

第2世代 完全ハロゲンフリー ソルダペースト 「SN100C P602 D4」

株式会社日本スペリア社

R&D センター

河原 光宏

1. はじめに

2006年7月から欧州でRoHS指令、2007年3月からは中国版RoHS指令の施行に伴いプリント基板実装業界では急速に鉛フリーはんだ化が進んだ。同時にハロゲンフリー化がプリント基板業界でも進んでいった。しかし、RoHSが規制するのは“PBB”と“PBDE”の2種類の特定臭素系難燃剤のみの使用制限であり、全ての臭素系難燃剤を禁止するものではなかった。一方、プリント基板業界のハロゲンフリー化は各社独自に進んでいたが、1999年には日本電子回路工業会がJPCA-ES01『ハロゲンフリー銅張積層板の規格』を策定した。はんだ材料のハロゲンフリー化はまだ進んでいなかったが、2006年にGreenpeaceより“Guide to Greener Electronics”が公表されると、2007年にApple社が2008年までにハロゲンフリー化を推進すると発表、2008年にはIntelもハロゲンフリー化を推進し、はんだ接合の分野でハロゲンフリー化の動きが活発になった。¹⁾

弊社は2008年に他社に先駆け第1世代完全ハロゲンフリーソルダペースト「SN100C P600 D4」を発表した。当時はんだメーカー各社が様々なハロゲンフリーソルダペーストを発売したが、いずれも従来のハロゲン入り鉛フリーソルダペーストに比べ活性力に劣るなど、プリント基板実装メーカーの要求を満足させる性能のものが生み出せず、それは弊社の第1世代型でも同じであった。そこで、ぬれ性や活性力などを従来のハロゲン入りタイプとほぼ同等まで高めた第2世代完全ハロゲンフリーソルダペースト「SN100C P602 D4」を開発したので紹介する。

2. ハロゲンフリーの定義

ハロゲンとは、周期表で17族に分類される元素の総称で、フッ素 (F) 塩素 (Cl) 臭素 (Br) ヨウ素 (I) アスタチン (At) が該当する。

はんだ付には、基板パッドや部品端子の酸化膜を除去し、良好な接合を得るために活性剤としてハロゲン化合物が一般的に使用されている。初期のソルダペーストはイオン結合性ハロゲンが、また最近では共有結合性ハロゲンが主に使用されている。しかし、ハロゲンフリー化によりそれらハロゲン化合物の配合が制限されることになった。²⁾

現在、ハロゲンフリー化はRoHSやWEEEとは異なり指令や規制ではなく、あくまで企業単位の自主的な活動になっているため、ハロゲンフリーの基準も各社で異なっている状況が続いていた。当初、プリント基板実装メーカーはJPCA-ES01²⁾を参考しているケースが多かった。しかし、JPCA-ES01は基板に含まれるハロゲンについて規定しているものであって、はんだ材料は規定していない。それを受けてJEITAは2009年にET-7304『ハロゲンフリーはんだ材料の定義』を制定した。³⁾ ハロゲンフリー規格の代表例をTable 1に挙げる。

Table 1 ハロゲンフリー規格値

| | Cl (ppm) | Br (ppm) | F (ppm) | 備考 |
|--------------------------------|----------|----------|---------|------------------|
| JPCA ²⁾ ES01 | ≤900 | ≤900 | 規定なし | Cl + Br ≤1500 |
| JEITA ³⁾ ET-7304 | ≤1000 | ≤1000 | ≤1000 | 2009年 制定 |

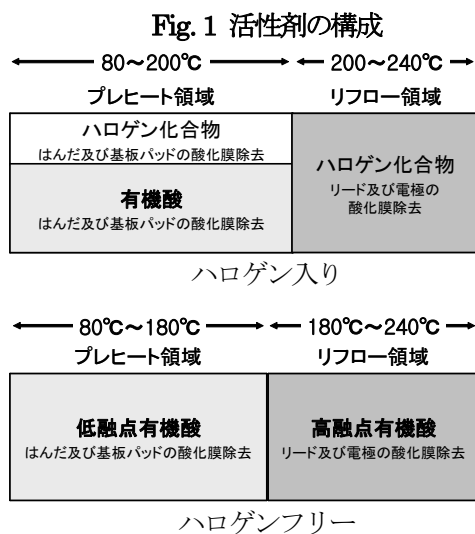
ET-7304では塩素 (Cl)、臭素 (Br) に加えてフッ素 (F) も規制対象に含まれた。ただし、ヨウ素 (I) は規制対象に含まれていないため、この点に着目してヨウ素を使用している製品も存在する。しかし、JEITAではヨウ素を規格に含めることが検討されており、規制対象に追加される可能性がある。⁴⁾

弊社では、高信頼性対応と将来の規制強化を見据えてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素の4元素を含まない完全ハロゲンフリーソルダペーストを開発してきた。

