

マイクロ・ソルダリングにおける鉛フリー化の動き



菅 沼 克 昭*

Lead-free micro-soldering

Key Words : lead-free, soldering, sn alloy, interface

1. エレクトロニクス実装における はんだの問題

鉛の人体に対する害毒は古くから知られ、日常生活での鉛の使用には十分な注意が払われている。例えば、車のバッテリーには大量の鉛が使われているが、一応リサイクルが確立されているので、鉛の放置による環境汚染の心配は少ない。一頃前は、鉛管や鉛の炊事道具が多く使われていたが、今日ではほとんど見られない。もう一つ我々の身近にあるもので鉛を大量に含んでいる製品は、様々なエレクトロニクス製品に組み込まれているプリント基板である。数え切れないほどの家電製品、あるいは、自動車、バイクなどの大型商品など、我々の生活が豊かになると共に、消耗品として数ヶ月から数年のサイクルで大量に消費され、現状ではリサイクルがほとんど行われず産業廃棄物として野山に廃棄されている。

プリント基板には、鉛が主に2つの形で使われている。一つは鉛を含んだセラミックチップで、これは鉛が酸化物の形になっているので、

野ざらしにされても深刻な環境汚染は引き起こさない。もう一つは、Sn-Pbはんだである。はんだには様々な種類があるが、最も多く使われているはんだは37wt%の鉛を含んだ共晶はんだである。プリント基板の上のはんだからの鉛溶出は、酸性雨が定常化している今日、地下水の深刻な水質汚染を引き起こしている。昨年の夏には、厚生省の調査により、エレクトロニクス製品を主とする産業廃棄物処理場の鉛による水質汚染が明らかにされたことは記憶に新しい。この背景を受け、今日、国際的に鉛含有はんだの使用規制が考えられるようになり、欧米及び日本における代替材料開発への動きへと繋がっている。しかし、鉛含有はんだの歴史は長く、現在の組成の共晶合金は紀元前のローマ時代に既に使われている。実に3000年もの長い歴史があるわけで、このSn-Pb共晶はんだを代替できる材料の開発は、そう簡単には達成できないことも事実であろう。

2. 鉛フリーはんだ研究

鉛フリーはんだ開発には、はんだとしての特性ばかりでなく、産業界の強い要望から図1に示すような様々な要求項目を満たすことが必要になる。これらの要求項目を総合し、代替合金の開発方向はほぼ3つの系で固まってきている。即ち、Sn-Ag系、Sn-Bi系、及びSn-Zn系である。これら合金相互比較のために、表1に主な特性比較を示した。鉛フリーはんだは比較的機械的性質が良好であり、例えばSn-Pb合金の1.5倍から2倍の引張強度を持ちクリープ特性に優れる。反対に、電極である銅へのぬれ性

*Katsuaki SUGANUMA
1955年1月17日生
昭和57年東北大学工学系大学院
原子核専攻博士課程後期課程修了
現在、大阪大学産業科学研究所、
高次インターマテリアル研究センター、
教授、工学博士、複合材料工学
TEL 06-879-8520
FAX 06-879-8522
E-Mail suganuma@sanken.
osaka-u.ac.jp



表1 各種鉛フリーはんだのSn-Pb共晶はんだに比較した各種特性

分類	合金例	融点	強度・クリープ	ぬれ性	耐熱疲労性
Sn-Ag系	Sn-3.5Ag Sn-3.5Ag-0.6Cu	高い	優	良	優
Sn-Bi系	Sn-3.5Ag-1.0Zn Sn-58Bi Sn-7.5Bi-2Ag-0.5Cu	広範囲	良	良	良
Sn-Zn系	Sn-9Zn Sn-9Zn-5In	最適	優	劣	優



図1 鉛フリーはんだに要求される代表的特性。

が悪く、ぬれ広がり率でSn-pb系が90%を越えるのに対し、Sn-Ag系及びSn-Bi系で80%前後になり、酸化の影響の著しいSn-Zn系では70%程度まで下がる。ぬれの悪さは生産性や信頼性へ大きく影響するので、実用化に置いては深刻な問題となる。

では、以下に上記の順でその特性や開発動向と、今後必要と考えられる研究開発について述べる。

2.1 Sn-Ag系はんだ

Sn-Ag系はんだは、合金の持つ微細組織から機械的特性に優れ、有力な代替材料の一つと考えられている。筆者らは、この合金系の持つ優れた機械的特性に注目し、その根元となる微細組織、更に銅との接続界面組織を調べた。Sn-Ag系では銀量が3.5wt%で共晶組成になるが、図2にその典型的な合金組織を示す。数μm以下の細かなAg₃Snが、スズマトリッ

