

電子部品材料の機能成膜技術に関する研究 (第2報)

—銅, アルミニウム材のエッチングと排水中のフッ素イオン除去—

中村武夫・鮎沢信家

Studies on the Techniques in producing functional film of Materials Used Electronic (part 2)

—Etching for Cu, Al metals and Removal of F⁻ ion in the Waste water—

Takeo NAKAMURA, Nobuie AYUZAWA

要 約

スクリーン印刷技術を応用し, 銅, アルミニウム材の部分エッチング法を確立するため, それらの各種処理剤による溶解性, 表面状態と, アルミニウム材の処理剤として多く使用されるフッ酸の排水処理について種々検討した. その結果, 銅, アルミニウム材のエッチング速度と表面粗さとの関係, ならばにフッ酸は火山灰土壌, アパタイトにより良好に吸着除去されることが判明した.

1. はじめに

印刷による被膜形成法を利用した機能成膜は, 他の加工技術とも組みあわされて多くの分野で応用されている. 県内企業の中で高付加価値製品の開発にこの膜形成技術を銅, アルミニウム材に対して活用したいとする企業がある. そこで今回はこれら要望に対応するため, エッチングレジスト被膜に関することと, アルミニウム材の活性化処理に多く用いられるが, 処理困難とされている¹⁾にもかかわらず山梨県の排水基準が $1\text{ mg}/\ell$ と定められているフッ酸の処理に関して無機系吸着剤を利用しての基礎的な検討をした.

2. 実験方法

2-1 エッチングについて

2-1-1 試 料

実験に供した試料は市販の銅板, アルミニウム板であり, 以下の前処理方法により処理し, 各実験に使用した.

前処理方法 ①非イオン系界面活性剤洗浄——②エチルアルコール10分間浸漬——③乾燥(60°C, 20分間).

2-1-2 製版と印刷の材料及び装置

1) 製版材料

①紗: #280T (線径 $35\mu\text{m}$, 厚さ $54\mu\text{m}$, オー

ブニング38%)

②感光剤: 感光性樹脂シート (非ジアツ系水現像タイプ $20\mu\text{m}$)

2) レジスト材料

①レジストインキ: ゴム系樹脂, 蒸発乾燥型

②UVレジストインキ: 溶剤剥離型

3) 製版装置及びUV樹脂硬化装置

①製版装置: CG, Nepligt MGQ-1000, 日本電池(株)製で, ランプはメタルハライド1KW 中心照度は200 fc, 照射距離, 500mm.

②UV樹脂硬化装置, アイグラフィック(株)製でランプは高圧水銀とメタルハライド4KW, 発光長, 500mm, 照射距離, 200mm散光反射型コールドミラー, 搬送ベルトコンベアー, 1~10 m/min.

4) 熱処理装置

インター万能精密恒温槽(田中理研製)を使用し, 80°C, 20分間処理した.

2-1-3 レジスト被膜形成方法

エッチングレジスト被膜の形成工程は図1に示したとおりである.

2-1-4 エッチング加工方法と測定

銅板エッチングには塩化第2鉄と硝酸溶液を使用し, アルミニウム材にはフッ化水素酸を用いた.

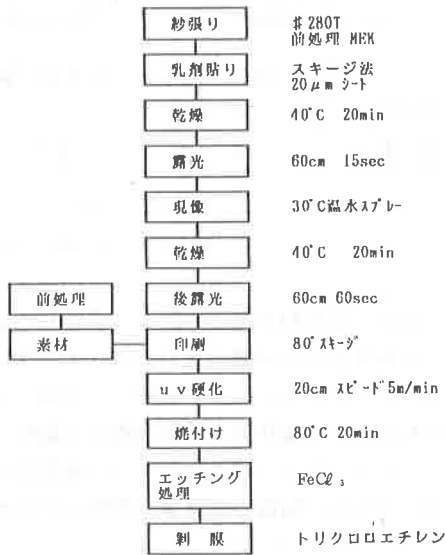


図1 エッチングレジスト用製版・印刷・加工処理工程

エッチング材と液量の重量比は1:60であり、種々温度に保持された恒温水槽中で一定時間マグネチックスターで攪拌しながら反応させた後、各試料の重量減少量を求め、溶解率を算出した。

