研究論文

新規無電解薄膜ニッケル/金めっきプロセスによる はんだ接合特性の改善および改善メカニズムの解明

加藤 友人^{a,c,*}, 寺島 肇^c, 渡邊 秀人^c, 渡邊 充広^b, 高井 治^{a,b}, 本間 英夫^b

^a 関東学院大学 大学院工学研究科 (〒 236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

^b 関東学院大学 材料・表面工学研究所 (〒 236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦 1-1-1 横浜金沢ハイテクセンター内)

^c 小島化学薬品(株) 表面技術事業部 (〒 350-1335 埼玉県狭山市柏原 337-26)

Study on Improvement of Solder Bonding Characteristics and Analysis of Improved Mechanism using New Electroless Thin Ni/Au Plating Process

Tomohito KATO^{a,c,*}, Hajime TERASHIMA^c, Hideto WATANABE^c,
Mitsuhiro WATANABE^b, Osamu TAKAI^{a,b} and Hideo HONMA^b

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

^b Material & Surface Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University(Yokohama Kanazawa High-Tech Center, 1-1-1, Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0004)

^c Kojima Chemicals Co., LTD.(337-26, Kashiwabara, Sayama-shi, Saitama 350-1335)

Fine pattern formation ($L/S = \text{less than } 50 \mu\text{m}$) using electroless nickel/gold plating, extraneous nickel deposition on the resin area of a fine pattern is often observed because of residual palladium catalyst on the patterns. Thinner nickel plating was applied to solve the problem. However, a tendency for local nickel corrosion caused by the immersion gold plating step increases. Also, the solder connection reliability decreases compared to conventional nickel/gold processing. Accordingly, this study investigated the influence of palladium catalyst deposition conditions on electroless nickel/gold plated film properties. We propose direct electroless nickel strike plating on copper patterns without the palladium catalyst. Generally, solder bonding strength with electroless thin nickel /gold plating decreased concomitantly with increased palladium catalyst treatment time. In contrast, the nickel strike plating time does not influence solder bonding strength. Uniform nickel deposition and good solder bonding strength were achieved by applying the electroless nickel strike plating method.

Keywords : Thin Electroless Nickel/Gold Plating Process, Electroless Nickel Strike Plating, Covering of Nickel Plated Film, Intermetallic, Solder Ball Shear Strength

1. 緒 言

近年、電子機器の高機能化に伴い、電子部品を搭載するプリント回路基板の高密度実装化が進み、配線の微細化および狭ピッチ化が要求されている¹⁾。一般に、銅配線の耐食性や部品実装における接続信頼性を高めるために無電解ニッケル/金めっきプロセスが施されている。しかしながら、無電解ニッケルめっきの前処理時において、銅配線間の樹脂上に残留したパラジウム触媒により、銅配線外にニッケルの異常析出が生じ、ニッケル/金めっき後に配線が短絡しやすくなる²⁾。この問題を解決するために、無電解ニッケルめっき皮膜を薄膜化し、無電解金めっきを施す手法³⁾が採用されている。しかしながら、ニッケルめっき皮膜を薄膜化するとニッケルの析出状態が下地銅表面状態に影響されやすくなり、不均一な表面形態になりやすい。したがって、置換型無電解金めっき反応が不均一に進行するため、ニッケル局部腐食が進行し易

くなり、はんだ接合特性が低下する⁴⁾。したがって、高密度銅配線へ無電解薄膜ニッケル/金めっきプロセスで良好なはんだ接合特性を得るためには、これらの問題を解決する必要がある。

一般に、銅上に析出する無電解ニッケルめっき皮膜状態は、銅表面の活性度や無電解ニッケルめっき反応時の水素ガス状態に影響され、正常な無電解ニッケルめっき皮膜を得るためには、下地銅配線の表面形態やパラジウム触媒金属付与状態を安定化させることが重要である^{5),6)}。汎用の塩酸タイプや硫酸タイプのパラジウム触媒金属溶液中には、パラジウムイオン、無機イオンおよび有機イオンなどの化学種が存在する⁷⁾。銅上へのパラジウム置換析出反応時に、これら化学種は、非線形拡散により特に配線端部、独立微小電極およびグランド電極に析出が集中する傾向となる⁸⁾。その結果、これらのめっき部において、銅過剰溶解やパラジウム触媒の過剰吸着が生起する。したがって、パラジウム触媒金属付与の条件をコントロールすることにより均一なニッケルの析出を得ることが重要である⁹⁾。既に、銅回路上へ無電解ニッケルめっきをす

