

Sn-Ni はんだ/金属界面における反応層の形成と成長

Formation and Growth of Reaction Layer at the Sn-Ni Solder/metal Interface

齋藤 繁* 大谷 晴紀** 佐藤 宏*** 見山 克己* 高島 敏行#

Shigeru Saito, Haruki Ootani, Hiroshi Sato, Katsumi Miyama and Toshiyuki Takashima

Abstract

The formation and growth of the reaction layer at the Sn-Ni solder/metal interface were investigated. Sn-XNi solders (X=0.1, 1, 5mass%) and Ni-plate, Cu-plate and Cu-plate plated by electroless Ni as metal specimen were used in this study. Joining of Sn-XNi solders (X=0.1, 1, 5mass%) and metal specimen was carried out at 260°C for 5min. The joined body after joining were annealed in air at 200°C for 50, 168 and 500h. The joined body after joining and annealing were examined using an electron probe microanalyzer (EPMA) to determine the concentration profile of each element.

In the Sn-Ni solder/Ni-plate interface, the reaction layer formed after joining at 260°C for 5min had a single layer structure, composed of 42-44at%Ni and 56-58at%Sn. The thickness of Ni₃Sn₄ phase increased with increasing the annealing temperature and annealing time. In the Sn-Ni solder/Cu-plate interface, the reaction layer formed after annealing at 200°C for 500h revealed that a Cu₃Sn phase containing a small amount of Ni was formed on the Cu-plate side, and (Cu, Ni)₆Sn₅ phase was formed on the Sn-Ni solder side. The Ni contents in the (Cu, Ni)₆Sn₅ phase is in the range of 0.5-7at%. In the Sn-Ni solder/Cu-plate plated by electroless Ni interface, the reaction layer formed after joining at 260°C for 5min and annealing at 200°C for 50h revealed that a Ni₃Sn₄ phase was formed on the Sn-Ni solder side, and that intermetallic compound layer in the Sn-Ni system was formed within the Ni plating layer.

1. 緒言

従来、電気・電子部品の基板実装には低温で優れたぬれ性を有するSn-Pb共晶はんだが使用されてきた。しかし、はんだ中に含まれるPbが環境や人体に有害であり、2006年7月1日には欧州でRoHS(特定有害物質使用制限)指令が施行された。そのため、鉛を含まない、鉛フリーはんだの研究・開発が積極的に行われ、現在実用化されている^(1,2)。鉛フリーはんだにはSn-Ag-Cu系を主として多くの合金系があり、一般にSn-Pb共晶はんだ(融点183°C)と比べて融点が高いため、基板実装時に電子部品への熱的影響を考慮する必要がある⁽³⁾。また、鉛フリーはんだはSn含有量が多いため、はんだ中のSnと基板金属のCuとの反応により、はんだ/Cu界面に層状のCu-Sn系金属間化合物相が容

易に形成されやすい⁽⁴⁾。特に、産業用機器等の大容量を必要とする電源機器では基板実装の高密度化に伴い、電子部品からの発熱により使用環境温度が200°C近傍まで上昇することが予想される。そのため、鉛フリーはんだ/Cu接合部ではCu-Sn系金属間化合物相の層成長に伴い、機械的強度の低下が懸念されている⁽⁵⁾。

著者らはSn-Ag系、Sn-Ag-Cu系およびSn-Ag-Al系鉛フリーはんだとCu板との界面反応、さらに各鉛フリーはんだ/Cu板界面に形成するCu-Sn系金属間化合物相の層成長について検討を行ってきた^(6,7)。それらの結果、鉛フリーはんだ/Cu板界面にはいずれのはんだにおいてもCu板側にCu₃Sn相、はんだ側にCu₆Sn₅相が層状に形成し、これらの相は焼鈍温度の上昇および保持時間の増

