

# 鉛フリーはんだの精密固相圧接技術の開発

群馬大学大学院 工学研究科 機械システム工学専攻  
助教 小山真司  
(平成 20 年度奨励研究助成 AF-2008033)

キーワード：はんだ，固相圧接，表面改質

## 1. 研究の目的と背景

近年の電子機器の軽薄短小化に伴い，電子部品の高密度実装の要求が高まっており，半導体チップなどの電子部品をベアチップの状態ダイレクトに基板に搭載するフリップチップ実装が用いられてきた<sup>1-3)</sup>．従来のフリップチップ実装は，はんだバンプをチップの実装面および基板に形成し，熔融させて接合していたが，この手法では，はんだを熔融させるため，さらなる高密度実装に伴う多ピン化，狭ピッチ化に対して限界が指摘され，はんだを熔融させない手法として，固相圧接を利用した実装法が利用され始めている．例えば，超音波を用いて圧接面の汚染層を破壊・除去後に圧接する方法<sup>4-8)</sup>，あるいは半導体チップのバンプ表面及び基板のパッド表面にプラズマを照射して圧接面の汚染層を除去後に圧接する方法<sup>9-12)</sup>などが挙げられる．このように，実際の圧接面には酸化皮膜が存在するため，固相圧接による圧接面同士の金属接合を達成するためには，汚染層の除去が必須のプロセスとなる．特にウェハレベルパッケージングなどの多点一括接合では，信頼性向上のために接合時に高温に加熱しなければならず，大きな熱的ダメージが与えられ，基板の反りや熱膨張差による残留応力は大きな課題となっている<sup>13-15)</sup>．また，圧接時に必要な荷重は一括して接合されるバンプ数に比例し，ウェハ同士の圧接を想定した場合に与えられる荷重は，非常に大きなものとなることが容易に推測される．

本研究では，フリップチップ実装におけるバンプと基板の電極端子間の接続などの，低温・低荷重で圧接を必要とする箇所への固相圧接の適用を検討するため，はんだの主要元素である錫を研究対象として，その表面を酢酸中で煮沸することにより圧接表面の改質を行い，その継手性能を評価することで，圧接表面酸化皮膜に対する改質効果を明らかにしようとした．このため，処理表面同士をつき合わせて固相圧接し，得られた継手の圧接界面組織や固相圧接強さに対してどのような影響を及ぼすかを調べ，引張試験後の破面の観察結果も併せて検討を加えた．

## 2. 実験方法

実験に用いた圧接用試験片は，錫ブロック (5×15×15 mm<sup>3</sup>) に引張試験機への取り付け用として，直方体の銅ブ

ロック (10×15×15 mm<sup>3</sup>) を接合し，図 1 に示す形状に成型した後，圧接面となる一対の錫表面を，加工層の除去及び平滑化を目的とした電解研磨により仕上げた．電解液には，5 vol%過塩素酸+10 vol%ブトキシエタノール+85 vol%エチルアルコール溶液を用い，電解液中で温度 273 K，電圧 14 V の条件で 120 s 間，電解研磨を行った．酢酸による表面改質処理は，錫表面を煮沸した酢酸 (99 %) 中 (約 391 K) で，0.6~1.2 ks 間煮沸することにより行った．また表面改質処理により圧接表面に形成された生成物の同定には，X 線回折装置 (理学電機製，RINT2100V/PC，CuK $\alpha$ ，32 kV，20 mA) を用いた．

以上により作製した圧接用試験片の錫表面をつき合わせて，真空炉中で圧接時間を 1.8 ks，圧接圧力を 7 MPa に設定して，圧接温度を 403~483 K の間で変化させて圧接した．なお，酢酸により改質処理した表面の酸化あるいは吸湿による変化をできるだけ抑えるため，処理後 180 s 以内に圧接用試験片を真空炉中に設置するようにした．

得られた継手の界面強度は，引張試験によって評価した．引張試験片の形状は，長さ，幅及び厚さがそれぞれ約 25 mm，12 mm 及び 3.6 mm で，圧接面に垂直方向を長手方向とし，この方向に引張試験した．引張試験にはインストロン型試験機 (INSTRON 製，5567) を用い，変位速度 0.017 mm/s とした．組織観察は，圧接界面に垂直方向の断面を走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope，JEOL 製，JSM-5310) を用いて，加速電圧 15 kV で行った．観察面は，エメリー紙を用いて 2000 番ま

