鉛フリーはんだ合金の特性・組成

芹 沢 弘 二*

*㈱日立製作所 生産技術研究所 (〒244-0817 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 292)

Some Properties and Compositions of Lead-Free Solders

Koji SERIZAWA*

*Production Engineering Research Laboratory, Hitachi Ltd. (292, Yoshida-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 244-0817)

Key Words : Pb-Free Solder, Solder Alloy, Environment, Restriction

1. 緒 言

鉛フリーはんだの実用化は、日本を中心にして進んできた。しかし、従来の Sn-Pb はんだの代替材料は複数の材料組成が提案されている。すなわち、Sn-Ag-Cu, Sn-Cu, Sn-Zn, Sn-Ag-Bi および Sn-Ag-In 系などである。これは、従来の Sn-Pb はんだ用に構成されたシステムに対しては一種類のはんだ材料では対応しきれないことを示しており、材料の特性に応じて使いこなしているのが現状である。今後は組成の絞り込みが進む可能性もあるが、当面は現在の延長線上で進むものと思われる。本報告では、材料組成に着目しつつ、鉛フリーはんだ化を概観する。

2. 環境規制

はんだ中の Pb に対する環境規制は、EU の RoHS 規制が中心となって進んできている。このほかにも、中国やカリフォルニアなどでも規制が検討されている。EU の規制では、85%未満の Pb を含むはんだについては、'06年7月1日以降の使用が禁じられることになっており、EU 各国での批准が急がれている。

一方、人への安全性については、急性の毒性に対しては従来の鉛中毒などで実証されており、ガソリンへの添加の禁止、砲弾への使用禁止あるいは蓄電池の完全リサイクルなどの多くの対策がなされてきている。今回の鉛はんだ中の鉛廃止は、廃家電製品の処理であるが、鉛フリー化については、この延長線上にあるともいえる。

このような毒性の観点にたつて、現在提案されている鉛フリーはんだ材料の構成成分を見ると、必ずしも十分なデータが得られている状況にはない。また、資源枯渇性やエネルギー消費などの環境影響性などについても十分な検討がなされていないのが現状である。そこで、日立製作所の提案により、2000 年度から IMS(Intelligent Manufacturing Systems)プロジェクトで、環境対応次世代接合技術の開発 EFSOT(Next Generation Environment-Friendly Soldering Technology)を発足¹⁾し、生物影響や環境影響の評価を

図1 環境対応次世代接合技術「EFSOT」の開発の概要
(2003 年度国内プロジェクトの構成)

行っている。このプロジェクトは、図1に示したような構成で、Pb フリー接合技術の高度化、鉛フリー構成金属の生物影響評価、製品のライフサイクル全般に亘る環境影響評価、およびリサイクル/リユース技術の開発の4つの研究で構成されている。2003年2月からは、EU と韓国を加えた国際プロジェクトとして活動している。

表1はこの中で、動物実験などによる生物影響を評価した結果の例を示した²⁾。金属 Sb は Pb と同程度以上の毒性を示す。Sn, Bi, In あるいは Ag などは比較的毒性が低いことがわかってきており、貴重なデータが得られてきている。また環境影響の評価では、産業技術総合研究所の統合評価では、製品の不法投棄率が0.1%以上では、鉛フリーはんだ化が望ましいことなどが示された³⁾。このほか、鉛フリーはんだの降雨による溶出性、エネルギー消費、資源散逸なども検討しており、2005年3月終了時には、鉛フリーに対する総合的な評価結果や、環境から見た適正な鉛フリーはんだ組成の提案などを行っていく予定である。

3. 鉛フリーはんだ材料

図2には、現在使用あるいは使用されようとしている代表的な鉛フリーはんだを示した。

基本的な材料特性の一つである融点をみると、最も代表的な材料として実用化実績も高い Sn-Ag-Cu では、従来の Sn-

表 1 鉛フリーはんだ構成成分の生物影響試験結果

東北大, 順天堂大 OECD の基準・設備								
実験項目	使用動物等	判定項目	Bi	Ag	In	Sb	Pb	備 考
急性経口投与毒性試験	ラット雌雄各 5 匹	50%致死量 (mg/kg)	≧2000	≧2000	≧2000	≧2000	≧2000	2000 mg/kg は最大投与量
28 日間反復経口投与試験	ラット雌雄各 6 匹	無影響量 (mg/kg)	1000	1000	1000	20	雄：20 雌： 8	1000 mg/kg は最大投与量
細菌を用いる復帰突然変異試験 (発癌性予備試験)	ラット由来の S 9 mix	2 倍以上の変位コロニー出現 (5 mg/plate)	陰性	陰性	陰性	陽性	陰性	—
ほ乳類細菌を用いる染色体異常試験 (発癌性予備試験)	ハムスター肺由来 CHL/LU. ラット肝由来の S 9 max	5 %以上の染色体異常細胞の出現	5 kg/m ³ で 6 %出現 (注)	陰性	陰性	0.05 kg/m ³ で 16%出現	陰性	5 kg/m ³ は最大添加濃度
経気道試験 (単回, 間欠)	ラット	一般状態, 血液, 体重他	著変なし			20 mg/kg 以上投与で死亡多		

