

電子材料事業部 研究開発第二部 善福 和貴



1 はじめに

洗浄とは製品の機能、意匠性、信頼性等を阻害する可能性がある汚染物を除去し、予め定められた基準以下にすることである。特に、半導体、電子部品等は汚染物が製品に残ると性能、信頼性が著しく低下することがあり、生産品が製品(合格品)として完成するために、洗浄は欠くことの出来ないものとなっている。メーカーでの製品開発において、洗浄は品質(清浄度)に加え、単位時間当たりの処理数を増やしコストを下げる(設備の減価償却を含む)、環境に配慮することも要求される。このため洗浄は製品開発の初期段階から生産プロセスに深く関わり、製品化に貢献している。

このような洗浄には、かつてフロンと呼ばれるフッ素系溶剤を用いていた。フロンは洗浄性(特に脱脂洗浄性)、乾燥性、安全性(人体に対する安全性、不燃性)に優れ、溶剤自体が安価で蒸留再生も可能であったこと、また洗浄物に対し現在ほど高い清浄度が要求されていなかったことから多くの生産現場で使用された。しかし、1987年にモントリオール議定

書の採択により特定フロンの使用が禁止されたことを受け、各社で環境に配慮した代替洗浄剤が開発されてきた。

当社は電子部品の製造、はんだ実装に欠かせないフラックスの主成分であるロジンのトップメーカーであることから、フラックス洗浄分野にいち早く参入し、準水系洗浄剤「パインアルファ」を開発、1991年に上市した。その後も環境に配慮した製品開発を続け、2006年には世界で初めて鉛フリーはんだの洗浄問題を解決した洗浄剤「パインアルファST-180」を上市した。現在、世界市場におけるフラックス用洗浄剤は日本のメーカーのシェアが70%以上を占めており、そのうち約半分が当社製品である。

本稿では代表的な洗浄剤と当社製品「パインアルファ」を紹介する。また環境への配慮からハロゲンを使用しないフラックスが要求され急速に普及しつつあるが、この新たに登場したハロゲンフリーフラックスの洗浄で発生した問題とその対策についても解説する。

2 洗浄方法と洗浄剤

汚染物を除去する方法は、乾燥雰囲気下で洗浄する乾式洗浄と液体中で洗浄する湿式洗浄に大別できる。乾式洗浄はプラズマ、レーザー、オゾン等を利用し、汚染物を酸化、分解して除去する方法であるが、今回は洗浄剤を用いる

湿式洗浄について解説する。湿式洗浄は産業洗浄で最も汎用的に実施されている洗浄方法であり、その洗浄プロセスは「洗浄」「リンス」「乾燥」の3工程で構成される。各工程における目的を表-1に示す。

工程	目的
洗浄	汚染物を洗浄剤に溶解、分散し、洗浄物から汚染物を除去
リンス	汚染物を含む洗浄剤から清浄なリンス剤に置換
乾燥	リンス剤を乾燥

表-1 湿式洗浄の洗浄プロセス

湿式洗浄で使用する代表的な洗浄剤と洗浄プロセスを表-2に示す。洗浄剤は組成から、「非水系洗浄剤」、「水系洗浄剤」、「準水系洗浄剤」に分類で

きる。これら洗浄剤はそれぞれ一長一短があり、洗浄物、汚染物、必要清浄度に応じて使い分けられている。以下に各洗浄剤の特徴を解説する。

洗浄剤タイプ		洗浄工程			特徴				長所	短所
		洗浄	リンス	乾燥	洗浄性		乾燥性	安全性(引火性)		
					非極性	極性				
【非水系】 ハロゲン系	フッ素系、塩素系、臭素系	溶剤	溶剤	蒸気	○	×	◎	◎	安全(引火性) 乾燥性良好	環境問題 毒性問題(一部) 高価(一部)
炭化水素系	危険物4類 2石、3石	溶剤	溶剤	熱風、真空	◎	×	△	×	金属への影響 低 比較的安価	引火性 大 極性物除去性 低
揮発性 溶剤系	アルコール、エーテル、エステル類	溶剤	溶剤	蒸気	○	△	○	××	金属への影響 低	引火性 大
【水系】 水希釈型	アルカリ、界面活性剤	水希釈	水	熱風、真空	△	○	△	◎	安全(引火性) 安価	金属への影響 大 廃水処理
【準水系】 準危険物系	アルコール 水リンス (引火点20~30℃)	溶剤	アルコール/水	熱風、真空	◎	○	○	△	洗浄性良好 乾燥性良好	引火性 中
非危険物系	パインアルファ	溶剤(+界面活性剤)	水	熱風、真空	◎	○	△	○	安全(引火性) 洗浄性良好	金属への影響 中 廃水処理

