I787896

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I787896 B**

(45)公告日： 中華民國 111 (2022) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：110124466 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 07 月 02 日

(51)Int. Cl.： ***C25D3/12*** ***(2006.01)*** ***C25D5/12*** ***(2006.01)***

(30)優先權：2020/12/28 日本 JP2020-218234

(71)申請人：日商松田產業股份有限公司 (日本) MATSUDA SANGYO COMPANY LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：野村薰 NOMURA, KAORU (JP) ；鈴木岳彥 SUZUKI, TAKEHIKO (JP) ；松岡貴文 MATSUOKA, TAKAFUMI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW	200530433A	CN	100405881C
CN	101361181A	CN	110767644A
JP	3026485B2		

審查人員：簡廷叡

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱

含有鎳電鍍皮膜之鍍敷結構體及引線框架

(57)摘要

本發明係一種鎳電鍍皮膜，其係含有 0.01wt%以上 1.0wt%以下之磷的鎳電鍍皮膜，當磷的含量為 0.01wt%以上且未達 0.05wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為 0.1μm 以上 10μm 以下，當磷的含量為 0.05wt%以上且未達 0.2wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為 0.06μm 以上 10μm 以下，當磷的含量為 0.2wt%以上 1.0wt%以下時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為 0.01μm 以上 10μm 以下。本發明之課題在於提供一種焊料潤濕性優異之 Ni 鍍敷皮膜及具備該 Ni 鍍敷皮膜之鍍敷結構體。

公告本

111 年 4 月 14 日 替換本

I787896

【發明摘要】

【中文發明名稱】　含有鎳電鍍皮膜之鍍敷結構體及引線框架

【英文發明名稱】　無

【中文】

本發明係一種鎳電鍍皮膜，其係含有0.01wt%以上1.0wt%以下之磷的鎳電鍍皮膜，當磷的含量為0.01wt%以上且未達0.05wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.1μm以上10μm以下，當磷的含量為0.05wt%以上且未達0.2wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.06μm以上10μm以下，當磷的含量為0.2wt%以上1.0wt%以下時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.01μm以上10μm以下。本發明之課題在於提供一種焊料潤濕性優異之Ni鍍敷皮膜及具備該Ni鍍敷皮膜之鍍敷結構體。

【英文】

無

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

111 年 4 月 14 日 替換本

【發明說明書】

【中文發明名稱】　含有鎳電鍍皮膜之鍍敷結構體及引線框架

【英文發明名稱】　無

【技術領域】

【0001】　本發明係關於一種鎳電鍍皮膜及具備該鍍敷皮膜之鍍敷結構體，尤其係關於IC或LSI等半導體封裝的線接合等之接合部的鍍敷皮膜。

【先前技術】

【0002】　作為於IC或LSI等半導體封裝中將半導體元件安裝於基板上之方法，已知有藉由被稱為凸塊之突起狀的端子而電性連接的覆晶之方法、及使用引線框架而與外部配線電性連接（線接合）之方法。關於覆晶安裝，例如，專利文獻1～4已揭示，於半導體元件的連接端子部形成Ni／Pd／Au之無電鍍皮膜，再於其上方形成焊料凸塊。

【0003】　另一方面，關於線接合，本申請人曾於以前提供一種關於藉由電鍍而形成之由Ge－Ni／Pd／Au此三層所構成的鍍敷結構之發明（專利文獻5）。再者，亦已知藉由電鍍而形成Ni／Pd－P／Au皮膜之技術（專利文獻6）。上述鍍敷皮膜可藉由電鍍或無電鍍而形成，但由於電鍍與無電鍍各自具有優點及缺點，故通常根據被鍍敷物而區分使用。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】　[專利文獻1]日本特開平11－345896號公報

