低温鉛フリーはんだ接合を目的としたスズ-亜鉛共晶合金の電析および亜鉛の共析機構

縄舟 秀美*, 中谷 敏雄**, 赤松 謙祐*, 内田 衛***, 小幡 恵吾****

Electrodeposition of Tin-Zinc Eutectics Alloy and Codeposition Mechanism of Zinc for Low Temperature Lead-Free Soldering

Hidemi NAWAFUNE*, Toshio NAKATANI**, Kensuke AKAMATSU*, Ei UCHIDA*** and Keigo OBATA****

*甲南大学理工学部, 甲南大学ハイテク・リサーチ・センター (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1)

**甲南大学大学院自然科学研究科 (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1)

***石原薬品株式会社 (〒652-0806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5-26)

****株式会社大和化成研究所 (〒674-0093 兵庫県明石市二見町南二見 21-8)

*Faculty of Science and Engineering, High Tech. Research Center, Konan University (8-9-1 Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

**Graduate School of Science, Konan University (8-9-1 Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

***Ishihara Chemical Co., Ltd. (5-26 Nishiyana-gihara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652-0806)

****Daiwa Fine Chemicals Co., Ltd. (21-8 Minamifutami, Futami-cho, Akashi-shi, Hyogo 674-0093)

概要 スズ-亜鉛共晶合金は、融点が現行のスズ-鉛共晶合金のそれに近いことから、鉛フリーはんだの候補として期待されている。ポリオキシエチレン- α -ナフトール(POEN)を添加剤とするスルホコハク酸浴から、カソード電流密度0.5~3 A/dm²において、共晶組成(亜鉛9mass%)を有する合金皮膜が得られた。POENの添加は、スズ析出の分極を増大し、低電流密度領域におけるスズの優先析出を抑制することにより、亜鉛の共析を可能にした。めっき浴は極めて安定であり、6カ月経過後においてもSn⁴⁺化合物の沈殿形成は認められなかった。スズ-亜鉛共晶合金皮膜は、 β -スズ相と亜鉛相からなり、その融点は198°Cであった。銅素地上のスズ-亜鉛共晶合金皮膜には、1年間の室温経時後においてもウイスカの発生は認められなかった。

Abstract

Electrodeposited tin-zinc eutectic alloy is a promising candidate to replace tin-lead solder coatings and provide low temperature soldering. The eutectic alloy film (Sn-9.0Zn, mass%) of the desired constituent was deposited at cathode current density 0.5-3A/dm² in a sulfosuccinate bath using the additive polyoxyethylene- α -naphthol (POEN). The presence of POEN increased tin deposition polarization, markedly inhibited preferential deposition of tin over a noble potential range, and an appreciable amount of zinc was codeposition. The bath is stable systems, precipitate consisting of metastannic acid were not observed after standing for six months. The eutectic alloy film consists of β -tin and zinc phases, and its solidus temperature was 198°C. Whisker were not observed on the eutectic alloy film on the copper substrate after one year of aging at room temperature.

Key Words: Lead-Free Solder Plating, Low-Temperature Soldering, Sn-Zn Eutectic Alloy Film, Bath Stability, Whisker-Free

1. 緒言

はんだ接合における鉛フリー化は、電子産業および自動車産業において緊急・重要課題である。1998年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「鉛フリーはんだ規格化のための研究開発」プロジェクトにおいて、鉛フリーはんだの標準化のための客観的データ収集、情報公開を目的としてSn-Ag-Cu系、Sn-Bi-Ag系およびSn-Cu系はんだを中心に特性評価がなされた¹⁾。

電化製品の鉛フリー化において、電子部品の実装における接合信頼性の確保が重要であることから、鉛フリーはんだの開発に加え、電子部品電極部の表面処理がキーテクノロジーとなる。現在までに、電子部品のはんだ接合を目的とした、Sn-Bi合金^{2,3)}、Sn-Ag共晶合金⁴⁻⁷⁾およびSn-Cu共晶合金^{8,9)}等の鉛フリーはんだめっきに関する研究が行われてきた。しかし、現段階では統一された基本概念の下に、