* E-mail : mscenter@kanto-gakuin.ac.jp

る際、パラジウム触媒を用いないプロセスとして、無電解ニッケルストライクめっきを用い、析出する無電解ニッケルめっき皮膜の構造が変化し、本めっき工法を無電解ニッケル/金めっきプロセスに適用した場合、従来プロセスと比較して、はんだ接合特性が改善することを確認した¹⁰⁾。そこで、本報では、無電解薄膜ニッケル/金めっき皮膜の皮膜特性に及ぼす無電解ニッケルめっきプロセスにおける触媒金属付与工程での銅溶解挙動や各触媒金属付与の影響について調査した。更に、本工法におけるはんだ接合強度の改善メカニズムについて考察した。

2. 実験方法

2.1 評価用無電解ニッケル/金めっき基板の作製方法

本検討では、L/S が 30 ～ 50 μm の配線や電位差を発生する独立電極が存在するプリント回路基板を評価基板とした。その評価基板を酸性脱脂、エッチング、デスマットを施した後、各種の触媒金属溶液により銅配線上に各触媒を付与した。その際に使用した触媒金属溶液は、表 1 に示した組成の、塩酸タイプパラジウム触媒金属溶液、硫酸タイプパラジウム触媒金属溶液、および無電解ニッケルストライクめっき液(以下、ニッケルストライクプロセス)の 3 種類である。その後、無電解ニッケルめっき液(リン含有率 6 ～ 8 wt%)を用い、各種触媒金属溶液を用いて触媒金属を付与した銅配線パターン上に無電解ニッケルめっき皮膜を 0.5 μm 成膜し、シアンタイプの置換型無電解金めっき液(以下、置換金めっき)を用いて、ニッケル皮膜上に 0.05 μm の金めっき皮膜を成膜した。なお、各工程間にて評価基板の水洗を行った。本検討では、触媒金属イオンの過剰吸着を想定するために、触媒金属溶液への基板浸漬時間を 60 秒と 180 秒施し、各評価基板を作製した。

2.2 はんだボール接合強度測定方法

無電解ニッケル/金めっきを施した評価基板を用い、175 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間熱処理し、パッド径 0.6 mm、ピッチ 1.3 mm のはんだボールパッドにロジンフラックスを塗布し、ボール径 0.7 mm の鉛フリータイプ(Sn-3.0Ag-0.5Cu)のはんだボールを搭載した。その後、リフロー炉(株式会社日本パルス技術研究所製 RF-330)を用いて基板にはんだボールを実装した。はんだボールシエア強度測定機(株式会社レスカ製 PTR-1102)により、シエア速度 300 $\mu\text{m}/\text{秒}$ で各 20 点測定を行い、平均はんだ接合強度を算出した。FE-SEM(株式会社日本電子、JSM-7000F)および EDS (日本電子株式会社製 JED-2300F)を用い、はんだボールシエア強度測定後の破断面を観察し、破断モードを調べた。

2.3 はんだ接合部分の金属組成分析

はんだボール実装後の評価基板を 5 mm $\times$ 5 mm にカット

した後、冷間埋め込み樹脂でコーティング後、クロスセクションポリッシャ(株式会社日本電子製 SM-09010)にて断面研磨し、めっきとはんだボールの接合界面を露出させ、FE-SEM および EDS により、はんだ接合部分の各金属組成分析を行った。

2.4 触媒金属付与工程における銅溶解挙動の観察

各触媒金属付与工程時における銅溶解挙動を観察するため、電気化学測定装置を用いた各触媒金属溶液中の銅のアノード分極測定を行った。その後、触媒金属析出後の銅電極の表面状態および無電解ニッケルめっき後銅皮膜断面状態を FE-SEM で観察した。

