小特集 I. 環境規制と代替技術

非シアン浴からのスズ-銀合金めっき

新 井 進*

Tin-Silver Alloy Plating from Non-Cyanide Bath

Susumu ARAI*

Key Words : Pb-Free Solder Plating, Tin-Silver Alloy Plating, Non-Cyanide Bath

はんだの鉛フリー化に対応した表面処理技術の開発が進んでいる。本稿では、鉛フリーはんだめっきの候補と考えられるスズ-銀合金めっきを取り上げ、特に非シアン浴からのスズ-銀合金めっきについて解説する。

1. はじめに

スズ-鉛はんだは、エレクトロニクス実装、特にソルダーリングに欠かせない材料として現在用いられている。しかし、世界的に環境問題に対する意識が高揚し、様々な化学物質の規制が行われる中、人体に有害な鉛を規制または削減する動きがあり、はんだについても鉛を含まないはんだ（鉛フリーはんだ）の開発を含め、幾つかの対策が検討されている。鉛フリーはんだの開発においては、スズ-銀系、スズ-亜鉛系、スズ-ビスマス系などのスズ系合金はんだが中心に検討されているが、従来のスズ-鉛合金はんだよりも総合的に優れたはんだは、現在開発されていない。特に鉛フリーはんだはスズ-鉛はんだに比較してはんだぬれ性に劣る¹⁾。そこで、はんだぬれ性改善のため、低酸素雰囲気中におけるはんだ付性²⁾や実装する部品端子の表面処理が検討されている。現在、実装部品端子にはスズ-鉛はんだめっきが行われているケースが多く、鉛フリーはんだのはんだぬれ性向上の目的だけでなく、表面処理の鉛フリー化

の観点からも、鉛フリー表面処理技術が望まれている。

本文では鉛フリー表面処理の一つの選択枝と考えられるスズ-銀合金めっきについて述べる。特に環境問題への取組みという視点から非シアン浴からのスズ-銀合金めっきを取り上げ、著者らの検討しているピロリン酸-ヨウ化物浴のデータも示しながら解説する。

2. Sn-Ag 合金めっき浴

2.1 析出電位

合金めっきを行う場合、各金属の析出電位が接近している方が共析し易い。図1は Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ の標準酸化還元電位（標準析出電位）を示したものである。実際の析出電位は金属イオンの濃度などにより変わるが、おおよその目安にはなる。 Sn^{2+} と Pb^{2+} の標準析出電位の差は僅か10mVであり、 Sn^{2+} と Pb^{2+} からのスズ-鉛合金は共析し易いと言える。一方、 Sn^{2+} と Ag^+ の標準析出電位の差は、935mVと非常に大きく、単純なイオン種からのスズ-銀合金めっきは難しいと考えられる。従って、スズと銀の析出電位差を小さくするために、錯化剤の添加などを行うことが必要となる。

*長野県精密工業試験場（〒394-0000 長野県岡谷市9959）

Precision Technology Research Inst. of Nagano Pref.
(9959, Okaya-shi, Nagano 394-0000)

図1 Sn²⁺, Pb²⁺, Ag⁺の標準酸化還元電位

図2 スズ-銀2元系合金状態図

表1 公表されているスズ-銀合金めっき浴	
スズ-銀合金めっき浴	備 考
アルカリ浴 ^{3)~5)}	銀の錯化剤に5.5ジメチルヒダントインを含有する。
ピロリン酸-ヨウ化物浴 ^{6)~9)}	スズの錯化剤にピロリン酸、銀の錯化剤にヨウ化物を含有する。
グルコン酸-ヨウ化物浴 ¹⁰⁾	スズの錯化剤にグルコン酸、銀の錯化剤にヨウ化物を含有する。
ピロリン酸-アセチルシステイン浴 ¹¹⁾	スズの錯化剤にピロリン酸、銀の錯化剤にアセチルシステインを含有する。
クエン酸-ヨウ化物浴 ¹²⁾	スズの錯化剤にクエン酸、銀の錯化剤にヨウ化物を含有する。
酸性有機酸浴 ¹³⁾	有機酸を錯化剤とする。
アルカンスルホン酸浴 ¹⁴⁾	イオウ化合物を含む。
メルカプトアルカンカルボン酸浴およびメルカプトアルカンスルホン酸浴 ¹⁵⁾	

2. 2 公表されている非シアン系スズ-銀合金めっき浴

表1に本協会などで発表されたスズ-銀合金めっき浴を示す。スズが両性金属であることから浴を酸性またはアルカリ性にしてスズイオンを安定化させ、銀は錯イオン化して安定化させた浴や、スズおよび銀をそれぞれ錯イオン化して安定化させた浴などが発表されている。現在、市販品が入手できるようになってきている。

3. スズ-銀合金めっき膜

3. 1 組成

図2にスズ-銀2元系合金状態図を示す。スズ-銀合金はスズ-鉛合金と同じく共晶構造を持つ合金系であり、共晶組成はSn-3.8at%Ag(Sn-3.5wt%Ag)である。めっき膜の特性として溶融し易さを重視した場合、共晶組成付近のめっき組成が望ましいと考えられる。ほとんどのスズ-銀めっき浴はSn-3.5wt%Agの組成が得られるように開発されている。

