ゲル粒子化した塩化スズめっき液を用いた部分置換めっき法の検討

四反田 功^{a,*}, 河野 健彦^a, 星 芳直^a, 板垣 昌幸^a

^a 東京理科大学 理工学部 (〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Tin Displacement Plating on Copper Using Alginate Gel Particle Containing Tin Chloride Solution

Isao SHITANDA^{a,*}, Takehiko KAWANO^a, Yoshinao HOSHI^a and Masayuki ITAGAKI^a

^a Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

We investigated plating conditions for a tin displacement plating using spherical gel electrolyte particles. Sodium alginate was used as the gelling agent. A $10 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ sodium alginate solution was dropped using a microsyringe into an aqueous solution containing tin chloride, tartaric acid, and thiourea. Optimal results were obtained with 3 wt% sodium alginate concentration and tin plating bath temperature for spherical gel preparation of less than 60°C . The alginate spherical gel particle containing the electrolytes adhered to the copper surface. While changing the plating time, tin film thicknesses were investigated using an X-ray fluorescence instrument. The tin film thickness showed a sigmoid growth curve until 120 min of plating time. The tin film thickness at 120 min was estimated as about 800 nm. The gel electrolyte particles on the tin film surface were rougher than those that adhered from an aqueous plating bath. Results suggest that differences in plating film roughness are attributable to the diffusion rate of tin ions to the electrode surface during displacement plating.

Keywords : Alginate Gel, Immersion Plating, Tin, Soldering, Partial Plating

1. 緒 言

一般にめっきは材料全面に金属を被覆し、装飾性、耐食性や機械特性、電気特性などを付与してきたが、部品の小型化やコストダウンに伴い部分的なめっきが要求されるものが増えている。また、省資源化が求められている現在、部分めっきの重要性が高まっている。高精度な部分めっき法を確立することで、貴金属の省資源化に寄与することができる。

一般に、部分めっきは、めっき処理が施されない部分に、マスキングのパターンを形成し、被めっき材全体をめっき液に浸漬させることでおこなわれる。このような方法では、煩雑な前処理と、マスクパターンの除去や洗浄などの後処理が必要となってしまう場合がある。そのため、より容易に部分めっき出来ることが望ましい^{1)~3)}。

筆者らはこれまでに、ゲル粒子を用いた新規な部分めっき法(以下、ゲル粒子めっき法)を開発した¹⁾。この方法を、はんだ付け性付与のためのめっきとして広く用いられている置換スズめっき^{2)~5)}に適用した。図1に示すように、ゲル粒子めっき法は、スズイオンを含むゲル粒子をめっきしたい場所に静置させることで、その部分のみに選択的にスズ皮膜を形成させることが出来る。また、マスクパターン形成の必要がないことから、コストと工程を削減できる。また、天然高分子を用いているため、廃棄性がよいというメリットがある。

これまでの研究では、硫酸スズとチオ尿素を含むスズめ

き浴中にアルギン酸ナトリウム水溶液を滴下することによって、スズイオンを含むゲル粒子を作製出来ることを報告した。アルギン酸は、昆布やワカメ、ヒジキなどに含まれる生体高分子である。アルギン酸をカルシウムイオンと架橋させることで人工イクラが作られている^{6),7)}。アルギン酸中のグルロン酸のカルボキシル基($-\text{COO}^-$)がスズイオンと架橋結合することにより容易にゲル化する^{8),9)}。また、調製したゲル粒子を用いて、部分置換スズめっき法が可能であることを示した。しかし、作製しためっき膜において、めっき膜表面に $1 \mu\text{m}$ 程度のピンホールが多数観察された。硫酸スズを用いためっき浴では、ゲル化していないめっき浴でもピンホールが生成することが確認されたため¹⁾、めっき浴の組成を検討することが課題であった。添加剤を加えて厚膜めっきを行うことでピンホールが少ないめっき膜も作成可能になると期待される。

そこで本研究では、新たに塩化スズにチオ尿素および酒石酸を加えた溶液をめっき浴とした新たなゲル粒子めっきを試

Fig. 1 Schematic illustration of tin displacement plating using alginate gel particle containing tin ion.

