新しいほうろう配線板

津山 宏一*, 岡村 寿郎*, 中山 肇**

New Porcelain Enameled PWB.

Koichi TSUYAMA*, Toshiro OKAMURA* and Hajime NAKAYAMA**

* 日立化成工業株式会社下館研究所 (〒308 茨城県下館市小川1500)

** 同上筑波開発研究所 (〒300-42 茨城県筑波郡筑波町和台48)

* Shimodate Research Laboratory, Hitachi Chemical Co., Ltd. (1500 Ogawa, Shimodate-shi, Ibaraki 308)

** Tsukuba Research Laboratory, Hitachi Chemical Co., Ltd. (48 Wadai, Tsukuba-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 300-42)

概要 結晶化釉薬基板と金属銅配線からなる新しいほうろう配線板の開発を行った。

1) 800～900℃での焼付過程で溶融後直ちに結晶化する結晶化釉薬を開発した。この釉薬は、端部での被覆厚みが厚くでき、また気泡の成長を抑制できる。このため、基板の耐電圧は、端部を含めて2 kV以上となった。

2) 結晶化釉薬の特徴を生かした無電解銅めっき法を開発を行った。その結果、基板へのめっき銅の接着力は、1.5 kgf/mm²以上(引張り強度)であった。

以上の開発の結果、めっきやエッチング等の従来の配線板技術によって、スルーホール壁への導体形成が容易になり、また、微細配線による高密度配線が可能になった。

Abstract

The new porcelain enameled PWB (printed wiring board) which consists of the devitrified porcelain enameled substrate and metal copper conductor was developed;

1) The devitrifiable enamel, which is devitrified immediately after the fusion at 800～900℃, was developed. This enamel has the excellent edge coverage property and suppresses the growth of voids.

2) The electroless copper plating process which made use of the characteristics of the devitrified porcelain enamel was developed. The adhesion strength of the plated copper to the board was more than 1.5kgf/mm²(pull strength).

The conductor formation on the through hole wall with the conventional (plating or etching) PWB procedure became applicable. This process is suitable for high density wiring.

1. 緒 言

鉄芯の表面にほうろう層を形成し導体などを配線したほうろう配線板は、機械的強度や耐熱性、放熱性に優れているほか、安価で大面積化が容易という特徴をもっている^{1),2),3)}。

しかし、ほうろう層形成法として従来の非晶質釉

薬を用いる場合には、種々の問題のためにその実用化が遅れていた。例えば、耐電圧が低いこと、多層配線(＝多数回焼成)や信頼性の高いスルーホール配線ができないことなどである。また、配線形成法としては、従来から貴金属ペーストを用いる厚膜法が採用されていたが、0.2mm以下の配線の形成やスルーホール内壁への導体形成が困難であるという難点のため、微細配線やスルーホールの必要な配線

Fig. 1. Poor edge coverage of enamel near the board end.

Fig. 2. Voids in a porcelain layer.
(The diameter of void is 50~100 μm)

板の用途へは適用が困難であった。

そこで、これらの問題点を解決するために、新しいほうろう釉薬とこの釉薬の特徴を生かしためっき法による導体形成プロセスを開発した。

2. 結晶化ほうろう釉薬の開発

2.1 非晶質ほうろう釉薬の問題点

従来のほうろう配線板は、800~900℃で釉薬粉体を鉄芯に焼きつけた後、厚膜法で導体や抵抗体を形成したものである。図1、図2に従来の非晶質釉薬を用いたときの問題となる現象を示した。これらの図が示すように、スルーホールエッジ部のほうろう層の厚さは平面部の約30%しかなく、スルーホール部の耐電圧低下の原因となっていた。また、ほうろう層には、50~100 μm 径のボイドが発生しやすく、1 kV以上の耐電圧を確保することが難しかった。また、基板端部では、ほうろう層が80~100

μm 程度盛り上がり（メニスカスを形成し）、厚膜法による基板端部近くの微細な配線が困難であった。

これらの問題となる現象は、いずれも、熔融時のほうろう釉薬の流動性が高く、その表面張力に従って流動してしまうことや、釉薬粒子間の微細な気泡が凝集し成長することを抑制できないことに起因している。したがって、上記の現象を抑制するには、なんらかの方法で釉薬の流動性を制御する必要がある。

