

実装印刷配線板信頼性に関する研究

(第九報)

無洗浄化による脱フロンの研究

名古屋市工業研究所

中部エレクトロニクス振興会

平成7年1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」、「洗浄に関する研究」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5，6両年度の共同研究「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」の成果の一部をとりまとめ「無洗浄化による脱フロンの研究」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無洗浄化による、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、関係各位に御高覧いただき、フロン全廃に対して、何等かの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

表面実装印刷配線板に関する研究

—技術委員会研究報告書第九報発行に当たって—

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います。

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います。

技術委員会は4つの分科会から構成されています。それぞれのテーマは下記のようなになっています。

第1分科会：振動に関する研究

第2分科会：表面実装に関する研究

第3分科会：加速試験と実際の相関

第4分科会：無洗浄化による脱フロンの研究

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5、6両年度の共同研究「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、「実装印刷板の信頼性に関する研究（無洗浄化による脱フロンの研究）」第九報としてまとめたものであります。また、この研究は第4分科会が、平成5年7月から共同で行ってきたものあり、歴大な実験がベースとなっており、非常に実践的な知見が得られる内容となっています。

技術委員会は今後も活発に活動を続けてゆくつもりであります。皆様のかかわらぬ御理解と御支援を、今後ともよろしくお願いいたします。

終わりに、この度の共同研究には名古屋市より格別の御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、御指導いただいた中部大学副学長岩田幸二先生をはじめ、愛知県工業技術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、他	2 ~ 3
2.1 目的	
2.2 現状	
2.3 産業用基板と民生用基板の違い	
2.4 本研究会員のニーズ	
2.5 本計画の進め方	
2.6 本報告書の内容	
2.7 活動経過	
3. 調査 (第1ステップ)	4 ~ 14
3.1 メーカー試験データ	
3.2 考察	
4. 実験1 (第2ステップ)	15 ~ 50
4.1 試料 (フラックス等)	
4.2 水溶液抵抗試験	16 ~ 22
4.2.1 テーマ	
4.2.2 目的	
4.2.3 試験条件	
4.2.4 試料の作り方	
4.2.5 試験機器等	
4.2.6 試験方法	
4.2.7 測定方法	
4.2.8 評価方法	
4.2.9 試験日程	
4.2.10 水溶液抵抗測定結果	
4.2.11 考察	
4.3 銅鏡腐食試験	23 ~ 26
4.3.1 テーマ	
4.3.2 目的	
4.3.3 試験条件	
4.3.4 試料の作り方	
4.3.5 試験機器等	
4.3.6 試験方法	
4.3.7 評価方法	
4.3.8 試験日程	
4.3.9 試験結果	

4.4	銅板腐食試験	27 ~ 32
4.4.1	テーマ	
4.4.2	目的	
4.4.3	試験条件	
4.4.4	試料の作り方	
4.4.5	試験機器等	
4.4.6	試験方法	
4.4.7	評価方法	
4.4.8	試験日程	
4.4.9	試験結果	
4.4.10	考察	
4.5	絶縁抵抗試験	33 ~ 38
4.5.1	テーマ	
4.5.2	目的	
4.5.3	試験条件	
4.5.4	試料の作り方	
4.5.5	試験機器等	
4.5.6	試験方法	
4.5.7	評価方法	
4.5.8	試験日程	
4.5.9	試験結果	
4.5.10	考察	
4.6	電圧印加耐湿性試験	39 ~ 50
4.6.1	テーマ	
4.6.2	目的	
4.6.3	試験条件	
4.6.4	試料の作り方	
4.6.5	試験機器等	
4.6.6	試験方法	
4.6.7	評価方法	
4.6.8	試験日程	
4.6.9	試験結果	
4.6.10	X線マイクロアナライザーによる分析	
4.6.11	考察	
5.	試験結果のまとめ	51 ~ 54
5.1	カタログ値と試験結果の相違	
5.2	Ⅱ形電極とⅢ形電極の相違	
5.3	楕形基板のブランクと試験フラックスの相違	

