小特集 I. 複合めっきの最新動向

銀超微粒子複合めっきによるスズ-銀合金皮膜の作製と
鉛フリーはんだめっきへの応用

藤原 裕*, 榎本 英彦*

Preparation of Sn-Ag Alloy Films by Composite Plating of Ag Nanoparticles
and Their Application to Pb-Free Solder Plating

Yutaka FUJIWARA* and Hidehiko ENOMOTO*

Key Words : Ag Nanoparticles, Composite Plating, Pb-Free Soldering, Eutectic Structure

鉛フリーはんだめっきとして期待されるスズ-銀合金めっき皮膜を得るための新しい方法として、銀超微粒子が懸濁したスズめっき浴からの複合めっきについて解説する。

1. はじめに

めっき液中に懸濁させた粉体をめっき皮膜に共析させる複合めっきの研究は、基礎・応用の両面から数多く行われてきた¹⁾。今日実用化されている複合めっきにおける金属皮膜/分散粒子の組み合わせは多岐にわたっており、それぞれの優れた皮膜特性を生かした用途が着実に拡大している。

研究あるいは実用化されている複合めっきの大部分は、非金属粒子、特に化学的・熱的に安定なセラミックス微粒子を複合させたものであるが、水溶液からの電析が困難な金属を構成元素とする合金皮膜を金属/金属複合めっきとして得る手法も報告されている。防食能に優れた亜鉛/アルミニウム粉末複合めっき²⁾はその代表例である。またコバルト/(CrAlY 合金粉末)複合めっき³⁾、ニッケル/アルミニウム粉末複合⁴⁾めっきなど、金属/金属複合めっき皮膜を形成した後、熱処理を施して金属間化合物を形成させ、耐熱合金皮膜

を得る方法も提案されている。一方、金属のような導電性の粒子を用いた複合めっきは、樹枝状晶や多孔質の皮膜になりやすいという問題点も指摘されている⁵⁾。

本稿で述べるスズ/銀超微粒子複合めっきは、金属/金属複合めっきではあるが、① 分散金属粒子がめっき液中で自然生成している、② マトリックスのスズと分散粒子である銀との金属間化合物が熱処理なしで形成される、などの点でまったく新規なプロセスであると考えられる。以下の節では、まずこの複合めっきプロセスの開発の背景となった鉛フリーはんだめっきの現状について概説し、次いで銀超微粒子分散めっき液およびそれから得られるめっき皮膜について解説する。

2. 鉛フリーはんだめっき

近年、廃棄された電子機器からの鉛汚染が問題視されるようになり、鉛フリーはんだの開発と実用化が進められている。すでに業界からは日本電子工業振興協会が、エレクトロニクス実装学会と共同して「鉛フリーはんだロードマップ」^{6)~8)}をまとめており、国レベルでも NEDO の「鉛フリーはんだ規格化のための研究開発」が行われて

* 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 Technical Research Institute (1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536-8553)

いる⁹⁾。これらのプロジェクトを通して、いくつかのスズ系合金が鉛フリーはんだとして提案されているが、スズ-銀系はんだは有力な候補のひとつである¹⁰⁾。スズ-銀合金は、銀含有率 3.5 wt% (3.8 at%) が共晶組成で、組織は β -Sn/Ag₃Sn 共晶、共晶温度は 221°C である。スズ-銀系はんだは、はんだ付け温度を従来のスズ-鉛共晶はんだより高くする必要があるが、機械的特性が優れている¹⁰⁾。

