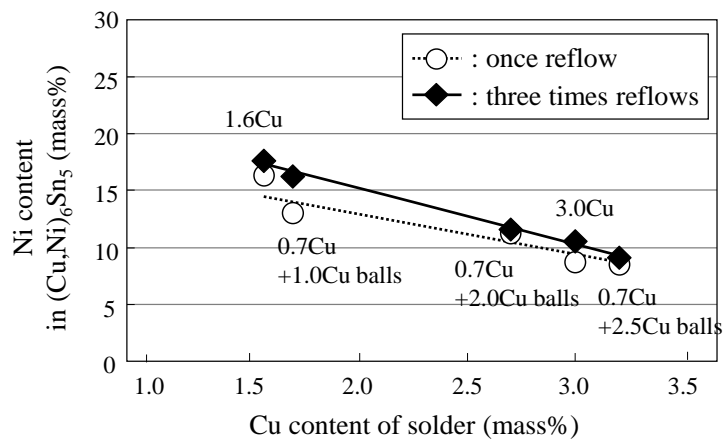


Figure 4.26 Ni content in $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ at Ni plating after reflow.

4.3.3 200 °C 高温保持後のはんだ接合界面

4.3.3.1 無電解 Ni-P めっき接合界面

Fig. 4.27 に、200 °C での高温保持試験における Ni-P めっき消失量を示す。はんだ中の Cu ボール添加量、および Cu 含有率が多くなるにつれ、Ni-P めっきの消失量を抑制した。1000 h 後、(e) 0.7Cu+2.5Cu balls の Ni-P めっき消失量は、約 1.8 μm であり、(c) 0.7Cu+1.0Cu balls の約 1/3 であった。

Fig. 4.28 に、200 °C 高温保持後の Ni-P めっき界面の SEM 像を示す。(a) 0.7Cu の Ni-P めっき層は、500 h 後で Ni_3SnP 層、および P リッチ層に変化し、Ni-P めっき層は、消失した。1000 h 後では、P リッチ層にボイドが発生していた。また、 Ni_3SnP 層は 1.5 μm に成長していた。しかしながら、(c, d) 0.7Cu+1.0, 2.0 Cu balls の Ni_3SnP 層は、1000 h 後においても 0.5~0.6 μm であり、リフロー後から成長していなかった。 Ni_3SnP 層の成長メカニズムは、Ni-P めっきが、 Ni_3P (P リッチ層)に変化した後、IMC の Sn と Ni_3P の反応によって成長すると報告されている[26]。今回、(c, d) 0.7Cu+1.0, 2.0 Cu balls はんだでは、1000 h 後も Ni-P めっきが残っていたため、 Ni_3SnP 層は成長しなかったといえる。(b) 3.0Cu、および(c-e) 0.7Cu+1.0, 2.0, 2.5Cu balls はんだは、(a) 0.7Cu に比べて P リッチ層の成長を抑制していた。

はんだ中の Cu 含有率、または Cu ボール添加量が多くなるにつれ Ni-P めっき消失量は低減していた。(c) 0.7Cu+1.0Cu balls においては 250 h 後、(b) 3.0Cu、および (d) 0.7Cu+2.0Cu balls においては 1000 h 後に、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層が連続的に $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層と P リッチ層の間に成長していた。しかしながら、(e) 0.7Cu+2.5Cu balls においては、

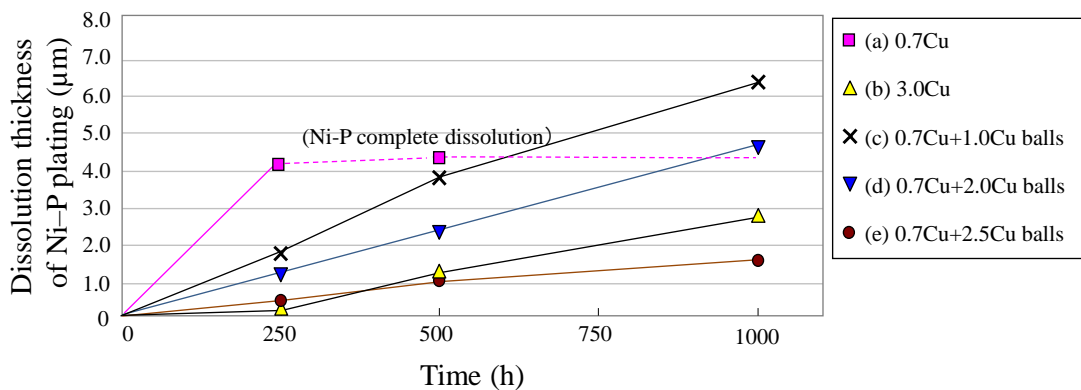


Figure 4.27 Ni-P plating dissolution with time at 200 °C.

(Cu,Ni)₆Sn₅ 層の状態のままであり、高いバリア性を有していた。そこで、(e) 0.7Cu+2.5Cu balls において(Ni,Cu)₃Sn₄ 層の有無を確認するため、さらに EDX ライン分析、および XRD を行った。

Fig. 4.29 に、200 °C、1000 h 後の Sn-0.7Cu+2.5Cu balls の EDX ライン分析結果を示す。(Cu,Ni)₆Sn₅ 層と P リッチ層の間には、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層の存在を確認できなかった。200 °C、1000 h 後の試験サンプルのはんだを酸でエッチング除去した。Fig. 4.30 に、(a) 3.0Cu、および(b) 0.7Cu+2.5Cu balls の XRD 結果の比較を示す。SEM 像でも確認したように、(a) 3.0Cu の IMC は、Ni₃Sn₄ と Cu₆Sn₅ の結晶構造を示したが、(b) 0.7Cu+2.5Cu balls の IMC は Cu₆Sn₅ 結晶のみ示した。これらの結果から、0.7Cu+2.5Cu balls はんだにおいては、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が生成することなく、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層を維持していたといえる。

Fig. 4.28 (b) 3.0Cu、(c) 0.7Cu+1.0Cu balls、および(d) 0.7Cu+2.0Cu balls においては、200 °C 高温保持試験中に(Cu,Ni)₆Sn₅ 層と P リッチ層との間に、連続的な(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が成長した。Yoon らは、Ni めっき/Sn-0.7Cu 接合において、リフロー後、接合界面に(Cu,Ni)₆Sn₅ 層のみ形成していたとしても、170 °C で 1000 h 以上の高温保時試験で(Cu,Ni)₆Sn₅ 層と Ni めっき層の間に(Ni,Cu)₃Sn₄ 層は成長すると報告している[27]。また、S.C. Yong らは、はんだ中の Cu が欠乏することにより、高温保時試験中に(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が成長すると報告している[28]。今回の実験において、はんだ中の Cu 含有率が多いほど、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層の成長は遅かった。はんだ中に Cu が存在している間は、高温保持中は(Cu,Ni)₆Sn₅ 層が成長し、見かけ上の Ni 拡散を抑制した。しかしながら、時間が経過するとともに、はんだ中の Cu が不足してくると、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層は成長しなくなり、見かけ上の Ni 拡散が促進し(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が成長したと考えられる。

今回の研究の Sn-0.7Cu+2.5Cu balls はんだでは、Fig. 4.7、および Fig. 4.10 に示すように、リフロー後に(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が形成しなかった。他の Sn-0.7Cu+1.0, 2.0Cu balls はんだでは、リフロー後に形成した~0.3 μm 厚の(Ni,Cu)₃Sn₄ 層は、高温保時試験中にはんだ中の Cu が欠乏したあと、成長したと考えられる。これらの結果より、Sn-0.7Cu+2.5Cu balls はんだの(Cu,Ni)₆Sn₅ 層は、200 °C 高温保時試験においても、無電解 Ni-P めっき消失のバリア層として良好に機能することがわかった。

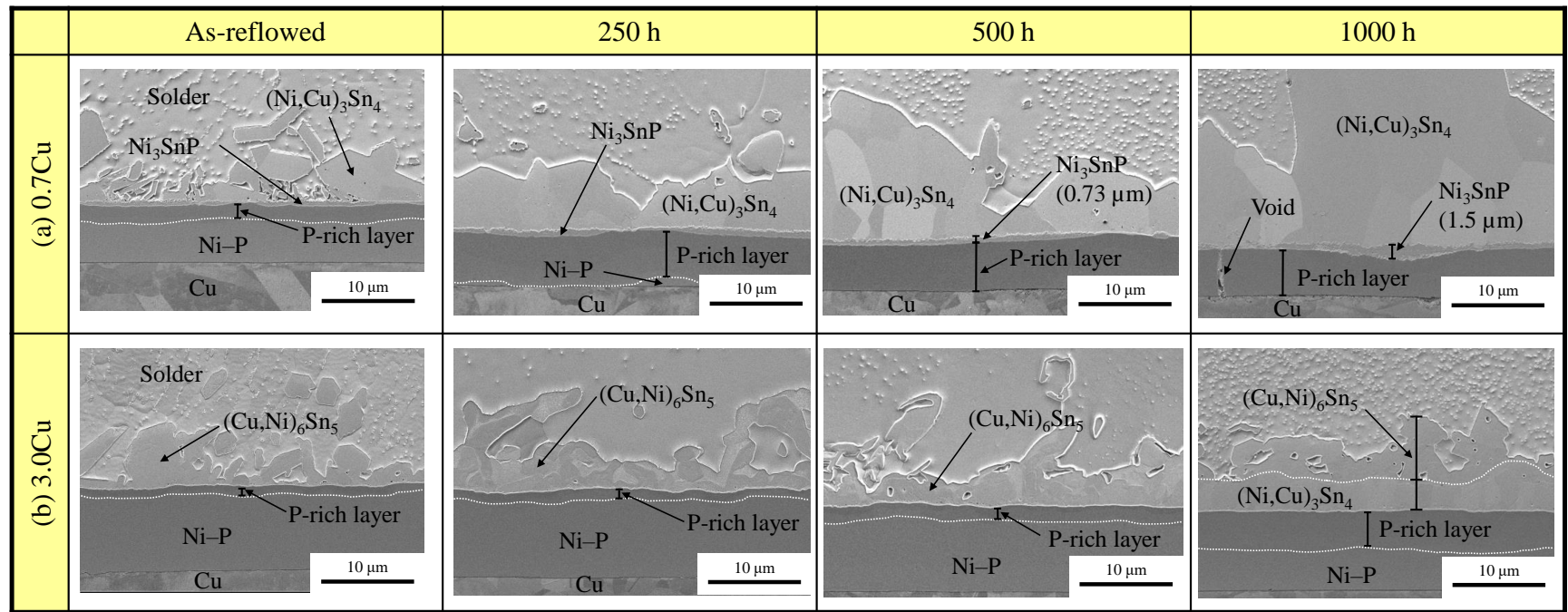


Figure 4.28-1 SEM images of Ni-P plating interface at 200 °C. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

