

特集 脱フロンを達成したプリント板無洗浄化技術*

ショートノート No-clean Soldering Technique for Printed-circuit Board

伊藤直樹 吉野 睦 石川純次 竹中 修
Naoki ITOH Mutsumi YOSHINO Jyunji ISHIKAWA Osamu TAKENAKA

In order to abolish specified chlorofluorocarbons for the purpose of ozone layer protection, hydrochlorofluorocarbons was used for printed-circuit board clean process. But, as hydrochlorofluorocarbons are regulated, no-clean soldering technique realization has been desired. Printed-circuit board soldering consists of flow soldering used of melting solder and reflow soldering used of solder paste. As correspondence related to the latter no-clean soldering, the paper is focused on solder paste development.

Key Words : Soldering, No-clean, Solder paste, Printed-circuit board

1. まえがき

大気オゾン層保護を目的とした特定フロン使用の全廃に対し、プリント基板実装の洗浄工程では代替フロンを使用して洗浄してきた。洗浄は、はんだ付後のフラックス残渣による製品特性の低下を懸念して実施していたものである。しかし、代替フロンに関しても規制の対象となることから、脱フロンの最終ステップである無洗浄の実現が望まれてきた。

プリント基板のはんだ付には、溶融噴流はんだを用いるフローはんだ付とはんだペーストを用いるリフローはんだ付がある。このうち、リフローはんだ付の脱フロン対応として新規にはんだペーストを開発し、はんだ付後の無洗浄化を可能としたので報告する。

2. 現状把握

リフローはんだ付においては、はんだペーストを用いる。従来の工程は Fig. 1 に示すように、はんだペースト印刷・SMD 部品搭載・リフロー加熱・洗浄から成っていた。ここで用いられるはんだペーストは、はんだ金属粉と有機物を練ってペースト状にしたものである。この中には、酸化皮膜を還元しはんだ付性を良好とするのに必要なハロゲン等の活性剤と印刷性・部品搭載工程に必要なベース樹脂・溶剤等が添加されている。洗浄は、特性低下の懸念があるこれらはんだ付後の残渣を除去する目的で実施されてきた。現状のはんだペー

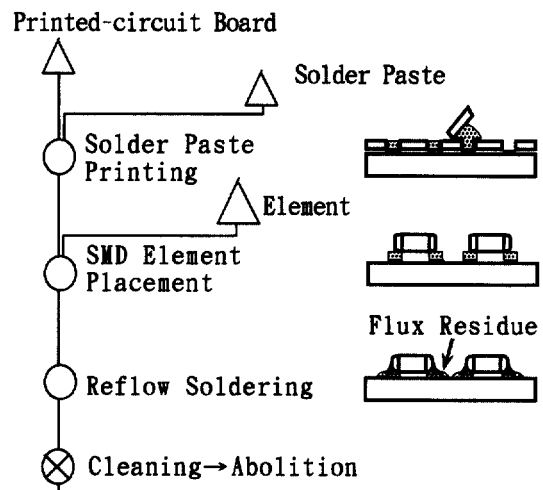


Fig. 1 Reflow soldering process

Characteristic	Problem
Insulation reliability Lowering	<p>H₂O Adsorption → Insulation Lowering</p>
Residue Crack	<p>Dewing → Leak</p>

Fig. 2 No-clean soldering subject

ストを用い、無洗浄を実施した場合、Fig. 2 に示すような製品の特性低下が懸念される。1つは、はんだ付

*自動車技術会 1996 年秋季大会講演集 No.964 より加筆転載

後に残留した余剰のハロゲン系活性剤が市場環境下で水分を吸着した場合、絶縁低下を生じるといふものである。もう1つは、残渣膜が市場環境下の熱ストレスで亀裂を生じ、そこに結露してリークするものである。この2つの大きな課題を解決するために、新規のはんだペースト開発が必要となった。

