

# 技術紹介

## 2 はんだ接続における Sn-Cu めっきの特性評価

Evaluation of Sn-Cu Plating in Solder Joint

山崎 健二 Kenji Yamazaki コネクタ開発本部

キーワード 鉛フリー、表面処理、実装、リフロー  
Keywords Pb-free, surface treatment, mounting, reflow

### ■ 要旨

鉛フリー化に対応するため、当社ではコネクタのコンタクト部の表面処理に、Sn-Cu めっきの導入を行っています。

現在、コネクタ開発本部では実装時の接続信頼性について、基礎評価および環境試験の評価を行っています。今回は、Sn-Cu めっきにおけるめっき皮膜中の Cu 共析率の違いによる、皮膜中の Cu の分布状態やそれによるはんだ濡れ性などへの影響、また Sn-Ag-Cu はんだを用いて実装したときにはんだ接合部界面について評価しました。

その結果、Cu 共析率の違いによる Sn-Cu めっきへの影響および実装時の接合信頼性への影響が分かりました。Cu 共析率が標準値より外れると、濡れ性や、実装時における接合信頼性が低下することが分かり、Cu 共析率〔めっき液の Cu 含有率に依存〕の管理が重要になってくると考えられます。

### ■ SUMMARY

For the solution to lead-free, JAE is going to adopt the Sn-Cu plating for surface treatment of connector's contacts.

Connector Development Division is evaluating the basic evaluation and joint reliability of actually soldered connectors in environmental test. In this paper, we have examined the Cu's distribution state in the plating layer and its effect on soldering wettability at different Cu codeposited ratio in Sn-Cu plating layer. We have also evaluated the soldering joint boundary face when mounted to printed circuit board by Sn-Ag-Cu soldering.

As a result, it was confirmed how variation of Cu codeposited ratio affects the Sn-Cu plating and the joint reliability when actually soldered. We found that deviation of Cu codeposited ratio from standard value causes poor wettability and joint reliability. This indicates that control of Cu codeposited ratio, which varies depending on Cu ratio contained in the plating liquid, is important.

## 1 はじめに

電子機器部品における鉛フリー化により、当社においてもコネクタのコンタクト部の表面処理について、Sn-Pb めっきに代わるものとして Sn-Cu めっきを選定し、導入を行っています。Sn-Cu めっきとしての基本評価は、すでに終了しており、現在は実装時の接合信頼性の評価を行っています。

接合信頼性の点で問題となるのが、濡れ性ととも、はんだ接合部界面に生じる金属間化合物の存在です。この金属間化合物は化合物層を形成し、時間とともに成長すると接合強度の低下を引き起こします。これは、一般的に金属間化合物は硬くて脆いため、応力集中によりその部分から破壊が一気に進むためです。

鉛フリーはんだである Sn-Ag-Cu はんだを用いて実装した場合、はんだ接合部界面には主に Cu-Sn 化合物が形成されます。そのため、Sn-Cu めっきにおけるめっき皮膜中の Cu 共析率が、Cu-Sn 化合物の生成状況に影響を与える可能性があります。

そこで、Sn-Cu めっきにおけるめっき皮膜中の Cu 共析率の違いによる、皮膜中の Cu の分布状態やそれによるはんだ濡れ性などへの影響、また Sn-Ag-Cu はんだを用いて実装したときの接合界面状態についてなど、接合信頼性への影響について評価を行いました。

なお、Cu 共析率については、めっき液の標準 Cu 含有率（添加量）を中心に、それぞれめっき液の Cu 含有率が低い場合と高い場合との条件について試験を行いました。

## 2 Sn-Cu めっきの評価

### 2.1 Sn-Cu めっき皮膜中の Cu 共析率

最初に、Sn-Cu めっき皮膜中の Cu 共析率を把握するために、めっき液中の〔Sn に対する〕Cu 含有率とめっき皮膜中の Cu 共析率の関係を調べました。

サンプルは、2 種のめっき液〔Sn-Cu めっき A〔A 社製〕と Sn-Cu めっき B〔B 社製〕〕について、それぞれ下地 Ni めっきを施した鉄板に、めっき液の Cu 含有率とめっき厚を変化させて Sn-Cu めっきを行いました。また、評価方法としては、めっきしたサンプルを溶液に完全に溶かし、その溶液中の Sn と Cu の量を測定することにより求めています。

