

Pb フリーめっき電子機器用部品の開発

Pb-Free Plating for Electronic Components

谷本守正*
Morimasa Tanimoto

田中仁志*
Hitoshi Tanaka

鈴木 智*
Satoshi Suzuki

松田 晃*
Akira Matsuda

概 要 Sn合金めっきでのPbフリーめっき材料の開発を行った。一次スクリーニングの結果、Sn-Agめっきはコスト、Sn-Biめっきは耐熱性、加工性、Sn-Znめっきははんだ濡れ性、はんだ接合性、に難がみられた。

Sn-Biめっきの場合、表層Sn-Bi/下地Snの二層めっきにすることで、加工性、耐熱性の改善が可能になる。また、二層にすることで全体のBi量を低下させることができるため、接合用はんだへの汚染も軽減できるメリットを持っている。更に、リフロー処理によって耐環境性を向上させることもできる。

1. はじめに

近年、環境問題としてフロン、エタン、ダイオキシン、酸性雨、炭酸ガス、鉛が話題にのぼり各種の規制が実施、提案されてきている。この中でも鉛に対する動きが活発化してきている。鉛の人体への影響は、古くから言われており、体内に取り込まれることで神経系に影響するとされ、最近の研究では、発ガン、幼児の知能障害、生殖機能障害、高血圧への誘因とされて、各種鉛使用製品からの溶出に対する規制が強化されつつある。

電子機器用部品に対しても鉛の使用を制限、廃止する動きが高まっている。この用途での鉛の使用は、接合用はんだとしてSn-Pb合金があり代替材料としてSnベースにAg, Bi, Cu, In, Zn等を添加した多元系合金が各社で検討されている。また、もう一つの使用として、めっき表面処理としてのはんだめっきがあり、この両者をPbフリー化する必要がある。

PbフリーめっきのひとつとしてPdめっきを用いたCu系半導体用リードフレームが開発、実用化されている¹⁾。ただし、Pdめっきリードフレームは、Fe-42%Ni合金のようなFe合金基材では、Pdと基材の電位差が大きいため、不可避免的に発生するピンホールからの腐食の恐れがあるため実用化されていない。また、Pdが高価な貴金属であり価格変動があるため一般電子部品用途ではコスト面で使えないことなどから、はんだめっき材料すべてに代替可能なPbフリーめっきとはなり得ていない。

Pdを使わないPbフリーめっきとしては、Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Zn等のSn合金めっきが開発されている。しかし、その特性はそれぞれに一長一短であり、例えば、Sn-Agめっきでは、めっき浴の安定性やコストに問題があり、Sn-Biめっきでは、延展性が乏しいため加工性が甚だ劣り、Sn-Znめっきでははんだ濡れ性に難があり、そのままでの実用化は難しいものになっている。

今回、Sn合金めっきの特性を把握し、その欠点を改善することによりPbフリーめっきの開発を行った。その検討結果について報告する。

2. Pbフリーめっきのスクリーニング

2.1 はじめに

Sn合金の種類は多種にわたるが、電子部品用のめっきとして電気めっきが可能で、めっき浴の開発が進んでおり、低融点合金であること、の観点からSn-Ag, Sn-Bi, Sn-Znの3種類を選定した。まず、これら3種のめっき材料の特性把握のため、加熱によるCu基材との拡散速度、はんだ濡れ性、はんだ接合強度、ウイスキー試験の評価を行った。

2.2 供試材

基材は0.4mmのタフピッチ鋼(C1100)条を用いた。Sn合金めっきの組成はSn-3.5%Ag, Sn-5%Bi, Sn-9%Znの3種類を準備した。比較として、Sn-10%Pb, Sn, 及びPdめっきも準備した。めっき工程は電解脱脂、酸洗の後、表1に示す条件でめっきを行った。めっき厚はSn合金めっきが各10 μm, Pdめっきは0.5 μmとし、Pdの下地に厚さ1.0 μmのNiめっきを施した。

表1 供試材のめっき条件
Condition of plating bath

めっき種	組成	浴種	浴温度 ()	カソード 電流密度 (mA/cm ²)
Sn-Ag	Sn-3.5%Ag	有機酸浴	35	5
Sn-Bi	Sn-5%Bi	有機酸浴	40	100
Sn-Zn	Sn-9%Zn	カルボン酸浴	35	30
Sn-Pb	Sn-10%Pb	有機酸浴	25	20
Sn	Sn	有機酸浴	25	20
Pd	Pd/Ni	アンモニア浴/ スルファミン酸浴	50/60	20/100

