

特集 論文 | プリント基板のPbフリー化技術*

Technology for Pb Free of Printed Circuit Board

三治真佐樹 吉野 睦 石川純次 竹中 修
Masaki SANJI Mutsumi YOSHINO Jyunji ISHIKAWA Osamu TAKENAKA

Abstract

Mechanical Properties of 19 different Pb free solder alloys have been evaluated in comparison with Sn-37Pb eutectic solder. Pb free solders without Bi were on the same level as Sn-37Pb in tensile strength and elongation, and those with Bi had higher strength and lower elongation than Sn-37Pb. As the Bi content increased, strength was higher, and elongation was lower. In torsion fatigue tests, fatigue life of Pb free solders without Bi was longer, and that of Pb free solders with Bi was shorter than Sn-37Pb. The relationships of plastic strain and elastic strain with fatigue life in Coffin-Manson rule and Basquin rule was applicable to Pb free solder. Fatigue life of Pb free solders is inferred from their tensile strength.

Key words : Pb free, Solder, Mechanical property, Tensile, Fatigue, Ag, Sn compound, Bi

1. はじめに

従来から使用されてきた有害な「鉛」に対する規制と昨今の環境保護に対する関心の高まりから、産業廃棄物として捨てられるプリント基板中の鉛にも規制が掛けられようとしている。その大半は、プリント基板のはんだ付に用いられるはんだ中の鉛である。そのため、対策の一つとして、鉛を使用しない「鉛フリーはんだ」による代替が検討されており、その技術開発が盛んに進められている¹⁾。また、電子製品の使用環境は、ますます厳しくなっており、はんだに対する耐疲労性の要求も高まっている。こうした中で、我々は、Sn-Pb共晶はんだ(63 mass%Sn-37 mass%Pb。以後、Sn-37Pb)の代替として文献等で発表されている19種類のSnをベースとする鉛フリーはんだの基礎特性を評価してきた。

本報では、その中の機械的特性の評価結果について述べる。

2. 実験

2.1 はんだ合金

Table 1 は今回実験に用いた鉛フリーはんだの組成であり、No.20 は比較に用いた従来のSn-37Pbはんだである。なお、No.19 は低鉛はんだに相当するが、海外の

動き(低鉛化も一つの選択肢)を踏まえて評価に加えた。

各材料は、特許および世間の動向を調査し、特定の

Table 1 Composition of solder alloys

No.	System	Element					
		Ag	Zn	Bi	In	Cu	Pb
1	Sn-Ag	△					
2	Sn-Cu					△	
3	Sn-Ag-Cu	△				△	
4		△				△	
5	Sn-Ag-Bi	△		○			
6	Sn-Ag-Bi-Cu	△		△		△	
7		△		○		△	
8	Sn-Ag-Bi-In	△		△	△		
9		△		△	△		
10		△		△	△		
11		△		△	○		
12	Sn-Ag-In-Cu	△			△	△	
13	Sn-Bi-Cu			○		△	
14	Sn-Bi-In-Cu			△	△	△	
15	Sn-Ag-Zn	△	△				
16	Sn-Zn		○				
17	Sn-Zn-Bi		○	△			
18	Sn-Zn-In		○		○		
19	Sn-Ag-Bi-Pb	△		△			△
20	Sn-Pb						○

(○:Large amount, △:Small amount)

* 「第2回IMS国際シンポジウム論文集」より転載

合金系を除外しないように選定した。また、各組成の成分量は、添加量を2ランクに分け、Pbは10%以上、その他の元素は5%以上を○で示し、それ以下を△で表した。

なお、疲労試験は、Table 1のNo.に網掛けをした材料のみを実施した。これらの材料は、19種類を合金系で分類し、それぞれの代表組成として選んだものである。

2.2 実験方法

2.2.1 引張試験

引張試験には、Fig. 1に示す形状の鋳造試験片（鋳造後の表面加工なし）を用いた。この試験片は、黒鉛鑄型を用いて製作し、残留ひずみ除去のため、120°Cで24Hの熱処理を行った。なお、Sn-Zn系などの酸化しやすいはんだについては、N₂雰囲気中で鋳造を行った。

また、測定には、島津製サーボパルサー試験機を用いて、試験温度を室温（以下R.T.）と125°Cの2種類、そして、公称ひずみ速度を $1 \times 10^{-3}/\text{sec}$ （引張速度0.9 mm/min）とし、最大引張強度（以下U.T.S.）と標点間の破断伸びを求めた。

