実用に即したはんだリサイクル技術

田中 武志*, 島田 陽三**, 高橋 英志*, 田路 和幸*

Effective and Low Energy Recycling Method for Solder Paste

Takeshi TANAKA*, Yozo SHIMADA**, Hideyuki TAKAHASHI*, and Kazuyuki TOHJI*

* 東北大学大学院環境科学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-20)

** 現所属: JAPEX (〒059-1364 北海道苫小牧市字沼ノ端134-648)

* Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University (6-6-20 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579)

** Present: JAPEX (134-648 Numanohata, Tomakomai-shi, Hokkaido 059-1364)

1. 緒 論

現代社会においてエレクトロニクス産業は大きな発展を遂げているが、その背景には、集積回路や半導体などの電子部品の高品質化とともに、微細で緻密な集積回路を作製するための技術革新がある。集積回路に電子部品を実装するために欠かせない材料が「はんだ（接合材料）」であり、古くからスズ-鉛合金がはんだとして有効活用されてきた。

スズ-鉛合金は安価で融点が低く¹⁾、加工が容易で、かつ他の金属との接合性（以降、濡れ性と表記する）が高い²⁾など、接合材料としての特性が極めて高いことから、古来より全世界で利用されてきた。一方で、科学の発展とともにさまざまな原料が人体や環境へ与える影響が評価され、さまざまな物質の使用に対する制限や製品に対する使用が見直されてきた。はんだに含まれる鉛に対しては、自然界に流出した場合はあらゆる動植物に対し影響を与えること、慢性的に生体内に取り込まれた場合は神経麻痺などを引き起こすことが報告された³⁾。鉛は蓄積型金属であるため、生体内に取り込まれた場合には排出されにくく、摂取した生物に蓄積される。さらに、鉛を蓄積した生物を上位捕食者が捕食することにより鉛はさらに蓄積される。このような連鎖が繰り返されることにより上位捕食者（われわれ人間などの動植物）ほど濃縮され、蓄積された鉛により影響が顕著となる（生物濃縮）⁴⁾。このような背景から、近年の精密機器業界では製品中に含まれる鉛量を低減させる鉛フリー化が求められている。電子実装分野においては、鉛フリー化を達成するための新規はんだ合金（以降、鉛フリーはんだ、と表記）の研究開発が精力的に行われ、Sn-Ag系合金（融点：221°C程度）、Sn-Bi系合金（融点：138°C程度）、Sn-Zn系合金（融点：198.5°C程度）などが報告されている^{5),6)}。このようなさまざまな組成の中で、特に、Sn-Ag-Cu系合金（融点：217°C程度）がSn-Pb系合金と代替可能な新規接合材料として広く実用化されてい

る⁷⁾。

鉛フリーはんだの実用化とともに、現代の電子実装は、はんだコテとはんだ線を用いたはんだ付けから、“はんだペースト”を用いた電子実装へと大きく変化している。“はんだペースト”はろう接材料の一種であり、スズを主成分とした金属合金粒子（Sn-Ag-Cu粒子など）と松脂やフラックス、ハロゲン活性剤を含んだ有機物成分を混合したフラックスを混錬して作成したペースト状の材料である⁸⁾。この“はんだペースト”はマスクを用いることで電子基板上の微細部に簡便に塗布可能であり、その上に電子部品をマウントし、リフロー炉などにより昇温させれば、基盤と電子部品を実装することが可能である。このように、はんだペーストを用いた電子実装は、簡便にかつ一度に大量に電子部品を実装可能であり、接合材料の融点を変化させれば電子基板の両面に実装することが可能であるため、現代の精密機器業界では必須の材料となっている。近年のはんだペーストの使用量増加は著しく、2003年度では542億円の規模であったはんだペーストが2008年度では987億円と180%以上の伸び率を示している。このようにはんだペーストは現代工業における重要な電子接合材料となっている。

