

Cu-Fe-P 系合金のはんだ耐候性に及ぼす析出物・加工ひずみの影響

有澤 周平 西村 透 中里 洋介 森 広行 牧 一誠

Influence of Precipitates and Strain on Solder Heat Resistance of Cu-Fe-P Alloy

Shuhei ARISAWA Toru NISHIMURA Yosuke NAKASATO Hiroyuki MORI Kazunari MAKI

Abstract

Copper alloys used in lead frames are required to have high electrical conductivity and strength, as well as good solder heat resistance; however, the degradation mechanism of solder heat resistance has not been clarified. In this study, we examined the solder/substrate interface of Cu-Fe-P alloy after the solder heat resistance test and investigated the effects of processing strain and aging temperature. Fe-precipitates originating from the alloy were agglomerated near the solder/substrate interface due to the Kirkendall effect. The formation of the voids was observed when there were large processing strain and fine precipitates, resulting in poor solder heat resistance. By contrast, when there was almost no processing strain, no voids were found, resulting in good solder heat resistance. Good solder heat resistance was also obtained when the aging temperature was high. Coarse precipitates were observed near the interface and are likely to cause uniform interdiffusion of Cu and Sn atoms compared to the case where fine precipitates existed, resulting in improved solder heat resistance. These findings suggest that processing strain and precipitate size are dominant factors in solder heat resistance for precipitate hardening alloys.

キーワード：Cu-Fe-P 合金, はんだ耐候性, 析出物サイズ, 加工ひずみ, 冷間圧延

1. 緒 言

リードフレームに用いられる銅合金には、高い導電性と強度に加えて、耐熱性、さらにははんだ耐候性（はんだ付け部の耐熱剥離性）など、様々な特性が求められる。これらが満たされない場合、半導体の組み立て工程における加熱や使用環境における高温長時間の加熱によって、機械的強度の劣化やはんだ部の剥離が進み、半導体装置の信頼性低下につながる。これらの特性バランスに優れた銅合金として、従来から C19400 に代表される Cu-Fe-P 系合金が使用されている¹⁾。

銅合金上のはんだの剥離は、はんだ層に含まれる Sn と Cu との相互拡散により生じた金属間化合物からなる層において、Sn と Cu の拡散速度の違いに起因して生成するボイドがその原因となる。Cu-Fe-P 系合金のはんだ耐候性に相関がある因子として、析出物のサイズ、Fe および P の濃化、微量添加元素の影響などが報告されている²⁻⁵⁾。Cu-Fe-P 系ではないが、Cu₃Sn 層の成長がはんだの剥離に影響するという報告もある⁶⁾。

しかしながら、はんだ耐候性に影響を与える因子の調査の報告は少なく、Cu-Fe-P 系合金のはんだ耐候性の劣化の機構は明確になっていない。

そこで、本研究では Cu-Fe-P 系合金のはんだ耐候性に

ついて、はんだと基材の界面を金属組織学的な観点から詳細に観察を行い、はんだ耐候性に影響を及ぼす主要な因子を特定し、はんだ耐候性の劣化の機構を解明することを目的とする。

2. 実験方法

サンプルとして時効処理前の Cu-Fe-P 系合金 C19400:Cu-2Fe-0.03P-0.1Zn (mass%) を用いた。まず、サンプルに 500℃ または 600℃ で 7 時間の時効処理を行った。その後、それらに種々の加工ひずみを圧延で与えた。圧延率は 0, 18, 31, 50, 77% である。脱脂酸洗したのちロジンフラックスを塗布し、230℃ で溶融した 60Sn-40Pb (mass%) はんだ浴に 5 秒間浸けることで、はんだ付けを行った。初期界面との比較を行うため、はんだ付け前のサンプルの一部にポリイミドテープを貼り付けてマスキングを行った。はんだ耐候性を評価するため、恒温槽により 175℃ で最大 96 時間の耐候試験を行った。その後、走査型電子顕微鏡 (SEM) および走査型透過電子顕微鏡 (STEM) で試料断面のはんだ/基材界面およびその近傍の組織観察を行い、観察した界面長さに対するボイドの長さ比率によってはんだ耐候性を評価した。各相の同定は、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により行った。

