

高信頼性Sn-Ag系鉛フリーはんだの開発

高尾尚史，山田明，長谷川英雄

Development of Highly Reliable Sn-Ag Lead-Free Solder Alloy

Hisaaki Takao, Akira Yamada, Hideo Hasegawa

要 旨

耐熱疲労特性に優れたSn-Ag系合金を基本合金系として添加元素による溶融特性，濡れ性および機械的特性の改善を図り，総合性能に優れた高信頼性Sn-Ag-Bi-In-Cu系鉛フリーはんだ合金を開発した。

開発合金の最適組成範囲はAg：2.5～3.0mass%，Bi：3.0mass%，In：1.0mass%およびCu：0.2～0.5mass%である。添加元素であるBiは溶融温度の調整および濡れ性と引張強さの改善，Inは溶融温度の調整と濡れ性改善に寄与している。また，

Cu添加はBi含有により損なわれた延性を改善する効果があることを見出した。最適合金組成では，Sn-3.5Ag共晶はんだに比べて固相線温度は19°C，液相線温度は6～7°C低く，広がり率は4%程度向上した。また，引張強さは室温および125°C共に約2倍であり，伸びは室温では約1/2であるものの125°Cでは同等以上の値を示した。

開発合金によるはんだ接合部は，現行のSn-37Pbはんだ接合部と同等以上の耐熱疲労特性および電気化学的信頼性を有することを実証した。

キーワード

鉛フリー，Sn-Ag-Bi-In-Cu はんだ合金，溶融特性，濡れ性，引張強さ，伸び，熱疲労特性，電気化学的信頼性

Abstract

A highly reliable Sn-Ag-Bi-In-Cu lead-free solder alloy was developed by improving the melting property, the wettability and the mechanical property of the Sn-Ag solder alloy which has a high thermal fatigue resistance due to the addition of bismuth, indium and copper. The optimum alloy composition for the Sn matrix is 2.5～3.0mass%Ag, 3.0mass%Bi, 1.0mass%In and 0.2～0.5mass%Cu.

The additional elemental bismuth contributed to the control of the solidus and liquidus temperatures and the improvement of the wettability and tensile strength. Indium contributed to the control of the solidus and liquidus temperatures and the

improvement of wettability. Copper contributed to the improvement of the ductility which is degraded by the addition of bismuth. In comparison with the Sn-3.5Ag eutectic solder, this new lead-free solder alloy has a 19°C lower solidus temperature, 6～7°C lower liquidus temperature, 4% higher spreading factor and 200% higher tensile strength. Its elongation is equal to and above Sn-3.5Ag at 125°C though it is half as long as that of Sn-3.5Ag at 25°C.

It was confirmed that this new lead-free solder joint has a high thermal fatigue resistance and the same electrochemical reliability in comparison with the conventional Sn-37Pb solder joint.

Keywords

Lead free, Sn-Ag-Bi-In-Cu solder alloy, Melting property, Wettability, Tensile strength, Elongation, Thermal fatigue resistance, Electrochemical reliability

1. はじめに

欧米において廃棄された電子機器に使用されている鉛による地下水汚染が問題視され、地球環境保全の立場から、国内外で現行のSn-Pb共晶はんだを代替する鉛フリーはんだ材料に関する研究が活発に行われている。こうした中で、欧州では2004年から鉛を含む特定物質の使用禁止が義務づけられようとしている¹⁾。また、国内においても1998年6月からの廃棄物処理法改正に伴うシュレッダーダストからの鉛溶出量の規制強化や2001年4月からの家電リサイクル法施行など、環境に対する一段と厳しい対応が求められている。

自動車業界においても自動車での鉛使用量を2000年末に1996年の使用実績の概ね1/2以下、2005年末には1/3以下にする政府ガイドラインが提示されており、車載用電子基板についてもその対応が迫られている。

車載用はんだは、民生用に比べて過酷な条件下（温度、振動等）で使用されるため、より高い信頼性が必要とされる。本報告では、Sn-Pb共晶はんだを代替可能な高信頼性鉛フリーはんだ合金の開発について報告する。