6. 反省と今後の取り組み 55 ~ 57

6.1 JIS試験の考察

6.2 実験1 (第2ステップ) の反省

6.3 実験2 (第3ステップ) の進め方

7. おわりに 58

付1. 参考データ 付-1 ~ 付-2

付2. 参考文献 付-3 ~ 付-5

付3. 写真 付-6 ~ 付-33

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、フラックスを塗布、予熱乾燥、その後はんだにより部品の足とランド間を鑢付けしている。この製法では、耐用期間満了以前に残渣中の塩素等が原因となる腐食に因りパターンの断線を起こすクレームが時々あり品質安定化のため特定フロン113等を用い洗浄を行っている。

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にて対応、無洗浄化を推進、水洗浄の検討等を行っ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、シンナーによる洗浄で印刷文字が消失した、トリクロロエタンによる洗浄で電解コンデンサ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、等の痛い目に合い、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種々の素材で構成された部品が実装されており、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、平成4年～平成5年にかけて下記分科会を発足し、脱フロンの研究を行い、「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」として報告書をまとめた。

- 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）

そこで、次のステップとして、平成5年7月に上記3分科会を統合して第4分科会（無洗浄化による脱フロンの研究）を発足し、その研究を平成6年12月まで行ってきた。

試験としては、液状フラックスとソルダペーストを「JIS Z3197」の試験方法に従い、水溶液抵抗試験、銅鏡腐食試験、銅板腐食試験、絶縁抵抗試験、電圧印加耐湿性試験を行い、液状フラックスとソルダペーストの評価を行った。この各種試験は研究メンバー全員が初めて取り組んだものであり、不備な点は多々あったが、ここに報告書としてまとめた。

2. 研究の目的、他

2.1 目的

無洗浄の実力を明確にすることにより、感覚的に捉えられている無洗浄基板の品質を明らかにして、産業用にも採用できるかの判断材料を得る。

2.2 現状

- (1) 民生用基板は無洗浄化されつつある。
- (2) 産業用基板は絶縁抵抗、腐食、誘電率等の品質に疑問があるため（説明されていないため）、他社の動向を考えて、採用を控えている。

2.3 産業用基板と民生用基板の違い

- (1) 保証期間（製品寿命）が違う。
 - (1.1) 民生用基板：5年
 - (1.2) 産業用基板：10～15年
- (2) 使用条件が違う。（連続、断続）
- (3) 使用環境が違う。（屋外、屋内）

2.4 本研究会員のニーズ

- (1) 民生用基板より実装密度の高い産業用基板を無洗浄で行きたい。
- (2) 大電流の流れる電源基板に使える無洗浄フラックスを選定したい。
- (3) 無洗浄フラックスのコーティング作用と現コーティング剤との防湿能力を比較したい。
- (4) 無洗浄フラックスでの基板検査時におけるコンタクトプローブの接触性を調べたい。
- (5) 前処理（はんだレベラー、銅パターン、金フラッシュ、プリフラックス等）及び基板（紙エポ、ガラエポ等）の違いによる無洗浄フラックスの影響を調べたい。
- (6) スルーホールのある基板でソルダレジストを印刷した基板で評価したい。

2.5 本計画の進め方

上記ニーズの1)、5)、6)を本研究のニーズとして下記の進め方とした。

(1) 調査 …… 第1ステップ

無洗浄用の液状フラックスとソルダペーストをカタログデータで比較する。

(2) 実験1 …… 第2ステップ

- (2.1) JIS Z3197の試験方法を修得する。
- (2.2) カatalogデータとJIS Z3197の試験結果との比較を行う。
(中パターン、ソルダレジスト無しの楕形基板を用いる。)
- (2.3) 細パターン、ソルダレジスト無しの楕形基板を用い、JIS Z3197の試験を行い、(2.2)の比較を行う。

(3) 実験2 …… 第3ステップ

実際の基板（ソルダレジスト有り）にて確認する。

2.6 本報告書の内容

本報告書は上記の調査及び実験1（水溶液抵抗試験、銅鏡腐食試験、銅板腐食試験、絶縁抵抗試験、電圧印加耐湿性試験）の結果をまとめた。実験データ及び写真は本報告書の後ろに掲載した。

