

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

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ーン 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 ℃、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 層材近で、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 拡散を抑制させたと結論できる。

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 %添加したはんだの接合界面には、(Ni,Cu)₃Sn₄層は下した。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	٤ F	序論	1
1.1	環境	意対応車用パワーモジュールの小型化技術	$\dots 2$
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	ワーモジュール向け Pb フリーはんだ材料	7
1.3	パワ	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	た接合部の界面反応	. 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	光目的	. 19
参考	贪文献		. 21
第2章	E la	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	実懸	食手順	. 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	長と考察	. 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	<u>с</u> П	. 43
参考	贪文献		. 44
第3章	e la	よ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	実懸	食手順	. 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	そと考察	. 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	
3.3.4	Sn 結晶方位によるカソード側の破壊メカニズム	
3.4 結訴	<u>َ</u>	
参考文献		
第4章 N	Ji めっき/SnCu 系はんだ接合界面の高耐熱化	
4.1 緒言		
4.2 実懸	食手順	
4.2.1	供試材	
4.2.2	サンプル作製	
4.2.3	接合界面の評価方法	
4.3 結果	寻と考察	
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	
4.3.1.	2 電解 Ni めっき接合界面	
4.3.1.	3 Cu 含有率における金属間化合物の拡散経路	
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	
4.3.2.	2 電解 Ni めっき接合界面	
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	
4.3.3.	2 電解 Ni めっき接合界面	
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	
4.4 結診	<u>َ</u>	
参考文献		
第5章 約	診括	
謝辞		
論文·学会発	表実績	



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 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る 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165kW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。

		1st generation	2nd generation	3rd generation	
		(From 1997)	(From 2003)	(From 2009)	
Vehicle exterior					
Maximum system voltage	V	288	500 Boost or	650	
Battery voltage	v	288	202	202	
PCU maximum total output	kVA	147 +100	% 162 +109	% 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	

Table 1.1 Comparison of Πv system (1-4	Table 1.1	Comparison	1 of HV	system	[1-4]
---	-----------	------------	---------	--------	-------

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]。

	2nd Prius	3rd Prius
IPM Appearance		
Cooling Structure	Insulating Substrate Solder Heat Sink (Cooper alloy) Grease Cooling Plate (Al)	(Direct Cooling Structure) Solder Insulating Substrate Cooling Plate (AI)
Operating Max. Voltage	500 V +15	50 V 650 V
Wire Bonding Technology	Wire	Ribbon

Table 1.2 Comparison of power module structure [3].



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



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は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 Fem には、以下の式(1.1)が得られている[9]。

$$F_{em} = Z^* eE$$

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pの積になり、以下の式(1.2)で表される。

 $F_{em} = Z^* e \rho j \tag{1.2}$

(1.1)

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 Jem(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。

 $J_{em} = C(D/kT)F_{em} = C(D/kT)Z^*e\rho j$ (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_o*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。

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

 $\Delta x = (\Delta \sigma \Omega / Z^* e \rho j) \tag{1.5}$

(jAx) 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。

 $(j\Delta x)_{critical} = (\Delta \sigma \Omega / Z^* e \rho) = (Y \Delta \epsilon \Omega / Z^* e \rho)$ (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].

と言われている[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/cm²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].

Item		1 st Prius	2 nd Prius	3 rd Prius	4 th Prius
Chip appearance					
Device	Gate	Planar	Planar	Trench	Trench
Structure	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 thick	ness (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

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

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、200A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。そうなると、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界面反応が進み反応層が形成する。はんだ付けは、数十秒から数分間の短い加工であるが、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Cu₆Sn₅層とCu側に薄い層のCu₃Sn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(NaH₂PO₂)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]。

還元剤の酸化 : $H_2PO^{2-} + H_2O \rightarrow H_2PO^{3-} + 2H^+ + 2e^-$ Ni イオンの還元 : Ni²⁺ + 2e⁻ → Ni ↓

P の析出 : $H_2PO_2^-$ + 2H⁺ + e⁻ → 2 H₂O + P↓

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 含有率によっ

	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

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

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

		Low P (P:1~4 mass%)	Middle P (P:7~9 mass%)	High P (P:10~12 mass%)
Physical	Density (g/cm ³)	8.5	8.1	7.9
properties	Melting point (°C)	880	880	880
	Electric resistivity ($\mu \Omega \cdot cm$)	20~30	50~60	100+
	Coefficient of thermal expansion (ppm/°C)	13	12	11
Mechanical	Tensile strength (MPa)	200	800~900	750~900
properties	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

