

Q&A これで納得！ 錫・亜鉛共晶はんだ(Sn-9Zn)が優れる理由

ヒューマンユニテック株式会社

Q1： Sn-Zn 共晶はんだが Sn-Ag 系はんだはもとより、従来の Sn-Pb はんだより優れる理由を教えてください。

A： はんだ付け界面に生成する脆い金属間化合物は、はんだ付け時の加熱、その後の長時間加熱などにより、厚く成長し、このため剥がれやすくなります。Sn-Ag 系に生成する金属間化合物は従来の Sn-Pb と同じ Cu-Sn 系金属間化合物ですが、はんだ付け温度が高いため厚く成長し剥がれやすくなるのです。

一方、Sn-Zn 共晶はんだでは Cu-Zn 系金属間化合物が生成します。この金属間化合物は脆くないという特徴を持ち、はんだ付け温度も従来 Sn-Pb はんだと同じなので、適切なはんだ付け条件であれば金属間化合物は厚くなりません。フラックス、温度など適正なはんだ付けが行えれば、Sn-Zn はんだは他の 2 つに優る良質のはんだなのです。

Q2： はんだはなぜ剥れるのですか

A： はんだ付け温度が高い程、接合界面に生成する金属間化合物が硬くて脆く、疲労強度も低いからです。また、界面に微小空洞(ポイド)が多数生じ、接合部分が少なくなるためです。接合が高温となるほど、また、高温に長時間放置すると金属間化合物とポイドが成長して、より脆くなります。はんだ付けは低温・短時間が望ましく、その後の熱履歴も最小限にすることが望ましいわけです。

Q3： はんだ接合界面に生じる金属間化合物とは何ですか。どのような金属間化合物ができるのでしょうか。

A： 金属間化合物は異種元素が規則正しく配列した結晶構造を持っています。変形する時は通常の合金が 1 原子ずつ移動すれば良いのに対し、金属間化合物では 2 原子の移動が基本となるため、変形能に乏しく脆い性質を示します。図 1 に示すように、

①Sn-Pb はんだと Cu との界面には Sn-Cu 系金属間化合物として Cu_6Sn_5 と Cu_3Sn が生成します。これらは脆い金属間化合物です。

②Sn-Ag 系はんだと Cu との界面には①の場合と同様 Cu_6Sn_5 と Cu_3Sn が生成します。Sn-Pb はんだよりも高温で接合するため、金属間化合物は厚くなります。

③Sn-Zn 共晶はんだと Cu との界面には Cu 表面から、Zn 層、Zn-Cu 系金属間化合物として Cu_5Zn_8 と $CuZn$ が生成します。Zn 層には若干の Cu を含みますが、高温で加熱を続けると Zn 層は消失し、金属間化合物に変化します。これらの金属間化合物はそれほど脆くありません。

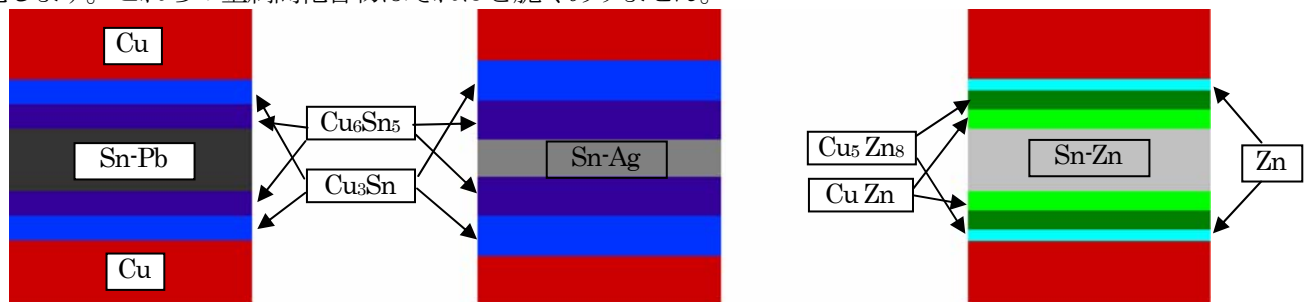


図 1 3 種のはんだと銅との接合界面にできる金属間化合物 (概念図)

