

## 鉛フリーはんだ接合部の合金層解析

中澤優人・矢澤 歩

Analysis of alloy layer in lead-free solder joints

Yuto NAKAZAWA and Ayumu YAZAWA

本研究では、はんだ接合の界面組織を簡便且つ正確に解析できる方法を探るため、銅板と Sn-Ag-Cu 系鉛フリーはんだの接合によって形成される合金層について、走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDS) による解析を行った。その結果、1) 反射電子組成像 (BED-C) を利用した EDS 点分析、2) フェーズ分析のマニュアル分離、3) 観察視野の工夫による 3 つの方法により、鉛フリーはんだ接合部の合金層を解析する方法を確立した。

キーワード：多変量解析、鉛フリーはんだ、合金層

In this research, we analyzed the alloy layer formed by joining a Sn-Ag-Cu-based lead-free solder and a copper plate in order to explore methods that can analyze the interface structure of the joint simply and accurately by scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS). As a result, we established a method of analyzing the alloy layer by the three approaches, 1) EDS point analysis using backscattered electron composition imaging (BED-C), 2) manual separation of phase analysis, and 3) devising observation field setup.

Keywords: multivariate analysis, lead-free solder, alloy layer

### 1 緒 言

電子・電気機器を対象とする有害化学物質使用規制 WEEE/RoHS の施行に伴い、はんだの鉛フリー化が推進された。しかし、現在主流の Sn-Ag-Cu 系鉛フリーはんだは、従来の Sn-Pb 系共晶はんだに比べて融点が高く、取り扱いが難しい<sup>1)・4)</sup>。そのため、規制施行から 10 年以上経った今でも、はんだ接合の不具合に関する相談は定期的に寄せられている。はんだ接合の不具合には、ボイドや引巣、界面組織など様々な要因が挙げられるが、ボイドや引巣の有無調査については、X 線 CT や金属顕微鏡などで解決が図られてきた。

一方、はんだ接合の界面組織は数十 nm～数  $\mu$ m と微小であるため、既存の X 線マイクロアナライザー分析装置 (EPMA-1600) では、観察・分析に限界がある。基板パッド(Cu)と鉛フリーはんだ(Sn-3.0Ag-0.5Cu)の接合に

よって形成される合金層は、 $\eta$  層 ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) と  $\varepsilon$  層 ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) が知られているが、合金層は固くて脆い性質があるため、合金層が成長して厚くなると、わずかな振動や衝撃でクラックが発生しやすくなり、はんだ接合の割れを引き起こす原因となる<sup>5)</sup>。そのため、はんだ接合の界面組織を分析し、合金層の種類や状態を解析することは、はんだ接合の不具合を解明する上で重要となる。

そこで我々は、昨年度に導入された走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS) を用いることにより、はんだ接合によって形成される合金層を簡便且つ正確に解析できる条件・方法を確立することを目的として研究を行った。

## 2 実験

### 2.1 銅板 - 鉛フリーはんだ接合試料の作製

銅板 (10×10×0.5mm) と鉛フリーはんだ (Sn-3.0Ag-0.5Cu、太洋電機産業(株)製) を、ミニテストプレス (MP-WCL、東洋精機(株)製) にて 1.0MPa、230℃で 10 分間接触させた。次に、電気炉 (FO810、ヤマト科学(株)製) にて、160℃で 30 時間保持した後、空冷させることで銅板と鉛フリーはんだの接合試料 (以下、接合試料と表記) を作製した<sup>6)</sup>。

### 2.2 SEM-EDS 観察及び分析の前処理

2.1 で作製した接合試料を SEM-EDS (SEM : JSM-IT500H、日本電子(株)製 EDS : NORAN System 7、サーモフィッシャー・サイエンティフィック(株)製) で観察・分析できるようにするため、観察面に対してクロスセクションポリリッシャ (SM-09020CP、日本電子(株)製) によるアルゴンイオン研磨 (以下、イオン研磨と表記) を行った。その後、接合試料をアルミニウム製試料台にカーボンテープで貼り付けて固定した。最後に、オートファイナー (JEC-3000FC、日本電子(株)製) にて、試料台を回転させながら、40mA で 90 秒間白金蒸着を行った。

