

スポットーリング複合ビーム焼結法による 金属コネクタ端子製造技術

茨城大学工学部 機械工学科
准教授 山崎 和彦

(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016229)

キーワード：リングビームレーザ焼結法，錫（Sn）めっき，コネクタ端子

1. 研究の目的と背景

ハイブリッド自動車や電気自動車の内部には、モーターやバッテリーに加え、電気信号を制御するための多くの電子機器やセンサが搭載されている。これらの機器や素子の電力/信号伝達には、モーターケーブルやワイヤーハーネスが用いられ、ケーブルやハーネス端部にある金属コネクタ端子の需要も、必然的に高まっている。

制御用機器との接続に必要な金属コネクタ端子は、一般に銅合金端子素材から製造され、その先端に銅の酸化及び拡散を防ぐために厚さ 10 μm 前後のはんだめっき (Sn-Pb めっき) が施される。はんだめっき、または合金めっきの方法は、めっき浴に浸した端子表面に浴内の金属を電解還元して析出させる、電解めっきや無電解めっきが主流である¹⁾。このような湿式めっきは、端子の洗浄などの前処理工程、下地めっき工程、はんだめっき工程、後処理工程で構成され、煩雑な作業を伴う。また近年では、端子のはんだめっきにおいても鉛フリー化が要求され、Sn-Cu や Sn-Ag, Sn-Zn, Sn-Bi などの錫合金めっき、純錫めっき技術の研究が行われている^{2,3)}。

我々はこれまでに、湿式めっきの代替技術として、金属基板上に金属ナノ粒子を塗布し、レーザ焼結によって局所的機能性膜を形成する「高速レーザめっき技術」に関する研究開発を実施してきた^{4,5)}。サイズ効果で焼結温度が低下する金属ナノ粒子を用いると、加熱により焼結しやすいものの厚膜形成には不向きで、得られる膜厚は 3 μm 程度に限られる。そこでさらなる厚膜形成を目指し、金属基板上への銅⁶⁾や錫のマイクロ粒子のレーザ焼結法に展開した。金属マイクロ粒子は、高出力レーザを照射することで焼結が可能で、厚さ 10 μm 前後の厚膜形成が可能となる。

本研究では、金属マイクロ粒子レーザ焼結技術を、平板ではなく金属コネクタ端子製造技術に展開させる。波長・形状の異なる 2 つのレーザを、焼結する燐青銅端子先端に同時に照射するスポットーリング複合ビーム焼結法を提案し、端子先端に形成した錫焼結膜の密着性や形成メカニズムを検証した。

2. 実験材料および実験装置

2・1 実験材料

レーザ焼結膜を形成する金属粉末材料として、日本アトマイズ加工株式会社製の錫マイクロ粒子 (SFR-Sn, 平均

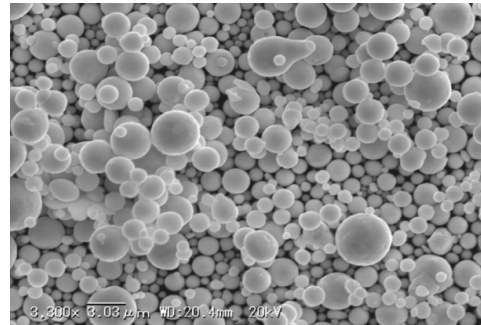


図1 錫マイクロ粒子の SEM 像

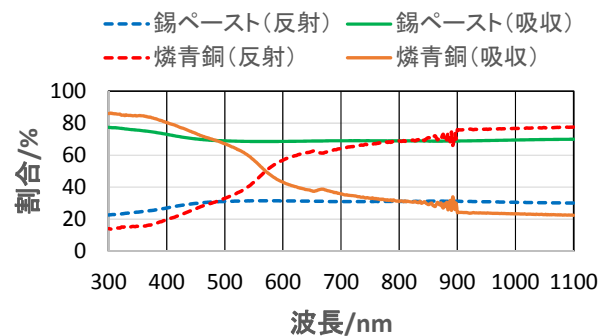


図2 錫マイクロ粒子ペーストおよび
りん青銅基板の光学特性

粒子径 2.5 μm , 図1) を選択した。この球状の金属粒子を、バインダ材料であるエチルセルロース、溶媒であるエタノールとデカノール、溶媒に分散させるためのポリビニルピロリドン (PVP) と混合し、錫マイクロ粒子ペーストを作製した。作製した錫マイクロ粒子ペーストをガラス基板上に塗布し、測定した膜の近赤外領域における光吸収特性を図2に示す。焼結に用いる近赤外波長のレーザ光において、錫マイクロ粒子ペースト塗布膜とりん青銅基板は、それぞれ約 70%、20%の吸収特性を示す。

