

無電解めっき膜に含まれる水素と
はんだ接合性に関する研究

平成 31 年 3 月

兵庫県立大学

小田幸典

目次

第一章	緒論	・ ・ ・ ・ 1
第二章	無電解 Ni/Pd/Au めっき膜とはんだとの接合により 形成される合金層の解析	・ ・ ・ ・ 11
第三章	無電解純 Pd と Pd-P めっき膜中の水素	・ ・ ・ ・ 29
第四章	無電解 Ni-P/Au および Ni-P/Pd/Au めっき膜中の 水素の挙動	・ ・ ・ ・ 39
第五章	無電解めっき膜中水素とはんだ接合性の関係	・ ・ ・ ・ 57
第六章	総括	・ ・ ・ ・ 75
	論文リスト	・ ・ ・ ・ 79
	謝辞	・ ・ ・ ・ 83

第一章 緒論

1. 1 緒言

電子機器は年々高性能かつ安価になり、我々の便利で豊かな暮らしを支えている。スマートフォンでは電話機能はもちろんのこと、インターネットによる検索、カメラやビデオ撮影、位置情報を利用した地図や交通案内、キャッシュレス決済、テレビ視聴など、携帯が可能でありながらパソコン以上の機能を持っている。自動車においてはより安全、快適になり、燃費や環境性能も向上している。このような便利な機能の向上、小型化は、1965年に提唱されたムーアの法則「半導体のトランジスタの集積率(P)は18か月(n=1.5年)」で2倍になる(1.1式)に従って進歩してきた半導体に大きく依存している。

$$P = 2^{n/1.5} \quad \dots \quad (1.1)$$

半導体の進歩とともに電子機器に搭載されるプリント基板も進歩を重ねてきた。プリント基板はトランジスタ実装が行われ始めた1950年代より開発され、実装技術の進歩とともに1970年代には民生用にも採用されていった。プリント基板は、配線やスルーホールなどにCuめっき、実装用にはんだめっき、接点用にNi/AuめっきやAgめっきなどが使用されてきた。半導体の集積率が高くなり、高性能で安価なICを搭載するプリント基板も同様に小型で多層化が進むとともに、実装もスルーホール実装から表面実装へと変化し今日に至っている。表面実装が増加していた1990年代には、表面処理プロセスにおいて配線に導通を必要としない無電解めっき(図1.1)が注目され始め、無電解Ni/Auめっきが使用されるようになってきた^{1)~4)}。2000年頃にはRoHSなどの環境規制により、実装に使用されるはんだに含まれるPbの使用が規制され始めた。ますます進歩す

る電子機器の高性能化も相まって、Pbフリーはんだと相性が良く、ワイヤボンディングとの両立も可能な無電解Ni/Pd/Auめっきが使用され始め^{5)~7)}、現在では無電解Ni/AuめっきをENIG、Ni/Pd/AuめっきをENEPIGと略称で呼ばれるほど一般的なものとなっている。

電子部品はICやメモリーなどを搭載してモジュールとして機能するパッケージ基板、パッケージ基板や受動部品などを搭載して本体機能の中心となるマザーボードなど多数の部品から構成されており、それぞれは部品を接合することによって、電源や信号を受給する。表面実装の接合方法は主にワイヤボンディングとはんだ接合であり、表面処理に関して、はんだ接合では無電解Ni/AuやNi/Pd/Auめっきだけでなく耐熱プリフラックスやSn、Agめっきなども使用されるが、ワイヤボンディングには表面は金が最も適しているため、特に無電解Ni/AuやNi/Pd/Auめっきが多く使用されている。

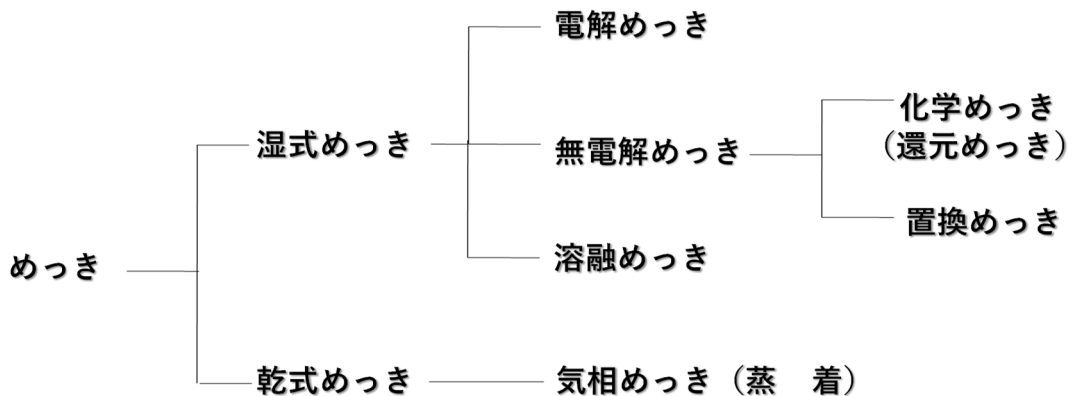


Fig.1.1 Classification of Plating.

プリント基板の最終表面処理に使用される無電解Ni/AuやNi/Pd/Auめっきプロセスには還元剤を用いた無電解Ni浴、無電解Pd浴と薄付け置換金めっき浴を用いる。無電解Niめっき浴は1946年にA. BrennerとG. Ridellによって公表された⁸⁾。ホスフィン酸を添加することで、電解めっきの電流効率が120%になることを見出したことがきっかけとなっており、1950年代には浴安定性などが改善され工業化されている⁹⁾。これらの技術を応用して得られた皮膜はNiとPの合金であり、電解Ni膜よりも耐食性が高いことから、現在では幅広い分野に利用されており^{10)~12)}、プリント基板に用いる無電解Niめっき浴の主流となっている。無電解Pdめっき浴は還元剤にホスフィン酸、ギ酸、ヒドラジン等を利用するものが1980年代に開発されており^{13)~16)}、工業的にはホスフィン酸またはギ酸を利用した浴が主流となっている。無電解Auめっき浴は自己触媒浴、下地触媒浴等もあるが^{17),18)}、プリント基板のはんだ接合用には置換浴が一般的であり、ブラックパッドと呼ばれる下地のNi-Pめっき膜の過度の腐食によるはんだ接合不良を抑制するために、置換浴に還元剤を複合させた浴なども市販されている¹⁹⁾。また通常は金塩にシアン化金(I)カリウムを使用するが、近年の環境に配慮したシアンフリー浴も使用され始めており、研究例としては塩化金(III)酸塩なども報告されている²⁰⁾が、工業的には亜硫酸金(I)塩を用いたものが主流である。

一方、めっき膜には水素が共析されることが知られており、その存在状態や挙動は昇温脱離分析により解析されている^{21)~25)}。例えば電解Ni-P膜のP含有率を変化させて、共析した水素の存在状態を示した報告²⁶⁾において、P含有率が0%の純Ni膜は結晶質であり、400°Cと470°Cで脱離する水素は空孔-水素クラスターとして存在する。一方、P含有率が15 at%以上のNi-P膜はアモルファスになり、水素はNiとP原子の間に弱くトラップされて存在し、より低温で脱離しやすい。このように脱離温度によって膜中水素の存在状態を解析することができる。しかしながら、工業的に使用されるめっきは単層膜であることは少なく、最終表

面に使用される無電解Ni-P/AuやNi-P/Pd/Auめっき膜も積層膜である。このような積層膜の水素の挙動に関する報告例は見られず、不明点も多い。

電子機器の信頼性の一つとして、ICとプリント基板の接合信頼性は非常に重要であり、その評価は接合材料や接合界面にも大きく影響を受けることから、プリント基板に施されるめっき膜の接合性に対する評価も非常に重要である。

はんだ接合性とめっき膜中の水素に関して、両者を個別に検討した研究は数多く行われているが、両者の関連を調べた例はほとんどない。本研究では、プリント基板等に一般に使用されるめっき積層膜の水素の挙動とはんだ接合性に関して行ったものである。

1. 2 従来の研究の概要

はんだ接合信頼性試験には、破壊試験としてはんだボールシェア試験法やプル試験法^{2),3)}、はんだ濡れ試験として濡れ広がり試験法、メニスコグラフ試験法、グロビュール法、一端浸漬法などがある^{27)~29)}。このうちはんだ濡れ広がり試験は、はんだ接合する際のはんだ濡れ不足による接続不良の簡易な評価方法の一つである。はんだ濡れ性に関しては、Auめっき厚さ、無電解Ni-P膜のP含有量や結晶粒子径、無電解Ni-B膜のB含有量、ヒドラジンを用いた無電解純Ni膜など、めっき膜の制御によってはんだ濡れ性を向上させた報告例がある^{1),30)~32)}。また、無電解Ni-P/Auめっき膜に熱処理を行うと置換Auめっき膜のピンホールからNiが表面拡散して酸化することではんだ濡れ広がり性を低下させることが報告されている²⁸⁾。ボールシェアやプル試験での破断強度やモードの差を、接合界面にできる金属間化合物 (IMC) の解析により考察する研究もさかんに行われている^{33)~41)}。一方、めっき膜には水素が共析することが知られており、これまでに電解Ni-P、Pd、Co、CuやPtめっき膜などが昇温脱離分析により解析され、膜中水素の存在状態が明らかになっている^{26),42)~47)}。

1. 2. 1 はんだ接合性

電子機器の信頼性や寿命はプリント基板と実装された部品との接合性にも影響を受けることから、特に最終表面処理に対する接合信頼性に関して、無電解Ni-P/AuやNi-P/Pd/Auめっき膜において異なるはんだ種を用いて接合した際の合金層形成を調べる研究が多数報告されている³³⁾⁻³⁷⁾。これらによると、Cuを含有するはんだで形成する(Cu,Ni)₆Sn₅層は下地NiのSnへの拡散バリアとなるが、Cuを含有しないはんだで形成するNi₃Sn₄層は拡散バリアにならずに、Niがはんだ層へ拡散しやすい。また、AuやPd膜が厚い場合にはAuSn₄やPdSn₄層が形成され、これらの合金層がもろいためはんだ接合性が劣る³⁸⁾⁻⁴¹⁾。無電解Ni/Pd/Auめっき膜において、Cuを含有しないはんだを用いてリフローを行い、150°Cでエージングすると(Pd,Ni)Sn₄層が形成され、はんだ接合強度が低下することが報告されている^{6),36)}。しかし、この(Pd,Ni)Sn₄層の形成メカニズムについての報告例は見られなかった。

1. 2. 2 膜中水素の挙動

最終表面に使用するめっき膜のうち、アモルファスの電析Ni-P膜、結晶質の電析純Pd膜について、膜中水素に関する研究例がある。Ni-P膜については脱離温度により膜中水素の存在状態が明らかとなっており²⁶⁾、Ni-Pのアモルファス中に含まれる水素は、不規則に配列したNiとPの原子間に弱くトラップされており、低温でも脱離しやすい。純Ni膜²⁶⁾および純Pd膜⁴²⁾のように結晶質の膜に含まれる水素は、空孔-水素クラスターで存在しており、より高温側で脱離する。Pdは水素吸蔵能が高く、高濃度の水素(原子比 $x = \text{H/Pd} \geq 0.05$)を含むPd電析膜では室温で粒成長と界面相互拡散が観察されたことから⁴²⁾、はんだ接合時の界面反応にPd膜中に共析した水素が影響を及ぼす可能性がある。このように、電解めっき膜での水素の存在状態や挙動を調べた研究は多数見られるが、無電

解めつき膜での研究例は少なく、特に積層膜における報告例は見当たらなかった。

1. 2. 3 膜中水素とはんだ接合性の関連

単層膜とはんだ濡れ性の関係については、電解チャージによって水素を導入した圧延Ni板上でははんだ濡れ性が著しく向上する⁴⁸⁾、水素ラジカル存在下でリフローを行うとはんだ濡れ性が向上する⁴⁹⁾との報告例があり、水素とはんだ濡れ性に相関があることが知られている。

しかし、はんだ接合性とめつき膜中の水素に関して、両者を個別に検討した研究は1. 2. 1および1. 2. 2で述べた通り、数多く行われているが、その関連を調べた例は数少ない。また、工業的に使用されるめつきは単層膜であることは少なく、無電解Ni-P/AuやNi-P/Pd/Au膜も積層膜である。このような積層膜の水素の挙動やはんだ接合性への影響を調べた研究例は見られず、不明点も多い。

1. 3 本研究の目的

無電解Ni/Pd/Auめつき膜を使用してSn-3.5Agはんだをリフローし、150°Cでエージングした際に形成する(Pd,Ni)Sn₄層は、はんだ接合性を低下させるが、その形成メカニズムは明らかとなっていない。また、Ni/Pd/Auめつき膜のはんだ接合性は非常に良いとされているが、Pdめつき膜の機能は不明である。Pdの特徴の一つとして水素吸蔵能が高いとされているが、無電解めつき膜での水素の存在状態は明らかとなっていない。また、水素の存在状態や挙動に関して、めつき単膜での研究例は多いが、実際に工業的に使用されるめつき積層膜での水素量に関しては明らかになっていない。本研究では、これらを明らかにして、膜中に共析した水素がはんだ接合性に与える影響を解明することを目的とした。

1. 4 本論文の構成

第一章では、工業的に使用されるめっき積層膜のはんだ接合性と膜中に共析する水素の存在状態についての緒論を述べた。第二章では、はんだ接合性に大きく影響を与える(Pd,Ni)Sn₄層の形成メカニズムの解明を行った。第三章では、無電解純PdとPd-P単膜の水素の存在状態を調べた。第四章では、Cu基板上に形成したNi-P/Au、Ni-P/Pd/Auの各積層膜における膜中水素量及び挙動について調べた。第五章では、Ni-P/Au積層膜中の水素量とはんだ接合性の関連について調べた。第六章では、各章の大要をまとめるとともに、総括を述べた。

参考文献

- 1) A. Chinda, N. Miyamoto, and O. Yoshioka ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 1291 (1998).
- 2) T. Hiramori, M. Ito, M. Yoshikawa, A. Hirose, and F. Kobayashi ; *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, **6**, 503 (2003).
- 3) I. Shohji, S. Shimoyama, H. Ishikawa, and M Kojima ; *Trans. Japan Inst. Electron. Packaging*, **1**, 9 (2008).
- 4) 電気鍍金研究会編 ; 現代めっき教本, p.395 (日刊工業新聞社, 2016).
- 5) Y. Oda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 109 (2007).
- 6) Y. Oda, M. Kiso, S. Kurosaka, A. Okada, K. Kitajima, S. Hashimoto, G. Milad, and D. Gudeczauskas ; *Proceeding of International Microelectronics & Packaging Society*, **IMAPS 2008**, 924 (2008).

- 7) K. Tajima ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 387 (2011).
- 8) A. Brenner and G. E. Riddell ; *J. Res. N. B. S.*, **37**, 31 (1946).
- 9) G. Gutzeit ; *Plating*, **46**, 1158 (1959).
- 10) T. Tamura ; *Hyomen Gijutsu*, **42**, 1087 (1991).
- 11) K. Tashiro ; *Hyomen Gijutsu*, **50**, 140 (1999).
- 12) T. Kobayashi, J. Ishibashi, H. Inaba, S. Monobe, M. Ohtsu, and H. Honma ;
Hyomen Gijutsu, **51**, 193 (2000).
- 13) S. Mizumoto, H. Nawafune, E. Uchida, and M. Haga ; *Hyomen Gijutsu*, **40**, 477
(1989).
- 14) E. Uchida ; *Hyomen Gijutsu*, **48**, 400 (1997).
- 15) S. S. Djokić ; *Plat. Surf. Finish.*, **86**, 104 (1999).
- 16) H. Nawafune, S. Nakao, S. Mizumoto, E. Uchida, and T. Okada ; *Hyomen Gijutsu*,
49, 1322 (1998).
- 17) Y. Okinaka; *Hyomen Gijutsu*, **42**, 1077 (1991).
- 18) H. Watanabe ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 22 (2002).
- 19) T. Maeda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **68**, 498 (2017).
- 20) A. Sugiyama, T. Yokoshima, T. Hachisu, Y. Okinaka, and T. Osaka ; *J. Surf. Finish.
Soc. Jpn.*, **62**, 635 (2011).
- 21) 深井有、田中一英、内田裕久 ; 水素と金属, p.138 (内田老鶴圃, 2002).
- 22) Y. Fukai ; *Materia Japan*, **50**, 465 (2011).
- 23) Y. Fukai ; *Materia Japan*, **50**, 521 (2011).
- 24) Y. Fukai ; *Materia Japan*, **51**, 8 (2012).
- 25) N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda, and Y. Fukai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 222
(2012).

- 26) T. Takemoto, N. Fukumuro, S. Yae, and H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **33**, (21), 11 (2011).
- 27) E. Takahashi and H. Nagasawa ; *J. Japan Weld, Soc.*, **47**, 507 (1978).
- 28) H. Sampei ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 219 (2007).
- 29) S. Toma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 660 (2012).
- 30) K. Aoki and O. Takano ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **32**, 643 (1981).
- 31) D. W. Baudrand ; *Plat. Surf. Finish.*, **68**, 57 (1981).
- 32) K. Tashiro, T. Watanabe, H. Inaba, and H. Honma ; *Hyomen Gijutsu*, **51**, 606 (2000).
- 33) J. H. Kim, S. W. Jeong, H. D. Kim, and H. M. Lee ; *J. Electron. Mater.*, **32**, 1228 (2003).
- 34) C. W. Hwang, M. Kiso, S. Hashimoto, and K. Suganuma ; *J. Mater. Res.*, **18**, 2540 (2003).
- 35) V. Vuorinen, T. Laurila, H. Yu, and K. Kivilahti ; *J. Appl. Phys.*, **99**, 3530 (2006).
- 36) C. E. Ho, L. H. Hsu, S. W. Lin, and M. A. Rahman ; *J. Electron. Mater.*, **41**, 2 (2012).
- 37) Y. M. Kim, J. Y. Park, and Y. H. Kim ; *J. Electron. Mater.*, **41**, 763 (2012).
- 38) S. Nakahara and R. J. McCoy, *Thin Solid Films*, **88**, 285 (1982).
- 39) C. S. Chi, H. S. Shang, K. C. Hsieh, and C. L. Chung, *J. Electron. Mater.*, **31**, 1203 (2002).
- 40) G. Sharma, C. M. Eichfeld, and S. E. Mohny, *J. Electron. Mater.*, **32**, 1209 (2003).
- 41) W. H. Wu, C. S. Lin, S. H. Huang, and C. E. Ho, *J. Electron. Mater.*, **38**, 2387 (2010).
- 42) N. Fukumuro, M. Yokota, S. Yae, H. Matsuda, and Y. Fukai ; *J. Alloys Compd.*, **580 S1**, 55 (2013).

- 43) K. Horikawa, M. Sadohara, H. Kobayashi, and M. Hino ; *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **77**, 115 (2013).
- 44) Y. Fukai and N. Ōkuma ; *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1640 (1994).
- 45) A. Nakayama, N. Fukumuro, S. Yae, and H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **25**, (34), 79 (2010).
- 46) N. Fukumuro, T. Adachi, S. Yae, H. Matsuda, and Y. Fukai ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **89**, 198 (2011).
- 47) N. Hisanaga, N. Fukumuro, S. Yae, and H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **50**, (48), 77 (2013).
- 48) S. Arai ; *Hyomen Gijutsu*, **43**, 1079 (1992).
- 49) T. Nakamori, M. Suenaga, D. Hirakawa, Y. Ohno, T. Hagihara, J. Kagami, and T. Takeuchi ; *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, **8**, 225 (2005).

