

# 実装性に優れた鉛フリーはんだ

## Lead-Free Solders with Excellent Solderability

タン トロン ロン 久里 裕二 野村 富二夫

■THAN TRONG Long

■HISAZATO Yuji

■NOMURA Fujio

実装性に優れた中温系のSn(すず)-Cu(銅)-Co(コバルト)(融点: 227℃)及び低温系のSn-Ag(銀)-Cu-In(インジウム)-(Co,Ti(チタン))(融点: 207℃)はんだを開発した。Co及びTiの添加により熔融はんだの表面張力が低下し、耐酸化性が改善され、その結果、ぬれ性が向上した。Coがη相(Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>)へ拡散し、Snの一部と置換して、新しい安定相η'(Cu<sub>6</sub>Sn<sub>4.2</sub>Co<sub>0.3</sub>)を形成した。Sn-Cu-Coはんだを用いたフロー実装基板のぬれ広がり率及びフローアップ率はSn-Ag-Cuはんだに匹敵する。Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんだを用いたリフロー基板の電子部品の接合部位におけるボイド欠陥率約3%は、Sn-Ag-Cu又はSn-Ag-Cu-Inはんだの場合と比較して著しく減少している。

Toshiba has developed two types of lead-free solder with excellent solderability: a medium melting temperature Sn-Cu-Co type and a low melting temperature Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti) type, with melting points of 227 °C and 207 °C, respectively. The addition of cobalt and titanium lowers the surface tension of the molten solder and enhances oxidation resistance, thus improving the wettability. It was found that cobalt diffused to the η (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) phase and partially replaced tin to form a new metastable phase, η' (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>4.2</sub>Co<sub>0.3</sub>).

The wettability and flow-up ratio of the Sn-Cu-Co solder in flow processing was found to be comparable to those of the Sn-Ag-Cu type. The void defect ratio detected in integrated circuit (IC) packages reflowed using Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti) solder was about 3%, which is remarkably low in comparison with that of Sn-Ag-Cu or Sn-Ag-Cu-In solders.

## 1 まえがき

現在、日本電子情報技術産業協会 (JEITA) が推奨している中温系鉛フリーはんだSn-3Ag-0.5Cu<sup>(注1)</sup> (融点: 217℃)は幅広く使用されているが、従来のSn-37Pb(鉛)はんだ(融点: 183℃)と比較して、ややぬれ性不足とAg使用によるコスト高の課題が残っている。

また一部の用途において、電子部品の耐熱性の観点から融点200℃付近の低温系も求められている。低温系では種々の特性改善を施したSn-Bi(ビスマス)系、Sn-Zn(亜鉛)系が市販されているが、ぬれ性、耐酸化性、耐食性、機械的性質、信頼性などの問題から使用が大きく制限されている。

そこで、中温系のSn-Ag-Cuはんだの代替としてSn-Cu-Coはんだを、また、低温系ではSn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんだを開発した。これらのはんだの特性及び適用基板の実装評価結果を以下に述べる。

## 2 試験方法

### 2.1 はんだの組成

試験に用いたはんだの組成を表1に示す。

(注1) 各成分比率は、wt%を表す。

表1. 試験に用いたはんだの組成 (wt %)

Chemical compositions and melting points of solder samples

はんだ組成 (wt %)	Cu	Ag	In	Co	Ti	Sn	融点* (°C)
Sn-0.7Cu-0.1Co	0.70	-	-	0.11	-	残部	227.1
Sn-3Ag-0.5Cu-4In-0.2 (Co,Ti)	0.51	2.96	3.92	0.09	0.10	残部	207.3

\* : 液相線温度 (DSC法)

高融点金属Co及びTiの添加は、あらかじめ溶製した偏析のないSn-Co及びSn-Ti母合金を用いた。はんだ溶湯は十分に脱ガスした後、金型鑄造して棒はんだを作製した。リボンはんだは、鑄造したビレットを押し出した後、厚さ100µmまで圧延して作製した。クリームはんだは、回転ディスク法により作製した粒径25~45µm粉末を用いた。

