鉛フリーはんだの現状と課題

河 野 英 一*

*(株)河野エムイー研究所 (〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP 西 713 A)

Pb-Free Soldering

Eiichi KONO*

*KONO ME Lab. (KSP Nishi 713 A, 3-2-1, Sakato, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 213-0012)

Key Words : Pb-Free, Sn-Ag-Cu, Whisker

1. はじめに

鉛フリーはんだは、日本が中心となって実用化研究を進め、すでに多くのメーカーで実用化が推進されている。ヨーロッパの有害物質使用規制の施行が近づいており、最近では鉛含有はんだ全廃に近い会社も現れている。本稿では、鉛フリー化の背景、開発された鉛フリーはんだ、実用化ロードマップを述べた上で、業界標準はんだになった Sn-3.0 Ag-0.5 Cu はんだの技術課題とその解決について述べる。リフロー、フローソルダーリングにおいてまた残っている課題についても触れる。なお、電子機器の鉛フリー化は、基板実装のはんだの鉛フリー化、電子部品電極のめっきの鉛フリー化、電子部品内部材料の鉛フリー化のすべてを含む概念であるが、本稿では、はんだの鉛フリー化を中心に述べ、めっきの鉛フリー化にも触れることにする。

2. 鉛フリー化の背景

これまでエレクトロニクス機器の基板実装に主として使われてきたはんだは、スズ Sn と鉛 Pb の合金である。このため廃棄された電子機器に酸性雨が降ると、はんだの表面に形成された酸化鉛が酸性雨の硝酸成分によって溶出し、地下水に溶け出すことになる。図 1 に電子機器の廃棄による鉛汚染のメカニズムを示す。この地下水が飲料水に混入することによって、人体に蓄積してさまざまな障害を引き起こす。その

ため飲料水の鉛含有率は、日本を始めとして各国とも厳しく制限¹⁾している。酸性雨程度の pH 液(弱酸性)でも、基準を超える鉛が溶出することがわかっている。そのため粉碎処理された廃棄電子機器は安定型の産業用廃棄物処理場に廃棄することが必要であるが、廃棄物処理施設の残余容量が年々減少してきており、電子機器の鉛フリー化は廃棄の観点から不可避の課題になってきている。また、我が国では 2001 年 4 月から家電リサイクル法(特定家庭用機器再商品化法)が施行されており、リサイクルをする観点からも鉛フリー化が不可欠である。

鉛含有はんだの使用規制は、1990 年代になってアメリカで多くの法案が検討されたが、実際に規制するにはいたらなかった。一方ヨーロッパでは北欧のスウェーデン、デンマークで鉛使用の規制が一部始まり、EU 加盟国全体の使用規制という形でまとめられた。EU の WEEE/RoHS 指令である。表 1 に EU の電子機器規制対象物質を示す。鉛、カドミウム、水銀、6 価クロムの 4 金属と難燃物質 2 種である。鉛に関しては、高温はんだ(鉛含有率 85%以上)などの代替技術が困難なものに対しては規制除外項目になっているが、代替技術の進展をみて見直されることになっている。施行年月は 2006 年 7 月からである。EU 指令にもとづいて加盟各国が法制化することになっており、規制内容、施行時期に関しては

表 1 EU の電子機器規制対象物質(WEEE&RoHS)

WEEE : 廃電器・電子機器の処理に関する規制	
RoHS : 電気・電子機器に使われる有害物質の使用規制	
物質名	主な用途
鉛	はんだ材料, プラスチック安定剤
カドミウム	リレー接点, 温度フューズ
水銀	スイッチ, センサー
六価クロム	防さび, 耐食表面処理
ポリ臭化ビフェニール	プリント基板, 外装部品
ポリ臭化ジフェニルエーテル	プリント基板, 外装部品

施行年月 2006 年 7 月
鉛の除外項目 高温はんだ, ブラウン管・蛍光灯の鉛, 電子セラミックス部品, サーバ・ストレージ, 電話交換機・ネットワークインフラ用装置