鉛フリーはんだ接合に対応するめっき技術が採用されるに至っていない。この理由として、現在までに主に検討されてきた鉛フリーはんだは、上述のSn-Ag-Cu系、Sn-Bi-Ag系およびSn-Cu系はんだであり、これに対応する鉛フリーはんだめっきとして、合金成分を同じくするSn-Ag、Sn-CuおよびSn-Bi合金めっきが当面の対象とされてきた。しかし、これらの鉛フリーはんだめっきには、それぞれ、材料コスト、銅素地上でのウイスカ発生および接合信頼性に問題がある。さらに、これらの問題点に加え共通してめっき浴の安定性および作業性に問題があることが、選定の判断基準を不確定にしている要因の1つとして考えられる。めっき浴の安定性に関しては、基本的に合金元素の標準電極電位が関与している。上述のSn基合金めっきでは、いずれもスズに比べ標準電極電位が貴な合金成分が使用されている。例えば、Sn-Cu合金の電析では、Snの標準電極電位(Sn²⁺+2e⁻→Sn, E⁰=-0.138 V)に比べ、Cuの標準電極電位(Cu²⁺+2e⁻→Cu, E⁰=+0.34 V)に比べ、Cuの標準電極電位が貴な合金成分が使用されている。

$2e^- \rightarrow Cu$, $E^0=0.337\text{ V}$)は極めて貴である。浴中において、 Sn^{2+} イオンは Cu^{2+} イオンを Cu^+ イオンに還元し、自身 Sn^{4+} イオンに酸化することにより、浴中にメタスズ(IV)酸の沈殿を形成する。このような現象は、 Ag^+ または Bi^{3+} イオンが浴中に存在する場合においても同様であり、これらの現象を抑制することは難しい。

2000年度、エレクトロニクス実装学会(JIEP)において、低温鉛フリーはんだ実装技術開発プロジェクトが実施されている¹⁰⁾。エネルギー消費の抑制および複合材料である電子部品の耐熱性の観点からも、低温鉛フリーはんだ実装は望ましい。この目的に適合するはんだ材料としては、Sn-Zn系はんだが有力な候補であり、材料コストが安価であり、イオンマイグレーションの発生においても問題はない¹¹⁾。また、この材料の欠点であった耐酸化性に関しても、優れたはんだフラックスおよびペーストが開発されるようになり、その実施例が報告されるようになってきた^{12),13)}。Sn-Zn合金の電析においては、Znの標準電極電位($Zn^{2+}+2e^- \rightarrow Zn$, $E^0=-0.763\text{ V}$)がSnのそれに比べ卑であることから、上述のSn-Ag, Sn-CuおよびSn-Bi合金の電析に共通の欠点である、共存金属イオンのレドックス系からも浴の安定性に問題がない。

筆者らは、すでにポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル(POENPE)を添加剤とするスルホコハク酸浴からのSn-Zn共晶合金の電析について報告した¹⁴⁾。しかし、添加剤として使用したPOENPEは、骨格構造に内分泌かく乱物質(環境ホルモン)に指定されているノニルフェノール構造を有することから、その使用に問題が生じてきた¹⁵⁾。本研究では、低温はんだ接合が可能であり、材料コストにおいても問題がないSn-Zn系はんだ接合に対応するSn-Zn合金めっきについて、内分泌かく乱物質としての作用のない添加剤を用いた、スルホコハク酸浴からSn-9Zn(mass%)共晶合金皮膜を得るためのめっき条件を確立するとともに、浴の安定性およびZnの共析機構を電気化学的に検討した。また、析出皮膜の結晶構造、融解特性およびウイスカの発生の有無についても検討した。

2. 実験方法

2.1 基本めっき浴および析出皮膜の組成

基本浴の組成およびめっき条件をTable 1に示す。浴中の $Sn^{2+}+Zn^{2+}$ イオン濃度は 0.2 mol/L であり、 Sn^{2+} および Zn^{2+} イオンのモル濃度比 $Zn^{2+}/(Sn^{2+}+Zn^{2+})$ は、目的のSn-9 mass%Zn共晶合金の組成比になるように調製した。添加剤には非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレン- α -ナフトール(エチレンオキサイド付加モル数=10, 以下POENと略)を使用し、その作用機構を検討した。POENの添加は分極を増大し、めっき浴中の標準電極電位の貴な合金成分の優先析出を抑制する^{6),7)}。皮膜特性の測定用途に応じて、素地としてPt板, Cu板, Niめっき(膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$)

Table 1. Basic bath composition and plating condition of Sn-Zn alloy plating

Sn(OSO ₂ NH ₂) ₂	0.193 mol/L
ZnSO ₄	0.007 mol/L
Total metal ion	(Sn ²⁺ + Zn ²⁺) 0.20 mol/L)
Sulfosuccinic acid	1.0 mol/L
POEN	0.5 g/L
pH	4.5
Bath temperature	25°C
Current density	0.5–3.0 A/dm ²
Additive
<p>Polyoxyethylene-α-naphthol (POEN)</p>	

Cu板およびステンレス鋼(SUS304)板($25 \times 25 \times 0.3\text{ mm}$)を使用した。スターかく拌下において通電量 80 C の定電流電解を行い、合金皮膜を作製した。アノードにはSn電極を使用した。析出皮膜は濃塩酸に溶解後、セイコー電子工業製ICP発光分光分析装置SPS 7700により Sn^{2+} および Zn^{2+} イオン濃度を定量し、皮膜組成および電流効率を算出した。

2.2 カソード分極曲線およびカソード近傍のpH測定

定電位電解法による部分カソード分極の測定には、北斗電工製電気化学システムHZ-3000を使用した。作用極には、直径 2 mm , 長さ 15 mm のPt円柱電極に測定のつど厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ のCuめっきを施したものを使用した。対極にはPt線、参照電極にはAg/AgCl電極(3.3 mol/L KCl)を使用した。本文中における電極電位の値は、この参照電極を基準とした値である。分極測定に際し、試料溶液にあらかじめ 15 min 窒素通気し、溶存酸素を除去した。

所定電位において所定電気量の電解により析出した皮膜を濃塩酸に溶解後、ICP分析装置により Sn^{2+} および Zn^{2+} イオン濃度を定量した。電解に要した電気量 q , 電解時間 t , 作用極表面積 A および析出した合金のICPによる分析結果から求めた各成分の電気量 q_{Sn} , q_{Zn} から、全電流 $[i_{net}=q/(A \times t)]$, 各合金成分の析出電流 $[i_{Sn}=q_{Sn}/(A \times t), i_{Zn}=q_{Zn}/(A \times t)]$, 副反応に消費された電流 $[i_{sub}=i_{net}-i_{Sn}-i_{Zn}]$ を算出することにより部分カソード分極曲線を作成した。

電解に伴う作用極(直径 2 mm のPt円板電極)近傍のpHは、作用極に対して垂直方向に微動可能なマイクロメータに取りつけた微小Sb電極のAg/AgCl電極に対する電位を測定し、あらかじめ種々のpHの基本浴について作成した検量線から求めた。

2.3 析出皮膜の表面形態、結晶構造および融解特性

Table 1に示した基本めっき浴から析出した共晶組成を有する合金皮膜について以下の特性を測定した。

析出皮膜の表面形態は、日本電子製走査型電子顕微鏡(SEM)JSM-5200により観察した。また、Cu素材上に析出した皮膜を室温放置後、ウイスカの発生の有無をSEMにより

観察した。合金皮膜の結晶構造は、理学電機製ガイガーフレックスRAD II c(Cu-K α)を用い、X線回折法により調べた。また、Cu素地上の合金皮膜の深さ方向の元素分布は、堀場製作所製グロー放電発光表面分析装置JY5000RF(GDOES)により測定した。

ステンレス鋼板上に析出した合金皮膜を素地から機械的にはく離し、その融解特性を理学電機製示差走査熱量計DSC 8270により昇温速度2K/minで測定した。また、Cu素地およびNiめっきCu板に析出した合金皮膜は、素地とともにパンチで打ち抜いたものを試料として同様に融解特性を測定し、融解特性に及ぼす素地の影響を調べた。

3. 結果と考察

3.1 合金皮膜の組成および析出皮膜の表面形態に及ぼす添加剤およびpHの影響

析出皮膜のZn含有量の電流密度依存性に及ぼす添加剤およびpHの影響をFig. 1およびFig. 2に示す。標準電極電位からも予想されるように、添加剤無添加浴(pH 4.5)からはZnの共析は認められなかった。しかし、POENの添加に伴い析出皮膜のZn含有量が増大し、POEN 0.5 g/L添加浴からは0.5~3.0 A/dm²のカソード電流密度領域において、合

Fig. 1 Effect of addition of POEN on Zn content in films deposited from sulfosuccinate bath (pH 4.5) and its current density dependency

Fig. 2 Effect of pH on Zn content in films deposited from sulfosuccinate bath with 0.5 g/L POEN and its current density dependency

金組成の電流密度依存性が小さく、共晶組成に近いSn-Zn合金皮膜が析出した(Fig. 1)。pHの影響について検討した結果(Fig. 2)、POEN 0.5 g/L添加浴においても、pHが低い場合にはZnの共析はまったく認められなかった。pHの上昇およびカソード電流密度の増大に伴い、Zn共析が認められるようになり、pH 4.5、POEN 0.5 g/Lの条件下において、合金組成の電流密度依存性が小さく、共晶組成に近いSn-Zn合金皮膜が析出した。この電流密度領域における合金析出のカソード電流効率率は約50%と低い値を示した。添加剤として使用したPOENは非イオン界面活性剤であり、pH、温度および共存する塩類により曇点が異なる。Table 1に示した基本浴組成からpHおよびPOEN濃度を変化させた場合、曇点現象が認められた。本浴はSn-Ag、Sn-BiおよびSn-Cu合金めっき浴に認められた、経時に伴うSn⁴⁺化合物の沈殿形成は皆無であり、6カ月放置後においても浴は無色透明であった。本浴は極めて安定であり、アノードや析出皮膜上へのZnの置換析出も当然生じることなく、優れた作業性を有している。

Cu素地上にカソード電流密度2 A/dm²において析出した、厚さ5 μ mの電析皮膜の表面形態に及ぼすPOENの影響をFig. 3に示す。POEN無添加浴からは、粒子が粗く平滑性に欠けた密着性の悪い皮膜が析出した。一方、POEN添加浴からは、平滑で緻密な密着性の優れた共晶組成を有する皮膜が析出した。

Table 1に示した基本浴に水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH 5~11に調整後、3日間放置後の溶液に溶存するSn²⁺およびZn²⁺イオン濃度と放置後のpHの関係をFig. 4に示す。水酸化ナトリウム水溶液添加時には、一部塩基性塩が生成しこれが水酸化物に変化するため、放置に伴いpHが若干低下した。溶液中に溶存するSn²⁺およびZn²⁺イオン濃度は、pH9付近において0.1 mg/L以下となったことか

Fig. 3 Effect of addition of POEN on surface morphology of Sn-Zn eutectic alloy film

Fig. 4 Relation between pH and concentration of residual Sn^{2+} and Zn^{2+} ions with neutralizing sedimentation treatment

ら、本浴および本浴の水洗排水は中和沈降処理による排水処理が可能である。

3.2 Znの共析機構

添加剤無添加浴 (pH 4.5) および POEN 添加浴 (pH 4.5) の部分カソード分極を Fig. 5 に示す。添加剤無添加浴における析出電位は -200 mV 付近にあり、貴な電位から大きなカソード電流が流れる。全電流 i_{net} に対する Sn 析出の部分電流 i_{Sn} および副反応の部分電流 $i_{\text{sub}} = (i_{\text{net}} - i_{\text{Sn}} - i_{\text{Zn}})$ の占める割合は大きく、Zn 析出の部分電流 i_{Zn} は極めて小さい。また、広い電位領域において金属析出のカソード電流効率が低いことから、 i_{sub} は水素発生に起因するものと考えられ、電極近傍における pH 上昇が予想される。一方、POEN 0.5 g/L の添加に伴い、析出電位は卑な電位 (-500 mV 付近) にシフトするとともに、 i_{Sn} の抑制および i_{Zn} の増大が認められた。