* メタル総合研究所 第一研究部

2.3 評価項目

2.3.1 金属間化合物生成速度

155 × 16h 大気加熱前後のはんだ減少量で評価した。はんだ厚はコクール R-50 浴中でアノード電流密度 20mA/cm² の定電流溶解法にて測定した。

2.3.2 はんだ濡れ性

メニスコグラフ法にて評価した。浸漬速度 10mm/sec、浸漬深さ 10mm、浸漬時間 10sec で、はんだ浴は、共晶はんだ (Sn-36%Pb) 230 と Pb フリーはんだ (Sn-7.5%Bi-2.0%Ag-0.5%Cu) 250 の 2 種類を使用した。サンプルはめっき直後と、5000 時間室温放置後の 2 水準で評価した。

2.3.3 はんだ接合強度

はんだ接合は、サンプルに直径 6mm の半球状にはんだ付けし、そこに 0.6mm の銅被覆鋼線を接合し、引張り試験機で接合強度を測定した。はんだ接合の模式を図 1 に示す。接合強度は接合直後と 150 × 1000hr 大気加熱後の 2 水準で測定した。接合用はんだは、共晶はんだ (Sn-36%Pb) と Pb フリーはんだ (Sn-7.5%Bi-2.0%Ag-0.5%Cu) の 2 種類を用いた。また、一部破断部については、蛍光 X 線法、及び EPMA 法による元素分析を行った。

2.3.4 ウィスカー試験

サンプルを 50 の恒温槽で 3000 時間保持し、100, 200, 500, 1000, 3000 時間で光学顕微鏡 (×20) にてウィスカー有無を確認した。

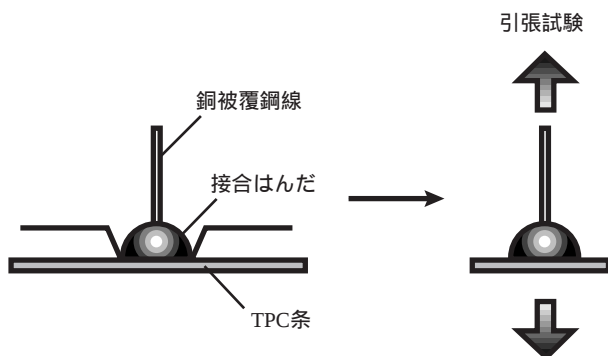


図 1 はんだ接合強度試験方法
Test method of solder joint strength

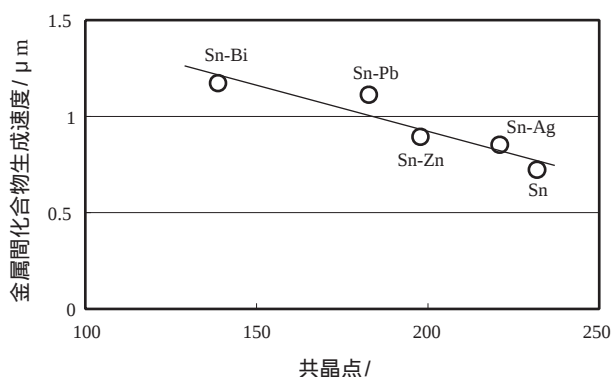


図 2 共晶点と金属間化合物生成速度の関係
Relation between eutectic point and intermetallic compound growth speed

2.4 評価結果

2.4.1 金属間化合物生成速度

金属間化合物生成速度の結果を図 2 に示す。155 × 16hr 加熱前後のはんだ厚減少量は Sn-5%Bi > Sn-10%Pb > Sn-3.5%Ag = Sn-9%Zn > Sn の順であった。この順列は被膜組成の融点よりもむしろ、合金系の共晶点に依存している。

2.4.2 はんだ濡れ性

濡れ時間の結果を図 3 に示す。Sn-Zn めっき材の 5000 時間経過後のみ、表面の酸化が進行したため濡れ性が劣った。他のサンプルでは良好であった。共晶はんだ 230 と Pb フリーはんだ 250 では、めっき被膜での濡れ性の挙動に大差はなかった。

