

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06812

研究課題名(和文)鉛フリーはんだの大量生産に向けた共軸二重円筒回転粘度計による粘度測定に関する研究

研究課題名(英文) Study on Viscosity Measurement by using the Rotational Viscometer with Concentric Cylinder Spindle Geometry for Mass Production of Lead Free Solder

研究代表者

西 剛史 (Nishi, Tsuyoshi)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・准教授

研究者番号：70518331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：鉛フリーはんだとして最も実用化されている4種類のSn-Ag-Cu合金の粘度を共軸二重円筒回転粘度計を用いて系統的に測定した。粘度計を還元雰囲気にしたグローブボックス内に設置することで、簡便に鉛フリーはんだの粘度測定が行える環境システムを構築に成功した。いずれの合金も温度に対して負の温度依存性を示し、アレニウスプロットを取ると良好な直線関係が得られ、温度と粘度との評価式が構築できた。アレニウスプロットで得られた粘性流動の活性化エネルギーと粘度の値は共に試料の違いによる大きな差が見られなかったことから、熔融状態における構造にも大きな差が見られなかったことも本研究で明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熔融金属を取り扱う加工プロセスにおいて、流動性の基礎物性である粘度を知ることは流動特性を検討する上で必要不可欠である。しかし、鉛フリーはんだの粘度データに関しては、粘度測定で用いているつぼ回転振動法が容易でないことから、信頼性のある実験データは殆ど存在しない状況であった。また、鉛フリーはんだは表面に酸化被膜を形成すること、低粘度であるということからつぼ回転振動法に代わる粘度測定法を見出せない現状であった。以上の問題点を解決するため、共軸二重円筒回転粘度計を還元雰囲気にしたグローブボックス内に設置することにより、簡便に粘度測定が行える環境システムを構築した。

研究成果の概要(英文)：The viscosities of four Sn-Ag-Cu alloys most practically used as lead-free solders were systematically measured by using a rotational viscometer with concentric cylinder spindle geometry. By installing a viscometer inside a glove box in reducing atmosphere, it was succeeded to develop the environmental system of the easily viscosity measurement of lead-free solder. In these results, the negative temperature dependence with respect to temperature was observed. In addition, a good linear relationship was obtained by the Arrhenius plot. Moreover, the fitting equation could be constructed between temperature and viscosity. The activation energy of viscous flow obtained by the Arrhenius plot and viscosity values was not observed a large difference due to the difference of the composition of the samples. Therefore, it was found that there was no difference of the structure in the molten state.

研究分野：金属生産工学

キーワード：鉛フリーはんだ 粘度 共軸二重円筒回転粘度計 還元雰囲気 Sn-Ag-Cu合金

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 欧州 RoHS 指令の開始時点(2006年)で、日本国内の鉛フリーはんだ合金の実用化は80%の家電・情報機器に及んでいる一方で、欧州では60%米国では20~30%程度と言われている。また、実際に家電製品を製造しているアジア各国でも鉛フリーはんだ合金の移行は進んでおり、研究開始当初(2016年)では一般的なはんだについては殆ど代替されてきていると考えられる。

(2) 金属の連続鋳造や精密鋳造などの鋳造技術、はんだ付けやろう付けなどの接合技術は、溶融金属の特徴的性質である流動性やぬれを利用した加工プロセスである。溶融金属の粘度は金属の製・精錬過程および鋳造・凝固時などにおける諸現象を支配する重要な因子の1つであり、また液体論においては動的性質を解明する上に不可欠な因子の1つでもあるので、従来から溶融金属の粘度に関する研究が数多くなされている。また、粘度の値は流体解析シミュレーションを行う際に必要なパラメータの1つであり、小型化や多様化などの要求に伴い加工プロセスの更なる高精度化が課題となっている今日では、高精度な粘度値を用いたシミュレーションが必要不可欠となっている。