* E-mail : shitanda@rs.noda.tus.ac.jp

みた。アルギン酸ナトリウム濃度とめっき浴の温度によるゲル化条件について調査した。また作製しためっき皮膜の均一性、めっき時間と表面形態の関係、めっき時間と膜厚の関係について詳細に評価した。

2. 実験方法

2. 1 アルギン酸ゲル粒子の調製

2. 1. 1 アルギン酸ゲル粒子の調製方法

アルギン酸-スズゲル粒子(以下、ゲル粒子)は、図2の装置を用いて調製した。ゲル化剤にはアルギン酸ナトリウム(和光純薬、粘度80~120 CP)を用いた。0.6 g/L 塩化スズ(II)(和光純薬)、55 g/L チオ尿素(和光純薬)、および39 g/L L(+)-酒石酸(和光純薬)を含む水溶液(スズめっき溶液)を調製した。図2の装置を用いて50 cm³のスズめっき浴中に約3 cmの高さから、アルギン酸ナトリウム水溶液を滴下した。アルギン酸ナトリウム水溶液を滴下する際の、シリンジの内径は0.4 mmとした。1滴あたりの滴下量は 10×10^{-3} cm³とした¹⁾。

Fig. 2 Schematic illustration of experimental set-up for preparation of tin-alginate gel particles. The bore diameters of the needle were 0.3 mm.

滴下速度は3秒間に1滴とした。滴下したアルギン酸ナトリウム溶液を、スズめっき溶液中で60 min 静置させることでゲル化を十分に進行させた。

2. 1. 2 ゲル粒子の形状のアルギン酸ナトリウム濃度による影響

アルギン酸ナトリウムの濃度を0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 wt%と変化させたときのゲル粒子の形状を観察した。このときのめっき浴の温度は25℃とした。ゲル粒子の形状は、デジタルカメラで観察した。

2. 2 ゲル粒子を用いた置換めっき

置換めっきには、厚さ0.3 mmの銅板(ニラコ製、純度99.96%)を用いた。銅板の前処理は、アセトン脱脂、水洗、パフ研磨(50 nm Al₂O₃ 粒子使用)、水洗、酸活性処理、水洗の順序で行った。酸活性処理では、1 mol dm⁻³の硫酸中に銅板を30秒間浸漬させた。水洗には超純水を用いた。図1にゲルめっき法の概略図を示す。ゲルめっきには、3 wt% アルギン酸ナトリウム水溶液を含むスズめっき溶液から調製されたゲル粒子を用いた。調製したゲル粒子をピンセットを用いて、前処理を施した銅板上に図1のように静置させた。その後、25℃の大気開放下で静置することでゲルめっきを行った。静置時間は1, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120 minとした。以後、上記の静置時間をめっき時間とする。作製しためっき膜の外側から格子状に7×7=49点の膜厚の均一性を蛍光X線膜厚計(FISCHERSCOPE XAN-DPP)を用いて測定した。また、同様の装置を用いて、めっき時間と膜厚の関係を測定した。膜厚とめっき膜の表面形態の関係をSEM(sm-200, TOPCON製)により観察した。

スズめっき溶液を用いた置換スズめっきでは、前述の前処理を施した銅板を1 cm²の面積となるようにマスキングテープでマスクしたものをを用いた。銅板を25℃の大気開放下でスズめっき溶液中に浸漬させることで、置換めっきを行った。

3. 結果

3. 1 ゲル粒子の調製条件

図3にアルギン酸ナトリウム水溶液の濃度を変えて調製したときの、ゲル粒子の光学写真像を示す。アルギン酸ナトリ

Fig. 3 Photographs of tin-alginate gel beads at room temperature. Concentrations of alginate were 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 wt%, respectively.