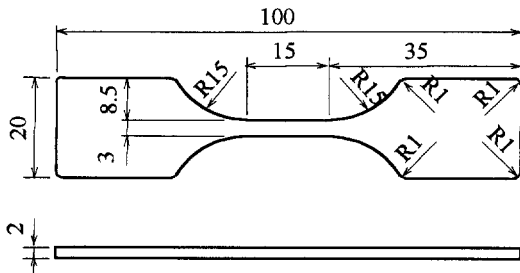


Fig. 1 Size of tensile test sample

2.2.2 疲労試験

電子製品のように、使用環境で熱疲労するものは、一般にひずみ支配であり、その材料評価は一定温度の変位制御で行われる²⁾。したがって、本実験でも温度を一定（室温と125°Cの2条件）にし、数種類のひずみ値（全ひずみ $\Delta\gamma$ ）で定ひずみねじり疲労試験を行ない、低サイクル疲労曲線（以下、SN曲線）を求めた。その際のひずみ波形は三角波、周波数はクリープの影響を少なくするため、比較的速い1 Hzとした。

試験片は、材料そのものの特性が評価でき（接合部がない）、試験片に発生するひずみが均一になるように、Fig. 2に示す形状の中空丸棒試験片を用いた³⁾。

また、疲労寿命の定義は、Fig. 3に示すように、応力変化をモニターし、その値が著しく低下する時点の

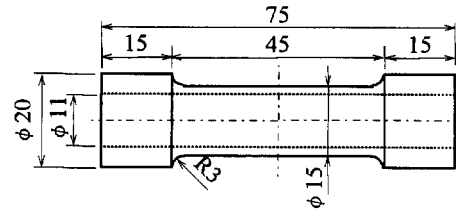


Fig. 2 Size of fatigue test sample

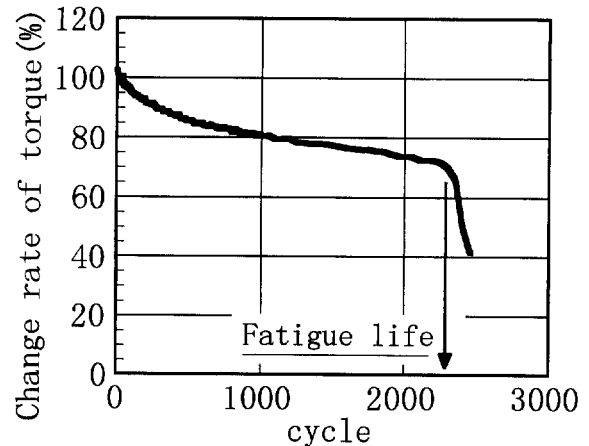


Fig. 3 Torque vs cycle

繰り返し回数とした。

3. 結果および考察

3.1 引張試験

Fig. 4に室温および125°Cでの引張強度と伸びの関係を示す。なお、Sn-Zn系の一部は、試験片に欠陥が多かったため、測定できなかった。

合金系や試験温度によらず、強度と伸びはおおむね反比例の関係にあった。また、合金系でみると、Sn-Ag系はSn-37Pbに近い値を示しており、Sn-Bi系はSn-37Pbより高強度、低延性の傾向にあった。また、それらに含まれない材料系では、その添加元素（Zn, In, Cu）の違いで差異は見られなかった。

そこで、これら材料のBi含有量のみに着目し、Bi量に対する引張強度の変化で整理し直したのがFig. 5である。引張強度は、Bi含有量と強い相関性があり、Bi量が増加するにつれて、強度が上がる傾向が見られた。

