

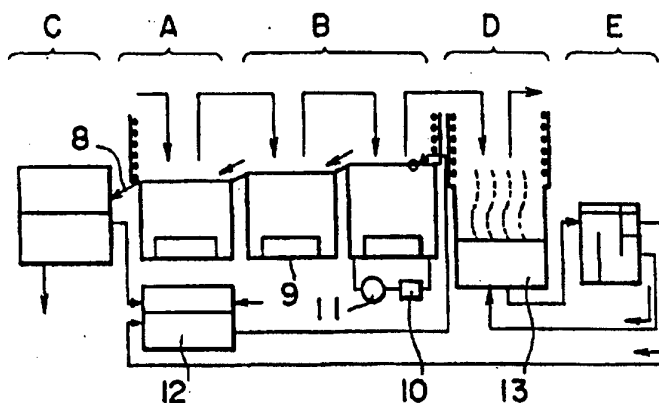


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C11D 7/22, 7/50	AI	(11) 国際公開番号 WO 94/26864 (43) 国際公開日 1994年11月24日(24.11.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00796 (22) 国際出願日 1994年5月17日(17. 05. 94) (30) 優先権データ 特願平5/115072 1993年5月17日(17. 05. 93) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)[JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa, (JP) 東芝シリコン株式会社 (TOSHIBA SILICONE CO., LTD.)(JP/JP) 〒106 東京都港区六本木6-2-31 Tokyo, (JP) (72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 下澤 宏(SHIMOZAWA, Hiroshi)[JP/JP] 〒216 神奈川県川崎市宮前区宮崎1-9-12-402 Kanagawa, (JP) 熊谷 勝(KUMAGAI, Masaru)[JP/JP] 〒221 神奈川県横浜市神奈川区入江1-27-29 Kanagawa, (JP) 土谷文彦(TSUCHITANI, Fumihiko)[JP/JP] 〒183 東京都府中市東芝町2-1-F402 Tokyo, (JP) 古賀まゆみ(KOGA, Mayumi)[JP/JP] 〒230 神奈川県横浜市鶴見区寺谷2-19-25-309 Kanagawa, (JP) 中村忠行(NAKAMURA, Tadayuki)[JP/JP] 〒658 兵庫県神戸市東灘区甲南町1-3-17-1001 Hyogo, (JP)		斎藤信宏(SAITOH, Nobuhiro)[JP/JP] 〒373 群馬県太田市鳥山908-10 Gunma, (JP) 山藤茂夫(YAMAFUJI, Shigeo)[JP/JP] 〒412 静岡県御殿場市東田中878-12-A-205 Shizuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 須山佐一(SUYAMA, Saichi) 〒101 東京都千代田区神田多町2丁目1番地 神田東山ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : CLEANING AGENT, CLEANING METHOD AND CLEANING APPARATUS

(54) 発明の名称 洗浄剤、洗浄方法および洗浄装置



(57) Abstract

A cleaning agent according to the invention contains a cleaning ingredient having a difference of 3 or less in solubility parameter relative to at least one ingredient which constitutes dirt or having a difference of 3 or less in solubility parameter relative to at least one ingredient which constitutes dirt and angle of contact of 15 degrees or less in cleaning an article being cleaned and having at least partially gap portions. The cleaning agent can provide good cleaning since it easily penetrates and solves a cutting oil existent in gaps between metallic strips and the like. Furthermore, a cleaning method according to the invention can make a cleaning quality and a drying quality compatible with each other in finely cleaning electronic parts since the parts are first cleaned with a polar cleaning agent and then are rinsed with a less polar or nonpolar cleaning agent for drying. In addition, in either of the cleaning agent and the cleaning method according to the invention, any cleaning agent such as CFC based solvents and chlorine based solvents is not used which causes environmental destruction and environmental pollution, so that safety for environment is obtained.

(57) 要約

本発明の洗浄剤は、間隙部分を少なくとも一部に有する洗浄対象物を洗浄するに際して、汚れを構成する少なくとも一つの成分との溶解度パラメータの差が 3 以下であるか、または汚れを構成する少なくとも一つの成分との溶解度パラメータの差が 3 以下で、かつ接触角が 15° 以内である洗浄成分を含有する。この洗浄剤は金属薄帯などの間隙に存在する工作油なども容易に浸透溶解するので良好な洗浄ができる。

また、本発明の洗浄方法は、まず極性洗浄剤で洗浄の後、より極性の低い、または無極性の洗浄剤ですすぎ、乾燥を行うので電子部品などの精密洗浄にあたって、洗浄性と乾燥性を両立させることができる。

さらに、いずれもフロン系溶剤や塩素系溶剤のように環境破壊や環境汚染を引き起こす洗浄剤を使用しないので、環境に対する安全性が得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明細書

洗浄剤、洗浄方法および洗浄装置

技術分野

本発明は、フロン系溶剤や塩素系溶剤等に代る洗浄剤、洗浄方法および洗浄装置に関する。

背景技術

H I C、モジュール、実装基板などの電子部品および I C、トランジスタ用リードフレームやフープ材などの金属薄帯およびベアリングや精密微細部品などには、その製造工程においてレジスト剤、フラックス、ソルダーペースト、切削油、焼入油、圧延油、プレス油、打ち抜き油、引抜き油、組立油、線引き油などの水系または溶剤系の工作油や塵、ほこりなどをはじめとするさまざまな汚れが付着する。

たとえば、プリント基板は、基板そのもの（ベアボード）を製造する工程と、この基板に I Cや電子部品を実装する工程とに大別されるが、ベアボードを製造する工程においては印刷、エッチング作業で使用されるおもに酸、アルカリなどが、実装する工程においては実装部品をハンダ付けする際のハンダ、フラックスなどの汚れが付着する。とくに除去しなければならない汚れ物質は、フラックス中の活性剤およびこれと母材との酸化膜との反応生成物である CuCl_2 や $(\text{RCOO})_2$ Cu などの有機酸塩である。これらは極性物質であるため、残留すると吸湿によりリーク、マイグレーション、絶縁抵抗値の低下、ピン、配線の腐食などを起こす。この他、半導体の製造工程においては、イオン性物質の混入が重大な問題となり、「ナトリウムパニック」と呼ばれている。また、金属加工部品では、これらの残留により腐食、変色などの問題が発生する。このため、これらの汚れ物質は、次工程迄または製品時には除去しておく必要がある。

従来、これらの汚れの洗浄剤として、フロン 113 に代表されるフロン系溶剤や、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素等の有機溶剤が幅広く使用されている。

しかし、最近、フロン放出がオゾン層の破壊に繋がり、人体や生物系に深刻な影響を与えることが明らかとなってきたことから、オゾン破壊係数の高いフロン12やフロン113等は世界的な規模で段階的に使用を削減し、将来的には全廃の方向に進んでいる。また、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等の塩素系有機溶剤も、土壌や地下水等の汚染を引起す等の環境問題にからんで、使用規制が強化される方向に進んでいる。

このような状況下において、現状のフロン系溶剤よりオゾン破壊係数の低いフロン系物質が開発されつつあり、既に工業的生産が一部で進められているが、これらとてもオゾン層の破壊が皆無ではないことから、好ましい代替洗浄剤とは目されていない。このために、多くの工業製品の洗浄を水洗浄、アルカリ洗浄、溶剤洗浄に切り替える試みがなされている。

たとえば、プリント基板などの洗浄に現在提案されている主な代替洗浄方法は、水溶性フラックスを純水で除去する水系洗浄方法、溶剤でフラックスを除去した後、水によりリンスを行う準水系洗浄方法、および炭化水素などの有機溶剤を用いる溶剤洗浄方法などがある。

しかしながら、リードフレームやフープ材などの金属薄帯、ベアリング、精密微細部品などは油膜の厚さで相互に密着した部分を有しているものも多く、この部分の油膜を取り除く洗浄は極めて困難であるとの問題がある。たとえば打ち抜き後のいわゆる「定尺物」のリードフレームなどは、製造工程中の工作油でリードフレーム同士が互いに密着している。このため、洗浄にあたっては油膜で密着した間隙に洗浄剤が浸透した上で工作油を溶解除去しなければならないが、そのような洗浄剤としてフロン系溶剤や塩素系溶剤以外の洗浄剤は見いだされていない。

このようなリードフレームなどの洗浄過程において、洗浄剤は密着した部品間の間隙へ毛細管現象により浸透するが、浸透するだけであれば、表面張力の低い溶剤が洗浄剤として適しているが、表面張力の低い溶剤は一般に無極性の溶剤が多い。ところが、上述の工作油は、非常に過酷な条件で使用されるため、一般に極性物質である油性剤、極圧剤の添加量を著しく多く含有する。無極性の溶剤である表面張力の低い溶剤は、密着した部品間の間隙への浸透力は優れているもの

の溶解力が弱く代替洗浄に適していない。このため、フロン系溶剤や塩素系溶剤に代替する洗浄剤の開発を困難にしている。

一方、プリント基板などの洗浄において提案されている水系洗浄方法、準水系洗浄方法は極性物質の除去に高い性能が期待されるが、これらの利用はガラスエポキシ基板、紙フェノール基板への水の吸着あるいは浸透により表面絶縁抵抗などの電気抵抗が低下するという問題がある。さらにこれらの精密洗浄が要求されている洗浄部品においては、乾燥性および錆、変色、乾燥ジミなどの乾燥後の外観、特性が低下するという問題がある。

洗浄後の電気特性を考慮した場合、炭化水素などの無極性物質による溶剤洗浄が望ましいこととなる。しかし、炭化水素などの無極性物質では、イオン性物質、極性物質や強固な汚れに対する洗浄性は期待できない。すなわち、洗浄に必要な特性と乾燥に必要な特性とは相反する要素を含んでいる。このために、多くの工業製品の洗浄を水洗浄、アルカリ洗浄、溶剤洗浄に切り替える試みがなされてきたが、電子部品、精密部品などの代替洗浄では困難を極めているのが現状である。

本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、金属薄帯、ベアリング、精密微細部品などの油膜の厚さで相互に密着した部分を有している洗浄対象物の洗浄剤にあって、フロン系溶剤や塩素系溶剤のような洗浄剤に匹敵する洗浄能力を示し、かつ環境破壊や環境汚染を引起こすことがない洗浄剤、およびこの洗浄剤を用いた洗浄方法および洗浄装置を提供することを目的とする。

また、本発明は、プリント基板や実装部品などの電子部品の洗浄方法において、フロン系溶剤や塩素系溶剤を用いる洗浄方法に匹敵する洗浄方法およびこの洗浄方法を用いた洗浄装置を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の第1の洗浄剤は、間隙部分を少なくとも一部に有する洗浄対象物を洗浄する洗浄剤であって、汚れを構成する少なくとも一つの成分との溶解度パラメータの差が3以下である洗浄成分を含有することを特徴とする。また、汚れを構成する少なくとも一つの成分との溶解度パラメータの差が3以下で、かつ接触角が 15° 以内である洗浄成分を含有することを特徴とする。また、汚れを構成す

る成分の内、5重量%以上の汚れ成分との溶解度パラメータの差が3以下で、かつ接触角が 15° 以内である洗浄成分をそれぞれ含有することを特徴とする。

さらに第1の洗浄剤がポリオルガノシロキサンおよび有機炭素化合物から選ばれた少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする。

本発明の第1の洗浄剤の洗浄対象物は、基油、油性剤および極圧剤の少なくとも一成分を含有してなる工作油で処理されており、また、間隙部分の油膜厚さは $0.001\text{--}2000\text{ }\mu\text{m}$ の距離であることを特徴とする。

本発明の第1の洗浄方法は、間隙部分を少なくとも一部に有する洗浄対象物を上述の洗浄剤を用いて洗浄することを特徴とする。また、洗浄対象物を洗浄する工程と、この洗浄対象物の乾燥を行う工程とを有することを特徴とする。さらにこの蒸気洗浄剤としてペルフルオロ化合物を用いることを特徴とする。

