

鉛フリーはんだめっき

材料技術研究所 市川 雅 照^{*1}
電子部品開発センタ 菅原 純^{*2}・廣瀬 毅^{*2}
株式会社東北フジクラ 鎌田 智

Lead-free Solder Plating

M. Ichikawa, J. Sugawara, T. Hirose & S. Kamada

環境への配慮から、電子機器の実装に使用されるはんだ、はんだめっきの鉛フリー化が求められている。当社では、すでにフラットケーブル（フジカード）導体めっきの鉛フリー化対策を行い製品化している。今回、FPC端子部のはんだめっきの鉛フリー化を推進するため、種々のはんだめっき材料からSn-Cuめっきに絞り、採用に踏み切った。

Lead is used in many electronic products as a solder paste or a solder plating. To protect the environment, "Lead-free" is being promoted by countries around world. We have already developed lead-free solder plating for Flexible Flat Cable (Fujicard) and started its production. For Flexible Printed Circuit, we have examined various solder materials in order to switch solder plating to lead-free materials. We have successfully developed Sn-Cu plating which have reliable quality.

1. ま え が き

鉛は有害な元素であることが古くから知られており、飲料水や食料を通じて人体に取り込まれると、中枢神経を冒し様々な障害をおよぼすと言われている¹⁾。電子機器の実装に使用されるはんだ、はんだめっきのほとんどに、従来、Sn-Pb合金が採用されてきた。廃棄された電子機器に酸性雨が浸透すると、これらに含まれる鉛が溶出して、地下水を汚染することがわかり問題視されている。

日本では、2001年の家電リサイクル法の施行により、家電4製品の回収を義務付け、廃棄される電子機器の総量を減らす対策がなされている²⁾。しかし、国内で電子機器に使用される鉛は年間約9,000トン¹⁾と言われており、製造段階において、根本から鉛を削減することが求められている。欧州では、鉛、水銀、六価クロムなどの有害元素の使用を規制する法制が整備されつつあり、有害元素を積極的に削減すべきことが、世界の産業界の共通認識になりつつある²⁾。

2. 鉛フリー化の動向

はんだペーストや系はんだなど実装用はんだの対策に関しては、IDEALS（米）、NEMI（欧）、JEIDA（日）な

ど各国の研究開発プロジェクトが多種のはんだについて膨大な試験を行い、データが蓄積されている。いずれも、接合後信頼性の観点からSn-Ag-Cu系の組成を推奨している²⁾。そのほか、Sn-Ag-Cu-Bi系は接合後信頼性、Sn-Zn系は濡れ性、耐酸化性が低いと言う難点があるが、融点が低い利点がある。これらのはんだは用途によって使い分けられている¹⁾。このように、実装用はんだについては、方針が明確になりつつある。

一方、部品のはんだめっきについては、このような方針が決まっていないのが現状である。理由として、同一めっき層で複数組成の皮膜を作るのが困難であること、めっき液やその使用方法に種々の課題があることがあげられる。また、こうした理由のほかに、めっきは使用されるポリウムが小さいため、対策が後回しにされてきた背景がある。

3. はんだめっき材料の基本特性比較

純Sn、Sn-Cu系、Sn-Bi系、Sn-Ag系が鉛フリーめっきの候補となる。Sn-Cu系、Sn-Ag系では、共晶組成に近い組成が使用されるが、Sn-Bi系ではBi濃度が高くなると延性が低くなること、リフトオフ現象が起こることから、Bi濃度は、数mass%程度に抑える必要があるとされている³⁾。これらの合金系のめっきについて基本的な特性を評価して比較した結果を表1に示す、

*1 金属材料開発部

*2 プリント回路開発部

表1 各合金系はんだめっきの基本特性の比較
Basic properties of various solder plating materials

合金系	Sn-Pb	Sn-Cu	Sn-Bi	Sn-Ag	Sn
評価組成 (mass.%)	30~40	0.5~2	2~4	2~4	0
外観					
耐ウイスキー性					×
濡れ性					
延性					

結論としては、すべての特性がSn-Pb系と同等以上のめっきはなかった。はんだ濡れ性は、すべてSn-Pbめっきに比べて低かったし、針状のウイスキーは純Sn以外発生しなかった。また、Sn-Cu系、Sn-Ag系は、めっき下地の銅層が破断する30%の歪みにおいてもクラックは発生しなかったが、Sn-Bi系でクラックの発生が見られた。

これらの特性から、フレキシブルプリント基板（FPC）用のはんだめっきとしてSn-Cu系、Sn-Ag系が候補となったが、Sn-Ag系は皮膜組成が電流密度により大きく変動すること、液中のAgイオンが陽極のSnと置換反応を起こして析出する現象が問題となった。このため、Sn-Cuめっきに絞りフレキシブルプリント基板への適用を検討した。

