

称号及び氏名 博士（工学） 濱田 真行

学位授与の日付 2015年9月25日

論文名 「熱疲労特性に優れる耐熱性 Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn はんだ合金の開発」

論文審査委員 主査 東 健司

副査 森 茂生

副査 中平 敦

副査 上杉徳照

論文要旨

電子部品とプリント基板の接合材料として Sn-Pb 共晶はんだが長く使用されてきたが、電気・電子機器への鉛の使用を規制する RoHS 指令により、Sn-3 mass% Ag-0.5 mass% Cu（以下 Sn-3Ag-0.5Cu）を中心とした鉛フリーはんだが使用されるようになった。Sn-3Ag-0.5Cu は貴金属である Ag を 3 mass% も含有するため、Ag 価格の高騰による原材料価格への影響が大きい。そこで、Ag を 1 mass% まで低減（低 Ag 化）した Sn-1 mass% Ag-0.7 mass% Cu（以下 Sn-1Ag-0.7Cu）の導入が検討されているが、Sn-3Ag-0.5Cu に比べ熱疲労特性が低下することが問題になっている。

Sn-1Ag-0.7Cu は Sn-3Ag-0.5Cu に比べ高温での機械的特性（耐熱性）が低下しており、これが熱疲労特性の低下の原因であると考え、Sn-3Ag-0.5Cu と同等以上の耐熱性を有する Ag 量が 1 mass% のはんだ合金（耐熱性低 Ag はんだ合金）の開発を目指した。本研究では、耐熱性低 Ag はんだ合金を開発し、開発したはんだ合金が熱疲労特性に優れることを実証することを目的とした。

耐熱性の評価には、真ひずみ速度一定の引張試験における定常状態での変形応力（流動応力）を用いた。試験条件は温度 125 °C、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とした。耐熱性低 Ag はんだ合金の開発目標値は Sn-3Ag-0.5Cu の押出材とその時効材（押出後 125 °C で 500 時間と 1000 時間）の流動応力（温度 125 °C、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ）よりも 1 MPa 以上高い値に設定した。押出材は 19.0 MPa 以上、500 時間時効材

は 16.4 MPa 以上、1000 時間時効材は 13.8 MPa 以上である。

耐熱性低 Ag はんだ合金の候補組成を検討するために Sn および Sn 合金の高温変形機構を調査し、過去に提案されている構成式を改良して、Sn-Ag-Cu 合金に最適な構成式を構築した。構築した構成式より、温度 125 °C、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の流動応力に影響するパラメータは第二相粒子の平均粒子径（以下 d_{sp} ）と第二相粒子の平均粒子間距離（以下 λ ）を d_{sp} で除した λ / d_{sp} 値、および積層欠陥エネルギー（以下 γ ）であり、押出材と時効材の流動応力の開発目標値を達成するための d_{sp} 、 λ / d_{sp} 値および γ の関係式を示した。得られた関係式より、耐熱性低 Ag はんだ合金の合金設計指針は、「Sn-1Ag-0.7Cu と同等の d_{sp} と λ / d_{sp} 値で、Sn 相の γ を 129 mJ/m² 以下にする」である。

Sn 相の γ を 129 mJ/m² 以下まで減少させるためには、Sn 相に容易に固溶して γ を減少させる新たな添加元素が必要になる。そこで、Sn の γ の固溶量依存性を第一原理計算に基づいて解析した報告から、Sn-1Ag-0.7Cu に添加する元素を Zn、固溶量を 0.2 mass% と 0.34 mass%（最大固溶限）に決定した。Sn-1Ag-0.7Cu に Zn を添加した場合、CuZn 系の金属間化合物が晶出するという過去の報告と Sn-Ag-Cu-Zn 合金の先行特許との重複を考慮して、Sn-1Ag-0.7Cu の Cu 含有量を減少させて Zn を添加した Sn-1 mass% Ag-0.3 mass% Cu-1 mass% Zn（以下 Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn）を含む 4 組成を候補組成とした。

候補組成が狙いどおりの γ や耐熱性を有し、また合金設計の考え方、熱疲労特性の実証のため、次の①から④までの実験および検討を行った。まず、①第一原理計算に基づいて設定した Zn 固溶量において γ が 129 mJ/m² 以下になっていることの確認を実施した。候補組成は Sn-1Ag-0.7Cu から Cu 含有量を減少させて Zn を添加しているが、Sn-1Ag-0.7Cu と同等の d_{sp} と λ / d_{sp} 値になると考えており、 d_{sp} と λ / d_{sp} 値の変化が流動応力の達成可否に影響を与える可能性がある。そこで、②引張試験による流動応力の測定を実施した。そして、③構成式より得られた開発目標を達成するための関係式を活用した合金設計の有効性の検証を行った。さらに、④流動応力の開発目標値を達成する耐熱性低 Ag はんだ合金が熱疲労特性に優れることの実証を行った。

