アルカリ性電解水による金属表面の洗浄

竹ノ内敏一*, 田中 博志*, 若林 信一*

*新光電気工業(株) 基盤技術研究所 (〒381-0014 長野県長野市北尾張部 36)

Evaluation for Surface Cleanness of Metals Washed by the Electrolyzed Alkaline Water

Toshikazu TAKENOUCHI*, Hiroshi TANAKA* and Shin-ichi WAKABAYASHI*

*Core Technology Lab., SHINKO Electric Industry Co., Ltd. (36, Kitaowaribe, Nagano-shi, Nagano 381-0014)

Electrolyzed alkaline water, obtained by the electrolysis of a dilute NaCl solution in a cathode compartment shows high pH (alkalinity), low ORP (Oxidation Reduction Potential), and moderate reducibility and oil-emulsification. By utilizing the characteristics of the alkalinity and the oil-emulsification of the electrolyzed alkaline water, metals and lead frames stamped with oil were washed and cleaned, then the cleanness of metals and lead frames for electronic products was evaluated. The surface analysis and quantitative data on remaining residual oils and ionic contamination, AES (Auger Electron Spectroscopy) analysis on metals, and wire-bond pull strength on the lead frames which were washed and cleaned by the electrolyzed alkaline water, showed the same level of cleanness compared to that of the conventional cleaning method by chemicals.

Key Words : Electrolyzed Alkaline Water, Electrolysis, Surface Analysis, Cleanness

1. 緒 言

電極間を隔膜で隔て、食塩などの電解質を加えた水溶液を電気分解すると、陽極では酸化性の酸性電解水が、陰極では還元性のアルカリ性電解水が得られる。それぞれの酸性電解水、アルカリ性電解水は、ORP(Oxidation Reduction Potential 酸化還元電位)がそれぞれ+1100 mV (vs. Ag/AgCl/3.3 M KCl)以上、-800 mV (vs. Ag/AgCl/3.3 M KCl)以下の貴卑の大きな値を持ち、酸化・還元作用をはじめ、さまざまな特徴(機能)を持つ。そのため、これら電気分解して得られる水は一般に“機能水”とも呼ばれ¹⁾、医療・食品分野での殺菌・消毒²⁾をはじめ、さまざまな用途に活用されている。

酸性・アルカリ性の電解水は、酸性・アルカリ性の薬品を用いずに、原液に希薄な食塩水のみを用いて電気分解によって生成することができるので、作業上安全であるだけでなく、生成した酸性・アルカリ性電解水は、医療分野でも手指の洗浄・消毒・治療に用いられるように、極めて安全であることが大きな特徴である。

アルカリ性電解水は、その水溶液がアルカリ性を示すために、油脂やタンパク質に対して乳化や分解作用を示し、脱脂洗浄が可能であることから、これまで主に厨房での洗浄に用いられてきた。アルカリ性電解水の特徴のひとつである脱脂作用を示す事例として、油脂の乳化が挙げられる。純水に油脂をまぜて振ってもしばらくすれば2相に分離するが、アルカリ性電解水に油脂を混ぜて振ったものは、分離せずに乳化する。最近ではその洗浄力が注目され、機械、金属分野の金属加工品の工作油洗浄において、有機溶剤や界面活性剤など

の薬液を使用せずに、金属加工部品の洗浄を行う安全な工業洗浄システムとして注目されている。

機能水には、上述のように電解質塩の水溶液を電気分解して得る方法と、超純水を電気分解したアノード水・カソード水を用いるもの、超純水に水素ガスなどを溶解させたガス溶解水などがある。後者は以前から半導体や液晶パネルの製造工程の洗浄に用いられているが^{3),4)}、電子部品の洗浄においては、従来から有機溶剤や薬液を用いた精密洗浄が主流であり、アルカリ性電解水のみを用いた精密洗浄の事例は報告されていない。

本研究では、アルカリ性電解水を用いて、プレス用オイルに浸漬した電子部品用途の金属材料、および半導体パッケージの内部配線用金属部品であるリードフレーム(図1参照)を脱脂洗浄し、その金属表面の洗浄度評価を行った。その結果にもとづき、リードフレームなどの精密洗浄を必要とする電

Fig. 1 Lead frames.

Table 1 Detergents used in the evaluation.

