

トレンドを探る

電解水の特徴とプリント配線板への応用

日本電解水協会 / 竹ノ内 敏一、ジプコム合同会社 / 西尾 康明

1. はじめに

電解水とは、希薄な電解質塩の水溶液を電気分解（電解）して得られる水溶液の総称である。電解水はこれまで医療・衛生分野で利用されてきたが¹⁾、最近では工業分野においても利用が進んでいる。金属部品の脱脂洗浄では、最近では環境に配慮し、界面活性剤に代わる無害で使いやすい洗浄液としてアルカリ性の電解水が注目されている。金属表面の錆び除去などでは塩酸、硫酸などの無機酸が使用されているが、その代替として酸性の電解水が利用されている。さらに、硫酸/過酸化水素混合液に代わる銅表面の粗化液としても使用されている。

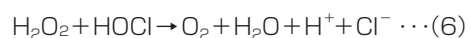
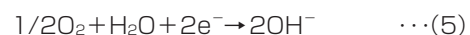
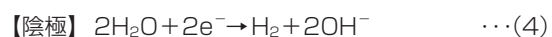
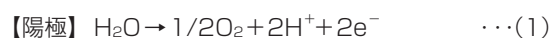
本稿では、電解水の特性について解説し、プリント配線板プロセスや金属材料への利用・応用について紹介する。

2. 電解水の生成原理、特性、および装置

電解水の生成には、一般に電解質に塩化ナトリウム（NaCl）が用いられる。陽極では、水の酸化によって酸素と水素イオンが、塩化物イオンの酸化によって塩素が生じる。塩素は水と反応して次亜塩素酸（HClO）と塩酸（HCl）を生じる。その結果、溶液は酸性化すると同時に酸化還元電位（ORP: Oxidation Reduction Potential）が著しく上昇する。

いっぽう、陰極では水と溶存酸素が還元され、水素と水酸化物イオンを生じアルカリ性になる。溶存水素濃度が高まると同時に溶存酸素濃度は低下し、ORPは著しく低下する。この

ときの両極での反応を（1）～（5）式に示す。なお、電解質に硫酸ナトリウム（Na₂SO₄）を用いた場合は、陽極で塩素は発生せず、（1）式の反応のみが生じ溶存酸素濃度が高まる。



電解質にNaClあるいはNa₂SO₄を用いた酸性電解水、アルカリ性電解水（以下、NaCl酸性電解水・アルカリ性電解水、Na₂SO₄酸性電解水・アルカリ性電解水）の特性を表1に示す。

ORPは、同じpHの酸・アルカリに比べ酸性電解水では高い値を、アルカリ性電解水では低い値を示し、それぞれ酸化性、還元性の水溶液であることがわかる。NaCl酸性電解水では、生成する塩素、次亜塩素酸によって高いORPが示される。塩化物イオンを含まないNa₂SO₄酸性電解水では高い溶存酸素濃度によって高いORP値が示される。アルカリ性電解水では同じpHの水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液に比べて負の大きなORPを示す。電解水の特徴は、i) 水溶液中では熱力学的に不安定な物質であるHOClを電解によって生成できる、ii) 危険な酸・アルカリを用いることなく電気化学的手法で酸性・アルカリ性の水溶液を生成でき、そのために作業上安全

	pH	酸化還元電位 mV vs. SHE	溶存酸素 mg/dm ³	溶存水素 mg/dm ³	遊離塩素 mg/dm ³
Na ₂ SO ₄ 酸性電解水	2.5	850	>20	0	0
NaCl 酸性電解水	2.5	1300	15	0	20-60
硫酸, 塩酸	2.5	750	8	0	0
Na ₂ SO ₄ アルカリ性電解水	11.5	-450	4	1.5	0
NaCl アルカリ性電解水	11.5	-450	4	1.5	0
水酸化ナトリウム水溶液	11.5	290	8	0	0

