

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：84431

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18226

研究課題名(和文) 構成式を活用したクリープ強度に優れた0.3mass%まで低Ag化したはんだの開発

研究課題名(英文) Development of low-Ag solder alloy with excellent creep resistance utilizing constitutive equation

研究代表者

濱田 真行 (Hamada, Naoyuki)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：90736282

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Sn-3Ag-0.5Cuと同等以上の耐クリープ性を持つ低価格な鉛フリーはんだの開発を目指した。Snの固溶強化に有効な元素としてAuを見出し、Auを微量添加したはんだ合金の開発に取り組んだ。その結果、Sn-3Ag-0.5Cuよりも機械的特性に優れたSn-3Bi-0.01Auを見出すことができた。Sn-3Bi-0.01Auは、Agを0.3mass%含有する低Agはんだと同程度の合金価格であり、Sn-3Ag-0.5Cuと同等の熱疲労特性を有することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the low cost lead-free solder with excellent creep resistance, flow stress and thermal fatigue properties of Sn based alloys were investigated. It is clarified that Au was the most effective element to increase flow stress by solid solution hardening of Sn based binary alloys. Among Sn-Bi-Au ternary alloys, Sn-3Bi-0.01Au had excellent flow stress. Thermal shock test revealed that Sn-3Bi-0.01Au had the excellent thermal fatigue properties which were equivalent to those of Sn-3Ag-0.5Cu.

研究分野：材料工学

キーワード：鉛フリーはんだ 固溶強化 低Agはんだ Agレスはんだ

1. 研究開始当初の背景

2006年に施行されたRoHS指令により、電気・電子機器に用いられるはんだへの鉛の含有が規制された結果、Sn-3mass%Ag-0.5mass%Cu (以下SAC305)を中心とするSn-Ag-Cu系の鉛フリーはんだが広く使用されるようになった。SAC305は耐クリープ性などの機械的特性に優れており、はんだ接合部の接合強度や熱疲労特性の評価において優れた性能を示したが、Agの含有による合金価格の上昇が問題視された。

そこで、Ag含有量を低下させたSn-1mass%Ag-0.7mass%CuやSn-0.3mass%Ag-0.7mass%Cuなどの低Ag鉛フリーはんだの使用が検討された。しかしながら、Ag含有量の減少による耐クリープ性の低下、熱疲労特性の低下が明らかになった。そこで、SAC305と同等の熱疲労特性を有する低価格鉛フリーはんだの開発が求められた。

研究代表者は、Sn-Zn二元合金の耐クリープ性を評価し、Znの固溶強化によりSn-Zn二元合金の耐クリープ性が著しく向上していることを示した¹⁾。また、1mass%まで低Ag化したSn-Ag-Cu合金にZnを添加したSn-1mass%Ag-0.3mass%Cu-1mass%Zn(以下SAC103-1Zn)は、SAC305よりも耐クリープ性に優れることを明らかにした²⁾。さらに、SAC103-1ZnはSAC305よりも熱疲労特性に優れることも示した³⁾。

固溶強化による耐クリープ性の向上能力がZnよりも優れる元素を見出すことができれば、耐クリープ性を維持したまま、SAC103-1Znよりもさらに低Ag化できると予想される。そこで、本研究では固溶強化による耐クリープ性の向上能力がZnよりも優れる元素を探索し、その元素を添加した合金開発に取り組むことで、0.3mass%まで低Ag化した鉛フリーはんだの合金価格と同程度となる鉛フリーはんだの開発を目指す。

2. 研究の目的

(1)固溶強化による耐クリープ性の向上能力がZnよりも優れる添加元素を探索する。

(2)(1)で見出した元素を添加した鉛フリーはんだ合金の開発に取り組み、0.3mass%まで低Ag化した鉛フリーはんだの合金価格と同程度で、SAC305と同等以上の耐クリープ性(温度25℃、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で40MPa以上)を有するSn基合金を開発する。