アノード分極測定条件は以下のようである。作用極は、シーリングを施し評価面積を 10 mm $\times$ 10 mm とした銅板を用いた。参照極には銀/塩化銀電極を、対極には白金線を使用した。電解質溶液に各触媒金属溶液を用い、定電位電解装置(北斗電工株式会社製 HAL-3001)でアノード分極を行った。

更に、無電解ニッケルめっき後の評価用基板を 5 mm $\times$ 5 mm にカットした後、冷間埋め込み樹脂でコーティングし、クロスセクションポリッシャで断面研磨した後、銅/ニッケルの界面状態を FE-SEM で観察した。

2.5 銅電極上における各触媒金属の析出状態の観察

触媒金属付与工程後における銅電極上の触媒金属の析出状態の確認には、オージェ電子分光装置(株式会社日本電子、JAMP-9510F)を用いて、各触媒金属溶液で触媒金属付与を 60 秒行った後、銅電極上の触媒金属析出量を測定した。

2.6 無電解ニッケルめっき皮膜の成膜性評価

無電解ニッケルめっき皮膜の欠陥部分を起点に下地金属を優先的にアノード溶解させ、めっき皮膜の成膜性を調べた。作用極は、シーリングを施し評価面積を 10 mm $\times$ 10 mm の銅板を用い、各触媒金属溶液で銅上に触媒金属を付与した後、無電解ニッケルめっき皮膜を 0.5 μm 成膜させたものを用いた。参照極には銀/塩化銀電極を使用した。電解質溶液には 1 g/L シアン化カリウム水溶液を用いた。各めっき皮膜を電解質溶液に浸漬し、定電位電解装置を用い、25 $^{\circ}\text{C}$ 、300 rpm で定電位逆電解を 30 分間行い、下地金属の溶出挙動を調べた。その際、定電位逆電解後、電解質溶液中のニッケルおよび銅濃度を ICP (株式会社日立ハイテクサイエンス製 PS3520)にて測定した。無電解ニッケルめっき皮膜を定電位逆電解した場合、下地の銅皮膜が優先的に溶解されるが、ニッケル皮膜の溶解も伴う。そこで、ICP の測定値から以下の式を用いることで、ニッケル皮膜の成膜性を評価した。

$$\text{銅溶出比}(\%) = \left[\frac{\text{銅濃度}(\text{mg}/\text{dm}^3)}{\text{銅濃度}(\text{mg}/\text{dm}^3) + \text{ニッケル濃度}(\text{mg}/\text{dm}^3)} \right] \times 100$$

Table 1 Bath composition of various catalyst solution

Electroless Ni strike plating solution		HCl type Pd catalyst solution		H ₂ SO ₄ type Pd catalyst solution	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	$0.1 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$	PdCl ₂	$0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$	PdSO ₄	$0.3 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$
C ₂ H ₇ N·BH ₃	0.07 mol/dm ³	HCl	0.4 mol/dm ³	H ₂ SO ₄	0.05 mol/dm ³
H ₃ BO ₃	0.16 mol/dm ³	Temperature	25 $^{\circ}\text{C}$	Temperature	25 $^{\circ}\text{C}$
Malic acid	0.015 mol/dm ³				
pH	9.0				
Temperature	35 $^{\circ}\text{C}$				

3. 実験結果と考察

3. 1 はんだボール接合強度に及ぼす触媒金属付与プロセスの影響

無電解ニッケル/金めっきを行う場合、前処理およびめっき工程において、電極素材の溶解反応や化学種の吸着反応および析出反応が生じ、電極サイズや電極間における電位差により、金属の析出挙動が異なる⁸⁾。本検討では、触媒金属付与工程時における触媒金属溶液中化学種の微小電極への吸着に着目し、触媒金属付与時間を通常よりも長時間行うことで、微小電極における触媒金属および化学種の過剰吸着を再現し、過剰吸着が無電解ニッケル/金めっき皮膜の析出特性に与える影響について調べた。そこで、各触媒金属付与工程を用いた無電解ニッケル/金めっき皮膜のはんだボールシェア強度を測定した。

