はんだ付の接合機構

Bonding Mechanism of Soldering

大澤 直*

1. はじめに

電子工業におけるはんだ付が今日ほど注目されている時代はない。はんだ付は電子工業における重要な接合技術であると同時に高密度実装化のための生産技術にもなっている。接合技術としてのはんだ付において最も重要なことは、はんだ付部の信頼性である。はんだ付の信頼性を確立するためには、まず第一に「はんだ付とは何か」の基礎を理解することが大切であろう。

本稿では、はんだ付の基礎として「はんだ付の接合機構」について述べる。

2. 物質の結合

はんだ付による接合は固体（母材）と固体（はんだ）との結合によって得られる。したがって、はんだ付における結合を考察するのに先立って、物質の一般的な結合について考える必要がある。

一般に、同種または異種の物質を、ある条件に設定すると互いに接合して離れなくなる。この場合の結合力は物質の種類、つまり金属であるか非金属であるかによって異なる。

物質の結合力は多くの場合、凝集エネルギーから考察される。凝集エネルギーとは結晶の原子を無限遠方に引き離すのに必要なエネルギーであり、それが大きい物質は一般に強さも大きい。

結合の形式をその機構から分類すれば、イオン結合、

共有結合、金属結合、ファンデルワールス結合、水素結合となる。Fig.1 に結合様式のモデルを、Tab.1 に結合の種類と結合エネルギーの大きさをそれぞれ示す。

イオン結合は正負の電荷をもつイオン間の静電引力によるもので、異極性化合物である種々の塩類がこれに属する。たとえば、金属元素 M と非金属元素 X とが結合する場合には、M から X へ電子が授与されて M は M^+ (陽イオン) となり、X は X^- (陰イオン) となってイオン結合が行われる。食塩は代表的なイオン結合結晶であり、

(a) Ionic bond (b) Covalent bond

(c) Metallic bond

Fig.1 Types of bonds.

Tab.1 Bond energy

Type of bond	Bond energy (Kcal/mol)
Ionic bond	145~250
Covalent bond	15~169
Metallic bond	27~83
Hydrogen bond	2~12

*Tadashi Osawa

青山学院大学/Aoyama Gakuin University

Na^+Cl^- の結合でできている。

共有結合は、結合する2つの原子がそれぞれひとつずつの電子を出し合って2つの電子（電子対）を共有することによって形成される。結合力が強く、凝集の状態が安定しているので、結晶は硬く融点も高い。ダイヤモンド結晶、けい素化合物などは共有結合でできている。

金属結合は金属元素の原子が集合して金属結晶を作る場合の化学結合である。たとえば、Naのようなアルカリ金属では価電子の一部が結晶内を自由に運動する自由電子となり、金属原子の陽イオンが一樣な自由電子の中に浮かんでいるような状態にある。この状態では、陽イオンと電子との間に働く静電引力が金属結合の主要な力となる。

ファンデルワールス力は分子全体として相互に作用する分子間力によってもたらされる。この場合は、原子またはイオンの結合による結合力ではないので、電子の授受はなく、配向効果（配向力）、誘起効果（誘起力）、分散効果（分散力）の3種の分子間相互作用によるものとされている。ファンデルワールス結合による凝集力は弱いので、それによる結晶は軟らかく融点も低い。酸素、水素、炭素などの非金属無機化合物、多くの有機化合物結晶（ベンゼン、ナフタリン）がこれに属する。

水素結合はN、O、F、Cl、Brなどの陰性原子が、それに結合している水素原子の介在によって同一分子内あるいは他の分子の陰性原子に接近するとき起こる。たとえば、 H_2O （水）が簡単な分子構造であるにもかかわらず高い沸点と大きな蒸発熱をもつのは分子間に水素結合があるためである。

3. 異種物質間の結合力

異種物質間に作用する結合力（接合力）は、その結合様式から、(i)機械的噛み合いによる結合、(ii)分極による結合、(iii)合金化による結合に分けられる。溶接やはんだ付においては、接合界面で母材と溶加材（はんだ）との間に拡散が起こるために、その結合は合金化による結合力に主に依存している。