注：実験での最大添加濃度で、6 %の出現率であり、特に問題なし
* Sb は経口試験では、Pb と類似の結果。Bi, In, Ag など Pb フリー成分は、金属の場合は安全性が高い。
* Sb は、発癌性予備試験で有意な結果が得られ、経気道でも単回投与で有意の結果が得られた。

図 2 鉛フリーはんだと融点

Pb よりも 30℃以上高くなる。これに In, Bi あるいは Zn などを加えた材料系は、Sn-Ag-Cu よりも 10～20℃程度融点が低い。さらに、一部で用いられている Bi 含有量の多い Sn-Ag-Bi は、Sn-Pb よりも融点が低い低温はんだと呼ばれる温度階層用途の材料である。これより温度の高い 280℃以上の融点をもつ、高鉛含有はんだの代替高融点ははんだは実用化レベルにはなく RoHS 規制からも除外されている。

表 2 には、Sn-Pb はんだと比較した鉛フリー材料の基本的な特徴をまとめて示した。鉛フリー材料は一般に従来の Sn-Pb はんだよりも硬い材料が多い。したがって高温でのクリープ特性や強度は、Sn-Pb よりも優れている場合が多い。しかし、伸び特性は一般に低下する。

鉛フリーで特に注意すべきことは、はんだぬれ性が基本的に劣ることである。この傾向は提案されているすべての鉛フリー材料にあてはまる。したがって、ぬれ不良などのこれらに係わるプロセス欠陥には注意が必要である。

信頼性の点では、材料が Sn 主体の材料であり、Zn 系および高 Bi 含有はんだ以外では、反応は Sn と被接続材料で起こる。この場合、Sn の含有量が多いことから、Sn-Pb よりも反応が起き易い点に基本的な特徴がある。反応が進みすぎて、厚い金属間化合物が形成されると強度が低下すること

が懸念される。また、硬い材料であるため、衝撃力が加わると、はんだ内部での衝撃吸収が少なく、界面からはく離するなどの現象が懸念される。耐衝撃性で最も問題視されているのは落下衝撃などが見込まれる携帯製品などである。

一方、Zn を含む材料系では、耐食性が懸念されている。Zn は卑な金属であり、反応性が高い。このため、高温・高湿の条件下では、特にハロゲン系の元素を含む場合には、激しい腐食反応が起こる。また、Zn は Sn よりも反応性が高いため、被接続材料と反応を起こし、一般の Sn 系はんだとは異なった反応が生じる。特に高温度での使用には、金属間化合物の成長による強度低下などに注意が必要であるといわれている。

In を含むはんだ材料も一部では使用されている。In は柔軟性に富む材料であり、Bi などと同様に Sn-Ag 系材料の融点をさげる効果がある。しかも、後で述べる Sn-Pb メタライズとの組み合わせでも強度の低下が少ないという特徴があり、特性的には興味のある材料組成と考えられる。しかし、In は産出量や埋蔵量が少ない希少な金属であり、全面的な使用は資源枯渇が懸念される。部品の耐熱限界が向上するまでの一時的な材料であると考えられる。

4. 鉛フリーメタライズ

部品のはんだ付け用の電極端子や基板の表面処理が、はんだ付性の保護のために使用されている。表 3 には、従来の典型的な表面処理を示した。半導体の端子めっきには、Sn-Pb, Pd/Au, Sn-Cu および Sn などが用いられてきた。一方、受動部品でも Pd/Ag, Sn-Pb, Sn などが用いられてきた。しかし、Pb 規制の状況の中で、Pb を含む Sn-Pb めっきは廃止の方向になり、代替めっきへの転換が求められている。代替の候補となっているめっきは、Sn, Sn-Bi, Sn-Ag および Sn-Cu である。Sn は無電解めっきが可能であり、コスト面でも有利であるが、従来から指摘されてきた Sn ホイスカの発生と成長が懸念される。Sn-Cu は電気めっきであるが、めっき液の安定性などが良く、比較的めっきしやすい組成と