表1 酸性電解水とアルカリ性電解水の特性

である、さらに、iii) 電解で生じた酸素、水素によって、酸性電解水では酸素ナノバブル²⁾が、アルカリ性電解水では水素ナノバブル³⁾が生じ、これが様々な機能を発現している、ことである。

工業分野では、一般的に2-3L/分の生成能力をもつ隔膜式でフロー（流水）式の電解槽が利用されている。図1に電解の概念図と装置⁴⁾の外観を示す。一般的な電解水生成装置で生成される酸性電解水では、遊離塩素濃度は30-50 mg/Lであるが、同装置はNaCl濃度が0.01%、遊離塩素濃度が5mg/L程度である⁵⁾。後述するように、わずかの遊離塩素濃度は銅表面を微細に粗化することに効果的に作用している。また、発生する塩素ガスがほとんど無いために、金属類の腐食や作業雰囲気は著しく改善され、この電解水生成装置

は精密電子部品用金属材料の脱脂・洗浄や表面処理に多用されている^{6,7)}。

3. Cu-H₂O系の電位-pH平衡図

純水における銅（Cu）の安定性に関してはPourbaix図⁸⁾が役立つ。表1に示した6種類の水溶液の電位-pHをCu-H₂O系（銅イオンの活量が10⁻⁶の場合）の電位-pH平衡図に重ね合わせたものを図2に示す。

銅は酸性電解水が示す電位-pHでは腐食域に位置し、溶解が起る。いっぽう、アルカリ性電解水が示すそれでは安定域に位置し、溶解は起らない。NaCl、Na₂SO₄アルカリ性電解水は塩化物イオン、あるいは硫酸イオンを含むが、これらのイオン濃度が低い場合、銅を浸漬しても腐食は起りにくく、炭酸ナトリウムのアルカリ性電解水に浸漬した場合では、腐食は起らない。このように、酸性電解水を用いて酸処理を行い、その後、アルカリ性電解水に浸漬して防錆するような使い方が考えられる。

