Sn 二元系合金におけるリフトオフ現象

高尾 尚 史* 長谷川 英 雄**

1. はじめに

欧米において廃棄された電子機器の Pb による地下水汚染が問題視され、地球環境保全の立場から、国内外で現行の Sn-Pb 共晶はんだを代替する鉛フリーはんだ材料に関する研究が活発に行われている。鉛フリーはんだの中でも、熔融特性や濡れ性等に優れる Sn-Ag-Bi 系はんだ⁽¹⁾は、代替はんだとして有望視されているが、フローはんだ付したリード部品においてリフトオフ (Lift-off. はんだと基板側の Cu 電極間の剥離) が発生する⁽²⁾⁽³⁾という問題があり、その防止は実用化の課題となっている。また、リフトオフは Bi を含まない Sn-2.0Ag はんだにおいても、Sn-Pb レベラ基板を用いると発生すると言われている⁽²⁾。リフトオフの発生には、はんだ中への Bi あるいは Pb の含有・混入による凝固温度範囲 (半溶融域) の出現等が起因すると報告されているが、系統的な研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾は少なく、その現象は十分に解明されていない。

本研究では、Sn 二元系合金において Bi, Pb, In 量がリフトオフに及ぼす影響について述べる⁽⁶⁾。

2. リフトオフ発生に及ぼす合金組成の影響

リフトオフは噴流はんだ槽を用いてフローはんだ付したリード部品で発生するが、静止はんだ浴に浸漬してはんだ付することによっても、リフトオフ現象を容易に再現することができる。表 1 に示す Sn 二元系合金を用いて、リード部品

(コネクタ) を基板にはんだ付した場合に見られるリフトオフの発生率と合金元素 (Bi, Pb, In) 量との関係を図 1 に示す。リフトオフ発生率は、SEM による外観観察から、接合部全周に対して剥離が発生した長さ割合 (単位: %) として求めている。試料作製には、静止はんだ浴を利用する後者の方法を用い、大気中にて、浴温度を 553 K、浸漬時間を 5 s としてはんだ付を行っている。

Sn-Bi 系合金の場合 (図 1(a)), Sn への僅か 1 質量% の Bi 含有によりリフトオフが発生するようになり、3~20 質量% Bi で発生率はほぼ 100% と極大を示す。しかし、その

表 1 合金組成と凝固特性⁽⁷⁾。

組成 (質量%)	T_L (K)	T_S (K)	ΔT (K)	組成 (質量%)	T_L (K)	T_S (K)	ΔT (K)
Sn	505	505	0	Sn-1Pb	504	498	6
Sn-1Bi	504	502	2	Sn-3Pb	501	456	45
Sn-2Bi	503	497	6	Sn-5Pb	498	456	42
Sn-3Bi	503	492	11	Sn-10Pb	491	456	35
Sn-5Bi	501	485	16	Sn-20Pb	477	456	21
Sn-10Bi	494	459	35	Sn-37Pb	456	456	0
Sn-20Bi	481	417	64	Sn-45Pb	475	456	19
Sn-30Bi	465	412	53	Sn-2In	503	497	6
Sn-40Bi	447	412	35	Sn-5In	495	488	7
Sn-50Bi	427	412	15	Sn-10In	486	473	13
Sn-54Bi	418	412	6	Sn-15In	476	455	21
Sn-57Bi	412	412	0	Sn-43In	413	393	20
Sn-62Bi	427	412	15				

(T_L : 液相線温度, T_S : 固相線温度, ΔT : 凝固温度範囲)

* 株式会社豊田中央研究所副研究員 (〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41-1)

** 株式会社豊田中央研究所主席研究員

Lift-off Phenomenon in Tin Binary Alloys; Hisaaki Takao, Hideo Hasegawa (TOYOTA Central R & D Labs., Inc., Aichi)

Keywords: lead free, lift-off, tin binary alloy, bismuth, lead, indium, solidification property, latent heat

1999年8月26日受理

後, Bi 量の増加と共に発生率は低下し, 40質量%Bi 以上ではリフトオフは発生しなくなる. また, Sn-Pb 系合金(図 1(b))では 1~5 質量%Pb, Sn-In 系合金(図 1(c))では 2~15

質量%In でリフトオフの発生が認められ, Sn-Bi 系合金と同様に合金組成の影響は大きいことがわかる.

これらの事実, リフトオフの発生が, 接合材料として用いるはんだ合金だけに依存するのではなく, 電極表面が Bi, Pb または In を含有したはんだ合金で被覆処理されたプリント基板や部品を用いて接合した場合にも, 結果的にこれら元素がはんだ接合部に混入し, 存在量が一定量以上に達すれば, リフトオフが発生することを示唆している.

