

学 位 論 文 の 要 旨

Sn-Sb-Ni 系高温鉛フリーはんだの機械的特性と接合特性に関する研究

氏 名 小林 竜也 印

本研究では、Sn-Sb-Ni 系高温鉛フリーはんだを研究対象として、優れた耐熱性や機械的特性が要求されるパワー半導体実装用接合材に適用することを目標に、熔融温度域やマイクロ組織、引張特性、疲労特性を調査した。また、Cu との接合界面に形成される反応層の組織や成長メカニズムを調査するとともに、パワーサイクル試験により接合信頼性を評価した。

第 1 章では、鉛による環境および健康リスクの事例や各国の法規制、鉛フリーはんだ材の種類を記した。また、高温鉛フリーはんだ材の用途や研究開発動向を説明した。さらに、Pb-Sn 系はんだの代替材として期待される Sn-Sb 系はんだの更なる機械的特性向上のため、Ni を添加した Sn-Sb-Ni 系はんだに着目した理由を述べた。さらに、本研究の目的と評価内容を述べた。

第 2 章では、Sn-Sb-Ni 系はんだの熔融温度域およびマイクロ組織に及ぼす Ni 添加量の影響を調査した。Sn-5Sb-Ni (mass%) および Sn-10Sb-Ni (mass%) について、Ni 添加量が 0.05~0.50 mass% の範囲では、固相線温度と液相線温度がそれぞれ Sn-5Sb (mass%) や Sn-10Sb (mass%) とほぼ同等であり、安定した熔融温度域であることを明らかにした。Sn-Sb-Ni 系はんだのマイクロ組織は、 β -Sn 相を母相として SbSn 相と NiSb 相が分散した組織であることがわかった。また、はんだ中の Sb および Ni 添加量を増加することで、それぞれ SbSn 相および NiSb 相が増加および粗大化することを明らかにした。

第 3 章では、Sn-Sb-Ni 系はんだの引張特性に及ぼす Ni 添加量の影響を調査した。Sn-5Sb-Ni について、試験温度 25°C では、Ni 添加量の増加に伴い引張強度と 0.1% 耐力は増加し、破断伸びは低下する傾向を示した。一方、150°C と 200°C では引張特性に対する Ni 添加量の依存性は見られなかった。また、温度の上昇に伴い、0.1% 耐力と引張強度は低下したが、破断伸びは明確な傾向は見られなかった。引張試験から得られた応力指数 n は 7.5~12.6、活性化エネルギー Q は 77.6~109.0 kJ/mol であり、Sn-5Sb-Ni の引張変形は格子拡散に律速した転位上昇によるものであることが示唆された。Sn-10Sb-Ni では、試験温度によらず引張特性に対する Ni 添加量の依存性は見られなかった。また、温度の上昇に伴い、0.1% 耐力と引張強度は低下し、破断伸びは増加した。 n は 7.0~13.0、 Q は 72.5~106.0 kJ/mol と求められ、Sn-5Sb-Ni と同様の変形機構であることが示唆された。

第 4 章では、Sn-Sb-Ni 系はんだの疲労特性に及ぼす Ni 添加量の影響を調査した。はんだ

材組成および試験温度によらず、非弾性ひずみ範囲と疲労寿命の関係は Manson-Coffin 則に従うことを確認した。試験温度 25°Cでの Sn-Sb-Ni 系はんだの疲労延性指数 α は、Sn-Sb 系はんだより小さくなり、Sn-Sb-Ni 系はんだの疲労寿命は Sn-Sb 系はんだより優れることが明らかとなった。また、150°Cと 200°Cでは、Sn-5Sb-Ni における α は、Ni 添加量 0.05~0.10 mass%では無添加材に比べ小さい値を維持するが 0.25~0.50 mass%では増加した。Sn-10Sb-Ni における α は Ni 添加量 0.05~0.25 mass%では無添加剤と同程度の値を維持するが 0.50 mass%では増加した。Ni 添加量が少量の場合、微細な NiSb 相の生成により、試験温度に関わらず転位のピン止め効果が働く。その結果、連続動的再結晶が抑制されることにより優れた疲労寿命が得られることを明らかにした。一方、Ni 添加量が多い場合(0.50 mass%程度)、常温では微細な NiSb 相の生成により良好な疲労寿命が得られる。しかし、高温では、NiSb 相が粗大化し、転位のピン止め効果が低下する。さらに、粗大化した NiSb 相の周辺部で変形が生じて連続動的再結晶が促進されるため、疲労寿命が低下することを明らかにした。

