はんだ接合強度に及ぼす無電解ニッケル-置換金めっきプロセスの影響

山本 智之*, 渡辺 秀人**, 伊澤 和彦***, 本間 英夫****

Effect of Electroless Nickel/Displacement Gold Plating Process on Strength of Solder Joint

Tomoyuki YAMAMOTO*, Hideto WATANABE**, Kazuhiko IZAWA*** and Hideo HONMA****

*関東学院大学大学院 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

**小島化学薬品株式会社 (〒350-1335 埼玉県狭山市柏原337-26)

***株式会社野毛電気工業 (〒236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦2-10-1)

****関東学院大学工学部 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

*Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

**Kojima Chemicals & Co., Ltd. (337-26 Kashiwabara, Sayama-shi, Saitama 350-1335)

***Noge Electric Industries Co., Ltd. (2-10-1 Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0004)

****Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

Abstract

Electroless nickel plating has been applied for the formation of electronics circuits due to the downsizing of electronic components. However, solderability of electroless deposited nickel films is usually inferior to that of electrolytic deposited nickel films. In this paper, we focused on the relationship between the strength of solder joint and deposited nickel condition. Thickness of P-rich layer and morphology of the deposited nickel films affect the strength of solder joint. It was found that P-rich layers are formed at the subsurface of the deposited nickel and these layers are significantly changed after treatment of gold displacement. The strength of solder joints increases with decreasing P-rich layer. In this study, we found that the deposit condition of electroless nickel film also influences on the strength of solder joint.

Key Words: *Electroless Nickel, Displacement Gold Plating Process, Strength of Solder Joint, P-rich Layer, Morphology of the Deposited Nickel Films*

1. 緒言

今日、BGAやCSP基板などのはんだ接合を必要とする箇所への無電解めっきの適用が増加している^{1)~4)}。しかし、無電解めっきでは、電気めっきと比較して、はんだ接合部分の強度が低いという問題を抱えていた。これは、①無電解ニッケルの析出時におけるリンリッチ層の形成、または、②はんだ接合時にニッケル-リン-スズの合金層が形成され、はんだ接合強度を低下させていると解釈されており^{5),6)}、したがって、無電解ニッケル-リンめっき皮膜中のリン含有率を低下させることによって、はんだ接合強度が向上するとの報告もなされている⁷⁾。しかし、これらの報告は、無電解ニッケルめっき時のリンリッチ層の分析や、はんだ接合後の合金層の検討がほとんどである。

本報では、無電解ニッケルめっきから置換金めっき間の工程において、無電解ニッケルめっき皮膜形態、またニッケルおよび置換金めっき後のリンリッチ層厚さの変化、金はいく離後のニッケルめっき表面の形態、さらには、無電解ニッケルめっき皮膜の析出形態とはんだ接合強度との関係を検討した。

2. 実験方法

2.1 評価基板の作製

はんだ接合強度、ニッケルおよび金めっき皮膜形態を観察するために、35 μ m銅箔つきFR-4材上に、電気銅めっき(18 μ m)を施し、オーバーレジストタイプの径0.5mmのはんだボールパッドを形成したものを使用した。慣用の前処理を施した後、はんだパッド上に無電解ニッケルめっき皮膜を約5 μ m、置換金めっき皮膜は約0.05 μ m成膜した。

2.2 置換金めっきプロセス

無電解ニッケルめっき液は、リン含有率の異なるニッケルめっき皮膜を形成するために、A浴からG浴の7種のめっき浴を用いた。これらのニッケルめっき浴のリン含有率と特徴をTable 1に示す。また、ニッケル成膜後、置換金めっき浴として亜硫酸金ナトリウムを金属塩とするノーシアンタイプを使用し、浴温68 $^{\circ}$ C、浴pH 7.3、機械かくはん下で金皮膜形成を行った。

