

均一液滴噴霧法により作製した Pbフリーはんだボールの評価

Evaluation of Lead-free Solder Balls Produced by Uniform Droplet Spray Method

伊達正芳*

Masayoshi Date

佐藤光司**

Koji Sato

久保井健**

Takeshi Kuboi

Pbフリーはんだとして有望なSn-3Ag-0.5Cu、Sn-8Zn-3Biと、従来のSn-Pb共晶はんだのはんだボールを均一液滴噴霧法により作製した。そのボールを用いてCuパッド上および無電解Ni/Auメッキを施したCuパッド上にはんだバンプを形成し、バンプの硬度と接合強度について評価した。その結果、Sn-3Ag-0.5Cuのはんだバンプの硬度は15HVで、Sn-Pb共晶はんだ(12.5HV)よりも2割高い程度であるのに対し、Sn-8Zn-3Biはおよそ2倍(26HV)であった。また、接合強度はCuパッド上にバンプ形成した場合のほうが、無電解Ni/Auメッキ上に形成した場合よりも高く、Cuパッド上ではバルクの延性破壊が主であったのに対し、無電解Ni/Auメッキ上では接合界面における脆性破壊であった。

Solder Balls of Sn-Pb eutectic and two major lead-free solder compositions, i.e. Sn-3Ag-0.5Cu, Sn-8Zn-3Bi were produced by Uniform Droplet Spray method. Hardness and joint strength of solder bumps formed on Cu pad and electroless Ni/Au pad are investigated. The order of hardness is Sn-8Zn-3Bi (26HV) >> Sn-3Ag-0.5Cu (15HV) > Sn-37Pb (12.5HV). Joint strength on Cu pad is relatively higher than that on electroless Ni/Au pad. Fracture occurs in ductile manner on Cu pad though brittle on Ni/Au pad.

① 緒 言

携帯機器を中心に、ICパッケージの小型化、薄型化が進んでおり、従来のリードフレームを有するQFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package) といったパッケージから、リードレスパッケージであるBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Scale Package) へと移行している¹⁾。これらのパッケージの構造を図1に示す。BGA、CSPではリードフレームの代わりに、はんだバンプと呼ばれる外部端子により、パッケージと基板との間の電氣的接続を行っている。これまで当社では、主力製品の1つとしてリードフレーム材(42アロイ)を扱ってきたが、リードレスパッケージの台頭により、代替となるエレクトロニクス材の開発が急務となっている。そこで、はんだバンプの素材となるはんだボールの製造、開発に着手した。

また、近年環境汚染の問題から、従来のSn-Pb共晶はんだの代わりに、Pbを含まないはんだ(Pbフリーはんだ)の使用が検討されている。しかし、一般にSn-Pb共晶はんだと比較してPbフリーはんだは延性に乏しく、基板の反りや落下衝撃を受けた際、はんだ接合部における界面剥(はく)離が問題となっている²⁾。また、BGA/CSPにおいては、熱サイクル疲労を受けた場合に

チップと基板の熱膨張差によって生じる応力がはんだバンプに負荷されるため、はんだバンプの変形能、接合強度が重要である。

そこで本研究では、Pbフリーはんだとして実用化が検討されているSn-Ag-Cu系およびSn-Zn-Bi系はんだと、参照としてSn-Pb共晶はんだのはんだバンプをCuパッド上および無電解Ni/Auメッキを施したパッド上に形成し、バンプの変形能と接合強度に及ぼすはんだ組成の影響について調査した。

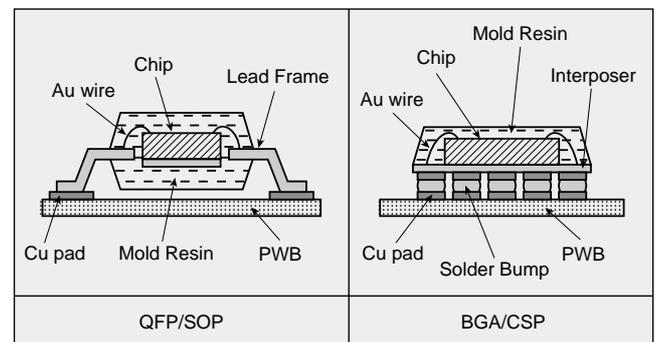


図1 パッケージ構造

Fig. 1 Structure of Packages

* 日立金属株式会社 冶金研究所

** 日立金属株式会社 安来工場

② はんだボール製造方法

はんだボールの製造方法についての概略図を図2に示す。この手法は均一液滴噴霧法³⁾(Uniform Droplet Spray Method: 以下UDS法という)と称される。