本発明の第1の洗浄装置は、工作油組成物の間隙部分を少なくとも一部に有する洗浄対象物を上述の洗浄剤を用いて洗浄する洗浄装置において、洗浄装置が単独槽または複数槽からなる洗浄手段、乾燥手段、洗浄槽よりオーバーフローした洗浄剤を蒸留する蒸留手段および／または洗浄対象物を蒸気洗浄した蒸気洗浄剤を再生分離する液分離装置を具備することを特徴とする。また、蒸留手段は蒸留により得られた留出液を貯蔵する貯蔵槽を有し、洗浄槽は所定の液面に保つ洗浄液面センサーを有し、所定の液面以下になると貯蔵槽より洗浄液が供給されオーバーフローされることにより洗浄液循環を行わせることを特徴とする。さらに、洗浄剤以外の成分を検知する装置を洗浄槽に具備することを特徴とする。

本発明の第2の洗浄方法はプリント基板や実装部品などの電子部品の洗浄方法において、溶解度パラメータが9以上または誘電率が4以上の特性を有する極性洗浄剤で洗浄対象物を洗浄する工程と、洗浄工程後に溶解度パラメータが9未満および誘電率が4未満の特性を有する洗浄剤ですすぐ工程および乾燥工程から選ばれた少なくとも1つの工程とを有することを特徴とする。

本発明の第1の洗浄剤は、洗浄剤の洗浄性を左右する要因が洗浄対象物に付着している工作油の各組成に対する洗浄剤成分の溶解度パラメータ、表面張力に大きく依存していることを見出だすことによりなされた。すなわち、工作油の各組成を考慮して洗浄剤組成物を最適なものとし、この洗浄剤を用いて洗浄すること

で、密着した部品の間隙への浸透性と、工作油の各組成を洗浄可能とする溶解力を合せ持つことができるようになる。その結果、従来フロン系溶剤や塩素系溶剤以外では洗浄が困難であった、油で密着した部品の洗浄が可能となった。

以下、本発明の第1の洗浄剤、洗浄方法、洗浄装置について説明する。

まず本発明に係わる洗浄対象物は、工作油の油膜を介して接触する部分を少なくとも一部に有する材料からなり、金属、半金属、セラミックス、プラスチック材料等からなり、とくに限定されない。金属、半金属としては、鉄、アルミニウム、シリコン、銅、ステンレスなどが、セラミックスとしては、窒化けい素、炭化けい素、酸化アルミニウム、ガラス、磁器などが、プラスチックとしては、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエステル、アクリル樹脂などが例示され、またこれらの複合材料であってもよい。具体的には金属部品、表面処理部品、電子部品、半導体部品、電気部品、精密機械部品、光学部品、ガラス部品、セラミックス部品等である。

とくに本発明に係わる洗浄対象物として、たとえば、図1 Aおよび図1 Bに示すトランジスタ用リードフレームがある。図1 Aは平面図を、図1 Bは図1 AのA-A断面図を表す。このようなリードフレームは金属薄帯1が相互に工作油の油膜2を介して接触している。油膜の厚さは、薄いもので $0.001\ \mu\text{m}$ 程度のものであるが、本発明の洗浄剤を使用することにより、強固に密着している薄帯同士の間隙に浸透し工作油を容易に洗浄することができる。また、油膜の厚さが $2000\ \mu\text{m}$ をこえると密着した状態になりにくく、他の洗浄剤や洗浄方法でも洗浄可能である。本発明に係わる洗浄対象物は油膜を介して接触する部分を一部に有するが、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の油膜距離で密着している洗浄対象物がとくに好ましい。また、接触する部分を一部に有するとは、たとえば、ベアリングのように一点部分においても接触している場合も含むことをいう。また、各金属薄帯1相互の接触面積が 100mm^2 以上のリードフレームに適用できる。好適には 100mm^2 以上、 800mm^2 以上、 2500mm^2 以上、 4000mm^2 以上にそれぞれ適用でき、最も好ましい洗浄対象物としては接触面積が 7000mm^2 以上である。

つぎに本発明に係わる洗浄対象物に付着している工作油について説明する。この工作油は切削油、焼入油、圧延油、プレス油、打ち抜き油、引抜き油、組立油、

線引き油などの水系または溶剤系の油剤をいい、基油、油性剤および極圧剤の少なくとも一成分を含むものである。

基油としては、合成油、鉱物油および天然油脂などがある。合成油としてはポリオールエステル、ジエステル、ポリオレフィン、ジアルキルベンゼン、ポリエチレングリコール類、アルキルジフェニルエーテル、アルキルナフタレン、ポリフェニルエーテル、シリコンオイル、イソパラフィン、燐酸エステル、けい酸塩、ふっ素化合物等を挙げることができる。鉱物油としては溶剤精製または水添精製基油剤および低温流動性を改善した低温流動点基油剤等を挙げることができる。油脂としては動物性、植物性油脂等の天然油脂などの脂肪酸グリセリド等を挙げることができる。

油性剤としては、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、アラキン酸、セロチン酸などの高級脂肪酸、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどの長鎖アルコール等を挙げることができる。

極圧剤としては、ジフェニルジスルフィド、ジドデシルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、硫黄等の硫黄化合物、亜燐酸トリラウリル、燐酸トリラウリル、ラウリル酸ホスフェート、亜燐酸ジラウリル等の燐化合物、モノクロロベンゼン、ペンタクロロジフェニル、塩素化パラフィン、ヘキサクロロエタン、トリクロロステアリン酸メチル、ペンタクロロステアリン酸メチル等の塩素化合物、ジチオ燐酸亜鉛、ジチオ燐酸モリブデン、キサントゲン酸モリブデン、トリベンジル硼酸などの有機金属化合物等を挙げることができる。

この他工作油としては、用途に応じ乳化剤や抗乳化剤、燐酸エステル、ジチオ燐酸金属塩などの耐摩耗剤あるいは摩耗防止剤などが用いられ、さらには酸化防止剤、界面活性剤、水・酸捕捉剤、清浄分散剤、消泡剤、金属不活性剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、防錆剤などの各種添加剤を使用することができる。これら添加剤が工作油の添加剤として高濃度量添加される場合は、その添加剤との溶解度パラメータの差が 3 以下である洗浄成分、または接触角が 15° 以内で、かつ溶解度パラメータの差が 3 以下である洗浄成分を少なくとも含有する洗浄剤を使用することが好ましい。

本発明に係わる溶解度パラメータ（以下、 δ と表す）は、つぎの(1) 式で定義

される。

$$\delta = (\Delta E / V)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ΔE は分子凝集エネルギー(cal/mol)を、 V は分子容(ml/mol)をそれぞれ表す。すなわち、 δ は凝集エネルギー密度の平方根に相当する。

混合により容積が変化しない場合、成分1と成分2とを混合溶解させるときの溶解熱 ΔH_m は J.H. Hildebrand によりつぎの(2) 式で表される。

$$\Delta H_m = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 V_m は混合物の全容積(ml)を、 ϕ は容積分率を、添字 1、2は成分1と成分2とをそれぞれ表す。

(2) 式より、成分1と成分2とは δ_1 と δ_2 との差が小さいほど溶解熱 ΔH_m が小さくなり、相溶性に優れることになる。

本発明に係わる洗浄対象物を洗浄するにあつては、工作油成分と洗浄成分との δ の差が3以下であると、工作油成分を充分溶解除去できる。

この δ は蒸発潜熱法や分子引力定数法等の方法のいずれかを用いて求めることができる。 δ の測定方法についてはとくに制限なく、いずれかの方法で求めた δ 値が本発明の条件を満たしていればよい。一般には、沸点が測定できる物質については蒸発潜熱法で求められた値を使用し、沸点が測定できない、あるいは測定しにくい物質であつて化学構造式が既知の物質については分子引力定数法による値を使用する。

蒸発潜熱法は、(3) 式より ΔH を求め、この値をもとに(4) より ΔE を求め、(1) 式より誘導される(5) 式により δ を求める方法である。この方法は最も直接的で正確に δ を計算できる。

$$\Delta H_{25} = 23.7 T_b + 0.020 T_b^2 - 2950 \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta E = \Delta H - R T \dots\dots\dots (4)$$

$$\delta = (\Delta E / V)^{1/2} = \{ (d / M) \Delta E \}^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 T_b は沸点(K)を、 R は気体定数(1.986cal/mol)を、 T は絶対温度(K)を、 d は密度(g/ml)を、 M は分子量(g/mol)をそれぞれ表す。

たとえば、ベースオイルである流動パラフィンの場合は、主成分 $C_{10}H_{22}$ とすると、 $M=142.29$ 、 $T_b=200^\circ C (=473K)$ 、 $d=0.896(g/ml)$ であるので、

$$\Delta H_{25} = 23.7 \times 473 + 0.020 \times 473^2 - 2950 = 12192.5、$$

$$\Delta E = 12192.5 - 1.986 \times 298 = 11600.7、$$

$$\delta = \{(0.896/142.29) \times 11600.7\}^{1/2} = 8.55 \text{となる。}$$

水素結合を含む化合物の溶解度パラメータ (δ_c) の場合は、このようにして得られた δ 値に以下の補正值を加えることにより得られる。アルコール類; $\delta_c = \delta + 1.4$ 、エステル類; $\delta_c = \delta + 0.6$ 、ケトン類; $\delta_c = \delta + 0.5$ 。なお、沸点が 100°C 以上の場合は補正を必要としない。

分子引力定数法は、化合物の分子を構成する各官能基 (原子または原子団) の特性値すなわち分子引力 (G) の総計と分子容とから δ を求める方法であって、溶剤類と異なって蒸発し難い樹脂などの δ 値を求める場合に有用である。 δ は (6) 式により求める。

$$\delta = \Sigma G / V = d \cdot \Sigma G / M \cdots \cdots (6)$$

ここで、 G は分子凝集エネルギーと分子容との積 (分子容凝集エネルギー) に相当し Small 等により G 値が発表されている。

たとえば、極圧剤である硫化油脂の硫黄の場合は、 $M = 32.07$ 、 $d = 2.07$ (g/ml) であり、Small による G 値は $225 [\text{cal} \cdot \text{ml}]^{1/2} / \text{mol}$ であるので、

$$\delta = 2.07 \times 225 / 32.07 = 14.5 \text{となる。}$$

また、混合物の δ_m は、一般に各成分の δ のモル分率に対する加重平均値として (7) 式により求められる。

$$\delta_m = \Sigma X_i \delta_i \cdots \cdots (7)$$

ここで、添字 i は i 成分を表す。

たとえば、ベースオイルである流動パラフィンと 0.43 モル、硫黄を 1 モル含有する硫化油脂の場合は、

$$\delta_m = (1/(1+0.43)) \times 14.5 + (0.43/(1+0.43)) \times 8.58 = 12.7 \text{となる。}$$

本発明の洗浄剤を特徴づける接触角は、油膜の厚さで相互に密着した部分に対する浸透力の指標となりうる特性値で、以下の方法で測定される。

すりガラス上に工作油成分を塗布し、その上に接触角を測定されるべき洗浄成分を 2 μ l 滴下し、その接触角を接触角計 (たとえば協和界面科学株式会社製、CA-S 150 型) にて測定する。洗浄成分の液滴は、滴下後速やかにぬれ広

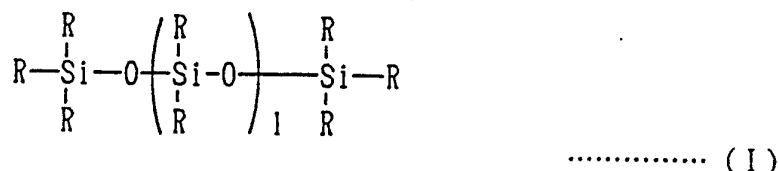
がるものもあるため、滴下後 2 秒以内に測定を完了する。接触角測定により、工作油成分と洗浄成分とのぬれ性が評価でき、これにより工作油成分が付着した洗浄対象物への間隙への浸透性が予測できる。なお、 δ および接触角の測定は 25℃で行う。

