

特集 パワーデバイス裏面電極と鉛フリーはんだの界面構造と接合性*

Microstructures and Adhesion Properties at the Interface between Lead-free Solder and Backside-electrodes of Power Devices

粥川 君治

Kimiharu KAYUKAWA

棚橋 昭

Akira TANAHASHI

坂本 善次

Yoshitsugu SAKAMOTO

We compared a lead-free solder with a lead-rich solder and investigated the adhesion properties and interfacial microstructures between the solder and a Ti/Ni/Au multi-layer and their effect on power device reliability. In the case of lead-based solders, the devices peeled off at the interface between the Ti layer and the solder when the solder contacted the Ti layer. On the other hand, the devices did not peel off when we soldered with the lead-free solders. We found that a Ti-Sn layer existed at the interface between the Ti layer and the lead-free solder. In other words, the Ti-Sn layer plays an important role in joint reliability. In addition, we found that the formation of the Ti-Sn layer is related to the oxidation of the Ti surface.

Key words : Lead free solder, Adhesion properties, Interfacial microstructures, Intermetallic compound, Ti-Sn

1. 緒言

欧州連合 (EU) における廃電気電子機器リサイクル指令 (WEEE), 特定物質の使用禁止指令 (RoHS), 廃自動車指令 (ELV) など, 環境への配慮からカドミウム, 水銀, 鉛等の環境負荷物質を使用しない製品づくりが求められている。¹⁾²⁾ カーエレクトロニクス分野におけるはんだの鉛フリー化も例外ではなく, これまで多くの検討が実施されている。³⁾⁴⁾ 特にパワーデバイスにおいては, エンジン付近等の厳しい環境下に曝されるため, パワーデバイスの電極とはんだとの接合信頼性を確保するために界面状態を把握することは必須である。

パワーデバイスをはんだ接合するための電極には数々の材料・構造が用いられているが, その中の一つとして Ti / Ni / Au の積層膜がしばしば用いられている。このときの Ti 層は, Si と接着し, かつ, 電氣的にオーミック接合するための層である。Ni 層は, はんだと接合するための層である。そして Au 層は, はんだ付けするまでの Ni 層の酸化を防止するための層である。この積層膜に従来から用いられている鉛系はんだをはんだ付けした場合, Au ははんだ中に拡散し, Ni は, はんだ中の Sn と金属間化合物を形成する。そして, 形成された Ni-Sn 層は, Ti 層とはんだとの接合層, および, はんだ拡散バリア層として機能することが知られている。⁵⁾ 一方で, 厳しい高温環境下で曝されると Ni-Sn 層は, はんだ中に拡散し始め, Ti 層とはんだとの界面で剥離することも報告されている。⁵⁾

パワーデバイスを接合するためのはんだ材料として, これまで高融点という理由から, Sn 含有量が 10% 程度, Pb 含有量が 90% 程度の鉛系はんだが用いられてきた。しかしながら, 鉛フリーはんだにおける Sn 含有量は, 一般的に 90% 以上である。このはんだ中の Sn 含有量の増加は, パワーデバイスの電極とはんだ中の Sn との拡散を促進させることが予想される。加えて, Ni-Sn 層のはんだ中への拡散も促進されることも予想され, その場合, 接合部が鉛系はんだに比べ早期に剥離することが先報告事例から懸念される。⁵⁾

そこで本研究では, パワーデバイスの鉛フリーはんだ接合信頼性の確保を目的として, パワーデバイスの裏面電極である Ti/Ni/Au 積層膜と, はんだとの界面構造および接合性について, 鉛フリーはんだと鉛系はんだとを比較調査した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

400 μ m 厚に研削された Si 基板を用い, 研削面上にパワーデバイスの裏面電極として Ti / Ni / Au の多層膜をスパッタ法にて真空中で連続的に成膜した。このときのスパッタ条件を Table 1 に示す。積層膜を形成後, 4 \times 4mm² に Si 基板をダイシングし, Table 2 に示す条件にて Ni めっきされたモリブデンヒートシンクにはんだ付けを行った。