2.4.3 はんだ接合強度²⁾

接合強度の結果を図 4 に示す。共晶はんだとの接合強度は、初期及び加熱劣化後ともに Sn-Zn めっきを除いてほぼ同じ強度を示した。Pb フリーはんだとの接合強度は、共晶はんだより若干低めであった。

共晶はんだと Sn-Zn めっきの接合強度は、従来 Sn-Pb めっきと比べて極めて弱くなっている。その接合界面の元素分析の結果、Sn と Cu の界面に Zn が濃縮しており、また、ポイドが多数発生したことによって接合強度が著しく低下したものと考えられる。

また、Pb フリーはんだと Sn-Pb めっきでは、150 × 1000hr 加熱後で接合強度が極度に低下している。しかし、共晶はんだと Sn-Bi めっき、あるいは Sn-Ag めっきの組合せの場合には接合強度の劣化はみられていない。このことから Pb フリーを導入するには接合はんだとめっきの組合せには細心の注意が必要である。

2.4.4 ウィスカー試験

Sn めっきでは 100 時間以内でウィスカーの発生がみられた。Sn-Zn めっきでは 500 時間程度からコブ状の生成物がみられ、1000 時間でウィスカーの発生がみられた。これらに対し、Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Pb めっきでは 3000 時間後でもウィスカーの発生はみられなかった。

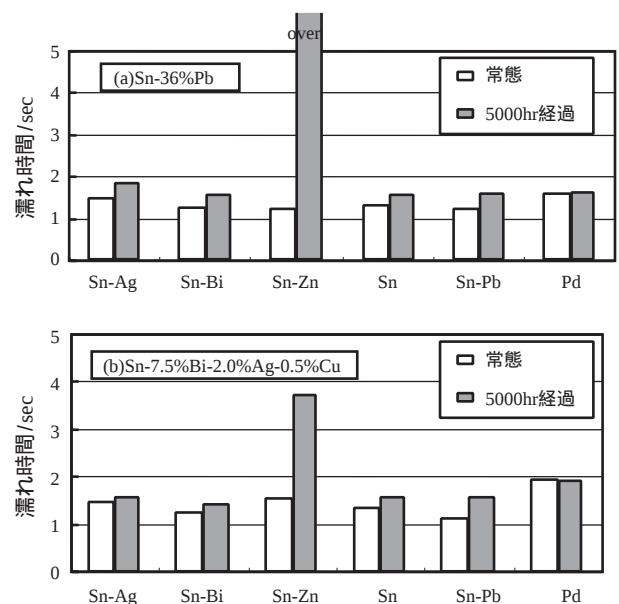


図 3 はんだ濡れ性 (a) 共晶はんだ (b) Pb フリーはんだ
Solderability (a) Sn-Pb solder (b) Pb-free solder

2.5 スクリーニングのまとめ(表2)

Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Znめっきの3種の中ではSn-Ag, Sn-Biめっきが有望であることがわかった。実用上の課題として、Sn-Agめっきの場合には、地金コストだけでなく、SnとAgは析出電位が大きくかけ離れているためめっき浴中に多量のキレート剤が必要になるので廃液処理コストも上昇する。

一方、Sn-Biめっきは、耐熱性、加工性の改善が必要になるが、耐熱性の場合、例えば下地めっき有無といった被膜構成の検討による改善が可能である。そこで我々はSn-Biめっきの被膜構成の最適化によって、耐熱性、加工性の改善に取り組むことにした。

3. Sn-Biめっきの特性改善

3.1 はじめに

被膜構成の最適化の方法として次の2つで検討を行った。ひとつはSn-Bi組成の最適化である。これは、例えば、Biの低濃度化によって加工性や、耐熱性の改善が期待できる。もうひとつは下地Snめっきを設けた二層めっき化である。この場合には、下地Sn層による耐熱性向上や、二層めっき化による被膜全体のBi濃度の低減での加工性の改善が期待できる。

