



Title	Sn-Ag-Al系合金/Cu接合による界面溶解反応と熱疲労サイクル特性
Author(s)	田中, 順一; Tanaka, Junichi; 鈴木, 直人 他
Description	「Mate 2004 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 - ブロードバンドインターネット時代に向けた生産技術革新とサイエンス」論文集収録。
Citation	10th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 5-6, 149-154
Issue Date	2004-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/422
Type	journal article
File Information	MATE2004.pdf



Sn-Ag-Al 系合金/Cu 接合による界面溶解反応と熱疲労サイクル特性

Interfacial Dissolution Reaction and Thermal Fatigue Cycle Property for Sn-Ag-Al solder alloy/Cu

田中順一* 鈴木直人* 高島敏行** 成田敏夫*
*北海道大学大学院工学部・工学研究科 **北海道工業大学

by Junichi TANAKA*, Naoto SUZUKI*, Toshiyuki TAKASHIMA**, Toshio NARITA*

*Faculty and Graduate School of Engineering, Hokkaido University, **Hokkaido Institute of Technology.

Abstract

We investigated interfacial dissolution reaction and thermal fatigue cycle properties for Sn-Ag-Al solder alloy/Cu. Sn-Ag-Al solder alloys showed better tensile and thermal fatigue property than Sn-3Ag-0.5Cu. The dissolution speed Cu into Sn-2Ag-0.1Al is higher than that into Sn-3Ag-0.5Cu. We guessed the difference of the morphology and the speed of crack propagation between Sn-2Ag-0.1Al and Sn-3Ag-0.5Cu was generated by changing microstructure of solder near reaction layer.

Key words: Sn-Ag-Al solder alloys, Tensile properties, Thermal fatigue properties, Interfacial dissolution

1. 緒言

環境問題への対応策として、高度な電子制御により省エネルギーを実現するパワーモジュールが輸送機器や家電製品の分野で普及しつつある¹⁾。大型のパワ - モジュールやパワ - デバイスの基板接合は、はんだ接合面積が大きく応力の集中も多大となる。また、パワーモジュールでは絶縁基板のセラミック基材とベース基板との熱膨張係数の差が大きく、温度サイクルによるはんだ合金の熱疲労特性が大きな問題となる。現在、鉛フリー化の有力代替材料として Sn-3Ag-0.5Cu 合金が有力代替材料として実用化がなされているが、BGA パンプ接合等で実績が証明されるものの、大型基板を必要とする分野では開発が大きく遅延しているのが現状である。

亜共晶 Sn-Ag 合金に Al を微量添加した Sn-Ag-Al 系合金は、-Sn 相内に晶出する亜結晶組織の微細分散により機械的特性、熱疲労特性に対して信頼性のあるはんだ合金である^{2,3)}。また、耐熱性が比較的ゆるやかな接合であることから組織特性を生かしたはんだ接合が期待できる。

本研究ではベース基板として Cu を用いた場合のパワーモジュール接合における Sn-Ag-Al 系合金の信頼性を評価するため、熱サイクル試験を実施し、サイクル時間経過後のクラックの進展形態に関して調査を行った。併せて、引張試験と Cu 箔浸漬実験を実施し、熱サイクル試験の結果と比較し、クラック発生と成長の機構の検討を行った。

2. 実験方法

本研究では純 Sn、Sn-Al 系合金、4 種類の組成の Sn-Ag-Al 系合金と、Sn-3Ag-0.5Cu 及び Al を微量添加した合金を用い、以下の 3 つの実験を実施した。

2.1 引張試験

試験片の作成は、合金を 623K に溶融保持した後、ステンレス鋼製鋳型に鋳込み、Fig. 1 の寸法に機械加工して作成した。試験機には島津製作所製オートグラフを用いた。試験は有効長さ 50mm の間隔で試験片の標点を決め、荷重下における変位を CCD カメラで連続的に追跡することで行った。引張条件は炉内温度 298K、伸び速度 7mm/min とした。