はんだ材料は, 鉛フリーはんだとして Sn-0.7mass%Cu (Sn-0.7Cu) はんだを, 鉛系はんだとして Pb-10mass%Sn

* (社) 溶接学会の了解を得て, 「第41回マイクロ接合研究委員会ソルダーリング分科会予稿集 (2006)」より一部加筆して転載

Table 1 Sputtering conditions

Base pressure		5.0×10 ⁻⁴ Pa
Si substrate temperature		423K
Thickness (Deposition rate)	Ti	250nm (4.7nm/s)
	Ni	200,400nm (3.5nm/s)
	Au	50nm (3.8nm/s)

Table 2 Soldering conditions

Atmosphere		H ₂ : 20%, N ₂ : 80%
Soldering temperature	Pb-10Sn 〔Lead-based solder〕	633K
	Sn-0.7Cu 〔Lead-free solder〕	573K

(Pb-10Sn) はんだを用いた。

2.2 評価方法

耐久信頼性評価の加速試験として、はんだ付けした試料に対し、気槽にて熱衝撃試験 (233⇔423K, 各1時間) を実施した。

接合界面構造は、集束イオンビーム加工 (Focused Ion Beam : FIB) にて断面試料作製した後に走査型イオン顕微鏡 (Scanning Ion Microscopy : SIM), および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM) にて観察した。

接合性は引張試験にて評価した。引張試験はヒートシンクをアルミナセラミック基板に固定した後、Si基板にエポキシ系接着剤にて接着したナットを引張ることにより実施した (Fig. 1)。引張試験後の破断面はオージェ電子分光分析法 (Auger Electron Spectroscopy : AES), およびエネルギー分散型傾向X線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) にて組成を特定した。

3. 実験結果

3.1 Ni-Sn層の拡散

Fig. 2にパワーデバイスの裏面電極とはんだとの接合界面を断面SIM観察した結果を示す。なお、はんだ

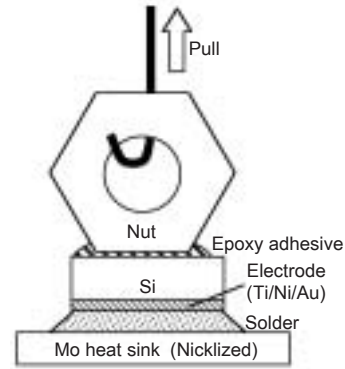


Fig. 1 Model of the pull method

Table 3 The fracture surfaces using the pull method

Solder	Thermal shock test cycles	(As soldered)			
		1000	1500	2000	
Pb-10Sn		Si cracking	Interfacial peeling	Interfacial peeling	—
Sn-0.7Cu		Si cracking	Si cracking	—	Si cracking

付け前のNi膜厚はPb-10Snはんだ接合品が200nm, Sn-0.7Cuはんだ接合品が400nmである。

Pb-10Snはんだ接合品のNi-Sn層は、はんだ付け直後はTi層とはんだとの間に存在し、熱衝撃試験1500サイクル後は部分的にはんだ中に拡散していることが確認される。

一方、Sn-0.7Cuはんだ接合品のNi-Sn層は、はんだ付け直後、および、熱衝撃試験2000サイクル後のいずれにおいてもはんだ中に拡散している。

本結果は、鉛フリーはんだの方が鉛系はんだよりも、電極とはんだとの拡散が進行しやすいことを示している。

3.2 引張試験の破断面

引張試験における破断面をTable 3に示す。なお、先例⁹⁾によれば、Ni-Sn層がはんだ中に拡散した場合に、Ti層とはんだとの界面において剥離を生ずると予想される。

Pb-10Snはんだ接合品においては、予想どおり、Ni-Sn層がはんだ中に拡散していないはんだ付け直後の試料はSi基板で破壊し、はんだ中にNi-Sn層が拡散した熱衝撃試験後の試料は電極近傍の界面で剥離を生じた。