しかしながら、はんだペーストは時間の経過（冷暗所保存で3～5カ月程度）によりフラックス成分が硬化し使用が不可能となるため、製品の30～50%は使用できずに廃棄されている。これまでは、廃はんだペーストは鉛精錬所で溶解し、再精製・インゴット化を経て、再粉体化することでリサイクルされてきた。鉛を含有したはんだペーストは鉛精錬を利用することにより簡便にリサイクル可能であったが、鉛フリーはんだ化により従来の鉛精錬所でのリサイクルは不可能となった。また、ほかの精錬所を利用する場合でも鉛フリー化に伴う高融点化のために消費エネルギーが増加するなど、鉛フリー化によって新たな問題も生じている。さらに、鉛フリーはんだを大規模な処理施設が存在しないため、町工場などの設備が不十分な施設において

処理されるようになり、その結果として、環境負荷ガスや有害ガスなどを含むガスが周辺に放出する新たな問題が生じるようになった。そこで、環境にやさしい省エネルギーで効率的に鉛はんだペーストをリサイクル可能な新規技術の構築が望まれていた。

一般的なのはんだリサイクル方法では金属成分のみがリサイクルされ、有機物成分は精錬中に燃焼除去される。言うまでもなく、環境負荷ガスや有害ガスの放出は燃焼時に生じ、燃焼・溶融・精錬時に大きくエネルギーが生じる。したがって、従来のリサイクル手法から、熱消費を伴うプロセス（燃焼・溶融・精錬）を除去すれば、このような問題を解決できると考えられる。ここで、はんだペーストは金属粒子と有機物成分で構成されている。すなわち、廃はんだペースト中から金属粒子を取り出すことが可能となれば、有害ガスの放出やエネルギー消費を抑制できると考えられる。言うまでもなく、有機物成分は有機溶媒に溶解する。したがって、廃はんだペースト中の有機成分を有機溶媒で溶解除去すれば、廃はんだペースト中のはんだ合金粒子を簡単に回収可能であると考えられる。

そこで本研究では、廃はんだペースト中に含まれるはんだ合金粒子を有機溶媒で回収するための技術開発について検討した。

2. 実験

廃はんだペースト10gに対し各種有機溶剤（アセトン、メタノール、エタノール、トルエン）10mlを添加・混合し2分間超音波洗浄処理を行った。洗浄後、上澄みの有機溶媒を除去し、粒子のみを回収した。洗浄回数による表面洗浄力の評価を行うため、洗浄操作を1回から複数回繰り返して粒子を回収した。回収した粒子に対し常温大気圧下で乾燥を行い、洗浄剤として使用した有機溶媒を完全に気化させ粉末状試料を回収した。

回収粒子表面上の有機系残留量はフーリエ変換赤外分光光度計（Fourier Transform InfraRed spectrometer, Thermo Scientific, AVATAR 360 FTIR, 以下FT-IR）により分析した。粒子表面状態は走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy, 日立製作所, S-4100, 以下SEM）、元素の同定はエネルギー分散型X線分析装置（Energy Dispersive X-ray microanalysis, エダックス・ジャパン, Genesis XM1, 以下SEM-EDX）を用いて評価した。粒子最表面の状態分析はX線光電子分光装置（X-ray Photoelectron Spectroscopy, 島津製作所, ESCA3400, 以下, XPS）を使用し、粒子表面上におけるBr 3d領域やSn 3d領域, Ag 3d領域, Cu 2p領域の結合エネルギー測定を行った。また粒子表面から深さ方向における結合エネルギーの変化を測定するため、Arガスによるエッチングを行った。エッチング時間は5秒から35秒, Arガスの圧力を 2×10^{-2} Paと設定した。

3. 結果および考察

洗浄操作に従って回収した粒子のFT-IR分析結果をFig. 1に示す。分析結果から1回の洗浄操作では粒子表面に有機物由来のピークが観測されたが、洗浄操作が2回以上ではピークが極端に減少することが確認された。この結果から、洗浄操作を2回以上行うことで粒子表面の有機物がほぼ除去されることが示唆される。

回収粒子のSEM表面観察結果をFig. 2に示す。Fig. 2

Fig. 1 FT-IR profiles of recovered solder particles

Fig. 2 SEM image of recovered solder particles as the function of treatment time, (A) 1st treatment, (B) 2nd treatment, (C) 3rd treatment

Fig. 3 SEM image of (A) original solder particles and (B) recovered solder particles (3rd treatment)