(a) 合金化による結合力

金属をはんだ付によって接合した場合には、母材とはんだとの間に合金が形成される。形成される合金は金属組織学の概念から、固溶体型合金、共晶型合金、金属間化合物型合金に分けられる。

固溶体型合金は接合すべき母材が同じ結晶系に属しており、かつ原子半径が近似している場合に形成されやすい。この合金が形成されている接合界面では、母材成分

の濃度が一方から他方へ連続的に変化している。したがって、濃度勾配をもつ層の不規則格子のエネルギーがその凝集エネルギーになる。

また、固溶体型合金では母材の金属結晶に原子半径の異なる溶質原子が含まれるので、その結晶内のポテンシャルエネルギーの周期性が乱され、とくに価電子数の異なる溶質原子を含む場合は凝集エネルギーが減少したり、また増加したりする。

共晶型合金は純金属同士、または金属間化合物同士の間に形成される融点の低い合金である。この場合、両者が互いに固溶し合うもの（Pb-Sn系、Ag-Cu系など）、一方だけが固溶するもの（Sn-Zn系、Ag-Ge系など）、互いにほとんど固溶しないもの（Bi-Cd系、Ag-Si系など）に分けられる。共晶型合金を形成する金属が互いに接触すると、その境界の凝集エネルギーが両金属の原子間の相互作用によって小さくなると考えられている。

金属間化合物型合金は固有の結晶構造を有する比較的簡単な成分元素の比率で表される合金である。イオン結合や共有結合では同価の正イオンと負イオンとの間で起こるが、金属間化合物はどちらも正イオンから成っており、 Cu_6Sn_5 、 AuSn_4 、 CuAl_2 などがある。金属間化合物の凝集エネルギーについては、あまりよく調べられていない。

(b) はんだ付における結合力

はんだ付の場合のような異種材（金属）の接合は、Fig. 2に示すように、母材およびはんだの原子を最大引力原子間距離まで近づけて原子を相互に接合することであり、圧力や熱を加えたり、あるいは溶融状態にすることによって容易になる。はんだ付の接合基本原理は、接合すべき母材の原子と、はんだの原子との接合を母材表面に溶融はんだを「ぬらす」ことによって行うことである。し

Fig. 2 Relation between mutual force and interatomic distance.

たがって、はんだ付においては、ぬれ現象が最も重要になっており、ぬれを伴わないはんだ付はあり得ない。ぬれは、はんだ付にだけ認められる特有な現象ではなく、液体が固体と接する場合に見られる現象である。

しかし、はんだ付におけるぬれ現象は、他の場合と異なる。つまり、水がガラスにぬれる場合には水とガラスの間には何の変化も起こらないが、熔融はんだが母材表面にぬれる場合には、ぬれの界面がはんだ付の過程で変化する。具体的には、はんだ付の界面で、熔融はんだへの母材の拡散(溶解)、合金層の成長などが起こり、これらの反応が、はんだ付部の機械的性質、電気的性質、化学的性質に影響し、はんだ付部の結合力(接合力)にも関わるようになる。

4. はんだ付に付随する現象

(a) ぬれ現象

はんだ付におけるぬれ現象を理解するのに大きく分けて2つの考え方がある。ひとつは、母材やはんだの表面エネルギー、母材とはんだとの間の界面エネルギーの大小関係がぬれの良否を決めるとする考え方であり¹⁾、他のひとつは、母材とはんだの界面における合金層生成や溶解度を重視し、相互の合金層生成の傾向や固溶度の大きいものがぬれやすいとする考え方である²⁾。これらはいずれも一面の正しさをもっているが、本質的には表面エネルギーや界面エネルギーの観点から説明されるべきであり、それらのエネルギーがぬれの過程に付随する金属学的な反応によって影響されると解釈するのが妥当であろう。

