

実装印刷配線板信頼性に関する研究

(第八報)

洗浄に関する研究

名古屋市工業研究所

中部エレクトロニクス振興会

平成 5 年 6 月

序

名古屋市は平成元年より共同研究制度を設け、業界共通の技術的問題の解決のために、当所と業界団体とが、経費等を分担し、共同して課題の解決に努めています。

中部エレクトロニクス振興会との共同研究「実装印刷配線板の信頼性に関する研究」で得られた成果を、これまで、「振動試験に関する研究」、「コネクタのはんだクラックに関する研究」、表面実装印刷配線板に関する研究」の各報告書にまとめ、参加企業以外の関連企業へも広くその成果の普及を行ってまいりました。

今回、平成4年度の共同研究「高密度実装印刷配線板の信頼性の向上とフロン対策」の成果の一部をとりまとめ「洗浄に関する研究」として、報告書を発行する運びとなりました。本報告書は、はんだ付けによって電子部品が取り付けられた後の印刷配線板の洗浄および無洗浄を含む、フロン全廃にともなう対策技術についての研究であります。

本報告書が、関係業界の実装印刷配線板の信頼性向上に寄与することはもとより、関係各位にご高覧いただき、フロン全廃に対してお役に立つことができることを期待しております。

名古屋市工業研究所
所 長 寺田 仁計

実装印刷配線板に関する研究

—技術委員会研究報告書第八報発行に当たって—

中部エレクトロニクス振興会は、会員企業間の情報交換、共通技術の導入や課題解決のための研究、さらには毎年恒例となっている中部エレクトロニクスショーの開催などを通じて、当地区のエレクトロニクス事業の振興を図るために活動しております。

当会組織の中で、技術委員会は、会員企業が抱えている基本的な共通問題の研究により、その成果を生かして、技術力の向上を図ることを目的としております。

技術委員会は7つの分科会から構成されています。それぞれのテーマは第1分科会から順に、振動に関する研究、表面実装に関する研究、加速試験と実際の相関、無洗浄フラックスと信頼性（リファレンスとしてのフロン洗浄）、ロジン系フラックス使用時の水洗浄と信頼性、水溶性フラックス使用時の水洗浄と信頼性、脱フロン関連情報調査（機械・電子部品の洗浄等）となっております。

各分科会の活動成果は、研究が一段落したところで、報告書としてまとめられて発行されてきました。

今回の報告書は名古屋市工業研究所と当会との平成4年度の共同研究「高密度実装配線板の信頼性向上とフロン対策に関する研究」において得られた成果報告であります。主に第4、5、6分科会の研究成果を”実装印刷板の信頼性に関する研究”第八報としてまとめたものであります。歴大な実験がベースとなっており、非常に実戦的な知見が得られる内容となっております。

技術委員会は今後も活発に活動を続けてゆくつもりでおります。皆様のかかわらぬご理解とご支援を、今後ともよろしく願いいたします。

終わりに、この度の共同研究には名古屋市より格別のご配慮を賜ったことに深く謝意を表すとともに、本研究を進めるにあたり、ご指導いただいた東北大学名誉教授眞野國夫先生をはじめ、愛知県工業センター主任研究員盛田耕作先生に心からお礼を申し上げます。

中部エレクトロニクス振興会
技術委員会
委員長 水谷 集治

<目次>

1. はじめに	1
2. 研究の目的	2
3. 活動経過	3
4. 試験方法	4
4-1 試験目的	4
4-2 試料パラメータ	4
4-2-1 フラックス等	4
4-2-2 洗浄方式	4
4-2-3 実装基板	4
4-2-4 テスト基板	5
4-2-5 単体部品	5
4-3 評価試験項目	5
4-3-1 テスト基板の測定項目	5
4-3-2 実装基板の測定項目	5
4-4 試験条件と試験設備、測定機器	10
4-4-1 高温高湿電圧印加試験	10
4-4-2 高温高湿放置試験	13
4-4-3 温湿度サイクル試験	15
4-4-4 二酸化硫黄腐食試験	18
4-4-5 硫化水素腐食試験	22
4-4-6 部品単体試験	24
5. 試験試料	26
5-1 試料基板	26
5-1-1 テスト基板	26
5-1-2 実装基板	29
5-1-3 部品単体基板	35
5-2 使用フラックス	38
5-2-1 フローフラックス	38
5-2-2 クリームはんだ	39
5-2-3 糸はんだ	41
5-3 洗浄方法	43
5-3-1 洗浄剤	43
5-3-2 リンス剤	44
6. 測定、検査方法	45
6-1 イオン残渣測定	45
6-2 絶縁抵抗測定	46
6-3 定点測定	48
6-3-1 操作要領	48