POEN 0.5 g/L 添加浴の部分カソード分極曲線に及ぼす pH の影響を Fig. 6 に示す。pH 2.0 において析出電位は -200

Fig. 5 Effect of addition of POEN on partial cathodic polarization of Sn-Zn eutectic alloy electrode in sulfosuccinate bath (pH 4.5) at 25°C

mV 付近にあり、 i_{net} の大部分を i_{Sn} が占め、 i_{Zn} および i_{sub} は極めて小さい。すなわち、Sn 析出のカソード電流効率は高く、水素ガスの発生もほとんどない。pH の上昇に伴い、析出電位は卑にシフトし、 i_{sub} の増大に伴う i_{Zn} の増大が認められた。

Table 1 に示した基本めっき浴 (pH 4.5) 中において、微小 Sb 電極を使用し作用極近傍の pH 変化を測定した結果を Fig. 7 に示す。共晶組成の皮膜が得られたカソード電流密度 3 A/dm^2 においては、作用極近傍の pH 上昇が認められ、作用極からの距離 0.1 mm では pH 5.25 の値を示した。作用極からの距離が 2 mm 以上においては、バルクの pH と等しい値を示した。Zn の共析が認められなかったカソード電流密度 0.05 A/dm^2 においては、電解に伴う作用極近傍の pH 上昇が認められなかった。

以上の結果は、pH の上昇に伴いカソード表面への POEN の吸着性が増大し、これに伴う Sn 析出の分極が増大 (Sn 析出の抑制) することにより、Zn の共析が可能となることを示唆している。

3.3 析出皮膜の結晶構造および融解特性

Table 1 に示した基本浴から、カソード電流密度 2 A/dm^2 において Cu 素地上に作製した共晶組成を有する Sn-Zn 合金皮膜の、電析直後および熱処理後の X 線回折パターンを

Fig. 6 Effect of pH on partial cathodic polarization of Sn-Zn eutectic alloy electrode in sulfosuccinate bath with 0.5 g/L POEN at 25°C

Fig. 7 Relation between pH in vicinity of cathode and cathodic current density

Fig. 8に示す。Cu素地上の電析直後の合金皮膜では、 β -SnおよびZnの回折線の他にCuZn金属間化合物の微弱な回折線が認められた。CuZnの存在は、合金皮膜中のZnがCu素地に拡散してCu素地と優先的に反応することを示唆している。250°C、20 minのリフロー後の試料では、 β -SnおよびZnの回折線の減少、CuZnの回折線の増大および Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn の回折線の発現が認められた。Cu素地上の電析直後の合金皮膜の深さ方向の元素分布をGDOESにより測定した結果をFig. 9に示す。電析直後の合金皮膜においてもCu素地表面へZnが拡散移動し、CuZn層を形成していることが明らかとなった。一方、Fig. 10に示すようにNiめっき素地上の電析直後の合金皮膜では、 β -Sn、Znおよび素地に由来する回折線が認められた。180°C、2hの熱処理後においても、 β -Sn、Znおよび素地に由来する回折線のみが認められ、Cu-ZnおよびCu-Sn金属間化合物の形成は認められなかった。したがって、ZnのCu素地側への拡散を防ぐためにはNiめっきバリアが有効である。

皮膜単独（ステンレス鋼素地から合金皮膜を機械的にはく離したもの）およびCu素地上の皮膜のDSC曲線をFig. 11に示す。皮膜単独では、Sn-Zn共晶合金の融解温度である198°C付近に吸熱ピークが認められた。しかし、Cu素地上の皮膜では、Snの融点(232°C)に近い223°C付近に吸熱ピークが移行した。この融点上昇は、Fig. 8に示したCu素地上

Fig. 8 XRD patterns of Sn-Zn eutectic alloy film on Cu substrate

Fig. 9 GDOES depth profile of Sn-Zn eutectic alloy film as plated on Cu substrate

Fig. 10 XRD patterns of Sn-Zn eutectic alloy film on plated Ni film on Cu substrate

Fig. 11 DSC charts of Sn-Zn eutectic alloy film.

