電析した Sn-Ag 合金の結晶構造と微細組織†

新井 進* 渡邊 徹**

*長野県精密工業試験場

**東京都立大学工学部工業化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 12 (1996), pp. 1149-1154

Crystal Structure and Microstructure of Electrodeposited Sn-Ag Alloys

Susumu Arai* and Tohru Watanabe**

*Precision Technology Research Institute of Nagano Prefecture, Okaya, Nagano

**Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Hachioji, Tokyo

Sn-Ag alloys, which are considered to be suitable for use as Pb-free solders, were formed by an electrodeposition method. In the alloys formed by an electrodeposition method, un-equilibrium phases, which do not exist in the phase diagram occasionally appear. Therefore the composition, morphology, produced phases and microstructure of the electrodeposited Sn-Ag alloys were studied. The results are summarized as follows.

- (1) A good relationship was observed between the morphologies of the electrodeposited Sn-Ag alloys and their compositions.
- (2) The electrodeposited Sn-Ag alloys had two phases (β -Sn and an intermetallic compound) in the range of 5 to 75 atomic percent Ag content, and were composed of grains of submicron-order diameter.
- (3) The phases which exist in the electrodeposited Sn-Ag alloys were those reported in the Sn-Ag alloy phase diagram.

(Received April 26, 1996)

Keywords: tin-silver alloy, electrodeposition method, morphology, phase, microstructure, phase diagram

I. 緒 言

Sn-Ag または Sn-Ag 系合金は、機械的特性、はんだ付性、クリープ特性、熱サイクル疲労特性等の観点から Pb フリーはんだの有力な候補と考えられている。このため鋳造法により作製したこれらの合金系についての研究が最近数多く報告されている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。しかしはんだめっき材料として電析法により Sn-Ag または Sn-Ag 系合金の作製を試みた報告はほとんど見当たらない。一方、銀の代替めっきとしての用途を目的とした Ag 高濃度側の Ag-Sn 合金の電析についての研究は幾つか報告されている。しかしこれらの報告は、すべて人体に有害なシアン化合物を含有する電析浴を用いた報告⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾である。

著者は、人体に無害なはんだめっきを念頭に置き、Pb およびシアンフリーの電析法による Sn-Ag 合金の作製を検討してきた。そして Sn-Ag 合金めっき浴としてピロリン酸-ヨウ化物浴を提案し、その電析機構等についてすでに報告した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

電析した合金では、熱平衡状態図に載っていない非平衡相が現れることや、同一組成でも熱平衡状態図と違う構成相を持つことが報告されている⁽¹³⁾。電析した Sn-Ag 合金についてはシアン浴から得られたものについての研究があり、熱平衡状態図と異なる構成相を持つことが報告されている⁽⁸⁾。

一方、金属または合金の物性はその結晶学的構造により大きく影響される。よって、電析した合金の構成相や微細組織を調べることはその実用化に際しても重要である。

本報告は、著者らが開発したピロリン酸-ヨウ化物浴から得られた Sn-Ag 合金めっき膜の組成、表面形態、構成相および微細組織について調べたものであり、構成相については熱平衡状態図と関連付けて検討を行った。

II. 実 験 方 法

本研究で用いためっき浴の組成を Table 1 に示す。本実験ではより広い組成範囲の Sn-Ag 合金膜を得る目的で、Sn と Ag の組成の異なる浴(A 浴, B 浴)を調整した。陰極には 600°C で 1 h 熱処理した後、燐酸溶液中で電解研磨により鏡面仕上げした純銅板(開口面積 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$)を用い、陽極には白金板を用いた。電析は室温 ($25 \pm 2^\circ \text{C}$) で、無かく拌状

† 1996年3月日本金属学会春期大会において発表

態, 通電量 13C の条件下で電流密度を $10 \sim 100 \text{ A/m}^2$ の範囲で変化させて行った. 電析した膜の表面形態は走査型電子顕微鏡 (SEM (日本電子製 JSM-6100)) で観察し, 結晶構造は薄膜 X 線回折 (理学電機製 RAD-IC) 法により解析した. また電析皮膜の断面構造はミクロトーム法により薄片を作製し, 透過型電子顕微鏡 (TEM (日本電子製 JEM-200FX)) を用いて観察した. また膜組成は SEM に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX (日本電子製 JSM-6100)) を用いて

Table 1 Bath composition (mol/L).

Reagents	Bath A	Bath B
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0.54	0.54
KI	2.0	2.0
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.18	0.195
AgI	0.02	0.005

pH=8.9

Fig. 1 Relationship between current density and composition of electrodeposited films.

Fig. 2 Morphology of Sn-Ag alloy films electrodeposited from bath A or bath B at various current densities.

