

異種材料接合機構における界面反応と
残留応力並びに歪みに関する研究

2013年3月

見山 克己

学位論文内容の要旨

異種材料接合機構における界面反応と残留応力並びに 歪みに関する研究

現在我々の身の回りに存在するほとんどすべてのものは、構造部材、機能部材を問わず、単一素材で形成される部材がそれ単独で使用されることは稀であり、異種材料の組み合わせで部材が成り立っていることが多い。日常雑貨や一般工業製品、あるいはエレクトロニクスや宇宙航空など先端技術分野、それぞれにおいて材料に要求される特性は種々多様であり、材料の機械的特性、耐食性、電気的特性、生体適合性等様々な観点から適切な材料が選択される。従って、これら異種材料を一体化した部材として形作るためには接合技術が重要な鍵を握ることとなる。

接合技術の役割または目的には次の三つがあると言える。一つ目には「短小物の長大化および要素の組立」であり、古代より粘土による接着やろう付け、鍛接が用いられている。これらは日常生活用品や武具・農機具の製造に重要な役割を果たした。さらに 19 世紀末に電気アークが発見されて溶接に応用されるに至り、接合技術は飛躍的な発展を迎えることになる。二つ目に、広義の接合技術として「物体の欠点や弱点を補い材質改善を図るための表面被覆」であり、鋼など金属の耐食性や摺動性改善のために行うめっき処理、耐熱性・耐食性改善のための溶射処理、あるいは潤滑性付与のためのテフロン被覆等が挙げられる。さらに近年では三つ目の目的として、「新機能の付与および複機能化」が重要な位置づけとなっている。これは従来用いられてきた一般金属材料に比べ、ある特性において著しく優れた新材料が続々と開発・実用化されたことに伴って必要になってきた考え方である。例えば、耐熱性や耐食性、電気的特性に優れたセラミックス、軽量かつ比強度に優れたカーボンファイバーやエンジニアリングプラスチック、また Si や SiC, GaN をはじめとする半導体等である。これらに応用したセラミックス応用自動車部品やエレクトロニクス部品などは、まさしく新機能付加の接合技術が応用された事例と言える。

接合は、異種材料を組み合わせることにより新機能の付与および複機能化が得られ、生活必需品から先端技術分野まで幅広く活用されている重要な技術である。特に、構造部材や機能部材へ適用が拡大しているセラミックスや、日々進化しつつあるエレクトロニクス分野においては、物性が大きく異なる材料を複合化して構成する必要がある。しかしながら、接合はともすればものの形を作るための技術的手段としての位置付けにとどまり、接合部で起こっている現象や、それが部材全体に及ぼす影響について知見を得ることがなござりになっている点も否めない。本研究はこれらの背景に基づき、異種材料間に生成される反応生成物の挙動や、加熱・冷却に伴う熱残留応力や歪みの影響を総括的・俯瞰的に考察し、これらを明らかにすることを目的とするものであり、全 6 章から成る。

第 1 章は緒論であり、接合技術が発展してきた経緯と共に技術を分類し、接合に際して熱を必要とする接合方法において、反応生成物や異種材料間の物性差が与える影響について述べた。本研究でセラミックスと金属の接合における課題およびエレクトロニクス分野の三次元実装やはんだ反応層に着目した理由と共に、研究課題及び研究目的について述べた。

第 2 章では、異種材料界面における化学的反応について、Ni-Cu-Ti ろうを用いた窒化珪素セラミックスと金属の接合において、ろう付け昇温速度を変化させた際の、反応生成物の違いと接合強度の関連について明らかにした。また、Sn 系無鉛はんだと Cu 板との反応層について、高温放置による反応層成長を観察し、その活性化エネルギーを求めた。

昇温速度を速くすることでセラミックス/金属接合体の曲げ強度が向上することを見出し、これは接合界面に形成される反応層が昇温速度に依存して変化するためであると考えられた。反応層は TiN と Si-Al-Y 複酸化物アモルファス相の 2 相から成ることが推定され、酸化物アモルファス相の量と接合強度に良い相関が認められた。

また Sn-Ag 系および Sn-Ag-Cu 系無鉛はんだと Cu 板の接合界面に形成される反応生成物を調査したところ、 Cu_3Sn と Cu_5Sn_6 の 2 層から成る反応生成物が確認された。これらの反応層は高温放置することにより厚さ成長が認められた。この成長速度は反応時間に対して放物線則に従うことから、拡散律速であることがわかった。

第 3 章では、異種材料接合体の界面反応生成物と機械的特性について、窒化珪素セラミックスと金属の接合体を用いた回転曲げ疲労試験と破面観察により、動疲労挙動と疲労破壊に及ぼす反応層の影響を明らかにした。

疲労破壊のメカニズムは、まず回転曲げの引張・圧縮の繰り返し応力によるろう材層の疲労によりセラミック界面に存在する Ti 濃化層(TiN)/ろう材層界面での界面強度が低下して初期クラックが発生(第 1 段階)、さらにクラックは疲労したろう材層に進展しストライエーションを形成(第 2 段階)し、最終的にはセラミック/ろう材層界面の Ti 濃化層(TiN)で破断したものと考えられた。また、回転曲げ疲労試験で得られた S-N 曲線より、疲労パラメータ n は 17 と計算された。

第 4 章では、異種材料間の熱膨張挙動の差を利用した接合信頼性の確保について、それぞれの熱膨張挙動が接合信頼性に及ぼす影響に関し、プリント配線板とセラミックス/金属接合体の 2 つの観点から考察を行った。まず部品内蔵プリント配線板における部品接着樹脂(NCP)の物性値を変動要因として、応力解析により適性物性値を予測すると共に、実験にて検証を行い、物性値適正化により接合信頼性を確保できることを明らかにした。部品内蔵プリント配線板におけるベアチップの Au スタッドバンプと配線板 Cu 電極間の接合について、接合部周囲を充填する NCP 樹脂の物性値を最適化することにより耐熱サイクル性を高めることが可能であることを見出した。内蔵するベアチップ下の NCP 物性値を最適化する指針として FEM 解析を実施した。この結果、NCP の弾性率と線膨張係数を最適化することにより、Au スタッドバンプと Cu 電極接合界面に圧縮応力を確保できることが示された。またベアチップ内蔵プリント配線板を製作して冷熱サイクルを実施し、予測した NCP 物性値の有効性を確認した。

次に、セラミックス/金属接合体において、接合金属の熱膨張挙動が接合強度に与える影響を明らかにした。セラミックスと金属は熱膨張係数が大きく異なるため、直接接合した場合は膨張差に伴う熱残留応力によりセラミックスにクラックが生じる。両者の間に応力緩衝層を介在させることでセラミックスに発生する残留応力を低減できることを明らかにした。また、ろう付け後の空冷でマルテンサイト変態が生じる鋼

種を接合相手金属として選択することにより，マルテンサイト変態に伴う体積膨張を利用して，セラミックスに発生する残留応力を低減可能であることを明らかにした。

第 5 章では，異種材料を組み合わせた場合に発生する，材料物性の差に起因する熱変形が完成部材としての信頼性に与える影響について，電子デバイス分野で注目されている部品内蔵プリント配線板を通して考察した。

内蔵する電子部品はベアチップとし，アンダーフィル樹脂を介して内層配線層に実装した部品内蔵プリント配線板を用いて，リフローはんだ付け時の加熱による熱変形について，熱変形解析により予測すると共にモアレシャドウ法による変形実測を行い，その挙動を明らかにした。

0.1mm 厚のコア材を用いて作製した配線板に 10mm 角，0.1mm 厚のベアチップを内蔵した構造ではリフロー後に基板膨れが発生したが，配線板の内層パターン調整，およびコア厚を増す構造で同様にリフローを実施したところ，剥離の発生を抑制できた。熱変形解析の結果，膨れが発生した構造では最も大きい変形量が算出され，内層パターンの調整もしくは基板の板厚の調整により，変形量を低減できることがわかった。解析により得られた熱変形量と上記実験による剥離発生状況の傾向が一致することから，熱変形解析を用いて膨れの発生を予測できる可能性が示唆された。またモアレシャドウ法による基板変形量実測の結果，基板変形量は，0.3mm 厚コアの構造では解析で予測した値とよい一致をみた。ただし 0.1mm 厚コアについては解析値と実測値に一部乖離がみられた。

第 6 章は本論文の結論であり，異種材料接合における界面反応とそれに伴う反応生成物が接合体の強度に与える影響，および材料の物性差に伴う残留応力や歪みが接合体の強度や変形に及ぼす影響について総括した。

目 次

概要	[II-IV]
図のリスト	[VIII-X]
表のリスト	[XI]
本 文	
第 1 章 緒論	[1-12]
1-1 緒言	-1-
1-2 セラミックスと金属の接合	-4-
1-3 エレクトロニクス実装	-7-
1-4 本研究の目的	-8-
参考文献	-10-
第 2 章 異種材料界面における化学的反応	[13-42]
2-1 目的	-13-
2-2 実験方法	-15-
2-2-1 セラミックスと金属の接合	-15-
2-2-2 無鉛はんだと Cu 板の接合	-17-
2-3 結果及び考察	-19-
2-3-1 セラミックスと金属の接合	-19-
2-3-2 無鉛はんだと Cu 板の接合	-32-
2-4 結論	-40-
参考文献	-41-

第 3 章	異種材料接合体の界面反応生成物と機械的特性	[43-60]
3-1	目的	-43-
3-2	実験方法	-44-
3-2-1	供試材	-44-
3-2-2	疲労寿命の評価及び分析	-46-
3-3	結果及び考察	-48-
3-3-1	回転曲げ初期強度と丸棒 4 点曲げ 強度との相関性	-48-
3-3-2	疲労破壊起点の観察	-49-
3-3-3	S-N 特性	-54-
3-3-4	疲労破壊のメカニズム	-56-
3-4	結論	-58-
	参考文献	-59-
第 4 章	熱膨張挙動の差を利用した接合信頼性の確保	[61-94]
4-1	目的	-61-
4-2	実験方法	-64-
4-2-1	ベアチップ Au バンプと配線板 Cu 電極の接合	-64-
4-2-2	セラミックスと鋼の接合	-69-
4-3	結果及び考察	-72-
4-2-1	ベアチップ Au バンプと配線板 Cu 電極の接合	-72-
4-2-2	セラミックスと鋼の接合	-80-
4-4	結論	-91-
	参考文献	-93-

第 5 章	異種材料物性差が部材変形や信頼性に及ぼす影響	[95-117]
5-1	目的	-95-
5-2	実験方法	-96-
	5-2-1 試験基板	-96-
	5-2-2 熱変形解析	-98-
5-3	結果及び考察	-100-
	5-3-1 TV 試作とリフロー耐熱評価	-100-
	5-3-2 熱変形解析	-106-
	5-3-3 熱変形実測との比較	-112-
5-4	結論	-115-
	参考文献	-117-
第 6 章	総括	[118-122]
謝辞		[123]

図のリスト

図番号	タイトル	ページ
1-1	接合方法の分類	2
1-2	セラミックスと金属の接合技術応用事例	6
1-3	主なセラミックスと金属の熱膨張曲線	6
2-1	接合試験片	17
2-2	はんだ浴浸漬実験装置概略	18
2-3	昇温速度と4点曲げ強度の関係	20
2-4	4点曲げ試験後の破断面	20
2-5	破断面のSEM観察結果	22
2-6	破断面のEPMA面分析結果	23
2-7	反応生成物のEPMA線分析結果 (20K/min)	23
2-8	メタル側破面のX線回折による同定	24
2-9	破断面のEPMA面分析結果	25
2-10	EPMAで得られたSi特性X線強度と 破断強度の関係	26
2-11	TEMによる反応生成物の分析	28
2-12	接合界面近傍のSiおよびTiの分布	29
2-13	反応層の構造模式図	31
2-14	はんだ浸漬直後の界面反応層	33
2-15	398K×280h熱処理後の反応層	33
2-16	423K×240h熱処理後の反応層	33
2-17	EPMAによる点分析 (448K×200h熱処理品)	34

2-18	Cu-Sn 二元系平衡状態図	35
2-19	Cu ₆ Sn ₅ 層厚さと熱処理時間の関係	37
2-20	Cu ₃ Sn 層の厚さと熱処理時間の関係	37
2-21	層成長速度定数 k_p のアレニウスプロット	39
3-1	回転曲げ試験片の概要	45
3-2	小野式回転曲げ試験の概要と曲げ モーメント分布	47
3-3	疲労破面の破壊基点	49
3-4	疲労破面（セラミック側）EPMA 分析 （331MPa, 1.633×10^6 サイクル）	50
3-5	起点近傍の拡大観察 （331MPa, 1.633×10^6 サイクル）	51
3-6	接合部断面の EPMA 分析（1073K, 1.8ks）	53
3-7	セラミック/金属接合体の回転曲げ疲労 S-N 曲線	54
3-8	試験片内の応力分布	57
3-9	接合体疲労破壊メカニズム	57
4-1	FEM 解析モデル	66
4-2	冷熱サイクル試験片の構造と用いた NCP	68
4-3	ろう付け試料の各部材セット方法	71
4-4	0.5N を負荷した際の応力と歪み分布	
4-5	Au スタッドバンプのチャネリングコント ラスト	73
4-6	断線サイクル数のワイブルプロット	76
4-7	スタッドバンプ接合界面の SEM 像	79
4-8	スタッドバンプ接合界面の EDS 分析	79

4-9	窒化珪素セラミックスと耐熱鋼を直接 ろう付けした試料の破断状況	82
4-10	Ni/W/Ni の応力緩衝層を用いた場合の 片持ち曲げ破面	82
4-11	各種金属材料による接合体曲げ強度	84
4-12	窒化珪素の熱膨張挙動	85
4-13	Ni-Cr-Mo 鋼の熱膨張挙動	85
4-14	炭素鋼の熱膨張挙動	85
4-15	耐熱鋼の熱膨張挙動	85
4-16	収縮量差と接合体強度との関係	87
4-17	耐熱鋼における収縮量差と接合体強度 との関係	87
4-18	ビッカース硬さと接合体強度の関係	90
5-1	試験サンプルの概要	97
5-2	部品内蔵部の断面観察（リフロー熱処理前）	101
5-3	部品内蔵部の赤外線顕微鏡観察	101
5-4	リフロー熱処理後膨れの一例	102
5-5	リフロー熱処理後の膨れ発生部断面観察	103
5-6	試作サンプルの配線パターンと構造	105
5-7	FEM 解析モデル	107
5-8	境界条件	107
5-9	熱変形解析結果	109
5-10	内層導体パターン修正	111
5-11	熱変形実測の三次元表示	114
5-12	変位増分の温度依存性	114

表のリスト

表番号	タイトル	ページ
2-1	Cu ₆ Sn ₅ 層およびCu ₃ Sn層の層成長	
39	速度定数 k_p	
2-2	層成長のための活性化エネルギー Q_{k_p}	39
3-1	用いた窒化珪素セラミックスの物性	45
3-2	回転曲げ試験と4点曲げ試験における 初期強度 (331MPa, 1.633×10^6 サイクル)	48
4-1	解析に用いたNCP物性値	65
4-2	解析に用いた他の構成部材物性値	65
4-3	ガス圧焼結窒化珪素の物性	70
4-4	用いた金属材料の組成	70
4-5	解析により得られたバンプ内相当応力	74
4-6	各種金属材料と窒化珪素との収縮量差異	85
4-7	用いた金属材料のビッカース硬さ	90
5-1	熱変形解析に用いた物性値	99
5-2	リフロー熱処理後の膨れ発生状況	102
5-3	構造による膨れ発生状況の差異	105
5-4	最大変位量における解析と実測の比較	114

第 1 章 緒 論

1-1 緒言

現在我々の身の回りに存在するほとんどすべてのものは、構造部材、機能部材を問わず、単一素材で形成される部材がそれ単独で使用されることは稀であり、異種材料の組み合わせで部材が成り立っていることが多い。日常雑貨や一般工業製品、あるいはエレクトロニクスや宇宙航空など先端技術分野、それぞれにおいて材料に要求される特性は種々多様であり、材料の機械的特性、耐食性、電気的特性、生体適合性等様々な観点から適切な材料が選択される。従って、これら異種材料を一体化した部材として形作るためには接合技術が重要な鍵を握ることとなる。

接合技術の役割または目的には次の三つがあると言える¹⁾。一つ目には「短小物の長大化および要素の組立」であり、古代より粘土による接着やろう付け、鍛接が用いられている。これらは日常生活用品や武具・農機具の製造に重要な役割を果たした。さらに 19 世紀末に電気アークが発見されて溶接に応用されるに至り、接合技術は飛躍的な発展を迎えることになる。二つ目に、広義の接合技術として「物体の欠点や弱点を補い材質改善を図るための表面被覆」であり、鋼など金属の耐食性や摺動性改善のために行うめっき処理、耐熱性・耐食性改善のための溶射処理、あるいは潤滑性付与のためのテフロン被覆等が挙げられる。さらに近年では三つ目の目的として、「新機能の付与および複機能化」が重要な位置づけとなっている。これは従来用いられてきた一般金属材料に比べ、

ある特性において著しく優れた新材料が続々と開発・実用化されたことに伴って必要になってきた考え方である。例えば、耐熱性や耐食性，電気的特性に優れたセラミックス，軽量かつ比強度に優れたカーボンファイバーやエンジニアリングプラスチック，また Si や SiC, GaN をはじめとする半導体等である。これらを応用したセラミックス応用自動車部品やエレクトロニクス部品などは，まさしく新機能付加の接合技術が応用された事例と言える。

接合は上述の目的や適用製品によって種々多様な技術に分類することができるが，材料挙動の視点から表 1-1 の様に分類することができる¹⁾。

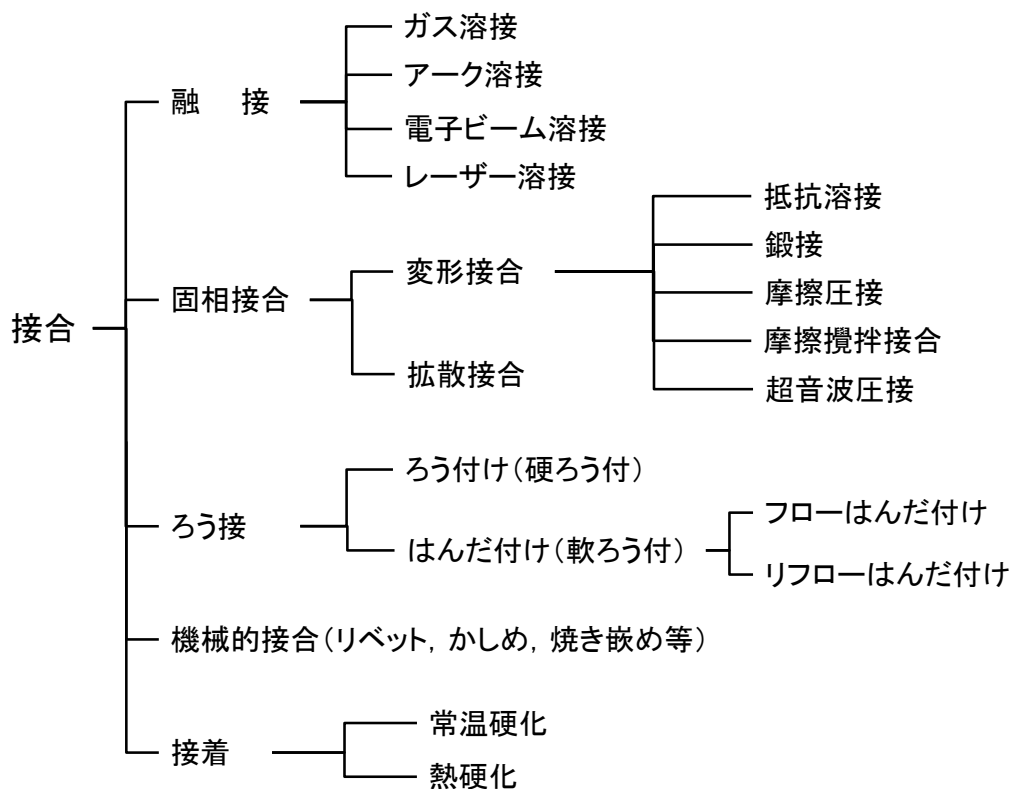


図 1-1 接合方法の分類

融接，固相接合，ろう接は溶接に分類されることが一般的で，種々なエネルギーを利用して冶金的に接合する方法である．融接は被溶接材（母材）の溶接しようとする部分を加熱し，母材のみか，または母材と溶加材とを熔融・凝固させ接合する方法である．固相接合は接合部に圧力を付加して接合を行う方法であるが，機械的圧力を付加することにより接合面を変形させて接合する変形接合と，両部材の金属拡散を利用して冶金的接合を発現させる拡散接合の二つに分類される．ろう接は母材を熔融することなく，母材よりも低い融点を持った金属の溶加材（ろう材）を熔融させて接合を行う方法であり，硬ろうを用いるろう付けと比較的低融点の軟ろうを用いるはんだ付けとに分類される²⁾．また樹脂材料等では接着剤による接合が行われることが多いが，一般に用いられる接着剤は常温硬化性のものと熱硬化性のものに大別される．

これらの接合方法のうち，焼き嵌めを除く機械的接合および常温硬化性材料を用いた接着以外は，接合に利用するエネルギーにより接合部材が加熱される．このため，接合される部材の物性差（熱膨張係数，弾性率，耐力等）により，接合時の温度から室温まで冷却される際に接合界面及びその近傍に熱残留応力および歪みが発生し，これが接合強度や部材変形に対して影響することが予想される．また特に非金属材料と金属材料を接合する場合，接合界面における反応挙動を知ることが重要である．特にろう接の場合，被接合部材間にろう材を介在させ，それを熔融・凝固させることにより接合を行うため，熔融・凝固の際に中間反応生成物が生成される．この中間反応生成物は接合強度を確保する上で必要不可欠で

ある反面，反応生成物自体の組成や生成量によっては接合体の信頼性に影響を及ぼす可能性がある。

これらについて，セラミックスと金属の接合，およびエレクトロニクス実装における無鉛はんだとプリント配線板を事例として取り上げ，これらにおける現況と課題に関し次節以降で述べる。

1-2 セラミックスと金属の接合

ICパッケージやサイリスタ等の電子部品においては，代表的な酸化物セラミックスであるアルミナ(Al_2O_3)が古くから用いられている。アルミナと金属電極との接合は，1938年に独テレフンケン社により開発された高融点金属法が現在でも一般に広く使われている。これはモリブデン(Mo)，タングステン(W)，もしくはモリブデン-マンガン混合(Mo-Mn)の粉末をペースト状にしてアルミナ表面に塗布し，これを水素雰囲気中の焼成で焼き付けた後に表面にニッケル(Ni)めっきを施し，銀(Ag)ろうを用いて接合するものである³⁾。

一方，耐熱性や機械的特性に優れた非酸化物セラミックスは，酸化物の含有が極少量であるため，高融点金属法は適さない。このため，窒化珪素(Si_3N_4)や炭化珪素(SiC)の接合に関しては様々な手法が提案されている。セラミックス接合面をメタライズ処理した後にろう付けする方法に多くの研究報告があり，例えば高島らはCrやMnの金属蒸気を用いてメタライズする手法を提案している^{4)・8)}。また，TiやZr，Hfの第4族元素は活性元素と呼ばれ，これをろう材に含有させることで，セラミックスに対して良好な濡れ性を示すことを利

用した接合に関する研究も多数見られる^{9)・16)}。この工法の応用事例を図 1-2 に示す。ターボチャージャにおいて、排ガス側タービンを Si_3N_4 で形成し、鋼製シャフトへ接合することによりターボチャージャーロータを実用化した事例である¹⁶⁾。

これらの接合方法において、セラミックスと金属(ろう材)の接合界面における反応生成物に関する知見は、接合体の信頼性を高める上で極めて重要である。反応生成物の生成挙動に関する研究報告¹²⁾¹³⁾¹⁷⁾は見られるものの、反応生成物と接合強度の関係については未だ不明な部分が多い。さらには、実際に構造部品に接合体の適用を考えた場合、実使用環境下では様々な負荷応力が予想され、かつ繰り返し荷重による疲労劣化が懸念される。しかしながらこれに関する研究報告はわずかである¹⁸⁾¹⁹⁾。特に、反応生成物やろう材層が接合強度の疲労劣化に及ぼす影響を明らかにすることは、セラミック/金属接合体を実際に使用する上で極めて重要である。

また、セラミックスと金属材料は熱膨張挙動が大きく異なる。窒化珪素に代表される非酸化物系セラミックスはタンゲステン合金と比較しても熱膨張係数が 1/2 程度であり、このため接合に際しては応力緩衝層を両者の間に介在させる手法が採られる^{20)・22)}。これによりセラミックスに発生する熱残留応力は著しく低減されるが¹⁶⁾、一般に接合相手材として用いられる金属材料は鋼が多く、鋼種によってはろう付け後の冷却時にマルテンサイト変態による体積ヒステリシスを示す。しかしながらこの影響については系統立てた研究報告がない。

以上の課題を明らかにすることは接合技術にとって極めて

有用な知見となる。

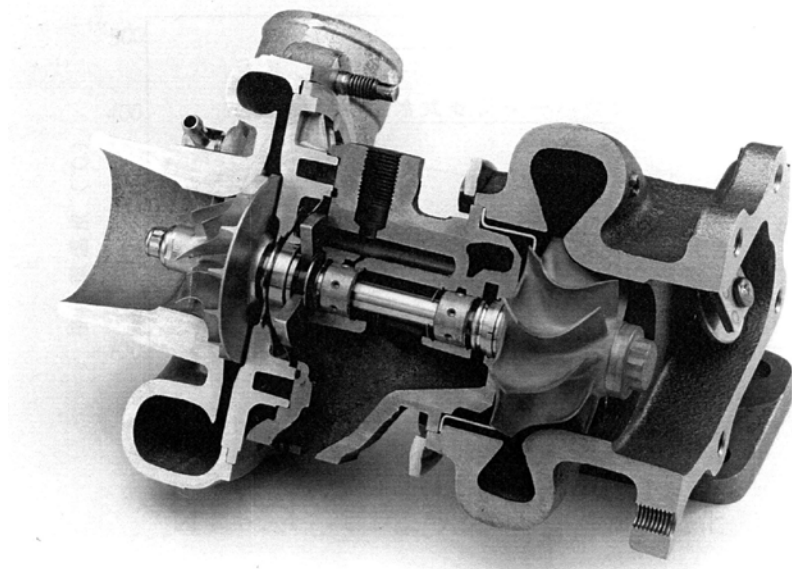


図 1-2 セラミックスと金属の接合技術応用事例 16)
(セラミックターボチャージャ)

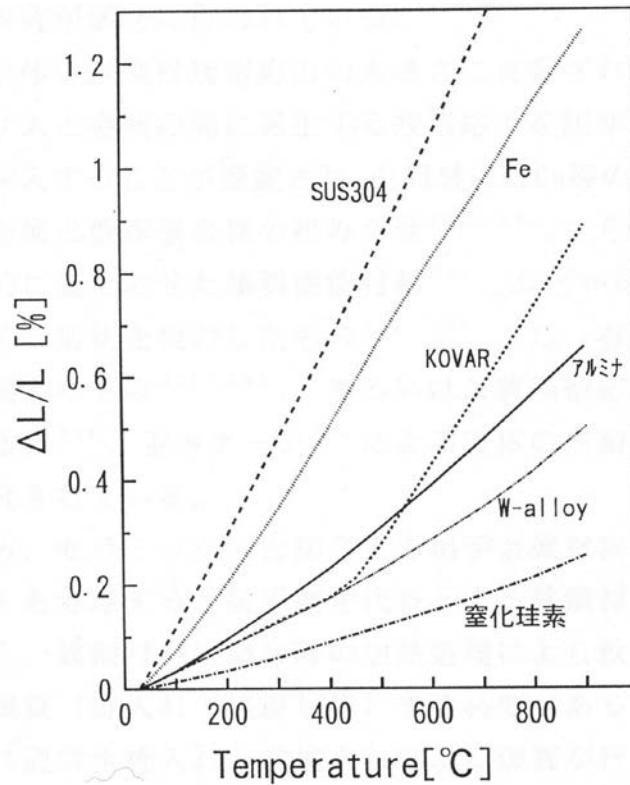


図 1-3 主なセラミックスと金属の熱膨張曲線

1-3 エレクトロニクス実装

エレクトロニクスにおけるデバイスと実装の技術的流れは大きく二つの方向性の中にある。

一つは、「軽薄短小化」である。1980年代に携帯電話が一般に用いられる様になって以来、情報端末の高機能化とダウンサイジングが同時に進行してきた。殊に近年はスマートフォンやタブレット PC が情報通信端末の主流となりつつあり、用途によっては従来のノートパソコンを代替しつつさえある。

この高機能化とダウンサイジングの両立は様々な技術の融合で成り立っているものであるが、ハードウェアに関していえば半導体をはじめとする電子デバイスやプリント配線板の微細化により配線密度が向上してきたことが最大の要因であ

る。実装技術に関しても、挿入実装から表面実装へと進化し、配線板上の部品配置は物理的限界に近い状態まで高密度化してきている。しかしながら端末に対する市場要求を実現するために更なる高密度化が期待されており、このため従来は二次元であったデバイスの配置を三次元化することで解決する試みがなされている。この技術は総称して「三次元実装」と呼ばれる²³⁾⁻²⁵⁾。部品内蔵プリント配線板は三次元実装の一形態であり、高密度配線の実現や電氣的・熱的特性、また実装部接続信頼性の向上が見込める有望な技術である²⁶⁾⁻³⁰⁾。

従来のプリント配線板は、ガラス含浸エポキシ樹脂やフェノール樹脂を絶縁層とし、Cu箔およびCuめっきを用いて導体を形成するものであり、これ自体が異種材料の組み合わせである。部品内蔵プリント配線板は、その内部に電子デバイスやそれを接合するはんだもしくは導電ペースト、さらには部品接着封止樹脂など異種材料で複雑に構成されているものである。従って、これら諸材料の物性差が構造のおよび電氣的信頼性に影響を与えるであろうことは容易に推察できるが、異種材料の接合体という視点でその影響を考察した研究報告は極めて少ない。

もう一つの方向性は、「耐熱性向上」である。再生可能エネルギーを導入し、かつ安定的に運用するためにはスマートグリッド化が重要であることは論をまたない。スマートグリッド化においては、パワー半導体の性能向上が急務であり、従来のSi半導体の性能限界が指摘される中、SiC半導体が注目されている。SiC半導体を用いることにより、耐電圧性能向上の他、高温での安定動作が可能であるためヒートシンク等

冷却システムの小型化が期待できる。しかしながら、このことは基板に実装した継手部も高温化することを意味する。すなわち、実機使用中にはんだ接合界面における反応層厚みが成長することが予想されるが、この成長挙動を系統立てて調査した研究報告は少ない。

1-4 本研究の目的

接合は、異種材料を組み合わせるにより新機能の付与および複機能化が得られ、生活必需品から先端技術分野まで幅広く活用されている重要な技術である。特に、構造部材や機能部材へ適用が拡大しているセラミックスや、日々進化しつつあるエレクトロニクス分野においては、物性が大きく異なる材料を複合化して構成する必要がある。本研究はこれらの背景に基づきなされたものであり、異種材料間に生成される反応生成物の挙動や、加熱・冷却に伴う熱残留応力や歪みの影響を総括的・俯瞰的に考察し、これらを明らかにすることを目的とする。

本研究では、まず第2章として、セラミックスと金属の接合において、接合条件を変化させた際の接合強度と反応層組成の相関について明らかにした。また、Sn系無鉛はんだとCuの接合における反応層成長について、種々の条件で熱処理を行って観察することにより、反応速度論的にその挙動を明らかにした。

第3章では、異種材料接合体の機械的特性に接合反応層が与える影響を知るため、セラミックス/金属接合体に対して回転曲げ疲労試験を実施し、疲労破壊基点を詳細に観察するこ

とにより，疲労破壊のメカニズムに与える反応層の影響を明らかにした．

第 4 章では，組み合わせる材料の熱膨張挙動が接合体信頼性に与える影響を知るため，セラミックス/金属接合体とプリント配線板の 2 つの観点から考察を行った．セラミックス/金属接合体においては，接合金属に異なる種類の鋼材を用い，得られた接合強度を比較した．この際に，冷却時に膨張・収縮を伴う鋼のマルテンサイト変態の影響を合わせて明らかにした．また，部品内蔵プリント配線板において内蔵デバイスを接着する樹脂の物性に着目し，熱膨張や弾性率を変化させた場合の熱サイクル信頼性との関係を明らかにした．

第 5 章では，組み合わせる材料の物性差が部材の変形に与える影響を知るため，部品内蔵プリント配線板の熱変形解析を行うと共に，熱変形の実測を行いその挙動を明らかにした．

参考文献

- 1) 日本塑性加工学会編：塑性加工技術シリーズ 19 接合，コロナ社(1990)，1.
- 2) 溶接学会編：新版溶接・接合技術入門，産報出版(2008)，11.
- 3) 田中俊一郎：セラミックス，25(1990)，200.
- 4) 高島敏行，山本強，成田敏夫：日本セラミックス協会学術論文誌，96(1988)，1.
- 5) 高島敏行，山本強，成田敏夫：日本セラミックス協会学術論文誌，97(1989)，38.
- 6) 高島敏行，山本強，成田敏夫：日本セラミックス協会学術論文誌，98(1990)，1034.

