

(3) Bi 系高温用はんだの特性評価及び実用性調査

吉川 拓実、倉本 英哲、岩男 広飛*、松木 一弘*

松木らが開発した Bi 系高温用鉛フリーはんだ^{1)、2)、3)}について、実用化を想定して、DBC 基板に SiC チップを接合することを模した試験片を作製し、高温強度と熱疲労による性状変化を調査した。比較用のはんだとして、高温用はんだとして実績のある Pb 系はんだ、そして、室温用として実績のある SAC 系はんだを準備し、接合強度を調査するためのせん断強度試験及び熱疲労特性を調査するための熱サイクル試験を行った。得られた結果は以下のとおりである。

開発した Bi 系はんだの室温下及び 473K での接合強度は、Pb 系はんだとほぼ同等であった。SAC 系はんだは、室温下では Pb 系及び Bi 系はんだと比較して 2 倍以上の接合強度であったものの、473K では半分以下となった。

Bi 系はんだの場合、DBC 基板にバリア層として加工した無電解 Ni めっき (Ni-P) の Ni が、リフロー及び熱サイクルにより、はんだ側に拡散して合金化することがわかった。また、熱による膨張収縮、合金化による体積変化、はんだ合金の脆化を起因とする割れが、界面近傍より発生した。

キーワード：はんだ、めっき、接合、熱サイクル

1. 緒言

古くから鉛はんだは、様々な部品の接合に用いられてきた。鉛はんだは融点が低く、また濡れ性が高く、加工が容易であるため、優れたはんだとして、電子機器等の基板材料に長年広く使用されてきた。しかし、電子機器の廃棄、粉砕埋立処理により溶けだした鉛 (Pb) が地下水へ混入することによる、健康被害が問題となっている⁴⁾。また、EU では 2006 年施行の RoHS 指令による Pb を含む電気・電子機器の販売の禁止により、Pb の使用が制限されている。

このような状況の中、鉛フリーはんだの開発が行われてきたが、高温用のはんだについては、現在も Pb 系のはんだが多く使用されている。高温用鉛はんだは、半導体部品の内部接合に用いられ、半導体チップや電子機器のコイル、車載用電子回路基板など、多くの電気・電子機器に利用されているため、高温用鉛フリーはんだの開発は急務であるが、高温用鉛はんだの適切な代替材料で実用化されたものが無い。そうした中、近年、代替材料として、ビスマス (Bi) 系合金が有望視されている^{5)、6)}。Bi は他の重金属と比べ、人体への影

響が少なく、また、すず (Sn) 系はんだ合金の塩浴剤として使用されてきた実績がある。

現行のパワー半導体動作温度の上限は 448K 程度と報告されており、近年は、473K 以上でも動作可能なパワー半導体の開発、実用化が進められている^{7)、8)}。

本研究では、開発した Bi 系高温用鉛フリーはんだの実用性を調査するため、室温から 473K までの温度条件下における接合強度及び熱疲労特性を評価し、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試験片の作製

2.1.1 合金の溶製及びはんだ用薄板の作製

試料用合金として、3 種類のはんだ (Pb-Sn 系、Sn-銀 (Ag)-銅 (Cu) 系、Bi-Ag-Cu-ゲルマニウム (Ge) 系) を準備した。

各試料用合金 (3 種類のはんだ) を各々グラファイト製の坩堝 (容量 0.86L) の中に装填し、縦型電気炉 (200V、5.5kWss) を用いて 773K まで昇温後、攪拌しながら 1 時間保持した。その後、十分に溶解したものを金型 (φ 15