一方、Sn-0.7Cuはんだ接合品は、予想に反し、はんだ付け後および熱衝撃試験後のいずれにおいても、

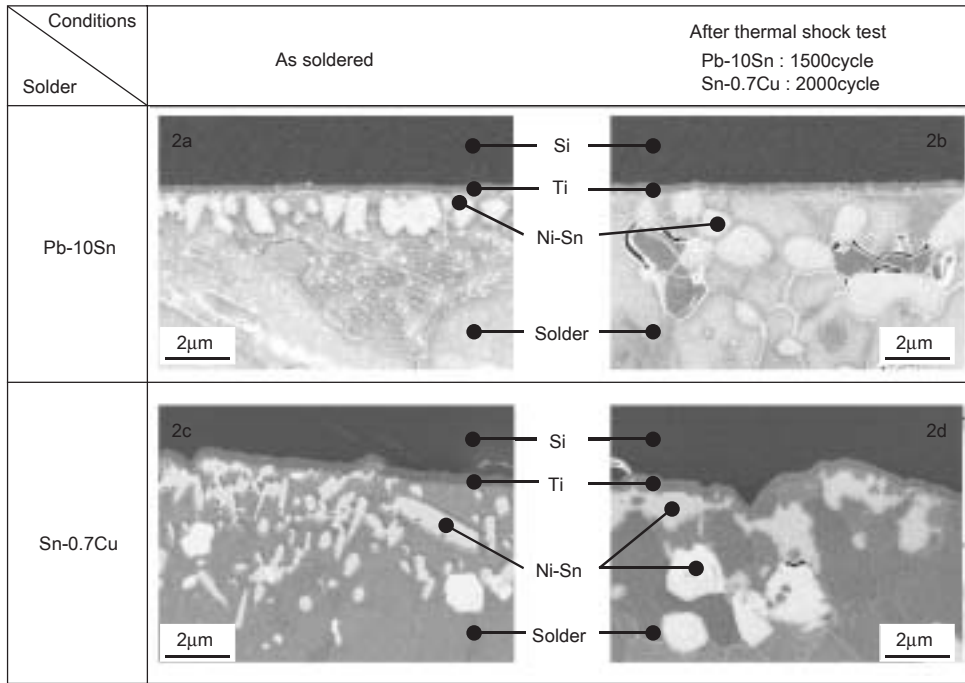


Fig. 2 Cross section micrographs by SIM at the interface
The Ni-Sn layers were separated from the Ti layer at 2b, 2c and 2d.

Ni-Sn層がはんだ中に拡散しているにもかかわらずSi基板で破壊した。

3.3 Ti/はんだ接合性

Pb-10Snはんだ接合1500サイクル品を引張試験したときの界面剥離面をAES分析した結果をFig. 3に示す。Si基板側はTi, C, Oが検出され、はんだ材料であるPb, Snは検出されなかった。一方、ヒートシンク側にはPb, C, Snが検出され、電極材料であるTi, Ni, およびAuは検出されなかった。AES分析では深さ1~3nmの極表面を分析するため、TiとPb, およびTiとSnはそれぞれ拡散していないことが分かる。

一方、剥離を生じなかったSn-0.7Cuはんだ接合品において、熱衝撃試験2000サイクル品のTi層とはんだとの界面をTEM観察した結果をFig. 4aに、EDX分析した結果をFig. 4bに示す。その結果、Ti/Sn間、およびTi/Ni-Sn間に60~120nmのTi-Sn層が存在していることが確認された。すなわち、Sn-0.7Cuはんだ接合においては、TiとSnが拡散し接合したと考えられる。

4. 考察

4.1 Ti-Sn合金化

文献などの従来からの知見においては、Tiにはんだ接合することはできない、あるいは難しいとされている。

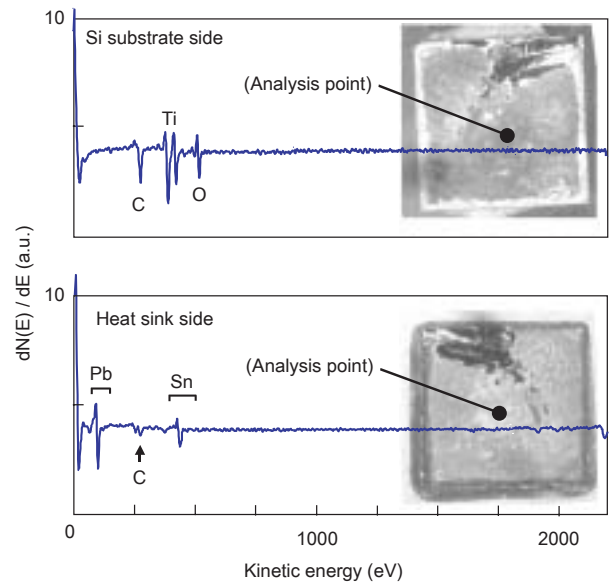


Fig. 3 Auger spectra taken from the peeled off surface
It was confirmed that Sn and Pb as solder materials didn't diffuse in the Ti layer at all.

