

鉛 (Pb) による環境汚染が重要な問題となっている。エレクトロニクス分野においては、回路基板と部品の接続に主に用いられているはんだ (63 mass% ずず (Sn) -37 mass% Pb) に鉛が含まれる。廃棄されたプリント基板に対して、環境保全の対策が求められており、鉛フリーはんだの開発が盛んになっている。ここでは、鉛フリーはんだの有力な候補である Sn-銀 (Ag) 系鉛フリーはんだへのビスマス (Bi) 添加の影響を調べた。Bi 添加量の増加に伴い、接合強度は低下し、その接合界面には Bi を含む硬くて脆 (もろ) い反応層が生成した。更に、温度サイクル試験でも Bi 量が増えるに従いはんだ付け部のクラック発生率を増大させることがわかり、Bi 添加量の適正化が重要である。

Environmental concerns are being raised over residues of lead, a constituent of solder, ending up in landfills. Increasing attention is therefore being focused on the potential application of lead-free soldering in electronics manufacturing.

We studied the effect of adding Bi to Sn-Ag lead-free solders from the viewpoint of the reliability of quad flat package (QFP) solder joints. The solder joint strength, interface microstructure, and thermal cycle reliability were investigated and the following results were obtained. The strength of QFP solder joints decreased with the addition of Bi. The interface microstructure changed with variation of the Bi content. In the thermal cycle test, changes in joint strength were shown to be independent of the Bi content in the Sn-Ag solders. The rate of crack generation in the solder joints increased with the addition of Bi.

1 まえがき

廃家電製品が雨水などに曝 (さら) されることにより、接合材のはんだから鉛が溶出する危険性が指摘され、鉛を含まないはんだ (以下、鉛フリーはんだ) 材料及びはんだ付けプロセスの開発が急務となっている^{(1), (2), (3)}。このような背景のなか、平成10年度から国家プロジェクトとして「鉛フリーはんだの規格化のための研究開発」もスタートし、いよいよ鉛フリー化が本格的に動き出した。

鉛フリーはんだの中では、コストはやや高いものの、材料の機械的特性、はんだ付け性、作業性などの点から、現在もっとも実用化に近いといわれているのが Sn-Ag 系である。しかし、現行の Sn-Pb 共晶はんだと比較して融点の高い Sn-Ag 系はんだは、はんだ付け時の作業温度が高く、電子部品への熱ダメージが問題視されている。一方、Sn-亜鉛 (Zn) 系はんだは溶融温度が Sn-Pb 共晶並みであり、しかも材料コストが安く、機械的特性にも優れるという点で魅力的であるが、Zn は活性な金属であり酸化しやすく、ぬれ性が著しく劣る。このように、鉛フリーはんだはいまだいくつかの欠点を持っており、現時点での鉛フリーはんだの実用化は一部の製品に限られている。

ここでは、まず Sn-Pb 共晶はんだに代わる鉛フリーはんだに要求される基本特性について述べる。次に、Sn-Ag 系鉛フリーはんだへの添加金属として有望な Bi に着目した。Bi

添加がはんだ付け部の接合信頼性に及ぼす影響を接合強度、熱疲労特性、接合破面及び界面反応などの点から調べた結果について述べる。

2 鉛フリーはんだに要求される基本特性

リフロー^(注1)実装の観点から見た鉛フリーはんだに具備すべき基本特性は、Sn-Pb 共晶はんだペースト並みの下記特性である。

- (1) 実装性 (はんだ付け性) 各種電極へのぬれ性、初期接合強度、実装品質など
- (2) 信頼性 熱疲労、高温放置、マイグレーション^(注2) など
- (3) 作業性 リフロー温度、ペースト保存性、印刷性 など

Sn-Ag 系及び Sn-Zn 系鉛フリーはんだにおけるリフロー実装性、接合信頼性、作業性を Sn-Pb 共晶はんだと比較した結果を表 1 に示す。Sn-Ag 系鉛フリーはんだは、融点は高いものの、はんだ付け品質を確保するために重要なぬれ性は比較的良好と言える。これはフラックスや窒素雰囲気下で

