

ARATTE 洗う化学を学ぶ
https://pinealpha.jp/

1 はじめに

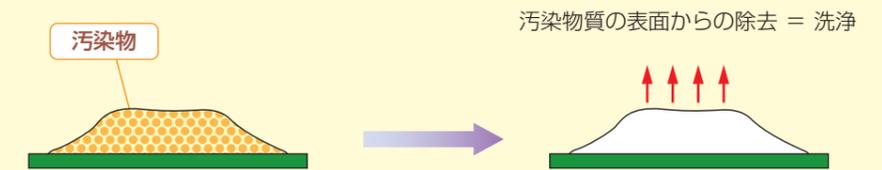
近年、IT関連産業の発展は目覚ましい。各機器に使用される電子部品は小型化、軽量化する反面、要求される性能はますます高機能化、多機能化が求められている。さらにこれら部品に要するコストは低く抑えることも求められている。

一方、近年は環境問題に対しても非常に関心が高く、前記、高機能、多機能の部品は環境に対してきちんと配慮された素材、生産プロセスで生産されたものであることを要求される。環境問題とは、オゾン層に対するフロン・エタン規制、地球温暖化、大気汚染にかかわるVOC規制、電気電子機器への特定有害物質；鉛、水銀、カドミウム、6価クロム、PBB（ポリプロモビフェニル）、PBDE（ポリプロモジフェニルエーテル）の含有を禁止するRoHS指令(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)等が挙げられる。電子部品メーカーにとって今の時代は、これまでのように高性能な製品を低コストで提供すればよい時代ではなく、高性能な製品を環境に配慮した形で提供でき

ないと生き残れない時代となっているのである。

こうした技術背景、環境状況から電子部品製造における「洗浄」というプロセスを省みると、環境に考慮しながら開発スピードを上げなければならない現在の状況から、その重要性が非常に高くなってきている。すなわち、環境に配慮しながら高性能、多機能化を信頼性高く実現したい場合、その生産プロセス上、無洗浄技術を確立させるよりも洗浄を行う方が製品の完成が早いこと、また環境に配慮した生産プロセスとなることで洗浄の難易度が上がり、早期洗浄技術の確立はそのまま電子部品の差別化にもつながるのである。

本稿では現在、電子部品の開発・生産に重要な因子を占めるようになった洗浄プロセスと当社製品「パインアルファ」を紹介する。特に環境問題の一つとして普及し始めている鉛フリーはんだ使用時のフラックス除去洗浄において、新たに発生している問題とその対策について解説する。



【洗浄】
・溶解・剥離・分散 ⇒ 湿式洗浄
・燃焼・分解 ⇒ 乾式洗浄

図-1 洗浄の基本概念

表-1 各種洗浄剤と洗浄プロセス

洗浄剤タイプ	洗浄工程				特徴							長所	短所	
	洗浄	粗リンス	仕上リンス	乾燥	洗浄性		乾燥性	安全性 (引火等)	環境	素材への影響				
					非極性	極性				樹脂類	金属			
〔溶剤系〕														
ハロゲン系	フロン、塩化メチレン等	溶剤	溶剤	溶剤	蒸気	○	×	○	○	×	△	○	・安全 ・洗浄、乾燥良好 ・金属に影響なし	・環境問題 大 ・一部、毒性問題 ・極性物除去性 低
揮発性溶剤系	アルコール、アセトン等 第4類1石	溶剤	溶剤	溶剤	蒸気	○	△	◎	××	△	△	○	・洗浄、乾燥良好 ・金属に影響なし	・危険性 大
炭化水素系	第4類2石、3石	溶剤	溶剤	溶剤	熱風 真空等	◎	×	△	×	△	△	○	・樹脂類溶解性良好 ・金属に影響なし	・危険性 大 ・極性物除去性 低
〔準水系〕														
危険物系	第4類2石、3石	溶剤系 (+界面活性剤)	水	水	熱風 真空等	○	△	△	△	○	△	△	・樹脂類溶解性良好	・危険性 中 ・極性物除去性 中 ・水の乾燥
準危険物系	アルコール水リンス (引火点：20～30℃) (パインアルファ ST-550)	溶剤系	アルコール /水	アルコール /水	熱風	○	△	○	×	○	△	△	・洗浄性 良好 ・乾燥性 良好 ・金属への影響 低	・危険性 中
非危険物系	パインアルファ (ST-100SX等)	溶剤系 (+界面活性剤)	水	水	熱風 真空等	○	○	△	○	○	△	△	・洗浄性 良好 ・安全	・水の乾燥 ・金属類への影響 中
〔水系〕														
(アルカリ等) 水希釈型		水希釈	水	水	熱風 真空等	△	○	△	○	○	○	△	・ほぼ安全	・水の乾燥 ・樹脂分洗浄性 低 ・金属への影響 中大

