HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	微量元素添加によるSn-低In系はんだの組織特性の評価
Author(s)	水野, 宏紀; MIZUNO, Hiroki; 鈴木, 直人 他
Citation	11th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 3(4), 139-144
Issue Date	2005-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/943
Type	journal article
File Information	11SMATE3-4.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

微量元素添加による Sn-低 In 系はんだの組織特性の評価

Evaluation of the Microstructure Property of Sn-low-In System Solder by Minute Element Addition

水野宏紀　鈴木直人　田中順一　成田敏夫
北海道大学大学院工学研究科
Hiroki MIZUNO, Naoto SUZUKI, Junichi TANAKA, Toshio NARITA
Graduate School of Hokkaido University ,Hokkaido

Abstract

It applied to power module solder joint using the Sn-low In system alloy, the heat-cycle test was carried out, and the thermal fatigue property was evaluated from the progress length of a crack. As a result, we investigated microstructure for Sn-In-Al alloy and considered to formation of organization at the time of minute element addition.

Key words: Sn-In-Al solder alloy, Thermal fatigue properties, Minute element addition

1.緒言

近年の電子・電気機器には、高度な電子制御を実現するパワーモジュールが多く搭載されるが、大容量電源を必要とするハイブリッドカーなどでは集積化された大型のパワーモジュール基板が使用され、多機能化・IT化の進行により基板回路はさらに膨れ上がっている。基板の性質上、発熱量が大きく、放熱性を第一に材料が選定され、熱膨張係数の大きく異なる材料を接合するため、温度サイクルが負荷されると、熱ひずみによってはんだ接合部にクラックが発生する。特に輸送機器などでは、より厳しい温度サイクル環境下に置かれることになる。現在では、Sn-Ag-Cu系はんだ合金が用いられつつあるが、大型での基板では熱疲労特性が劣り、信頼性が十分確保されていない。当研究室では、以前から温度サイクルに対して信頼性の高いはんだ合金の研究を進めており、Sn-Ag-Al系合金を有力なはんだ材料として提案している[(1)]。しかしながら、Sn-Ag-Al系は二層混合組織形成や金属間化合物を形成する系であり、金属間化合物が熱疲労特性に影響を与えるとの報告もあることから[(2)]、新たな材料として単相組織を形成するSn-低In系合金に着目した。

本研究では、Sn-低 In 系合金を用いてパワーモジュール接合に適用し、温度サイクル試験を実施し、クラックの進展距離から熱疲労特性の評価を行った。その結果をもとに、Sn-In 系合金の実装凝固時の組織観察、及び微量元素添加時の組織形成の検討を行った。

2.実験方法

温度サイクル試験は、はんだ合金を予め 200μmの厚さのシート状に加工して基板接合に用いた。ベース基板にはCu、絶縁基板にはセラミックスを用いた。また、セラミックス側のCu 基板には、3μm厚さのNi無電解めっきを施した。接合はCu 基板の接合面に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すり合わせて行った。基板接合試料の模式図をFig.1 に示す。温度サイクルは 233K⇔423K、1 サイクル 120minで行い、クラック長さの測定は試料の接合面を対角線上に切断し、対角線上の直線距離として測定した。組織観察用の試料はSn-2In合金を大気雰囲気中 623Kで 60min溶融保持して作成した。微量添加元素にはAl、Ni、基板元素の溶解を想定し、Cuを用いた[(3)]。Al、Ni、Cuは溶湯温度を 773Kに上昇させ、溶湯を撹拌しながら添加した。鋳込みは溶湯温度を 623Kに下げ 60min保持し、アルミナるつぼに注入し空冷凝固させた。この時の冷却速度は約 10K/secであり実操業時の条件と

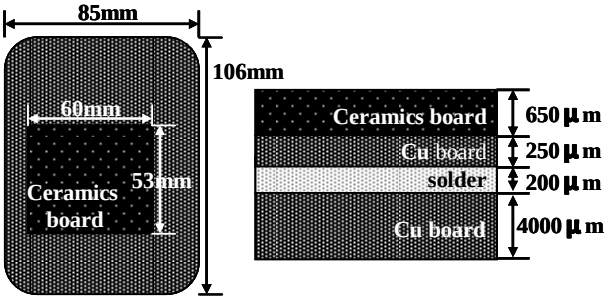

Fig.1 Schematics of the specimen for thermal fatigue tests. The top and cross-sectional views.

