

鉛フリーはんだの特性評価

片山 直樹, 田中 大之, 赤沼 正信
阿部 芳彦, 竹本 正*

Characteristic Evaluation of Lead Free Solders

Naoki KATAYAMA, Hiroyuki TANAKA, Masanobu AKANUMA
Yoshihiko ABE, Tadashi TAKEMOTO*

抄 録

Sn-Ag-Cu 系および Sn-Ag-Bi 系鉛フリーはんだのはんだぬれ性とソルダリング欠陥の一つであるソルダブリッジの発生について合金組成や温度等の影響を検討した。その結果, Sn-Pb 共晶はんだに比べて, 鉛フリーはんだはぬれ性が著しく劣った。また, Cu 添加量によるブリッジの増加や Bi 添加によるぬれの改善とブリッジの抑制が認められた。

キーワード: 鉛フリーはんだ, ぬれ性, 表面張力, ブリッジ

1. はじめに

近年, 電子部品の実装時に用いられるはんだ中に含まれる鉛が, 廃棄された電子機器から酸性雨等の影響により流出し環境汚染を引き起こすとして問題視されている。このため, 従来から使用されている Sn-Pb 共晶はんだに代わる鉛フリーはんだの研究開発が盛んに進められている。代替はんだの候補としては, Sn-Ag 系, Sn-Zn 系, Sn-Bi 系等の合金が検討されているが, このような鉛フリーはんだを Sn-Pb 共晶はんだの代替材料として実用化していくには, はんだ付け性や機械的特性等の各種特性をできるだけ標準的な評価方法によって明らかにする必要がある。

本研究では, 鉛フリー合金の基本的な特性を明らかにすることを目的として, 実用化候補合金である Sn-Ag-Cu 系および Sn-Ag-Bi 系鉛フリーはんだのはんだぬれ性とソルダリング欠陥の一つであるソルダブリッジの発生について検討した。

系はんだにおいて Cu, Bi の添加量を変化させた合金を用いて実験を行った。なお, Sn-Pb 共晶はんだを比較材料として用いた。フラックスはロジンに対して塩素を0.5%含有するハロゲン活性化ロジンフラックスを用いた。

表1 試験に用いたはんだ合金組成

Solder	Element(mass%)				
	Ag	Cu	Bi	Pb	Sn
Sn-Ag-Cu	3.5	-	-	-	Bal.
	3.5	0.3	-	-	Bal.
	3.5	0.7	-	-	Bal.
	3.5	1.2	-	-	Bal.
	3.5	2.0	-	-	Bal.
Sn-Ag-Bi	3.0	-	-	-	Bal.
	3.0	-	3.0	-	Bal.
	3.0	-	7.5	-	Bal.
	3.0	-	10	-	Bal.
	3.0	-	15	-	Bal.
Sn-Pb	-	-	-	37	Bal.

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究では, 表1に示す Sn-Ag-Cu 系はんだと Sn-Ag-Bi

2.2 ぬれ広がり試験

鉛フリーはんだのはんだぬれ性をぬれ広がり試験によって評価した。試験片には30×30×0.3mmの無酸素銅板を使用し, この試験片の前処理として, アセトンで60sec脱脂し, 5 vol%塩酸水溶液により30secの酸洗いと十分な水洗を行い, 再びアセトンで脱水乾燥を行った。また, 銅板表面の酸

*大阪大学

化皮膜による影響を調べるために、銅板を 423 ± 3 K に設定した乾燥機中で1, 2, 4, 8時間酸化処理した。はんだ糊体積を 36 mm^3 で一定とし、アセトンにより脱脂洗浄した後、試験に供した。ぬれ広がり試験は試験片の中央にはんだ材を塗布し、その上から $40 \pm 5 \text{ mm}^3$ のフラックスを塗布し、373K に設定したホットプレート上で60sec 予備加熱し、フラックス中のイソプロピルアルコールを蒸発させた。こて試験片を加熱したソルダバス上に静かに置き、はんだが溶融してから30sec 間保持した後、試験片をソルダバスから水測定係しながら引き上げ、室温まで冷却させて広がり面積を測定した。試験温度は503, 513, 523K とした。また、フラックスによる影響を調べるため、イソプロピルアルコールによる希釈して試験を行った。

