無電解はんだめっきによる表面実装

久保元伸*, 上玉利徹*, 堀田輝幸*, 木曾雅之*, 内田廣記*, 大高徹雄**

Displacement-Type Solder Plating for SMT Board

Motonobu KUBO*, Tohru KAMITAMARI*, Teruyuki HOTTA*,
Masayuki KISO*, Hiroki UCHIDA* and Tetsuo OHTAKA**

The higherdensities and fine pitch patters of recent printed circuit boards market, it is troublesome to prepare an adequate solder layer using such conventional mounting technologies as hot air leveling and solder paste treatment. Thus a new displacement-type plating process have been developed apply a thick layer of Pb-Sn alloy on PCBs having fine pitch patterns, as thicknesses of 10 μm have been deposited within ca. 13 minutes. The new deposit was resistant to oxidation, and its solderability after heattreatment at 200°C for 10 minutes was superior to that of layers made by conventional technique.

Key Words . Displacement-Type, Solder Plating, Surface-Mount Technology

1. 緒 言

近年、電子機器が小型化、軽量化、多機能化するに伴って、プリント配線板の高密度とファインピッチ化が急速に進められている。このようなプリント配線板の高密度・表面実装技術（SMT）として、従来法のホットエアレベリングやはんだペーストでは、微細な実装パッド上に高精度のはんだを供給することが難しいので、新しいはんだ供給方法の開発が望まれている。以上の背景を考慮して、高精度のマイクロソルダリングを可能とする薄付けから厚付けまでのあらゆる目的に対応できる無電解はんだめっきを開発した。

本報では、開発に至る背景としての最近の表面実装技術の動向と無電解はんだめっきの位置付けについて説明し、この無電解はんだめっきの開発の経緯およびその特徴について述べる。

2. 最近の表面実装技術の動向と無電解はんだめっきの位置付け

従来の表面実装方法のホットエアレベラー（HAL 処理）は、はんだコート処理の主流である。この処理はソルダーレジストではんだ付けの不要な部分をマスキングした後、はんだ槽に浸せきし、高温空気ではんだを飛ばしレベリング処理する。しかし均一な膜厚を得ることが困難であり、はんだペースト印刷後、実装時のリードの浮きやはんだブリッジングが発生し易く、最近の QFP

や TCP など 0.4mm ピッチ以下の LSI を実装する高密度プリント配線板に対して満足できる方法ではない。また高温処理のために、基板に熱応力がかかることも重要な課題で、多層化に向かう最近のプリント配線板への対応は困難である。

最近のもう一つの方法として、一括実装に代えて部分実装を行うことが多く、この場合、熱による銅の不活性化を防ぐために、耐熱プリフラックス処理などのはんだ以外のコートを行った後、はんだペーストを印刷する。しかしはんだ印刷法そのものの限界から高精度のはんだ供給が難しく、0.3mm 以下のファインピッチプリント配線板への対応が難しい。

無電解はんだめっきが新しいはんだ供給方法として、にわかに注目されだしたのはこのような背景に基づいている。ただ現在試用されている無電解はんだめっき技術では厚めっきを施すのが困難で、なお実用化に至っていない。

本報告の厚付け無電解はんだめっき「ビームソルダー® PC」には、プリント配線板上への膜厚 3~5 μm のはんだコートを目的とした薄付け浴をはじめ、はんだペーストの代わりにプリント基板へ実装時必要な 10 μm 以上のはんだブリコートを目的とした厚付け浴があり、プリント配線板への新しいはんだ供給法としてすべての目的に対応が可能となった。

表 1 に、従来のプリント配線板へのはんだ供給法と厚付け浴の特性比較を、また表 2 に従来のプリント配線板銅回路部の酸化防止処理と薄付け浴の特性比較を示した。

3. 実験方法

3. 1 めっき試験基板

鉛と臭素の蛍光 X 線スペクトルが近いので蛍光 X 線膜

* 上村工業(株) 中央研究所 (〒573 大阪府枚方市出口 1-5-1)
Central Res. Lab., C Uyemura Co., Ltd (5-1, Deguchi
1-chome, Hirakata-shi, Osaka 573)

** 上村工業(株) 技術本部 (〒111 東京都台東区鳥越 1-1-2)
Tech Div., C Uyemura Co., Ltd (1-2, Torigoe 1-chome,
Taito-ku, Tokyo 111)

Table 1 BEAM SOLDER PC-41 in comparison with conventional procedures.

	BEAM SOLDER PC-41	Solder paste	Solder Electroplating combined with etching
Applicability of SMT	◎	◎	×
Fine Pitch	◎	×	○
Uniformity of thickness	◎	△	×
Uniformity of composition	○	◎	×
Cost	△	◎	×
Others	Copper layer becomes thin. Solder mask is limited		Process is complicated Product quality is fluctuated.

◎ Excellent ○ Fair △ acceptable × Undesirable

Table 2 BEAM SOLDER PC-21 in comparison with conventional procedures.

	BEAM SOLDER PC-21	Hot air solder leveling	Heat resistant preflux
Applicability of SMT	◎	○	○
Fine Pitch	◎	×	○
Uniformity of thickness	◎	×	—
Uniformity of composition	◎	○	—
Covering	◎	○	○
Solderability	◎	×	×
Operating conditions	◎	×	○
* Adhesion	◎	◎	—
Cost	△	○	◎
Others	Copper layer becomes thin. Solder mask is limited. Fusing is required.	Heating causes large internal stresses.	Poor solderability. Rinsing is unavoidable.

◎ Excellent ○ Fair △ acceptable × Undesirable * After fusing

Table 3 Operating conditions.

Solution temperature	70℃ for thick deposition 50℃ for thin deposition
Agitation	Rocking : 1.5m/min. Circulation solution : mild
Filtration	Continuously
Load factor	<0.3dm ² of Cu surface/liter

Table 4 Application sequences.

sequences	chemicals	conditions
① Degreasing Rinse	BEAM SOLDER cleaner	5 min at 40℃
② Hot rinse Rinse		1 min at 60℃
③ Soft eching Rinse	Sodium peroxodisulfate and sulfuric acid	1 min. at 30℃
④ Neutralization Rinse	Sulfuric acid	1 min. at RT
⑤ Pre dip	BEAM SOLDER Pre dip	1 min at RT
⑥ Solder plating Rinse Hot rinse	BEAM SOLDER PC	at 50 or 70℃

厚計によって皮膜の厚みおよび合金組成を測定する際、測定誤差を来すので臭素を含まないG-10をめっき膜厚および合金組成の測定用SMT評価基板として使用した。しかしはんだ濡れ拡がり性の評価用には難燃剤である臭素を含んだFR-4基材を用いた。下地めっきとして硫酸銅めっき（30μm）を施した。

3. 2 標準作業条件と工程

本浴はフッ化物イオンを含まない酸性タイプの無電解はんだめっきである。

従来の無電解はんだ浴^{6), 7)}はスズ塩、鉛塩、錯化剤（チオ尿素）、遊離酸（硼フッ化水素酸またはスルホン酸類）からなっているが、10μm以上の厚付けを可能とするためには、酸成分の選択が重要である。

金属塩（スズ、鉛塩：総和として1.2×10⁻¹mol/dm³）、錯化剤（1.1mol/dm³）、遊離酸（3.1mol/dm³）、および界面活性剤（1g/L）から成る基本浴を使用した（現在特許出願中につき化学名は記載せず）。

表3に標準作業条件、表4に標準工程を示した。すな

わち浴温を70℃または50℃とし、 ロッキングおよび緩やかな液かくはんを併用した。かくはんはめっき速度および合金組成に影響するので充分管理しなければならない。

基本的な前処理工程は、脱脂、ソフトエッチング、酸洗からなっている。

3. 3 皮膜の析出形態観察および断面の組成解析
皮膜の析出形態を、走査型電子顕微鏡 (JEOL-JXA-8600MX) で、また断面方向に銅、スズ、鉛を断面方向にEPMA線分析を行い、組成分析した。

3. 4 はんだ濡れ拡がり性評価
5 μm厚のはんだめっきを施した評価基板、ホットエアレベリング、耐熱ブリラックス処理基板を、またこれらの基板をリフロー3回に相当する200℃、10分間の熱処理を行った後、はんだペーストをパッド長さに対して50%を厚さ200 μmのメタルマスクで印刷し230℃、1分でリフローして、はんだ濡れ拡がり性を目視で拡がり幅を比較した。

4. 実験結果

4. 1 膜厚および合金組成
従来の無電解はんだめっき浴から得られる最大膜厚は1～5 μm程度で、析出速度も非常に小さく、また合金組成のばらつきが大きい。図1は新しく開発した厚付け用めっき浴 (浴温70℃、 ロッキング2m/分と液かくはんを併用) でめっきしたときのめっき時間と膜厚および皮膜の合金組成の関係を示す。テスト基板として0.4 mmピッチ QFP対応 SMT プリント配線板を用いた。QFPパッド部を蛍光X線膜厚計によって測定し、膜厚および合金組成を求めた。約13分で10 μm厚めっきが得られた。

まためっき膜厚が厚くなるに従って合金皮膜中の鉛含有量が高くなる傾向がある。

薄付け用の作業条件は浴温が50℃である以外は、厚

Fig. 1 Thickness and tin content as functions of the operating time (PC-41).

