はんだのぬれ性について

Wettability of Solder

佐々木 信博*

1. はじめに

エレクトロニクスの生産技術分野は、各部品的小型化、チップ化と共に高密度実装化が進み、なおかつ以前にもまして、高性能、高信頼性が要求されるようになった。このような急激な変化のなかで、これらの部品の端子の接合は昔も今も変わらず、はんだ付技術に依存している。この事実は、はんだが古来より接合材料として安定で、接合方法も簡単であることに加え、材料の改良、はんだ付技術の開発によって高密度実装化に対応できたことに起因するものと思われる。また、それらの工夫、開発を支えるさまざまな評価技術も、過去 10~15 年の間に発達してきた。

はんだによる接合において最も重要な因子は、その部品端子に対する“ぬれ”である。はんだ付の工程中で、このぬれが完全でなければ、それ以外で工程がいかにか確実に進行しても欠陥を取り除くことはできない。

そこで上述の観点から、この稿では、“はんだのぬれ性”を取り上げ、その理論面と応用測定面とからまとめて見た。

広がるが、テフロン表面では、水は表面にはじかれて球状に固まってしまう。この現象は Fig. 1 に示すような液滴と固体との接点から引いた切線が固体平面となす角 θ によって定量化される。この角を接触角と称し、ぬれの最も一般的な尺度として用いられている。

この現象の物理的意味づけは次のようになる。ぬれの現象は液体および固体の表面自由エネルギーの変化を伴う。いいかえれば、ぬれた結果、新しく生じた界面を、元のぬれる以前の表面に戻すために必要な仕事量が、ぬれの難易を決定するということもできる。

ぬれの型には次の三つの場合がある。今、固体の表面自由エネルギーを γ_s 、液体の表面自由エネルギーを γ_l 、また形成された固体/液体の界面エネルギーを γ_{sl} とすれば、液体が固体の上をぬれ広がる場合を拡張ぬれ (spreading wetting) といい、その仕事は、

$$W_s = \gamma_s - (\gamma_l - \gamma_{sl}) \quad (1)$$

液体が固体の毛細管を上昇する場合を浸せきぬれ (immersional wetting) といい、その仕事は、

$$W_i = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2)$$

液滴が固体の表面に乗っている場合で、これを付着ぬれといい、その仕事は、

Fig.1 Contact angle.

2. ぬれの基礎理論

はんだ付の工程は、その方法がディップソルダリングによるか、あるいはリフローソルダリングによるかに関わらず、“ぬれ”という物理現象を通して行われる。

清浄でなめらかな硝子の表面に水をたらすと、すぐに

* Nobuhiro Sasaki
レスカ/RHESCA Co., Ltd.

Fig. 2
Three typical wetting.

Fig. 3 Interface tension.

$$W_a = (\gamma_s + \gamma_l) - \gamma_{sl} \quad (3)$$

となる (Fig. 2 参照)。

(※ 1 表面張力は単位長当りの力で、これは単位面積当りのエネルギーに等しく同じ表現である。例: dyne/cm = erg/cm²)

以上の式を変形するため、Fig. 3 に示すような界面張力の平衡を考える。

$$\gamma_s = \gamma_{sl} \cos \theta \quad (4)$$

ここで $A = \gamma_l \cos \theta$ とおけば、(1)式は $W_s = A - \gamma_l = \gamma_l (\cos \theta - 1)$ (1') となり、 $\theta = 0^\circ$ にて拡張ぬれ条件を表す。

(2)式は $W_l = A = \gamma_l \cos \theta$ (2') となり、 $\theta \leq 90^\circ$ で浸せきぬれとなる。同様に(3)式は、 $W_i = A - \gamma_l = \gamma_l (\cos \theta + 1)$ (3') となって、 $\theta \leq 180^\circ$ で付着ぬれとなる。

このように A は三つの型のぬれの仕事を決定するところから付着張力とも呼ばれ、ぬれの重要な尺度のひとつになっている。またこの値は力の測定によって定量的に把握され、接触角の直接測定より精度が高い。

