

論文の要旨

題 目 Alloy design of Bi systems for high temperature solders and their characterizations

(高温はんだ用 Bi 系合金の設計と特性評価)

氏 名 于美琪 (Meiqi Yu)

533~673K の実装温度を有する高温用はんだ合金の鉛フリー化が急務である。本研究では、高温用はんだの中でも低温領域での実装に適応すべく Bi 系合金を候補とし、有望合金の効率的な開発技術の確立を検討した。具体的には、DV-X α クラスタ法を用いて Bi クラスタモデル中に各種元素を添加した時の s 軌道エネルギー準位(Mk)を合金設計に用いた。 Mk の組成平均である ΔMk をパラメータとして扱い、 ΔMk を変化させた Bi 系合金を設計・溶製し、組織、融点、濡れ性、熱伝導率および機械的特性の評価を行った。最後、有望設計 Bi 系合金を実際の電子基板にはんだ付けを行った後、ヒートサイクル試験を行い、実用性の評価を行った。得られた結果を以下のように要約する。

1. 共晶点付近の組成になるように Cu、Ag、Zn を添加した二元系 Bi 合金の ΔMk の値は 0.013 ~ 0.343 であった。Cu、Ag、Zn を添加することで二元系 Bi 合金の引張強度及び破断伸びはともに改善された。 ΔMk 値が 0.17 までは最大引張強度と硬さは線形的に増加したが、0.17 より大きくなった場合、引張強度と硬さには大きな変化が確認できなかった。一方、破断伸びは ΔMk 値が 0.021~0.042 の間では 25%を超える高値を示したが、0.042 より大きくなったら、破断伸びは減少する傾向を示した。これは、 ΔMk による引張や硬さなどの機械特性の予測が可能であることを示唆している。また、 ΔMk が 0.180 と 0.379 で設計・溶製した三元合金 Bi-2.0Ag-0.5Cu、Bi-5.0Ag-0.5Cu の引張特性は、純 Bi のものより向上された。なお、二種の三元 Bi 合金の引張特性は、 ΔMk -引張特性の相関図の予想と概ね一致し、合金系が異なっても ΔMk が Bi 系合金の引張特性が予測するのに有用な指標であることが確認できた。
2. 423 K で測定された二元系 Bi 合金の 0.2%耐力、引張強度および破断伸びが純 Bi のものよりも高い値を示した。0.2%耐力および引張強度は、 ΔMk が 0.17 までには ΔMk の増加につれ増加したが、その後は大きな変化はなかった。一方、破断伸びは、 ΔMk が 0.08 までには ΔMk の増加につれ増加し、その後一定のままであった。423 K ではすべての二元系 Bi 合金は破断伸びが 30%以上の高延性を示した。423 K での ΔMk -強度の相関関係は、293 K での得られたものと同様の傾向を示した。また、有望組成合金 Bi-2.0Ag-0.5Cu および Bi-5.0Ag-0.5Cu の引張特性も、純 Bi のものより向上された。さらに、約 348~373 K の引張測定範囲では、上記の二種の三元合金の引張特性が、脆性から延性への遷移が確認された。これは、合金組成および引張試験温度に頼らず、 ΔMk 値による Bi 系合金の機械的特性を予測する手法の有用性が確認されたことを示唆する。
3. Bi-2.0Ag-0.5Cu および Bi-5.0Ag-0.5Cu の合金の融点は、それぞれ 536 および 538K であった。これは、高温用はんだの応用に適している融点であることが示唆された。また、973K で、二元および三元系 Bi 合金の溶融滴下試験による濡れ性評価を行った。二元および三元系 Bi 合金と Cu 板との濡れ角は 24~30 度で、良好な濡れ性を示した。さらに、レーザー

フラッシュ法により測定した三元合金 Bi-2.0Ag-0.5Cu および Bi-5.0Ag-0.5Cu の熱伝導率は、それぞれ 18.7 および 19.1 W・K⁻¹・m⁻¹であった。

4. 高温用はんだ合金の実装応用を加味して、有望組成合金 Bi-5.0Ag-0.5Cu、汎用低温はんだ合金 Sn-3.0Ag-0.5Cu および汎用高温はんだ合金 Pb-20Sn の三種を電子基板にはんだ付け後についてヒートサイクル試験を行った。電子基板に Sn めっきを施した Bi-5.0Ag-0.5Cu、Sn-3.0Ag-0.5Cu、Pb-20Sn に関しては、50、50、100 サイクル後、はんだ付けの表面でクラックが確認された。一方、Bi めっきを施した Bi-5.0Ag-0.5Cu の電子基板では 600 サイクル後にはんだ付け表面でクラックが発生して、優れた耐熱疲労性を有することが確認された。電子基板の Cu とはんだ合金との界面での拡散メカニズムを解明するため、はんだ合金棒に Bi や Sn めっきを施し、その上に Cu めっきを施した拡散対を作製し、ヒートサイクル試験後の界面の微細組織の観察を行った。以下にその結果をまとめる。100 サイクル後、Bi めっきを施した Bi-5.0Ag-0.5Cu と Cu めっき層との界面では金属間化合物が見られなかったが、Sn めっきを施した Bi-5.0Ag-0.5Cu、Sn-3.0Ag-0.5Cu および Pb-20Sn と Cu めっき層との界面では、Cu₆Sn₅ および Cu₃Sn の金属間化合物 (IMC) が確認された。IMC 層の厚さはサイクル時間の増加と共に増加し、IMC 層の成長速度はサイクル時間の増加とともに減少する傾向を示した。なお、拡散対中のはんだ/Cu₆Sn₅ および Cu₃Sn/Cu 界面は、Cu と Sn ははんだおよび Cu めっき層の両方向に拡散されたことが確認された。Sn めっき施した拡散対の界面だけに Sn 含有量により発生する Cu および Sn の不均一な拡散が IMC 層の付近で、微細なボイドを生成する原因となった。さらに、このボイドおよび IMC とはんだ合金では熱膨張率の大きな差があり、ヒートサイクル時にはんだと Cu めっき層との界面で、残留応力が残される。これは、はんだ接合部のクラックの生成の原因だと考えられる。一方、Bi めっきを施した Bi-5.0Ag-0.5Cu と Cu めっき層との界面では拡散反応が確認できなかった。Bi めっき施した Bi-5.0Ag-0.5Cu は、Sn めっきを施した上記の三種合金に比べて優れた耐熱疲労特性を有することを示唆する。さらに、有望組成合金と Bi めっきを施した Cu 基板との界面強度を評価するため、せん断試験を行った。Bi-5.0Ag-0.5Cu および Bi めっきを施した Cu 基板は、Cu 板との界面で破断することなく、はんだ合金内部で破壊された。Bi-5.0Ag-0.5Cu は合金の許容応力に至るまで Cu 板と剥離することなく、Cu 板と良好に接合ができていたが示唆された。Bi-5.0Ag-0.5Cu と Bi めっきを施した Cu 基板間のせん断強度は実用上問題ないことが確認された。