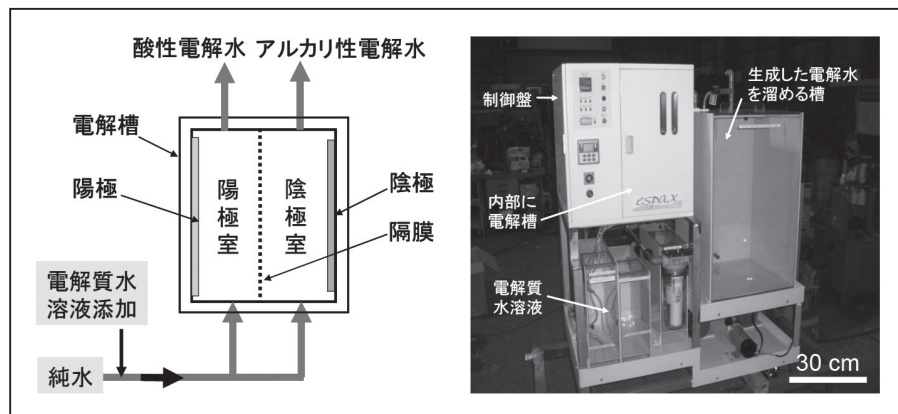


図1 電解の概念図(左)と電解水生成装置

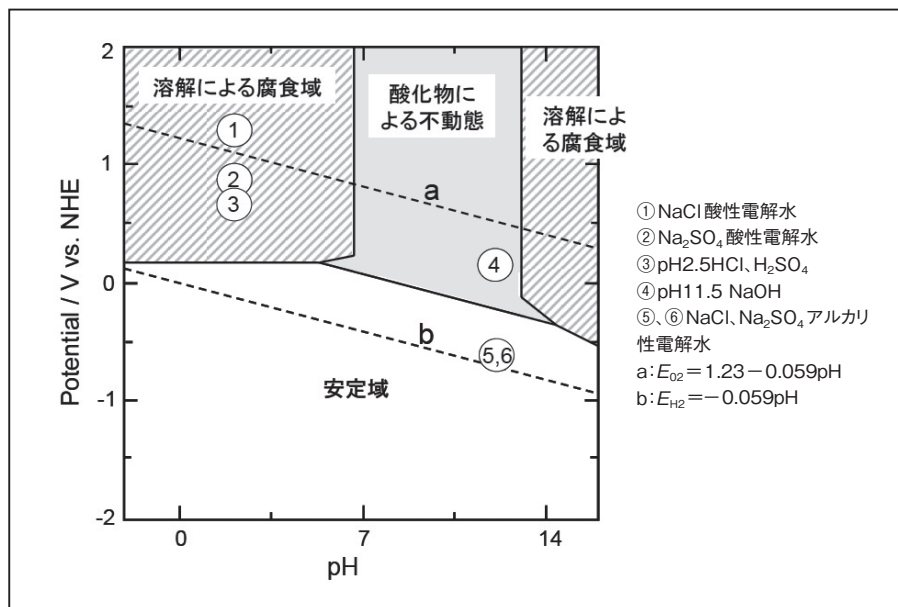


図2 銅のPourbaix図に酸性・アルカリ性電解水の電位-pHを重ねる

4. アルカリ性電解水の特徴とその応用

1. 脱脂洗浄

アルカリ性電解水の特徴のひとつに脱脂作用がある。アルカリ性電解水を用いた無酸素銅に付着するプレスオイルの脱脂洗浄では、従来の界面活性剤や有機溶剤を用いた方法と比較すると、残留油分量、残留イオン量は同レベルであり精密洗浄が可能である⁹⁾。アルカリ性電解水電解水による脱脂洗浄では、加温とスプレーが相乗的に作用して清浄性を高めている。さらに、アルカリ性電解水に含まれる水素ナノバブル¹⁰⁾が脱脂洗浄効果

を高めている。

鉄はアルカリ性電解水が示す電位-pHでは不動態域に位置し、腐食は生じない¹¹⁾。そのため、アルカリ性電解水を用いた鉄の脱脂洗浄が可能である⁵⁾。アルミニウムの脱脂洗浄では、ケイ酸ナトリウムのアルカリ性電解水が用いられている¹²⁾。アルミニウムは両性金属のため酸・アルカリいずれの水溶液中でも腐食するが、ケイ酸ナトリウムのアルカリ性電解水では腐食は起こらない。これは、アルミニウム表面にケイ酸塩化合物の不動態被膜が形成されるためと考える。この他、アルカリ性電解水はんだリフロー後のフラックス洗浄にも用いられている。

2. リンス

アルカリ性電解水には被洗浄物表面の微粒子除去する作用(リンス作用)がある¹³⁾。

リンス作用は、アルカリ性電解水が塩基性を示すことと同時に、電解で生じる水素ナノバブルが被洗浄物やその表面に存在する微粒子に作用して洗浄効果を高めていることによる。水溶液中の水素気泡が微粒子に付着し、物理的な剥離力となって被洗浄物から離脱させると考えられている¹⁴⁾。さらに、微粒子の表面電位(ζ電位)はアルカリ性水溶液中では負の大きな値をもち、脱離された微粒子は電気的反発力によってお互いに反発し、被洗浄物にも反発するために再付着しないと説明されている¹⁵⁾。

アルカリ性電解水による陰イオン界面活性剤除去の作用も、微粒子除去のメカニズムと同様に水素ナノバブルによる作用として考えられる。陰イオン界面活性剤が残留する被洗浄物をアルカリ性電解水に浸漬すると、水素ナノバブル表面に吸着している水酸化イオンと陰イオン界面活性剤とのイオン交換反応による選択的な置換がおり、その結果、被洗浄物表面上の陰イオン界面活性剤が離脱されると推測される。