2. 合金系の選定

鉛フリーはんだには、環境負荷物質を含まず供給量が豊富であることはもとより、良好な濡れ性と高い耐熱疲労特性を有し信頼性の高い接合部が得られること等が必要とされる。また、部品耐熱性への配慮から、はんだ付温度の過度な上昇を招かないように現行のSn-37Pb（183°C）に近い溶融温度を有することが望まれる。

本研究では、Snを主成分としたSn-Ag系合金（共晶温度：221°C）およびSn-Zn系合金（共晶温度：199°C）を基本合金系にBi, Cu, Ga, In, P, Sbを添加元素(X)に選定し合金開発に着手した。

まず、基本合金系であるSn-Ag系合金およびSn-Zn系合金の濡れ性および耐熱疲労特性を評価し、特性の把握と絞り込みを行った。

Sn-Ag系およびSn-Zn系合金のCuとの濡れ性を広がり試験（JIS Z 3197）により評価した結果、Sn-1.5～5Agの広がり率は74～75%、Sn-5～12Znで

は65～67%であった。いずれも濡れ性はSn-37Pb（広がり率：88%）に比べて劣っており、改善を要することがわかった。

一方、耐熱疲労特性は冷熱サイクル試験により評価した。Fig. 1にその一例として、試験後のSn-3.5AgおよびSn-9Znはんだ接合部の組織をSn-37Pbと比較して示す。冷熱サイクル試験条件は-40～125°C、1000サイクルとし、試料はセラミックチップ抵抗（形状：4.5×3.2×0.6(mm)、電極表面処理：95Sn-5Pb、n数：5）をシート状はんだを用いてガラスエポキシ基板（FR-4、t=1.6mm、電極表面処理：なし）にリフロー接合して作製した。

Fig. 1から明らかなように、Sn-3.5Agでは冷熱サイクルによるクラックの発生はわずかであったのに対し、Sn-9ZnおよびSn-37Pbではチップ下部に500μm程度のクラックが発生した。このことからSn-Ag系合金の耐熱疲労特性はSn-37Pbに比べ

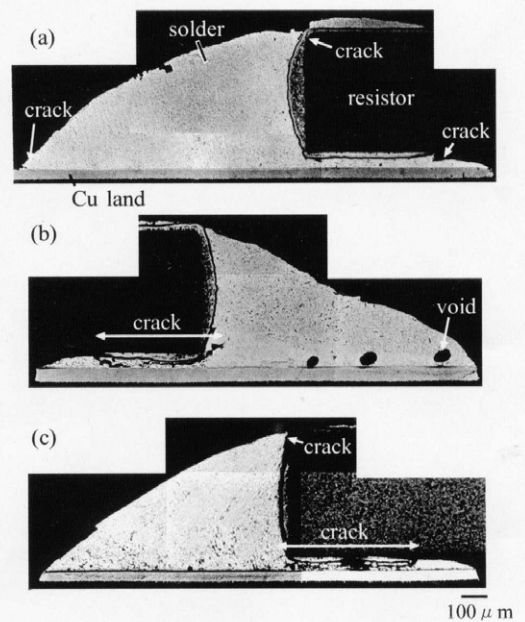


Fig. 1 Optical micrographs of solder joint cross section for 4532 resistor after thermal cycling test to 1000 cycles at -40°C to 125°C; (a) Sn-3.5Ag, (b) Sn-9Zn, (c) Sn-37Pb.

て優れており，Sn-Zn系合金のそれはSn-37Pbと同程度であることがわかった。

上述したようにSn-Ag系およびSn-Zn系合金は濡れ性を改善する必要がある。そこで，これら合金の濡れ性改善に対する添加元素(X)の効果を把握するため，Sn-X二元系合金の濡れ性を広がり試験により評価した。Fig. 2にSn-X二元系合金の広がり率を示す。図中には基本合金系成分であるAgおよびZnについての結果も併せて示した。なお，広がり試験では，基板にはCu板，フラックスには非ハロゲン系のものを用い，試験温度は各合金の液相線温度+50°Cとした。

Fig. 2に示したように，Bi含有量の増加と共に広がり率が大きくなり，濡れ性は改善された。Cuはわずかではあるが，微量添加により広がり率を向上させる傾向が見られた。Ag，InおよびSbには濡れ性を改善する効果はほとんど見られなかった。Zn，PおよびGaは微量添加するだけで広がり率は著しく減少し，濡れ性は損なわれることがわかった。

