ソルダコート表面のはんだ濡れ性

作山 誠樹*, 渡辺 勲*, 佐藤 武彦*, 花房 孝嘉**

Solderability of Solder-Coated Surfaces

Seiki SAKUYAMA*, Isao WATANABE*,
Takehiko SATO* and Takayoshi HANABUSA**

*株式会社富士通研究所実装技術研究部 (〒243-01 神奈川県厚木市森の里若宮10-1)

**富士通株式会社プリント板第二製造技術部 (〒674 兵庫県明石市大久保町西脇字塚本64)

*Electronics Packaging Laboratory, Fujitsu Laboratories Ltd. (10-1 Morinosato-wakamiya, Atsugi-shi, Kanagawa 243-01)

**P.W.B Production Engineering Dept. II, Fujitsu Ltd. (64 Nishiwaki, Ohkubo-cho, Akashi-shi, Hyogo 674)

概要 表面実装における微細パターン化に伴い、プリント配線板の前処理であるソルダコート(予備はんだ被膜)の薄膜化が要求されている。しかし、薄いソルダコート表面では、はんだペーストとの濡れ性低下が問題となる。そこで、メニスコグラフ濡れ性試験、オージェ分光分析、X線マイクロアナライザにより、薄いソルダコート表面ではんだ濡れ性低下のメカニズムの解明と、薄いソルダコート用はんだ材料について検討した。その結果以下のことが明らかとなった。母材からのCuの拡散によってCu-はんだ界面に生成するCu-Sn金属間化合物ははんだ表面まで成長し、表面に露出した化合物中の過剰なCuが酸化することによって、薄いソルダコート表面ではんだ濡れ性が低下する。ソルダコート用共晶はんだ浴に0.3wt%のCu添加は、母材からのCuの溶出を抑え、化合物の成長を抑制する。また、0.1wt%以上のインジウム(In)添加はソルダコート表面がInリッチとなって、表面にInの酸化膜を形成させ、これが化合物の酸化を抑制する効果がある。したがって、ソルダコート用はんだにCu-Inを添加することで、Cu-Sn金属間化合物の成長を抑制し、たとえ薄いソルダコート表面で金属間化合物が露出したとしても、化合物表面の酸化を抑制し、良好なはんだ濡れ性を得ることができる。

Abstract

Solderability mechanisms and solder materials for thin solder coating for SMT printed circuit boards (PCBs) were studied by a meniscograph testing, auger electron spectroscopy, and X-ray microanalysis. Cu-Sn intermetallic compounds grow at the interface of the solder coating and the Cu by Cu diffusion from the substrate. Supersaturated Cu oxidizes in the Cu-Sn compounds with air-exposed surfaces. This results in low solderability of the thin solder-coated surface. Adding 0.3 wt% Cu to the solder-bath inhibits the growth of Cu-Sn compounds by reducing Cu diffusion. Adding more than 0.1 wt% Indium (In) forms a rich In layer in the solder-coated surface, and this prevents Cu-Sn compounds from oxidizing. Growth of Cu-Sn compounds is, therefore, inhibited, and, even if there are Cu-Sn compounds exposed to the solder-coated surface, it is possible to obtain good solderability by adding both Cu and In to the solder.

1. はじめに

近年、電子機器の小型軽量化、多機能化、高性能化に伴い、プリント配線板はこれらに対応すべく、小径穴化、高密度配線化、多層化の要求が一層強まっている。また、プリント配線板と部品の接続は基板

の表面に直接面付けする表面実装(SMT: Surface Mount Technology)方式が導入され、従来のスルーホール実装と比較して高度なレベルの技術が要求されている。現在この表面実装プロセスにおいては、はんだペーストを用いたリフローはんだ付けが行われているが、多品種の部品が混在するため一括はん