離脱した陰イオン界面活性剤は、同様に負に帯電した水素ナノバブルとの反発によって、被洗浄物表面には再付着しないために効率よくリンスされ、清浄化されると考えられる。

このように、界面活性剤をリンスする場合にアルカリ性電解水を用いることによって、すすぎの純水使用量が著しく削減されることが報告されている¹⁶⁾。アルカリ性電解水を脱脂に用いる場合にはpHが低下するまでは再利用が可能であるが、リンスの場合、その効果が水素ナノバブルによるために、“かけ流し”が効果的である。

5. 酸性電解水の特徴とその応用

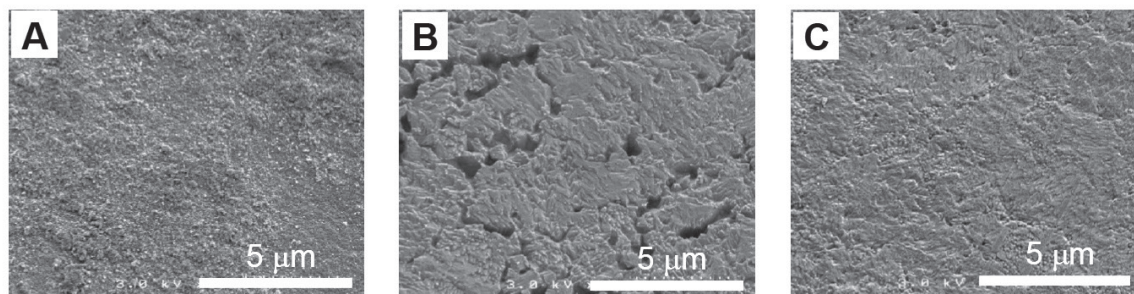
1. 金属酸化皮膜除去

酸性電解水は酸と同様の作用をもつことから、金属の酸化皮膜を溶解・除去すると同時に、その下地の金属表面を溶解する。無酸素銅を大気中で加熱し、熱酸化皮膜を形成した試料を酸性電解水(pH2.5)、ならびに、pH2.5の塩酸、硫酸に浸漬し、表面と深さ方向の元素分析を行なった結果では、ともに酸素の強度が著しく低減し、熱酸化皮膜が除去されたことが認められた。

熱酸化皮膜が溶解・除去された下地の無酸素銅表面の酸化状態は、加熱処理を行っていない自然酸化皮膜を有する無酸素銅表面のそれとほぼ同じであった。プリント配線板工程では、加熱酸化やアルカリ焼けした酸化被膜除去工程で酸性電解水が効果的に用いられている。さらに、酸化被膜が除去されるために銅表面の光沢反射が改善され、光学式自動外観検査(AOI)検査における疑似エラーを防ぐことができる。

2. 銅の溶解

銅箔の表面に電解銅めっきが施された試料を、NaCl酸性電解水、ならびにpH2.5の塩酸に15分間浸漬し、その外観



A: 浸漬前, B: NaCl 酸性電解水に15分浸漬, C: pH2.5 塩酸に15分浸漬

図3 電解銅めっき表面のSEM像

の違いをSEMで観察した¹⁷⁾。結果を図3に示す。

塩酸の場合、結晶粒界から溶解が起きていることが観察されるが、NaCl酸性電解水では顕著な孔食(凹凸)がみられる。この現象は、電解で生成した遊離塩素が銅めっきの結晶粒界を腐食したことによるものである。この現象を利用することによって、金属表面を粗化させることが可能である¹⁸⁾。図4にNaCl酸性電解水をスプレーした電解銅めっき表面のSEM像を示す。均一な凹凸面が形成されていることが認められる。銅表面が粗化されることによって、その表面に被覆されるめっき皮膜や感光性樹脂フィルムとの密着性が向上する。

Na₂SO₄酸性電解水は、NaCl酸性電解水のように銅表面を粗化しないが、同じpHの硫酸に比べて高い溶解速度を示す(図5)。この現象はNa₂SO₄酸性電解水中に存在する高濃度の溶存酸素によるものである¹⁹⁾。

