メタンスルホン酸浴からのスズ-銀共晶合金めっき

縄舟秀美*, 芝 一博**, 水本省三*, 武内孝夫***, 青木和博****

Electrodeposition of Sn-Ag Eutectic Alloy from Methanesulfonate Bath

Hidemi NAWAFUNE*, Kazuhiro SHIBA**, Shozo MIZUMOTO*, Takao TAKEUCHI***
and Kazuhiro AOKI****

Electrodeposited tin-silver eutectic alloy is a promising candidate to replace tin-lead solder coatings and provide superior thermal fatigue resistance. Eutectic tin-silver alloy film was deposited at 0.2~5 A/dm² and at 25°C in a methane-sulfonate bath using the additives L-cysteine, 2,2'-dithiodianiline, and polyoxyethylene- α -naphthol. The coexistence of these additives markedly inhibited preferential deposition of silver over a range of low current densities.

Tin and silver ions in the effluent were separated as hydroxide, and the residual concentration of tin and silver ions decreased to less than 0.01 mg/L.

Eutectic tin-silver alloy film consists of β -Sn and ϵ (Ag₂Sn) phases, and its solidus temperature was 221°C. Whisker were not observed on the alloy film of the copper substrate after one year of aging at 50°C.

Key Words: Pb-free Solder Plating, Sn-Ag Eutectic Alloy, Methanesulfonate Bath, Crystal Structure, Whisker-free

1. 緒 言

人体・環境への鉛の有毒性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。1998年2月日本電子工業振興協会は回路実装学会(現:エレクトロニクス実装学会)と共同で、鉛フリーはんだのロードマップを公表した¹⁾。このロードマップでは、基本的に融点が現行のスズ-鉛共晶はんだに近いスズ-ビスマス-銀系の3成分合金は機械的性質や信頼性に問題があり、一方、スズ-銀共晶はんだは融点は高いが機械的性質や信頼性に優れ実用可能との評価がなされている。このロードマップの公開を契機に、主なセットメーカー各社は鉛フリーはんだの全面導入を公表した。このような産業界の動きを加速すべく、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)では、1998年度「鉛フリーはんだ規格化の

ための研究開発」のプロジェクトにおいて、鉛フリーはんだの標準化のための客観的データ収集、公開を目的としてスズ-銀-銅系、スズ-ビスマス-銀系およびスズ-銅系はんだを中心に特性評価がなされた²⁾。民生用の電化製品に使用される電子部品では、これらの鉛フリーはんだによる接合が一部実用化されている。

このような、鉛フリーはんだ材料に対応すべく、電子部品へのはんだ接合性の付与を目的とした、スズ-ビスマス合金^{3),4)}、スズ-銀共晶合金^{5)~7)}およびスズ-銅共晶合金^{8),9)}のめっきに関する報告がある。また、材料コストおよび接合温度の観点からスズ-亜鉛共晶合金めっきの報告もある^{10),11)}。スズ-銀合金めっきでは、銀の標準電極電位($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$, $E^0 = 0.799 \text{ V}$)がスズのそれ($\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$, $E^0 = -0.138 \text{ V}$)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が必要になる。このような、平衡電位が大きく異なる金属の合金めっきにおいては、従来からシアン化合物やピロリン酸などの強力な錯化剤により析出電位を調整する方法が採用されてきた。しかし、表面処理関連工業においても環境問題は重要課題であり、地球環境保護に立脚した材料の創造が求められる今日、錯体浴の使用は作業環境および排水処理に問題があり、新たな環境汚染を生じる可能性がある。したがって、強力な錯化剤を用いることなく析出電位を制御する、新たな鉛フリーはんだめっき浴を構築する必要がある。

筆者らは、メタンスルホン酸浴からのスズ-銅合金めっきについて検討し、微量のチオアニリン誘導体と界面活性剤を併用添加することにより、銅の優先析出が抑

* 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)

** 甲南大学大学院 自然科学研究科 (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1)

Graduate School of Sci., Konan Univ. (8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

*** (株)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(株) (〒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)

Table 1 Bath composition and plating condition.

