■ 小特集／めっきにおける不純物の影響とその対策

ピロリン酸銅めっきの不純物の影響とその対策

—プリント配線板における浴管理を中心として—

浅 富士夫*

Control of Bath and Effect of Contaminants
in Copper Pyrophosphate Circuit Board Plating Baths

Fujio ASA*

Key Words : Copper Pyrophosphate, Control of Bath, Contaminants, Plating

プリント配線板のスルホールめっきとして広く使用されているピロリン酸銅めっきにおける浴管理および浴中の不純物の影響とその対策について記述する。

1. はじめに

ピロリン酸銅めっき¹⁾は、1964年英国から技術導入され、当初は装飾めっきの下地銅めっきとして使用されていたが、その優れた均一電着性、析出皮膜の物性により、プリント配線板のスルホールめっきとして使用されるようになった。

近年、電子機器の高性能化、小型化に伴なってプリント配線板技術においてもSMT（表面実装技術）の採用をはじめ、高密度化、多層化、小径化の方向が急速に進んでいる。従って、このような技術的要求に対応可能なめっきを得るには、めっき浴の特性を生かすための十分な管理が必要である。

本稿では、ピロリン酸銅めっきにおける浴管理および浴中の不純物の影響とその対策について述べる。

2. ピロリン酸銅めっき

ピロリン酸銅は水に不溶性で、めっき液にする場合、ピロリン酸銅1モルに対しピロリン酸カリ3モルを反応させ水溶性錯塩とする。

この場合、ピロリン酸カリ溶液に急速にピロリン酸銅を加えると不均一溶解し、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の不足した不溶性錯塩を形成することがある²⁾。

ピロリン酸銅めっき浴からの電析は次の過程で行なわれる³⁾。

表1 ピロリン酸銅めっきの浴組成と条件

組成および条件	標準	範囲
ピロリン酸銅 (g/L)	90	80~100
ピロリン酸カリ (g/L)	375	300~400
P比($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Cu}^{2+}$)	7.5	7.0~8.0
アンモニア水(28%)(mL/L)	3.0	2.0~5.0
添加剤(PY-61)* (mL/L)	0.3	0.2~0.5
オルソリン酸 (g/L)		~90
pH(25℃)	8.8	8.6~9.0
陽極電流密度 (A/dm ²)	1.2	1.0~1.5
陰極電流密度 (A/dm ²)	2.5	1.5~3.5
温度 (℃)	55	50~55
アノード		無酸素銅 (OFHC)
かくはん		空気かくはん と陰極揺動

* 上村工業(株)中央研究所 東京分室 (〒111 東京都台東区鳥越1-1-2)
C. Uyemura & Co., Ltd. Central Reserch Lab.
Tokyo Branch Office
(1-2, Torigoe 1-chome, Taito-ku, Tokyo 111)

* 上村工業(株)製

すなわち、 $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ イオンを経由するプロセスと $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{NH}_3)^{2-}$ イオンを経由するプロセスで②③④の並列反応により進行すると考えられている。

また、ピロリン酸銅めっき浴中では、ピロリン酸塩の加水分解により、オルソリン酸が生成する。

ピロリン酸銅めっきの浴組成と条件を表1に示す。

3. 浴管理

プリント配線板のスルホールめっきにおいて、銅めっきに要求される性能は、均一電着性、析出

ピロリン酸銅	(g/L)	変化	pH (25℃)	8.8
ピロリン酸カリ	(g/L)	変化	陰極電流密度 (A/dm²)	2.4
P比(P ₂ O ₇ ⁴⁻ /Cu ²⁺)		7.5	温度 (℃)	55
アンモニア水(28%)	(mL/L)	3.0	空気かくはん量 (L/min)	10
添加剤(PY-61)	(mL/L)	0.3		
オルソリン酸	(g/L)	10		

図1 ピロリン酸銅濃度の影響

抗張力、伸び率の測定条件

皮膜の物性に優れ、かつ表面欠陥のないことである。ピロリン酸銅めっきは、これらの要求を十分

ピロリン酸銅	(g/L)	90	pH (25℃)	8.8
ピロリン酸カリ	(g/L)	変化	陰極電流密度 (A/dm²)	2.4
P比(P ₂ O ₇ ⁴⁻ /Cu ²⁺)		変化	温度 (℃)	55
アンモニア水(28%)	(mL/L)	3.0	空気かくはん量 (L/min)	10
添加剤(PY-61)	(mL/L)	0.3		
オルソリン酸	(g/L)	10		