6-3-2	測定順序	48
6-3-3	測定箇所	50
6-4	機能検査	51
6-4-1	機能検査項目	51
6-5	部品単体測定	52
6-5-1	トランジスタの特性	52
6-5-2	部品の特性値測定方法	53
6-6	ミニバイヤホール断面写真試料作製方法	54
6-7	実装基板スルーホール部成分分析試料作製方法	56
6-8	残渣成分分析試料作製方法	59
7	試験結果と考察	61
7-1	イオン残渣試験	61
7-1-1	イオン残渣結果	61
7-1-2	実装基板の考察	61
7-1-3	テスト基板(銅)の考察	62
7-1-4	テスト基板(はんだ)の考察	63
7-1-5	非水系洗浄の考察	63
7-1-6	フラックスの違いによる考察	63
7-1-7	洗浄方式の違いによる考察	64
7-1-8	未洗浄基板の考察	64
7-1-9	総合評価	64
7-2	高温高湿試験	71
7-2-1	絶縁抵抗測定結果	71
7-2-2	テスト基板の目視結果	76
7-2-3	テスト基板の残渣成分分析結果	79
7-2-4	実装基板の定点測定結果	83
7-2-5	実装基板の機能検査結果	89
7-2-6	実装基板の目視結果	89
7-2-7	実装基板のミニバイヤホール断面結果	93
7-2-8	テスト基板のマクレーション観察結果	96
7-2-9	テスト基板のマクレーション成分分析結果	102
7-3	温湿度サイクル試験	109
7-3-1	絶縁抵抗測定結果	109
7-3-2	テスト基板の目視結果	114
7-3-3	テスト基板の残渣成分分析結果	118
7-3-4	実装基板の定点測定結果	122
7-3-5	実装基板の機能検査結果	128
7-3-6	実装基板の目視結果	129
7-3-7	実装基板のミニバイヤホール断面結果	135
7-3-8	実装基板の残渣成分分析結果	138

7-4	二酸化硫黄腐食試験	142
7-4-1	絶縁抵抗測定結果	142
7-4-2	テスト基板の目視結果	146
7-4-3	テスト基板の残渣成分分析結果	149
7-4-4	実装基板の定点測定結果	153
7-4-5	実装基板の機能検査結果	159
7-4-6	実装基板の目視結果	160
7-4-7	実装基板のミクロン断面結果	166
7-4-8	実装基板の残渣成分分析結果	169
7-5	硫化水素腐食試験	174
7-5-1	絶縁抵抗測定結果	174
7-5-2	テスト基板の目視結果	177
7-5-3	テスト基板の残渣成分分析結果	180
7-5-4	実装基板の定点測定結果	183
7-5-5	実装基板の機能検査結果	185
7-5-6	実装基板の目視結果と成分分析結果	186
7-5-7	実装基板のミクロン断面結果	199
7-5-8	実装基板の残渣成分分析結果	202
7-6	部品単体試験	205
7-6-1	未洗浄基板での比較	205
7-6-2	非水系洗浄基板での比較	206
7-6-3	フロン洗浄基板との比較	206
7-6-4	目視結果（フラットビニール電線、シリコン放熱シート）	207
7-6-5	総合評価	207
7-6-6	各試料の変化に対する補足	208
8.	まとめ	212
8-1	洗浄実験品のフラックスに関する作業性	212
8-2	目視との関連	212
8-3	各種の試験を終えての評価	212
8-4	総合評価	213
8-4-1	評価方法	213
8-4-2	評価結果	215
8-4-3	考察	216
8-5	今後の課題	216
8-6	反省	217
9.	おわりに	218
10.	参考文献	219
11.	脱フロン関連情報調査資料	220
11-1	脱フロン関連メーカー	221

