

鉛フリーすず合金めっきの研究

2002年 3月

熊本大学大学院自然科学研究科

福田 光修

目次

第 1 章 序論	・・・	1
1 はじめに	・・・	1
2 Pb の毒性	・・・	1
3 半導体の接合技術	・・・	2
4 Pb 剤-はんだめっきの開発状況	・・・	3
5 本研究の目的	・・・	4
6 本論文の構成	・・・	4
第 2 章 Sn-Cu 合金めっき	・・・	10
1 緒言	・・・	10
2 実験	・・・	10
2.1 めっき条件とキャラクターゼーション	・・・	10
2.2 電流-電位曲線	・・・	11
2.3 部分分極曲線	・・・	11
3 結果と考察	・・・	12
3.1 析出皮膜特性	・・・	12
3.2 添加剤 POELE の効果	・・・	13
4 まとめ	・・・	16

第3章 Sn-Bi 合金めっき	．．．	30
1 緒言	．．．	30
2 実験	．．．	30
2.1 めっき条件とキャラクターゼーション	．．．	30
2.2 電流－電位曲線	．．．	31
2.3 部分分極曲線	．．．	31
3 結果と考察	．．．	31
3.1 析出皮膜特性	．．．	31
3.2 添加剤 POELE の効果	．．．	34
4 まとめ	．．．	35
第4章 Sn-Ag-Cu 合金めっき	．．．	49
1 緒言	．．．	49
2 実験	．．．	49
2.1 めっき条件とキャラクターゼーション	．．．	49
2.2 電流－電位曲線	．．．	50
3 結果と考察	．．．	50
3.1 めっき浴組成	．．．	50
3.2 析出皮膜特性	．．．	51
3.3 添加剤材尿素と POELE の効果	．．．	52
4 まとめ	．．．	55

第5章	添加剤として用いた POELE の吸着機構	・・・	70
1	緒言	・・・	70
2	実験	・・・	70
3	結果と考察	・・・	71
4	まとめ	・・・	75
第6章	総括	・・・	85
	参考文献	・・・	89
	謝辞	・・・	96

第1章 序 論

1 はじめに

大量の廃棄物を生み出すようになった今日、エレクトロニクス機器に含まれる有害元素の使用量は最小限にとどめなければならない。これは、地球環境を考える上で必要不可欠であるとともに、製造する側の企業および技術者のモットーでもある。すでに製造現場における毒性元素を管理するための PRTR 法が成立し、市場に製品が出た後での対策として家電リサイクル法や廃掃法などの社会制度も整いつつある。Sn-Pb 共晶はんだ(Sn-38 wt% Pb)は、扱い易さ、諸特性、価格など多くの面で、金属の低温接合に適合した合金であり、それゆえに、古代の青銅器の接続から今日の最先端エレクトロニクス実装までほとんど同じ組成が使われてきた。しかし、人類が Pb の使用を始めた頃から、その毒性も報告され続けている¹⁾。近年、酸性雨によりエレクトロニクス廃棄物から溶出した Pb による地下水の汚染、およびこれら地下水を飲料水として用いた場合の身体への Pb 蓄積による影響が大きな環境問題となっている。このような社会情勢の変化の中で、毒性の元素を含むエレクトロニクス廃棄物が蓄積されてゆく現実を防止するために、多くの企業および技術者によって Pb フリーはんだの開発および実用化が積極的に検討されている。

2 Pb の毒性

鉛鉱や冶金精錬などの産業環境での Pb の管理に関しては、17 世紀頃から注意が払われてきているが¹⁾、生活環境において Pb の害毒が心配されだしたのは、ごく近代になってからである。

Pb は、ほとんどが骨の硬組織に蓄積し、その中毒症状は、疼痛、知能障害、精神不安定、進行性痴呆、生殖障害、腎障害、骨発育障害など様々であり、1980年代から、特に子供に対する強い影響が指摘され始めた。米国の統計報告で、7歳児の血中のPb濃度の増加とともにIQが著しく下がる事実が明らかにされたことは、衝撃的なことであった²⁾。米国では、環境庁(EPA: Environmental Protection Agency)の報告で、血中濃度が10~15 mg/100 mLあれば、神経的な影響が起こるとされており、1990年に0.1 wt%以上の鉛を含むはんだの使用を禁止する法案が提出されたが、エレクトロニクス業界はこの対象から外された²⁾。しかしながら、すでにPbを含むガリウム、食品缶、水道管(1997)や塗料の使用が禁止になるなど、Pbフリー化への認識は高まっている。一方、日本においてはPbの害は最近になってようやく認識されるようになり、今日では作業環境でのPbの管理、有鉛ガリウムの廃止、鉛バッテリーのリサイクルなど、多くの面で注意が払われるようになってきているが、水道管におけるPbの規制が始まったのは1998年のことである。現在は、Pbを含む廃棄物は廃掃法(1991)に則ってPbの漏洩が無いように処理を行うことが義務づけられており、また、家電リサイクル法の本格施行(2001)に伴い製造メーカーに対して有害物質の回収責任や無害化が義務づけられている。

3 半導体の接合技術

Sn-Pb合金は、電子部品の組み立て工程における接合技術に広く用いられている。Figure 1.1に、一般的に用いられる2通りの接合方法(70-はんだ付け法と70-70-はんだ付け法)を示す³⁾。これらの接合において、接合用はんだ(Sn-38 wt% Pb)合金と部品端子部のはんだめっき(Sn-10

wt% Pb)の2種類の Sn-Pb はんだが関与している。部品端子の Sn-Pb はんだめっきは、端子の防錆効果と配線基板とのはんだ付け性の向上を目的として実施され、電子部品の品質強化において必要不可欠である。はんだ接合技術の Pb フリー化は、これら接合用はんだ合金と部品端子部のはんだめっきの両者において検討が進められている。

4 Pb フリーはんだめっきの開発状況

現在、電子部品等の Pb フリーはんだめっきとしては、Sn めっき^{4) 5)}および Sn-Ag⁶⁾⁻³³⁾、Sn-Bi³⁴⁾⁻⁴⁰⁾、Sn-Zn⁴¹⁾⁻⁴⁸⁾等の合金めっきが主に検討されているが、これらの Sn および Sn 合金はそれぞれに種々の欠点がある。Sn はウイスキーが発生するために Pb フリーはんだめっきとしては敬遠されていたが最近ウイスキーが一定の長さ以上には成長しないこと等が報告され見直されてきている⁴⁹⁾⁻⁵¹⁾。Sn-Ag 合金は、その皮膜特性が Sn-Pb はんだに一番近く Pb フリーはんだに適している。しかし、Ag が Pb と比べ非常に高価なために、Sn-Pb はんだの代換えとした場合に、製造コストが高くなる(Table 1. 1)。Sn-Bi 合金は、皮膜組成が共晶(Sn-58 wt% Bi)の場合の融点が 139 °C であり、Sn-Pb 合金の融点(共晶組成: Sn-38 wt% Pb, 共晶温度: 183 °C)と比べ低い(Table 1. 2)。このため、従来より低い温度での接合が可能となる。接合温度が低い場合、半導体チップへの熱負荷が少なくなるために、製品の品質管理上非常に有利である。しかし、Bi 含有量が多いと皮膜が脆くなる性質があるために、曲げ加工等において不利である。また、Bi は Pb と比べ高価なために Sn-Pb はんだの代換えとした場合に、製造コストが高くなる(Table 1. 1)。Sn-Zn 合金は、共晶組成(Sn-9 wt% Zn)の融点が 199 °C であり Sn-Pb 合金の融

点(183 °C)に近い(Table 1. 2)。また、Zn は Pb と同様に安価である(Table 1. 1)。しかし、Zn を含むために皮膜が腐食し易い。このように、いまだ Sn-Pb 合金めっきと同等の Pb フリーはんだめっきは開発されておらず、その他の新しい合金めっきの開発が求められている。

5 本研究の目的

本研究の目的は、Sn-Pb 合金めっきの代換えとしての実用可能な Pb フリーはんだめっきを開発することである。具体的に言えば、硫酸をベースとした酸性めっき浴を基本として、新規に 3 種類の Sn 系合金めっき浴(下記)を開発することである。

1 共晶組成の Sn-Cu 合金めっき浴(Sn-0.7 wt% Cu)

2 Sn-Bi 合金めっき浴(Sn-3 wt% Bi)

3 共晶組成の Sn-Ag-Cu 合金めっき浴(Sn-3.5 wt% Ag-0.75 wt% Cu)

これらめっき浴の浴特性、得られた皮膜の特性および用いた添加剤の効果等について検討した結果を、第 2 章以下に記述した。

6 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

第 2 章では、開発した共晶組成の Sn-Cu 合金めっき浴(Sn-0.7 wt% Cu) について、浴特性、得られためっき皮膜特性に関する分析結果、Sn と Cu の電析機構および添加剤として用いたポリオキシエチレンラウリルエーテル (Polyoxyethylenelaurylether: $C_{12}H_{25}-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, 以下 POELE と略す)の効果についてまとめた。

第 2 章に関係ある論文は以下のとおりである。

福田光修, 平川康一, 松本泰道, “鉛フリーはんだ用 Sn-Cu 合金めっき”, 表面技術, **50**, 1125 (1999).

第 3 章では、開発した Sn-Bi 合金めっき浴(Sn-3 wt% Bi)について、浴特性、得られためっき皮膜特性に関する分析結果、Sn と Bi の電析機構および添加剤として用いた POELE の効果についてまとめた。

第 3 章に関係ある論文は以下のとおりである。

M. Fukuda, K. Imayoshi and Y. Matsumoto, “Effect of Polyoxyethylenelaurylether on Electrodeposition of Pb-free Sn-Bi Alloy”, *Electrochimica Acta*, **47**, 459 (2001).

第 4 章では、開発した共晶組成の Sn-Ag-Cu 合金めっき浴(Sn-3.5 wt% Ag-0.75 wt% Cu)について、浴特性、得られためっき皮膜特性に関する分析結果、Sn, Ag と Cu の各々の電析機構および添加剤として用いたチ尿素と POELE の両者の添加効果についてまとめた。

第 4 章に関係ある論文は以下のとおりである。

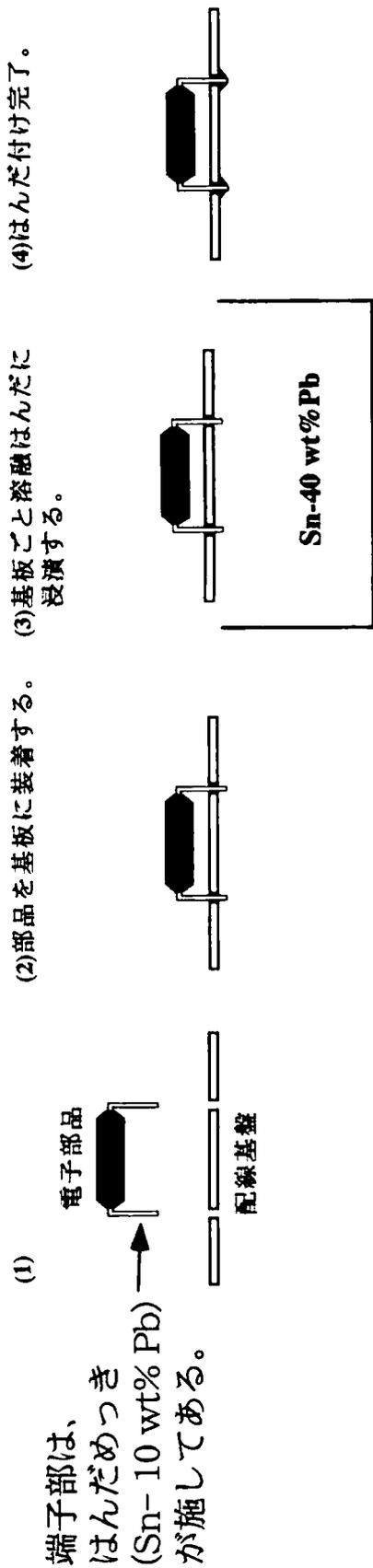
M. Fukuda, K. Imayoshi and Y. Matsumoto, “Effects of Thiourea and Polyoxyethylenelaurylether on Electrodeposition of Sn-Ag-Cu alloy as a Pb-free Solder”, *Journal of The Electrochemical Society*, **149**, in press (2002).

第 5 章では、開発された 3 種の Sn 系合金めっき浴に、共通して用い

た POELE の主に Sn への吸着機構について詳細に検討した結果をまとめた。

第 6 章では、本研究で得られた主要な結果と考察を示すとともに本研究の総括を述べた。

(a) フローはんだ付け法 (一度に多くのはんだ付けが可能)



(b) リフローはんだ付け法 (基板の両面にはんだ付けが可能)

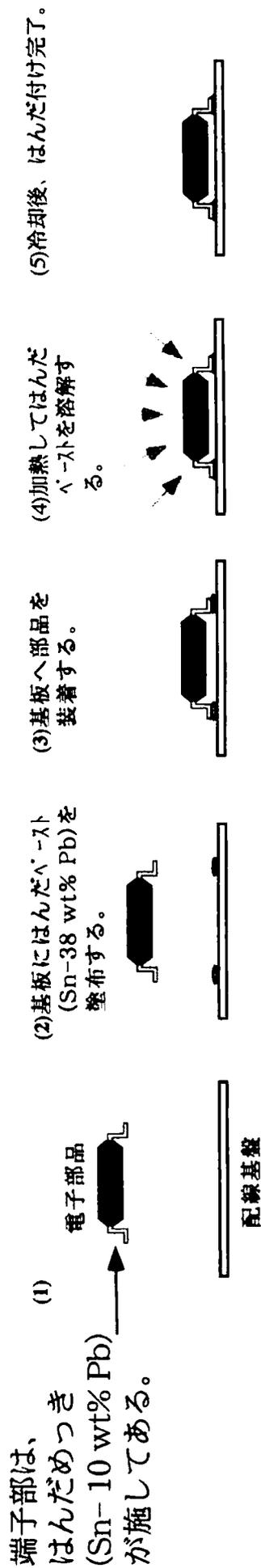


Figure 1.1 電子部品の基板へのはんだ付け方法³⁾

Table 1.1 各種金属の価格 ⁵⁷⁾

金 属	¥ / Kg
Sn	620
Pb	110
Ag	21000
Bi	873
Zn	121
Cu	160

Table 1.2 各種はんだ合金の融点

合金	融点 / °C
Sn	232 ⁵⁸⁾
Sn - 38 wt% Pb	183 ⁵⁸⁾
Sn - 3.5 wt% Ag	221 ⁵⁹⁾
Sn - 57 wt% Bi	139 ⁶⁰⁾
Sn - 3 wt% Bi	213 ⁶⁰⁾
Sn - 9 wt% Zn	199 ⁶¹⁾
Sn - 0.7 wt% Cu	227 ⁶²⁾
Sn - 3.5 wt% Ag - 0.75 wt% Cu	217 ⁶³⁾

第2章 Sn-Cu合金めっき

1 緒言

Sn-Cu合金めっきは、これまで装飾用として主に用いられてきた⁶⁴⁾⁻⁶⁵⁾。Pbフリーはんだめっきとしては、Sn-Cu共晶合金(Sn-0.7 wt% Cu)の融点が227℃と他の合金(Table 1. 2)と比べて高いために、これまで検討対象になっていなかった。しかし、合金組成のCuがAgやBiに比べ安価であるために(Table 1. 1)、最近Pbフリーはんだめっきとして急激に注目をあびてきている⁶⁶⁾⁻⁷⁰⁾。

本研究では、POELEを添加剤として用いた硫酸酸性Sn-Cu合金めっき浴から、緻密で平滑な外観を有するSn-Cu合金皮膜が得られることを見出し、共晶組成を得るためのめっき条件を確立することを目的とした。ここで、めっきにおいてある種の界面活性剤が析出金属の表面に吸着して平滑化効果を持つことは、一般的によく知られている⁷¹⁾⁻⁷⁶⁾。そこで、得られためっき皮膜の特性、SnとCuの電析機構の検討に加えて、POELEの添加効果についても検討した。

2 実験

2.1 めっき条件とキャラクターゼーション

本合金めっきについては、種々の条件でめっきを行ったが、Table 2. 1に示すめっき浴の組成および条件が最適であることが分かった。添加剤として用いたPOELEは、n=6のものを使用した。素地電極としてCu板(1 cm²)を用い、スター-攪拌下において電気量6 C(厚さ約5 μm)のめっきを行い、測定用サンプルとした。Scanning electron microscope (SEM)

を用いて皮膜の表面を観察し、Electron probe microanalyzer (EPMA)を用いて皮膜の組成を分析した。また、Differential scanning calorimeter (DSC)を用いて皮膜の融点を測定し、X-ray diffractometer (XRD)を用いて皮膜の結晶構造を解析した。DSC 測定においては、参照用として鑄造した共晶組成の Sn-Cu 合金についても同時に測定した。また、素地電極として 42Alloy 合金板 (Fe : 58 w%, Ni : 42 w%) (1 cm²) を用い、得られた皮膜を塩酸に溶解させて、Inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP)により Sn および Cu のイオン濃度を測定し、皮膜組成を求めた。

2.2 電流－電位曲線

電流－電位曲線は、測定浴にあらかじめ窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した後に測定した。作用極に Cu 板 (1 cm²)、対極に Pt 板 (6 cm²)、そして参照電極には銀－塩化銀電極 (飽和 KCl, Ag/AgCl) を使用した (Figure 2. 1)。本論文中的電極電位(E)の値はすべて Ag/AgCl の電位を基準とした。

2.3 部分分極曲線

部分分極曲線は、測定浴にあらかじめ窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した後に、定電位電解法により測定した。ICP により電析皮膜組成を測定する必要があるため、作用極としては Cu を含まない 42Alloy 鉄合金板 (1 cm²) を使用して、所定電位で得られた皮膜を塩酸に溶解した後 ICP により Sn および Cu イオン濃度を測定し、この値から計算して部分分極曲線を作成した。

3 結果と考察

3.1 析出皮膜特性

Figure 2. 2 に、Table 2. 1 のめっき浴のもとで電解電流密度を変化させた場合の、析出皮膜の Cu 含有率と電流密度の関係を示す。 0.5 Adm^{-2} 以下の低電流密度域において Cu の優先析出が起きた。これは、 Cu^{2+} の平衡電位(62 mV)が Sn^{2+} の平衡電位(-381 mV)に比べ、より貴側にあるためである。電流密度の増加にともない Cu の含有率は減少し、 0.5 Adm^{-2} から 3 Adm^{-2} の電流密度域ではほぼ一定となった。また、 2 Adm^{-2} の電流密度において目的とする共晶組成(Sn-0.7 wt% Cu)の皮膜が得られたので、本実験における電解条件を特に断らない限り 2 Adm^{-2} とした。

Figure 2. 3 に、Table 2. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで POELE の濃度を変化させてめっきを行った場合の、得られた皮膜の Cu 含有量と POELE 濃度との関係を示す。POELE の添加によって Cu 含有量は減少し、POELE 濃度が 0.002 M から 0.006 M の範囲においてめっき皮膜は Sn-Cu 共晶組成(Sn-0.7 wt% Cu)となった。また、Figure 2. 4 に、めっき皮膜表面の SEM 像を示す。これより、POELE の添加によりめっき皮膜はより緻密で平滑な表面になっていることが分かった。すなわち、添加剤 POELE は Cu の析出を抑制し、析出皮膜を緻密で平滑にする効果があるといえる。

Figure 2. 5 に、Table 2. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで得られためっき皮膜表面の EPMA による元素分布分析結果(b)および(c)と測定部の SEM(a)を示す。この結果より、Sn-Cu 合金皮膜の析出において Sn と Cu が均一に析出していることが分かった。

Figure 2. 6 に、Table 2. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで得られた共晶組成を有する析出皮膜(a)と鑄造した共晶組成合金(b)の DSC 曲線を示す。両者とも Sn-Cu 合金の共晶温度である 227 °C で融解した。また、Figure 2. 7 に、Table 2. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで得られた皮膜の XRD による結晶構造解析結果を示す。これより、皮膜が β Sn 相と η Cu₆Sn₅ 相から構成されていることが分かった。(Cu は基板の Cu が検出されたものである。) これらの融点および結晶構造の解析結果は、Sn-Cu 合金の平衡状態図⁶²⁾の結果と一致した。これより、電解により得られた合金皮膜が一般の鑄造合金と同じ特性を示すことが分かった。