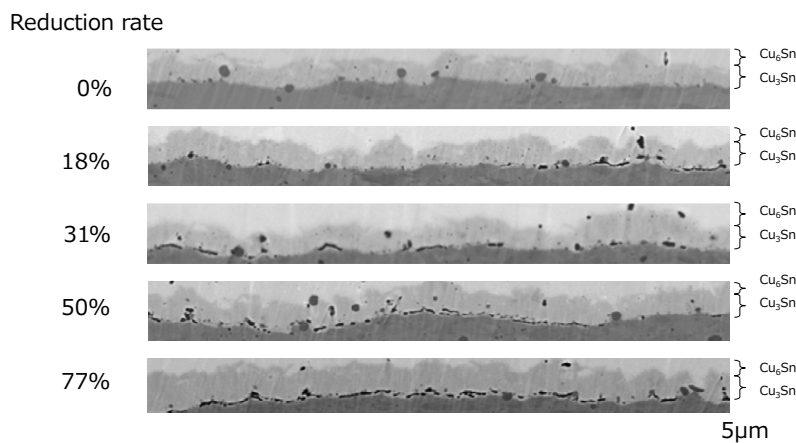


図1 耐候試験後のCu-Fe-P合金のはんだ／基材界面の断面SEM像
Cross-sectional SEM images of solder-substrate interface of Cu-Fe-P alloy after heat resistance test at 175°C for 96h

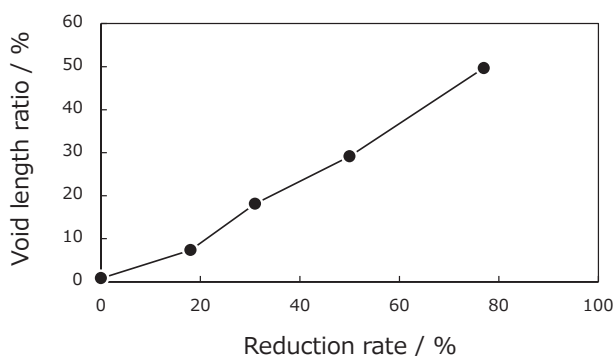


図2 耐候試験後のCu-Fe-P合金のボイド長さ比率と圧延率
Relationship between reduction rate and void length ratio of Cu-Fe-P alloy after heat resistance test at 175°C for 96h

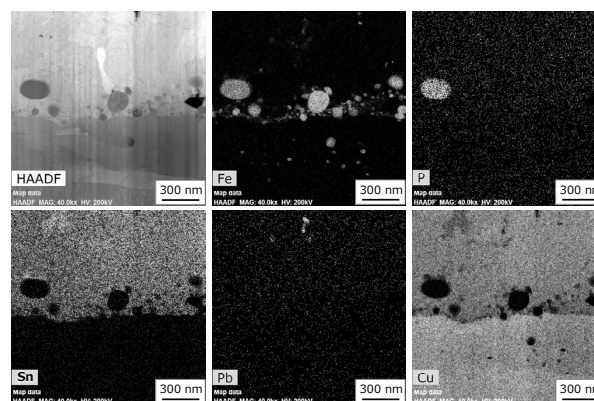


図3 Cu₃Sn/Cu界面のHAADF-STEM像とEDX分析結果
HAADF-STEM image and EDX analysis of Cu₃Sn/Cu interface

3. 実験結果

3.1 加工ひずみのはんだ耐候性に及ぼす影響

図1に500°C時効処理材の耐候試験96時間後のはんだ／基材界面のLD面（longitudinal directionに垂直な面）のSEM写真を、図2にLD面上のはんだ／基材界面を長さ68µmにわたって観察した際の界面長さに対するボイド長さ比率と圧延率の関係を示す。圧延していない場合はボイドが見られなかった一方、圧延した場合は圧延率とともにボイドが増加し、層状に成長する傾向が見られた。また、耐候試験後のはんだ／基材界面をSTEMで観察したところ、図3に示すように多数の微細な析出物が存在しており、EDX分析からそれらはほぼすべてFeであることがわかった。図4に圧延率77%材のはんだ付け直後の界面を示したが、微細な析出物の凝集やボイド発生は確認できないため、これらははんだ耐候試験中に生じたものである。