第 5 章では、Sn-Sb-Ni 系はんだと Cu の接合界面に形成される反応層(金属間化合物層)の成長挙動を 100°C~200°Cの範囲で調査した。Electron Probe X-ray Microanalyzer による定量分析より、接合界面には、Cu 側から層状の(Cu, Ni)₃Sn と粒状の(Cu, Ni)₆Sn₅ が生成することを確認した。(Cu, Ni)₃Sn 層の成長の際の活性化エネルギー Q は 82.6~92.3 kJ/mol と求められた。この値は、Cu 原子が(Cu, Ni)₃Sn 層中を体拡散および粒界拡散する際の活性化エネルギーに相当することを示した。また、反応層全体の成長の際の Q は 53.3~60.8 kJ/mol と求められ、これは、粒状(Cu, Ni)₆Sn₅ 相間の粒界を Cu 原子が拡散する際の活性化エネルギーに相当することを示した。

第 6 章では、Sn-Sb-Ni 系はんだを使用した Si チップ/Cu 板接合体のパワーサイクル環境下における接合信頼性を調査した。Scanning Acoustic Tomography 像から得られたき裂面積率より、Ni 添加量 0.25 mass%以下の Sn-5Sb-Ni や 0.10 mass%以下の Sn-10Sb-Ni は、無添加材に比べ接合信頼性に優れることを示した。また、き裂は接合部端部のはんだ部を起点に発生し、その後 Cu 板側のはんだと金属間化合物層の界面を進展することを明らかにした。これより、優れた接合信頼性を得るためには、初期き裂が生じるはんだ材の疲労特性を向上させることが重要であることを示した。

第 7 章では、本研究を総括した。

学 位 論 文 の 要 旨

Study on mechanical and joining properties of Sn-Sb-Ni system high temperature lead-free solder

氏 名 小林 竜也 印

In this study, melting temperature ranges, microstructures, tensile properties and fatigue properties of Sn-Sb-Ni system high temperature Pb-free solder were investigated in order to apply it as a die-attachment material for a power semiconductor chip which is required superior heat resistance and mechanical properties. Moreover, the microstructure and growth mechanism of the reaction layer formed at the joint interface with Cu was investigated and the joint reliability was also evaluated by power cycle test.

In Chapter 1, the case of environment and health risks by Pb, overseas regulations regarding Pb, and types of Pb-free solder were described. Applications of high temperature Pb-free solder and research and development trends of them were also explained. To further improve mechanical properties of Sn-Sb solder which is expected to be the candidate for the substitution of Pb-Sn solder, Sn-Sb-Ni solder was focused. Furthermore, the purpose and the evaluation content of this study were described.

In Chapter 2, the effects of the Ni content on melting temperature ranges and microstructures of Sn-Sb-Ni solder were investigated. It was clarified that solidus and liquidus temperatures of Sn-5Sb-Ni (mass%) and Sn-10Sb-Ni (mass%) with 0.05-0.50 mass% Ni were approximately equal to those of Sn-5Sb (mass%) and Sn-10Sb (mass%) and thus those Sn-Sb-Ni solder have stable melting temperature ranges. Also, it was found that those Sn-Sb-Ni solder have the microstructures in which SbSn phases and NiSb phases are dispersed in the β -Sn matrix. Moreover, it was clarified that the number of SbSn and NiSb phases increases and they are coarsened with increasing an amount of Sb and Ni in the Sn-Sb-Ni solder.

