

はんだ成分分析法の検討

Study of analysis method for solder composition

材料技術部 分析・科学科 伊藤弘康

材料技術部 金属・物性科 橋本政靖 丸田敦央

応募企業は、電子機器の実装を行っており、定期的に使用しているはんだ成分の組成を確認している。湿式化学分析では、はんだ試料中の各成分を精密に定量できるが、時間やコストがかかる。一方、蛍光 X 線分析 (XRF) 法は非破壊で簡便に測定が可能だが、測定値のばらつきが生じることがある。本研究では、試料採取時の冷却速度が測定に与える影響を検証し、測定値のばらつきを低減させる分析法の検討を行った。検討の結果、急冷固化させることにより蛍光 X 線分析でばらつきを抑えた測定ができることを確認した。

Key words: はんだ、冷却速度、偏析、蛍光 X 線分析

1. 緒言

フロー槽などのはんだ槽中のはんだは、徐々に含有する成分の割合が変化することが知られている。これは特定の成分が濃縮していくこと及び実装部品や装置構成部品などからの混入などによるものである。実装を行う上で鉛 (Pb) などの RoHS 規制物質の管理のほか、銅 (Cu) やニッケル (Ni) 量は、はんだ濡れ性に影響を及ぼすために定期的な成分分析が必要となる。はんだ成分の分析は、はんだ槽から少量のはんだを採取し酸溶解して誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) などで定量分析 (湿式化学分析) を行う手法が最も高精度であるが、分析時間やコストがかかることから簡便な蛍光 X 線分析 (XRF) 法が一般的に用いられている。しかし、蛍光 X 線分析を行うと成分値にばらつきが生じることが知られている。この成分値のばらつきは、はんだ槽から採取して冷却・固化させる際に含有成分の偏析が生じていることが主因と考えられる。

本研究では、はんだを固化させる際の冷却速度を変化させることで、生成される組織の変化や、含有成分がどのように偏析するか確認するとともに、定量結果のばらつきを低減させる手法の検討を行った。

2. 実験

2. 1. 実験試料

実験に使用したはんだは、応募企業で実際に使用しているはんだ槽からステンレス製匙で掬い取り、①常温放置により約 3[min] で徐冷固化させたもの、②水で濡らしたウェス上に匙底部を接触させ約 10[sec] で急冷固化させたものの 2 種類で行った。

2. 2. 分析方法

作製した試料について、外観観察、表面観察及び分析、断面観察、湿式化学分析、蛍光 X 線分析を行い、評価した。

2. 2. 1 外観観察及び表面観察

外観観察はマクロ撮影機能付デジタルカメラ (OLYMPUS PEN E-P3 型)、表面観察及び分析はエネルギー分散型分析装置付走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ SU1510 型、アメテック Phoenix) で行った。

2. 2. 2 断面観察

試料を切断、樹脂包埋し、鏡面研磨後にイオンミリング装置 (日立ハイテクノロジーズ IM4000 型) でアルゴンイオンミリングを行い観察試料とした。観察は、倒立型金属顕微鏡 (EVIDENT GX-52 型) 及び電界放出型走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ SU5000 型) で行った。

2. 2. 3 湿式化学分析

湿式化学分析は、JIS Z 3910 に規定されている方法に基づき、試料を酸で溶解し、ICP 発光分光分析装置 (日立ハイテクサイエンス PS3520UVDD II 型) にて定量分析を行った。試料前処理から定量結果を得るまでに約 1 週間を要した。

2. 2. 4 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (日立ハイテクサイエンス EA6000VX 型) 及び波長分散型蛍光 X 線分析装置 (リガク ZSX Primus II 型) を使用し、試料の上面と下面でそれぞれ半定量分析を行った。分析時間は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の場合、1 点測定に約 5[min]。波長分散型蛍光 X 線分析装置の場合、1 点測定に約 15[min] である。

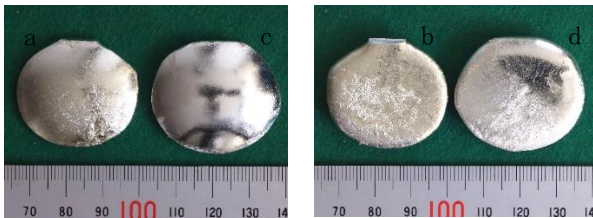
3. 結果と考察

3. 1 外観観察、表面観察及び表面分析

得られた試料の外観を図1に示す。(a)は固化時に底側、(b)は、固化時に上側だった面で、どちらも右が急冷固化、左が徐冷固化させたものである。急冷固化させた試料は表面が銀色で、金属光沢を呈している。徐冷固化させた試料は、淡い黄色を呈しており、表面には細かい凹凸があり梨地状となっている。