また、表面の粗さ、レジスト膜厚は小坂研究所製SE3Fを利用して測定した。

2-2 フッ素イオンの吸着除去について

2-2-1 試料

実験に使用した火山灰土壌はハケ岳系のもの(以下Y-2と称す)でアロフェンを主体とした粘土鉱物である。物理的特性は表1に示したとおりで、表から明らかなように吸着剤としての重要な因子の1つである比表面積は213 m²/gと大きく、また全細孔容積の0.28~0.30 cm³/gは活性炭の0.6~1.8 cm³/g²⁾に比べ小さいものの多孔質であることを示している。さらに細孔直径は0.004 μmで活性炭²⁾と同程度である。一方ハイドロキシアパタイト(以下HAPと略記する)は、鈴木等³⁾によって無機系イオン交換体として有用であることが見い出されており、化学式Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂から明らかなように排水中のフッ素イオンと安定な化合物CaF₂を形成するに都合のよいCaを含んでいる。本実験ではセントラル硝子社製のHAPで、Ca/P=1.67のものを使用した。

表1 Y-2土壌の物理的特性

密度 g/cm ³	比表面積 m ² /g	粒径 μm	細孔直径 μm	全細孔容積 cm ³ /g
2.46	213	5.3	0.004	0.292

2-2-2 分析装置ならびに操作

各吸着剤の一定量と種々濃度のフッ素イオンを含む溶液(実験の都合上NaFを用いた)との反応は25°Cに保持された恒温槽中で、バッチ法によって検討した。すなわち、一定時間反応後上澄液を採取し、イオン電極法(東亜電波(株)製)1M-1E型、1M-20B型)によってフッ素イオンを分析し、それぞれの吸着剤のフッ素イオン除去特性を検討した。

3. 実験結果

3-1 レジストパターン形成

表2にエッチングレジストパターン形成の状態を示した。ポジパターン、ネガパターンとも線巾120 μm以下は細線に欠け、細り、太り、キザなどの欠陥が生じ、要求したとおりの線巾精度を得ることができなかった。この原因は、製版上と印刷上の両方の欠点によるものと考えられる。すなわち、製版上では、画線と紗の開口部が小さいため現像が困難なこと、過度の紫外線照射、光の乱反射によるハレーション等による感光性樹脂の硬化の影響、また印刷上では、レジストインキの粘度と印圧との調整の困難さ等である。ポジパターン、ネガパターンの線巾の太り、細りによる精度の誤差を少なくするためにはレジストインキの粘度と印圧との調整が重要で、今後の課題でもある。

表2 線幅精度

部分	線幅(μm)				
	80	100	120	150	200
ポ ジ	×	×	×	○	○
ネ ガ	×	×	×	○	○

3-2 エッチングレジスト皮膜

使用したレジストインキの耐薬品性を表3に示した。いずれのレジストインキも銅、アルミニウ

ム材のエッチング試薬に対し耐性があり、膜厚としては10 μ m程でもエッチングに耐え得ることが確認された。レジスト被膜としてはピンホールや欠けのない均一被膜を得ることが重要となるから、オープニングの目づまり、チリ、ゴミ等を排除することに留意する必要がある。今回は気泡発生防止をも考慮し、シリコン系の消泡剤を0.2%添加してレジスト被膜の均一性保持を図った。

表3 エッチングレジストインキの膜厚と耐薬品性

レジストインキ	膜厚 (μ m)	ゴム系樹脂レジストインキ		uVレジストインキ	
		10	30	10	30
FeCl ₃ (200 g/l)	10min	○	○	○	○
	30	○	○	○	○
	60	○	○	○	○
	120	○	○	○	○
	180	○	○	○	○
HNO ₃ :H ₂ O (1:1)	10	○	○	○	○
	30	○	○	○	○
	60	△ふくれ	△ふくれ	△変色	○
HCl (25 g/l)	10	○	○	○	○
	30	○	○	○	○
	60	○	○	○	○
	120	○	○	○	○
	180	○	○	○	○
HF:H ₂ O (1:50)	10	○	○	○	○
	30	○	○	○	○
	60	○	○	○	○
HF:H ₂ O (1:25)	10	○	○	○	○
	30	○	○	○	○
	120	○	○	○	○