ここでは二層被膜厚を単層を含めて6水準、Sn-Bi組成を4水準の計24種のサンプルを用意し、その特性評価を行った。

3.2 供試材

基材は0.4mmのタフピッチ銅(C1100)条を用いた。めっき工程は電解脱脂、酸洗の後、下地Snめっき、Sn-Biめっき、中和、乾燥の順で行った。Sn-Biめっき厚は0.2, 0.5, 1, 2, 5 μ mの5水準とし、残部をSnめっきとして合計10 μ mとした。比較のためSn-Bi単層めっきも準備した。Sn-Biめっき被膜の組成は、表3のようにめっき浴中の金属濃度を変えた浴を4種準備した。

3.3 評価項目

3.3.1 めっき厚と組成

めっき厚は定電流溶解法にて測定した。組成は蛍光X線膜厚計にて測定した。

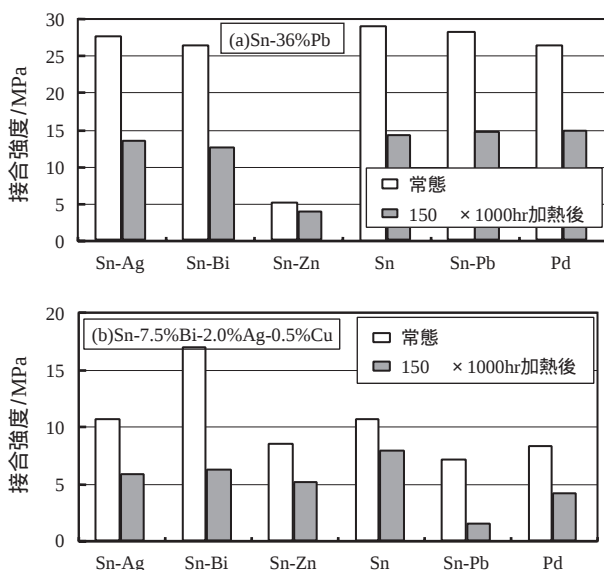


図4 接合強度 (a)共晶はんだ (b)Pbフリーはんだ
Solder joint strength (a)Sn-Pb solder (b)Pb-free solder

3.3.2 金属間化合物生成速度

72hr加熱前後ではんだ厚減少量で拡散速度を評価した。加熱温度はSn-Bi共晶点(139)より低い130と高い170の2水準で行った。

3.3.3 曲げ加工性

0mmRで90°V曲げた外側箇所を走査型電子顕微鏡(×300)にて観察した。評価はクラックの有無、基材の露出有無で判定した。

3.3.4 はんだ濡れ性

メニスコグラフ法によって、濡れ荷重評価を行った。はんだ付け試験条件は2.3.2のとおり。フラックスはロジン25%/IPAを用いた。サンプルは常態、170 × 72hr加熱後で評価した。

3.4 結果³⁾

3.4.1 はんだ組成

Sn-Bi単層めっきの組成を表4に示す。また、二層めっきした場合の平均組成も、ほぼ被膜厚比通りの値が得られていることを確認した。

3.4.2 金属間化合物生成速度

金属間化合物生成速度の結果を図5に示す。Sn-Bi合金の共晶点(139)を超える170 × 72hr加熱においては、全Bi濃度が2%まではSnと変わらない拡散速度であるが、全Bi濃度が2%を超えるとBi量の増加とともに拡散速度が増えている。共晶点を超える熱履歴を受ける場合には、単層めっきと二層めっきの差がなく、全Bi濃度に依存し、2%程度に抑えるのが望ましいといえる。

共晶点以下の130 × 72hr加熱においては、単層めっきの場合、Bi濃度の増加と共に拡散速度が増加しているが、二層めっきの場合にはSnめっきと同じレベルの拡散速度に抑えられており、耐熱性の改善効果が現れている。

表2 Pbフリーめっきのスクリーニング結果
Screening result of Pb-free plating

めっき種	金属間化合物生成速度	濡れ性	接合強度	耐ウイスカー性	加工性	コスト
Sn-Ag	○	○	○	○	○	×
Sn-Bi	×	○	○	○	×	
Sn-Zn	○	×	×		○	
Sn	○		○	×	○	
Sn-Pb			○	○	○	
Pd/Ni		○				×

評価：(良) > ○ > > × (悪)

表3 Sn-Biめっきの浴組成
Sn-Bi plating bath condition

	No.1	No.2	No.3	No.4
Sn ²⁺ (g/L)	18.4	18.0	17.6	16.6
Bi ³⁺ (g/L)	0.2	0.6	1.0	2.0
酸(g/L)	150			
添加剤(ml/L)	25			