Detergent	Contents
Electrolyzed alkaline water	Electrolyzed alkaline water (cathode water) of 0.01 wt% NaCl solution
NaOH soln.	NaOH aqueous solution (pH 11.21) dissolved in deionized water
Deionized water	—
Control	Degreased by the petroleum cleaner, then washed by the chemicals (conventional method)

子部品の洗浄方法が、従来の薬液を使った脱脂洗浄方法から、アルカリ性電解水を用いた低コスト、低環境負荷の脱脂洗浄への代替の可能性について検討した。

2. 実 験

2. 1 洗浄液の生成方法および特徴

実験に用いた洗浄液は、表 1 に示す 4 種類のものを用いた。アルカリ性電解水は、電解水生成機(ジブコム製 Espax)で生成したものを用いた。電解装置は円筒型電解槽で、隔膜には中性のメンブランフィルターが、電極にはチタンに白金皮膜を形成されたものが用いられている。電極面積は陽極、陰極それぞれ 922 cm², 1063 cm² である。また電解条件は、電圧 60 V, カソード電流密度 2 A/dm², 流量 3 L/min である。水酸化ナトリウム水溶液はアルカリ性電解水の pH とほぼ同じ pH 11.21 に調整した。これは脱脂洗浄の効果を比較するためのものである。脱イオン水はいわゆる純水で、脱イオン処理された比抵抗 10 M Ω ・cm 以上の水である。なお市販の石油系洗浄剤で脱脂し、さらに界面活性剤を含むアルカリ性洗浄液で洗浄する従来仕様の方法をコントロール(比較対照)の洗浄方法とした。

2. 2 評価用試料

プレス打ち抜きされた無酸素銅の板、および部分銀めっきが施された銅合金系のリードフレームを、プレス用オイル中に室温で 24 時間浸漬し評価用試料とした。プレス用オイルは主成分の鉱物油のほかに、塩素系添加剤、防錆剤、油性剤、油脂などから成り、粘度は 20.0 mm²/s(20°C) である。

2. 3 脱脂洗浄方法

アルカリ性電解水を用いた脱脂洗浄では、予め行った実験の結果から、液温を 60°C に温めると効率よく脱脂洗浄できることがわかっている。そこで、アルカリ性電解水は、液温を 60°C に保ちスプレーによる吹き付けで、試料一個あたり 30 秒間洗浄を行った。また、条件を同じに保つために、水酸化ナトリウム水溶液や純水の場合も 60°C のスプレー洗浄を行った。それぞれの試料は最後に純水でリンスを行い、自然乾燥を行った。コントロールでの洗浄方法は、石油系洗浄剤による脱脂洗浄後、界面活性剤を含む液温 60°C のアルカリ性洗浄液中で浸漬揺動を行う一般に行われている方法である。

2. 4 脱脂洗浄度の評価方法

脱脂洗浄度の評価に用いた試料は、板状の無酸素銅と銅合金系リードフレームである。2.2 に示したそれぞれの評価用試料に施した洗浄方法を表 2 に示す。評価方法として、板状

Table 2 Evaluated pieces and its washing conditions.

Evaluated pieces	Detergent and washing condition	Evaluated items
Copper plate	Electrolyzed alkaline water, 60°C spray	Residual oils Residual ionic contaminations
	NaOH soln., 60°C spray	
	Deionized water, 60°C spray	
	Control	
Copper alloy leadframe	Electrolyzed alkaline water, 60°C spray	Wire-pull strength AES analysis
	Control	

無酸素銅の試料に残留する油分の定量には、油分濃度計(ホリバ製作所製 OCMA-350)を用い、イオン性不純物の定量には液体クロマトグラフ装置(DIONEX 製 DX 120)を用いた。また銀めっき面および銅上の洗浄性と、銀、銅の酸化皮膜生成の有無を確認するために、オーグジュ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)による分析(Physical Electronics 製 Model 680)を行った。さらにリードフレームの銀めっき表面上にワイヤーボンダー(新川製 UTC-200)で直径 30 μ m の金ワイヤー(田中貴金属製)をループ状にボンディングし、その引っ張り強度を測定した。銀めっき表面上が有機物やイオン性不純物などで汚染されているとワイヤーボンディングのプル強度の低下や、信頼性の低下につながるので、イオン性不純物や残留油分量がきびしく規制されている。

3. 結果と考察

3. 1 残留油分量とイオン性不純物量

表 1 に示す 4 種類の洗浄液を用いて脱脂洗浄した試料について、残留する油分とイオン性不純物の定量結果を図 2, 3 に示す。アルカリ性電解水による洗浄では、残留油分量は 1×10^{-6} g/cm² で、コントロールと同レベルであった。また、残留イオン量は 22×10^{-9} g/cm² で、コントロールと同レベルであった。

これらの結果から、アルカリ性電解水は、従来仕様の石油系洗浄剤で脱脂し、界面活性剤を含むアルカリ性洗浄剤で洗浄する方法と比較しても同等の洗浄効果があることがわかった。

純水で洗浄した試料に比べて、アルカリ性電解水や水酸化

Fig. 2 Residual oil quantity of copper plate surface washed by each detergents.

