鉛含有はんだとSn-Ag-Cu系鉛フリーはんだの実装性と熱・機械的特性比較

西浦 正孝*

Comparison between Soldering Property and Mechanical-Thermal Fatigue Property of Pb Contained Solder and Sn-Ag-Cu Series Solder Alloy

Masataka NISHIURA*

*松下電子部品株式会社品質管理部（〒571-8506 大阪府門真市大字門真1006）

*Corporate Quality Administration Department, Matsushita Electronic Components Co.,Ltd. (1006 Kadoma, Kadoma-shi, Osaka 571-8506)

概要 電子機器のはんだ付けに適用しうる4系列、10組成の鉛含有はんだとSn-Ag-Cu系鉛フリーはんだの実装性と熱・機械的特性比較の検討を行った。その結果として、Sn-X系は良好なはんだ付け性と機械的特性を示し、特に温度サイクル試験では、Sn-Ag-Cu系はんだはSn-Pb共晶はんだの1.9倍の長期寿命を示した。また、Sn-Pb-X系についてもSn-Pb共晶はんだの各種特性を改善し、特に温度サイクル試験では1.19から1.25倍の寿命を示した。In-Pb系は、はんだ付け性および機械的特性は劣るものの温度サイクル試験において、1.39倍の寿命を示した。以上の結果より、はんだ接合部信頼性向上に重要な知見が得られた。

Abstract

The comparison of soldering property and mechanical-thermal fatigue properties was examined about 4 series, 10 kind of solder alloy of Pb contained solder and Sn-Ag-Cu series solder alloy. As the results of experiment, Sn-Ag-Cu series solder alloy showed excellent solderability and mechanical properties, and it showed 1.9 times longevity as long as Sn-37Pb solder alloy in temperature cycle test. Moreover, properties of Sn-Pb-X series solder alloy were improved by adding Bi, Ag, and Sb, and it showed 1.19 to 1.25 times longevity in temperature cycle test. Solderability and mechanical properties of In-Pb series solder alloy were poor, but it showed 1.39 times longevity in temperature cycle test. From the above-mentioned results, the important knowledges, concerning improvement of reliability of solder joint of electronic equipment, were acquired.

Key Words: Surface Mount Technology, Sn-Ag-Cu Solder, Mechanical Property, Thermal Fatigue Property, Solderability

1. 緒言

電子機器の実装形態は、機器の小型・高機能化に伴い、TMT（スルーホール実装）からSMT（表面実装）へ、さらにはCSP、BGA、ベアチップ実装、さらに複合・3次元実装へと進化してきている。その接続用材料として最も多く用いられているのはSnとPbが63：37の比からなるSnPb共晶組成である。近年、環境負荷物質としての鉛規制の動きから、欧米、日本において鉛フリーはんだの研究も行われている¹⁾。

実装材料としてのはんだ材料に要求される特性は、実装時の電子部品のはんだ耐熱の問題から比較的融点が高いこと、良好なはんだ付け性を有していること、耐熱疲労性や耐食性などの高信頼性を有している等である。

SnPb2元系はんだについてはこれまで多く報告されているが、電子機器に適用しうる各種はんだ材料について報告された例は少ない。

そこで本研究では、鉛含有はんだとSn-Ag-Cu系鉛フリー

はんだについて、はんだ付け性、機械的性質および信頼性試験を行い、実用に適用しうるかどうか検討した。

2. 実験方法

2.1 はんだ組成

本研究に用いたはんだ合金は、Sn-37Pb共晶、Sn-Pb-X系、Sn系、In系（In-Pb）の4系列、10組成のはんだについて評価した。評価に用いたはんだ材料の化学組成と液・固相線温度をTable 1に示す。

2.2 はんだ付け性評価

はんだ付け性評価は、はんだ付け性テスター（レスカ製SAT-2000）を用い、メニスコグラフ法により評価した。試料は、一辺が10mm、厚さ0.8mmのリン青銅板を酸洗浄したもの（以降、未処理という）、酸洗浄後温度85℃、湿度85%Rhの雰囲気中24時間放置したもの（以降、前処理という）をそれぞれ試験に用いた。試験温度は、各試料の液相線温度に+50℃加えた条件（ただし、最高温度280℃とした）と、230℃一定の2条件とした。フラックスは