(A) (B) (C) はそれぞれ、1回、2回および3回の洗浄操作後の粒子のSEM観察結果を示している。観察結果より1回、2回の洗浄操作では粒子表面上に堆積物が残存することがわかる。一方、3回以上の洗浄操作を行った場合は、清浄な表面であることが観察された。これらの粒子の表面をSEM-EDXで分析したところ、Fig. 2 (A) 中に観測される粒子表面の斑点部位や接合部位は炭素元素を大量に含んでいることが観測された。一方、3回洗浄操作を行った粒子の表面からの炭素は検出限界以下であった。以上より、有機溶媒によるはんだペーストの洗浄操作を3回以上行うことで、粒子表面上に存在する有機物はほぼ除去可能であることを確認した。なお、温度による洗浄効果の違いは観測されなかった。

3回の洗浄操作を行ったはんだ合金粒子（以下、回収粒子と表記）と未使用のはんだ合金粒子（Sn96.5%–Ag3.0%–Cu0.5%粒子、原料粒子と表記）のSEM観察結果をFig. 3に示す。図より、両者の大きさや形態に大きな変化は観測されないことがわかるが、回収粒子の表面の方が原料粒子の表面よりも滑らかであることがわかる。すなわち、はんだペーストが製造され廃棄されるまでの間に、表面状態がわずかに変化していることがわかる。そこで、次に、XPSを用いて、それぞれの粒子の表面状態分析を行った。

原料粒子と回収粒子のXPSによる粒子表面分析結果をFig. 4に示す。本研究で用いたはんだ合金の組成はSn96.5%–Ag3.0%–Cu0.5%であることから、Sn 3d領域、Ag 3d領域およびCu 2p領域における結合エネルギー状態の分析を行ったが、本論文では顕著な差が観測されたSn 3d領域の分析結果を示す。なお、図中 (A) は原料粒子を用いた場合であり、(B) は回収粒子の結果を示している。また、試料のArエッチング前後の分析を行い、深さ方向分析結果（デプスプロファイル）として図示している。すなわち、最上段が未処理の試料表面の分析結果であり、次段が5秒間のArエッチング後試料表面の分析結果、再下段が

Fig. 4 XPS profiles at Sn 3d region of (A) original solder particle and (B) recycled solder particle (3rd treatment), with and without Ar etching (0–35 s)

35秒間のArエッチング後試料表面の分析結果、を示している。

Fig. 4 (A) に示した原料粒子のSn 3d領域でのXPS分析結果からはSnO₂の結合エネルギー (486.7 eV^{9),10}) と一致する位置のみにピークが観測されたのに対し、Fig. 4 (B) の回収粒子の場合はSnO₂とともに低エネルギー側にSnのピーク (485 eV¹⁰) が観測された。いずれの粒子の場合も、Arエッチング時間の増加とともにSnO₂のピーク強度は減少しSnのピーク強度は増加するが、SnO₂のピークが非検出となるために要するArエッチング時間は原料粒子の場合は約30秒であったのに対し回収粒子の場合は5秒以下であった。この結果は、回収粒子の場合、表面に存在する酸化物層の厚さが減少していることを意味している。

以上の回収粒子の表面分析結果より、製造から廃棄の過程において、はんだ合金粒子表面上のスズ酸化物層の厚さが著しく低減していることが明らかとなった。はんだペースト中には、金属粒子とともにさまざまな有機化合物が含まれているが、その中のハロゲン化合物は次式に従って金属粒子表面の酸化被膜層と反応し、はんだ合金微粒子表面の酸化被膜厚さを低減させた可能性が高いと考えられる¹¹⁾。

すなわち、酸化物厚さが低減する代わりに、粒子表面にはハロゲン化合物が存在する可能性が考えられる。そこで、回収粒子表面のBr 3d領域におけるXPS分析を行った。なお、はんだペースト調整に用いたハロゲン活性剤および臭化スズ（和光純薬社製、試薬特級、以下、SnBr₂と表記）を比較対照用の標準物質として用いた。

Fig. 5に示すBr領域のXPS分析結果より、回収粒子表面からのBrのピーク位置は68.7 eVであり、標準物質として用いたハロゲン活性剤および臭化スズのそれはそれぞれ

Fig. 5 XPS profiles at Br 3d region of recycled solder particles and halogen surfactant used in this experiment and SnBr_2