- 7) 高島敏行, 山本強, 成田敏夫: 日本セラミックス協会学術論文誌, 99(1991), 324.
- 8) 高島敏行: 博士論文, 北海道大学(1992).
- 9) D. D. Berger: Weld. J., 60 (1981), 25.
- 10) T. Iseki, Matsuzaki and J.K. Boadi: Ceramic Bulletin, 64 (1985), 322.
- 11) E. Lugscheider, W. Tillmann and W. Wise: Proc. 4th Int. Conf. "Joining Ceramics, Glass and Metal", (1993), 99.
- 12) 志智雄之, 有田雅晴, 松長正治: セラミック協会学術論文誌, 96(1988), 930.
- 13) 志智雄之, 有田雅晴, 松長正治: セラミック協会学術論文誌, 97(1989), 1354.
- 14) 見山克己, 伊藤正也, 田中智雄: 日本金属学会誌, Vol.60, No.5 (1995), pp.497-503.
- 15) K.MIYAMA, M.ITO, K.YABUTA, N.KATO, and T.NARITA: Advanced Materials '93, III / Trans.Mat. Res. Soc. Jpn., Volume 16B(1993), 1105.
- 16) 伊藤正也: 博士論文, 北海道大学(1997).
- 17) 中橋昌子, 白兼 誠, 竹田博光: 表面、24(1986), 595.
- 18) 笹木一憲, 元家勝彦, 川崎 正: 日本機械学会論文集 A 編, 60[571] (1994), 44.
- 19) 笹木一憲, 元家勝彦, 川崎 正: 広島電機大学・広島自動車工業短期大学研究報告, (1993), 75.
- 20) M. Paulasto and E. lugscheider: Proc. 4th Int. Conf. "Joining Ceramics, Glass and Metal", (1993), 224

- 21) 菅沼克昭, 岡本平 : 金属, 56(1986), 45.
- 22) M.Ito, N.Ishida and N.Kato : SAE Technical Paper, 880704, (1988).
- 23) 宇都宮久修 ; エレクトロニクス実装学会誌, Vol.15, No.2(2012), 126.
- 24) 水島和之 ; エレクトロニクス実装学会誌, Vol.15, No.2(2012), 132.
- 25) 大塚寛治 ; エレクトロニクス実装学会誌, Vol.15, No.2(2012), 136.
- 26) 福岡 義孝, 笹岡 賢司, 本村 知久 : エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 11, No.42,(2008), 260.
- 27) 青山 雅之, 神谷 博輝 : エレクトロニクス実装学会 EPADs 研究会 2009 年度第 1 回公開研究会, 2009
- 28) 若林 猛 : エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 12, No. 2(2009), 120.
- 29) 見山 克己 : エレクトロニクス実装学会 EPADs 研究会 2009 年度第 3 回公開研究会, 2009
- 30) 配線板製造技術委員会 : エレクトロニクス実装学会誌, Vol.15, No.1(2012), 11.
- 31) Chang-Bae LEE, Su-Jeong SUH, Young-Eui SHIN, Chang-Chae SHUR, and Seung-Boo JUNG : Proc. of Mate 2002 symposium, (2002), 351.
- 32) S. Saito, J. Tanaka, T. Narita and T. Takashima : 12th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, (2006), 159.

第 2 章 異種材料界面における化学的反応

2-1 目的

異種材料を冶金的・化学的に接合しようとする場合，その接合界面には何らかの反応生成物が形成されることがほとんどである．本章では，接合条件が界面反応生成物の形成に与える影響について 2 つの観点から考察する．まず，高温環境下で使用されるケースを想定し，耐熱性に優れたセラミックスと金属を化学的に接合した場合の界面反応およびそれが接合体の機械的特性に与える影響について考察する．次に，エレクトロニクス分野，特にスマートグリッド化に必要なパワー半導体の接合を想定したはんだ接合界面における反応層の成長挙動について考察する．

セラミックス材料については，材料の使用環境の多様化，過酷化に伴い，従来の材料では対応できない使用環境で適用が進められている．例えば，サイリスタや IC パッケージなど電子部品における Al_2O_3 や LTCC (Low temperature co-fired ceramic) はその電氣的安定性を活かしたものであり，またさらに高熱伝導性を併せ持つ AlN はスーパーコンピュータの基板等に期待されている．さらには，酸素濃度差により起電力を発生する ZrO_2 は酸素センサーに，機械的強度や耐摩耗性に優れた Si_3N_4 や SiC，サイアロンは自動車用部品など構造材にとその適用範囲は多岐に亘る．しかしながらセラミックスはその結合様式（イオン結合，または共有結合）から本質的に脆いという欠点を有し，またさらに，高硬度であ

るが故に難加工性材料であり，これが製品コストを押し上げる要因ともなる．これを補うため，必要な部分のみをセラミックスで形成し，金属材料と複合化して用いることが多い．一例として，タービンに Si_3N_4 を，回転軸に金属材料を用いたセラミックターボチャージャーの実用化事例があり，市場での実績を有する¹⁾．このような部材の場合，実用化のための重要な技術の一つにセラミックスと金属の接合技術が挙げられる．

セラミックスと金属の接合における多くの研究報告では反応温度や反応時間の影響について調査・考察がなされており⁴⁾⁻⁹⁾，実際の製造条件でもろう付けの温度条件は接合強度やその他必要とされる特性（例えば真空気密性など）により決定される．しかしながらろう付け時の昇温速度は炉の能力や工数などから決定されることが多く，場合により様々な昇温速度を取り得るにも関わらず，昇温速度が反応性に与える影響についての研究報告は見られない．

本章では接合方法として接合する金属部材である Ni と，Cu 箔および Ti 箔を重ね合わせた状態で加熱し，生成した Ni-Cu-Ti 三元ろう（以下 Ni-Cu-Ti ろうと呼ぶ）により Si_3N_4 と Ni を接合し，加熱時の昇温速度を種々変化させて接合強度を測定すると共に，界面に生成する反応生成物の変化から昇温速度が反応性に与える影響について考察することを目的とする¹⁰⁾¹¹⁾．

次に，エレクトロニクス分野に用いられる，はんだによる接合部の界面反応層生成について考察した．背景として，再生可能エネルギーを導入し，かつ安定的に運用するためには

スマートグリッド化の重要性が挙げられる。スマートグリッド化においては、パワー半導体の性能向上が急務であり、従来の Si 半導体の性能限界が指摘される中、SiC 半導体が注目されている。SiC 半導体を用いることにより、耐電圧性能向上の他、高温での安定動作が可能であるためヒートシンク等冷却システムの小型化が期待できる。しかしながら、このことは基板に実装した継手部も高温化することを意味する。特に無鉛はんだと電極金属の接合部では機器稼動時の温度上昇により、はんだ中の Sn と電極金属の反応が起因し金属間化合物層が成長することが知られている¹²⁾¹³⁾。その成長ははんだ付け接合部の信頼性を低下させる可能性があり、機械的強度の低下ならびに電気抵抗の増大が予想される。従って、SiC が持つ優れた性能を活かすため、基板や実装材料のより一層の耐熱性・高温安定性向上が求められる。

このため、Sn-Ag-Cu 系および Sn-Ag 系の無鉛はんだと基板 Cu 電極界面に生成される金属間化合物層に着目し、高温使用時における化合物層の変化の有無について実験的検討を行った。

具体的には、Cu 板を無鉛はんだ浴浸漬により反応層を形成させ、これに対して種々の条件で熱処理を実施することにより、はんだ/Cu 板界面に存在する Cu-Sn 系化合物層の変化・成長について検討を行った。本章では、Sn-3.5Ag および Sn-3Ag-0.5Cu はんだにおける Cu-Sn 系化合物層の成長について層成長速度と成長のための活性化エネルギーから考察することを目的とする。

2-2 実験方法

2-2-1 セラミックスと金属の接合

セラミックスは直径 10mm×長さ 20mm 円柱のガス圧焼結窒化珪素（主材 Si_3N_4 ，焼結助剤として数 mol%の Al_2O_3 と Y_2O_3 を含む）を用い，接合面はダイヤモンド砥石にて平面研削を施した．接合相手金属として，純度 99.7%の Ni 板（厚 0.25mm）を 2 個の Si_3N_4 試料の間に載置し， Si_3N_4 -Ni- Si_3N_4 を作製した（試料 A）． Si_3N_4 と Ni の間には，純度 99.97%の Cu 箔（厚 $20\mu\text{m}$ ），純度 99.7%の Ti 箔（厚 $5\mu\text{m}$ ）を介在させた．これら金属箔は後述する温度にて加熱したときに Ni-Cu-Ti ろうを形成し Si_3N_4 と反応する．なお，これら金属板及び金属箔はすべて直径 10mm の円板であり，接合面は圧延状態のまま接合に供した．これらをアセトン中にて超音波脱脂洗浄した後，図 2-1(a)の様に重ね合わせ，接合治具にセットした．これを真空炉中に挿入して 10^{-3}Pa 台まで真空排気を行った後， $1473\text{K}\times 1\text{min} + 1423\text{K}\times 15\text{min} + 1373\text{K}\times 60\text{min}$ の温度条件にて接合を行った．このとき，室温から 1473K までの昇温速度を 5K/min から 50K/min まで条件を変化させた．

得られた接合体はダイヤモンド砥石にて直径 9.5mm まで円筒研削した後，4 点曲げ試験により接合強度を評価した．条件は，クロスヘッドスピード 0.5mm/min，下部スパン 30mm，上部スパン 10mm，大気中室温にて行った．

また，この試料とは別に，反応層調査用試料として図 2-1(b) に示す試料を作製した（試料 B）．セラミックスは試料 A と同一

材質で直径 10mm×厚 3mm のペレット状とし，接合界面を詳細に調査するため接合面は $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面研磨して実験に供した．その他の供試材は試料 A と同一である．これを，最大 $100\text{K}/\text{min}$ まで昇温速度を変化させて 1473K まで昇温し， 1min 保持後直ちに冷却する温度プロファイルにて接合を行った．その他の条件は試料 A と同一とした．得られた接合体は接合面に対して垂直に切断し，接合組織の観察に供した．これらの試料に対して，曲げ試験後の破面の SEM・EPMA による観察，断面組織の EPMA，TEM による分析，また反応生成物の X 線回折による同定を行った．

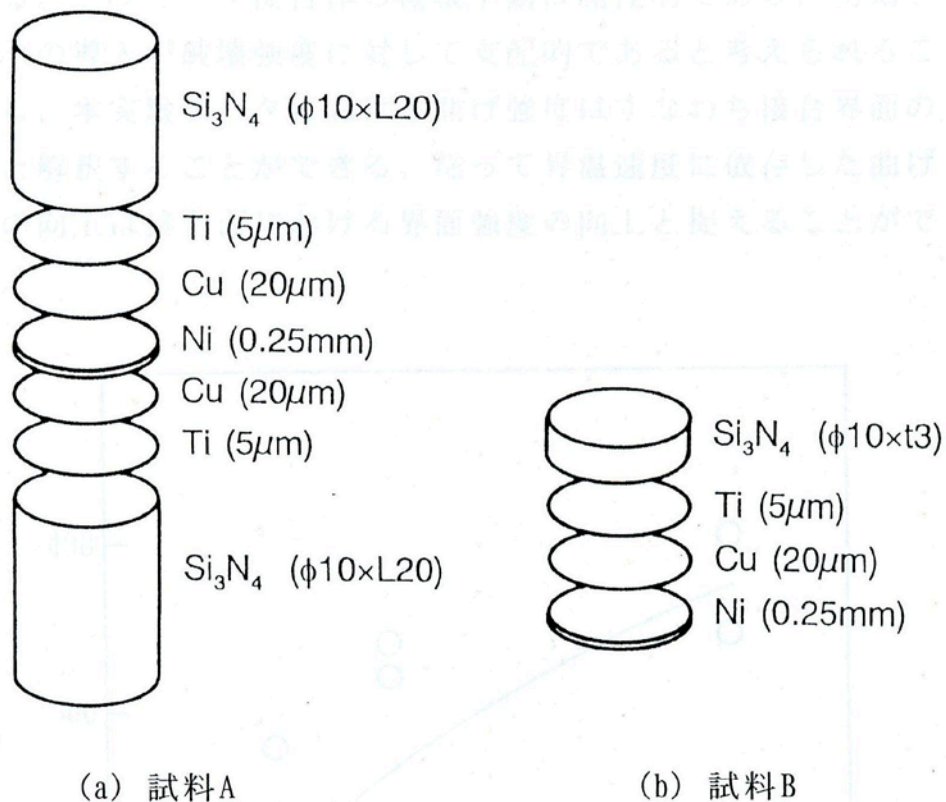


図 2-1 接合試験片

2-2-2 無鉛はんだと Cu 板の接合

1) 試料

試料として用いた無鉛はんだは Sn-3.5mass%Ag(以下, Sn-Ag とする)および Sn-3mass%Ag-0.5mass%Cu(以下, Sn-Ag-Cu とする)である. 浸漬に用いた金属試料は, 厚さ 0.20mm で純度 99.9mass%の無酸素銅板(以下, Cu 板とする)を 10×20mm に切断し, 前処理としてアセトンによる脱脂洗浄と 10vol%希硫酸による酸洗い後純水洗浄と乾燥を行い, 直ちにはんだ浴浸漬に供した.

2) Cu 板の浸漬および熱処理

前処理を施した Cu 板は, 523K±1K に保持した熔融はんだ浴中へ 0.3ks 浸漬した. 実験装置の概要を図 2-2 に示す. タ

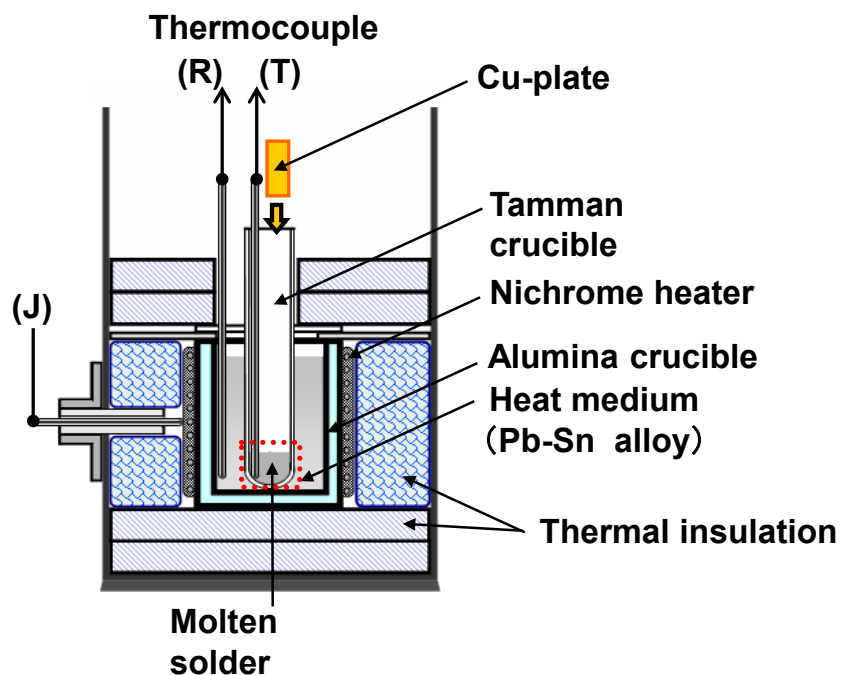


図 2-2 はんだ浴浸漬実験装置概略

ンマン管底部で無鉛はんだを加熱溶融させ，ここに Cu 板を浸漬した．加熱はニクロムヒーターを巻き付けたアルミナるつぼ中で行い，はんだ浴温度を安定化するためアルミナるつぼに Pb-Sn 合金を熱媒体として介在させ，ここにタンマン管を挿入した．なお，温度条件は Sn-Ag 系無鉛はんだの溶融温度範囲が 490～494K であり¹⁴⁾，フローはんだ付け温度のほぼ上限である 523K に設定した．浸漬においては，フラックスは使用していない．

各はんだに浸漬した Cu 板は， 1×10^{-5} Pa の真空雰囲気では 398～448K の範囲で最大で 360h までの熱処理を行った．浸漬および熱処理後の Cu 板に対して，断面方向から SEM・EPMA(日本電子製 JXA-8200) による組織観察と元素分析を行った．また，Cu 板界面に生成する化合物層の厚さを断面 SEM 像から測定し，層成長速度定数 k_p および化合物層成長のための活性化エネルギー Q_{k_p} を求めた．

2-3 結果及び考察

2-3-1 セラミックスと金属の接合

1) 接合強度に及ぼす昇温速度の影響

図 2-3 に 4 点曲げ破断強度を測定した結果を示す．昇温速度を増すに従って破断強度は増大し，50K/min では最高 386MPa を示した．また，10K/min および 20K/min では 100MPa 以上のばらつきが見られるが，50K/min ではばらつきも小さくなっている．破断面の写真を図 2-4 に示すが，5～20K/min までは全面が接合界面での剥離状態であった．50K/min では金属側は断面にセラミックスの付着が認められた

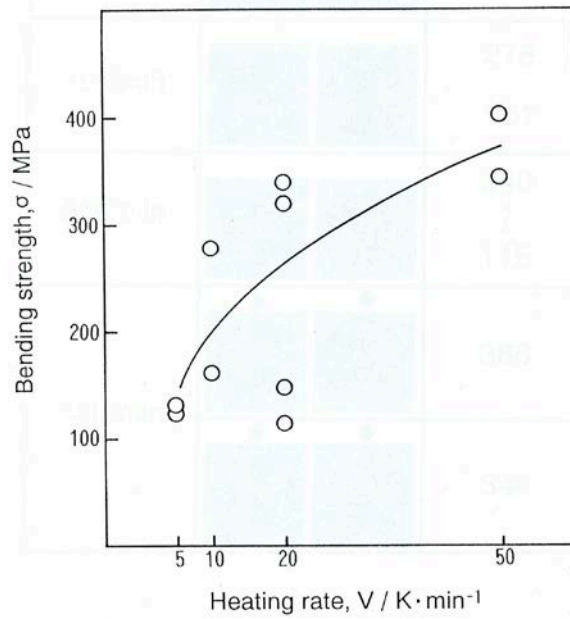


図 2-3 昇温速度と 4 点曲げ強度の関係

Heating rate	Fracture surface		Bending strength (MPa)
	Ceramic side	Metal side	
5K/min			132
			124
10K/min			278
			161
20K/min			340
			115
50K/min			386
			344

図 2-4 4 点曲げ試験後の破断面

が、破壊起点側（図中矢印）の破断は接合界面で起こっており、破壊は接合界面を伝播した後セラミック内を走り、再び接合界面に抜けたと推測される。セラミック接合体の破壊挙動は脆性的であり、初期クラックの導入が破壊強度に対して支配的であると考えられることから、本実験データにおける曲げ強度はすなわち接合界面の強度と解釈することができる。従って昇温速度に依存した曲げ強度の向上は接合面における界面強度の向上と捉えることができる。

2) 破面分析による破壊機構の推定

曲げ試験を行った試料について破断面の SEM による形態観察を行った。図 2-5 に破断面の SEM 像を示す。5K/min では平坦な形態を有しているが、10K/min 以上ではセラミック側にコロニー状の付着物が認められる様になり、それが昇温速度の増加に伴いセラミック側に付着する割合が増加している。また金属側にこれに対応した凹みが認められる。

このうち 20K/min のセラミック側は面を EPMA により分析した結果を図 2-6 に示す。コロニーは Ti が濃化していると共に、ろう材成分の Ni および Cu が少量検出された。また下地からは Si が強く検出されており、下地は Si_3N_4 、コロニーは Si_3N_4 とろう材間の反応生成物であると推測される。また、同じく 20K/min の接合部断面 SEM 像および EPMA 線分析を図 2-7 に示す。 Si_3N_4 とろう材層の間に厚さ $1\mu\text{m}$ 程度の Ti 濃化層（以下反応層）が認められ、これが前出のコロニーに相当するものと思われる。

以上より、破壊機構は以下の様であると推測される。

5K/min 程度の遅い昇温速度のときはセラミックと反応層間の界面（以下セラミック側界面）における強度が低いため全面がこの界面での破断となるが，昇温速度を速くすることによりセラミック側界面の強度が向上し，反応層とろう材界面（以下ろう材側界面）を破壊が走る比率が高まる結果，セラミック側に付着する反応層が増えたものと推測する。

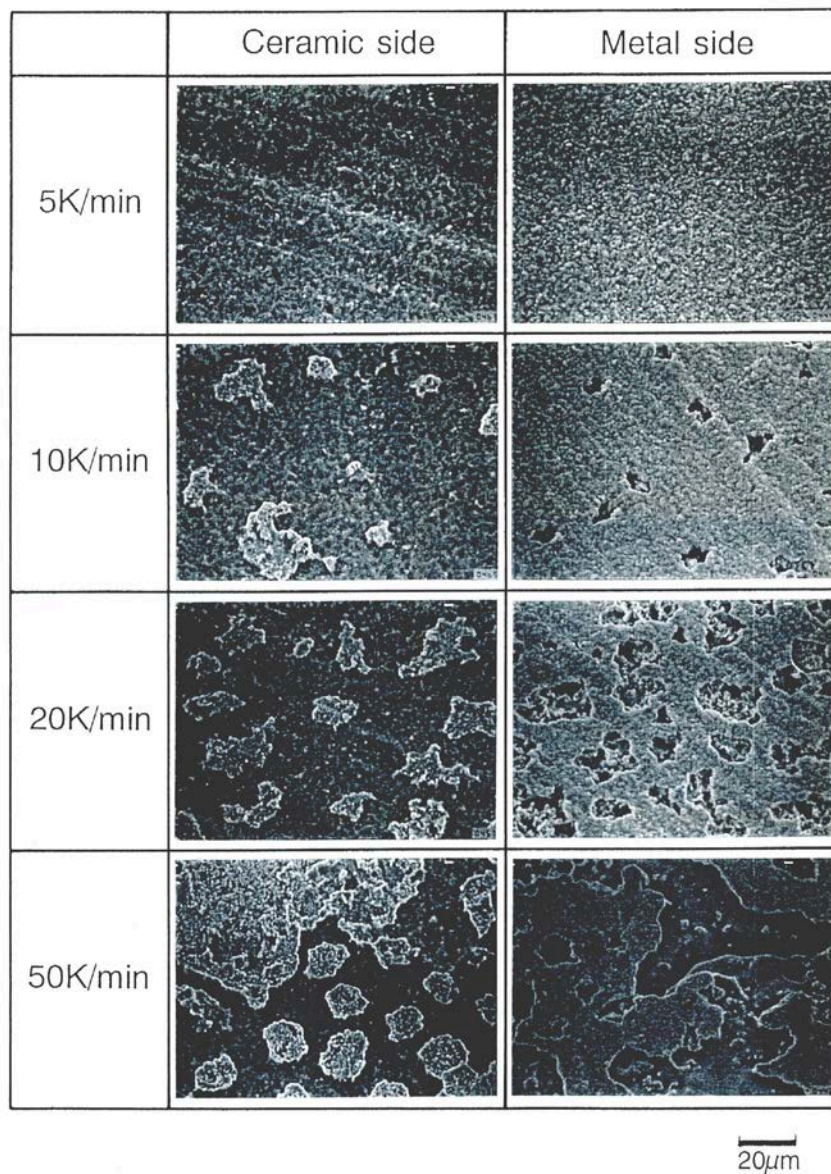


図 2-5 破断面の SEM 観察結果

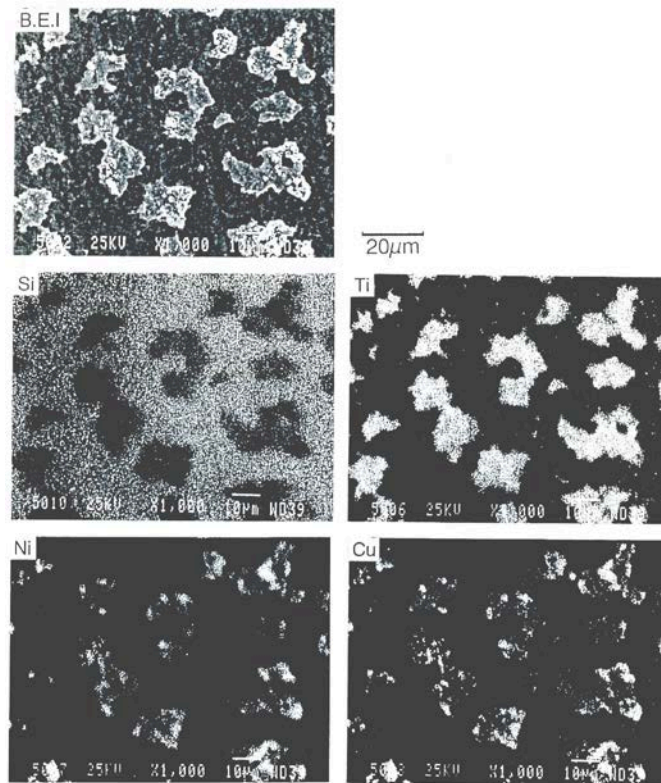


図 2-6 破断面の EPMA 面分析結果

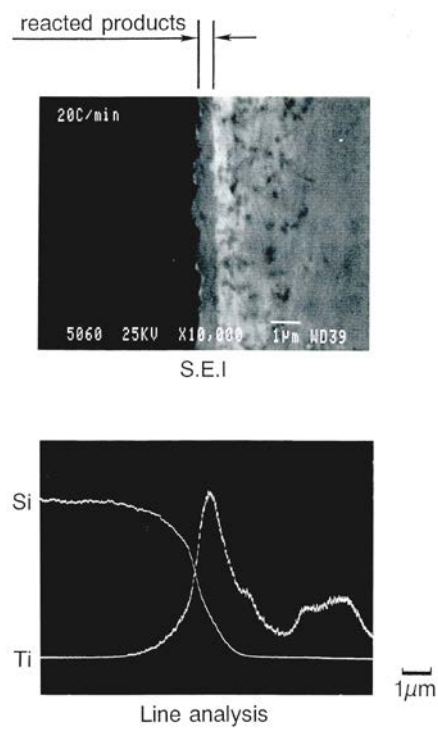


図 2-7 反応生成物の EPMA 線分析結果 (20K/min)

この反応生成物を同定するため、各試料についてメタル側破面の X 線回折を行った。測定は $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、 $40\text{kV} \cdot 100\text{mA}$ にて行った。20K/min と 50K/min の回折パターンを図 2-8 に示す。何れも下地の $\text{Ni}(200)$ 面が最も強く検出され、残るピークからは $\text{Ni}(111)$ 面と Ti 窒化物 (TiN) が同定された。この界面における TiN の生成は、活性金属 Ti を用いた窒化珪素と金属の接合において従来報告されている結果¹⁵⁾と一致するものの、Ti 珪化物 (Ti_5Si_3 , TiSi , TiSi_2 等) の存在¹⁶⁾¹⁷⁾は認められなかった。また同定された Ni のピークは既知のデータ¹⁸⁾に比べていずれも高角度側に若干シフトしていたが、これはろう材成分の Cu と固溶体を形成したことにより格子定数が増加したものと考えられる。なお図 2-7 中、 $\text{Ni}[\text{Cu}]$ は Cu を固溶した Ni を示す。

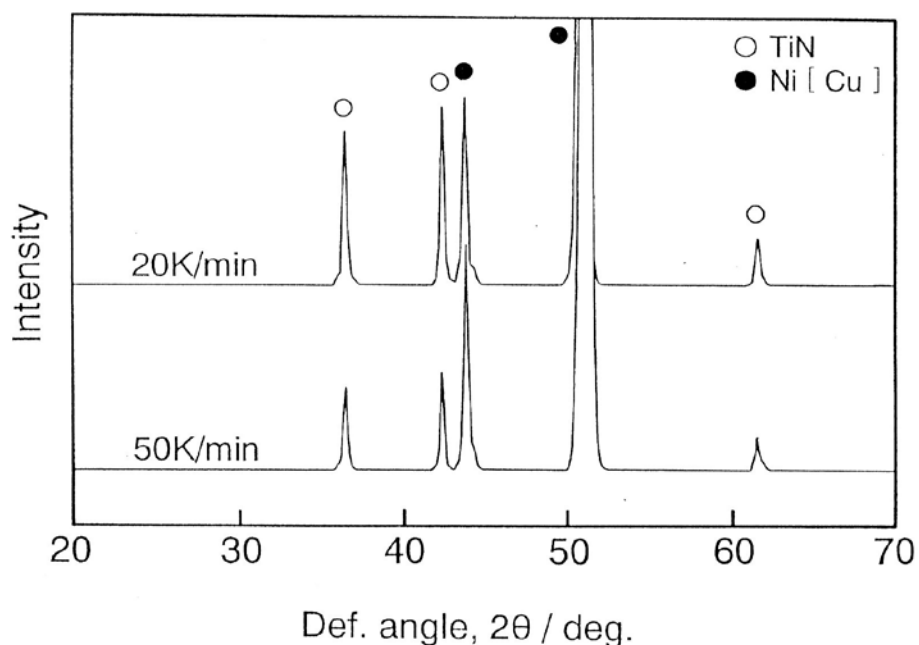


図 2-8 メタル側破面の X 線回折による同定

一方，メタル側破断面に残存した反応層表面はセラミックと反応層の間を破壊が走った箇所であり，すなわちセラミックと反応層の界面に相当する．この部分をさらに高倍でEPMA分析を行った．図2-9(a)に20K/minの破面の分析結果を，また(b)に50K/minの分析結果を示す．いずれもTiが強く検出されており，TiNが検出されたX線回折の結果と対応している．また一部にSiが強く検出され，焼結助剤成分であるAl，Y，Oがそれに対応して存在することがわかる．このSiを含む部分はTiとNがやや少なくなっており，反応層はTiNとSi含有相の2相からなることが推測された．このSiは50K/minではTiと同程度のカウント数で検出されるにも関わらず，前述のX線回折の結果からはSiを含む相は同定さ

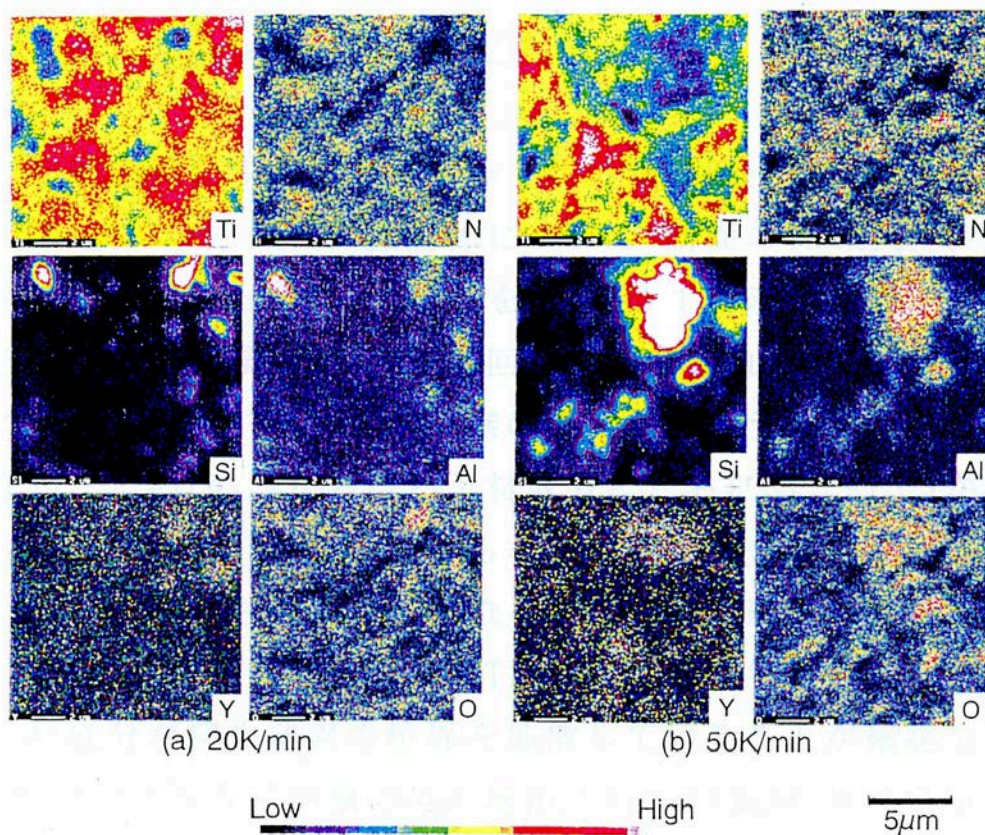


図 2-9 破断面の EPMA 面分析結果

れない．従って EPMA で検出された Si は Al, Y とともにアモルファス形態を取る酸化物相を形成している可能性が高い．

この面分析で得られた Si 特性 X 線強度と破断強度との関係を図 2-10 に示す．なお，ここにプロットした X 線強度は，図 2-9 のカラーマッピングにおける各色別ランクの平均値に占有面積率を乗じて得られた値である．Si の X 線強度と破断強度には良い相関が認められ，昇温速度の大きいものほど Si が強く検出されると共に，同一の接合条件で作製した接合体においても破断強度の高い接合体ほど Si が強く検出されていることがわかる．