(3)(2)で開発したSn基合金を用いてはんだ付けした実装基板の熱衝撃試験を実施し、熱疲労特性を評価する。

3. 研究の方法

(1)耐クリープ性の指標となる流動応力は引張試験により測定した。真ひずみ速度が一定となる条件で引張試験を実施し、真ひずみが0.1での応力を流動応力と定義した。固溶強化を期待して添加した元素は、Snへの最大固溶限(C_{max})が0.1mass%以上である10元素の

うちRoHS指令の規制対象元素となっているCd、Cr、Pbと既に評価されているZnを除いた6元素(Al、Au、Bi、Ga、In、Sb)とした。6種類の合金元素をそれぞれ添加したSn基二元合金を铸造し、均質化熱処理、押出し、ひずみ除去焼鈍後、機械加工により平行部長さ12mm、直径4mmの丸棒試験片を作製した。固溶強化による耐クリープ性の向上がZnよりも優れる元素の探索においては、温度25℃、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で、変形機構の調査においては、温度25℃、ひずみ速度 1.0×10^{-4} から $1.0 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ の範囲で引張試験を実施した。

(2)スルーホール基板(ガラスエポキシ、片面)に端子数が10本のコネクタ部品をはんだ付けした。はんだ付けに用いた糸はんだは、8mmの長さに切断し、リング状に加工した。コネクタ部品を基板に挿入後、端子部に加工したはんだを設置した。液体フラックス(JIA-A級)を滴下後、光加熱はんだ付け装置により加熱した。-40℃/125℃(各30分保持)で1000サイクルの熱衝撃を付与後、外観観察によりクラックの有無を確認した。クラック発生箇所数からクラック発生率を算出し、熱疲労特性を評価した。

4. 研究成果

(1)流動応力を測定したSn-X(X=Al、Au、Bi、Ga、In、Sb)二元合金の合金組成を表1に示す。はんだ組成はmass%とat.%を併記し、意図した組成であることは、成分分析により確認した。

図1に、温度25℃、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ での流動応力の測定結果を示す。横軸の添加元素の添加量は、原子%(at.%)で表記した。また、Sn-Zn二元合金の流動応力¹⁾も示している。図1からAl、InおよびSbは、添加元素の添加量に対する流動応力の向上量がZnよりも低くなることが明らかになった。

図1における添加元素の添加量が低い領域を拡大したものを図2に示す。GaおよびBiについては、添加量に対する流動応力の上昇量はZnと同程度であり、Znよりも上昇量が高いと判断できるのはAuのみであった。

そこで、Sn-Au合金の流動応力が固溶強化で向上しているか確認するために組織観察を実施した。その結果を図3に示す。Sn-0.05mass%AuはSnの結晶粒のみが観察される单相組織であったが、Sn-0.15mass%Au、Sn-0.5mass%AuおよびSn-1.0mass%Auでは第二相粒子が確認された。図4に示すX線回折より、第二相粒子は AuSn_4 であることがわかった。よって、Auを0.15mass%以上含有する合金の流動応力は、 AuSn_4 粒子による分散強化の寄与も考慮しなければならない。しかしながら、0.05mass%までの低濃度側の急激な流動応力の上昇はAuの固溶強化のみで達成されており、流動応力の向上能力はZnよりも優れることが確認できた。