*広島大学大学院先進理工系科学研究科

×L116(mm))に流し込んだ後、空冷を行い、最後に溶製した合金を、各々厚さ 100 μm のはんだ用薄板に加工した。

2.1.2 はんだ試験片の作製

Direct Bonded Copper 基板（以下「DBC 基板」）と炭化けい素(SiC)チップの接合を想定し、2.1.1 項で作製したはんだ用薄板を用いて、はんだ試験片の作製を行った。試験片の層構成を図 1 に示す。図 1 で示すように、DBC 基板側には、バリア層としての無電解ニッケル(Ni)めっき (Ni-P) を膜厚 5 μm、また、SiC チップには下地に電気 Ni めっきを膜厚 1 μm で加工した。これら両者に濡れ性改善のために膜厚 0.1 μm の金(Au)蒸着を行った後、基板と SiC チップの間にはんだ用薄板を配置し、リフローを行った。リフロー条件は、603K、60 秒で、リフロー過程の温度履歴を図 2 に示す。

以降、Pb-Sn 系合金から作製したはんだ試験片を「Pb 系はんだ」、Sn-Ag-Cu 系合金から作製したはんだ試験片を「SAC 系はんだ」、Bi-Ag-Cu-Ge 系合金から作製したはんだ試験片を「Bi 系はんだ」とする。

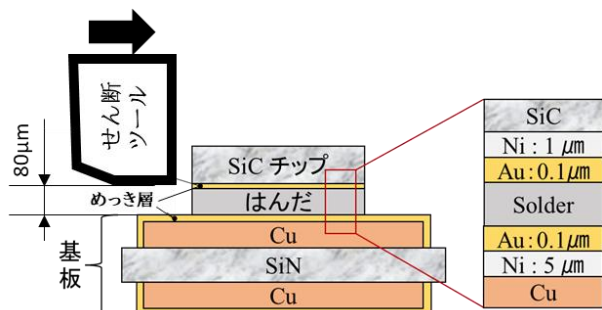


図 1 はんだ試験片の層構成

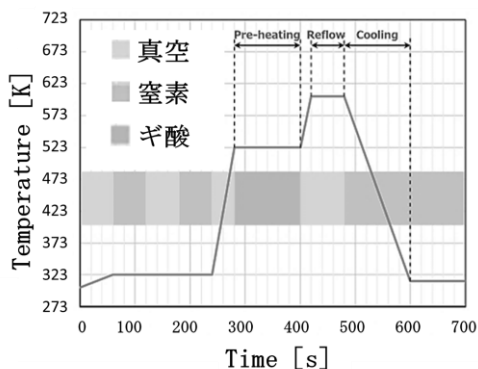


図 2 リフロー過程の温度履歴

2.2 せん断強度試験

はんだ試験片の接合強度について、図 1 中に示すようにせん断ツールを用いて、せん断強度試験を行った。試験条件は、せん断ツールの移動速度 0.5 μm/s、せん断ツールの高さを基板めっき層から 80 μm、試験温度は室温(298K)及び 473K とした。なお、試験結果は、単位面積当たりのせん断応力として、評価することとした。

2.3 EPMA 分析

リフロー直後のはんだ試験片について、電子線マイクロアナライザー((株)島津製作所 EPMA-1720H)により、マッピング分析を行った。分析位置は、はんだ試験片断面とし、前処理としてイオンミリング装置(ライカマイクロシステムズ(株)EM TIC 3X)による CP 加工を行った後、導電性を得るために白金(Pt)コーティングを蒸着した。分析条件は、加速電圧 15kV、ビーム電流約 30nA とした。

2.4 熱サイクル試験

はんだ試験片の熱疲労特性の調査をするために、熱サイクル試験を行った。試験条件は、サイクル数 1000 回、温度範囲を 233K から 498K とした。また、熱サイクル試験後のはんだ試験片について、EPMA によるマッピング分析を行った。なお、分析条件は 2.3 項と同様とした。

3. 結果及び考察

3.1 せん断応力

各はんだ試験片の、試験温度ごとの最大せん断応力を表 1 に示す。

表 1 せん断応力

試料名	最大せん断応力 [MPa]	
	室温(298K)	473K
Pb系はんだ	26.7	10.5
SAC系はんだ	57.6	5.0
Bi系はんだ	29.9	11.7

