

はんだのクリープ特性に及ぼす微視組織の影響

西山 達也*, 額額 英之*, 高橋 恭平*, 小川 武史**, 大澤 直**

Influence of Microstructure on Creep Properties of Solders

Tatsuya NISHIYAMA*, Hideyuki KOHKETSU*, Kyouhei TAKAHASHI*,
Takeshi OGAWA** and Tadashi OHSAWA**

*青山学院大学大学院 (〒229-8558 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1)

**青山学院大学理工学部 (〒229-8558 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1)

*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University (5-10-1 Fuchinobe, Sagamihara-shi, Kanagawa 229-8558)

**Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University (5-10-1 Fuchinobe, Sagamihara-shi, Kanagawa 229-8558)

概要 Sn-37Pb, Sn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-5.0Sbの4種類のはんだについて、ナノインデンテーション試験および細線はんだのクリープ試験を行い、クリープ特性に及ぼす微視組織の影響を明らかにした。ナノインデンテーション試験結果より、Sn-37PbはSn-richおよびPb-rich両相のクリープ特性に差異は見られなかったが、Sn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-5.0SbにおいてはSn-rich相だけが顕著なクリープ特性を示した。また、細線はんだのクリープ特性は結晶組織の粒径のサイズに依存していると考えられた。

Abstract

The influences of microstructure on the creep properties of Sn-37Pb, Sn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5Cu and Sn-5.0Sb solders were investigated using nano-indentation tests and tensile creep tests for fine wire solders. The nano-indentation tests enabled us to measure the indentation creep properties of each phase. For the Sn-37Pb solder, the creep deformation properties were uniform for both Sn-rich and Pb-rich phases. For the Sn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5Cu, and Sn-5.0Sb solders, creep deformations occurred only the Sn-rich phase. Tensile creep experiments were carried out using a specially designed creep testing machine for fine wire solders with diameters of 0.3, 0.5 and 1.0 mm. The creep properties of fine wire solders were dependent on grain size of the microstructure.

Key Words: Creep, Size Effect, Nano-Indentation, Solder, Lead-Free Solder, Microstructure

1. 緒言

はんだは低融点金属であり常温でもクリープするため、はんだ材料を評価する際にはそのクリープ特性を把握することが重要となる。特にコンピュータシミュレーションによってはんだ接合部の強度や信頼性の評価を行うためには、使用するはんだの正確なクリープ特性の把握が必要となる。

一般に、はんだのクリープ特性の評価は丸棒標準試験片を用いて行われており、標準試験片の平行部の直径は10 mmとされている¹⁾。しかし、最近の電子機器の小型軽量化・高密度化に伴い、電子回路板の接合部には100 μm程度の微細なはんだが使われるようになってきている。そこで、標準試験片で求められたクリープ特性を、そのまま微細なはんだに適用できるかが疑問視されており、クリープ特性の寸法効果を明らかにすることが必要であると考えられる。

はんだのクリープ特性における寸法効果については、高田ら^{2),3)}および荻谷ら⁴⁾が、ミニチュアサイズの試験片を用いることによって行い、クリープ特性の寸法効果を明らかにしている。しかし、クリープ特性の寸法効果を決定づけ

るにはさらなる検討が必要である。また、試験片が小さくなることによって微視組織の影響が強く現れると考えられることから、寸法効果を微視組織と関連づけて考察することが特に重要になると考えられる。しかし、これに関してはこれまで十分な検討がなされていない。

そこで本研究では、引張クリープ試験から細線はんだのクリープ特性を求め、クリープ特性の寸法効果を明らかにするとともに、ナノインデンテーション試験による微視組織における各相ごとのクリープ特性、はんだのクリープ特性に及ぼす微視組織と寸法の影響を明らかにすることを目的とした。試験片としてSn-37Pbはんだ、鉛フリーはんだのSn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5CuおよびSn-5.0Sbはんだを用いた。

2. 供試材

供試材は近年まで主流として使われてきたSn-37Pb共晶はんだ(融点183°C, $T_m=456$ K)、および鉛フリーはんだであるSn-3.5Ag(融点221°C, $T_m=494$ K)、Sn-3.0Ag-0.5Cu(融点217°C, $T_m=490$ K)、Sn-5.0Sb(融点240°C, $T_m=513$ K)である。いずれもニホンハンダ製のはんだであり、それぞ

Table 1. Chemical compositions of Sn-Pb and lead-free solders (mass%)

Solder	Ag	Sb	Cu	Bi	Zn	Fe	Pb	Sn
Sn-37Pb	—	0.075	—	0.01	0.0003	—	37.13	bal.
Sn-3.5Ag	3.54	0.015	—	0.01	0.0001	0.002	0.01	bal.
Sn-3.0Ag-0.5Cu	3.08	0.005	0.5	—	0.0002	0.002	0.03	bal.
Sn-5Sb	—	5.36	—	0.01	0.0002	0.002	0.03	bal.

れの化学成分を Table 1 に示した。

3. 実験方法および実験結果

3.1 ナノインデンテーション試験

3.1.1 試験片および実験方法

試験片は溶解したはんだを軟鉄鑄型に流し込むことによって作製した。試験片の鑄造条件は、溶融温度を完全に溶解するために液相線温度+100°Cとし、鑄型温度を室温、冷却を空冷とした。また、組織安定化のための熱処理条件は $T/T_m=0.87\pm 0.01$ で、1時間の炉中加熱後空冷とした¹⁾。ここで、 T は熱処理温度、 T_m はそれぞれのはんだの融点である。試験片表面はエメリー紙研磨(~#2000)およびバフ研磨を施した後、電解研磨によって仕上げた。電解研磨の条件を Table 2 に示した。電解液はすべて A-2 溶液(過塩素酸8%, ブトキシエタノール10%, エタノール70%, 蒸留水12%)を用いた。