2.3 はんだボール接合強度測定

リン含有率の異なる2.2項に示した7種の無電解ニッケル浴を用いてFR-4基板の銅めっき膜上にニッケルを成膜し、

Table 1. P contents of nickel films and characteristics of nickel baths

	P contents	Characteristics
A Bath	about 4%	Acetic Acid+Glycine Base +Sulfuric additive
B Bath	about 6%	DL-Malic Acid+Succinic Acid Base +Sulfuric additive
C Bath	about 6%	DL-Malic Acid+Succinic Acid Base
D Bath	about 6%	Lactic Acid+DL-Malic Acid Base +Sulfuric additive
E Bath	about 8%	Lactic Acid+DL-Malic Acid Base +Sulfuric additive
F Bath	about 10%	DL-Malic Acid+Succinic Acid Base +Sulfuric additive
G Bath	about 12%	Lactic Acid+DL-Malic Acid Base +Sulfuric additive

さらに置換金めっきを施した後、はんだパッド（直径0.5 mm）に直径0.6 mmのはんだボール（Sn: 63%, Pb: 37%）をRMAタイプのフラックスを用い搭載した。さらに、置換金めっき後に200℃で1時間熱処理を施した場合も、同様の方法ではんだボールを搭載した。両者のはんだボール搭載条件は、プレヒート温度を150℃、リフロー温度を230℃とした。また、はんだ接合強度測定は、加熱式プル強度測定装置（デジ社製4000シリーズ）を使用し、プルスピード300 μ m/sで各々20か所測定を行い、その平均接合強度を算出した。

2.4 リン分布状態の観察

無電解ニッケルめっきおよび置換金めっき後のリン分布状態はオージェ電子分光法(AES)により観察した。また、Fig. 1に示すように、リンを検出するのに必要なスパッタリング時間(min)とスパッタリング速度(nm/min)よりリンリッチ層の厚さ(nm)を求めた。

2.5 無電解ニッケルめっき皮膜形態の観察

ニッケルめっき皮膜の表面形態は原子間力顕微鏡(AFM)

Thickness of P-rich layer (nm) = $T \times SR$
 T = Sputtering time for disappearing P-rich layer (min.)
 SR = Sputtering rate (nm/min.)

Fig. 1 Calculation method of thickness of P-rich layer

により観察した。ニッケル皮膜の析出形態は、置換金めっき後の評価基板を破断し、ニッケル皮膜の破壊面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。置換金めっき皮膜はく離後のニッケルめっき皮膜形態は、40℃のシアン系金はく離液に金めっきを施した基板を30秒間浸せし、金はく離後のニッケルめっき皮膜をSEMにより観察した。

3. 実験結果

3.1 はんだ接合強度

一般に、はんだ接合強度を低下させる原因としては、無電解ニッケルめっき反応時のリンリッチ層や、リフロー時にはんだ-ニッケル間に形成されるスズ-ニッケル-リン層に基づくと報告されている⁶⁾。リン含有率により、はんだ接合強度は著しく異なると考えられたが、Fig. 2に示すように、ニッケル皮膜中のリン含有率にかかわらず、A浴(4%), B浴(6%), G浴(12%)において、いずれの浴でもはんだ接合強度は十分な値が得られなかった。一方、B浴を除いてニッケル皮膜中のリン含有率が、C浴(6%)の中リソタイプから中高リソタイプのF浴(10%)では、はんだ接合強度は良好であった。また、CやF浴よりもD(6%)やE浴(8%)を用いた場合、高いはんだ接合強度を示し、さらには熱処理前後におけるはんだ接合強度のばらつきが、その他の浴と比較し相対的に小さくなっていることを確認した。これは、BおよびC浴とDおよびE浴ではニッケルの錯化剤が異なるために、ニッケル皮膜の析出形態に顕著な差異が生じたためであると考えられる。また、破壊箇所はすべてはんだとニッケル界面から生じた。この結果から、無電解ニッケルめっき皮膜中のリン含有率の制御だけでは、はんだ接合強度は向上しないことが確認された。

3.2 リンの分布状態

一般に、はんだ接合強度に及ぼす因子の1つとしてリンリッチ層があげられる。そこで、無電解ニッケルめっきと置換金めっき時におけるリン分布状態をAES深さ分析により観察し、代表例としてD浴を用いた結果をFig. 3に示す。

Fig. 2 Effects of electroless nickel plating solution on strength of solder joint

Fig. 3 AES depth profiles of deposited film after electroless nickel plating and displacement gold plating in the D solution

