Wettability of Cu Plate by a Sn-Bi Solder

by Teruo TANABE¹ and Zenjiro ASAKI¹

1. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-01

For the development of lead-free solder, wettability of 41.2Sn-58.8Bi and 61.6Sn-38.4Pb solders was compared by use of meniscometer. It has been reported by several researchers that the wettability of Sn-Bi solder is poor as compared with Sn-Pb solder. In order to obtain fundamental data, no flux was used in this work because wettability of solder is significantly affected by the kind of flux and the available fluxes have been developed for Sn-Pb solder. Oxygen-free copper plate and copper alloy plate containing 0.3 mass % Cr, 0.1 mass % Zr and 0.02 mass % Si of 0.5 mm in thickness and 10 mm wide were immersed into the molten solders at the temperature range from 483 K to 543 K. It was found that wettability of both Sn-Bi and Sn-Pb solders to these plates was poor without use of flux. Then a parameter (surface tension) by cosine (contact angle) was used for the comparison of wettability of these solders. No significant difference in the parameter between these solders was observed. Consequently, it is thought that the Sn-Bi solder will be promising provided that flux suitable for this solder is developed.

KEY WORDS : Lead-Free Solder, Sn-Bi Solder, Wettability, Sn-Pb Solder, Meniscometer

1. 緒 言

電子デバイスのパッケージング・プロセスでは、従来 Sn-Pb 系はんだを用いて各構成要素を接合し、電気的・機械的に信頼性のある機能性回路が製造されている。このデバイスを搭載した製品が廃棄後埋め立てに用いられると、有毒性の鉛によって地下水が汚染されるため、無鉛はんだの開発研究が急がれている。このデバイスはいろいろなところで使われているが、例えば自動車の車体下部に取り付けられた場合、温度が 233~423 K、振動数が 20~2,000 Hz の苛酷な条件で使われることになり、接合された材料の熱膨張率の差による応力や振動による外力に耐えることが必要である¹⁾。一方、デバイスの機能を劣化させないためには、できるだけ低温度ではんだ接合を行うことが望まれる。したがって、使用目的によって多様なはんだの開発が必要になる。現在開発の対象となっているものに、低融点の 49Sn-51In (m. p. = 393 K)、42Sn-58Bi (412 K)、高融点の 96.5Sn-3.5Ag (494 K)、95Sn-5Sb (518 K) などのほかに第 3 元素を加えたものがある²⁾。

本研究では、Sn-Bi 系はんだの無酸素銅および銅合金との濡れ性について Sn-Pb 系はんだと比較しながら検討することとする。Sn-Bi 系はんだの機械的特性についてはいくつかの研究がある。Tomlinson and Collier³⁾は延性は Sn-Pb 系に比べて劣るが、2 枚の銅板の間にニクロム線のスペーサーを置いて厚さ 0.2 mm の

はんだで接合し、引張り強度を測定した結果、Sn-Pb 系はんだと同等以上の強度を示したと報告している。また、Pattanaik and Raman⁴⁾は変形速度が遅いときには Sn-Bi 系はんだでも極めてよい延性を示すと報告している。さらに、Frear⁵⁾は 218~398 K の温度範囲で、 2.9×10^{-4} /s の変形速度で 10 % のせん断変形を繰返し与えたところ、Sn-40Pb はんだで 225 回、Sn-3.5Ag で 275 回で破断したが、Sn-58Bi では 750 回でも破断しなかった。これは発生した割れが熱サイクルの高温時に拡散によって消滅するためであろうと述べている。以上のように、Sn-Bi 系はんだは融点は低い優れた機械的特性をもっていることがわかる。

一方、Sn-Bi 系はんだの濡れ性を試験するために、MacKay and von Voss⁶⁾は 461 K に加熱した銅板の上に 0.45 g の Sn-Bi 系はんだを置き、その広がり面積を測定した。はんだ組成を共晶組成の 42Sn-58Bi を中心に、36Sn-64Bi から 48Sn-52Bi までの範囲で変えたところ、この温度では組成による広がり著しい変化は認められなかった。また、Felton⁷⁾は直径 3 mm、厚さ 0.25 mm の円板状のはんだをフラックスとはんだと同じ厚さのアルミニウム・スペーサーとともに 2 枚の銅板の間に挟んで、はんだに力がかからないように設置した。これを 477 K のプレート上で所定時間加熱した後、はんだの広がりを測定した。その結果、63Sn-37Pb では Indium 社製の water-soluble の Tacflux 004 のフラックスを用いたときには 53 mm²、同社製の no-clear の Tacflux 007 を用いたときには 110 mm² まで広がった。42Sn-58Bi では Tacflux 004 で 40 mm²、Tacflux 007 で 35 mm² であり、Sn-Pb 系はんだより広がりが小さく、濡れ性が悪いことを示している。しかし、ここで注意すべきは、はんだの濡れ性はフ