なお、今回用いた Sn-Cu めっき液の標準 Cu 含有率は、両方とも 2.5wt% 程度になります。また、めっき厚は、約 2  $\mu$ m、約 4  $\mu$ m、約 6  $\mu$ m になります。

その結果を図 1 に示します。めっき皮膜中の Cu 共析率は、めっき液の Cu 含有率に比例しますが、その比例係数は、めっき液種によって異なる事が分かりました。

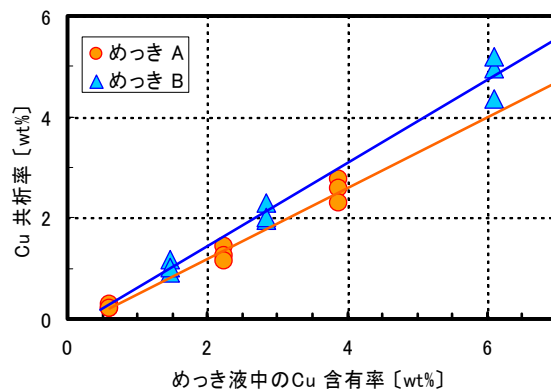


図1 めっき液のCu含有率とめっき皮膜中のCu共析率

さらに、図1をめっき液別〔図2および3を参照〕に見てみると、めっき厚が薄いほどCu共析率が高い傾向がみられ、その傾向はめっき液のCu含有率が上がるほど顕著になりました。

これは、めっきの開始時にCuが優先的に析出している可能性が考えられ、下地Niめっきとの界面にCuが多少多く存在していることが推定できます。

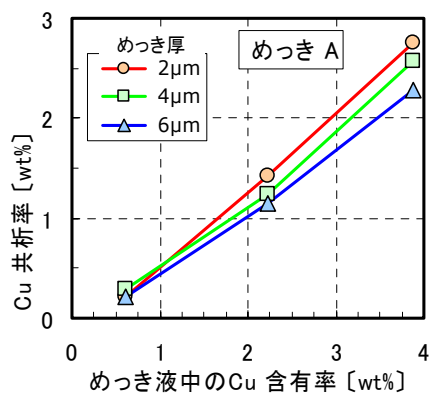


図2 めっき液Aの皮膜中Cu共析率

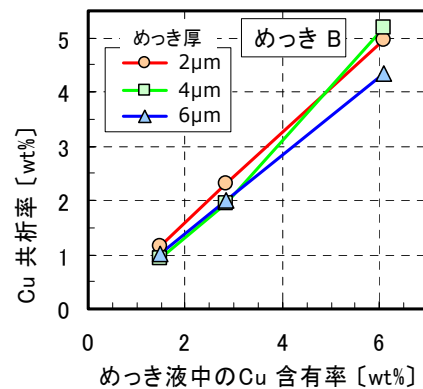


図3 めっき液Bの皮膜中Cu共析率

## 2.2 Sn-Cu めっき皮膜中のCuの分布

そこで、Sn-Cu めっき皮膜について、めっき断面をEDS〔エネルギー分散型X線分析装置〕で面分析し、Cuの分布状況を確認しました。

サンプルは、りん青銅板に下地Niめっき〔約1.5μm〕、Sn-Cuめっき〔約4μm〕を行ったものです。なお、Cu共析率については、表1のように条件を変化させて作成しました。