以上まとめると、本研究において開発されためっき浴(Table 2. 1)より、元素の析出分布が均一であり、緻密で平滑な外観を有する共晶組成の Sn-Cu 合金皮膜が得られた。また、添加剤として用いた POELE は、Cu の析出を抑制しめっき皮膜を平滑にする効果を持つことが明らかとなった。

3. 2 添加剤 POELE の効果

Figure 2. 8 に、Sn²⁺、Cu²⁺および POELE を含む H₂SO₄ 溶液における電流-電位曲線を示す。Cu²⁺単独浴(a)の場合、Cu²⁺の平衡電位は 62 mV であるが、実際の電流-電位曲線では約 40 mV より卑な電位において Cu が析出した。また、Sn²⁺単独浴(b)の場合、Sn²⁺の平衡電位は -381 mV であるが、電流-電位曲線からも分かるように約 -430 mV より卑な電位から Sn が析出した。POELE 無添加の Sn-Cu 混合浴(c)では、各単独浴で見られる電流-電位曲線の単純な和に近い曲線が得られた。一

方、この浴に POELE を添加すると、 $-350 \sim -450$ mV 付近の電流が急に減少し、 -500 mV より卑な電位の Sn 析出電流も減少した(d)。これは、POELE の電極表面吸着による、Sn と Cu への析出抑制効果を暗示している。

POELE 添加浴(d)で見られる -350 mV から -450 mV の電位域における電流減少を詳しく調べるために、POELE 無添加と添加における 0.2 M Sn^{2+} と 0.02 M Cu^{2+} 単独浴それぞれの電流-電位曲線を測定比較した。その結果を Figure 2. 9 に示す。 Cu^{2+} 単独浴の場合(A)、POELE 添加によって電流-電位曲線はほとんど変化しなかった。このことは、 Cu^{2+} 単独浴では POELE の Cu 析出抑制効果が無いことを示しており、析出した Cu 表面への POELE の吸着は起こらないことを意味している。一方、 Sn^{2+} 単独浴(B)の場合、POELE 添加の効果が見られる。すなわち、添加、無添加両者の場合とも -430 mV 付近に Sn 析出電流が見られるが、POELE の添加によってその電流が減少し、さらに -500 mV より卑な電位における電流も減少した。以上の結果から、POELE は電析中において電析 Sn に吸着し、さらなる析出に対して析出抑制効果を示すが、Cu には吸着せずその析出も抑制しないといえる。

Figure 2. 10 に、POELE 無添加と添加の場合の Sn-Cu 混合浴（浴組成は Table 2. 1 と同じ）における部分分極曲線を示す。Sn と Cu の電流値は、各電位における定電位電解（通電量： 6 C）により得られた合金皮膜の Sn と Cu の析出量より求めた。無添加浴の場合(a)、Sn が平衡電位（図中の $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$ ）の -381 mV より貴な電位でも析出している。これは、Cu の析出に起因した Sn の合金的共析と考えられる。一方、添加浴(b)の場合、無添加浴と同様に平衡電位より貴な電位で Sn の共析が

見られる。しかしながら、Cu の析出電流は、Sn 共析が増加する電位 -300 mV 付近で減少し始め、結局 -300mV から -600 mV の電位域で電流減少が現れた。これらのことより、POELE 添加 Sn-Cu 混合浴の電流-電位曲線(Figure 2. 8 (d)) の -350 mV ~ -450 mV の電位域に現れる析出電流の減少は、Sn の共析の増加と同時に生じる POELE の Sn への吸着により、Sn と Cu の析出が抑制されるために発生していると考えられる。ここで、Figure 2. 11 に、Sn-Cu 混合浴（浴組成は Table 2. 1 と同じ）において -300 mV, -400 mV および -500 mV の各電位における定電位電解(通電量: 6 C)により得られた皮膜の XRD 測定結果を示す。また、各電位の析出皮膜にて検出された相組織と POELE の吸着挙動との関係を Table 2. 2 にまとめた。-300 mV の定電位電解皮膜にて検出された相組成と -300 mV では POELE の吸着が起きていないことより、POELE は Cu, CuO, ϵ Cu₃Sn および Cu-Sn (Cu: 75 at%, Sn: 25 at%)の各相には吸着しないことが分かった。また、-400mV の定電位電解皮膜にて検出された相組成とこの電位では POELE の吸着が起きていることより、 η Cu₆Sn₅ 相に POELE が吸着することが分かった。これらの結果より、-500 mV(実際、2 Adm⁻²の定電流電解は、この電位でおこなわれる)では、POELE の吸着は η Cu₆Sn₅ および β Sn の両者に起きている。以上の Figure 2. 10、2. 11 および Table 2. 2 の結果より、POELE 添加 Sn-Cu 混合浴の電流-電位曲線(Figure 2. 8 (d))の -350 mV ~ -450 mV の電位域に現れる析出電流の減少は、Sn の析出増加にともない形成される η Cu₆Sn₅ 相への POELE の吸着による析出抑制効果により発生していることが分かった。

4 まとめ

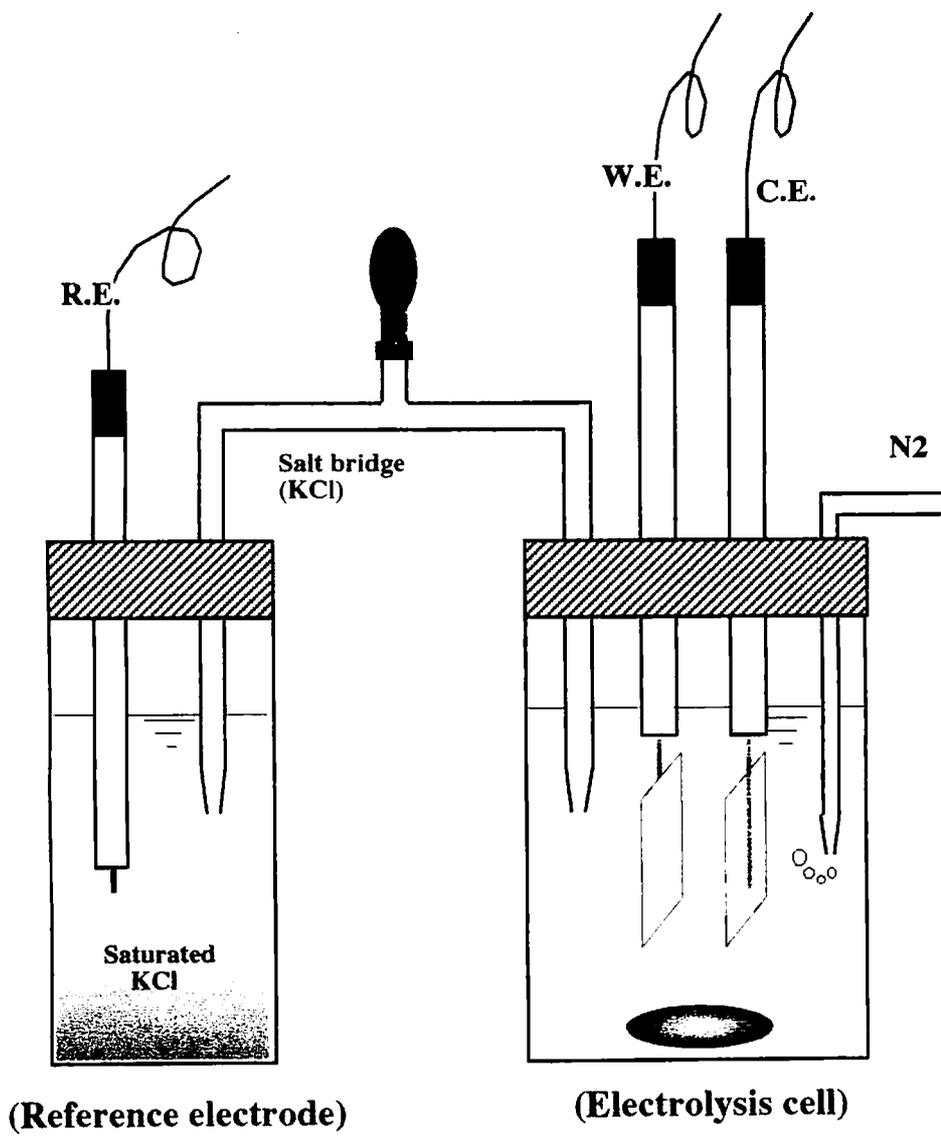
本研究において、Pb フリーはんだめっきとして Sn-Cu 合金めっきについて、共晶組成(Sn-0.7 wt% Cu)をもつ皮膜を得るためのめっき条件を見出し、得られた皮膜の特性についての調査を行った。また、添加剤として用いた POELE の添加効果についても検討した。その結果、以下の重要な知見を得た。

- (1) Table 2. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで、Sn および Cu の析出分布が均一であり、緻密で平滑な外観を有する共晶組成の Sn-Cu 合金皮膜が得られた。
- (2) 得られた共晶組成の Sn-Cu 合金めっき皮膜の融点は 217 °C であり、この結果は Sn-Cu 合金の平衡状態図と一致する。
- (3) Sn-Cu 合金析出において Sn と Cu は、 β Sn 相および Cu_6Sn_5 相として析出しており、これらの結果も Sn-Cu 合金の平衡状態図と一致する。
- (4) めっき浴の電流-電位曲線、部分分極曲線の測定により、POELE は β Sn 相と η Cu_6Sn_5 相に吸着し、その吸着作用により Sn-Cu 合金析出を抑制することが明らかとなった。
- (5) 添加剤として用いた POELE は平滑なめっきを行う上で重要な添加剤である。
- (6) 本研究において開発された Sn-Cu 合金めっき浴(Table 2. 1)は、Pb フリーはんだめっきとして、電子部品への適応が可能である。

Table 2. 1 Bath composition and plating conditions of Sn-Cu alloy

H₂SO₄	2	M
Sn²⁺ (SnSO₄)	0.2	M
Cu²⁺ (CuSO₄ · 5H₂O)	0.02	M
POELE ^a	0.004	M
Temperature	20	°C
Current density	2	Adm⁻²

^a POELE : Polyoxyethylenelaurylether



W. E. : Cu or 42 alloy (1 cm²)
 C. E. : Pt (6 cm²)
 R. E. : Ag / AgCl

Figure 2. 1 Electrolysis cell

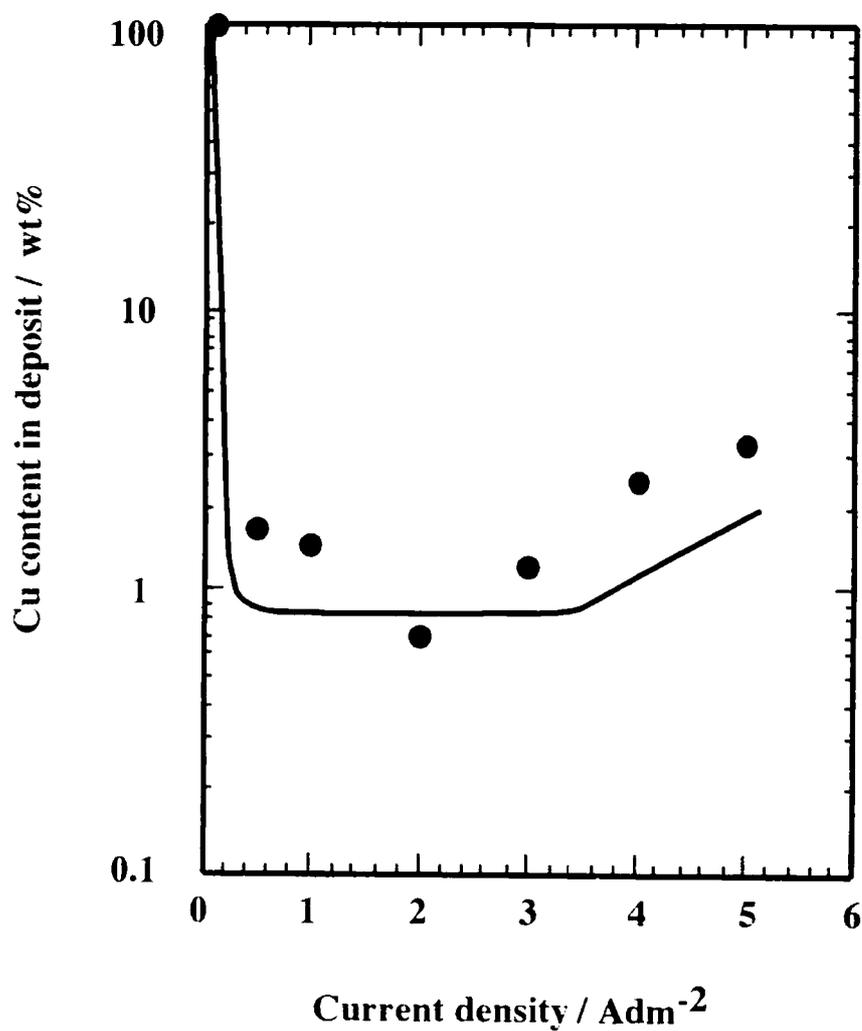
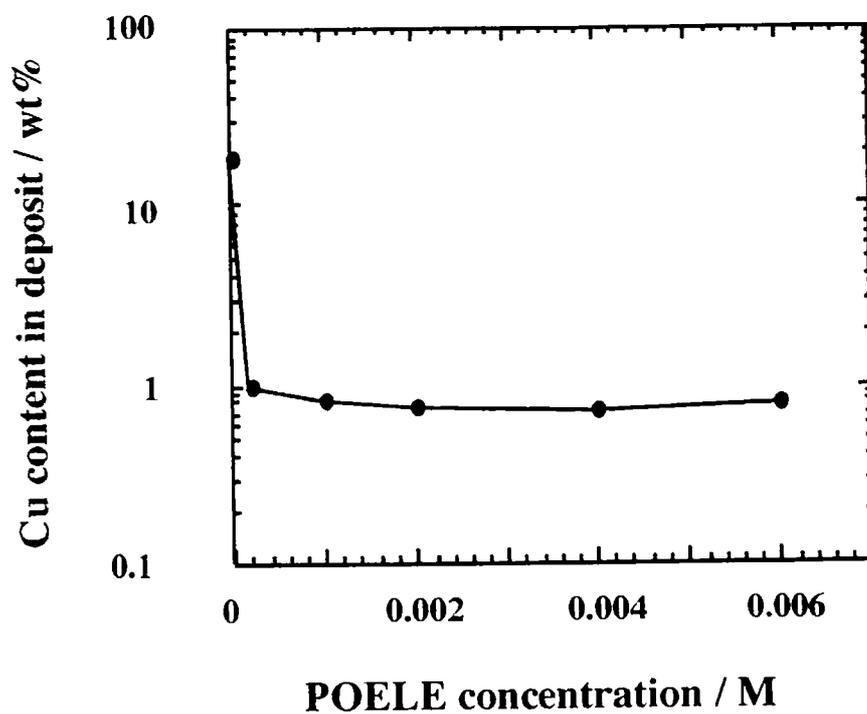


Figure 2. 2 Cu content as a function of deposition current density: 2 M H₂SO₄, 0.2 M Sn²⁺, 0.02 M Cu²⁺, 0.004 M POELE



**Figure 2. 3 Cu content as a function of POELE concentration:
2 M H₂SO₄, 0.2 M Sn²⁺, 0.02 M Cu²⁺**

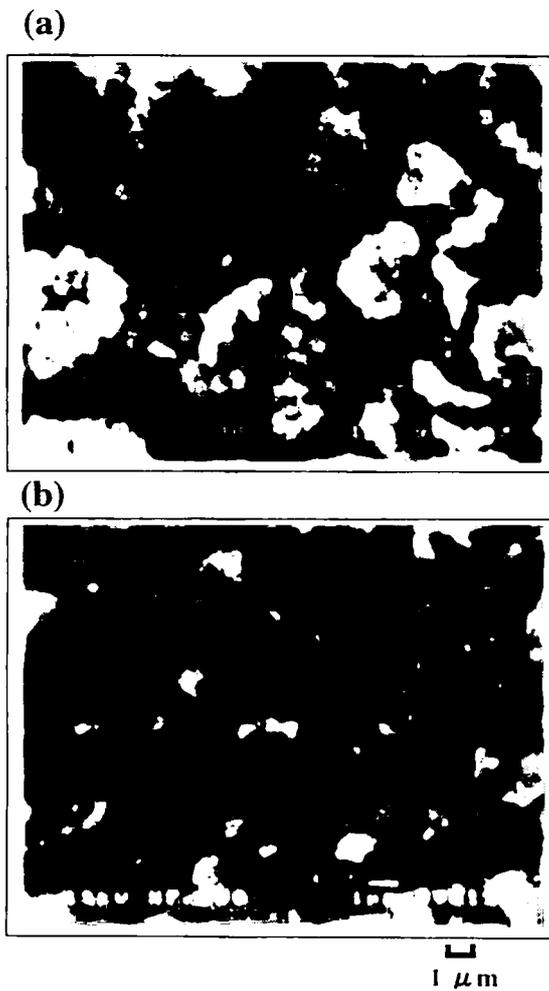
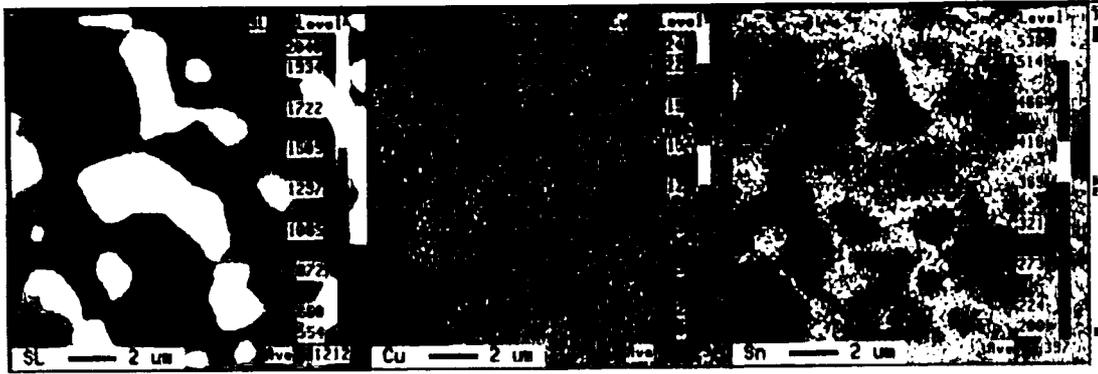


Figure 2. 4 SEM micrographs of deposited Sn-Cu films: (a) no POELE (Cu content 18.3 wt%); (b) 0.004 M POELE (Cu content 0.7 wt%)



(a) SEM

(b) Cu

(c) Sn

Figure 2. 5 Elemental distribution maps of Sn-Cu film surface measured by EPMA

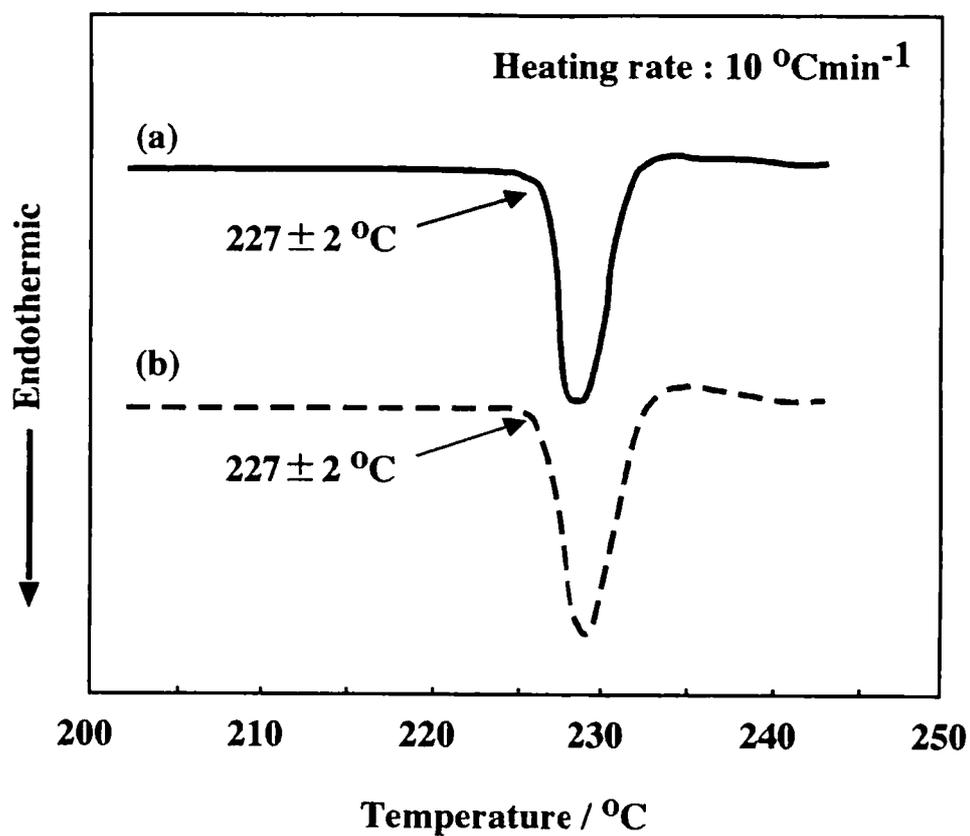


Figure 2. 6 DSC curves of the Sn-Cu alloys (Cu content 0.7 wt%): (a) electrodeposited Sn-Cu film, (b) cast Sn-Cu alloy

