

## プリント配線基板工場に於ける電解水の利用効果と留意事項

JIPCM LLC

基板メーカーにおける納入実績と、利用効果及び留意事項について報告いたします。

### <納入実績> 国内外で10年間140台の販売実績

- 1) パッケージ基板メーカー : DFR&PSR現像工程の利用が多い。
- 2) 多層基板メーカー : PSR現像工程の利用が多い。
- 3) FPC基板メーカー : 前処理、DFR現像工程を含む、多くの工程で利用。

### <導入効果>

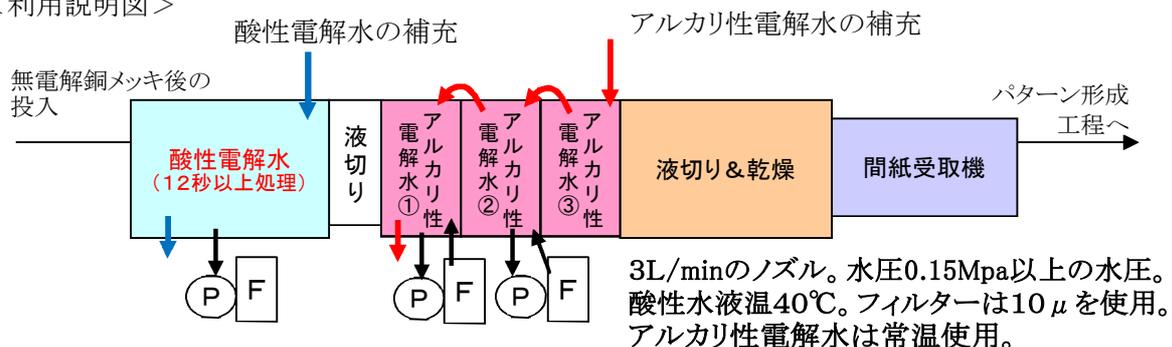
- ・従来は、電解装置は生産に必須のものでは無く、不良低減効果を目的に導入する性質の装置であった。パッケージ基板の生産工程では、歩留り向上に高い効果があり、特に、DFR&PSR現像工程での利用に高い効果があった。
- しかし、2014年に入り、サブトラ法のDFRラミネート前処理で硫酸過水代替が可能で有る事が実証され、生産に必須な装置として認可されることとなった。

### <導入事例>

#### 1 無電解銅メッキ工程での利用(無電解銅メッキ後の処理/プッシャー式メッキ装置での導入事例)

- 1) 目的 : 無電解銅メッキ後のメッキ薬品残渣除去 = 銅箔面の清浄化&防錆効果
- 2) 導入工程 : 酸性電解水 → アルカリ性電解水① ~ ③ → 液切り & 乾燥(純水水洗無し)

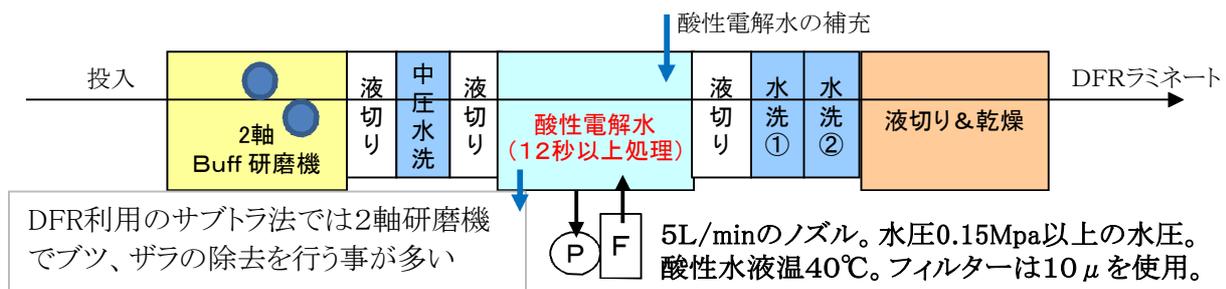
#### <利用説明図>



- 3) 効果
  - ① 無電解銅メッキ液残渣除去 = DFRラミネート迄の間に防錆に効果があった。
  - ② アルカリ性電解水の利用により純水洗浄が不要となった = 節水効果。
- 4) 利用方法
  - ① アルカリ性電解水は、絞りロールにPVC管に穴を明けてかけ流して補充しながら利用。
  - ② 酸性電解水の補充量は 1L/min程度。

#### 2 ドライフィルムラミネート前処理での利用(サブトラ法DES Lineでの導入事例)

- 1) 目的 : 硫酸過水代替/薬液処理の低減(排水処理負荷低減)によるコストダウン
- 2) 導入工程 #1 : サブトラ法のDFRラミネート前処理  
実際の工程 : 2軸Buff研磨 → 水洗 → 酸性電解水 → 水洗 → 水切り&乾燥



#### (1) 利用事例(参考)

- ① C/Vスピード : 2m/min程度
- ② 処理時間 : 16秒
- ③ 酸性電解水補充量 : 1.2L/min
- ④ 液温 : 40℃

(2) 導入効果

- ① 硫酸過水薬液代が無くなり大きなコストダウンとなった
- ② 硫酸過水粗化处理のように酸化被膜が厚くならないため、エッチング後の断線&ショート不良が低減する。(基板の変色が無い)
- ③ 水洗部で硫酸銅結晶を形成しないので、メンテナンスフリーで利用出来る。
- ④ 硫酸過水薬品の健浴が無くなったので、誰が使っても一定の酸性水が利用できる。  
(海外生産に於いては硫酸過水健浴時の混合間違いが無くなるので、管理が容易)

(3) 分析資料

① ユーザー評価／導入を決められた資料の一部抜粋

1ユニット内の0.01mmピッチ箇所にて、L/S=0.05/0.05~0.20/0.20[mm]部の密集部及び単独部でエッチング投入前方、中央、後方の計5箇所の表裏(1シート合計10箇所)について、ドライフィルム剥がれによる回路未形成有無をルーペ(10倍)を使用して確認を行う。

1)ドライフィルム密着性評価

1ユニット内の0.01mmピッチ箇所にて、L/S=0.05/0.05~0.20/0.20[mm]部の密集部及び単独部での回路未形成有無の確認結果は以下の通り。

ドライフィルム剥がれ無し箇所数  
研磨条件① バフ研磨+化学研磨

確認箇所 [mm]	上面		下面	
	縦向き	横向き	縦向き	横向き
0.05/0.05	0	0	0	0
0.06/0.06	20	17	25	24
0.07/0.07	25	25	25	25
0.08/0.08	25	25	25	25
0.09/0.09	25	25	25	25

ドライフィルム剥がれ無し箇所数  
研磨条件② バフ研磨のみ

確認箇所 [mm]	上面		下面	
	縦向き	横向き	縦向き	横向き
0.05/0.05	0	0	0	0
0.06/0.06	4	7	10	20
0.07/0.07	15	20	17	24
0.08/0.08	25	25	25	25
0.09/0.09	25	25	25	25