* 北海道科学大学寒地先端材料研究所・工学部機械工学科

** 大和ハウス工業株式会社(北海道工業大学機械システム工学科卒業)

*** 株式会社IHIスター(北海道工業大学機械システム工学科卒業)

北海道科学大学工学部機械工学科

大に伴い厚く成長する傾向を示した。

そこで本研究では、高温環境における鉛フリーはんだ/Cu 接合部の信頼性確保の観点から、はんだ/Cu 間の各元素の相互拡散を抑制することを目的に、Sn-Ni 系高温鉛フリーはんだ(以下 Sn-Ni はんだとする)に着目した。Sn-Ni はんだは、Sn-Ni 二元系状態図⁽⁸⁾において Sn に Ni を微量添加すると、232°C以上で液相と Ni_3Sn_4 相(融点 795°C)が現れる。この Ni_3Sn_4 相は Cu_3Sn 相(融点 676°C)および Cu_6Sn_5 相(融点 415°C)より融点が高いため、はんだ/Cu 間に形成させる拡散バリア層として期待できる。

本論文では、Sn-XNi(X=0.1, 1, 5mass%) はんだと Ni 板もしくは Cu 板をそれぞれ接合した後、200°Cで焼鈍試験を行い、Sn-Ni はんだ/金属界面に形成する反応層の形成とその成長挙動について検討した。さらに、Ni めっきを施した Cu 板との接合および焼鈍試験を行い比較検討した。

2. 実験方法

本実験では、溶解・凝固後に厚さ 0.5mm に圧延された Sn-XNi(X=0.1, 1, 5mass%) はんだを入手し、直径 10mm のポンチで打ち抜いて円盤状とした。金属試料は、厚さ 0.2mm の 99.9mass%Ni 板((株)ニラコ製、以下 Ni 板とする)および 99.9mass%Cu 板((株)ニラコ製、以下 Cu 板とする)を 15×15mm のサイズにカッターナイフで切断した。また、厚さ 10~12 μ m の無電解 Ni めっきを施した Cu 板(以下 Ni めっき Cu 板とする)を入手し、精密切断機で 15×15mm のサイズに切断した。その後、Sn-Ni はんだおよび金属試料はアセトン、メタノールの順で脱脂洗浄を行い、熱風乾燥した。金属試料の接合面にはぬれ性を改善するため、弱活性フラックスをそれぞれ塗布し、Sn-Ni はんだを載せて接合に供した。

Sn-Ni はんだと金属試料の接合はマッフル炉((株)いすゞ製作所製、AT-E58)を用いて大気中で行い、接合温度は 260°C、保持時間は 5min とした。図 1 は Sn-Ni はんだ/金属試料接合体の概略図を示し、各接合体を焼鈍試験に用いた。焼鈍試験は高速昇温炉(山田電機(株)製、MSFT-1530)を用いて大気中で行い、焼鈍温度は 200°C で 50、168 および 500h 保持した後、炉冷した。なお、本実験の焼鈍温度は使用環境温度の上昇を想定し、加速試験として行った。

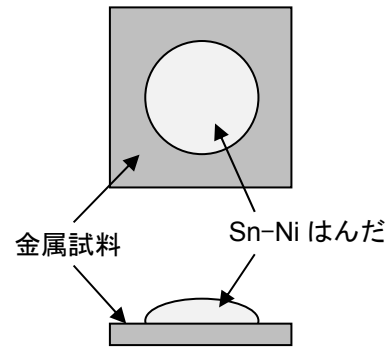


図 1 Sn-Ni はんだ/金属試料接合体の概略図

接合後および焼鈍後の各接合体は樹脂埋め・切断した後、鏡面研磨した。研磨後の各接合体断面は、SEM-EPMA(日本電子(株)製、JXA-8200)を用いて組織観察と各元素の定量分析を行った。定量分析条件は加速電圧 15kV、照射電流 3×10^{-8} A であり、1 μ m 間隔で点分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 接合後および焼鈍後における Sn-Ni はんだ/Ni 板接合体

図 2 は、接合後および焼鈍後における Sn-Ni はんだ/Ni 板接合体界面近傍の断面組織(BEI 写真)⁽⁹⁾を示す。(A)~(C)の Sn-XNi(X=0.1, 1, 5mass%)