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



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 Cu₀Sn₅ 層は、150 ℃、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。

Cu (mass %)	Ag (mass %)	Sn (mass %)	Surface finish(es)	Intermetallic(s)
0	3.5-3.9	Bal.	Ni and Ni(P)	Ni ₃ Sn ₄
0.1	0	Bal.	Ni	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄
0.2	0-3.9	Bal.	Ni and Ni(P)	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄
0.3	0-3.0	Bal.	Ni	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄
0.4	0-3.9	Bal.	Ni	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄ /(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
		Bal.	Au/Ni(P)	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄ /(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
0.5	1.0-4.0	Bal.	Ni and Ni(P)	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄ /(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
		Bal.	Ni and Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
0.6	0-3.9	Bal.	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
0.7	0-3.8	Bal.	Ni and Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
		Bal.	Au/Ni and Au/Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
0.8	3.9	Bal.	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
0.9	0	Bal.	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
1.0	3.5	Bal.	Ni and Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
1.5	0	Bal.	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
1.7	4.7	Bal.	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
3.0	0-3.9	Bal.	Ni and Au/Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅

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

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 ンジン車は、ほぼゼロとなり、すべての車両は電動パワートレー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 ℃ 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

- 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, "Structual 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、無電解一めっき基礎と応用、日刊工業新聞社 (1994)
- [18] 斎藤囲、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. Electon. 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]。

 $MTTF (J, T) = AJ^{n} exp(Ea/kT)$ (2.1) ここで、A は定数、J は電流密度(kA/cm²)、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/cm²であるが、はんだの場合、さらに低い電流密度の 10 kA/cm²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。そうなると、はんだバンプの電流密度は、10 kA/cm²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/cm² 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/cm² 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 ℃ 以上の高温動作化が可能となる。そうなると、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 壊箇所の特定、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.
O: 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	Anode Cu Sn-0.7Cu Ni-P IMC Cu Cathode	Anode Cu Sn-0.7Cu Ni-P Cu Cu Cathode	Anode IMC Sn-0.7Cu Ni-P disappearance Cu Cathode
Schematic of cathode	Solder IMC P-rich layer Ni-P Cu	Solder Void P-rich layer Ni-P Cu	Solder IMC IMC IMC Cu
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) φ0.5 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、カーボン冶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。カーボン冶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 H₂: N₂=30:70、溶融時間は 230 ℃ 以上 600 sec、ピー ク温度は 295 ℃ とした。冶具から取り出したサンプルを 60 ℃ 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(Cu,Ni)₆Sn₅ 層、0.6 μm の Ni₃SnP 層、および 1.3 μm の P



Figure 2.4 Schematic of soldering process.

リッチ層(Ni₃P+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/cm²、7.5 kA/cm²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 ℃ になるようにホットプレートを温度制御し、 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 ℃、 5.0 kA/cm²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) photgraph 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±1.0 ℃ 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 0.4×0.4 mm、電流は 12A (7.5 kA/cm²)とした。周 辺部の温度を 150 ℃ 固定にした場合、はんだ部の温度は最大で 150.1 ℃ であっ



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 ℃ 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/cm²).



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/cm^2 , 2320 h, and (b) 7.5 kA/cm^2 , 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 $^{\circ}$ C and 5.0 kA/cm².



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

していた。Ni₃SnP 層とPリッチ層のボイドは、(Cu.Ni) $_6$ Sns 層に面しており、Ni₃SnP 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 (Cu,Ni) $_6$ Sns 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 (Cu,Ni) $_6$ Sns 層は存在していた。 アノード側の Pリッチ層厚は~1.5 µm 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/cm² 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/mm²、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 (Cu,Ni)₆Sn₅ 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 Cu₃Sn 層、および(Cu,Ni)₆Sn₅ 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 Cu:P=3:1 であり、金属状態図からも Cu₃P 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 $^{\circ}$ C and 7.5 kA/cm², (b),(c) Enlarged images of cathode side, and (d) Enlarged image of anode side.