2.2 結晶化釉薬の開発

釉薬の熔融時の流動を抑制するために、不溶性の成分（シリカやアルミナ等）をあらかじめ釉薬に添加しておく方法や軟化温度の異なる釉薬を混合して用いる方法など、種々の方法を検討した。その結果、釉薬の焼付過程で結晶を析出させる方法が最も有望とわかった。そこで、鉄芯との熱膨張係数の整合性や密着性の良い釉薬の検討を行い、ホウ素、ケイ素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウムの5成分からなり、ほうろう配線板製造時の焼付過程の温度（800~900℃）で熔融後直ちに（約10秒後）結晶化して流動しなくなる結晶化釉薬を開発した。開発品の一般特性を従来の非晶質釉薬と対比させて表1にまとめた^{4), 5)}。最適組成範囲は、ホウ素とケイ素の合計量が30~40%の範囲と一般のホウケイ酸ガラスと比較して少ない、という特徴がある。このため、この釉薬は融解状態から急冷することによって非晶質を保つが、再熔融時にはきわめて結晶化しやすい。この釉薬を用いて製造した基板のエッジ部の被覆厚みは従来の2倍の50~70%に向上し（図3(a)参照）、ほうろう層中のボイドの成長も

Table 1. Comparison of the characteristics of vitreous and devitrifiable porcelain enamels.

Items	Vitreous Enamel	Devitrifiable Enamel
Firing Temp.	800 - 1,000℃	800 - 1,000 ℃
Refiring Temp.	500 - 600℃	900 - 1,000 ℃
Alkali Metal	ca. 10 wt%	less than 0.1 wt%
Edge coverage	10 - 30 %	50 - 70 %
Meniscus	80 - 100 μm	30 - 40 μm
Surface roughness	ca. 5 μm	ca. 3 μm
Dielectric Strength	0.5 - 1.0 kV	2 - 5 kV
Volume Resistivity	10 ⁹ Ω cm	10 ¹² Ω cm
Dielectric Constant	6.3	8.2

(a) Excellent edge coverage of enamel near the board end.

(b) Suppression of growth of voids in a porcelain layer.

(The diameter of void is 5~10 μm)

Fig. 3. Devitrifiable porcelain enameled substrate.

Fig. 4. An example of porcelain printed wiring board with through holes.

(The thickness of the board is 1.4 mm and hole diameters are 1~4 mm)

Fig. 5. An example of multilayer (cross over) circuitry.

(The Line width is 500 μm and the thickness of dielectric layer is 30 μm)

圧は 2~5 kV となった。

また、メニスカスも従来の 1/3 の 30 μm 程度に低下したため、基板端部から 0.5 mm の領域まで印刷配線が可能になった。さらに、ほうろう層を再加熱したときの軟化温度が従来に比べて約 300 ℃ 高くなった（軟化温度：900~1,000 ℃）結果、焼成時、厚膜回路のほうろう層への沈み込みが起こらなくなり、多数回焼成による厚膜多層配線が可能になった。

表中の結晶化ほうろう層の体積抵抗率が非晶質ほうろう層に比べて 10³ Ω cm 向上した理由は、無アルカリ（Na, K, Li）組成を採用したことによる。図 4、図 5 には、開発した結晶化釉薬を用いたスルーホール付ほうろう配線板や片面多層配線板の例を示した。

直径数 μm 以下に抑制された（図 3 (b) 参照）。この結果、スルーホールを含むすべての基板領域で耐電

Fig. 6. Chemically etched surface of vitreous porcelain substrate.

Fig. 7. Chemically etched surface of devitrified porcelain.

3. ほうろう基板用銅めっきプロセスの開発

ほうろう基板に導体を形成する従来の方法は、先に述べたように金や銀ペースト等を用いる厚膜法である。この方法は、多層配線の形成や抵抗印刷に適しているものの、貴金属等を用いるために高価であること、0.2 mm 以下の線幅の微細な配線を形成しにくいこと、スルーホール内壁への導体の形成が困難であること、などの難点もある。そこで、一般の有機系のプリント配線板で採用されている銅めっきによる導体形成の可能性を検討した。

3.1 ほうろう基板表面のエッチング

銅めっきプロセス開発における最も大きな課題はほうろう基板とめっき銅との密着力を確保することである。このためには、アンカリング効果をもたらす微細凹凸形状（アンカリングスポット）を基板表面に形成する必要がある。しかし、従来の非晶質ほうろう釉薬の場合には、種々の処理液で処理しても、化学的に均質であるためエッチングが均一になされてしまい、アンカリングスポットを得ることができなかった。図6はその一例であり、ほうろう表面がフレーク状にエッチングされている状態を示している。

Fig. 8. X-ray microanalysis of chemically etched surface of devitrifiable porcelain.

これに対して、結晶化釉薬の場合は、局所的な結晶質相と非晶質相との間の化学的な抵抗力の違いを利用して、上記のアンカリングスポットを形成することができるはずである。種々の検討の結果、フッ素イオンを含むエッチング液を用いてめっき銅箔引き剥し強さが、 $1.5 \sim 2.0 \text{ kgf/mm}^2$ のエッチング表面を得ることができた⁶⁾。図7はフッ化ナトリウム水溶液を用いたときのエッチング表面の形状を示し、図8のX線マイクロアナライザの結果は、選択的残存成分がBaとSrであることを示す。

Table 2. Sensitizing process.