(a) 6 at%Ag ($70 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath A), (b) 7 at%Ag ($60 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath A), (c) 9 at%Ag ($40 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath A), (d) 10 at%Ag ($30 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath A), (e) 11 at%Ag ($20 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath A), (f) 21 at%Ag ($10 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath A), (g) 22 at%Ag ($100 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath B), (h) 27 at%Ag ($50 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath B), (i) 30 at%Ag ($40 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath B), (j) 42 at%Ag ($30 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath B), (k) 70 at%Ag ($20 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath B), (l) 75 at%Ag ($10 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ from bath B).

分析した。EDS 分析では多点分析を行い ZAF 補正を行った。また高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP(島津製作所製 ICPS-5000))でも分析したが ICP と EDS の分析結果は、ほぼ一致していた。

III. 実験結果および考察

1. 電析膜の組成

Fig. 1 に電流密度と得られた電析皮膜の組成の関係を示す。図より、電流密度 $10 \sim 100 \text{ A/m}^2$ の条件で得られた皮膜は、A 浴では Ag の含有量が $20 \sim 75 \text{ at}\%$ 、B 浴からは $5 \sim 21 \text{ at}\%$ の範囲の合金皮膜であることが分かる。この結果から、Ag の含有量が $5 \sim 75 \text{ at}\%$ の広い組成範囲の Sn-Ag 合金膜を得ることができた。また、電流密度の増加に伴い析出電位が Sn より貴な Ag⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ の含有量が減少する傾向が認められる。このことからこの合金めっきはいわゆる正常共析型の合金析出といえる⁽¹⁴⁾。

2. 電析膜の表面形態

Fig. 2 に A 浴および B 浴から各電流密度で得られた電析膜の表面 SEM 写真を示す。Fig. 1 で示したように電流密度の変化は電析膜組成の変化に対応するので、Fig. 2 は電析膜の組成と表面形態の相関図として示してある。Ag の含有量が $6 \text{ at}\%$ の電析膜(a)ではかなり凹凸のある表面形態が観察されるが、Ag の含有量の増大に伴い、より平滑な表面形態へと変化し、Ag 含有量 $20 \text{ at}\%$ 付近(f), (g)の組成で最も平滑な表面形態となる。更に Ag 含有量が増大すると、平滑な表面形態に幾何学的な表面形態が混在するようになる。この幾何学的な表面形態は、Ag の含有量の増大とともに表面に占める割合を増大させ、それに伴い表面の凹凸も増大している。Ag 含有量 $75 \text{ at}\%$ (i) では表面全面がこの幾何学的な表面形態となる。

3. 電析膜の組織

Fig. 3 に A 浴および B 浴から各電流密度で得られた各種組成の電析膜の X 線回折図形を示す。どの図形も鋭い回折ピークが見られ、これらの電析膜がいずれも結晶質であることが分かる。電析膜の組成と相の關係に着目すると、Ag の含有量が低いものは $\beta\text{-Sn}$ の強い回折ピークと金属間化合物相(ϵ 相または ζ 相)の回折ピークが確認され、Ag の含有量の増加に伴い、 $\beta\text{-Sn}$ の回折ピークは弱くなり、金属間化合物相(ϵ 相または ζ 相)の回折ピークが強くなる。Ag 含有量が約 $75 \text{ at}\%$ (j) の電析膜では $\beta\text{-Sn}$ の回折ピークはなくなり金属間化合物(ϵ 相または ζ 相)のみの回折ピークとなった。

本報告では電析膜中に現れた金属間化合物が ϵ 相(Ag_3Sn)であるか ζ 相(Ag_4Sn)であるかを明確に区別していない。これは ϵ 相と ζ 相の回折角、すなわち面間隔の値が非常に近く、同定し難いためである⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。そこで、金属間化合物が

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Sn-Ag alloy films having various compositions.

(a) 5 at% Ag, (b) 6 at% Ag, (c) 7 at% Ag, (d) 10 at% Ag, (e) 21 at% Ag, (f) 22 at% Ag, (g) 30 at% Ag, (h) 42 at% Ag, (i) 70 at% Ag, (j) 75 at% Ag.

Fig. 4 The relationship between the interplanar spacing and composition of Sn-Ag films.

