銅の酸化による VPS 装置での酸化問題の検討

大庭 誠一郎*, 平田 政巳*, 本多 進**

Study of Oxidation Problems Using Copper Foils in an Industrial Vapor-Phase-Soldering Apparatus

Seiichiro OHBA*, Masami HIRATA* and Susumu HONDA**

*徳山曹達株式会社特品事業部 (〒150 東京都渋谷区渋谷3-3-1)

**徳山曹達株式会社エレクトロニクス事業部 (〒141 東京都品川区東五反田2-3-5)

* Div. of Specialty Products, Tokuyama Soda Co., Ltd. (3-3-1 Shibuya, Shibuya-ku, Tokyo 150)

** Div. of Electronics, Tokuyama Soda Co., Ltd. (2-3-5 Higashi-gotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141)

概要 VPS (蒸気相はんだ付け) 装置のリフロー工程および予熱工程における酸化問題を検討した。パーフルオロトリペンチルアミン (PFTPA) の蒸気中で銅箔を1時間加熱したが、酸化による変色はまったくなく、表面の酸化物の増加も検出されなかった。PFTPA の蒸気密度が非常に大きいことや、沸騰している系の蒸気層中では蒸留の原理が働いていることから、VPS 蒸気相内の酸素濃度はきわめて小さく、ゼロに近いと結論した。したがって VPS リフロー時の酸化は同様にゼロに近いと考えられる。他方、大気中で赤外線ヒータにより行われる予熱工程での銅板の酸化を AES 分析で検討した。銅板表面には、ブランク試料においても厚さ約50 Å の酸素濃度の高い層が存在し、またピーク温度170°C、1分の予熱を行うと、その層の厚さが約20%増加することを見出した。実用的には予熱ピーク温度は165°C以下に抑えられており、VPS 装置の予熱における銅箔の酸化は軽微であると推論された。少量の金属酸化物はフラックスにより除去されることを考慮すれば、全体として、VPS 装置における酸化の影響は小さいと結論される。

Abstract

Oxygen concentration in a vapor phase of Vapor-Phase-Soldering (VPS) is considered to be negligible. Any coloration of a copper foil by oxidation was not observed, even after one hour heating in a vapor phase of perfluoro-tri-pentylamine. Surface analyses of the specimens showed no increase of copper oxide. On the other hand, oxidation of copper foils in a pre-heating furnace of the VPS system was slight under normal conditions. Considering that a small amount of copper oxide can be eliminated by fluxes in a solder paste used, it is concluded that VPS is an excellent soldering, with little oxidation problem.

1. 緒言

プリント回路板は、プリント配線板に多数の部品をはんだ付け (実装) して製造される。かつては部品のリードをプリント配線板のスルーホールに挿入後、配線板の裏面をはんだ浴に接触させる方法で実装が行われたが、最近ではプリント配線板の銅箔端子にはんだペーストを印刷し、その上に電極を持つ部品を積載し、それらの全体を加熱炉ではんだの融点以上に加熱し、多数の部品を一括してはんだ付けす

る方法、いわゆる表面実装法が主流となってきた。この表面実装法に適した加熱炉の1つとして VPS 装置がある。

VPS (Vapor Phase Soldering: 蒸気相はんだ付け) 法とは、フッ素系不活性液体 (後述) の蒸気相中ではんだを溶融させ、プリント配線板と多数の部品を一括して接合させるはんだ付け法である¹⁾。

水素原子をすべてフッ素原子で置換した有機液体は、不燃性であり、酸・アルカリを初めとする各種の化学品との反応性がなく、さらに各種材料に吸収

され難く、溶解性も乏しいことから不活性液体と呼ばれている²⁾。不活性液体の例としては、パーフルオロトリアルキルアミンやパーフルオロポリエーテルがあるが、使用するはんだの融点に合わせて、適当な沸点のものが選ばれる。共晶はんだ（後述）の場合、沸点218℃のパーフルオロトリペンチルアミン（PFTPA）が最も広く用いられている。

これらフッ素系不活性液体の蒸気は、分子量が大きいことに相応して比重が大きいので、明瞭な大気～蒸気界面をもつ蒸気層を、蒸発槽の底部に自然に形成する。

この蒸気層内にプリント配線板を進入させると、蒸気加熱が行われ、端子上に印刷されたはんだペーストが溶融し、その上に積載された、部品と端子との接合が形成される。以上のように VPS 法はフッ素系不活性液体の特徴を巧みに活用したはんだ付け法であり、熱供給速度が大きい、均一温度に加熱する、といった蒸気加熱法固有の特徴を持っている。