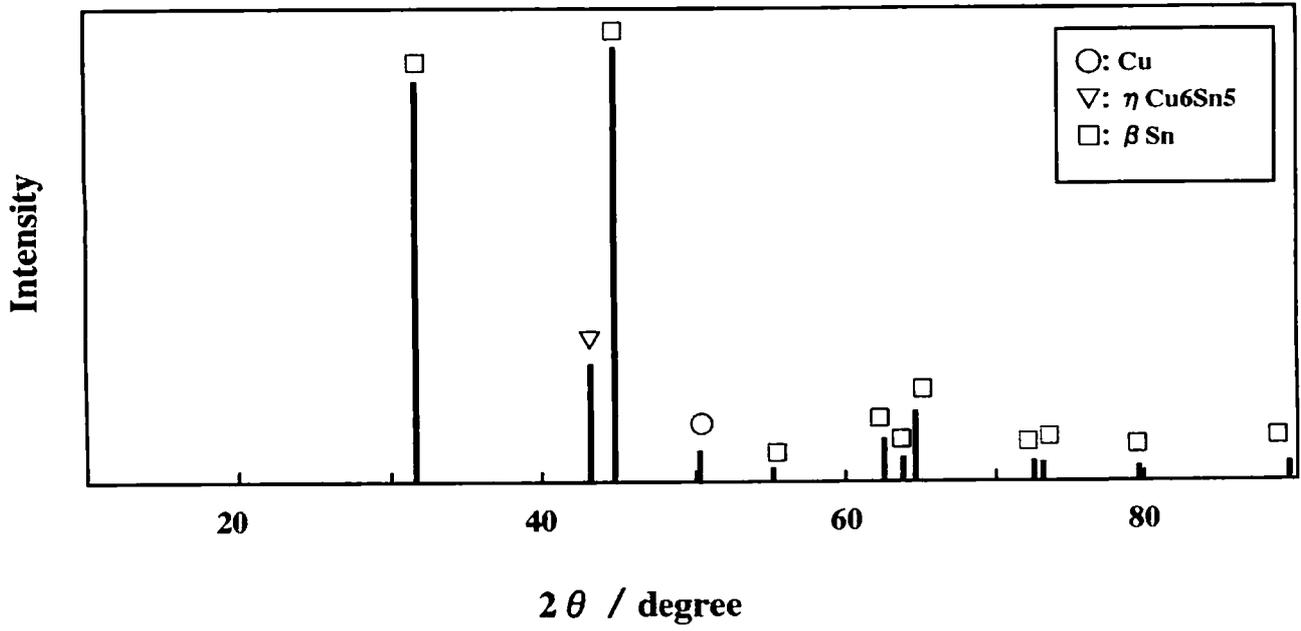


Figure 2. 7 XRD pattern of electrodeposited eutectic Sn-Cu film

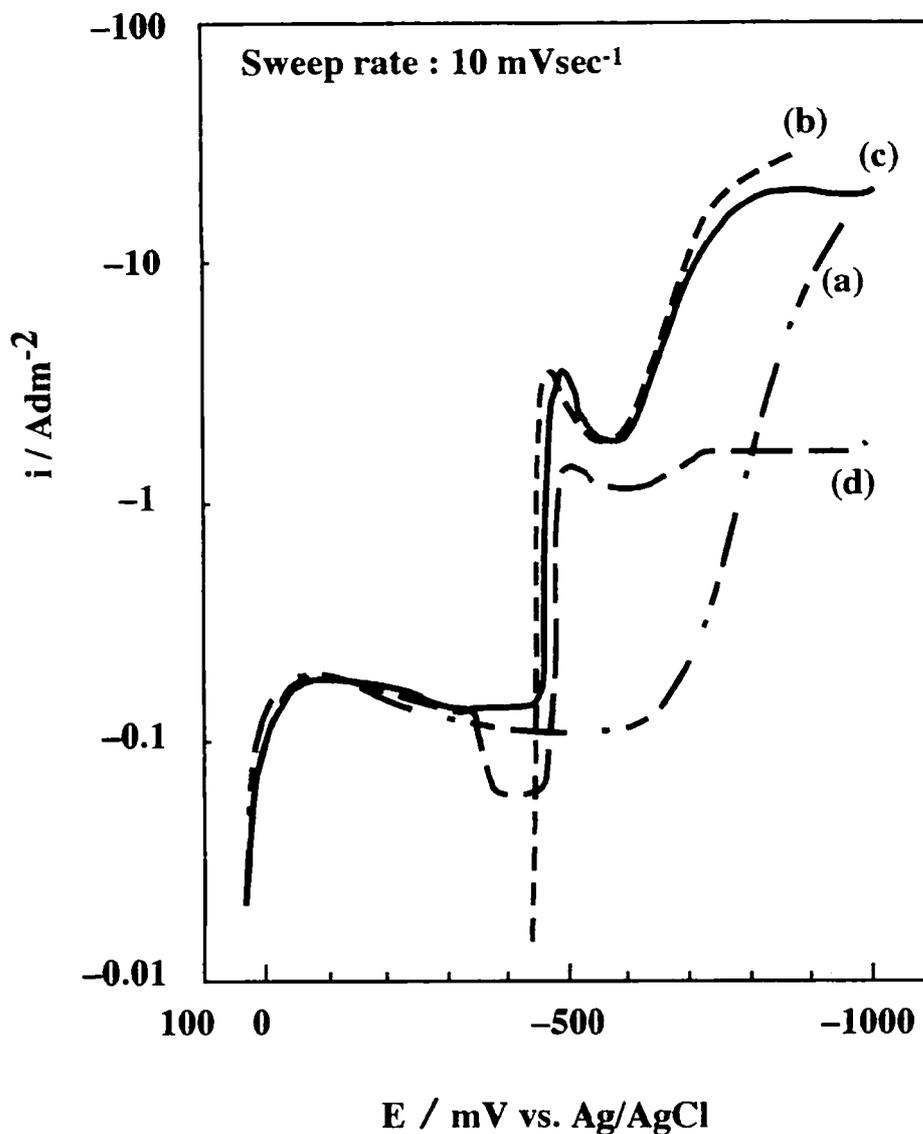


Figure 2. 8 Current-potential curves of Cu electrode in various H_2SO_4 solutions: (a) $2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02\text{M Cu}^{2+}$, (b) $2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2\text{M Sn}^{2+}$, (c) $2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02\text{M Cu}^{2+} + 0.2\text{M Sn}^{2+}$, (d) $2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02\text{M Cu}^{2+} + 0.2\text{M Sn}^{2+} + 0.004\text{ M POELE}$

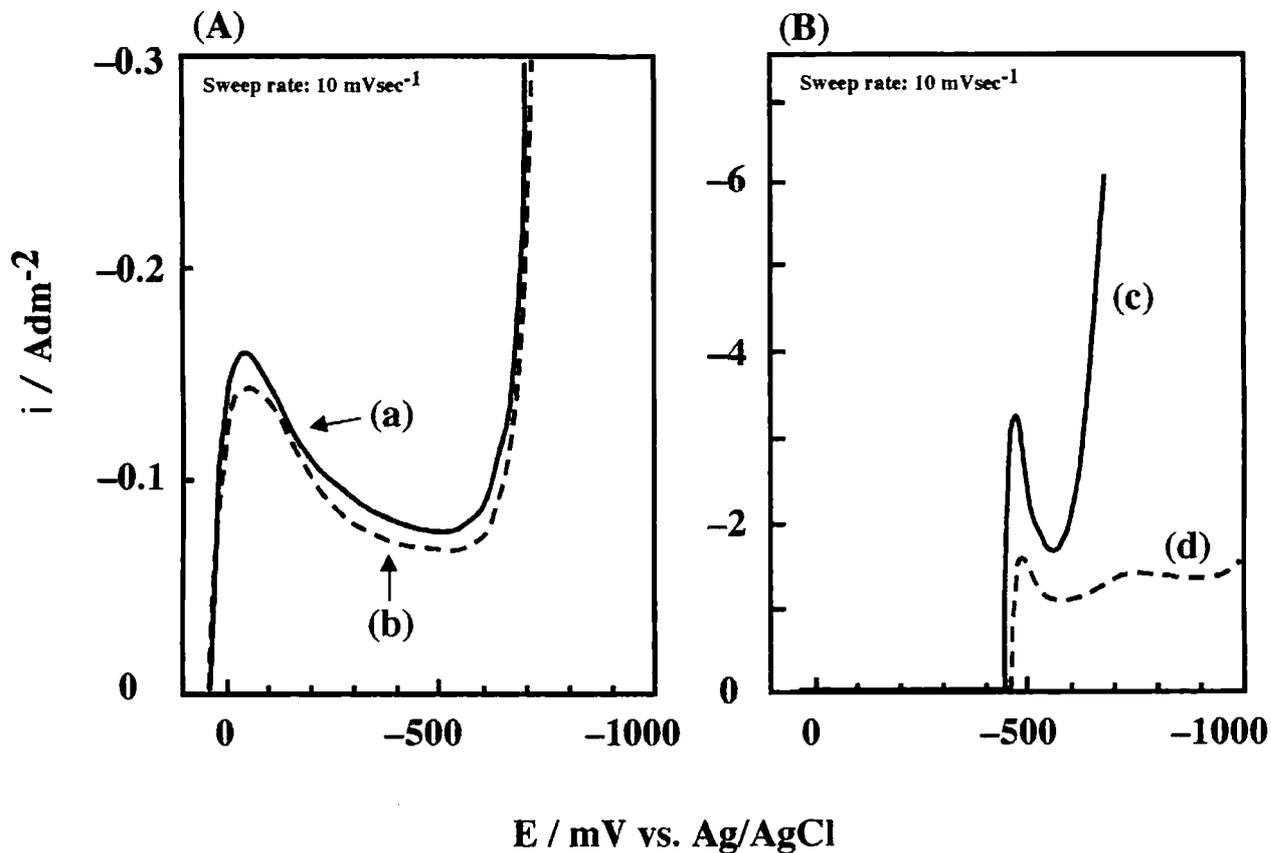


Figure 2. 9 Current-potential curves of Cu electrode in various H_2SO_4 solutions: (a) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Cu}^{2+}$, (b) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Cu}^{2+} + 0.004 \text{ M POELE}$, (c) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M Sn}^{2+}$, (d) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M Sn}^{2+} + 0.004 \text{ M POELE}$

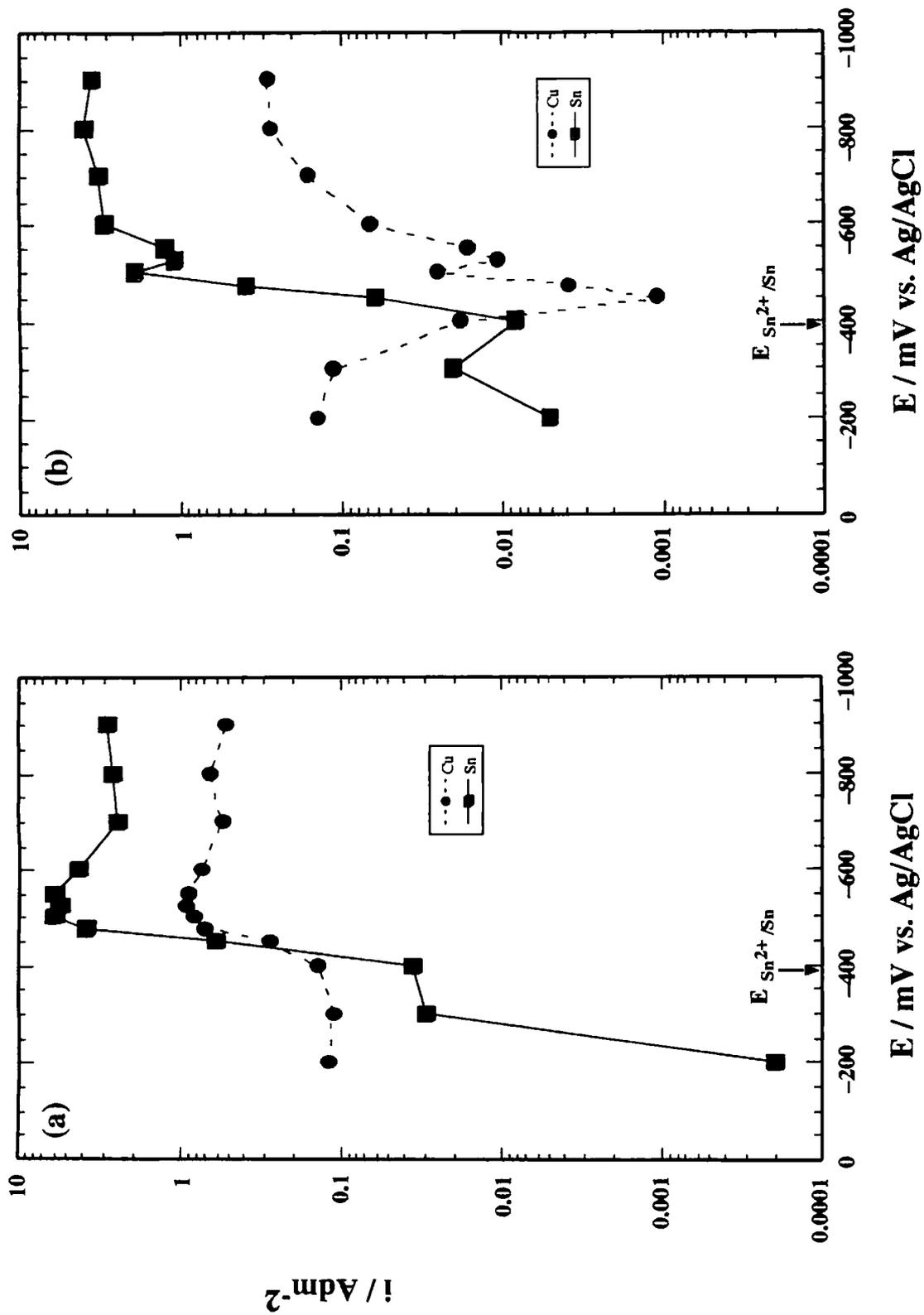


Figure 2.10 Addition effect of POELE on partial cathodic current-potential curves: (a) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Sn}^{2+} + 0.02 \text{ M Cu}^{2+}$, (b) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M Sn}^{2+} + 0.02 \text{ M Cu}^{2+} + 0.002 \text{ M POELE}$

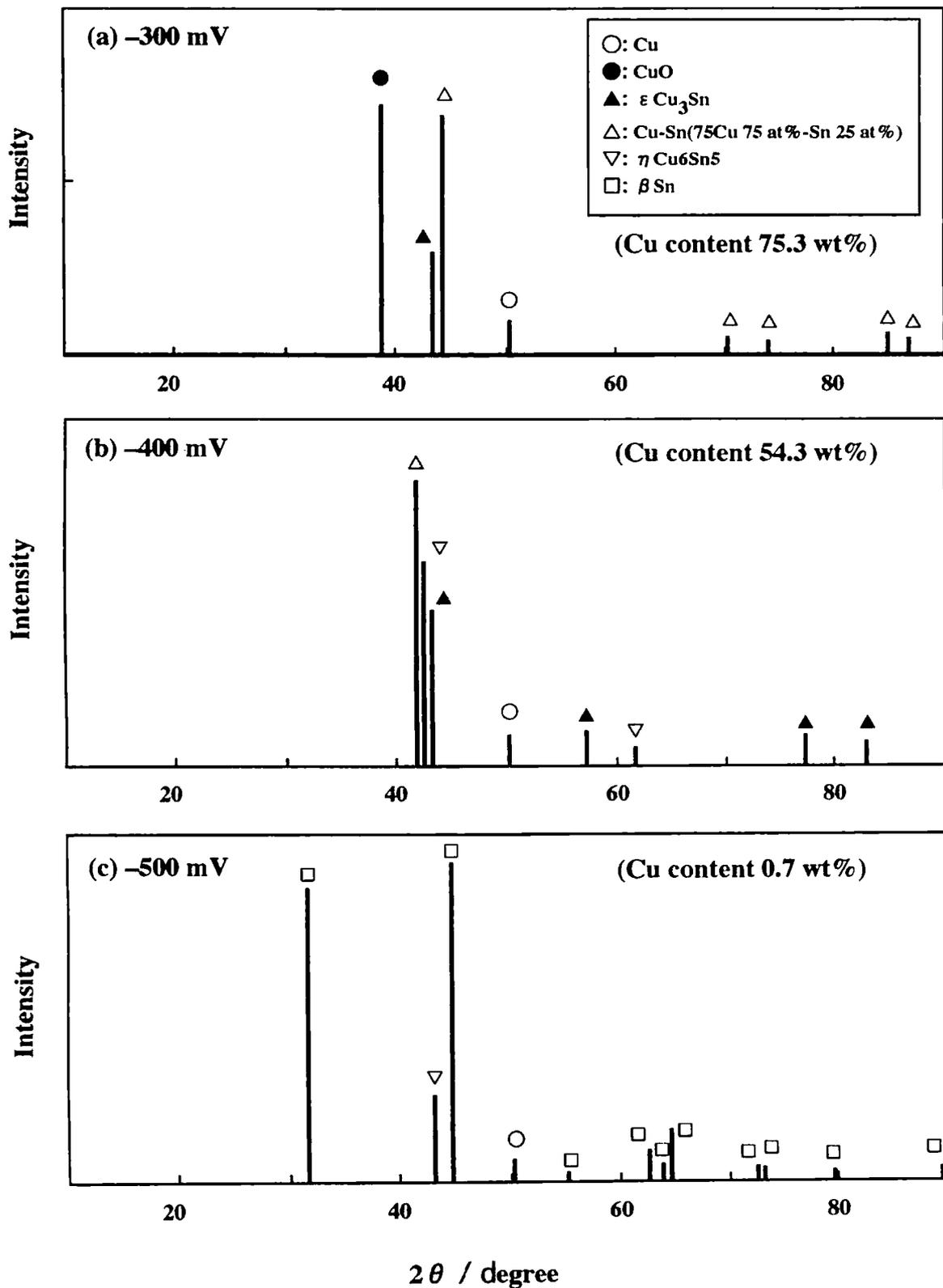


Figure 2. 11 XRD patterns of electrodeposited Sn-Cu films at several potetiostatic conditions: (a) -300 mV, (b) -400 mV, (c) -500 mV

Table 2. 2 Relationship between the phases in the deposited films and the adsorption of POELE

Electrolysis potential (mV)	Cu contents (w%)	Phases in film						Adsorption effect of POELE
-300	75.3	Cu	CuO	ϵ Cu ₃ Sn	Cu-Sn (75-25 %)			No
-400	54.3			ϵ Cu ₃ Sn	Cu-Sn (75-25 %)	η Cu ₆ Sn ₅		Adsorption
-500	0.7					η Cu ₆ Sn ₅	β Sn	Adsorption

第3章 Sn-Bi 合金めっき

1 緒言

Sn-Bi 合金めっきは、合金組成の Bi が Ag と比べ安価であり (Table 1. 1)、その共晶組成 (Sn-57 wt% Bi) の融点が 139 °C と他の合金と比べ低く (Table 1. 2)、さらに Sn に 3 wt% 以上含有した場合に Bi がウイスカの発生を防止する働きをするという特長がある。このため、これまで共晶組成の Sn-Bi 合金めっきに関する研究が数多く行われてきた³⁴⁾⁻⁴⁰⁾。一方、Bi を加えることによってめっき皮膜が脆くなる欠点があるため、最近では、低 Bi 含有率 (Bi content: 3~5 wt%) の Sn-Bi 合金めっきが Pb フリ-はんだめっきとして注目されてきている⁵⁶⁾。