2.7 活動経過

下記のような日程で活動してきた。

- 平成 5年 7月 平成4年度の3分科会（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）を統合して第4分科会（無洗浄化による脱フロンの研究）を発足した。
- 平成 5年 8月 無洗浄技術に関する技術セミナーを行い基礎知識を修得
1. 平成5年9月：基板洗浄の評価技術（化研テック㈱）
 2. 平成5年9月：無洗浄システム（大同ほくさん㈱）
 3. 平成5年10月：無洗浄はんだ付け技術、無洗浄システム
（㈱日本スペリア社）
 4. 平成5年10月：無洗浄はんだ付け技術（㈱ソルテック・ジャパン）
 5. 平成5年11月：無洗浄はんだ付け技術、無洗浄システム（タムラ化研㈱）
 6. 平成5年11月：信頼性試験、環境試験の動向（タバイエスペック㈱）
- 平成 6年 2月 7. 平成6年2月：腐食性ガス試験について（スガ試験機㈱）
- 3月 「無洗浄化による脱フロンの研究」の実験計画書の作成
- 4月 フラックス、ソルダペーストの技術資料収集
- ） マイグレーションに関する文献の収集
- 5月 フラックス、ソルダペースト及び試験試料の入手
- 6月 水溶液抵抗試験の実施
- 7月 銅鏡腐食試験の実施及び評価
- 8月 銅板腐食試験の実施及び評価
絶縁抵抗試験の実施及び評価
電圧印加耐湿性試験の実施及び評価
- 9月 基板生成物の成分分析試料の作成
- 10月 報告書の作成
- ）
- 平成 7年 1月

3. 調査結果 (第1ステップ)

3.1 メーカー試験データ

液状フラックス及びソルダペーストの試験規格として、JIS規格、MIL規格、IPC規格及びメーカ自主規格等があり、メーカ各社のカタログ掲載データも様々な規格に準じた試験結果が示され、一元的に信頼性を把握できず苦慮する 경우가多々ある。

そこで、最も一般的である

JIS Z 3197 (はんだ付用樹脂フラックス試験方法)

の試験方法にしたがった特性値をもって、各種液状フラックス及びソルダペーストの信頼性を把握できないものかと考え、メーカ各社の協力のもと JIS Z 3197 に準じた試験がなされておれば、その試験結果を載いた。

表3.1.1,2,3,4,5 は、JIS規格に準じた液状フラックスのメーカ試験データである。

表3.1.6,7,8,9,10は、JIS規格に準じたソルダペーストのメーカ試験データである。

3.2 考察

(1) 銅板腐食試験

全試験データとも"合格"と記載されていた。

(2) 銅鏡腐食試験

ほぼ全試験データとも"合格"と記載されており、一部試験データでは"うすくなる"と記載されていた。

残渣にて評価を行っているメーカもあった。

(3) 銅細線腐食試験

半数強のメーカは、記載がなかった。

記載されたメーカは、"合格"または"3%以下"となっていた。

(4) 水溶液抵抗試験

全メーカにて試験がなされているが、一部メーカはMIL規格によるデータが記載されていた。

ほぼ全試験データとも $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上の規格値は満たしていた。

(5) 絶縁抵抗試験・電圧印加耐湿性試験

試験データのうち約70%以上は、初期抵抗値 $1 \times 10^{14} \Omega$ 以上の試料で行なわれており、96時間後の抵抗値は、ほぼ全試験データとも $1 \times 10^{12} \Omega$ 以上の規格値は満たしていた。