耐候試験後のはんだ／基材界面を詳細に観察すると、図5に示すようにCu₆Sn₅、Cu₃Snからなる金属間化合物

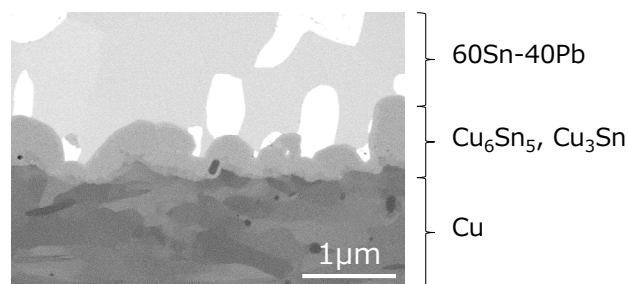


図4 はんだ付け直後のはんだ／基材界面の断面SEM像
(圧延率77%)

Cross-sectional SEM images of solder joint interface of Cu-Fe-P alloy after soldering. (Reduction rate: 77%)

(intermetallic compound, IMC) が初期界面より基材側に1~2µm程度侵入していた。同一サンプルのはんだ付け部とマスキング部を比較した図6から、IMCが侵入した領域に存在した微細な析出物は、Cu₃Sn／基材界面に移動し、層状に凝集することが分かる。

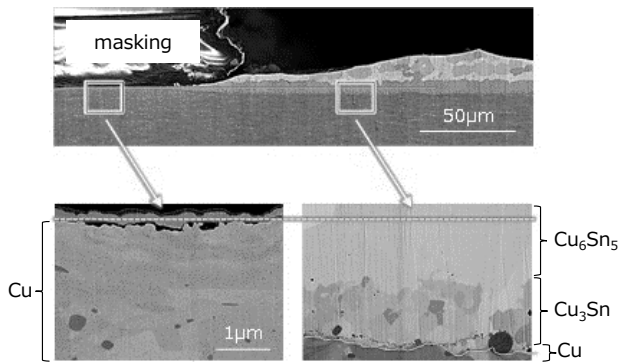


図5 マスキングテープで覆われた部分と覆われていない部分の耐熱試験後のはんだ/基材界面の断面 SEM 像
SEM images of solder joint interface of Cu-Fe-P alloy after heat resistance test at 175°C for 96h with and without masking tape

3.2 析出物サイズがはんだ耐候性に及ぼす影響

次に、時効熱処理がはんだ耐候性に与える影響を評価するため、600°C 時効処理材の組織観察を行った。時効処理後の SEM 写真を図 7 に示す。500°C 時効処理材と 600°C 時効処理材では析出物粒度分布が異なり、500°C 時効処理材は 50 nm 以上の粗大な析出物と多数の 10 nm 以下の微細な析出物からなる。一方、600°C 時効処理材は 50 nm 以上の粗大な析出物が多く、10 nm 以下の微細な析出物がほとんどない。500°C 時効処理材と 600°C 時効処理材の圧延率 0%、77% の耐熱試験 96 時間後のはんだ/基材界面の SEM 画像を図 8 に示す。前述の通り、500°C 時効処理材は圧延率 0% ではボイドが生成しないが、圧延率 77% の場合はボイドが層状に成長した。一方、600°C 時効処理材では圧延率によらずほとんどボイドが見られなかった。

4. 考 察

いずれの試験においても、耐熱試験中に微細な析出物が Cu_3Sn / 基材界面に移動し、層状に凝集することが分かった。この現象は、Kirkendall 効果により説明できる。すなわち、Sn 中の Cu の拡散速度は、Cu 中の Sn の拡散に比べて大きいことから、はんだ層側への外方拡散する

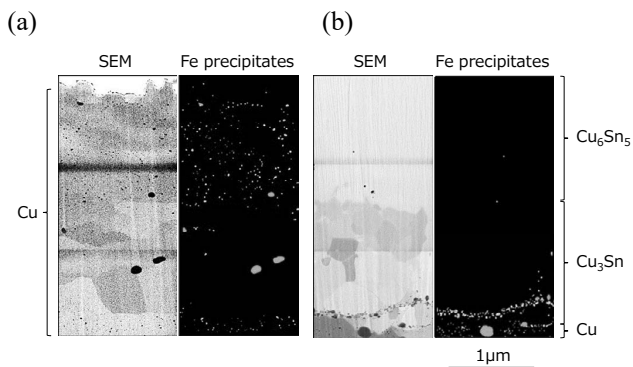


図6 初期界面下の SEM 像と Fe 析出物 (a) マスキングテープあり (b) マスキングテープなし (SEM 像上端：初期界面)