その他の浴についても同様にリンの分布状態を測定したが無電解ニッケルめっき後のリンの分布状態は、いずれのめっき浴を使用した場合でも、皮膜表面層にリンのリッチ層が確認された。これは、(II)式のように、次亜リン酸イオン自身が還元され、リンが生成し、このリンがニッケルめっき皮膜中に共析し、この過程において、過剰なリンがめっき最表面層に吸着、拡散し、リンリッチ層が形成されたと考えられる^{8),9)}。

一方、置換金めっき後のリンの分布状態は、無電解ニッケルめっき浴ごとに、リンリッチ層が顕著に変化した。これは、金の置換めっき時にニッケルが溶出し、リンが溶出せず残留する場合と、ニッケルとリンが同時に溶出する場合が考えられる。したがって、リンリッチ層が増大する場合と消失する場合があると推測される。そこで、各無電解ニッケルめっき浴を用い、成膜後および置換金めっき後のリンリッチ層の厚さを調べた。その結果をFig. 4に示す。低リンタイプのA浴を用いた場合、無電解ニッケルめっき時に生じたリンリッチ層が、置換金めっき時に消失した。これは、低リンタイプのニッケル皮膜中のリン含有率が低いので置換金めっき反応時に、ニッケルの溶出反応が激し

く生じ、その際、ニッケル粒子間に偏析していたリンが共に溶出したのではないかと考えられる。中リンタイプであるB, C, DおよびE浴を用いた場合、10nm程度のリンリッチ層が形成された。このように同じようなリン含有率であっても、置換金めっき後のリンリッチ層の厚さに顕著な差異が確認された。これは、BおよびC浴とDおよびE浴でニッケルの錯化剤が異なるために、ニッケルの析出状態に差異が生じ、無電解ニッケルめっき皮膜と置換金めっきとの反応性が異なったのではないかと考えられる。一方、FおよびG浴を用いた場合、20nm程度のリンリッチ層が形成された。また、リンリッチ層の厚さは熱処理に影響されないことがわかった。

3.3 リンリッチ層の増加量

以上のように無電解ニッケルめっき皮膜上に置換金めっき皮膜を成膜した際、各浴ごとにリンリッチ層の厚さに顕著な差異を生じた。そこで、置換金めっき時のリンリッチ層の変化量とはんだ接合強度との関係について調べた。その結果、Fig. 5に示すように、リンリッチ層の増加に伴い、はんだ接合強度が低下する傾向を示した。また、A浴のように、リンリッチ層が消失しても、はんだ接合強度が低下する場合が確認された。さらに、F浴のように、リンリッチ層の厚さが若干厚い場合でも、高いはんだ接合強度を示した。

Fig. 4 Effects of electroless nickel plating solution on P-rich layer formation

Fig. 5 Relationship between thickness of P-rich layer increased on gold plating and strength of solder joint

Fig. 6 Effects of 2 types of displacement gold plating solutions on P-rich layer formation and strength of solder joint

そこで、無電解ニッケルめっき浴としてE浴を用いて、シアン浴(Au-A~E)およびノーシアン浴(Au-F~G)の置換金めっきを用い、BGA基板上にニッケルおよび金めっきを行い、2種の置換金めっき後のリンリッチ層の厚さとのはんだボール接合強度の関係を調べた。その結果、Fig. 6に示すように、リンリッチ層の厚さはAとB~G間で顕著な差異が確認されたが、はんだ接合強度においては、顕著な差異が確認されなかった。これらの結果からも、はんだ接合強度は、リンリッチ層の厚さのみに関与するものではなく無電解ニッケルめっき皮膜の表面形態や析出形態もはんだ接合強度に関与することが示唆された。

3.4 ニッケルめっき皮膜の変色

次に3.1項に示した7種の無電解ニッケルめっき浴を用いてニッケルを成膜し、つづいて置換金めっきを施した際のニッケルの表面形態がどのように変化するかについて、置換金めっき皮膜をはく離し、無電解ニッケルめっき皮膜表面をSEMにより観察した。その結果をFig. 7に示す。A浴のように置換金めっき皮膜はく離後、ニッケル粒界に溝やニッケル粒子上に大きなピンホールが形成される場合は、