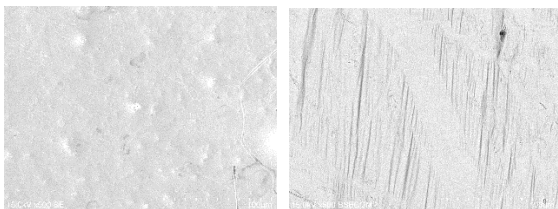
図2に、走査型電子顕微鏡による反射電子像（組成像）の観察結果を示す。急冷固化させた試料は、画像濃度がほぼ均一になっているのに対して、徐冷固化させた試料は、上面、底面ともに濃色で表示される物質が確認される。これは、異なる元素が存在することを示している。また、梨地が強い部分を観察した結果、樹葉状組織（デンドライト）が観察された。

また、図2において、徐冷固化させた試料のA（淡色）部及びB（濃色）部について、エネルギー分散型分析装置で定性分析した結果を図3に示す。A部から検出された成分は、ほぼ錫（Sn）であるのに対して、B部からは、Sn以外に銅（Cu）が強く検出された。これに対して、急冷固化させた試料はいずれの場所においてもほぼ均一な状況となっている。これより、徐冷固化させた試料は、はんだ構成成分に何らかの偏析が生じていると思われる。

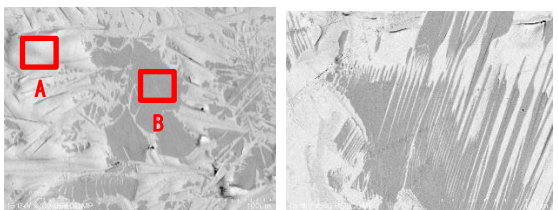


(a) 底側 (b) 上側
(両方とも左：徐冷固化、右：急冷固化)

図1 採取試料の外観

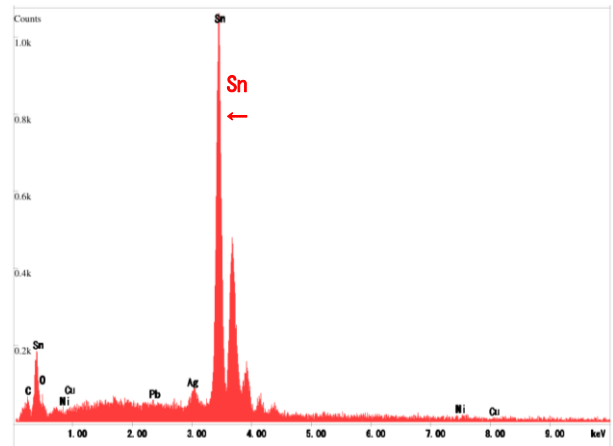


(a) 急冷固化（底面側） (b) 急冷固化（上面側）

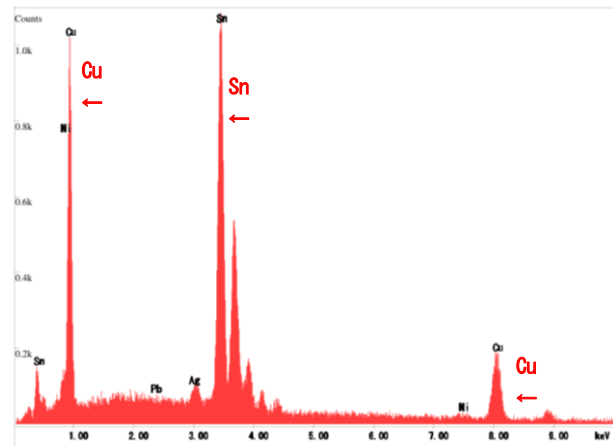


(c) 徐冷固化（底面側） (d) 徐冷固化（上面側）

図2 反射電子像（組成像）観察結果



(a) A部



(b) B部

図3 定性分析結果

3. 2. 断面観察

試料断面を金属顕微鏡で観察した結果を図4に示す。急冷固化させた試料は、デンドライトが細かいのに対して、徐冷固化させた試料は粗大化していることが確認された。一般的にデンドライトは、熔融状態から固化までの冷却時間が長くなると成長し、粗大化することが知られており、本試料の状況と一致している。

次に、試料断面を走査型電子顕微鏡で組成像観察をした結果を図5に示す。急冷固化させた試料は、デンドライトのマトリクスに銀-錫（Ag-Sn）系金属間化合物の細かい析出が見られるが、Cu系組織は確認できない。これに対して徐冷固化させた試料は、表面や内部にCu-Sn系の厚さ1[μm]、長さ10[μm]程度の片状析出物が多数確認された。このCu-Sn系金属間化合物は、Snマトリクス及びSn-Ag系金属間化合物より融点が高いため、徐冷固化では先に析出したと考えられる。これに対して急冷固化させた場合には、Cu-Sn系金属間化合物の成長よりも早く固化されたため、組織が微細に分散して観察されなかったと思われる。