製作手順としては、まずはんだのインゴットを還元雰囲気にしたルツボの中で溶解して溶湯を作製する。次に、ルツボとN₂などの雰囲気ガスを充填(てん)した凝固・回収チャンバーとの間に差圧を加え、チャンバー内に溶湯のジェットを飛ばす。それに並行して、圧電素子と連動した振動棒により溶湯に一定間隔で圧力を付加することで、ジェットを均一に分断、球状化し、均一サイズのボールを製造する。UDS法を用いて製造するメリットとしては、従来はんだボールの製造方法として用いられてきた油中造粒法と比較して生産速度が一桁以上速いことや、溶湯から直接ボールを製造するため、ボールごとの組成バラツキがないこと、はんだ組成に制限がないことが挙げられる。さらに、インゴットの加工や脱脂工程が不要であることから、低コスト化、短納期化が図れ、小径ボールの製造も比較的容易に行える。

現在、Pbフリーはんだとして実用化が検討されているSn-Ag-Cu(-Bi)系、Sn-Cu系、Sn-Zn(-Bi)系、Sn-Bi(-Ag)系はんだに関してボール製造条件を確立している。また、はんだボールのボール径は100~760μmまで対応可能であり、今後フリップチップ接続用はんだバンプの素材として需要が見込まれる100μm以下の小径ボールに関しても製造を検討している。

③ 実験方法

3.1 供試材

バンプ形成に用いたはんだボール(公称径 760μm)の組成を表1に示す。また、はんだボールの外観写真を図3に、粒径分布を図4に示す。これらのはんだボールは粒径・形状の不良球を選別後、実験に供した。図3より従来のSn-Pb共晶はんだボールは非常に表面が平滑であるのに対し、Sn-Ag-CuはSnの初晶デンドライトによる凹凸のある面と、共晶(この場合Sn-AgおよびSn-Cu)による平滑な面が混在している。さらに、Sn-Zn-BiはSn-Ag-Cuよりもデンドライト組織が粗く、表面の凹凸も大きい。ただし、図4より粒径のばらつきは小さく、均一に近いボールであると言える。

バンプを形成した基板はFR-4で、Cuパッド(レジスト開口径 250μm)に耐熱プリフラックス処理を施したもの(以下Cuパッド品という)と、無電解Ni/Auフラッシュめっきしたもの(以下Ni/Auメッキ品という)の2種類を用意した。Ni、Auメッキの厚みはそれぞれ3μm、0.05μmで、Niメッキ中のP濃度は6~8mass%である。

バンプ形成は、Cuパッド上にフラックス(RAタイプ)を塗布した後、はんだボールを搭載し、N₂雰囲気中でリフローすることにより行った。リフローにおけるピーク温度は、Sn-Ag-Cuはんだは240℃、Sn-Zn-BiおよびSn-Pbはんだは230℃とし、それぞれ溶融温度以上の温度に約60s保持した。それぞれの試料に対し、リフローを3回行った後、はんだバンプの断面組織観察を光学顕微鏡により行った。

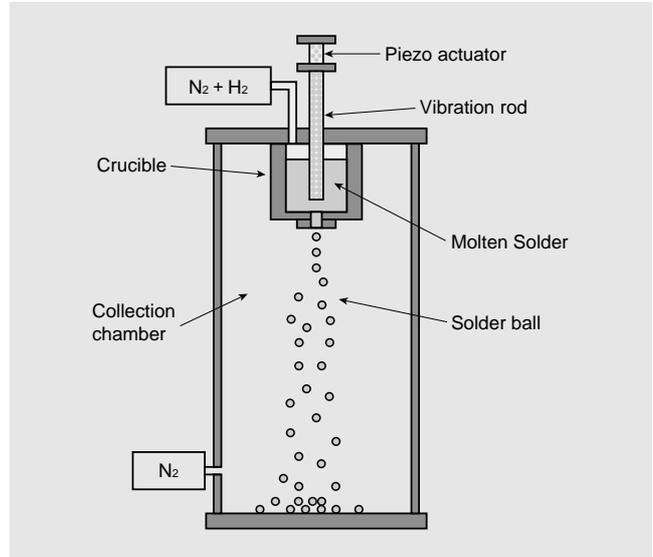


図2 UDS装置の概念図

Fig. 2 Schematic diagram of UDS apparatus

表1 はんだボール組成

Table 1 Chemical composition of Solder Balls

Solder	Element (mass%)					
	Ag	Cu	Zn	Bi	Pb	Sn
Sn-Ag-Cu	2.9	0.5	-	-	-	Bal.
Sn-Zn-Bi	-	-	8.0	3.0	-	Bal.
Sn-Pb	-	-	-	-	37.0	Bal.