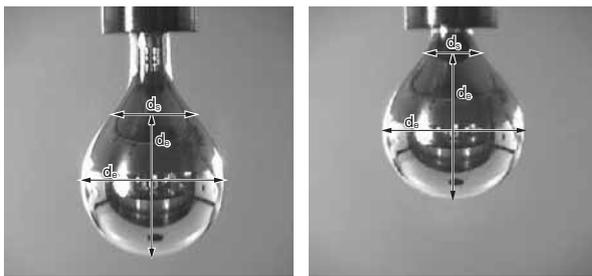
### 2.2 特性評価

はんだの融点は示差走査熱量分析 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) 法により測定した。

表面張力は滴下法 (Pendant Drop Method) により測定した(図1)。窒素ガス(N<sub>2</sub>)雰囲気中で溶融したはんだをノズルから滴下させ、溶融滴の重量及び溶融滴の落下直前の形状と寸法から表面張力を算出した。

$$\gamma = g\rho (d_e^2/H) \tag{1}$$

γ : 溶融滴の表面張力



(a) Sn-3Ag-0.5Cu-4In-0.2 (Co,Ti) (b) Sn-3Ag-0.5Cu-4In

図1. 溶融滴の外観及び形状 — 首径  $d_s$  が大きいほど表面張力が小さい。Co と Ti を添加したはんだの溶融滴がだ円球になる傾向が観察された。  
Appearance and morphology of pendant drop

- $g$  : 重力定数
- $\rho$  : はんだの密度
- $d_e$  : 溶融滴の水平方向の最大直径
- H : 補正項 (溶融滴の首径 ( $d_s$ ) より求められる)

はんだのぬれ挙動は、 $N_2$  雰囲気中において、無酸素 Cu 基板上でのリボンのはんだの溶融・凝固過程を連続的に観察し撮影した。

はんだと基板の接合界面の組織は、走査電子顕微鏡 (SEM) と透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。金属間化合物はエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析及び電子線回折パターンから同定、又は組成決定をした。

### 2.3 実装評価

実装評価は、表2に示す条件で、フロー及びリフロー実装した基板にて実施した。

Conditions of solderability tests				
はんだ組成 (wt %)	実装評価	対象製品	実装条件	評価項目
Sn-0.7Cu-0.1Co	フロー	車載制御基板	<ul style="list-style-type: none"> <li>・予備加熱: 150 °C × 90s</li> <li>・フロー温度: 240 ~ 250 °C</li> <li>・ラインスピード: 0.5 m/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ぬれ広がり率</li> <li>・フローアップ率</li> </ul>
Sn-3Ag-0.5Cu-4In-0.2 (Co,Ti)	リフロー	DC/DCコンバータ基板	<ul style="list-style-type: none"> <li>・予備加熱: 170 °C × 2 min</li> <li>・リフロー温度: 240 °C</li> <li>・<math>N_2</math> 雰囲気</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ポイド欠陥率</li> </ul>

DC : 直流

## 3 試験結果及び考察

### 3.1 特性評価

**3.1.1 はんだの融点** 試験に用いたはんだの融点の測定結果を表1に示す。Sn-0.7Cu (融点: 227 °C) 及び Sn-3Ag-0.5Cu-4In (融点: 207 °C) に微量の Co と Ti を添加することによる融点上昇がほとんど見られなかった。

表3. 各種はんだの表面張力 (滴下法)

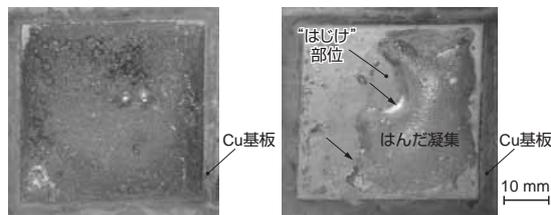
Surface tension of various solders measures by pendant drop method