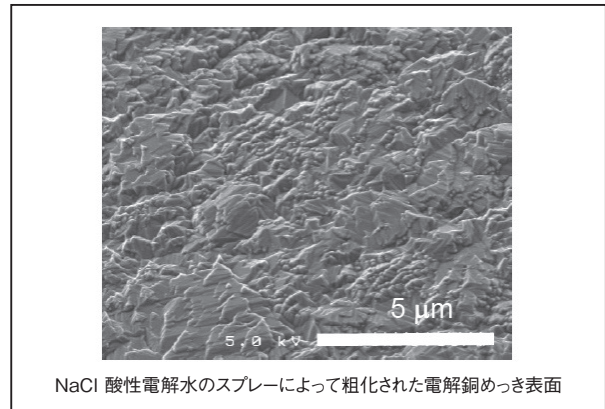
上述のように、酸性電解水は同じpHの塩酸、硫酸に比べて酸化性のある水溶液で銅の溶解速度は大きい。このことは、酸性電解水は銅のエッチングに用いられる可能性を示唆するものである。

また、プリント配線板の加工では硫酸洗浄の工程がある。フレキシブルプリント配線板(FPC)の加工工程で硫酸を全廃した加工メーカーもあり、酸の代替として利用することも可能である。また、銅基板の機械研磨後に酸性電解水を用いてスプレーすることによって、銅微粉末を除去することができる。

3. 銅の粗化

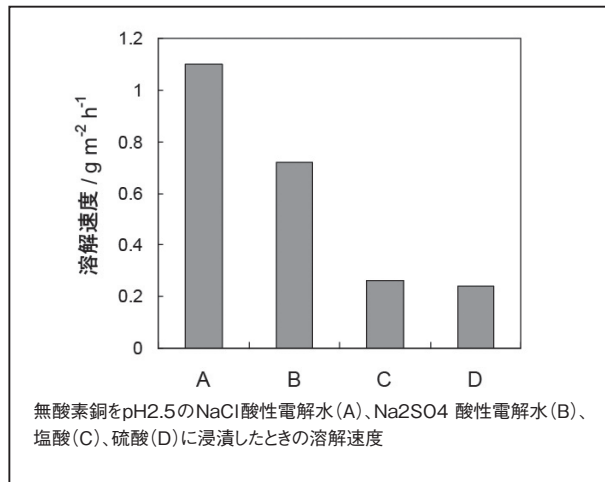
プリント配線板の回路形成工程においては、銅とドライフィルムレジスト(感光性樹脂)との密着性が求められている。そのために、銅表面をバフ研磨し硫酸/過酸化水素混合液を用いて化学研磨を行い、粗化させる処理が従来行われている。

この硫酸/過酸化水素混合液の代わりにNaCl酸性電解水を用いると、銅表面は極微細に粗化(ナノレベル粗化)され、従来仕様の粗化方法と同等の密着性を得ることができる。図6に現像後の銅と感光性樹脂の密着性(残存率で評価)の比較と、それぞれの粗化処理方法による銅表面を原子間力顕微鏡で観察した結果を示す²⁰⁾。