図1に示したように、塩酸タイプのパラジウム触媒金属溶液を用い、従来のニッケル膜厚5 μm の無電解ニッケル/金めっき皮膜を形成した場合、触媒金属付与時間60秒および180秒におけるそれぞれのはんだボールシェア強度は、同程度の値を示し、過剰な触媒金属付与の影響は認められなかった。パラジウム触媒金属溶液を用い、無電解ニッケルめっき

Fig. 1 Relationship between solder ball shear strength on each catalyst treatment condition.

皮膜を0.5 μm 成膜した後に置換金めっきを行った場合、触媒金属付与時間が長くなるにつれ最低はんだボールシェア強度が低下する傾向を示した。特に、塩酸タイプのパラジウム触媒を使用した場合、ニッケル膜厚5 μm の無電解ニッケル/金めっき皮膜と比較して、最低はんだボールシェア強度が約30%低下することを確認した。更に、はんだボールシェア強度値の標準偏差を求め、3 σ 値で強度ばらつきを比較した場合、ニッケル膜厚が5 μm のプロセスと比較して、ばらつきが増加することを確認し、特に、塩酸タイプのパラジウム触媒金属溶液を使用した場合、ばらつきが約2倍に増加した。

一方、触媒金属付与工程にニッケルストライクプロセスを用いた場合、触媒金属付与時間180秒のはんだボールシェア強度は、触媒金属付与時間60秒のはんだボールシェア強度と同等の値を示し、触媒金属付与が過剰になった場合でもはんだ接合強度が安定であることを確認した。更に、ニッケルめっき皮膜が5 μm の無電解ニッケル/金めっき皮膜のはんだボールシェア強度と比較した場合でも、ニッケルストライクプロセスを用いた場合の平均はんだボールシェア強度および最低はんだボールシェア強度は良好な値を示した。

また、はんだボールシェア強度測定後の電極表面をEDSで元素分析を行った結果、すべてのめっき条件において、はんだ破壊モードは、はんだ-はんだ間での破壊となり、触媒金属付与プロセスによる差異は見られなかった。

3. 2 はんだ接合部断面の金属組織観察

上述のように、無電解ニッケルめっき反応を生起するために用いる触媒金属溶液によって、触媒金属付与時間が長時間になった際のはんだ接合強度の挙動が異なることを確認した。近年、はんだ接合部分の金属組織がはんだ接合強度に関与する報告が多数ある^{11)~13)}。そこで、各触媒金属工程から得られたニッケル/金めっき皮膜におけるはんだ実装時の金属組織をEDSで調べた。図2に示したように、触媒金属としてニッケルを用いた場合、はんだ接合界面のはんだ側に(Cu, Ni)₆Sn₅を主体とする金属間化合物が形成されており、対して、

Fig. 2 SEM images of cross section at the BGA jointed area.

銅皮膜側における金属間化合物の形成が抑制されていた。また長時間の触媒金属付与でも銅皮膜側の金属間化合物の形成が抑制されており、触媒金属付与時間による金属間化合物形成状態の差異は見られなかった。触媒金属としてパラジウムを用いた場合、塩酸タイプおよび硫酸タイプともに、金属間化合物ははんだ接合界面のはんだ側だけでなく銅皮膜側にも観察され、不均一な膜厚形状であった。長時間の触媒金属付与によって金属間化合物の膜厚がより不均一に増加し、更に、はんだ接合面の銅皮膜側にボイドが形成されていた。長時間のパラジウム触媒金属付与によるはんだ接合強度の低下は、はんだ/銅皮膜界面の銅皮膜側にて観察された不均一な膜厚形状の金属間化合物およびボイドに起因するものと示唆された。

3. 3 各触媒金属付与工程における銅皮膜の溶解挙動の観察

はんだ接合部断面観察の結果、各触媒金属付与溶液によってはんだ接合界面における金属間化合物形成状態およびボイ

Fig. 3 Dissolution behavior of Cu film by anodic polarization in each catalyst solution.