だ付けが難しく、多工程に及ぶ熱履歴を受ける。これによってスルーホール内部やフットプリント部のCuが酸化し、部品の接続は従来よりも過酷な条件となる。このCuの酸化を防ぐ手段の一つとして、HAL (Hot Air Leveling) 法によるソルダコート処理がある。高密度実装を考えた場合に、微小フットプリント部の接合に対応できる薄いソルダコートが望ましい反面、薄いソルダコートでは、その上に搭載する部品リードを接合するためのはんだペーストとの濡れ性が不十分で、接合不良につながりやすいという問題がある。本論文では薄いソルダコート表面の状態を明らかにし、はんだ濡れ性低下の原因を探ると共に、薄いソルダコートに適用可能なはんだ材料について検討したので以下に報告する。

2. 実験

2.1 ソルダコート膜の状態観察

HAL 法によってソルダコート処理を施したプリント配線板のフットプリント部について、表面からX線マイクロアナライザ (XMA : X-ray Micro-analyzer) による面分析を行った。また、フットプリント部の断面を切断し、研磨した後、XMA による線分析を行った。

2.2 試料作製方法

Cu 板に厚さ20μmのCuめっき処理を施した短冊状 (形状寸法 : 50×5×1 mm) の試料に、ソルダコート処理を行った。ソルダコート条件ははんだ浴温度230℃、浸漬時間5秒間とし、ソルダコート厚は0.3μmと20μm (Cu-Sn化合物層の厚さを含む) の2種類とした。その後、ソルダコート表面の酸化が

はんだ濡れ性に及ぼす影響を調べるため、大気中および真空中 (10⁻²torr) において、170℃で最大50時間加熱し、評価試料とした。

ここで、ソルダコートに用いたはんだは、63wt% Sn-37wt% Pb (JIS : H63S) の共晶はんだであり、さらに従来の Sn-Pb 共晶はんだに Cu, In, Cu-In を添加したはんだの4種類とした。

2.3 評価試験方法

濡れ性の評価は、メニスコグラフ濡れ性試験方法のはんだ濡れ時間 (図1) で比較した。メニスコグラフ試験の条件は表1に示す。

また、上記作製試料についてオージェ分光分析 (AES : Auger Electron Spectroscopy) による表面分析を行い、ソルダコート表面の酸化状態を調べた。

3. 結果と考察

3.1 ソルダコート膜の状態観察

HAL 法によるソルダコート処理は、基本的にその膜厚のばらつきが大きく、厚い部分、薄い部分が生じ、薄い部分でははんだペーストとの濡れ不良が生じる。図2はその一例でVPS (Vaper Phase Soldering) 工程で発生したウィック現象である。フットプリントと部品リードをはんだ付けするために供給したはんだペーストがリードに吸い上げられ、接合部が形成されていない。このような現象は、ソルダコート表面の濡れ性がリード部に比べて悪いために生じたものと思われる。

VPS 工程でウィック現象が生じたフットプリント部のソルダコート厚の異なる表面について、二次電子像を図3に、XMA による面分析結果を図4に示す。厚いソルダコート部はPbのデンドライト組織が見られるものの、他の部分は明らかに共晶はんだ組成を示している。一方薄いソルダコート部は表

図1. メニスコグラフ濡れ曲線

表1. メニスコグラフ試験条件

はんだ浴組成	Sn-Pb共晶はんだ
浴温度	240℃
浸漬深さ	5 mm
浸漬時間	60s
浸漬速度	20mm/s

面の荒れが著しく、二次電子像で白い Pb 部以外からは Cu と Sn が検出されており、共晶組成から大きく変化している。つまり、薄いソルダコート表面では Cu-Sn 金属間化合物が表面に露出していると考えられる。

また、ソルダコート厚の厚いフットプリント、薄いフットプリントについて、断面から XMA により線分析を行った結果を図 5、6 に示す。図 5 の厚い

図 2 . ウィック現象

ソルダコート部では、Cu-Sn 金属間化合物の上に Sn-Pb 層が存在している。しかし、図 6 の薄いソルダコート部では表面に Sn-Pb 層が存在しておらず、Cu-Sn 金属間化合物層が表面に露出している。

一般に Cu-Sn 金属間化合物層が表面に露出している場合、はんだ濡れが悪いと言われている^{1),2)}。したがってここでは、Cu-Sn 金属間化合物の表面露出によるソルダコート表面の濡れ性低下がウィック