ほぼ同等である。凝固後の試料を切断・研磨した後、5%HCl 水溶液中で 15~60s 間エッチング処理を行った。組織観察は SEM、FE-SEM、EPMA を用いて行った。硬度測定は、島津製マイクロビッカース硬度計を用い荷重 100g で測定した。

3.結果と考察

3.1 熱疲労試験

Fig.2 に 1 サイクル 60min、233K⇔398Kで行った温度サイクル試験による、サイクル数とクラック長さの測定結果を示す。いずれの合金においても、クラック長さはサイクル数に応じて直線的に増加した。Sn-3Ag-0.5Cu合金では低サイクル時から急速にクラック長さを増加させ最大となった。Sn-2In-0.05Al合金は、300 サイクル時のクラック長さはSn-3Ag-0.5Cuの約 1/4 となり、著者等が以前に提案したSn-2Ag-0.05Al合金と同等の熱疲労特性を有していた[(1)]。また、Sn-2In-0.05Al-0.1Ni合金では、さらにクラック進行速度は遅延し、Sn-3Ag-0.5Cu合金と比較してクラック長さは約 1/5 となり、熱疲労特性は最も良好であった。一方、Sn-2In-0.05Al-0.25Ni合金ではSn-2In-0.05Alよりもクラックの進行速度は速くなった。さらに、純Sn、Sn-0.1Al合金、Sn-0.2Al合金のクラック進行長さには大きな差はなく、他の合金系と比較し丁度中間の値を示した。

3.2 熱疲労特性への影響

温度サイクル試験によるクラック伝播速度を規定する要因として①はんだの組成と添加元素、②はんだの組織均一性、③基板元素のはんだ中への溶解、④粗大な金属間化合物の形成、⑤界面反応相の成長形態、⑥凝固収縮孔やボイド形成等が考えられる。本実験ではクラックの起点の観察と、基板元素のはんだ中への溶解及び金属間化合物による亀裂の伝播にについて考察した。

3.2.1 クラックの起点

Fig.3 に各組成でのクラックの発生位置を示す。Sn-3Ag-0.5Cu 合金では基板/はんだ界面近傍のはんだ内からクラックが発生し、界面近傍を直線的にクラックが進行しているのが観察できる。一方、Sn-In-Al 系、Sn-In-Al-Ni 系では、はんだ中央位置からクラックが発生し、はんだ内部を進展しているのが観察出来た。この違いは、はんだが応力を緩和できるかどうかによるものと予想される。すなわち、硬さが均一でなく延性の乏しい Sn-3Ag-0.5Cu 合金では応力が一番集中する電極界面から、Sn-In-Al 系では、組織が均一であるため、はんだが変形により応力を緩和し、クラック発生位置を移動させたと予想される。