(注1) ペーストを基板上の電極に印刷してから部品を載せ、加熱装置で基板全体を加熱し、はんだ付けする方法。

(注2) 電気回路を長期間使用した場合に、電圧、温度、湿度の三つのストレスで発生する電極配線間のショート不良のこと。

表1. 鉛フリー合金のリフローはんだ付け性
Comparison of lead-free solders

項目		Sn-Pb共晶	Sn-Ag系	Sn-Zn系
合金	添加合金	—	Bi, In, Cuなど	Bi, In, Cuなど
	熔融温度域	183℃	183~217℃	189~197℃
実装性	ぬれ性	良好	良	劣
	接合強度	10~11N/リード	10~11N/リード	11~12N/リード
信頼性	熱疲労	良	良好	良好
	高温放置	良	良(微細な組織)	劣(銅との反応性大)
	クリープ特性	劣	良好	良好
作業性	ペースト保存性	良好	良好	劣(増粘)
	印刷性	良好	良好	良好
	リフロー温度	220~230℃	235~245℃	230~240℃

のはんだ付けなどの改善が行われたことによる。また、はんだ付け後の接合信頼性や作業性においても、現行のSn-Pb共晶はんだと同等レベルにあり、代替材料として有望であることがわかる。

3 Sn-Ag系リフローはんだ付けに及ぼすBi添加の影響

リフローはんだ付けにおいては、Sn-Ag系鉛フリーはんだの融点を降下させるために添加する、第3、第4元素の種類や添加量がポイントとなる。いくつかの添加元素の中でBiは、比較的低コストで、かつ融点を降下させる効果大きい。しかしながら、Sn-Ag系鉛フリーはんだ合金へのBi添加は、材料自身のクリープ^(注3)特性を向上させる反面、合金の伸びを降下させ、はんだ付け部の疲労特性を降下させることが懸念される。そこで、Sn-Ag系リフローはんだ付けに及ぼすBi添加の影響を調べた。

3.1 材料特性に及ぼすBi添加の影響

Sn-Agはんだ合金にBiを添加した場合のBi添加量が熔融温度に及ぼす影響を図1に示す。Bi添加量が増えるに従い、はんだ合金の熔融温度は下がり、特に固相線温度の低下は約4K/mass%と大きい。一方、はんだ付けを行ううえで重要な液相線温度^(注4)の低下は約1.5K/mass%で、固相線温度^(注5)に比べ低下の割合は小さい。

Sn-Ag-Biはんだ合金の機械的特性を図2に示す。Bi添加量が増加するに従い引張り強度は高くなるが、逆に伸びは低下する。特に、Bi添加量が5mass%以上を超えると、伸びは約20%と小さく、97mass%Sn-3mass%Ag(以降、Sn-3%AgのようにSn以外の添加量を表記し、mass%を%で略記)はんだの1/2以下となる。以上の結果から、Sn-Agはんだ合金へのBi添加は、液相線を降下させる長所を持つものの、過度なBi添加は伸びを大きく低減させ、はんだ付け接合部

(注3) 材料に一定の荷重を加えたとき、時間とともに変形する性質。
(注4) その温度以上で、その金属がすべて液体になる温度。
(注5) その温度以下で、その金属がすべて固体になる温度。