図 1 使用済み電子機器の廃棄による鉛汚染のメカニズム

まだ流動的な面もあるが、おおむねこのまま施行されるとみられている。

3. 開発実用化された鉛フリーはんだ

これまで使われてきた Sn-37 Pb 共晶はんだの代替として鉛フリーはんだに必要な基本特性は、①電子部品の耐熱性の範囲内ではんだ付けするために Sn-37 Pb はんだの融点である 183℃に近い融点を持つこと、②めっきを含めた電子部品の電極母材(Cu, Ni, Ag など)に良く濡れること、である。長期信頼性の観点からは、①はんだ合金と母材が金属的に強固な結合を形成し、合金の機械強度が十分にあること、②電子機器特有の熱疲労に強い特性を持つこと、③フラックス残渣による腐食、マイグレーションなどの化学的、電気化学的な問題がないこと、である。はんだ付けの作業性という観点からは、①ソルダーリング不良の発生が少ないこと、②ドロス(酸化物)の発生が少ないこと、③ペーストの保存安定性と良好な印刷特性があること、である。さらに、材料としての安全性、毒性の問題はいうまでもなく、供給の安定性や、コストも重要である。

このような観点から 1980 年代多くの鉛フリー合金の研究がなされてきたが、総合的に優れた Sn との共晶合金に絞られてきた。これらの共晶合金は Sn-Pb はんだに比較して長所もあるが短所もあるので、これらの Sn 共晶合金に第 3、第 4 の元素を添加して、特性を改善して実用化されてきた。表 2 に実用化された代表的な鉛フリーはんだ合金を示す。この中で特性の優れた Sn-Ag 系はんだが中心になっている。中でも Sn-Ag-Cu はんだは融点が高く、濡れが悪いことを除けば、信頼性が高く総合的に優れている。Sn-3.0 Ag-0.5 Cu が実質的に業界標準になっている。リフロー、フロー、こて付けに広く使われている。Sn-Ag はんだに Bi を添加して融点を下げた Sn-Ag-Bi はんだは、当初リフロー、フローともに使われていたが、信頼性上の課題があるため今ではほとんど使われなくなってきた。融点を下げる添加元素として In を添加した Sn-Ag-In はんだは、In の価格が高いために、一部のメーカーがリフローに使うにとどまっている。融点の高い Sn-Cu 系はんだは、Sn-Ag 系に比較してコストが低いために、低価格量産製品のフロー用として使われている。融点の低い Sn-Zn 系はんだは、Zn の反応性が高いためにペーストの保存安定性、印刷性に課題があったが、ペースト技術の

進展により、リフロー用として一部のメーカーで使用している。Sn-Bi 系はんだは融点が低すぎるため特殊な用途に限られて使われている。

4. 鉛フリーはんだ実用化ロードマップと技術標準

鉛フリーはんだの実用化を促進するために、電子業界の業界団体である電子情報技術産業協会(JEITA)およびその前身である日本電子工業振興協会(JEIDA)では、たびたび実用化ロードマップを発表してきた。1997 年に発表した鉛フリーはんだロードマップその実用化へのシナリオ²⁾では、①信頼性の高い Sn-Ag、Sn-Ag-Bi(少量)から使い始める、②電子部品の電極めっきは鉛含有でもかまわない、③電子機器メーカーのリーダーシップで推進する、とした。このロードマップがきっかけになり、旧通産省の NEDO 鉛フリープロジェクトが業界全員参加型で行われ、鉛フリーはんだの実用化が一気に進んだ。このプロジェクトのなかで Bi 含有の Sn-Ag はんだには信頼性上の課題があることがわかり、これ以降 Sn-Ag-Bi はんだを実用化する会社は減少した。鉛フリーはんだ実用化に向けた課題と取り組みー鉛フリーはんだ実用化ロードマップ 2000³⁾では、業界各社にアンケート調査をし、いつまで実用化するかについて、マイルストーンを提示した。さらに、鉛フリーはんだ実用化ロードマップ 2002⁴⁾では詳しい枠組みを確定し、ワールドロードマップのベースとした。鉛フリーの定義としては、金属材料としては不純物として許容される範囲である 0.1%(wt)以下とした。また、電子機器、電子部品とも、完全な鉛フリーをいきなり達成するのは困難なので、それぞれフェーズ 1 から 3 を設け