被めっき材として、直径 ϕ 0.8 mm の燐青銅端子を長さ約 35 mm に切断して使用した。燐青銅端子の成分をエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置で元素分析を行ったところ、錫が約 6.1 wt%、燐が約 0.23 wt%含まれていた。

また、錫マイクロ粒子のレーザ焼結膜と比較するため、電気めっき法で同じ燐青銅端子に厚さ 5 μm , 10 μm の錫めっきを施したサンプル端子を作製した。

2・2 リングビーム/スポット-リング複合ビーム光学系

リングビームは、その形状を利用して板材や部品の加熱処理や溶着、溶接などに用いられる⁷⁾。本研究では、スポットビームとリングビームとを複合したスポット-リング複合ビーム照射光学系を構築し、端子先端の錫焼結膜形成に利用する。リングビームによる端子の全周囲方向からのレーザー焼結に加え、中心のスポットビームは、常に端子先端部に照射されるため、リングビーム照射前後から端子先端部の予熱（加熱）に利用できる。これにより、レーザー焼結時の急激な加熱や冷却による、焼結膜へのボイドやクラック形成を抑制できると考えられる。

図3(a)にリングビーム照射光学系を示す。連続発振Nd:YAGレーザー（波長1064 nm）をコリメートしたのち、アキシコンレンズを用いてリング状に整形してから、2枚のレンズ対で伝搬することでリングビームが得られる。直径φ約0.5 mmの金属ワイヤー先端に照射したリングビームを観察した結果、図3(b)のように、Z方向（端子の長さ方向）のビームは約2.1 mmと分かり、単一集光ビームよりもばらつきが少ない焼結が可能となる。

中心のスポットビームは、レンズ対の間に直角プリズムミラーを設けて青色半導体レーザー（LD、波長405 nm、出力0.3 W）光を導入する。スポットビームとリングビームの光路が異なり、異なる波長のレーザーの導入および照射が可能となり、図3(c)のように波長の異なる2つのレーザーを同時に照射することが可能となる。照射位置での青色半導体レーザー光の大きさは約2 mmであった。ここで青色レーザー光は、金属板のレーザー溶接や金属マイクロ粒子のレーザー焼結に注目され⁸⁾、本研究では、端子先端の過熱やペースト材料の焼結や低出力化に効果的と考えられる。

仮乾燥後の燐青銅端子は、酸化を防ぐためにガス導入口を設けたチャンバー内に垂直に固定し、チャンバー全体をレーザー照射時にZ方向に走査できる。

3. 実験方法

3・1 錫マイクロ粒子ペーストの作製および塗布

錫マイクロ粒子以外の材料を攪拌機で混合攪拌した後、酸化を防止するために窒素充填したグローブボックス内で、錫マイクロ粒子を添加して再度攪拌した。ペーストは、構成材料や割合によってペーストの粘度や端子への濡れ性（塗布性）が変化することから、作製したペーストを測定用ピンに約15 ml取り、混合後の錫ペーストの室温での粘度の保管時間安定性を確認した。