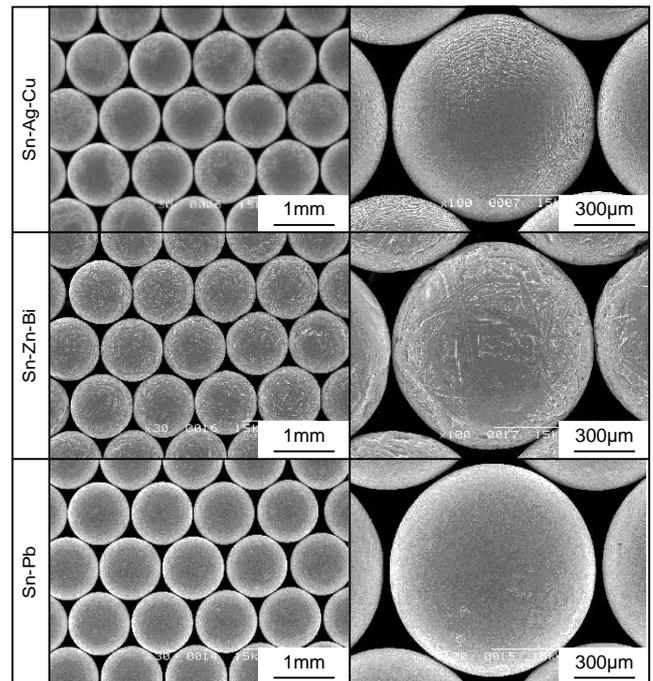


図3 はんだボール外観写真(760μm)

Fig. 3 Solder balls produced by UDS method

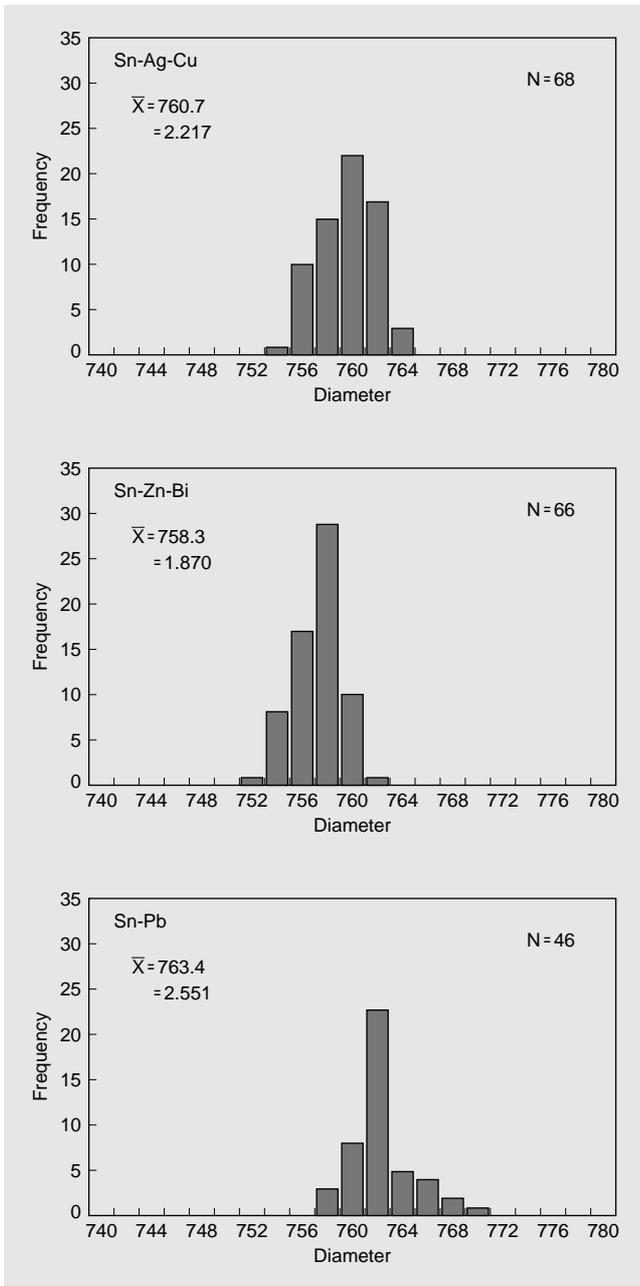


図4 はんだボール粒径分布 (760μm)
Fig. 4 Distribution of the diameter of solder balls. (760μm)