2.2 熱サイクル試験

基板接合のため、はんだ合金は予め 200 μ m の厚さになるようにシート状に加工した。パワーモジュール接合のベース基板には Cu を用いた。セラミックス基板側の Cu 基板には、3 μ m の厚さの Ni 無電解めっき処理を行った。

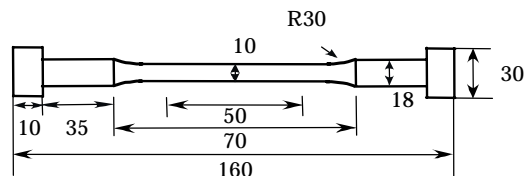


Fig. 1 Schematic of the specimen for tensile test.

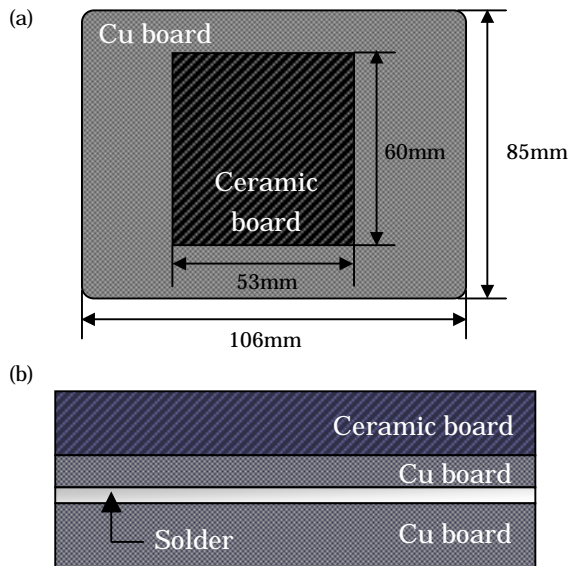


Fig. 2 Schematics of the specimen after soldering.
(a) The face (b) The cross-section

接合はCu基板の接合面に予め低活性ロジン系フラックスを塗布し、はんだシートを挟んだ後、240 に加熱し、はんだが溶融してから基板同士を擦り合わせて行った。接合後の試料の接合模式図を Fig. 2 に示す。熱サイクル試験は 233K - 398K、1 サイクル 120 分で実施し、クラック長さの測定は試料の接合面を対角線に切断し、断面観察により実施した。

2.3 Cu 箔浸漬実験

Cu 箔は厚さ 100 μm を用い、浸漬前に予めエタノールで洗浄し、低活性ロジン系フラックスを塗布した。実験は、アルミナるつぼ中にはんだ合金を 513K に溶融保持し、Cu 箔を溶湯中に一定時間浸漬、保持した後に Cu が浸漬した状態で水凝固させ実施した。溶解厚さの測定は、凝固後試料を浸漬方向に対して垂直に切り出し、断面研磨後にレーザー顕微鏡を用いて行った。

3. 実験結果

3.1 引張試験

Fig. 3 に Sn、Sn-Al 系合金、Sn-Ag-Cu 系合金、Sn-Ag-Al 系合金の応力-歪曲線を示す。純 Sn に Al を微量添加すると破断歪量は大きく減少するが引張応力は約 2.5 倍に増加した。Sn-3Ag-0.5Cu に Al を添加すると、引張応力がそれほど変化せずに、破断歪量が増加する傾向が見られた。Sn-Ag-Al 系では Ag と Al の量比の違いに応じて破断歪量値に違いが少なからず見られた。全体的に Al 添加合金系では引張応力、破断歪量共に Sn-3Ag-0.5Cu 合金より増加傾向を示し、純 Sn 並みの破断歪量を有する組成もあった。