SEM images under initial interface and edited images to highlight Fe-precipitates (a) with masking tape and (b) without masking tape. (top of SEM images is initial interface)

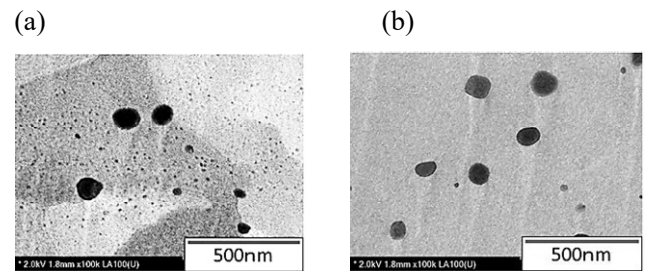


図7 時効処理材の析出物 SEM 像 (a) 500°C (b) 600°C
SEM images of precipitates of Cu-Fe-P alloy aged at (a) 500°C and (b) 600°C

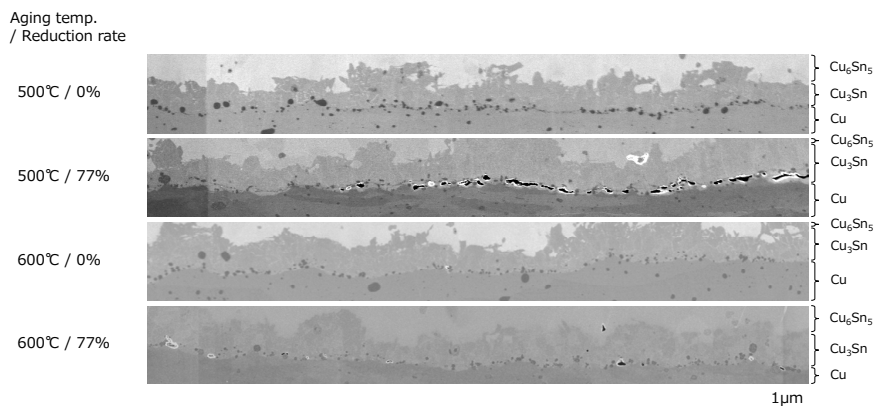


図8 耐熱試験後の $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ 界面のボイド形成に与える圧延率と時効処理温度の影響

Effect of reduction ratio and aging temperature on void formation near $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ interface of Cu-Fe-P alloy after heat resistance test at 175°C for 96h

Cu に対して、基材側へ内方拡散する Sn が少ないために、基材側へ空孔拡散が進むことになる。空孔拡散に伴って、IMC が侵入した領域に存在していた析出物が Cu₃Sn / 基材界面側に移動したために、界面近傍に凝集したと考えられる。

ボイドが生成する要因について考察する。図 1 から明らかなように、圧延率が高いほどボイド生成量が多い傾向にあり、母材の加工ひずみのはんだ耐候性に大きな影響を与えていると考えられる。加工ひずみが大きいほど多量の転位が基材に導入されており、転位芯に沿ったパイプ拡散によって、はんだ耐候試験中の Cu と Sn の相互拡散が促進され、Kirkendall ボイドが生成しやすかったと考えられる。しかし、図 8 に示したように、微細な析出物がほとんど存在しない 600℃ 時効処理材では圧延率が高い場合でもボイドがほとんど成長していない。そのため、加工ひずみによる Cu と Sn の相互拡散の促進だけでは本試験の結果を説明できない。