Table 1. Chemical compositions, melting temperature of specimens

Series	No.	Content (mass%)	Melting temperature of solder alloy (°C)		
			Solidus line	Peak temperature of heat fusion	Liquidus line
Sn-Pb	①	63Sn-37Pb	181.8	—	—
Sn-Pb-X	②	47Sn-48Pb-2Ag-3Sb	180.9	183.0	206.1
	③	16Sn-75Pb-4Ag-5Sb	211.1	236.8	364.5
	④	65Sn-31Pb-4Bi	167.1	177.6	207.3
	⑤	60Sn-36.5Pb-3.5Ag	177.1	178.1	255.2
	⑥	55Sn-35Pb-1Ag-8Bi-1Sb	153.1	170.3	181.3
Sn-X	⑦	95.5Sn-3.5Ag-1Cu	216.3	218.7	—
	⑧	91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb	217.7	224.1	—
In-Pb	⑨	50In-50Pb	177.6	185.1	206.1
	⑩	40In-60Pb	184.2	—	233.2

WWロジン35%-IPA溶液，浸せき速度25mm/s，浸せき深さ5mmとし，はんだぬれ時間（ゼロクロス時間）を測定し，これをはんだ付け性の指標とした。

2.3 機械的性質

機械的性質の評価として，引張試験とラップジョイント試験を行った。引張試験は，Fig. 1に示すJIS-Z-2201の4号試験片を用いた。試料作製については，各はんだ材料の液相線温度+80℃で鋳型に鋳込み，旋盤加工により作製し，24時間常温で時効処理した。試験は，オートグラフ（島津製作所製AG-2000B）により，クロスヘッド速度10mm/min（歪み速度20%/min）で行った。ラップジョイント試験は，Fig. 2に示す長さ50mm，幅10mm，厚み2mmのC110P-1/4H材をはんだ付け面積が3×10mmになるように厚み0.1mmのアルミニウムのスペーサで固定し，はんだの液相線温度+50℃のはんだ槽に10秒間浸せきし作

Fig.1 Dimension of tensile specimens (mm) **Fig.2** Dimension of Rap-Joint test specimens (mm)

製した。試験は引張試験と同じ装置を用い，クロスヘッド速度10mm/minで行った。荷重・伸び曲線から得られる最大応力をはんだ付け面積で除して求めた。

2.4 信頼性試験

信頼性評価として，温度サイクル試験を行った。試験条件をTable 2に示すが，ガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層板（1.6mmt）（以降，プリント配線板という）に粒径53μmの球形のはんだ粉と弱活性ロジンタイプのフラックスを混合したペースト状のはんだを板厚250μmのメタルマスクを用い，1.6mm(L)×0.8mm(W)×0.45mm(H)の角形チップ固定抵抗器を手装着し，リフロー炉（千住金属工業製SX-3010N₂）によりはんだ付けを行った。また，信頼性試験は，気相式熱衝撃試験機（タバイエスベック製TSV-40ht）を用い，-55℃と+125℃，各30分を1サイクルとし，2000サイクルまで行った。評価方法としては，はんだ組織の観察，外観観察，断面観察，固着力強度について実施した。

3. 結果および考察

3.1 はんだ付け性

試験温度が，はんだ材料の液相線温度に50℃加えた条件でサンプル未処理の場合の結果をFig. 3に，サンプル前処理したものの結果をFig. 4に，230℃一定で，サンプル前処理したものの結果をFig. 5に示す。試験温度が液相線温度に50℃加えた条件でサンプル未処理の場合は，③(16Sn-75Pb-4Ag-5Sb)を除き良好なはんだ付け性を示した。特に，

Table 2. Conditions of reliability test

Item	Content
Test method	Temperature Cycle Test -55℃ (30min) ~ +125℃ (30min)
Component	Chip resistor (1.6mm×0.8mm×0.45mm)
PWB	Glass-epoxy Printed Wiring Board (FR-4, 1.6mmt)
Amount of solder	250 μm
Evaluation method	External. Internal. and Cross-section observation (SEM, XMA). Adhesive strength

Fig.3 Solderability of specimens (Non-treatment, solder bath temperature at its liquidus line +50°C)

Fig.4 Solderability of specimens (Treatment, solder bath temperature at its liquidus line +50°C)

Fig.5 Solderability of specimens (Treatment, solder bath temperature at 230°C)

⑤(60Sn-36.5Pb-3.5Ag)は、①(63Sn-37Pb)より良好なはんだ付け性を示した。しかし、サンプル前処理した場合は、はんだ付け性が極端に低下し、④(65Sn-31Pb-4Bi)、⑤(60Sn-36.5Pb-3.5Ag)、⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)を除き、ゼロクロスしないものも見られた。また、この4組成のはんだは①(63Sn-37Pb)より良好なはんだ付け性を示した。さらに、試験温度が230°C一定で、サンプル前処理した場合は、④(65Sn-31Pb-4Bi)のみすべてのサンプルでゼロクロスした。