Q4： 金属間化合物には脆いものと脆くないものがあるのですか。

A： 金属間化合物は全て脆いと思っている人も多いのですが、金属間化合物を構成する元素の原子径の比によりそれほど脆くない場合があります。青銅製品(ブロンズ)は鋳物がほとんどですが、これは Cu-Sn 系の金属間化合物が脆く圧延が困難なためです。しかし、黄銅(真鍮)の Cu-Zn 系の金属間化合物が存在するタイプも圧延はそれほど困難ではないのです。これは付図に示すように、Cu と Sn では原子径がかなり違うのに、Cu と Zn の原子径がそれほど変わらないためです。また、その他の金属元素の原子半径をも付図に示します。

Cu と Sn の原子半径は図 2 左のようにかなり違いますのでこの状態では 2 原子移動しないと安定な位置にきません。一方、Cu と Zn の原子半径は図 2 右のようにそれほど変わらないので、通常の合金と同様の 1 原子だけの移動だけでも比較的安定です。変形時の原子の単位移動距離が長いほど硬く脆くなりますが、Cu-Zn 系の金属間化合物は 1 原子の移動で済むのでそれほど硬くなく、脆くないわけです。

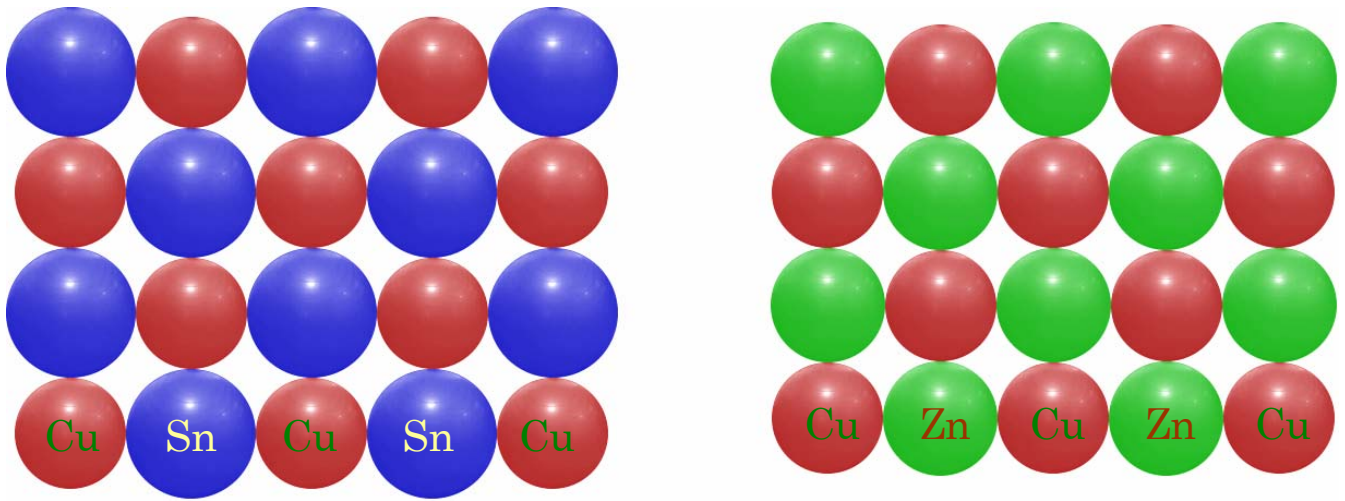


図2 はんだ付け時に生成する金属間化合物の各構成元素の原子半径と格子イメージ

Q5: 錫-亜鉛はんだの不思議という記事で、融点は図3のようにSn-Zn はんだの方がSn-Pb はんだより20°C近くも高いのにはんだ付け温度が同じと読みましたが、理由はなんですか

A: 原因の一つは異種金属の接合のしやすさにあるのではないかと考えています。状態図で見るとPbとCuは固体ではほとんど溶け合いません。一方、ZnとCuは仲が良く、互いに固溶体として溶け込むことができます。

Cu-Zn、Cu-Snなどの状態図を見ながら、このことをもう少し深く考えてみましょう。一般にある金属に別の金属を混ぜていくと融点が低下します。しかし、Zn(融点419.58°C)にCu(1,084°C)を混ぜた時は逆に高くなります。たとえばCu約2%で融点は約424°Cと約5°C融点が高くなります。これは何を意味しているのでしょうか