それぞれの条件における分析結果を、めっき液Aについては写真1～3に、めっき液Bについては写真4～6に示します。

表1 各めっき液のCu共析率条件

Sn-Cu めっき A	Sn-Cu めっき B
0.3wt%	0.6wt%
1.8wt%〔標準〕	1.9wt%〔標準〕
4.5wt%	4.8wt%

※ 各Cu共析率は、測定値ではなく、めっき液中のCu含有率と図2および3から計算したもの。

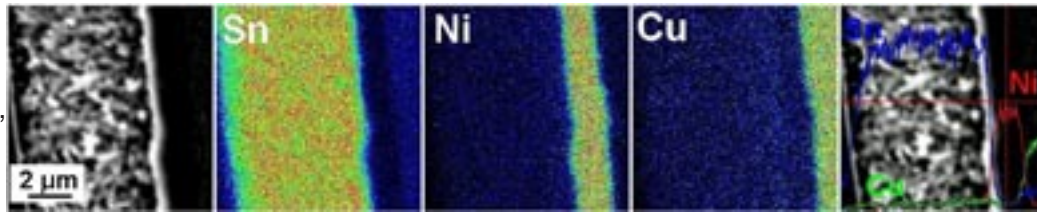


写真 1 Sn-CuめっきA・Cu共析率0.3wt%の初期断面

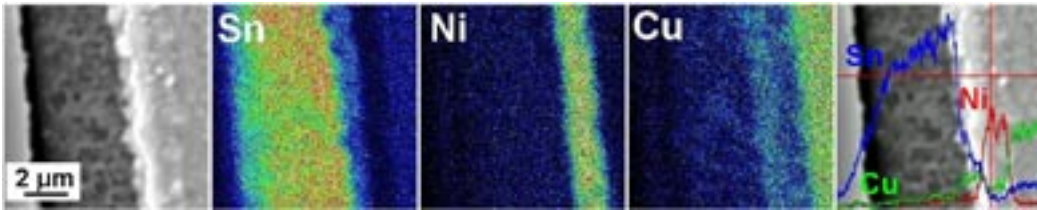


写真 2 Sn-CuめっきA・Cu共析率1.8wt%の初期断面

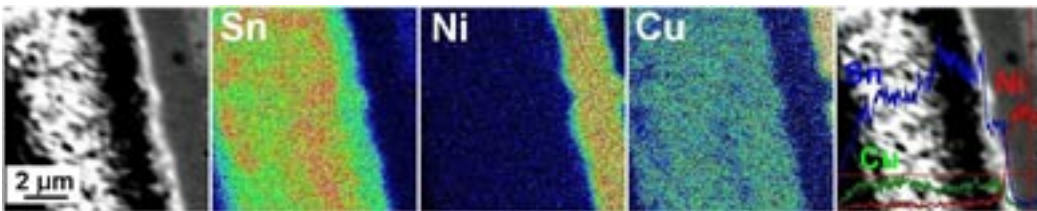


写真 3 Sn-CuめっきA・Cu共析率4.5wt%の初期断面

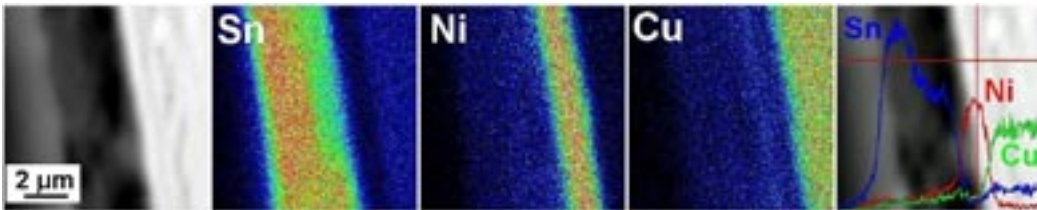


写真 4 Sn-CuめっきB・Cu共析率0.6wt%の初期断面

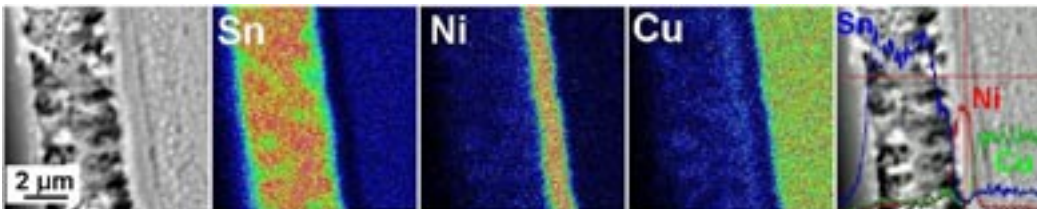


写真 5 Sn-CuめっきB・Cu共析率1.9wt%の初期断面

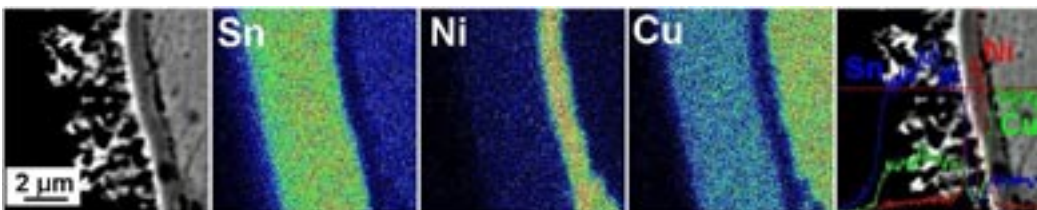


写真 6 Sn-CuめっきB・Cu共析率4.8wt%の初期断面

Cu 共析率が増えるにしたがって、下地 Ni 部近傍で Cu が増加し始め〔写真 1、2、4 および 5〕、Cu 共析率 4.5%程度以上ではその層がかなり厚くなっており、さらに、表面近くにも Cu が存在している〔写真 3 および 6〕ことが分かります。

この傾向は、前述した皮膜中の Cu 共析率の測定における傾向と一致しており、下地 Ni めっきとの界面に Cu が集まる傾向がある事が確認できました。

## 2.3 濡れ性

上記の各サンプル条件について、メニスコグラフ法にて、Sn-Ag-Cu はんだ [M705、フラックス：SR12RMA、250℃] に対する濡れ性を評価しました。

測定結果を図 4 および 5 に示します。皮膜中の Cu 共析率およびめっき厚に関係なく、全てのサンプルにおいてゼロクロス時間が 0.23 ～ 0.25 秒と良好な結果を示しています。

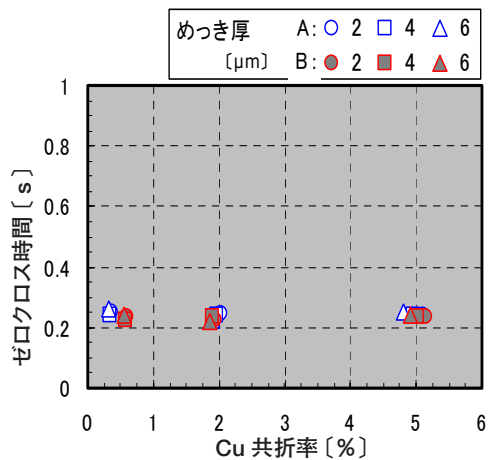


図 4 Cu 共析率とゼロクロス時間

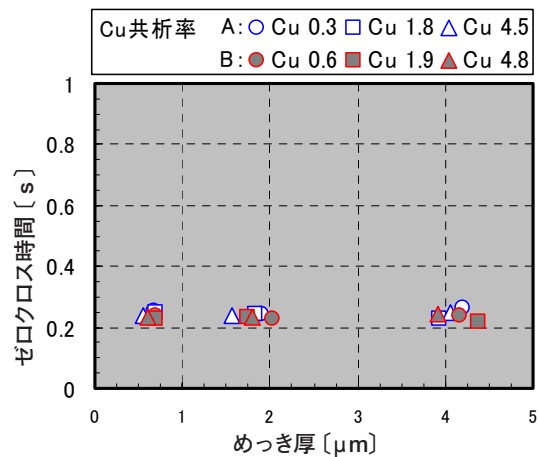


図 5 めっき厚とゼロクロス時間

また、参考としてフラックスを用いないときの濡れ性も評価しました。実際にはフラックスなしで使用することはありませんが、Sn-Cu めっきの表面状態を確認するために行いました。その結果を図 6 および 7 に示します。

