

鉛フリーはんだ合金の流動性

Maximum fluidity length test for lead-free solder alloys

末永将一 西村哲郎

Shoichi Suenaga Tetsuro Nishimura

株式会社 日本スペリア社

NIHONSUPERIOR CO., LTD.

The productivity of wave soldering of electronic circuit board is influenced by the wettability and drainage of excess solder. Therefore, fluidity of the solder alloys is one of the most important aspects for the processing of solder alloys. In this study, the maximum fluidity length was measured by the Ragone method to clarify the effects of impurity level of elemental addition on lead-free solder alloys.

1. 緒言

はんだ合金のダイナミックな特性を評価する試験方法として、ぬれ性を調べるウェッティングバランス試験や広がり試験などがある。しかし、実際のはんだ付けにおいては、プリント基板のスルーホール上がり性やブリッジの発生率が量産作業性を大きく左右するため、はんだ合金の流動性も大事な評価となりうる。そこで、金属の鑄造性評価で一般に適用されている Ragone 法^[1-3]を用いて各種鉛フリーはんだ合金の流動性試験をおこなった。一般に鑄造では、流動性が高い試料は、より湯流れが良く、鑄造物の表面にも欠陥が少ないのが特徴であり、いわゆる鑄造性が高いと判断される。流動性の良し悪しは、凝固中に晶出または発生される母相や金属間化合物の形状などに影響される。はんだの切れの良さや、は

んだフィレットの表面光沢は、鑄造物と同様、凝固に至るまでの流動性が大きく関与していると推測される。本試験ではある温度で溶解している鉛フリーはんだ合金を一定の真空度でガラス管に吸い上げることでその流動性を観察し、基本的な鉛フリーはんだ合金と微量な添加元素の影響を調べた。

2. 実験方法

図 1 に「流動性」を測定する方法を示す。試験の概要は、 $300.5^{\circ}\text{C} (\pm 0.4^{\circ}\text{C})$ に加熱した液体状態の金属がガラス管中を流れ、凝固して止まるまでの長さを測定するものである。試験に際しては、金属の温度、管の材質と内径、真空度などの諸条件を統一しておこなう。今回の試験では、より正確な測定が可能である図 1 (b) の手法を用いた。

2-1. 供試材

表 1 に試験に用いた試料名と化学組成を示す。実験には、Sn0.7Cu 合金を基本とし、Ni の微量添加の影響、および Ag の影響を調べた。また、Sn0.7Cu 系との比較のため、Sn3Ag0.5Cu 合金も実験に供した。

2-2. 試験手順

- (1) 試料を $1500\text{ g} (\pm 2\text{ g})$ 重量測定し、グラファイト坩堝に入れ、 $300.5^{\circ}\text{C} (\pm 0.4^{\circ}\text{C})$ で溶融させる。
- (2) ガラス管と真空ガラス瓶を配置し、ガラス管と真空ガラス瓶、真空ガラス瓶と真空ポンプの間をゴムパイプで接続する(図 2,3 参照)。ガラス

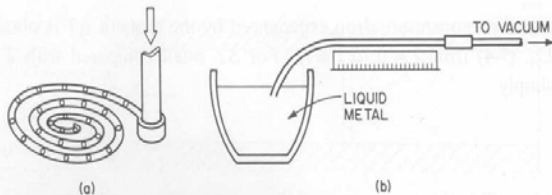


FIGURE 7-6
Two types of fluidity tests. (a) Fluidity spiral—cavity is in sand or permanent mold; (b) vacuum fluidity test—glass or metal tube.