近年フロンの使用禁止に伴い、はんだ付けを行った後、洗浄を行わずにそのままプリント回路板を製品にする、無洗浄はんだ付け法が強く求められている。そのための一方策として、はんだペースト中のフラックス固形分（ロジン・有機酸・アミン塩酸塩など）の配合比率を低下させた、低残渣はんだペーストが使われ始めた。

はんだペーストは、直径20～50 μ mのはんだ粒子・フラックス固形分・溶材などからなる混合物であるが、フラックス固形分ははんだ付け終了後には、端子や部品電極回りに残渣として残る。この残渣が多いと、製品の外観の問題・配線の腐食問題・マイグレーション（銅イオンが電気泳動した後、配線間に銅化合物として析出し短絡を起こす）の問題、回路検査用ピンの汚れや接触不良の問題などの原因となるので、高い信頼性が必要なプリント回路板の場合は、残渣は洗浄除去されてきた³⁾。

洗浄を行わずにこれらの問題を回避するために、従来はんだペースト中に10～6%配合されていたフラックス固形分を、3～2%に減らした低残渣はんだペーストが供給されるようになった⁴⁾。このようなフラックス固形分の低減は、銅箔・部品電極・はんだ（被接合材料）の実装工程での酸化を、対応し

て減少させる必要を生じた。

本来フラックス固形分の主機能は、はんだ付けされる被接合材料の表面に存在し、かつ接合を阻害する金属酸化物（ Cu_2O 、 SnO_2 など）を反応・除去し、銅箔表面に Cu_3Sn Cu_6Sn_5 などの金属間化合物の形成、いわゆるはんだ濡れの発生を円滑に進めることであり⁵⁾、金属酸化物量とフラックス固形分量とは、バランスしていることが必要である⁶⁾。

したがって低残渣はんだペーストを使用する場合に、被接合材料表面に多量の金属酸化物が生成すると、量論的に反応すべきフラックスの量が不足するに至り、濡れ不良やはんだボールの発生（溶融液体として合一されずに、はんだ粒子が原形のまま分散している状態）などの問題が生じる。

対策として、窒素ガスに代表される不活性ガスを加熱炉内に流す不活性雰囲気炉が開発され⁷⁾、その雰囲気中の酸素濃度が議論されている。そのなかで、〔VPS 蒸気相中の酸素濃度はどうなっているのか〕という質問に何度か遭遇し、本報告の検討が必要と考えた。

従来から、VPS でリフローしたはんだの表面は光沢があり、〔VPS 法は酸化の影響の少ないリフロー法である〕と直感的にいわれてきたが、高温蒸気中の微量の酸素を直接分析することが実験的に困難であるためか、この問題に触れた報告がない。そこで VPS 装置の加熱工程において、酸化反応がどの程度発生するのかを検討することにした。

VPS 法によるプリント回路板の連続的生産には、図1にその一例を示したが、インライン式の VPS 装置が主として用いられている。図に明らかなように VPS 装置には2つの加熱工程がある。その1つは、使用するはんだの融点より30～50℃高温に加熱するはんだ溶融（リフロー）工程であり、蒸気層内での蒸気加熱がこれに相当する。他の一つは、赤外線ヒータ炉（IR 炉）を用いる予熱工程である。予熱工程では、プリント配線板・はんだペースト・電子部品をはんだの融点より10～40℃低温まで加熱するのが普通であり、その目的は VPS 装置の生産性を上げることと、実装不良の発生を防ぐことである。

最も広く使用されているはんだは、共晶はんだと呼ばれるはんだ（Sn63%、Pb37%、融点183℃）で

図1. VPS装置の概念図

あり、この場合プリント配線板の表面温度が150～165℃に達するように予熱するのが普通である。

リフロー炉を通過する間の基板表面温度の動きを示す図をリフローの温度プロファイルと呼ぶが、参考までに小型VPS装置を用いて、通常のプリント配線板の実装を行った場合の温度プロファイル例を図2に示した。本図に示したVPS実装のプロファイルの予熱部は、本報のピーク温度170℃の予熱プロファイルと合致する。

