

高度汎用はんだペースト「VAPY」の開発について

機能材料事業部 研究開発第一部 久保 夏希



1 はじめに

鉛共晶はんだは安価で優れた電気接続材料として古くから使われてきたが、鉛に対する環境問題意識は益々高まり、ここ10年鉛フリーはんだの研究が盛んに行われるようになってきた。

鉛フリーはんだの中では実用性や信頼性などの点から現在ではSn-Ag-Cu系のはんだが実質的に業界標準となっている。しかし、鉛フリーはんだには、鉛共晶はんだと比較して、「濡れ性」、「はんだボール性」や「加熱ダレ性」といったいわゆる『はんだ付け性』が劣るといった課題がある。このはんだ付け性能を補うために当初は窒素雰囲気下ではんだ付けを行っていたが、コストアップにつながるため窒素を用いない通常の大気雰囲気下で十分

なはんだ付け性能が得られることが求められている。また生産コスト削減や生産性向上のために、長時間連続使用しても性能が悪化しない「使用時安定性」と、長期間保存しても性能が悪化しない「保存安定性」といったいわゆる『安定性』が求められている。現在これらの『はんだ付け性』と『安定性』を高いレベルで満足できる汎用性の高いはんだペーストははまだ上市されていない。

荒川化学では、長年蓄積してきたロジンと化学に関する知見を活かして、これらの課題を解決した高度汎用はんだペースト「VAPY」を開発したので、その研究アプローチと性能について解説する。

2 はんだペーストに求められる主な性能

まず最初に、一般的なはんだペーストは、ロジンをベース樹脂として溶剤、活性剤やチクソ剤などからなる“フラックス”と数十 μm の球状の“はんだ粉末”とを混合したものである。

はんだペーストは電子機器・電気製品の信頼性を左右するため性能に対する要求が厳しく、要求項目も多い。その中でも特に重要な6項目(濡れ性、はんだボール性、加熱ダレ性、印刷性、保存安定性、絶縁性)をバランスよく達成しているペーストが各ユーザーで求められている。現在、上記重要特性が比較的バランスよく達成されており且つ市場において最も受け入れられている他社汎用はんだペーストと当社従来品の性能のレーダーチャートを図-1に示した。

他社汎用はんだペーストは、はんだボール性、印刷性においてはやや不安を残

しつつも、他の性能においては実装上使用するにあたって問題は無く、とりわけ『安定性』に特化したペーストである。一般的に『はんだ付け性』と『安定性』はトレードオフの関係にあることが経験的に知られている。すなわち『はんだ付け性』に特化したペーストの場合、フラックス組成物中の活性剤を多量に添加することが多くこれらの腐食性ははんだペーストの安定性に悪影響を与えることが多かった。つまり、『はんだ付け性』、『安定性』の両性能を満足するはんだペーストの開発は技術的なハードルが非常に高い。我々はこの問題を解決するべく当社の強みであるロジンや活性剤のはんだ金属への反応性を系統的に把握し、フラックス設計に応用することで優れた『はんだ付け性』、『安定性』を両立したはんだペーストの開発を目指した。

