クエン酸アンモニウム-ヨウ化カリウム浴からの Sn-Ag 合金めっきにおけるアノードの挙動

藤原 裕*, 植原泰栄子**, 榎本英彦*, 船田清孝**, 小見 崇***

Anode Behaviors in Sn-Ag Alloy Plating from Ammonium Citrate-potassium Iodide Baths

Yutaka FUJIWARA*, Taeko NARAHARA**, Hidehiko ENOMOTO*,
Kiyotaka FUNADA** and Takashi OMI***

Anodic current density-potential curves of Sn, Ag, Pt, and graphite were measured to obtain informations on the selection of anode materials in ammonium citrate-potassium iodide baths for Sn-Ag alloy plating. The Sn anode was dissolved at small overpotentials in ammonium citrate solutions containing iodide and showed a very smooth electrode surface. However, a displacement deposition of rough Ag was observed when solutions contained Ag^+ . The Ag anode also dissolved at small overpotentials. Nevertheless, AgI was precipitated at the anode and therefore the limiting current densities were smaller than $10\text{mA}/\text{cm}^2$. The main electrode reaction at the Pt and graphite anode was oxidation of iodide to form I_3^- . This reaction also occurred at the Sn and Ag anode at high overpotentials. Sn^{2+} species was chemically oxidized by I_3^- formed at the anode, accumulating Sn^{4+} species in baths. To prevent both Ag displacement deposition and anodic oxidation of iodide, the electrode potential of the anode in Sn-Ag alloy plating baths must be maintained between -0.2V and 0.4V vs. NHE.

Key Words: Alloy Plating, Sn-Ag Alloy, Anode Material, Iodide, Pb-free Soldering

1. 緒 言

Sn-Pb 共晶合金を用いたはんだ接合は、現在の電子部品実装において不可欠な技術である^{1), 2)}。しかし、Pb 含有材料を用いるプロセスの環境および人体への影響が問題視されるようになり、はんだ接合の Pb フリー化が重要な課題になっている。Sn-Ag 系合金は、Pb フリーはんだとして最も有望な材料のひとつである³⁾。

Sn-Ag 系はんだへのはんだ付け性を確保するための表面処理として、Sn-Pb はんだに対しても実績のある Pd および Pd-Ni 合金めっきを主とする多層めっきの適用が提案されている^{4), 5)}。しかし、はんだ材料に近い組成の合金めっきを施すことがより望ましいので、Sn-3.5wt%Ag (共晶組成)⁶⁾ 皮膜を得るための合金めっき浴の実用化が要望されている。

Sn-Ag 合金めっき浴には標準電極電位が約 900mV 離れた Sn^{2+} と Ag^+ を共存させなければならないので、めっき浴の開発に際して Ag^+ に選択的に強く配位する錯化剤の探索が課題になる。浴中に Ag^+ を含まない

Sn/Ag 複合めっきも提案されているが^{7), 8)}、 Ag^+ に対する錯化剤としてはヨウ化カリウムが有望である⁹⁾。すでに、ピロリン酸カリウム-ヨウ化カリウム浴¹⁰⁾ から良好なはんだ付け性を有する Sn-Ag 合金めっき皮膜が得られ、トリエタノールアミンと適当な光沢剤を添加¹¹⁾ することによって光沢皮膜が得られることが報告されている。

しかし、ヨウ化物物添加浴には、複数の易酸化性成分、 Sn^{2+} 、 I^- 、および易還元性の成分、 Ag^+ が含まれている。易酸化性の成分はアノード酸化される可能性があり、 Ag^+ はアノードに置換析出する可能性がある。したがって、アノード材料の選択が重要である。

そこで本研究では、ヨウ化物物添加 Sn-Ag 合金めっき浴において、浴の分解や溶性アノードの溶解不良を引き起こす不都合な電極反応が起こらないアノード材料を選択するための基礎的な知見を得ることを目的として、主として電流電位曲線によって、種々のアノードの挙動を検討した。溶性アノードとしては Sn と Ag、不溶性アノードとしては Pt とグラファイトについて検討した。

