

## N<sub>2</sub> はんだ付け工法導入による無洗浄技術

### Non-Rinsing with N<sub>2</sub> Soldering Technology

勝岡 律<sup>(1)</sup>  
Ritsu Katsuoka

貝野秀昭<sup>(2)</sup>  
Hideaki Kaino

伊佐治尚之<sup>(3)</sup>  
Naoyuki Isaji

加藤清<sup>(4)</sup>  
Kiyoshi Kato

鶴殿直靖<sup>(5)</sup>  
Naoyasu Udono

#### 要 約

現在、地球環境保護の観点から世界的に取り組まれている脱フロンの動きに対して当社は実装P C板の洗浄に使用中のフロン113・トリクロロエタンを1993年末までに全廃すべく代替技術の開発を進めて来た。代替技術としては、水洗浄化、代替フロン化があるがこれらはあくまで、「つなぎ」としての技術であり、恒久的にはやはり無洗浄化技術が主流となろう。無洗浄化技術も対象P C板の実装密度レベルに応じて、通常材料での無洗浄化、低残渣フラックスを用いた無洗浄化、N<sub>2</sub>はんだ付け技術を用いた超低残渣材料での無洗浄化に分けられるが、ここでは特に高密度実装品にまで適用されるN<sub>2</sub>無洗浄技術について述べる。

当社では、このN<sub>2</sub>無洗浄技術に必要な材料開発、工法開発をすでに完了しており、'93年末に向けて量産展開の過程にある。これらの開発内容と実際のデータ等につき、概要を以下に紹介する。

Today, new P.C.Board rinsing methods without using Fron are wrestled by all the countries of the world from the viewpoint of the protection of environment. For this trend, Fujitsu Ten has been developing substitute technology to abolish, by 1993, Fron 113 and Trichloro-ethane which are used in the rinsing process. The rinsing methods with water, or other materials replacing Fron are now considered as a temporary plan. However, the permanent countermeasure should be the non-rinsing.

According to the density levels of components mounted on the P.C.Board, the flux used for soldering are classified into three grades such as normal flux, low solid flux, and super low solid flux. There are 3 different levels of the non-rinsing according to these flux grades. This time, we would like to speak of the non-rinsing in an ambient N<sub>2</sub> environment which is applicable to even high density mounting products.

Fujitsu Ten have already completed material development and a method of construction which are essential for the non-rinsing in an ambient N<sub>2</sub> environment. In addition, Fujitsu Ten is planning to use this non-rinsing in the actual massproduction in the end of 1993. Now we introduce these development contents as follows.

(1)～(5) モートロニクス本部製造技術部

## 1. はじめに

成層圏のオゾン層破壊に対する環境保全のために2000年に特定フロンの全廃が第二回ジュネーブ議定書締約国会合において採択されて以来、その期限は年々早められ、1992年のモントリオール議定書締約国会合において、特定フロンの全廃は1995年末に、さらにトリクロロエタンも同年に全廃という決定がなされ、わが国でも通産省から特定フロン、トリクロロエタンの同年全廃が通達された。

特定フロンは、低毒性、不燃性さらには適度の溶解性をもち、はんだ付け後の基板洗浄に適した材料である。ポストフロン対策としての代替洗浄方法についていくつかの試みが実施されてきているが、洗浄を前提とした場合には、汚水処理やランニングコスト等、数多くの問題を抱えており、無洗浄化への移行が主流である。我々は、これらの市場の動向から基板の無洗浄工法の開発に取り組み工法を確立した。

本稿では、無洗浄工法の開発経緯について述べる。

## 2. 社内方針と脱フロン方策

### 2. 1 社内方針

1991年のフロンおよびトリクロロエタンの使用量はそれぞれ10t／月、45t／月であり、会社方針において、共に1993年末全廃が掲げられた。

そのため、図-1に示すような削減計画を立て'93年初頭より無洗浄化を拡大することにより'93年末全廃を目指した。

### 2. 2 製品形態と脱フロン方策

プリント配線板の洗浄に関しては、図-2に示すように製品の形態（実装密度・工法・LSI使用有無・パターン間隔）に応じた脱フロン方策を

選定している。

この中で低密度製品における無洗浄技術、中密度製品における水洗浄技術および高密度製品における代替フロン洗浄についてはすでに技術を確立している。

しかし代替フロン洗浄については遠からず規制対象となることが予想されるため、今後さらに増加する高密度製品対応のもう一つの脱フロン方策、N<sub>2</sub>無洗浄技術の確立が重要課題となった。