* 1996 年 7 月 24 日受付 12 月 16 日受理

1. 正会員 工博 京都大学助手 工学研究科材料工学教室

2. 正会員 工博 京都大学教授 工学研究科材料工学教室

〔著者連絡先〕 FAX 075-753-5436

キーワード：はんだ、Sn-Bi 系はんだ、無鉛はんだ、濡れ性、Sn-Pb 系はんだ

ラックスによって著しく影響されることである。従来のフラックスは Sn-Pb 系はんだ用に開発されたものであり、Sn-Bi 系はんだ用のフラックスの開発も必要になろう。

本研究では、まず基本的なデータを得るため、フラックスを用いずに Sn-Bi 系および Sn-Pb 系はんだの銅および銅合金への濡れ性をメニスコメータを用いて測定し、さらにははんだ/銅界面に生成する金属間化合物について検討することとした。

2. 実験方法

2・1 試料

用いたはんだ試料の分析値は、質量パーセントで 41.2Sn-58.8Bi および 61.6Sn-38.4Pb であり、比重は理想溶体を仮定して、それぞれ 8.51 および 8.80 と推定される⁸⁾。これらの 2 元系はんだはいずれも共晶型を示し、上記の組成での融点は Sn-Bi 系が 418 K、Sn-Pb 系が 456 K である⁹⁾。これらははんだを上部外径 38 mm、高さ 45 mm の高純度アルミナ管のつぼに入れ、483~543 K の温度範囲で溶融した。1 回の実験に用いたはんだの量は 135 g で、溶融状態でのつぼ内の高さは約 23 mm であった。

一方、溶融はんだに浸漬する金属板には無酸素銅と銅合金を用いた。銅合金の組成は Cr : 0.3 mass %, Zr : 0.1 mass %, Si : 0.02 mass % で他は Cu である。これらの金属板の厚さは 0.5 mm で、これを幅 10 mm、長さ 50 mm にシャーレで切断し、アセトンで洗浄後実験に供した。

2・2 実験装置および操作

実験に用いた装置の概略を Fig. 1 に示す。均一な温度分布が得られるように、高さ 46 cm の電気炉を用い、外径 70 mm のパイレックス・ガラス管を反応管として用いた。その下部から外径 30 mm のムライト管を挿入し、その上端の内側にテーパをつけ、るつぼを安定して置くようにした。一方、反応管上部に特注の

Fig. 1 Schematic representation of experimental apparatus.

セパレート形電子天秤（島津製作所製、EB-430 型、最少測定可能質量変化量 : 1 mg）を設置した。これにジュラルミン製のコネクターを用いて外径 6 mm のアルミ管を接続し、さらにコネクターによって無酸素銅あるいは銅合金の試料を接続し炉の均熱帯に設置した。

反応管下部から Ar-5 % H₂ 混合ガスを 5 × 10⁻⁶ m³/s の流量で送り上部の電子天秤を設置したアクリル樹脂製容器には Ar ガスを 3 × 10⁻⁶ m³/s で送入了。これらのガスはともに電気炉上部の反応管側管から排出した。この状態で電気炉を所定の温度に昇温した後、ムライト管下部に設置した昇降機でるつぼ上端を試料金属板下方約 10 mm の位置に上げ、さらに溶融はんだ表面が試料金属板下方 5 mm の位置まで慎重に上げた。この状態で電子天秤の出力をゼロに設定した。その後るつぼを徐々に上昇させ、試料金属板下部が溶融はんだ表面に接触したことを電子天秤が感じた時点でるつぼを素早く 5 mm 上昇させ、試料金属板を溶融はんだに浸漬し、1,300 ないし 1,900 s にわたって電子天秤にかかる力の変化を記録した。

3. 実験結果および考察

3・1 濡れ性

試料金属板に関する力の釣り合いは、金属板と溶融はんだが反応しなければ次式で表される。

$$F = p\gamma \cos \theta - f \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 F は天秤にかかる力、 p は試料板周長さ、 γ は表面張力、 θ ははんだの接触角、 f は浮力である。金属板が溶融はんだと反応して、その表面に金属間化合物が生成する場合には、式(1)の F は大きくなり、金属板が溶融はんだに溶出する場合には、その分だけ F は小さくなる。