ϵ 相か ζ 相かの知見を得るために、金属間化合物のピークの中で最も強度の大きなピーク(回折角 40° 付近)の正確な回折角と皮膜中の Ag の含有量との関係を求め Fig. 4 に示した。Fig. 4 では、回折角(2θ)は面間隔(d)に変換してある。図中、 0.228 nm の横線は ASTM カードに載っている ϵ 相

(Ag_3Sn) の(111)または(021)面の面間隔である. 0.2263 nm の横線は同じく ASTM カードに示されている ϵ 相 (Ag_4Sn) の(101)面の面間隔である. 図より Ag 含有量が 20 at% 前後では面間隔は ϵ 相の(111)および(021)面の面間隔に近く, Ag 含有量が 20 at% より増加すると ϵ 相の(101)面の面間隔に近づくことが分かる. よって, Ag 含有量が増加すると ϵ 相の格子定数が ϵ 相の格子定数に連続的に変化する, または ϵ 相と ϵ 相が混在すること等が考えられる. ただし, 全体的に d 値は ϵ 相の(111)(021)面の面間隔に近いこと等を考えると, 電析皮膜中の金属間化合物の同定は更に詳細な検討が必要である.

4. 断面構造

Fig. 5 は各種合金組成の電析膜の断面構造を TEM によって観察したものである. また電析膜中央部から得られた電子線回折図形も示した. これらの写真には TEM 観察試料作製(マイクロトーム法)時の損傷が幾つか認められ, 特に Ag 含有量が約 75 at% の電析膜(Fig. 5(f))は脆いため, 観察試料作製時に皮膜の大部分が欠落している. しかし, どの皮膜も厚さ方向に層状構造⁽¹⁷⁾は認められず, 電析膜が銅基板上に一樣に成長していることが分かる. また電子線回折図形から, X 線回折の結果と同様にこれらの電析膜が β -Sn 相と金属間化合物相からできていることが分かった. また, やはり X

Fig. 5 Transmission electron micrographs showing cross sectional structure of the electrodeposited Sn-Ag alloy films having various compositions (above), and electron diffraction patterns at the center area of the films (below). (a) 7 at% Ag, (b) 11 at% Ag, (c) 21 at% Ag, (d) 22 at% Ag, (e) 27 at% Ag, (f) 75 at% Ag.

Fig. 6 (a) Enlarged picture of Fig. 5(c). (b'), (c') are the EDS analysis charts of positions (b), (c) in Fig. 6(a).

Fig. 7 Enlarged picture of Fig. 5(c). (a) is bright-field image and (b) is dark-field image of (a).

線回折の結果と同じく Ag 含有量が 75 at% の電析膜は金属間化合物相のみの回折図形が認められた。Fig. 6 は Fig. 5(c) の拡大図である。膜の成長方向は、図の右から左の方向である。図中明るく見える結晶(b)と暗く見える結晶(c)を EDS で組成分析した結果を(b'), (c')に併記した。分析チャート中の Cu のピークは薄膜試料を載せてある Cu メッシュに起因するもので、試料からのピークではない。Fig. 6(a) の写真からこの皮膜を形成している結晶サイズはばらつきはあるが、サブミクロンオーダーであることが分かる。また組成分析の結果、(b)の結晶は Sn-1 at%Ag の組成であり、(c)の結晶の組成は Sn-70 at%Ag の組成であった。このことから前者(b)の結晶が β -Sn、後者(c)の結晶が金属間化合物(ε または ζ)であると考えられる。Fig. 7 は、Fig. 5(c) の拡大図と暗視野像を示している。この図からも皮膜

が、サブミクロンオーダーの結晶粒からできていることが分かる。他の試料についても EDS による組成分析と暗視野像の観察等を行った結果 Ag 含有量により違いはあるが、本実験で得られた 5~75 at%Ag の合金膜は、いずれもサブミクロンオーダーの β -Sn と金属間化合物の結晶粒からできていることが分かった。

5. 電析した Sn-Ag 合金膜の相図

Fig. 8 に X 線回折図形と電子線回折図形の結果から作成した電析 Sn-Ag 合金の組成と相の関係を示す(b)。また比較のため Sn-Ag 合金の熱平衡状態図(a)も併記した。今回得られた電析 Sn-Ag 合金膜の組成は Ag 含有量が 5~75 at% の範囲であるが、Ag 含有量が、75 at% 付近では金属間化合物のみの相となり、Ag 含有量が 75 at% 未満、すなわち Sn 含有量が 25 at% 以上の組成範囲では β -Sn 相と金属間化合物相の 2 つの相から成ることが分かった。これらのことから本実験の範囲内では電析した Sn-Ag 合金の状態図は Sn-Ag 熱平衡状態図と類似しているといえる。この結果はこれまでに報告されているシアン浴から得られた Sn-Ag 合金皮膜の構造⁽⁸⁾と異なっていた。この原因については、電析浴中の金属イオンの状態(シアン浴中ではシアン錯イオン、ピロリン酸-ヨウ化物浴中ではピロリン酸錯イオンまたはヨウ化物錯イオン)の違いによる電析電位、または共析メカニズムの違い等が考えられるが、詳細は現在不明である。しかし、本電析においていずれの組成のものも平衡相が得られたことは、本方法で作製した Sn-Ag 合金が鋳造法により作製した Sn-Ag 合金と類似した物性を示すことが期待される。

Fig. 8 Comparison of phase diagram of electrodeposited Sn-Ag alloy with those of thermally equilibrium Sn-Ag alloy.
(a) Thermally equilibrium Sn-Ag alloy phase diagram.
(b) Electrodeposited Sn-Ag alloy phase diagram.