ドライフィルム剥がれ無し箇所数  
研磨条件③ バフ研磨+電解水

確認箇所 [mm]	上面		下面	
	縦向き	横向き	縦向き	横向き
0.05/0.05	0	0	0	0
0.06/0.06	16	16	25	25
0.07/0.07	25	25	25	25
0.08/0.08	25	25	25	25
0.09/0.09	25	25	25	25

パターン残存率  
研磨条件① バフ研磨+化学研磨

確認箇所 [mm]	上面		下面	
	縦向き	横向き	縦向き	横向き
0.05/0.05	0%	0%	0%	0%
0.06/0.06	80%	68%	100%	96%
0.07/0.07	100%	100%	100%	100%
0.08/0.08	100%	100%	100%	100%

パターン残存率  
研磨条件② バフ研磨のみ

確認箇所 [mm]	上面		下面	
	縦向き	横向き	縦向き	横向き
0.05/0.05	0%	0%	0%	0%
0.06/0.06	16%	28%	40%	80%
0.07/0.07	60%	80%	68%	96%
0.08/0.08	100%	100%	100%	100%

パターン残存率  
研磨条件③ バフ研磨+電解水

確認箇所 [mm]	上面		下面	
	縦向き	横向き	縦向き	横向き
0.05/0.05	0%	0%	0%	0%
0.06/0.06	64%	64%	100%	100%
0.07/0.07	100%	100%	100%	100%
0.08/0.08	100%	100%	100%	100%

0.20/0.20	100%	100%	100%	100%
集計	92.5%	91.8%	93.8%	93.5%
総計	92.9%			

0.20/0.20	100%	100%	100%	100%
集計	86.0%	88.0%	88.0%	92.3%
総計	88.6%			

0.20/0.20	100%	100%	100%	100%
集計	91.5%	91.5%	93.8%	93.8%
総計	92.6%			

2)銅表面変色除去評価

各3条件に対して、5日間放置した状態を実体顕微鏡での拡大観察を実施。

変色確認の結果、研磨直後は3条件共に変色は無かったが、時間経過と共にバフ研磨+化学研磨とバフ研磨のみは表面上の変色が発生した。しかし、バフ研磨+電解水処理は研磨から5日後でも変色の発生は無く、良好な結果であった。

② 表面分析

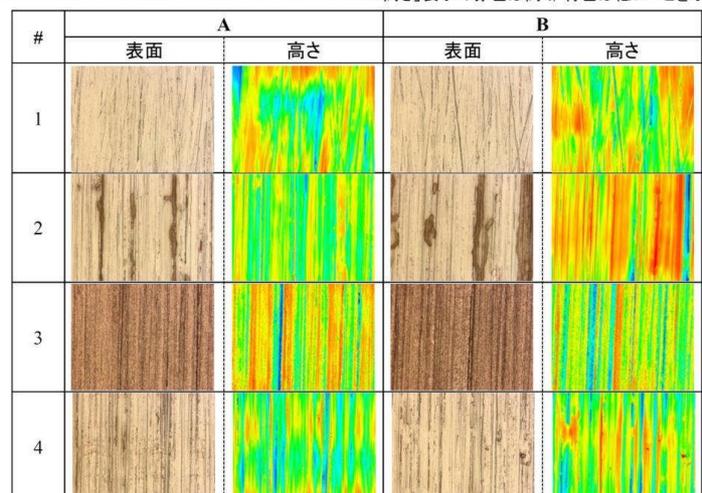
試料:A社のDFR前処理機にて処理した基板

- #1. 電気銅メッキ基板(オリジナル)
- #2. #1の基板をバフ研磨したもの
- #3. #2の基板を硫酸/過酸化水素混合液で処理したもの
- #4. #2の基板をespax NaCl酸性電解水で処理したもの

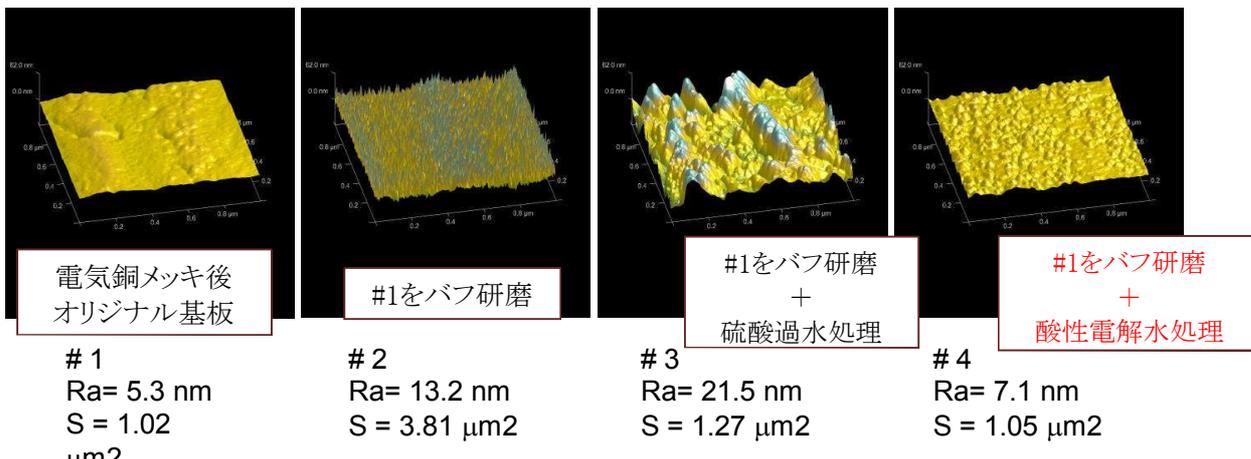
硫酸過水処理基板では参加変色が見受けられるが、電解水処理基板では見受けられない。  
(前述のユーザー評価 2. 銅表面変色除去評価を参照)

1. 表面観察結果(×3000倍)

「表面」の茶色は酸化変色  
「高さ」表示の赤色は高く、青色は低いことを示す



## 粗化処理状態のAFM分析

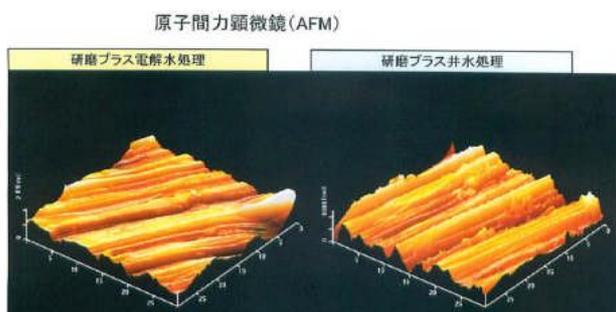


### (4) 利用上の留意点

- ① 水洗水混入によるpH上昇に対応するため、Line毎に酸性電解水補充量の確認が必要。
  - ② 電解水貯留タンクは必ず設け、補充量増加に対応する。
  - ③ 酸性電解水処理槽にpH計を設け、常時pH管理を行う。(管理値 pH 3.1以下)
- ※ 処理槽におけるpH計設置とpH管理は電解水利用の必須事項