本研究では、POELE を添加剤として用いた硫酸酸性 Sn-Bi 合金めっき浴から、緻密で平滑な外観を有する Sn-Bi 合金皮膜が得られることを見出し、皮膜組成が Sn-3 wt% Bi であるめっき皮膜を得るためのめっき条件を確立することを目的とした。さらに、得られためっき皮膜の特性、Sn と Bi の電析機構および添加剤 POELE の添加効果についても検討した。

2 実験

2.1 めっき条件とキャラクターゼーション

本合金めっきについては、種々の条件でめっきを行ったが、Table 3. 1 に示すめっき浴の組成および条件が最適であることが分かった。添加剤として用いた POELE は、n=6 のものを使用した。素地電極として Cu 板 (1 cm²) を用い、スター-ラー攪拌下において電気量 6 C (厚さ約 5 μm) の

めっきを行い、測定用サンプルとした。SEM を用いて皮膜の表面を観察し、EPMA を用いて皮膜の組成を分析した。また、DSC を用いて皮膜の融点を測定し、XRD を用いて皮膜の結晶構造を解析した。DSC 測定においては、参照用として鑄造した Sn-3 wt% Bi の組成の Sn-Bi 合金についても同時に測定した。また、得られた皮膜を塩酸に溶解させて、ICP により Sn および Bi のイオン濃度を測定し、皮膜組成を求めた。

2.2 電流－電位曲線

電流－電位曲線は、測定浴にあらかじめ窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した後に測定した。作用極に Cu 板 (1 cm^2)、対極に Pt 板 (6 cm^2)、そして参照電極には銀－塩化銀電極（飽和 KCl, Ag/AgCl）を使用した (Figure 2. 1)。本論文中の電極電位(E)の値はすべて Ag/AgCl の電位を基準とした。

2.3 部分分極曲線

部分分極曲線は、測定浴にあらかじめ窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した後に、定電位電解法により測定した。作用極として Cu 板 (1 cm^2) を使用して、所定電位で得られた皮膜を塩酸に溶解した後 ICP により Sn および Cu イオン濃度を測定し、この値から計算して部分分極曲線を作成した。

3 結果と考察

3.1 析出皮膜特性

Figure 3. 1 に、Table 3. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで電流

密度を変化させてめっきを行った場合の、析出皮膜の Bi 含有率と電流密度との関係を示す。電流密度 1 Adm^{-2} 以下の低電流密度において Bi の優先析出が起きた。これは Bi の平衡電位(63 mV)が Sn の平衡電位(-381 mV)より貴側であるためである。電流密度の増加にともない Bi 含有率は減少し、 1.5 Adm^{-2} から 4.0 Adm^{-2} の電流密度域でほぼ一定となり、目的組成(Sn-3 wt% Bi)の Sn-Bi 合金皮膜が得られた。以上の結果から本実験の最適電解条件を 2 Adm^{-2} とした。

Figure 3. 2 に、Table 3. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで POELE の濃度を変化させてめっきをおこなった場合の、析出皮膜の Bi 含有量と POELE 濃度との関係を示す。POELE の添加量が増加するにつれて Bi 含有量は低下し、0.004 M 以上ではほぼ一定になった。これより、POELE の添加によりビスマスの析出が抑制されていることが分かった。また POELE 0.004 M 以上の添加によって、めっき皮膜は目的の Sn-Bi 合金組成 (Sn-3 wt% Bi) となった。これらの結果から POELE の添加量を 0.004 M とした。

Figure 3. 3 に、Table 3. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで得られためっき皮膜表面の SEM 写真を示す。(a)は POELE 無添加の場合、(b)は POELE 添加の場合のめっき皮膜の SEM 写真である。POELE 無添加の場合、めっき皮膜の Bi 含有量は 93 wt%であり、POELE 添加の場合の 3 wt%と比べて非常に大きい。POELE 添加の場合のめっき表面は、POELE 無添加の場合と比べてとても緻密で平滑な表面となった。すなわち、添加剤 POELE はビスマスの析出を抑制し、しかも析出皮膜を緻密で平滑にする効果があるといえる。

Figure 3. 4 に、Table 3. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで得ら

れためっき皮膜 (Sn-3 wt% Bi) 表面の EPMA による元素分布分析結果(b)および(c)と測定部の SEM 写真(a)を示す。また、同一皮膜の断面の元素分析結果を Figure 3. 5 に示す。これらの結果より、Sn-Bi 合金皮膜の析出において Sn と Bi が表面および深さの両方向に均一に析出していることが分かった。

Figure 3. 6 に、Table 3. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで得られた Sn-Bi 合金めっき皮膜 (Sn-3 wt% Bi) の DSC 曲線(a)と同一組成の鑄造合金の DSC 曲線(b)を示す。両合金の融点は、ともに 218 °C であり、この結果は、Sn-Bi 合金の平衡状態図⁶⁰⁾とほぼ一致した。また、Figure 3. 7 に同一条件で得られためっき皮膜 (Sn-3 wt% Bi) の XRD 測定結果を示す。Sn-Bi 合金の平衡状態図から、めっき皮膜の XRD パターンには Sn 相および Bi 相が検出されると推定されたが、実際の測定では、基板の Cu を除けば、Sn 相のピークのみが検出され、Bi のピークは検出されなかった。これは、Bi 含有率が 3 wt% と非常に少ないことによると考えられる。これらの結果より、本研究のめっき浴およびめっき条件のもとで得られた Sn-Bi 合金めっき皮膜 (Sn-3 wt% Bi) は、一般的な合金と同一の特性を持つことがわかった。

以上をまとめると、本研究において開発されためっき浴(Table 3. 1)から平滑な Sn-Bi 合金めっき皮膜 (Sn-3 wt% Bi) が得られることが分かった。また、添加剤として用いた POELE は、Bi の析出を抑制し、めっき皮膜を平滑にする効果を持つことが明らかとなった。以下、Sn-Bi 合金析出における POELE の効果についての詳細な研究結果と考察を記述する。

3.2 添加剤 POELE の効果

Figure 3. 8 に Sn^{2+} 、 Bi^{3+} および POELE を含む各種 H_2SO_4 溶液における電流－電位曲線を示す。 Bi^{3+} 単独浴(a)の場合、その平衡電位は 63 mV であるが、実際の電流－電位曲線からは約 -10 mV より卑な電位から Bi が析出した。一方、 Sn^{2+} 単独浴(b)の場合、その平衡電位は -381 mV であるが、電流－電位曲線からも分かるように約 -400 mV より卑な電位から Sn が析出した。 Sn^{2+} と Bi^{3+} の混合浴(c)では、各単独浴で見られる電流－電位曲線((a), (b))の単純な和に近い曲線が得られた。この浴に POELE を添加すると、-400 mV より卑な電位の電流が減少した(d)。

Figure 3. 9 (a)と(b)に、それぞれ Bi と Sn の析出に及ぼす POELE の添加効果を示す。Bi 析出(a)の場合、Bi の析出電流は POELE の添加により変化しなかった (-10 mV から -300 mV の電位域において)が、-600 mV より卑な電位においてみられる H_2 発生の電流は減少した(実際に、電極から発生する H_2 ガスが POELE の添加により減少した)。一方、Sn 析出電流は POELE の添加により減少し、 H_2 発生の電流も減少した(b)。これらの結果から、POELE は Bi の析出に比べ Sn の析出を強く抑制すると考える。

ここで、Sn と Bi 合金析出における部分分極曲線を作成した。Sn と Bi の電流値は、各電位における定電位電解(通電量: 6 C)により得られた合金皮膜の Sn と Bi の析出量より求めた。Figure 3. 10 (a)と(b)に、それぞれ POELE 無添加および添加の場合の H_2SO_4 溶液における Sn と Bi の部分分極曲線を示す。POELE 無添加浴(a)の場合、Bi の析出電流が Sn の析出にともない増加した。これは、Bi の析出が、析出 Bi 表面で生じるのと同じように析出 Sn 表面でも生じていることを示唆している。

一方、Figure 3. 10 (b)に示すように、POELEは、 -400 mVより卑な電位域においてSnとBiの両者の析出を抑制した。しかし、 -10 mVから -400 mVの電位域におけるBi析出の抑制はみられなかった。この結果は、POELEが析出Sn表面に吸着し、SnとBi両者の析出を抑制していることを示唆している。また、図中には H_2 発生の部分分極曲線も示している。 H_2 発生の電流値は、全電流値よりSnとBiの析出電流値を差し引いて求めた。(a)と(b)との比較より、POELEの添加は、 H_2 発生を明らかに減少させていることが分かる。

Figure 3. 11に、 Bi^{3+} と Sn^{2+} をそれぞれ単独で含む H_2SO_4 溶液を用いて析出したSnとBiの表面のSEM写真を示す。POELEの添加により、BiとSnの両者における析出表面が平滑になっていることが分かる。これらの結果は、POELEがBiとSnの両者に吸着することを示唆している。

4 まとめ

本研究において、PbフリーはんだめっきとしてのSn-Bi合金めっきについて、目的合金組成(Sn-3 wt% Bi)をもつ皮膜を得るためのめっき条件を見出し、その皮膜特性について調査した。さらに、添加剤として用いたPOELEのSn-Bi合金析出への効果についても検討した。その結果、以下の重要な知見を得た。

- (1) Table 3.1に示しためっき浴およびめっき条件のもとで、SnとBiの析出分布が均一であり、緻密で平滑な外観をもつ目的組成のSn-Bi合金皮膜が得られた。
- (2) 得られたSn-Bi合金めっき皮膜の融点は 218 °Cであり、これはSn-Bi合金の平衡状態図とほぼ一致する。

- (3) 添加剤として用いた POELE は、析出した Sn と Bi 両者の析出表面に吸着することにより、さらなる析出を抑制し皮膜を平滑にする。
- (4) 本研究において開発された Sn-Bi 合金めっき浴は、Pb フリー-はんだめっきとして電子部品への適応が可能である。

Table 3. 1 Bath composition and plating conditions of Sn-Bi alloy

H₂SO₄	2	M
Sn²⁺ (SnSO₄)	0.2	M
Bi³⁺ (Bi(NO₃)₃ · 5H₂O)	0.02	M
POELE*	0.004	M
Temperature	20	°C
Current density	2	Adm⁻²

***POELE : Polyoxyethylenelaurylether**

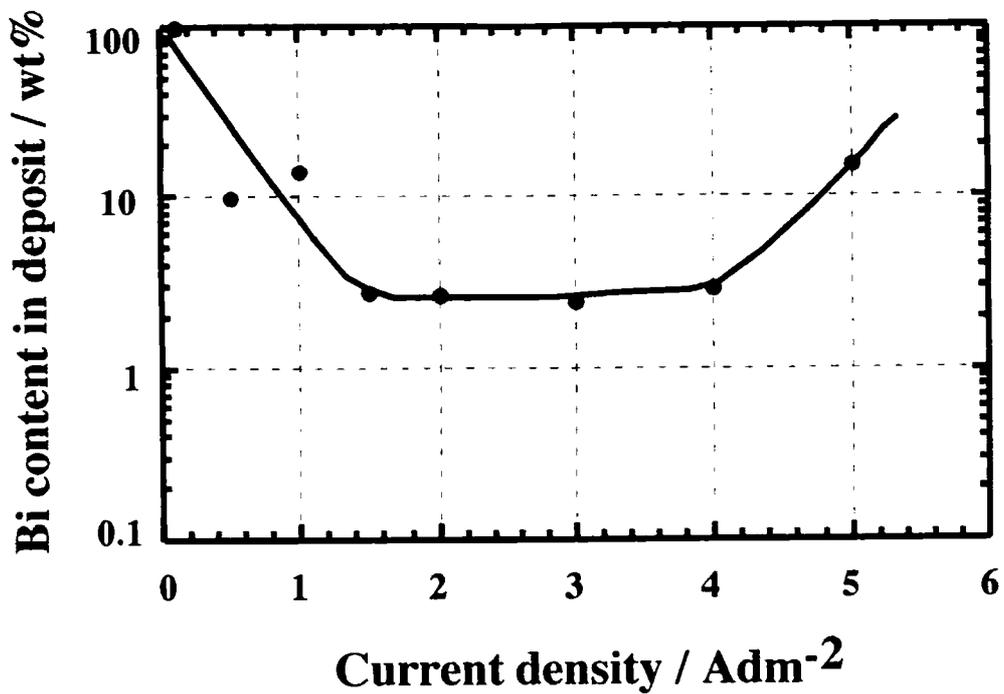


Figure 3. 1 Bi content as a function of deposition current density: 2 M H₂SO₄, 0.2 M Sn²⁺, 0.02 M Bi³⁺, 0.004 M POELE

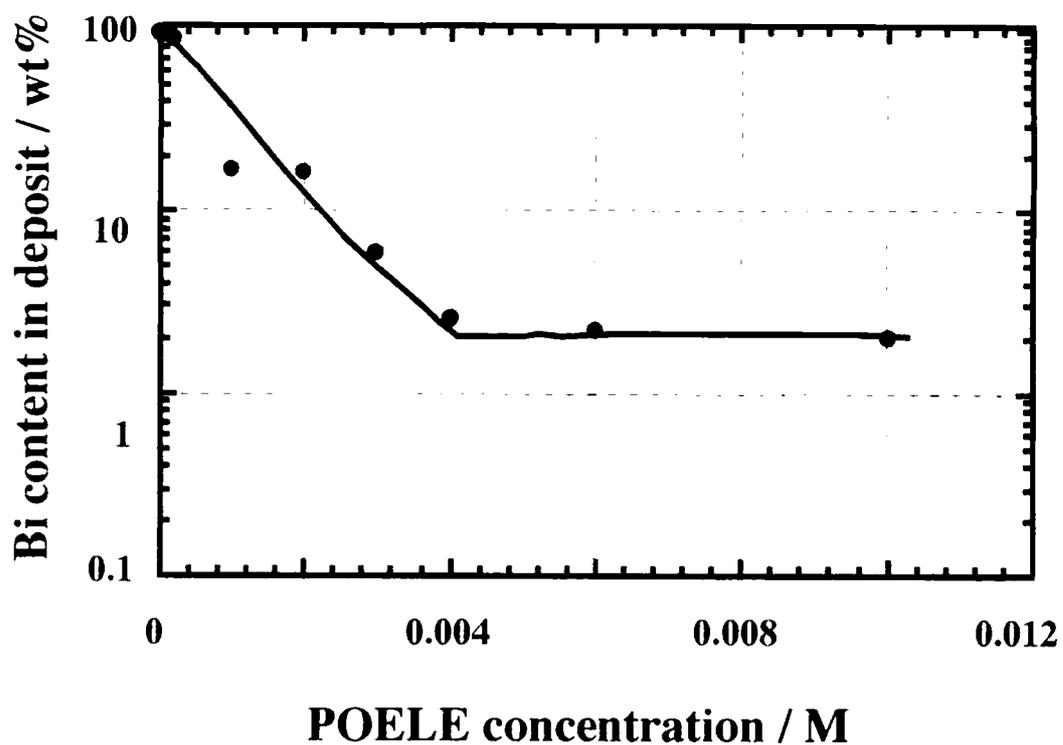


Figure 3. 2 Bi content as a function of POELE concentration: 2 M H₂SO₄, 0.2 M Sn²⁺, 0.02 M Bi³⁺, at a current density of 2 Adm⁻²

(a)



(b)

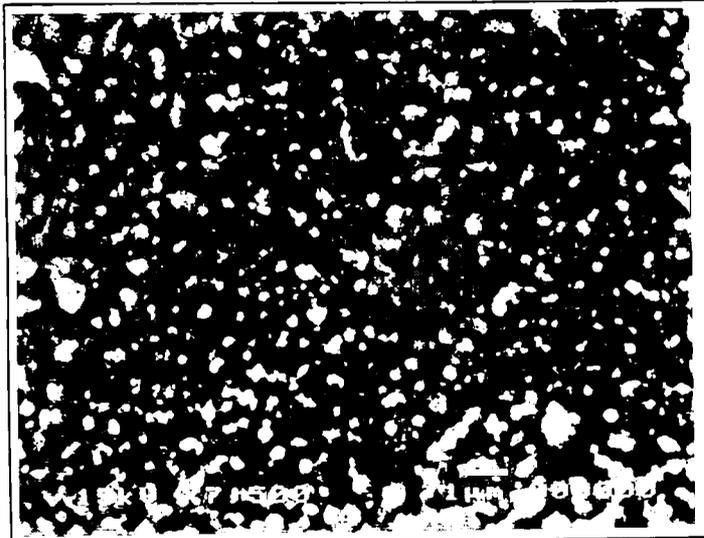
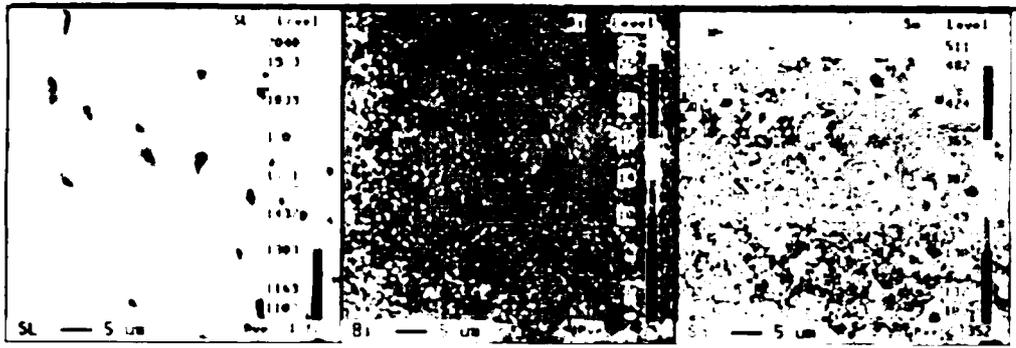


Figure 3. 3 SEM micrographs of deposited Sn-Bi films: (a) no POELE (Bi content 93 wt%), (b) 0.004 M POELE (Bi content 3 wt%)



(a) SEM

(b) Bi

(c) Sn

Figure 3. 4 Elemental distribution of Sn-Bi film surface measured by EPMA.