図 1 二種類の流動性試験^[3]
(a)流動性スパイラル
(b)真空流動性テスト (Ragone 法)

管の短い方の一端を熔融金属中へ浸ける。

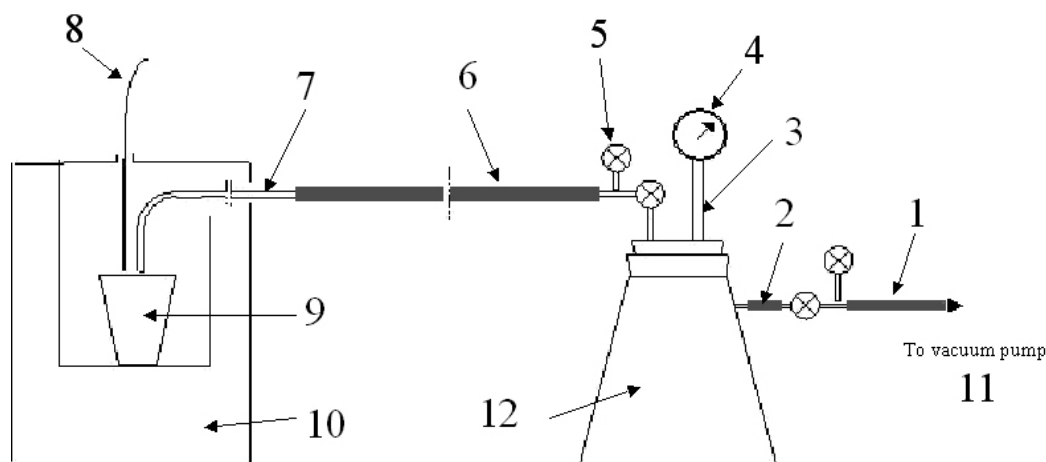
を-50 kPa (± 2 kPa)になるように調整する。

(3) 真空ポンプを作動させ、真空ガラス瓶の真空度

表 1 供試材の化学組成

Table 1 Chemical compositions of the samples(mass%)

Sample	Sn	Cu	Ni	Pb	Sb	Ag	Zn	Al	Fe
Sn3.0Ag0.5Cu	Bal.	0.50	0.004	0.02	0.004	2.99	<.005	<.005	0.001
Sn0.7Cu0.3Ag	Bal.	0.71	0.002	0.03	0.003	0.282	<.005	<.005	0.002
Sn0.7Cu	Bal.	0.68	0.002	0.04	<.005	<.005	<.005	<.005	0.004
Sn0.7Cu0.01Ni	Bal.	0.67	0.009	0.03	0.006	<.005	<.005	<.005	0.004
Sn0.7Cu0.025Ni	Bal.	0.67	0.025	0.03	0.006	<.005	<.005	<.005	0.004
Sn0.7Cu0.03Ni	Bal.	0.68	0.030	0.03	0.010	<.005	<.005	<.005	0.009
Sn0.7Cu0.035Ni	Bal.	0.67	0.034	0.03	0.006	<.005	<.005	<.005	0.003
Sn0.7Cu0.04Ni	Bal.	0.67	0.038	0.03	0.006	<.005	<.005	<.005	0.003
Sn0.7Cu0.05Ni	Bal.	0.67	0.047	0.03	0.006	<.005	<.005	<.005	0.003
Sn0.7Cu0.06Ni	Bal.	0.67	0.058	0.02	0.007	<.005	<.005	<.005	0.005
Sn0.7Cu0.07Ni	Bal.	0.67	0.064	0.02	0.006	<.005	<.005	<.005	0.004
Sn0.7Cu0.08Ni	Bal.	0.67	0.074	0.02	0.006	<.005	<.005	<.005	0.003
Sn0.7Cu0.1Ni	Bal.	0.67	0.092	0.02	0.006	<.005	<.005	<.005	0.003



- 1- Vacuum hose – length 520mm, 6.3mm inside diameter, directly connected to the pump
- 2- Vacuum hose – length 55mm, 6.3mm inside diameter
- 3- Vacuum hose – length 100mm
- 4- Vacuum Gauge (TecSis, Germany, Ø63mm, precision 1.6%, 0 to -100kPa)
- 5- Tap
- 6- Vacuum hose – length 1069mm, 6.3mm inside diameter