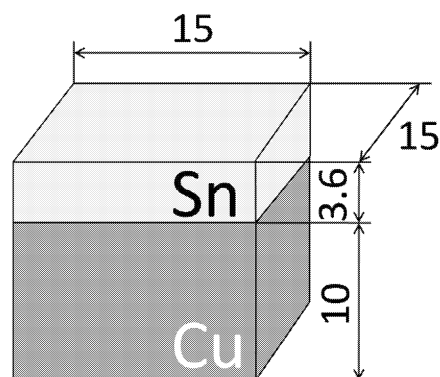


図 1 圧接用試験片形状 (mm)．

で研磨した後、既述の電解液を用いて電解研磨し、さらに2 vol%塩酸+エチルアルコール溶液で腐食して組織を現出させた。透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) による観察用試験片は、収束イオンビーム加工装置 (FIB: Focused Ion Beam, 日立ハイテクノロジー製, FB-2000S) により作製した。TEM 観察は JEOL 製, JEM2010 (加速電圧 200 kV) 及び JEOL 製, JEM-200CX (加速電圧 120 kV) を用いて行った。

### 3. 実験結果

#### 3・1 界面強度に対する酢酸の表面改質効果

酢酸の圧接界面強度に及ぼす表面改質処理時間の影響を調べるため、圧接温度及び圧接時間をそれぞれ 453 K 及び 1.8 ks で一定とし、処理時間を 0.6~1.2 ks 間に変化させて圧接し、得られた継手の圧接界面特性を比較することにより処理時間の最適化を行った。処理時間と継手の引張強さの関係を図 2 に示し、引張試験後の破面の外観写真を図 3 に示す。処理時間と継手の引張強さの関係から (図 2)、処理時間を 0.9 ks 間とした場合に最も高い引張強さを有する継手が得られることが分かった。また、破断部の外観観察の結果 (図 3)、処理時間が 0.9

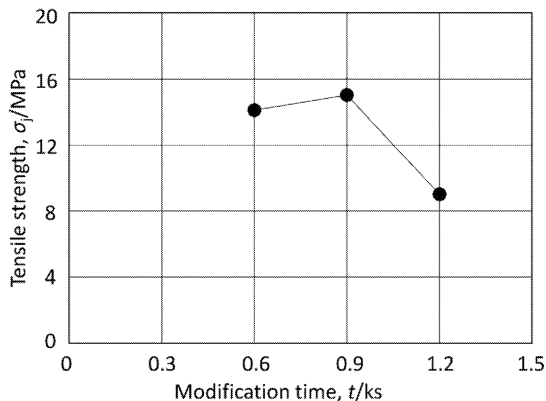


図 2 継手の引張強さに対する改質処理時間の影響 (圧接温度: 453 K)。

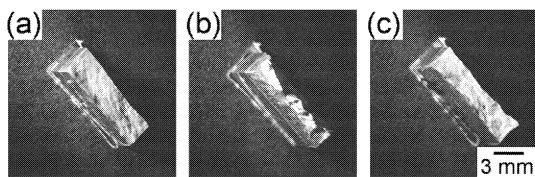


図 3 引張試験後の破面の外観観察結果 (a)処理時間: 0.6 ks, (b)処理時間: 0.9 ks, (c)処理時間: 1.2 ks.

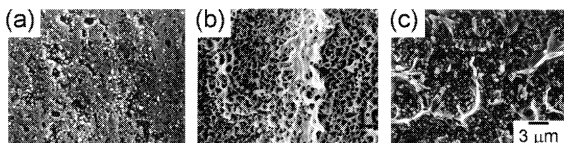


図 4 引張試験後の破面の SEM 観察結果 (a)処理時間: 0.6 ks, (b)処理時間: 0.9 ks, (c)処理時間: 1.2 ks.

