結晶化ほうろう層と金属芯との接着性に及ぼす前処理の効果

津山 宏一*, 岡村 寿郎*, 中山 肇**

Effect of Pretreatment of Metal Core on Adhesion Property of Devitrifiable Porcelain Enamel.

Kouichi 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)
** 日立化成工業株式会社筑波開発研究所 (〒300-42 茨城県つくば市和台48)
* Shimodate Research Laboratory, Hitachi Chemical Co., Ltd. (1500, Ogawa, Simodate-shi, Ibaraki 308)
** Tsukuba Research Laboratory, Hitachi Chemical Co., Ltd. (48, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-42)

Abstract

The surface treatment of steel core for devitrified enamel was investigated to obtain excellent adhesion and good insulation property. The mixed acid (sulfuric acid / nitric acid) was found to be superior for uniform roughening of the steel core. Electroless nickel plating was effective to improve the adhesion and insulation property of porcelain layer.

1. 緒 言

配線板への要求内容の多様化にともない、放熱性、耐振動性や耐溶剤性にすぐれたほうろう配線板が注目され始めている^{1),2)}。ほうろう製造時の焼成の際に結晶化する釉を用いた結晶化ほうろう配線板は、従来のほうろう配線板に比べ表面平滑性、電気特性等の点ですぐれている³⁾。しかし、結晶化ほうろうを用いる場合、焼成工程のごく初期に釉が結晶化し流動性を失うため、金属芯とほうろう層との接着性は下地となる金属芯（極低炭素鋼）表面の状態の影響を受けやすい。このため、金属芯の前処理の最適化は従来の非晶質ほうろうの場合に比べて重要である。

表1. 非晶質ほうろうの金属芯（極低炭素鋼）の処理方法

工 程	処 理 液	目 的
1. エッチング	塩化第2鉄水溶液	基板エッジ部の角取り
2. 硫酸処理	希硫酸 (65℃ 5分)	金属芯表面の粗面化
3. 置換ニッケルめっき	ニッケル塩水溶液	ほうろう層と金属芯との接着力向上

そこで、結晶化ほうろうに適した金属芯の前処理方法の検討を行った。

2. 結晶化ほうろう用金属芯の前処理方法

2.1 従来の金属芯の前処理方法

従来の非晶質ほうろう配線板に採用されている金属芯（ほうろう用極低炭素鋼）の前処理方法と処理の進行に伴う表面状態の変化を、表1と図1に示す。表1の塩化第2鉄水溶液エッチング工程は、金属芯の端部やスルーホール角部分に丸みを与え、これらの部分への非晶質ほうろうのつきまわりを改善する。硫酸処理は、金属芯の表面に微細な凹凸を形成し、ほうろう層と金属芯との接触面積を増大させること、すなわち、アンカー効果による接着力の向上を目的としている。前処理の最終段階で施されるニッケルめっきは、接着力向上^{4),5)}のために従来から行われているものである。

上記の金属芯の前処理方法を、そのまま結晶化ほうろうに適用すると、ボイドが発生しやすく、耐電圧が低いという問題があった。そこで、結晶化ほう

図1. 金属芯の処理に伴う表面形状の変化

ろうに適した金属芯の前処理方法を開発することにした。

2.2 金属芯の前処理方法の検討

2.2.1 ニッケルめっき処理の方法

金属芯の処理（特に硫酸処理）時に水素が発生し、その一部が金属芯中に吸蔵され、ボイドの発生原因のひとつになることはいくつかの文献に述べられている^{6),7)}。また、置換ニッケルめっき後の金属芯の表面は図1より0.5～3μm程度の細かな網目構造をっており、ほうろう層形成（焼成）時に、この網目構造中にボイドの原因となる気泡を保持することもボイド発生の一因と推定される。そこで、金属芯の処理が関与するほうろう層の耐電圧低下の推定原因について、以下のように検討した。