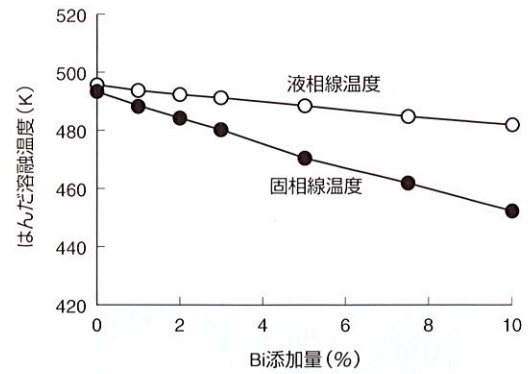


図1. はんだ熔融温度とBi添加量の関係 Bi添加量が増えると熔融温度は低下する。

Effect of Bi content on liquidus and solidus temperatures

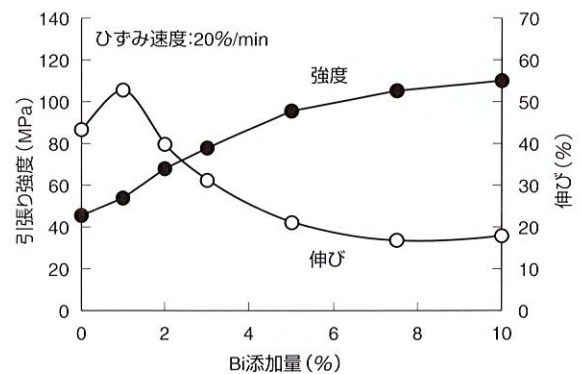


図2. はんだの機械的特性とBi添加量の関係 Bi添加量が増えると強度は増大するが、伸びは減少する。

Effect of Bi content on mechanical properties

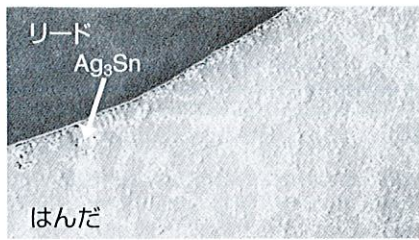
の熱疲労特性を降下させると考えられる。

3.2 接合部の断面組織と接合強度に及ぼすBi添加の影響

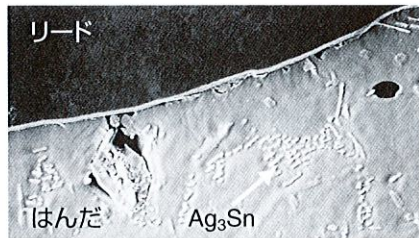
上記はんだ合金で試作したペーストを用いて0.5mmピッチQFP(Quad Flat Package: 42アロイリード, Sn-Agめっき)をリフロー実装したとき時の、はんだ付け部の断面組織を図3に示す。Biを添加していないSn-3%Agのはんだ組織は、微細な粒状のAgとSnの金属間化合物であるAg₃Snが比較的均一に存在するのに対して、Biを添加したSn-Ag系はんだではAg₃Snが針状にしかも局所的に存在していることがわかる。また、7.5%Bi及び10%Bi添加はんだでは、10μm程度の粗大なBi相が観察されたのに対して、3%Bi添加はんだでは観察されなかったため、3%程度までのBiはSn中に固溶したものと考えられる。粗大なBi相の出現は、はんだ付け部の接合信頼性を損なうことが懸念されるため、Bi添加量は3%以下に止めることが望ましいと言える。

Bi添加量とQFPのリード接合強度の関係を図4に示す。

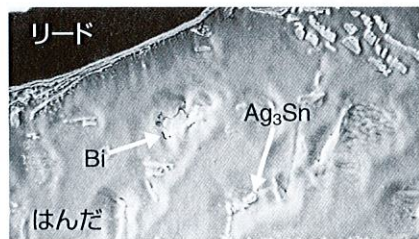
接合強度はBi添加量が増加するに従い低下する傾向にあり、その低下の割合はBi添加量が5%程度までの領域で顕著に表れている。また、今回評価したすべてのはんだにおい



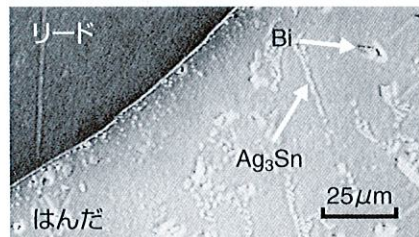
(a) Sn-3%Ag



(b) Sn-2.7%Ag-3%Bi



(c) Sn-2.4%Ag-7.5%Bi



(d) Sn-2.4%Ag-10%Bi

図3. はんだ接合部の断面組織 Biを添加するに従い、金属間化合物 Ag_3Sn が針状かつ局所的に存在する。
Cross sections of Sn-Ag-Bi solder joints