一般に、固体表面に液滴を置くと、Fig.3に示すように、固体と液体の性質によって一定の形状になる。この場合、液体と固体とが接する点における液体表面と、固体／液体界面とのなす角 θ (接触角)が、ぬれの状態、すなわち、ぬれ性(wettability)を表す尺度にされている。一般には、 $\theta < 90^\circ$ の場合を「ぬれる」、 $\theta > 90^\circ$ の場合を「ぬれない」としている³⁾。

Fig.3において、力学的平衡条件から、次の関係が成り立つ。

Fig.3 Liquid droplet on base metal.

$$\gamma_s = \gamma_l \cos \theta + \gamma_{ls}$$
 (1)

ここで、 γ_s : 固体の表面張力

γ_l : 液体の表面張力

γ_{ls} : 固体／液体の界面張力

θ : 接触角

(1)式は Young の式⁴⁾と称される。また、

$$\begin{aligned} \gamma_s - \gamma_{ls} &= \gamma_l \cos \theta \\ &= A \end{aligned}$$
 (2)

が得られ、 A は付着張力(adhesion tension)と称される。 A は固体と液体の接触によって固体表面が消失して新たに固体／液体の界面が生じる際の自由エネルギーの減少を表すことになるから、ぬれの程度は A の値から判断するのが合理的である。

しかし、一般には接触角の大小が、より直感的であるので、接触角 θ をぬれ性の尺度にする場合が多い。ぬれ性を接触角によって比較する場合は、厳密には同一の表面張力をもつ液体についてのみ適用できる。

はんだ付におけるぬれ現象のように、2つの相が接触して新たな界面が形成されることによって自由エネルギーが減少する場合には付着が起こる。この自由エネルギーの減少は2相間の界面を引き離して新しい表面を作るのに必要な仕事に相当し、付着仕事(work of adhesion)と呼ばれる。静止液滴の場合、付着仕事 W_A は γ_s と γ_l の和と、 γ_{ls} との差に相当する。

したがって、

$$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls}$$
 (3)

となり、(1)式と(3)式とから、

$$W_A = \gamma_l (1 + \cos \theta)$$
 (4)

が得られる。(3)式は接触が小さいほど付着仕事が大きくなることを示している。

ぬれの程度は γ_s 、 γ_l 、 γ_{ls} の値の相対的な関係によって決まるが、それぞれの表面張力が変化するとき接触角 θ がどのように変化するかをTab.2にまとめて示す。接触角 θ の変化は $\theta < 90^\circ$ の場合と、 $\theta > 90^\circ$ の場合とで異

Tab.2 Effect of interfacial energy on contact angle in wetting.

Change of interfacial energy		Change of contact angle, θ	
		$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$
γ_l	decrease	decrease	increase
	increase	increase	decrease
γ_s	decrease	increase	increase
	increase	decrease	decrease
γ_{ls}	decrease	decrease	decrease
	increase	increase	increase

なる。Tab.2 より、 γ_s が大きい、あるいは γ_i , γ_{is} が小さくなれば、ぬれ性が良くなることが分かる。はんだ付におけるぬれ性質を改善するためには、これらの条件を考慮することが大切である。

たとえば、母材を強加工することによって γ_s を増加させたり⁵⁾、フラックスを使用することによって γ_i (厳密には溶融はんだと溶融フラックスとの界面張力 γ_{if}) を減少させたりする方法⁶⁾がある。

このように、 γ_s , γ_i , γ_{is} などの表面張力がぬれ性に影響するが、ぬれ性に及ぼす因子として、これの他に、母材／はんだ間の金属学的相互作用や、はんだの還元作用がある⁷⁾。

(b) 母材溶食

はんだ付の過程では液体としての溶融はんだと、固体としての母材金属とが直接に接触するので、溶融はんだへの母材溶解が大なり小なり必ず起こる。この現象は溶食 (leaching) と呼ばれ、厚膜基板のはんだ付やマイクロソルダリングでは無視できない重要な問題になっている。Ag めっき被膜が溶融はんだによって溶食される「Ag 食われ現象」はその代表的な例である。

液体金属への固体金属の溶解現象に対しては次式で示される Nernst-Brunner の式が適用される。

$$\frac{dn}{dt} = K \frac{A}{V} (n_s - n) \quad (5)$$

ここで、 n : 溶解時間 t における溶質濃度

n_s : 溶質の飽和濃度

V : 液体金属の体積

Fig.4 Temperature dependence of dissolution rate in silver dissolution into molten solder.