ニッケルめっきの有無や表2の各種ニッケルめっきについて、ほうろう層の耐電圧との関係を調べ、結果を表3に示した。同表からわかるように、置換ニッケルめっき処理を行った場合のみが特異的に0.5kV程度の低い耐電圧特性を示した。前処理が硫酸粗化だけのものや、ニッケルめっきの種類が電気ニッケルめっき、無電解ニッケルめっきの場合は2.5kVとい

う高い耐電圧を示した。そこで、各基板のほうろう層の断面を観察したところ、置換ニッケルめっき処理の場合のほうろう層のみに、径50～100μmのボイドが多数みられた。

ボイドの発生要因として、“置換ニッケルめっき過程での吸蔵水素が焼成時に金属芯から脱ガスすること”が想定される。しかし、水素発生が多い硫酸粗化のみの場合でも耐電圧2.5kVを示していることから、低耐電圧の主要因を吸蔵水素とすることは適当でないように思われる。

つぎに、各種のニッケルめっき処理面の表面状態を図2に示す。置換ニッケルめっき処理表面は、前記したように0.5～3μm程度の網目状の表面状態を示している。これに対し、電気めっきでは硫酸処理後の凹凸が失われて粗い形状になっており、無電解めっきでは硫酸処理後の形状がそのまま残っている。そこで、置換ニッケルめっき処理を行った場合の耐電圧低下を次のように推定した。

すなわち、釉薬を電着する際、ニッケルの網目構造が0.5～3μm程度であることと凹部の電界強度が小さいことから、釉薬粒子（重量分布の最頻値が2～

表2. ニッケルめっき条件

ニッケルめっきの種類	め っ き 条 件
1.置 換 め っ き	硫酸ニッケル水溶液使用、pH2～3、温度70℃
2.電 気 め っ き	ワット浴使用、pH2～4、温度50～60℃ 電流密度 3 A/dm ²
3.無電解めっき	ブルーシューマー（日本カニゼン製）の浴を使用、pH6～9、温度55～60℃

表3. ニッケルめっき処理方法とほうろう層（平均膜厚120μm）の耐電圧（面積35cm²）の関係

ニッケルめっき	耐電圧 (kV)
1.なし(硫酸処理のみ)	2.5
2.置 換 め っ き	0.5
3.電 気 め っ き	2.5
4.無電解めっき	2.5

図 2 . ニッケルめっき(硫酸粗化後)の種類と表面形状

図 3 . 加熱処理による置換ニッケルめっき表面の平坦化

3 μm) はニッケルの網目構造の内部に物理的にも入りにくく、電着もしにくい。また、釉薬は、その後の焼成時の熔融粘度が高くかつ結晶化までの時間が短いために十分に流動できず、ニッケルの網目構造の凹部を濡らしにくい。このため、網目の内側に存在していた空気層は外部に抜けずに、ほうろう層中に留まり、合一、成長して、耐電圧低下をもたらすボイドになったと推定した。

逆に、表面形状が微細な網目状とならない電気めっきや無電解めっき処理では、耐電圧低下は起こりにくいと推定され実験結果と一致する。同様のメカニズムに従えば、置換ニッケルめっきを行っても表面平滑化の方法があれば耐電圧低下は起こらないと考えられる。そこで、表面平滑化の方法として置換ニッケルめっき処理後の金属芯を600℃および800℃で5分間加熱処理し、その効果を調べた。

その結果、ニッケルめっきした金属芯を800℃で加熱処理すれば表面が平滑化し(図3)、耐電圧も置換ニッケルめっき処理を行わなかったものとほぼ同等まで改善された。ただし、800℃で加熱処理した金属

表 4 . ニッケルめっきの有無,種類とほうろう層の接着性

ニッケルめっき	めっき時間(分)	接着試験(鋼球落下*)
なし	——	△
置換めっき	3~4	◎
電気めっき	0.1~0.2	△
	0.5~2.0	×
無電解めっき	0.1~0.2	△
	0.5~2.0	○
	5.0	△
	10.0~20.0	×