表1 添加元素の種類と合金組成

添加元素	最大固溶限 C_{max} , mass%	合金組成		添加元素 分析結果 mass%
		mass%表示	at.%表示	
Al	0.16	Sn-0.01mass%Al	Sn-0.044at.%Al	0.008
Au	0.71	Sn-0.01mass%Au	Sn-0.006at.%Au	0.010
		Sn-0.05mass%Au	Sn-0.03at.%Au	0.053
		Sn-0.15mass%Au	Sn-0.09at.%Au	0.16
		Sn-0.5mass%Au	Sn-0.30at.%Au	0.50
		Sn-1.0mass%Au	Sn-0.61at.%Au	0.98
Bi	19.2	Sn-2.0mass%Bi	Sn-1.1at.%Bi	1.99
		Sn-3.0mass%Bi	Sn-1.7at.%Bi	2.98
		Sn-5.0mass%Bi	Sn-2.9at.%Bi	5.01
		Sn-10mass%Bi	Sn-5.9at.%Bi	9.81
Ga	4.7	Sn-0.2mass%Ga	Sn-0.34at.%Ga	0.21
		Sn-0.5mass%Ga	Sn-0.84at.%Ga	0.49
		Sn-1.0mass%Ga	Sn-1.69at.%Ga	1.01
In	7.7	Sn-4.0mass%In	Sn-4.1at.%In	3.94
		Sn-8.0mass%In	Sn-8.3at.%In	7.91
		Sn-0.5mass%Sb	Sn-0.48at.%Sb	0.48
Sb	10.2	Sn-1.0mass%Sb	Sn-0.97at.%Sb	0.98

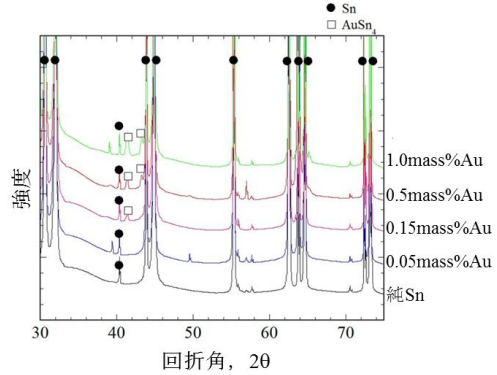


図4 Sn-Au合金のX線回折

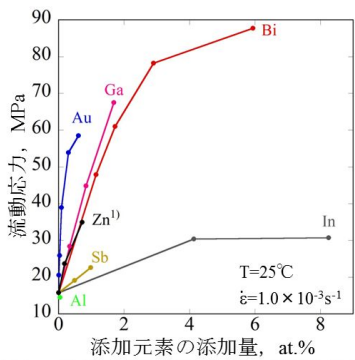


図1 添加元素の添加量と流動応力

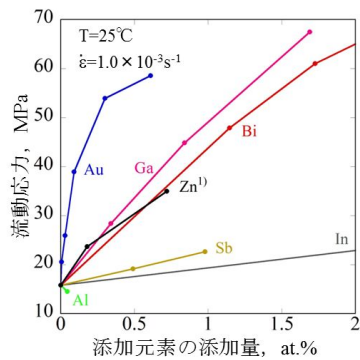


図2 添加元素の添加量と流動応力 (低濃度側)

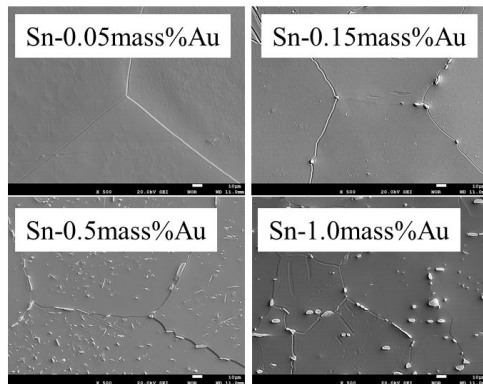


図3 Sn-Au合金の微細組織

(2) Sn-Zn 二元合金では、温度 25 から 125 、ひずみ速度 1.0×10^{-4} から $1.0 \times 10^{-2} s^{-1}$ の範囲で転位の上昇運動律速のクリープ変形であることが報告されている¹⁾。転位の上昇運動律速のクリープ変形では、鈴木効果による積層欠陥エネルギー (Stacking Fault Energy; SFE) の減少量が流動応力の向上量に寄与する。そこで、Sn-X 二元合金 (X=Au, Ga, Bi, In, Sb) も Sn-Zn 合金と同じメカニズムで流動応力が向上していることを確認するために変形機構について調査した。