Fig. 4 に応力 - 歪曲線から変曲する領域を分類し、破断

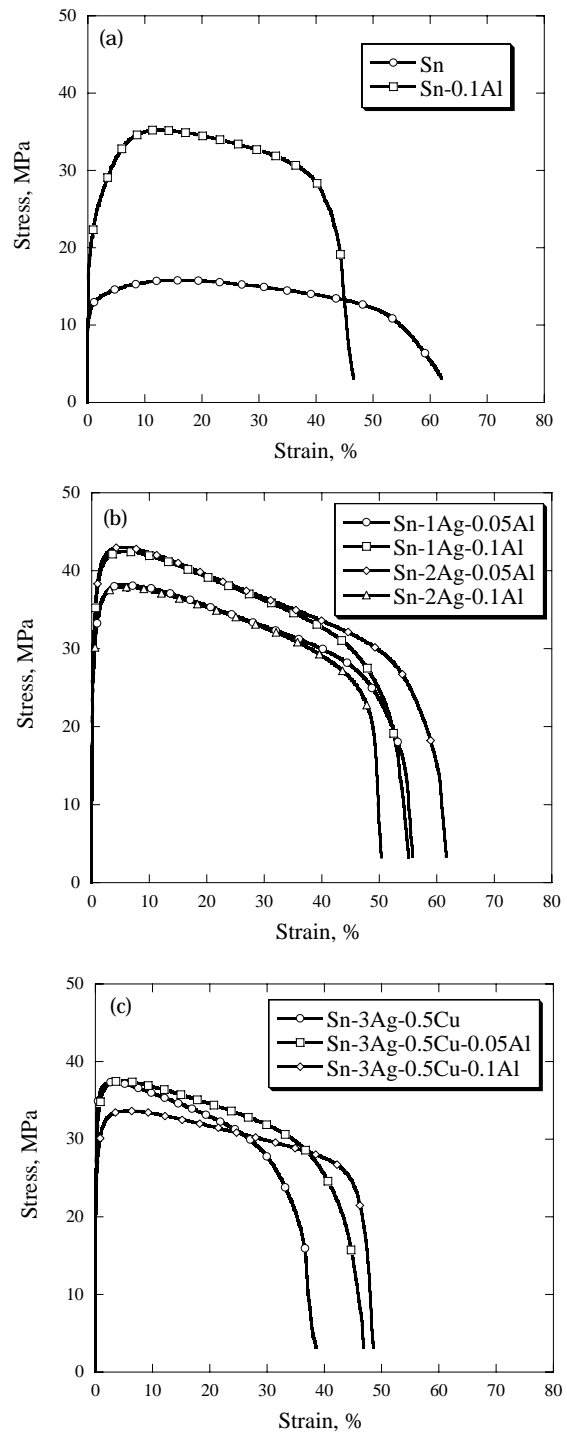


Fig. 3 Stress-Strain curves of each alloys.

(a) Sn, Sn-Al alloys

(b) Sn-Ag-Al alloys

(c) Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Cu-Al alloys

歪量との関係性を求めた結果を示す。Zone1 は弾性変形から塑性変形に至るまでの領域、Zone2 は塑性変形領域で歪量が直線的に低下する領域、Zone3 は破断に至るまで歪量が大きく変曲する領域を示す。この傾向より、Sn-Ag-Al 系合金では Zone2 の領域が増加することがわかる。これは -Sn 相中に亜結晶組織が微細分散することで、結晶粒間

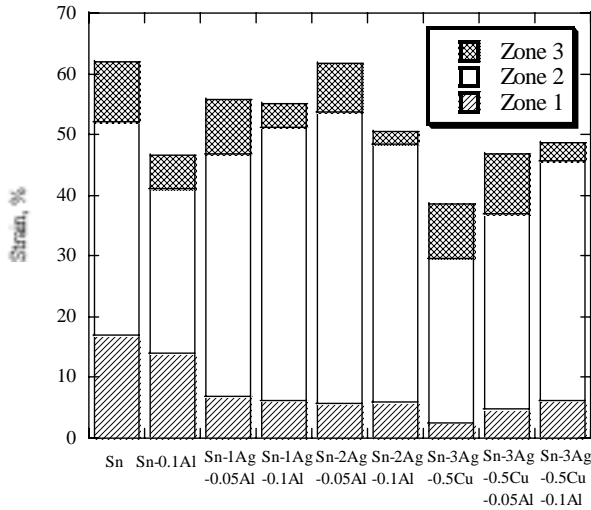


Fig. 4 Strain that is divided for each inflection point.