◎：接着性良好，○：接着性はほぼ良好，△：接着性不良，
×：接着性不良(はく離顕著)

* 鋼球落下：鋼球198.3gを46cmの高さから落下させる
(JIS S3012)。

芯を用いた場合は、ほうろう層と金属芯との接着力が弱く、熱衝撃などによりほうろう層にクラックが入ったり、ほうろう層の一部がはく離する場合が多く、実用的ではなかった。

表3で良好な耐電圧特性を示した電気ニッケルめっき処理品と、無電解ニッケルめっき処理品の接着性を表4に示す。同表から、0.5~2分間無電解ニッケルめっきを行った場合にほぼ良好な接着性が得られることがわかる。なお、電気めっきで接着性の良好な状態が得られない理由は、無電解めっきに比べてめっきが不均一に析出するためと思われる(図2)。

2.2.2 金属芯の粗化方法の検討

次に、金属芯とほうろう層との接着性を改良するために金属芯の粗化方法を検討した。その結果、硫酸粗化の場合は、比較的粗な表面凹凸を呈しており[図4(a)],ほうろう層と金属芯との接着力は向上しなかった。これに対して、化学研磨液として一

図4. 混酸粗化時間と表面形状の変化(硫酸粗化は参考に示す)

5 μ m

表5. 混酸粗化条件

項 目	条 件
液組成 (wt%)	硫酸：40～45 硝酸：10～15 純水：40～50
温 度 (℃)	60

般に使用されている混酸(硫酸/硝酸)処理⁸⁾を、表5に示した条件で金属芯に行った場合は、処理時間とともに表面形状が図4に示すように変化した。

図4(b),(c)は粗化処理初期の比較的平坦な表面状態を示す。30秒間の処理で得られた(d)の表面状態は、1 μ m程度の細かさで均一に粗化されており、また、粗化の深さも1 μ m程度となっており硫酸粗化よりも深い。このものに無電解ニッケルめっきを1分間行えば、置換ニッケルめっきと同等の接着力を示し、実用レベルであることがわかった。

以上の検討の結果、混酸処理と無電解ニッケルめっき処理の併用により、接着性と電気特性にすぐれたほうろう基板を得ることができた。

3. 結 論

ほうろう用低炭素鋼板と結晶化ほうろう釉との良好な接着性や耐電圧を得るために、混酸(硫酸/硝酸)処理と無電解ニッケルめっき処理を要点とする金属芯前処理方法を見出した。

1) 金属芯の混酸(硫酸/硝酸)処理は、金属芯表面を細かく均一に粗化し、接着力を向上させる。

2) 粗化した金属芯表面への無電解ニッケルめっきは、耐電圧低下を引き起こさず、金属芯とほうろう層との接着力を向上させる。

謝 辞

本稿執筆にあたり、ご助言、ご討議をいただいた、東京工業大学高分子工学科の中條利一郎教授に感謝の意を表します。

(1989.12.15-受理)

文 献

- 1) ジェリー・ライマン：日経エレクトロニクス，194，pp.139-160，(1978)
- 2) M. Spector：Electronics，**52**，6，pp.125-128，(1979)
- 3) 津山 他：サーキットテクノロジー，**3**，2，pp.90-95，(1988)
- 4) John J. Brennan et al.：Journal of American Ceramic Society，**56**，2，pp.58-62，(1973)
- 5) 作花 他：ガラスハンドブック，p.194，朝倉書店，(1981)
- 6) 長坂 他：被覆形成技術，p.49，朝倉書店，(1974)
- 7) 窯業協会編：窯業工学ハンドブック，p.1047，技報堂，(1973)
- 8) 鍍金技術便覧編集委員会：鍍金技術便覧，p.367，日刊工業新聞社，(1962)