第二章 無電解Ni/Pd/Auめっき膜とはんだとの接合により 形成される合金層の解析

2. 1 緒言

電子機器の軽薄短小化に伴い、電子部品は表面実装が主流となるとともに、基板配線も細線化が進んだことで、最終表面処理は電解Ni/Auめっきから無電解Ni/Auめっきが使用されるようになった。一方、環境問題からRoHS規制などによりはんだに含まれるPbの使用が規制されたことにより、Pbフリーはんだが一般的となり実装温度が高くなったことや、製品の性能向上により実装後の耐熱特性が良好な無電解Ni/Pd/Au（以降、ENEPIGと称す）プロセスが注目された。無電解Ni/Pd/Auめっき膜はPbフリーはんだ特性だけでなく、ワイヤボンディング特性も良く、二つの特性の両立が可能であるため、現在では無電解Ni/Auと同様に一般的なプロセスになっている。これらのような接合性に関する研究は盛んに行われており、特にはんだ接合性は接合界面に形成される合金層の種類や形状が影響すると言われている。その一つとしてPdとSnは合金化しやすく、もろいと言われているAuSn₄と類似したPdSn₄合金を形成することがわかっている²⁾⁻⁴⁾。無電解Ni/Pd/Auめっき膜のはんだ特性に関して、Sn-3.5Ag（以降SAと称す）はんだやSn-3.0Ag-0.5Cu（以降SACと称す）はんだとの組み合わせでは、接合初期はいずれも良好である。しかし、150°Cで長期熱処理を行った後のはんだ接合性は異なり、SAはんだでは接合性が低下するが、SACはんだでは良好な接合性を維持する¹⁾。熱処理後の合金層解析の結果、SAはんだではNi₃Sn₄層と(Pd,Ni)Sn₄合金を形成しており、SACはんだでは(Cu,Ni)₆Sn₅層を形成することがわかっている^{1),5),6)}。PdとAuは類似したSn合金を形成し、Auの場合はNi₃Sn₄層上に(Au,Ni)Sn₄合金が再堆積するとの報告があるため⁷⁾、Pdの場合も同様のメカニ

ズムが考えられ、 Ni_3Sn_4 層の上に $(\text{Pd},\text{Ni})\text{Sn}_4$ 合金を形成するとはんだ接合性を低下させるとの報告がある¹⁾。Hoらは、SACはんだ中のNiと Sn-xPd 合金 ($x=0\sim 1$ wt%)の反応におけるPd含有率の影響を調べ、Pd含有率が0.3 wt%以上で $(\text{Pd},\text{Ni})\text{Sn}_4$ 合金を形成し、はんだ接合性が低下することを示している⁸⁾。従って、無電解Ni/Pd/Au膜を用いてリフローした際に形成する $(\text{Pd},\text{Ni})\text{Sn}_4$ 合金の形成メカニズムを知ることは重要である。SAおよびSACはんだを用いた場合、 PdSn_4 合金は無電解Ni/Pd/Auめっき膜のPd層を厚くすることで形成する⁹⁾。接合界面に存在する $(\text{Pd},\text{Ni})\text{Sn}_4$ 合金は接合信頼性を落とすとの報告^{10),11)}があるが、その形成メカニズムはまだ明確にされていない。本章では合金層形成におけるPdの役割を確認するために、無電解Ni/Pd/Auめっき膜のPd層の厚みを $1\ \mu\text{m}$ とした皮膜を用いて、SAおよびSACはんだをリフロー後に 150°C の熱処理における合金層形成のメカニズムを調べた。

2. 2 実験方法

テスト基板には銅張積層板（銅厚 $18\ \mu\text{m}$ ）に約 $20\ \mu\text{m}$ の電解銅めっきを施し、ソルダーマスクにて $0.5\ \text{mm}\phi$ のはんだボールパッドを作製したBGA基板を使用した。表2.1に無電解Ni/Pd/Auめっき工程を示す。めっき薬品は市販薬品（上村工業株式会社製）を使用した。それぞれの膜厚を、Ni-P $5\ \mu\text{m}$ 、Pd-P $1\ \mu\text{m}$ 、Au $0.06\ \mu\text{m}$ となるようにめっきを行った。Ni-P膜のP含有率は約 $6\sim 8$ wt%、Pd-P膜は約 $5\sim 6$ wt%である。膜厚は蛍光X線膜厚計（Fischer製 XDV- μ ）を用いて測定した。めっき後、図2.1に示した工程でフラックス（千住金属製 デルタフラックス 529D-1）を塗布し、 $0.6\ \text{mm}\phi$ のSAはんだボール（千住金属製 M30）もしくはSACはんだボール（同 M705）を載せ、大気雰囲気にてピーク温度 240°C で35秒のリフローを行った。リフロー後、大気雰囲気にて 150°C で300時間、700時間、1000時間のエージングを行い、クロスセクションポリッシャー（日本電子

製 SM-0910) にて断面加工を行った後、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, Zeiss製 ULTRA55) を使用して接合界面の合金層を観察した。各層の組成はエネルギー分散型X線分析 (EDS, EDAX製) を、エージング後に形成した合金層の結晶構造はX線回折 (XRD, リガク製 SmartLab) を用いて測定した。また、透過電子顕微鏡 (TEM, 日本電子製 JEM-2100) を用いて、合金層の微小構造の解析を行った。なお、TEM試料の作製にはウルトラマイクロトーム (Leica製 Ultracut UCT) および収束イオンビーム (FIB, SII製 Xvision 200DB) 装置を用いた。

Table 2.1 Process and conditions of ENEPIG surface finish.

Process	Product name	Temperature	Time
Cleaner	ACL-009	50 °C	5 min
Rinse			
Soft etching	SPS type	25 °C	2 min
Rinse			
Acid dip	10% H ₂ SO ₄	r.t.	1 min
Rinse			
Pre-dip	3% H ₂ SO ₄	r.t.	1 min
Activator	MNK-4	30 °C	2 min
Rinse			
Electroless Ni	NPR-4	80 °C	25 min
Rinse			
Electroless Pd	TPD-30	50 °C	90 min
Rinse			
Immersion Au	TSB-72	82 °C	12 min
Rinse			

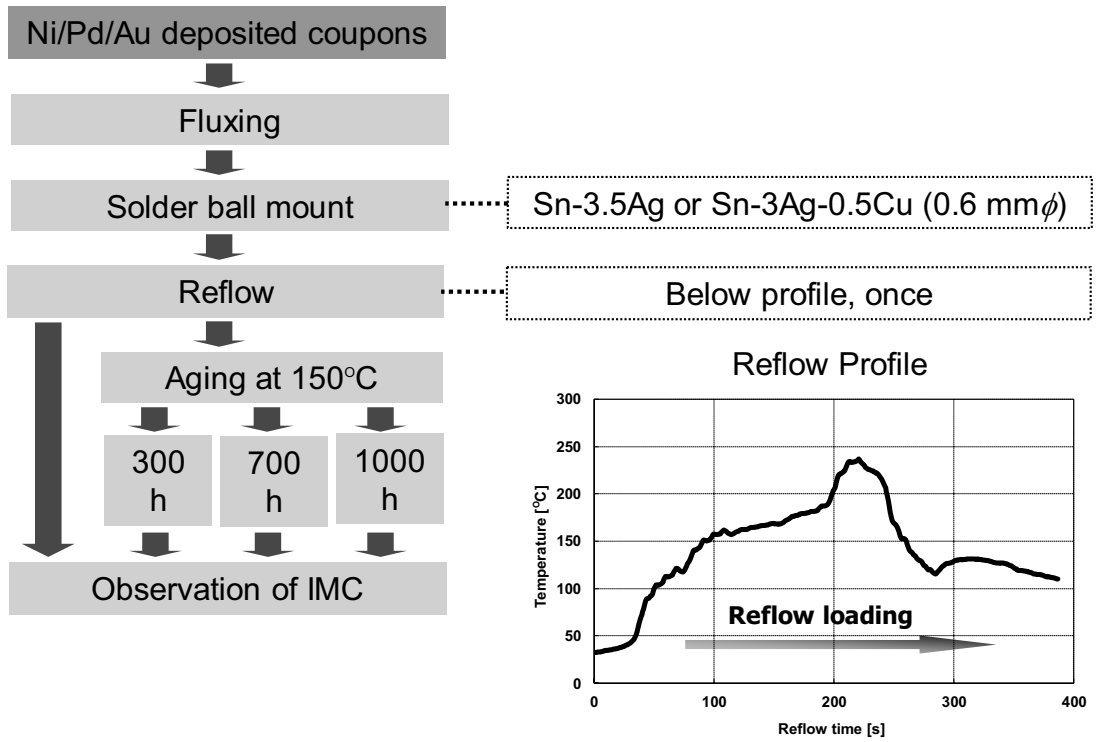


Fig. 2.1 Schematic diagrams showing the solder mount procedure and reflow profile.
 (IMC: Intermetallic compound)

2. 3 結果

SAおよびSACはんだを用いてリフローした直後の接合界面の断面観察の結果を図2.2に示す。いずれのはんだでも、Pd-Pめっき膜とはんだの間に約2~3 μm の厚いPdSn₄層が形成されており、Pd-Pめっき膜は元の半分程度の厚みが残っていた。図2.3にSAおよびSACはんだを用いてリフローした直後の断面をEDS線分析して得られた濃度プロファイルを示す。SAはんだでは、高濃度のSnとPが、残ったPd-Pめっき膜の上半分から検出(図2.3(a),(b))され、はんだとPd-Pめっき膜の間の相互拡散によりPdSn₄層とPd-Sn-P層が形成していると考えられる。SACはんだではPd-Pめっき膜からはSnが検出されなかったが、微量のCuがPd-Pめっき膜とPdSn₄層の間から検出された(図2.3(c),(d))。これらの結果から、SACはんだに含まれるCuがPd-Pめっき膜の上にCu₆Sn₅合金として偏析していることが示唆された。

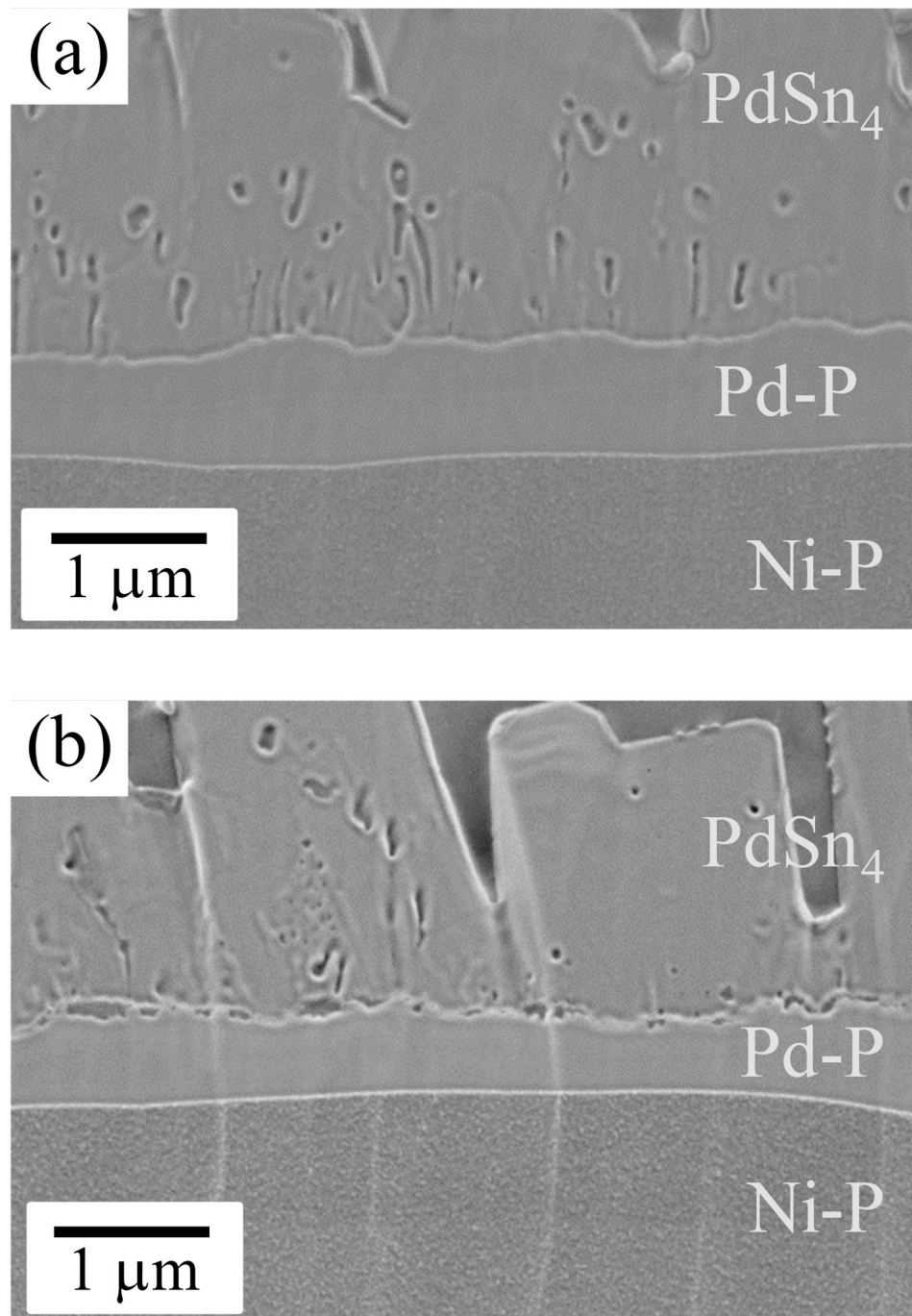


Fig. 2.2 Cross-sectional SEM images of solder joint interfaces after reflow soldering using SA solder (a) and SAC solder (b).

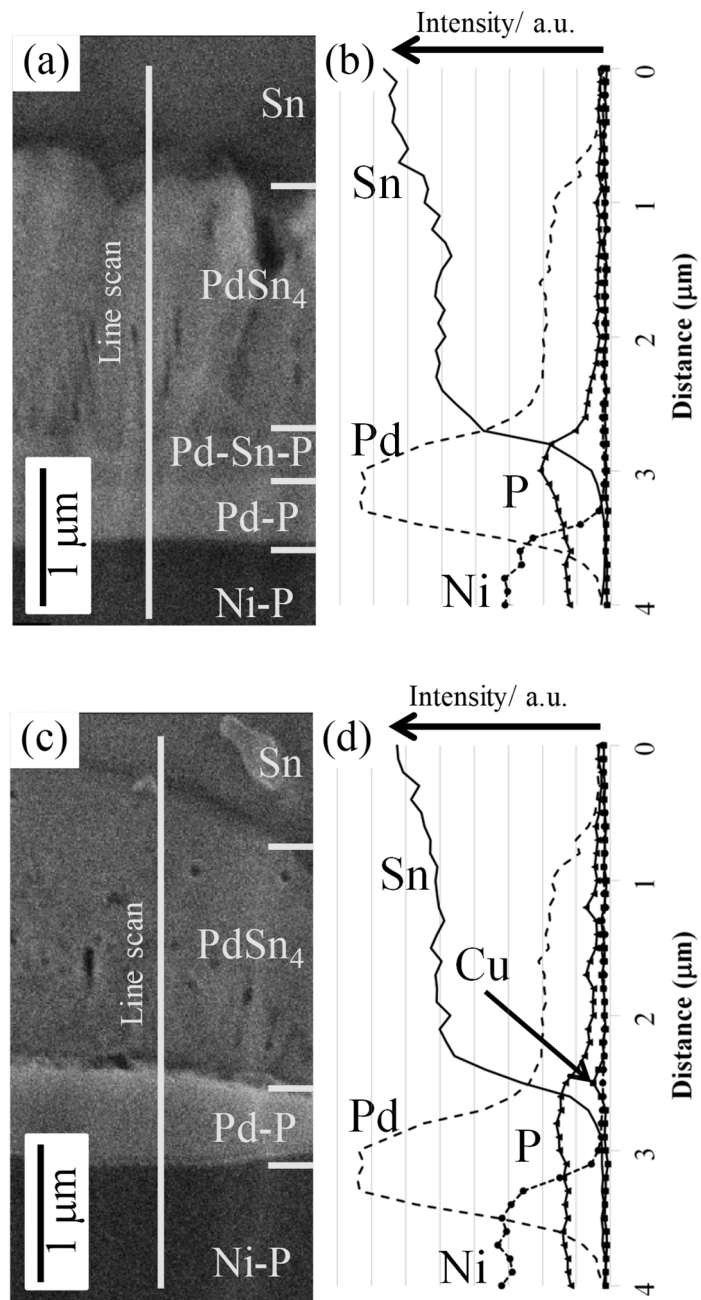


Fig. 2.3 Cross-sectional SEM images of solder joint interface after reflow soldering using SA solder (a) and SAC solder (c). Concentration profiles by EDS line scans in (a) and (c) are shown in (b) and (d).

図2.4にSA/ENEPIG界面に形成される厚いPd-Sn合金層 (PdSn₄) の断面のTEM分析の結果を示す。電子回折 (SAED) パターンにおいてPdSn₄の(100), (120)および(020)面に対応する格子像と回折スポットが観察されたことから、Pd-Sn合金層のほとんどはPdSn₄であることが明らかとなった (図2.4(a)~(c))。Pd-Sn層の下層から得られたSAEDパターンにおいて、PdSn₃ (002)面に対応する反射が観察された (図2.4(d))。

150°Cで300時間エージング後のSA/ENEPIGおよびSAC/ENEPIGの接合界面のSEM観察とEDS線分析の結果を図2.5に示す。両はんだともにPd-Pめっき膜は完全にはんだ側へ拡散し、PdSn₄層が厚くなるとともに、PdSn₄層とNi-Pめっき膜の間に約0.5 μmの新たな合金層とPリッチ層が観察された。SAはんだでは、PdSn₄層とNi-Pめっき膜の間の相互拡散によりNi-Sn-P層が形成されていた (図2.5(a)および(b))。一般にPdSn₄層とNi-Pめっき膜の間には、約0.1 μm程度の薄いNi-Sn-P層が形成されるが^{7),12)~14)}、本章の実験ではPd-P膜厚を1 μmとしたため、Ni-Sn-P層はおおよそ約1 μmと非常に厚くなっていた。このNi-Sn-P層にはP濃度の異なる2種類の組成が存在することが確認された。さらに、EDS線分析からNiはPdSn₄層へ拡散していた¹⁵⁾ (図2.5(b))。一方、SAC/ENEPIG界面ではPdSn₄層とNi-Pめっき膜の間に高濃度のCuとNi、Snを含む新たな合金層を形成しており、これを(Cu,Ni)₆Sn₅と同定した^{1),14)} (図2.5(c)および(d))。

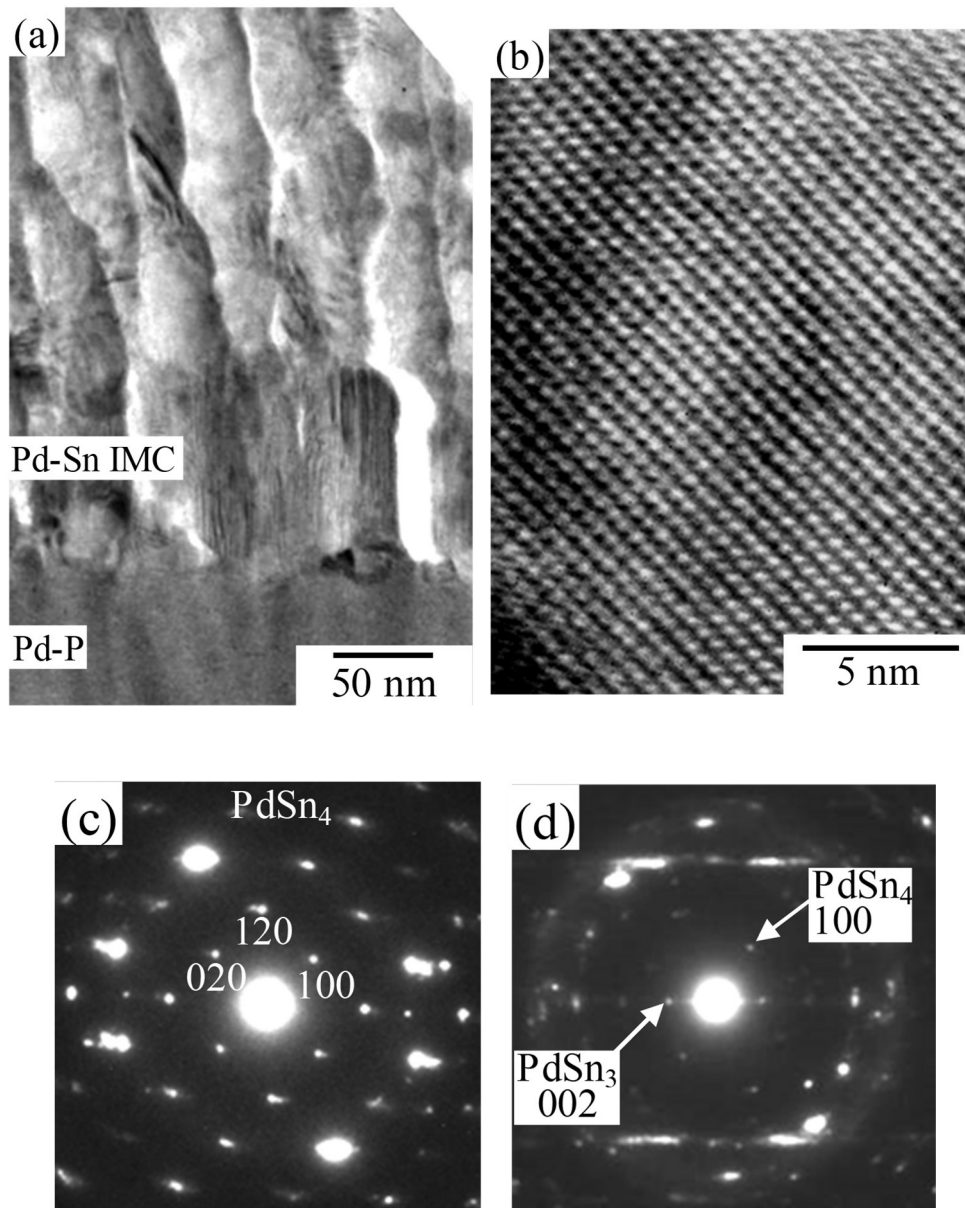


Fig. 2.4 Cross-sectional TEM images and selected area electron diffraction (SAED) patterns of Pd-Sn IMC layer using SA solder after reflow soldering: (a) Pd-Sn IMC/Pd-P interface, (b) magnified image of Pd-Sn IMC, (c) SAED pattern of upper side of Pd-Sn IMC layer, and (d) SAED pattern of lower side of Pd-Sn IMC layer.