- (a) HCl type Pd catalyst solution
- (b) H₂SO₄ type Pd catalyst solution
- (c) Ni strike plating solution

ド発生状態に差異を確認した。はんだ接合界面の銅皮膜側で観察されたボイドは、触媒金属付与工程によって形成されたものと推測される。そこで、ボイドの発生要因を調べるため、各触媒金属付与溶液中における銅の溶解挙動をアノード分極法により調べた。

図3に示したように、塩酸タイプおよび硫酸タイプのパラジウム触媒金属溶液にて銅皮膜を浸漬し印加電圧を貴方向に走査した際、銅皮膜溶解によるアノード電流密度の急激な立ち上がりが確認され、銅が溶解しやすいことが示唆された。一方、ニッケルストライクプロセスでは、印加電圧を貴方向に走査した際にアノード電流密度がほとんど増加せず、パラジウム触媒の場合と比較して銅が非常に溶解しにくいことが確認された。

次に、ボイドの形成状態を調べるため、各触媒金属付与後の銅皮膜表面および無電解ニッケルめっき皮膜の断面をFE-SEMを用いて観察した。図4(a), (b)に示したように、ニッケルストライクプロセスでは、触媒金属付与処理を180秒施した場合でも、銅電極表面および銅/ニッケル界面で腐食やボイドは観察されず、長時間の触媒金属付与によって過剰な銅皮膜の溶解は起きにくいことが確認された。一方、パラジウム触媒金属付与処理を60秒施した場合、銅表面に点状や粒界状の腐食部分が多く観察され、更に、触媒金属付与処理時間の増加により、腐食部分の発生数が増加する傾向を示した。銅/ニッケル界面の観察の結果、上記の腐食は無電解ニッケルめっき後にボイド形状となり、深さは約0.2 μmにまで到達していることが確認された。

パラジウム触媒金属溶液は多くの塩素イオンまたは硫酸イオンを含有し、触媒金属付与時にそれらの成分が銅を溶解しやすい。またパラジウムの析出は銅との置換反応であるために局部的に銅が溶解し、結果、銅皮膜にボイドが多く形成された。ニッケルストライクプロセスにおいて、ニッケル触媒の析出反応は還元剤による還元析出であるため、銅皮膜の腐食を抑制し、銅皮膜にボイドが形成されなかったと推察された。

Fig. 4 Surface morphology and cross sectional SEM images of plated films after each catalyst treatment

- a) Cu surface after each catalyst treatment
- b) Cu/Ni plated films

3. 4 めっき皮膜成膜性状態に及ぼす触媒金属付与工程の影響

上述の結果より、各触媒金属付与工程による下地銅皮膜の溶解挙動が異なることを確認した。無電解ニッケルめっき皮膜の成膜性状態は、下地皮膜の状態や触媒金属付与状態の影響を受ける^{5),6)}。そこで、銅皮膜上における触媒金属の被覆状態を観察するため、各触媒金属付与工程後の銅表面を、AESを用いて元素分析を行った。ニッケルストライクプロセスにて触媒金属付与処理 60 秒施した銅表面のニッケルおよび銅の存在比率は、ニッケルが 96.5 atm%，銅が 4.5 atm%の値を示した。触媒金属付与処理 180 秒施した場合、銅表面上におけるニッケルの析出が進行し、銅表面のニッケルの存在率が 100 atm%となり、銅は検出されなかった。これは、ニッケルストライクプロセスにおけるニッケルが銅皮膜全面で還元析出するためと推測される。一方、塩酸タイプのパラジウム触媒金属付与処理 60 秒における銅表面のパラジウムおよび銅の存在比率は、パラジウムが 23.4 atm%，銅が 76.6 atm%であった。触媒金属付与処理 180 秒ではパラジウムが 30.0 atm%，銅が 70.0 atm%となり、ニッケルストライクプロセスよりも銅皮膜に対する被覆率が低いことが確認された。銅上におけるパラジウム析出は置換反応であるため、銅表面に局所的に析出していることが推測される。