ウム濃度が1.0 wt% 以下になると、ゲル化しにくかった。これは、アルギン酸濃度の低下と共にアルギン酸のカルボキシル基の密度が低くなり、スズイオンと架橋する点が少なくなり、ゲル化しづらくなったためであると考えられる。また、アルギン酸濃度が高くなるにつれて粒子の形が球形に近づいた。3.0 wt% のときにはほぼ球形のゲル粒子を調製することができた。このときのゲル粒子の直径は約2 mmであった。ゲル粒子が球形に近いほど、めっき面の形状およびめっき面積の再現性がよくなると考えられる。このため、これ以降の実験では3.0 wt% アルギン酸ナトリウム水溶液で作製したゲル粒子を用いた。

3. 2 ゲル粒子めっき法による置換スズめっき

図4に、蛍光X線膜厚計を用いて測定した、めっき時間を60 minとして作製した置換スズめっき膜の均一性について示す。めっき膜の中心部の膜厚は約600 nmでほぼ均一であった。図5にめっき時間ごとのめっき膜の表面形態のSEM観察像を示す。めっき時間が10分になると基板表面に多数のピンホールが観測された。これは、置換めっきでは、銅素地の溶解が析出反応の駆動力となるため、めっき膜の厚さが薄いと多孔質なめっき膜が生成しやすいためである¹⁰⁾。めっき時間が長くなるにつれて、スズの析出量が多くなり、120 minでピンホールの少ない緻密なめっき膜を形成した。なお120 min後のめっき膜厚から、ゲル中に含まれるスズイオンのうち何%が銅表面に析出したかを算出したところ、約 $3 \times 10^{-3}\%$ であった。従って、1回の置換めっきあたりのゲル中のスズイオン消費量は極めて小さく、繰り返し使用できることが示唆された。

また、蛍光X線膜厚計を用いて測定した、めっき時間と膜厚の関係を図6に示す。めっき初期は核発生段階のため、膜厚は100 nm以下と薄い。めっき時間30 min以降、急速に皮膜が成長した。その後、120 minでは膜厚は約800 nmとなりめっきが完了するS字型の成長曲線を示した。前報¹⁾では、めっき膜厚が400 nmでピンホールが多数あるめっき

膜となっていたが、よりめっき膜を厚くすることによって、ピンホールの少ない置換スズめっきを行うことが可能となった。めっきが厚膜化したことについては、塩化物浴にすることで銅の溶解が促進されたこと¹¹⁾、酒石酸の還元作用による効果¹⁰⁾などが関与していると推察されるが、詳細なメカニズムについては今後検討する予定である。

スズめっき溶液を用いて、同様の測定をおこなったところ、めっき時間30 minまではスズめっき溶液を用いた方が、膜

Fig. 4 (a) Photograph of a tin displacement on copper substrate using alginate gel particle. The plating time was 60 min. (b) 3-D thickness profiles of the prepared tin film of (a).

Fig. 5 SEM image of surface tin plating film. The plating times were 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120 min.

厚は大きかった。しかし、めっき時間 60 min 以降では、ゲルめっきの方が膜厚は大きくなった。通常、スズめっき溶液の方が、銅基板へのスズイオンの拡散速度が速く、めっき膜も成長しやすいと考えられるが、本結果は 60 min 以降ではこれと反対の結果を示した。この理由について以下のように考察した。

図 7 に置換スズめっきの反応のモデルを示す¹²⁾。置換スズめっきは、まず、スズめっき溶液中のスズイオンが銅基板表面に拡散し、吸着する(図 7 (a))。次に、銅が溶解し、そのときに放出する電子を、先ほど吸着したスズイオンが受け取り、金属スズとなる(図 7 (b))。

