

Sn-Ag-Cu系鉛フリーはんだのクリープ特性における微量添加元素の影響

長野 恵*, 日高 昇*, 渡辺 裕彦*, 下田 将義*, 小野 眞裕*

Effect of Addition Elements on Creep Properties of the Sn-Ag-Cu Lead Free Solder

Megumi NAGANO*, Noboru HIDAKA*, Hirohiko WATANABE*, Masayoshi SHIMODA* and Masahiro ONO*

* 富士電機アドバンステクノロジー株式会社生産技術研究所 (〒191-8502 東京都日野市富士町1)

* Production Technology Laboratory of Fuji Electric Advanced Technology Co., Ltd. (1 Fujimachi, Hino-shi, Tokyo, 191-8502)

概要 40°C~125°Cの温度範囲における2種類のSn-Ag-Cu系鉛フリーはんだSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-GeはんだとSn-3.0Ag-0.5Cuはんだのクリープ特性を調査した。その結果、Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geはんだのクリープ特性はSn-3.0Ag-0.5Cuはんだに比べ、優れている。特に、高温125°C、低応力5MPaでは、Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geはんだのクリープ寿命がSn-3.0Ag-0.5Cuはんだの約3倍になっている。これらのクリープ特性を解明するために、TEM分析などのマイクロ組織の解析を行った。

Abstract

Creep properties of two lead-free solder alloys, Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge and Sn-3.0Ag-0.5Cu, were investigated at temperatures between 40°C and 125°C. It is found that the creep strength of Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder is better than that of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder. Especially in the low stress region at 125°C, the creep rupture time of Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder is about three times longer than that of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder. Microstructure characterizations, including TEM analysis, were conducted in order to fully describe the creep properties of the lead-free solders.

Key Words: Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge Solder, Lead-Free Solder, Creep Property, Microstructure, Dislocation, Stacking Fault

1. はじめに

地球環境保護の一環として、電子機器などに使用されている鉛はんだの廃止が挙げられる。特に、2006年7月に実施されるEUのRoHS指令に合わせ、鉛フリーはんだの開発・適用が活発化している。また、車載用電子機器や産業用エレクトロニクス製品においては、大電流印加・振動など厳しい環境下で稼動されることが多く、しかも小型化、高密度実装化に伴い発熱部が集中する傾向にあり、はんだ接合部は絶えず過酷な状況にさらされることから、信頼性の高い材料開発が望まれている。

われわれは濡れ性および熱ひずみ変化や熱疲労に対する耐久性の観点から、Sn-Ag-Cu系鉛フリーはんだに微量元素(Ni, Ge)を添加した材料の検討を進めている。添加元素のうちGeは大気中溶融状態でのSnの酸化を抑制する効果が認められている^{1),2)}。

一方、Niの添加は析出物の状態の制御による機械的特性の向上を狙っており、先に筆者らは機械的特性と材料組織との関係について検討し、Niの添加により共晶領域の析出粒子のサイズが比較的大きく、粒子間間隔が広くなり、そのため引張強度はやや小さいものの、伸びが大きくなることを報告した³⁾。ここでは、Sn-Ag-Cu系鉛フリーはんだ

に微量元素(Ni, Ge)を添加した合金のクリープ特性試験を行い、析出物の微細構造などからクリープ破断強度に及ぼす微量添加元素の影響について検討した結果を報告する。

2. 試料および実験方法

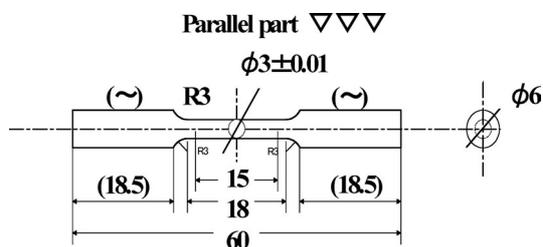
本研究で使用した鉛フリーはんだは、Ni, Geを添加したSn-3.5Ag-0.5Cu-0.07Ni-0.01Ge(以下Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geと称する)とJEITA推奨鉛フリーはんだであるSn-3.0Ag-0.5Cuとの2種類である。それぞれの化学成分をTable 1に示す。

試験片は、約330°Cで供試合金を溶融し、SUS製鋳込み治具に流し込んで、直径14mm、長さ160mmの丸棒を製作した。鋳込み時に、気泡などの巻き込みによるボイドの発生を抑えるため、治具は、垂直から約30°傾けて設置し鋳込みを行った。その後、Fig. 1(a)および(b)に示すように、平行部長さ15mm、直径3mmのミニチュア試験片形状に加工した。試験片は機械加工後、組織安定化のため60°C、24時間の熱処理を行った。

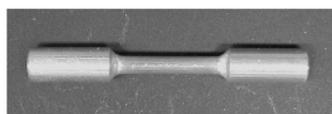
クリープ試験はFig. 2に示すミニチュアクリープ試験機を用いて、Table 2に示す3条件の試験温度(40°C, 75°C, 125°C)と2条件の負荷荷重で実施した。また、クリープ伸びについては、差動変圧器による変位計を用いて計測を

Table 1. Chemical composition of solder alloys

Alloy No.	Sn	Ag	Cu	Ni	Ge
Sn-3.0Ag-0.5Cu	Rem.	3.07	0.522	—	—
Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge	Rem.	3.58	0.509	0.064	0.011