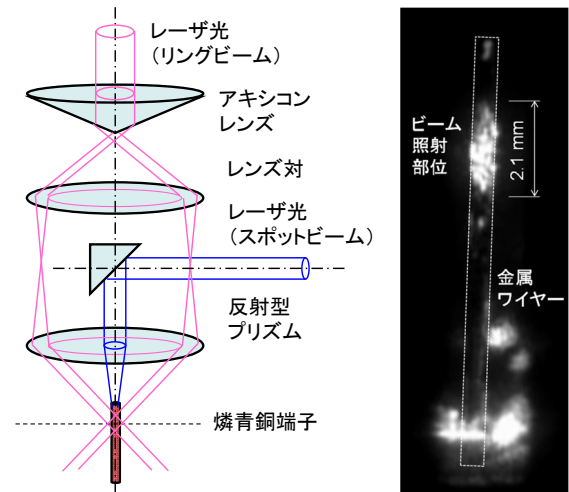
脱脂処理した燐青銅端子先端の約10 mmを、作製した錫マイクロ粒子ペーストに10秒間浸漬させ、ペーストを塗布した。その後、大気中で電気炉を用いて100℃、3分間の仮乾燥を行い、ペースト中に含まれるほとんどの有機溶媒を除去した。

3・2 リングビーム焼結法による錫焼結膜形成

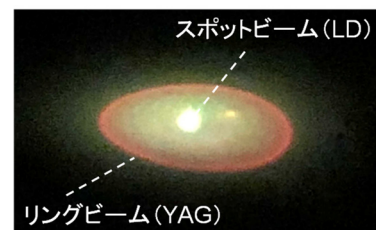
リングビームに整形したCW Nd:YAGレーザー（出力35

～84 W）を、不活性ガスであるアルゴン雰囲気中において、燐青銅端子先端の錫マイクロ粒子ペースト塗布膜に照射することで錫焼結膜を形成した。

このとき、リングビームを端子の根元側から先端方向に、走査速度1～4 mm/sで走査しながら照射した。ビームが塗布膜や端子に照射されている時間は、1～4秒程度となる。スポット-リングビームレーザー焼結の場合は、スポットビーム（青色半導体レーザー、出力0.3 W）を燐青銅端子先端に照射しながら、上述のリングビーム焼結を行った。



(a) 照射光学系 (b) φ0.5 mm ワイヤ先端に照射したリングビーム



(c) スポット-リング複合ビーム（焦点ずらして撮影）

図3 リングビーム照射光学系

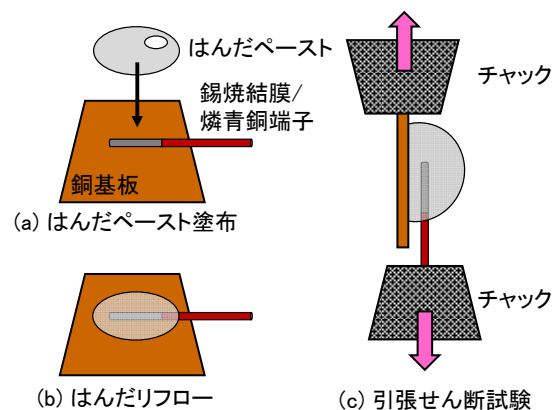


図4 錫膜形成燐青銅端子へのはんだリフローと引張せん断試験

3・3 錫焼結膜の観察と評価

形成した錫焼結膜の表面を、アセトンに浸漬させた綿棒で払拭して摩擦試験を行い、レーザ焼結膜表面や端子の断面観察によって、クラックの有無やピンホールサイズ、焼結膜厚の均一性を確認した。

はんだ濡れ性及び引張せん断試験には、鉛フリーはんだ（千住金属工業株式会社製 S70-HF Type4, Sn-Ag3.0-Cu0.5）を用いた。銅基板上に、鉛フリーはんだを塗布し、その上に錫焼結膜を形成した燐青銅端子を配置し、ホットプレートを用いてはんだリフローを行った。はんだ接合した錫焼結膜形成の燐青銅端子と銅基板を、引張試験機（株式会社島津製作所製 EZ-LX, 引張速度 2 mm/min）を使用して引張り、はんだ／錫焼結膜または、錫焼結膜／燐青銅端子の接合荷重を評価した。図4に引張せん断試験の方法を示す。このとき、電気めっき法で同じ燐青銅端子に形成した厚さ 5 μm, 10 μm の電気錫めっきサンプルと比較した。

また、錫焼結膜を形成した燐青銅端子を冷間埋込み樹脂に埋込、断面研磨後に錫焼結膜と燐青銅端子界面の SEM 観察および EDX による元素分析を行った。得られた結果から、焼結膜と端子との密着メカニズムについて考察した。

