フラックス素材検索手段としての熱分析法の検討

竹原 奈津紀*, 井上 美香**, 堀江 時子***, 柴 隆一***

The Examination of Thermal Analysis Method as Flux Material Retrieval Means

Natsuki TAKEHARA*, Mika INOUE**, Tokiko HORIE*** and Ryuichi SHIBA***

*東京電機大学大学院工学研究科物質工学専攻（〒101-8457 東京都千代田区神田錦町2-2）

**アイダエンジニアリング株式会社開発本部（〒229-1181 神奈川県相模原市大山町2-10）

***東京電機大学工学部物質工学科（〒101-8457 東京都千代田区神田錦町2-2）

*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University (2-2 Kandanishiki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8457)

**Research and Development Division, Aida Engineering, Ltd. (2-10 Ohyama-cho, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229-1181)

***Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Denki University (2-2 Kandanishiki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8457)

概要 フラックス素材開発の手法として熱分析法を提案した。フラックスの作用中最も重要とされる金属酸化膜除去作用に対応するモデル形として酸化第二銅微粉末と有機酸との示差熱天秤中での反応を取り上げ、熱挙動および重量挙動の変化点に対応する試料のX線回折から各変化点での反応を説明すると同時に、示差熱天秤のデータからのみでも素材のフラックスとしての適合性（フラックス作用温度、フラックス力価、フラックス残渣量、再酸化に関する情報）の大略を読みとることができると明らかにした。また有機酸系フラックス残渣のはんだあるいは基板金属に与える影響についても、同様の手法により検討した。

Abstract

We proposed that the differential thermal gravimetry analysis (DTGA) for method of flux material development. The reaction of cupric oxide (powder) and the organic acid was examined by DTGA as a model type corresponding to the metal oxidation membrane removal action which was a main flux action. The reaction with each change point was explained from the X-ray diffraction of the sample corresponding to the change point of the heat behavior and the weight behavior. The flux reaction temperature, the flux potency, the flux residue weight and the information of after-oxidation can be read from DTGA. The result showed that DTGA data guessed compatibility as the flux of the material. Also, we examined the influence given to solder or the substrate metal of organic acid system flux residue by a similar method.

Key Words: Differential Thermal Gravimetry Analysis (DTGA), Flux Reaction, Organic Acid, Flux Residue

1. はじめに

ここ20～30年来の過去に例を見ない産業界の急速な発展と併行する形で、地球環境の保全に関する動きも活発化してきており、大気汚染問題での低公害車の開発、廃プラスチック処分問題での生分解性高分子の開発等に例を引くまでもなく、近年の技術革新の多くは地球環境保全とリンクする形で発展をとげてきていると言っても過言ではないように思われる。

はんだ付け業界においても同様の動きが見られ、基板洗浄におけるフロン使用の問題、はんだの主構成金属である鉛の毒性の問題、はんだ付け時に発生する揮発性有機化合物（VOC）¹⁾の問題等地球環境あるいは人体に悪影響を及ぼすこれらの問題に関し、種々の観点から多くの検討が行われ始めていると同時に、一方では今後数年以内にこれらすべての問題に対し法的規制がかけられる動きもでてきて

いる。これらの問題を解決する1つの方法として、はんだ付け時にその使用が必要とされるフラックスからのアプローチが考えられるが、従来のロジンをベースとするフラックスでは物性的な制限からこれらの問題に対処することは困難であり、そのためロジンに代わる新たなフラックス素材の開発が望まれている。このような状況をうけ本報告では新たなフラックス素材の検索手段として熱分析法を取り上げ、その可否について検討した。またその手法を用いた有機酸系フラックスの作用機構²⁾およびフラックス残渣の影響³⁾についても検討を加えた。

2. 熱分析法

はんだ付けの際に使用されるフラックスは、金属表面を覆う油脂等の汚れや酸化膜を除去すること、および熱源から継手部への熱移動を促すことで金属同士の接合を容易にし、またははんだのぬれ性の促進や加熱時の再酸化を防止す

る役割を担っている。すなわちフラックスははんだの融点近傍でその作用効力を発揮し、はんだ付け工程の後期においては再酸化の防止作用を示し、さらに終了時には未反応のフラックスは系外に蒸発気散するを理想形とすることから、これらの挙動に関する情報の得られる示差熱⁹⁾や熱天秤¹⁰⁾を用いた研究は過去にも行われている。しかしこれらの研究の大部分はフラックス単独での熱挙動に関するものであり、フラックスの作用として最も重要な酸化膜除去に関する情報を直接測定する形での検討はほとんど行われていない。

