鉛フリー材料およびそのソルダリング継手の基本特性からの鉛フリー化ー鉛フリーはんだプロジェクト・日本溶接協会の活動

藤本 公三*

Lead Free Soldering Based on Fundamental Properties of Lead Free Solder Materials and Their Soldered Joints

Kozo FUJIMOTO*

*大阪大学大学院工学研究科生産科学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

*Department of Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamada-Oka, Suita-shi, Osaka 565-0871)

1. はじめに

近年、エレクトロニクス製品は電子デバイスの高密度・高集積化により小型・高機能な製品が次々と開発され、人間の生活はより一層豊かになってきている。しかし、これらの電子製品の製造において、電子部品のプリント配線板への実装時に用いられているはんだに有害金属である鉛が含まれており、このはんだに含まれている鉛は、寿命を迎えた電子・電気製品の廃棄埋め立てに伴う地中への流出による地下水汚染として問題視されている。

このような状況下で、NEDO（新エネルギー開発機構）委託事業「鉛フリーはんだの規格化のための研究開発」が産業環境管理協会に委託され、日本溶接協会がその再委託先の1つとして研究プロジェクトが設立された。

これまで、鉛フリー化に対する研究は欧米での研究プロジェクト、日本での各研究機関、会社で取り組みが行われてきた。しかし、これまでの取り組みは、標準となる試験方法、実験条件の整合がなされないままに行われてきたため、実用化に対する判断が各社各様となっており、様々な組成の鉛フリー材料の提案がなされている。使われるはんだ材料が種々雑多になれば、それに対するフラックス、電極めっきの組み合わせなども考えると無限の組み合わせの中での実装となることが想定される。鉛フリー化をすべて

の製品レベルで実用化するには、ソルダリングの原理原則に立ち返り、標準となる試験・評価法に基づいて標準となるはんだ組成、電極材料、実装条件などを見直す必要がある。

そこで、日本溶接協会のプロジェクトでは、鉛フリーはんだの評価試験方法を標準化、ならびに種々提案されている鉛フリーはんだの特性の標準化を図ることにより、鉛フリーはんだの実用化への共通尺度を構築することを目的として研究を行った。

なお、本研究プロジェクトでは現状のSn-Pb共晶はんだによる実装（材料構成、実装条件など）をベースにするのではなく、鉛フリー候補合金材料の特性をベースにして、その材料を用いたときに、適用可能となる実装条件範囲、材料構成などを明確にすることを目指したものである。

2. ソルダリングの原理原則に基づく基本特性の標準化指針

鉛フリー化を実現するには、鉛フリーはんだ材料を用いて実装を行ったときの実装継手の品質、信頼性の要求を満足することが必要となる。実装においては、図1に示すように、製品によって設計仕様、要求仕様・性能、装置の性能が異なり、これら各仕様・性能に対して、用いる材料、プロセス条件が選定されなければならない。これらの選定

図1. 鉛フリーはんだ規格化のための研究開発プロジェクトの指針

のためには、各種鉛フリーはんだ候補合金の材料特性、ソルダビリティ、継手性能、信頼性等の基礎データを明確にしておく必要がある。これら基礎となるデータは、データを取得する装置、データを取得する者が異なっても同一のデータが得られる標準試験・評価法に基づく標準データである必要がある。

標準試験・評価法の策定、およびそれから得られた標準となる特性を評価するには、ソルダリングの原理原則に立脚していることが最も重要となる。

電子部品のプリント配線板への実装に使われているソルダリングプロセスは、図2に示すように、電子部品、プリント配線板とはんだという3種類の材料をある温度に加熱することで、図3に示すように、部品や基板の電極材料とはんだとの界面反応（ぬれ、溶解、拡散）が生じ、接続が達成される。接続されたソルダリング継手の品質、信頼性やソルダリング時の作業性は、はんだ、フラックスの材料特性、電子部品、プリント配線板の電極材料の材料特性とその表面性状および加熱時の温度プロファイルにより大きく変化をする。つまり、ソルダリング品質を支配しているのは、各種材料特性とそれに与える熱（温度プロファイル）である。ぬれ、溶解、拡散などの界面反応は与えられた材料、温度プロファイルの結果として現れる現象である。従来の報告の大半はこの温度をソルダリング時の代表温度（リフロー炉の温度プロファイル、フロー槽のはんだ浴温度）で規定しており、個々の接合部の温度に大きな違いがでている。この温度の違いが各種の特性、現象の変化を引き起こし、本質的な影響因子の判明を阻害してきた感がある。

