鉛フリー対応水溶性プレフラックス

福田 博 行*

*四国化成工業㈱(〒261-8501 千葉県千葉市美浜区中瀬 1-3)

Organic Solderability Preservative for Lead-free Soldering

Hiroyuki FUKUDA*

*Shikoku Chemicals Corporation(1-3, Nakase, Mihama-ku, Chiba-shi, Chiba 261-8501)

Keywords : OSP, Organic Solderability Preservative, Surface Finish, Gliccoat

1. はじめに

昨今、国内家電メーカおよび自動車機器業界では、人体および環境に有害な鉛を含まない無鉛はんだを使用した部品実装が積極的に導入されている。また、すでに欧州で施行されている「RoHS 指令」により、はんだ無鉛化の動きは世界規模で広がっている。はんだの無鉛化などの環境対策のため、プリント基板の表面処理剤も大きな転換期を迎えており、各社でプリント基板用表面処理剤の研究開発が強化されている。本稿では、従来の鉛フリー対応水溶性プレフラックスに加え、さらにベーキングや塗膜の保証期間の延長が可能となる次世代水溶性プレフラックス製品の開発状況について紹介する。

2. プリント基板の表面処理方法の変化

プリント基板の代表的な表面処理方法と、その特徴を表 1 に示した。プレフラックスには、水溶性タイプと溶剤系タイプと 2 種類があり、いずれも有機皮膜により銅表面を保護するものである。また、金めっきや HAL(ホットエアソルダーレバー)は、銅表面を金属皮膜により保護するものである。これらの表面処理方法は、はんだ付け方法および製品ニーズに合わせて使い分けがなされている。特にプレフラックスは金めっき、HAL のような金属皮膜と比較して処理コストが約 1 / 10 程度であり、非常にコストパフォーマンス

に優れた表面処理方法である。

環境対応にともない、表面処理方法も徐々に変化してきている(図 1 参照)。特に HAL は鉛を含んでいるため、鉛フリー対応の表面処理として使用できない。もちろん、無鉛 HAL もあるが、銅くわれや処理コスト、平滑性などで課題も多く、普及していないのが現状である。金めっきは、はんだ付け性など長所も多いが処理コストや接合強度に課題がある。銀めっきやスズめっきは、欧米の一部の実装メーカが推奨しているが、それぞれ信頼性やウイスカの問題があり採用実績が少なく、今後の動向が注目されている。

また、溶剤系プレフラックスはロジンおよび耐熱樹脂を有機溶剤に溶解させたものであるため、VOC(揮発性有機溶

図 1 プリント基板の表面処理の推移予測

表 1 プリント基板の代表的な表面処理と特徴

	表面処理方法	組成	膜厚(μm)	コスト	環境面
現行 金属めっき	金めっき	ニッケル-金	0.01~0.1	20	○
	HAL	Sn/37 Pb	10~30	15	鉛含有
現行 有機皮膜	水溶性プレフラックス	銅-イミダゾール錯体	0.1~0.3	1	○
	溶剤型プレフラックス	ロジン・耐熱樹脂	1~3	0.5	VOC 規制
代替 金属めっき	無鉛 HAL	Sn/Ag/Cu 系	10~30	25	○
	銀めっき	銀	0.1~0.5	10	○
	スズめっき	スズ	0.1~0.5	10	△

剤)削減に相反するものであり、年々水溶性プレフラックスに移行している。これらの背景より、溶剤系プレフラックスの置き換えだけではなく、HALの代替表面処理としても、従来の水溶性プレフラックスとは数段レベルアップしている鉛フリー対応水溶性プレフラックスに注目が集まっている。さらに、プリント基板メーカーの設備変更および処理コストの変動をほとんどともなわずに鉛フリー対応が図られることも、急速に鉛フリーはんだでの使用実績が増加している理由のひとつである。今後、鉛フリー対応水溶性プレフラックス処理は、鉛フリー化に対するプリント基板の表面処理方法として大きな可能性があると考えている。

3. 水溶性プレフラックスとは

水溶性プレフラックス (Organic Solderability Preservative(OSP))とは、イミダゾール化合物を主成分とした水ベースの薬剤である。主成分であるイミダゾール化合物の製造・販売メーカーである弊社が、銅のみ選択的に化学反応を行うイミダゾール化合物の特長を利用し、約30年前に世界に先駆けて実用化した技術である。水溶性プレフラックスは、プリント基板を30~50°C/30~90秒浸漬することにより、銅表面上に0.1~0.3μm程度の有機皮膜を形成する。この反応メカニズムは明らかとなっていないが、一例として図2に示した反応メカニズムが考えられている。プリント基板の銅表面から銅イオンが生成し、生成した銅イオンがイミダゾール化合物と反応して銅-イミダゾール化合物(錯体)を形成し、反応生成物である銅-イミダゾール化合物(錯体)が銅表面上に沈着する、これら一連の反応が銅表面上で繰り返し行われることにより次第に膜が成長してゆく。また、実際に銅表面上に形成した有機皮膜(断面)のSEM写真を図3に示した。

