電気スズ及びはんだめっきの 添加剤と廃水処理

溝口 鑄 夫*

Additives in Electroplating Processes of Tin and Solder
and Their Waste Treatment

Toshio MIZOGUCHI*

電気スズ及びはんだめっき法における最新技術による浴組成，作業条件，
物理化学的特性等について述べ，特にスズに比較して，はんだめっきの優位
性を強調し，あわせて廃水処理法についても言及した。

1. 緒言

スズめっきの歴史¹⁾は古く，溶融したスズ中に銅器を浸せきしてめっきする技術は，ローマ時代にはじまっていたようである。スズめっきは長期間光沢を保ち，耐食性に優れ，有機酸にも安定な特長があるので，従来から食器類や製缶材に使用されてきた。近年では，スズの特性であるはんだ付け性が優れていること，接触抵抗が小さい点から，電子部品工業界において，高価な金めっきや銀めっきに代って大量に使用されるようになってきた。

スズめっき用の添加剤としては，従来，タンパク質系の例えば，ゼラチン，ペプトン，グルー，あるいは甘草などが用いられてきた。これらの添加剤は，溶解しにくく，ロット間の品質のばらつきが大きい，めっき浴中での安定性が悪い，樹枝状めっきになりやすい，陰極電流密度を高くできない，あるいは，光沢めっきが得られない，等々の欠点があったが，合成の添加剤が開発され，これらの欠点が解消された。

しかしながら，スズめっきの欠点としてホイスカーの発生があり，特に小型化した電子部品及びこれらの組立て後に，ホイスカーの発生が原因で短絡によって微小電流が流れ，電子機器又は電子

装置が故障する場合がある。この対策として，スズの一部を鉛におきかえ，スズ・鉛合金，すなわち，はんだ合金めっきが使用されるようになってきた。

はんだめっきの特性は，スズめっきのそれと同等ないしそれ以上で，特にホイスカーの発生防止，はんだ付け温度の調整などが，スズと鉛の合金比率を変えることによって充分に可能になってきた。これには，はんだめっき専用の合成系光沢剤，添加剤の開発が大いに寄与し，エレクトロニクス産業の発展には，はんだめっきが欠かせないものとなってきた。

2. 電気スズめっき法

電気スズめっき性浴²⁾³⁾は，分類すれば，酸性浴，中性浴，アルカリ性浴となる。酸性浴は，硫酸浴とホウフッ化浴に分けられ，それぞれ光沢浴と無光沢浴に分類される。最近では中性浴も開発され，中性の特長が特殊用途に発揮されているが，浴のメンテナンス，コストに問題がある。アルカリ浴は，スタネート浴とピロリン酸浴に分けられ，スタネート浴はカリウム浴とナトリウム浴がある。アルカリ浴の場合にはめっき仕上げはツヤ消し，すなわち無光沢となる。以上のような種類のうち最も多用されているのが硫酸浴で，浴組成，作業条

* 住友スリーエム㈱プレイング・システム室

〒158 世田谷区玉川台2-33-1

☎ 03-709-8111

* Sumitomo 3M Ltd.,

33-1, Tamagawadai 2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158

表1 電気スズめっき用硫酸酸性標準めっき浴組成、及び作業条件

浴 組 成	
硫酸第一スズ	30 g/l
濃 硫 酸	105 ml/l
光 沢 剤	適正量
作 業 条 件	
陰極電流密度	0.02~3.0 A/dm ²
陽極電流密度	1.5 A/dm ² 以下
かくはん(カソード・ロッカー)	0.3~1.3 m/min
浴 温 度	16~27℃

図1 硫酸酸性電気スズめっき浴のめっき速度条件例を表1に示す。

以下、硫酸浴用光沢剤ティンティレイト（住友スリーエム製品）を使用した場合の各種技術データについて述べる。電着速度についてはティンティレイトの標準めっき浴組成で、ハルセルテスターを用いて液温20℃、陰極面上かくはん、2.5~10分間めっきし、非破壊式膜厚試験器“DERMESS”によりめっき厚を測定した結果を、図1に示す。

