

硫酸銅めっきへの不溶性陽極の適用

電子電装開発センター 大内 康 弘¹・廣 瀬 毅²
F E T L 岩 崎 庄 治³・深 澤 正 和³
コーポレート G - FPS 部門 松 浦 隆 明⁴・宮 地 浩⁴
東 北 フ ジ ク ラ 荒 井 秀 樹⁵

Application of Insoluble Anode Technology to Acid Copper Sulfate Plating

Y.Ouchi, T.Hirose, S.Iwasaki, M.Fukasawa, T.Matsuura, H.Miyachi, and H.Arai

フレキシブルプリント基板の高密度化に伴い、銅めっき工程には良好な均一電着性、優れた皮膜物性が要求される。現在、FPCのスルーホール銅めっきには可溶性の陽極が使用されているが、可溶性であるために陽極面が変化してしまい、均一なめっき皮膜を得ることが困難である。また長期間の連続電解処理を行うとスラッジが堆積し、めっき膜厚にバラツキが生じてしまうことも報告されている。そこで本報では、めっき皮膜の均一性が良く、作業性、メンテナンス性を含めた低コスト化が期待でき、高い生産性を有する不溶性陽極を使用することの実用性について検討した。

With density growth of printed circuit board, plating uniformity and excellent plating film property are required in copper plating process. Although soluble anode system is widely used in through-hole copper plating process of FPC, there is a problem in changing plating uniformity by change of anode surface and generating a large amount of anode sludge.

In this paper, practical utility of copper plating process with insoluble anodes has been discussed for the following purposes,

- ・ To improve plating uniformity,
- ・ To improve productivity,
- ・ To reducing the maintenance costs.

1. ま え が き

フレキシブルプリント基板 (Flexible Printed Circuit, 以下 FPC と記す) の高密度化にともない、銅めっき工程には良好な均一電着性、優れた皮膜物性が要求される。現在、FPC 基板のスルーホール銅めっきには可溶性陽極が広く用いられている。可溶性陽極としては、無酸素銅からなる陽極と含りん銅からなる陽極が知られている。これらの中で、無酸素銅からなる陽極を用いる場合には、電解処理を行うと陽極表面に 1 価の銅が生成し、これがスラッジと呼ばれる汚泥物の発生原因となっている。一方、銅にりんを少量加えた含りん銅を陽極として使用した場合、含りん銅表面にブラックフィルムと呼ばれる、銅イオン、りんイオン、塩素イオンの混合物

である黒色皮膜が形成され、これにより 1 価の銅の生成が抑制されて、スラッジの形成が防止される。しかしながら、含りん銅を陽極として用いる場合であっても、長期間の連続電解処理を行うと、スラッジが堆積する可能性がある。このスラッジは、含りん銅表面のブラックフィルムの脱落や、ブラックフィルムの脱落に伴い陽極表面に発生する 1 価銅の生成等により発生する。このようなスラッジが生じてしまうと、含りん銅が設置されているチタンケース下部にスラッジが堆積してしまい、陽極下部における被めっき物内のめっき膜厚が薄くなってしまいうという問題がある。また、可溶性陽極を使用して高電流密度のめっきを行うと、陽極表面に不導体皮膜が形成され、陽極の溶解および通電性が阻害される。

これらの問題を解決するために、不溶性陽極を使用して硫酸銅めっきを行う方法が多く報告されている^{1) 2)}。そこで、本報では、めっき皮膜の均一性が良く、作業性、メンテナンス性を含めた低コスト化が期待でき、高い生産性を有する、不溶性陽極を使用することの実用性について検討した。

1 回路技術開発部

2 回路技術開発部主席研究員

3 Department manager

4 設備技術開発部主席研究員

5 東北フジクラ

略語・専門用語リスト

略語・専門用語

A/dm²

説明

実用的な電流密度の単位

⇒ 1 A/dm² (dm = 10 cm → dm² = 100 cm²) = 0.01 A/cm²

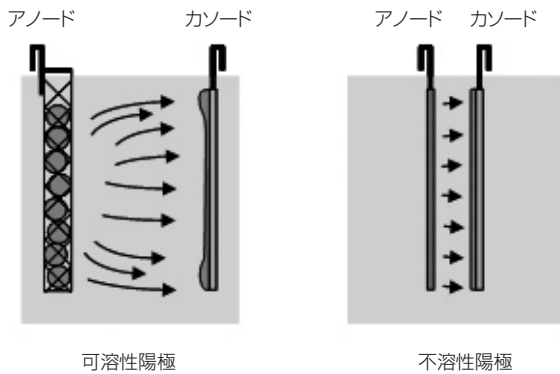


図1 めっき析出のイメージ図

Fig. 1. Schematic illustration of plating deposition.