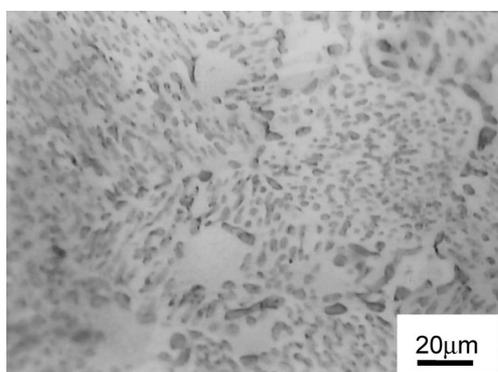
それぞれの試験片における微視組織を Fig. 1 に示した。Sn-37Pbはところどころに初晶組織も見られるが、大部分

は白い α 相(Sn-rich)と黒い β 相(Pb-rich)の共晶組織となっている。Sn-3.5Agは、 β 相(Sn-rich)のデンドライトが初晶で形成し、その間に β -Sn/Ag₃Snの共晶が存在している。Sn-3.0Ag-0.5CuもSn-3.5Agとほぼ同様の組織であるが、共晶が β -Sn/Ag₃Sn/Cu₆Sn₅からなっていると考えられる。Sn-5.0Sbは α 相(Sn-rich)からなる結晶粒が全体に広く分布しており、その粒界部分にSnとSbの金属間化合物が存在しているものと考えられる。

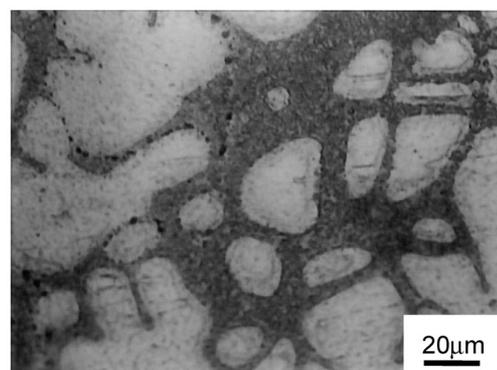
マイクロインデンテーション試験は島津製作所製のダイナミック微小硬さ試験機(DUH-W201)を用いた。圧子には

Table 2. Electrolytic polishing condition for Sn-Pb and lead-free solders

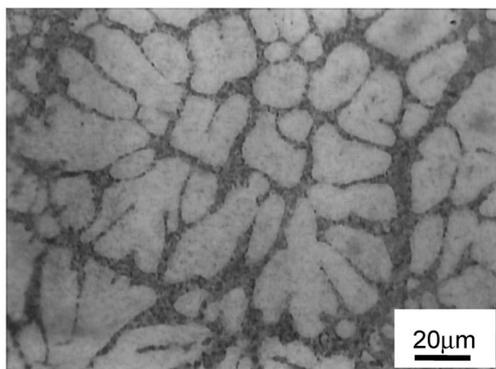
Material	Voltage (V)	Time (s)	Temperature (K)
Sn-37Pb	23	3	273
Sn-3.5Ag	20	3	273
Sn-3.0Ag-0.5Cu	20	3	273
Sn-5.0Sb	10	3	273