図2. ソルダリングの原理

図3. ソルダリング継手における界面反応

る。このため、本研究プロジェクトでは、実際の接合部温度を測定し、各種継手作成条件を接合部温度で規定し、接合部温度を10℃刻みで変化させることで、各種特性、界面現象を評価し、鉛フリーはんだ特性の標準化を図ることを基本としている。

3. 共通試験用鉛フリーはんだ材料

鉛フリーはんだは、Sn-Ag系、Sn-Ag-Bi系、Sn-Ag-Cu系、Sn-Ag-Cu-Bi系、Sn-Zn系、Sn-Bi系など各種の合金組成のはんだが提案され、検討されてきている。いずれの合金材料も現在、プリント配線板実装に使われているSn-Pb共晶はんだに取って代わるものはない。

はんだ材料だけをとってみると、Sn-Pb共晶はんだよりも機械的特性、信頼性が高い合金組成のはんだがいくつもあるが、Sn-Pb共晶はんだよりも融点が高く、部品およびプリント配線板上の電極材料に対するぬれ性が悪いという課題がある。ソルダリング温度をはんだ合金の融点に合わせて高くすることが可能であれば、十分使用できる鉛フリーはんだとして用いられるはんだ合金はある。しかし、電子部品の耐熱温度等の観点からSn-Pb共晶はんだを用いたソルダリングで設定されているソルダリング条件で行おうとすると、はんだ材料が電極材料に十分ぬれず、接合が困難となっている。鉛フリーはんだの融点を下げるためには、低融点金属であるBiやInを添加することになるが、添加量が多くなると、材料の伸びが悪くなり、脆性的挙動を示すため、信頼性が低下することになる。

このように、現状のSn-Pb共晶合金を用いたソルダリングプロセスをベースとしたときに、Sn-Pb共晶はんだと比較して同等以上の性能を有する鉛フリーはんだ材料が金属学的に存在していないのが、鉛フリー化の最も難しい点である。

従来より公表されていて、実用化に適すると考えられるいくつかの鉛フリーはんだ候補合金を、溶融温度範囲および合金系に分けて分類したものを表1に示す。

これらの中から、溶融温度範囲、従来の報告、合金価格等を考慮して、実用化に近い位置にあると考えられる表2の合金を第1次共通継手作成用鉛フリーはんだ合金として、フローおよびリフロー法用それぞれの工法について選定した。Sn-Ag-Bi系では工法を考慮してBi含有量を変えている。これらのはんだ材料は、継手試験用共通試験基板に部品を搭載して大気中ソルダリングされ、継手評価が行われる。なおフローおよびリフロー用の基板と部品は異なる。

4. 研究開発内容

本研究プロジェクトでは、図1に示したように、各種鉛フリー合金材料に対する材料特性、継手特性・信頼性の標準となるデータをまとめることを主眼として研究開発を行った。

表1. 実用化に適すると考えられる合金系と溶融温度範囲別分類

溶融温度範囲	合金系			
	Sn-Ag(Cu)	Sn-Ag-Bi, In*	Sn-Zn*#	その他
高温系 (液相線227℃以上)				Sn-5Sb
				Sn-0.7Cu
中高温系 (液相線227℃未満 217℃を越える)	Sn-3.5Ag			
	Sn-3.5Ag-0.6~1Cu			
	Sn-2Ag-0.8Sb-0.5Cu			
中温系 (液相線217℃以下 183℃を越える)		Sn-2~3.5Ag-2~5Bi		
		Sn-2~3.5Ag-2~5Bi-X		
		Sn-3.5Ag-2.5Bi-2.5In		
		Sn-2Ag-7.5Bi-0.5Cu		
Sn-Pb共晶並系 (固相線183℃近傍)			Sn-8Zn-3~6Bi# (フロー法：不向き)	
低温系 (固相線140℃以下)				Sn-58Bi (特殊用途)

*：Cuの微量添加（0.5%程度）も含む X：添加元素 #：実用化には問題山積

表2. 共通試験継手作成用に選定した鉛フリーはんだの組成

合金系	フロー用	リフロー用	備考
Sn-Ag	Sn-3.5Ag		
Sn-Ag-Cu	Sn-3.5Ag-0.7Cu		
Sn-Ag-Bi	Sn-3Ag-3Bi	Sn-3Ag-5Bi	
Sn-Ag-Bi-In	—	Sn-3.5Ag-2.5Bi-2.5In	フロー用には検討しない
Sn-Pb	Sn-37Pb		比較検討用

