

# トレンドを探る

## なぜNi添加したSn-Cu系鉛フリーはんだの接合界面には亀裂が少ないのか？

クイーンズランド大学 / 野北 和宏

### 【1】研究の背景

過去十数年にわたり鉛フリーはんだの開発が世界中で精力的に進められている<sup>1)</sup>。中でも、高価な銀や希土類元素を使用しないすず-銅-ニッケル系鉛フリーはんだは、特にディップ、こてはんだ付けで、そのすぐれた作業性と接合特性ゆえに注目を集めている<sup>2, 3, 4, 5)</sup>。すずベースはんだと銅基板の接合界面に形成されるCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物は、はんだ接合プロセスとその後の接合信頼性に大きく影響を及ぼすため、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の形成メカニズムと物性を詳しく調べる必要がある。図1は、報告されているSn-Cu二元系の相図を示す<sup>6)</sup>。相図によれば、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>は186℃以上で六方晶 $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>、186℃以下で単斜晶の $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>と、同素変態により少なくとも二つの結晶構造を有する。その相変態に伴う体積変化はそれぞれの結晶構造及び格子定数から、理論上約2.15%であると見積もられている<sup>7, 8, 9)</sup>。すずベースの鉛フリーはんだ中及び接合界面のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物は非常に脆く、しばしば多数の微細亀裂を伴っており<sup>10, 11)</sup>、その亀裂はCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の同素変態による結晶構造の

変化に伴う応力の発生と強い関係があると推測される。

我々は、(株)日本スペリア社(大阪)とクイーンズランド大学(豪州・ブリスベン)の間で2006年から継続遂行している産学国際共同研究において、ニッケルがCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物を高温相の六方晶で安定化させ、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物中の亀裂発生を顕著に抑制する効果があることを発見した<sup>10, 11, 12, 13)</sup>。結晶構造の安定化と亀裂発生とを関連付ける鍵は、ニッケルがCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の相変態に伴う体積変化を回避することにより、内部応力変化を低減することであると予測し、それを実験的に証明した<sup>12, 13)</sup>。すなわち、ニッケル添加鉛フリーはんだ合金(Sn-Cu-Ni系はんだ)の接合特性向上メカニズムを提案した。

本稿では、2009年4月に京都国際会館で開催されたICEP2009 (International Conference on Electronics Packaging 2009)にて発表し、ICEP2009ベストペーパー賞を受賞したプロシーディングス<sup>13)</sup>及びICEP2009論文委員会からの推薦によりエレクトロニクス実装学会発行の査読付き英文論文誌『Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging』に投稿・受理された論文<sup>12)</sup>を基に、Sn-Cu-Ni系鉛フリーはんだと銅基板との接

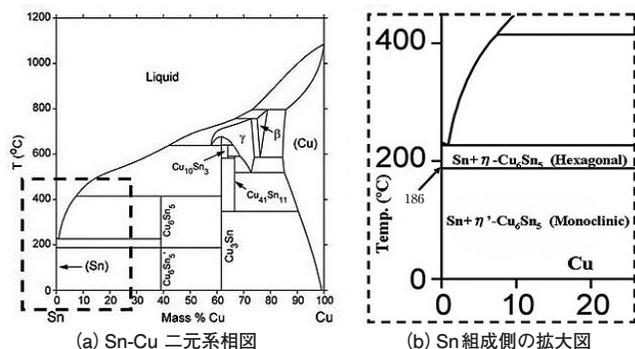


図1

Sample name	Sample type	Chemical composition	Methods	Temp. (°C)
SC	BGA type	Sn-0.7wt%Cu	Reflow	Max. 240
SAC	BGA type	Sn-3wt%Ag-0.5wt%Cu	Reflow	Max. 240
SCN	BGA type	Sn-0.7wt%Cu-0.05wt%Ni	Reflow	Max. 240
SC	Dipped Cu type	Sn-0.7wt%Cu	Dipped	250
SAC	Dipped Cu type	Sn-3wt%Ag-0.5wt%Cu	Dipped	250
SCN	Dipped Cu type	Sn-0.7wt%Cu-0.05wt%Ni	Dipped	250

表1 はんだ合金の組成、はんだ付け方法及び温度

合部のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物に及ぼすニッケルの効果に関する学術的発見と提案された接合部の亀裂抑制メカニズムを要約し解説する。