本発明に係わる洗浄対象物を洗浄するにあつては、工作油成分と洗浄成分との δ の差が 3 以下であり、かつ上述の接触角が 15° 以内であると、リードフレームやフープ材等の金属薄帯同士が油膜の厚さで相互に密着した部分にも容易に洗浄剤が浸透した上で工作油成分を充分溶解除去することができる。なお、 δ の差が 2 以下、より好ましくは 1 以下であり、接触角が 10° 以内、より好ましくは 5° 以下である。

工作油成分が基油、油性剤および極圧剤のすべてを含有する場合、本発明の洗浄剤は、各洗浄剤成分それぞれが上述の δ および接触角の条件を満たすことが好ましい。

本発明の洗浄剤はポリオルガノシロキサンおよび有機炭素化合物から選ばれた少なくとも 1 種の成分を含有する。ポリオルガノシロキサンは、以下の式で表せるポリオルガノシロキサンが好ましい。

一般式(I) :



(式中、Rは同一または相異なる置換または非置換の 1 価の有機基、1 は 0～5 の整数を示す) で表される直鎖状ポリジオルガノシロキサン、および

一般式(II) :



(式中、Rは同一または相異なる置換または非置換の 1 価の有機基、m は 3～7

の整数を示す)

で表される環状ポリオルガノシロキサンから選ばれた少なくとも 1種の低分子量ポリオルガノシロキサンである。

このような低分子量ポリオルガノシロキサンは、汚れに対して強力な浸透力を発揮すると共に、本発明における特徴的な成分である。上記(I) 式および(II)式中の Rは、置換または非置換の 1価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基やフェニル基のような 1価の非置換炭化水素基、トリフロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のような 1価の置換炭化水素基等が例示され、また上記(I) 式における末端の Rとしては、さらにアミノ基、アミド基、アクリル酸エステル基、メルカプタン基等が例示されるが、系の安定性、揮発性の維持等からメチル基が最も好ましい。

低分子量ポリオルガノシロキサンとしては、浸透力と洗浄性の点から環状構造を有するオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンおよびこれらの混合物や、直鎖状構造を有するオクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン等の使用が特に好ましい。なお、アルカリ性が強い洗浄剤成分を有する工作油では、ポリシロキサンの安定性の点から、上記(I) 式で示される直鎖状構造を有するものが好ましい。

本発明の洗浄剤成分に係わる有機炭素化合物は、ノルマルおよびイソパラフィン類、オレフィン類等の脂肪族炭化水素化合物、シクロパラフィン類、シクロオレフィン類等の脂環族炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、アルコール類、ケトン類、エステル類、脂肪酸類、弗化炭化水素類等がある。たとえば、ノルマルデカン、イソドデカン、ガソリン、ゴム揮発油、ミネラルスピリット、灯油、ナフテン系炭化水素（沸点160-200 °C）、テレピン油、リモネン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール、ノルマルヘキサノール、2-エチルヘキサノール、ノルマルオクタノール、シクロヘキサノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、乳酸エチル、オクタデカフルオロオクタン等を挙げることができる。

本発明の洗浄剤組成とその配合比率は、油膜で密着した洗浄対象物の油膜成分を考慮して定めることができる。

洗浄剤組成については、油膜成分のいずれか一つを対象にして洗浄剤成分を定めることができる。とくに基油、油性剤または極圧剤のいずれか一つを対象にすることが好ましい。

工作油の基油に対する洗浄剤成分としては、低分子量ポリオルガノシロキサン、脂肪族炭化水素化合物および芳香族炭化水素化合物を配合することが好ましく、とくに低分子量ポリオルガノシロキサンが好ましい。

油性剤に対する洗浄剤成分としては、脂肪族炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物および低分子量ポリオルガノシロキサンを配合することが好ましく、とくに脂肪族炭化水素化合物が好ましい。

極圧剤に対する洗浄剤成分としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、脂肪酸類を配合することが好ましく、とくに炭素数 5～12の脂肪族アルコールが好ましい。

また低分子量ポリオルガノシロキサンを併用することがとくに好ましい。とくに、上述の(I) 式や(II)式で表される低分子量ポリオルガノシロキサンを含有する洗浄剤は、金属薄層界面に対する強力な浸透力と、その洗浄力とによって、従来から使用されているフロン系に匹敵する洗浄効果が得られる。

上述の洗浄剤成分の一例を表1、表2および表3にそれぞれ示す。表1は基油としての鉱物油(δ 値; 8)を、表2は油性剤としてのオレイン酸(δ 値; 9)を、表3は極性剤としての硫化油脂(δ 値; 12)をそれぞれ使用する場合に対する洗浄剤成分の例である。

(以下余白)

表 1

鉱物油との差極角 δ 値	0-5未満	5-10未満	10-15未満
5-6未満	オクタデカフルオロオクタン		
6-7未満	オクタデカフルオロシクロテトラシロキサン		
7-8未満	ノルマルデカン イソデカン ナフテン(bp160-200℃)	ジイソブチルケトン	
8-9未満	テレピン油 ノルマルプロピルベンゼン	酢酸ノルマルブチル	
9-10未満	キシレン ベンゼン	シクロヘキサノン	ジエチレングリコール モノブチルエーテル

注) 基油としての鉱物油の δ 値 ; 8

表 2

油性剤との接触角 δ 値	0-5未満	5-10未満	10-15未満
6-7未満	オクタノール シクロヘキサノール		
7-8未満	イソドデカン ナフテン(bp160-200℃)		
8-9未満	テレピン油 重ノルマルブチル ノルマルプロピルベンゼン		
9-10未満	シクロヘキサノール キシレン ベンゼン	2-エチルヘキサノール	ジエチレングリコール モノブチルエーテル
10-11未満		アセトン 軽エチル ノルマルオクタノール	
11-12未満			ノルマルブタノール

注) 油性剤としてのオレイン酸のδ値; 9

表 3

極性剤との接量時 δ 値	0-5未満	5-10未満	10-15未満
9-10未満	2-エチルヘキシルノール	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	
10-11未満	アセトン 乳酸エチル	ノルマルオクタノール	
11-12未満		ノルマルブタノール	
12-13未満			ジメチルホルムアミド ベンジルアルコール
13-14未満			ピペリジン
14-15未満			メタノール

注) 極性剤としての硫化油脂のδ値; 12

洗浄剤配合比率については、油膜成分の組成を考慮して定めることができる。たとえば、油膜成分の組成比率が基油 60 重量%、油性剤 30 重量%、極圧剤 10 重量%であれば、油膜成分に対応した洗浄剤成分をそれぞれ 60 重量%、30 重量%、10 重量%とすればよい。一般に、最近の微細加工に対応した工作油の組成を考慮した場合、極圧剤に対する洗浄剤成分を 10 ～ 20 重量%とし、残りを基油と油性剤に対する洗浄剤成分とするのが好ましい。その際、基油と油性剤に対する洗浄剤成分の比率は、基油に対する洗浄剤/油性剤に対する洗浄剤=10/90～90/10とするのが好ましい。

好ましい洗浄剤の一例を以下に示す。

低分子量ポリオルガノシロキサンおよび炭化水素： 80 ～ 90 重量%

(ここで、低分子量ポリオルガノシロキサン/炭化水素=10/90～90/10)

アルコール類、ケトン類、エステル類またはポリエーテル類： 10 ～ 20 重量%。

上述の洗浄剤を用いて洗浄する方法としては、たとえば油膜で密着した洗浄対象物を密着した状態のままで洗浄剤に浸漬し、超音波洗浄、揺動、機械的攪拌、加温、ブラッシング等による洗浄を行った後、乾燥等による仕上げを行う。

また、乾燥工程は蒸気洗浄による乾燥を行うことが好ましい。蒸気洗浄による乾燥によれば、乾燥仕上げをより良好にすることができ、精密洗浄等に好適である。蒸気洗浄剤としては、①蒸気洗浄剤と前工程から持ち込まれる液との相溶性に優れていること、具体的には δ の差が 3以下であること、②蒸気洗浄剤の蒸発潜熱および蒸気洗浄剤と前工程から持ち込まれる液との蒸発潜熱の差が小さいこと、具体的には蒸発潜熱の差が 3倍以下であり、蒸発潜熱の値自体として200cal/g以下であること、③蒸気洗浄時の被洗浄物表面の温度より高い沸点を有すること、具体的には30℃以上高い値であること等の条件を満たす蒸気洗浄剤が本発明に係る蒸気洗浄剤として適している。基本的には上記①および②の条件を満足するものであればよく、より好ましくは③の条件をも満足するものである。このような条件を満足するものとして、ペルフルオロ化合物、低分子量ポリオルガノシロキサン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などが例示される。これらの中でもシミを生じない良好な蒸気乾燥が可能であることから、ペルフルオロ化合物、低分子量ポリオルガノシロキサン、ハロゲン化炭化水素が好

ましく、引火性が少なくオゾン層破壊がないことからとくにペルフルオロ化合物を使用することが好ましい。

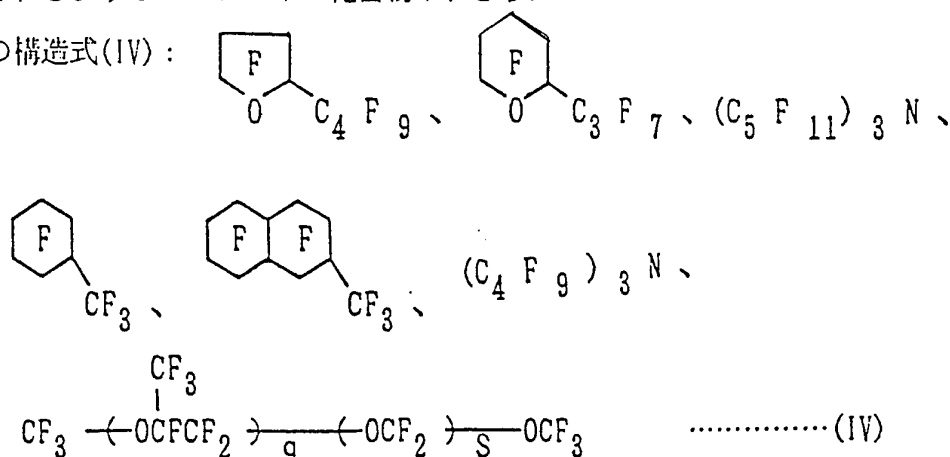
たとえば、



(式中、 n は 4~12の整数を示す)

で表されるようなペルフルオロ化合物や、さらに

一群の構造式(IV) :



(式中、 q および s は任意の整数を示す)

等で表されるペルフルオロ化合物を用いることも可能である。これらペルフルオロ化合物は、 δ 値が 5~6程度、蒸発潜熱が 20cal/g程度であり、また沸点は 50℃~200℃程度まで各種のものが有り、上記①~③の条件を全て満足するものである。実際の洗浄にあたっては、50℃~150℃程度の沸点を有するものが好ましい。なお、ペルフルオロ化合物は、ほとんどの有機溶剤と相溶性を示さないため、従来はパーティクルを除去するため以外の蒸気洗浄剤として使用することができなかったが、本発明においては、ポリオルガノシロキサンや有機炭素化合物を洗浄剤として使用しており、これらと相溶性を示すため、蒸気洗浄剤として使用することができる。

本発明に使用されるペルフルオロ化合物の代表的な工業的製造方法は、該当する炭化水素の電解フッ素化法によるHのFへの置換である。したがって、反応条件によってはFへの置換が完全にならず、H、Fが各々の炭素に結合したハイドロフルオロ化合物(HFC類)がペルフルオロ化合物(PFC類)中に残留する。このような副生物(HFC類)あるいはペルフルオロ化合物とこれらの混合物(PFC類+HFC類)を用いてもペルフルオロ化合物と同様に使用することが