$(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Sn}$	0.192mol/L
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Ag}$	0.008mol/L
$(\text{Sn}^{2+}+\text{Ag}^+)$	2mol/L
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	2mol/L
L-Cysteine	0.04mol/L
2,2'-Dithiodianiline	0.002mol/L
POEN	3g/L
Temperature	25℃
Amount of electricity	50C
Current density	0.2~5A/dm ²

制され、広い電流密度領域でスズ-銅共晶合金皮膜が析出し、また、排水処理において中和沈降処理によるスズおよび銅イオンの除去が可能であることを見いだした⁸⁾。本研究では、同様の添加剤系を併用添加するメタンスルホン酸浴からのスズ-銀合金めっきについて、共晶合金皮膜を得るためのめっき条件を確立するとともに、排水処理における中和沈降処理の適用の可能性、析出皮膜の融解特性、結晶構造およびウイスカの発生の有無について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 基本めっき条件および析出皮膜の組成

基本浴の組成およびめっき条件を表1に示す。浴中の銀イオンのモル濃度比 $\text{Ag}^+ / (\text{Sn}^{2+} + \text{Ag}^+)$ は共晶組成である3.8mol%とした。基本浴に添加剤としてL-システイン、2,2'-ジチオジアニンおよびポリオキシエチレン- α -ナフトール(エチレンオキサイド付加モル数=10、以下POENと略)を加え、その作用機構を検討した。測定用途に応じて、素地として白銅板、銅板およびステンレス鋼板(25×25×0.3mm)を用い、スターラーかく拌下において電流量80C(厚さ約5 μm)の定電流電解を行った。析出皮膜は硝酸と硫酸の混酸に溶解後、セイコー電子工業㈱製 ICP 発光分光分析装置 SPS 7700 によりスズおよび銀イオン濃度を定量し、皮膜組成を算出した。

2.2 部分カソード分極曲線

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。作用極には直径2mm、長

Fig. 1 Effect of current density and additives on Ag content in deposits.

- without additive
- L-Cysteine 0.04 mol/L
- ◇ POEN 3g/L
- △ L-Cysteine 0.04 mol/L + POEN 3g/L
- L-Cysteine 0.04 mol/L + POEN 3g/L + 2,2'-Dithiodianiline 0.002 mol/L
- Composition Reference Line (C. R. L.)

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、ICP発光分光分析装置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製した。なお、本論文の電極電位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とウイスカの観察、融解特性、結晶構造の測定

析出皮膜の表面形態は、日本電子㈱製走査型電子顕微鏡(SEM)JSM-5200により観察した。また、銅素地上のめっき皮膜を乾燥器中50℃、1年間放置後の表面形態をSEMにより観察し、ウイスカの発生の有無を確認した。ステンレス鋼板上に析出した厚さ約20 μm の共晶組成を有するスズ-銅合金めっき皮膜を、ステンレス鋼板から機械的にはく離し、皮膜の融点を理学電機㈱製示差走査熱量計DSC 8270により昇温速度2K/minで測定した。結晶構造は理学電機㈱製ガイガーフレックスRAD II c, Cu-K α)により調べた。

3. 結果と考察

3.1 添加剤による銀の優先析出の抑制

析出皮膜の銀含量およびその電流密度依存性に及ぼす添加剤の影響を図1に示す。添加剤を含まない浴からは、特に低電流密度領域において銀の優先析出が認められた。また、L-システイン、2,2'-ジチオジアニン、または

Fig. 2 SEM images of Sn-Ag films(5 μ m thick).

POEN を単独添加した場合においても、無添加浴に比べて銀の優先析出が若干抑制されるものの、合金組成の電流密度依存性は極めて大きい。しかし、L-システインと POEN を併用添加した場合には、銀の析出がほとんど認められなくなった。この浴にさらに 2,2'-ジチオアニリンを添加することにより、0.2~5 A/dm² の広い電流密度領域において合金組成の電流密度依存性が小さく、浴中のスズ/銀イオン比にほぼ等しい合金皮膜が得られた。また、合金析出の電流効率は、低電流密度領域では若干低い値を示したが、1~5 A/dm² の電流密度領域では 85~94% の高い値を示した。このように、L-システイン、2,2'-ジチオアニリンおよび POEN を併用添加することにより、広い電流密度領域において共

Fig. 3 Effect of additives on partial cathodic polarization curve.