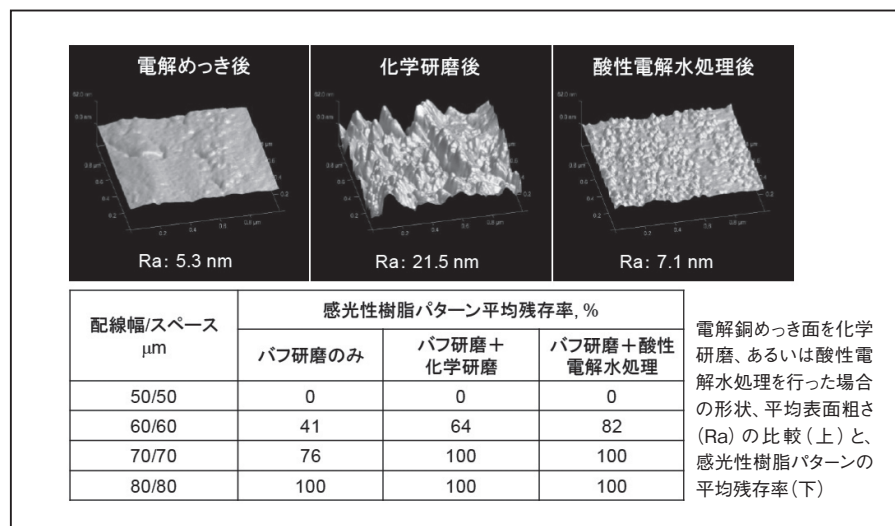
NaCl 酸性電解水のスプレーによって粗化された電解銅めっき表面

図4



無酸素銅をpH2.5のNaCl酸性電解水(A)、Na₂SO₄酸性電解水(B)、塩酸(C)、硫酸(D)に浸漬したときの溶解速度

図5



電解銅めっき面を化学研磨、あるいは酸性電解水処理を行った場合の形状、平均表面粗さ(Ra)の比較(上)と、感光性樹脂パターンの平均残存率(下)

図6

酸性電解水による処理では、銅表面はナノレベル粗化されていることがわかる。これまで感光性樹脂と銅の密着性を向上させるためには、銅表面を粗化させたアンカー効果が重要と考えられてきたが、酸性電解水処理による密着性向上の要因は、銅めっき面のナノレベル粗化、表面の清浄化、酸化被膜の除去などの効果が重畳的に作用したことに依ると考える。粗化はNaCl酸性電解水の遊離塩素によるもので、5mg/L程度に制御することによって、銅めっき表面を効果的にナノレベル粗化させる。また、硫酸/過酸化水素混合液は劇薬であるために、その処理は廃液業者にゆだねられることが多い。しかし、酸性電解水ではその必要が無く環境配慮型の粗化液といえる。

4. 感光性樹脂現像後の残渣除去

酸性電解水は、感光性樹脂現像後の残渣除去（デスカム）に効果を上げている。通常、感光性樹脂はアルカリ現像で、現像直後はアルカリで膨潤している。水洗直後に酸性電解水を

用いることによってアルカリが中和され膨潤の進行が停止する。その結果、感光性樹脂の側壁やエッジ部がシャープに仕上がり裾引き現象が減少し解像精度が向上する（図7）。

さらに酸性電解水は現像残渣を凝集する作用があり、ナノメートルレベルで銅表面をエッチングし、銅表面に付着している現像残渣が除去され、サブトラ法におけるマイクロショート不良が低減する。酸性電解水が最も多用されている工程である。なお、この工程では、現像槽内において感光性樹脂の現像が確実に完了していることがキーポイントである。感光性樹脂を用いた現像後の工程を図8に示す。プリント配線板の回路形成工程に酸性電解水を組み入れた回路パターン形成装置²¹⁾は、最近実績を挙げている。

また、感光性ソルダレジスト現像の水洗工程においても同様に用いられ、解像度の向上に効果が示されている。さらに、酸性電解水によってめっき表面のイオン性不純物残渣の低減と酸化被膜除去によって、金めっき未着不良の防止に顕著な効果を上げている。