できる。

また、本発明にあってはハイドロフルオロ化合物（HFC類）を蒸気洗浄剤として使用することができる。

そのようなハイドロフルオロ化合物は、

一般式(V) : $C_n H_m F_{2n+2-m}$ 、 $C_n H_m F_{2n-m}$ 、 $C_n H_m F_{2n-2-m}$ 、…(V)

で示される化合物が好ましい。ここでnは1～10、mは0～20の範囲にあるものが実用的な沸点範囲にあるため好ましい。具体的には $C_5 H_1 F_{11}$ 、 $C_5 H_2 F_{10}$ 、 $C_5 H_3 F_9$ 、 $C_4 H_3 F_7$ 、 $C_6 H_2 F_{12}$ 等を挙げることができる。

さらに、ハロゲンの導入によりPFC類やHFC類の溶解力が改良され、かつオゾン破壊係数が低いハロゲン化ハイドロフルオロ化合物（たとえばHCFC類）も使用することができる。具体的には $C_3 H_1 Cl_2 F_5$ 、 $C_2 H_2 Cl_2 F_2$ 、等を挙げることができる。

ペルフルオロ化合物の蒸気洗浄剤は、それ単独で用いなければならないものではなく、例えばイソプロピルアルコールとの混合物として、あるいはポリオルガノシロキサンや有機炭素化合物等の他の溶剤を配合した組成物として用いることも可能である。なお、配合する有機溶剤として、フロン系溶剤や塩素系溶剤等を必ずしも排除するものでない。これは、もちろん環境汚染の点からいえば用いない方がよいが、その全廃の途中過程としては有用である。

このように、混合物を蒸気洗浄剤として使用する際には、混合するものどうしの δ 値や蒸発潜熱を、上記①および②の条件を満足させることが好ましい。それぞれの数値は、上述した値と同様である。また、中間的な δ 値や蒸発潜熱を有する有機溶剤を介在させることも有効である。

つぎに、上述の本発明の第1の洗浄剤および洗浄方法に好適な洗浄装置について説明する。

本発明の第1の洗浄装置は、単独槽または複数槽からなる洗浄手段、乾燥手段、洗浄槽よりオーバーフローした洗浄剤を蒸留する蒸留手段および／または洗浄対象物を蒸気洗浄した蒸気洗浄剤を再生分離する液分離装置を具備する。蒸留装置および液分離装置は洗浄の最中または停止時においても稼働することができる。蒸留装置および液分離装置は洗浄剤および蒸気洗浄剤を95重量%以上の純度で

分離することが好ましい。液分離装置としては、比重差を利用した装置や濾過装置が例示されるが、蒸気洗浄剤としてペルフルオロ化合物を使用する場合は比重差を利用した装置が好ましい。

洗浄槽には必要に応じて超音波、揺動、機械的攪拌、洗浄剤加温、ブラッシング等の洗浄補助装置を併用することができる。また、洗浄剤以外の成分である、たとえば圧延油、加工油などの汚染物質およびその濃度を検知する装置を洗浄槽に具備することができる。検知装置としては、とくに制限はないが、微量の汚染物質を検出定量することのできる赤外線分光光度計や紫外線分光光度計などを応用した装置が好ましい。さらに、検知装置の前にゴミ除去フィルターを設置することが検知装置の感度を上げるために好ましい。

洗浄対象物を洗浄した後の洗浄剤は洗浄槽上部よりオーバーフローするが、このオーバーフロー液は蒸留装置に導かれここで蒸留により再生分離される。再生分離された洗浄剤は貯槽に蓄えられた後に洗浄槽に設置された液面センサーと連動した洗浄剤供給手段により再び洗浄槽に供給される。

蒸気洗浄剤は蒸気洗浄槽の下部より比重差を利用した液分離装置に導かれここで他の成分と分離される。

このような洗浄装置とすることにより、洗浄剤および蒸気洗浄剤を効率よく再使用することができ、洗浄廃液を少なくすることができ、環境衛生上も有利となる。

上述のように、本発明の第1の洗浄剤は、工作油の成分と洗浄剤との接触角が 15° 以内であると油膜で密着したリードフレームなどの間隙に洗浄剤が容易に浸透する。また、 δ の差が3以下であると、相互溶解性に優れるため、前述の間隙に存在する油污れなどを容易に溶解洗浄除去することができる。

本発明の第1の洗浄方法にあつては、洗浄工程と蒸気洗浄乾燥工程とを有することにより、精密部品の洗浄乾燥を容易にすることができる。とくに、ポリオルガノシロキサンや有機炭素化合物と相溶性を示すペルフルオロ化合物を蒸気洗浄剤に使用することにより、洗浄乾燥仕上げをより良好にすることができる。

さらに、本発明の第1の洗浄装置は、蒸留装置および／または液分離装置を具備するので、洗浄剤および蒸気洗浄剤を分離再生しながら使用することができる。なお、この洗浄装置は以下に述べる第2の洗浄方法に用いることもできる。

本発明の第2の洗浄方法は、電子部品などを溶解度パラメータ (δ) が 9以上または誘電率が 4以上の極性溶剤による洗浄の後、溶解度パラメータ (δ) が 9未満および誘電率が 4未満の洗浄剤ですすぎおよび／または乾燥を行うという機能分離を図ることにより、被洗浄物に優れた洗浄仕上がり性を付与できることを見出だすことによりなされた。

以下、本発明の第2の洗浄方法について説明する。

本発明において、洗浄とは洗浄対象物に付着している汚れの濃度を最小にするか、または除去することをいう。また、すすぎとは洗浄対象物に付着している洗浄剤の濃度を最小にするか、または除去することをいう。さらに乾燥とは洗浄剤あるいはすすぎ剤を洗浄対象物から蒸発させるか除去することをいい、自然乾燥、真空乾燥、温風乾燥、蒸気乾燥、さらにはより蒸気圧の高い溶剤による置換するなどの方法がある。

本発明における極性洗浄剤は、有極性に関連する因子である溶解度パラメータ、誘電率、双極子モーメント、分子分極率、解離定数、分子屈折率、酸-塩基相互作用などにより定められる。本発明においては δ 値が 9以上または誘電率が 4以上あれば極性洗浄剤として使用できる。また、双極子モーメントは 1~5 Dの範囲にあることが好ましい。なお 1~1.5 Dの範囲は境界領域である。

好ましい極性洗浄剤は、 δ 値が 9~14または誘電率が 4~45の範囲である。とくにフラックスの活性剤成分や加工油、切削油などの極圧添加剤等の除去に使用される極性洗浄剤は δ 値が 9~14の範囲にあればよく、より好ましくは10~13の範囲である。 δ 値が14以下であれば、 δ 値が 9未満のすすぎ洗浄剤との相溶性がよくなるため、すすぎ工程による洗浄剤の除去効果を充分付与できる。また、 δ 値が 9以上の極性洗浄剤であれば、フラックスや加工油、切削油中のイオン性物質の除去が良好に行われる。

δ 値が 9~14または誘電率が 4~45の範囲をとることのできる極性洗浄剤としては、アルコール類、グリコール類、フェノール類、ケトン類、脂肪酸および酸

無水物類、エステル類、アミン類、アミド類、4級アンモニウム塩、ニトリル類、モルホリン類、スルホキシド類、スルトン類、磷酸類およびこれらの誘導体類、N-メチル-2-ピロリドンを挙げることができる。

具体的には、アルコール類としてメタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルヘキサノール、3,5,5-トリメチルヘキサノール、2-エチルヘキサノール、ノルマルオクタノール、ノルマルブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールを、グリコール類としてプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルやその誘導体を、フェノール類としてオルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾールやその誘導体を、ケトン類としてアセトフェノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンやその誘導体を、脂肪酸および酸無水物類として酢酸、無水酢酸やその誘導体を、エステル類として酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸メチル、シュウ酸ジエチルやその誘導体を、アミン類としてエチルアミン、N,N-ジメチルニトロアミンやその誘導体を、アミド類としてN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-エチルアセトアミドやその誘導体を、4級アンモニウム塩としてテトラメチルアンモニウムやその誘導体を、ニトリル類としてイソブチルニトリル、プロピオニトリル、アセトニトリルやその誘導体を、モルホリン類としてエチルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルモルホリンやその誘導体を、スルホキシド類としてジメチルスルホキシドやその誘導体を、スルトン類としてプロパンスルトンやその誘導体を、磷酸類として磷酸トリエチル、磷酸トリブチルやその誘導体を例示することができる。これらは単独または組み合わせて使用することができる。

本発明における δ 値が9未満および誘電率が4未満の洗浄剤としては、ポリオルガノシロキサン類、炭化水素類、ペルフルオロカーボン類、ハイドロフルオロカーボン類、エーテル類、アセタール類を挙げることができる。具体的には、ポリオルガノシロキサン類としてオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどの低分子量ポリオルガノシロキサンやその誘導体、炭化水素類としてIPソルベント1016、1620、2028、2835（出

光石油化学社製、商品名)などのイソパラフィン類、シェルゾールD₄₀、D₇₀

(シェルジャパン社製、商品名)などのイソパラフィン類とナフテンとの混合溶媒、ペルフルオロカーボン類として前述の一般式(III)および構造式(IV)で示されるペルフルオロ化合物、ハイドロフルオロカーボン類として前述の一般式(V)で示されるハイドロフルオロ化合物、エーテル類として1,4-ジオキサンやその誘導体、アセタール類としてメチラールやその誘導体を例示することができる。これらは単独または組み合わせて使用することができる。

とくに低分子量ポリオルガノシロキサンは、前述の一般式(I)および一般式(II)で表せるポリオルガノシロキサンが好ましく、(I)式および(II)式中のRは、置換または非置換の1価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基やフェニル基のような1価の非置換炭化水素基、トリフロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のような1価の置換炭化水素基等が例示され、また上記(I)式における末端のRとしては、さらにアミノ基、アミド基、アクリル酸エステル基、メルカプタン基等が例示されるが、系の安定性、揮発性の維持等からメチル基が最も好ましい。

上述の δ 値が9~14または誘電率が4~45の極性洗浄剤の例を表4(1)に、 δ 値が9未満および誘電率が4未満の洗浄剤の例を表4(2)にそれぞれ示す。

(以下余白)

表 4 (1)

	物質名	δ 値	誘電率	双極子モーメント
極 性 洗 浄 剤	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール	10~11		
	3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール	9.3		
	n-ヘキサノール	10.77	13.3	
	2-メチルシクロヘキサノール		13.3	1.95
	イソペンチルアルコール	10.0	14.7	1.82
	エタノール	12.78	25.7	1.68
	エチレングリコールモノメチルエーテル		16	2.04
	o-クレゾール		11.5	1.41
	アセトフェノン		17.39	2.96
	無水酢酸	10.3	20.7	2.82
	酢酸エチル	8.91	6.02	1.88
	イソプロピルアルコール	11.44	18.6	1.68
	N, N-ジメチルニトロアミン	13.1		
	N, N-ジメチルアセトアミド		37.78	3.72
	N-エチルアセトアミド	12.3		
	N, N-ジエチルホルムアミド	10.6		
	モルホリン		7.1	1.50
	N-アセチルモルホリン	11.6		
	N-ホルミルモルホリン	13.0		
	イソブチルニトリル		20.4	3.61
剤	プロピオニトリル	10.8		
	アセトニトリル	11.9		
	ジメチルスルホキシド		45	4.3
	N-メチル-2-ピロリドン	14.7		
	乳酸エチル	10.0		
	乳酸ブチル	9.4		
	プロパンスルトン			4.70
	リン酸トリエチル			3.07

表4 (2)