表4 組成測定結果
Sn-Bi layer combination

	No.1	No.2	No.3	No.4
Bi濃度 (wt%)	1.7	4.3	8.6	14.3

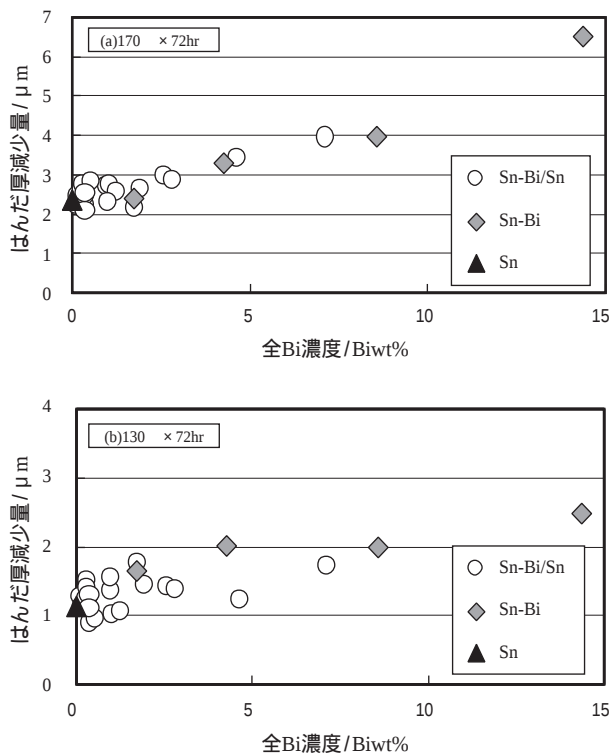


図 5 金属間化合物生成速度 (a)170 °C × 72hr (b)130 °C × 72hr
Intermetallic compound growth speed (a)170 °C × 72hr (b)130 °C × 72hr

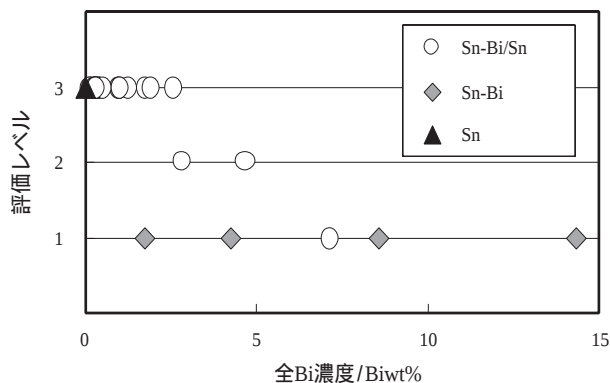


図 6 曲げ加工性評価
Bendability

3.4.3 曲げ加工性

曲げ加工性の評価は曲げ部観察によって4段階評価を行った。評価基準を写真1に、評価結果を図6に示す。曲げ加工性においては単層と二層の差が歴然と現れている。単層被膜ではBi濃度を1.7%まで低くしてもクラックが大きく発生しているが(レベル1), 二層被膜では, 例えば, 表層 Sn-8.6%Bi 2 μm/ 下地 Sn 8 μm でもクラックは発生していない(レベル3)

単層めっきの場合にはBi含有量を1.7%まで下げても, 被膜の延展性がSn被膜と比べて著しく劣っているためクラックが生じている。しかし, 二層めっきの場合, 表層のSn-Bi被膜がせん断されても下地Sn被膜が基材露出を防いでいる。