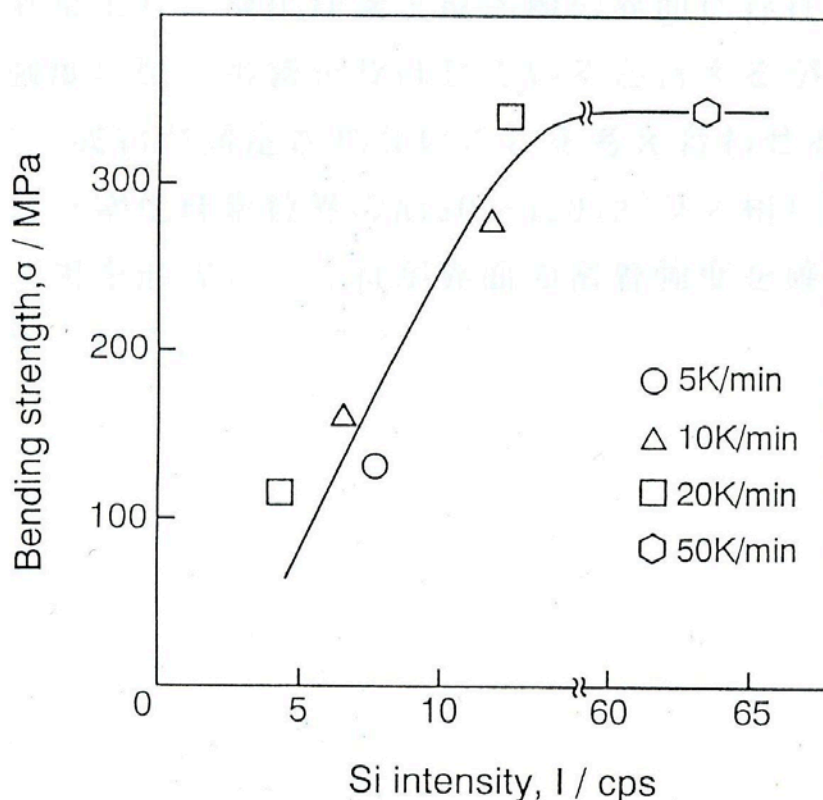


図 2-10 EPMA で得られた Si 特性 X 線強度と破断強度の関係

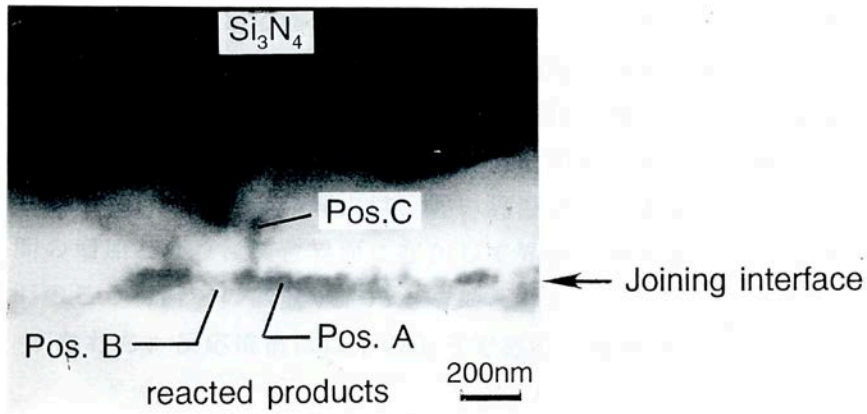
3) 断面観察による反応機構の推定

反応層調査用試料であるペレット状の試料 B を用いて、最も昇温速度の大きい 100K/min の接合体について、断面の TEM 観察および EDS による分析を行った結果を図 2-11 に示す。図 2-11(a) 中 Pos.B からは Ti が強く検出され、X 回折で固定された TiN であろうと思われる。また TiN と窒化珪素の間にコントラストの濃い相が存在し、この Pos.A からはろう材成分とともに Si, Al, Y が検出され、破断面 EPMA における Si 濃化部分(アモルファス相に相当するものと考えられる。またさらに、窒化珪素粒界である Pos.C から少量のろう材成分(Ti, Ni, C)が検出されており、ろう成分が窒化珪素粒界拡散していることが確認できた。なお、Pos.C から少量の Ca が検出されているが、セラミック原料に含まれる不純物レベルの CaO が材料焼結時に結晶粒界に凝集したもの¹⁹⁾と思われる。

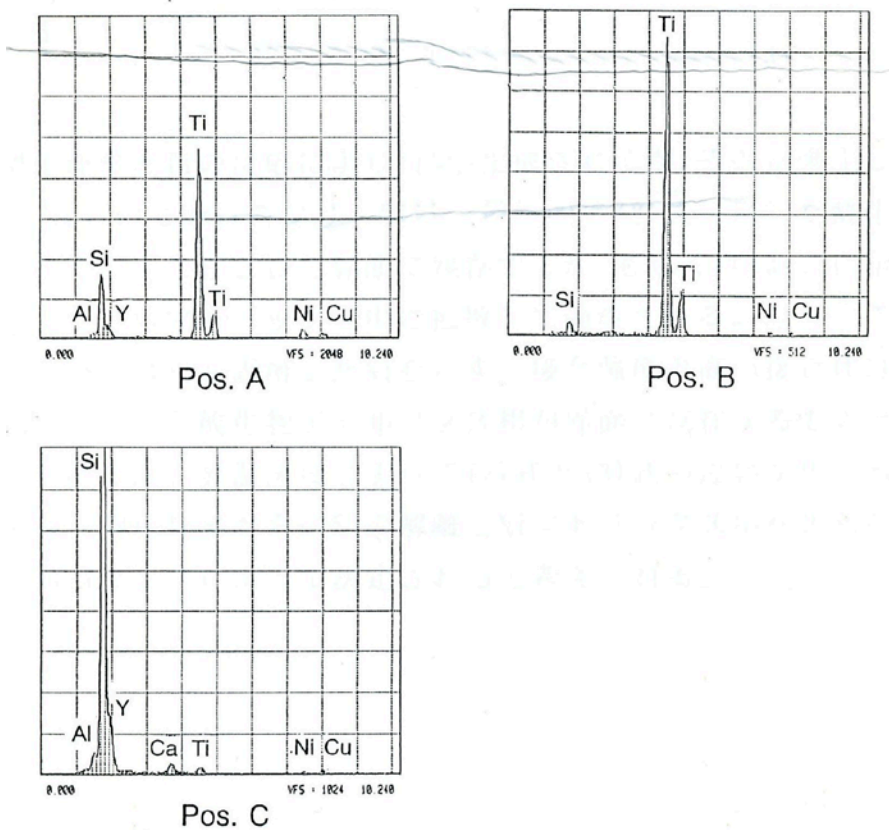
以上の結果より、 Si_3N_4 と反応層の界面に存在する Si 化合物が界面強度に強い影響を及ぼしていると言えるが、X 線回折で TiN 以外の生成物が同定されていないことを考え合わせると、Si は焼結助剤成分(Si_3N_4 粒界の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ガラス相)と新たなアモルファス相を形成し、これが界面の密着強度を確保しているものと考えられる。

一方、ろう材断面における Si と Ti の分布を EPMA により分析した結果を図 2-12 に示す。20K/min では接合界面から 30 μm 程度の範囲でろう材中に Si の存在が認められるが、60K/min では Si の存在はわずかである。昇温速度が遅い方がろう材層から検出される Si が多い理由は、昇温速度が結果的

に反応時間の増加となり，接合界面に存在して界面強度に寄与する Si のろう材層への拡散が進んだ結果と考えられる。



(a) 界面反応生成物の TEM 像



(b) 各点の EDS 分析結果

図 2-11 TEM による反応生成物の分析

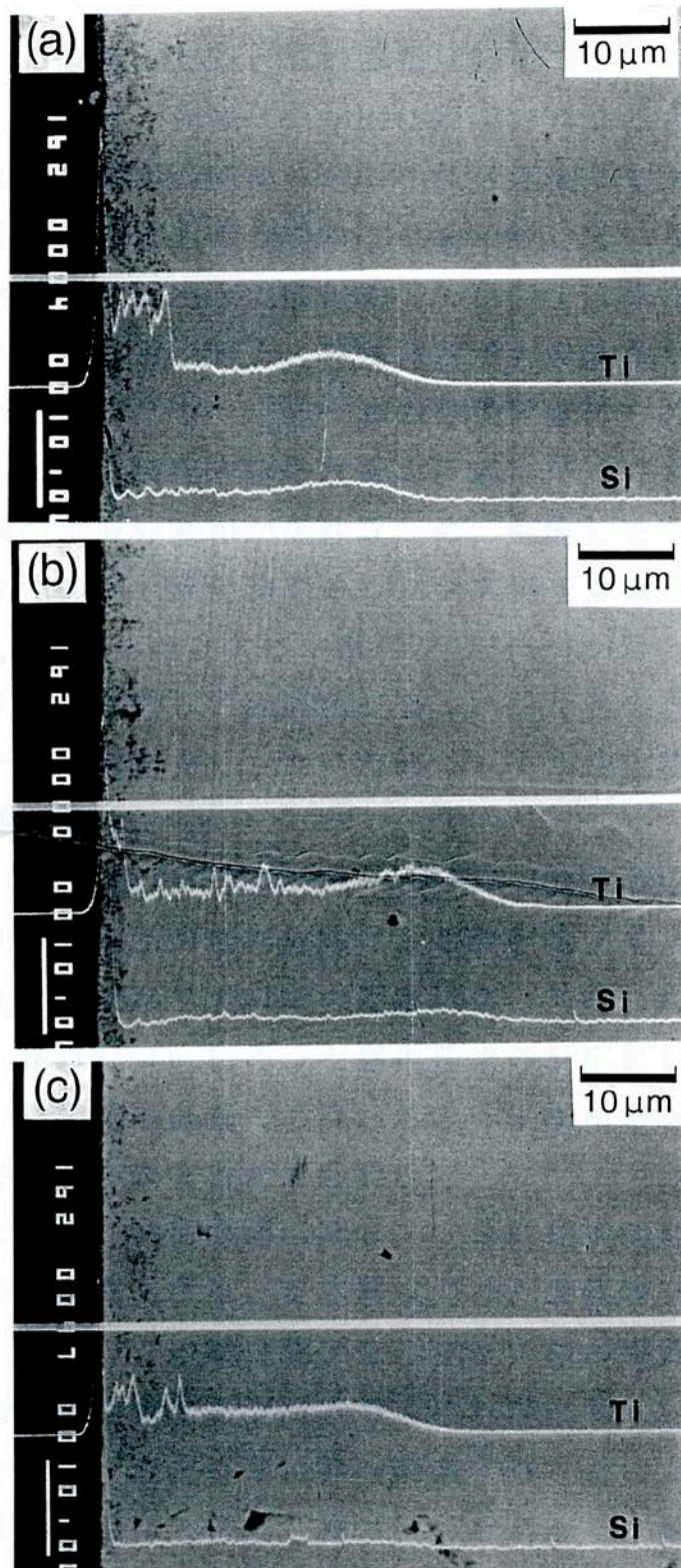
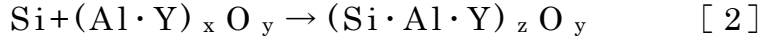
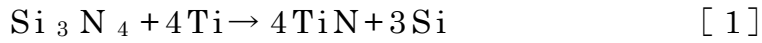


図 2-12 接合界面近傍の Si および Ti の分布

すなわち，反応機構は以下のようにであると推測される．



Si_3N_4 と活性元素 Ti の反応は，式 [1] に示す様に TiN とフリーな Si を生成する。フリーな Si は，最終的に式 [2] に示した酸化物アモルファス相として界面に残存するか，もしくは式 [3] に示したように Ni マトリックス中に拡散して固溶される。なお，ここで $\text{Ni}[\text{Si}]$ は Si を固溶した Ni を示す。接合強度の高い接合体は式 [2] で示した酸化物アモルファス相が界面に多量に存在するものと考えられるが昇温速度によって式 [2] と式 [3] の違いが生じる理由は Si_3N_4 からの Si の解離と Ni マトリックス中への Si の拡散バランスによって決定されることが考えられる。

Si_3N_4 から解離した Si と Ni の固相反応については，高島ら²⁰⁾ や黒川²¹⁾ が本研究と同様に Si が Ni に固溶されることを報告しているが， Si 供給が Ni 内部への Si の拡散速度より大であればニッケル珪化物の生成があり得ることを示唆している。本研究において接合界面に析出した酸化物アモルファス相は， Si の供給が Ni 内部への拡散を上回る，昇温速度が大の時に多く生成されることが考えられるが，ニッケル珪化物の存在は認められなかった。これは Ni-Cu-Ti ろう液相と Si_3N_4 セラミックの反応に伴って生成した Si_3N_4 粒界の助剤成分液相が活性なため，解離した Si が優先的に反応して上述のような酸化物アモルファス相を形成するためと考えられる。また，それとともに一部のフリー Si は式 [3] のように Ni マト

リックスに拡散して固溶される。ただしこのとき、拡散が十分でない反応途中の段階ではニッケル珪化物が生成していた可能性もあると考えている。一方、昇温速度が遅く反応時間が長いときは、式 [3] の Ni 内部への拡散が支配的になり、式 [2] の反応による酸化物アモルファス相が少なくなる。すなわち、式 [2] の反応によって得られた酸化物アモルファス相は Ni-Cu-Ti ろうと Si_3N_4 の反応における過渡的狀態で、一種の非平衡相とすることができ、この非平衡相の存在によって接合強度が支配されると考えられる。

以上のことから、接合界面は図 2-13 の模式図に示す構造であると推測される。反応層は TiN と酸化物アモルファス相が実質的に窒化珪素と反応層の界面強度を支配する。これは化学的な接合強度を高めるとともに、窒化珪素粒界へ浸透する

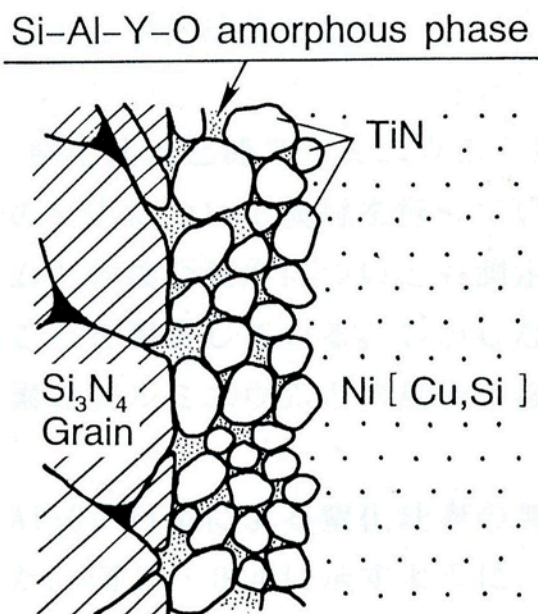


図 2-13 反応層の構造模式図

ことによるアンカリング効果も併せ持つと考えられる。従って、昇温速度の上昇により接合強度が向上した理由は、昇温速度の上昇により反応層に生成した酸化物アモルファスの量が多くなり窒化珪素と反応層との界面強度が向上したためと説明できる。

また、接合界面における Si を含むアモルファス相の存在は Al_2O_3 を焼結助剤とした SiC の活性ろう付けで報告されており²²⁾、本研究の結果と一致する。これらの事実からも、セラミック焼結体の粒界に存在する焼結助剤が反応性に重要な影響を及ぼすと考えられる。

2-3-2 無鉛はんだと Cu 板の接合

1) 浸漬 Cu 板の熱処理による化合物層の同定

反応層の初期状態として、523K で 0.3ks 浸漬後の Cu 板界面を断面観察した結果を図 2-14 に示す。図 2-14(a) は Sn-Ag、図 2-14 (b) は Sn-Ag-Cu はんだに浸漬した試料断面の反射電子線像である。いずれのはんだにおいても、Cu 板とはんだ間に $1\mu\text{m}$ 程度の厚さで反応層が生成しており、元素分析の結果 Cu と Sn から成る合金であることが確認できた。これらの試料について、高温放置した際の反応層変化を確認するため、所定の条件で熱処理を行い、初期状態と同様に断面観察を行った。図 2-15(a) は Sn-Ag、図 2-15(b) は Sn-Ag-Cu はんだにおける 398K で 280h 熱処理後の断面組織を示す。界面に存在する反応層の厚みが初期状態に比べ成長していることがわかる。また、図 2-15(a) では反応層がコントラストの異なる 2 層となっていることが確認できる。さらに温度の高い 423K

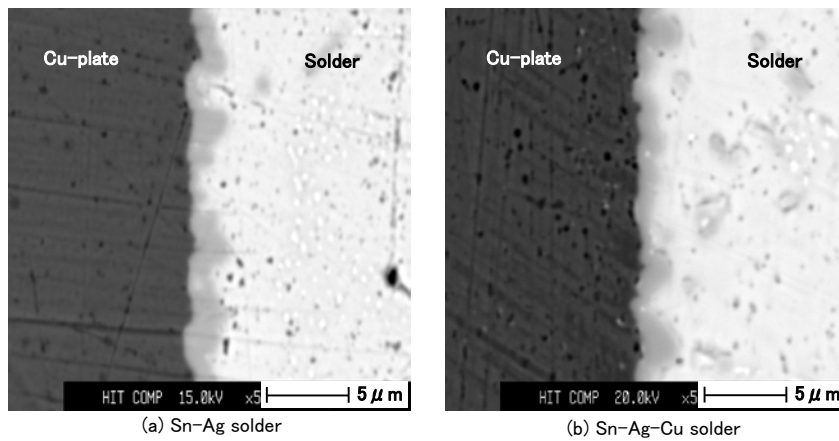


図 2-14 はんだ浸漬直後の界面反応層

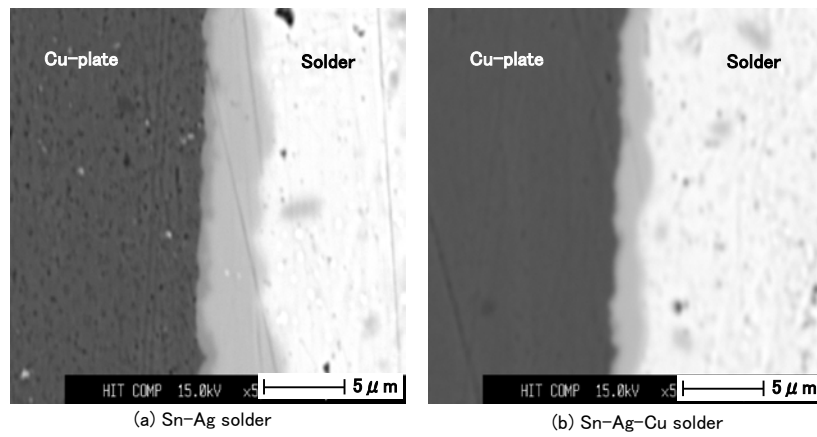


図 2-15 398K×280h 熱処理後の反応層

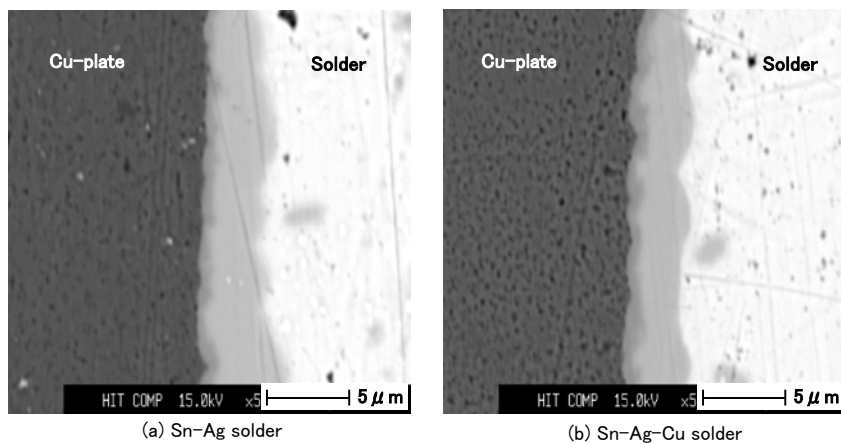


図 2-16 423K×240h 熱処理後の反応層

で 240h 熱処理後の断面組織を図 2-16 に示す．図 2-16(a) は Sn-Ag, 図 2-16(b)は Sn-Ag-Cu はんだにおける断面組織である．いずれのはんだにおいてもコントラストの異なる 2 層の反応層が明瞭に認められ，さらにはんだ側の反応層は大きな凹凸形状を呈している．

次に，これらの反応層を同定するため，398～448K の熱処理で成長した反応層断面に対して，EPMA の点分析法による定量分析を行った．一例として 448K で 200h 熱処理した反応層の定量分析結果を図 2-17 に示す．図 2-17 中○印で点分析箇所を示す通り，一試料に対し 5 箇所での定量分析を行った結果，Cu 側に存在する反応層(a)は Cu-25～26mol%Sn，はんだ側に存在する反応層(b)は Cu-45～46mol%Sn の定量結果が得られた．

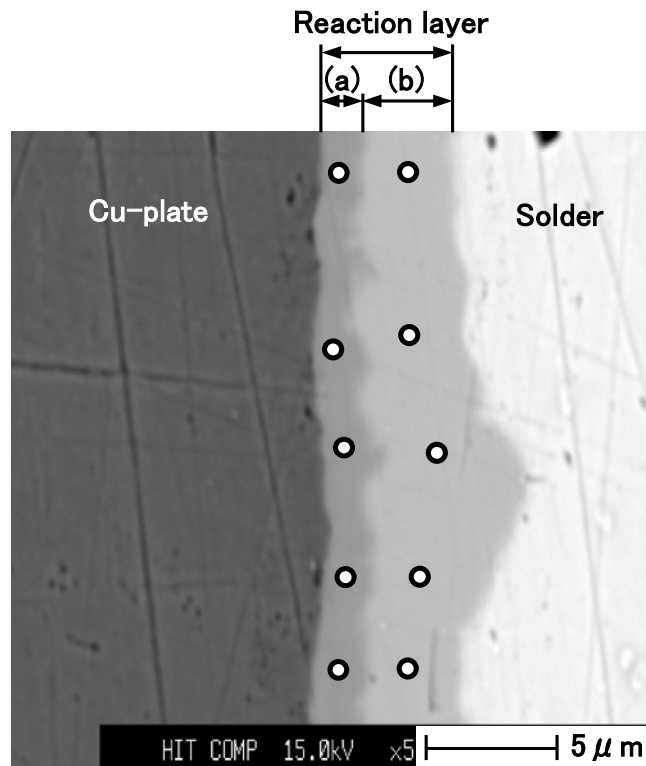


図 2-17 EPMA による点分析（448K×200h 熱処理品）

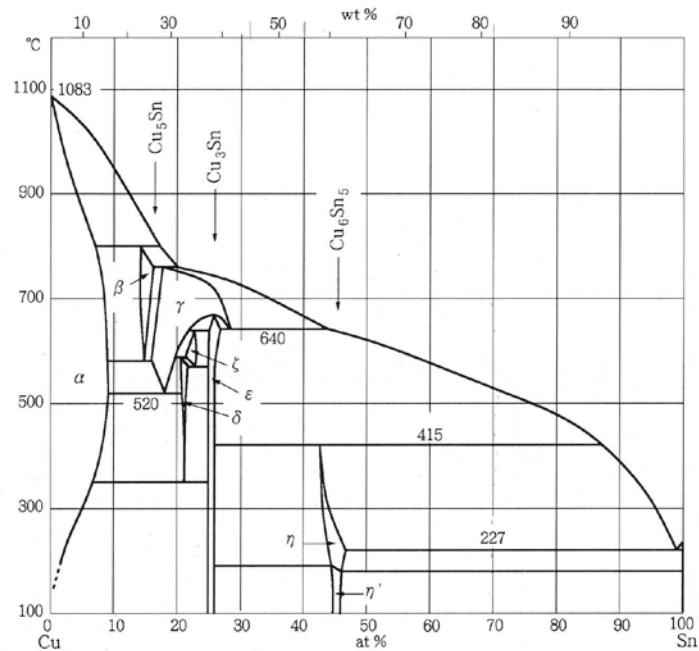


図 2-18 Cu-Sn 二元系平衡状態図

これらの結果を基に，図 2-18 に示す Cu-Sn 二元系平衡状態図 2-18²³⁾ から反応生成物の考察を行った．状態図 2-18 から，25mol%近傍に Cu₃Sn の組成を持つ ε 相，46mol%近傍に Cu₆Sn₅ の組成を持つ η' 相が存在することがわかる．従って，熱処理によって成長した反応層は，Cu 側が Cu₃Sn 層，はんだ側が Cu₆Sn₅ 層であると推定された．

これら金属間化合物層の機械的物性を知るため，Cu₃Sn および Cu₆Sn₅ の組成となる様に材料を秤量し，アルゴンアーク溶解にてそれぞれの合金を作製した．これらの試料について，マイクロビッカース試験により硬度を測定したところ，Cu₃Sn のマイクロビッカース硬度は 367～376Hv の範囲であり，Cu₆Sn₅ では 140～177Hv の範囲であった．Cu₆Sn₅ の硬度は金属間化合物としては決して高いものとは言えないが，

Cu_3Sn は高い硬度を示しており，従って， Cu_6Sn_5 よりも脆性的であることが予想される．機器の運転で実際にデバイスを作動させる際には，高温保持による反応層成長に加えて，実際の使用環境や on/off による温度サイクルが接合部に作用する．接合界面にははんだと Cu のみならず，デバイス材料や基板の熱膨張係数および弾性率差異による熱残留応力が存在し，その応力下で熱サイクルに曝されることにより接合界面に動的疲労環境が発生する．接合界面に存在する反応層が軟質であれば，それ自身の変形能により発生する応力を緩和することが可能である．しかしながら，硬質の反応層が形成されることにより応力緩衝能が低減し，結果的に界面に多大な応力が発生することが予想される．これにより，最悪の場合接合界面における疲労破壊が発生する危険性を有する．以上のことから，無鉛はんだと Cu 間に生成する反応層における Cu_3Sn 層の成長挙動を把握することが接合信頼性向上に極めて重要であると考えられる．

2) 化合物層の成長

図 2-19 は Cu_6Sn_5 層，図 2-20 は Cu_3Sn 層の厚さと熱処理時間の関係をそれぞれ示す．各はんだにおける Cu_6Sn_5 層および Cu_3Sn 層の成長は，いずれも熱処理時間の平方根とほぼ良い直線関係を示している．[4] 式はフィックの第二法則から導かれる，金属の拡散における化合物層厚み (x) と熱処理時間 (t) の関係を表す式である．

$$x = k\sqrt{Dt} \quad [4]$$

$$D : D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$$

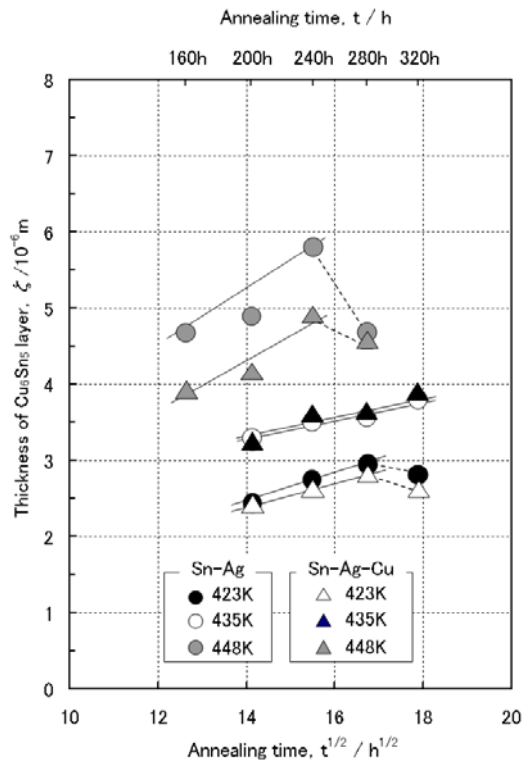


図 2-19 Cu₆Sn₅ 層厚さと熱処理時間の関係

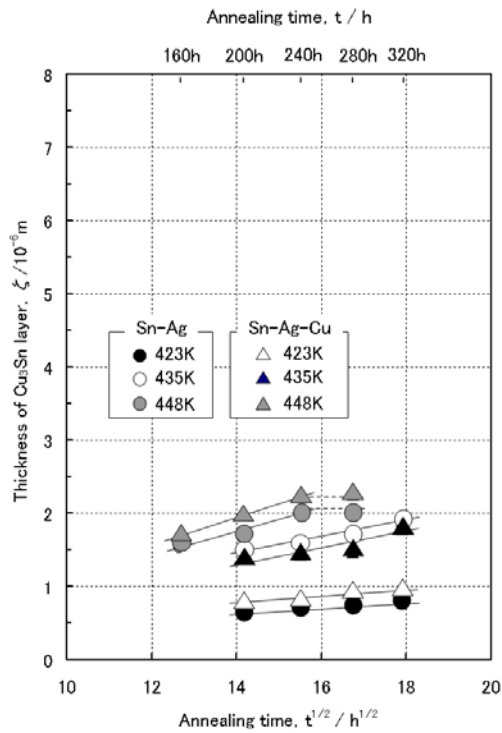


図 2-20 Cu₃Sn 層の厚さと熱処理時間の関係

ここで k は定数， D は拡散係数， D_0 は振動数因子， Q は活性化エネルギー， T は温度， R は定数である．この関係から明らかかな様に，金属の拡散においては時間の平方根と拡散厚みが直線関係，すなわち時間に対して放物線則に従うことになる． Cu_6Sn_5 層および Cu_3Sn 層の成長は放物線則に従っていることから，反応層成長は Cu と Sn の拡散が律速であることがわかった．

一方，423～448K の長時間側では厚さの減少が認められる．これは，反応層への Sn の供給が浸漬によって Cu 板に付着したはんだからであるため，長時間の熱処理によってはんだ中の Sn が枯渇したものと考えられる．表 2-1 は，図 2-19 および図 2-20 に示した直線関係が得られる範囲の傾きから求めた各はんだにおける Cu_6Sn_5 層および Cu_3Sn 層の層成長速度定数 k_p を示す．この k_p の対数と時間の逆数との関係を示すアレニウスプロットを図 2-21 に，また，このアレニウスプロットから求めた層成長のための活性化エネルギー Q_{k_p} を表 2-2 に示す． Cu_6Sn_5 層成長のための Q_{k_p} および Cu_3Sn 層成長のための Q_{k_p} はほぼ同程度の値を示しはんだの違いで大きな差異は見られない．

以上のことから， Sn-Ag および Sn-Ag-Cu はんだにおける Cu_6Sn_5 層ならびに Cu_3Sn 層の成長は同一機構によるものと考えられる．

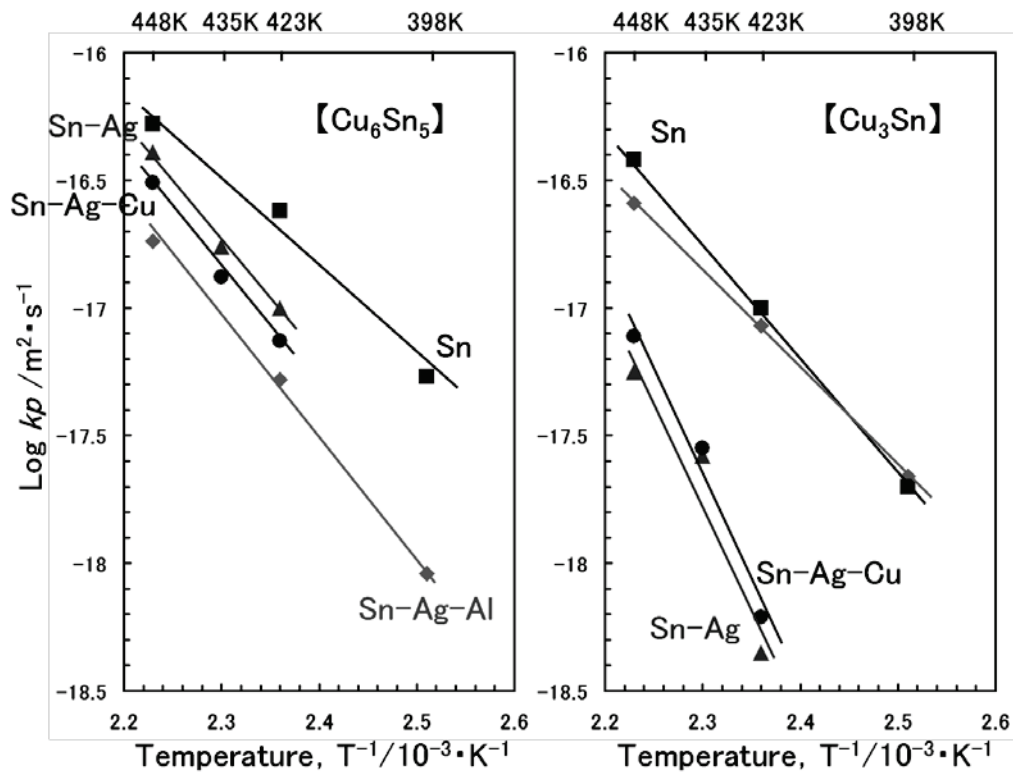


図 2-21 層成長速度定数 k_p のアレニウスプロット

表 2-1 Cu_6Sn_5 層および Cu_3Sn 層の層成長速度定数 k_p

Solder	Temp. [K]	Rate constant k_p [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	
		Cu_3Sn	Cu_6Sn_5
Sn-Ag	398	-----	-----
	423	4.5×10^{-19}	9.9×10^{-18}
	435	3.6×10^{-18}	9.7×10^{-18}
	448	5.6×10^{-18}	4.1×10^{-17}
Sn-Ag-Cu	398	-----	-----
	423	6.2×10^{-19}	7.5×10^{-18}
	435	3.3×10^{-18}	8.3×10^{-18}
	448	7.4×10^{-18}	3.1×10^{-17}

表 2-2 層成長のための活性化エネルギー Q_{kp}

Solder	Activation energy Q_{kp} [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	
	Cu_3Sn	Cu_6Sn_5
Sn-Ag	159	89
Sn-Ag-Cu	155	90

2-4 結論

Ni-Cu-Ti ろうを用いた窒化珪素セラミックスと Ni の接合において、接合時の昇温速度を変化させた接合界面に生成する反応生成物が接合強度に及ぼす影響を明らかにした。

昇温速度を速くすることで接合体の曲げ強度が向上することが明らかになったが、これは接合界面に形成される反応層が昇温速度に依存して変化するためであると考えられた。すなわち、X 線回折と EPMA 分析の結果、反応層は TiN と Si-Al-Y 複酸化物アモルファス相の 2 相から成ることが推定され、酸化物アモルファス相の量と接合強度に良い相関が認められた。昇温速度が大きいときに反応層中の酸化物アモルファス相が増える理由は、 Si_3N_4 からの Si 供給が Ni マトリックス中への Si の拡散を上回るためと考えられる。

また Sn-Ag 系および Sn-Ag-Cu 系無鉛はんだと Cu 板の接合界面に形成される反応生成物を調査したところ、 Cu_3Sn と Cu_5Sn_6 の 2 層から成る反応生成物が確認された。これらの反応層はデバイス動作時の発熱に伴う温度領域に放置することにより厚さ成長が認められた。この成長速度は反応時間に対して放物線則に従うことから、拡散律速であることがわかった。またその活性化エネルギーは Sn-Ag 系・Sn-Ag-Cu 系何れを用いた場合でもほぼ同等の値を示した。

参考文献

- 1) K.Katayama, T.Watanabe, K.Matoba and N.Kato : SAE Technical Paper, 861128, (1986).
- 2) M.Ito, N.Ishida and N.Kato : SAE Technical Paper, 880704, (1988)
- 3) 三浦一真, 成田敏夫, 石川達雄 : 日本金属学会大会講演概要, (1987), 262 ; 日本金属学会大会講演概要, (1988), 524.
- 4) T. Iseki, H. Matsuzaki and J. K. Boadi : J. Am. Ceram. Soc., 64(1985), 322.
- 5) 岡村久宣, 篠原英毅, 舟本孝雄, 志田朝彦 : 溶接学会論文集, 9(1991), 30.
- 6) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 中村寿志, 堅田寛治 : 溶接学会論文集, 7-1(1989), 136.
- 7) M. G. Nicholas and R. M. Crisspin : J. Mater. Sci., 25(1990), 2679.
- 8) Y. Nakao, K. Nishimoto and K. Saida : ISIJ International, 30(1991), 1142.
- 9) R. E. Loeman and A. P. Tomsia : J. Am. Ceram. Soc., 77(1994), 271.
- 10) 見山克己, 伊藤正也, 田中智雄 : 日本金属学会誌, Vol.60, No.5 (1995), pp.497-503.
- 11) K.MIYAMA, M.ITO, K.YABUTA, N.KATO, and T.NARITA : Advanced Materials '93, III / Trans.Mat. Res. Soc. Jpn., Volume 16B(1993), pp.1105 - 1108.
- 12) Chang-Bae LEE, Su-Jeong SUH, Young-Eui SHIN,

- Chang-Chae SHUR, and Seung-Boo JUNG: Proc. of Mate
2002 symposium, (2002), pp. 351-356.
- 13) S. Saito, J. Tanaka, T. Narita and T. Takashima :
12th Symposium on Microjoining and Assembly
Technology in Electronics, (2006), pp. 159-162.
- 14) 浜田 好人, 片山直樹, 吉田昌充, 竹本正 : 11th
Symposium on “Microjoining and Assembly Technology
in Electronics”, (2005), pp. 43-48.
- 15) 中橋昌子, 白兼 誠, 竹田博光 : 表面、24(1986), 595.
- 16) 志智雄之, 有田雅晴, 松長正治 : セラミック協会学術
論文誌, 96(1988), 930.
- 17) 志智雄之, 有田雅晴, 松長正治 : セラミック協会学術
論文誌, 97(1989), 1354.
- 18) ASTM 4-0850, SETS, 4(1953).
- 19) I. Tanaka, H. Kleeb, M. K. Cinibulk, J. Bruley,
D. R. Clarke and M. Ruhle : J. Am. Ceram. Soc.,
77(1991), 911.
- 20) 高島敏行, 山本 強, 成田敏夫 : セラミック協会学術
論文誌, 98(1990), 36.
- 21) 黒川一哉 : 日本金属学会会報, 29(1990), 931.
- 22) 加藤, 矢野, 井関 : セラミック協会学術論文誌,
101(1993), 325.
- 23) 日本金属学会編, 金属データブック改訂4版, (2004).

