



# 耐久性に優れた低銀はんだ合金と ソルダペーストの開発

Development of High Durable Low-silver Content Solder Alloy and Solder Paste.



中西研介 / 研究開発カンパニー研究開発センター電子材料開発室  
Kensuke Nakanishi Electronics Materials Development, R&D Center, R&D Company

## 1 はじめに

スマートフォンやノートパソコンなどのエレクトロニクス製品を組み立てる際に回路基板と電子部品を接合する材料としてはんだが用いられている。はんだは、錫を主成分とした合金であり、従来はその金属特性や価格、また、はんだ付けの作業性の面から錫と鉛から構成される錫-鉛合金が使用されてきた。しかしながら、鉛が人体に及ぼす有害性が指摘され、2000年代に欧州連合から発令されたWEEE/RoHS指令により鉛を含まないはんだ合金、すなわち鉛フリーはんだが、従来の錫-鉛合金に代わって主流となっている。ここで最も広く普及している鉛フリーはんだ合金の組成は錫 (Sn) 中に3.0%の銀 (Ag) と0.5%の銅 (Cu) を含有している「錫銀銅はんだ (Sn-3.0Ag-0.5Cu)」である。

現在、エレクトロニクス製品の組立においては、有害物質を使用しない環境対応策に加えて、コスト抑制面を重視したモノづくりという姿勢も必要不可欠な要素となっている。したがって、組立に使用するはんだ材料の低コスト化への要望も近年高まっている。上述した錫銀銅はんだ (Sn-3.0Ag-0.5Cu) には、比較的高価な銀を使用するため、その銀価格の相場変動が原材料費に直接反映される。実際に2010~2011年にかけて約5万円/kgであった銀の価格が11万円/kgと大きく高騰したこともあり、このような相場の影響をできるだけ受けにくくするために、銀の含有量を低減した低銀タイプの鉛フリーはんだの開発が活発になっている。この低銀鉛フリーはんだ組成としては、錫銀銅はんだの中の銀の含有量を従来の3.0重量%から1.0重量%、さらに0.3重量%にまで低下したSn-1.0Ag-0.7Cu系やSn-0.3Ag-0.7Cu系が提案されている。しかしこれらの低銀はんだ組成では、Sn-3.0Ag-0.5Cu系と比べて強度や耐久性の性能が下がる。低銀はんだ組成におけるはんだ強度や耐

久性の低下は、はんだ付けした部品の接合信頼性に直結するため、電子機器全体としての信頼性および安全性が損なわれることが懸念される。

本稿においては、低銀はんだのデメリットとされる耐久性 (はんだの強度および耐熱疲労特性) を改善した新しい低銀はんだ合金およびソルダペーストの開発検討結果について述べていく。

## 2 低銀はんだに求められる性能

上述したとおり、低銀はんだにおいては、銀の含有量が少ないことに起因してはんだの強度や伸びといった金属特性が低下する。

この性能変化は、銀量の減少により、はんだ合金内に生じる錫と銀から構成される錫-銀金属間化合物 ( $Ag_3Sn$ ) が少なくなることに関係している。通常、錫銀銅はんだの内部組織を観察すると錫マトリックス中に微細に分散する金属間化合物の存在が確認できる (図1)。この金属間化合物は  $Ag_3Sn$  として知られており、この微細分散した  $Ag_3Sn$  がはんだ強度を高める働きをしているため、低銀はんだにお

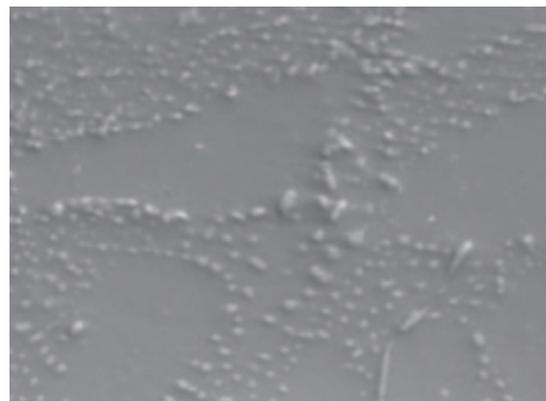


図1 はんだ中に分散する金属間化合物

いては、このAg<sub>3</sub>Snの効果が低くなることで強度低下の要因と考えられる。

図2にSn-3.0Ag-0.5CuはんだとSn-1.0Ag-0.7Cuはんだのバルク試験材での冷熱サイクル試験におけるはんだの強度、伸びの評価結果を示す。冷熱サイクル試験とは、高温と低温の急激な温度変化を短時間で交互に繰り返し与える試験であり、最終製品であるエレクトロニクス製品が使用あるいは放置される温度環境を加味した信頼性試験の一種である。この試験において、はんだの熱疲労による物性変化を確認することができ、これが耐久性性能の指標につながる。今回の評価では30分間隔で-40℃と125℃を繰り返すサイクルで試験を実施した。図3に冷熱サイクル試験の温度プログラムを示す。0サイクル(初期) および500、1,000