2 洗浄剤と洗浄方法

洗浄の基本概念を図-1に示す。洗浄とはすなわち、製品の生産プロセスにおいて、製品の表面上に付着している品質上好ましくない汚染物質を、

「洗浄」というプロセスによって表面から除去せしめる行為を言う。除去する方法によって大きく湿式と乾式の2つの方式に分けられるが、ここでは洗

浄剤を用いて洗浄を行う湿式のみを対象として解説する。

湿式洗浄の代表的な洗浄剤と洗浄プロセスを表-1に示す。

湿式洗浄で使用される洗浄剤は、洗浄剤組成及びその洗浄プロセスによって「溶剤系洗浄」「準水系洗浄」「水系洗浄」の3つのタイプに分けられる。

「溶剤系洗浄」とは文字どおり洗浄剤に溶剤を使用する、最も簡易なプロセスで洗浄を行うものである。古くフロン等に規制が入るまで大半の洗浄はこのタイプで行われていた。フロンは汚染物除去性に優れ、低毒性、不燃性で取り扱いが容易であり、かつ揮発

性の高さから乾燥性にも優れ、洗浄剤としては理想的なものであったが、オゾン層への影響、地球温暖化等の問題からほとんど使用できないものとなった。現在は第4類第2及び第3石油類である溶剤を使用する炭化水素系洗浄剤が、溶剤系洗浄の代表的なものとなっている。炭化水素系洗浄剤は、樹脂類、油分、脂分の除去性に優れ、安価で容易に使用できる反面、フロン類と異なって引火に対する危険性が高い

こと、揮発性が高くないのでフロン等に比較して乾燥性が劣ること、非極性溶剤を使用する場合、極性汚染物、イオン性汚染物の除去性に劣る等のデメリットがある。また近年はVOC規制の観点から問題視されることも多い。

「水系洗浄」とは洗浄剤組成の大半を水が占めている洗浄剤を用いた洗浄のことを言う。水系洗浄はその組成から安全に使用できるメリットがある反面、炭化水素等の溶剤に比較して油分、

鉛フリーはんだ対応 フラックス洗浄剤 「パインアルファ」について

機能材料事業部 奥村 辰也

脂分の除去性に劣る。また水が使用されることで排水処理が必要なこと、洗浄できる金属素材に制限があること、乾燥が難しい等の問題を有している。成分中にアルカリ成分や界面活性剤を有することが多く、他洗浄法に比較してパーティクル除去等に優れた洗浄剤は水系洗浄で設計されることが多い。

「準水系洗浄」とは「溶剤系洗浄」と「水系洗浄」とをミックスした形の洗浄法である。溶剤、あるいは溶剤成分を組成として多く含む洗浄剤で洗浄を行い、その後、水でリンス置換し乾燥するプロセスで洗浄を行う。準水系洗浄は溶剤系洗浄よりも極性汚染物の除去性に優れかつ溶剤系洗浄よりも安

全に使用でき、また水系洗浄よりも樹脂類、油分、脂分の除去性に優れている。その反面、水系洗浄が有するデメリット；排水処理が必要なこと、洗浄できる金属素材に制限があること、乾燥が難しい等をそのまま有している。