また、Bi量が多くなるにつれて、その破断形態は、ネッキングを伴う延性破壊から脆性破壊へと変化していた。Fig. 6にその一例を示す。

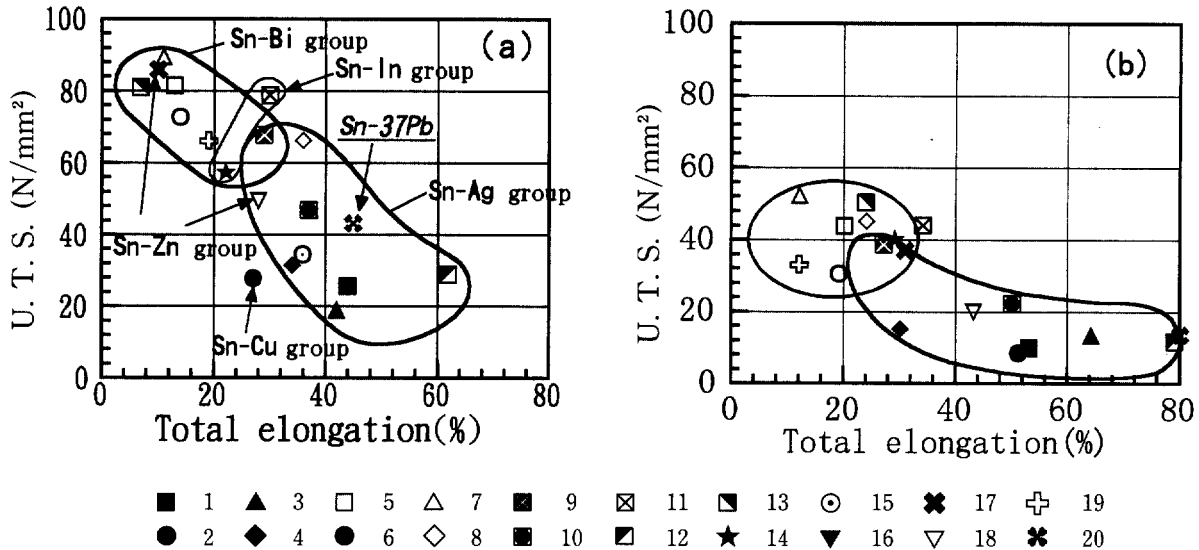


Fig. 4 Strength and elongation of solder alloys (a) R.T., (b) 125°C

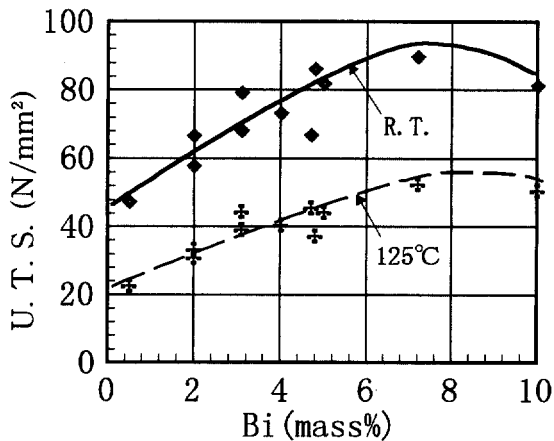


Fig. 5 Effect of Bi content

3.2 疲労試験

Fig. 7 は、室温および 125°C での SN 曲線である。疲労寿命は、Sn-Ag 系 > Sn-Zn 系、Sn-37 Pb > Sn-Bi 系の順に短くなる傾向が見られた。Sn-Bi 系の疲労寿命は、Sn-37 Pb に比べて著しく短く、特に、高ひずみ側での差が大きかった。高温では、さらにその差は顕著になり、ひずみ 1% で比較すると、1桁程度寿命が短くなることがわかった。疲労寿命に対する Bi の影響は大きく、Sn-37 Pb より寿命が長かった Sn-Ag 系においても、Bi を含むと、その寿命が短くなる傾向が見られた。例えば、No.10 は、僅かに Bi を含む Sn-Ag 系であるが、その特性は Sn-Bi 系に近くなっている。また、Cu, In に関しては、有意差は見られなかった。

疲労試験が終わった試験片の破断形態としては、Fig. 8 に示すような 2 種類があった。ひとつは、標点間

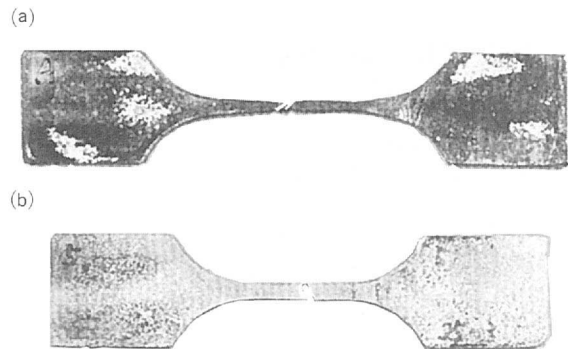


Fig. 6 Appearance of samples after tensile test (a) No.1 R.T., (b) No.5

の表面全体に細かいしわ（微小クラック）が発生して、最終的に、試験片の長手方向に対し直角方向に破断しており、Sn-Ag 系や Sn-37 Pb の寿命が長いものに多かった。もうひとつは、破断に至るまで材料の変形がほとんどなく、最終的に試験片の長手方向に対し、45°方向で破断しており、Bi 量が多く、疲労寿命の短いものに見られた。

この破断形態の違いは、各はんだ材料の強度の特徴、すなわち、せん断破壊強度と引張破壊強度の大小関係に依存していると考えられる。一般にねじり疲労試験における丸棒試験片には、試験片の長手方向に対し、垂直な面に最大せん断応力が、また、45°方向に最大引張応力が作用している。したがって、Sn-Bi 系が 45°方向で破断したのは、この材料の引張強度がせん断強度よりも低いことを示唆しており、脆性材料の特徴を示していると考えられる。