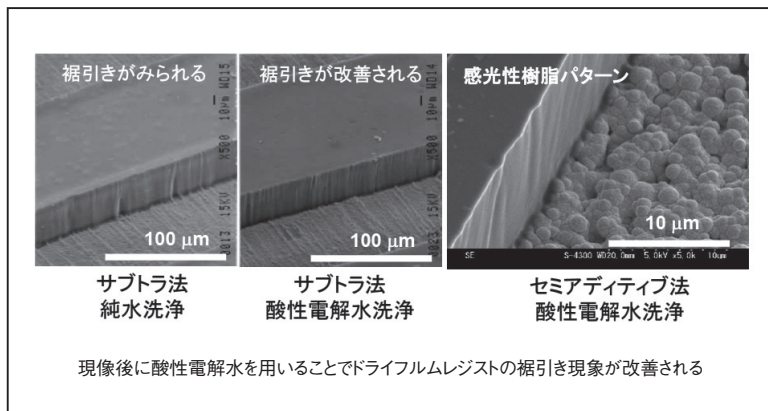
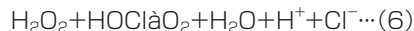


図7

5. 薬品残渣除去

硫酸/過酸化水素混合液による化学研磨では、銅基板表面の薬品残渣は除去されにくく、それらが銅の酸化変色やしみ発生を引き起こしやすい。酸性電解水は、残留する硫酸/過酸化水素混合液を除去する作用があり、しみや変色防止に効果をあげている。この作用の要因は、式(6)に示すように、酸性電解水によって過酸化水素が分解され消失するためである。



さらに、酸性電解水中の酸素ナノバブルが、特異吸着されやすい硫酸イオンをリンスする効果もあると考えられている。

また、無電解銅めっき工程では、めっき後ただちに酸性電解水をスプレーすることによってめっき液などの薬品残渣が除去される。さらに、アルカリ性電解水を併用することによって、純水洗が不要となり節水が可能である。アルカリ性電解水でリンスすると表面清浄度が向上し、次工程までの待ち時間が長くても酸化変色が起こらず、防錆方法として用いられている。

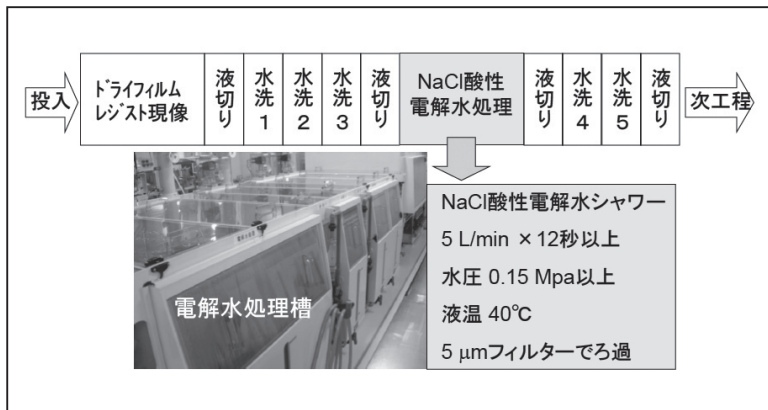


図8 酸性電解水を用いた現像後の工程

6. まとめ

無酸素銅の洗浄工程において、アルカリ性電解水を使用した脱脂洗浄は、従来の薬品を用いた洗浄方法と同等の洗浄性が得られ、精密洗浄が可能である。さらに、界面活性剤や微粒子をリンスする作用もあり、この作用の要因としてアルカリ性電解水中の水素ナノバブルの存在がある。

他方、酸性電解水は酸化皮膜除去、金属溶解、感光性樹脂現像後の残渣除去、硫酸/過酸化水素混合液による粗化の代替が可能で、銅のナノレベル粗化が実現できる。

このように電解水の特徴を利用することによって、プリント配線板の加工工程において様々な応用が可能である。この他、酸性電解水を用いた廃液処理、バイオフィルムの防止などにも応用が期待できる(図9)。電解水を用いた処理は環境配慮型のプロセスといえよう。

