トリクロロエテン洗浄による 加熱しみ発生機構とその防止法

神戸士郎*, 戸井詰哲郎*

Formation Mechanism of Heat Mark by Trichloroethene

Shiro KAMBE* and Tetsuo TOIZUME*

When metal surfaces are washed with an organic solvent, heat marks often appear and these are of interest since they cause swelling when the surface is electroplated. Very few have researchers, however, have investigated the formation mechanism of the heat marks. In order to obtain heat mark-free metal surfaces, therefore, the authors have studied 1) the dependence of the rate of heat mark formation on washing conditions and time; 2) the amount of organic solvent and oil on the surface, (using the gas discharge method); 3) the rate of evaporation of organic solvent against the mole fraction of oil in the organic solvent-oil system; 4) the interaction between organic solvent and oil (using the infrared adsorption spectrum method); and 5) the metal oxides and other products by organic solvent decomposition on surface (by electron spectroscopy for chemical analysis). It was found that heat marks are formed in three steps; 1) Organic solvent remains in the oil on the metal surface; 2) The oil prevents the evaporation of the organic solvent, which decomposes to form metal chloride when heated in air; and 3) The metal chloride prevents the formation of metal oxide, and becomes visible as a heat mark because it is less shiny than the metal oxide surface. The authors have succeeded in cleaning metal surfaces sufficiently using alkali or organic solvents to produce surfaces that were free of heat marks.

Key Words : Heat Mark, Organic Solvent Cleaning, Metal Chloride, Corrosion, Metal Surface

1. 緒 言

電子材料の小型高機能化が進むにつれ、金属材料の表面状態に大きな関心が向けられるようになってきた¹⁾。特に、金属上へのめっきの良否は金属の表面状態に強く依存するため、良好なめっき膜を得るための表面前処理、洗浄に多くの努力が払われている²⁾。塩素を含有した有機溶剤洗浄後のICのリードフレーム用Fe-42%Ni合金(42合金)を大気中で加熱すると点状のしみ(加熱しみ)が現れることがある。形状は、100 μm から1 cmまでの円形、だ円形で、無光沢な白色を呈し³⁾、しみ部からは塩素が検出された。これは、めっき時のふくれ、めっき不良につながる事が分かっているが³⁾、その発生機構については明らかでない点が多かった。

我々は今日まで、金属材料をそのまま用いるのではなく、表面状態を目的にあった状態に設計し、制御してゆくことを目指してきた。今回我々は、加熱しみの発生しない金属表面を創出することを目的とししみ発生と有機溶剤洗浄の関係を調査し、しみが「トリクロロエテン洗浄

による加熱しみ発生機構」によって発生することを明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料の準備

2.1.1 金属試料

25×150×0.25 mmの42合金を十分に洗浄したものを試料とした。洗浄条件は、アルカリ浸せき洗浄(実験2.1 ii)) 1分の後、アルカリ電解洗浄(実験2.2 iii)) 1分とした。

2.1.2 溶液試料

1,1,2-トリクロロエテン(TCE)は旭硝子製トリクレネを、油(oil)は、出光興産製ダフニーステンレスロールオイル(主成分:パラフィン、平均分子量:340 {C₂₄H₅₀相当})を用いた。

2.2 洗浄実験としみ評価方法

2.2.1 洗浄実験

oilを薄く塗布した金属試料に、i) TCE, ii) アルカリ浸せき, iii) アルカリ電解の3つの洗浄法を試みた。i) TCE洗浄:超音波かくはんしたTCE溶液に0-3分浸せきし、その後冷風で充分乾燥する。ii) アルカリ浸せき洗浄:50℃でかくはんしたアルカリ溶液(アサヒクリ

* 住友特殊金属株式会社製作所(〒564 大阪府吹田市南吹田2-19-1)

Sumitomo Special Metals Co., Ltd. Suita Works (19-1, Minamisuita 2-chome, Suita-shi, Osaka 564)

ナー #850 50 g/L, 主成分; NaOH) に金属試料を0-1.5分浸せし、充分水洗の後温風で乾燥する。iii) アルカリ電解洗浄; 50℃でかくはんしたアルカリ溶液 (US-28 A 60 g/L, 主成分; NaOH) に金属試料を浸せし、10 A/dm² で0-30秒陰極電解し、充分水洗の後温風で乾燥する。