(a) Shape of the specimen



(b) Photo of the specimen

Fig. 1 Appearance of the test specimen

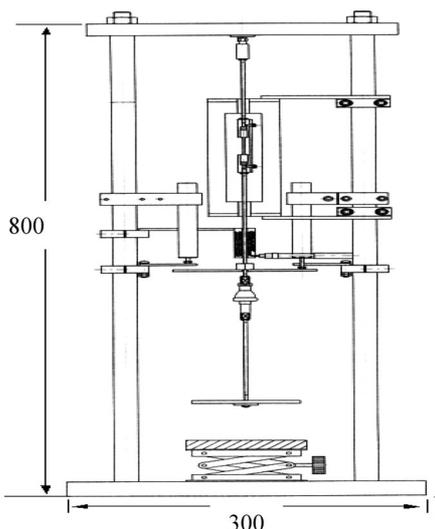


Fig. 2 Miniature creep testing machine

Table 2. Creep test conditions

Test temp.	Load stress (MPa)
40°C	14.7, 19.8
75°C	9.8, 14.7
125°C	5.0, 9.8

行った。

組織観察は、観察面を#2400までの耐水研磨紙およびダイヤモンドペースト(0.25 μm)で研磨後、pHを調整したコロイダルシリカ懸濁液を用いて機械化学研磨を行った。その後、Arイオンエッチングを行い、走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。また、析出物の結晶構造と微量添加

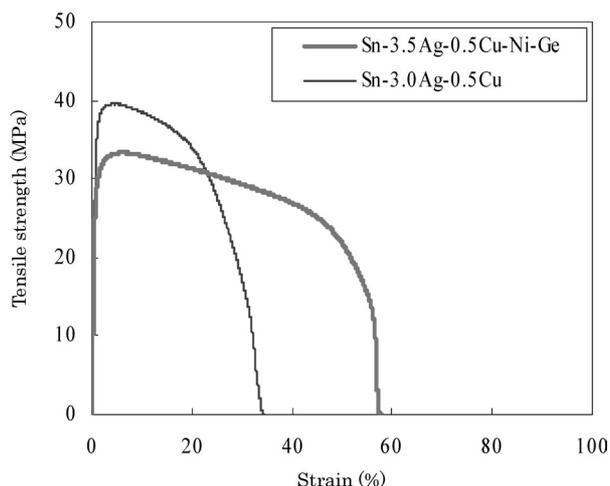


Fig. 3 Strength-strain curve of both solders at 25°C and strain rate of $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

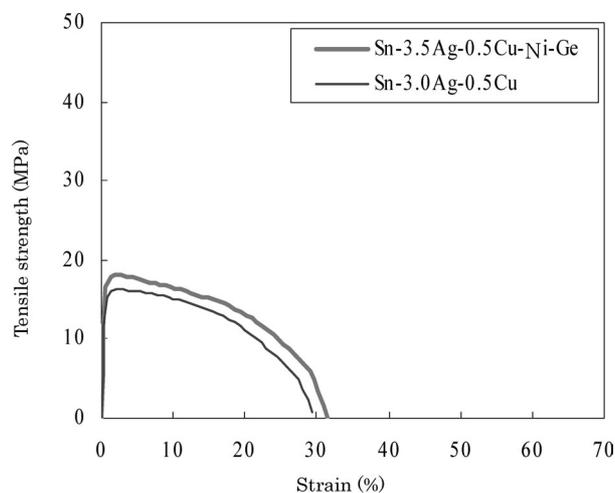


Fig. 4 Strength-strain curve of both solders at 125°C and strain rate of $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

元素Niとの関係を調査するため、X線回折を実施した。さらに、結晶粒内、粒界における析出物とクリープ強度との関係を解明するため、クリープ試験前後のサンプルの透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。観察用薄膜試料の調製はイオンミリング法を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 引張特性

筆者らは両はんだの機械特性について報告³⁾したが、ここでは室温と125°CにおけるSn-3.0Ag-0.5CuはんだとSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geはんだのひずみ速度 $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ における応力-ひずみ曲線をFig. 3, Fig. 4に示す。

室温では、Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-GeはんだはSn-3.0Ag-0.5Cuはんだに比べ、引張伸びが大きく、引張強度が低い。これは、両はんだの共晶領域の析出物の形態や分布の違いによるものと考え³⁾。

一方、高温では引張強度が低くなっており、125°Cでは、両はんだの引張強度はほぼ同じ値である。この傾向は、鉛

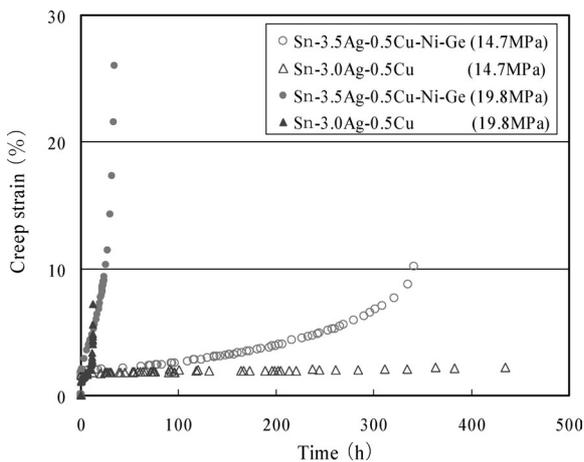


Fig. 5 Creep curves of the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder and the Sn-3.0Ag-0.5Cu solder at 40°C

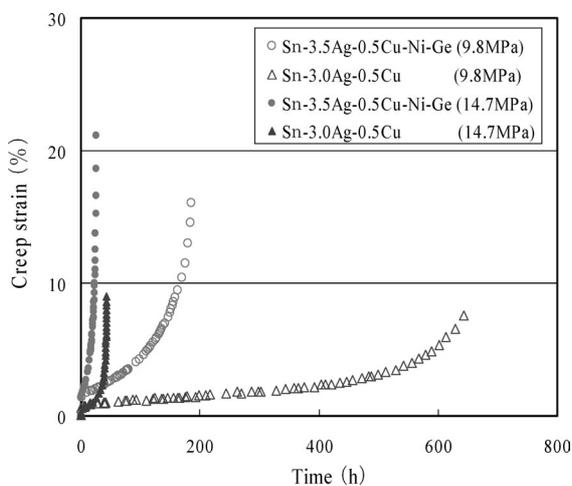


Fig. 6 Creep curves of the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder and the Sn-3.0Ag-0.5Cu solder at 75°C