4. 鉛フリー対応水溶性プレフラックス

従来の耐熱型水溶性プレフラックスは、各社ともアルキルベンズイミダゾールを主成分としており、メーカーや銘柄間の差もほとんどなかったのが実情であった。しかしながら、1999年に鉛フリー化対応として高耐熱性を示す新規イミダゾールを主とする製品を上市した後は、業界標準として広範に使用されている

ここでは、従来のアルキルベンズイミダゾール系の水溶性プレフラックスと鉛フリー対応品(タフエースF2:フェニルイミダゾール系)の皮膜の熱安定性についてTG-DTA分析装置(示差熱-熱重量分析)のデータを示す。従来のアルキルベンズイミダゾール系プレフラックス膜の熱分析結果が図4である。DTA曲線の発熱ピークより、皮膜の熱分解開始温度は約250°Cである。一方、鉛フリー対応品膜の熱分析結果が図5である。DTA曲線の発熱ピークより、皮膜の熱分解開始温度は約350°Cである。

主成分として使用しているイミダゾールの差により、鉛フリー対応品は、従来品より約100°C熱分解温度が高くなっている。この製品がはんだ付け特性で高い評価を受けている理由は、この熱分解温度の高さと、ポストフラックスへの溶解性を考慮したイミダゾールを分子設計から開発しているからである。

5. 水溶性プレフラックスの処理方法

水溶性プレフラックス処理は専用の水平ラインもしくはバッチラインで行われる。図6は、弊社の水溶性プレフラックス

図3 水溶性プレフラックス皮膜写真
(水溶性プレフラックス膜上に白金(Pt)蒸着し、その上を樹脂で固め、FIB(Focus Ion Beam)で加工して水溶性プレフラックス断面をSEM観察した。)

図2 造膜メカニズム(推定)

の試作ラインである(長さ7m, 幅1m, 高さ1.2m)。

プリント基板の銅表面をソフトエッチング処理(Micro etching)で清浄にした後、水溶性プレフラックスに浸漬することにより銅部分の表面処理が行われ、銅表面上に0.1~0.3 μ mの有機皮膜が形成される。水溶性プレフラックス処理は化学反応であるため、浸漬時間、液温を変えることにより処理膜厚をコントロールすることが可能である。水溶性プレフラックスの薬液管理は主にpHと有効成分濃度であり、pHが高いほど、また有効成分濃度(イミダゾール濃度)

が高いほど膜厚が厚くなる。

一般的な処理プロセス(水平ライン)を示すと、下記のとおりである。

投入→ソフトエッチング(硫酸-過酸化水素系エッチング剤など)→水洗→酸洗浄(5%-硫酸水溶液)→水洗→水切り(エアナイフ)→水溶性プレフラックス処理(pH=約3~4, 40°C/60~90秒浸漬)→水洗→水切り(エアナイフ)→乾燥(70~80°C, 20~30秒)→受取り

6. はんだ付け特性

プリント基板を、水溶性プレフラックス処理することにより銅表面上に形成された有機皮膜は有機皮膜アモルファスであるため、結晶格子を有する金めっき、HALのような金属皮膜に比べて湿気や酸素の透過抑制能は低い。

リフロー回数とはんだ上がり性の関係を図7~8に示す。水溶性プレフラックス処理はリフロー3回までは90%以上のはんだ上がり率を示しているが、リフロー4回以降は下地銅表面の酸化の影響により、はんだ上がり率が次第に低下している。但し、窒素雰囲気(酸素濃度1,000ppm)であればリフロー5回でも90%以上のはんだ上がり率を示している。金めっき処理は、大気・窒素雰囲気にかかわらずリフロー回数5回でも90%以上のはんだ上がり率を示している。

次に、共晶はんだと無鉛はんだに対するはんだ接合強度を図9に示す。共晶はんだの場合は表面処理によるはんだ接合強度の違いは認められず、無鉛はんだの場合は水溶性プレフラックス処理の方が金めっき処理よりのはんだ接合強度が強

図4 従来品(アルキルベンズイミダゾール系)の皮膜の熱安定性

図5 タフエース F2: フェニルイミダゾール系皮膜の熱安定性

図6 水溶性プレフラックス処理設備(水平ライン)

図7 リフロー回数とはんだ上がり性の関係(無鉛はんだ)

図8 リフロー回数とはんだ上がり性の関係(無鉛はんだ)