2.2.2 しみ発生数の評価

i)~iii) のいずれか洗浄した金属試料を、500℃で10分間大気加熱し、表面1 cm² 当りに発生した0.1 mm以上のしみをしみ発生数とした。

2.3 蒸発速度の測定

TCE-oil 混合液 (25℃, 90℃) の蒸発速度を精密天秤による重量変化で測定した。TCE と oil の組成の変化は、ガスクロマトグラフ (株式会社津製作所製 GC-3 BT, 検出器; TCD 充てん剤; Chromosorb W/Silicon DC-200, カラム: 3φ×3 m, 180℃, carrier gas; He 1.8 kg/cm²) で測定した。

2.4 金属表面上の TCE, oil 定量

気体放出法で測定した。TCE は400℃以下で、oil は500℃以上で気体 (主成分: H₂) を放出する (図1)。従って、TCE, oil が金属表面に共存すると、400℃以下では TCE から発生した気体のみが、500℃以上では oil から発生した気体のみが選択的に放出されると考えられる。そこで、常温から400℃までの気体放出量が金属表面の TCE 量に、400℃から700℃までの気体放出量が金属表面の oil 量に対応するとして定量した。各温度での気体放出時間は20分とした。

2.5 TCE-oil 系の相互作用調査

混合溶液の伸縮、変角振動を赤外吸収スペクトル測定器 (株式会社津製作所製 model 345, 測定範囲 4000-200 cm⁻¹, セル液膜法) で観測した。

Fig. 1 Dependence of the volume of gas discharge on temperature. It is possible to detect the amount of TCE and oil on surface separately.

—○— : TCE
—●— : oil

2.6 金属表面上の TCE 分解物と酸化皮膜組成の分析

TCE を塗布した金属試料を500℃で10分間大気加熱し、その分解生成物及び酸化皮膜組成を ESCA で観察した。ESCA は株式会社津製作所製850型、データ解析は ESPAC 200 で行った。

3. 結果と考察

3.1 洗浄時間に対するしみ発生数依存性

TCE 洗浄とアルカリ洗浄 (浸せき、電解) では、しみ発生数の洗浄時間依存性が全く異なる (図2)。即ち、TCE 洗浄では、洗浄時間を0秒から延ばすに連れ、しみ数は3倍に急増する (0-10秒)。その後、しみ数はゆるやかに減少し、3分の洗浄でしみ発生はなくなった。これに対し、浸せき・アルカリ洗浄では、洗浄時間を延ばすに連れ、しみ発生は単調に減少し、しみ発生は浸せき洗浄時1.5分、電解洗浄時20秒で停止する。

3.2 洗浄時間に対する残留 TCE, oil 量の変化

10秒の TCE 洗浄時に、しみ数が3倍にも増加するのは、洗浄で取り残された oil に TCE がとけ込んで蒸発を阻害され、金属表面に残るためと考えて、気体放出法で洗浄時間に対する残留 TCE 量と oil 量の変化を調べた。その結果、1) 金属表面に塗布した oil は、10秒の TCE 洗浄で1/40となり、3分で完全に洗浄される。2) 金属表面の残留 TCE は5-10秒の洗浄で急増するが、その後減少して、3分で残留 TCE はなくなることが分かった (図3)。

さらに、TCE 洗浄時間に対するしみ発生数依存性 (図2) は、残留 TCE からの気体発生量依存性 (図3) に近似している。即ち、0-10秒の TCE 洗浄では、しみ発生数、残留 TCE からの気体放出量がいずれも急

Fig. 2 Dependence of heat mark density on cleaning time. The dependence with TCE is quite different from that with alkali and alkali electrolysis.

—○— : TCE
—□— : alkali
—●— : alkali electrolysis

Fig. 3 Dependence of the amount of TCE and oil on cleaning time. The dependence of the amount of TCE on time is similar to that with TCE in Figure 2.

—○— : TCE
 ...●... : oil

増し、その後減少して3分後0となる同一変化を示した。よって、しみ発生数は、金属表面の残留 TCE 量に依存すると言える。この理由として、0-10秒の短時間の TCE 洗浄では、十分に oil が金属表面より除去されず、その oil にとけ込んだ TCE が蒸発せずに金属表面に残って加熱時のしみの原因となると考えた。