4. フレキシブルプリント基板へのSn-Cuめっきの適用

4.1 実装性

4.1.1 皮膜組成と濡れ性

めっきの実装性評価として、銅板サンプルを用いたメニスコグラフ法により濡れ時間（ゼロクロスタイム）の測定を行った。250℃として溶融したSn-3.5%Agはんだバス中に、厚さ0.3mm、幅10mmの銅板上にめっきしたサンプルを速度20mm/min、深さ4mmで浸漬したときのゼロクロスタイムを測定した。フラックスは25mass%ロジンIPA溶液を用いた。図1にめっき皮膜中のCu濃度と濡れ性の関係を示す。Cu濃度が1mass%付近で濡れ性が最も良くなることがわかった。

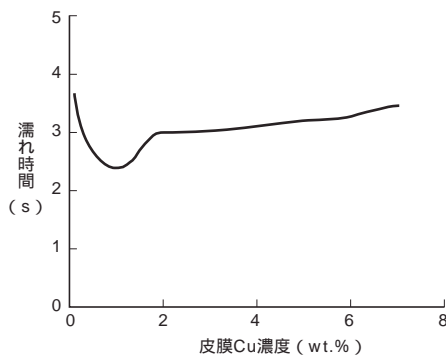


図1 Sn-Cuめっき皮膜のCu濃度と濡れ性の関係
Relationship between wettability and Cu concentration in Sn-Cu plating

4.1.2 熱履歴後の濡れ性

図2に、サンプルが熱履歴を受けた後の濡れ性と膜厚の関係を示す。めっき上がりの場合でも濡れ性は膜厚が大きくなるほど良くなるが、熱履歴を受けた後はその傾向が顕著となった。いずれも3μm以上の膜厚とすることにより、安定した濡れ性が得られることがわかった。

4.2 信頼性評価

4.2.1 めっき基板試作

アルカノールスルホン酸をベースとしたSn-Cuめっき浴により、フレキシブルプリント基板にSn-Cuめっきサンプルを作製し、実装後信頼性の評価基板とした。皮膜中のCu濃度は0.7mass%、膜厚は3μmとした。なお、皮膜中のCu濃度は、サンプルと同時にステンレス板上にめっきした皮膜を酸に溶解し化学分析して測定した。図3にめっき後外観と表面のSEM像を示す。

4.2.2 ウイスキー発生試験

図4に85%RHで1,000時間ウイスキー発生試験を行った結果を示す。比較として同条件で試験した純Snめっきの表面を示す。Sn-Cuめっき上にはウイスキーの発生は見られなかった。

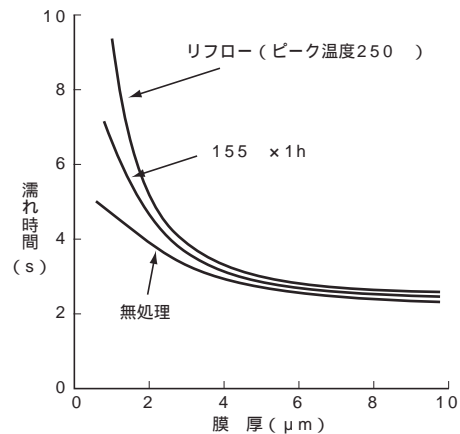
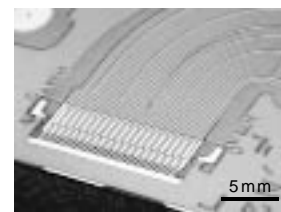
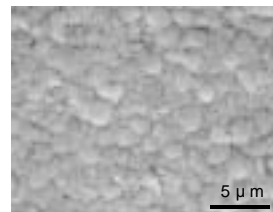


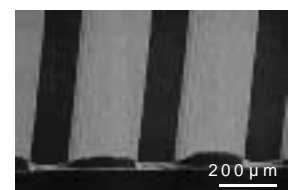
図2 熱履歴を受けたSn-Cuめっきの膜厚と濡れ性の関係
Relationship between wettability and thickness of Sn-Cu plating which had heat-treated under various condition



(a) 外観



(b) SEM像



(c) SEM像

図3 Sn-Cuめっきをしたフレキシブルプリント基板
Flexible Printed Circuit which was plated with Sn-Cu plating
(a: appearance b, c: SEM image)

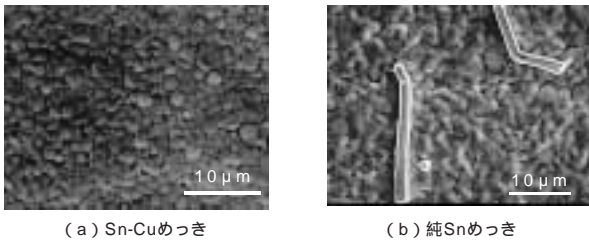


図4 ウィスカー発生試験 (85 /85% RH × 1,000時間)
Surface image of whisker testing specimens after
85 /85%RH × 1,000h (a : Sn-Cu, b : pure Sn)

