

# 特集 論文

## アルカンを用いたフラックスレスはんだ接続法\*

### Fluxless Solder Joining using Alkane

三宅敏広 近藤宏司 小原文雄 奥村 望  
Toshihiro MIYAKE Koji KONDO Fumio OHARA Nozomu OKUMURA

Electronics products are becoming smaller these days. Thus the technology to connect fine pitch electrodes are very important. We developed the new soldering method for connecting FPC (flexible printed circuit) and display device without applying any flux which deteriorates the insulation property between electrodes. In the ordinary soldering method, flux was used to dissolve the oxide film which interfere the soldering process. In new method, we have introduced alkane to remove oxide film by physical reaction not by chemical reaction. When heat is applied and alkane is boiled, volume expansion energy breaks the oxide film and desirable clean solder surface is obtained. As a result, the connecting are become as much as the ordinary method does.

**Key Words** : Fluxless soldering, Alkane, Volume Expansion Energy

## 1. 緒 言

電子製品の小型高密度化の流れの中で、高機能化による素子数増加に伴って電極接続の微細化が進んでいる。プリント基板間の電極接続や表示素子の電極接続においても、微細なピッチの接続技術が重要な課題となってきた。はんだ付においては、良好な電極接続を得るために、フラックスを用いて被接続材表面の酸化膜を除去する必要がある。しかし、フロンの使用規制から洗浄が十分できず、特に微細ピッチの電極接続において、フラックス残渣は耐湿絶縁特性を低下させるという問題がある。したがって、フラックスを用いないはんだ付技術が必要となるが、被接続材表面の酸化膜が除去されず、電極接続不良の発生が避けられない状況であった。このような問題を克服するため、アルゴンビームスパッタリングによる酸化膜除去<sup>2)</sup>やプラズマによる濡れ性付与<sup>2)</sup>などが研究されているが、実用化には至っていない。

そこで、本研究では、微細ピッチ電極のFPC (Flexible Printed Circuit) はんだ接続における耐湿絶縁特性の向上を目的とし、炭化水素化合物を用いた新規な無フラックス接続法を検討した。接続方式としては、表示素子等の取り出し電極接続におけるFPC はんだ接続技術を対象として検討を進めた。Fig. 1 に試料の構成を示した。

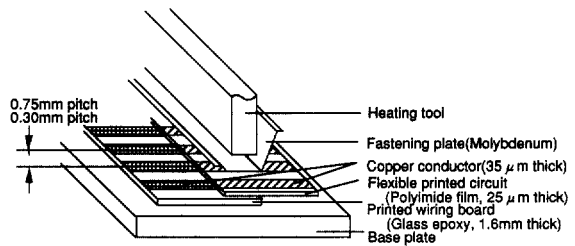


Fig. 1 Arrangement of heating tool and specimens

## 2. 実験方法

### 2.1 はんだ付方法及び試料

はんだ付には、上下可動の加圧機構を持つヒーターツールと、下部治具板とから構成されるはんだ付装置を使用した。試料は、ガラスエポキシ基材のPWB (Printed Wiring Board) とポリイミド基材のFPCを使用した。両基板には、一定ピッチで並んだ複数の電極 (露出した銅配線) が設けてあり、電極にはそれぞれ  $3\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$  厚のはんだ (Sn 60%, Pb 40%) が被覆してある。この両電極を Fig. 1 に示すように向い合せて重ね、加熱加圧してはんだりフロー接続した。Table 1 にははんだ付条件を示した。ここで加圧力は、試料に加えた加圧力を電極の総面積で除した値を示した。なお、電極接続性の評価には  $0.75\text{mm}$  ピッチ、耐湿絶縁特性の評価には  $0.3\text{mm}$  ピッチの試料をそれぞれ使用した。また、比較評価するフラックスとして、カルボン酸系活性剤を含む市販の低活性フラックスを用いた。

### 2.2 評価方法

\* 「回路実装学会誌」 Vol. 13, No. 2 (1998) より転載

Table 1 Soldering conditions

Parameter	Condition
Temperature of heating tool	450°C
Soldering time	10 s
Pressure *	0.6 MPa