Fig. 2 Thickness and tin content as functions of the operating time (PC-21).

Fig. 3 Polarization curves of Sn-Pb/Cu galvanic couple.

付け用と同様である。薄付け用は最大析出可能膜厚が約6 μmであり、めっき時間による皮膜の合金組成の変化が少ないことが特徴である。

図2にめっき時間と膜厚および皮膜の合金組成の関係を示した。

4. 2 はんだめっき皮膜の析出原理および析出機構

本無電解はんだめっきは置換めっきで、スズ・鉛合金と銅で構成するガルバニ電池に基づいている。スズ、鉛、銅の金属イオンが、アコ錯体として存在する系では銅が最も貴であるけれども、錯化剤の存在によってこれらの金属の平衡電位や自然電極電位が著しく変化するので、銅を最も卑にすることができる。このような環境下で置換反応により、スズおよび鉛が銅の表面に析出する。

無電解はんだめっきは下地の銅と、スズおよび鉛が構成するガルバニ電池に基づく電気化学反応であるからその機構を電気化学によって説明できる。図3³⁾は、このガルバニ電池系の分極曲線の模式図である。

Fig. 4 Microscope photograph of the specimens as deposited and after fusing.

Fig. 5 Electron probe microanalysis of the deposited film.

上述のように、錯化剤を含む浴中で銅は最も早、また鉛は最も貴な平衡電位を持つ（それぞれ E_{Cu} および E_{Pb} ）。しかし Pb^{2+} 濃度は Sn^{2+} 濃度に比べてかなり低いので、主たるガルバニ電池は銅とスズによって構成される。すなわち銅は陽分極し（曲線 1）、またスズは陰分極して（曲線 2）、これらの 2 つの電極反応の電位は E_M において等しくなり、この閉塞系の内部で流れる電流 $I_{Sn(t)}$ に相当するスズが析出する。鉛も析出するが、濃度が低いのでこの電位では既に Pb^{2+} の拡散が限界に達し、その速度は電位にほとんど無関係に一定である（曲線 3）。また $I_{Pb} \ll I_{Sn(t)}$ であるから、銅の陽極溶解電流 I_{Cu} はスズの陰極析出電流 $I_{Sn(t)}$ にほぼ等しい。

$$I_{Cu} = -(I_{Sn(t)} + I_{Pb}) \approx -I_{Sn(t)} \quad (1)$$

このように析出しためっき層は多孔質であり（図 4）、それらの細孔を通過して液本体からの Sn^{2+} や Pb^{2+} の補給と、液本体への Cu^{2+} の逃避が進む結果、それらの物質移動速度が遅れがちになり、特に Sn^{2+} の陰分極曲線は次第に卑に傾き（曲線 4）、混成電位は E_{MC} に、またガルバニ電流は $I_{Sn(t)}$ となる。

無電解はんだめっきの厚付けを可能にするためには、めっき析出状態を粗くし、イオンの物質移動速度が膜厚

が厚くなっても、低下しないようにする必要があり、浴組成の遊離酸の選択が重要となる。本実験ではある種の遊離酸（現在出願中）を用いて厚付けを可能とした。

得られた合金の組成は I_{Pb}/I_{Sn} に比例するから、この図で明らかなように析出初期にはスズ含有率の高い合金が得られるが、膜厚が増大するにつれて鉛含有率が高くなる。

図 5 において、はんだめっき皮膜の断面を EPMA の線分析により組成分析した結果を示した。銅下地とはんだ層との間に存在する層は、上記で述べた通りスズの含有率の高い層であることが分かる。

4. 3 析出速度

図 3 で明らかなように銅の陽分極曲線（曲線 1）の勾配に比べてスズの陰分極曲線（曲線 2 または 4）の勾配は大きく、また混成電位の付近で Sn^{2+} の物質移動はほぼ限界に近づいているので、めっき速度は溶液本体から銅下地表面への Sn^{2+} の拡散によって決まると考えられる。

いま析出した多孔質層を通過する Sn^{2+} の速度は膜厚 t に逆比例すると仮定すれば

$$dt/d\theta = k'/t \quad (2)$$

Fig. 6 Thickness versus the square root of time.