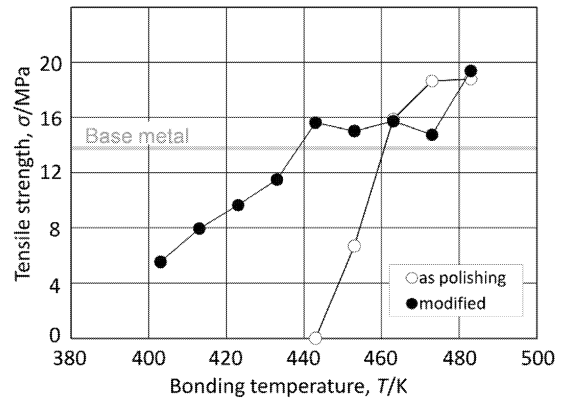


図 5 継手の引張強さに対する改質処理の影響 (圧接圧力: 7 MPa)。

ks 間の場合のみ断面収縮を示した後に破断していた。したがって、処理時間が 0.6 及び 1.2 ks 間の場合、界面強度の低い領域があるために引張強さが低下したものと考えられる。処理時間 0.6 及び 1.2 ks 間の場合において界面破断した要因を調べるため、界面破断部を SEM により観察した。その結果、処理時間が 0.6 ks 間の場合、図 4 (a) に示すように、延性的な破断形態は認められず脆性的な破断形態を示していた。また処理時間が 1.2 ks 間の場合、図 4 (c) に示すように、ティアリッジが認められるものの、直径 1  $\mu\text{m}$  程度の微細な粒子で破面全面が覆われていた。一方、処理時間が 0.9 ks 間の場合、図 4 (b) に示すように、直径 1  $\mu\text{m}$  程度の微細なディンプルが認められ、延性的な破断形態を示していた。これらの結果から、最適な処理時間は 0.9 ks 間であると判断した。この最適処理時間を用いて、酢酸により錫の圧接面を改質処理した場合、継手の引張強さが圧接温度とともにどのように変化するかを図 5 に示す。図中には比較のため、酢酸による表面改質処理を施さず、電解研磨仕上げのままの圧接表面を用いた場合の測定結果も示した。図 5 に示されるように、表面改質処理の有無に関わらず、継手の引張強さは圧接温度の上昇とともに増加する傾向を示したが、改質処理を施さなかった場合は 453~463 K の圧接温度範囲で大きな引張強さの上昇がみられるのに対して、酢酸により改質処理を施すことで、403~443 K の範囲で緩やかな引張強さの上昇がみられた。したがって酢酸により改質処理を施すと、約 50 K 低い圧接温度から継手の引張強さが増加し始めることが分かった。また破面において、界面破断した領域が全く認められず、断面収縮を示した後に錫中で母材破断する継手の得られる圧接温度は、改質処理の有無に関わらず 483 K 以上であった。なお、それ以下の圧接温度範囲ではいずれの場合も界面破断部が認められた。

界面破断した要因を調べるため、界面破断部を SEM により観察した。観察結果を図 6 及び図 7 に示す。

酢酸による表面改質処理を施さなかった場合、圧接温度が 453 K 以下では、図 6 (a) に示すように、破面は滑ら

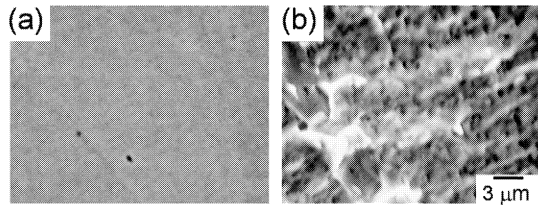


図6 引張試験後の破面のSEM観察結果（改質処理なし）(a)圧接温度：443 K, (b)圧接温度：463 K.

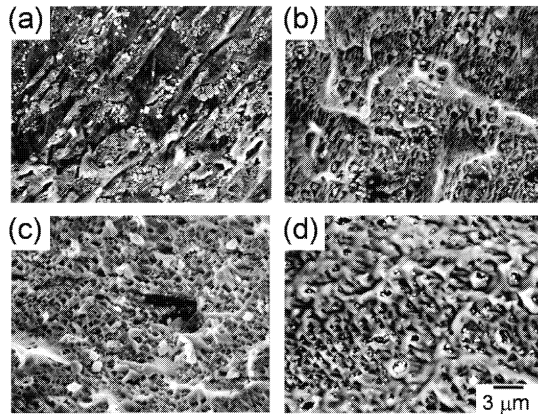


図7 引張試験後の破面のSEM観察結果（改質処理あり）(a)圧接温度：403 K, (b)圧接温度：423 K, (c)圧接温度：443 K, (d)圧接温度：463 K.