ナトリウム水溶液で洗浄したものは、カルシウムイオンの残留量が少ないが、これは、プレス用オイルに含まれる油脂中のカルシウムがアルカリ性の洗浄液によって、油脂の乳化脱脂とともに洗浄されたものと考ええる。また、全試料において、塩素イオンが高いが、プレス用オイルに含まれる塩素系添加剤に由来するものと思われる。

アルカリ性電解水による洗浄が、水酸化ナトリウム水溶液による洗浄よりも優れる理由は、脱脂のメカニズムの項で後述する。

3. 2 オージェ電子分光法による表面分析

プレス用オイルに浸漬し、アルカリ性電解水で洗浄したリードフレームと、コントロールのリードフレームの銀面と銅面について、オージェ電子分光分析を行った。各元素の存在量と微分スペクトルを表3および図4、5に示す。その結果、いずれの洗浄方法においても、銀面、銅面ともに検出された元素の存在量に大きな違いは見られず、両洗浄方法による洗浄性に差はないと考えられる。

さらに深さ方向を分析した結果、図6に示すように、いずれの試料においても炭素、酸素のピークは、エッチング時間

Fig. 3 Residual ionic contamination of copper plate surface washed by each detergents.

Table 3 Quantitative atomic ratio on silver and copper surface by AES analysis.

	C at%	N at%	O at%	Cl at%	Cu at%	Ag at%	Total at%
Silver surface washed by the electrolyzed alkaline water	48.6	0.0	12.7	0.2	2.1	36.7	100.0
Silver surface of control	48.6	0.0	12.9	0.2	2.1	36.2	100.0
Copper surface washed by the electrolyzed alkaline water	46.5	5.8	18.7	0.1	28.0	0.9	100.0
Copper surface of control	49.1	3.5	18.6	0.1	27.8	0.9	100.0

Fig. 4 Auger spectra from silver plating of lead frame.
(A) : washed by the electrolyzed alkaline water,
(B) : control

Fig. 5 Auger spectra from copper surface of lead frame.
(A) : washed by the electrolyzed alkaline water,
(B) : control

が1分(SiO₂膜換算値で1~2 nmの厚さ)で消失したことから、オージェスペクトルで観察された酸素は自然酸化膜、炭素は吸着レベルの量であろうと思われる。これらの結果から、アルカリ性電解水で洗浄したものは、銅と銀の酸化は進まないことを確認した。さらに肉眼での観察やSEM像の観察からも外観上に差がないことを確認した。

3.3 ワイヤーボンドプル強度

プレス用オイルに浸漬し、アルカリ性電解水を用いて洗浄

Fig. 6 Depth profile of copper surface of lead frame.
(A) : washed by the electrolyzed alkaline water,
(B) : control

したリードフレームと、コントロールについて、ワイヤーボンドプル強度の測定結果を図7に示す。ワイヤーボンドプル強度は、リードフレームの品質を保証する上で重要な品質管理項目のひとつである。両者の平均値の差を検定した結果、有意差は無く、アルカリ性電解水で洗浄したものとコントロールには差がないことがわかった。

3.4 洗浄液の特性

実験に用いた各洗浄液の pH, ORP, EC (Electrical Conductivity : 電気伝導率) を測定した結果を表4に示す。なお、ORP 値は、3.3 モル塩化カリウム溶液を内部液とする銀/塩化銀電極を比較電極に用いて測定した値である。アルカリ性電解水は、同表に示すように pH は 11.27 と高くアルカリ性を示し、ORP は大きな卑の値を示す。アルカリ性電解水の高い脱脂洗浄能力は、これらの特性が関与しているものと考えられる。

4. アルカリ性電解水による脱脂のメカニズム

アルカリ性電解水によるプレス用オイルの脱脂洗浄においては、主成分の鉱物油のほかに油脂の存在が不可欠であると考えられている。油脂は、下式に示す通りアルカリによる加水分解(ケン化)でグリセリンとセッケンになる。

食塩を電気分解して得られるアルカリ性電解水では、生成した NaOH が油脂を加水分解し、脂肪酸ナトリウムであるセッケンを生成する。しかし鉱物油は、エステル基をもたな

Table 4 Characteristics of aqueous solutions used in the evaluation.