あるいはこれを積分して

$$t = k\sqrt{\theta} \dots\dots\dots(3)$$

ここに t : 膜厚

θ : 時間

$$k = \sqrt{(2k')} \text{ 係数}$$

図6はPC-41におけるめっき厚の実験値を時間に対して点描したもので、式(3)がよく合うことを示している⁴⁾。この図は所定膜厚のめっき層を得るに要する時間の算定に利用できる。

4. 4 はんだ濡れ拡がり性

最近の実装方法でみられる部分実装では、数回のリフローの加熱を受けた後はんだペーストで接合するため、ホットエアレベリングや耐熱ブリフラックスでは完全なはんだ濡れ広がりが見られない。これに対し無電解はんだめっきによるはんだコートでは、均一な皮膜が得られるため十分な濡れ広がりを示す。

表5⁵⁾に薄付け用無電解はんだめっきと、従来法であるホットエアレベリングおよび耐熱ブリフラックス処理とはんだ濡れ拡がり性の評価結果を示した。

Table 5 Solderability of BEAM SOLDER PC-21 in comparison with conventional procedures.

	Before heating	After heating
BEAM SOLDER PC (as plated)	◎	△
BEAM SOLDER PC (after fusing)	◎	○
Hot air solder leveling	○	△
Heat resistant pre flux	○	△

◎ Excellent ○ Fair △ acceptable

5. 考 察

表1の薄付け浴と現行のはんだコート法及び耐熱ブリフラックスの得失の比較から、無電解はんだめっき（薄付け浴）は、新しい実装方法として重要な位置にあるが、実装時に必要なはんだを、はんだペーストにより供給する点になお問題が残っている。厚付け浴はこのような背景の下で開発された技術である。図7⁶⁾に例示するように、従来ののはんだコートやはんだペーストの用途での要求をすべて満たすとともに、最近頃に注目される無洗浄の可能性も備えている。

はんだコートとしてのプロセスおよびはんだペーストの代替としてのプロセスのすべてを満足し、従来法によるはんだ供給では適用が困難な無洗浄タイプのポストフラックで、十分なはんだ実装性が得られ、最近強く要求される無洗浄化も可能とする。

6. 結 言

従来の無電解はんだめっきではほとんど不可能であった厚付けはんだめっきが本開発によって可能となり、はんだ接合技術の新しい展望が拓けた。また実用化および

Modern process of solder coating with BEAM SOLDER*

Soldering with BEAM SOLDER*

Conventional process

Fig. 7 Flowchart of BEAM SOLDER process in comparison with conventional process.

量産化に不可欠である浴組成の自動分析や自動管理プロセス⁷⁾を含めた連続補給プロセスの開発を進め、長期ラッシングによるコスト低減も可能とした。

実装時に必要なすべてのはんだ量をこの厚付けはんだめっきによって供給できれば、ホットエアレバーやはんだペースト法など、従来のはんだ接合技術を全面的に転換し得るであろう。

このようにして確立された無電解はんだめっき技術「ビームソルダー® PC」が、電子部品製造分野の新しい実装技術の一端を担う接合法として発展することを期待している。

(1993-7-17 受理)

文 献

- 1) 河内康德, 小山田雅明, 保坂哲也, 本間英夫; プリント回路学会第5回学術講演大会, p.65 (1991)
- 2) 湯浅 真, 松本雄行, 増田昭裕, 桑内友一, 杉山 卓, 関根 功, 吉岡 修, 珍田 聡; 表面技術, **44**, 742 (1993)
- 3) 久保元伸; 電子材料, **10**, 150 (1992)
- 4) 上玉利徹, 内田廣記, 久保元伸, 木曾雅之, 堀田輝幸; 日本電子材料技術協会 '92秋期講演大会で発表 (1992)
- 5) 堀田輝幸, 上玉利徹, 木曾雅之, 久保元伸, 内田廣記; プリント回路学会第7回学術講演大会で発表 (1993)
- 6) 久保元伸; 表面技術協会めっき技術部会 '92/6月例会で発表 (1992)
- 7) T. Kamitamari; *Metal Finishing*, **91**, (2), 57 (1993)