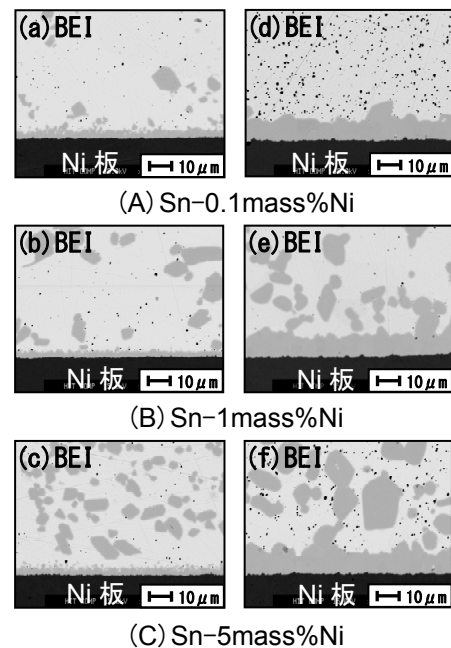


図 2 接合後および焼鈍後における Sn-Ni はんだ/Ni 板接合体界面近傍の断面組織⁽⁹⁾

はんだ/Ni 板接合体において、(a)～(c)は260℃で5min 接合後、(d)～(f)は200℃で500h 焼鈍後の結果をそれぞれ示す。なお、図中の下側(黒色部分)がNi板であり、明るく見える部分がはんだである。断面組織より、接合後はいずれのはんだにおいてもSn-Ni はんだ/Ni 板界面に層状の灰色相が形成し、はんだ中には粒状の灰色相が分布しており、これら灰色相はNi含有量の増加とともに分布量が増大している。一方、200℃で500h 焼鈍後ではSn-Ni はんだ/Ni 板界面に形成する層状の灰色相がいずれのはんだにおいても接合後より厚く成長していることがわかる。また、Sn-1mass%Ni および Sn-5mass%Ni はんだでははんだ中の粒状の灰色相が粗大化している。Ni および Sn の定量分析結果より、これら灰色相は56～58at%Sn-42～44at%Niの組成を有し、Sn-Ni 二元系状態図⁽⁸⁾よりNi₃Sn₄相であると推定される。

図3は、各はんだにおけるNi₃Sn₄相の厚さと焼鈍時間の平方根の関係⁽⁹⁾を示す。縦軸はNi₃Sn₄相の厚さであり、横軸は焼鈍時間の平方根を表している。なお、接合後におけるNi₃Sn₄相の厚さは約3μmであり、0h上にプロットした。各はんだにおけるNi₃Sn₄相の厚さは50h 焼鈍後で3.9～4.6μm、168h 焼鈍後で4.9～5.8μm および500h 焼鈍後で6.6～7.5μmの範囲であった。これらの結果より、Ni₃Sn₄相の層成長は焼鈍時間の平方根に対して直線関係となる放物線則に従うことが明らかとなった。なお、Ni₃Sn₄相の層成長にははんだ中のNi含有量による大きな差異は認められなかった。

