フロン代替化洗浄技術の現状 —— 高級アルコール系洗浄剤 ——

千原 真知夫*

The Current Status of CFC Alternatives for Cleaning. —— Cleaning Agents Containing Higher Alcohol Derivatives.

Machio CHIHARA *

* 荒川化学工業株式会社研究部 (〒538 大阪府大阪市鶴見区鶴見1-1-9)

* Research Div., Arakawa Chemical Industries, Ltd. (1-1-9, Tsurumi, Tsurumi-ku, Osaka-shi, Osaka 538)

1. はじめに

地球環境保護への関心が国際的に高まるなかで、エレクトロニクスの実装技術においても、従来のフロン洗浄に代わる代替技術の開発が求められている。実装基板のフラックスの洗浄では、無洗浄化の試行や無洗浄フラックスへの転換、あるいは水性フラックスに代えての水洗浄化、そしてフロンに代わる代替洗浄剤の検討が各所で進められている。本稿では、ロジンフラックスの洗浄剤として提案されている非ハロゲン系の代替洗浄剤を概観しながら、実装基板の洗浄における高級アルコール系洗浄剤の特徴を述べる。

2. 洗浄剤の特性要因

非ハロゲン系洗浄剤の洗浄工程は、図1に示したように、洗浄剤で基板上のフラックス残渣を溶解除去した後、水すすぎを経て乾燥するという3段階から成っている。これは、フロンと異なり洗浄剤自体の蒸発乾燥が困難なために、乾燥前に基板上の洗浄剤を水に置換する必要があるからである。したがって、洗浄剤の洗浄力を検討する際には、そのフラックス溶解力とともに、洗浄剤の水すすぎ性も重要な要因として考慮しなければならない。特に高度な清浄度が要求される基板では、繰り返し使用を前提とする洗浄剤が完全にすすぎ落とせないと含まれるフラックス分も残留することとなり、目標の洗浄品質

を保てないおそれがある。また被洗浄物がボンディングなどの後加工を伴う基板の場合、フラックスを含まない洗浄剤であっても、残留物そのものが不良原因とも成り得る。

一方、生産ラインにおける長期の使用では、洗浄基板の絶縁抵抗性などの信頼性、または毒性や引火性などの安全性、さらにはすすぎ水の排水処理や洗浄廃液の処理などの環境適性も考慮する必要がある。図2に非ハロゲン系洗浄剤の特性要因図を示した。

3. 洗浄剤のタイプ

実装基板の洗浄で洗い落とすべき対象は、ロジンフラックスの残渣である。この残渣は、ロジンや重合ロジン、ロジン変性フェノールといったロジン誘導体と、ジメチルアミン塩酸塩などの活性剤から成っている。しかし、ソルダーリングの過程における熱履歴や洗浄までの時間経過に伴って、分解や酸化などの複雑な反応を経ていて、その洗浄性は一様ではない。また洗浄剤の組成には、幅広い溶解性を付与し、白色残渣の発生を抑制するための種々の工夫がなされているが、ここでは基本的な洗浄の仕組みと洗浄

図1. 非ハロゲン系洗浄剤の洗浄工程

図2. 非ハロゲン系洗浄剤の特性要因図

図3. 非ハロゲン系洗浄剤の分類

剤の主要成分について述べる。

基板上に固着するフラックス残渣の洗浄では、まずバインダーとして機能するロジン系樹脂を溶解することが必要である。この溶解の仕組みから、図3に示すように、すでに提案されている多数の洗浄剤は2つのタイプに分類できる。

4. アルカリケン化型洗浄剤

1つは、アルカリケン化型と呼ばれアミンを主要

な成分とする水溶液であり、pHが高いという特徴がある。このタイプの洗浄の仕組みは、ロジン系樹脂のカルボキシル基とアミンの中和反応を利用して、ロジン系樹脂を水溶性のアミン塩に変換した上で除去している。したがって、塩基性の強いアミンを用いてその濃度を高くするほど強い洗浄力が得られるが、一方はんだなどの金属表面や部品の印刷インキへの侵食性も増大し、はんだの変色やツヤ引けを起こしたり、部品の型番表示が消失する傾向もある。

これらの問題のバランスを取るために、アミンは低濃度に抑えられているが、フラックス残渣の溶け込みにより有効なアミンが消耗するため、洗浄時にはpH管理を行う必要がある。またpHの管理幅は予想外に狭く、さらに数%のフラックス残渣の蓄積で洗浄液の交換が必要といわれている。