3.4.4 はんだ濡れ性

濡れ性の結果を図7に示す。はんだ濡れ性は常態, 170 °C × 72hr 加熱後は表層 Sn - Bi 被膜の Bi 濃度が高いほど濡れ性が

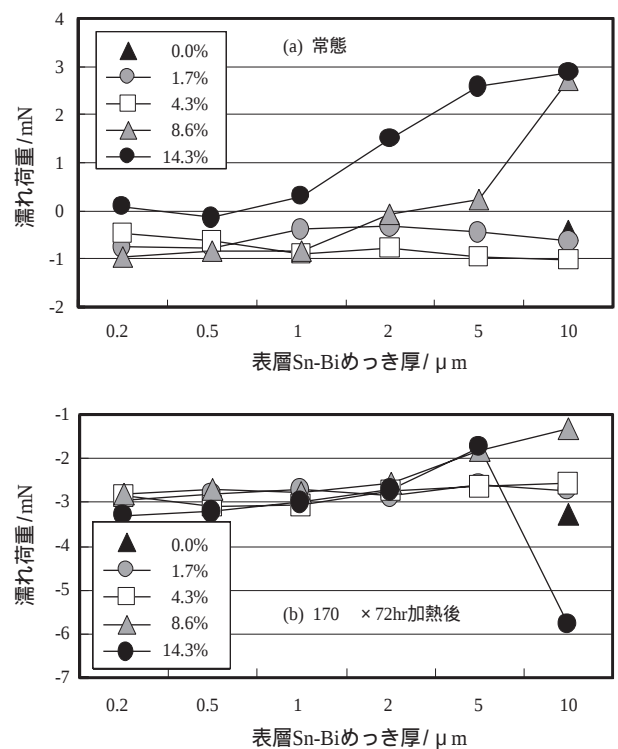


図 7 はんだ濡れ性
Wettability

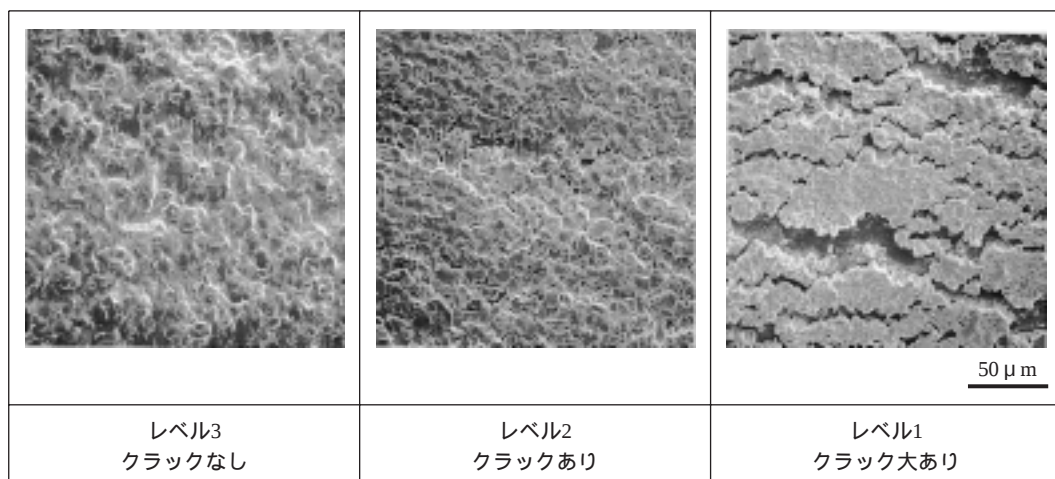


写真 1 曲げ加工性の評価事例
Bendability rating

良い。ただし、170 × 72hr加熱後のSn-14.3%Bi10 μ m材においては、基材の拡散が大きく進行しているため、極度に濡れ性が悪くなっている。したがって、はんだ濡れ性の観点からは、基材の拡散が進行しない程度に表層Bi濃度を高くすれば濡れ性が良好になるものと考えられる。

3.5 Sn-Biめっき特性改善のまとめ

Sn-Bi単層被膜は、Bi濃度を高くすると濡れ性が向上するが、加工性、耐熱性が甚だ劣る。一方、Bi濃度を低くしても加工性を十分に改善することはできず、濡れ性も劣化する。

加工性を満足するためには二層構造が必須条件であり、更に全Bi濃度を低くすると耐熱性の点でも満足する。また、濡れ性においては表層Bi濃度を高くするのが効果的と考える。この場合、表層のSn-BiめっきによってBi濃度を高くする手法があるが、更に、リフロー処理によって濃縮することで、耐環境性向上も付加できるので実用上有効な手段といえる。

4. 製品化

4.1 はじめに

以上の結果を元に実ラインでの試作、評価を行った。製品群としては一般電子部品リード線用の表層 Sn-Bi/ 下地 Sn の二層めっき線の試作を行い、その特性評価を行った。