4. 実験結果および考察

4・1 錫マイクロ粒子ペーストの作製

混合した錫マイクロ粒子ペーストの、室温での保管時間に対する粘度の変化を図5に示す。混合直後のペーストの粘度は約 40 mPa・s で塗布に十分な粘度である。保管時間 30 分以内の粘度は 50 mPa・s 前後であったが、30 分を超えると徐々にペーストの粘度が変化し、20 mPa・s まで低下した。これは錫マイクロ粒子の沈殿によると考えられ、ペーストの安定性が課題となる。そこで燐青銅端子に塗布する場合は、混合から 30 分以内のペーストを使用した。

4・2 燐青銅端子へのペースト塗布膜形成

図6(a)に、使用した燐青銅端子と、端子先端に形成した仮乾燥後の錫マイクロ粒子ペースト塗布膜を示す。錫マイクロ粒子は、塗布部分にランダムに存在することが確認できる。また燐青銅端子の先端部分に塗布漏れが見られるものの、膜厚はおおむね均一で、端子の軸方向における塗布膜のばらつきも観察されていない。

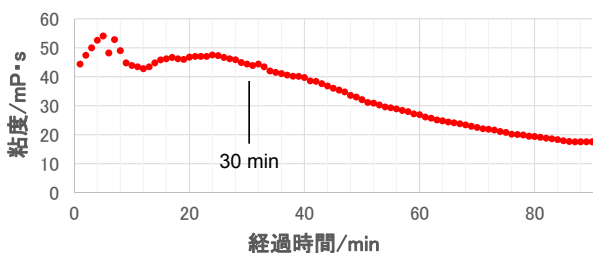
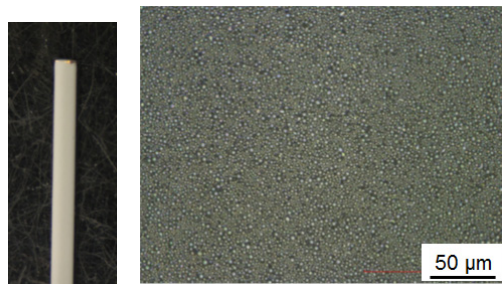
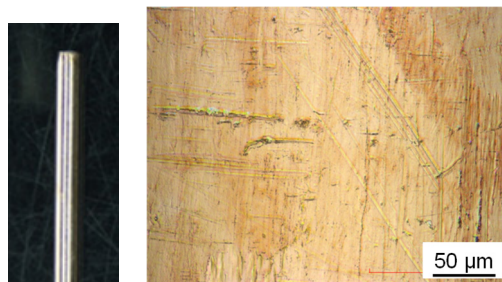