3. 材料開発

3.1 はんだ付性と絶縁信頼性の両立

十分なハロゲン添加により、ぬれ性は良好になる。しかし、はんだ付後は残留したハロゲンで絶縁性を損ねる懸念がある。よって、はんだ付時には十分なハロゲンを有し、はんだ付後に余剰のハロゲンの活性を失わせることではんだ付性と絶縁信頼性の両立を目指し

た。この失活性の原理を Fig. 3 に示す。はんだ付の初期はハロゲンは活性剤中で安定であり、はんだ付時にはハロゲンが遊離し活性化する。そして、はんだ付後は、はんだ付時に供給された熱により失活剤の2重結合が開環して遊離ハロゲンを捕捉・共有結合化し、失活して安定化するというものである。

3.2 残渣膜の亀裂発生防止

残渣膜は主にベース樹脂が残留したものである。Fig. 4 に示すように、従来ベース樹脂として使用していたロジンはプリント基板に発生する膜応力に対する許容応力に余裕がない。一方、今回新たに開発したレジンは、膜応力に対し十分な許容応力を有する。これにより、残渣膜の亀裂発生防止を可能とした。

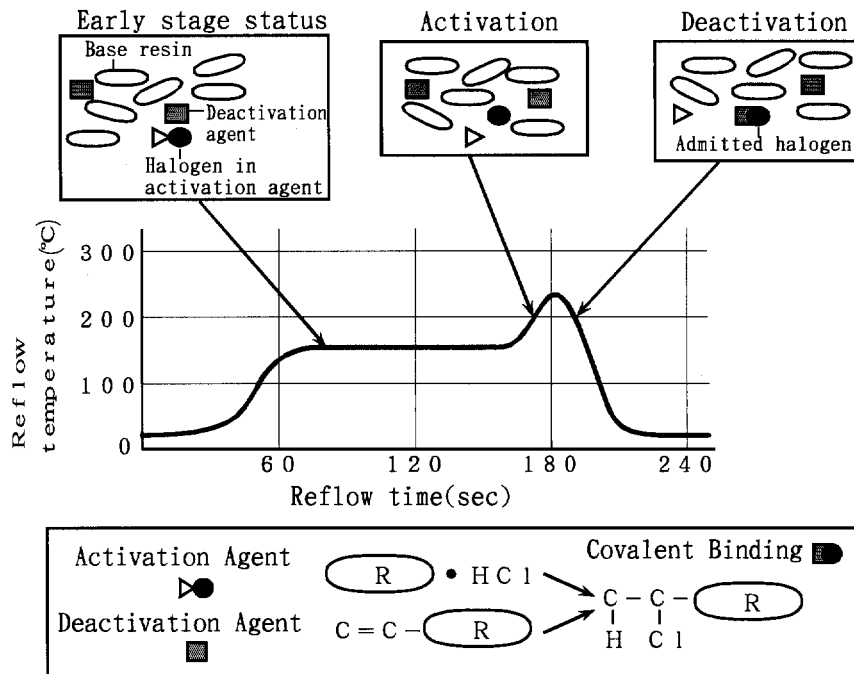


Fig. 3 Deactivation principle

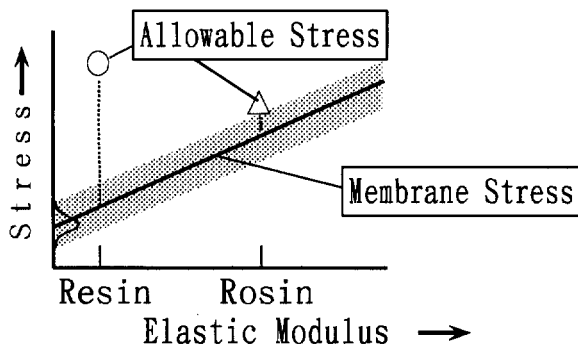


Fig. 4 Allowable stress

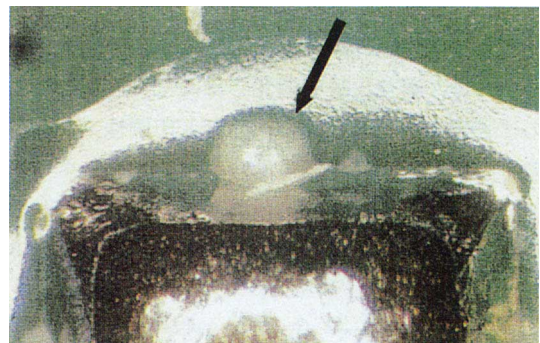


Fig. 5 Albinism in flux residue

3. 3 無洗浄はんだペーストの主な役割と成分

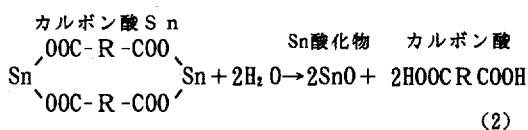
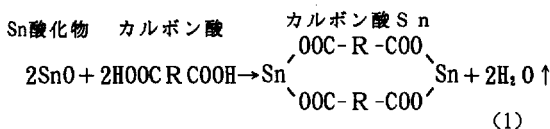
無洗浄はんだペーストの主な役割と成分について、Table 1 に示す。固形分として、残渣亀裂防止のためレジンを使用し、更に可撓性付与・チキソ性付与の目的で別種のワックスを附加した。活性剤としては、酸化膜除去・ぬれ性向上の目的でハロゲン塩・カルボン酸を使用した。ここで新規に導入した生活方式に必要な失活剤を附加し、更に印刷性付与の目的で附加した溶剤といった成分から校正されている。