室温及び 473K のどちらの場合でも、Pb 系はんだ及び Bi 系はんだは同程度のせん断応力であった。SAC 系はんだは、室温では Pb 系はんだ及び Bi 系はんだの約 2 倍のせん断応力であったが、473K では、Pb 系はんだ及び Bi 系はんだの約半分のせん断応力であった。このことより、Bi 系はんだは、高温用鉛はんだの代替材料の候補として期待できる。

3.2 EPMA 分析

3.2.1 リフロー直後

リフロー直後の各はんだ試験片における、EPMA によるマッピング分析結果を図 3(a)、(b)及び(c)に示す。分析対象元素は、Pb 系はんだでは、Pb、Sn、Ni、Au とし、SAC 系はんだでは、Sn、Ag、Cu、Ni、Au とし、Bi 系はんだでは、Bi、Ag、Cu、Ni、Au とした。

図 3(a)より、Pb 系はんだでは、Pb と Sn の分布は濃淡が逆となり、Pb の存在する領域には Sn は存在せず、また、Au と Sn の分布は一致している。なお、Au は Pb 系はんだの合金成分として含まれておらず、DBC 基板及び SiC チップ最表面に加工した金蒸着皮膜である。図 5(a)に Au-Sn の二元系状態図を示す。Sn が 19wt%程度で 525K、82wt%程度で 490K の 2 つの共晶点が存在しており、603K のリフロー温度で共晶反応により熔融する可能性は高い。このことから Au がはんだ中に熔融して分散し、最終的に凝固過程において Au-Sn の化合物、主には AuSn₄ を生成したと考える。

図 3(b)より、SAC 系はんだの、主成分の内、Sn は全体的に均一に存在しており、Ag と Cu の分布は濃淡が逆となり、Ag の存在する領域には Cu は存在していない。また、ここでも Au のはんだ中への分散が確認される。Au は SAC 系はんだの合金成分として含まれていないことから、前述 Pb 系はんだと同様に、金蒸着皮膜が Sn と共晶反応し、熔融して分散し、最終的に Au-Sn の化合物を生成したと考える。

図 3(c)より、Bi 系はんだでは、Bi と Ag の分布は濃淡が逆となり、Bi の存在する領域には Ag は存在せず、また、Ag と Au の分布が一致している。図 5(b)に Ag-Au、(c)に Au-Bi、(d)に Ag-Bi の二元系状態図を示す。図 5(b)より、Ag と Au は典型的な全率固溶型であり、リフロー温度以下では共晶点等も含めて融点は存在しな

い。ここで、図 5(c)、(d)より、各々 Bi が 89wt%程度で 514K、96wt%程度で 555K に共晶点が存在している。Ag、Au について、Bi との共晶反応により熔融し、一部が浮揚と凝集を起こし、その後の凝固の際に Ag に Au が固溶しているのではないかと推測する。なお、Au については、やはり前述の Pb 系はんだ及び SAC 系はんだと同様に、DBC 基板及び SiC チップの金蒸着皮膜であり、はんだの合金成分として含まれていない。また、図 3(c)より、Ni がはんだ合金中に分布していることが分かる。Ni は Bi 系はんだの合金成分として含まれておらず、DBC 基板及び SiC チップに加工した無電解 Ni めっき(Ni-P)と電気 Ni めっきに存在する。図 5(e)に Ni-Bi の二元系状態図を示す。これを見ても、Ni が熔融するようなことは考えにくく、はんだ中の Ni の分布は DBC 基板及び SiC チップ界面に近いところで多く見られていることから、リフローの熱によりはんだ中にめっきの Ni が拡散したものとする。Ni の拡散は、DBC 基板側、つまり無電解 Ni(Ni-P)めっき側からの方が著しいことが確認できる。また、二元系状態図より Bi₃Ni または BiNi の金属間化合物が生成されていると推測される。