- 7- Pyrex tube elbow (800mm x 150mm)
- 8- Thermocouple (thermocouple controller Anritherm HL600, Anritsu)
- 9- Clay-bonded graphite crucible
- 10- Nabertherm resistance furnace
- 11- Java double stage Pump, DD300 (serial number B26450)
- 12- Buchner flask, 2 liters

図 2 装置の各部名称

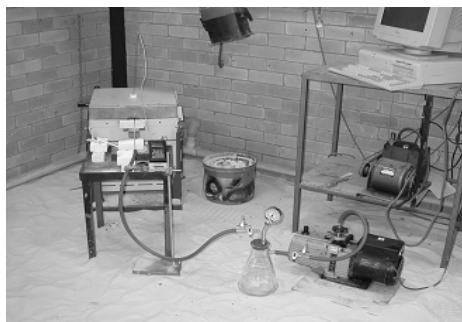


図 3 装置概観写真

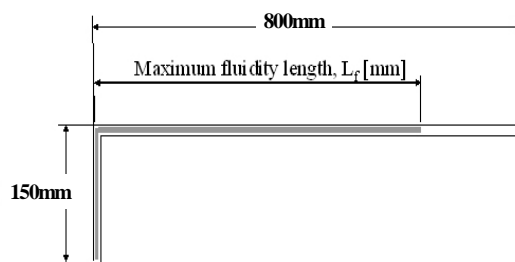


図 4 長さ測定

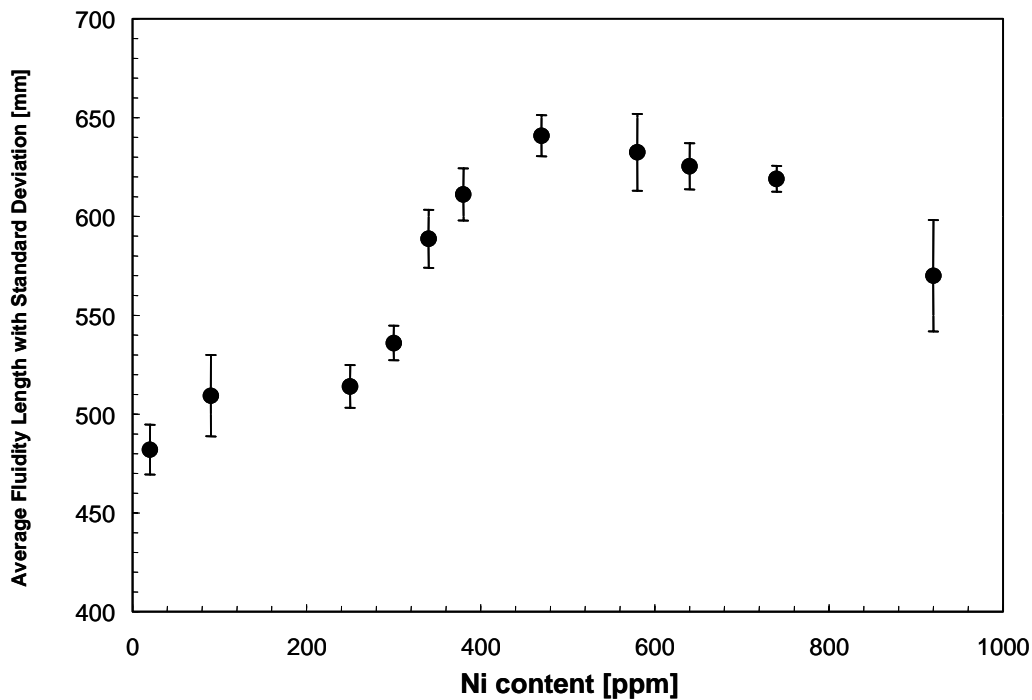


図5 Sn0.7Cu 合金における流動性のNi 添加量依存性

- (4) 試料の温度変動が $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ になるまで待つ。
- (5) ガラス管と真空ガラス瓶間のバルブを開け、液体金属がガラス管内を流れる状態を確認する。
- (6) ガラス管を取り出し、流動性長さを測定する。