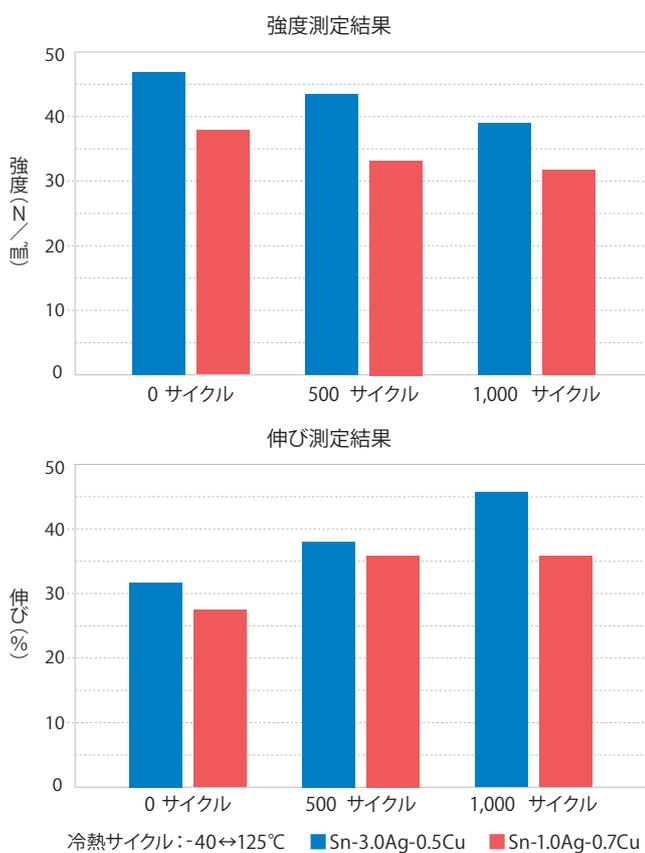


図2 はんだ強度、伸びの比較

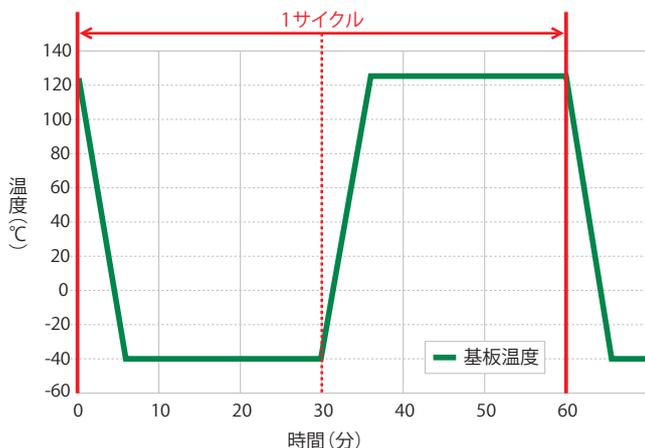


図3 冷熱サイクル試験条件

サイクル後において、低銀はんだであるSn-1.0Ag-0.7Cuは銀含有量の多いSn-3.0Ag-0.5Cuに比べて強度、伸びが低くはんだとしての耐久性が劣っていることが分かる。

低銀はんだは従来Sn-3.0Ag-0.5Cuはんだが使用されていたところのコスト低減手段として用いられるわけであり、はんだ付けやその他の性能、たとえば接合信頼性についてはSn-3.0Ag-0.5Cuと同等以上であることが当然ながら望まれる。したがって、低銀溶ダペーストの開発に際しては、低価格化といったコスト面だけでなく、接合信頼性といった性能面との両立が必須となっている。

### 3 耐久性に優れた低銀はんだ合金の開発

金属の強度改善には表1に示したように種々の手法が知られている。このうち低銀はんだの強度改善に対しては、はんだの主成分である錫に異種の元素を固溶させることによりはんだ自体の強度を高める固溶強化(①)、また、特定の元素を微量に添加し微細な金属間化合物を析出させることにより、はんだ組織の粗大化を抑制する析出強化および微細化強化(②+③)が有効と考えられる。④、⑤に示した分散強化、複合材料強化は酸化物などの異種の物質をはんだ中に導入するため、はんだの強度が向上できる一方で、はんだの溶解性が低下しはんだ付け性が阻害されると

