

新 印 刷 配 線 法

A New Method of Printed Circuit Production

森下 泰定*
Hirosada Morishita

柴田 豊吉*
Toyokichi Shibata

小林 茂*
Shigeru Kobayashi

大熊 俊**
Suguru Okuma

鈴木 晴生**
Haruo Suzuki

井上 肇**
Hajime Inoue

内 容 梗 概

MCLを用いた印刷配線法にかわる新印刷配線法、すなわち、銅化学メッキと電解メッキを併用し、絶縁板に直接銅膜をつくり所望の回路を形成させる方法の概要、問題点、新印刷配線基板の性能などを述べている。

1. 緒 言

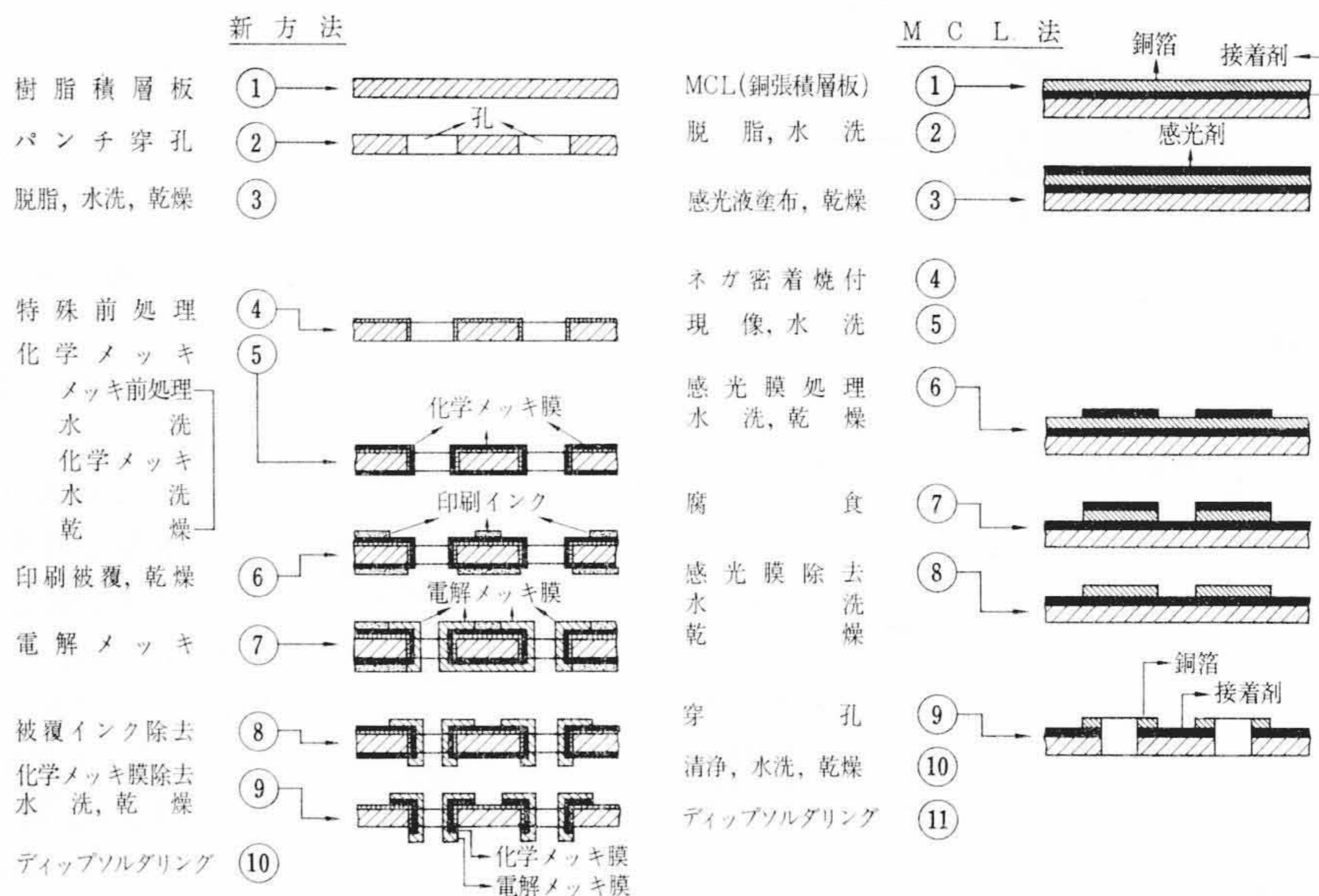
印刷配線は当初ラジオやテレビに対する需要が大部分であったが、最近是一般電子機器、通信機、計測器などにまで急速に応用されてきた。しかし印刷配線法にはいろいろな考え方があり、国内外各社は競って種々の印刷配線法を検討している。その実状は印刷配線に関する特許が年々増加をたどる傾向からも推察できる。現在知られている配線法だけでもMCL法^{(1)~(3)}をはじめ、塗布法⁽⁴⁾、吹付法^{(4)~(7)}、メッキ法^{(6), (8)~(10)}、真空蒸着法^{(4), (6)}、型押法⁽¹⁴⁾、電子写真法^{(4), (15)~(17)}などがある。

しかし、これらの方法は、特殊な印刷配線を必要とする場合を除いてはほとんど実用化されておらず、いまだに印刷配線技術は開発された当時のMCL法が最も多く利用されている。その根本的な理由は種々の方法がMCL法にくらべて生産技術的に種々の問題をとめない、かつ高価なためと思われる。日立製作所においては早くからこれらの点を十分考慮し、印刷配線用絶縁板に直接回路を形成させる方法を検討し、回路と基板の接着力がMCL法で製作した基板よりすぐれており、そのうえ製作原価も低減できる方法を検討してきた。これは化学メッキと電解メッキの併用に着目した方法である。本法は十分実用性があり、生産の効率化、印刷配線基板の品質、性能の信頼度をいっそう高めるものである。