はんだ接合強度が低下した。また、BおよびC浴と比較し、DおよびE浴はニッケル粒界およびニッケル粒子上で黒い変色(黒化)が認められたが、高いはんだ接合強度を示し、熱処理後の接合強度の低下は見られなかった。これは、B~D浴のリン含有率は同じであっても、ニッケルの錯化剤が異なると、ニッケル析出形態が異なり、はんだ接合強度に大きく影響していることを示している。また、G浴のように、置換金めっき後に無電解ニッケルめっき皮膜に黒い変色が生じない場合でも、リンリッチ層の厚さが大幅に増加する場合は、はんだ接合強度が低下した。そのため、ニッケル粒子間に形成される溝およびニッケル粒子上に形成されるピンホールもはんだ接合強度に影響を及ぼすが、ニッケル粒子間および粒子上の黒い変色は、必ずしも、はんだ接合強度低下の主因子であるとは断定できないことを示している。

3.5 ニッケルめっき皮膜の表面形態

置換めっきは下地金属との電位差を利用し、成膜反応が進行する。したがって、無電解ニッケルめっき皮膜の表面形態および析出形態は、はんだ接合強度に大きな影響を与えると考えられる。そこで、無電解ニッケルめっき皮膜の表面形態とはんだ接合強度の関係について調べた。その結果をFig. 8に示す。本検討で使用した無電解ニッケルめっき後の皮膜の表面形態を3種類(分類I~III)に大別した。ニッケル粒界が明確に認められ、凹凸のあるニッケル皮膜を分類Iとした。また、ニッケル粒界が明瞭に認められないが平滑な部分と窪んだ部分が混在したニッケル皮膜を分類IIとした。さらには、ニッケル粒界がなく、平滑なニッケル皮膜を分類IIIとした。分類IIIのように、無電解ニッケルめっき皮膜の平滑性が向上するに伴い、はんだ接合強度が高くなる傾向を示した。これは、ニッケルめっき皮膜の粒界が低下することで、過剰なニッケルの溶出、粒界間に形成される溝の生成が抑制されたためであると考えられる。しかし、G浴のようにニッケル皮膜中のリン含有率が高く、置換金めっき後のリンリッチ層の増加が著しく大きい場合、表面形態が平滑にもかかわらず、はんだ接合強度が低下す

* () = Average pull strength: as plated/after 200°C, 1 hr.

Fig. 7 Surface morphologies of electroless nickel plating film after removal of deposited gold film

* ()=Average pull strength: as plated/after 200°C, 1 hr.

Fig. 8 AFM images of deposited electroless nickel film

ることを確認した。さらに、C浴のようにニッケル皮膜形態が平滑であっても、熱処理後のはんだ接合強度が低下する場合も確認された。一方、E浴のように粒界が明瞭に認められても、はんだ接合強度が高い場合も観察された。

3.6 ニッケルめっき皮膜の析出形態

一般には、上述の結果からニッケル析出皮膜の平滑化に伴って、はんだ接合強度は向上する傾向を示した。しかし、E浴のように析出粒界が明瞭に認められる場合でも、高いはんだ接合強度が得られた。そこで、無電解ニッケルめっき後の皮膜の析出形態とはんだ接合強度の関係について調べた。その結果をFig. 9に示す。E浴のように、ニッケルめっき皮膜の表面形態に凹凸がある場合でも断面観察の結果は層状析出であり、一方、B浴のように表面形態が平滑な場合でも、はんだ接合強度が低い場合は、柱状析出になっていることがわかった。しかも、A~C浴のように柱状析出の場合、熱処理後の強度低下が大きくなる傾向を示した。さらには、層状析出の場合でも、G浴のように、リンリッチ層が20nm以上になるとはんだ接合強度が低下することがわかった。

3.7 はんだ接合強度と各因子

以上の結果から、リンリッチ層は無電解ニッケルめっき時に形成され、さらに置換金めっき時にそのリンリッチ層の厚みが変化することがわかった。またFig. 10に示すように、はんだボール接合時に金およびニッケルの一部がはんだに拡散し、はんだ-ニッケル間にリンリッチ層が形成され、はんだ接合強度に大きな影響を与えた。そこで、はんだ接合強度に対する影響因子の関係をFig. 11にまとめた。はんだ接合強度に及ぼす主因子として置換金めっき時に形成されるリンリッチ層の厚さがあげられ、無電解ニッケルめっき皮膜の置換金めっきとの反応性、表面形態および析

Fig. 10 Formation mechanism of P-rich layer between solder and nickel

* ()=Average pull strength: as plated/after 200°C, 1 hr.

