

電子部品用鉛フリーZn-Sn-Ni合金めっき鋼板

Pb Free Zn-Sn-Ni Alloy Coated Steel Sheet for Electric Devices

吉原良一^{*(1)} 和氣亮介^{*(2)} 岩本芳昭^{*(3)} 宇野佳秀^{*(4)}
 Ryoichi YOSHIHARA Ryouyusuke WAKE Yoshiaki IWAMOTO Yoshihide UNO

抄 録

近年の環境問題から鉛フリー化の要請が高まりつつあり、電子部品用表面処理鋼板として電気ぶりきの耐食性及び錫のホイスカー発生を改善したZn-Sn-Ni合金めっき鋼板を開発した。製造は電気ぶりきラインでNi, Sn, Znを順にめっきし、リフロー装置で熱拡散合金化処理を行ってSn-Zn合金を主体とするZn-Sn-Ni合金を形成させるものであり、電子部品用表面処理鋼板の性能としての耐食性、半田性、耐ホイスカー性全てに優れるものである。

Abstract

Environmental problems in recent years are increasing demand for freedom from lead. Nippon Steel developed Zn-Sn-Ni alloy coated steel sheet that improves on the corrosion resistance and whisker formation of electrolytic tinplate traditionally used as coated steel for electronic parts. The zinc, tin, and nickel are sequentially applied to steel strip on an electrolytic tinning line and are subjected to a thermal diffusion alloying treatment by a reflow unit to form a Zn-Sn-Ni alloy mainly composed of Sn and Zn. The Zn-Sn-Ni alloy coated steel sheet features excellent corrosion resistance, solderability and whisker resistance as coated steel sheet for electronic parts.

1. 緒言

近年の環境問題から鉛の有毒性が指摘され、鉛フリー化の要請が高まりつつあり、家電分野においても、Sn-Pb半田の代替としてSn-Pb系やSn-Bi系の合金が開発され実用化が検討されている段階である^{1,2)}。

電子部品用表面処理鋼板についても、現在鉛めっき鋼板(ターンシート)が多用されており、また、部品をプレス加工した後にSn-Pb系の半田めっきが施されるケースも多く、鉛を含んだめっきが大部分を占めている。一部では電気ぶりきも使用されているが、耐食性及び錫の針状単結晶ホイスカー(Whisker)の発生による短絡の問題があるため使用部位が限定されているのが実状である。

著者らは、熱拡散法を活用して、錫と他金属との合金化により上記二つの欠点を改善する手段として、多層めっき後に熱拡散を行う方法について検討した³⁾。その結果、鋼板上にNi, Sn, Znを逐次めっきした後、電気ぶりきラインの錫溶融装置で加熱し、Ni, Sn, Znの多めっき層を拡散合金化することにより、上記した錫めっき鋼板の欠点を改善したZn-Sn-Ni合金めっき鋼板を開発、実用化した。

本報では、これら三層にめっきされた各金属の熱拡散時における挙動と形成される皮膜構造並びに耐蝕性、半田性能、ホイスカー発生状況等の製品性能について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試試料

Zn-Sn-Ni合金めっき鋼板は0.4mmの鋼帯に電気ぶりき製造ラインでNiめっき、Snめっき、Znめっきを順に施し、錫溶融加熱装置を用いて熱拡散合金化して製造した。Zn, Sn, Niそれぞれのめっき量は使用される部位(半田濡れ性)によって決定される。比較材として同じ板厚の#50ぶりきとターンシートを用いた。表1にこれらのめっき鋼板の各種めっき量を示す。

2.2 熱処理条件

加熱処理は電気ぶりきラインの錫溶融処理装置を用いた。加熱温度並びに加熱速度は鋼板速度と電圧を調整することでを行い、加熱は大気雰囲気で行った。加熱後、鋼板は直ちに水冷(冷却水の温度は30~40℃)した。本報告中での加熱時間とは、鋼板を室温から最高到達温度迄の時間、加熱温度とは最高到達温度を意味する。すなわち、加熱温度300℃、加熱時間5秒とは、加熱の最高到達温度が

