

# 無電解はんだめっきに関する研究

片山 直樹, 田中 大之, 阿部 芳彦

## Study on Electroless Solder Plating

Naoki KATAYAMA, Hiroyuki TANAKA, Yoshihiko ABE

### 抄 録

置換反応を用いた無電解めっきによってはんだ合金皮膜を形成し、この皮膜の高密度実装用電子部品への適用性について検討した。従来、はんだ材料には Sn-Pb 合金が用いられているが、鉛が有害であることからはんだ材料の鉛フリー化の検討が進められている。

本研究では、低融点鉛フリーはんだである Sn-Bi 合金をめっき材料として、めっき条件と皮膜組成との関係を明らかにするとともに皮膜のはんだ付け性について評価を行った。

### 1. はじめに

近年、地球規模での環境保護活動が活発化しており、電子機器業界では、電子部品の接合材料として用いられているはんだ中の鉛が廃棄された電子機器から酸性雨の影響によって流出し、地下水を汚染することが問題視されている。このため、従来の Sn-Pb 共晶はんだに代わる鉛を使用しないはんだ材料の開発が盛んに進められており、Sn-Ag 系、Sn-Bi 系および Sn-Zn 系の合金が代替はんだの候補に挙げられている<sup>1)2)</sup>。

一方、電子機器の軽薄短小化、高性能化に伴い、電子部品の高密度実装化が進んでいる。従来の実装方法は、部品をプリント配線板のスルーホールと呼ばれる穴に挿入してはんだ付けを行うスルーホール実装方式であったが、最近では、部品をプリント配線板のパッドの上に搭載してはんだ付けを行う表面実装方式が主流となってきている。この表面実装によって、実装部品の挟ピッチ化、プリント配線板パターンファイニッシュが進行している<sup>3)4)</sup>。表面実装において安定したはんだ付け

性を確保するためには、プリント配線板の銅パッド上に、はんだぬれ性が良く、膜厚が均一な表面処理を施す必要がある。従来行われているプリント配線板の表面処理には、溶融はんだめっきや電気はんだめっきがあるが、これらは、膜厚のコントロールや均一性、素材の熱による変形などの問題がある。ここで、表面実装用の表面処理法の一つとして、選択析出性、膜厚均一性などの利点から無電解はんだめっきが検討されている<sup>5)6)</sup>。

本研究では、はんだめっき材料として、低融点鉛フリーはんだである Sn-Bi 合金に注目し、置換反応を利用した無電解 Sn-Bi めっきの成膜条件および皮膜のはんだぬれ性について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 めっき方法

試験片にはハルセル試験用無酸素銅版(10×35×0.3mm)を用いた。前処理として試験片をメチルアルコールで脱脂し、

100g/L の過硫酸アンモニウム溶液に 60s 浸漬してエッチングすることで表面を活性化した後、表 1 に示す条件でめっきを行った。

表1 めっき浴組成およびめっき条件

組成	濃度	
硫酸スズ	0.005~0.50	mol/L
硫酸ビスマス	0.001~0.05	mol/L
メタンサルホン酸	100	mL/L
チオ尿素	10~100	g/L
温度	303~353	K
時間	10~1200	s

2.2 電位測定

銅の電極電位は、飽和甘コウ電極 (SCE) を参照電極として、エレクトロメータ (北斗電工) によって測定した。

2.3 皮膜の評価

めっき皮膜のスズとビスマスの比率は、蛍光 X 線分析装置 (リガク) によって測定した。皮膜のはんだ付け性は、はんだぬれ広がり試験後の広がり面積によって評価した。ぬれ広がり試験には、Sn-37%Pb 共晶のはんだおよび Sn-3.5%Ag 共晶のはんだを用いた。フラックスには RA タイプ (固形分 35%, 塩素含有量 0.2%) を用いた。試験温度は、各はんだ材料の共晶線温度 +30K (Sn-Pb=486K, Sn-Ag:524K) とした。比較試料として無酸素銅板、無電解ニッケルめっきおよび無電解ニッケル-金めっきをもちいた。ぬれ広がり試験の概略図を図 1 に示す。