われわれは、フラックスの酸化膜除去作用に対応するモデル形として酸化銅微粉末と有機酸との示差熱天秤(DTGA)中での反応を取り上げ、熱挙動および重量挙動の各変化点が反応過程が既知である酸化銅と有機酸のどの反応に適合するかを反応生成物のX線回折による同定結果から検討し、DTGA法がフラックス素材検索の有効な手段および作用機構解明の一助となり得るか否かについて考察した。

3. 実験方法

有機酸と酸化銅微粉末の示差熱天秤中での反応を追跡するため、まず両者の混合試料を調整した。フラックス素材として一般に使用されている有機酸を用い、これを安定な有機溶剤に溶解後10倍モル比の酸化銅微粉末(関東化学製74 μ m)を加え超音波で均一に分散させた後、有機溶剤を減圧留去して示差熱天秤測定用の試料に供した。

示差熱天秤の測定は真空理工製TGD-5000を使用し、DTA感度 ± 200 mV, TG感度10mg, 測定温度範囲室温 $\sim 700^{\circ}\text{C}$, 昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 測定雰囲気airの条件で行った。また混合試料の示差熱天秤中での反応を確認するため、熱挙動あるいは重量挙動に変化が表れた温度で反応を停止し、この加熱試料の成分分析をX線回折により行った。

X線回折測定は理学電機製RINT-2100を使用し、管球Cu, フィルタNi, ゴニオメータ広角ゴニオメータ, 管電圧40kV, 管電流30mAの条件で行った。

4. 結果および考察

4.1 ステアリン酸, アジピン酸と酸化第二銅の反応

Fig.1-1にステアリン酸単独および酸化第二銅単独の、Fig.1-2にはステアリン酸と酸化第二銅混合試料のDTGA図を示す。Fig.1-2の示差熱(DTA)曲線にはA, B 2つの大きな発熱帯が、また重量(TG)曲線にはこれに対応する3段階I, II, IIIの重量減少帯が、さらに520 $^{\circ}\text{C}$ 以後には重量増加帯IVが観察され、Fig.1-1との対比からこれらはいずれもステアリン酸と酸化銅の反応に起因するものと推察される。

DTAあるいはTG曲線に変化の見られた点で反応を停止した各加熱試料のX線回折図をFig. 2に示す。

(a) Stearic acid

(b) Cupric oxide

Fig.1-1 DTGA pattern of Stearic acid and Cupric oxide

Fig.1-2 DTGA pattern of Stearic acid-Cupric oxide mixed sample

X線回折の結果からDTGA測定下におけるステアリン酸と酸化第二銅との反応は、重量変化のない185 $^{\circ}\text{C}$ 以下ではまったく起こらず、185 $^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ の重量減少帯Iでは200 $^{\circ}\text{C}$ 加熱試料にステアリン酸銅の存在を示す回折ピーク($2\theta = 3.86^{\circ}$, 5.80° , 22.9°)が出現していることから、(I)式に従うステアリン酸銅の形成反応が起こっていることが確認される。すなわち重量減少帯Iは(I)式の反応に伴う脱水挙動に対応し、脱水量から計算される脱水量(mol)/ステアリン酸(mol)の値は0.56と反応式(I)で示される反応がほぼ定量的に起こっていることを示している。また重量減少開始温度は(I)式の反応開始温度、換言すればフラ

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Stearic acid-Cupric oxide mixed sample

ックスとしての作用温度とみなすことができる。

260°C加熱試料では、ステアリン酸銅の回折ピークはほぼ消失し、新たに酸化第一銅の回折ピーク⁷⁾ ($2\theta = 36.4^\circ$, 42.3° , 61.3°) が現れている。240°C～420°Cの重量減少帯Ⅱでは、主にステアリン酸銅の熱分解による無定形化、および熱分解により生成した活性炭素による酸化第二銅の還元反応が起こっていると推察される。

500°Cの試料には銅の回折ピーク⁷⁾ ($2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° , 74.1°) が観察される。なだらかな重量減少挙動をとる420°C～520°Cの重量減少帯Ⅲでは、活性炭素による還元反応はさらに進行しすべての酸化銅は銅に還元されている。ただしこれは、DTGAというある程度閉鎖的環境の中でのみ起こる反応であり、本来のはんだ付けのような開放的環境下では活性炭素は空気中の酸素と反応し二酸化炭素を生成することから、酸化銅の還元反応には寄与しないものと考えられる。