図 3 . ソルダコート表面の二次電子像

図 4 . ソルダコート表面のX線像

現象の一つの原因であると予想される。

3.2 ソルダコート膜表面の酸化による影響

ソルダコート厚が異なる2種類のソルダコート試料について、はんだ濡れ性試験の結果を図7に示す³⁾。

大気中で加熱した場合、ソルダコート厚が0.3 μ mと薄い試料は、ソルダコート厚が20 μ mの試料と比較し、加熱時間に伴うはんだ濡れ性の劣化が著しい。これに対して真空中で加熱した場合、このソルダコート厚の違いによる濡れ時間の差がほとんど認められず、加熱時間に対するはんだ濡れ時間の変化も少ない。このように、ソルダコート厚が薄い場合は酸化によるはんだ濡れ性劣化が著しく、実際にウィック現象を生じている個所は、ソルダコート厚が薄い

フットプリント部であることと一致している。

図8、9にソルダコート厚が0.3 μ mの試料の加熱前と50時間大気中で加熱した試料のAESによる表面分析結果を示す。加熱前の試料はCuが表面付近まで拡散しているが、最表面はソルダコート時に生成したと思われるSnの酸化膜が表面を覆っている。また、50時間加熱試料表面はSnではなくCuの酸化膜が表面を覆う状態となっている。図10はソルダコート厚0.3 μ mの試料を真空中で加熱した試料の分析結果である。Cuの拡散が進んでいるものの、最表面はSnの酸化膜であり、厚さも薄い。以上の結果より、ソルダコート表面のはんだ濡れ性低下の原因は、

図5. XMAによる断面分析
(厚いソルダコート部)

図6. XMAによる断面分析
(薄いソルダコート部)

ソルダコート厚	熱処理雰囲気
○ 0.3 μ m	大気
● 0.3 μ m	真空
□ 20 μ m	大気
△ 20 μ m	真空

図7. ソルダコート表面のはんだ濡れ性

図8. AESによる表面分析結果

図9. AESによる表面分析結果

図10. AESによる表面分析結果

熱処理前

熱処理後

図12. XMAによる断面線分析結果

図11. モデル実験試料

ソルダコート厚の薄いフットプリント部でCu-Sn金属間化合物が表面に露出することにより発生することが明らかである。しかも、Cu-Sn金属間化合物の最表面はCuの酸化膜であり、これが直接の原因と思われる。

この現象をさらに明らかにするため、以下のモデル実験を行った。まず、酸素不純物の少ない無酸素Cuに溶融Snをコーティングし、Cu-Sn金属間化合物を成長させるために250°Cで300時間熱処理をした。その試料を図11に示すように切断し、断面を研磨した。その後、断面を170°Cで50時間大気中で加熱して酸化させた。その試料をXMAによる線分析を行い、Sn部、Cu部、Cu-Sn金属間化合物部の酸素濃度を比較した。結果を図12に示す。Sn中およびCu-Sn金属間化合物中の加熱による酸素濃度の変化はほとんどみられない。しかし、Cu中の酸素濃度は

表 2 . はんだ浴中およびソルダコート中のCu濃度

(wt%)		
(1)はんだ浴中のCu濃度	(2)ソルダコート膜中のCu濃度	(2)-(1)ΔCu
0.01	0.19	0.18
0.12	0.21	0.09
0.21	0.22	0.01

50時間の熱処理によって著しく増加している。つまり、Sn の酸化物生成自由エネルギーは小さいが、その酸化膜が非常に緻密で安定であるために酸化が進み難いものと考えられる。逆に Cu は Sn に比べて酸化物生成自由エネルギーの点からは酸化し難いものの、実際にはかなり酸化が進行する。そして、Cu-Sn 金属間化合物中の酸素濃度は、ほとんど変化しておらず、Cu-Sn 金属間化合物自身は酸化し難いことがわかった。AES の結果と合わせて考えると、Cu-Sn 金属間化合物は時間と共にはんだ表面に成長し、表面に達したとき、過剰な Cu が酸素と結びつくものと推定される。このようにして生成する Cu の酸化層ははんだペーストとの濡れ性低下の一原因であると考えられる。ソルダコートが薄い場合、Cu-Sn 金属間化合物が表面に露出しやすく、比較的短時間でこの現象が起こるものと思われる⁴⁾。