第 3 章

異種材料接合体の界面反応生成物と機械的特性

3-1 目的

前章では，異種材料を化学的に接合した際にその界面で生成される接合反応層の挙動について述べた．また，セラミックスと金属の界面反応生成物については，その反応層組成が接合強度に影響を与えることを明らかにした．

本章では，セラミックスと金属の接合体を例にとり，動疲労による接合強度劣化挙動を調査し，接合層が接合体の機械的性質に与える影響について考察した結果を述べる．

セラミック材料は高強度，耐熱性などに優れた特性を持ち構造材として使用範囲が拡大されつつあるが，その反面，脆性材料でありコストが高いという欠点を持っている．これらを改善する方法として金属材料との複合化の試みがなされており，その一つとして活性ろう付による接合法があり多数の研究者による報告がある^{1)・7)}．

活性ろう付によるセラミック/金属接合体を構造材として実用化するには機械的特性を評価し信頼性を保証しなければならないという課題が生じる．このような背景において静的強度に関する評価は重要であり多数の報告がなされているが，接合体の信頼性を保証し得る繰り返し疲労強度に関しては，あまり報告されていない^{8)・9)}．しかし，実際の構造材にあって静的な負荷より繰り返し応力が付加される場合が多く，構造用金属材料について言えば，このような応力下では

材料自身の耐力よりはるかに小さい応力で疲労破壊してしまう。このようなことから、活性ろう付接合体を構造材として実用化していくうえで後者の評価の方がむしろ重要であると言える。

そこで本研究では、このような接合体強度の保証値を評価する方法として回転曲げ疲労試験を行い、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SNCM}$ 鋼 (Ni-Cr-Mo 鋼) の活性ろう付接合体に関して回転曲げ繰り返し応力下での疲労強度特性を評価し、構造用金属材料と比較するとともに、その疲労破壊点を明らかにし疲労破壊のメカニズムについて考察を行った¹⁰⁾。

3-2 実験方法

3-2-1 供試材

本実験に用いた材料は、セラミックとして直径 13mm×長さ 60mm のガス圧焼結窒化珪素(焼結助剤として数%の Al_2O_3 、 Y_2O_3 を含む)、金属は直径 13mm×厚さ 0.5mm の Ni-Cr-Mo 鋼 (JIS SNCM630)、ろう材は直径 13mm×厚さ 0.05mm の Ag-Cu-Ti-In 系の活性ろうで Ag-Cu 共晶組成に 1.25 mass%Ti、12.5 mass% In を含有する。供試材のガス圧焼結窒化珪素の組成および機械的特性を表 3-1 に示す。これらの供試材にアセトン中にて超音波洗浄を施した後、 10^{-2} Pa の真空中にて 1073K×1.8ks のろう付を行った。次に、図 3-1 に示される形状にダイヤモンド砥石を用いて研削加工を行った。なお、 $\phi 7.5\text{mm}$ 部の表面粗さは $R_{\text{max}}=1.0\mu\text{m}$ 以下とした。

表 3-1 用いた窒化珪素セラミックスの物性

Properties of Si ₃ N ₄ : Material code EC-141		
Density (g/cm ³)		3.23
Flexural strength (MPa)	R.T.	900
	800°C	850
	1000°C	700
Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})		6.0
Young' modulus (GPa)		320
Poisson's ratio		0.27

Flexural strength: JIS R 1601 (3-point bending)

Fracture toughness: SEPB method

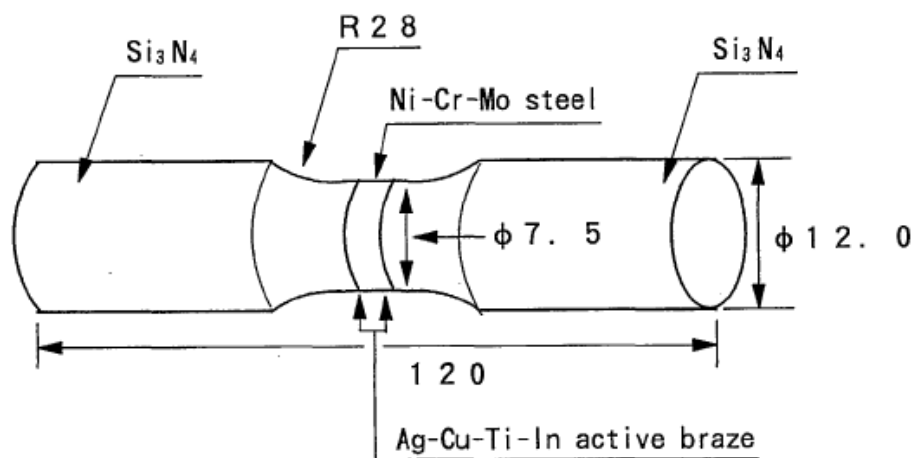


図 3-1 回転曲げ試験片の概要

3-2-2 疲労寿命の評価および分析

接合材の疲労寿命の評価は、金属の疲労寿命評価に一般に用いられている小野式回転曲げ疲労試験機を用い室温にて行い、得られたデータは縦軸に負荷応力 σ (MPa)、横軸に繰り返し数 N (サイクル)の両対数でプロットした S-N 曲線として表した。

試験片への負荷は図 3-2 の模式図に示されるように軸受けを介して重錘をつるすことにより与えられ、試料全体に 4 点曲げのモーメント (M) が働くようになっている。この状態でモーターを回転させることにより試験片接合部には引張と圧縮の繰り返し応力が負荷されることになる。試験片接合部の曲げ応力、すなわち負荷応力 σ は試験片最小断面 (接合部) の直径 D (mm)、荷重支点間の距離 $L=ac+bd=200$ (mm) 一定、荷重 W (kg)、重力加速度 g とすると、次式にて与えられる。

$$\sigma = \frac{32 \cdot W \cdot g \cdot L}{\pi \cdot D^3} \quad (\text{MPa})$$

疲労試験機の回転速度は 2500~3000rpm の間で、共振を避け、回転が最も安定している状態で行った。試験片装着に際し試験片接合部の偏芯は、試験片の着脱を繰り返し 20 μ m 以下に調整後試験を行った。また、一般的に鋼材の S-N 曲線において疲労限は繰り返し数 $10^6 \sim 10^7$ サイクルで破断しない応力レベルであることから、今回の疲労試験では疲労限と予測されるサイクル数は $N=10^7$ サイクル以上で破断しなかった応力レベルとし、このサイクル数で試験を中断した。

試験片の初期強度は、この装置に試験片を装着して一定荷重を負荷し、手動で1回転させることにより行い、段階的に荷重を増加し破断した負荷値を初期強度としている。なお、開始負荷値は200MPa、負荷の増加は25MPaずつである。以下、この初期強度を回転曲げ初期強度とする。また、比較として接合体の丸棒4点曲げ強度試験(接合部直径7.5mm、上部スパン距離10mm、下部スパン距離30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/min)も行った。

疲労破壊した試料表面および反応層断面の観察には、SEM、EPMA、EDSを用いた。

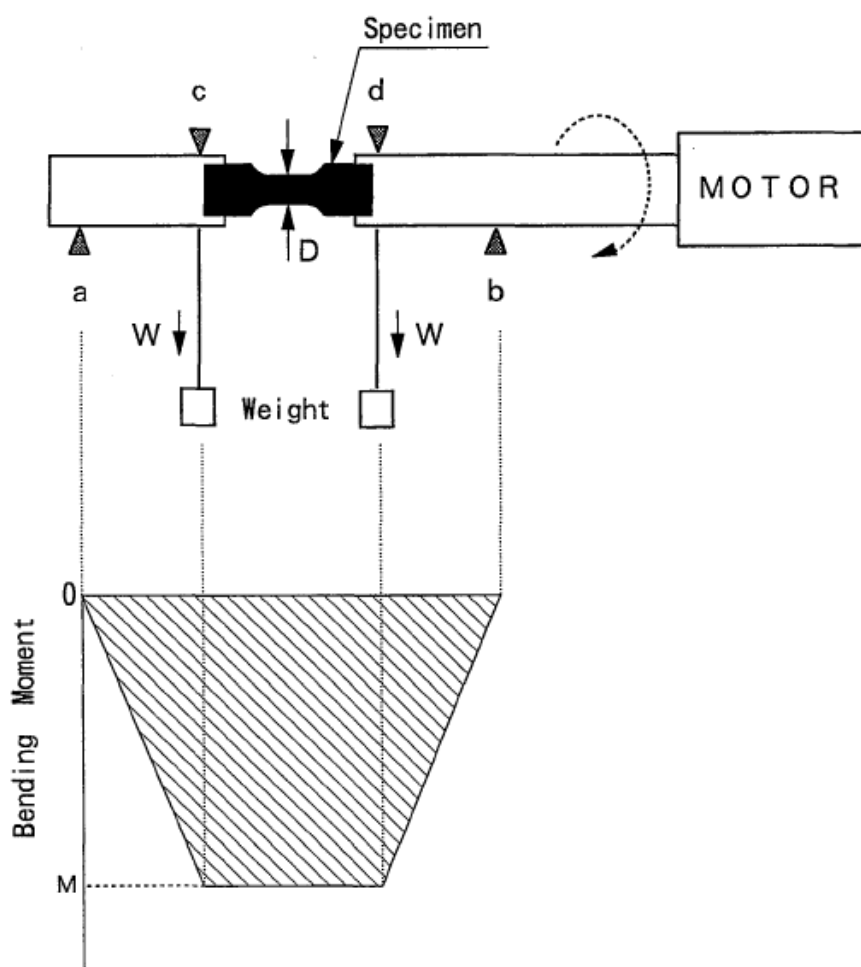


図 3-2 小野式回転曲げ試験の概要と曲げモーメント分布

3-3 結果および考察

3-3-1 回転曲げ初期強度と丸棒 4 点曲げ強度との相関性

試験片の初期強度は回転曲げ疲労試験機により 4 本の試料に対して測定した。その結果を表 3-2 に示すが、回転曲げ初期強度の平均値は 437MPa、丸棒 4 点曲げ強度の平均値は 571MPa であり、回転曲げ初期強度は丸棒 4 点曲げ強度と比較して平均値で約 23%低い値であった。この理由として以下のことが考えられた。

① 回転曲げ初期強度において試験片を回転させ段階的に荷重を増やしているため、破断までに接合面全体に圧縮・引張の繰り返し応力が与えられることにより強度が低下した。

② 接合部外周面すべてに引張応力場が与えられるため、接合部に存在する低強度部位での破断が確率的に大きくなり低強度で破断した。

表 3-2 回転曲げ試験と 4 点曲げ試験における初期強度

The method of bending test	Strength (MPa)		Average (MPa)
Ono's rotary bending fatigue test machine	424	469	437
	402	505	
4-point bending	631	539	571
	550	552	
	582		

3-3-2 疲労破壊起点の観察

回転曲げ疲労試験により疲労破壊を起こした接合体はすべて接合界面で破断が生じており，その破面観察を行ったところ，図 3-3 に示されるように金属側破面，セラミック側破面に対応する起点が存在した．このような起点はすべての疲労破壊試験片に観察されている．

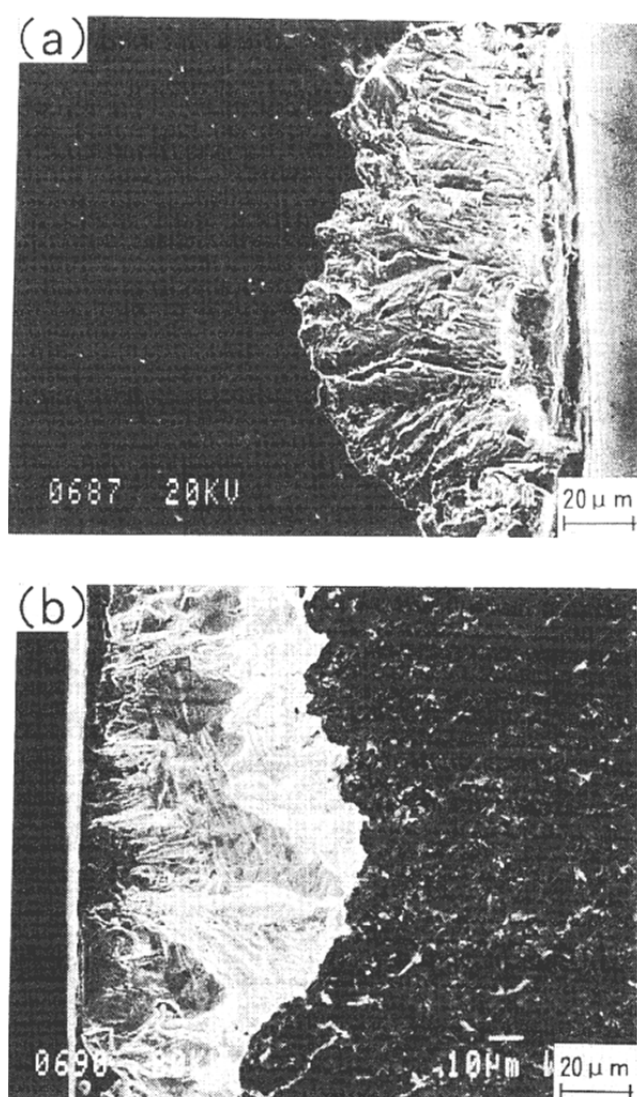


図 3-3 疲労破面の破壊基点

(331MPa, 1.633×10^6 サイクル)

(a)金属側 (b)セラミック側

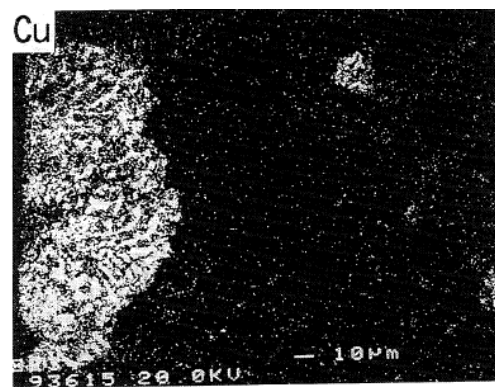
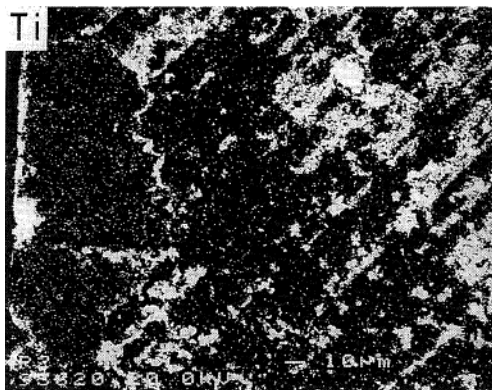
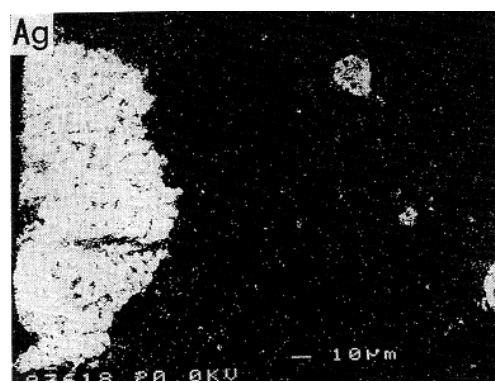
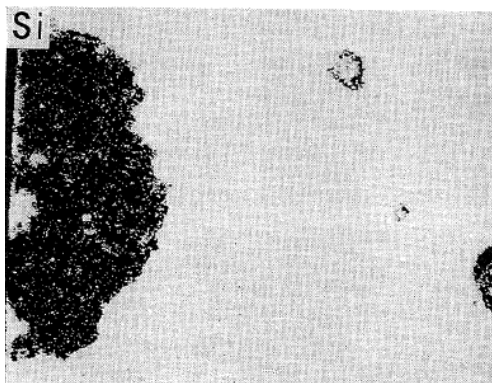
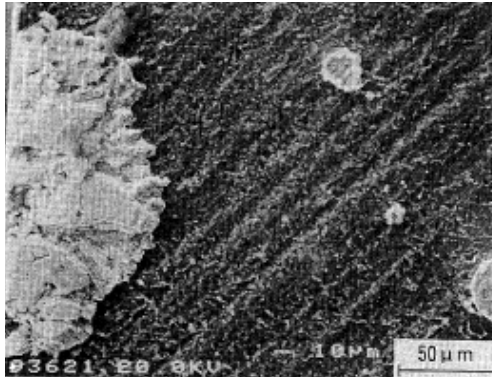


図 3-4 疲労破面（セラミック側）EPMA 分析
(331MPa, 1.633×10^6 サイクル)

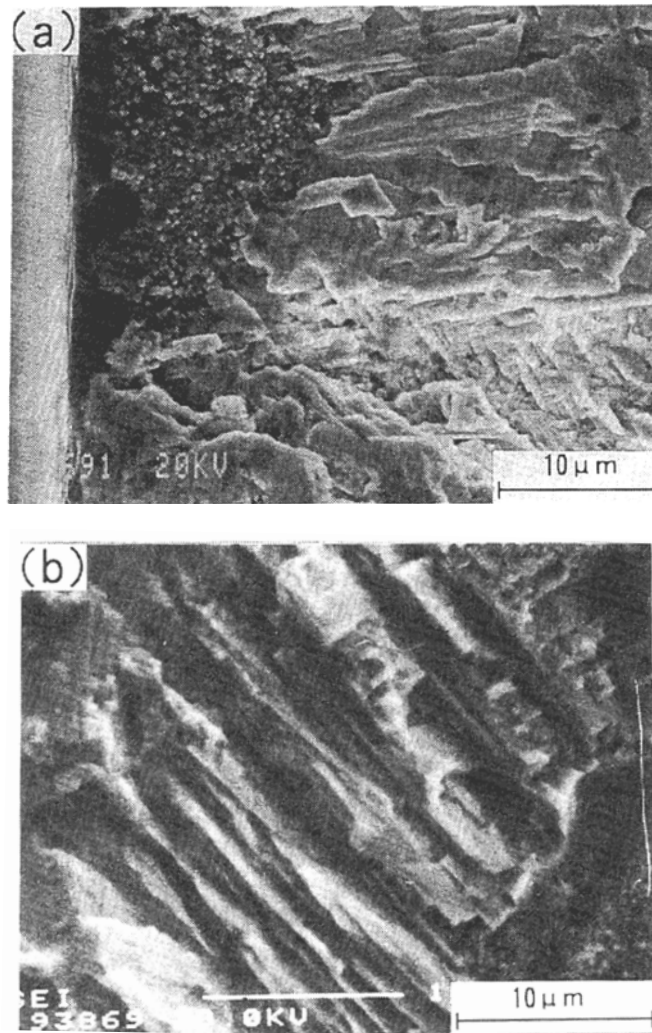


図 3-5 起点近傍の拡大観察

(331MPa, 1.633×10^6 サイクル)

(a)Si, Ti 共存部 (b)Ag, Cu 共存部

図 3-4 にセラミック側破面に観察される起点の EPMA 写真を示す。Si の元素分布から、黒灰色の部分は Si_3N_4 であることが分かる。また、白い半月状の部分には Ag, Cu が共存しており、ろう材成分が Si_3N_4 上に付着した形態となっている。さらに、半月状部分の中心部には Si, Ti が共存している

ことが分かった。これらの部分の拡大写真を図 3-5 に示すが、Si, Ti 共存部分には Si_3N_4 やろう材とは異なる粒状の生成物が観察され、脆性破壊的様相を示しており、この部分が疲労における初期クラックの発生(第 1 段階)箇所と考えられる。また、Ag, Cu の共存部分は延性破壊的様相を示しており金属材料の繰り返し疲労破面に見られるストライエーションが観察され、この部分において初期クラックが引張方向に垂直に伝播(第 2 段階)していると考えられた。このストライエーションの発生機構は、疲労クラックが引張応力により開かれ、圧縮応力により押しつぶされるという繰り返しによって大きくなると考えられるものであり、応力軸にほぼ垂直に伝播するものである。

そして、この初期クラックの発生および伝播が接合部のどの部分に生じているか明らかにするため、EPMA により接合断面観察を行った。図 3-6 に熱処理条件 1073K, 1.8ks による接合体の反応層断面の写真および元素分布を示す。Ti の元素分布によりセラミック/ろう材層界面、ろう材層/金属界面に Ti 濃化層が存在しているが、上述したように初期クラックの発生箇所には Si, Ti が共存していることから、疲労における第 1 段階はセラミック/ろう材層界面の Ti 濃化層に存在すると考えられる。Ti を含む活性ろう材を用いた接合において TiN がセラミック/ろう材層界面に生成することは一般によく知られていることから、この Ti 濃化層は TiN であり¹⁾¹¹⁾、疲労起点に見られる粒状の生成物は TiN であると考えられた。したがって疲労破壊における第 1 段階は、この TiN 層で生じ、クラックはろう材層へ進展し、再びセラミック/ろう材界面の

Ti 濃化層に戻り破断が生じていることが分かった。

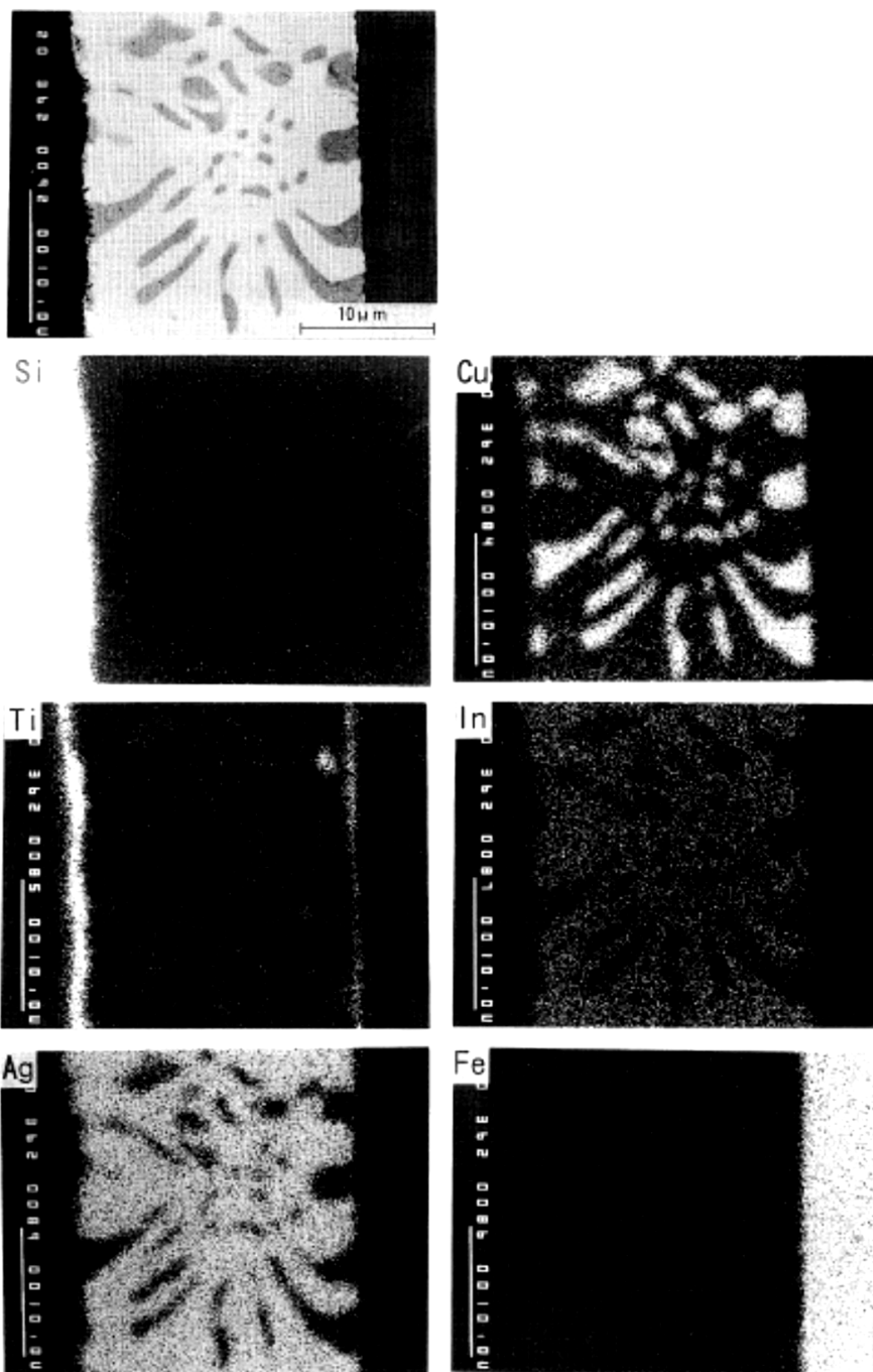


図 3-6 接合部断面の EPMA 分析 (1073K, 1.8ks)

3-3-3 S-N 特性

図 3-1 に示される試料形状で 19 本に対して回転曲げ初期強度ならびに疲労試験を行い,その結果を S-N 曲線として図 3-7 に実線で示した. 同時に構造材として実用化されている金属材料 Al-Mg 合金 JIS A5083 と耐熱鋼 JIS SUH309 の S-N 曲線を比較として示した¹²⁾¹³⁾.

図中 $N=1$ の点は回転曲げ初期強度である. この接合体の S-N 曲線における $N < 10^4$ サイクルまでの短寿命を与えるような高応力域では勾配は水平に近くなっている. このことは金属材料の S-N 曲線にも見られる¹⁴⁾ことから, セラミックと金属の接合体の疲労挙動には金属的要素を含み, 金属材料の S-N 曲線に似た挙動を示すのではないかと考えられた.

$N > 10^4$ サイクルにおいて, 繰り返し疲労による破断応力レベルは次第に低下し, 矢印で示されるような $10^7 \sim 10^8$ サイクル以上の寿命を持つことを意味する.

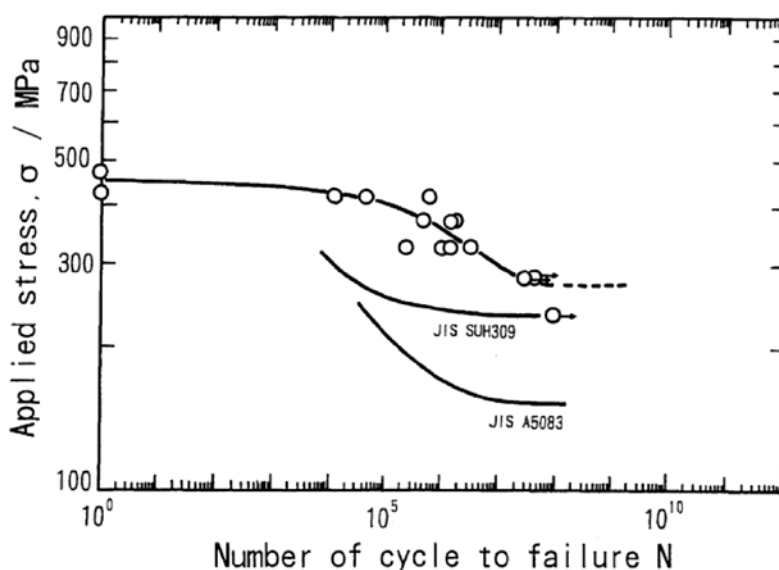


図 3-7 セラミック/金属接合体の回転曲げ疲労 S-N 曲線

セラミック材料単体の疲労試験で得られる S-N 曲線は一般に直線で示され疲労限を明確に求めることは困難であるが、金属材料のそれには、一般的に $10^6 \sim 10^7$ サイクルで疲労破壊しない応力レベルを疲労限とすることができる。前節で述べたように本研究における接合体の疲労破壊起点には金属の繰り返し疲労破壊で見られるストライエーションが観察されることから金属的疲労の要素を含むと考えられる。したがって、本研究により得られた S-N 曲線は金属材料の S-N 曲線と似た挙動を示し疲労限が存在するとすれば、この接合体の S-N 曲線における疲労限は約 280MPa と考えられる。このことは、本研究における接合体は 280MPa までの応力レベルでの使用が保証され得ることを意味する。

また図 3-7 に Al-Mg 合金 JIS A5083, 耐熱鋼 JIS SUH309 の S-N 曲線を併せて示した。JIS A5083 は Al 実用非熱処理合金の中で最も強度の高い材料であり車両・船舶の構造材として、JIS SUH309 は耐熱・耐酸化用鋼材として用いられている。本実験における接合体疲労限は、これら金属材料の疲労限より高い値を示し疲労特性に優れていると考えられる。 $10^4 \sim 10^7$ サイクルの S-N 曲線について疲労パラメータにより評価すると以下のようなになる。各応力における寿命には、最小自乗法を用いて $10^4 \sim 10^7$ サイクルの点を直線に近似することにより疲労パラメータは $n=17$ と計算された。疲労パラメータは大きいほど疲労特性が良いとされ本研究で得られた疲労パラメータは金属材料およびセラミック材料と比較し良好な値ではないが、接合体に関してのデータは他にはないた

め、これらの詳細な評価は今後各種接合体のデータの蓄積が必要である。

3-3-4 疲労破壊のメカニズム

一般的に接合体の即時破壊強度試験において、起点発生から破壊までの破壊経路は一貫して反応層で生じる。しかし、本研究における接合体の疲労破壊においては前述したように、S-N 曲線の形状や疲労破壊起点に観察されるストライエーション等から金属疲労破壊の要素を含むと考えられた。これらのことと試験片に負荷される繰り返し応力を考慮し、疲労破壊のメカニズムについて考察した。図 3-8 に接合体疲労試験の負荷による応力分布を模式的に示すが、試験片最外周で最も応力が高く、中心部程応力は減少する。繰り返し応力の負荷により、最外表面のろう材が疲労し、その結果反応層である Ti 濃化層/ろう材層の界面強度が低下しクラックを生じる。そのクラックは疲労したろう材層に進展し、その後即時破壊と同様な Ti 濃化層で破壊することとなる。

以上のことを整理すると、疲労破壊のメカニズムは次のように考えられ、模式的に図 3-9 に示す。

① ろう材層の疲労によりセラミック界面に存在する Ti 濃化層(TiN)/ろう材層の界面強度が低下。

その結果、Ti 濃化層(TiN)/ろう材層界面での初期クラックが発生(第 1 段階)

② クラックは疲労したろう材層に進展しストライエーションを形成(第 2 段階)。

③ セラミック/ろう材層界面の Ti 濃化層(TiN)で破断

一般的に疲労寿命の大部分は第 1 段階である初期クラックでの伝播に費やされることから¹⁵⁾, 本研究における接合体においても疲労寿命はろう材層の疲労による Ti 濃化層による Ti 濃化層(TiN)/ろう材層界面での初期クラックの発生および伝播に依存, つまり Ti 濃化層(TiN)/ろう材層の界面強度に依存すると言える.