図2 P比(ピロリン酸カリ濃度)の影響

ピロリン酸銅	(g/L)	90	pH (25℃)	8.8
ピロリン酸カリ	(g/L)	378	陰極電流密度 (A/dm²)	2.4
P比(P ₂ O ₇ ⁴⁻ /Cu ²⁺)		7.5	温度 (℃)	55
アンモニア水(28%)	(mL/L)	変化	空気かくはん量 (L/min)	10
添加剤(PY-61)	(mL/L)	0.3		
オルソリン酸	(g/L)	10		

図3 アンモニア水(28%)濃度の影響

ピロリン酸銅	(g/L)	90	pH (25℃)	8.8
ピロリン酸カリ	(g/L)	378	陰極電流密度 (A/dm²)	2.4
P比 ($P_2O_7^{4-}/Cu^{2+}$)		7.5	温度 (℃)	55
アンモニア水 (28%)	(mL/L)	3.0	空気かくはん量 (L/min)	10
添加剤 (PY-61)	(mL/L)	変化		
オルソリン酸	(g/L)	10		

図4 添加剤 (PY-61) 濃度の影響

ピロリン酸銅	(g/L)	90	pH (25℃)	8.8
ピロリン酸カリ	(g/L)	378	陰極電流密度 (A/dm²)	2.4
P比 ($P_2O_7^{4-}/Cu^{2+}$)		7.5	温度 (℃)	55
アンモニア水 (28%)	(mL/L)	3.0	空気かくはん量 (L/min)	10
添加剤 (PY-61)	(mL/L)	0.3		
オルソリン酸	(g/L)	変化		

図5 オルソリン酸濃度の影響

に満足している。

ピロリン酸銅めっきにおいては、各組成、条件

ピロリン酸銅	(g/L)	90	pH (25℃)	変化
ピロリン酸カリ	(g/L)	378	陰極電流密度 (A/dm²)	2.4
P比 ($P_2O_7^{4-}/Cu^{2+}$)		7.5	温度 (℃)	55
アンモニア水 (28%)	(mL/L)	3.0	空気かくはん量 (L/min)	10
添加剤 (PY-61)	(mL/L)	0.3		
オルソリン酸	(g/L)	10		

図6 pHの影響

の変化が、均一電着性、析出皮膜の物性、表面状態に大きな影響を与えるため、めっき浴を十分管理する必要がある。

各組成、条件による析出皮膜の物性（抗張力、伸び率）を図1～6に示す⁴⁾。

物性値は、熱処理前と熱処理後(120℃, 2 hr)を示し、物性評価は熱処理後の物性値で判断した。

3. 1 ピロリン酸銅

ピロリン酸銅濃度は、高くなると高電流部の分極が小さくなり、光沢範囲が広がる。また伸び率と均一電着性が若干向上する。

従って、ピロリン酸銅濃度は、80～100g/Lの範囲で維持することが望ましい。

また、ピロリン酸銅濃度はアノード面積の管理によって、一定に保つ工夫をすべきである。

これは、粉末状銅塩による浴中への直接補給は、不溶性錯塩の形成を含め、外観不良の原因となる場合があるからである。

3. 2 P比 (ピロリン酸カリ)

P比は、($P_2O_7^{4-}$)/(Cu²⁺)で表わされ、ピロリン酸銅めっき浴の最も重要な管理項目の一つである。ピロリン酸カリは、浴の電導性を増加し、

アノードの溶解を促進する作用がある。P比が高くなると、均一電着性、伸び率が向上する傾向にあるため、プリント配線板に使用されるめっき浴では、装飾めっきに比較してP比は高い。また、P比を高く維持すれば、金属不純物の影響を緩和する効果も期待できる。

従って、P比は、7.0～8.0の範囲で維持することが望ましい。

3.3 アンモニア

アンモニアは、アノードの溶解を促進し、析出皮膜を微細化する作用を持つ。これは、浴中で反応活性の高い化学種 $[\text{CuP}_2\text{O}_7(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ を形成することによって起ると考えられている⁵⁾。

アンモニアの消耗は、浴のpHによって大きく異なるため、厳密なpH管理 (pH 8.6～9.0) が必要である。

アンモニア濃度が高くなるにつれて、伸び率は高くなるが、均一電着性は悪くなる傾向にある。

従って、アンモニア濃度は、2～5 ml/Lの範囲で維持しなければならない。

3.4 添加剤

添加剤は、適量の使用により、光沢作用、レベリング作用を与え、析出物をダクタイルにし、均一で微細な結晶粒子の成長を促す。

添加剤濃度は^{6),7)}、低濃度では銅の電着速度を促進し、粗大結晶(こぶ状の析出)となり、無光沢でレベリングがない。しかし、伸び率は高くなる。

一方、高濃度では、銅の電着速度を抑制し、微細結晶となり、光沢、レベリングが良くなるが、極端に多い場合、スキップ現象が生ずる。また、抗張力は高くなるが、伸び率は低下する傾向にある。