3.3 はんだ濡れ性向上

3.3.1 Cu 添加による効果

薄いソルダコート表面での濡れ性低下は、Cu-Sn 金属間化合物の表面露出と酸化が原因であることがわかった。そこでこの濡れ性を向上させる手段として、ソルダコートはんだへの Cu-Sn 金属間化合物成長抑制元素の添加について検討した。

表 2 にはんだ浴中の Cu 濃度と、Cu めっき板をはんだ浴に浸漬後、試料に付着したソルダコート膜中の Cu 濃度、および両者の差 (Δ Cu) を示す。はんだ浴中の Cu 濃度が低いほど、Δ Cu は大きくなる。この Δ Cu は Cu めっき板から溶け出した量とみなすことができる。したがって、あらかじめ、はんだ浴へ Cu を添加すると、はんだ浴中の Cu の溶出は少なくなる。この溶融はんだ中における Cu の溶解反応が著しい場合、Cu とはんだの界面における拡散が起こりやすい状態となる。すなわち、Cu と Sn の拡

散対がしっかり形成されるため、はんだが固化した後も拡散が進みやすく、Cu-Sn 金属間化合物の成長が速くなるものとする。

そこで、このはんだ浴への Cu の溶出による Cu-Sn 金属間化合物への影響を調べるため、Sn-Pb 共晶はんだに0.3wt% Cu 添加のはんだ浴で、ソルダコートした試料を170°Cで熱処理を行い、そのときの Cu-Sn 金属間化合物の成長速度を調査した。結果を図13に示す。Cu 無添加ソルダコート試料は、Cu を微量添加したソルダコート試料に比べ、Cu-Sn 金属間化合物の成長速度が大きくなっている。したがって、はんだ浴中に Cu が微量溶け込んでいた方が Cu-Sn 金属間化合物の成長を抑制できることがわかる。

また、実際にこの Cu 添加による Cu-Sn 金属間化合物の成長抑制がはんだ濡れ性にどのような影響を与えるか、メニスコグラフ法により測定した。結果を図14に示す。無添加のソルダコート試料の方が、Cu 添加ソルダコート試料に比べはんだ濡れ性劣化の傾向がはっきり現れている。これは図13の金属間化合物の成長速度からわかるように、金属間化合物層の厚さの影響であることが考えられる。

3.3.2 In, Cu-In 添加による効果

ソルダコート表面のはんだ濡れ性低下の原因は、表面に露出した金属間化合物中の Cu の酸化が原因と思われるが、この酸化を防止する手段として In の添加を検討した。In は Sn に比べ酸化物の生成自由エネルギーが小さく⁵⁾、融点が153°Cと非常に扱いやす

図13. 加熱時間と金属間化合物の厚さの関係

ソルダコート厚: $0.3\mu\text{m}$
熱処理温度: 170°C

図14. 薄いソルダコート表面のはんだ濡れ性

図16. X線光電子分光による表面分析結果

熱処理温度: 170°C
熱処理時間: 50h
熱処理雰囲気: 大気
ソルダコート厚: $0.3\mu\text{m}$

図15. AESによる表面分析結果 (In添加系)

熱処理温度: 170°C
熱処理時間: 50h
熱処理雰囲気: 大気
ソルダコート厚: $0.3\mu\text{m}$

図17. AESによる表面分析結果 (Cu-In添加系)

い金属である⁶⁾。つまり、In が最も酸化しやすいという特性を利用し、ソルダコート表面に In-O を形成させることで、Cu-Sn 金属間化合物の酸化防止を期待するものである。