In Chapter 3, the effect of the Ni content on tensile properties of Sn-Sb-Ni solder was investigated. In the case of the Sn-5Sb-Ni solder, 0.1% proof stress and tensile strength increased and elongation decreased with increasing the Ni content in the solder at 25°C. On the contrary, the effect of the Ni content on tensile properties was negligible at 150°C and 200°C. Also, although 0.1% proof stress and tensile strength decreased with a rise in temperature, the effect of the temperature on the elongation was negligible. Stress exponent, n and activation energy, Q of the Sn-5Sb-Ni solder, which were obtained by the results of the tensile test, are 7.5-12.6 and 77.6-109.0 kJ/mol, respectively. The results suggest that tensile deformation of the Sn-5Sb-Ni solder is taken place by lattice-diffusion controlled dislocation climb.

In the Sn-10Sb-Ni solder, the effect of the Ni content on tensile properties was negligible regardless of the temperature. With a rise in temperature, 0.1% proof stress and tensile strength reduced and elongation increased. n and Q of the Sn-10Sb-Ni solder were obtained to be 7.0-13.0 and 72.5-106.0 kJ/mol,

respectively. It suggests that tensile deformation of the Sn-10Sb-Ni solder is taken place by the deformation mechanism same as the Sn-5Sb-Ni.

In Chapter 4, the effect of the Ni content on low-cycle fatigue properties of the Sn-Sb-Ni solder was investigated. It was confirmed that the relationship between the inelastic strain range and low cycle fatigue lives of the Sn-Sb-Ni solder obeys the Manson-Coffin equation regardless of the composition of the solder and the temperature. A fatigue ductility exponent, α of the Sn-Sb-Ni solder was smaller than that of the Sn-Sb solder at 25°C. This means that the Sn-Sb-Ni solder has superior fatigue properties compared with the Sn-Sb solder. At 150°C and 200°C, although the α of Sn-5Sb-(0.05-0.10)Ni and Sn-10Sb-(0.05-0.25)Ni remained low values compared to the Sn-Sb solder without Ni, those of Sn-5Sb-(0.25-0.50)Ni and Sn-10Sb-0.50Ni increased. When the content of Ni in the Sn-Sb-Ni solder is small, fine NiSb phases form in the solder and have the pinning effect for dislocations. Then, the continuous dynamics recrystallization is suppressed and thus superior fatigue life can be obtained. When the content of Ni in the Sn-Sb-Ni solder is large (approximately 0.50 mass%), formation of fine NiSb phases bring superior fatigue life at room temperature. At high temperature, however, NiSb phases are coarsened and thus the pinning effect for dislocations decreases. Furthermore, the continuous dynamics recrystallization is promoted due to deformation in the vicinity of coarsened NiSb phases. It was clarified that the fatigue life is deteriorated by such mechanism.

In Chapter 5, microstructures and growth behavior of the reaction layer formed in the joint interface of Sn-Sb-Ni solder and Cu were investigated. From the result of the quantitative analysis with an electron probe X-ray microanalyzer, it was confirmed that layered $(\text{Cu, Ni})_3\text{Sn}$ and granular $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ were detected from the Cu side towards the solder side. The activation energy, Q for the growth of the $(\text{Cu, Ni})_3\text{Sn}$ layer was obtained to be 82.6-92.3 kJ/mol. It was shown that such Q values are comparable to that for grain boundary diffusion and body diffusion of Cu atoms in the $(\text{Cu, Ni})_3\text{Sn}$ layer. Moreover, the Q for the growth of the whole reaction layer was obtained to be 53.3-60.8 kJ/mol. It was shown that those Q values are comparable to that for diffusion of Cu atoms in the boundary between granular $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ phases.

In Chapter 6, the reliability of joints with a Si chip and a Cu substrate using Sn-Sb-Ni solder was investigated in power cycle environment. On the basis of evaluation of a crack area ratio which was obtained from scanning acoustic tomography images, it was found that the joint reliability of Sn-5Sb-(0.05-0.25)Ni and Sn-10Sb-(0.05-0.10)Ni are superior to those of the Sn-Sb without Ni. Moreover, it was shown that the crack forms in the solder in the edge of the joint and progresses at the interface between the solder and the intermetallic compound layer on the side of the Cu substrate. Therefore, it was clarified that it is important to improve the fatigue properties of the solder material in which an initial crack generates in order to obtain superior reliability of the joint.

In Chapter 7, this study was summarized.