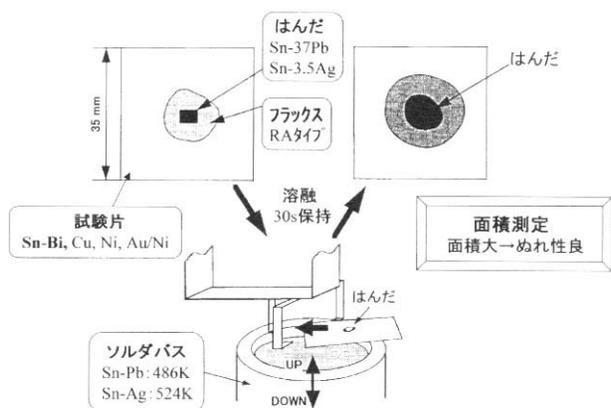


図1 はんだぬれ広がり試験

3. 実験結果及び考察

3.1 チオ尿素添加による銅の電位変化

銅の標準電極電位は、表 2 に示すようにスズ、ビスマスと比較して貴であるため、一般的に、銅上では、スズ、ビスマスの置換析出は生起しない。そこでチオ尿素を添加し、銅のチオ錯体を形成することにより、銅の電位を卑方向にシフトさせることとした。図 2 に金属塩を添加しない場合のチオ尿素量と銅の電位の関係を示す。これより、チオ尿素の添加に伴い、銅の電位が卑にシフトすることが確認された。

表2 標準電極電位 V (25°C)

Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0.337
Bi/Bi <sup>3+</sup>	+0.215
Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0.136

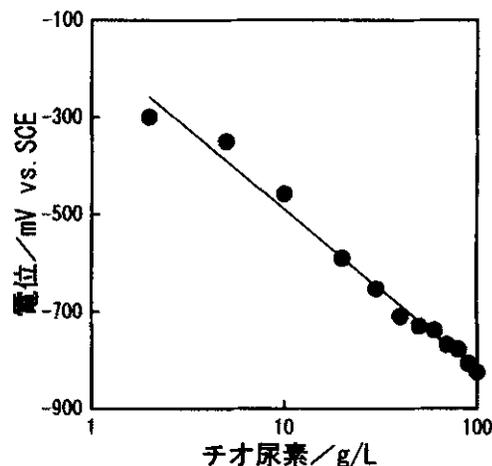


図2 チオ尿素量と電位の関係

3.2 めっき皮膜形成に及ぼすの各種因子の影響

3.2.1 金属塩濃度の影響

めっき浴中の金属濃度変化に対する析出皮膜のスズとビスマスの比率を調べた。チオ尿素量 30g/L, 温度 313K, 時間 300s で一定としたときの結果を図 3 に示す。めっき浴中のビスマス濃度を一定として、スズ濃度を増やしたとき、皮膜のスズ比率には大きな変化が認められなかった。一方、ビスマス濃度の増加に伴い、皮膜のスズ比率は減少する傾向を示しており、ビスマス濃度が皮膜組成に与える影響が大きいことがわかった。ビスマスは銅との電位差がスズと比較して大きいいため、析出駆動力も大きくなり、ビスマスが優先的に析出するものと考えられる。

また、ビスマス濃度が高くなるほど、皮膜は剥離しやすく、密着性が低下する傾向を示した。これは、濃度が高いとビスマスイオンの還元速度が大きくなり、置換反応によって溶解

する銅が、めっき液中に拡散によって取り除かれる前に、液中の溶存酸素によって酸化銅を形成するなどしてめっき皮膜中に取り込まれ、密着性に劣る皮膜になるものと推察される。