絶縁抵抗試験は、2形のくし形電極の試験データは全メーカとも記載されていたが、1形のくし形電極は半数強のメーカで記載がなかった。

(6) 広がり試験

全試験データとも80%以上は満たしており、特にソルダペーストのほぼ全試験データは90%以上であった。

表3.1.1 J I S規格に準じたメーカー試験データ（液状フラックス）

試験方法の種類 (JIS-Z-3197)	適用 項目	タムラ化研(株)					
		ULF-300R-12	ULF-500VS	RM-26-15	TNF-500VS		
乾燥度	6.2	合格	合格	合格	合格		
粘度	6.3	4.3±1.0 CPS レト・ウト・粘度計	3.4±1.0 CPS レト・ウト・粘度計	3.6±1.5 CPS レト・ウト・粘度計	3.1±1.0 CPS レト・ウト・粘度計		
比重	6.4	0.818±0.007	0.806±0.005	0.825±0.007	0.796±0.005		
塩素含有量	6.5	0.08±0.02 wt%	0.04±0.01 wt%	非検出	0.02±0.01 wt%		
銅板腐食	6.6.1	合格	合格	合格	合格		
銅鏡腐食	6.6.2	わずかに輪郭が うすくなる	合格	合格	合格		
銅細線腐食	6.6.3	合格	合格	合格	合格		
水溶液抵抗	6.7	$8.0 \times 10^4 \Omega \text{cm}$	$1.2 \times 10^5 \Omega \text{cm}$	$8.0 \times 10^4 \Omega \text{cm}$	$2.4 \times 10^5 \Omega \text{cm}$		
絶縁抵抗	6.8	JIS 1形 初期 96時間	1.7×10^{14} 5.5×10^{13}	1.0×10^{14} 3.7×10^{13}	1.5×10^{14} 3.8×10^{13}	1.5×10^{14} 7.2×10^{13}	
JIS 2形 初期 96時間 (槽外測定)		1.3×10^{14} 5.3×10^{13}	9.2×10^{13} 3.5×10^{13}	1.2×10^{14} 3.5×10^{13}	1.0×10^{14} 6.7×10^{13}		
電圧印加耐湿性		6.9	JIS 2形 初期 96時間 (槽外測定)	1.2×10^{14} 4.8×10^{13}	8.9×10^{13} 3.3×10^{13}	1.1×10^{14} 3.1×10^{13}	1.0×10^{14} 6.5×10^{13}
広がり			6.10	92±3 %	90±3 %	92±3 %	91±3 % (N ₂ ガス中)
固形分	—	12±2 wt%	8.6±2.0 wt%	15±2.0 wt%	5±2.0 wt%		
連続絶縁抵抗	—	JIS 1形 初期 96時間	5.0×10^{11} 4.0×10^{11}	4.5×10^{11} 3.3×10^{11}	4.8×10^{11} 3.7×10^{11}	5.2×10^{11} 4.5×10^{11}	
250時間		3.6×10^{11}	2.5×10^{11}	3.3×10^{11}	4.0×10^{11}		
1000時間		3.0×10^{11}	1.8×10^{11}	3.0×10^{11}	3.3×10^{11}		
JIS 2形 初期 96時間		4.2×10^{11} 3.7×10^{11}	3.3×10^{11} 2.6×10^{11}	4.0×10^{11} 3.5×10^{11}	5.0×10^{11} 4.3×10^{11}		
250時間		3.5×10^{11}	2.2×10^{11}	3.2×10^{11}	3.9×10^{11}		
500時間		3.2×10^{11}	2.0×10^{11}	3.0×10^{11}	3.6×10^{11}		
1000時間 (槽内測定)		2.8×10^{11} (40°C, 90%)	1.7×10^{11} (40°C, 90%)	2.8×10^{11} (40°C, 90%)	3.2×10^{11} (40°C, 90%)		
連続電圧印加耐湿性		—	JIS 2形 初期 96時間	4.0×10^{11} 3.5×10^{11}	3.2×10^{11} 2.4×10^{11}	3.8×10^{11} 3.2×10^{11}	4.7×10^{11} 4.0×10^{11}
250時間	3.3×10^{11}		2.0×10^{11}	3.0×10^{11}	3.7×10^{11}		
500時間	3.0×10^{11}		1.8×10^{11}	2.8×10^{11}	3.4×10^{11}		
1000時間 (槽内測定)	2.5×10^{11} (40°C, 90%)		1.5×10^{11} (40°C, 90%)	2.4×10^{11} (40°C, 90%)	3.0×10^{11} (40°C, 90%)		