なお本研究では、 Sn^{2+} に対する錯化剤として、電解酸化されないピロリン酸カリウム¹²⁾ ではなく不溶性アノードで電解酸化される可能性のあるクエン酸アンモニウムを用いた¹³⁾。まず、クエン酸アンモニウム-ヨウ化カリウム浴から Sn-Ag 合金めっきが可能であることを示し、次いでアノードの挙動について検討した。

* 大阪市立工業研究所 (〒536-8553 大阪府大阪市城東区森之宮 1-6-50)

Osaka Municipal Tech. Res. Inst. (1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536-8553)

** キザイ(株) (〒236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦 2-10-4) Kizai Corp. (2-10-4, Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0004)

*** 大阪府立大学 工学部 (〒599-8531 大阪府堺市学園町 1-1) College of Eng., Osaka Pref. Univ. (1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 599-8531)

Table 1 Composition of the electrolytes for anodic current density-potential curve measurements (mol/dm³).

	I	II	III	IV	V	VI	VII
SnSO ₄	—	—	0.20	—	0.20	—	0.20
AgNO ₃	—	—	—	—	—	0.05	0.05
Diammonium hydrogen citrate	—	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
KI	—	—	—	1.00	1.00	1.00	1.00
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.00	—	—	—	—	—	—
pH	5.0 (adjusted with H ₂ SO ₄ or NH ₄ OH)						

2. 実験方法

電析実験に用いたクエン酸-ヨウ化物浴の調製には特級試薬を用い、各成分の濃度は、SnSO₄ 0.20mol/dm³, AgNO₃ 0.05mol/dm³, クエン酸水素二アンモニウム 0.80mol/dm³, ヨウ化カリウム 1.50mol/dm³とした。アンモニア水を用いて pH 5.0 に調整した。カソードには銅板、アノードにはグラファイト（山本鍍金試験器(株)、カーボン陽極板）を用い、スターラかくはん下、30℃で、3C/cm² の定電流電析を行った。電析物の合金組成を、蛍光 X 線法（セイコーインスツルメンツ(株)、SEA 5120）によって求めた。

表 1 に示す組成の電解液を用いて、Sn, Ag, Pt およびグラファイト電極のアノード電流電位曲線を測定した。電極は、1 cm × 1 cm の作用面を残してエポキシ樹脂に埋め込み、測定の前直前に作用面のエメリー研磨およびアルミナ粉末によるバフ研磨を行った。カソードには Pt 被覆 Ti、参照電極にはアノード近傍のルギン管と塩橋を介した飽和 KCl 中の Ag/AgCl 電極（標準水素電極（NHE）基準 +0.197V¹⁰）を用いた。以下本報では、電極電位を NHE 基準に換算して示す。パーソナルコンピュータで制御したポテンショスタット（北斗電工(株)、HA-501G）およびファンクションジェネレータ（北斗電工(株)、HB-105）を用いて、浸漬電位からアノード方向に 1.0mV/s の速度で電位を走査し、電流電位曲線を記録した。かくはんは行わず、液温度は 30℃とした。また、電位走査を適当な電位で停止し、目視および走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子(株)、JSM-5800）によって電極表面形態の変化を観察した。電極表面に析出物が認められた場合には、SEM に接続したエネルギー分散型 X 線分析器（EDX、日本電子(株)、JED-2100）による元素分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 電析実験

本研究に用いた Sn-Ag 合金めっき液は安定であり、電析実験による浴分解、すなわち沈殿生成は認められなかった。図 1 にカソード電流密度とめっき皮膜中の Ag

Fig. 1 Effects of current density on the composition of the Sn-Ag alloy deposits.