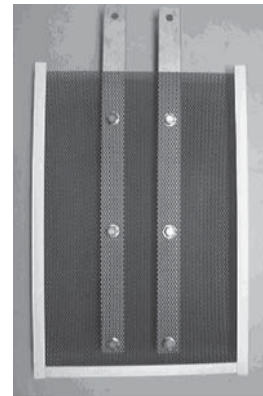


図2 不溶性陽極の外観

Fig. 2. Appearance of insoluble anode.

表1 不溶性陽極と可溶性陽極の比較

Table 1. Comparison between soluble anode and insoluble anode.

項目	不溶性陽極	可溶性陽極 (Ti ケース + 含りん銅)
陽極形状	不変	経時的に変化
スラッジ	スラッジの発生がない。	スラッジが発生する。
外観	スラッジなどに起因するザラ、ノジュールの発生を抑えられる。	ザラ、ノジュールの発生
面内均一性	極間距離が近づけられ、一定に保てるため、膜厚分布は均一になる。	陽極形状が変化するため、一定の膜厚確保が困難。
陽極メンテナンス	IrO ₂ の再コーティング (1回/2~3年)	アノードバッグの洗浄、交換 (1回/6ヶ月)
高電流密度	10A/dm ² 以上対応可能 装置全長を短くできる。	4A/dm ² 以上でスラッジ急増
イニシャルコスト	高価	安価

2. 不溶性陽極の特徴

不溶性陽極は、チタン基材を特殊金属の酸化膜で焼成したものであり、陽極自体はめっき液に溶解しない。銅イオンの供給は、めっき処理槽とは別の槽で銅イオンを溶解することで供給されるので、めっき装置稼働中でも生産を停止せずに銅イオンの補給が可能となる。

不溶性陽極は、その形状を自由に設計することができ、また陽極—陰極間距離を小さくすることができることから、不溶性陽極の電界分布は均一となり、陰極表面の電流密度分布も制御されて、陰極上により均一なめっき層を形成することができる。(図1)

また、不溶性陽極を用いることで高電流密度のめっきも可能となり、従来の可溶性陽極の2倍から4倍の速度

でのめっきが可能となっており、高い生産性が期待される。不溶性陽極の外観を図2に、不溶性陽極と従来の可溶性陽極の得失を表1に示す。

3. 不溶性陽極を用いた高電流密度めっき

不溶性陽極を硫酸銅めっき浴に適用し、種々の評価を行った。以下に各試験評価結果を述べる。

3.1 めっき外観について

不溶性陽極を用いた高電流密度めっきについては、攪拌条件、めっき浴温度条件、添加剤組成条件を最適化することで、10 A/dm²という高電流密度でも良好な外観のめっきが得られた。めっき液の攪拌には噴流方式を用い、陽極—陰極間の液循環が良くなるよう工夫し、めっき液温度は35℃で行った。10 A/dm²で行っためっき外観

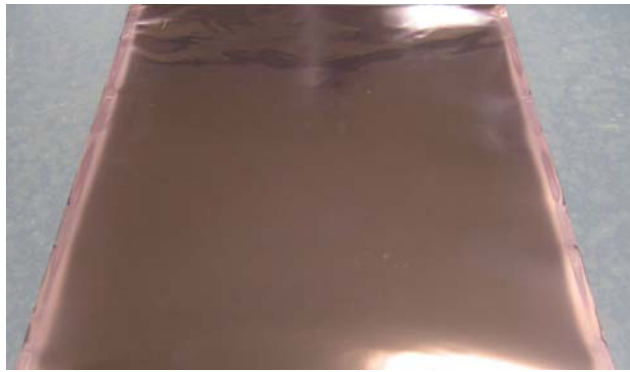
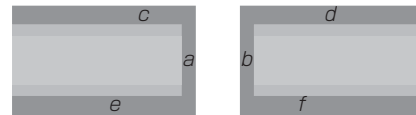
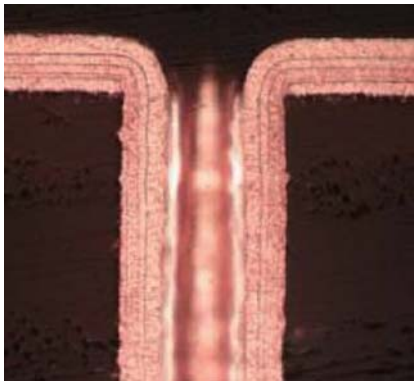


図3 不溶性陽極の外観
Fig. 3. Appearance of high current density plating.



$$\text{スローイングパワー} = \frac{(a+b) / 2}{(c+d+e+f) / 4} \times 100(\%)$$

図4 スルーホール断面図
Fig. 4. Cross section of through hole.

