電子部品用 Pb フリー Zn-Sn-Ni 合金 めっき鋼板の開発

和 氣 亮 介¹⁾ 吉 原 良 一²⁾
宇 野 佳 秀³⁾ 岩 本 芳 昭⁴⁾

1. 緒 言

近年の環境問題から鉛の有毒性が指摘され、鉛フリー化の要請が高まりつつあり、家電分野においても、Sn-Pb 半田の代替として Sn-Ag 系や Sn-Bi 系の合金が開発され実用化が検討されている段階である⁽¹⁾⁽²⁾。

電子部品用表面処理鋼板についても、現在、鉛-錫めっき鋼板(ターンシート)が多用されており、また、部品をプレス加工した後に Sn-Pb 系の半田めっきが施されるケースも多く、鉛を含んだめっきが大部分を占めている。一部では、電気ぶりきも使用されているが、耐食性および錫の針状単結晶ホイスカー(Whisker)の発生による短絡の問題があるため使用部位が限定されているのが実状である。

2. 開発の考え方

著者らは、錫と他金属との合金化によって電気ぶりきの上記二つの欠点を改善する手法として、多層めっき後に熱拡散を行う方法について検討した。その結果、鋼板上に Ni, Sn, Zn を逐次めっきした後、電気ぶりきラインの錫溶融装置で加熱し、Ni, Sn, Zn の多めっき層を拡散合金化することによって、上記した錫めっき鋼板の欠点を改善した Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板を開発、実用化した⁽³⁾⁽⁴⁾。

表 1 に Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板と現行のめっき鋼板であるぶりきとターンシートのめっき構成を示す。

Zn-Sn-Ni 合金の加熱処理は、電気ぶりきラインの錫溶融処理装置を用いた。加熱後、鋼板は直ちに水冷(冷却水の温

表 1 各種めっき鋼板一覧。

	各種めっき量(g/m ²)			
	Zn	Sn	Ni	Pb
Zn-Sn-Ni	0.1~0.4	4.0~5.6	0.1~0.4	—
#50ぶりき	—	5.6	—	—
ターンシート	—	3~4	—	36~48

図 1 熱拡散合金化のヒートパターン例。

* 新日本製鐵株式会社

技術開発本部：1) 表面処理研究部部長

2) 広畑技術研究部主任研究員

広畑製鐵所：3) 生産技術部グループリーダー

4) 錫メッキ工場課長

Development of Pb Free Zn-Sn-Ni Alloy Coated Steel Sheet for Electric Devices; Ryousuke Wake, Ryoichi Yoshihara, Yoshihide Uno, Yoshiaki Iwamoto (Nippon Steel Corporation) 1999年10月28日受理

図2 Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板のめっき皮膜構造 (GDS).

図3 Zn-Sn-Ni 合金めっき皮膜構造(X線回折).

度は30～40℃)した。図1に加熱パターンの一例を示した。

図2に、熱拡散処理前後のZn-Sn-Ni合金めっき鋼板のGDSによる断面方向の構造解析結果を示す。図から明らかなように、熱拡散処理前の状態(a)では、表面から順番に、Zn, Sn, Niの三層構造が認められる。一方、熱拡散処理後(b)では、その構造が(a)とは大きく異なり、特にめっきの最表層にあったZnが中間層のSnを通り越して、下層のNi層にまで拡散していることが分かる。また、熱拡散処理後は、Snの分光強度が極めて高くめっき皮膜の均一性も向上していることが分かる。

図3に、1N塩酸中で、定電流電解を行った時、表面電位が途中で大きく変化する変曲点で電解剥離を中断してめっき上層部のみを剥離したサンプルと電解剥離前の表層X線回折結果を示す。図より、地鉄とめっき層との界面近傍には、Zn-Ni合金の回折ピークが顕著であり、一部、Sn-Ni合金

の回折も見られる。

以上の結果より、Zn-Sn-Ni合金めっき皮膜は、上層部分がSn-Zn共晶合金、下層部がZn-NiおよびSn-Ni金属間化合物から成る構造であると推定される。

3. 開発しためっき鋼板の特性

図4に、各種表面処理鋼板の塩水噴霧試験による錆発生結果を示した。図から明らかなように、Zn-Sn-Ni合金めっき鋼板は、#50ぶりきと比較して赤錆発生率は0%近くまで抑制されており、耐食性の改善が顕著であることが分かる。

