

Cu化合物添加型フラックスを用いて形成した Sn-3.5Ag/無電解Au/Ni-P電極接合部の 時効処理による界面組織変化の観察

Effects of Cu-bearing Flux on Microstructure and Joint Reliability of Aged Sn-3.5Ag/Electroless Ni-P/Au Joint

櫻井 均 久木元洋一 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 電子材料開発室
Hitoshi Sakurai Youichi Kukimoto Electronic Materials Development, R&D Center, R&D Company

(本報は、社団法人電子情報通信学会の許可を得て、電子情報通信学会論文誌C, Vol. J95-C,(2012)に投稿した論文に加筆を行った)



櫻井 均



久木元洋一

1 はじめに

近年、スマートフォンなどに代表される携帯電子機器では、その小型化、高機能化を実現するために高密度半導体パッケージが採用されている。代表的な半導体パッケージとしては、CSP (Chip Size Package) やBGA (Ball Grid Array) が知られている。これら半導体パッケージは、マザーボードと接合するために半導体パッケージ基板裏面に外部端子としてBGA鉛フリーはんだボールが接合されているケースが多い。ここで、半導体パッケージの高性能化にともないBGAはんだ接合部の微細化が進行しており、微少はんだ接合部に対する高い接合信頼性が求められている。通常、はんだと電極の間では界面反応の進行により金属間化合物などが形成され、これら界面組織がはんだ接合強度に影響をおよぼす。したがって、信頼性の高い微細はんだ接合部を得るためには、界面反応の制御が重要となる。

一般的な回路基板の電極材質としては、コスト面からCuが用いられるが、Cuは酸化物を形成しやすいため、良好なはんだぬれ性を得るためには、はんだ接合前にCu酸化物を除去することが必要である。しかしながら、電極の微細化が進行した高密度パッケージ基板においては、その除去は容易でないため、Cuに代わってNiをベースとした電極が多用されるようになってきている。ここで、Ni電極の製法には、電解Niめっき法と無電解Ni-Pめっき法があるが、基板配線の高集積化やめっき配線から生じるノイズの影響を考慮して、無電解Ni-Pめっき法が高密度パッケージ基板では

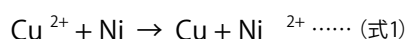
主流となっている。しかし、無電解Ni-Pめっき電極へのはんだ接合においては、NiのSn中への拡散により接合界面にPリッチ層が形成され、接合強度が低下する問題点が指摘されている¹⁻⁶⁾。したがって、高密度半導体パッケージにおいて信頼性の高いはんだ接合を確保するためには、Ni拡散にともなうPリッチ層の形成を抑制することが必須といえる。

はんだ中へのNi拡散を低減する手法としては、電極材質やはんだ組成の面からの検討が報告されている。たとえば、Ni-P層上に薄膜のCu層を設けることによりSn中へのNi拡散を防ぐ方法が提案されている⁷⁻⁸⁾。しかし、この場合は、良好なはんだぬれ性を得るためにCu層表面をOSP (Organic Solderability Preservative) 処理することが必要となり、基板製造工程がさらに複雑化するという欠点がある。

一方、Cuを含有するはんだ合金とNiをベースとする電極間では、はんだ中のCuが界面反応に介入しSn-Ni-Cu化合物を形成することが知られている^{3,9)}。そこで、はんだ組成面からは、Cu含有はんだを使用して界面反応におけるSn中へのNi拡散を抑制し、Pリッチ層の成長を低減することが可能である^{3,10)}。しかし、界面反応はリフロー処理の加熱温度や時間、また、はんだ中のCu含有量に左右される。したがって、上記手法を有効とするためには、加熱条件の設定に十分配慮したり、微量のCuを含有するはんだボールを精度よく作製することが必要となり、実用面において制約が生じる可能性が考えられる。