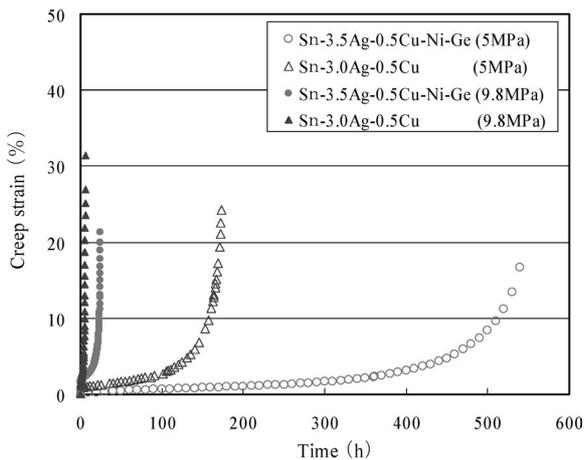


Fig. 7 Creep curves of the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder and the Sn-3.0Ag-0.5Cu solder at 125°C

フリーはんだの引張強度の温度依存性として報告されている傾向⁴⁾と一致している。

3.2 クリープ特性

Fig. 5から Fig. 7に各温度におけるSn-3.0Ag-0.5Cuはんだ

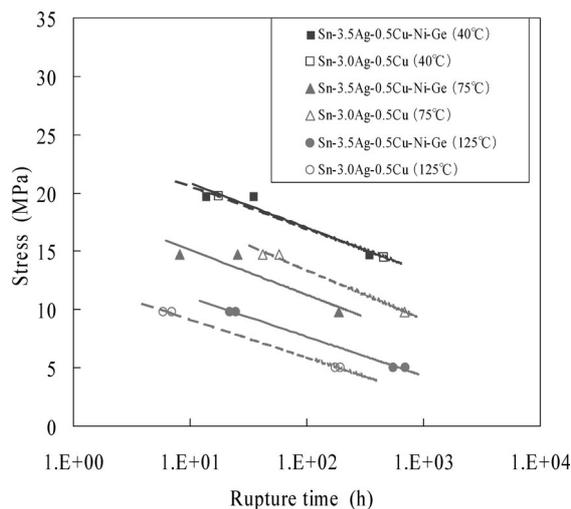


Fig. 8 The creep strength of the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge and the Sn-3.0Ag-0.5Cu solders

とSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geはんだのクリープ曲線を示す。Fig. 8に各温度における2種類のはんだのクリープ破断時間と応力の関係を示す。

40°C, 75°Cでは、破断に至るまでの時間がSn-3.0Ag-0.5Cuの方が長いのにに対し、125°Cでは応力9.8MPaおよび応力5MPaともSn-3.0Ag-0.5Cuに比べSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geの方が約3倍長くなっている。

Fig. 9, Fig. 10に高応力側のクリープ曲線の接線勾配すなわちクリープ速度と破断時間で規格化したクリープ時間との関係を示す。

一般的に、定常クリープ速度と応力の関係はNorton則に従うとすると式(1)で表される。

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A\sigma^n \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は定常クリープ速度、 σ は応力、 n は応力指数、 A は材料定数である。

Fig. 11, Fig. 12にSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-GeはんだとSn-3.0Ag-0.5Cuはんだの各温度における応力と定常クリープ速度との関係を示す。Fig. 9, Fig. 10において定常クリープ領域が明瞭でない場合は、定常クリープ速度として最小のクリープ速度を用いた。式(1)から、Fig. 11, Fig. 12それぞれの近似直線の傾きが応力指数 n を表している。Table 3にこのようにして求めた応力指数 n をまとめて示す。

応力指数 n は変形の機構と関連しており、純金属では5、固溶体合金では3、析出・分散強化合金では7以上、粒界すべり型では2を示すといわれている^{5),6)}。

Table 3に示すように、室温に近い40°Cでは、Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge, Sn-3.0Ag-0.5Cuともに n 値は11以上の高い値を示しており、両はんだ合金とも、析出・分散強化機構が働いているといえる⁵⁾⁻⁷⁾。

一方、125°Cの高温においては、 n 値は減少しており、特に、Sn-3.0Ag-0.5Cuの n 値は5.9であり純金属の n 値5に近く、析出・分散強化機構が弱くなっていることを示唆して

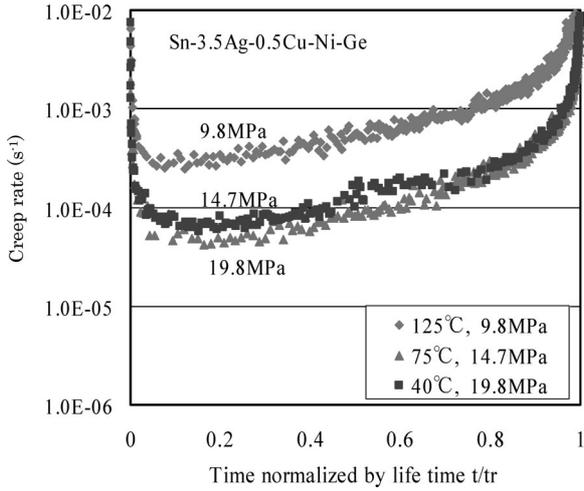


Fig. 9 Creep rate vs. normalized time for Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder

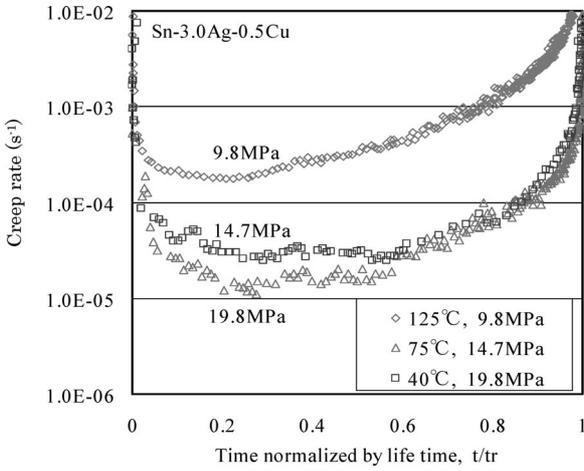


Fig. 10 Creep rate vs. normalized time for Sn-3.0Ag-0.5Cu solder

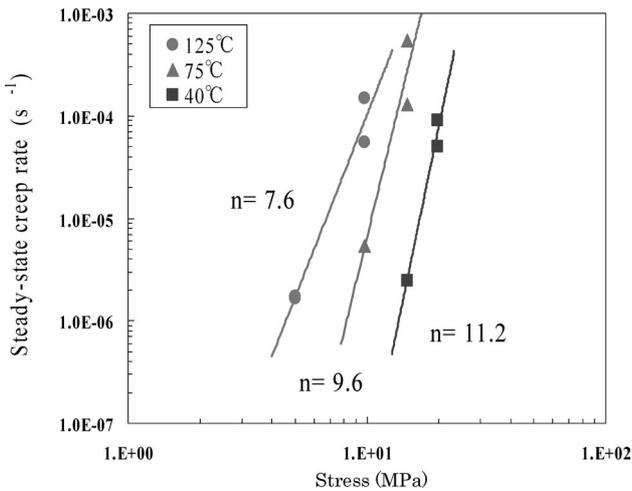


Fig. 11 Relation between the stress and steady-state creep rate (Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge)

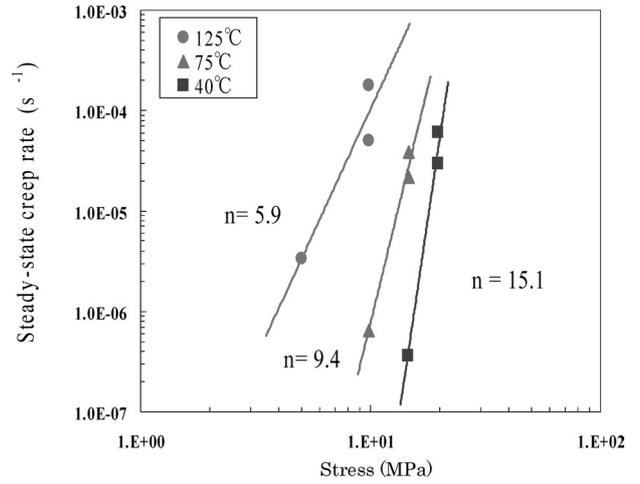


Fig. 12 Relation between the stress and steady-state creep rate (Sn-3.0Ag-0.5Cu)

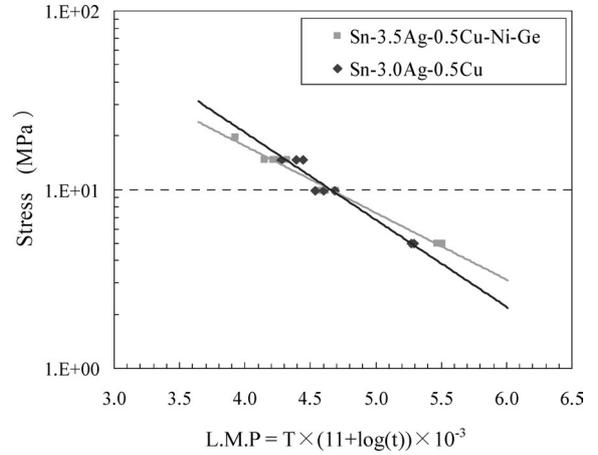


Fig. 13 Correlation of rupture time with Larson-Miller parameter

Table 3. The stress exponent of the solder alloys

Alloy No.	40°C	75°C	125°C
Sn-3.0Ag-0.5Cu	15.1	9.4	5.9
Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge	11.2	9.6	7.6

ら11を用いた。2種類の鉛フリーはんだを比較すると、低温・高応力領域ではSn-3.0Ag-0.5Cuはんだの方が、高温・低応力領域ではSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geはんだの方が耐クリープ性が優れているといえる。

Fig. 14に、クリープ速度の自然対数と絶対温度の逆数との関係を示した。クリープ速度の温度依存性はArrhenius型の関係があり、式(2)で記述される。

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで、Rは気体定数、Qはクリープの活性化エネルギーである。

Fig. 14の直線の傾きがクリープの活性化エネルギーQに相当しており、各はんだ合金の活性化エネルギーQはいずれも49~50kJ/molの値が得られた。この値は、Snの格子拡散

いる。

これらのクリープ試験結果をLarson-Millerパラメータで整理したものをFig. 13に示す。定数Cはここでは文献⁸⁾か

(102 kJ/mol) の約 1/2 であり, Sn の転位芯拡散を示している^{5),9)-12)}。

3.3 クリープ強度と組織の関係

以上のようなクリープ特性のメカニズムを解明するため, それぞれの合金の結晶組織を観察した。

Fig. 15 に両鉛フリーはんだ合金の初期状態の断面SEM像を示す。図中の黒い部分が β -Sn 相であり, 白いコントラストの部分が $\text{Ag}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ と β -Sn との共晶組織である¹³⁾。

Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだでは, 共晶組織がほぼ均一になっているのに対し, Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge はんだでは共晶組織中に濃淡が認められ, 共晶領域の相分離が進み, β -Sn 相の部分も認められる。

Fig. 16 に双方の合金の初期状態および温度 125°C でのクリープ試験で 180~200 時間経過後の共晶領域のマイクロ組織を示す。

Fig. 16(a), (c) から, 初期状態では Sn-3.0Ag-0.5Cu の共晶組織が細かく緻密であるのに対し, Ni, Ge を添加した Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge はんだでは析出物が比較的大きく粗いことがわかる。

一方, Fig. 16(b), (d) の 125°C クリープ試験約 200 時間経

過後の組織観察から, Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだの析出物は, 0.5 μm 程度の粒状物と最大で数 μm 以上に成長したものが認められ, しかも析出物同士の間隔が大きくなっているのに対し, Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge はんだでは, 析出物の大きさは 0.5 μm 程度の粒状物が分散した状態であることがわかる。

以上から, これらのはんだのクリープ挙動の違いは, 共晶領域中の析出物の大きさ, 安定性に依存していると推察される^{14),15)}。すなわち, 初期状態では Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだは析出物が細かく均一であるのに対し, Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge はんだでは, 析出物が初期状態から比較的大きく, 析出物同士の間隔も開いているため, 室温に近い温度では Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge はんだの方が析出物が転位の移動の抵抗となる効果が小さく, クリープ変形し易いと考えられる。

一方, 高温 (125°C) においては, Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだは試験中に β -Sn 相との境界や共晶領域中に急速に析出物が成長し, 析出物同士の間隔も大きいため析出・分散強化機構が弱くなり, しかも粗大化した析出物が起点となってマイクロクラックの発生, 連結によるき裂の進展がおこり比較的短時間で破断に至ると考えられる。これに対し, Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge では, 析出物がクリープ試験中に極端に大きくは成長せず, 分散しているため, 転位移動の抵抗となり, 析出・分散強化効果が保たれているものと考えられる。

3.4 析出物の結晶構造解析

3元系はんだ Sn-3.5Ag-0.5Cu に Ni を添加したときの析出物の結晶構造変化を調べるため, Ni 添加量を変えて X 線回折を行った。

Fig. 17 に Ni 添加量と析出物の X 線回折ピークとの関係を示す。Ni 添加量の増加にともない, $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(110)$ の回折ピークが高角度側にシフトし, Ni 量 0.25% では $\text{Ni}_3\text{Sn}_2(110)$ の回折ピークに近くなっている。

Table 4 に各 Ni 添加量と回折ピークの角度 2θ および, 式 (3) の Bragg 条件から求めた格子面間隔 d の値を示す。

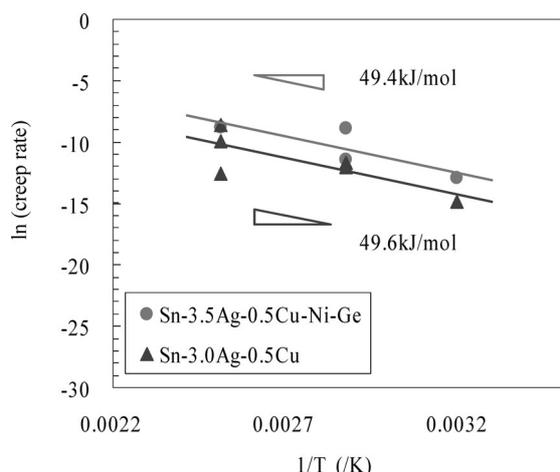
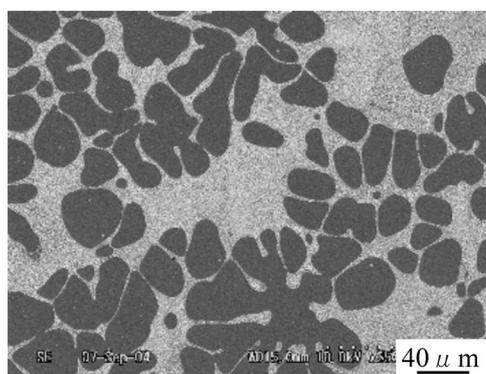
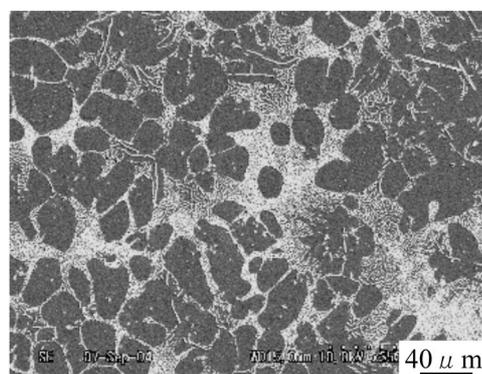