70.7eV および 69.4eV となった。この結果から粒子表面に存在する物質は明らかにハロゲン活性剤と異なることがわかる。式 (1) の反応式より、回収粒子表面から検出された Br 源は SnBr_2 であると考えられるが、XPS の測定結果からは回収粒子と標準サンプルとして測定した SnBr_2 のピーク位置と若干異なる。これは XPS 分析における表面内殻準位シフト (surface core level shift) によるものであると考えられる^{12),13)}。例えば、Riffe らはタングステンの表層におけるピーク位置はバルク体におけるピーク位置と相違があることを報告しており、これは表層とバルク体内部における結合手数の相違に起因したピーク位置変動であると述べている¹⁴⁾。表面内殻準位シフトがある場合には、 $\pm 0.5\text{eV}$ 程度ピーク位置が変動する^{12),13)}。以上より、本研究で用いた回収粒子は表面近傍に臭素化合物として存在し、標準サンプルとして用いた SnBr_2 (バルク体) とは若干ピークにずれが生じる可能性がある。ここで、JIS Z 3197 8.1.4.2 に従った手法にて測定された、3回の繰り返し洗浄処理を行った回収粒子表面上の残留ハロゲン量は 184ppm であった。本研究で用いたはんだ合金粒子 (直径 $32\mu\text{m}$) の表面積や、表面が酸化スズであること、さらに SnO_2 の密度や格子定数などを考慮すると、粒子表面に存在するスズと臭素の比率は $\text{Sn}:\text{Br}=1:2.77\sim 4.12$ の範囲となると計算される。これははんだ粒子を単純な真球として計算しているが、SEM 観察結果からもわかるように、実際のはんだ合金粒子表面には多数の凹凸が存在するため、真球よりも表面積が大きい。以上の結果を考慮すると、回収粒子表面は SnBr_2 に近い組成の $\text{Sn}-\text{Br}$ 化合物により覆われているものと考えられる。

以上の結果より、有機溶媒を用いて廃はんだペーストからはんだ合金粒子を回収することが可能であることが示された。回収粒子と原料粒子はサイズや形に大きな相違はないが、回収粒子の表面酸化被膜が低減し最表面が $\text{Sn}-\text{Br}$ 化

Fig. 6 Optical photograph of the integrated circuit board by using the solder paste synthesized from (A) new solder powders and (B) recycled powders (3rd treatment) with (a) halogen surfactant and (b) non halogen surfactant

合物化していること、また、表面がわずかに平滑化していること、がわかる。すなわち、回収粒子と原料粒子の状態は若干異なっている。一般的なリサイクルにおいて、回収品の特性は新品の特性と比較して低下することが多い。そこで、本手法により回収された粒子の電子実装材料としての特性を評価した。

回収した粒子と未使用粒子を、それぞれフラックスと混合し、はんだペーストを作製した。なお、フラックスはハロゲン活性剤含有、非含有の両方を使用した。Fig. 6 (A) および (B) は、それぞれ原料粒子および回収粒子を用いて調製したはんだペーストによる電子実装結果 (光学顕微鏡写真) である。図の上段 (a) ではハロゲン活性剤含有フラックス、下段 (b) はハロゲン活性剤非含有フラックスを用いてはんだペーストを作製した。なお、配線部の間隔 (ピッチ) が 0.4mm の基板を用いた。

電子実装試験結果より、原料粒子とハロゲン活性剤非含有フラックスで調製したはんだペーストの場合、図中に示すように多数の欠陥部位 (はんだボール) が生成していることがわかる。このようなはんだボールは配線間のショートを引き起こすため、このような部位が多数生成する組み合わせは実用に供することはできない。一方、回収粒子を用いた場合、ハロゲン活性剤非含有のフラックスとの組み合わせであっても、はんだボールの生成がない極めて良好な電子実装特性を示した。すなわち、回収粒子は、その表面上に存在する約 180ppm の Br 量のみで電子実装を可能とする、極めて高い特性を示すことが明らかとなった。以上より、本手法で回収した粒子は、新品粒子と同等以上の電子実装特性を示すと判断できる。

4. 結 論

廃はんだペースト中に含まれるはんだ合金粒子を有機溶

媒で回収するための技術開発について検討した。その結果、廃はんだペーストからトルエンで3回以上超音波洗浄を行うことで、有機物成分と金属成分の完全な分離、およびはんだ合金粒子のみの回収が可能であることが明らかとなった。