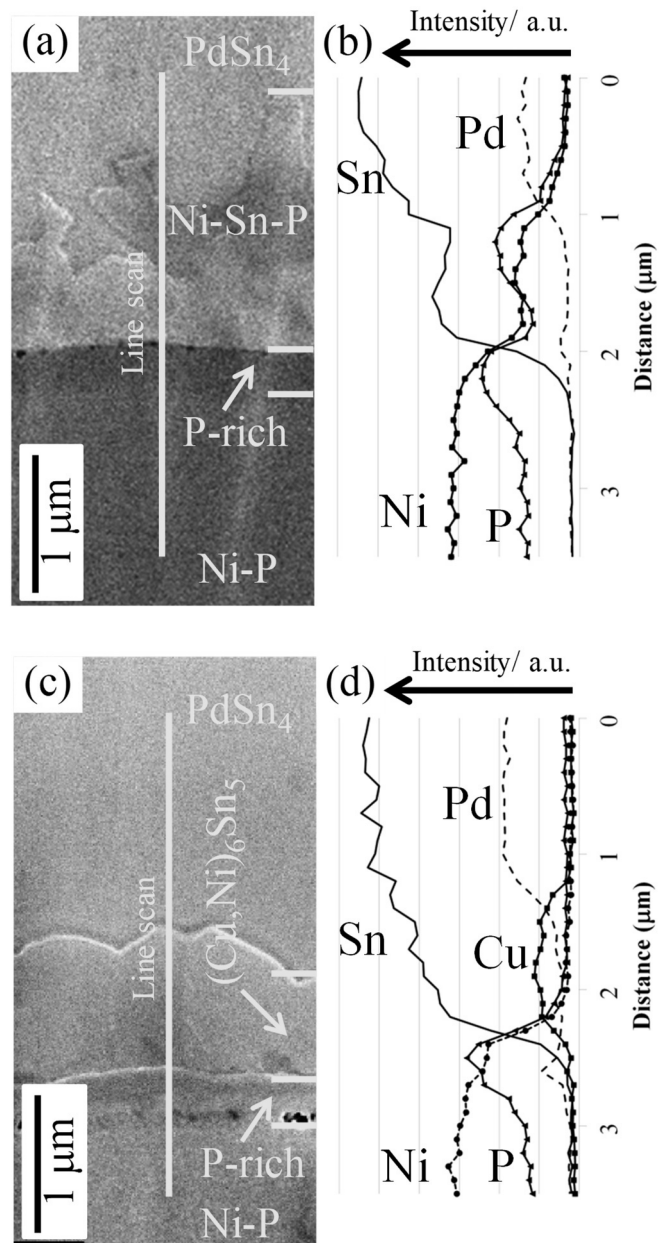


Fig. 2.5 Cross-sectional SEM images of SA/ENEPIG (a) and SAC/ENEPIG (c) interfaces after solid-state aging at 150°C for 300 h. Concentration profiles by EDS line scans in (a) and (c) are shown in (b) and (d).

150°Cで1000時間エージング後のSA/ENEPIGおよびSAC/ENEPIGの接合界面のSEM観察とEDS分析の結果を図2.6に示す。300時間エージング（図2.5）と比較して、合金層が若干厚くなっている以外の差はなかった。SAはんだにおいて2種類のNi-Sn-P合金の構造を確認するためにEDSを用いて点分析を行った。図2.6(a)のスポット1のP含有率は10 at%よりも高かったが、スポット2ではおよそ3 at%であった。XRD分析の結果、Ni₃Sn₄, Ni₃SnP, PdSn₄, Ag₃Sn および β-Sn など多数の合金が同定された。図2.7にSA/ENEPIG接合界面に形成したNi-PのPリッチ層およびNi-Sn-P層付近のTEM分析の結果を示す。Ni₃SnP (001), (010)および(011)面に相当する回折スポットが同定されたことから、図2.6(a)のスポット1をNi₃SnP相、スポット2をNi₃Sn₄相と帰属した。150°Cのエージングで、PはNi-Pめっき膜からはんだへ拡散しないため⁷⁾、Ni₃SnP層はPdSn₄層からSnが拡散することによって形成されたと考えられる。スポット3および4のNi濃度はそれぞれ14.6 at%および9.6 at%であった。SACはんだでは、(Cu,Ni)₆Sn₅層は300時間のエージング（図2.5(c)）から変化はなかった。図2.6(b)のスポット5および6はPdSn₄層と(Cu,Ni)₆Sn₅層の界面付近で、それぞれのNi濃度はおよそ5 at%であり、図2.6(a)のスポット3および4と比較して低くて均一であった。

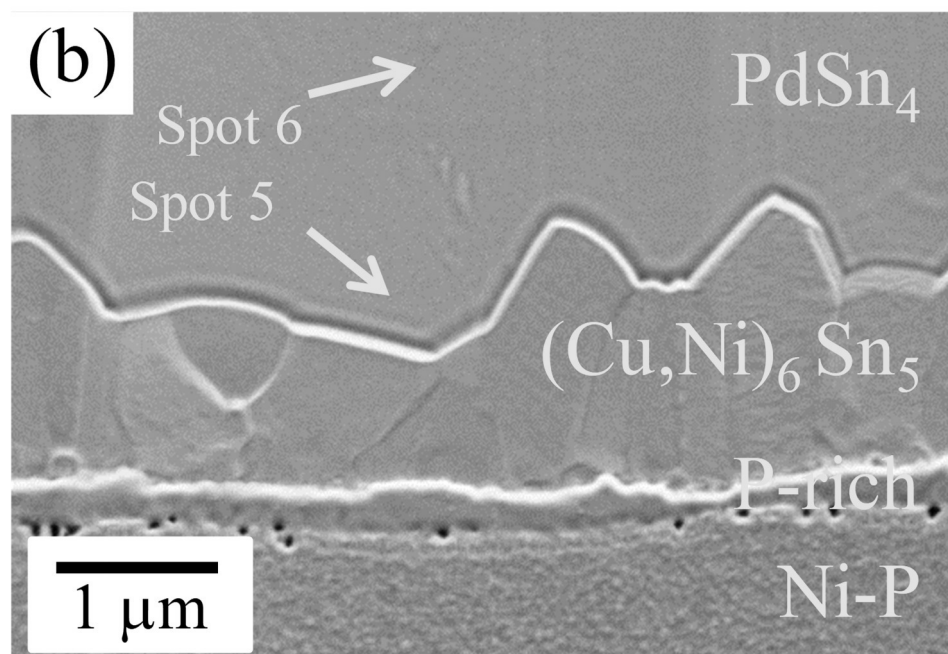
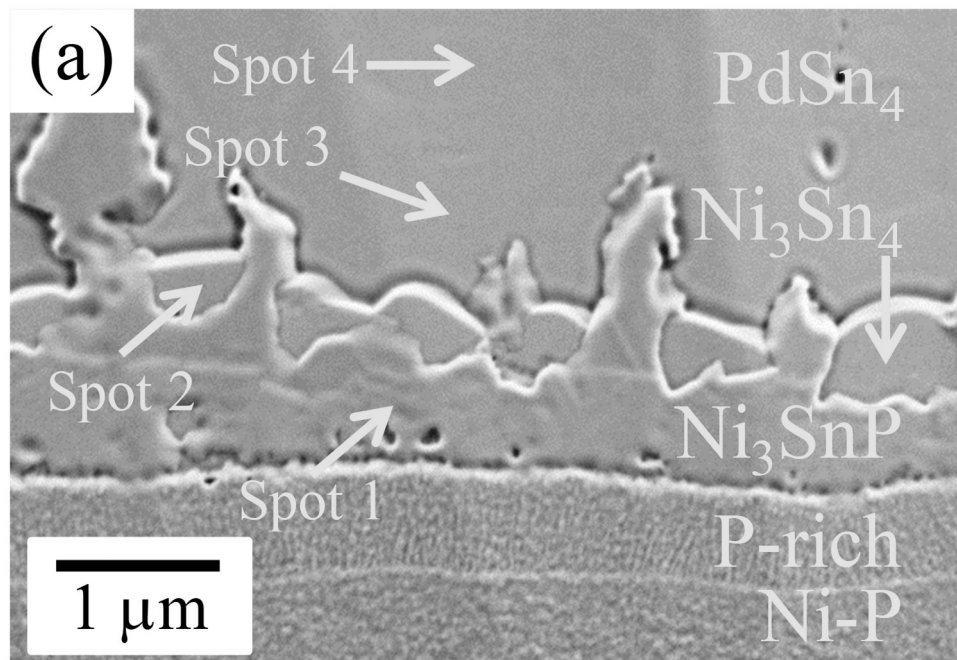


Fig. 2.6 Cross-sectional SEM images of SA/ENEPIG (a) and SAC/ENEPIG (b) interfaces after solid-state aging at 150°C for 1000 h.

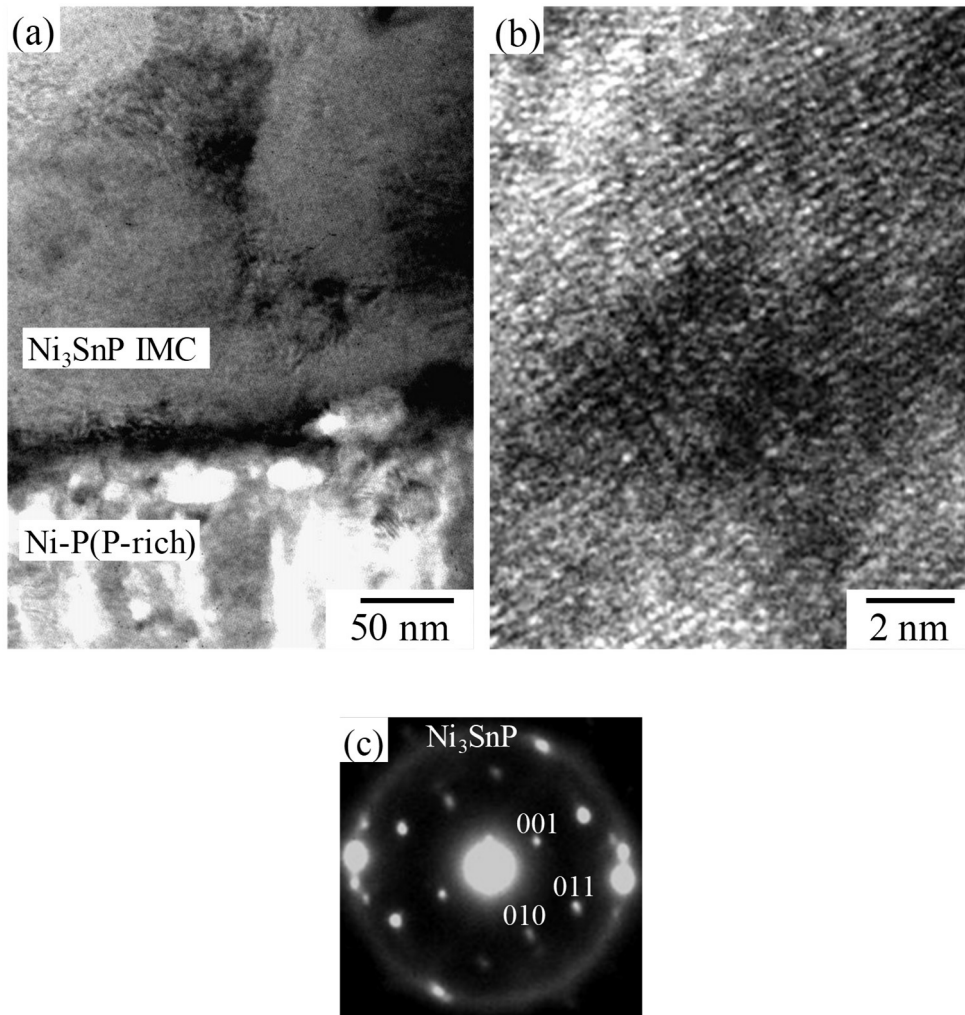


Fig. 2.7 Cross-sectional TEM images and selected area electron diffraction (SAED) patterns of Ni_3SnP IMC layer after solid-state aging at 150°C for 1000 h: (a) Ni_3SnP IMC/ Ni-P interface, (b) magnified image of Ni_3SnP IMC, and (c) SAED pattern of Ni_3SnP IMC layer.

2. 4 考察

図2.8にリフロー直後から150°Cで1000時間までエージングした時の接合界面の変化の模式図をまとめた。リフロー直後ではSAおよびSACはんだともにPdSn₄層を形成し、Cuを含有するSACはんだではPdめっき層とPdSn₄層の界面にCuが見られた。150°CでエージングするとSAはんだではNi₃SnP層とNi₃Sn₄層を形成し、SACはんだでは(Cu,Ni)₆Sn₅層を形成していた。

図2.9にSA/ENEPIGおよびSAC/ENEPIGのリフロー直後から150°Cで1000時間までエージングした時に形成するPdSn₄層とその下層の界面の直上約0.5 μm付近（図2.6(a)のスポット3および図2.6(b)のスポット5に相当する場所）のNi濃度の測定結果をまとめた。リフロー直後のNi濃度はいずれも4 at%程度であったが、SA/ENEPIGのNi₃SnP、Ni₃Sn₄層上のNi濃度はエージング時間が長くなるにつれ14.6 at%まで高くなっていった。我々は以前に薄膜Pd-P（0.05 μm）のSA/ENEPIG接合界面で150°Cで1000時間のエージングにより(Pd,Ni)Sn₄層が形成されることを報告しており¹⁾、本研究により(Pd,Ni)Sn₄層はNi₃Sn₄層もしくはNi₃SnP層からPdSn₄層へ拡散することによって形成していることが明らかとなった。一方、SAC/ENEPIGの(Cu,Ni)₆Sn₅層上のNi濃度はほぼ一定を推移していた。これらの結果から、150°Cのエージングにおいて(Cu,Ni)₆Sn₅層はNiがPdSn₄層へ拡散するバリアとなることが明らかとなった。

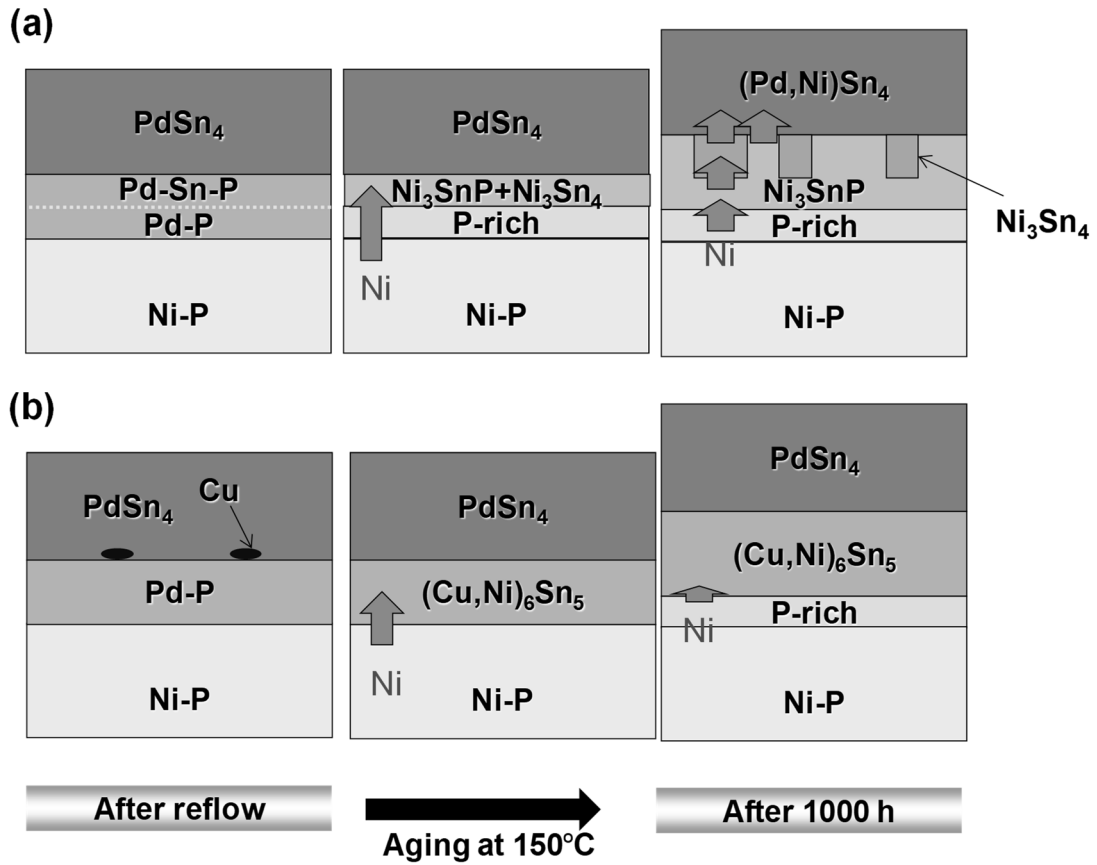


Fig. 2.8 Schematic diagrams showing the IMC growth of SA/ENEPIG (a) and SAC/ENEPIG (b) interfaces from after reflow to solid-state aging at 150°C.

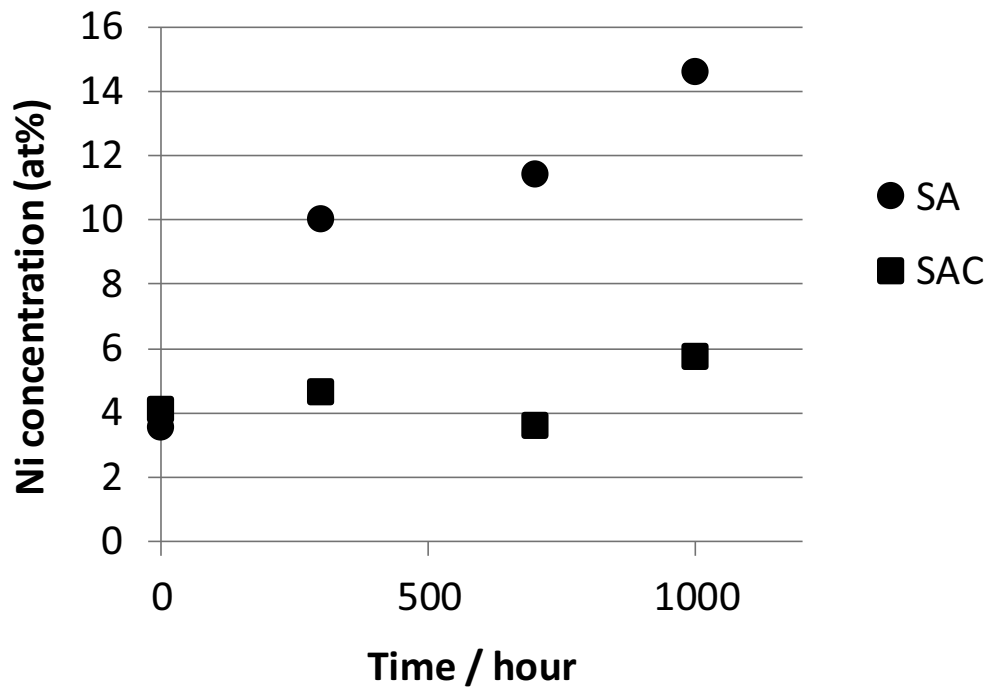


Fig. 2.9 Difference of Ni concentration just above IMC between SA/ENEPIG and SAC/ENEPIG interfaces for solid-state aging at 150°C.