(3) 粘度測定法としてはいくつかあるが、溶融金属の粘度測定には技術的に適用しやすく、かつ比較的正確な粘度値が得られるという理由から、るつぼ回転振動法がこれまで頻りに用いられている。しかしながら、容器回転振動法は大掛かりな測定装置が必要であり、簡便な測定とは言い難い。このため、粘度データ不足が問題となっている。特に鉛フリーはんだに関しては、Sn-Ag-Cu系の粘度データの整備が不十分であり、これが原因となり生産・製造プロセスに必要な高精度な流体解析に使用する粘度値が存在しない現状にある。

### 2. 研究の目的

鉛フリーはんだの粘度データ不足を解消するため、粘度測定法の中で最も簡便な方法の一つである共軸二重円筒回転粘度計による溶融金属の粘度測定システムを構築・確立することで、Sn-Ag-Cu はんだ合金の粘度の物性値を迅速に整備するための解決方法として提案し、簡便な溶融金属の粘度測定法の確立を研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

測定試料には従来の Sn-37wt%Pb 共晶はんだと、実際に製品化されている Ag の添加量が異なる4つの Sn-Ag-Cu はんだ (Sn-4.0wt%Ag-0.5wt%Cu, Sn-3.0wt%Ag0.5wt%Cu, Sn-1.0wt%Ag-0.7wt%Cu, Sn-0.7wt%Cu) を用いた。信頼性の高い文献値が存在する従来の Sn-37wt%Pb はんだを標準試料として選択し、本システムでの粘度測定を実施し粘度測定環境システムの検証を行った。溶融はんだは表面に酸化被膜を形成するため、粘度計を還元ガス (Ar+4% $H_2$  混合ガス) フロー対応のグローブボックスに設置し、粘度測定を行った(図1)。ボックス内の酸素および水分濃度を10ppm以下のオーダーの還元雰囲気中に制御することで、新たに酸化被膜を生成しないよう制御した。電気炉を290℃まで加熱し、試料を溶融した後、10℃毎に温度を降下させ、温度が一定になった状態を確認してから測定を実施した。本システムに対応した電気炉は設計および安全上の観点から常用最高温度300℃が限界であるが、これらははんだの液相線温度は約220℃であるため、80℃程度の広い測定温度領域を十分確保でき、温度依存性も明確にすることができる。また、スピンドルは Sn-Ag-Cu はんだとスピンドルが測定に影響を与えるような反応を起こさない材質であること、およびコストを考慮してアルミニウム製のものを作製した。