<参考文献>

- 1) 電解水ガイド:機能水研究振興財団(2001)
- 2) K. Kikuchi: Concentration determination of oxygen nanobubbles in electrolyzed water, J Colloid and Interface Science, 329,306-309 (2009)
- 3) K. Kikuchi: Concentration of nanobubbles in electrolyzed water, J Colloid and Interface Science, 298, 914-919 (2006)
- 4) <http://www.jipcom.jp/>
- 5) 伊藤仁一,中村正和:特許第260226号(2001)
- 6) 伊藤仁一,中村正和,松田浩男,磯部直子,坂下雅雄,西尾康明,中川善一,西村清司,廣川載泰:特許第4009385号(2007)
- 7) 伊藤仁一,西尾康明:特許第4009590号(2007)中川善一,西村清二,廣川載泰:特許第4403227号(2009)
- 8) M.Pourbaix:Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 307, National Association of Corrosion Engineers, (1974)
- 9) 竹ノ内敏一,田中博志,若林信一:表面技術,アルカリ性電解水による金属表面の洗浄,54, 818-822 (2003)
- 10) T. Takenouchi: Behavior of hydrogen nanobubbles in alkaline electrolyzed water and its rinse effect for sulfate ion remained on nickel-plated surface, Journal of Applied Electrochemistry, 40, 849-854 (2010)
- 11) 竹ノ内敏一,佐藤運海,吉池 潤,若林信一:アルカリ性電解水における炭素鋼の腐食挙動, 表面技術,56, 468-472 (2005)
- 12) 峠 有利子,斎田航平,古口 壘:特許出願公開番号,特開2006-150272, (2006)
- 13) 古口 壘,森下あや子:特許出願番号2002-155006,(2002)
- 14) H. Morita, J Ida, O. Ota, K Tsukamoto and T. Ohmi: particle Removal Mechanism of Hydrogenated Ultrapure Water with Megasonic Irradiation, Solid State Phenomena Vols., 76-77, 245-250 (2001)
- 15) 森永 均:応用物理,新材料対応洗浄技術,70(9),1067-1073 (2001)
- 16) 峠 有利子:産業洗浄,アルカリ性電解水による機能性ガラスの洗浄方式,4, 13-16 (2009)
- 17) T. Takenouchi, U. Sato and S. Wakabayashi: Dissolution of Copper by a Dilute Anodically Electrolyzed NaCl Solution, Journal of Applied Surface Finishing, 1, 326-330 (2006)
- 18) 竹ノ内敏一:酸性電解水に浸漬した純鉄表面の腐食挙動,材料と環境,61,495 (2012)
- 19) 竹ノ内敏一,若林信一:硫酸ナトリウムを電解質に用いた酸性電解水による銅の溶解とその作用因子,表面技術,59(3),43-47 (2008)
- 20) ジブコム技術資料
- 21) <http://www.fujik.co.jp/>

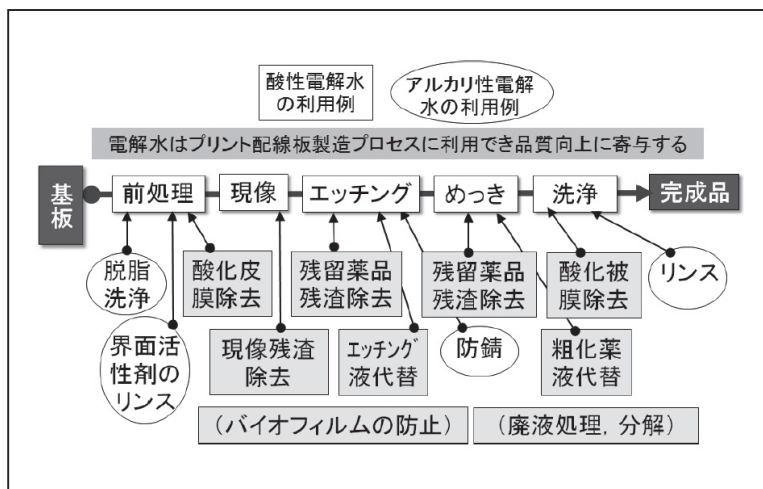


図9 プリント配線板プロセスにおける電解水の利用・応用