表3.1.2 J I S規格に準じたメーカー試験データ (液状フラックス)

試験方法の種類 (JIS-Z-3197)	適用 項目	(株) 弘 輝		日本アールビット (株)	ハヤマ化成 (株)
		JS-900-2LF	JS-80MS	RC-15SH-RMA	AM-173
乾燥度	6.2	合格 フコク粉	合格 フコク粉	合格	合格
粘度	6.3		3.4±1.0 CPS レドウト粘度計	3.5 CPS(20℃) カローテ粘度計	8.8 CPS BL型回転粘度計
比重	6.4	0.814±0.005	0.810±0.005	0.821 (20℃)	0.862
塩素含有量	6.5	0.01±0.003wt%	0.04±0.003wt%	0.00 %	0.2 wt%
銅板腐食	6.6.1	合格	合格	合格	合格
銅鏡腐食	6.6.2	合格	うすく抜ける	合格	- (70-残渣:合格)
銅細線腐食	6.6.3	3% 以下 浸漬法	3% 以下 浸漬法		
水溶液抵抗	6.7	1×10 ⁵ ΩCm 以上	5×10 ⁴ ΩCm 以上	1.48×10 ⁵ ΩCm (QQ-S-571)	1.8×10 ⁴ ΩCm
絶縁抵抗	6.8				
JIS 1形 初期		2.5×10 ¹⁴	3.2×10 ¹⁴		
96時間		1.3×10 ¹³	2.8×10 ¹³		
JIS 2形 初期		2.2×10 ¹⁴	1.6×10 ¹⁴	4.2×10 ¹³	5.8×10 ¹⁴
96時間	2.5×10 ¹³	3.1×10 ¹³	3.3×10 ¹³	1.2×10 ¹⁴	
(槽外測定)					
電圧印加耐湿性	6.9				
JIS 2形 初期		1.8×10 ¹⁴	2.1×10 ¹⁴	3.2×10 ¹³	3.8×10 ¹⁴
96時間	2.2×10 ¹³	3.3×10 ¹³	2.1×10 ¹³	1.0×10 ¹⁴	
(槽外測定)					
広がり	6.10	90±2 %	90±2 %	89.8 %	93 %
固形分	-	12±1	10±1	15 %	18 wt%
連続絶縁抵抗	-				
JIS 1形 初期		2.2×10 ¹⁴	3.6×10 ¹⁴		
96時間		8.5×10 ¹⁰	9.5×10 ¹⁰		
250時間		1.0×10 ¹¹	1.7×10 ¹¹		
1000時間		2.1×10 ¹¹	2.3×10 ¹¹		
JIS 2形 初期		3.4×10 ¹⁴	2.8×10 ¹⁴	4.2×10 ¹³	6.5×10 ⁹
96時間		8.7×10 ¹⁰	1.0×10 ¹¹	3.3×10 ¹³	6.6×10 ⁹
250時間		1.1×10 ¹¹	1.3×10 ¹¹	3.0×10 ¹³	6.1×10 ⁹
500時間		1.6×10 ¹¹	1.3×10 ¹¹	1.9×10 ¹³	5.5×10 ⁹
1000時間		2.0×10 ¹¹	2.5×10 ¹¹	1.5×10 ¹³	5.2×10 ⁹
(槽内測定)				(85℃, 85%)	
連続電圧印加耐湿性	-				
JIS 2形 初期		3.4×10 ¹⁴	2.8×10 ¹⁴	3.2×10 ¹³	2.5×10 ⁹
96時間		7.5×10 ¹⁰	8.8×10 ¹⁰	2.1×10 ¹³	2.1×10 ⁹
250時間		9.5×10 ¹⁰	1.3×10 ¹¹	1.8×10 ¹³	3.5×10 ⁹
500時間		1.4×10 ¹¹	1.5×10 ¹¹	1.3×10 ¹³	4.1×10 ⁹
1000時間	1.8×10 ¹¹	1.5×10 ¹¹	8.8×10 ¹²	4.0×10 ⁹	
(槽内測定)				(85℃, 85%)	