Fig.5 Temperature dependence of thickness of alloy layer in diffusion couple of copper and molten tin.

A : 反応界面積

K : 溶解速度恒数

(5)式をはんだ付における母材溶食現象に適用してみると、その溶解速度を小さくするためには、はんだ付面積を小さくし、さらに、はんだにおける母材成分の濃度を高めること、すなわち、母材成分を含有するはんだを用いることなどが有効な手段になる。Cu や Ag 母材の溶食を防止するために少量の Cu や Ag を含有する Cu 入りはんだや Ag 入りはんだを用いることは理に適っている。Fig.4⁸⁾は溶融はんだによる Ag の溶解現象におけるアレニウスプロットを示したものであるが、Ag 溶食～防止に対する Ag 入りはんだの有効性が認められる。

また、液体金属が静的に作用するか、または動的に作用するかによっても固体金属の溶解速度が大きく影響され、後者の場合は前者に比べて 2～3 倍速くなる⁹⁾。

溶融はんだによる母材の溶食は、めっき被膜や細線が溶解消失するばかりでなく、はんだの流動性を悪くしたり、凝固時に母材成分が金属間化合物となって析出するので好ましいことではない。

(c) 合金層の形成

合金層としての金属間化合物は一般に硬くて脆いので、これがはんだ付部に形成されると機械的性質が低下し、さらに導電性や耐食性などをも低下させる原因になる。

Cu 系母材に Sn 系はんだを適用した場合は、その界面に必ず合金層が形成される。Fig.5 に固体 Cu と溶融 Sn とを各温度で反応させた場合に得られる合金層の種

Tab.3 Intermetallic compounds of the common solder elements and base metals.

Base metal	Element of solder						
	Sn	Pb	In	Ag	Cd	Bi	Sb
Al				Ag ₃ Al (Ag ₂ Al)			AlSb
Cd					(AgCd) Ag ₅ Cd ₈ (AgCd ₃)		
Cu	Cu ₃ Sn Cu ₆ Sn ₅		Cu ₉ In ₄ (CuIn ₂) (Cu ₄ In ₃)		Cu ₂ Cd Cu ₅ Cd ₈ Cu ₄ Cd ₃ CuCd ₃		(Cu ₁₃ Sb ₃) Cu ₂ Sb
Au	(Au ₆ Sn) AuSn ₂ AuSn AuSn ₄	Au ₂ Pb AuPb ₂	Au ₄ In AuIn ₂ Au ₉ In AuIn ₄		Au ₃ Cd AuCd ₃ AuCd	Au ₂ Bi	AuSb ₂
In	(InSn) (InSn ₄)	(In ₃ Pb)		Ag ₂ In AgIn		In ₂ Bi InBi	InSb
Fe	FeSn FeSn ₂						Fe ₃ Sb ₂ FeSb ₂
Pb			(In ₃ Pb)			(Pb ₃ Bi)	
Ni	Ni ₃ Sn Ni ₃ Sn ₄ Ni ₃ Sn ₂		Ni ₃ In, Ni ₂ In NiIn, Ni ₃ In ₇ NiIn ₃			NiBi NiBi ₃	Ni ₁₅ Sb, NiSb Ni ₃ Sb, NiSb ₂ Ni ₇ Sb ₃
Pt	Pt ₃ Sn, PtSn ₂ PtSn, PtSn ₄ Pt ₂ Sn ₃	Pt ₃ Pb PtPb		(Ag ₃ Pt) (AgPt ₃) (AgPt)			Pt ₄ Sb
Ag	(Ag ₆ Sn) Ag ₃ Sn		Ag ₃ In AgIn ₂ Ag ₂ In		(AgCd) (AgCd ₃) Ag ₅ Cd ₈		Ag ₃ Sb ₂ Ag ₃ Sb
Sn	(Ag ₆ Sn) Ag ₃ Sn		(In ₂ Sn) (InSn ₄)	(Ag ₆ Sn) Ag ₃ Sn			(SnSb)
Zn				(AgZn) (AgZn ₃) (Ag ₂ Zn ₃)			ZnSb Zn ₃ Sb ₂ Zn ₄ Sb ₃