一方、はんだ接合箇所には可融性皮膜のめっきを施すことによってはんだ付け性が付与される場合が多い¹¹⁾。スズ-鉛はんだ接合箇所への可融性皮膜としてスズ-鉛合金めっきが施されてきたのと同様に、スズ-銀系はんだに対してはスズ-銀合金めっきが有効であると考えられる。しかし、銀の標準電極電位がスズに比べて著しく貴であるため、スズ-銀合金めっき浴の開発に際しては、 Ag^+ イオンに選択的かつ強く配位する錯化剤の探索が重要である。すでに、 Ag^+ イオンに対する錯化剤として高濃度のヨウ化物を添加したピロリン酸-ヨウ化物浴が提案されている^{12),13)}。しかし、このような錯体浴においても、溶性スズアノードへの銀の置換析出、不溶性アノードにおける Sn^{2+} イオンおよびヨウ化物イオンの酸化など、連続操業時の浴の安定性に問題が残されている¹⁴⁾。

筆者らは、ヨウ化物添加浴に代わるスズ-銀合金めっき浴の開発の過程で、金属銀超微粒子が自然に生成しためっき液を用いるスズ/銀複合めっき法を見出した。さらに、得られるスズ-銀合金めっき皮膜が可融性鉛フリーはんだ皮膜として適用し得ることを明らかにした。以下、この複合めっき液および得られるめっき皮膜について解説する。

3. スズ/金属銀超微粒子複合めっき液^{15),16)}

ピロリン酸-スズ錯イオン溶液と硝酸銀溶液を混合すると、もとの溶液がいずれも無色であるにもかかわらず、黒褐色の溶液が得られる。この溶液には、2 週間以上放置した後も沈殿が生成せず、分離も起こらない。黒褐色の成分はろ紙および孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターではろ別され

図1 黒褐色溶液の24時間透析後のチューブ外液のスズ(●)および銀(○)濃度
透析チューブ内液の初期濃度: SnSO_4 0.1 M, AgNO_3 0.01~0.05 M, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.2 M

ないが、名目開口径 2.4 nm の透析用セルロースチューブをまったく透過しない。したがって、黒褐色の成分は、吸光度の大きい低分子の錯イオンではなく、2.4 nm 以上の大きさの高分子または固体微粒子である。筆者らは、この黒褐色の成分が金属銀超微粒子であることを、セルロースチューブを使った透析実験および透析液、透析残留物の分析によって明らかにした。

黒褐色の電解液 10 mL をセルロースチューブに入れ、それを 90 mL の蒸留水に浸漬して緩くスターラかく拌し、24 時間放置した。この操作の後のチューブ外液のスズおよび銀濃度を図1に示す。この操作によって黒褐色の成分はチューブ外にまったく漏出しなかったが、透析チューブ内外の低分子量成分の濃度は平衡し、10 倍に希釈されていると考えられる。スズ濃度は、 AgNO_3 濃度が低い場合にはチューブ内外で完全に平衡に達しており、 AgNO_3 濃度が高い場合にも大部分がチューブ外に漏出している。それに対して、銀はまったくチューブを透過していない。これは、黒褐色の液中で銀が 2.4 nm 以上の大きさの高分子または固体微粒子として存在していること、それに対して、スズは低分子量の錯イオン、おそらく $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ として¹⁷⁾ 存在していることを示している。

次に、透析チューブ外の蒸留水を頻繁に交換して48時間透析し、低分子量成分をチューブ内から完全に除き、チューブ内の残留物を真空乾燥した。乾燥残留物をSEM/EDX法で元素分析した結果、銀が主成分であり、酸素、リン、カリウムがわずかに含まれていたが、スズはまったく検出されなかった。また図2に透過型電子顕微鏡(TEM)写真と電子線回折パターンを示すように、残留物は数nm～十数nmの金属銀微粒子であることがわかった。

以上の結果から、黒褐色の液は、ピロリン酸スズ(II)錯イオン溶液に数nm～十数nmの粒径の金属銀超微粒子が分散したものであり、銀超微粒子が着色成分であることが明らかになった。溶液中に低分子量の Ag^+ 錯イオンはまったく存在していない。金属銀超微粒子は、 Sn^{2+} イオンと Ag^+ イオンとの急速な酸化還元反応によって生成し、ピロリン酸イオンの吸着によって安定化しているものと考えられる。