ゆっくりで板の方が非常に評価ははんだの広がり面積を測定し、面積が大きいほどぬれ性が良いと判断した。試験数は3点として、この平均値を広がり面積とした。

2.3 表面張力測定

各種はんだ合金の表面張力を真空理工(株)製の高温ぬれ性試験・固液相間接触角測定装置(WET-1200)によって測定した。この装置は図1に示すように、はんだ合金を一定温度に溶融し、これを基板の細孔から一定量押し出して基板上に液滴を作る構造になっている。本試験では、基板として中心部に $\phi 0.5 \text{ mm}$ の穴が明いた窒化アルミニウム板を用いた。表面張力値は、ラプラスの式と静水圧の式によって得られる液

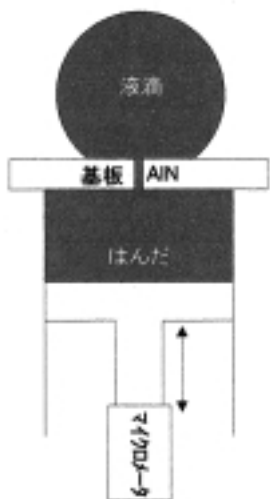


図1 液滴作製の概略図

滴の理論曲線と実際に作ったはんだの液滴の輪郭曲線とを比

較して、座標データの最小自乗和が最小になるような値として求められる。試験温度は513K とし、押し出すはんだ量は 5 mm^3 で一定とした。フラックスは用いず大気中で測定を行った。試験数は3点とした。

2.4 ブリッジ試験

ソルダリング欠陥の一つであるソルダブリッジの発生を定量評価することを目的としてブリッジ試験を行った。試験片は図2に示すように、外径 $35 \times 35 \text{ mm}$ 、板厚 1.6 mm 、銅箔 $35 \mu\text{m}$ 、導体幅 $0.32 \mu\text{m}$ 、間隙幅 $0.32 \mu\text{m}$ 、オーバーラップ 15.75 mm のJIS Z 3197に準じた櫛型試験片(ガラスエポキシ基材銅張り積層板)を用いた。脱脂、酸洗後、フラックスを 100 mm^3 全面に塗布し373K, 30s で予備加熱した。この試験片を一定温度で溶融した各はんだ浴に 10 mm/s の速度で浸漬し、5 s 間保持後に引き上げた。はんだ浴の温度は518K とした。浸漬回数は3回とし、2回目以降の浸漬時にフラックスの滴下は行わな

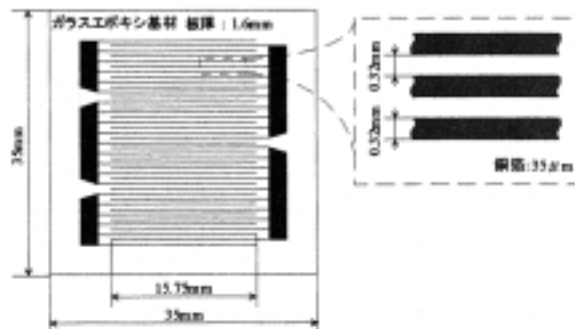


図2 ブリッジ試験片

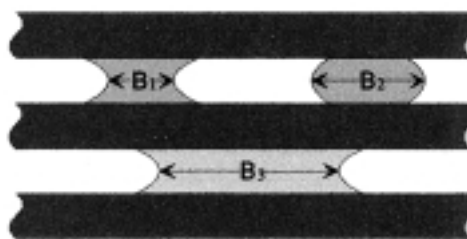


図3 ソルダブリッジの模式図

かった。図3のように試験片に発生した導体間のソルダブリッジ部分の長さ Σb を測定し、次式よりブリッジ率を求めた。

$$\text{ブリッジ率}(\%) = (\Sigma b / \Sigma l) \times 100$$

Σb : 全ブリッジ長さ

Σl : 全オーバーラップ長さ

3. 実験結果及び考察

3.1 はんだぬれ性

各はんだ合金のぬれ性を広がり試験で評価し、表面張力値との関係を考察した。また、はんだぬれ性に及ぼすフラック

ス濃度や試験片の酸化皮膜厚さの影響について調べた。

3.1.1 はんだ組成および温度の影響

Sn-Ag-Cu 系はんだの広がり面積を図 4 に、Sn-Ag-Bi 系はんだの広がり面積を図 5 に示す。Sn-Pb 共晶はんだの広がり面積が480mm²程度であるのに対し、Sn-Ag-Cu 系、Sn-Ag-Bi 系鉛フリーはんだは、広がり面積が約60~73mm²と小さく、ぬれ性が著しく劣ることがわかった。試験温度によってぬれ広がり性に顕著な差は認められなかった。