3.2.2 熱サイクル試験後

熱サイクル試験後の各はんだ試験片における、EPMA によるマッピング分析結果を図 4(a)、(b)及び(c)に示す。分析対象元素は、3.2.1 項と同様である。

リフロー直後と熱サイクル試験後のはんだ試験片における、外観の観察結果によると、Pb 系はんだ及び Bi 系はんだに変化がほとんど無かった。SAC 系はんだは、熱サイクル試験後において、SiC チップが盛り上がり、はんだが割れて剥離しかかっていた。

図 4(a)より、Pb 系はんだでは、DBC 基板側の無電解 Ni めっき(Ni-P)及びはんだ合金に割れが発生している。DBC 基板側のみで割れが生じていることを考慮すると、この原因が熱膨張と無電解 Ni めっき(Ni-P)の変質にあるのではないかと考える。熱膨張は、SiC チップ側の SiC と比較し、DBC 基板側の Cu の方が大きい。また、無電解 Ni めっき(Ni-P)については、めっき後はアモルファスであるが、加熱によって結晶化し、主に Ni₃P を生成する⁹⁾。熱膨張差を原因とし、Ni₃P は硬く脆性的

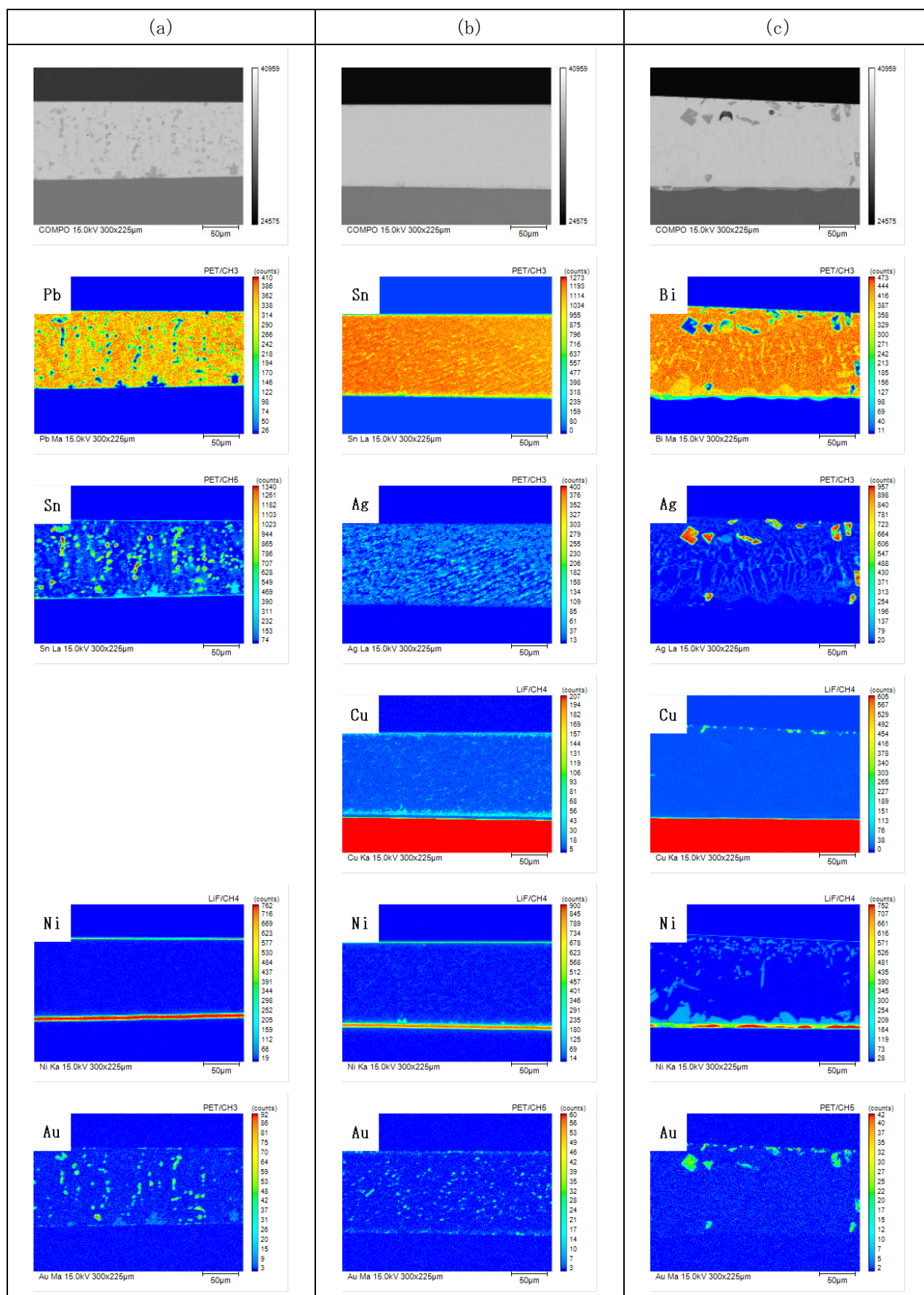


図3 リフロー直後のEPMAによるマッピング分析結果
 (a) Pb系はんだ、(b) SAC系はんだ、(c) Bi系はんだ

