

電子部品用環境負荷物質フリー Zn-Sn-Ni合金めっき鋼板

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

石 塚 清 和*
Kiyokazu ISHIZUKA高 橋 武 寛
Takehiro TAKAHASHI川 西 孝 二
Koji KAWANISHI

抄 録

鋼板側から Ni, Sn, Zn をこの順序でめっきした後, Sn 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 Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板は, プリキに比較して耐食性, 耐ウイスカ性に優れる。またはんだ性や表面導電性, 電磁波シールド性にも優れ, SOC (環境負荷物質) フリー表面処理鋼板として電子部品用途に適用されている。

Abstract

Zn-Sn-Ni alloy coated steel sheet produced by thermal diffusion of electroplated Ni, Sn, Zn triple layers has better corrosion resistance and lower growth rate of tin whiskers compared to tinplate. It also has excellent solderability, surface conductivity, and electromagnetic shielding performance. SOC (Substances of Concern) free Zn-Sn-Ni alloy coated steel sheet is suitable for use in electric devices.

1. 緒 言

電子部品用の表面処理鋼板には, 筐体として用いられる場合の強度や耐食性に加え, 良好な表面導電性やはんだ性が求められる。このような用途に従来, Pb-Sn めっき鋼板 (ターンめっき鋼板) が使用されており, また, 部品をプレス加工した後に Sn-Pb 系のはんだめっきが施されるケースも多かった。

近年の Pb フリー化の要請から, 一部では電気 Sn めっき鋼板 (プリキ) の使用あるいは Pb フリーの Sn めっきへの転換もなされている。しかしながら, Sn めっき皮膜からは時間経過とともに長さ数百 μm ~ 数 mm にも及ぶ針状結晶 (ウイスカ) が発生し, 端子間の短絡が起こることが問題となっている。またプリキは電子部品が使用される環境下で犠牲防食能はなく, 耐食性が必ずしも十分ではないことから使用部位が限定されていた。

新日鐵住金(株)では, Sn と他金属との合金化によって, 上記の弱点を改善する手法として, 多層めっき後に熱拡散を行う方法について検討した。その結果, 鋼板上に, Ni, Sn, Zn を逐次めっきした後, 加熱し, Ni, Sn, Zn のめっき層を拡散合金化することにより, プリキの欠点を改善した Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板を開発, 実用化した^{1,2)}。現在では, 化成処理にも特殊りん酸系処理を開発し, 環境負荷

物質 (SOC: Substances of Concern) フリーを達成している。本報では, この SOC フリー Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板の諸特性について述べる。

2. 実 験

2.1 供試材

Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板は電気プリキ製造ラインにて, Ni めっき, Sn めっき, Zn めっきを電気めっきにてこの順で施し, Sn 溶融加熱装置を用いて熱拡散合金化した。その後りん酸系の SOC フリー処理を施した。Zn, Sn, Ni それぞれのめっき付着量は, Zn: $0.1 \sim 0.6 \text{ g/m}^2$, Sn: $3 \sim 15 \text{ g/m}^2$, Ni: $0.1 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$ 程度が用いられ, 使用される用途に応じて選択可能である。具体的には, より耐食性が要求される場合は Zn を多くすることが望ましく, 種々の用途に応じて最適化される。本報では, 特に断りない限り Zn/Sn/Ni = $0.1/10/0.1 \text{ g/m}^2$ としたものを主に用いた (Zn-Sn-Ni と表記)。

比較材は, 同じ板厚の #25 プリキ (TinPlate と表記) およびクロメートフリー処理の電気亜鉛めっき鋼板 (EG と表記) を用いた。EG については特に断りない限り, Zn めっき量 20 g/m^2 の上層に有機系の高耐食性皮膜を形成したものを³⁾用いたが, 一部評価では, 無機系の良導電性皮膜を形成したものも用いた。

* 広畑技術研究部 主幹研究員 兵庫県姫路市広畑区富士町 1 〒 671-1188

2.2 実験方法

2.2.1 表面解析 (XPS)