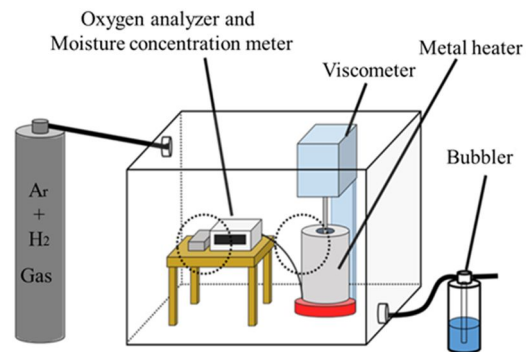


図1 グローブボックス模式図

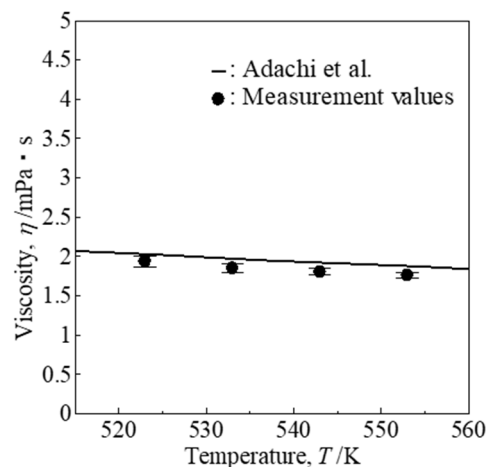


図2 溶融 Sn-37wt%Pb はんだの粘度

#### 4. 研究成果

本研究での測定精度を検証するために、信頼性のある文献値が多数存在する Sn-37wt%Pb はんだを標準試料として選択し、実測値との比較を行った。Sn-37wt%Pb はんだの実測値と文献値[1]との比較を図 2 に示す。図 2 より、文献値と同様に実測値において温度の低下に伴い粘度値が上昇する傾向が見られた。これらの測定誤差はデータの散逸から±5%と評価した。実測値と文献値で良く一致した結果を観察できたことで、この手法は簡便な溶融金属測定法として十分な精度であることが明らかとなった。

4 つの Sn-Ag-Cu はんだ試料の温度と粘度の関係を図 3 に示す。これより、Ag の添加量に伴い粘度値が低下し、Sn-37wt%Pb はんだの粘度値に近づく傾向を確認できた。さらに粘度の温度依存性を明らかにするために粘度の対数と絶対温度の逆数の関係を図 4 に示す。各組成とも測定温度範囲で良好な直線関係が確認された。これらの式を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{Sn-4.0wt\%Ag-0.5wt\%Cu} &: \log \eta = 5.75 \times 10^2 / T - 0.775 \\ \text{Sn-3.0wt\%Ag-0.5wt\%Cu} &: \log \eta = 7.09 \times 10^2 / T - 0.987 \\ \text{Sn-1.0wt\%Ag-0.7wt\%Cu} &: \log \eta = 6.13 \times 10^2 / T - 0.815 \\ \text{Sn-0.7wt\%Cu} &: \log \eta = 8.68 \times 10^2 / T - 1.25 \end{aligned}$$

これらの結果から、粘度計を還元雰囲気にしたグローブボックス内に設置することで、簡便に鉛フリーはんだの粘度測定が行える環境システムの構築を達成することができた。また、いずれの合金も温度に対して負の温度依存性を示し、アレニウスプロットを取ると良好な直線関係が得られ、温度と粘度との評価式が構築もできることが明らかとなった。さらに、アレニウスプロットで得られた粘性流動の活性化エネルギーと粘度の値は共に試料の違いによる大きな差が見られなかったことから、溶融状態における構造にも大きな差が見られなかったことも明らかとなった。