の強度が増加したためであると考えられる。また、Al 添加量を 0.1wt% から 0.05wt% に低下させると Zone3 の領域に変化が生じ、Al 添加量が低下すると歪割合も増加する傾向を示す。

3.2 モジュール接合の熱サイクル試験

3.2.1 クラック進行速度

Fig. 5 に各サイクルにおけるクラック長さの測定結果を示す。Sn-3Ag-0.5Cu 合金では、サイクル数に応じて直線的にクラック長さは増加した。また、Sn-3Ag-0.5Cu 合金に Al を添加するとクラックの進行速度は遅延したが、他の組成合金に比較すると大きく低下する結果とはならなかった。純 Sn と Sn-0.1Al、Sn-0.2Al 合金は、ほぼ直線的に同様のクラック進行速度を示した。Sn-Ag-Al 系合金は総じて Sn-3Ag-0.5Cu よりクラックの進行速度が大きく遅延し、熱疲労特性は良好であった。しかし Ag 量、Al 量の変化に伴い、クラックの進行速度にはばらつきが見られ、Al 添加量を 0.1wt% にした合金系では Sn-Al 系合金より劣化した。

3.2.2 クラックの進行形態

Fig. 6 に Sn-2Ag-0.1Al と Sn-3Ag-0.5Cu のクラック進展状況の全体写真を示す。Sn-2Ag-0.1Al では、はんだ中央内部をクラックが進行していたのに対し、Sn-3Ag-0.5Cu では Cu 基板とはんだとの界面近傍を平行に進行する違いが観察された。Fig. 7 に Sn-2Ag-0.1Al におけるクラック近傍の観察写真を示す。Sn-2Ag-0.1Al では亜結晶粒の粒界を廻り込む形でクラックが進展していることが確認できた。一般的にはクラックの進行は接合界面の反応層や、はんだが凝固した後の金属間化合物相が関与するという報告があるが⁴⁾、Sn-Ag-Al 系合金においてはそのような傾向は見られなかった。

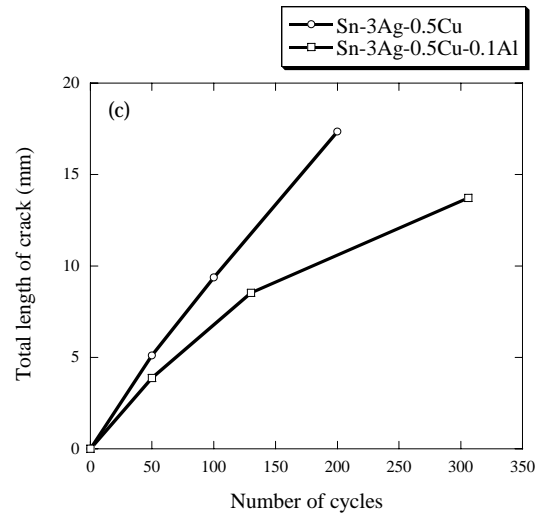
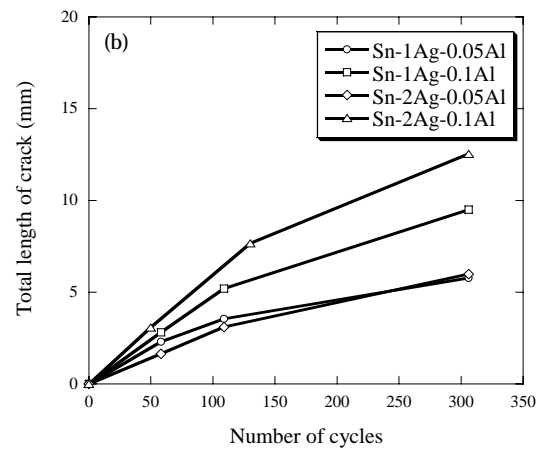
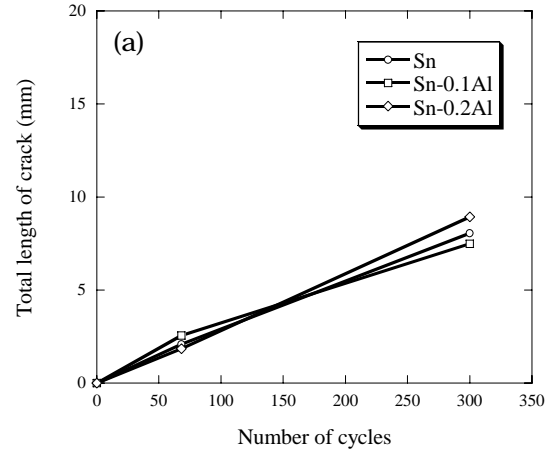


