プリント配線板の実装用表面処理としての
置換銀めっきの現状

ジム・ケニー*, カール・ウェンゲンロス*,
テッド・アントネリス*, 川島 敏**, 永倉雅之***

*エンソン・インク, クックソン・エレクトロニクス(米国コネチカット州ウエストヘブン, CT 06516)
**メルテックス(株) 企画室(〒331-0811 埼玉県さいたま市北区吉野町 2-2-4)
***メルテックス(株) 研究部(〒331-0811 埼玉県さいたま市北区吉野町 2-3-1)

The Progression of Immersion Silver as a Final Finish for Circuit Boards

Jim KENNY*, Karl WENGENROTH*, Ted ANTONELLIS*,
Satoshi KAWASHIMA** and Masayuki NAGAKURA***

*Enthone Inc. Cookson Electronics(West Haven, CT 06516, USA)
**Business Planning Dept., Meltex Inc.(2-2-4, Yoshino-cho, Kita-ku, Saitama-shi, Saitama 331-0811)
***Research Dept., Meltex Inc.(2-3-1, Yoshino-cho, Kita-ku, Saitama-shi, Saitama 331-0811)

Keywords: Immersion Silver, PWB, Final Finish, Creep Corrosion

1. はじめに

1997年にプリント配線板業界に導入されて以来、置換銀めっきはプリント配線板の最も優れた実装用表面処理となるべく改良が重ねられてきた。置換銀めっきは、無電解ニッケルめっき/置換金めっきのような他の実装用表面処理と比較して比較的低コストで量産処理が可能であり、優れたはんだ濡れ性と信頼性を提供できる処理である。本誌でも前田らによって置換型無電解銀めっきの現状として、その諸特性が報告されている¹⁾。日本では量産実績は少ないが、欧米およびアジア、特に中国において、コンピュータ用マザーボード、携帯電話をはじめとする携帯電子機器などの民生用電子機器に使われるプリント配線板の実装用表面処理として幅広く使用されている。

本報では、プリント配線板の実装用表面処理としての置換銀めっき処理の最近の動向について解説する。

2. 置換銀めっきの諸特性

2. 1 めっき工程

表1にプリント配線板用置換銀めっき工程の例を示す。置換銀めっき処理工程は、無電解ニッケルめっき/置換金めっき工程と比較して、低温で処理が行われ、処理時間が短いという特徴を持つ。処理装置は、浸漬ラインまたは水平コンベヤ装置のいずれも適用可能であるが、量産性と小径BVH内への均一析出性を考慮すると水平コンベヤ装置の使用が好ましい。この時、すべての市販置換銀めっき処理が、表1で示した工程同様に行われるわけではないことに留意する必要がある。各社の市販プロセスは、性能特性を発現・維持するために、それぞれに独自の前処理や後処理、あるいは温水洗浄が必要とされている。量産に当たっては、使用中のプロセスのカatalog・技術資料に記載された推奨工程に従って処理を行い、要求性能を担保する必要がある。

2. 2 はんだ接合性

歴史的にみて、置換銀めっき皮膜は優れたはんだ濡れ性をもたらすものとして知られており、充分なはんだ接合強度が得られることが認められている。図1に膜厚を変化させた置換銀めっき膜でののはんだ接合性を示す。いずれの膜厚でも置換銀めっきは無電解ニッケルめっき/置換金めっき皮膜と同等のシア強度を示し、接合前に3回のリフロー処理を行った後にはんだ接合を行った場合でも強度の劣化は認められない。一般に、プリント配線板は実装のためのリフロー処理以前に、導電性熱硬化インク塗布処理等が施されるため、実装用表面処理皮膜は複数回の熱サイクルに耐えうる能力が求められる。

表1 置換銀めっき処理の処理工程例

工 程	推奨装置	処理温度	処理時間
脱 脂	スプレー	30℃	1～2分
水 洗	スプレー	室温	1～2分
ソフトエッチ	浸漬スプレー	30℃	1～2分
水 洗	スプレー	室温	1～2分
プリディップ	浸漬スプレー	40℃	0.5～1分
置換銀めっき	浸漬スプレー	50℃	2～4分
純水水洗	スプレー	室温	1～2分
乾 燥	温 風	80℃	1～2分