\* : Force per conductor area

2.2.1 接続面積率の評価

電極接続性は、電極接続部の引き剥がし試験をし、接続面積を比較した。PWBとFPCの電極重なり面積に対する被接続面積の割合を電極接続面積率とした。

2.2.2 はんだ流動解析

良好な電極接続を得るためには、PWB電極とFPC電極のはんだが互いに良く流動し、混合することが必要と考えられる。そこで、接続過程におけるはんだの流動に着目し、これをモニターする方法を考えた。Fig. 2にその概略を示した。ここでは、電極を対向させ

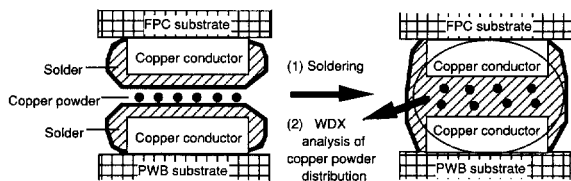


Fig. 2 Monitoring method of solder flow

て接続する時に、銅粉を挟み込んだ状態で加熱熔融電極接続した。この電極接続部の断面を研磨し、断面における銅の分布状態を分析した。この分布状態が、電極接続過程におけるはんだの流動状態を表している。はんだの流動が活発でない場合は、はんだと銅粉が接触する機会が少ないため、はんだ中へ溶解する銅の量は少なく、はんだ中への銅の拡散も不十分になり、はんだ中の一部の領域にのみ銅が存在することになると考えられる。これに対して、はんだの流動が活発な場合は溶解する銅の量が多く、拡散がより進むため、はんだ中の銅の分布はより均一になると考えられる。即ち、銅が均一に分布しているほどはんだは良く流動して混合していると言える。ここで、銅粉は250メッシュ(直径0.06mm以下)の球状のものをPWB電極が隠れて見えなくなる程度にPWB電極上に置いて使用した(約50 μg/cm<sup>2</sup>)。また、銅の分布状態の分析には、走査電子顕微鏡(日立電子製; S-570)に接続した波長分散型X線分光分析装置(Microspec製WDX-2A)を使用し、面分析を行った。

2.2.3 表面の酸化膜分析

はんだ表面の酸化膜分析にはオージェ電子分光分析装置(日本電子製; JAMP-7100)を用いた。

2.2.4 電極接続品の引き剥がし強度試験

電極接続部のFPC部のみを銅導体に沿って短冊状に切り、この短冊状のFPCをPWBの銅導体と90度の角度で引っ張った時の強度を測定した。引っ張り速度は10mm/秒とした。

2.2.5 電極接続品の耐湿絶縁試験

FPCとPWBをはんだ付し、65°C、95%の高温高湿槽中で隣り合う接続電極間に60Vの電圧を印加し(電極数167個)、絶縁抵抗の経時変化を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 電極接続面積率の比較

まず、電極にフラックスを塗布した場合としない場合で電極接続面積率を比較した。その結果、フラックスを塗布した場合は電極接続面積率が80%確保できるのに対して塗布しない場合は25%と低く、面全体ではなく部分的な電極接続になることがわかった。即ち、フラックスを塗布しない場合は電極接続信頼性が低いという問題がある。

そこで、フラックスを塗布した場合としない場合での電極接続状態の差を解析するために、2.2.2項に示した方法により電極接続時のはんだの流動を調べた。Fig. 3に分析結果を示した(上下に銅電極があり、中央がはんだ部分である。白い点が銅を表す。;銅分布はWDXの面分析による)。この結果、フラックスを塗布した場合には、銅がはんだ全体に均一に分布しているのに対して、塗布しない場合では銅分布は不均一である。即ち、無フラックスではPWBとFPCの電極のはんだ双方の動きが少なく、はんだが十分混合されていないと言える。この違いが生じる理由は、フラックスを用いた場合では、はんだ表面の酸化膜が全体的に除

