(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116324002 B
(45)授权公告日 2025.02.21

(21)申请号 202180065149.6
(22)申请日 2021.12.21
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116324002 A
(43)申请公布日 2023.06.23
(30)优先权数据
2020-218234 2020.12.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/047335 2021.12.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/145290 JA 2022.07.07
(73)专利权人 松田产业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 野村薰 铃木岳彦 松冈贵文
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 杨海荣 曲盛
(51)Int.Cl.
C25D 5/12(2006.01)
C22C 19/03(2006.01)
C25D 7/00(2006.01)
C25D 3/12(2006.01)
C22C 13/00(2006.01)
(56)对比文件
JP H10242372 A,1998.09.11
CN 110767644 A,2020.02.07
JP H10284667 A,1998.10.23
审查员 黄诗鑫
权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

具有Ni电镀膜的镀敷结构体和包含该镀敷结构体的引线框架

(57)摘要

一种镀敷结构体,所述镀敷结构体包含:由Cu或Cu合金构成的基板、形成在基板上的Ni电镀膜、形成在Ni电镀膜上的Pd镀膜和形成在Pd镀膜上的Au镀膜,其中,所述Ni电镀膜含有0.01重量%以上且1.0重量%以下的P,当P含量为0.01重量%以上且小于0.05重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.1μm以上且10μm以下,当P含量为0.05重量%以上且小于0.2重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.06μm以上且10μm以下,当P含量为0.2重量%以上且1.0重量%以下时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.01μm以上且10μm以下。本发明的课题在于提供一种具有焊料润湿性优异的Ni镀膜的镀敷结构体。

CN 116324002 B

1.一种镀敷结构体,所述镀敷结构体包含:由Cu或Cu合金构成的基板、形成在基板上的Ni电镀膜、形成在Ni电镀膜上的Pd镀膜和形成在Pd镀膜上的Au镀膜,其中,

所述Ni电镀膜含有0.01重量%以上且0.61重量%以下的P,

当P含量为0.01重量%以上且小于0.05重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.1μm以上且10μm以下,

当P含量为0.05重量%以上且小于0.2重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.06μm以上且10μm以下,

当P含量为0.2重量%以上且0.61重量%以下时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.01μm以上且10μm以下。

2.一种镀敷结构体,所述镀敷结构体包含:由Cu或Cu合金构成的基板、形成在基板上的Ni电镀膜和形成在Ni电镀膜上的Pd镀膜,其中,

所述Ni电镀膜含有0.01重量%以上且0.61重量%以下的P,

当P的含量为0.01重量%以上且小于0.05重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.1μm以上且10μm以下,

当P的含量为0.05重量%以上且小于0.2重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.06μm以上且10μm以下,

当P的含量为0.2重量%以上且0.61重量%以下时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.01μm以上且10μm以下。

3.一种镀敷结构体,所述镀敷结构体包含:由Cu或Cu合金构成的基板、形成在基板上的Ni电镀膜和形成在Ni电镀膜上的Au镀膜,其中,

所述Ni电镀膜含有0.01重量%以上且0.61重量%以下的P,

当P的含量为0.01重量%以上且小于0.05重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.1μm以上且10μm以下,

当P的含量为0.05重量%以上且小于0.2重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.06μm以上且10μm以下,

当P的含量为0.2重量%以上且0.61重量%以下时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.01μm以上且10μm以下。

4.如权利要求1～3中任一项所述的镀敷结构体,其中,作为所述Ni电镀膜的基底,形成有包含Au、Ag、Pd、Cu中任一者的金属冲击镀膜。

5.如权利要求1～3中任一项所述的镀敷结构体,其中,作为所述Pd镀膜和/或Au镀膜的基底,形成有包含Au、Ag、Pd中任一者的金属冲击镀膜。

6.一种引线框架,其中,所述引线框架具有权利要求1～3中任一项所述的镀敷结构体。

具有Ni电镀膜的镀敷结构体和包含该镀敷结构体的引线框架

技术领域

[0001] 本发明涉及Ni电镀膜和具有该镀膜的镀敷结构体,特别涉及IC、LSI等半导体封装中的引线接合等接合部中的镀敷结构体。

背景技术

[0002] 作为在IC、LSI等半导体封装中将半导体元件安装在基板上的方法,已知利用被称为凸点的突起状端子进行电连接的倒装芯片的方法和使用引线框架与外部布线进行电连接(引线接合)的方法。关于倒装芯片安装,例如在专利文献1～4中公开了在半导体元件的连接端子部形成Ni/Pd/Au的无电镀膜,在其上形成焊料凸点。

