ウェッティングバランス法による表面張力の測定方法*

宮崎 誠**, 水谷 正海***, 竹本 正***, 松縄 朗***

Measurement of Surface Tension with Wetting Balance

by Makoto MIYAZAKI**, Masami MIZUTANI**, Tadashi TAKEMOTO*** and Akira MATSUNAWA***

A method to measure the surface tension of liquid solder alloys has been developed by the use of wetting balance. In principle, non-wetting Al_2O_3 rod was immersed into the molten solder bath under the fixed speed. The force acts on Al_2O_3 rod was measured and then the surface tension was calculated by analyzing the measured force. The theoretical model was based on the hypothesis that the meniscus configuration of molten solder gradually varies depending on the depth of rod and its radius, and also the configuration shows stable form when the depth exceeded the critical value. After exceeding the critical depth, the force increased in proportion to the depth of rod, therefore, the surface tension could be measured by analyzing the obtained force-time curve. As a result, the surface tension of 63Sn-37Pb solder (504 K, in air atmosphere) was 0.53 N/m; the value is reduced by the use of soldering flux. The surface tension of Sn-Ag-Bi system lead-free solders have been also measured. Increasing of Bi content decreased the surface tension. The effect of flux on the reduction of surface tension is similar to that in 63Sn-37Pb solder.

Key Words: Solder surface tension, Surface tension measurement, 63Sn-37Pb solder, Lead-free solder, Wetting balance

1. 緒 言

近年の電子機器製品の小型、軽量、高機能、多機能化などの様々な要求にともない、使用される搭載部品は軽量、微小化し、これに伴いプリント基板の配線間隔の微細化が進行している^{1,2)}。このため、実装に用いられるマイクロソルダリングにおいてもはんだ付部分が微細、微小化し、微小チップ部品の位置ずれや立ち上がり、さらにプリント基板上の隣接微細配線間をはんだが短絡するブリッジ等のはんだのぬれや表面張力に関係するとされる欠陥の発生が顕著となってきている^{3,4)}。これらの欠陥防止法として活性度の強いフラックスの使用、不活性雰囲気中ではんだ付などが考えられている⁵⁾が、これらはいずれも表面張力の減少による接触角の低下、ぬれの改善の影響が大きいと考えられる⁶⁾。

また、一方でPbの有毒性による使用規制⁷⁾によりマイクロソルダリングにおいてもPbフリーソルダの適用に移行することが考えられており、これを念頭にいたPbフリーソルダによるマイクロソルダリングが広く研究されており^{8,9)}、一般に、現行のSn-Pb系はんだと比較してPbフリーソルダのぬれは劣る⁶⁾。このため、Pbフリーソルダの

マイクロソルダリングへの適用に際して、ぬれに関係したはんだ付欠陥がますます生じやすくなるものと考えられるが、さらに、ぬれに関係するPbフリーソルダの表面張力についてはほとんど知られていない。はんだの表面張力を簡便に求める方法の開発は表面張力に起因した欠陥発生の多いPbフリーソルダの開発にも有効である。

そこで、本研究では円柱周囲に形成される安定液体表面形状（メニスカス形状）の解析結果を利用してはんだの表面張力を簡便に求める方法を従来用いられているSn-Pb共晶はんだについて検討・開発を行い、Pbフリーソルダの表面張力に適用した

2. 表面張力測定原理

液体中にその液体にぬれない物体を浸漬させていくとそのぬれない物体の形状に応じ、液体表面には重力と表面張力のつりあいできぼみが生じる。このとき、ぬれない物体には液体表面がくぼむことにより液体の排除体積に比例した反発力が作用する。この原理を利用し、表面張力を測定した。まず、一定温度に保持した溶融はんだ浴中に、はんだとぬれない丸棒を一定速度で浸漬させる。このとき、丸棒がはんだ浴表面に接触しても、両者の間にはぬれが生じないので、はんだ浴表面は表面張力の影響で徐々にくぼみ、前述のように丸棒には排除したはんだ体積に比例した反発力が作用することになる。ここで、全くぬれない丸棒を液体中に完全に浸漬させると、丸棒のまわりに形成されるメニスカス形状はある決まった形状を示すことから、溶融は

