

## 鉛フリーマイクロソルダリングの確立



研究ノート

竹本 正\*

## Establishment of lead-free micro-soldering

**Key Words** : lead-free solder, micro-soldering, Sn-Ag alloy, wetting, melting temperature

## 1. はじめに

電気・電子機器実装用マイクロソルダリングに長年、Sn-Pb共晶系はんだが利用されてきた<sup>1)2)</sup>が、廃棄製品の埋め立てによる鉛の流出が環境汚染を引き起こすため、その鉛フリー化が1990年代初めより検討されてきた<sup>3)</sup>。プリント基板への部品実装用はんだには適切な融点と優れたぬれ性が要求され、その両者を満足していたSn-Pb共晶系はんだからPbを除きこれらの要求を満たすことは簡単ではなく、ここ、約10年間ほど世界中で検討されたにもかかわらず決め手となるはんだは開発されていない<sup>4)</sup>。完全に代替できる鉛フリーはんだは今後も出てきそうもない。

しかし、環境問題への関心が世界中で高まっており、今年から「鉛フリーはんだ規格化のための研究開発プロジェクト」<sup>5)6)</sup>がスタートしたこともあり、最近では日本の複数の電気会社が2000年代初頭には完全に鉛フリーはんだに切り替えることを公表している。欧州でも有害物質の使用規制、回収、リサイクルを義務づけた法案のドラフト<sup>7)</sup>が提案されており、2004年1月1日以降、鉛、カドミウム、水銀等の有害物質の使用を止める内容である。最も早く鉛フリーはんだの研究に取り組んだ米国では、使用勝手の劣る鉛フリーはんだを用いた実装への取り組みは近年急速に低下していたが、再びこのような動きへの対応を見せ始めている。

本稿では鉛フリーはんだの概要と現在の小型軽量

高機能エレクトロニクスを支えるマイクロソルダリングにおける鉛フリーはんだ技術の確立に関して概要を記述する。

## 2. 鉛フリーはんだ

はんだとして使用可能な主要元素は、Sn, Pb, Ag, Cu, Sb, Inぐらいであり、他の元素は強度を上げたり界面反応抑制に有効であったりする程度で、融点とぬれに好ましい影響を与えるものではない。上記組み合わせの中で、現行Sn-Pb共晶(37Pb, 183℃)に最も近い二元系はSn-Ag(共晶: 3.5Ag, 221℃)であり、融点降下のために、これにBiまたはInを添加したものとなる<sup>8)9)</sup>。この系は材料コストと融点が高くなるので、Sn-Zn(共晶: 8.9Zn, 199℃)にBiを添加したものをを用いる試みもあるが、ぬれ性とソルダペースト(はんだ粉末とフラックスの混合物)の保存安定性、銅との反応性の高さなど実使用には問題が多い。

表1に、機械的性質などに問題がなく、現状で実使用に耐えられるもの、プロジェクト報告書の選定している鉛フリーはんだおよび比較材などの特徴を示す。表1から明らかなように、融点およびぬれ性共にSn-Pb共晶に匹敵するものはないが、三井金属鉱業、ハリマ化成ならびに筆者の共同研究によるSn-Ag-Bi-In系は融点と優れた機械的特性において高信頼性製品のリフローマイクロソルダリング材料として最適である<sup>10)</sup>。Inのような高価な材料を使用できない汎用製品用中温系鉛フリーはんだはSn-Ag-Bi系となり、Bi添加量で融点と信頼性が決まるため、多種製品に同一Bi量で適用可能かどうかの見極めが続いている。

## 3. なぜ鉛フリーはんだはぬれが劣るのか?

ぬれ性評価の最も簡単な尺度はYoungの式における接触角、 $\theta$ の大小であり、従来、はんだ材料と



\*Tadashi TAKEMOTO  
1947年1月12日生  
現在、大阪大学・先端科学技術共同  
研究センター、助教授、工学博士、  
環境調和型材料とプロセス  
TEL 06-6879-7378  
FAX 06-6879-7796  
E-Mail takemoto@jwri.osaka-u.  
ac.jp

