電析 Cu-Sn 合金めっき膜の構造と 熱平衡状態図との関係†

梁 海 鷹†† 近 沢 正 敏 渡 辺 徹

東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 4 (1999), pp. 474-481

Relationship between Crystallographic Structure of Electroplated Cu-Sn Alloy Film and Its Thermal Equilibrium Diagram

Liang Haiying††, Masatoshi Chikazawa and Tohru Watanabe

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University,
Hachioji 192-0397*

The crystallographic structure of an electroplated Cu-Sn alloy film was investigated in detail using an X-ray diffraction method and electron microscopy. This structure was then compared with the thermal equilibrium diagram of Cu-Sn alloy. The structure of the plated film does not always agree with its thermal equilibrium diagram but is cross related. In this alloy system some metastable phases have been discovered. In this investigation further four kinds of metastable phases were discovered. They are two kinds of tetragonal system crystals, one kind of orthorhombic crystal, and one super-saturated solid solution. The lattice constants of these crystal were also identified.

(Received September 25, 1998; In Final Form November 30, 1998)

Keywords: copper-tin, phase diagram, thermal equilibrium diagram, intermetallic compound, amorphous, metastable phase, structure, transmission electron microscope; TEM, electroplating, alloy

I. は じ め に

これまでめっき膜の構造は過電圧やめっき液中の pH, 錯化剤の種類, そしてその他種々のめっき条件によって変化すると考えられてきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾. また, めっき膜の中には不純物が入り易く, 膜構造もめっきをする度に変化し, 再現性が低いと言われてきた. これはめっき膜を X 線回折するとしばしば解析の困難な回折ピークが表われ, 膜構造の解析を困難にしていたからであろう. しかし, これまでのいくつかの報告書および著者らの多くの実験結果からこれらの回折ピークは熱平衡な結晶ではなく, 熱平衡状態図や JCPDS カードに示されていない準安定結晶であることが分かってきた⁽⁵⁾. 例えば, Ni-Sn⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾や Ni-Au⁽¹¹⁾でも準安定相を形成すると報告されたり, アモルファスの形成についてもしばしば報告されている⁽¹²⁾⁻⁽²⁰⁾. 合金の準安定相についてはマルテンサイトやアモルファスなど, 特異な物性を持つものもあり, 材料学

的には大変興味深いものがある. めっき膜にこのような準安定相が現われやすいのは, 一般的な金属の固体形成は融液から次第に熱を奪いながら安定相が形成されるのに対して, めっき法における固体(めっき膜)の形成は水中で行われ, 常温付近か, 高くても水の沸点以下のめっき温度で行われる. そのため, 析出した原子の冷却が速く, いわゆる過冷却状態の固体形成であり, 準安定相を形成させやすい固体形成法であるからであることが分かってきた⁽¹⁰⁾. めっき法によって形成されるいわゆるめっき膜は金属光沢を持つもののみをめっき膜と言い, 酸化物や水酸化物はめっき膜とは言わない. また, 著者らのめっき膜の構造に関するこれまでの多くの実験結果から, 「めっき膜の構造は上述した種々のめっき条件によらず, 形成されためっき膜の組成とめっき温度によってほぼ一義的に決まる」との考えを得, この考えはほとんどの合金めっき膜の構造に関する実験結果によく符合する⁽²¹⁾⁻⁽²⁴⁾.

以上のように考えると, めっき膜は化学反応や電気化学反応によって形成されたものではあるが金属材料そのものであると, 固体の熱力学や金属組織学的に解析できるものであるといえる. そこで本研究ではめっき法によって形成された膜構造が, 金属組織学的にいかなる構造をとっているかを熱平衡状態図に照合させながら検討したものである. このような研

† 1995年3月表面技術協会第91回講演大会において発表

†† 東京都立大学大学院生, 現在: 薄衣電解工業(株)(Graduate Student, Tokyo Metropolitan University, Present address: Usugidenkai co.)