3. はんだ付におけるぬれ現象

前節で説明した通り、一般に液体が固体にぬれ広がる程度は、その表面自由エネルギーによって定まるが、そのスピードは、この力と粘性抵抗とのつり合いで決定さ

れる。つまり粘性抵抗が大きいと、ぬれのスピードは低下する。一方、粘性抵抗が無視し得るほど小さいと、液体は瞬時に固体にぬれる。

これに対しはんだのぬれの場合は、通常の常温下でのぬれとは異なり、200℃以上の溶融はんだ内に常温もしくははんだの温度以下の金属サンプルを浸せきさせるので、単純な取扱いにはならない。ここで問題になるのは、第1に金属サンプルの熱的条件であり、第2にサンプルがはんだにぬれる際に、合金層の形成や溶解反応が起こるために、純粋な物理的ぬれにならず、化学的变化の影響を受けるということである。

(※ 2 溶融した共晶はんだの粘性は水の2倍程度なので、スピードにはあまり影響しないと考えられる。)

Fig. 4 は熱伝導度の異なる各種銅合金のぬれをウェッティングバランス法によって測定し、そのぬれ開始時間を各々の熱伝導度に対しプロットした結果で、熱伝導度が大きいほどぬれ時間も大きいことを示している。また Fig. 5 は、異なる直径を有する銅線について測定したぬれ時間をグラフ化したもので、銅線の直径が大きいほど熱容量は大となり、ぬれ時間は増大する。

次にぬれのスピードは、はんだ付の際に塗付するフラックスの反応速度に依存する。今、一定の寸法の銅板を酸化させ、それぞれの酸化膜厚を変化させたサンプルに種々の塩素濃度のフラックスを塗付し、共晶はんだ内に浸せきする。このとき測定したぬれ開始時間(t_i)を、酸化膜の厚みに対しプロットした図形を Fig. 6 に示す。

このグラフから分ることは、フラックスの塩素含有率が少ない場合は、酸化膜の厚みと t_i とはほぼ比例するが、塩素含有量が多くなると、酸化膜の薄い範囲では、 t_i の値は変化しない。この理由は、前者では t_i はほとんど酸化

Fig. 4 Influence of thermal conductivity on the copper alloy affect to wetting time t_i .

Fig. 5

Fig. 6 Relation between t_1 and thickness of oxide film.

膜の厚さ、つまりフラックスの反応速度に依存しているが、後者においては、酸化膜の薄い範囲では反応速度は充分早く、 t_1 は熱的条件にのみ依存するためと考えられる。このようにはんだ付時のぬれの速度は、サンプルの熱的条件とフラックスの機能によって複合的に決定されるといってよい。

浸せきにより、溶融はんだがサンプルにはじめてぬれると、その固／液界面においては、①母材の溶融はんだ内への溶解、②母材／はんだ界面での反応層の形成、③はんだ成分の母材内での拡散が起こる。このように最初に形成された界面の物理的状況が変化するため、ぬれの条件もまた変化する。

たとえば、母材にメッキを施した場合、このメッキ層が溶融はんだ内に溶解し、消失することにより、地肌が

露出してぬれが減少するディウェッティング現象が生ずることもある。また溶融はんだが金属面をはじめてぬらす場合と、一度ぬれた金属面を後退して行く場合とでは、ぬれの条件が異なる。このことは、はんだ付工程におけるディッピング時のはんだ切れの悪さや、さらにはブリッジなどのトラブルを引き起こすかも知れない。

4. はんだのぬれの測定方法

はじめは、一般の軟ろう付の材料評価を目的として開発されたが、近年はもっぱら電子工業の分野で応用され、はんだ付工程の各要素の品質評価を目的として精緻化された。

Fig. 7
Spreading test.

