鉛フリーとVOCフリーの ソルダペースト

Lead-Free Solder Paste and VOC-Free Solder Paste

浅野 靖宏*

1. はじめに

現在、地球環境の問題が世界的に注目をされている。地球にやさしい材料を使用することで、地球のみならず地球上の生物の生活環境をより良くすることを意図したものである。

かつて、産業革命の起こったロンドンでは、街灯に使われた鯨油がスモッグ発生の原因となった。公害問題の起源がここにあった訳である。

近年の特定フロン（クロロフルオロカーボン）の規制は、はんだ付けの分野に大きな変革をもたらした。すなわち、はんだ付け作業で通常行われていたフロンによるフラックス残渣の洗浄が難しくなったため、RMA（Rosin Mildly Activated＝弱活性）タイプや低残渣タイプの製品などを使用し、無洗浄工程が採られるようになった。

これに加え、近い将来の新たな環境規制によって、新しい製品の開発が迫られている。はんだ付け材料に対し

ては、現在、鉛フリーとVOCフリーに対応する製品が要求され始めている。ソルダペーストについては、はんだ部が鉛フリー、フラックス部がVOC（Volatile Organic Compounds）フリーに関係している。Fig. 1に、この関係について図で表した。

以下に、この2つの規制に対応するソルダペーストの状況について紹介する。

2. 鉛フリー・ソルダペースト

2.1 鉛フリーの状況

共晶はんだ（63Sn／37Pb）の代替となるべき合金は、一部の用途を除いてまだ実用化されていない。鉛フリー合金を採用するための条件として考えられることは、

- 環境上の問題が少ないこと。
- 各元素の供給が安定していること。
- 電気と熱の良導体であること。
- コストが余り高くないこと。
- 融点が余り高くないこと。
- 機械的強度が十分得られること。

などを満たすことである。

しかし、このような条件を満たす合金組成を見い出すのは、至難の技である。一般的には、はんだのもう一方の主成分であるSn（錫）が生産量も比較的安定していることから、今後の鉛フリーはんだ合金もSnを主成分とし、これに第2、第3の元素を加えることによって、上記の条件を満たす合金の開発研究がなされている。

Fig.1 Correlation between solder paste and regulation.

* Yasuhiro Asano

日本アルファメタルズ(株)技術部／Technical Div., Alpha Metals Japan Ltd.

Tab.1 Solder properties.

Solder		63sn/37Pb	Alloy H
Alloy Composition	Sn	63.0	90.0
	Pb	37.0	—
	Bi	—	7.5
	Ag	—	2.0
	Cu	—	0.5
Melting Range (°C)		183	183~213
Density (g・cm ⁻³)		8.4	7.5
Shear Strength (Mpa)* ¹		55	67
Tensile Strength (Mpa)* ²		55	99
Elongation (%)**		24	18

★1 : Strain Rate (mm/min)

★2 : Strain Rate (s⁻¹)

Fig.2 Tensile strength of QFP-lead (0.5mm pitch).

2.2 アロイH

この合金は、International Tin Research Instituteにより開発された鉛フリーはんだの1つである。現在のところ、開発された合金の中では共晶はんだの代替はんだとなりうる可能性が一番高い。Tab.1にこのアロイHと共晶はんだのバルクでの物性を比較した。

また、ソルダペーストとして評価した時の引張強さとせん断強さの結果を次に示す。

Fig.2に、0.5mmピッチのQFPリード(85Sn/15Pbめっき)との接合における引張強さの変化を示す。温度サイクル条件は、-55℃↔125℃を1サイクルとして行った。また、測定は基板を45°に固定し、リード肩部にL字型ジグを差し込み、垂直方向に引き上げ、破断した時の最大値を読みとった。初期値は共晶はんだとはほぼ同等であるが、サイクル試験により強度は約60%に減少した。しかし、破断ははんだと基板の銅との界面で起こり、リードのヒール等のはんだ部からではなかった。

せん断強さは、Snめっきした1608チップで行った。サイクル試験による強度変化をFig.3に示す。測定は、

Fig.3 Shear strength of 1608 size chip.