[專利文獻2]日本特開2006－179797號公報

[專利文獻3]國際公開第2006／112215號

[專利文獻4]日本特開2016－162770號公報

[專利文獻5]日本特開2009－228021號公報

[專利文獻6]日本特開2012－241260號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 作為引線框架的表面處理法之一種，有Pd－PPF（Pre Plated Frame）此手法（參照專利文獻6）。此係將Ni／Pd／Au此三層鍍敷施加於銅系的引線框架之整個表面者，藉此，可提高焊料潤濕性，可獲得充分之接合性能。作為削減此Pd－PPF引線框架之成本的嘗試，推進有Au或Pd等貴金屬皮膜之薄膜化。

【0006】 貴金屬鍍敷皮膜之薄膜化必須無損於焊料潤濕性。判定是否維持此效果，係藉由對鍍敷皮膜進行加熱處理後的焊料潤濕性評價而進行。例如，如專利文獻5所記載般，將形成有鍍敷皮膜之試驗片加熱處理後，浸漬於焊料浴（solder bath），測定潤濕應力值成為零為止之時間（零點交叉時間（zero cross time）：ZTC），若該時間充分短，則可視為保持焊料潤濕性。

【0007】 於現今之技術，已成為即便Au、Pd鍍敷皮膜為數nm～數十nm亦可維持充分之焊料潤濕性，藉由貴金屬鍍敷皮膜之薄膜化所致的成本降低已達極限。另一方面，關於Ni鍍敷膜，仍存在改善之餘地，藉由改善Ni鍍敷膜的特性（焊料潤濕性）而可薄膜化，可期待藉由產距時間（tact time）之縮短而近一步降低成本。本發明係鑒於此種問題而成者，其目的在於，將提供焊料潤濕性優異之Ni鍍敷皮膜、及具備該Ni鍍敷皮膜之鍍敷結構體作為課題。

[解決課題之技術手段]

【0008】 為了解決上述課題，本發明人進行潛心研究，結果發現以下見解，從而完成本發明，即，藉由使Ni電鍍皮膜含有特定量的P（磷），而可形成焊料潤濕性優異之Ni電鍍皮膜。上述課題藉由以下所示之手段而解決。

【0009】 1）一種鎳電鍍皮膜，其係含有0.01wt%以上1.0wt%以下之磷的鎳電鍍皮膜，當磷的含量為0.01wt%以上且未達0.05wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.1μm以上10μm以下，當磷的含量為0.05wt%以上且未達0.2wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.06μm以上10μm以下，當磷的含量為0.2wt%以上1.0wt%以下時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.01μm以上10μm以下。

2）一種鍍敷結構體，其係由鎳電鍍皮膜、形成於鎳電鍍皮膜上的鈀鍍敷皮膜、及形成於鈀鍍敷皮膜上的金鍍敷皮膜此3層所構成的鍍敷結構體，上述鎳電鍍皮膜為上述1）記載之鎳電鍍皮膜。

3）一種鍍敷結構體，其係由鎳電鍍皮膜、及形成於鎳電鍍皮膜上的鈀鍍敷皮膜此2層所構成的鍍敷結構體，上述鎳電鍍皮膜為上述1）記載之鎳電鍍皮膜。

4）一種鍍敷結構體，其係由鎳電鍍皮膜、及形成於鎳電鍍皮膜上的金鍍敷皮膜此2層所構成的鍍敷結構體，上述鎳電鍍皮膜為上述1）記載之鎳電鍍皮膜。

5）一種引線框架，其具備上述2）～4）中任一項記載之鍍敷結構體。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明，具有可獲得焊料潤濕性優異之Ni電鍍皮膜此優異效果。再者，具有可維持良好之焊料潤濕性，且達成Ni電鍍皮膜之薄膜化此優異之效果。於鍍敷皮膜之成膜步驟中，Ni鍍敷皮膜之成膜時間尤其耗時，因此，藉由使Ni鍍敷皮膜薄膜化，可達成產距時間之大幅縮短。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 由於無電鍍不使用電，因此不會受到電流之影響，可均勻地鍍敷，另一方面，由於使用化學反應而形成皮膜，皮膜之形成速度較緩慢，再者，必須使鍍浴化學性穩定，因此存在化學液或鍍槽之維持管理花費成本之問題。由於上述情形，於引線框架之整個面形成鍍敷皮膜之情形時，通常藉由電鍍而形成鍍敷皮膜。