表1 各種めっき鋼板一覧

	各種めっき量(g/m ²)			
	Zn	Sn	Ni	Pb
Zn-Sn-Ni	0.1~0.4	4.0~5.6	0.1~0.4	—
#50ぶりき	—	5.6	—	—
ターンシート	—	3.0~4.0	—	36~48

*⁽¹⁾ 広畑技術研究部 主任研究員 工博
 兵庫県姫路市広畑区富士町1 ☎671-1188 ☎(0792)36-0148

*⁽²⁾ 鉄鋼研究所 表面処理研究部 部長 工博

*⁽³⁾ 広畑製鐵所 表面処理鋼板工場 課長

*⁽⁴⁾ 広畑製鐵所 生産技術部 グループリダー

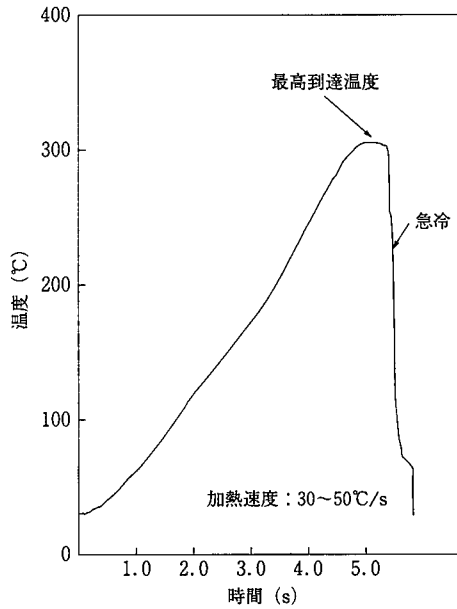


図1 熱拡散合金化のヒートパターン例

300℃、300℃迄の加熱に要した時間が5秒であることを示している。図1に加熱パターンの一例を示す。

2.3 自然電極電位及び分極曲線の測定

自然電極電位及び分極曲線の測定は、25mm×25mmの試料の裏面と端面を蜜蝋でシールし、測定面積を20mm×20mmとして行った。測定には定電流定電圧発生装置(北斗電工製)を用いた。

2.4 熱拡散合金層の分析

Zn-Sn-Ni熱拡散合金めっき層の解析は、GDS(Glow Discharge Spectroscopy: ANALYMAT製2504型)、X線ディフラクトメーター(銅ターゲット、Coフィルター、40kV、250mA RINT製1000型)等を使用して行った。また、各金属のめっき付着量は理学電気製蛍光X線分析装置により、あらかじめ作成した検量線を用いて求めた。

2.5 耐食性

塩水噴霧試験(SST)

作製した試料の塩水噴霧耐食性評価としてJISに示される35℃、5%食塩水溶液を噴霧し、72時間後の発錆面積を評価した。

2.6 半田性能評価

(1)半田濡れ性

半田濡れ性については、RHESCA製ソルダーチェッカー装置(SAT-2000型)を用いて濡れ開始時間(ゼロクロスタイム)を測定した。使用した半田は、JIS Z 3282規定のH63A半田並びに鉛フリー半田として入手可能なSn-3.5%AgとSn-7.5%Bi-2%Ag-0.5%Cuの合金を参考例として用いた。フラックスはロジン-メタノール混合液を用い、230℃、5秒間、浸漬深さ2~3mmの条件で試験を行った。

(2)半田広がり性

半田広がり性は試料を230℃に加熱し、その上に一定量のH63A半田(フラックス入り)を置いて、所定時間後の半田広がり面積を測定した。

2.7 ホイスカー発生評価

ホイスカーの発生状況は、発生促進のためめっき鋼板を直径5cm、深さ3.3cmのカップ状に加工して内面に加工圧縮応力をかけ更に60℃、90%RHの雰囲気中で耐湿試験を行い、3~6か月後の表

