プリント配線板の表面処理と はんだ濡れ性について

奥谷 健*

Surface Treatment of Printed Circuit Boards and Their Solderability.

Ken OKUYA*

*タムラ化研株式会社技術部 (〒358 埼玉県入間市大字狭山ヶ原16-2)

* Technical Division, Tamura Kaken Co., Ltd. (16-2, Oaza Sayamagahara, Iruma-shi, Saitama 358)

概要 表面実装に使用するためのプリント配線板の表面処理は、はんだ濡れ性、はんだ接合信頼性、実装の作業性を考慮すると、銅箔素地配線板に防錆処理およびプリフラックス塗布による保護方法から今後重要となることが予想される。本研究において、防錆剤の種類、脱脂処理後のソフトエッチング処理の効果、プリフラックスの耐熱性について検討した結果、ほぼソルダレベラと同等程度の保護効果をもつ処理工程および処理剤の開発が可能となった。その工程は、脱脂→イオン交換水による洗浄→ソフトエッチング→イオン交換水による洗浄→防錆処理→イオン交換水による水洗→温風乾燥→プリフラックス塗布の順である。ソフトエッチングはエッチング深さを $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲に管理すること、防錆処理剤ははんだ付け温度以下、望ましくははんだ融点以下の融点をもつ錯体を形成するもの、プリフラックスは銅と反応することなく、熱的に安定な合成樹脂が望ましいことが判明した。さらに安定した有機保護コートを開発するためには、より熱的に安定で、しかも酸素透過性の小さな樹脂を探すことが今後重要となると共に、より熱的に安定な防錆剤の開発が必要となる。

Abstract

It shall be very important in future that the bare copper surface preparation of SMT boards shall be treated with both corrosion inhibitors and protective coating so called pre-flux in respect to the solderability, reliability of solder joints and mounting and working ability. In this paper, kinds of corrosion inhibitors, the effect of a softetchant on the degreased surface and heat resistance of pre-fluxes are studied, and the summary of the results were that the development of both the process and the preparation agent with good enough protecting effect might be possible in comparison with the solder hot air leveling effect. The process is as follows: degreasing → washing with DI water → softetching → washing with DI water → preparation with corrosion inhibitor → washing with DI water → mild hot air drying → pre-flux coating. It is clear that etching depth should be controlled at the range of $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$, a corrosion inhibitor should have the lower melting point than the soldering temperature, preferably it should be lower than the melting point of a solder, the pre-flux should not react with copper, and the heat stable synthetic resins are suitable for the said flux.

1. 諸言

最近、表面実装の普及がかなりのテンポで進んでいる。アメリカ、データクエスト社の資料¹⁾によると、1992年における表面実装の普及率はアメリカ33%、日本60%、ヨーロッパ40%、その他の地域62%に各々到達すると予想している。表面実装の普及に伴い、

部品のはんだ付け性に関するはんだ濡れ不良の問題が重視されている。

部品のはんだ付け性の向上のためには、表1に示す各種の保護コーティング法が採用されている。

1.1 有機保護コート

主にロジン系の樹脂コーティングが行われ、厚さ $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲で塗布されている。最も最適な厚さ

保護コートの種類	保護コートの厚さ(μm)	貯蔵寿命
有機保護コート	種類により変化する。	4～8ヵ月
ロールはんだコート	0.5～1.0	6～9ヵ月
錫および錫/鉛めっき めっき処理のみ ヒュージング処理	10(最小) 10(ヒュージング前)	6～12ヵ月 12ヵ月以上
ソルダレベリング	1(最小)コーナ部分および 5(最小)スルーホールの中 心部分	12ヵ月以上
金めっき	0.5～1.0(NiまたはSn/Niの 下地めっき5μmをしたとき) 5(最小)	6～12ヵ月 12ヵ月以上

は $0.5\mu\text{m}$ 強で、この厚さはフラックス作用を妨げずに不注意による指紋の付着に対して十分な保護膜となる厚さといわれている²⁾。その他に図1に示す防錆剤による処理が実用されているが、これらによる処理はわずかな膜厚の変化ではんだ濡れ性を低下させるといわれている³⁾。しかし、図1の有機窒素含有化合物のいくつかは、常温における防錆効果に優れていることから、一般に広く使用されている。