表 1 実用化されているあるいは熱心に検討されている鉛フリーはんだ候補合金の分類と特徴

合金系	組成(mass%)*	特 徴			備考(実用化など)
		熔融温度範囲 <sup>§</sup>	ぬれ性 <sup>#</sup>	機械的特性/熱疲労ランク <sup>#</sup>	
既存 Sn 基	Sn-5Sb	最も高温系	やや劣る	高強度, やや低伸び/◎	Northern Telecom
	Sn-0.7Cu		普通	良好/□	
	Sn-3.5Ag	高温系	普通	良好, 高い伸び/◎	NCMS 選定合金の一つ
Sn-3.5Ag-0.7Cu	普通		良好/◎	Castin	
Sn-Ag-Cu	Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb	中温系	やや良好		高強度, 低伸び/□
	Sn-3.4Ag-4.8Bi		やや良好	高強度, 極低伸び/◆	
Sn-Ag-Bi-In	Sn-3Ag-0.5~3Bi-3~1In	低温系	普通	良好 (Bi 量に依存)/○	NCMS 選定合金の一つ
Sn-Bi	Sn-58Bi		普通	低伸び/◆	
	Sn-58Bi-1Ag	普通	Sn-58Bi より良好		
Sn-Zn 系	Sn-8Zn-3Bi	Sn-Pb 共晶並	極めて劣る	良好/□	実用化には問題山積
Sn-Pb 共晶系	Sn-37, 40Pb	固相線 183℃	極めて良好	高い伸び/★	

\* 合金系によっては0.5%程度のCu添加もありうる

§ 熔融温度範囲: 最も高温系(固相線約227℃以上), 高温系(固相線約217℃以上), 中温系(液相線約217℃以下), 低温系(固相線約139℃), Sn-Pb共晶並(固相線, 液相線約183℃近傍)

§ ぬれ性: 接触角, ブリッジ発生特性などを総合的に評価

# はんだ熱疲労ランク: ◎ (優秀), ○ (良好), □ (普通), ◆ (良くない), ★ (最悪)

NCMS: National Center for Manufacturing Science(米国の鉛フリーはんだファイナルレポートを作成, 文献4) 参照

母材(被接合材料, 多くはCu)が同じ組み合わせでは, フラックスの活性力を増してはんだの表面張力を低下させるとぬれがよくなると説明されてきた。しかし, 鉛フリーはんだでは, 母材との界面張力が変わるため表面張力の低下でぬれ性が改善されることにはならない。

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / (\gamma_l)$$

ここで,  $\theta$ : 接触角,  $\gamma_s$ : 固体(母材)の表面張力,  $\gamma_{sl}$ : 固体とはんだの界面張力,  $\gamma_l$ : 固体の表面張力。

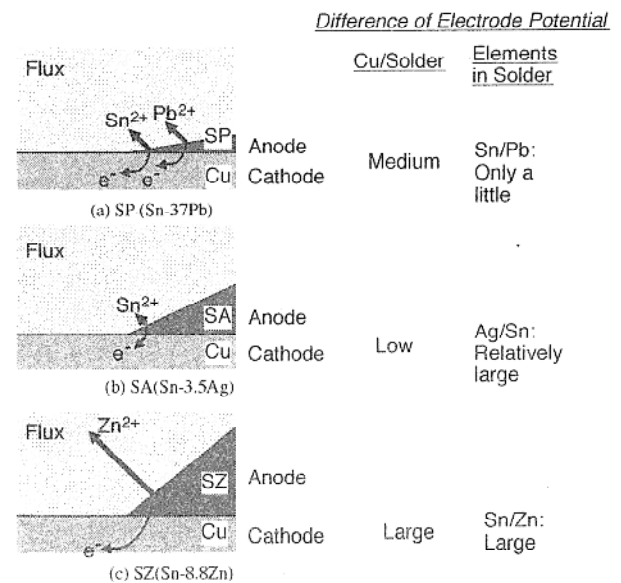
はんだ付では $\gamma_l$ と $\gamma_s$ は,  $\gamma_{lf}$ (熔融はんだとフラックスの界面張力)および $\gamma_{sf}$ (固体とフラックスの界面張力)に置き換えられる。