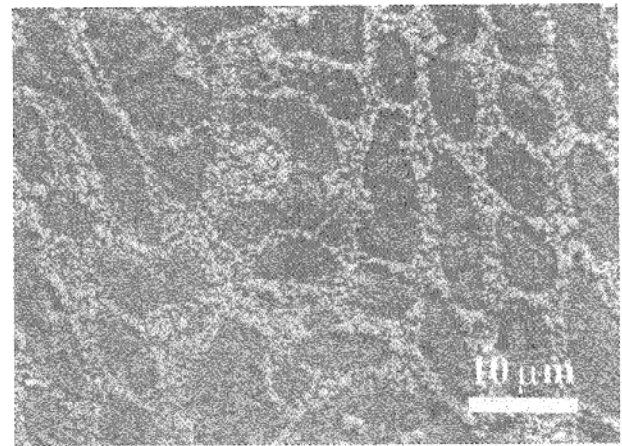


図2 Sn-3.5Ag共晶合金のSEM組織写真。

クス中に分散した分散強化合金になっている。Ag₃Snは10μm程度の大きさのリング状に分散し、リング内部にはほとんど晶出ししない特徴的な形態を持っている。写真では粒子のように見えるが、断面組織であるためこの様に見えており、実際にはかなりの長さを持った繊維状の組織を持っていることが明らかになっている。またTEM観察の結果、Ag₃Snとマトリックスの間には、

$$\{012\}_{Ag_3Sn} // \{111\}_{Ag_3Sn} \text{ 及び } \langle 100 \rangle_{Ag_3Sn} // \langle 110 \rangle_{Sn}$$

の方位関係が存在し、両相の格子定数を比較してみると、界面での格子マッチングは比較的良好ことがわかった。Ag₃Snの形成する個々のリングは結晶粒界を示すものではないが、リング状に形成されたAg₃Snは転位の通過を阻害し、一種の亜粒界を形成していると言ってよい。Sn-Ag系合金の優れた機械的性質は、このAg₃Snの微細分散と亜粒界形成によって生じると考えられる。しかし、この合金は共晶組成であり、均一なAg₃Snの晶出か、或いは粒界

上の粗大晶出が予想されるが、このような特徴的なリング状分散形態は予測できな特異得意な分散組織の原因として考えられるものの一つには Ag_3Sn /マトリックス間の格子歪みの緩和構造があるが、さらに不純物の存在による核生成の不均一性も影響するであろう。ちなみに、 Ag_3Sn が安定化合物であることとスズ中への銀の固溶がほとんど無いことから、一旦形成した Ag_3Sn は、高温放置されても容易には粗大化しない。従って、このはんだの耐熱性は良好である。

一般に、スズ系はんだと銅の界面には、銅側から Cu_3Sn / Cu_6Sn_5 の化合物層が形成される。Sn-Ag 系はんだ/Cu もこの例外ではなく、同じ反応層構造になる。 Cu_3Sn は比較的薄く、また Cu と Cu_3Sn との界面は比較的平坦であるのに対し、 Cu_6Sn_5 は厚く成長し、はんだ側には多数の突起を形成する。接合の信頼性を確保するためには、界面のどこが弱い部分であるかを知ることが第一であるが、スズ合金/銅接合体の引張試験では必ず Cu_6Sn_5 で破壊する。図3は亀裂の進展先端近傍の組織を示すが、半島状に突き出した Cu_6Sn_5 の根元で亀裂が先行して発生していることが明らかである。従って、界面の高強度化には応力集中の生じ易く脆い化合物層の凸凹した界面形成は望ましくなく、むしろ平坦な界面を形成するべきである。現実のプリント基板では、熱疲労などによって亀裂が発生・進展するので、はんだフィレット、リード線、