使用する上での利点としては、非危険物で消防法上の規制を受けることなく、また洗浄機の洗浄槽に塩ビなどの安価な素材が使用できるため、低コストの洗浄機が実現できることにある。ただし、すすぎ水の排水処理は、現在のところ活性炭を用いる吸着処理しかなく、ランニングコストや必要なメンテナンスを事前に十分検討することが肝要である。また、使用済みの洗浄廃液の処理についても、新たな公害を防止するために経済的で有効な手段を早急に見いだす必要がある。

5. 溶剤溶解型洗浄剤

2つめのタイプは、ロジン系樹脂を溶解する有機溶剤を主要成分とするもので、用いる溶剤の種類によりさらにいくつかタイプに分類できるが、ここでは特性に大きな違いのある3種に分けて述べる。

はじめに高級アルコール系溶剤と界面活性剤を主成分とするタイプは、先のアルカリケン化型と同じく、すすぎに使用される水に完全に溶解する性質をもっている。2番目のテルペン系溶剤と界面活性剤に代表されるタイプでは、水に乳化状態で分散する。3番目の炭化水素系溶剤では、水に分散することなく、完全に油水分離する性質をもっている。

5.1 高級アルコール系洗浄剤

アルカリケン化タイプと比較して、溶剤溶解型には引火性があり、安全対策のために洗浄機が高価になること、および非希釈タイプであり、すすぎ水のCOD、BOD値が高く、排水処理の負担が大きいなどといった問題点があるが、高級アルコール系では、水と任意の比率で混じり合う性質を利用して、消防法上の危険物に該当しない¹⁾非引火型も開発され、表1のごとくアルカリケン化タイプに対する溶剤溶解型の最大のデメリットが解決されている。また図4に示すように、従来のフロン洗浄よりはるかに小さなイオン残留率を達成でき、洗浄剤中のフラックス

表1. 高級アルコール系洗浄剤の一般物性^{2),3)}

	高級アルコール系	テルペン系	CFC-113/EtOH系
外 観	無色透明	淡黄色透明	無色透明
臭 気	微 臭	柑 橘 系	微 臭
粘 度 (cp, 20℃)	4*	1	1 以下
比 重	0.96	0.84	1.50
比 熱 (Cal/g・℃)	0.693	—	0.213
凝 固 点 (℃)	−20以下	−20以下	−20以下
表 面 張 力 (20℃, dyn/cm)	31.0	33.0	18.0
水 溶 性	完全溶解	乳 化	分 離
引 火 点 (℃)	なし	47	不燃性
消 防 法	非危険物	第2石油類	非危険物
LD ₅₀ (mg/kg)	6100	—	—
化 審 法	既存化学物質	既存化学物質	既存化学物質
労 安 法	非該当	—	—

* 50℃で測定

図4. 高級アルコール系洗浄剤における洗浄時間とイオン残留率²⁾

濃度が20%に達しても、図5のごとく絶縁抵抗の長期信頼性に影響を与えないといった洗浄剤としての優れた耐久性を有している。これは、高級アルコール系洗浄剤がロジン系樹脂に対し高い溶解力をもつとともに、すすぎ性の良さをも兼ね備えている結果といえる。さらに、他の溶剤溶解型洗浄剤と比べ極性が大きく、かつ水溶液であるため、フラックス活性剤（たとえばジメチルアミン塩酸塩）に対して、洗浄剤自体が溶解性をもっていることも大きな特徴である。この特性によって、すすぎ水の乾燥が困難な基板に対して、非水系のリンス剤、たとえば5－

フラックス含有量 (○): 0% (●): 20%

くし形電極 Bパターン(0.636mmピッチ)
85°C, 85RH%, DC12V印加

図5. 高級アルコール系洗浄剤における
長期信頼性とフラックス蓄積の影響

フッ化プロパノールを用いても、図6のように残留イオン濃度を小さくできる。

今後の課題は、すすぎ水の排水処理であるが、固定床式の活性汚泥処理が有望とされており、コンパクトで経済的負担の少ない処理装置の開発が進められている。

5.2 テルペン系洗浄剤

次にテルペン系の洗浄剤の場合、主成分のd-リモネンが高い溶解力をもつものの引火点が低いため、防爆仕様の洗浄機が必要で、状況によっては同一区域内の周辺機器すべてに防爆対策を施さなければならない場合もある。これに対応する形で、d-リモネンを高引火点の第3石油類相当の溶剤に置き換えたタイプも提案されているが、いずれも引火性の危険物であり安全対策が必要である。