現在, ぬれ性をブリッジなどのはんだ付欠陥の発生頻度なども含めて広義にとらえ, 影響する因子として下記の4つを提案している。

① はんだの表面張力: 鉛フリーはんだの表面張力が大きい(結果として, 熔融はんだ/フラックスの界面張力が大きい), ② はんだの酸化特性: 安定な酸化物を形成する元素が添加されている, ③ はんだ/母材間の金属間化合物形成: 界面に形成される金属間化合物が異なる, ④ はんだ/母材間の電位差: 鉛フリーはんだの電極電位が母材銅と比較して不都合

各因子の影響度合いは, 各種はんだ/母材の組み合わせにおいて異なる。フラックスレス法ではもちろん④は無関係となる。

はんだ/母材間の電位差はフラックスを用いたソルダーリング(はんだ付)やブレイジング(ろう付)において大きな影響を及ぼすことは電気化学的には十分



\* Length of arrow represents the potential of reaction

図 1 はんだ付用母材 Cu との接触腐食作用の大小がぬれ性に影響する機構の模式図, SP(Sn-37Pb), SA(Sn-3.5Ag), SZ(Sn-8.8Zn)

推察されることであるが、筆者が実験的にその影響を取り上げるまでは詳細な検討例はなかった。

影響機構を簡単に示したのが図1<sup>11)</sup>である。ぬれ性改善のポイントは、はんだと母材の内、最も安定な酸化物を形成する方がアノードとなる組み合わせを用いることである。Sn-3.5Ag/CuではSn酸化被膜が最も安定であり、Sn-3.5Agの電位が低いことが望ましいが、実際には両者の電位がほとんど同じで、はんだと母材間に接触腐食電流が流れない。一方、Sn-Pb共晶はCuよりも電位が低く、Cuとの接触により腐食電流が流れ、このことによりSn酸化被膜が有効に除去される。

Sn-Zn系はCuよりも著しく電位が低く、Cuとの接触腐食電流は大きい。はんだ中のZnのみが優先溶出し、Snは全く溶解しない。このため、ぬれ性に劣ると説明できる<sup>11)</sup>。

#### 4. 鉛フリーはんだのぬれ性改善

では、鉛フリーはんだのぬれ性改善のために有効な添加元素は何か？①の表面張力ではぬれ性を一義的に判断できない、③の界面層の形成は重要であり、融点の高い化合物形成はぬれ性を低下させるが、直接改善に結びつく新たな添加元素の提案には結びつかない。すなわち、前述のように、はんだとして使用可能な元素は限られており、これら元素の内から④の観点の実証を試みた。Sn-AgにはPbを添加してその電位を下げCuとの接触により腐食されるようにする、Sn-ZnにはAgを添加してはんだの電位を上げ、接触腐食量を軽減するとぬれ性が改善できるはずである。実際、これらの元素を添加

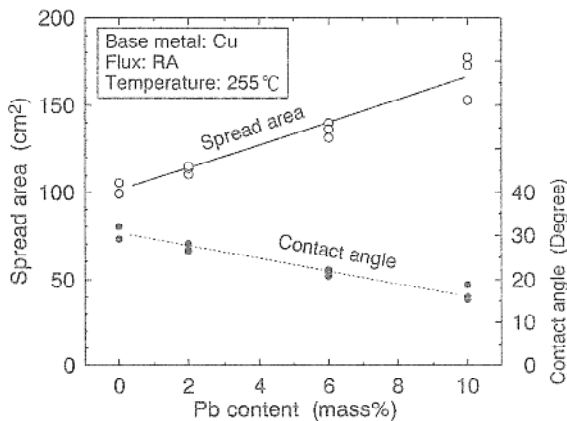


図2 Sn-3.5Ag鉛フリーはんだへPbを添加することによるぬれ性改善効果、母材：Cu、活性化フラックス(RA)使用、試験温度：225℃

した結果、ぬれ性改善効果がみられた<sup>11)</sup>。一例としてSn-3.5AgへのPb添加によるぬれ性改善を図2<sup>12)</sup>に示す。これでは鉛フリーはんだにはならないが、おそらくBi添加が類似の効果により、ぬれ性を改善しているものと推定している。