る⁶⁾ 本研究結果は、鉛系はんだ接合時は従来知見に合致するものの、鉛フリーはんだ接合時は従来知見とは異なり、Ti-Sn層を形成し接合できていることを示している。

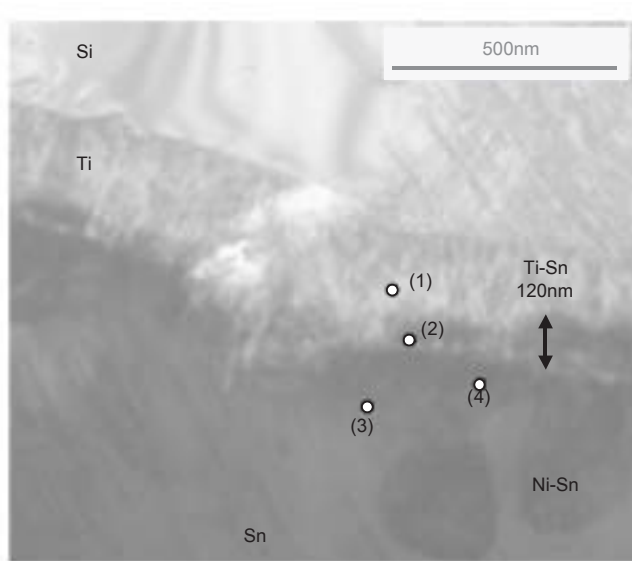


Fig. 4a Cross section micrograph by TEM
The Ti-Sn layer was observed at the interface.

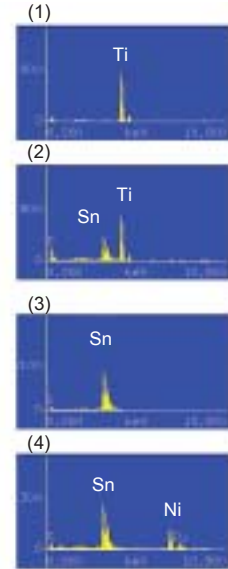


Fig. 4b EDX spectra at the interface
Ti and Sn were detected at the interface.

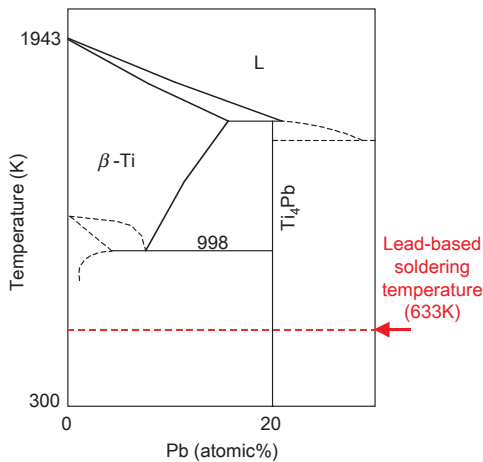


Fig. 5a Phase diagram of Ti-Pb
Ti-Pb alloying temperature is higher than the soldering temperature.

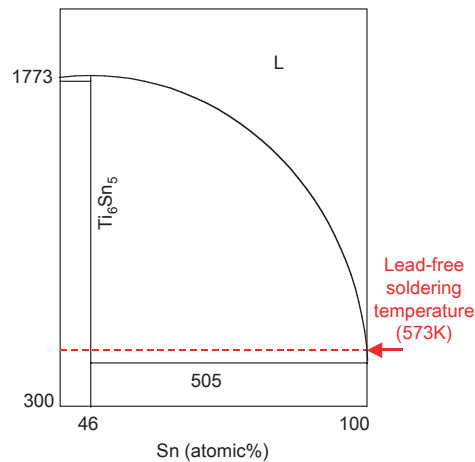


Fig. 5b Phase diagram of Ti-Sn
Ti-Sn alloying temperature is lower than the soldering temperature.