2-3. 「流動性」長さ測定

流動性長さは、図4に示す方法で、L字状に曲がったガラス管の端から金属の流れが止まった位置までの長さを測定した。

3. 試験結果

図5に最大流動性長さとNi添加量の関係グラフを示す。Sn0.7Cu合金において、流動性（最大流動性長さ）に及ぼすNi添加の影響が、本試験条件において優位な差として認められた。流動性の値はNi添加量300ppmまでにおいて著しい変化はなく、300ppm~400ppmの間で急激な増加が認められる。その値は、400ppmで緩やかな増加に転じ、500ppm Ni添加量の試料で最大値を示している。それ以上のNi添加量で800ppmまで緩やかに減少し、800ppm~1000ppm Ni添加量の間で流動性の値の減少は急になる。したがって、流動性は400ppm~800ppm Ni添加量の範囲で高く台形的なピークをもち、その範囲外（400ppm Ni以下および800ppm Ni以上）では流動性は相対的に低いことが示された。

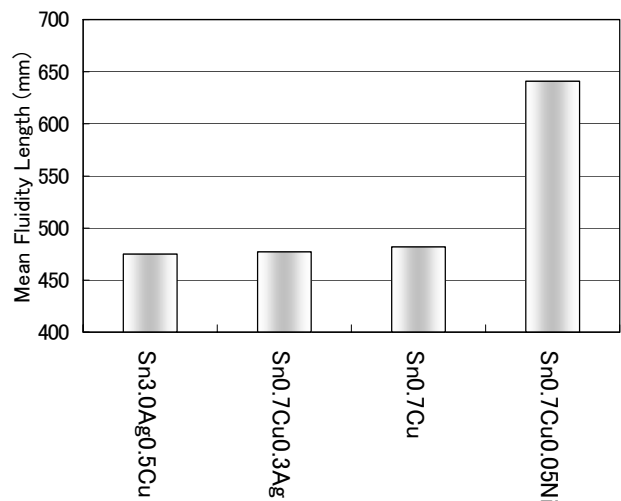


図6 各鉛フリーはんだ合金での流動性長さ平均値

図6は、各種鉛フリー合金における流動性長さの平均値グラフである。この結果からは、Agの流動性への影響は認められず、Niの微量添加のみにより流動性長が高くなることが示された。さらに、Sn0.7Cu0.05Ni合金が優れた流動性であることが認められた。

4. 考察

Sn-0.7Cu合金中の金属間化合物 Cu_6Sn_5 に与えるNiの微量添加の影響として、詳細な金相観察および

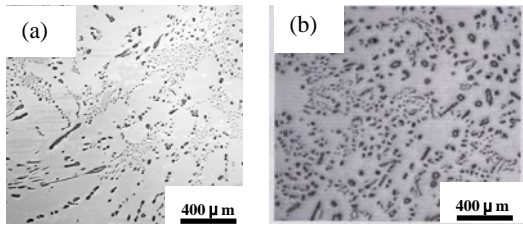


図7 組織写真 (a)Sn-0.7Cu (b)Sn0.7Cu0.06Ni ^[4]

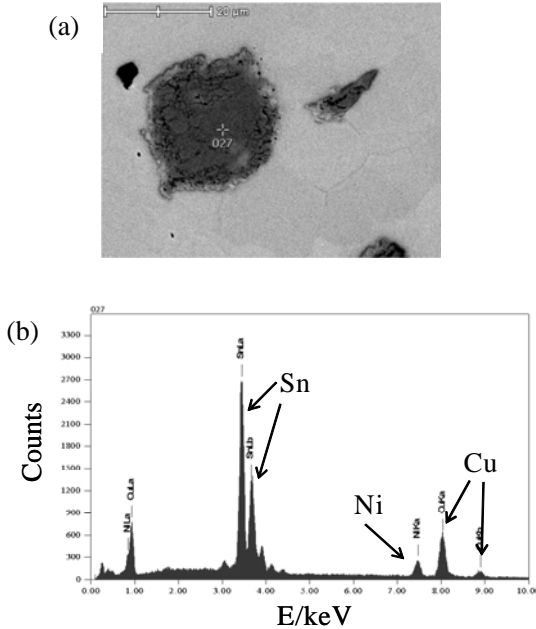


図8 SEM-EDXによる元素分析 ^[4]