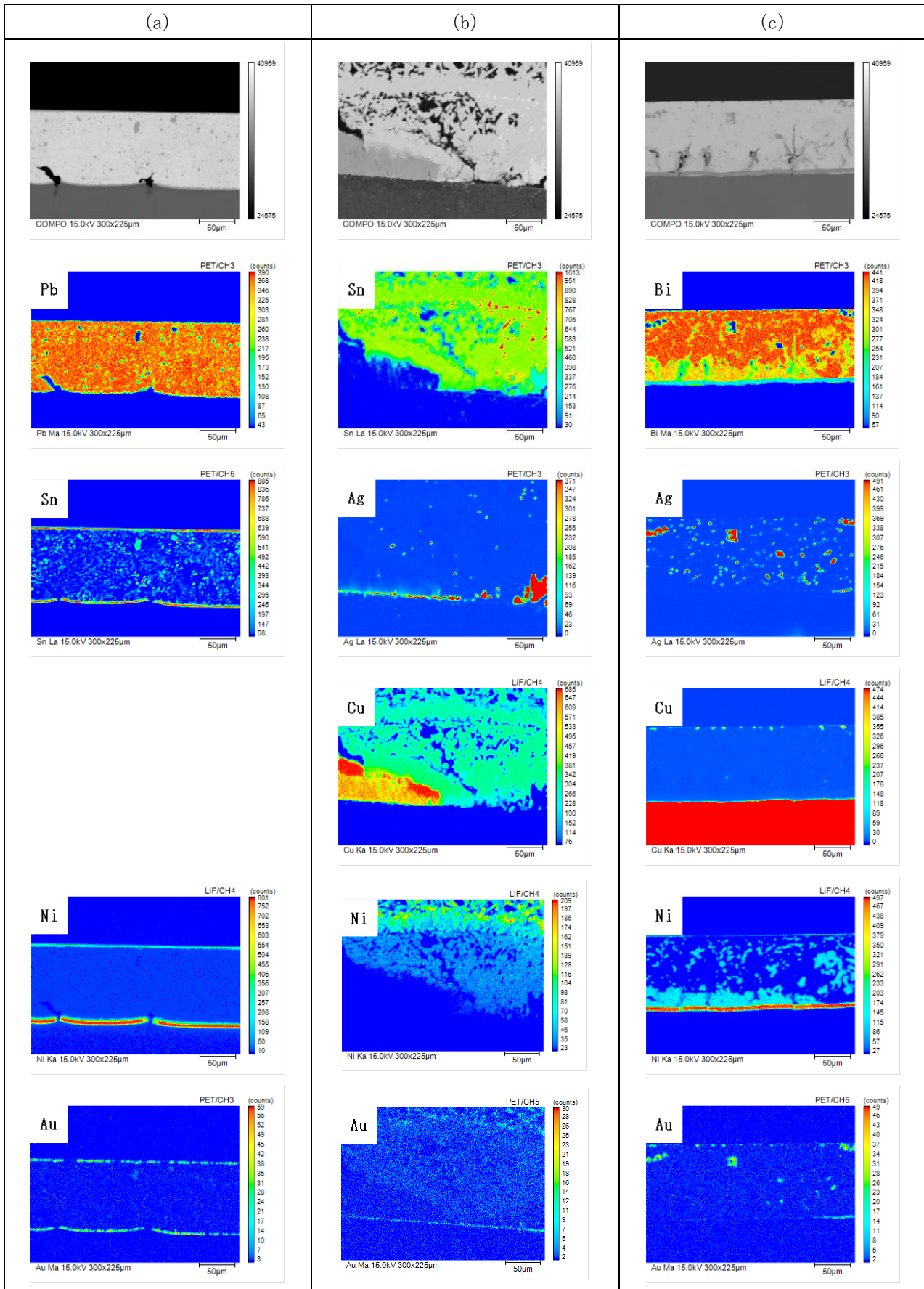


図4 熱サイクル試験後のEPMAによるマッピング分析結果
 (a) Pb系はんだ、(b) SAC系はんだ、(c) Bi系はんだ

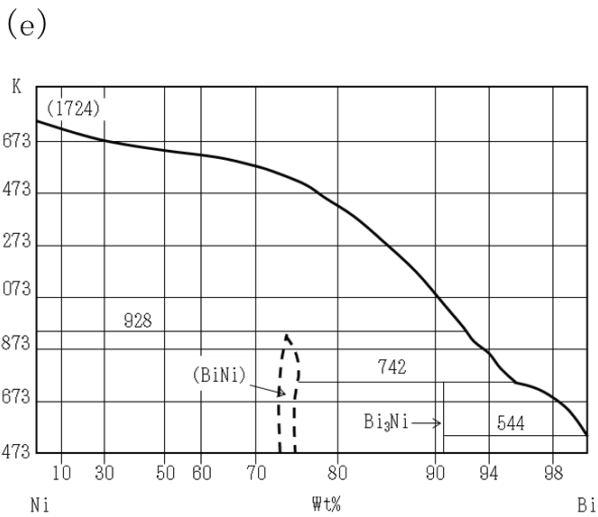
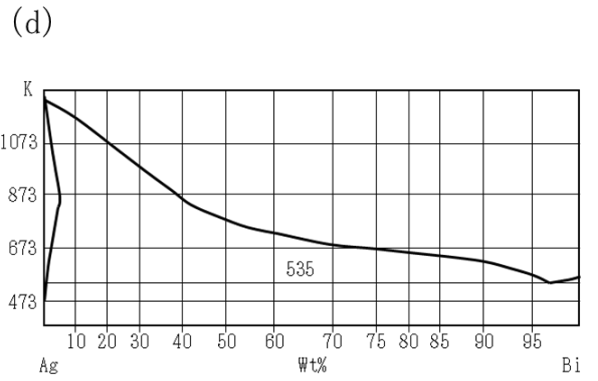
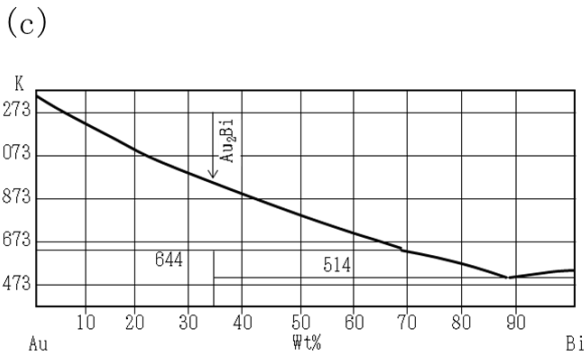
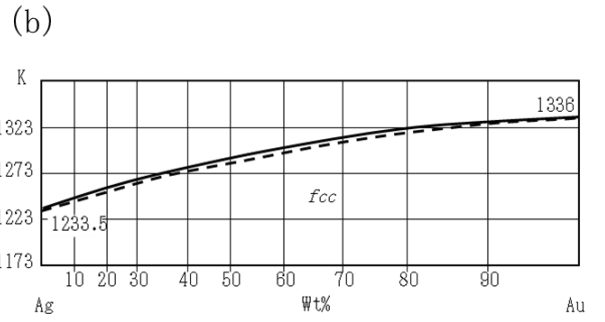
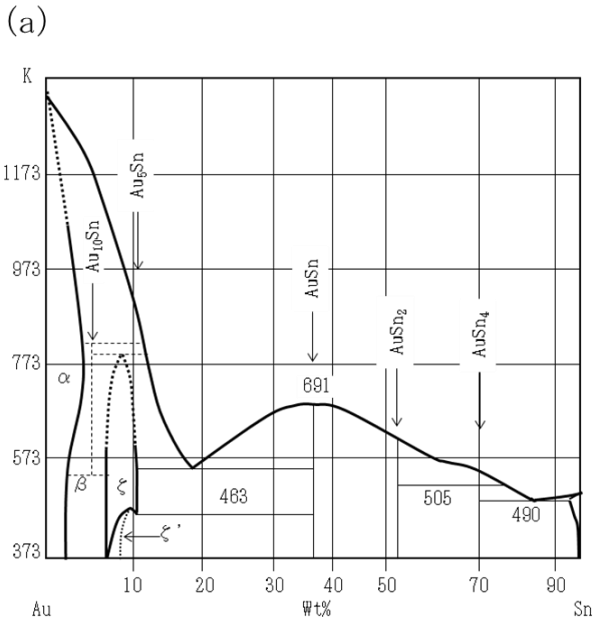