そこで著者らは、無電解Au/Ni-P (ENIG) 電極へのは

んだ接合について、より簡易な接合強度向上対策として、Cuのバリア機能を付与したフラックスを用いる化学的手法を提案した¹¹⁻¹³⁾。この方法では、フラックスは有機酸Cu化合物を含有している。同フラックスを使用したんだ接合においては、んだ接合時の加熱処理により、有機酸Cu化合物由来のCuイオンと電極のNi間でイオン化傾向の差により置換反応が進行し、んだ接合界面にCuを供給することになる(式1)。そして、この界面に析出したCuが、んだ中へのNi拡散を抑制し、接合強度の低下原因となる界面付近でのPリッチ層の成長を軽減する働きをする。



そこで、本手法の実用面への適性を図る観点から、時効処理を施した場合のんだ接合界面の組織を把握することも必要である。そのため今回、ステアリン酸Cu(II)添加型フラックスを用いて形成したSn-3.5Agはんだ/ENIG電極接合部を高温放置(150°C/1000時間)し、そのんだ接合界面の組織変化を観察した。なお、本手法では界面反応に関与するCu濃度が界面組織に影響をおよぼす可能性があるため、フラックス中のステアリン酸Cu(II)の添加量と得られる金属間化合物の関係についても評価を行った。

2 実験方法

表1に今回検討した3種類のフラックスの処方を示す。C-0フラックスは、有機酸Cu化合物を含まないリファレンスフラックスである。C-20およびC-40は、それぞれステアリン酸Cu(II)をフラックス中に各20mass%、40mass%添加したCu化合物添加型フラックスであり、この有機酸Cu化合物がはんだ付け反応におけるCu源として働き、んだ接合界面にCuを供給する役割を果たす。なお、いずれのフラックスも、表1に示した原料の混合物をフラスコ内で攪拌しながら、約110°Cまで加熱し溶解させ調製した。

本研究では、直径600μmを有するSn-3.5Ag組成のBGAボールを用いた。また、BGA基板の電極部はソルダーレジ

表1 各フラックス処方 (mass%)

Flux	(a) C-0	(b) C-20	(C) C-40
Rosin	63.7	48.7	32.7
Carboxilic acid	2.3	2.3	2.3
Hexyl carbitol	31	27.5	24
Castor wax	3	1.5	0
Cu (II) stearate	0	20	40

©2012 IEICE

スト開口径を500μmとし、電極表面処理はCu層上に5μm厚の無電解Ni-P層を形成した後、50nm厚のフラッシュAuめっきをNi-P層上に施した。

BGAはんだボール接合サンプルは、100μm厚のステンシルマスクを用いて各フラックスをスクリーン印刷法により基板に塗布した後、Sn-3.5Agボールを1サンプルあたり10個搭載し、リフロー炉(窒素雰囲気中)を用いて作製した。なお、リフロー温度条件は基板前処理と同様に150°Cプリヒートで60秒保持しピーク温度250°Cとした。

上記で得たBGAはんだボール接合サンプルを、150°Cに設定した熱風式オープン内(大気雰囲気)に1000時間放置して高温放置サンプルを作製した。各サンプルの接合界面の断面組織の観察には、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用し、金属間化合物の組成分析は、波長分散型X線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて行った。各金属間化合物の分析は各々5点の測定データをもとに各検出元素の平均値を算出し、その値から組成を推定した。また、Pリッチ層の厚みは、各断面サンプルについて5点測定し平均値を算出した。

3 結果および考察

各フラックスを使用して得られたSn-3.5Ag/ENIG接合サンプルのリフロー後、および、150°C/1000時間放置後の接合界面の断面観察結果を図1に示す。表2、3は、これらの各金属間化合物(IMCs)のEPMAによる組成分析

表2 Sn-3.5Ag/ENIG 界面の金属間化合物層のEPMA分析結果(リフロー後)

Flux	C-0	C-20		C-40
IMCs	(A)	(B)	(C)	(D)
Sn (at%)	57.2	57.6	46.0	44.1
Ni (at%)	42.8	31.5	20.4	20.7
Cu (at%)	0.0	10.9	33.6	35.2