Jang らは、200 ℃、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)₆Sns 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 μ m 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、250h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、750h後では(Cu,Ni)₆Sn₅層は薄くなっていき、 2500h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 ℃、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。

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

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

 $J_{Ni_cathode} > J_{Ni_anode}$ となり、カソード側では Ni 流東が大きくなり、アノード側では Ni 流東 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/cm²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 $^{\circ}\mathrm{C}.$



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/cm^2 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).

(a)

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 (Cu,Ni)₆Sns 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 Ni₃SnP 層から Sn が熱拡散 により移動し、Cu 層と反応し Cu₃Sn 層、および(Cu,Ni)₆Sns 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 Ni₃SnP 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 Ni₃SnP 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 ℃、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 thermomigration 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/2011I TRS/Home2011.htm
- [9] N. Hirano, K. Mamitsu, T. Okumura, "Structual 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 スクリート部品や、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/cm²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/cm²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) φ0.5 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、カーボン冶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。カーボン冶具にセットした状態で、リフローによりはんだを溶融 し、リフロー雰囲気は H₂: N₂=30:70、溶融時間は 230 ℃ 以上 600 sec、ピーク 温度は 295 ℃ とした。冶具から取り出したサンプルを 60 ℃ 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、(Ni,Cu)₃Sn₄ 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/cm²となるように、電流を4A印加した。ま た、電流印加時に接合部が150 ℃ になるようにホットプレートを温度制御し、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℃、2.5 kA/cm²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(Refference 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°以下の場合は平行(*c*-axis *∥ e*)とし、45°以上の場合 は垂直(*c*-axis ⊥ *e*)と定義した。

Ni めっき消失量(Δi)は、式(3.1)で定義した。

$$\Delta i = d_0 - d_i, \tag{3.1}$$

*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 6.2µm 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 $^{\circ}$ C for 2520 h.

層が形成したと考えられる。Ni めっき厚は約 6.4 μm 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 ℃、2.5 kA/cm²の電流印加し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 $\perp e^-$)。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 ℃、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 ℃、 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)₆Sns 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)₆Sns 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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がも 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10kA/cm²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/cm² and 150 °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 ℃ 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 ℃ 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 ℃ 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 $(Ni,Cu)_3Sn_4$ 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 9.1μm 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、(Ni,Cu)₃Sn₄ 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 Cu₃Sn 層、および(Cu,Ni)₆Sn₅ 層が形成する。最終的に、はんだ と(Cu,Ni)₆Sn₅ 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 $/\!\!/ e^-$), and (c) Breakdown in (*c*-axis $/\!\!/ e^-$).

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)6Sns 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

- 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

緒言 4.1

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 Bandgap 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



(b) High temperature storage

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 Cu₆Sns 層の形成は、150 °C、電流密度 10 kA/cm²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。液相温度以下で溶融させると、はんだ中に 含まれている Cu₆Sns が最後まで溶融しないため、Ni めっき界面で不濡れが発生しや すい。そのため、液相温度以上での溶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]。はんだが溶融する際、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 ℃ 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、撹拌し冷却すること 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、φ40~80 µm 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 × 20 × 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 ± 3 µm とした。電解 Ni/Au めっきの厚さは、それぞれ 10 ± 3 µm / 0.045 ± 0.015 µm とした。

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

Table 4.1 Solder composition, Cu content, and sample name.
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、H₂ 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 ℃ 以上を 204 sec とした。最大温度は、Sn–3.0Cu の液相温度 303 ℃ を超えるように 330 ℃ 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。

$$\angle i = d_0 - d_i \tag{4.1}$$

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(Ni,Cu)₃Sn₄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)6Sns 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	Р
(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、(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、 (Cu,Ni)₆Sn₅ 層以外に 0.1~0.3 μ m 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、 (Cu,Ni)₆Sn₅層のみ形成していた。(Cu,Ni)₆Sn₅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、 (Ni,Cu)₃Sn₄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、(Ni,Cu)₃Sn₄、 および(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、(Cu,Ni)₆Sn₅ 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 Ni₃Sn₄ と Cu₆Sn₅ が混合する結晶構造を示したが、(b) 0.7Cu+2.5Cu balls の IMC は Cu₆Sn₅ 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、(Cu,Ni)₆Sns 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、(Cu,Ni)₆Sns 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、(Cu,Ni)₆Sns 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(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、(Cu,Ni)₆Sn₅ 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(Cu,Ni)₆Sn₅ 層が晶出しやすくなったといえる。



Figure 4.12 Cu or Ni content in (Cu,Ni)₆Sn₅ at Ni–P plating after once reflow.