表-2 各種洗浄剤と洗浄プロセス

ハロゲンフリー対応フラックス洗浄剤「パインアルファ」について

電子材料事業部 研究開発第二部
善福 和貴

【非水系洗浄剤】

非水系洗浄剤は水を含まない洗浄剤であり、ハロゲン系、炭化水素系、溶剤系（アルコール類）等がある。洗浄剤組成は一般に単一の溶剤、又は沸点の近い溶剤の混合物で構成されている。洗浄剤の特徴は、1品種の洗浄剤ですべての洗浄プロセスに使用でき（リンス専用液は不要）、洗浄装置の洗浄槽数に応じて清浄度の調整が可能なことである。また、汚染物との沸点差を利用すれば洗浄液の蒸留再生が可能であり、廃液量低減、ランニングコスト低減も可能となる。

ハロゲン系はフッ素系の一部を除きほぼ規制対象であるが、不燃性で、乾燥性に優れた洗浄剤である。乾燥性を利用して水洗浄後の水切り剤として使用することもある。フッ素系は非常に高価なため、用途が限定されている。

炭化水素系及びアルコール等の溶剤系は危険物であり、保管場所、指定数量、洗浄装置には防爆処理が必要等、取扱いには注意が必要である。また近年はVOC規制の問題もある。炭化水素系は各種工業に用いられる鉱物油に対し高い溶解力を示し、比較的安価であることから脱脂洗浄を中心に広く使用されており、一部フラックス洗浄にも使用されている。

【水系洗浄剤】

水系洗浄剤は水を主成分とし、洗浄力向上のためアルカリ、界面活性剤を少量添加した洗浄剤である。洗浄剤の大部分が水であるため非危険物であり、価格も安価である。他の洗浄剤に比べ使用に際しての制限や規制が少なく、将来も安定的に利用することが期待できる。主な用途は脱脂洗浄であるが、洗浄力は炭化水素系に比べ低く、水すぎが必要である。水を使うため金属部品の錆や変色、排水処理等の問題がある。

なお、半導体製造におけるシリコンウエハの表面処理、精密部品のパーティクル洗浄等には超純水を用いた水系洗浄が行われている。

【準水系洗浄剤】

準水系洗浄剤は、水系洗浄剤と溶剤系洗浄剤の両方の特性を有する洗浄剤である。洗浄剤組成は、溶剤を主成分とし、界面活性剤、又はそれに準ずる物質を添加したものである。高沸点の溶剤を使用しているため揮発せず、水やアルコールによる水すぎが必須である。初期の開発品では主溶剤に炭化水素系溶剤を用いていたが、近年はグリコールエーテル類が用いられており、洗浄性、臭気等が大幅に改善している。また洗浄剤に少量の水を添加して消防法上非危険物としていることが多く、炭化水素系洗浄剤より安全である。他の洗浄剤に比べ、高い清浄度が得られ、主な用途はフラックス洗浄である。水リンスを行う場合は水系洗浄剤と同様に金属の変色、排水処理等の問題がある。

3 準水系洗浄剤「パインアルファ」

「パインアルファ」は当社で開発した準水系洗浄剤である。パインアルファの基本洗浄プロセスを図-1に示す。パインアルファは汚染物、洗浄対象に応じて種々の洗浄剤を展開しており、ラインナップを表-3に示す。

パインアルファの特徴は以下の通りである。

- ・樹脂類、油脂分に対し高い溶解性を有する。
- ・水すぎ性に優れており、洗浄後に高い表面清浄度が得られる。
- ・洗浄物素材に対する影響が少ない。
- ・水を含み有しており、消防法上非危険物である。

