

# 高耐食性Niめっき液の開発

株式会社クオルテック  
表面処理技術研究所

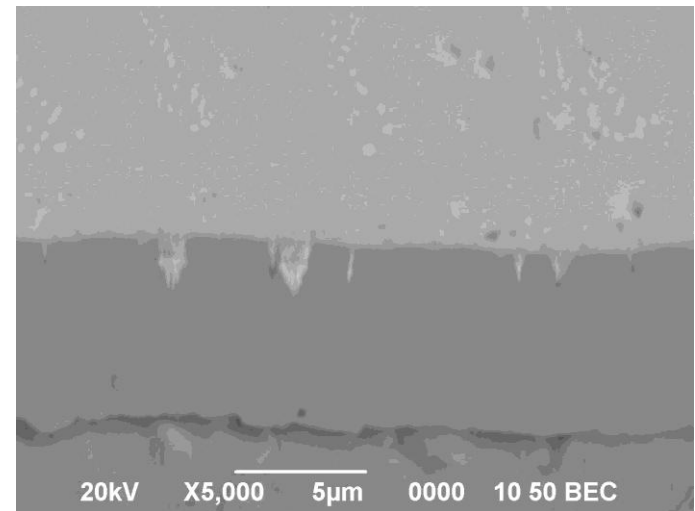
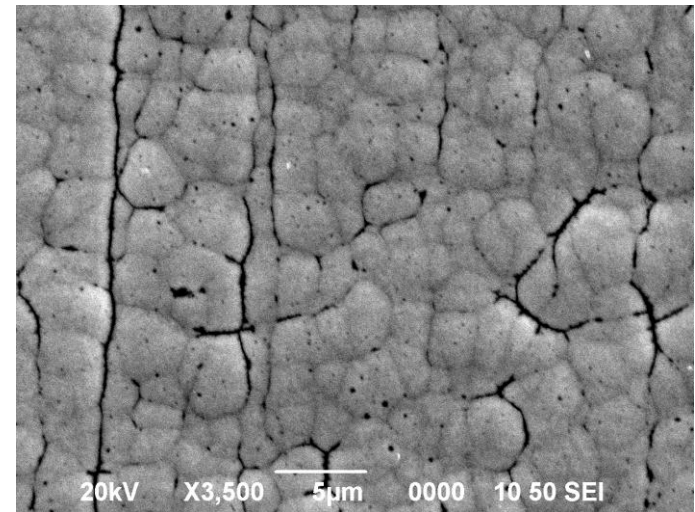
## 序文

携帯電子機器の小型化に伴い、半導体パッケージはBGAタイプが増えており、半導体基板用金めっきには高密度化に有利な無電解金めっきが使用されている。

しかしながら、無電解Ni-P/Auめっきした基板のはんだボール接続信頼性は、従来の電解Ni/Auめっきされた基板に比べ落下衝撃に弱い問題があった。

この原因として無電解Ni-P/Au皮膜のAu置換めっきの際に、Niが溶解されPリッチ層が広がる粒界腐食の問題が指摘されている。

粒界腐食がひどい場合にははんだ濡れ不良を起こし、はんだ濡れ不良が起こらない場合でも、クラックによる接合信頼性低下が起こりうると考えられている。



## 無電解Ni-Sn-Pめっきの歴史

SnはNiの無電解析出においては触媒毒として作用し、Ni析出を阻害するものとして、めっき液中への混入が避けられていた。

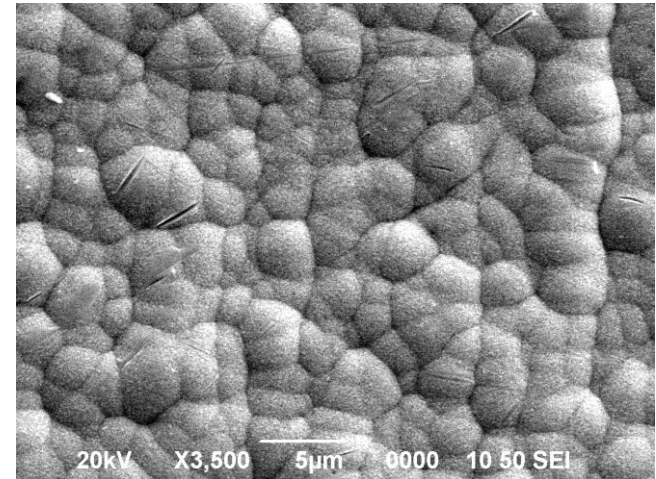
これに対して、P. Cavallottiらは1968年、還元剤濃度を高めることにより、Ni-Sn-P系合金めっきを作った。

この皮膜はピンホールが非常に少なく、従来のNi-Pめっきに比較して耐食性が優れていることが指摘された。

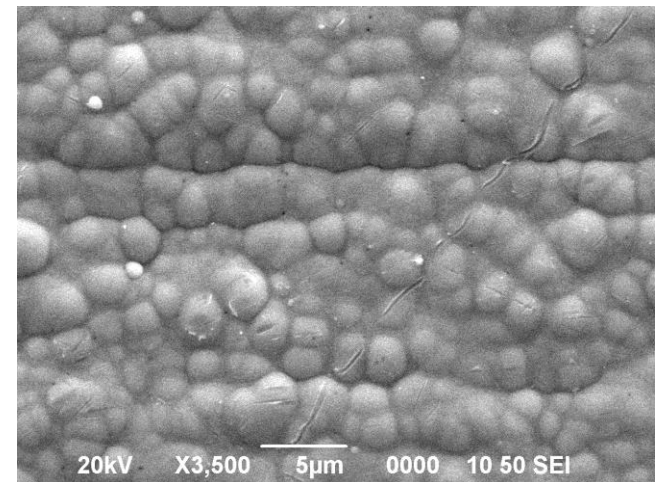
日本においては青木らが1978年に酸性浴からの無電解Ni-Sn-Pを発表している。そしてSn含有量が高いほど、耐食性が優れることを報告している。