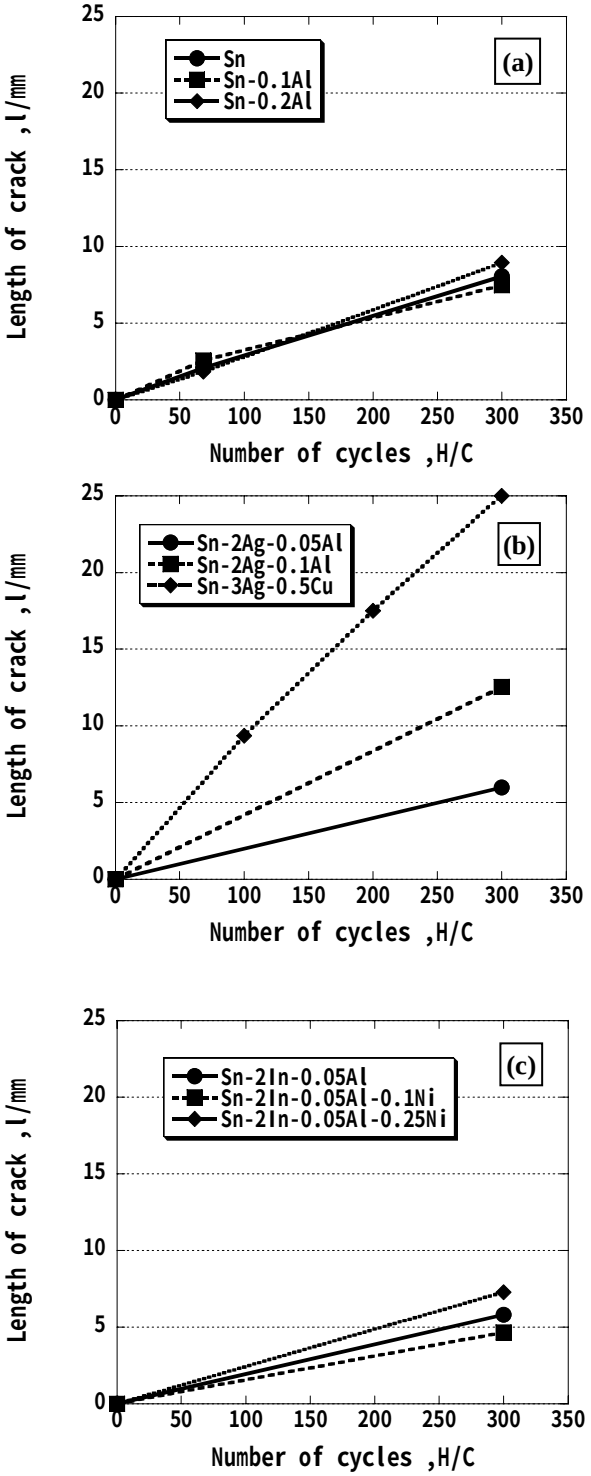

Fig.2 Change of crack length with number of heat cycles.
(a) Sn , Sn-Al alloys
(b) Sn-Ag-Al , Sn-3Ag-0.5Cu alloys
(c) Sn-In-Al , Sn-In-Al-Ni alloys

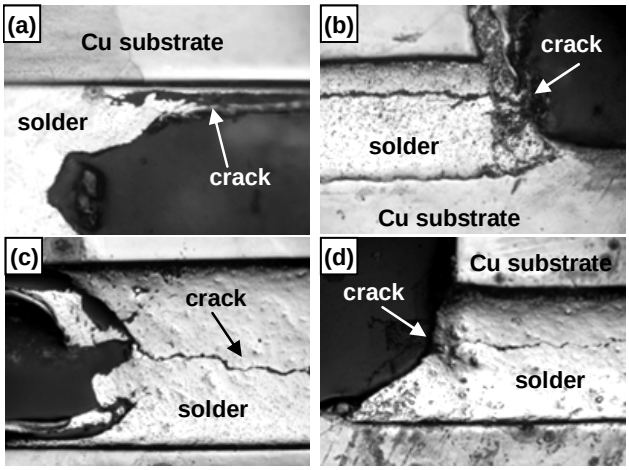

Fig.3 Microstructure at the starting point of crack.
(a) Sn-3Ag-0.5Cu (b) Sn-2In-0.05Al
(c) Sn-2In-0.05Al-0.1Ni (d) Sn-2In-0.05Al-0.25Ni

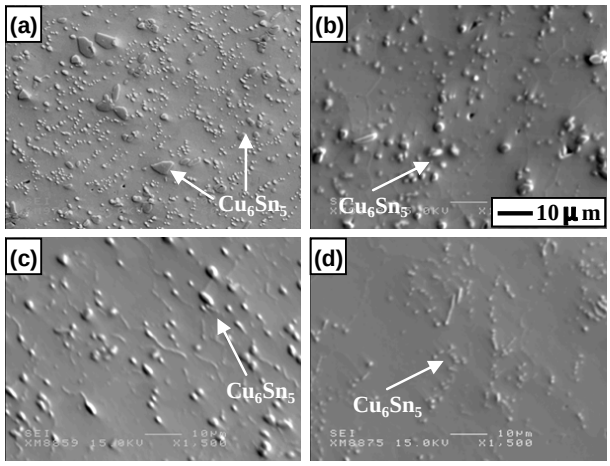

Fig.4 Cross-sectional microstructure at the center of solder.
(a) Sn-3Ag-0.5Cu (b) Sn-2In-0.05Al
(c) Sn-2In-0.05Al-0.1Ni (d) Sn-2In-0.05Al-0.25Ni