今回開発した第2世代完全ハロゲンフリーソルダペースト「SN100C P602 D4」も同様にハロゲン元素を含まない。

3. ペースト用フラックスの設計

ソルダペースト用フラックスはロジン、チクソ剤、活性剤、溶剤、その他添加剤で構成されている。そのうち活性剤は有機酸とハロゲン化合物とに大別でき、有機酸は主にプレヒート領域（80～200℃）で、ハロゲン化合物は主にリフロー領域（200～240℃）で活性を発揮する成分である。ハロゲン化合物を使用しない場合はこの有機酸のみで構成することになるので、リフロー領域の活性力が不足する。これを補うべく新たにリフロー領域で活性化する有機酸をプレヒート領域で活性化する低融点の有機酸に加えて配合した。活性剤の構成について Fig. 1 に示す。



4. SN100C P602 D4 の特長

4.1 めれ性の改善

第2世代完全ハロゲンフリーソルダペースト「SN100C P602 D4」の特長は、まず第1世代P600で不十分だっためれ性を改善した。ハロゲン化合物に替わる有機酸を配合することで、実装部品のリード端面部に対するめれ上がり状況が大きく改善されている。Fig. 2 に三端子部品のめれ上がりの比較を示した。端子はスズめっきされた42アロイである。第1世代P600はリードの端面部ではんだはじきが発生している。リードはスズめっきされているのに対し、この部分はタイバークットされているため、リード母材が露出しており、めれが悪い。しかし、第2世代「SN100C P602 D4」は端面部にはんだがめれ上がっており綺麗なフィレットを形成している。リード端面部へのめれ上がりが向上する理由は、リード母材に対するめれ性が向上しているためである。そこで銅、黄銅、ニッケルに対するめれ性比較の写真を Fig. 3

に示す。第1世代P600と比較してニッケルに対するはんだはじきが少なくめれ性が向上している。半導体のリード母材は一般的に銅もしくは42アロイが多く使用され、ニッケルに対するめれ性が向上することで、母材が42アロイでもリード端面部へのめれ上がりが向上している。

4.2 サイドボールの抑制

サイドボール発生率を第1世代P600と比較したグラフを Fig. 4 に示す。第1世代P600は、活性力が弱く、はんだボールが発生しやすい傾向にあったが、活性力を強化しリフロー工程のプレヒート時の形状崩れを抑えたことで、サイドボールの発生を約66%抑制できた。

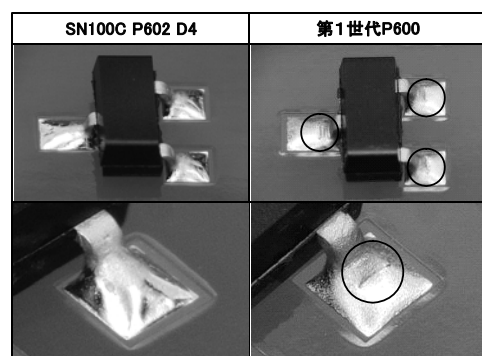


Fig. 2 三端子部品のめれ上がり

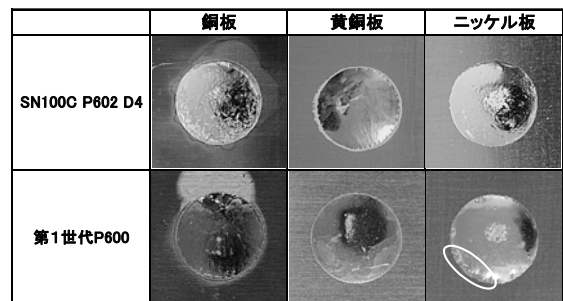


Fig. 3 銅、黄銅、ニッケルへのめれ

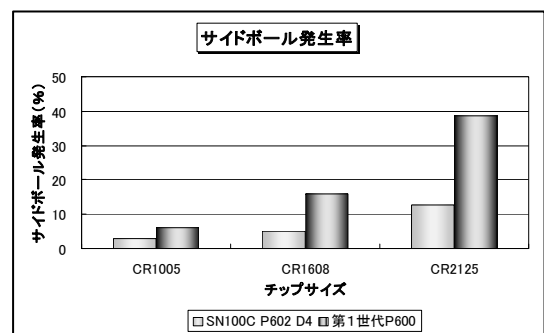


Fig. 4 サイドボール発生比較

4.3 印刷特性

連続印刷時の粘度変化を Fig. 5 に、また、印刷形状を Fig. 6 に示した。第2世代「SN100C P602 D4」は1500枚の連続印刷においても安定した印刷性を示している。