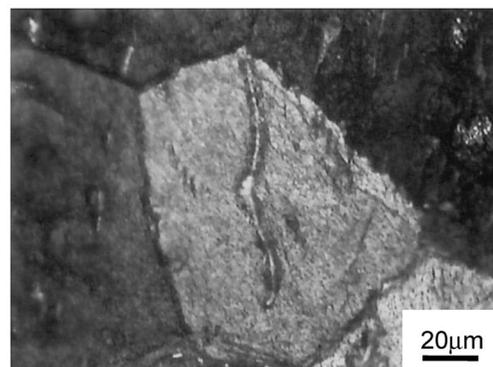
(a)Sn-37Pb



(b)Sn-3.5Ag



(c)Sn-3.0Ag-0.5Cu



(d)Sn-5.0Sb

Fig. 1 Microstructures of cast solders

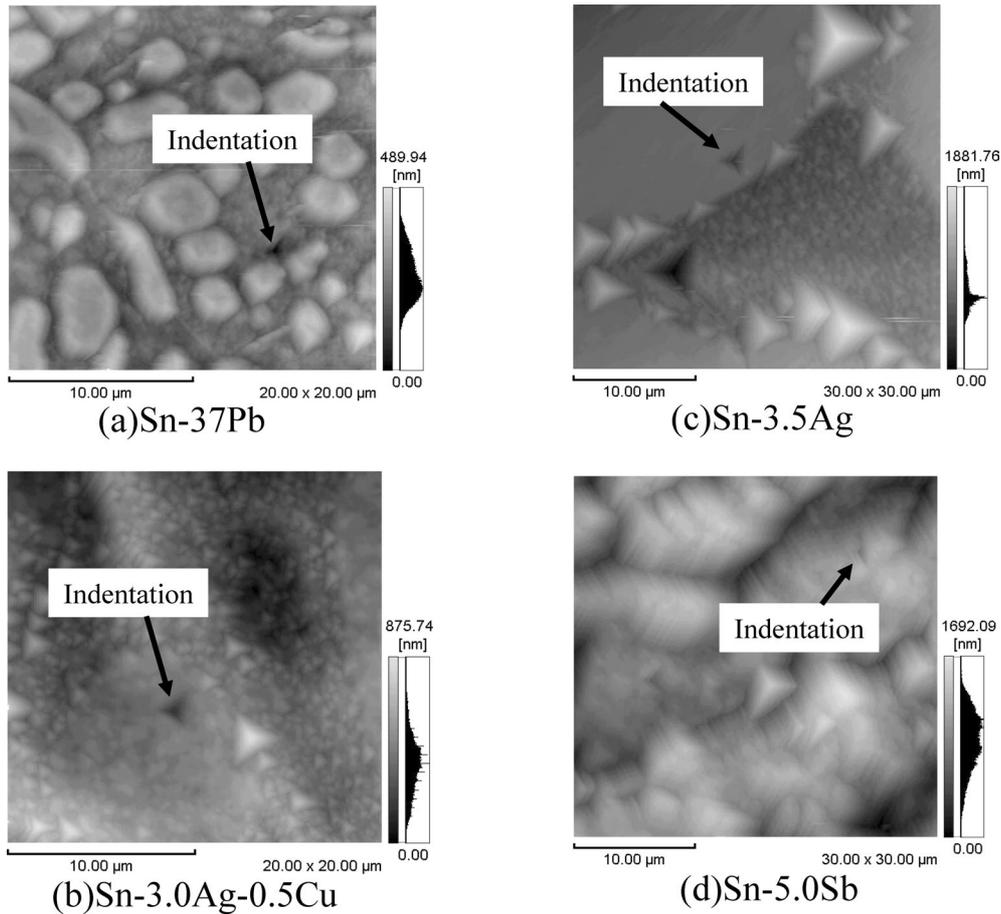


Fig. 2 AFM image of indentation on microstructure

対稜角 115° の Berkovich 圧子を用い、試験片はバフ研磨を最終仕上げとしたものである。試験条件は試験力 $F=1000$ mN, 負荷除荷速度 $\Delta F/\Delta s=0.25$ mN/s, 保持時間 $t=100$ s とした。マイクロインデンテーション試験での試験後の圧痕は各組織より十分に大きくなっている。また、ナノインデンテーション試験には、ナノスコピック表面検査装置（島津製作所, SPH-1）を用い、圧子には対稜角 115° の Berkovich 圧子を用いた。試験条件は試験力 $F=500 \mu\text{N}$, 負荷除荷速度 $\Delta F/\Delta s=12.5 \mu\text{N/s}$, 保持時間 $t=100$ s とした。Fig. 2 に SPH-1 の AFM 機能によって観察された組織写真と圧痕の例を示す。圧痕寸法は各相の寸法と比較して十分に小さく、微視組織の相ごとに力学特性を評価することが可能である。

3.1.2 実験結果

マイクロインデンテーション試験およびナノインデンテーション試験より求めた試験力 F と押し込み深さ h の関係を Fig. 3 および Fig. 4 に示した。マイクロインデンテーションの結果ではいずれの場合も F を一定とした保持過程で h が増大している。つまりクリープ変形している。ナノインデンテーション試験の結果では、Sn-37Pb については α 相および β 相ともに顕著なクリープ変形をし、そのクリープ特性はほぼ同様の特徴を示している。一方、Sn-3.5Ag,

Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-5.0Sb の結果では、Sn-rich 相はクリープ変形をやすく他の相に比べて軟質であるが、共晶部および金属間化合物の相ではクリープ変形しにくく、Sn-rich 相に比べて硬質となっていることがわかる。

宮本らの方法⁵⁾を用い、保持過程における押し込み応力 σ_i と押し込みひずみ速度 $\dot{\epsilon}_i$ を算出し、押し込みクリープ特性を求め、押し込みクリープ特性から予測される引張クリープ特性を算出した。算出された引張クリープ特性を Fig. 5 に示した。