3.2.2 はんだ及び接合界面組織

Fig.4 に、基板接合したはんだ組織の中央部、Fig.5 にCu基板界面の組織を示す。いずれの合金でもはんだ中央部には、Cu_6Sn_5の金属間化合物が観察できた。Sn-3Ag-0.5Cu合金では、基板元素のCuの溶解により、多数の粗大なCu_6Sn_5相が観察された。Sn-In-Al-Ni系ではNi添加量によって晶出するCu_6Sn_5相の絶対量に差が見られ、Ni添加量が多いほどCu_6Sn_5相は減少した。一方、基板界面ではどの組成においても、基板側から、Cu_3Sn、Cu_6Sn_5の界面反応相が観察できた。また、Niを添加した組成では界面反応相表面にNiが濃化した、$(Cu,Ni)_6Sn_5$相が観察できた。この相は、はんだ組成中のNi量によって反応相表面に濃化するNi強度に差があることが観察でき、この相がCu溶解のバリア層の役割をしていると予想される。この層の存在によってはんだ中に形成する金属間化合物量に差が表れたと考えることができる。また、界面、はんだ中央部ともにボイド等の形成はほとんど見られなかった。また、今回の実験でのパワーモジュール接合では、粗大な金属間化合物はクラックの伝播を促進する大きな要因ではないが、局所的領域においては金属間化合物をクラックが進展する形態が観察できた。Fig.6 にはんだ内部における亀裂の形態を観察した結果を示す。亀裂は放射状に発達し、亀裂の中心に金属間化合物相が観察された。このように硬い金属間化合物が存在すると、応力の集中によって亀裂が発生することが確認された。

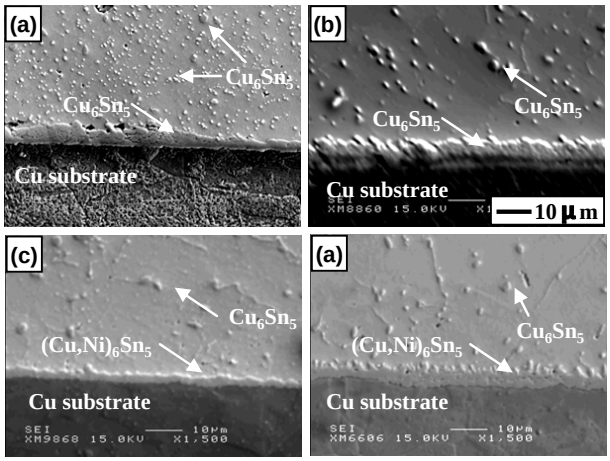

Fig.5 Cross-sectional microstructures at the interface.
(a) Sn-3Ag-0.5Cu (b) Sn-2In-0.05Al
(c) Sn-2In-0.05Al-0.1Ni (d) Sn-2In-0.05Al-0.25Ni

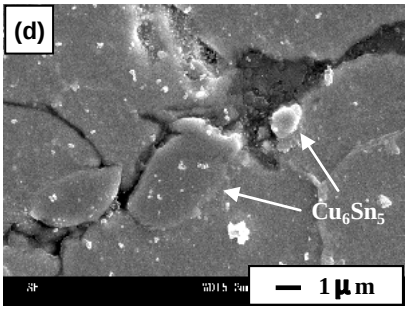

Fig.6 Cross-sectional microstructures around the crack.

