

低VOC対応SnAgCuペースト

SnAgCu Solder Paste for the VOC Restriction

相原正巳・電子材料事業部技術グループ

Masami Aihara Electronics Materials Division, Research and Development Group



1 はじめに

光化学オキシダントの発生原因の一つである揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds、以下VOC) の削減は、近年様々な業界で取り組みが進められている。現在、排出規制の対象となっているのは、1) 化学製品の製造、2) 塗装、3) 工業用洗浄、4) 印刷、5) 接着剤使用、6) VOC貯蔵の各施設となっている。実装業界においても、はんだ付け時に揮発する有機溶剤の削減を自主的に進める動きが始まっている。これまで開発が進められ、実用化されている材料は、イソプロピルアルコールを溶剤とする液状のフラックスにおいて、イソプロピルアルコールを水に置き換えていくというものである。当社では他社に先駆け、はんだペースト中に含まれる溶剤を低揮発性にするという、これまでにない考え方を適用することで、VOCの削減を目指している。本稿では、現在開発を進めている低VOC はんだペーストMLVシリーズの特徴と性能を紹介する。

2 開発の背景

粒子状の浮遊粒子状物質 (Suspended Particulate Matter、以下SPM) や光化学オキシダントによる大気汚染の状況は深刻で、現在SPMによる呼吸器への悪影響や光化学オキシダントによる目やのどへの悪影響という健康被害が指摘され、早期の対応が必要となっている¹⁾。SPMおよび光化学オキシダントの原因物質は様々なものが挙げられているが、VOCもその一つである。日本においてVOCとは、揮発性を有し、大気に排出または飛散した時に、気体状となる有機化合物の総称とされており、具体的には、トルエン、キシレン、酢酸エチル、イソプロピルアルコールなど約200種類の物質がある。図1に示すように、大気中のVOCと窒素酸化物は、太陽光 (特に紫外線) による光化学反応により光化学オキシダントを生成する。一方、SPM生成の要因としては、化学反応を起こしたVOCの凝縮が挙げられている。また、オゾンが関与する窒素酸化物や硫酸酸化物からのSPMの生成についても、VOCの存在と深い関係があるとされている²⁾。

こうした背景から、環境省では、工場等からのVOCの排出総量を2010年までに、2000年の排出量の約7割の排出量を達成することを目標としている。

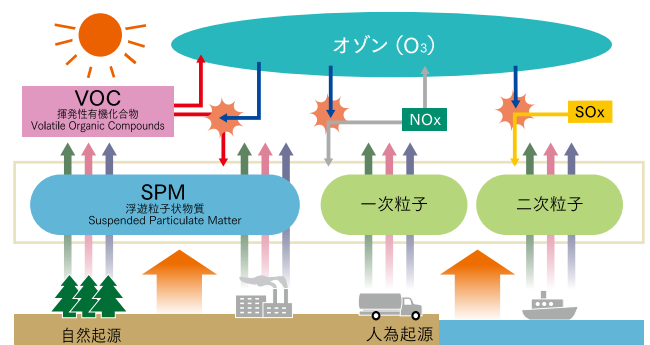


図1：光化学オキシダント、SPM (浮遊粒子状物質) の生成

3 はんだ付け材料のVOC低減への取り組み

このような取り組みに対し、実装業界においても、挿入実装と呼ばれるフローはんだ付け工程では、使用される液状フラックスの溶剤である、イソプロピルアルコールの削減への対応が始まっている。主な削減方法としては、1) 溶剤として水を併用する 2) 従来の成分 (疎水性) を水へ分散させる 3) 水溶性物質を用いて完全水溶液化するなどが挙げられ、それぞれ実用化検討が進められている³⁾。

しかしながら、表面実装に用いられるはんだペースト中の溶剤に関しては、削減に対する対応が遅れている状況である。そのため当社では、この環境保護を目的とする動きにいち早く対応するため、VOCフリーはんだペーストの開発に取り組んでいる。以下にその取り組みについて紹介する。