均一電着性（T.P. %）は、フィールドの式による計算では約70%を示す。電着物の硬度は、JIS-B-7774ピッカース硬度試験法で、光沢仕上げの場合、15~18 MVH、半光沢ないし無光沢仕上げの場合8~14を示す。耐食性については、5%の塩水噴霧試験でめっき厚5μmの場合、錆発生まで72~96時間、めっき厚7μmの場合、96~120時間であった。はんだ付特性試験は、ASTM

B-545-72、A6・2にもとづいて行ったが、ティンティレイト添加浴では、97%以上の面積拡がり率を示した。

めっき液のBOD及びCODについては、それぞれ3,000 ppm及び3,700 ppmであった。めっき液の廃水処理については、ティンティレイト添加浴の場合、硫酸酸性で、金属としてはスズを含有している。もちろん光沢剤又は添加剤も若干含まれている。しかしながら、排水に関する関係法令として、公害対策基本法第9条による環境基準、水質汚濁防止法第3条による排水基準、下水法第12条による排除基準、並びに、都道府県公害防止条例等による規制物質、例えば、有害物質、カドミウム、シアン、六価クロム等を含有しないので特殊な廃水処理の必要はない。

しかし、生活環境項目、例えば、pH、温度、BOD、COD、SS、DO等には関係があるので都道府県公害防止条例にもとづいて、例えば、pHは中和により5.8~8.6に、温度、BOD、COD等もそれぞれの規制数値に合せて処理、放流する必要があることはもちろんである。

3. 電気はんだめっき法

電気はんだめっき浴⁴⁾⁵⁾の種類としては、ハウフッ化浴、フェノールスルホン酸浴、アルカノールスルホン酸浴、ピロリン酸浴、スルファミン酸浴等があるが、品質性能からみて、現在、総合的な評価ではハウフッ化浴が最も優れているといわれている。

はんだめっき、すなわちスズと鉛の合金めっきには各種の合金組成があり、スズ90%鉛10%のいわゆる9/1はんだ、スズ80%鉛20%の8/2はんだ、……スズ10%鉛90%の1/9はんだ等がある。特に電子部品のうちでははんだ付けが必要とされる部品には、スズ/鉛=9/1~6/4のはんだめっきが多用されている。特に、ホイスカー防止策としては、スズ/鉛=6/4が完全な効果をあげる。

また、はんだ付けに関係の深い融点についても、スズ100%のめっきの場合232℃と高いが、スズ/鉛=9/1で213℃、8/2で204℃、7/3で192℃、6/4になれば188℃と温度が下がり、

省エネルギー化にもつながる。各種合金組成のはんだめっき用に使用されている添加剤「レフレックティンレッド（RTL）」（住友スリーエム製品）の一覧表を表2に示す。最も一般的に広く使用