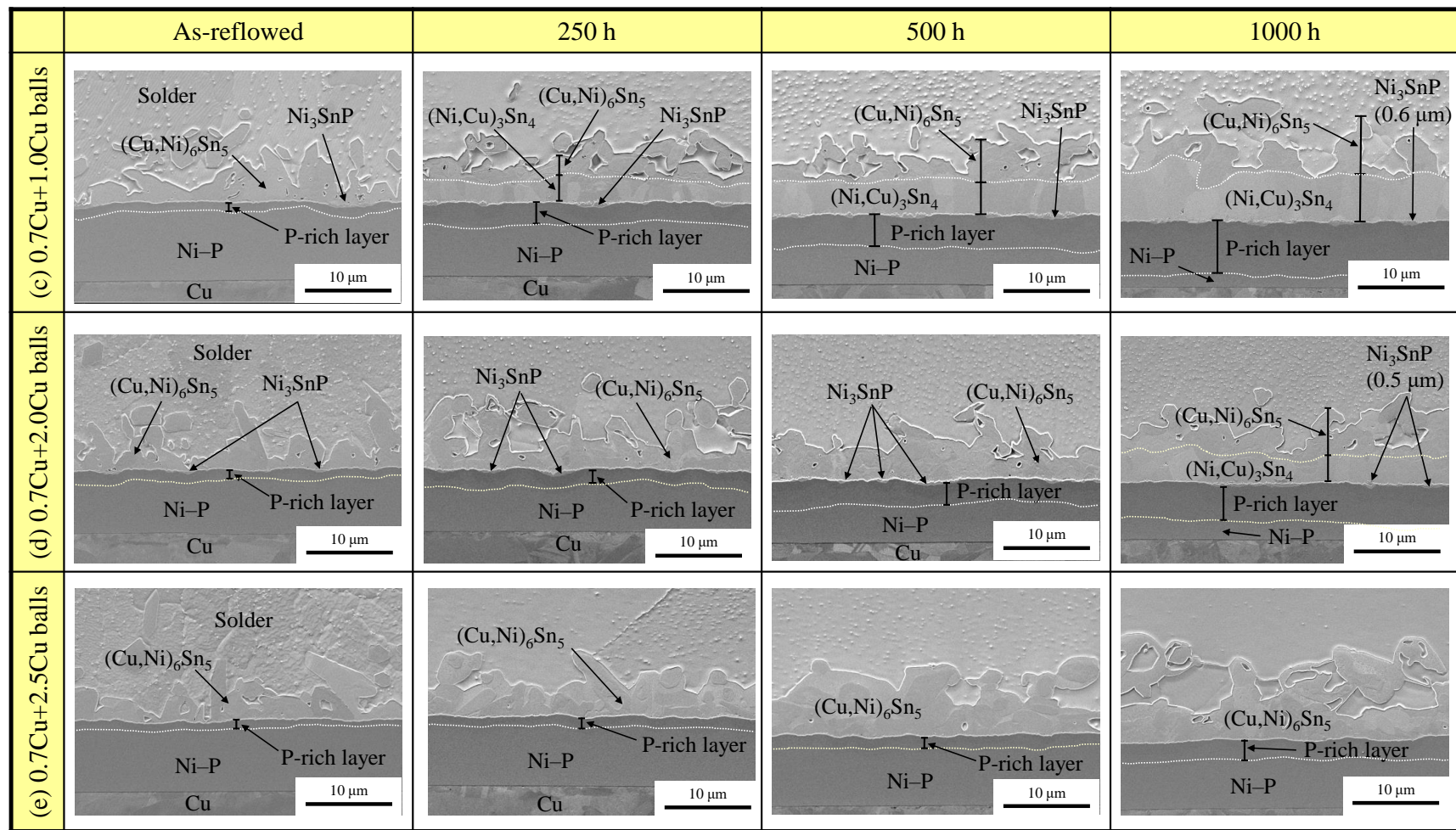


Figure 4.28-2 SEM images of Ni-P plating interface at 200 °C. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

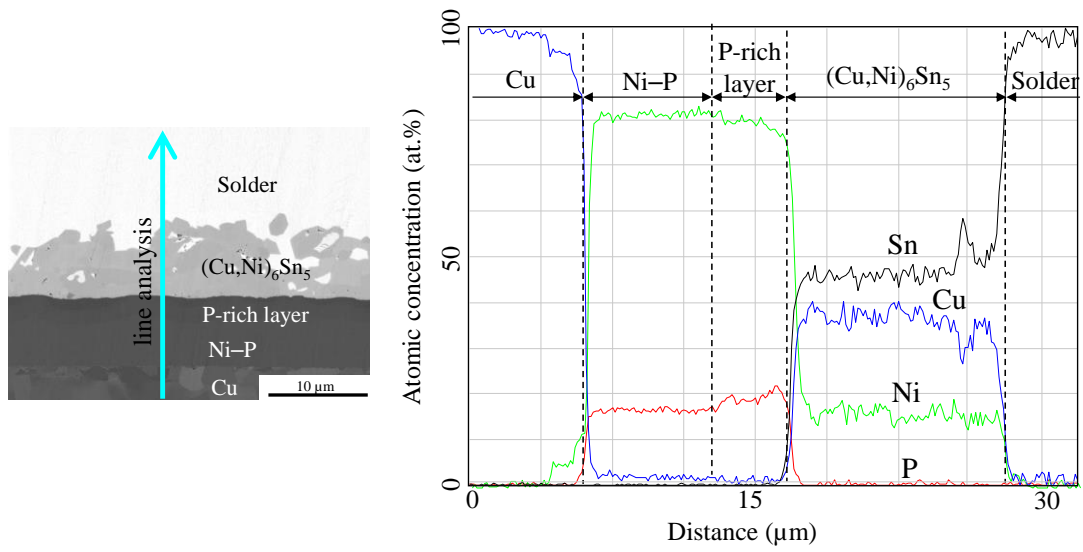


Figure 4.29 EDX line analysis of Ni-P plating/Sn-0.7Cu+2.5Cu balls at 200 °C after 1000 h.

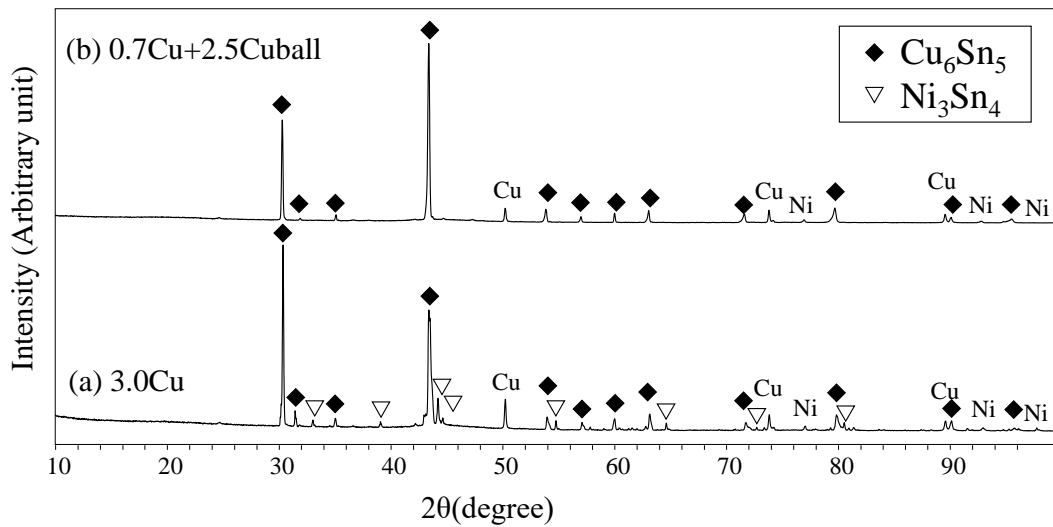


Figure 4.30 XRD patterns of IMC at Ni-P plating at 200 °C after 1000h. (a) 3.0 Cu and (b) 0.7Cu+2.5Cu balls.