本研究において観察されたTi-Sn層が、合金層であるか、あるいは、混合層であるかは、明らかにできていないが、Tiとはんだが原理的に接合可能か否かという点に関して、合金化の可否という観点から考察した。状態図⁸⁾によると、TiとPbの合金を形成するためには、988K以上の熱処理が必要である (Fig. 5a)。これは鉛系はんだ付け温度である633Kを約350Kも上回る温度であるため、はんだ付け工程ではTiとPbは合金化し得ないといえる。

一方、TiとSnに関しては、505K以上の熱処理で

Ti₆Sn₅合金が形成される (Fig. 5b)。この温度よりも鉛フリーはんだ付け温度の573Kの方が高い温度であり、はんだ付け工程の温度でTi-Sn合金化は起こるといえる。

4.2 Ti-Sn層の形成因子

4.1節で述べたTiとSnが合金化し得ることは、文献による従来知見⁶⁾⁷⁾や、Tiと鉛系はんだが全く拡散していないFig. 3の本実験結果に対して、矛盾を生じている。以下、Ti-Snの形成因子について考察する。

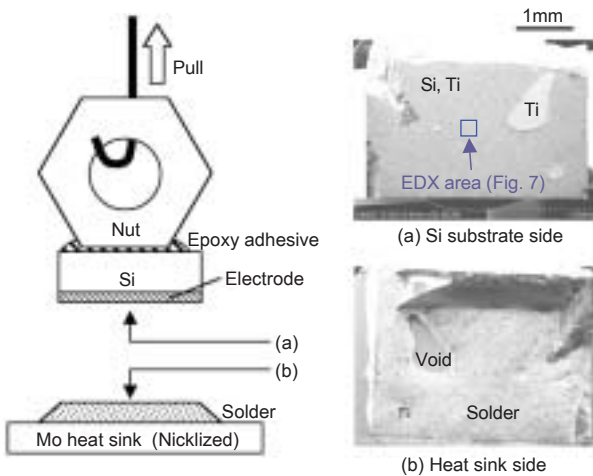


Fig. 6 Peeled off surfaces by a pull test
Defective soldering occurred when we soldered oxidized-Ti / Ni / Au multi-layer.

文献における従来知見は、バルク材料等に対する一般的なはんだ付け、すなわちTiに直にはんだ付けする場合の知見と考えられる。一方、本研究ではTi/Ni/Au多層膜を真空中で積層したものに対してはんだ付けを行っている。そのため、製法上大きく異なる点として、Tiが酸化されていないことと、Niを介してSnが拡散することの2点が挙げられる。

4.2.1 Ti-Sn層形成とTi表面酸化

Ti-Sn層の形成とTi表面酸化との相関について、研削されたSi基板にTiを真空中で成膜した後に1分間大気開放し、再び真空中でNiとAuを積層成膜した電極に鉛フリーはんだではんだ付け、その後、引張試験による破断面評価、という方法により調査を実施した。

なお、Tiは不働態皮膜を形成しやすい材料として知られており、1分間という短時間においてもTi表面には酸化膜が形成されると推測している。本実験により、Ti表面の酸化とはんだ付け性に相関関係があれば、Tiとはんだ界面で濡れ不良を生じたり、剥離を生じたりするはずである。

本試料をはんだ付け後に引張試験をした破断面写真をFig. 6に示す。Si基板側の剥離面の一部にTi膜が観察され、濡れ不良が発生していることが明らかになった。

また、本試料と、Ti/Ni/Auを連続的に成膜したリファレンス品の両試料において、EDXマッピングで比較を行った結果をFig. 7に示す。Ti成膜後に大気開放した試料においては、剥離面の大部分でSiとTiの両方が検出されているのに対し、リファレンス品において

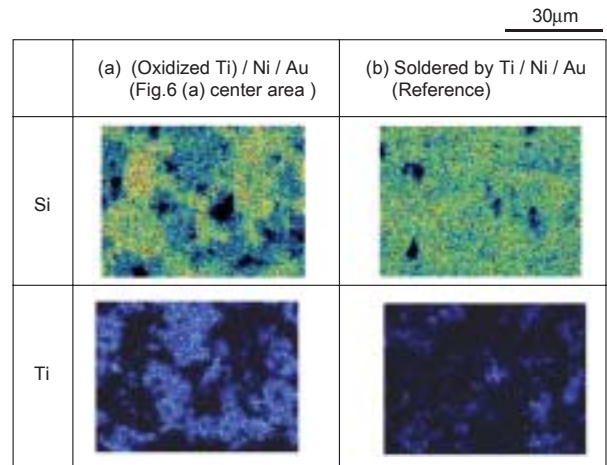


Fig. 7 EDX-mapping of peeled off surfaces (Si substrate side)
Ti were detected when oxidized-Ti / Ni / Au were soldered.