面を走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 実験結果

3.1 めっき皮膜の断面構造

熱拡散処理前後のZn-Sn-Ni合金めっき鋼板(Zn=0.4g/m², Sn=4.0g/m², Ni=0.4g/m²)のGDSによる断面方向の構造解析結果を図2に示す。この試料に適用した熱拡散処理条件は図1の加熱冷却曲線で示される。図から明らかなように、熱拡散処理前の状態では各めっき層間の界面は不明確ながらも表面から順番に、Zn, Sn, Niの三層構造が認められる。一方、熱拡散処理後ではその構造が大きく異なり、特にめっきの最表層にあったZnが中間層のSnを通り越して下層のNi層にまで拡散していることがわかる。また、熱拡散処理後はSnの分光強度が極めて高くなっていることも特徴的である。

1N塩酸中で定電流電解を行い、表面電位が途中で大きく変化する変曲点で電解剥離を中断してめっき上層部のみを剥離したサンプルと電解剥離前の表層X線回折結果を図3に示す。地鉄とめっき層との界面近傍にはZn-Ni合金の回折ピークが顕著であり、一部Sn-Ni合金の回折も見られる。

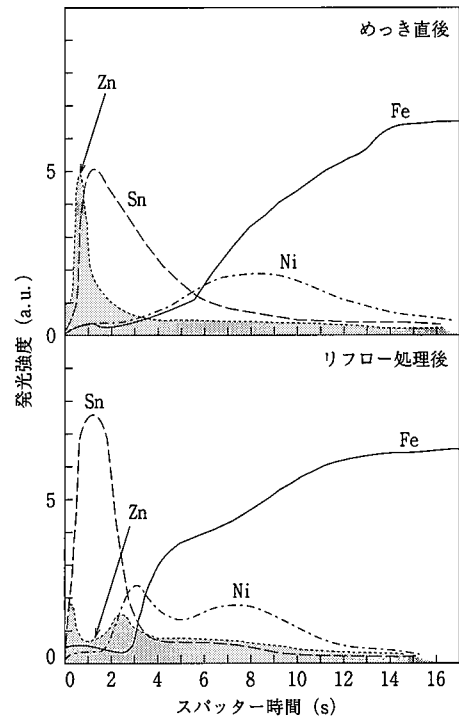


図2 Zn-Sn-Ni合金めっき鋼板のめっき皮膜構造(GDS)

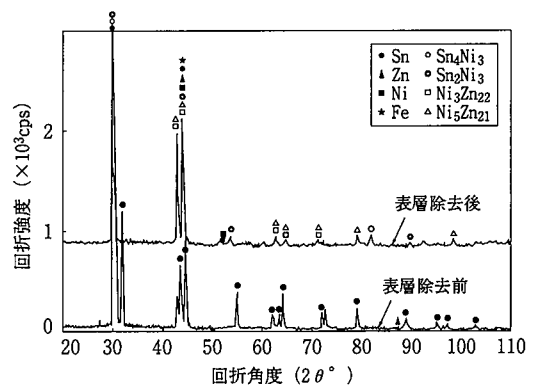


図3 Zn-Sn-Ni合金めっき皮膜構造(X線回折)

以上の結果より、Zn-Sn-Ni三層熱拡散合金めっき皮膜は、上層部分がSn-Zn共晶合金、下層部がZn-Ni及びSn-Ni金属間化合物から成る構造であると推定される。

Sn-Fe合金層の形成は一般に地鉄の粒界部におけるSn、Feの粒界拡散が支配的であるため拡散速度が非常に早く、めっきSn層が溶解した瞬間にSn-Fe合金層もほぼ同時に形成されるものと推定される。一方、Zn-Sn-Ni三層めっきの場合は、Sn、Fe界面にNi層が存在するために、これが拡散のバリアーとなりSn-Fe合金の形成を抑制すると考えられる。

