

はんだ/非反応性ナノ粒子界面の理解と 高強度はんだ接合部の開発

マテリアル生産科学専攻 生産科学コース
微細接合工学講座 西川研究室 新田 隼也

1. 緒言

JIS に規定されたはんだ合金の一つである Sn-52In 合金は融点が 119°C と低いため、接合時の投入エネルギーの削減や、入熱による損傷が心配されるフレキシブル基板への適用が期待されている。しかしその接合強度は約 10 MPa と低く、一般的な鉛フリーはんだである Sn-3.0Ag-0.5Cu 合金の約 5 分の 1 である。そのため接合強度の増加が望まれている。はんだの強化手法として、近年非反応性ナノ粒子の添加が広く検討されている。中でも酸化物系セラミックや遷移金属のような、接合温度ではんだと化合物を作らない非反応性ナノ粒子の添加は融点を変化させず接合強度を増加させることができるという利点がある[1][2]。具体的な強化メカニズムを図 1 に示す。特に ZrO_2 は、はんだと非反応性セラミック中でも高硬度であるため、添加するナノ粒子として有望である。しかし溶融はんだと ZrO_2 ナノ粒子のぬれ性の悪さによる凝集が問題視されている[2]。そのためぬれ性改善を目的としたはんだ/ナノ粒子界面の特性理解が必要不可欠である。

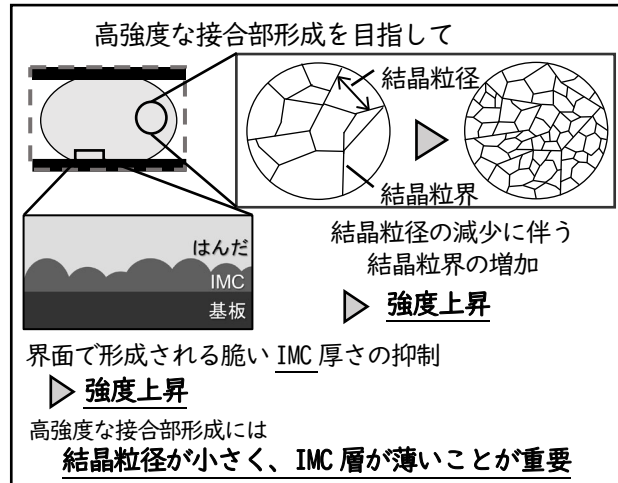


図 1 高強度な接合部開発への設計指針

2. 表面改質の効果

我々の研究グループでは NiO を用いて ZrO_2 ナノ粒子を表面改質することでナノ粒子を Sn-1.0Ag-0.5Cu はんだ内で均一に分散させることに成功しており[3]、Sn-52In 合金に対しても同様の効果が期待される。そこで表面改質による界面特性の変化を調査するため、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いた界面エネルギー計算を行った。計算したモデルは、ナノ粒子表面を模擬した ZrO_2 あるいは NiO の結晶構造上にはんだ合金原子を配置したものであり、はんだ合金原子がナノ粒子表面に吸着する容易さを評価できる。ナノ粒子の表面に Sn 原子を乗せた時の界面エネルギーの変化をマッピングしたものを図 2 に示す。これはナノ粒子表面におけるはんだ合金原子との界面エネルギー分布を視覚化したものであり、黒になるほどエネルギーが低く安定なことを示している。この結果より(b)はおおむね黒い領域で示されていることがわかる。これは NiO 表面のほうがはんだ合金原子との付着が容易になる可能性が示唆される。平均界面エネルギーに着目すると、 ZrO_2 及び NiO と Sn 原子ではそれぞれ -0.75、-2.56 eV となった。これは Sn 原子が NiO の表面に吸着しや

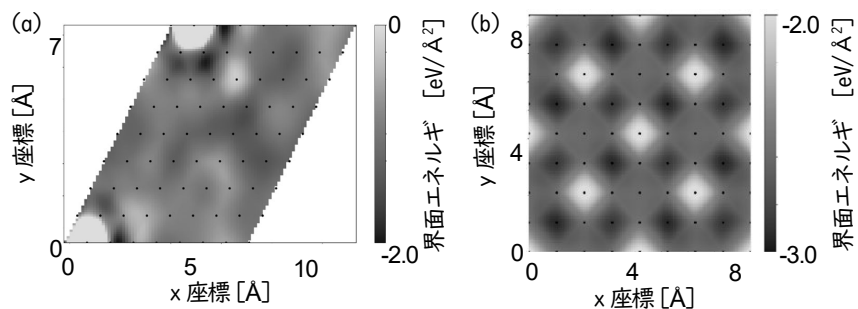


図 2 はんだ合金原子(Sn) / ナノ粒子の界面エネルギー((a) ZrO_2 、(b) NiO)

