

環境配慮型 ハロゲンフリーソルダペースト

Environmentally Conscious Halogen-Free Solder Paste

太田沙希 / 電子材料事業部 技術グループ 第二チーム
Saki Ota Research & Development, Electronics Material Division



1 はじめに

はんだは融点が低く(たとえば、錫(Sn)-鉛(Pb)のはんだでは約183°C)、接合した部分の信頼性が高いことから、古くから電気・電子機器の組み立てや製造に幅広く用いられており、非常に有用な合金として取り扱われてきた。ところが、廃棄、放置された電気製品などが酸性雨に曝されることにより、はんだ中の有害な鉛が溶け出し、河川や地下水に流出し、人体へ影響を及ぼすことが判明し大きな問題となった。電子材料業界では1990年代初期より、はんだ材料の無鉛化(鉛フリー化)の研究開発が国内外で活発化した。鉛フリーはんだが具体的な実装製品として日本市場に登場してから10年が経過し、今日では世界中で使用されるはんだの約50%が鉛フリーはんだに置き換わるまでとなった。当社もこの動きに迅速に対応して鉛フリーソルダペーストを設定し、1998年に世界で最初に鉛フリー製品として発売されたポータブルMDプレーヤーに採用され、現在も多くのお客様にご使用いただいている。

また年々、寿命が尽きた自動車や電気・電子機器の廃棄量も増加し、廃棄時の処理も問題となり対策が急務の課題となった。廃棄物対策のために策定された規制(指令)としては、自動車関係ではELV指令(自動車廃棄指令: End of Life Vehicles)、エレクトロニクス関係ではWEEE指令(廃棄物指令: Waste from Electrical and Electronic Equipment)があるが、環境規制の中で特に大きく影響をおよぼしたのは、欧州のWEEE指令のみならずWEEE指令から分離した電気・電子機器に含まれるRoHS指令(特定

有害物質制限指令: Restriction of Hazardous Substances)である¹⁾。

電子材料の鉛フリー化が浸透したころ、ハロゲンフリー化も進んでいった。ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチン)を含有する物質の中には、燃焼することで極めて毒性の高いダイオキシンや、酸性雨の原因にもなるハロゲンガスを発生する事例が報告されており、このような背景から、アメリカのIPC(電子回路工業協会: International Printed Circuit)とJEDEC(電子機器技術評議会: Joint Electron Device Engineering Council)は、電気・電子機器における塩素や臭素などのハロゲン物質量の規格案を出し、ハロゲンフリー化の動きが加速した。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(「グリーン」〈持続可能〉で「ピース」〈平和〉な社会を実現するために活動する国際環境NGO)より Guide to Greener Electronicsが公表されると、Apple社が2008年までにハロゲンフリー化を推進すると発表し、また2008年にはIntel社もハロゲンフリー化を公表したことにより、はんだ接合の分野でハロゲンフリー化の動きが活発化し始めた。特に中国市場では、アメリカ向けの電子機器製造が盛んであるため、ハロゲンフリータイプのソルダペーストの要望が特に強くなっている。

2 ハロゲンフリーの定義

ハロゲンとは、周期表第17族であるフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチンの5元素の総称である(図1)。これまで、

周期	族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1		H																	He
2		Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3		Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6		Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7		Fr	Ra	アクチノイド															

ハロゲン

図1: 周期表 (■は規制元素、■は規制外元素)

ハロゲンフリー化はRoHS指令 やWEEE指令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きたため、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。2007年にIPCとJEDECがハロゲンフリーの定義化(規格『J-STD-709』)を行い、これを基準とするハロゲンフリー化の動きが加速したが、これはJPCA(社団法人 日本電子回路工学: Japan Electronics Packaging and Circuits Association)が策定した規格『JPCA-ES01』を参考しているケースが多かった。しかし、規格『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、はんだ材料に関し規定したものではなかった。それを受けてJEITA(社団法人 電子情報技術産業協会: Japan Electronics and Information Technology Industries Association)は2009年に『ハロゲンフリーはんだ材料の定義 ET-7304』を制定した。規格『ET-7304』では塩素、臭素に加えてフッ素も規制対象に含まれたが、ヨウ素は規制対象に含まれなかった。しかしながら一部のはんだ材料にはヨウ素を添加している材料があることが判明し、協議の結果、2010年に改訂版規格『ET-7304A』を制定し、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素の規格値を制定した(表1)。今後、日本国内では規格『ET-7304A』をベースに材料開発が進められていくと思われるが、海外機関の規格制定動向にも注視する必要がある。