Fig. 14 Arrhenius plots of strain rate and reciprocal temperature

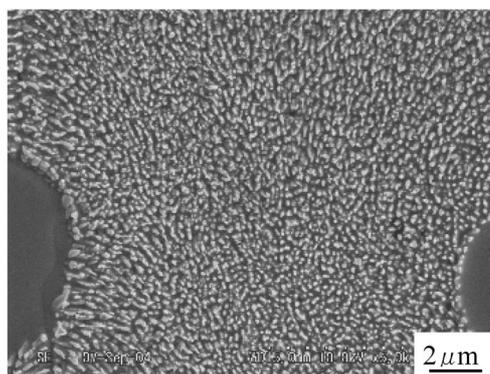


(a) Sn-3.0Ag-0.5Cu solder

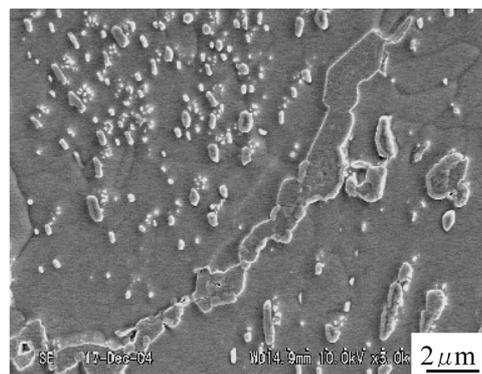


(b) Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder

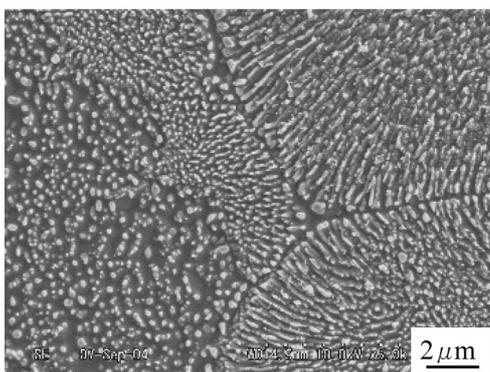
Fig. 15 Microstructure of the lead-free solders



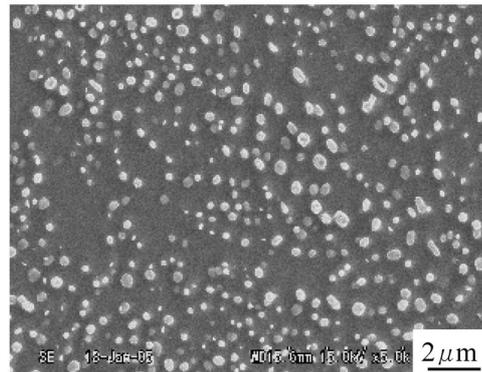
(a) Sn-3.0Ag-0.5Cu solder before creep test



(b) Sn-3.0Ag-0.5Cu solder after creep test at 125°C, 5MPa for 180h



(c) Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder before creep test



(d) Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder after creep test at 125°C, 5MPa for 200h

Fig. 16 Microstructures of the Sn-3.0Ag-0.5Cu solder and the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder

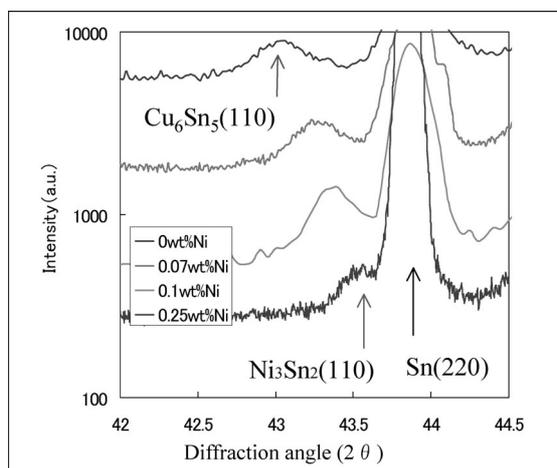


Fig. 17 Relation between amount of Ni content, and X-ray diffraction peak near to Sn (220) peak

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

ここで、 λ はX線の波長 (Cu K_{α} : $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)、 d は格子面間隔、 θ は回折角度、 n は回折次数である。

Sn-Ag-Cu系はんだにNiが拡散した場合、析出物の金属間化合物 Cu_6Sn_5 が $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ となることが報告されているが^{16),17)}、Cuの原子間距離 2.556 \AA に対して、Niの原子間距離

Table 4. The plane intervals (d) calculated by measured diffraction angle (2θ)

Amount of Ni addition (wt%)	2θ ($^\circ$)	d (\AA)
0	42.97	2.104
0.07	43.27	2.090
0.1	43.36	2.086
0.25	43.54	2.078

は 2.492 \AA とやや小さいため¹⁸⁾、金属間化合物 Cu_6Sn_5 のCuサイトにNiが置換することによって、面間隔がやや小さくなると考えられる。

さらに、析出物とクリープ変形挙動との関係を解明するため、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、析出物の詳細な解析を試みた。Fig. 18(a), (b)にSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geはんだのクリープ試験前(初期状態)とクリープ破断後のTEM像を示す。Fig. 18(a)からは析出物がほとんど存在しない β -Sn相と多数の析出物が存在する共晶領域とが認められる。初期状態では、析出物の大きさは $0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$ である。一方、Fig. 18(b)のクリープ試験後では、析出物の大きさは $0.4\sim 0.6 \mu\text{m}$ 程度に成長しており、さらに析出物近傍では、積層欠陥や転位が認められ、析出物が転位の移動を妨げて