In を0.5wt%添加したはんだ浴で $0.3\mu\text{m}$ の厚さにソルダコートした試料を、50時間大気中で加熱した試料の AES による表面分析結果を図15に示す。In 添加試料は無添加試料 (図9) に比べて酸化膜の厚さが極めて薄くなっているのがわかる。これは表面が In リッチとなっており、その挙動は酸素の深さ方向のプロファイルと相関性があることから、表面に In-O が形成されているものと推測される。ここで形成された酸化膜は非晶質であるため、X 線回折に

よる同定は不可能であった。そこで X 線光電子分光分析を用いて、酸化膜の同定を行った。結果を図16に示す。図中のピークは In の酸化物の結合エネルギー⁷⁾とほぼ一致しており、In-O が表面に形成されていると思われる。したがって、In を添加したソルダコートは In の優先酸化により表面の酸化膜厚が薄くなったものと考えられる。これははんだ濡れ性にも効果が現れており、Cu 添加よりもはんだ濡れ時間への効果が大きい (図14)。しかしながら、In 添加のみでは Cu-Sn 金属間化合物の表面露出は抑えることができない。そのため金属間化合物の成長抑制効果がある Cu の添加との併用を試みた。共晶はんだに In を0.5wt%、Cu を0.3wt%添加したはんだ浴でソルダコートした試料の AES による表面分析結果を図17に示す。In と Cu を複合添加した試料は Cu の拡散が抑えられ、In 添加に比べさらに酸化膜が薄く、その効果が顕著に現れている。これははんだ濡

図18. In添加量とはんだ濡れ時間の関係

れ性の結果(図14)と一致しており、In 添加による酸化抑制効果と Cu 添加による Cu-Sn 金属間化合物の成長抑制作用が相乗的に働いているためと考えられる。

また、0.3wt% Cu を添加したはんだへの In 添加量と、はんだ濡れ性の関係を図18に示す。はんだ濡れ性は In 添加量と共に良好となっており、0.1wt% 以上の In 添加はその効果が大きい。

4. まとめ

表面実装基板用薄いソルダコート表面のはんだ濡れ性向上のため、メニスコグラフ濡れ性試験, XMA, AES により、はんだ濡れ性のメカニズムと薄いソルダコートに適用可能なはんだ材料について検討した。主な結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 薄いソルダコート表面のはんだ濡れ性低下の原因は、ソルダコート表面に露出した Cu-Sn 金属間化合物中の Cu が酸化することによる。
- (2) はんだ浴への0.3wt% Cu 添加は、Cu-Sn 金

属間化合物の成長を抑制し、はんだ濡れ性を向上させる効果がある。

- (3) はんだ浴への0.1wt%以上の In 添加は、Cu-Sn 金属間化合物の酸化を抑制し、はんだ濡れ性を向上させる効果がある。
- (4) Cu, In 複合添加はそれぞれのもつ濡れ性向上効果が、相乗的に働き、薄いソルダコート表面での濡れ性を著しく改善させる。

(1992. 9. 8 - 受理)

文 献

- 1) P.E. Davis, M.E. Warwick: "Intermetallic Compound Growth and Solderability", International Tin Research Institute, 634, (1983)
- 2) M.E. Warwick, S.J. Muckett: "Observations on The Growth Intermetallic Compounds on Tin Coated Substrates", International Tin Research Institute, 632, (1983)
- 3) 作山誠樹, 渡辺勲, 他: "銅-錫金属間化合物の生成とはんだ濡れ性", (社) 日本金属学会, 1990年秋期大会一般講演概要集, 401, (1990)
- 4) 作山誠樹, 渡辺勲, 他: "表面実装基板用ソルダコート表面のはんだぬれ性", (社) 電子情報通信学会, EMC91-11, 7~12, (1991)
- 5) Colin J. Smithells: METALS REFERENCE BOOK, BUTTER WORTHS, Vol.2, 635-636, (1962)
- 6) Max Hansen: CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS, MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC, 634, (1958)
- 7) A.W.C. Lin, N.R. Armstrong, T. Kuwana: "X-ray Photoelectron/Auger Electron Spectroscopic Studies of Tin and Indium Metal Foils and Oxides", Analytical Chemistry, 49, 1228. (1977)