非常に簡単にはんだコーティングができることから、従来多量に使われていたが、膜厚が0.5~1.0 μm と極端に薄く、経時変化による銅と錫の金属間化合物が露出して、はんだ付け性を著しく低下させることが多く、その使用は年々減少している。

いずれの場合も、めっきの厚さは $5\mu\text{m}$ 以上（イギリスの規格 BS 9760では $10\mu\text{m}$ 以上）必要といわれている。錫単独の場合はホイスカの生成と生長による回路間の短絡の問題があり、部品リード以外は使用さ

れていないと思われる。はんだめっきについては、アメリカ電子工業会および日本電子工業会において規格化され、多くの部品に使用されている。一般に、めっき後オイルヒュージング処理をして、めっき中の有機物の除去、空孔の除去などの処理をして出荷されている。

この方法はロールはんだコートよりも、はんだの膜厚がとれ、比較的均一なコーティングができるといわれていたが、厚さのコントロールが困難であることと、小径ホールの穴づまりの問題がある。図2は縦形のソルダレベラ装置によってはんだをコーティングした配線板のランド表面にディウェットが生じている例である。図3は図2の△印部分（ディウェット部分）を拡大したSEM（走査型電子顕微鏡）像である。図4は図2の○印部分の正常なはんだ表面のXMA（X線マイクロアナライザ）による組成を、図5は図2の△印部分のディウェット部分のXMAによる組成を示したものである。ディウェット部分はこの分析結果から錫と銅の金属間化合物が露出していることがわかる。最近、金属間化合物層の露出を防止する目的で、水平式のソルダレベラの検討が多

図4. 図2の○印部のX線マイクロアナライザによる表面分析結果

図5. 図2の△印部のX線マイクロアナライザによる表面分析結果

くなっているが、いずれにしても、高密度表面実装への応用には多くの問題があると思われる。この裏付けとして⁴⁾、アメリカにおける全使用配線板の表面処理は、はんだめっきが75%に対し、銅素地フラックス処理配線板が約7%、ロールはんだ約15%に対して、表面実装だけでみると、はんだめっきが約30%、ロールはんだが約20%、銅素地フラックス処理配線板約30%と大幅に銅素地フラックス処理配線板が多くなっていることから考えられる。

1.5 金めっき

金は非常にはんだ付け性の良いために、長期保存、高信頼性向けに0.5～1.0 μm の薄いめっきが産機関係で採用されている。銅の上に直接金めっきすると、そのめっきの厚さが非常に薄いために、めっき膜がポーラス（多孔質）となり、長期貯蔵において銅の酸化腐食によるはんだ付け性の低下がみられる。こ

れを防ぐ方法として、現在では下地めっきとしてNiまたは65 Sn / 35 Niの電解めっきを5～7 μm 行い、その上に0.25 μm の金のフラッシュめっきを行ったものが多く生産されている。下地めっきとしてはNiよりも65 Sn / 35 Niの方が良いといわれている。5 μm 以上の金めっきは高価になるため、保存性が永久的といわれているが、特殊な用途以外はその使用はまれである。また、金めっきは、はんだ接合部に4%以上の金が含まれるとはんだがもろくなり、接合不良の原因となることから、はんだ付け性の保持の目的での使用は今日わずかになっている。

以上、はんだ濡れ性に関する諸要因を説明したが、本報告では、アメリカおよび日本の表面実装における銅素地フラックス処理配線板の普及傾向を考慮して、一定膜以上のはんだめっき法に匹敵する銅素地処理法について検討した。従来の銅素地処理法の代表的なものとして、次に示す3つの処理法があり、それぞれ付記した問題点をもっている。

(1) 脱脂、酸洗、ロジン系フラックス塗布処理法

この方法は表面実装が普及する以前にかなり採用されていた方法である。

a) 処理工程

プリント配線板→脱脂→市水による水洗→酸洗→市水による水洗→水切り→温風乾燥→ロジン系プリフラックス塗布→温風乾燥→梱包出荷

b) 問題点

湿式機械研磨、圧延処理、レジスト塗布硬化などによって生じた、研磨剤、オイル、レジストなどの汚れが、単なる脱脂、酸処理では除去することができない。そのためディウェット不良が多発し、高密度表面実装において大きな問題となっている。また、プリフラックス塗布前の水洗が市水で行われているため、プリフラックスによる防錆効果も不十分な場合がみられる。