Table 1 Role and Component

	Role	Component
Solids	No-crack	Resin
	Flexibility	Wax
	Thixotropy	Wax
Activation agent	Oxides removal	Halogenide
	Wetting	Organic acid
Deactivation agent	Deactivation	Deactivation agent
Solvents	Printing	Solvents

3. 4 試作評価結果

無洗浄の2課題は、上述のように失活方式の導入、柔軟なレジ採用により、解決した。そこで、次にはんだペーストの試作及び評価を実施した。試作時のはんだペーストを用い種々製品評価を実施したところ、冷熱+結露試験において Fig. 5 に示すように残渣中に白化物の凝集が生じ、近傍のCuパターンが微量腐食した。分析の結果、この白化物は(1)式に示すように、カルボン酸が溶融はんだ中のSnOと反応しカルボン酸Snとなって凝集析出したものと判明した。カルボン酸は、はんだの表面張力を低下させ、ぬれ性を向上させる目的ではんだペースト中に添加した活性剤である。また、



(2)式に示すように生成したカルボン酸Snが水により解離し、そのカルボン酸によってパターン部のCuが腐食したと考えられる。

ところで、従来のはんだペーストにもこのカルボン酸は添加されており、はんだ付後はカルボン酸Snが生成している。しかし、Table 2 に示すように今回のレジ系ベース樹脂と比較し、従来のロジン系ベース樹脂は、カルボン酸・カルボン酸Snの溶解度が高い。このためカルボン酸Snは凝集析出せず白化は顕在化しなかった。カルボン酸Snは、レジ系ベース樹脂中で凝集状態にあると Fig. 6 に示すように水で容易に解離するが、溶解し分散状態になっているとベース樹脂の発水性のため解離は生じず腐食も抑えられる。

