無電解はんだめっきの皮膜特性

本間 英夫*, 高井 英次**, 小林 健***

Properties of Electroless Solder Plated Films

Hideo HONMA*, Eiji TAKAI** and Takeshi KOBAYASHI***

Electroless solder plating by the displacement reaction has been investigated. The addition of free borofluoride and hydroxylamine both improved the stability and extended the life of the plating bath. The plating bath reaction was initiated 10s after immersion of the copper substrate into the bath. Deposition morphology after 1min of reaction was similar to the final equilibrium stage of the deposit. Wettability was decreased due to diffusion of copper at film thickness of around 0.5 μm , but (film thickness of 4 μm or more) wettability was excellent with no decrease observed.

Key Words Electroless Solder Plating, Displacement Reaction, Solderability

1. 緒 言

近年、プリント配線板や電子部品への無電解スズやはんだめっきの要求が高まっている。しかし無電解によるこの種のめっきはスズ、鉛の自己触媒性が無いことから置換反応を利用した研究が多い^{1)~7)}。先に著者らは置換法による無電解はんだめっきについて検討し、スズ及び鉛のホウフッ化物を基本とした浴にチオ尿素を添加することにより、種々の組成のはんだを最高約15 μm 程度まで成膜できることを報告した⁸⁾。本報ではさらにホウフッ化水素酸及び還元剤の添加効果、初期の成膜挙動、皮膜特性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

表1に前報の結果に基づいて調製した基本浴組成及び条件を示す。なお、テストピースとしてハルセル試験用銅板(20mm×50mm)を使用し、前処理として40℃の過硫酸アンモニウム100g/dm³と濃硫酸30g/dm³の混合液で30秒間のエッチングを行った後、室温で水洗し、めっきを行った。膜厚及び合金比率は蛍光X線微小部膜厚計(セイコー電子工業(株)製)を用いて測定した。皮膜の表面形態は走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製)を

Table 1 Bath composition and conditions.

Lead borofluoride	0.03mol/L
Tin borofluoride	0.1mol/L
Thiourea	75g/L
Temp	60℃
	pH<1
Plating time	60min
Scale	100mL

用いて観察し、はんだ濡れ性はソルダーチェッカー(タムラ化研(株)製)を用いてメニスコグラフ法で評価を行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 金属塩濃度の検討

金属塩濃度の変化に対する膜厚及び析出皮膜中のスズと鉛の含有率の関係について検討した結果を図1、2に示した。ホウフッ化鉛濃度を0.03Mとし、ホウフッ化スズ濃度を0.05~0.20Mに変化させると、析出速度はスズイオン濃度の増加とともに増大し、0.10Mの時に最も高く7 $\mu\text{m}/\text{h}$ となり、それ以上の濃度ではほぼ一定の析出速度を示した。また、スズ含有率はホウフッ化スズ濃度の上昇に伴い上昇した。一方、ホウフッ化スズイオン濃度を0.10Mとし、ホウフッ化鉛濃度を0.01~0.04Mに変化させた場合は、ホウフッ化鉛が0.01Mの時の9 $\mu\text{m}/\text{h}$ から鉛イオン濃度の増加に伴い析出速度は低下し、0.04Mでは4 $\mu\text{m}/\text{h}$ まで低下した。また、スズ含有率はホウフッ化鉛濃度の上昇に伴い急激に減少した。

3. 2 ホウフッ化水素酸、塩酸ヒドロキシルアミンの添加の影響

前報で、鉛とスズのチオ錯体形成の抑制及びスズの酸化の抑制が無電解はんだめっきを長期間安定に使用するために重要であり、遊離ホウフッ化水素酸の添加及びヒ

* 関東学院大学工学部 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834)
Fac of Eng, Kanto Gakuin Univ. (4834, Mitsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)
** 関東学院大学工学部 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834) [現、(株)日立製作所]
Fac of Eng, Kanto Gakuin Univ. (4834, Mitsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236) [Present Hitachi Co., Ltd.]
*** 関東学院大学大学院 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834)
Graduate School, Kanto Gakuin Univ. (4834, Mitsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

Fig. 1 Effect of tin borofluoride concentration.

Fig. 2 Effect of lead borofluoride concentration.