表1 金属の強度改善手法

強度改善手法	特徴
①固溶強化	異種元素を固溶させる
②析出強化	微細粒子(金属間化合物など)を析出させる
③微細化強化	結晶粒の大きさを小さくする
④分散強化	酸化物などの微細粒子を分散させる
⑤複合材料強化	異なる材料を複合化する

考えられる。図4に固溶強化のイメージ図を示す。ここでは錫に固溶できる別元素を加えると、錫結晶内の錫の原子配列の一部に添加した別元素の原子が入り込み、規則的な錫原子の配列に歪みを与えるようになる。その結果、原子配列に沿った亀裂の伝搬を進みにくくするなどの作用が期待でき、金属の耐久性が向上する。図5に析出強化、微細化強化のイメージ図を示す。この場合は、微量に添加した別金属元素と錫との間で微細な金属間化合物を錫の結晶粒の境界付近に形成する。そして、これら微細金属間化合物の存在が、錫結晶粒の粗大化や、錫結晶粒間の亀裂進展といった耐久性の低下につながる現象を軽減する役割を果たすと考えられている。

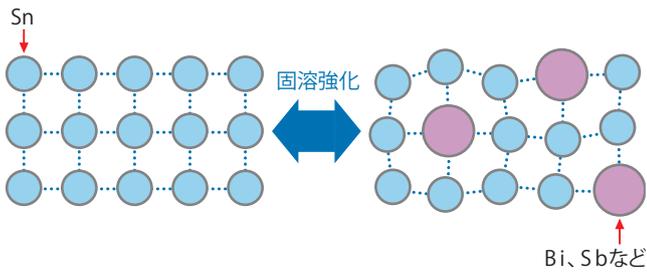


図4 固溶強化のイメージ図

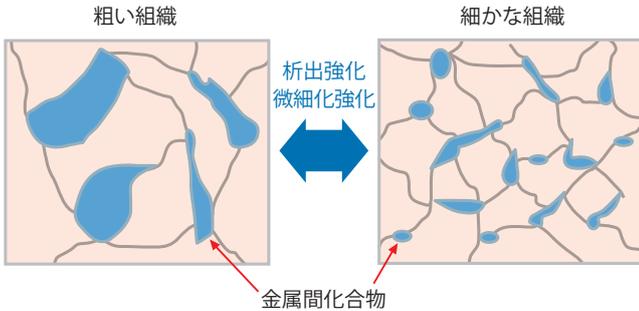


図5 析出強化、微細化強化のイメージ図

錫に固溶可能な元素としてはビスマス (Bi)、アンチモン (Sb)、インジウム (In) などが候補となるが、アンチモンははんだの融点が高くなること、インジウムは銀と同様に価格が高価なため低価格化が実現できないことから、ここでははんだ中にビスマス (Bi) を添加することを採用した。また、析出強化、組織微細化強化においては種々の元素を0.001~0.1%の範囲で添加し効果がある元素を抽出した。最終的に耐久性に優れた低銀はんだ合金としてSn-1.1Ag-0.7Cu-1.7Bi + $\alpha$  (以下1.1Agタイプ)、Sn-0.1Ag-0.7Cu-2.0Bi + $\beta$  (以下、0.1Agタイプ) の2組成に決定した ( $\alpha$ 、 $\beta$ は微量添加元素を含有していることを示す)。開発した低銀はんだ合金の性能を表2に示した。

表2 開発した低銀はんだ合金の性能

	1.1Agタイプ	0.1Agタイプ	Sn-3.0Ag-0.5Cu
	Sn-1.1Ag-0.7Cu-1.7Bi + $\alpha$	Sn-0.1Ag-0.7Cu-2.0Bi + $\beta$	
固相線温度(°C)	212	208	217
液相線温度(°C)	225	226	220
強度(N/mm <sup>2</sup> )	64.2	71.4	46.8
伸び(%)	35.2	26.2	32.1
比重	7.4	7.4	7.4
線膨張係数(x10 <sup>-6</sup> /°C)	17.1	18.3	17.3
電気抵抗率( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	14.5	15.1	13.9

1.1Agタイプの低銀はんだは、Sn-3.0Ag-0.5Cuに比べ強度が46.8Nから64.2Nと大きく向上し、伸びも32.1%から35.2%に上昇した。また、0.1Agタイプは伸びについて26.2%と若干の低下が認められるものの、強度が71.4Nと大きく向上していることが確認された。