3.2 ピッカース硬度試験

はんだバンプの変形能を評価するため、断面ピッカース硬度を測定した。測定条件は荷重50g、負荷時間15sとした。

3.3 はんだバンププルテスト

はんだバンプの接合強度を、万能ボンドテスタ（デイズ社、Dage4000）により測定した。試験方式は、常温において、はんだバンプをツイーザにより摘んで引き剥がす方法であり、引き剥がし速度は500μm/sとした。試験後の破面観察および相の同定を、エネルギー分散型X線分析装置付走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）により行った。

4 実験結果

4.1 はんだバンプ断面組織観察

はんだバンプの断面組織を図5に示す。Cuパッド上では、パッドのCuがはんだ中に溶解し、界面に金属間化合物を形成する。このためCuパッドの食われがすべてのはんだで観察された。

従来のSn-Pb共晶のはんだの場合、一般にSn-rich相とPb-rich相のラメラ組織となる。ただし、CuパッドやNi/AuメッキからのCu, Ni, Auの溶出により、Pbの過共晶組成へと移行するため、Pbの初晶 dendrite 組織が一部成長している。

Sn-3Ag-0.5Cuの場合には、ほぼSn-AgおよびSn-Cu共晶組成であるにもかかわらず、Snの初晶 dendrite が成長しており、dendrite アーム間にSnとAg₃Sn, Cu₆Sn₅の共晶組織が形成されている。

Sn-Zn-Biの場合には、ほぼSn-Zn共晶組織となり、Biの晶出は見られなかった。この結果とSn-Bi系状態図から、BiはSn中に固溶しているものと思われる。

以上のようなバンプの組織の違いは、Snと共晶組織を形成する相が晶出するのに要する潜熱が異なるためと思われる⁴⁾。

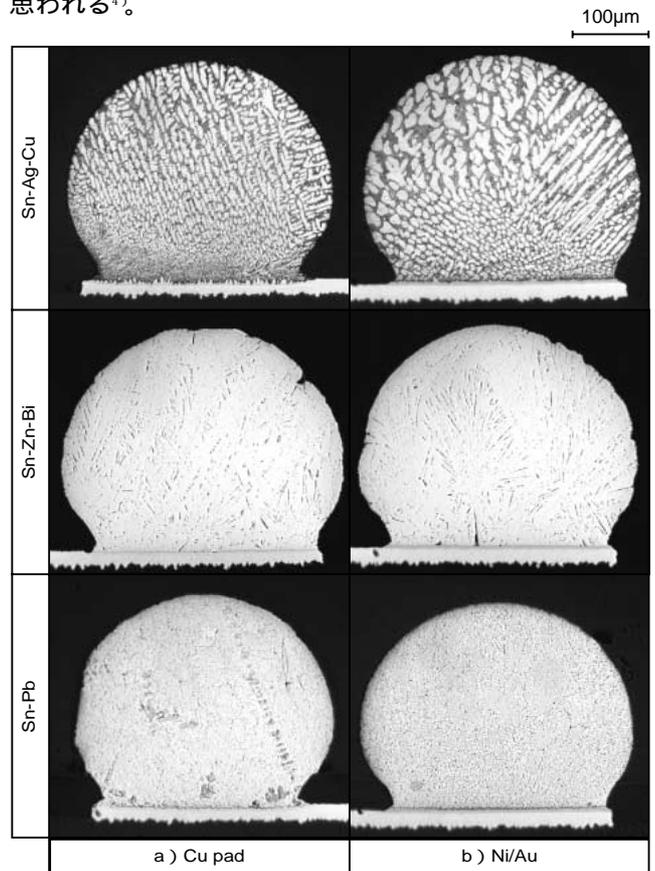


図5 はんだバンプの断面組織写真
Fig. 5 Cross sectional micrographs of solder bumps

4.2 はんだ接合界面における断面組織観察

はんだ接合界面の断面組織観察の結果を図6に示す。

4.2.1 Cuパッド品

界面に形成される反応層は、Sn-Ag-CuおよびSn-Pbの場合、凹凸の大きなCu₆Sn₅と、平滑で非常に薄いCu₃Sn

であった。一方Sn-Zn-Biの場合、Cu-Zn化合物が形成されるが、界面は平滑である。なお、後述するがCu-Zn化合物は3層構造であることが、プルテスト後の破面観察の結果明らかになった。

