鉛フリーフロープロセスにおける不純物除去技術*

末次憲一郎**

Impurity removal technology in lead-free wave soldering

Kenichiro Suetsugu

1. はじめに

近年、廃棄電気製品に用いられるはんだからの鉛溶出が問題視されている。EU（欧州連合）では電気電子機器廃棄物指令の中で、鉛はんだの使用が 2006 年 7 月から禁止される見込みである¹⁾。これにあわせて、多くの国内外メーカーが鉛はんだから鉛フリーはんだへの切り替えと量産化を推進している。

鉛フリーはんだ化を推進する中で、部品電極めっきや基板銅箔の融け込みによる、はんだ液組成の変化は避けられないものとなっている。またこのはんだ液組成の変化は、作業品質や接合部信頼性の低下につながるということがわかっている²⁾。

従来、はんだ槽中の不純物濃度が上昇した場合の回復手段としてははんだの入替を行っており、その作業にはラインを停止する必要もあって非常に手間がかかっていた。このため、鉛フリーはんだの安定した工程維持のためには、はんだ不純物の除去を可能とする液組成管理技術の確立が急務となっている。

そこで、フロープロセスにおいて、合金が凝固する際の不純物の偏析現象に着目し、はんだ槽中の不純物を除去することを検討した。即ち、凝固偏析により不純物の分離を行うゾーンメルティング法をはんだの不純物除去に応用することを考えた。まず、不純物除去プロセスのシミュレーションを行い、そのシミュレ-

ーション結果に基づいた冷却/凝固プロセスを用いて不純物の濃縮分離を検討し、さらに、量産レベルでの不純物除去技術について検討を行った。

2. 鉛フリーはんだ付け技術の最重点課題

フローはんだ付け時、部品リードめっき部分より Pb、Bi の低融点成分が溶出する (Fig1-A)。これらがはんだ槽内のはんだ材料に溶け込み、不純物を含んだはんだ材料となる。これら材料を使用してはんだ付けを行うと、Pb、Bi 等の不純物が低融点成分となる。そして、凝固部から高温部に押し出され偏析し、凝固収縮の張力により外周から剥離する、即ち、リフトオフが発生する²⁾ (Fig1-B)。

Fig.1 リフトオフ (A:不純物の溶出 B:メカニズム)

不純物が鉛フリーはんだ槽に混入することにより、はんだ組成の均一性が失われ品質低下を招く大きな要因となり実用化の最重点課題となっている。

3. 凝固偏析による不純物分離の予測

はんだ凝固にともなう溶質である不純物のミクロ偏析現象を、1 次元モデルを用いて考える。ここで、凝固範囲が広がる際の固相と液相の界面が一定速度で移動していく場合を想定した。合金は Sn に Pb が混入した 2 元合金とする。モデル化においては、以下の仮定

資源処理技術

*平成 15 年 6 月 5 日本会台 110 回例会において発表

**松下電器産業株式会社 生産技術本部 環境生産技術研究所

平成 15 年 3 月 1 日受理

を設定した。

仮定 1) 液体中の混合は拡散によってのみ生じ、

拡散は界面に垂直方向のみを考慮する。

仮定 2) 固体中の拡散は無視し得るものとする。

定常状態における固相と液相の界面前方の液相濃度プロファイルは、次式で与えられる。

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D} X'\right) \right] \cdots (1)$$

ここで、 X' は界面からの距離、 C_L は X' 場所の濃度、 C_0 は液相の初期組成、 R は界面の移動速度、 D は液中の拡散係数である。

次に凝固初期の遷移状態を考えた。まず、液相状態では、溶質濃度は Fig. 2 のように全ての領域で均質な C_0 となっている。これが、左側面から凝固を開始して界面がわずかに移動した状態が Fig. 3 となる。

Fig. 2 液相時の濃度プロファイル

Fig. 3 凝固開始時の濃度プロファイル

Tiller ら³⁾ は固相部の溶質濃度は指数関数的な変化をすると仮定して次式を求めている。

$$C_s = C_0 \left\{ (1-k_0) \left[1 - \exp\left(-k_0 \frac{R}{D} X\right) \right] + k_0 \right\} \cdots (2)$$

ここで、 C_s は固体中の溶質濃度を示す。凝固末期の溶質濃度が過剰になった状態では、 C_0 が上昇し、Fig. 4 のように変化する。

Fig. 4 凝固末期の濃度プロファイル

Sn に 0.5% の Pb が混入したモデルにおいて、(2) 式を用いて固体中の濃度を計算した。また、ここで 2 元状態図より共晶組成までを直線近似を行い Sn-Pb 系の分配係数 k_0 を 0.074 とする。一方、液相中の拡散は系によらず、ほぼ $D=5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ となると考えられる。また、界面の移動速度 R は、0.5 cm/分、0.05 cm/分の 2 通りとした。これらの値を用いて (2) 式により得られた計算結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 凝固速度による偏析量の違い

0.5 cm/分の速度で凝固した場合、界面から 0.4 cm 程度までは濃度が低くなるが、速度を 0.05 cm/分にすると、濃度の低い範囲は界面から 4.0 cm 程度まで増大する。即ち、冷却速度が遅いほど凝固偏析量が多くなることがわかる。また、除去された Pb が試料の終端部に濃化されることがわかった。さらに、これらの経緯を考察することによって、不純物分離の方法としてゾーンメルティング法が適当であると考えられる。

4. 実験

4.1 ゾーンメルティング法

はんだ槽に混入した不純物を除去する手段として、ゾーンメルティング法の応用を検討した。ゾーンメルティング法は、半導体材料のような高純度金属を製作する方法として知られている。この方法は合金が凝固する際に均一な組成ではなく、不純物などの偏析が現れることを利用している。具体的には、棒状の試料を加熱ツールで局部的に溶解し、一端から他端に向かって加熱ツールを徐々に移動させる。これによって熔融帯が移動し、溶質としての不純物が熔融部に集まる。これを繰り返すことにより不純物の濃縮を可能とする方法である。

4.2 実験方法

Sn-3Ag-0.5Cu はんだに、不純物である Pb を 5.0% の濃度で溶け込ませ、21 (L) X15 (w) X5 (t) [mm] サイズの試料を作成した。

作成した試料を加熱ツールではんだを局部的に熔融させた。この方法を応用ゾーンメルティング法と呼ぶことにする。冷却/凝固による不純物除去シミュレーションに基づいて冷却速度を設定し、熔融帯を移動させる操作 (Fig. 6) を 20 回行った。

Fig.6 加熱ツールによるはんだ加熱実験

4.3 結果および考察

応用ゾーンメルティング法で処理を行った試料の不純物濃度を所定の分析方法で調査した結果を Fig. 7 に示す。

Fig.7 不純物濃度の変化

Fig. 7 より、応用ゾーンメルティング法を繰り返すことにより不純物が濃化領域に移動していくことがわかった。また、応用ゾーンメルティング法 20 回後の試料について、その純化領域と濃化領域を SEM で断面観察を行った結果を下図 Fig. 8 に示す。

Fig.8 SEMでの断面写真

Fig. 8 の SEM 観察から、応用ゾーンメルティング法 20 回後、純化領域では Pb 粒子がみられず、濃化領域にて白い Pb 粒子の濃化が確認された。

以上より、Sn-Ag-Cu 鉛フリーはんだについて、ゾーンメルティング法により鉛フリーはんだの最大課題である不純物の Pb 除去が可能であることが確認できた。

5. 量産を考慮した除去ユニットへの適用

はんだ材料として、量産で想定される Sn-Ag-Cu 系の鉛フリーはんだに Pb を 0.4% 混入させたものを作成した。不純物除去ユニットとして、Fig. 9 に示すような加熱源にカートリッジヒーターを採用し、試作ユニットを作成した。

Fig.9 不純物除去試作ユニット

応用ゾーンメルティング方式において、条件を変え

た条件Ⅰと条件Ⅱの2通りの方法で検討した。結果を Fig.10 に示す。

Fig.10 条件の違いによる不純物除去効果の比較

不純物の除去性能としては、応用ゾーンメルティング法において、条件Ⅰと条件Ⅱにより違いがみられることがわかり、プロセス条件によりはんだ中の不純物の浄化・濃縮に影響を与えることがわかった。

これは、合金熔融時に生じる対流や熱分布のバラツキ等が実験に影響を与えているものと考えられる。

さらにシミュレーション結果に基づき、冷却条件の検討を行った結果を Fig.11 に示す。

Fig.11 冷却速度による除去効率の違い

冷却速度を遅くした条件Ⅲの方が条件Ⅳよりも効率がよいことが明らかになった。これは、Fig.5 のシミュレーション結果と同様な傾向が得られ、シミュレーションが有効であると考えられる。

6. フロー装置への導入

今後、鉛フリーはんだの世界展開においては、どこでも安心して使えるフロー設備が必須である。インラインで計測が可能な不純物センサー¹⁾と本稿の不純物除去ユニットを内蔵した装置の実用化を進めている。これらにより、溶出する不純物を気にすることなく生産を行うことが可能となると考える。このようなはんだの均一性を維持する高機能インテリジェントフロー装置概念図を Fig.12 に示した。

Fig.12 高機能インテリジェントフロー装置

7. まとめ

フロープロセスにおいて、応用ゾーンメルティング法により Pb などの不純物除去を行うことが可能であることがわかった。これにより鉛フリーフローはんだ付けの高品質化への方向性がみえてきた。

また、凝固偏析シミュレーションにより、不純物除去に多大な知見を得ることができ、加熱/冷却条件の予測に役立てることができた。

今後は不純物除去装置および不純物センサーの装置への組み込みについての研究、実用化を推進していく。

謝辞

凝固偏析による不純物分離のシミュレーションにつきまして、大阪大学産業科学研究所の菅沼克昭教授に多大なるご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) K. Nimmo: Proceedings of Jisso/Protec Forum Japan 2002, PP111-116 (2002)
- 2) 日比野俊治ら, : フローはんだ付けプロセスにおけるリフトオフメカニズムの解析, MES2000, p211-214 (2000)
- 3) W.A.Tiller, et als: Acta Met., 1, PP428 (1953)