表 2 主要な鉛フリーはんだ材料

用途 内容		一般用途	低耐熱部品用途		温度階層用途	従来はんだ
材料組成		Sn-Ag-Cu Sn-Cu	Sn-Ag- Cu-In	Sn-Zn-Bi	Sn-Ag-Bi	Sn-37 Pb
融点(℃)		217～221 227	204～214	199～207	137	183
機械特性	強度(Mpa)	43 34	69(7 In)	78	76	35
	伸び(%)	31 38	25(7 In)	13	40	40
コスト		1.2～1.5	～2.5	1.0?	～1.5	1.0
特徴など		・高信頼 ・リフロー、フロー ・主要代替材料	・低耐熱部品専用特殊用途 ・リフロー、フロー		・温度階層用特殊用途 ・リフロー、フロー	—

表 3 主要表面処理と特徴

種類	主要用途	特 徴
Au	一部半導体，基板，コネクタ，他	高価，ぬれ良，薄めっき
Ag	一部半導体，基板，受動部品，他	Au 代用，厚膜，硫化に注意
Pb	一部半導体，受動部品，他	ぬれ非良，Ag-Pd 厚膜で
Ni	一部部品，下地めっきなど	バリア効果，無電解
Sn	一部半導体，受動部品，他	安価，ホイスカ注意
Sn-Pb	主要半導体，リード端子，基板，他	安価，ぬれ最良，廃止方向
Sn-Bi	Sn-Pb 代替	ホイスカ抑止効果
Sn-Cu	Sn-Pb 代替	安価，ホイスカ？
Sn-Ag	開発中	合金めっき技術？

言われており，一部で実用化されている。しかし，Cu の添加ではホイスカをなくすことはできず，Sn めっきの弱点が必ずしもカバーできていない。一方，Sn-Bi は，ホイスカの発生はかなり押さえ込めるが，めっき液の安定性が悪く，めっきが難しいとされている。日本の一部のメーカは，この欠点を克服して，Sn-Bi めっきを実用化している。

現在，欧米などで有力視されているのは Sn めっきであろうと考えられる。これは，EU や米国などが Sn めっきを奨める方向にあるからである。ホイスカの問題は，アニールや再溶融などで軽減し，一方でホイスカ試験方法の標準化を図り，ユーザがその結果により，採否の判断をするというものである。今後めっき材質がどのようになっていくかは，予断を許さない状況にある。

5. メタライズとはんだ材料

実際のはんだ付けでは，開発された鉛フリーメタライズと種々のはんだ材料の組合せではんだ付けされることになる。また，過渡的には鉛フリーめっき化されていない Sn-Pb めっきの部品を使用する場合もある。

表 4 には，各種のはんだ材料とメタライズの組み合わせでの注意事項などをまとめて示した。鉛フリーメタライズでは，一般に Sn-Pb めっきと比較するとぬれ性は悪化すると考えた方が良い。これは，メタライズ自体の融点が高いことが最大の要因である。Sn-Pb めっきでは，共晶点である 183℃を超えると，一部で溶融を開始する。これによって，表面酸化

表 4 はんだとめっきの組み合わせ

めっき はんだ	Sn	Sn-Bi	Sn-Cu	Pd-Au	Ni-Au	Sn-Pb
Sn-Ag-Cu	○	○	○	△ぬれ	○	◎
Sn-Cu	○	○	○	△ぬれ	○	◎
Sn-Ag-In	○	○	○	△ぬれ	○	◎
Sn-Zn-Bi	○	○	○	△注 1	△注 1	×注 2
Sn-Ag-Bi	○	○	○	△注 3	△注 3	×注 2
Sn-Pb	○	○	○	○	○	◎

△注 1：厚 Au めっきで信頼性低下
×注 2：Sn-Pb-Bi 三元晶低温相形成し，強度低下
△注 3：反応不足による強度，耐衝撃性に注意

膜の破壊などが起こり，溶融はんだとの反応が円滑に行われるためと考えられる。

一方，ここで最も問題になるのは，Bi 入りはんだと Sn-Pb めっきの相性の問題である。Sn，Pb および Bi は，約 98℃に三元共晶点を有するため，組織の一部あるいは接統界面近傍に低融点組成が生じて，高温強度や最高温度が 125℃などになる温度サイクル試験で，致命的な強度低下や組織の劣化が起こる。したがって，Bi 入りのはんだを使用する場合には，端子めっきなどの Sn-Pb めっきは鉛フリー化することが必要になる。

