

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010 年度～2011 年度

課題番号：22681009

研究課題名（和文） 新規表面制御手法による電子実装分野の環境対策技術開発

研究課題名（英文） Environmental application of novel surface treatment method for electronic packaging

研究代表者 高橋 英志（TAKAHASHI HIDEYUKI）

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号：90312652

研究成果の概要（和文）：はんだ粒子の表面酸化皮膜の低減と表面ハロゲン化を同時に達成するこれまでに無い新しい表面制御手法を確立し、次世代基準値(900ppm 以下)の 1/5 以下のハロゲンで作動するハロゲンフリーはんだ調整法を世界に先駆けて確立した。本反応機構を解明することで、本機構をはんだ以外の金属の表面処理技術として展開し、省資源型金属ナノ粒子ペースト調整法に応用するための基礎的な技術開発を行った。

研究成果の概要（英文）：In this research, the idea based on lowering the amount of oxidized layer and stabilizing the surface of solder particle was introduced into the development of new type of halogen-free solder paste. Oxide layer of solder particles were removed and little amount of halogen (5 times lower than 900ppm) were remained on the surface of solder particles. Solder paste, synthesized by treated powder and non-halogen surfactant, showed excellent performance for integration, regardless halogen content was 70-180ppm. Reaction mechanism was also investigated and it was applied to establish for another metallic nano particles paste.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	14,200,000	4,260,000	18,460,000
2011 年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,000,000	6,000,000	26,000,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境技術、環境材料、環境負荷低減、ハロゲン、はんだ

## 1. 研究開始当初の背景

電子部品の実装は、旧来の棒はんだから、金属微粒子と有機物(フラックス)で構成される「はんだペースト」による実装へと大きく変化し、その伸長率は約 200%(08 年度/03 年度)、日本国内の年間生産量は 1 万トン以上

と報告されている。

はんだペーストによる電子実装技術の要は、はんだ合金微粒子表面酸化物をフラックスによって洗浄除去することであり、この役割を担う物質として数%のハロゲン含有活性剤を添加する必要がある。最終的な燃焼除

去時、松脂等に含まれる環状有機化合物とハロゲン種が、はんだ粒子中の Cu 成分を触媒としてダイオキシン類に変化する。生産量と含有比から、日本国内だけでも、30 トン/年の有害ガスを放出する可能性がある。

そこで、ANSI (American National Standards Institute)や(社)日本電子回路工業会 (JPCA)等の機関は、次世代のはんだペーストに含まれるハロゲン含有量を 900ppm 以下にすることを提起し、Apple や Intel 等の企業では一層厳密な基準値を設定する方針を定めている。

一般的に、次世代型ハロゲンフリーはんだペースト形成手法として、フラックス自身の特性を制御する手法が広く試みられているが、作用対象物質となる酸化膜については考慮されていないため、酸化膜除去に十分な量のフラックス添加が必要となり、はんだとしての特性発現と低ハロゲン化の両立はできていない。即ち、フラックスの作用が酸化皮膜除去であることを考慮すると、酸化皮膜厚さを低減し安定化すれば良いと着想できるが、これまで当該分野は十分な学術的な検討がなされておらず経験値のみに依存した開発が行われていたため、この様な着想に立脚した検討は行われていなかった。

一方、申請者は、廃はんだペーストから安全かつ適切にはんだ粒子を回収する革新的な手法を開発している (特願 2008-335719 号)。その過程で、回収粒子の酸化膜厚が低減していること、及び 180ppm のハロゲン(Br)を表面に有していることを見出した。この再生粒子から作成したはんだペーストは、180ppm という次世代基準値の 1/5 のハロゲン量で工業的な実装が可能であることを明らかにした。粒子径とハロゲン量から表面には Sn-Br 層が 1 層だけ存在すると算出された。

即ち、ハロゲンフリーはんだペーストとしての特性を発現するためには、酸化膜厚を

除去したはんだ粒子表面上にたった 1 層の Sn-Br 層を形成して安定化すれば十分であることがわかった。しかしながら、本方法をそのままハロゲンフリーはんだ材料の合成に適用することは、資源量保全や時間的な観点から無駄が多い。そこで、この反応を化学的に模倣することで、表面に 70ppm~200ppm の濃度の Br を有する安定的に存在できる粒子を合成するに至った (特願 2009-59040 号)。また、粒子径(即ち表面積)を制御することでハロゲン量を自在に制御できることも明らかとなった。

しかしながら、回収粉では 100%の確率で極表面ハロゲン化処理が行われるのに対し化学的処理を用いた場合は 10-20%であること、回収粉では観測されない金属粉体の表面状態異常(黒色化)が化学的処理では観測されること、など両者では反応機構が異なることが明らかとなった。これは、リサイクル粉の反応中は酸化皮膜の溶解とハロゲン添加反応のみが進行するのに対し、化学的処理の手法では再酸化反応が同時に進行していることが原因と考えられる。即ち、この問題を解決できれば、新規の表面制御法が確立でき、世界に先駆けた環境対策技術が構築できる。