2. 5 結言

Pd-P膜を厚膜 (1 μm) 化したNi/Pd/Auめっき基板を用いて、リフロー後に150°Cでエージングし接合界面の変化を解析することで、Sn-3.5Ag (SA) はんだとSn-3.0Ag-0.5Cu (SAC) はんだにおける合金層形成の違いを明らかにした。SAはんだでは、Ni₃Sn₄層およびNi₃SnP層を形成し、Ni-Pめっき膜からNiが拡散することで(Pd,Ni)Sn₄層を形成した。一方、SACはんだではNi-Pめっき膜からPdSn₄層へのNi拡散は(Cu,Ni)₆Sn₅層によって抑制されていた。Pdを厚膜化したNi/Pd/Au膜を用いて得られたこれらの結果から、通常の薄いPd-P膜で発生する、SAはんだではNi拡散が起こりSACはんだでは抑制する現象のメカニズムが明らかになるとともに、(Pd,Ni)Sn₄層の形成が再堆積ではなく下地Ni-Pめっき膜からの拡散に起因することが明らかとなった。

参考文献

- 1) Y. Oda, M. Kiso, S. Kurosaka, A. Okada, K. Kitajima, S. Hashimoto, G. Milad, and D. Gudczauskas ; *Proceeding of International Microelectronics & Packaging Society*, **IMAPS 2008**, 924 (2008).
- 2) W. H. Wu, C. S. Lin, S. H. Huang, and C. E. Ho ; *J. Electron. Mater.*, **38**, 2387 (2010).
- 3) S. Nakahara and R. J. McCoy, *Thin Solid Films*, **88**, 285 (1982).
- 4) G. Sharma, C. M. Eichfeld, and S. E. Mohney ; *J. Electron. Mater.*, **32**, 1209 (2003).
- 5) K. Masui and M. Kajihara ; *J. Alloys Compd.*, **485**, 144 (2009).
- 6) Y. M. Kim, J. Y. Park, and Y. H. Kim ; *J. Electron. Mater.*, **41**, 763 (2012).

- 7) V. Vuorinen, T. Laurila, H. Yu, and J. K. Kivilahti ; *J. Appl. Phys.*, **99**, 3530 (2006).
- 8) C. E. Ho, L. H. Hsu, S. W. Lin, and M. A. Rahman ; *J. Electron. Mater.*, **41**, 2 (2012).
- 9) C. P. Lin and C. M. Chen ; *J. Alloys Compd.*, **547**, 37 (2013).
- 10) C. E. Ho, T. T. Kuo, C. C. Wang, and W. H. Wu ; *Electron. Mater. Lett.*, **8**, 495 (2012).
- 11) C. E. Ho, W. Z. Hsieh, C. H. Yang, T. C. Yeh, and T. T. Kuo ; *J. Electron. Mater.*, **44**, 568 (2015).
- 12) D. G. Kim and S. B. Jung ; *Mater. Trans.*, **46**, 1295, (2005).
- 13) C. C. Chi and T. H. Chuang ; *J. Electron. Mater.*, **35**, 471 (2006).
- 14) C. W. Hwang, M. Kiso, S. Hashimoto, and K. Suganuma ; *J. Mater. Res.*, **18**, 2540, (2003).
- 15) M. A. Rahman, C. E. Ho, W. Gierlotka, and J. C. Kuo ; *J. Electron. Mater.*, **43**, 4582 (2014).

第三章 無電解純PdとPd-Pめっき膜中の水素

3. 1 緒言

近年の電子機器の軽薄短小化、高性能化により、電子機器に使用されるプリント基板もより小さくなるとともに、より高い信頼性が求められている。これらプリント基板の最終表面処理には、はんだ接合性やワイヤボンディング性に対して信頼性の高い無電解Ni/Pd/Auめっきが一般に使用されるようになってきている。無電解Ni/Pd/Auめっきでは、Pd層の厚さ、はんだの種類およびリフロー条件によって接合界面で形成される金属間化合物層の構造が異なり、それによって接合強度が影響を受けることを前章で述べた¹⁾。Pdは水素吸蔵能が高く、高濃度の水素（原子比 $x = \text{H/Pd} \geq 0.05$ ）を含むPd電析膜では室温で粒成長と界面相互拡散が観察されたことから²⁾、はんだ接合時の界面反応にPd膜中に共析した水素が影響を及ぼすと考えられる。これまでに無電解Pd-Pめっきについては、膜中のP含有率の増加とともに水素含有率と引張応力が減少した³⁾、同じく電解チャージによる水素吸蔵量が減少した⁴⁾との報告があり、無電解Pdめっきについては電解チャージによる水素誘起変形に関する報告⁵⁾がある。一方、電解チャージによって水素を導入した金属板上では、はんだ濡れ性が著しく向上する⁶⁾ことから、プリント基板に用いられる無電解Pdめっき膜について、析出直後からの室温放置による水素含有量の変化やリフロー温度における水素の存在状態の変化を調べるのが重要である。本章では、一般に使用されている2種類の無電解Pd浴を用いてめっきを行い、昇温脱離スペクトル(TDS)およびX線回折(XRD)によりPd膜中水素の濃度と存在状態について検討した。

3. 2 実験方法

銅張り積層板上に市販浴（上村工業製）を用いて前処理ならびに無電解Ni-Pめっきを施した後、30分間水洗してから無電解Pdめっき浴に浸した（表3.1）。無電解Pdめっき浴として還元剤にギ酸を用いた純Pd浴とホスフィン酸を用いたPd-P浴を調製し（表3.2）、それぞれの浴から膜厚約2 μm の膜を作製した。作製した直後の純Pd膜とPd-P膜をテープで物理的に下地から剥離し、テープと接触していない部分を単独膜の試料として用いた。比較的長時間水洗することでNi-Pめっき膜の表面がわずかに酸化されて密着性が低くなったために、無電解Pdめっき膜を容易に剥離することができたと考えている。剥離面に付着しているNi-P膜の量はPd膜に比べて無視できる量であることを蛍光X線膜厚計（SII製 SFT-9550）によって確認した。剥離直後に液体窒素で冷却した試料容器に保存した後に、容器から取り出して直ぐのものをめっき直後の試料とした。また、作製後に室温で2か月間放置したものを2か月後の試料とした。これら試料について、TDSにより真空中、昇温速度 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度範囲 $300 \sim 800 \text{ K}$ で水素熱脱離スペクトルを測定し、膜中水素濃度を求めた。水素の検出には四重極型質量分析器（キヤノンアネルバ製 M-201QA-TDM）を用いた。TDS測定装置の概要を図3.1に示す。TDS装置により、めっき膜を真空中 600 K で30分間熱処理し、膜構造の変化をXRD（リガク製 Ultima IV）によって調べた。

Table 3.1 Process and conditions of electroless Ni/pure-Pd and Ni/Pd-P deposition.

Process	Product name	Temperature	Time
Cleaner	ACL-007	50 °C	5 min
Rinse			
Soft etching	SPS type	25 °C	1 min
Rinse			
Acid dip	10% H ₂ SO ₄	r.t.	1 min
Rinse			
Pre-dip	1% H ₂ SO ₄	r.t.	1 min
Activator	KAT-450	30 °C	2 min
Rinse			
Electroless Ni	NPR-HK	80 °C	25 min
Rinse			
Electroless Pd	Pure Pd	60 °C	90 min
	Pd-P	50 °C	280 min
Rinse			

Table 3.2 Bath compositions and deposition conditions for electroless pure Pd and Pd-P plating.

	Pure Pd bath	Pd-P bath
Tetraammine palladium(II) chloride	0.01 M	0.005 M
Ethylene diamine	0.05 M	0.15 M
Citric acid	0.05 M	0.05 M
Sodium chloride	0.015 M	-
Formic acid	0.4 M	-
Sodium phosphinate	-	0.05 M
pH	5.5	7.5
pH adjust	Sodium hydroxide	Hydrochloric acid

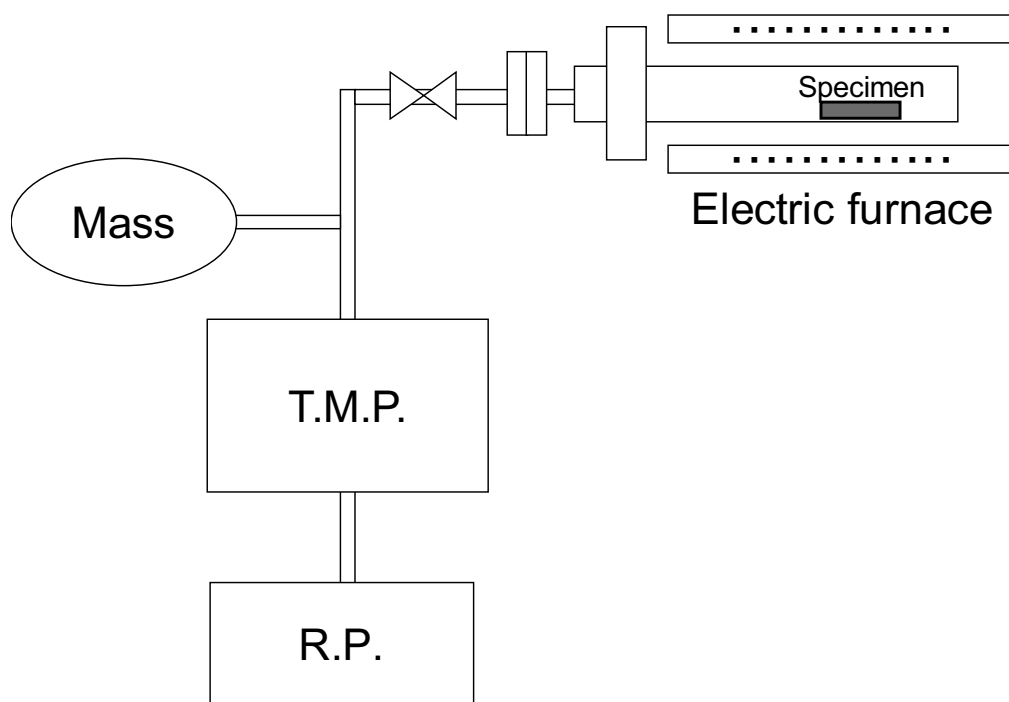


Fig.3.1 The apparatus of thermal desorption spectroscopy.

3. 3 結果および考察

最終表面処理後のプリント基板にかかる熱履歴は600 Kに満たないため、今回のPdめっき膜の解析においては温度範囲を300～700 Kとした。無電解純Pd膜およびPd-P膜の水素熱脱離スペクトルを図3.2に示す。めっき直後の純Pd膜では400 K付近から水素脱離が始まり、500 K付近で最大となった後、620 K付近まで幅広いピークが見られた。300～700 Kで放出された全水素量から求めた水素濃度（原子比 $x = \text{H}/\text{Pd}$ ）は 2.4×10^{-3} であった。室温で2か月間放置した後の純Pd膜では、400～600 Kの脱離ピークは小さくなっていたが、620 K付近にピークが残っていた。水素濃度は 1.4×10^{-3} に低下した。一方、めっき直後のPd-P膜では、350～500 Kに幅広い脱離ピークが見られ、570 K付近に鋭いピークが見られた。Pd-P膜の水素濃度は 2.0×10^{-3} であり、純Pd膜よりも低かった。室温で2か月間放置した後のPd-P膜では、低温側の脱離ピークは小さくなっていたが、570 K付近の鋭いピークはほとんど変化しなかった。水素濃度は 1.0×10^{-3} に低下した。

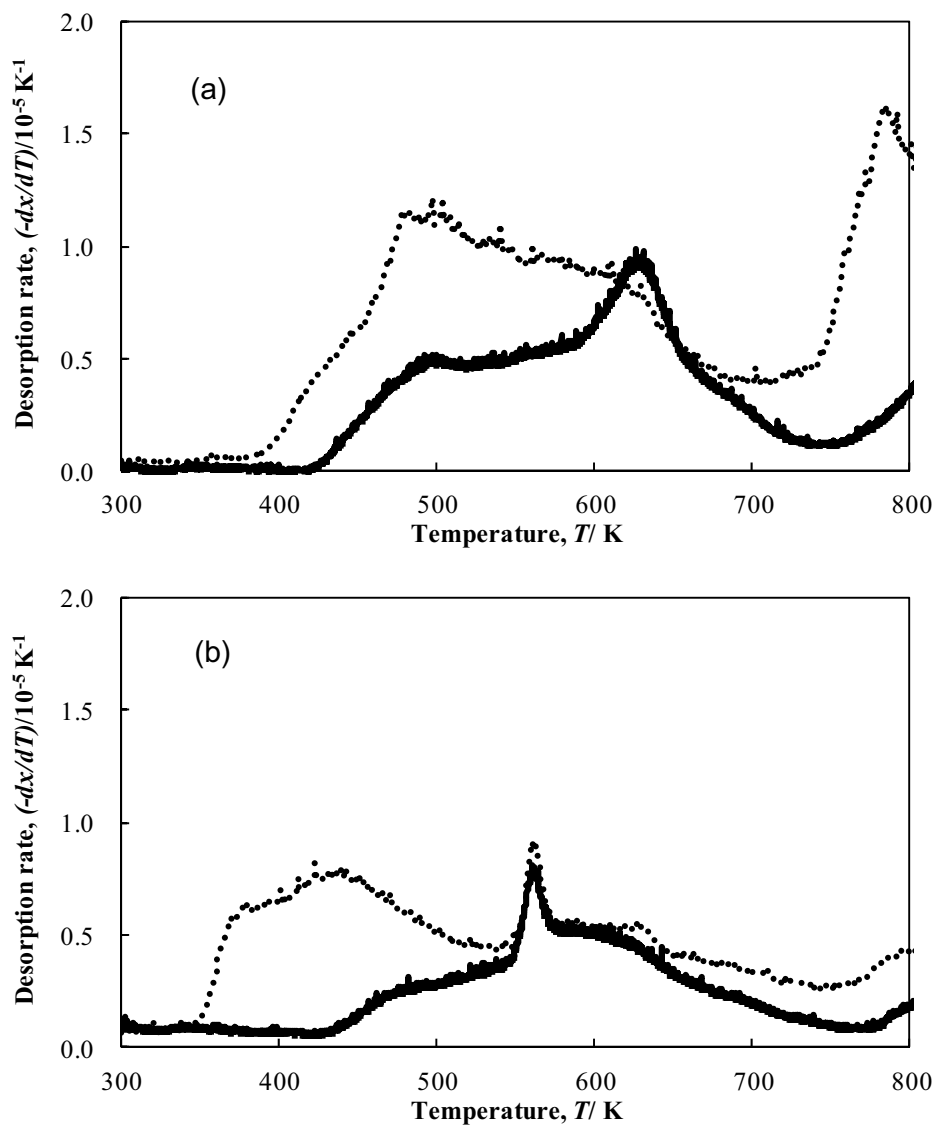


Fig. 3.2 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited pure Pd (a) and Pd-P (b) films. Broken line: as-deposited, solid line: after 2 months, x: hydrogen content in atomic ratio (H/Pd).

純Pd膜のX線回折図形に見られた回折線の半価幅からシェラー式で計算した平均結晶子サイズは約27 nmであり、格子は約0.1%収縮していた。この格子収縮は600 Kで熱処理した後には緩和されていたことから、水素熱脱離スペクトルの410~650 Kに見られる脱離ピークは、既報のPd電析膜²⁾と同様に空孔-水素クラスターからの脱離水素に起因すると考えられる⁷⁾。700 Kよりも高い温度のピークは測定毎の再現性が得られていないため、今後さらに解析が必要である。図3.3に熱処理前後のPd-P膜のX線回折図形を示す。Pd-P膜は5~6 wt%のPを含んでおり、幅広の低い回折ピークを示したことから、アモルファスであることがわかる。600 Kで熱処理した後の回折図形にはPd₃PおよびPd₆Pに帰属される複数の回折線が見られた。アモルファスの無電解Pd-P膜は563 Kで結晶化を起こすことから⁸⁾、水素熱脱離スペクトルにおいて400~550 Kでは不規則に配列したPdとPの原子間にトラップされていた水素が脱離し、570 Kでは結晶化により急激な水素の脱離が起こって鋭いピークが現れたと考えられる。より高温側ではPd₃PおよびPd₆P等の結晶粒の成長に伴う水素脱離が起こっていると考えられる。

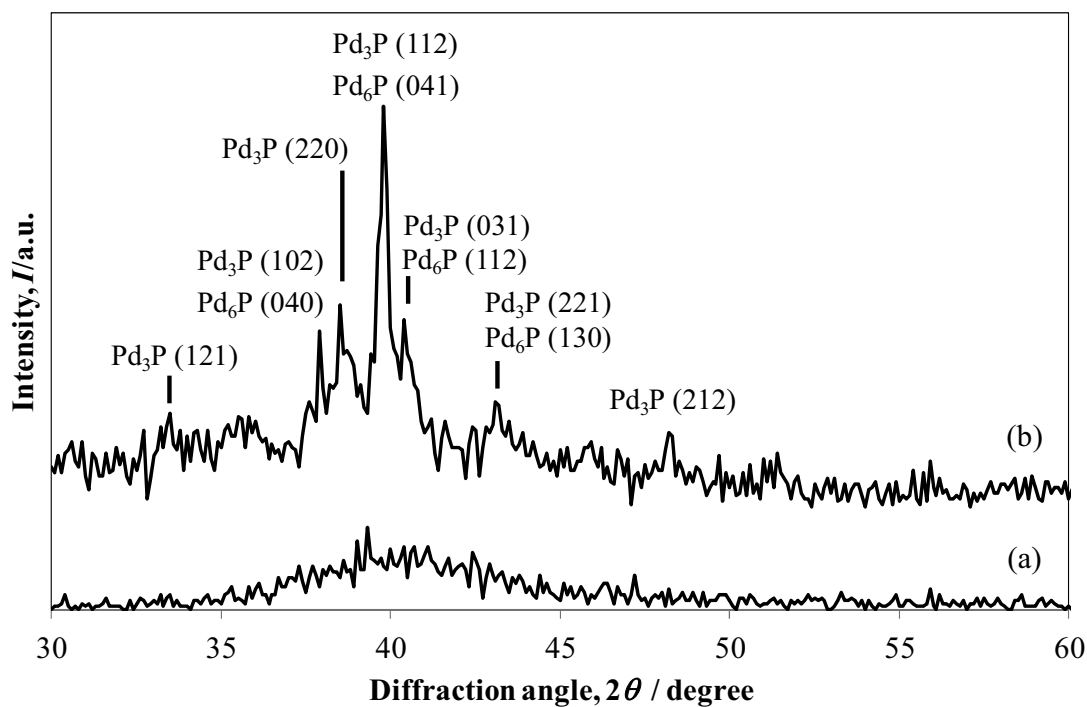


Fig. 3.3 XRD patterns of electrolessly deposited Pd-P films: (a) as-deposited and (b) after heat treatment at 600 K for 30 min.

3. 4 結言

結晶質の無電解純Pd膜中の水素は空孔-水素クラスターとして存在し、アモルファスの無電解Pd-P膜中の水素は結晶化過程で急激に脱離する状態で存在することがわかった。実際に使用されるめっき膜はCu上にNi-P/Pd/Auを連続析出した積層膜である。積層膜は下地や最表層の水素透過によってPd膜中の水素の存在状態や含有量に大きく影響を与える可能性があるため、はんだ接合との関連については、次章以降でさらに検討する。

参考文献

- 1) Y. Oda, N. Fukumuro, and S. Yae ; *J. Electron. Mater.*, **47**, 2507 (2018).
- 2) N. Fukumuro, M. Yokota, S. Yae, H. Matsuda, and Y. Fukai ; *J. Alloys Compd.*, **580 S1**, 55 (2013).
- 3) H. Nawafune, T. Matsumura, S. Mizumoto, M. Haga, and E. Uchida ; *Hyomen Gijutsu*, **47**, 1060 (1996).
- 4) M. Słojewski, J. Kowalska, and R. Jurczakowski ; *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3707 (2009).
- 5) K. Horikawa, M. Sadohara, H. Kobayashi, and M. Hino ; *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **77**, 115 (2013).
- 6) S. Arai ; *Hyomen Gijutsu*, **43**, 1079 (1992).
- 7) Y. Fukai and N. Ōkuma ; *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1640 (1994).
- 8) S. S. Djokić ; *Plat. Surf. Finish.*, **86**, 104 (1999).