はんだ組成 (wt %)	表面張力 (N/m)
Sn (99.9) *	0.36 ~ 0.38
Sn-0.7Cu	0.41 ~ 0.47
Sn-3Ag-0.5Cu	0.45 ~ 0.50
Sn-0.7Cu-0.1Co	0.36 ~ 0.38

\* 比較材料

**3.1.2 表面張力** 各種はんだの表面張力の測定結果を表3に、落下直前の溶融滴の外観の一例を図1に示す。Co と Ti を添加することによって溶融滴がだ円球になり、首径  $d_s$  が大きく、(1) 式から算出した表面張力  $\gamma$  が小さくなっている。

**3.1.3 ぬれ挙動** Sn-Cu-Co はんだと Cu 基板のぬれ挙動は、図2 (a) に示すように溶融はんだが Cu 基板の全面にぬれ、保持時間の経過に伴ってぬれ状態が変化することなく凝固した。一方 Sn-Cu はんだでは、溶融はんだと Cu 基板の界面反応が進行しているにもかかわらず、界面反応層を形成した Cu 基板が露出し、はじけ (Dewetting) 現象を起こして凝集した (図2 (b))。



(a) Sn-0.7Cu-0.1Co (b) Sn-0.7Cu

図2. Cu 基板上での Sn-Cu-Co はんだの溶融・凝固挙動の観察結果 — Sn-0.7% Cu はんだでは、溶融の進行方向 (矢印) に沿ってはじけ現象を起こし、Cu 基板を露出させ凝集した。Co を添加することによって完全ぬれを観察した。

Melting and solidification behaviors of Sn-Cu-Co solder on copper substrate



(a) Sn-3Ag-0.5Cu-4In-0.2 (Co,Ti) (b) Sn-3Ag-0.5Cu-4In (c) Sn-3Ag-0.5Cu

図3. Cu 基板上での Sn-Ag-Cu-In- (Co,Ti) はんだの溶融・凝固挙動の観察結果 — はじけ現象は Sn-Ag-Cu-In 及び Sn-Ag-Cu はんだに観察された。Co と Ti を添加した Sn-Ag-Cu-In- (Co,Ti) はんだは完全ぬれ挙動を示した。

Melting and solidification behaviors of Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti) solder on copper substrate

Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんだにおいても、同様な効果が観察された(図3)。

これらの結果から、CoとTiの添加ははんだの表面張力を下げ、ぬれ性を向上させたことがわかった。

**3.1.4 界面反応** Sn-Cu-CoはんだとCu基板の接合界面には、厚さ約10  $\mu\text{m}$ の反応層が形成され(図4(a))、電子線マイクロアナライザ(EPMA)、TEMのEDX分析による組成比及び電子線回折パターンから、Cu基板から順に厚さ約1  $\mu\text{m}$ の $\epsilon$ 相( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ )、新しい安定相 $\eta'$ ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_{4.2}\text{Co}_{0.3}$ )が形成した(図5、図6)ことを確認した。

Sn-CuはんだとCu基板の接合界面には、Cu基板から順に厚さ約2  $\mu\text{m}$ の $\epsilon$ 相( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ )、厚さ約20  $\mu\text{m}$ の $\eta$ 相( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )の形成を同定した(図7)。

Coは $\eta$ 相( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )のSnの一部と置換し、 $\eta'$ 相( $\text{Cu}_6\text{Sn}_{4.2}$

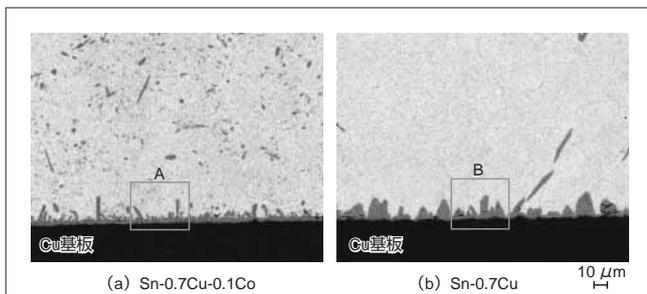


図4. Sn-Cu-CoはんだとCu基板の接合界面の組織(SEM像) — Coを添加したSn-Cu-CoはんだとCu基板の界面反応相の厚さが著しく減少し、形成した金属間化合物が微細化された。