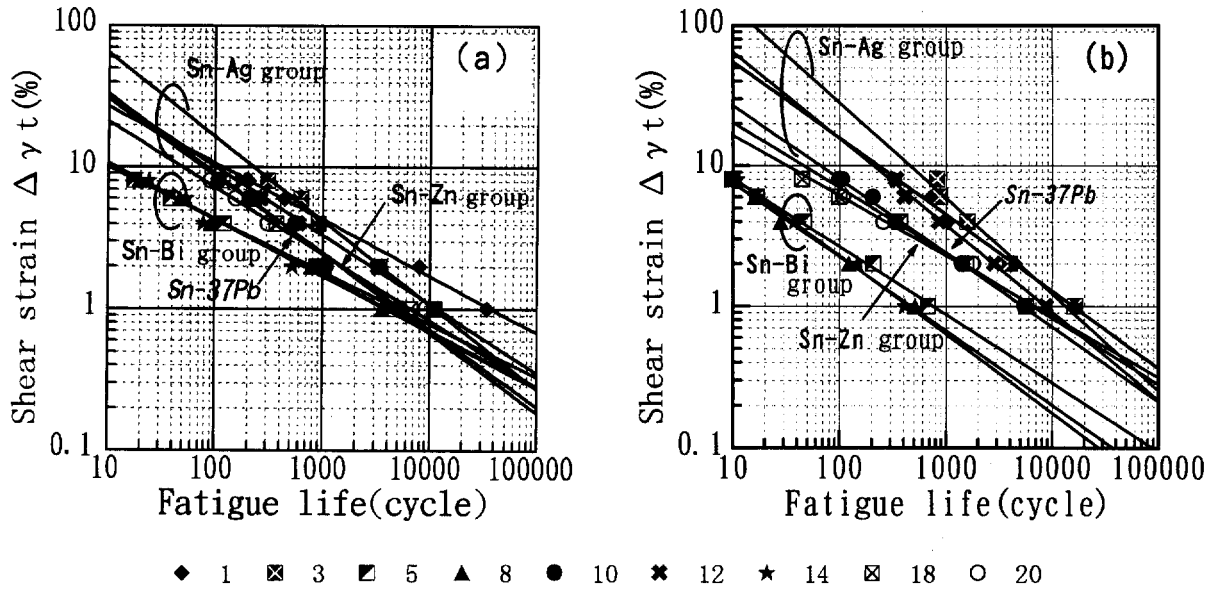


Fig. 7 Fatigue life of solder alloys in torsion fatigue test:(a) R.T.,(b) 125°C

3.3 Bi 添加量と機械的特性

今回の実験結果では、合金の Bi 含有量と機械的特性に強い相関性が認められた。そこで、Sn-3 Ag-Bi 系はんだの Bi 量を変化させたモデル合金を用い、機械的特性と合金組織との関係を調べた。

Bi 量は、Fig. 9 に示す Sn-Ag-Bi の 3 元系状態図の液相面⁴⁾において、共晶線を挟む A 線で示す組成に沿って、変化させた。

Fig. 10 は、室温および 125°C における Bi 量と引張特性との関係を示した図である。Bi を 1% 添加しただけでも引張強度は 2 倍以上に上がり、10%Bi 前後までは、Bi 量に比例して強度が上がる傾向にあった。また、それ以上の Bi 量では、強度がやや低下、つまり、伸びが増加する傾向を示した。

これに対して、疲労寿命 ($\Delta\gamma = 2\%$) は、Fig. 11 のように、Bi 量の増加と共に低下しており、30%Bi はんだでは、数回で破断に至った。また、引張試験と同様 10%Bi までの疲労寿命低下が著しかった。

これらの傾向は、先の 19 種類の鉛フリーはんだの試験結果と一致しており、Bi の機械的特性に与える影響が強いことを示している。

Fig. 12 に低 Bi はんだ (10%Bi 以下) と高 Bi (20% Bi 以上) はんだの合金組織の一例を載せた。低 Bi はんだでは、初晶であるテンドライト状の Sn とその間に Sn-Ag₃Sn の共晶組織が観察され、Bi 量が 5% 以上では、Bi の析出物が見られた。