は、Tiはほとんど検出されていない。このことから、Tiが酸化された試料では、Tiとはんだとの界面で剥離を生じやすいということが分かる。

なお、両試料においてSiが検出される理由は、EDXの検出深さが約1μm程度と、Ti膜厚の250nmより深いためである。また、リファレンスにおいてもTiが検出される理由は、Siを薄くするための研削による荒れが破断箇所に影響したためと推測される。

以上より、Ti表面が酸化した場合、表面に不働態皮膜を形成し、Ti-Sn層は形成されず、はんだと接合されないと考察される。

4.2.2 Ti-Sn層形成とNi膜

Ni膜の存在とTi-Sn層の形成との相関についての検証実験として、Ni膜を無くした積層構造、すなわち、研削されたSi基板にTi膜、Au膜を真空中で連続的に成膜した電極を形成し、その電極に鉛フリーはんだではんだ付けを実施した。この際、Au膜厚を一般的なスパッタ膜、または、蒸着膜よりも厚い250nmとした。これは、Au膜が薄すぎることによるTi膜の酸化を抑制し、かつ、はんだ付け工程にてすべてのAu膜がはんだ中に拡散する膜厚である。

はんだ付け後の引張試験において、界面剥離は生じず、Si基板が破壊した。また、Fig. 8aの断面TEM観察結果、Fig. 8bのEDX分析結果に示すとおり、Ni層がなくてもTi-Sn層が形成されることが確認された。

以上より、Ti-Sn層の形成にはNi膜の存在は無関係であることが明らかであるといえる。

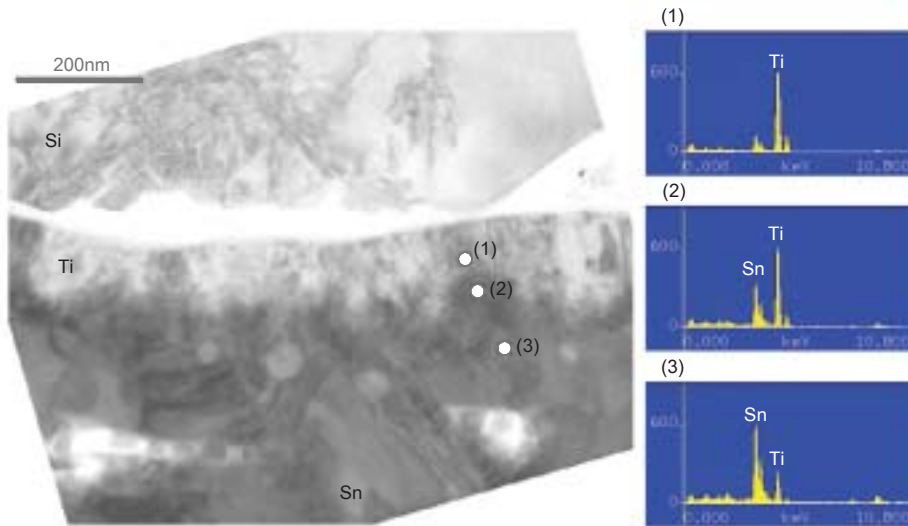


Fig. 8a Cross section micrograph by TEM
The Ti-Sn layer was also observed at the interface, when there was not the Ni layer before soldering.

Fig. 8b EDX spectra at the interface
Ti and Sn were detected when there was not the Ni layer.

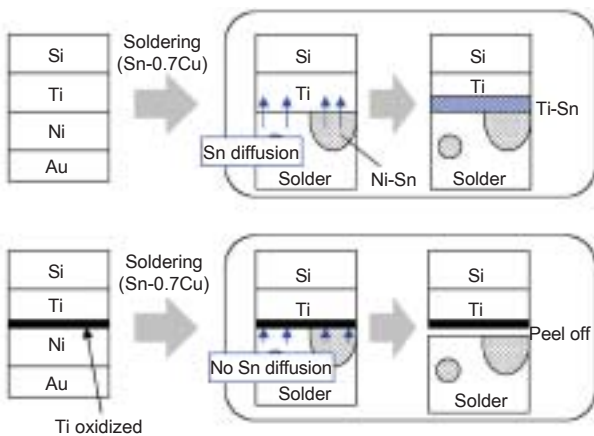


Fig. 9 Model of Ti-Sn formation
It is necessary for the Ti-Sn layer formation surely not to oxidize Ti surface.