(2) 脱脂、ソフトエッチング、防錆処理法

この方法は防錆効果に優れていることから、産業用プリント配線板に多く採用されている。

a) 処理工程

プリント配線板→脱脂→市水による水洗→イオン交換水による水洗→防錆処理（ベンゾトリアゾール、イミダゾールなど）→イオン交換水による水洗→水

切り→温風乾燥→梱包出荷

b) 問題点

熱処理、特に150℃以上で長時間の処理を行うと、防錆被膜が強固になってはんだ濡れ性が悪くなり、表面実装では不濡れ不良の原因となる。特に膜厚を厚くするとその傾向は顕著となる。しかし、膜厚を厚くすることによって、指触による腐食を防止することが可能となる。この処理方法は熱処理工程のない配線板の処理に適しているが、熱処理工程の多い表面実装配線板には適していない。

(3) 脱脂、ソフトエッチング、防錆処理とロジン系フラックスを併用する処理法

この方法は、防錆処理のみでは長期保存に耐えないため、輸出など環境の悪い条件でも安定した防錆効果を得る目的で、欧米で多く採用されている。

a) 処理工程

プリント配線板→脱脂→市水による水洗→イオン交換水による水洗→ソフトエッチング→市水による水洗→イオン交換水による水洗→防錆処理（ベンゾトリアゾール）→イオン交換水による水洗→水切り→温風乾燥→ロジン系プリフラックス塗布→温風乾燥→梱包出荷

b) 問題点

防錆処理とプリフラックスを併用することにより、耐食性は向上するが、防錆剤およびロジン系プリフラックスの熱による劣化が起こり、熱処理工程の多い高密度表面実装では、はんだ不濡れ不良が多発して大きな問題となっている。

本報告では上記(3)の処理法について、防錆剤およびプリフラックスの熱劣化の少ない材料を種々検討し、はんだ濡れ性の向上を図った。以下に開発品の効果を従来法と比較して述べる。

2. 実験方法

2.1 ソフトエッチング深さとはんだ濡れ性試験

2.1.1 ソフトエッチング深さのまとめ方

幅10mm、長さ50mm、厚さ1mmの脱酸素銅板（JIS H 3100相当品）を試薬一級エタノールで超音波による脱脂処理を行い、次に試薬特級の硫酸をイオン交換水で10%に希釈した500mlの酸液中に1分間浸漬し、脱イオン水で洗浄する。ついで試薬一級エタノール

で水分を除去乾燥し、ソフトエッチング剤（タムラ化研社製サーフブライト SE-20）300mlのに入ったガラスビーカー中に室温で浸漬する。その後、一定時間ごとに試験片の減量を測定し、その減量からエッチング深さを計算により求めた。なお、試験数は $n = 5$ とし、各測定実験ごとにエッチング液を建浴し、その平均値をエッチング深さとした。

2.1.2 はんだ濡れ性試験

試験片として幅5mm、長さ30mm、厚さ0.3mmの脱酸素銅板を2.1.1と同様に脱脂、酸洗後、300mlのエッチング液のに入ったビーカーに、先に求めたエッチング深さの得られるまでの時間浸漬した後、イオン交換水で十分洗浄する。ついで、カップパーガード#118原液300ml中に1分間浸漬後取り出し、イオン交換水で十分洗浄する。次に、付着した水分を定性分析用ろ紙で吸い取り、40～50℃の温風で乾燥する。その後プリフラックス（タムラ化研社製ソルダライトフラックス RT-05R…耐熱性非ロジン系プリフラックス）の固形分を10%になるようトルエンで希釈し、浸漬法により塗布後、室温で30分以上乾燥した試験片を用いて、はんだ濡れ性を濡れ天秤法（タムラ化研社製ソルダグラフ）により測定した。