これらの優れた耐食性はSnが共析することにより、めっき皮膜の粒子が小さくなり、非晶質化しているためであると考えられる。

今回、我々は過去の研究と異なる方法により、Ni-Sn-P系合金めっきを作ることに成功した。また、よく粒界腐食を防止し、優れたはんだ濡れ性、接合強度信頼性を持つことがわかったので報告する。



Ni-P皮膜

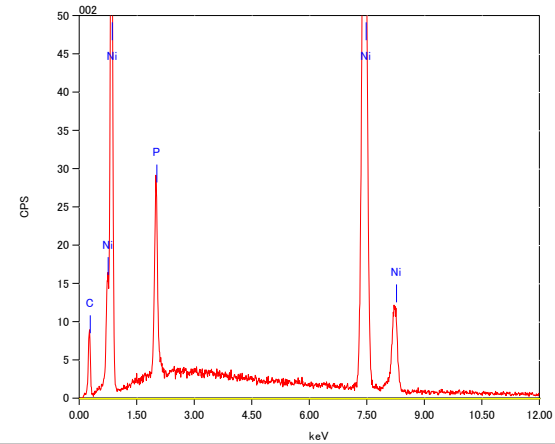
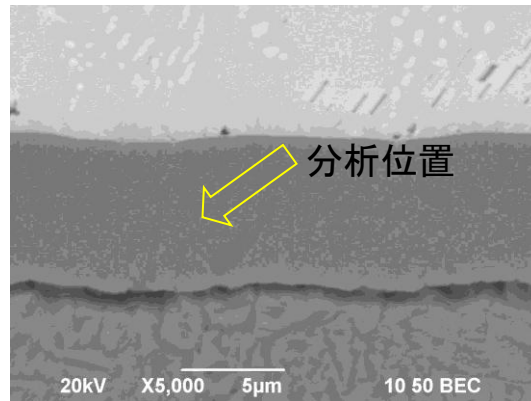


Ni-Sn-P皮膜

# 各めっき皮膜の組成(EDS分析結果)

## Ni-P

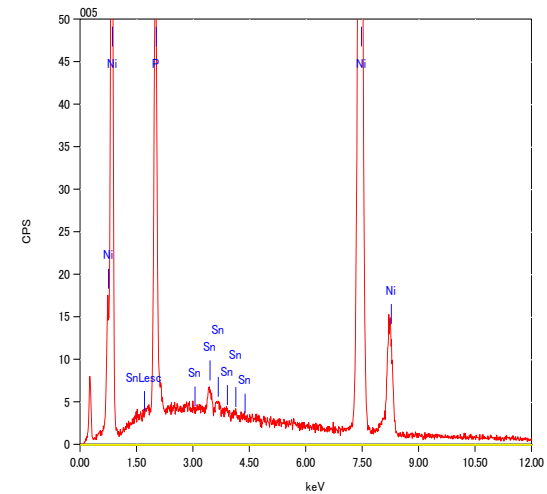
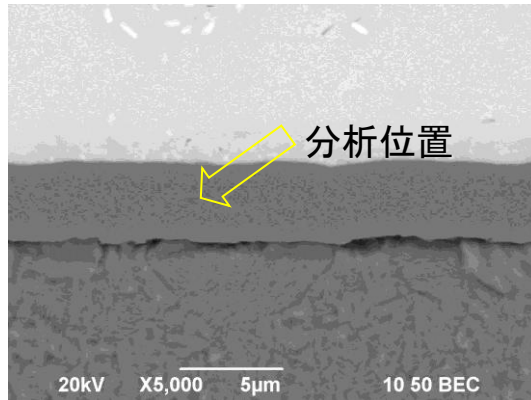
りん含量 7.3wt%



## Ni-Sn-P

りん含量 11.7wt%

すず含量 1.9wt%



## 報告内容

01 Auめっき析出速度の検討

02 粒界腐食抑制効果

03 はんだ濡れ性評価(メニスコグラフ法)

04 接合強度評価(ボールシェア法)