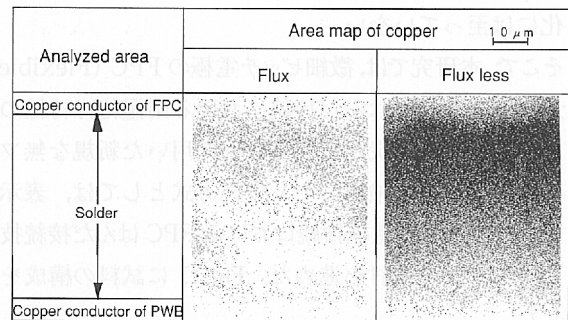


Fig. 3 WDX analysis of copper powder distribution in joined solder

去されるのに対して、無フラックスでははんだ流動などの力の作用によって局部的に酸化膜が破壊されるにすぎないためと推定できる。なお、フラックスを塗布しなかった場合に銅がPWB端子側に集中しているのは、はんだ流動が不十分なために重力の影響を受けてはんだより比重の大きい銅が下に移動したためと考えられる。また、銅の絶対量に差が見られるのは、はんだ中に溶解した銅の量が異なるためと推定できる。

さて、絶縁性能を維持するために、はんだを溶かさずに物理的に酸化膜を破壊して双方の電極のはんだを十分混合させる必要がある。一般的に、溶融したはんだに挟まれた酸化膜ははんだの流動によって破壊されると言われている<sup>3)</sup>ことから、無フラックスでも酸化膜の破壊は起こると考えられる。しかし、はんだ流動の分析結果に示したように十分なはんだ混合が起こらないことから、はんだ流動による酸化膜破壊は良好な電極接続をさせるには不十分であるといえる。したがって、はんだ自身の流動に加えて、物理的な外力による補助が必要である。そこで、この外力としてはんだ間に介在させた流体の流動エネルギーに着目した。即ち、流体の動きがはんだ表面の酸化膜破壊を促進する可能性があると考えた。

3.2 流体を介在させたはんだ付の検討

使用する流体は、絶縁特性を劣化させない物質でなければならない。官能基としてカルボキシル基、水酸基、及びアミノ基を持つ物質ははんだ表面の酸化膜を溶解する性質があり、フラックスの活性剤として用いられている。しかし、フラックス残渣は絶縁特性を劣化させる。そこで、このような官能基を持たず、絶縁抵抗の高い物質として、アルカン（官能基を持たない炭化水素； $C_nH_{2n+2}$ ）を選定し、検討した。各種分子量のアルカンを電極に塗布して電極接続を行い、はんだ流動解析により電極接続状態を比較した。その結果を Fig. 4 に示した。一部のアルカンを用いた場合に、はんだが十分混合され、酸化膜が破壊されていることが確認できた。電極接続温度に着目すると、まず、低分子量アルカンである C6（ヘキサン； $n-C_6H_{14}$ ）は電極接続温度では気化しており、流動エネルギーは得られないと考えられる。一方、電極接続温度において液体として存在する C30（トリアコンタン； $n-C_{30}H_{62}$ ）は、流動エネルギーが期待でき、酸化膜を破壊し易いと考えられるが、予想に反して酸化膜の破壊効果が小さいことがわかった。これに対して、中間的な

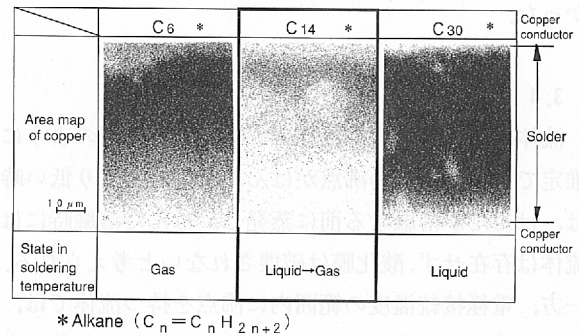


Fig. 4 WDX analysis of copper powder distribution in joined solder using alkane

分子量の C14（テトラデカン； $n-C_{14}H_{30}$ ）は、電極接続温度において沸騰し、この場合に効果的に酸化膜の破壊が起こっている。この結果より、流体の流動エネルギーだけでは酸化膜を破壊するのに不十分であり、沸騰のような相転移を伴う変化によって、酸化膜は物理的に破壊されるのではないかと推測できる。そこで次に、流体の沸点と電極接続性の関係について調べた。