3.3 oil による TCE 蒸発の阻害

そこで、TCE + oil 系の蒸発速度曲線 (25℃) を TCE と oil の混合比をえて調べた。TCE の蒸発速度はそのモル比に比例せず、oil のモル比が0.5を越えると TCE の蒸発が非常に起こりにくくなることが分かる (図4)。すなわち、 $X_{oil}=0$ から oil 比を増やすにつれ、TCE の蒸発速度は、 $6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ から単調に減少し、 $X_{oil}=0.55$ で蒸発速度は、 $0.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ と1/10以下まで減少する。その後、 $X_{oil} > 0.55$ では、TCE 蒸発速度はゆるやかに減少し、X

oil=1 で蒸発は停止する。oil 比が大きいき、TCE の蒸発速度が極端に小さくなる傾向は液温90℃の時もみられたが、その組成範囲は $0.66 \leq X_{oil} \leq 1$ であった (図4)。すなわち、 X_{oil} が0.3より大きくなるにつれ、TCE の蒸発速度は急激に減少し、 $X_{oil}=0.66$ で $X_{oil}=0.3$ 時の1/30以下の蒸発速度となり、 $0.66 < X_{oil} \leq 1$ の範囲で、蒸発速度は、緩やかに減少した。

1~3の実験より、0-10秒の短時間の TCE 洗浄では、1) oil が、金属表面より充分に除去されず、2) その oil に TCE がとけ込んで oil 比が大きい状態 ($X_{oil} \sim 1$) で表面に残り、3) 加熱時に TCE の蒸発が阻害されてしみになることが分かった。

3.4 TCE と oil の相互作用

oil 比が大きいき、TCE の蒸発速度が極端に小さくなるのは、TCE と oil の間に相互作用がおこって、TCE の蒸発が阻害されるからだと考えられる。赤外吸収スペクトルで調べると、TCE, oil のどの振動も、 X_{oil} の変化による波数シフトはなかった。よって、両者の間に、振動数に変化を与えるような強い相互作用はないと結論される。次に、TCE の C=C 面外変角振動 (925 cm^{-1}) に対する吸収強度比の X_{oil} 依存性は、振動の種類によって、全く異なった三つの種類にわけられた (図5)。

- 1) C-H 伸縮振動 (3080 cm^{-1}) ; $0 \leq X_{oil} < 0.7$ でピークは急激に減少し、 $0.7 \leq X_{oil} \leq 1$ で吸収は消失する。
- 2) CH-Cl 伸縮振動 (615 cm^{-1}) ; $0 \leq X_{oil} < 0.7$ で直線的に減少し $0.7 \leq X_{oil}$ でピークは消える。
- 3) CCl-Cl 伸縮振動 (770 cm^{-1}) ; $0 \leq X_{oil} < 0.5$ で直線的に減少し、 $0.5 \leq X_{oil}$ では一定となってピークは消失しない。

これらの TCE 吸収強度比は、oil 比が増すにつれ減少、消失することから、oil 分子がそれぞれの振動を阻

Fig. 4 Dependence of evaporation rate on mole fraction of oil (A: 25℃, B: 90℃). The evaporation of TCE is extremely prevented when the mole fraction of oil is larger than 0.5 in 25℃ and is larger than 0.66 in 90℃.

—○— : TCE + oil, ...●... : TCE

Fig. 5 Dependence of infrared absorption strength ratio of TCE on mole fraction of oil. The ratio r is determined as the strength of C=C deformation vibration is 1.

—○— : C-H stretching
 ---●--- : CCl-Cl stretching
 ---△--- : CH-Cl stretching

害し強度比を弱めたと思われる、TCE の溶液中の状態は以下のように考えられる。

- 1) $0 \leq X_{oil} < 0.5$; oil 分子が、TCE の H, Cl と相互作用する。強度比の減少の傾きをみると、CCl-Cl, CH-Cl 振動より CCl-H 振動の方が急であることから、この相互作用は、CCl-H に選択的に起こっていると言える。
- 2) $0.5 \leq X_{oil} < 0.7$; 1 位の Cl 原子と oil との相互作用はこれ以上進まなくなる。
- 3) $0.7 \leq X_{oil}$; すべての H と 2 位の Cl は oil と相互作用するようになり吸収は消える。

一方、oil の CH_2 変角はさみ振動 (2910 cm^{-1}) に対する C-CH_3 変角振動 (1370 cm^{-1}) の吸収比は、 $0 \leq X_{oil} < 0.5$ の範囲で減少し、 $0.5 \leq X_{oil} \leq 1$ の範囲で増加した (図 6)。これは、TCE は、まず oil の $-\text{CH}_3$ に選択的に弱く相互作用して $-\text{CH}_3$ の吸収を弱め、 $X_{oil} \geq 0.5$ 以上になると $-\text{CH}_2-$ にも弱く相互作用してゆきその吸収を弱めるからだと考えられる。