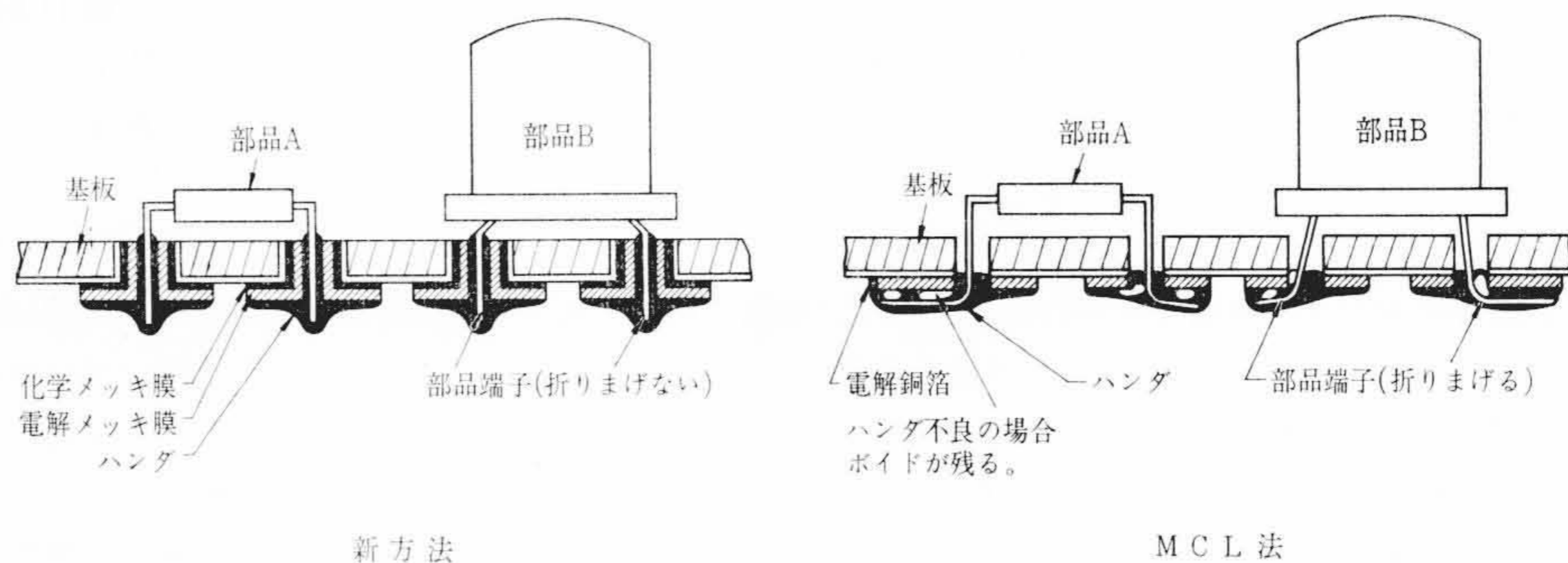
その後、たまたまこれと類似の考え方による銅化学メッキ液がアメリカのEnthone社ならびにShipley社によりわが国に発売された。さらにその後、ソニーケミカル社ならびに奥野製薬株式会社などからも発売されるに至った。もちろんこれら各社の銅化学メッキ液についても検討を加えた。

なお最近アメリカのPhoto-Circuit社によりCC-4技術と称する新印刷配線法が開発されているが⁽¹¹⁾、それについてはここには触れない。

* 日立製作所日立研究所
** 日立製作所横浜工場



第1図 新方法とMCL法との作業工程の概要比較



第2図 部品を組み込み、ハンダあげした基板の断面図

2. 新印刷配線基板製法とMCL法との比較

MCL法についてはすでに多くの文献で紹介されているので詳細についてはこれらの報告を参照されたい。まず、ここでは新方法とMCL法を簡単に比較し、次章に新方法に関するやや詳細な検討結果を述べる。新方法とMCL法との作業工程の概要を比較すると、第1図のようである。なお部品を組み込み、ハンダあげした場合の断面図を第2図に示す。

2.1 MCL法について

第1図に示すようにMCL法は銅張り積層板を出発材料とする。銅張り積層板の製作には高度の技術を要し、この際、基板にそりをともなうことがあり、精密な印刷配線では問題になる。工程の説明

は省略するが、第2図に示すように孔内壁に銅膜がないため、部品を組み込むときに端子を折り曲げ、回路と接続するようにしてハンダあげをする。

2.2 新方法について

絶縁板を出発材料とし、最初に穿孔してから銅化学メッキを行なうものである。したがって、第2図にみられるように銅が孔内壁にも形成されるためハンダあげの信頼性は格段に向上し、回路の安定性が確保される。また部品の端子は、いちいち折り曲げる必要がない。このため部品組み込み自動化のうえにも有利である。ただ本法において問題なのはいかにして銅の化学メッキ膜を絶縁板の表面に形成させるかということであり、このためには基板の前処理についてよく検討しなければならない。一方化学メッキ液についても、液の性能が問題になる。すなわち、液の安定性、可使寿命、反応性、メッキ有効率などがどうかということである。

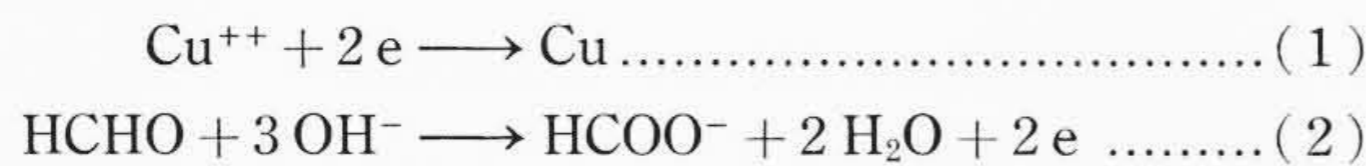
3. 銅化学メッキ

3.1 原 理

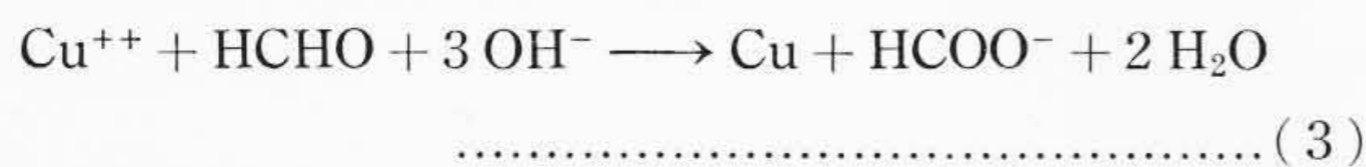
化学メッキについてはすでに周知のようにやくから銀、ニッケルなどがあるが、これらは絶縁物への化学メッキを考えると種々の理由で問題がある。絶縁物への化学メッキは表面を導電性にすることが目的である。導電性になった対象物は任意の金属を電解メッキすることにより、所望の膜厚のメッキをすることができる。絶縁物の表面に導電性を与える方法として筆者らはメッキ膜の性質、その他を考慮し銅の化学メッキに着目した。銅の化学メッキの原理については銀、ニッケルの場合と同様に酸化還元反応であり、二、三の文献^{(11),(18),(19)}によると次のようである。