第四章 無電解Ni-P/AuおよびNi-P/Pd/Auめっき膜中の水素の挙動

4. 1 緒言

プリント基板に使われるめっき技術は日進月歩で進化し、電子機器の小型高性能化や自動車の環境、快適性能向上などに大きく寄与している。プリント基板の最終表面処理においては導通のための配線層を必要としない無電解Ni/Au (ENIG) めっきプロセスが広く使われており、はんだ接合とワイヤボンディング性を両立できるNi/Pd/Au (ENEPIG) も一般的になっている^{1)~4)}。その中で、はんだ接合強度については、信頼性向上のために接合条件の最適化と接合界面に形成される金属間化合物の構造解析が行われている^{5)~8)}。はんだ濡れ性については、電解チャージによって水素を導入した圧延Ni板を用いたり⁹⁾、水素ラジカル存在下でリフローを行ったりすると著しく向上する¹⁰⁾と報告されており、無電解Ni-P/AuやNi-P/Pd/Auめっき膜においても膜中の水素量がはんだ濡れ広がり性に影響すると考えられる。無電解Pdは水素吸蔵能が高いことから、前章において無電解Ni-P/Pd/Auに用いられる純PdおよびPd-Pめっきのそれぞれの単層膜中に共析した水素の存在状態を調べ、いずれの膜にも一般的なりフロー温度 (510~540 K) よりも低温で脱離する水素と、550 Kよりも高温側の結晶化および粒成長の過程で脱離する水素が含まれていることを報告した¹¹⁾。実際に使用されるめっき膜は、Ni-P/Pd/Auを連続析出した積層膜であるため、本章では、無電解Ni-P/AuおよびNi-P/Pd/Auめっきについて、積層化による膜中の水素量の変化を調べた。

4. 2 実験方法

ハルセル銅板（山本鍍金試験器製）に前処理を行い、市販浴（上村工業製 NPR-HK）を用いて無電解Ni-Pめっきを施した後、第3章の表3.2に示す無電解純PdおよびPd-Pめっき浴を用いてNi-P/純PdおよびNi-P/Pd-P膜を作製し、無電解Auめっき浴（上村工業製 TSB-KG）に浸してNi-P/Au、Ni-P/純Pd/AuおよびNi-P/Pd-P/Au膜をそれぞれ作製した。めっき膜厚を蛍光X線膜厚計（フィッシャー製 XDV- μ ）で測定した。表4.1に各試料の膜厚条件を示す。昇温脱離分析装置（TDS）により真空中で昇温速度 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度範囲 $300 \sim 800 \text{ K}$ でハルセル銅板上に作製した試料の水素熱脱離スペクトルを測定し、膜中水素量を求めた。水素の検出には四重極型質量分析器（キヤノンアネルバ製 M-201QA-TDM）を用いた。ハルセル銅板には水素がほとんど含まれていないことを確認した。

Table 4.1 Thickness conditions of test coupons.

			Thickness (μm)		
			Ni-P	Pd	Au
Ni-P	---	---	5	---	---
Ni-P	Pure Pd	---	5	1	---
Ni-P	Pd-P	---	5	1	---
Ni-P	---	Au	5	---	0.08
Ni-P	---	Au	10	---	0.08
Ni-P	---	Au	15	---	0.08
Ni-P	---	Au	5	---	0.01
Ni-P	---	Au	5	---	0.05
Ni-P	---	Au	5	---	0.09
Ni-P	Pure Pd	Au	5	1	0.1
Ni-P	Pd-P	Au	5	1	0.1

4. 3 実験結果

最終表面処理後のプリント基板にかかる熱履歴は600 Kに満たないため、今回のめっき膜の解析においては温度範囲を300～700 Kとした。図4.1は無電解Ni-P膜（厚さ5 μm ）のめっき直後および4日間室温で放置した後の水素熱脱離スペクトルである。めっき直後は370 K付近に顕著なピークおよび、620 K付近に小さなピークが見られ、700 Kまでに脱離した水素の量を試料の単位面積当たりとして計算した膜中水素量 (n) は $0.7 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。4日間放置後は370 K付近の脱離ピークが消失したが、620 K付近の脱離ピークは変化せず、膜中水素量は $n = 0.2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。P含有率が7 wt%のNi-P膜はアモルファスであることから、370 K付近の脱離ピークは不規則に配列したNiとPの原子間に弱くトラップされていた水素の脱離であると考えられ¹²⁾、620 K付近の脱離ピークは結晶化に起因すると考えられる^{13), 14)}。

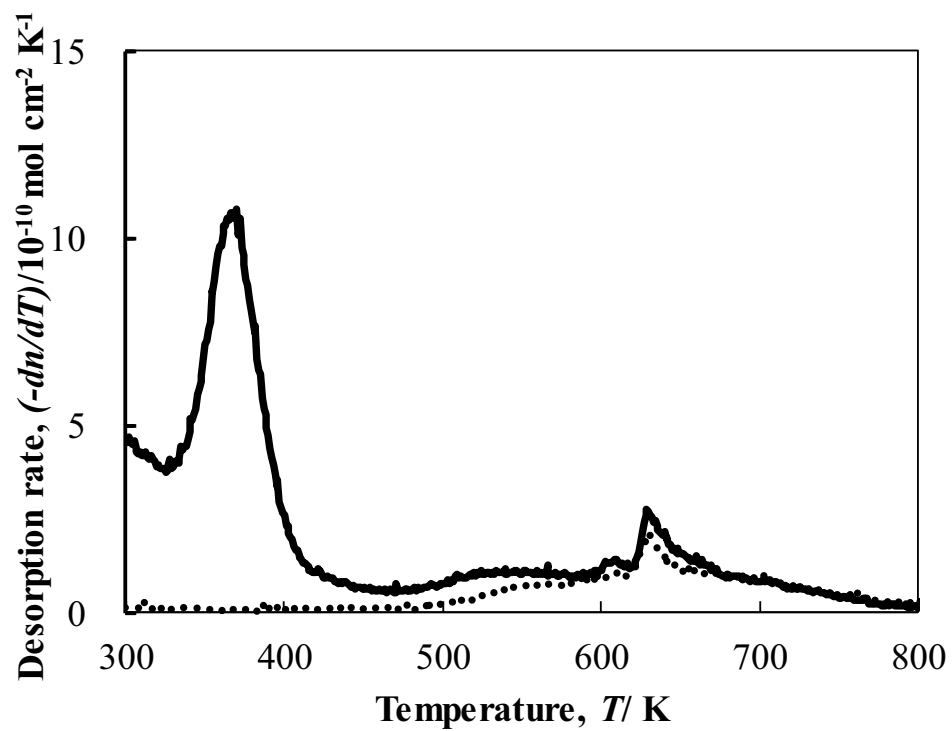


Fig. 4.1 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited Ni-P (5 μm) films. Solid line: as-deposited and dotted line: 4 days after deposition.

図4.2はNi-PとPdの膜厚をそれぞれ5 μm / 1 μm とした無電解Ni-P/純Pd膜(a)とNi-P/Pd-P膜(b)のめっき直後、1週間および1か月間室温で放置した後の水素熱脱離スペクトルである。いずれも下地Ni-P膜めっき直後に見られた370 K付近に顕著なピーク（図4.1：実線）は認められず、それぞれのPd単膜と良く似た脱離ピークが観測された¹¹⁾。Ni-P/純Pd膜の410～650 Kに見られる脱離ピークは、既報のPd電析膜¹⁵⁾ および無電解純Pd単膜¹¹⁾と同様に空孔－水素クラスターの分解に起因すると考えられ¹⁶⁾、膜中水素量はめっき直後の $n = 0.6 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ から1か月経過すると $n = 0.5 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ に減少した（図4.2(a)）。Ni-P/Pd-P膜については、既報のアモルファスの無電解Pd-P単膜¹¹⁾と同様に400～550 Kで不規則に配列したPdとPの原子間にトラップされていた水素が脱離し、570 KではPd-Pの結晶化により急激な水素の脱離が起こって鋭いピークが現れたと考えられる（図4.2(b)）。400～500 Kの脱離ピークは時間経過とともに小さくなり、膜中水素量はめっき直後の $n = 0.3 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ から1か月後には $n = 0.2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ に減少した。それぞれのNi-P/Pd膜のめっき直後の膜中水素量はNi-P膜（ $n = 0.7 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ）と比較して減少しており、水素はPdめっき中にNi-P膜から、もしくは昇温脱離分析を行うまでの短い時間にNi-P/Pd膜から脱離したと考えられる。さらに積層膜中の水素の挙動を明らかにするため、無電解Ni-P/AuおよびNi-P/Pd/Au膜について検討した。

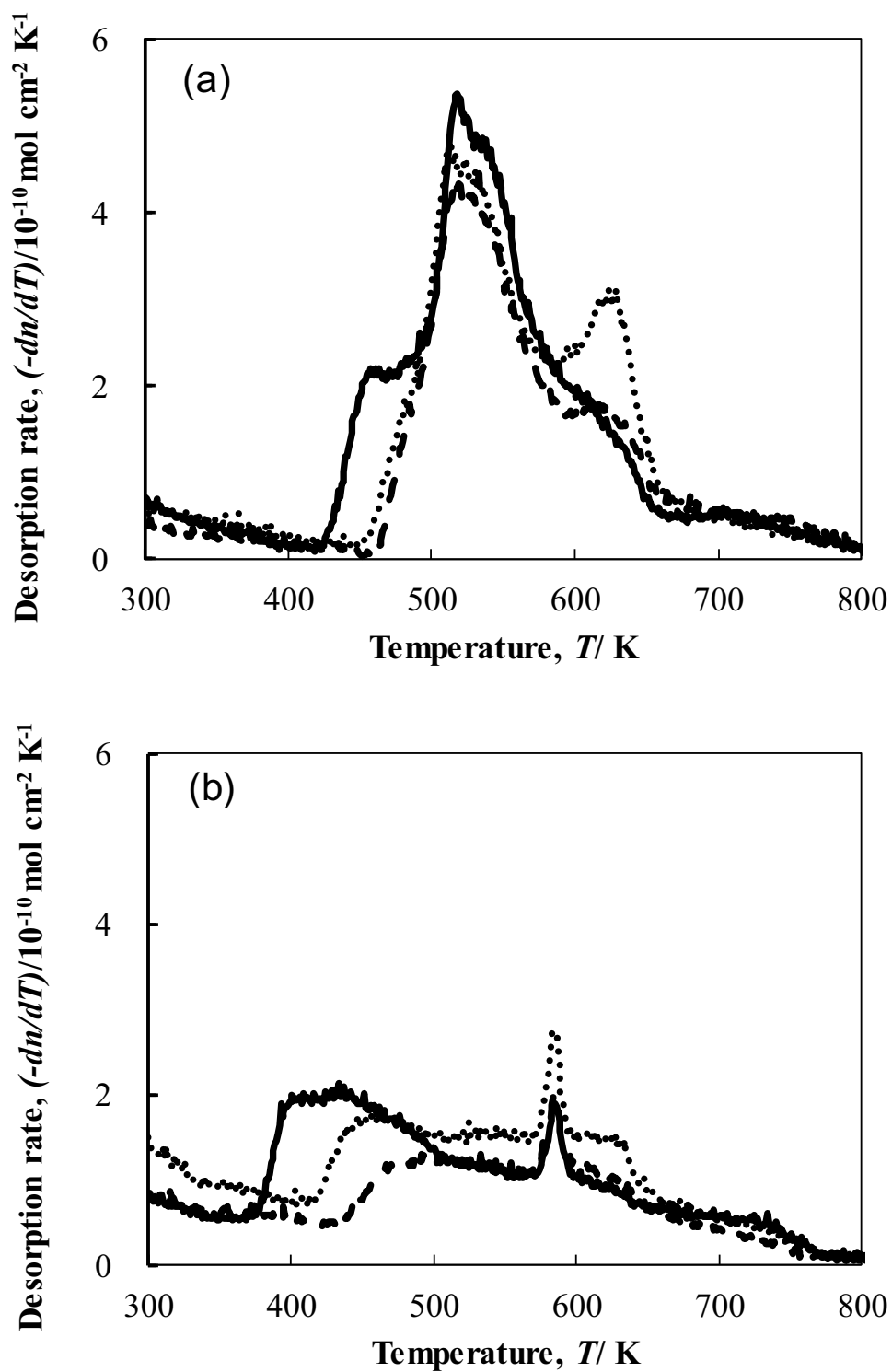


Fig. 4.2 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited Ni-P/pure Pd (a) and Ni-P/Pd-P (b) films. Solid line: as-deposited, dotted line: 1 week after deposition, and dashed line: 1 month after deposition.

図4.3は無電解Ni-P/Au膜の厚さ5 μm /0.08 μm のめっき直後、1週間および1か月間室温で放置した後の水素熱脱離スペクトルである。Ni-P/Au膜では、図4.1に示しためっき直後のNi-P膜に見られた300~400 Kの脱離ピークが消失し、500 K付近に大きな脱離ピークが現れた。めっき直後の膜中水素量は $n = 6.2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ であり、Ni-Pめっき直後 ($n = 0.7 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) よりも8~10倍多くなった。室温で1週間および1か月間放置した後では、脱離ピークが低くなって低温側に広がったが、膜中水素量は $n = 6.4 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ であり、めっき直後からほとんど変化しなかった。無電解Auめっきの析出過程で水素発生は起こらず、厚さ0.12 μm のAu膜中の水素量は $n = 0.2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ と少なかったことから、無電解Ni-P/Au膜では多量の水素がNi-P膜側に含まれていることがわかった。このことから、析出直後のNi-P膜中には多量の水素が含まれており、連続的なプロセスで形成されたAu膜によってその脱離が抑制されたと考えられる。これについて検証するため、Ni-P/Au膜のそれぞれの膜厚を変えて膜中水素量の変化を調べた。

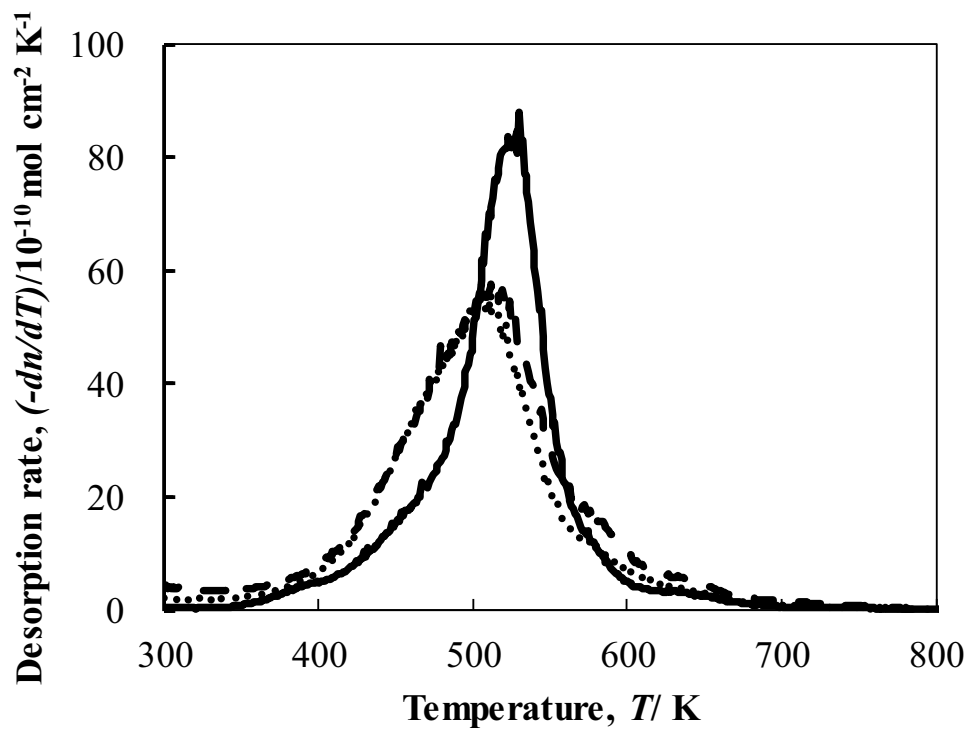


Fig. 4.3 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited Ni-P/Au films. Solid line: as-deposited, dotted line: 1 week after deposition, and dashed line: 1 month after deposition.

図4.4はNi-P膜の厚さを5、10および15 μm 、Au膜の厚さを0.08 μm としたNi-P/Au膜の水素熱脱離スペクトルである。Ni-P膜の厚さの増加とともに脱離ピークの強度は高くなり、膜中水素量は直線的に増大した。この結果から脱離した多量の水素は主にNi-P膜中に含まれていることが明らかとなった。図4.5はNi-P膜の厚さを5 μm として、Au膜の厚さを0.01、0.05および0.09 μm としたNi-P/Au膜を室温で1週間放置した後の水素熱脱離スペクトルである。Au膜の厚さが0.01 μm では400 K付近に脱離ピークが見られ、Ni-Pめっき直後（図4.1：実線）の脱離ピークよりも高温側にシフトして強度が高くなった。膜厚0.05 μm では400 K付近の脱離ピークの強度は減少し、500 K付近に大きなピークが現れた。膜厚0.09 μm では400 K付近のピークは消失し、550 K付近にピークがシフトした。Au膜の厚さの増加とともに膜中水素量は $n = 3.1 \times 10^{-7}$ から $6.9 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ に増加した。脱離ピークが高温側にシフトした理由は明確ではないが、Ni-P膜中の水素が昇温過程でAu膜中を拡散して脱離する際に遅延して検出されたこと、あるいは昇温過程で膜の構造変化により水素の保持状態が変化したことが考えられる。これらのことから、Au膜には下地Ni-P膜中に含まれている水素の脱離を防ぐ効果があることが示された。

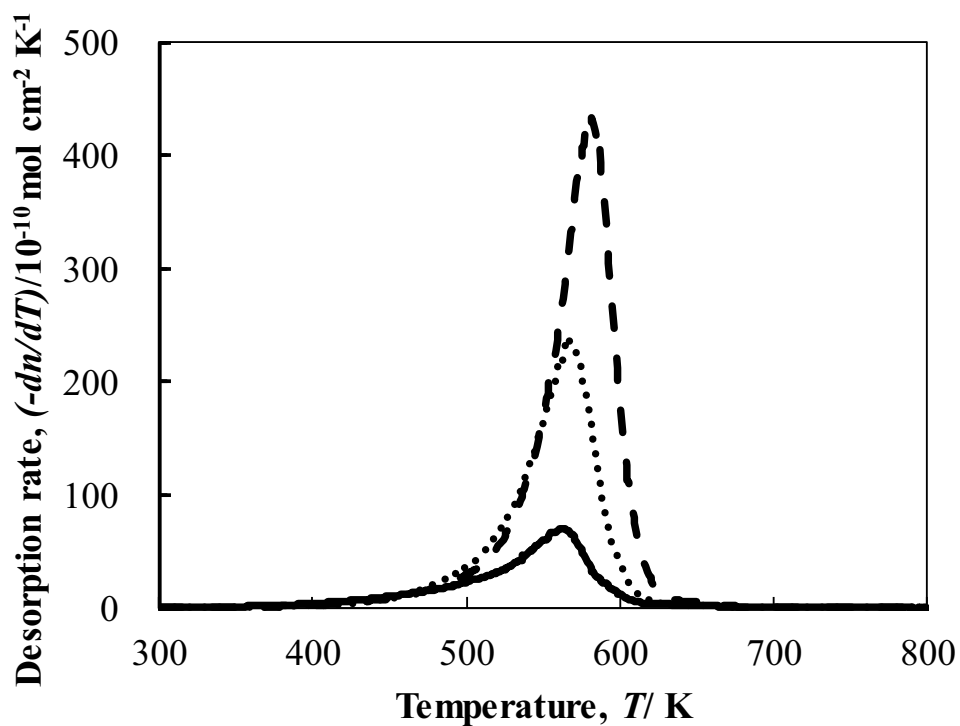


Fig. 4.4 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited Ni-P/Au (0.08 μm) films of different thickness of Ni-P layers. Solid line: Ni-P (5 μm), dotted line: Ni-P (10 μm), and dashed line: Ni-P (15 μm).

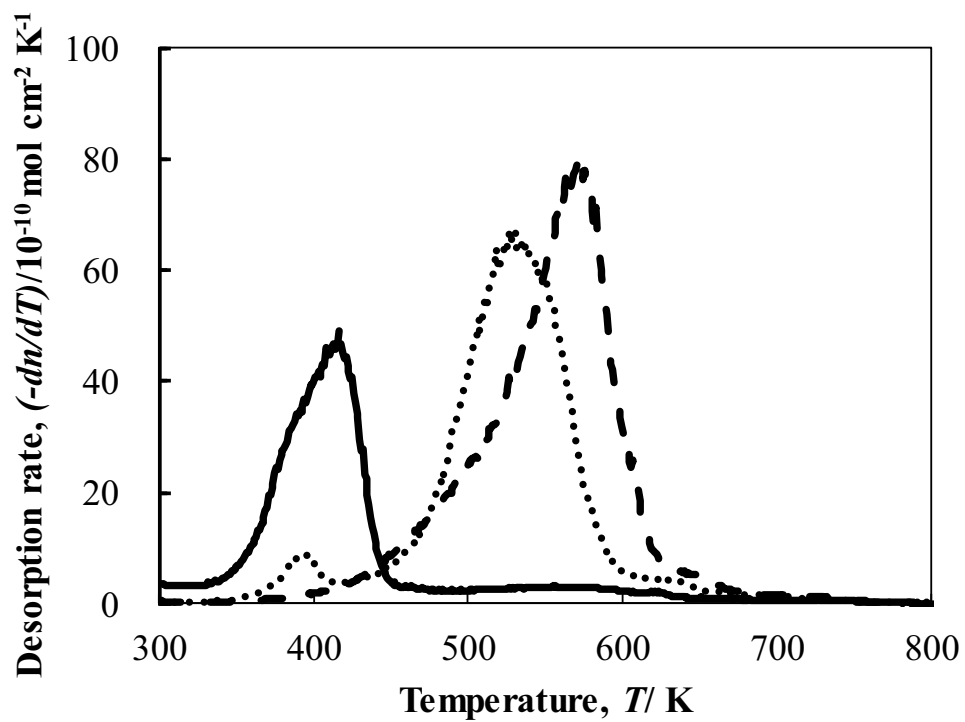


Fig. 4.5 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited Ni-P(5 μm)/Au films of different thickness of Au layers. Solid line: 0.01 μm , dotted line: 0.05 μm , and dashed line: 0.09 μm .