これらの特徴を有するパインアルファシリーズは多くのユーザーから支持されている。

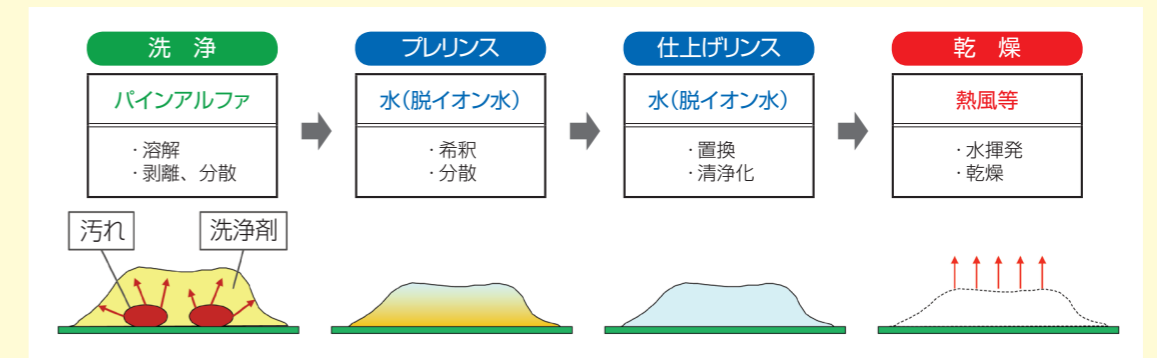


図-1 パインアルファの洗浄プロセス

洗浄用途	パインアルファ	洗浄対象
フラックス洗浄	ST-180、ST-180K	鉛フリーはんだ基板
	ST-100S、ST-100SX	半導体パッケージ
	ST-100SR、ST-150R	リードフレーム、銅系部品
	ST-400	油水分離型（鉛フリー対応）
	ST-230	水溶性フラックス
	ST-350N、ST-350VF	メタルマスク
脱脂洗浄	ST-100N、ST-100CA	半導体製造部品、各種精密部品
	ST-850シリーズ ST-650シリーズ	金属加工部品（希釈タイプ）

表-3 洗浄剤パインアルファ

ハロゲンフリー対応フラックス洗浄剤「パインアルファ」について

電子材料事業部 研究開発第二部
善福 和貴

4 ハロゲンフリー対応フラックス洗浄剤

4-1 ハロゲンフリーフラックスとは

電子部品の製造では部品の固定、電気的な接続のためはんだ接合が行われる。このはんだ接合は、溶融したはんだ金属と接合面金属の金属-金属結合により構築される。この際、各金属表面の酸化膜を除去する必要があり、この役割

を担っているのがフラックス中のロジン系化合物や活性剤と呼ばれる成分である。ハロゲンフリーフラックスは活性剤にハロゲン化物を使用せず、主に有機酸を使用するフラックスの総称である。表-4にフラックスの代表的な組成を示す。

構成成分	材料	添加目的
ベース剤	ロジン系化合物	はんだ接合部清浄化（酸化膜除去）、接合部表面コート、再酸化防止
活性剤	有機酸	はんだ接合部清浄化（酸化膜除去）
溶剤	アルコール類 等	粘度調整 等
その他	チクソ剤、ゲル化剤 等	（ソルダペースト時）印刷適正向上 等

表-4 ロジン系フラックス(ハロゲンフリー)の一般的な組成

ハロゲンフリーフラックスの問題は、従来の洗浄剤では洗浄出来ず、図-2のように製品に未溶解物が残ることである。これは有機酸系活性剤の活性度(酸化膜除去効果)が、ハロゲン系活性剤に比べ低いことに由来しており、従来品と同等のはんだ接合を行うためには、はんだ接合時の温度上昇、時間延長等の処置が必要になった。さらに活性剤以外のフラックス成分も接合条件に対応し、長時間の高