4.3.3.2 電解 Ni めっき接合界面

Fig. 4.31 に、200 °C での高温保時試験における Ni めっき消失量を示す。(c) 0.7Cu+1.0Cu balls の Ni めっき消失量は、250 h 後から(a) 0.7Cu と同等であった。(b) 3.0Cu、および(d) 0.7Cu+2.0Cu balls は、500 h 後までは Ni めっき消失量は、(a) 0.7Cu の 1/3 以下であったが、1000 h 後では同等にまで消失していた。しかしながら、(e) 0.7Cu+2.5Cu balls は、1000 h 後においても Ni めっき消失量を(a) 0.7Cu はんだの 1/3 以下に抑制していた。

Fig. 4.32 に、200 °C 高温保時後の Ni めっき接合界面の SEM 像を示す。(a) 0.7Cu は、時間の経過とともに(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が成長し Ni めっきが消失していた。(c) 0.7Cu+1.0Cu balls は、250 h 後すでに Ni めっき層と(Cu,Ni)₆Sn₅ 層の間に、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が成長し、Ni めっき消失量は(a) 0.7Cu と同等であった。(b) 3.0Cu、および(d) 0.7Cu + 2.0Cu balls は、500 h 後までは(Cu,Ni)₆Sn₅ 層を維持しており、Ni めっき消失量も(a) 0.7Cu に対して 1/3 以下であった。しかしながら、1000 h 後では、Ni めっき層と(Cu,Ni)₆Sn₅ 層の間に、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が成長し、(a) 0.7Cu の Ni めっき消失量と同等に増加していた。(e) 0.7Cu+2.5Cu balls は、1000 h 後においても、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層を維持しており、Ni めっき消失量を抑制していた。そこで、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層の有無を確認するため、試験サンプルのはんだを酸でエッチング除去し XRD により解析した。Fig. 4.33 に、(a) 3.0Cu、および (b) 0.7Cu+2.5Cu balls の XRD 結果の比較を示す。(a) 3.0Cu の IMC は、SEM 像で確認したように Ni₃Sn₄ と Cu₆Sn₅ の結晶構造を示したが、(b) 0.7Cu+2.5Cu balls の IMC は Cu₆Sn₅ の結晶構造のみを示した。これらの結果から、0.7Cu+2.5Cu balls は、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層を維持しており、Ni めっき消失に対して、高いバリア性を有していることを確認した。

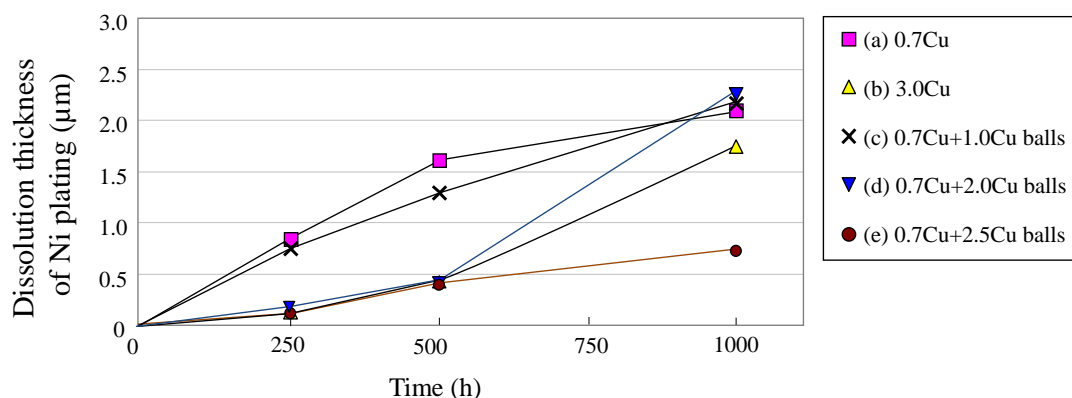


Figure 4.31 Ni plating dissolution with time at 200 °C.

今回、電解 Ni めっきにおいても、無電解 Ni-P めっき同様に、3.0Cu、0.7Cu+1.0, 2.0Cu balls では、200 °C 高温保時試験中に(Cu,Ni)₆Sn₅層と Ni めっき層との間に、連続的な(Ni,Cu)₃Sn₄層が成長し、Ni めっきの Ni 拡散を促進した。これらのメカニズムとして、以下の2点が挙げられる。

第一に、はんだ中の Cu が欠乏することにより、高温保時試験中に(Ni,Cu)₃Sn₄層が成長すると言われている[27]。はんだ中に Cu が存在している間は、高温保持中は(Cu,Ni)₆Sn₅層が成長し、見かけ上の Ni 拡散を抑制する。しかしながら、はんだ中の Cu が不足してくると、(Cu,Ni)₆Sn₅層は成長しなくなり、見かけ上の Ni 拡散が促進し(Ni,Cu)₃Sn₄層が成長したと考えられる。

第二に、Fig. 4.15 に示すようにリフロー後に形成した~0.5 μm 厚の薄い(Ni,Cu)₃Sn₄層が、高温保時試験中に成長したと考えられる。0.7Cu+2.0Cu balls はんだにおいては、リフロー後においても(Ni,Cu)₃Sn₄層が形成していなかった。

これらの結果より、Sn-0.7Cu+2.5Cu balls はんだの(Cu,Ni)₆Sn₅層は、200 °C 高温保時試験においても電解 Ni めっき消失のバリア層として良好に機能することがわかった。

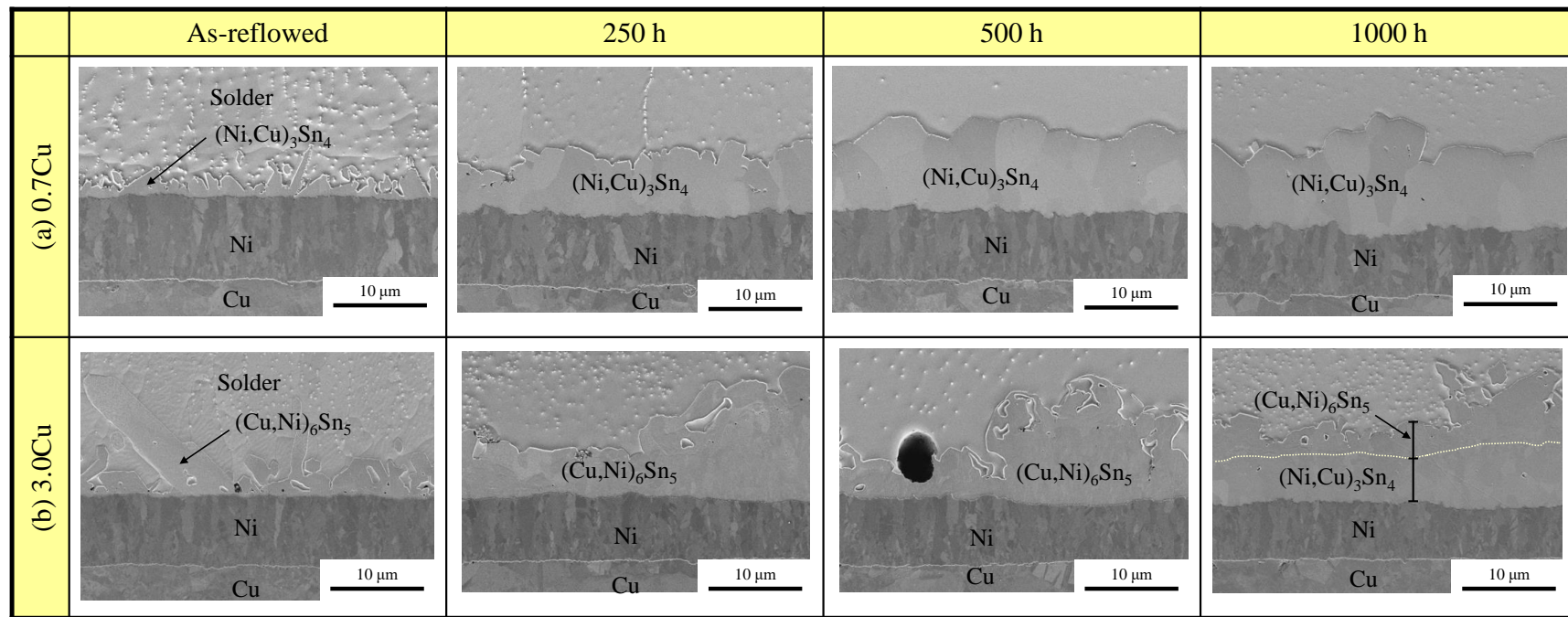


Figure 4.32-1 SEM images of Ni plating interface at 200 °C. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