かで脆性的な破断形態を示した。圧接温度を463 Kに上昇させると、図6 (b)に示すように、微細なディンプル状の延性的な破断形態を示すようになり、ディンプルの底には直径1 μm以下の微細な粒子が認められた。この変化の生じる圧接温度域は継手の引張強さが増加した温度域とほぼ一致しており、またディンプル状の延性的な破断形態が認められた圧接温度463 Kは錫の母材並みの引張強さを有する継手が得られた圧接温度と一致していた（図5参照）。

一方、酢酸により表面改質処理を施した場合、圧接温度が403 Kでは、図7 (a)に示すように、滑らかな破断領域と直径1 μm以下の白色を呈した粒子が複数個集まって分布している様子が認められた。圧接温度を423 Kに上昇させると、滑らかな破断形態は認められなくなり、ティアリッジあるいはディンプル状の延性的な破断形態が一部で認められるようになった（図7 (b)）。また圧接温度403 Kで認められた直径1 μm以下の白色を呈した粒子が分散して分布している様子が認められた。さらに圧接温度を443 Kに上昇させると、図7 (c)に示すように、破面の全面でティアリッジあるいはディンプル状の延性的な破断形態に変化した。また破面上には、直径1~2 μm程度に粗大化した白色を呈した粒子が多数認められた。しかしながら圧接温度を463 Kに上昇させても、図7 (d)に示すように、微細な白色を呈した粒子は粗大化することなく破面上に残存し、引張試験後の破断形態も錫中で

の母材破断には至らず、界面破断部が残存した。以上の観察結果から、圧接温度を423 K以上に上昇させると、破面全面でディンプルやティアリッジからなる延性的な破断形態に変化し、この圧接温度域は高い引張強さを有する継手の得られる圧接温度域と一致することが分かった（図5参照）。したがって、圧接温度の上昇とともに圧接界面の介在物が凝集することにより脆性的な破断形態から延性的な破断形態に変化した結果、継手の引張強さが上昇したものと考えられる。また、酢酸により表面改質を施すと、改質処理を施さなかった場合に比べ、延性的な破断形態を示す圧接温度が約40 K低下することが分かった。

### 3・2 酢酸により表面改質処理した場合の圧接界面組織

圧接界面近傍の組織に及ぼす酢酸による表面改質効果について検討するため、圧接界面近傍の組織をSEMにより観察した。観察結果を図8及び図9に示す。なお圧接界面は、図中の黒矢印で示す領域である。

酢酸による表面改質処理を施さなかった場合、圧接温度が453 K以下では、図8 (a)に示すように、直線状の接合線が明瞭に認められた。圧接温度を463 Kに上昇させると接合線は明瞭に認められるが、圧接界面の結晶粒界が接合線から最大で2 μm程度移動している領域が一部に認められるようになった（図8 (b)）。これは錫の自己拡散によるものであると考えられる<sup>16)</sup>。

一方、酢酸により表面改質処理を施した場合、圧接温度が403 Kでは、図9 (a)に示すように、圧接界面には厚さが1 μm以下で幅が数 μmの帯状の介在物あるいはボイ

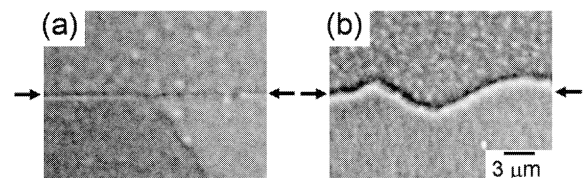


図8 圧接界面組織のSEM観察結果（改質処理なし）(a)圧接温度：443 K, (b)圧接温度：463 K.