	物質名	δ 値	誘電率	双極子モーメント
洗 浄 剤	オクタメチルシクロテトラシロキサン	6.0	2.39	1.09
	I P ソルベント	7.3		
	シェルゾール D ₄₀	7.6	2.1	0
	オクタメチルトリシロキサン	6.0	2.30	0.99
	ナフテゾール L	8.0		
	ヘキサメチルジシロキサン	6.2	2.17	0.79
	ドデカン		2.016	
	ペルフルオロカーボン	5.5~6.0	1.7~1.9	
	ハイドロクロロフルオロカーボン	6~7		
	1,4-ジオキサン		2.2	
	メチラルール		2.7	0, 0.45

注) 本表の双極子モーメント値は参考値で各種文献から引用して併記したものである。なお、この双極子モーメント値は、温度変化法、屈折率法、溶液法などの測定方法により変化するため、本表の双極子モーメント値から δ 値、誘電率を判断できるものでない。

本発明の第2の洗浄方法におけるすすぎ工程で使用する δ 値が9未満および誘電率が4未満の洗浄剤は洗浄対象物に付着している洗浄剤の濃度を最小にするか、または除去するすすぎ効果だけでなく、フラックス中のロジン成分や加工油中の基油などの溶解力もある。したがって δ 値が9~14または誘電率が4~45の範囲にある極性洗浄剤と δ 値が9未満および誘電率が4未満の洗浄剤とを混合して使用することができる。とくに極性洗浄剤と低分子量ポリオルガノシロキサンおよび／または炭化水素類とを混合してなる洗浄剤で洗浄を行い、その後 δ 値が9未満および誘電率が4未満の洗浄剤ですすぎおよび／または乾燥することにより、良好な洗浄が可能となる。ここで、炭化水素類は直鎖状および／または環状の脂肪族炭化水素であることが乾燥性を向上させる点で好ましい。この場合、極性洗浄剤の配合割合は洗浄性と乾燥性を損なわない程度の必要量であればよく、洗浄剤全重量に対して10～50重量%であることが好ましく、15～30重量%であることがより好ましい。10重量%以上であればフラックスや加工油に含まれている極性物質に対する溶解性がより良好となり、実装基板においてはイオン性物質が残存したときに起きやすい絶縁抵抗値の低下を防ぎ、配線やリード間のリーク不良やコロージョンが起こらず、基板の信頼性を確保できる。また、50重量%未満であれば乾燥性が良好であり、乾燥後の部品に精密仕上げ性を付与することができる。なお、極性洗浄剤の配合割合が50重量%をこえる場合には、すすぎを δ 値が9未満の洗浄剤のみで行えば良好な乾燥性を付与することができる。

本発明の第2の洗浄方法における乾燥工程は、蒸気乾燥、温風乾燥または自然乾燥による方法が挙げられ、とくに限定はされず部品の形状等により随時使い分け、または組み合わせることが可能である。とくに精密洗浄が要求される場合には仕上がり性が比較的優れる蒸気乾燥を行うことが好ましい。蒸気乾燥に使用される蒸気洗浄剤としては δ 値が9未満および誘電率が4未満の特性を有する洗浄剤であることが好ましく、さらにペルフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボンおよびヘキサメチルジシロキサンから選ばれた少なくとも1種の洗浄剤を使用することが精密洗浄により好ましい。なお、ハイドロクロロフルオロカーボンはオゾン破壊係数の極めて小さいものが好ましい。

具体的にペルフルオロカーボン は前述の一般式(III) および(IV)で示される化合物を、ハイドロフルオロカーボン は一般式(V) で示される化合物を使用することができる。

また、乾燥は、極性洗浄剤よりも、相対的に蒸気圧の高い洗浄剤への置換により行うことができる。この方法は低温、かつ短時間での乾燥に有効である。

本発明の第2の洗浄方法において、極性洗浄剤による洗浄工程後のすすぎ工程、乾燥工程は連続して行ってもよく、またすすぎ工程や乾燥工程を省略することもできる。

以上述べたように、本発明の第2の洗浄方法は、まず極性洗浄剤で洗浄の後、より極性の低い、または無極性の洗浄剤ですすぎ、乾燥を行うので電子部品などの精密洗浄にあたって洗浄性と乾燥性を両立させることができる。

つぎに本発明の第2の洗浄方法に使用する洗浄装置について説明する。洗浄装置は図2または図3に示す装置を使用することができる。

第2の洗浄方法を使用するにあたって、洗浄槽やすすぎ槽の数は部品に付着している汚れ量や種類によって任意に設定することができ限定されるものではない。また、すすぎ手段、乾燥手段は必要に応じて配置することができる。

洗浄手段、すすぎ手段および乾燥手段で使用される蒸気乾燥剤は蒸留再生利用することが好ましい。とくに δ 値が9~14の範囲にある極性洗浄剤と低分子量ポリオルガノシロキサンおよび／または炭化水素系洗浄剤を混合して洗浄後に乾燥する方法を用いる場合には、洗浄カスケード（オーバーフロー）方式で連結できるため、蒸留装置で汚れた液を再生し再び最終洗浄層に戻すことにより、洗浄液とすすぎ液とを別々に管理する場合に較べて液管理が容易になり、しかも液寿命が伸びるためランニングコストの大幅な低減につながる。蒸留再生する際には、洗浄剤成分が混合物の場合には各成分の沸点はできるだけ近いことが好ましく、組成比の安定性から洗浄剤成分の沸点は150~200℃の範囲であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1Aおよび図1Bは本発明の1実施例の被洗浄物であるトランジスター用

リードフレームを示す図であり、図2は本発明の1実施例の複数の洗浄槽からなる洗浄装置を示す図であり、図3は本発明の1実施例の1つの洗浄槽からなる洗浄装置を示す図である。

発明を実施するための形態

以下、本発明を実施例によってより詳細に説明する。なお、実施例1から実施例10および比較例1から比較例4は第1の洗浄剤、洗浄方法および洗浄装置に関し、実施例11から実施例36および比較例5から比較例10は第2の洗浄方法および洗浄装置に関する。

実施例1

オクタメチルシクロテトラシロキサン 60 重量%、イソドデカン 30 重量%、2-エチルヘキサノール 5重量%、ノルマルブタノール 5重量%を混合攪拌して洗浄剤D-1を得た。なお、 δ 値および接触角はそれぞれ表1から表3に記した値である。

実施例2

オクタメチルシクロテトラシロキサン 40 重量%、ナフテン系炭化水素（沸点 160-200 °C） 40 重量%、酢酸ブチル 5重量%、ノルマルブタノール 5重量%、ジエチレングリコールモノブチルエーテル 2重量%を混合攪拌して洗浄剤D-2を得た。なお、 δ 値および接触角はそれぞれ表1から表3に記した値である。

実施例3

流動パラフィン 85 重量%、イソステアリン酸 8重量%、塩素化パラフィン 7 重量%からなる工作油P-1を調製し、この工作油P-1を用いて42アロイ製トランジスター用リードフレーム（20mm×150mm×0.25mm）の打ち抜きを行った。リードフレーム800枚を工作油P-1でそれぞれ密着したままの状態バスケットにセットし、実施例1で得られた洗浄剤D-1を用いて、以下に示す実施例10の洗浄装置により洗浄を行った。洗浄前の密着した状態での油膜距離はおよそ8 μ mであった。洗浄工程は洗浄槽に洗浄剤D-1を満たしバスケットにセットされたリードフレームを浸漬し、30°C、5min.、40KHzの超音波洗浄を行った。その後、蒸気洗浄槽に移送し、ペルフルオロオクタン(C₈F₁₈)を用いて100°C、3min.、
-26-

蒸気洗浄による乾燥を行った。

洗浄性を下記に示す方法にしたがってそれぞれ評価した。その結果を表5に示す。

① 剥離状態評価試験

工作油により密着したままで洗浄されなかったリードフレームの数で表す。

0/800 の場合、完全に洗浄されていることを示す。

② 表面状態評価試験

工作油あるいは洗浄剤の残留によるシミが観察されるリードフレームの数で表す。0/800 の場合、シミが観察されないことを示す。

③ 残留油分の定量評価試験

洗浄後のリードフレームを任意に 2枚サンプリングし、300ml の四塩化炭素により残留する油分を抽出後、HORIBA油分濃度計 OCMA-220 を用いて定量した。

実施例4

流動パラフィン 75 重量%、イソステアリン酸 15 重量%、塩素化パラフィン 10 重量%からなる工作油P-2 を調製し、実施例3と同一のリードフレームの打ち抜きを行った。リードフレーム 800枚を工作油P-2 でそれぞれ密着したままの状態でバスケットにセットし、実施例2で得られた洗浄剤D-2 を用いて洗浄を行った。洗浄工程は洗浄槽に洗浄剤D-2 を満たしバスケットにセットされたリードフレームを浸漬し、35℃、3min.、28KHz の超音波洗浄を行った。その後、60℃、10min.の温風乾燥を行った。

洗浄性を実施例3と同一の方法で評価した。その結果を表5に示す。

比較例1

流動パラフィン 85 重量%、イソステアリン酸 8重量%、塩素化パラフィン 7 重量%からなる工作油P-1 を調製し、この工作油P-1 を用いて 42 アロイ製トランジスター用リードフレーム (20mm×1500mm×0.25mm) の打ち抜きを行った。リードフレーム 800枚を工作油P-1 でそれぞれ密着したままの状態バスケットにセットし、1,1,1-トリクロロエタンを用いて洗浄を行った。洗浄工程は洗浄槽に1,1,1-トリクロロエタンを満たしバスケットにセットされたリードフレームを浸

漬し、35℃、8min.、28KHz の超音波洗浄を行った。その後、蒸気洗浄槽に移送し、1,1,1-トリクロロエタンを用いて 78℃、4min.、蒸気洗浄による乾燥を行った。

洗浄性を実施例3と同一の方法で評価した。その結果を表5に示す。

比較例2

流動パラフィン 75 重量%、イソステアリン酸 15 重量%、塩素化パラフィン 10 重量%からなる工作油P-2 を調製し、実施例3と同一のリードフレームの打ち抜きを行った。リードフレーム 800枚を工作油P-2 でそれぞれ密着したままの状態でバスケットにセットし、メタケイ酸ナトリウム 5重量%、ステアリン酸ナトリウム 5重量%、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 15 重量%、水 15 重量%からなる洗浄剤を 10 重量%含有する水溶液を用いて洗浄し、その後、純粋を用いて洗浄を行った。乾燥は60℃、10min.の温風乾燥を行った。

洗浄性を実施例3と同一の方法で評価した。その結果を表5に示す。表5より本発明は、剥離状態、表面状態に優れ、また残留油分も少なかった。

表 5

	工作油	洗浄剤	剥離状態	表面状態	残留油分
実施例3	P-1	D-1	0/800	0/800	0.1ppm
実施例4	P-2	D-2	0/800	0/800	0.2ppm
比較例1	P-1	トリクロロエタン	0/800	0/800	0.2ppm
比較例2	P-2	水系洗浄剤	796/800	796/800	38.7ppm

実施例5から実施例8

工作油P-3 からP-6 を調製した。その組成を表6に示す。この工作油P-3 からP-6 に対応する洗浄剤D-3 からD-6 を実施例1 と同一の方法で得た。その組成を表7に示す。

工作油P-3 からP-6 をそれぞれ用いて無酸素銅製 I C 用リードフレーム (25mm × 200mm × 0.5mm) の打ち抜きを行った。リードフレーム 800枚を工作油でそれぞれ密着したままの状態でバスケットにセットし、それぞれの工作油に対応する洗浄剤を用いて、以下に示す実施例9または10の洗浄装置により洗浄を行った。洗浄前の密着した状態での油膜距離はおよそ10 μ m であった。洗浄性を実施例3 と同一の方法で評価した。その結果を表8に示す。なお、実施例5および実施例6は実施例3 と同一の条件で蒸気洗浄による乾燥を、実施例7および実施例8は実施例4 と同一の条件で温風乾燥をそれぞれ行った。