## 3. 無洗浄化への取組みと技術課題

### 3. 1 無洗浄化への取組み

無洗浄化への取り組みにあたっての目標は、

- 1) 洗浄品と同等以上の信頼性確保
- 2) はんだ付け品質の維持（量産性）

に設定した。

まず、ラックスの固体分量に対するイオン残

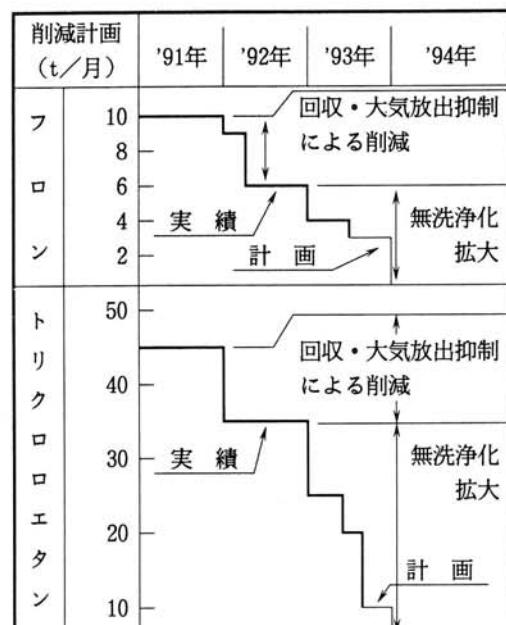


図-1 フロン、トリクロロエタンの削減計画  
Fig. 1 Reduction plan of Fron, trichloroethane

製品の種別		実装形態			ランド間隙 (mm)	従来方策		'93年度以降
		LSI搭載	片面SMD	両面		無洗浄	洗浄	
低密度	リード付部品 艦装機器・AVC機器	—	—	—	0.5以上	無洗浄	洗浄	無洗浄
中密度	AVC機器	○ マイコン	○	—	0.5	洗浄	無洗浄(大気中) 低残渣フラックス	水洗浄
	マイコン(DIP) IC(DIP)	—	○	—				
	SMD(3216タイプ) エンジン制御・走行機器等	○ マイコン	○	—				
高密度	マイコン(PLCC-QFP) SMD(メルフ-1608) SMD(2125タイプ) エンジン制御 シャーシ・走行・AVC機器等	○ マイコン PLCC QFP	○	○	0.4 ↓ 0.3	洗浄	N <sub>2</sub> 無洗浄 超低残渣フラックス	代替フロン 〔製品打ち切りが見えていて、高密度品限定〕

図-2 ECUの実装形態と脱フロン方策の選定  
Fig. 2 Parts mounting methods and rinsing methods of ECU

渣、はんだ濡れ速さとの関係を図-3に示す。

フラックスの固体分量はイオン残渣に比例し、濡れ性とは反比例の関係にある。

フラックスの固体分量を少なくすることにより、無洗浄のままイオン残渣量を下げることは可能である。しかし、この場合、大気中のはんだ濡れ性は著しく低下するため、目標である「はんだ付け品質の維持」は達成できない。

図中に示すようにN<sub>2</sub>雰囲気中では、固体分4%の超低残渣フラックスと現状品(固体分19%)とでははんだ濡れ性は変わらないといってよい。

以上より、現状すなわち洗浄品と同等以上の信頼性を確保しながら、はんだ付け品質を維持するためには、固体分4%超低残渣フラックスを使用し、かつN<sub>2</sub>雰囲気中でのはんだ付け技術が中心技術課題となることがわかる。<sup>1)</sup>

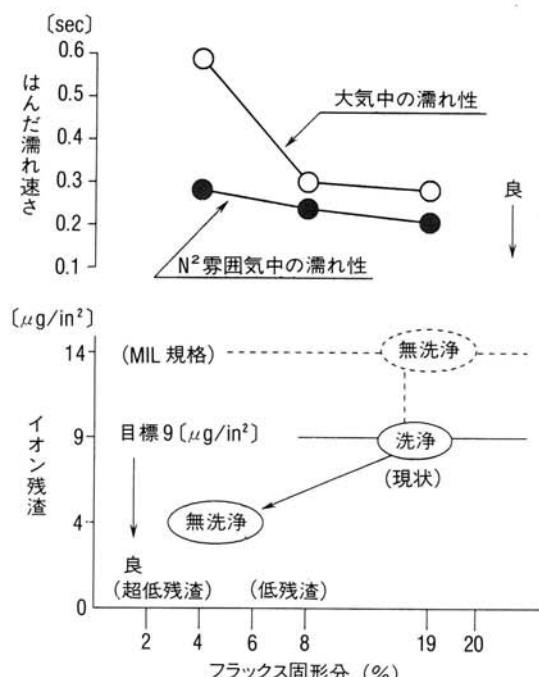


図-3 無洗浄化への取り組み  
Fig. 3 Non-rinsing plan

### 3. 2 N<sub>2</sub>無洗浄化の技術課題

無洗浄化の技術課題は、信頼性と量産性の2つに大別し、それぞれ下記項目を評価した。

#### 1) 信頼性

- ・耐湿性…85°C 85% × 1000H後の絶縁抵抗  $10^9 \Omega$  確保すること。
- ・耐結露…-30°C 0.5H → 常温90%後の絶縁抵抗  $10^9 \Omega$  確保すること。
- ・はんだ付け寿命 -30/80°C、3000サイクル
- ・コーティング劣化…割れ・はがれなきこと  
絶縁抵抗  $10^9 \Omega$  確保
- ・フラックス割れ…発生なきこと

#### 2) 量産性

##### ①リフロー面

- ・印刷性…にじみ・細りなきこと
- ・放置特性…連続印刷可能なきこと  
マウント性問題なきこと
- ・N<sub>2</sub>はんだ付け品質…大気はんだ付け品質と差異なきこと