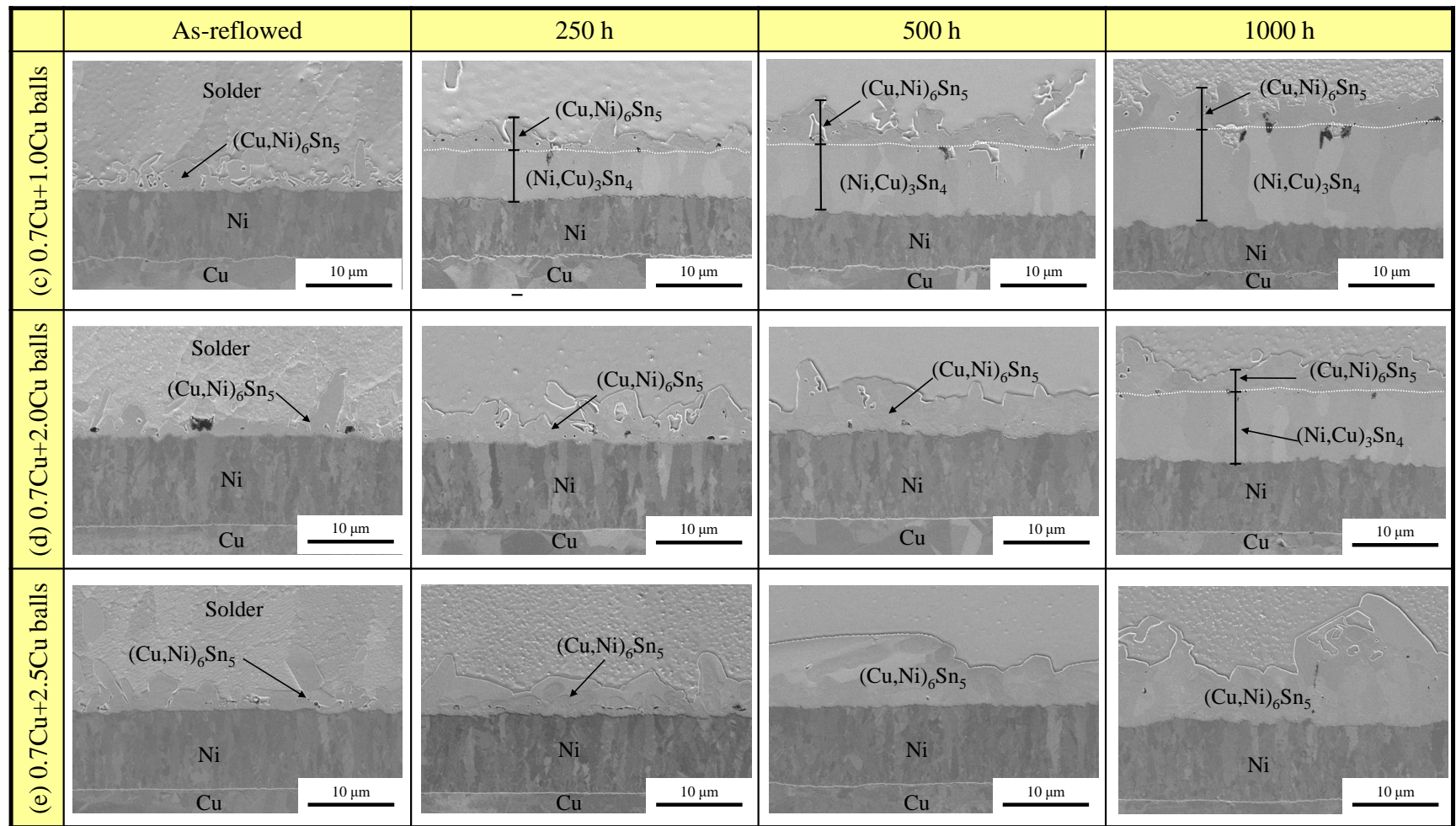


Figure 4.32-2 SEM images of Ni plating interface at 200 °C. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

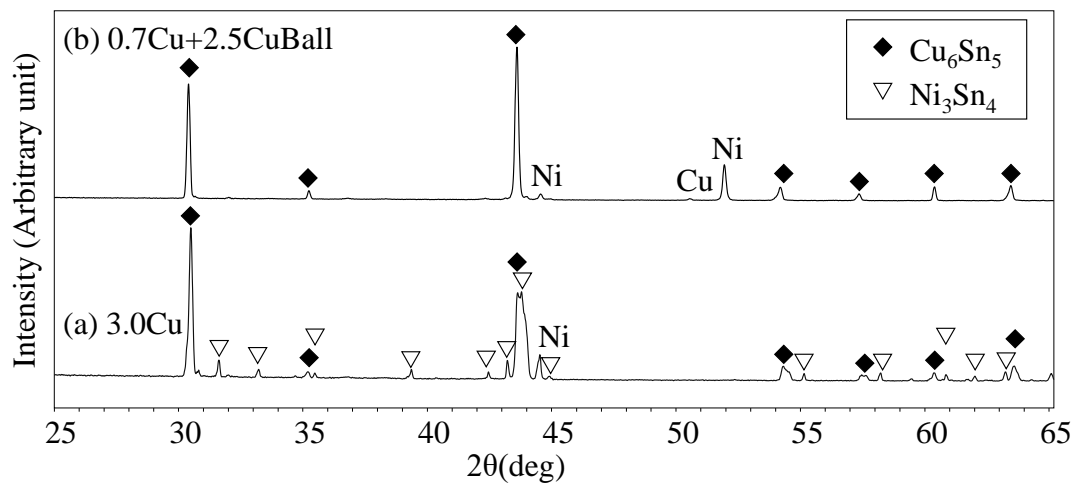


Figure 4.33 XRD patterns of IMC at Ni plating at 200 °C after 1000 h. (a) 0.7Cu and (b) 0.7Cu+2.5Cu balls.

4.3.4 Sn-Cu はんだの Cu 含有率が Sn 結晶粒径に及ぼす影響

Sn-0.7Cu はんだは、 β -Sn の初晶とこれを取り囲むように形成する共晶の微晶出 Cu_6Sn_5 の組織をもつ[18]。今回、共晶組成(Cu:0.7 mass%)より高い Sn-Cu はんだの Sn 結晶粒径を調査した。

Fig. 4.3 に示すはんだ付けサンプルを断面カット後、マイクロームで仕上げた。Fig. 4.34、4.35 に各はんだ層の SEM 像、および EBSD 像を示す。Fig. 4.35 の Sn 結晶粒径マップは、隣り合う傾角が 5° 以上のものを結晶粒界と定義した。また、Sn 結晶粒径サイズは、結晶面積から円相当径に換算した。Cu 含有率、または Cu ボール添加量が増加するにつれ、Sn 結晶粒径は小さくなった。Cu 含有率が低い(a) 0.7Cu、および(c) 0.7Cu+1.0Cu balls では、Sn 結晶粒径の 80% 以上は $100\ \mu\text{m}$ を超えていた。一方で、Cu 含有率が高い(b) 3.0Cu、(d) 0.7Cu+2.0Cu balls、および(e) 0.7Cu+2.5Cu balls の Sn 結晶粒径は、すべて $100\ \mu\text{m}$ 以下であった。このように、Cu 含有率が増加するほど、Sn 結晶粒径は減少した。たとえば、Sn-Ag 系はんだは β -Sn の初晶と、これを取り囲むように形成する共晶の微晶出 Ag_3Sn の組織をもつ。 Ag_3Sn は、極めて微細で、大きさは数百 nm ほどであり、数 μm の任意の幅で分散領域をもってリングを形成するが、リング内部には Ag_3Sn は形成されない。このように、はんだ結晶粒内に微細に晶出する Ag_3Sn は、亜粒界を形成し、Sn の有効粒径を小さくすると言われている[29]。今回の Sn-Cu 系 はんだにおいても、Sn-Ag 系 はんだと同様に、 β -Sn の初晶結晶粒と、これを取り囲むように形成する共晶の微晶出 Cu_6Sn_5 の組織をもつため、はんだ中に含まれる Cu_6Sn_5 サイズ、割合を調査した。

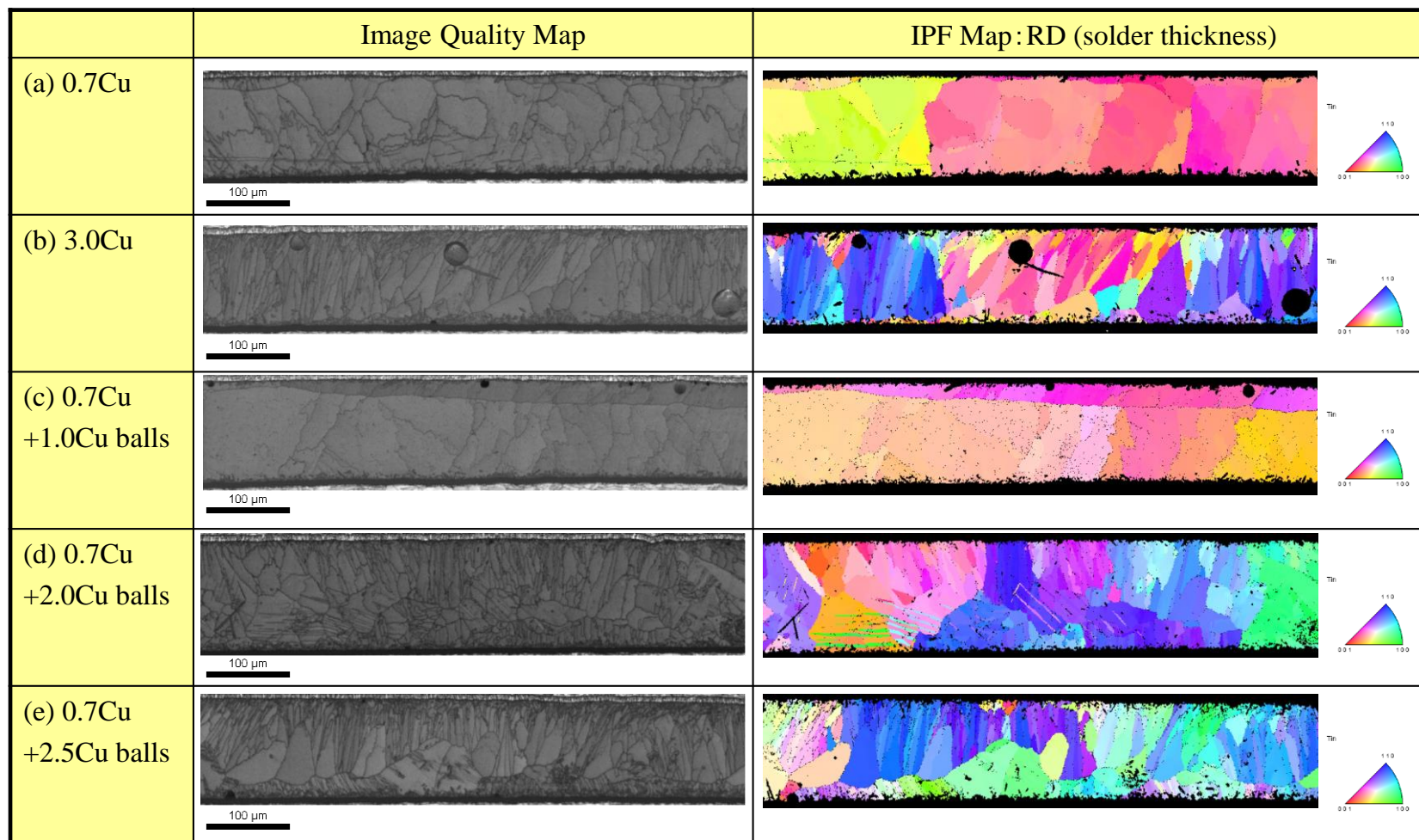


Figure 4.34 SEM and EBSD images of solder after once reflow. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