Figure 4.13 Thickness of (Cu,Ni)₆Sn₅ 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、(Ni,Cu)₃Sn₄ であった。(b) 1.6Cu の IMC は、(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、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	$(Cu,Ni)_6Sn_5$	48.8	19.1	32.1
(f)	0.7Cu+2.5Cu balls	$(Cu,Ni)_6Sn_5$	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 を形成することがわかった。



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 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 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、(Cu,Ni)₆Sn₅と(Ni,Cu)₃Sn₄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、(Cu,Ni)₆Sn₅ が形成 していたが、Ni と(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、(Cu,Ni)6Sn5 層と Cu₃Sn 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、(Cu,Ni)6Sn5 層と Cu₃Sn 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、 (Cu,Ni)6Sn5 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、 (Cu,Ni)6Sn5 を析出した後、Ni 電極との反応になり(Ni,Cu)3Sn4 層、Ni3SnP 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].

	Composition before	Ni plating dissolution		Composition after	
	soldering (mass%)	μm	mass%	soldering (at.%)	
(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	

Table 4.4 Solder composition containing Ni plating dissolution during soldering.



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、溶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 に示す溶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 (Ni,Cu)₃Sn₄ 層と Ni₃SnP 層が析出していたため Cu–Ni–Sn 等温状態図からも Ni₃Sn₄、 Ni₃Sn₂ 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、(Cu,Ni)₆Sn₅ 層と 0.1~0.3 μ m 厚の(Ni,Cu)₃Sn₄ 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、(Cu,Ni)₆Sn₅ 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。(Cu,Ni)₆Sn₅ と Ni は、熱的 に平衡状態ではないため、(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層、および Ni₃SnP 層であったが、リフロ ー1 回後に比べて(Ni,Cu)₃Sn₄ 層、および P リッチ層は成長していた。(b) 1.6Cu の IMC は、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層、および(Cu,Ni)₆Sn₅ 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 (Cu,Ni)₆Sns 層中のNi 含有率を示す。 リフロー3回後では、各(Cu,Ni)₆Sns 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、(Cu,Ni)₆Sns 層の成長だけでなく、(Cu,Ni)₆Sns 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、(Ni,Cu)₃Sn₄ 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、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層、および(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、0.22µm 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 (Cu,Ni)₆Sn₅層中のNi含有率を示す。リフロー3 回後においては、(Cu,Ni)₆Sn₅層の成長は少なかったが、各(Cu,Ni)₆Sn₅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、(Cu,Ni)₆Sn₅層の成長だけでなく、(Cu,Ni)₆Sn₅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 (Cu,Ni)₆Sn₅ 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 Ni₃SnP 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、Ni₃SnP 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 Ni₃SnP 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。Ni₃SnP 層の成長メカニズムは、Ni-P めっきが、Ni₃P(P リッチ層)に変化した後、IMC の Sn と Ni₃P 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、Ni₃SnP 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、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層が連続的に(Cu,Ni)₆Sn₅ 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 一後、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



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 $^{\circ}$ 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 Cu₆Sn₅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、ミクロトームで仕上げた。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 界マップは、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 µm 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 µm 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 Ag3Sn の組織をもつ。Ag3Sn 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 Ag3Sn 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 Ag₃Sn 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Cu₆Sn5の組織をもつため、はんだ中に含まれ るCu₆Sn₅サイズ、割合を調査した。

	Image Quality Map	IPF Map: RD (solder thickness)
(a) 0.7Cu	100 µm	
(b) 3.0Cu	100 µт	
(c) 0.7Cu +1.0Cu balls	100 µm	
(d) 0.7Cu +2.0Cu balls	100 µm	
(e) 0.7Cu +2.5Cu balls	100 µт	