4.2 供試材

素線は0.57mm φ 銅被覆銅線を用いた。めっき構成は表層Sn-7%Bi2 μ m/下地Sn8 μ mとした。めっき付けは実験ラインを用いて、電解脱脂、酸洗、Snめっき、Sn-Biめっきを施し、中和、湯洗、乾燥を行った。試作ではリフロー処理を施したサンプルも試作した。

一部評価項目においては、比較としてSn-Pb、Snめっき線、及びSn-Bi単層めっき線を用いた。

4.3 評価項目

4.3.1 金属間化合物生成速度

3.3.1 のとおり。

4.3.2 耐ウイスキー性

50 の環境で6ヶ月間観察した。サンプルは過度の応力が生じるためにウイスキーが発生しやすいアルミ線との溶接部を準備した。

4.3.3 酸化量

還元電気量による評価を行った。0.1NKCl溶液中でカソード電流密度0.1mA/cm²の定電流還元法にて測定した。サンプルは試作直後、170 × 72hr加熱後、105 ,100%RH × 16hr耐湿

度試験後の3水準を準備した。

4.3.4 はんだ濡れ性

メニスコグラフ法にて評価した。浸漬速度2mm/sec、浸漬深さ2mm、浸漬時間10secで、はんだ浴は、共晶はんだ Sn-36%Pb) 230 を用いた。サンプルは常態、170 × 72hr加熱後(加熱)、105 100%RH × 16hr耐湿度試験後(耐湿)の3水準を準備した。

4.3.5 加工性

170 × 72hr加熱後に捻回試験を行ない、その外観で判定した。捻回試験は長さ40mmのサンプルを正転20回、逆転5回行った。外観は走査型電子顕微鏡にて観察した。

4.3.6 滑り性

動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数はパウデン型摩耗試験機を用いた。摺動は同種サンプル同士で行った。摺動速度100mm/min、摺動距離10mm、摺動回数50回、荷重98mN(10gf)で評価した。

4.4 結果(表5)

4.4.1 拡散速度

拡散速度は、2.2 μ mとラボ材同じであった。リフロー有無による差はない。

4.4.2 耐ウイスキー性

6ヶ月後の外観を写真2に示すが、表層Sn-Bi/下地Snの二層めっき線からはウイスキーは発生していない。比較として評価したSnめっき線からはウイスキーが多数発生していた。表層にあるSn-Bi被膜がウイスキーの発生を抑制している。

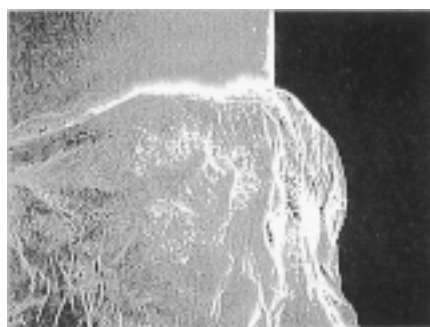
4.4.3 酸化量

リフロー処理によって、加熱後、耐湿度試験後のいずれでも酸化量の改善が図られている。リフロー処理による耐酸化性の改善がみられている。

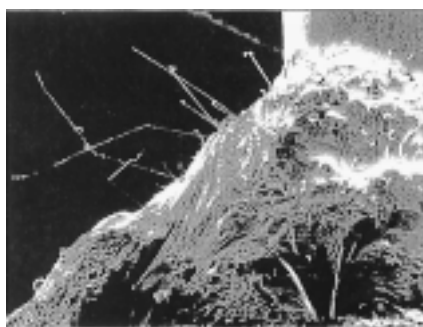
表5 Sn-Bi/Snめっき線の評価結果
Property of Sn-Bi/Sn plated wire

表面処理	金属間化合物生成速度(μ m)	還元電気量(mC/cm ²)			はんだ濡れ時間(sec)		
		常態	加熱	耐湿	常態	加熱	耐湿
リフローめっき	2.2	1.7	8.4	12.6	0.9	2.6	1.6
	2.2	1.6	12.0	16.2	1.1	3.5	2.3