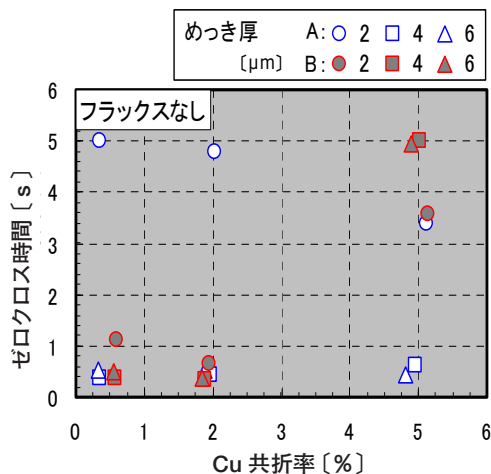


図 6 フラックスがない場合の  
Cu 共析率とゼロクロス時間

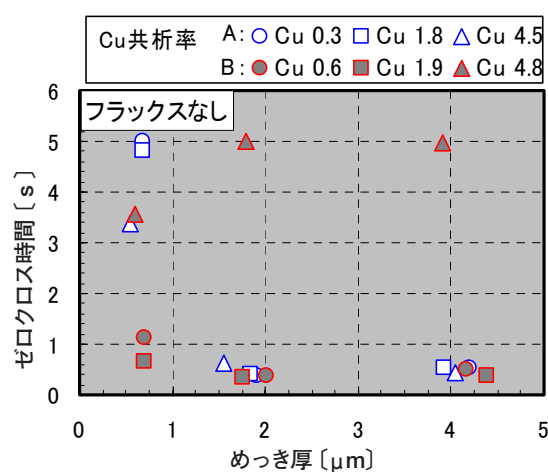


図 7 フラックスがない場合の  
めっき時間とゼロクロス時間

フラックスなしの場合では、Cu 共析率が高い場合〔図 6 を参照〕と、めっき厚が薄い場合〔図 7 を参照〕に、濡れ性が悪くなりました。また、めっき液種によって多少の違いがみられ、Sn-Cu めっき A ではめっき厚が薄い場合に、Sn-Cu めっき B では Cu 共析率が高い場合にその傾向が顕著になります。

この原因としては、めっき表面上に存在している Cu が酸化したためと考えられます。すなわち、Cu 共析率が高い場合、Cu がめっき皮膜全体に多く分布しているため、めっき厚に関係なくめっき最表面にも Cu が存在しており、それらが酸化するためと考えられます。また、Cu 共析率が低い場合は、Cu は比較的下地 Ni 近傍に多く存在しており、めっき最表面での Cu の露出量は少ないと言えます。しかし、めっき厚が薄くなると、その分布状態の偏りは小さくなりその結果めっき表面にも Cu が露出してしまい、それが酸化するのではないかと考えられます。

なお、この評価で濡れ性が劣った結果を示した条件のものは、PCT などの厳しい環境試験を行った場合、フラックスを用いてもゼロクロス時間が多少長くなる可能性があります。