基本的には溶液中の金属イオンが他から電子を受け取り、金属となって析出するものであり、還元剤が電子の供給源になる。

たとえば、アルカリ溶液中において銅イオンはホルマリンによって還元される。

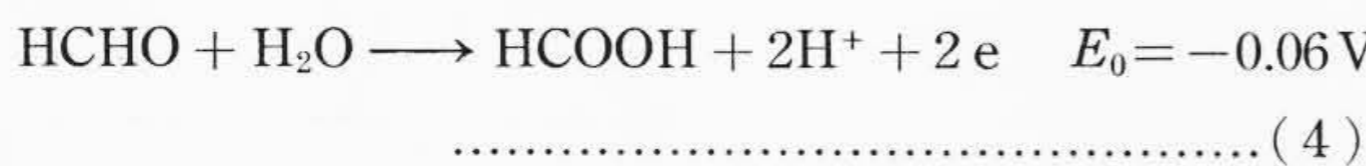


すなわち



このようにして銅イオンを金属銅に還元するために必要な電子はホルマリンの蟻酸イオンへの酸化反応によって供給される。還元剤の効果は標準酸化還元電位によって一応評価することができる。

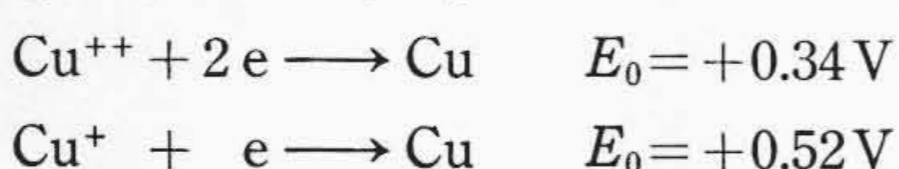
たとえば(2)式のアルカリ液中でのホルマリンの還元電位 E_0 は +1.07V であり、これは溶液中のすべての成分がある標準濃度で存在するときの還元反応の電位である。もし酸性溶液中であればホルマリンの反応は次式のようなになる。



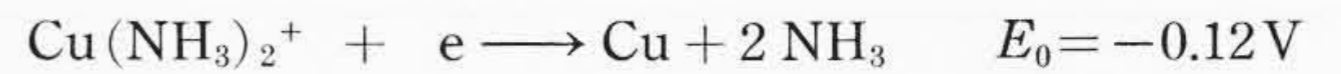
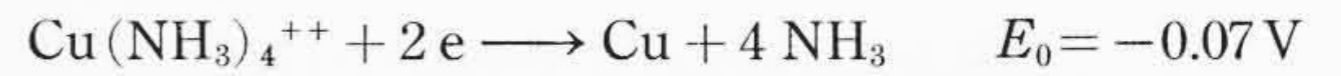
したがって酸性溶液中ではホルマリンの還元剤としての作用はなくなる。

一方、還元剤の効果は銅イオンの状態によって変化する。その理由は、銅の還元電位は銅イオンが Cu^+ で存在するか、また Cu^{++} で存在するか、あるいは錯イオンとして存在するかによって変化するからである。

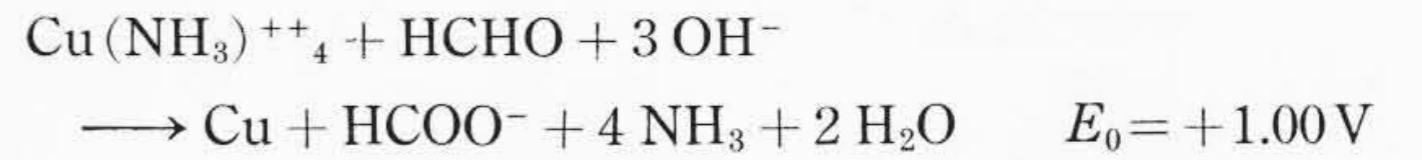
たとえば錯形成剤の存在しない場合は、 Cu^+ および Cu^{++} の還元電位はつぎのとおりである。



錯形成剤のアンモニアが存在する場合には還元電位は次のようになる。



しかし Cu^{++} がアンモニアと錯化合物を形成しているアルカリ水溶液中にホルマリンを加えた場合は次のように反応する。



E_0 が正で大きな値ならその反応は表示された \longrightarrow 方向に進みやすいことを示す。すなわち銅はアンモニア性アルカリ水溶液においてホルマリンによって還元される。

実際の場合には真の酸化還元電位の値は溶液中のイオン活量の補正、過電圧の補正などを要し E_0 の値はかなり異なってくるので注意しなければならない。

3.2 化学メッキ液に対する要求性能

銅の化学メッキ液としてはどのような液がもっとも理想的であろうか、実際上の要求性能を考えてみると次のようである。

(1) 液の安定性

主液と還元剤を混合した場合、すぐに反応してしまう液は不安定で実用に適しない。混合しただけでは反応を開始せず、メッキを必要とするときはじめて反応が開始されるような液でなければならない。

(2) 液の可使寿命

メッキ作業を開始した時からメッキができなくなるまでの時間は長いほどよい。しかしこれは液の反応性、メッキ有効率とともに検討を要する。

(3) 液の反応性

銅の析出速度が大きい液は反応性の大きい液である。他の条件が適切であれば反応性は大きいほどよい。

(4) メッキ有効率

液中の銅イオンがメッキにどれだけ使われるかが問題であり、100% 利用できることが望ましい。

(5) メッキ膜のフクレおよび破断

メッキ膜にフクレや破断が生ずるような液では均一な導電被膜を形成させることができないため望ましくない。

3.3 メッキ前処理

化学還元による銅メッキが、電子の授受による反応である以上、その反応を制御し、絶縁基板の表面においてのみ反応を行なわせ、かつ、液中では還元反応が進行しないような系を考える必要がある。元来、印刷配線用に用いられる基板は主としてフェノール系の積層板であり、これが反応系において活性であるとは考えられない。そこで当然基板上に化学メッキに対し活性な膜を付けることが必要である。

銅の還元析出に対して、触媒作用を有するものには、金、銀、パラジウム、白金などがある。したがってこれらの貴金属をなんらかの形で、基板表面上に付ければよい。しかもこれらは多量であることを必要としない。たとえば次の液に室温で2~3分間基板を浸漬することによってこの目的は達せられる。

- (1) AuCl_3 0.1% 水溶液
 - (2) AuCl_3 0.1% エチルアルコール溶液
 - (3) AuCl_3 0.1% メチルエチルケトン溶液
- 特に効果のあるものは(3)であるといわれる⁽¹⁸⁾。

しかし、これらの処理はメッキ液中への金の離脱を生じ、液中においても触媒となり、液中の銅の析出を促進するため、メッキ液の必須性能である可使寿命を低下させてしまうので望ましくないようである。

文献⁽¹⁵⁾によれば、次のようにして比較的安定した膜が得られるようである。

第1表 銅化学メッキ液の一例

液 組 成		1液:2液:水 =1:1:1 (Vol.) に混して使用
1液	HCHO (37%水溶液) 35 gr CuSO ₄ ·5H ₂ O 30 gr } 1 l の 水に溶解	
2液	KNaC ₄ H ₄ O ₆ 100 gr NaOH 14 gr Na ₂ CO ₃ 6 gr } 1 l の 水に溶解	