比較例3

工作油P-6 を用いて無酸素銅製 I C 用リードフレーム (25mm × 200mm × 0.5mm) の打ち抜きを行った。リードフレーム 800枚を工作油P-6 でそれぞれ密着したままの状態でバスケットにセットし、1,1,1-トリクロロエタンを用いて比較例1 と同一の条件で洗浄および蒸気乾燥を行った。

洗浄性を実施例3 と同一の方法で評価した。その結果を表8に示す。

比較例4

工作油P-6 を用いて無酸素銅製 I C 用リードフレーム (25mm × 200mm × 0.5mm) の打ち抜きを行った。リードフレーム 800枚を工作油P-6 でそれぞれ密着したままの状態でバスケットにセットし、比較例2の洗浄剤を用いて比較例2 と同一の条件で洗浄および蒸気乾燥を行った。

洗浄性を実施例3 と同一の方法で評価した。その結果を表8に示す。表8より本発明は、剥離状態、表面状態に優れ、また残留油分も少なかった。

(以下余白)

表 6

、(単位は重量%)

組成		工作油	P-3	P-4	P-5	P-6
基油	流動パラフィン	*1	50	30	40	30
	オレイン酸のグリセリド		50	50	40	40
油性剤	イソステアリン酸			20		
	オレイン酸					20
極圧剤	硫化油脂	*2				
	塩素化パラフィン	*3				
	ジフェニルジスルフィド				10	
	ラウリン酸フォスフェート				10	
	ルブルゾール 5080A	*4				10

注) *1; 粘度 (25℃) 30 cSt

*2; 大日本インキ (株) 製 硫化油脂 150

*3; 味の素 (株) 製

*4; 日本ルブルゾール (株) 製

表 7

(単位は重量%)

組成	洗浄剤	D-3	D-4	D-5	D-6
オクタメチルシクロテトラシロキサン		70	60	50	50
イソドデカン		10	10	20	10
ナフテン (bp160-200℃)		20	20	20	25
正ノルマルブチル			10		5
2-エチルヘキサノール					10
ノルマルブタノール				10	

表 8

	工作油	洗浄剤	剥離状態	表面状態	残留油分
実施例 5	P-3	D-3	0/800	0/800	0.1ppm
実施例 6	P-4	D-4	0/800	0/800	0.2ppm
実施例 7	P-5	D-5	0/800	0/800	0.2ppm
実施例 8	P-6	D-6	0/800	0/800	0.1ppm
比較例 3	P-6	トリクロロエタン	0/800	0/800	0.2ppm
比較例 4	P-6	水系洗浄剤	798/800	798/800	55.6ppm

実施例 9

実施例 9 の洗浄装置の構成を図 2 に示す。図 2 は複数の洗浄槽からなる洗浄装置の例を示す。同図に示す洗浄装置は、大別して洗浄工程 A と、清浄化（リンス）工程 B と、洗浄剤再生機構 C と、蒸気洗浄乾燥工程 D と、蒸気洗浄剤再生機構 E とから構成されている。洗浄工程 A および清浄化工程 B にはオーバーフロー分離機能および液面調整用センサを有している。同図において矢印は液の流れを示す。なお、洗浄工程 A および清浄化工程 B における洗浄槽は、洗浄時間や洗浄品質等によって、単槽や多槽連結槽から選択すればよく、多槽連結槽における槽数等も同様である。

この実施例においては、3槽の多槽連結槽を使用しており、各槽間は、ドレン配管（図示せず）とオーバーフロー管 8 により連結されている。また、各槽には、必要に応じて超音波、揺動、機械的攪拌、洗浄剤加温、ブラッシング等が併用され、これらにより洗浄性能がより向上される。この実施例においては、超音波発生装置 9 が設置されている。さらに清浄化工程 B における最終槽にゴミ除去フィルター 10 と汚れ検知装置 11 が設置されている。ゴミ除去フィルターは洗浄対象物の材料や工作油の内容によって種々選択されるが、たとえば $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度のポアサイズを有するマイクロポラスなセラミックスフィルタ、ガラスフィルタ、有機高分子系のフィルタ、さらにはこれらの複合系フィルタ等が好ましく使用される。汚れ検知装置 11 は赤外線分光光度計や紫外線分光光度計などを応用した装置となっている。

洗浄剤再生機構 C は、オーバーフロー管 8 より送られた洗浄剤中の各成分、工作油系汚れ等の沸点の差を利用して分離が行われる。再生された洗浄剤は一旦予備タンク 12 に貯蔵された後、清浄化工程 B の洗浄槽へ供給される。

蒸気洗浄乾燥工程 D では蒸気洗浄液により洗浄剤との置換がすみやかに行われ、精密乾燥ができる。

また、蒸気洗浄剤再生機構 E は、洗浄剤中の各成分および蒸気洗浄剤との比重の差を利用して分離が行われる。分離された洗浄剤は予備タンク 12 に、蒸気洗浄剤は蒸気洗浄槽 13 へ供給される。

実施例 10

実施例10の洗浄装置の構成を図3に示す。図3は一つの洗浄槽からなる洗浄装置の例を示す。同図に示す洗浄装置は、大別して洗浄工程Aと、洗浄剤再生機構Cと、蒸気洗浄乾燥工程Dと蒸気洗浄剤再生機構Eとから構成されている。洗浄工程Aにはオーバーフロー分離機能および液面調整用センサを有している。

洗浄槽には実施例9と同一の超音波装置、ゴミ除去フィルターや汚れ検出器が設置されている。洗浄剤再生機構C、蒸気洗浄乾燥工程Dおよび蒸気洗浄剤再生機構Eは実施例9と同一であり、同様の働きをする。

実施例11

実施例4で用いた工作油 P-2を用いて 42 アロイ製リードフレーム (50mm×150mm ×0.25mm) を接触面積が 100mm² 以上 800mm² 未満、800mm² 以上2500mm² 未満、2500mm² 以上4000mm² 未満、4000mm² 以上7000mm² 未満、7000mm² 以上になるように打ち抜きを行った。それぞれのリードフレームを洗浄剤D-1 を用いて実施例10の洗浄装置により洗浄を行った。洗浄工程は洗浄槽に洗浄剤D-1 を満たし、バスケットにセットされたリードフレームを浸漬し、30℃、5min.、40KHz の超音波洗浄を行った。その後、蒸気洗浄槽に移送し、ペルフルオロオクタン (C₈ F₁₈) を用いて 100℃、3min.、蒸気洗浄による乾燥を行った。

洗浄性を実施例3と同一の方法で評価した。その結果を表9に示す。表9より本発明は、剥離状態、表面状態に優れ、また残留油分も少なかった。

表 9

接触面積	工作油	洗浄剤	剥離状態	表面状態	残留油分
100mm ² 以上 800mm ² 未満	P-2	D-1	0/800	0/800	0.1ppm
800mm ² 以上2500mm ² 未満			0/800	0/800	0.2ppm
2500mm ² 以上4000mm ² 未満			0/800	0/800	0.2ppm
4000mm ² 以上7000mm ² 未満			0/800	0/800	0.1ppm
7000mm ² 以上			0/800	0/800	0.2ppm

実施例 12 から実施例 37 および比較例 5 から比較例 10

楕形基板 (JIS-Z-3197 2形) にフラックス (RAタイプ CRV-5V 田村化研製) をフラクサー塗布後、プレヒート温度 100～120℃にて溶剤を除去して 230～260℃にて 30sec間焼き付けた。この楕形基板を評価用サンプルとして実施例 12 から実施例 37 および比較例 5 から比較例 10 に示す洗浄剤組成で楕形基板のフラックス洗浄を洗浄温度 40℃、超音波出力 400W/28KHz、洗浄時間 5min. 2層、すすぎ時間 5min. 2層の条件で洗浄および/またはすすぎをした後、乾燥を行った。乾燥方法は実施例 19、実施例 28、実施例 35、比較例 5 および比較例 7 を温風乾燥で、実施例 21、実施例 29、実施例 37 を自然乾燥で、実施例 22、実施例 30、実施例 36 を真空乾燥で行い、その他の実施例および比較例はそれぞれ表に示す組成の蒸気洗浄剤を用いて蒸気乾燥を行った。洗浄後に、イオン残差量、絶縁抵抗、白色残差の有無、乾燥時間を測定して洗浄性の評価を行った。評価方法を以下に示す。また、評価結果を表 9～表 13 に示す。表 9～表 13 の結果より、本発明は比較例と比較してイオン残差量が少なく、絶縁抵抗値が低く、白色残差が無く、乾燥時間も速く優れた洗浄性と乾燥性を示した。

(以下余白)

表 9

表9

実施例	洗浄組成物 (wt%)	すすぎ剤組成 (wt%)	蒸気洗浄剤			洗浄結果					
			パーフル カーボン	HFC	HCFC	ヘキサメチル ジシロキサン	イオン透過 ($\mu\text{g}\cdot\text{NaCl}/\text{in}^2$)	乾燥量 $\times 10^{-3}(\%)$	白色透過	乾燥時間 (sec)	オゾン破壊係数
12	3,5,5-トリメチル ヘキサノール 100	オクタメチルシクロ テトラシロキサン 100	100	—	—	—	3.2	29	0/20	19	0
13	3-メトキシ-3-メチル -1-ブタノール 100	オクタメチルシクロ テトラシロキサン 100	—	100	—	—	2.1	33	0/20	21	0
14	n-ヘキサノール 100	IPツルベント1620 100	—	—	100	—	4.1	45	0/20	31	0.01 ~0.04
15	2-メチルシクロ ヘキサノール 100	オクタメチルシクロ テトラシロキサン 50 IPツルベント1620 50	—	—	—	100	1.5	38	0/20	25	0
16	イソペンチル 7ノコノール 100	オクタメチルシクロ テトラシロキサン 80 シクロペンタジエン 20	80	—	—	20	3.0	42	0/20	20	0
17	3,5,5-トリメチル ヘキサノール 50 3-メトキシ-3-メチル -1-ブタノール 50	オクタメチルシクロ テトラシロキサン 100	100	—	—	—	3.9	51	0/20	17	0
18	3,5,5-トリメチル ヘキサノール 15 シクロペンタジエン 40 オクタメチルシクロ テトラシロキサン 40	—	100	—	—	—	2.2	47	0/20	21	0
19	n-ヘキサノール 20 IPツルベント1620 50 オクタメチルシクロ テトラシロキサン 30	—	温風乾燥(50°C)			—	2.8	5.0	0/20	70	0
20	3-メトキシ-3-メチル -1-ブタノール 25 ナフテン 40 オクタメチルシリ シロキサン 35	—	50	50	—	—	3.0	28	0/20	36	0
21	エタノール 15 ヘキサメチル ジシロキサン 85	—	自然乾燥(25°C)			—	2.7	3.0	0/20	120	0
22	3,5,5-トリメチル ヘキサノール 100	オクタメチルシリ シロキサン 100	真空乾燥(10 Torr, 30°C)			—	3.0	2.0	0/20	25	0