560°C加熱試料では酸化第二銅の回折ピーク⁷⁾ ($2\theta = 35.6^\circ$, 38.7° , 48.8°) が主体を占めている。520°C以後の重量増加帯Ⅳでは酸化銅の還元反応により生成された銅が、雰囲気中の酸素により再酸化を受け、酸化第二銅に戻る反応が起こっていると推察される。

次にdi-カルボン酸の中からアジピン酸を選択し、同様にDTGA測定、X線回折を行い酸化第二銅に対する作用機構について検討を行った。Fig. 3にアジピン酸と酸化第二銅混合試料のDTGA図を示す。

TG曲線の150～168°Cにみられる重量減少帯Ⅰは、対応するX線回折図にアジピン酸銅の回折ピーク ($2\theta = 9.66^\circ$, 10.12°) が認められることから、(2)式で示されるアジピン酸銅形成時の脱水反応によるものと推察される。また脱水

Fig. 3 DTGA pattern of Adipic acid-Cupric oxide mixed sample

量から計算される脱水量 (mol) /アジピン酸 (mol) の値は0.89と、アジピン酸においても反応式(2)の反応がほぼ定量的に起こっていることを示しており、逆にこの脱水量からフラックスとしての力価を求めることが可能であると言える。

アジピン酸銅形成以後の反応はステアリン酸の場合と同様に進行し、有機銅の熱分解により生成した活性炭素による酸化第一銅および銅への還元反応が主体を占めることが確認された。

すなわち、有機酸と酸化第二銅混合試料のDTGA測定結果特に300°CまでのTG曲線の変化から、フラックス作用温度、フラックス力価、生成した有機銅の熱分解挙動等を読みとることができ、これにはんだの融点あるいははんだ付け温度範囲を重ね合わせることで、さらにフラックス残渣量、フラックス作用により清浄化された基板金属の再酸化に関する情報等が得られることから、提案した熱分析法がフラックス素材の簡便な検索手法として有効であるとの結論を得た。

4.2 他の有機酸と酸化第二銅の反応

mono-カルボン酸としてアントラニル酸、ラウリン酸、グリコール酸、di-カルボン酸としてアゼライン酸、コハク酸、セバシン酸を用い、酸化第二銅と混合してDTGA測定を行った。先に検討したステアリン酸、アジピン酸の結果と合わせ、結果をTable 1に示す。

脱水量 (mol) /有機酸 (mol) の値がmono-カルボン酸ではグリコール酸を除いてほぼ1 : 0.5、di-カルボン酸ではほぼ1 : 1を示しており、いずれの有機酸においても先に示した(1)式、(2)式の反応がその主体を占めていると推察される。また反応開始温度(フラックス作用温度)からは、開始温度がはんだの融点に近接しているステアリン酸、セバシン酸は、フラックス作用により一度清浄化された基板金属表面が再酸化を受ける割合が少ないため、フラックスとしての効果は高いとみなすことができる。また次の

Table 1. Flux function evaluation of organic acid

Flux material	Amount of dehydration (mol)/ Organic acid (mol)	Reactive beginning temperature (°C)	Decrease rate in soldering temperature (200°C ~ 300°C) (%)
Stearic acid	0.56	185	66.5
Anthranilic acid	0.52	130	36.6
Lauric acid	0.39	145	93.7
Glycolic acid	0.00	130 (DSC)*1)	84.6
Adipic acid	0.89	138	34.8
Azelaic acid	0.88	176	68.1
Succinic acid	1.14	150	30.9
Sebacic acid	1.11	187	55.7

*1) Because a clear weight decrease beginning temperature was not observed, the reactive beginning temperature was measured from the heat peak temperature by DSC(Differential Scanning Calorimeter).