3.3 流体の沸点と電極接続性との関係

流体の沸点と電極接続性の関係を調べた結果を Fig. 5 に示した。流体として、ここではアルカンの他にアルコール、及びシリコンオイルも加えて比較した。横軸に流体の沸点、縦軸に電極接続面積率をとった。はんだの融点よりも低い沸点を持つ流体を用いた場合は、電極接続面積率は低いレベルであるが、はんだの融点を越えると急激に電極接続面積率が增大することがわかる。これは酸化膜が破壊されているために、電極接続面積率が向上していると考えられる。また、さらに流体の沸点が電極接続温度以上の場合は、電極接続面積率が減少することがわかる。これらのことより、はんだが溶融している温度範囲で沸騰する流体を使用した場合において、電極接続性が良好であることがわ

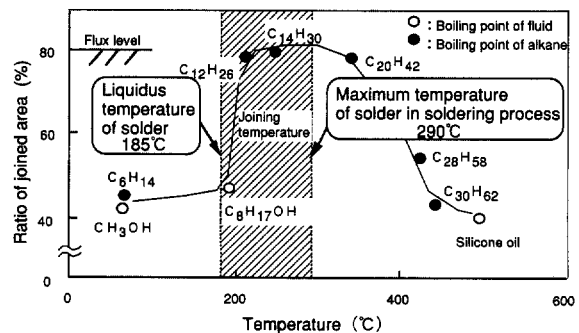


Fig. 5 Relationship between ratio of joined area and boiling point of fluid

かった。

### 3.4 電極接続メカニズムの考察

流体の沸点と電極接続性との関係は、以下のように推定できる。流体の沸点がはんだ溶融温度より低い時は、はんだが溶融する前に蒸発し、はんだ溶融時には流体は存在せず、酸化膜は破壊されないと考えられる。一方、電極接続温度の範囲内に沸点を持つ流体では、はんだ溶融時に沸騰が起こり、溶融したはんだとはんだとの間に拘束された流体（液体）が気体に変化することにより著しい体積膨張を起こす。この時、流体を拘束しているはんだ表面の酸化膜を破壊すると考えられる。その結果、酸化膜が破壊されたはんだ間では活発な流動が起きるため、良好な電極接続が得られる。さらに沸点が高い場合は、流体が沸騰しないために著しい体積変化は起こらず、流体は、液体のまま電極の外へ流れ出ることになる。

この体積膨張による仕事についてさらに考察を進めると、電極間に存在する液体が電極接続温度において沸騰した場合、体積膨張が起こり、この体積膨張に伴う仕事 ( $\Delta E$ ) は、式(1)で表され、これがはんだに作用するエネルギーといえる。

$$\Delta E = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (1)$$

ここで、 $V_1$  は液体の体積、 $V_2$  は気体の体積、 $T$  は気体の温度、 $n$  はモル数、 $R$  は気体定数である。さらに  $\Delta E$  をエネルギーを作用させる表面積  $S$  で除すと単位面積あたりに作用するエネルギーが求められる。 $\Delta E/S$  の計算結果を Fig. 6 に示した。一方、はんだの