されているハウフッ化浴（スズ／鉛＝6／4）の浴組成を表3に示す。この浴組成の場合のめっき作業条件を表4に示す。
以下、ハウフッ化浴用光沢剤レフレックティン

表2 RTL によるはんだ（スズ・鉛合金）めっき工程一覧

T/L	添 加 剤	仕 上	用 途	陰極電流密度 (A/d:㎡)	電着合金組成変化割合 (%)	電 着 速 度 (最小・最大電流密度) (μ/分)
100/0	RTL アルファ	光 沢	ワイヤー	60～200	—	32～110
	No.351	〃	ストリップ	2～8	—	1.1～4.2
	No.100-L	無光沢	バレル, ラック	2～15	—	1.1～8.0
	No.100-L	〃	ワイヤー	10～200	—	5.3～110
90/10	RTL アルファ, ガンマ	光 沢	バレル, ラック	1.5～5	±5	0.8～2.5
	No.334	半光沢	〃 〃	0.5～5	±5	0.2～2.5
80/20	RTL No.327	光 沢	ワイヤー	60～200	±5	31～108
	アルファ, ガンマ	〃	バレル, ラック	1.5～5	±5	0.2～2.4
70/30	RTL No.327	光 沢	ワイヤー	40～200	±5	21～106
60/40	RTL アルファ, ガンマ	光 沢	バレル, ラック	3～7	±5	1.7～3.9
	No.324	半光沢	〃 〃	0.5～5	±10	0.3～3.0
	No.327	光 沢	ワイヤー	40～200	±5	21～105
	No.344	無光沢	ラック, ストリップ	2.5～30	±10	1.5～18
50/50	RTL アルファ, ガンマ	光 沢	バレル, ラック	3～7	±5	1.6～3.8
	No.327	〃	ワイヤー	40～200	±5	21～104
40/60	RTL No.334	半光沢	バレル, ラック	0.5～5	±10	0.3～2.6
	No.327	光 沢	ワイヤー	40～200	±5	21～104
30/70	RTL No.327	半光沢	バレル	1.0 (平均)	±5	0.5
	No.327	光 沢	ワイヤー	40～200	±5	21～103
	No.327	半光沢	ラック, ストリップ	3～15	±5	2.6～8.0
	RTL No.335	無光沢	バレル, ラック	0.5～5	±5	0.3～2.6
20/80	No.327	半光沢	ワイヤー	40～200	±5	21～103
	RTL No.326	無光沢	バレル, ラック	0.4～5	±5	0.2～2.5
10/90	No.327	半光沢	ワイヤー	40～200	±5	20～102
0/100	RTL No.326	無光沢	バレル, ラック	0.5～5	—	0.31～3.1

表3 電気はんだめっき用ハウフッ化標準はんだめっき浴組成

浴 組 成	
ハウフッ化第一スズ(45%)	177 m/l (275 g/l)
ハウフッ化鉛 (45%)	65 m/l (102 g/l)
ハウフッ化水素酸 (42%)	252 m/l (325 g/l)
ホ ウ 酸	34 g/l
ホルマリン (37%)	30 m/l
添加剤 RTL アルファ	35 m/l
添加剤 RTL ガンマ	5 ml/l

表4 電気はんだめっき用ハウフッ化標準はんだめっき浴の作業条件

作 業 条 件	
陰極電流密度	0.5～7 A/ d㎡
陽極電流密度	2 A/ d㎡ 以下
かくはん(カソード・ロッカー)	1～2 m/min
浴 温 度	15～40℃
電 圧 (ラックの場合)	1～3 V
(バレルの場合)	6～12 V
陽極対陰極面積比	2 : 1
ろ 過	1 μm フィルター(連続)
陽 極	スズ / 鉛 = 60 / 40

レッド (RTL) を使用した場合の各種技術データについて述べる。

電着速度は、前述の RTL 標準浴組成 (表 3) で、ハルセル・テスターを使用して液温 20°C 、全電流 3 A、時間 2.5～10 分間めっきし、めっき厚は、コークス電子管式膜厚計により測定した。1～5 A/dm² における電着速度を図 2 に示す。また、RTL 標準浴組成で、陰極電流密度を 1.5～7.5 A/dm² に変えた場合ははんだ電着物組成の変化の割合を図 3 に示す。但し、図 3 のタテ軸ははんだ電着物中のスズ分の % を示す。

耐食性については、5 % の塩水噴霧試験によると、従来のペプトン浴によるつや消し仕上げは

だめっきでは、めっき厚 12.5 μm の場合、20 時間以下。25 μm の場合、30～40 時間。ペプトン浴によるつや消し仕上げははんだめっき後、リフローしたもので、めっき厚 12.5 μm の場合、40～60 時間。しかしながら、レフレックティンレッド (RTL) による光沢ははんだめっきで、めっき厚 12.5 μm の場合、120 時間以上でも錆発生は見られず、耐食性に優れていることを示した。

また、98 % 湿度試験によると、従来のペプトン浴の場合、60 時間以下。ペプトン浴でつや消しははんだめっきした後、加熱してリフローしたものについては、75 時間以下。RTL の場合には、175 時間以上でも異常を示さず、耐湿性に優れていることを立証した。また、めっき液の COD は過マンガン酸カリ法による測定では、35,000 ppm を示した。