3-3 エッチング加工表面と溶解率

銅板、アルミニウム板の各エッチング液による溶解率を図2~5に示した。銅板の溶解性については、硝酸溶液の場合、塩化第二鉄溶液に比べ溶解速度が速いこと、また溶液を攪拌することにより溶解率が増加することが明らかである(図2)。

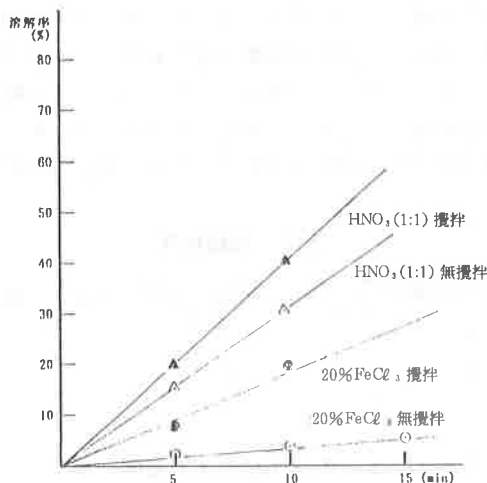


図2 銅の硝酸溶液と塩化第二鉄溶液の溶解率
温度 常温 浴比 1:60

表4 HNO₃とFeCl₃溶液によるエッチング加工の表面粗さ

μ m	溶液	硝酸	塩化第二鉄
	無攪拌	2.1	1.0
	攪拌	3.2	1.2

* 中心線平均粗さ (μ m)

* エッチング時間: 10分間

しかしながら表面粗さ測定の結果、すなわち表4から明らかなように硝酸溶液でのエッチング表面は粗く、均一にエッチングする場合、不適であると思われる。また塩化第二鉄溶液濃度と銅板の溶解率についての関係(図3)からは、液濃度が高くなるにつれて、銅板の溶解率は増加しており、

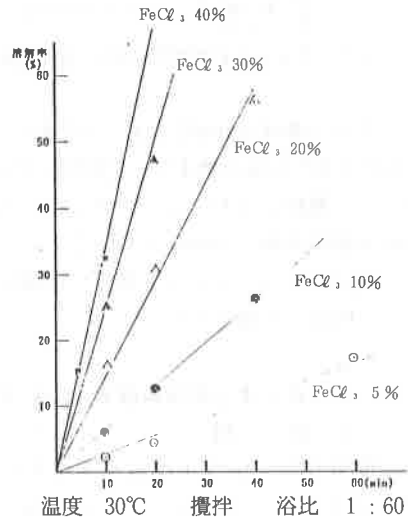


図3 FeCl₃溶液濃度とCuの溶解率

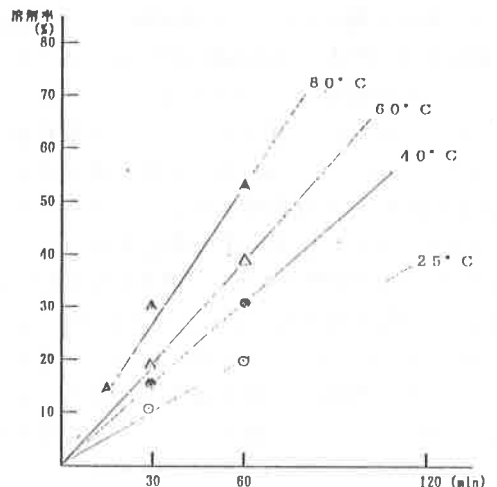


図4 FeCl₃溶液温度とCuの溶解率
無攪拌 浴比 1:60 FeCl₃(200 g/l)