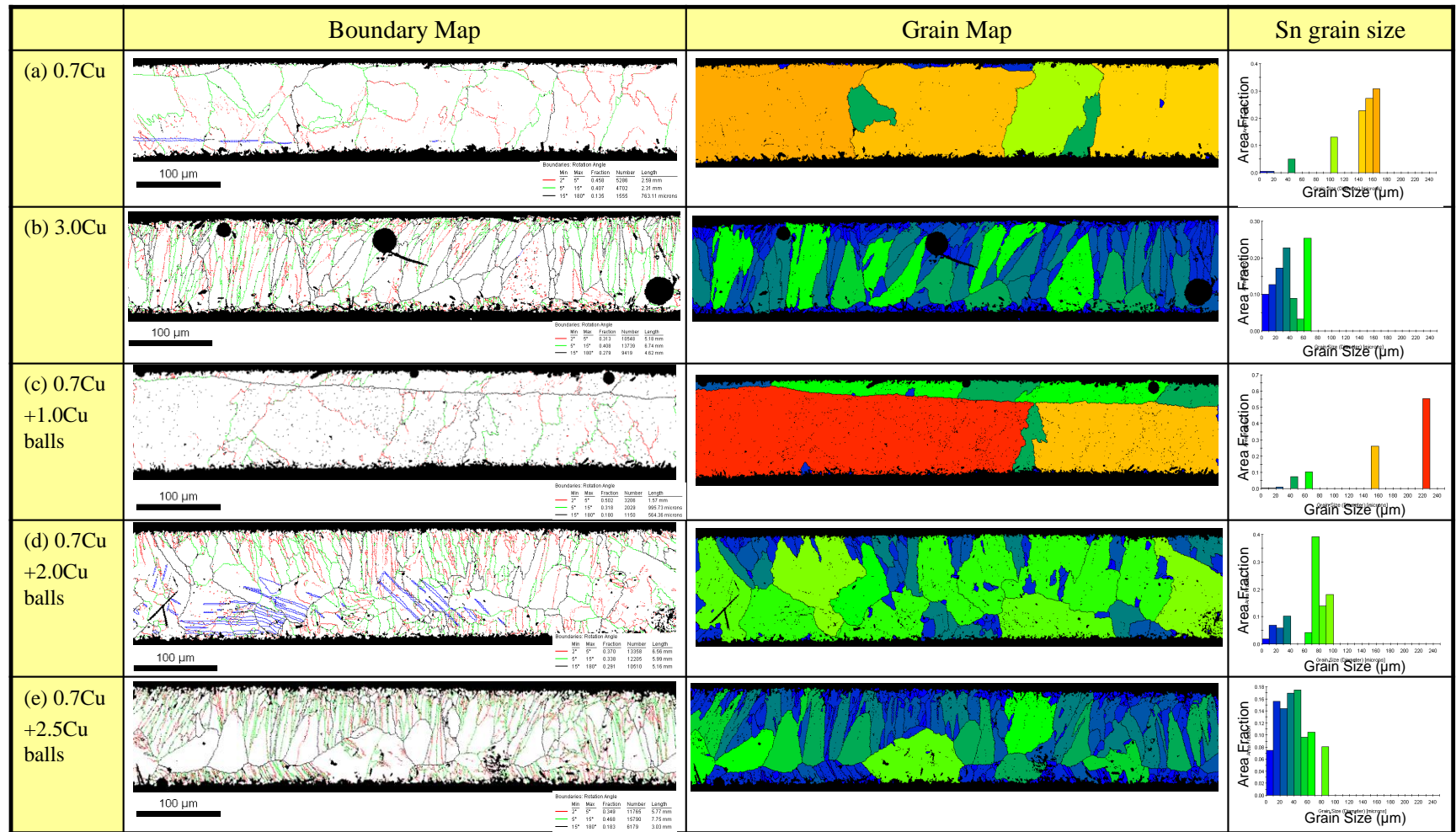


Figure 4.35 Sn grain map in EBSD images after once reflow. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

Fig. 4.36 に、はんだ断面 SEM 像、はんだ中の $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ の 2 値化像、および Cu_6Sn_5 サイズ分布を示す。2 値化像(黒:はんだ、白: $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$)において、Sn 結晶粒径に影響するものを調査するため、はんだ中に存在する Cu_6Sn_5 のみ計上し、Ni めっき界面に晶出した $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ は計上しないものとした。 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ サイズは、2 値化で画像処理した面積から円相当径(μm)に換算し、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上を計上した。2 値化像より、Cu 含有率が増えるにつれ、はんだ中の $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 面積比が増えていた。

Fig. 4.37 に、はんだ中の Cu 含有率に対する、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ の面積比を示す。調査エリアは、 $400 \times 200 \mu\text{m}^2$ とした。Cu ボール添加に関係なく、Cu 含有率が増加するにつれ、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 面積比が増加した。Ni めっき界面に晶出しきれなかった $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ が、はんだ中に析出したと考えられる。

Fig. 4.38 に、はんだ中の $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ の平均円相当径を示す。Cu 含有率、および Cu ボール添加量が増加するにつれ、平均円相当径も大きくなった。Fig. 4.36 の $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ サイズ分布より、すべてのはんだ水準において、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ サイズ分布の 90% 以上は、 $6.0 \mu\text{m}$ 以下に収まっていた。(b) 3.0Cu 、および(e) $0.7\text{Cu}+2.5\text{Cu balls}$ では、 $6.0 \mu\text{m}$ 以上の特異的な $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ が多かったため、平均円相当径が高くなったと考えられる。そこで、特異的な $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ に影響されないようにするため、はんだ組織を 3000 倍に拡大し、 $\beta\text{-Sn}$ を取り囲む $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ サイズを解析した。

Fig. 4.39 に、はんだ部の拡大 SEM 像、2 値化像 (黒:はんだ、白: $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$)、および $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ サイズ分布を示す。 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ サイズは、2 値化で画像処理した面積から円相当径(μm)に換算し、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上を計上した。SEM 像より、 $\beta\text{-Sn}$ を取り囲むように $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ が点在していた。

Fig. 4.40 に、はんだ中の Cu 含有率に対する、 $\beta\text{-Sn}$ を取り囲む $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ の面積比を示す。解析エリアは、 $40 \times 30 \mu\text{m}^2$ とした。Cu ボール添加に関係なく、Cu 含有率が増加するにつれ、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ の面積比も増加した。

Fig. 4.41 に、はんだ中の $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ の平均円相当径(μm)を示す。 $\beta\text{-Sn}$ を取り囲む $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ の平均相当径は、Cu 含有率に関係なく $0.22\sim 0.25 \mu\text{m}$ であり、サイズ分布の 90% 以上は、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下であった。

これらの結果から、Cu 含有率が増加するにつれ、初晶の $\beta\text{-Sn}$ を取り囲む微細な $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ の割合が増加したため、Sn 結晶を微細化したといえる。

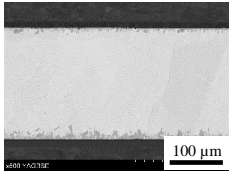

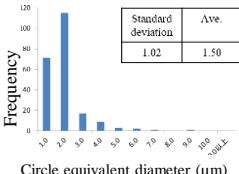
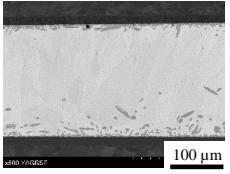

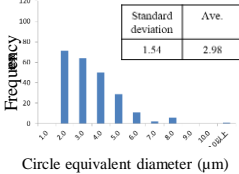
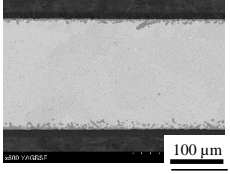

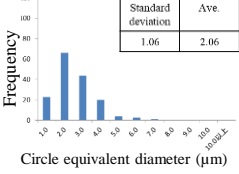
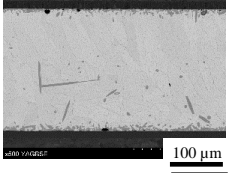

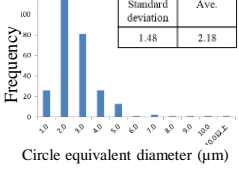
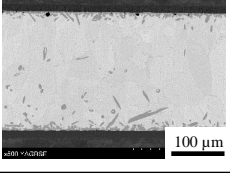

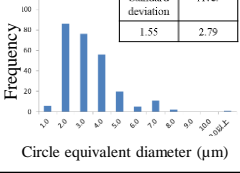
	SEM image	Binarization (Area ratio of IMC)	IMC size in solder
(a) 0.7Cu		 (0.38%)	
(b) 3.0Cu		 (2.82%)	
(c) 0.7Cu +1.0Cu balls		 (0.90%)	
(d) 0.7Cu +2.0Cu balls		 (2.29%)	
(e) 0.7Cu +2.5Cu balls		 (2.90%)	

Figure 4.36 SEM images and $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ size in entire solder after once reflow. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

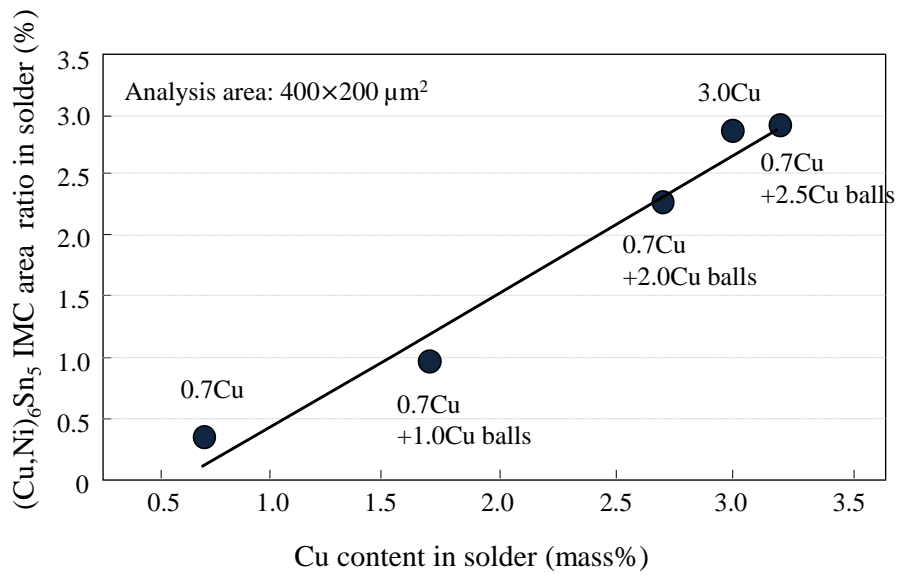


Figure 4.37 (Cu,Ni)₆Sn₅ area ratio in entire solder after once reflow. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