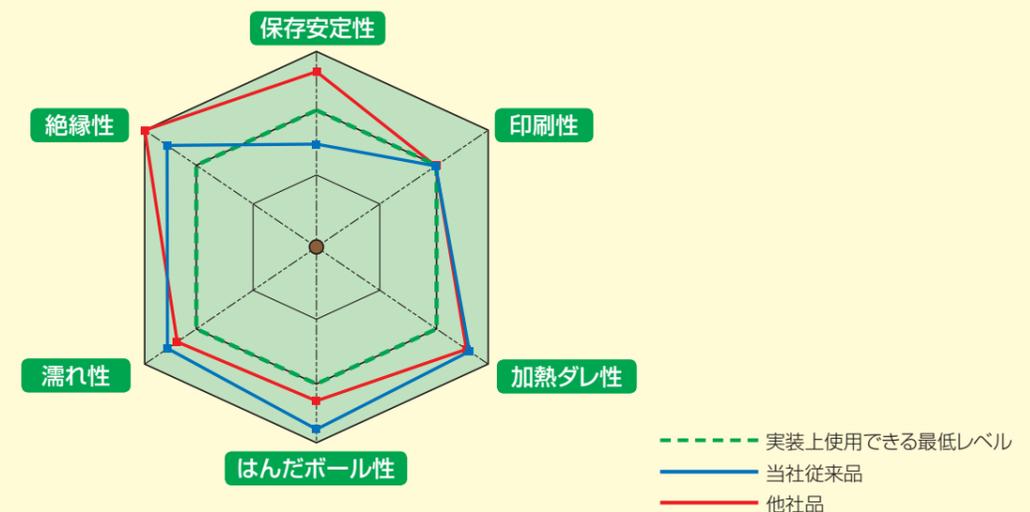


図-1 他社品、当社従来品性能比較レーダーチャート

高度汎用はんだペースト「VAPY」の開発について

機能材料事業部 研究開発第一部
久保 夏希

3 『はんだ付け性』向上に対する研究アプローチ

はんだペーストの『はんだ付け性』の中で重要な「濡れ性」をコントロールするには、フラックス中に含まれる活性剤がはんだ金属の何に(酸化物or金属単体)選択的に反応し、また何℃で反応しているかを把握する必要がある。フラックス組成物の活性剤成分の中で最も含有率が高いのはロジンであり、我々はまずロジンとはんだ金属との反応に着目した。代表例として分子骨格、酸価の異なるロジン(表-1)をCuOと共存させ200℃、180秒

間等温保持した場合のIRスペクトルを図-2、またCuOとロジンとをジエチレングリコールモノヘキシルエーテル中で200℃にて等温保持した場合の酸価の変化から算出したロジンのカルボン酸濃度の保持時間依存性を図-3に示す。図-2、図-3より、高酸価であるアクリル化ロジンは意外にもCuOとの反応性が低く(反応開始までに数百秒程度の保持時間が存在)、一方、デヒドロアピエチン酸がCuOとの反応性に最も優れることがわかる。高酸価であるアクリル化ロジンが他のロジンに比べてCuOとの反応性に劣ったことや、デヒドロアピエチン酸がやや反応性に優れた理由はカルボキシル基周辺の構造的要因によると推測され、従来から考えられていた「高酸価化合物=濡れ性に効果的」という概念を覆す結果を導いた。我々はロジンだけでなく他活性剤(カルボン酸系活性剤、ハロゲン系活性剤)に関してもはんだ金属との反応による金属塩の生成・分解温度を系統的に把握しフラックス設計に応用している。