表1: ハロゲンフリーの規格²⁾

	フッ素 (F)	塩素 (Cl)	臭素 (Br)	ヨウ素 (I)	備考
IPC, JEDEC J-STD-709	規定なし	900ppm以下	900ppm以下	規定なし	塩素+臭素 1500ppm以下
JEITA ET-7304A	1000ppm以下	1000ppm以下	1000ppm以下	1000ppm以下	2010年制定

3

完全ハロゲンフリーソルダペーストの開発

前述のように、はんだ材料関連にも多くの規格が制定され、企業としてこれらを遵守し対応することが必須となってきている。それと同時にこれらに配慮した材料の研究開発、製品上市を実施せずには企業存続も危ぶまれる情勢へと変化してきている。当社もこのような動きを迅速にとらえ、また顧客要望の変化を的確に判断し新製品の開発に取り組んでいる。

ソルダペーストは一般的に、はんだ合金とフラックスより構成されている。そのフラックス構成成分は大きく分類すると、ロジン、溶剤、活性剤、チキソ剤等からなり、はんだ(ソルダペースト)の鉛フリー化、ハロゲンフリー化に伴い、フラックスの構成成分も多種多様になってきている。

ソルダペーストは電子部品とプリント基板を接合させる重要な役割をもっている材料であり、フラックス中の「活性剤」と称する材料ははんだ接合性を大きく左右させる。一般的に活性剤とは、有機酸やアミン、ハロゲン化アミン塩を指し、その主な役割は基板やはんだの金属酸化物を除去してはんだの溶解性やぬれ性を向上させることであり、特にハロゲン化合物ははんだ接合性にとって非常に重要な成分であることが分かっている。したがってハロゲンを抜いてしまうとソルダペーストの特性は低下し、良好なはんだ付けが難しくなる。これらハロゲン化合物を有機酸に置き換えることでハロゲンフリーに対応することが多いが、有機酸は長期的な使用においては金属腐食などの問題が生じる可能性があり、たとえばはんだの溶解性を確保できたとしても本末転倒である。以上のことから、ハロゲンフリーソルダペーストの開発は、適切な活性剤の選択が電気機器の信頼性確保のためにも非常に重要となる。

現在、アメリカのIPCや日本のJEITAで規定されているハロゲンの種類とその量に関しては、一定量の添加を認めているが、当社としては自然に優しい材料の開発、また近い将来には規制対象物質を含まない製品へシフトすることを想定し、「完全にハロゲンを含んでいない、意図的にハロゲン物質を添加しない製品の開発」をテーマに掲げ、研究開発を進めることとした。

そこで当社では、①意図的にハロゲンは使用しない完全ハロゲンフリーであること、②ハロゲンを抜くことで懸念されるぬれ性等の性能を確保すること、③高信頼性の完全ハロゲンフリーソルダペーストを開発すること、④その他一般特性もハロゲン含有品(汎用品)と同等であること、の4つのテーマを掲げ、ハロゲンを一切使用しない完全ハロゲンフリーソルダペーストを開発した。

今回は、開発品である「PS31BR-600-NH2」について紹介する。

3.1 完全ハロゲンフリーとぬれ性の両立

ソルダペーストからハロゲンを抜くことで最も懸念されることが、ぬれ性・溶解性の低下である。ハロゲンはソルダペーストのフラックスに必要な成分として添加されている。一般的にハロゲンは、イオンとして添加されていると思われがちであるが、非イオン性のハロゲンを添加しているケースも多い。ソルダペーストを溶融させる際の加熱条件を図2に示す。有機酸は主にプリヒート領域(80~200°C)で、ハロゲン化合物は主にはんだ溶融温度域(200~240°C)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、はんだ溶融温度域の活性力が不足する。つまり、ハロゲンフリーペーストでは、ハロゲン含有ペーストで溶解性に寄与していたハロゲンを、はんだ溶融温度域でも効果のある活性剤に置き換える必要がある(表2)。