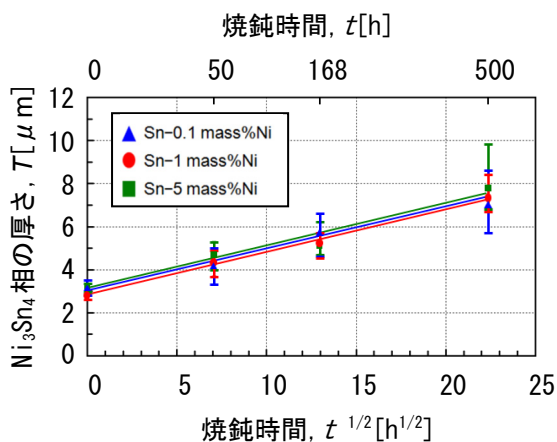


図3 各はんだにおけるNi₃Sn₄相の厚さと焼鈍時間の平方根の関係⁽⁹⁾

3.2 接合後および焼鈍後における Sn-Ni はんだ/Cu 板接合体

図4は、接合後および焼鈍後におけるSn-Ni はんだ/Cu 板接合体界面近傍の断面組織(BEI写真)⁽¹⁰⁾を示す。(A)～(C)のSn-XNi(X=0.1, 1, 5mass%)はんだ/Cu 板接合体において、(a)～(c)は260℃で5min 接合後、(d)～(f)は200℃で500h 焼鈍後の結果をそれぞれ示す。断面組織より、接合後はいずれのはんだにおいてもSn-Ni はんだ/Cu 板界面に層状の灰色相が形成し、さらに層状の灰色相上には灰色相と明るく見える相が混合した状態で形成されている。これらの相は、はんだ中のNi含有量の増加に伴って分布量も増大している。一方、200℃で500h 焼鈍後ではいずれのはんだにおいてもCu板側に層状の濃灰色相、Sn-Ni はんだ側に層状の灰色相がそれぞれ形成している。濃灰色相ははんだ中のNi含有量による厚さの差異は認められないのに対し、灰色相はSn-0.1mass%Ni < Sn-1mass%Ni < Sn-5mass%Niの順で厚く成長する傾向を示した。