##### ②フロー面

- ・N<sub>2</sub>はんだ付け品質…大気はんだ付け品質と差異なきこと
- ・ランニングコスト…O<sub>2</sub>濃度: 900ppm以下
- ・イオン残渣…9 μg/in<sup>2</sup>以下

### 3. 3 無洗浄工程の概要

無洗浄展開にあたり、工程での大きな新技術要素は以下の3つである。

#### 1) 基板表面処理の改良

従来の耐熱プリフラックス処理工法を見直し金属反応型コート処理をN<sub>2</sub>はんだ付け用基板表面処理として採用した。

#### 2) はんだ付け材料の開発

クリームはんだ、フラックスの低固形分化と弱活性化を図った。

#### 3) はんだ付け設備の導入

N<sub>2</sub>リフロー炉、N<sub>2</sub>ウェーブはんだ槽の導入とスプレー式フラクサの採用。

以下、これらについて説明する。

### 4. 金属反応型コート処理基板

当社では、基板表面処理技術として、ぬれ性と高密度化への対応を考慮して、早くから耐熱プリフラックス処理を採用してきた。耐熱プリフラックス処理は、下地処理後、基板全面にロジン系フラックス材料を塗布する処理である。洗浄の場合はこのフラックスは除去されるが、無洗浄化に際しては、プリフラックスの存在が信頼性上大きな問題となる。

そこで対応策として考えられるのが、はんだコート処理であるが、図-4に示すように、ぬれ性と高密度化対応の面で問題のあることが過去のデータでわかっている。

そこで我々は、耐熱プリフラックス工程の下地処理にあたる、金属反応型コート処理を検討した。

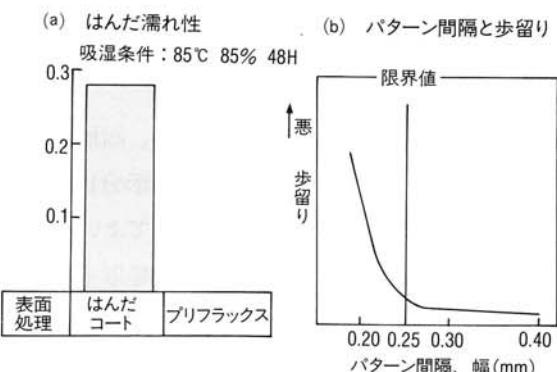


図-4 はんだコート処理のはんだ性能  
Fig. 4 Solderability of solder coating

これはPC板の銅露出部分のみに非活性の防錆コート材を化学結合させるもので、プリフラックスなしで、はんだ付けまでの銅表面保護が出来るため、無洗浄には最適の方法と言える。

しかし、反面、プリフラックスを省いたことにより懸念されるのが、工程内の熱履歴によるはんだ付け性の劣化である。

図-5に、通常の耐熱プリフラックス基板と金属反応型コート処理基板の耐熱履歴性の比較を示す。このデータでわかるように、リフロー2回までの熱劣化は、両者に全く差異はなく、かつ、当社工程では十分に条件を満足することから、熱履歴は2回までにおさえ、金属反応型コート処理を採用することにした。

## 5. はんだ付け材料の開発

### 5. 1 フローはんだ付工法

#### 5. 1. 1 超低残渣フラックス材料の選定

フラックスの選定にあたっては固形分2.5%の材料Bと固形分4.5%の材料Cの2つについて評価した。評価結果を表-1に示す。

評価結果より、従来品と同等にするには材料C(固形分4.5%)の量産性(はんだ付け品質)を改善した材料の開発および設備改善によりN<sub>2</sub>フローはんだ付け工法(無洗浄工法)の確立を図ることで対応可能と判断した。

#### 5. 1. 2 材料の改善

はんだ付け品質上大きな問題となったのはスルーホールにおけるはんだ上がり不足であった。

フラックスの塗布膜厚を厚くすることによって不良率はわずかに低下するが、あるレベル以下にはならなかった。

また、フラックスの塗布膜厚を厚くすると、イオン残渣量が増加するため、信頼性に悪影響を及

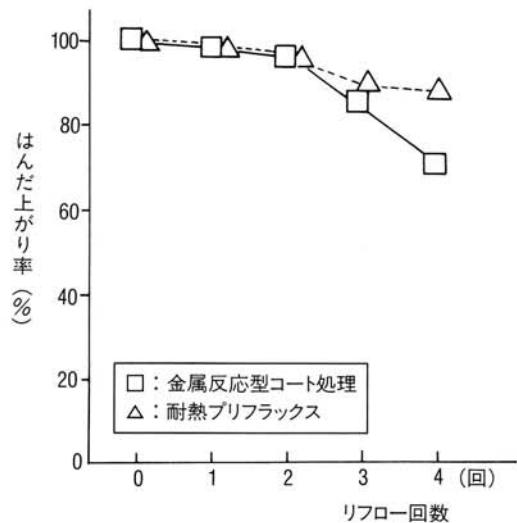


図-5 リフロー耐熱性比較  
Fig. 5 Comparison of reflow heat resisting

表-1 フラックス材料特性

性 質	フラックスの 種 類	材 料		
		従 来	超 低 残 渣	A
		B	C	
量	はんだ付け品質	○	×	△
基 板 相 性	金属反応型	○	×	△
設 備	耐 热 プ リ	○	—	—
性	はんだ付け工法	○	△	△
信 頼 性	ランニングコスト	○	○	○
	イ オ ン 残 渣	○	○	○
性	耐 湿 性	○	○	○
信 頼 性	結 露	○	○	○
	はんだ付け寿命	○	○	○
性	コーティング老化	○	○	○