また，いずれの合金系もSn-37Pbに比べると広

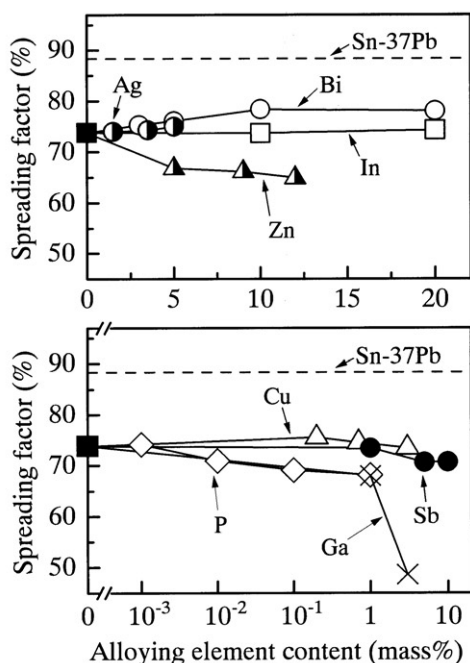


Fig. 2 Wettability of Sn-X alloys on Cu substrate.

がり率は小さく，元素添加のみでSn-37Pbと同等の濡れ性を得るのは困難であることがわかった。鉛フリーはんだの濡れ性を大幅に向上させるには合金組成の改良のみならず，被接合材（電極）の表面処理^{2,3)}やフラックス開発等も併せて必要であると考えられる。

以上の結果をもとに，Sn-Ag系合金はSn-37Pbに比べて溶融温度が高く，濡れ性も劣るものの，耐熱疲労特性も含めてSn-Zn系合金よりも優れると判断し，これをベース合金にした。また，添加元素には，濡れ性改善に効果があった元素，およびSn二元系状態図から示唆されるように溶融温度調整が期待できる元素として，Bi，CuおよびInを選び，合金組成の最適化を行った。

3. 添加元素の役割解明と合金組成の最適化

Sn-Ag-Bi-In-Cu系合金組成の最適化は溶融特性，濡れ性および機械的特性評価により行った。

Table 1にSn-Ag-Bi-In-Cu系合金の溶融特性（固相線・液相線温度および溶融範囲），濡れ性（広がり率）および機械的特性（引張強さおよび破断伸び）を示す。各合金元素量は，Sn二元系合金における濡れ性および溶融特性等の評価結果からAg 3.0mass%，Bi 5mass%，In 2mass%，Cu 2mass%とした。固相線温度は昇温過程（5°C/min）における示差走査熱量測定（DSC）により，液相線温度は冷却時の凝固潜熱による温度変化の測定（熱分析法）により求めた。濡れ性試験では試験温度を250°Cとし，フラックスにはハロゲン（塩素含有量100ppm以下）を含有したものを用いた。機械的特性は引張試験により引張強さおよび破断伸びを求めて評価した。なお，引張試験における歪み速度は $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，試験温度は25°Cおよび125°C，n数は3とした。

Table 1から明らかなように，Agは固相線温度にはほとんど影響を及ぼさないものの，含有量の増加（1.0 3.0mass%）により，液相線温度には6°Cの低下が見られると共に ΔT は6°C小さくなり，溶融特性は改善された。また，濡れ性，強さおよび伸びへの影響はほとんど認められなかった。

Biの場合は，5mass%添加により固相線温度は21°C，液相線温度は7 低下し，広がり率は4%程

度向上した。また，引張強さは3mass%添加により約2倍になった。しかしながら，伸びは約1/2倍になり，Bi添加は延性を著しく損なうことがわかった。

Inの場合は，5mass%添加により固相線温度は

20°C，液相線温度は9°C低下し，また，1mass%添加では広がり率の向上が認められた。Inの添加は引張強さおよび伸びにほとんど影響を及ぼさないことから，引張特性を損なわずに溶融温度の調整と濡れ性の改善ができるという利点を有すること

Table 1 Melting property, wettability and mechanical properties of Sn-Ag based alloys.