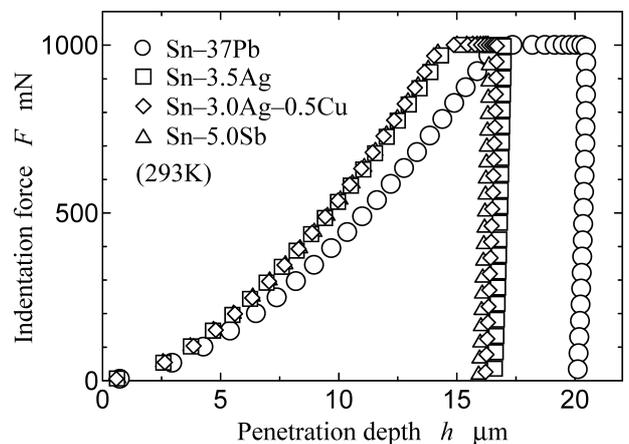


Fig. 3 Microscopic $F-h$ curves of solders

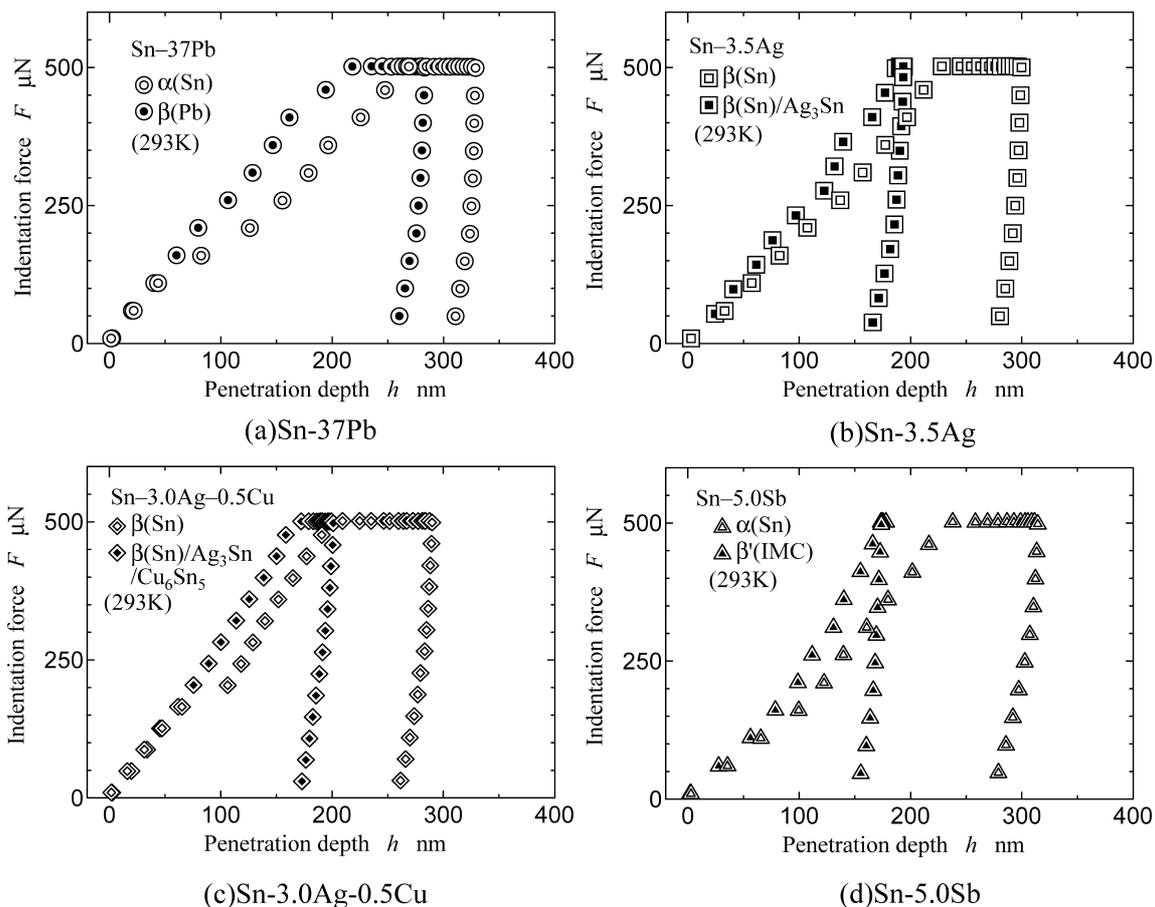


Fig. 4 Nanoscopic $F-h$ curves of microstructures

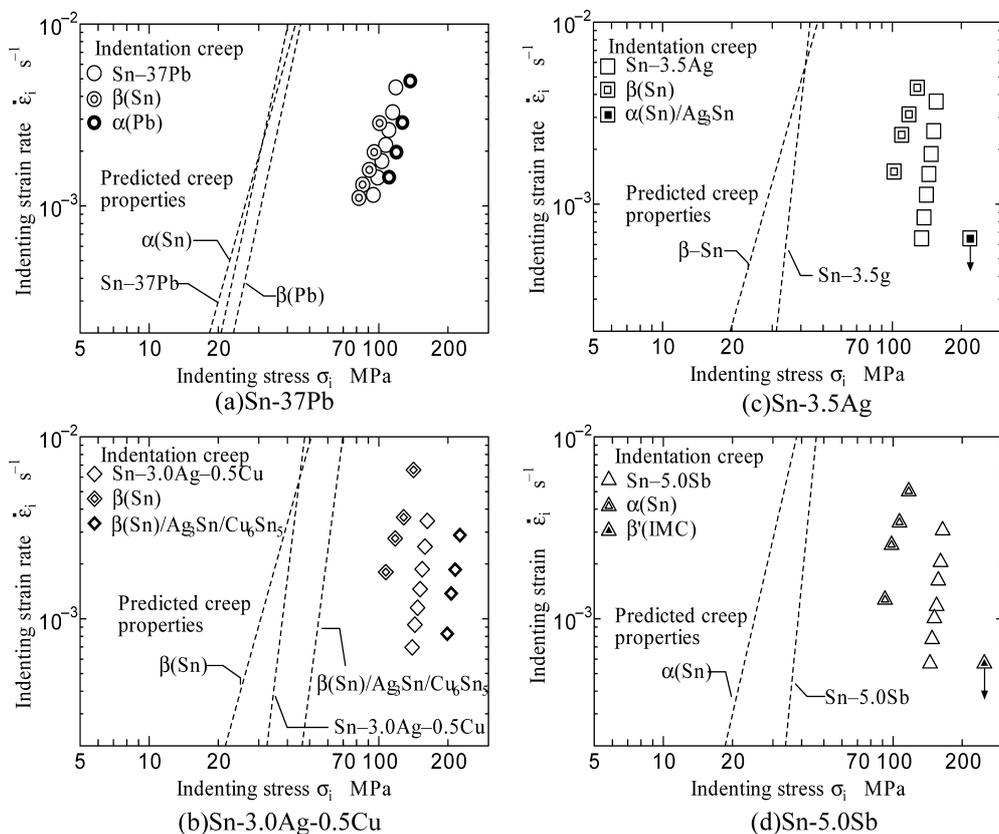


Fig. 5 Indentation creep and predicted tensile creep characteristics of solders

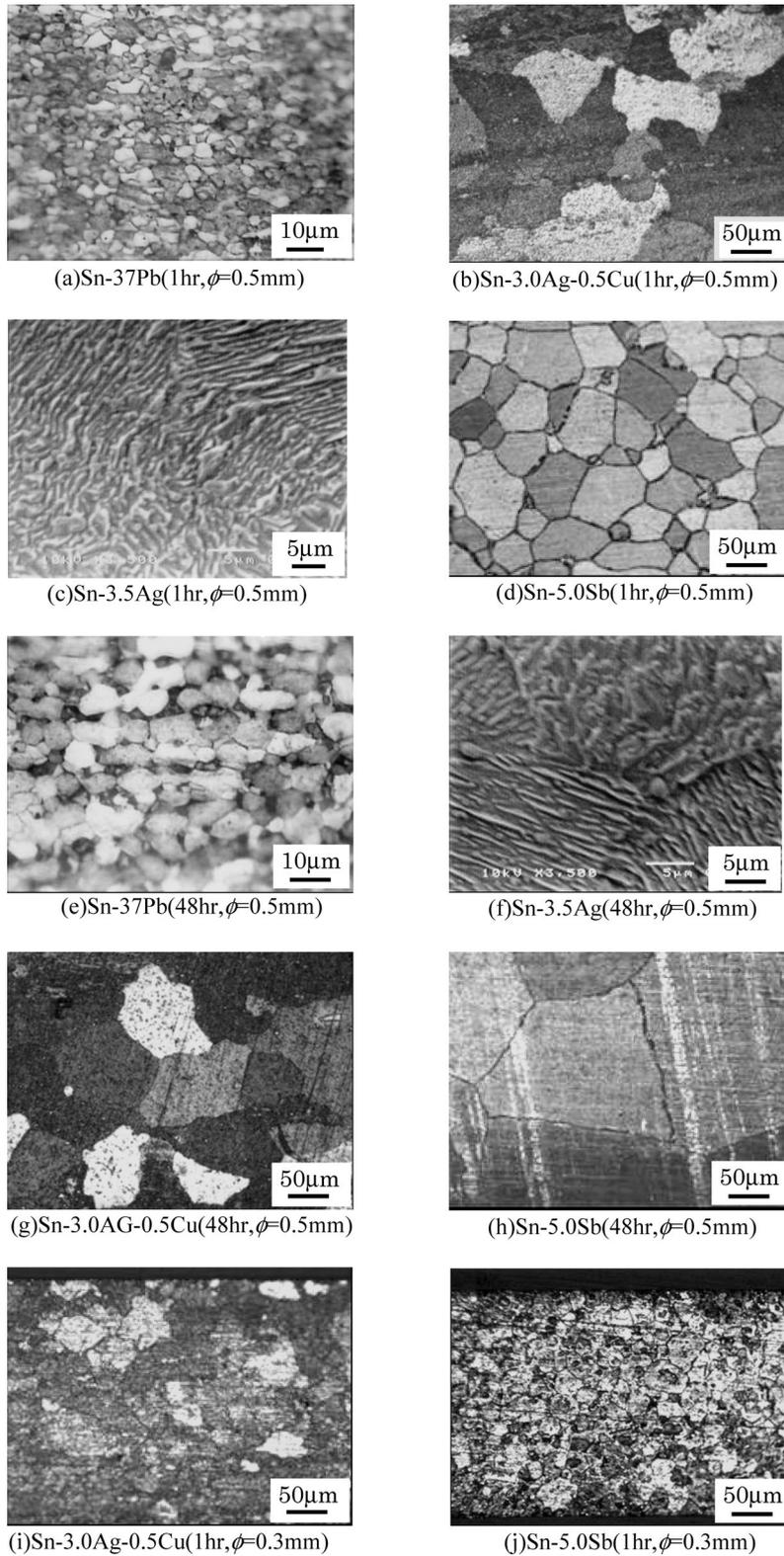


Fig. 6 Microstructures of wire solders

3.2 細線はんだの引張クリープ試験

3.2.1 試験片および実験方法

試験片として、Sn-37PbおよびSn-3.5Agは直径1.0, 0.5mmに、Sn-3.0Ag-0.5CuおよびSn-5.0Sbは直径1.0, 0.5, 0.3mmに線引き加工によって製作された細線はんだを用いた。組織安定化のための熱処理温度は铸造はんだの場合と

同じであり、熱処理時間は1hr, 10hrおよび48hrとした。

細線はんだの組織写真をFig. 6に示す。組織は細線はんだを常温硬化型樹脂に埋め込み、断面にエメリー紙(~#2000)研磨およびバフ研磨を施した後、表面に電解エッチングを施したものである。組織写真はFig. 6(a), (b), (c), (d)が直径0.5mm, 熱処理時間1hrのもの、Fig. 6(e), (f), (g), (h)

が直径0.5mm, 熱処理時間48hrのもの, Fig. 6(i), (j)が直径0.3mm, 熱処理時間1hrのものである。組織の詳細を見てみると, Sn-37Pb, Sn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5Cuの組織は細線に加工したときの影響を受けており, 鑄造材とは異なる組織となっている。