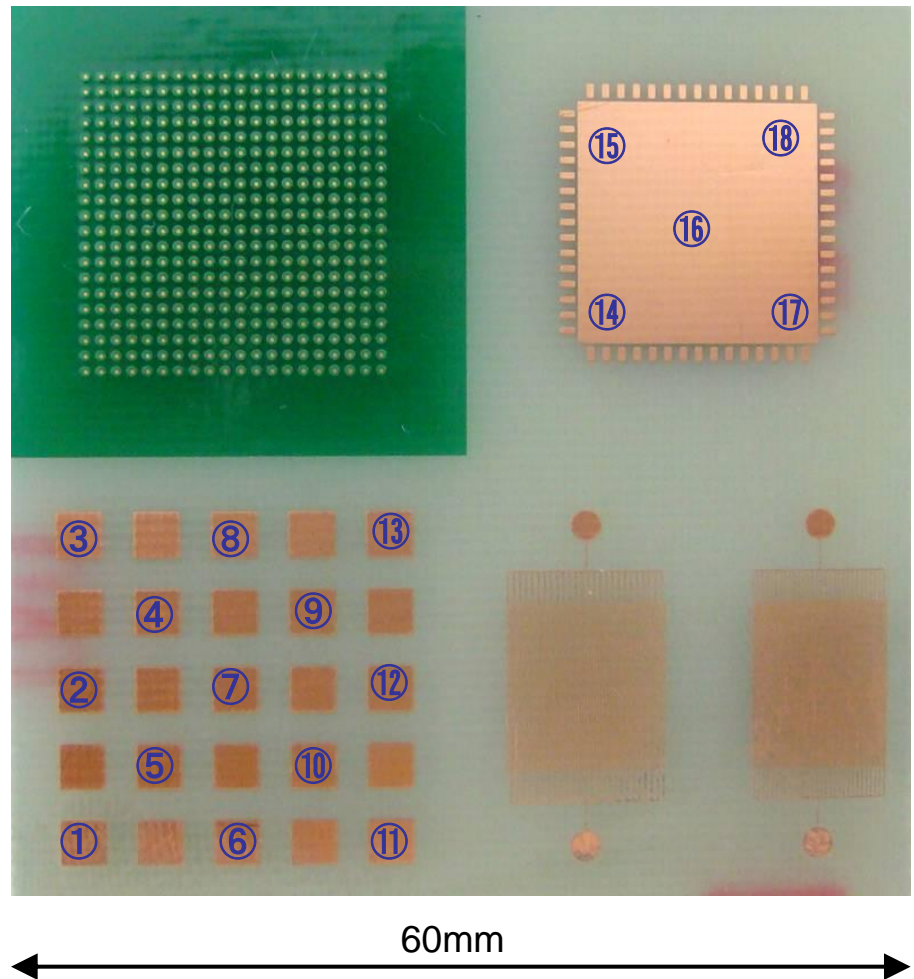
# ① Auめっき析出速度の検討

## ①-1 サンプル作成

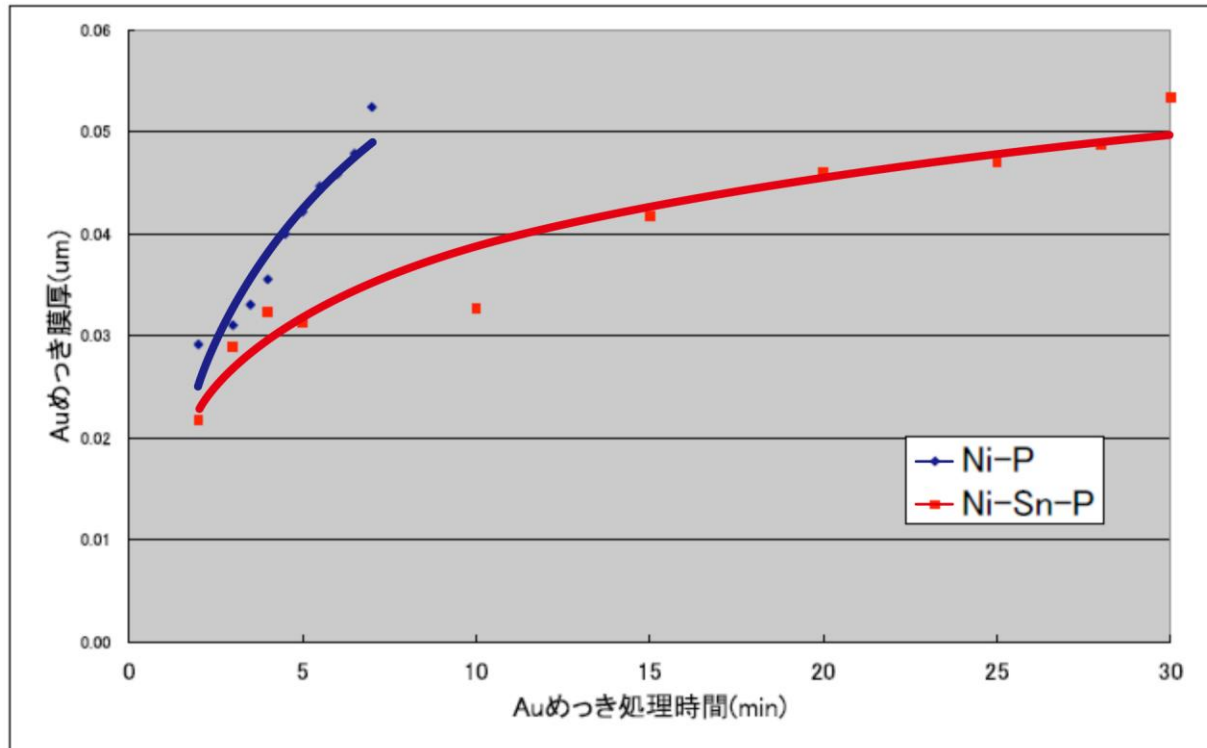
### Auめっき膜厚測定位置

Ni-P/Auめっき、Ni-Sn-P/Auめっきを施したサンプルについて、右に示す18箇所の膜厚を測定し平均値を算出。

これをAuめっきの膜厚として採用した。



## ①-2 Auめっき処理時間に対するAu膜厚の相関



Ni-Pめっきに比較して、Ni-Sn-PめっきはAu置換速度がかなり緩やかである。

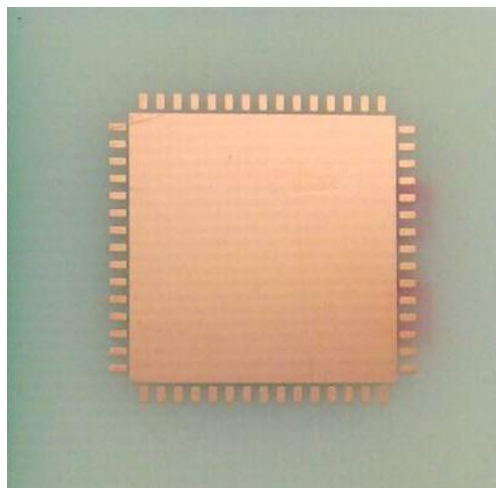
このためNi-Sn-Pめっきは粒界腐食が起こりにくいことが予想される。  