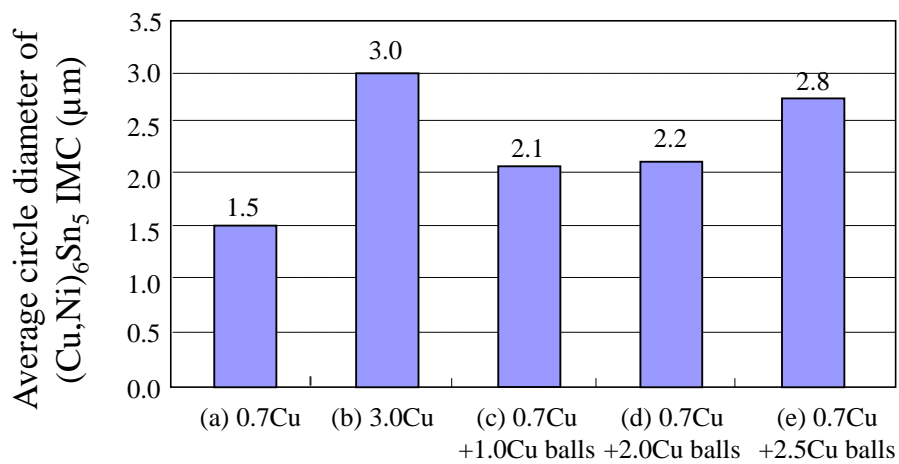


Figure 4.38 Average circle diameter of (Cu,Ni)₆Sn₅ in entire solder for Cu content in solder. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

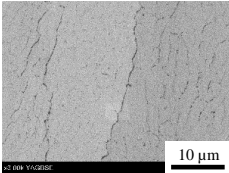
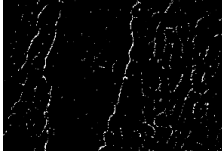
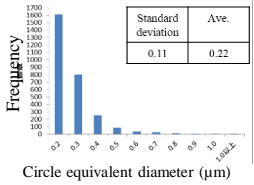
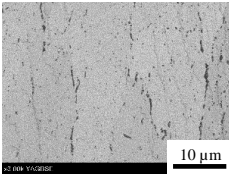
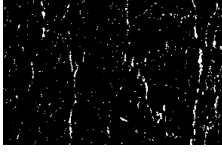
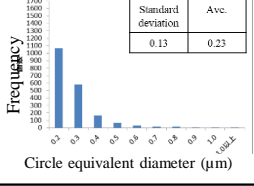
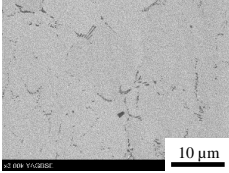

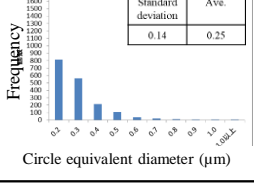
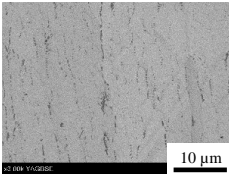

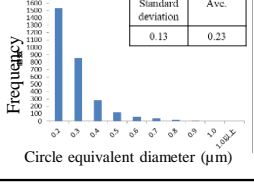
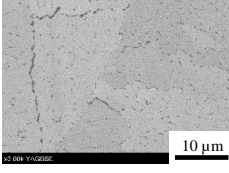
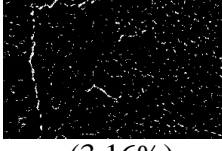
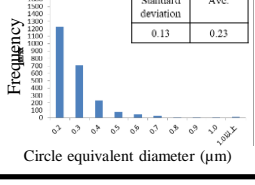
	SEM image	Binarization (Area ratio of IMC)	IMC size in solder
(a) 0.7Cu		 (2.20%)	
(b) 3.0Cu		 (3.41%)	
(c) 0.7Cu +1.0Cu balls		 (2.35%)	
(d) 0.7Cu +2.0Cu balls		 (2.92%)	
(e) 0.7Cu +2.5Cu balls		 (3.16%)	

Figure 4.39 SEM images and $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ ratio in enlarged solder area after reflow. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

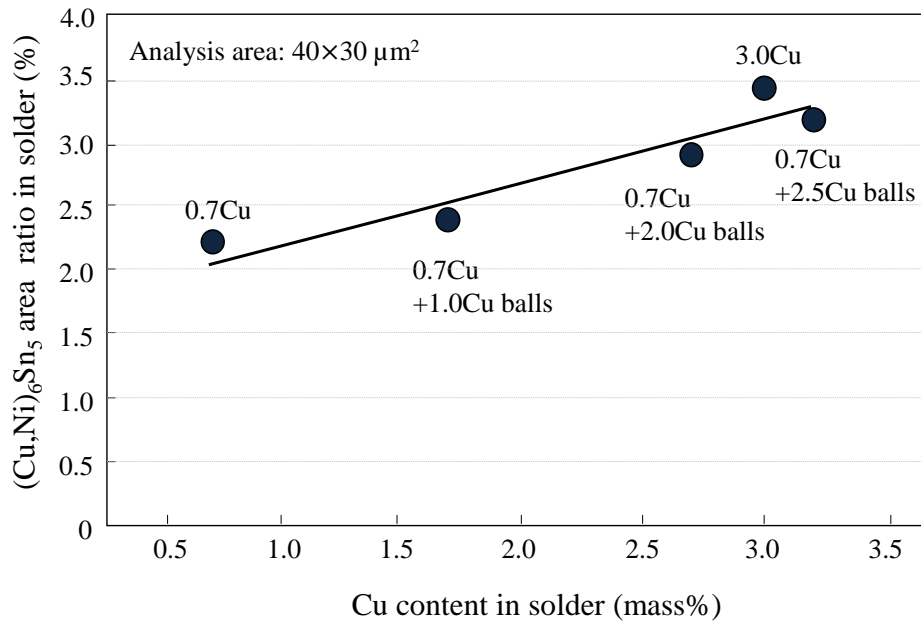


Figure 4.40 (Cu,Ni)₆Sn₅ area ratio in enlarged solder after once reflow. (a) 0.7Cu, (b) 3.0Cu, (c) 0.7Cu+1.0Cu balls, (d) 0.7Cu+2.0Cu balls, and (e) 0.7Cu+2.5Cu balls.

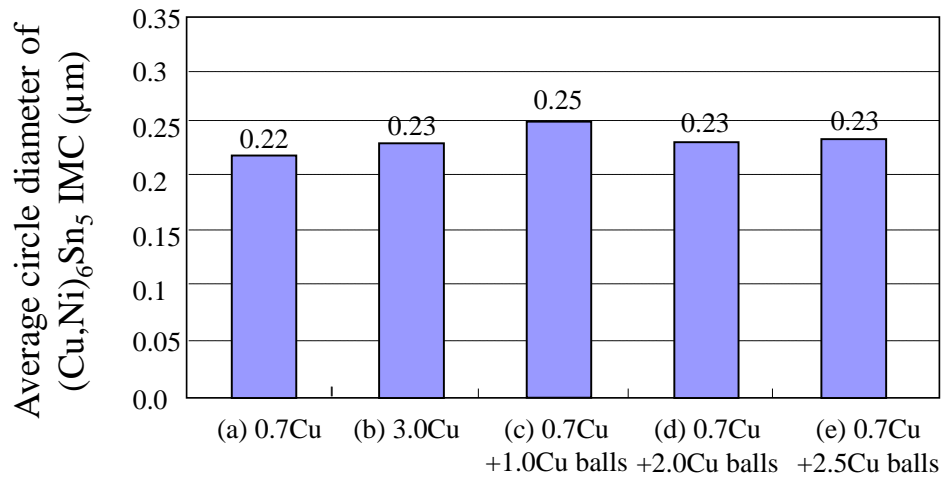


Figure 4.41 Average circle diameter of (Cu,Ni)₆Sn₅ in enlarged solder for Cu content in solder.

4.4 結論

Cu ボールを 1.0, 2.0, 2.5 mass% 添加した Sn-0.7Cu はんだ接合界面の耐熱性を評価するために、リフロー、および 200 °C 高温保持試験を行った。また、Cu 添加量がはんだ中の Sn 結晶粒径に及ぼす影響も調査した。

- (1) Cu ボール添加量が高くなるにつれ、リフロー後 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層は厚くなり、無電解 Ni-P、および電解 Ni めっきの消失量は、Sn-0.7Cu はんだに比べて約半分になった。特に、Sn-0.7Cu+2.5Cu balls はんだは、Ni めっき界面に、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層は形成せず、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層のみ晶出した。
- (2) リフロー3 回後においても、初期に形成した IMC を維持していた。また、Cu ボールを添加したはんだでは、無電解 Ni-P、および電解 Ni めっきの消失量は、Sn-0.7Cu はんだに比べて、約半分であった。
- (3) 200 °C の高温保持試験において、Sn-0.7Cu はんだは 500 h 後、Ni-P めっきは完全に消失していた。Cu ボールを 2.5 mass% 添加した Sn-0.7Cu はんだは、1000 h 後においても無電解 Ni-P、および電解 Ni めっきの消失量を Sn-3.0Cu はんだよりも抑制していた。また、 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 層を形成することなく、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層を維持しており、高いバリア機能を有した。
- (4) Cu ボール添加量が高くなるにつれ、初晶 $\beta\text{-Sn}$ を取り囲む微細な $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ の割合が増加したため、Sn 結晶粒径は微細化した。