*原稿受付 平成9年5月14日 平成6年度秋季全国大会で発表

**学 生 員 大阪大学大学院 Student Member, Graduate school of Osaka University

***正 員 大阪大学接合科学研究所 Member, Joining and Welding Research Institute, Osaka University

んだ中に全くぬれない丸棒を徐々に浸漬させた場合も丸棒周囲の液面がはんだと丸棒が全くぬれない、すなわち接触角 $\theta = \pi$ rad であるときのメニスカス形状になるまでは、丸棒の浸漬深さが増加するほど液面がくぼみ、丸棒が排除する体積も大きくなる。これにともない丸棒に生じる反発力は増加することになる。この反発力が液体の丸棒への接触角と浮力の増加によって計測されると考えると次式のよう

$$f = -\pi D \gamma \cos \theta + \rho g h A \quad (1)$$

ここで、 f は浸漬する丸棒に作用する反発力であり、ここでは丸棒を押し上げる方向を正として表している。 D 、 A は丸棒の直径、断面積、 θ は接触角、 h は浸漬深さである。反発力 f は表面張力、密度および丸棒の半径で決まる特定値に到達後、すなわち、接触角が π rad ($\cos \theta = -1$) になった後、その接触角を保ったまま試験片がはんだ中へ下降することになるので、浸漬深さに比例して物体の浮力分だけが増加し、反発力は次式のように表せる。

$$f = \pi D \gamma + \rho g h A \quad (2)$$

この反発力を測定することによりはんだの表面張力および密度を求めることができる。

3. 供試材料および実験方法

3.1 表面張力測定用材料

本方法による表面張力の測定値の妥当性を確保するために、以前より値が求められている Sn-37Pb 共晶はんだの表面張力を測定した。本研究において、表面張力を測定するためには、はんだとぬれない材料の選定が重要である。そこで、いくつかの材料について検討を行った結果、アルミナが最適であると判断できた¹⁰⁾で、はんだにぬれない相手材として、アルミナ (99.9% Al_2O_3) の丸棒を用いた。アルミナ丸棒は直径がそれぞれ $d=1, 3, 5$ mm で長さが $l=100$ mm のものを用いた。測定は大気中でフラックスを用

いないとき (No flux) およびはんだ付フラックスの表面張力への影響を調べるため活性度の異なる 3 種類のフラックスを用いて測定を行った。使用したフラックスはロジン (R) と活性剤を塩素量としてそれぞれ 0.2%, 0.4% 添加したもの (0.2 Cl, 0.4 Cl) を用いた。いずれも溶媒はイソプロピルアルコールで固形分含有量は 30% である。フラックスはアルミナ試料をフラックス中に一定深さ浸漬させることによって塗布した。

さらに、Pb フリーソルダの表面張力測定のために Sn-Pb 共晶はんだの代替候補として検討例の多い Sn-Ag-Bi 系合金¹⁰⁾の表面張力の測定を行った。なお、今回測定したすべてののはんだ組成を Table 1 に示す。それぞれのはんだの液相線温度および固相線温度も併記した。

3.2 表面張力測定法

前項の原理による表面張力の測定方法の詳細を Fig. 1 に示す。ぬれ力の時間変化が測定できるウェットティングバランス試験機を用い、アルミナ試料を一定速度で溶融はんだ中に浸漬させたときに得られる力-時間曲線をコンピュータを用いて測定した。測定間隔は 0.01 s とした。一定浸漬速度下では力-時間曲線は力-浸漬距離曲線に変換でき、Fig. 1 上図のようになる。浸漬深さ (時間) が前述のある特定値 (接触角 θ が π rad) までは力が急激に増大するが、その後力の増分はアルミナ試料が排除したはんだ重量 (浮力分) のみとなるので、浸漬深さに対して直線的に増加する。この直線の方程式を測定したデータから最小 2 乗法によって求め、Fig. 1 下図に示すように、その切片 ($\pi D \gamma$) から表面張力、また、傾き ($\rho g A$) から密度を求めることができる。Sn-37Pb 共晶はんだについては、表面張力の温度依存性を調べるために、はんだ温度は 463 K から 543 K まで 20 K 間隔で変化させた。また、Pb フリーソルダは Sn-Ag-Bi 系を用い、測定温度を 513 K とした。

Table 1 Nominal chemical compositions of various solder.

Alloy	Element (mass %)				Measured (DTA)	
	Ag	Bi	Pb	Sn	Liquidus (K)	Solidus (K)
Sn-37Pb	-	-	37	Bal.	456	456
Sn-3.5Ag	3.5	0	-	Bal.	494	494
Sn-3.5Ag-5Bi	3.5	5	-	Bal.	482	469
Sn-3.5Ag-7.5Bi	3.5	7.5	-	Bal.	481	457
Sn-3.5Ag-10Bi	3.5	10	-	Bal.	478	409
Sn-3.5Ag-15Bi	3.5	15	-	Bal.	471	412
Sn-3.5Ag-20Bi	3.5	20	-	Bal.	463	412

Fig. 1 Method for measurement of surface tension and density of solder.