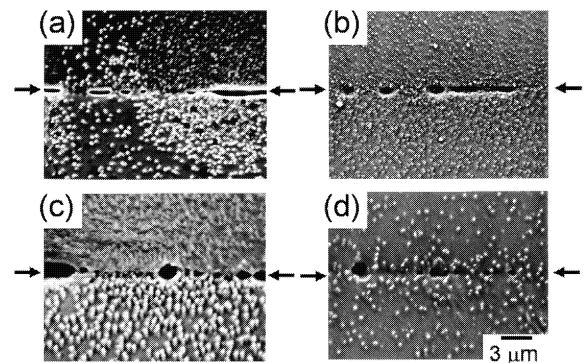


図9 圧接界面組織のSEM観察結果（改質処理あり）(a)圧接温度：403 K, (b)圧接温度：423 K, (c)圧接温度：443 K, (d)圧接温度：463 K.

ドが認められた。後述するように、圧接界面近傍には少なくとも圧接前には酢酸錫(II)が形成されており、組織観察のための電解研磨中や組織現出のための腐食中に溶媒中へ溶出しやすいと考えられるため、このポイドのように見える孔は、組織観察用試験片の作製時に電解液中へ介在物が溶解あるいは脱落した痕跡と考えられる。これらの介在物は分布密度から判断して、破面上に認められた微細粒子が複数個集まった領域に相当すると考えられる。したがって、圧接界面に高密度の介在物が分布している場合は、高い引張強さを示さず、介在物内部あるいは錫母相と介在物間で脆性的に破断することが分かった。圧接温度を423 K以上に上昇させると、図9 (b)~(d)に示すように、帯状の介在物は認められなくなり、塊状化した介在物が増加するとともに分布密度が減少する傾向を示した。これらの観察結果から、圧接温度の上昇とともに圧接界面近傍の介在物が凝集・粗大化し、錫母相同士の金属的接触をした領域が増加することにより継手の引張強さが上昇することが分かった。

次に圧接界面近傍をTEMにより観察した結果を図10及び図11に示す。なお圧接界面は、図中の黒矢印で示す領域である。

酢酸により表面改質を施さなかった場合、圧接温度443 Kでは、図10 (a)の矢印間に示すように、圧接界面近傍には厚さ10 nm程度の帯状の介在物が認められた。この帯状介在物は、図10 (b)に示す帯状介在物を含む領域のSADパターンから、斜方晶の酸化第一錫と指数付された(図10 (d))。酸化第一錫の112反射の回折線を用いて撮影した暗視野象を図10 (c)に示す。したがって圧接温度443 Kで圧接した継手は、連続的な酸化皮膜が圧接界面に存在するために脆性的な破断形態を示し、その結果、引張強さが低かったものと推察される。

一方、酢酸により表面改質を施すと、圧接温度443 Kでは、図11 (a)の黒矢印間に示すように、直径数 $\mu\text{m}$ 程度の塊状の介在物が圧接界面に分散して分布している様子が認められた。この塊状の介在物は、大きさ及び分布密度から判断して、引張試験後の破面のディンプルの底に認められた白色を呈した粒子の断面組織と考えられる。この塊状の介在物は、図11 (b)に示す塊状の介在物を含む領域のSADパターンから、斜方晶の酸化第二錫と指数