3.1 開発の方向

はんだペーストからのVOC発生量低減 (低VOC化) の目標値として、はんだ付け前後でのフラックス成分の揮発による重量減を、フラックス重量の10%と定めた。これは従来の一般的なはんだペーストの揮発による重量減 (50%程度) の1/5の揮発量を目標としたためである。はんだペーストのフラックスに含まれる主な揮発性物質は溶剤であるが、揮発性を有する化合物が活性剤や添加剤として使用されることがある。フラックス中に含まれる、溶剤を始め

とするVOCの削減に対しては、1) はんだの加熱、溶融時に揮発しない（高沸点）物質での構成 2) 溶剤として水を使用し、且つその他の成分は不揮発性の物質での構成という対応が考えられる。図2にこれら2つの対応ならびにそれぞれの懸念点を挙げているが、はんだペーストの設計予備検討を行った結果、低揮発性物質でのフラックス構成を先行させることとした。

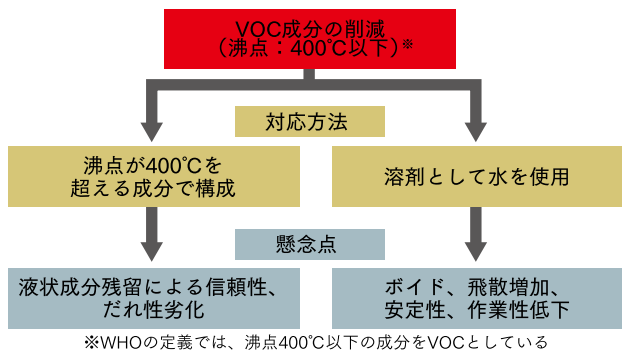


図2：VOCフリー化への対応と懸念点

3.2 低VOC化による問題点と解決方法

低揮発性物質でフラックスを構成した場合の懸念点である信頼性低下と加熱だれ増加は、高沸点溶剤の残留による残渣の液体化と加熱時のフラックスの低粘度化によって発生する。

そのため対策として、リフロー工程中での熱を利用した化学（硬化）反応により、残渣の固化と加熱時のフラックスの高粘度化を検討した（図3）。硬化反応の導入では、硬化のタイミングの調整が重要となる。図4で示すように、硬化時期が早すぎる場合には、はんだの溶融前にフラックスが硬化することにより、はんだ合金の均一な溶融とぬれ広がりが阻害されるという不具合が発生する。また硬化時期が遅すぎる場合には、当初の目的であるフラックス残渣の固化と加熱時のフラックスの高粘度化が実現できないという問題が発生する。今回各種の加熱硬化反応の検討を行い、最適な反応温度と反応速度を持つ材料の選択により、低VOC対応のはんだペーストとして、PS31BR-600A-MLV3を開発した。