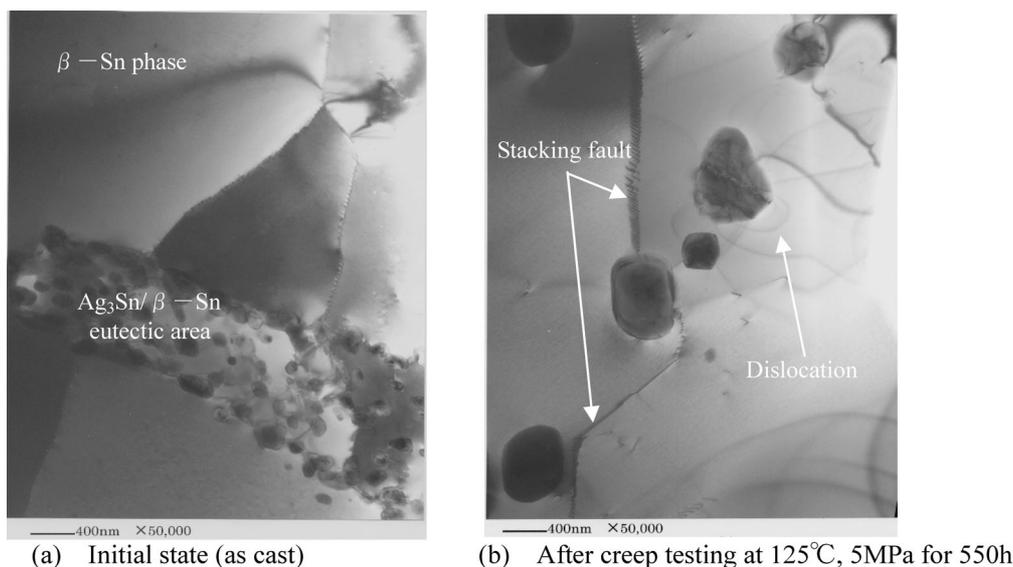


Fig. 18 TEM micrograph of the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder

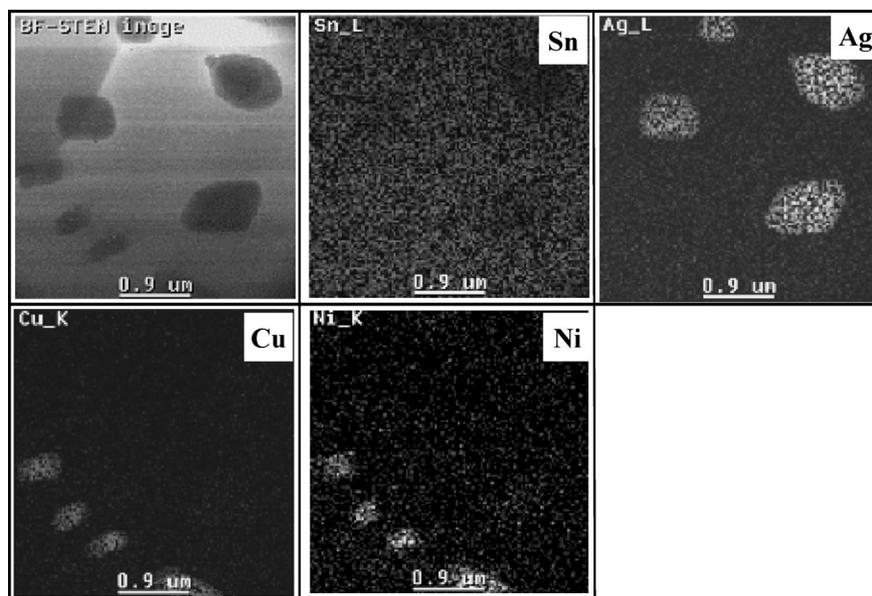


Fig. 19 EDX mapping analyses of the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge after creep test at 125°C for 550 h

おり、クリープ変形の抵抗になっているものと推察される。

Fig. 19にこれらの析出物の元素分析結果を示す。析出物は、Ag, SnおよびCu, Ni, Snの2種類が認められる。

さらに、析出物の結晶構造を検討するため、制限視野電子回折を行った。Fig. 20に回折像を取得した各析出物のTEM像およびそのEDXによる元素分析結果を示す。

Fig. 21に各析出物の電子回折パターンを示す。元素分析結果と回折パターンからそれぞれの析出物が Ag_3Sn および Cu_6Sn_5 の構造であることが判った。JCPDSカード記載データから得られた各スポットの面指数、面間隔の値を図中に示した。

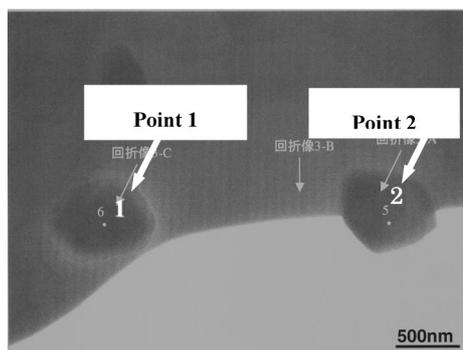
Fig. 21(b)に示したように、 Cu_6Sn_5 の金属間化合物の(110)面間隔は、約 2.09 \AA と推定され、 $0.07\%Ni$ の場合のX線回

折結果と一致している。

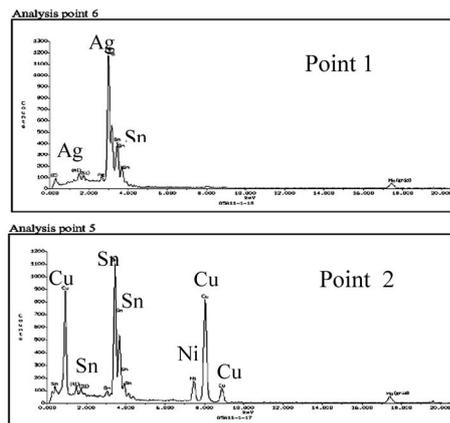
4. まとめ

2種類のSn-Ag-Cu系鉛フリーはんだ合金Sn-3.0Ag-0.5Cu, Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geの 40°C から 125°C でのクリープ試験を行い、はんだ組織との関係を検討した結果、次のことが明らかになった。

- 1) 40°C および 75°C では、Sn-3.0Ag-0.5CuはんだよりSn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geはんだの方がクリープ変形しやすく、破断に至る時間も短い、 125°C では逆転しており、Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Geはんだの方が破断時間が約3倍長く、耐クリープ性が優れている。
- 2) 高温(125°C)でのクリープ挙動の違いは、クリープ試