高温変形における流動応力 (σ) とひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) は、以下の構成式によって表すことができる。

$$\dot{\epsilon} = (ADGb / kT) (\sigma / G)^n (b / d)^p \quad [1]$$

ここで、 A は定数、 D は拡散係数、 G は剛性率、 b はバーガースベクトル、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 n は応力指数、 d は結晶粒径、 p は粒径指数である。変形機構により応力指数、粒径指数は、それぞれ異なる値をとることがわかっている。表 2 に各変形機構の応力指数と粒径指数を示す。

転位の上昇運動律速のクリープ変形では、応力指数が 5 または 7、粒径指数が 0 である。よって式 [1] は式 [2] または式 [3] で表される。

$$\dot{\epsilon} = (ADGb / kT) (\sigma / G)^5 \quad [2]$$

$$\dot{\epsilon} = (ADGb / kT) (\sigma / G)^7 \quad [3]$$

式 [2] [3] より、縦軸にひずみ速度、横軸に剛性率で規格化した流動応力の対数グラフを作成すれば、傾きが 5 または 7 の直線になる。そこで、Sn-X 二元合金の一部の合金について温度 25 、ひずみ速度が $1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ と $1.0 \times 10^{-2} s^{-1}$ の流動応力を測定し、温度 25 とひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ で測定した流動応力とともに作成したグラフを図 5 に示す。

図 5 に示す応力指数は、全て 7 より大きい値となった。転位の上昇運動律速のクリープ変形においても、第二相粒子による分散強化が寄与する場合、応力指数が大きくなることがある。そこで Sn-0.5mass%Bi, Sn-0.2mass%Ga, Sn-4mass%In および Sn-3mass%Bi の組織観察を実施した。その結果を図 6 に示す。いずれの組織も図 3 で示した Sn-0.05mass%Au と同様に Sn の結晶粒のみが観察される単相組織であった。よって、変形機構を調査した Sn

-X 合金は、転位の上昇運動律速のクリープ変形を含む累乗則クリープが破綻し、転位すべりによる変形が起きていると考えられる。

表2 各変形機構の応力指数と粒径指数

	応力指数(n)	粒径指数(p)
拡散クリープ	格子拡散(Nabarro-Herring)	1
	クリープ	2
粒界すべり	粒界拡散(Coble)クリープ	1
	格子拡散	2
転位クリープ	粒界拡散	2
	Harper-Dornクリープ	1
	転位の粘性すべり律速	3
	転位の上昇運動律速	5
	転位の上昇運動律速	7