- ① 塩化第一スズの塩酸溶液浸漬 次いで
- ② 塩化パラジウム塩酸溶液浸漬

しかし、実際的にはこの処理以前の基板表面および活性化条件を十分検討しなければならない。われわれはこれらについて究明し、最も適切な方法を確立している。

3.4 銅化学メッキ液の組成に関する検討結果

たとえば、ホルマリンを還元剤とする第1表のような銅化学メッキ液が考えられる。これを以下A液とよぶ。

3.4.1 液の安定性

液の安定性を比較するため主液と還元液を混合してから pH の経時変化を検討した結果を示すと第3図のようである。B液、C液について組成は略す。第3図よりA液は pH の経時変化が大きく最も不安定である。すなわち、すでにメッキ前の液中で反応が開始されていることを示す。pH の経時変化が少ないほど安定性のよい液であり、第3図ではB液がそれに相当する。

3.4.2 液の可使用寿命

調整したメッキ液 100 cc をビーカーにとり、23°C のもとで、化学メッキに対し適当な方法ですでに活性にした 5×5 cm の絶縁板を 10 分間浸漬し、次に引き上げ 10 分間後、再び新しい絶縁板を 10 分間浸漬する。このようなサイクルをくり返す過程で液の pH を調べた。結果は第4図のようである。A液、B液、C液三者を比較するとB液が最もすぐれている。

3.4.3 液の反応性

メッキ時間と単位面積当たりの銅の析出量との関係を第5図に示す。この場合、A液が反応速度大である。

3.4.4 メッキ有効率

液中の銅とメッキに消費された銅とから有効率を求め、メッキ

第2表 印刷配線基板の各種測定法

測定項目	接着強さ	耐ハンダ性	絶縁抵抗	抵抗率	誘電特性
測定法	180度方向に引張り平衡ハック離荷重を測って表わす	230°C ハンダ浴中浸漬 (日立現業方式)	(日立現業方式)	ASTM D-257-54T	ASTM D-150-59T
測定片寸法 (mm)	10×100	20×50	20×30	100×100	100×100
関係規格	NEMA	NEMA	ASTM D-257-54T	ASTM D-257-58	ASTM D-150-59T

第3表 新印刷配線基板と MCL 法による配線基板の性能の比較

印刷配線基板	基板の NEMA 規格相当 Grade	接着強さ (kg/cm ²) 常態	耐ハンダ性 (ハンダ浸漬)	絶縁抵抗 (MΩ) 煮沸後	誘電正接 (1MC) 常態	誘電率 (1MC) 常態
従来の MCL 法による印刷配線基板	XXX P	1.3~2.1	230°C 10~30秒	1×10 ³ ~1×10 ⁵	0.03~0.04	4~5
新印刷配線基板	XXX P	3.0~3.2	230°C 30秒以上	1×10 ⁵	0.03	4