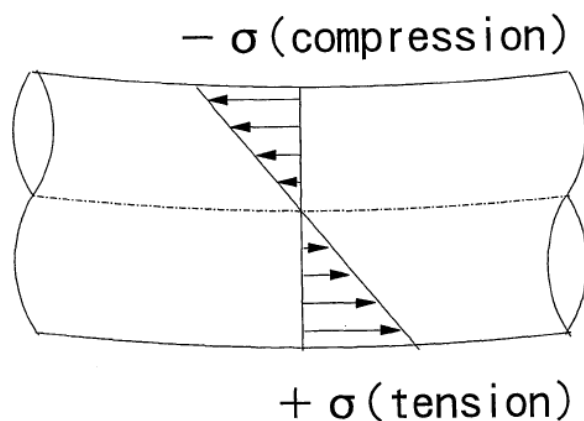


図 3-8 試験片内の応力分布

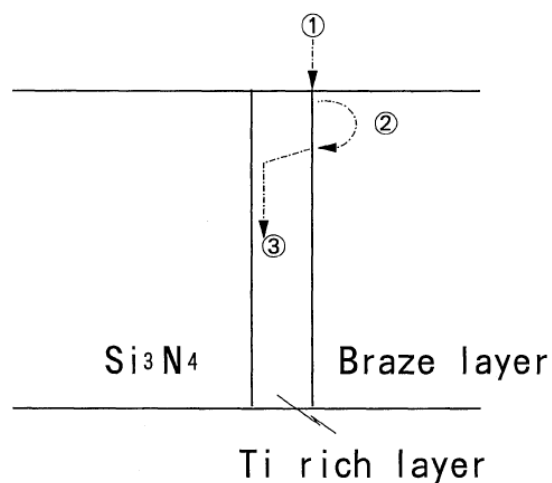


図 3-9 接合体疲労破壊メカニズム

4. 結論

ガス圧焼結窒化珪素と Ni-Cr-Mo 鋼の Ag-Cu-Ti-In 系活性ろうによるセラミック/金属接合体について回転曲げ疲労試験，初期強度試験および疲労破面観察を行い，以下の結果が得られた．

(1) 回転曲げ初期強度は丸棒 4 点曲げ強度と比較し，低い値であった．この原因は次のように考えられる．

- a. 回転曲げ初期強度において試験片を回転させ段階的に荷重を増やしているため破断までに接合面全体に圧縮・引張の繰り返し応力が与えられることにより強度が低下した．
- b. 接合部外周面に引張応力場が与えられるため，接合部に存在する低強度での破断が確率的に大きくなり低強度で破断したと考えられた．

(2) 回転曲げ疲労試験により得られた S-N 曲線から，疲労パラメータ n は 17 と計算された．また，金属材料の S-N 曲線と似た挙動を示すと考えられ，この接合体の疲労限は約 280MPa と考えられた．この値は，比較として挙げられる構造用金属棒よりも優れたものであった．

(3) 疲労破面の観察より，疲労破壊のメカニズムは以下のよう
に考えられた．

- a. ろう材層の疲労によりセラミック界面に存在する Ti 濃化層(TiN)/ろう材層の界面強度が低下し，その結果，Ti 濃化層(TiN)/ろう材層界面での初期クラックの発生(第 1 段階)
- b. クラックは疲労したろう材層に進展しストライエーションを形成(第 2 段階)

c. セラミック/ろう材層界面の Ti 濃化層(TiN)で破断

参考文献

- (1) M. Ito, N. Ishida and N. Kato: SAE Technical Paper, 880704, Detroit, (1988).
- (2) M. Taniguchi, S. Nozaki, O. Suzuki, M. Ito and S. Matumoto: SAE Technical Paper 931934, Phoenix, (1993).
- (3) R. E. Loehman: Ceramic Bulletin, 68[4] (1989), 891.
- (4) A. J. Moorhed, Hyonn-Ee Kim: Ceramic Bulletin, The International Symposium of the Japan Welding Society 1990 Tokyo, 585.
- (5) 志智雄之, 有田雅春, 松永正治: セラミック協会学術論文誌, 96[9] (1988), 930.
- (6) H. Mizutani, E. Huebei and T. Oyama: Ceramic Bulletin, 68[9] (1989), 1591.
- (7) D. D. Berger: Welding Journal, 60(1981), 25.
- (8) 笹木一憲, 元家勝彦, 川崎 正: 日本機械学会論文集 A 編, 60[571] (1994), 44.
- (9) 笹木一憲, 元家勝彦, 川崎 正: 広島電機大学・広島自動車工業短期大学研究報告, (1993), 75.
- (10) 田中智雄, 見山克己, 伊藤正也: 日本金属学会誌, No.7, Vol.60 (1996), pp.660-666.
- (11) 中橋昌子, 白兼 誠, 武田博光: 表面, 24[10] (1986), 595.
- (12) アルミニウムハンドブック(第4番), 軽金属協会編,

(1990), 47.

- (13) 耐熱鋼高温特性データ・シート, 田中良平, (1978),
121.
- (14) 酒井達雄, 藤谷景三: 材料, 35[399] (1986), 31.
- (15) 金属材料の疲労, 日本金属学会編, (1973),67.

第 4 章

熱膨張挙動の差を利用した接合信頼性の確保

4-1 目的

異種材料を接合する際には、何らかの熱的エネルギーを付与して行うことがほとんどである。溶接・ろう付け・はんだ付け等は金属溶融を伴うため、溶融金属の融点以上、少なくとも固相点以上に加熱することが必要である。また樹脂材料を用いた接合においても、接着力やある程度の耐熱性・寸法安定性など耐環境性を考慮した際には熱硬化性の樹脂を用いることが多く、この場合はゲル化点以上の加熱により分子間の架橋反応が進行し硬化する。すなわち、異種材料を高温に保持して室温まで冷却する過程が必要であり、材料間の熱膨張係数差による収縮量差異が生じ、これによる熱残留応力が発生することになる。一般的にはこの残留応力は接合界面が本来有する接合強度と相殺され、部材としての機械的特性を低下させる。このため構造部材においては、接合界面に発生する残留応力を低減するため、異種部材間に両者の中間の熱膨張係数を有する材質からなる応力緩衝層を挿入する、あるいは電子部品においてはセラミックスに近い熱膨張係数を有する 42 アロイやコバールを相手金属として用いる等の手法が採られる。

しかしながら、構造や異種材料の組み合わせによっては、熱膨張・収縮挙動を利用して部材強度や接合信頼性の向上につながることも可能である。本章では、熱膨張挙動の差を制御することにより接合信頼性の向上を試みた 2 つの事例を通

して、構成部材の物性や熱膨張挙動の影響を考察する。

はじめに、三次元実装技術の一つである部品内蔵プリント配線板における、ベアチップ電極 Au バンプと配線板 Cu 電極の接合について述べる。

電子機器の高機能化とダウンサイジング化の流れの中で、プリント配線板上の部品実装密度は上昇の一途である。このため実装の三次元化は必須であり、その一手段として、プリント配線板内部にデバイスを埋め込む部品内蔵技術は極めて有効である^{1),2),3)}。われわれは専有面積の大きい能動部品を内蔵することで配線板面積を大きく削減することを目指し、かつ配線板薄型化の観点からベアチップを用いることを検討した⁴⁾。この場合実装方法はフリップチップ実装となるが、これは従来種々の手法が開発・実用化されており、はんだバンプを用いる方法と、ワイヤスタッドやめっきの Au バンプを用いる工法に大別される。また、これに対応するプリント配線板側の表面処理としては、Au めっき・はんだプリコート・プリフラックス（有機防錆皮膜）等が用いられる。

一方プリント配線板としての信頼性確保という観点に立った場合、はんだバンプは表面実装の際に基板内部で再溶融する懸念があるため使用を避けることが望ましい。また、プリント配線板の内層 Cu 導体表面はプリプレグ樹脂との密着を得るため、積層プレス前に黒化処理等の化学的粗化処理を実施するが、Au めっきやはんだプリコート処理された場合はこの粗化処理が事実上不可能である。

このため、われわれはバンプとして Au バンプを選択し、基板電極には Au めっきを施さない熱圧着工法を採用し、こ

れの接続信頼性を確保するファクターについて検討を行った。この場合、Au スタッドバンプと基板電極との接合界面に冶金的接合が期待できないため、使用環境下において界面に常に圧縮応力が発生していることが必要である。このためには、チップと基板間を充填する NCP (Non-Conductive Paste) の物性値を最適化することが重要であることから、NCP 物性値を見積もるため、有限要素法解析を用いて応力・歪分布のシミュレーションを行い、その結果を基に実験により検証を行った。

次に、セラミックスと鋼の接合において、鋼のマルテンサイト変態に伴う体積膨張収縮のヒステリシスを利用して残留応力を制御した事例について述べる⁵⁾。セラミックスは耐熱、耐摩耗、耐食、軽量などの点で金属に比べ優れた特性を持ち合わせている。特に窒化珪素セラミックスは、アルミナ等の酸化物セラミックスと比べて高温における強度、靱性および耐熱衝撃性等に優れている。そこで、熱機関をはじめとする各種構造部材への適用を目的として、金属材料との接合の研究が行われており、一部実用化された報告もある^{6)・16)}。

セラミックスは金属のように異種材料を接合する場合、以下の3つの技術的課題が重要な解決課題である。

- (1) セラミックスと金属の間に強固な化学的接合層を形成すること。
- (2) 両者の熱膨張差に起因する接合後の残留応力を低減すること。
- (3) 接合熱処理による金属材料の焼鈍による劣化の問題を解決すること。

これらの課題のうち 1 および 2 については，これまで数多くの報告がある⁸⁾⁻¹⁶⁾．しかしながら，3 番目の金属材料(特に構造用の鋼材)の焼鈍による劣化の問題については，接合体を構造部材に適用するためには重要な技術課題と考えられるが，これまで報告の例がない．また，従来から鉄鋼材料に適用されている水焼き入れや油焼き入れの熱処理をセラミックスと金属の接合体に適用すると，熱衝撃によりセラミックスが損傷する問題がある．

本研究は，窒化珪素と鋼のろう付において残留応力を緩和し高強度の接合体を得ること，および鋼材の焼鈍による劣化の問題を解決することを目的として以下の内容についての検討を行った．

まず，セラミックスと金属の熱膨張差に起因する残留応力の緩和については，金属材料として耐熱鋼を用い各種応力緩衝層の効果について検討した．また，金属部材の材質あるいは各種熱処理条件が接合強度および金属材料の硬さに与える影響についての検討を行った．

4-2 実験方法

4-2-1 ベアチップ Au バンプと配線板 Cu 電極の接合

1) 応力解析

接合界面の応力状態に影響の大きい物性値として，弾性率と線膨張係数に着目した．一般に入手可能な NCP の中から，表 4-1 に示す物性値を有する 4 種類の NCP を候補とし，これらを用いて熱圧着を行った場合の応力・歪分布について FEM 解析を実施した．なお，弾性率は硬化物の室温における値を

用い，線膨張係数は便宜上 200℃までの平均線膨張係数とした．また，解析に用いた NCP 以外の構成要素の物性値を表 4-2 に示す．

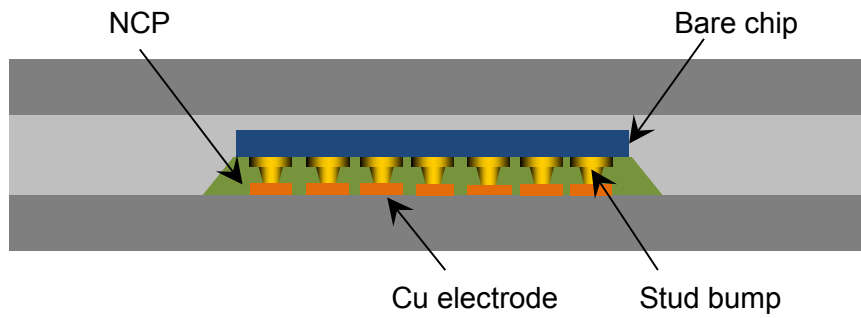
解析には汎用非線形有限要素法ソフト「ADINA (ADINA R&D Inc.製)」を用い，二次元熱弾塑性解析とした．モデルを図 4-1 に示す．用いたベアチップにはその周縁部に Au バンプがペリフェラル配置されている．これらのうちバンプ一個を抽出したモデルとした．すなわち，FR-4 から成る配線板と Si 半導体とが Au バンプを介して接合され，その周囲を NCP が充填している構造とした．なお，Si 半導体と Au スタッドバンプの間に存在するアルミニウム電極は，構造上無視しうる厚みであるため，モデルでは省略した．解析条件として，圧接時に Au バンプに 0.5N の荷重を負荷した後 200℃で NCP を硬化して室温まで冷却したと想定し，その際の応力と歪み分布を解析した．

表 4-1 解析に用いた NCP 物性値

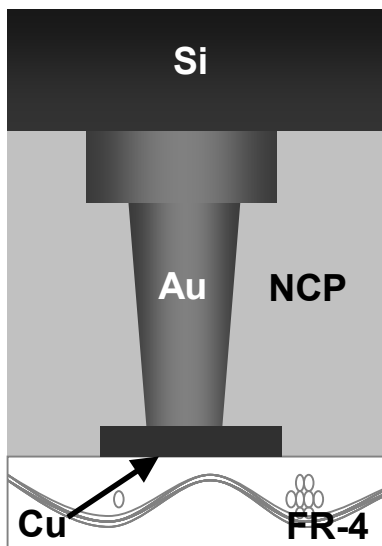
	Tg [degC] (TMA)	α_1 [ppm/K]	α_2 [ppm/K]	Elastic modulus [GPa]
NCP (a)	100	55	170	3.5
NCP (b)	142	30	90	8.0
NCP (c)	124	33	157	5.8
NCP (d)	-35	87	171	0.3

表 4-2 解析に用いた他の構成部材物性値

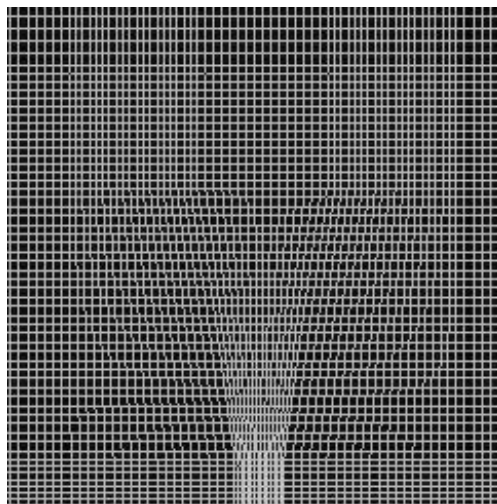
	Strength [MPa]	Elastic modulus [GPa]	Poisson's ratio	CTE (ppm/K)
Si	45	133	0.36	4.2
Au	160	43	0.44	14.1
Cu	350	129	0.35	17.0
FR-4	400	16	0.30	78.5



a. ベアチップ内蔵配線板の模式図



b. バンプ1個の解析モデル



c. メッシュ図

図 4-1 FEM 解析モデル

2) 冷熱サイクル試験 (TCT)

3種類のNCPを用いて図4-2に示す構造のベアチップ内蔵配線板を作製した。この際、基板構造とプロセスはすべて同一でNCPのみを変更した基板とした。用いた基板材料はハロゲンフリーFR-4(パナソニック製R-1566およびR-1551)であり、配線層の銅箔は公称 $18\mu\text{m}$ 厚みの電解銅箔を用いた。なお層間接続は全層マイクロビアのAnyLayer構造とし、接続にはAg導電ペーストによるB2it(Buried Bump Interconnection Technology)工法を用いた。

積層プレスした基板はソルダーレジスト被膜を形成後、外層電極に無電解Ni/Auめっき(Ni: $5\mu\text{m}$ /Au: $0.05\mu\text{m}$)を施し、外形加工にて所定の大きさに切断後、配線の導通・短絡の有無を確認した上で供試体とした。供試体は $125^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$ のベーキング処理で脱湿させた後、 $30^{\circ}\text{C}/85\%\text{R.H.}$ の加湿環境下に96h曝し、ピーク温度 245°C のリフロー条件で加熱を行った。さらに同一の加湿・リフロー条件で一回加熱を行った後、冷熱サイクル試験(TCT)に供した。

冷熱サイクル試験にはエスペック社製TSA-71Sを用い、低温側 $-25^{\circ}\text{C}\times 9\text{min}$ 、室温1min、高温側 $+125^{\circ}\text{C}\times 9\text{min}$ の条件で1000サイクル実施した。各供試体は350, 450, 600, 700, 800, 900の各サイクルで室温における導通抵抗を4端子法により測定し、初期抵抗値より+10%以上の抵抗上昇があった時点を破断サイクルとした。なお、1000サイクルで抵抗上昇が+10%未満の試料は、+10%以上まで抵抗上昇するまで熱サイクルを継続した。

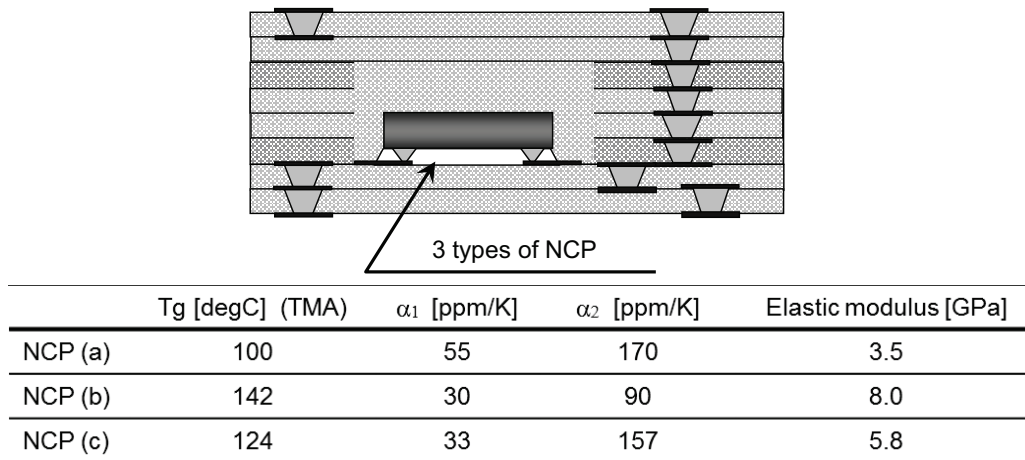


図 4-2 冷熱サイクル試験片の構造と用いた NCP

3) 接合部断面解析

フリップチップ実装した Au バンプ周辺部断面を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope, 日本電子製, JSM-7500F) を用いて解析した。解析した塑性歪み分布の妥当性を検証するため、反射電子線像によるチャネリングコントラストを用いて Au バンプ断面における結晶粒形状を観察した。また, Au-Cu 接合界面において拡散や金属間化合物形成等の冶金的接合有無, および酸化被膜やコンタミネーション等の非金属介在物有無について FE-SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer) を用いて解析を行った。

4-2-2 セラミックスと鋼の接合

1) 供試材料

実験に用いた窒化珪素はガス圧焼結法¹⁸⁾により製作されたもので焼結助剤として少量の Al_2O_3 と Y_2O_3 が添加されている。焼結後ダイヤモンド砥石により直径 10mm, 長さ 20mm に加工を行った。

金属部材は市販の耐熱鋼(JIS SUH616), Ni-Cr-Mo 鋼(JIS SNCM630), 炭素鋼(JIS S50C)および低膨張材料であるコバルト(Fe-Ni-Co 合金)を直径 10mm 長さ 50mm に旋盤を用いて加工を行った。

応力緩衝層としては, 直径 10mm 厚さ 0.25mm 純度 99.2% の Ni 板および直径 10mm 厚さ 1.5mm および 3.5mm の W 合金(95.5mass%残部 FeNi)を用いた。

窒化珪素セラミックスと金属の間の化学的結合は, 直径 10mm 厚さ $100\mu\text{m}$ のチタンを含んだ活性ろう材(Ag70Cu25Ti5mass%)を用いた。

また, 金属材料同士の接合には, 直径 10mm 厚さ $50\mu\text{m}$ の AgCu 共晶ろう(Ag72Cu28mass%)を用いた。

表 4-3 に窒化珪素材料の物性値, 表 4-4 には本実験で用いた各種金属部材の組成を示す。

2) 実験手順

各供試材をアセトンにて 10min 間超音波洗浄を行った後, 図 4-1 に示すようにセットし, 真空中にてろう付を行った。ろう付条件は 10^{-2}Pa 台の真空中にて, 900°C , 10min 間加熱とし, 加熱後の冷却は, 加熱終了後に炉内に窒素ガスを導入

表 4-3 ガス圧焼結窒化珪素の物性

Properties	Material code	EC-141
Density (g/cm ³)		3.23
Flexural strength (MPa)	R.T. 800°C 1000°C	900 850 700
Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})		6.0
Young's modulus (GPa)		320
Poisson's ratio		0.27

Flexural strength: JIS R 1601 (3-point bending)

Fracture toughness: SEPB method

表 4-4 用いた金属材料の組成

Materials	Chemical composition [mass%]
Carbon steel	FeC0.5
Kovar	FeNi29Co17
Heat resistant steel	FeCr12Ni0.6Mo0.6W1Mn0.7C0.3
NiCrMo steel	FeCr3Ni3Mo0.5Mn0.4C0.3

してガス冷却を行う方法(以下熱処理条件 a)および加熱終了後に炉冷する方法(以下熱処理条件 b)の 2 種類について行った。また、一部の試料については、950°Cにて 10min 間加熱後、ガス冷却の熱処理(以下熱処理条件 c)を行った。窒化珪素と金属の間に介在させる応力緩衝層としては、図 4-3 に示した Ni, W 合金および Ni の 3 層、また図示しないが応力緩衝

層としては Ni 単独，W 合金単独を介在させた試料，および緩衝層としてはなにも介在させず，活性ろうのみにて直接接合を行った試料も作製した．なお試料数は各条件について $n=5$ とした．

接合された試料は，ダイヤモンド砥石により接合部を直径 9.5mm に円筒研削を行い接合強度の測定に供試した．接合強度は，金属部材を保持し窒化珪素軸部に荷重を加える片持ち曲げ強度の評価を行った．なお，荷重を加える位置は接合界面から 10mm 離れた窒化珪素軸部とし，荷重速度は 0.03m/s にて行った．

各種金属部材のろう付熱処理前後の硬さは，明石製作所製ビッカース硬度計を用いて測定した．また，熱膨張の測定は理学電機製熱膨張測定機を用いて行った．

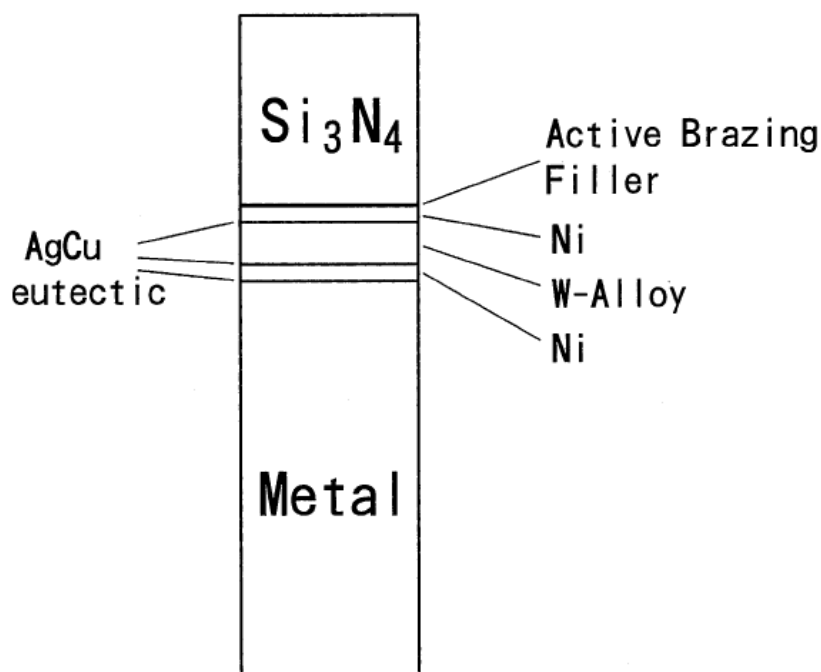


図 4-3 ろう付け試料の各部材セット方法

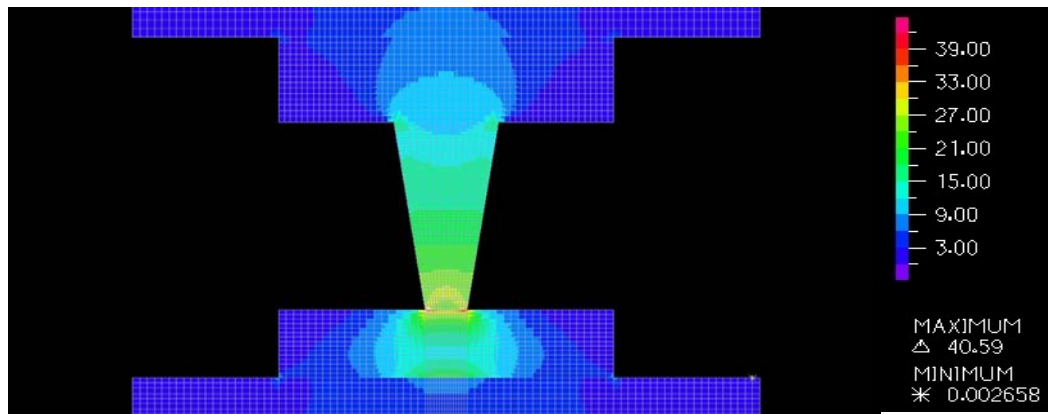
4-3 結果及び考察

4-3-1 ベアチップ Au バンプと配線板 Cu 電極の接合

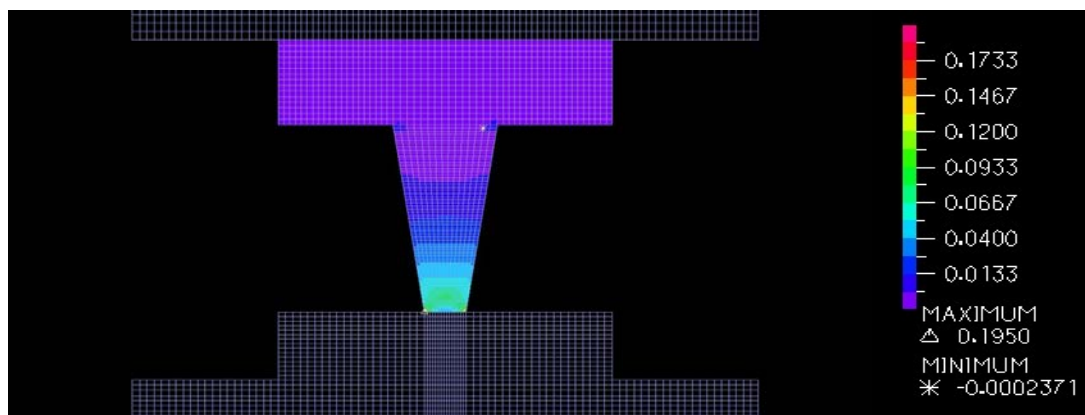
1) 応力解析

フリップチップ実装のプロセスを考慮し，荷重を与えて圧着した段階と，その状態から NCP 充填，収縮による変位が与えられた段階の 2 種類の解析を行った．Au スタッドバンプ 1 個あたり 0.5N の荷重を配線板の Cu 電極に対して垂直に与えたときのバンプ内応力および塑性歪の分布を図 4-4 に示す．バンプ下部，すなわち圧接部近傍で応力が高く，かつ塑性歪が蓄積していることがわかる．また配線板 Cu 電極の圧接部近傍では，発生する応力が Cu の降伏応力以下であるため塑性歪は見られないが，弾性限内で発生している応力分布が認められる．特に，圧接界面近傍には高い応力場が存在する．これらの応力はバンプ軸方向では圧縮応力であり，バンプ接続に寄与する応力と考えられる．

実際の Au スタッドバンプ断面について，FE-SEM 反射電子線像によるチャネリングコントラストにより結晶粒の形状を観察した結果を図 4-5 に示す．圧接前の状態では，バンプ中央部から先端にかけて，スタッドバンプ形成時のワイヤー引張破断塑性変形に伴うと考えられる，軸方向の結晶粒配向が認められる．圧接後のバンプ断面では，バンプ中央部から先端にかけて，結晶粒が径方向に配向しており，かつ微細化している．これらのことは，圧接によりバンプ下部に強い塑性流動が起こったことを示しており，その範囲から，実際の塑性変形が解析で得られた塑性歪み分布とよく一致していることが確認できた．

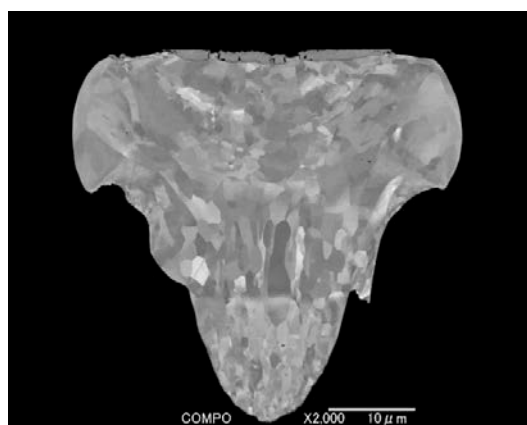


a. Equivalent stress

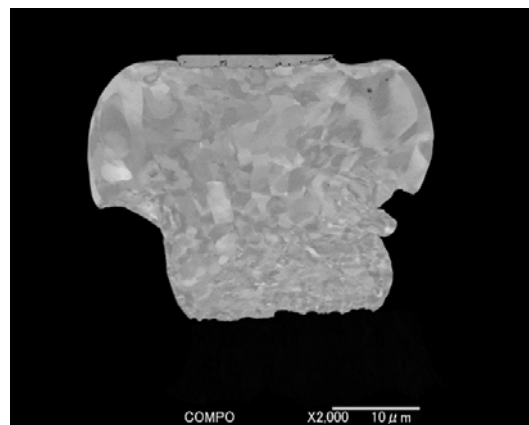


b. Plastic strain

図 4-4 0.5N を負荷した際の応力と歪み分布



a. Before mounting



b. After mounting

図 4-5 Au スタッドバンプのチャネリングコントラスト

表 4-5 解析により得られたバンプ内相当応力

	Equivalent stress [MPa]	Elastic modulus [GPa]	Averaged CTE [ppm/K]
NCP(a)	473	3.5	144
NCP(b)	359	8.0	69.9
NCP(c)	496	5.8	106
NCP(d)	91	0.3	171

次に，圧着したバンプ周囲に NCP を充填し，200℃で熱硬化させた後室温まで冷却した際の応力・歪みについて，表 4-2 に示した NCP 候補の物性値を用いて解析した．解析により得られたバンプ内最大相当応力値を表 4-3 に示す．NCP(a), (b), (c)では 350～500MPa 程度の相当応力値が求められたが，弾性率の低い NCP(d)を用いた場合の相当応力値が著しく小さくなる結果が得られた．このため，NCP 弾性率はバンプに発生する応力値に大きく影響することがわかった．

しかしながら，これらの結果からは弾性率や線膨張係数との単純な依存関係は見出しにくかったため，相当応力値を目的変数，弾性率と平均線膨張係数を説明変数とし，重回帰分析を試みた．相当応力値を σ_{eq} [MPa]，弾性率を E [GPa]，200℃までの平均線膨張係数を α_{av} [ppm/K]とし，得られた重回帰式を下記(1)式に示す．

$$\sigma_{eq} = -3.07 \times 10^3 + 275 \cdot E + 18.1 \cdot \alpha_{av} \quad (1)$$

重回帰分析で得られた重相関係数 R は 0.970，また自由度調整済み決定係数 R^2 は 0.823 であり，比較的良い近似モデルで

あることが確認できた。(1)式の関係より、弾性率、線膨張係数共にある係数を持ってバンプ内に発生する相当応力値に影響し、何れも高い値を取ることで相当応力値を高めることができることがわかった。ただし、NCP(a)、(b)、(c)の中で弾性率が最も大きい NCP は(b)であり、また平均線膨張係数が最も大きいのは(a)であるにも関わらず、発生する相当応力値が最も大きかったのは NCP(c)である。このことから、弾性率・線膨張係数のそれぞれ適切な範囲設定が望ましいことが示された。