ドロキシルアミン、DMABや次亜リン酸などの還元剤の添加効果が有効であることを確認した。そこで本報では前報の結果に基づき、ホウフッ化水素酸 0.10M 及び塩酸ヒドロキシルアミン 0.01M を基本浴に添加し、60 分間の成膜後、膜厚、合金比率へのホウフッ化水素酸、塩酸ヒドロキシルアミンの添加の影響について検討した。この結果を表 2 に示した。これより、塩酸ヒドロキシルアミン、ホウフッ化水素酸の添加により析出速度は増大し、また長期間析出速度が低下することなしに成膜できることを確認した。なお、本報に示した測定結果では析出速度と組成値に若干の食い違いが認められた。これは、置換反応によって析出が進行するため、同一の基板材料を使用しても常に一定の値を示さないためと考えられる。

3. 3 めっき時間と析出速度、皮膜中の合金比率

ホウフッ化水素酸及び塩酸ヒドロキシルアミンを添加した浴を用いてめっき時間と膜厚、皮膜中の合金比率についての検討を行った結果を図 3 に示した。めっき時間が 30 分程度までは析出速度は直線的に増加するが、その後はゆるやかに析出が進行している。これは銅表面をスズ、鉛が被覆し、ほぼ置換反応が終了したことを示し

Table 2 Effect of additives on deposition rate and tin content.

	Deposition rate (μm)	Tin content (%)
1	3.57	56.75
2	6.33	68.36
3	7.01	54.81
4	9.00	66.58

- 1 : Basic bath composition
- 2 : Basic bath composition + Hydrofluoroboric acid
- 3 : Basic bath composition + Hydroxylamine hydrochloride
- 4 : Basic bath composition + Hydrofluoroboric acid + Hydroxylamine hydrochloride

Fig. 3 Effect of plating time on thickness and tin content.

Fig. 4 Relation between deposited solder and dissolved copper.

ている。また、めっき時間の進行とともにスズ含有率はやや増加する傾向を示した。

次に、はんだの析出量と銅の溶出量について調べた結果を図 4 に示した。その結果、めっき時間 30 分程度まではスズ及び鉛の析出量に対して銅の溶出量は 2 倍程度で置換反応が進行しているが、60 分以降では 3 倍程度となり、銅の溶解反応が優先していることを示している。また、実際のはんだの析出量及び銅の溶出量の分析値を表 3 に示した。

Table 3 Relation between deposited solder and dissolved copper.

Plating time (min.)	Solder thickness (μm)	Tin content (%)	Deposited solder (mmol)	Dissolved copper (mmol)	Dissolved copper (μm)
15	4.22	63.97	0.49	1.07	3.7
30	6.98	66.58	0.82	1.86	6.6
60	9.00	65.50	1.05	3.12	11.1
90	9.49	71.27	1.14	4.11	14.6
120	11.26	74.07	1.33	3.69	13.1

3. 4 浴中への銅イオンの蓄積の影響

そこで、置換反応によって溶出する銅イオンの浴中への蓄積による反応性について、銅を添加した模擬老化浴を建浴し、銅濃度と析出速度及びスズの含有率との関係について検討した。その結果を図5に示した。なお、めっき浴に添加した銅は、他のアニオン種の影響を避けるためにホウフッ化銅を使用した。スズの含有率は添加銅濃度4000ppmまではほとんど変化はないが、5000ppm前後で急激に減少し、6000ppmにおいて約20%となり、その後一定となった。また、析出速度は4000ppmを越えるあたりから減少し、8000ppmで2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度まで減少し、その後一定となった。また、添加銅濃度10000ppm以上では浴分解した。この結果から、銅濃度4000ppm程度までは析出速度及びスズの含有率には影響がないことを確認した。

3. 5 めっき時間の経過に伴う表面形態の変化

反応開始直後からの析出形態を観察した結果を図6に示した。析出皮膜は10秒で既に核形成が進行し、1分後の析出形態がその後の析出形態と類似しており、徐々に厚膜化している様子が確認された。また、この反応は置換反応で成膜が進行するため、60分及び90分の皮膜で確認されるように、多孔性の皮膜であった。

3. 6 各種銅系素材へのめっき

各種銅系素材上へ、めっき時間5～90分間でめっきを行った結果を図7に示した。この結果から、黄銅板を用いた結果以外はすべて、めっき時間90分間で10 μm 以上の膜厚が得られた。無電解銅めっき皮膜上では60分で14 μm 、90分で16 μm 以上の膜厚を示し、圧延銅箔の場合も60分で12 μm 以上であった。これらの結果から、いずれの銅系素材上にもかなりの厚付けが可能であることを確認した。また、スズの含有率は60%程度であった。無電解銅めっき皮膜上ではんだの膜厚が厚くなるのは、他の素材と比較して無電解銅めっきは多結晶体で皮膜中に多くの欠陥を含んでおり、置換反応に関与する銅の溶解反応がこれらの中で一番容易に進行するためと考えられる。

3. 7 はんだ濡れ性

めっき時間を1, 15, 30, 60分と変化させ、膜厚とはんだ濡れ性の関係をソルダーチェッカーを用いてメニ

Fig. 5 Effect of copper borofluoride concentration on deposition rate and tin content.