時間との関係を示すと第6図のようになる。この図ではB液が最もすぐれている。

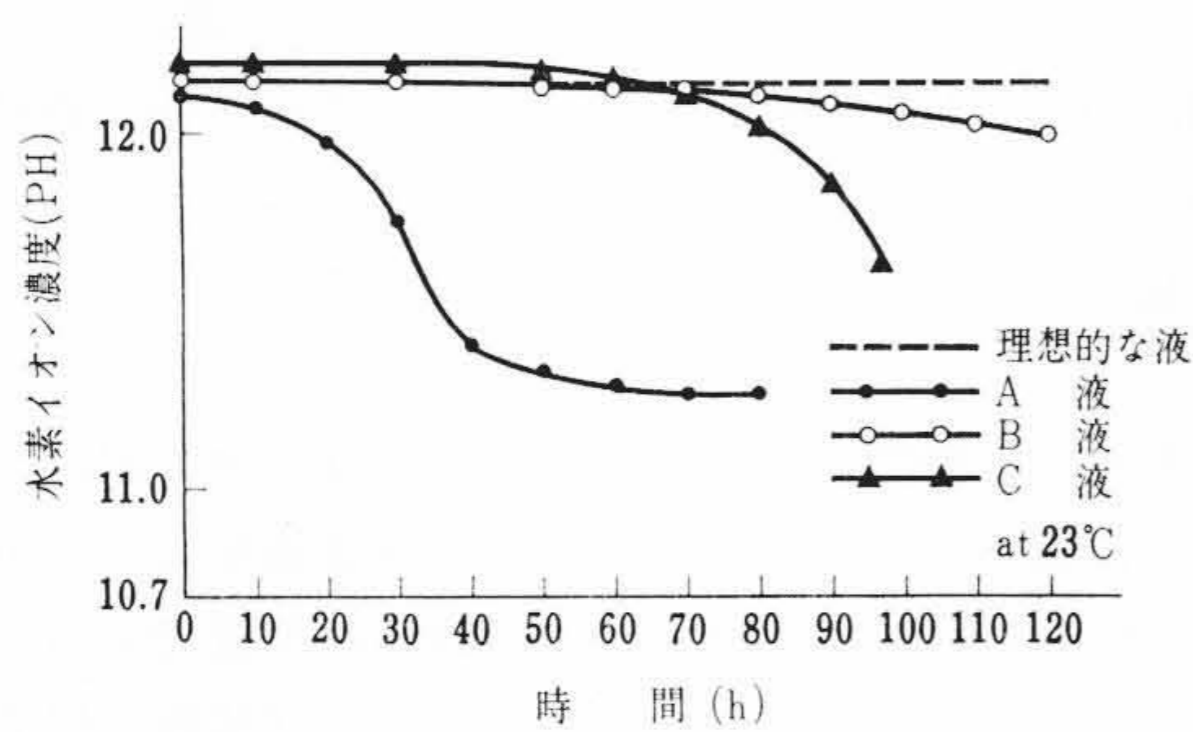
3.4.5 メッキ膜のフクレと破断

第7図の写真はフクレ、き裂、破断などが生じた例である。C液によるメッキ膜ではもちろん実用性がない。

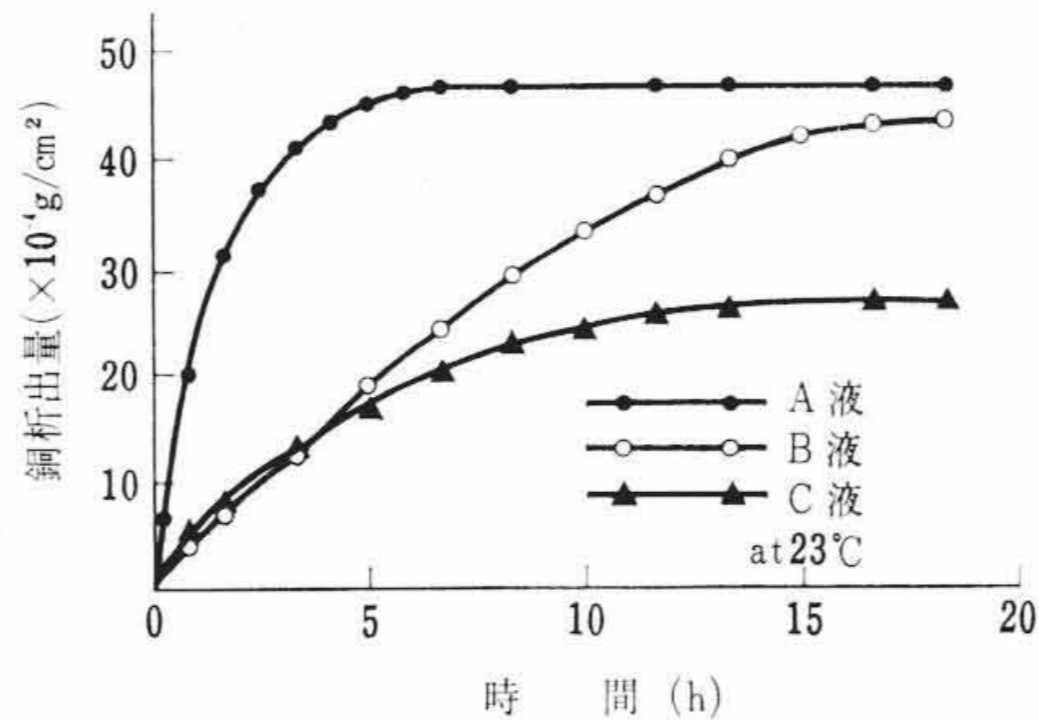
以上の結果から総合的にはB液がすぐれている。このようにメッキにおける諸要件を満足すべき液の組成上重要なものはなんであるかを明らかにすることがたいせつである。これには還元剤、錯化剤、濃度、pH などにつき電気化学的に十分検討しなければならない。また絶縁板自体、メッキ前処理法およびメッキ液の使用管理法などは重要な問題である。これらについては紙数の関係で割愛するが、筆者らはこれらにつき十分検討を加え、実用上の諸条件を確立した。

4. 新方法における新印刷配線基板の性能

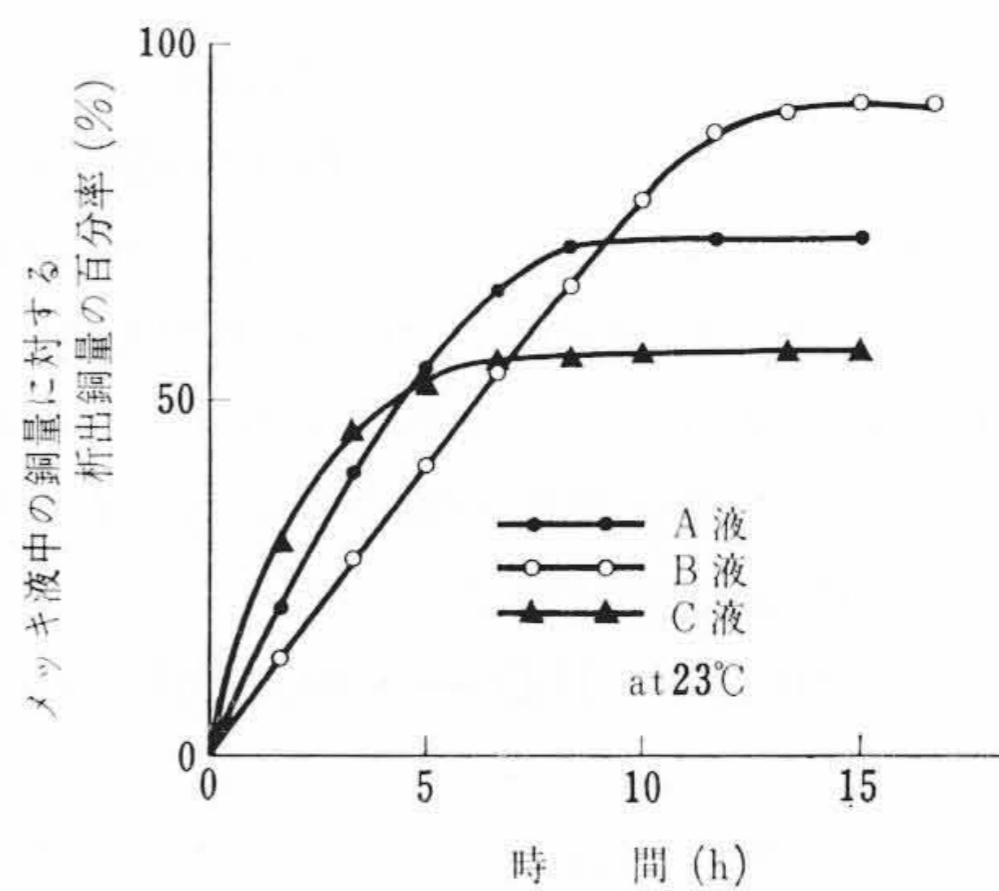
おもな特性についての測定法を第2表に示す。MCL 法による基板と性能を比較すると第3表のようである。ただしこれらは初期特性である。さらに耐水性、温度特性などを検討した結果は次のとおりである。