これら3つの洗浄法はそれぞれに一長一短があり、それぞれの洗浄法に適した用途に応じて使い分けされている。どうしても水分を嫌う素材の脱脂洗浄では溶剤系洗浄(炭化水素系洗浄)、少量の脱脂とパーティクル除去等では水系洗浄、汚染物が樹脂類と極性物質の混合物で被洗浄物上に多く付着している場合は、準水系洗浄を選択されることが多い。

- ・し、洗浄後表面清浄度の高い洗浄を実現
- ・被洗浄物素材に対しマイルドな洗浄剤組成
- ・適量の水分により、非危険物対応

これらの特徴を有するパインアルファST-100シリーズは、はんだ工程後のフラックス残渣除去に優れた効果を発揮、多くのユーザーに好評をもって採用されている。

今回これらフラックス除去用洗浄剤の中から、環境問題で普及し始めている鉛フリーはんだ対応洗浄剤について解説する。

表-2 洗浄剤 パインアルファ

洗浄用途	洗浄剤 (パインアルファ ST-)	洗浄対象 (事例)
フラックス洗浄	100S、100SX	半導体パッケージ 等
	100SD	ボールグリッドアレイ (BGA) 基板 等
	100SR、150R	リードフレーム 等
脱脂洗浄	100CA、100N	半導体製造用部品、各種精密部品 等
	650 シリーズ (希釈)	金属加工部品 等
	850 シリーズ (希釈)	金属加工部品 等
リンス剤	PA-100	鉛リッチハンダ用リンス剤
	700BR	鉛リッチハンダ&銅素材用リンス剤
	550	嫌水素材用リンス剤

3 準水系洗浄剤 「パインアルファ」

「パインアルファ」は当社にて開発した準水系工業用洗浄剤である。汚染物種、用途、被洗浄物素材等に応じて、種々の洗浄剤をラインナップしている。パインアルファの基本洗浄プロセスを図-2に、ラインナップ

を表-2に示す。
パインアルファの特徴を以下に列挙する。
・樹脂類、油分、脂分に対する高い溶解性、剥離性
・水リンス性に優れた洗浄剤組成を有

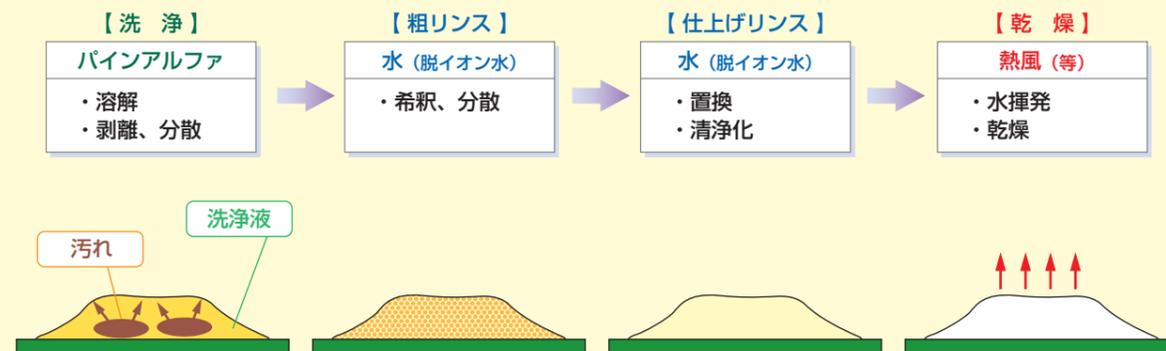


図-2 パインアルファの洗浄原理

4 鉛フリーはんだ対応洗浄剤

4-1. 鉛フリーはんだとは？

鉛フリーはんだとは、従来使用されてきた錫-鉛共晶はんだに替わって、鉛を使用しないはんだの総称である。合金組成としては錫-銀、錫-銅、錫-亜鉛、錫-銀-銅等が挙げられる。これらの中では錫-銀-銅合金が多く普及し始めている。表-3に錫-鉛共晶はんだと錫-銀-