すいことを示している。また Sn-52In はんだを形成するもう一つの原子である In でも同様の計算を行った。ZrO₂ 及び NiO と In 原子の平均界面エネルギーはそれぞれ -0.10、-2.42 eV となった。これは In 原子が Sn 原子同様、NiO の表面に吸着しやすいことを示している。以上より表面改質がはんだ原子をナノ粒子に吸着させやすくすることを明らかにした。これは ZrO₂ ナノ粒子に対して安定なはんだ/ナノ粒子界面が形成できることを示唆している。

3. 表面改質した ZrO₂ ナノ粒子の添加効果

Sn-52In 合金と表面改質した ZrO₂ ナノ粒子を添加した Sn-52In 複合金の微細組織を図 3 に示す。(a) はナノ粒子を添加していない Sn-52In 合金の微細組織を示しており、(b) はナノ粒子を 0.3 mass% 添加した Sn-52In 複合金の微細組織を示している。EDS 分析の結果、どちらの微細組織も平滑な γ -InSn₄ 相と凹凸のある In₃Sn 相の二相で構成されていた。 γ 相の相間距離を測定した結果、Sn-In 合金は約 15 μ m、Sn-In 複合金は約 6 μ m となった。この結果より、ナノ粒子の添加は γ 相の相間距離を約 60% 減少させることが明らかとなった。これは凝固時に表面改質した ZrO₂ ナノ粒子が Sn-In 合金内で核生成サイトとなることで不均質核生成を促進したためであると考えられる。

次に表面改質した ZrO₂ ナノ粒子を添加した Sn-52In 複合金と Cu を接合することにより作製した Sn-52In 複合金/Cu 接合部のせん断強度を図 4 に示す。図 4 より表面改質した ZrO₂ ナノ粒子を添加することでせん断強度は最大 21% 増加することがわかる(0.3 mass%)。せん断強度上昇のメカニズムは結晶粒微細化とナノ粒子の分散強化であると考えられる。ナノ粒子の分散強化とは合金内にナノ粒子が存在することにより、強度に重要な役割を持つ転位の移動を妨げることで強度が上昇する現象のことである。一方表面改質した ZrO₂ ナノ粒子の添加量が 0.3 mass% 以上の場合、せん断強度変化は小さかった。これは Sn-52In 合金内でナノ粒子が凝集することによってナノ粒子による強度増加効果が十分に得られなかったためであると考えられる。

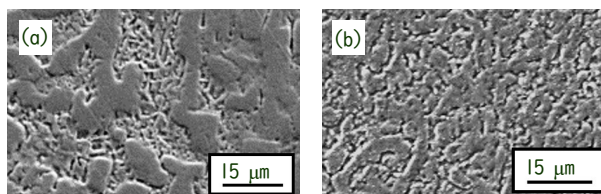


図 3 ナノ粒子添加による微細組織の変化
(a) 0 mass%、(b) 0.3 mass%

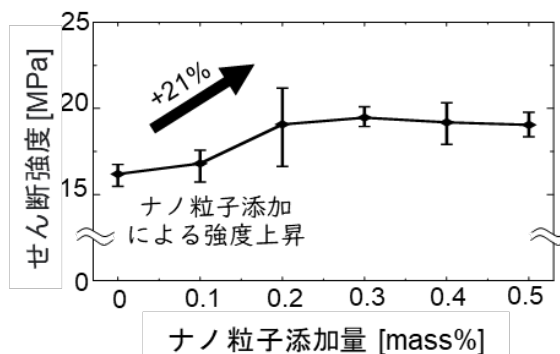


図 4 ナノ粒子添加によるせん断強度の変化

4. 結言

本研究では Sn-52In 合金の強度向上を目的とし、NiO で表面改質した ZrO₂ ナノ粒子の添加を検討した。計算の結果、ZrO₂ より NiO のほうがはんだ合金原子と安定な界面を形成することがわかり、NiO による表面改質の有用性が示唆された。NiO で表面改質を行った ZrO₂ ナノ粒子を作製し、Sn-52In 合金に添加した結果、凝固組織は微細化した。これは表面改質した ZrO₂ ナノ粒子が核生成サイトとなり、不均質核生成を促進したためであると考えられる。また Sn-52In 複合金/Cu 接合部のせん断強度は 0.3 mass% まで増加し、最大 21% の増加となった。一方 0.3 mass% 以降では強度の変化があまり見られなかった。これは Sn-52In 合金内でナノ粒子が凝集したことで強度向上の効果が得られなかった可能性がある。さらなる強度向上のためには Sn-52In 合金とより安定な界面を形成する新たなナノ粒子表面の創出が必要であるといえる。

参考文献

- [1] S. H. Rajendran, S. J. Hwang, and J. P. Jung, *Metals*, Vol. 10, pp.1295, (2020).
- [2] S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, J. Umeda, and Y. Fu, *Mater. Des.* Vol. 95, pp.127 (2016).
- [3] F. Huo, Y. A. Shen, S. He, K. Zhang, and H. Nishikawa, *Vacuum*, Vol. 191, pp.110370, (2021).