原料である粒子および回収した粒子表面をSEM観察した結果、両者の大きさに大きな変化は観測されなかったが、回収粒子表面では原料粒子と比較し表面が滑らかになっていることを確認した。これは、はんだペーストの製造から廃棄過程において表面状態が変化したこと起因すると考えられる。XPSによるSn 3d領域の分析結果から、原料粒子表面と比較して、回収粒子表面の酸化被膜が著しく低減していることが観測され、さらにBr 3d領域における分析結果より回収粒子表面には SnBr_2 に近いピークをもつBr化合物の存在が確認された。分析結果および表面酸化物とハロゲン活性剤との反応式より、はんだペースト製造～廃棄過程で表面酸化物とハロゲン活性剤による化学反応により酸化被膜が除去され、表面にはスズ-ハロゲン化合物が形成されていることが明らかとなった。回収した粒子をフラックスと混合しはんだペースト化し電子実装材料としての特性評価を行った結果、回収した粒子は原料粒子と同等以上の実装特性を有することが明らかとなった。

以上より、有機溶媒を用いることで、大量に廃棄されている廃はんだペーストから粒子を回収可能であり、回収された粒子は新品粒子と同等以上の特性を発現可能であると考えられる。

謝 辞

この研究の一部は科学研究費補助金若手 (A) (22681009) の助成を受けたものである。

(2012.2.9-受理)

文 献

- 1) I. Ohnuma, X. J. Liu, H. Ohtani, and K. Ishida: "Thermodynamic Database for Phase Diagrams in Micro-Soldering Alloys," J. Electron. Mater., Vol. **28**, pp. 1164-1171, 1999
- 2) A. Bondi: "The Spreading of Liquid Metals on Solid Surfaces—Surface Chemistry of High-Energy Substances," Chem. Rev., Vol. **52**, pp. 417-458, 1953
- 3) 堀口俊一編: "鉛," 労働科学研究所出版部, 1993
- 4) P. W. Price, B. J. Rathcke, and D. A. Gentry: "Lead in Terrestrial Arthropods: Evidence for Biological Concentration," Environmental Entomology, Vol. **3**, p. 3, 1974
- 5) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys," McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1958
- 6) 電子情報技術産業協会 (JEITA) 鉛フリーはんだ実装編集委員会編: "鉛フリーはんだ実装技術," コロナ社, 2003

- 7) for example, M. E. Loomans, S. Vaynman, G. Ghosh, et al.: "Investigation of Multicomponent Lead-Free Solders," J. Electron. Mater., Vol. **23**, No. 8, pp. 741-746, 1994
- 8) JIS規格 JIS Z 3001 分類: ろう接 ろう接材料 番号: 4209 用語: はんだペースト
- 9) H. Willemsen, et al.: "ESCA Study of Tin-Compounds," Inorg. Chim. Acta, Vol. **34**, pp. 175-180, 1979
- 10) W. E. Morgan and J. R. Vanwazer: "Binding-Energy Shifts in X-Ray Photoelectron Spectra of a Series of Related Group IV-A Compounds," J. Phys. Chem., Vol. **77**, pp. 964-969, 1973
- 11) D. L. D. Chung et al.: "Materials for Electronic Packaging," Butterworth-Heinemann, London, U.K., 1995
- 12) N. Mortensson and A. Nilsson: "On the Origin of Core-Level Binding Energy Shifts," J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., Vol. **75**, pp. 209-223, 1995
- 13) S. Hüfner: "Photoelectron Spectroscopy," Springer, US (1995)
- 14) D. M. Riffe, G. K. Wertheim, and P. H. Citrin: "Alkali-Metal Adsorbates on W(110)-Ionic, Covalent, or Metallic," Phys. Rev. Lett., Vol. **64**, pp. 571-574, 1990

著者紹介

田中武志 (たなか たけし)
東北大学大学院環境科学研究科 博士課程学生

島田陽三 (しまだ ようそう)
東北大学大学院環境科学研究科 修士課程学生
(現: JAPEX)

高橋英志 (たかはし ひでゆき)
東北大学大学院環境科学研究科 准教授

田路和幸 (どうじ かずゆき)
東北大学大学院環境科学研究科 教授