3.3 微量添加元素によるはんだの組織特性

サイクル試験の結果より、Ni の微量添加がクラック抑制の効果があることがわかった。また、接合の際にはんだ内へ Cu の溶解混入が予想されるので、これらの微量元素のはんだ組織へ与える影響を調査する目的で、Sn-In-Al 系合金に Ni、Cu を実験的に添加し、はんだ組織の結晶粒径と硬さについて調査・検討した。

3.3.1 Sn-In-Al 系合金の凝固組織

Fig.7 に Sn-2In 合金及び Sn-2In-0.05Al 合金の、マクロ及びミクロ組織形態を示す。結晶粒径はどちらも粗大であるが、結晶粒内にさらに微細な亜結晶組織が観察された。結晶粒内部に形成したβ相の亜結晶組織は Al 無添加試料に比べ、1/6～1/10 程度と大きく微細化した。この Al 添加による亜結晶の形成機構については、成長時の転位・粒界の移動が Al 化合物によって妨げられる、ピン止め効果によるものだと予想される。これは Fig.8 で示すように粒界で、Al 化合物と予想される微細な化合物が観察できたことからも裏付けられる。

3.3.2 Ni、Cu 添加による Sn-In-Al 系合金の凝固組織

Fig.9 にSn-2In-0.05Al合金にNiおよびCuを添加した合金の凝固組織を示す。Niを 0.25%添加した合金では細長い針状の金属間化合物の形成が確認できた。Sn中へのNiの固溶限は 0.12%と予想されることから、過剰のNiは粗大なNi_3Sn_4の金属間化合物として晶出したと考えられる。一方 0.1%Niを添加した合金では、NiがSn中に全量固溶するために粗大な金属間化合物の形成は観察されなかったと予想できる。Cuを添加した合金ではCu_6Sn_5が観察され、Cuの添加量に比例して粗大化し絶対量も増加していた。この結果より、Cu基板の溶解を抑制しなければ、結晶粒が粗大化し、さらに金属間化合物の多量晶出を引き起こし、熱疲労特性に少なからず悪影響を及ぼすと予想される。

3.3.3 Ni、Cu の複合添加による Sn-In-Al 系合金の凝固組織

Fig.10 にSn-2In-0.05Al合金に、NiとCuを複合添加した合金の凝固組織を示す。Ni添加量に関わらず、Cu添加量が 0.1%ではNi_3Sn_4とCu_6Sn_5の金属間化合物の晶出が確認できたが、Cu添加量が 0.5%ではCu_6Sn_5が多数分散する傾向が観察できた。これらの結果から、Cu の溶出が懸念される場合、Ni添加が粗大なCu_6Sn_5の金属間化合物の形成を抑制する効果があると予想される。

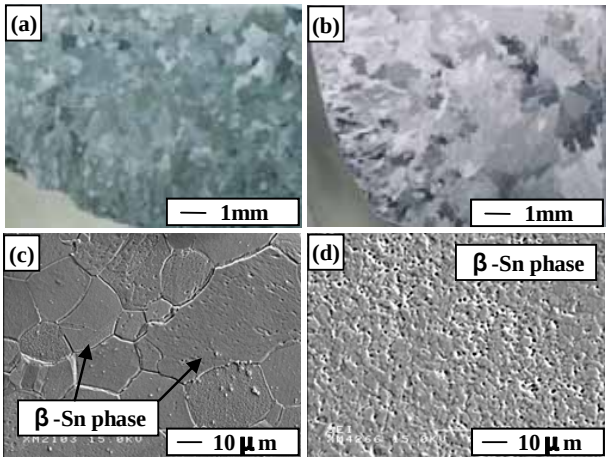

Fig.7 Macro and microstructures of (a) (c) Sn-2In and (b) (d) Sn-2In-0.05Al.

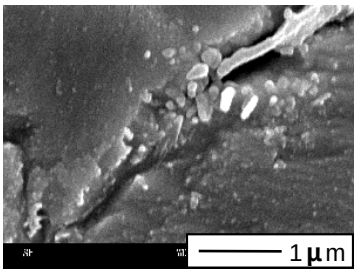

Fig.8 Microstructure at the sub-grain boundary.