4. 複合めっき法によるスズ-銀合金皮膜

4.1 めっき皮膜の合金組成

銀超微粒子分散液からの電析における電流効率とめっき皮膜のAg含有率に及ぼすpHの影響を図3に示す¹⁸⁾。pH 10.5以上では水酸化スズの沈殿が生じるが、pH 10以下では黒褐色の溶液は安定である。溶液のpHが5以下の場合にはスズのみが電析するが、pH 7～9の範囲では3 wt%以上のAgが共析している。Snのみが Sn^{2+} イオンから電析しているとして求めた電流効率は50～80%の範囲である。

ハルセル試験におけるカソード上のめっき皮膜の組成分布を図4に示す¹⁵⁾。 SnSO_4 0.1M, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.2M, AgNO_3 添加量 0.01M, pH 8の溶液にポリエチレングリコール#6000を1.0g/L添加することによって、ハルセルカソード全体で、銀含有率が約4 wt%で共晶組成に近い、均一な組成のめっき皮膜が得られている。また、ハルセルカソードの広い範囲で、めっき皮膜はち密で白色無光沢の外観を示す。めっき浴には Ag^+ イオンではなく金属銀超微粒子が含まれているの

図2 めっき液中の銀超微粒子のTEM写真と電子線回折パターン

図3 電流効率とめっき皮膜の銀含有率に及ぼすpHの影響

SnSO_4 0.1M, AgNO_3 0.01M, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.2M, ポリエチレングリコール#6000 1g/L, 10mA/cm²

で、銀は電析したスズマトリックス中に取り込まれているものと考えられる。貴な成分である銀の共析が電析によるものではないことと対応して、低電流密度側での銀の優先析出は認められない。逆に、1mA/cm²以下の極端な低電流密度では、銀は共析しないことが確認されている¹⁶⁾。

図4 ハルセル試験におけるめっき皮膜の銀含有率分布

SnSO₄ 0.1M, AgNO₃ 0.01M, K₄P₂O₇ 0.2M, ポリエチレングリコール#6000 1 g/L, 0.5A

▲：やけ, △：白色無光沢, ○：白色光沢

4.2 結晶構造と微細組織

めっき皮膜(銀含有率約4 wt%)のX線回折パターンを図5に示す¹⁶⁾。すべての回折ピークは、 β -Sn(JCPDSカード, 4-673)またはAg₃Sn(JCPDSカード, 4-800)に帰属される。スズ-銀系の平衡状態図¹⁹⁾に現れるふたつの金属間化合物, Ag₄SnおよびAg₃SnのX線回折パターンのみによる同定は困難であるが, 回折ピーク角度をステップスキャン法による測定で精密に決定し, その測定値から求めた格子定数は β -SnとAg₃Snに良く一致している²⁰⁾。この試料は“スズ/銀複合めっき皮膜”であるにもかかわらず, 平衡状態図から予想される相から構成され, X線回折からは単体の銀は認められない。

めっき皮膜中の銀粒子の消失は以下の機構によると思われる。すなわち, ① 金属銀超微粒子はカソードに吸着し, スズめっき皮膜中に取り込まれる。② 皮膜中に取り込まれた銀微粒子に導電性があるため, 銀微粒子上へもスズが析出する。③ また, スズは銀に固溶するので, 原子レベルではスズと銀との間で位置交換, 再配置が起こる²¹⁾。④ さらに, 銀の粒径がnmオーダー, すなわち数原子から十数原子オーダーであるため, スズ/銀界面での原子再配置が銀微粒子内部の全

図5 スズ-銀合金皮膜のX線回折パターン
●: Ag₃Sn, Sn: β -Sn, Cu: 銅素地

体におよび, めっき皮膜中の銀は消失して安定相であるAg₃Snが生成したものと考えられる。なお, めっき液中の超微粒子には銀以外にリン, カリウム, 酸素が含まれていること, および銀が共析し始めるpH(pH>6, 図3)がピロリン酸の第3段解離定数(pK_{a3}=5.4²²⁾)に近いことから, 銀の共析の初期段階としての超微粒子のカソード吸着は, ピロリン酸の解離にともなう銀超微粒子表面への錯形成と関連していることが示唆される。