[0003] 另一方面,关于引线接合,本申请人以前提供了关于由通过电镀形成的Ge-Ni/Pd/Au的三层构成的镀敷结构的发明(专利文献5)。另外,通过电镀形成Ni/Pd-P/Au覆膜的技术也是已知的(专利文献6)。上述镀膜可以通过电镀或无电镀形成,但电镀和无电镀各自具有优点和缺点,因此通常根据被镀物分别使用。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平11-345896号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2006-179797号公报

[0008] 专利文献3:国际公开第2006/112215号

[0009] 专利文献4:日本特开2016-162770号公报

[0010] 专利文献5:日本特开2009-228021号公报

[0011] 专利文献6:日本特开2012-241260号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 作为引线框架的表面处理法之一,有被称为Pd-PPF(Pre Plated Frame:预镀框架)的方法(参照专利文献6)。这是在Cu类的引线框架的整个面上实施Ni/Pd/Au三层镀敷的方法,由此能够提高焊料润湿性,并且能够得到充分的接合性能。作为削减该Pd-PPF引线框架的成本的尝试,推进了Au、Pd等贵金属覆膜的薄膜化。

[0014] 贵金属镀膜的薄膜化必须不损害焊料润湿性。是否能够保持该效果的判定通过对镀膜评价加热处理后的焊料润湿性来进行。例如,如在专利文献5中记载的那样,对形成有镀膜的试验片进行加热处理,然后浸渍在焊料浴中,测定润湿应力值达到零为止的时间(零交叉时间:ZCT),如果该时间足够短,则可以认为保持了焊料润湿性。

[0015] 在现有技术中,Au、Pd镀膜已经变成即使在数nm～数十nm下也能够保持充分的焊料润湿性,由贵金属镀膜的薄膜化带来的成本降低达到了极限。另一方面,对于Ni镀膜,还有改善的余地,通过改善Ni镀膜的特性(焊料润湿性),能够进行薄膜化,能够预期通过缩短节拍时间进一步降低成本。本发明是鉴于这样的问题而完成的,其目的在于,以如下为课

题:提供一种焊料润湿性优异的Ni镀膜和具有该Ni镀膜的镀敷结构体。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 为了解决上述课题,本发明人进行了深入研究,结果得到如下见解:通过使Ni(镍)电镀膜中含有预定量的P(磷),能够形成焊料润湿性优异的Ni电镀膜,从而完成了本发明。上述课题通过以下所示的手段来解决。

[0018] 1)一种镀敷结构体,所述镀敷结构体包含:由Cu或Cu合金构成的基板、形成在基板上的Ni电镀膜、形成在Ni电镀膜上的Pd镀膜和形成在Pd镀膜上的Au镀膜,其中,

[0019] 所述Ni电镀膜含有0.01重量%以上且1.0重量%以下的P,

[0020] 当P含量为0.01重量%以上且小于0.05重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.1μm以上且10μm以下,

[0021] 当P含量为0.05重量%以上且小于0.2重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.06μm以上且10μm以下,

[0022] 当P含量为0.2重量%以上且1.0重量%以下时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.01μm以上且10μm以下。

[0023] 2)一种镀敷结构体,所述镀敷结构体包含:由Cu或Cu合金构成的基板、形成在基板上的Ni电镀膜和形成在Ni电镀膜上的Pd镀膜,其中,

[0024] 所述Ni电镀膜含有0.01重量%以上且1.0重量%以下的P,

[0025] 当P的含量为0.01重量%以上且小于0.05重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.1μm以上且10μm以下,

[0026] 当P的含量为0.05重量%以上且小于0.2重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.06μm以上且10μm以下,

[0027] 当P的含量为0.2重量%以上且1.0重量%以下时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.01μm以上且10μm以下。

[0028] 3)一种镀敷结构体,所述镀敷结构体包含:由Cu或Cu合金构成的基板、形成在基板上的Ni电镀膜和形成在Ni电镀膜上的Au镀膜,其中,

[0029] 所述Ni电镀膜含有0.01重量%以上且1.0重量%以下的P,

[0030] 当P的含量为0.01重量%以上且小于0.05重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.1μm以上且10μm以下,

[0031] 当P的含量为0.05重量%以上且小于0.2重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.06μm以上且10μm以下,

[0032] 当P的含量为0.2重量%以上且1.0重量%以下时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.01μm以上且10μm以下。

[0033] 4)如上述1)~3)中任一项所述的镀敷结构体,其中,作为所述Ni镀膜的基底,形成有包含Au、Ag、Pd、Cu中任一者的金属冲击镀膜。

[0034] 5)如上述1)~4)中任一项所述的镀敷结构体,其中,作为所述Pd镀膜和/或Au镀膜的基底,形成有包含Au、Ag、Pd中任一者的金属冲击镀膜。

[0035] 6)一种引线框架,其中,所述引线框架具有上述1)~5)中任一项所述的镀敷结构体。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明,具有能够得到焊料润湿性优异的Ni电镀膜的优异效果。另外,具有在保持良好的焊料润湿性的同时、能够实现Ni电镀膜的薄膜化的优异效果。在镀膜的成膜工序中,特别花费成膜时间的是Ni镀膜,因此通过使Ni镀膜薄膜化,能够大幅度缩短节拍时间。

具体实施方式

[0038] 无电镀由于不使用电,因此不受电流的影响,能够均匀地镀敷,另一方面,由于使用化学反应形成覆膜,因此形成覆膜的速度慢,另外,需要使镀浴化学性稳定,化学溶液、镀敷槽的维护管理有时要花费成本。从这样的情况出发,在引线框架的整个面上形成镀膜的情况下,通常通过电镀形成镀膜。

[0039] 本发明人对这样的电镀膜的焊料润湿性改善进行了深入研究,结果发现,通过使Ni电镀膜中含有预定量的P(磷),能够提高镀膜的焊料润湿性。特别是发现,即使在使Ni镀膜变薄的情况下,也能够保持充分的焊料润湿性。由此,预期能够缩短因Ni镀膜的薄膜化而产生的节拍时间,并且能够降低成本。

[0040] 本发明的实施方式涉及的Ni电镀膜的特征在于,含有0.01重量%以上且1.0重量%以下的P(磷)。通过使Ni镀膜中的磷含量在上述范围内,能够使Ni镀膜的焊料润湿性良好。另一方面,当P的含量小于0.01重量%时,不能得到提高焊料润湿性的效果,另外,当P的含量大于1.0重量%时,焊料润湿性反而降低。P含量的下限值优选为0.08重量%以上,更优选为0.18重量%以上,P含量的上限值优选为0.8重量%以下,更优选为0.61重量%以下。

[0041] 当利用扫描型电子显微镜观察含有P(磷)的Ni电镀膜时,发现随着磷含量的增加,Ni电镀膜的粒子具有微细化的倾向。另外,发现如下情况:当加热该Ni电镀膜时,与加热前相比,晶体扩大,但P含量越高,晶体扩大越被抑制。认为这样的晶体微细化是由于在晶界处磷浓缩,从而阻碍了晶体生长。认为焊料润湿性降低的原因为基底金属(Cu或Cu合金等)扩散到镀膜最外表面,暴露在大气中而氧化,但认为这样的在晶界处浓缩的磷抑制基底金属的扩散,从而抑制焊料润湿性的降低。

[0042] Ni电镀膜的膜厚可以由与P的含量的关系确定,当P的含量为0.01重量%以上且小于0.05重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.1μm以上且10μm以下,当P的含量为0.05重量%以上且小于0.2重量%时,所述Ni电镀膜的膜厚为0.06μm以上且10μm以下,当P的含量为0.2重量%以上且1.0重量%以下(或者0.8重量%以下、0.61重量%以下)时,将所述Ni电镀膜的膜厚设定为0.01μm以上且10μm以下。本实施方式的Ni电镀膜即使在将Ni电镀膜的膜厚薄膜化至1μm以下的情况下,也能够确保良好的焊料润湿性,在这一点上可以说是特别优异的。

[0043] 当P的含量为0.01重量%以上且小于0.05重量%时,如果Ni镀膜的膜厚比0.1μm薄,则基底金属(Cu或Cu合金)的防扩散效果变弱,在表面上形成Cu的氧化物,焊料润湿性降低。

[0044] 另外,当P的含量为0.05重量%以上且小于0.2重量%时,如果Ni镀膜的膜厚比0.06μm薄,则基底金属(Cu或Cu合金)的防扩散效果变弱,在表面上形成Cu的氧化物,焊料润湿性降低。

[0045] 此外,当P的含量为0.2重量%以上且1.0重量%以下时,如果Ni镀膜的膜厚比0.01

μm薄,则与上述同样,基底金属(Cu或Cu合金)的防扩散功能变弱,焊料润湿性降低。优选膜厚为0.06μm以上,更优选膜厚为0.1μm以上,进一步优选膜厚为0.2μm以上。

[0046] 需要说明的是,Ni电镀膜的膜厚越厚,则焊料润湿性越高,但是当膜厚厚到必要以上时,变得有多余的Ni附着,成本增加。因此,将膜厚设定为10μm以下,更优选为5μm以下,进一步优选为1μm以下,最优选为0.5μm以下。