Type of system	Treating solution	Adhesion strength of Cu to substrate
Conventional system	PdCl ₂ /SnCl ₂ /HCl solution	Poor (0.5-1.0 kgf/mm ²)
Developed system	Pd ²⁺ /Reducer/DMF solution	Excellent (1.5-2.0 kgf/mm ²)

3.2 ほうろう層への銅めっき

銅めっきプロセスは、めっき触媒付与過程と無電解銅めっき過程よりなり、一般のプリント配線板製造ではそれぞれの過程に適した処理液が確立されている。しかし、このような従来タイプの触媒付与液を用いると、めっき触媒付与液が塩酸を含む低 pH 水溶液であるので、ほうろう層は表層から溶解してしまう。このため、ほうろう層表面へめっき触媒を付与することが困難である。

そこで、ほうろう層への影響の少ないプロセスの開発を行い、表2の結果を得た。新しく開発しためっき触媒付与プロセスは、パラジウムイオン（塩化パラジウム）と還元剤（ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム等いずれでもよい）を含む非水系溶液による2段階処理法であり、非水系溶媒としてDMF（ジメチルホルムアミド）等を用いることにより、酸またはアルカリによるほうろう層の劣化を抑制している。

このようにいったん触媒活性を付与した後は、従来の手法によってほうろう表面への無電解銅めっきを行うことができる。めっき銅とほうろう基板との密着力（引張り強度）は、1.5～2.0 kgf/mm² であり一般的な配線板としての用途に十分の値であった。

3.3 ほうろう基板への銅めっきによる配線

無電解銅めっき法で配線した結晶化釉ほうろう配線板の一般的特性を表3にまとめた。図9は、ライン/スペースが70 μmの微細な銅導体配線をセミアディティブ法で形成した例であり、図10は、0.5mm径のスルーホール内壁の導体形成を、フルアディティブ法で行った例である。図11は、こうして得た配線板のスルーホール接続信頼性を示す。

これらの結果が示すように、従来の厚膜法の場合

Table 3. Characteristics of devitrifiable porcelain PWB whose conductors are formed with electroless copper plating method.

Items	Test result
Adhesion strength of Cu to substrate	1.5-2.0 kgf/mm ²
Solderability (260℃ for 10 sec.)	No failure
Thermal shock resistance (-65℃・30 min. / +125℃・30 min.)	No failure (after 300 cycles)
Conductor line width/space	70/70 μm

Fig. 9. Formation of fine line by semi-additive process on porcelain substrate.

には特殊な印刷技術（例えば真空吸引印刷）を必要としたスルーホール内壁への導体形成が、無電解銅めっき法によって容易に行うことができる。また、スルーホール接続信頼性は十分に実用レベルにあり、MIL熱衝撃テスト(MIL 202 E-107 D, -65℃・30分/+125℃・30分) 300 サイクル後にもスルーホールの抵抗値の変化がみられない。このような優れたスルーホール接続信頼性は、ほうろう基板の熱膨張係数が銅のそれに近く、スルーホールコーナ部の濾斗状形状が熱ストレスの集中を防いでいることに起因していると推定される。

Fig.10. Formation of plated through hole by full-additive process on porcelain substrate.

Fig.11. Thermal shock test result of devitrifiable porcelain enameled PWB with plated through holes.

られたスルーホール配線板の接続信頼性は十分に実用レベルにあることがわかった。

(1987. 11. 17 受理)

4. ま と め

ほうろう配線板の高性能化を図るために、結晶化釉薬と無電解銅めっきプロセスの開発を行い、ハイブリッド I C などの高機能配線板分野への展開を可能にした。

- (1) 焼付過程で溶融後直ちに結晶化し流動しなくなる結晶化釉薬を開発した。
- (2) これを用いて、ほうろうつきまわり性が良好で、印刷性や絶縁性が良いほうろう基板を得た。
- (3) 結晶化ほうろう基板への無電解銅めっき法による導体形成プロセスを開発した。
- (4) この結果、基板平面部での微細配線や、スルーホール内壁への導体形成が容易になった。得

文 献

- 1) Teschler Leland : Machine Design, January, 25, 105-109 (1979)
- 2) M.Spector : Electronics, March, 15, 125-128 (1979)
- 3) L.S.Onyshkevych et al. : Machine Design, March 11, 193-198 (1982)
- 4) Tsuyama et al. : Technical Report of Hitachi Chemical Co., Ltd, Vol.5, 31 (1985)
- 5) Tsuyama et al. : Japanese Patent, Application 127353-1983
- 6) Nakayama et al. : Japanese Patent Application 198379-1986