

電子部品材料の機能成膜技術に関する研究（第1報）

鮎沢 信家・中村 武夫

Studies on the Techniques in Producing Functional Film of Materials Used on Electronic parts (part 1)

Nobuie AYUZAWA and Takeo NAKAMURA

1. はじめに

アルミニウムは他の金属に比べ非常に軽量で、電気伝導性、熱伝導性、機械加工性、鋳造性、など多くに優れた特性を有するため、電気、電子部品材料にも広く利用されている。一方では、化学的に非常に活性であるため、容易に表面が酸化され、光輝性を失ったり、柔らかいため傷つきやすい。電子部品に利用される場合、ハンダ付け性が悪く、問題となる。このような不利な点からアルミニウムの利用は陽極酸化法以外は普及が比較的ややかであった。しかしながら近年、アルミニウムに対し、亜鉛置換めっき法などが研究され、アルミニウムにもめっき付けを行い良好な密着性を有する皮膜が得られるようになった。しかし、この方法は、通常のめっき法に比べ、工程数が多いため製品コストが高くなる。そこで今回は直接めっきでも良好な密着性を持つ皮膜が得られる可能性はないか、ということを目的として、電子部品等のハンダ付けを必要とする部分のめっき皮膜生成について検討することとした。また、部分めっきということも考えあわせ、スクリーン印刷によるマスク用として、利用されるインクのめっき前処理液に対する耐薬品性をも調べることとした。

2. 実験方法

2-1 試料

実験に供した試料は市販のアルミニウム板材 (JIS規格1050) で化学成分を表1に示した。試験片は $65 \times 90 \times 1$ mmで、以下の前処理方法によって処理し、デシケータ中に保存して、各実験に使用した。

表1 アルミニウム板の化学成分

	化 学 成 分 (%)							
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
A-1050	0.05 以下	0.25 以下	0.40 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.03 以下	99.5 以上

(1) 脱脂工程

炭酸ソーダ、 $20\text{g}/\ell$ 、 50°C 、30分超音波洗浄、後水洗し、続いて1:1エチルアルコール中に15分浸漬、後水洗。

(2) エッティング、スマット除去

20%HF溶液に15秒浸漬、後水洗し、次に1:1 HNO₃溶液に15秒浸漬して水洗。

(3) 乾燥

熱風乾燥機（畠電機製作所製）によって 50°C 、20分間乾燥、後シリカゲル充填のデシケータ中に保存した。

2-2 スクリーン製版印刷工程

スクリーン印刷は次の工程によった。

- (1) 紗張り：ポリエステル紗 (#355) エアーストレチャーを使用し、 $8.5\text{kg}/\text{cm}^2$ のテンションで紗張り。
- (2) 前処理：メチルエチルケトン中に1~2分浸漬して、脱脂。
- (3) 感光性樹脂貼り：非ジアゾ系樹脂の均一な膜を直間法で作製。
- (4) 乾燥： 40°C 、60分間乾燥装置中静止。
- (5) 露光：メタルライト 1 kw、照射距離50cm。
- (6) 現象： 30°C の温水をスプレーで10分間。

- (7) 乾燥 : 40°C、20分間乾燥装置中静止。
- (8) 後露光 : 30秒間、修正剤の焼付け（硬膜処理）
- (9) 印刷 : スキージの硬さ80度、インキの種類を表2に示した。
- (10) 後処理 : 光硬化型インキは、高圧水銀又は、メタルハライド4kw照射距離200mm、コンベアスピード3/m/min、蒸発乾燥型インキは、90°C、20分間熱処理した。

表2 スクリーン印刷に利用したインキの種類

	名 称	タ イ プ
A	レジストインキ	石油系、ロジン変性樹脂 (蒸発乾燥型)
B	エッチレジスト	アクリル系樹脂 (蒸発乾燥型)
C	メッキレジスト	ゴム系樹脂(蒸発乾燥型)
D	スクリーン用UV塗料	ウレタン、アクリル系樹脂 (光硬化型)
E	エッチレジスト	アスファルト系樹脂 (蒸発乾燥型)

2-3 めっき前処理条件とめっき浴組成

スクリーン印刷した後の試験片は20%エチルアルコールに30~60秒浸漬し、水洗後表3に示しためっき前処理を行い、表4の電気ニッケルめっき条件によって直接ニッケルめっきを施した。

表3 アルミニウム前処理液組成

	前処理液組成
No.1	(1:1) HNO ₃ + (50:1) HF H ₂ O HNO ₃ H ₂ O HF
No.2	(3:7) HNO ₃ + (50:1) HF H ₂ O HNO ₃ H ₂ O HF
No.3	(4:1) HNO ₃ + (1:25) HF H ₂ O HNO ₃ H ₂ O HF
No.4	(1:1) HNO ₃ H ₂ O HNO ₃

表4 電解ニッケルめっき液組成とめっき条件

めっき液成分	濃度	めっき条件
硫酸ニッケル	240g/l	液温 45°C
塩化ニッケル	45g/l	電流密度 3A/dm
ホウ酸	30g/l	めっき付け時間 15分
サッカリソ	1g/l	
2ブチノン	0.5g/l	
ジオール		