以上、4.2.1項と4.2.2項の実験結果および考察から、Tiへのはんだ付け性はTi表面の酸化と密接な関係があり、Fig. 9の模式図に示すようにTi-Sn層を形成するためにはTiの酸化を防止することが必須条件であることが分かった。

4.3 鉛系はんだにおけるTi-Sn層形成

最後に鉛系はんだであるPb-10Snはんだ接合品における剥離について考察する。Pb-10SnはんだにもSnは10%含有されているが、なぜ引張試験時にTiと鉛系はんだとの界面で剥離を生じるのであろうか。

これは、材料中のSn含有量が10%と少ないことに加え、Ni-Sn層を形成するためにSnが消費されるために、十分な量のSnを供給できなかった、または、Pbの存在がTiとSnの合金化を阻害したために、Ti-Sn層が形成されなかった等が考えられる。あるいは、部分的にTi-Sn合金が形成されていたとしても、剥離を抑制するだけの十分な層が形成できていなかった等が考えられる。いずれにしても、詳細は明らかにできておらず、本件に関しては、更なる調査が必要である。

5. 結言

パワーデバイスの鉛フリーはんだ接合信頼性の確保を目的として、Ti/Ni/Au 積層膜とはんだとの界面構造および接合性について、鉛フリーはんだと鉛系はんだとを比較調査した。

その結果、以下の3点を明らかにした。

- (1) Pbフリーはんだ (Sn-0.7Cuはんだ) 接合時は、Ti-S層の形成が接合信頼性に密接なかかわりを有する。
- (2) Ti-Sn層ははんだ付け工程の熱によって形成された可能性が高い。
- (3) Tiが酸化されると不動態皮膜を形成するため、Ti-Sn層は形成されない。

<参考文献>

- 1) 竹本正, 鎌田康弘, 西川宏, 飯田孝道:
“Sn-3.0Ag-0.5Cu/銅界面の金属間化合物成長速度”,
11th Symposium on “Microjoining and Assembly
Technology in Electronics” (2005), pp.111-114.
- 2) 斉藤繁, 大島大志, 成田敏夫, 田中順一, 高島敏
行: “Sn-Ag系はんだ/Cu板界面における反応層の
成長”, 11th Symposium on “Microjoining and
Assembly Technology in Electronics” (2005),
pp.119-124.
- 3) Tsung-Yu Pan, Steven C. White, Edwin L. Lutz,
Howard D. Blair and John M. Nicholson: “Solder
Joint Reliability in Alternator Power Diode
Assemblies”, Journal of Electronic Materials, vol.28,
No.11 (1999), pp.1276-1285.
- 4) Tanaka, M. Tanimoto, A. Matsuda, T. Uno, M.
Kurihara and S. Shiga: “Pb-Free Surface-Finishing
on Electronic Components’ Terminals for Pb-Free
Soldering Assembly”, Journal of Electronic
Materials, vol.28, No.11 (1999), pp.1216-1223.
- 5) 近藤市治, 坂本善次, 永田雅彦, 山本昌弘, 竹中
修, 金原稔: “低応力Ni薄膜の作製およびPb-Sn系
はんだ接合後の耐久強度評価”, Journal of the
Surface Finishing Society of Japan (1994)
- 6) 田中和吉: “はんだ付け作業の勘どころ”, 日刊工
業新聞社 (1981), pp.131-133.
- 7) 大澤直: “電子材料のはんだ付け技術”, 工業調査
会 (1983), pp.42.
- 8) Thaddeus B, Massalski: “Binary alloy phase
diagrams <second edition>”, ASM International
(1990)



<著者>



粥川 君治
(かゆかわ きみはる)
生産技術開発部
マイクロデバイス実装に関連する
要素技術開発に従事



棚橋 昭
(たなはし あきら)
環境企画部
先進環境経営企画及び対外環境
連携業務に従事



坂本 善次
(さかもと よしつぐ)
生産技術開発部
デバイス実装に関連する要素技術
開発に従事