## 2. 研究の目的

前述の観点から、フラックス中に含まれる十数種類の有機物の役割を、溶液反応、実際の電子実装過程、微粒子極表面での微量元素の状態分析、を通じて学術的に検討し反応機構を解明すれば、次世代基準値の 1/5 以下のハロゲン濃度のはんだペーストを 100%の確率で調整することが出来るとの着想に至った。

さらに、本表面処理技術は、様々な金属の表面処理技術としての展開が可能であると考えられる。特に、近年注目されている金属

ナノ粒子は、合成過程中に酸化皮膜で覆われることが、実用化への最大の障害となっている。酸化防止の目的で様々な物質で被覆する検討が行われているが、表面反応が不可能となる為、この場合でも実用化できない。一方、本処理手法の反応機構解明結果を適用すれば、酸化皮膜は必要な時に必要な場所で自在に除去できる。

そこで本研究では、はんだ粒子の表面酸化皮膜の低減と表面ハロゲン化を同時に達成するこれまでに無い新しい表面制御手法を確立することにより、次世代基準値の 1/5 以下のハロゲンで作動するハロゲンフリーはんだ調整法を世界に先駆けて確立し、当該分野での世界最高水準の環境対策技術を日本から発信することを目的とし、以下を検討項目として進展する。

- (1) 表面酸化皮膜の低減と表面ハロゲン化・安定化を同時に達成する新規表面制御手法の確立
- (2) 次世代基準値の 1/5 以下のハロゲンで作動するハロゲンフリーはんだの実用化
- (3) 反応機構解明と本表面処理技術の省資源型金属ナノ粒子ペースト調整法への展開

### 3. 研究の方法

表面酸化皮膜の低減と表面ハロゲン化・安定化を同時に達成する新規表面制御手法の確立のため、「ペースト中に含まれる数十種類の有機物の役割の解明」、「微粒子極表面での極微量元素の状態分析(酸化膜除去過程とハロゲン化過程の状態分析)」を検討する。次世代基準値の 1/5 以下のハロゲンで作動するハロゲンフリーはんだの実用化は、「新規ペースト母剤開発」及び「実装試験」を通じて検討する。それらによって得られた「反応機構解析結果」から、反応機構解明と本表面処理技術の省資源型金属ナノ粒子ペースト調

整法への展開を試みる。研究協力関係にある教授・准教授のみではなく、当該分野の企業研究者からの助言もいただきつつ、申請者が自由に利用可能な大量の分析機器を活用し研究を進展する。

### 4. 研究成果

[2010 年度] 本研究では、はんだ粒子の表面酸化皮膜の低減と表面ハロゲン化を同時に達成するこれまでに無い新しい表面制御手法を確立することにより、次世代基準値(900ppm 以下)の 1/5 以下のハロゲンで作動するハロゲンフリーはんだ調整法を世界に先駆けて確立すること、同時に、反応機構解明を行い、本表面処理技術を省資源型金属ナノ粒子ペースト調整法に応用すること、を目的としている。

平成 22 年度は以下の 2 つの項目について研究開発を行った。

- (1) 本年度表面酸化皮膜の低減と表面ハロゲン化・安定化を同時に達成する新規表面制御手法の確立

(1)-① ペースト中に含まれる数十種類の有機物の役割を解明 ペースト母剤中の数十種類の有機物が、酸化皮膜溶解過程、ハロゲン種添加過程、及び再酸化過程に対して与える影響を、溶液反応を通じて検討した。再酸化反応の防止が重要である為、媒体中の水分量や反応雰囲気中の湿度を含めた検討を行った。

(1)-② 微粒子極表面での極微量元素の状態分析(酸化膜除去過程とハロゲン化過程の状態分析) 数~百数十 ppm の低濃度で表面のみに存在するハロゲン種を、高性能表面分析装置(XPS)を用いて存在状態を特定した。同時に、FIB を用いて粒子断面を削りだし高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)及びEELSを用い

て、酸化皮膜低減過程とハロゲン添加過程の分析を行った。同時に、サイクリックボルタンメトリーを用いた電気化学的検討を行った。

(2) 次世代基準値の 1/5 以下のハロゲンで作動するハロゲンフリーはんだの実用化

(2)-① 新規ペースト母剤開発 材料に適していないペースト母剤を用いると、はんだ実装時にバンプやはんだボールが生成し、不必要な電子基板のショートを誘引する。そこで、ペースト中有機成分の作用を科学分析を通じてそれぞれ明確化し(上記結果)、表面制御した粒子に対して最適なペースト母剤を開発を試みた。

(2)-② 実装試験 ハロゲンフリーはんだペーストを作成し、実際の微細配線基板への実装・特性評価を行った。

[2011 年度] はんだ粒子の表面酸化皮膜の低減と表面ハロゲン化を同時に達成するこれまでに無い新しい表面制御手法を確立することにより次世代基準値(900ppm 以下)の 1/5 以下のハロゲンで作動するハロゲンフリーはんだ調整法を世界に先駆けて確立すること、反応機構解明を行い本表面処理技術を省資源型金属ナノ粒子ペースト調整法に応用すること、を目的としている。