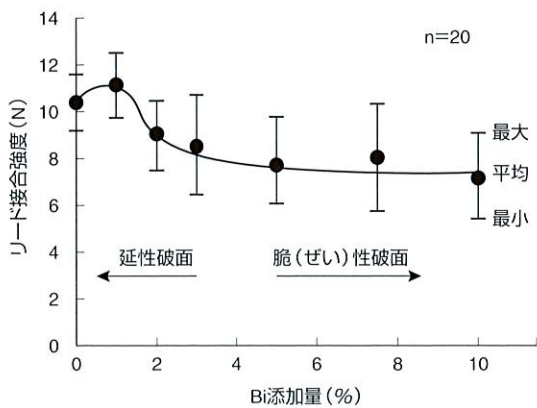


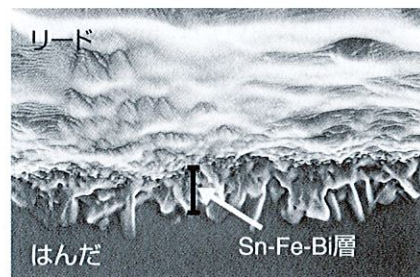
図4. リード接合強度とBi添加量の関係 Bi添加量が増えると、リード接合強度は低下する。また、破面は延性破面から脆性破面に変化する。
Relationship between QFP peeling strength and Bi content

て、破断ははんだとリードとの接合界面近傍で生じた。破断部の破面形状を観察すると、接合強度に影響を及ぼす、QFPリード後方ははんだがぬれ上がっている部分であるヒールフィレット部における破面形状は、Bi添加量によって異なることがわかった。Bi添加量が約3%以下のはんだでは、はんだ母材で破断する延性破面を示すのに対して、Bi添加量5%以上では平滑な破面へと移行している。

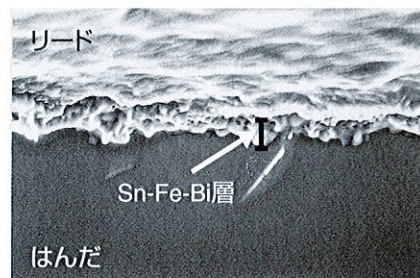
Bi添加量が増加するに従い、接合強度および破面形状が変化する原因を調べるため、接合部断面を解析した。図5に結果を示す。



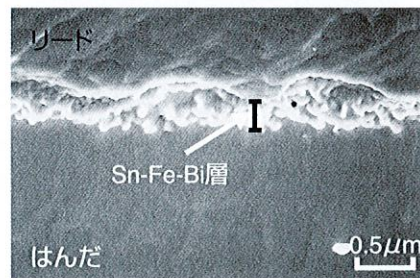
(a) Sn-3%Ag



(b) Sn-2.7%Ag-3%Bi



(c) Sn-2.4%Ag-7.5%Bi



(d) Sn-2.4%Ag-10%Bi

図5. はんだと42アロイリードの接合界面 Biを添加したはんだの接合界面には、Biを含んだ薄く脆い反応層(Sn-Fe-Bi)が生成する。
Microstructures between lead-free solder and 42 alloy

Biを添加したはんだ接合界面には厚さ0.2~0.5 μm 程度のSn-鉄(Fe)-Biからなる薄い反応層が観察された。また、反応層中のBi濃度は、はんだに添加したBi添加量に依存して増加した。

以上により、Sn-Ag系鉛フリーはんだへのBi添加は、材料自身の伸びの低下に加え、接合界面にBiを含んだ薄く脆い反応層(Sn-Fe-Bi)が生成するため、接合強度を低下させる。このため、Sn-AgはんだへのBi添加は3%以下が望ましいと言える。

3.3 接合部の熱疲労特性に及ぼすBi添加の影響

初期はんだ付け性評価の結果から、Bi添加量を最大3%までとし、融点を下げるためにインジウム(In)を3%添加したSn-Ag系鉛フリーはんだで、はんだ付け部の熱疲労特性を調べた。温度サイクル試験によるQFPのリード接合強度(リード20本の平均値)の変化を図6に、リード接合部に生じたクラック発生率の変化を図7に示す。