## 【2】 はんだ接合界面の亀裂観察と数値化

### 1. はんだ接合界面の亀裂測定方法

本研究をはじめめるにあたり、『なぜニッケル入りすず-銅はんだは衝撃に強い<sup>14, 15, 16)</sup>のか?』という、単純だが、しかし証明するに困難な疑問が、すず-銅-ニッケル系鉛フリーはんだの開発・販売元の日本スペリア社の顧客から頻繁に挙がっていた。『衝撃に強い』のは、はんだ合金そのものの機械的特性も重要であるが、はんだと基板の間の接合界面の金属間化合物の機械的特性、さらに金属間化合物中の亀裂や欠陥の状態に強い関連があると直感的に感じ、はんだ接合界面の亀裂に注目して研究を開始した。なぜならば、接合界面の金属間化合物は、はんだ合金そのものよりも硬く、しかも脆いため、多くのはんだ割れは金属間化合物を起点にしているからである。

はんだ接合界面の亀裂測定には、2種類のはんだ付け方法、すなわちリフローはんだ付けのBGA (ボール・グリッ

ト・アレー)タイプ及びディップはんだ付けタイプにより得た試料を用いた。両手法で3種類の組成の鉛フリーはんだ、Sn-0.7wt% Cu (SC)、Sn-3wt% Ag-0.5wt% Cu (SAC) 及びSn-0.7wt% Cu-0.05wt% Ni (SCN) を比較した。表1に、各試料の組成、はんだ付け手法及び温度を記す。すべての試料は、エポキシ樹脂に埋め込んだ後、試料の断面を切断、研磨し、走査型電子顕微鏡 (SEM) にてはんだと銅基板との接合界面の金属間化合物中の単位長さあたりの『亀裂長さ』及び『亀裂数』の測定を行った。また、SEMに付随するエネルギー分散型元素分析装置 (EDS) にてCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>中のニッケル濃度分析も併せて実施し、SCN試料のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>中に約5at%のニッケルを確認した。

さらに、金属間化合物は脆いので、試料の切断、研磨に伴い亀裂が発生すると懸念される。そのため、断面観察試料に見られる亀裂が、観察試料作製時に入ったものではないことを確認する目的で、全試料を切断、研磨せずにすずのみ選択的に除去して、銅基板上に形成した金属間化合物の上面観察 (はんだと金属間化合物の界面の観察) も実施した。この手法では、はんだ付け後に (切断や研磨などの) 二次的な機械的作用を施さないため、より正確に金属間化合物のすず側界面の状況を観察できる。さらなる詳細なはんだ付け条件、試料研磨条件、観察条件などは参考文献を参照されたい<sup>12, 13)</sup>。

### 2. はんだ接合界面の亀裂観察と数値化結果

図2~4にそれぞれBGAタイプのSC、SAC及びSCN試料の (a) 断面SEM反射電子像、(b) すず-金属間化合物界面SEM二次電子像を示す。また、図中の矢印は亀裂箇