Table 1 List of intermetallic compounds and metastable phases in the Cu-Sn binary alloy. Names of the phases marked "?" are those designated in this paper, although they are not named in the literature or JCPDS. Phases marked ①, ⑤, ⑪, and ⑫ are those which are designated in this investigation. Phases ⑬, ⑭, and ⑮ are new metastable phases discovered in this investigation.

(a) phases mentioned in JCPDS. S.S.S.S. means super saturated solid solution.

	Composition	Name	Crystal system	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	JCPDS No.
①	Cu	α phase	Cubic	0.36150			4-0836
2	α -(Cu, Sn)	S.S.S.S.	Cubic	0.3655			44-1477
3	CuSn (15 at%Sn)	(β phase ?)	Tetragonal	0.3726		0.3642	17-865
4	Cu _{5.6} Sn	(β phase ?)	Tetragonal	0.3726		0.3642	31-487
⑤	β -(Cu, Sn)	β' phase	Orthorhombic	0.456	0.456	4.32	6-0621
6	Cu ₄₁ Sn ₁₁	(δ phase ?)	Cubic	1.7980			30-510
7	Cu _{327.92} Sn _{88.08}	(δ phase ?)	Cubic	1.7964			30-511
8	Cu ₈₁ Sn ₂₂	(δ phase ?)	Cubic	1.7980			31-486
9	Cu ₃₉ Sn ₁₁	(δ phase ?)	Cubic	1.8011			31-485
10	Cu ₁₀ Sn ₃	(ζ phase ?)	Cubic	0.733			26-564
⑪	ε Cu ₃ Sn	ε -phase	Orthorhombic	0.5621	3.325	0.4328	1-1240
⑫	η -Cu _{6.25} Sn ₅	(η phase ?)	Hexagonal	0.42062		0.5094	47-1575
13	η -Cu ₆ Sn ₅	η phase	?	?	?	?	2-713
14	Cu ₆ Sn ₅	η phase	?	?	?	?	45-1488
15	β Sn	Sn	Tetragonal	0.5821		0.3182	4-0673

(b) phases mentioned in the literature other than JCPDS.

	Composition	Name	Crystal system	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	Literature
1	8 at%Sn	α' phase					(43)
2	11 at%Sn	α' phase	cph, A3	0.2625		0.426	(44)
3		β'' phase					(42)
4		ω phase					(45)
5		γ phase	DO3	0.899			(43) (44)
6		γ' phase	super lattice	1.799			(44) (46)
7		ζ phase	Hexagonal	0.7330		7.864	(47)
8	25 at%Sn	ζ phase					(47)
9		η phase		0.4192		0.5037	(48)
10		η' phase		2.085		2.51	(49)
⑪		η' phase		2.095		2.543	(50)
12		η' phase		2.0870		2.5081	(48)
⑬		T(I)	Tetragonal	0.5985		1.1028	new phase
⑭		T(II)	Tetragonal	0.4744		1.0062	new phase
⑮		Or	Orthorhombic	0.8612	0.4190	0.4033	new phase

平衡状態図に示されていないことから熱力学的に準安定相であると考えられる。そこで本論文ではこの準安定結晶を Tetragonal の頭文字をとって T(I) と呼ぶ。以上のことから Fig. 3(a)~(e) で示した組成のめっき膜はすべて Cu(Sn) と T(I) の結晶からなることが分かった。

Fig. 3(f), (g), (h) はそれぞれ 13.4, 15.2 および 16.2 at% の Sn を合金化させためっき膜の X 線回折図形である。まず Cu-13.4 at%Sn の回折図形(f)は、Table 2 の準安定相 β' 相のもの(JCPDS カード No. 6-0621)に一致した。また Cu の過飽和固溶体(Cu(Sn))の回折ピークは β' 相の回折ピークと

重なってブロードな回折ピークとなっている。そのため、これらのめっき膜中に Cu(Sn)が存在するかどうかは X 線回折図形だけでは判断できなかった。そこでこのめっき膜を透過電子顕微鏡観察するとともに、電子線回折図形を撮影した。その一部を Fig. 5 に示す。(a)は明視野像であるが、(c)は明視野像(a)の中の白い部分からの電子線回折図形である。解析の結果、この結晶は β' 相であると解析された。また(b)はその他の部分からの回折で、Cu(Sn)の回折環として解析された。この Cu(Sn)の回折がリング状となっていることから、Cu(Sn)の結晶は極めて微細で、ランダムな方向で

Fig. 2 Relationship between solution composition and composition of the plated Cu-Sn film and current efficiency.