Sn-37Pbは完全に粒状の組織になっており, α 相および β 相ともに粒状で存在している。また熱処理を施すことにより, 結晶粒の粗大化が認められる。Sn-3.5AgおよびSn-3.0Ag-0.5Cuはいずれも鑄造材で見られたようなデンドライトの初晶は観察されず, Sn-3.5Agでは β 相の結晶粒の中に Ag_3Sn が, Sn-3.0Ag-0.5Cuでは β 相の結晶粒の中に Ag_3Sn および Cu_6Sn_5 が点在していると考えられる。また, 熱処理を施すことによる顕著な変化は見られなかったが, 直径が0.3mmの試料では, 結晶粒の顕著な微細化が確認された。Sn-5.0Sbは鑄造材とほぼ同様の組織を示している。Sn-5.0Sbにおいても熱処理による結晶粒の粗大化, および直径が0.3mmの試料における結晶粒の微細化が確認できた。

細線はんだのクリープ試験には, Fig. 7に示す本研究室で製作した細線用引張試験機を用いた⁶⁾。試験片である細線はんだは, リニアガイドの上に設置した可動支柱の間に取り付けられており, 電気炉を設置することにより室温以上での試験を可能にしている。試験片の一端は可動支柱に取り付けられた自作ロードセルに固定され, 他端はステップモーターで変位を与える可動支柱に固定されている。両端の可動支柱はスチールワイヤーでつながれており, 互いに逆方向へ同じ変位量が発生する機構となっている。ロードセルの出力はA/Dコンバータを介してPCに送られ, ステップモーターの駆動にフィードバックされ, 変位は電気炉の観察窓からビデオカメラで画像をPCに取り込み, 同一点探索法に基づく自作の画像伸び計で測定した。

3.2.2 実験結果

クリープ試験で得られた公称応力 σ_n と公称ひずみ ϵ_n の関係から求めた真ひずみ ϵ およびその傾きから求めた真ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と時間 t の関係の例をFig. 8に示す。Fig. 8は試験片直径が1.0mmのSn-3.5Agに対して, $\sigma_n=12$ MPaで試験を行った結果である。同図におけるクリープ曲線はわず