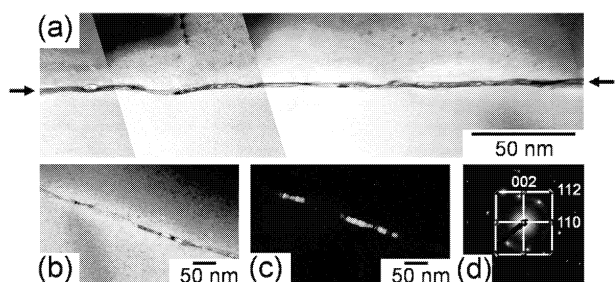


図10 圧接界面組織のTEM観察結果(改質処理なし、圧接温度:443 K)(a)明視野像、(b)(a)中の明視野像、(c)暗視野像、(d)SADパターン。

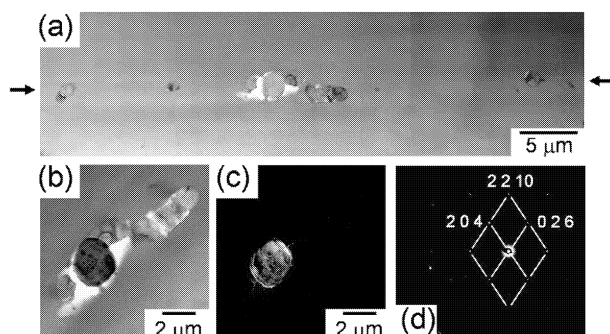


図11 圧接界面組織のTEM観察結果(改質処理あり、圧接温度:443 K)(a)明視野像、(b)(a)中の明視野像、(c)暗視野像、(d)SADパターン。

付された(図11 (d))。酸化第二錫の204反射の回折線を用いて撮影した暗視野象を図11 (c)に示す。この塊状の酸化第二錫は、圧接中に酢酸錫(II)が分解生成、あるいは圧接前に形成された自然酸化皮膜が凝集して生成したのではないかと考えられる。これらのことから、圧接温度443 Kで圧接した継手は、圧接界面の介在物の分布密度が低いためにディンプル状の延性的な破断形態を示し、その結果、錫の母材強度に匹敵する継手が得られたものと推察される。なお、TEMの観察領域内には、ポイドなどの孔が認められなかったことから、SEMによる観察結果で認められた孔はポイドではなく、組織現出時の介在物の脱落あるいは溶解によるものであることが示唆された(図9参照)。

#### 4. 考察

表面改質処理を施さず、電解研磨仕上げした錫同士を固相圧接した場合、圧接界面には酸化第一錫からなる厚さ10 nm程度の帯状に分布した酸化物が認められた(図10参照)。これらの酸化皮膜及び錫母相は、酢酸と長時間煮沸することにより酢酸錫(II)を生成すると言われて<sup>17)</sup>。これらの生成反応式を式(1)~(3)に示す。



すなわち、酢酸による改質操作により、少なくとも圧接表面近傍には $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ からなる酢酸錫(II)が生成しているものと考えられる。そこで本研究で用いた改質処理時間(0.9 ks)を用いて酢酸中で煮沸した錫表面をXRDにより解析した。その結果図12に示すように錫母相や酸化錫の回折ピークも認められるものの、酢酸錫(II)の回折ピークが認められ、酢酸で煮沸することにより酢酸錫(II)が生成することが裏付けられた。

表面酸化皮膜を含む錫の酢酸による改質作用を調べるため、厚さ7 $\mu\text{m}$ の錫箔(約12.4 mg)を酢酸中で0.9 ks間煮沸し、直ちに示差走査熱量計(DSC: Differential Scanning Calorimeter, SII製, DSC6200)を用いてDSC測定を行った。測定結果を図13に示す。測定結果から、

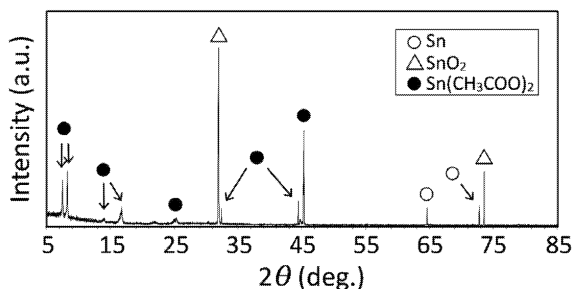


図 12 改質処理を施した錫表面の X 線回折結果 (改質処理時間 : 0.9 ks).

本研究で用いた圧接温度範囲近傍には、415~478 K に発熱ピークが認められ、415~442 K の間に大きな発熱反応 (①) を生じた後、小さな発熱反応 (②) が 478 K まで続く傾向を示した。なお、測定温度範囲内において、純錫であれば融点以外に吸熱あるいは発熱ピークは認められない。したがって本測定で認められた発熱ピークは、改質処理により得られたものである。また、測定温度 505 K 近傍の吸熱ピークは、錫母材の溶融によるものである。ここで、圧接温度 403~433 K は、大きな発熱ピークを有する温度域 (①) に相当し、この温度域では、引張試験後の破面観察の結果、脆性的な破断形態から延性的な破断形態へと変化していた。一方、圧接温度 443 K 以上は、小さな発熱ピークを有する温度域 (②) に相当し、この温度域では、継手の引張強さが高い値のまま推移していた。