そこで、析出物が界面に凝集することに注目して、ボイドが生成する要因を考察した。はんだ付け後に熱処理を行うと、Cu と Sn の相互拡散が生じる。175℃での Sn 中への Cu の不純物拡散係数 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$)⁷⁾ は、Cu 中への Sn の不純物拡散係数 ($1.0 \times 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{sec}$)⁸⁾ に比べて極めて大きいために、原子空孔が基材側に拡散する。この原子空孔が均一に拡散して、転位や粒界に吸収され消滅すればボイドは生成しない。しかし相互拡散の方向が不均一な場合、原子空孔が凝集しやすいために、粗大なボイドに成長することが報告されている⁹⁾。耐候試験後のボイドが発生したサンプルの界面近傍の写真を図 9 に示すが、ボイドの直上には多量に微細析出物が凝集していることから、析出物が相互拡散の流れを乱していることが示唆される。Ni/Au 界面で相互拡散が起きる場合、その界面が清浄であれば強固な接合面が得られるが、酸化層が存在していた場合は、その近傍に Kirkendall ボイドが生成し、界面強度が劣化することが知られている¹⁰⁾。これと同様に、Cu₃Sn / 基材界面に微細析出物が密に存在する場合、Cu と Sn の相互拡散は微細析出物間の狭い隙間で起こることになり、相互拡散の流れは不均一になり、ボイドが生成しやすいと推測される。

ここで、耐候試験 16 時間後の圧延率と IMC の基材側への侵入深さの関係を図 10 に示す。圧延率 0% の場合、IMC が初期界面より基材側に約 1.4 μm 侵入していた。Cu 中への Sn の不純物拡散係数 D と拡散時間 t から見積もられる拡散距離 $(2Dt)^{1/2}$ は $3.4 \times 10^{-5} \mu\text{m}$ と極めて小さいため、それに比べてはるかに拡散しやすい Sn 中への Cu の拡散が進むことによって界面が押し下げられたものと考えられる。さらに、圧延率が高いほど IMC が深くまで侵入していることが分かる。これは、転位により拡散が促進されたためであると考えられる。類似の事例として、銅合金基材に Cu 下地と Sn の電気めっきを施して加熱剥

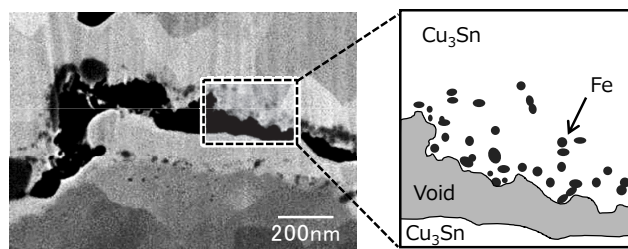


図 9 はんだ／基材界面近傍の SEM 像と概略図
SEM image and schematic illustration of void on solder joint interface

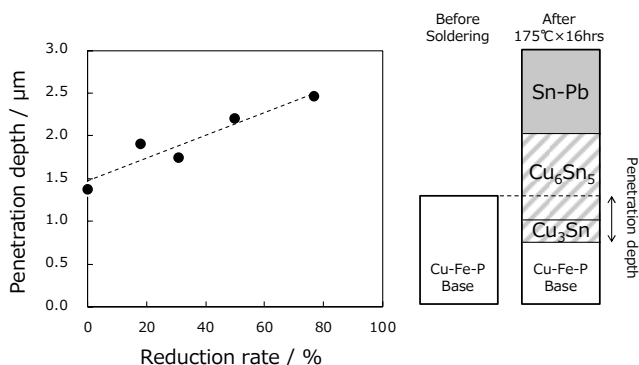


図 10 耐候試験 16 時間後の圧延率と IMC の基材側への侵入深さ
Relationship between reduction rate and penetration depth of Cu-Fe-P alloy after heat resistance test at 175°C for 16h

離試験を行った場合、直接基材に Sn めっきを施した場合に比べて IMC 成長およびボイド生成が顕著であることが報告されている¹¹⁾。一般に電気めっき中の格子欠陥密度は高いため、Sn めっき / Cu 下地めっき間で著しく拡散が生じたと推測されるが、本研究の場合も同様に、基材中の転位密度の増加に伴って、界面での拡散が促進され、侵入深さの増加に至ったものと考えられる。前述の通り、IMC が侵入した領域に存在した析出物は Kirkendall 効果により Cu₃Sn / 基材界面近傍まで移動するため、侵入深さに比例して界面への析出物凝集量が増加すると思われることから、圧延率が高いほどボイド発生量が増えた理由は、析出物が界面に多量に凝集したことにより界面での Cu と Sn の相互拡散を著しく阻害したことが影響していると考えられる。

