はんだ接触角・表面張力計測システムの開発

高尾尚史¹⁾ 塚田敏彦¹⁾ 山田啓一²⁾
山下真彦³⁾ 長谷川英雄⁴⁾

1. はじめに

地球環境保全の観点からはんだ付技術の鉛フリー化が求められ、材料開発ならびに周辺技術確立が世界的規模で展開されている。これまでに数多くの鉛フリーはんだ合金が提案され、現在も引き続き開発されているが、従来の Sn-Pb 合金系はんだに比べて改良すべき課題が非常に多い。なかでも、はんだ濡れ性には大きな隔りがある。接触角は濡れ性を表す物理量であり、最も重要な濡れ性評価指標である。図1に示した濡れ模式図において、接触角(θ)とは液滴外縁部(濡れ先端部)と基板表面とのなす角度をさし、それは濡れ先端部での三つの界面(表面)張力、すなわち、式(1)に示されるように、はんだ-フラックス間(γ_{lf})、基板-フラックス間(γ_{sf})およびはんだ-基板間の界面張力(γ_{sl})の釣り合い(Youngの式)から決まることが知られている。

$$\gamma_{sf} = \gamma_{lf} \cos \theta + \gamma_{sl} \quad (1)$$

従来のはんだ濡れ性評価試験方法では、フラックスによる影響のため、接触角と界面張力を同時に計測することはできず、はんだ濡れ性を定量的に解析することは不可能であった。

著者らは、溶融状態ではんだの接触角ならびに界面(表面)張力を計測することによって、はんだ濡れ性を定量的に

評価・解析できる「はんだ接触角・表面張力計測システム」を開発した。

2. はんだ濡れ性評価試験法

はんだ付では、溶融はんだ、被接合材およびフラックスの接触に伴う界面での状態変化、すなわち、フラックス作用による表面の清浄化(化学反応)、はんだと被接合材との濡れならびにそれら界面での冶金的な反応が生じている。濡れ現象に関するより詳細な解析を行うためには、一連の濡れ過程において、接触角と界面張力を同時に計測することが必要である。接触角と界面張力を求める測定法には、前者では sessile drop 法⁽¹⁾、後者では maximum bubble pressure 法⁽²⁾等があるが、いずれの方法も接触角と界面張力を同時に求めることはできない。

代表的なはんだ濡れ性評価試験法に、メニスコグラフ法がある。この方法では、図2に示すようにはんだ融液中に被接合材(基板)を浸漬した際の濡れにより生じる基板への作用力(F)の時間変化(濡れ曲線)の解析から得た指標(濡れ時間、濡れ力)で評価する。しかしながら、多組成にわたる鉛フリーはんだでは、従来法による二つの評価指標と濡れ性の間には相関が認められないことが明らかになり⁽³⁾、新たな濡れ性評価技術の開発が求められている。

図1 濡れ断面模式図。

図2 メニスコグラフ法模式図。

* 株式会社豊田中央研究所：1) 研究員 2) 主任研究員
3) 技師補 4) 主席研究員

Development of Contact Angle and Surface Tension Measuring System; Hisaaki Takao, Toshihiko Tsukada, Keiichi Yamada, Masahiko Yamashita, Hideo Hasegawa (TOYOTA CENTRAL R & D LABS., INC.)
2003年10月1日受理

3. 開発システムの説明

(1) システム構成と計測原理⁽⁴⁾⁽⁵⁾

図3に示すように、全体のシステムは接触角計測部、メニスコグラフ試験法で使用されている電子天秤による濡れ力計測部およびそれらの制御部で構成されている。接触角計測部では、図4に示すように、対象物(フィレット面)を望むように37個のLEDが円弧状(間隔: 2.2 deg)に配列されている。接触角は、溶融はんだ面で光が鏡面反射する性質を利用し、複数光源とCCDカメラにより計測する。本システムでは、独自開発した光源発光および反射光撮像パターンングのアルゴリズムにより、濡れ過程の接触角の時間変化を高速かつ高精度に計測することができる。

計測間隔は15フレーム/秒であり、はんだ濡れが完了するまで時系列的に計測を行うことにより、はんだ濡れ挙動、すなわち、フィレット形状ならびに接触角の時間変化の計測ができる。なお、撮像領域は縦 3.16 mm×横 2.45 mm で、デー

タ数にして約15万点(ピクセル数640×240)の角度が±0.2°の精度で計測可能であり、測定角度領域はカメラの取付け位置を換えることで4-71 degの範囲の接触角が計測できる。

また、メニスコグラフ法で求められる濡れ力(F)には、式(2)で示されるように、はんだ-フラックス間の界面張力(γ_{if})と接触角(θ)の二つのパラメータが関与することが知られている。

$$F = P \times \gamma_{\text{if}} \times \cos \theta - B \quad (2)$$

ここで、 P は基板の周囲長、 B は基板に作用する浮力であり、ともに既知の定数である。本システムでは、接触角(θ)のデータ取込みと同期して濡れ力(F)の計測が可能であるため、式(2)を用いて、従来の評価試験法では困難であった θ と γ_{if} (はんだ-フラックス間の界面張力)を分離して評価することが可能である。

(2) 得られる情報

本システムでは、従来のメニスコグラフ法の評価指標である濡れ時間および濡れ力に加えて、接触角および界面張力を求めることができる。

図5(a)はCu基板(寸法: 10 mm×30 mm×0.3 mm)をSn-37Pb共晶はんだ融液中に浸漬した時の任意時間経過後のフィレット面内の角度分布の測定例である。フィレット先端部の濡れ角度(23 deg)が接触角に対応する。ここで得られた角度分布データを濡れ先端部から垂直方向への距離に対して積分すると、図5(b)に示すように、フィレットの三次元形状が表示される。また、任意位置($x=1.5$ mm)での角度-時間データの解析から、図5(c)に示すように、フィレット断面形状の時間変化を知ることができる。接触角には時間経過に伴う大きな変化は見られないが、フィレットの濡れ上がりは初期に速く、その後は徐々に進行することが分かる。また、同時に計測された図5(d)の濡れ曲線との対比から、時間進行に伴う濡れ力とフィレット形状/接触角の関係をも知ることができる。