高 Bi はんだでは、粗大な Ag₃Sn、テンドライト状の

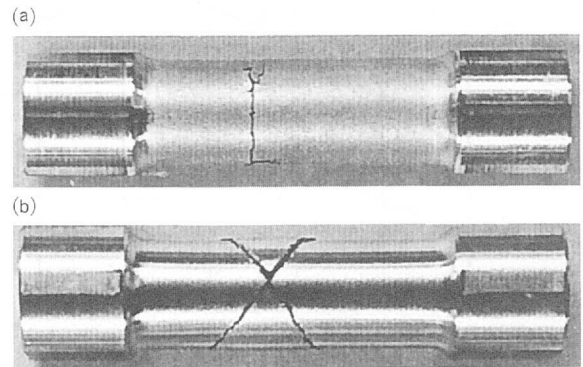


Fig. 8 Appearance of samples after fatigue test (a) No.1, (b) No.5

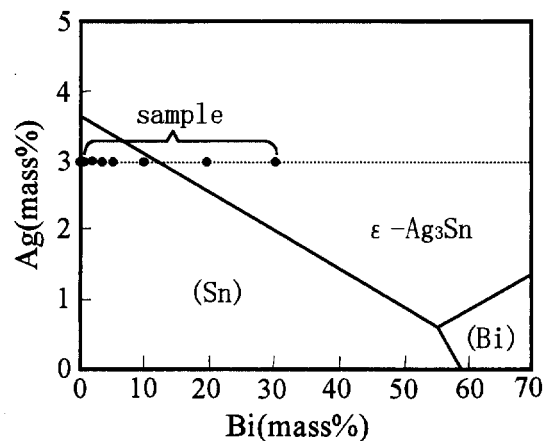


Fig. 9 Liquidus surface of phase diagram at Sn rich corner in the Sn-Ag-Bi system

Sn マトリックス、および Ag₃Sn-Sn-Bi の三元共晶と思われる組織が確認された。さらに、Sn マトリックス

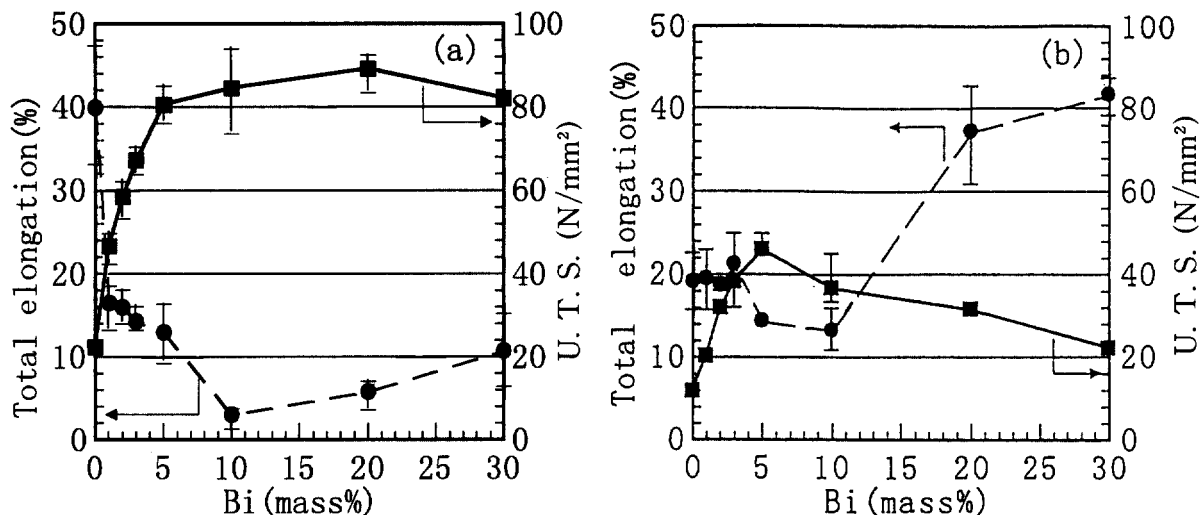


Fig. 10 Effect of Bi content on strength and elongation : (a)R.T., (b)125°C

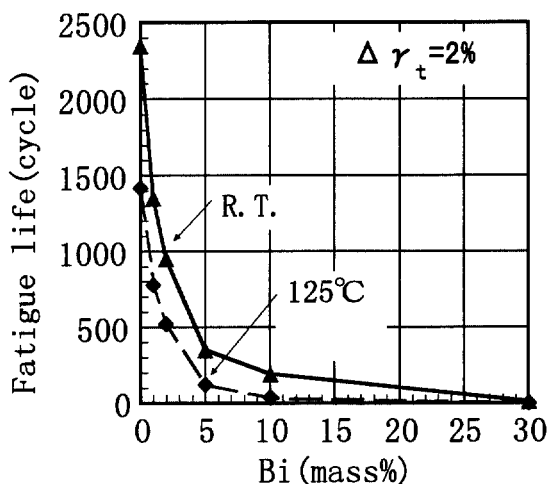


Fig. 11 Effect of Bi content on fatigue life

中には、Biの析出が観察された。

Fig. 13は、引張試験後の試験片の破断部近傍の組織写真である。低Biはんだでは、伸びの大きい1%Biおよび2%Biで結晶粒に伸びが見られた。また、高Biはんだの破断は、主に、最終凝固部である粒界の三元共晶組織内で起こっており、粒内では、粗大化した Ag_3Sn とマトリックスとの界面にクラックが集中していた。

組織からみると、低Biはんだの高延性には、結晶粒の変形、つまり、粒内でのすべりが関係しており、疲労試験における長寿命化は、それによるひずみの分散が原因であると考えられる。