1. はじめに

オゾン層破壊物質の規制を検討するモントリオール議定書締約国会議第6回作業部会が、1992年4月6日ジュネーブで開催され、国連環境計画（UNEP）事務局から「各種フロンとハロン、四塩化炭素、トリクロロエタン、の生産、消費を1996年以後全廃する（4年繰り上げ実施）」新提案が行われた。そして1992年11月、コペンハーゲンで開催された第4回締結国会議で上記案が採択された。条約批准は未了であるが日本もこの案で推進される事となり、我々も待った無しで脱フロンの世界的要求に答えねばならない状況となっている。

現在、電子装置の重要要素である実装印刷配線板の一般的な製造方法は、印刷配線板に部品を装着し、フラックスを塗布し、予熱乾燥し、はんだにより部品の足とランド間を繋ぎ付けている。この製法では、耐用期間満了以前に残渣中の塩素などが原因となる腐食に因りパターン断線を起こすクレームが時々あるので品質安定化のため特定フロン113等を用いて洗浄している。

参加各社に於ける特定フロンの使用量削減方法としては、極力大気中に逃がさない工夫で対応したり、無洗浄化を推進したり、水洗浄の検討をしたりしているのが現状である。

この特定フロンに依る洗浄に至った経緯を考えると、メチルアルコールによる洗浄でアクリル系樹脂がダメージを受けた事、シンナーによる洗浄で印刷文字が消失した事、トリクロロエタンによる洗浄で電解コンデンサーのシール剤のゴムが膨潤しアルミニウム箔を腐食し容量抜けの原因と成った事、等などの痛い目に合い、辿り付いたのが特定フロンによる洗浄であった。実装印刷配線板上には色々の素材で構成された部品が実装されるため、全ての素材にダメージを与えない、尚且つ洗浄力の強い洗浄剤で残留しない事が重要である。これに最適な洗浄剤が特定フロンCFC113等であった。

我々はこれら苦い経験をふまえ、これまでの特定フロン113等による洗浄法から新しい洗浄法または無洗浄法へと切り換えるために各種データが必要となり、其れら洗浄技術の比較評価の研究及び関連技術の情報調査を行った。

今回の研究では、実験班として下記3分科会

- 1) 第4分科会（無洗浄フラックスと信頼性 リファレンスとしてのフロン洗浄）
- 2) 第5分科会（ロジン系フラックス使用時の水洗浄と信頼性）
- 3) 第6分科会（水溶性フラックス使用時の水洗浄と信頼性）

を設置し、試料基板として16通りの加工を施した実装印刷配線板128枚と楕形電極を用いたテスト基板128枚を作り、それぞれを温湿度サイクル試験、高温高湿放置試験、高温高湿電圧印加試験、二酸化硫黄腐食試験、硫化水素腐食試験、イオン残渣試験を試み、脱フロンの手掛かりを得た。また脱フロンの為の情報収集分科会を別に設置して情報収集に努めたので此処に纏めて報告する次第である。

2. 研究の目的

フロンは1930年にGM社のトーマス・ミジュリーにより初めて合成、発表されて以来、冷媒、エアゾール用噴射剤、特に電子工業関連では実装印刷配線板のハンダフラックス洗浄剤に広く使用されてきた。しかし、1974年、米国カルフォルニア大学のローランド教授らが、「フロンは成層圏のオゾン層を破壊する。」と発表したことに端を発し、フロン使用に関して年々規制が強まってきている。そして、ついに1995年までにフロンの使用を全廃することがほぼ確実となった。一時期、代替フロンがフロンの代替品として有力視されたことがあった。しかし、代替フロンもフロンほどではないにしても少なからずオゾン層を破壊し、また、代替フロンは人体に有害とする意見もあることにより、代替フロンの使用もままならない。従って、実装印刷配線板を生産している電子工業メーカーは、フラックス洗浄剤としてフロンの代替品を見つけることが急務となっている。