ところで、熱拡散処理の温度域(250~350℃)ではSnは溶解しており、このSn溶解層へのNi及びZnの溶解が起こっていると考えられる。Sn-Ni及びSn-Zn二元合金状態図⁴⁾より、Niはこの温度域ではほとんどSn液相中に溶解しないがZnはかなり溶解することがわかる。Sn-Zn二元合金状態図⁴⁾より、300℃ではSn液相中に35原子%のZnが溶解することがわかる。この値は、本報告中のZn-Sn-Ni三層めっきの場合、Sn液相中に全てのZnが溶解する割合に相当する。

熱拡散処理時には、最初にSn-Znの固溶液相が形成され、その後このSn-Zn溶解層と下地Niめっき層との反応が開始する。前述したようにSnめっき層とFe母材との反応はNiめっき層により抑制されており、その結果、Sn-Zn溶解層とNiの界面にはZn-Ni合金並びにSn-Ni合金相が形成されることとなる。Sn-Zn溶解層の大部分は冷却過程でSnとZnの共晶となって凝固する。このため、めっき時に最外層であったZnが中間層のSnを越えて最下層のNi層まで拡散し、Zn-Ni合金が形成されるものと考えられる。

3.2 耐蝕性試験結果

図4に各種表面処理鋼板の塩水噴霧試験による錆発生結果を示す。Zn-Sn-Ni熱拡散合金めっき鋼板は、#50ぶりきと比較して赤錆発生率は0%近くまで抑制されており、耐食性の改善が顕著であることが分かる。

また電気化学的測定では、自然電極電位は電気ぶりきと同等、もしくは若干高めであり、電気ぶりきと同様に素地鉄に対して犠牲防食能を有することは期待出来なかったが、実際の腐食促進試験においては明らかに犠牲防食能を発揮しており、錫めっきのみに比べ著しく耐蝕性が向上している。更に、図5に示すカソード分極測定において電気ぶりきと比較すると、Zn-Sn-Ni熱拡散合金めっき鋼板は分極抵抗が大きく、-0.35から-1.2V vs. SCE近傍まで電流値の増加は少ない。一般的に、電気ぶりき上の-1.0V vs. SCEの電流は、鉄表面での酸素の還元によるものとされているが、Zn-Sn-Ni熱拡散合金めっき鋼板においてこの電流値増加が見られないのは、Zn-Sn-Ni熱拡散合金めっき層が均一付着性に優れており、ピンホール等のめっき皮膜の欠陥が少ないことに対応していると考えられる。

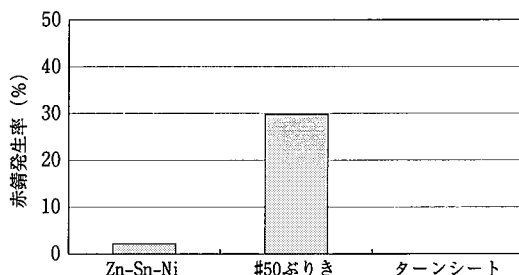


図4 各種めっき鋼板の耐食性比較(塩水噴霧試験72h)

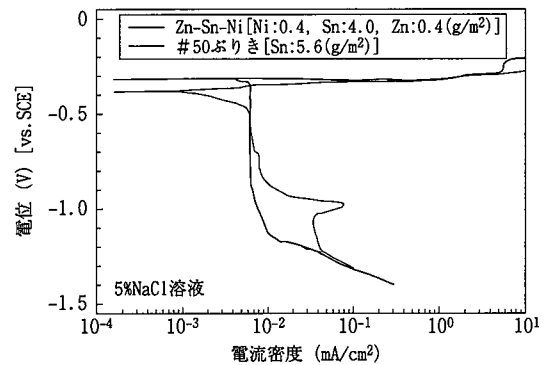


図5 Zn-Sn-Ni合金めっき皮膜の分極特性

以上の通り、Zn-Sn-Ni熱拡散合金めっき鋼板は、第一にはSnまたはNiと合金化したZnが素地鉄を犠牲防食すること、第二には均一被覆性に優れること等から、同一めっき量の電気ぶりきに対して非常に優れた耐蝕性を示すと考えられる。