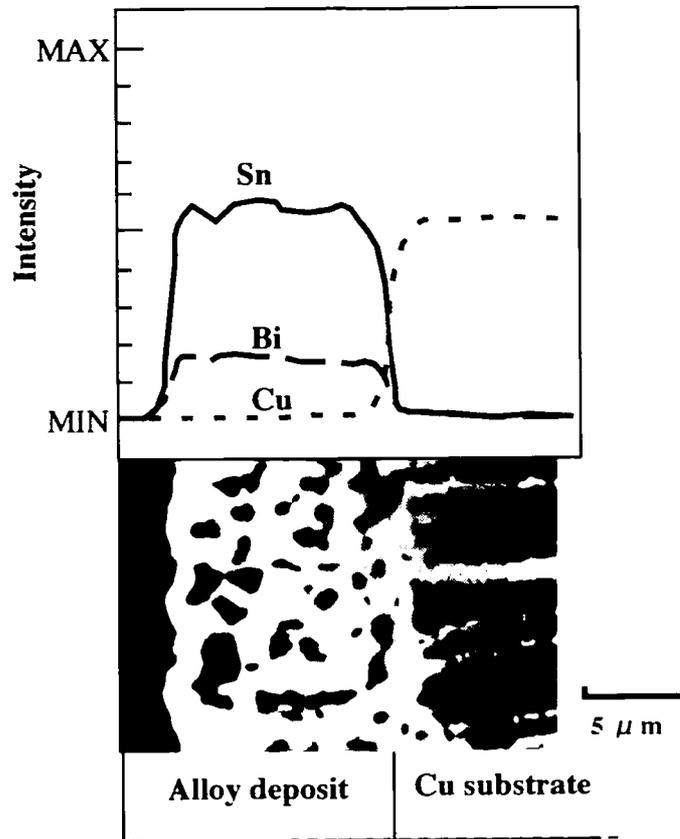


Figure 3. 5 Elemental distribution map and SEM micrograph of cross-section of the Sn-Bi film measured by EPMA

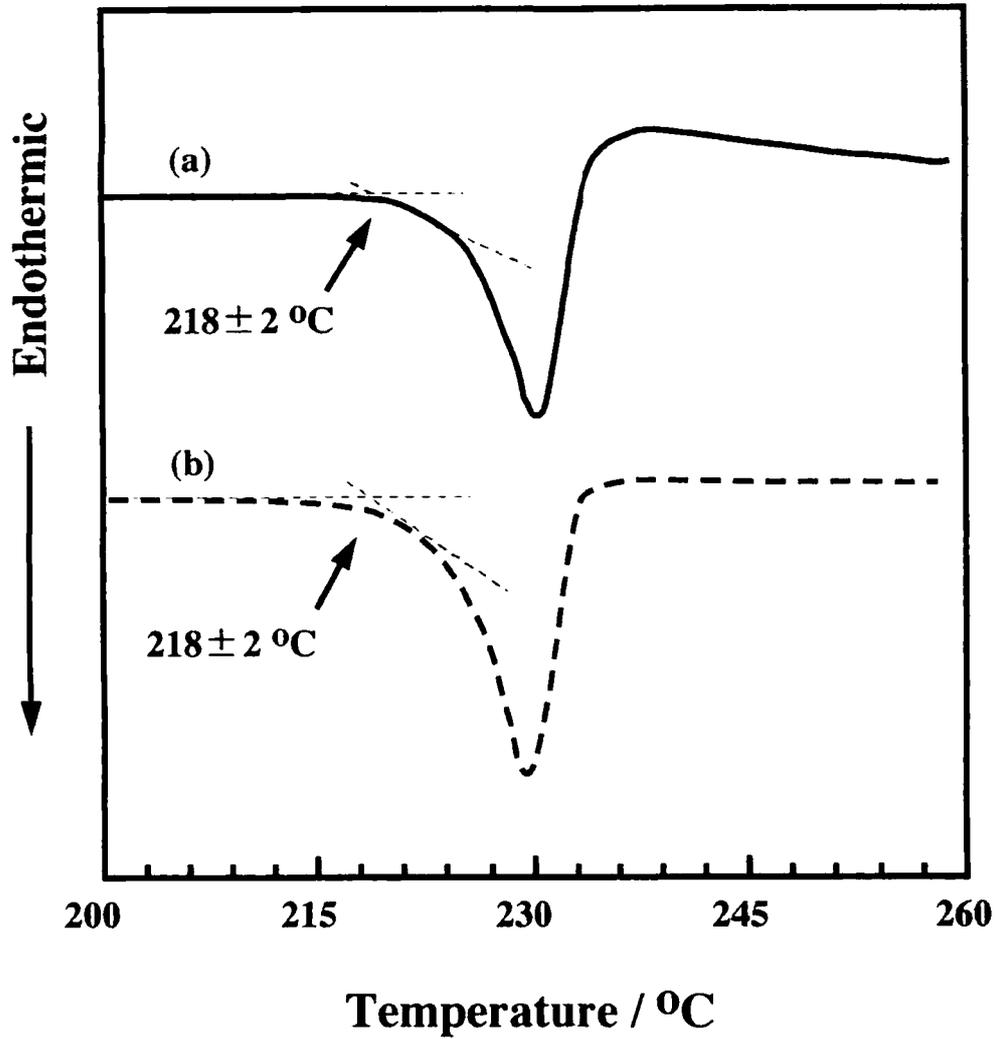


Figure 3. 6 DSC curves of the Sn-Bi alloy (Bi content 3 wt %): (a) electrodeposited Sn-Bi film, (b) cast Sn-Bi alloy

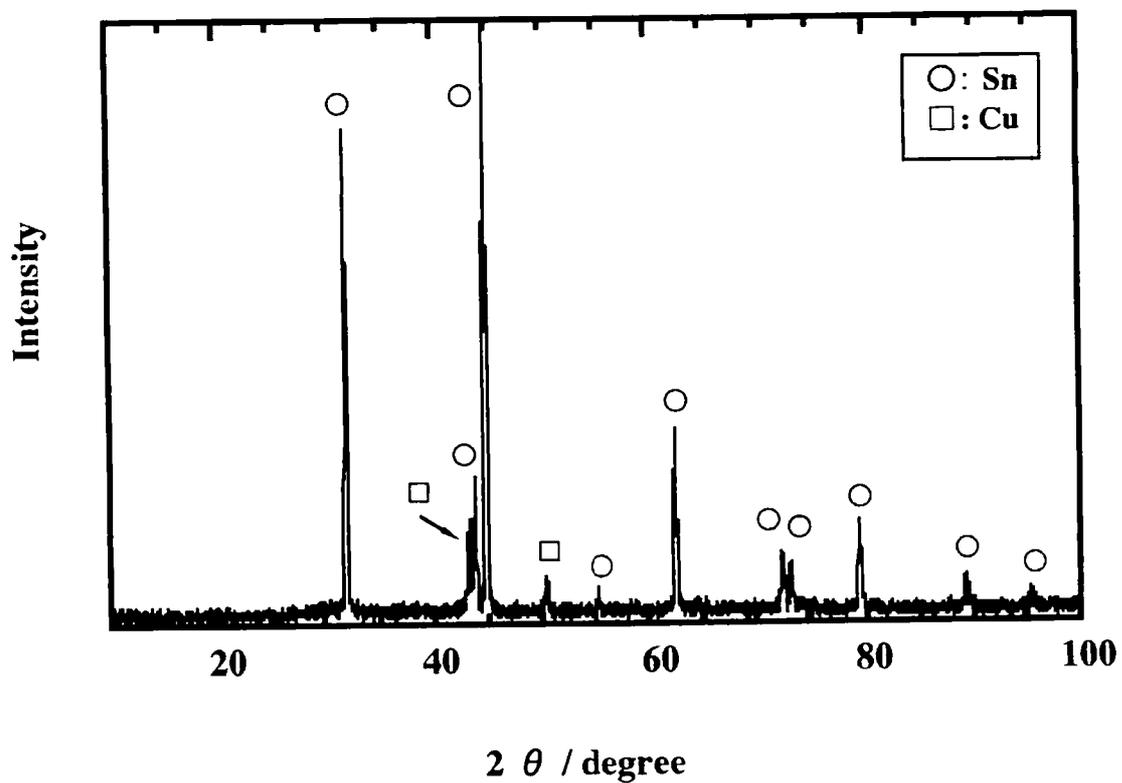


Figure 3. 7 XRD pattern of electrodeposited Sn-Bi film (Bi content 3 wt%)

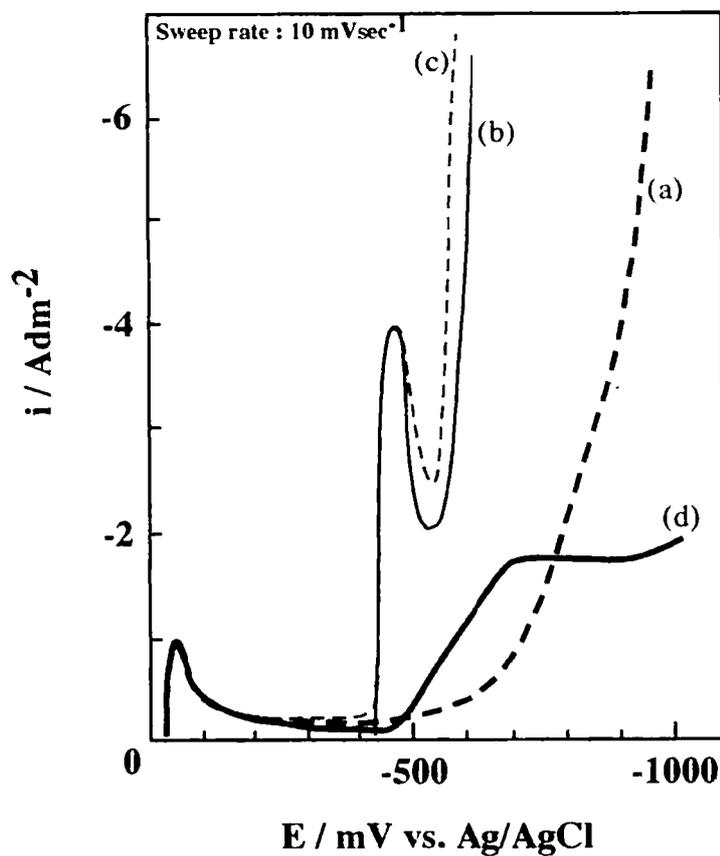


Figure 3. 8 Current-potential curves of Cu electrode in various H_2SO_4 solutions: (a) 2 M H_2SO_4 + 0.02 M Bi^{3+} , (b) 2 M H_2SO_4 + 0.2 M Sn^{2+} , (c) 2 M H_2SO_4 + 0.2 M Sn^{2+} + 0.02 M Bi^{3+} , (d) 2 M H_2SO_4 + 0.2 M Sn^{2+} + 0.02 M Bi^{3+} + 0.004 M POELE

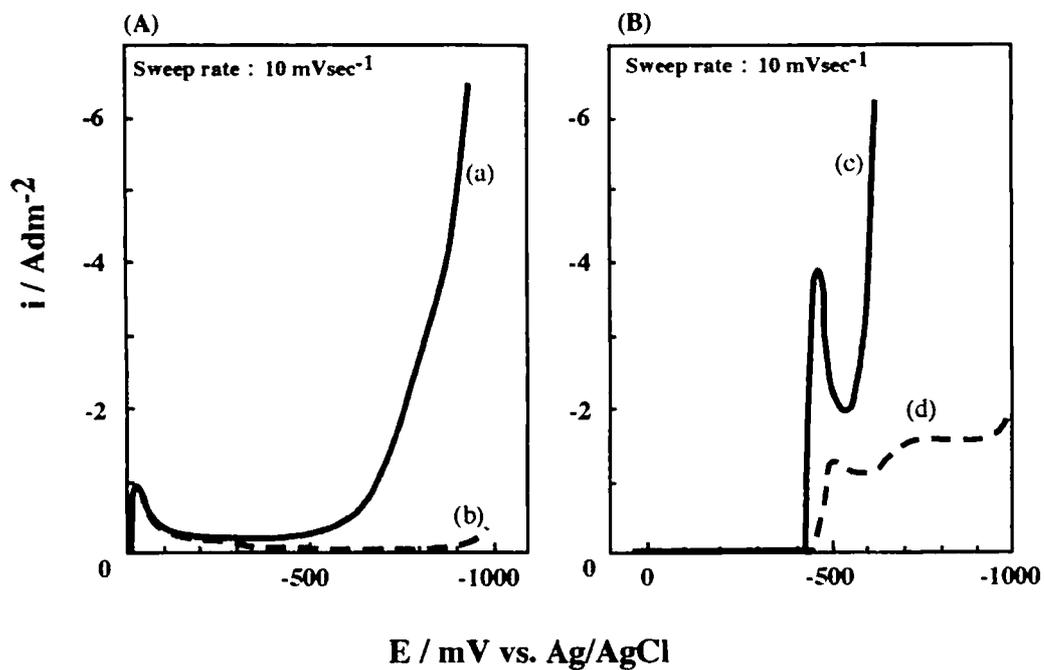


Figure 3. 9 Current -potential curves of Cu electrode in various H₂SO₄ solutions: (a) 2 M H₂SO₄ + 0.02 M Bi³⁺, (b) 2 M H₂SO₄ + 0.02 M Bi³⁺ + 0.004 M POELE, (c) 2 M H₂SO₄ + 0.2 M Sn²⁺, (d) 2 M H₂SO₄ + 0.2 M Sn²⁺ + 0.04 M POELE

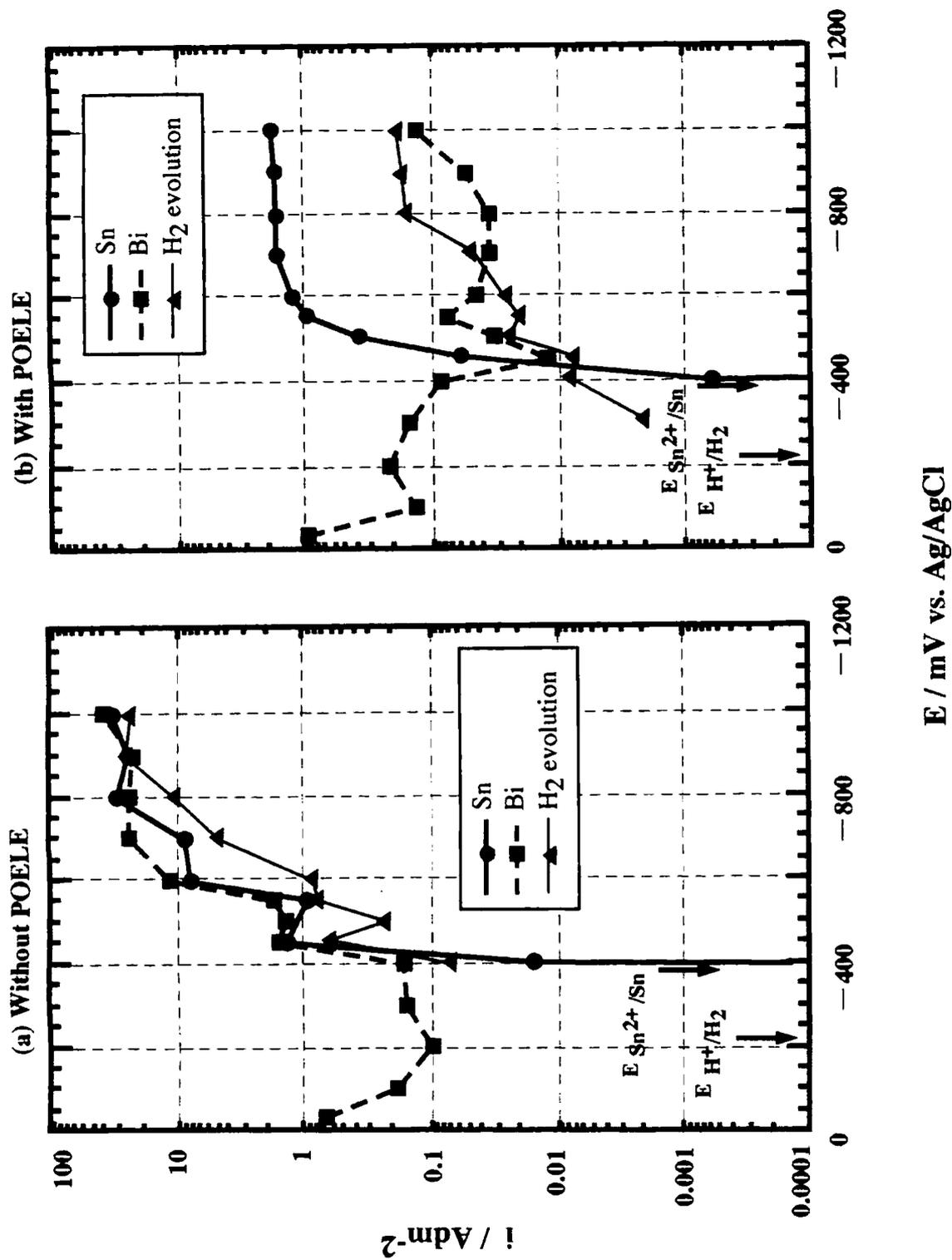


Figure 3.10 Addition effect of POELE on partial cathodic current-potential curves:
 (a) 2 M H₂SO₄ + 0.2 M Sn²⁺ + 0.02 M Bi³⁺, (b) 2 M H₂SO₄ + 0.2 M Sn²⁺ + 0.02 M Bi³⁺ + 0.004 M POELE

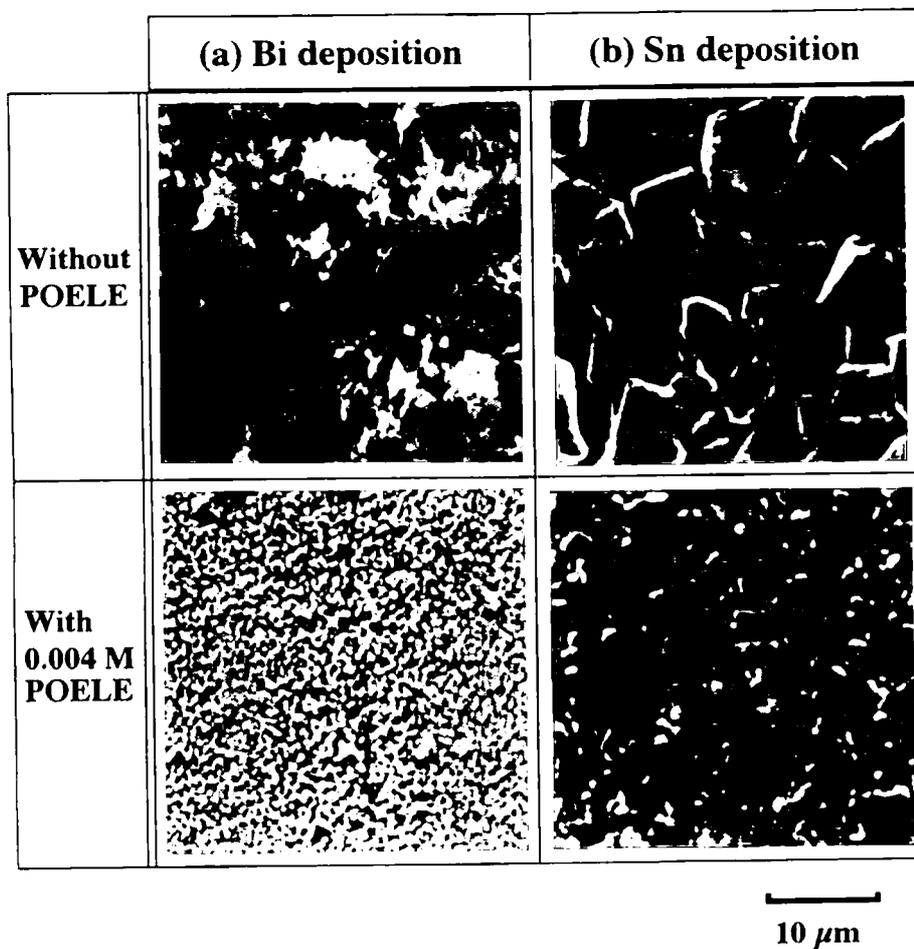


Figure 3. 11 SEM micrographs of the surfaces of the Bi and Sn films deposited in H_2SO_4 solutions containing Bi^{3+} ($2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Bi}^{3+}$)(a) and Sn^{2+} ($2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Sn}^{2+}$)(b), respectively

第4章 Sn-Ag-Cu 合金めっき

1 緒言

共晶組成の Sn-Ag-Cu 合金めっき(Sn-3.5 wt% Ag-0.75 wt% Cu)皮膜は、融点が 218 °C であり、共晶組成の Sn-3 wt% Ag 合金めっき皮膜(221 °C)あるいは共晶組成の Sn-0.7 wt% Cu 合金めっき皮膜(227 °C)の融点と比べて低い(Table 1.2)。また、そのめっき皮膜特性は Sn-Pb や Sn-Ag 合金めっき皮膜とよく似ており、Sn-Pb 代換えめっきとして有望であるため、最近注目されてきている⁷⁷⁾⁻⁸¹⁾。

本研究では、チオ尿素(thiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$)と POELE を添加剤とする硫酸酸性 Sn-Ag-Cu 合金めっき浴から、緻密で平滑な外観を有する Sn-Ag-Cu 合金めっき皮膜が得られることを見出し、共晶組成のめっき皮膜を得るためのめっき条件を確立することを目的とした。さらに、得られためっき皮膜の特性、Sn, Ag と Cu の電析機構および添加剤の添加効果についても検討した。

2 実験

2.1 めっき条件とキャラクターゼーション

本合金めっきについては、種々の条件でめっきを行ったが、Table 4.1 に示すめっき浴の組成および条件が最適であることが分かった。添加剤としてはチオ尿素と POELE の2種類を用い、POELE は $n=6$ のものを使用した。素地電極として Cu 板 (1 cm²) を用い、スター-攪拌下において電気量 6 C (厚さ約 5 μm) のめっきを行い、測定用サンプルとした。SEM を用いて皮膜の表面を観察し、EPMA を用いて皮膜の組成を分析

した。また、DSC を用いて皮膜の融点を測定し、XRD を用いて皮膜の結晶構造を解析した。DSC 測定においては、参照用として鋳造した共晶組成の Sn-Ag-Cu 合金についても同時に測定した。また、素地電極として 42Alloy 合金板 (Fe : 58 wt%, Ni : 42 wt%) (1 cm²) を用い、得られた皮膜を塩酸に溶解させて、ICP により Sn、Ag および Cu のイオン濃度を測定し、皮膜組成を求めた。珪尿素と POELE の金属表面への吸着は、Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR)を用いて分析した。