图5 二元系状态图⁽¹⁰⁾

(a) Au-Sn、(b) Ag-Au、(c) Au-Bi、(d) Ag-Bi、(e) Ni-Bi

であることで、めっき層に割れが生じ、これが進展して、はんだ合金の割れに発展したと考える。

図 4(b)より、SAC 系はんだでは、バリア層である Ni 層は既になく、また、DBC 基板の Cu もはんだ側に大量に拡散している。SAC 系はんだは、接合時に生成される、 η 層 (Cu_6Sn_5) と ϵ 層 (Cu_3Sn) の合金層が硬く脆いため、合金層が成長して厚くなると、わずかな振動や衝撃でクラックが発生しやすくなることが知られている¹¹⁾。今回も同様で、割れの発生は、合金層の生成と成長によるものであると考える。このような状態では、電気的な特性のみならず、機械的な強度において、全く期待することができない。このことは外観の観察結果でもうかがえる。

図 4(c)より、Bi 系はんだでは、Pb 系はんだと同様に、DBC 基板側の無電解 Ni めっき (Ni-P) 及びはんだ合金に割れが生じており、図 3(c)と比較して、Ni のはんだ側への拡散はリフロー直後と比較して大きくなっていることがわかる。また、今回生成が推測される Bi_3Ni は、柔らかく脆いとされ¹²⁾、これがリフロー直後に比べ、成長していることが確認できる。割れは、DBC 基板側への Ni 拡散の著しい部分に沿って生じており、これも Pb 系はんだと同様に熱膨張差を原因とし、Ni の拡散の進行による脆化によってはんだ合金の割れに発展したと考える。