(5) 参考 DFRラミネート前処理での利用と同様に、UV印刷による回路形成工程でも利用できる。



4軸Buff研磨+酸性電解水処理は、硫酸等の薬品を利用しなくても、銅表面のバリ、銅粉を確実に除去出来る。

**留意点：** アルカリ性電解水をBuff研磨の冷却水として利用すると、第二酸化銅被膜を形成するので、絶対に利用してはいけない(厳禁)。

### (6) 利用時のLine メンテナンスについて

- ① 液切ロール(サーモラン等)は、酸性電解水により表面粗化される事があるので、最低でも毎年一回は交換する。
- ② バフ研磨後の基板表面の銅粉は除去出来るが、完全溶解はしないため、水洗工程で中和されて銅が析出する事がある。そのため、DFRラミネート前に実施するくりローラー等で析出した銅粉を除去する必要がある。

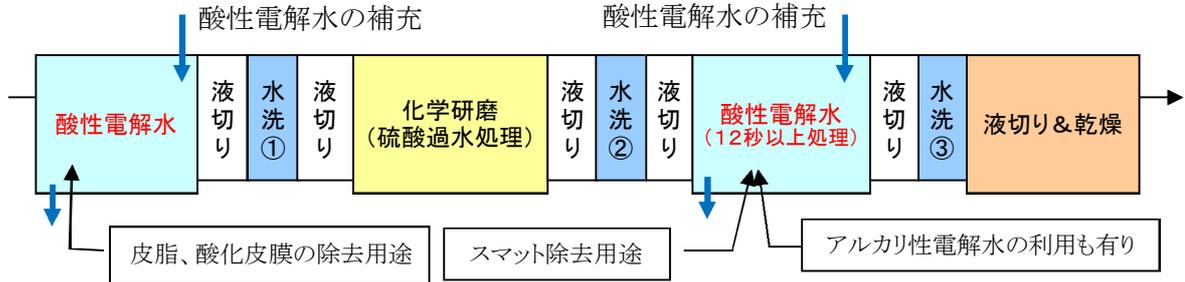
### 3 DFRラミネート前処理の硫酸過水処理後での利用

1) 目的 : スマット除去効果(薬液による酸洗浄の代替) = 変色(酸化被膜形成)防止

2) 導入工程 : 回路形成用粗化処理工程

実際の工程 : (酸性電解水処理) → 硫酸過水処理 → 水洗 → 酸性電解水 → 水洗&乾燥

※ FPC基板の生産工程を含め、パッケージ基板の生産でも導入されている

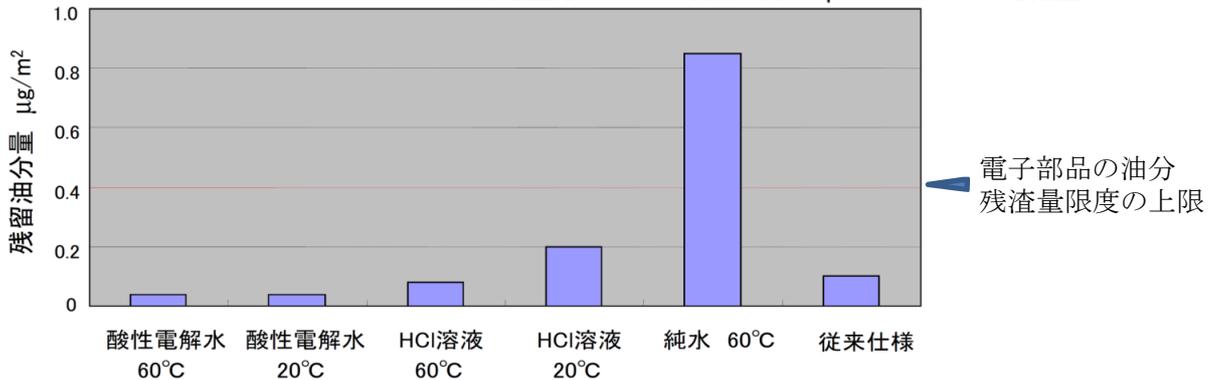


3) 効果

- ① スマット除去効果があり、乾燥後の変色が防止出来る。
- ② 硫酸過水処理前に利用すると、脱脂と酸化被膜除去が同時に出来るため、硫酸過水処理が均一に出来る。
- ③ 酸性電解水は銅表面をナノレベルで粗化するので、微細回路形成用粗化には優位である。

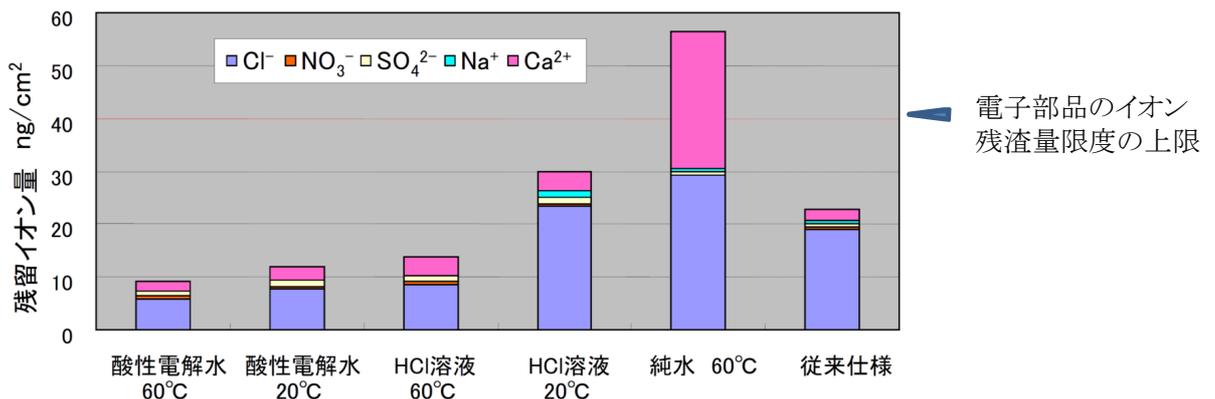
(参考) 酸性電解水の脱脂洗浄効果

油分定量方法 : CFCで抽出後 3.4 μmのIR吸収による定量



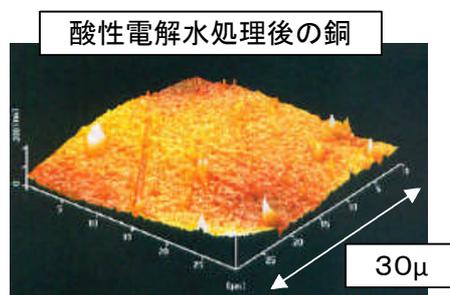
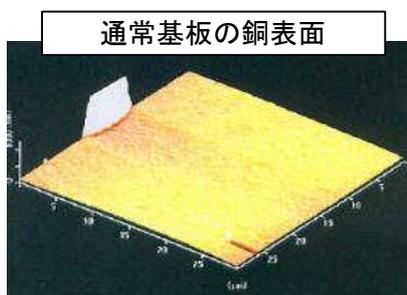
(参考) 酸性電解水のイオン残渣除去効果