また、少ない金の使用量でコストダウンが図れる可能性がある。

## ② 粒界腐食抑制効果

### ②-1 サンプル作成

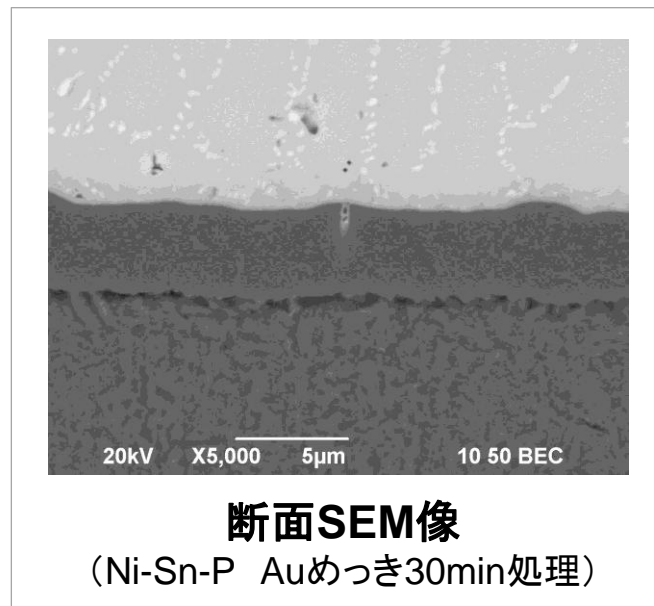
- ①はんだ槽の温度を250°Cに設定。
- ②下図のテストピースを指定フラックス(タムラ化研EC-19S-8)に2~3秒浸漬。
- ③Pbフリーはんだ(千住金属 Sn-3Ag-0.5Cu)に5秒間浸漬。

これをSEMにて断面観察し、粒界腐食の状態を確認する。



テストピース

(Au膜厚測定サンプルの一部を使用)

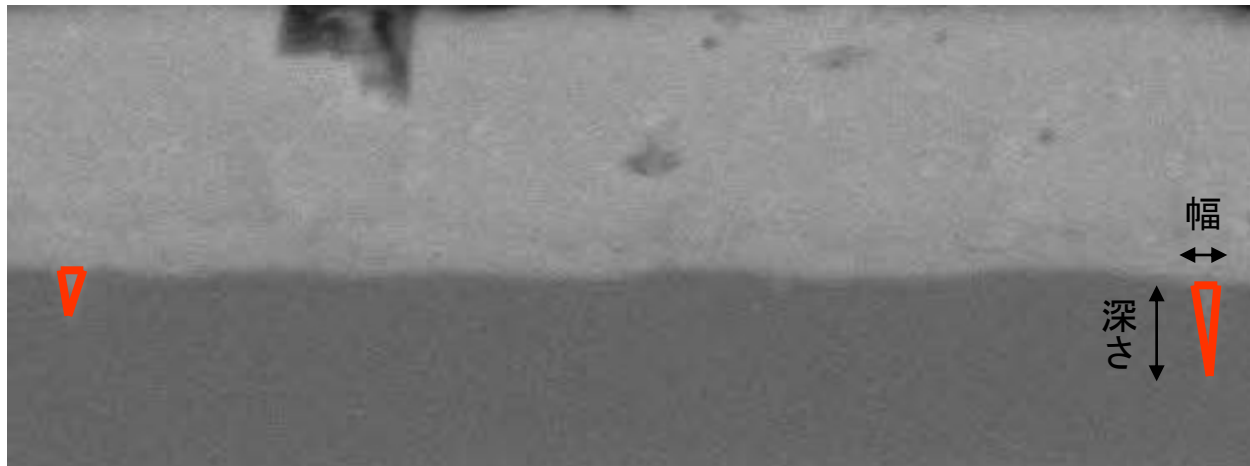


断面SEM像

(Ni-Sn-P Auめっき30min処理)