平成 22 年度の知見を踏まえ、金属材料表面における「反応機構解析」と「金属ナノ粒子ペースト調整法への展開」を試みた。

(3) 新規表面制御手法の反応機構解析

ペースト中の数十種類の有機物が、酸化皮膜溶解過程、ハロゲン種添加過程、及び再酸化過程に対して与える影響を、溶液反応と状態分析やサイクリックボルタンメトリーを用いた電気化学的検討により検討した結果、臭素を構成要素とするハロゲン化合物が、金属

表面の酸化物と反応し、離脱することにより酸化物が除去されること、臭素化合物と酸化物との安定性の差異により再酸化過程が緩慢となること、等の基礎的な反応機構を明らかとした。

(4) 金属ナノ粒子ペースト調整法への展開  
前述の成果は「金属材料表面における金属酸化物のみを好きな時に好きな場所で除去する技術」の開発に発展可能である。そのためには、はんだ合金のみではなく、他の金属に対する反応性を担保する必要がある。そこで、上記過程を銅に対して適用し、他の金属材料に応用する為の知見について検討した。

(5) 金属銅ナノ粒子合成

ペースト材料を合成する為には、粒子間接合を行うために融点降下が必要となる。そこで、反応基材として用いる事を考慮し、50nm 以下の金属銅ナノ粒子合成を試み、独立性を達成する為の条件について明らかとした。[金属銅との反応性検討] 金属銅を用いた場合の、銅酸化物 - ハロゲン化合物間の反応の機構について明らかとした。

以上の様に、基礎的な反応機構解析を踏まえ、発展的な技術の基礎を構築するにいたった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

(1) Takeshi Tanaka, Yozo Shimada, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, “Effective and low energy recycling method for solder paste” Journal of Japan Institute of Electronics Packaging, 5, 2012, 査読: 有, in press

(2) Hideyuki Takahashi, Takeshi Tanaka, Masakazu Hamada, Kazuyuki Tohji “Innovative solution-based recycle technique for solder alloy particles from wasted solder paste” Proceedings of 2nd ISASW, 査読：有, 2012 in press

〔学会発表〕 (計 12 件)

(1) S. Yokoyama, H. Takahashi and K. Tohji, “Stabilization of Cu metal particles surface by the formation of copper bromide single layer utilizing the chemical reaction” 220th Meeting of The Electrochemical Society, October 12 2011, Boston, MA, USA

(2) Makoto Muramatsu, Takehiro Yamasuge, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, “Synthesis of Bi-Te-X (X=Sn, Sb) tertiary thermoelectric alloy nano particles by precise control of metal complexes structures” 220th Meeting of The Electrochemical Society, October 10 2011, Boston, MA, USA

(3) Makoto Muramatsu, Takehiro Yamasuge, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, “Synthesis method of Bi-Te binary alloy nanoparticles by utilizing the metal complex calculation” 220th Meeting of The Electrochemical Society, October 10 2011, Boston, MA, USA

(4) 村松真 山菅雄大 高橋英志 田路和幸 “金属錯体構造制御による Bi-Te-X (X=Sn, Sb) 三元系熱電変換材料の合成” 資源・素材学会東北支部平成 23 年度春季大会, 2011 年 6 月 24 日, 仙台

(5) 村松真 山菅雄大 高橋英志 田路和幸, “錯体構造計算を用いた Bi-Te 二元系合金ナノ粒子の合成” 資源・素材学会東北支部平成 23 年度春季大会, 2011 年 6 月 24 日, 仙台

(6) Takeshi Tanaka, Hideyuki Takahashi, Masakazu Hamada, Kazuyuki Tohji, “Synthesis

of halogen free Sn-Ag-Cu solder paste”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 15-20, Dec, 2010, Honolulu, USA

(7) Shun yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, “New surface modification method by utilizing the chemical reaction between surface oxide layer and halogen surfactant”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 15-20, Dec, 2010, Honolulu, USA

(8) Yozo Shimada, Hideyuki Takahashi, Takeshi Tanaka, Masakazu Hamada, Kazuyuki Tohji, “Reaction mechanism of surface oxide layer elimination on the surface of tin alloy particle for the synthesis of environmental friendly electric integrated materials” 2010 MRS Fall meeting, November 29- December 3 2010, Boston, MA, USA

(9) Shota Yamanishi, Tsugumi Hayashi, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, “Synthesis procedure of ZnO and/or Zn-ZnO-ZnS catalyst with specific stratified morphology” 2010 MRS Fall meeting, November 29- December 3 2010, Boston, MA, USA

(10) Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, “Novel surface modification method of metal substrate (Sn and Cu) using halogen surfactant” 218th Meeting of The Electrochemical Society, Oct, 10-15, 2010, Las Vegas, USA

(11) Hideyuki Takahashi, Takeshi Tanaka, Masakazu Hamada, Kazuyuki Tohji, “Environmental friendly recycling technique of solder alloy particles” The 8th Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 24-25, June,

2010, Seoul, Korea

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

該当なし

○取得状況（計 0 件）

該当なし

〔その他〕

該当なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 英志 (TAKAHASHI HIDEYUKI)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号：90312652

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし