Ag と Zn を含む Bi-Pb 系はんだによる 銅の加圧はんだ付継手の特性*

服巻 孝**, 塩田勝彦, 安田富郎**, 小倉 慧**, 志田朝彦**

Characteristics of Press-Soldered Copper Joints by Bi-Pb Base Solders Containing Ag and Zn*

by Takashi Haramaki**, Katuhiko Shiota**, Tomio Yasuda**, Satoshi Kokura**
and Tomohiko Shida**

Press-Soldering is a method to make a joint at a relatively lower temperature and obtain a higher joint strength. Press-Soldering experiments at 1 kgf/mm² and 3 kgf/mm² pressure were done using Bi-Pb type solder with Ag and Zn additions to obtain a sound alloyed layer at a temperature below 350°C. Tensile strength, heat-resistivity and composition of the alloyed layers of press-soldered Cu to Cu joints were investigated. A joint which was press-soldered at 350°C with 3 kgf/mm² pressure using a Bi-42% Pb-3% Ag-2% Zn solder showed the best result. The joint had 8 kgf/mm² of tensile strength and the remelting temperature above 820°C. In this case, two alloyed layers were found in the joint interface. The composition of the alloyed layers were Cu-18.5% Zn-2.5% Ag and Ag-29% Zn-3.5% Cu respectively.

Key Words: Soldering, Alloyed layer, Tensile strength, Copper to copper joint, Press-soldering, Bi-Pb-Ag-Zn solder

1. 緒 言

一般のはんだ付作業に広く使用されている Pb-Sn 系¹⁾ はんだは、低融点であるため継手のはんだ付が容易にできるという特徴があるが、反面、継手の強度が弱く、耐熱性に乏しいという欠点がある。これらの欠点を補うためには銀ろう付が良いがろう付温度が高く、母材部分が熱影響で変質するという欠点がある。

もしも、はんだ付の大きな特徴である低温度での接合という特徴を活かしつつ、しかも接合後の継手特性を従来の銀ろうと同様な性質にすることができれば実用上望ましい効果が得られる。この考えのもとに溶融はんだと母材との反応によって形成される合金の層（以下単に合金層と呼ぶ）で接合する加圧はんだ付法を開発した。前報²⁾では Pb-1.5% Ag-1% Sn はんだを用いて加熱温度 550°C、加圧力 3 kgf/mm² で Cu と Cu を加圧はんだ付すると Cu-Ag-Sn 合金層を介して Cu が接合され、引張試験で Cu 母材から破断することを報告した。しかし例えば 300°C~350°C といった比較的低いはんだ付温度での加圧はんだ付継手の強度は向上する迄には至らなかった。

今回、350°C 以下で継手の界面に健全な合金層、特に銀ろうと類似の組成の合金層を形成させるため、低融点の Bi-Pb 系はんだに Ag および Zn の量を夫々 1.5/1 (1.5% 対 1% の意、以下同じ)、3/2 および 4.5/3 と変えて添加し、これらのはんだを用いて Cu の突合せ継手試験片を加圧はんだ付した。そして得られた合金層継手について引張強さ、耐熱特性並びに合金層の組成を検討した。

2. 供試材料および実験方法

Table 1 に Cu の突合せ継手試験片の作製に用いたは

*原稿受付 昭和60年2月13日 昭和59年度秋季全国大会で発表

**正 員 (株)日立製作所 Member, Hitachi, Ltd.

んだ材料の種類とはんだ付温度を示す。比較のために Pb-50 Sn はんだと BA6-6³⁾ ろうも使用した。Bi-Pb 系はんだは 55.5% Bi に共晶点^{4,5)} があり 124°C を示す。このように Bi-Pb 系はんだは Pb-Sn 系に比べ融点が約 60°C 低いことと、かつ Cu 母材に対して親和力が小さい性質がある。一方、Zn および Ag は単金属としては融点は比較的高いが、はんだの融液中に存在する時 Cu に対して親和力が強いので合金層形成に好都合である。今回は、合金層形成に良好な Ag/Zn の量を調査するためその量を 1.5/1、3/2 および 4.5/3 と変えてはんだを作製した。ここで Ag/Zn 比として 1.5 を選定したのは予備実験で 3 Ag-0 Zn、0.5 Zn、1 Zn、2 Zn の合金層形成について比較した。その結果から 0~1 Zn の範囲でははんだ中に Ag が残留し、Ag 量の過剰と考えられた。一方、Zn 量を不必要に多くするとぬれ性が低下する傾向があると言われている¹⁾。事実最も Zn の多い 4.5 Ag-3 Zn のはんだは予備実験においてもぬれ性が悪かった。ただし 1.5 Ag/1 Zn、3 Ag-2 Zn、4.5 Ag-3 Zn の中では 3 Ag-2 Zn が最もぬれ性が良かった。従って Ag/Zn 比を 1.5 一定として、3 Ag/2 Zn の他に 1.5 Ag/1 Zn、4.5 Ag/3 Zn を選定した。

Fig. 1 に加圧はんだ寸法を従来ののはんだ付法と比較して模式的に示す。通常のはんだ付においては両母材間に

Table 1 Chemical composition of solder and soldering temperature

Type of solder	Chemical composition (wt %)						Melting point (°C)		Soldering temperature (°C)
	Bi	Pb	Ag	Zn	Sn	Cu	Solidus	Liquidus	
Ag/Zn (1.5/1)	Bal	43.5	1.5	1			123	136	300
Ag/Zn (3/2)	"	42	3	2			124	129	"
Ag/Zn (4.5/3)	"	41	4.5	3			124	128	"
* H50S		Bal			50		183	215	"
* BA6-6			50	16		34	690	775	(800)

* : JIS Z3282, Z3261

Thickness of solder foil: 0.1mm

Fig. 1 Process of press-soldering

Fig. 2 Specimen for tensile testing (Unit: mm)

Fig. 3 Method of press-soldering

はんだを設置し、フラックス等を用いてはんだ付する。その時に Pb-Sn 系であれば Cu と Sn の合金層が形成される。それに対し加圧はんだ付は、合金層形成迄はほぼ同様な経過であるが、その後、再加熱してはんだの再溶融時に加圧することによって低融点かつ低強度の融液相を接合面外へ排出して合金層同士の接合を行う。

Fig. 2 に Cu の突合せ継手試験片の形状を示す。加圧はんだ付する前にはんだ付を行った。はんだ付は大気中のホットプレート上で、市販品の無機系のフラックスを用いて 300℃ に加熱し、1 分間保持してはんだ付した。加圧はんだ付は最大荷重 300 kgf のオートグラフを用いて Fig. 3 に示す方法で行った。試験片はステンレス鋼の棒に固定し、加熱を 300℃, 350℃ の 2 種類とし、その時の加圧力は 1 kgf/mm² と 3 kgf/mm² の 2 種類とした。加熱、加圧曲線は Fig. 1 に示すように所定の温度に達したところで加圧し、所定の加圧力で 1 分間保持した後、冷却した。

3. 実験結果および考察

3.1 接合強さにおよぼす加熱温度の影響

Fig. 4 に接合強さにおよぼす加熱温度の影響を示す。

Fig. 4 Effect of press soldering temperature on tensile strength at room temperature

Fig. 5 Experiments on remelting temperature of press-soldering joints

いずれのはんだ材質においても 300℃ および 350℃ で加圧したときの結果であり、試験片は 2 箇で○印が個々のデータを、棒グラフがその平均値を示す。なお加圧力 1 kgf/mm² については加熱 300℃ を除いているが、これは加圧はんだ付の機構から考えて 3 kgf/mm² で加圧した引張強さより強くなることはないと考えたからである。事実、350℃ の値において 3 kgf/mm² 加圧のものに比べ 1 kgf/mm² の方が低くなっている。

加熱 300℃ の場合は Ag および Zn 量の多い方が強く、4.5/3 のはんだははんだ付のままの強さより約 2 倍の強さを示す。また加熱 350℃ のとき加圧の影響を調べると、いずれのはんだ材も加圧力 3 kgf/mm² の方が強度が高い。すなわち加圧力は高い方が良いことが分る。はんだ材の種類ごとにみても全て加熱温度および加圧力の高い方が接合強さは強くなる。3 種のはんだの中で強度が最も高いのは Ag/Zn 量が 3/2 のはんだであり、その値ははんだ付のままより 2.5 倍以上の約 8 kgf/mm² の引張強さを示す。その理由として、予備実験の結果から 3 Ag-2 Zn が最もぬれ性が良かったこと、後述のごとく (Fig. 7, Fig. 9) 3 Ag-2 Zn で形成される合金層の厚さと組成が強度的に望ましい値になっていたことが推定される。そしてこの結果は加圧はんだ付の効果を現わしている。

