L-酒石酸錯体浴からのスズ-銀合金めっき

縄舟秀美*, 池田一輝*, 北村浩司*, 水本省三*,
武内孝夫**, 青木和博***

Sn-Ag Alloy Electrodeposition from L-Tartrate Complex Bath

Hidemi NAWAFUNE*, Kazuki IKEDA*, Hiroshi KITAMURA*,
Shozo MIZUMOTO*, Takao TAKEUCHI** and Kazuhiro AOKI***

Electrodeposited tin-silver alloys show promise as lead-free alternatives to solder coating. Eutectic tin-silver alloy film was deposited at 2~3A/dm², 25°C, and pH 8 using the following bath composition : 0.19M SnCl₂, 0.01M CH₃COOAg, 1.0M L-tartaric acid, and 0.2M N-acetyl-L-cysteine. The presence of N-acetyl-L-cysteine markedly promoted silver deposition over a noble potential range.

The eutectic tin-silver alloy film consisted of β-Sn and ε (Ag₃Sn) phases, and its solidus temperature was 221°C. An intermetallic compound layer (Cu₆Sn₅) was formed at the interface of the alloy film and copper substrate in heat treatment, forming a Sn-Ag-Cu ternary eutectic (m. p. 217°C) with reactions of Cu₆Sn₅ and ε (Ag₃Sn) phases.

Key Words : Pb-Free Solder Plating, Sn-Ag Alloy, L-Tartrate Complex Bath, N-Acetyl-L-Cysteine

1. 緒 言

人体・環境への鉛の有毒性¹⁾が再認識されるようになり、鉛フリーはんだ接合およびこれに対応するめっきプロセスが要望されるようになってきた。スズ-銀合金の共晶組成はスズ96.2mol% (96.5wt%) であり、銀含有率が僅か3.8mol% (3.5wt%) において221°Cの共晶温度を示す。スズ-銀合金は、銀が高価であり、共晶スズ-鉛合金に比べ高い接合温度が必要になるが、接合強度や耐熱疲労特性が優れていることから、特に車載部品や種々のポータブル型電子機器部品の接合における有力な候補の一つである²⁾。このような、鉛フリーはんだ材料の開発動向に対応すべく、はんだ接合性の付与を目的としたスズ-銀合金めっきが研究開発されつつある。

スズ-銀合金めっきでは、銀の標準電極電位 (Ag⁺ + e⁻ → Ag, E⁰ = 0.763V) がスズのそれ (Sn²⁺ + 2e⁻ → Sn, E⁰ = -0.138V) に比べ極めて貴であることから、Ag⁺ に対する強力な錯化剤を含むめっき浴が必須である。現在、ピロリン酸塩を基本成分とし、大量のKIによりAg⁺を錯化させるピロリン酸スズ(Ⅱ)浴を中心に研究開発されている^{3), 4)}。しかし、この錯体浴を

Table 1 Basic bath composition and plating condition.

SnCl ₂	0.1924mol/L
CH ₃ COOAg	0.0076mol/L
L-tartaric acid	1.0mol/L
pH	8
Temperature	25 °C

使用した場合においても、銀の優先析出、スズ-銀合金アノードおよびめっき皮膜への銀の置換析出が起こりやすい。また、不溶性アノードを使用した場合には、アノードにおけるI₂の形成、Sn²⁺の酸化などが生じ、基本的に浴の経時安定性に問題がある。この浴系を工業化するためには、I⁻のアノード酸化を防ぐための隔膜を設置した電解槽の使用⁵⁾、またはKIに代わるAg⁺の錯化剤の検討⁶⁾が必須である。また、Sn²⁺およびAg⁺の排水処理の他にリン規制との関連を考慮する必要がある。

本研究では、L-酒石酸を錯化剤に、N-Acetyl-L-Cysteineを添加剤とする浴について、スズ-銀共晶組成の皮膜を得るためのめっき条件を確立するとともに、析出皮膜の結晶構造および融解特性を検討した。