また、200℃でのエージングは、各条件で処理した試験片を300mm×300mm×300mmの熱風式オーブンで所定時間行った後、はんだ濡れ性を測定した。測定はすべての処理条件とも試料数 $n = 5$ とし、試験片がはんだ中に浸漬されてから、はんだの濡れが90°になるまでの時間を濡れ時間として測定し、 $n = 5$ の平均値を濡れ時間とした。試験片 $n = 5$ のソフトエッチングは同一建浴液を用いて行った。

なお、測定条件ははんだ組成63 Sn / 37 Pb、はんだ温度250℃、浸漬速度5mm/秒、浸漬深さ1mm、フラックスとして25%のロジンを含むエタノール溶液を用いた。

2.2 銅板の表面処理方法とはんだ濡れ性試験

2.2.1 銅板の表面処理方法

幅5mm、長さ30mm、厚さ0.3mmに切断した脱酸素銅板を2.1.1と同様に脱脂、酸洗、乾燥した後、ソフトエッチング剤300mlのに入ったガラスビーカー中に室温で60秒間浸漬後、イオン交換水で十分洗浄する。次に、カップパーガード#118に60秒間室温で浸漬後取り

出して、十分イオン交換水で洗浄する。ついで、付着した水分を定性分析用紙で吸い取り、40～50℃の温風で乾燥し、あらかじめ固形分をトルエンで10%に希釈したプリフラックスを浸漬法により塗布し、室温で30分以上乾燥して試験片とした。

2.2.2 はんだ濡れ性試験

すべての処理条件とも試料数 $n = 5$ とし、 $n = 5$ の平均値を濡れ時間とした。なお、エージング条件および測定条件はフラックスとしてソルダライト CF-330V を用いた以外は2.1.2とまったく同様とした。

2.3 銅箔配線板、ソルダレベラ配線板および銅板のはんだ濡れ性の比較

利昌工業社製の厚さ0.3mmの両面銅貼り積層板（品番 CS-3225，18 μ m銅箔，G-10 相当品）および脱酸素銅板を，幅 5mm，長さ30mmに切断した後，2.2.1と同様，脱脂，酸洗，乾燥，ソフトエッチング，防錆処理を行い，あらかじめトルエンで固形分を10%に調整したプリフラックス（ソルダライト B-111R…ロジン系，RT-05R…合成樹脂系）を先と同様に塗布乾燥し，2.2.2と同様な方法ではんだ濡れ性を測定した。

なお，ソルダレベラ配線板の処理は銅箔配線板をソフトエッチング後，イオン交換水で洗浄し，レベラ用フラックス（タムラ化研社製ソルダライトフラックス HL-258）を浸漬塗布後直ちに230℃の63 Sn /37 Pbのはんだ浴に10秒間浸漬し，引き上げ速度25mm/秒で引き上げた後，冷却し，市水，イオン交換水で洗浄し，さらに200℃のグリセリン中に60秒間浸漬して，はんだ面を平滑化させ，冷却後イオン交換水で洗浄した試験片を測定に使用した。

3. 結果および考察

3.1 ソフトエッチング深さとはんだ濡れ性

本実験においては，エッチング深さによるはんだ濡れ性をより判定しやすくするために，フラックスとして，25%の非活性化ロジンのエタノール溶液を用いた。図6の結果から，200℃でのエージング処理をしても5秒以内に濡れる（別の実験によって確認したところ，弱活性化フラックス CF-330V を用いると1秒以内に濡れる）エッチング深さは0.5～3.0 μ mの範囲にある。0.5 μ m以下の場合は銅板を圧延して生じた汚れの存在により，また3.0 μ m以上では表面積の

測定条件
は ん だ：63Sn/37Pb
はんだ温度：250℃
フラックス：25%ロジンのアルコール溶液
銅板の処理：エッチング後カッパーガード #118 で
 処理し，プリフラックスRT-05Rを塗
 布した。
浸 漬 速 度：5 mm/秒
浸 漬 深 さ：1 mm

