Sn-Ag-Cu-Ni 系はんだによる噴流はんだ付けにおける 微量の固相がはんだ付け性に及ぼす影響

Influence of Small Amount of Solid Phase on Solderability in Wave Soldering Process by using of Sn-Ag-Cu-Ni Based Solder

重田 晃二*・岩田 典也*・出田 吾朗*・宮本 照雄*

Koji SHIGETA, Noriya IWATA, Goro IZUTA and Teruo MIYAMOTO

(Received April 18, 2016)

Cu dissolution of electrodes on printed circuit boards (PCB) and Fe erosion of solder baths have been still the problems in wave soldering by Sn-Ag-Cu lead-free solder, because Sn-Ag-Cu alloy is highly reactive to metals compared with Sn-Pb eutectic alloy. The countermeasure to control dissolution rate of Cu is not only increasing Cu concentration, but also increasing Ni concentration in the molten lead-free solder. Although Ni addition is certainly effective to inhibit Cu dissolution in Sn-Ag-Cu solder, liquidus temperature of the solder rises according to Ni concentration. Therefore, it is concerned that solidification of Cu-Ni-Sn intermetallic compound (IMC) phase may occur in molten solder maintained at soldering temperature. In this study, the influence of Ni concentration of Sn-3.0Ag-0.5Cu-xNi alloy on solderability in wave soldering process is investigated by the observation of separating solder joint on PCB from the surface of molten solder with the high-speed VTR. As a result, it is clarified that the partial solidification slightly influences on fluidity of molten solder, but the wave soldering by Sn-3.0Ag-0.5Cu-xNi alloy will be practical even around the liquidus temperature.

Key Words: Lead Free Solder, Copper Dissolution, Wave Soldering, Ni Addition, Solderability

1. 諸言

電気・電子製品のプリント基板実装に用いられるはんだ材として Sn-3.0 mass% Ag-0.5 mass% Cu 合金（以下、合金組成は mass% を省略して表記）が、事実上の標準組成として確立されている。しかしながら、Sn-Ag-Cu 系合金は従来の Sn-Pb 系合金に比較して Cu や Fe などの金属との反応性が高い¹⁾ため、基板を溶融はんだに浸せきして接合する噴流はんだ付けにおいては、基板上の Cu 電極の溶解、消失やはんだ槽の穴あきなどが問題として浮上し、それに対していくつかの研究結果^{2)~8)}が報告されている。一例としてスルーホール部における Cu 電極の溶解現象を Fig.1 に示すが、Cu 電極の消失は言うに及ばず、薄肉化も配線パターンの断線を誘発するため、信頼性確保の観点から好ましくない。

Cu 電極の溶解を抑制するための手段として、はんだ槽中の Cu 濃度を増加させることの他に、溶解元素とは異なる金属元素をはんだ合金中に添加することでも、溶解を抑制することが可能な場合がある^{9)~11)}。筆者らは、Sn-3.0Ag-0.5Cu 合金に Ni を添加した場合における Cu 溶解抑制効果に着目し、その効果を実験的に検証するとともに、Sn-

3.0Ag-0.5Cu-xNi はんだ融液に対し、部品の電極リードを浸せきした後、離脱する際の液面の形状変化挙動を高速度ビデオカメラで観察することにより、液相線の上昇がはんだ付け性に及ぼす影響について調査し、実用上、はんだ付けに適用可能な Ni 添加量、固相率について考察した。

Fig.1 Disappearance of copper electrode.