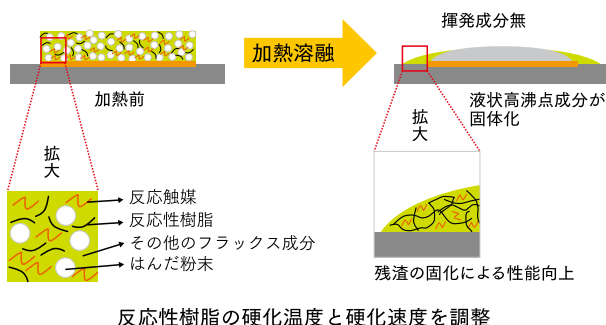


図3：硬化反応による信頼性向上とだれ抑制

硬化速度が速すぎる場合：はんだ溶融前に硬化し、ぬれ性が低下
硬化速度が遅すぎる場合：はんだ付け後も硬化せず、信頼性が低下

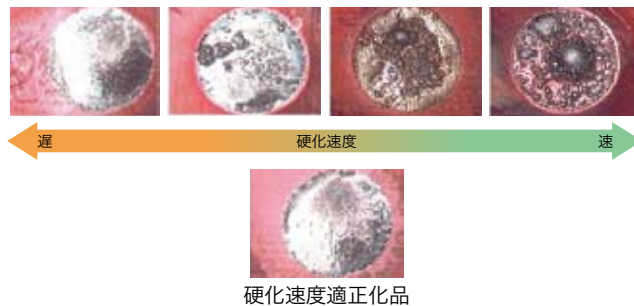


図4：樹脂の硬化速度とぬれ性、信頼性

4

開発ペーストMVL3の性能

反応性樹脂の加熱硬化反応を利用し、揮発物を低減しつつ信頼性とはんだ付け性の向上を実現した開発ペーストを用い、1) リフロー後のフラックス揮発率 2) フラックス残渣の乾燥度 3) 加熱だれ性 4) 絶縁信頼性 について評価を実施した。

4.1 リフロー後のフラックス揮発率

80×50×0.3mmの銅板上にはんだペーストを15×15×0.2mmのサイズで6箇所印刷し、リフロー炉を用いて加熱、溶融させたものを試料とした。銅板、はんだペーストを印刷した銅板、加熱後の銅板のそれぞれの重量から、フラックス揮発率を求めた。結果を図5に示すが、開発した低VOCペーストの揮発量は、従来ペーストの揮発量の約1/10となり、当初の目標を十分達成している。

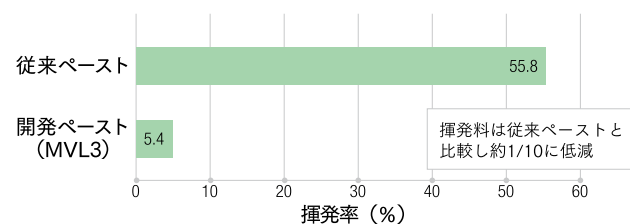


図5：フラックス揮発率

4.2 残渣の乾燥度、加熱だれ、絶縁抵抗

開発の開始時に低下が懸念された、上記の性能に関して、JIS Z-3284に記載の試験方法で評価を行った結果、従来のペーストと同等の性能が得られた。表1にその他の一般的なペースト性能評価結果を合わせて記載した一覧を示す。

表1：MLV3ペースト特性および評価結果まとめ

はんだ粉末粒径	38～25μm	加熱だれ性	0.2mm以下で問題なし
フラックス含有量	11.0%	乾燥度	残渣べとつきなく良好
ハライド含有量	0.2%(フラックス中)	絶縁抵抗、耐マイグレーション性	4.5×10 ⁹ Ω、マイグレーションなし
粘度	210Pa-S	印刷時の形状保持性	従来品と差異なく良好
チキソ比	0.47		
フラックス揮発率	5.4%		

開発ペーストMLV3の要改善点

揮発物を低減させるため、フラックスは低揮発性の成分で構成する必要があるが、一般に低揮発性の液状成分は、高粘度であることが多い。高粘度の液体を使用したはんだペーストは、チキソ性が低く、印刷時の転写率が低下してしまう傾向がある。MLV3の評価を進めて行くなかで、従来のはんだペーストと比較し、微細開口部での印刷転写率が、低下していることが明らかになった。

5.1 印刷性向上検討

印刷性の向上を図るにあたり、信頼性などの重要な性能が変化することを避けるため、反応性樹脂、溶剤などの主成分の大幅な変更を行わずに改良を進めることを試みた。具体的には、ペーストの凝集性をコントロールする成分であるチキソ剤を最適化することで、ペーストの印刷性を向上させることが可能となった。

5.2 印刷性の確認

印刷性を向上させたペースト(MLV4)の微細開口部における印刷転写率を確認した。印刷試験は下記の条件で実施した。
印刷機：松下電器産業株式会社製 SP28P-DH
印刷速度：30 mm/s
印刷圧力：0.15 N ギャップ：-0.5 mm
版離れ速度：0.5 mm/s(等速度) 版離れ距離：2.0 mm
印刷枚数：連続10枚 印刷厚：130 μm
観察箇所：開口幅寸法 0.18mm,0.16mm 開口寸法 0.3mm φ,0.25mm φ
印刷検査機：アンリツ株式会社製 MK5401D
転写率=実体積/理論体積で算出(測定パターン数：各90個)