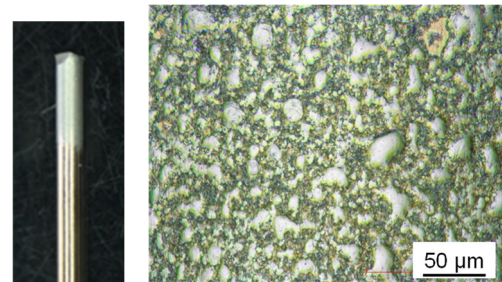
図5 錫マイクロ粒子ペーストの経過時間安定性



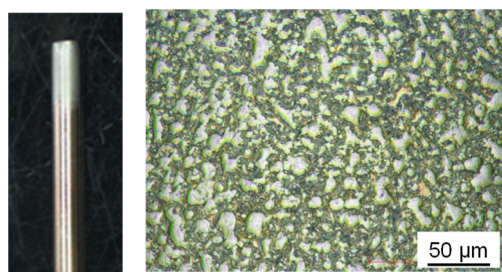
(a) 仮乾燥後の塗布膜（レーザ照射前）



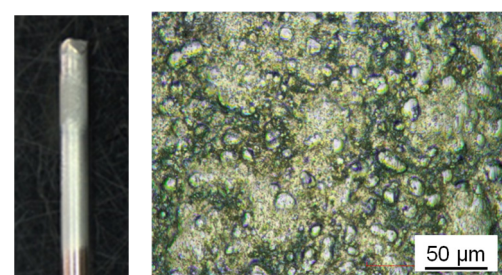
(b) 出力 35 W



(c) 出力 52.6 W



(d) 出力 67.3 W



(e) 出力 83.8 W

図6 燐青銅端子先端に形成した錫ペースト塗布膜とリングビームレーザ照射後の錫焼結膜（左：外観，右：拡大像）：Z軸ステージ走査速度 2 mm/s

4・3 錫マイクロ粒子のリングビームレーザ焼結

図6(b)~(e)に、仮乾燥後の錫塗布膜にリングビームレーザを照射した結果を示す。走査速度を1~4 mm/sに変更したところ、走査速度1 mm/sでは端子先端での燃焼現象が観察され、安定した照射が可能な2 mm/sを選択した。

出力35.0 Wのリングビームを照射した結果、焼結膜は端子から剥離し、密着性のある錫焼結膜の形成は確認されなかった。一方で、出力52.6 W, 67.3 Wのリングビームを照射すると、アセトンに浸漬させた綿棒による摩擦試験に耐える、光沢のある錫焼結膜が形成された。焼結膜は、大きさ約10~30 μmの錫焼結粒が照射部全体に均一に形成され、未焼結の錫マイクロ粒子(平均粒子径2.5 μm)は観察されない。また、ペースト中のバインダや不純物の蒸発による目立ったクラックやピンホールも観察されない。しかしながら、図7の焼結膜を形成した燐青銅端子断面の光学顕微鏡像を見ると、錫焼結膜は全周囲で形成されているが、円周方向の膜厚は約10~30 μmと、ばらつきが3倍を超え、塗布膜厚の均一化が課題となる。

出力67.3 Wの場合は錫焼結膜の一部が酸化し、さらに高出力な83.8 Wの場合は、端子先端から塗布膜全体が焼結するものの、端子先端部分の錫焼結膜が酸化、変色して光沢がないことがわかる。

同様に形成した錫マイクロ粒子ペースト塗布膜に、中心が青色半導体レーザ(0.3 W)の2波長スポットリング複合ビームを照射した。図8に得られた錫焼結膜の顕微鏡像を示す。その結果、錫の焼結粒の大きさは約10~20 μmと、リングビームのみを照射する場合よりも小さく、均一に形成される傾向にあった。これは、燐青銅基板の吸収スペクトルを測定すると、青色波長は近赤外波長よりも50%以上高い吸収率を示すことと、スポットビームの端子先端への連続的な照射によって、リングビームが照射される前に、気泡形成の原因となる有機溶媒やバインダの分解が徐々に進行し、その後錫マイクロ粒子が焼結したためと推測される。

4・4 レーザ焼結錫焼結膜へのはんだ濡れ性試験および引張せん断試験

図9に、錫焼結膜のはんだ濡れ性試験の結果を示す。錫焼結膜を形成した端子と、銅基板上に塗布した鉛フリーはんだペースト(Sn-Ag3.0-Cu0.5)を、はんだのリフローによって接合した。その結果、はんだ表面からの観察では、燐青銅端子や錫焼結膜表面に、はんだが完全にはじかれることなく、銅基板と端子が接合されたことがわかる。

次に接合した端子と銅基板の引張せん断試験を実施し、焼結膜の接合荷重または燐青銅端子の破断荷重を測定した。図10の結果から、めっき膜を施していない裸の燐青銅端子の引張せん断強度は約420 Nで、これは燐青銅端子自身の破断荷重となる。また電気錫めっき膜サンプル(膜厚5 μm, 10 μm)の引張せん断荷重は、膜厚5 μmの場合は約400 N(接合面積から算出した応力は約31.8 MPa)、膜厚10 μmの場合は約410 N(約32.6 MPa)