また、Bi添加量と共に、引張強度が高くなるのは、マトリックス中の Ag_3Sn による分散強化あるいは、Biによる固溶体強化が関係していると考えられる。

さらに、Bi量10%以上で引張強度が下がるのは、粗

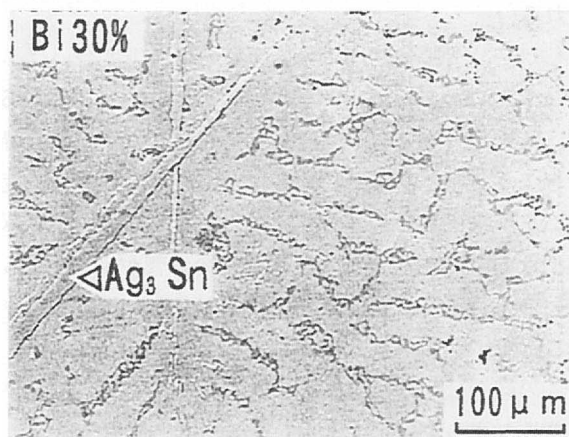
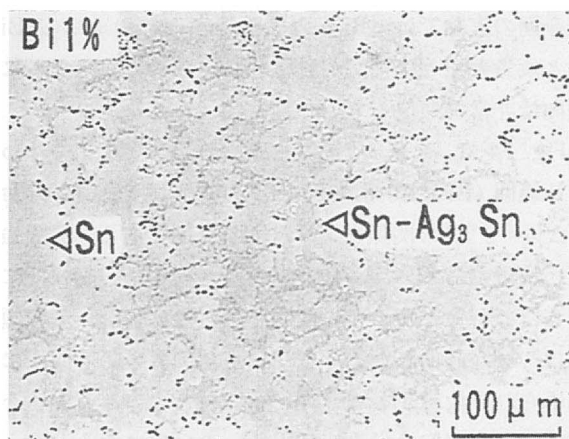


Fig. 12 Micrographs of Sn-Ag-Bi solder alloy (a)Low Bi, (b)High Bi

大な Ag_3Sn および三元共晶によるクラック発生が原因と思われる、疲労寿命の極端な低下もこれらと関係していると考えられる。

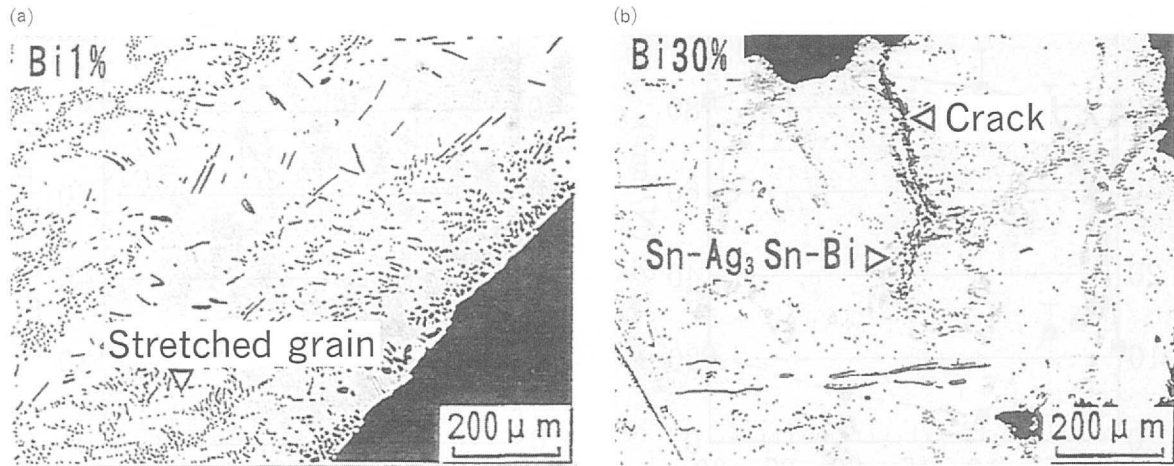


Fig. 13 Micrographs of Sn-Ag-Bi solder alloy after tensile test:(a)Low Bi,(b)High Bi

4. 引張強度と疲労寿命

今回の実験では、Bi量と引張強度(伸び)およびBi量と疲労寿命とに相関が見られた。さらに、それらに傾向は非常に類似していた。

Fig. 14は、モデル合金で、組織の大きな変化を伴わない範囲(Bi量10%以下)内での引張強度と疲労寿命($\Delta\gamma_t = 2\%$)の関係をプロットした図である。引張強度と疲労寿命とは、負の相関性が見られ、高強度になるほど寿命が短くなる傾向を示した。また、この傾向は、今回評価した鉛フリーはんだにおいても同様に認められ(Fig. 15)、はんだの引張強度は、ある程度その疲労寿命(定ひずみ疲労振幅)の目安になると考えられる。