*三菱電機株式会社 生産技術センター（〒 661-8661 兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1）

Manufacturing Engineering Center, Mitsubishi Electric Corporation (8-1-1, Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki City, Hyogo 661-8661 Japan)

2. Ni 添加による Cu 溶解速度抑制効果の事前検証

まず、事前検証として、Ni 添加量をパラメータとした一定温度の Sn-3.0Ag-0.5Cu-xNi はんだ融液に Cu 線を浸せきし、Cu 溶解速度を求めた。浸せき実験方法を示す模式図を Fig.2 に、Cu 溶解量の算出方法を Fig.3 に示す。

(1) 供試材・実験装置

- ① 試験片：Cu 線（無酸素銅、 $\phi 1.0$ mm）
- ② はんだ組成：Sn-3.0Ag-0.5Cu-xNi

(x = 0, 0.05, 0.1, 0.2 mass%)

各組成比のはんだ材は、一般に使用される純度 99.9 mass% の Sn を主成分とした Sn-3.0Ag-0.5Cu 合金に、所望の Ni 添加量となるよう Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.2Ni 合金を秤量して配合した後、液相線以上の温度（320℃）に加熱することによって作製した。

- ③ フラックス：液状無洗浄タイプ（固形分量：15 mass%）
- ④ はんだ槽：静止型（槽寸法：50 × 50 × 43.5 mm）

(2) 実験方法

- ① Cu 線にフラックスを適量塗布。
- ② はんだ槽で 260℃ に加熱、保持した溶融はんだ中に Cu 線を浸せきし、所定の時間（300, 1000, 3000 s）経過

(1) Dip into flux (2) Dip into molten solder (3) Quench

Fig.2 Schematic illustration of dipping process.

$$\Delta r = r_0 - \left(r_1 + \frac{t_{IMC}}{2} \right) = \sqrt{\frac{S_0}{\pi}} - \left(\sqrt{\frac{S_1}{\pi}} + \frac{t_{IMC}}{2} \right)$$

Fig.3 Model of calculation method of dissolution rate.

後、引き上げ、直ちに水冷。

- ③ Cu 線を断面研磨し、Cu 部分の残存面積から求めた平均半径 r_1 に金属間化合物層（Intermetallic Compound、以下、IMC と表記）厚さの平均値の 1/2 を加えた値を浸せき実験後の残存半径とみなし、浸せき前の Cu 線半径 r_0 との差分から半径減少量 Δr を求め、浸せき時間で除した値を溶解速度と定義。

Fig.4 に、Sn-3.0Ag-0.5Cu に Ni を 0, 0.05, 0.1, 0.2 mass% 添加した場合における、Cu 線の溶解量から求めた Cu 溶解速度の変化を示す。Fig.5 に、DSC (Differential Scanning Calorimeter) により求めた Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだへの Ni 添加による液相線、固相線温度の変化および、熱力学平衡状態数値解析プログラム（データベース：TCSLD3）により

Fig.6 Cross-sectional SEM image and EDX analysis results of IMC at Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.2Ni / 1000s dipping.

Fig.5 Effect of Ni addition on the liquidus of Sn-3.0Ag-0.5Cu-xNi.

Fig.6 Cross-sectional SEM image and EDX analysis results of IMC at Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.2Ni / 1000s dipping.

求めた溶融はんだ中に初晶として晶出すると推測される IMC 相を示す。Fig.6 に、Ni 添加量：0.2 mass%、浸せき時間：1000 s の場合において、Cu 線－はんだ界面に形成された IMC 断面の SEM (Scanning Electron Microscope) 観察結果と EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 分析結果を示す。

Fig.5 の計算状態図より、本実験のはんだ組成および溶融はんだ温度において晶出する IMC は、 Cu_6Sn_5 であると推測される。一方、Fig.6 の SEM-EDX による点分析結果より、Cu 線－はんだ界面に形成された IMC の組成比は、およそ $\text{Cu} : \text{Ni} : \text{Sn} = 3.5 : 2 : 4$ であった。計算状態図および SEM-EDX の分析結果より、IMC 層は、 Cu_6Sn_5 を基としながら、Cu の一部が Ni と置換された $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相であるものと推定される。なお、Fig.4 に示した溶解速度については、この IMC のおよそ半分の体積を Sn が占めているものと見なし、IMC 厚さの 1/2 までを Cu 線の非溶解部であるものと仮定して算出した。