4. 廃水処理法

フッ素含有廃水の高度な処理法については、各種の処理法があるが、それぞれ長所短所がある。高度な処理法としては、逆浸透膜法、電気透析膜法、イオン交換法、選択イオン交換法、電解除去法、多価金属凝集法、石灰軟化法 (水酸化マグネシウム吸着処理法)、活性炭及び骨炭吸着法、リン酸カルシウム法、活性アルミナ法等がある。廃水処理規制の厳しい地域では、逆浸透膜法により工場外に廃水を全く出さないクロード・システムを採用している。

逆浸透膜法の利点⁶⁾は、(1)イオン、低分子、コロイド、微粒子等、超精密領域での分離が可能である。(2)相変位や化学変化を伴わず、また、常温で処理するため熱変化もないので、変質しやすい物質の濃縮分離が可能である。(3)操作に必要なエネルギーはポンプ駆動用程度ですみ、電気透析に必要とされるような高電位は不要である。(4)イオン交換法の樹脂再生または薬剤処理法に必要とされるような高価もしくは高腐食性の化学薬品は不要である。(5)システムの自動化が容易で、運転操作が簡単である。また、可動部分はポンプのみであるため、

図2 ホウフッ化はんだめっき浴のめっき速度

図3 ホウフッ化電気はんだめっき標準浴における電流密度と電着組成との関係

図4 電気はんだめっき浴（ホウフッ化浴）の廃水処理
の一例としての多価金属凝集法

メンテナンスが容易であり、最小限ですむ。(6)装置がコンパクトであるため、大きな設置面積を必要としない、等がある。

この方法は、公害対策としては完全であるが、設備投資額が大きくなる欠点がある。廃水処理が比較的簡単な多価金属凝集法のフローシートを図4に示す。

5. 結 言

エレクトロニクス工業に関連の深い表面処理技術として、電気スズめっき、並びに、電気はんだめっきの現状について述べたが、めっき用添加剤が、めっき特性に与える影響は非常に大きい。従って、添加剤の改良、開発によってめっき特性を現状以上に高度なレベルに上げることが必要と思われる。

電子部品の小型化にともなって、スズめっきのホイスター発生防止対策から、スズめっきの一部がはんだめっきに代っていく傾向が、今後更に一層顕著になることが予想される⁷⁾。ホウフッ化浴によるはんだめっきは、その性能、使用法、コスト

等総合評価では、現在もっとも優れたものではあるが、公害対策を必要とする欠点をもっている。従って、現在の品質特性を落すことなく、ホウフッ化物を使用しないタイプの、いわゆる低公害型電気はんだめっき用添加剤、並びにめっき浴の開発が将来の課題である。

参 考 文 献

- 1) めっき技術便覧編集委員会編；“めっき技術便覧”，すずめっき，p.256，日刊工業新聞社（1971）
- 2) さびを防ぐ事典編集委員会編；“さびを防ぐ事典”，すずめっき，p.489，産業調査会（1981）
- 3) 小林良治；スズめっき，“電気めっき技術ガイドブック”，p.237，東京鍍金材料協同組合（1975）
- 4) 石原祥江；スズ-鉛合金めっき，“電気めっき技術ガイドブック”，p.294，東京鍍金材料協同組合（1975）
- 5) 千葉邦雄；表面処理薬品，“電子技術”，23（14），p.72，日刊工業新聞社（1982）
- 6) Osmo® Catalogue; Osmonics Inc., U.S.A.
- 7) Howard Ellerhorst, Jr.; Future Trends in Plating, Products Finishing, 76, June (1980)

次 号 予 告

<解 説>

一般材料へのCVD

杉 山 幸 三〔名古屋大学〕

非粘着性塗料

徳 田 哲 男ほか〔持田商工〕

<紀 行 文>

私の見てきた中国のめっき事情(Ⅲ)

小 西 三 郎〔府立工業技術研究所〕