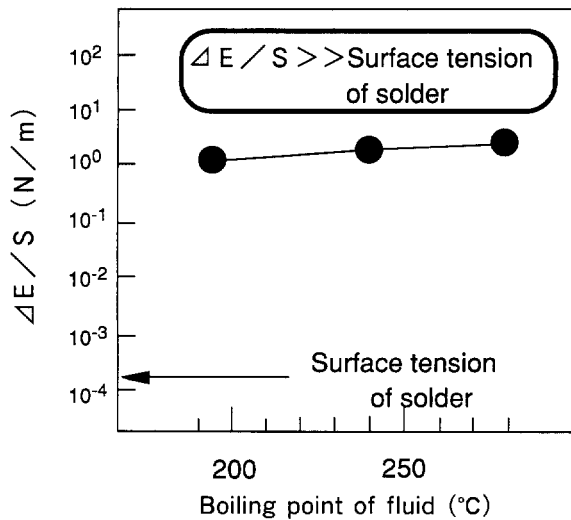


Fig. 6 Calculated boiling energy of fluid

酸化膜の強度ははんだの表面張力で見積もることができる。表面に酸化膜の有るはんだの表面張力は、はんだの酸化膜を破壊して表面積を増大させるのに必要なエネルギーである。そして、その単位は、 $\Delta E/S$  の値と同じ次元である。はんだの表面張力は、 $-4$  乗オーダーである<sup>9)</sup>のに対して、 $\Delta E/S$  は  $0$  乗オーダーであり、はんだの表面張力より遙かに大きいことがわかる。したがって、沸騰による体積変化が電極間で起これば、はんだ表面の酸化膜は破壊可能であると考えられる。

### 3.5 電極接続メカニズムの検証

まず、アルカン類がフラックスのようにはんだを溶かす作用をしていないかを確認した。はんだを流体に浸して  $200^{\circ}\text{C}$  で加熱 (30 min) し、流体中の鉛を原子吸光分析により分析した。その結果を Fig. 7 に示した。流体が水酸基を持つポリエチレングリコールの時に鉛が検出されたのに対して、C14、及び C20 (エイコサン;  $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ ) では検出されなかった。はんだと化学反応する水酸基を持つポリエチレングリコールでの鉛検出レベルと C14 及び C20 のレベルは全く異なると言える。また、C14 及び C20 を用いてはんだ付した試料の電極間 (複数配列された電極と電極の間の PWB 表面であり、残留した C14 及び C20 が付着している。) に存在する元素の定性分析を WDX により行った結果、スズ及び鉛は検出されなかった。以上のことから、C14 及び C20 ははんだを溶かす作用をしないと考えられる。

Fluid	Concentration of lead (ppm)			
	10	20	30	40
C14	No detection			
C20	No detection			
Polyethylen-glycohol (Molecular weight =6000)	[Detection]			

Fig. 7 Solubility of lead for alkane

次に、はんだ被覆された FPC 電極に C14 を塗布し、Fig. 8 に示したようにガラス板と重ねた状態でヒーターツールにより加熱加圧 (はんだ温度  $290^{\circ}\text{C}$ 、10 秒) してはんだを溶融させ、放冷凝固させた後、はんだの表面から深さ方向への酸素の分布をオージェ電子分光分析法 (AES) により分析した。この場合は、はんだと

ガラス板間に拘束された流体の体積膨張エネルギーが溶融はんだに作用すると考えられる。また Fig. 9 に示したように、はんだ被覆された FPC 電極に C14 を塗布し開放状態で加熱し(290℃オープン中で10秒加熱)、同様に分析した。開放状態では、流体の沸騰エネルギーは蒸発するためだけに消費され酸化膜は破壊しないと考えられる。分析結果を Fig. 10 に示した。流体を拘束した場合は、酸素が深く侵入しているが、開放状態では、酸素が最表面のみに存在しており、酸化膜が表面に残存していることがわかる。これは、流体を拘束した場合においてはんだ表面の酸化膜が物理的に破壊されて、それが内部に分散している結果であると解釈できる。即ち、沸騰エネルギー(体積膨張による仕事)によって酸化膜の破壊が生じていることを示している。

以上、電極接続メカニズムとしては、はんだ溶融時に流体が沸騰して酸化膜を破壊し、はんだ混合が進行して電極接続が完了すると推定できる。Fig. 11 に模式図を示した。