## 4

### ソルダペースト化による評価

開発した2つの低銀はんだ合金は最終的にソルダペーストとして製品化することを目標としている。このため決定したはんだ組成の鋳塊を粉末化し、低銀はんだ用に調製したフラックスと混合してソルダペースト化し各種性能評価を実施した。

#### 評価方法

基板上の銅電極にソルダペーストを150 $\mu\text{m}$ 厚で印刷し3216チップ抵抗(サイズ:3.2mm $\times$ 1.6mm $\times$ 0.65mm)を搭載後、予熱温度150~180秒、予熱温度保持時間80秒、ピーク温度240°C、220°C以上保持時間を40秒の条件ではんだ付けを実施した。

作製した試験片について、

- ①チップ接合断面のはんだ組織観察と元素分布
- ②接合強度

の測定を実施した。試験基板は必要に応じて-40°C/125°C(各30分)の冷熱サイクル試験を実施した。

チップ接合断面のはんだ組織観察と元素分布

作製した試験片について、初期および1,500サイクル後のはんだ接合断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。結果を図6に示した。

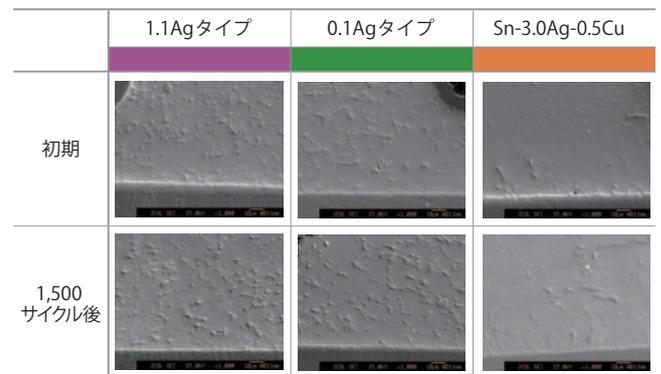


図6 電子顕微鏡による組織観察結果

1.1Agタイプ、0.1AgタイプともにSn-3.0Ag-0.5Cuに比べるとはんだ中に微小な金属間化合物が析出し組織が小さくなっていることが分かる。また、1,500サイクル後ではSn-3.0Ag-0.5Cuは析出物( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ および $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )が初期に比べて大きくなっていることが確認されるが、1.1Agタイプ、0.1Agタイプでは初期と同等な析出物の微細分散が保持されている。

次に、電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いてはんだ接合断面の元素分析を実施した。0.1Agタイプの結果を図7に示した。Biがはんだ全体に固溶していることが確認される。また、銀の含有量が少ないため $\text{Ag}_3\text{Sn}$ は少量しか認められないが、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ および $(\text{Cu},\text{a,b})_6\text{Sn}_5$ といった析出物が微小にはんだ中で分散していることが示唆される。

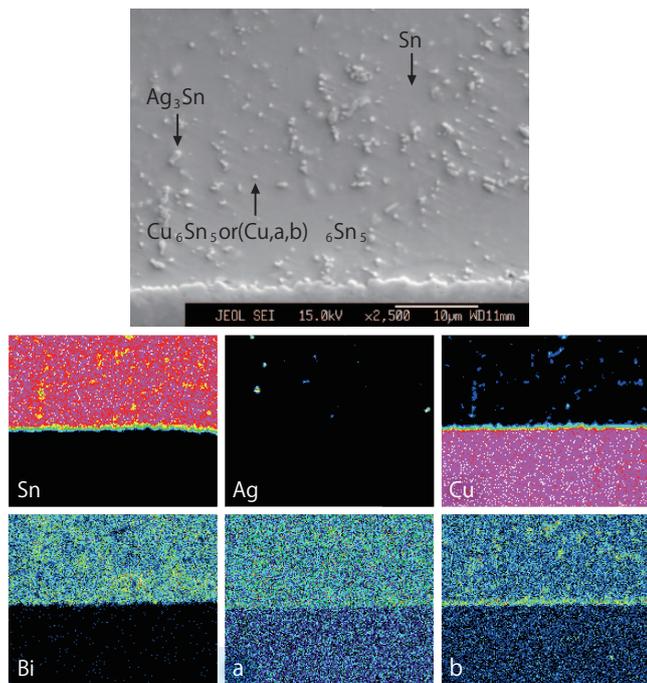


図7 接合断面の各元素の分布 (EPMA測定)