4.1 広がり試験法

加熱した金属板上ではんだの球（直径 D ）を溶解し、そのぬれ広がる面積を計測したり、溶融後のはんだの高さ H を計測し（Fig. 7 参照）、 $D-H/D$ を求めて広がり率とする。この方法は、はんだもしくは母材のグローバルな意味での評価には適しているが、微細な電子部品等のぬれ測定には使用できない。

4.2 目視による外観検査法

ここでは測定対象によって異なる二つの方法をあげる。

4.2.1 一端浸せき法

部品リードを一定の条件で溶融はんだ内に浸せきした後、実体顕微鏡を用いて、コーティングされた表面を観察し、表面の光沢、ピンホール、空けき、孔、ぬれ不良の有無とその程度を調べるもので、試験規格としては、MIL-STD-202 F 208 E に詳述されている。

4.2.2 フィレット形状の判定法

主としてチップ部品を対象とするもので、リフローソルダリング後に、基板のパターンと部品リードとの間に形成されるはんだフィレットの形状から、ぬれの程度を評価する。無限垂直板に形成されるはんだのフィレット形状と最大メニスカス上昇高さは理論的に求められるので、これを用いて評価することも考えられるが、一般的には、Fig. 8 に示すようなフィレット断面のモデルパターンを作成して、はんだの過多、適量、過小の判定を行っている。いずれにせよ人間の眼を用いて判定するのであるから、定量的な把握には限界があり、微細部分についての長時間の作業は無理である。そこで最近では、画像解析の手法を用いて自動化定量化の開発が進められ、製品も出現している。

4.3 ぬれ時間の測定法（グロービュール法）

4.3, 4.2 に紹介した測定はいずれもぬれが完了した結果を知るための方法であるが、実は自動はんだ付工程で一番重要なのは、はんだのぬれ速度であり、結果に影響

Fig. 8
Fillet solder.

するところ大である。そこで主として線材、ディスクリート部品のリード線を対象として、“ぬれの時間”を測定する評価法が考えられた。この方法はグロービュール法と称され、IEC-68-20 において規定されているが、一定温度にコントロールされた加熱ブロック上にのせた溶融はんだの小球を、サンプルの線材（フラックス塗付）で二分し、その時点からはんだが線材にぬれて囲繞を完了するまでの時間を測定するものである。この同じアタッチメントを利用して、プリント基板のスルーホールのぬれ上り時間の測定を行うこともできる。

5. ウィルヘルミイ法によるはんだのぬれの測定

近年、前節に述べた種々の測定法をしのいで、広く用いられるようになったものに、ウィルヘルミイの原理に基づく測定法がある。これはメニスコグラフ法、ウェッティングバランス法、あるいは表面張力法とも呼ばれているが、いずれもこの原理による。この方法が何故はんだ付の技術的管理に良いかといえ、次の利点をあげることができる。

- (1) ぬれの力を直接測ることができる。つまり、ぬれの基本原理に基づく測定法である。
- (2) 標準固体（例：白金板）を用いて種々の溶融はんだやフラックスの表面張力が測定できる。
- (3) (1), (2)の測定から計算で接触角を求めることができる。
- (4) 後退ぬれ力（接触角）の測定によって、はんだ切れの評価ができる。
- (5) ぬれの速度の評価ができる。高レスポンスの電子天秤を用いて、ぬれの時間的変化が的確に把握できる。
- (6) チップ部品のような微細リードをもつものには最も有効である（他の測定法では不可能）。

Fig. 9
Principle.

このように多くの利点を有する測定方法なので、現在では他の測定法に代って、この方法があらゆる材料、部品のはんだ付性の評価に用いられるようになった。

以下測定項目別に説明する。

5.1 めれ力と前進接触角の測定

Fig. 9 のように、電子天秤のアームの一端に吊された、あらかじめフラックスを塗付した部品リードを、一定の速度（比較的早い速度）、深さ（比較的浅い）で溶融はんだ内に浸せきし、一定時間経過後再び引き上げた場合、溶融はんだと部品リード表面との間に形成される界面張力によって、はんだは固体リード表面を引き上げられ、あるいは引き下げられてメニスカスを形成する。このとき、固体リードに加わる作用力 F は次式で表される。

$$F = \gamma_L \cdot \cos \theta \cdot l - v \cdot \rho \cdot g \quad (5)$$

したがって、これよりめれ力は、

$$\gamma_L \cdot \cos \theta = (F + v \cdot \rho \cdot g) / l \quad (6)$$

となり、さらに、

$$\theta = \cos^{-1} \{ (F + v \cdot \rho \cdot g) / \gamma_L \cdot l \} \quad (7)$$