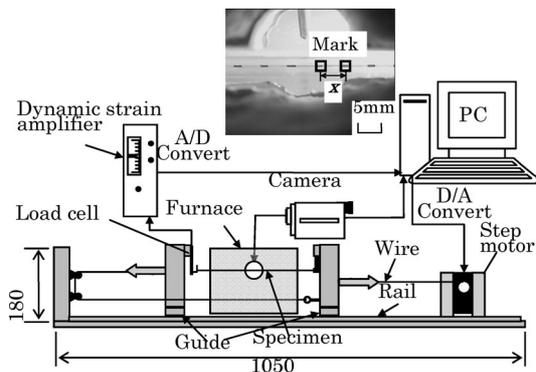


Fig. 7 Creep testing machine for fine wire solders

かな1次クリープの後に2次クリープ, 3次クリープへと推移していることがわかる。クリープ曲線における2次クリープ時での $\dot{\epsilon}$ を定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ とし, 各条件における $\dot{\epsilon}_s$ と σ_n との関係をFig. 9およびFig. 10に示した。また, Fig. 10には比較のために, Sn-37Pbの結果には戎谷ら⁷⁾の, Sn-3.5Agの結果には高田ら²⁾の, Sn-3.0Ag-0.5Cuの結果には高橋ら⁸⁾の, Sn-5.0Sbの結果にはMcCabe⁹⁾らのバルク材によるクリープ試験の結果をそれぞれ併記してある。それぞれの試験結果はいずれの場合も, 次式で示されるノートン則が成立している。

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma_n^n \quad (1)$$

ここで, n は応力指数, A は応力が1MPaで1sあたりの最小クリープ速度となっており, 各材料に対してこの2つの物性値を取得することによって, 任意の応力でのクリープ速度を予測することができる。

Fig. 9はそれぞれのはんだの熱処理時間依存性を示している。Sn-37Pbの場合, 熱処理時間の増加に伴い $\dot{\epsilon}_s$ は減少しており, また, Sn-5.0Sbの場合, 10hrの熱処理を行うと n が増大し, さらに48hrの熱処理を行うとクリープ変形を

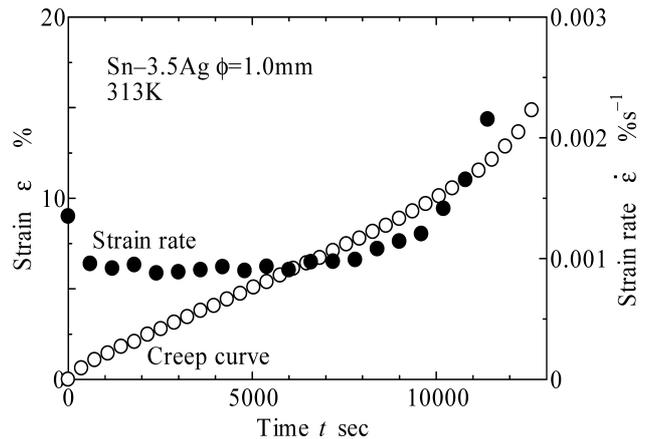


Fig. 8 Creep curves and the derived creep strain rate for Sn-3.5Ag

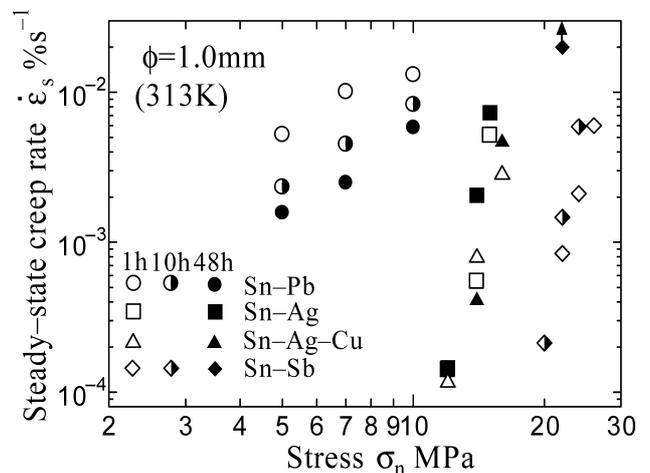


Fig. 9 Dependence of annealing time on creep characteristics of fine wire solders