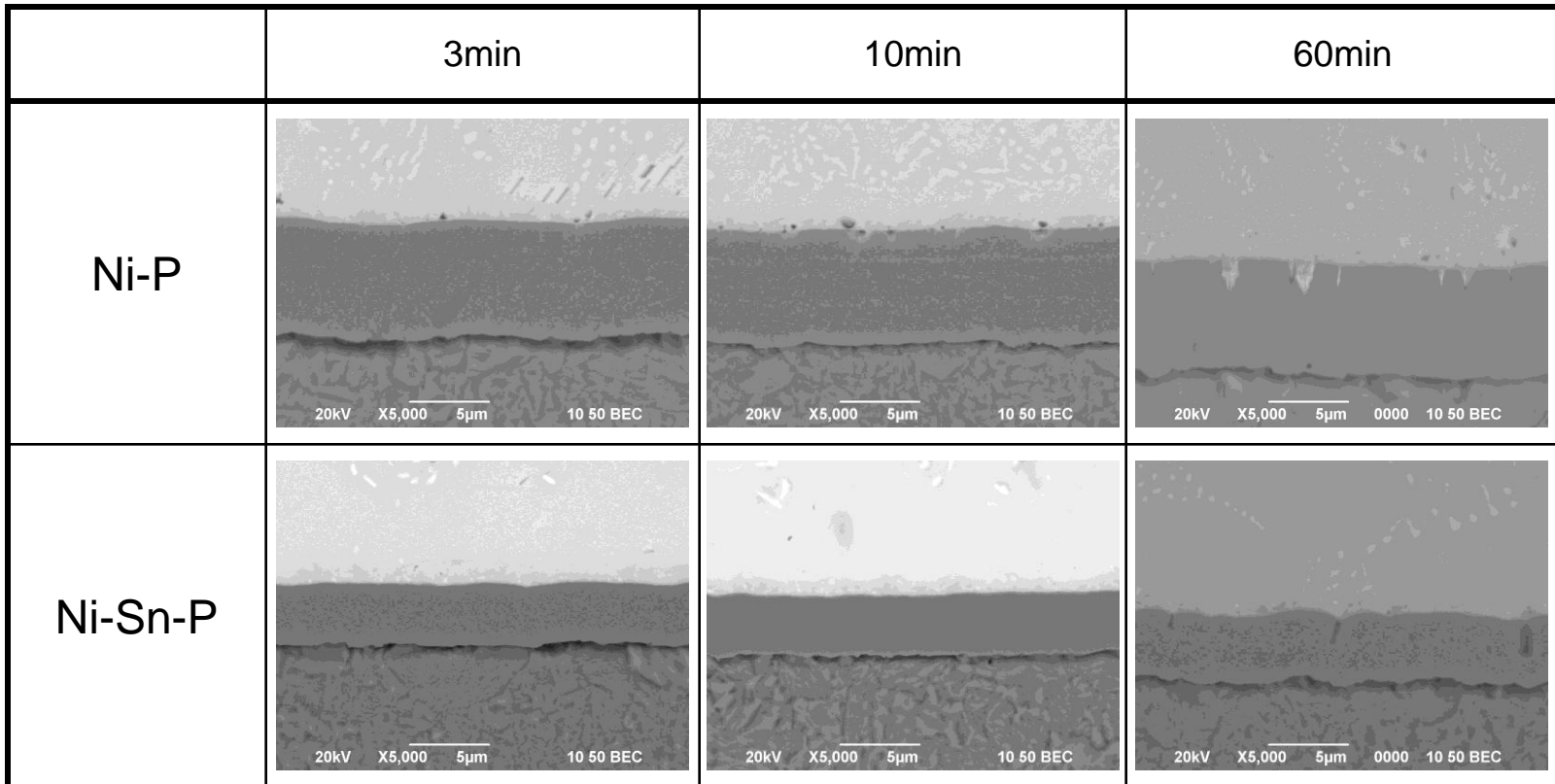
## ②-2 サンプル評価方法

- ①断面観察し、粒界腐食が見られたサンプルについてはSEM画像を撮影
- ②下図に示すとおり、粒界腐食の部分を三角形とみなし面積を計算。
- ③SEM画像中の粒界腐食、すべての面積を算出。  
平均値を取り、粒界腐食の進行度合とする。