温度サイクル試験は、208 K (30 min) ~ 室温 (5 min) ~ 398 K (30 min)を1サイクルとし、1,000サイクルまで実施した。

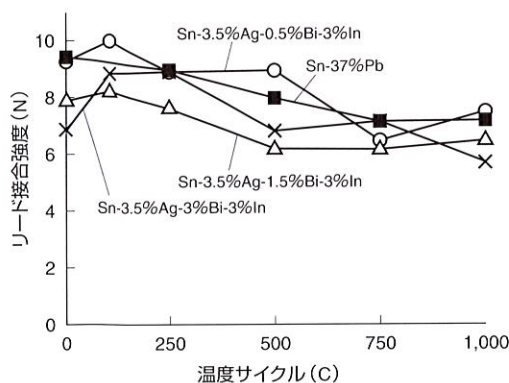


図6. リード接合強度の温度サイクルによる変化 接合強度は温度サイクル数の増加とともに徐々に低下する。

Change in solder joint peeling strength with number of thermal cycles

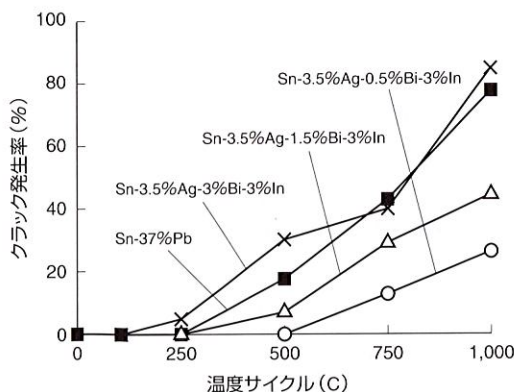


図7. クラック発生率の温度サイクルによる変化 接合部に発生するクラックは、Bi添加量が多いほど高い発生率を示す。

Change in solder joint crack generation with number of thermal cycles

接合強度は、いずれのはんだもサイクル数の増加とともに徐々に低下し、その低下の割合はBi添加量によらずほぼ同様の傾向を示した。一方、接合部に生ずるクラックは、Bi添加量が多いほど高い発生率を示し、3%のBi添加で現行のSn-Pb共晶はんだとほぼ同等となった。また、クラック長さもBi添加量が多いほど長くなることが確認された。

以上のように、Sn-Ag系鉛フリーはんだへのBi添加は、融点を降下させる効果はあるものの、3%以上の過度な添加は現行のSn-Pb共晶はんだに比べて接合信頼性を低下させることが明らかとなった。

4 あとがき

鉛フリーはんだに要求される基本特性と、Sn-Ag系はんだへのBi添加がはんだ付け部の接合信頼性に及ぼす影響を述べた。現時点においては、Sn-Pb共晶はんだに匹敵する鉛フリーはんだ合金は見出されていない。しかし、合金組成やフラックス、実装雰囲気を選定などにより、適用する製品を限定すれば鉛フリーはんだの実用化は可能であると言える。環境調和型製品の開発は、社会の一員である企業が、今まさに自主的に、かつ積極的に取り組まなければならない最重要テーマの一つである。今後、更に実用化を加速していくために、材料、部品、実装プロセス、製造設備が一体となった鉛フリー化開発を強力に推進していく所存である。

文献

- 竹本 正, 他. "環境対応Pbフリーソルダの微細組織と機械的特性に及ぼすBi, Inの添加効果". 4th Symp. on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 1998-01, (社)溶接学会, 1998, p.243-248.
- 小口康男, 他. "Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-CuおよびSn-Ag-Inはんだ接合体のせん断疲労特性". 4th Symp. on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 1998-01, (社)溶接学会, 1998, p.253-258.
- 荻谷義治, 他. "Sn-3.5mass% Ag合金の疲労損傷におよぼすひずみ速度, 保持時間および第3元素の影響". 4th Symp. on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 1998-01, (社)溶接学会, 1998, p.259-264.



森 郁夫 MORI Ikuo

生産技術センター 実装技術研究センター主任研究員。
鉛フリーはんだ実装技術の研究・開発に従事。溶接学会会員。

Electronic Component & Assembly Technology Research Center



伊藤 寿 ITO Hisashi

生産技術センター 実装技術研究センター研究主務。
鉛フリーはんだ実装技術の研究・開発に従事。

Electronic Component & Assembly Technology Research Center



山部 光治 YAMABE Mitsuharu

生産技術センター 実装技術研究センター。
鉛フリーはんだ実装技術の研究・開発に従事。溶接学会会員。

Electronic Component & Assembly Technology Research Center