アルバック・ファイ社製 PHI5600 により X 線光電子分光法 (XPS) 測定を行った。X 線源は $MgK\alpha$ を使用し、分析面積は 0.8mm 径とした。最表層およびスパッタ後の 30nm 深さ (SiO_2 換算) までの測定を行った。

2.2.2 耐食性、塩水噴霧試験 (SST)

試料の裏面と切断端面をポリエステルテープシールし、 35°C 、 $5\%\text{NaCl}$ 水溶液の SST を行い、所定時間後の錆発生面積率を評価した。

2.2.3 はんだ濡れ性

タルチン社製マルチソルダビリティテスター SWET-2100 を用いて、はんだ濡れ平衡法にて濡れ開始時間 (ゼロクロスタイム) を測定した。用いたはんだは Sn (96.5%) - Ag (3.0%) - Cu (0.5%) 組成であり、フラックスにはロジン系を用いた。はんだ浴温は 245°C とし、測定は初期および経時 (100°C 飽和湿潤条件 $\times 8\text{h}$) による酸化膜形成後に行った。

2.2.4 表面導電性、接触抵抗

山崎精機研究所製の電気接点シミュレータ CRS-1 を用い、接触荷重 1N での接触抵抗値を測定した。

2.2.5 電磁波シールド性

既報³⁾のネットワークアナライザーを用いた入出力比測定法で評価した。開口部の周囲にガスケットを配置し、 $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ に切断したサンプルをこの上に置いた。重りなしでサンプルをそのまま置いた場合と、サンプルの上にテフロン製の重さ 1220g の重りをのせた場合の 2 水準につき試験した。開口部にサンプルをのせることによる

漏洩電磁波の減衰 (dB) を測定した。試験サンプルに替えて銅板を乗せ、更に開口部を完全に銅箔のシールドテープで封止した場合 (理想的なシールド状態) の減衰効果を 100 として、相対的なシールド効果を評価した。効果は 350MHz にて比較した。

2.2.6 耐ウイスカ性

耐ウイスカ性の評価は、以下二種類の促進試験を実施した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察によりウイスカ発生状況を観察した。

試験条件 (a) : 直径 50mm 、深さ 33mm のカップ成形を行い、カップ内面圧縮応力部を切り出して 60°C 、 $90\%\text{RH}$ 環境下で 1000h 保持した。

試験条件 (b) : 0-T 曲げ (密着曲げ) 試験を行った後、 85°C 、 $85\%\text{RH}$ 環境下で 1000h 保持した。

3. 結 果

3.1 XPS による表面分析結果

図 1 に Zn-Sn-Ni の XPS 測定結果を示す。Zn-Sn-Ni 表層には、化成処理による P の酸化物とめっき由来の Sn の酸化物が存在した。表層から 10nm 程度の深さでは、P の酸化物および Sn の酸化物とも消失し、Sn、Zn の金属状態となることから、酸化膜厚みは 10nm 程度と極めて薄いことが分かる。このような薄い酸化膜であるため、表面の導電性を悪化させることなく、変色や耐食性の劣化を抑制することが可能である。

3.2 耐食性、塩水噴霧試験 (SST) 結果

図 2 に、 8h 、 24h 、 48h での錆発生面積率をブリキ、EG と比較した結果を示す。Zn-Sn-Ni は、 8h の経時でも、赤錆、白錆、変色とも観察されないが、 24h 以降では軽微な点状