Fig.4 DTGA pattern of Abietic acid-Cupric oxide mixed sample

んだ付け温度（ここでは200°C～300°Cに設定した）での重量減少率はフラックス残渣量と対応して議論することができ、すなわちはんだ付け温度での減少率の大きいラウリン酸、グリコール酸は無洗浄型フラックス素材としての可能性を持つと判断される。Fig.4に代表的フラックス素材として知られるロジンの主成分であるアビエチン酸と、酸化第二銅混合試料のDTGA図を示す。

ステアリン酸あるいはアジピン酸と酸化第二銅の反応に比べ、有機銅形成反応に対応する重量変化は小さく高温域までなだらかな減少挙動を示している。またはんだ付け温度範囲での重量減少値は極端に小さい。ロジンフラックスは172°C～175°Cで溶融し、それと同時に弱い活性を示すが、その活性力は高温域まで保持されること、熱履歴を受けたロジンは異性化し、耐熱性に優れた樹脂状化合物を形成することをその特徴としているが、ロジンフラックスの特徴的挙動をDTGA測定により明確にとらえることができていると言える。

4.3 有機銅と錫の反応

実際のはんだ付け時の反応を想定し、有機酸と酸化第二銅の反応により生成した有機銅の次なる反応として、はんだの主構成金属である錫との反応について検討した。

有機銅としてステアリン酸銅、アントラニル酸銅、グリ

Fig.5-1 DTGA pattern of Cupric stearate

Fig.5-2 DTGA pattern of Cupric stearate-Tin mixed sample

コール酸銅、アジピン酸銅、アゼライン酸銅、コハク酸銅、セバシン酸銅を用いた。ステアリン酸銅は市販品を、その他の有機銅は対応する有機酸、水酸化ナトリウム、塩化銅を用いて複分解法により合成し、数回の洗浄を繰り返した後実験に供した。

これら有機銅と錫微粉末（添川理化学製 5 μm）の混合試料を調整し、示差熱天秤およびX線回折測定を行った。測定条件は有機酸と酸化第二銅の反応に順じた。Fig.5-1にステアリン酸銅単独、Fig.5-2にステアリン酸銅と錫混合試料のDTGA図を示す。

ステアリン酸銅-錫混合試料のDTGA図には、220°Cに重量変化を伴わないシャープな発熱ピークが認められた。一方このピーク試料に対応するX線回折図には、 $2\theta=3.60^\circ$ 、 5.42° 、 21.5° にステアリン酸銅に帰属される回折ピークが出現していることから、この温度域では(3)式で示されるステアリン酸銅からステアリン酸銅への変換反応が起こっていることがわかる。さらに生成したステアリン酸銅は240～250°Cで重量減少が始まり、以後320°Cから急激な熱分解を示すが、この挙動はステアリン酸銅のそれと酷似している。すなわちステアリン酸をフラックスとして使用した場合、ステアリン酸はまず基板金属の酸化膜である酸化銅と反応してステアリン酸銅を形成、次いで生成されたス

Fig.6 DTGA pattern of Cupric adipate-Tin mixed sample

テアリン酸銅ははんだの構成元素である錫と反応し、ステアリン酸銅を形成後熱分解へと移行するスキームが推察される。

アジピン酸銅についても同様の測定を行いFig. 6の結果を得た。

230℃の発熱ピークはアジピン酸銅からアジピン酸銅への変換反応に対応するが、この反応に連続して重量減少が開始する。すなわちアジピン酸銅はステアリン酸銅に比べ耐熱性に劣る点が特徴的挙動である。他の有機銅についても同様の測定を行った結果、アゼライン酸銅・セバシン酸銅・コハク酸銅・アントラニル酸銅では錫への変換反応は認められず、これらははんだ付け過程ではんだと反応せず有機銅の形で残る結果を得た。また、グリコール酸銅は錫と反応する以前に熱分解する挙動を示した。

以上の結果から、有機酸の酸化銅および錫に対する作用機構の大略的なSchemeとして次の過程が推察される。

- 1) 有機酸はまず酸化銅と反応して有機銅を形成する。
- 2) 生成した有機銅はさらに錫と反応して有機銅を形成し、これがはんだと銅の合金層形成に寄与する。

はんだ付けにおいて母材金属とはんだとの間の合金層形成は、はんだ付け強度と密接に関係すると言われてる。銅母材に錫系はんだを用いた場合、その界面に必ず合金層が形成されること、溶融した錫に銅が接触すれば250℃でも銅は錫へ溶解することが知られているが⁹⁾、有機銅から有機銅への反応が合金層形成に寄与し、またこの反応が250℃以下でおこる場合、はんだ付け初期の段階で合金層形成が始まり、より強固なはんだ付けが行われる可能性が考えられる。すなわちこのような観点からの評価もフラックス素材を選択する上での1つの指標となるかもしれない。

4.4 フラックス残渣の影響

はんだ付け温度範囲内で蒸発気散あるいは熱分解せずに残った有機銅、有機銅は、長い間には加水分解を受けて有機酸に戻り、この有機酸が基板金属あるいは搭載電子部品に悪影響を及ぼすことが懸念される。Table 2 に今回使用