6. プロセス

表 5 には，鉛フリーはんだに特有，ないしは顕著であるフローにおけるはんだ付け欠陥の例を示した。特に，リフトオフあるいはフィレットリフティングと呼ばれているはんだと電極界面におけるはく離現象が特徴的である。これは，スルーホールはんだ付け部において，冷却過程でリードからの熱放散のため，最終凝固が基板電極側で起き，結果として基板とはんだの熱膨張率の違いにより，はく離を生じるものである。特に融点が高く，固液共存相を有するはんだ材料で顕著に発生する。Sn-Pb めっき基板や Bi を含むはんだ材料などでは特に起こりやすい欠陥である。一方，フィレットリフティングを起こさないように急冷などを行うと，今度は電極が基板からはく離するいわゆる電極はがれが発生する場合が

表5 フローはんだ付けにおける主要な欠陥

不 良	現 象	原 因	対 策
ブリッジ		パターン設計不良，プロセス条件悪，浴組成変動	パターン設計適正化，プロセス・浴管理徹底
ぬれ不良		表面汚染，酸化，フラックス劣化，プロセス条件変動	基材保存条件みなおし，ペースト改良
スルーホール揚げ		めっき不良，温度低い，パターン設計不適切	パターン設計適正化，基板・プロセスみなおし
ウィッキング		温度上昇不均一，リード材質	均一化熱(方式，温度上昇速度)
ブローホール		めっき不良，基板吸湿，プロセス条件不適切	基板チェック，プロセスみなおし
ツララ(ツノ)		はんだ酸化，流動性悪化，温度低い	プロセス条件みなおし

ある。この両者の両立がフロープロセスの大きな課題である。

さらに、Pb フリーの基本的な問題として、融点が高くなり、作業温度が上がって、一部の低耐熱部品の耐熱限界を超える場合がある。装置の改良や条件設定の精密化を行い、加えて部品配置などの適正化を行う必要がある。一般に、Sn-Zn 系や In を含む材料系は Sn-Ag-Cu よりも融点が高いので、最後の手段としてこれらの材料を使う場合がある。

現在、解決したあるいは解決途上にある大きな課題として、混載実装における部品の再溶融はく離の問題がある。これは、低耐熱部品を低融点の材料でリフローはんだ付けし、次にフローはんだ付けを行う工程で、フローによる基板の温度の上昇で、先にリフローした部品の接続部が溶融や半溶融を起こし、基板からはく離するもので、鉛フリーにおける最も解決困難な課題である。特に、Sn-Pb メタライズを施した基板などでは低融点相の問題があり、十分な注意が必要になる。

7. 信 頼 性

信頼性で最も問題になるのは、先に述べたメタライズとはんだ材料の組み合わせである。特に、部品リードなどが完全に Pb フリー化されていない現在の状況下では、製品寿命などに致命的な被害を及ぼす可能性がある。

一般に信頼性で最も問題になるのは、温度サイクル寿命である。これは、はんだ材料そのもので考えると、通常は、従来の Sn-Pb 共晶はんだ以上の温度サイクル性を示す。したがって、メタライズとの組み合わせなどが適切で良好なはんだ付け状態であれば、十分な寿命を有する。

耐食性の面からは、先にのべた Sn-Zn 系の高温高湿試験状態での腐食の問題がある。そのほかの材料系では、特に問

題になる報告はなされていない。対イオンマイグレーション性も材料に起因する基本的な問題はないと言われている。

8. ま と め

鉛フリーはんだ材料は、従来の Sn-Pb と比較すると作業性に劣り、材料コストも上昇する。このような状況の中でも、いまや鉛フリー化は環境問題として、規定の事実として世の中に受け入れられてきている。すでに多くの報告書が提出されており、単行本も多く発売されているにいたっている。本報告で触れなかった、はんだ槽のくわれによる破壊、コネクタのホイスカあるいは 0.1% レベルの Pb 含有量の簡易的な分析方法の問題など、解決すべき残された課題も多いが、今後解決されていくものと確信している。

環境という切り口は、今後の実装において、前提条件として考慮されるべきものであるということを述べて、本報告を閉じたい。

本報告の一部の内容は、経済産業省助成の IMS プロジェクトで得られた結果を用いている。また、溶接学会やエレクトロニクス実装学会の研究会などでの結果を参考にしている。関係各位に謝意を表します。

(2004-8-23 受理)

文 献

- 1) 芹沢弘二；エレクトロニクス実装学会誌, 5, 207 (2002)
- 2) 0132, IMS 成果報告書, 2002 年 3 月
- 3) 伊坪徳宏, 稲葉 敦；IMS 成果報告会 予稿論文集, 2004 年 7 月 (IMS センター)