となり、同様に燐青銅端子が破断した。

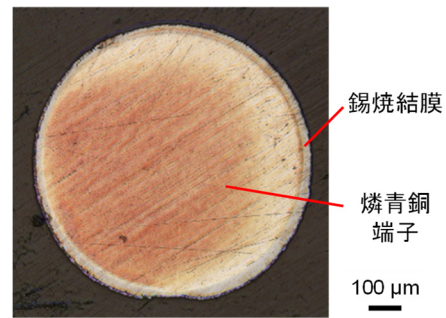


図7 レーザ焼結膜形成後の端子断面の光学顕微鏡像

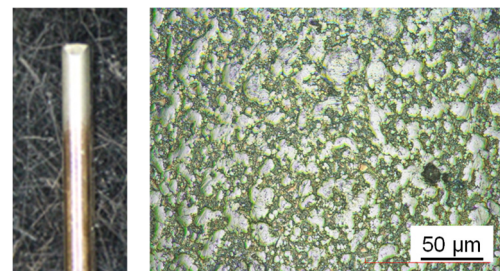


図8 スポットリングビームレーザ焼結法で燐青銅端子に形成した錫焼結膜(左:外観, 右:拡大像):

レーザ出力 52.6 W@1064 nm+0.3 W@405 nm,
Z軸ステージ走査速度 2 mm/s

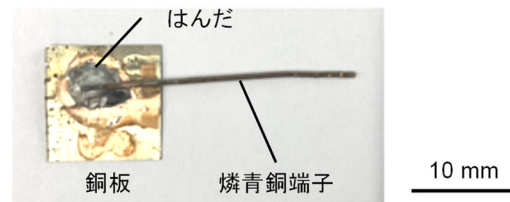


図9 はんだ濡れ性試験結果:

レーザ出力 52.6 W, 走査速度 2 mm/s

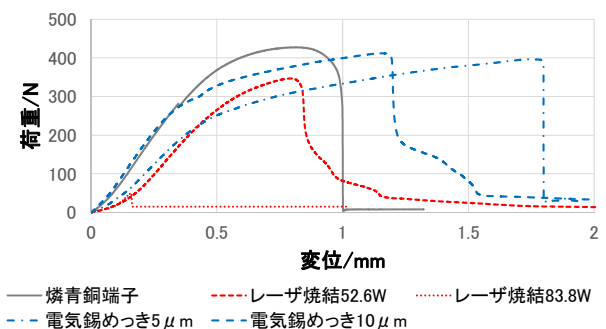
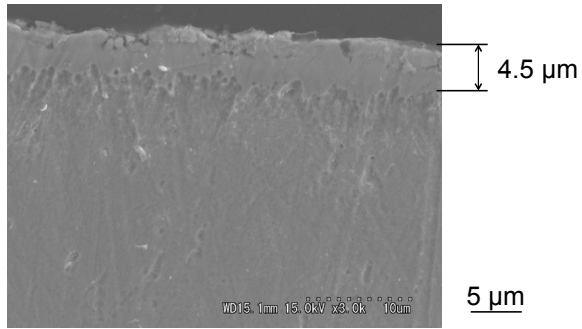
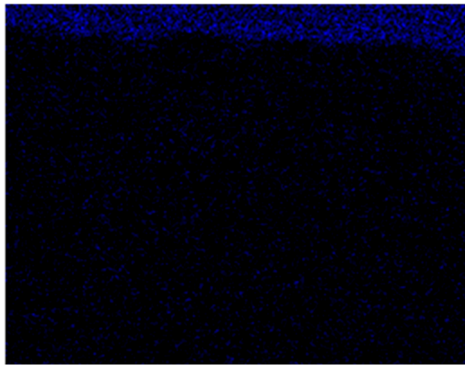


図10 はんだ接合サンプルの荷重-伸び線図:

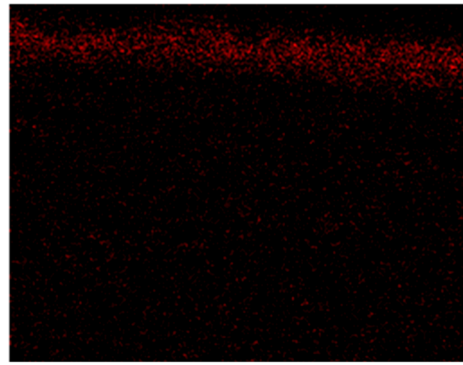
(a) 燐青銅端子, (b) レーザ焼結膜 52.6 W, (c) レーザ焼結膜 83.8 W, (d) 電気錫めっき膜厚 5 μm, (e) 電気錫めっき膜厚 10 μm