部品	・鉛フリー対応部品／鉛フリー端子部品の供給開始	2001年末
	・鉛フリー端子部品品揃え完了	2003年末
	・鉛フリー部品品揃え完了	2004年末
機器	・鉛フリーはんだの導入開始	2002年～2003年
	・新製品への鉛フリーはんだ全面採用	2003年末
	・鉛フリー化完了	2005年末

図2 JEITA 鉛フリーロードマップ 2002⁴⁾ 鉛フリー化マイルストーン
平均的メーカのスケジュール(先行メーカ 1 年先行、後続メーカ 2 年遅れ)

表2 鉛フリーはんだ合金系と実用化された鉛フリーはんだ

合金系	共晶組成 融点℃	代表的な鉛フリーはんだ	リフロー	フロー	長所	短所
Sn-Cu 系	Sn-0.7 Cu 227	Sn-0.7 Cu-Ni Sn-0.7 Cu-0.3 Ag	×	○	機械強度、熱疲労良好 クリープ良好、低価格	高融点 濡れやや不良
Sn-Ag 系	Sn-3.5 Ag 221	Sn-3.0 Ag-0.5 Cu Sn-3.5 Ag-0.75 Cu Sn-2 Ag-3 Bi-0.75 Cu Sn-3.5 Ag-3.0 In-0.5 Bi	○ ○ △ ○	○ ○ △ ×	機械強度良好 熱疲労、クリープ良好 長い使用実績	高融点 濡れやや不良
Sn-Zn 系	Sn-9 Zn 198	Sn-8 Zn-3 Bi	○	×	Sn-Pb 並融点 機械特性良好	酸化が激しい、濡れ劣悪 Zn が母材と金属結合
Sn-Bi 系	Sn-57 Bi 148	Sn-57 Bi-1 Ag	△	△	低融点 濡れ良好	高温使用は不可 機械強度不安、ボイド

て手順をおって鉛フリー化が進められるようにした。図2に実用化のマイルストーンを示す。2000年に発表したものを踏襲しているが、部品と機器に分類してマイルストーンを設定している。最大の特徴は、表3に示すようにはんだの標準化である。これまでは複数の鉛フリーはんだを列挙しておくにとどまったが、今回のロードマップで初めてJEITA推奨はんだを設定した。機器側では、リフロー、フロー、手はんだともにSn-3.0Ag-0.5Cuを推奨はんだとし、一部で使われているSn-Ag、Sn-Cu、Sn-Zn-Biをサブとした。部品側では、BGAのはんだボールはSn-3.0Ag-0.5Cuを推奨にしたが、その他の部品では、すでにさまざまな材料による鉛フリー表面処理がなされているので、それぞれの材料を追認する形で推奨となった。

2002年11月には、日本のJEITA、アメリカのNEMI(National Electronics Manufacturing Initiative)、ヨーロッパのSOLDERTEC(International Tin Research Laboratory)の3者が集まり、2005年までに鉛フリー化を実現することで合意⁵⁾した。合意した内容は、

- (1) 鉛フリーの定義が必要であることに合意(JEITA提案の鉛含有率0.1%以下はまだ合意されていない)した。

表3 JEITA 推奨機器用はんだと部品電極/端子めっき⁴⁾

	推奨はんだ/ 処理	プロセス/ 部品	実用化されているはんだ/ 表面処理
機器	Sn-3 Ag-0.5 Cu	リフロー	Sn-3 Ag-0.5 Cu>Sn-Ag>Sn-Zn-Bi
		フロー	Sn-3 Ag-0.5 Cu>Sn-Cu
		手はんだ	Sn-3 Ag-0.5 Cu
部品	Sn-3 Ag-0.5 Cu	はんだボール	Sn-3 Ag-0.5 Cu
	Au, Sn-3 Ag-0.5 Cu	基板ランド 処理	めっき/Au はんだプリコート/Sn-3 Ag-0.5 Cu
	個別対応	半導体	Sn-Bi>Sn-Cu>Sn>Sn-Ag>Au-Pd
		受動部品	Sn>Sn-Cu>Sn-Bi
		接続部品	Sn-Cu>Sn>Au