定量方法 : イオンクロマトグラフ法



※ 上記により酸性電解水洗浄は、脱脂洗浄とイオン残渣除去(酸化膜除去)が同時に出来る事が判明。

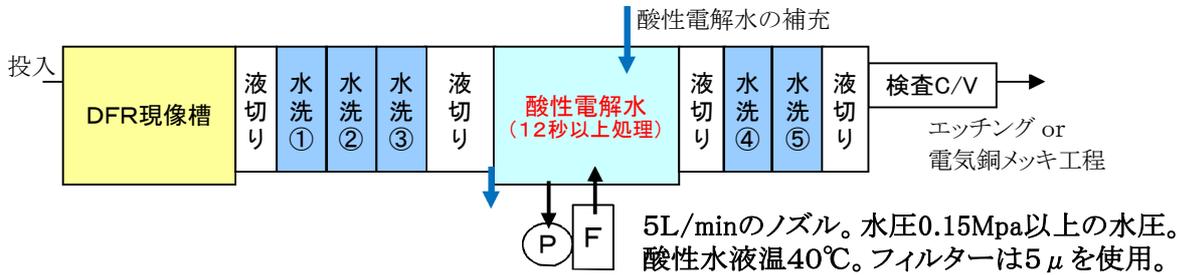
(参考) 銅表面のナノレベル粗化



### 3 ドライフィルム現像後の利用

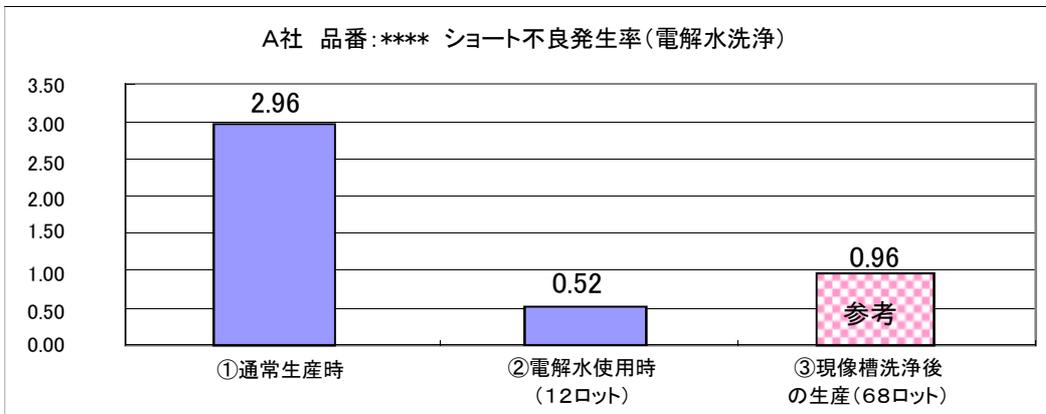
- 1) 目的
- ① 現像残渣の除去 (Descum) = 欠け、断線不良の低減  
\* SAPの場合、電気銅メッキの密着性向上 (ボイドの発生無し)
  - ② パターン精度の向上 = 裾引き防止による現像解像度の向上

2) 導入工程 : 現像後の水洗工程を改造して利用  
 実際の利用工程: 現像 (→ リンス) → 水洗 → 酸性電解水 → 水洗 → 次工程へ

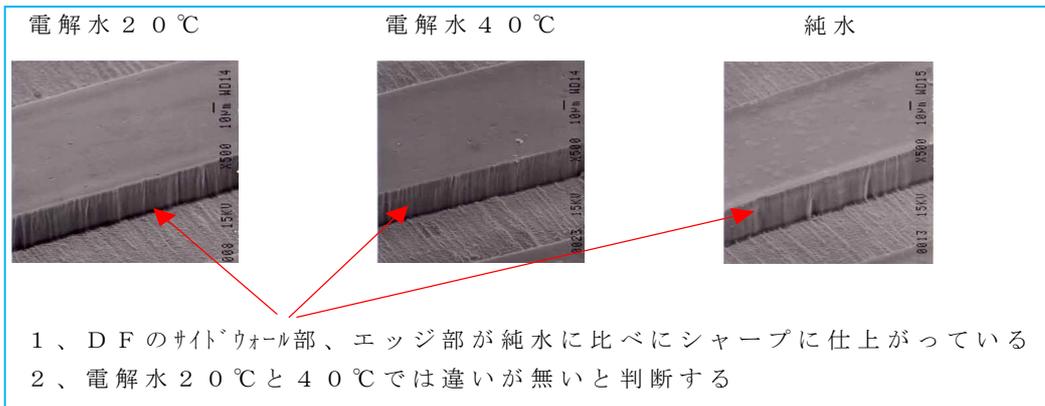


### 3) 効果

- ① マイクロショート低減 (サブトラ法)  
 < CSP基板メーカーの回路形成時の不良率 >



- ② 裾引きが減少するので解像精度が向上する  
 < パッケージ基板メーカーの評価資料 (抜粋) >



### 4) 利用方法

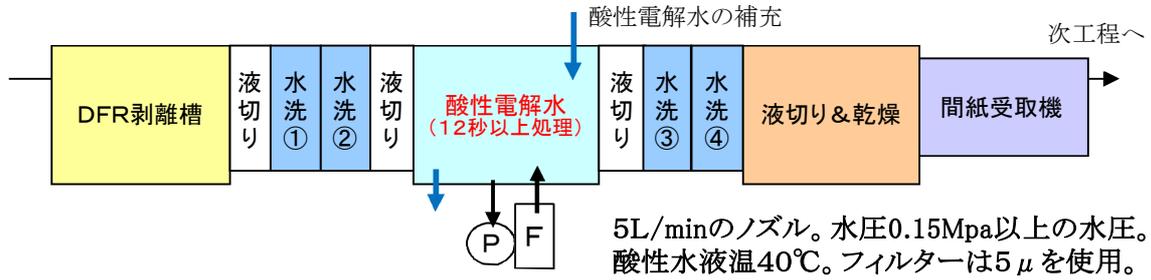
- ① 酸性電解水は水洗の後方で利用する。(スカム形成量を減少させるため)  
 \* 酸性電解水は現像残渣を凝集する効果があるので、現像残渣の多い現像直後より、2~3段水洗が終わった後の現像残渣量が少ない水洗槽での利用が重要。
- ② 酸性電解水補充量は 1L/min 程度
- ③ 水洗①~③ は水道水の利用を推奨 (井水でも良いが、藻の発生に注意)。  
 \* 薬品を中和する場合も、水道水は純水より早く中和出来るので、裾引きが形成されにくい傾向にある。
- ④ 水洗①~③ は常温利用を推奨 (加温すると藻が発生する)。

- 5) 留意事項 **大変重要なポイントとして、現像槽内で確実にDFR現像が完了している事が必須事項。**  
 現像残渣は酸性電解水で瞬時に中和されるので、現像残渣があるとそれ以降除去出来ない。  
 (詳細説明は後述)