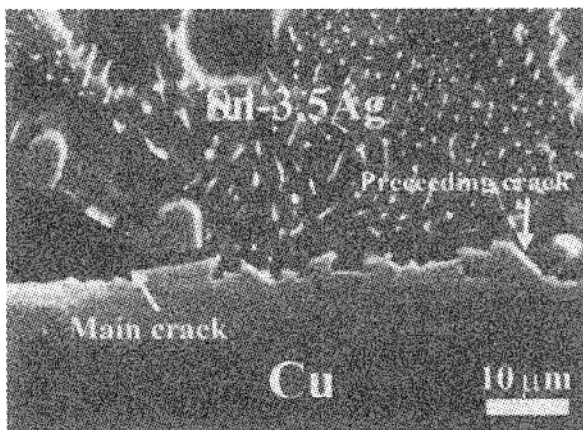


図3 Sn-3.5Ag/Cu 界面を進展する亀裂先端のSEM写真、メイン亀裂の先方で、反応層の突出部分の根元が選択的に割れている。

基板上的パターン及び部品の材質や形状などによって応力集中の発生する場所が異なり、全ての場合で界面が亀裂発生の原点であるとは限らない。しかし、多くの場合は界面に形成される反応層(特に Cu_6Sn_5)が故障の原因の主因になると考えて良いであろう。

2.2 Sn-Bi 合金系と「リフトオフ現象」

Sn-Bi 系はんだは、共晶点が 139°C にあり、Bi の組成を変えることで 232°C までの極めて広範囲の融点を持つ合金を作成できる。合金組織は、共晶組成であれば単純な Bi/Sn 共晶組織となるが、スズマトリックス中に多量のピスマスが固溶することも他の合金系に無い特色である。銅との界面には、この合金系も銅側から Cu_3Sn / Cu_6Sn_5 の層構造を反応で形成する。

Sn-Bi 合金の実用化に対する最大の問題点は、スルーホールはんだ付けに現れる凝固偏析による「リフト・オフ (lift-off)」である。図4(a)は Sn-2wt%Bi 合金ではんだ付けしたスルーホー

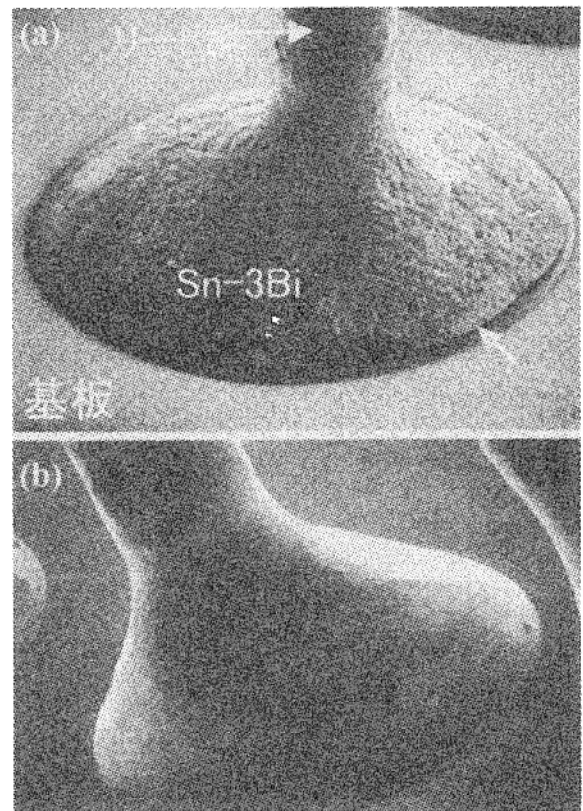


図4 (a) Sn-2Bi ではんだ付けされた Cu リード/スルーホール基板接続に見られるリフトオフ現象と (b) 急冷によりリフトオフが完璧に抑えられた状態。

ルを示すが、フィレット周辺部が“lift-off”していることが分かる。最近の研究により、銅ランドとの界面の分析からビスマスの偏析が明らかになり、僅かなビスマスを含む合金でもこの現象が起こることが分かった。

同様のリフトオフはBi系の合金以外にも確認されており、従来用いられてきたSn-Pb系合金を含めて、もう一度信頼性の観点から現象を解析する必要性が出てきている。リフトオフ現象を避けるためには、固液共存領域を小さくするような合金化を図るか、冷却を十分早くして偏析を少なくすることが肝要である。図4(b)には、筆者が提案した急冷によるリフトオフの抑制状態を示しており、ほぼ完璧に抑制できることが分かる。現場での生産において、どの程度の急冷が可能であるかを現在検討中である。