不純物を混ぜると融点が低下する理由は同じ大きさの原子が整列して固体になろう(凝固しよう)とする時に大きさの違う原子があると整列できず、原子の列が乱れて凝固できないからです。しかし、原子半径の近い金属が混じった時には列を乱しません。融点が下がる理由は、原子の大きさがほとんど同じため整列しやすく、固体になりやすいからです。

このことを知った上で、銅表面にSn-Zn はんだを流すと界面がどのようなになるかを原子レベルで予想すると図4のようになります。Cu表面の一部の原子はZnで置き換えられます(図中A原子)が、これはCuとZnの原子の大きさがほぼ等しいので容易に起こるわけです。Cu相の上にはZn原子層が乗っていきます。Sn-Znの融点は

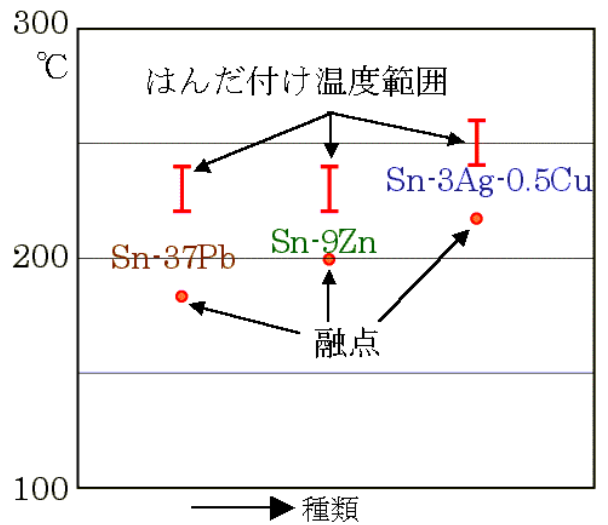


図3 はんだ付け温度と融点の比較

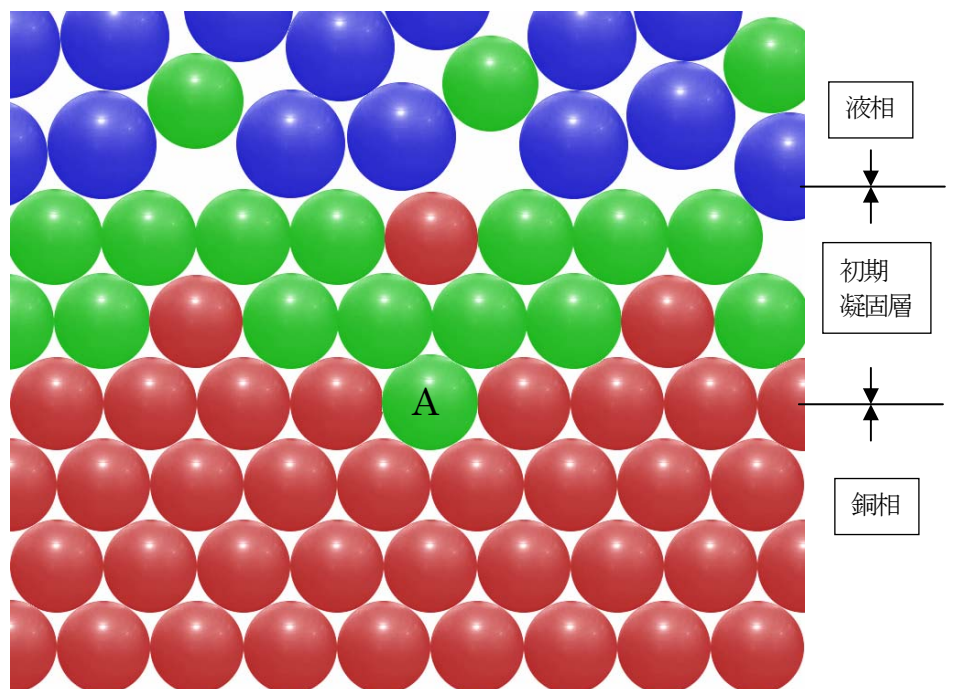


図4 銅表面をSn-Zn はんだ付けしている時に界面がどのようなになっているかを原子レベルで予想

199°Cですが、Znの融点は420°Cですから、Cuの表面にZnが優先的に凝固析出することになります。Snは原子半径が大きいので、銅表面のZn層に入り込むことがほとんどできません。実際、Sn-Znはんだの接合界面をオージェなどで分析するとCuの表面に高濃度のZnの薄い層が確認できます。