3.3 半田性の評価

図6に現行Sn-Pb半田に対する半田濡れ性及び半田拡がり試験の結果を示す。Zn-Sn-Ni熱拡散合金めっきは、現行使用されている材料と同等もしくはそれ以上の半田性を有している。熱拡散合金めっきの特徴は、半田拡がり性に優れることである。これは、Sn-Zn二元状態図⁴⁾から明らかのように、Zn/Snの比率が10.0wt%の融点が198℃で、Sn(232℃)及びターンシート(約300℃)に比べ低いためであると推定される。

また、鉛フリー半田として検討されている代表的な合金組成であるSn-Ag系合金とSn-Bi系合金について、Zn-Sn-Ni合金めっき鋼板の半田濡れ性を試験した結果を図7に示す。使用する合金の融点(Sn-Ag系は約220℃、Sn-Bi系は約200℃)によってゼロクロスタイムが変化し、現行のSn-Pb(186℃)半田よりも時間が長くなる傾

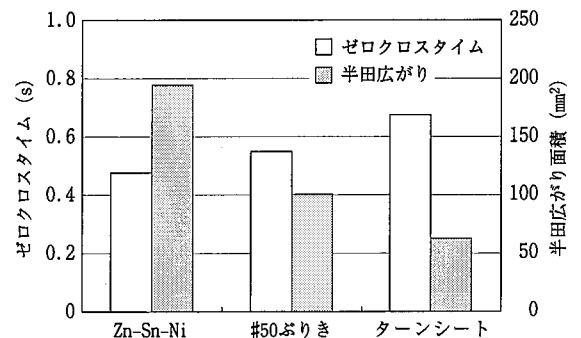


図6 各種めっき鋼板の半田性能比較(Pb-Sn半田)