従って、添加剤濃度は、0.2～0.5 ml/L (PY-61) の比較的狭い範囲で維持しなければならない。

また、高速めっきにおいて、陰極復極剤として硝酸カリウムを添加する場合があるが、10 g/L以上でアノードの溶解が悪くなるので注意が必要である。

添加剤の管理は、めっき液のハルセルテストとめっき外観により、簡易的に行われてきたが、CVS法^{8),9)} (Cyclic Voltammetric Stripping Analysis)の実用化により、添加剤の定量管理および汚染物質の管理が可能となりつつある。

3.5 オルソリン酸

オルソリン酸は、ピロリン酸塩の加水分解によって生じるため、めっき浴中の量は徐々に増加する傾向にある。しかし、めっき液の汲み出しにより、通常の作業条件では、オルソリン酸濃度はほぼ一定の値を維持するようになる。

オルソリン酸濃度の増加とともに、均一電着性は向上するが、一方、90 g/L以上になると光沢範囲をせばめ、外観不良の原因となる。また、アノードの溶解が悪くなる。

オルソリン酸濃度を一定に維持するためには、浴pHを8.6～9.0の範囲で維持することが重要である。

3.6 pH

ピロリン酸銅めっきは、pH=8.0～9.0の範囲で緩衝能力を持っており、急激な変動は起りにくい。しかし、操作条件が適切でない場合には、徐々に変動する。

pHが高くなると、均一電着性、伸び率が低下し、光沢範囲も狭くなり、スキップめっきの原因となる。さらに、浴中のアンモニアの消耗量が多くなり、その結果、アノードの溶解が悪くなる。

pHが低くなると、均一電着性は良くなるが、伸び率が極端に低下し、光沢範囲も狭くなり、スキップめっきの原因となる。さらに、アンモニアの揮発による消耗が減少し、その結果浴中に蓄積され過剰現象となる。また、ピロリン酸塩の加水分解が促進され、オルソリン酸増加の原因となる。

従って、pHは8.0～9.0の範囲内で維持しなければならない。

pHの変動は、主に電解条件が適切でないために起る。しかし、非稼働時のアノードの自然溶解も原因の一つである。適正な電流密度、アノード条件(面積、配置、材料)を検討した上で設定しなければならない。

pHの管理は、精度の高いpHメータで測定し、pHを下げる場合はポリリン酸、上げる場合は水酸化カリウム水溶液を徐々に添加して行う。

4. 不純物

ピロリン酸銅めっきは、縮合リン酸塩としての

表 2 無機不純物の影響と対策

無機不純物	許容限度	影 響	混入経路	対策・除去
鉛 (Pb ²⁺)	50ppm	白くもり、黒色めっき、均一電着性低下 アノードの不動態化、物性低下	半田めっきからの持込、不適正ピロリン酸銅の使用、不適正アノードの使用	E.D.T.A 処理+活性炭処理+空電解
クロム (Cr ⁶⁺)	5 ppm	白くもり、黒色めっき、均一電着性低下 アノードの不動態化、物性低下	不適正ピロリン酸銅の使用、不適正アノードの使用、電解治具はく離液からの持込	E.D.T.A 処理+活性炭処理+空電解
鉄 (Fe ²⁺)	50ppm	白くもり (低電流部)、均一電着性低下、物性低下	不適正アノードの使用、電解治具はく離液からの持込、設備、付属部品等の溶解	E.D.T.A 処理+活性炭処理+空電解
亜鉛 (Zn ²⁺)	50ppm	白くもり (低電流部)、均一電着性低下、物性低下	不適正アノードの使用、設備、付属部品等の溶解	E.D.T.A 処理+活性炭処理+空電解
塩素 (Cl ⁻)	2 g/L	白くもり (中高電流部)	前処理からの持込 補給用の市水	水洗量の増加 液切り時間の延長 イオン交換水の利用
硫酸 (SO ₄ ²⁻)	2 g/L	白くもり (中高電流部)	前処理からの持込	水洗量の増加 液切り時間の延長