Fig. 9 Cross sectional images of deposited nickel films on copper pad

Fig. 11 Key factors for improvement of strength of solder joint

出形態も直接的もしくは間接的にはんだ接合強度に関与することを確認した。以上の結果から無電解ニッケルめっき皮膜中のリン含有率を6~8%に制御し、層状析出でしかも平滑性に優れた無電解ニッケルめっき皮膜を用いることで、良好なはんだ接合強度が得られる傾向を示した。

4. まとめ

はんだ接合強度に及ぼす無電解ニッケル-置換金めっきの影響について検討を行い、以下の結論を得た。

- 1) リンリッチ層は、無電解ニッケルめっき時に形成され、ニッケル皮膜中のリン含有率、析出形態の違いにより、さらに置換金めっき後にリンリッチ層の厚みは変化した。一方、熱処理前後ではリンリッチ層に顕著な変化は見られなかった。
- 2) 置換金めっき後のリンリッチ層の厚さが薄い方がはんだ接合強度が高くなる傾向を示した。
- 3) 無電解ニッケルめっきのリン含有率や析出形態ははんだ接合強度に大きく影響を及ぼすが、置換金めっきの影響は少ないことがわかった。
- 4) 置換金めっきを施した後の下地のニッケル皮膜形態を、金をはく離し観察した際に、ニッケル粒子間の溝や粒子上のピンホールが形成された場合、はんだ接合強度が低下した。また、ニッケル皮膜の変色とはんだ接合強度との相関性は見られなかった。
- 5) 無電解ニッケルめっき皮膜構造が層状の場合、はんだ接合強度が高くなる傾向を示した。
- 6) 無電解ニッケル-置換金めっき皮膜間のリンリッチ層が10 nm以下、析出皮膜構造が層状、表面形態が粒界フリー、さらに平滑性に優れた無電解ニッケルめっき皮膜は、良好なはんだ接合強度が得られる傾向を示した。

(2002.11.12-受理)

文 献

- 1) 珍田 聡, 宮本宣明, 吉岡 修: “無電解金めっき TAB テープ材の金めっき厚さとはんだボール接合信頼性”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **3**, No. 4, p. 308, 2000
- 2) 谷口文彦, 安藤史彦, 高島 晃: “FBGA のはんだ接合部の熱疲労および機械的信頼性”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **4**, No. 1, p. 56, 2001
- 3) 大田広徳, 百川裕希, 河野英一, 恒益喜美男, 田中靖則: “CSP 実装基板における曲げ試験での破壊モードと寿命”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **4**, No. 6, p. 519, 2001
- 4) 大和電機工業: “半導体パッケージ基板用無電解 Ni/Au めっき技術”, 最先端実装技術・パッケージング展製品技術セミナー特別講演予稿集, p. 67, 2002
- 5) 松木浩久, 井深 洋, 坂 公恭: “半導体デバイスにおける半田接合界面の TEM 観察”, 日本金属学会誌, Vol. **64**, No. 3, p. 213, 2000
- 6) 荻谷義治, 中村久美子, 大塚正久, 田中靖則: “無電解 Ni-P/Sn-Ag はんだ接合部の界面組織と機械的信頼性”, 6th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics 要旨集, p. 415, 2000
- 7) 杉崎 敬, 田嶋和貴, 佐々木 忠, 中尾英弘, 福田 豊, 木村 隆: “BGA はんだ接合に及ぼす無電解 Ni/Au 処理の影響”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **4**, No. 2, p. 124, 2001
- 8) 電気鍍金研究会編: “無電解ニッケルめっきの析出機構—無電解めっき基礎と応用—”, 日刊工業新聞社, p. 27, 2001
- 9) 田代雄彦, 山本誠二, 石川 薫, 中里純一, 本間英夫: “無電解 NiP めっき皮膜中におけるリン分布状態”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **5**, No. 4, p. 359, 2002