Bath composition : SnSO₄ 0.20mol/dm³, AgNO₃ 0.05mol/dm³, Diammonium hydrogen citrate 0.80mol/dm³, KI 1.50mol/dm³, pH 5.0 (adjusted with NH₄OH)

含有率の関係を示す。図中には、電析物の組成がめっき液中の成分金属イオン濃度と等しいことを示す Composition Reference Line (C. R. L.)¹⁵ をあわせて示した。低電流密度では、めっき皮膜中の Ag 含有率がめっき液中の Ag⁺ : Sn²⁺ 濃度比に比べて著しく高かった。すなわち Ag の著しい優先析出がみられたが、高電流密度ほど、めっき皮膜の合金組成は液中の成分金属イオン濃度比に近づいた。めっき皮膜の Ag 含有率が共晶組成 (Sn-3.5wt%Ag) より大きかったため、このめっき液の組成は最適ではない。しかし、クエン酸アンモニウム-ヨウ化カリウム浴から Sn-Ag 合金めっきが得られることが確認できた。

3.2 溶性アノードの挙動

Sn 電極のアノード電流電位曲線を図 2 に示す。硫酸アンモニウム溶液中の Sn 電極は、小さい過電圧で、おそらく Sn²⁺-アンミン錯体として溶解した（曲線 I）。一方、クエン酸二アンモニウム溶液では、活性溶解域を経て +0.3V より貴な電位で不動態化した（曲線 II）。また、浸せき電位が硫酸アンモニウム溶液より約 0.2V 卑であったことから、Sn はアンミン錯体より安定なクエ

Fig. 2 Anodic current density-potential curves of Sn electrode.

Electrolytes: (I, —) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (II, ...) ammonium citrate; (III, ---) ammonium citrate, SnSO_4 ; (IV, - - -) ammonium citrate, KI; (V, - - - -) ammonium citrate, KI, AgNO_3 . Concentrations are shown in Table 1.

ン酸錯体として溶解するものと考えられる。

クエン酸二アンモニウム溶液に硫酸スズ(II)を添加した場合、電極が不動態化している電位領域、+0.5V付近から再び電流が立ち上がった(曲線Ⅲ)。この電流は不動態皮膜上で、溶液中の Sn^{2+} がアノード酸化して Sn^{4+} が生成することに対応すると推察される。

これらの溶液中では、Sn電極は電解エッチングされており、測定終了後の電極には結晶組織が目視によっても観察できた。

ヨウ化カリウムを添加した溶液では、Sn電極は不動態を示さず、小さい過電圧で溶解した(曲線Ⅳ)。測定終了後の電極表面は光沢を示した。すなわち、Snがヨウ化物錯体として溶解する場合には、電解研磨されることがわかった。また、この溶液では、+0.4Vより貴な電位で、Sn電極付近の溶液が褐色を呈した。これは、電極上で I^- がアノード酸化して、 I_3^- が生成したことを示している。一方、ヨウ化カリウムと硫酸スズをともに含む溶液では(表1, 溶液Ⅴ)、電極近傍でいったん生成した褐色の溶液が、対流によって電極から離れるにしたがって消色した。これは、(1)式にしたがって、 I_3^- が Sn^{2+} を化学酸化したためであると考えられる。なお、ヨウ化カリウムを含む溶液(表1, 溶液Ⅳ, Ⅴ)の電流電位曲線は、いずれの電極においても、硫酸スズの有無によらずほぼ同一であったので、図には溶液Ⅳについての結果のみを示した。

Fig. 3 SEM photograph and EDX spectrum of Sn electrode after potential sweep to -0.2V in the electrolyte VI.

硝酸銀を添加した溶液では、硫酸スズの有無によらず(表1, 溶液Ⅵ, Ⅶ)ほぼ同一の電流電位曲線が得られ、同様の電極の変化が観察された。図2には硫酸スズを含まない溶液(溶液Ⅵ)の電流電位曲線を示した。これらの溶液では、浸漬電位からすでに電極表面に黒色粉末状の析出物が認められた。

溶液Ⅵにおいて、浸せき電位から -0.2V まで電位走査した後のSn電極表面のSEM写真およびEDXスペクトルを、図3に示す。粗雑な樹枝状の析出物がみられ、その主成分はAgであった。次節に示すようにヨウ化カリウム添加浴で金属Agは -0.2V より貴な電位になってはじめてアノード溶解する。ここでは、アノード電流が流れているにもかかわらず電極の電位は金属Agが安定に存在する領域に保たれた。したがって、(2)式によってAgが置換析出したものと考えられる。

図4にAg電極のアノード電流電位曲線を示す。硫酸アンモニウム溶液(曲線Ⅰ)およびクエン酸二アンモニウム溶液(曲線Ⅱ)では、+0.5V付近から電極の溶解による電流が立ち上がった。一方、硫酸スズを添加した

Fig. 4 Anodic current density-potential curves of Ag electrode.