このように、Cu ボールを 2.5 mass% 添加したはんだは、リフロー後 Sn-3.0Cu はんだ同様に Ni めっきの溶解を抑制した。また、200 °C、1000 h においても、Ni めっき接合界面に $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層を維持しており、Ni めっき消失を抑制する高いバリア性をもつことがわかった。

参考文献

- [1] N. Hirano, K. Mamitsu, T. Okumura, “Structural Development of Double-sided Cooling Power Modules”, Denso Technical Review Vol.16, p.30, 2011 (Japanese)
- [2] O. Kitazawa, T. Kikuchi, M. Nakashima, et al., “Development of Power Control Unit for Compact-Class Vehicle”, SAE Int. J. Alt. Power. 5(2), p.278 (2016)
- [3] S. Hushiki, M. Taniguchi, K. Takizawa, et al., “Hybrid Technologies for the New Prius” TOYOTA Tech. Rev. 62, 61 (2016)
- [4] K. Hamada, “Present Status a Future Prospects for Electronics in EVs/HEVs and Expectations for Wide Bandgap Semiconductor Devices” Mater. Sci. Forum. 600-603, 889 (2009)
- [5] K. Tsuruta, “Prospects of the Practical Use of SiC Power Semiconductor Devices in Automotive applications”, Denso Technical Review Vol.16, p.90, 2011 (Japanese)
- [6] S. Hirose, “Power electronics technology for the next generation environmentally-friendly vehicles” In: Proc. of the 24th Microelectronics Symposium, JIEP, Japan (2014), p.37 (Japanese)
- [7] F. Momose, H. Nogawa, A. Hirao, et al., “The New High Power Density Package Technology for the 7th Generation IGBT Module” In: Proc. of the 22nd Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Japan (2016), p. 65 (Japanese)
- [8] S. Masumori, S. Asada, D. Murata, et al., “High Reliable Bonding Technology for Power Module” In: Proc. of the 22nd Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Japan (2016), p. 69 (Japanese)
- [9] S. Miura, Y. Ookura, Y. Okabe, et al., “Development of Power Devices for Power Cards”, Denso Technical Review Vol.16, p.38, 2011 (Japanese)
- [10] T. Kadoguchi, K. Yamanaka, S. Nagao, et al., “Solder electromigration behavior in Cu/electroless Ni–P plating/Sn–Cu based joint system at low current densities” In: Proc. of the 48th IMAPS, p. 141, Orlando (2015)
- [11] C.Baldwin, T.E.Such. “Plating rates and physical properties of electroless nickel/phosphorus alloy deposits” Trans. Inst. Metal. Finish, 46, 73-80 (1968)
- [12] K.Parker, “Effects of Heat Treatment on the Properties Of Electroless Nickel Deposits” Plat. Surf. Finish. 68(12), 71-7 (1981)
- [13] C.E. Ho, S.C. Yang, C.R. Kao, “Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders” J. Mater. Sci: Mater. Electron. 18, 155 (2007)
- [14] O. Ikeda, K. Serizawa, “Joint Reliability of High Heatproof Bonding by Sn-Cu Solder” In: Proc. of the 15th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Japan (2009), p. 59 (Japanese)
- [15] S.H. Wu, Y.J. Hu, C.T. Lu, et al., “Electromigration Study on Sn(Cu) Solder/Ni(P) Joint Interface” J. Electron. Mater. 41(12), 3342 (2012)
- [16] W.G. Bader, “Dissolution of Au, Ag, Pd, Pt, Cu, and Ni in a molten-tin-lead solder” Weld. J. Research Supplement 48(12), 551 (1969)
- [17] D.R. Frear, et al., “The Mechanics of Solder Alloy Interconnects” Van Nostrand Reinhold Publishing, New York,

(1994) p.45

- [18] 菅沼克昭、“鉛フリーはんだ 技術・材料ハンドブック” 工業調査会 (2007)
- [19] J.S. Ha, T.S. Oh, K.N. Tu, “Effect of supersaturation of Cu on reaction and intermetallic compound formation between Sn-Cu solder and thin film metallization” *J. Mater. Res.* 18(9), 2109 (2003)
- [20] C.H. Wang, S.W. Chen, “Sn-0.7 wt.%Cu/Ni interfacial reaction at 250 °C” *Acta Materialia* 54, 247 (2006)
- [21] C.E. Ho, S.C. Yang, C.R. Kao, “Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders” *J. Mater. Sci.* 18, 155 (2007)
- [22] C.E. Ho, R.Y. Tsai, Y.L. Lin, et al., “Effect of Cu Concentration on the Reactions between Sn-Ag-Cu Solders and Ni” *Electron. Mater.* 31(6), 584 (2002)
- [23] C.H. Lin, S.W. Chen, C. H. Wang, “Phase Equilibria and Solidification Properties of Sn-Cu-Ni-Alloys” *Electron. Mater.* 31(9), 907 (2002)
- [24] C.Y. Li, J.G. Duh, “Phase Equilibria in the Sn rich Corner of the Sn-Cu-Ni Ternary Alloy System at 240 °C” *J. Mater. Res.* 20, 3118 (2005)
- [25] C.E.Ho, C.W.Fan, W.Z.Hsieh, “Pronounced effects of Ni(P) thickness on the interfacial reaction and high impact resistance of the solder/Au/Pd(P)/Ni(P)/Cu reactive system” *Surf and Coat Tech*, 25, 244 (2014)
- [26] C.E. Ho, W.Z. Hsieh, T.H. Yang, “Depletion and Transformation of a Submicron Ni(P) Film in the Early Stage of Soldering Reaction between Sn-Ag-Cu and Au/Pd(P)/Ni(P)/Cu” *Electron. Mater. Lett.* 11(1), 155 (2015)
- [27] J.W. Yoon, S.W. Kim, S.B. Jung, “Interfacial reaction and mechanical properties of eutectic Sn-0.7Cu/Ni BGA solder joints during isothermal long-term aging” *J. Alloys Compd.* 391, 82 (2005)
- [28] S.C.Yong, C.C. Chang, M.H. Tsai, C.R. Kao, “Effect of Cu concentration, solder volume, and temperature on the reaction between SnAgCu solders and Ni” *J. Alloys. Compd.* 499, 149 (2010)
- [29] K. Sugauma, Y. Nakamura, “Microstructure and Strength of Interface between Sn-Ag Entectic Solder and Cu” *J. Japan Inst. Metals.* 59(12), 1299 (1995)

第5章 総括

Conclusions

本研究では、環境対応車向けパワーモジュールに使用される Ni めっき/Sn-Cu はんだ接合部の EM による破壊メカニズム、および高耐熱化に対応可能な接合材について、論文構成に従い、以下に得られた知見を総括する。

第 1 章では、研究背景、および研究目的を述べた。環境対応車用パワーモジュールの小型化に向けた課題として、パワーモジュール内のはんだ接合部の小型化にともなう電流密度の増加、また、パワーデバイスの高温動作化にともなう接合界面への高温ストレスの増加が挙げられる。このように、パワーモジュールの小型化は、電流密度増加によるはんだ接合部の EM、および高温動作化による Ni めっきの消失といった、はんだ接合界面の劣化を加速させるため、EM による破壊メカニズムの解明と、高耐熱接合界面の形成が必要とされている。

第 2 章では、無電解 Ni-P めっき/Sn-0.7Cu 系はんだ接合において、150°C、10 kA/cm² 以下の低電流密度でのカソード側のはんだ接合界面の破壊メカニズムを明らかにした。EM 破壊箇所は、7.5 kA/cm²、および 5.0 kA/cm² で、それぞれ、カソード側の Cu-P 層とはんだ層の間、および Ni₃SnP 層とはんだ層の間であった。

カソード側の P リッチ層の成長は、アノード側や電流を印加しない場合に比べて速かった。カソード側における Ni 拡散の方向は、電子と同じ方向であったため、Ni 原子の流束は大きくなった。その結果、EM は Ni-P めっき中の見かけ上の Ni 拡散を加速させた。また、アノード側の P リッチ層の成長は、カソード側や電流を印加しない場合に比べて遅かった。アノード側のはんだ側に向かう Ni 拡散の方向は、電子と反対方向であったため、Ni 原子の流束は小さくなった。その結果、EM は Ni-P めっき中の見かけ上の Ni 拡散を抑制させた。

カソード側の P リッチ層の成長は速く、Cu 電極まで到達すると、P リッチ層内にボイド、剥離が発生した。P リッチ層のボイド中を Sn が熱拡散により移動し、Cu 電極と反応し Cu₃Sn 層、および Cu₆Sn₅ 層が形成した。さらに、カソード側の接合界面の Sn は、カソードの熱拡散とアノード側への EM により Ni₃SnP 層の界面ではんだボイドが形成し、破壊に至った。10kA/cm² 以上の高電流密度と同様の EM 現象であり、10kA/cm² 以下の低電流密度においても EM は発生することがわかった。

第 3 章では、電解 Ni めっき/Sn-0.7Cu 系はんだ接合において、実使用環境下によ

り近い低電流密度 2.5 kA/cm^2 で試験を行い、Sn 結晶の c 軸方向が、はんだボイド形成や Ni めっき消失に及ぼす影響を調査した。

EM による破壊箇所は、はんだ内、または、 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層とはんだ層の間であった。カソード側の Ni めっきは消失しており、Ni めっきが消失した部位の Cu 電極は、Sn と反応し Cu_3Sn 層と $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が形成した。一方、アノード側の Ni めっきは、リフロー後に比べてわずかに薄くなっていた。

Sn 結晶の c 軸方向がはんだボイドに及ぼす影響を評価した。Sn 結晶の c 軸が電子方向に対して平行($c\text{-axis} \parallel e^-$)のはんだ領域は、カソード側の $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層の界面付近に、はんだボイドが形成した。それとは対照に、垂直($c\text{-axis} \perp e^-$)のはんだ領域では、はんだボイドは形成しなかった。また、($c\text{-axis} \perp e^-$)領域をもつサンプルは 8200 h 後においても破壊には至らず高寿命を示した。