### 3 実装評価

Cu 共析率によって Sn-Cu めっき皮膜内の Cu 分布状況が異なることが分かりました。そのため、それにより実装に影響があるかどうか、各 Sn-Cu めっき条件について作成した評価用 SMT コネクタを用いて実際に実装し、接合界面の状態について調査しました。

実装には、Sn-3.0Ag-0.5Cu〔M705〕はんだを使用しました。また、リフロー条件は図 8 の通りです。

なお、各サンプルのめっき厚は、下地 Ni めっきが約  $3\mu\text{m}$ 、Sn-Cu めっきが  $2\sim 3\mu\text{m}$  です。

#### 3.1 実装初期

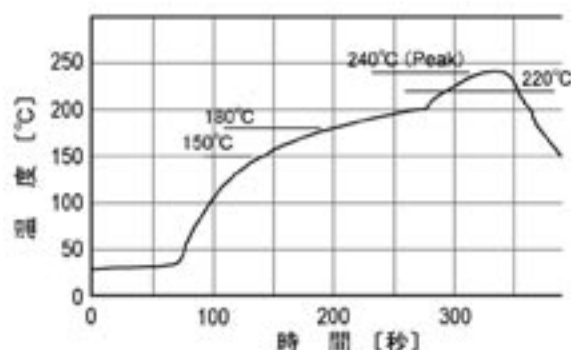


図 8 リフロー条件

すべてのサンプルにおいて濡れ性は良好であり、写真 7 のように良好なフィレット形状を示しました。

各サンプルのフィレット前部および後部の断面組成像を写真 8 に、写真 9 ～ 12 には各サンプルの EDS による面分析の結果を示します。また、参考として、Sn-Cu めっき A における、Sn-Pb はんだ実装時の面分析の結果を写真 13 に示します。

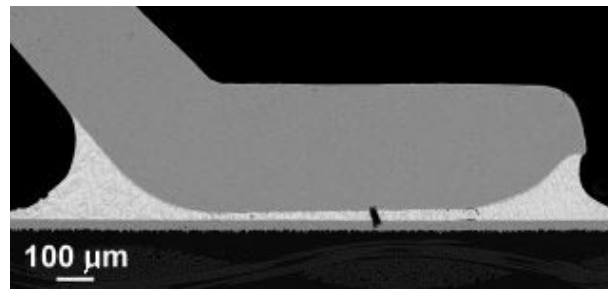
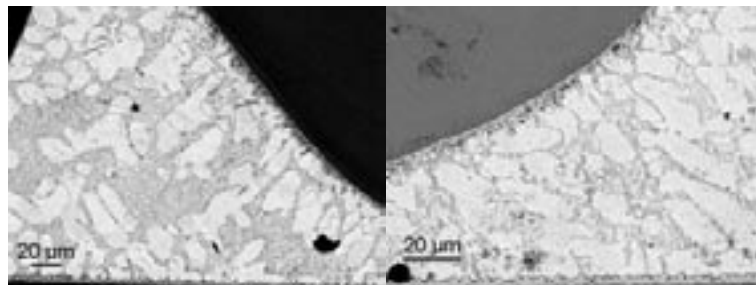
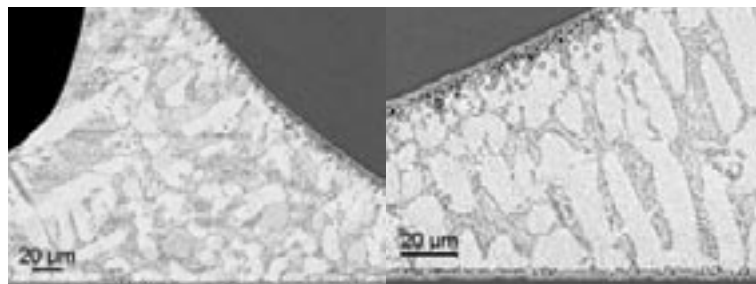