まず、各種実験に先立ち、標準となる材料の評価試験方法、継手作製のための実装条件の規定および標準継手評価方法の策定を行った。試料作成、継手作成および特性評価はすべて複数機関において、本プロジェクトで策定した標準試験・評価方法に基づいて行った。

鉛フリー合金材料の特性評価としては、Sn-Ag-Cu系、Sn-Ag-Bi系、Sn-Ag-Cu-Bi系、Sn-Zn系、Sn-Bi系の鉛フリーはんだ材料における材料特性（溶融温度範囲、機械的特性、ぬれ性）を合金成分の組成比の変化、およびGe, P, Znなどの微量添加元素の影響も含めて評価した。

継ぎ手特性としては、はんだ合金材料特性、実装温度、材料の表面状態が支配因子である。特に、実装温度はソルダリングにおけるすべての因子に影響を与えるため、実装温度を10℃ずつ変化させて継ぎ手を作成し、その継手特性の評価を行った。特に、この実装温度は、ソルダリングにとって最も意味のある接合部の実温度を測定して評価パラメータとした。実装ラインでの条件管理は加熱炉の設定温度やフローソルダリング浴の溶融はんだ温度で行っているが、これらの設定値を同じにしても、接合部温度は装置により異なるため、標準としての温度条件とはならない。リフローソルダリングでは、この実装温度による影響と表面状態による継ぎ手特性の評価を行った。表面状態は、材料の表面処理、フラックス、実装温度プロファイルにより変化し、これら個々の因子は相互に関係し合っているため、個々の因子を独立に取り扱うことができない。このため、

実装時の材料表面の評価パラメータとして、実装温度プロファイル下でのぬれ性評価データを取得し、実装時のぬれ挙動の解析と実装時のぬれと継手特性の関係を検討した。フローソルダリングでは、実装温度の影響をベースにし、窒素雰囲気の影響、はんだ組成とめっき組成が継手性能に与える影響について評価を行った。

5. プロジェクトで得られた主要結果

本研究プロジェクトでは、鉛フリーはんだの材料特性、継手特性の標準となる評価・試験方法の指針を得ること、さらに、標準評価・試験方法による基本鉛フリーはんだの材料および継手特性を明確にし、標準化・実用化の指針を示すことを目的として実験を行った。

材料特性・継手特性の標準評価・試験方法に対しては、本プロジェクトで選定した評価・試験方法においては、同一評価機関内での評価結果ではばらつきが少なく、異なる評価機関間での傾向の一致を見ることができ、評価・試験方法としての基本は問題なかったが、異なる評価機関間での評価値の絶対値ばらつきが生じており、個々に、評価ばらつきをなくすための規定を追加する必要があることがわかった。

Sn-Ag-Cu系、Sn-Ag-Bi系、Sn-Ag-Cu-Bi系、Sn-Ag-Bi-In系、Sn-Bi系、Sn-Zn系の各鉛フリーはんだの材料特性（溶融温度範囲、機械的特性、ぬれ性）を評価した。溶融温度範囲に関しては、各系の状態図を作成したが、計測精

度が $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 程度あることを考慮する必要がある。機械的特性に関しては、Sn-AgをベースにしたSn-Ag-Cu系、Sn-Ag-Bi系、Sn-Ag-Cu-Bi系、Sn-Ag-Bi-In系の鉛フリーはんだはSn-Pb共晶はんだよりも引張強さは大きく、伸びは同程度を呈している。しかし、Sn-Pb共晶はんだは、試験温度を 80°C 、 120°C と高くするほど延性は良くなるが、これらの鉛フリーはんだ材料では、試験温度による延性の変化はあまりなかった。また、Bi添加においては、Biの添加量が多くなるほど引張強さは大きくなるが、延性が低くなる。ぬれ性に関しては、いずれもSn-Pb共晶はんだより悪い結果を示したが、ウェッティングバランス試験において、(試験温度-融点)でぬれ性を評価すると、いずれの鉛フリーはんだ材料もSn-Pb共晶はんだと同等のぬれ性を呈することが明確になった。また、リフローソルダリング時のぬれ性を検討する場合は、はんだ材料とめっき材料の界面反応がぬれ性に大きく影響するため、ぬれ性改善にめっき材料の選定が非常に重要であることを明らかにした。