以上の結果をまとめると、①(63Sn-37Pb)と同等もしくはそれ以上のはんだ付け性を示すのは、④(65Sn-31Pb-4Bi)、⑤(60Sn-36.5Pb-3.5Ag)、⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)、また、①(63Sn-37Pb)と比較して、はんだ付け性に劣るのは、③(16Sn-75Pb-4Ag-5Sb)であった。②(47Sn-48Pb-2Ag-3Sb)、⑥(55Sn-35Pb-1Ag-8Bi-1Sb)、⑨(50In-50Pb)、⑩(40In-60Pb)については①(63Sn-37Pb)との明確な差は見られなかった。

Fig.6 Thermal analysis of specimen (③16Sn-75Pb-4Ag-5Sb)

これらの理由として、④(65Sn-31Pb-4Bi)、⑤(60Sn-36.5Pb-3.5Ag)がはんだ付け性が良いのは、63Sn-37Pb共晶に少量のBiやAgの添加ははんだ付け性を害しないか、もしくは、はんだ付け性を改善すると言われており²⁾、それが実証されたと言える。また、⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)については、いずれもSn-Ag系の共晶組成に近く比較的是んだ付け性に優れていると言われており²⁾、今回の評価条件では、63Sn-37Pb共晶と同等以上のはんだ付け性を示したと考えられる。③(16Sn-75Pb-4Ag-5Sb)については、高Pb含有はんだであり、Pb自身のCu合金へのぬれ性が悪いこと、Fig. 6にこのはんだの示差熱分析結果を示すが、実際のはんだの溶融する温度が258°C付近と高く、このはんだ材料の場合、試験温度は280°Cであったため、はんだ付け性が悪かったものと考えられる。

3.2 機械的性質

はんだ材料の機械的性質の評価結果をTable 3に示す。ここでは、はんだ付け性の悪い③(16Sn-75Pb-4Ag-5Sb)、⑥(55Sn-35Pb-1Ag-8Bi-1Sb)、⑩(40In-60Pb)については評価していない。①(63Sn-37Pb)と比較して引張強度が大きいのは、②(47Sn-48Pb-2Ag-3Sb)、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)である。一方、小さいのは、⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)、⑨(50In-50Pb)である。伸びについては、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)、⑨(50In-50Pb)を除き、①(63Sn-37Pb)と比較して伸びが大きい。ヤング率については、Sn-X系、Sn-Pb-X系、Sn-37Pb、In-Pb系の順に小さくなる傾向が見られた。ラップジョイント強度については、①(63Sn-37Pb)と比較して大きいのは⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)で、小さいのは⑨(50In-50Pb)である。その他のはんだ材料は、①(63Sn-37Pb)よりやや大きい値を示した。

鑄造合金の機械的性質は、鑄造時の温度条件およびその後の時効温度、時間により変化するため一概には言えないが、Sn-Pb 2 元系合金は、63Sn-37Pb共晶組成に最大引張強度を、50Sn-50Pbに最大伸びを有していると言われている³⁾。②(47Sn-48Pb-2Ag-3Sb)は、AgとSbの添加によりAgがSnと金属間化合物を形成し、さらにSbがSnに固溶することにより強度を増し、伸びは維持されたと考えられる。

Table 3. Mechanical properties of specimens

Series	No.	Content (mass%)	Pull strength (MPa)	Elongation (%)	Young modulus (MPa)	C.T.E (10 ⁶ /°C)	Strength of Rap-Joint (N/30mm ²)
Sn-Pb	①	63Sn-37Pb	60.1	38.0	26260	23.3	50.7
	②	47Sn-48Pb-2Ag-3Sb	64.2	64.0	26170	24.4	62.4
Sn-Pb-X	④	65Sn-31Pb-4Bi	58.0	45.0	28710	23.6	56.4
	⑤	60Sn-36.5Pb-3.5Ag	60.2	42.0	30870	24.4	59.5
Sn-X	⑦	95.5Sn-3.5Ag-1Cu	47.9	52.0	40810	21.2	62.3
	⑧	91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb	78.9	29.0	48340	21.2	78.1
In-Pb	⑨	50In-50Pb	35.3	38.0	9680	30.2	26.3

また、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)はSn自身の引張強度は室温で①(63Sn-37Pb)の半分以下、伸びはやや大きいと言われているが³⁾、Ag、Cu、がSnと金属間化合物を形成するか、もしくはBi、SbがSnに固溶することにより、強度が増したものと考えられる。⑨(50In-50Pb)については、In基合金の柔らかい性質のため、低い強度特性を示したものと考えられる。