現在、フロンを使用しない電子部品の主な実装方法として、

1. 水溶性フラックスを用いてはんだ付けした後、それを水で洗浄・除去する方法。
2. アルコールまたは非水溶性溶剤ではんだフラックスを洗浄・除去する方法。
3. 無洗浄のまま信頼性が保証されるはんだフラックスを使用する方法。

の3種類が提案されている。そして、これ等の実装方法に見合ったはんだ用フラックス、あるいは、フラックス除去用洗浄剤が数多く発表されている。

しかし、上記の実装技術の有効性については十分に確証がなされていない。そのため各自の企業実態に合った実装方法を選択するには、それ等の特徴を明確にする必要がある。

そこで、実際の生産現場に即して、上記の3種類の方法で同一仕様の印刷配線板に電子部品を実装し、その印刷配線板の環境試験を通して、各洗浄方法の有効性を検討した。

3. 活動経過

下記のような日程で活動してきた。

平成4年	4月	技術委員会にて各分科会のテーマ決定と発表 第4分科会 無洗浄フラックスと信頼性 リファレンスとしてのフロン洗浄 第5分科会 ロジン系フラックス使用時の水洗浄と信頼性 第6分科会 水溶性フラックス使用時の水洗浄と信頼性
	5月	第4、5、6分科会は共同で研究を進める事に決定 無洗浄、水洗浄、フロン洗浄システムにおける評価試験項目の確認 評価試験に使用する試料数の確認 実装基板 - 128枚 テスト基板 - 128枚 実験基板の決定、発注 評価試験場所の決定
	6月	評価実験用フラックス、洗浄剤等の決定
	7月	評価実験用試料の準備
	8月	評価実験用試料の組立 評価実験の役割分担 評価実験開始
	9月	評価実験日程に従い、データ収集開始
	10月	部品単体の洗浄液、無洗浄フラックスの実験開始
	11月	実験終了の試料を目視検査
	12月	試料の写真撮影を実施
平成5年	1月	ミニバイヤー部の断面電子顕微鏡写真撮影 ミニバイヤー部の成分分析実施 各試験データのまとめ
	2月	各試験データの分析、評価
	4月	白色残渣の成分分析実施
	5月	マイグレーションの観察
	3月～6月	報告書の作成

4. 試験方法

4-1 試験目的

1) 第4分科会

無洗浄フラックスを使用した実装印刷配線板と、ロジン系フラックスを使用しフロン洗浄した実装印刷配線板とを比較して、無洗浄フラックスを使用した実装印刷配線板の信頼性を評価した。

2) 第5分科会

ロジン系フラックスを使用し非水系洗浄した実装印刷配線板と、ロジン系フラックスを使用しフロン洗浄した実装印刷配線板とを比較して、ロジン系フラックスを使用し洗浄した実装印刷配線板の信頼性を評価した。

3) 第6分科会

水溶性フラックスを使用し水洗浄した実装印刷配線板と、ロジン系フラックスを使用しフロン洗浄した実装印刷配線板とを比較して、水溶性フラックスを使用し水洗浄した実装印刷配線板の信頼性を評価した。

4-2 試料パラメータ

4-2-1 フラックス等 (表4-2-a参照)

試料基板 (テスト基板、実装基板) の洗浄方式を考慮し、下記の3種類にフローフラックス、クリームはんだ、及び糸はんだを分類して使用した。

- 1) 無洗浄フラックスA、B、C
- 2) 水溶性フラックスA、B、C
- 3) ロジン系フラックスA、B、C

4-2-2 洗浄方式 (表4-2-b、c参照)

本報告書では洗浄方式名を下記6種類の名称で表現した。

- 1) 無洗浄
- 2) 水洗浄
- 3) フロン洗浄
- 4) 非水系洗浄1 (アルコール系) クリンスルー 750H
- 5) 非水系洗浄2 (油脂系) テルペンクリーナ EC-7R
- 6) 非水系洗浄3 (シリコン系) テクノケア FRW-17