Fig. 2 に無酸素銅板を浸漬した後 40 秒までの F の変化を示す。初期において、 F が急激に減少する場合とやや緩やかに減少する場合があるが、これはるつぼを上昇させるのを手動で行ったため、約 15 秒後以降の応答には影響を与えていない。初期の F の減少は金属板下端が溶融はんだの表面張力によって上向きの力を受けつつはんだ中に浸漬される過程で、その後の F の増加は、はんだの濡れ性に応じて浸漬された金属板の所定の位置まではんだ表面が上昇することによって考えられる。Sn-Bi 系で 3 回、Sn-Pb 系で 2 回実験を繰り返したが、電子天秤にかかる力はいずれの場合にも負の値を示すが、Sn-Pb 系の方が F は若干大きい。図に見られるように、銅板浸漬後約 30 秒以降で重量はほぼ一定値を示す。Fig. 3 に銅合金板を用いた場合の結果を示す。

Fig. 2 Time variation of force on microbalance in the initial 40 seconds. (Cu plate, 543 K)

Fig. 3 Time variation of force on microbalance in the initial 40 seconds. (Alloy plate, 543 K)

図に見られるように、Sn-Pb系の測定結果は40秒経過してもFig. 2のような安定した応答は得られなかった。これは銅合金板へのSn-Pb系はんだの濡れが徐々に進行したり、不安定に進行したことを示す。

このようなデータでは式(1)の F の値を定めにくいので、さらに長時間にわたる測定結果をFig. 4および5に示す。一般にメニスコメータによる長時間にわたる F の測定結果は時間の対数に対して図示される場合が多い。例えば、中江ら¹⁰⁾¹¹⁾は黒鉛をAl-Si合金浴に浸漬した結果を時間の対数を横軸にとった図に示

Fig. 4 Change in force on microbalance vs. square root of time. (Sn-Bi, 543 K)

Fig. 5 Change in force on microbalance vs. square root of time. (Sn-Pb, 543 K)

し、黒鉛の浸漬後の5ないし10秒は物理的な濡れ現象で、その後の長時間にわたる F の変化は Al_4C_3 粒子の生成反応によると報告している。本研究では、後に述べるように金属板表面に溶融はんだとの反応でCu-Sn系金属間化合物層が生成する。この化合物層の成長速度はCuおよびSnのうちの1成分の拡散であっても、2成分の相互拡散であっても時間の平方根に比例することが、いわゆるparabolic rate lawとして知られている¹²⁾¹³⁾。そこでFig. 4および5では横軸に時間の平方根をとった。試料金属板に働く力が極小値を示した後急速に上昇し、その後は緩やかに変動しながら上昇する。後期の緩やかな上昇は、さほどよい直線性を示さないことからCu-Sn系金属間化合物の生成とともにCuの溶融はんだへの溶出が起きているものと考えられる。ここでは F が急速に大きくなる段階から緩やかな上昇が変わる点で金属板へのはんだの物理的な濡れの進行が終了したものとして、この点での値を式(1)の F の値として採用した。実際、はんだ付け作業はそんなに長時間にわたって行われるのではなく、とくに電子デバイスのパッケージング・プロセスでは秒単位で行われる。金属間化合物が生成する長時間にわたるデータは、製品の用途上における熱履歴に関連して重要であろう。

Fig. 6および7にはSn-Bi系において483 Kから543 Kまで温度を変化させた場合の結果を示した。長時間にわたる測定結果では明らかな温度依存性は認められない。Sn-Pb系においてもほぼ同様の結果が得られた。

試料金属板の寸法と密度、浸漬深さおよびはんだの密度から式

Fig. 6 Effect of temperature on change in force. (Sn-Bi, Cu plate)

Fig. 7 Effect of temperature on change in force. (Sn-Bi, Alloy plate)

Fig. 8 Contact angle θ (a) wetted (b) poorly wetted.