集合していることが分かる。以上の結果、13.4 at%Sn の合金めっき膜は Cu(Sn) の微細な結晶と、比較的粗大な β' 相の結晶とからなることが分かった。

Fig. 3(g) の回折図形は 15.2 at%Sn のものであるが、前述の (f) の曲線と似ている。しかし、この図形を上述のように電子顕微鏡写真 (Fig. 6(a)) を撮影し、その電子線回折図形を解析すると、Cu(Sn) の回折環 (b) と、これまでに報告されたことのない斜方晶の結晶 (c)、さらにこれまでに発表されたことのない、また前述の T(I) と異なる正方晶 (d) の結晶が解析された。斜方晶の結晶の格子定数は $a=0.861$ nm, $b=0.419$ nm, $c=0.403$ nm であると解析された。そこでこの斜方晶の結晶をここでは Orthorhombic の頭文字をとって Or と呼ぶ。さらに後者の正方晶の結晶を解析すると、その格子定数は $a=b=0.474$ nm, $c=1.006$ nm であることが分かった。この結晶をここでは T(II) と呼ぶ。結局この Cu-15.2 at%Sn (g) のめっき膜は過飽和固溶体 (Cu(Sn)) の結晶と Or、および T(II) の結晶との 3 種類の結晶の集合体であることが分かった。また、この試料に現われた Cu(Sn) の結晶 (b) は電子線回折環 (酸化物のハローな回折環も見られるが) がブロードである。このことから Cu(Sn) の結晶は 13.4 at%Sn のものよりさらに微細になっていることが分かる。

16.2 at%Sn のめっき膜の X 線回折図形 (Fig. 3(h)) を電子線回折図形 (Fig. 7) とともに解析すると、Cu の過飽和固溶体 (Cu(Sn)) と、前述の正方晶 T(II) の結晶からなることが分かった。さらに Fig. 3 の (i), (j) はそれぞれ 20.5 at%Sn と、23.1 at%Sn の合金めっき膜の X 線回折図形である。いずれの回折図形も単純で、互いに同様の形に見える。しかし、(i) では電子線回折図形 (Fig. 8) の解析から正方晶 T(II) と、熱平衡状態図に示されている η 相 (JCPDS カード

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the electroplated Cu-Sn alloy films with various compositions.

No. 47-1575) および η' 相⁽⁵⁰⁾, さらに ϵ 相 (JCPDS カード No. 1-1240) が解析された。 η 相は規則不規則変態をし、高温側で η 相、低温側で η' 相を形成させるが、 η 相および η' 相の格子定数は η 相が $a=0.42062$ nm, $c=0.50974$ nm の六方晶で、 η' 相の格子定数は Carlsson による⁽⁵⁰⁾ と $a=2.095$ nm, $c=2.543$ nm の六方晶であり、 η 相のほぼ 5 倍となっている。このことから η' 相は η 相の超格子でもある。そのため図中には $\eta(\eta')$ と記した。また、 ϵ 相の存在についてはめっきした時点で形成されたものか、イオンミリングによる TEM 試料作製時に形成されたものかは明らかではない。と言うのはこの組成のめっき膜は熱的に不安定で、Fig. 9 に示すようにわずか 373 K (100°C) で加熱すると、すべて ϵ 相に変化する。従ってイオンミリング法による試料作製時に加熱され、一部 ϵ 相に変化した可能性もあるからである。

Fig. 4 TEM image and its electron diffraction patterns of the Cu-3.4 at%Sn alloy film. (a) Bright field image. (b) Super saturated solid solution (Cu(Sn)) and its electron diffraction pattern. (c) Metastable phase (T(I)) and its electron diffraction pattern.