4. 結果および考察

4.1 表面張力測定条件の影響

浸漬速度 2 mm/s とし、フラックスなしの場合とフラックスに 0.4 Cl を用いた場合での測定曲線および求めた物性値を Fig. 2 に示す。測定曲線はフラックスなしの場合(a)反発力の変動は少なくなめらかであるが、フラックスを塗布した場合(b)で反発力の急激な低下が繰り返し起こった。これはアルミナ試料の浸漬に伴いフラックスの溶媒であるイソプロピルアルコールが気化、膨張し、試験片周囲に気泡を形成し、これが大気中に放出されたために起こった現象であると考えられる。さらに、この表面張力測定法は測定曲線の直線部分の切片から計算しているため、大気中に放出しきれなかった溶媒の気泡が残っていれば、ほんだの排除体積が大きくなり、表面張力として大きな値を示すことが考えられ、正確な測定は難しい。また、計算された密度の値はフラックスを用いない場合、用いる場合とも、室温での固体の密度 (8410 kg/m³) よりも高く、フラックスを用いることによってさらに上昇することがわかる。フラッ

Fig. 2 Force-distance curve obtained by Sn-37Pb solder with no flux (a), 0.4Cl (b) and obtained results of surface tension and density (c). (Immersion rate 2 mm/s)

Fig. 3 Force-distance curve obtained by Sn-37Pb solder with no flux (a), 0.4Cl (b) and obtained results of surface tension and density (c). (Immersion rate 0.1 mm/s)

クス使用の有無が溶融はんだ密度に影響することは考えられないので、これはアルミナ試料と溶融はんだの間にフラックスが浸入することにより溶融はんだの排除体積が増加したことが考えられる。

以上の条件では同一条件での試験の繰り返しによる表面張力、密度の測定値はばらつきが大きかったため、浸漬速度を0.1 mm/sと遅くし、フラックス使用の際は、一定量塗布後、予熱により溶媒のイソプロピルアルコールを蒸発させてから測定を行った。この実験条件下での測定データと解析結果を Fig. 3 に示す。本条件によってフラックス塗布時における力の急激な低下や小ささの上下がみられなくなり安定した測定データを得ることができ、繰り返し測定による表面張力のばらつきは ± 0.008 または ± 0.006 N/mと少なく、再現性も良好となった。浸漬速度の遅い Fig. 2 (b)の0.4 Cl を用いた場合の変動がフラックス中の溶媒の蒸発に伴うガス発生とそれの放出と関係していることが明らかといえる。ここで浸漬速度の影響をみると、フラックスを用いない場合は、浸漬速度の遅い方が表面張力の値がわずかに大きく、フラックスを用いた場合はほとんど変化がない。これは、浸漬速度が遅い場合、試験時間が長くなりその間にはんだ表面の酸化が進行したことによると思われる。

また、密度に関しては浸漬速度が遅くなることによって密度の上昇がみられる。これも、はんだ表面の酸化にともないはんだの排除される体積が増えることによるものと考えられる。以上の結果から、以後の実験では安定した測定結果が得られた浸漬速度0.1 mm/s、フラックス使用時には塗布後乾燥させてから試験に供した。

続いて、測定に用いたアルミナ試料の直径の影響をはんだ温度503 K で調べた結果を Fig. 4 に示す。フラックスを用いない場合には、直径1 mm のアルミナ試料で表面張力の低下と密度の上昇がみられたが、フラックスを用いた場合にはアルミナの直径の影響はほとんどない。直径1 mm の試料ではフラックスを用いない試験後、アルミナ試料表面に溶融はんだの付着が確認できたので試料の表面状態が他の直径のものと異なったものと思われる。直径3および5 mm についてはフラックス有無に関わらず表面張力、密度のどちらの場合でも直径による大きな差はみられず、測定した値はフラックスなしの場合で表面張力0.53 N/m、密度8800 kg/m³、フラックスを用いた場合で表面張力0.38 N/m、密度9500 kg/m³であった。図中の点線は室温における密度を示しており、測定した密度はいずれもこの室温における密度よりも大きく、本方法による密度の算出には今

Fig. 4 Effect of diameter of alumina rod on surface tension (a) and density (b) of Sn-37Pb solder at 503 K.

後検討が必要である。密度が大きい原因としては、アルミナ試料表面にはんだが完全に密着していないことが考えられる。このことは比表面積が大きい直径1 mmの試料の方が比表面積の小さいそれより大きな径の試料より密度差が大きい実験結果からも伺える。以上の結果から表面張力の測定に関しては問題ないので、以下の実験ではアルミナの直径3 mmとした。

4.2 Sn-Pb 共晶はんだの表面張力

Fig. 5に Sn-37Pb 共晶はんだの表面張力をはんだ温度を変えて測定した結果を示す。フラックスを使用しない場合に表面張力は最も大きく、フラックスを使用することによって表面張力はかなり低下し、フラックス中の塩素含有量が多いほど、すなわち、活性度が強いほど表面張力が低くなった。また、測定温度の上昇にともない表面張力はわずかに減少する傾向がみられ、表面張力に負の温度依存性があるとされること¹²⁾と一致した。また、Sn-Pb系の表面張力の温度依存性は -10^{-4} N/mK である¹⁾が、Fig. 5から

Fig. 5 Effect of solder temperature on surface tension and comparison with surface tension of previous work.

計測した本実験による温度依存性の値は $-0.6 \times 10^{-5} \text{ N/mK}$ となり、若干大きくなっていることがわかる。これははんだの表面張力の酸化の影響と思われる。Sn-Pb系はんだの表面張力はいくつかの研究^{11,12,13)}によって求められており、それらの値をFig. 5中にプロットしてある。本実験結果で、フラックスなしと塩素含有フラックスの場合の値がわずかに大きい、全体にほぼ良く一致しており、本方法により表面張力が簡便に比較的精度良く測定できているといえる。

一方、本方法で測定される密度の温度依存性をFig. 6に示す。室温における本はんだの密度 8410 kg/m^3 に比べて、測定値は全体的に大きな値を示した。また、フラックスを用いない場合は測定温度の上昇に従って密度の減少がみられたが、フラックスを用いるとフラックスの活性度と共に、また測定温度の上昇と共に密度も上昇する傾向にある。これは本方法で測定した密度が溶融はんだの排除体積から計算しているので、前述のようにフラックスがアルミナ試料と溶融はんだの間隙に浸入するために排除体積が大きくなったことに基づくと考えられる。さらに、活性度の強いフラックスになるほど密度の測定値が増加する傾向がみられることからフラックス中の活性剤の分解によるガス生成がはんだの排除体積を大きくし、みかけの密度を大きくしているものと考えられる。仮にこれらのガス発生によってはんだが排除される層が約 $70 \mu\text{m}$ とすると、みかけの密度は10%増加する。このことにより、活性度の強いフラックスほどみかけの密度が上昇するものと思われる。本方法によって求まる密度はフラックスを用いない場合でもその値が

Fig. 6 Effect of solder temperature on density.

大きくなっており、密度測定方法としてはさらに検討が必要であると考えられる。

4.3 Pb フリーソルダの表面張力

本方法により Sn-37Pb 共晶はんだの表面張力が比較的精度良く測定ができたので、続いて、Table 1 に示す Sn-3.5Ag-Bi 系 Pb フリーソルダについて表面張力の測定を行った。その結果を Fig. 7 に示す。なお、図には熱力学データ¹⁴⁾を用いた同一温度、同一組成における表面張力の計算値¹⁵⁾も同時にプロットしてある。ただし、表面張力の計算値は Sn-Bi 系合金の計算値に Sn-Ag 系合金の Ag3.5% 添加による変化分を加えた値を示している。図からわかるように、Pb フリーソルダの表面張力は Sn-37Pb 共晶はんだと同様フラックスを用いることにより低下した。表面張力の計算結果と比較すると Bi 量が増加するほど表面張力が低下する傾向と一致する。しかし、Bi 含有量の影響をみるとフラックスを用いた場合は Bi 含有量の増加にともない表面張力はゆるやかに減少する。一方、フラックスを用いない場合には表面張力は Bi 量の増加により単調に増加してはいない。しかし、計算値によれば表面張力は Bi 含有量の増加にともない、減少しているの、実測値には、はんだ表面の酸化の影響が考えられる。フラックスを用いた測定結果は計算結果と類似の値を示している。マイクロソルダリングにおける適応を考えた場合フラックスが使用されるので、フラックスの使用時 (0.2Cl) の表面張力を Sn-3.5Ag-Bi 系 Pb フリーソルダと Sn-Pb 共晶はんだを比べると、5% 程度の Bi 添加により両はんだの値はほぼ等しくなる。それ以上の Bi 添加によっても表面張力の著しい低下はない。Bi の多量の添加は Sn-3.5Ag-Bi 系ソルダの伸びを著しく減少させる¹⁶⁾とともに、融点の低下を招くことから、Sn-Pb 共晶の代替としての意味もなくなる。したがって、本軽合金では Bi 添加量は 5% 程度までで十分と思われる。

Fig. 7 Effect of Bi content on surface tension of no flux, 0.2% Cl and calculation of thermodynamic data.