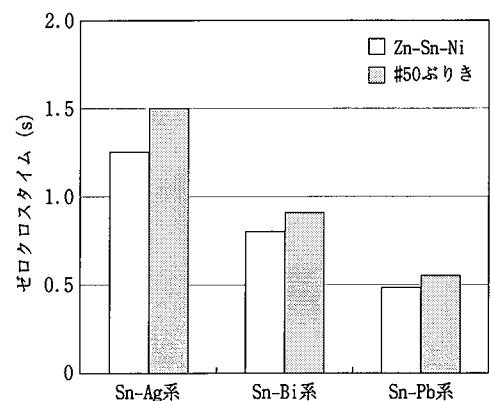


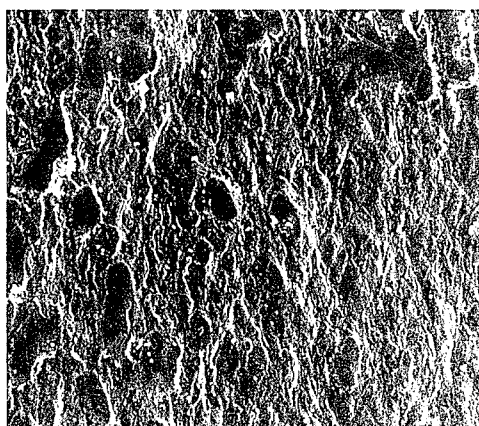
図7 各種鉛フリー半田浴と現行半田との濡れ性比較

向が見られるが、いずれの浴においても比較の#50ぶりきよりも良好な濡れ性を示しており、問題はないものと考えられる。

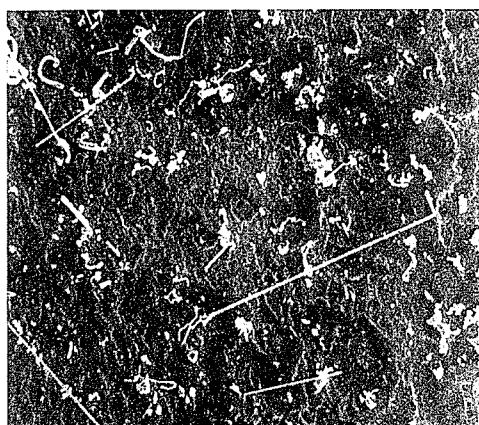
3.4 耐ホイスカー性の評価

電子部品材料としての重要な特性の一つに耐ホイスカー性がある。特に最近では電子部品が小型化しており、Snホイスカーが発生した場合回路の短絡を生ずる確率が高くなっている。Snめっき鋼板、Snを含む合金めっき鋼板の耐ホイスカー性については、従来から詳しく研究されており⁵⁻⁷⁾、一般的にはめっき層の厚みを厚くする、熱処理によってめっき層中の応力を解放する、合金化する等々の改善が提案され、また、発生機構についても種々の検討がなされている。

写真1にホイスカー性について評価した結果を比較材とともに示



(a) Zn-Sn-Ni合金めっき鋼板



(b) #50ぶりき

100 μ m

写真1 ホイスカー発生状況の比較

す。Zn-Sn-Ni熱拡散合金めっき鋼板には、電気ぶりきで見られるような針状のホイスカーは発生しなかった。これは一般に言われるように、SnがZnとの合金化によりホイスカー発生及び成長に対して必要なSnの拡散が抑制される結果⁷⁾と考えられる。

4. 結 言

熱拡散法によるZn-Sn-Ni合金めっき鋼板の皮膜構造と、その特性について調査した結果、以下のことが判明した。

- 1) 鋼板側からNi, Sn, 次いでZnをこの順序でめっきした後、錫が溶融する温度にまで鋼板を加熱することによって得られた熱拡散合金めっきは、下層(鋼板側)にZn-Ni合金及びSn-Ni合金から成る層と、その上層にはSn-Zn固溶体を主成分とする層から成っている。
- 2) Zn-Sn-Ni合金めっき鋼板は、同一めっき量の錫めっき鋼板(電気ぶりき)に比べて耐蝕性に優れる。この理由としては、第一に、錫中に固溶し、一部はNiと合金化した亜鉛の犠牲防食性の寄与が、第二に、下地Niめっき層を付与したことにより錫の均一被覆性が向上した結果と考えられる。
- 3) 半田性に関しては、現行のターンシートや電気ぶりきより優れた半田濡れ性並びに半田広がり性を有しており、これはZn-Sn-Ni合金皮膜の表層が融点の低いSn-Zn共晶となっているためと推定される。
- 4) 耐ホイスカー性については、電気ぶりきと比較してホイスカーの発生は全く見られず、ターンシートと同等の結果であった。これはZnをSnに対して合金化したことによるSnの拡散抑制効果と考えられる。

なお、本開発品Zn-Sn-Ni合金めっき鋼板は1991年より商品化され、半導体ケースから電子部品のシールドケースやフレームに使用されており、今後、鉛フリー化のニーズに対応してその適用範囲は益々拡大して行くものと期待されている。

参照文献

- 1) 菅沼克昭：回路実装学会誌. 12, 83(1997)
- 2) 縄舟秀美：第96回表面技術協会講演大会要旨集. 1997, p.260
- 3) 和気亮介, 吉原良一, 兼田善弘, 山本正弘：鉄と鋼. 7, 898(1991)
- 4) Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, 1958, p.1042, 1217
- 5) 土肥信康：実務表面技術. 12, 609(1980)
- 6) 川中龍介：日本結晶成長学会. 8, 145(1981)
- 7) 山部恵造：金属. 49, 2(1979)