表2 高電流密度めっき時の皮膜物性
Table 2. Plating film property.

抗張力	391 MPa
伸び率	21.4 %

を図3に示す。

3.2 スルーホールめっきについて

図4に厚さ0.8 mm、孔径0.10 mm Φのスルーホールめっき断面写真を示す。スローイングパワー（基板表面めっき厚さに対する、貫通孔内部のめっき厚さの比）は、95%以上であり、従来品と同等であるといえる。スルーホールは銅と基材の熱膨張係数が異なるため、低温から高温の変化により、スルーホールのコーナ部分に最も応力がかかるのでコーナクラックの形で断線が生じやすいが、銅めっきの物性（伸び率、抗張力）が良い場合は変形に追従し、コーナクラックは生じにくい。表2に引張り試験（JIS Z2241）結果を示す。伸び率、抗張力ともに、従来の可溶性陽極と比較して同等の品質を有している。

3.3 めっき厚さの面内ばらつきについて

含りん銅ボールなどの可溶性陽極を用いる場合、その形状から陽極-陰極間距離を小さくすることができないので、めっき液中に絶縁物からなる遮へい板を設け、電

流密度の高い部分で電流の流れを遮へいし、その電流を電流密度の低い部分に流してやることで、めっき膜厚の制御を行っている。

一方、不溶性陽極は、形状が平板であることから、陽極-陰極間距離を小さくすることができるというメリットがある。図5に陽極-陰極間距離を10 mmとし、10 A/dm²でめっきを行った時の厚さの分布を示す。この時、電流密度分布を制御するための遮へい板は設けていない。面内における膜厚ばらつきは、ターゲット膜厚である10 μmに対して±1 μmであり、実用上十分な膜厚分布を得ることができた。

3.4 めっき皮膜の内部応力について

従来からめっき皮膜には、結晶成長に伴い「圧縮応力」か「引張応力」のいずれかの内部応力が残留することが知られている。基材を拡張する方向の力を「圧縮応力」、基材を縮小する方向の力を「引張応力」で表す。これらの応力が発生することにより、皮膜の変形や剥がれが生じる原因となるので、内部応力は小さいほうが望ましい。

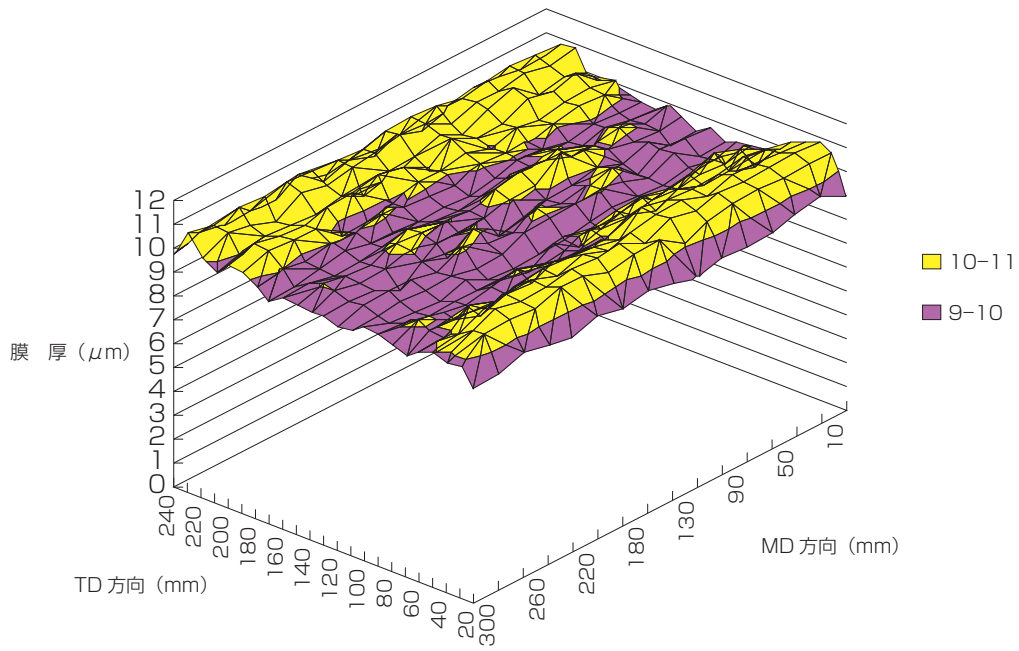


図5 めっき膜厚分布
Fig. 5. Plating thickness distribution.