以上の成果をまとめた本論文は全 5 章で構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章では、鉛フリーはんだの背景を概説し、価格面から検討されている Sn-1Ag-0.7Cu の問題点を示し、構成式と第一原理計算を活用して耐熱性低 Ag はん

だの候補組成を 4 種類決定した。候補組成が流動応力の開発目標値を達成し、熱疲労特性に優れる耐熱性低 Ag はんだの開発に至るまでの課題を示し、本研究の目的を定めた。

第 2 章では Sn、Sn-0.1 mass% Zn (以下 Sn-0.1Zn) および Sn-0.4 mass% Zn (以下 Sn-0.4Zn) の引張試験から得られたひずみ速度と流動応力を理論的に解析し、Zn 固容量と積層欠陥エネルギーの減少量の関係を明らかにした。組織観察と X 線回折より添加した Zn は全て固溶していることを示した。流動応力の測定結果より、Sn および Sn-Zn 合金は温度 25°C と 125°C、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 範囲では、転位上昇運動律速のクリープ変形で転位芯拡散が律速過程であることを示した。転位の上昇運動律速の構成式を用いた理論的解析から、Zn 固容量が 0.1 mass% と 0.4 mass% の Sn-Zn 合金の γ は、それぞれ Sn の γ の 40 % と 15 % であることを示した。第一原理計算による Sn の γ より Sn-0.1Zn と Sn-0.4Zn の γ はそれぞれ、 108 mJ/m^2 と 40 mJ/m^2 になることを示した。Sn、Sn-0.1Zn および Sn-0.4Zn の Zn 固容量と γ の関係を内挿法により線形補間し、Zn 固容量が 0.2 mass% と 0.34 mass% の γ を算出するとそれぞれ 85 と 54 mJ/m^2 となり、候補組成の設定 Zn 固容量での γ は 129 mJ/m^2 以下となることを確認した。

第 3 章では、候補組成の押出材と時効材の流動応力を測定し、全ての開発目標値を達成する合金を調査した。

4 種類の候補組成の押出材の流動応力を測定した結果、Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn のみが 19.7 MPa を示して開発目標値 (19.0 MPa 以上) を達成した。候補組成の押出材の組織観察結果から、 d_{sp} は 4 組成とも Sn-1Ag-0.7Cu と同じ $0.8 \text{ }\mu\text{m}$ であったが、 λ / d_{sp} 値は Sn-1Ag-0.7Cu よりも増加していた。FE-EPMA を用いた検量線法により Sn 相中の Zn 量 (Zn 固容量) を定量し、第 2 章で示した Zn 固容量と γ の関係より候補組成の γ を算出すると、候補組成の γ は全て 129 mJ/m^2 以下であった。構成式より得られた開発目標値を達成するための関係式より $d_{sp}=0.8 \text{ }\mu\text{m}$ での λ / d_{sp} 値と γ の範囲を開発目標達成領域として図示し、図示した領域と 4 組成の λ / d_{sp} 値と γ のプロットを比較した。その結果、 λ / d_{sp} 値と γ のプロットが完全に開発目標達成領域の内部に存在するのは Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn のみで、流動応力の測定による結果と一致することから、構成式を活用した合金設計の考え方は適切であることを示した。

押出材の開発目標値を達成した Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn の時効材 (125°C で 500 時間と 1000 時間) の流動応力を測定すると、それぞれ 19.1 MPa と 18.4 MPa となり開発目標値を大きく上回った。組織観察による d_{sp} と λ / d_{sp} 値の測定から、

Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn は **Sn-3Ag-0.5Cu** に比べ時効後の d_{sp} の粗大化が抑制されていること、 λ/d_{sp} 値は時効前後で大きく変化しないことを示した。時効後の γ を構成式を用いて算出し、500 時間時効材は 100 mJ/m^2 、1000 時間時効材は 89 mJ/m^2 になることを示した。時効後の開発目標達成領域を示し得られた λ/d_{sp} 値と γ をプロットした結果、流動応力の開発目標値を大きく上回るほど開発目標達成領域の内部に位置することが示された。

これらの結果から、すべての開発目標値を達成する合金は **Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn** のみで、構成式を活用した合金設計は適切な手法であることを明らかにした。