Electrolytes : (I, —) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (II, ...) ammonium citrate; (III, ---) ammonium citrate, SnSO_4 ; (IV, - · -) ammonium citrate, KI. Concentrations are shown in Table 1.

溶液では、電流の立ち上がりはより卑な電位で認められた(曲線Ⅲ)。この電位では電極の表面形態は変化しなかった。したがって、これは Sn^{2+} のアノード酸化電流であると推察される。

ヨウ化カリウムを含む溶液では、硫酸スズを添加した溶液よりもさらに卑な電位、約 -0.2V で電流が急激に立ち上がり、電極が溶解した(曲線Ⅳ)。しかし、その限界電流は $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下であり、Sn 電極と比較してかなり小さかった。また、電極表面は黄褐色の析出物で覆われた。ヨウ化カリウム添加溶液(表1, 溶液Ⅳ)において、 $+0.9\text{V}$ まで電位走査した後の Ag 電極表面の SEM 写真および EDX スペクトルを図5に示す。電極表面には岩状の析出物がみられ、Ag とヨウ素が検出された。電極の溶解によって生成した Ag^+ は溶解度の小さい AgI を形成し、これが電極表面に析出したものと考えられる。

なお、Ag 電極においても、 $+0.4\text{V}$ より貴な電位で、 I_3^- の生成によって電極付近の溶液が褐色を呈し、 Sn^{2+} が共存する場合には、 I_3^- が Sn^{2+} を化学酸化した。

以上のように、ヨウ化カリウム添加浴では、Sn, Ag いずれのアノードも小さい過電圧で溶解した。しかし、Sn 電極には Ag が置換析出し、Ag 電極には溶解度の小さい AgI が析出した。また、アノード過電圧が上昇した場合には、 I^- がアノードで酸化した。それによって生成した I_3^- が Sn^{2+} を化学酸化して Sn^{4+} が蓄積し、浴組成が変動し得ることがわかった。特に Ag 電極は、

Fig. 5 SEM photograph and EDX spectrum of Ag electrode after potential sweep to $+0.9\text{V}$ in the electrolyte IV.

溶解の限界電流が小さいのでアノード過電圧が上昇しやすいと考えられる。

3.3 不溶性アノード

Pt 電極およびグラファイト電極のアノード電流電位曲線をそれぞれ、図6, 図7に示す。硫酸アンモニウム溶液(曲線Ⅰ)とクエン酸二アンモニウム溶液(曲線Ⅱ)では、いずれも $+1.2\text{V}$ 付近から酸素発生による電流が立ち上がった。この電位領域では、いずれの電極においてもクエン酸二アンモニウム溶液の方が硫酸アンモニウム溶液よりも電流が大きかった。この差は、クエン酸のアノード酸化電流であると考えられる。すなわち、クエン酸は、 Sn^{2+} および I^- に比べて著しく貴な電位でのみアノード酸化する。したがって、本めっき液においてはクエン酸の分解を考慮する必要はないと考えられる。

硫酸スズを添加した溶液における Sn^{2+} のアノード酸化電流は、Pt 電極ではまったく認められなかった(図6, 曲線Ⅲ)。それに対して、グラファイト電極では $+0.2\text{V}$ 付近から立ち上がった(図7, 曲線Ⅲ)。

ヨウ化カリウムを含む溶液では、いずれの電極においても $+0.4\text{V}$ 付近から I^- のアノード酸化電流が認められた(曲線Ⅳ)。これらの不溶性アノードにおいても、Sn

Fig. 6 Anodic current density-potential curves of Pt electrode.
Electrolytes : (I, —) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (II, ...) ammonium citrate; (III, ---) ammonium citrate, SnSO_4 ; (IV, - - -) ammonium citrate, KI.
Concentrations are shown in Table 1.