2.1 及び 2.2 の流れを図 1 に示す。

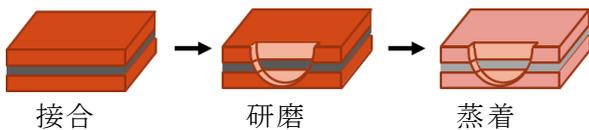


図 1 2.1 及び 2.2 の流れ

## 3 結果及び考察

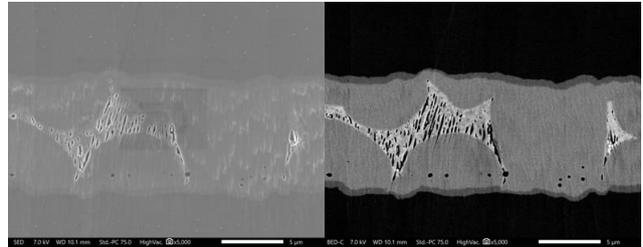
### 3.1 SEM-EDS による観察

接合試料の観察面に対し、同一視野で二次電子像 (SED) と反射電子組成像 (BED-C) を撮影した結果を図 2 に示す。

図 2 (a) の SED は、試料表面の凹凸を表す電子像であるため、観察面に生じたボイドやクラックの有無を確認するために撮影した。

図 2 (b) の BED-C は、組成変化 (比重の違い) を色の明暗で表示する電子像である。観察視野内において、比重が小さい (構成元素

が軽い) 箇所は暗い色、比重が大きい (構成元素が重い) 箇所は明るい色で表示される。図 2 (b) で接合部が 4 色に分かれているのが確認できることから、接合部には銅板・鉛フリーはんだ・合金層 2 種類の計 4 成分が存在していると判断できる。



(a) SED

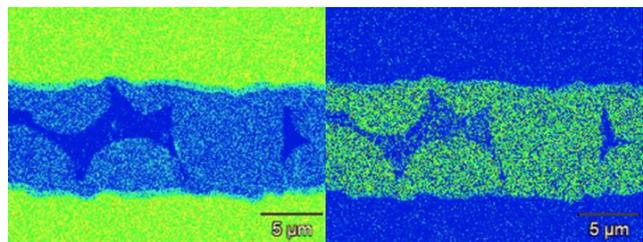
(b) BED-C

図 2 接合部の撮影結果 (観察倍率 5000 倍)

### 3.2 SEM-EDS による多変量解析

接合部に形成されている合金層を調査するため、EDS 面分析をして、得られた結果に対する多変量解析をした。多変量解析には、サーモフィッシャー・サイエンティフィック(株)が提供する EDS 装置 NORAN System7 のソフトウェア Path Finder を用いた。この多変量解析は、EDS 面分析で得られる情報を解析することで、観察視野内に存在する異なる成分同士を自動で分離することができる。

しかし、図 3 の接合部に対して多変量解析をしても、2 種類の合金層は自動で分離されなかった。



相 1

相 2

図 3 多変量解析による自動分離

接合試料には、構成元素の同じ合金層 ( $\eta$  層 :  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\varepsilon$  層 :  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) が 2 種類存在しているが、多変量解析のシステムが  $\eta$  層と  $\varepsilon$  層を 1 成分と判定したため、両者を自動で分離できない結果となった。そこで我々は、次の 3 つの方法で合金層を解析した。

### 3. 3 合金層の解析方法

#### 3. 3. 1 BED-C を利用した EDS 点分析

1 つ目の方法は、BED-C を用いて比重の違いごとに EDS 点分析する方法である。BED-C は、組成変化（比重の違い）を色の明暗で表示する特徴があるので、組成の違いを視覚的に判断できる強みがある。