第4章では、**Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn** と **Sn-3Ag-0.5Cu** の実装基板の熱衝撃試験を実施し熱疲労特性を比較評価した。片面基板にコネクタ部品を実装した基板に $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ と $125 \text{ }^\circ\text{C}$ (各 30 分) を 1 サイクルとして 1000 サイクルの熱衝撃を付与した。熱衝撃付与後の **Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn** と **Sn-3Ag-0.5Cu** の外観変化の発生確率は、それぞれ 50 % と 70 % になることを示した。**Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn** は **Sn-3Ag-0.5Cu** よりも外観変化の発生確率が抑制されることから、熱疲労特性に優れることを明らかにした。

第5章では、本研究で得られた成果をまとめ今後の展開を示した。

本研究では、はんだ合金に適した構成式を構築し、構成式の活用により得られた合金設計指針と第一原理計算に基づく合金設計により、熱疲労特性に優れる耐熱性低 Ag はんだ合金の開発に成功した。本研究で開発された **Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn** は、**Sn-3Ag-0.5Cu** よりも熱疲労特性に優れ、かつ 20 % 以上もの原材料価格の低減を達成している。今後、接合信頼性に優れる低価格はんだとしての普及が期待される。

審査結果の要旨

Sn-Pb 共晶はんだが長く使用されてきたが、RoHS 指令により、Sn-3mass%Ag-0.5mass%Cu (以下 mass%を略) を中心とした鉛フリーはんだが使用されるようになった。Ag 価格の高騰により低 Ag 化した Sn-1Ag-0.7Cu の導入が検討されているが、その熱疲労特性の低下が課題である。本研究の目的は、Sn-3Ag-0.5Cu と同等以上の耐熱性を有する耐熱性低 Ag はんだ合金を開発することである。その開発目標値の流動応力 (温度 125 °C、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) は、押出材では 19.0 MPa 以上、時効材では、500 時間で 16.4 MPa 以上、1000 時間で 13.8 MPa 以上とした。研究結果として、以下に述べるような成果を得ている。

1. Sn、Sn-0.1Zn および Sn-0.4Zn を用いた引張試験から得られたひずみ速度と流動応力を理論的に解析し、Zn 固溶量と積層欠陥エネルギー (以下 γ 値) の減少量の関係を明らかにした。試験範囲内の高温変形機構は転位上昇運動律速のクリープ変形であり、転位芯拡散が律速過程であることを示した。また、第一原理計算により算出した Sn の γ 値より Sn-0.1Zn と Sn-0.4Zn の γ 値は、 108 mJ/m^2 と 40 mJ/m^2 であることを示した。さらに、Zn 固溶量が 0.2 および 0.34 の時の γ 値を実験より算出すると 85 と 54 mJ/m^2 となり、すべての候補組成の設定 Zn 固溶量での γ 値は 129 mJ/m^2 以下となることを確認した。
2. 4 種類の候補組成の押出材の流動応力を測定した結果、Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn のみが 19.7 MPa を示し、当初の開発目標値を達成した。構成式より得られた開発目標値を達成するための関係式を用いて、第二相粒子の平均粒子径 (d_{sp}) が $0.8 \mu\text{m}$ での λ/d_{sp} 値 (ここで λ は第二相粒子の平均粒子間距離) と γ 値の範囲を開発目標達成領域として図示し、その図示した領域と 4 組成の λ/d_{sp} 値と γ 値を比較検討した。その結果、 λ/d_{sp} 値と γ 値が完全に開発目標達成領域内に存在するのは Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn のみで、流動応力の測定による結果とも一致することから、構成式を活用した合金設計の考え方が適切であることを明らかにした。
3. 押出材の開発目標値を達成した Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn の 2 種類の時効材の流動応力を測定すると、各々 19.1 MPa と 18.4 MPa となり、開発目標値を大きく上回った。これらの結果から、すべての開発目標値を達成する合金は Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn のみであることを明らかにした。
4. Sn-1Ag-0.3Cu-1Zn と Sn-3Ag-0.5Cu の実装基板の熱疲労特性を比較評価した結果、熱衝撃付与後の外観変化の発生確率は、各々 50 % と 70 % であった。この結果から、前者は後者より熱疲労特性に優れること、かつ 20 % 以上の原材料価格の低減を達成し

ていることなどを明らかにした。

本研究成果は、学術的のみならず工業的にも大いに期待できる有益な知見を含んでおり、材料開発および製造技術の一層の高度化に貢献するところ大である。さらに、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。