そのため当社では、各種の有機酸やアミン等の活性剤を検討しそれらが有効となる活性温度域を調査し、より高温でも活性力が持続する活性剤を採用することで、ハロゲン

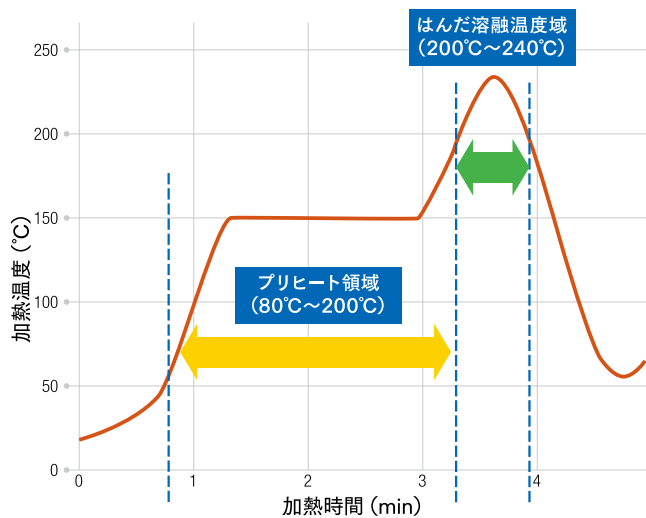


図 2：はんだ加熱条件

表 2：活性剤の構成

	プリヒート領域	はんだ溶融温度域
ハロゲン含有ペースト	有機酸	ハロゲン化合物
ハロゲンフリーペースト	有機酸	有機酸

を使用せずにぬれ性を確保できないかと考えた。図3に活性剤の有効温度域を示す。有効温度が低く、活性温度域が狭い活性剤5、6、7を使用したときよりも、有効温度が高く、活性温度域が広い活性剤1、2を選択したときの方がはんだ溶融性は向上することが判明した(図4)。従来のハロゲン含有ソルダペーストと比較しても、性能は劣らないことが確認できた。

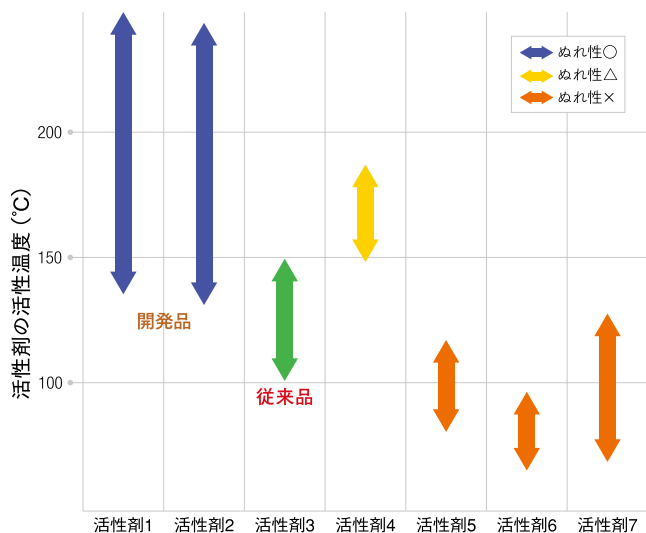


図 3：活性剤とその有効温度域

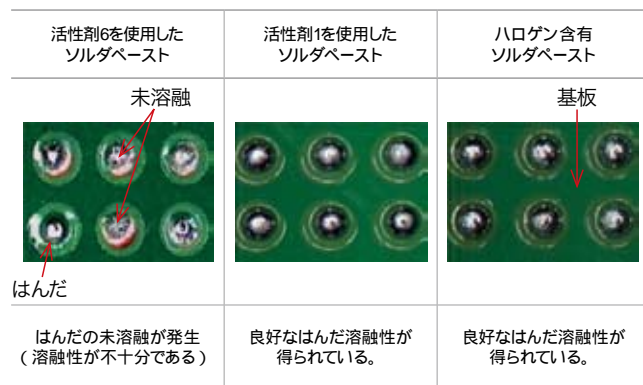


図 4：溶融性比較

3.2 ボイドの低減

近年の電子機器を見てみると多機能化が進み、またモバイル化による小型化が加速している。したがって、これらに使用される部品も小型化し、その小型部品を接合するはんだ量も必然的に少なくなり、さらなる接合信頼性が求められてきている。接合信頼性の観点から、ぬれ性の確保はもちろんであるが、ボイドの発生を抑制することに着目した。ボイドとは、はんだ溶融後に発生するはんだ中の空隙のことで(図5)、外観からは確認できないがX線を通して観察できる。一般的にボイドは、はんだ溶融時に発

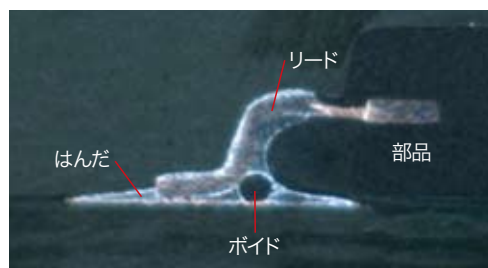


図 5：部品リード下に発生したボイド(断面図)

生するフラックス成分の揮発ガスなどといわれており、そのガスが抜けきらずに留まることが要因と考えられている。ボイドは部品の接合強度を弱めたり、導通不良を引き起こす原因のひとつになると考えられ、またはんだ付け面積が小さいほど断面積に占める割合が大きくなるためその影響が大きくなる。特に鉛フリーはんだは、これまで長年使用されてきた鉛含有のはんだ(Sn-Pbはんだ)よりもボイドが発生しやすい傾向がある。鉛フリーはんだでボイドが発生しやすいのは、はんだ材から錫より表面張力の低い鉛がなくなり内部に発生した空隙が抜けにくくなったことや、構成比率上、共晶組成からずれやすくなり、凝固が温度の低いところから始まるために初晶の錫が溶融はんだの流れをブロックすることなどによる³⁾。加えて、ハロゲンフリーに変更することでハロゲン含有のソルダペーストに比べ、ボイドの発生原因のひとつである有機酸量が増えてフラックスガスが多く発生することで、ボイドが発生しやすい傾向となった。

そこで、当社では、ボイドの発生を抑えた完全ハロゲンフリーソルダペーストの開発を行うため、さらに活性剤の選定を実施した。フラックスガスがはんだ中に留まりボイドとなる前に素早く揮発することが必要であると考え、各種の活性剤の熱分析 (TG-DTA) を実施した (図6)。その結果、活性剤の分解の早いものを使用するとボイドが発生しにくいことが判明した。X線分析でボイドの確認を行ったところ、ボイドの発生が少なくなっていることが確認できる (図7: 白い丸がはんだであり、その白丸の中の小さな黒い丸が発生したボイドである。比較すると黒い丸が減少していることが確認できる。)