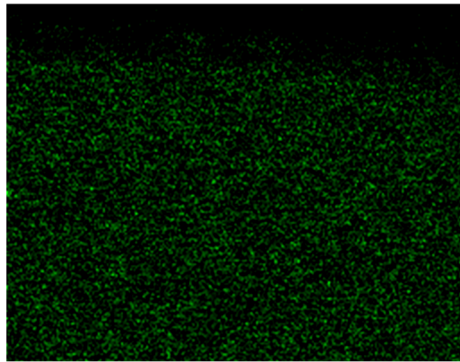
(a) SEM 像



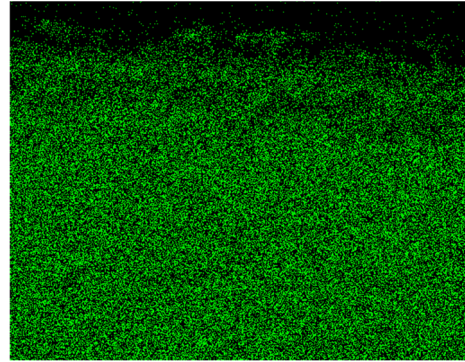
(b) C K



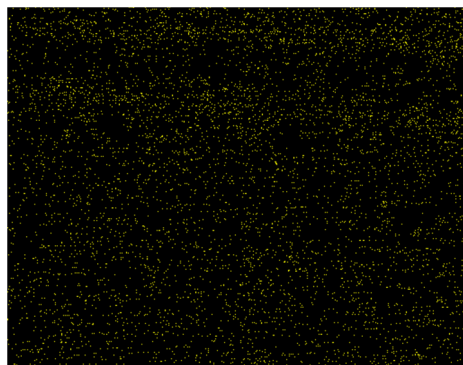
(c) Sn L



(d) Cu K



(e) Cu L



(f) O K



(g) P K

図11 リングビームレーザー焼結法で磷青铜端子に形成した錫焼結膜断面の(a) SEM 像
および(b)~(g) EDX 像 : レーザ出力 52.6 W, 走査速度 2 mm/s

一方、出力 52.6 W で形成した錫焼結膜における引張せん断荷重は約 346 N (約 27.5 MPa) で、はんだと錫焼結膜界面で破断した。この値は、電気めっき膜の引張せん断強度の約 86%となる。引張せん断強度が劣る原因は、焼結膜の膜厚が薄いことと、レーザー照射時の錫表面の酸化と考えられる。レーザー出力 83.8W で形成したサンプルの場合は、錫の焼結膜全体が酸化したため、引張せん断荷重は約 50 N (約 4.0 MPa) にとどまった。

4・5 レーザ焼結錫焼結膜の EDX 元素分析結果

錫焼結膜を形成した燐青銅端子断面の SEM 観察、焼結膜と燐青銅の界面の EDX 元素分析を行った。図 1 1 (a) に、出力 52.6 W のリングビーム照射によって形成した錫焼結膜断面の SEM 像を示す。図 1 1 の写真の最上部は埋込用の樹脂である。この断面の SEM 像から、焼結膜表面付近には深さ 1 μm ほどの微細なクラックが観察されるものの、ポイドやクラックは無く、錫焼結膜と燐青銅端子の界面は凹凸であることが分かる。また図 1 1 (b)~(g) の EDX 像から、この厚さ約 4.5 μm の層には銅と錫の両方分布するため、錫と銅の相互拡散によって形成したと推測される。この層の中心の大きさ 10 μm \times 10 μm のエリアを元素分析した結果、錫が 11.28 at%、銅が 22.23 at% 存在し、金属化合物である Cu_3Sn や Cu_6Sn_5 等の形成は確認されなかった。