2) 冷熱サイクル試験 (TCT)

前節の結果より、バンプに発生する相当応力値が小さいと予想された NCP(d)は候補から除外した。残る(a)、(b)、(c)の3種類を用いて図4-2に示す同一構造の試験基板を作製し、冷熱サイクル試験に供した。冷熱サイクル試験において断線と判断したサイクル数について、それぞれの NCP 毎にワイブルプロットした結果を図4-6に示す。NCP(a)では350サイクルから、NCP(b)では600サイクルから抵抗上昇の発生が認められた。一方 NCP(c)では1000サイクル以上の耐久性を示した。前節応力解析により得られたバンプ内最大相当応力値は、 $NCP(c) > NCP(a) > NCP(b)$ の順であり、この応力が接合面圧縮応力として作用するとすれば、この順に従った耐久性を示すことが予想されたが、実際の TCT 結果は $NCP(c) > NCP(b) > NCP(a)$ であった。解析で最も高い応力値を示した NCP(c)の耐久性が最も高かった点では良い一致を見たことから、バンプに発生する応力値を高める有効性が確認できた。

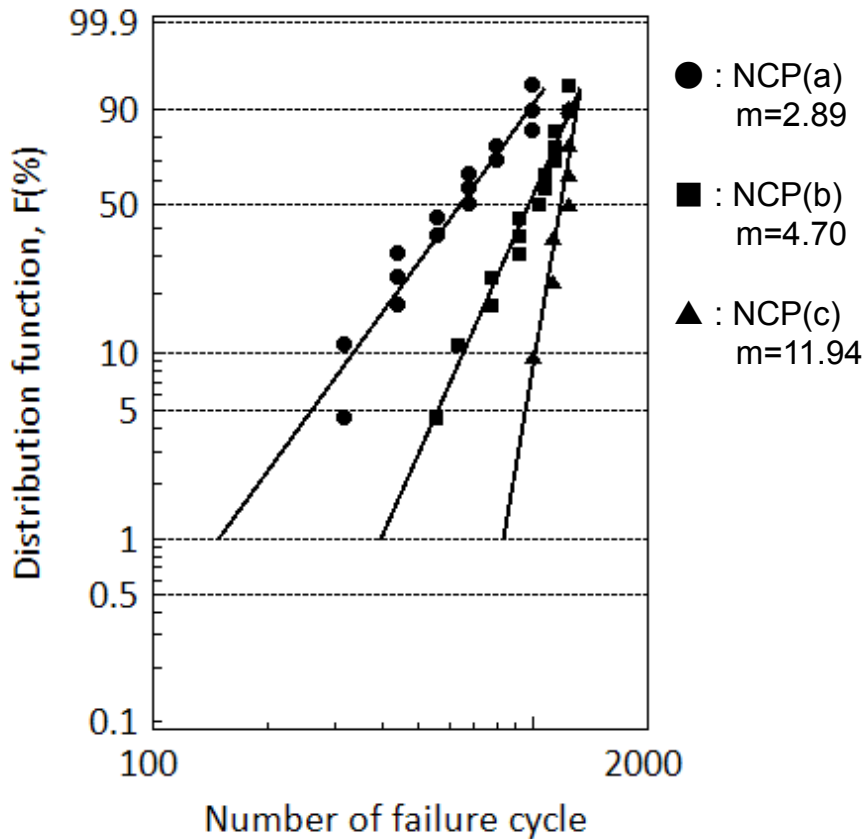


図 4-6 断線サイクル数のワイブルプロット

しかしながら，NCP(a)と(b)においては，解析で得られたバンプ内応力値と TCT 結果が一致しなかった．これは，NCP 樹脂の T_g の差異が要因と考えられる．表 4-1 の物性値より，NCP(a)の T_g は 100°C であり，TCT の高温域 (125°C) では T_g 以上の温度に曝されることになる． T_g 以上の温度域では樹脂の軟化が起こることから，この温度域でバンプ接合面の圧縮応力保持能が低下していることが考えられる．高温域で接合面応力をわずかながら解放して室温まで冷却されるサイクルを繰り返すことで，非可逆的ヒステリシスを持って応

力・歪みの状態が変化したことが考えられる．これにより， bumps 接合面の圧縮応力が徐々に低減し，低サイクルでの故障（抵抗上昇）につながったものと考えられる．

またワイブル係数 m 値はそれぞれ 2.89, 4.70, 11.94 が得られた． m 値は故障サイクル数のばらつきを表す尺度と解釈することが出来， m 値の大きい NCP(c) は故障サイクル数のばらつきが小さいと言える． m 値が小さい場合は，故障サイクル数のばらつきにより，量産時に低サイクル故障の発生が予測されることになり好ましくない．この点からも，NCP(c) が最も良い結果を示した．

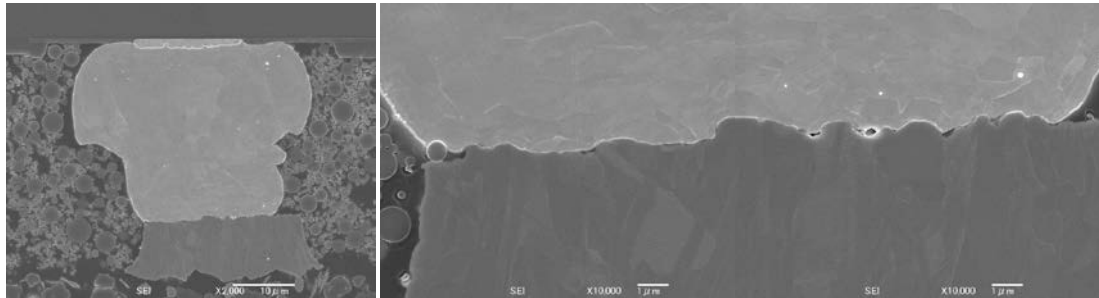
フリップチップ実装のアンダーフィル材については，COF (Chip on Film) における bumps 部発生応力に関する弾性率と線膨張係数の影響についての過去報告¹⁹⁾でも本研究と同様の傾向が示されており，一定値以上の弾性率および線膨張係数が接続信頼性確保に有効であることが確認できた．

3) 断面解析

Au-Cu 接合界面を SEM 観察した一例を図 4-7 に示す．Cu 電極表面は，基板製造プロセス中の表面処理により $1\mu\text{m}$ 程度の凹凸が存在するが，SEM 像からはその凹凸 Au-Cu 界面によく追従した良好な圧接状態を形成していることが確認できた．これは圧接時に Au が塑性変形することで Cu 表面の凹凸に追従したことを示している．また，接続界面の EDS による元素マッピングの結果を図 4-8 に示す．Au と Cu は接合界面でややブロードな分布の様に見えるが，分析のビーム径を考慮すると，相互拡散は起こっていないと考えられる．また，

金属間化合物等中間反応層の形成も認められなかった。従って、接合界面では冶金的な接合はほとんど形成されておらず、Au バンプの塑性変形追従によるアンカー効果を伴う物理的な接合が形成されていると考えられる。以上のことから、接合の主要なメカニズムは圧接時に付加された圧着荷重、その際の配線板基材および Cu 電極の弾性変形、および NCP 硬化後の熱収縮のそれぞれが接続界面に発生させるバンプ軸方向圧縮応力であると推測できた。

本工法における接合では、基板の Cu 電極上に直接 Au スタッドバンプを圧着する。この理由は、プリント配線板内層へベアチップを実装した後にプリプレグを介して積層プレスを行う際に内層の粗化処理が必要であるが、表面に Au めっきが存在するとこの粗化処理が不可能なためである。このため、Cu 表面の酸化皮膜やコンタミネーションが残存した場合にはこれが接合を阻害することが懸念された。これを防ぐため、実装前に酸洗浄を実施し、直ちに実装することとした。EDS によるマッピングの結果からは、C、O 共に検出されないため、酸化物や有機物等の介在物は存在しないことが確認できた。実装は大気雰囲気中で実施するが、NCP を塗布した後にベアチップを熱圧着するため、加熱硬化時に Cu 電極表面は大気に直接接触れない。このため、表面酸化が抑えられているものと推察する。また、圧着時にバンプが塑性変形で潰れていくのに伴い、接続部の NCP をバンプが押し出す²⁰⁾ことにより介在物が接続界面に残存しないものと考えられる。



a. Joined stud bump (x 2000)

b. Joining interface (x 10000)

図 4-7 スタッドバンプ接合界面の SEM 像

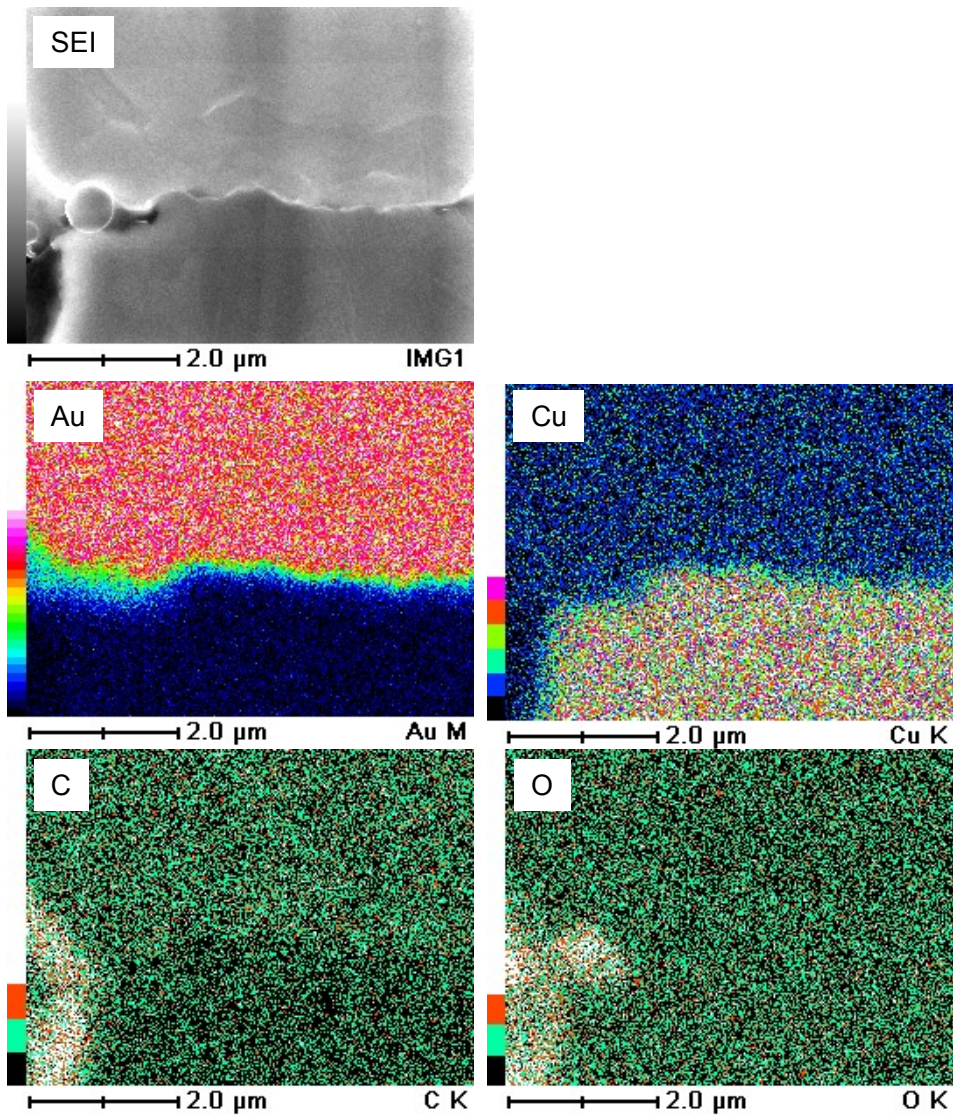


図 4-8 スタッドバンプ接合界面の EDS 分析

4-3-2 セラミックスと鋼の接合

1) 各種応力緩衝層と接合強度の関係

a. 単独応力緩衝層による応力緩和の効果

単独応力緩衝層による応力緩和については、これまで軟質金属である純アルミニウム、ニッケル、銅、あるいは、低膨張材料であるタングステン、超合金等を介在させた研究があるが緩衝層をある程度以上に厚くすることにより、窒化珪素と金属の接合が可能となっている^{9),10),15),16)}。

本研究では、応力緩衝層として Ni および W 合金(厚さ 1.5mm)を単独で窒化珪素と耐熱鋼の間に介在させ、熱処理条件 a にてろう付を行い、接合強度を測定した。なお、試料数はそれぞれ n=5 とした。また、比較として、応力緩衝層を介在させず、窒化珪素と耐熱鋼を直接接合した試料も作製した。

その結果、直接接合した試料は接合後に窒化珪素セラミックス内部にクラックを生じ図 4-9 に示すように破壊した。

一方、Ni および W 合金を介在させた試料については、接合後試料に異常は認められず、接合部を直径 9.5mm に研削した後、耐熱鋼を保持して片持ち曲げ強度測定した。その結果、Ni を介在させた試料は平均 180MPa の強度が得られた。本実験で用いた Ni の耐力は 100MPa 程度であり、Ni の塑性変形により残留応力が緩和されたものと考えられた。また、W 合金を介在させた試料は、平均 285MPa の強度が得られた。

本実験結果により軟質金属あるいは低膨張金属単独の応力緩和層の介在により接合が可能になり、ある程度の応力緩和の効果があることが認められた。

b. 複合応力緩和層による応力緩和の効果

Ni または W 合金を単独で介在させることにより、接合後の熱応力の緩和の効果があることは確認できた。しかしながら得られた強度は構造部材への適用を考えた場合十分とは言えず、また窒化珪素セラミックスそのものの強度と比較しても満足のいく値ではない。そこで、複数の応力緩和層による残留応力の緩和の効果について検討を行った。これまでの研究では、Paulast らが軟質金属(Ni あるいは Cu)と低膨張材料(W 合金)の 2 層を複合応力緩和層として検討しており、窒化珪素とオーステナイト系ステンレス鋼との接合に介在させた場合、4 点曲げ強度として 200MPa 前後の強度が得られている。一方、W 合金をかなり厚くした場合(4 ないし 6mm)の方が、300MPa 前後の強度が得られるとも報告している¹⁷⁾。

本研究では、複合応力緩和層として窒化珪素セラミックス側から順に Ni/W 合金/Ni からなる 3 層を窒化珪素と耐熱鋼の間に介在させ熱処理条件 a にてろう付けを行い、試料外周を円筒研削した後、片持ち曲げ強度を測定した。応力緩和層のトータル厚さの影響を調べるため、W 合金の厚さは 1.5mm および 3.5mm を用いた。試料は 5 個作製した。

接合強度の測定結果は 1.5mm の W 合金を用いた場合、平均で 400MPa、3.5mm を用いた場合には平均 425MPa となり、Ni あるいは W 合金単独の場合と比較すると大幅に強度の向上が認められた。図 4-10 に Ni/W 合金 1.5mm/Ni を介在させた試料の破断面の一例を示すが、破壊はセラミックスと活性ろう材の界面を起点としてセラミックス接合界面を走っていることが判る。

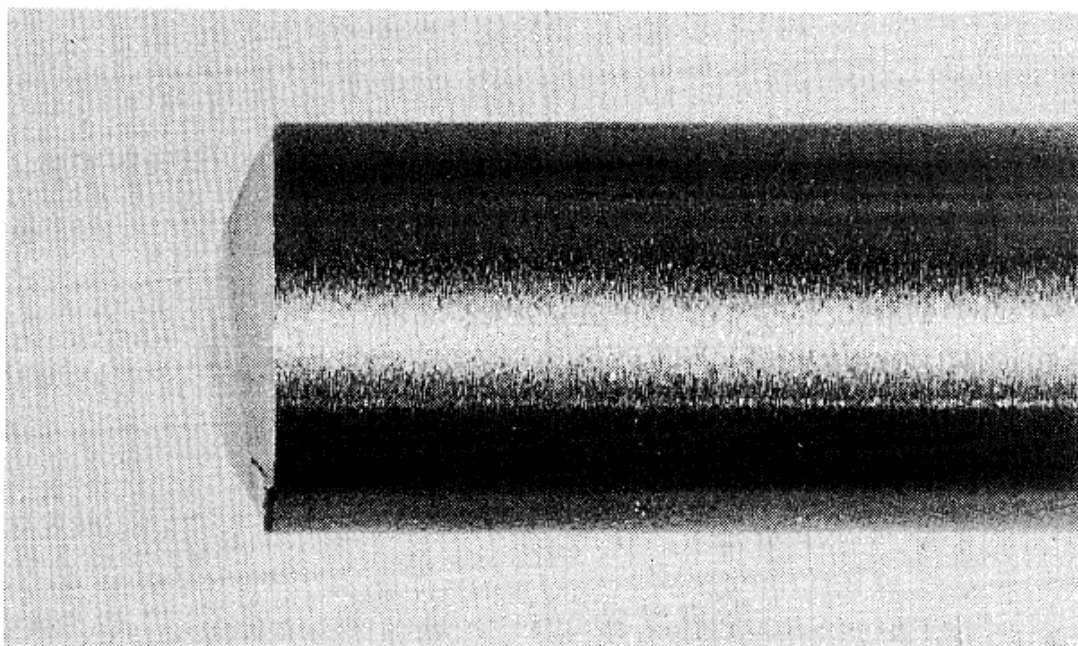


図 4-9 窒化珪素セラミックスと耐熱鋼を直接ろう付けした試料
の破断状況

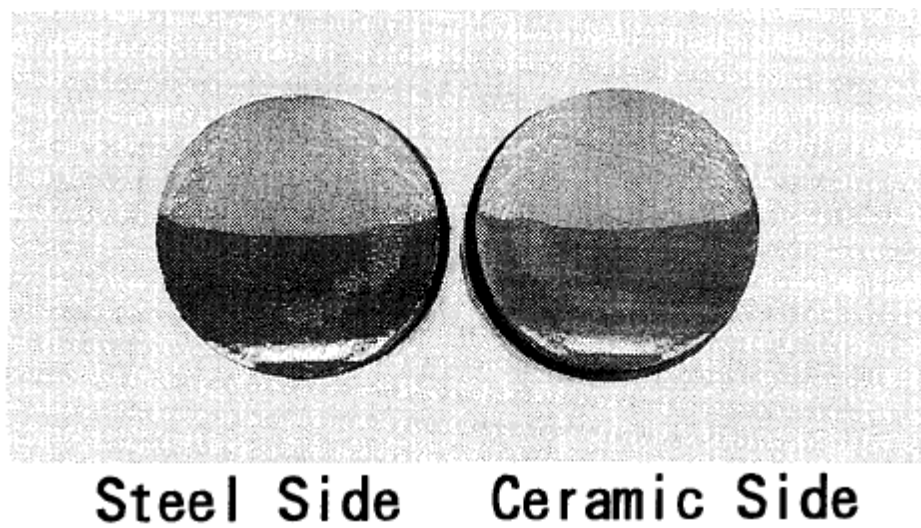


図 4-10 Ni/W/Ni の応力緩衝層を用いた場合の片持ち曲げ破面

2) 金属部材の材質が接合強度に与える影響

金属部材の材質として炭素鋼，コバルトおよび Ni-Cr-Mo 鋼を用いて窒化珪素との接合を行った．ここで用いた応力緩和層は Ni/W 合金 1.5mm/Ni 複合応力緩和層とした．熱処理条件 a にてろう付けを行った後接合部を研削加工し，片持ち曲げ試験に供した．試料数は n=5 とした．

図 4-11 に金属部材の材質と接合強度の関係を示す．ここでは前項で得られた耐熱鋼の接合強度についてもあわせて示した．低膨張材料であるコバルトの場合に最も高い強度が得られることが予想されたが Ni-Cr-Mo 鋼の場合が最も強度が高く平均で 612MPa が得られた．この原因について検討するため，窒化珪素と Ni-Cr-Mo 鋼の熱膨張カーブの測定を行った．なお，測定における加熱速度，900℃での保持時間および冷却速度は，熱処理条件 a と同じ条件で行った．図 4-12 には窒化珪素の熱膨張カーブ，図 4-13 には Ni-Cr-Mo 鋼の熱膨張カーブを示したが，Ni-Cr-Mo 鋼についてはマルテンサイト変態によるヒステリシスを示したため，収縮カーブについて破線で示した．Ni-Cr-Mo 鋼の収縮カーブにおいて，300℃付近での大きな膨張が認められ，ろう材が接合熱処理後に凝固し実用的耐力を示し始める 500℃付近から室温での収縮率(ΔS)がかなり小さいことがわかる．

炭素鋼，コバルトおよび耐熱鋼についても，同様に熱膨張カーブの測定を行った結果，コバルトについては加熱時および冷却時についてほぼ同じカーブが得られたが，炭素鋼および耐熱鋼については Ni-Cr-Mo 鋼と同じようにヒステリシスを示した(図 4-14, 4-15)．

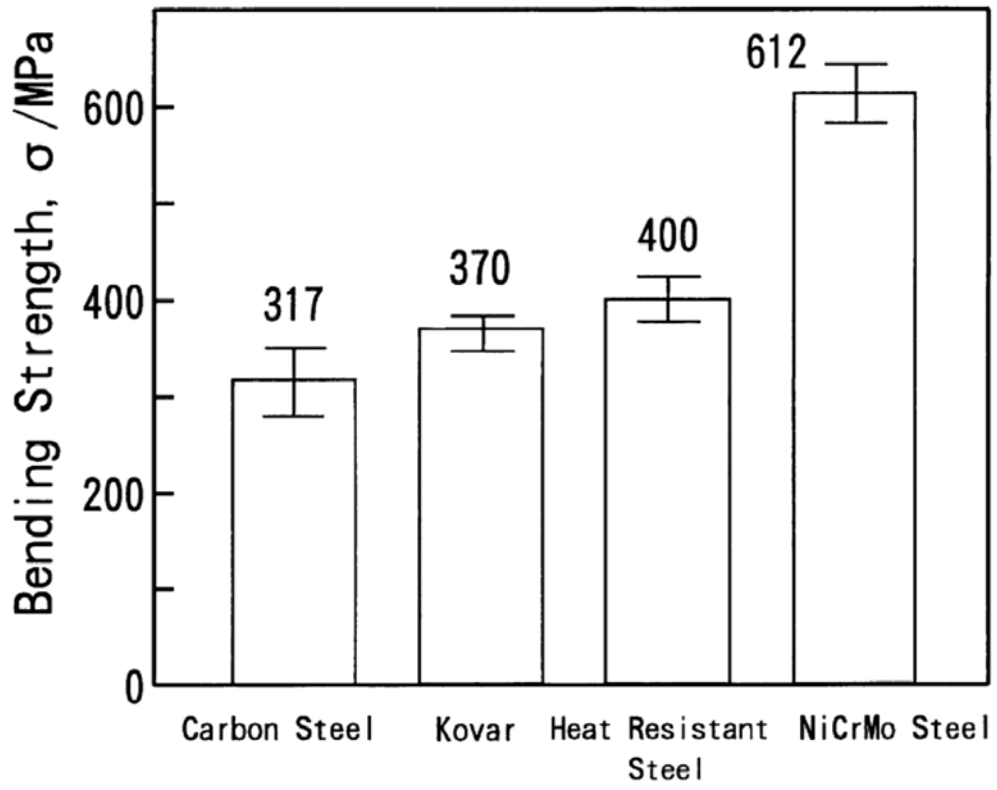


図 4-11 各種金属材料による接合体曲げ強度

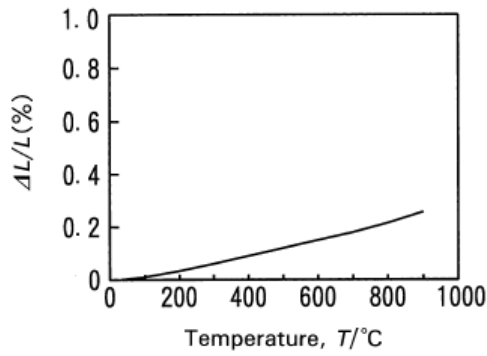


図 4-12 窒化珪素の熱膨張挙動

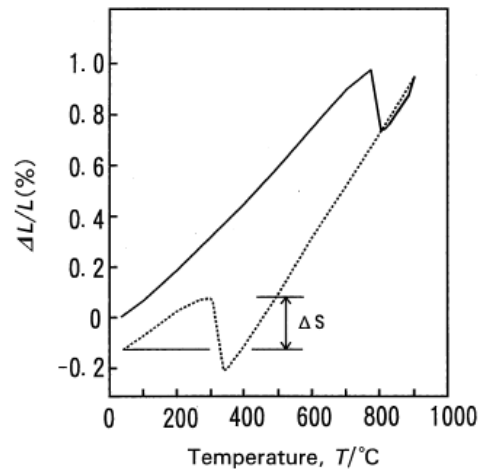


図 4-13 Ni-Cr-Mo 鋼の熱膨張挙動

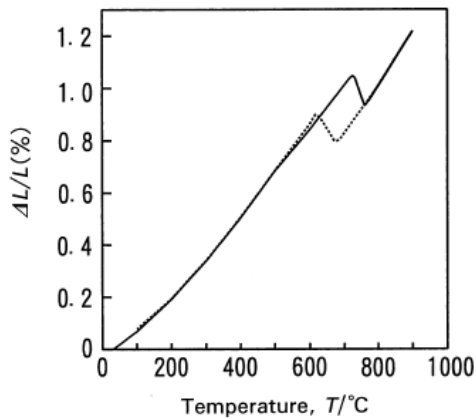


図 4-14 炭素鋼の熱膨張挙動

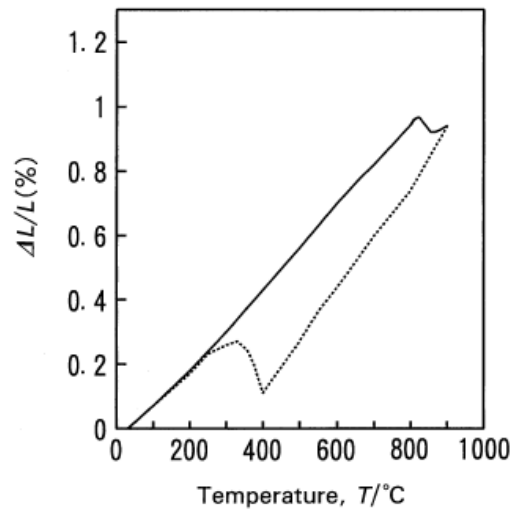


図 4-15 耐熱鋼の熱膨張挙動

表 4-6 各種金属材料と窒化珪素との収縮量差異

Materials	$\Delta S_m - \Delta S_c$ (%)					
	350°C→RT	400°C→RT	450°C→RT	500°C→RT	550°C→RT	600°C→RT
Carbon steel	0.35	0.41	0.475	0.54	0.605	0.69
Kovar	0.09	0.10	0.12	0.18	0.25	0.28
Heat resistant steel	0.18	0.02	0.08	0.14	0.23	0.29
NiCrMo steel	-0.175	-0.10	0.015	0.07	0.175	0.27

接合強度の測定結果では金属部材として耐熱鋼を用いた接合体についてもその強度がコバールを上回っており、Ni-Cr-Mo 鋼の場合と同じく冷却後の収縮カーブが接合強度に影響をおよぼすことが考えられた。一方、炭素鋼についてはヒステリシスを示す温度が 600℃以上であり、この温度域での体積膨張は接合強度の向上には寄与しないと考えられる。

熱膨張カーブ測定で得られた 350℃から 600℃の各温度から室温までの金属材料の収縮率(ΔS_m)と窒化珪素の収縮率(ΔS_c)の差 $\Delta S_m - \Delta S_c$ について計算を行った結果を表 4-6 に示す。同じ鉄鋼材料であるにもかかわらず、耐熱鋼と Ni-Cr-Mo 鋼の $\Delta S_m - \Delta S_c$ は炭素鋼のそれよりも小さくなることがわかる。表 4-3 において 350℃および 600℃を除く各温度において、 $\Delta S_m - \Delta S_c$ と接合強度との間に相関がみとめられ、その関係について図 4-16 にまとめた。 $\Delta S_m - \Delta S_c$ が小さい程強度が高く、銀ろうを用いた接合体においては、400℃ないし 500℃の温度から室温までの収縮率の差が接合強度に影響を与えると考えられた。図 4-16 において、Ni-Cr-Mo 鋼との接合体で得られた 612MPa の強度については、他の材料で得られた相関関係から予想される値よりもさらに大きい値となっている。これは収縮過程における 300℃前後にみられる大きな膨張が一因と考えられる。

金属部材として Ni-Cr-Mo 鋼および耐熱鋼を用いた接合体がコバールを金属部材として用いた場合よりも高強度が得られる理由は、これら鋼材の冷却過程におけるマルテンサイト変態による体積膨張による窒化珪素の収縮率に近づくためであると考えられた。

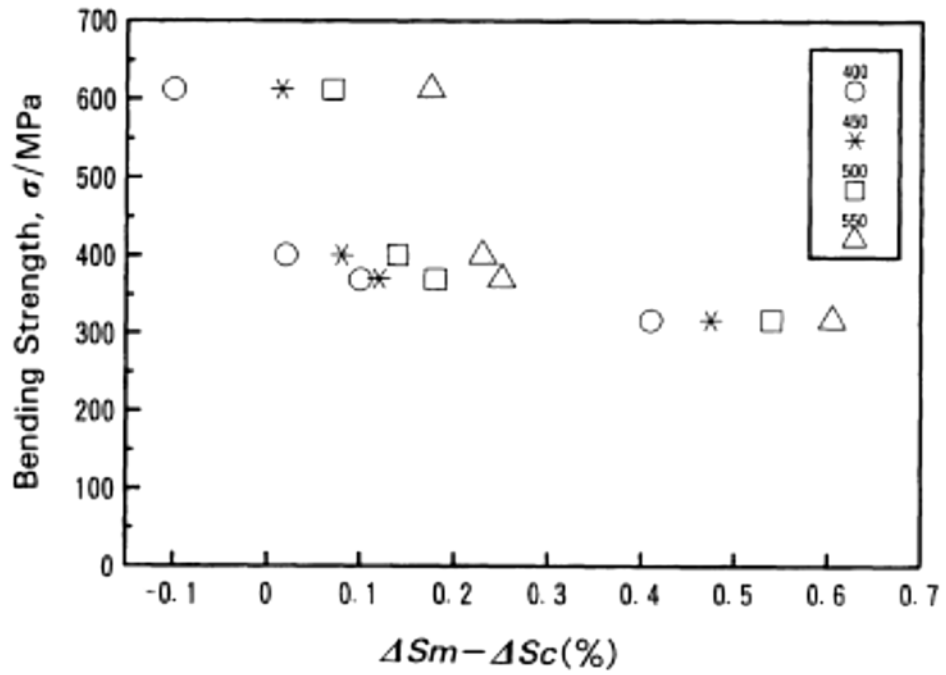


図 4-16 収縮量差と接合体強度との関係

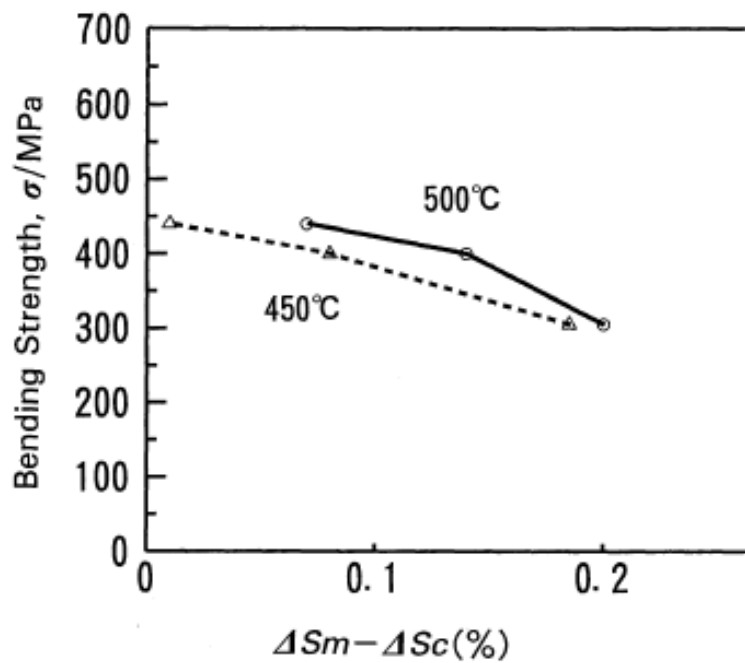


図 4-17 耐熱鋼における収縮量差と接合体強度との関係

3) 熱処理条件が接合強度に与える影響について

前項では、冷却過程における鉄鋼材料のマルテンサイト変態による体積膨張が接合強度の向上に寄与することがあきらかとなったが、マルテンサイト変態については、冷却速度、熱処理温度、材料中のカーボンの量等多くの因子が関係することがわかっている²¹⁾。

本項では、これら因子のうち、冷却速度および熱処理温度が接合強度に与える影響について耐熱鋼を用いて検討を行った。実験では、前項と同じ複合応力緩衝層を用いて耐熱鋼と窒化珪素のろう付を、耐熱鋼のヒステリシスが小さい熱処理条件 b、又熱処理条件 a よりも大きなヒステリシスを示す熱処理条件 c にて行った。接合後試料を研磨した後、片持ち曲げ試験にて得られた接合強度は熱処理条件 b の接合体は平均 305MPa であり、炭素鋼の場合の接合強度 317MPa とほぼ同じ値であった。一方、熱処理条件 c の接合体は平均 440MPa が得られ、熱処理条件 a で得られた耐熱鋼の値を上回った。熱処理条件 b および c における耐熱鋼の熱膨張カーブを測定し窒化珪素との収縮率の差 ($\Delta S_m - S_c$) と接合強度との関係を 450°C および 500°C についてまとめた結果を図 4-17 に示したが前項で得られた結果と同様に収縮率の差が小さい程接合強度が高くなることがわかる。