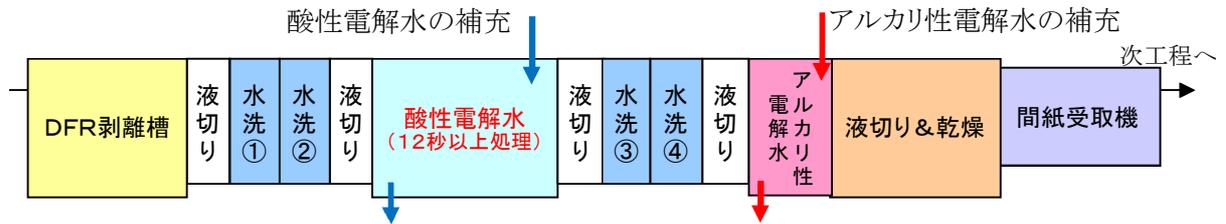
## 4 DFR剥離の利用

- 1) 目的
- ① 飛散した剥離残渣除去 (基板の清浄化)
  - ② アルカリ焼け(酸化被膜)の除去 (AOI検査での擬似エラー防止)

- 2) 導入工程 : 剥離後の水洗工程  
 実際の利用工程 : 剥離 → 水洗 → 酸性電解水処理 → 液切り&乾燥 → 受取機



又は、アルカリ性電解水処理を加えて、高い防錆効果を期待する方法もある。



### 3) 効果

- ① 剥離後にラック or トレー搬送する時に 変色等が発生しない → 防錆効果
- ② AOI 疑似エラーが無くなる。 → 生産性の向上

### 4) 利用方法

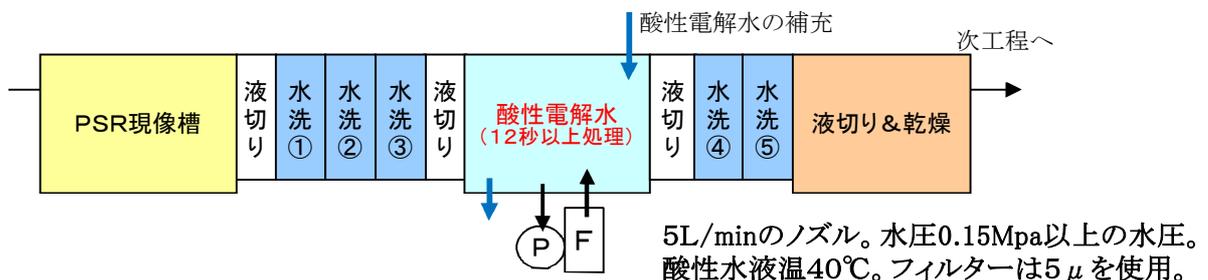
- \* 他の工程と同様に、pH管理のみを行い酸性電解水の補充量を決定する。
- \* アルカリ性電解水も 無電解銅メッキ工程同様な方法で利用が出来る。

## 5 フォトソルダーレジスト(PSR) &カバーフィルム貼り付け前処理

- 1) 目的 : DRF前処理と同様な目的(スマット除去)で利用される。
- 2) 導入工程 : Buff研磨 or 化学研磨 → 水洗 → 酸性電解水 → 水洗 → 水切り&乾燥
- 3) 効果 : 酸性電解水は洗い流し易いので、節水効果がある。  
 (酸性水+アルカリ性水の同時利用も有効 — 無電解メッキ後の処理参照)

## 6 フォトソルダーレジスト(PSR)現像の水洗工程

- 1) 目的
- ① 金メッキの未着不良の低減 (スカム除去とアルカリ焼けの除去)
  - ② 解像度の向上 (裾引きの改善)
- 2) 導入工程 : DFR現像工程同様に現像後の水洗工程で利用  
 実際の利用工程 : 現像 (→ リンス) → 水洗 → 酸性電解水 → 水洗 → 次工程へ



※ DFRと全く同様な利用工程となる。

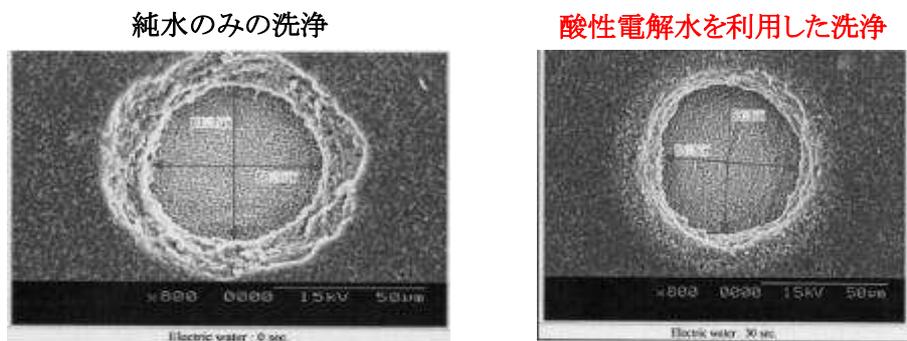
### 3) 効果

- ① 銅表面のイオン残渣除去と酸化膜除去効果があるので、金メッキ未着不良が低減する。
- ② 現像残渣除去が出来るので、金メッキ後の微細ピンホールの発生が防止出来る。
- ③ 裾引き防止効果があるので、解像度が向上する。

#### 金メッキ未着不良の防止効果説明



#### 解像度の向上効果



### 4) 利用方法

- ① 酸性電解水は 表表面清浄化とスカム除去を同時に行うので、加熱(40℃)を行って利用する。
- ② 酸性水補充量は 1.0L/min程度
  - \* C/Vスピードによる。また、水洗水の持ち込みが多い装置の場合は補充量が多くなる
  - ※ その他は全て DFR現像工程と全く同一。

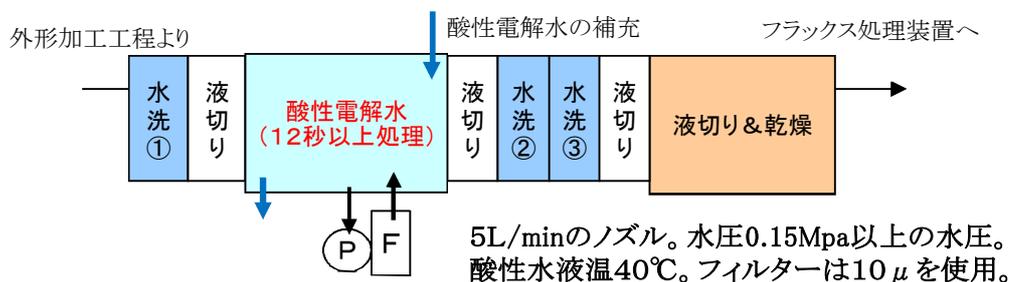
- 5) 留意事項 **大変重要なポイントとして、現像槽内で確実に現像が完了している事が必須事項。**  
現像残渣は酸性電解水で瞬時に中和されるので、現像残渣があるとそれ以降除去出来ない。  
(詳細説明は後述)