[0047] 本发明的实施方式涉及的镀敷结构体可以采用以下的结构。

[0048] 结构(I):

[0049] (基板)/Ni镀膜/Pd镀膜/Au镀膜(最外表面)

[0050] 结构(II):

[0051] (基板)/Ni镀膜/Pd镀膜(最外表面)

[0052] 结构(III):

[0053] (基板)/Ni镀膜/Au镀膜(最外表面)

[0054] 在此,上述Ni镀膜为本实施方式涉及的含P的Ni电镀膜。

[0055] 上述任一镀膜均可以通过电镀膜形成。Pd镀膜不仅可以为纯Pd,也可以为Pd合金。在使用Cu或Cu合金作为基板(基底金属)的情况下,本实施方式特别有效,但不妨碍使用其它材料,例如Fe、Fe合金。上述镀敷结构体可以根据用途、所需特性来选择。在最外表面上形成的Au镀膜、Pd镀膜的主要目的在于防止Ni镀膜的氧化、防止Ni向表面的扩散。

[0056] 在Ni镀膜、Pd镀膜、Au镀膜下各自可以形成金属冲击镀膜作为基底。一般而言,出于提高电镀膜的粘附性的目的,作为预处理,有时实施冲击镀。在形成Ni镀膜的情况下,优选实施包含Au、Ag、Pd、Cu中任一者的金属冲击镀。在形成Pd镀膜和/或Au镀膜的情况下,优选实施包含Au、Ag、Pd中任一者的金属冲击镀。对金属冲击镀膜的膜厚没有特别限制,例如可以设定为0.001μm～0.5μm。优选为0.01μm～0.1μm。

[0057] 本发明的另一实施方式为具有上述镀敷结构体的引线框架。引线框架大多由铜或铜合金构成。通过在这样的引线框架上形成本实施方式涉及的镀敷结构体,在引线接合、焊接中能够进行优异的接合。需要说明的是,本实施方式涉及的镀敷结构体不仅可以形成在引线框架上,还可以形成在在倒装芯片安装中使用的焊料隆起焊盘部分上,能够推测同样能够得到优异的接合。

[0058] 此外,根据被镀物的不同,有时也通过无电镀形成Ni/Pd/Au的镀膜。在无电镀的情况下,有时使用磷化合物作为镀液中的还原剂,在此情况下,在Ni覆膜中必然含有P(磷)。通过使用磷化合物以外的还原剂,也可以形成P含量为0重量%的Ni覆膜,但是由于来自还原剂,因此将Ni覆膜中的P含量控制在2重量%以下是非常困难的。

[0059] 本实施方式涉及的Ni镀膜可以使用包含磷化合物的镍镀浴,通过电镀而形成。作为磷化合物,可以使用次磷酸、亚磷酸、磷酸等。另外,也可以用其它含磷的化合物代替。镍镀浴可以使用瓦特浴、磺酰胺浴、柠檬酸浴等。另外,也可以利用其它含镍的镀浴代替。上述所示的磷化合物、镍镀浴为例示性的,没有限制。

[0060] Ni镀浴中的镍盐的量可以设定为以金属换算计40g/L～125g/L。另外,磷化合物的量可以设定为以磷换算计5mg/L～300mg/L。上述所示的镍盐的量、磷化合物的量为例示性的,不应理解为旨在限于所公开的范围。

[0061] Ni电镀条件可以如下所述。但是,该电镀条件为例示性的,显然存在用于实施Ni电

镀的多种处理系统、处理装置,也可以根据该处理系统、处理装置进行电镀条件的变更。因此,应当注意,不旨在限于所公开的电镀条件。

[0062] 阴极电流密度:1A/dm^2～10A/dm^2

[0063] 电解时间:5分钟～30分钟

[0064] pH:3～6

[0065] 浴温:30℃～60℃

[0066] 阴极:铜或铜合金

[0067] 阳极:镍

[0068] 对于Pd镀膜和Au镀膜,可以使用公知的镀浴、公知的电镀条件来形成(例如,专利文献5)。另外,对于金属冲击镀膜也可以使用公知的镀浴、公知的电镀条件来形成。

[0069] [实施例]

[0070] 接着,对本发明的实施例和比较例进行说明。需要说明的是,以下的实施例仅示出代表性的例子,本申请发明无需限制于这些实施例,而应在说明书记载的技术思想的范围内进行解释。

[0071] ＜关于评价样品的制作＞

[0072] 对由Cu合金构成的引线框架进行电解脱脂(液温:68℃,电流密度:10A/dm^2,浸渍时间:60秒)作为预处理,接着进行酸洗(5体积%硫酸,30秒),然后利用纯水清洗。在以下的镀敷条件下,依次对预处理后的引线框架实施Ni镀敷、Pd镀敷、Au镀敷。此时,改变Ni镀液中的P浓度,调节评价样品。