図1および図2から明らかなように、検討すべき課題は、リフローが行われる蒸気加熱時の酸化問題と、IR炉で行われる予熱時の酸化問題の2つである。検討の手段として、間接的な方法ながら、解析が比較的容易な銅箔の酸化反応とその酸化物の分析によることにした。

2. 実験方法

不活性液体：PFTPA, $(C_5F_{11})_3N$, (徳山曹達 ペルフロード IL-310, 純度90%, bp. 214～219℃, 分子量 821) を用いた。

図2. VPS実装の温度プロファイル例

銅箔：市販の銅張り積層板(松下電工, GE-4, 厚さ1.6mm, 銅箔 18 μ m t) をバフ・スラリー研磨し、希薄過酸化水素で軽くエッチング後、水洗し、80℃で10分間乾燥して試料とした。

無酸素銅板：市販品(古河電工, CP-2, 0.5mm t) を上記銅箔と同様に調整して試料とした。

VPS槽：直径10cm・高さ40cmのガラス製ビーカーに、底部から14cmの位置に枝管を付け、過剰の蒸気が枝管から流出し、安定した大気～蒸気界面が形成されるようにした。この槽に約300mlのPFTPAを入れ、蒸気が枝管からちょうど流出するようにマントルヒータで加熱した。注意深く加熱を調節してみたが、大気～蒸気界面は上下に約5mm揺動した。この蒸気層に、図3に示したように、銅張り積層板の試片を吊り下げて所定時間加熱した。吊り下げるための針金は、図示したように蒸気中で折り返し、大気層で凝縮し酸素を含んで下ってくる液滴が、試料面上に伝わらないようにした。

図3. 不活性液体蒸気中での銅箔加熱試験

蒸気中で加熱試験した銅箔表面の酸化物の定量は Boad-O-Tester-I（ハリマ化成工業）で行った。

この分析器では、 ϕ 6 mm の試料表面を電気化学的に還元し、その通電電流量から酸化物量を算出する。

VPS 装置の予熱炉で加熱した銅板の表面分析は、オージェ電子分光分析（AES）装置 JAMP-10S 型（日本電子）で行った。分析条件：電子線ビーム径 100 μ m、加速電圧 5 kv、エッチングガス—アルゴン、エッチング速度 9 $\text{\AA}$ /min。

使用した VPS 装置は、VPM15-20（タムラ製作所）で、15cm 幅の基板まで処理できる長さ 2 m の小型装置であり、試料はメッシュベルトに乗って炉内を通過する。IR ヒータの長さでベルト速度で予熱時間を規定したが、赤外線は広がりを持つので、真の加熱時間は規定時間より少し長い（図 2 の温度プロフィール参照）。

3. 結果と考察

3.1 PFTPA 蒸気中での銅箔の酸化

PFTPA 蒸気の対象空気比重は非常に大きい（両者が理想気体であれば、同一の温度・圧力の下での比重は分子量の比で定まり、この場合 $821/29.3 \div 28$ となる）。そのため沸騰液より発生する PFTPA の蒸気は、フラットな大気～蒸気界面を形成する。図 3 に示したように、この界面は、約 5 mm 上下に揺動した。したがって試料の上端の約 5 mm は常時大気相にあり、次の約 5 mm は間欠的に空気に触れ、それ以下の部分は常時蒸気中にあった。

この状態で、それぞれ 10、20、30、60 分間加熱した試料の呈色状況を図 4 に示した。10 分間加熱した

試料は、その頂部がわずかに赤色を呈した。200 $^{\circ}$ C のオープンの中で 10 分間加熱された銅箔は濃赤色を呈するが、それに比較するとこの試料の呈色は非常に少ない。したがって界面近傍の大気中では、酸化が抑制されていることがわかる。理由は不活性液体の蒸気分圧が大きく、酸素分圧が小さいためであろう。

加熱時間が長くなるにつれて、呈色領域は下方に広がり、60 分の加熱で空気に触れる領域すべてが着色した。60 分加熱の試料で明らかであるが、いったん赤色を呈した銅箔は、金色に変化していった。化合物の色から、まず銅箔が酸化されて赤色の亜酸化銅が生成し⁸⁾、次いで大気中の炭酸ガスを吸収して黄色の亜炭酸銅に変わったと考えられる⁹⁾。