図4.6はNi-P/Pd/Au膜の各層の厚さを5 μm /1 μm /0.1 μm としたNi-P/純Pd/AuおよびNi-P/Pd-P/Au膜を1週間室温放置した後の水素熱脱離スペクトルである。いずれも600 K付近に脱離ピークが見られたが、水素量はNi-P/純Pd/Au膜 ($n = 0.8 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) よりもNi-P/Pd-P/Au膜 ($n = 3.3 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) の方が約4倍多かった。Ni-P/純Pd/Au膜中の水素量は、室温放置したNi-P膜 ($n = 0.2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) とNi-P/純Pd膜 ($n = 0.6 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) よりも若干多かった。一方、Ni-P/Pd-P/Au膜はNi-P/Pd-P膜 ($n = 0.3 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) と比べて約10倍の水素が保持されていた。これは次のように説明することができる。Pd-Pめっき浴では析出過程で多量の水素ガスが発生したが、純Pdめっき浴ではそれが少なかったことから、Pd-P膜の方がめっき浴の還元効率が低く成膜時の水素含有率が純Pd膜よりも高いと考えられる。図4.2のNi-P/Pdめっき膜および前章のPd単膜の水素熱脱離スペクトル¹¹⁾から、Pd-P膜中の水素は、純Pd膜のものよりも低温側から脱離する不安定な状態にあることが分かっている。そのために、Pdめっき後に大気中に取り出してTDSを測定すると、測定までの間に水素が脱離してPd-P膜の方が純Pd膜よりも測定される水素量が少なくなる。これに対して、Pdめっき直後にほとんど大気にさらすことなくAu膜を形成すると、その水素脱離抑制効果によってPd-P膜中の水素が減少する前に測定できることから、Pd-P膜の方が純Pd膜よりも測定される水素量が多くなったと考えられる。また、Ni-P/Pd/Au膜中の水素量はNi-P/Au膜 (図4.3：破線、 $n = 6.4 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) の15~50%に減少していた。Ni-P/Pd膜の脱離ピークの形状 (図4.2) はそれぞれのPd単膜と良く似ており¹¹⁾、膜中水素量もほぼ同等であったことから、Ni-P/Pd膜で検出された水素のほとんどはPd膜中に存在すると考えられる。さらに、Pdめっき時間を短くして膜を薄くしたNi-P/Pd/Au膜においてもNi-P/Au膜と比べて膜中水素量は大幅に減少していたことから、浴温323 Kおよび333 Kで無電解Pdめっきを行っている数分のうちにNi-P膜中の水素のほとんどが脱離することが明らかとなった。

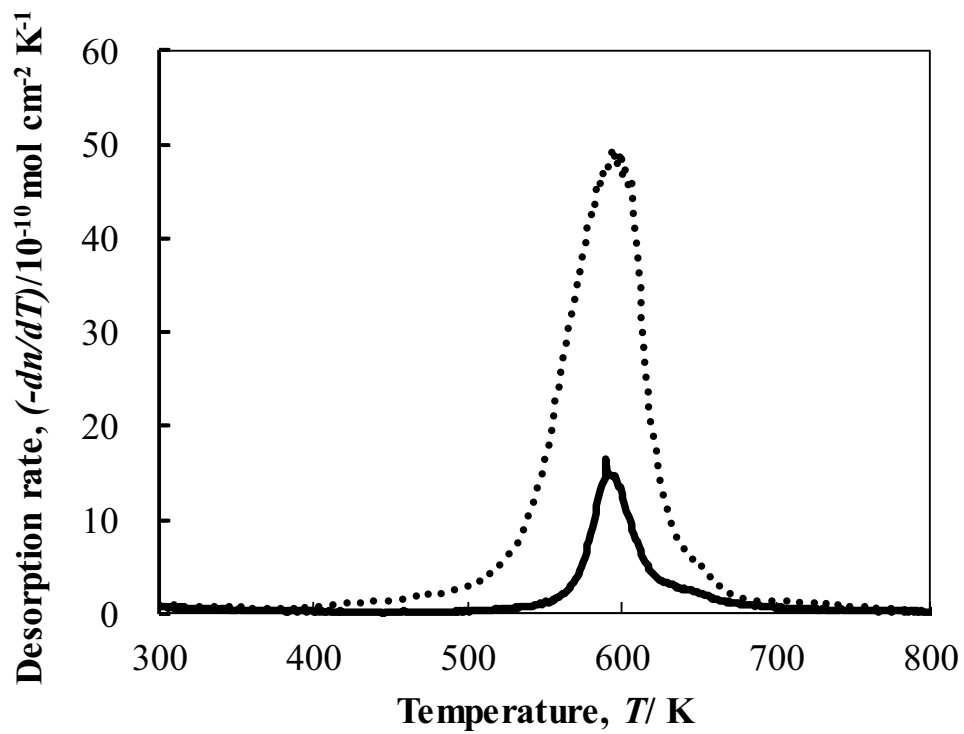


Fig. 4.6 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited Ni-P/pure Pd/Au (solid line) and Ni-P/Pd-P/Au (dotted line) films.

4. 4 考察

図 4.7 に各種積層膜の析出過程で共析および脱離する水素と、室温放置中に脱離する水素の挙動を模式的に示す。Ni-P 膜の析出過程で発生する水素の一部は膜中に多量に共析するが、めっき後の室温放置により急速に脱離する（図 4.7(a)）。Ni-P/Au 膜では、Au 膜中にあまり水素は共析しないが、Au 膜の水素脱離抑制効果により Ni-P 膜に含まれる多量の水素は室温で放置しても保持される（図 4.7(b)）。Ni-P/Pd 膜では Pd めっきの析出過程で発生した水素の一部が Pd 膜中に共析するが、同時に Ni-P 膜中の水素のほとんどは Pd 膜を透過して脱離し、室温放置により Pd 膜中の水素も脱離する（図 4.7(c)）。Ni-P/Pd/Au 膜では Pd めっきの直後に Au めっきを行うため、Pd 膜中の水素が保持されている（図 4.7(d)）。

最終表面がPd膜では室温放置により短時間で膜中の水素が脱離したが、最終表面がAu膜では室温放置による水素脱離が大きく抑制された要因を考察する。まず、Pd膜の水素透過性が高いこと^{17)~19)}に着目し、Au膜による拡散抑制効果を検討する。室温におけるPdとAu中の水素の拡散係数はそれぞれ $3.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ および $1.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もられ²⁰⁾、厚さ1 μm のPd膜よりも厚さ0.1 μm 以下のAu膜の水素拡散性の方が低いとは言い難い。一方で、水素を吸蔵させたPd板上につけた無電解Au膜は、アノードストリッピング法で水素透過を遅延させるバリアーとして働くことが報告されている²¹⁾。また、金属中から水素が脱離する反応機構の一つとして、表面で水素原子が大気中の酸素と反応して水になって脱離することが知られており、Pd膜中の水素は H_2 として脱離するよりも上述の反応機構で脱離する方が10~100倍速いと報告されている²²⁾。これらのことから最終表面がAu膜では、表面の酸素吸着能が低く²³⁾、水素と酸素の反応が起こりくいために膜中の水素がほとんど脱離しなかったと考えられる。詳細は今後の検証が必要である。

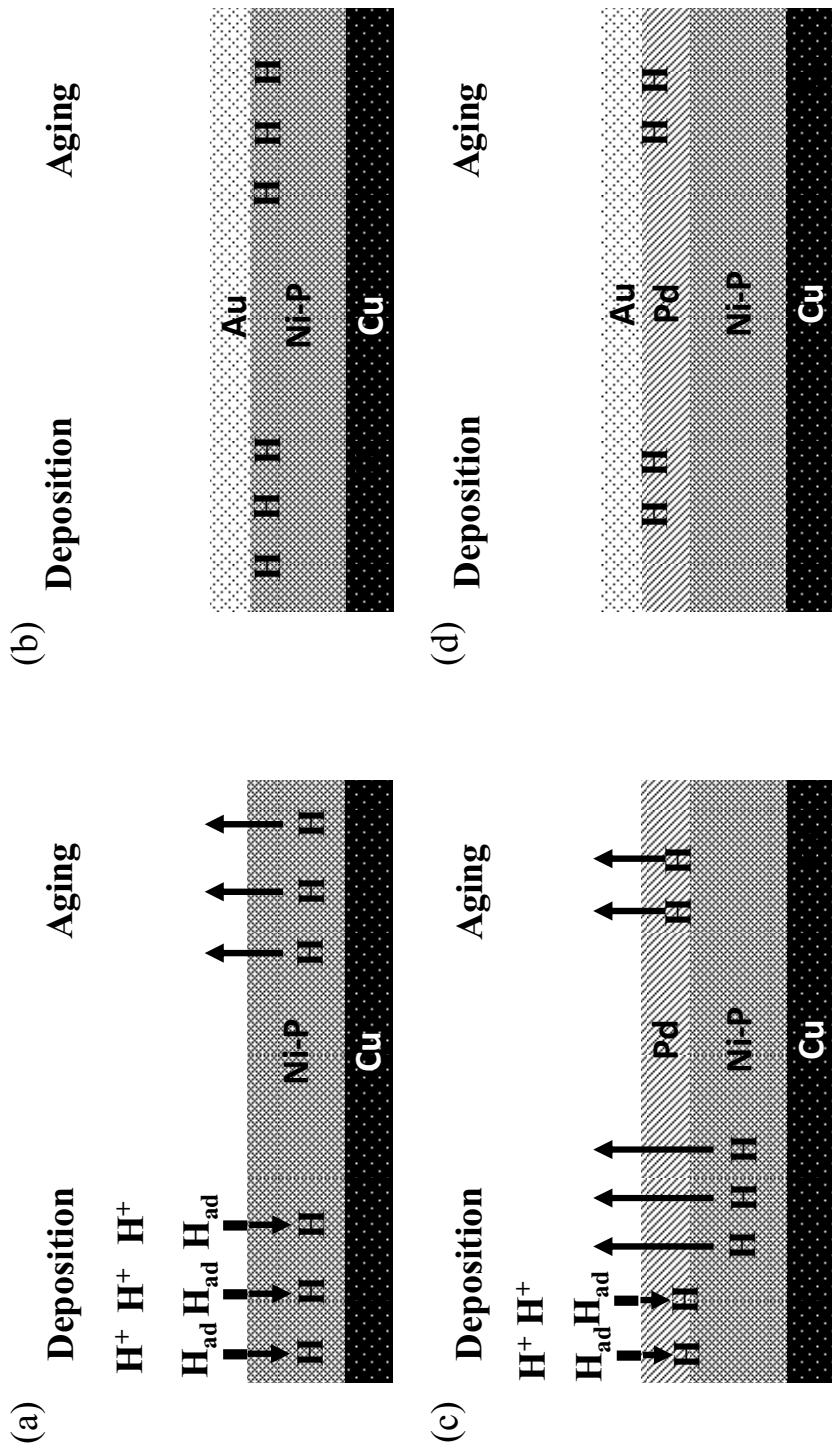


Fig. 4.7 Schematic diagrams showing the codeposition and desorption of hydrogen for electroless deposition and aging after deposition of Ni-P (a), Au on Ni-P (b), Pd on Ni-P (c) and Au on Ni-P/Pd (d) films.

4. 5 結言

無電解Ni-P/AuおよびNi-P/Pd/Au膜の積層化による膜中水素量の変化を調べた結果、最表面のAu膜には下層のめっき膜に含まれている水素の脱離を抑制する効果があることがわかった。さらに、Ni-P膜中に含まれる多量の水素は無電解Pdめっきの間にほとんど脱離し、Ni-P/Pd/Au膜ではNi-P/Auよりも膜中水素量が少なくなることが明確となった。

金属および合金の種類によって、めっき膜中に共析する水素の量と、積層化および室温放置における水素の脱離挙動が大きく異なるため、無電解Ni-P/Pd/Au膜のような積層膜では、各積層段階で水素分析を行うことが重要である。めっき膜中の水素は、はんだ濡れ広がり性を向上させる効果があるため、次章にて、これらの積層膜のはんだ接合性と水素の関連について検討する。

参考文献

- 1) A. Chinda, N. Miyamoto, and O. Yoshioka ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 1291 (1998).
- 2) Y. Oda, M. Kiso, S. Kurosaka, A. Okada, K. Kitajima, S. Hashimoto, G. Milad, and D. Gudczaukas ; *Proceeding of International Microelectronics & Packaging Society*, **IMAPS 2008**, 924 (2008).
- 3) I. Shohji, S. Shimoyama, H. Ishikawa, and M Kojima ; *Trans. Japan Inst. Electron. Packaging*, **1**, 9 (2008).
- 4) Y. M. Kim, J. Y. Park, and Y. H. Kim ; *J. Electron. Mater.*, **41**, 763 (2012).
- 5) C. W. Hwang, M. Kiso, S. Hashimoto, and K. Suganuma ; *J. Mater. Res.*, **18**, 2540 (2003).

- 6) C. E. Ho, L. H. Hsu, S. W. Lin, and M. A. Rahman ; *J. Electron. Mater.*, **41**, 2 (2012).
- 7) Y. M. Kim, J. Y. Park, and Y. H. Kim ; *J. Electron. Mater.*, **41**, 763 (2012).
- 8) Y. Oda, N. Fukumuro, and S. Yae ; *J. Electron. Mater.*, **47**, 2507 (2018).
- 9) S. Arai ; *Hyomen Gijutsu*, **43**, 1079 (1992).
- 10) T. Nakamori, M. Suenaga, D. Hirakawa, Y. Ohno, T. Hagihara, J. Kagami, and T. Takeuchi ; *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, **8**, 225 (2005).
- 11) Y. Oda, N. Fukumuro, and S. Yae ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **69**, 308 (2018).
- 12) T. Takemoto, N. Fukumuro, S. Yae, and H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **33**, (21), 11 (2011).
- 13) H. Mitani, K. Shoji, and T. Kanbe ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **17**, 379 (1966).
- 14) J.-P. Bonino, S. Bruet-Hotellaz, C. Bories, P. Pouderoux, and A. Rousset ; *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 1193 (1997).
- 15) N. Fukumuro, M. Yokota, S. Yae, H. Matsuda, and Y. Fukai ; *J. Alloys Compd.*, **580 S1**, 55 (2013).
- 16) Y. Fukai and N. Ōkuma ; *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1640 (1994).
- 17) K. Sato ; *Materia Japan*, **50**, 11 (2011).
- 18) M. Mukaida, N. Takahashi, M. Ishitsuka, S. Hara, H. Suda, and K. Haraya ; *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **39**, 1 (2014).
- 19) Y. Sakamoto and Y. Nakamichi ; *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **45**, 927 (1981).
- 20) 深井有, 田中一英, 内田裕久 ; 水素と金属, p.115 (内田老鶴圃, 2002).
- 21) G. Mengoli, M. Fabrizio, C. Manduchi, G. Zannoni, and P. Guerriero ; *Electrochim. Acta*, **40**, 1899 (1995).
- 22) L. Gråsjö, G. Hultquist, K. L. Tan, and M. Seo ; *Appl. Surf. Sci.*, **89**, 21 (1995).
- 23) A. G. Sault, R. J. Madix, and C. T. Campbell ; *Surf. Sci.*, **169**, 347 (1986).

第五章 無電解めっき膜中水素とはんだ接合性の関係

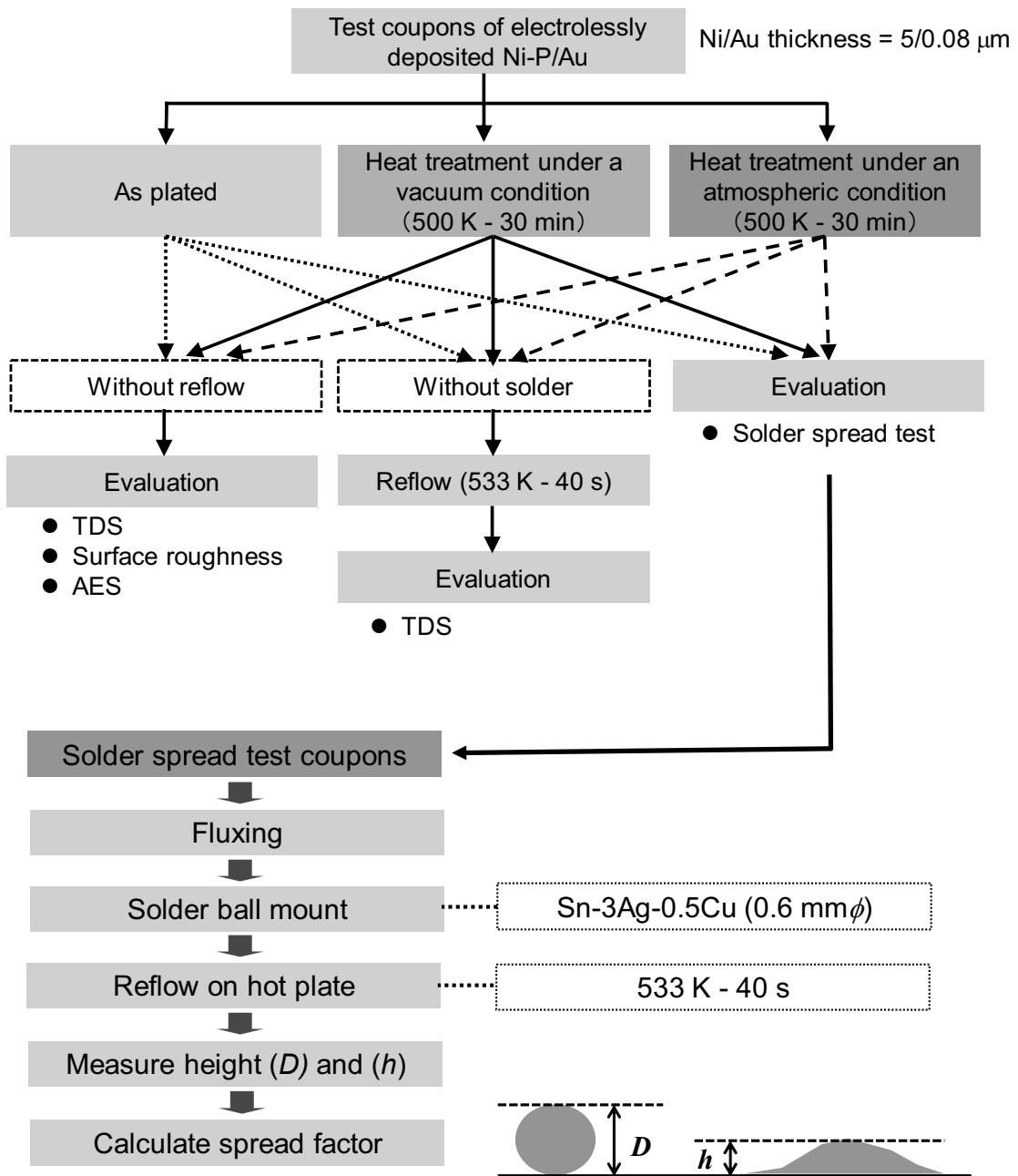
5. 1 緒言

電子部品の軽薄短小化に伴い、電子機器に使用されるプリント基板はより小さくなっている。部品が搭載される基板が小さくなると、最終表面処理においては導通のための配線層の必要のない無電解プロセスが注目され、パッケージ基板などにNi-P/AuやNi-P/Pd/Auめっきが使用されるようになった。これら無電解プロセスでめっきされた基板はワイヤボンディングやはんだでチップと接続されることが多いことから、Au膜厚とワイヤボンディング性の関係やはんだ接合部の合金層解析などが盛んに研究されている^{1)~6)}。はんだ接合信頼性試験は最終表面処理では重要な評価項目となっており、破壊試験としてはんだボールシェア試験法やプル試験法^{3),7)}、はんだ濡れ試験として濡れ広がり試験法、メニスコグラフ試験法、グロービュール法、一端浸漬法などがある^{8)~10)}。このうちはんだ濡れ広がり試験は、はんだ接合する際のはんだ濡れ不足による接続不良の簡易な評価方法の一つである。はんだ濡れ性に関しては、Auめっき厚さ、無電解Ni-P膜のP含有量や結晶粒子径、無電解Ni-B膜のB含有量、ヒドラジンを用いた無電解純Ni膜など、めっき膜の制御によってはんだ濡れ性を向上させたとの報告例がある^{1),11)~13)}。また、無電解Ni-P/Au膜に熱処理を行うと置換Au膜のピンホールからNiが表面拡散して酸化することではんだ濡れ広がり性を低下させることが報告されている⁹⁾。一方、電解チャージによって水素を導入した圧延Ni板上ではんだ濡れ性が著しく向上する¹⁴⁾、水素ラジカル存在下でリフローを行うとはんだ濡れ性が向上する¹⁵⁾との報告も有り、水素とはんだ濡れ性に相関があることが知られている。第四章では薄いAu膜に下地のNi-PやNi-P/Pd膜に共析する水素の脱離を抑制する効果を見出した。本章では、前章の結果におい