※ DFR現像工程と全く同じ留意事項であり、ブレークポイントの確認が重要。

## 7 仕上げ処理工程での利用

- 1) 目的
  - ① 水溶性フラックス前処理に利用して、硫酸過水処理の代替が可能。
  - ② 硫酸過水処理後のスマット除去として利用。
- 2) 導入工程 水洗 → 酸性電解水処理 → 水洗 → 液切り&乾燥 → フラックス処理 → 乾燥  
(フラックス前処理)

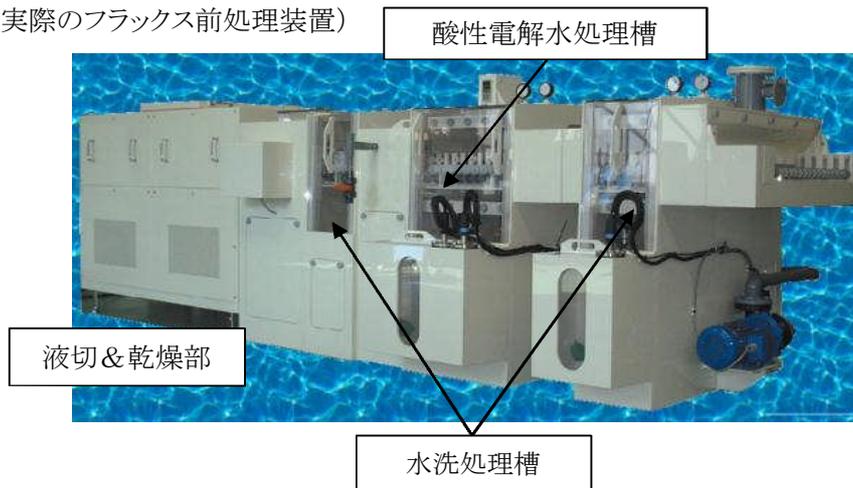
※ PSR前処理で、銅表面は既に粗化されているので、それ以上粗化の必要ないとの理由で、酸性電解水による表面酸化膜除去と微細粗が可能。



### 3) 効果

- ① 薬品代替によるコストダウン
- ② 酸性電解水がスルーホール内に残留しても、水が残っていると同等で、硫酸のように空気中の水分により活性化しないので、スルーホール欠損を生じない。(ユーザー評価)

(実際のフラックス前処理装置)



### 8 その他の工程での利用

#### 1) エッチング後での利用

目的: 塩化鉄液を利用した場合、水洗性が悪いので水洗水中でエッチングが進行するが、酸性電解水でエッチングを速やかに停止させる事が出来る。

#### 2) 電気銅メッキ工程での利用

目的: 硫酸、脱脂液の代替として酸性電解水やアルカリ性電解水を利用。  
主に、メッキ前処理の薬品代替と節水効果を目的に利用する。(詳細確認中)

### 9 電解水利用上の条件

#### 1) 酸性電解水の補充量 (酸性電解水をpH3.1以下に保つ為に必要な補充量)

- ① Buff研磨工程 1L/min以上 (C/Vスピードが早い場合は増やす)
- ② DFR前処理 1~2L/min
- ③ DFR&PSR現像工程 1L/min程度

#### 2) 利用条件

- ① 水圧 0.1 Mpa以上
- ② 酸性水吐出量 ノズルは 5L/min 吐出品を推奨。
- ③ 加温 40°C推奨 (銅面積が少ない場合は常温でも利用可能)
- ④ フィルター **DFR & PSR 現像工程では現像残渣除去のため5μ以下を利用**

#### 3) 管理方法

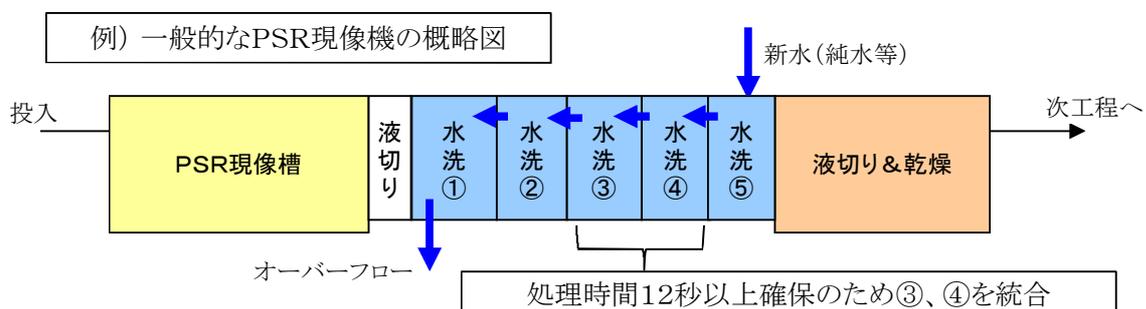
pH管理のみ 水洗水の持ち込みを防止し、pHを一定にする。  
管理範囲 : pH 3.1 以下 (pH2.5 ~ 3.0が良い)

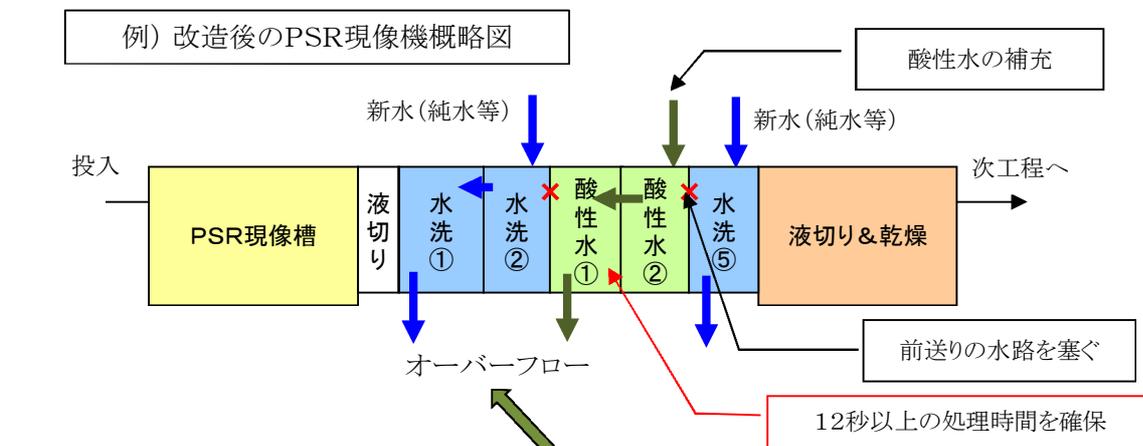
### 10 電解水利用上の留意事項 (デモ機利用時や電解装置設置時の改造と留意点)