の合金皮膜のX線回折パターンからも明らかのように、DSC昇温時にSn-Zn合金皮膜中の亜鉛がCu素地側に拡散したことに起因している。ただし、本研究におけるDSC昇温速度は2K/minであることから、融点近い温度での保持時間が長い。通常の実装においては、炉内の通過時間が短いことから、合金皮膜中のZnのほとんどが拡散移動するようなことはないものと考えられる。

3.4 ウィスカ

Cu素地上の共晶組成を有するSn-Zn合金皮膜は、室温で1年間放置後においてもウィスカおよび塊状隆起物の発生は認められなかった。電析SnおよびSn基合金皮膜からのウィスカ発生要因については、表面酸化説¹⁶⁾、吸蔵水素説¹⁷⁾、内部応力説¹⁸⁾、Cu素材との間に形成される金属間化合物説¹⁹⁾等が提唱されているが不明瞭な点が多い。しかし、現在までにウィスカ発生に関して下記の事実が確認されている。

- 1) ウィスカは電析直後に発生するのではなく、数日から数週間の誘導期間が存在する。特に、大きな圧縮応力を有する光沢Sn皮膜では、ウィスカが短時間で発生・成長する。
- 2) Cu素材上のSnおよびSn-Cu合金皮膜からは、室温における見かけ上静的条件下においてもウィスカが発生・成長する。しかし、Cu素材にNiめっきを施すことにより、ウィスカの発生・成長が著しく抑制される。特に、2)に関しては同一電析皮膜であっても、素材によ

りウイスカ発生の有無があり、電析皮膜自身にはその要因が極めて希薄であることを示唆している。これらの事実から、ウイスカ発生の要因は素材との界面に形成・成長する金属間化合物に起因している可能性が極めて高い。

本研究のCu素地上のSn-Zn共晶合金皮膜においても、Fig. 8およびFig. 9に示したX線回折パターンおよびGDOESによる深さ方向の元素分布からも明かなように、電析直後の皮膜においてCu素地との界面にCuZn層が存在し、応力発生の要因であるCu-Sn金属間化合物の形成・成長を抑制していることが示唆された。

4. 結 論

スルホコハク酸浴からのSn-Zn合金の電析について、共晶合金皮膜を得るための電析条件を確立するとともに、Znの共析機構を電気化学的に検討した。また、電析皮膜の結晶構造、融解特性およびウイスカ発生・抑制の要因について検討し、以下の結論を得た。

- 1) POENを添加剤とする弱酸性のスルホコハク酸浴から、 $0.5\text{--}3\text{ A/dm}^2$ のカソード電流密度領域において、浴中の金属イオン濃度比にほぼ等しい共晶組成を有する合金皮膜が得られた。カソード近傍のpH上昇に伴いカソード表面へのPOENの吸着性が増大し、これに伴いSn析出の分極が増大(Sn析出の抑制)することによりZnが共析する。
- 2) Sn-Zn合金の電析においては、Znの標準電極電位がSnのそれに比べ卑であることから、Sn-Ag, Sn-CuおよびSn-Bi合金の電析に共通の問題である、合金金属イオンのレドックス系からも浴の安定性に問題がない。本浴は経時に伴う Sn^{4+} 化合物の沈殿形成は皆無であり、アノードや析出皮膜上へのZnの置換析出も当然生じることなく、優れた作業性を有している。
- 3) 電析皮膜は $\beta\text{-Sn}$ とZnの共晶構造であり、Cu素地上の皮膜には電析直後においてもCuZn層の形成が認められた。CuZn層の形成に伴う、ウイスカ発生の要因の1つであるCu-Sn金属間化合物の形成・成長の抑制が示唆された。
- 4) 電析Sn-Zn共晶合金皮膜は、共晶温度である 198°C 付近で融解したが、Cu素地上の皮膜は 223°C 付近で融解した。この融点の上昇は、DSC昇温時において皮膜中のZnがCu素地側に拡散移動したことに起因している。Znの拡散を防ぐにはNiめっきバリアが有効である。(2002.6.17-受理)