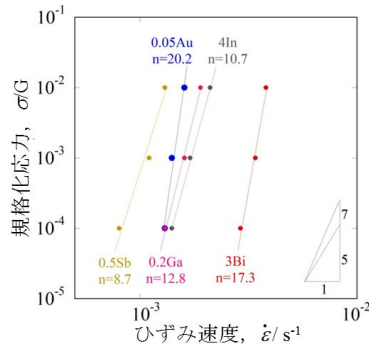


図5 ひずみ速度と規格化応力の関係

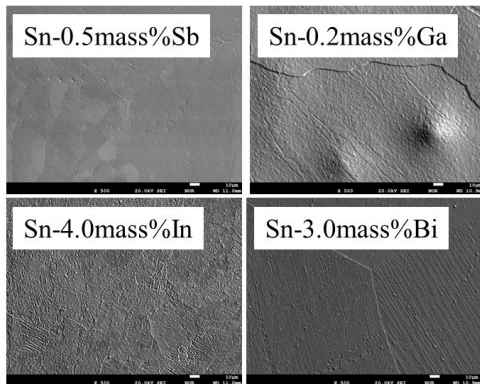


図6 Sb、Ga、InおよびBiを添加した合金の微細組織

(3) Sn-X 合金は SAC305 と同様に 25 で転位の上昇運動律速のクリープ変形をすると予想していたが、実際には異なる変形機構であることが示唆された。そこで、構成式を活用した合金開発は難しいと判断し、図1および図2で示した添加元素の添加量と流動応力の向上量を参照して合金開発に取り組むことにした。また、今後検討する Sn 基合金においても SAC305 と異なる変形機構である可能性があり、その場合 SAC305 との耐クリープ性の比較が課題となる。その点を理解した上で、以降でも真ひずみが 0.1 の応力を便宜的に流動応力として SAC305 と比較するが、熱衝撃試験による熱疲労特性が SAC305 と同等以上であることも追加で確認することにした。

流動応力の向上能力が Zn よりも高い元素は Au であったため Au を添加したはんた合金

の開発を目指す。開発する合金は Sn-0.3 mass%Ag と同程度の合金価格でなければならない。そこで、添加可能な Au 量について検討した。表3は、2001年から2010年までの Sn、Ag、Auの地金価格の年平均価格⁴⁾と為替レート⁵⁾から円価格を算出し、10年間の平均地金価格を算出したものである。表3の平均地金価格から、Sn-AuおよびSn-Ag合金の価格を算出し比較したものを図7に示す。図7よりAu含有量は0.01mass%とした。

温度25、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ でのSn-0.01mass%Au(以下Sn-0.01Au)の流動応力は26MPa(図2)であった。よって、SAC305と同等以上にするためには15MPa程度、流動応力を向上させなければならない。図2より、流動応力を十分向上できると思われる元素は、Ga、BiおよびZnである。Gaは表3と同じ方法で算出した地金価格が、1kgあたり57,000円となり、合金価格の観点から不適である。BiとZnは合金価格の観点では問題ないが、Auと金属間化合物を形成しAuの固溶強化を阻害することが懸念される。そこで、第一原理計算によりSn中のAu-ZnとAu-Biの相互作用エネルギーを解析し、相互作用が小さいと判断されたBiを選択し、Sn-Bi-Au三元合金で開発目標値の達成を目指した。

表3 Sn、AgおよびAuの平均地金価格

年	地金価格(円/kg)		
	Sn	Ag	Au
2010	2,400	57,015	3,464,653
2009	1,727	44,198	2,932,505
2008	2,573	49,852	2,903,039
2007	2,335	50,774	2,646,425
2006	1,449	43,266	2,265,518
2005	1,174	26,013	1,581,330
2004	1,305	23,274	1,428,142
2003	868	18,303	1,359,889
2002	807	18,627	1,255,210
2001	844	17,155	1,063,749
平均値	1,548	34,848	2,090,046

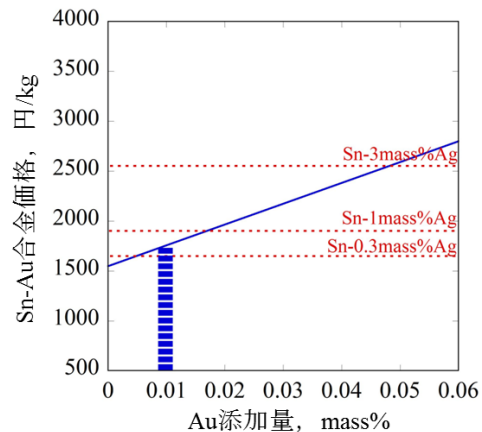


図7 Sn-Au合金とSn-Ag合金の合金価格の比較

(4)Sn-0.01Au に Bi を添加した Sn-2mass%Bi-0.01mass%Au(以下 Sn-2Bi-0.01Au)と Sn-3mass%Bi-0.01mass%Au(以下 Sn-3Bi-0.01Au)の引張試験片を準備し、流動応力を測定した。その結果を図 8 に示す。Sn-0.01Au に Bi を添加することで、線形的に流動応力が向上していることがわかる。また、開発目標値である 40MPa は、どちらの合金も超えていることが明らかになった。図 9 は Sn-2Bi-0.01Au および Sn-3Bi-0.01Au の微細組織である。どちらも Sn の結晶粒のみが観察された。よって、Au および Bi は Sn 相に固溶し、固溶強化に寄与していると考えられる。