3.6 電極接続部の評価

電極接続部の評価として、接続部の引き剥がし強度

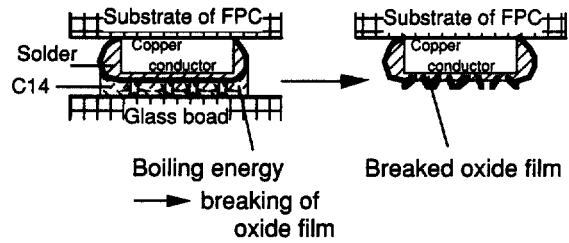


Fig. 8 Experiment against-glass-board condition

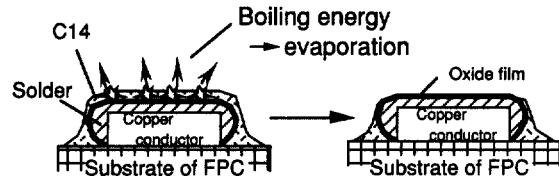


Fig. 9 Experiment in free condition

を測定した。Fig. 12 に結果を示した。C14 及び C20 を用いた場合は、フラックスを用いた場合と同等の強度があることがわかる。また、C20 を用いた電極接続部の断面を Fig. 13 に示した。はんだ部に大きな欠陥が

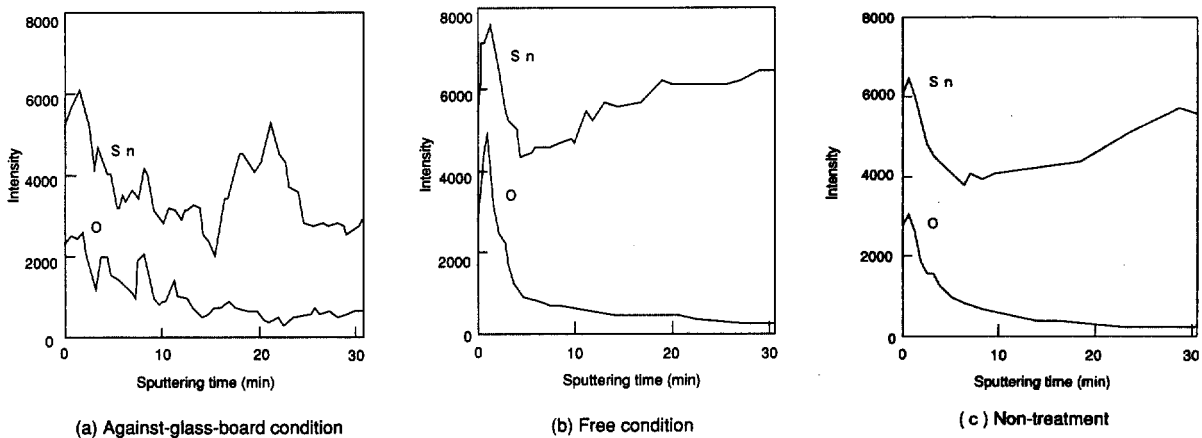


Fig. 10 Depth profile of tin and oxygen in solder (AES analysis)

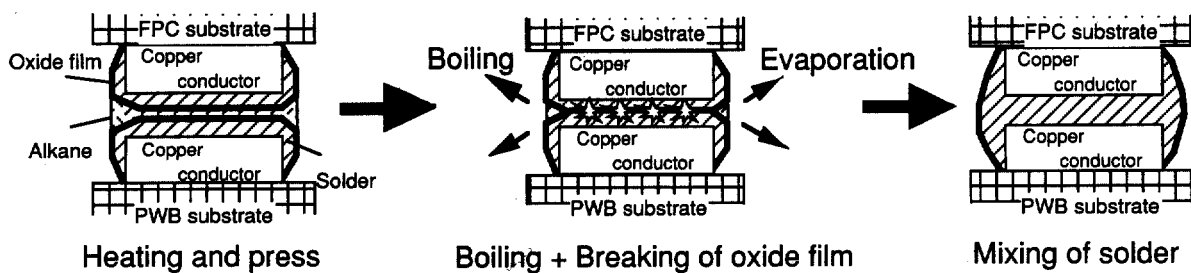


Fig. 11 Mechanism of soldering process using alkane

ないことがわかる。アルカンの沸騰エネルギーは、はんだ表面の酸化膜を破壊するが、溶融はんだを飛散させることは無いと考えられる。最後に、電極接続部の耐湿絶縁特性を評価した。電極接続時のアルカンはC20を使用し、フラックスを使用した場合と比較した。その結果を Fig. 14 に示した。フラックスを使用した電極接続品において絶縁抵抗が低下傾向にあるのに対して、C20を使用した電極接続品は安定していることがわかる。