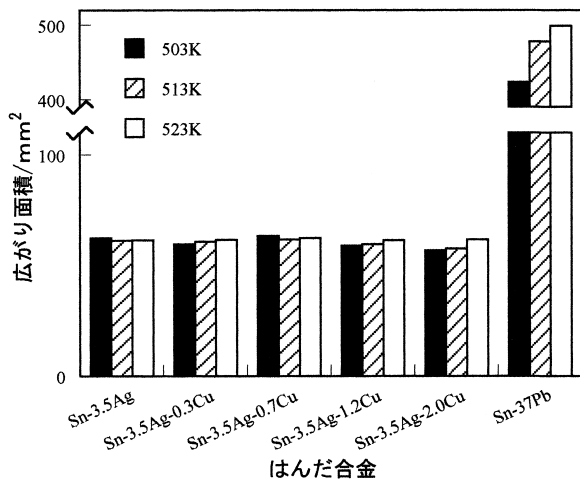


図 4 Sn-Ag-Cu 系はんだの広がり面積

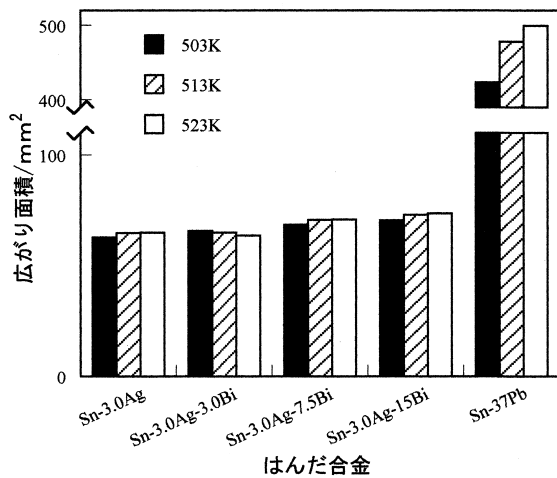


図 5 Sn-Ag-Bi 系はんだの広がり面積

Sn-Ag-Cu 系では Cu が2.0%のときに若干広がり面積が小さくなっているほかは、Cu 添加量による大きな違いは認められなかった。Sn-Ag-Bi 系では、Bi の添加によって広がり面積が大きくなり、Bi 添加量を増やしていくことによりぬれ性が改善されることがわかった。

3.1.2 表面張力との関係

溶融した液滴が基板にぬれ広がった状態の模式図を図 6

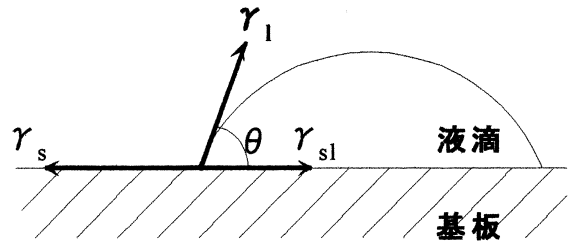


図 6 基板にぬれ広がった液滴の模式図

に示す。このとき、液滴と基板の表面張力には次のヤングの式で表される関係が成立する。

$$\gamma_s = \gamma_l \cos \theta + \gamma_{sl}$$

ここで、 γ_s は基板の表面張力、 γ_l は液滴の表面張力、 γ_{sl} は基板と液滴間の界面張力、 θ は接触角である。

ぬれ性は接触角 θ の大小で表される。広がり試験における広がり面積が大きくなると接触角は小さくなり、ぬれは良好となる。この接触角はヤングの式から各表面張力によって決定されることがわかる。接触角を小さくするには、液滴の表面張力及び液滴/基板間の界面張力が小さくなることや基板の表面張力が大きくなる必要がある。ここで、大気中で各はんだ合金の表面張力を測定した結果を図 7 に示す。これより、ぬれ性が良好な Sn-37Pb 共晶はんだは、Sn-Ag 系鉛フリーはんだよりも表面張力が小さくなっている。また、Sn-3.5Ag の表面張力と比べて、Cu を添加した Sn-Ag-Cu 系ではほぼ同程度の値を示し、Bi を添加した Sn-Ag-Bi 系では表面張