- ①200℃でエージングなしの試料
- ②200℃で10分間エージングした試料
- ③200℃で20分間エージングした試料

図 6 . ソフトエッチングによるエッチング深さと
はんだ濡れ時間の関係

増大による表面の酸化が著しくなることにより，はんだ濡れ性が低下しているものと思われる。

3.2 銅板の表面処理方法とはんだ濡れ性

図7は②と③でソフトエッチングの効果を，③と④でプリフラックスのはんだ濡れ性に対する影響を，①と⑤で防錆剤のはんだ濡れ性に対する影響を比較したものである。

②の硫酸による酸処理のみの場合と③のソフトエッチングをした場合の比較においては，③のソフトエッチングをした方が良い濡れ性を示している。これは，圧延時の表面の汚れが単なる酸洗では十分に除去できないためと考えられる。

③と④の比較においては，③に使用しているプリフラックスがロジン系のために，加熱エージングにより，ロジンが酸化銅と反応し，融点の高いアビエチン酸銅（250℃で分解する）の生成，およびロジンの酸化重合による軟化温度の上昇によるものと考え

測定条件
 はんだ: 63Sn/37Pb
 はんだ温度: 250°C
 フラックス: CF-330V
 浸漬速度: 5 mm/秒
 浸漬深さ: 1 mm

- ①ソフトエッチング→ベンゾトリアゾール処理→
プリフラックスRT-05R
- ②10% H_2SO_4 水溶液→プリフラックスB-111R
- ③ソフトエッチング→プリフラックスB-111R
- ④ソフトエッチング→プリフラックスRT-05R
- ⑤ソフトエッチング→銅パーガード #118処理→
プリフラックスRT-05

図7. 各種表面処理をした銅板の200°Cエージングによる
はんだ濡れ時間の変化

られる。

④は銅とまったく反応することがない合成樹脂を用いている。④における濡れ性の低下は樹脂の熱安定性に依存していると思われる。

①と⑤の防錆剤の比較においては、①のベンゾトリアゾール処理のエージングのないときは良好なはんだ濡れ性を示すが、短時間のエージングで、はんだ濡れ性の大幅な低下がみられる。これはベンゾトリアゾールと酸化銅が反応して、錯体量が増大し、その錯体の融点が高いことに原因していることが考えられる。

⑤は銅パーガード処理とプリフラックスとして合成樹脂を使用したもので、銅パーガードと銅との反応によって生成する錯体の融点は120~150°Cの

測定条件
 はんだ: 60Sn/40Pb
 はんだ温度: 235°C
 フラックス: 非活性化フラックス

図8. 真空中135°Cでエージングした60Sn/40Pb, 8.3 μ m
厚のはんだ濡れ時間と最大濡れ力の変化

範囲にあり、そのためエージングによって生成した錯体量が増大しても、はんだの濡れ性を著しく低下させることがないものと考えられる。また、錯体の生成は銅の酸化速度によることが考えられ、その酸化を防止する役割を耐熱性に優れた合成樹脂が果たしていると思われる。

以上の結果から、融点の低い錯体を形成する防錆剤と、高温において銅との反応性のない合成樹脂の組み合わせは、従来の酸処理とロジン系プリフラックスの組み合わせによる処理方法よりも優れていることがわかった。

3.3 銅箔配線板、ソルダレベラ配線板および 銅板のはんだ濡れ性の比較

一般に、はんだ濡れ性を確保するために古くから使用されているプリント配線板の保護方法は、はんだめっきによることが多い。しかし、はんだめっきによる方法は、めっきの厚さを十分管理しないとのはんだ濡れ性に影響することが、P.E. Davis らによって指摘されている⁵⁾。さらに彼らは実験によって、金属間化合物相の厚さが増すにつれて(図8)、またエージング後の錫またははんだめっきが薄くなると(図9)、はんだ濡れ性が悪くなることを確認している。

図10はソルダレベラ処理した配線板と銅箔配線板および脱酸素銅板のはんだ濡れ性およびエージングによるはんだ濡れ性の変化を比較したものである。

①と②は銅箔配線板と脱酸素銅板のはんだ濡れ性

測定条件
はんだ：60Sn/40Pb
はんだ温度：235°C
フラックス：非活性化フラックス

図9. 銅上に電気めっきしてリフローした2, 4および8 μm厚の錫皮膜(○)と60Sn/40Pb皮膜(●)について、135°Cでエージングして残ったコーティングの厚さとはんだ濡れ時間の関係