3.2 合金層の再溶融温度の測定

加圧はんだ付により接合強さが向上した継手は耐熱性も優れるものと考え、継手の再溶融温度を測定して確認した。Fig. 5 に再溶融温度測定方法を示す。予め 850℃ に加熱した電気炉の中にステンレス鋼治具で固定した試験片を吊るし、試験片が加熱されて継手が溶融して落下する温度を再溶融温度とした。

Fig. 6 Remelting temperatures of press-soldered joints

Fig. 6 に主に 3 Ag/2 Zn はんだ材による継手についてまとめた結果を示す。Pb-50 Sn 材および 3 Ag/2 Zn 材ともはんだ付のままでは夫々のはんだの融点付近の再溶融温度を示している。それに対し、加圧はんだ付した継手は 300°C で作製した継手でさえも 800°C 近くの再溶融温度を示す。350°C で加圧はんだ付した試験片は加圧力 1 kgf/mm² および 3 kgf/mm² とともに全て本実験では最も高い 820°C 以上となり、著しい再溶融温度（耐熱性）の向上が見られた。この結果は従来の銀ろう付した継手 (BAg-6) とほぼ同様な耐熱性であることを示している。

3.3 接合部の顕微鏡組織と EPMA 分析結果

Fig. 7 に加圧はんだ付前後の顕微鏡組織を示す。はんだ付のままの組織写真からは Ag/Zn の違いによる組織並びに合金層の形成状況を明らかにすることはできない。しかし、はんだ付したものと加圧はんだ付したものの組織は全く異なったものである。つまり、加圧はんだ付することにより低融点のはんだ層は排出され合金層のみで接合されていることが分る。

合金層の厚さは Ag/Zn の量が多くなるに従って厚くなっている。Ag/Zn が 1.5/1 では合金層が薄くて合金層同士の接合が少なく、わずかにはんだ層が残存している。Ag/Zn が 3/2 および 4.5/3 では 14 μm 以上の合金層が形成されている。この合金層は詳細に観察すると Cu に接してその界面が黒く腐食されている層と中央部の白い層との 2 層から成っている。このような接合過程をより明確化するために、3 Ag/2 Zn の試料について EPMA 分析を行った。その結果を Fig. 8 に示す。加圧前のいわゆるはんだ付のままでは Cu 母材側 (Cu とはんだの界面) にははんだ成分中の Zn と Ag が集まり、逆に はんだ中には Zn および Ag は少なくなっている。このような現象が生じる原因としては、加熱保持されている溶融はんだに存在する Ag と Zn とが母材 Cu に向って選択的に移動して行くことによって母材に凝集して反

Fig. 7 Microstructure of as soldered and press-soldered joints

* Secondary electron image

Fig. 8 EPMA analysis of alloyed layers for as soldered and press-soldered joints (Ag/Zn: 3/2 solder)

応するような機構が推論される。

このようにはんだ付時に Ag および Zn のような反応元素を優先的に Cu 側に移動凝集させ合金層を形成させることが加圧はんだ付法において最も重要な事と考えられる。またこの合金層の成分により加圧はんだ付の接合強さ並びにその他の特性が左右されることになる。Fig. 8 から初めのはんだ付時に両側に形成された合金層はその後の加圧により一体化している様子が分る（主成分の Bi, Pb はほとんど検出されなかった）。これらの現象を合金生成エンタルピー (ΔH) で考えることにする。すなわち ΔH は {Cu-Zn} は -2185 cal, {Ag-Zn} は -750 cal, {Cu-Ag} は 910 cal と求めることができる。 ΔH の値が負に大きい程合金になる親和力が大であることから、Cu との反応はまず Zn が優先すると推定され、続いて Zn と親和力の強い Ag が選択拡散すると考える。主要元素の Bi および Pb は合金層には見られなかったが、その原因は同様に ΔH が {Bi-Pb} は -298 cal と小さいのに対し、{Cu-Pb} は 2225 cal と大きいためであろう。なお Cu-Bi の ΔH の値は見出せなかったが、Cu-Pb, Cu-Bi 状態図を比較すると、Cu に対し Bi は Pb とほぼ同様な性質を示すと考えられる。