鋼のマルテンサイト変態については、熱処理温度が高い程、また冷却速度が速い程その量が多いことが知られており、それに伴い収縮率の差が小さくなることにより、接合速度が向上する結果となったと考えられる。

4) 熱処理条件と金属材料の硬さの関係

表 4-7 にこれまでの実験で接合熱処理を行った各種金属材料の初期硬さおよび熱処理後のビッカース硬さを示したが、熱処理条件 a においては耐熱鋼および Ni-Cr-Mo 鋼について高硬度(HV358 および HV438)が得られ、構造用部品に適用可能な硬さと考えられた。

また耐熱鋼の場合、熱処理条件 C においては熱処理条件 a より更に高い硬度 HV438 が得られ、熱処理条件 b については最も低い HV220 であった。この結果は、前項の熱処理条件が接合強度に与える影響と同様に、鋼のマルテンサイト変態の量が多い程硬さが高くなるためであると考えられた。

ビッカース硬さとこれまで得られた接合強度との関係について図 4-18 にまとめたが、ビッカース硬さが高い程接合強度も高強度が得られる傾向がある。耐熱鋼については、ろう付温度と冷却速度を制御することにより、硬さ接合強度とともに良好な接合体が得られることがわかった。

炭素鋼のように空冷程度の冷却速度ではマルテンサイト変態が高温で起こってしまう鋼においては、得られた硬さ、接合強度ともに低く、構造部材への適用は難しいと考えられる。

一方、本実験で得た Ni-Cr-Mo 鋼および耐熱鋼のような焼き入れ性の良好な鋼は、ろう付後空冷による冷却中にマルテンサイト変態をおこし、窒素珪素とのろう付接合と同時に焼き入れすることが可能であることがわかった。そして、これら金属材料を用いたろう付接合体は、得られた金属材料を用いたろう付接合は、得られた金属材料の硬度、接合強度とと

もに十分に高く，構造部材への適用が可能であると考えられる。

表 4-7 用いた金属材料のビッカース硬さ

Materials	Initial	Heat treatment		
		a	b	c
Carbon steel	238	199	—	—
Kovar	163	152	—	—
Heat resistant steel	215	358	220	438
NiCrMo steel	226	482	—	—

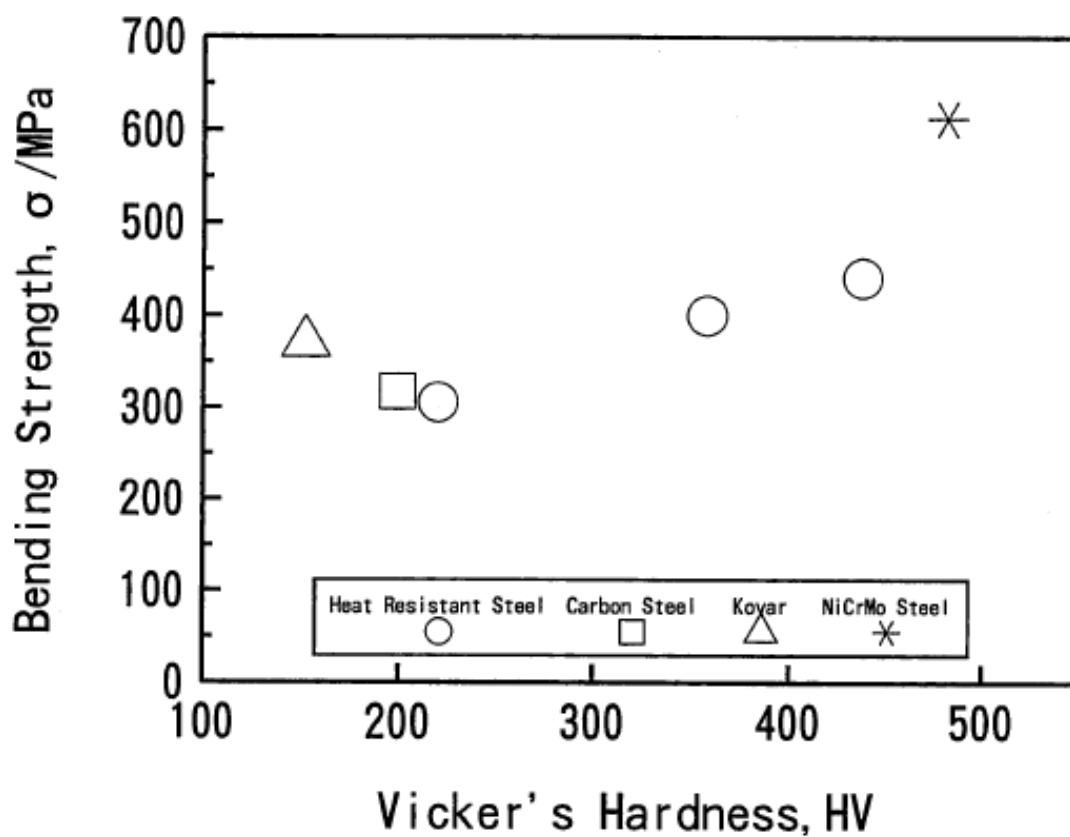


図 4-18 ビッカース硬さと接合体強度の関係

4-4 結論

本章では，異種材料の熱膨張挙動差を利用して接合信頼性を向上させる事例について考察した．

初めに，部品内蔵プリント配線板におけるベアチップの Au スタッドバンプと配線板 Cu 電極間の接合について，接合部周囲を充填する NCP 樹脂の物性値を最適化することにより耐熱サイクル性を高めることが可能であることを見出した．すなわち，配線板完成後の表面実装工程を考慮すると配線板内部ではんだの熔融が起こることは望ましくなく，また固相接合の際に電極表面処理として Au めっきを実施することも配線板内層には困難である．その制約の中でフリップチップ接続信頼性とプリント配線板信頼性を両立しなければならない課題に対し，下記を明らかにすることで Au-Cu の直接接合の信頼性を確保し，これを解決できた．

- (1) 内蔵するベアチップ下の NCP 物性値を最適化する指針として FEM 解析を実施し，NCP の弾性率と線膨張係数を最適化することで接合界面に発生する圧縮応力を確保できることが示された
- (2) ベアチップ内蔵プリント配線板を製作して冷熱サイクルを実施し，予測した NCP 物性値の有効性を確認した
- (3) 接合部断面分析の結果，接合界面には酸化皮膜や介在物は存在しないことが確認できた

次に，セラミックスと金属の接合において，ろう付けによる直接接合では両者の熱膨張差によりセラミックスにクラックが発生することが確認できたが，中間に挿入する応力緩衝

層によりセラミック内に発生する残留応力の低減，さらには金属母材を適切に選択することにより，ろう付け後の冷却過程における体積変化ヒステリシスを利用して残留応力を低減可能であることを見出した．その内容を下記にまとめる．

- (1) 窒化珪素と耐熱鋼の接合において，両者の熱膨張差に起因する熱応力の緩和は Ni あるいは W 合金の単独の応力緩衝層の介在により，ある程度可能となりその接合強度はそれぞれ 180MPa, 285MPa であった．また Ni/W 合金 / Ni から成る 3 層の複合応力緩衝層を中心に介在させることにより，その接合強度は 400MPa 以上が得られた．
- (2) Ni-Cr-Mo 鋼を金属部材として使用した場合には，接合強度として最大で 612MPa の強度が得られ，低膨張材料であるコバルトより高強度であった理由は，鋼の冷却過程に起こるマルテンサイト変態による体積膨張によるものであることが確認された．
- (3) Ni-Cr-Mo 鋼および耐熱鋼のような焼き入れ性良好な鋼は，ろう付後空冷による冷却中にマルテンサイト変態をおこし，ろう付熱処理による窒化珪素との接合と同時に焼き入れすることが可能であることがわかった．そして，得られた鋼の硬度，接合体強度とともに十分に高く，構造部材に適用可能なセラミック金属接合体と考えられる．

本研究で得られた結果は，1 回の熱処理によりセラミックと鋼を強固に接合すると同時に鋼の焼き入れを行う単純なものであり，構造部材へのセラミックの適用において工業的に重要な技術と考える．

参考文献

- 1) 福岡 義孝, 笹岡 賢司, 本村 知久: エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 11, No.42(2008), pp.260-270.
- 2) 青山 雅之, 神谷 博輝: エレクトロニクス実装学会 EPADs 研究会 2009 年度第 1 回公開研究会(2009).
- 3) 若林 猛: エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 12, No. 2,(2009) pp.120-124.
- 4) 見山 克己: エレクトロニクス実装学会 EPADs 研究会 2009 年度第 3 回公開研究会(2009).
- 5) 伊藤正也, 見山克己, 田中智雄, 谷口雅人, 森聖二, 加藤倫朗: 日本金属学会誌, Vol.59, No.5(1995), pp.578-583.
- 6) M.Ito, N.Ishida and N.Kato: SAE Technical Paper 880704, Detroit, (1988).
- 7) T.Shimizu, K.Takama, H.Enokisima, K.Mikame, S.Tsuji and N.Kamiya: SAE Technical Paper 900656, Detroit, (1990).
- 8) M.Taniguchi, S.Nozaki, O.Suzuki, M.Ito and S.Matsumoto: SAE Technical Paper 931934, Phoenix, (1993).
- 9) 菅沼克昭, 島田昌彦, 岡本 平: セラミックス, 18(1983), 112.
- 10) 河野 颯臣, 山田俊宏, 横井和明: 日本金属学会誌, 49(1985), 876.
- 11) 瀬尾健二, 日下正広, 野方文雄, 寺崎俊夫, 中尾善邦, 才田一幸, 日本機械学会論文集(A 編), 55, 510(1989), 312.

- 12) Y.Nakao , K.Nishimoto and K.Saida:ISIJ International, 30(1991), 1142.
- 13) R.E.Loehman:Ceramic Bulletin, 68(1989), 891.
- 14) H.Mizuhara , H.Huebel and T.Oyama:Ceramic Bulletin, 68(1989), 1591.
- 15) T.Takashima , T.Yamamoto and T.Narita : J.Ceram.Soc.Jpn.Int.,97(1988), 174.
- 16) M.Honda:Proc.Int.Sympo.Basic Technology for Future Industries, Jpn.,(1988), 174.
- 17) M.Paulasto and E.Lugscheider : Proc.4th Int.Conf.Joining Ceramics , Glass and Metal , Koningswinter, (1993), 224.
- 18) 17)Y.Hattori , Y.Tajima , K.Yabuta , J.Matsuo , M.Kawamura and T.Watanabe:Proc.2nd Int.Sympo.Ceramic Materials and Components for Engines, Lubeck-Travemunde, (1986), 165.
- 19) 尾形 正次:: 日立化成テクニカルレポート , No.39 (2002-7), 2002, pp.7-12.
- 20) 山縣 誠 , 市田 建 , 高橋 浩之 : 電子材料 , Vol.39, No.9, 2000, pp.32-35.
- 21) 鋼の熱処理 , 改訂 5 版 , 日本鉄鋼協会編 , 丸善 , (1981), 15.

第 5 章

異種材料物性差が部材変形や信頼性に及ぼす影響

5-1 目的

前章までに，異種材料接合における界面反応や，接合信頼性に及ぼす残留応力・歪みの影響について考察してきた．本章では，異種材料を組み合わせた場合に発生する，材料物性の差に起因する熱変形が製品ベースの信頼性に与える影響について，電子デバイス分野で注目されている部品内蔵プリント配線板を通して考察する．

部品内蔵プリント配線板は，通常のプリント配線板がガラスエポキシ含浸樹脂と Cu（箔およびめっき）の複合材であることに加え，主に Si から成る半導体チップおよびチップ接着剤で構成される異種材料複合体である．これは三次元実装の一形態であり，高密度配線の実現や電氣的・熱的特性，またデバイス実装部接続信頼性の向上が見込める有望な技術である．ここ 10 年ほど表面実装用のデバイスを配線板内層に埋め込む技術の研究開発が盛んに行われた結果，2003 年にベアチップを内蔵するプリント配線板が初めて市場に登場し¹⁾，その後相次いで受動部品内蔵基板や WLP（Wafer Level Package）内蔵基板が実用化された^{2)・3)・4)}．ベアチップの内蔵は，その部品占有面積により，内蔵した際の基板面積削減効果が大きいことに加え，モジュール部品低背化に伴う基板薄板化の市場要求にも合致した手法である．低背化を目的としたウェハのバックグラインド技術は 50 μ m 厚みを実

用化するに至り，これによる薄片チップは $60\mu\text{m}$ 程度の層間絶縁層であるビルドアップ層への内蔵すら実現されている⁵⁾．しかしながら，能動部品の内蔵においては，配線板構造や製造条件は内蔵する部品毎に個別に最適化されているのが実情であり，系統立てて部品内蔵特有の課題を明らかにした事例は少ない．特にフリップチップ実装の場合は使用する半導体の仕様によってそれぞれ適した実装方法が考えられ⁶⁾，これに伴いアンダーフィル樹脂も種々の特性のものを使用することになる．これらの選択は製品化していく上での競争領域とも呼ぶべき事項と言えるが，実装技術に関わらず共通して起こり得る故障モードの原因や，層構成・残銅率等の配線板構造の影響は可能な限り共有認識を持つことが配線板設計およびプロセス設計の一助となることから，工学的に極めて有用と考えられる．

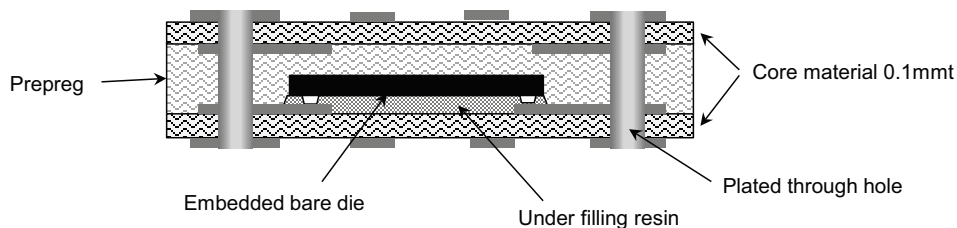
このような状況下，エレクトロニクス実装学会部品内蔵技術委員会における活動の一環として，ベアチップ内蔵基板の共通課題を抽出するため実際に評価基板の作製・評価を行ったところ，構造によってはベアチップ下のアンダーフィル部分でリフロー時の剥離破壊が生じるケースがあることが示された⁷⁾．この事象に着目し，配線板構造による熱変形挙動の違いを解析により求めると共に，実際の熱変形挙動を測定して解析結果と比較した⁸⁾．

5-2 実験方法

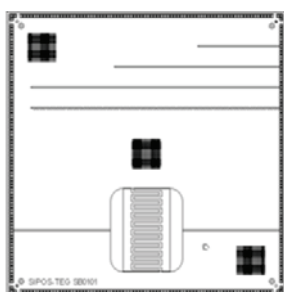
5-2-1 試験基板

評価に使用したベアチップ内蔵配線板（以下“EPADs-TV”，

EPADs Test Vehicle) 概要を図 5-1 に示す。図 5-1(a)に示す通り配線層は 4 層とし、L2-L3 間に部品を内蔵した。内蔵する部品は SIPOS(System Integration Platform Organization Standard) より提供頂いた、図 5-1(b)に示す「SIPOS-TEG (Test Element Group)」であり、配線板と接続することでデジチェーンパターンを形成できる様にパッド配置されている。チップサイズは 10mm×10mm、厚みは 0.15mm にバックグラインドされている。なお電極ピッチは 0.12mm であり、ここに金スタッドバンプを形成し、フェイスダウンのフリップチップ接続で実装する方式とした。実装方式は、熱圧着工法と超音波圧接工法の 2 種類を採用し、何れもベアチップと配線板間にはアンダーフィル樹脂を充填した。なお熱圧着と超音波圧接ではそれぞれに適切なアンダーフィル材

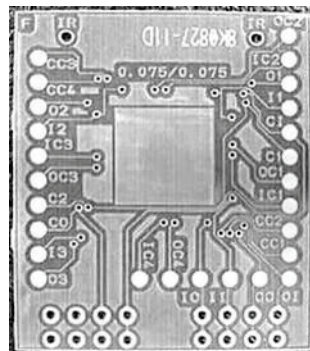


(a) Layer structure of EPADs-TV



Die size : 10mm X 10mm
 Thickness : 0.15mm
 Pad pitch : 0.12mm
 Bumps : Gold stud bumps

(b) SIPOS-TEG



(c) Appearance of EPADs-TV

図 5-1 試験サンプルの概要

を選定した。また、配線板材料はハロゲンフリーの FR-4（パナソニック(株) 製，コア材 R-1566，プリプレグ R-1551）および FR-5（同，コア材 R-1515，プリプレグ R-1410）を用いた。従って，材料 2 種類と実装方式 2 種類で計 4 種類のサンプルを試作することとした。EPADsTV 完成後の外観を図 5-1(c)に示す。中央部がベアチップ内蔵部であり，図 5-中下部に配列されているランドはデイジーチェーンの入出力端子である。また，内蔵部左右に配列されているランドはデイジーチェーン故障箇所を特定するためのチェック端子である。なお基板サイズは 30mm×35mm とした。

配線板製作は，まず始めにベアチップを実装するベース基板の片面をパターン形成した後，ベアチップをフェイスダウンでフリップチップ実装した。片面をパターン形成したトップ層基板とプリプレグを介して積層プレスした後，貫通スルーホール穴明・銅めっきを行い，外層のパターン形成を行った。ソルダーレジストは現像型フォトレジストインク（太陽インキ製造（株）製 PSR-4000AUS308）を用いて両面に形成した。また，外層電極の表面処理は無電解のフラッシュ金めっき（Ni:5 μ m，Au:0.05 μ m）とした。

5-2-2 熱変形解析

配線板構造が部品内蔵配線板の熱変形挙動に与える影響について考察するため，シミュレーションによる解析を行った。解析に用いたソルバーは ADINA8.6（米 ADINA 社製），プリ・ポストプロセッサは I-deas 12（シーメンス社製）である。EPADsTV のガーバーデータ（プリント配線板用 2 次元 CAD

表 5-1 熱変形解析に用いた物性値

	Temperature [°C]	Elastic modulus [GPa]	Poisson's ratio	Coefficient of thermal expansion [ppm/°C]
Si	20 ~ 250	188	0.18	2.3
Cu	20 ~ 180	49	0.34	16
	180 ~ 250	19	0.34	16
FR-4 (X,Y)	20 ~ 150	21	0.19	13
	150 ~ 250	7	0.19	80
FR-4 (Z)	20 ~ 150	23	0.19	40
	150 ~ 250	16	0.19	180
Under filling resin	20 ~ 140	10	0.30	30
	140 ~ 220	0.3	0.30	100
	220 ~ 250	0.2	0.30	100

データ) から作成した 3DCAD データをベースに, I-deas 12 を用いてメッシュ作成を行い, ADINA8.6 (米 ADINA 社製) を用いて熱伝導解析および熱変形解析を実施した. 得られた結果は再び I-deas 12 を用いて出力した. なお, 要素数が多く計算負荷を調整するため, 粘弾性や塑性変形は考慮せず弾性解析とした. また配線板内で温度は均一に上昇すると仮定し, 熱分布は発生しないものとした. 解析に用いた各構成材料の物性値を表 5-1 に示すが, ヤング率および線膨張係数の温度依存性, また絶縁材料であるガラスエポキシ (以下ガラエポ) の異方性を考慮した. 以上の条件の下, 室温から 250°C まで加熱した場合の熱変形挙動を解析した.

5-2-3 熱変形量測定

熱変形解析モデルと同構造の EPADsTV を使用し, シャドウモアレ法による測定装置 (アクロメトリックス社製, THERMOIRE PS200) を用いて実際の熱変形量を計測した.

なおシャドウモアレ法は，ある基準格子を通して物体に光を照射した際，物体表面の形状に応じた変形格子となる投影パターンを，基準格子を通して見た際に観察されるモアレ縞から変形量を求める手法である^{9)・10)}。

測定は室温から 240℃まで昇温し，30℃，50℃，75℃，100℃，125℃，150℃，175℃，200℃，220℃，240℃の各温度で昇温・冷却過程の変形量を測定した。なお試料は 125℃で 4h のベーキングを行った後測定に供した。

5-3 結果と考察

5-3-1 TV 試作とリフロー耐熱評価

前述の製造条件で試作した EPADsTV ベアチップ内蔵部の SEM による断面観察を図 5-2，および赤外線顕微鏡を用いた非破壊検査結果を図 5-3 に示す。チップとベース基板間にはアンダーフィル樹脂が良好に充填されており，また赤外線顕微鏡による観察からは剥離・クラック等の欠陥は認められなかった。なお，断面観察より，アンダーフィル樹脂中に気泡巻き込みと思われる直径 10 μm 程度の微小なボイドがわずかではあるが存在することが認められた。また配線板外層電極から測定したダイジーチェーンの電気抵抗値は 9.19～9.55 Ω，平均値 9.35 Ω (n=32) と安定しており，良好な実装状態が形成されていることが確認できた。次に，リフロー耐熱性を評価するため，試料を 125℃で 4h ベーキングし，30℃，60%R.H.の環境下で 96h 吸湿させた後，260℃ピークのリフローを 3 回連続で実施した。結果を表 5-2 に示すが，ほとんどの試料において，配線板内部での層間剥離が原因と思われ

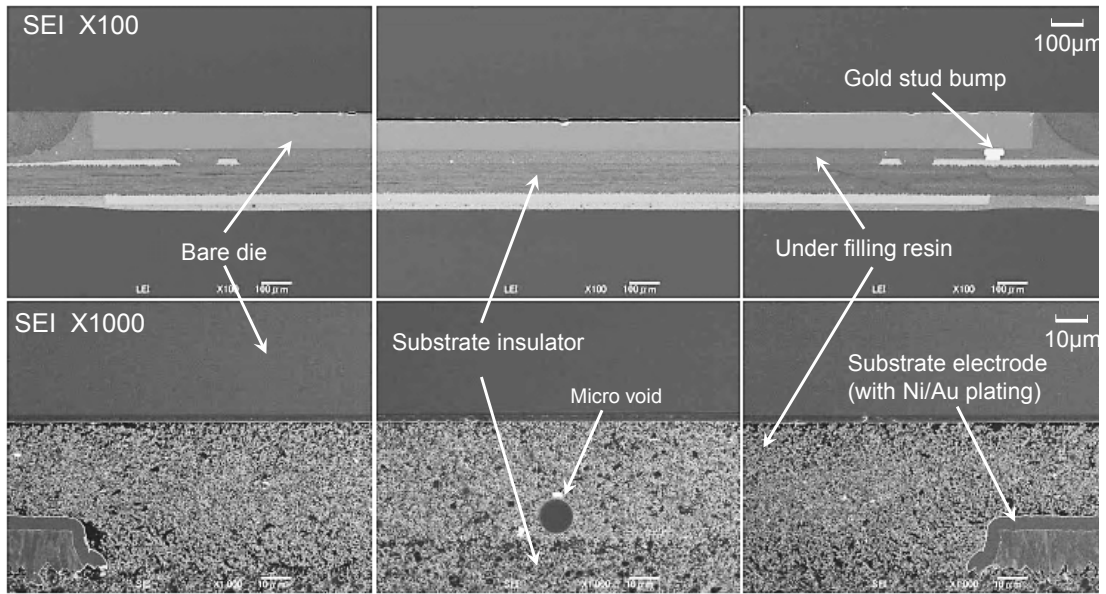


図 5-2 部品内蔵部の断面観察（リフロー熱処理前）

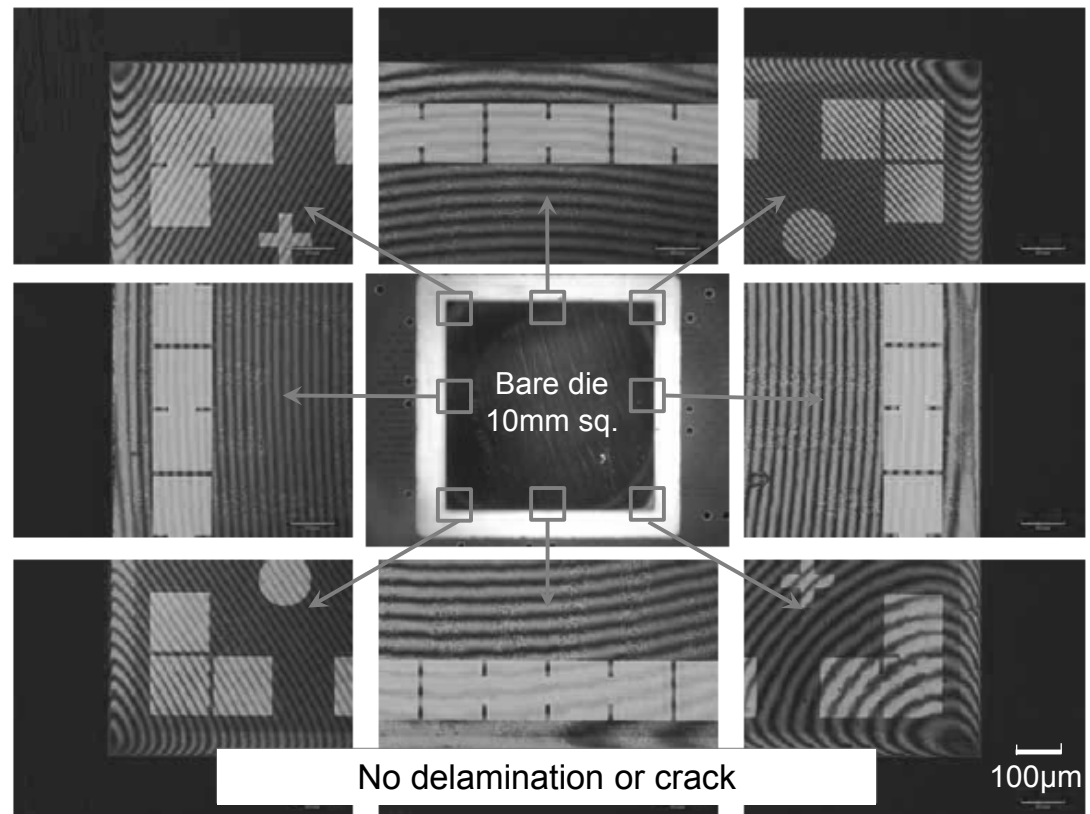


図 5-3 部品内蔵部の赤外線頭微鏡観察

表 5-2 リフロー熱処理後の膨れ発生状況

Substrate materials	All samples	Number of blistered samples	Rate of blistering
FR-4	40	39	97.5%
FR-5	40	36	90.0%

Pre-condition: 1) Baking ; 125°C for 4h
 2) Humidification ; 30°C, 60%R.H. for 96h
 3) Reflow ; 260°C peak for 3 times

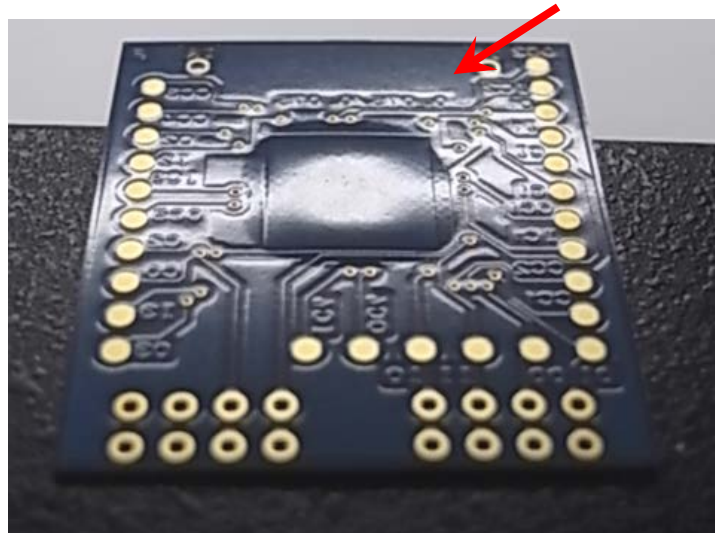


図 5-4 リフロー熱処理後膨れの一例

るリフロー後の膨れが発生した。一例を図 5-4 に示す。FR-4 材と FR-5 材で若干の発生率差が見られるものの、耐熱性の高い FR-5 材でも 90%の発生率であった。またこれに伴い断線や抵抗上昇も発生した。膨れの発生状況を調査するため、膨れ発生部の断面観察を行った結果を図 5-5 に示す。埋め込んだチップ下のアンダーフィル樹脂とチップ間で剥離が生じており、部分的には剥離がスタッドバンプと配線板電極界面

に派生している．この剥離が膨れの発生原因であることがわかった．耐熱性のある FR-5 における発生が若干少なかったものの，実装方式による有意差はなく，4 条件における顕著な差は認められなかった．また，断面解析した結果チップ自体に顕著な反りが認められた．この反りに関しては，内層板に実装した時点ではチップと内層板との熱膨張差により凸状反りを示していたが，図 5-5 に示す膨れ後の断面では逆に凹状の反りが認められ，埋め込み前後で反り方向が逆転していることがわかった．

本評価における膨れは，本質的にはアンダーフィル樹脂に吸湿された水分がリフロー加熱時に水蒸気化する際の体積膨張による破壊，いわゆるポップコーン現象によるものと考えられたが，異なるアンダーフィル樹脂を使用した 2 種類の実装方式の何れにも同様に膨れの発生が見られたため，アンダーフィル樹脂物性の影響よりも配線板構造による影響が大きいと考えられた．

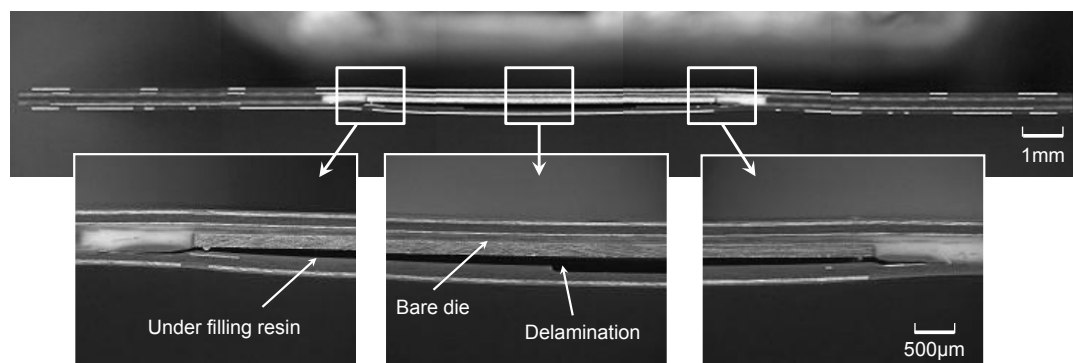


図 5-5 リフロー熱処理後の膨れ発生部断面観察

この配線板構造の影響を調査することを目的に、2回目の試作を検討した。変化させた構造要素は下記の通りである。

- 1) 基材剛性の影響を知るため、使用する材料（コア材）の厚みについて 0.1mm 厚および 0.3mm 厚の 2 水準
- 2) 導体面積率（残銅率）の影響を知るため、導体パターンについて当初設計のパターンおよびメッシュ形状に部分的に削除したパターンの 2 水準
- 3) ベアチップサイズについて 10mm 角および 5mm 角のそれぞれ 2 水準

上記の組み合わせで計 8 種類のサンプルを試作して結果を比較した。なお配線板のパターンと層構造を図 5-6 に模式的に示す。

各構造について前回と同条件にて $n=5$ のリフロー耐熱試験を実施した結果を表 5-3 に示す。前回と同じ構造であるコア 0.1mm/銅ベタパターンは膨れを再現したが、他の構造はいずれも膨れの発生や抵抗上昇は認められなかった。この結果より、基材の厚みを増すこと、および配線板導体パターンを修正することにより配線板の膨れを抑制できることがわかった。またベアチップサイズが大きい場合は膨れに対してより不利であることがわかった。基材厚みの影響については、厚みを増すことで配線板の剛性が向上することにより熱履歴に伴う変形を抑制したものと考えられた。また、導体パターンの修正により、導体材料である Cu と配線板材料のガラスエポキシ樹脂との熱膨張挙動差により発生する熱歪みが緩和されたものと推測された。