Fig. 5 Length of crack against number of cycles.

(a) Sn, Sn-Al alloys

(b) Sn-Ag-Al alloys

(c) Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Cu-Al alloys

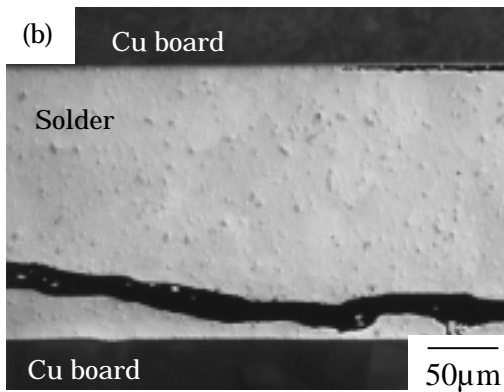
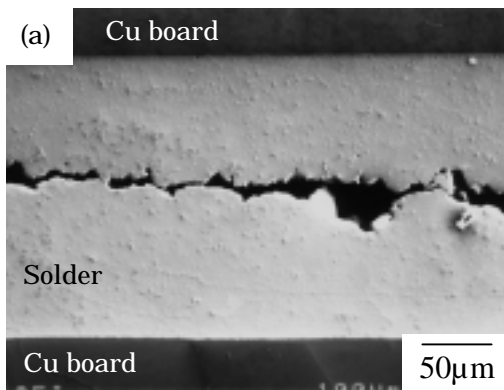
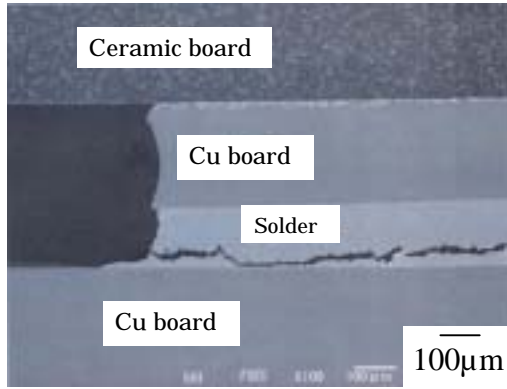


Fig. 6 Morphology of the crack propagation.
(a) Sn-2Ag-0.1Al (b) Sn-3Ag-0.5Cu

3.3 Cu 箔浸漬溶解実験

3.3.1 Cu 箔の溶解速度

Fig. 8 に Sn-2Ag-0.1Al と Sn-3Ag-0.5Cu における、Cu 箔浸漬時間と溶解厚さとの関係を示す。尚、溶解厚さは Cu 箔片面あたりに換算した。この結果から Sn-2Ag-0.1Al は Sn-3Ag-0.5Cu と比較して溶解速度が速くなることが分かる。この違いが生じた要因として、はんだ中の Cu 濃度の違いにより、はんだ/Cu 箔界面における濃度勾配に差が生じたことが考えられる。浸漬時間が長くなると Sn-2Ag-0.1Al でもはんだ中の Cu 濃度が増加するため、溶解速度は減少し、Sn-3Ag-0.5Cu との溶解厚さの差が小さ