しかし、引張強度による疲労寿命の低下度合いは、全ひずみ($\Delta\gamma_t$)の大きさにより異なってくる。Fig. 16は、モデル合金で引張強度(20 N/mm²)における疲労寿命を1としたとき、引張強度による疲労寿命の低下度合いを全ひずみの大きさと比較した図である。ひずみが小さくなる程、寿命に与える強度の影響が小さくなっている。つまり、高強度になっても寿命が低下しにくいことを示している。

この傾向は、全ひずみ($\Delta\gamma_t$)を弾性ひずみ($\Delta\gamma_e$)と塑性ひずみ($\Delta\gamma_p$)に分けて整理すると理解できる。Fig. 17は、それらの関係を低強度材と高強度材で比較した図である。弾性ひずみによるSN曲線と塑性ひずみによるSN曲線の交点は、全ひずみに占める弾性ひずみと塑性ひずみの量が等しい場合の寿命を示している。高強度になるほど、この交点は低寿命側に移行し、低ひずみで弾性ひずみ疲労の占める割合が大きくなっ

ている。このことが、ひずみ振幅の減少と共に、高強度材の寿命低下が小さくなることと関係していると考えられる。また、この結果は、低サイクル疲労におけるCoffin-Manson則($\Delta\gamma_p N_f^{kp} = C_p$)⁵⁾とBasquin則($\Delta\gamma_e N_f^{ke} = C_p$)⁶⁾とにおいて、高強度ほど C_e が大きく、高延性ほど C_p が大きくなるという関係⁷⁾が、鉛フリーはんだでも成り立っていることを示している。