### 3.2.2 チオ尿素量の影響

めっき浴中のチオ尿素添加量と皮膜組成との関係を調べた。浴中のビスマス濃度に対するスズ濃度を50倍にしたときの結果を図4に示す。これより、チオ尿素の増加に伴い、めっき皮膜中のスズ比率が増加することが確認できた。チオ尿素が少ない場合は、銅との電位差が大きいビスマスが優先的に析出するが、チオ尿素の増加に伴い、図2からもわかるように銅の電位は卑にシフトし、スズとの電位差も十分が大きくなるため、めっき浴中の濃度が高いスズの析出比率が増加するものと考えられる。

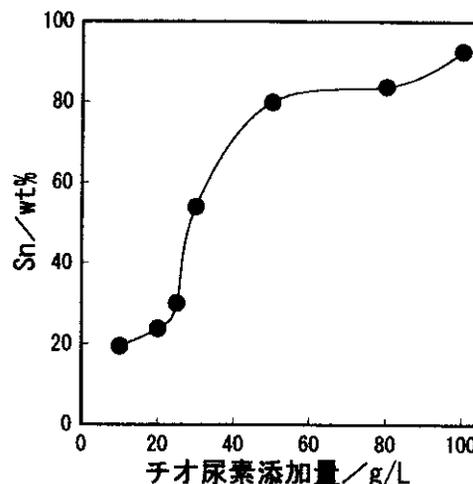


図4 チオ尿素量と皮膜組織の関係

( $\text{Sn}^{2+}$ : 0.125mol/L,  $\text{Bi}^{3+}$ : 0.005mol/L, 313K, 300s)

### 3.2.3 めっき温度の影響

めっき浴の温度と皮膜組織の関係を図5に示す。この結果から浴温とともに皮膜中のスズ比率は減少する傾向を示すことがわかる。ここで、チオ尿素量 30g/L で一定としたときの銅の電位と温度との関係を調べた。結果を図6に示す。温度の上昇に伴い、銅の電位が貴にシフトすることがわかる。前述のように銅の電位が十分卑であれば、スズ比率は高くなるが、銅の電位が貴であると、スズと比べて電位の高いビスマスが析出しやすくなる。このため、めっき温度を上げるとスズ比率が減少したと考えられる。

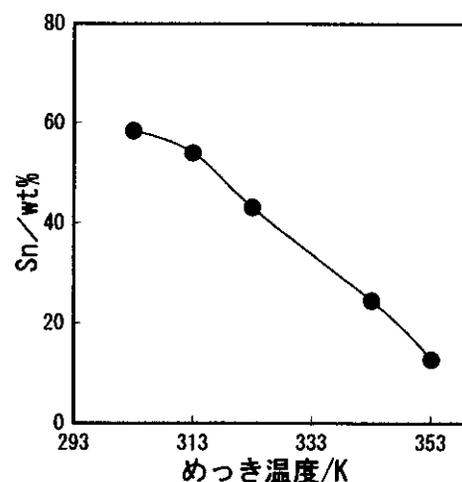


図5 めっき温度と皮膜組織の関係

( $\text{Sn}^{2+}$ : 0.125mol/L,  $\text{Bi}^{3+}$ : 0.005mol/L, チオ尿素: 30g/L, 300s)

### 3.2.4 めっき時間の影響

めっき時間に伴う皮膜の組成変化を調べた結果、図7に示すように、今回の試験の範囲内ではめっき時間には関係なくほぼ一定になる傾向を示した。

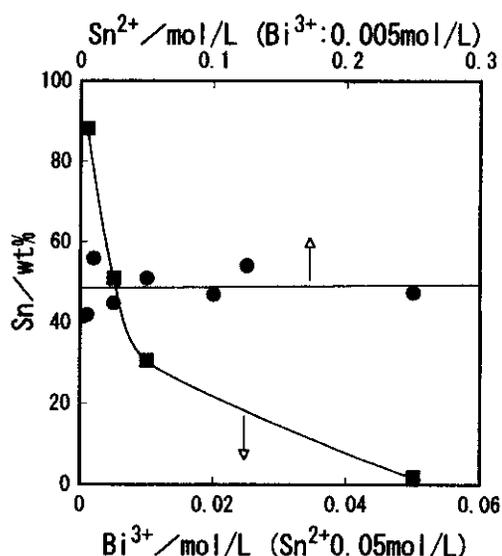


図3 金属塩濃度と皮膜組織の関係

(チオ尿素30g/L, 313K, 300s)