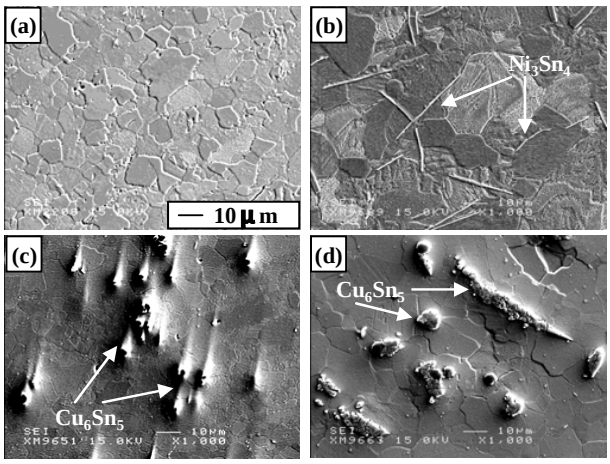

Fig.9 Microstructure with minute element addition.
(a) Sn-2In-0.05Al-0.1Ni (b)Sn-2In-0.05Al-0.25Ni
(c) Sn-2In-0.05Al-0.1Cu (d)Sn-2In-0.05Al-0.5Cu .

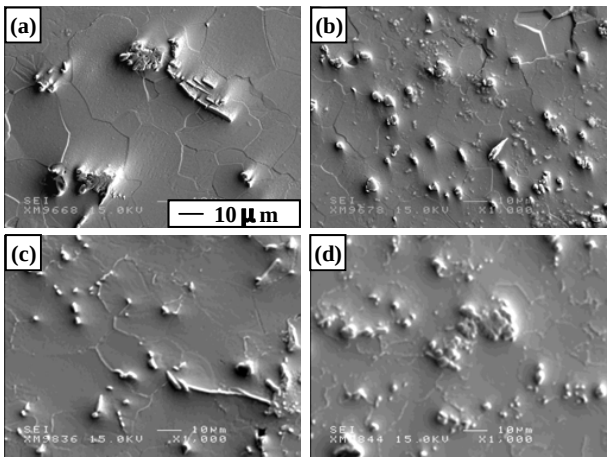

Fig.10 Microstructure with minute element addition.
(a) Sn-2In-0.05Al-0.1Ni-0.1Cu
(b)Sn-2In-0.05Al-0.1Ni-0.5Cu
(c) Sn-2In-0.05Al-0.25Ni-0.1Cu
(d)Sn-2In-0.05Al-0.25Ni-0.5Cu.