Aqueous solutions	pH	ORP mV (vs. Ag/AgCl)	EC μS/cm
Electrolyzed alkaline water	11.27	-852	725
NaOH soln.	11.21	87	267
Deionized water	6.80	256	0.1

Fig. 7 Comparison of wire bondability.
Left : Lead frame washed by electrolyzed alkaline water, Right : control

い炭化水素であるために加水分解されないが、油脂の加水分解で生じたセッケンが界面活性剤として働き、ミセルとなって、炭化水素である鉱物油を乳化させる。したがって、油脂を含むプレス用オイルはアルカリ性電解水によって脱脂洗浄されるが、鉱物油のみから成るプレス用オイルはアルカリ性電解水では脱脂効果が劣ると考えられる。今後鉱物油のみからなるプレス用オイルとの洗浄性を比較し、本案を検証する予定である。

なお本研究では、実験に用いたプレス用オイルの成分を、ガスクロマトグラフ装置を用いて同定した結果、主成分の脂肪族飽和炭化水素と、高級脂肪酸グリセリド(油脂)を確認した。

また同一 pH における水酸化ナトリウム水溶液と、アルカリ性電解水の洗浄性を比較した結果では、後者のアルカリ性電解水のほうが脱脂洗浄効果は大きいことから、脱脂の作用機構は、上述のアルカリによるケン化作用だけではなく、次に述べる電気分解時に生じる過飽和水素の効果も考えられる。すなわち、水の電気分解によってカソードで水素イオンが還元されて水素原子になり、さらにカソードに吸着した水素原子は水素分子になり水に溶解するが、水中に溶解した水素分子が飽和濃度を超えると水素分子が集まって気泡を生成することが知られている。生成した気泡の大きさははじめ 10~数 10 nm と非常に小さいもので、これが大きな気泡へと成長し、溶液外に飛散する⁵⁾。この際に、溶存水素が汚れと基質の間に入り込み、汚れを包み込んで引き剥がすのではないかと推測される。

さらに、アルカリ性電解液では、電気分解を行ってない液に比べて電気伝導率も高くなり、pH も上昇する。その結果、ゼータ電位の絶対値が高まり、基質と汚れの反発力が高められ、汚れが基質から離脱し易くなると考える⁶⁾。

5. 廃液の処理方法

電気分解時には、アルカリ性電解水と同時に酸性電解水

(pH 2.3, ORP+1100 mV (vs. Ag/AgCl)) も生成される。脱脂洗浄に使用されたアルカリ性電解水は、高分子中空糸膜などを用いて油分と水の分離処理を行ったあと、この酸性電解水で中和し、排水として流される。酸性電解水とアルカリ性電解水を混ぜれば、もとの希薄な 0.01 wt% 食塩水に戻るため、従来の薬液を使用した洗浄剤に比べて、廃液処理が容易である。すなわち、本法はきわめて環境負荷が低い、環境配慮型の脱脂洗浄方法であると言える。

6. 結 論

0.01 wt% の希薄な食塩水溶液を電気分解して得られるアルカリ性電解水を用いて、プレス用オイルに浸漬した電子部品用金属材料の脱脂洗浄を行い、その洗浄性を評価した。比較として従来の薬液による脱脂洗浄も行った。その結果、残留油分量、残留イオン量、ワイヤーボンドプル強度は、両者に差が見られなかった。またオージェ電子分光法による銅、銀面の表面分析の結果においても両者に差は見られなかった。アルカリ性電解水による脱脂洗浄は、従来の薬液を用いた洗浄方法と同等の清浄性が得られ、リードフレームなどの精密洗浄を必要とする脱脂洗浄の代替が可能で、しかも環境配慮型の洗浄方法である。

(Received January 10, 2003 ; Accepted September 24, 2003)

文 献

- 1) 電解水ガイド, (財)機能水研究振興財団 (2001)
- 2) 強酸性電解水の基礎と有効利用, 第25回日本医学総会 (1999)
- 3) H. Aoki, M. Nakamori, N. Aoto and E. Ikawa ; *Japan Journal of Physics*, 33, 5686 (1994)
- 4) 今岡孝之, 山中弘次 ; 表面技術, 51, (2), 141 (2000)
- 5) K. Kikuchi, H. Takeda, B. Rabolt, T. Okaya, Z. Ogumi, Y. Saihara and H. Noguchi ; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 506, 22 (2001)
- 6) 大木建司, 八木和久 ; 洗浄の基礎知識, p. 36 (産業図書, 1993)