ぼすといった問題が生じる。

この問題を解決するためにフラックス中に含まれる「高沸点溶剤」の変更を試みた。

高沸点溶剤の目的として、

- 1) 固形分の流動性を高めることでスルーホールでのフラックス上がりを良くする。
- 2) 固形分の流動性を高めることではんだディップ時にフラックスが流れやすくなる。

の2点が上げられるが、部品面へのフラックスにじみやはんだボール発生への影響などの問題も発生するため、変更にあたっては溶剤の沸点で3水準、含有量で4水準の組み合わせによる評価により、最適条件をだした。

材料改善の結果、イオン残渣量を増加させることなく、スルーホール上がり不良率の低減を図ることができた。また、この結果よりフラックスの適性膜厚を  $3 \pm 1 \mu\text{m}$  に設定した。

(超低残渣フラックス材料による評価データは、図-7に示す。)

## 5. 2 リフローはんだ付け工法

### 5. 2. 1 超低残渣クリームはんだ材料の選定

クリームはんだの選定は、ほぼ物性の似た2材料を比較評価した。(但し、2材料のメーカは異なる)

評価結果を表-2に示す。

評価結果より、材料Cの量産性(マウント性、印刷性)を改善した材料の開発によりN<sub>2</sub>リフローはんだ付け工法(無洗浄工法)の確立を図ることにした。

### 5. 2. 2 材料改善による量産性の確保

超低残渣クリームはんだに含まれるフラックスは、その大半が溶剤成分であり、短時間の放置で乾燥してしまうため、

- 1) 印刷後に放置した場合、タック(部品粘着力)の低下による部品装着不良が発生する。
- 2) 印刷時に放置した場合、はんだマスクの目詰まりによる印刷かすれが発生する。

といった問題を抱えている。<sup>2)</sup>

これらの問題を解消するために溶剤に高沸点溶剤を使用した結果、はんだの乾燥速度低下による部品保持力のアップと版抜け性の向上が図れた。部品保持力のアップでは、改善前には印刷後2Hの放置限界が改善後には印刷後8Hまで放置可能となった。また版抜け性についても印刷時、30分放置ではパターン細りが発生していたのが改善後には発生しなくなった。

なお、溶剤の高沸点化による副作用としてプリヒート時の揮発不十分がはんだのだれを促進し、はんだボールを発生させるといった問題を考えられるため、今回の改善にあたってははんだボール発生率についても併せて評価し、発生数の増加がないことを確認している。

(超低残渣クリームはんだ材料による評価データについては、図-7に示す。)

表-2 クリームはんだ材料特性

	クリームはんだの種類	材 料		
		従来	超低残渣	C
		A	B	
量産性	はんだ付け品質	○	○	○
	基板金属反応型	○	○	○
	耐熱プリント	○	—	—
	マウント性	○	△	△
	印刷性	○	×	△
	設備はんだ付け工法	○	○	○
信頼性	ラシニングコスト	○	○	○
	イオン残渣	○	○	○
	耐湿性・結露	○	○	○
可靠性	はんだ付け寿命	○	○	○
	コーティング老化	○	○	○

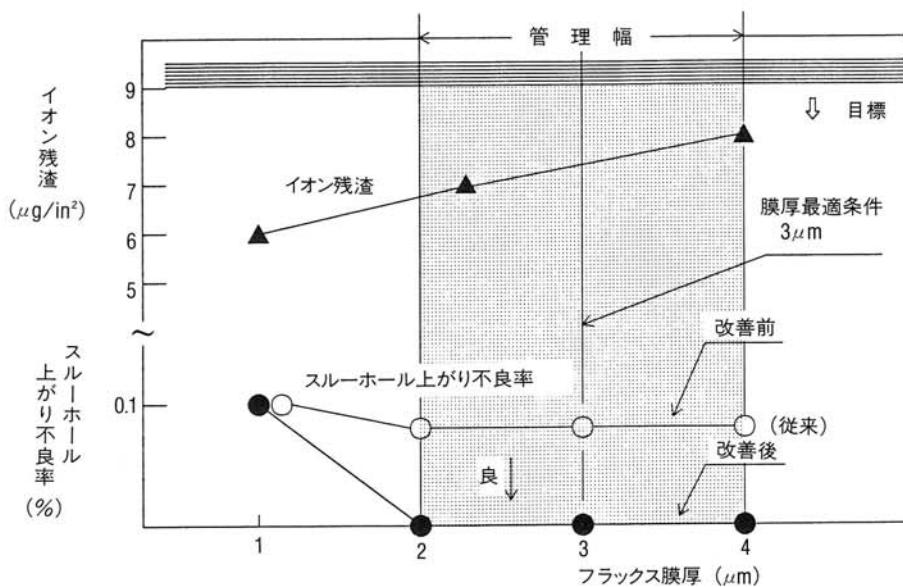
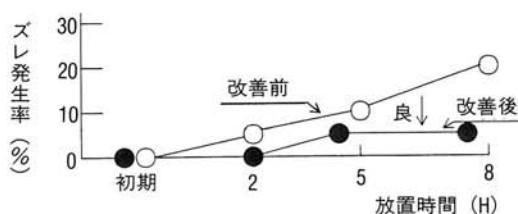