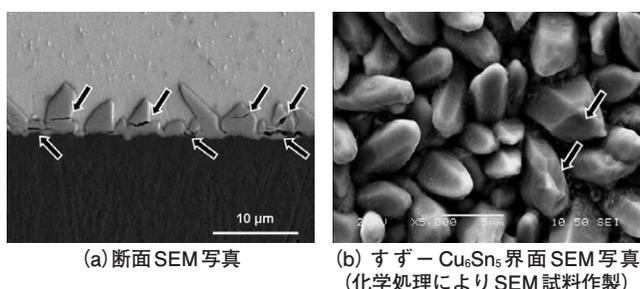


図2 BGAタイプSn-0.7wt% Cu (SC) 試料

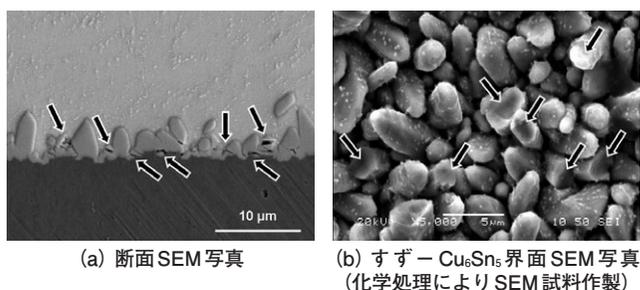


図3 BGAタイプSn-3wt% Ag-0.5wt% Cu (SAC) 試料

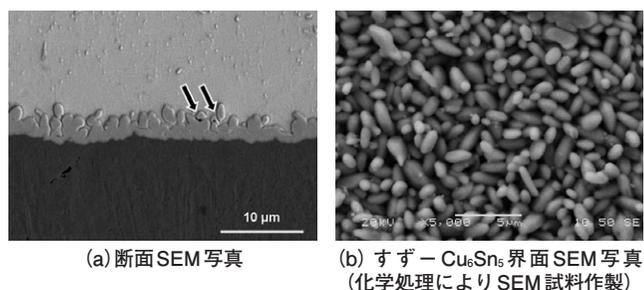


図4 BGAタイプSn-0.7wt% Cu-0.05wt% Ni (SCN) 試料

所を示す。

図2 (a)、3 (a)及び4 (a)では、SC及びSAC試料では明らかに多数の亀裂が観察されるのに対し、SCN試料ではその数が極端に少なく観察される。断面観察試料作製時の切断、研磨により、脆いCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>中に亀裂が入ることが危惧されたが、3試料とも同一の切断、研磨条件であることから、系統的にニッケルを含むSCN試料のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>中の亀裂発生量が少ないことが優位な差として認められる。

さらに、切断、研磨など亀裂導入要因と懸念される機械的作用を施さずに作製された試料(図2 (b)、3 (b)及び4 (b))でも、同様の傾向、すなわちニッケルを含まないSC及びSAC試料で多くの亀裂が確認され、ニッケルを約5at%含むSCN試料で亀裂が少ないことがわかった。

図5にディップはんだ付けタイプ試料及びその試料を120℃で1,000時間焼鈍した試料の断面SEM反射電子像を示す。BGAタイプ試料と同様、ニッケルを含むSCN試料でほとんど亀裂が認められなかった。SCN試料の接合界面のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物は約5at%のニッケルを含有しており、そのニッケルは、はんだ合金組成Sn-0.7wt% Cu-0.05wt% Ni中に含まれるニッケルからのみ供給され

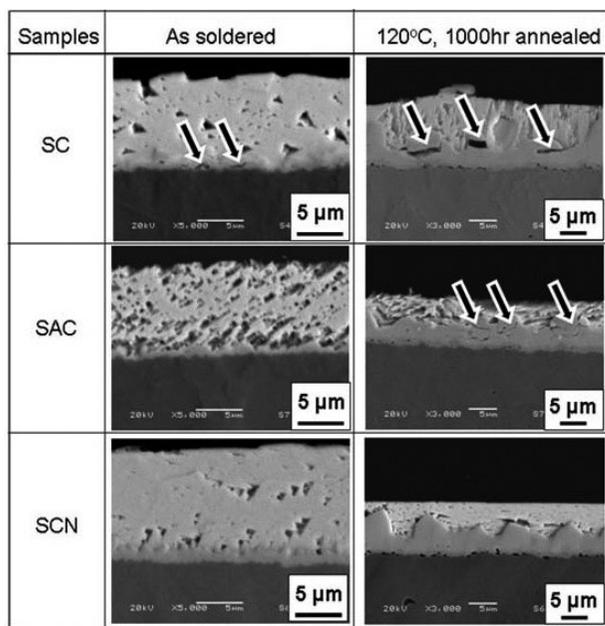


図5 ディップはんだ付け試料の断面SEM写真

ていることは明らかである。すなわち、接合界面が形成される初期段階で、はんだ中のニッケルが拡散して接合界面のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>中に取り込まれたものと考えられる。また、最近の筆者らのSPring-8シンクロトロン放射光のマイクロ蛍光X線分析(XRF)を利用した微量元素マッピング結果<sup>17)</sup>から、その5at%のニッケルは、接合界面の(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>中に均一に分布していることが明らかとなっている。その測定結果はCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の成長過程を理解する上できわめて重要な情報となりうるが、本稿の趣旨から逸脱するため、詳しくは参考文献を参照されたい<sup>17)</sup>。また、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>中のほぼすべての亀裂が銅基板に平行に発生しており、垂直なものやその他の方向のものが少ない。この傾向は、おそらく金属間化合物の成長方向や亀裂進展の結晶学的な優先方位<sup>18)</sup>、あるいは熱膨張収縮に起因した応力方向に依存していると思われる。

図6に、金属間化合物単位長さあたりの亀裂数及び亀裂長を示す。ニッケルを約5at%含む(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>は明