4.2.2. Ni/Auメッキ品

Sn-Ag-Cuの場合は微細なCu-Ni-Sn化合物、Sn-Pbの場合は微細であるが比較的均一でなだらかなNi-Sn化合物(Ni₃Sn₄)が界面反応層として形成される。一方、Sn-Zn-Biでは、明確な界面反応層の形成が見られない。この結果から推測されるように、Sn-Zn-Biではフラックス残渣(さ)洗浄時にパンプの剥がれが多数見られた。また、全組成共通して、Ni/Auメッキ品はCuパッド品より界面反応層の厚みが薄かった。

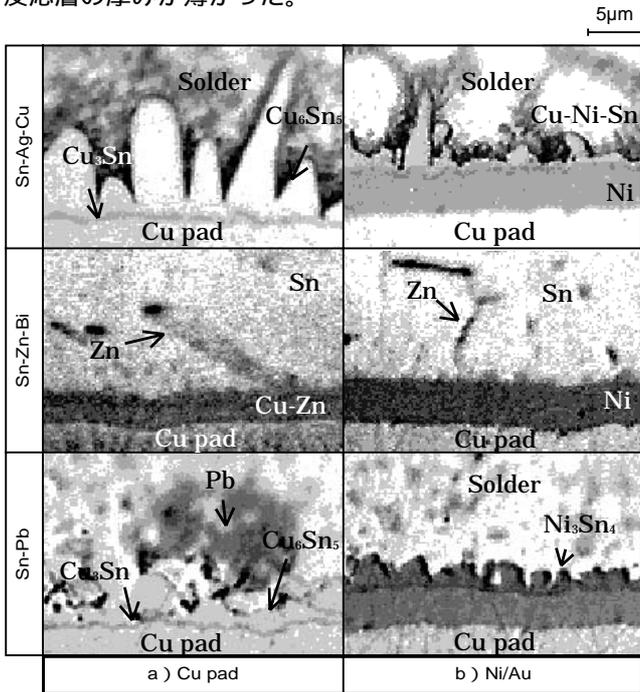


図6 はんだ接合部の断面組織写真
Fig. 6 Micrographs of cross section at solder joints

4.3 はんだパンプピッカース硬度

はんだパンプの断面ピッカース硬度を図7に示す。Sn-Ag-CuはSn-Pbと比較して若干高く、Sn-Zn-Biは約2倍であった。この要因として、Sn-Ag-Cuは微細な金属間化合物(Ag₃Sn, Cu₆Sn₅)が晶出する分散強化型合金であることが挙げられる。またSn-Zn-Biは、Zn単体がSnより高硬度であることに加え、Sn中へのBiの固溶による固溶強化の影響があると考えられる⁵⁾。

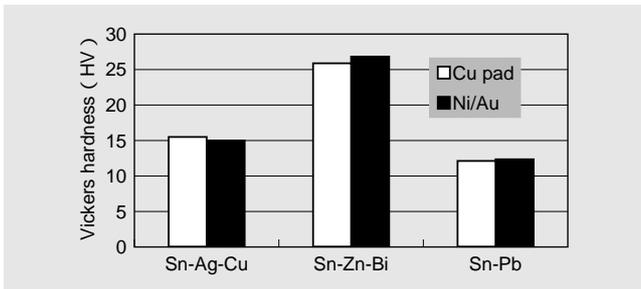


図7 はんだパンプピッカース硬度
Fig. 7 Vickers hardness of solder bumps

4.4 はんだパンププルテスト

パンププル強度の測定結果を図8に、Sn-Ag-Cuにおけるパッド側の破面の一例を図9に示す。ここで、図中に示した破壊モードBは、はんだの破断による破壊(バルク破壊)、Iは図9(b)のような接合界面における破壊(界面剥離)、B/Iは図9(a)のようなはんだが変形した後、一部で界面剥離して破壊した場合(バルク/界面剥離)を表す。

Cuパッド品の場合、Sn-Ag-CuおよびSn-Pbではバルク破壊が中心であり、一部にバルク/界面剥離による破壊も見られた。一方、Sn-Zn-Biではほとんどが界面剥離による破壊であった。

Ni/Auメッキ品の場合、組成によらず界面剥離による破壊が主であった。そして、Sn-Zn-BiはCuパッド品と比較してほぼ同等の強度であったが、Sn-Ag-CuおよびSn-Pbでは低い強度で剥離した。