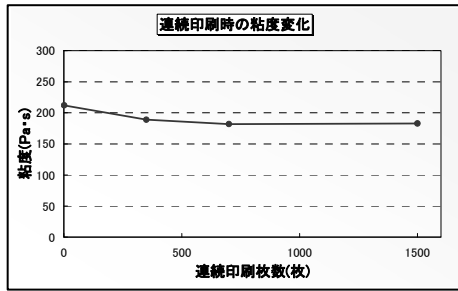


Fig. 5 連続印刷時の粘度変化

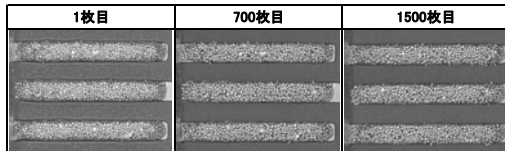


Fig. 6 連続印刷の印刷形状

4.4 一般特性

第2世代「SN100C P602 D4」の一般特性をTable 2に示す。

Table 2 第2世代「SN100C P602 D4」の一般特性

| 項目 | SN100C P602 D4 | 試験方法 |
|---------------------|------------------------|--|
| 合金組成 | Sn-0.7Cu-0.05Ni+Ge | - |
| 融点 (°C) | 227 | - |
| 粒度(μm) | 20~38/TYPE4 相当 | ANSI/IPC J-STD-005 |
| フラックス カテゴリ | ROLO | ANSI/IPC J-STD-004A |
| ハロゲン元素含有 の有無 | 無 | JEITA ET-7304 |
| ハライド含有量 (mass%) | 0 | JIS-Z-3197 8.1.4.2.1 IPC-TM-650 2.3.35 |
| 銅板腐食試験 | 合格 | JIS-Z-3197 8.4.1 |
| フラックス含有量 (mass%) | 11.5 | JIS-Z-3197 8.1.2 |
| 粘度(Pa·s) | 220 | JIS-Z-3284 付属書6 IPC-TM-650 2.4.34.3 |
| TI 値 | 0.58 | JIS-Z-3284 付属書6 |
| 絶縁抵抗値 (Ω) | 1.0×10 ⁹ 以上 | JIS-Z-3197 8.5.3 IPC-TM-650 2.6.3.3 くし形基板 85°C / 85 % RH 168hr |
| マイグレーション 試験 | 異常なし | JIS-Z-3197 8.5.4 くし形基板 85°C / 85 % RH 1000hr |
| 広がり率 (%) | 78 | JIS-Z-3197 8.3.1.1 |

5. ウィスカの抑制

Sn-Pb はんだから鉛フリーはんだに切り替わりこれまで重要視されてなかったウィスカ発生が大きな問題になっている。鉛フリーはんだはウィスカ抑制に効果のある鉛を含まないのでウィスカ発

生のリスクは高くなる。⁵⁾

ウィスカの発生を促進させる主な要因は、①外部応力②内部応力の2つが挙げられる。①外部応力はコネクタ接点部等の外部から加わる負荷である。また、②内部応力はめっきやはんだ内部から加わる応力で、はんだ合金の腐食によって発生する要因もある。⁶⁾今回、はんだ合金の腐食にはフラックスの活性剤が大きく影響することがわかった。すなわち、フラックスによってウィスカの発生を抑制することが可能である。弊社の第2世代完全ハロゲンフリーソルダペースト「SN100C P602 D4」はハロゲン入りソルダペーストと比べはんだの耐腐食性に優れた活性剤を配合している。

Fig. 7は、ハロゲン入りソルダペーストで作成したくし形基板に発生したウィスカである。85°C/85%RHの環境下で2000h経過後に長さ34μmのウィスカが、くし形基板の導体上部で確認された。

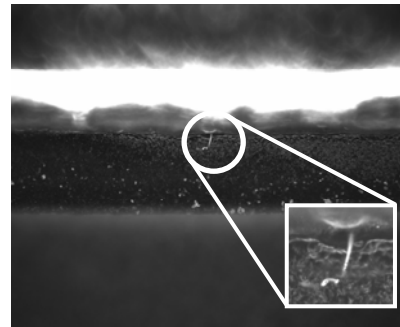


Fig. 7 ハロゲン入りソルダペーストのウィスカの金属顕微鏡像 (×200)

(環境条件 85°C/85%RH 2000h)

しかし、第2世代完全ハロゲンフリーソルダペースト「SN100C P602 D4」は85°C/85%RHの環境下で3000h経過後もウィスカは確認されなかった。(Fig. 8)



Fig. 8 第2世代「SN100C P602 D4」のくし形基板の金属顕微鏡像 (×200)

(環境条件 85°C/85%RH 3000h)

実際にウィスカが発生したハロゲン入りソルダペーストと「SN100C P602 D4」のくし形基板の導体部分の断面を比較した場合、はんだの腐食の進行度に大きな差が確認された。