図1の結果および量産現場での実績によって、現代の置換銀めっきは十分な耐熱性があることが示されている。

置換銀めっき膜は、長期間放置後も十分な実装性を維持することが確認されている。最近ではプリント配線板はんだ接合部の機械的ストレスに対する耐性の検証方法として高加速寿命試験(Highly Accelerated Life Test, HALT)が考案され、評価に用いられ始めている^{2),3)}。置換銀めっきに関して、MurphyはHALT法を採用し、複数の実装用表面処理と比較検証している⁴⁾。Murphyは、プリント配線板へ銅製のフィンをはんだ接合したテスト基材に、熱サイクル、振動、ねじり応力を一定のパターンで加え、テスト基材に加えられたエネルギーを積算し、接合不良が発生した時点の積算エネルギーの大きさで、はんだ接合部の機械的ストレスへの耐性を定量的に求めている。表2にめっき直後とめっき処理後四ヶ月放置した置換銀めっき膜のはんだ接合性の評価結果の一例を示す。めっき処理後四ヶ月放置した置換銀めっき膜ではんだ接合が破壊されるまでに積算されたエネルギーは、めっき直後の皮膜で測定された値と大差なく、両者はほぼ同等のはんだ接合強度を示し、長期間放置後も十分な実装性が維持されていることがわかる。

2. 3 ワイヤーボンディング特性

実装用表面処理にはんだ接合性に加えてワイヤーボンディング接合性が求められる場合がある。図2に置換銀めっき膜へ金ワイヤーボンディングを施した結果を示す。めっき直後から約一ヶ月間放置した置換銀めっき膜まで、平均70 mN以上の良好なワイヤーボンディング接合性を示し、また、破断モードもワイヤー線の断線に起因するものであり、置換

表2 HALT法による置換銀めっき処理のはんだ接合性評価の例⁴⁾

条 件	不良発生時の平均積算エネルギー(N・m)
めっき直後	642
めっき後四ヶ月放置	542

はんだ接合部の距離：25 mm

図1 Sn-Ag-Cu はんだ接合でのシア強度
はんだボール：Sn-3.0 Ag-0.5 Cu
パッドサイズ：0.5 mmφ
リフロー温度条件：160-250℃
環境試験：リフロー 0回、3回
測定回数：10回
シア強度測定条件：移動速度 200 μm/秒

銀めっき膜は良好なワイヤーボンディング特性を示すことが確認されている。

2. 4 ガルバニックアタック

プリント配線板の実装用表面処理として置換めっきを用いる場合、レジスト下部にガルバニックアタックと呼ばれる置換反応特有の界面浸食が発生することがある。図3にガルバニックアタックが顕著に発生した部分の金属顕微鏡写真を例として示す。この例のようにめっき条件によっては、レジスト下部で著しい侵食が進行することがある。ガルバニックアタックは、置換銀めっきの組成およびめっき条件を最適化することで低減することが可能である。図4に最適化した組成の置換銀めっき浴でのめっき処理時間と置換膜厚およびガルバニックアタックによるパターン浸食の関係を示す。処理時間の増加にともない、めっき膜厚は直線的に増加する一方、処理時間6分まではガルバニックアタックによるパターンの細線化はほぼ発生せず、処理時間が6分を超えるとガルバニックアタックにより急速にパターンの浸食が進むことがわかる。この関係から、置換銀めっきの標準的な処理時間2

図2 金ワイヤーボンディング接合強度測定結果
置換銀めっき膜厚：0.3 μm
ワイヤー：金線 99.99%
ボールボンディング方式
基板放置条件：室温、開放環境で放置