Fig. 6 SEM micrographs of electroless solder deposition.

Fig. 7 Effect of different copper substrates on solder thickness.

Table 4 Solder thickness and tin content of samples in solderability test.

Plating time (min.)	Thickness (μm)	Tin content (%)
A (1 min.)	0.45	63.13
B (15 min.)	3.86	58.00
C (30 min.)	7.67	58.81
D (60 min.)	9.28	58.23

Table 5 Measuring conditions of solderability.

Dipping rate	24.5mm/s
Dipping depth	3 mm
Dipping time	10s
Solder temp.	245°C
Flux	L-35 (Tamura Co.)

コグラフ法により評価した。評価に用いたサンプルの膜厚およびスズ含有率を表4に示した。また、スズの拡散の影響を調べるために170°Cで4時間加熱した後、評価を行った。なお、はんだ濡れ性の測定条件を表5に示した。

図8にめっき直後のはんだ濡れ性の結果を示したが、膜厚の差異に影響せず、濡れ曲線の形状、ゼロクロスタイムはともに良好なはんだ濡れ性を示した。また、熱処理後のはんだ濡れ性の結果を図9に示した。1分及び15分のめっきの場合は、はんだの濡れ速度が低下していることを確認した。これは、熱処理によりスズの拡散が表面層で進行したためと考えられる⁹⁾。30分及び60分のめっきでは、ゼロクロスタイムは良好な値を示し、スズの拡散の影響を受けなかった。なお60分のめっきの試料では濡れ曲線に若干のはじきが認められたが、これは析出皮膜が多孔性であるためと考えられる。

Fig. 8 Solderability of as-plated samples.

Fig. 9 Solderability of heat treated samples.

3. 8 テストパターンでのはんだ濡れ性の評価

次に、はんだ皮膜のリフローによる熱履歴の影響について検討した。すなわち、プリント配線板上に形成したランド部（直径1.0cm）にフラックスを塗布し、リフロー後のはんだボール（直径0.3mm）の広がりから判定した。

この評価試料に60分間めっきを行ったところ、膜厚は13.6 μ m、スズ含有率は64.5%であった。個々のランド上にはんだボールを20個所置いて濡れ性を評価したが、すべて良好に広がった。このように、はんだ広がり法からも良好なはんだ濡れ性を確認できた。

4. 結 論

置換析出反応を利用した無電解はんだめっきについて検討し、以下の結論を得た。

- (1) 金属塩としてスズおよび鉛のホウフッ化物を用いることにより、各種合金比率のはんだめっきを得ることができた。
- (2) はんだの析出量と銅の溶出量から、この無電解はん

だめっきの析出は置換反応で進行していることを確認した。

(3) 反応は10秒後から既に始まり、1分程度からの析出形態がその後の析出形態を支配していた。

(4) 析出皮膜は多孔質な皮膜であるが、はんだ濡れ性は良好であった。

(1992-8-4 受理)

文 献

- 1) M. E. Warwick and B. Shirley, *Trans Inst Metal Finishing*, **58**, 9 (1980)
- 2) 小幡恵吾, 園田 司, 土肥信康, 金属表面技術, **33**, 375 (1982)
- 3) 小沢昭弥, 高橋武彦, 金属表面技術, **11**, 301 (1960)
- 4) 小谷野英勝, 依知川正宏, 金属表面技術, **38**, 240 (1987)
- 5) 小谷野英勝, 依知川正宏, 金属表面技術, **39**, 440 (1988)
- 6) A. Molenaar, *J Electrochem Soc*, **136**, 2 (1989)
- 7) Zakraysek L.; *Plat and Surf Fin*, **64**, (3), 38 (1977)
- 8) 本間英夫, 河内康德, 小山田雅明, サーキットテクノロジー, **6**, 299 (1991)
- 9) D. M. Tench and D. P. Anderson, *Plat and Surf. Fin*, **77**, (8), 44 (1990)