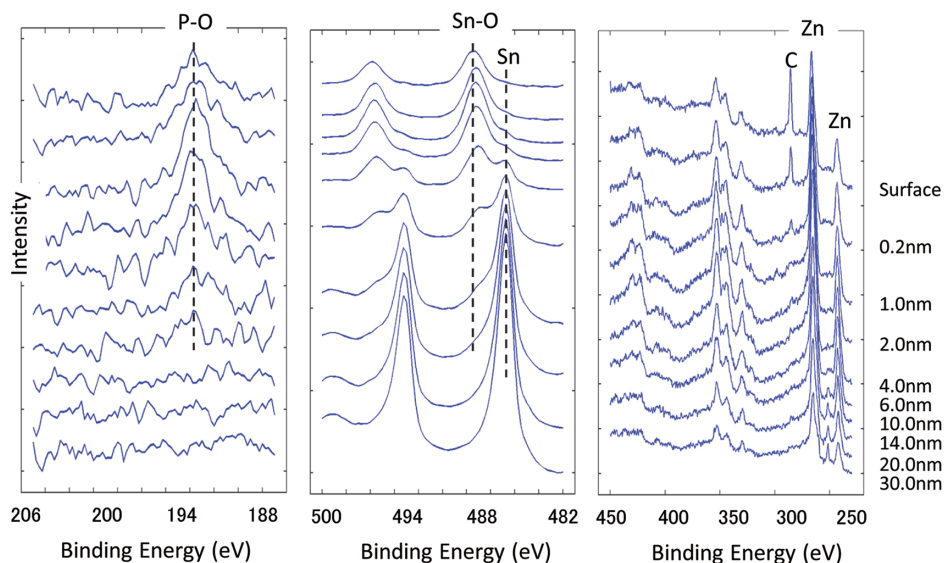


図1 XPS 測定結果 (P 2s スペクトル, Sn 3d スペクトル, Zn LMM スペクトル)
Results of XPS (P 2s spectra, Sn 3d spectra, Zn LMM spectra)

赤錆が観察された。Zn-Sn-Ni の防食効果は、Zn による犠牲防食作用と、下地 Ni の効果による均一被覆性によるピンホール抑制と考えられる^{1,2)}。ブリキでは犠牲防食作用がないため、8h の初期から点状赤錆が観察された。また EG では 48h でも錆、変色は観察されなかった。以上の様に、Zn-Sn-Ni は、EG の耐食性には劣るものの、ブリキと比較すると良好であり、通常の電子部品等用途の環境における耐食性は十分保持していると考えられる。

3.3 はんだ濡れ性評価結果

図3に Sn-Ag-Cu はんだでの濡れ性（ゼロクロスタイム）評価結果を示す。Zn-Sn-Ni は初期および経時（100℃飽和湿潤条件で 8h）後ともにブリキと同等以上の優れたはんだ濡れ性を示した。このような特性は、Zn-Sn-Ni の最表層の酸化膜が図1に示したように極めて薄いこと、また表層の Sn に Zn が固溶して Sn よりも融点が低下していること^{1,2)}によると推定される。なお、EG は 10s でも濡れなかったが、これは皮膜の影響が大きく、本評価に用いた EG は耐食性重視型の有機樹脂皮膜を形成したものであり、はんだ性を考慮したフラックスに相溶性の高い添加剤を含有したタイプの皮膜を形成したものであれば、EG でもはんだ濡れの確保は可能である。