図5は、200℃で500h 焼鈍後におけるSn-5mass%Ni はんだ/Cu 板接合体界面近傍の断面組織(BEI写真)と各元素の定量分析結果⁽¹⁰⁾を示

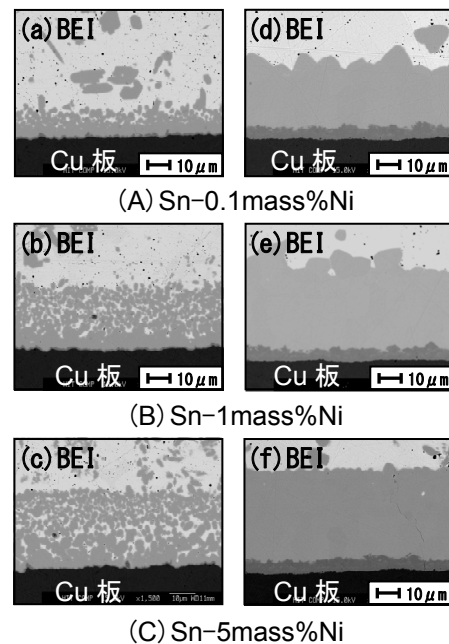


図4 接合後および焼鈍後におけるSn-Ni はんだ/Cu 板接合体界面近傍の断面組織⁽¹⁰⁾

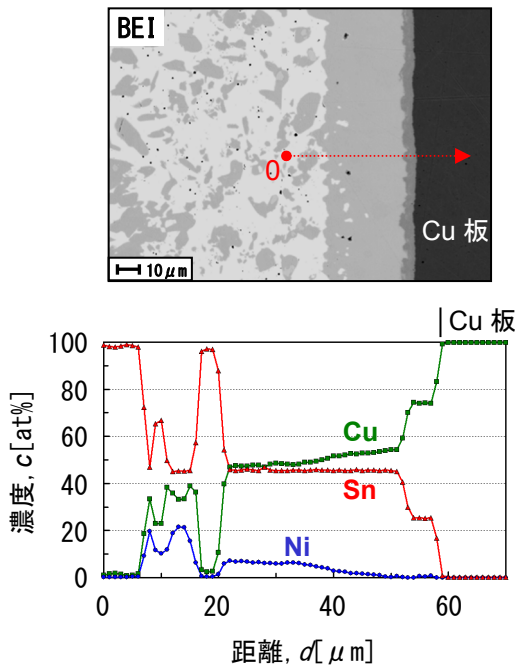


図5 200°Cで500h焼鈍後におけるSn-5mass%Niはんだ/Cu板接合体界面近傍の断面組織と各元素の定量分析結果⁽¹⁰⁾

す。断面組織および各元素の定量分析結果より、Cu板側における層状の濃灰色相は73~74at%Cu-25~26at%Sn-0.5~0.7at%Niの組成を有し、微量のNiが含有している。一方、Sn-Niはんだ側における層状の灰色相は47~54at%Cu-45~47at%Sn-0.5~7at%Niの組成を有する。Cu-Sn二元系状態図⁽¹¹⁾より、濃灰色相は微量のNiを含有するCu₃Sn相であり、一方、灰色相はCu₆Sn₅相のCuとNiを置換した(Cu, Ni)₆Sn₅相であると推定される。また、(Cu, Ni)₆Sn₅相内にはCuとNiの濃度勾配がCu₃Sn相側に向かって認められた。(Cu, Ni)₆Sn₅相中のNi濃度はCu₃Sn相側で0.5~3at%であるのに対し、はんだ側(約20μmの範囲)では4~7at%である。すなわち、(Cu, Ni)₆Sn₅相の層成長ははんだ中のNi含有量が増加すると著しく進行しており、(Cu, Ni)₆Sn₅相中のCuとNiの置換がCu₃Sn相からのCuの外方拡散によって助長されると考えられる。

3.3 接合後および焼鈍後におけるSn-Niはんだ/NiめっきCu板接合体

本研究では、(Cu, Ni)₆Sn₅相へのCuの外方拡散を抑制するため、Sn-NiはんだとNiめっきCu板を接合した後、焼鈍試験を行った。図6は、接合

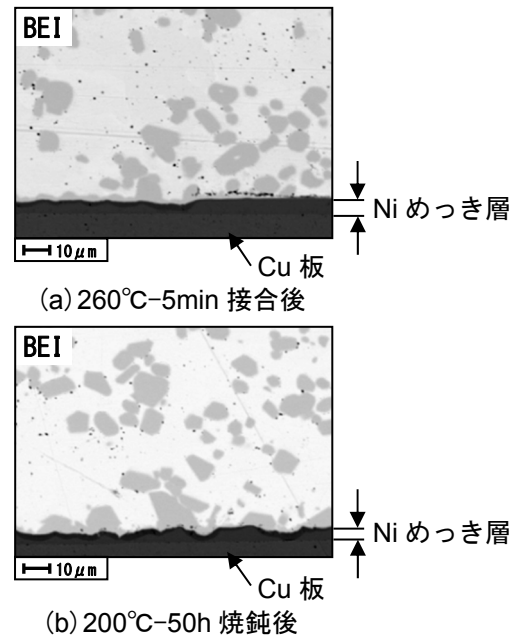


図6 接合後および焼鈍後におけるSn-5mass%Niはんだ/NiめっきCu板接合体界面近傍の断面組織

後および焼鈍後におけるSn-5mass%Niはんだ/NiめっきCu板接合体界面近傍の断面組織(BEI写真)を示す。(a)は260°Cで5min接合後、(b)は200°Cで50h焼鈍後の結果をそれぞれ示す。断面組織より、接合後においてSn-NiはんだとNiめっきCu板のNiめっき層界面近傍には粒状の灰色相と濃灰色相が一部層状に形成されており、わずかにNi食われが生じている。200°Cで50h焼鈍後では灰色相が接合後と同程度の形状を有し、さらにNiめっき層内に濃灰色相が薄く形成されている。Sn-Ni二元系状態図⁽⁸⁾において、灰色相はNi₃Sn₄相であり、濃灰色相はSn-Ni系金属間化合物のNi₃Sn₂相もしくはNi₃Sn相であると推定される。

前述のように、Sn-Niはんだ/Ni板接合体ではSn-Niはんだ/Ni界面に層状のNi₃Sn₄相が形成し、Ni₃Sn₄相の層成長にははんだ中のNi含有量による大きな差異は認められなかった。一方、Sn-Niはんだ/Cu板接合体ではSn-Niはんだ/Cu界面に微量のNiを固溶したCu₃Sn相と(Cu, Ni)₆Sn₅相が層状に形成され、Sn-5mass%Niはんだにおいて(Cu, Ni)₆Sn₅相の層成長が著しく進行していることが明らかとなった。また、Ni₃Sn₄相の層成長には基材からのNiの外方拡散、一方、(Cu, Ni)₆Sn₅相の層成長にはCu₃Sn相からのCuの外方拡散がそれ