い。共晶はんだは、はんだ自体が柔らかい性質を持っているため、大部分がはんだ内部で破断が起こり、表面処理の違いによるはんだ接合強度に違いが認められない。

一方、無鉛はんだは、はんだ自体が硬く・脆い性質を持っているため、はんだ内部での破断は起こりにくく、はんだと接合界面で破断が起こるため、表面処理の違いによりはんだ接合強度が異なる。金めっき処理のはんだ接合は金の下地であるニッケル(厚み 3~5 μ m)との合金形成によるものであるのに対し、水溶性プレフラックス処理のはんだ接合は、有機皮膜の下地である銅との合金形成によるものである。一般的に、はんだに対する接合強度はニッケルよりも銅の方が強い。銅とはんだとの界面には 2 層の金属間化合物(Intermetallic Compound ; IMC)が存在し、Cu 側に Cu_3Sn が、はんだ側に Cu_6Sn_5 が形成され、それら金属間化合物が銅とはんだの接合強度をより強くしている。水溶性プレフラックス処理のはんだ付けとは銅とはんだの合金形成であるため、金めっき処理に比べて接合強度が強くなっている。

7. 半導体パッケージ基板への展開

前項目で述べたように、水溶性プレフラックスの特長のひとつとして接合強度がある。携帯電話ほかで、金めっきの接合強度が問題となっている用途に対し、水溶性プレフラックスの採用が増えている。また、半導体パッケージ基板も無鉛はんだ接合強度の信頼性の観点より、金めっきの代替として水溶性プレフラックスによる表面処理が行われつつあり、今後の拡大が期待されている。半導体パッケージ基板用水溶性プ

レフラックス(タフエース F2(LX)PK: フェニルイミダゾール系)は、チップ面を金めっき、はんだボール面を水溶性プレフラックス(銅めっき)とする部分金めっき仕様のパッケージ基板に対応し、封止材の硬化などでの高温長時間の熱履歴があっても銅の酸化が少ない水溶性プレフラックスである。

半導体パッケージ基板用水溶性プレフラックス処理した試験基板を 175°C/5 時間加熱した後、共晶はんだおよび無鉛はんだに対するはんだ接合強度(プル強度)を測定した。この処理はマザーボード用として使用されている水溶性プレフラックスに比べて良好な接合強度を示している。また、図 10 に示すように、金めっきは接合強度のばらつきが大きく、加熱した後、接合強度の低下が見られる。

8. 水溶性プレフラックスの膜厚測定装置

実装メーカが半導体パッケージ基板購入の際、無電解金めっきは蛍光 X 線を用い、ボールパッドのめっき厚の確認など基本的な品質管理ができる。一方、水溶性プレフラックスは、今まで実基板で膜厚管理ができず、膜厚測定用の銅板で紫外線分光光度計を用い、プリント基板メーカで膜厚管理をしていた。実基板での膜厚管理は、水溶性プレフラックスを半導体パッケージ基板用途として普及させるために大きな課題であった。イギリスの OXFORD 社と共同開発した膜厚測定装置(図 11)では、水溶性プレフラックスでも、無電解金めっき同様の品質管理が可能となった。

測定原理は、水溶性プレフラックス処理した基板上より可視光線を照射し、反射強度を測定することによって膜厚を換

図 9 はんだ接合強度の比較(引張りせん断強度)

図 10 プル強度

図 11 膜厚測定装置

算するものである。空気/水溶性プレフラックス膜の界面と、水溶性プレフラックス膜/銅の界面からの反射光が影響しあい、位相の違いが干渉パターンを作り出し、干渉パターンが光の波長、水溶性プレフラックス膜の屈折率、厚みに依存することを利用して膜厚測定する。今後は、膜厚測定装置の開発にともない、半導体パッケージ基板市場においても、水溶

性プレフラックスの採用が加速されると考えている。

9. おわりに

鉛フリー対応の水溶性プレフラックスについて述べてきたが、水溶性プレフラックスは、有機皮膜であるため、金属めっきと比較すると劣る点もある。無鉛はんだに対するはんだ広がり性(銅みえ)や膜形成後の保管条件や保管期間にも制限もある。現在、プリント基板メーカーや実装メーカーの協力もあり、なんとか使いこなして頂いている部分も忘れてはならない。そこで市場では、耐熱性を上げるため、ハロゲン骨格を含む主成分(イミダゾール)をベースにした水溶性プレフラックスが多くみられる。一方、当社は、現行の鉛フリー対応水溶性プレフラックス同様、ハロゲンに頼らず、さらに耐熱性がある主成分(イミダゾール)を合成し商品開発を行ってきた。この次世代水溶性プレフラックスは、実装メーカーでのベーク対応や塗膜の保証期間の延長が可能となる。我々は、鉛フリー対応の水溶性プレフラックスの更なる拡大に努力するとともに、今後の展開に期待したい。

(2008-6-6 受理)