銅鉛フリーはんだの合金組成と合金の融点を示す。表-3で示しているように錫-鉛共晶はんだと錫-銀-銅鉛フリーはんだ合金には、融点で約40℃の差がある(錫-銀-銅の方が融点が高い)。この40℃の融点差から、使用されるフラックス組成も従来の錫-鉛共晶はんだ中のフラックス組

成から変更されることとなる。ロジン系フラックスの代表的な組成を表-4に示す。これら組成中、ベース樹脂、活性剤等について従来よりも高温下で性能を発揮できる組成に変更されることとなる。

表-3 錫鉛-共晶はんだと錫-銀-銅鉛フリーはんだ比較

	錫-鉛共晶はんだ	錫-銀-銅鉛フリーはんだ
合金組成	Sn-37Pb	Sn-3.5Ag-0.5Cu
融点 (℃)	183	219

表-4 ロジン系フラックスの一般的な組成

構成成分	材 料	使用目的
ベース材	ロジン系化合物	はんだ接合部清浄化≒酸化物除去（高温時） 接合部表面コート、再酸化防止
活性剤	有機酸、ハロゲン化物	はんだ接合部清浄化≒酸化物除去（中高温時）
溶剤	アルコール類 等	粘度調整 等
その他	チキソ剤、ゲル化材 等	（クリームはんだ時）印刷適性向上 等

4-2. 鉛フリーはんだを使用した際の洗浄不良

鉛フリーはんだ；錫-3.5銀-0.5銅はんだを使用した場合の洗浄不良の状態を図-3に示す。鉛フリーはんだが使用された基板を従来どおりに洗浄を行うと、図の写りが示すように基板全面に白色異物が残存する。種々の調査により白色異物は、フラックス成分、あるいは被洗浄物上の何らかの成分とはんだ等金属成分との反応で生成したものであり、各種溶剤、洗浄剤、水のいずれにもほとんど溶解しない難溶性の化合物と判明している。

本反応生成物は錫-鉛共晶はんだでも生成するものだが、前述のように錫-銀-銅はんだになったことで、リフロー温度が高くなったこと、使用する活性剤種、量が変わったことで（活性度が強く、量も多くなる傾向）、錫-銀-銅はんだでは、はんだ工程で難溶性の反応生成物が多量に生成するようになった。その結果、洗浄

工程における除去不良、あるいはリンス工程における再付着が発生し、被洗浄物上全面に白色の異物残渣が残るのである。

なお、白色異物残渣が発生した場合の洗浄後工程への影響は以下のとおりである。

◆プリント基板の上に直接チップのはんだ接合を行う「フリップチップ実装」では、チップ実装後、アンダーフィル樹脂にてはんだ接合部が補強される。その際、前記残渣が存在していると、その残渣部でボイド（空孔）が発生する。ボイドはチップ実装部のはんだのマイグレーションを引き起こす空間となり、信頼性が損なわれる。

◆多量の残渣が吸湿することで、近傍のはんだ接合部でマイグレーションを引き起こしやすくなる。

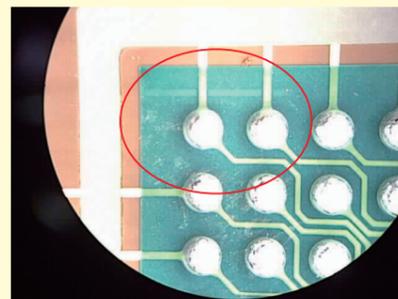


図-3 錫-銀-銅鉛フリーはんだ使用時の洗浄不良～白色付着物の発生

4-3. 鉛フリーはんだ対応洗浄剤 パインアルファST-180

当社ではこうした鉛フリーはんだ使用時の問題に対応すべく、特にフラックス残渣中に多量に生成してくる反応生成物の除去性を向上させたパインアルファST-180を開発、上市した。