TCE の CCl-H と oil の CH_2 -H の選択的な弱い相互作用は、分子間のクーロン力で説明される。H, C, Cl の電気陰性度は、それぞれ、H:2.1, C:2.5, Cl:2.9 である⁴⁾。従って、分子内の分極を考えると、TCE 分子については、電気陰性度のもっとも小さい H が正に、oil 分子については、水素原子 3 つに囲まれたメチル基の炭素 ($-\text{CH}_3$) が最も負にチャージする (図 7)。この二つの原子間に働くクーロン力が TCE の H と oil の $-\text{CH}_3$ 間の選択的な弱い相互作用の原因と考えられる。

Fig. 6 Dependence of infrared adsorption strength ratio of oil on mole fraction of oil. The ratio r is determined as the strength of CH_2 scissoring vibration of oil is 1.

Fig. 7 Interaction between TCE and oil by Coulomb force. The interaction between hydrogen atom of TCE and carbon in methyl group of oil is the strongest of all the interactions between TCE and oil.

Fig. 8 Bonding energy of Cl_{2p} on metal surface. Carbon chloride which comes from TCE changes to metal chloride after heat in air.

3.5 金属表面上の TCE 分解物

及び酸化皮膜組成の分析

TCE が金属表面で加熱分解して、どのような化合物が生成するか明らかにするため、TCE を塗布した金属

Fig. 9 Formation mechanism of heat mark by trichloroethene.

材料を大気加熱し、表面を ESCA で観察した (図 8)。試料表面から Cl が検出され、Cl, Fe, Ni, C の結合エネルギー位置から、この Cl は、TCE と同じ C-Cl 結合と、 FeCl_2 , FeCl_3 , NiCl_3 などの金属塩化物(MCl_x)の 2 種類の異なった化学結合状態にあり、その多くは、 MCl_x となっていることが分かった。

一方、酸化皮膜の組成を、金属(Fe+Ni):酸素比が一定となる、表面より 2.5 nm の深さで比較すると、正常金属試料で金属:酸素=1:1.6に対し、TCE 塗布試料では、金属:酸素=1:1.2と酸素比が少なく、さらに、TCE 塗布試料は、正常試料に見られた特有の酸化皮膜光沢を示さなかった。

以上から、TCE の残留した金属表面を大気加熱すると、

- 1) TCE が分解して金属塩化物を生成し、
- 2) 酸化の不十分な皮膜が成長することが分かった。

この、酸化の不十分な皮膜部分が点状に存在すると、正常表面と区別されるしみ (異常光沢部) として視認される。金属塩化物は、水分を吸収すると酸性金属腐食物となって錆を生成する⁹⁾。加熱しみからの発錆については今後の研究に待たれる。

4. 結 論

加熱しみは、図 9 に示した「トリクロロエテン洗浄に

よる加熱しみ発生機構」でおこなることが分かった。この機構は、i) 不十分な TCE 洗浄により油中に TCE が取り残される、ii) 油によって TCE の蒸発が阻害され、加熱時に残った TCE が分解して、金属塩化物を生成する、iii) 金属塩化物が酸化膜の形成を妨げしみ状光沢異常部となる、以上 3 段階をへて進行する。2) しみの発生を防ぐには、十分な洗浄による油の除去が有効である。

謝 辞

赤外吸収スペクトル法については、大阪大学産業科学研究所 (現: 松下電器㈱) 尾上順氏に有益な助言と討論を頂いた。感謝します。ESCA については、㈱島津製作所久山正路、後藤悦夫両氏に測定と助言をお願いした。感謝します。

(1987-10-27 受理)

文 献

- 1) 春山志郎; 日本金属学会会報, 26, 666 (1987)
- 2) 鶴飼義一, 岸 公平, 豊永 実, 三田郁夫 (編); 表面技術総覧, p.260, (広信社, 1983)
- 3) 池田貢基, 外山雅雄, 佐藤広土, 下郡一利; 金属表面技術協会第74回講演大会講演要旨集, p.30 (1986)
- 4) F.A. コットン, G. ウィルキンソン; 基礎無機化学, p.51 (培風館, 1980)
- 5) 大谷南海男; 金属の塑性と腐食反応; p.64 (産業図書, 1973)