表-1 ロジンの分子構造と酸価

分子名	分子構造	酸価 mg(KOH)/g
アクリル化ロジン		238
ジヒドロアピエチン酸		168~175
デヒドロアピエチン酸		170~180

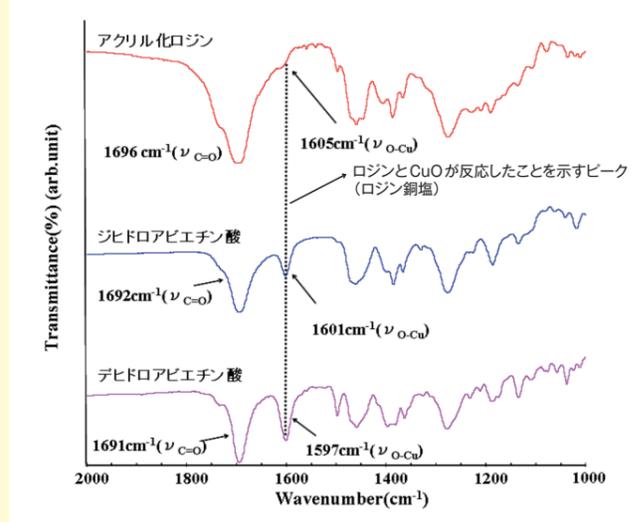


図-2 CuOと各種ロジンを200℃、180秒等温保持した場合のIRスペクトル

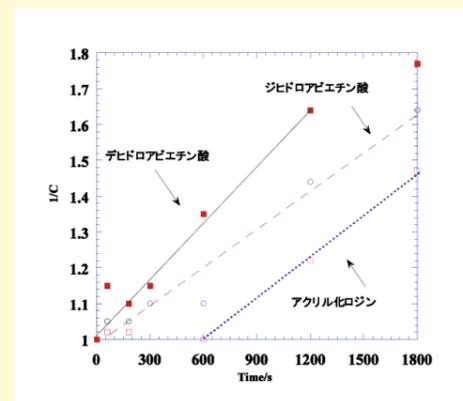
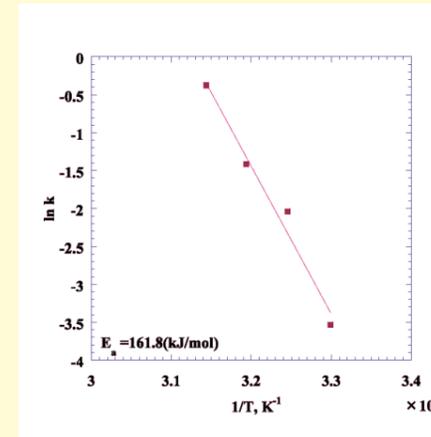


図-3 種々ロジンのCuO共存下におけるカルボン酸濃度の保持時間依存性(200℃)

4 『安定性』向上に対する研究アプローチ

活性剤とはんだ金属との反応は低温領域、すなわち冷蔵および常温保管時においても起こり得る。その現象は、ペーストの増粘現象として一般的に知られており、この粘度変化の要因の一つとしてカルボン酸系やハロゲン系の活性剤がはんだ金属と反応して生成する金属塩やその際に生じる水分等が金属粒子の凝集や相互作用に影響すると考えられている。そこで我々は、ベース樹脂であるロジン、溶剤で構成されたフラックスとこれに活性剤を添加したのみの単純なフラックスを用いてはんだペーストを作製し、その粘度変化の挙動と要因調査を行った。代表例としてベース樹脂をアクリル化ロジン、溶剤をジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、活性剤をハロゲン系であるジエチルアミン臭化水素酸塩からなるフラックスではんだペーストを作製した後、30-45℃の範囲で一定温度に保持して、金属との反応による増粘速度および界面現象を観察した。



速度定数: 30℃: 2.93×10^{-2}
35℃: 1.31×10^{-1}
40℃: 2.44×10^{-1}
45℃: 6.87×10^{-1}

図-4 ジエチルアミン臭化水素酸塩を添加したペーストの増粘速度定数のアレニウスプロット
[k: 速度定数(h⁻¹), T: 温度(K), E_a: 活性化エネルギー(kJ/mol)]

その増粘速度から求めた速度定数をアレニウスプロットしたグラフを図-4に示す。ここから、はんだペーストの粘度変化の活性化エネルギーを算出する(グラフの傾きより算出)ことで、所定温度での保存時におけるはんだペーストの寿命を予測すること

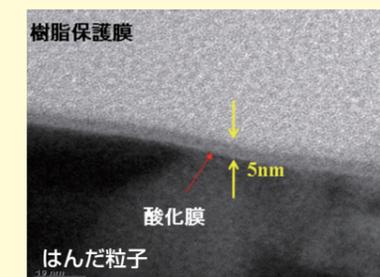


図-5 フラックス混合前のはんだ粉末のTEM像

を可能にした。つまり、各フラックス組成におけるペーストの増粘のしやすさ、しにくさを活性化エネルギーの大小から判断することができるようになり、最適なフラックス組成設計の有力な手がかりとなる。