□ inet ◇ iSn ○ iAg △ isub

晶組成を有するスズ-銀合金皮膜が析出することがわかった。

析出皮膜の表面形態に及ぼす添加剤の影響を図 2 に示す。図 2 は電流密度 2 A/dm²、皮膜厚さ 5 μ m の結果である。添加剤を含まない浴から析出した皮膜は、粒子が大きく平滑性に欠け、無めつき部の存在が認められた。また、L-システインまたは 2,2'-ジチオアニリンの単独添加浴から得られた皮膜も平滑性に欠け、無めつき部が存在した。POEN の単独添加浴から得られた皮膜は、粒子の微細化が認められ、L-システインまたは 2,2'-ジ

Fig. 4 Relation between pH and concentration of residual Sn^{2+} , Ag^{+} ions.

□ Sn^{2+} ◇ Ag^{+}

チオジアニンとの併用添加により結晶粒子のさらなる微細化および密化が認められた。

部分カソード分極曲線に及ぼす添加剤の影響を図3に示す。添加剤無添加浴およびPOEN単独添加浴では、析出電位は400~500 mV付近であり、貴な電位領域から電流が流れる。しかし、全電流 i_{net} に対する副反応の部分電流 $i_{\text{sub}} = (i_{\text{net}} - i_{\text{Sn}} - i_{\text{Ag}})$ の割合が大きく、スズ析出の部分電流 i_{Sn} および銀析出の部分電流 i_{Ag} の割合は極めて小さく、広い電位領域において i_{Sn} に対して i_{Ag} が同等以上に大きいことから銀が優先析出している。L-システインまたは2,2'-ジチオジアニンの単独添加により、析出電位は卑な電位(-300~-400 mV付近)にシフトする。しかし、分極は極めて小さく、カソード分極の増大にともない、 i_{net} , i_{Sn} , i_{Ag} および i_{sub} が急激に増大した。POENとL-システインまたは2,2'-ジチオジアニンの併用添加により、POENに起因する析出電位の卑な電位へのシフト、および実用電流密度領域における銀析出の抑制が認められた。特にPOENとL-システインの併用添加において、各電位における i_{net} に対する i_{Ag} の値は極めて小さく、銀含有量の極めて小さい皮膜が析出することを示唆している。これは、図1に示した低電流電解の結果とも対応している。POEN, L-システインおよび2,2'-ジチオジアニンを併用添加した場合には、-400 mVよりも卑な電位領域(電流密度0.2~10 A/dm²)において、 i_{Sn} に対する i_{Ag} の割合が一定となり、浴中のスズ/銀イオン比にほぼ等しい合金皮膜が析出することを示している。

以上の結果より、POENの添加は析出電位を卑に大きくシフトするとともに平滑で密な皮膜を与える。POEN共存下においてL-システインは、-400 mVより

Fig. 5 DSC charts of Sn-Ag films with various Ag contents.

Fig. 6 XRD patterns of Sn-Ag films with various Ag contents.

も卑な電位における銀の析出を抑制し、2,2'-ジチオジアニンの添加により銀析出の抑制が緩和されることがわかった。

3. 2 排水処理における中和沈降処理の適用

水洗排水を想定し、表1に示した基本浴の100倍希釈溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH 3~11に調整後、24時間放置後のろ液についてpHと溶存スズおよび銀イオン濃度の関係を調べた結果を図4に示す。溶液中のスズおよび銀イオンは、pH 5~6において中和沈降処理が可能であり、スズおよび銀イオンの溶存濃度は0.01 mg/L以下となった。

3. 3 析出皮膜の融解特性および結晶構造

表1に示した基本浴の銀イオンのモル濃度比 $\text{Ag}^{+}/(\text{Sn}^{2+} + \text{Ag}^{+})$ のみを変化させ($\text{Sn}^{2+} + \text{Ag}^{+} = 0.2 \text{ mol/L}$)、電流密度2 A/dm²においてステンレス鋼板上に銀含有量の異なる合金皮膜を作製し、この合金皮膜を機械的にはく離し、DSC曲線を測定した結果を図5に示す。銀含有量が共晶組成よりも少ない1.9 mol%の合金皮膜では、スズ-銀合金の共晶温度である221°C付近とスズの融点に近い227°C付近に吸熱ピークが認められた。共晶組成(3.8 mol% Ag)および共晶組成よりも銀含有量の多い合金皮膜は、いずれも共晶温度付近で融解した。

銅板に電流密度2 A/dm²において析出した厚さ20

Fig. 7 XRD patterns of Sn-Ag films on copper substrate with heat-treatment at 250°C for 10 min.