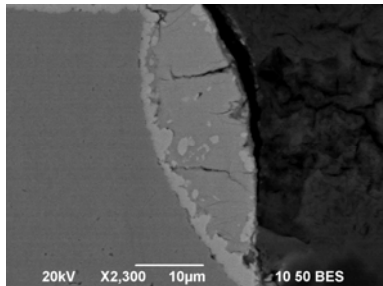
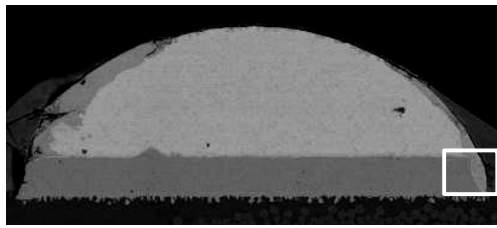


Fig. 9 ハロゲン入りソルダペーストの
くし形基板断面 SEM 像
(環境条件 85°C/85%RH 2000h)

Fig. 9 は、ハロゲン入りソルダペーストの 85°C/85%RH 環境下で、2000h 経過後のくし形基板導体部分の断面 SEM 像である。腐食が上部表面にも見られ、導体側面部は全てのはんだが腐食して酸化 Sn に変化している。酸化 Sn に変化する過程で体積が膨張するため、内部応力が発生して金属 Sn 部分からウイスカが発生したものと考えられる。ただし、腐食速度が速い導体側面部では、ウイスカは確認されなかった。これは、Sn の再結晶化速度との関係が起因しているものと考えられる。SN100C P602 D4 では、85°C/85%RH の環境下で 3000h 経過後 Fig. 10 のように導体側面部の下半分と上部の一部が腐食しているのが観察された。これはガルバニック腐食の典型的な形である。7 第 2 世代「SN100C P602 D4」は腐食速度が遅いため 3000h 経過後も内部応力が小さく保たれているので、ウイスカが抑制され発生していなかったものと考察する。

ウイスカの発生と腐食の観察は、5000h までを目処に現在続行中である。

6. まとめ

今回開発した第 2 世代完全ハロゲンフリーソルダペースト「SN100C P602 D4」の特長として

- 1) むれ性の向上
 - ・リード端面のむれ上がり良好
 - ・ニッケルに対するむれ性が良好
- 2) サイドボールの発生を約 6.6%抑制
- 3) 安定した印刷性を持続
- 4) はんだの腐食によるウイスカの抑制

などが挙げられる。

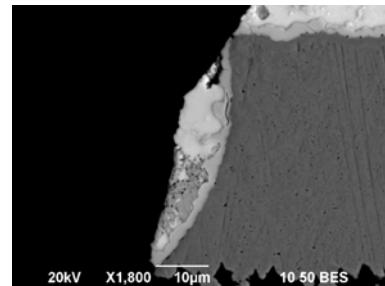
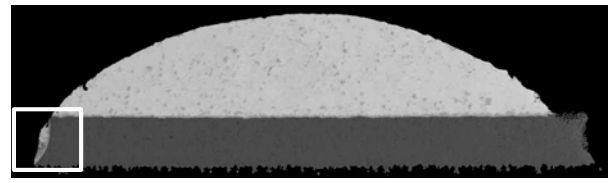


Fig. 10 SN100C P602 D4 の
くし形基板断面 SEM 像
(環境条件 85°C/85%RH3000h)

7. 参考文献

- 1) Mr.Ecologist の図表で知る環境規制の初歩 No.23 : JPCA NEWS March 2009
- 2) ハロゲンフリー材の定義 : JPCA-ES01-2003 pp.5
- 3) ハロゲンフリーはんだ材料 : JEITA ET-7304 pp.4
- 4) 鶴田加一 : 第 92 回マイクロ接合研究委員会, 最近のはんだ・フラックス材料や評価技術などに関する規格化の状況
- 5) 菅沼克昭 : ウイスカ研究の動向と発生メカニズムの理解, 表面技術, Vol. 59, pp. 210 (2008).
- 6) 森内 裕之 : 外部応力型ウイスカ制御に向けた取り組み, 表面技術, Vol. 59, pp. 218 (2008).
- 7) 吉野睦, 三治真佐樹, 井黒俊太郎 : 鉛フリーはんだ付部のウイスカ発生メカニズム, デンソーテクニカルレビュー Vol. 12 No. 2 2007

※製品についてのお問い合わせ先

株式会社日本スペリア社

URL : <http://www.nihonsuperior.co.jp>

本 社 : 大阪府吹田市江坂町 1-16-15 NS ビル

TEL : 06(6380) 1121

東 京 : 東京都江東区木場 2-7-15 第一びる別館 4F

TEL : 03(3642) 5234

名古屋 : 愛知県名古屋市中昭和区福江 2 丁目 5-4-802

TEL : 052(882) 6011