類と厚さとの関係を示す。形成される合金層は η (Cu₆Sn₅), ϵ (Cu₃Sn), δ , γ であり, 反応温度によってそれらの形成の仕方が異なる。

はんだ付の過程で形成される合金層の種類は, それに関与する母材の種類とはんだ成分によって平衡状態図から, ある程度予測することができる。しかし, 形成される合金層が平衡状態図におけるものと必ずしも一致しない場合や, 平衡状態図に存在しないものである場合もある¹⁰⁾。Tab.3 に, はんだ付に関係する主な母材とはんだ成分元素との間に形成される合金層の種類を示す。

合金層の成長速度は一般に拡散法則に従って加熱時間の平方根に比例 (放物線則) し, 加熱温度の上昇とともに拡散係数の平方根に比例して増加する。合金層の成長

については, いろいろな解析法 (Wagner 法, Heumann 法, Kidson 法など) が試みられているが, 合金の厚さ W は近似的に次式によって求められる。

$$W^2 = 2 D t \quad (6)$$

ここで, D : 拡散係数

t : 反応時間

拡散係数 D は,

$$D = D_0 \exp (-Q/RT) \quad (7)$$

で表され, 振動数項 D_0 ならびに活性化エネルギー Q の値が与えられれば, 任意の温度における拡散係数を求めることができる。

Fig.6¹¹⁾ に固体 Cu と溶融 Sn との間に形成される合金層の厚さと加熱時間との関係を示すが, 厚さは加熱時間

の平方根にほぼ比例して増加することが分かる。

また、合金層は固体金属と熔融金属とが反応する場合にのみ形成されるのではなく、固体金属と固体金属の反応によっても形成されたり、成長したりする。つまり、はんだ付部が高温の環境に置かれた場合には合金層が新しく形成されたり、成長したりする。Fig.7¹²⁾に、はんだ付部の合金層成長に及ぼす環境温度の影響を示す。

5. おわりに

はんだ付による接合の基本原理は熔融はんだの母材へのぬれである。

しかし、はんだ付の過程で、熔融はんだと母材との反応、たとえば、母材溶食や合金層成長などが必然的に起こるために、それらの反応がはんだ付継手の性質（接合強さ、耐食性など）に影響するようになる。したがって、それらの反応を、はんだ付条件を厳格に管理することが

信頼性のあるはんだ付継手を得る基本であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) たとえば、藤村理人：溶接学会誌, **34** (1965), 458
- 2) たとえば、G. L. J. Bailey : J. Inst. Metals, **80** (1951-52), 57
- 3) G. Glasstone : Textbook of Physical Chemistry, 2nd ed., Van Nostland, (1946), 482
- 4) T. Young : Trans. Roy. Soc., **96 A** (1805), 65
- 5) 大澤 直：日本金属学会誌, **44** (1980), 494
- 6) A. Latin : Trans. Farad. Soc., **34** (1938), 1384
- 7) 大澤 直：電子材料のはんだ付技術, 工業調査会, (1983), 12
- 8) R. A. Bulwith : Weld. J., **64** (1985), 86-s
- 9) J. W. Taylor : J. Inst. Metals, **86** (1957-58), 36
- 10) 平野賢一：日本金属学会会報, **6** (1967), 856
- 11) 大澤 直：日本金属学会誌, **35** (1971), 463
- 12) C. J. Thwaites : I. T. R. I. Publi., No. 533

Fig. 6 Relation between thickness of alloy layer and heating time in diffusion couple of copper and molten tin.

Fig. 7 Relation between thickness of alloy layer and holding time at various temperature.