- (2) 実用化マイルストーンは図2のJEITA提案が合意された。
- (3) 機器実装はんだはSn-Ag-Cuを推奨することで合意した。
- (4) プリント配線板は従来のをそのまま使うこととした(表面処理は除く)。
- (5) 鉛フリー材料の表示システムが必要であることに合意した。

である。詳細は未決定のところはあるが大枠で合意できており、世界的な枠組みができたといえる。なお鉛フリーはんだについてはSn-Ag-Cuであることで合意したが組成については合意できなかった。これは、過去の技術開発の経緯と特許問題が絡んでいるので一本化されることはないと思われる。AgとCuの成分が多少変わっても特性はあまり変わらないので、世界的にはさまざまな組成のはんだが流通することになる。

はんだ関連の国際規格は、はんだ材料に関しては国際的にはISOが、国内では日本溶接協会(JWES)が担当している。電子部品に関しては国際的にはIEC(International Electrotechnical Commission)が国内では電子情報産業技術協会(JEITA)が担当している。前述の旧通産省のNEDOプロジェクト終了後、国内のJWESとJEITAはそれぞれ鉛フリーに関連するJISの原案作製の検討に入り、鉛フリーはんだ材料に関してはJIS Z 3198が2003年に制定された。電子部品関係ではJEITAが委員会⁶⁾を作って、①はんだ付け試験方法、②接合耐久性接合方法、③ウィスカ試験方法、④マイグレーション試験方法の検討を進めている。

5. リフローソルダリングの課題

Sn-3.0Ag-0.5Cuはんだは、はんだメーカーによるソルダーペーストの改良と、電子機器メーカーによる各種評価改良によって、融点が高いことを除けばすでに実用レベルに達している。ペーストに要求される濡れ性、ソルダーボール、印刷性、印刷ダレ、加熱ダレ、タッキング性、フラックス信

図3 リフローソルダリング例
左上,右上 Sn-3.0 Ag-0.5 Cu はんだ QFP 接合部外観と断面(Cu リード, Sn-Pb めっき)
左下,右下 Sn-8 Zn-3 Bi はんだ QFP 接合部(Cu リード, Sn-Pb めっき), チップ部品接合部

信頼性などについては、濡れ性がやや悪いことを除くと大きな問題はない。窒素雰囲気との必要性も特にない。図3左上、右上に0.5mmピッチQFP(Quad Flat Package)接合部の外観、断面写真を示す。母材、めっき材料の違いによる差もあまり見られない。接合の長期信頼性に関しても代表的な電子部品と基板の組み合わせで、さまざまな評価がなされてきたが特に問題はない。

5. 1 課題：Sn-Ag-Cu 高融点対策

Sn-Ag-Cu はんだリフローソルダリングの最大の課題は、Sn-Ag-Cu はんだが高融点であるということである。熱容量の大きな部品のリード温度を220℃以上に上げると、熱容量の小さな部品がその耐熱温度を超えてしまうということである。通常の電子部品の耐熱温度は235～240℃で設計されているので、薄型のLSIパッケージやプラスチックを用いたコネクタなどは加熱しすぎることになる。従来の加熱方法の問題は、①予備加熱時間が短かったため、熱容量の大きな部品が予備加熱温度に達する前に本過熱に入ってしまうこと、②予備加熱温度が低かったため本過熱に必要な温度上昇幅が大きかったこと、③本加熱の設定温度が高く過加熱しやすかったこと、である。そのためリフロー最高温度を下げる目的で、①ペーストの耐熱温度を高くして予備加熱温度を高くかつ時間を長くする、②リフロー炉を温風型で均一加熱能力を高くする、ことが必要である。現在、はんだメーカー、リフロー炉メーカーの努力によってこれらの課題が解決されている。

5. 2 課題：はんだ低融点化対策

実際の生産現場では均一加熱能力の高い新型のリフロー炉を購入しずらく、また耐熱温度の低い電子部品を使わざるを得ない場合もあり、Sn-Ag-Cu はんだでは実用化ができないことも多いのが実情である。そのため融点を低くすることへのニーズは大きい。

Sn-Ag-Cu はんだ融点を下げるために、Bi、In を添加する試みはいろいろ行われてきたが、Bi を3～6% (wt) 添加したはんだでは、部品電極の母材が42アロイ(Fe-Ni)で