上記のように、全てのはんだ合金で、DBC 基板側に割れが発生しており、これが電気特性と強度低下、つまり耐熱性低下の原因であると考えられる。SAC 系はんだについては、各元素の反応と合金化が著しく、体積変化が大きく、脆化することで、これまで多くの報告があるように、高温下での使用が制限されることがわかった。開発した Bi 系はんだについて、実績のある Pb 系はんだと比較して、はんだ合金自体の性能については問題ないことを報告^{1), 2), 3)}していたものの、バリア層として加工した DBC 基板側の無電解 Ni めっき (Ni-P) と SiC チップ側の電気 Ni めっきが、Bi 系はんだではバリア層として働かず、むしろはんだの変質要因となっていたことがわかった。これにより、開発した Bi 系はんだは、Pb フリーの高温用はんだとして実用化するためには、バリア層として有用な無電解 Ni めっき (Ni-P) の代替品を選定する必要がある。

4. 結言

開発した Bi 系高温用鉛フリーはんだについて、実用化を想定して、DBC 基板に SiC チップを接合することを模した試験片を作製し、高温強度と熱疲労による性状変化を調査した。比較用のはんだとして、高温用はんだにおいて実績のある Pb 系はんだと、室温用において実績のある SAC 系はんだを準備し、接合強度を調査するためのせん断強度試験及び熱疲労特性を調査するための熱サイクル試験を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 開発した Bi 系はんだの室温下及び 473K での接合強度は、Pb 系はんだとほぼ同等であった。SAC 系はんだは、室温下では Pb 系及び Bi 系はんだと比較して 2 倍の接合強度であったものの、473K では半分以下となった。

(2) Bi 系はんだの場合、DBC 基板にバリア層として加工した無電解 Ni めっき (Ni-P) の Ni が、リフロー及び熱サイクルにより、はんだ側に拡散して合金化することがわかった。また、熱による膨張収縮、合金化による体積変化、はんだ合金の脆化を起因とする割れが、界面近傍より発生した。

おわりに、本研究は広島大学との機関連携の一貫として行ったものである。その他、研究への御協力、御支援をいただいた関係各位に深く感謝する。

参考文献

- (1) M. Yu, Z. Xu, Y. B. Choi, T. Konishi, K. Matsugi, J. Yu, S. Motozuka and K. Suetsugu : Mater. Trans. 58. 2(2017)、p. 140-147.
- (2) K. Matsugi, K. Terada, S. Furukawa, Y. B. Choi, G. Sasaki and K. Suetsugu : J. JFS. 86(2014)、p. 216-222.
- (3) Z. F. Xu, Y. B. Choi, T. Niimi, M. Yu, S. Motozuka, K. Matsugi, K. Suetsugu : Mater. Trans. 57(2016)、p. 553-557.
- (4) 河野英一 : 表面技術 55(2004)、p. 846-851.
- (5) K. Suganuma、S. J. Kim、K. S. Kim : まてりあ

- 61(2009)、p. 64-71.
- (6) T. Iseki、M. Takamori : エレクトロニクス実装学会誌 15(2012)、p. 153.
- (7) Daisuke Hiratsuka、Akihiro Sasaki、Tomohiro Iguchi : Toshiba review 70(2015)、p. 46-49.
- (8) Megumi NAGANO、Noboru HIDAHA、Hirohiko WATANABE、Masayoshi SHIMODA、Masahiro ONO : エレクトロニクス実装学会誌 9[3](2006)、p. 171-179.
- (9) 渡辺克人、大和弘之、小池宏侑 : 栃木県産業技術センター研究報告(2018)、p. 62-64.
- (10) 長崎誠三、平林眞 : 二元合金状態図集(2001).
- (11) 中澤優人、矢澤歩 : 群馬県立産業技術センター研究報告(2018)、p. 27-30.
- (12) Clarissa Cruz、Thiago Lima、Rafael Kakitani、André Barros、Amauri Garcia、Noé Cheung : Journal of Materials Research and Technology 9(2020)p. 4940-4950.