3.3 信頼性試験

3.3.1 はんだ組織

はんだ組織の観察結果をFig. 7 に示す。まず、①(63Sn-37Pb)は、Sn (β相) とPb (α相) の共晶組織であり、母相のSn (β相) に数μm程度のPb (α相) が分散している。さらに、Pb (α相) は、温度サイクル試験の経過とともに大きくなり、2000サイクルでは、5～10μmの球状あるいは直方状の形態から、これらが合体し、数十μm程度まで成長している。この成長する要因として、温度サイクルにより発生する熱応力により再結晶化し、成長すると言われている⁴⁾。⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)の場合、母相Snに長さ数μmから10μm程度以下の針状の組織が見られる。また、数μm程度の円盤形の組織も見られる。前者は、AgとSnの金属間化合物であるAg₃Snで、後者はCuとSnの金属間化合物であるCu₆Sn₅と思われる。このはんだ組成は、ほぼSnとAgとCuの3元共晶組成であり、SnとAg₃SnとCu₆Sn₅の3相が共存していると考えられる。さらに、Ag₃Snと

Fig.7 Microstructure of solders

Cu₆Sn₅は化学両論組成の化合物であるため、拡散により著しく成長することはないため、温度サイクル試験の経過とともに粗大化することなく、非常に安定した組織を示す。⑨(50In-50Pb)は、状態図によれば、常温で固溶体となるため、均一な組織を示す。また、温度サイクル試験後も均一な固溶体組織を示す。

3.3.2 外観観察結果

各はんだ材料の温度サイクル試験での評価結果をFig. 8 に示す。はんだクラックの発生については、はんだ接合部に接合長さの1/2以上の明確なクラックが発生したものを不良とした。また、代表的なはんだの外観写真をFig. 9 に

Fig.8 Accumulated defect numbers of solder crack

Fig.9 Observation of soldered connection

Table 4. Weibull plot parameters of specimens

	①(63Sn-37Pb)	②(47Sn-48Pb-2Ag-3Sb)	④(65Sn-31Pb-4Bi)	⑤(60Sn-36.5Pb-3.5Ag)	⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)	⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)	⑨(50In-50Pb)
m	2.38	2.27	2.19	2.64	2.12	2.32	2.60
MTTF	1825	2177	2264	2278	3454	2945	2539
η	2059	2457	2557	2563	3900	3323	2859

m : Shape parameter. MTTF : Mean Time to Failure. η : Scale parameter

示す。はんだクラックは、角形チップ固定抵抗器の電極部とはんだ接合部界面近傍に数百サイクル程度から微小なクラックを生じ、500ないし1000サイクルでは、明確なはんだクラックが観察された。また、⑨(50In-50Pb)では、プリント配線板とはんだ接合部近傍にもクラックが観察された。また、クラック発生率から見ると、①(63Sn-37Pb)、②(47Sn-48Pb-2Ag-3Sb)、④(65Sn-35Pb-4Bi)、⑤(60Sn-36.5Pb-3.5Ag)、⑨(50In-50Pb)、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)、⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)の順に、はんだクラック発生率は減少する。このはんだクラック発生率と温度サイクル試験の経過時間をワイブルプロットし、各はんだ材料の寿命評価を行った結果をTable 4に示すが、平均寿命(Mean Time to Failure)で①(63Sn-37Pb)は1825サイクル、Sn-Pb-X系は2177-2278サイクル、Sn-X系は2945-3454サイクル、⑨(50In-50Pb)は2539サイクルとなり、最も平均寿命の長い⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)は、最も短い①(63Sn-37Pb)と比較して、約1.9倍の長期寿命を有していることを確認した。

3.3.3 断面観察結果

Fig.10に①(63Sn-37Pb)、⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)、⑨(50In-50Pb)の各はんだ材料におけるクラックの断面写真を示すが、①(63Sn-37Pb)の場合にはんだクラックは、角形チップ固定抵抗器の電極部とはんだ接合部界面近傍を起点とし、Sn(β 相)とPb(α 相)の粒界に沿って進展しており、起点部および進行部はPb(α 相)の粗大化が認められた。また、②(47Sn-48Pb-2Ag-3Sb)、④(65Sn-31Pb-4Bi)、⑤(60Sn-