2.2 電流－電位曲線

電流－電位曲線は、測定浴にあらかじめ窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した後に測定した。作用極に Cu 板 (1 cm²)、対極に Pt 板 (6 cm²)、そして参照電極には銀－塩化銀電極 (飽和 KCl, Ag/AgCl) を使用した。ただし、KCl 塩橋を直接用いた場合、測定液中の Ag⁺と塩橋の Cl⁻とが反応して AgCl の沈殿が発生し測定を阻害するので、Figure 4. 1 に示したように、KNO₃ 塩橋で中継して銀－塩化銀電極を用いた。本論文中的電極電位(E)の値はすべて Ag/AgCl の電位を基準とした。

3 結果と考察

3.1 めっき浴組成

Ag⁺、Cu²⁺および Sn²⁺が硫酸浴中で共存する場合、浴中に Ag の沈殿が生じ、さらに Cu 基板上へ Ag の無電解析出が生じる (この無電解析出は、基板の Cu の溶出と同時に発生している)。この浴に珪尿素を添加すると、Ag 沈殿の発生は無くなり、さらに Cu 基板上への Ag の無電解析出も防止された。このように、珪尿素はめっき浴を安定化させる

ための重要な添加剤である。ここで、珪尿素が各種金属イオンと錯形成する事はよく知られており^{82) 83)}、上記の珪尿素の効果は珪尿素と Cu^{2+} および Ag^+ との錯形成に起因している。 H_2SO_4 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} および Sn^{2+} と珪尿素より成る Sn-Ag-Cu 合金めっき浴より、平滑な外観を有するめっき皮膜が得られた。この浴に POELE を加えると、さらに皮膜が平滑になった。以上の結果より、Table 4. 1 に示しためっき浴組成を基本浴とした。

3. 2 析出皮膜特性

Figure 4. 2 に、Table 4. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで電流密度を変化させてめっきを行った場合の、析出皮膜の Ag と Cu の含有率と電流密度の関係を示す。電流密度の増加とともに Ag 含有率は減少し、 1.5 Adm^2 から 5 Adm^2 の電流密度域ではほぼ一定になった。 0.1 Adm^2 から 1.0 Adm^2 の低電流密度域における Ag の優先析出は、 Ag^+ の平衡電位 (457 mV) が Cu^{2+} (62 mV) や Sn^{2+} (-381 mV) の平衡電位と比べ、より貴側にあるためである。一方、Cu の含有率は電流密度の増加とともに増加した。電流密度 2 Adm^2 において、目的とする共晶組成の Sn-Ag-Cu 合金めっき皮膜が得られた。これより本研究のめっき条件を 2 Adm^2 とした。

Figure 4. 3 に、Table 4. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで得られためっき皮膜の SEM 写真を示す。(a) は珪尿素添加の場合、(b) は珪尿素と POELE の両者を添加した場合であり、めっき皮膜組成はどちらも共晶組成であった。POELE 添加の場合(b)は、無添加の場合(a)と比べより緻密で平滑な外観となった。すなわち、POELE はめっき皮膜を緻密

で平滑にする効果があるといえる。

Figure 4. 4 に、Table 4. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで得られためっき皮膜表面の EPMA による元素分布分析結果(b), (c)および(d)と測定部の SEM 写真(a)を示す。また、同一皮膜の断面の元素分布分析結果を Figure 4. 5 に示す。これらの結果より、Sn-Ag-Cu 合金皮膜の析出において Sn, Ag および Cu が表面および深さの両方向に均一に析出していることがわかった。

Figure 4. 6 に、Table 4. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで得られた共晶組成の Sn-Ag-Cu 合金めっき皮膜の DSC 曲線(a)と同一組成の鑄造合金の DSC 曲線(B)を示す。両合金の融点は、ともに 216 °C であり、この結果は Sn-Ag-Cu 合金の平衡状態図⁶³⁾とほぼ一致した。また、Figure 4. 7 に、同一皮膜の XRD 測定結果を示す。 β Sn 相、 Ag_3Sn 相および Cu_6Sn_5 相が検出された。この結果もまた、Sn-Ag-Cu 合金の平衡状態図と一致した。これらの結果から、本研究のめっき浴およびめっき条件のもとで得られた Sn-Ag-Cu 合金めっき皮膜は一般的な合金と同一の特性を持つことがわかった。

以上をまとめると、本研究において開発されためっき浴(Table 4. 1)より平滑な外観を有する共晶組成の Sn-Ag-Cu 合金めっき皮膜が得られることが分かった。また、添加剤として用いた珪尿素は浴を安定化させ、POELE とともに析出皮膜を平滑にする効果を持つことが分かった。以下、Sn-Ag-Cu 合金析出における珪尿素と POELE の効果についての詳細な研究結果と考察を記述する。

3. 3 添加剤珪尿素と POELE の効果

Figure 4. 8 に、 Sn^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、脲素および POELE を含む各種 H_2SO_4 溶液における電流－電位曲線を示す。 Cu^{2+} 単独浴の(a)場合、 Cu^{2+} の平衡電位は 62 mV であるが、実際の電流－電位曲線からは約 40 mV より卑な電位から Cu が析出した。 Ag^+ 単独浴の(b)場合、電流密度は電位の卑側へのシフトにともない段階的に増加した。実際に、0 V より卑な電位において、Ag の析出が観察された。 Sn^{2+} 単独浴(c)の場合、その平衡電位は -381 mV であるが、実際の電流－電位曲線からもわかるように約 -430 mV より卑な電位から Sn が析出した。 Sn^{2+} 、 Ag^+ および Cu^{2+} の混合浴における電流－電位曲線の測定は、Ag の沈殿が発生したために、測定不可能であった。混合浴に脲素を添加(d)した場合、各単独浴での Cu と Ag の析出電流が見えなくなり、自然電位も単独浴((a): 約 -40 mV, (b): 約 -40 mV, (c): 約 -100 mV) に比べるとより卑側(約 -300 mV) へシフトした。これらの結果は、前述した脲素の Ag^+ あるいは Cu^{2+} との錯形成と同時に、脲素が析出表面へ吸着していることを示唆している。POELE 添加(e)の場合、無添加(d)の場合と比べて -430 mV の析出電流が減少した。これより、POELE が析出を抑制していることがわかる。

Figure 4. 9 に、0.2 M 脲素を含む 2 M H_2SO_4 溶液中に 1 分間浸漬処理した Cu 基板表面(b)と脲素単体(a)の FT-IR 測定結果を示す。この結果から、脲素硫酸溶液へ浸漬処理した Cu 基板表面に脲素が吸着していることが分かった。これより、Figure 4. 8 curve (d)における自然電位の卑側へのシフトは、Cu 基板への脲素の吸着に起因していると考えられる。

Figure 4. 10, 4. 11 および 4. 12 に、Cu, Ag および Sn 析出における脲素と POELE の添加効果をそれぞれ示す。Cu 析出の場合(Figure 4. 10)、

脒尿素的添加により、Cu 析出電位が 40 mV から -500 mV へシフトし、析出電流も減少した(b)。さらに POELE を添加しても、Cu 析出電流は変化しなかった(c)。これらの結果は、脒尿素が Cu^{2+} と錯形成し、Cu 析出表面に吸着して Cu 析出を抑制し、また POELE が Cu 析出において析出抑制効果を及ぼさないことを示唆している。Ag 析出における脒尿素と POELE の効果についても、Cu 析出と同様の結果が得られた(Figure 4. 11)。すなわち、これらの結果は、脒尿素が Ag^+ と錯形成し、析出した Ag の表面に吸着して析出を抑制しているが、一方 POELE は Ag 析出において析出抑制効果を及ぼさないことを示唆している。Sn 析出の場合(Figure 4. 12)、脒尿素添加により Sn の析出電位は変化しなかったが、自然電位が約 -20 mV から約 -430 mV へシフトし(Figure 4. 12, curve (a)と(b))、さらに、約 -490 mV の Sn 析出電流も減少した。また、POELE の添加により、Sn 析出電流がさらに減少した(Figure 4. 12, curve (c))。これら Sn 析出電流の減少は、脒尿素と POELE の両者が Sn 析出表面に吸着し、さらなる Sn の析出を抑制していることを示唆している。

Figure 4. 13 に、0.02 M Cu^{2+} 、0.001 M Ag^+ および 0.2 M Sn^{2+} を含む 2 M H_2SO_4 溶液から、それぞれ Cu, Ag および Sn が析出した皮膜表面の SEM 写真を示す。脒尿素添加の場合、Cu, Ag および Sn 析出において平滑化効果がみられた。これらの平滑化効果は、脒尿素が析出した Cu, Ag および Sn の表面へ吸着する事に起因していると考えられる。一方、POELE は Sn 析出においてのみ平滑化効果がみられた。これは、POELE が析出した Sn だけに吸着し、Cu や Ag へは吸着していないことを示唆している。

4 まとめ

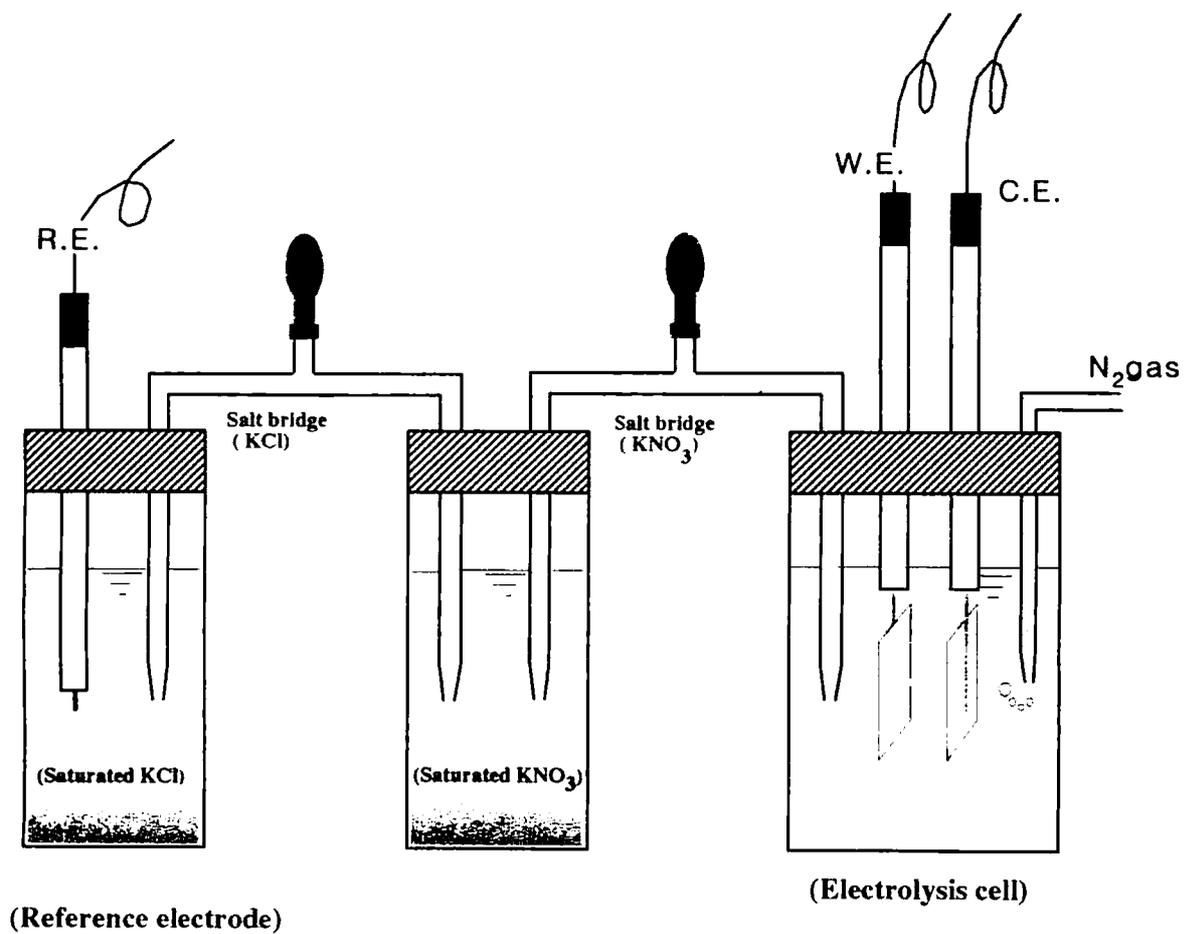
本研究において、Pbフリーはんだめっきとしての Sn-Ag-Cu 合金めっきについて、共晶組成 (Sn-3.5 wt% Ag-0.75 wt% Cu) をもつ皮膜を得るためのめっき条件を見出し、得られた皮膜の特性についての調査を行った。また、添加剤として用いた珪尿素と POELE の添加効果についても検討した。その結果、以下の重要な知見を得た。

- (1) Table 4. 1 のめっき浴およびめっき条件のもとで、Sn, Ag および Cu の析出分布が均一であり、緻密で平滑な外観を有する共晶組成の Sn-Ag-Cu 合金めっき皮膜が得られた。
- (2) 得られた共晶組成の Sn-Ag-Cu 合金めっき皮膜の融点は 216 °C であり、この結果は Sn-Ag-Cu 合金の平衡状態図とほぼ一致する。
- (3) Sn-Ag-Cu 合金析出において各金属は、 β Sn 相、 Ag_3Sn 相および Cu_6Sn_5 相として析出しており、これらの結果も Sn-Ag-Cu 合金の平衡状態図と一致する。
- (4) 珪尿素は Cu^{2+} と Ag^+ の両者と錯形成しさらに Cu 基板へ吸着する事により、めっき液を安定化させる。また、Cu, Ag および Sn の析出表面へ吸着することにより、これら金属の析出を抑制しめっき皮膜を平滑にする。
- (5) POELE は析出 Sn に吸着する事により、めっき皮膜を緻密で平滑にする。
- (6) 珪尿素と POELE の両者を添加することにより、めっき皮膜はより平滑になった。
- (7) 本研究において開発された Sn-Ag-Cu 合金めっき浴 (Table 4. 1) は、Pbフリーはんだめっきとして、電子部品への適応が可能である。

Table 4. 1 Bath composition and plating conditions of Sn-Ag-Cu alloy

H₂SO₄	2	M
Sn²⁺ (SnSO₄)	0.2	M
Ag⁺ (AgNO₃)	0.01	M
Cu²⁺ (CuSO₄ · 5H₂O)	0.02	M
Thiourea	0.2	M
POELE*	0.004	M
Temperature	20	°C
Current density	2	Adm⁻²

***POELE : Polyoxyethylenelaurylether**



W. E. : Cu or 42 alloy (1 cm²)
 C. E. : Pt (6 cm²)
 R. E. : Ag / AgCl

Figure 4. 1 Electrolysis cell

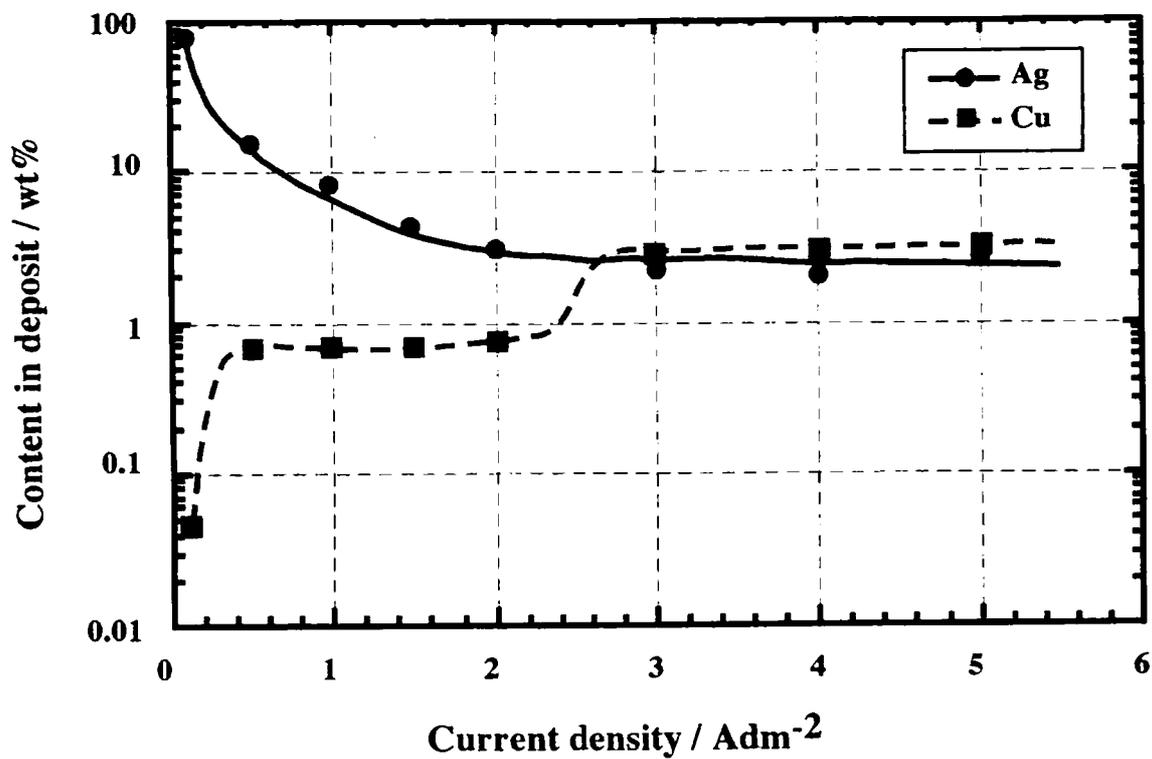


Figure 4. 2 Ag and Cu contents as a function of deposition current density: 2 M H_2SO_4 , 0.2 M Sn^{2+} , 0.01 Ag^+ , 0.02 M Cu^{2+} , 0.2 M thio-urea, 0.004 M POELE

(a)



(b)



Figure 4. 3 SEM micrographs of the deposited eutectic Sn-Ag-Cu films: (a) no POELE, (b) with 0.004 M POELE

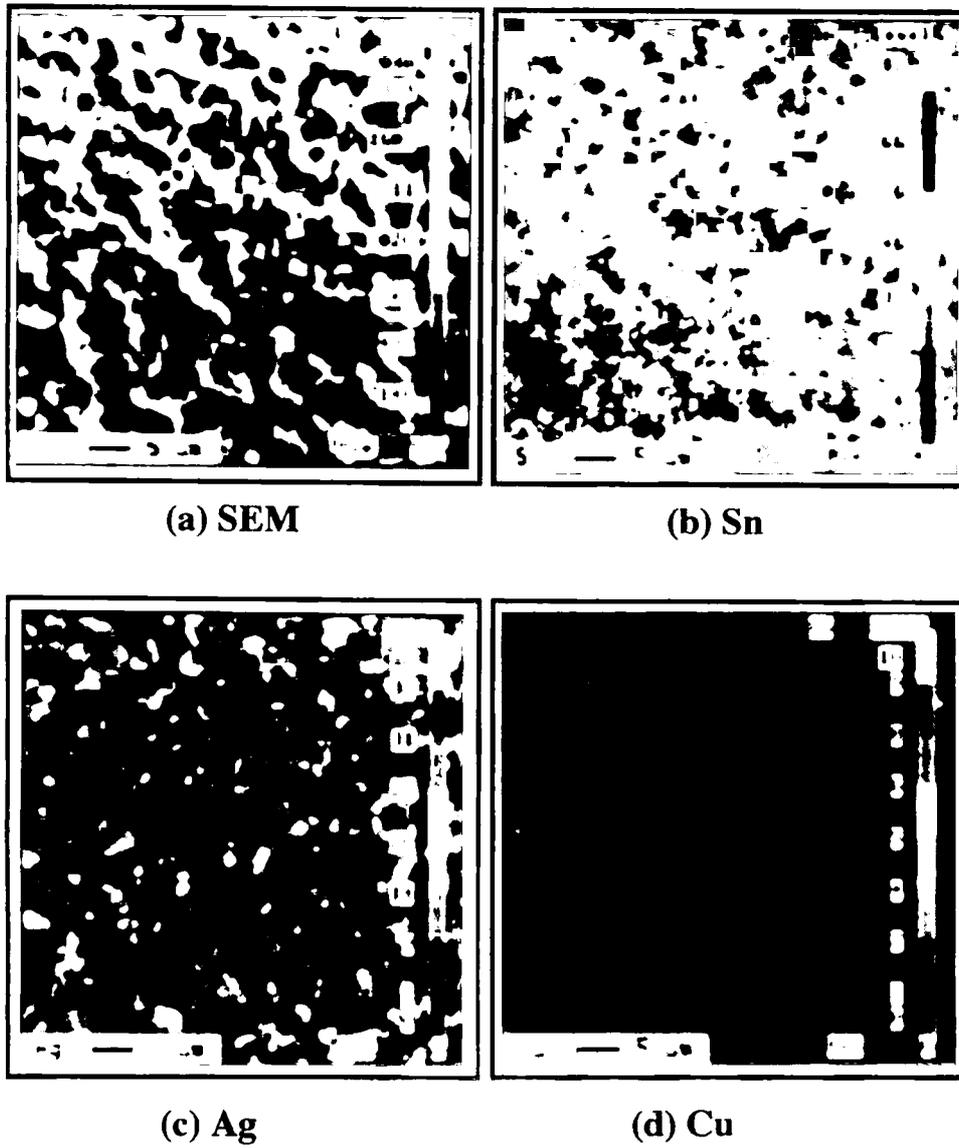


Figure 4. 4 Elemental distribution of the deposited eutectic Sn–Ag–Cu film surface measured by EPMA