Table 2 Cu-Sn electroplating solution and plating conditions.

Composition of plating bath		Plating conditions
SnSO ₄	0.5 kmol/m ³	Substrate: pure iron plate Distance of electrode: 52 mm
CuSO ₄ ·5H ₂ O		
H ₂ SO ₄	1.0 kmol/m ³	Current density: 300 A/m ²
Cresolsulfonic acid	0.25 kmol/m ³	Plating temperature: 293 K
		Anode: Pt plate Agitation: no

Fig. 3(k)は24.8 at%Snの合金めっき膜のX線回折図形である。これらのめっき膜には η 相および η' 相、さらにT(II)相とSnの結晶も現れた。Snの結晶は β -Sn(正方晶)とダイヤモンド構造のSnの二種類あるが、ここで現れたSnは β -Snのものであった。しかし、めっき膜へのCuの合金化量により、それらの回折角の位置が高角度側に移動している。このことからこれらのSnはCuを固溶させているようである。Snは常温ではCuを固溶できない。それでこのSnも常温では準安定な過飽和固溶体であると言える。それで、Fig. 3の(k), (l), (m)ではSn(Cu)と記した。

Fig. 3(l), (m)はそれぞれ45.7および69.3 at%Snの組成を持つめっき膜のX線回折図形である。両者の回折図形とも η 相、そして η' 相、さらにSn(Cu)相が解析された。また、Snのみを溶解させためっき浴から得られためっき膜のX線回折図形(n)では正方晶の β -Snの結晶のみが解析された。

IV. めっき法によって得られたCu-Sn合金の相図とその考察

以上の実験で、得られた各種組成のCu-Sn合金めっき膜の相図をまとめて示すとFig. 1(b)のようになる。また、それらを模式的に示したのが(c)である。熱平衡状態図とはかなり異なっているが、何らかの関係があるといえる。

本研究で形成された準安定相をCuの高濃度側からSn濃度側に向かって順次説明すると次のようになる。熱平衡ではCuは常温でSnをほとんど固溶できないが、めっき膜では約22 at%Snまで固溶したものが得られた。従って、このめっき膜の固溶体は過飽和固溶体(Cu(Sn))であり、準安定相である。また、この過飽和固溶体が形成される組成範囲でT(I)と名付けた正方晶の準安定相が現われた。約14 at%Snの組成域でCu(Sn)と同時に準安定相の β' 相が現われた。さらに約16 at%Sn付近で、これまでに報告例のない準安定な斜方晶の結晶(Or)が形成され、15~23 at%Sn付近で前者とは別の正方晶T(II)が形成された。21 at%Sn付近から38 at%Snの組成では安定相の ϵ 相が現われると同時に、60 at%Snで現われる η 相も形成された。 η 相は規則不規則変態をすると言われているが⁽⁴²⁾、互いに超格子の関係でもあるので、両者のどちらが形成されているか、また両者

Fig. 5 TEM image and electron diffraction patterns of the Cu-13.4 at%Sn alloy film. (a) Bright feald image. (b) Super saturated solid solution (Cu(Sn)) and its electron diffraction pattern. (c) Metastable phase (β phase) and its electron diffraction pattern.

Fig. 6 TEM image and electron diffraction patterns of the Cu-15.2 at%Sn alloy film. (a) Bright field image. (b) Super saturated solid solution (Cu(Sn)) and its electron diffraction pattern. (c) Metastable phase (Or) and its electron diffraction pattern. (d) Metastable phase (T(II)) and its electron diffraction pattern.

Fig. 7 Electron diffraction patterns (a) and (b) obtained from the metastable phase $T(II)$.

Fig. 8 Electron diffraction patterns from 20.5 at%Sn alloy film. (a) Metastable phase $T(II)$. (b) Stable phase ϵ . (c) Metastable phase η . (d) Stable phase η' .