ここで、接合部を BED-C で撮影した画像を図 4 に示す。

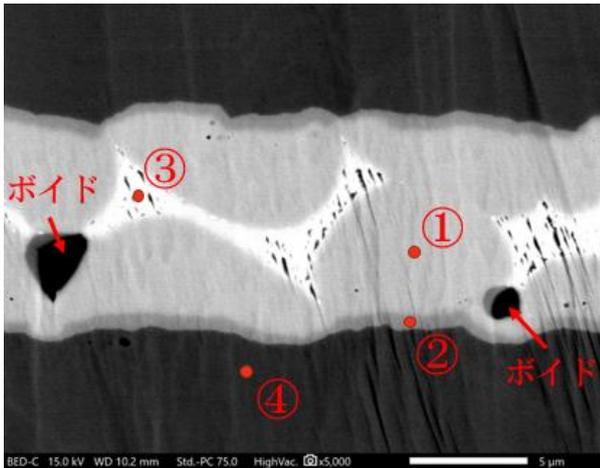


図 4 接合部の BED-C 像

図 4 の接合部が 4 段階で白黒表示されていることから、接合部は 4 成分で構成されると判断できる。なお、接合部内の黒色部 2 箇所は、SED によりポイドが存在することを確認した。次に、①～④について EDS 点分析した結果を表 1 に示す。

表 1 EDS 点分析結果

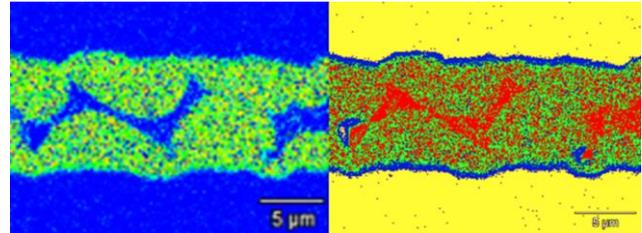
	Cu (at.%)	Sn (at.%)	Ag (at.%)
①	55.28	44.72	0.00
②	72.80	27.20	0.00
③	10.66	85.29	4.05
④	100.00	0.00	0.00

表 1 から、①は  $\eta$  層 ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )、②は  $\epsilon$  層 ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ )、③は鉛フリーはんだ、④は銅板だと判明した。

このように、BED-C で分析対象物の組成変化を確認することができれば、色の明暗箇所を点分析することで、比重の違いによる成分を把握できるようになる。

#### 3. 3. 2 フェーズ分析のマニュアル分離

2 つ目の方法は、フェーズ分析の機能を用いて、各相に対するマニュアル操作を行い、成分を分離して表示する方法である。分離された成分は、色画像として出力される。例えば、多変量解析で分離できなかった相を選択し、フェーズ分析でマニュアル分離を行うと、図 5 のように表される。



マニュアル分離前      マニュアル分離後

図 5 フェーズ解析による色画像出力

以上から、マニュアル分離で成分を色分けすることで、銅板・鉛フリーはんだ・ $\eta$  層・ $\epsilon$  層の状態（形状や厚み）を視覚的に確認できるようになる。

#### 3. 3. 3 観察視野の工夫

3 つ目の方法は、観察視野を絞り込むことで多変量解析に使用される情報を限定させる方法である。

多変量解析の原理は、元素の区別で表示される線分析や面分析とは異なり、波形スペクトルの違いに基づいて成分同士が分離される。ここで、成分分布図と波形スペクトルを図 6 に示す。

図 6 の成分分布図から、 $\epsilon$  層 ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) は C1・C2 のどちらにも分布することが確認できる。

これは、 $\epsilon$  層 ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) の波形スペクトルが C1・C2 に近い波形スペクトルとして認識されたため、 $\epsilon$  層 ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) が 1 成分として区別されなかったことになる。

多変量解析は、前述したとおり、EDS 面分析で得られる情報を基にして、観察視野内にある異なる成分同士を分離する。つまり、これは観察視野内の分析データを唯一の情報源として解析することを意味する。そこで、2 種類の合金層のみが写るように観察視野を絞込み、EDS 面分析をして多変量解析することにした。観察視野絞込み前の SED を図 7 (a)、観察視野絞込み後の SED を図 7 (b)、図 7 (b) に対する多変量解析結果を図 7 (c) に示す。