めっき皮膜断面のSEM写真およびEPMAによるスズと銀の元素マッピング像を図6に示す。SEM写真にはクラックなどは見られず, めっき皮膜がち密であることがわかる。銀は, 素地界面からめっき皮膜表面まで, めっき皮膜全体に分布している。しかし, 銀含有率には揺らぎが認められ, 銅素地との界面付近およびランダムな場所に粒状の銀リッチな領域が存在する。

SEMでは結晶組織ははっきりとは見られないが, TEMによって結晶組織が明瞭に観察される(図7)¹⁶⁾。低倍率像の正方形の領域は β -Snの結晶粒に対応し, 粒内には, Ag₃Snであると考えられる多数の微細粒子が認められる。高倍率像から, これらの微細粒子は10~100nmの棒状または球状の粒子であることがわかる。スズ-銀共晶合金の徐冷組織では, 数百nmのAg₃Sn粒子が粗大な β -Sn粒内で網目状に分布していることが知られている²³⁾。銀超微粒子複合めっき皮膜にお

図6 スズ-銀合金皮膜断面の SEM 写真と
EPMA 面分析結果

図7 スズ-銀合金皮膜の TEM 写真

いても溶製合金と同様に、 β -Sn 粒内に微細な Ag_3Sn 粒子が分散していると考えられる。しかし、 Ag_3Sn 粒子径は小さく、その分布は一様で網目状の分布は見られない。一方めっき液中の金属銀超微粒子と比較すると、めっき皮膜中の Ag_3Sn の粒子径は約一桁大きい。

4. 3 鉛フリーはんだめっきとしての皮膜特性

スズ/銀複合めっき皮膜をスズ-銀系はんだ接合箇所の可融性皮膜として用いるためには、①共晶温度で融解すること、②スズ-銀系はんだへの濡れが速く、良好であること、③接合強度を低下させないこと、などが要求される。

素地からはく離しためっき皮膜の DSC 曲線を図 8 に示す¹⁶⁾。めっき皮膜の融解に対応する吸熱ピークが 221°C に認められる。これは、スズ-銀系の共晶温度と等しく、めっき皮膜の構成相が平衡状態図から予想されるとおり β -Sn と Ag_3Sn であったことと対応している。

スズ/銀複合めっき皮膜のスズ-銀共晶はんだに対する濡れ性をメニスコグラフ法によって検討した¹⁸⁾。その結果、ゼロクロスタイムは 1 秒程度

図8 スズ-銀合金皮膜の DSC 曲線

であり、2 秒以内に 4 mN/cm 以上の最大濡れ力に達した。これは、熔融スズ-銀はんだの接触角が、1 秒程度で 90° まで低下し、2 秒以内に十分小さい(ほぼゼロ度に近い)値に達していることを示しており、はんだ濡れ性が良好であることがわかった。

スズ/銀複合めっき皮膜の加熱・融解・再凝固後

の微細組織は、はんだ接合強度に直接関連すると考えられる。そこで、銅素地上のスズ/銀複合めっき皮膜を融点より十分高い 295°C まで真空加熱して徐冷し、組織観察を行った²⁴⁾。めっき皮膜には網目状の組織とそれに沿った銀の分布が認められ、銅素地界面にはこぶ状の銅-スズ金属間化合物層が見られた。これはスズ-銀共晶はんだおよびその銅との界面²³⁾の微細組織とまったく同様である。したがって、このめっき皮膜はスズ-銀はんだの接合強度を低下させないものと期待される。

5. おわりに

以上のように、金属銀超微粒子が自然に生成したピロリン酸-スズ錯イオン溶液からの電析によって、溶製合金と同様の β -Sn/Ag₃Sn 共晶組織を有するスズ-銀合金皮膜が熱処理なしで得られることを明らかにした。