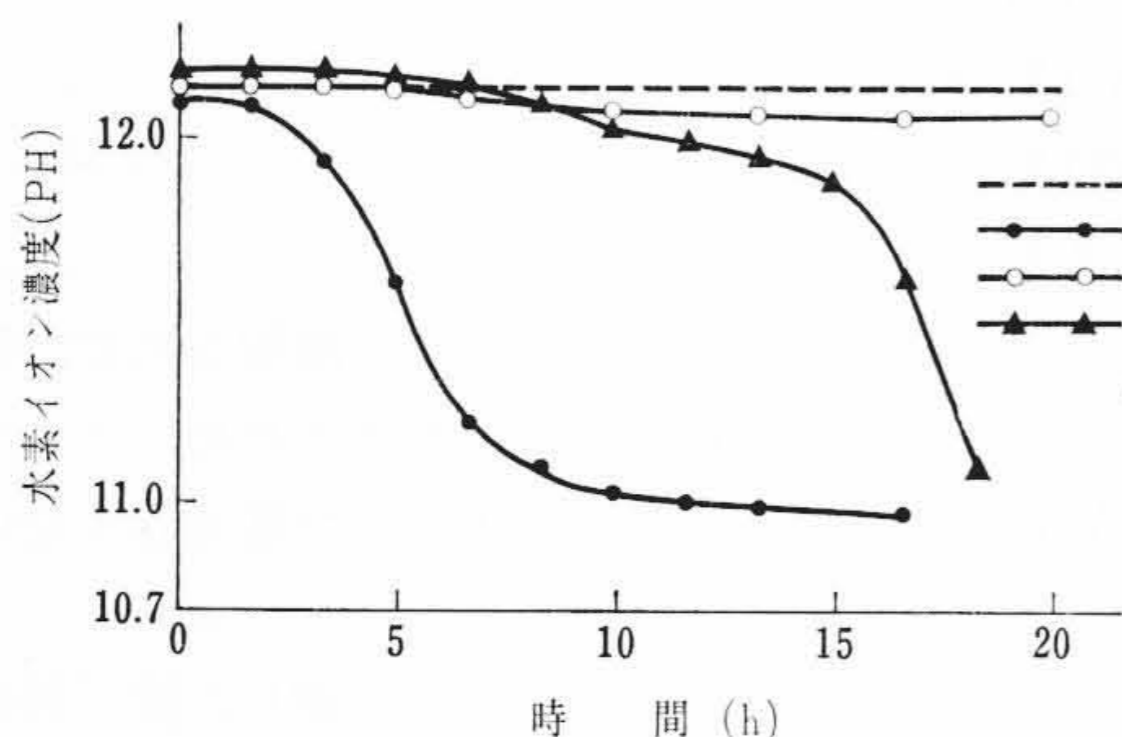
第3図 メッキ液の放置時間と pH の変化



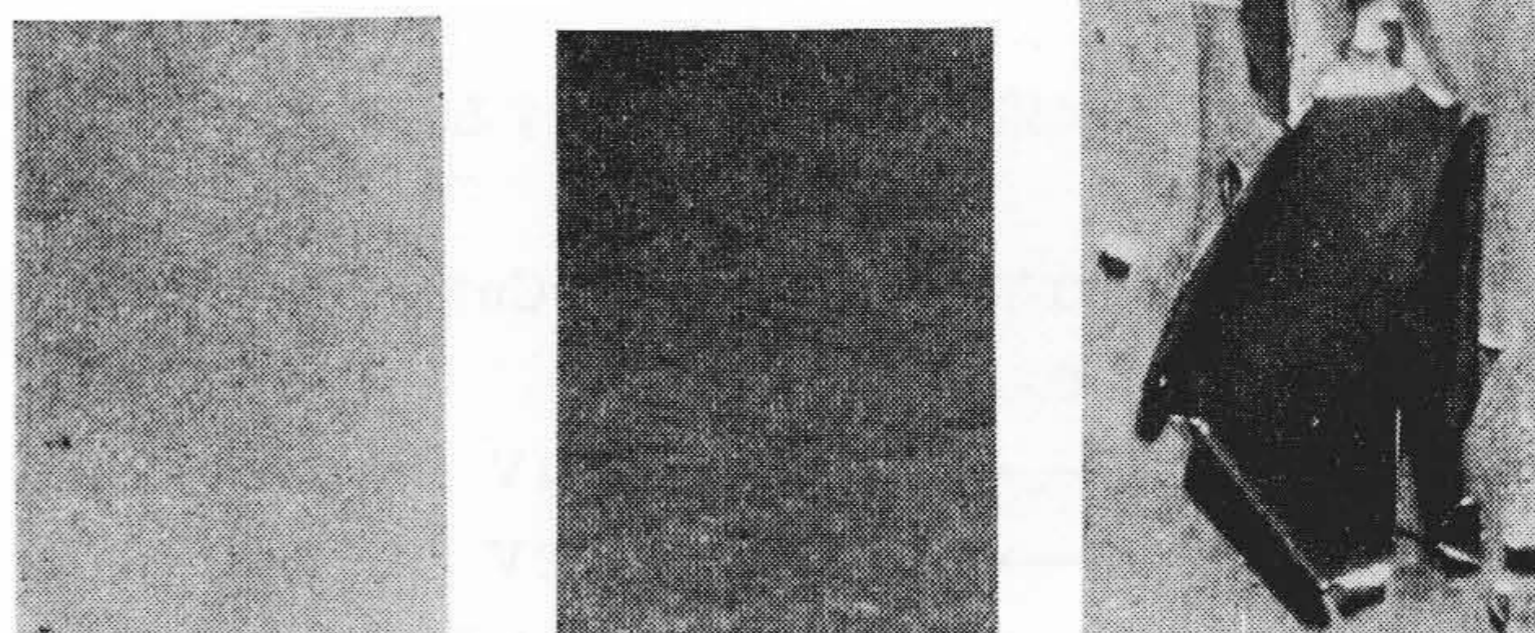
第5図 メッキ時間と単位面積当たりの銅析出量の銅析出量



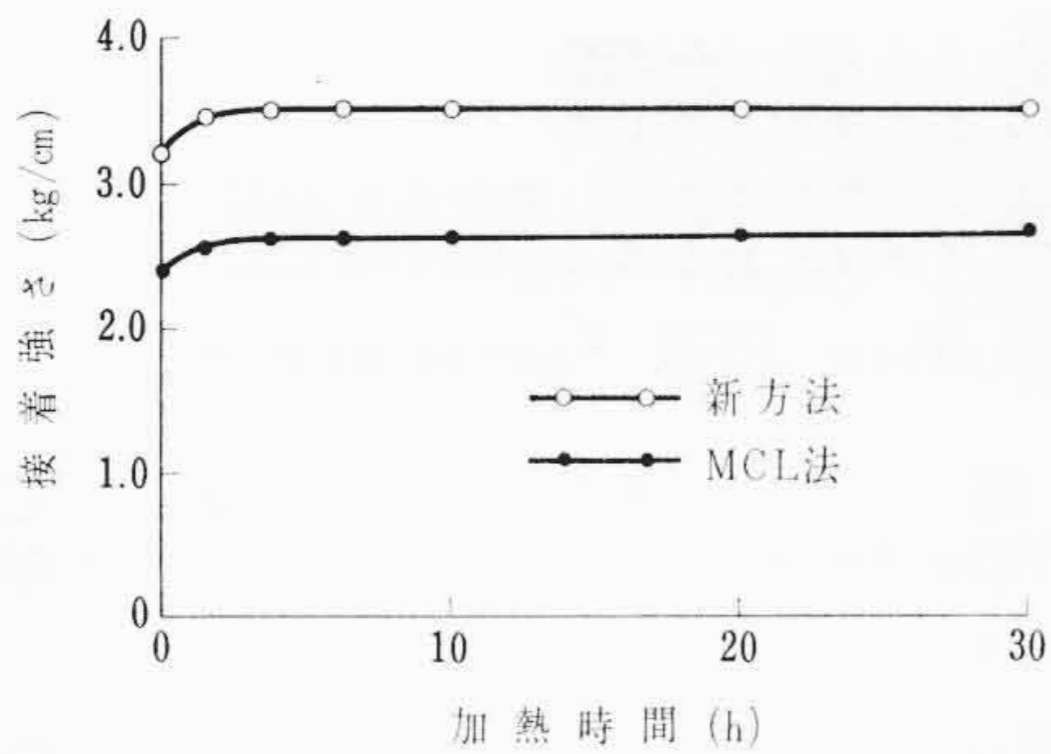
第6図 メッキ時間と析出銅量



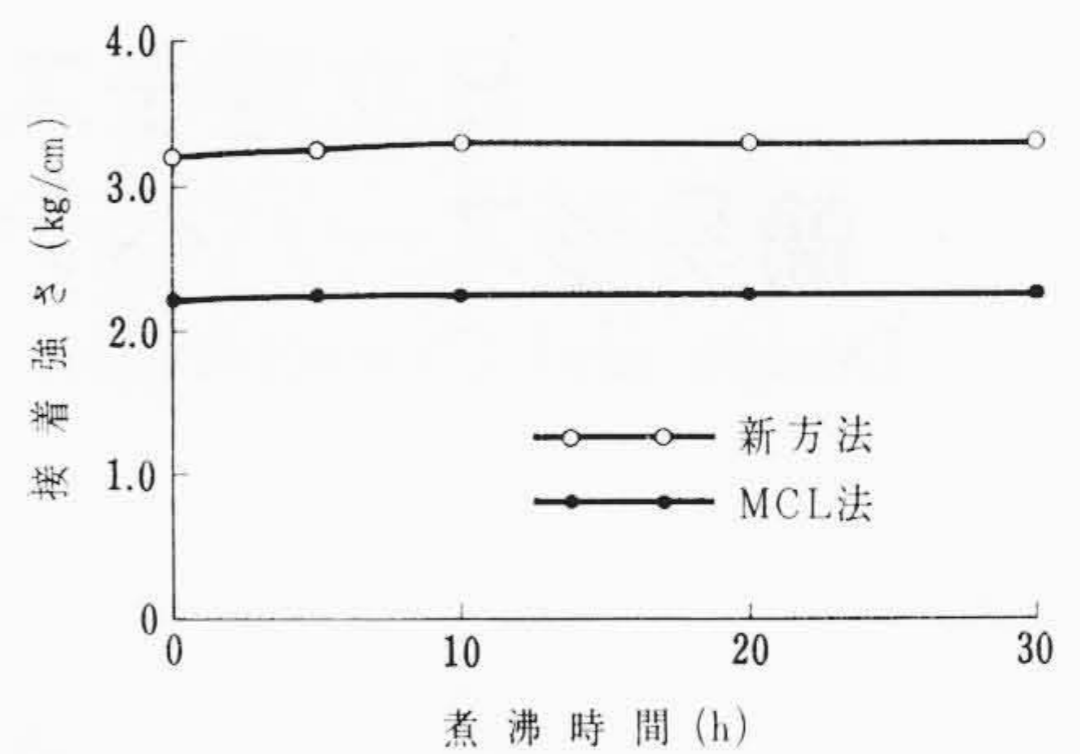
第4図 メッキ時間と pH の変化



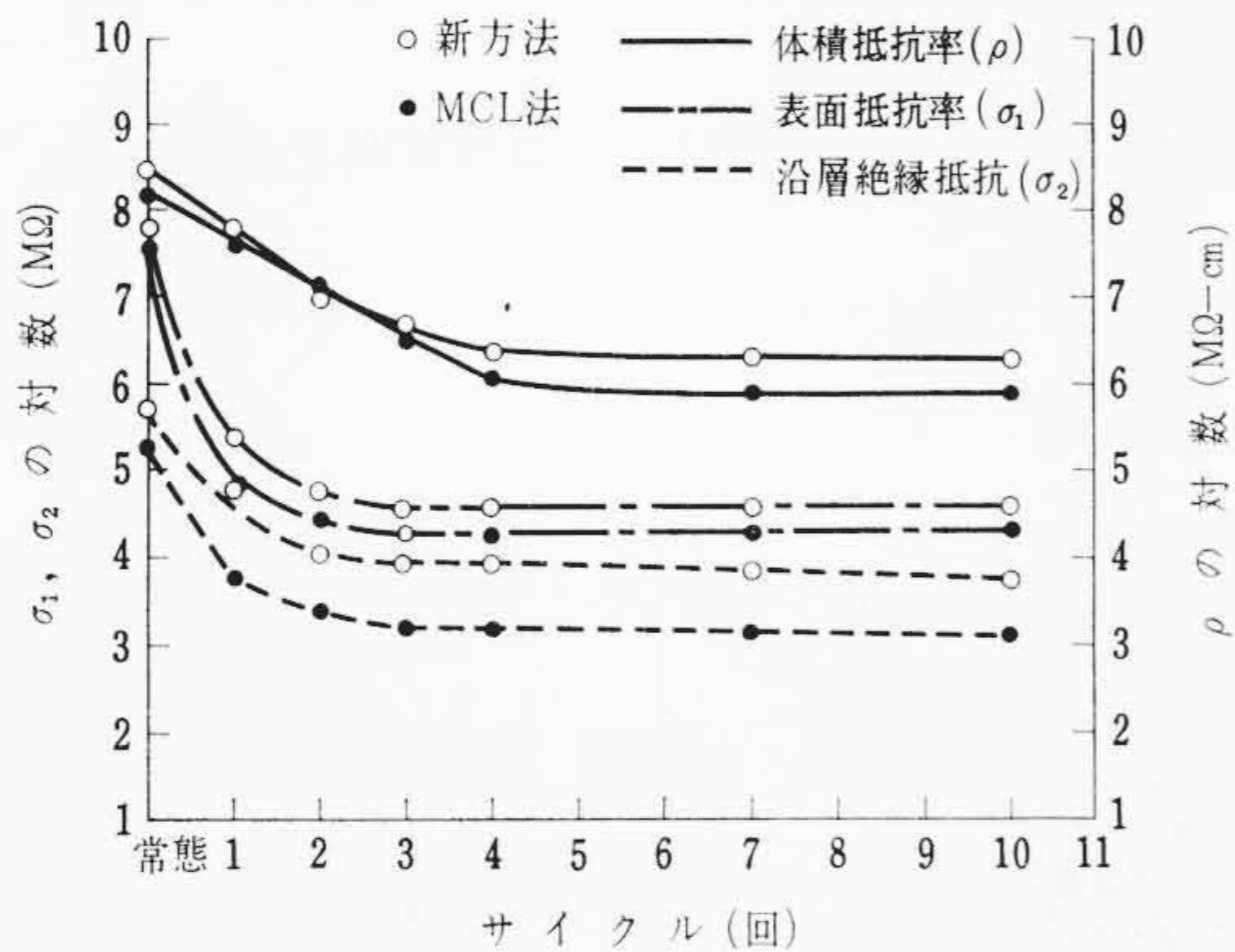
第7図 メッキ被膜の状態



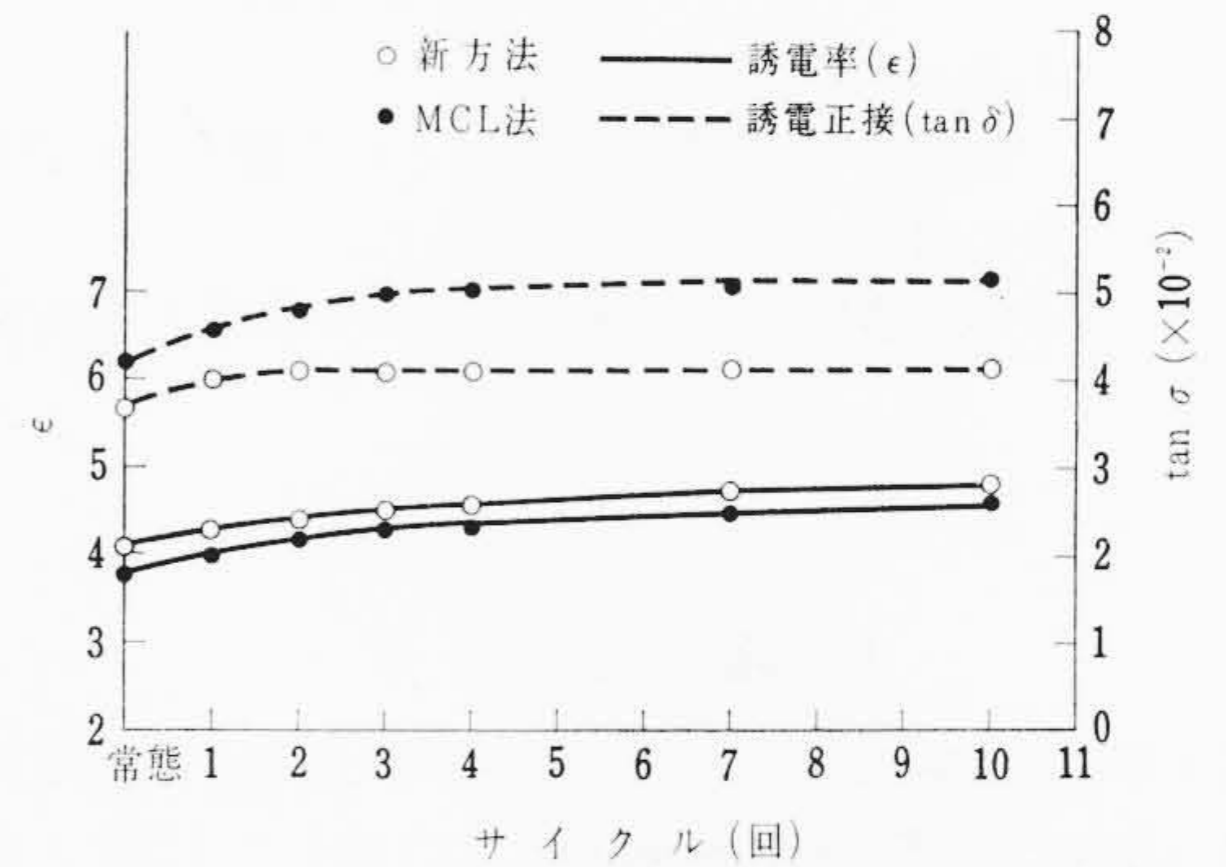
第8図 高温(150°C)で処理した場合の接着強さ



第9図 煮沸処理後の接着強さ



第10図 煮沸繰返しによる σ_1 , σ_2 および ρ の変化



第11図 煮沸繰返しによる ϵ および $\tan \delta$ の変化

4.1 接着強さ

接着引きはがし強さについては105, 130, 150°Cの各温度において30時間加熱処理および水による煮沸処理したものについて測定したが、いずれも良好な結果が得られた。第8図は150°C加熱処理した場合、第9図は煮沸処理した場合を示したものである。