～4分の範囲では、ガルバニックアタックを懸念することなくめっき処理が可能であることがわかる。

2. 5 電気化学的マイグレーション

置換銀めっきをプリント配線板に用いる場合、銀の特性から電気化学的マイグレーション(Electro Chemical Migration, ECM)の発生による絶縁抵抗の低下が懸念されていた。このため、さまざまな研究機関によって置換銀めっき膜のECM評価が実施されてきた。その結果、置換銀めっき膜は米国電子回路協会(IPC)ECM試験法、Bellcore ECM試験法など、複数のECM試験規格で評価されているが、ECMを発生しないことが確認されている。筆者らも、アッセンブリ業界で最も厳しいと考えられているHewlett Packard社のEL-EN-861-00 ECM試験方法でさまざまなフラックス、はんだペーストと組み合わせて置換銀めっき膜を評価したが、ECMが発生する兆しは認められなかった。同様の試験は、現在でも月次で実施し続けているがECMによるパターン間絶縁抵抗の低下は認められていない。

アメリカ保険業者安全試験所(Underwriters Laboratories, UL)はIPCと共同で2001年より置換銀めっき膜のプリント配線板の実装用表面処理への適合性を評価してきた⁵⁾。未処理の銅回路、無電解ニッケルめっき/置換金めっき処理および置換銀めっき処理を電圧印加試験および恒温恒湿試験で比較した結果から、置換銀めっきがECMを起こす可能性

は無電解ニッケルめっき/置換金めっき処理と同程度以下であると結論付けた。この結果として、ULは2006年10月、置換銀めっきに関して個別の製造所における認定試験は不要であるとの決定を下し、現時点では認定試験免除が決定され、実装用表面処理として置換銀めっきを実施していることをULに通知することのみをプリント配線板処理業者に要求している。

2. 6 Creeping 腐食

近年の環境規制に対応するため、実装用表面処理においては急速に鉛フリー化が進行し、長年の実績があるはんだ組成、フラックス組成、めっき処理の諸条件、リフロー条件が数年のうちに同時に大きく変化した。このため、現在は電子機器が置かれるすべての環境で十分な信頼性が確保できていることが保証できない可能性が考えられる。表面処理に限らず多くの技術において、新たに発生した不良モードへの対策が現在でも進行しつつあるといえる。Schuellerは、ゴム製造業、製紙工業、肥料製造業で発生したコンピュータおよびハードディスクドライブの不良解析から、プリント配線板が非常に厳しい環境におかれた場合、銀は導電性塩を経時的に生成することがあることを明らかにした⁶⁾。置換銀めっき皮膜は、硫黄雰囲気では電気的なバイアスがない条件でもわずか数週間のうちに導電性塩の形成をとまなう著しい腐食(Creeping 腐食)が進行することを報告し、模擬的な評価方法を提案している。

2. 7 防錆皮膜による耐食性向上

一般的にめっきの耐食性向上策としては、後処理での防錆皮膜の形成が考えられる。置換銀めっき後に施される防錆皮膜は銀の酸化を抑制し、本来は変色しやすい傾向を持つ置換銀めっき膜の経時的な外観劣化を改善することがよく知られている。防錆皮膜を形成するためには、比較的単純な構造の有機化合物が使用され、後処理工程は置換銀めっき処理工程の中に組み込まれて用いられることが多い。このような銀めっき用防錆皮膜が実装用表面処理向けに最初に開発されたころには、不十分な耐変色性を改善し、置換めっきしたプリント配線板を遠隔のアッセンブリ業者まで輸送可能とすることが目的とされていた。しかしながら、防錆皮膜に選ばれた化合物は複数回の熱サイクルに耐えるほど充分耐熱性があるものではなく、長期間の保護にも耐えうるものではなかった。一、二回の加熱処理で防錆皮膜分子は著しく損壊し、長期間の保護能力を失ってしまう。

表面処理の各種機能を考えると、以下が防錆皮膜として達成すべき性能であると考えられる。

- (1) 非常に汚染された環境で腐食防御性能を改善すること
- (2) 複数回のリフローに耐えるための高温耐性を持つこと
- (3) はんだ濡れ性に対して悪影響をもたらさないこと
- (4) 接触抵抗に対して悪影響をもたらさないこと
- (5) 既存の処理装置で使用する程度に高速な処理であること
- (6) 処理のコストが処理性能に見合うものであること