Sn 結晶の c 軸方向が Ni めっき消失量に及ぼす影響を評価した。カソード側では、($c\text{-axis} \parallel e^-$)領域に面した Ni めっき消失量は、($c\text{-axis} \perp e^-$)領域、および電流を印加しない場合に比べて約 3 倍であった。アノード側では、($c\text{-axis} \parallel e^-$)領域に面した Ni めっき消失量は、電流を印加しない場合に比べて、約半分であった。低電流密度 2.5 kA/cm^2 においても、Sn 結晶の c 軸が電子の方向と平行に近づくほど、カソード側のはんだボイド形成や Ni めっき消失量に大きな影響を及ぼすことがわかった。

このように、EM 耐性を向上させるには、はんだ材の改良だけでなく、カソード側の Ni めっき消失の抑制、およびはんだ結晶方位の制御が必要である。

第 4 章では、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだを用いた Ni めっき消失を抑制する新しい手法を提案する。Cu ボールを 1.0, 2.0, 2.5 mass% 添加した Sn-0.7Cu はんだ接合界面の耐熱性を評価するために、リフロー、および $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温保持試験を行った。

Cu ボール添加量が高くなるにつれ、リフロー後厚い $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層が形成した。Cu ボール添加はんだは、Sn-0.7Cu はんだに比べて、無電解 Ni-P、および電解 Ni めっきの消失量を約半分に抑制した。特に、Cu ボールを 2.5 mass% 添加した Sn-0.7Cu はんだは、Ni めっき界面に $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 層のみ晶出した。

リフロー 3 回後においても、Cu ボールを添加したはんだの無電解 Ni-P、およ

び電解 Ni めっきの消失量は増加したが、Sn-0.7Cu はんだに比べて、約半分に抑制していた。

200 °C の高温保持試験において、Sn-0.7Cu はんだは 500 h 後、Ni-P めっきは完全に消失していた。Cu ボールを 2.5 mass% 添加した Sn-0.7Cu はんだは、1000 h 後においても、無電解 Ni-P、および電解 Ni めっきの消失量を抑制した。Sn-3.0Cu はんだでは、1000 h 後、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層と Ni めっきの間に(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が成長したが、Cu ボールを 2.5 mass% 添加した Sn-0.7Cu はんだは、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層を維持しており、高いバリア機能を有した。

Cu 含有率が高くなるにつれ、初晶 β-Sn を取り囲む微細な(Cu,Ni)₆Sn₅ 層の割合が増えたため、Sn 結晶粒径は微細化した。

Cu は、はんだ熔融時に Ni よりも溶解しやすいため、熔融後 Cu ボールを添加したはんだは、Sn-Cu はんだと同等の合金になった。また、200 °C、1000 h の高温保持試験においても、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだは、Sn-3.0Cu はんだと同等以上に、Ni めっき消失を抑制することができた。

このように、環境対応車用パワーモジュールのさらなる小型・高密度化に向けて、Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだは、環境負荷、資源保有量に問題なく、比較的安価に入手が可能であり、本研究の目標にしていた耐熱性を向上できる接合材料である。

以上、Ni めっき/Sn-0.7Cu 系はんだ接合部の EM による破壊メカニズムの解明により、今後の EM 耐性向上への指針を明らかにした。また、環境負荷、資源保有量に問題なく、比較的安価に入手可能な Cu ボールを添加した Sn-0.7Cu はんだを用いることで、接合界面を高耐熱化できることを結論づけた。

謝辞

本研究の遂行、国際学会の発表、本論文の作成にあたり、終始ご指導をいただき、ご教示を受け賜りました大阪大学 産業科学研究所 菅沼克昭 教授に心より感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、EM、および拡散において貴重なご指導とご助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科 南埜宜俊 教授に深く御礼を申し上げます。同じく、接合技術において有益なるご助言とご討論をいただきました大阪大学 接合科学研究所 西川宏 准教授に厚く御礼を申し上げます。

本研究の遂行にあたり、種々のご助言を賜りました中京大学大学院工学研究科 山中公博 教授に深く感謝申し上げます。また、山中研究室の皆様にも併せて感謝申し上げます。

本研究の遂行、本論文を作成するにあたり、種々のご助言、ご配慮を賜りました大阪大学 産業科学研究所 長尾至成 准教授、能木雅也 准教授、菅原徹 助教授に、心より感謝申し上げます。また、菅沼研究室の皆様にも併せて感謝申し上げます。

トヨタ自動車株式会社から、本大学院博士後期課程への入学許可と本研究の機会を与えていただき、パワートレーンカンパニー パワーエレクトロニクス開発部、およびエレクトロニクス生技部の両部長をはじめとする諸先輩方、同僚の皆様には深く感謝申し上げます。また、武直矢 技術員とは、活発な討議により、多くの気づきを得ることができましたことを感謝申し上げます。

最後に、社会人と博士後期課程を両立するにあたり、いつも家族に支えてもらいました。心から感謝しています。

論文・学会発表実績

学術論文

1. **Electromigration behavior in Cu/Ni-P/Sn-Cu-based joint system with low current density**
T.Kadoguchi, K.Yamanaka, K.Gotou, S.Nagao, and K. Suganuma,
Microelectronics Reliability, 55, 2554-2559 (2015)
2. **Highly thermostable joint of a Cu/Ni-P plating/Sn-0.7Cu solder added with Cu balls**
T.Kadoguchi, N.Take, K.Yamanaka, S.Nagao, and K.Suganuma,
Journal of Materials Science, 52(6), 3244-3254 (2016)
3. **Effect of Sn crystallographic orientation on solder electromigration and Ni diffusion in Cu/Ni plating/Sn-0.7Cu joint at low current density**
T.Kadoguchi, T.Sakai, T.Sei, N.Take, K.Yamanaka, S.Nagao, and K.Suganuma,
Journal of Materials Science: Materials in Electronics
DOI: 10.1007/s10854-017-7087-z (First Online: 19 May 2017)

国内学会発表

1. **NiP めっき/Sn-Cu 系はんだ接合部のエレクトロマイグレーション現象**
門口卓矢、後藤圭亮、山中公博
エレクトロニクス実装学会 第 24 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2014、
pp.203-206、2014.09.02
2. **Cu/NiP/Sn-Cu 系はんだ接合部におけるエレクトロマイグレーション基本現象**
後藤圭亮、伊藤一真、中川祐一、橋爪洗、**門口卓矢**、山中公博
平成 26 年度電気・電子・情報関連学会東海支部連合大会予稿集、
pp.F3-4、2014.09.11
3. **HV 向けパワーモジュールにおけるはんだ接合部のエレクトロマイグレーション、**
門口卓矢
日本溶接協会 はんだ・微細接合部会シンポジウム、JWES-SR-1401、
多様化する電子実装用微細接合材料、2014.12.16
4. **HV パワーモジュールにおけるはんだ接合部のエレクトロマイグレーション現象**
門口卓矢、山中公博、菅沼克昭
エレクトロニクス実装学会 関西ワークショップ pp.39、2015.06.18

5. **Ni めっき/Sn-0.7Cu はんだ接合界面の高耐熱化技術**
門口卓矢、武直矢、山中公博、長尾至成、菅沼克昭
エレクトロニクス実装学会 第 25 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2015,
pp.17-20, 2015.09.03
6. **パワーモジュール向け Ni めっき/Sn-0.7Cu はんだ接合界面の高耐熱化技術**
門口卓矢、武直矢、山中公博、長尾至成、菅沼克昭
スマートプロセス学会/溶接学会 第 22 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、pp.9-14, 2016.02.02
7. **車載向け Sn-Cu 系はんだ/電解 Ni 界面エレクトロマイグレーションに及ぼす
Sn 結晶方位の影響**
酒井翼、瀬井翼、武直矢、門口卓矢、野口真男、山中公博
エレクトロニクス実装学会 第 26 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2016,
pp.47-50, 2016.09.08
8. **車載向け Cu/Ni/Sn-0.7Cu 接合部エレクトロマイグレーション起因の故障モー
ド解析**
瀬井翼、酒井翼、武直矢、門口卓矢、野口真男、山中公博
エレクトロニクス実装学会 第 26 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2016,
p.51-54, 2016.09.08
9. **HV パワーモジュール向け Ni-P めっき/Sn-0.7Cu はんだ接合界面の高耐熱
化技術**
門口卓矢
エレクトロニクス実装学会 修善寺ワークショップ, 2016.10.13
10. **環境対応車向けパワーモジュールにおけるはんだ接合部の設計技術**
門口卓矢
エレクトロニクス実装学会 JIEP 最先端実装技術シンポジウム
自動車パワートレインシステム電動化(EV・FCV・HV)と実装技術の課題
依頼講演, 2017.06.08
11. **環境対応車向けパワーモジュールの実装技術**
門口卓矢
エレクトロニクス実装学会 第 27 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2017,
招待講演, 2017.08.29

国際学会発表

1. **Solder electromigration behavior in Cu/electroless Ni–P plating/Sn–Cu based joint system with low current densities**
T.Kadoguchi, K.Yamanaka, S.Nagao, and K.Suganuma,
IMAPS 48th International Symposium on Microelectronics, Orlando, US, Oct. 2015.
2. **Electromigration of Ni Plating/Sn–0.7Cu Based Joint System of Power Modules for Hybrid Vehicles**
N.Take, T.Kadoguchi, M.Noguchi, and K.Yamanaka,
SAE Technical Paper 2017-01-1239, Detroit, US, Apr. 2017

その他発表

東レリサーチセンター主催 第11回半導体分析セミナー
環境対応車向けパワーモジュールの実装技術～大型モールド樹脂の封止技術～
門口卓矢
招待講演, 品川, 2017.05.12

受賞

ベストペーパー賞
NiP めっき/Sn–Cu 系はんだ接合部のエレクトロマイグレーション現象
門口卓矢、後藤圭亮、山中公博
エレクトロニクス実装学会 第24回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2014