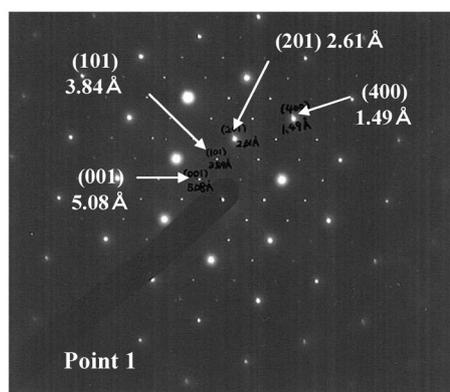


(a) TEM image of particles

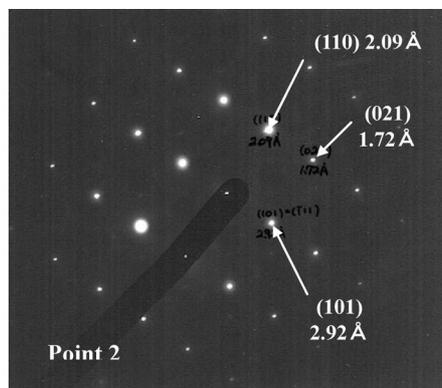


(b) EDX analyses of the particles

Fig. 20 The point analyses of particles in the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder after creep test at 125°C for 550 h



(a) Diffraction pattern of Ag_3Sn particles



(b) Diffraction pattern of $(Cu, Ni)_6Sn_5$ particles

Fig. 21 Electronic diffraction pattern of the particles in the Sn-3.5Ag-0.5Cu-Ni-Ge solder after creep test at 125°C for 550 h

験中における各はんだ合金の共晶領域の析出物の成長が関与していると考えられる。

- 3) TEM観察により析出物近傍に転位や積層欠陥が観察され、共晶領域中の析出物が転位の移動を妨げており、クリープ変形の抵抗になっていると推察される。
- 4) Sn-Ag-Cu系はんだに添加されたNiはCu-Snの析出物と一致した位置で検出された。X線回折および電子回折の結果から、Ni原子は、 Cu_6Sn_5 の金属間化合物のCuサイトに一部置換し $(Cu, Ni)_6Sn_5$ になっていることが確認された。

(2005.10.20-受理)

文 献

- 1) 竹本 正, 朱 淵俊, 西村哲郎, 大木政策, 藤本公三: “鉛フリーはんだのウェーブソルダリングにおけるドロソ形成低減化”, 第7回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 491-496, 2001
- 2) M. Nagano, N. Hidaka, M. Shimoda and H. Watanabe: “Effect of Germanium Content on Oxidation Prevention of Sn-Ag-Cu

Lead-Free Solder”, Proc. of PSEA04, pp. 256-261, 2004

- 3) 長野 恵, 日高 昇, 下田将義, 小野真裕: “Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 鉛フリーはんだの機械特性と組織の関係”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 8, No.6, pp. 495-501, 2005
- 4) 高橋武彦, 日置 進, 荘司郁夫, 吉田知弘: “各種鉛フリーはんだの引張特性”, 第9回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 223-228, 2003
- 5) 荻谷義治, 向井 稔: “はんだ材料の非線形特性と熱疲労信頼性”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 8, No. 2, pp. 150-155, 2005
- 6) 渥美健太郎, 荻谷義治, 大塚正久: “Sn-3.5Ag-xBiおよびSn-3.5Ag-xCuはんだ合金のクリープ特性”, 第6回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 281-286, 2000
- 7) 日本金属学会: “金属便覧”, 丸善, p. 318, 2000
- 8) 二宮隆二, 中原裕之輔, 竹本 正: “Sn-Ag-Bi-In系Pbフリーソルダの組織と機械的性質”, 第3回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 249-252, 1998

- 9) R. J. McCabe and M. E. Fine: "Creep of Tin, Sb-Solution-Strengthened Tin, and SbSn Precipitate-Strengthened Tin", *Metallurgical and Materials Transactions A*, p. 1531, 2002
- 10) S. H. Suh, J. B. Cohen and J. Weertman: *Metall. Trans. A*, Vol. **14A**, p. 117, 1983
- 11) F. A. Mohamed, K. L. Murty and J. W. Morris: *Metall. Trans.*, Vol. **4**, p. 935, 1973
- 12) 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", 第10回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 61-64, 2004
- 13) 下田将義, 松村慶一, 仲西恒雄: "鉛フリーはんだの時効による強度および組織の変化", 第9回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 325-330, 2003
- 14) N. Hidaka, M. Nagano, M. Shimoda, H. Watanabe and M. Ono: "Creep Properties and Micro-structure of the Sn-Ag-Cu-Ni-Ge Lead-Free Solder Alloy", ASME, IPACK2005-73148
- 15) 日高 昇, 長野 恵, 下田将義, 渡邊裕彦: "Sn-Ag-Cu系鉛フリーはんだのクリープ特性における微量添加元素の効果", 第11回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装」シンポジウム, pp. 171-176, 2005
- 16) S. Terashima, Y. Kariya and M. Tanaka: "Improvement on Thermal Fatigue Properties of Sn-1.2Ag-0.5Cu Flip Chip Interconnects by Nickel Addition", *Materials Transactions*, Vol. **45**, No. 3, pp. 673-680, 2004
- 17) C. B. Lee, S. J. Suh, Y. E. Shin, C. C. Shur and S. B. Jung: "The Growth Kinetics of Inter-metallic Compound Layer at the Interface between Sn-3.5Ag Base Solder and (Cu, Electroless Ni-P/Cu, Immersion Au/Ni-P/Cu) Substrate", 8th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", pp. 351-356, 2002
- 18) 日本金属学会: "金属データブック", 丸善, p. 37, 2004