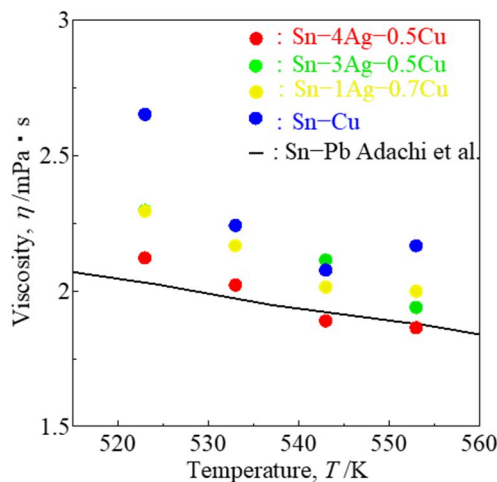


図 3 溶融 Sn-Ag-Cu はんだの粘度

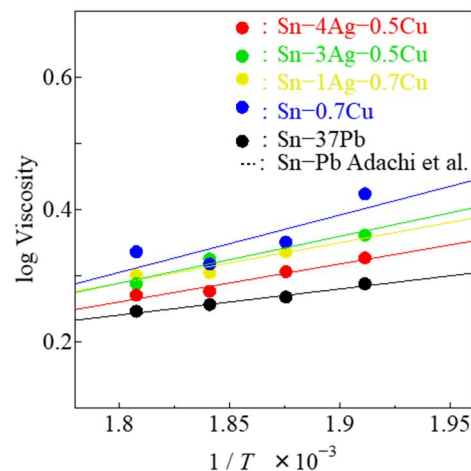


図 4 対数粘度と温度の逆数の関係

測定値の最小二乗法によって求めた直線からの平均偏差は約±2%であった。殆どの実測値が文献値よりも高い傾向を示す原因は合金中の溶存酸素で構成される酸化被膜による影響である。本研究では、Ar+4%H<sub>2</sub> ガスフローの環境下で測定することにより、溶融はんだに形成される酸化被膜を防止することを目的とした。しかし、測定後のはんだ試料とスピンドルとの断面を SEM 観察したところ、Sn の還元温度が 900 以上であることから、現在の測定システムではその酸化被膜の除去まではできず、その影響が物性値に反映したと推測される。また、低融点金属との溶解度が低い Al スピンドルを使用したため、溶融はんだと Al が界面で反応し、その影響が物性値に反映したことも物性値に影響を及ぼしたと推測される。

#### < 引用文献 >

[1] A. Adachi, Y. Ogino and M. Shiraishi: J. Jpn. Inst. Metals 36 (1972) 927-933.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 橋本康孝, 西 剛史, 太田弘道	4. 巻 81
2. 論文標題 鉛フリーはんだの粘度測定の結果および今後の課題	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 221-225
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2016066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 橋本康孝, 西 剛史, 太田弘道	4. 巻 18
2. 論文標題 鉛フリーはんだの粘性率測定の結果と課題	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 第18回電子デバイス実装研究委員会資料	6. 最初と最後の頁 47-57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 橋本康孝, 西 剛史, 太田弘道	4. 巻 38
2. 論文標題 共軸二重円筒回転粘度計を用いたSn-Ag-Cuはんだの粘度測定	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 第38回日本熱物性シンポジウム講演論文集	6. 最初と最後の頁 B141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 橋本 康孝、西 剛史、太田 弘道	4. 巻 81
2. 論文標題 鉛フリーはんだの粘度測定の結果と今後の課題	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 221-225
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2016066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 橋本康孝, 西 剛史, 太田弘道
2. 発表標題 鉛フリーはんだの粘性率測定の現状と課題
3. 学会等名 第18回電子デバイス実装研究委員会（招待講演）
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 橋本康孝, 西 剛史, 太田弘道
2. 発表標題 溶融Sn-Ag-Cuはんだの粘性率-温度・Ag添加量依存性の検討
3. 学会等名 日本金属学会2017年秋期（第161回）講演大会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 橋本康孝, 西 剛史, 太田弘道
2. 発表標題 共軸二重円筒回転粘度計を用いたSn-Ag-Cuはんだの粘度測定
3. 学会等名 第38回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 橋本 康孝、西 剛史、太田 弘道
2. 発表標題 溶融Sn-Ag-Cu合金の粘度測定システムの開発
3. 学会等名 日本金属学会2016年秋期(第159回)講演大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Yasutaka Hashimoto, Hiromichi Ohta, Tsuyosi Nishi
2. 発表標題 Viscosity Measurement of Liquid Sn-Ag-Cu Alloys
3. 学会等名 The 11th Asian Thermophysical Properties Conference (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 小久保亮汰、西 剛史、太田弘道
2. 発表標題 共軸二重円筒回転粘度計を用いた溶融はんだ合金の粘度測定の精度検証
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 西 剛史	4. 発行年 2019年
2. 出版社 日本伝熱学会	5. 総ページ数 20
3. 書名 日本伝熱学会主催講習会テキスト 計測技術～温度・熱流・熱伝導率測定の基礎と応用～ (6) 融体の熱物性(熱伝導率、粘性)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

茨城大学理工学研究科西研究室ホームページ <a href="http://thermophysic.mat.ibaraki.ac.jp/">http://thermophysic.mat.ibaraki.ac.jp/</a>
---

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	太田 弘道  (OHTA Hiromichi)  (70168946)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授    (12101)	