とも形成されているかは判定できなかった。安定相である β 相や、 γ 相、 δ 相、 ξ 相は本研究のめっき膜中には現われなかった。 ϵ 相の形成は熱平衡におけるものより Cu 組成のより高濃度側であり、また単相としては現われなかった。さらに Sn の高濃度側では、 η 相および η' 相も形成されるが、Sn の結晶も同時に現われた。また Sn の結晶は Cu を固溶しており、準安定な過飽和固溶体であった。

以上のように本研究の電析 Cu-Sn 合金膜も多くの準安定

相を形成させる。その理由についてはこれまでも考察して来た⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾が、電気めっきにおける過電圧の数 eV のエネルギーは数千 K の温度を意味し、析出した原子一つ一つは融解状態のエネルギーを持っている。すなわち、めっき膜のごく表面上は融液に近い状態であり、その熱が基板金属や周りの水に熱拡散し、急冷され、いわゆる過冷却され、種々の準安定相を形成させるのではないかと考えられる。

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the 23.1 at%Sn alloy film. (a) as-deposited film and (b) heat-treated film at 373 K (100°C).

V. 結 論

電析法によって形成されるいわゆるめっき膜の結晶学的構造をX線回折法と電子線回折法によって解析し、次の結論を得た。

電析法によって形成されるCu-Sn合金膜は熱平衡状態図に密接に関係しているが、必ずしも一致せず、Fig. 1(b), (c)のようになる。そして種々の準安定相を形成させる。本研究で新たに発見された準安定相は次のものである。

(1) 正方晶(T(I)):

格子定数は $a=b=0.985$ nm, $c=1.1028$ nm

(2) 正方晶(T(II)):

格子定数は $a=b=0.474$ nm, $c=1.006$ nm

(3) 斜方晶(Or):

格子定数は $a=0.861$ nm, $b=0.419$ nm,
 $c=0.403$ nm

(4) Sn中にCuを固溶した過飽和固溶体の4種である。

文 献

- (1) Rene Winand: *Electrochimica Acta*, **39**(1994), 1091.
- (2) 常光美幸, 大野 淳, 春山志郎: *日本金属学会誌*, **52**(1988), 95.
- (3) 大野 淳: *金属表面技術*, **39**(1988), 149.
- (4) 大野 淳, 春山志郎: *日本金属学会会報*, **30**(1991), 735.
- (5) T. Watanabe: *Materials Science and Engineering*, **A179/A180**(1994), 193.
- (6) P. K. Dutta and M. Clarke: *Trans. Institute of Metal Finishing*, **46**(1965), 20.
- (7) 田辺良美, 清水保雄: *金属表面技術*, **26**(1975), 406.
- (8) 榎本英彦, 藤原 裕, 伊崎昌伸, 尾野博三: *金属表面技術*, **33**(1982), 369.
- (9) 渡辺 徹, 新井一喜: 機能性非晶質めっき専門部会例会テクニ