3. 2 相構造

めっき法で合金を作製した場合、合金状態図とは異なる相が現れることがある。スズ-銀合金めっきについても、その相構造が報告されている^{16), 17)}。図3はピロリン酸-ヨウ化物から得られた合金膜のX線回折図形である。回折ピークの帰属から膜が図2に示したスズ-銀2元系状態図と同じくβ-Sn相とε(Ag₃Sn)相からできていることが分かる。このようにピロリン酸-ヨウ化物浴から電析したスズ-銀合金は鑄造したスズ-銀合金と同様な相構造を持つ。

3. 3 皮膜特性

3. 3. 1 溶融温度

図4にピロリン酸-ヨウ化物浴から得られたスズ-銀合金膜のDSC曲線を示す。比較のため鑄造したスズ-銀共晶合金のDSC曲線を併記した。

図3 電析したスズ-銀合金のX線回折図形

- (a) 銀：18.4wt%，(b) 銀：9.2wt%，
 (c) 銀：7.3wt%，(d) 銀：5.0wt%，
 (e) 銀：3.1wt%，(f) 銀：2.8wt%，
 (g) 銀：2.5wt%

図4 電析したスズ-銀合金のDSC曲線

電析したスズ-銀合金は、鑄造したスズ-銀合金と同様221℃で溶け始める。鉛フリーはんだめっきの候補の一つであるスズ-ビスマス合金めっきは、ビスマス含有量が多いと膜が脆くなるため、ビスマス含有量が5～10wt%のめっきが検討されている。この場合、スズ-ビスマス2元系状態図によれば溶け始め温度は約190～205℃となる。また、スズ-亜鉛合金めっきは共晶組成（Sn-8.8wt%Ag）で198℃で溶け始める¹⁸⁾。このようにスズ-銀合金めっきは他の鉛フリーはんだめっきと比較して溶融開始温度が高い。溶融開始温度を217℃まで下げられるスズ-銀-銅合金めっきが報告されている¹⁹⁾。

図5 電析したスズ-銀合金膜の組成とはんだ付性（ぬれ時間）の関係

3. 3. 2 はんだ付性

図5は、ピロリン酸-ヨウ化物浴から電析したスズ-銀合金めっきをメニスコグラフ法により評価し、組成とぬれ時間の関係を求めたものである。スズ-銀合金めっきは、共晶組成付近で最も短いぬれ時間を示す。これは皮膜の溶け易さがはんだ付性に影響したためと考えられる。スズ-銀合金めっきとスズ-鉛合金めっきのはんだぬれ性の比較⁹⁾や、熱処理後のはんだ付性についての報告がある^{9), 13)}。

3. 3. 3 密着性

ピロリン酸-ヨウ化物浴を用い、純銅板上に電析した種々の組成のスズ-銀めっきをJIS H 8504「めっきの密着性試験方法」により試験した。その結果、曲げ試験、粘着テープ試験、熱衝撃試験いずれの試験においてもはく離などは認められなかった。

3. 3. 4 耐ホイスカ性

ピロリン酸-ヨウ化物浴を用い、純銅板上に電析した種々の組成および厚さのスズ-銀めっきを50℃で放置試験した結果、1年以上経過してもホイスカの発生は認められなかった。

4. アノードの選択

合金めっきのアノードは、めっき合金と同じ合金が望ましいが、その使用が困難な場合、合金めっ

きの主成分金属が用いられ、それも困難な場合、不溶性陽極が用いられる²⁰⁾。スズ-銀合金陽極に関する詳細な検討結果はまだ発表されていないが、図2に示したようにスズ-銀合金は銀含有量75at%以下で金属スズ(β -Sn相)とスズ-銀金属間化合物(Ag_3Sn)の共晶構造を持ち、その溶解挙動について十分な検討が行われる必要がある。めっき合金の主成分であるスズを陽極に用いた場合、スズはめっき浴中に順調に溶解することがアノード分極測定やめっき液中のスズ濃度の測定から報告されている^{12), 21)}。しかしスズ-銀めっき浴では、通常析出電位が貴な銀がスズ陽極上に置換析出する。この置換めっき対策として、めっきを行わない時、めっき液を別の槽に移す方法などが提案されている²²⁾。不溶性陽極として白金や炭素を用いた場合、ピロリン酸-ヨウ化物浴のように銀の錯化剤として多量のヨウ化物を含む浴では、ヨウ化物イオン(I^-)が酸化されて I_3^- が生じ、めっき浴が不安定になる恐れがある¹²⁾。そこで、多量のヨウ化物を含むめっき浴の不溶性陽極として水素ガス拡散電極が提案されている¹²⁾。この陽極のアノード反応では、水素ガスが水素イオンに酸化される。アノードの選択は、用いるめっき浴の種類により異なると考えられるが、工業化のためには重要なポイントである。