Cuパッド品、Ni/Auメッキ品ともSn-Ag-Cuははんだが最も低い強度を示した。Sn-Zn-Biは平均的に強度は高いものの、ばらつきが非常に大きかった。

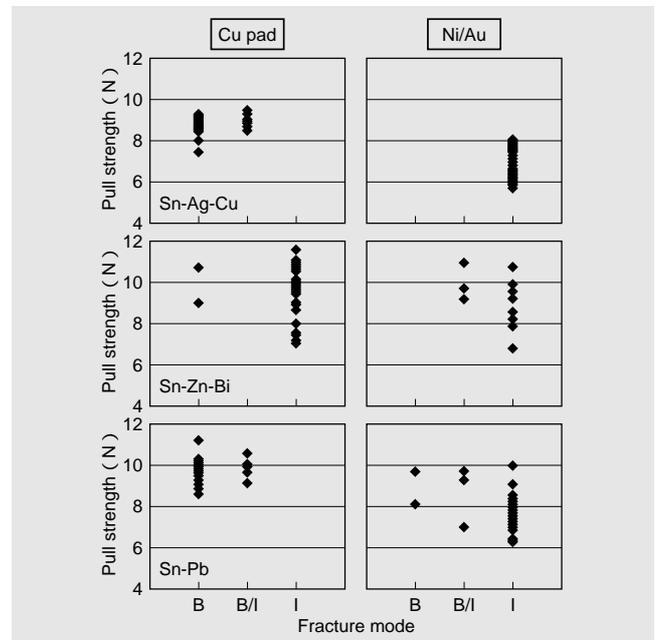


図8 はんだパンププル強度 (B:バルク破壊, I:界面剥離)
Fig. 8 Pull strength at solder joints (B: bulk, I: interface)

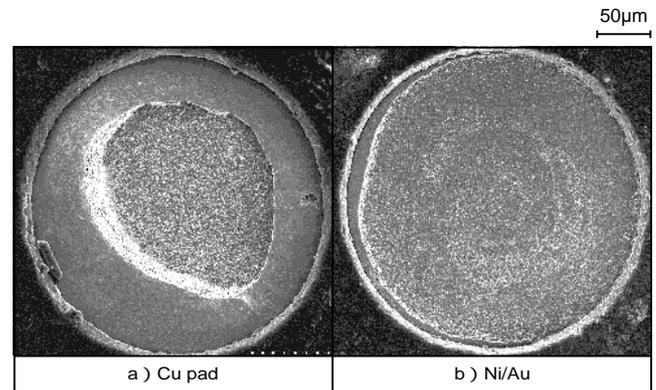


図9 各パッドにおける破面写真(はんだ: Sn-Ag-Cu)
Fig. 9 Micrograph of fracture surface of each pad (solder: Sn-Ag-Cu)

4.5 バンププルテスト後の破面組織観察

バンププルテスト後の、バンプ側およびパッド側の破面組織を図10に、EDX分析結果を表2に示す。

4.5.1 Cuパッド品

Sn-Ag-Cuの場合、バンプ側、パッド側ともCu-Sn化合物の脆性破壊によるへき界面と、Snの延性破壊によると思われるディンプルが観察された。Sn-Pbも同様の破面であるが、Snのディンプルは金属間化合物の表面にも観察された。また表2(A)(B)(H)(I)より、パッド側の成分分析値はほぼ同等であるが、バンプ側ではSn-PbにおけるCuの濃度が低くなっている。以上のことから、Sn-Ag-Cuでは Cu_6Sn_5 化合物の内部、Sn-Pbではそれよりもはんだ/ Cu_6Sn_5 界面に近いところで破壊していることが考えられる。Sn-Ag-Cu、Sn-Pbとも界面反応層は同一の化合物(Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn)であることから、このような破面形状の違いは反応層の厚みと平坦度に依存しているものと思われる。

一方、Sn-Zn-Biの場合、バンプ側にはSnおよびCu-Zn化合物、パッド側にはCu-Zn化合物のみが観察された。Cu-Zn化合物は3つの相で構成されており、表2(C)~(G)およびCu-Zn系状態図によると、はんだバンプ側から相(図10(E))、相(図10(F))、相(図10(G))と推測される。また、破面における各相の面積比を測定した結果、バンプの剥離ははんだ/相界面、相/相界面を中心として生じていることがわかった。