- スト, 非晶質めっき, No. 21, 表面技術協会, (1991), p. 6.
- (10) 渡辺 徹, 新井一喜, 広瀬 毅, 近沢正敏: *日本金属学会誌*, **63**(1999), 489.
- (11) 清水保雄, 田辺良美: *金属表面技術*, **27**(1976), 20.
- (12) R. Brill: *Zs. f. Krist.*, **75**(1930), 217.
- (13) R. W. Cochrane, R. Harris and J. O. Stron-Olsen: *Phy. rev. Letters*, **35**(1975), 676.
- (14) 渡辺 徹, 直江卓也, 三尾 淳, 勝又 哲: *表面技術*, **40**(1989), 458.
- (15) 渡辺 徹: *表面技術*, **40**(1989), 375.
- (16) 小野田元伸, 土屋武司, 小川勝明, 渡辺 徹: *表面技術*, **41**(1990), 388.
- (17) B. Grushiko and G. R. Stafford: *Metallurgical Transactions, A*, **21A**(1990), 2869.
- (18) 成田 彰, 渡辺 徹: *表面技術*, **42**(1991), 559.
- (19) 増本 健, 渡辺 徹共著: *アモルファスめっき法とその応用*, 日刊工業新聞社, (1990), p. 145.
- (20) T. Watanabe: *Current Topics in Amorphous Materials, Physics & Technology*, North-Holland, (1992), p. 137.
- (21) 渡辺 徹: *表面技術*, **40**(1989), 1221.
- (22) 渡辺 徹: *鉄と鋼*, **76**(1990), 1597.
- (23) 渡辺 徹: 機能性非晶質めっき専門部会例会テキスト「非晶質めっき」, No. 26, 表面技術協会, (1992), p. 1.
- (24) 渡辺 徹: 金属セミナーテキスト, 「材料創製の熱力学」, 日本金属学会, (1995), p. 33.
- (25) K. Iwase and N. Nasu: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **7**(1932), 305.
- (26) 青谷 薫: *日本金属学会誌*, **B14**(1950), 55.
- (27) 青谷 薫: *日本金属学会誌*, **B15**(1951), 52.
- (28) E. Raub: *Galvansche Legierungsniederschläge. Metalloberfläche*, **7A**(1953), 17.
- (29) N. P. Fedotov: *J. Appl. Chem., Chem. USSR*, **40**(1967), 2167.
- (30) 河井 慧, 黒田孝一, 石黒郁夫: *金属表面技術*, **19**(1968), 356.
- (31) V. V. Sanadze and G. V. Gulyaev: *Soviet Phys. Crystal.*, **4**(1969), 496.
- (32) 田辺良美, 清水保雄: *金属表面技術*, **26**(1975), 19.
- (33) 田辺良美, 掛川正幸, 清水保雄: *材料科学*, **13**(1976), 255.
- (34) 清水保雄, 田辺良美: *金属表面技術*, **27**(1976), 574.
- (35) 今井庸二, 倉知三夫: *DENKI KAGAKU*, **24**(1977), 731.
- (36) 清水保雄, 田辺良美: *金属表面技術*, **29**(1978), 21.
- (37) 清水保雄, 田辺良美, 富田 勲, 掛川正幸: *金属表面技術*, **29**(1978), 131.
- (38) 田辺良美, 長谷川直也, 小高 実: *金属表面技術*, **37**(1983), 452.
- (39) I. Mizushima, M. Chikazawa and T. Watanabe: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996), 1978.
- (40) 梁 海 鷹, 近沢正敏, 渡辺 徹: 表面技術協会第89回講演大会要旨集, **1**(1994), p. 14.
- (41) 梁 海 鷹, 近沢正敏, 渡辺 徹: 表面技術協会第91回講演大会要旨集, (1995), p. 73.
- (42) Thaddeus and B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 3, ASM International, (1990), p. 2863.
- (43) M. De Bondt and A. Deruyttere: *Acta Metall.*, **15**(1967), 993.
- (44) N. Saunders and A. P. Miodownik: *J. Materials Science*, **22**(1987), 629.
- (45) W. Vandermeulen and A. Deruyttere: *Metallurgical Transactions*, **4**(1973), 1659.
- (46) H. Knodler: *Acta Cryst.*, **9**(1956), 1036.
- (47) J. K. Brandon, W. B. Pearson and D. J. N. Tozer: *Acta Cryst.*, **B31**(1975), 774.
- (48) A. Gangulee, G. C. Das and M. B. Bever: *Metallurgical Transactions*, **4**(1973), 2063.
- (49) J. D. Bernal: *Nature*, **122**(1928), 54.
- (50) O. Carlsson and G. Hgg: *Z. Kristallog.*, **83**(1932), 515.
- (51) 土肥信康: *金属表面技術*, **13**(1962), 515.
- (52) 松田好晴, 伊丹 淳, 田中良枝: *金属表面技術*, **31**(1980), 550.
- (53) 高木義人, 谷口友彦, 堀 幸一: *J. Ceramic Socie. Japan*, **3**(1993), 373.