2.3 Sn-Zn合金と酸化の問題

Sn-Zn共晶はんだは、Sn-Pb共晶はんだに最も近い融点を持ち機械的性質も良好で経済的であることから、代替材料として有望視されているが、この系では酸化の問題が最大の弱点になっている。酸化を回避するため製造プロセスでは窒素などの不活性雰囲気ではんだ付けや活性なフラックスが必要で、したがって現行設備が使えず、また、ペーストの長期保存ができなくなるなど、プリント基板の製造上の大きな問題とされる。これらの問題点から、世界のほとんどの国ではSn-Zn系合金の実用性が諦められているが、昨年、日本のメーカーを中心とするグループが大気中で使用可能なはんだペーストの開発に成功し、注目を集めている。

さて、Sn-Zn系はんだと銅界面には、他のスズ系合金の場合と大きく異なる界面反応相が形成される。筆者は、TEM観察により3層の構造をしていることが明らかにした。即ち、Cu/10nm程度のSn-Zn化合物層/薄いCuZn層/厚いCu₅Zn₈層/Sn-Znの層構成となり、Snをこれらの反応層内部に固溶したことを特徴としている。手元に熱力学的な情報が無いため明言はできないが、スズ中の亜鉛の活量が高く固溶できないため、亜鉛は表面に浮き出し銅との界面で先に反応してしまうこと、及び一連の

Cu-Zn化合物中へのスズの固溶度が小さいことが、このような特異な界面層が生じる原因であると考えられる。

さて、この系では界面相が大きく変化することから、これを少しひねると界面反応の制御に利用することが可能になる。どのような接合系においても、界面強度を高くするためには反応層を薄くすることが必要であるが、スズと銅の界面反応は早く、リフローなどでは界面反応は数秒から数十秒で終わるにもかかわらず10μmを越える厚い反応層が形成される。ここで、スズに少量の亜鉛を合金化すると、反応にあずかる亜鉛はわずかであるので、反応層の成長は数μmの厚さで止めることが可能になるであろう。反応層を通してのスズの拡散は小さいと考えられ、短時間ではSn-Cu間の化合物は形成されない。もちろん、反応のバリア層となる亜鉛量の下限值がどの程度にあるかを知る必要があるが、他の合金系に亜鉛を微量加えることで同様の効果を与えることも期待できる。もっとも、この場合、添加と同時に耐酸化性が低下するので、この点の改善も同時に施さなければならない。亜鉛と同様の効果を持ち、害を及ぼさないような合金元素を見つけるほうが簡単かもしれない。

3. はんだ学の勧め

本稿では、はんだの直面している問題、鉛フリーはんだ開発の現状、合金や界面組織、及び問題点・対策などを簡単に紹介した。ここ数年の学会の大会や研究会の議論を通して、鉛フリーはんだの開発方向はかなり煮詰まってきたと言える。しかし、ここで挙げた3つの合金系のいずれにも、もう一つ採用決定に踏み切れない欠点が存在することも事実である。学会活動を通して切実に感じるのは、企業の精力的な開発努力に比較して、大学や国立研究所側の研究発表の少なさである。誠に残念ではあるが、全国的にはんだに関わる研究者が少ないことが原因と考えられる。ここには、残された重要な問題が山積みされており、しかも、実装技術無くしてエレクトロニクスは存在できないので、工学的な意義も極めて大きい。

さて、紀元前から延々と使われてきた鉛はんだを代替するためには、それ相当の山を越えなければならないことは、誰しもが認めている。ただ、山を越えるためのつけが、はんだメーカーにかかるのか、部品製造メーカーに回るのか、或いはアセンブリメーカーが負担するのか選択があるとすると、これもまた難しい選択を余儀なくされることになる。むしろ、我々消費者を含めた全体負担のもとに実行できなければ、はんだの鉛フリー化がスムーズに進行できるとは期待できない。このため、例えば法的な規制が先行してからという考え方もあるが、現実問題として環境破壊が進行しつつあり、これを受け身に待っていることは許されない。この実相技術の大きな変革の時期に、環境問題には常に後

手に回りがちな日本が主導的な役割を担っていただけることを切に望んで止まない。

参 考 文 献

- 1) 石 裕之；酸性雨，岩波新書，(1996)
- 2) 菅沼克昭，中村義一；日本金属学会誌，59 (1995)，1299-1305.
- 3) 中瀬博文，菅沼克昭，中村義一；回路実装学会誌，11(1996)，506-509.
- 4) K.Suganuma；Scripta Materialia，38 (1998)，1333-1340.
- 5) K.Suganuma，K.Niihara，T.Shoutoku and Y. Nakamura；J. Mater. Res.，(1997)，印刷中.