より前進接触角 (advancing contact angle) を求めることもできる。

ここで、 l : 溶融はんだと固体の接触長、 v : 浸せき部分の体積、 ρ : 溶融はんだの密度、 g : 重力単位

5.2 溶融はんだの表面張力の測定

前項の式(6)において接触角 $\theta = 0^\circ$ と仮定すれば、

$$\gamma_L = (F + v \cdot \rho \cdot g) / l$$

から溶融はんだの表面張力を求めることができる。 $\theta = 0^\circ$ の条件をみたす金属としては白金薄板を用いる。白金はバーナーで表面を火焰処理し、清浄化して使用する。溶融はんだの表面張力は温度の上昇と共に低下し、錫含有率の上昇と共に増す。250℃における表面張力は空気中でフラックスが存在する場合、約 0.4 J/m^2 、空気中でフラックスなしで 0.5 J/m^2 である。

5.3 めれ記録曲線の解析

5.1 に述べた前進接触角測定で得られるめれの記録曲線は、めれの付着張力の時間的変化を表すが、その浸せき開始時からの経過時間別の値は、それぞれ特別の情報をもっている。Fig. 10 には記録曲線と共に、それらの情報をもつ指数 (t_1 より F_{total}) を示している。

この中で主なものにつき説明すると次の通りである。

- t_1 : Complete immersion time of sample
- t_2 : Start time of wetting
- t_3, t_w : $\theta = 90^\circ$
- t_4, t'_w : $F = 0$
- t_5 : Time constant of exponential function
- t_7 : $F = 2/3 F_0$
- F_8 : Wetting force after 2second
- $F_{\text{max}}, F'_{\text{max}}$: Maximum wetting force
- t_{10} : Start time of dewetting
- F_{11} : Lowest balanced wetting force
- F_{12} : Maximum drawing force
- F_{min} : Minimum wetting force
- $F_{\text{total}} = F_{\text{min}} + F_{\text{max}}$

Fig. 10 Times and forces in wetting curve.

Fig.11 Analytical wetting curve.

t_0 (ぬれ開始時間) はサンプルリードの熱伝導と熱容量によって決定される。

t_3 ($\theta = 90^\circ$ に達する時間) は浸せきぬれにいたるまでの時間であるから、はんだ付条件の設定に重要な指数である。 t_0 は次の意味をもつ。ぬれ開始から平衡ぬれにいたる曲線を時間に対する指数関数と仮定した場合 (Fig.11 参照),

$$F_t = F_w (1 - e^{-t/\tau})$$

が成立する。計算により $t = \tau$ のときの $F_t = 0.632 F_w$ 。

したがって、 $F_t/F_w = 0.632$ に達するまでの時間を t_0 とすればこの時間が曲線の時定数 τ となり、全体のぬれの勾配を表す指標となる。 $F_{\max}$, $F'_{\max}$ の値はぬれ曲線の最大値で、この値から接触角の最終値が計算できる。

また、 F_{11} はサンプルの浸せきが継続した場合に、ディウェッティングによって、 $F'_{\max}$ がどの程度低下するかを評価する指標である。

IEC の規格では、ぬれの安定性の指標として $F_{11}/F'_{\max}$ をあげている。(Fig.10 参照)。

5.4 前進および後退接触角の連続測定 (走査法)

5.3 にも述べたように、部品リードははじめて溶融はんだにぬれる場合の接触角と、ぬれた後に引き上げる場合の接触角とはその値が異なる。後者は前者よりも大きくなる。このように引上げ時の付着張力が浸せき時よりも大きいという現象は、はんだの切れ性の評価に役立つ。また、リード線の表面全体について、ディウェッティング、不ぬれ、ピンホール等の欠陥の有無を調べる場合は、この走査法による連続的な前進後退接触角の測定が有効である。具体的には次のように行う。

まず、浸せき深さは測定しようとするリードの長さに設定し、浸せき速度は予想されるぬれのスピードより充分小さく設定した上で、リードの溶融はんだへの浸せきと引上げを行う。Fig.12 にモデル的な浸せき記録曲線を示す。(イ) は原記録曲線であるが、この力は浸せき時と引上げ時のアルキメデスの浮力の変化と、浸せき時の

Fig.12 Working force (scanning method).