2. 実験方法

2. 1 基本めっき条件および析出皮膜の組成分析

基本浴の組成およびめっき条件を表1に示す。浴中のAg⁺のモル濃度比Ag⁺/(Sn²⁺ + Ag⁺)は3.8mol%とした。基本浴に添加剤としてN-Acetyl-L-Cysteineを加え、その作用機構を検討した。素地として白金板および銅板 (25×25×0.3mm)を用い、スターラーかく拌

* 甲南大学 理学部 (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1)
Fac. of Sci., Konan Univ. (8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

** ㈱大和化成研究所 (〒674-0093 兵庫県明石市二見町南二見21-8)
DAIWA FINE CHEMICALS Co., Ltd. (21-8, Minami-futami, Futami-cho, Akashi-shi, Hyogo 674-0093)

*** 石原薬品㈱ (〒652-0806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5-26)
ISHIHARA Chemical Co., Ltd. (5-26, Nishi-yanagihara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652-0806)

下において電気量80C（厚さ約 $5\mu\text{m}$ ）のめっきを行った。析出皮膜は硝酸と硫酸の混酸に溶解後、高周波プラズマ発光分光分析によりスズおよび銀イオン濃度を測定することにより、皮膜組成を算出した。

2. 2 部分カソード分極曲線の測定

部分カソード分極曲線は、測定溶液にあらかじめ窒素ガスを通じて溶存酸素を除去し、窒素雰囲気において定電位電解法により測定した。作動極には直径2mm、長さ15mmの白金円柱電極を使用した。対極には白金線、参照電極には銀-塩化銀電極（3.3mol/L KCl）を使用した。所定電位において所定電気量の電解により析出した皮膜を、硝酸と硫酸の混酸により溶解後、高周波プラズマ発光分光分析によりスズおよび銀イオンを定量し、この定量値から部分分極曲線を作成した。なお、本論文内の電極電位Eの値は上記の参照電極の電位を基準とした値である。

2. 3 析出皮膜の表面形態、結晶構造および融解特性

析出皮膜の表面形態は走査型電子顕微鏡により観察し、結晶構造はX線回折法（CuK α ）により調べた。ステンレス鋼板を素地とし、共晶組成を有する厚さ約 $20\mu\text{m}$ のスズ-銀合金めっきを施し、ステンレス鋼板から機械的にはく離した皮膜の融点を示差走査熱量計（DSC）により、昇温速度 2 K/min で測定した。また、銅板および $5\mu\text{m}$ の電気ニッケルめっきをした銅板の2種類の素地について、共晶組成を有する厚さ約 $20\mu\text{m}$ のスズ-銀合金めっきを施し、素地と共にパンチで打ち抜いたものを試料として同様に融点を測定し、融解特性に及ぼす素地の影響を調べた。また、融解特性に及ぼす素地の影響については、めっき試料の断面をEDSにより深さ方向に線分析することにより、素地との相互作用を調べた。

3. 実験結果

3. 1 銀共析に及ぼす N-Acetyl-L-Cysteine の影響

析出皮膜の銀含量およびその電流密度依存性に及ぼす N-Acetyl-L-Cysteine の影響を図1に示す。N-Acetyl-L-Cysteine 無添加浴からは、優先析出すると考えられる銀が 1 A/dm^2 以下の低電流密度においてほとんど析出せず、特異な銀の析出挙動および電流密度依存性が認められた。Sn $^{2+}$ およびAg $^{+}$ のL-酒石酸錯体の安定度定数（対数値） $^{7)}$ が、それぞれ、 $K_1\ 5.2$ 、 $\beta_2\ 9.91$ および $K_1 < 2.0$ であることから、これらの錯体の安定度定数から特異な銀の析出挙動を説明することはできない。基本浴にAg $^{+}$ の錯化剤となりうる N-Acetyl-L-Cysteine を添加した浴では、比較的低電流密度領域においても銀の共析が認められるようになり、添加量の増大に伴う銀共析量の増大が認められた。このように、N-Acetyl-L-Cysteine 0.2mol/Lの添加により、析出皮膜の銀含量に及ぼす電流密度依存性が小さくなること

Fig. 1 Effect of current density and N-Acetyl-L-Cysteine concentration on Ag content in deposits.

N-Acetyl-L-Cysteine (mol/L)
○ 0, △ 0.05, □ 0.1, ◇ 0.2

Fig. 2 SEM images of Sn-Ag alloy films ($5\mu\text{m}$ thick).

(a) without N-Acetyl-L-Cysteine
(b) 0.2mol/L

がわかった。また、N-Acetyl-L-Cysteine の添加により、析出皮膜の表面形態は平滑で密となった（図2）。

部分カソード分極曲線に及ぼす N-Acetyl-L-Cysteine の影響を図3に示す。N-Acetyl-L-Cysteine の添加の有無と関係なく、カソード分極の増大に伴い、全電流 i_{net} 、スズ析出の部分電流 i_{Sn} 、銀析出の部分電流 i_{Ag} 、および i_{net} から $(i_{\text{Sn}} + i_{\text{Ag}})$ を差し引いた副反応の部分電流 i_{sub} が増大した。N-Acetyl-L-Cysteine の添加により、 -1000mV よりも貴な電位において銀析出が促進され、図1に示した析出皮膜の銀含量およびその電流密度依存性に及ぼす N-Acetyl-L-Cysteine の影響との対応が認められた。また、N-Acetyl-L-Cysteine の添加により、銀共析が可能となる電位領域における i_{sub} が増大する。この電位領域における i_{sub} は、水素ガスの発生が主であるものと考えられ、カソード表面からの水素ガスの発生に伴う電極界面における pH の上昇も、銀共析の一因となっているものと考えられる。

Fig. 3 Effect of N-Acetyl-L-Cysteine on partial cathodic polarization.

● i_{net} ○ i_{Sn} △ i_{Ag} ◇ i_{sub}

N-Acetyl-L-Cysteine 添加浴においても -800mV よりも貴な電位では銀が析出せず、一般の銀合金めっき浴と比べ特異な銀の析出挙動といえる。また、銀の析出電位が非常に卑な電位であることから、めっき後の析出皮膜を電流遮断時に浴中に浸漬した場合においても、銀の置換析出が認められないことから、極めて複雑で安定な錯体を形成している可能性がある。

3. 2 析出皮膜の融解特性および結晶構造

表1に示した基本浴の SnCl_2 を 0.19mol/L 、 CH_3COOAg を 0.01mol/L とし、N-Acetyl-L-Cysteine 0.2mol/L を添加した浴から、電流密度 2A/dm^2 において析出した厚さ $20\mu\text{m}$ の共晶組成を有するスズ-銀皮膜のDSC曲線を図4に示す。皮膜単独（ステンレス鋼素地から皮膜を機械的にはく離したもの）およびニッケルめっき上の皮膜は、スズ-銀合金の共晶温度である 221°C 付近で融解し、鑄造により作製した共晶合金の融点と一致していた。しかし、銅素地上の皮膜では、析出皮膜の厚さが薄い ($5\mu\text{m}$) 場合には、 216.3°C において融解した。析出皮膜の厚さが厚い場合には、 216.7°C および 217.9°C に2つの吸熱ピークが観察された。スズ-銀合金に少量の銅を添加すると共晶点がずれ、 $\text{Sn-4.7\%Ag-1.7\%Cu}$ において共晶が現れ融点が約 217°C まで下がる事が知られている⁹⁾。上述の銅素地上の皮膜の融点は、スズ-銀-銅合金の共晶温度にほぼ等しい。

銅素地上のスズ-銀共晶組成の皮膜の、熱処理（共晶温度よりも低い 180°C において2h加熱、 250°C において10minリフロー）に伴う構造変化をX線回折法により調べた結果を図5に示す。熱処理前の試料には、 $\beta\text{-Sn}$ 相と、 $2\theta = 40^\circ$ 付近に ϵ 相 (Ag_3Sn) に帰属すると考えられる微弱な回折ピークが観察されたことから⁹⁾、

Fig. 4 DSC charts of eutectic Sn-Ag alloy films ($20\mu\text{m}$ thick).