©2012 IEICE

表3 Sn-3.5Ag/ENIG 界面の金属間化合物層のEPMA分析結果(150°Cエージング1000時間後)

Flux	C-0	C-20		C-40
IMCs	(A')	(B')	(C')	(D')
Sn (at%)	56.8	58.1	46.1	43.9
Ni (at%)	43.2	32.4	20.5	21.2
Cu (at%)	0.0	9.5	33.4	34.9

©2012 IEICE

結果である。また、表4は、リフロー後および150℃ /1000時間放置後の各接合界面で観察されたPリッチ層の平均厚みを示している。

表4 エージング処理前後のSn3.5Ag/ENIG界面のPリッチ層の平均厚み

Flux	C-0		C-20		C-40	
	0h	1000h	0h	1000h	0h	1000h
Aging time	0h	1000h	0h	1000h	0h	1000h
Mean thickness(nm)	554	872	210	499	101	201

©2012 IEICE

C-0接合サンプルでは、リフロー後に接合界面に多数の Ni_3Sn_4 化合物が形成されていることが分かる(図1-a)。Pリッチ層は Ni_3P あるいは $\text{Ni}_3\text{P}+\text{Ni}$ から構成されると推定される³⁾。この Ni_3Sn_4 層は150℃ /1000時間後には約10 μm 前後の厚みに成長した(図1-b)。また、150℃ /1000時間放置後には、Pリッチ層が平均約870nmまで厚膜化することも分かった。図2は、150℃ /1000時間後の各断面サンプルのPリッチ層付近の拡大SEM写真である。ここで、C-0接合界面では、Pリッチ層と隣接して Ni_3SnP が形成されている(図2-a)。Ohらによると、Pリッチ層と隣接してNi-Sn-P層が形成された場合、Pリッチ層内の亀裂を通路としてNiとSnの拡散が起これやすくなると報告している。

したがって、C-0フラックスを用いた接合サンプルにおいて観察された高温放置中のPリッチ層の過度な成長は亀裂を通してNiとSnの拡散が比較的容易に進行した可能性が考えられる。

これに対して、Cu化合物添加型フラックスを用いた接合サンプルでは、異なる界面組織が観察された。リフロー後のC-20接合界面では、 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ と $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ が生成した(図1-c)。一方、C-40フラックスについては $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ のみが界面金属間化合物として確認された(図1-e)。C-20とC-40で異なる界面組織が得られた現象は、界面反応に関与するCu濃度の違いによるものと推測される。同様の現象は、HoやKaoらによるCu含有量の異なるSn-Ag-CuはんだとNi電極との接合界面観察においても報告されており、240℃におけるSn-Ni-Cu等温断面状態図をもとに、Cu濃度によって異なるSn/Ni拡散メカニズムを経ると考察されている^{9,14,15)}。すなわち、界面のCu濃度が高い(Cu含有率が高い)場合は、NiとSnの拡散が $\text{Sn} + (\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相を通して開始するため $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ がSn相と隣接して形成され、Cu濃度が低い(Cu含有率が低い)場合は、NiとSnの拡散が $\text{Sn} + (\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 相を通して開始するため $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ がSn相と隣接して形成すると考えられる。

また、Cu濃度が中間(Cu含有率が中程度)の場合は、NiとSnの拡散が $\text{Sn} + (\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4 + (\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相を通し