Microstructure of joining interface between Sn-Cu-Co solder and copper substrate

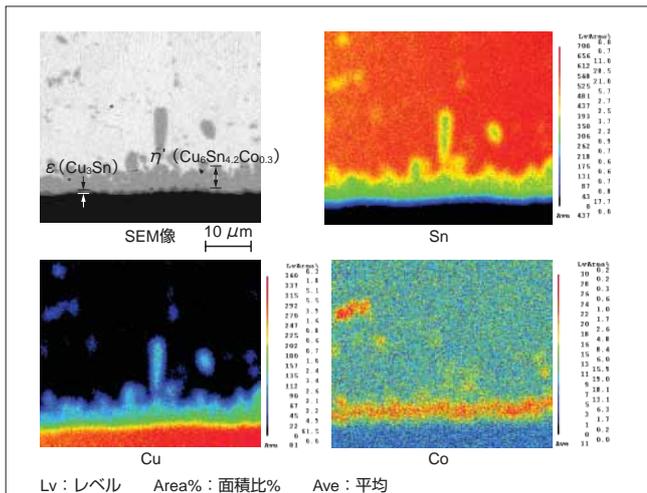


図5. Sn-Cu-CoはんだとCu基板の接合界面のEPMA分析結果(図4(a)のA部位) — Coが $\eta$ 相( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )に侵入し、新しい $\eta'$ 相( $\text{Cu}_6\text{Sn}_{4.2}\text{Co}_{0.3}$ )を形成するものと見られる。

Results of electron probe microanalysis (EPMA) of joining interface between Sn-Cu-Co solder and copper substrate at position A in Fig. 4(a)

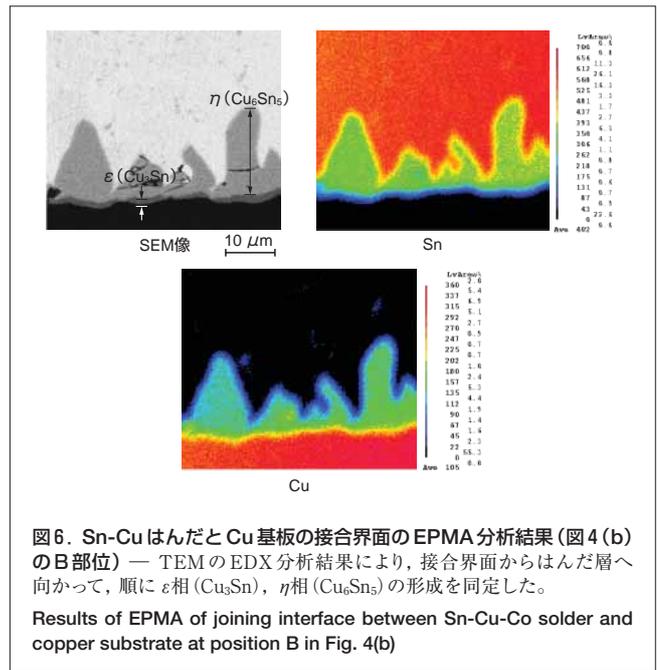


図6. Sn-CuはんだとCu基板の接合界面のEPMA分析結果(図4(b)のB部位) — TEMのEDX分析結果により、接合界面からはんだ層へ向かって、順に $\epsilon$ 相( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ )、 $\eta$ 相( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )の形成を同定した。

Results of EPMA of joining interface between Sn-Cu-Co solder and copper substrate at position B in Fig. 4(b)