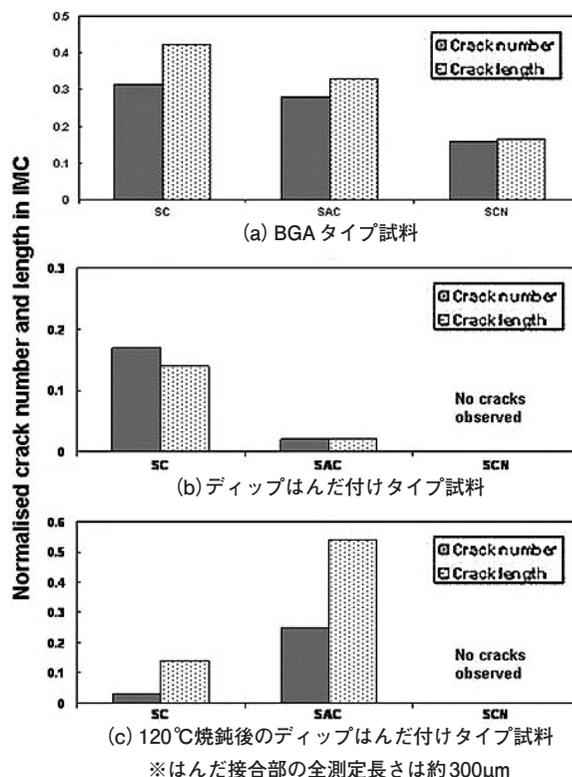


図6 金属間化合物中の単位長さあたりの亀裂数と亀裂長

らかに亀裂数及び亀裂長が減少しており、その結果は鉛フリーはんだ組成内にニッケルを含むと、はんだ接合界面の金属間化合物にはんだ付け中にニッケルが移動し、ニッケル濃度が均一な(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>を形成して、亀裂を抑制することを示している。次項では、シンクロトロン放射光施設のX線粉末回折法を用いて、ニッケルを含まないCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>及びニッケルを5at%含む(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の相安定性と亀裂抑制メカニズムを関連付けて議論する。

### 【3】ニッケルによるCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物の結晶構造安定性

#### 1. シンクロトロン放射光による粉末X線回折実験

Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の結晶構造を同定する方法として、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた電子線回折図形の測定及び粉末X線回折法(XRD)による測定を実施してきた<sup>11, 19)</sup>。また、結晶構造は同定できないが、示差熱分析(DSC)により、相変態の有無、相変態温度及び相変態に伴うエネルギー変化量を確認した<sup>10, 11)</sup>。表2に(a)六方晶 $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>(結晶構造:P6<sub>3</sub>/mmc)及び(b)単斜晶 $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>(結晶構造:C2/c)の原子座標を示す。XRDでは、高温安定相の六方晶 $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>と低温安定相の単斜晶 $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の回折ピークの違いは非常に見分けにくく、後者に長周期構造に起因した極微弱な反射がメインの高強度の反射とともに存在するのみである。よって、通常のXRD装置ではそれら二つの相を区別するのは困難である。そこで、近年建設された九州シンクロトロン放射光(SAGA-LS)<sup>13)</sup>及びオーストラリアン・シンクロトロン放射光(Australian Synchrotron)<sup>12)</sup>の強力なX線源を用いて、各温度条件にてそれら二つの相の各温度における結晶構造を同定した。供試材として、Sn-Cu及びSn-Cu-Niはんだ合金を290℃で溶解し、0.5℃/secの冷却速度で凝固させ、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>を選択的に抽出する手法を用いてCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>及び(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>粉末試料を得た。なお、(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>は同はんだと基板の接合界面に形成される(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>とほぼ同量の約5at%のニッケルを含有していた。試料は0.3mm内径の石英

キャピラリーに充填し、25℃から200℃まで各測定温度で40分保持した後、20分間の測定(各測定温度で合計60分保持)した。なお、6℃/minの速度で温度上昇させた。得られた結晶構造データの同定には、市販の解析ソフト『EVA X-ray diffraction analysis software』(Bruker-AXS, Germany)を用い、リファレンスとして対応する結晶構造に、ICDD(International Centre for Diffraction Data)に登録されている六方晶(結晶構造:P6<sub>3</sub>/mmc、登録番号:047-1575)、単斜晶(結晶構造:C2/c、登録番号:045-1488)を用いた。試料の作製方法、シンクロトロンによる粉末X線回折実験手順及び解析手法の詳細は参考文献を参照されたい<sup>12)</sup>。