次に、各触媒金属付与工程で形成した無電解ニッケルめっき皮膜の成膜状態について、定電位逆電解法を用いて調べた。図 5 に示したように、塩酸タイプのパラジウム触媒で作製された無電解ニッケルめっき皮膜は、逆電解によって下地の銅

皮膜が優先的に溶出しやすく、銅溶出比は 3.5 % の値を示した。また触媒金属付与処理時間が長時間になることで、銅溶出比が増加する傾向を示した。これは、パラジウム触媒金属付与において、銅皮膜上に局所的なパラジウム触媒およびボイドが形成されたことで、後続の無電解ニッケルめっき時にめっき析出反応が局所的に進行し、その結果、ノジュールや欠陥が多いニッケル皮膜が成膜されたためと考えられる。一方、ニッケルストライクプロセスの場合、パラジウム触媒金属付与プロセスよりも 30 % 低い値の銅溶出比を示し、また触媒金属付与時間が長くなった場合でも銅溶出比の増加は確認されなかった。銅皮膜全面に析出したニッケル触媒によって、後続の無電解ニッケルめっき反応が銅皮膜全面で進行し、ノジュールや欠陥が少なく成膜性の高いニッケルめっき皮膜形成が可能であった。その結果、パラジウム触媒金属付与プロセスよりも銅溶出比が低かったと考えられる。

無電解ニッケルめっきの成膜状態は、後続の置換金めっきの成膜状態や下地ニッケル局部腐食状態に影響を与えることが報告されている¹⁴⁾。次に、無電解ニッケル/金めっき皮膜後におけるニッケル局部腐食挙動の観察を行った。図 6 に示したように、パラジウム触媒金属付与の場合、成膜性の低い無電解ニッケルめっき皮膜上に置換金めっきを施したことで、下地ニッケル局部腐食が多く観察され、下地ニッケル局部腐食の深さは 0.3 μm であった。一方、ニッケルストライクプロセスは成膜性の高い無電解ニッケルめっき皮膜のため、置換金めっき時におけるニッケル局部腐食の深さが、パラジウム触媒金属付与プロセスを適用したものと比較して 1/3 であった。

以上の結果から、各触媒金属付与プロセスによる無電解薄膜ニッケル/金めっき皮膜形成のメカニズムを推察した。図 7 に示したように、パラジウム触媒金属付与プロセスを適用した場合、はじめに銅配線上にパラジウム置換析出が進行する。その際、非線形拡散反応の影響を受けて触媒金属溶液中の化学種が銅表面の凸部分に集中するため、パラジウム触媒核発生の集中・凝集、銅皮膜溶解およびパラジウム触媒核が不均一であるために、無電解ニッケルめっき時に銅-ニッケル間でボイド形成が起こる。またパラジウムは水素吸蔵性を有するため¹⁵⁾、無電解ニッケルめっきの初期反応時、活性度の高いパラジウム触媒核により急激にニッケルめっき反応が進行し、ノジュールや皮膜粒界の多い無電解ニッケルめっき皮膜が形成される。その結果、後続の置換金めっき時、ニッケル局部腐食反応が深さ方向に進行し、はんだ接合時にはんだ/銅界面に不均一な金属間化合物が形成したことで、はんだ接合強度の低下が生じたものと考えられる。

Fig. 5 Result of electrolytic corrosion test of electroless Ni plated films by each catalyst treatment condition.

Fig. 6 Cross sectional SEM images of Ni/Au plated films by each catalyst

Fig. 7 Mechanism schematic of electroless Ni/Au film formation in each catalyst process.