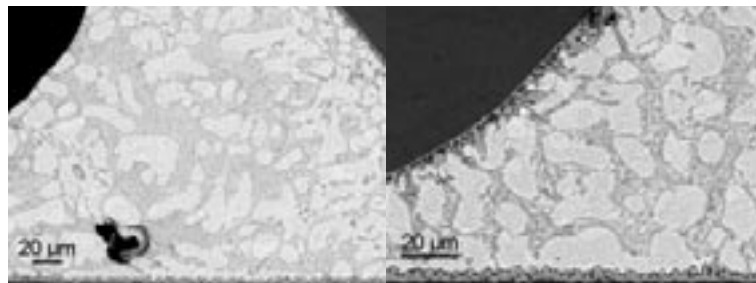
写真7 はんだ部のフィレット形状（断面）



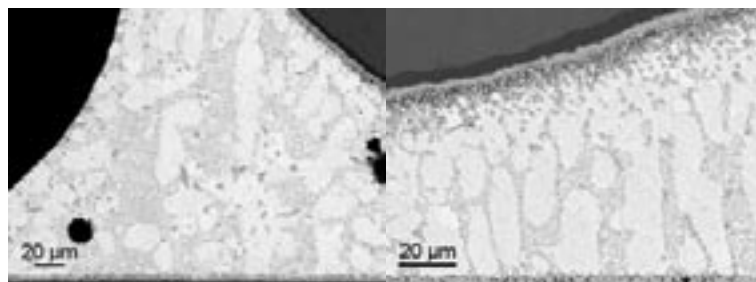
(a) Sn-Cu めっきA・推定 Cu 共析率 0.3wt%



(b) Sn-Cu めっきA・推定 Cu 共析率 1.8wt%



(c) Sn-Cu めっきA・推定 Cu 共析率 4.5wt%



(d) Sn-Cu めっきB・推定 Cu 共析率 1.9wt%

写真8 はんだのフィレット前部および後部の初期断面



写真 9 Sn-Cu めっきA・Cu 共析率 0.3wt% の初期断面の面分析結果



写真 10 Sn-Cu めっきA・Cu 共析率 1.8wt% の初期断面の面分析結果



写真 11 Sn-Cu めっきA・Cu 共析率 4.5wt% の初期断面の面分析結果

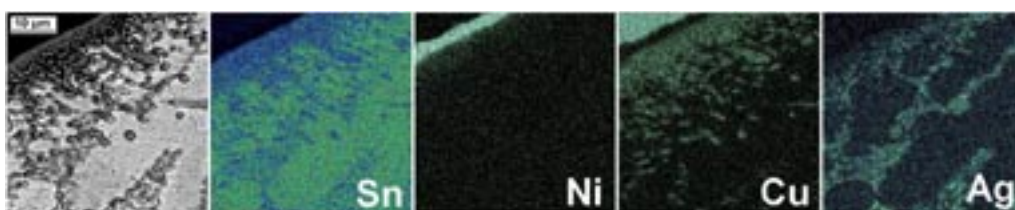


写真 12 Sn-Cu めっきB・Cu 共析率 1.9wt% の初期断面の面分析結果

#### 《参考データ》

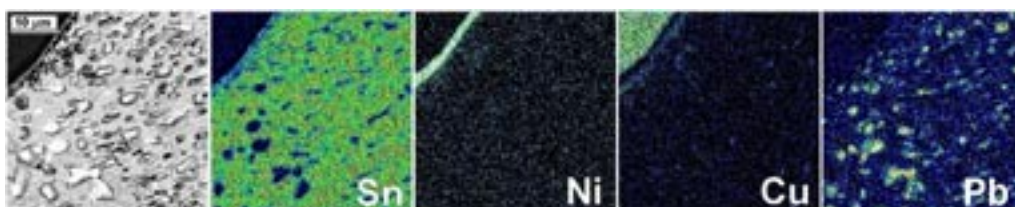


写真 13 Sn-Cu めっきA [SnPb はんだ]・Cu 共析率 1.8wt% の初期断面の面分析結果

すべてのサンプルにおいて、はんだ内には Ag-Sn 化合物がネットワーク状に広がっており、端子とはんだとの接合界面には Cu-Sn 化合物がみられます。この化合物の状態は、Sn-Cu めっき皮膜中の Cu 共析率によって多少違いがみられました。Cu 共析率 0.3wt% よりも Cu 共析率 1.8wt% の方が化合物の層が厚いですが、Cu 共析率 4.5wt% では 1.8wt% 程の厚さはありませんでした。なお、Cu 共析率 4.5wt% では、下地 Ni の層が薄くなっていることから、リフロー時に Ni が Cu と Sn に反応し、はんだ中に拡散している可能性があります。

この接合界面に存在する Cu-Sn 化合物は、実装前の端子側 Cu-Sn 化合物層の厚さや実装後の基板側 Cu 電極面の厚さの減少から判断して、多くが基板側の Cu 電極からの Cu の移動により生成したものと考えられます。また、端子部の Cu 共析状態によってこの化合物の生成・移動状況が変わるのではないかと考えられます。すなわち、もともと端子表面に Cu-Sn

化合物が存在している場合、Cu-Sn 化合物が接合界面に集まりやすくなるのではないかと考えられます。しかし、Cu 共析率 4.5wt% では下地 Ni が Cu と Sn とに反応・拡散し、それが接合界面への Cu-Sn 化合物の移動を抑制しているのではないかと考えられます。

なお、同じ Cu 共析率であれば、めっき液の違いによる影響はみられませんでした。

### 3.2 曲げ試験

界面における接合信頼性をみるため、図 9 のように実装後の基板を曲げることによりストレスを与え、接合強度の評価を行いました。

サンプルは、金属間化合物の成長をある程度促進させるため、150℃で 200 時間放置した後に試験を行い、100 回毎に外観を観察しています。

各条件について、コネクタの外側端子のはんだにおける、クラックの進行状況を観察した結果が図 10 になります。Cu 共析率が標準値 [1.8% および 1.9%] から外れると接合強度が低下する結果となりました。特に、Sn-Cu めっき A では、Cu 共析率が低い場合と高い場合の両方で、強度が大きく低下することが分かりました。また、Cu 共析率が標準値の場合は、めっき液の違いはあまりみられず、従来の Sn-Pb はんだと Sn-Pb めっきの組合せに近い強度が得られました。