また、本システムにより、 θ と γ_{if} の測定が可能になった結果、式(1)から明らかなように、 γ_{sf} と γ_{sl} の差分も求められるようになり、界面張力の観点からはんだ濡れ性を解析できる。

4. 適用例⁽⁵⁾

(1) はんだ合金組成の影響

Cu基板を用いた場合に、接触角および界面張力に及ぼすSn-3.5Ag共晶はんだへの合金元素添加の影響について検討した結果を表1に示す。表中には、比較材として用いたSn-37Pb共晶はんだの結果も示す。鉛フリーはんだの θ はSn-37Pbに比べて大きく、濡れ性が劣ることが分かる。また、界面張力の比較により、 θ の差異は γ_{if} の違いによるものであることが示され、合金元素の添加による濡れ性の改善効果は大きくないことが分かる。

(2) 基板表面処理材質の影響

Sn-3.5Ag共晶はんだの濡れ性に及ぼすCu基板の表面処

(a) システム構成

(b) 接触角計測部

図3 システム構成.

図4 鏡面角度計測法の原理図.

図5 本システムの測定例：(a)フィレット面の角度分布，(b)フィレット面の三次元形状，(c)二次元形状およびその時間変化，(d)メニスコグラフ法で得られる濡れ曲線。

理(Au : 70 nm)の影響を検討した結果を表2に示す。Auコーティングによる濡れ性の向上は $\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$ の増加に起因する，すなわち，はんだが濡れていない基板ではAuコーティング層が残存(γ_{sf} が増大)し，はんだ/基板界面ではコーティング層が溶融はんだ中へ拡散・消失し，Cuのみの場合と同様の Cu_6Sn_5 が生成する(γ_{sl} の変化小)ためと考えられる。

(3) フラックスの影響

Sn-3.5Ag共晶によるCu基板の濡れ性に及ぼすフラックスの影響について検討した結果を表3に示す。ハロゲン含有フラックスを使用した場合に， θ が小さくなり，濡れ性が改善されるのは，主に，活性力の高いフラックスほど γ_{lf} を低下させる作用が大きいためであることが分かる。

5. 知的財産

特許第2919715号，特許第3084189号，特許第3339221号，特許第3371668号，特許第335615号が登録されている。なお，現状において，日本工業規格「JIS Z 3198-4 鉛フリーはんだ試験方法—第4部：ウェットングバランス法及び接触角法によるぬれ性試験方法(2003/6/20公布)」の要件を満たす接触角計測装置は本システムのみであり，今後，接触角法の標準試験機として活用されることが期待される。

表1 Cu基板との濡れにおける接触角および界面張力に及ぼすSn-3.5Ag共晶はんだへの合金元素添加の影響。

はんだ	θ (deg)	γ_{lf} (N/m)	$\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$ (N/m)
Sn-3.5Ag	43	0.470	0.347
Sn-3.5Ag-1.0Cu	42	0.462	0.346
Sn-3.5Ag-1.0Zn	48	0.508	0.338
Sn-3.5Ag-5.0In	41	0.456	0.345
Sn-3.5Ag-5.0Bi	38	0.423	0.335
Sn-37Pb	23	0.385	0.353

(試験温度：270℃)

表2 Sn-3.5Ag共晶はんだの濡れ性に及ぼすCu基板へのAuコーティングの影響(270℃)。

コーティング/基板	θ (deg)	γ_{lf} (N/m)	$\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$ (N/m)
—/Cu	43	0.470	0.347
Au/Cu	29	0.460	0.402

(Auコーティング厚さ：70 nm)

表3 Sn-3.5Ag共晶はんだによるCu基板の濡れ性に及ぼすフラックスの影響(270℃)。

フラックス	θ (deg)	γ_{lf} (N/m)	$\gamma_{sf}-\gamma_{sl}$ (N/m)
PO-Z-7	43	0.470	0.347
ULF-300R	38	0.406	0.320

(PO-Z-7：ハロゲンフリー，ULF-300R：0.04%ハロゲン含有)

6. おわりに

「はんだ接触角・表面張力計測システム」を構築したことにより，接触角の時間変化と表面張力の同時計測を実現した。はんだ濡れ性の最も重要な指標である接触角が短時間で精度よく計測できるとともに，物理的エネルギーである界面(表面)張力の観点からはんだ濡れ性を定量的に解析できるシステムを提供できる。

なお，本開発システムは，光の正反射特性を利用することを基本原理としているため，はんだの濡れ性評価に限定されるものではなく，対象物が鏡面光沢を有していれば広く適用可能である。

文献

- (1) R. Brindos and G. Selvaduray: NASA Conf. Publ., (1997), 137-151.
- (2) F. H. Howie and E. D. Hondros: J. Mater. Sci., **17**(1982), 1434-1440.
- (3) 高尾尚史，杉本義彦，山本修之，長谷川英雄，鶴殿直靖，三治真佐樹，加納教夫：第3回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集，(溶接学会，1997)，71-76.
- (4) 山田啓一，山本 新：電気学会論文誌，**116-C**(1996)，898-904.
- (5) 高尾尚史，塚田敏彦，山田啓一，山下真彦，長谷川英雄：エレクトロニクス実装学会誌，**4**(2003)，488-495.