Element	Composition (mass%)	Melting property			Wettability	Mechanical property			
		T_S (°C)	T_L (°C)	ΔT (°C)		Spreading factor(%)	σ (MPa)		Elongation(%)
					25°C		125°C	25°C	125°C
Ag	Sn-1.0Ag-3.0Bi-1.0In-0.2Cu	202	221	19	83.8	58	26	25	27
	-2.5Ag-	202	216	14	84.3	65	25	24	39
	-3.0Ag-	202	215	13	83.8	64	25	23	28
Bi	Sn-3.0Ag-2.0Bi-1.0In	209	217	8	82.2				
	-3.0Bi-	204	215	11	85.0				
	-4.0Bi-	201	215	14	84.0				
	-5.0Bi-	196	213	17	85.1				
	Sn-3.0Ag	221	222	1	80.4	29	15	46	35
	-1.0Bi	216	221	5	81.5				
	-3.0Bi	208	218	10	83.1	61	27	25	31
	-4.0Bi	204	217	13		74	30	17	24
	-5.0Bi	200	215	15	84.2				
	In	Sn-3.0Ag-3.0Bi	208	218	10	83.1	61	27	25
-0.5In		207	217	10	83.9				
-1.0In		204	215	11	85.0	63	25	26	26
-2.0In		200	214	14	83.8				
Sn-3.0Ag		221	222	1	80.4	29	15	46	35
-1.0In		217	220	3	82.4				
-3.0In		209	216	7	81.9				
-5.0In		201	213	12	81.1				
Cu	Sn-2.5Ag-3.0Bi-1.0In					62	25	26	29
	-0.2Cu	202	216	14	84.3	65	25	24	39
	-0.5Cu	202	214	12	83.8	67	27	23	57
	-1.0Cu					69	28	20	23
	Sn-3.0Ag-3.0Bi-1.0In	204	215	11	85.0	63	25	26	26
	-0.2Cu	202	215	13	83.8	64	25	23	28
	-0.5Cu	202	213	11	83.3	67	26	26	46
	-1.0Cu					69	26	20	25
-2.0Cu					79	29	15	22	

(T_S , T_L : Solidus and liquidus temperature. ΔT : Melting range. σ : Tensile strength)

がわかった。

Cuは0.5mass%添加することにより固・液相線温度が2°C低下した。また、125°Cでの伸びは無添加の場合に比べて約2倍に達し、微量添加により高温下での伸びは著しく改善された。しかし、含有量が1.0mass%以上になると伸びは急減し、延性改善効果は失われることがわかった。

X線回折により、Cu含有量を0.5および1.0mass%としたSn-3.0Ag-3.0Bi-1.0In-Cu合金中の生成相の同定を行った結果、いずれの合金においてもSn、 Ag_3Sn および Cu_6Sn_5 が存在することがわかった。なお、X線回折ではBiおよびInに帰属する回折線は認められなかったことから、両元素はSn中に固溶していると考えられる。Fig. 3にこれら合金の組織を示す。0.5mass%Cu含有合金では、 Ag_3Sn および Cu_6Sn_5 は1 μm 以下の微細粒子として初晶Snを取り囲むように存在していた。これに対し、

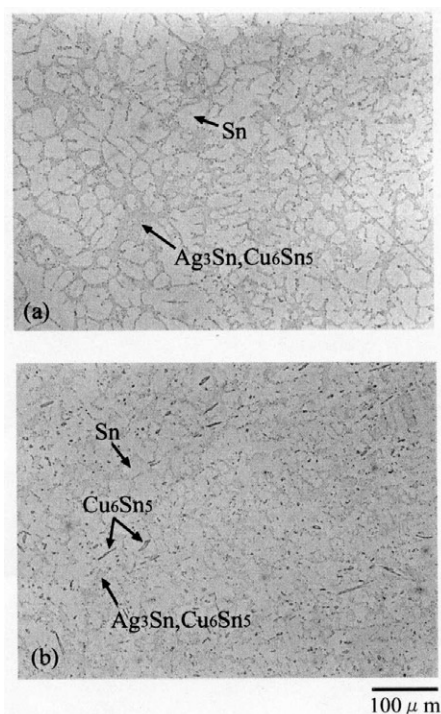


Fig. 3 Optical micrographs of Sn-3.0Ag-3.0Bi-1.0In-Cu solder alloy; (a) 0.5mass% Cu, (b) 1.0mass% Cu.

1.0mass%Cu含有合金では、数 μm 以上の粗大な粒子として晶出した Cu_6Sn_5 が顕著に見られ、0.5mass%Cu含有合金と異なる組織を呈することがわかった。

したがって、Cu含有量を1.0mass%以上にした場合に見られた伸びの低下は含有量の増加によりCu過共晶組成になり、数 μm 以上の粗大な Cu_6Sn_5 が晶出したことによると考えられる。これは、後述の平衡状態図による検討から明らかなように、Cu含有量は Cu_6Sn_5 が初晶として晶出しない亜共晶組成域にする必要があることを示している。

また、Agも過共晶組成域においては Ag_3Sn が粗大結晶として晶出し、合金の機械的特性の低下⁴⁾や電気回路の短絡不良の発生要因になることが懸

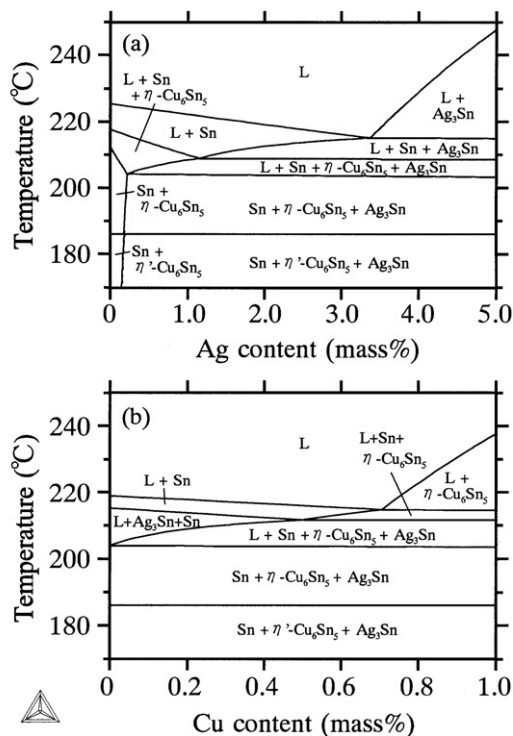


Fig. 4 Vertical section phase diagrams of Sn-Ag-Bi-In-Cu system; (a) Sn-Ag vertical section at 3.0mass% Bi, 1.0mass% In and 0.2mass% Cu, (b) Sn-Cu vertical section at 2.5mass% Ag, 3.0mass% Bi, 1.0mass% In.

念される⁵⁾。したがって、Agに関しても粗大なAg₃Snが晶出ししない組成域にする必要がある。

Fig. 4 (a), (b)にSn-Ag-3.0Bi-1.0In-0.2Cu合金におけるSn-Ag断面 (Bi, In, Cu量を固定) およびSn-2.5Ag-3.0Bi-1.0In-Cu合金におけるSn-Cu断面 (Ag, Bi, In量を固定) のThermo-Calcにより求めた計算状態図を示す。状態図から、開発合金のAgおよびCu含有量はそれぞれ約3.3mass% Ag以下、約0.7mass% Cu以下において亜共晶組成域になることがわかった。

以上の結果から、熔融特性、濡れ性および機械的特性を総合的に評価し、最適合金組成をAg: 2.5 ~ 3.0mass%, Bi: 3.0mass%, In: 1.0mass% およびCu: 0.2 ~ 0.5mass% に決定した。開発合金 (組成の一例: Sn-2.5Ag-3.0Bi-1.0In-0.2Cu) は代表的な鉛フリーはんだであるSn-3.5Agに比べて、固相線温度は19°C、液相線温度は6 ~ 7°C低く、広がり率は4%程度向上した。また、引張強さは室温および125°C共に約2倍であり、伸びは室温では約1/2であるものの125°Cでは同等以上の値を示

した。

4. 開発合金によるはんだ付部の接合信頼性

開発合金によるはんだ付部の接合信頼性を評価するため、耐熱疲労特性および電気化学的信頼性の評価を行った。

Fig. 5およびTable 2に、冷熱サイクル試験後のSn-2.5Ag-3.0Bi-1.0In-0.2Cuはんだ接合部の組織およびクラック進展率をSn-37PbおよびSn-3.5Agと比較して示す。冷熱サイクル試験条件は-30 80°C、3000サイクルとした。

Fig. 5およびTable 2から明らかなように、開発合金では3000サイクル経過後においてもクラック進展率は10%以下とSn-3.5Agと同程度であった。これに対し、Sn-37Pbでは全ての接合部においてクラック進展率は50%以上であった。以上のことより、開発合金の耐熱疲労特性はSn-37Pbよりも優れており、Sn-3.5Agと同程度であることが明らかになった。

なお、Bi含有合金では、リード付き部品においてスルーホール部にリフトオフ (はんだと基板側の電極間での剥離) が発生することが知られている^{6,7)}。Biを3mass%含有する開発合金においてもコネクタのはんだ接合部でリフトオフの発生を確認した。しかしながら、冷熱サイクル試験 (-40 125°C、1000サイクル) を行ってもリフトオフ発生部でのクラックの著しい進展は認められず、本開発はんだ接合部においては、リフトオフの存在は接合部の耐熱疲労特性を損なわないことを確認した。

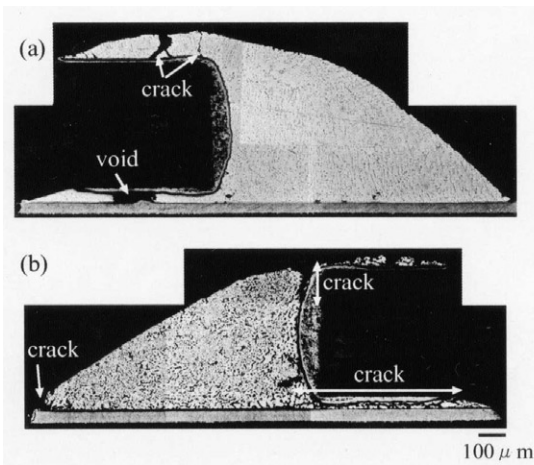


Fig. 5 Optical micrographs of solder joint cross section for 4532 resistor after thermal cycling test to 3000 cycles at -30°C to 80°C; (a) new Sn-2.5Ag-3.0Bi-1.0In-0.2Cu solder, (b) Sn-37Pb.

Table 2 Crack propagation rate of new Sn-Ag-Bi-In-Cu, Sn-37Pb and Sn-3.5Ag solder joint after thermal cycle test.

Composition (mass%)	Crack propagation rate (%)				
	Sample No.				
	1	2	3	4	5
Sn-2.5Ag-3.0Bi-1.0In-0.2Cu	3	3	8	3	3
Sn-37Pb	67	67	63	54	67
Sn-3.5Ag	3	6	8	13	4

Fig. 6に開発合金の電気化学的信頼性をSn-37Pbと比較して示す。電気化学的信頼性は高温高湿バイアス (THB) 試験により評価した。基板にはJIS2型くし歯電極基板 (材質: FR-4) を用い、試験温度は85°C, 相対湿度は85%, 印加電圧は16Vとし、1000hまでの絶縁抵抗値を測定した。なお、本研究では合金自体の電気化学的信頼性を評価するため、はんだ付した後に基板を洗浄し、合金表面のフラックス残渣を除去した。

Fig. 6に示したように、1000h経過後においても開発合金はSn-37Pbと同等の絶縁抵抗値を示した。また、開発合金およびSn-37Pbともに、端子間におけるマイグレーションの発生は認められなかったことから、開発合金はSn-37Pbと同等の電気化

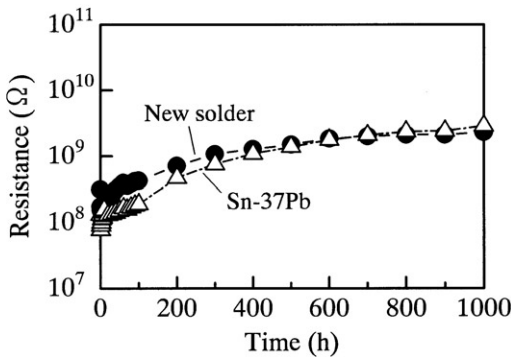


Fig. 6 Electrical reliability of new Sn-2.5Ag-3.0Bi-1.0In-0.2Cu solder and Sn-37Pb solder alloy by temperature humidity bias test.