図5に現行Sn-Pb半田に対する半田濡れ性および半田拡がり試験の結果を示した。

図5からZn-Sn-Ni合金メッキは、現行使用されている材料と同等かそれ以上の半田性を有している。これは上層Sn-Zn合金の融点が198℃とSn(232℃)およびターンシート(約300℃)に比べ低いためであると推定される⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

また、図6に鉛フリー半田として検討されている代表的な合金組成であるSn-Ag系合金とSn-Bi系合金について半田濡れ性を試験した結果について示す。

図のように、使用する合金の融点(Sn-Ag系は約220℃、Sn-Bi系は約200℃)によってゼロクロスタイムが変化し、

図4 各種めっき鋼板の耐食性比較(塩水噴霧試験72h)。

図5 各種めっき鋼板の半田性能比較(Pb-Sn半田)。

図6 各種鉛フリー半田浴と現行半田との濡れ性比較.

(a) Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板

(b) #50ぶりき

図7 各種めっき鋼板の表面外観(ホイスカー促進試験後).

現行の Sn-Pb(186°C)半田よりも時間が長くなる傾向が見られるが、何れの浴においても比較の#50ぶりきより良好な濡れ性を示しており問題はないものと考えられる。

電子部品材料としての重要な特性の一つに、耐ホイスカー性がある。特に、最近では電子部品が小型化しているため Sn ホイスカーが発生した場合、回路の短絡を生ずる確率が高くなっている。Sn めっき鋼板および Sn を含む合金めっき鋼板の耐ホイスカー性については、従来から詳しく研究されており⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、一般的には、めっき層の厚みを厚くする、

熱処理によってめっき層中の応力を解放する、合金化する等々の改善が提案され、また、発生機構についても種々の検討がなされている。図7に、ホイスカー性について評価した結果を、比較材と共に示した。図から明らかなように Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板には、電気ぶりきで見られるような、針状のホイスカーは発生しなかった。これは一般に言われるように Sn が Zn との合金化によりホイスカー発生および成長に対して必要な Sn の拡散が抑制される結果⁽⁸⁾と考えられる。

4. 結 言

(1) 鋼板側から Ni, Sn, 次いで Zn をこの順序でめっきした後、錫が溶融する温度にまで鋼板を加熱することによって得られた熱拡散合金めっきは下層(鋼板側)に、Zn-Ni 合金、および Sn-Ni 合金から成る層とその上層には、Sn-Zn 固溶体を主成分とする層から成っている。

(2) Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板は、同一めっき量の錫めっき鋼板(電気ぶりき)に比べ、耐食性に優れる。この理由としては、第一に、錫中に固溶し、一部は Ni と合金化した亜鉛の犠牲防食性の寄与が、第二に、下地 Ni めっき層を付与したことにより錫の均一被覆性が向上した結果と考えられる。

(3) 半田性に関しては、現行のターンシートや電気ぶりきより優れた半田濡れ性、並びに半田広がり性を有しており、これは、Zn-Sn-Ni 合金皮膜の表層が融点の低い Sn-Zn 共晶となっているためと推定される。

(4) 耐ホイスカー性については電気ぶりきと比較してホイスカーの発生は全く見られずターンシートと同等の結果であった。これは、Zn を Sn に対して合金化したことによる Sn の拡散を抑制する効果と考えられる。

なお、本開発品「Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板」は半導体ケースから電子部品のシールドケースやフレームに使用されており、鉛フリー化のニーズに対応してその適用範囲は益々拡大している。

5. 工 業 所 有 権

日本国特許第1911914号、第1931179号、第1971229号、第1992951号、第2010026号、他出願1件。

文 献

- (1) 菅沼克昭：回路実装学会誌，**12**(1997)，83.
- (2) 縄舟秀美：第96回表面技術協会講演大会要旨集，(1997)，260.
- (3) 和氣亮介ら：鉄と鋼，**77**(1991)，898.
- (4) 吉原良一ら：新日鐵技報，No. 371(1999)，39.
- (5) M. Hansen: *Constitution of binary alloys*, McGRAW-HILL, (1958), 1042, 1217.
- (6) 土肥信康：実務表面技術，**27**(1980)，609.
- (7) 川中龍介：日本結晶成長学会，**8**(1981)，145.
- (8) 山部恵造：金属，**49**(6)(1979)，2.