このような界面近傍の変色領域を除けば、PFTPA 蒸気中で加熱された銅箔の色は、ブランクのそれとまったく変化がなかった。ブランク試料は、試料と同じ前処理のみを行ったものである。したがって、沸騰している PFTPA 蒸気中では銅箔の酸化はほとんどなく、また PFTPA 蒸気中の酸素濃度はきわめて低いと推定される。

これらの試料の、まったく変色しなかった中央部の銅箔表面について、Boad-O-Tester I で酸化物量を測定した。酸化物はすべて亜酸化銅 (Cu_2O) であり、またすべて表面に均一な厚さで存在すると仮定して算出した酸化物の層厚さを表 1 に示した。亜酸化銅とした根拠は、低温で酸化したとき、最初に生成する酸化物が亜酸化銅であることによる⁸⁾。

表 1 の酸化物層厚さは試料間でかなり変動しているが、これは Boad-O-Tester I による分析が ϕ 6 mm の表面を対象にしており、しかも試料表面が粗面化されているので、表面積の変動によるものと考えられる。そのことを考慮した分析精度内の議論であるが、PFTPA 蒸気中で 60 分間加熱しても、銅箔表面

図 4. 不活性液体蒸気中で加熱した銅箔の呈色

表 1. 蒸気中加熱時間による銅箔表面酸化物量の変化

加熱時間	Cu ₂ O の層厚さ
ブランク	44 $\text{\AA}$
10分	45 $\text{\AA}$
20 $\text{\AA}$	42 $\text{\AA}$
30 $\text{\AA}$	49 $\text{\AA}$
60 $\text{\AA}$	36 $\text{\AA}$

の酸化物の増加はなかったと結論される。

以上のように PFTPA の蒸気層中の酸素濃度は非常に小さいことが明らかである。その理由として 2 つのことが考えられる。1 つは PFTPA 蒸気の比重が非常に大きいので (同一温度圧力下での対酸素比重: $821/32=26.7$)、PFTPA 蒸気中への酸素の拡散が起こりにくいことである。他の 1 つは、沸騰・還流状態の系では蒸留の原理が働くので、気体や低沸点の成分は優先的に追い出されることである。これらの理由も併せて考えれば、沸騰状態の不活性液体蒸気層中の酸素濃度は、きわめて小さくゼロに近いと結論される。

3.2 VPS 装置予熱炉での銅板の酸化

加熱時間を 1 分と一定にし、予熱時のピーク温度が 120, 155, 170°C になるように IR ヒータの温度を設定して、無酸素銅板試料の予熱のみを行った。ブランク試料は、試料調製後、予熱をまったく行っていないものである。

これらの試料の表面について AES 分析した結果を、予熱ピーク温度をパラメータとしてまとめ、図 5 と表 2 に示した。図 5 は、少量の不純物元素を無視し、観測される主要元素 (Cu, O, C) の表面における原子分率が、深さ方向にどう変化するかを、連続的にエッチングしながら観測した結果である。分析した 4 試料のすべてにおいて、最表面には高濃度の炭素が検出されたが、試料間の差はわずかであったので、ブランク試料のデータのみを図示した。ピー

図 5 . 予熱温度による銅板表面組成の変化(AES分析)

ク温度 120°C に予熱した試料のデータは、ブランク試料のそれと大差がなく、図示できなかった。また 155°C 予熱の銅の曲線は議論と関係がなく、酸素の分率から概略値が求められるので省略した。

表 2 には、酸素および炭素の観測強度が、各々のピーク強度の 1 / 2 になるまでのエッチング時間から 1 / 2 ピーク強度深さを求め、酸素および炭素が高濃度に存在する層の厚さとして示した。

図 5 と表 2 からの観察事項を以下にまとめる。

① ブランク試料においても、銅箔表面には約 50 Å 厚さの酸化物層が存在する。銅の表面酸化は室温でも急速に進行して約 20 Å の酸化皮膜が形成され、50 時間後には 45 Å に達すると報告されている¹⁰⁾。本報の場合、通常のプリント配線板の製造工程に合わせて、試料は 80°C、10 分の加熱乾燥を受けているので、50 Å の皮膜厚さは妥当な値と判断される。