めっきが進行している間は、銅の溶解が続くので、ピンホールのある多孔性の皮膜となる。スズめっき溶液を用いた場合、拡散速度は速いため、溶解した銅の凹部までスズイオンは拡散しやすい(図 7 (c))。そのため、銅基板はすぐにスズで覆われ、それ以上銅の溶解は起こらず、置換めっきは完了する。その結果、膜厚は薄く、平滑なめっき膜を形成すると思われる。一方、ゲルめっき浴を用いると、銅基板表面へのスズイオンの拡散は遅い。そのため、溶解した銅の凹部までスズイオンは到達しづらく、先に析出したスズ原子の上に、さらに析出する(図 7 (d))。その後、銅の溶解は続くが、やがて、溶解した凹部までスズイオンは到達し、置換めっきは完了す

Fig. 6 Relation between thickness of tin films and plating time. The tin films were prepared using liquid plating bath (●) and present gel plating bath (○).

る。その結果、膜厚とラフネスの大きなめっき皮膜を形成すると思われる。

図 8 にスズめっき溶液とゲルめっき浴を用いて 120 min めっきしたときの表面形態の状態を示す。同じめっき時間にも関わらず、表面形態はかなり異なっていた。スズめっき溶液を用いた場合、平滑なめっき皮膜を形成しているのに対し、ゲルめっき浴の場合、ラフネスの大きな皮膜となっていることがわかる。

4. 結 言

スズでアルギン酸ナトリウムを架橋させたゲル粒子のゲル化条件について検討した。アルギン酸ナトリウム濃度が 3 wt% のときに球形のゲル粒子を作製できた。

調製したゲル粒子を用いて作製した置換スズめっき皮膜の評価をおこなった。めっき皮膜の中心部はほぼ均一な膜厚のものを作製できることがわかった。また、めっき時間と膜厚の関係を検討した。皮膜は S 字型の成長曲線を示すことがわかった。スズめっき溶液とゲルめっき浴を用いた場合の皮膜の成長曲線を比較した。めっき初期はスズめっき溶液を用いた方が膜厚は大きいですが、めっき時間が 60 分になるとゲル

Fig. 7 Schematic illustration of tin displacement plating.

Fig. 8 Surface image of the tin displacement plating surfaces prepared from (a) Liquid plating bath and (b) gel plating bath observed using scanning laser microscopy.

めっき浴を用いた方が膜厚は大きくなった。これは、めっき浴中のスズイオンの拡散速度の違いによるものであると推察された。

めっき時間を120分とすることで、ピンホールが少ない緻密なめっき膜を作製できた。今後はゲル粒子をマイクロ、サブマイクロメートルサイズにすることで回路基板の局所部分への置換スズめっきが可能になると期待される。

(Received September 10, 2013 ; Accepted October 7, 2013)

文 献

- 1) I. Shitanda, T. Kawano, M. Itagaki, K. Watanabe ; *Hyomen Gijutsu*, **59**, 415 (2008).
- 2) 吉岡 修, 岡部則夫, 千葉 司, 鈴木勝美 ; 電子情報通信学会技術研究報告, **92**, 10 (1992).
- 3) 山崎龍一 ; 神奈川県工業試験所研究報告, **51**, 57 (1981).
- 4) A. Chinda ; *Hyomen Gijutsu*, **54**, 728 (2003).
- 5) T. Miura, S. Huruira ; *Hyomen Gijutsu*, **44**, 606 (1993).
- 6) 近藤 保 ; マイクロカプセル, p. 1 (平文社, 1991).
- 7) 白石信夫 ; 実用化進む生分解性プラスチック, p. 203 (工業調査会, 2000).
- 8) S. Irie, H. Tanaka ; *Bio Industry*, **7**, 19 (1990).
- 9) M. Inukai, M. Yonese ; *Kobunshi Kako*, **48**, 202 (1999).
- 10) H. Honma, T. Saito, T. Kobayashi ; *Hyomen Gijutsu*, **45**, 108 (1994).
- 11) M. Itagaki, Y. Shibata, K. Watanabe, K. Machizawa ; *Hyomen Gijutsu*, **55**, 549 (2004).
- 12) H. Liu, N. Li, S. Bi, D. Li ; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 662, (2007).

~~~~~