4.2 電気的性能

煮沸繰返しによる絶縁抵抗、誘電正接、誘電率、表面抵抗率および体積抵抗率についても測定した。その測定結果を第10, 11図に示す。

4.3 耐ハンダ性

230°C ± 5°Cのハンダ浴中に試片を浸漬し、フクレが生ずるまでの時間を測定した。その結果は30秒以上であり、MCL法による場合よりも耐ハンダ性がよい。

5. 結 言

化学メッキだけでは十分な銅膜を作ることは困難であり、他方電解メッキだけでは絶縁物表面に導電性を付与することはできない。それでこれを併用することにより、十分な性能の銅膜を作りうるようにした⁽¹³⁾。化学メッキ膜の形成方法を検討したうえ、量産に適する諸条件を確立した。このようにして従来のMCLよりすぐれた接着性を得たこと、および対象物に最初に穴をあけておくことによ

って穴内面にも同時に銅膜を作りうるようにしたことによって信頼性の高い印刷回路が得られた。

参 考 文 献

- (1) R. L. Migett: Modern Plastics 28, 99 (1951)
- (2) 長津: 通信月報 10, 6 (1957)
- (3) 横山, 樋口: 日立評論 40, 51 (1958)
- (4) 長津寛: プリント回路, 日刊工業新聞社出版 (1958)
- (5) J. T. Colloier: Metco News 4, July (1947)
- (6) J. A. Sargrove: Jour. I. E. E. (London) 7, (New Series) (1947)
- (7) U. S. P.: 2,136,024
- (8) I. C. Gardner, F. A. Case: Nat. Bur. Stand. Cir 389 (1931)
- (9) U. S. P.: 2,273,613
- (10) U. S. P.: 2,164,332
- (11) Photo Circuits Co.: 特許公告 昭36-4873
- (12) E. B. Saubester: The Sylvania Technologist 12, (1) 6 (1959)
- (13) 中牟田, 森下, 柴田: 特許申請中
- (14) Product Engineering 27, No. 8 (1956)
- (15) 門永: 特許公告 昭31-31418
- (16) M. L. Sugarman: 特許公告 昭32-3611
- (17) 大島: 特許公告 昭35-15187
- (18) B. Edward, Saubestre: A. E. S. Technical Proceeding (1959)
- (19) S. Wein, "Copper Films" PB 111,237 (OTS, Dept. Commerce, 1953)