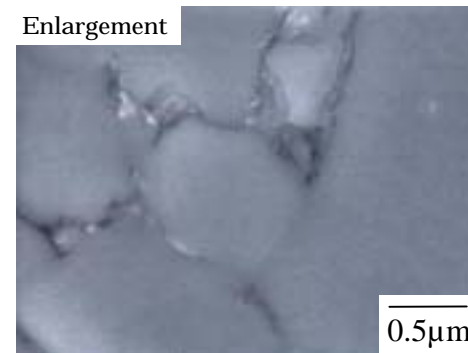
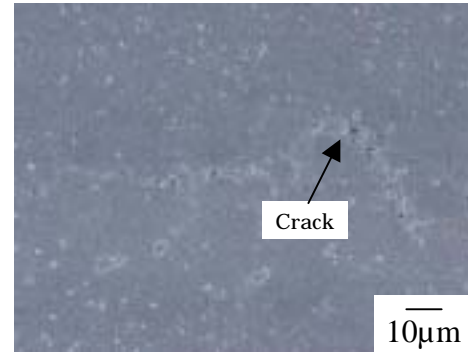


Fig. 7 Morphology of the crack propagation along the sub-grain boundary of Sn-2Ag-0.1Al.

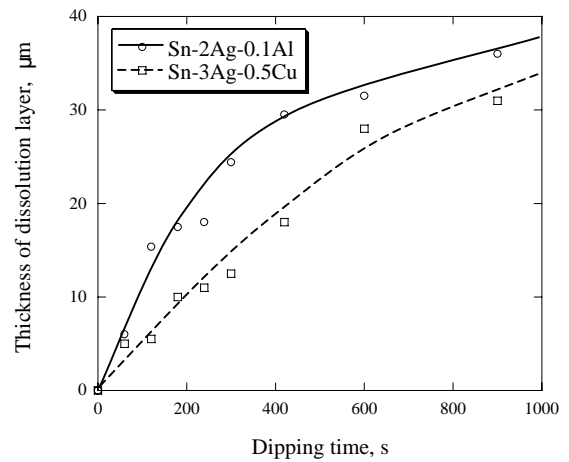


Fig. 8 Dissolution thickness with dipping time.

くなったと思われる。従って、はんだ中に Cu が添加されると Cu 基板からの溶解を抑制するが、Al 添加による抑制効果は小さいと考えられる。

3.3.2 Cu 箔の溶解形態

Fig. 9 に 120 秒、300 秒浸漬後における Cu 箔とはんだ合金との界面組織を示す。いずれの界面においても約 1 µm 程度の反応相が形成していた。なお、浸漬時間が増