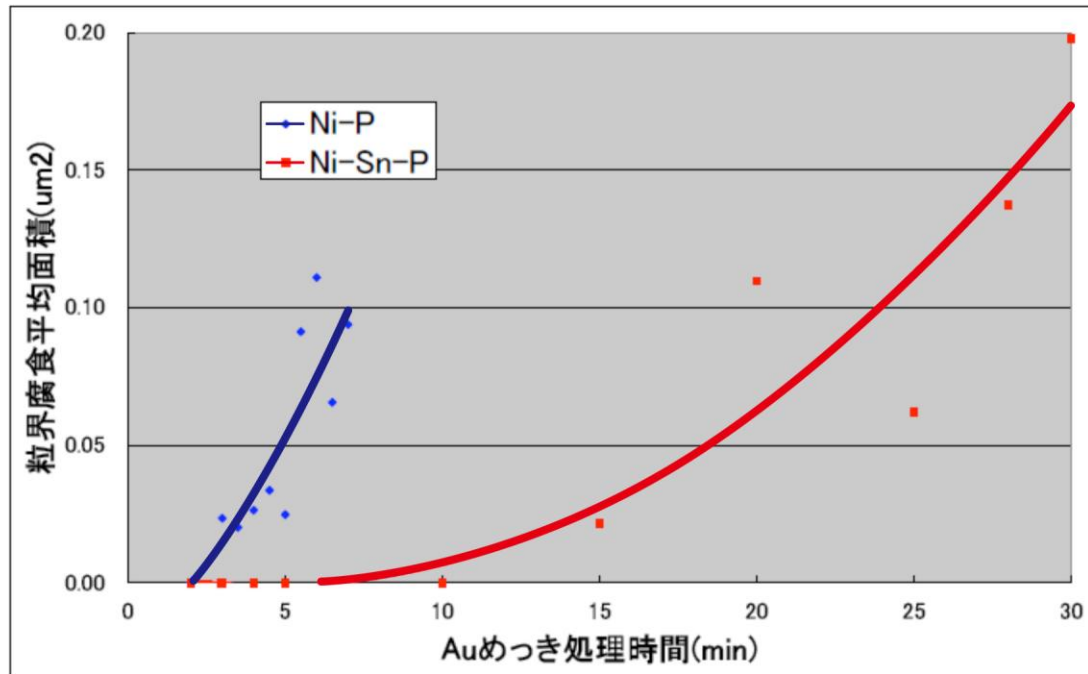


## ②-3 粒界腐食抑制効果 結果

### Auめっき処理時間に対する粒界腐食の成長比較



## Auめつき処理時間と粒界腐食の大きさの相関

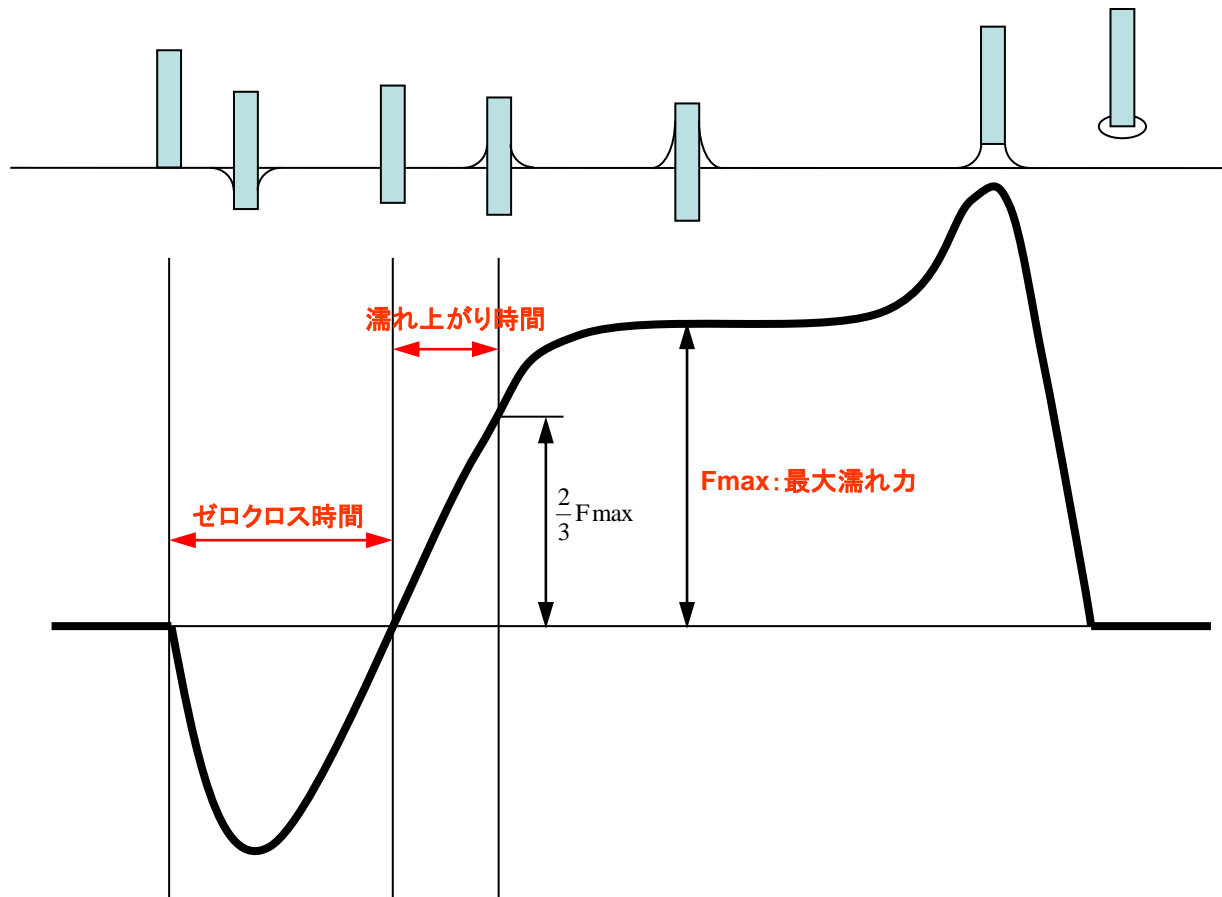


Ni-PがAuめつき処理時間3分間から粒界腐食が成長しているのに対し、Ni-Sn-PはAuめつき処理時間10分間までは粒界腐食が成長しない。

粒界腐食が成長しないため、はんだ濡れ性と接合強度信頼性に有意差が現れることが予想される。

### ③ はんだ濡れ性評価

#### ③-1 実験方法(メニスコグラフ法)



## 実験条件

サンプル: Cu板(10mm幅×0.3mm厚)にめっきしたものを使用。n=3を平均。

はんだ: 千住金属 M705 250°C