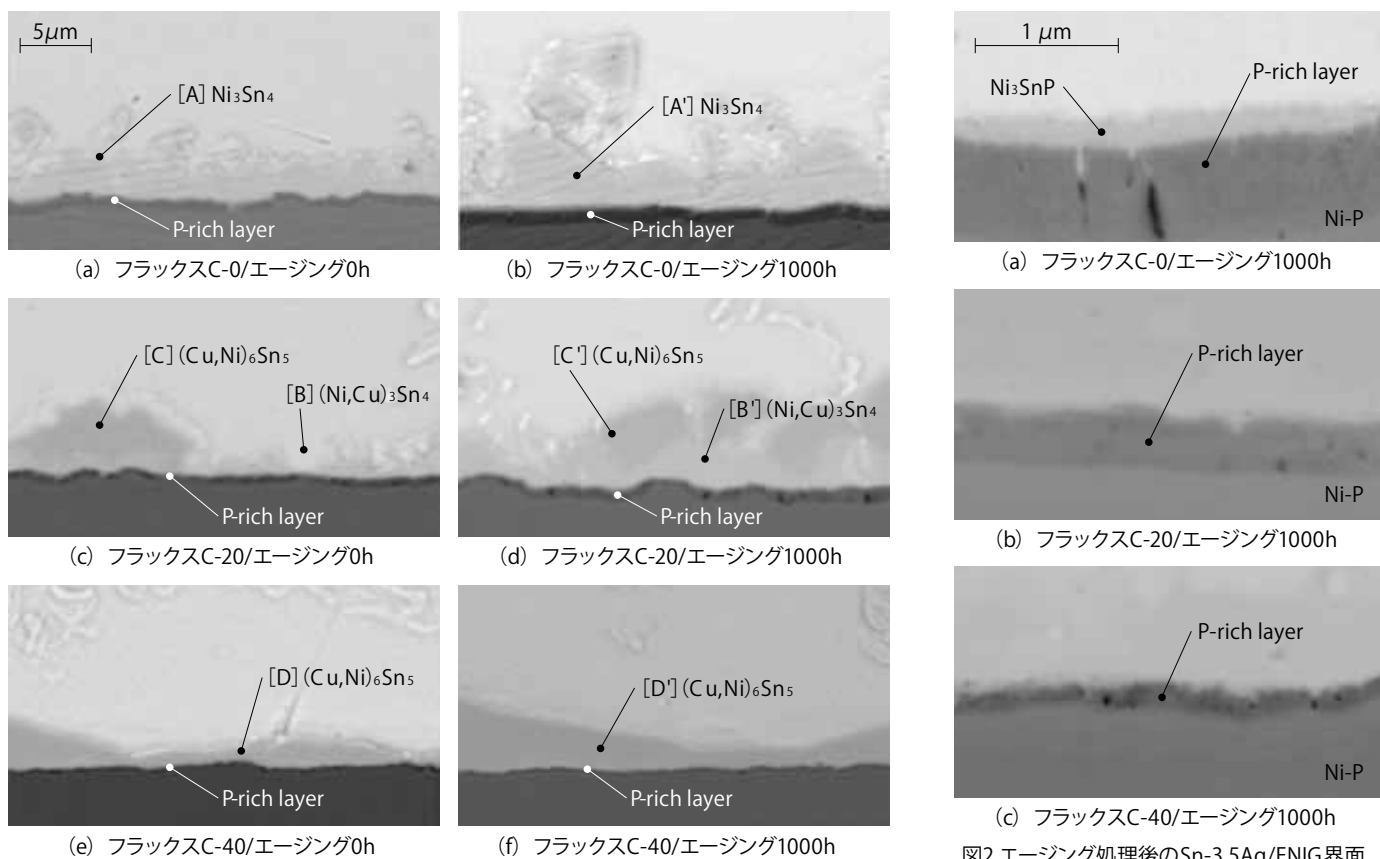


図1 Sn-3.5Ag/ENIG界面の断面SEM写真

図2 エージング処理後のSn-3.5Ag/ENIG界面のPリッチ層断面SEM写真

を開始するため (Ni,Cu)₃Sn₄ と (Cu,Ni)₆Sn₅ がSn相と隣接して形成される。したがって、Cu化合物添加型フラックスを用いたENIG電極へのはんだ接合も同様のメカニズムによって界面反応が進行していると仮定すると、C-40ではCu濃度が高い状態、C-20ではCu濃度が中程度の状態に相当すると考えられる。