温下でも性能が発揮できるように変更しており、これらの結果フラックスの難洗浄化が進行した。

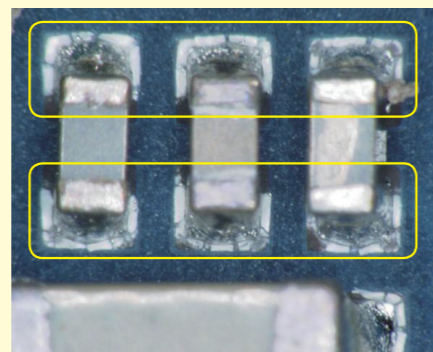


図-2 ハロゲンフリーフラックスの洗浄不良～白色残渣の発生

洗浄後の製品に未溶解物が残った場合の洗浄後工程への影響は以下の通りである。

①プリント基板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、補強のためはんだ実装部を樹脂で封止するが、未溶解物が存在

すると、その部分にボイド(空孔)が発生し、マイグレーションを引き起こす。

②パーティクル発生源としての問題。未溶解物が何らかの衝撃等で移動し、例えばセンサー部品や、駆動部分に付着すると、製品の動作不良が発生する。

4-2 ハロゲンフリー対応フラックス洗浄剤「パインアルファST-190」

当社はハロゲンフリーフラックスの問題を解決するため、洗浄剤組成を根本的に見直し、フラックスに対する溶解力を高めた「パインアルファST-190」を開発した。

パインアルファST-190の一般物性を表-5に示す。パインアルファST-190は従来品であるパインアルファST-180シ

リーズと同等の物性でありながら、溶剤、添加剤の改良によりフラックス溶解力を飛躍的に高めた洗浄剤である。特に洗浄液粘度は当社パインアルファシリーズで最も低く、狭隙間の洗浄にも対応出来る洗浄剤である。

	ST-190
主な組成	グリコールエーテル アルコール 添加剤（洗浄補助剤） 水
臭気	微臭
比重（20℃）	1.02
pH（5%水溶液）	9~11
粘度（B型 25℃ mPa・s）	7~9
水分含有量（%）	5.0
引火点（消防法）	なし（非危険物）

表-5 ハロゲンフリー対応フラックス洗浄剤～一般物性

ハロゲンフリー対応フラックス洗浄剤「パインアルファ」について

電子材料事業部 研究開発第二部
善福 和貴

図-3は試験用基板にハロゲンフリーソルダペーストを印刷、リフローしたものをパインアルファST-190とST-180Kで洗浄したものである。ST-180K洗浄品は

んだバンプを取り囲むように白色の未溶解物が残っているが、ST-190洗浄品は残渣がないことを確認出来る。

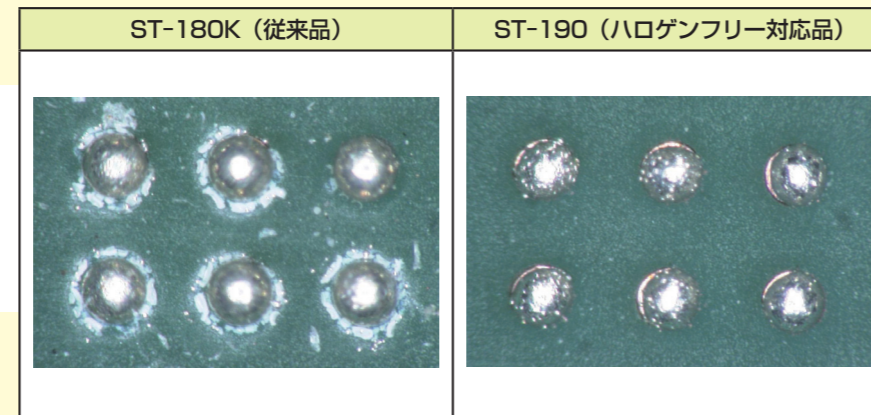


図-3 ハロゲンフリー対応フラックス洗浄剤パインアルファ ST-190の効果

5 おわりに

電気、電子産業は今後ますます開発のスピードが速くなり、製品の品質、性能も向上していくと考えられる。一方で今回解説したフラックスのハロゲンフリー

化等、環境への配慮も求めていくと予想される。当社は洗浄技術の開発を通じて、それらの実現に貢献する所存である。