このように、錫マイクロ粒子焼結のための 4 秒程度のレーザー照射時間で、錫と銅の相互拡散が誘起され、錫焼結膜と銅合金端子との密着性発現に寄与したと推測される。

5. 結論

錫マイクロ粒子のリングビームレーザー焼結法を用いて燐青銅端子先端に錫焼結膜形成を行った結果、アルゴンガス雰囲気中で、出力 52.6 W、ステージ走査速度 2 mm/s の照射条件で、ピンホールやクラックのない厚さ約 10 μm の錫焼結膜形成が確認された。錫焼結膜と燐青銅端子との密着性発現の要因は錫と銅の相互拡散と推測され、端子の周方向に照射可能なリングビームの照射で、電気めっき膜の約 86%の引張せん断強度が得られた。

一方で、銅や錫に対して高い吸収率を示す青色レーザーのスポットビームを同時に照射する、2 波長リングビームレーザー焼結では、錫焼結体のサイズが減少する傾向が見られ、青色レーザーの照射で有機溶媒やバインダの分解が進行し、それから錫マイクロ粒子が焼結したためと推測される。

しかしながら、塗布膜厚の均一性や円周方向の焼結膜厚のばらつき改善が必要で、錫マイクロ粒子ペーストの配合や塗布方法の改善、2 波長スポット-リングビームレーザー焼結技術のさらなる検討が必要となる。さらに錫めっきは、長期信頼性評価や下地めっきなどによるウイスカ対策⁹、¹⁰も必要で、レーザー焼結膜の長期安定性の確認によって、金属マイクロ粒子のレーザー焼結技術の実現可能性が高まる。

謝 辞

この研究の一部は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成の支援の下に実施された。またサンプル作製と評価で助言していただいた株式会社 M&M 研究所の御田護氏、前川克廣氏、西恵理子氏に感謝する。

参考文献

- 1) たとえば、電気鍍金研究会：現代めっき教本、(2011)、pp. 245-258, 342-345、日刊工業新聞社
- 2) 藤原裕・長尾敏光・榎本英彦・星加洋：複合めっき法による Sn-Ag 合金被膜の鉛フリーはんだめっきとしての特性、エレクトロニクス実装学会誌、Vol. 5, No. 4, (2002)、pp. 366-371
- 3) 時尾香苗：Sn-Pb 合金めっき代替としての Sn めっき、表面技術、Vol. 66, No. 5, (2015)、pp. 191-194
- 4) K. Maekawa, K. Yamasaki, T. Niizeki, M. Mita, Y. Matsuba, N. Terada, H. Saito: Drop-on-demand Laser Sintering with Silver Nanoparticles for Electronics Packaging, IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, PACKAGING AND MANUFACTURING TECHNOLOGY(TEMP), Vol. 2, No. 5, (2012)、pp. 868-877
- 5) M. Yamaguchi, N. Miyagi, M. Mita, K. Yamasaki and K. Maekawa: Selective Laser Sintering with Gold Nanoparticles on Stainless Steel for Electrical Components, Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging (Trans JIEP), Vol. 9, (2016)、pp. E16-008-1 - E16-008-8.
- 6) H. Sonoda, R. Atsumi, M. Mita, K. Yamasaki, and K. Maekawa: On-Demand Laser-Sintering of Copper Micro-Particles on Ferrite/Epoxy Resin Substrates for Power Electronics Devices, Proceedings of 2016 18th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC), Singapore, Nov. 30-Dec. 3 2016, (2016) pp. #103
- 7) 坪井昭彦・小川剛充・池田剛司・沓名宗春・徐国建：高出力ファイバーレーザーによるリングビーム樹脂溶着の検討、レーザー加工学会誌、Vol. 14, No. 4, (2007)、pp. 15-20
- 8) 塚本雅裕：革新的イノベーション創造プログラム (SIP) 革新的設計生産技術「高付加価値設計・製造を実現するレーザーコーティング技術開発」—100 W 級青色半導体レーザーコーティング装置開発—、レーザー加工学会誌、Vol. 24, No. 2 (2017)、pp. 4-6
- 9) 小谷野英勝：Pb フリーはんだめっきの現状と Sn めっきのウイスカ対策、表面技術、Vol. 55, No. 9, (2004)、pp. 12-15
- 10) 一般社団法人エレクトロニクス実装学会 錫ウイスカ研究会(編集)：高信頼性鉛フリーめっきと錫ウイスカ対策、(2013)、pp. 64-72、日刊工業新聞社