#### 4. ま と め

微細ピッチ FPC 電極接続(はんだーはんだ電極接続)における耐湿絶縁特性の向上を目的とし、無フラックスはんだ接続法を検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 酸化膜溶解作用の無いアルカン類のうち、はんだ電極接続温度において沸騰するアルカンをはんだ間に介在させることで、フラックスを用いた場合と同等の電極接続特性が得られることを見いだした。

(2) アルカンの沸騰による体積膨張エネルギーが、溶融はんだの酸化膜を物理的に破壊することで、電極接続が実現されると考えられる。

#### <参 考 文 献>

- 1) 山口政義：“プリント配線板の無洗浄技術”，表面技術 Vol. 44, No. 2, 108, (1993).
- 2) 渥美幸一郎：“半導体におけるマイクロボンディング”，溶接学会誌 Vol. 61, No. 6, 519, (1992).
- 3) R.J. Klein Wassink (竹本 正, 藤内伸一監訳)：“ソルダリング・イン・エレクトロニクス”，日刊工業新聞社 (1986).

Material for soldering	Force applied to FPC strip per conductor width (N/mm)	
	1	2
C 14		○-○◎◎
C 20		○-○◎◎-○
Flux		○-○-○◎

Fig. 12 Force applied to FPC strip in pull test of solder joint

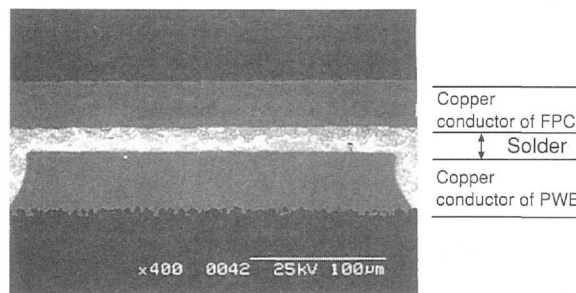


Fig. 13 SEM photograph of solder joint using C20

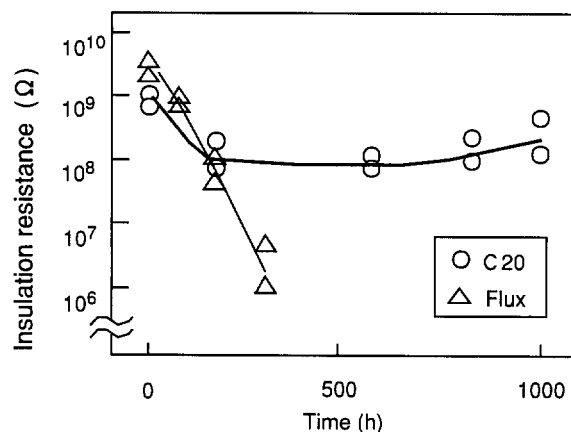
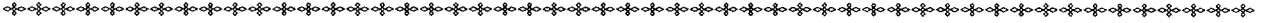


Fig. 14 Relationship between insulation resistance and time in humidity test



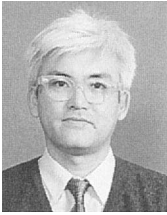
〈著 者〉



三宅 敏広 (みやけ としひろ)  
ディスプレイ製造部, 生産技術 2 課  
EL ディスプレイの実装技術開発と  
工程設計に従事.



奥村 望 (おくむら のぞむ)  
生産技術開発 2 部  
表面処理技術 (めっき, 塗装, 熱  
処理等) 関連の研究に従事.



近藤 宏司 (こんどう こうじ)  
生産技術開発 2 部  
プリント基板関連の要素技術開発  
に従事.  
工学博士



小原 文雄 (おばら ふみお)  
ディスプレイ製造部, 生産技術 2 課  
機能性薄膜の研究, IC の多層配線  
プロセス技術開発に従事の後, 現  
在 EL ディスプレイの実装の要素技  
術開発, 工程設計に従事.