3.4 表面導電性、接触抵抗評価結果

図4に電気接点部品等での接触抵抗を模擬した試験結果

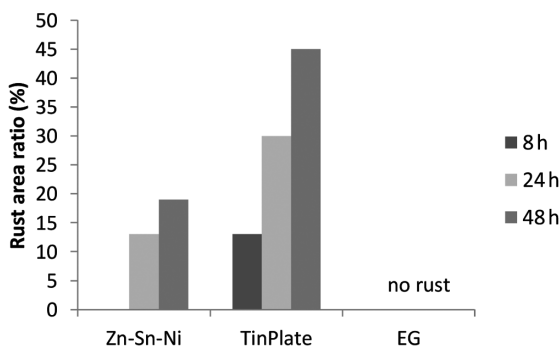


図2 SST 耐食性評価結果
Comparison of rust area ratio in SST

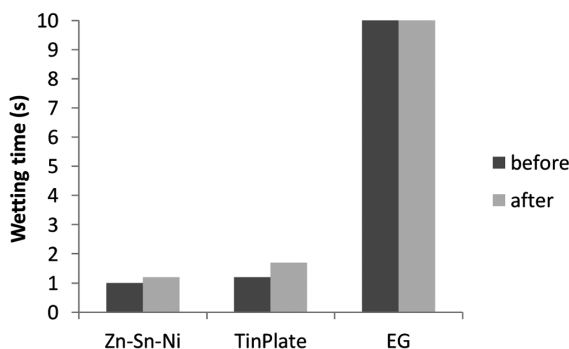


図3 はんだ濡れ性評価結果（ゼロクロスタイム）
Comparison of zero-cross time

を示す。Zn-Sn-Ni はブリキ同様極めて低い接触抵抗を示した。EG については、耐食性重視の有機系皮膜と導電性重視の無機皮膜の両方の結果を示したが、導電性重視型皮膜 EG と比較しても、Zn-Sn-Ni の方が低い接触抵抗を示し導電性が良好であった。これは、表面の酸化皮膜が薄いことと、表層の軟質な Sn 系めっき層が接触子の押し付けにより微少に変形して接触面積が増大する効果によると推定される。

3.5 電磁波シールド性評価結果

図5に重り有無の場合のそれぞれの電磁波シールド性の評価結果について示す。重りありの場合、Zn-Sn-Ni、ブリキ、良導電性無機系皮膜 EG についてはいずれも、100%、すなわち開口部を銅で完全に塞いだ場合と同等のシールド効果が得られ、表面処理銅板の電磁波シールド性のポテンシャルの高さを示している。重りなしの場合には、いずれもシールド効果が低下し、材料間の序列があらわれた。Zn-Sn-Ni はブリキあるいは良導電性無機系皮膜 EG と比較して、良好な電磁波シールド効果が得られた。表面処理銅板を用いた筐体の電磁波シールド性は、接合部での伝達インピーダンスに支配されると考えられており、表層の絶縁性皮膜が薄いほど、また金属の表皮深さが大きいほど伝達インピーダンスは小さくなるとされる^{5,6)}。Zn-Sn-Ni は、最表層に極薄の酸化膜を有して導電性が高く、また表皮深さ