Table 2 Solubility

Base	Organic Acid	Sn Organic Acid
Resin	8%	4.5%
Rosin	16%	8%

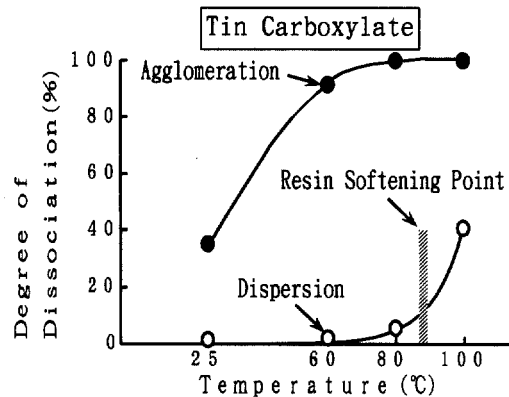


Fig. 6 Carboxylic acid dissociation

4. 白化物解消

4. 1 白化物発生メカニズム

パターン部のCuの腐食を防止するためには、有機酸Snの凝集(白化)を解消する必要がある。凝集を解消するために、まず、その発生メカニズムを解明した。方法として、Fig. 7 に示す高温顕微鏡下ではんだ付プロセスをその場観察した。その際、凝集の様子を可視化するために、有機酸と特に親和性の強い試薬をはんだペーストに添加した。これによると有機酸Snは、わずかに凝集しながら溶融はんだの上部から滑り落ち、はんだのへりの部分に集まり更に凝集を進めることが観察された(Fig. 8)。その後、加熱によりこの凝集部は白化した。すなわち、白化物となる有機酸Snの凝集

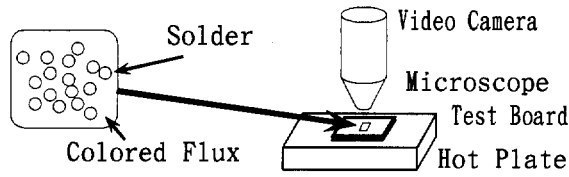


Fig. 7 Soldering Process Observation



Fig. 8 Agglomeration process

は、はんだ付直後から存在し、その後の加熱により結晶化し白化に至ったことが判明した。

4. 2 白化物解消の考え方

上述のようにカルボン酸 Sn である白化物は、はんだ付時の反応生成物であることが確認された。よって、解消の方法としては(1)式の左辺、すなわち、原因物質である SnO・カルボン酸を減少、あるいは、変更することが考えられる。

まず、原因物質の減少であるが、カルボン酸 Sn の減量ははんだ付性の低下につながり適切ではない。また、SnO ははんだそのものに起因するため減少することは難しい。