ぞれ起因すると考えられる。

以上の結果から、200°Cで 50h 焼鈍後の Sn-Ni はんだ/Ni めっき Cu 板接合体において Ni めっき層がはんだ中の Sn と Cu の接触を遮断している。すなわち、Ni めっき層上には層成長の遅い Ni₃Sn₄ 相が粒状に形成し、Ni めっき層内には Sn-Ni 系金属間化合物相が層状に形成された。従って、これらの相が Cu₃Sn 相および (Cu, Ni)₆Sn₅ 相の形成を抑制するための拡散バリア層になっていると考えられる。今後は、はんだ接合部の強度評価および破断後の破面観察から、接合強度に及ぼす Sn-Ni はんだ中の Ni 含有量と接合界面に形成する金属間化合物相の影響について検討し、最適な Ni 含有量を明らかにする必要がある。

4. 結論

本研究では、Sn-XNi (X=0.1, 1, 5mass%) はんだと Ni 板、Cu 板もしくは Ni めっき Cu 板をそれぞれ接合した後、200°Cで焼鈍試験を行い、Sn-Ni はんだ/金属界面に形成する反応層の形成とその成長挙動について比較検討した。得られた結果は以下のように要約される。

- (1) 260°Cで 5min 接合後および 200°Cで 500h 焼鈍後において、Sn-Ni はんだ/Ni 板接合体界面には Ni₃Sn₄ 相が層状に形成された。
- (2) Sn-Ni はんだ/Ni 板接合体において、Ni₃Sn₄ 相の層成長は焼鈍時間の平方根に対して直線関係となる放物線則に従うことが明らかとなった。
- (3) 200°Cで 500h 焼鈍後において、Sn-Ni はんだ/Cu 板接合体界面には Cu 板側に微量の Ni を含有する Cu₃Sn 相、Sn-Ni はんだ側に (Cu, Ni)₆Sn₅ 相が層状に形成された。
- (4) 260°Cで 5min 接合後および 200°Cで 50h 焼鈍後において、Sn-Ni はんだ/Ni めっき Cu 板接合体界面には Sn-Ni はんだ側に Ni₃Sn₄ 相、Ni めっき層内に Sn-Ni 系金属間化合物相が層状に形成された。

謝辞

本研究の一部は、北海道科学大学電子プローブマイクロアナライザーを利用して行われた。

参考文献

- (1) 竹本正, “Pb フリーソルダとマイクロ接続,” までりあ, Vol. 35, 1996, pp.320-325.
- (2) M. Abtey and G. Selvaduray, “Lead-free Solders in Microelectronics,” Materials Science and Technology, Vol. 27, 2000, pp.95-141.
- (3) 菅沼克昭, “鉛フリーはんだ付け技術,” 工業調査会, 2000, pp.147-157.
- (4) 齋藤繁, 高島敏行, 山本強, 成田敏夫, 田中順一, “鉛フリーはんだによる Cu 板の溶解と反応層の成長,” 9th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 2003, pp.271-276.
- (5) 竹本正, “ろう付およびマイクロソルダリング,” 溶接学会誌, Vol. 77, 2008, pp.42-49.
- (6) 齋藤繁, 大島大志, 成田敏夫, 田中順一, 高島敏行, “Sn-Ag 系はんだ/Cu 板界面における反応層の成長,” 12th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 2005, pp.119-124.
- (7) 大島大志, 齋藤繁, 成田敏夫, 田中順一, 高島敏行, “鉛フリーはんだによる電極材料の溶解と反応層の構造に関する研究,” 12th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 2005, pp.95-100.
- (8) H. Okamoto, “Ni-Sn (Nickel-Tin),” Journal of phase Equilibria and Diffusion, Vol. 29, 2008, pp.297-298.
- (9) 大谷晴紀, “Sn-Ni 系鉛フリーはんだと金属の接合に関する研究,” 平成 20 年度北海道工業大学卒業論文, 2008.
- (10) 佐藤宏, “Sn-Ni 系鉛フリーはんだと Cu 板の接合に関する研究,” 平成 21 年度北海道工業大学卒業論文, 2009.
- (11) T. B. Massalski and H. Okamoto, “Cu-Sn (Copper-Tin),” Editor. Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, 1990, pp.1481-1483.