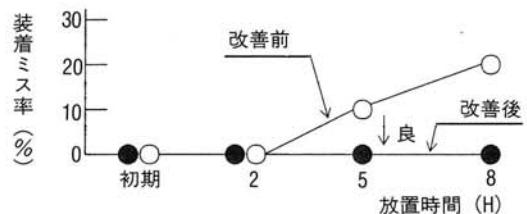
図-6 フラックス材料の改善結果

Fig. 6 Improvement of super low solid flux

(a) 放置によるはんだ付け性の変化



(b) 放置によるマウント性の変化



(c) 放置による印刷性の変化

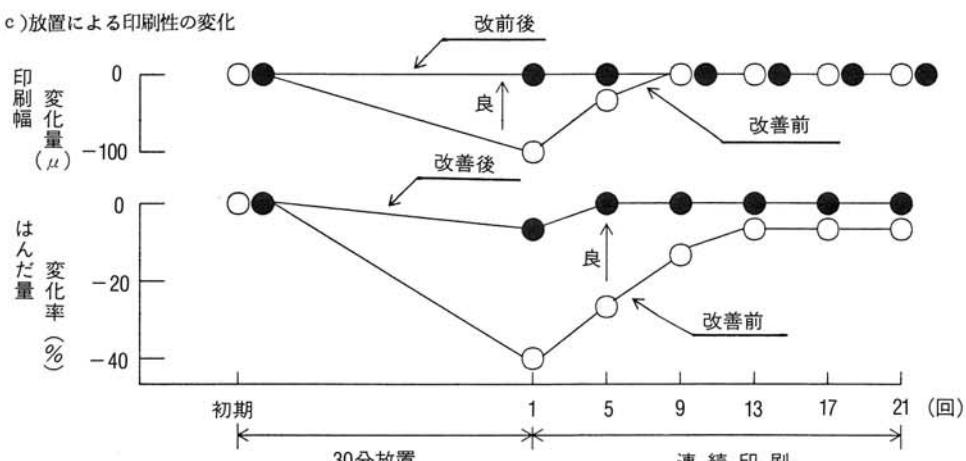


図-7 クリームはんだ材料の改善結果

Fig. 7 Improvement of low solid solder paste

## 6. N<sub>2</sub>フローはんだ付け工法の導入と改善

### 6. 1 スプレー式フラクサの導入

N<sub>2</sub>無洗浄化にあたりフラックス塗布装置を従来の発泡式からスプレー式に変更した。

スプレー式フラクサとはスプレーガンにより、フラックスを霧状にし、基板にふきつけることにより塗布する装置である。

スプレー式フラクサの利点として、

- ① 同一基板上での膜厚ばらつきが小さい。

- ② フラックスへの水分混入が極めて少ない。
- ③ 基板の部品面へのフラックスのにじみが少ない。

などが挙げられ、フラックス付着量（膜厚、にじみ）が信頼性に影響する無洗浄技術においては必要不可欠な要素技術である。<sup>3)</sup>（図-8 参照）

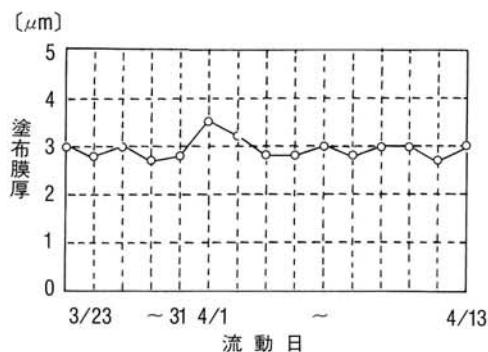
そこで、スプレー式フラクサの各種圧力調整による霧化形状の最適化を図ることにより膜厚ばらつきを適性膜厚である「3±1 μm」に絞りこんだ。

### 6. 2 N<sub>2</sub>ウェーブ式はんだ付け装置の導入

N<sub>2</sub>雰囲気中（O<sub>2</sub>濃度2000ppm以下）でのはんだ付けにおいては、プリント基板銅箔表面・電子部品リードの酸化が抑制されるため、非常に活性力の弱い低残渣フラックスを使用することができる。

また、O<sub>2</sub>濃度の低下に伴い、はんだの表面張力が低下し、ランド表面でのはんだ濡れ性が向上する。従って、不濡れの発生率は、大気中に比較し大幅に減少する。（図-9 はんだ修正比較参照）

(a) フラックス塗布膜厚の変動



(b) フラックスの吸湿量の推移

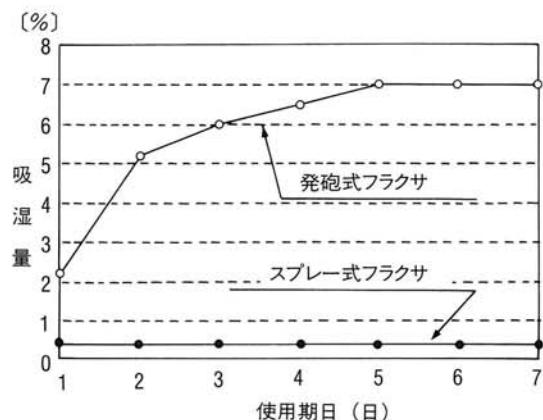


図-8 スプレー式フラクサの利点  
Fig. 8 Merits of spray type fluxer

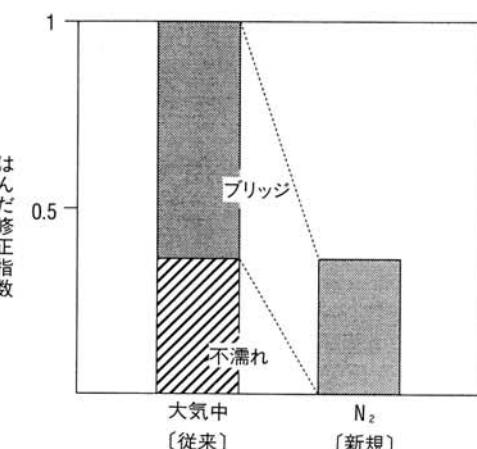


図-9 大気中とN<sub>2</sub>中のはんだ性能比較  
Fig. 9 Solderability of atmospheric soldering and N<sub>2</sub> soldering

### 6. 3 設備改善

#### 6. 3. 1 O<sub>2</sub>濃度の安定化

はんだ付け時のO<sub>2</sub>濃度は、はんだ付け品質に大きな影響を与える。(大気中では200000ppm)

O<sub>2</sub>濃度が2000ppmを越えた辺りから不濡れ・スルーホールのはんだ上がり不良が増加し始め、3000ppm以上では酸化物が発生する。

また、O<sub>2</sub>濃度が100ppm以下非常に低い領域では、はんだの表面張力が低下し、噴流落下点での跳ねによるはんだボールが増加する。

今回導入した設備においては、このO<sub>2</sub>濃度を安定化するため、はんだ付けゾーンのN<sub>2</sub>吹き出しノズルを従来の3本から6本にし、プリヒート、はんだ付けの各ゾーンの気密性を向上させる隔壁を設けることにより、低い領域でO<sub>2</sub>濃度を安定化させている。

また、O<sub>2</sub>濃度の過度の低下を防止する機構としては、エアーミックス機構を採用している。

これは、O<sub>2</sub>濃度が100ppm以下になった場合、はんだ槽に吹き込むN<sub>2</sub>に微量のエアーを混入することによりO<sub>2</sub>濃度の下がり過ぎを防止する機構である。

上述の改善により、本設備では、量産でのO<sub>2</sub>濃度のばらつきを考慮しても200~1000ppmの領域で制御されており、十分なはんだ付け品質を確保している。

#### 6. 3. 2 跳ねによるはんだボール対策

N<sub>2</sub>雰囲気中では前述のように、はんだの表面張力低下により、大気中では生じなかった噴流落下点での跳ねによるはんだボールが発生する。

このはんだボールを防止するため、本設備においては、跳ねの発生する噴流落下点全てにカバーを設置し、はんだボールが基板に付着するのを防いでいる。

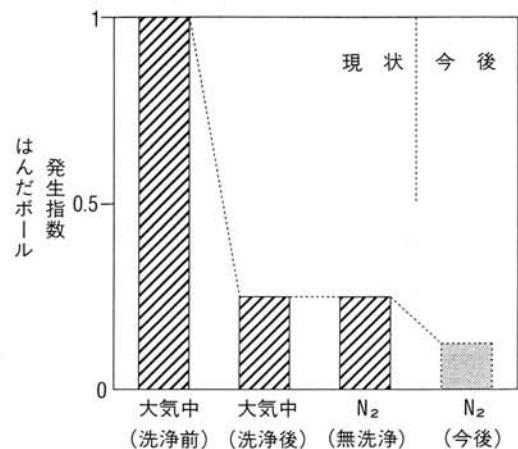


図-10 はんだボールの発生比較（工程別）  
Fig.10 Generation of solder ball (in each process)

これらの対策により、はんだボールの発生率は図-10のように大気中はんだ付けの約1/4、同洗浄後とほぼ同等に押さえられている。

### 6. 4 N<sub>2</sub>フローはんだ付け工法の技術課題

安定した品質を確保するためには、常に設備が正常に稼動する必要があり、設備のメンテナンスが重要となる。N<sub>2</sub>フローはんだ付け工法は、まだ新しい工法であり、メンテナンス性について改善すべき点があるため、今後、メンテナンス性の向上についても検討していく必要がある。

こうした改善を通じ、さらにきめ細かな条件の最適化を図ることで前述のはんだボールについても改善が図られつつある。

## 7. 信頼性評価結果

材料の信頼性評価結果について次に述べる。

1) フラックス混入によるコーティング材の劣化、コーティング材のフラックス混入による物性(密着性等)劣化の有無を評価した。

実際のフラックスの混入量は、シミュレー

ションの結果より、1%前後と推定されるが今回の評価では最大で混入量5%まで実施している。

#### [結果]

- ・密着性…5%まで剥がれ、割れなし。
- ・体積抵抗率…混入量による差はみられない。
- ・体積弾性率…混入量の増加に伴い、低下する傾向がみられる。
- ・縦弾性係数…混入量の増加に伴い、低下する傾向がみられる。

以上より、フラックスの混入によるコーティング材の耐湿性への影響はないことがわかった。

#### 2) 耐湿性（絶縁抵抗試験）

フラックスの耐湿性評価として、絶縁抵抗試験を実施した。

試験条件は 85°C、85%、16V、1000Hでパターン間隔0.3mmのくしば基板（JIS II型）を使用している。

#### [結果]

- ・コーティングを施した場合は絶縁抵抗 $10^{12}$ Ω確保
  - ・未コーティングの場合でも絶縁抵抗 $10^9$ Ω確保
- 以上より、耐湿性は目標を満足した。

#### 3) 結露試験

フラックスの結露による絶縁性劣化は、-30°C×24H処理→常温取り出し後の抵抗値変化を測定した。基板は絶縁抵抗試験と同様のくしば基板を使用した。

#### [結果]

- ・コーティングを施した場合、結露による抵抗値低下は発生せず。
- ・未コーティングの場合、結露により $10^9$ Ω

まで下がるが、その後復帰する。

以上より、結露は目標を満足した。

〔これらの信頼性評価データは、図-11に示す〕

#### 4) 参考

##### 〔無洗浄フラックス選定についての留意事項〕

フラックスの選定については、温度サイクルによるフラックス塗膜のヒビ割れに十分注意する必要がある。温度サイクルによりフラックス膜にヒビ割れが生ずるとその部分から水分が侵入してマイグレーション等の原因となりかねない。よって当社の開発したフラックスでは、図-12に示した写真のように温度サイクルによるヒビ割れは無いが、念のために温度サイクル後のサンプルで耐湿性・結露試験を実施している。

## 8. まとめ

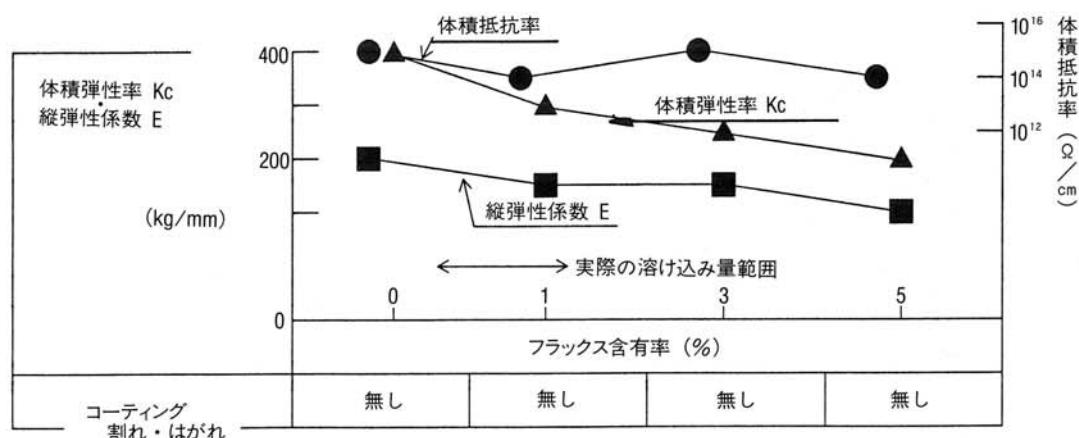
1) 91年末頃より、1年間かけて、材料開発・工法開発・設備検討を進め、現在、N<sub>2</sub>はんだ付け工法による無洗浄技術の確立が出来たと考える。

2) 特に、材料面では、フラックス・クリームはんだの改良による弊社オリジナル品の開発、および設備面では、スプレーフラックスの導入によるフラックスの膜厚均一化、さらに設備改善によるはんだ付け品質の向上という多方向からの改善により、洗浄品と同等以上の信頼性を確保しながら、はんだ付け品質の向上という難課題を解決出来たことは大きな成果である。