学的信頼性を有することがわかった。

以上に述べた開発合金の材料特性をSn-37PbおよびSn-3.5Agと比較してTable 3に示す。

5. まとめ

耐熱疲労特性に優れたSn-Ag系合金を基本合金として添加元素による溶融特性、濡れ性および機械的特性の改善を図り、総合性能に優れた高信頼性Sn-Ag-Bi-In-Cu系鉛フリーはんだ合金を開発した。開発合金によるはんだ接合部の耐熱疲労特性および電気化学的信頼性は、現行のSn-37Pbはんだ接合部と同等以上であることを実証した。

謝辞

本研究を行うにあたり、御助言、御協力を頂いた大豊工業(株)はんだ事業プロジェクトならびに研究開発部の関係各位に感謝いたします。また、当所材料1部山川俊輔氏にはご協力頂いた。

参考文献

- 1) EU廃電気電子機器回収・リサイクル指令案 (WEEE) 第3次ドラフト, (1999)
- 2) 高尾尚史, 長谷川英雄: 日本金属学会誌, 63(1999), 565
- 3) 高尾尚史, 長谷川英雄: 第5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, 溶接学会, (1999), 299
- 4) 三治真佐樹, 吉野睦, 石川純次, 竹中修, 加納教夫, 高尾尚史, 鶴殿直靖: 第3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, 溶接学会, (1997), 77
- 5) 原田正英, 佐藤了平, 松井清, 根津利忠, 白井貢: 日本金属学会会報, 32(1993), 447

Table 3 Soldering properties of new Sn-Ag-Bi-In-Cu, Sn-37Pb and Sn-3.5Ag solder alloys.

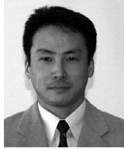
Composition(mass%)	Melting temperature (°C)	Wettability Spreading factor(%)	Mechanical property				Thermal fatigue property	Insulation resistance property
			σ (MPa)		Elongation(%)			
			25°C	125°C	25°C	125°C		
Sn-2.5Ag-3.0Bi-1.0In-0.2Cu	202 ~ 216	84.3	65	25	24	39		
Sn-2.5Ag-3.0Bi-1.0In-0.5Cu	202 ~ 214	83.8	67	27	23	57		
Sn-3.0Ag-3.0Bi-1.0In-0.2Cu	202 ~ 213	83.3	67	26	26	46		
Sn-37Pb	183	94.3	40	11	77	148	-	
Sn-3.5Ag	221	80.7	28	14	48	40	N.A.	

(σ : Tensile strength. : Good, : Fair compared with Sn-Pb)

- 6) Vincent, J. H. and Humpston, G. : GEC J. Res., 11(1994), 76
- 7) 高尾尚史, 長谷川英雄 : 第5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, 溶接学会, (1999), 381

(2000年1月20日原稿受付)

著者紹介



高尾尚史 Hisaaki Takao
 生年：1967年。
 所属：軽量化・環境材料研究室。
 分野：電子用接合に関する研究。
 学会等：日本金属学会，エレクトロニクス実装学会会員。
 1995年度溶接学会マイクロ接合優秀研究賞受賞。
 1999年度溶接学会mate'99優秀論文賞受賞。



山田明 Akira Yamada
 生年：1951年。
 所属：構造用材料研究室。
 分野：開発材料，部品の強度評価・強度向上に関する研究。
 学会等：1991年度材料学会技術賞受賞。



長谷川英雄 Hideo Hasegawa
 生年：1942年。
 所属：軽量化・環境材料研究室。
 分野：電子用接合に関する研究・開発。
 金属およびセラミックスの材料物性解析。
 学会等：日本金属学会，日本セラミックス協会，溶接学会，エレクトロニクス実装学会会員。
 1987年日本金属学会論文賞受賞。
 1995年度溶接学会マイクロ接合優秀研究賞受賞。
 1999年度溶接学会mate'99優秀論文賞受賞。
 工学博士。