また、はんだ金属粉末(平均粒子系5μm)とジエチルアミン臭化水素酸塩を添加したはんだペーストを40℃、24時間保持した前後の透過型電子顕微鏡(TEM)による微細組織、EDXによる元素分析結果を図-5、図-6に示す。初期はんだ粉末に存在した5μmの酸化膜(図-5)は、40℃、24時間後には消失し、更にフラックス中からは臭素原子が検出されていることがわかる(図-6)。この結果から、ジエチルアミン臭化水素酸塩から遊離した臭素イオンは、40℃で保持する過程で徐々にフラックス中に溶け込んでいると推測できる。臭素イオンがフラックスに溶け込むことにより粉末粒子表面には電荷が発生し、この電荷の影響によってはんだ粒子間に引力が発生して、凝集が生じ粘度が増加したと考えられる。このようにはんだペーストの『安定性』の要因に関しても、粘度増加の速度論的解析のみならず増粘現象自体を界面解析から把握する試みを行ってきた。

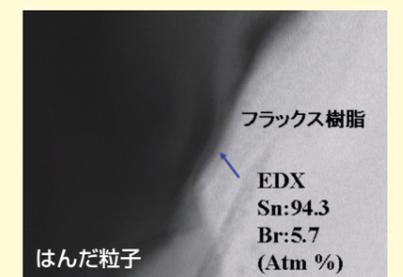


図-6 ジエチルアミン臭化水素酸塩を添加したはんだペーストを40℃、24時間保持した後のTEM像

高度汎用はんだペースト「VAPY」の開発について

機能材料事業部 研究開発第一部
久保 夏希

5 高度汎用はんだペースト「VAPY」の性能

これまで述べた「濡れ性」と『安定性』に関する研究から得られた知見を活かして、トレードオフであった『はんだ付け性』、『安定性』を両立するのみならず他の重要性能もバランスよく達成しているVAPYを開発した(図-7)。他社品対比での大気雰囲気下での『はんだ付け性』比較、また40℃等温保持における粘度の保持時間依存性をそれぞれ図-8、図-9、ペーストを40℃にて200時間熱処理した後の「加熱ダレ性」、「濡れ性」をそれぞれ

図-10、図-11に示す。図-7よりVAPYは「濡れ性」、「はんだボール性」に関して他社品対比で優れる結果が確認できた。『安定性』に関してもVAPYは40℃、200時間という長時間においてほとんど粘度変化せず、また初期と同等以上の性能が確認できた。

また、その他の重要特性に関しても、「はんだボール性」、「印刷性」においては他社品を凌ぎ、非常にバランスの取れた性能を達成できた。

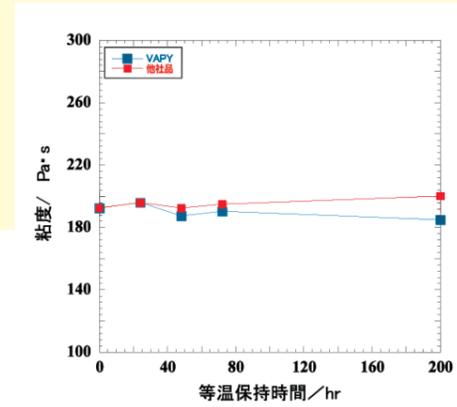


図-9 VAPYと他社品ペーストの40℃等温保持における粘度の保持時間依存性



図-10 はんだペーストの加熱ダレ性試験 (JIS3284に準拠)