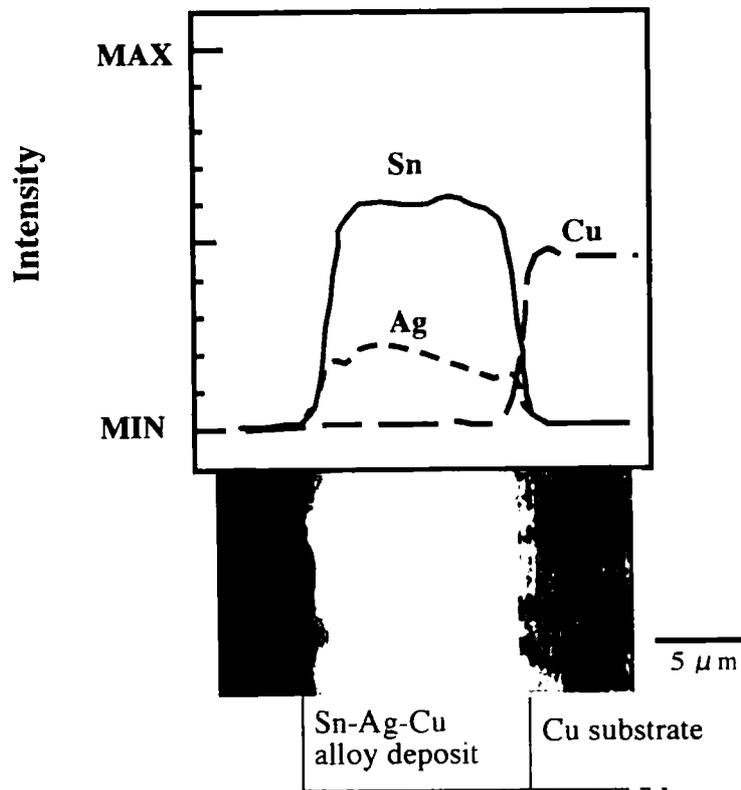
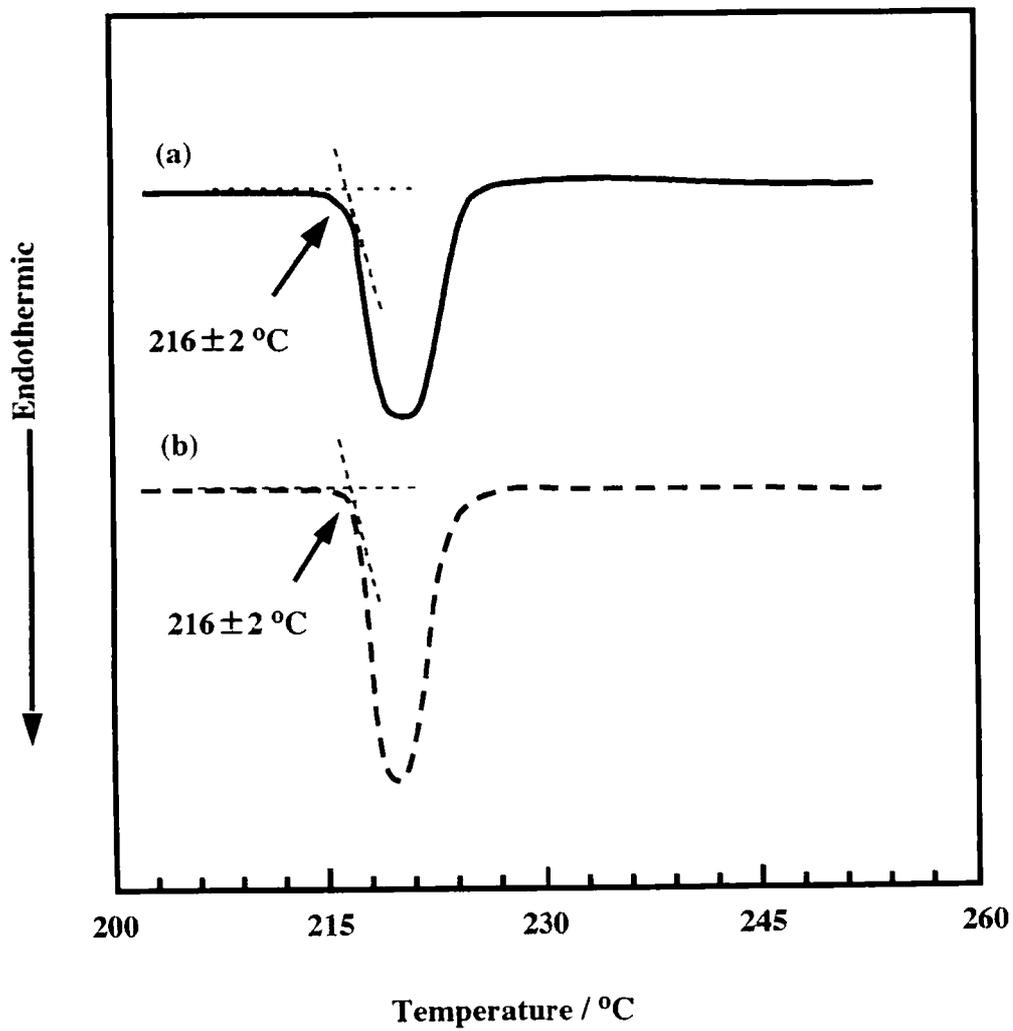


Figure 4. 5 Elemental distribution map and SEM micrograph of cross-section of the deposited eutectic Sn–Ag–Cu film measured by EPMA



**Figure 4. 6 DSC curves of the eutectic Sn–Ag–Cu alloy:
(a) electrodeposited Sn–Ag–Cu film, (b) cast
Sn–Ag–Cu alloy**

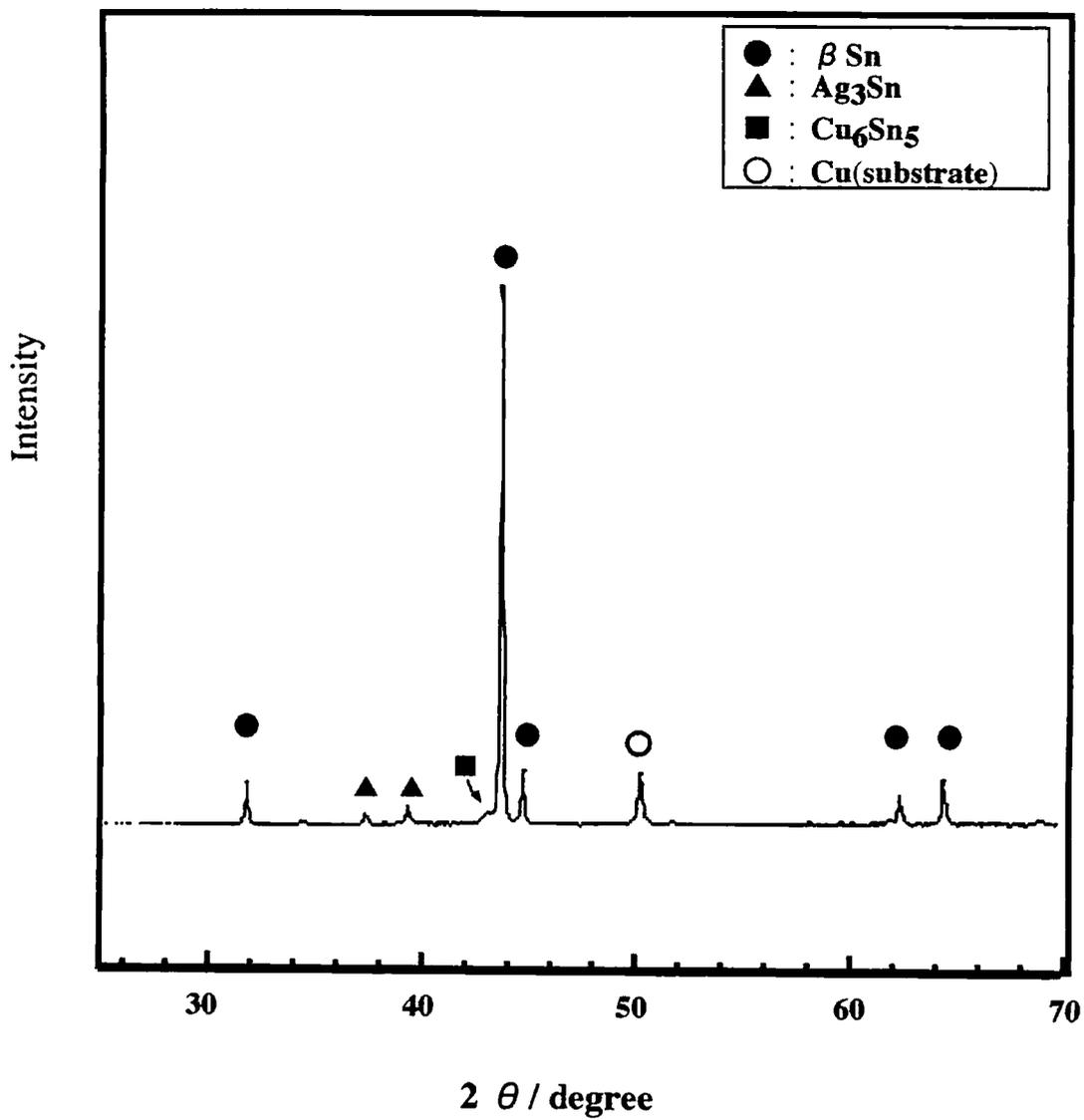


Figure 4. 7 XRD pattern of the electrodeposited eutectic Sn–Ag–Cu film

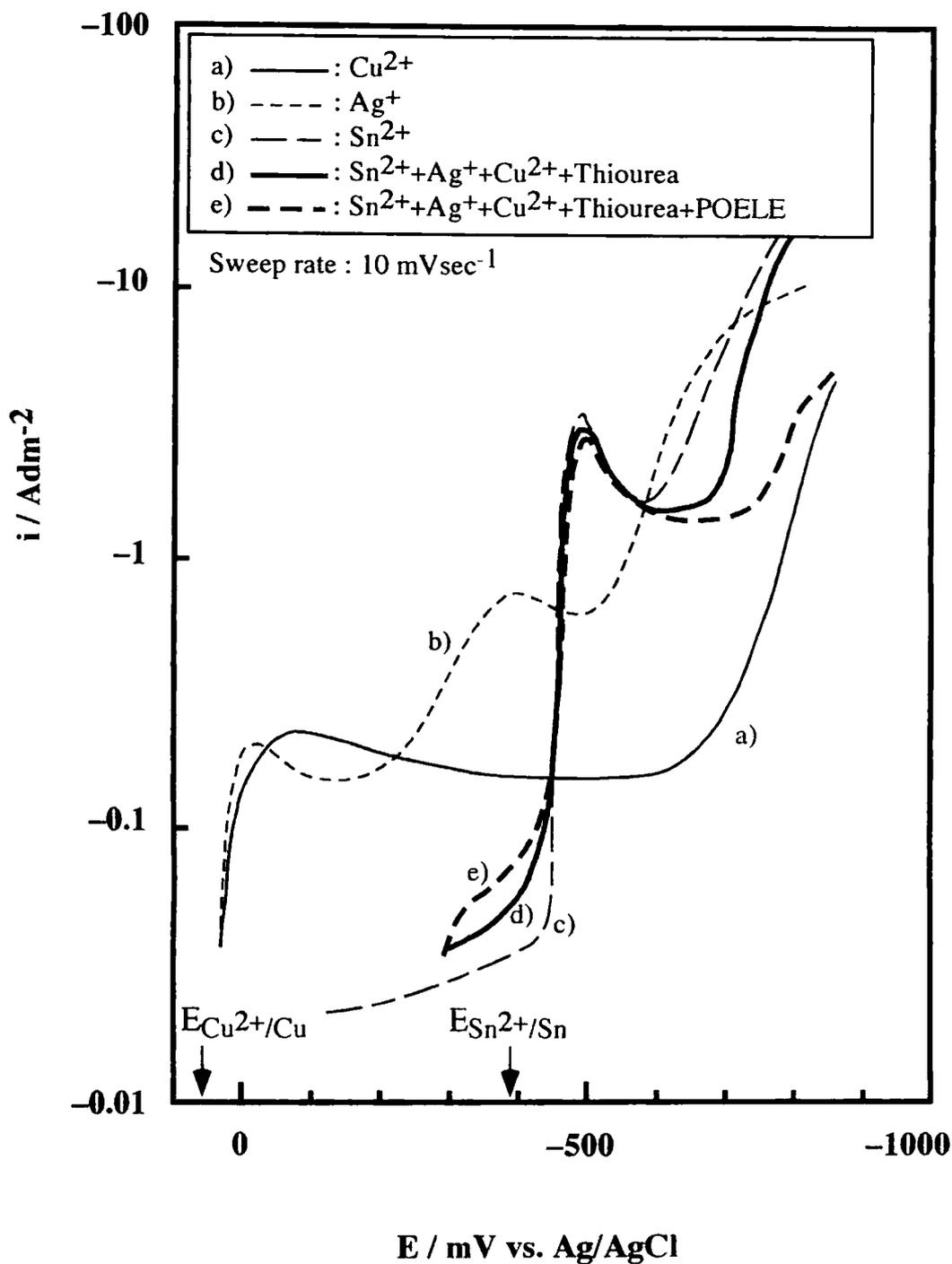


Figure 4. 8 Current-potential curves of Cu electrode in various H_2SO_4 solutions: (a) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Cu}^{2+}$, (b) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M Ag}^+$, (c) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M Sn}^{2+}$, (d) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Cu}^{2+} + 0.01 \text{ M Ag}^+ + 0.2 \text{ M Sn}^{2+} + 0.2 \text{ M thiourea}$, (e) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Cu}^{2+} + 0.01 \text{ M Ag}^+ + 0.2 \text{ M Sn}^{2+} + 0.2 \text{ M thiourea} + 0.004 \text{ M POELE}$

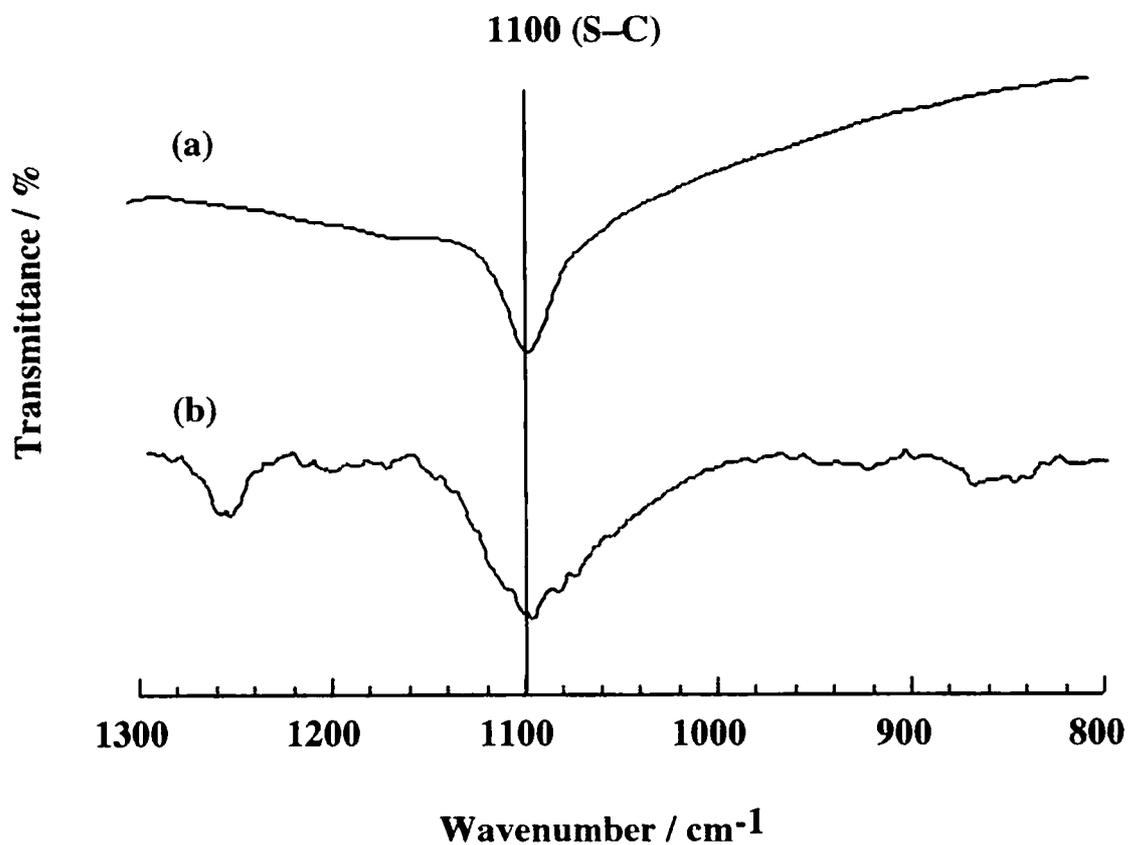


Figure 4. 9 FT-IR spectra of the surface of a Cu plate dipped in 2 M H₂SO₄ solution containing 0.2 M thiourea for 1 minute : (a) the spectrum of thiourea as a reference, (b) the spectrum of the surface of a Cu plate

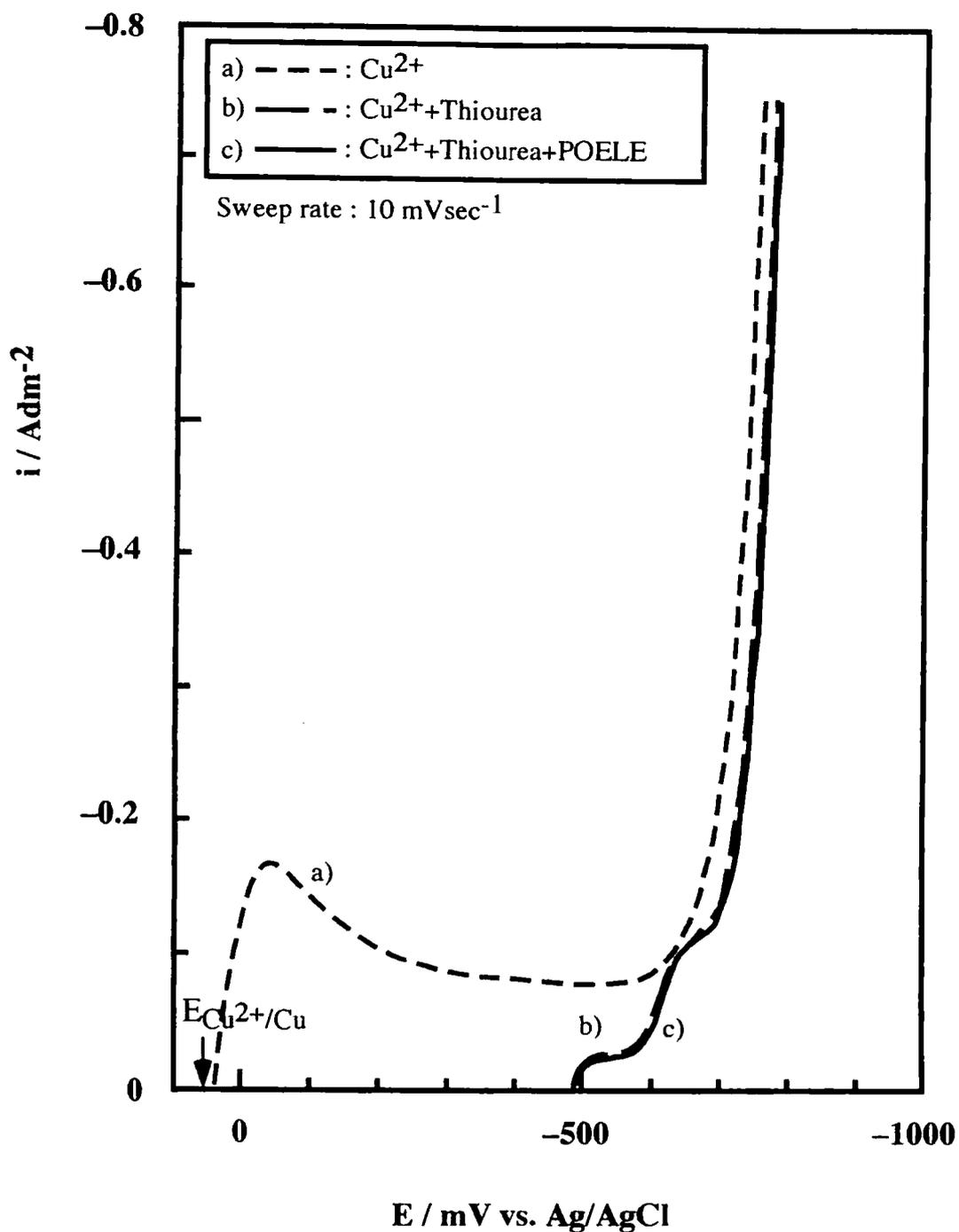


Figure 4.10 Current-potential curves of Cu electrode in various H_2SO_4 solutions: (a) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Cu}^{2+}$, (b) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Cu}^{2+} + 0.2 \text{ M thiourea}$, (c) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M Cu}^{2+} + 0.2 \text{ M thiourea} + 0.004 \text{ M POELE}$