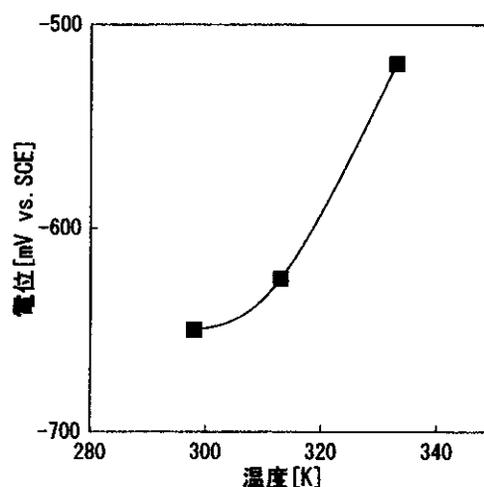


図6 温度と電位の関係

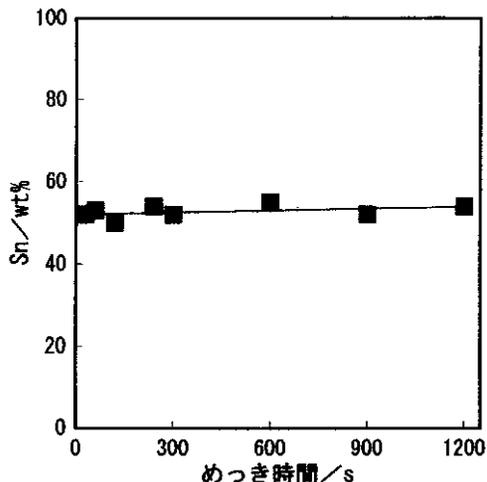


図7 めっき時間と皮膜組織の関係  
( $\text{Sn}^{2+}$ : 0.125mol/L,  $\text{Bi}^{3+}$ : 0.005mol/L, チオ尿素30g/L, 温度313K)

### 3.3 めっき皮膜のはんだ付け性

無電解 Sn-Bi めっき皮膜と Sn-Pb 共晶はんだおよび Sn-Ag 共晶はんだとのはんだ付け性をぬれ広がり試験によって評価した。ぬれ広がり試験後の試験片の写真を図 8 に、各種表面処理とはんだぬれ広がり面積の関係を図 9 に示す。この試験における無電解 Sn-Bi めっき皮膜は、スズ比率が 50% のものを用いた。この結果から、鉛フリーはんだである Sn-Ag 共晶はんだは、Sn-Pb 共晶はんだに比べて、はんだの広がり面積が全ての試験片に対して小さく、ぬれ性が劣ることがわかった。無電解 Sn-Bi めっき皮膜は、銅板及び無電解ニッケルめっき皮膜に比べて広がり面積が大きく、ぬれ性に優れた皮膜であり、Sn-Ag 共晶はんだに対しても良好なぬれ性を示している。また、ニッケルに金めっきを施すことによって、著しくぬれ性が改善されており、Sn-Bi めっきと同程度のぬれ性を示すことが確認できた。銅やニッケルでは、表面に形成される酸化皮膜によってぬれ性が劣化するものと考えられる。Sn-Bi めっきや金めっきによって、銅やニッケルの酸化皮膜形成が抑制され、ぬれ性を改善することができる。無電解 Sn-Bi めっきでは、ぬれ広がり試験によって加熱する際に、融点が低いめっき皮膜が試験用はんだより前に熔融することで、良好なぬれを確保できるものと考えられる。