μm の銀含有量の異なるスズ-銀合金皮膜の X 線回折パターンを図 6 に示す。共晶組成以下の銀含有量の皮膜では、銀含有量が少ないため $\beta\text{-Sn}$ 相と銅素地の回折ピークが認められた。しかし、4 mol% 以上の銀を含有する合金皮膜には、 $\beta\text{-Sn}$ 相の回折ピークの他に ϵ 相 (Ag_3Sn) の回折ピークが認められたことから、本研究で得られたスズ-銀合金皮膜は、スズ-銀合金の状態図からも予想されるように、 $\beta\text{-Sn}$ 相と ϵ 相 (Ag_3Sn) の共晶構造であるものと考えられる。銅素地上の銀含有量の異なる皮膜を、250°C において 10 min リフロー後の構造変化を X 線回折法により調べた結果を図 7 に示す。皮膜中の銀含有量に関係なく、リフローにともない銅素地と皮膜の界面に形成されたと考えられる η 相 (Cu_6Sn_5) および Cu_3Sn 相の形成が確認された。これらの合金層は、 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 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¹²⁾。

本研究のスズ-銀共晶合金皮膜(銅素地)を、50°C の乾燥器中で 1 年間放置後の表面写真を図 8 に示す。図からも明かなように、銅素地上のスズ-銀共晶合金皮膜におけるウイスカの発生は認められなかった。

4. 結 言

メタンスルホン酸浴からのスズ-銀合金めっきについて、共晶合金皮膜を得るためのめっき条件を確立するとともに、排水処理における中和沈降処理の適用の可能性、析出皮膜の融解特性、結晶構造およびウイスカの発生の有無について検討し、以下の結論を得た。

L-システイン、2,2'-ジチオジアニリンおよび POEN の併用添加により 0.2~5 A/dm² の広い電流密度領域において、浴中のスズ/銀イオンモル濃度比に等しい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、POEN の添加は分極

Fig. 8 SEM image of electrodeposited Sn-Ag film after one year storage at 50°C.

を増大し、析出皮膜の平滑化および密化を促し、L-システイン、2,2'-ジチオジアニリンとの併用添加により、-400 mV よりも卑な電位領域において銀の優先析出が抑制されることが明らかとなった。めっき液を 100 倍希釈した溶液は、pH 6 付近で中和沈降処理が可能であり、スズおよび銀イオンの溶存濃度は 0.01 mg/L 以下となった。

共晶組成を有する皮膜は、スズ-銀合金の共晶温度である 221°C 付近で融解した。この皮膜は、 $\beta\text{-Sn}$ 相と ϵ 相 (Ag_3Sn) からなる共晶構造である。銅素地上のスズ-銀共晶合金皮膜は、50°C の乾燥器中で 1 年間放置後においてもウイスカの発生は認められなかった。

(Received May 15, 2000 ; Accepted October 13, 2000)

文 献

- 1) (社)日本電子工業振興協会月報 (1998 年, 2 月)
- 2) (社)日本電子工業振興協会; 鉛フリーはんだ研究開発成果報告会テキスト (2000)
- 3) 梁田 勇; 第 4 回環境対応実装技術フォーラムテキスト, p. 2-1-1 (1996)
- 4) 工藤富雄; 第 4 回環境対応実装技術フォーラムテキスト, p. 2-2-1 (1996)
- 5) S. Arai, T. Watanabe; DENKI KAGAKU, 65, 1097 (1997)
- 6) T. Kondo, K. Obata, T. Takeuchi, S. Masaki; Plating and Surface Finishing, 85[2], 51 (1998)
- 7) 縄舟秀美, 池田一輝, 北村浩司, 水本省三, 武内孝夫, 青木和博; 表面技術, 49, 759 (1998)
- 8) 縄舟秀美, 池田一輝, 芝 一博, 水本省三, 武内孝夫, 青木和博; 表面技術, 50, 923 (1999)
- 9) 福田光修, 平川康一, 松本泰道; 表面技術, 50, 1125 (1999)
- 10) 青木和博, 武内孝夫, 縄舟秀美; 第 12 回路実装学術講演大会講演論文集, p. 75 (1998)
- 11) 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)
- 12) 菅沼克昭, 中村義一; 日本金属学会誌, 59, 1299 (1995)