#### 1) DFR & PSR の現像機で試験する場合や設置する場合は水洗部分の改造が必要になる

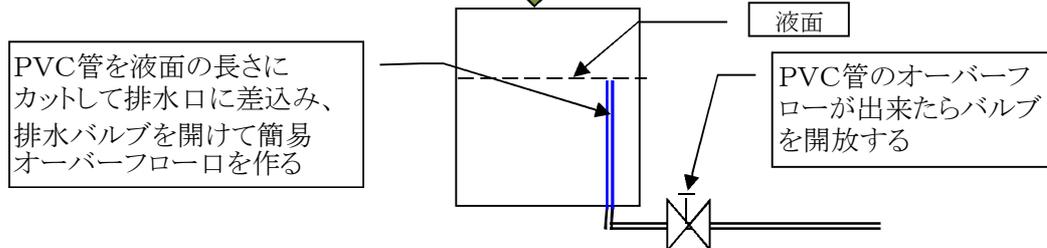
- ① 電解水処理時間を、最低限12秒以上確保出来るように水洗槽を改造する。

\* 前送りオーバーフロー部の改造と、新たなオーバーフローの追加作業。  
(現像機によっては、電解水利用に2槽以上水洗槽を統合する必要がある)



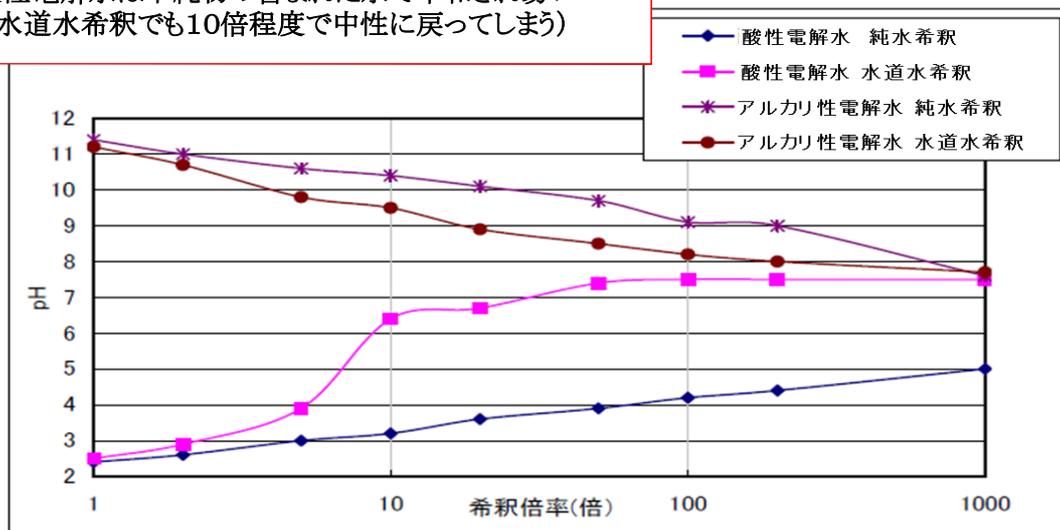


<簡単なオーバーフローの作り方>



- ② スプレーノズルの口径を大きくして、エッチング機のように電解水を多量にスプレーする。
  - \* ノズル交換事例：3L/min ノズルを 5L/min ノズルへ変更
  - \* 水圧は 0.1Mpa 程度必要
  - \* ポンプ能力が不足する場合は、販売店と協議。
- ③ スプレーノズル配管の途中に、10 $\mu$ 以下のフィルターを設ける。
  - \* DFR&PSR現像の水洗部に電解水を利用する場合はより細かなフィルターが必要。(フィルターには粘性のある樹脂が付着する事が多いので、定期的な交換が必要)
- ④ 加温が効果的
  - \* 電解装置デモ機利用時には40 $^{\circ}$ C加温を推奨。
  - \* Buff研磨、及び化学研磨後に酸性電解水を利用する時は、加温が必須条件。(銅の表面処理は加温が有効)
- ⑤ 試験中、及び実際の電解装置導入後は 電解水処理槽のpHを常時モニターする。
  - \* 電解水利用槽への水洗水の持ち込みが多い場合は、その防止対策が必要。

酸性電解水は不純物の含まれた水で中和され易い  
(水道水希釈でも10倍程度で中性に戻ってしまう)



- ※ 留意事項：
- ① 処理時間(12秒以上)が確保出来ない場合は、あまり効果が期待できない。
  - ② 水洗水と酸性電解水が混じり易い装置では、効果が全く期待できない。
  - ③ DFR&PSR現像工程での利用は、フィルターを設けないと除去した樹脂が再付着する事が多く、効果が期待できない。

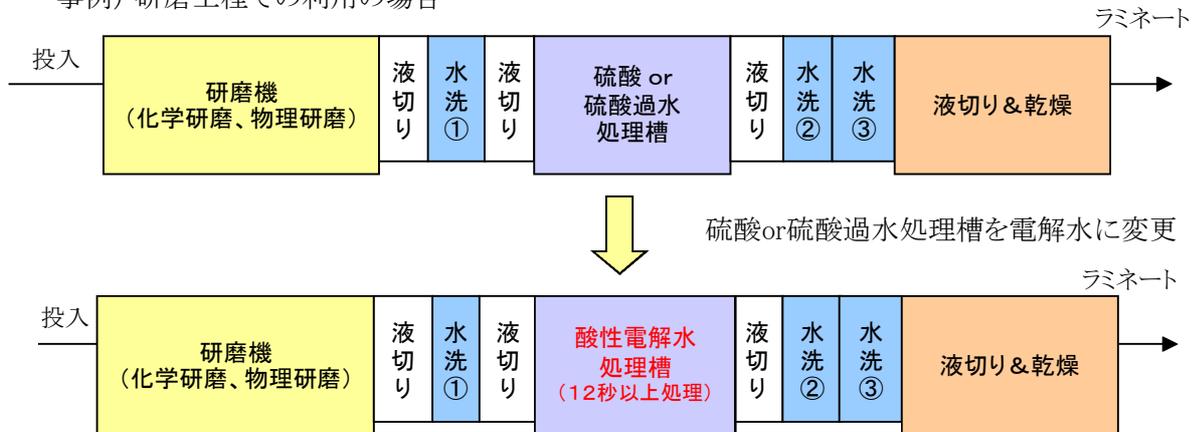
- ④ デモ機による評価試験中は定期的にpHを測定して pH3. 1以下になっている事を確認する。(pH3. 5以上では全く効果が無い)  
(電解装置導入時には、電解水処理槽にpH計を取り付ける事を推奨)

2) 薬品を利用していた槽に酸性電解水を入れて評価試験をする場合は、薬品残渣を必ず除去する。

<必須作業>

- \* 硫酸、硫酸過水を利用していた槽に酸性電解水を入れる場合は、湯洗を実施する。

事例) 研磨工程での利用の場合



※ このような場合は、硫酸銅結晶を除去するため、40℃の温水で循環洗浄を行い、槽内や配管内、ポンプ内の硫酸銅結晶を溶解して除去する必要がある。

<実際の洗浄手順>

- ・ ノズルとフィルターを外し、40℃のお湯にて 40分以上循環洗浄を行う。
- ・ 2回ほど実施して、投入前のお湯のpHと循環洗浄後のお湯のpHがほぼ同一であれば硫酸銅結晶が除去されたと判断し、新しいフィルターと新しいノズルを付けて試験に入る。  
(お湯洗浄は 最低 2回は必要)