基板を90°に固定し、チップの長手方向の側面をジグで垂直下方向に押し下げ、剥離した時の最大値を読みとった。リフロー後の外観は、十分なはんだフィレットが形成されていることが確認できた。また、サイクル試験では共晶はんだよりも幾分か高い傾向にあり、サイクル試験後もほとんど強度の減少は見られなかった。

3. VOCフリー・ソルダペースト

3.1 オゾンの増加の問題

オゾン層の破壊の問題で、フロンの使用が禁止されたが、現在もオゾン層の減少は続いている。地球の外層では、オゾンの消滅が問題となっているのに反し、我々が住んでいる地球上では、オゾンの増加が問題視されている(Fig.4)。

オゾンの増加の問題は、1940年代のロサンゼルスで晴天にも拘わらず市中で霧がかかる“スモッグ”が発生したことに端を発している。この発生は日中に、しかも夏季に激しかった。この原因が光化学オキシダント(主成分はオゾンO₃)であることが判明した。また、光化学

Fig.4 Ozone problem.

Fig.5 Generation of Ozone.

オキシダントは人の眼を刺激し、農作物に被害を与えた。かつて、高山や海辺などではオゾンが豊富であり、健康に良い空気であるといわれていた。しかし、実際にはオゾンは健康には関係がなく、逆に有害な物質である。オゾンが生成するのが、空気が清浄で、かつ紫外線が強い（人間にとって、紫外線は体内でビタミンDを作るのに効果がある）環境であるという理由による。

3. 2 VOCの問題

VOCは、Volatile Organic Compounds（揮発性有機化合物）の略であり、“比較的低温で空气中に揮発する炭素化合物を含んだ物質”として定義されている。

炭化水素類が注目されてきたのは、NO_xとの共存、しかも特に紫外線の環境下で、光化学オキシダント（オゾン）が生成しやすいことが判明してからである（Fig. 5）。このオゾンは、燃料やその他の VOC である石油化合物によって増加することが確かめられている。このため、欧米では近年 VOC の使用を最小限にしようとする動きがある。日本においても、近い将来、大気汚染防止法により総量規制の対象となることが予測される。

はんだ付け材料に関して、液状フラックスやソルダペーストなどに使われているアルコールなどの有機溶剤が VOC 物質に該当するとされている。

3. 3 VOCフリー材料の開発

VOC 規制に対応するはんだ付け材料を開発するに当たって、2 通りの方法が考えられる。まず、水をベースにした製品である。これについては、フローはんだ付け

に用いる液状フラックスで、近年、水を溶剤成分とした組成のものが開発されて来ている。

これに対して、今回紹介するソルダペーストに用いるフラックスの成分は、溶剤を含まないユニークな組成から成り立っている。すなわち、溶剤とロジンの代わりにエポキシ樹脂を使用する方式である。この大まかな組成を一般的なロジン系フラックスと比較すると Tab.2 のようになる。

3. 4 VOCフリー・フラックスの化学的な原理

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とジカルボン酸との硬化反応は、Fig.6 のような反応で行われる。この反応でのジカルボン酸は、液状エポキシ樹脂のキュアリングの目的である。しかし一方、ジカルボン酸はロジン系ソルダペーストの活性剤としても一般的に使われている原料でもある。

今回は上記の反応を基本として、活性剤／硬化剤とエポキシ樹脂の組み合わせと配合を検討した。これにより、ソルダペーストのはんだ付け工程での活性化と、エポキシ樹脂の硬化の工程が、一段階の反応で同時に行われるようになった。そして、はんだ付け工程の後（はんだは溶融）にフラックス残渣は固形のエポキシ樹脂へと変化する。

この硬化反応を確認するために行ったのが Fig.7 の熱分析である。DSC（熱走査型熱量計）のグラフから、

Tab.2 Compositions of rosin and VOC-free fluxes.

Component \ Type	Rosin Flux	VOC-Free Flux
Solvent	○	—
Resin	○ (Rosin)	○ (Epoxy)
Activator	○	○
Others	○	○

Fig.6 Reaction between a carboxylic acid and an epoxy group.

Fig.7 DSC curves of VOC-free flux.