パインアルファST-180の一般物性を表-5に示す。

パインアルファST-180は、従来のフラックス除去用洗浄剤：ST-100SX

と同様の物性を保ちながら、界面活性剤、添加剤の工夫により前記反応生成物に対する除去性、リンス時の再付着防止性を向上させた洗浄剤である。

パインアルファST-180の鉛フリーはんだに対する効果を図-4、図-5に示した。

図-4は、錫-銀-銅鉛フリーはんだ由来のフラックス残渣を溶解さ

せた洗浄剤を水に混合し、リンス工程時における再付着性を確認したものである。従来品のST-100SXでは水混合時、すぐに白濁、白色物が析出してくるのに対し、ST-180では濁りもなくきれいに混合されていることが確認される。これはST-180が、リンス工程時に白色物の析出がなく、再付着を抑える能力が高いことを示している。

表-5 鉛フリーはんだ対応洗浄剤～一般物性

	鉛フリーはんだ対応洗浄剤	従来品
	ST-180	ST-100SX
洗浄剤のタイプ	グリコールエーテル系	グリコールエーテル系
主な組成	グリコールエーテル 界面活性剤 添加剤（洗浄補助剤） 水	グリコールエーテル 界面活性剤 添加剤（洗浄補助剤） 水
外 観	無色透明	淡黄色透明
臭 気	微臭	微臭
比 重（20℃）	0.96	0.96
pH（20℃、5%水溶液）	5～8	6～7
粘度（B型、20℃、mPa・s）	9～11	9～11
水溶性	完全水溶性	完全水溶性
水分含有量（%）	5.0	3.0
引火点（消防法）	なし（非危険物）	なし（非危険物）

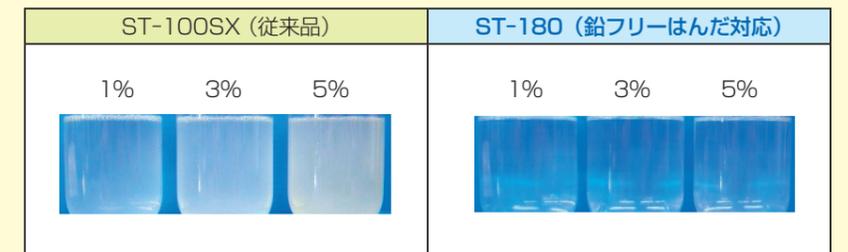


図-4 鉛フリーはんだ対応パインアルファST-180の効果1～フラックス、1%含有洗浄剤の想定リンス水への混合性

図-5は、実際に錫-銀-銅鉛フリーはんだを使用してはんだ付けを行った基板の洗浄性を比較したものである。従来品のST-100SXでは、洗浄剤中に同フラックスを3%含有させたもので洗浄を行うと、基板全

面に白色異物が確認されるのに対し、ST-180では同様に洗浄剤中にフラックスを3%含有させたもので洗浄を行っても、基板上に残渣は認められず良好な洗浄性を有していることが確認される。

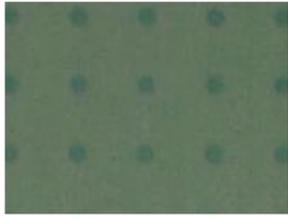
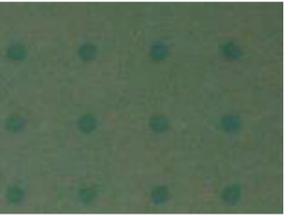
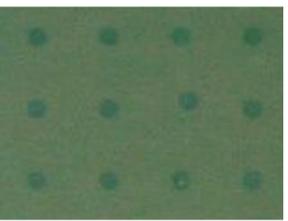
	ST-100SX (従来品)	ST-180 (鉛フリーはんだ対応)
フラックス 0%		
フラックス 3%		

図-5 鉛フリーはんだ対応パインアルファ ST-180の効果2
～洗浄基板の表面状態

鉛フリーはんだ対応
フラックス洗浄剤
「パインアルファ」について
機能材料事業部 奥村 辰也

5 おわりに

IT関連産業は、今後ますます開発のスピードが速くなると思われる。反面、今回解説したようなはんだ鉛フリー化、あるいはVOC規制等環境への配慮も同時に求められてくることが予想される。当事業部では、IT関

連産業における新規部品、デバイス等の品質、性能アップ、あるいは地球環境に優しい生産プロセスの確立に対し、それらの実現に貢献できる洗浄技術の開発を継続していく所存である。