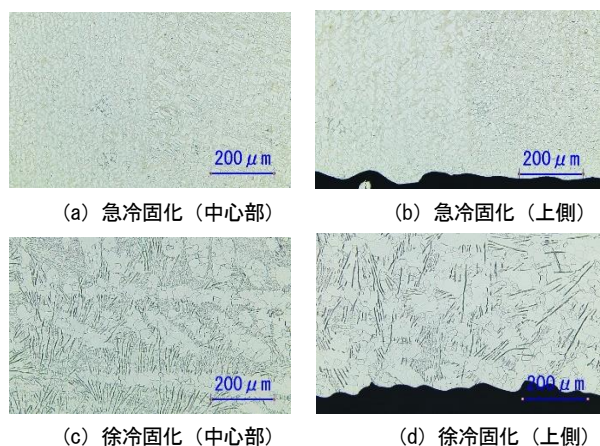


図4 試料断面金属顕微鏡観察像

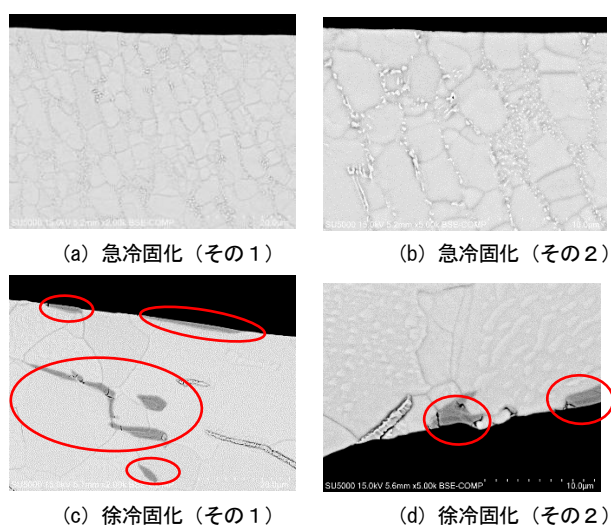


図5 試料断面反射電子観察像

3. 3. 湿式化学分析

湿式化学分析結果を表1に示す。急冷固化させた試料及び徐冷固化させた試料の各成分の定量結果に差異は見られなかった。

湿式化学分析においては、各試料からそれぞれ約10[g]の試料を採取、混合均一化させて分析しているために偏析の影響を受けていないと思われる。

3. 4. 蛍光 X 線分析

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDXRF) 及び波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WDXRF) で半定量分析を行った結果を表2に示す。

急冷固化させた試料は、測定場所による各成分のばらつきが少ないのに対して、徐冷固化させた試料はばらつきが大きくなっている。また、WDXRF に対し、EDXRF の測定値のばらつきのほうが大きい。これは、EDXRF は X 線の照射径が 3[mm] 角に対し、WDXRF の照射径は直径 20[mm] と測定範囲に差があり、より狭い範囲の測定となる EDXRF は偏析の影響が大きくなるためと思われる。また、徐冷固化させた試料は、Cu の割合が高い。蛍光

X 線分析では、試料表面から 10[μm] 程度の深さまでを測定しているため、3.1 項で確認された、試料表面への Cu の偏析が影響しているものと思われる。また、Pb は湿式化学分析では RoHs 規格値内である 0.03[%] となっているが徐冷固化の EDXRF では最大許容濃度である 0.1[%] (1,000 [ppm]) が検出されている。これは前述の Cu と同様に偏析が生じ、見かけ上の分析値が高くなっていると考えられる。

表1 湿式化学分析による定量結果

冷却法	Sn※	Ag	Cu	Pb
急冷固化	96.56	2.86	0.55	0.03
徐冷固化	96.56	2.86	0.55	0.03

※Sn は 100% から各元素分を差し引いて算出

単位：[%]

表2 蛍光 X 線分析による半定量結果

冷却法	分析法	測定位置	Sn	Ag	Cu	Pb
急冷固化	EDXRF	上面-1	96.25	3.15	0.54	0.04
		上面-2	96.39	3.09	0.47	0.04
		上面平均	96.32	3.12	0.51	0.04
		底面-1	96.14	3.13	0.65	0.06
		底面-2	96.14	3.11	0.66	0.06
		底面平均	96.14	3.12	0.66	0.06
		全体平均	96.23	3.12	0.58	0.05
	WDXRF	上面	96.00	3.40	0.57	0.05
		底面	96.10	3.05	0.70	0.06
		全体平均	96.05	3.23	0.64	0.05
徐冷固化	EDXRF	上面-1	95.25	3.15	1.49	0.06
		上面-2	95.45	2.91	1.53	0.06
		上面平均	95.35	3.03	1.51	0.06
		底面-1	95.75	3.07	1.05	0.10
		底面-2	96.88	2.27	0.75	0.08
		底面平均	96.32	2.67	0.90	0.09
		全体平均	95.83	2.85	1.21	0.08
	WDXRF	上面	94.50	3.30	1.84	0.07
		底面	96.30	2.55	1.03	0.06
		全体平均	95.40	2.93	1.44	0.06

単位：[%]

4. 結言

本研究により、はんだを採取する際の固化速度が含有成分の偏析に影響を与えることが分かった。これは、徐冷固化の場合、凝固する際に特に融点の高い Cu が先に表面側へ凝固析出し、偏析してしまうためと考えられる。

はんだ成分の分析において、分析に供する試料は、徐冷固化させるより急冷固化させたほうが、成分の偏析を抑えられ、蛍光 X 線分析法でも湿式化学分析法に近い値を得られることが分かった。