② 予熱時のピーク温度が高くなるにつれ、酸素の濃度ピークにおける酸素の原子分率は高くなった。しかしその分率の増加は、ブランク試料の 32% から 170°C 予熱での 36% であり、わずかであった。

③ 予熱温度の上昇に伴い、酸素が銅板内部まで吸収され、酸化が進行することは明らかであるが、銅板内部での酸素分率は低い。表 2 に示した酸素濃度が高い層の厚さは、170°C 予熱で 67 Å であったが、ブランク試料のそれが 49 Å であることを基準に考えると、約 20% の増加である。②の結果も併せて考えると、実用的に採用されているように、予熱ピーク温度が 165°C 以下であれば、IR ヒータによる予熱工程での銅箔の酸化は、大気中で行われているにも関わらず軽微であり、相応する量のフラックスが存在すれば、問題なくはんだ付けが遂行されるものと考えられる。

表 2 . 銅箔表面の酸素濃度および炭素濃度が高い層の厚さ*

予熱ピーク温度	酸素	炭素
ブランク	49 Å	8 Å
120°C	52 //	7 //
155 //	64 //	8 //
170 //	67 //	9 //

* AES 深度分析の生強度データから、炭素および酸素の強度がピーク値の 1/2 に減少する深さを求めた。

④ 銅板表面にはきわめて薄い層 (7~9 Å) であるが高濃度の炭素が検出された。亜酸化銅 (Cu_2O) から導かれる化合物の多くは不安定であると、多数報告されているので⁷⁾、同定は困難であろうが、炭酸ガスが強く吸着されているためと推察する。

4. 結論

VPS 装置の 2 つの加熱工程、リフロー工程と予熱工程における酸化問題を、銅箔の酸化挙動を通じて検討した。PFTPA の蒸気 (218°C) 中で 1 時間加熱したにもかかわらず、銅箔の酸化は検出されなかった。したがって、PFTPA 蒸気中の酸素濃度は、きわめて小さくゼロに近いと結論された。

他方、IR 炉を用い大気中で行われる予熱工程では、明白に酸化の進行が観察された。AES 分析の結果、80°C、10 分の加熱乾燥された銅板表面には、すでに厚さ約 50 Å の酸素濃度の高い層が生じていることと、ピーク温度 170°C、1 分間の予熱により、この層の厚さが約 70 Å に増加することが観察された。通常の VPS 実装では、予熱ピーク温度は 165°C 以下に抑えられているので、予熱における銅箔の酸化は軽微であるといえる。

リフロー前に生成している被接合材料の表面酸化物は、フラックスにより除去されることを考慮すれば、VPS 装置による実装は、酸化の影響が非常に小さいはんだ付け法であると結論される。

謝 辞

酸化物の定量分析について、ハリマ化成工業および沖エンジニアリングのご援助を受けた。心から御礼を申し上げます。
(1993.1.27-受理)

文 献

- 1) Pfahl R. C. : "Method for Soldering, Fusing or Brazing", USP3, 886, 307 (Feb. 18 1975)
- 2) 石川延男: "フッ素化学へのイントロダクション", 新しいフッ素化学 (化学総説 No.27), 6, 日本化学会, (1980)
- 3) 村田安裕, 他: "各種金属の電気化学的マイグレーションの検討", 電子情報通信学会技術報告 R85-18, 31-36 (1985)
- 4) 須田秀晴: "無洗浄はんだペーストとリフローシステム", Internepcon Japan 91 講演要旨集 14-2, 7-13, 工業調査会, (1991)
- 5) E. W. Brothers: "Intermetallic Compound Formation in Soft Solders", Western Electric Eng., 25 (2) 49-63 (1981)
- 6) R. J. K. Wassink: Soldering in Electronics, 33, 146, Chemical Publications Limited, (1984)
- 7) 川勝一郎: "The New Soldering Process", International Electronic Manufacturing Technology Symposium Proceedings, 368-374 (1990)
- 8) J. W. Mellor: "Copper Suboxide", A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol.III, Chap. 9, 118, Longman Group Limited, (1981)
- 9) ibid.: "Copper Carbonate", Chap.28, 267
- 10) 大谷南海男: 金属表面工学, 日刊工業新聞社, (1962)

*

本報は、プリント回路学会第 6 回学術講演大会 No.26 "VPS における酸素の影響" の一部である。