C-20接合部の150℃/1000時間放置後の断面観察では、接合界面に沿ってPリッチ層と隣接する形で層状の(Ni,Cu)₃Sn₄が形成され、その上に(Cu,Ni)₆Sn₅が存在することが確認された(図1-d)。この結果から、C-20の接合界面では、高温放置環境下では(Ni,Cu)₃Sn₄が優先的に成長したと考えられる。JeonらはENIG電極へのSn-Ag-Cuはんだ接合について、熔融状態においては(Ni,Cu)₃Sn₄生成の活性化エネルギーが(Cu,Ni)₆Sn₅のそれに比べ低いことを報告している¹⁰⁾。本研究の高温放置条件では、はんだは完全な熔融状態ではないため詳細な追加検証が必要ではあるが、恐らく(Ni,Cu)₃Sn₄と(Cu,Ni)₆Sn₅の生成活性化エネルギーの違いがC-20接合界面の高温放置条件下で見られた(Ni,Cu)₃Sn₄と(Cu,Ni)₆Sn₅の成長挙動に関係していると推測している。また、Pリッチ層は、高温放置により平均厚みが499nmまで増加するが、C-0のリフロー後状態よりも薄く、接合界面でのCuの存在がNi拡散の低下に有効であるといえる。しかしながら、1000時間放置後のC-20接合界面の凹凸が激しい形状となっていることは、Cu量不足により電極面上のCu分布が不均一となり、Ni拡散の程度にばらつきが生じた結果と推察される。このことから、本実験条件において、Cuによる十分なNi拡散抑制の効果を得るためには、フラックス中のステアリン酸Cu(II)の添加量は20mass%よりも多いことが好ましいと考える。これに対して、C-40接合界面の高温放置試験では、1000時間放置後まで(Cu,Ni)₆Sn₅層がゆっくと成長し、他のフラックスを使用した場合に比べPリッチ層の増加も大幅に抑制されることが分かった(図1-f)。このことから、本研究における実装条件、高温放置条件内ではC-40フラックスから供給されるCu量は電極面からのNi拡散を抑制するに十分であり、効果的にPリッチ層の成長を抑制したと考える。

4 まとめ

本研究では、ステアリン酸Cu(II)を添加したフラックスを用いて得られたSn-3.5Agはんだ/ENIG電極接合部を高温放置処理(150℃/1000時間)した場合の界面組織の変化を観察し、以下の結論を得た。

①Sn-3.5AgはんだとENIG電極間で生成する金属間化合物の種類は、界面に存在するCu濃度の影響を受け、C-20

フラックスでは(Ni,Cu)₃Sn₄と(Cu,Ni)₆Sn₅を形成したが、よりCu濃度の高いC-40フラックスを用いた場合は、(Cu,Ni)₆Sn₅を優先的に生成した。

②C-40フラックスを使用した場合、界面部での高濃度Cuの存在によりはんだ中へのNi拡散の抑制効果が高く、またエージング処理中も金属間化合物およびPリッチ層の成長が抑制された。

電子機器の小型高性能化の傾向は今後も継続し、その性能を実現するために高密度実装半導体パッケージの搭載数は増加すると考えられる。したがって、微細BGAはんだ接合部の強度信頼性はより重要となる。Cu化合物添加型フラックスでは、Cu化合物の添加量の調整が比較的容易であり、またその添加量により異なる界面組織を得ることが可能である。したがって、フラックスへのCu化合物添加量の最適化やCu含有はんだボールとの併用により、さまざまな実装加熱条件に対して信頼性の高い最適な界面組織を簡便に与えることのできる有望な手法になりうるといえる。