このことは図5のアルミニウム材の場合と同様であって、また、液温の上昇とともにエッチング速度は大きくなる(図4)。さらに表示してはないうが、銅エッチングにおいては、塩化第2鉄溶液20%と40%のとき平均粗さがそれぞれ1.1μm、1.5μmを得ているが、アルミニウム材の場合は表5のとおりであって、ほとんど変化がないことが明らかである。

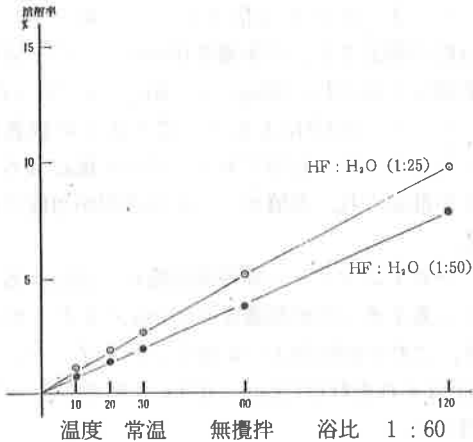


図5 HF溶液濃度とAlの溶解率

表5 HF溶液のエッチング加工時間と表面粗さ(Ra)

溶液	10 min	30 min	60 min	120 min
HF:H ₂ O (1:50)	0.3	0.3	0.4	0.5
HF:H ₂ O (1:25)	0.3	0.3	0.5	0.6

* Ra中心線平均粗さ(μm)

3-4 製品試作

銅板上の種々形状を部分エッチングするためにUVレジストインキを使用した。エッチング液は塩化第2鉄溶液200g/lと塩酸50g/lの混合溶液系を使用した。種々の形状についての結果を写真1に示した。写真A, B, Cはエッチング時間として3時間のもので形状が抜きになっているが、写真Dは0.5時間処理したもので天女像のみが浮き彫りされている。

4. 無機系吸着剤によるフッ素イオン除去

図6は、Y-2, HAPによるNaF水溶液系で

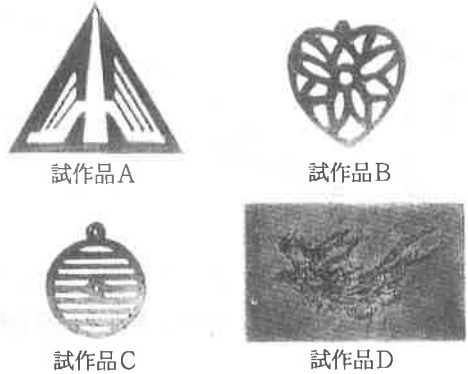


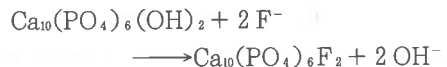
写真1

のフッ素イオンの除去特性である。図から明らかのように平衡濃度が上昇するにつれ、吸着量は増加しており、平衡濃度1000mg/l付近のときY-2で32mg/g, HAPでは20mg/gのフッ素イオンが吸着除去されることが判明した。また水溶液の初期PHは6.5付近であったが、反応が平衡に達したとき、Y-2, HAPの両吸着剤系ともPH値は1.3~2.3程上昇したことも明らかにされた。このような結果と、Y-2, HAPの化学的組成、すなわちアロフェンを主体とするY-2のような変異荷電を有する粘土鉱物は、Al-O-, Fe-O-のような原子価を満足しない原子が存在している。そこで弱酸性水溶液中でH⁺イオンと結合し、Al-OH, Fe-OHのような未解離のOH基を形成している。またHAPの場合、自身がOH基を有している。従って、Y-2, ならびにHAPによる水溶液中のフッ素イオンとの吸着反応は次式に示されるようなイオン交換反応であると推定される。

(1) Y-2とフッ素イオンとの反応



(2) HAPとフッ素イオンとの反応



さらに、Y-2, HAPによるフッ素イオンの吸着は図7に示されたように、フロイドリッヒ式 $C_s = K C_L^{1/n}$ (ここでC_s=吸着剤1g当りの吸着量mg, C_L=平衡濃度mg/l, K, 1/n=定数)に代入して得られたグラフは直線であり、従ってフロイドリッヒ式型の吸着であることが判明した。表6は図7から算出した1/n値であるが、Y-2で0.04, HAPでは0.02が得られてお