を示したもので、初期の濡れは銅箔配線板が良好な濡れを示すが、200°Cのエージングと共に、はんだ濡れ性の低下がみられる。銅箔として用いた電解銅箔は表面が非常に活性なこと、めっき法のため箔の形成が粒子の集合によりなされ、そのために脱酸素銅板と比べ、耐熱性に劣ることが考えられる。

一方、脱酸素銅板はほぼソルダレベラ配線板と同等のはんだ濡れ性を示している。脱酸素銅板は電解銅箔に比較し濡れ速度はやや遅いが、逆にエージングによる劣化はわずかであった。これは脱酸素銅板が圧延銅であるため、内部の構造が安定していることに起因しているものと考えられる。

また、ソルダレベラ配線板は他の2者に比較して、初期の濡れ速度でやや劣っている。これは、はんだの酸化物（主に酸化第一錫）がフラックスとの反応性に乏しく、はんだの酸化膜が除去される時間が長いことが考えられる。この現象は、はんだ温度を変化させて、ソルダレベラ配線板と銅箔配線板とのはんだ濡れ性を比較した図11からも判断することができる。すなわち、ソルダレベラ配線板は、はんだの温度が低くなるにつれて濡れ性が悪くなる（アイスシェル理論の効果が十分に得られないため）傾向にあるが、銅箔配線板は190°Cの低温においても1秒以下の濡れ時間を示し、低温はんだ付けにおける銅箔配線板の有用性がみられる。

測定条件
はんだ：63Sn/37Pb
はんだ温度：250°C
フラックス：CF-330V
浸漬速度：5 mm/秒
浸漬深さ：1 mm

- ① 銅箔配線板→ソフトエッチング→銅箔ガード #118→プリフラックスRT-05R
- ② 銅板→ソフトエッチング→銅箔ガード #118→プリフラックスRT-05R
- ③ 銅箔配線板→ソフトエッチング→ソルダレベラ

図10. 200°Cエージングによる銅板、銅箔配線板およびソルダレベラ配線板のはんだ濡れ時間の変化

測定条件
はんだ：63Sn/37Pb
フラックス：CF-330V

図11. 銅箔配線板(○および△)およびソルダレベラ処理配線板(●および▲)のはんだ温度とはんだ濡れ時間および最大濡れ力の関係

4. 結 論

① 本実験により、ソフトエッチング、防錆処理剤およびプリフラックスを検討することにより、ソルダレベラに匹敵するはんだ濡れ性が得られることがわかった。

② 脱酸素銅板よりも電解銅箔配線板の方が、熱エージングによるはんだ濡れ性の劣化が大きいことがわかった。今後、電解銅箔に対して、ソルダレベラ配線板と同等以上の濡れ性を得るための保護コーティング剤の検討が必要である。

③ 脱酸素銅板および電解銅箔配線板のいずれも、表面処理後の濡れ性はソルダレベラ配線板よりも優れ、より低温でのはんだ付けには、脱酸素銅板または電解銅箔配線板が適していることがわかった。

④ プリント配線板の最終処理工程として、図12に示す工程が望ましいことがわかった。

(1990.9.12-受理)

文 献

- 1) W.R. Iverson : The U.S. LAGS in Surface-Mount Use., Electronics, Dec., 116 (1988)
- 2) R.J.K. Wassink 著, 竹本正, 藤内伸一共訳: ソルダリング・イン・エレクトロニクス, 206, 日刊工業 (1986, 初版)
- 3) M.E. Warwick : はんだ付け性と諸要因論文集, JE 8, 28, 日本錫センター (1984)
- 4) 磯野雅功: 産業機器用プリント配線板の最新動向, 月刊Semiconductor World増刊号, '90サーフェース

図12. プリント配線板の最終表面処理工程

- マウントテクノロジー編, pp. 68~79, プレスジャーナル (1990)
- 5) P.E. Davis, M.E. Warwick, P.J. Kay, S.T. Macket : はんだ付け性と諸要因論文集, JE8, p.40, p.65, 日本錫センター (1984)