36.5Pb-3.5Ag)の外観観察におけるクラック発生傾向が①(63Sn-37Pb)と比較して寿命が長い傾向にあったのは、AgがSnと金属間化合物を形成すること、BiがPbに固溶すること、SbがSnに固溶すること、すなわち、金属間化合物の分散による強化、固溶による強化によるものと考えられる。

一方⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)は、クラックの起点は①(63Sn-37Pb)と同様角形チップ固定抵抗器の電極部とはんだ接合部界面近傍であるが、その進展速度は①(63Sn-37Pb)と比較して遅いことが確認された。Snに Ag_3Sn と Cu_6Sn_5 の金属間化合物が分散することにより、熱応力に対してより耐えられる組織になっていることが考えられる。

また⑨(50In-50Pb)については、クラックの起点は角形チップ固定抵抗器の電極部とはんだ接合部界面近傍で、電極とはんだの界面であった。またはんだ表面にも多くのクラックも見られた。この理由として、固溶体組織であるため、①(63Sn-37Pb)のような粒界に沿って進展するクラックは見られないこと、はんだ自身が軟らかいためはんだ内部の熱応力が小さいこと、電極との反応形成層がInとNiの化合物であること³⁾、などによりはんだ内に進展するのではなく、電極とはんだの界面で発生・進展したものと考えられる。

3.3.4 固着力強度

はんだ接合部の横押圧による固着力強度をFig.11に示す。初期における強度は、⑨(50In-50Pb)は9.8N(1.0kgf)程度であり、それ以外は22.5N(2.3kgf)～38.2N(3.6kgf)であつ

Fig.10 Microstructure of the crack portion of the solders

Fig.11 Adhesive strength of soldered connections

た。また1000サイクル時の強度低下は、①(63Sn-37Pb)で約38%，Sn-Pb-X系で13～22%，Sn-X系で14～19%，⑨(50In-50Pb)で初期より多少低下している。はんだ接合部の固着力強度は、はんだ材料の強度と接合部強度により決定されるが、クラックの発生・進展による接合部面積の減少が固着力強度の低下に起因していると考えられる。

4. 結 論

電子機器のはんだ付けに適用しうる4系列、10組成のはんだ材料について、はんだ付け性、機械的性質および信頼性試験を行い、以下の知見を得た。

- (1) はんだ付け性については、④(65Sn-31Pb-4Bi)、⑤(60Sn-36.5Pb-3.5Ag)、⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)が①(63Sn-37Pb)と同等以上のはんだ付け性を示し、③(16Sn-75Pb-4Ag-5Sb)は劣るはんだ付け性を示した。また、In-Pb系については①(63Sn-37Pb)との明確な差は認められなかった。
- (2) 機械的特性については、②(47Sn-48Pb-2Ag-3Sb)、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)の引張強度が大きく、⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)、⑨(50In-50Pb)の引張強度が小さい。また伸びについては、⑧(91Sn-3.5Ag-1Cu-0.5Bi-4Sb)、⑨(50In-50Pb)を除き、①(63Sn-37Pb)と比較して伸びが大きい。
- (3) 評価したいずれのはんだ材料も①(63Sn-37Pb)より温度サイクル特性に優れており、特に⑦(95.5Sn-3.5Ag-1Cu)は外観観察でのワイブルプロットにより約

1.9倍の長期寿命を有していることを確認した。

以上の結果より、各種はんだ材料の機械的特性および熱疲労特性を明らかにすることができた。また本研究結果は、電子機器の表面実装におけるはんだ接合部の信頼性向上に重要となるものと思われる。

終わりに、本研究の機会を与えていただきました宇宙開発事業団 黒崎忠明様、田淵通雄様、清水彰様、松下テクノロジー 中井宗明様、また本報告をまとめるにあたり、多くの助言をいただき、貴重なはんだ材料の基礎データをいただきました千住金属工業 加藤主任研究員、豊田研究員に感謝いたします。

(2000.2.18-受理 2000.5.31-再受理)

文 献

- 1) 例えば菅沼克昭：“欧米の鉛フリーはんだ研究開発動向”，第10回環境対応実装技術フォーラム，1999.11
- 2) 大澤 直：“電子材料のはんだ付け技術”，工業調査会，1983
- 3) 千住金属工業，編：“ハンダ付け技術マニュアル”，1996
- 4) 例えば曾我太佐男，九嶋忠雄，合田正広，竹中隆次：“Pb-Sn系はんだの組成と耐熱疲労性”，サーキットテクノロジー，Vol.5，No.1，pp.1-10，1990
- 5) 竹本 正，佐藤了平：“高信頼度マイクロソルダリング技術”，工業調査会，1991