エポキシ樹脂の硬化反応は170℃付近に発熱のピークを持った一段階の反応であった。また、DSC測定をしたサンプルをもう一度測定すると、何のピークも得られなかった。よって、硬化反応は完全に行われ、反応残留物が存在しないことが確かめられた。

3.5 VOCフリー・ソルダペーストの物性

このVOCフリー・ソルダペーストを評価するため、ロジン系ソルダ・ペーストを比較として用いた。製造に当たって、はんだ粉末は45 μ mの共晶、フラックス量を11%とした。また、粘度はスパイラル粘度計を用いて180 Pa $\cdot$ sとなるように調整した。

印刷性をレオロジー特性からみた場合の測定結果をFig.8に示した。VOCフリーのソルダ・ペーストは、ロジン系と似たようなフロー・カーブを持っており、印刷性に問題がないことが予測できる。

加熱による重量減少のグラフをFig.9に示す。TG(熱重量分析)カーブより、ロジン系のペーストでは、はんだ付け温度(220℃付近)以下で、減少率が通常5%前後である。これに対し、VOCフリー・ペーストでは溶

Fig.8 Flow curve of VOC-free solder paste.

剤の蒸発による減少がないため、減少は原料物質の熱分解と思われる約1%程度である。しかし、高温になるほど、エポキシ樹脂の熱分解により減少率は高くなっている。

粘着力について、Fig.10に印刷後、室温に放置した時の変化を表した。ロジン系に比べて、VOCフリー・ソルダペーストは初期の粘着力が少々低いが、24時間後もほとんど変化がなく、長期にわたって安定な性質を示している。

以上、エポキシ樹脂を使用したVOCフリーの製品としたことより、次のような利点も得られた。

- 残渣が透明でクラック・フリー。
- 残渣が柔らかく、ピンテストが可能。
- 揮発成分によるリフロー炉の汚れが少ない。
- 印刷機上での粘度上昇がない。
- 粘着保持時間が長い。
- 保管のシェルフライフが長い。

しかし、溶剤がない分、フラックス残渣量が多いとい

Fig.9 TG curves of two solder pastes.

Fig.10 Tackiness vs. time after printing.

う問題点も残っている。

参 考 文 献

- 1) 木田等：“鉛フリークリームはんだの評価と実用化へのポイント”，表面実装技術, 7, (1996), pp. 13~17.
- 2) 綿抜邦彦：地球のカルテ，共栄出版，(1985)
- 3) 北野 康，松野武雄編：岩波講座現代化学22，“地球と環境の化学”，岩波書店，(1980)
- 4) A. F. Schneider：“VOC-Free Fluxes”，Circuits Assembly, June, (1993), pp. 41~43.
- 5) ASTM/D2369-93：“Standard Test Method of Volatile Content of Coating”.

6) Hiep Diep-Quang：“VOC-free no clean solder paste”，the International Conference on Electronic Assembly, (1996)

7) 浅野靖宏：“ファイン化対応のソルダペースト”，SHM会誌, Vol. 12, No. 1 (1996), pp. 36~39.

【執筆者紹介】

浅野靖宏（あさの やすひろ） SHM正会員

1980年，東京理科大学・大学院理学研究科・修士課程修了。現在，はんだ付材料の開発に従事。日本化学会，日本分析化学会等会員。

図書案内

エレクトロニクス実装技術基礎講座＜全6巻＞

編者／エレクトロニクス実装技術協会
（社団法人 SHM）

発行／(株)工業調査会

エレクトロニクス実装技術協会（社団法人 SHM）では、協会創立 25 周年を記念して「エレクトロニクス実装技術基礎講座（全 6 巻）」を発刊しました。実装技術に携わる第一線で活躍している若い技術者を対象に、ていねいにやさしく解説しています。

第1巻 総 論

1994年2月発行
A5版・316頁 定価 4,200 円

第2巻 実 装 基 板

1995年1月発行
A5版・230頁 定価 2,987 円

第3巻 膜回路形成技術

1994年2月発行
A5版・336頁 定価 4,300 円

第4巻 実 装 組 立 技 術

1994年7月発行
A5版・276頁 定価 3,605 円

第5巻 搭 載 部 品

1995年1月発行
A5版・246頁 定価 3,502 円

第6巻 設計・信頼性評価技術

1995年1月発行
A5版・276頁 定価 3,399 円

☆ SHM事務局まで FAX（03-5802-5367）でお申し込みください。