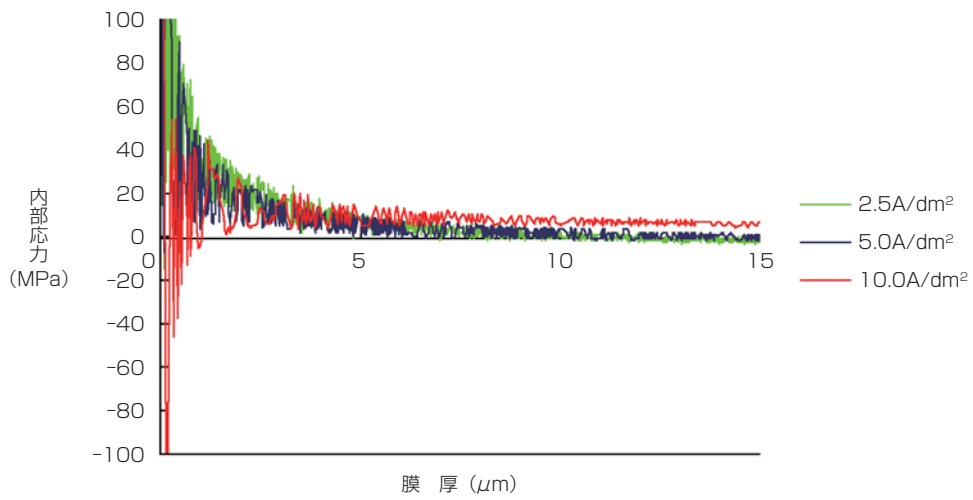


図6 めっき皮膜の内部応力
Fig. 6. Internal stress of plating film.

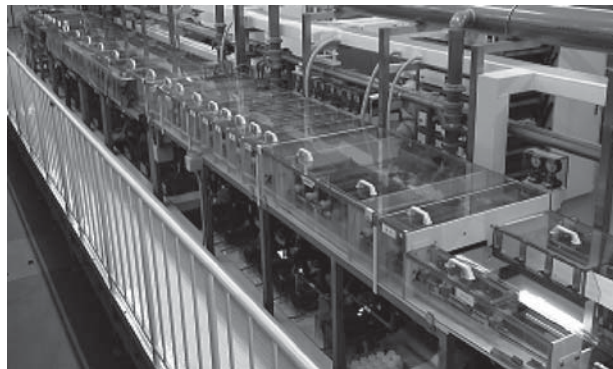


図7 水平搬送型銅めっき装置
Fig. 7. Horizontal plating equipment.

めっき時の内部応力をリアルタイムで測定した結果を図6に示す。測定には山本鍍金試験器製の精密めっき内部応力測定器を用いた。10 μm めっき時の内部応力は、10 A/dm^2 の高電流密度めっきでも、10 MPa 程度と非常に小さく、このことは、FPC の寸法変化に対しても安定であるといえることができる。実際、10 A/dm^2 でめっきを行った時の寸法変化率は0.02 %以下であった。

4. R-R 銅めっき装置への適用

本技術を用いることで、従来の可溶性陽極では成し得なかった、水平搬送型銅めっき装置を実現することができる。水平搬送型の装置は、垂直型の装置と比較し、搬送性が優れ、銅製治具などの必要がなく治具コストの削減が可能になるのみでなく、水平状態でローラにて液切りするので、治具に付着する薬品がなく薬品持ち出し量が低減し、排水量の低下に繋がる。また各薬液槽はすべて蓋をし、排気することができるので、作業環境が改善されるなどの種々のメリットがある。

図7に水平搬送型銅めっき装置の外観を示す。

5. む す び

FPC 製造の硫酸銅めっき工程に不溶性陽極を適用することは、高価な陽極材料を用いるため、可溶性陽極と比較し、コスト高になることは否めない。

しかしながら、本報告のように、不溶性陽極を用いることで、極間距離を一定に設計することができ、めっき皮膜厚の均一性を向上させることができる。さらに、不溶性陽極では、陽極形状が不変であり、可溶性陽極使用時に生成していたスラッジのような均一電着性を阻害するものもないことから、その均一電着性は維持されると考えられる。また10 A/dm^2 の高電流密度めっきにおいても、従来品と同等の皮膜物性を有する銅めっきを実現することができるなど、不溶性陽極の適用には、めっき品質の向上、生産性の向上、メンテナンスコストの削減など数多くの利点がある。

今後、電子部品の小型化に伴い、FPC の採用も増加していくものと予想され、その市場は今後も拡大していくものと思われる。そのためFPCの硫酸銅めっき工程にもさらなる生産性と信頼性向上が要求されているが、本技術はその要求にこたえるものである。

参 考 文 献

- 1) 上野賢一ほか：「溶性陽極から不溶性陽極への転換」, 電気化学協会ソーダ工業技術委員会第13回, pp.17-20, 1989
- 2) 松井富士夫ほか：「めっき工業における不溶性陽極の応用とその可能性」, ウエムラテクニカルレポート, No.41, pp.21-25, 2002