また、すすぎ水とエマルジョンを形成する性質は、すき間部分のすすぎ性に問題が残る。すなわちすき間にたまった洗浄剤にすすぎ水が混入していく過程を考えると、油中水滴型のw/oエマルジョンから水中油滴型のo/wエマルジョンに反転することが必要であるが、この反転時には通常、流動性の喪失がみられる。すき間部分では、洗浄液に加えられるスプレーや液中ジェット、あるいは超音波といった機械的な力は期待できず、部品下にすすぎきれない

(1) フロンのみ

煮沸下, 超音波洗浄 3分 → 蒸気洗浄 1分

(2) 高級アルコール系洗浄剤 + 5FPリンス
60°C超音波洗浄 3分 → 60°C 5FP浸漬 1分

(3) 高級アルコール系洗浄剤 + 水リンス + 5FP水切り
60°C超音波洗浄 3分 → 室温水すすぎ 3分 2回
→ 60°C 5FP浸漬 1分

図6. 高級アルコール系洗浄剤における
リンス剤と残留イオン濃度²⁾

洗浄剤が残る可能性が大きい。洗浄剤とフラックスの活性剤、そして水分が基板上に残留するとエレクトロマイグレーションの原因となり、回路の断線や短絡といった重大なトラブルも懸念される。

テルペン系洗浄剤には、開発の原点としてd-リモネンを有効利用しようとの発想があるように思われる。米国での使用実績はあるものの、表面実装や高密度化で先行している日本においては、洗浄対象基板との適合性を十分吟味する必要がある。基本的な溶解力が高い利点を生かし、実装密度がそれほど高くない基板を小規模に洗浄する場合などに実用化されるであろう。

5.3 炭化水素系洗浄剤

最近、水とまったく混和しないタイプの洗浄剤が提案されている。界面活性作用や水溶性の成分を除外した炭化水素系溶剤のみの構成で、すすぎ水の排水処理を油水分離で対応しようとの試みである。洗浄する規模が比較的小さく、排水処理装置への設備投資が困難な場合に有用なタイプと思われるが、すすぎ性が低く洗浄の品位からみた使用領域は限定される。

基板上の部品やレジストの表面は疎水性で、同じく疎水性の洗浄剤にいったん濡れると、水に簡単には置換されない。したがって、フラックスを含む洗

図7. 非ハロゲン系洗浄剤の特徴と洗浄の規模と品位からみた適応領域

洗浄剤はすすぎ後も基板表面に薄い被膜状に残り、高度な長期信頼性が要求される基板には使用できない。また洗浄基板の清浄度が洗浄剤中のフラックス濃度の影響を強く受けるため、交換までの洗浄剤の寿命も比較的短いと思われる。

このタイプの洗浄剤は、排水処理の容易さから、たとえば無洗浄フラックスへの転換と競合する種類の基板を小型の洗浄機で洗浄する場合などに、実用化される可能性がある。

6. 洗浄剤の位置付け

以上、実装基板の洗浄剤を4つのタイプに分類して述べたが、それを選択するにあたっては、導入時に予想される初期投資額やランニングコスト、また目標とする残留イオン濃度などの清浄度、さらには被洗浄物に対する適性などを考慮する必要がある。

各洗浄剤の特徴から、洗浄基板の目標である目視の清浄度や残留イオン濃度、長期信頼性などの洗浄品位の高低と、必要な洗浄機の大きさや処理量などの洗浄規模からみたそれぞれの適性な領域を図7にまとめた。図では、これら洗浄剤の相対的な位置関係のみを示し、各領域の大きさは無視している。

7. おわりに

コンピュータの主要基板の洗浄など、高い清浄度が要求される領域においては、目標を達成するためにフロン洗浄の後にさらに純水洗浄を加える対応が行われてきた。実装基板のフラックス洗浄は、フロン問題に端を発したものの、高密度化や表面実装の今後の進展を考えると、今やフロン洗浄に代わるより高度な洗浄技術の革新が求められているといえる。そして、それには洗浄剤の開発にとどまることなく、安全に、安定した洗浄品質が得られ、かつ環境に負担をかけない洗浄機や洗浄液管理法、排水処理法などのシステムとしての開発が不可欠である。

文 献

- 1) 危険物保安技術協会：“危険物等データベース”，登録番号9994X002575
- 2) インターネプコンジャパン'91配布，荒川化学工業技術資料“パインアルファST-100シリーズ”
- 3) 荒川化学工業説明資料“PINE ALPHA ST-900シリーズ”