3. リフトオフ発生部の断面組織

図 2 に, リフトオフ発生メカニズムの模式図を示す. はんだの凝固は熱伝導の良い部品リード部近傍から基板側近傍へと凝固収縮および熱収縮を伴いながら進行するため, 最終凝固部になる基板側の接合界面近傍に応力が集中し, リフトオ

図 1 合金組成とリフトオフ発生との関係.

図 2 リフトオフ発生メカニズム.

図 3 Sn-Bi 系はんだ接合部の組織.
上段: SEM 像((a)~(d)), 下段: Bi 分布像((a), (b). EDX 分析).

フが発生すると言われている⁽²⁾。したがって、凝固温度範囲が大きいほど、接合部内での温度勾配が大きくなり、基板側の接合界面近傍のはんだの凝固完了が遅くなるためリフトオフは発生しやすい。また、Bi 含有はんだでは基板側接合界面に Bi が濃化し、Sn との低融点共晶相を形成するため、基板側の接合界面近傍のはんだの凝固完了がより遅くなり、その発生が助長されると言われている⁽²⁾。

図 3 に、Bi 量が異なる試料それぞれについての接合部の組織および Bi の分布状態を SEM-EDX により分析した結果を示す。図中の灰白色の晶出物または析出物が Bi である。Sn-2Bi(図 3(a))では、リフトオフはスルーホール内壁にまで進展しているにもかかわらず、Bi は接合部内に均一に分布しており、界面での Bi の濃化は確認されない。Bi の界面での濃化は 3 質量%Bi 以上で確認されるようになり、Bi 量の増加と共に明瞭になるが、発生率が最も高い 10 質量% Bi(図 3(b))においても、Bi は界面に点在する程度であり、接合部内の存在量と比較しても顕著な差異は見られない。20 質量%Bi(図 3(c))以上になると、Bi は濃化層として明瞭に確認できるようになるが、リフトオフの進展は 2 質量% Bi の場合よりも明らかに少ない。さらに、40 質量%Bi(図 3(d))ではリフトオフの発生は見られない。以上の観察結果から、リフトオフの発生原因の一つと考えられている界面での Bi 濃化層の形成は、Bi 量が多い合金ほど顕著であり、リ

フトオフ発生との相関は殆どないことがわかる。接合界面で見られる Bi の濃化現象は、凝固偏析によるものではなく、Sn-Bi 合金と Cu との界面反応層(Cu-Sn 系金属間化合物)の形成に伴う Sn の消費により、Sn および Cu のいずれとも反応しない Bi が界面に取り残されることによるものと考えられる。

図 4 熱分析結果の一例。
(a) 523~393 K, (b) (a) 中の○印領域の拡大。

図 5 Sn 二元系合金の凝固温度範囲。
[リフトオフ発生] ○：無，×：有。

図 6 Sn 二元系合金でのリフトオフ発生域。
□：発生無，■：発生有。

図 7 Sn 二元系合金において固相線温度を維持する時間 [リフトオフ発生] ○：無，×：有。

4. Sn 二元系合金の凝固特性

リフトオフには、はんだの凝固過程、特に凝固温度範囲 (ΔT) が深く関与していると考えられる。実際の凝固過程は非平衡であるため、 ΔT は状態図と異なる場合が多い。図 4 に熱分析結果の一例を示す。熱分析は、アルミナ坩堝中で、はんだ (150 g) を溶解し、冷却過程 (573~383 K、降温速度: 約 1.7×10^{-2} K/s) での温度変化を熱電対により測定して行っている。図から明らかなように、Sn-10Bi の ΔT は、状態図⁽⁷⁾ では 35 K であるが、偏析により Sn-Bi の共晶凝固 (図 4(b)) が生じるため、実際の ΔT は 89 K を示す。

図 5 に、熱分析から求めた凝固温度範囲と合金元素 (Bi, Pb, In) 量との関係を示す。図中に、○および×印でリフトオフ発生の有無を併せて示した。

いずれの合金系も、Sn への Bi, Pb あるいは In の含有により、 ΔT が生じ、それと共にリフトオフが発生するようになる。リフトオフ発生率 (図 1) と比較すると、いずれの合金系も、 ΔT が最大になる組成範囲までは、Bi (0~10 質量%), Pb (0~1 質量%), In (0~15 質量%) 量の増加と共に発生率が高くなっており、 ΔT の拡大とリフトオフ発生との間に相関が見られる。しかし、Bi, Pb, In 量が多い Sn-40~50Bi, Sn-10~20Pb, Sn-43In では、15 K 以上の ΔT を有するにも関わらず、リフトオフの発生は見られず、 ΔT の大小はリフトオフ発生率と必ずしも対応しない。