#### 2. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>と(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の結晶構造と相安定性

図7に120℃における(a)Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>と(b)(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>のX線回折パターンを示す。図中には、各回折ピークの指数付けを行っている。ニッケルを含まない図7(a)Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の回折ピークは単斜晶(結晶構造:C2/c、登録番号:045-1488)と完全に一致しており、Larssonら<sup>7, 8)</sup>により報告されている値と一致している。一方、ニッケルを含む図7(b)(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>には長周期構造に起因した微弱なピークが観察されず、六方晶(結晶構造:P6<sub>3</sub>/mmc、登録番号:047-1575)で指数付けされた。

Atom	Site	Occ	x	y	z
Sn1	2(c)	1	0.333	0.667	0.250
Cu1	2(a)	1	0.000	0.000	0.000
Cu2	2(d)	0.2	0.333	0.667	0.750

(a) 六方晶  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc)

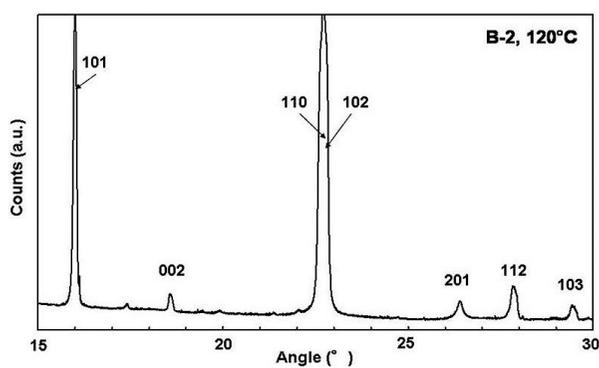
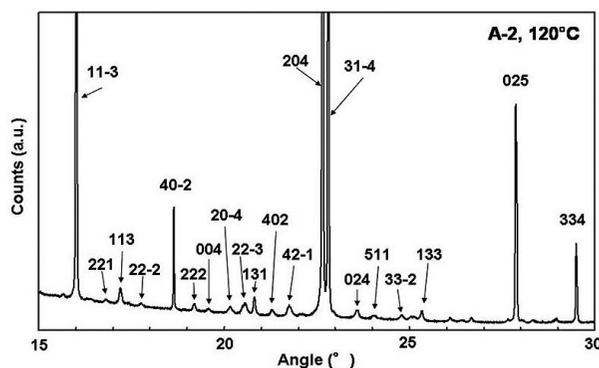
Atom	Site	Occ	x	y	z
Cu1	8(f)	1	0.101	0.473	0.202
Cu2	8(f)	1	0.306	0.504	0.610
Cu3	4(a)	1	0.000	0.000	0.000
Cu4	4(e)	1	0.000	0.160	0.250
Sn1	8(f)	1	0.391	0.162	0.529
Sn2	8(f)	1	0.285	0.655	0.358
Sn3	4(e)	1	0.000	0.799	0.250

(b) 斜方晶  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (C2/c)

表2 原子座標(分率座標)

さらに、図8に25℃から200℃までの各温度における(a)Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>と(b)(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>のX線回折パターンを示す。図8(a)のニッケルを含まないCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>試料の25℃のピークには単斜晶の長周期構造に起因した微弱回折ピークが認められるが、比較的弱く、その強度は180℃までの温度上昇に伴って増加している。25℃での測定試料は、試料作製時の条件(290℃から0.5℃/secの速度で冷却凝固)により、25℃で完全に平衡状態に達しておらず、単斜晶と六方晶の混合した状態であると推測される。一方、180℃での測定試料は、相図に示されるとおりほぼ完全に平衡状態の単斜晶となっているため、その微弱回折ピークの強度