て最も膜中水素量の多かった無電解Ni-P/Au膜¹⁶⁾におけるはんだ濡れ広がり性およびはんだ接合性との相関を調べた。

5. 2 実験方法

はんだ濡れ広がり試験には、ハルセル銅板（山本鍍金試験器製）に前処理を行い、市販浴（上村工業製 NPR-HK）を用いて無電解Ni-Pめっきを施した後、無電解Auめっき浴（上村工業製 TSB-KG）に浸し、無電解Ni-P/Au膜を5/0.08 μm となるように作製した。めっき膜厚を蛍光X線膜厚計（SII製SFT-9550）で測定した。昇温熱脱離スペクトル装置（TDS）を用いて真空中にて500 Kで30分間、または高温恒温器（エスペック製 PHH101）を用いて大気中にて500 Kで30分間の熱処理を行った（以下、それぞれ真空熱処理、大気中熱処理と呼ぶ）。場合により、リフロー工程を模擬するために、さらに試料をホットプレートへ載せ大気中で533 Kで40秒間の熱処理を行った（以下、模擬リフロー処理と呼ぶ）。これら試料について、TDS により真空中、昇温速度5 K \cdot min⁻¹、温度範囲300～800 Kで水素熱脱離スペクトルを測定し、膜中水素量を求めた。水素の検出には四重極型質量分析器（キヤノンアネルバ製 M-201QA-TDM）を用いた。Au膜表面の算術平均粗さ (S_a) をレーザー顕微鏡（キーエンス製 VKX-250）によって計測した。Au膜表面に拡散したNiの濃度をオージェマイクロプローブ（AES 日本電子製 JMP-9500F）によって測定した。作製した試料にフラックス（千住金属製 529D-1）を塗布して、0.6 mm ϕ のSn-3.0Ag-0.5Cuはんだボール（千住金属製 M705）を載せた後、それぞれホットプレートへ載せ533 Kで40秒の熱処理を行ってはんだボールを溶解させ、はんだ濡れ広がり率を測定した。はんだボールの直径 D とリフローにより濡れ広がった後のはんだ高さ h を3次元白色干渉顕微鏡（BRUKER製 ContourGT）を用いて測定し、濡れ広がり率 $S(\%)$ を(5.1)式から算出した。評価項目とはんだ濡れ広がり試験の手順を図5.1に示した。



D : Height of solder ball (Before reflow ; 0.6mmφ)

h : Height of solder after reflow

S : Solder spread factor $S(\%) = \{(D - h) / D\} \times 100 (\%) \dots\dots (5.1)$

Fig. 5.1 Schematic diagrams showing the condition of test coupons and the solder mount procedure for solder spread test.

はんだ接合試験には、銅張積層板（銅厚18 μm ）に約20 μm の硫酸銅めっきを処理し、ソルダーマスクにて0.5 mm ϕ のはんだボールパッドを作製したBGA基板を使用した。めっき条件、膜厚および大気中熱処理は、はんだ濡れ広がり試験と同じ条件で行った。図5.2に示した通り、BGA基板にフラックス（千住金属製 529D-1）を塗布して、0.6 mm ϕ のSn-3.0Ag-0.5Cuはんだボール（千住金属製 M705）を載せ、リフロー（アントム製 UNI-6116 α ）後にボールプル試験（Nordson DAGE製 4000Plus）を行った。また、ボールプル試験をしなかったはんだボールに対して、クロスセクションポリッシャー（日本電子製 SM-0910）にて断面加工を行った後、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM, Zeiss製 ULTRA55）を使用して接合界面の合金層を観察した。

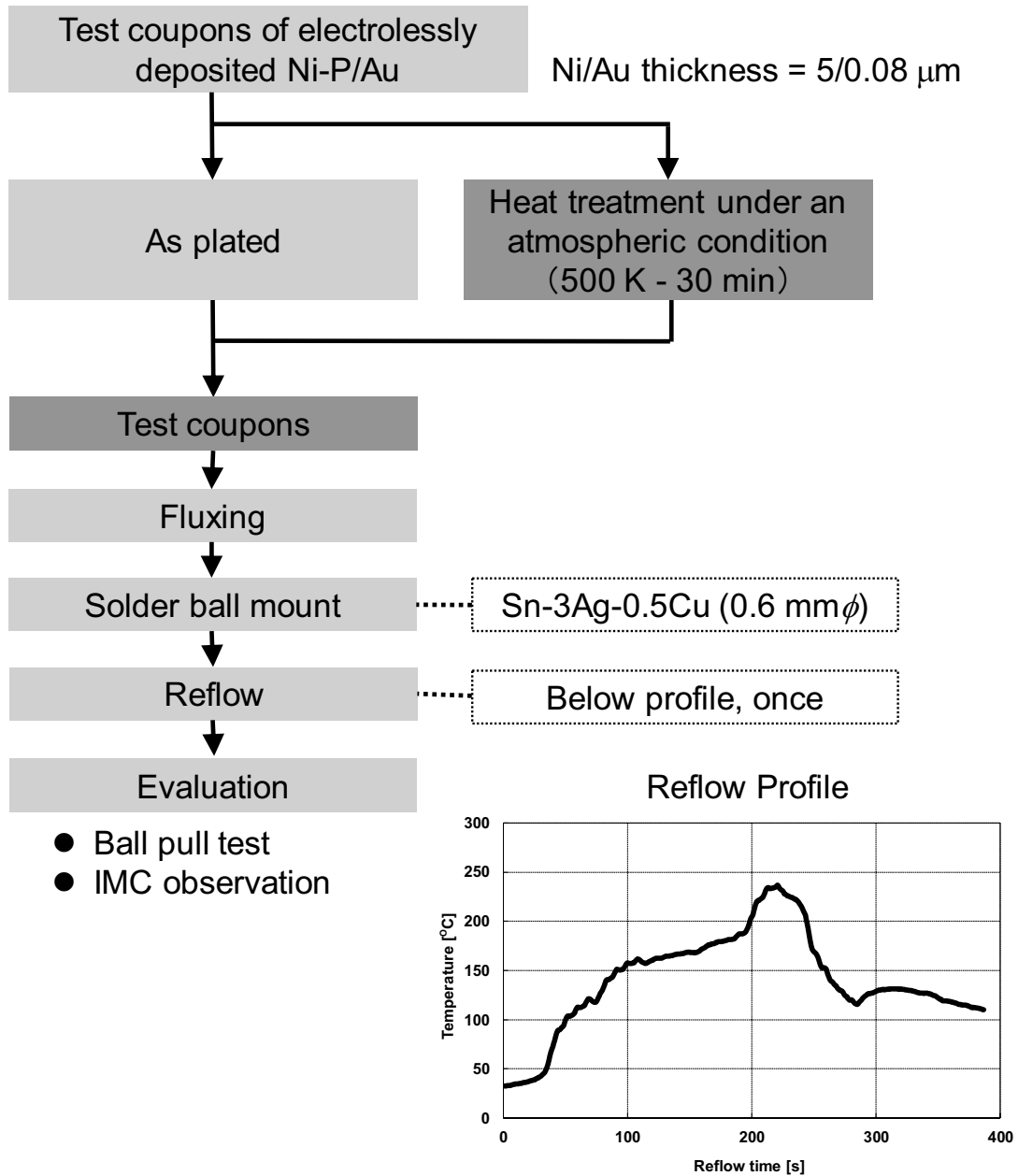


Fig. 5.2 Schematic diagrams showing the solder mount procedure and reflow profile for ball pull test. (IMC: Intermetallic compound)

5. 3 結果および考察

最終表面処理後のプリント基板にかかる熱履歴は600 Kに満たないため、今回のNi-P/Au膜のTDS解析においては温度範囲を300～700 Kとした。図5.3はめっき後に熱処理を行っていないNi-P/Au膜と、この試料を模擬リフロー処理したものおよび、真空熱処理した試料の水素熱脱離スペクトルである。アモルファスの電解Ni-Pめっき膜では300～400 K付近で不規則に配列したNiとPの原子間にトラップされていた水素が脱離するとの報告があることから¹⁷⁾、Ni-P/Au膜のスペクトル（図5.3点線）に見られる560 K付近の大きなピークは原子間にトラップされた水素が表面のAu膜の存在によって遅れて検出されたものと考えられる。模擬リフロー処理を行うと400～550 K付近の水素は脱離減少し（図5.3実線）、真空熱処理した試料については550 K以下の水素がほとんど脱離した状態であった（図5.3破線）。

図5.4は第四章の図4.4と同じグラフで、Ni-P膜厚を5、10および15 μm としたNi-P/Au膜の水素熱脱離スペクトルである。Ni-P膜が厚くなるにつれピークは若干高温側にシフトしながら高くなり、水素含有量も増大していた。このことから水素はCu板、Auめっき膜、Cu/NiまたはNi/Au界面ではなく主にNi-P膜中に含まれていることを前章で明確にした。

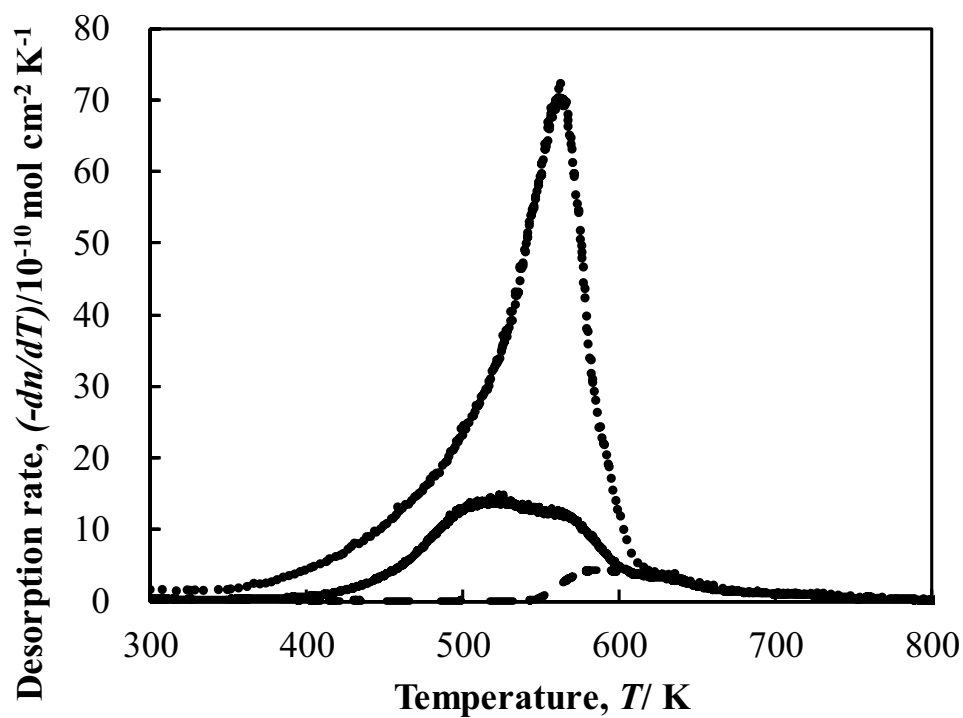


Fig. 5.3 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited Ni-P (5 μm) /Au (0.08 μm) films. Dotted line: as-deposited, solid line: heat treated at 533 K for 40 s on a hot plate, and dashed line: heat treated at 500 K for 30 min under a vacuum condition.

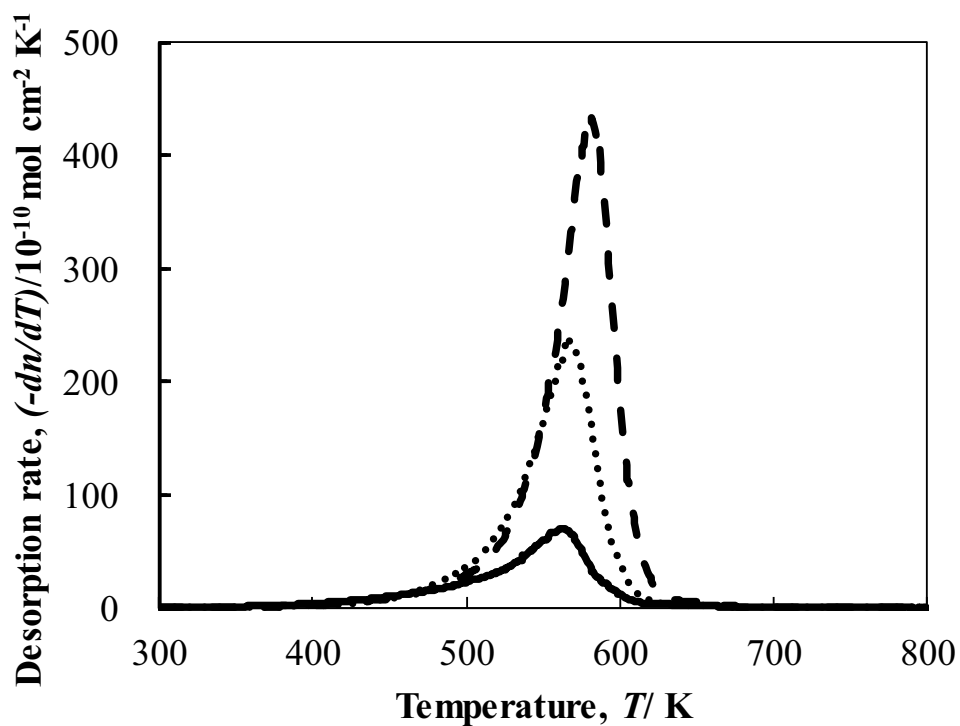
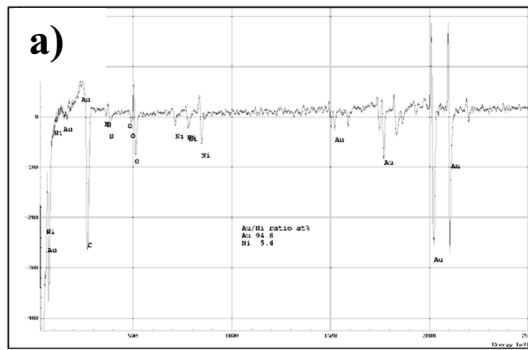
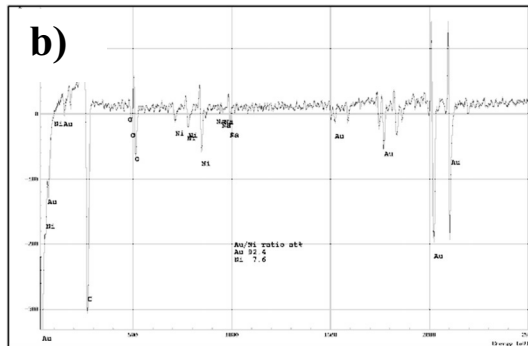


Fig. 5.4 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited Ni-P/Au (0.08 μm) films of different thickness of Ni-P layers. Solid line: Ni-P (5 μm), dotted line: Ni-P (10 μm), and dashed line: Ni-P (15 μm).

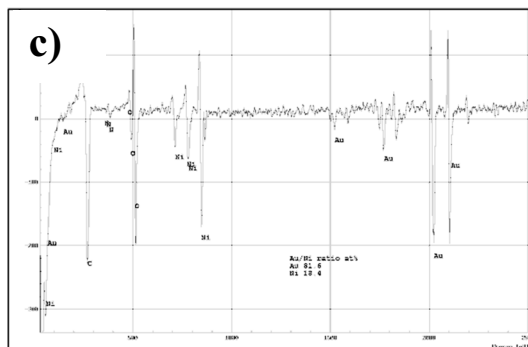
図5.5にAESスペクトルとAu表面のAuとNiの原子比を、図5.6にはんだ濡れ広がり試験後の写真と広がり率を示す。Au表面のNi濃度は、熱処理なし、真空熱処理、大気中熱処理した試料でそれぞれ5.4 at%、7.6 at%および18.4 at%であり、下地NiのAu表面への拡散は酸素存在下の熱処理で加速されることが認められた。はんだ濡れ広がり率は熱処理なしの試料が86.1%であったのに対して、真空熱処理、大気中熱処理した試料はともに79.1%であった。表5.1に無電解Ni-P/Au膜の熱処理前後の単位面積当たりの水素量(n)、平均表面粗さ、Au膜表面のNi濃度、およびはんだ濡れ広がり率をまとめた。水素含有量は500 Kでの熱処理により1/10以下に減少し、模擬リフローによってさらに減少した。熱処理を施していない試料に模擬リフロー処理を施した場合 ($n=1.9\times 10^{-7}\text{mol cm}^{-2}$) よりも、真空または大気中熱処理を施した試料 (それぞれ $n=0.4\times 10^{-7}\text{mol cm}^{-2}$ および $n=0.2\times 10^{-7}\text{mol cm}^{-2}$) の方が水素含有量が少なかった。表面粗さは各試料で差は認められなかった。最も水素濃度の高かった熱処理なしの試料ははんだ濡れ広がり率も最も高く、熱処理を行うことで濡れ広がり率は低下した。さらに、Ni膜を厚くした試料のはんだ濡れ広がり率を表5.2にまとめた。Ni膜厚10および15 μm における濡れ広がり率は、それぞれ89.2%および91.4%であったことから、水素量が高いほどはんだ濡れ広がり性が高いことがわかった。



Au:Ni = 94.6:5.4



Au:Ni = 92.4:7.6



Au:Ni = 81.6:18.4

Fig. 5.5 AES spectrum and Au:Ni atomic ratio of Au surface of electrolessly deposited Ni-P/Au films ; a) as-deposited, b) heat treated at 500 K for 30 min under a vacuum condition, and c) heat treated at 500 K for 30 min under an atmospheric condition.

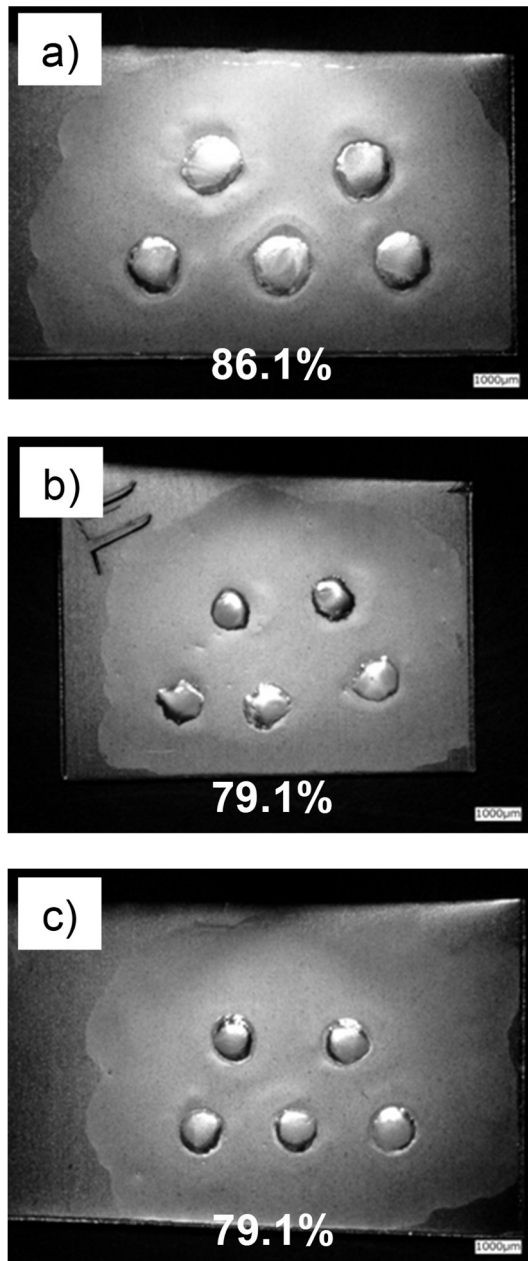


Fig. 5.6 Images of electrolessly deposited Ni-P/Au films after solder spread test ; a) as-deposited, b) heat treated at 500 K for 30 min under a vacuum condition, and c) heat treated at 500 K for 30 min under an atmospheric condition. The solder spread factor is indicated in images.