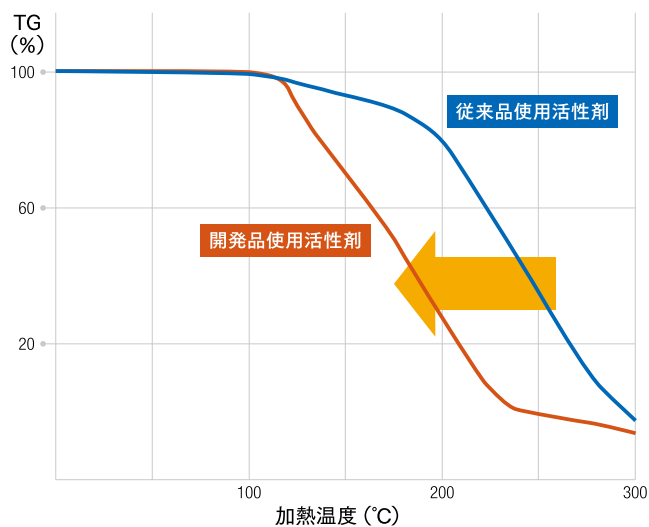


図6：活性剤の熱分析比較

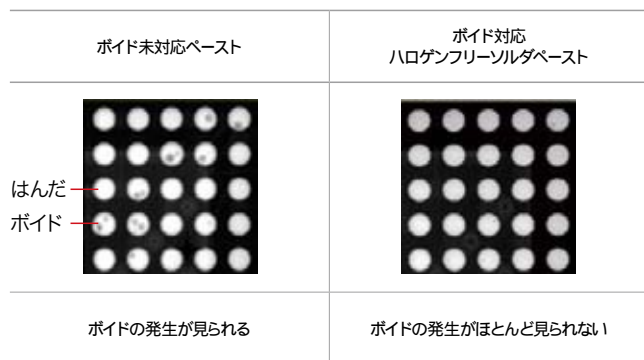


図7：X線分析によるボイド発生比較

3.3 一般特性

完全ハロゲンフリーを第一の目的とし、大気リフローでのぬれ性等を確保するため新たな有機酸等の活性剤を採用した。そのため新たな懸念点として、金属腐食等が考えられたため、JIS規格に基づいた評価を行った。その結果、他の性能も問題のない結果となった (表3)。

また、社外分析機関でのフラックスのハロゲン分析の結果を図8に示しているが、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素は検出されていない (N.D.: Not Detected)。以上の結果から、従来のハロゲン含有ソルダペーストの性能に劣らない、完

表3：PS31BR-600-NH2 JIS 評価結果

項目	代表値	試験方法
型番	PS31BR-600-NH2	
金属組織	Sn-3.0Ag-0.5Cu	
粘度	200Pa*s	代表値 (マルコム粘度計PCU-2)型
フラックス含有量	12.0%	JIS Z 3197
ハロゲン含有量	0.00%	イオンクロマト法
粉末粒径	20-38μm	
印刷ダレ性	0.2mmp以上	JIS Z 3284
加熱ダレ性	0.3mmp以上	JIS Z 3284
銅板腐食	合格	JIS Z 3197
マイグレーション	マイグレーション発生なし	JIS Z 3284
はんだボール	発生なし(24時間後)	JIS Z 3284
絶縁抵抗	1.0×10 ² 以上	JIS Z 3284 (85×85% 100hr)
ぬれ広がり性	ぬれ広がりがり率80%以上	JIS Z 3284
タッキング性	100gf以上	JIS Z 3284

TEST ITEM(S)	UNIT	RESULT	METHOD
HALOGEN			
FLUORINE(F)	ppm	N.D.	BS EN14582(2007)
CHLORINE(Cl)	ppm	N.D.	IEC61189-2
BROMINE(Br)	ppm	N.D.	IEC61189-2
IODINE(I)	ppm	N.D.	BS EN14582(2007)

SGSレポート抜粋

図8:イオンクロマト法(燃焼法)によるハロゲン分析結果(社外分析機関)

全ハロゲンフリーソルダペーストPS31BR-600-NH2の開発に成功した。

4 おわりに

完全ハロゲンフリーソルダペーストPS31BR-600-NH2は、ペーストからハロゲンを抜くことで懸念されるさまざまな性能低下を、有機酸やアミン等の活性剤を見直すことによって解決し、これまで使用されてきたハロゲン含有ペーストと同等の性能を確保できた。

環境問題への取り組みは、今日避けて通ることのできないものとなった。その一方で電子機器、自動車の電装部品と、ますますはんだの需要は広がっており、また、はんだ付け箇所の微細化が進み、はんだ付けのハードルが高くなっている。当社では、このような環境配慮とユーザーの要望に応え、その両立を図るためさらなる技術開発を行っていく。

<参考文献>

- 1) 青木正光 エレクトロニクス業界の鉛フリー/ハロゲンフリー技術の進展(環境調和型エレクトロニクスの信頼性向上技術) シーエムシー出版(2009年)
- 2) 鶴田加一 JEITA鉛フリー化活動成果報告会2010、87~95ページ(2010年)
- 3) 伊藤貞則 高信頼性化に向けた鉛フリーはんだの最新動向 電子材料 2010年6月号 vol.49