[0073] (镀Ni条件)

[0074] 镀浴:包含磷化合物的无光泽瓦特浴

[0075] Ni浓度:66g/L

[0076] P浓度:0mg/L～200mg/L

[0077] 电流密度:5A/dm^2

[0078] 浴温:50℃

[0079] pH:4

[0080] 目标膜厚:0.13μm

[0081] (镀Pd条件)

[0082] 镀浴:钯镀液(松田产业株式会社制造:Palla Sigma UF)

[0083] Pd浓度:3g/L

[0084] 电流密度:0.5A/dm^2

[0085] 浴温:40℃

[0086] pH:6.5

[0087] 目标膜厚:0.025μm

[0088] 阳极:氧化铱

[0089] (镀Au条件)

[0090] 镀浴:金镀液(松田产业株式会社制造:Auru Sigma F)

[0091] Au浓度:2g/L

[0092] 电流密度:2A/dm^2

[0093] 浴温:45℃

[0094] pH:4

[0095] 目标膜厚:0.005μm

[0096] 阳极:氧化铱

[0097] (磷含量的测定)

[0098] 各评价样品的Ni镀膜中的磷含量的测定可以使用高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析装置进行测定。

[0099] (焊料润湿性的评价)

[0100] 通过将各评价样品在预定的温度条件(400℃±2℃)下保持一定时间,施加高温的热历程,然后浸渍在焊料浴(63%-Sn,37%-Pb,液温:230℃±5℃)中,然后测定从该焊料浴受到的力变成零为止所需要的时间(零交叉时间),评价焊料润湿性。零交叉时间越短,则表示焊料润湿性越优异。对于在焊料浴中的浸渍条件,将浸渍深度设定为1mm,将浸渍速度设定为2mm/秒,将浸渍时间设定为5秒,作为焊接促进剂,使用R-type焊剂(非活性型)。

[0101] <Ni镀膜的P含量的评价>

[0102] 将Ni覆膜中所含的P含量与零交叉时间的关系示于表1中。如表1所示,通过添加磷,确认到焊料润湿性得到改善。特别是在磷含量为0.1重量%以上且0.8重量%以下的情况下,焊料润湿性得到大幅改善。需要说明的是,通常,无Pb焊料的焊料润湿性比Pb-Sn焊料差,但确认了即使在使用无Pb焊料(Sn-3.0Ag-0.5Cu)的情况下,焊料润湿性也没有问题。

[0103] [表1]

[0104]

	Ni镀液中的P浓度	Ni镀膜中的P含量	零交叉时间
	mg/L	重量%	秒
比较例1	0	0	焊料未附着
实施例1	5.4	0.03	2.8
实施例2	10.9	0.06	2.4
实施例3	16.3	0.08	1.7
实施例4	21.8	0.14	1.3
实施例5	32.7	0.18	0.9
实施例6	54.5	0.26	0.8
实施例7	76.3	0.35	0.8
实施例8	98.1	0.42	0.8
实施例9	109	0.56	0.8
实施例10	119.9	0.61	0.9
实施例11	163.5	0.78	1.1
实施例12	196.2	0.93	2.1

[0105] <Ni镀膜的薄膜化的评价>

[0106] 将Ni镀液中的P浓度设定为5.4mg/L、10.9mg/L、32.7mg/L、76.3mg/L、119.9mg/L,使Ni镀膜厚度如表2所示变化,除此以外,在与上述同样的镀敷条件下,制作评价样品。然后,在与上述相同的条件下评价各种样品的焊料润湿性。需要说明的是,对于0.13μm的镀膜厚度,直接引用了表1的结果。将其结果示于表2中。如表2所示,即使Ni镀膜的膜厚为1.0μm以下,也能够确认能够保持良好的焊料润湿性。需要说明的是,Ni镀膜的膜厚越厚,则焊料润湿性越提高,因此对于大于0.3μm的膜厚,虽然在实施例中未示出,但确认了焊料润湿性没有问题。

[0107] [表2]

[0108]