Sn-Pb、Sn-Bi めっきされた場合に接合信頼性が著しく低下することがわかり、ほとんど使われなくなっている。一方、In 添加のはんだは信頼性の問題があまりないことから使われることがあるが、材料の価格が高いために広く使われるにいたっていない。

Sn-Zn-Bi はんだは、耐熱部品の低い部品を使わざるを得ない製品に使われてきた。図3左下、右下にSn-8Zn-3Bi はんだを窒素雰囲気ですりフローしたはんだ接合部の外観を示す。最近になってSn-Zn-Bi はんだのソルダーペーストは作業性/製造性が著しく改善され、大気雰囲気でもリフローができるようになってきている。Sn-Zn はんだは母材との金属接合メカニズムが、Sn-Pb はんだ、Sn-Ag はんだとは異なるため、未知の分野が多かったが、最近では各種調査研究が進められてきている。

180～200℃程度の中融点ははんだに対するニーズは極めて高く、今後とも研究開発が期待されている。

6. フローソルダリングの課題

Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだのフローソルダリングでは、はんだ槽温度が250℃程度でははんだ付けできるので融点が上昇したことによる部品耐熱の問題は発生しない。図4の左上下に接合部の外観および断面を示す。外観、接合強度とも問題はなく、加速試験後の接合強度ともSn-Pb共晶はんだと同等レベルである。しかしながら図4に見られるようなデンドライト状の引け巣が比較的良好に発生する。この引け巣は加速試験をしても接合強度、接合信頼性に影響しないことがわかっているため、あまり問題になっていない。この引け巣を心配する場合には、ウェーブはんだ槽の出口側に強制冷却装置をつけるなどの工夫で減らすことができる。

6. 1 課題：濡れ不足/ドロス対策

Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだのプロセス上の問題は、①濡れ性が悪く、②ドロスが発生しやすいことにある。このためスルーホールへの濡れ上がりが悪く、ブリッジ、つららなどの発生が多い。これはSn-3.0Ag-0.5Cu はんだ合金の表面張力

図4 Sn-3.5Ag-0.75Cu はんだで発生したデンドライト状の引け巣

が大きいためであるが、フラックスの改良がまだ十分とはいえず、プロセスの厳格な管理が必要である。はんだ槽のはんだ吹き上げノズルの工夫、プリヒート温度の適正化、フラックスの改良などが進んでいる。また、チッソガス雰囲気を採用することによってフラックスの劣化を抑えて濡れ上がりを上げる工夫も多く採られるようになった。また、大気中のフローソルダリングでは Sn-Pb 共晶はんだにくらべドロスの発生が多い。はんだ槽の工夫、チッソ雰囲気の採用、ドロス抑制金属の添加などの対策や、ドロスからはんだの分離回収などが行われている。

6. 2 課題：リフトオフ対策

鉛フリーはんだ特有の問題は、スルーホール基板でフローソルダリングすると、リフトオフが発生するという点である。リフトオフには、はんだフィレットがプリント配線板のランドからはがれるフィレットはく離と、ランド自身がプリント配線板の基材からはがれるランドはく離があり、これらを総称してリフトオフと呼んでいる。図 5 (a), (b) にフィレットはく離、ランドはく離の例を示す。これらははく離が発生する原因¹⁾は、①プリント配線板の厚さ方向の熱膨張、②はんだの凝固収縮、③部品リードの鉛含有めっき(フィレットはく離)、④プリント配線板の銅箔と基材との密着力不足(ランドはく離)であることがわかり、対策がとられている。また図 5 (c), (d) に示すように、前工程でリフローソルダリングされた QFP 接合部が、後工程のフローソルダリングの時に再加熱されて接合部がはく離した例を示す。このはく離発生のメカニズムもほぼ同様なメカニズムであり、完全に解明されて対策²⁾がとられている。

6. 3 課題：はんだ槽の腐食(エロージョン)対策

最近になってはんだ槽のプロペラ、ノズルなどが Sn-3.0 Ag-0.5 Cu はんだにより腐食(エロージョン)損傷することが大きな問題になった。原因は Sn による Fe の喰われである