(1)を用いて $\gamma \cos \theta$ を求めた。なお、この計算に際して採用した F の値を Fig. 4 ないし 7 に矢印で示した。また、無酸素銅の密度には 8.92⁸⁾ を、銅合金の密度には合金元素の含有量が極めて少ないので無酸素銅と同じ値を用いた。また、接触角 θ は Fig. 8 に示すように、はんだ中に浸漬されている金属板表面からはんだの濡れ部分の勾配の接線までの角度であり、はんだが濡れる場合には $\cos \theta$ は正の値、濡れない場合には負の値となる。

Fig. 9 に Sn-Bi 系はんだについての $\gamma \cos \theta$ を示す。483 K および 513 K においては、無酸素銅および銅合金で 1 回ずつの実験しか行っていないがいずれの場合にも $\gamma \cos \theta$ は負の値を示し、Fig. 8 の (b) の場合に相当し、フラックスを用いない場合には Sn-Bi 系はんだは無酸素銅、銅合金のいずれにも濡れないことがわかる。543 K において無酸素銅および銅合金を用いてそれぞれ

Fig. 9 Wettability of Sn-Bi solder.

Fig. 10 Effect of temperature on wettability of Sn-Pb solder.

Fig. 11 Effect of temperature on wettability. (Cu plate)

Fig. 12 Effect of temperature on wettability. (Alloy plate)

3 回の繰返し実験を行った結果のパラツキを考慮すると、483 K ないし 543 K の温度範囲では $\gamma \cos \theta$ の温度による変化は認められないが、無酸素銅より銅合金の方が $\gamma \cos \theta$ はやや高い値を示す。

Fig. 10 に Sn-Pb 系はんだの結果を示す。483 K での濡れ性はこのはんだの融点 456 K に近い値に低下している。粘度と同様表面張力は温度の低下とともに大きくなるが、融点近くになるとその傾向は著しい。このため $\gamma \cos \theta$ が低下したと考えられる。513 K 以上の温度では、銅合金より無酸素銅の方がやや濡れ性がよい。

Fig. 11 は無酸素銅板を用いたときの Sn-Bi と Sn-Pb を比較したもので、483 K では Sn-Pb 系はんだの濡れ性の低下が著しいが、513 K 以上では Sn-Bi より Sn-Pb の方が濡れ性がややよい。Fig. 12 は銅合金を用いた場合で、Fig. 11 に比べて Sn-Bi の濡れ性が若干上昇し、Sn-Pb の濡れ性が低下している。

以上に述べたように、Sn-Bi 系、Sn-Pb 系はんだの無酸素銅および銅合金への濡れ性に若干の差はあるものの、いずれの場合にもフラックスを用いない本研究では、 $\gamma \cos \theta$ は負の値を示し、濡れないことが明らかになった。Sn-Pb 系はんだの銅板への濡れ性をメニスコメータを用いて測定した例として、Okamoto¹⁵⁾ は銅板表面からフラックスがはがれたところでは、はんだが銅板に濡れないことを実験的に見出ししている。また、高橋¹⁶⁾ はロジンフラックスを用いて Sn-Pb 系はんだのタフピッチ銅板への濡れについて測定し付着張力を求めている。本研究のように、フラックスを用いずに測定を行っている例はなく、上に示した測定結果と比較することはできないが、フラックス次第では Sn-Bi 系はんだも十分に使える可能性があると考えられる。

3・2 金属間化合物の生成

無酸素銅板を 543 K の Sn-Bi 系はんだに 1.9 ks 浸漬した試料の断面について、EPMA によって Cu、Sn および Bi についての線分析と金属間化合物についての点分析による定量分析を行った結果を Fig. 13 にしめす。本研究で採用した温度範囲では、Cu-Sn 二元系において η 相 (Cu_6Sn_5) および ϵ 相 (Cu_3Sn) の 2 つの金属間化合物が存在し、いずれも 1 ないし 2 % の組成幅をもつ¹⁴⁾。なお、Bi は Cu と Sn とともに金属間化合物をつくらない。Fig. 13 に見られるように、銅板表面に η 相が、その内側に ϵ 相が生成している。なお、SEM 写真の左側は溶融はんだが凝固してできた共晶組織である。

Fig. 13 に見られるように、 η および ϵ 層は必ずしも平滑に生成していないので、 η 層および ϵ 層の合計の厚さを各試料の 50 か所について測定し、その平均値を求め Fig. 14 に示した。金属

Fig. 13 Formation of intermetallic compound layer on Cu-plate surface. (Sn-Bi, 543 K, immersion time: 1.9 ks)

Fig. 14 Growth of intermetallic compound layer. (Sn-Bi, Cu plate, 543 K)