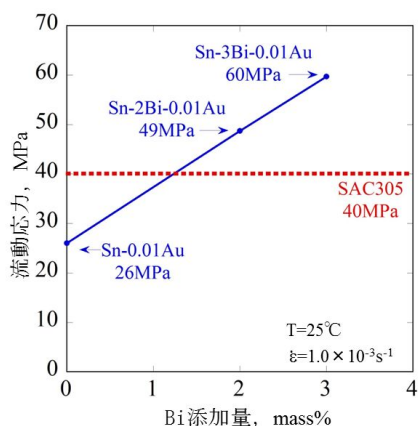


図8 Sn-Bi-0.01Au合金のBi添加量と流動応力の関係

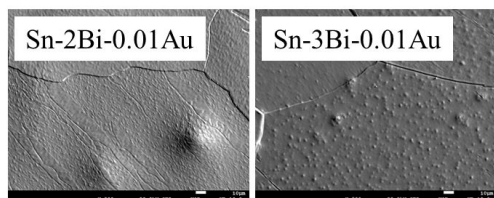


図9 Sn-Bi-Au合金の微細組織

(5) 熱衝撃試験による熱疲労特性の評価

Sn-2Bi-0.01Au, Sn-3Bi-0.01Au および SAC305 について、熱疲労特性の評価を実施した。熱衝撃によるクラックの発生を促進するために、片面のスルーホール基板を使用した。3個のコネクタ部品を光加熱はんだ付け装置ではんだ付けした。SAC305 ではんだ付けした基板を図 10 に示す。接合部は図 10 に示すようにコネクタごとに左から 1~10 と番号付けた。熱衝撃付与後の外観観察で、図 11 に示すようなクラックがある場合は「×」、クラックがない場合は「○」と判定した。その結果を表 4 に示す。

続いて、「クラック発生率 = 100 × (クラック発生箇所数/30)」よりクラック発生率を算出した。その結果を表 5 に示す。

Sn-2Bi-0.01Au は SAC305 よりもクラック発生率が高くなったが、Sn-3Bi-0.01Au は SAC305 と同じ値となり、SAC305 と同等の熱疲労特性を有することが明らかになった。

以上の結果より、低価格で SAC305 と同等

の熱疲労特性を有する Sn-3Bi-0.01Au を開発できた。

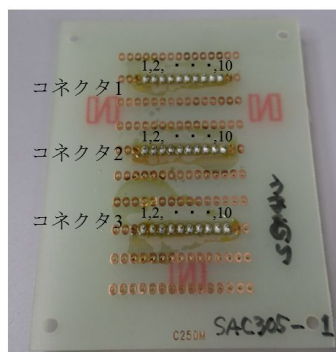


図10 SAC305ではんだ付けした基板

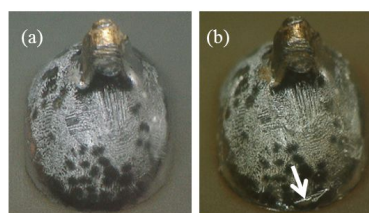


図11 クラックが確認された接合部 (a)試験前、(b)試験後

表4 熱衝撃試験後のクラック発生箇所

(a)Sn-3Bi-0.01Au											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	クラック箇所数
コネクタ1	×	×	○	×	×	○	×	×	×	×	8
コネクタ2	○	×	○	×	×	×	○	×	×	×	6
コネクタ3	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	8

(b)Sn-2Bi-0.01Au											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	クラック箇所数
コネクタ1	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×	9
コネクタ2	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	9
コネクタ3	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	10