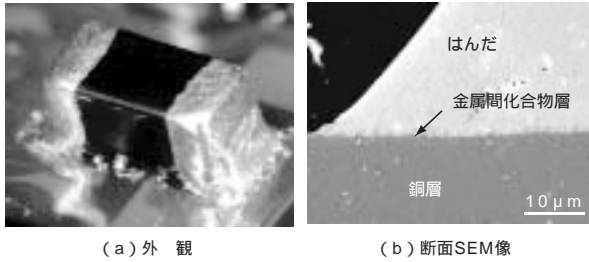


図5 Sn-Cuめっき上に実装したチップ部品と接合部断面
Appearance of a chip part soldered on Sn-Cu plating and
cross section of soldered area

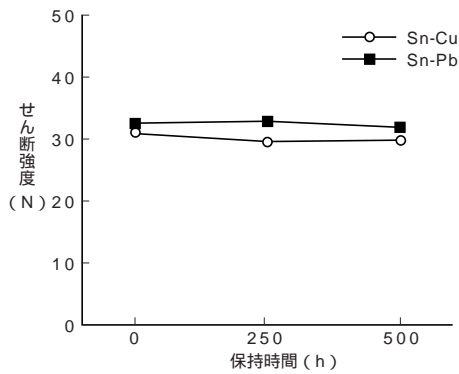


図6 高温保持した実装部品の保持時間とせん断強度の関係
Joint strength after heating at 105

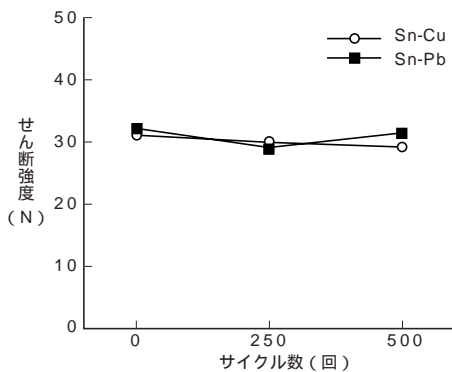
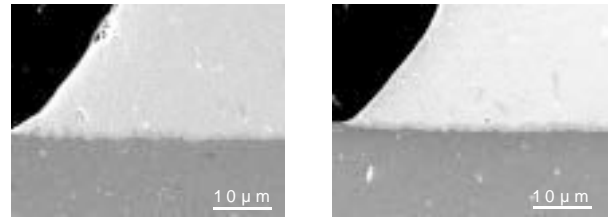


図7 ヒートサイクル試験 (- 40 /85) した実装部品の
サイクル数とせん断強度の関係
Joint strength after heat cycle (- 40 /85)

4.2.3 接合部観察

実装には、Sn-3.0Ag-0.5Cuの鉛フリーペーストはんだを使用した。図5にチップ部品がはんだ付けされた部分の外観、断面を示す。ペーストはんだが濡れ広がり、良好な



(a) 高温保持 105 X500時間後 (b) ヒートサイクル -40 /85 X500回後

図8 部品実装部断面
Cross section of jointed area
(a : after heated at 105 × 500h)
(b : after heat cycle - 40 /85 × 500 cycles,)

フィレットが形成されている。また、めっき層ははんだ中に溶解し、はんだ/めっき層の界面は見られなかった。銅層とはんだの界面に金属間化合物相Cu₆Sn₅が1~3 μm厚さの層状に生成しているのが観察された。この層は、後述のように接合信頼性に悪影響をおよぼさないことが確認されている。

4.2.4 接合強度

チップ部品の接合強度の評価として、水平方向の引き剥がしによってせん断強度を評価した。試験は、実装後、高温保持後、ヒートサイクル後のサンプルについて行った。

Sn-Cuめっき上にSn-3.0Ag-0.5Cuはんだペーストで実装した部品のせん断強度は、Sn-Pbめっき上にSn-Pbはんだペーストで実装した部品と同レベルであった。図6に高温保持の時間とせん断強度の関係を示す。500時間後もせん断強度の低下は見られなかった。図7にヒートサイクルのサイクル数とせん断強度の関係を示す。500サイクル後もせん断強度の低下は見られなかった。

図8にそれぞれ高温保持500時間後、ヒートサイクル500サイクル後の接合部断面SEM像を示す。いずれも接合部断面にクラック等の異常は見られなかった。実装時に形成された金属間化合物層Cu₆Sn₅の状態に変化は見られなかった。

5. お 結 び

鉛フリーめっきによりFPCを試作し、実装性、信頼性を評価した結果、十分適用可能なレベルであることがわかった。地球環境を守ることは当社の重要な使命である。今後、順次Sn-Pbめっき浴から浴転換を行い、セットメーカーと協力して鉛フリーめっきを製品に適用してゆく。

参 考 文 献

- 1) 工業調査会編集部：鉛フリーはんだロードマップ，電子材料，Vol.37，No.4，p.113，1998
- 2) 菅沼：鉛フリーはんだ技術動向，電子技術，Vol.42，No.14，p.36，2000
- 3) 須賀：鉛フリーはんだ技術，初板，日刊工業新聞社，p.190，1999