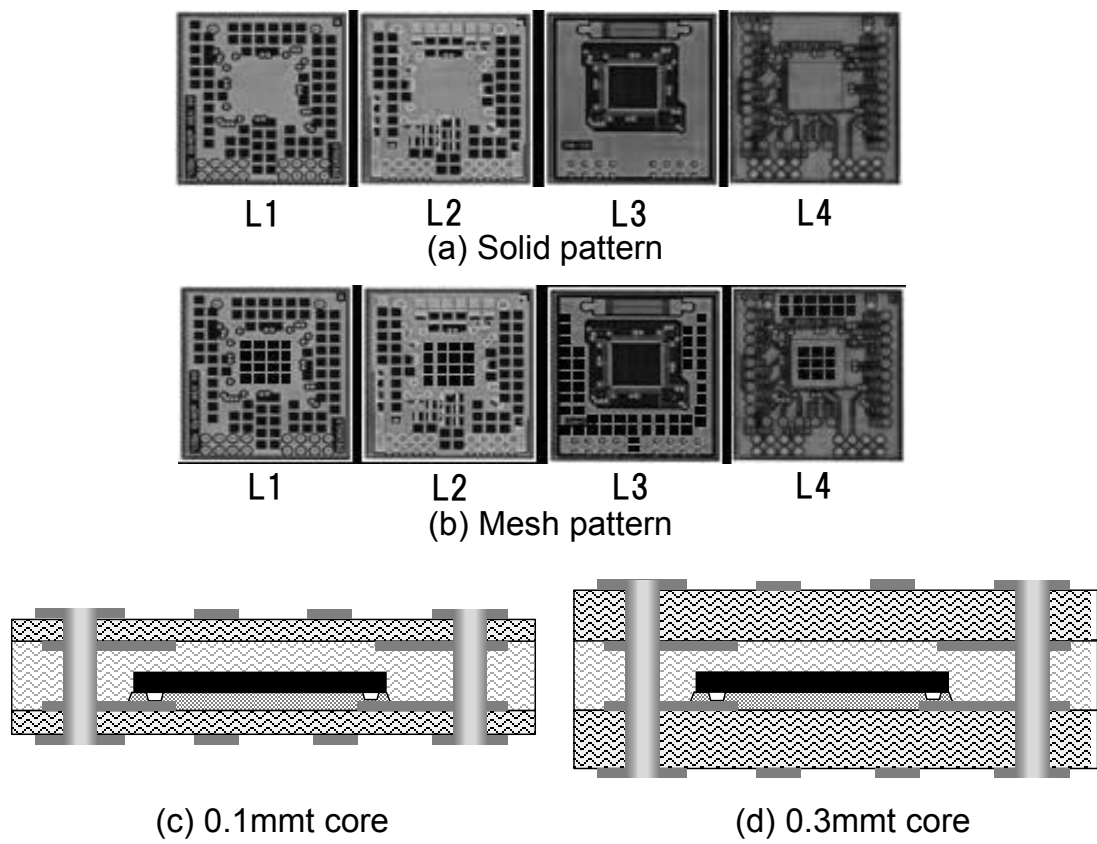


図 5-6 試作サンプルの配線パターンと構造

表 5-3 構造による膨れ発生状況の差異

Core thickness	Conductive pattern	5mm sq. die	10mm sq. die
0.1mm	Mesh	Good	Good
	Solid	Good	NG (Blistered)
0.3mm	Mesh	Good	Good
	Solid	Good	Good

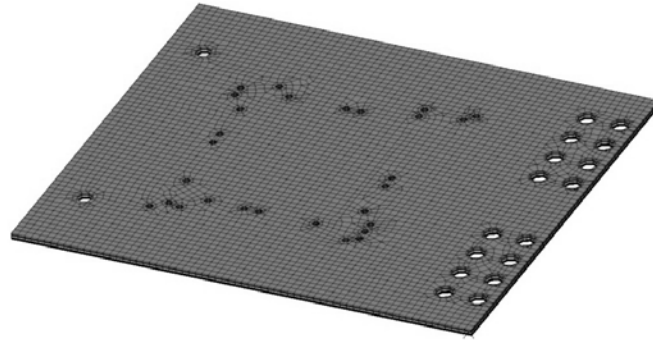
5-3-2 熱変形解析

基材の厚みや配線導体パターン形状が部品内蔵配線板の熱変形挙動に与える影響について考察するため、これまでに得られた実験結果を基に熱変形解析を行った。前述の通り、EPADsTVのガーバーデータから3Dモデルを作成し、室温から260℃まで加熱した場合の熱変形挙動を解析により求めた。解析にはADINA8.6(米ADINA社製)を用い、非線形の熱弾性解析とした。

解析はTV-1'に準じ、基材厚みは0.1mmと0.3mmの2種類、配線板の導体は銅ベタを使用したパターンとベタをメッシュ化したパターンの2種類を想定し、これらの組み合わせで計4種類の解析を実施した。作成したモデルは下記の通りである。

- a) Model 1 コア 0.1mm 厚 / メッシュパターン
- b) Model 2 コア 0.1mm 厚 / ベタパターン (試作 TV に相当する構造)
- c) Model 3 コア 0.3mm 厚 / メッシュパターン
- d) Model 4 コア 0.3mm 厚 / ベタパターン

また内蔵するチップは0.1mm厚で10mm角とし、下面にはアンダーフィル樹脂が充填された構造とした。解析モデルのメッシュ図5-の一例を図5-7(a)に示す。各層の厚みは、実際に試作した配線板の仕上がり値を参考に決定した。メッシュサイズは、面内方向は平均0.5mm～最小0.07mmとした。なお最小寸法は、配線板に用いられている最小配線幅を考慮して設定した。また、モデルの断面構造を図5-7(b)に示す。L2・L3間の絶縁層にベアチップが配置されるが、この間を厚



(a) Mesh forming

	Thickness[mm]	
	MODEL1/2/5	MODEL3/4
Insulator 1 (Core material)	0.100	0.300
L2	0.015	0.015
Insulator 2	0.090	0.090
Insulator + embedded bare die	0.145	0.145
Insulator + under filling resin	0.045	0.045
L3	0.015	0.015
Insulator 3 (Core material)	0.100	0.300
L4	0.030	0.030

(b) Layer structure

図 5-7 FEM 解析モデル

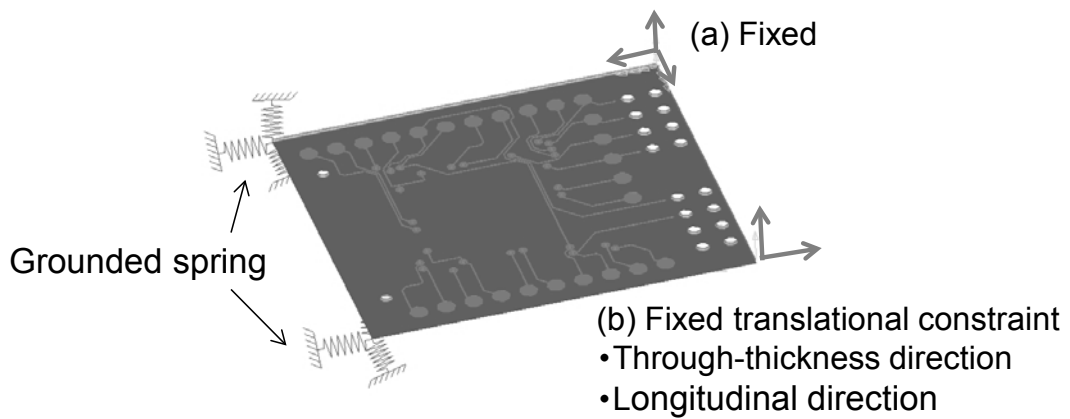
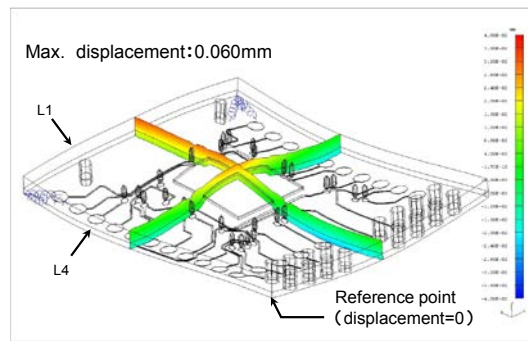


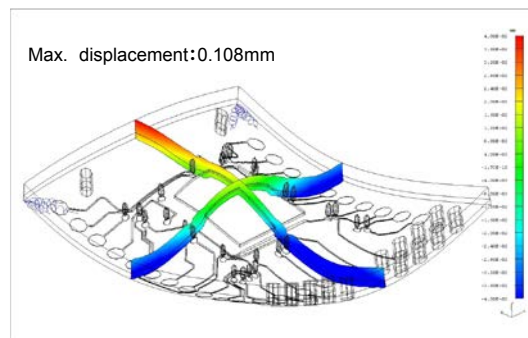
図 5-8 境界条件

み方向 3 分割したモデルとした。すなわち，第 1 に L2 とベアチップ間に存在するガラエポ層 (Insulator2)，第 2 にベアチップと周囲のガラエポ層，第 3 にアンダーフィルと周囲のガラエポ層である。よって全体としては厚み方向を 8 層で分割した事になる。なお，全モデルで L1 とソルダーレジスト層は共通のため，要素数・接点数を極力抑えるため省略した。要素タイプは六面体一次及び五面体一次要素を用いている。その結果モデル全体での節点数は 103, 720，要素数は 71, 808 となった。境界条件として，熱変形解析においては，図 5-8 に示す様にまず L4 側の隅 1 カ所(a)部を完全拘束し，短辺反対側の隅 1 カ所(b)部を並進拘束とした。また，配線板の変形に影響を与えない様に空間に固定した。また，実際の配線板は製造後の初期状態で多少の変形や残留応力を内在するが，本報の解析においては室温で応力・歪みがゼロと仮定して初期温度 25℃から 250℃まで加熱した際の熱変形挙動を求めた。

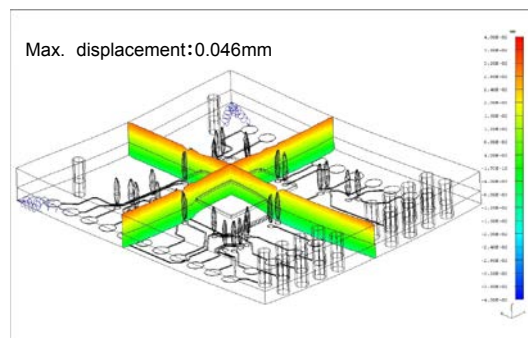
解析結果の一例を図 5-9(a)～(d)に示す。なお図 5-は配線板 L1 が上面になる様に表示してあり，変形倍率は板厚方向のみ 100 倍としてある。何れもベアチップ内蔵部は中心部が凸形状に変形する傾向を示した。その周囲は部位により変形挙動に差がみられ，導体パターンの形状と粗密の影響があると推察された。Model1・2 はコア厚みが 0.1mm，Model3・4 はコア厚み 0.3mm である。基板変形量として，厚み方向最大変位を求めた。図 5-中手前側 L4 コーナー部を変位基準点とし，これに対するマイナス変位絶対値とプラス変位絶対値の和を最大変位とした。これらを比較すると最大変位量に明らかな



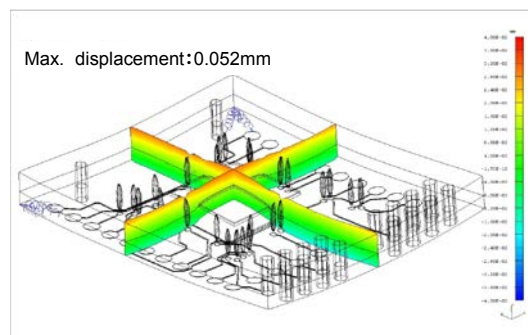
(a) Model 1 コア 0.1mm 厚 / メッシュパターン



(b) Model 2 コア 0.1mm 厚 / ベタパターン



(c) Model 3 コア 0.3mm 厚 / メッシュパターン



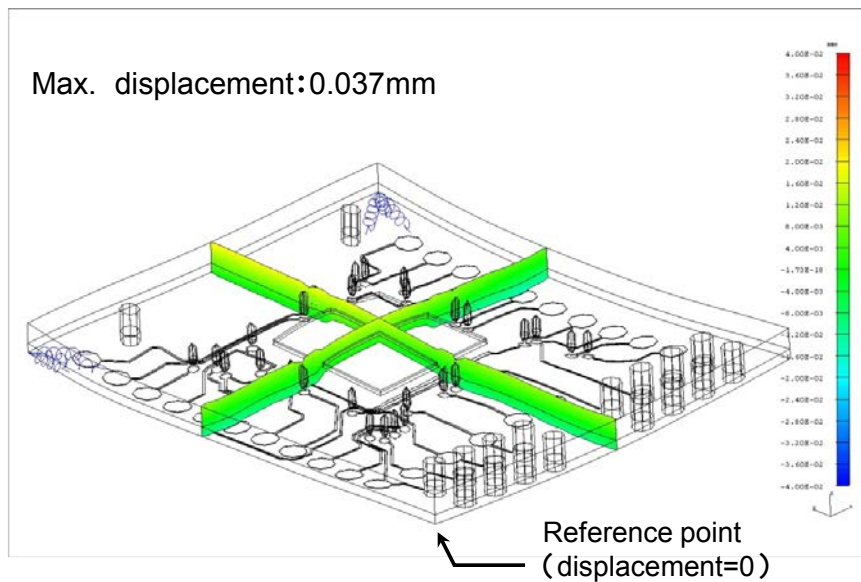
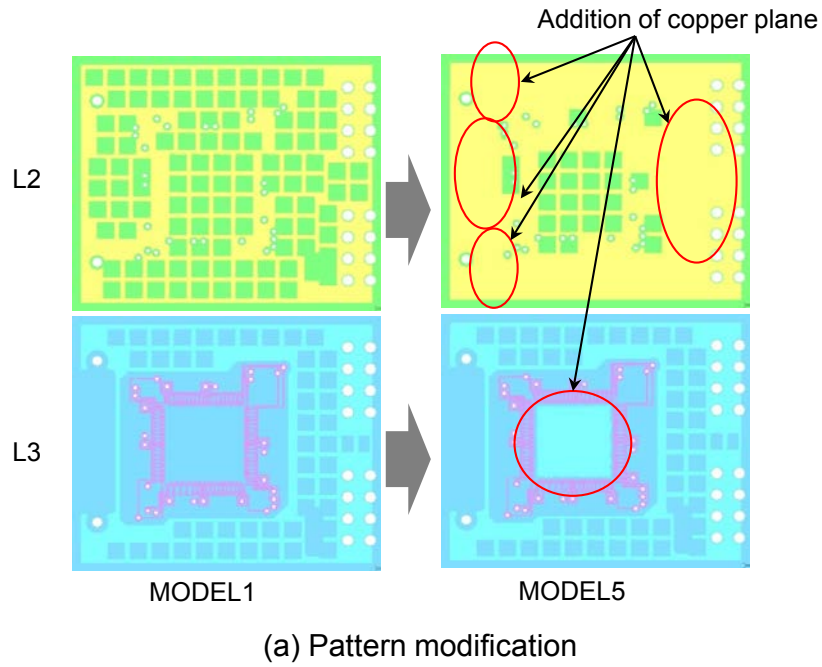
(d) Model 4 コア 0.3mm 厚 / ベタパターン

図 5-9 熱変形解析結果

差異があり，基材剛性を高めることによる熱変形抑制効果が高いことがわかった．しかしながら現実の配線板設計では，適用する機器の大きさ，もしくはモジュール高さから基板厚みに制約が存在することがほとんどであるため，基板剛性を確保するためには弾性率自体が大きい材料の選択が望ましい．また Model1(メッシュパターン)と Model2(ベタパターン)を比較すると，ベタパターンを有する Model2 の変形量が突出して大きく，4モデル中最大の変形量 $108\mu\text{m}$ であった．なお他のモデルは $46\sim 60\mu\text{m}$ の範囲であった．この結果から，内層導体層の形状が配線板の熱変形に大きく影響することがわかった．解析した4モデル中，TV-1で膨れが発生した構造に相当するのは Model2 であり，計算された熱変形量と実基板での膨れ発生状況は同様の傾向を示した．

この熱変形量は内蔵されたベアチップの反りにそのまま対応する．このため，内層の導体パターンを修正することにより変形量をさらに低減することを検討した．導体パターンの修正を図 5-10(a)に示す．調整した箇所は，Model1・2で変位が変曲点を有する凹凸部である．まず，Model1の導体パターンを基に，L2の残銅率調整を実施した．またベア実装面のL3では当初ベアチップ下の銅箔は除去してあるが，この部分に銅ベタを配置した．これらの変更を施したものを Model5 とし，同様に熱変形解析を行った結果を図 5-10(b)に示す．熱変形量は $37\mu\text{m}$ と計算され，コア厚が 0.1mm であるにも関わらず，コアを 0.3mm とした Model3・4 よりも変形量を抑えることが可能と予想された．以上の結果より，配線板のパターン設計を適正化することで配線板の熱変形量を

制御できる可能性が示された。



(b) Calculated thermal deformation of MODEL5

図 5-10 内層導体パターン修正

5-3-3 熱変形実測との比較

熱変形解析の妥当性を検証するため、熱変形挙動の実測を行った。サンプルは、TV1'として作製したもののうち、熱変形解析のModel1～4に相当する構造のものを供試した。測定は、シャドウモアレ法による非接触反り測定により最高240℃まで加熱しながら行った。

それぞれの構造の測定結果について、変位の3Dプロファイルを図5-11に示した。室温(30℃)において、解析結果とは逆にL4側に凸状反りを有していることがわかったため、配線板L4を上面に配置して表示してある。この反り方向は図5-3で示した膨れ後のチップ反り方向に対応していることから、膨れ後のチップ反りはアンダーフィル部のデラミネーションにより誘発されたのではなく、内蔵した時点で実装時とは異なる反りをチップに与えていることが明らかになった。この反り量は、コア厚み0.3mmの場合が小さく、基材剛性により反りが抑えられていることが実験で確認できた。この状態から240℃まで段階的に測定を行いながら昇温したところ、室温初期状態の反りが小さくなる傾向が認められた。すなわち、L1側へ反っていく挙動を示しており、この点では熱変形解析と傾向が一致した。

このため、室温初期状態の反り量を基準としてL1側へ変位した量を求め、変位量の温度依存性について整理した。結果を図5-12に示すが、変位増分においても0.1mmコア構造のModel1とModel2の変形が大きいことがわかった。なお、膨れが発生したModel2は200℃近傍から急激な変位量変化を示した。また、Model1では175℃まで増加した変位量が

200℃～240℃の範囲で若干減少している。これらの特異点を持った非線形的挙動は、配線板自体の熱変形挙動に伴うものと考えられる。図 5-11 に示した様に Model1 では 175℃まで昇温すると赤色で示される変形部分が消失するが、200℃以上の温度域で配線板右手前および左奥のコーナー部分に再び赤色の変形が現れる。これにより配線板全体の変位量が見かけ上減少したものと思われる。

実測された 240℃における反り量と熱変形解析により得られた反り最大値を比較した結果を表 5-4 に示す。厚み 0.1mm の構造ではシミュレーションを大きく上回る変形量が測定された。特に Model2 では大きく乖離しており、外観上は確認できなかったが微細な層間剥離が生じている可能性もあると考えられた。しかしながら 0.3mm 厚の構造ではシミュレーションと実測により一致を見ており、部品内蔵プリント配線板の熱変形予測に有効であることが示唆された。0.1mm 厚の構造で両者に乖離があった点は今後検討の余地がある。一例として、今回は 0.1mm 厚と 0.3mm 厚で同一の物性値を使用した。この両方で用いられているガラスクロス糸径が異なり、0.1mm 厚のガラスクロスの方が細径を用いていることから、実際の弾性率は低くなっている可能性が考えられる。これらの解析に用いる物性値最適化が課題の一つであると考えられる。

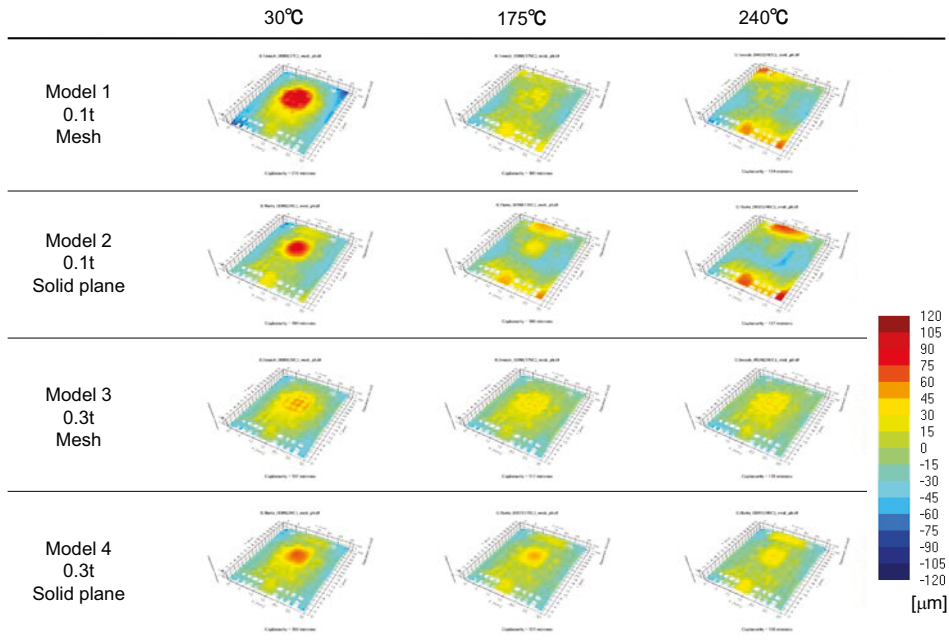


図 5-11 熱変形実測の三次元表示

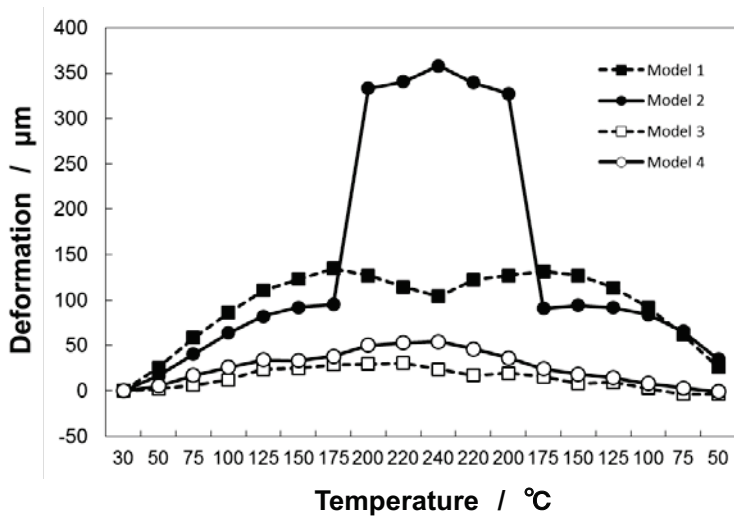


図 5-12 変位増分の温度依存性

表 5-4 最大変位量における解析と実測の比較

	Core thickness	Conductive pattern	Simulation data	Actual data
Model 1	0.1mm	Mesh	60	104
Model 2		Solid	108	358
Model 3	0.3mm	Mesh	46	31
Model 4		Solid	52	54

5-4 結論

異種材料を組み合わせた部材として部品内蔵プリント配線板を事例とし，ベアチップ内蔵プリント配線板の信頼性に影響を与える因子について評価用 TEG 基板を設計・製作して評価を行うことにより，設計上留意すべき点を明らかにした．また，熱変形解析を行うと共に実際の熱変形挙動測定を実施し，その結果を比較することにより，シミュレーション適用の可能性について検討した．本研究で明らかになった点は以下の通りである．

- 1) 0.1mm 厚のコア材で作製した配線板に 10mm 角，0.1mm 厚のベアチップを内蔵した構造ではリフロー後に基板膨れが発生した．断面観察の結果，ベアチップ下部のアンダーフィル部剥離が発生しており，これが膨れの発生原因であることがわかった．
- 2) 配線板の内層パターン調整，およびコア厚を増す構造で同様にリフローを実施したところ，上記の様な剥離の発生は認められなかった．
- 3) 熱変形解析の結果，膨れが発生した構造では最も大きい変形量が算出され，内層パターンの調整もしくはコア厚を増すことにより，変形量を低減できることがわかった．解析により得られた熱変形量と上記実験による剥離発生状況の傾向が一致することから，熱変形解析を用いて膨れの発生を予測できる可能性が示唆された．
- 4) ベース基板に実装されたベアチップは，モアレシャドウ法による基板変形量実測の結果，埋め込み後には凹

状の反りを有していたが、加熱に伴い反りが凸方向に変化することがわかった。また基板変形量は、0.3mm厚コアの構造では解析で予測した値とよい一致をみた。ただし0.1mm厚コアについては解析値と実測値に乖離がみられ、今後さらなる検討が必要である。

以上のことから、部品内蔵プリント配線板の設計に際して、部品内蔵部の信頼性確保のため、熱変形量が低減される様な導体パターン形状や基板剛性について可能な限り配慮する必要性が示された。また計算負荷の小さい弾性解析で熱変形挙動の予測が可能であることが見出せた点は工業的に有用であり、部品内蔵プリント配線板の層構成やパターンを設計する際の有用なツールになると考える。

参考文献

- 1) 見山 克己：エレクトロニクス実装学会 EPADs 研究会 2009 年度第 3 回公開研究会(2009).
- 2) 福岡 義孝，笹岡 賢司，本村 知久：エレクトロニクス実装学会誌， Vol. 11， No.42(2008)， pp.260-270.
- 3) 青山 雅之，神谷 博輝：エレクトロニクス実装学会 EPADs 研究会 2009 年度第 1 回公開研究会， 2009.
- 4) 若林 猛：エレクトロニクス実装学会誌， Vol. 12， No. 2(2009) pp.120-124.
- 5) 日経エレクトロニクス， 2011.2.21 号(2011) ， 28.
- 6) 中尾 知：エレクトロニクス実装学会誌， Vol.14， No.5， (2011)， pp.394-397.
- 7) 配線板製造技術委員会：エレクトロニクス実装学会誌， Vol. 15， No.1(2012)， pp.11-14.
- 8) 見山 克己，高橋 寿文，岩田 智行，田中 大之：エレクトロニクス実装学会誌， Vol.15， No.7(2012)， pp.550-557.
- 9) 山田 朝治，横関 俊介：“モアレ縞・干渉縞応用計測法”，コロナ社， 1996.
- 10) JEDEC STANDARD：“High Temperature Package Warpage Measurement Methodology”， JESD22B112， JEDEC Solid State Technology Association(2005)， pp.2-6

第 6 章 総 括

材料に新たな機能を付与することにより，部材としての付加価値を向上させることができる．接合はこのための極めて有効な技術であり，古来より進化しながら用いられ続けている．近年では，ある特性において著しく優れた物性を有する新素材が次々と開発され，従来用いられてきた金属材料の一部を代替・補完することにより様々な高機能化が図られている．しかしながら，接合はともすればものの形を作るための技術的手段としての位置付けにとどまり，接合部で起こっている現象や，それが部材全体に及ぼす影響について知見を得ることがなおざりになっている点も否めない．

本研究は，異種材料を接合により複合化した部材についていくつかの視点から実験と考察を行い，異種材料間の界面反応による反応層や，組み合わせる部材の物性差により発生する残留応力や歪みが接合体の特性や信頼性に与える影響を俯瞰的に考察したものであり，全 6 章より構成されている．

第 1 章 【緒 論】

接合技術が発展してきた経緯と共に技術を分類し，接合に際して熱を必要とする接合方法において，反応生成物や異種材料間の物性差が与える影響について述べた．本研究でセラミックスと金属の接合における課題およびエレクトロニクス分野の三次元実装やはんだ反応層に着目した理由と共に，研究課題及び研究目的について述べた．

第 2 章 【異種材料界面における化学的反応】

窒化珪素セラミックスと金属を Ni-Cu-Ti ろうを用いて接合した部材について、接合時の昇温速度を変化させることによる接合強度の差異と、そのときの反応生成物の違いについて明らかにした。また、Sn 系無鉛はんだと Cu 板との反応層について、高温放置による反応層成長を観察し、その活性化エネルギーを求めた。

昇温速度を速くすることでセラミックス/金属接合体の曲げ強度が向上することを見出し、これは接合界面に形成される反応層が昇温速度に依存して変化するためであると考えられた。反応層は TiN と Si-Al-Y 複酸化物アモルファス相の 2 相から成ることが推定され、酸化物アモルファス相の量と接合強度に良い相関が認められた。

また Sn-Ag 系および Sn-Ag-Cu 系無鉛はんだと Cu 板の接合界面に形成される反応生成物を調査したところ、 Cu_3Sn と Cu_5Sn_6 の 2 層から成る反応生成物が確認された。これらの反応層は高温放置することにより厚さ成長が認められた。この成長速度は反応時間に対して放物線則に従うことから、拡散律速であることがわかった。またその活性化エネルギーは以下の通りであった。

	Cu_3Sn	Cu_5Sn_6
Sn-Ag はんだ	$159\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$89\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sn-Ag-Cu はんだ	$155\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$90\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

第 3 章 【異種材料接合体の界面反応生成物と機械的特性】

窒化珪素セラミックスと金属の接合について，回転曲げ疲労試験と破面観察により，動疲労挙動と疲労破壊に及ぼす反応層の影響を明らかにした．

回転曲げ疲労試験で得られた S-N 曲線より，疲労パラメータ n は 17 と計算された．また疲労破壊のメカニズムは，まず回転曲げの引張・圧縮の繰り返し応力によるろう材層の疲労によりセラミック界面に存在する Ti 濃化層 (TiN)/ろう材層界面での界面強度が低下して初期クラックが発生(第 1 段階)，さらにクラックは疲労したろう材層に進展しストライエーションを形成(第 2 段階)し，最終的にはセラミック/ろう材層界面の Ti 濃化層 (TiN) で破断したものと考えられた．

第 4 章 【熱膨張挙動の差を利用した接合信頼性の確保】

異種材料を接合により組み合わせる部材において，それぞれの熱膨張挙動が接合信頼性に及ぼす影響について，プリント配線板とセラミックス/金属接合体の 2 つの観点から考察を行った．まず部品内蔵プリント配線板における部品接着樹脂 (NCP) の物性値を変動要因として，応力解析により適性物性値を予測すると共に，実験にて検証を行い，物性値適正化により接合信頼性を確保できることを明らかにした．また，セラミックス/金属接合体において，接合金属の熱膨張挙動が接合強度に与える影響を明らかにした．

部品内蔵プリント配線板におけるベアチップの Au スタッドバンプと配線板 Cu 電極間の接合について，接合部周囲を

充填する NCP 樹脂の物性値を最適化することにより耐熱サイクル性を高めることが可能であることを見出した。内蔵するベアチップ下の NCP 物性値を最適化する指針として FEM 解析を実施した。この結果、NCP の弾性率と線膨張係数を最適化することにより、Au スタッドバンプと Cu 電極接合界面に圧縮応力を確保できることが示された。またベアチップ内蔵プリント配線板を製作して冷熱サイクルを実施し、予測した NCP 物性値の有効性を確認した。

第 5 章 【異種材料物性差が部材変形や信頼性に及ぼす影響】

前章までに、異種材料接合における界面反応や、接合信頼性に及ぼす残留応力・歪みの影響について明らかにした。本章では、異種材料を組み合わせた場合に発生する、材料物性の差に起因する熱変形が製品ベースの信頼性に与える影響について、電子デバイス分野で注目されている部品内蔵プリント配線板を通して考察した。

内蔵する電子部品はベアチップとし、アンダーフィル樹脂を介して内層配線層に実装した部品内蔵プリント配線板を用いて、リフローはんだ付け時の加熱により熱変形について、熱変形解析により予測する共にモアレシャドウ法による変形実測を行い、その挙動を以下の通り明らかにした。

- 1) 0.1mm 厚のコア材で作製した配線板に 10mm 角、0.1mm 厚のベアチップを内蔵した構造ではリフロー後に基板膨れが発生したが、配線板の内層パターン調整、およびコア厚を増す構造で同様にリフローを実施した

ところ，剥離の発生を抑制できた．

- 2) 熱変形解析の結果，膨れが発生した構造では最も大きい変形量が算出され，内層パターンの調整もしくはコア厚を増すことにより，変形量を低減できることがわかった．解析により得られた熱変形量と上記実験による剥離発生状況の傾向が一致することから，熱変形解析を用いて膨れの発生を予測できる可能性が示唆された．
- 3) モアレシャドウ法による基板変形量実測の結果，基板変形量は，0.3mm 厚コアの構造では解析で予測した値とよい一致をみた．ただし 0.1mm 厚コアについては解析値と実測値に一部乖離がみられた．

第 6 章 【総括】

第 6 章は本論文の総括であり，異種材料接合における界面反応とそれに伴う反応生成物が接合体の強度に与える影響を明らかにした．また，材料の物性差に伴う残留応力や歪みが接合体の強度や変形に及ぼす影響について明らかにした．

以上，異種材料接合体の信頼性要因に関する研究成果を要約したものである．

謝 辞

本論文を執筆する機会を与えて頂き，かつ御指導を賜った北海道工業大学創生工学部機械システム工学科 高島敏行教授に衷心より感謝申し上げます．また北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター 黒川一哉教授，北海道工業大学創生工学部機械システム工学科 登坂茂教授，竹澤聡教授には有益な御助言を賜りましたこと深く謝意を表します．

本研究の一部は日本特殊陶業株式会社在職時に遂行したものであり，日本特殊陶業株式会社 加藤倫朗会長に心より感謝申し上げますと共に，伊藤正也氏，田中智雄氏をはじめとする諸氏に謝意を表します．また一部の研究成果はクローバー電子工業株式会社在職時になされたものであり，藤澤昭二取締役，郡司智康部長，小笠原勝部長，生澤敬之部長補佐をはじめとする関係諸氏，また関東学院大学 小岩一郎教授をはじめとするエレクトロニクス実装学会部品内蔵技術委員会諸氏に感謝申し上げます．

実験・解析につきましては北海道立総合研究機構田中大之主査，北海道工業大学創生工学部機械システム工学科 齋藤繁准教授に多大な御協力を頂きました．

また本論文執筆に取り組むにあたり，多大な御配慮を賜りました，竹澤聡主任教授はじめ北海道工業大学創生工学部機械システム工学科教員各位に深く感謝申し上げます．

最後に，長年に亘り御指導を賜り，本論文執筆にあたっても有益な御助言を頂戴した北海道大学名誉教授 成田敏夫先生に心より感謝の意を表します．