	Ni镀液中的P浓度 mg/L	Ni镀膜中的P含量 重量%	Ni镀膜的膜厚 μm	零交叉时间 秒
比较例2	5.4	0.03	0.01	焊料未附着
比较例3			0.034	焊料未附着
比较例4			0.05	焊料未附着
实施例13			0.1	5.5
实施例14			0.2	1.5
实施例15			0.3	1.0
比较例5	10.9	0.06	0.03	焊料未附着
实施例16			0.06	8.5
实施例2			0.13	2.4
实施例17			0.2	1.4
实施例18			0.3	0.9
比较例6	32.7	0.18	0.034	焊料未附着
实施例19			0.061	1.1
实施例5			0.13	0.9
实施例20			0.2	0.9
实施例21			0.3	0.8
实施例22	76.3	0.35	0.038	0.9
实施例23			0.58	0.9
实施例7			0.13	0.8
实施例24			0.2	0.8
实施例25			0.3	0.7
实施例26	119.9	0.61	0.037	1.0
实施例27			0.83	0.9
实施例10			0.13	0.9
实施例28			0.2	0.7
实施例29			0.3	0.8

[0109] ＜金属冲击镀的形成＞

[0110] 对由Cu合金构成的引线框架进行电解脱脂(液温:68℃,电流密度:10A/dm^2,浸渍时间:60秒)作为预处理,接着进行酸洗(5体积%硫酸,30秒),然后利用纯水进行清洗。对预处理后的引线框架依次实施Cu冲击镀、Ni镀敷、Pd镀敷、Au镀敷。此时,改变Ni镀液中的P浓度,调节评价样品。需要说明的是,在与上述相同的条件下进行Ni镀敷、Pd镀敷、Au镀敷,冲击镀如下所述。

[0111] (Cu冲击镀条件)

[0112] 镀浴:Cu冲击镀液

[0113] Cu浓度:40g/L

[0114] 电流密度:1A/dm^2

[0115] 浴温:25℃

[0116] pH:13

[0117] 目标膜厚:0.001μm

[0118] 阳极:氧化铱

[0119] ＜Ni镀膜的薄膜化的评价＞

[0120] 将Ni覆膜中所含的P含量与零交叉时间的关系示于表3中。如表3所示,通过添加

磷,确认了焊料润湿性得到改善。特别是在磷含量为0.1重量%以上且0.8重量%以下的情况下,焊料润湿性得到大幅改善。需要说明的是,通常,无Pb焊料的焊料润湿性比Pb-Sn焊料差,但确认了即使在使用无Pb焊料(Sn-3.0Ag-0.5Cu)的情况下,焊料润湿性也没有问题。

[0121] [表3]

[0122]

	Ni 镀液中的 P 浓度	Ni 镀膜中的 P 含量	零交叉时间
	mg/L	重量%	秒
比较例 7	0	0	焊料未附着
实施例 30	5.4	0.03	2.5
实施例 31	10.9	0.06	2.1
实施例 32	16.3	0.08	1.8
实施例 33	21.8	0.14	1.2
实施例 34	32.7	0.18	0.8
实施例 35	54.5	0.26	0.7
实施例 36	76.3	0.35	0.6
实施例 37	98.1	0.42	0.6
实施例 38	109	0.56	0.8
实施例 39	119.9	0.61	0.9
实施例 40	163.5	0.78	1.0
实施例 41	196.2	0.93	1.8

[0123] <Ni镀膜的薄膜化的评价>

[0124] 将Ni镀液中的P浓度设定为5.4mg/L、10.9mg/L、32.7mg/L、76.3mg/L、119.9mg/L,使Ni镀膜厚度如表4所示变化,除此以外,在与上述同样的镀敷条件下,制作评价样品。然后,在与上述相同的条件下评价各种样品的焊料润湿性。需要说明的是,对于0.13μm的镀膜厚度,直接引用表3的结果。将其结果示于表4中。如表4所示,即使Ni镀膜的膜厚为1.0μm以下,也能够确认能够保持良好的焊料润湿性。需要说明的是,Ni镀膜的膜厚越厚,则焊料润湿性越提高,因此对于大于0.3μm的膜厚,虽然在实施例中未示出,但确认了焊料润湿性没有问题。

[0125] [表4]

[0126]

	Ni镀液中的P浓度	Ni镀膜中的P含量	Ni镀膜的膜厚	零交叉时间
	mg/L	重量%	μm	秒
比较例8	5.4	0.03	0.01	焊料未附着
比较例9			0.032	焊料未附着
比较例10			0.048	焊料未附着
实施例42			0.101	4.3
实施例43			0.205	1.2
实施例44			0.3	0.9
比较例11	10.9	0.06	0.03	焊料未附着
实施例45			0.06	8.1
实施例31			0.13	2.1
实施例46			0.194	1.2
实施例47			0.294	0.7
比较例12	32.7	0.18	0.033	焊料未附着
实施例48			0.06	1.1
实施例34			0.13	0.8
实施例49			0.19	0.8
实施例50			0.301	0.7
实施例51	76.3	0.35	0.04	0.8
实施例52			0.59	0.7
实施例36			0.13	0.6
实施例53			0.21	0.6
实施例54			0.29	0.7
实施例55	119.9	0.61	0.037	1.1
实施例56			0.82	0.9
实施例39			0.13	0.9
实施例57			0.2	0.6
实施例58			0.293	0.7