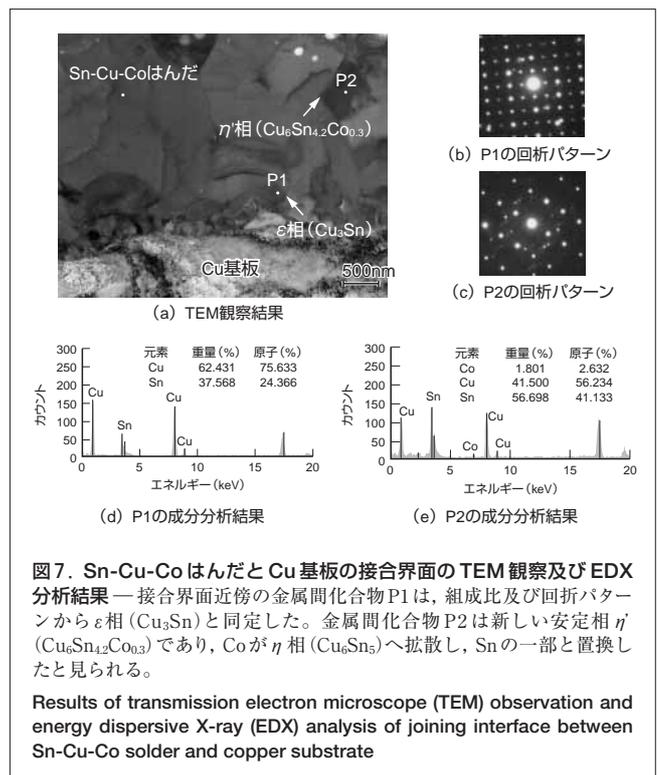


図7. Sn-Cu-CoはんだとCu基板の接合界面のTEM観察及びEDX分析結果 — 接合界面近傍の金属間化合物P1は、組成比及び回折パターンから $\epsilon$ 相( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ )と同定した。金属間化合物P2は新しい安定相 $\eta'$ ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_{4.2}\text{Co}_{0.3}$ )であり、Coが $\eta$ 相( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )へ拡散し、Snの一部と置換したと見られる。

Results of transmission electron microscope (TEM) observation and energy dispersive X-ray (EDX) analysis of joining interface between Sn-Cu-Co solder and copper substrate

$\text{Co}_{0.3}$ )を形成することによって、Cu基板からのCuの溶出と、 $\eta$ 相( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )の成長及びはんだマトリックス内への $\eta$ 相の遊離を抑制し、図4に示すように、はんだマトリックス中の均一及び微細な $\eta'$ 相を形成し、接合界面には、図8に示すように、界面反応が大きく抑制されることがわかった。

### 3.2 実装性評価

#### 3.2.1 Sn-Cu-Coはんだ Sn-0.7Cu-0.1Coはんだを

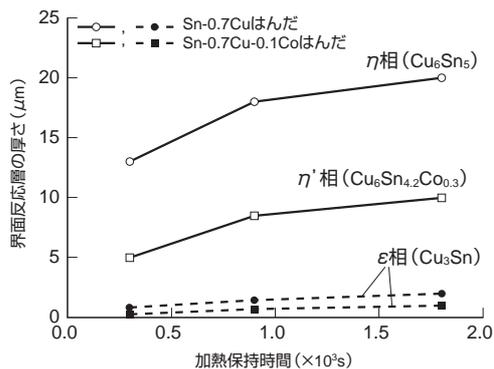


図8. Co添加による界面反応の制御 — Co添加によりη相 (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>)の反応層の厚さが減少する。

Interface reaction suppressed by addition of cobalt

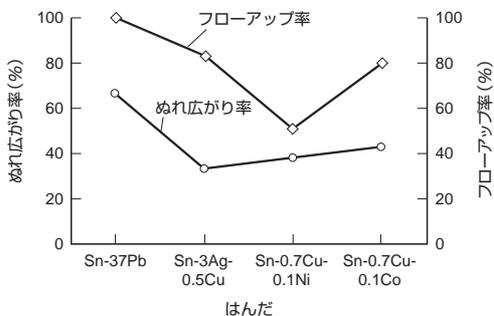


図9. 実装基板を用いたフロー実装評価結果 — Sn-Cu-Coはんたのぬれ広がり率, フローアップ率はSn-Ag-Cuはんたに匹敵する。融点は若干高いがAgを使用しないことにより, コストが低減する。