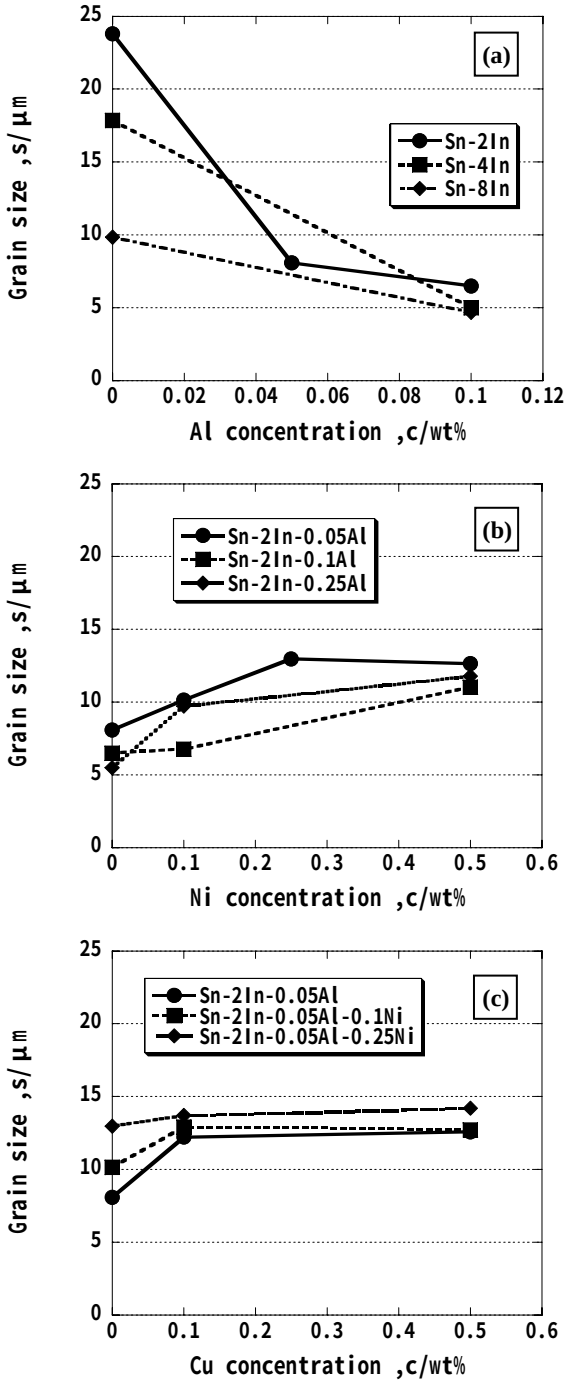

Fig.11 Change of grain sizes with minute elements content. (a)Al addition (b) Ni addition (c) Cu addition

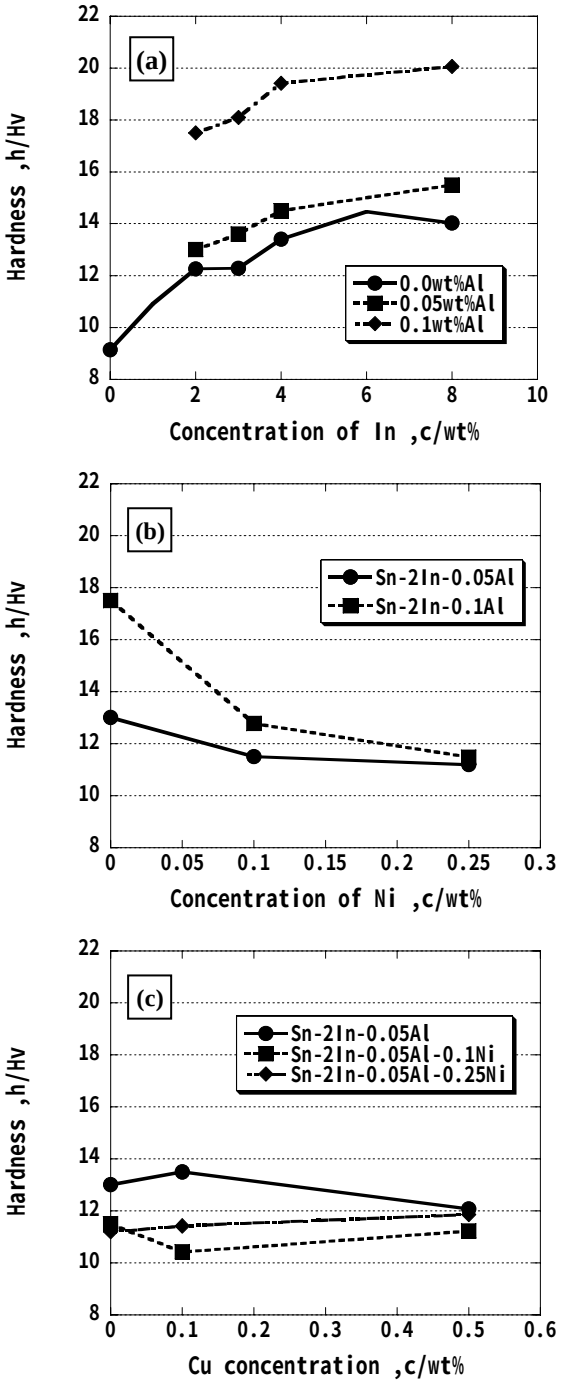

Fig.12 Change in micro-hardness with minute elements content. (a) In addition (b) Ni addition (c) Cu addition