2-4 測定装置、および試薬

前処理液中に溶解するアルミニウムの量の測定には、高周波プラズマ発光分光分析装置ICPS-1000Ⅱ型（島津製作所製）を、めっきの密着性測定には万能引張試験機（東洋精機製）を、またスクリーン印刷の製版装置にMGQ-1000型（日本電池製）、UV樹脂硬化装置はコンベア型乾燥機（アイグラフィック製）をそれぞれ使用した。なお実験に用いた試薬類はすべて市販の特級である。

3. 結果と考察

3-1 スクリーン印刷用インキの耐薬品性

表2のA-Eで表示したスクリーン印刷用インキについて、めっき前処理液に対する耐薬品性を表5に示した。デシケータ中に保存したアルミニウム板に40×60mmの大きさにスクリーン印刷し、表2のNo.1~No.4液500mlに10秒、30秒、60秒間浸漬した。その結果、表から明らかなように、No.2液に対しては、60秒後ともなると全ての印刷さ

表5 マスキング用インキ耐薬品性
(60秒後)

インキ 前処理液	A	B	C	D	E
No.1	○	○	○	○	○
No.2	△	△	△	△	△
No.3	○	○	○	○	△
No.4	○	○	○	○	○

○ 良好 △ ふくれ現象

れたインキが一部、あるいは全体がちぢみ現象などを起こしハクリされた。特に、Eはフッ素含有系に多少弱く、特にNo.3で表面が犯された。そこで、めっき前処理液としてNo.2は除外するとともに、Eも除去した。

3-2 ニッケルめっき皮膜の引張り強度

アルミニウム板上に1辺が1cmの四角形6個がめっき付けできるようにDで表示したインキを用いて、スクリーン印刷で残部をマスクした。この試験片に対し、1液、3液、4液で前処理して、直接ニッケルめっきを施した。強力接着剤（エボキシ樹脂系）でめっき皮膜面に引張り治具を接着して、引張り試験機によりハクリ状況を検討した。その結果は表6のとおりである。表から、硝酸系のみで前処理したものは、密着力が弱いこと、また同一の前処理系でも、30秒浸漬したものの方が引張り強度値が大きいことが明らかである。このことは、フッ化水素酸が硝酸よりも過剰にアルミニウム皮膜を活性化させること、またフッ素イオンがアルミニウム表面に過剰に付着し、例えば安定な錯塩 AlF_6^{4-} などを形成し、従ってアルミニウム表面が電気的に負になっており、陽イオンである Ni^{2+} と結合しやすい状態となっていて、ニッケル皮膜の密着性を上昇させたのではないかと推察される。また前処理時間が長くなると、アルミニウム表面の安定なフッ化物は表面から脱落しやすくなり、結果として、ニッケルめっき皮膜の密着性を弱めるためと思われる。このことは図1に示した、No.1、No.3、No.4の前処理液（各500cm³）アルミニウム試験片の溶解量からも支持される。すなわち、硝酸系の溶液ではアルミニウムの溶解量が小さいこと、またNo.1、No.3の両液とも60秒ともなると急激に溶解量が増加していることが明らかである。

表6 めっき皮膜の引っ張り強度試験結果

前処理液 浸漬時間	No.1	No.3	No.4
30秒	2.6kg/cm ²	3.2kg/cm ²	0.25kg/cm ²
60秒	1.6kg/cm ²	2.0kg/cm ²	0.8kg/cm ²

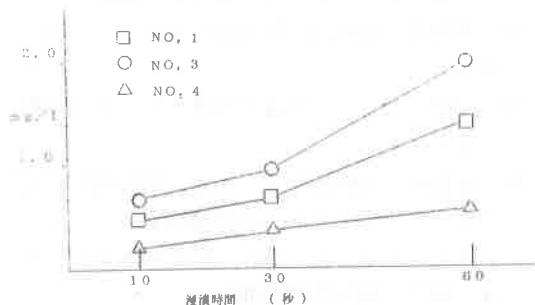


図1 アルミニウムの溶解量と浸漬時間の関係

3-3 熱処理によるめっき密着性試験

表6は3-2と同様にめっき付けした試験片の密着性を検討した結果である。めっき皮膜厚は1μm、熱処理温度150°C、8時間乾燥装置内に静止した。表から明らかなように、結果は3-2に類似していて、相異なる二つの試験結果が同じものであることは、ニッケルめっき皮膜の密着性に対して、前処理液で使用したフッ酸は有効であることを示している。

4. おわりに

アルミニウムなどは近年電子部品に多く利用されているが、（放熱板、レーザーディスク等）直接めっきは施されていない。従って他の直接めっきできる素材に対するものよりもめっきコストが高くなる。今回、前処理液中にフッ酸を利用してニッケルの直接めっきを施し、密着性を検討すると同時に、部分めっき用のマスク剤としてのインキの耐薬品性をも調べた。その結果有効性のある前処理液、マスキング剤を明らかにした。しかしながら前処理液で使用するフッ酸は、山梨県のように県条例で1ppm（51年以降設置の施設）と排水基準が定められていて、排水処理は非常に困難である。従って今後はこの種の研究を行うに当たりフッ素の除去についても検討する。

文 献

- 東京鍍金材料協同組合編：めっき技術ハンドブック（1987）p. 433-442
逢坂哲弥、二瓶公志：機能成膜プロセス技術、（株）広信社（1987）p. 710-717