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(Cu,Ni)₆Sn₅ の 2 値化像、および Cu₆Sn₅ サイズ分布を示す。2 値化像(黒:はんだ、白:(Cu,Ni)₆Sn₅)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 Cu₆Sn₅ のみ計上し、Ni め っき界面に晶出した(Cu,Ni)₆Sn₅は計上しないものとした。(Cu,Ni)₆Sn₅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 µm 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(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、 (Cu,Ni)₆Sn₅の面積比を示す。調査 エリアは、400×200 µm² 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、 (Cu,Ni)₆Sn₅ 面積比が増加した。Ni めっき界面に晶出しきれなかった (Cu,Ni)₆Sn₅ 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 (Cu,Ni)₆Sn₅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(Cu,Ni)₆Sn₅サイズ分布より、すべてのはんだ水準において、(Cu,Ni)₆Sn₅サイズ分布の 90%以上は、6.0 µm 以下に収まっていた。(b) 3.0Cu、および(e) 0.7Cu+2.5Cu balls では、6.0 µm 以上の特異的な(Cu,Ni)₆Sn₅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(Cu,Ni)₆Sn₅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、 β -Sn を取り囲む(Cu,Ni)₆Sn₅ 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:(Cu,Ni)₆Sn₅)、 および(Cu,Ni)₆Sn₅ サイズ分布を示す。(Cu,Ni)₆Sn₅ 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 μm 以上を計上した。SEM 像より、β-Sn を取り囲む ように(Cu,Ni)₆Sn₅ が点在していた。

Fig. 4.40 に、はんだ中の Cu 含有率に対する、β-Sn を取り囲む (Cu,Ni)₆Sn₅の面積 比を示す。解析エリアは、40×30 μm²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、(Cu,Ni)₆Sn₅の面積比も増加した。

Fig. 4.41 に、はんだ中の (Cu,Ni)₆Sn₅の平均円相当径(μm)を示す。β-Sn を取り囲 む(Cu,Ni)₆Sn の平均相当径は、Cu 含有率に関係なく 0.22~0.25 μm であり、サイズ分 布の 90%以上は、0.4 μm 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β-Snを取り囲む微細な (Cu,Ni)₆Sn₅の割合が増加したため、Sn結晶を微細化したといえる。



Figure 4.36 SEM images and $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 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 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 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 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 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.


Figure 4.39 SEM images and $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 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 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 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 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 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(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層は形 成せず、(Cu,Ni)₆Sn₅ 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、(Ni,Cu)₃Sn₄ 層を形成することなく、(Cu,Ni)₆Sn₅ 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 β-Sn を取り囲む微細な(Cu,Ni)₆Sn₅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 ℃、1000 h においても、 Ni めっき接合界面に(Cu,Ni)₆Sn₅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

- N. Hirano, K. Mamitsu, T. Okumura, "Structual 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. Suganuma, 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/cm^2 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/cm^2 、および 5.0 kA/cm^2 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 に比べても遅かった。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/cm² 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、(Cu,Ni)₆Sn₅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 Cu₃Sn 層と(Cu,Ni)₆Sn₅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-axis // e^-)のはんだ領域は、カソード側の(Cu,Ni) $_6$ Sns 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-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-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-axis// e^-)領域に面した Ni めっき消失量は、(c-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-axis// 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/cm²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 °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(Cu,Ni)₆Sn₅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(Cu,Ni)₆Sn₅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 ℃ 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) $_{6}$ Sn $_{5}$ 層の割合 が増えたため、Sn 結晶粒径は微細化した。

Cu は、はんだ溶融時に Ni よりも溶解しやすいため、溶融後 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、比較的安価に入手が可能な 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。

111

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

<u>T.Kadoguchi</u>, 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

<u>T.Kadoguchi</u>, 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 <u>T.Kadoguchi</u>, 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

- 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 <u>門口卓矢</u>、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、橋爪洸、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, <u>門口卓矢</u>, 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, <u>門口卓矢</u>, 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

<u>門口卓矢</u>

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

<u>門口卓矢</u>

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

<u>門口卓矢</u>

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

- Solder electromigration behavior in Cu/electroless Ni–P plating/Sn–Cu based joint system with low current densities <u>T.Kadoguchi</u>, 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, <u>**T.Kadoguchi**</u>, 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〜 門ロ卓矢 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