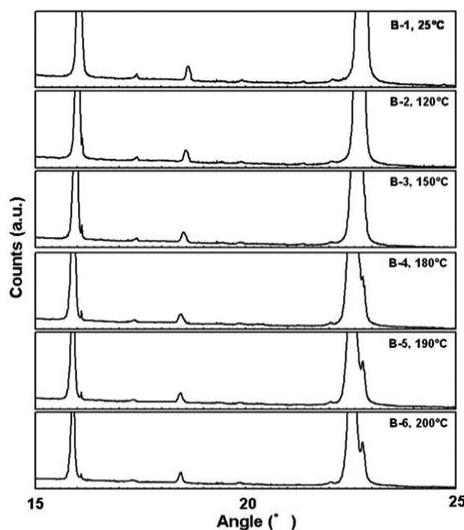
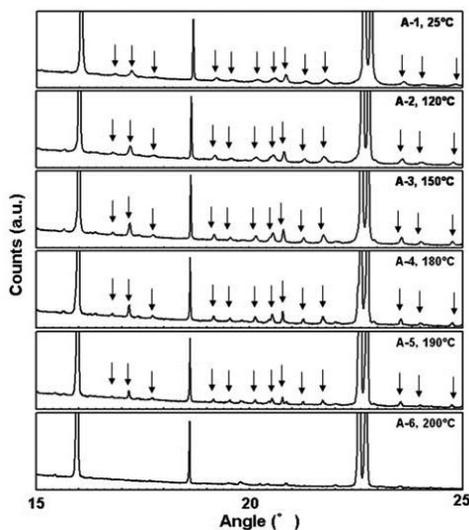
が増加したものと考えられる。さらに、200℃では相図に示されるとおり、単斜晶の長周期構造に起因した微弱回折ピークが消え、ほぼ六方晶への固相変態が完了しているといえる。次節で詳しく議論するが、この温度に対する速度論的固相変態の遅れが、実際のはんだ接合界面での固相変態及びそれに伴う体積変化の理解を複雑化している。図8(b)のニッケルを含む(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>では、25℃から200℃までの全温度において回折ピークにほとんど変化がなく、すべて六方晶で指数付けできた。すなわち、5at%のニッケルにより、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>は高温安定相の六方晶で安定化することが結論付けられた。ここで重要なことは、必ずしもす



(a) ニッケルを含まないCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>試料

(b) ニッケルを5at%含む(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

図7 120℃でのX線回折ピーク(2θの範囲は15-30°)



(a) ニッケルを含まないCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 試料

(b) ニッケルを5at%含む(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 試料

※図中の矢印は斜方晶の長周期構造に起因した微弱反射を示す

図8 25℃から200℃までの各温度におけるX線回折ピーク(2θの範囲は15-25°)

すべてのニッケルを含まない $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ がはんだ付け中に固相変態を起こしているわけではない点である。すなわち、その速度論的要因により潜在的に熱平衡に達していない六方晶の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ が、はんだ付け直後にある割合で残留しており、あたかも『時限爆弾』を抱えた状態で、電子回路の使用時に温度が上昇したときに変態を起こす危険性がある。

#### [4] はんだ接合界面の亀裂と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 金属間化合物の相変態との関連性

Laurilaら<sup>20, 21)</sup>の鉛フリーはんだ接合部の金属間化合物に関するレビューによると、通常のはんだ付け工程でははんだ合金の凝固速度は十分速く、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ は室温で六方晶として『凍結』されており、六方晶から単斜晶への相変態を起こすことはない。従って、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ が室温で保たれている限り、室温で準安定相の六方晶のままであると信じられている。しかし、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の相変態に関する速度論的なデータは皆無であり、その希望的予測には科学的な裏づけはない。図9に、ニッケルを含まない $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ のXRD解析結果から導き出された六方晶 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の体積率((六方晶)/(六方晶+単斜晶))の温度依存性を示す。その結果から、25℃では、80-90vol.%の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ が六方晶の高温相のまま『凍結』されていることが見積もられた。すなわち、はんだ付け時の冷却速度と比較して冷却速度が遅い(0.5℃/sec)本試料作製条件においても、室温で未だに大部分の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ が六方晶結晶構造のまま保たれていることを意味している。し

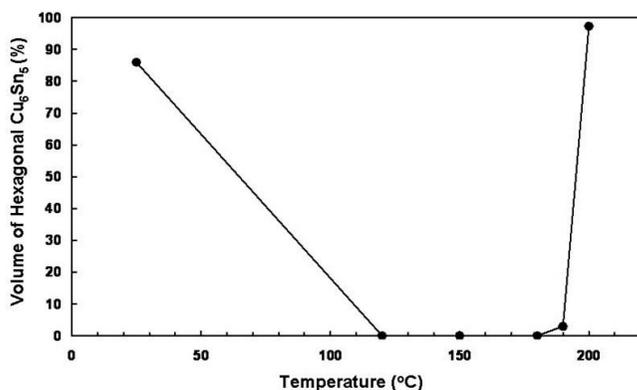


図9 ニッケルを含まない $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 試料の六方晶体積率((六方晶)/(六方晶+単斜晶))の温度依存性