一方、ニッケルストライクプロセスを適用した場合、無電解ニッケルストライクめっき浴は還元タイプであるために、銅溶解を抑制しながら、銅配線全面にニッケルストライク膜を形成する。ニッケルは水素吸蔵性がパラジウムよりも低い¹⁵⁾、無電解ニッケルめっき反応が均一に進行し、平滑で粒界の少ないニッケル皮膜が形成される。その結果、置換金めっきでは、下地ニッケル局部腐食が少なく、微細で緻密な金めっき皮膜が得られる。ニッケルストライクプロセスは、触媒吸着量によってニッケル析出皮膜特性が変化しないことから、皮膜欠陥の少ないニッケル/金めっき皮膜形成が可能であり、はんだ接合特性に優れることが分かった。

4. 結 言

無電解ニッケルめっきの触媒として無電解ニッケルストライクめっき浴を無電解薄膜ニッケル/金めっきプロセスに適用し、各種皮膜特性について、従来のパラジウム触媒金属付与プロセスと比較検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) はんだボールシェア強度を測定した結果、パラジウム触媒金属付与プロセスでは、触媒金属付与時間が長時間になることで、平均はんだボールシェア強度が低下する傾向を示し、また、強度のばらつきが増加することが確認された。
- (2) パラジウム触媒金属付与プロセスでは、触媒金属付与時間の増加により、溶液中の成分が下地の銅を溶解し、無電解ニッケルめっき時に銅/ニッケル界面でボイドが形成された。その結果、無電解ニッケルめっき皮膜の成膜性が低下した。
- (3) ニッケルストライクプロセスの場合、従来プロセスよりもはんだボールシェア強度が高く、はんだボールシェア強度が触媒金属付与時間に依存しないことを確認した。
- (4) 無電解ニッケルストライクめっき浴中に含まれる成分が銅を腐食しにくいため、長時間の触媒金属付与でも銅/ニッケル界面にボイドや腐食は形成されず、成膜性の高い無電解ニッケル皮膜を形成することが可能であった。

さらに置換金めっきを施した場合、パラジウム触媒金属付与プロセスと比較して下地ニッケル局部腐食が少ないことが確認された。

- (5) ニッケルストライクプロセスは、触媒金属付与時間によるニッケル/金めっき皮膜の成膜性への影響がなく、安定であるため、微細配線向け無電解ニッケル/金めっきプロセスに適した前処理であることを確認した。

(Received April 12, 2016 ; Accepted May 17, 2016)

文 献

- 1) K. Hasegawa, A. Takahashi, T. Noudou, A. Nakaso ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, (9), 616 (2006).
- 2) H. Watanabe, Y. Igarashi, H. Honma ; *Japan Institute of Electro Packaging*, **12**, (4), 231 (1997).
- 3) K. Tajima ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, (8), 387 (2011).
- 4) 大矢 怜史 ; 第28回エレクトロニクス実装学会講演大会, p.93 (エレクトロニクス実装学会, 2014).
- 5) K. Aoki, O. Takano, S. Ishibashi, T. Hayashi ; *Kinzoku Hyoumen Gijutsu*, **28**, (1), 12 (1977).
- 6) K. Tashiro, K. Chiba, Y. Fukuda, H. Nakao, T. Watanabe ; *Hyoumen Gijutsu*, **47**, (4), 349 (1996).
- 7) S. Kawashima ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, (8), 476 (2012).
- 8) A. M. T. van der Putten, J-W. G. de Bakker ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2229 (1993).
- 9) T. Honma ; *Materia Japan*, **41**, (10), 12 (2002).
- 10) T. Tsunoda, H. Nagashima, H. Nishinakayama, H. Watanabe, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **56**, (8), 463 (2005).
- 11) T. Sugizaki, K. Tajima, T. Sasaki, H. Nakano, Y. Fukuda, T. Kimura ; *Japan Institute of Electro Packaging*, **4**, (2), 124 (2001).
- 12) T. Hiramori, M. Ito, M. Yoshikawa, A. Hirose, K. Kobayashi ; *Japan Institute of Electro Packaging*, **6**, (6), 503 (2003).
- 13) C. M. Gourlay, K. Nogita, J. Read, A. K. Dahle ; *Journal of Electronic Materials*, **39**, (1), 56 (2010).
- 14) I. Kato, H. Terashima, H. Watanabe, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, (1), 47 (2011).
- 15) Y. Fukunishi, M. Hada, H. Nakatsuji ; *Catalysis Society of Japan*, **33**, (4), 270 (1991).