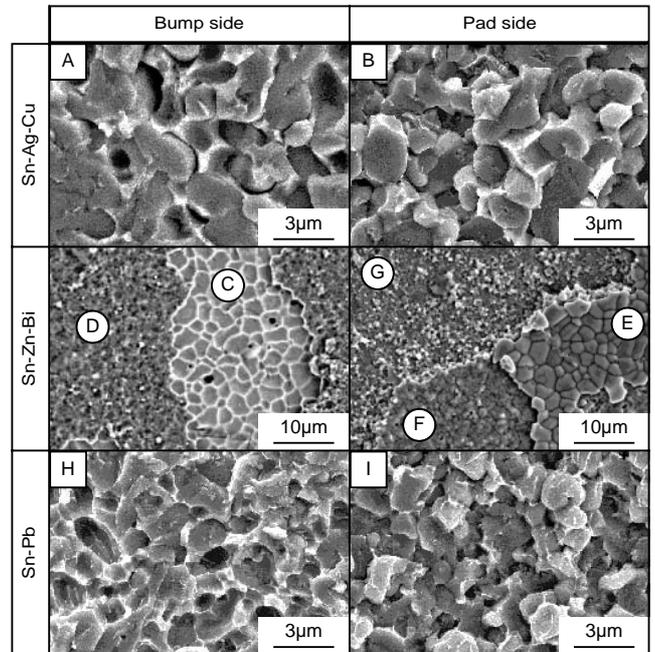
4.5.2 Ni/Auメッキ品

Sn-Ag-CuおよびSn-Pbの場合、バンプ側、パッド側とも破面は平滑である。表2(J)(K)(R)(S)より、バンプ側はそれぞれCu-Ni-Sn化合物、Ni-Sn化合物であるが、パッド側はバンプ側よりもSn濃度が低く、P濃度が高い。無電解Ni/Auメッキにはんだバンプを形成した場合、Niメッキ中のPが(Cu-)Ni-Sn化合物とNiバリア層の間に濃縮し、P濃度の高い層(P-rich層)を形成することが報告されている⁶⁾。よって、バンプの剥離は主に(Cu-)Ni-Sn化合物/P-rich層の界面で生じているものと推定される。

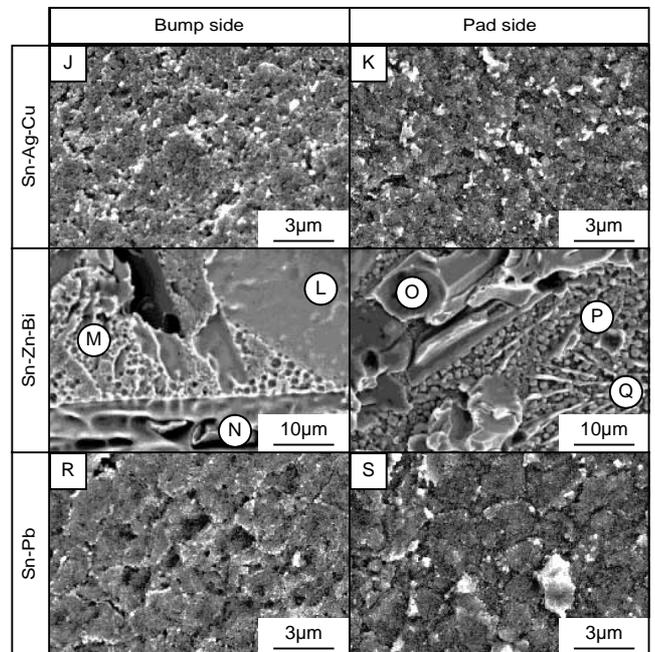
一方、Sn-Zn-Biの場合、パッド側にはZnと数種類の金属間化合物とが不均一に分布していた。表2より微細な球状粒子(P)はNi-Zn化合物、針状析出物(Q)はAu-Sn化合物と推測される。また、バンプ側にはSn(L) (M)およびZn(N)が観察された。ただし、Znの破面にはディンプルが見られるが、Snの破面には明確なディンプルが見られない。バンプ側、パッド側双方を比較した結果、破面(L)はZnとの界面、破面(M)はNi-Zn化合物(P)との界面であると推測され、SnはZnおよび金属間化合物との界面で剥離したのものと思われる⁷⁾。

5 考察

Sn-3Ag-0.5Cuはんだボールを用いて形成したはんだバンプは、Sn-37Pbと比較して若干硬度が高い。一方、Sn-8Zn-3Biの場合は約2倍の硬度を示し、プルテストでは界面剥離により破断しやすい。また、Sn-3Ag-0.5CuおよびSn-37Pbは、CuパッドあるいはNiメッキと、Snとの反応による接合であるのに対し、Sn-8Zn-3BiはZnとの反応であり、接合界面に形成される化合物の形態が大きく



a) Cu pad



b) Ni/Au

図10 プルテスト後の破面写真

Fig. 10 Micrographs of fracture surfaces after pull test

異なる。

Cuパッド品とNi/Auメッキ品を比較した場合、Cuパッド品のほうが接合界面に形成される化合物層が厚く、剥離は金属間化合物(Cu-Sn, Cu-Zn)とはんだとの界面や金属間化合物内部で生じる。