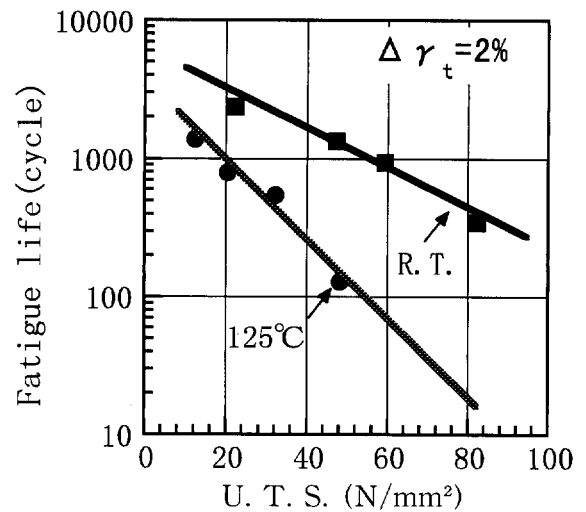


Fig. 14 Effect of strength on fatigue life in model alloys

5. ま と め

本研究において、現在代表的な鉛フリーはんだとして、計19種類(低鉛はんだ1種類を含む)を評価し、以下のことが明らかになった。

(1) Biを含まない材料の引張特性はSn-37Pbと同等であった。しかし、Biを含むと高強度、低延性となり、

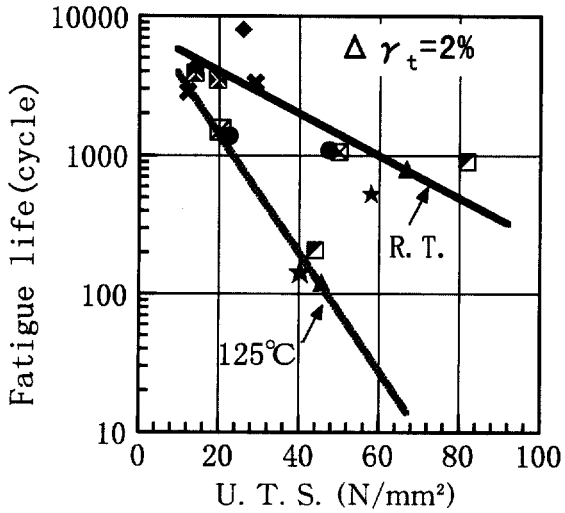


Fig. 15 Effect of strength on fatigue life in samples

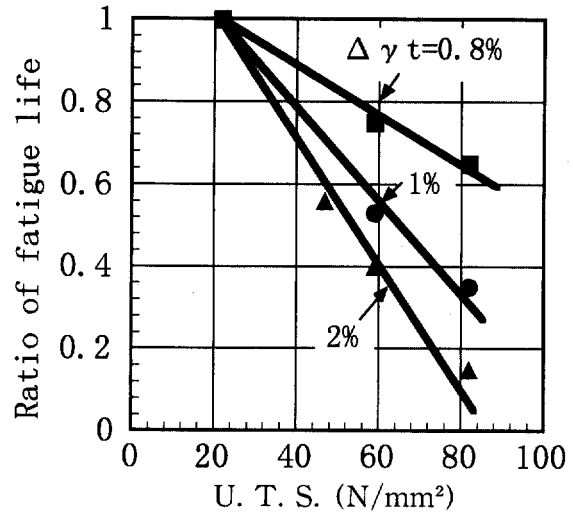


Fig. 16 Effect of strength on fatigue life in the strain amplitude

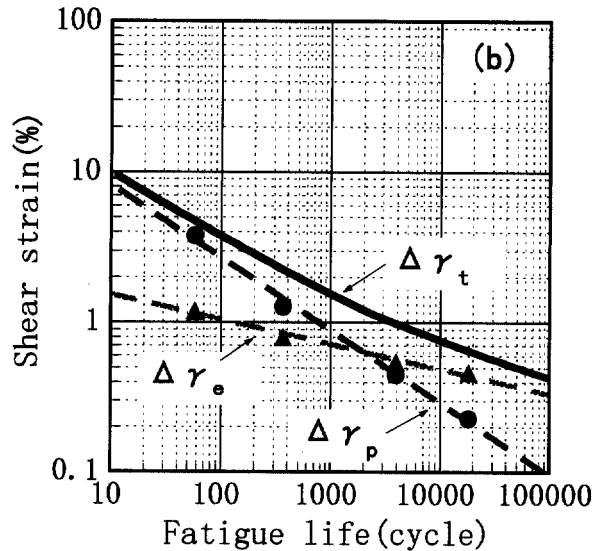
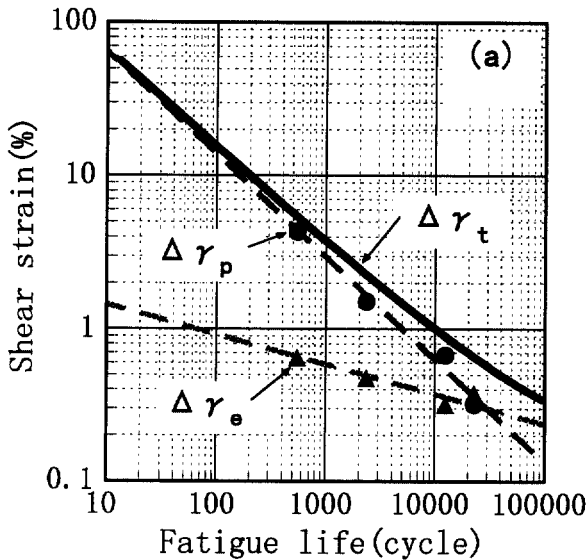


Fig. 17 Relationships of strength with plastic and elastic strain
(a) low strength, (b) high strength

その傾向は、Bi量が増えるほど顕著になった。

(2) 中空丸棒試験片を用いた定ひずみ振幅下での疲労寿命は、Biを含有すると著しく低下し、Sn-37Pbより短寿命であった。

(3) Ag, Biを共に含む合金場合、粗大なAg₃Sn三元共晶組織が多量に出るような組成では、脆(ぜい)化し、寿命が短くなる。

(4) Sn基鉛フリーはんだの疲労寿命は、その引張強度と負の相関性がある。また、それは、ひずみ振幅の大ききで変化する。

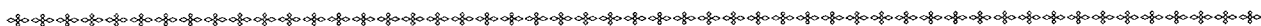
謝 辞

本研究を進めるにあたり、データの収集・解析に御協力いただいたトヨタ自動車(株)、(株)豊田中央研究所および富士通テン(株)の연구원の方々に深く感謝いたします。

＜参 考 文 献＞

- 1) 例えば、P.T. Vianco, P.F. Hlava and A.C. Kilgo: J. Electron. Mater., 2(1994), p.583.
- 2) 例えば、R.N. Wild; Welding and Research Supplement, 37-11(1972), p.521.

- 3) 北野 誠, 坂本達事: 日本機械学会講演論文集, 215(1959), p.794.
830-10(1983), p.125.
- 4) U.R. Kattner, W.J. Boettinger: Journal of Electronic Materials, 23(1994), p.603.
- 5) L.F. Coffin, J.F. Tavarnelli: Trans. AIME, 465(1969), p.1.
- 6) O.H. Basquin: ASTM Proceeding, 10(1910), p.625.
- 7) D.T. Raske, J. Morrow: ASTM STP, 465(1969), p.1.



〈著 者〉



三治真佐樹 (さんじ まさき)

生産技術開発2部
はんだ付接合技術研究に従事。



石川 純次 (いしかわ じゅんじ)

生産技術開発2部
電子・半導体加工の生産技術開発に従事。



吉野 睦 (よしの むつみ)

生産技術開発2部
はんだ付接合技術研究に従事。



竹中 修 (たけなか おさむ)

生産技術開発2部
化学処理, 表面技術, 電子・半導体加工の生産技術開発に従事。