Wettability and flow-up ratio of solders on IC package boards during flow process

用いて, 表2に示すフロー条件で, 各種はんたの実装性を比較した。Sn-Cu-Coはんたは, Sn-Ag-Cuはんたに比べ, はんた付け部位に浸透するフローアップ率は同レベルで, ぬれ広がり率は優れることがわかった(図9)。

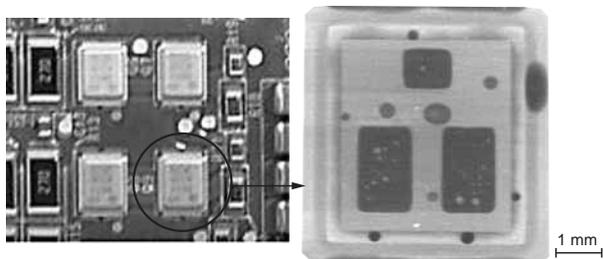


図10. Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんたを用いた, リフロー実装基板のボイド欠陥検査結果 — Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんたのボイド欠陥率約3%は, Sn-Ag-Cu又はSn-Ag-Cu-Inはんたの30%以上と比べ大差を示した。

Result of X-ray void defect inspection of IC package boards with Sn-Ag-Cu-In-(Co, Ti) reflow solder

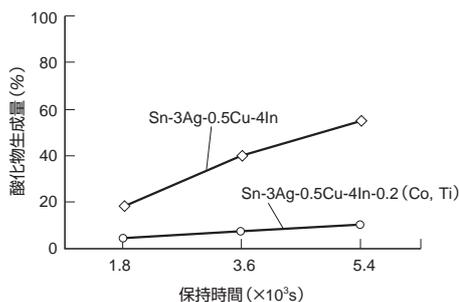


図11. Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんたの耐酸化性評価試験結果 — 250℃, 大気中で強制かくはんしたSn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんたの酸化物生成量がSn-Ag-Cu-Inはんたと比較して極めて少ない。

Result of oxidation resistance testing of Sn-Ag-Cu-In-(Co, Ti) solder

**3.2.2 Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんた** Sn-3Ag-0.5Cu-4In-0.2(Co,Ti)はんたを用いて, リフロー実装基板にて電子部品のはんだ接合部位のボイド欠陥率をX線透過法で調査した。表2に示すリフロー条件でSn-Ag-Cuはんたを用いた場合のボイド欠陥率30%以上と比較して, Sn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんたのボイド欠陥率は約3%と極めて少ない(図10)。CoとTiの添加によりぬれ性が向上され, はんたはじけ部位が少なく, ボイド欠陥率が小さいと見られる。

更に, CoとTiの添加によりSn-Ag-Cu-In系はんたの大気中でのInの酸化が大きく抑制されることもわかった(図11)。

## 4 あとがき

実装性に優れた中温系のSn-Cu-Co及び低温系のSn-Ag-Cu-In-(Co,Ti)はんたを開発した。現在, 製品化を進めており, 今後, 広範囲な分野への適用が期待できる。



タン トロン ロン THAN TRONG Long, Dr. Eng.

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 高機能・絶縁材料開発部主幹, 工博。環境・機能材料の開発に従事。

Power and Industrial Systems Research and Development Center



久里 裕二 HISAZATO Yuji

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 高機能・絶縁材料開発部主務。環境・機能材料の開発に従事。溶接学会会員。

Power and Industrial Systems Research and Development Center



野村 富二夫 NOMURA Fujio

社会システム社 小向工場 技術開発担当主務。電源の技術開発に従事。電子情報通信学会会員。

Komukai Works