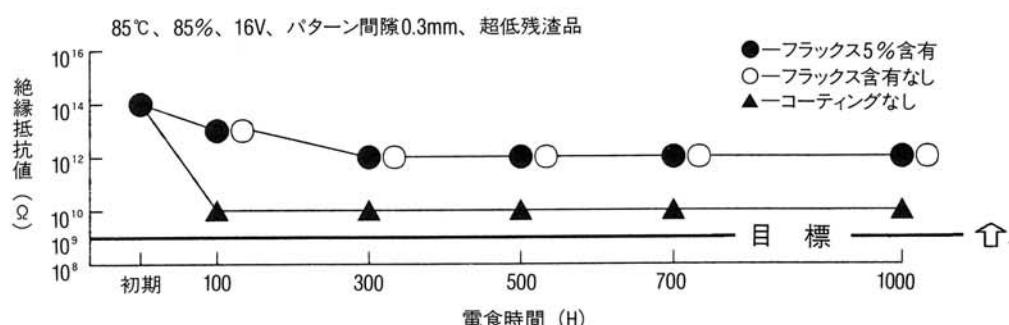
3) またランニングコストも、フロン価格の高騰、水洗浄の設備投資を考慮すると、N<sub>2</sub>無洗浄化が有利であることが分かった。

4) '93年4月より、N<sub>2</sub>無洗浄技術を使用して

(a) フラックス溶け込みによるコーティング変化



(b) 耐湿性



(c)結露

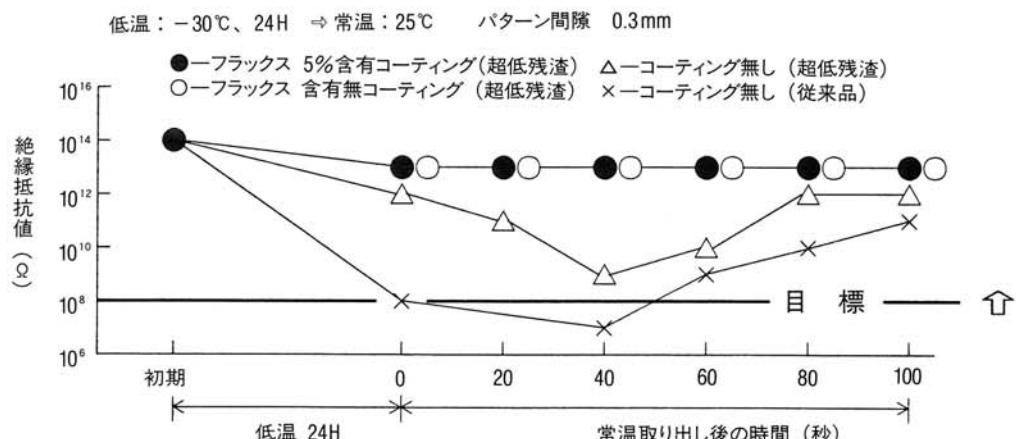


図-11 信頼性評価結果

Fig.11 Reliability of materials

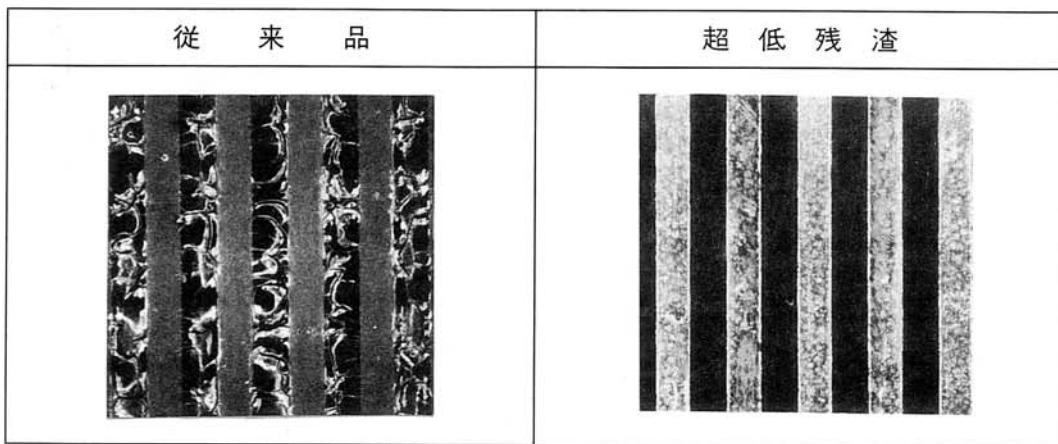


図-12 溫度サイクルテスト後の基板表面 ( $-30^{\circ}\text{C}/80^{\circ}\text{C}$ , 3000サイクル)  
 Fig.12 Surface of substrates after thermal cycle test ( $-30^{\circ}\text{C}/80^{\circ}\text{C}$ , 3000cycle)

量産展開を開始し、その後改善を加え、「93年12月末には、フロン、トリクロロエタンの全廃が可能となる見通しであり、地球環境保護に対して大きく貢献出来ると考える。

### 9. おわりに

今回のN<sub>2</sub>無洗浄工法の確立にあたって、材料開発面で多大なご協力をいただいた材料メーカー殿に対して、紙面をかりて厚く感謝いたします。

### 参考文献

- 1) R.J.KLEIN WASSINK : "SOLDERING IN ELECTRONICS", 日刊工業新聞社 (1986. 8)
- 2) JENNIE S. HWANG : "エレクトロニクス・パッケージング用ハンダペースト", (株)工業調査会 (1989. 1)
- 3) 痕田 規 : "信頼性確立のためのポストプロセス技術", 株式会社トリケップス (1993. 6)