ことがわかった。はんだ槽を構成している材料を SUS 304 から SUS 316 に変更し、さらに表面処理をすることによって防止している。同様な原因で、はんだごての Fe めっきがはんだに喰われることも問題になっている。

7. 電子部品の課題とその解決

電子部品に対する鉛フリー化の要求は、①耐熱性、②端子の鉛フリーめっき、③部品内部の鉛フリー化、である。①の耐熱性に関しては、業界標準はすでに Sn-3.0 Ag-0.5 Cu になったことを受けて、JEITA では部品耐熱評価用リフロー温度プロファイルを公表している。②のめっきの鉛フリー化では、表 3 に示すように電子部品各社がさまざまなめっき材料を選定している。ぬれ性、保存安定性のほかにウィスカ対応も必要になっている。③の部品内部では、EU の規制では高温はんだ、鉛ガラス、鉛含有セラミックスが除外物質に指定されているが今後の技術動向によっては変更がありうると考えている。電子部品はそれぞれの部品によって事情が全く異なるので一概には言えないが、2004 年度中に大幅な鉛フリー化対応が進むものとみている。ウィスカに関しては、JEITA からウィスカ試験方法の提案がなされている³⁾。図 6 に代表的なウィスカを示す。多くの電子部品のめっきでは、ウィスカの発生は問題になるレベルではない。最近になって、FPC(フレキシブルプリント配線板)とコネクタの組み合わせで、コネクタの勘合力(コネクタの接点と FPC 電極がバネによって押し付けられる圧力)によってウィスカが大きく成長して大きな問題になっており、現時点では未解決である。本協会所属の皆様の活躍を期待したい。

8. ま と め

鉛フリーはんだの実用化は加速している。多くの会社ですでに本格的に取り組んでおり、鉛フリー化が困難な製品、

図 5 リフトオフと再加熱はく離

左上, 右上 Sn-3.0 Ag-0.5 Cu はんだで発生したリフトオフ(フィレットはく離とランドはく離)
 左下, 右下 リフロー/フロー複合プロセスによってはく離した QFP リード接合部
 Sn-3.0 Ag-0.5 Cu はんだ, 0.65 ピッチ 168 ピン QFP (42 リード, SnPb めっき)

図6 Snめっきに発生したウィスカ⁶⁾

少量生産の製品などの鉛フリー化に取り組んでいる。JEITAのロードマップ2002、ワールドロードマップを目標に、最後の段階である。これまで多くの課題を解決してきたが、まだいろいろな課題も残っている。課題の解決を待つて実用化するのではなく、課題を解決しながら実用化を進めて欲しい。業界標準はんだはSn-3.0Ag-0.5Cuである。業界標準を選択することにより、材料、設備、プロセスに関するさまざまな技術の進展をとりいれることができる。電子部品の耐熱性も向上しているのでSn-3.0Ag-0.5Cuはんだの採用が有利である。

JEITAの最初のロードマップを書いた者として、またSn-3.0Ag-0.5Cuの組成を決定した者の1人として、日本発の鉛フリーはんだ技術が世界に普及していくことを期待したい。

(2004-9-13 受理)

文 献

- 1) 鉛フリーはんだ実装技術—基礎からリフトオフ対策まで—, 電子情報技術産業協会(JEITA)鉛フリーはんだ実装編集委員会(コロナ社, 2003)
- 2) 鉛フリーはんだロードマップ その実用化へのシナリオ, 日本電子工業振興協会(JEIDA)環境調和型実装技術専門委員会(1997.02)
- 3) 鉛フリーはんだ実用化に向けた課題と取り組み—鉛フリーはんだ実用化ロードマップ2000—Ver 1.3, 日本電子工業振興協会(JEIDA)鉛フリーはんだ研究開発専門委員会(2000.07)
- 4) 鉛フリーはんだ実用化ロードマップ2002, 電子情報技術産業協会(JEITA)鉛フリーはんだロードマップ作製委員会(2002.06)
- 5) JEITA プレスリリース 2002年12月17日 日米欧の業界団体は鉛フリーはんだ実用化に向けたロードマップ作成へ2005年には鉛フリー化を実現することで合意
- 6) 鉛フリーはんだ実用化検討の2004年成果報告書, 電子情報技術産業協会(JEITA)(2004.06)