5. スズ-銀合金めっきの応用

高密度実装技術では、バンプと呼ばれる接続用突起状電極をICチップに形成し、このバンプを介してICチップを基板に接合する技術の開発が精力的に行われている。バンプ材料には、現在スズ-鉛はんだが用いられることが多く、この分野においてもはんだの鉛フリー化は必要である。バンプ作製には蒸着法、スーパージョフィット法、めっき法などが用いられている。スズ-銀はんだバンプは、信頼性の面からスズ-鉛はんだバンプよりも優れていることが報告され²³⁾、現在大型コンピュータに実用されるなど、その用途が広がりつつある。最近このスズ-銀はんだバンプを電気めっき法により作製できることが報告されている^{24)~26)}。図6に電気めっき法により作製したス

図6 電気めっき法で作製したスズ-銀はんだバンプ

ズ-銀はんだバンプの外観を示す。

6. おわりに

現在のはんだの鉛フリー化は、関連学会において研究会が設けられ、その実現に向けて作業が進められている。鉛フリーはんだ合金の開発は、かなりやり尽くされた感があり、はんだの鉛フリー化実現のためにスズ-銀合金めっきを含め、はんだの鉛フリー化に対応した表面処理技術の更なる開発が切望されている。

(1997-12-11 受理)

文 献

- 1) 竹本 正, 宮崎 誠, 堀 茂徳, 島 俊典, 松縄 朗; 溶接学会全国大会講演概要第59集, p. 107 (1996)
- 2) 竹本 正, 平石 誠, 宮崎 誠, 松縄 朗, 大澤 義征; 溶接学会シンポジウム "Mate '96" 論文集, p. 237 (1996)
- 3) 伊勢立彦, 大原 誠, 湯浅 真, 関根 功, 葛島 俊夫; 表面技術協会第93回講演大会要旨集, p. 205 (1996)
- 4) 大原 誠, 伊勢立彦, 湯浅 真, 関根 功, 岸本 圭介; 表面技術協会第94回講演大会要旨集, p. 80 (1996)
- 5) 伊勢立彦, 大原 誠, 湯浅 真, 関根 功, 岸本 圭介; 表面技術協会第95回講演大会要旨集, p. 183 (1997)
- 6) 新井 進, 渡辺 徹; 表面技術協会第93回講演大会要旨集, p. 195 (1996)
- 7) 新井 進, 渡辺 徹; 表面技術協会第94回講演大

- 会要旨集, p. 83 (1996)
- 8) 近藤哲也, 小幡恵吾, 正木征史; 第94回講演大会要旨集, p. 81 (1996)
- 9) 近藤哲也, 小幡恵吾, 正木征史, 青木和博, 縄舟秀美; 第95回講演大会要旨集, p. 177 (1997)
- 10) 近藤哲也, 小幡恵吾, 正木征史, 青木和博, 縄舟秀美; 第96回講演大会要旨集, p. 146 (1997)
- 11) 近藤哲也, 小幡恵吾, 正木征史, 青木和博, 縄舟秀美; 第95回講演大会要旨集, p. 148 (1997)
- 12) 小見 崇, 藤原 裕, 榎原泰栄子, 道中 岳, 榎本英彦, 船田清孝; めっき技術, 10, 9 (1997)
- 13) 湯浅智志; ファインプレーティング専門部会例会テキスト, No.47, 1 (1997)
- 14) 大野寛二, 村松芳明, 土井香苗, 矢田佳彦; 特開平9-143786 (1997)
- 15) ギュンター・ヘルクロッツ, ブルッフケーベル, トーマスマンシュトラーセ, トーマス・フライ, ハナウ, カステルシュトラーセ, ヴォルフガング・ヘンベル, フリートベルゲ, シュトロールシュトラーセ; 特開平7-252864 (1995)
- 16) 田辺良美, 長谷川直也, 小高 実; 金属表面技術, 34, 452 (1983)
- 17) 新井 進, 渡辺 徹; 日本金属学会誌, 60, 1149 (1996)
- 18) 縄舟秀美, 池田一輝, 水本省三, 武内孝夫, 青木和博; 表面技術, 48, 1007 (1997)
- 19) 新井 進; 表面技術協会第94回講演大会要旨集, p. 85 (1996)
- 20) 石原祥江, 加瀬敬年, 齋藤いほえ, 鈴木昭一, 矢部 賢共著; めっきの基礎, pp. 133-134 (槇書店, 1994)
- 21) 新井 進, 藤沢美世子, 清沢裕一; 表面技術協会第96回講演大会要旨集, p. 37 (1997)
- 22) 矢田佳彦; 鍍金の世界, 30, (11), 30 (1997)
- 23) M. Harada, R. Satoh; *IEEE Trans. Component, Hybrids, Manuf., Tech.*, 13, 736 (1990)
- 24) 新井 進; 溶接学会シンポジウム“Mate'97”論文集, p. 59 (1997)
- 25) 新井 進; 表面技術協会第96回講演大会要旨集, p. 39 (1997)
- 26) 新井 進; 日本電子材料技術協会第34回秋期講演大会概要集, p. 62 (1997)
- ~~~~~