5. 結 言

はんだとぬれないアルミナ丸棒を一定速度で溶融はんだ中に浸漬させ、アルミナ丸棒周囲に形成されるはんだメニスカス形状から丸棒が排除する体積を計算することによって、表面張力を測定する方法を考案し、ウェットティングバランス試験機を用いて測定した結果をまとめると次のようになる。

(1) フラックスを用いて測定する場合、溶媒であるイソプロピルアルコールの気化により測定値のばらつきが生じるため、イソプロピルアルコールを蒸発させ、浸漬速度を遅くして、測定を行う必要があることがわかった。このことにより、安定した測定値を得ることができた。

(2) 503 K における Sn-37Pb はんだのフラックスなしのはんだの表面張力は約 0.53 N/m で、フラックスを用いることによって表面張力は低下し、フラックスの活性力に応じて 0.35~0.45 N/m の範囲になった。また、表面張力の負の温度依存性がみられ、他の文献値ともかなり一致し、本方法は簡便な表面張力の測定法として使用できることがわかった。

(3) Sn-3.5Ag-Bi 系 Pb フリーソルダの表面張力を測定したところ、Sn-Pb 同様フラックスの使用で表面張力が低下し、また、Bi 量が増加すると表面張力は低下した。この傾向は熱力学データから計算した値とも一致した。

参 考 文 献

- 1) 竹本 正, 藤内伸一 監訳 (R.J. Klein Wassink 著): ソルダリング・イン・エレクトロニクス, 日刊工業新聞社, (1986).
- 2) 竹本 正, 佐藤了平: 高信頼度マイクロソルダリング技術, 工業調査会, (1991).
- 3) J.R. Morris and T. Wojcik: "Stencil Printing of Solder

- Paste for Fine-Pitch Surface Mount Assembly", Soldering & Surface Mount Technology, No. 5, 10 (1990).
- 4) S.T. Riches: "Package Option for High Lead Count ASIC Device", Hybrid Circuits, No. 2314 (1990).
 - 5) S.M. Adams: "Facilitating Process and Material Changes in Production Solder with Nitrogen", Soldering & Surface Mount Technology, No. 14, 9 (1993).
 - 6) I. Artaki, et al.: "Fine Pitch Surface Mount Technology Assembly with Lead-free, Low Residue Solder Paste", Soldering & Surface Mount Technology, No. 20 (1995), 27.
 - 7) B.R. Allenby et al.: "An Assessment of the Use of Lead in Electronics Assembly-Part 1", Circuit World, 19, No. 2 (1993), 19.
 - 8) 竹本 正: "Pb フリーソルダの基礎論と使用上の留意点", Symposium on Actions for Environmental Concern in Electronics Assembly, No. 1 (1996), 9.
 - 9) W.B. Hampshire: "The Search for Lead-free Solders", Soldering & Surface Mount Technology, No. 14 (1993), 49.
 - 10) 宮崎 誠他: "はんだの表面張力のウェットティングバランス試験機による測定条件の検討", 2nd Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", Yokohama, (1996), 85.
 - 11) E.P. Wood and K.L. Nimmo: "In Search of New Lead-Free Electronic Solders", Journal of Electronic Materials, Vol. 23, No. 8, (1994), 709.
 - 12) G. Leonida: Handbook of Printed Circuit Design, Manufacture, Components & Assembly, Electrochem, Pub. (1989).
 - 12) D.W.G. White: Metallurgical Transaction, 2, 11 (1971), 3067.
 - 13) R.J. Klein Wassink: Brazing & Soldering, No. 12 (1987), 5.
 - 14) Williams, R.O., CHALPHAD, Vol. 15, No. 1 (1991), 1.
 - 15) 飯田孝道, 田中敏宏: 日本学術振興会第19委員会資料 (1994), 19委-介在物, 物化-29.
 - 16) 高橋昌弘: 大阪大学大学院工学研究科修士論文, (1996).
- ~~~~~