前進ぬれ力 (あるいは引上げ時の後退ぬれ力) との合力を表している。また、一定のスピードで浸せき引上げを行うところから、横軸に浸せき深さをとって図化すると (ロ) のようになって、ヒステリシスを描くことが分る。このヒステリシスが大きいと、はんだの切れが悪いと評価できる。また、この図形内にぬれのスパイク的な変化が表れれば、表面の不ぬれ、ピンホール等の欠陥の存在として検出できることになる。

5.5 チップ部品の測定

表面実装技術 (SMT) の発展と共に、チップ部品のはんだ付性はますます重要になってきた。何分にも微小であり、従来のスルーホール実装技術 (TMT) のように、挿入後ディッピングはんだ付という比較的確実なはんだ付け法と異なり、はんだペーストによる面のみの粘着、リフローという不安定な工程のために、はんだ付性の信頼性がより一層求められる。そしてこのチップ部品における微細なメタライズ部分のはんだぬれ性は、以上に述べてきたウェッティングバランス法のような、微小な力の測定が可能な方法によるほか対応できないのが現状である。加えてチップ部品に対応するには、一般のディスプレイ部品や一般のリードワイヤとは異なる測定上の工夫が必要である。次に測定に関する諸条件、測定の具体的方法について述べる。

5.5.1 測定条件

はんだ：共晶、はんだ浴温度：220℃ (V P S でのリフロー：はんだ付を想定)

Fig.13
A chuck for chip component.

フラックス：非活性（IPC準拠）

サンプル：適宜自然劣化あるいは促進劣化

浸せき深さ：0.01~0.1 mm 程度

浸せき制御の際、はんだ表面の検出は電導によるのが高精度であるが、チップコンデンサでは導通がとれないので、Fig.13のような針付のチャックを用い、定盤の上でチップリードの下端と針先が同一平面になるよう調節する。このようにすれば、かなり正確な浸せき設定が可能である。

5.5.2 測定についての問題点と評価方法

チップ部品測定の問題点としては、普通のリードでははんだメニスカスの上昇高さがチップ部品のそれより大きい。つまり、チップのリード部分の長さは数百 μm 程度なので、すぐぬれ上って飽和してしまい、理論上の最大ぬれ力に達しない。そこでこの場合、有効な評価基準としてはRWF（Reference Wetting Force）が推奨される。すなわち、チップにフラックスを塗付、同一サンプルでのぬれ測定を繰返し、最大のぬれ力を求め、これを基準として他のサンプルを評価する。この際サンプル

は同一形状、同一寸法、同一ロッドのものを対象とする。評価の一例としてR.J.Klein Wassinkによれば、3秒後のぬれ力がRWFの25%以上であることが要求される。このような基準は、銀パラジウムのメタライズ部分のぬれが、普通のリード線（錫メッキ）に比べて劣ることを配慮して決められたようである。

6. ま と め

以上、はんだのぬれ性について、物理現象面から具体的な測定面までふれてきたが、特に測定面については、さらに新しい工夫が行われよう。最近、ソルダーペーストの品質と測定、評価方法を規定するJIS規格制定の作業が進んでいるが、ソルダーペースト上にマウントされたチップ部品が、リフローはんだ付されて工程を完了するまでに起こるさまざまな欠陥の原因を究明するためには、現場にたづさわる人々の生産技術面での知識、経験を計測技術に結びつける努力が将来一層必要になるであろう。

参 考 文 献

- 1) 近藤 保：界面化学第2版，p.63~67（三共出版）
- 2) 竹本 正，佐藤了平：高信頼度マイクロソルダーリング技術，p.96，97（工業調査会）
- 3) Ikuo Okamoto, Tadashi Takemoto, Masami Mizutani, and Ikuo Mori: Physical Meaning of Wetting Curve Traced by Meniscograph Wettability Tester (Report II), p.3, 4, Trans Actions of JWRI Vol. 14, No.2 (1985)
- 4) R.J.Klein Wassink, 竹下 正，藤内伸一監訳：p.231（日刊工業新聞社）