表 10

実施例	洗浄組成物 (wt%)	すすぎ剤組成 (wt%)	蒸気洗浄剤			洗 浄 結 果					
			ペルフル オロカーボン	HFC	HCFC	ヘキサフル シロキサン	イオン残渣 ($\mu\text{g}\cdot\text{NaCl}/\text{in}^2$)	絶縁抵抗値 $\times 10^3 (\Omega)$	白色残渣	乾燥時間 (sec)	イオン 破壊係数
23	n-ヘキサノール50 エタノール 50	オクタメチルシクロ テトラシロキサン 100	100	—	—	—	3.5	22	0/20	29	0
24	エチレングリコール モノメチルエーテル50 エタノール 50	ドデカン 100	—	—	—	100	3.4	31	0/20	33	0
25	O-ノブノール 50 7セプトエノ 50	 C ₄ F ₄ 100	—	100	—	—	3.9	40	0/20	20	0
26	無水酢酸50 酢酸エチル50	C ₇ F ₁₆ 50 C ₃ HCl ₂ F ₅ 50	—	—	100	—	2.5	41	0/20	25	0.01~ 0.04
27	イソプロピルアルコール50 N,Nジメチルアセト アミド 50	C ₃ HCl ₂ F ₅ 80 1,4-ジオキサン 20	80	—	—	20	2.3	16	0/20	35	0.01~ 0.04
28	イソプロピルアルコール50 モルリン30 イソブチルニトリル 20	C ₅ H ₂ F ₁₀ 90 メチラール 10	温風乾燥 (50℃)				2.1	5.5	0/20	40	0
29	イソプロピルアルコール50 ジメチルスルホキシド30 エチルニトリル 20	C ₃ HCl ₂ F ₅ 80 オクタメチルトリスロキサン 20	自然乾燥 (25℃)				2.1	1.0	0/20	60	0.01~ 0.04

表 11

実施例	洗浄組成物 (wt%)	すすぎ剤組成 (wt%)	蒸気洗浄剤				洗 浄 結 果				
			ペルフルオ カーボン	HFC	HCFC	ヘキサメチル ジシロキサン	イオン残渣 ($\mu\text{g}\cdot\text{NaCl}/\text{in}^2$)	絶縁抵抗値 $\times 10^{13}(\Omega)$	白色残渣	乾燥時間 (sec)	イオン 破壊係数
30	3-メトキシ-3-メチル -1-ブタノール 50	$\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_5$ 50 オクタメチルトリシロキサン 30	真空乾燥 (10Torr. 30°C)				2.5	4.8	0/20	35	0.01~ 0.04
	異種ブチル 50	IP-ソルベント1620 20									
31	エタノール 20 ヘキサメチル ジシロキサン80	ヘキサメチル ジシロキサン100	100	-	-	-	4.0	48	0/20	30	0
	エチレンジグリコール モノニチルエーテル 20 ドデカン 80	ドデカン 100	-	-	-	100	3.8	11	0/20	32	0
33	O-クレゾール 50 1,4ジオキサン50	$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_{11}$ 100	-	100	-	-	3.8	35	0/20	38	0
34	7セトフェノール 50 メチラール 50	C_8F_{18} 50 $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_5$ 50	50	-	50	-	3.4	50	0/20	35	0.01~ 0.04
	無水酢酸50 メチラール 50	$\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_5$ 80 1,4ジオキサン 20	温風乾燥 (30°C)				3.3	8.5	0/20	40	0.01~ 0.04
35											

表 12

実施例	洗浄組成物 (wt%)	すすぎ剤組成 (wt%)	蒸気洗浄剤				洗浄結果				
			ペルフルオ ロカーボン	HFC	HCFC	ヘキサメチル ジシロキサン	イオン残渣 ($\mu\text{g}\cdot\text{NaCl}/\text{in}^2$)	絶縁抵抗値 $\times 10^{13}(\Omega)$	白色残渣	乾燥時間 (sec)	イオン破壊係数
36	酢酸エチル 40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_{11}$	真空乾燥 (10Torr, 30°C)				3.6	6.9	0/20	30	0
	ハイドロクロ ロフルオロカーボン60	90 メチル									
37	エタノール 20	$\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_{10}$	自然乾燥 (25°C)				4.0	9.0	0/20	50	0
	ハイドロフルオ ロカーボン 80	100									

表 13

比較例	洗浄組成物 (wt%)	すすぎ剤組成 (wt%)	乾燥方法	イオン残渣 ($\mu\text{g}\cdot\text{NaCl}/\text{in}^2$)	洗浄結果		
					絶縁抵抗値 $\times 10^{13}(\Omega)$	白色残渣	乾燥時間 (sec)
5	シエルフールD ₁₀₆₀	—	温風乾燥 (50°C)	30	1.0	20/20	60
	オクタメチルシクロ テトラシロキサン 40						
6	IP ₁₀₀ 1620	—	PFC (C ₈ F ₁₈) 蒸気洗浄	25	3.0	20/20	25
7	3,5,5-トリメチル ヘキサノール 100	純水 100	温風乾燥 (50°C)	13	0.05	9/20	2000<
8	IP ₁₀₀ 1620	—	IPA 蒸気洗浄	13	0.06	15/20	40
9	フロン 113 エタノール 4	96		13	3.1	2/20	11
参考例	未洗浄			30	1.0	—	—

④ イオン残差量

清浄度測定器オメガメーター 600SMD(日本アルファメタルズ株式会社製)を用い、乾燥後の櫛形基板の抽出溶液中(イソプロピルアルコール 75 重量%、純水 25 重量%)での電気抵抗を、NaClイオンの当量値に変換させイオン残差量($\mu\text{g NaCl/in}^2$)とした。

⑤ 絶縁抵抗

デジタル超高抵抗/微小電流計(株式会社アドバンテスト社製)を用い、乾燥後の櫛形基板の電極間の抵抗を測定した。抵抗値は 3回測定した平均値で表した。

⑥ 白色残差の有無

乾燥後の櫛形基板 20 枚を顕微鏡観察し、白色残差が観察された枚数/ 20 枚により数値化した。

⑥ 乾燥時間

自然乾燥、温風乾燥、真空乾燥を行った場合は、基板表面に付着している液がなくなるまでの時間を乾燥時間とした。蒸気乾燥では蒸気洗浄剤の蒸気中に基板を投入した時点からタイムカウントを始め、引き上げた時に完全に乾燥した状態になるまでに要した時間を測定した。

産業上の利用可能性

本発明の第 1 の洗浄剤は、洗浄対象物に使用される工作油と溶解度パラメータの差が 3以下の溶剤を使用するので、工作油に対する溶解力に優れる。また、工作油との接触角が 15° 以内とすることにより、油膜で密着した金属薄帯などの間隙に存在する工作油なども容易に浸透溶解することができ、良好な洗浄ができる。また上述の特性を有するポリオルガノシロキサンおよび有機炭素化合物から選ばれた少なくとも 1種の成分を洗浄剤として使用することによって、浸透溶解力がさらに向上する。

さらに、本発明の洗浄剤は、フロン系溶剤や塩素系溶剤のように環境破壊や環境汚染を引起こすことがなく、洗浄能力はフロン系溶剤や塩素系溶剤に匹敵する。

本発明の第 1 の洗浄方法は洗浄工程とすすぎ工程、さらには蒸気洗浄工程まで

を一つの洗浄剤で行うこともでき、工程上有利となる。

また、上述の洗浄剤を用いて洗浄するとともに、ペルフルオロ化合物を蒸気洗浄剤として使用する蒸気洗浄工程を具備することによって、精密部分への洗浄がより充分になされる。

本発明の第1の洗浄装置は上述の洗浄剤および洗浄方法を採用するのに際して、洗浄液や蒸気洗浄剤の分離再生が容易にできる構造となっているので、洗浄コストが大幅に低下する。

本発明の第2の洗浄方法は、まず極性洗浄剤で洗浄の後、より極性の低い、または無極性の洗浄剤ですすぎ、乾燥を行うので電子部品などの精密洗浄にあたって、フロン系溶剤や塩素系溶剤のように環境破壊や環境汚染を引起こすことなく、洗浄性と乾燥性を両立させることができる。

請求の範囲

1. 間隙部分を少なくとも一部に有する洗浄対象物を洗浄する洗浄剤であって、汚れを構成する少なくとも一つの成分との溶解度パラメータの差が 3 以下である洗浄成分を含有することを特徴とする洗浄剤。
2. 間隙部分を少なくとも一部に有する洗浄対象物を洗浄する洗浄剤であって、汚れを構成する少なくとも一つの成分との溶解度パラメータの差が 3 以下で、かつ接触角が 15° 以内である洗浄成分を含有することを特徴とする洗浄剤。
3. 請求項 1 または請求項 2 記載の洗浄剤において、前記洗浄剤は、前記汚れを構成する成分の内、5 重量%以上の汚れ成分との溶解度パラメータの差が 3 以下で、かつ接触角が 15° 以内である洗浄成分をそれぞれ含有することを特徴とする洗浄剤。
4. 請求項 1 ないし請求項 3 記載の洗浄剤において、前記汚れが基油、油性剤および極圧剤の少なくとも一つの成分を含有してなる工作油であることを特徴とする洗浄剤。
5. 請求項 1 ないし請求項 4 記載の洗浄剤において、前記間隙部分が 0.001-2000 μm の距離であることを特徴とする洗浄剤。
6. 請求項 1 ないし請求項 5 記載の洗浄剤において、前記洗浄剤がポリオルガノシロキサン類および有機炭素化合物類から選ばれた少なくとも 1 種の成分を含有することを特徴とする洗浄剤。
7. 間隙部分を少なくとも一部に有する洗浄対象物を洗浄する洗浄方法であって、汚れを構成する少なくとも一つの成分との溶解度パラメータの差が 3 以下である洗浄成分を含有する洗浄剤で洗浄することを特徴とする洗浄方法。
8. 間隙部分を少なくとも一部に有する洗浄対象物を洗浄する洗浄方法であって、汚れを構成する少なくとも一つの成分との溶解度パラメータの差が 3 以下で、かつ接触角が 15° 以内である洗浄成分を含有する洗浄剤で洗浄することを特徴とする洗浄方法。
9. 請求項 7 または請求項 8 記載の洗浄方法において、前記洗浄剤は、前記汚れを構成する成分の内、5 重量%以上の汚れ成分との溶解度パラメータの差が 3

以下で、かつ接触角が 15° 以内である洗浄成分をそれぞれ含有することを特徴とする洗浄方法。

10. 請求項7ないし請求項9のいずれか1項記載の洗浄方法において、前記汚れが基油、油性剤および極圧剤の少なくとも一つの成分を含有してなる工作油であることを特徴とする洗浄方法。

11. 請求項7ないし請求項10のいずれか1項記載の洗方法において、前記間隙部分が $0.001\text{--}2000\text{ }\mu\text{m}$ の距離であることを特徴とする洗浄方法。

12. 請求項7ないし請求項11のいずれか1項記載の洗浄方法において、前記洗浄剤がポリオルガノシロキサン類および有機炭素化合物類から選ばれた少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする洗浄方法。

13. 請求項7ないし請求項12のいずれか1項記載の洗浄方法において、前記工作油を構成する基油、油性剤および極圧剤各成分毎に洗浄剤成分が配合されてなり、各洗浄剤成分の配合割合は前記基油、油性剤および極圧剤の配合割合の $\pm 20\%$ であることを特徴とする洗浄方法。

14. 請求項7ないし請求項13のいずれか1項記載の洗浄方法において、前記間隙部分を少なくとも一部に有する洗浄対象物を洗浄する工程と、前記洗浄対象物の乾燥を行う工程とを有することを特徴とする洗浄方法。

15. 請求項14記載の洗浄方法において、前記乾燥を行う工程は蒸気洗浄剤としてペルフルオロ化合物、ハイドロフルオロ化合物、ハイドロクロロフルオロ化合物およびヘキサメチルジシロキサンから選ばれた少なくとも1種の洗浄剤で行うことを特徴とする洗浄方法。

16. 請求項15記載の洗浄方法において、前記乾燥を行う工程は蒸気洗浄剤としてペルフルオロ化合物およびハイドロフルオロ化合物から選ばれた少なくとも1種の洗浄剤を用いる蒸気洗浄であることを特徴とする洗浄方法。

17. 溶解度パラメータが9以上または誘電率が4以上の特性を有する極性洗浄剤で洗浄対象物を洗浄する工程と、前記洗浄工程後に溶解度パラメータが9未満および誘電率が4未満の特性を有する洗浄剤ですすぐ工程および乾燥工程から選ばれた少なくとも1つの工程とを有することを特徴とする洗浄方法。