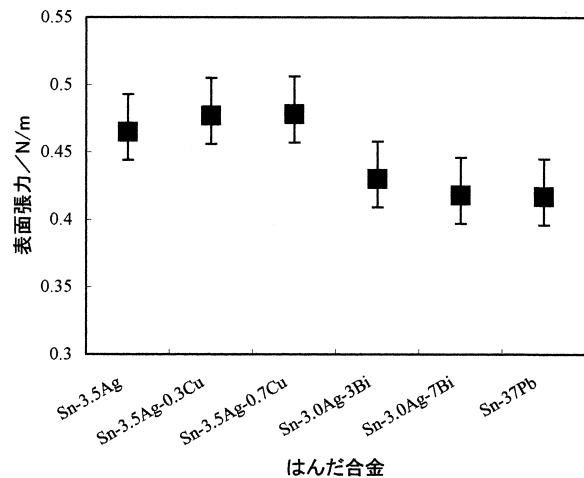


図 7 各種はんだ合金の表面張力値 (513K)

力値が減少する傾向を示した。このような表面張力測定の結果は、広がり試験の結果と同じような傾向を示しており、Sn-37Pb 共晶はんだや Bi の添加によってぬれ性が良好になるのは、はんだの表面張力値が小さくなることが要因の一つであることが確認された。

3.1.3 フラックス濃度による影響

フラックス中の固形分濃度とぬれ性の関係を調べた。フラックスをイソプロピルアルコールで5~100倍に希釈し、513KにおけるSn-AgとSn-37Pbのぬれ広がり面積を比較した結果を図8に示す。

いずれのはんだにおいても、フラックスの希釈により固形

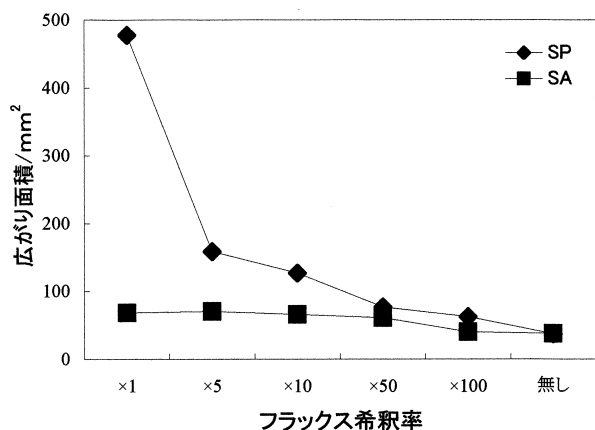


図8 フラックス希釈率と広がり面積の関係 (513K)

分量が少なくなると広がり面積が減少し、ぬれ性が著しく劣化する。これは、フラックスの希釈により、はんだと銅板表面の酸化皮膜除去と酸化皮膜形成抑制能力が減少したことで、はんだとフラックス間の界面張力の増加と銅板の表面張力が低くなることによって、ぬれが悪くなったと考えられる。

3.1.4 試験片の酸化処理による影響

銅板表面の酸化状態とぬれ性の関係を調べた。試験片を423Kで1, 2, 4, 8 h 酸化処理し、Sn-3.5AgとSn-37Pbの513Kにおけるぬれ広がり面積を評価した。図9に酸化処理時間と広がり面積の関係を示す。

この結果、Sn-3.5Agでは、酸化処理の有無による広がり面積の違いはほとんど認められなかった。一方、Sn-37Pbでは、酸化処理とともに広がり面積が減少し、8 hでは酸化処理無しと比較して広がり面積は2/5程度となっている。酸化処理を行うことにより、銅の酸化皮膜が厚くなり、銅板