【0012】 本發明人針對改善此種電鍍皮膜之焊料潤濕性進行潛心研究，結果發現，藉由使Ni電鍍皮膜含有特定量的P（磷），可提高鍍敷皮膜之焊料潤濕性。尤其發現，即便將Ni鍍敷皮膜設為較薄之情形時，亦可維持充分之焊料潤濕性。藉此，可藉由Ni鍍敷皮膜之薄膜化而縮短產距時間，從而可期待降低成本。

【0013】 本發明之實施形態之Ni電鍍皮膜的特徵在於含有0.01wt%以上1.0wt%以下之P（磷）。藉由將Ni鍍敷皮膜中的磷含量設為上述範圍，可使Ni鍍敷皮膜之焊料潤濕性變得良好。另一方面，若磷含量未達0.01wt%，則無法獲得提高焊料潤濕性之效果，再者，若磷含量超過1.0wt%，則焊料潤濕性反而降低。較佳為將磷含量設為0.08wt%以上0.8wt%以下、更佳為將磷含量設為0.18wt%以上0.61wt%以下。

【0014】 若藉由掃描式電子顯微鏡觀察含有P（磷）之Ni電鍍皮膜，則隨著磷含量之增加，可觀察到Ni電鍍皮膜之粒子有微細化之傾向。再者，相較於加熱前，若將該Ni電鍍皮膜加熱則結晶擴大，但磷含量越高，則越可觀察到結晶擴大受到抑制之情形。認為此種結晶微細化係因為磷於粒界濃縮，而阻礙結晶成長。認為焊料潤濕性降低之原因在於基底金屬（Cu或Cu合金等）擴散至鍍敷皮膜最表面，暴露於大氣而氧化，然而，認為此種於粒界濃縮之磷會抑制基底金屬

之擴散，從而抑制焊料潤濕性之降低。

【0015】 Ni電鍍皮膜之膜厚可由與磷之含量的關係而決定，當磷的含量為0.01wt%以上且未達0.05wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.1μm以上10μm以下，當磷的含量為0.05wt%以上且未達0.2wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.06μm以上10μm以下，當磷的含量為0.2wt%以上1.0wt%以下時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚設為0.01μm以上10μm以下。

本實施形態之Ni電鍍皮膜即便於將Ni電鍍皮膜之膜厚薄膜化為1μm以下之情形時，亦可確保良好之焊料潤濕性，於此方面可謂尤其優異。

【0016】 於磷的含量為0.01wt%以上且未達0.05wt%時，若Ni鍍敷皮膜的膜厚薄於0.1μm，則基底金屬（Cu或Cu合金）之擴散防止效果變弱，於表面形成Cu的氧化物，焊料潤濕性降低。

再者，於磷的含量為0.05wt%以上且未達0.2wt%時，若Ni鍍敷皮膜的膜厚薄於0.06μm，則基底金屬（Cu或Cu合金）之擴散防止效果變弱，於表面形成Cu的氧化物，焊料潤濕性降低。

進而，於磷的含量為0.2wt%以上1.0wt%以下時，若上述鎳電鍍皮膜的膜厚薄於0.01μm，則與上述同樣地，基底金屬之擴散防止功能變弱，焊料潤濕性降低。

較佳之膜厚為0.06μm以上，更佳之膜厚為0.1μm以上，進而較佳之膜厚為0.2μm以上。

再者，Ni電鍍皮膜之膜厚越厚，則焊料潤濕性變得越高，但若膜厚為必要以上之厚度，則會附著多餘的Ni，從而增加成本。因此，膜厚設為10μm以下，更佳為5μm以下，進而較佳為1μm以下，最佳為0.5μm以下。