スズ-銀合金のように成分金属の標準電極電位の差が大きい系の合金めっき浴を開発するには、平衡電位を近接させて共析を可能にするための錯化剤の探索、浴の安定性、低電流部分での貴な成分の優先析出によるめっき皮膜組成のマクロな不均²⁵⁾などの多くの課題を解決しなければならない。本稿で述べたスズ/銀複合めっき液は成分金属の片方をイオンとして含んでいないため、これらの課題のいくつかの解消につながるものと考えられる。本稿が、斬新なアイデアに基づいた新しい複合めっきプロセスおよび合金めっきプロセスの開発の一助になれば幸いである。

(2000-8-14 受理)

文 献

- 1) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順; 複合めっき (日刊工業新聞社, 1989)
- 2) 吉原敬久, 木村 肇, 原田俊一; 鉄と鋼, 66, 779 (1980)
- 3) F. J. Honey, V. Wride and E. C. Kedward; *Plat. and Surf. Fin.*, 73 (10), 42 (1986)
- 4) 伊崎昌伸, 榎本英彦, 小見 崇; 表面技術, 40, 850 (1989)
- 5) R. Bazzard and P. J. Boden; *Trans. IMF*, 50, 61 (1972)
- 6) 日本電子技術振興協会;
<http://www.jeida.or.jp/document/geppou/etc/9802namari.html> (電子工業月報 1998 年 2 月号)
- 7) 日本電子技術振興協会;
<http://www.jeida.or.jp/japanese/information/bpfree/roadmap.html>
- 8) 須賀唯知; エレクトロニクス実装学会誌, 3, 422 (2000)
- 9) 須賀唯知; 日本金属学会会報 MATERI A, 38, 920 (1999)
- 10) 菅沼克昭; 表面技術, 50, 1063 (1999)
- 11) 土肥信康, 小幡恵悟; 電気鍍金研究会編 機能めっき皮膜の物性, p. 173 (日刊工業新聞社, 1986)
- 12) 新井 進, 渡辺 徹; 表面技術, 49, 73 (1998)
- 13) T. Kondo, K. Obata, T. Takeuchi and S. Masaki; *Plat. and Surf. Fin.*, 85 (2), 51 (1998)
- 14) 藤原 裕, 榎原泰栄子, 榎本英彦, 船田清孝, 小見 崇; 表面技術, 49, 1316 (1998)
- 15) Y. Fujiwara, Y. Yarimizu, H. Enomoto, T. Nara-hara and K. Funada; *Hyomen Gijutsu*, 50, 1173 (1999)
- 16) Y. Fujiwara, Y. Yarimizu, H. Enomoto, T. Nara-hara and K. Funada; *Proc. 3rd International Symposium on Electrochemical Technology Applications in Electronics*, p. 363 (Electrochem. Soc., 2000)
- 17) B. A. Purin and I. A. Vitina; *Electrodepos. Surface Treat.*, 1, 471 (1973)
- 18) 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)
- 19) M. Hansen and K. Anderko; *Constitution of Binary Alloys*, p. 52, (McGraw-Hill, 1958)
- 20) 藤原 裕, 榎本英彦, 榎原泰栄子; 環境に対応するめっき技術・I -鉛フリーはんだめっき-, p. 83 (電気鍍金研究会, 1998)
- 21) E. Budevski, G. Staikov and W. J. Lorentz; *Electrochemical Phase Formation and Growth*, p. 128, (VCH, 1996)
- 22) R. M. Smith and A. E. Martell; *Critical Stability Constants*, Vol. 4, p. 59 (Plenum Press, 1976)
- 23) 菅沼克昭, 中村義一; 日本金属学会誌, 59, 1299 (1995)
- 24) 藤原 裕, 榎本英彦, 中谷淳司, 山内英子; 表面技術協会第 101 回講演大会要旨集, p. 137 (2000)
- 25) Y. Fujiwara and H. Enomoto; *Plat. and Surf. Fin.*, 80 (1), 52 (1993)