以上のことから、圧接温度 423 K 以上から延性的な破断形態に変化し、継手の引張強さが向上したのは、酢酸による改質操作により圧接表面に酢酸錫 (II) が生成し、この生成物が 415 K から反応を開始した結果、錫の酸化物に比べて、より低い圧接温度で凝集・粗大化し、分布密度が減少して、錫母相同士の実接触面積が増加したためであると推察される。

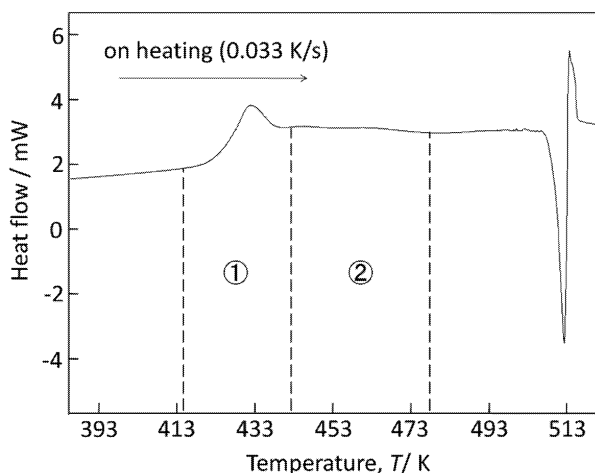


図 13 改質処理を施した錫の DSC 分析結果 (改質処理時間 : 0.9 ks).

## 5. 結言

本研究では、錫の固相圧接において、圧接界面の酸化皮膜に対する酢酸による改質効果について調べ検討を加えた。得られた結果は以下のように要約される。

- (1) XRD による解析の結果、酸化皮膜を含む錫の表面は、酢酸により改質処理を施すことで少なくとも最表面は酢酸錫 (II) を生成することが分かった。
- (2) DSC による熱分析の結果、酢酸錫 (II) は 415 K 近傍から発熱反応を生じ、反応の開始前後の温度域では、引張試験後の破断形態が脆性的な形態から延性的な形態へと変化した。
- (3) 圧接温度 443 K で作製した継手の圧接界面近傍を TEM により観察した結果、改質処理なしの場合は膜状の酸化物が連続的に分布していたが、改質処理を施すことで塊状の酸化物が分散分布している様子に変化した。したがって改質処理を施すことで、より低い圧接温度で錫母相同士の金属的接触をした領域が拡大した結果、低い圧接温度で高い引張強さを有する継手が得られたものと考えられる。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり、財団法人天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成 (AF-2008033) を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) M. J. Wolf, G. Engelmann, L. Dietrich and H. Reichl: Nucl. Instrum. Method. and Phys. Res. A565 (2006) 290-295.
- 2) J. Helneder, C. Hoyler, M. Schneegans and H. Torwesten: Microelectronic Eng. 82 (2005) 581-586.
- 3) J. Lee, H. Kim and C. D. Yoo: J. Electron. Mater. 34 (2005) 96-102.
- 4) L. Junhui, W. Ruishan, H. Hu, W. Fuliang, H. Lei and Z. Jue: Microelectronic Eng. 86 (2009) 2063-2066.
- 5) T. Imamura, E. Higurashi, T. Suga and R. Sawada: IEEJ Trans. Sensors and Micromachines 128 (2008) 266-270.
- 6) E. Higurashi, T. Imamura, T. Suga and R. Sawada: IEEE Photon. Tech. Lett. 19 (2007) 1994-1996.
- 7) X. J. Fan, B. Varia and Q. Han: Microelect. Reliab. 50 (2010) 536-546.
- 8) J. Ahang, M. O. Bloomfield, J. Q. Lu, R. J. Gutmann and T. S. Cale: Microelectronic Eng. 82 (2005) 534-547.
- 9) S. Koyama and I. Oya: J. Japan Inst. Metals 73 (2009) 809-815.
- 10) Y. Shibata and K. Kimura: *Muki Kagaku Zensyo VII -1-1 Suzu*, (Maruzen 1963), pp. 360.