間化合物層が時間の平方根にはほぼ比例して成長していることから、金属間化合物層がCuおよびSnの相互拡散によって成長し、さらに η からCuが溶融はんだへ溶出すると考えられる¹⁴⁾。このためFig. 4ないしFig. 7に見られたように、長時間にわたる緩やかな F の増加が時間の平方根に対して必ずしも直線にならなかったものと考えられる。

4. 結 言

無鉛はんだの開発研究の一環として、メニスコメータを用いて

41.2Sn-58.8Bi はんだの濡れ性を従来用いられてきた 61.6Sn-38.4Pb はんだと比較しながら測定した。溶融はんだに浸漬する金属板には無酸素銅と 0.3 wt. % Cr, 0.1 wt. % Zr, 0.02 wt. % Si を入れた銅合金を用いた。はんだの濡れはフラックスによって著しく影響を受けるので、本研究では基礎的なデータを得るためフラックスを用いずに測定を行った。測定の温度範囲は 483~543 K とした。

測定の結果、Sn-Bi 系および Sn-Pb 系はんだのいずれもフラックスなしではこれらの金属板には本来的に濡れないことが明らかになった。そこで、濡れの尺度である(表面張力)×cos(接触角)でデータを整理したところ、データのバラツキは大きい。Sn-Bi 系はんだでは無酸素銅より銅合金の方がやや濡れがよく、Sn-Pb 系ではその逆の傾向を示したが、その差は顕著ではない。また、Sn-Pb 系はんだの融点に近い 483 K では、濡れ性の著しい低下が認められた。一方、はんだに浸漬した銅板表面には金属間化合物 η 層および ϵ 層が生成し時間の平方根にはほぼ比例して成長し、同時に銅のはんだへの溶出も起こった。

フラックスを用いない実験を行った本研究の結果では、Sn-Bi 系と Sn-Pb 系で濡れ性に著しい差は認められなかった。Sn-Bi 系はんだは濡れ性が悪いという報告もあるが、従来のフラックスは Sn-Pb 系用に開発されたものである。同じはんだでも、緒言に述べたように、フラックスの種類によって濡れ性が著しい影響を受けることを考えると、Sn-Bi 系はんだに適したフラックスの開発によって Sn-Bi 系はんだも十分使用しうる可能性があると考えられる。

謝辞 本研究は日本学術振興会(第 69 委員会)産学共同研究支援事業の一環として行われたものである。ここに記して謝意を表する。

引 用 文 献

- Winterbottom, W. L. : J. Min., Met. and Mater., Vol. 45, No. 7, p. 20-24, (1993)
- Jin, S. : J. Min., Met. and Mater., Vol. 45, No. 7, p. 13, (1993)
- Tomlinson, W. J. and Collier, I. : J. Mater. Sci., Vol. 22, No. 5, p. 1835-1839, (1987)
- Pattanaik, S. and Raman, V. : "Materials Developments in Microelectronic Packaging" ed. Smith, P. J., ASM, p. 251-257, (1991)
- Frear, D. R. : J. Min., Met. and Mater., Vol. 48, No. 5, p. 49-53, (1996)
- MacKay, C. A. and von Voss, W. D. : Mater. Sci. Tech., Vol. 1, p. 240-248, (1985)
- Felton, L. E., Raeder, C. H. and Knorr, D. B. : J. Min., Met. and Mater., Vol. 45, No. 7, p. 28-32, (1993)
- Weast, R. C. and Astle, M. J. : CRC Handbook of Chemistry and Physics, p. B82-185, CRC Press (1982)
- Massalski, T. B. ed. : Binary Alloy Phase Diagram, Vol. 1, p. 796 and Vol. 3, p. 3016, ASM International (1990)
- 中江秀雄・山本和弘・佐藤健二 : 日本金属学会誌, Vol. 54, p. 839-846, (1990)
- Nakae, H., Fujii, H., Sato, K. : Materials Trans., JIM, Vol. 33, No. 4, p. 400-406, (1992)
- Wagner, C. : Atom Movements, p. 153-173, Amer. Soc. Metals, Ohio (1951)
- Kofstad, P. : High-Temperature Oxidation of Metals p. 112-146, John Wiley and Sons., Inc., New York (1966)
- Massalski, T. B. ed. : Binary Alloy Phase Diagram, Vol. 2, p. 1482, ASM International (1990)
- Okamoto, I., Ohmori, A. and Fukuda, Y. : Trans. JWRI, Vol. 9, No. 1, p. 19-25, (1980)
- 高橋栄吉・長沢久男 : 溶接学会誌, Vol. 47, p. 507-513, (1978)