図 6 に、リフトオフ発生の有無と合金組成との関係を状態図を用いて示す。リフトオフが発生しない合金は、凝固過程で共晶反応を経由することが共通している。さらに、熱分析曲線と図 6 とを照合することにより、リフトオフが発生しない純 Sn および Sn 二元系合金は、その凝固および共晶凝固反応において多量の固相を晶出し、その際の潜熱により、固相線温度 (最終凝固温度) を一定時間以上維持することが共通することがわかる。

図 7 に、固相線温度を維持する時間 (t_R) と合金元素 (Bi, Pb, In) 量との関係を示す。 t_R は、接合部のはんだ体積を一定とした単位体積あたりの時間 (単位: Ms/m³) であり、図中には、○および×印でリフトオフ発生の有無を併せて示した。なお、 t_R は、熱分析曲線において、固相線温度を示すプラトー領域での温度変動が 0.2 K 以内にある時間としている。例えば、純 Sn (図 4(a) 中の点線) は、プラトー温度が 505.3 K で、505.1 K になるまでに約 2000 s (t_R は約 97 Ms/m³ に相当) を要する。

Sn-Bi 系合金 (図 7(a)) では、僅か 1 質量% の Bi 含有で t_R は 2.1 Ms/m³ となり、純 Sn に比べて激減する。Bi 量が 3~5 質量% で t_R は 0.5 Ms/m³ と極小になるが、その後、共晶凝固の出現と共に増加傾向に転じ、共晶組成である 57 質量% ($t_R=81.4$ Ms/m³) 近傍で極大値を示す。Sn-Pb 系 (図 7(b)) および Sn-In 系合金 (図 7(c)) においても、 t_R には Sn-

Bi 系合金の場合と同様な傾向が見られ、Sn への Bi, Pb および In の含有が凝固挙動に大きな影響を及ぼすことがわかる。

以上のように、最終凝固温度 (固相線温度) を維持する時間 (t_R)、すなわち、純金属の凝固および共晶凝固反応による潜熱量とリフトオフ発生の有無との間には良い相関が見られる。合金系によらず、 t_R が 50 Ms/m³ 以上になる合金では、リフトオフは発生しておらず、 t_R はリフトオフ発生の有無を判断する指標として利用可能と考えられる。例えば、リフトオフが発生すると報告されている Alloy H (Sn-2.0Ag-7.5Bi-0.5Cu)⁽²⁾ の最終凝固温度 (411 K⁽²⁾) での t_R は 1.1 Ms/m³ であり、リフトオフが発生する合金に分類される。

これらの事実から、総合的に考えると、固相線温度を維持する時間 (t_R) が長い純 Sn および Sn 二元系合金でリフトオフが発生しないのは以下の理由によると考えられる。前述したように、リフトオフは、はんだの凝固がリード側から基板側へ進行し、凝固収縮および熱収縮による応力が、はんだが熔融状態にある基板側 (最終凝固部) に集中するために発生すると考えられる。しかし、 t_R が大きい純 Sn および共晶組成付近の合金では、最終凝固温度で多量の固相が晶出し、リードからの放熱があっても、その潜熱により、リードと基板間の温度勾配を緩やかにする。このため、基板との界面 (最終凝固部) への応力集中が緩和されて、リフトオフが生じないと考えられる。

5. お わ り に

鉛フリーはんだの実用化の阻害要因であるリフトオフについて筆者らの研究を紹介した。リフトオフの発生には、合金組成に起因する凝固特性、特に、共晶凝固時の潜熱 (凝固過程において、最終凝固温度を維持する時間に比例) が支配的であり、従来論じられてきた接合界面での低融点共晶相の形成はリフトオフの発生原因ではないと考えられる。熱分析から得られる最終凝固温度を維持する時間 (t_R) は、リフトオフ発生を予測する指標として有効であり、鉛フリーはんだ合金の選定等に活用できるであろう。

文 献

- (1) I. Artaki, A. M. Jackson and P. T. Vianco: J. Electron. Mater., **23** (1994), 757.
- (2) J. H. Vincent and G. Humpston: GEC J. Res., **11** (1994), 76.
- (3) I. Artaki, D. W. Finley, A. M. Jackson and U. Ray: US DOE Rep., SAND-95-1372-C (1995), 19P.
- (4) Lead-Free Solder Project Final Report: NCMS Rep., 0401RE96 (1997), NCMS, p. 4-23.
- (5) 菅沼克昭: エレクトロニクス実装学会誌, **2** (1999), 116.
- (6) 高尾尚史, 長谷川英雄: Proc. 5th Symp. Microjoining and Assembly Technology in Electronics, JWS, (1999), p. 381.
- (7) Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition, Ed by T. B. Massalski et al.: ASM International, (1986).