合金層の成分を更に明らかにするために次に、EPMA により分析した。Fig. 9 に BAg-6 で通常の銀ろう付をしたものと、加圧はんだ付で接合した各層の組成比の比較を示す。そして各層の組成比を明らかにするために

Fig. 9 EPMA analysis of press-soldered joint and brazed joint

* Secondary electron image

Fig. 10 EPMA analysis of fractured surface after tensile test (Ag/Zn: 3/2 solder, press-soldering: 350°C, 3 kgf/mm²)

Ag, Zn および Cu の純金属を 100% として純金属と比較しながら詳細に分析を行った。この結果 Cu 側合金層 (黒い層) の組成は Cu-18.5 Zn-2.5 Ag であり、これは BAg-6 の Cu 側合金層の Cu-14 Zn-7 Ag と非常に近い成分になっているが、中央部の白い層は BAg-6 による継手の Ag-13 Zn-24 Cu に対し、加圧はんだ付したものは Ag-29 Zn-3.5 Cu から成り、Cu の量が少なくなっている。いずれにしても成分的には従来の銀ろう (BAg-6) でろう付したものと近似することが分った。ただ合金層の中央部の白色層で Cu の量が少ないのは、前述のような加圧はんだ付の反応機構に起因するものと考えられる。即ち、はんだ付温度に保持されている間に Cu の

表面にまず Zn が選択的に凝集し、Cu と Zn リッチな合金層を形成する。次いでこの Zn に引かれて Ag リッチな Ag-Zn 層が凝集する。Cu の濃度は当然ながら母材から離れると急激に低下すると考えられる。このようにして形成された合金層のみを残しているのが合金層の中央部で Cu の濃度が低くなっているものと考えられる。

3.4 継手の破面観察

引張試験後の継手の破面観察を行った。はんだ材としては 3 Ag/2 Zn を選び、はんだ付のままから 350°C, 3 kgf/mm² 加圧はんだ付までの破面の変化する様子を調べた。

はんだ付のままでは全面が黒灰色で、300°C, 3 kgf/mm² ではほとんど黄色を示すが、一部灰色面が見られた。加熱温度が 350°C になると黄色と赤色を呈するようになる。後者の破面色は従来の銀ろう付継手とほぼ同様である。この破面の面分析結果を Fig. 10 に示す。2 次電子像から見て破面は 2 相より形成されている。1 つは黄色面の Ag-Zn-Cu の相であり、他の 1 つは赤色面の Cu 相である。すなわち、Ag-Zn-Cu 相はいわゆる合金層破断であり、Cu 相は一部母材破断していることを示している。そして主成分の Bi および Pb は微量検出されるもののほとんどが排出されていることが分る。

4. 結 言

低融点成分からなる Bi-Pb 系はんだと合金層形成元素である Ag および Zn を微量添加したはんだを用い、はんだ付時に Cu 母材界面に Ag-Zn-Cu の合金層を形成させ、その後の加圧により主成分の Bi と Pb を接合面外へ排出し、合金層同士の接合を行う加圧はんだ付法を試みた。そしてその継手部の特性について検討した。得られた結果は次のように要約される。

(1) 加圧はんだ付後の引張強さは Ag を 3wt%, Zn を 2wt% 含むはんだが最も強く、加熱温度 350°C, 加圧力 3 kgf/mm² の時に 8 kgf/mm² を示す。

(2) その継手の再溶融温度は 800°C 以上で BAg-6 とほぼ同等の耐熱性を有する。

(3) Ag を 3wt%, Zn を 2wt% 含むはんだによって形成された合金層は、Cu 側層と中央層との 2 層から成り、それらの組成は銀ろう付した継手における合金の組成にほぼ近似する。

謝 辞

本研究にご指導を頂いた日立研究所、松坂嬌氏にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 大沢: 電子材料のはんだ付技術, 工業調査会 (昭58-9)
- 2) 服巻他 4 名: 加圧はんだ付における Pb 基はんだと銅界面での Cu-Sn-Ag 合金層の形成と継手特性との関連, 溶接学会誌投稿中
- 3) 日本規格協会: 非鉄 JIS ハンドブック (1980)
- 4) 和田: 電子機器のはんだ付, 日刊工業 (昭35-7)
- 5) Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1955)
- 6) 丹羽訳: 金属熱化学, 産業図書 (昭44)