(a)測定箇所(b)分析スペクトル

SEM/EDXによる元素分析結果から、以下の4つの事象が確認されている。^[4,5]

- (1) 600ppmNi 添加により初相 Sn と共晶 Sn-Cu₆Sn₅ の区別がつきにくくなり、より共晶組織に近くなる。(図7参照)
- (2) 600ppmNi 添加により、金属間化合物 Cu₆Sn₅ の形状が針状から球状に変化する。(図7参照)
- (3) 金属間化合物 Cu₆Sn₅ の中のみ Ni が存在する。(図8参照)
- (4) Ni 微量添加により、凝固形態が変化する。

さらに、一方向凝固による Sn0.7Cu のカップルドゾーンの解析^[6]から、共晶の Sn-Cu₆Sn₅ はノンファセット/ファセット組織を有し、Ni の Cu₆Sn₅ への置換固溶により凝固時の Cu₆Sn₅ の界面エネルギーが変化したことが推測される。

以上の結果と本試験から得られた流動性の結果から、Ni を微量添加することによって凝固時(液相固相の相変態時)に金属間化合物である Cu₆Sn₅ 中に

選択的に Ni が取り込まれることによって、Cu₆Sn₅ の晶出(あるいは発生)が抑制(あるいは制御)され、その結果として、最終凝固組織中の Cu₆Sn₅ の形状が針状のものから球状へと変化し、流動性が向上したと考察される。

5. 結言

今回の試験における Sn-0.7Cu 合金は、Ni 添加量が 400ppm ~ 800ppm の範囲において、流動性が相対的に著しく高くなることが示された。また、0.3 および 3wt%Ag 添加による流動性に及ぼす影響は認められなかった。流動性向上メカニズムは Ni の Cu₆Sn₅ への置換固溶に深く関連があると推測されたが、今後の研究によりさらに詳しくそのメカニズムを解明する必要がある。

6. 謝辞

本実験はクイーンズランド大学(オーストラリア) 鑄造凝固研究グループの Dahle 助教授、Nogita 上級研究員らと日本スペリア社との間で締結された共同研究プロジェクトにより実施された。

7. 参考文献

- 【1】D. V. Ragone, C. M. Adams and H. F. Taylor, "Some factors affecting fluidity of metals", Transactions of the American Foundrymen's Society, 64 (1956) 640-652.
- 【2】J. Campbell, "Casting", Butterworth-Heinemann, 2002.
- 【3】M. C. Flemings, "Solidification Processing", New York, McGraw-Hill, 1974.
- 【4】K. Nogita, J. Read, T. Nishimura, K. Sweatman, S. Suenaga and A. K. Dahle, "Microstructure control in Sn-0.7mass%Cu alloys", Materials Transactions, Vol. 46, No. 11 (2005) 2419-2425.
- 【5】C. M. Gourlay, K. Nogita, S. D. McDonald, T. Nihimura, K. Sweatman and A. K. Dahle, "A rheological assessment of the effect of trace level Ni additions on the solidification of Sn-0.7Cu", Scripta Materialia, 54 (2006) 1557-1562.
- 【6】J. Machida, H. Esaka, M. Tamura and K. Shinozuka, "Characterization of coupled-zone in Sn-Cu binary eutectic alloys using unidirectional solidification", J. Japan Inst. Metals, 70 (2006) 73-79.