(c)SAC305											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	クラック箇所数
コネクタ1	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	9
コネクタ2	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	9
コネクタ3	×	○	×	○	×	○	○	×	○		4

表5 各合金のクラック発生率

合金組成	クラック発生率
Sn-3Bi-0.01Au	73.3%
Sn-2Bi-0.01Au	83.3%
SAC305	73.3%

< 引用文献 >

- 1) N. Hamada, M. Hamada, T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi, Effect of small addition of zinc on creep behavior of tin, Materials Transactions, 51, 2010, pp. 1747-1752.
- 2) N. Hamada, M. Hamada, T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi, Effects of Zn addition and aging treatment on tensile properties of Sn-Ag-Cu alloys, Journal of Alloys and Compounds, 527, 2012, pp. 226-232.
- 3) N. Hamada, M. Hamada, T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi, Effect of addition

of small amount of zinc on microstructural evolution and thermal shock behavior in low-Ag Sn-Ag-Cu solder joints during thermal cycling, Materials Transactions, 54, 2013, pp. 796-805.

4) Metal Prices in the United States Through 2010, <https://pubs.usgs.gov/sir/2012/5188/sir2012-5188.pdf>

5) US ドル/円の為替レートの推移, http://ecodb.net/exchange/usd_jpy.html

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

濱田真行、森雄基、上杉徳照、瀧川順庸、東健司、低 Ag はんだ合金の流動応力への Au 添加と高温時効の影響、第 23 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集、査読有、23、2017、65 - 70

[学会発表](計6件)

濱田真行、森雄基、上杉徳照、瀧川順庸、東健司、Sn の流動応力への Au の微量添加と高温時効の影響、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016 年 9 月、大阪府豊中市

森雄基、上杉徳照、濱田真行、瀧川順庸、東健司、Sn 基鉛フリーはんだ合金の流動応力に及ぼす Au の影響、第 2 回日本材料学会材料 WEEK 若手学生研究発表会、2016 年 10 月、京都府京都市

濱田真行、新規鉛フリーはんだ合金の開発、大阪府立産業技術総合研究所・大阪府立工業研究所合同発表会、2016 年 12 月、大阪府大阪市

濱田真行、森雄基、上杉徳照、瀧川順庸、東健司、低 Ag はんだ合金の流動応力への Au 添加と高温時効の影響、第 23 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム、2017 年 2 月、神奈川県横浜市

濱田真行、森雄基、上杉徳照、瀧川順庸、東健司、Au 添加による Sn 基はんだ合金の高強度化について、スマートプロセス学会第 17 回電子デバイス実装研究委員会、2017 年 5 月、東京都中央区

森雄基、上杉徳照、濱田真行、瀧川順庸、東健司、Sn-Au はんだ合金の高温変形における構成方程式の構築、日本金属学会 2017 年秋期講演大会、北海道札幌市

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称：鉛フリーはんだ合金

発明者：濱田真行、東健司、瀧川順庸、上杉徳照、森雄基

権利者：大阪産業技術研究所、大阪府立大学
種類：特許

番号：特願 2016 - 116305

出願年月日：2016 年 6 月 10 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

濱田 真行 (HAMADA, Naoyuki)

大阪産業技術研究所・金属材料研究部・主任研究員

研究者番号：90736282

(2)連携研究者

上杉 徳照 (UESUGI, Tokuteru)

大阪府立大学大学院・工学研究科・准教授
研究者番号：10405342

(3)研究協力者

東 健司 (HIGASHI, Kenji)

大阪府立大学大学院・工学研究科・教授
研究者番号：50173133

瀧川 順庸 (TAKIGAWA, Yorinobu)

大阪府立大学大学院・工学研究科・准教授
研究者番号：70382231

森 雄基 (MORI, Yuuki)

大阪府立大学大学院・工学研究科・大学院生