3.3.4 平均結晶粒径

Fig.11 に Sn-In 系合金における Al 添加量、Ni 添加量、Cu 添加量の変化と平均結晶粒径の関係を示す。Sn-In 系合金に Al を微量添加すると粒径は Al 無添加試料に比べ約 1/5 と大きく微細化した。これは亜結晶組織が微細に分散したためである。一方、Ni 添加の、平均結晶粒径は 1.5~2.0 倍程度粗大化した。また Cu 添加でも、結晶粒は粗大化の傾向があり、Cu の無添加試料と比較して、平均結晶粒径は 1.2~1.5 倍程度粗大化した。

3.3.5 硬度測定

Fig.12 に Sn-In 系における Al 添加量、Ni 添加量、Cu 添加量の変化と硬さの関係について示す。硬さは In 量の増加と共に硬くなり、約 6wt%で収束した。一方、Al を添加した試料は無添加試料に比較し、大きく増加した。Al 添加合金の硬さが増加した理由は、Al 添加による結晶粒微細化効果と固溶強化によるものだと考えられる。また、Ni 添加量と硬さの関係より、無添加 Ni に比較し、Ni を添加すると硬さが小さくなる傾向を示した。この理

由は、Ni が固溶することによる軟化、または固溶した Ni が Al と化合し、Al 添加による結晶粒微細化効果を衰退させた可能性が予想される。これは、Ni 添加によって、平均結晶粒径が増加する傾向からも裏付けられる。さらに Ni 添加量が 0.1%付近で硬度は収束化しており、この結果は、Sn 中への Ni の固溶限によるものと予想される。Ni の固溶限は約 0.12%であり、過剰な Ni は金属間化合物として晶出し、はんだ組織のβ-Sn 相の硬度には大きく影響を与えなかったと考えられる。また、Cu 添加量と硬さの関係から硬度には大きな変化は見られなかった。Cu添加によって、平均結晶粒径はわずかながら粗大化したが、Cuにより晶出したCu_6Sn_5の金属間化合物が微細分散したため、総合的にはんだ組織に与える影響がわずかであったと予想される。

3.4 熱疲労特性へのはんだの組織特性の影響

以上の結果より、Sn-3Ag-0.5Cu 合金と Sn-In-Al 合金系、Sn-In-Al-Ni 合金系を比較して、クラック長さに大きな差が表れたのは、性質の異なる 2 相混合組織を作るか、硬さが均一な単相組織を作るかの、はんだの組織特性の違いによるものであると考察される。しかし、延性に優れる単層組織の純 Sn 合金で熱疲労特性が大きく向上しなかったことから、晶出する結晶粒径とともに、粒界の強化が最も寄与している可能性がある。また、接合時の Cu 溶解に伴うはんだ組織の変化も局所的に熱疲労特性を決定する要因となり、Ni の微量添加は熱疲労特性を向上させる元素であることが分かった。

4. 結言

本研究により、以下の結論が得られた。

- 温度サイクル試験より、Ni を 0.1%添加した Sn-2In-0.05Al-0.1Ni は Sn-3Ag-0.5Cu と比較してクラック長さが約 1/5 となり、最も良好な熱疲労特性を示した。
- Ni の微量添加によって基板元素の溶解を抑制し、粗大な金属間化合物の形成を抑制した。
- Sn-2In に Al を微量添加するとβ-Sn 相内に亜結晶組織が微細に分散した。この結果、強度は上昇し、平均結晶粒径は Al 無添加試料と比較し 1/5 程度まで微細化した。
- Sn-2In-0.05Al に Ni を微量添加すると平均結晶粒径は粗大化し、硬度は減少した。
- S-2In-0.05Al に Cu を微量添加すると添加量に比例するように金属間化合物が形成し、平均結晶粒径はわずかに粗大化したが、大きな硬度変化は見られなかった。

参考文献

(1)鈴木直人ら，Sn-Ag-Al 系合金/Cu 接合による界面溶解反応と熱サイクル特性, 10th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” pp149-154 (2004)

(2)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” pp99-102 (2003)

(3)穂阪貴ら，各種鉛フリーはんだ銅箔の細り現象の検証, MES2003（第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム）pp29-32 (2003)

E-mail: h-mizuno@eng.hokudai.ac.jp