かしながら、一旦その温度が120℃に上昇すると、短時間(本実験条件では、76分間)にその温度での安定相である単斜晶へ相変態することが図9で示されている。120℃の温度条件は多くの電子回路にて経験する可能性のある温度であることから、実際のはんだ付けでは以下のことが予測される。すなわち、はんだ付け直後の室温での $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ はその大部分が高温安定相(室温準安定相)の六方晶構造を有しており、一見なんら問題なくはんだ付けされているように見られるかもしれない。しかし、一旦電子回路を使用開始し、外的要因あるいは電流により温度が上昇すると、短時間のうちにその結晶構造が六方晶から本来その温度で安定相である単斜晶へ相変態することが懸念される。これが、前節で『時限爆弾』と表現したゆえんである。さらに温度が上昇すると、190℃で単斜晶から六方晶への相変態が起こり始め、200℃ではほぼすべて六方晶となる。この結果は、DSCにて1-5℃/min<sup>9, 10)</sup>の昇温条件での結果と一致している。通常の電子回路では200℃前後の高温に晒されることは考えにくいだが、高温はんだなどの条件で万一その温度を超えることがあれば、そこでは必ず体積収縮を伴う単斜晶から六方晶への相変態を経験することになる。

高温安定相の六方晶及び低温安定相の単斜晶 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の室温での理論密度はそれぞれ8.448g/cm<sup>3</sup>及び8.270g/cm<sup>3</sup>と見積もられている<sup>9)</sup>。このことは、すなわち室温で『凍結』されたはんだ接合界面の六方晶 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ が、はんだ付け工程あるいはその後の電子回路使用中の温度上昇に伴って単斜晶に相変態すると、理論上2.15%の体積膨張を生じることを意味している。固体状態での2.15%の体積膨張では、きわめて大きな内部応力が発生することから、図2, 3及び5(a), (b)で見られるような $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 中の亀裂発生を主要因としてこの相変態に伴う内部応力の発生が考えられる。また、ニッケルを含む $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ は同温度条件では六方晶のまま相変態を起こさないため、それに起因した体積変化を経験することなく、亀裂の発生を抑制することが説明できる。我々は、このニッケルによる $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の結晶構造安定化が亀裂抑制の主要因であると考えているが、

(i) ニッケルを含む(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の接合界面はニッケルを含まないそれに比べ平坦であり、(ii) 結晶粒径も小さいこと、(iii) Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の成長方位も異なること<sup>18)</sup>、さらに、(iv) 結晶内の転位は結晶構造がより単純な六方晶の方がすべりやすく、従って転位移動に伴う変形機構も異なること<sup>22)</sup>など、結晶構造安定化以外の要因も亀裂抑制効果の要因としてさらに検討を進めなければならない。

## 【5】まとめ

すず-銅系鉛フリーはんだに微量のニッケルを添加することで、すず-銅系鉛フリーはんだと銅基板の接合界面に形成されるCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物中の亀裂を抑制させることに成功した。また、シンクロトロン放射光でのX線回折実験により、ニッケルが(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>を高温相のままに結晶構造を安定化させることを発見した。この高温相安定化により、本来なら相変態に伴って186℃で起こる体積膨張及びそれに起因した内部応力の発生を回避することが、ニッケルを含む(Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物中の亀裂の抑制に貢献していることをつきとめた。

## 【6】謝辞

この研究は、日本スペリア社とクイーンズランド大学との間で締結された産学国際共同研究プロジェクトにより遂行された。粉末X線回折実験は、オーストラリアンシンクロトロン放射光施設(Australian Synchrotron, Project ID: F11077)及び九州シンクロトロン放射光施設(SAGA-LS, Project ID: O80625N, O81151N)により実施された。

■野北 和宏(のぎた かずひろ)・・・クイーンズランド大学(オーストラリア)、機械・鉱山工学部、准教授・博士(工学)  
クイーンズランド州政府スマートフューチャーズフェロー(兼務)

## 参考文献

- 1) Y. Li, K.-s. Moon, and C.P. Wong: "Electronics without lead", Science, 308, pp. 1419-1420, 2005.
- 2) T. Nishimura, S. Suenaga, and M. Ikeda: "The effect of Ni additions on the properties and production performance of Sn-Cu alloys as lead-free

solder", Proc. of The 4th Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4), Honolulu, Hawaii, USA, pp. 1087-1090, 2001

- 3) K. Nogita, et al.: "Microstructure control in Sn-0.7mass% Cu alloys", Materials Transactions, 46, pp. 2419-2425, 2005.