【0017】 本發明的實施形態之鍍敷結構體可採用以下之結構。

3層結構：（基板）／Ni鍍敷皮膜／Pd鍍敷皮膜／Au鍍敷皮膜（最表面）

2層結構：（基板）／Ni鍍敷皮膜／Pd鍍敷皮膜（最表面）

2層結構：（基板）／Ni鍍敷皮膜／Au鍍敷皮膜（最表面）

此處，上述Ni鍍敷皮膜係本實施形態之含有P之Ni電鍍皮膜。上述任一種鍍敷皮膜亦可藉由電鍍皮膜而形成。再者，Pd鍍敷皮膜不僅可為純Pd，亦可為Pd合金。上述鍍敷結構體可根據用途或要求特性而進行選擇。形成於最表面的Au鍍敷皮膜或Pd鍍敷皮膜之主要目的在於防止Ni鍍敷皮膜的氧化或防止Ni向表面擴散。

【0018】 本發明之其他實施形態為具備上述鍍敷結構體的引線框架。引線框架大多由銅或銅合金所構成。藉由於此種引線框架上形成本實施形態之鍍敷結構體，於線接合或焊接時可實現優異之接合。再者，本實施形態之鍍敷結構體不僅可形成於引線框架，亦可形成於覆晶安裝時所使用的焊料墊部分，可推測亦可同樣地獲得優異之接合。

【0019】 且說，根據被鍍敷物，亦進行藉由無電鍍而形成Ni／Pd／Au之鍍敷膜。於無電鍍之情形時，有時使用磷化合物作為鍍液中之還原劑，於此情形時，Ni皮膜必然含有P（磷）。藉由使用磷化合物以外之還原劑，亦可形成P含量為0wt%之Ni皮膜，然而由於還原劑來源，因此非常難以將Ni皮膜中的P含量控制為2wt%以下。

【0020】 本實施形態之Ni鍍敷皮膜可使用含有磷化合物之鎳鍍浴，藉由電鍍而形成。作為磷化合物，可使用次磷酸、亞磷酸、磷酸等。再者，亦可以其他含有磷之化合物進行替代。鎳鍍浴可使用瓦特浴（Watts bath）、磺胺（sulfamine）浴、檸檬酸浴等。再者，亦可以其他含有鎳之鍍浴進行替代。以上所示之磷化合物或鎳鍍浴僅係例示者，並非用以限定。

Ni鍍浴中的鎳鹽之量，以金屬換算可設為40～125g／L。再者，磷化合物之量，以磷換算可設為5～300mg／L。應理解為，以上所示之鎳鹽之量或磷化合物

之量僅係例示者，並非意在將其限定為所揭示之範圍。

【0021】 Ni電鍍條件可設為如下所述。其中，該電鍍條件僅係例示者，可清楚得知，存在眾多為了實施Ni電鍍的處理系統或處理裝置，可根據該處理系統或處理裝置，而將電鍍條件進行變更。因此，應注意並非意在將其限定在所揭示的電鍍條件。

陰極電流密度：1～10A／dm^2

電解時間：5～30min

pH：3～6

浴溫：30～60℃

陰極：銅或銅合金

陽極：鎳

【0022】 關於Pd鍍敷皮膜及Au鍍敷皮膜，可使用公知之鍍浴、公知之電鍍條件而形成（例如，專利文獻5）。

[實施例]

【0023】 繼而，對本發明的實施例及比較例進行說明。再者，以下的實施例僅只是示出代表性的例子，本案發明不必受該等實施例限制，應依照說明書所記載的技術思想之範圍進行解釋。