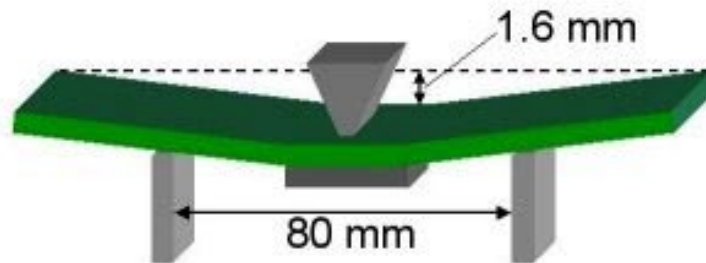


図 9 基板曲げ試験

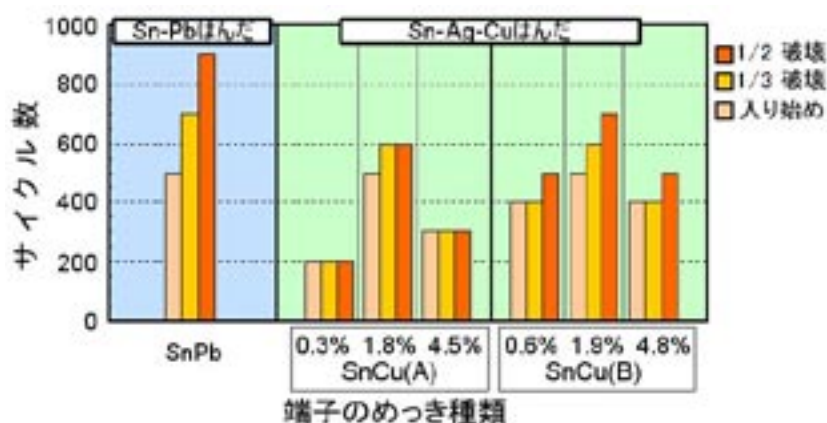


図 10 各サンプルのクラックの進行状況

写真 14 に各サンプルの 700 サイクル終了後のはんだの状態を示します。

強度が特に低かった Sn-Cu めっき A の Cu 共析率 0.3wt% および 4.5wt% のサンプルでは、破壊がはんだと端子との界面付近で生じ、それ以外の組合せでははんだ内で破壊が生じていました。

詳細については現在評価中ですが、これまでの評価により、Sn-Cu めっきにおける Cu の共析率〔めっき液の Cu 含有量〕が標準値より外れると、実装時における接合信頼性が低下すると言えます。

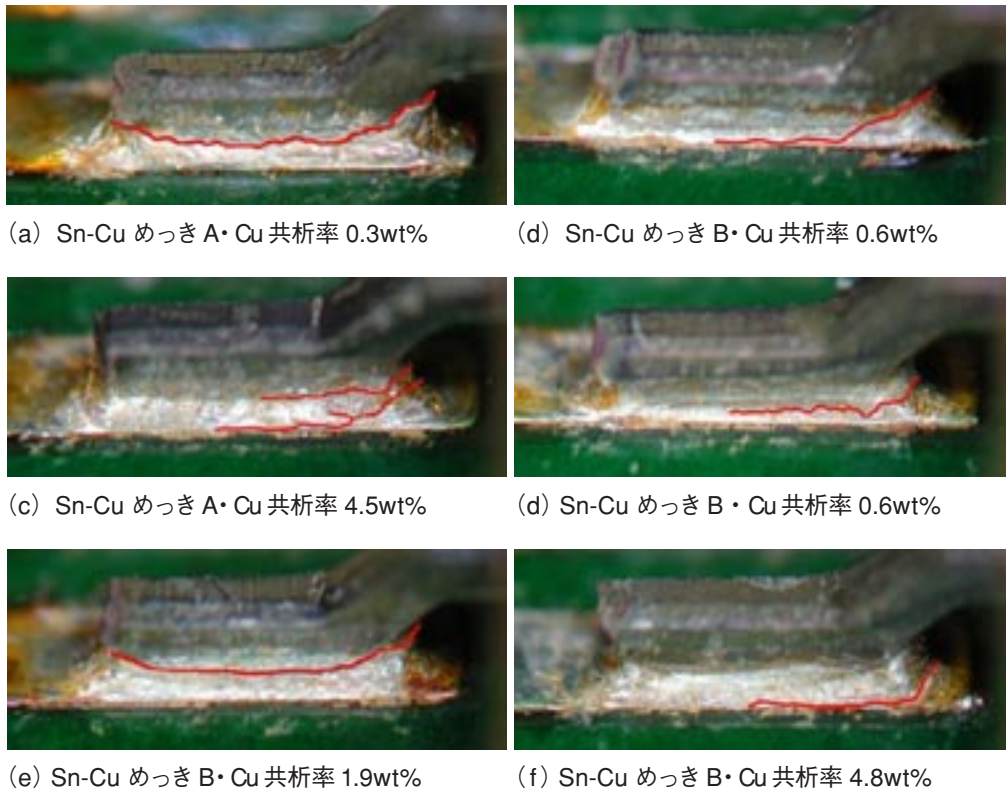


写真 14 各 Sn-Cu めっきのはんだクラック  
〔全て 700 サイクル終了したもの。赤い線の部分にクラックが発生。〕

## 4 まとめ

今回の評価により、Cu 共析率の違いによる Sn-Cu めっきへの影響および実装時の接合信頼性への影響が分かりました。Cu 共析率が標準値より外れると、濡れ性や、実装時における接合信頼性が低下することが言えるため、Cu 共析率〔めっき液の Cu 含有率〕の管理が重要になってくると考えられます。

今後は、環境試験などの検討を進め、これらの影響についてさらに明確にしていく予定です。また、これから使用が増えると思われる Sn-Zn 系はんだについても評価を行っていく計画です。