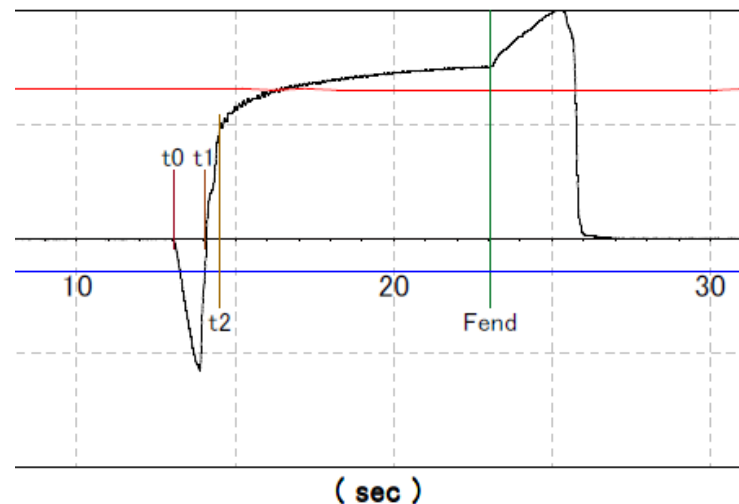
フラックス: タムラ化研 EC-19S-8

浸漬時間: 10秒

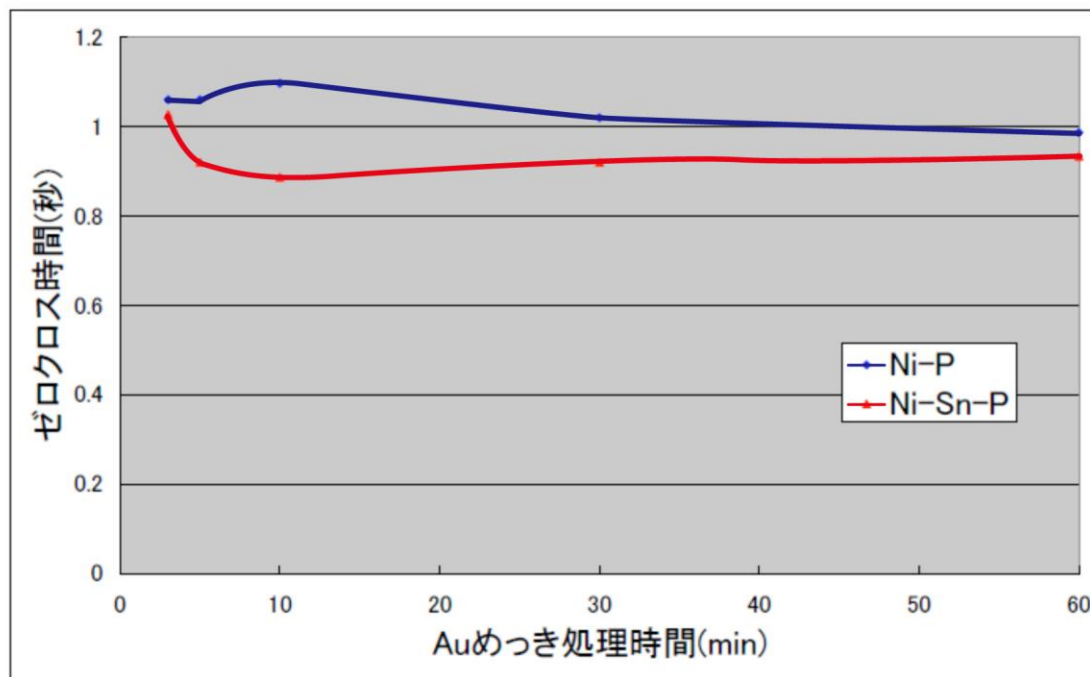
浸漬速度: 2mm/秒

浸漬深さ: 2mm

測定機器: RHESCA SAT-5100



### ③ー2 Auめっき処理時間とメニスコグラフ・ゼロクロス時間の相関



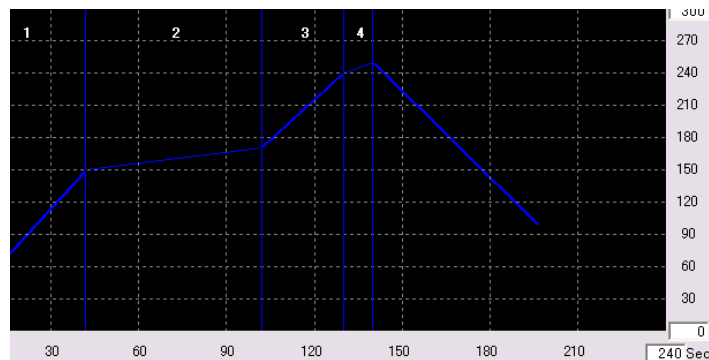
Ni-Pに対しNi-Sn-Pのゼロクロス時間が小さい。  
これはNi-Sn-Pのはんだ濡れ性がNi-Pより良好であることを示している。

## ④ 接合強度評価

### 試験方法

φ0.5mmのランドに、Sn96.5-Ag3.0-Cu0.5 φ0.5はんだボール(千住金属 M705)を置き、下記の条件でリフローする。(使用フラックス:千住金属 ULF-550V-6)