本研究で得られたスズ-銀共晶組成の皮膜は、 $\beta\text{-Sn}$ 相と ϵ 相 (Ag_3Sn) の共晶構造であるものと考えられる。 180°C 、2hの熱処理後の試料では、 $\beta\text{-Sn}$ 相と ϵ 相 (Ag_3Sn) の他に、素地の銅とスズとの相互拡散によって生成した Cu_6Sn_5 に帰属する回折ピークが観察された。また、 250°C においてリフローした試料では、 ϵ 相 (Ag_3Sn) および Cu_6Sn_5 の回折ピークがよりシャープになり、これらの結晶の成長が示唆された。銅素地上の皮膜の融点が約 217°C まで低下したのは、素地である銅と皮膜の相互拡散により、スズ-銀-銅三元合金が形成

Fig. 5 Changes in XRD patterns of Sn-Ag alloy films on copper substrate with heat-treatment.

○ Sn △ Cu □ Ag_3Sn ● Cu_6Sn_5

されたことに起因している。

4. 考察

4.1 銀の電析機構

N-Acetyl-L-Cysteine 無添加浴からは、 1 A/dm^2 以下の低電流密度において銀がほとんど析出せず、N-Acetyl-L-Cysteine を添加することにより、比較的低い電流密度領域においても銀の共析が認められるようになった。

表1に示した基本めっき浴の作製において、 SnCl_2 の代わりに SnSO_4 を使用した場合、 CH_3COOAg を添加した時点で Ag が遊離析出し、建浴することができなかった。この現象は以下に示す SnCl_2 の構造に由来するものと考察した。 Sn^{2+} は共有結合性の大きい化合物を作る傾向があり、配位数3, 4, 6の錯体を形成することが知られている。 SnCl_2 結晶中には Sn-Cl-Sn-Cl の鎖構造があり、 Sn^{2+} は3個の Cl^- と三角錐 (Ψ -四面体) 状に結合している¹⁰⁾。この単核三角錐構造の SnCl_3^- は軟らかい Lewis 塩基として作用することができるので、軟らかい Lewis 酸である Ag^+ と反応して、共有結合性の強い化合物が形成される。N-Acetyl-L-Cysteine の添加に伴い、低電流密度領域において銀が共析するのは、 Ag^+ と N-Acetyl-L-Cysteine の間に新たな錯形成が生じ、この錯体からの銀の析出に起因しているものと考えられる。

4.2 銅素地上のスズ-銀共晶合金皮膜の融解特性

本研究により得られた共晶組成を有するスズ-銀合金は、スズ-銀合金の共晶温度である 221°C 付近で融解し、鑄造により作製した共晶合金の融点と一致していた。しかし、銅素地上の皮膜 (厚さ $5 \mu\text{m}$) は、 216.3°C において融解した。これは図4および図5に示した析出皮膜の DSC 曲線および X 線回折パターンから類推されるように、素地である銅と皮膜の相互拡散によりスズ-銀-銅三元合金が形成されたことに起因するものと考えられる。

Fig. 6 Changes in EDS profiles of Sn-Ag film on copper substrate with heat-treatment.

素地である銅と皮膜の相互拡散を確認するため、熱処理前後の試料断面を EDS により深さ方向に線分析した。EDS 測定用試料は、銅張積層板 (FR-4) にスズ-銀合金めっきを行い (一部は熱処理)、裏面よりカッターナイフで表層の銅箔近くまでスリットを入れて、液体窒素中で破断し、破断面を研磨、0.5% 硝酸/メタノール溶液中で 10s エッチング後、金を蒸着することにより作製した。EDS 線分析の結果を図6に示す。熱処理前の試料では、 ϵ 相 (Ag_3Sn) が β -Sn 相マトリックス中に均一に分散し、素地である銅と皮膜の界面に反応層の形成が認められなかった。しかし、試料を融点よりもかなり低い 180°C で 12h 熱処理した場合には、銅素地と皮膜の界面に反応層の形成が認められた。銅素地と皮膜の界面には Cu_6Sn_5 に相当する組成の、厚さ約 $1 \mu\text{m}$ の合金層の形成が認められた。この合金層については、 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ の 2 層構造を有し、銅素地側の Cu_3Sn 層は比較的薄いことが報告されている¹¹⁾。図5に示した熱処理後の皮膜の X 線回折パターンにおいても、 Cu_6Sn_5 に帰属する回折ピークは確認できなかった。 Cu_6Sn_5 層と Sn-Ag 層の界面において、銀濃度の増大が認められた。この合金層の厚さは約 $0.5 \mu\text{m}$ であり、 Cu_6Sn_5 層と ϵ 相 (Ag_3Sn) の間で形成された Sn-Ag-Cu 三元合金層と考えられる。