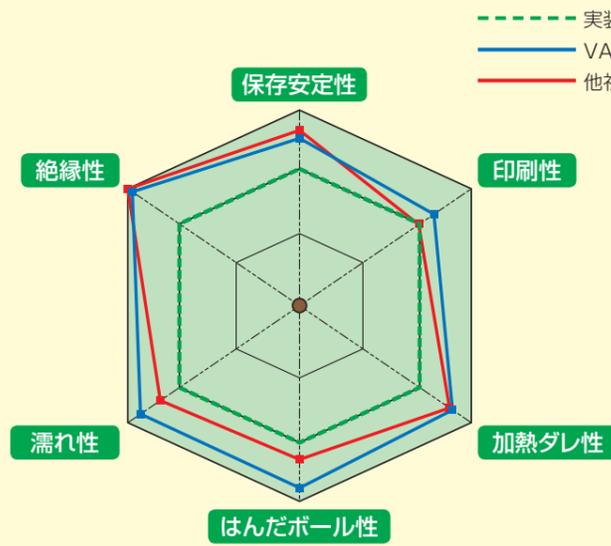
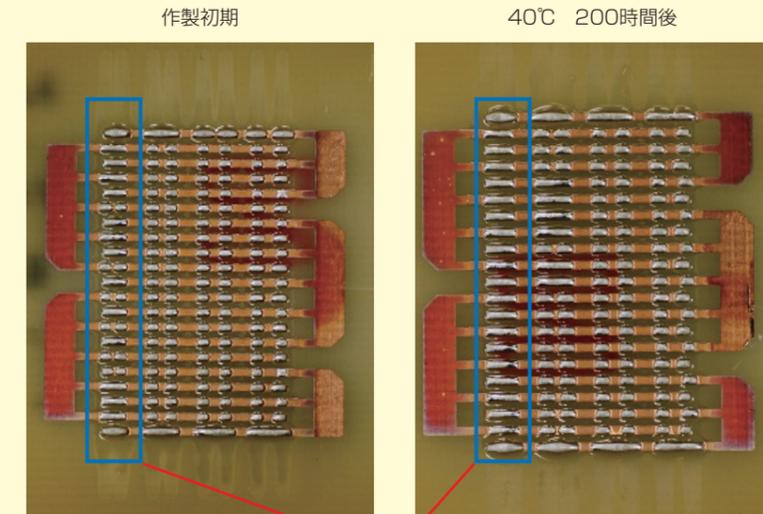


図-7 VAPY、他社品ペースト比較レーダーチャート

	VAPY	他社品
QFPリード部 濡れ性・はんだボール性		
チップ脇サイドボール性		

図-8 VAPYと他社品ペーストの実装性比較



Cuランドに対する良好な濡れ広がり性

図-11 くし型基板を用いたはんだペーストの濡れ性評価

高度汎用はんだペースト「VAPY」の開発について

機能材料事業部 研究開発第一部
久保 夏希

6 おわりに

業界のコストダウン要求に対応するべく『はんだ付け性』、『安定性』を両立した汎用性の高いペーストVAPYに関する研究アプローチと実性能を紹介した。

現在、VAPYはプロジェクター等の民生用途において実績ができつつある。本開発品は大気雰囲気下における『はんだ付け性』と『安定性』を両立したことで実装コスト低減が期待されるが、昨今の金属価格(特に銀)の高騰により今後は低銀組成であるSn-1.0Ag-0.7Cu、Sn-0.3Ag-0.7Cu、Sn-0.1Ag-0.7Cu粉末の研究開発が促進されると考えられる。更に、環境の問題からハロゲンフリー

フラックスも有望視されており、近い将来これらに対応したはんだペーストのニーズも高まってくると予想される。よって、従来のトライ&エラーを繰り返しての開発手法では対処できない技術課題が益々増加する。このような高度化する技術トレンドでの要求を満たすためには、本稿で紹介したような現象をできるだけ正確に把握した上で材料設計に取り組むことがより重要になると考えられる。

今後もここに記載した原理原則を追求した研究を行うことで、加速する技術トレンドに追いつく開発を心がけていく所存である。