使用機器: **Malcom Reflow System RDT-250C**

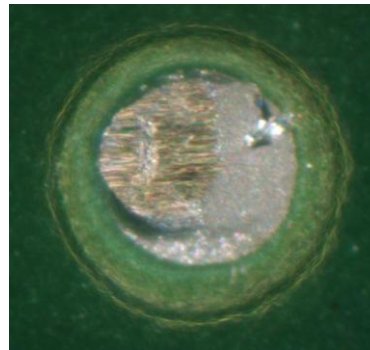
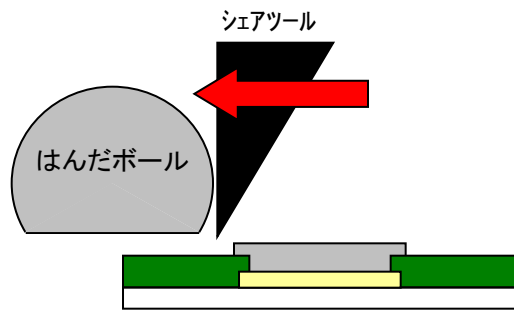


表面実装部品はんだ接合強度試験機 STR-1000を使用し、  
シェア試験速度 60mm/minにて試験を行う。

試験は20箇所実施し、破壊モードを確認。はんだボール内で破壊が起こった個数をプロットする。

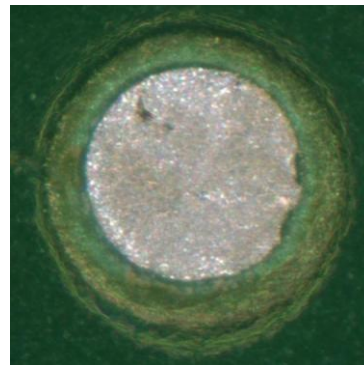
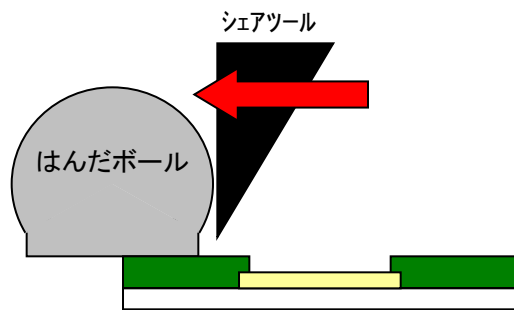
# 破壊モードと接合強度信頼性の関係

## 接合強度信頼性が良好



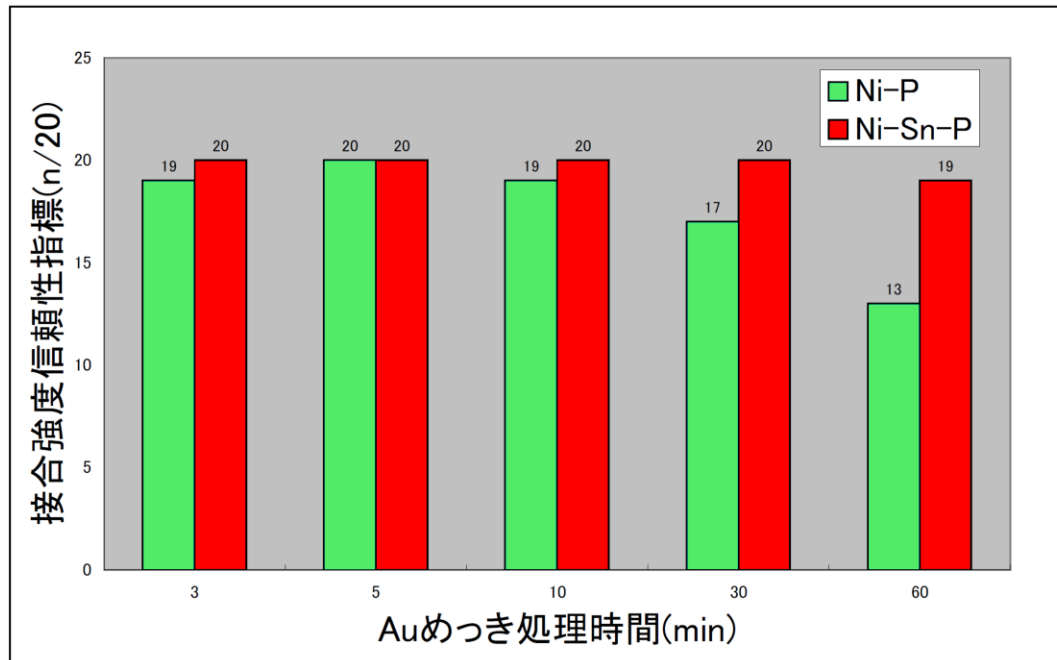
パッドとはんだボールの接合が良好な場合、シェアツールにて剪断力を加えると、はんだボール内で破壊が起こり、パッドの部分にはんだが残った状態となる。

## 接合強度信頼性が不良



接合が不良である場合は、はんだとめっきの界面にて破壊が起こる。これを接合強度信頼性の指標とし、良好な状態で破壊された個数をプロットする。

## Auめっき処理時間と接合強度信頼性の相関



Ni-PがAuめっき処理時間が長くなるにつれて、接合強度信頼性が低くなっていくのに対し、Ni-Sn-Pはほぼ変化なく高い接合強度信頼性を保持した。

## 結論

無電解Ni-P/Auプロセスで問題となる接合強度信頼性の低下の原因である粒界腐食に対して、無電解Ni-Sn-P/Auプロセスは十分な抑制効果を持つことを確認した。

りん含有量の増加とともに悪くなるとされる、はんだ濡れ性についてもNi-Sn-P皮膜は良好であった。これはさすがに含有されているためであると考えられる。

また高い接合強度信頼性を持つことが確認された。

以上より、無電解Ni-P/Auプロセスに変わるプロセスとしての無電解Ni-Sn-P/Auプロセスの有効性が確認できた。