Sn-3.5Ag-0.7Cu, Sn-3.5Ag-5Bi, Sn-3Ag-2.5Bi-2.5Inの各鉛フリーはんだにおけるリフローソルダリングにおいて、各はんだ材料の融点 $+10^{\circ}\text{C}$ の接合部温度で実装を行った場合、ぬれ性はSn-Pb共晶はんだに劣るものの熱・機械的信頼性はSn-Pb共晶はんだと同等以上の継手が得られる。なお、Sn-Ag-Bi系のはんだにおいて、鉛を含めめっき材料に対してBiの含有量が増えると熱・機械的信頼性が低下する。

Sn-3.5Ag, Sn-3Ag-3Bi, Sn-3.5Ag-0.7Cu, Sn-0.3Ag-0.7Cu, Sn-0.7Cuの各鉛フリーはんだにおけるフローソルダリングにおいて、各はんだ材料の融点 $+15^{\circ}\text{C}$ の接合部温度で実装を行った場合、ぬれ性はSn-Pb共晶はんだに劣るものの熱・機械的信頼性はSn-Pb共晶はんだと同等もしくはそれ以上の継手が得られる。また、ぬれ上がり特性に窒素雰囲気の利用が効果があること、リフトオフには、はんだ組成とめっき組成の組み合わせが大きく影響することを明らかにした。

基本的には、実装温度を鉛フリーはんだ材料の融点 $+\alpha$ (リフローソルダリングの場合は 10°C 、フローソルダリングの場合は 15°C)の接合部温度で実装することにより、Sn-Pb共晶はんだと同等以上の信頼性を有する継ぎ手を得ることが可能である。しかし、実装温度の上限が部品耐熱温度で規定されているため、実装温度裕度がSn-Pb共晶はんだより狭く、基板全面における温度の均一化、材料の管理が非常に重要となる。また、鉛フリーはんだに適しためっき材料の選定、パッド設計等が必要となる。

さらに、やに入りはんだの可能性検討において、Sn-3.5Ag-0.7Cu, Sn-3.5Ag-3Biのやに入りはんだは $0.3\text{mm}\phi$ のものまで加工が可能であるが、Biを増やしたSn-3.5Ag-5Biにおいては、加工時の割れ等が発生し、細線化が困難であった。また、Sn-3.5Ag-0.7Cu, Sn-3.5Ag-3Biのやに入りは

んだによるソルダリング性はSn-Pb共晶はんだよりやや劣るものの作業手順、および条件管理を適正にすれば問題なく使えることを明らかにした。

6. おわりに

日本溶接協会における研究プロジェクトでは、プロジェクトへの参画メンバーすべての共通の評価・試験方法を設定し、その評価・試験方法に基づいて、鉛フリーはんだ材料の材料特性およびリフローソルダリング、フローソルダリングしたソルダリング継手の品質・信頼性を評価し、Sn-Pb共晶はんだの代替鉛フリーはんだの候補合金材料の基礎特性を明確にするとともに、評価・試験方法の規格化のための課題を明確にした。

ソルダリングプロセスにおいて、品質を作用するのは、はんだ材料と被接合材である基板・部品上の電極材料との間で生じる界面反応(ぬれ、溶解、拡散)である。この界面反応は、実装時に接合部に加えられる温度プロファイルで大きく影響される。さらに、エレクトロニクス製品を製造する場合、製品により個々の接合部の温度が大きく異なる。このため、本研究プロジェクトで明確にした接合部温度を評価パラメータとした材料および継手特性は、実用化を検討する際の基礎データとして、非常に有効であると考えられる。

ソルダリングにおける鉛フリー化は環境問題における鉛の使用撤廃とだけとらえると、エレクトロニクス製品製造における環境問題としては小さな問題かもしれない。リサイクル技術、エコデザインなどの製造システムとしての取り組みが、より重要であると考えられる。しかし、この鉛フリー化は実装技術の高度化にとっては非常に大きな足場になると考えられる。つまり、これまで使われてきたSn-Pb共晶はんだは、融点、ぬれ性、機械的特性が優れており、実装における条件管理、材料管理に対する裕度が広がったが、現在、候補としてあげられている鉛フリー合金材料は、いずれの材料を使っても各種管理裕度は低くなる。このため、実用化するには、ソルダ材料、部品、基板、ソルダリング装置の管理、特に、直接、接合に関与する表面の状態、接合部温度などで規定された管理が要求され、ノウハウの世界から技術の世界への脱却が必要となるであろう。

(2000.5.16-受理)

藤本 公三(ふじもと こうそう)
昭和30年生まれ。昭和53年、大阪大学工学部卒業。現在、大阪大学大学院工学研究科助教授。知的微細システムに関する教育・研究に従事。