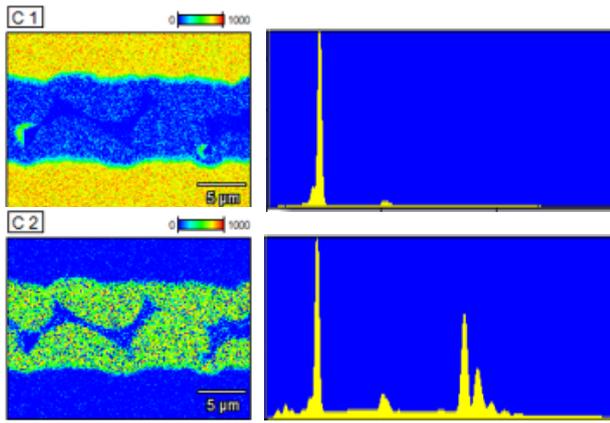
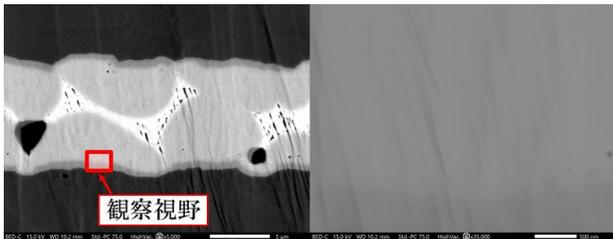
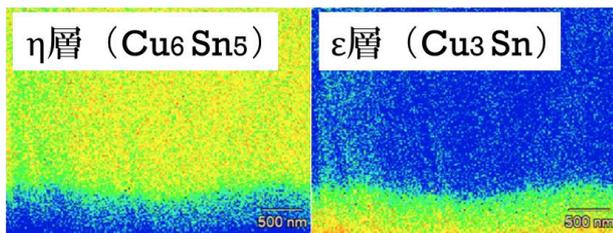


図6 成分分布図と波形スペクトル



(a) 絞込み前 (b) 絞込み後



(c) (b) に対する多変量解析結果

図7 観察視野設定と多変量解析結果

図7(c)から、 $\eta$ 層 ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) と  $\varepsilon$ 層 ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) は、自動で両成分が分離されるようになった。以上から、観察視野を絞り込むことで、限られたデータを情報源として多変量解析をするようになる。その結果、波形スペクトルのわずかな差違を捉えて、 $\eta$ 層と  $\varepsilon$ 層を別々の成分として分離できることが明らかとなった。

#### 4 結論

本研究では、銅板と鉛フリーはんだの接合によって形成される合金層を簡便且つ正確に分析する方法を探るため、以下の3つの方法を行った。

1. BED-C を利用した EDS 点分析
2. フェーズ分析のマニュアル分離

#### 3. 観察視野の工夫

今回の接合試料は、銅板 (Cu)、鉛フリーはんだ (Sn-Ag-Cu 系) のほか、反応層 (Cu-Sn 系) が存在することが予想できたので、条件が整った既知試料の分析となった。未知試料を分析する場合は、3つの方法を組み合わせるのが適当だと考える。

以上の分析方法を駆使することで、はんだ接合の界面組織のみならず、既存の EPMA で分析が困難な薄膜や微小粒子の解析にも応用していきたい。

#### 参考文献

- 1) 竹本正: 鉛フリーはんだの現状, 溶接学会誌, **75**, 583-588 (2006)
- 2) 菅沼克明: 低温鉛フリーはんだの位置づけと市場意識, エレクトロニクス実装学会誌, **6**, 369-374 (2003)
- 3) 北嶋雅之, 庄野忠明: Sn-Zn 系はんだの実用化状況と今後の課題, エレクトロニクス実装学会誌, **6**, 380-385 (2003)
- 4) 平森智幸, 伊藤元剛, 吉川正雄, 廣瀬明夫, 小林紘次郎: 無電解 Ni-P/Au めっきと Sn-Ag 系鉛フリーはんだの界面反応と接合部強度, エレクトロニクス実装学会誌, **6**, 503-508 (2003)
- 5) 菅沼克明, 中村義一: Sn-Ag 共晶はんだと Cu の接合界面の微細組織と強度, 日本金属学会誌, **59**, 1299-1305 (1995)
- 6) 北嶋雅之, 庄野忠明, 野口道子: 錫-銀-銅はんだによる鉛フリー化技術, FUJITSU, **51**, 341-344 (1995)