4-2-3 実装基板

萩原電気㈱提供品

- 1) 基板材質: ガラス基材エポキシ樹脂銅張基板
- 2) 使用部品: 各種電子部品 (表5-1-c参照)
- 3) 実装基板試験内容と基板番号 (表4-2-f参照)

4-2-4 テスト基板

IPC多目的用テストパターン〔IPC-B-25〕を用いた。

(以降テスト基板と呼ぶ。)

- 1) 銅パターンのテスト基板(以降テスト基板(銅)と呼ぶ。)
- 2) はんだレベラーのテスト基板(以降テスト基板(はんだ)と呼ぶ。)
- 3) テスト基板試験内容と基板番号(表4-2-g参照)

4-2-5 単体部品

実装基板に実装されていない電子部品等を用いた。

- 1) 基板:チップ基板、継電器基板
- 2) 使用部品:チップ抵抗、チップトランジスタ、継電器、フラットケーブル
(アイホン[®]提供品)
- 3) 試料作成方法と基板番号(表4-2-e参照)

4-3 評価試験項目

4-3-1 テスト基板の測定項目

- 1) イオン残渣測定
- 2) 絶縁抵抗値測定
 - 高温高湿電圧印加試験
 - 温湿度サイクル試験
 - 二酸化硫黄腐食試験
 - 硫化水素腐食試験

4-3-2 実装基板の測定項目

- 1) 定点測定
 - 高温高湿放置試験
 - 温湿度サイクル試験
 - 二酸化硫黄腐食試験
 - 硫化水素腐食試験
- 2) 機能検査
 - 高温高湿放置試験
 - 温湿度サイクル試験
 - 二酸化硫黄腐食試験
 - 硫化水素腐食試験

表4-2-a 洗浄方式別使用材料一覧表

洗浄方式	フラックス 種類	基板 枚数	基板N°	使用材料				
				クリーム はんだ	70-フラックス	糸はんだ(ヤニ入)		
無洗浄	A	8 (4)	1001..8 (1001..4)	FM2-RMA 日本アルミット	NH100V アサヒ化学	RH63A 内橋金属		
	B	8 (4)	1101..8 (1101..4)	SQ-1030SZ H-1 タムラ化研	AHQ3100M アサヒ化学	ソルダ-エース 01 日本ケンマ		
	C	8 (4)	1201..8 (1201..4)	6220M84C 日本ケンマ	NR2101F 日本ホリテック	60ST-4A タチバナ金属		
水洗浄	A	8 (4)	2001..8 (2001..4)	CS63S-WA 10-A56 日本アルファメタル	JS-W3F 山栄化学	CCS-106 タムラ製作所		
	B	8 (4)	2101..8 (2101..4)	PS10-950A-FW3 ルマ化成	ソルボント K183 日本アルファメタル	CCS-106 タムラ製作所		
	C	8 (4)	2201..8 (2201..4)	SQW-1030-SN-7 タムラ化研	ソルダ-ライトTF-40F タムラ化研	CCS-106 タムラ製作所		
非 水 系 洗 浄	1	A	24 (12)	3001..8 (3001..4)	SQ-1030SZ H-1 タムラ化研	HF-206D 日立化成	60ST-4A タチバナ金属	
				3101..8 (3101..4)				
				3201..8 (3201..4)				
	2	B	24 (12)	3301..8 (3301..4)	SPT-73-63 M10 千住金属	AGF-200J-3 アサヒ化学	RH63A 内橋金属	
								3401..8 (3401..4)
								3501..8 (3501..4)
	3	C	24 (12)	3601..8 (3601..4)	SE3-M80 日本ケンマ	MH-820V タムラ化研	GXM3 石川金属	
								3701..8 (3701..4)
								3801..8 (3801..4)
フロン洗浄		8 (4)	4001..8 (4001..4)	SPT-73-63 M10 千住金属	AGF-200J-3 アサヒ化学	RH63A 内橋金属		

• 基板N°で” 1001..8” は基板N°1001から1008を意味する。

• 基板枚数と基板N°の上段は実装基板、下段の () 内はテスト基板を表しています。