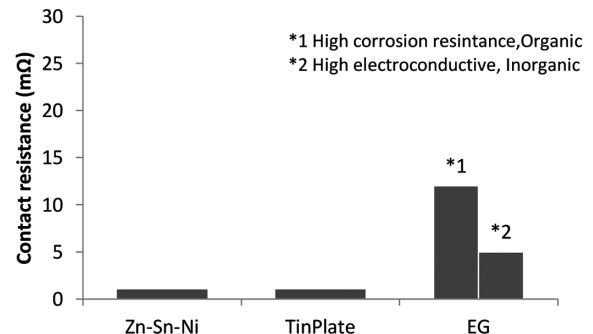


図4 表面導電性評価結果
Comparison of surface contact resistance

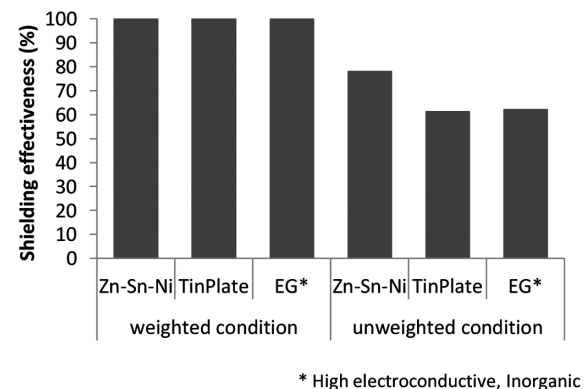


図5 電磁波シールド性評価結果
Comparison of electromagnetic shielding effectiveness

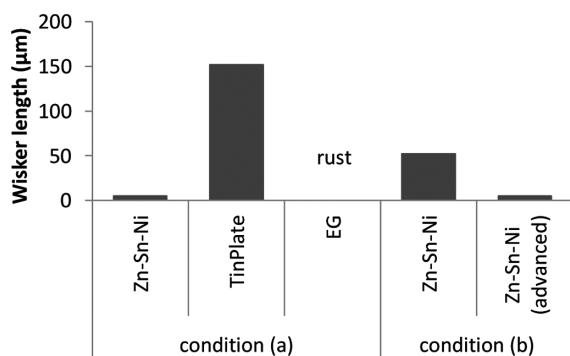


図6 耐ウイスカ性評価結果
Comparison of maximum whisker length

の大きな金属である Zn, Sn をめっき層に有することから、優れた電磁波シールド効果を示すものと考えられる。

以上の様に、接合部に十分な荷重をかけられない構造の筐体においては、Zn-Sn-Ni を使用することで他の表面処理鋼板を使用するよりも優れた電磁波シールド性が得られるものと期待される。

3.6 耐ウイスカ性評価結果

図6に条件 a, b それぞれにおける発生したウイスカ長を比較した結果を示す。条件 a において、ブリキでは $100\mu\text{m}$ を超えるウイスカが観察された（一例として写真1に SEM 写真を示す）が、Zn-Sn-Ni では僅か数 μm 程度までしか成長していなかった。Zn-Sn-Ni の優れた耐ウイスカ性は、一般に言われるように Sn が Zn との合金化によりウイスカ発生およ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。なお、この条件で、比較の EG は白錆 (Zn の酸化) が激しく発生し、ウイスカの観察はできなかった。

Zn-Sn-Ni であっても、加工条件や高温高湿の条件の組み合わせによっては、ブリキほどではないにしても数十 μm に達するウイスカが観察される場合もある（例えば条件 b）。このような条件下でも、ウイスカ成長を抑制できるめっき組成を見直した結果、Zn-Sn-Ni (advanced) の表記で示したウイスカ改善組成を見出している。本改善皮膜は、地鉄界面の合金層を均一に形成させることで、加工部での内部



写真1 ウイスカの例 ブリキ, 条件 (a)
Example of tin whisker, TinPlate, Condition (a)

応力蓄積を緩和する効果を狙ったものである。図6の条件 b に示すように、従来 Zn-Sn-Ni に比較して良好な耐ウイスカ性が得られている。

以上の様に Zn-Sn-Ni は条件によってはウイスカ自体を完全に撲滅することは困難であるものの、ブリキを使用することによるウイスカ発生リスクを大幅に軽減することが可能である。

4. 結 言

本報で紹介した Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板は、エコトリオ[®]の名称で商品化され、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等に幅広く使用されている。近年は電子部品用途でも薄手高強度化のニーズがあり、このようなニーズにも対応した商品への展開も図っている。

参考文献

- 1) 和氣亮介 ほか：鉄と鋼. 77 (7), 898 (1991)
- 2) 吉原良一 ほか：新日鉄技報. (371), 39 (1999)
- 3) 細川智明 ほか：CAMP-ISIJ. 21, 1469 (2008)
- 4) 林田貴裕 ほか：東洋鋼鉄. 34, 13 (2003)
- 5) 湯浅健正 ほか：CAMP-ISIJ. 21, 1470 (2008)
- 6) 湯浅健正 ほか：CAMP-ISIJ. 23, 1211 (2010)
- 7) 川中龍介：日本結晶成長学会誌. 8 (3,4), 145 (1981)



石塚清和 Kiyokazu ISHIZUKA
広畑技術研究部 主幹研究員
兵庫県姫路市広畑区富士町1 〒671-1188



高橋武寛 Takehiro TAKAHASHI
広畑技術研究部 主幹研究員



川西孝二 Koji KAWANISHI
広畑製鉄所 生産技術部 ブリキ管理室長