[0127] ＜金属冲击镀的形成＞

[0128] 对由Cu合金构成的引线框架进行电解脱脂(液温:68℃,电流密度:10A/dm^2,浸渍时间:60秒)作为预处理,接着进行酸洗(5体积%硫酸,30秒),然后利用纯水清洗。对预处理后的引线框架依次实施Ni镀敷、Pd冲击镀、Pd镀敷、Au镀敷。此时,改变Ni镀液中的P浓度,调节评价样品。需要说明的是,在与上述相同的条件下进行Ni镀敷、Pd镀敷、Au镀敷,冲击镀如下所述。

[0129] (Pd冲击镀条件)

[0130] 镀浴:Pd冲击镀液

[0131] Pd浓度:1.5g/L

[0132] 电流密度:1.5A/dm^2

[0133] 浴温:50℃

[0134] pH:9

[0135] 目标膜厚:0.001μm

[0136] 阳极:氧化铱

[0137] ＜Ni镀膜的薄膜化的评价＞

[0138] 将Ni覆膜中所含的P含量与零交叉时间的关系示于表5中。如表5所示,通过添加磷,确认到焊料润湿性得到改善。特别是在磷含量为0.1重量%以上且0.8重量%以下的情

况下,焊料润湿性得到大幅改善。需要说明的是,通常,无Pb焊料的焊料润湿性比Pb-Sn焊料差,但确认了即使在使用无Pb焊料(Sn-3.0Ag-0.5Cu)的情况下,焊料润湿性也没有问题。

[0139] [表5]

[0140]

	Ni镀液中的P浓度	Ni镀膜中的P含量	零交叉时间
	mg/L	重量%	秒
比较例13	0	0	焊料未附着
实施例59	5.4	0.03	2.7
实施例60	10.9	0.06	2.4
实施例61	16.3	0.08	1.5
实施例62	21.8	0.14	1.2
实施例63	32.7	0.18	0.8
实施例64	54.5	0.26	0.8
实施例65	76.3	0.35	0.8
实施例66	98.1	0.42	0.7
实施例67	109	0.56	0.8
实施例68	119.9	0.61	0.9
实施例69	163.5	0.78	1.1
实施例70	196.2	0.93	2.0

[0141] ＜Ni镀膜的薄膜化的评价＞

[0142] 将Ni镀液中的P浓度设定为5.4mg/L、10.9mg/L、32.7mg/L、76.3mg/L、119.9mg/L,使Ni镀膜厚度如表6所示变化,除此以外,在与上述同样的镀敷条件下,制作评价样品。然后,在与上述相同的条件下评价各种样品的焊料润湿性。需要说明的是,对于0.13μm的镀膜厚度,直接引用了表5的结果。将其结果示于表6中。如表6所示,即使Ni镀膜的膜厚为1.0μm以下,也能够确认能够保持良好的焊料润湿性。需要说明的是,Ni镀膜的膜厚越厚,则焊料润湿性越提高,因此对于大于0.3μm的膜厚,虽然在实施例中未示出,但确认了焊料润湿性没有问题。

[0143] [表6]

[0144]

	Ni镀液中的P浓度	Ni镀膜中的P含量	Ni镀膜的膜厚	零交叉时间
	mg/L	重量%	μm	秒
比较例14	5.4	0.03	0.015	焊料未附着
比较例15			0.027	焊料未附着
比较例16			0.045	焊料未附着
实施例71			0.1	5.1
实施例72			0.21	1.5
实施例73			0.29	1.0
比较例17	10.9	0.06	0.028	焊料未附着
实施例16			0.06	8.4
实施例60			0.13	2.4
实施例74			0.201	1.4
实施例75			0.3	0.9
比较例18	32.7	0.18	0.034	焊料未附着
实施例76			0.064	1.1
实施例63			0.13	0.8
实施例77			0.192	0.8
实施例78			0.305	0.7
实施例79	76.3	0.35	0.037	0.9
实施例80			0.58	0.8
实施例65			0.13	0.8
实施例81			0.2	0.7
实施例82			0.303	0.7
实施例83	119.9	0.61	0.038	1.0
实施例84			0.83	0.9
实施例68			0.13	0.9
实施例85			0.22	0.7
实施例86			0.3	0.6