一方、Ni/Auメッキ品では、Sn-3Ag-0.5CuおよびSn-37Pbは(Cu-)Ni-Sn化合物が形成され、平坦なP-rich層との界面での剥離が主体である。このような剥離箇所の違いにより、Cuパッド品の接合強度がNi/Auメッキ品よりも高くなり、結果としてバルク強度の低いSn-3Ag-0.5CuおよびSn-37Pbでは、Cuパッド品でバルク破壊し

表2 破面におけるEDX分析結果

Table 2 EDX analysis in fracture surface

	Composition (at%)						
	Cu	Zn	Pb	Ni	P	Au	Sn
A	48.7	-	-	-	-	-	51.3
B	66.8	-	-	-	-	-	33.2
C	-	-	-	-	-	-	100
D	19.4	80.6	-	-	-	-	-
E	20.8	79.2	-	-	-	-	-
F	37.8	62.2	-	-	-	-	-
G	46.7	53.3	-	-	-	-	-
H	34.5	-	5.5	-	-	-	60.0
I	65.3	-	1.1	-	-	-	33.6
J	28.6	-	-	17.8	1.8	-	51.8
K	5.1	-	-	64.9	22.0	-	8.0
L	-	-	-	-	-	-	100
M	-	-	-	-	-	-	100
N	-	100	-	-	-	-	-
O	-	100	-	-	-	-	-
P	4.4	84.0	-	11.6	-	-	-
Q	-	60.8	-	29.2	-	7.6	2.4
R	-	-	1.4	39.1	1.5	-	58.0
S	-	-	0.2	67.3	22.3	-	10.2

やすくなったと考えられる。

また、Sn-8Zn-3Biでは3つの相（Ni-Zn化合物、Au-Sn化合物、Zn）とSnとの界面で生じる粒界破壊と、Znの延性破壊の複合破壊による破断と思われる。このように剥離形態はCuパッド品と異なるが、プル強度はほぼ同等の値を示した。これはZn単体の強度がSnよりも高いこと、微細なNi-Zn化合物がアンカーとして作用していることが考えられる。しかし、界面反応層の形成は不均一であり、はんだ付け性が悪かった要因の1つと考えられる。

⑥ 結 言

UDS法により作製したSn-3Ag-0.5Cu、Sn-8Zn-3Bi、Sn-Pb共晶はんだのはんだボールを用いてはんだバンプを形成し、バンプの硬度と接合強度について評価した結果、次のことが明らかになった

- (1) はんだ組成によってボールの表面肌が異なる。Sn-Pb共晶はんだは表面が平滑であるのに対し、Sn-Ag-CuおよびSn-Zn-BiはSnデンドライトによる凹凸が見られた。ただし、粒径のばらつきは小さく、非常に均一サイズに近いボールである。
- (2) Sn-3Ag-0.5Cuはんだを用いたはんだバンプの硬度はSn-37Pbと比較して2割程度高い。接合強度の高いCuパッド上ではバルク破壊が主で、界面で剥離する場合は、はんだ/Cu-Sn化合物間で生じる。一方、無電解Ni/Auメッキ上ではCu-Ni-Sn化合物/P-rich層間の界面剥離のみ見られ、Cuパッド上と比較してプル強度が低い。
- (3) Sn-8Zn-3Biはんだを用いたはんだバンプの硬度はSn-37Pbの約2倍である。このためバルクの変形能が低く、Cuパッド上、無電解Ni/Auメッキ上とも界

面剥離しやすい。ただし、破面組織は大きく異なり、前者はCu-Zn化合物（相、相、相）の各相間での剥離や、はんだ/相間における剥離である。一方、後者はZnの延性破壊、Sn/金属間化合物（Ni-Zn、Au-Sn）間およびSn/Zn間の粒界破壊と思われる。

参考文献

- 1) 春日：エレクトロニクス実装学会誌, vol.4, No.1, (2001) p22.
- 2) 中村ら：Mate 2001, (2001) p475.
- 3) P.Yim et al.：The International Journal of Powder Metallurgy, Vol.32, No.2, (1996) p155 .
- 4) 佐藤ら：第15回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, (2001) p135.
- 5) 竹本ら：Mate 98, (1998) p243.
- 6) 杉崎ら：エレクトロニクス実装学会誌, vol.4, No.2, (2001) p124.
- 7) 忠内ら：エコーデザイン 99, (1999) p268.