MLV3とMLV4で印刷転写率を比較した結果、上記の観察箇所全てにおいてMLV4が高い転写率を示しており、改良の効果が認められている。図6に10枚連続印刷でのMLV3とMLV4の転写率の推移グラフを示す。また表2にMLV3とMLV4の特性および性能評価結果の比較を示す。

今後の方向

開発した低VOC対応のSnAgCuはんだペーストは、はんだ熔融時の揮発物量が抑えられているため、環境を配慮した製品であるだけでなく、リフロー炉内の汚れの低減も可能となるため、メンテナンスのためのコスト低減にも役立つと考えられる。

しかしながら今回紹介した開発ペーストは、未だフラックス中に数%の揮発物を含有している。また一般的なはんだペーストは、フラックス中にハロゲン系の活性剤を含有

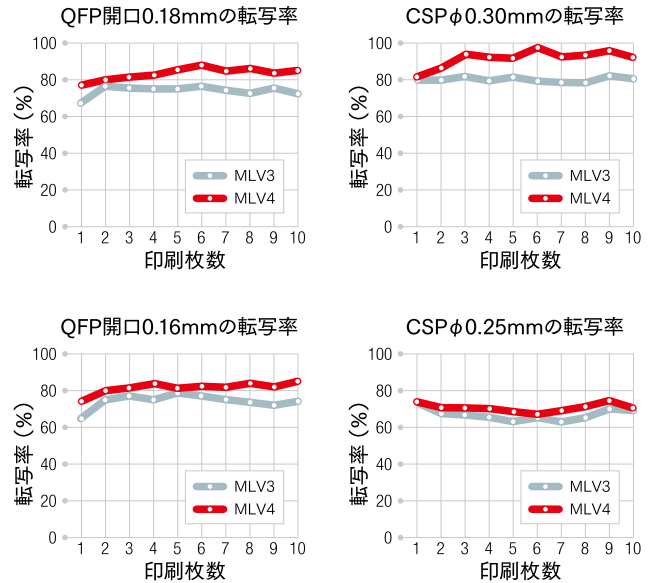


図6：印刷転写率推移

表2：MLV3、MLV4 ペースト特性および評価結果比較

	MLV3	MLV4
はんだ粉末粒径	25~38μm	25~38μm
フラックス含有量	11.0%	11.5%
ハライド含有量	0.2% (フラックス中)	0.2% (フラックス中)
粘度	210Pa-S	230Pa-S
チキソ比	0.47	0.57
フラックス揮発量	5.4%	5.5%
加熱だれ性	0.2mm以下	0.2mm以下
絶縁抵抗、耐マイグレーション性	4.5×10 ⁹ Ω、マイグレーションなし	5.0×10 ⁹ Ω、マイグレーションなし
印刷時の形状保持性	従来品と差異なく良好	従来品と差異なく同等

させることで溶融性の確保を実現しており、開発ペーストにおいても若干量のハロゲン系活性剤を含有している。近年ハロゲン系の化合物に対しても、焼却処理時にダイオキシンの発生が懸念されるため、ハロゲン化合物、特に塩素及び臭素化合物に対する規制が検討されている。このような規制に先立ち、すでに一部の電子機器メーカーからは、ハロゲンフリー材料の要求が出されており、パソコン用基板への適用が進んでいる状況である。

更に今後も電子機器の小型化と高機能化が進むことは確実といえるため、微細パターンに対する印刷性の向上は、ますます重要な性能になると予想される。

これらの現状とはんだペーストに求められる性能を考慮し、今後は、1) 揮発物を含有しない完全VOCフリー材料の開発 2) ハロゲン化合物を含有しないハロゲンフリー、低VOC材料の開発 3) 微細部品の実装に対応する微細印刷対応低VOC材料の開発を通して、環境に優しい高機能なはんだ付け材料を提供していきたい。

<参考資料>

- 1) 環境省HP、揮発性有機化合物について
- 2) 西村、VOC排出規制はじまる (社)日本塗装技術協会
- 3) 赤池、37th INTERNEPCON JAPAN INJ6 (株)工業調査会