5. 結言

酒石酸錯体浴からのスズ-銀合金めっきについて、共

晶組成の皮膜を得るためのめっき条件を確立するとともに、析出皮膜の結晶構造および融解特性について検討し、以下の結論を得た。

塩化スズ (II) 0.19mol/L, 酢酸銀 0.01mol/L, L-酒石酸 1.0mol/L, N-Acetyl-L-Cysteine 0.2mol/L からなるめっき浴 (pH 8, 25°C) から、電流密度 2 A/dm² 以上において、共晶組成を有するスズ-銀合金皮膜が得られた。部分カソード分極曲線の測定結果から、N-Acetyl-L-Cysteine の添加により -1000mV よりも貴な電位における銀の析出が促進され、銀含量の電流密度依存性が小さくなることがわかった。しかし、N-Acetyl-L-Cysteine 添加浴においても -800mV よりも貴な電位では銀が析出せず、一般のスズ-銀合金めっき浴で見られる銀の優先析出は、この浴では見られず、その意味では特異な銀の析出挙動を示すことがわかった。

共晶組成を有する皮膜 (ステンレス鋼素地から皮膜を機械的にはく離したもの) およびニッケルめっき上の皮膜は、スズ-銀合金の共晶温度である 221°C 付近で融解したが、銅素地上の皮膜は徐々に加熱するとき 217°C 付近で融解した。皮膜は、 β -Sn 相と ϵ 相 (Ag₃Sn) からなる共晶構造であり、銅素地上の皮膜を 180°C, 2 h 熱処理することにより、 β -Sn 相と ϵ 相 (Ag₃Sn) の他に素地の銅とスズとの相互拡散による Cu₆Sn₅ 相の形成が認められた。EDS による断面の深さ方向の線分

析の結果、Cu₆Sn₅ 相と合金皮膜との界面に銀濃度の増大が認められたことから、銅素地上の皮膜の融点が若干低い値を示したのは、Cu₆Sn₅ 層と ϵ 相 (Ag₃Sn) から Sn-Ag-Cu 三元合金が形成されたことに起因しているものと考えられる。

(Received February 16, 1998; Accepted April 16, 1998)

文 献

- 1) National Research Council 編; 環境汚染物質の生体への影響 10. 鉛 (東京化学同人, 1977)
- 2) 菅沼克昭; 回路実装学会誌, 12, 83 (1997)
- 3) S. Arai, T. Watanabe; *DENKI KAGAKU*, 65, 1097 (1997)
- 4) T. Kondo, K. Obata, S. Masaki; *Plating and Surface Finishing*, in press (1998)
- 5) 小見 崇, 藤原 裕, 檜原泰栄子, 道中 岳, 榎本英彦, 船田清孝; めっき技術 (電気鍍金研究会会誌), 10, (9), 9 (1997)
- 6) 近藤哲也, 小幡恵吾, 正木征史, 青木和博, 縄舟秀美; 表面技術協会第96回講演大会要旨集, p. 148 (1997)
- 7) L. G. Sillen; *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* (1964), Supplement No. 1 (The Chemical Society, London, 1971)
- 8) C. M. Miller, I. E. Anderson, J. F. Smith; *J. Electron. Mater.*, 23, 595 (1994)
- 9) JCPDS カード; 44-1300
- 10) 山田祥一郎; 配位化合物の構造, p. 21 (化学同人, 1980)
- 11) 菅沼克昭, 中村義一; 日本金属学会誌, 59, 1299 (1995)