Fig. 7 Anodic current density-potential curves of graphite electrode.
Electrolytes : (I, —) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (II, ...) ammonium citrate; (III, ---) ammonium citrate, SnSO_4 ; (IV, - - -) ammonium citrate, KI.
Concentrations are shown in Table 1.

および Ag 電極と同様に、ヨウ化カリウムのみを添加した溶液では I_3^- が生成し、 Sn^{2+} が共存する場合には、 I_3^- が Sn^{2+} を化学酸化した。

3. 4 ヨウ化カリウム添加浴においてアノードが満たすべき条件

実際の Sn-Ag 合金めっき浴において各電極で起こり

Table 2 Electrode potential of the anode in the electrolyte VII at $10\text{mA}/\text{cm}^2$ and principal electrode reactions.

Anode	Electrode potential in the electrolyte VII at $10\text{mA}/\text{cm}^2$ V vs. NHE	Principal Reactions at Anode
Sn	-0.43	Sn dissolution Ag deposition
Ag	-0.11	Ag dissolution (AgI film formation)
Pt	+0.50	I^- oxidation
Graphite	+0.50	I^- oxidation Sn^{2+} oxidation

得るアノード反応を考察するために、表 1 の溶液 VII での電流電位曲線を比較した。アノード電流が $10\text{mA}/\text{cm}^2$ に達した時点での各電極の電位を表 2 に示す。通常のアノード電流密度は、数十 mA/cm^2 程度であると考えられる。表には、前節までの結果からその電位でおもに起こると考えられる電極反応をあわせて示した。Sn 電極は、小さい過電圧でアノード溶解するが、Ag が置換析出する。Ag 電極も、小さい過電圧で溶解するが、AgI の析出のため、溶解の限界電流は小さい。したがって、過電圧が大きくなり、 I^- がアノードで酸化される可能性がある。Pt 電極では、 I^- の酸化が主な電極反応である。Pt 電極では、 Sn^{2+} はアノード酸化しないが、 I^- のアノード酸化によって生成した I_3^- によって化学酸化し、 Sn^{4+} が生成する。グラファイト電極では、 I^- と Sn^{2+} のアノード酸化がおもな電極反応である。

Sn-Ag 合金めっき浴中のこれらの電極上で起こり得る最も不都合なアノード反応は、① アノードへの Ag の置換析出、および ② I^- のアノード酸化、である。Ag の析出を防ぐためには、アノード電位を、Ag 電極の浸漬電位である -0.2V より貴に保つ必要がある。一方、 I^- がアノード酸化しないためには、アノードの電位を $+0.4\text{V}$ より卑に保たなければならない。結局、これら 4 種類の電極は、いずれもアノードとして十分なものではないことがわかった。アノードの電位を $-0.2\text{V} \sim +0.4\text{V}$ vs. NHE に保つという条件を満足するアノードとして、たとえば小さい過電圧での水素ガスの酸化を利用した水素ガス拡散電極¹⁶⁾ の適用を考慮する必要があると思われる。

4. 結 言

ヨウ化物添加 Sn-Ag 合金めっき浴において不都合な電極反応が起こらないアノード材料を選択するための知見を得ることを目的として、クエン酸アンモニウム-ヨウ化カリウム浴中での Sn, Ag, Pt およびグラファイトアノードの挙動について検討した。

クエン酸アンモニウム-ヨウ化カリウム浴からは Sn-Ag 合金が電析した。低電流密度ほど Ag が優先析出し、電析物の組成は、高電流密度ほど浴中の成分金属イオン濃度比に近づいた。

Sn アノードは、クエン酸二ナトリウム溶液中では、+0.3V vs. NHE 付近から不動態化し、不動態皮膜上で溶液中の Sn^{2+} がアノード酸化した。一方、ヨウ化カリウム含有溶液中では、不動態化せず、電解研磨された。AgNO₃ 添加溶液中では、-0.2V vs. NHE より卑な電位で、アノード電流が流れている場合にも粗雑な Ag が置換析出した。