文 献

- 1) “鉛フリーはんだに関する調査研究成果報告書”，日本電子工業振興協会，2000
- 2) 梁田 勇：“スズ-ビスマス合金めっき”，第4回環境対応実装技術フォーラムテキスト，p. 2-1-1, 1996
- 3) 工藤富雄：“スズ-ビスマス合金めっき”，第4回環境対応実装技術フォーラムテキスト，p. 2-2-1, 1996
- 4) S. Arai and T. Watanabe: “Electrodeposition of Sn-Ag Alloy with Non-Cyanide Bath”, DENKI KAGAKU, Vol. **65**, p.1097, 1997
- 5) T. Kondo, K. Obata, T. Takeuchi and S. Masaki: “Bright Tin-Silver Alloy Electrodeposition from an Organic Sulfonate Bath Containing Pyrophosphate, Iodide and Triethanolamine as Chelating Agents”, Plating and Surface Finishing, Vol. **85**, No. 2, p. 51, 1998
- 6) 縄舟秀美，池田一輝，北村浩司，水本省三，武内孝夫，青木和博：“L-酒石酸錯体浴からのスズ-銀合金めっき”，表面技術，Vol. **49**, p. 759, 1998
- 7) 縄舟秀美，芝 一博，水本省三，武内孝夫，青木和博：“メタンスルホン酸浴からのスズ-銀共晶合金めっき”，表面技術，Vol. **51**, p. 1234, 2000
- 8) 縄舟秀美，池田一輝，芝 一博，水本省三，武内孝夫，青木和博：“メタンスルホン酸浴からのスズ-銅合金めっき”，表面技術，Vol. **50**, p. 923, 1999
- 9) 福田光修，平川康一，松本泰道：“鉛フリーはんだ用Sn-Cu合金めっき”，表面技術，Vol. **50**, p. 1125, 1999
- 10) 須賀唯知，菅沼克昭，竹内 誠：“JIEP低温鉛フリーはんだプロジェクトの概要とアンケート調査結果”，第11回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集，p. 7, 2001
- 11) 田中浩和，中村 誠，植田文崇，吉原佐知雄，白樫高史：“QCM法による鉛フリーはんだのイオンマイグレーション過程に及ぼす要因解析”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol. **3**, p. 600, 2000
- 12) 忠内仁弘，小松 出，立石浩史，手島光一：“錫・亜鉛系フローはんだ付け技術”，第11回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集，p. 243, 2001
- 13) 北島雅之，竹居成和，庄野忠昭，山崎一寿，野口道子：“Sn-Zn系鉛フリーはんだ材料の開発”，第11回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集，p. 247, 2001
- 14) 縄舟秀美，池田一輝，水本省三，武内孝夫，青木和博：“スルホコハク酸錯体浴からのスズ-亜鉛合金めっき”，表面技術，Vol. **48**, p. 1007, 1997
- 15) 東京都立衛生研究所：“内分泌かく乱物質（67物質）データ集”，p. 59, 1998
- 16) J. Eshelby: “A Tentative Theory of Metallic Whisker Growth”, Phys. Rev., Vol. **91**, p. 755, 1953
- 17) N. Sabbagh, H. McQueen: “Tin Whiskers—Causes and Remedies—”, Metal Finishing, Vol. **73**, No. 3, p. 27, 1975
- 18) S. Britton: “Spontaneous Growth of Whiskers on Tin Coatings—20 Years of Observation—”, Trans. Inst. Metal Finishing, Vol. **52**, p. 95, 1974
- 19) K. Tu: “Interdiffusion and Reaction in Bimetallic Cu-Sn Thin Films”, Acta Metallurgica, Vol. **21**, p. 347, 1973