[0145] ＜金属冲击镀的形成＞

[0146] 对由Cu合金构成的引线框架进行电解脱脂(液温:68℃,电流密度:10A/dm^2,浸渍时间:60秒)作为预处理,接着进行酸洗(5体积%硫酸,30秒),然后利用纯水清洗。对预处理后的引线框架依次实施Ni镀敷、Pd镀敷、Au冲击镀、Au镀敷。此时,改变Ni镀液中的P浓度,调节评价样品。需要说明的是,在与上述相同的条件下进行Ni镀敷、Pd镀敷、Au镀敷,冲击镀如下所述。

[0147] (Au冲击镀条件)

[0148] 镀浴:Au冲击镀液

[0149] Au浓度:1.0g/L

[0150] 电流密度:5A/dm^2

[0151] 浴温:50℃

[0152] pH:4

[0153] 目标膜厚:0.001μm

[0154] 阳极:氧化铱

[0155] ＜Ni镀膜的薄膜化的评价＞

[0156] 将Ni覆膜中所含的P含量与零交叉时间的关系示于表7中。如表7所示,通过添加磷,确认到焊料润湿性得到改善。特别是在磷含量为0.1重量%以上且0.8重量%以下的情

况下,焊料润湿性得到大幅改善。需要说明的是,通常,无Pb焊料的焊料润湿性比Pb-Sn焊料差,但确认了即使在使用无Pb焊料(Sn-3.0Ag-0.5Cu)的情况下,焊料润湿性也没有问题。

[0157] [表7]

[0158]

	Ni 镀液中的 P 浓度	Ni 镀膜中的 P 含量	零交叉时间
	mg/L	重量%	秒
比较例 19	0	0	焊料未附着
实施例 88	5.4	0.03	2.7
实施例 89	10.9	0.06	2.3
实施例 90	16.3	0.08	1.7
实施例 91	21.8	0.14	1.2
实施例 92	32.7	0.18	0.9
实施例 93	54.5	0.26	0.8
实施例 94	76.3	0.35	0.8
实施例 95	98.1	0.42	0.7
实施例 96	109	0.56	0.7
实施例 97	119.9	0.61	0.8
实施例 98	163.5	0.78	1.1
实施例 99	196.2	0.93	2.0

[0159] ＜Ni镀膜的薄膜化的评价＞

[0160] 将Ni镀液中的P浓度设定为5.4mg/L、10.9mg/L、32.7mg/L、76.3mg/L、119.9mg/L,使Ni镀膜厚度如表8所示地变化,除此以外,在与上述同样的镀敷条件下,制作评价样品。然后,在与上述相同的条件下评价各种样品的焊料润湿性。需要说明的是,对于0.13μm的镀膜厚度,直接引用了表7的结果。将其结果示于表8中。如表8所示,即使Ni镀膜的膜厚为1.0μm以下,也能够确认能够保持良好的焊料润湿性。需要说明的是,Ni镀膜的膜厚越厚,则焊料润湿性越提高,因此对于大于0.3μm的膜厚,虽然在实施例中没有示出,但确认了焊料润湿性没有问题。

[0161] [表8]

[0162]

	Ni 镀液中的 P 浓度	Ni 镀膜中的 P 含量	Ni 镀膜的膜厚	零交叉时间
	mg/L	重量%	μm	秒
比较例 20	5.4	0.03	0.011	焊料未附着
比较例 21			0.034	焊料未附着
比较例 22			0.051	焊料未附着
实施例 100			0.11	5.3
实施例 101			0.204	1.4
实施例 102			0.3	1.0
比较例 23	10.9	0.06	0.03	焊料未附着
实施例 103			0.055	8.5
实施例 89			0.13	2.3
实施例 104			0.2	1.3
实施例 105			0.3	0.9
比较例 24	32.7	0.18	0.034	焊料未附着
实施例 106			0.059	1.2
实施例 92			0.13	0.9
实施例 107			0.19	0.9
实施例 108			0.3	0.7
实施例 109	76.3	0.35	0.039	0.9
实施例 110			0.57	0.9
实施例 94			0.13	0.8
实施例 111			0.21	0.7
实施例 112			0.3	0.7
实施例 113	119.9	0.61	0.039	1.0
实施例 114			0.84	0.9
实施例 97			0.13	0.8
实施例 115			0.19	0.8
实施例 116			0.31	0.7

[0163] 产业上的可利用性

[0164] 本发明具有能够得到焊料润湿性优异的Ni电镀膜的优异效果。另外,在保持良好的焊料润湿性的同时,还具有能够实现Ni电镀膜的薄膜化的优异效果。本发明涉及的电镀膜、电镀膜结构体对引线框架、印制布线板、刚性基板、柔性基板、带式载体、连接器、功率元件、引线、引脚等有用。