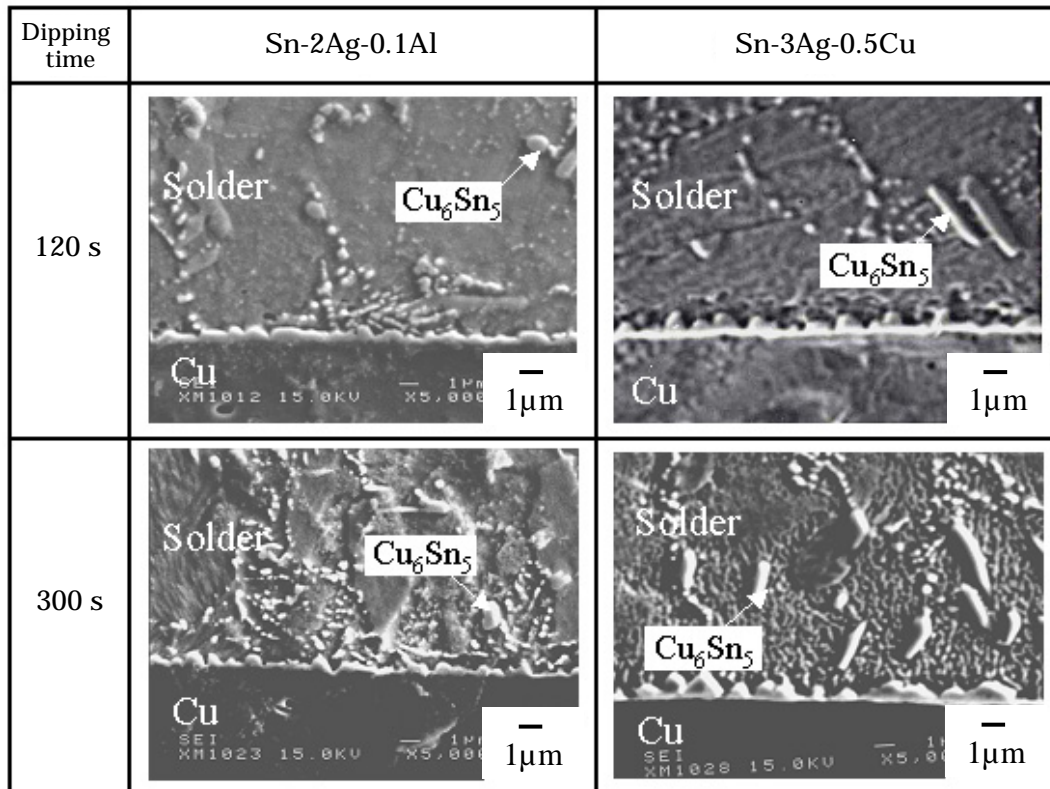


Fig. 9 Microstructure of cross-section at the interface after dipping.

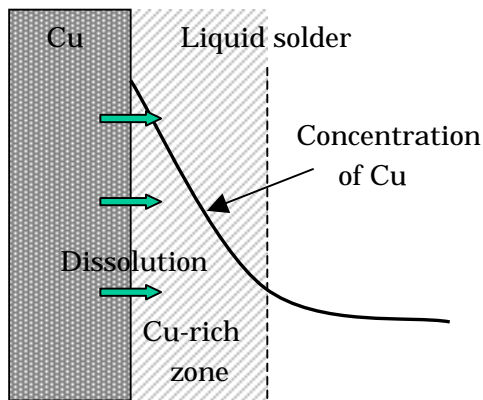


Fig. 10 Schematic of the concentration of Cu at the interface.

加しても反応層の厚さには大きな変化は見られなかった。このことは溶解反応が反応層の成長により進むのではなく、反応層の遊離及び溶解によって進むことを示していると考えられる。また、Sn-2Ag-0.1Al、Sn-3Ag-0.5Cu いずれの界面においても、界面近くに $\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ の存在が確認できた。Sn-3Ag-0.5Cu においては、界面近傍で粗大な $\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 相が数多く観察された。Sn-2Ag-0.1Al では粗大な $\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ は界面近傍ではあまり見られなかった。浸漬時間が経過すると、Sn-3Ag-0.5Cu 合金の反応層前方のはんだ組織が微細化される傾向を示した。

3.3.3 界面近傍のはんだ中への Cu の濃化現象

Sn-3Ag-0.5Cu 合金と Cu 箔との界面近傍で見られる $\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ のサイズは、反応層の厚さより粗大なことから、 $\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 相は、はんだ合金の凝固時において晶出、成長したと予想できる。

Fig. 10 に Cu 箔と溶融はんだとの界面で予想される Cu の濃度分布の模式図を示す。はんだが溶融した状態で、界面では Cu 箔の溶解反応が連続的に進行する。はんだ中に溶解した Cu は界面からはんだ中の沖合に向かって拡散し、Cu の溶解速度が拡散速度を上回る場合においては、界面近傍に Cu の濃化領域が形成されると考えられる。