表 3 各種アノードの化学分析値

成分% / 品名		従来の圧延 アノード	従来の電気 銅アノード	OFHC® アノード
銅	(Cu)	99.956	99.96	99.994
銀	(Ag)	0.0013		0.0010
鉄	(Fe)	0.0010	0.01	0.0005
硫 黄	(S)	0.0015	0.010	0.0012
ヒ 素	(As)	0.0006	0.003	0.0003
鉛	(Pb)	0.0010	0.005	0.0006
アンチモン	(Sb)	0.0010	0.005	0.0005
ビスマス	(Bi)	0.0001	0.001	0.0001
セ レ ン	(Se)	0.0003		0.0002
テ ル ル	(Te)	0.0001		0.0001
錫	(Sn)	0.0004		0.0006
ニ ッ ケ ル	(Ni)	0.0014		0.0006
亜 鉛	(Zn)	0.0004		0.0003
酸 素	(O ₂)	0.0340		<0.0003
導 電 率 %	(IACS)	100.7		101.5

古河電気工業㈱資料より

長所である緩衝性、界面活性性、イオン封鎖性を持つため、不純物に対する許容範囲は比較的大きい。しかし、許容範囲以上で、物性低下、外観不良の原因となる。

浴中の不純物としては、無機不純物（金属イオン、陰イオン）と有機不純物にわけられる。

4. 1 無機不純物

無機不純物¹⁰⁾は、不適当なアノード、補給薬品、前処理からの持ち込み、設備、工場内雰囲気などからの混入により、徐々に浴中に蓄積され、物性低下、外観不良の原因となる。

無機不純物の影響と対策及び各種アノードの化学分析値を表 2、3 に示す。

4. 2 有機不純物

有機不純物^{11),12)}は、添加剤の分解生成物、設備（搬送機、空気かくはん装置）からのオイル、各種プリント基板（フェノール樹脂、エポキシ樹脂etc.）からの溶出物およびめっきレジストとして使用されるドライフィルム、インキからの溶出物、さらに、設備面において、めっき槽（ゴムライニング、FRP、PVC etc.）からの溶出物、新しいアノードバック、フィルターカートリッジからの溶出物（のり）、前処理からの持ち込みなど多種多様である。

浴中への有機不純物の混入により、外観不良（白くもり、ピット、ザラ等）以外に、析出皮膜の物性低下の原因となる。また、結晶粒子の微細化剤として作用するものがあり、添加剤の過剰現象（オーバーレベリング）となり、スキップめっきの原因となる。

浴中の有機不純物は、過酸化水素による酸化分解と活性炭処理を併用しある程度除去できる。しかし、完全でないため、定期的にこの処理を行うことが望ましい。

また、有機不純物の混入を事前に防止する努力も必要である。

5. おわりに

以上述べてきたように、ピロリン酸銅めっきは、均一電着性、析出皮膜の物性、浴の安定性に優れためっきである。

高密度化、多層化に進むプリント配線板技術に適切に対応するためには、さらに厳密な浴管理と不純物管理が必要である。これらの厳しい要求に応えるためには、電気化学的手法（CVS 等）によるめっき浴の制御技術および浴中の微量成分の定量化技術の確立が望まれる。

最後に、この小文が今後のピロリン酸銅めっきの浴管理においてお役に立てれば幸いである。

(1989-4-13 受理)

文 献

- 1) 大高徹雄; 金属表面技術, **19**, 367 (1968)
 - 2) J. R. Van Wazer; Phosphorus and its Compounds, **1**, 630
 - 3) 金野英隆, 永山政一; 金属表面技術, **27**, 135 (1976)
 - 4) ウエムラテクニカルレポート; [8] 6 (1984)
 - 5) 金野英隆, 後藤克己, 永山政一; 日本化学会誌, **2**, 226 (1974)
 - 6) C. Ogden, D. Tench; *Plating and Surface Finishing*, **66** (9), 30 (1979)
 - 7) C. Ogden, D. Tench; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 539 (1981)
 - 8) D. Tench, C. Ogden; *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978)
 - 9) M. Jawitz, C. Ogden, D. Tench, R. Thompson; *Plating and Surface Finishing*, **71**(1), 58 (1984)
 - 10) 大高徹雄; 実務表面技術, **5**, 8 (1970)
 - 11) C. Ogden, D. Tench; *Plating and Surface Finishing*, **66** (12), 45 (1979)
 - 12) B. F. Rothschild, J. E. Semar, H. K. Omata; *Plating and Surface Finishing*, **64** (11), 53 (1977)
-