これらの要求性能を満たす防錆皮膜として、自己組織化単分子膜(Self Aligning Molecules, SAM)が検討されている。図5に示すように、ある化合物分子が基材に親和性を持つ官

図3 ガルバニックアタック発生事例

図4 処理時間と置換銀めっき膜厚およびガルバニックアタックによる配線幅減少比率の関係

図6 Dell法⁶⁾による硫黄雰囲気下での腐食試験
a) 高温処理用有機保護皮膜
b) SAMによる防錆皮膜処理を施した置換銀めっき膜

図5 SAMの模式図

能基を持ち、かつ分子同士が相互作用を示す場合、基材表面にこの分子が結合、分子同士が組織化して単分子膜を形成することができる。分子のもう一方に異なる機能を持つ官能基を持つ場合、単分子膜の表面でこの官能基の特性を示す機能性膜を得ることができる。SAMは表面処理において評価され始めており、たとえば逢坂らは親水化した樹脂表面にSAMを成膜し、その表面に無電解めっき用の触媒を担持させたのちに無電解めっきを施し、樹脂表面での無電解めっき密着性の改善を行っている⁷⁾。

銀と親和性を持つ官能基と非親水性の官能基の二種の異なる官能基を持つ分子で形成されたSAMを置換銀めっきの防錆皮膜処理に利用すると、腐食性環境での電子部品の性能劣化を低減される可能性が見出されている。図6は市販の高温処理用有機保護皮膜とSAMを用いた後処理剤で防錆皮膜形成を行った置換銀めっき膜の耐食性を、前述のCreeping腐食を再現するDell法⁶⁾によって比較した結果である。同一環境におかれたサンプルのうちSAMで防錆皮膜処理をした置換銀めっき膜では腐食の発生が認められていない。この防錆皮膜ははんだ濡れ性に影響を与えないことが確認されており、生産ラインでのテストでも防錆皮膜を付加することによるはんだ濡れ性の変化は認められていない。防錆皮膜処理を行った置換銀めっき膜は、はんだ接合を行わない端子に対してアッセンブリ工程後もより高い耐変色性を示し、表面保護

のために選択された分子は優れた熱安定性を示すことから、複数回のリフロー処理後にも耐えうると考えられる。表面に防錆皮膜を形成した後も、接触抵抗は通常の置換銀めっき膜と同等であることが確認されている。この防錆皮膜によって潤滑性が付与されるため、コネクタ接点等に対する適応性も高まると考えられる。

3. おわりに

実装用表面処理としての置換銀めっきプロセスは、プリント配線板業界での要求を満たすように改良、改善が加えられ、現在でも新たな要求を満たすべく改良が加えられている。このような改良によって、今後も置換銀めっきプロセスはその利用領域を拡大してゆくと考えられる。

謝 辞

本稿にあたりまして、Dr Joe Abys, Chief Technology Officer Enthone および Shenliang Sun, Contributing Scientist Enthone のアドバイスをいただきました。深く感謝いたします。

(2008-6-2 受理)

文 献

- 1) T. Maeda and T. Kamitamari ; *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, 58, 101 (2007) (In Japanese).
- 2) A. Hapoya ; *Yousetsu Gijyutsu*, 55, 66 (2007) (In Japanese).
- 3) K. Kaji, K. Someya ; *Toshiba Review*, 62, 18 (2007) (In Japanese).
- 4) T. Murphy ; *Proc. SMTA International 2006* (Surf. Mount Technology Association, 2006).
- 5) <http://www.ul.com/pwb/silver.html>
- 6) R. Schueller ; *Proc. SMTA International 2007* (Surf. Mount Technology Association, 2007).
- 7) M. Yoshino, T. Masuda, J. Sasano, I. Matsuda and T. Osaka ; *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, 55, 960 (2004) (In Japanese).