液体金属（はんだ融液）に対する固体金属（Cu 線）の溶解現象には、一般に Nernst-Brunner の式¹²⁾が適用される。これによると、Fig.5 に示した液相線から求められる Ni の溶解限度値（溶融はんだ温度 260 °C の場合、0.1Ni 付近）と実際のはんだ融液中の Ni 濃度（Ni 添加量）との差に比例して、Ni 溶解速度が決定されるものと言え、はんだ融液温度が 260 °C の場合、0.0 ～ 0.1Ni の範囲では、Ni 濃度の増加に従って溶解速度が直線的に低下するものと考えられる。本実験では、Ni ではなく Cu の溶解に着目しているが、Fig.4 から判るように、実験によって求めた Cu 溶解速度は、0.0 ～ 0.1Ni の範囲において、Ni 添加量の増加に従って一様に低下し、0.2Ni では、Cu の溶解が概ね停止しているもの

と言える。このことから、Sn-3.0Ag-0.5Cu への Ni の微量添加によって、あたかも溶融はんだ中の Cu 濃度を高めて溶解限度値に近づけた場合と同様の Cu 溶解現象に対する抑制効果を得られることを確認した。

上述のとおり、溶融はんだ中への Ni 添加により Cu の溶解を抑制できる一方、液相線以下の温度域においては、はんだ融液中に固相が晶出し始めるものと考えられる。Fig.5 に示す液相線温度の変化を見ると、Ni 添加量 0.05 mass% 付近から急峻に上昇しており、フローはんだ付け工法において一般に用いられる 250 °C 前後の温度域においては、0.08Ni 以上の範囲において固液共存状態であるものと考えられる。次章では、この固相の晶出が、溶融はんだの流動性、すなわち、浸せきはんだ付けプロセスにおけるはんだの切れ性に及ぼす影響に関する検討結果について述べる。

3. 浸せきはんだ付けにおける離脱挙動に対する Ni 添加の影響

3.1 供試材・実験装置・実験方法

(1) 供試材

① 試験片

- i) 単線電極リードコネクタ（リード寸法：0.64 × 0.64 mm（角断面）、基板面からの突出長さ：1.5 mm、表面処理：Sn めっき（めっき厚さ：5 μm））
- ii) 基板：ガラスエポキシ基板（板厚：1.6 mm、スルーホール径：0.9 mm、ランド径：1.7 mm）

② はんだ材

合金組成：Sn-3.0Ag-0.5Cu-xNi ($x = 0.000, 0.080, 0.085, 0.090, 0.095, 0.100, 0.150, 0.200$ mass%)

前述の実験と同様、各組成比のはんだ材は、Sn-3.0Ag-0.5Cu 合金と Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.2Ni 合金とを、所望の Ni 添加量になるよう配合して作製した。

- ③ フラックス：液状無洗浄タイプ（固形分量：15 mass%）

(2) 実験装置

- ① はんだ槽：静止型（槽寸法：50 × 50 × 43.5 mm）
- ② 浸せき・離脱制御装置：サーボモータ制御一軸ロボット（引き上げ速度：1 mm/s）
- ③ 観察装置：高速度ビデオカメラ（撮影速度：300 フレーム/s、焦点距離：200 mm）

(3) 実験方法

実験方法を説明する模式図を Fig.7 に示し、実験手順を以下に記す。

- ① 静止型のはんだ槽に、所望の合金組成のはんだを投入し、250 °C に加熱、保持。はんだが溶融し、設定温度になってから 10 min. 放置することで槽内の温度を安定させてから実験に適用。
- ② 単線リードを有するコネクタ部品をガラスエポキシ基板のスルーホールに挿入してリードの突出量が 1.5

mmであることを確認し、ランドとリード部にフラックスを0.01 ml 供給した後、基板を一軸ロボットの速度制御上下動が可能なハンドに固定。

- ③ コネクタ部品を搭載した基板の部品搭載面の反対面を溶融はんだに浸せきさせ、所定の時間 (3 s) 維持した後、一定速度 (1 mm/s) で引き上げ。
- ④ 基板を上方に引き上げる際のはんだ液面の形状変化を高速度ビデオカメラで撮影した後、録画した画像を低速で再生し、リード先端がはんだ液面から離脱する際の挙動を観察することによって、はんだ付け性を評価。

なお、本実験では、溶融はんだを一定温度 (250 °C) とし、Ni 添加量を変化させることで、溶融はんだ中の想定固相率をパラメータとしてはんだ付け性を評価した。Table 1 に、本実験に用いたはんだ組成においてパラメータとした Ni 濃度、および、溶融はんだ中の想定固相率を示す。

Fig.6 より、Cu 線／はんだ界面に形成される IMC は、溶融はんだ側に形成される矩形状の IMC と、Cu 線側に形成

される粒状の IMC の 2 種で構成されているものと考えられる。固相率算出に用いた初晶の IMC の組成比については、これら 2 種の内、溶融はんだに接して形成されている IMC の組成比 (Ni : 15.1 mass%) と同一であるものと仮定した。初晶 IMC の組成比と各条件における Ni 添加量から、想定される溶融はんだ中の固相率を算出した。

なお、実験に用いた各組成比のはんだ材は、一般に使用される純度 99.9 mass% の Sn を主成分とした Sn-3.0Ag-0.5Cu 合金を基に作製したため、設定した Ni 添加量に対し、十分小さいとは断言し難い 0.01 mass% 前後の含有率であった Pb、Sn、Bi など不純物元素の影響に関しては、今後の研究課題とする。

3.2 実験結果および考察

(1) 離脱の際に観察された現象

Fig.8 に、溶融はんだ温度 : 250 °C、Ni 添加 : 無しの場合における、溶融はんだからリードが離脱する際の観察結果を示す。時系列順に示した①～④を見ると、溶融はんだがリードから滑らかに流れ落ちてゆき、はんだがリード先端部に滞留することなく、離脱直後からリード先端部の輪郭を確認できることから、良好なはんだ切れ性を示すことが分かる。以降、このモードを『良好』と定義する。

一方、Fig.9 に、溶融はんだ温度 : 250 °C、Ni 添加量 : 0.2 mass%、想定固相率 : 0.81 mass% の場合における、離脱時の観察結果を示す。離脱の瞬間 (③) には、リード先端部にはんだが滞留しているが、そのまま凝固することなく、離脱から約 60 ms 後 (④～⑥) に、リードに濡れ上がり、かろうじてツノ不良として観察されなかったことがわかる。この滞留したはんだが遅れてリードに濡れ上がるモードを『濡れ上がり遅れ』と定義する。

また、リードの先端に滞留したはんだがそのまま凝固したモードを『ツノ』と定義し、ツノの長さが 0.5 mm 以上のものを『ツノ (重度)』、0.5 mm 未満のものを『ツノ (軽度)』

Fig.7 Apparatus for evaluating solderability.

Table 1 Ni concentration and rate of solid phase in molten solder.

Temperature (°C)	Ni concentration (mass%)	Estimated rate of solid phase (mass%)
250	0	0
	0.080	0.00
	0.085	0.03
	0.090	0.07
	0.095	0.10
	0.100	0.13
	0.150	0.47
	0.200	0.81

Fig.8 Behavior of lead separation from solder.

Fig.9 Behavior of delayed wetting.

と定義する。Fig.10 に、リード引き上げ後に観察されたツノの外観を示す。

さらに、溶融はんだからリードが離脱する際に、リード先端がはんだから完全に離脱する瞬間のはんだ液面からの高さを『離脱高さ』と定義し、それを測定、比較することにより、はんだ切れ性の良否を判定した。Fig.8 ④に、離脱高さ測定箇所を示す。

(2) 固相率がはんだ付け性に及ぼす影響

Fig.11 に、離脱高さ、および離脱の際に観察されたはんだの挙動について想定固相率および Ni 添加量で整理した結果を示す。Ni を添加していない Sn-3.0Ag-0.5Cu の場合、濡れ上がり遅れやツノといった現象は観察されず、全ての試験片においてははんだの切れ性が良好で、離脱高さは 0.3 ~ 0.7 mm の範囲であった。

一方、Ni を添加した場合は、想定固相率が 0.00 % (Ni 添加量：0.08 mass%) であっても、濡れ上がり遅れが発生し、Ni を添加していない場合に比較して離脱高さが 0.3 ~ 0.4 mm 上昇した。Ni 添加量をさらに増すと、0.085 mass% 以上の範囲において 0.5 mm 未満の軽度のツノが観察され始め、0.15 mass% 以上の範囲では、0.5 mm を超える重度のツノが発生した。これらの重度のツノ不良は、離脱高さが 1 mm を超えた場合に観察され、Ni 添加量が 0.15 mass% を超えていても、離脱高さが 1 mm 未満の範囲でははんだが切れた場合には発生しなかった。

同じ想定固相率 0.00 % の条件であっても、0.08Ni の場合では、Ni 添加無しの Sn-3.0Ag-0.5Cu の場合と同等のはんだ

Fig.10 Appearance of spike on lead top.

Fig.12 Approximate mechanism of decreasing solderability.

的とし、複数の電極リード（リードピッチ:2.5 mm、6 ピン）を有するコネクタ部品を用い、熔融はんだへの浸せき、引き上げにおけるブリッジ発生の有無を評価した。当該部品を用いた点以外、供試材、実験装置、実験方法については、3.1 (1) と同様である。

Fig.13 に、Ni 添加量：0.0 ～ 0.2 mass% の場合はんだ付け後の外観を示す。前述の離脱実験において 0.5 mm 以上のツノが発生した、想定固相率：0.47 mass%、Ni 添加量：0.15 mass% 以上の場合において、ブリッジが発生したが、Ni 添加量：0.1 mass% 以下、想定固相率：0.13 mass% 以下の範囲では、Ni 添加していないはんだと同様、0.5 mm 未満の軽度のツノ発生もなく、良好なはんだ接合部を得られた。

この結果から、液相線近傍の固相率、Ni 添加量であれば、噴流はんだ付け工法に適用しても実用上問題ない可能性が示唆された。

高速度ビデオカメラ観察において見られた重度のツノの発生と、多連電極リード部品におけるブリッジの発生とが、同じ Ni 濃度、固相率の条件下で見られたが、高速ビデオカメラ観察では、さらに、重度のツノに至る前段階として、濡れ上がりの遅れと、軽度のツノの発生も検出できた。このことから、本実験に適用した高速度ビデオカメラによる離脱時の挙動観察手法によると、はんだ付け完了後の接合部形状のみでは判別できない微細なはんだ付け性の差異を検出可能であるため、実際のフローはんだ付け装置を用いて試験基板による実験を繰り返すことなく、未知のはんだ合金組成の噴流はんだ付け工法への適用可否を予測可能であると考えられる。

4. 結論

Ni を添加した Sn-3.0Ag-0.5Cu-xNi はんだによる Cu 溶解速度の抑制効果を実験的に検証する一方、はんだ融液から電極リードが離脱する際の挙動を高速度ビデオカメラで観察することにより、溶解はんだ中の固相率がはんだ付け性

Fig.13 Appearance of solder joint after dipping.

に及ぼす影響を検証した。得られた結果を以下に示す。

- 1) Sn-3.0Ag-0.5Cu への Ni の微量添加により、あたかも Cu 濃度を高めて溶解限度値に近づけた場合と同様の Cu 溶解現象に対する抑制効果を得られることが確認された。
- 2) Ni 添加量：0.08 mass%、想定固相率：0.00 mass% の場合においても、Ni 添加無しの場合と比較して約 60 ms 程度の濡れ上がりの遅れと、0.3 ～ 0.4 mm の離脱高さの上昇が確認された。
- 3) Ni 添加量：0.15 mass%、想定固相率：0.47 mass% 以上の範囲においては、離脱高さが 1 mm を超える場合があり、それがツノ不良発生の原因になることが判明した。
- 4) リードピッチ：2.5 mm、6 ピンの多連リード電極の場合、液相線近傍の固相率、Ni 添加量、すなわち溶解はんだ温度：250 ℃、Ni 添加量：0.08 mass%、想定固相率：0.00

mass% 以下の条件であれば、ブリッジ、ツノ等のはんだ付け不良の発生はなく、噴流はんだ付け工法に適用できる可能性が示唆された。

- 5) 高速度ビデオカメラによる離脱時の挙動観察手法により、未知のはんだ合金組成の噴流はんだ付け工法への適用可否を予測可能であると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、資料提供および、御助言いただきました、千住金属工業株式会社 田口研究所 主管研究員上島稔氏、三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 山崎浩次氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 竹本正、田井英男：“鉛フリーはんだへの固体金属の溶解速度”、第 30 回溶接学会マイクロ接合研究委員会ソルダリング分科会資料、(2000) 49-53.
- 2) 竹本正、藤内伸一 訳 (R.J.Klein Wassink 著)：“ソルダリング・イン・エレクトロニクス”、日刊工業新聞社、(1986) 116-117.
- 3) 大島大志、齋藤繁、田中順一、成田敏夫、高島敏行：“鉛フリーはんだによる電極材料の溶解と反応層の構造に関する研究”、Mate2005 論文集、(2005) 95-100.
- 4) 竹本正、鎌田康弘、西川宏、飯田孝道：“鉛フリーはんだにおけるステンレス鋼のエロージョン”、Mate2004 論文集、(2004)

21-24.

- 5) 田邊剛、川上豊、松尾光恭、植田淑之、村井淳一、出田吾朗：“鉛フリーはんだ付における基板銅電極の溶解に関する検討”、Mate2006 論文集、(2006) 167-172.
- 6) Izuta G., Tanabe T., Ueda Y. and Murai J.: “Dissolution of Copper Electrode on PWB in Lead-free Soldering”, 2006 International Forum of Electronic Interconnecting Technology and Materials in Shanghai (IFEIT 2006) China International Industry Fair Organization Committee, (2006).
- 7) Izuta G., Tanabe T. and Suganuma K.: “Dissolution of Copper on Sn-Ag-Cu System Lead Free Solder”, Soldering & Surface Mount Technology, **19-2** (2007) 4-11.
- 8) Izuta G., Tanabe T. and Suganuma K.: “Simplified Measuring Method of Copper Concentration in Solder Bath utilizing Copper Dissolution”, Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, IEEE CPMT society, **32-2** (2009).
- 9) 高岡英清、浜田邦彦、坂部行雄：“Cu 溶食抑制 Pb フリーはんだ合金の検討”、Mate2003 論文集、(2003) 265-270.
- 10) 莊司郁夫、渡邊裕彦、永井麻里江、大澤勤：“Sn-Cu-Ni 系および Sn-Zn 系鉛フリーはんだへの Cu の溶解特性”、エレクトロニクス実装学会誌 **14-5** (2011) 382-389.
- 11) 永井麻里江、渡邊裕彦、大澤勤、莊司郁夫：“Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 系はんだ中への Cu の溶解特性に及ぼす Ni 添加量の影響”、Mate2010 論文集、(2010) 225-228.
- 12) 工業調査会、“ソルダリング用語辞典”、(1992) 435-436.