### 接合強度

初期から1,500サイクルまでの低銀はんだおよびSn-3.0Ag-0.5Cuはんだの接合強度測定結果を図8に示した。接合強度はせん断強度試験機を用いて接合されたチップにシエアを加え、はんだ接合部が破断する際にかかる力を計測した。

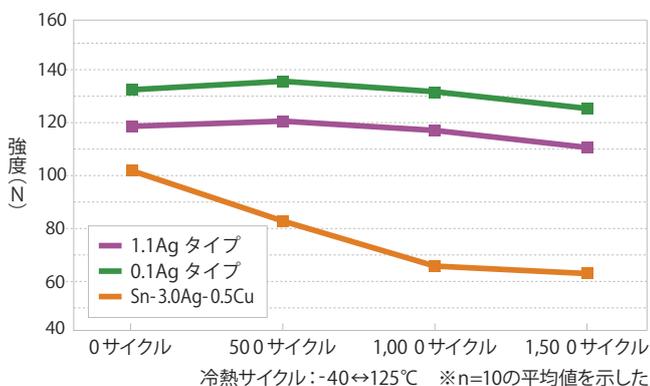


図8 接合強度測定結果

Sn-3.0Ag-0.5Cuはんだ接合部は、初期強度103Nから冷熱サイクル数が増加するにしたがって低下し、1,500サイクル後には初期から約40%強度が低下し64Nとなることが確認された。一方、1.1Agタイプおよび0.1Agタイプのはんだ接合部は、初期強度が110N以上とSn-3.0Ag-0.5Cuはんだに比べ高く、1,500サイクル後においても強度低下は10%以内に抑制されているだけでなく、Sn-3.0Ag-0.5Cuの初期強度を上回る結果が得られた。

これは先述したBiのはんだ中への固溶と、特定の微量元素添加により微小析出物がはんだ中に分散、はんだ組織が微細化したことによってはんだの強度および冷熱サイクルにおける負荷への耐久性が向上したためと考えられる。

## 5

### その他のソルダペースト性能

今回開発した低銀系ソルダペーストは、すでに「HLSシリーズ」として上市している。表3に各種性能試験結果を示す。HLSシリーズは強度、耐久性だけでなく、印刷性やはんだ付け性、信頼性において良好な性能が得られており、多くの電子機器製造時のはんだ付けに使用することが可能である。

表3 新低銀鉛フリーソルダペースト性能結果

商品名	PS24BR-600A-HLS7	PS20BR-600A-HLS7
はんだ合金	Sn-1.1Ag-0.7Cu-1.7Bi +α	Sn-0.1Ag-0.7Cu-2.0Bi +β
はんだ粒径	20~38μm	
粘度 (Pa·s)	190Pa·s	
チクソ指数	0.53	
フラックス含有量 (%)	11.7	
ハライド含有量 (%)	0.10	
印刷性 (φ0.3mm × 130μm印刷)		
熔融性 (φ0.3mm × 130μm印刷)		
印刷だけ	0.2mmギャップ合格	
加熱だけ	0.3mmギャップ合格	
粘着力	1.0N以上	
絶縁抵抗値	1.0 × 10 <sup>8</sup> Ω以上	
マイグレーション	発生なし	
銅板腐食	合格	

## 6

### おわりに

従来使用されている鉛フリーはんだ（組成：Sn-3.0Ag-0.5Cu）に対して、低価格化と耐久性向上を両立可能な新しい低銀はんだ合金およびソルダペーストの開発を実施し、商品名「PS24BR-600A-HLS7」（1.1Agタイプ）、「PS20BR-600A-HLS7」（0.1Agタイプ）として販売を進めている。

電子機器の進化とともに、今後のはんだ接合部の信頼性向上や微小、狭ピッチ部品の接合など鉛フリーはんだに対してもさまざまな要望が増えると考えられる。当社ではそのようなユーザーの要望に対して迅速に応えることができるよう、さらなる技術力の底上げを図り、よりよい商品を提供できるよう鋭意努力していく。

- 1) B.T.K. Barry and C.J. Thwaites : Tin and its alloys and compounds, John Wiley & Sons, New York, (1983), 37, 41, 88.
- 2) 竹本 正、高橋昌宏、二宮隆二、松縄 朗：環境対応Pbフリーソルダの微細組織と機械的特性に及ぼすBi,Inの添加効果, 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, 4, (1998), 243-248
- 3) 朴 錦玉、今村陽司、隈元聖史、竹本 正：微量元素添加による耐熱疲労特性向上低銀鉛フリーソルダペーストの開発、第十八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, 18, (2012), 137-140