【0024】 ＜關於評價樣品之製作＞

作為前處理，於Cu合金所構成的引線框架進行電解脫脂（液溫：68℃、電流密度：10A／dm^2、浸漬時間：60秒），繼而，進行酸洗淨（5vol.%硫酸、30秒），其後，藉由純水洗淨。於經前處理之引線框架依序藉由以下的鍍敷條件實施鍍Ni、鍍Pd、鍍Au。此時，使Ni鍍液中的P濃度變化，從而調整評價樣品。

【0025】 （鍍Ni條件）

鍍浴：含有磷化合物之無光澤瓦特浴

Ni濃度：66g／L

P濃度：0～200mg／L

電流密度：5A／dm^2

浴溫：50℃

pH：4

目標膜厚：0.13μm

【0026】 （鍍Pd條件）

鍍浴：鈀鍍液（松田產業股份有限公司製造：Palla Sigma UF）

Pd濃度：3g／L

電流密度：0.5A／dm^2

浴溫：40℃

pH：6.5

目標膜厚：0.025μm

陽極：氧化銥

【0027】 （鍍Au條件）

鍍浴：金鍍液（松田產業股份有限公司製造：Auru Sigma F）

Au濃度：2g／L

電流密度：2A／dm^2

浴溫：45℃

pH：4

目標膜厚：0.005μm

陽極：氧化銥

【0028】 （磷含量之測定）

各評價樣品之Ni鍍敷皮膜中的磷含量之測定係使用高頻感應偶合電漿

（ICP）發光分光分析裝置進行測定。

【0029】 （焊料潤濕性之評價）

藉由將各評價樣品於特定之溫度條件（400℃±2℃）保持一段時間，施加高溫之熱歷程後，浸漬於焊料浴（63%－Sn、37%－Pb、液溫：230℃±5℃），然後測定自該焊料浴所受之力成為零為止之所需時間（零點交叉時間），從而評價焊料潤濕性。零點交叉時間越短，則代表焊料潤濕性越優異。浸漬於焊料浴之條件如下：浸漬深度設為1mm、浸漬速度設為2mm／秒、浸漬時間設為5秒，作為焊接促進劑，使用R－type助焊劑（非活性型）。

【0030】 ＜Ni鍍敷膜之P含量的評價＞

將Ni皮膜中所含之P含量與零點交叉時間之關係示於表1。如表1所示，確認到藉由添加磷而可改善焊料潤濕性。尤其於磷含量為0.1wt%以上0.8wt%以下之情形時，焊料潤濕性大幅得到改善。再者，一般而言，相較於Pd－Sn焊料，無Pd焊料的焊料潤濕性較差，然而確認到，即便於使用無Pd焊料（Sn－3.0Ag－0.5Au）之情形時，焊料潤濕性亦無問題。

【0031】

[表1]

	Ni鍍液中的P濃度	Ni鍍敷皮膜中的P含量	零點交叉時間
	mg／L	wt%	sec
比較例1	0	0	無焊接
實施例1	5.4	0.03	2.8
實施例2	10.9	0.06	2.4
實施例3	16.3	0.08	1.7
實施例4	21.8	0.14	1.3
實施例5	32.7	0.18	0.9
實施例6	54.5	0.26	0.8
實施例7	76.3	0.35	0.8
實施例8	98.1	0.42	0.8
實施例9	109	0.56	0.8
實施例10	119.9	0.61	0.9
實施例11	163.5	0.78	1.1
實施例12	196.2	0.93	2.1

【0032】 ＜Ni鍍敷膜之薄膜化的評価＞

將Ni鍍液中的P濃度設為5.4mg／L、10.9mg／L、32.7mg／L、76.3mg／L、119.9mg／L，將Ni鍍敷膜厚如表2所示進行變化，除此以外，以與上述相同之鍍敷條件製作評價樣品。然後，針對各種樣品，以與上述相同之條件評價焊料潤濕性。再者，關於鍍敷膜厚為0.13μm，係直接引用表1之結果者。將其結果示於表2。如表2所示，確認到即便Ni鍍敷皮膜之膜厚為1.0μm以下，亦可維持良好之焊料潤濕性。再者，若Ni鍍敷膜之膜厚越厚，則焊料潤濕性越提升，因此，關於膜厚超過0.3μm，雖未示於實施例，但確認其焊料潤濕性無問題。