基材の加工ひずみ量が同一であっても、500℃ 時効処理材と 600℃ 時効処理材では大きく界面のボイド生成量が異なっていた理由について次のように考えられる。10 nm 以下の微細な析出物が多数存在する 500℃ 時効処理材では、微細な析出物が界面に移動し相互拡散の流れを乱した結果、原子空孔が凝集してボイドに成長したと考えられる。一方、600℃ 時効処理材では 50 nm 以上の粗大な析出物が主であるため、析出物が界面に移動しても析出物間隔が広く、相互拡散の流れを乱しにくい。そのため

に原子空孔が凝集しにくく、ポイドが成長しなかったものと理解される。

5. 結 言

Cu-Fe-P 系合金について圧延率、時効熱処理温度を变量し、加工ひずみと析出物がはんだ耐候性に及ぼす影響について調査を行い、以下の結果を得た。

(1) Cu-Fe-P 系合金の析出物サイズ、加工ひずみがはんだ耐候性に大きく影響を及ぼす。析出物が微細かつ加工ひずみが大きい場合、 Cu_3Sn / 基材界面にこれらの析出物が凝集し、顕著にポイドが発生した。析出物の凝集は、Kirkendall 効果によって基材側へ空孔拡散が進行するに伴って、耐候試験時に IMC が侵入した領域に存在していた析出物が Cu_3Sn / 基材界面側に移動したためと考えられる。

(2) 加工ひずみが大きい場合、金属間化合物層が初期界面より基材側に深く侵入することが確認された。侵入深さの増加に伴い、界面への析出物凝集量が増えたと推測されるため、界面での Cu と Sn の相互拡散の流れが不均一となり、ポイドが成長しやすくなったと考えられる。

(3) 一方、加工ひずみは大きい微細な析出物がほぼ存在しない場合は、(1) と同様に Cu_3Sn / 基材界面に析出物が凝集していたが、ポイドがほとんど発生しなかった。同じ加工ひずみ量であっても析出物が粗大な場合はポイドが成長しなかった理由として、界面に析出物が凝集しても、析出物サイズが粗大である場合は、析出物間隔が広いために Cu と Sn の相互拡散の流れが乱されにくいためと考えられる。

以上の結果から、銅合金のはんだ耐候性の支配的な因子は微細析出物と加工ひずみであることを明らかにした。本報告では Cu-Fe-P 系合金が対象であるが、他の析出強化型の銅合金においても、同様のメカニズムによりはんだ耐候性が劣化する可能性がある。

文 献

- 1) 栗田昌良, 二塚鍊成, 伸銅技術研究会誌, **12**, 67-73 (1973).
- 2) 二塚鍊成, 素材物性学雑誌, **3**, 136-147 (1990).
- 3) 竹本 正, 山本高弘, 伸銅技術研究会誌, **40**, 309-316 (2001).
- 4) 二塚鍊成, 金属, **59**, 77-85 (1989).
- 5) 北風敬三, 中西輝雄, 久保蘭健治, 中島孝司, 伸銅技術研究会誌, **25**, 132-145 (1986).
- 6) 宗 秀彦, 辻 正博, 川内 進, 伸銅技術研究会誌, **26**, 51-56 (1987).
- 7) R. L. Fogelson, Ya. A. Ugay, I. A. Akimova, Phys. Met.

Metall., **37**, 201-202 (1974).

- 8) 日本金属学会, “改訂 4 版金属データブック”, 丸善出版 (1999) p. 21.
- 9) 宇野智裕, 巽 宏平, 日本金属学会誌, **63**, 828-837 (1999).
- 10) 大塚寛治, 宇佐美保, “半導体パッケージング工学”, 日経 BP (1997) pp. 193-194.
- 11) 副田益光, 中嶋辰紀, 尾崎良一, 伸銅技術研究会誌, **25**, 162-170 (1986).



有澤 周平 Shuhei ARISAWA
金属材料領域



西村 透 Toru NISHIMURA
金属材料領域



中里 洋介 Yosuke NAKASATO
金属材料領域 副主任研究員 (現 企画部 研究品質マネジメントグループ グループ長補佐)



森 広行 Hiroyuki MORI
金属材料領域 主任研究員 (現 三宝製作所 開発部 部長)



牧 一誠 Kazunari MAKI
金属材料領域 上席研究員