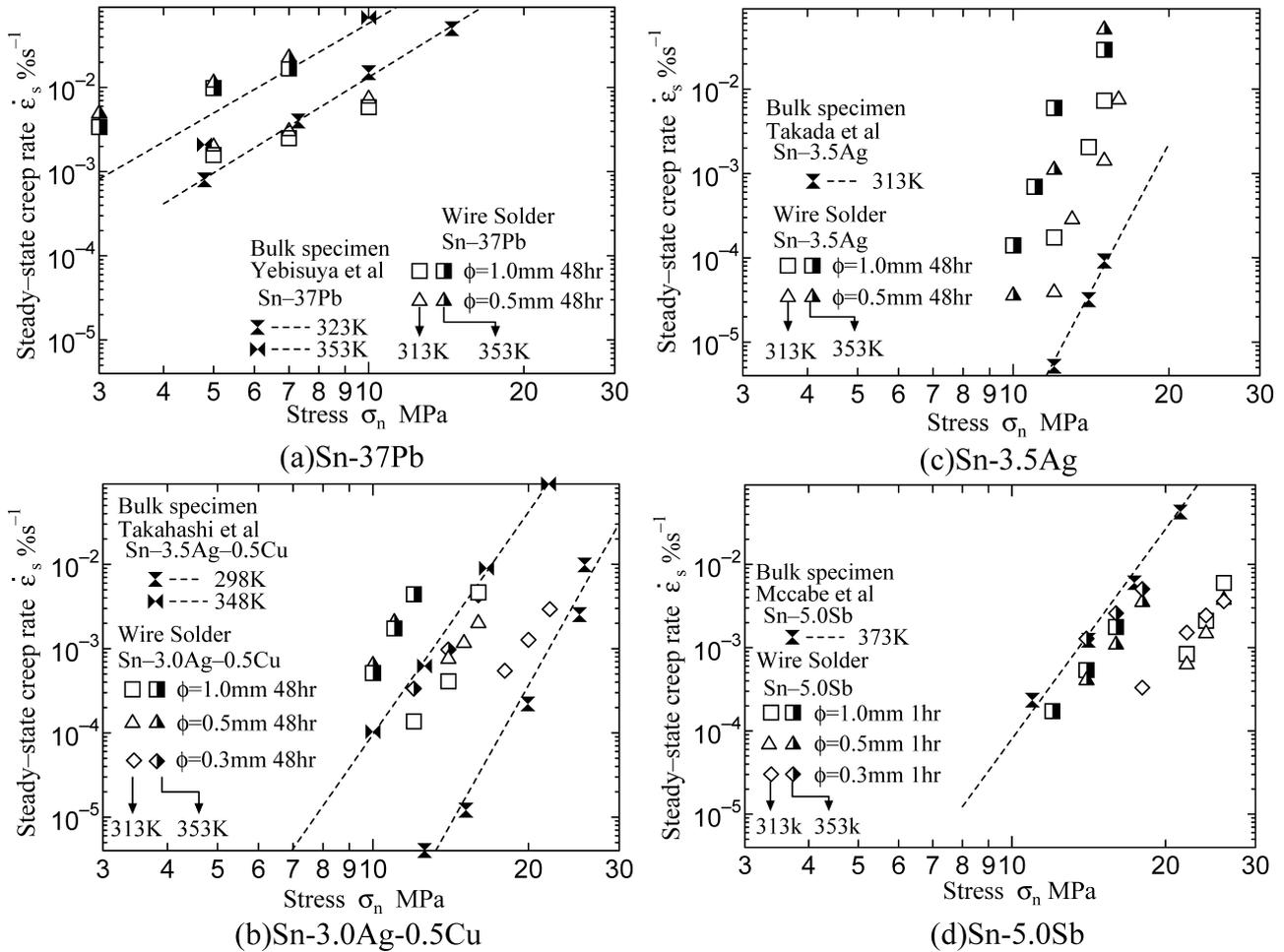


Fig. 10 Creep characteristics of fine wire solders of Sn-37Pb (a), Sn-3.5Ag (b), Sn-3.0Ag-0.5Cu (c) and Sn-5.0Sb (d)

示さずに急速破壊した。すなわち、 n はさらに大きくなった。一方、Sn-3.5AgおよびSn-3.0Ag-0.5Cuの場合、 n に多少の変化がみられるものの、熱処理時間の増加によるクリープ特性の大きな変化は見られなかった。

Fig. 10は線引き加工の影響が最も小さいと考えられる、48hrの熱処理を行った試験片についての試験片直径依存性を示している。なお、Sn-5.0Sbについては熱処理を行うことによる結晶粒の粗大化が著しく、加工の影響を取り除く以上にクリープ特性に大きな影響を及ぼすと考えられるため、熱処理時間1hrの試験片についての結果を示した。

細線はんだだけの結果を比べると、いずれの結果においても、直径1.0および0.5mmの結果については明確な変化は見られなかった。しかし、Fig. 6の組織写真において、組織の微細化が認められた直径0.3mmの結果は他のものとは異なるクリープ特性を示しており、Sn-3.0Ag-0.5Cuでは $\dot{\epsilon}_s$ が大きく減速、Sn-5.0Sbでは n がやや小さくなっていた。

4. 考察

4.1 各相のクリープ特性

インデンテーション試験の結果から、それぞれの組織がクリープ特性に及ぼす影響について考えてみる。Fig. 5よ

り、Sn-37Pbについては α 相および β 相ともにクリープ特性はほぼ同様の特徴を示しており、また、マイクロインデンテーション試験の結果であるSn-37Pbともほぼ一致している。このことから、Sn-37Pbがクリープ変形する際には両相ともにクリープ変形しているものと考えられる。また、両相ともに顕著なクリープ変形する特徴は、他のはんだではみられないものであり、このことがSn-37Pbの破断延性を大きくしている⁶⁾要因の1つになっていると考えられる。

Sn-3.5AgおよびSn-3.5Ag-0.5Cuにおいては、マイクロインデンテーション試験より求めたクリープ特性に比べ、 β 相はクリープ変形が低応力側で起きている。これはマイクロインデンテーション試験においては、クリープ変形を起こしにくい Ag_3Sn や Cu_6Ag_5 がクリープ変形の抵抗となっているためであると考えられる。同様の機構によって、Sn-5.0Sbについても α 相がマイクロインデンテーション試験の結果に比べクリープ変形を起こしやすいことがわかった。

以上の4種類のはんだについて、Sn-rich相のみのクリープ特性を比較した結果をFig. 11に示す。同図より、Sn-rich相のクリープ特性はどのはんだにおいても大きな違いは見られない。このことから、Sn系はんだのクリープ特性は、

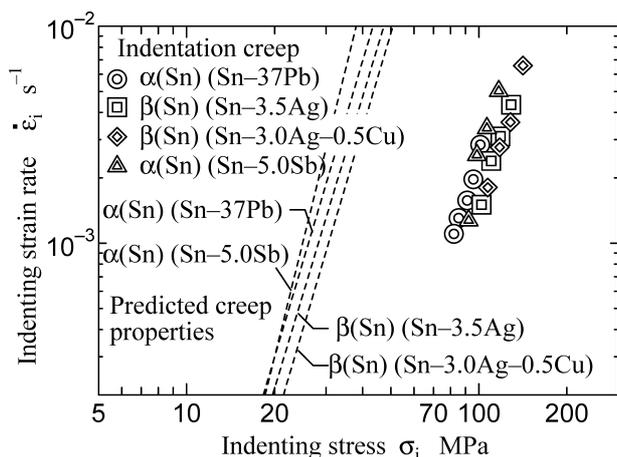


Fig. 11 Indentation and predicted creep characteristics of Sn-rich phase

第2元素，第3元素がかかわる相のクリープ特性およびこれらの相の分布状態が重要となっていることがわかる。

4.2 結晶粒径の影響

次に，細線はんだにおけるクリープ特性について考えてみる。細線はんだのクリープ特性において熱処理条件依存性を示していたのは，熱処理によって組織が粗大化したSn-37PbおよびSn-5.0Sbであった。また，直径依存性を示したのは，組織が顕著に微細化していた直径0.3mmのSn-3.0Ag-0.5CuおよびSn-5.0Sbである。このことから，クリープ特性の変化は，結晶粒径に依存していると考えられる。