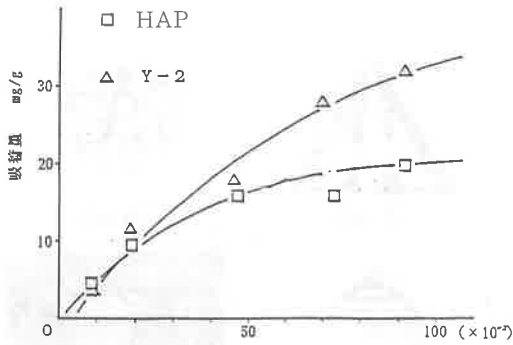


図6 NaF水溶液からのフッ素イオン除去特性

り、ともに $1/n < 0.1$ であることから、これら吸着剤によるフッ素イオンの吸着平衡は直角平衡をとることが推定され、比較的吸着速度は大きいものと考えられる。従って両吸着剤によるフッ素イオンの除去は充填カラム通液法のような吸着分離システムの適用が可能とされる。また図7において、初期フッ素イオン濃度が 500 mg/l なる溶液に Y-2、ならびに HAP を投入して 90% の除去を期待したとすると、Y-2、HAP の必要量はそれぞれ、 121.2 g 、 93.8 g と算出される。

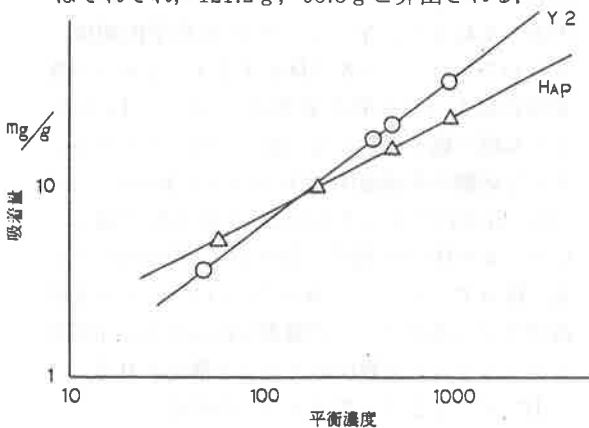


図7 フロイドリッヒ吸着等温式でのプロット

表6 フロイドリッヒ式からの K 、 $1/n$ の計算値

	Y-2	HAP
$1/n$	0.04	0.02

5. おわりに

スクリーン印刷技術の応用としてエッチングレジストインキを使用し、銅板、アルミニウム板の

エッチング速度、表面粗さ等について検討した。その結果、均一表面を得るための条件等が明らかにされた。今後の課題としては、応用分野の拡大を図るためエッチング時におけるサイドエッジの問題解決のための検討が必要である。一方、火山灰土壌とハイドロキシアパタイトを利用して排水中のフッ素イオン除去を試みた結果は次のようになる。

- (1) Y-2、HAPとも排水中のフッ素イオンを良好に除去でき、平衡濃度 1000 mg/l のとき吸着量はそれぞれ、 32 mg/g 、 20 mg/g であった。
- (2) Y-2、HAPによるフッ素イオンの吸着はフロイドリッヒ型であり、直角平衡となることが推定され、充填カラム法の適用が可能である。
- (3) フロイドリッヒ吸着等温線から算出するとフッ素イオンの初期濃度を 500 mg/l としたとき、これの 90% 除去に必要なとされる Y-2、HAP はそれぞれ 121.2 g 、 93.8 g であることが判明した。

文 献

- 鶴田孝夫、中村武夫：山梨県工業技術センター研究報告 2, 82 (1988)
- 編集委員会編、スクリーン印刷ハンドブック (1988)
- ギュンター、ベッオー：金属エッチング技術 62 (1977)
- 1) 通産省基礎産業局編：電気めっき排水処理指導書 62 (1987)
- 2) 日本工業会編：水処理実験法改訂 3 版 コロナ社 426 (1973)
- 3) 鈴木、三宅、小林：イオン交換研究会講演要旨集 14 (1985)