6. 表面形態と結晶学的構造との関係

Fig. 2 で示したように電析膜の表面形態は、電析膜の組成によって変化し、皮膜中の Ag 含有量が多い側および少ない側で表面の凹凸が激しく、その中間の組成の 20 at%Ag 付近で、比較的平滑な表面形態となることが分かった。また Fig. 3, Fig. 5 からこの合金皮膜が Ag 含有量が 5 から 75 at%未満 (25 at%Sn 以上) の範囲で β -Sn 相と金属間化合物相の共晶構造を示し、75 at%Ag では金属間化合物の単相を示すことが分かった。よって皮膜中の Ag の含有量が多い場合は、皮膜中の金属間化合物相の割合が大きくなり、金属間化合物相の結晶成長が電析膜の表面形態に大きく影響するといえる。その結果、金属間化合物の結晶系 (ϵ 相であれば斜方晶系、 ζ 相であれば六方晶系) に起因した表面形態を現すと考えられる。一方、Ag 含有量が少ない場合は β -Sn 相の割合が大きいため、主に β -Sn 相 (正方晶系) の結晶成長が表面形態に大きく影響するといえる。そして Ag 含有量が 20

at%付近 (80 at%Sn 付近) では、 β -Sn 相と金属間化合物相の両方の結晶成長がお互いに抑制され、結晶は微細化され、平滑な表面形態になったと考えられる。

IV. 結 言

Pb フリーはんだとしての利用を念頭に置き、新規に開発したピロリン酸-ヨウ化物系のめっき浴から電析した 5~75 at%Ag の組成の Sn-Ag 合金皮膜の結晶学的構造を調べ以下の結論を得た。

- (1) 電析膜の表面形態は皮膜の組成と相関性が認められ、Ag 含有量 20 at%付近 (80 at%Sn 付近) の組成で比較的平滑となり、組成がどちらにずれても凹凸の激しい表面形態となった。
- (2) 電析膜は Ag 含有量が 75 at%付近では金属間化合物 (ϵ 相または ζ 相) のみの相となり、5~75 at%の組成範囲で β -Sn 相と金属間化合物相 (ϵ 相または ζ 相) の共晶構造となった。またその結晶粒の直径はサブミクロンオーダーであった。
- (3) 電析した Sn-Ag 合金の相図は、Sn-Ag 熱平衡状態図と類似していた。

文 献

- (1) M. Harada and R. Satoh: IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Tech, **13**(1990), 736.
- (2) 菅沼克昭, 中村義一: 日本金属学会誌, **56**(1995), 1229.
- (3) 竹本 正, 平石 誠, 宮崎 誠, 松縄 朗, 大澤義征: 2nd Symposium "Microjoining and Assembly in Electronics", Feb., (1996), 239.
- (4) 高尾尚史, 長谷川英雄, 塚田敏彦, 水野守倫, 山田啓一, 山本 新: 2nd Symposium "Microjoining and Assembly in Electronics", Feb., (1996), 104.
- (5) 川口寅之輔, 小嶋光夫: 2nd Symposium "Microjoining and Assembly in Electronics", Feb., (1996), 180.
- (6) 川口寅之輔, 小嶋光夫: 2nd Symposium "Microjoining and Assembly in Electronics", Feb., (1996), 186.
- (7) 松下静夫: 金属表面技術, **22**(1971), 60.
- (8) 田辺良美, 長谷川直也, 小高 実: 金属表面技術, **34**(1983), 456.
- (9) 久保田 昇, 堀越 徹, 佐藤栄一: 金属表面技術, **34**(1983), 217.
- (10) J. Cl. Puipe and W. Fluehmann: Plating and Surface Finishing, **70**(1983), 46.
- (11) S. Arai and T. Watanabe: J. Electrochem. Soc., 投稿中.
- (12) 新井 進, 渡邊 徹: 表面技術協会第93回講演大会要旨集, (1996), 195.
- (13) 例えば渡邊 徹, 清水保雄: 鉄と鋼, **76**(1990), 1597.
- (14) A. Brenner: *Electrodeposition of Alloy*, vol 1, Academic Press., (1963), 41.
- (15) JCPDS カード: 4-800.
- (16) JCPDS カード: 29-1151.
- (17) 渡邊 徹, 金山孝範: 日本金属学会誌, **58**(1994), 133.