ここで，前述したインデンテーション試験によって求めた各相がクリープ特性に及ぼす影響と，細線はんだのクリープ試験において微視組織がクリープ特性に及ぼす影響をまとめてみる。Sn-37Pbでは， α 相および β 相の両方がクリープ変形を起こし，結晶粒が粗大化すると $\dot{\epsilon}$ が小さくなる。Sn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5Cuでは Ag_3Sn などの金属間化合物が変形の抵抗となり，また，組織が微細化することによって $\dot{\epsilon}$ が小さくなる。Sn-5.0SbではSn-Ag系のはんだと同様に，金属間化合物が変形の抵抗になり，組織が微細化することによって n が小さくなる。このように，試験片の各相におけるクリープ特性の相違により，はんだのクリープ特性に及ぼす結晶粒径の影響が異なることがわかる。

4.3 試験片寸法の影響

最後に，バルク試験片のクリープ特性と細線はんだのクリープ特性を比較すると，Sn-Ag系はんだでは n はほぼ同一だが， $\dot{\epsilon}_s$ は加速側に位置しており，Sn-5.0Sbは n および $\dot{\epsilon}_s$ ともバルクでの結果にほぼ一致していることがわかった。また，Sn-37Pbの細線はんだの結果では n が小さくなっている。これらのクリープ特性の違いはバルク材と細線での結晶組織の違いと，各々のはんだのクリープ変形機構の相違とが関連しているものと考えられる。Sn-Ag系のはんだでは，試験片が小さくなることによって金属間化合物によ

る変形抵抗，および結晶粒界によるすべり抵抗が小さくなるため， $\dot{\epsilon}_s$ が加速側に位置していると考えられる。また，Sn-37Pbに関しては，組織が一般的なバルク試験片のものと大きく異なることから，細線はんだの変形機構が変化し， n が変化したとも考えられる。

以上の考察から，はんだのクリープ特性に及ぼす寸法の影響は，それぞれのはんだの微視組織状態とクリープ機構に強く依存していると考えられる。しかし，細線はんだを用いたクリープ試験では，線引き加工による影響によって微視組織状態が一般的なはんだの組織と異なっているため，寸法効果のみを評価することができなかった。実用的な観点からは，熱疲労損傷を受けたはんだ接合部は損傷部分において組織の各相が粗大化し，相境界にき裂が発生することも報告されている¹⁰⁾。すなわち，実機の電子回路接合部においては微視組織の変化が生じている。したがって，寸法効果は微視組織の評価と組み合わせるべきである。これらの考察に基づき，微細なはんだ接合部の評価を行う際には，実機の電子回路接合部の断面において，インデンテーション法による評価を直接行うことが最も有効な方法であると考えられる。

5. 結 言

本研究では，Sn-37Pb, Sn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5Cu，およびSn-5.0Sbはんだについて，インデンテーション試験および細線はんだのクリープ試験を行い，はんだの微視組織の各相ごとのクリープ特性を求めるとともに，クリープ特性に及ぼす微視組織と寸法の影響を明らかにした。主な結果は以下のとおりである。

- (1) Sn-37Pbは α 相および β 相の両方がクリープ変形しているが，Sn-3.5Ag, Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-5.0Sbにおいては，Sn-rich相のクリープ変形が顕著であるが，他の相はクリープ変形しにくくなっている。
- (2) Sn-rich相のクリープ特性は，いずれのはんだにおいても大きな違いはみられなかった。
- (3) 細線はんだのクリープ特性は，微視組織の結晶粒径に強く依存している。
- (4) クリープ特性に及ぼす寸法の影響ははんだの微視組織とクリープ変形機構の相違に依存している。実機の電子回路接合部の寸法効果を評価するためには，微視組織と組み合わせた評価が有効である。

謝 辞

本研究の一部は，文部科学省21世紀COEプログラムの一環として行われた。記して謝意を表す。

(2005.10.17-受理)

文 献

- 1) はんだのクリープ試験法標準，日本材料学会，JSMS-SD-8-

- 04, 1-23 (2004)
- 2) 高田暁男, 坂根政男: “電子デバイス用はんだのミニチュアクリープ試験法の開発”, 舞鶴工業高等専門学校紀要, No. 35, pp. 1-5, 2000
 - 3) 高田暁男, 壇上博史, 坂根政男, 塚田 裕, 西村秀夫: “はんだのミニチュアクリープ試験法の開発”, 日本機械学会論文集A編, Vol. **69**, No. 683, pp. 1082-1087, 2003
 - 4) 荻谷義治, 浅井 強, 須賀唯知, 大塚正久: “ミニチュアサイズ試験片による鉛フリーはんだ合金の力学特性評価”, Symp. Microjoining Assem. Tech. Electron., Vol. **10**, pp. 61-64, 2004
 - 5) 宮本 輝, 小川武史, 大澤 直: “圧子圧入法による鉛フリーはんだの力学特性の予測”, 材料, Vol. **51**, No. 4, pp. 445-450, 2002
 - 6) 額額英之, 高橋恭平, 小川武史, 大澤 直: “はんだのクリープ特性に及ぼす寸法の影響”, 日本機械学会誌掲載予定
 - 7) 戎谷 隆, 川久保隆: “Bi系定温はんだのクリープおよび引張特性”, 日本金属学会誌, Vol. **57**, No. 4, pp. 455-462, 1993
 - 8) 高橋浩之, 川上 崇, 向井 稔, 小林峰雄, 大野信忠: “Sn-Ag系およびSn-Cu系鉛フリーはんだの機械的特性評価”, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, Vol. **11**, pp. 51-54, 2001
 - 9) R. J. McCabe and M. E. Fine: “The Creep Properties of Precipitation-Strengthened Tin-Based Alloys.” JOM, Vol. **52**, No. 52, pp. 33-35, 2000
 - 10) 佐山利彦, 洞口 勉, 高柳 毅, 森 孝男: “Sn/Pb共晶はんだ接合部における熱疲労き裂発生寿命の相成長による評価”, 日本機械学会論文集, Vol. **66**, No. 649, pp. 1681-1688, 2000