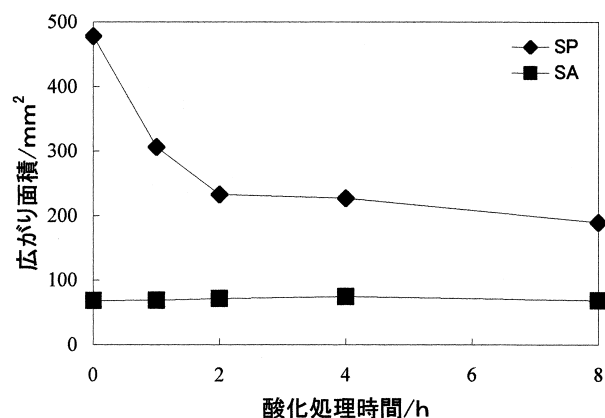


図9 銅板の酸化処理時間と広がり面積の関係 (513K)

の表面張力が減少することで、ぬれが悪くなったと考えられる。Sn-Ag系鉛フリーはんだでは、はんだの表面張力及びはんだと母材界面での界面張力がぬれに対して支配的なために、銅板の酸化処理による顕著な違いが認められないものと推察する。

3.2 ブリッジ試験

各種はんだ合金のブリッジ率を図10に示す。浸漬回数1回ではSn-3.5Ag-Cu系のみブリッジが発生しているが、他のはんだではブリッジの発生は認められなかった。ここで、浸漬回数を2回、3回と増やすと全ての合金でブリッジが発生し、浸漬回数とともにブリッジ量は増加した。3回浸漬後のブリッジ率で比較するとSn-Ag-Cu系ではCu添加量に伴いブリッジ発生率が増える傾向を示した。Cuの添加量が増えるとソルダリング欠陥であるブリッジが起りやすくなることから、フローソルダリングやプリント配線板の表面処理法であるホットエアレベリングなどの溶融はんだ中に銅が溶け込む作業では、はんだ浴中の銅濃度管理が必要であると考えられる。Sn-Ag-Bi系はんだでは、Biの添加によってブリッジ発生率は4~8%程度と低減されており、Sn-Pb共晶はんだと同程度であることがわかった。Sn-Pb共晶はんだとSn-Ag-Bi系のブリッジの発生はぬれ広がり試験の結果と相関がとれる。ぬれ性が良好なSn-Pb共晶はんだはブリッジ発生が少なく、Sn-AgにBiを添加することでぬれ性が改善され、ブリッジの発生も低減されている。このことから、

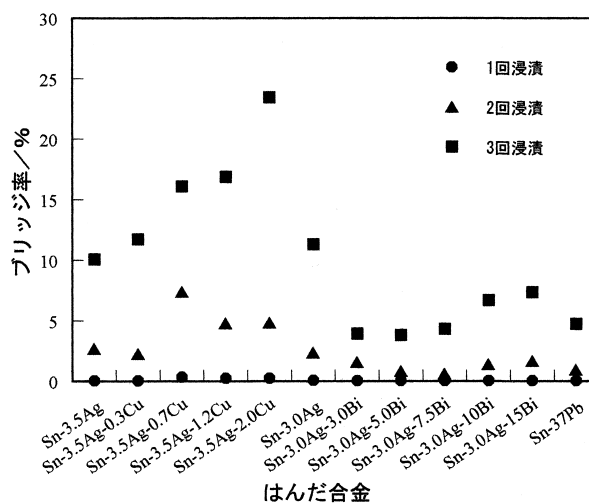


図10 各種はんだ合金のブリッジ率 (513K)

ぬれ性がブリッジの発生を左右する一つの要因であるといえる。しかし、Sn-Ag-Cu系ではCu添加量によってブリッジの増加が認められるが、ぬれ性には大きな違いがないことから、ソルダブリッジの発生はぬれ性だけでなく、はんだ表面の酸化や粘度等に起因するものと考えている。

4.まとめ

本研究では、Sn-Ag-Cu系、Sn-Ag-Bi系合金のはんだ付け性をぬれ広がり試験によって評価し、はんだ組成や温度の影響等について検討した。また、ソルダリング欠陥の一つであるソルダブリッジの発生量をブリッジ試験によって評価した。この結果、以下の知見が得られた。

- ① Sn-Ag系鉛フリーはんだのぬれ性は同一試験温度と比較した場合、Sn-Pb共晶はんだのぬれ性より著しく劣っている。
- ② Cu添加によってぬれ広がり性に大きな変化は認められない。また、ブリッジの発生は、Cuの添加量に伴い増加傾向を示す。
- ③ Biの添加とともにぬれ広がり性が向上する。また、ブリッジはBiの添加によって低減され、Sn-Pb共晶はんだと同程度になる。