【0033】

[表2]

	Ni鍍液中的P濃度	Ni鍍敷皮膜中的P含量	Ni鍍敷皮膜之膜厚	零點交叉時間
	mg／L	wt%	μm	sec
比較例2	5.4	0.03	0.01	無焊接
比較例3			0.034	無焊接
比較例4			0.05	無焊接
實施例13			0.1	5.5
實施例14			0.2	1.5
實施例15			0.3	1.0
比較例5	10.9	0.06	0.03	無焊接
實施例16			0.06	8.5
實施例2			0.13	2.4
實施例17			0.2	1.4
實施例18			0.3	0.9
比較例6	32.7	0.18	0.034	無焊接
實施例19			0.061	1.1
實施例5			0.13	0.9
實施例20			0.2	0.9
實施例21			0.3	0.8
實施例22	76.3	0.35	0.038	0.9
實施例23			0.58	0.9
實施例7			0.13	0.8
實施例24			0.2	0.8
實施例25			0.3	0.7
實施例26	119.9	0.61	0.037	1.0
實施例27			0.83	0.9
實施例10			0.13	0.9
實施例28			0.2	0.7
實施例29			0.3	0.8

[產業上之可利用性]

【0034】 本發明具有可獲得焊料潤濕性優異之Ni電鍍皮膜此優異效果。再者，具有可維持良好之焊料潤濕性，且達成Ni電鍍皮膜之薄膜化此優異之效果。本發明之電鍍皮膜或鍍敷皮膜結構體於引線框架、印刷配線板、剛性基板、可撓性基板、帶形載體、連接器、功率裝置、導線（wire）、銷（pin）等中有用。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種鍍敷結構體，其係於由銅或銅合金所構成之基板，由形成於基板上的鎳電鍍皮膜、形成於鎳電鍍皮膜上的鈀鍍敷皮膜、及形成於鈀鍍敷皮膜上的金鍍敷皮膜此3層所構成的鍍敷結構體，上述鎳電鍍皮膜含有0.01wt%以上0.61wt%以下之磷，當磷的含量為0.01wt%以上且未達0.05wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.1μm以上10μm以下，當磷的含量為0.05wt%以上且未達0.2wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.06μm以上10μm以下，當磷的含量為0.2wt%以上0.61wt%以下時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.01μm以上10μm以下。

【請求項2】一種鍍敷結構體，其係於由銅或銅合金所構成之基板，由形成於基板上的鎳電鍍皮膜、及形成於鎳電鍍皮膜上的鈀鍍敷皮膜此2層所構成的鍍敷結構體，上述鎳電鍍皮膜含有0.01wt%以上0.61wt%以下之磷，當磷的含量為0.01wt%以上且未達0.05wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.1μm以上10μm以下，當磷的含量為0.05wt%以上且未達0.2wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.06μm以上10μm以下，當磷的含量為0.2wt%以上0.61wt%以下時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.01μm以上10μm以下。

【請求項3】一種鍍敷結構體，其係於由銅或銅合金所構成之基板，由形成於基板上的鎳電鍍皮膜、及形成於鎳電鍍皮膜上的金鍍敷皮膜此2層所構成的鍍敷結構體，上述鎳電鍍皮膜含有0.01wt%以上0.61wt%以下之磷，當磷的含量為0.01wt%以上且未達0.05wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.1μm以上10μm以下，當磷的含量為0.05wt%以上且未達0.2wt%時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.06μm以上10μm以下，當磷的含量為0.2wt%以上0.61wt%以下時，上述鎳電鍍皮膜的膜厚為0.01μm以上10μm以下。

【請求項4】一種引線框架，其具備請求項1至3中任一項之鍍敷結構體。