次に原因物質の変更であるが、SnO は不可である。カルボン酸の変更について以下検討する。

4. 3 カルボン酸の適正化による白化物解消

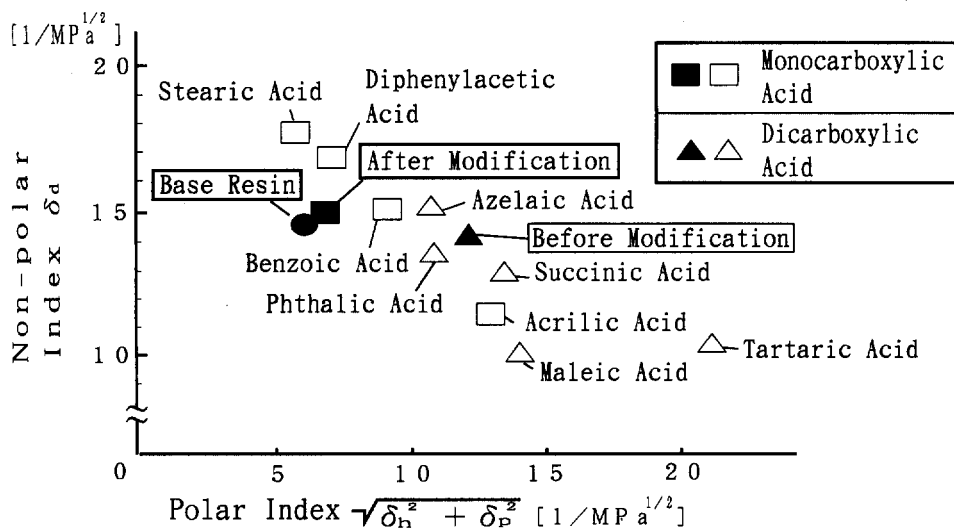


Fig. 10 Solubility parameters

白化物は、ベース樹脂中にカルボン酸 Sn が溶解しきれずに凝集したものである。今回、カルボン酸の適正化により白化物を解消するに当たり、溶解性理論を適用した¹⁾⁻³⁾。一般にギブスの自由エネルギー $\Delta G < 0$ ならば、物質同士は相溶(溶解)する。 ΔG は物質の種々の特性値から算出でき、今回のカルボン酸の適正化にはカルボン酸 Sn の分子量の低減、ベース樹脂とカルボン酸の相溶性パラメータの漸近(相溶性の向上)が有効と考えた。まず、カルボン酸 Sn の分子量の低減であるが、原因となったカルボン酸は2価である。また、Sn も一般的に2価であるため、Fig. 9 に示すようにカルボン酸 Sn が巨大分子化している可能性がある。よって、1価のカルボン酸にすればカルボン酸2分子と Sn 1分子で分子形態は完結し、巨大分子とはならない。検証のため、2価及び1価のカルボン酸それぞれ数種類を用いてカルボン酸 Sn の凝集を調査したところ、概ね2価のカルボン酸 Sn において凝集が認められた。これにより、2価のカルボン酸の Sn 塩が大分子化し、1価のカルボン酸の Sn 塩が小分子化しないことが間接的に確認できた。

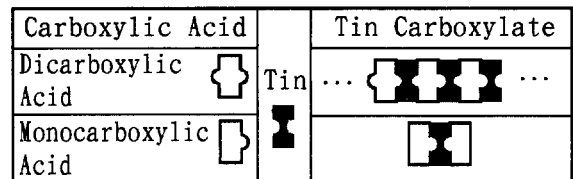


Fig. 9 Molecule form

次に、ベース樹脂とカルボン酸の相溶性パラメータの漸近についてはハンセンの図を使用した⁴⁾。Fig. 10 はハンセンの相溶性理論から各物質をプロットしたもの

ので、相対的に距離に近いもの同士は相溶性が高く、遠いものは低いことを示す。

上述の2つの考え方にに基づき、1価でありベース樹脂と相溶性の良いカルボン酸を選定し、残渣白化を解消した。

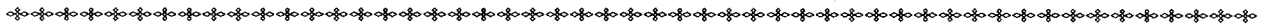
5. む す び

今回、プリント基板用無洗浄はんだペースト開発の試作時に、残渣中の白化が問題となった。この白化物が、はんだ溶融時にぬれ性向上の目的で添加したカルボン酸とはんだ中のSnの反応生成物であるカルボン酸Snが凝集したものと判明した。また、カルボン酸Snが凝集した原因は、ベース樹脂との相溶性によるものと

考え、相溶性理論を基にカルボン酸を適正化し白化を解消した。これにより、プリント基板の無洗浄リフローはんだ付を可能とする材料を開発した。

＜参 考 文 献＞

- 1) Allan F.M. Barton: HANDBOOK of SOLUBILITY PARAMETERS and OTHER COHESION PARAMETERS (CRC PRESS)
- 2) 原崎勇次：塗装技術, 3, P. 129(1987).
- 3) 原崎勇次：塗装技術, 4, P. 119(1987).
- 4) C.M. Hansen: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 8(1) 2(1969).



＜著 者＞



伊藤 直樹 (いとう なおき)
生産技術開発2部
はんだ付接合技術研究に従事。



石川 純次(いしかわ じゅんじ)
生産技術開発2部
電子・半導体加工の生産技術開発に従事。



吉野 睦 (よしの むつみ)
生産技術開発2部
はんだ付接合技術研究に従事。



竹中 修 (たけなか おさむ)
生産技術開発2部
化学処理, 表面技術, 電子・半導体加工の生産技術開発に従事。