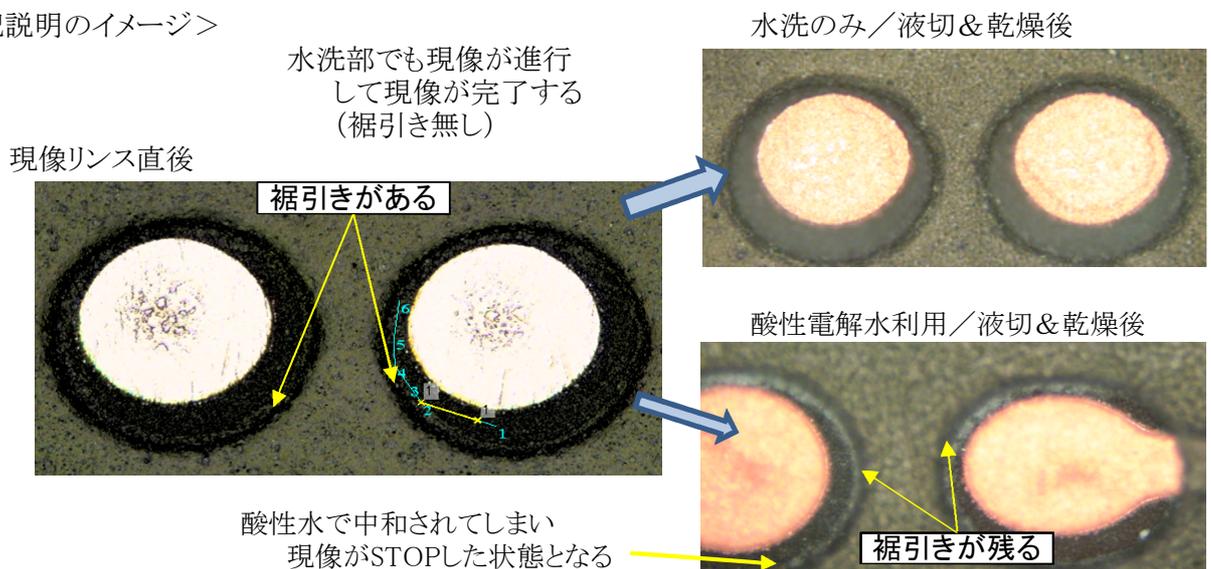
※ 処理槽の改造工事が無いために電解装置デモ機による試験がし易く、また導入し易いが、この湯洗作業を実施せずに酸性電解水を加温して利用すると、硫酸銅結晶が溶解してpHが低下し、銅表面を汚染して酸化膜を形成するため、不具合が発生する。従って、この作業は必須作業。

3) DFR & PSR 現像工程で酸性電解水を利用する場合の留意事項

米 現像後の水洗部で酸性電解水を利用すると、スカム除去、銅表面の清浄化に大きな効果が認められるが、中和により現像が停止するので留意が必要。

- \* 現像後の水洗部で酸性電解水をシャワーすると、中和によりその時点で現像が停止する。そのため、現像が不十分な場合は、裾引きが残った状態のまま現像が停止し、あたかも酸性電解水により不具合が発生したような状態となるが、これは現像が確実に出来ていない(ブレイクポイントに至っていない)事による現象であり、電解水の利用方法が間違っている事に原因がある。

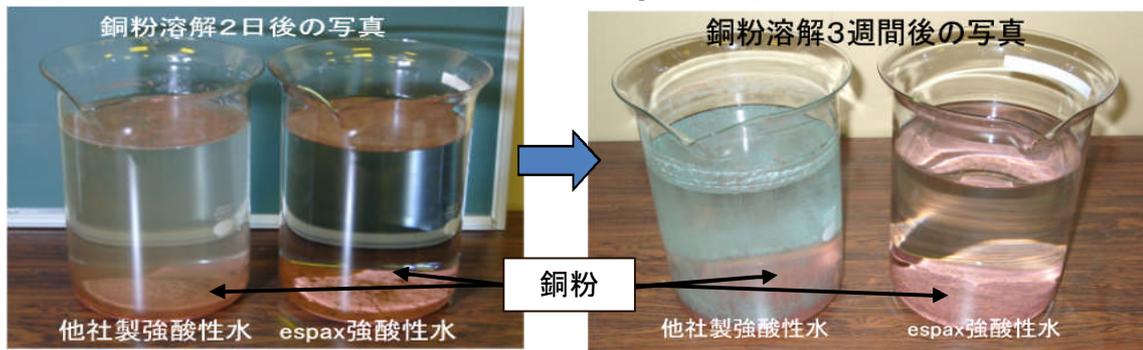
<上記説明のイメージ>



#### 4) 酸性電解水についての留意事項

\* 電解水はどのようなものでも良い訳ではなく、espax電解装置の方法の装置で無いと効果が無い。

(他社製酸性電解水との比較／銅粉溶解試験) espax酸性電解水は緑青を形成しない(特許)



\* 循環利用+補充による方法で利用出来る事に espax酸性電解水の他社にない特徴がある。

#### 11 電解水利用効果のまとめ

- 1) 酸性電解水による酸洗浄は、表面の酸化皮膜のみ除去するために銅のエッチングが殆どなく、銅箔の厚み変化がないので薄膜銅基板への利用に良い。  
\* espax酸性電解水はナノレベル粗化が可能。
- 2) 硫酸過水系のように濃度管理が難しい液を海外で使用する場合に比較して、電解水は建浴が不要なため、ローカルの作業員でもスイッチを入れるだけで使用できるので、管理し易い。
- 3) 薬品と異なり、排水処理に負荷がかからない(硫酸過水廃液の業者回収が不要となる)。
- 4) 基板上 又はスルーホール内に電解水が残留しても、通常の水と同一で銅箔をエッチングしないため(導通抵抗値が変化しない)、安心して利用できる。
- 5) 原料としては水と食塩のみであるため、ランニングコストが安い。
- 6) 人体に対しても安全(食品添加物認可品)で、環境負荷も無い。
- 7) 薬品残渣を純水で除去するのに比較して、電解水利用は節水効果がある。  
\* 電解水生成に利用する純水以外には、純水を使用しなくても良い工程もある。

#### <留意点のまとめ>

- ① 不良低減で利用する場合、費用対効果が不十分な場合は、導入する意味がない。
  - ② 電解水の管理はpHのみのため、電解水利用処理槽にもpH計を設ける事が重要。
  - ③ 電解水は薬品では無いので、薬品と同様な評価は無意味。
  - ④ 硫酸、及び硫酸過水処理槽に酸性電解水を導入する場合は、お湯にて槽を事前に洗浄する。
  - ⑤ DFR&PSR現像工程で利用する場合は、ブレイクポイントが現像槽内で完結する事が重要。
  - ⑥ 電解水の生成には純水が必要であるが、管理が確実に出来るのであれば軟水も利用出来る。
  - ⑦ 電解水が利用できるような洗浄機(処理時間、加温、ノズル形状)を利用する事が重要。
- 以上