Table 5.1 Comparison of amount of hydrogen, surface roughness, Ni concentration on Au and surface spread factor of solder for electrolessly deposited Ni-P (5 μm) /Au (0.08 μm) films before and after heat treatments.

	As deposited	Heat treatment at 500 K for 30 min under a vacuum condition	Heat treatment at 500 K for 30 min under an atmospheric condition
Before Reflow			
Amount of H (10^{-7} mol cm^{-2})	5.8	0.4	0.2
Surface roughness : S_a (μm)	0.17	0.16	0.17
Ni concentration on Au surface (at%)	5.4	7.6	18.4
Solder spread factor (%)	86.1	79.1	79.1
After Reflow			
Amount of H (10^{-7} mol cm^{-2})	1.9	0.3	0.1

Table 5.2 Amount of H, surface roughness and spread factor of deferent Ni thickness.

	5 μm	Ni thickness 10 μm	15 μm
Before Reflow			
Amount of H (10^{-7} mol cm^{-2})	5.8	14.2	22.8
Surface roughness : S_a (μm)	0.18	0.18	0.17
After Reflow			
Solder spread factor (%)	86.1	89.2	91.4

はんだ濡れ広がり性への影響因子としては、Auめっきの下地金属の種類、はんだの種類、表面粗さ、表面不純物などが挙げられる¹⁸⁾。今回の実験においてNi-P/Auめっき表面粗さに差はなく、Au膜表面のNi濃度が大きく異なる場合にもはんだ濡れ広がり率に変化がなかったことから、Ni-P膜中の水素がはんだ濡れ広がり性に影響を与えていることが明確となった。今回、最も水素が多かった熱処理なしの試料では、模擬リフローによって $n = 3.9 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ の水素が放出された。はんだ濡れ広がり性に影響する因子のうち水素が関与するものとして、ボール表面のSn酸化物やAu表面のNi酸化物があげられる^{14),19)}。はんだボールの表面に30 nm程度のSnO₂が存在する¹⁹⁾と仮定するとその量は $n = 1.4 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ 程度となり、熱処理によってNi-P/Au膜から放出される水素量の方が3倍程度多い。しかし、SnO₂の還元開始温度は673 K付近であるため²⁰⁾、リフロー温度の533 Kでは水素による酸化物の還元は限定的である可能性がある。一方、NiOの水素還元開始温度はSnO₂より低く²⁰⁾、533 Kでも還元される²¹⁾。Au表面のNiOの厚さを2 nmと仮定する¹⁴⁾と、その量は $n = 0.2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ 程度となり、リフローで放出される水素によって充分還元されるものと考えられる。真空および大気中で熱処理した試料の脱離水素量が双方とも $n = 0.1 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ と微量であったことから、これらの試料ではNi酸化物の還元が不十分であると考えられる。以上のことから、水素がはんだ接合界面に存在するNi酸化物を還元することによってはんだ濡れ広がり性を向上させている可能性が示唆される。

はんだ接合試験としてボールプル強度および破断モードを測定した結果を図5.7に示す。試料には膜中水素量の差が最も大きかったNi-P/Au膜の熱処理前後のBGA基板を用いた。ボールプル試験は1条件につき20個のはんだボールの破断強度の測定と破断モードの確認を行った。図5.8に示し通り、破断モードAを「はんだ破断」、Bを「はんだ破断が全体の面積の50%以上」、Cを「合金層破

断が全体の50%以上」、Dを「合金層破断」と分類した。はんだ破断強度の平均は熱処理前後ともに約2100 gで差は見られなかった。破断モードに関して、はんだ破断は良好なモード、合金層近辺での破断は不良なモードとされており^{22),23)}、熱処理前後ともにほとんどが良好なモードであった。破断強度とモードともに熱処理前後での差は見られなかったことから、Ni-P/Au膜中の水素量の違いは、はんだ接合性に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

はんだ接合試験を行った基板の一部のはんだボールについて、破壊テストを実施せずに、Ni-P/Au膜とはんだとの接合界面に形成した合金層の断面観察を行った。結果を図5.9に示す。熱処理前後で合金層形状にほとんど差は見られず、EDSの測定結果からNi-P層とはんだの界面に形成する合金層はいずれも(Cu,Ni)₆Sn₅層であると同定した。以上のことから、Ni-P/Au膜中に含まれる水素はリフローで形成する合金層の形状や種類に影響を及ぼさないことがわかった。

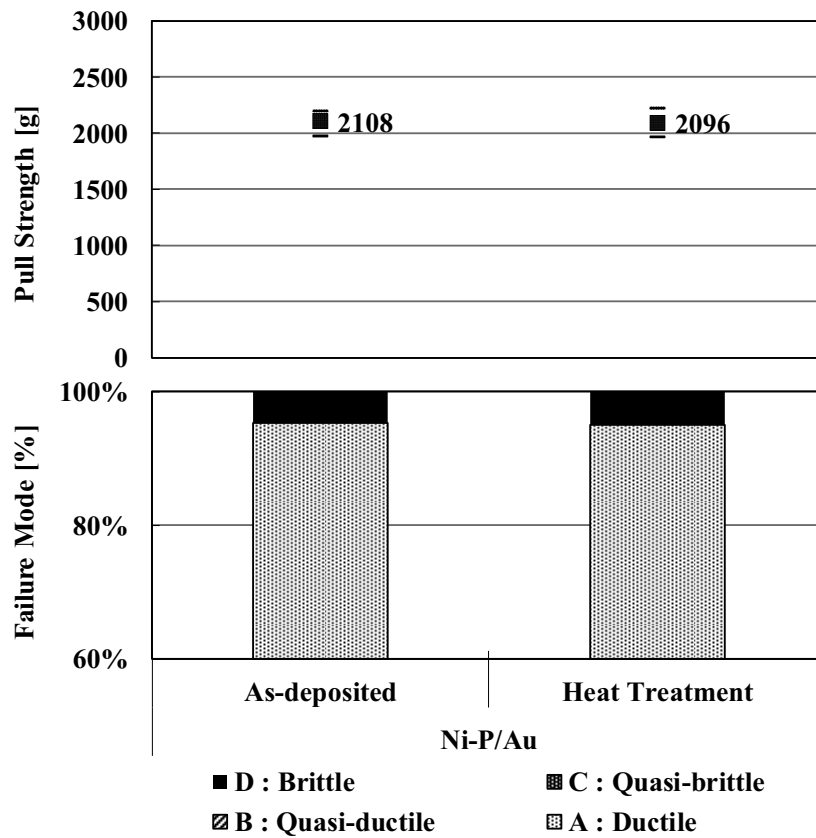


Fig. 5.7 Pull strength and failure mode distribution after ball pull test of Sn-3.0Ag-0.5Cu/ENIG solder joints with as-deposited and heat treated at 500 K for 30 min under an atmospheric condition.

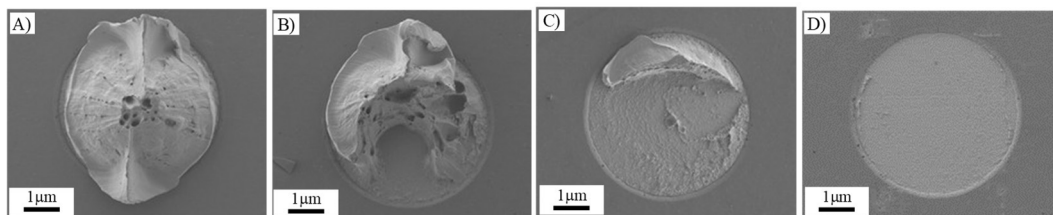


Fig. 5.8 Ball pull failure modes : (A) ductile mode (solder left on whole area of joint), (B) quasi-ductile mode (ductile mode : >50% in area), (C) quasi-brittle mode (ductile mode : <50% in area), (D) brittle mode (almost no solder left).

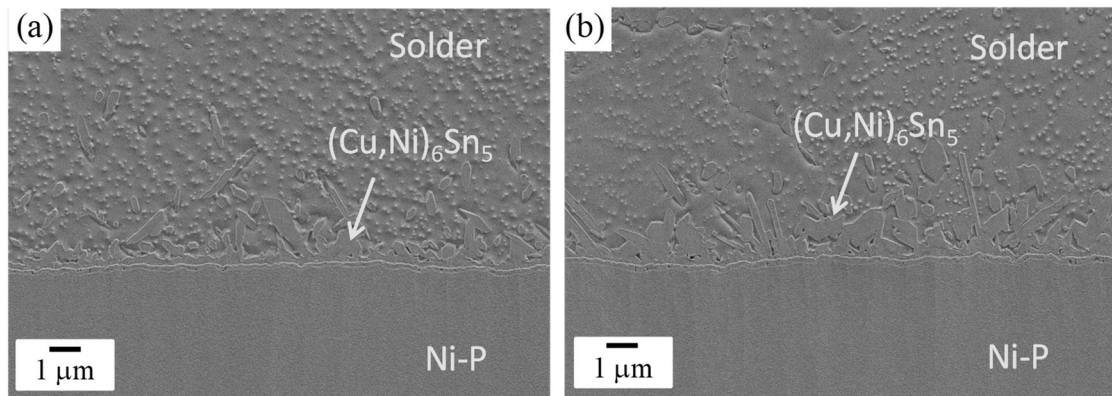


Fig. 5.9 Cross-sectional SEM images of ENIG/solder joint interfaces after reflow soldering of as-deposited (a) and heat treatment (b).

5. 4 結言

本章では、Cu板上に無電解Ni-P/Auめっきを行った試料を用いて、皮膜の水素量、平均表面粗さ、Au膜表面のNi濃度、およびはんだ濡れ広がり率を測定した。無電解Ni-P/Au膜に含まれる水素はそのほとんどがNi-P膜中に含まれており、リフローなどの熱処理によって脱離することがわかった。はんだ濡れ広がり性は表面粗さとNi濃度に対する相関は見られず、膜中水素濃度と相関があることがわかった。一方で、はんだ接合強度や破断モード、形成される合金層の形状や種類については膜中水素の影響がないことがわかった。

参考文献

- 1) A. Chinda, N. Miyamoto, and O. Yoshioka ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 1291 (1998).
- 2) C. W. Hwang, M. Kiso, S. Hashimoto, and K. Suganuma ; *J. Mater. Res.*, **18**, 2540 (2003).
- 3) I. Shohji, S. Shimoyama, H. Ishikawa, and M Kojima ; *Trans. Japan Inst. Electron. Packaging*, **1**, 9 (2008).
- 4) Y. Oda, M. Kiso, S. Kurosaka, A. Okada, K. Kitajima, S. Hashimoto, G. Milad, and D. Gudczauskas ; *Proceeding of International Microelectronics & Packaging Society*, **IMAPS 2008**, 924 (2008).
- 5) C. E. Ho, L. H. Hsu, S. W. Lin, and M. A. Rahman ; *J. Electron. Mater.*, **41**, 2 (2012).
- 6) Y. Oda, N. Fukumuro, and S. Yae ; *J. Electron. Mater.*, **47**, 2507 (2018).
- 7) T. Hiramori, M. Ito, M. Yoshikawa, A. Hirose, and F. Kobayashi ; *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, **6**, 503 (2003).
- 8) E. Takahashi and H. Nagasawa ; *J. Japan Weld, Soc.*, **47**, 507 (1978).
- 9) H. Sampei ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 219 (2007).
- 10) S. Toma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 660 (2012).
- 11) K. Aoki and O. Takano ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **32**, 643 (1981).
- 12) D. W. Baudrand ; *Plat. Surf. Finish.*, **68**, 57 (1981).
- 13) K. Tashiro, T. Watanabe, H. Inaba, and H. Honma ; *Hyomen Gijutsu*, **51**, 606 (2000).
- 14) S. Arai ; *Hyomen Gijutsu*, **43**, 1079 (1992).
- 15) T. Nakamori, M. Suenaga, D. Hirakawa, Y. Ohno, T. Hagihara, J. Kagami, and T. Takeuchi ; *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, **8**, 225 (2005).
- 16) Y. Oda, Y. Sagara, N. Fukumuro, and S. Yae ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **69**, 415 (2018).

- 17) T. Takemoto, N. Fukumuro, S. Yae, and H. Matsuda ; *ECS Trans.*, **33**, (21), 11 (2011).
- 18) S. Kumamoto, H. Sakurai, Y. Kukimoto, and K. Suganuma ; *Trans. Japan Inst. Electron. Packaging*, **1**, 48 (2008).
- 19) T. Hagihara, T. Takeuchi, and Y. Ohno ; *J. Vac. Soc. Jpn.*, **55**, 499 (2012).
- 20) R. Hasegawa and T. Kurosawa ; *Bul. Jpn. Inst. Met.*, **13**, 277 (1974).
- 21) H. Nakajima, S. Shimizu, K. Onuki, Y. Ikezoe, and S. Sato ; *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 681 (1989).
- 22) JESD22-B115A, *Solder Ball Pull* (JEDEC Solid State Technology Association, 2016).
- 23) Y. M. Kim, J. Y. Park, and Y. H. Kim ; *J. Electron. Mater.*, **41**, 763 (2012).

第六章 総括

電子機器の発展においてプリント基板の進歩も不可欠になっており、ICとの接合信頼性に大きく影響がある最終表面処理の基礎物性として、膜中の水素の挙動とはんだ接合性との関連について研究を行った。

第一章は緒論であり、研究背景、プリント基板の最終表面処理とはんだ接合性およびめっき膜中の水素に関する従来の研究の概要、本研究の目的について述べた。

第二章では無電解Ni-P/Pd-P/Auめっき膜上にSn-3.5Agはんだを接合した後、150℃で長期熱処理を行うと形成されて、はんだ接合強度を低下させる(Pd,Ni)Sn₄合金層の形成メカニズムの解明を行った。一般に使用されるNi/Pd/Au膜のPd層の厚みは0.05～0.2 μm程度であるが、これを1 μmとし、接合初期にPdSn₄層を形成させることによって、下層のNi-P膜のNiがPd-Sn合金へ拡散して(Pd,Ni)Sn₄を形成することと、Cuを含むSn-3.0Ag-0.5Cuはんだではこの拡散が抑制されることがわかった。

第三章ではNi/Pd/Auめっきに使用される純PdおよびPd-P単膜の水素の存在状態について検討を行った。純Pd単膜は結晶質であり、熱処理によって格子収縮が緩和されていたことから水素は空孔-水素クラスターとして存在していることがわかった。Pd-P単膜はアモルファスであり、400～550Kで脱離する水素は不規則に配列したPdとPの原子間にトラップされた状態で存在し、570KではPd₃PとPd₆Pなどへの結晶化により急激に脱離することがわかった。

第四章ではCu基板上に形成された無電解Ni-P/Auおよび無電解Ni-P/Pd/Au積層膜中の水素の挙動について検討を行った。それぞれの積層膜のめっき直後と室温放置後の膜中水素量を水素熱脱離スペクトルにより測定した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) Cu上のNi-P膜

めっき直後には多く含まれる水素が室温放置で急速に脱離した。

(2) Cu上のNi-P/Pd膜

Ni-Pめっき直後よりも膜中水素量は少なかった。Pdめっき反応中に下層のNi-P膜に含まれていた水素が急速に脱離したと考えられる。

(3) Cu上のNi-P/Au膜

膜中水素がNi-Pめっき直後の8~10倍程度多く、Ni-P膜に含まれる多量の水素はAu膜によって脱離を抑制されていた。

(4) Cu上のNi-P/Pd/Au膜

Ni-P/Au膜よりも膜中水素量は1/2~1/10程度に減少していた。Pdめっき反応中にNi-P膜に含まれる水素が脱離した直後に連続して形成されるAu膜により積層膜の水素が一定量保持された。

Au膜の水素脱離抑制効果は、膜中水素が皮膜表面で酸素と化合して脱離する反応機構で説明することができた。

第五章では最も膜中水素量の多かった無電解Ni-P/Auめっき膜中の水素とはんだ接合性の関係について検討を行った。膜中水素が多いとはんだ濡れ広がり率は高くなったが、はんだ接合強度、破断モードおよび合金層形状には影響がないことがわかった。

以上のように、本研究では無電解積層膜中の水素の挙動を解明し、はんだ接合性との関係を明らかにした。本研究で明らかとなった、薄い金膜が持つ下層膜の水素脱離抑制効果は新たな知見である。また、はんだ接合と水素に関する知見は、電子部品の接合信頼性解析の一助となり、工業的にも有用である。今後、無電解最終表面処理がますます幅広く使用されることを期待したい。

論文リスト

本論文は、主として下記に示す論文をまとめたものである。

第二章

Intermetallic Compound Growth between Electroless Nickel/Electroless
Palladium/Immersion Gold Surface Finish and Sn-3.5Ag or Sn-3.0Ag-0.5Cu Solder

Yukinori Oda, Naoki Fukumuro, Shinji Yae

2018年01月発行

Journal of Electronic Materials、第47巻4号、2507-2511頁に掲載

第三章

無電解純PdとPd-Pめっき膜中の水素

小田幸典、福室直樹、八重真治

2018年07月発行

表面技術、第69巻7号、308-309頁に掲載

第四章

無電解Ni/AuおよびNi/Pd/Auめっき膜の水素の挙動

小田幸典、相良優作、福室直樹、八重真治

2019年03月発行

表面技術、第70巻3号、163-167頁に掲載

第五章

無電解Ni-P/Auめっき膜のはんだ濡れ性に及ぼす膜中水素の影響

小田幸典、相良優作、福室直樹、八重真治

2018年09月発行

表面技術、第69巻9号、415-417頁に掲載

以下は本申請に直接関係しないが、出願者らによって書かれた論文である。

① Direct immersion gold (DIG) as a final finish

Shigeo Hashimoto, Masayuki Kiso, Yukinori Oda, Hiroshi Otake, George Milad,

Don Gudczauskas

平成18年 発行

Circuit World、第32巻1号、16-22頁に掲載

② 無電解ニッケル/パラジウム/金めっき皮膜の鉛フリーはんだ特性

村角明彦、小田幸典、木曾雅之、橋本滋雄

平成19年2月発行

表面技術、第58巻2号、109-112頁に掲載

③ Study of Suitable Palladium and Gold Thickness in ENEPIG Deposits for Lead

Free Soldering and Gold Wire Bonding

Yukinori Oda, Masayuki Kiso, Seigo Kurosaka, Akira Okada, Kota Kitajima, Shigeo

Hashimoto, George Milad, Don Gudczauskas

平成20年11月発行

Proceeding of International Microelectronics & Packaging Society、IMAPS

(2008) 、924-930頁に掲載

④ 最近の無電解パラジウムめっきの動向

小田幸典

平成27年10月発行

表面技術、第66巻10号、453-457頁に掲載

⑤ Metallization technology of SiC power module in high temperature operation

Tomohito Iwashige, Kazuhiko Sugiura, Takeshi Endo, Kazuhiko Tsuruta, Yuichi

Sakuma, Seigo Kurosaka, Yukinori Oda, Chuantong Chen, Shijo Nagao, Katsuaki

Suganuma

平成30年4月発行

2018 International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia

Conference (ICEP-IAAC) に掲載

⑥ A5052-H14およびA2017-T4アルミニウム合金の疲労特性に及ぼす無電解

Ni-Pめっきの影響

城戸竜太、宮川大司、日野実、村山敬祐、黒坂成吾、小田幸典、金谷輝人

平成30年11月発行

軽金属、第68巻11号、627-629頁に掲載

以上

謝 辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、適切かつ親切にご指導、ご教示を賜りました兵庫県立大学大学院工学研究科 教授 八重真治先生に心より感謝の意を表すとともに、厚く御礼申し上げます。また、学位論文審査において、貴重なご指導、ご助言をいただきました兵庫県立大学大学院工学研究科 教授 森下政夫先生、同科 教授 前田光治先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり種々のご助言、配慮を賜りました兵庫県立大学大学院工学研究科 准教授 福室直樹先生、同科 助教 松本歩先生に心より感謝します。また、実験などにご尽力いただいた兵庫県立大学大学院工学研究科化学工学専攻表面エネルギー化学研究グループの皆様、とりわけ、横山綾乃氏、角川舞氏、森優輔氏、相良優作氏、松村祐亮氏のご協力に感謝いたします。

兵庫県立大学大学院博士後期課程への入学と、本研究の遂行にご理解とご協力を賜りました、上村工業株式会社 代表取締役社長 上村寛也氏、専務取締役 橋本滋雄氏に深く感謝いたします。

最後に、本研究の遂行にあたり始終研究の支援をいただきました上村工業株式会社中央研究所の皆様、著者を支えてくださった家族に感謝いたします。