以上からCuがSn-Znはんだに濡れやすく、Sn-Pbはんだに濡れにくい主な理由がわかります。すなわち、原子半径がほぼ同じZnを含むはんだでは図4のように銅表面が容易にZnに濡れ、固化しますが、Sn-PbはんだはSn、Pb共Cuと原子半径が異なるため、Cuになじみにくいわけです。

他に、ZnOは両性酸化物のため適切なフラックスと反応しやすく、銅表面の酸化物の除去能力を有することが考えられます。

Q6: Sn-Znはんだは85-85の環境に弱いと聞いていますが、そうなのですか。

A: はんだの耐久性試験として85°C-85%湿度での長時間腐食試験があります。この試験ははんだ自身の耐食性とフラックスの組成と潮解性をまとめて検査する試験と言えます。腐食とは電気化学的に起こるので、はんだ表面が水に濡れているか否かが最大のポイントとなります。フラックスは潮解性のない有機質を多く含みますが、塩素分を含むと塩化亜鉛を生じ、この物質は潮解性が高く、容易に大気中の湿分を吸い取り表面を水で濡れた状態にします。したがって、塩素系ではなく臭素系フラックスにしたり、他の成分を考慮してフラックスに潮解性を持たせないことが必要です。亜鉛はトタンとして用いられるように耐食性は比較的高いので、臭素系で潮解性のないフラックスであれば85°C-85%試験に十分耐えることができ、そのようなクリームハンダも開発されています。また、Sn-ZnはんだにAl、Siを微量添加することにより、亜鉛表面にシリカ・アルミナ皮膜が形成され、さらに耐食性を向上させることも可能です。

Q7: Sn-Znはんだのはんだ付けのこつがあったら教えてください。

A: Sn-Zn共晶はんだは他のはんだに比べ有利な点が多いわけですが、これまで、適正なはんだ付け方法を知らないためにSn-Znはんだの性能が出せず、そのような例が報告されるなど不利な情報が流れたりしています。

適切なはんだ付けは次の通りです。

融点から考えて高めのはんだ付け温度を選択しがちですが、従来Sn-Pbはんだと同等で十分です。それ以下でも接合可能なので、できるだけ低い温度で接合することが接合性の向上に有効です。

次にはんだ付けの相手はCu表面のままあるいは溶融Sn-Znめっき表面であることが必要です。Sn-ZnはんだはCuとの濡れ性は高いのですが、Niめっきあるいは貴金属めっきなどすると原子半径の違いが生じて濡れにくくなり、はんだ付け温度を高める必要が出てきます。そうすると、はんだ界面にCu-Zn以外の金属の脆い金属間化合物が生成されてしまいます。

フラックスの選定ですが、これは先ほど述べた通り塩素を含まず潮解性のないフラックスを選択することです。

基板はあらかじめ溶融Sn-ZnはんだめっきしたHAL処理基板の採用が効果的です。CuとZnの濡れ性が高いため、良質のHAL処理基板製造が容易にでき、これを使用することにより従来のSn-Pbはんだと同等の条件でフローまたはリフロー工程を通すことが可能となり、同様に無人化できます。

最後に、はんだとしては微量のAl、Mg、Siなど以外にはできるだけ不純物を含まないSn-Zn共晶はんだを使うことです。Biは1%以上添加すると接合強度が低下します。また、それ以下であっても長期間振動を受けるような使い方はできない可能性があります。共晶はんだで接合可能ですから、Biは本質的には添加すべきではないと考えます。特に鉛が不純物として入るとBiと連携して接合強度を大きく低下させると言われています。ただし、Biが0.1~0.2%程度添加の試験をしていますが、この程度の添加であればBiの悪影響がほとんどなく、濡れ性が改善されるのではないかと考えています。今後の課題です。

注) HAL処理(Hot air solder leveling process、HASLとも言う)とは、はんだ浴から引き上げたばかりの、あるいは引き上げながらのプリント基板に熱風を吹きかけて、銅配線上に薄いはんだ膜を形成させる方法です。