Ag アノードは、不動態を示さず溶解したが、溶液中の Sn^{2+} をアノード酸化した。また、ヨウ化カリウム含有溶液中では、アノード上に溶解度の小さい AgI が析出し、溶解の限界電流密度が小さかった。

Pt およびグラファイトアノードでは、酸素発生と同程度の +1.2V vs. NHE で、クエン酸イオンが酸化分解した。この反応が起こる電位は、 Sn^{2+} および I^- がアノード酸化される電位に比べて十分貴であった。したがって、実際の合金めっき浴中では、クエン酸の分解は無視できる。溶液中の Sn^{2+} は、グラファイト電極ではアノード酸化されたが、Pt 電極ではされなかった。

これらすべてのアノードにおいて、+0.4V vs. NHE より貴な電位で I^- がアノード酸化し、 I_3^- が生成した。 I_3^- は Sn^{2+} を化学酸化し、 Sn^{4+} が生成した。 Sn^{2+} をアノード酸化しない Pt 電極においても、化学酸化によって Sn^{4+} が生成した。

以上の結果から、アノードの電位が -0.2V vs. NHE より卑である場合には、Ag が置換析出すること、+0.4V vs. NHE より貴な場合には、 I^- のアノード酸化によって生成した I_3^- が Sn^{2+} を化学酸化し、 Sn^{4+} が生成することがわかった。したがって、ヨウ化物添加浴からの Sn-Ag 合金めっきにおいては、電位を -0.2V ~ +0.4V

vs. NHE に保つことができるような材料をアノードとして用いる必要がある。

(Received June 25, 1998 ; Accepted September 10, 1998)

本論文中的非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
電流密度	mA/cm^2	$1 \text{ mA}/\text{cm}^2 = 10 \text{ A}/\text{m}^2$

文 献

- 1) R. J. Klein Wassink ; Soldering in Electronics (American Electroplaters and Surface Finishers Soc., 1989)
- 2) J. S. Hwang ; Modern Solder Technology for Competitive Electronics Manufacturing (McGraw-Hill, 1996)
- 3) 竹本 正 ; まてりあ, **35**, 330 (1996)
- 4) I. V. Kadija, T. McCormic and J. A. Abys ; Proc. Sur /Fin 95 (American Electroplaters and Surface Finishers Soc., 1995)
- 5) 村田明彦 ; 平成 8 年度第 1 回表面物性研究会テキスト (表面技術協会関西支部, 1996)
- 6) M. Hansen and K. Anderko ; Constitution of Binary Alloys, p. 52 (McGraw-Hill, 1958)
- 7) 藤原 裕, 榎本英彦, 檜水洋介, 榎原泰栄子 ; 表面技術協会第 97 回講演大会要旨集, p. 95 (1998)
- 8) 藤原 裕, 榎本英彦, 榎原泰栄子, 船田清孝 ; 表面技術協会第 98 回講演大会要旨集, p. 58 (1998)
- 9) 井上博之, 山川宏二, 近藤哲也, 正木征史 ; 表面技術, **41**, 1178 (1990)
- 10) 新井 進, 渡辺 徹 ; 表面技術, **49**, 73 (1998)
- 11) T. Kondo, K. Obata, T. Takeuchi and S. Masaki ; Plat. and Surf. Fin., **85** (2), 51 (1998)
- 12) 藤原 裕, 榎本英彦, 畠 寛 ; 科学と工業, **65**, 134 (1991)
- 13) 小見 崇, 菊地理志, 山本 久 ; 表面技術, **40**, 562 (1989)
- 14) A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods (John Wiley and Sons, 1980)
- 15) A. Brenner ; Electrodeposition of Alloys, vol. 1, p. 80 (Academic Press, 1963)
- 16) 峰尾徳一, 古屋長一 ; 表面技術, **40**, 1037 (1989)