## 4. まとめ

置換反応を利用した銅上への無電解 Sn-Bi めっきについて、めっき皮膜形成に及ぼす各種めっき条件の影響および皮膜のはんだ付け性の検討を行った。

- (1) チオ尿素の添加によって、銅の電位が卑にシフトし、銅上へのスズとビスマスの置換反応が生起することが確認できた。
- (2) めっき皮膜の組成は、めっき液中の金属濃度、チオ尿素

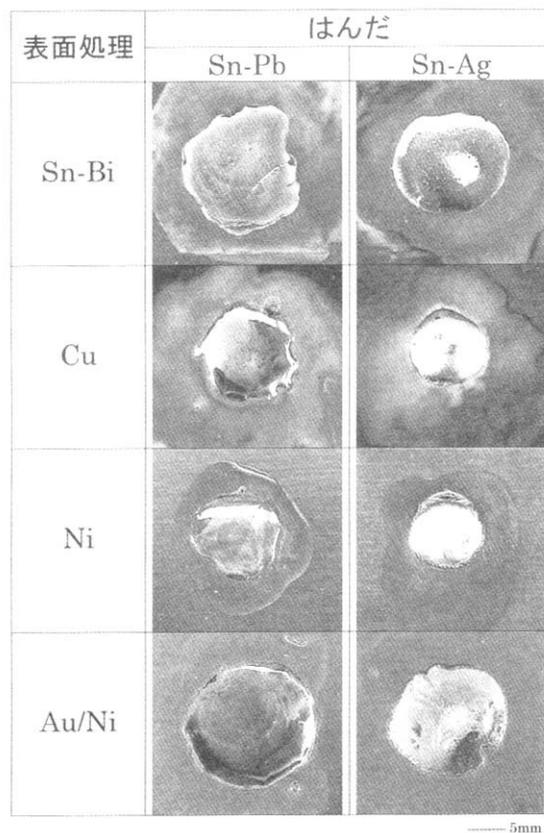


図8 はんだぬれ広がり試験結果

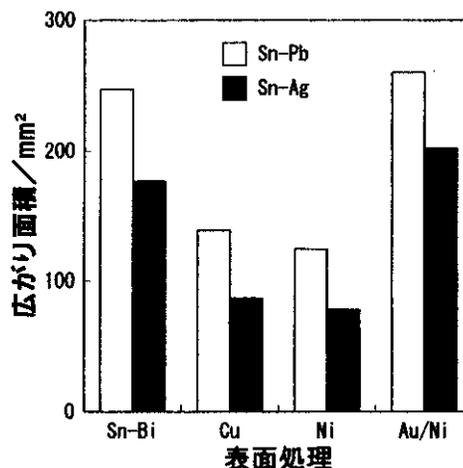


図9 表面処理とぬれ広がり面積

添加量および温度によって変化し、これらのめっき条件によって任意に制御できることがわかった。

- (3) 無電解 Sn-Bi めっきは、無電解ニッケル-金めっきと同程度に優れたはんだぬれ性を示すことが確認できた。
- (4) 鉛フリーはんだである Sn-Ag 共晶はんだは、Sn-Pb 共晶はんだと比較して、ぬれ性が劣ることがわかった。

## 参考文献

- 1) 竹本 正：第一回エレクトロニクス実装における環境問題シンポジウム，(1996)，9
- 2) 奥野 哲也，宗形 修：ここまできた Pb フリーはんだの開発と導入の現状，回路実装学会，(1996)，25
- 3) 仲田 周次：これからのマイクロソルダリング技術，工業調査会，(1992)
- 4) 縄舟 秀美，城戸 靖彦：表面技術，45，(1994)，1240
- 5) 本間英夫，河内康徳，小山田雅明：サーキットテクノロジー，(1991)，299
- 6) 原田邦彦，竹本正，松縄朗：第 12 回回路実装学会講演大会，219