- 4) C.M. Gourlay, et al.: "The maximum fluidity length of solidifying Sn-Cu-Ag-Ni solder", Journal of Electronic Materials, 37, pp. 51-60, 2008.

- 5) T. Ventura, et al.: "The influence of 0-0.1wt% Ni on the microstructure and fluidity length of Sn-0.7Cu-xNi", Journal of Electronic Materials, 37, pp. 32-39, 2008.

- 6) H. Okamoto, Phase Diagrams of Dilute Binary Alloys. 2002, Materials Park, OH: ASM International.

- 7) A.K. Larsson, L. Stenberg, and S. Lidin: "The Superstructure of domain-twinned eta'-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>", Acta Crystallographica Section B, 50, pp. 636-643, 1994.

- 8) A.K. Larsson, L. Stenberg, and S. Lidin: "Crystal structure modulations in eta'-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>", Zeitschrift für Kristallographie, 210, pp. 832-837, 1995.

- 9) G. Ghosh and M. Asta: "Phase stability, phase transformations, and elastic properties of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>: Ab initio calculations and experimental results", Journal of Materials Research, 20, pp. 3102-3117, 2005.

- 10) K. Nogita, C.M. Gourlay, and T. Nishimura: "Cracking and phase stability in reaction layers between Sn-Cu-Ni solders and Cu substrates", JOM, 61, pp. 45-51, 2009.

- 11) K. Nogita: "Stabilisation of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> by Ni in Sn-0.7Cu-0.05Ni lead-free solder alloys", Intermetallics, 18, pp. 145-149, 2010.

- 12) K. Nogita, et al.: "Inhibiting cracking of interfacial Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> by Ni additions to Sn-based lead-free solders", Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging (Trans JIEP), 2, pp. 46-54, 2009.

- 13) K. Nogita, et al.: "Inhibition of cracking in Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallic compounds at Sn-Cu lead-free solders and Cu substrate interfaces", Proc. of Int. Conf. on Electronics Packaging (ICEP2009), Kyoto, Japan, pp. K14-2-2, 2009

- 14) H. Tsukamoto, et al.: "Impact strength of Sn-Cu (-Ni) lead-free solder ball grid arrays placed on Cu substrates", Proc. of Int. Conf. on Electronics Packaging (ICEP2009), Kyoto, Japan, pp. 14K-2-3, 2009

- 15) H. Tsukamoto, et al.: "Nanoindentation characterization of intermetallics formed at the lead-free solder/Cu substrate interface", Materials Science Forum, 654-656, pp. 2446-2449, 2010.

- 16) H. Tsukamoto, et al.: "Shear and tensile impact strength of lead-free solder ball grid arrays placed on Ni(P)/Au surface-finished substrates", Materials Science and Engineering B, 171, pp. 162-171, 2010.

- 17) K. Nogita, et al.: "Trace element distribution in solder joints between Sn-based solders and Cu substrates", Proc. of Int. Conf. Electronics Packaging 2010, Sapporo, Japan, pp. FB1-4, 2010

- 18) H. Tsukamoto, T. Nishimura, and K. Nogita: "Epitaxial growth of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> formed at Sn-based lead-free solder/ non-textured polycrystalline Cu plate interface", Materials Letters, 63, pp. 2687-2690, 2009.

- 19) K. Nogita and T. Nishimura: "Nickel-stabilized hexagonal (Cu, Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> in Sn-Cu-Ni lead-free solder alloys", Scripta Materialia, 59, pp. 191-194, 2008.

- 20) T. Laurila, V. Vuorinen, and J.K. Kivilahti: "Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials", Materials Science and Engineering R, 49, pp. 1-60, 2005.

- 21) V. Vuorinen, et al.: "Solid-state reactions between Cu(Ni) alloys and Sn", Journal of Electronic Materials, 36, pp. 1355-1362, 2007.

- 22) T. Laurila, V. Vuorinen, and M. Paulasto-Kroon: "Impurity and alloying effects on interfacial reaction layers in Pb-free soldering", Materials Science and Engineering R, 68, pp. 1-38, 2010.