Table 2. Acid Dissociation Constant (pKa)

Organic acid	pKa value
Stearic acid	—
Anthranilic acid	—
Lauric acid	—
Glycolic acid	3.63
Succinic acid	4.39 5.12
Adipic acid	4.26 5.03
Azelaic acid	4.00 5.24
Sebacic acid	4.58 5.58

Fig.7 Hydrolysis of Cupric organate

した有機酸のpKa値を示す^{9),10)}。

ここで問題となるのは有機銅、有機銅から有機酸になる際の反応、加水分解反応の難易度である。グリコール酸銅、アジピン酸銅、コハク酸銅は水に対する溶解性が高く容易に加水分解を受け、酸として作用するため基板金属等と与える影響は大きいと考えられる。また水に難溶性を示す他の有機銅については 5×10^{-3} mol/l硫酸、室温条件下での加水分解試験を行った。結果をFig.7に示す。

ステアリン酸銅、アントラニル酸銅、ラウリン酸銅は加水分解されにくく、また加水分解されたとしても生成される有機酸のいずれもが水に不溶あるいは難溶性を示すため酸としての働きは無視することができ、すなわちこれらの有機銅がフラックス残渣として残っても基板等と与える影響は小さいと言える。

一方、アゼライン酸銅、セバシン酸銅はグリコール酸銅、アジピン酸銅、コハク酸銅ほど容易ではないが加水分解を受け、また生成する有機酸は酸としての働きを有するため、基板等と与える影響を無視することはできないであろう。これらの結果からフラックス残渣の洗浄性とともフラックス残渣の加水分解性も、フラックスを評価する際の1つの因子として考慮する必要があると言える。

5. まとめ

フラックスによる金属酸化膜除去作用のモデル系として、反応が既知である有機酸と酸化第二銅微粉末との反応

を取り上げ、DTGA測定における示差熱および重量の各変化点と、これに対応する加熱試料のX線回折による同定結果との対比から、各変化点で生起する反応を検証した。またこの結果を受け、DTGA測定における示差熱および重量の各変化点からフラックスの作用温度、フラックスの力価、フラックス残渣量、再酸化に関する情報等フラックス素材に要求される基本的性質を読み取ることが可能であることを明らかにし、すなわち熱分析法がフラックス素材の検索手法として、簡便さという特徴も含め非常に有用であることを説明した。

次に有機酸と酸化第二銅の反応により生成した有機銅の次なる反応として、はんだの主成分である錫との反応について、また一方では加水分解を取り上げ、有機酸をフラックス成分として使用する場合、これらの影響についても考慮する必要があることを指摘した。

(2000.12.12-受理 2001.3.22-再受理)

文 献

- 1) 浅野靖宏：“鉛フリーとVOCフリーのソルダーペースト”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol.1，No.4，pp.271-274，1998
- 2) 木原 博，岡本郁男，大森 明，中野博文：“はんだ付けにおける金属塩フラックスの作用機構”，日化，pp.713-718，1973
- 3) D.C.Lovering：“The Nature of Insoluble Residues Formed on Printed Circuits Soldered with Rosin Fluxes”，Brazing & Soldering, Vol.7, pp.9-12, 1984
- 4) W.Rubin, D.G.Lovering：“The Application of Thermal Analysis in Solder Flux Studies”，Brazing & Soldering, Vol.1, pp.27-28, p.32, 1981
- 5) L.S.Goldman, B.Krall：“Measuremen of Solder-Flux-Vapor Surface Tension by a Modified Maximum Bubble Pressure Technique”，Rev.Sci.Instr., Vol.47, No.3, pp.324-325, 1976
- 6) J.A.Hill, R.E.Rippere, C.B.Murphy：“Thermal Analysis of Soldering Flux Components”，Insulation, Vol.9, No.2, pp.31-32, 1963
- 7) JCPDS：“X-RAY POWDER DATA FILE”，ASTM, 1960
- 8) W.G.Bader：“Dissolution of Au, Ag, Pt, Cu and Ni in a Molten Tin-Lead Solder”，Welding J. Res. Suppl., Vol.48, No.2, pp.551s-557s, 1969
- 9) 日本化学会：“化学便覧基礎編Ⅱ”，丸善，pp.339-340，1984
- 10) THE MERCK INDEX NINTH EDITION MERCK & CO. INC, p.1090, 1976