Fig. 11 に Cu 濃度を関数とした Sn-3Ag の計算状態図を示す⁴⁾。Sn-3Ag-0.5Cu では、Cu 濃度がわずかに増加すると、初晶 $\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ が晶出し、 -Sn 相、共晶相を晶出して凝固する。従って、Sn-3Ag-0.5Cu の界面近傍では、非平衡でも初晶 $\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ が晶出可能な組成領域に入ったと考えられる。尚、Sn-2Ag-0.1Al では溶解速度が Sn-3Ag-0.5Cu より速いため、Cu の濃化領域がより広がる可能性がある。しかし、Ag 量が 2% であるため、 $\text{-Cu}_6\text{Sn}$ が初晶として晶出するには、相当量の Cu 濃化量が必要とされるので、粗大な $\text{-Cu}_6\text{Sn}$ は生成しなかったと考えられる。また、Sn-2Ag-0.1Al 中に溶解した Cu は、界面から離れた位置で Al_2Cu_3 を形成していた。

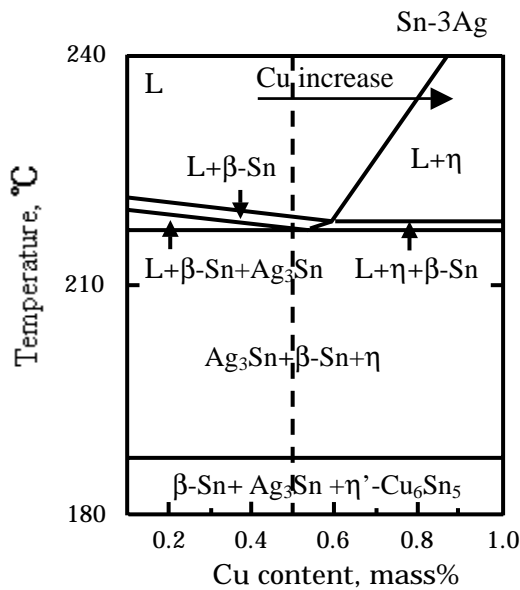


Fig. 11 Phase diagram of Sn-3Ag-xCu calculated by Thermo-Calc⁴⁾.

3.3.4 Al の添加効果

亜共晶 Sn-Ag 合金への Al の微量添加により、初晶 β -Sn 相及び共晶中 β -Sn 内には微細な亜結晶組織が形成され、全体的に均一な組織となる²⁾。引張試験の結果から、Al の微量添加によって強度と延性に優れたはんだ材料を創製できることが分かった。また、熱疲労サイクル試験において、Al の微量添加によりクラックの進展速度が遅延する結果を得た。クラックの進展速度に関しても、はんだ合金の延性や強度が大きく関わりを持つと予想され、延性に乏しく強度が大きいはんだ合金ほど応力歪みが集中した時に一気に破壊しやすいと考えられる。従って Sn-3Ag-0.5Cu 合金においては、反応層近傍のはんだ合金組織が共晶あるいは過共晶に変化し、硬さ

が増加したため、歪集中によりクラックがその領域内で直線的に進展したと考えられる。一方、Sn-Ag-Al 合金では微細な亜結晶粒界をクラックが進展し、その進展経路は複雑となるため、総体的なクラック長さを減少させたと考えられる。

4. 結言

本研究により以下の結論が得られた。

- (1) Sn-2Ag-0.1Al は Sn-3Ag-0.5Cu と比較して Cu の溶解速度が速い。
- (2) Sn-Ag-Al 系合金は Sn-3Ag-0.5Cu と比較して優れた引張特性と熱疲労特性を示す。
- (3) クラックの進行形態や速度の違いは Cu ランドからの溶解によって反応層前方のはんだ組織が変化することによると考えられる。

参考文献

1. 藤野純司ら, 高信頼性ボイドレスダイボンドプロセス, 9th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", (2003), pp.99-102
2. 田中順一ら, Sn-Ag-Al ソルダ合金の凝固組織と機械的特性, 9th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", (2003), pp.213-218
3. 鈴木直人ら, Sn-Ag-Al ソルダ合金箔/Cu 接合における組織と熱疲労特性, MES2003 第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, (2003), pp.33-36
4. K.S.Kim et al, Effect of intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints, Journal of Alloys and Compounds, Vol.352, (2003), pp.226-236

E-mail:jtanaka@eng.hokudai.ac.jp