18. 請求項17記載の洗浄方法において、前記極性洗浄剤は溶解度パラメー

タが 9～14 または誘電率が 4～45 の特性を有する極性洗浄剤であることを特徴とする洗浄方法。

19. 請求項 17 記載の洗浄方法において、前記極性洗浄剤は溶解度パラメータが 9～14 または誘電率が 4～45 の特性を有する極性洗浄剤と溶解度パラメータが 9 未満および誘電率が 4 未満の特性を有する洗浄剤とを混合した極性洗浄剤であることを特徴とする洗浄方法。

20. 請求項 17 記載の洗浄方法において、前記乾燥工程は溶解度パラメータが 9 未満および誘電率が 4 未満の特性を有する洗浄剤で蒸気乾燥する工程であることを特徴とする洗浄方法。

21. 請求項 17 記載の洗浄方法において、前記乾燥工程は温風または自然乾燥工程であることを特徴とする洗浄方法。

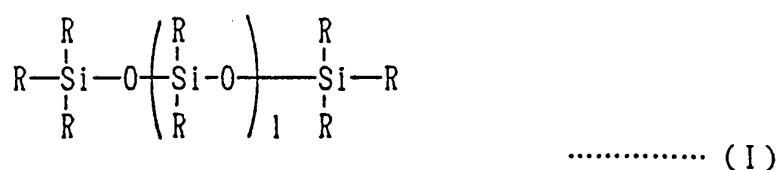
22. 請求項 17 記載の洗浄方法において、前記乾燥工程は前記極性洗浄剤よりも、蒸気圧の高い洗浄剤への置換により行うことを特徴とする洗浄方法。

23. 請求項 17 記載の洗浄方法において、前記極性洗浄剤はアルコール類、グリコール類、フェノール類、ケトン類、脂肪酸および酸無水物類、エステル類、アミン類、アミド類、4級アンモニウム塩、ニトリル類、モルホリン類、スルホキシド類、スルトン類、磷酸類およびこれらの誘導体類、N-メチル-2-ピロリドンから選ばれた少なくとも 1 種の成分を含有することを特徴とする洗浄方法。

24. 請求項 17 記載の洗浄方法において、前記洗浄剤はポリオルガノシロキサン類、炭化水素類、ペルフルオロカーボン類、ハイドロフルオロカーボン類、エーテル類、アセタール類から選ばれた少なくとも 1 種の成分を含有することを特徴とする洗浄方法。

25. 請求項 6 および請求項 24 記載の洗浄方法において、前記ポリオルガノシロキサン類は、

一般式 (I) :



(式中、R は同一または相異なる置換または非置換の 1 価の有機基、1 は 0～5

の整数を示す)で表される直鎖状ポリオルガノシロキサン、
および

一般式 (II) :



(式中、Rは同一または相異なる置換または非置換の1価の有機基、mは3～7の整数を示す)

で表される環状ポリオルガノシロキサンから選ばれた少なくとも1種の低分子量子ポリオルガノシロキサンを含有することを特徴とする洗浄方法。

26. 請求項24記載の洗浄方法において、前記炭化水素類は直鎖状および／または環状の脂肪族炭化水素であることを特徴とする洗浄方法。

27. 請求項17記載の洗浄方法において、前記蒸気乾燥工程はペルフルオロ化合物、ハイドロフルオロ化合物、ハイドロクロロフルオロ化合物およびヘキサメチルジシロキサンから選ばれた少なくとも1種の洗浄剤で行うことを特徴とする洗浄方法。

28. 請求項27記載の洗浄方法において、前記蒸気乾燥工程はペルフルオロ化合物およびハイドロフルオロ化合物から選ばれた少なくとも1種の洗浄剤を用いる蒸気洗浄であることを特徴とする洗浄方法。

29. 請求項7または請求項17記載の洗浄方法を用いる洗浄装置において、洗浄装置が単独槽または複数槽からなる洗浄手段を有し、さらにすすぎ手段、乾燥手段から選ばれた少なくとも1つの手段を有し、前記極性洗浄剤および前記洗浄剤から選ばれた少なくとも1つの洗浄剤を蒸留して再生分離する液分離手段を具備することを特徴とする洗浄装置。

FIG. 1A

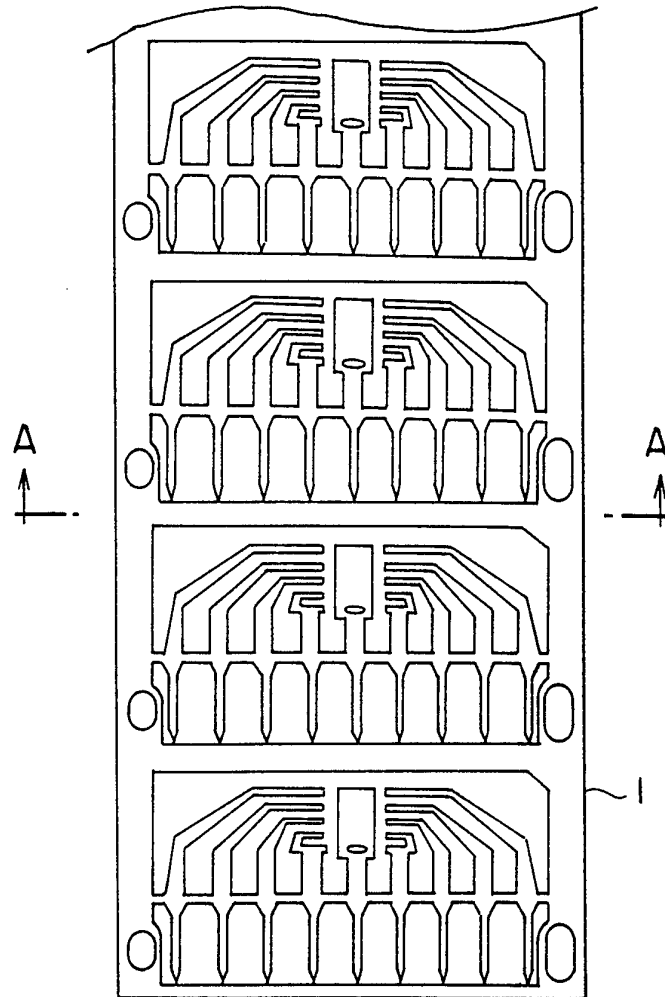


FIG. 1B

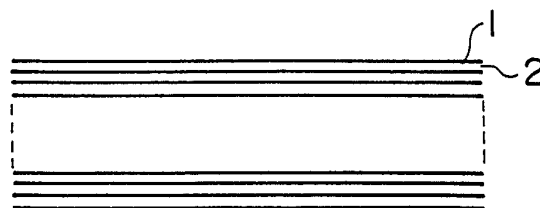


FIG. 2

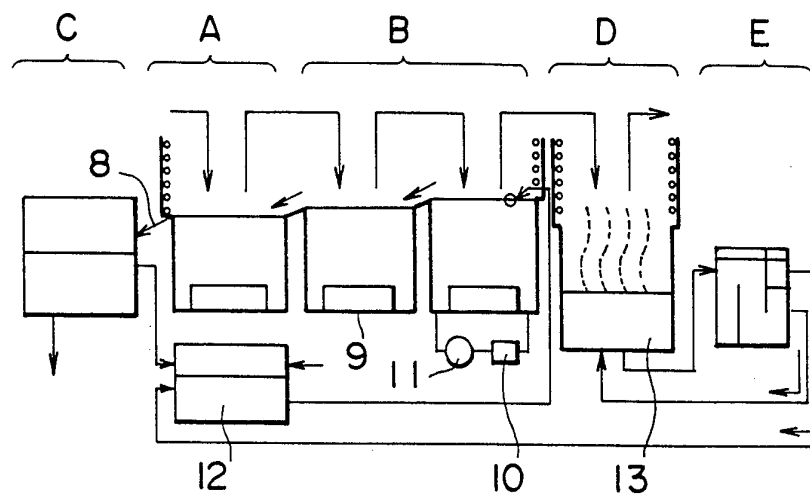
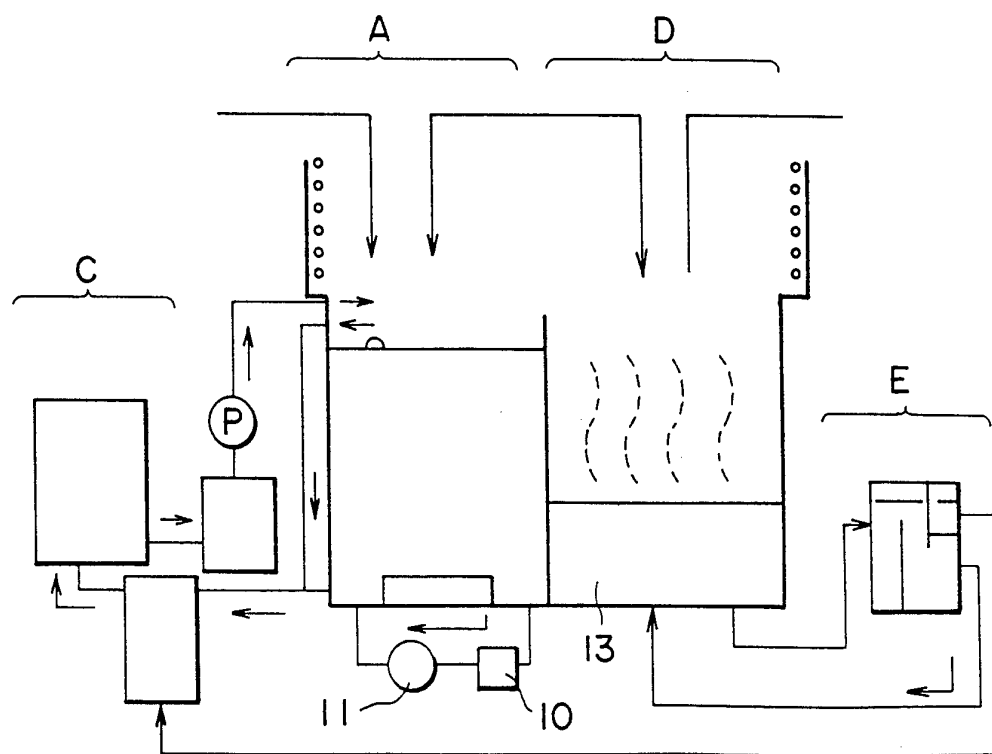


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/00796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C11D7/22, C11D7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C11D7/22, C11D7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 4-124289 (Toshiba Corp. Japan Fild K.K.), April 24, 1992 (24. 04. 92), Claim & WO, A1, 92/3205 & EP, A1, 496899	1-29
A	JP, A, 61-213297 (Hoechst AG.), September 22, 1986 (22. 09. 86), Claim & DE, A1, 3509090 & EP, A1, 195336	1-29
A	JP, A, 60-79098 (Canon Denshi K.K.), May 4, 1985 (04. 05. 85), Claim, (Family: none)	1-29

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 7, 1994 (07. 07. 94)

Date of mailing of the international search report

August 2, 1994 (02. 08. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ C11D7/22, C11D7/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ C11D7/22, C11D7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 4-124289 (株式会社 東芝, ジャパンフ ィールド株式会社), 24. 4月, 1992 (24. 04. 92), 特許請求の範囲 & WO, A1, 92/3205 & EP, A1, 496899	1-29
A	JP, A, 61-213297 (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト), 22. 9月, 1986 (22. 09. 86), 特許請求の範囲 & DE, A1, 3509090 & EP, A1, 195336	1-29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 94

国際調査報告の発送日

02.08.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西 川 和 子

4 H 7 4 1 9

電話番号 03-3581-1101 内線

3444

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 60-79098 (キャノン電子株式会社), 4. 5月. 1985 (04. 05. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-29