<参考文献>

- 1) S. Sakatani, Y. Kohara, T. Saeki, K. Uenishi, and K.F. Kobayashi, "Observation of interfacial microstructure between Ni-P plating and Sn-Ag solder ball for BGA package," the 12th Symposium on Microelectronics, pp.127-130, Osaka, Japan, Oct. 2002.
- 2) T. Hiramori, M. Ito, M. Yoshikawa, A. Hirose, and K.F. Kobayashi, "The interface reaction and the joint strength of Sn-Ag base solders on Ni/Au plating," the 12th Symposium on Microelectronics, pp.131-134, Osaka, Japan, Oct. 2002.
- 3) C.W. Hwang, K. Sukanuma, M. Kiso, and S. Hashimoto, "Interface microstructures between Ni-P plating and Sn-Ag-(Cu) lead-free solders," J. Mater. Res., vol.18, no.11, pp.2540-2543, 2003.
- 4) C.W. Hwang, K. Sukanuma, M. Kiso, and S. Hashimoto, "Influence of Cu addition to interface microstructure between Sn-Ag solder and Au/Ni-6P plating," J. Electron. Mater., vol.33, no.10, pp.1200-1209, 2004.
- 5) Z. Chen, A. Kumar, and M. Mona, "Effect of phosphorus content on Cu/Ni-P/Sn-3.5Ag solder joint strength after multiple reflows," J. Electron. Mater., vol.35, no.12, pp.2126-2134, 2006.
- 6) K. Sukanuma, and K.S. Kim, "The root causes of the "Black Pad" phenomenon and avoidance tactics," JOM vol.60, no.6, pp. 61-65, 2008.
- 7) Y.C. Shon, J. Yu, S.K. Kang, D.Y. Shih and T.Y. Lee, "Effect of intermetallics spalling on the mechanical behavior of electroless Ni(P)/Pb-free solder interconnection," the 55th Electronic Components and Technology Conference, pp.83-88, Piscataway, NJ, 2005.
- 8) Y.D. Jeon, Y.B. Lee, and Y.S. Choi, "Thin Electroless Cu/OSP on Electroless Ni as a Novel Surface Finish for Flip Chip Solder Joints," the 56th Electronic Components and Technology Conference, pp. 119-124, San Diego, CA, 2006.
- 9) C.E. Ho, S.C. Yang, and C.R. Kao, "Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders," J. Mater. Sci., Mater. Electron., vol. 18, no.1-3, pp.155-174, 2007.
- 10) Y.D. Jeon, K.W. Paik, A. Ostmann, and H. Reichl, "Effects of Cu contents in Pb-free solder alloys on interfacial reactions and bump reliability of Pb-free solder bumps on electroless Ni-P under-bump metallurgy," J. Electron. Mater., vol. 34, no.1, pp. 80-90, 2005.
- 11) S. Kumamoto, H. Sakurai, K. Ikeda, and K. Sukanuma, "Joints soldered on electroless Ni-Au surfaces using Cu-containing Mater. Trans. 46 (2005) 2380-2385.
- 12) S. Kumamoto, H. Sakurai, Y. Kukimoto, and K. Sukanuma, "Joint strength and microstructure for Sn-Ag-(Cu) soldering on an electroless Ni-Au surface finish by using a flux containing a Cu compound," J. Electron. Mater., vol.37, no.6, pp. 806-814, 2008.
- 13) S. Kumamoto, H. Sakurai, Y. Kukimoto, and K. Sukanuma, "Flux for stronger solder joints on Ni-P/Au electrodes," Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging, vo.1, no.1, pp. 48-53, 2008.
- 14) C.E. Ho, R.Y. Tsai, Y.L. Lin, and C.R. Kao, "Effect of Cu concentration on the reactions between Sn-Ag-Cu solders and Ni," J. Electron. Mater., vol.31, no.6, pp.584-590, 2002.
- 15) S.T. Kao, and J.G. Duh, "Interfacial reactions and compound formation of Sn-Ag-Cu solders by mechanical alloying on electroless Ni-P/Cu under bump metallization," J. Electron. Mater., vol.34, no.8, pp. 1129-1134, 2005.