表2 鉛フリーはんだとそのはんだ付に使用される主な金属材料の酸化物生成自由エネルギー、230℃。

Element	Oxide	Free energy, $\Delta G^0$ (kJ/mol)
Cu	CuO	-110
	Cu <sub>2</sub> O	-132
Pb	PbO	-169
Sn	SnO	-237
Zn	ZnO	-300
Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-439
In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-765

②の観点でみると、鉛フリーはんだに添加する融点降下元素(Bi, In, Zn)はいずれも従来のPbよりも安定な酸化物を形成する(表2)ので、フラックスにより除去しにくく、ブリッジなどの致命的欠陥を多発するようになる<sup>13)</sup>。解決のためには低酸素濃度雰囲気でのマイクロソルダリングが有効で、酸素濃度100ppm程度の雰囲気を使用すれば、大気中雰囲気では、ブリッジを多発するSn-Zn系においてさえもほとんどブリッジを起こさなくなる<sup>14)</sup>。鉛フリーマイクロソルダリングは低酸素雰囲気の使用を標準工法とすべきである。

#### 5. おわりに

鉛フリーはんだの使用が本当に環境負荷を低減するのかという質問がある。極端なのは、「原子力発電に比べたら、それほど危険度が高いと思われない鉛フリー化になぜ日本はそんなに熱心なのか？」という、鉛フリーはんだ化が行き詰まった時期のアメリカで受けた質問である。もし、はんだの完全リサイクルが達成され、廃棄埋め立て物や焼却物からも鉛が全く大気中に放散されないとしたら、不必要かもしれない。しかし、現実に100%リサイクルや回収はありえない。鉄砲玉の鉛により鳥類に鉛中毒が現れており、同様のことが釣り用の重りを介して水中生物にもあてはまる。食物連鎖の頂点に立つ人類の明るい未来を維持するためにも、過去においてカドミウムや水銀などの重金属被害を経験した日本

が率先してはんだ材料の鉛フリー化を推進することが適切と考える。

Sn-Pb共晶並の融点とぬれ性を鉛フリーはんだは提供しないけれども、素材自体は熱疲労特性など機械的特性はもちろん電気化学的信頼性も優れており、従来のSn-Pbはんだよりも製品寿命は長くなり、環境負荷を低減する。2000年は、鉛フリーはんだの使用技術向上により実用化が推進される年となるべく、学協会と産業界の連携を一層強めていきたい。

#### 参 考 文 献

- 1) R. J. Klein Wassink (竹本 正, 藤内伸一監訳): ソルダリング・イン・エレクトロニクス, 日刊工業新聞社, (1986).
- 2) 竹本 正, 佐藤了平: 高信頼度マイクロソルダリング, 工業調査会, (1991).
- 3) 竹本 正: まてりあ, 35 (1996), No.4, 320.
- 4) Lead-Free Solder Project Final Report, National Center for Manufacturing Science, Michigan, (1997).
- 5) 竹本 正, 藤本公三: 溶接技術, 47 (1999), No.6, 129.; 47(1999), No. 7, 128.
- 6) 竹本 正, 藤本公三: 電子技術, 41 (1999), No.6, 68.
- 7) Unofficial 3rd Draft EC WEEE, Waste from Electronic and Electrical Equipment, July, (1999).
- 8) 竹本 正: 溶接技術, 45 (1997), No.2, 97.; 47 (1999), No.5, 98.
- 9) T. Takemoto, *et al.*, : Advances in Electronic Packaging, EEP 19-2 (1997), 1623.
- 10) 竹本 正, 他: 第四回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, (1998), 249.
- 11) 竹本 正, 他: 溶接学会論文集, 17 (1999), No.2, 251.
- 12) 竹本 正, 他: エレクトロニクス実装学会誌, 2 (1999), No.7, 535.
- 13) T. Takemoto *et al.*, : Circuit World, 24 (1997), No.1, 39.
- 14) T. Takemoto: Proc. EcoDesign'99, (1999), 964.