供試材 めっき構成: Sn-7%Bi2 μ m/Sn10 μ m



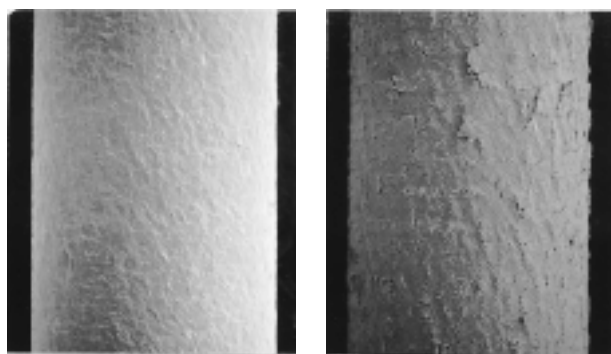
表層Sn-Bi/下地Snめっき



Snめっき

0.1mm

写真2 ウイスキー観察
Whisker appearance



表層Sn-Bi/下地Snめっき線

Sn-Biめっき線

0.1mm

写真 3 捻回試験後の表面観察

Surface of plated wire after twist test

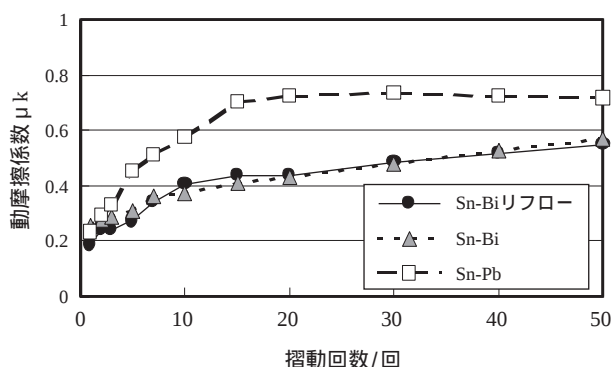


図 8 滑り性評価

Dynamic friction coefficient

4.4.4 はんだ濡れ性

リフロー有無の差が現れている。前項で述べたようにリフロー処理によって耐酸化性が向上しているため、濡れ性の良化がみられている。

4.4.5 加工性

捻回試験後の表面を写真3に示すが、単層めっきでは被膜に大きなクラックが発生しめっき剥離が生じているが、二層めっきでは剥離が生じていない。

4.4.6 滑り性

動摩擦係数の結果を図8に示す。滑り性はリフロー処理した表層Sn-Bi/下地Snめっき線とSn-Pbめっき線との比較であるが、明らかに表層Sn-Bi/Snめっき線のほうが動摩擦係数が小さい。これはSn-Bi合金がSn-Pb合金と比べ、凝着しにくいと考えられる。

4.5 製品化のまとめ

耐ウイスキー性、耐熱性、加工性、表面滑り性も問題なく、Sn-Pbめっき線の代替材として十分満足できる特性が得られている。また、リフロー処理を施すことによって、耐酸化性、はんだ濡れ性の改善が図られている。

一般電子部品用リード線のほかに、加工性、滑り性が良好であるので、例えば半導体リードの外装めっきやコネクタでの低挿入力材等に用いることが可能といえる。

5. おわりに

Pbフリーめっきについて述べてきたが、貴金属を使わない方法としては、表層Sn-Bi/下地Sn二層めっきの特性は優れており、実用上問題のないことが示された。特に、接合はんだのPbフリー化が完全に達成されない移行期にも十分実用できるものである。

また、単層に比べ、二層にすることで全体のBi量を低下させることができるため、接合用はんだへの汚染も軽減できるメリットを持っている。

Pdめっきとの使い分けに関してはそれぞれのメリットや実用ニーズに合わせて選択する必要がある。Pdめっきの場合には、特に耐熱性を要する場合やリードタイム短縮を求める場合、あるいはコネクタにおいて高信頼性を要する場合にはメリットがあり、Sn-Bi/Snめっきの場合には、特に低コストを要求される場合には有利である。この場合、単に地金コストが安いだけでなく、Sn-Pbめっきからの代替の場合、既存設備の若干の改造で利用できるため導入コストが少なくすむメリットもある。

参考文献

- 1) 森光男, 谷俊夫, 栗原正明, 宇野岳夫, 森川貴文: 古河電工時報, 100 (1997), 111
- 2) 田中仁志, 谷本守正, 大橋泰和, 谷俊夫, 松田晃: 第38回伸銅技術研究会講演会講演概要集, (1998), 118
- 3) 谷本守正, 鈴木智, 松田晃, 瀬川勲, 杉江欣也: 第13回エレクトロニクス実装学術講演大会, (1999), 3