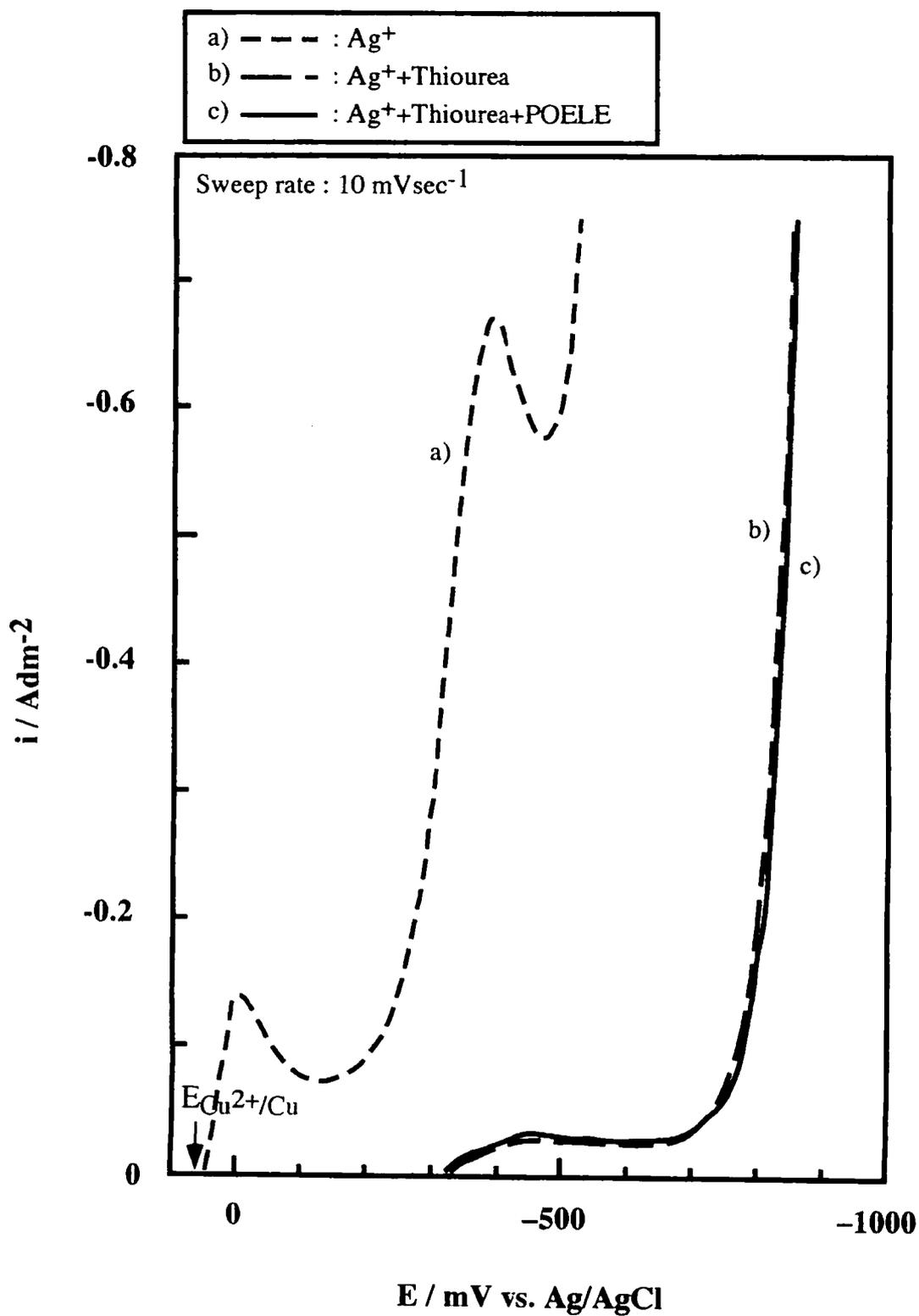


Figure 4. 11 Current-potential curves of Cu electrode in various H_2SO_4 solutions: (a) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M Ag}^+$, (b) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M Ag}^+ + 0.2 \text{ M thiourea}$, (c) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M Ag}^+ + 0.2 \text{ M thiourea} + 0.004 \text{ M POELE}$

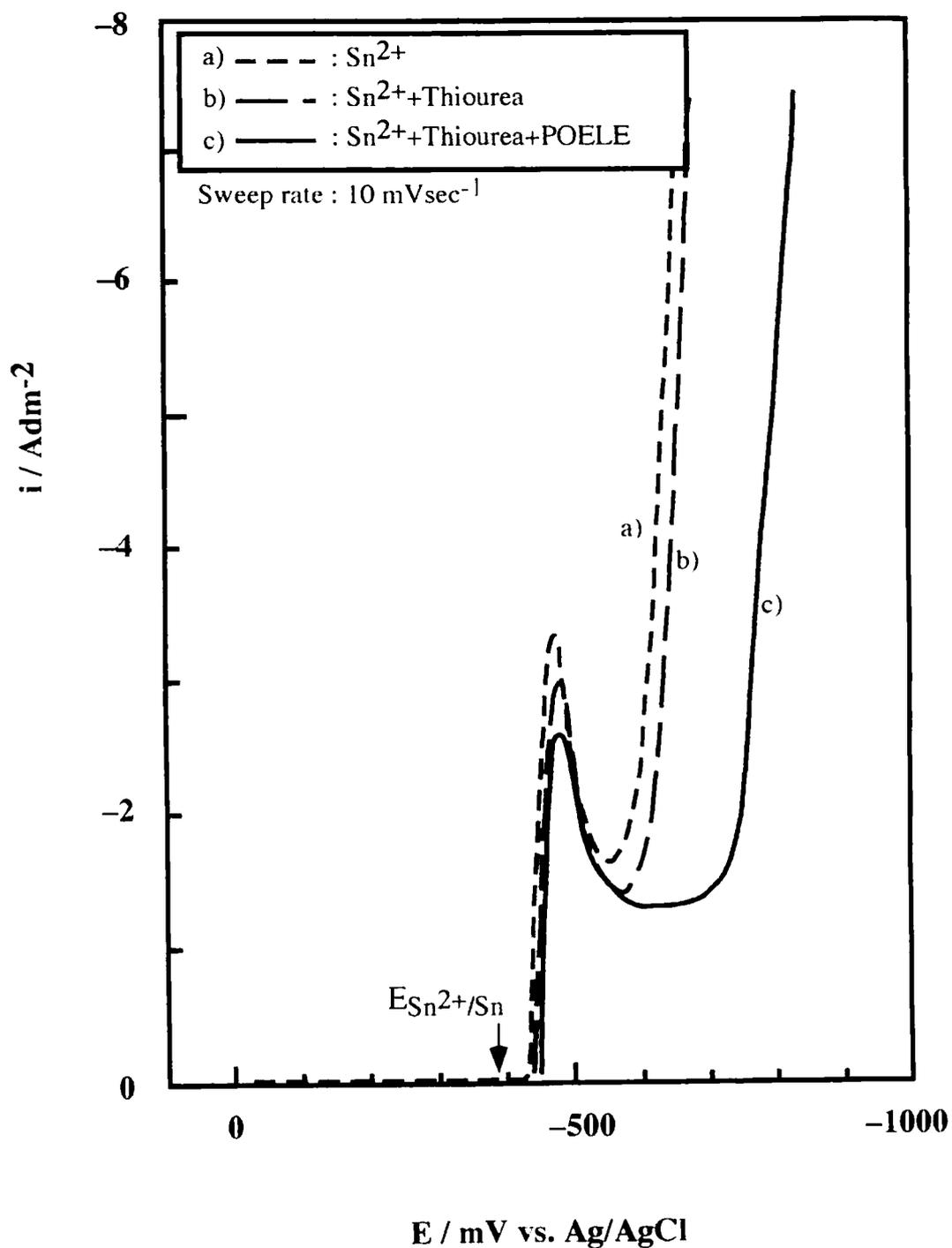
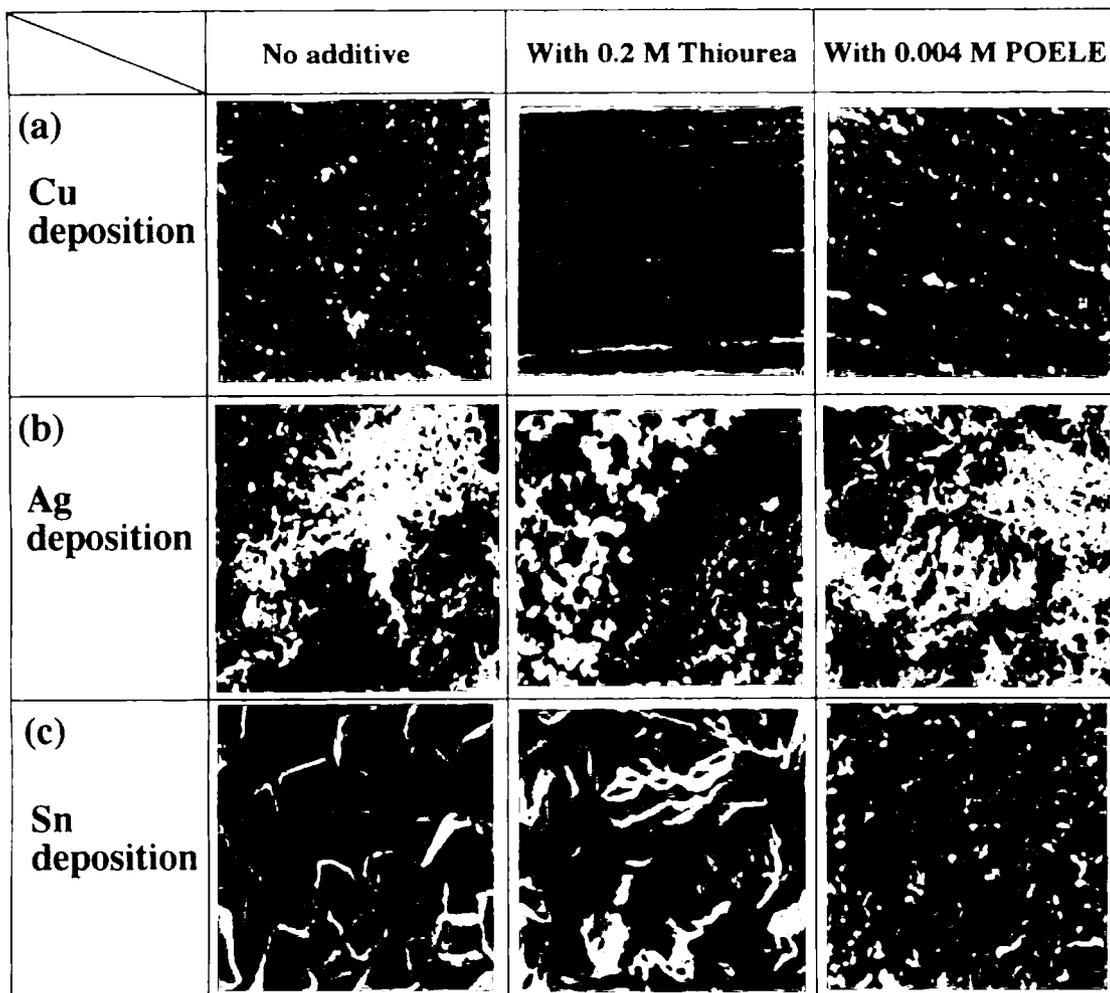


Figure 4.12 Current-potential curves of Cu electrode in various H_2SO_4 solutions: (a) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M Sn}^{2+}$, (b) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M Sn}^{2+} + 0.2 \text{ M thiourea}$, (c) $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M Sn}^{2+} + 0.2 \text{ M thiourea} + 0.004 \text{ M POELE}$



10 μ m

Figure 4. 13 SEM micrographs of the surfaces of Cu, Ag and Sn films deposited in H_2SO_4 solutions: (a) Cu deposition ($2 M H_2SO_4 + 0.02 M Cu^{2+}$), (b) Ag deposition ($2 M H_2SO_4 + 0.01 M Ag^+$), (c) Sn deposition ($2 M H_2SO_4 + 0.2 M Sn^{2+}$)

第5章 添加剤として用いた POELE の吸着機構

1 緒言

これまでの研究において、Pbフリーはんだめっきとしての共晶組成の Sn-0.7 wt% Cu, Sn-3 wt% Bi および共晶組成の Sn-3.5 wt% Ag-0.75 wt% Cu の3種類の合金めっき浴の開発に成功した(Table 5. 1)。これらのめっき浴に共通して添加剤として用いた POELE (Polyoxyethylene-laurylether: $C_{12}H_{25}-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$)(Figure 5. 1)は、組成が均一な緻密で平滑な外観を有するめっき皮膜を得るために必要不可欠な添加剤であった。これまでの研究から、POELE の析出抑制効果および平滑化効果は、POELE が析出金属表面へ吸着することに起因していることが明らかとなった。本研究では、主に H_2SO_4 溶液からの Sn の析出における POELE の析出表面への吸着機構について詳細な検討を行い、その吸着モデルを提案している。

2 実験

添加剤として用いた POELE は、特に記述しない場合は $n=6$ のものを使用した。素地電極として Cu 板 (1 cm^2) を用い、スターラー攪拌下において電気量 6 C (厚さ約 $5\ \mu\text{m}$) のめっきを行い、測定用サンプルとした。SEM を用いて皮膜の表面を観察した。POELE の金属表面への吸着は、FT-IR を用いて分析した。また、POELE のめっき皮膜中の含有状況は、X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)を用いためっき皮膜表面および皮膜中の Sn3d と Cls の分析により判断した。電流-電位曲線は、測定浴にあらかじめ窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した後に測定した。作

用極に Cu 板 (1 cm²)、対極に Pt 板 (6 cm²) ,そして参照電極には銀-塩化銀電極 (飽和 KCl, Ag/AgCl) を使用した(Figure 2. 1)。本論文中的電極電位(E)の値はすべて Ag/AgCl の電位を基準とした。

3 結果と考察

Figure 5. 2 (a), (b)および(c)に、0.02 M Cu²⁺, 0.02 M Bi³⁺ および 0.2 M Sn²⁺をそれぞれ含む 2 M H₂SO₄ 溶液の POELE 無添加および添加(0.004 M)の両者の場合における、Cu, Bi および Sn 析出表面(電流密度: 2 Adm⁻²)の SEM 写真を示す。(これら Figure 5. 2 (a), (b) および(c)の SEM 写真は、前述の Figure 4. 13 (a), Figure 3. 11 (a) および Figure 3. 11 (b)の SEM 写真をそれぞれ抜粋して、POELE の平滑化効果の強さを比較するために再編成したものである。) これより POELE のめっき皮膜の平滑化効果は、Sn 析出において一番大きく認められ、次に Bi 析出に対して認められ、Cu 析出ではほとんど POELE の影響を受けなかった。Figure 5. 3 に、Figure 5. 2 と同一の溶液における、Cu 析出(a), Bi 析出(b)および Sn 析出(c)の電流-電位曲線を示す。(これら Figure 5. 3 (a), (b)および(c)の電流-電位曲線は、前述の Figure 2. 9 (A), Figure 3. 9 (A)および Figure 2. 9 (B)の電流-電位曲線をそれぞれ抜粋して、POELE の析出抑制効果の強さを比較するために再編成したものである)。Sn 析出((c): -430 mV)の場合にのみ POELE の添加による電流値の減少が生じていることより、POELE の析出抑制効果は、Sn 析出(c)だけにみられ、Bi 析出((b): -10 mV) および Cu 析出((a): 40 mV)ではほとんどみられないことが分かる。これらの結果より、POELE は、Sn と Bi に吸着しその吸着の強さは、Cu(吸着なし), Bi < Sn の順であることが示唆される。

Figure 5. 4 に、0.2 M Sn^{2+} と 0.004 M POELE を含む 2 M H_2SO_4 溶液中における、電解密度 2 Adm^{-2} の条件下で Cu 板上へ析出した Sn めっき皮膜表面の SEM 写真と各溶液の電流-電位曲線を示す。添加した POELE の鎖長(n)が長くなるに従い、電流-電位曲線における約 -430 mV より卑な電位の Sn 析出電流が大きく減少したが、それぞれの H_2SO_4 溶液から析出した Sn 表面は、ほとんど変化しなかった。この結果は、POELE の鎖長が平滑化効果に比べ析出抑制効果に対してより強く影響していることを示している。ここで、平滑な析出皮膜を得るためには、めっき浴の均一電着性が良好であることが必要とされる。この均一電着性とは、厚さが均一にめっきされるめっき浴の能力のことであり、めっき外観やめっき膜厚のバラツキにより判定される。均一電着性は、作用極および対極間の物理的位置における電流分布に依存している、つまり、極間の距離が遠いと金属が析出し難く、近いと析出し易い⁸⁴⁾。一般に、本実験にて用いた Cu 板のような被めっき物の表面は微視的に凹凸であり、これを作用極として用いた場合の平滑化剤を含まないめっき浴をにおける金属の析出は、凸部に多く凹に少なくなる。その結果、凹凸の激しいめっき皮膜が得られる。この浴に平滑化剤を添加して同様のめっきを行うと、平滑化剤は被めっき面の凸部に吸着して金属イオンの電極界面への拡散による供給を阻害し金属の析出を抑制するが、凹部には吸着せず金属の析出を抑制しない。この結果、金属が凸部に少なく凹部に多く析出し、全体として滑らかなめっき皮膜が得られる。また、界面活性剤をめっき浴の平滑化剤として用いた場合には、界面活性剤は浴中で 100 分子以上のミセルを形成し、このミセルが電極表面に吸着皮膜を作り、金属イオンの電極界面への拡散を阻害することで均一電着性を向上させ、めっき面を平滑

にすると一般的に考えられている⁸⁵⁾。ここで POELE は非イオン性界面活性剤であり、さらに POELE 分子(Figure 5. 1)が直鎖状で分子中に親水基と疎水基を持つことより、水溶液中では親水基を外側にしたミセルを形成すると考えられる。また、POELE ミセルの外側表面の親水基には電気陰性度の高い酸素原子が存在することより、この酸素原子が析出 Sn へ吸着して析出抑制効果と平滑化効果を及ぼすと考えられる。これらのことより、Sn めっきにおいて添加した POELE の鎖長(n)を長くした場合の Sn 析出抑制効果の増加は、POELE 分子が長くなることにより浴中で形成される POELE ミセルが大きくなり、その結果 Sn²⁺の電極界面への供給がより阻害され Sn 析出の抑制が増加したと考えられる。

Figure 5. 5 に、いくつかの POELE による前処理を施した Sn 板(1 cm²)を作用極として用いた場合の、0.02 M Cu²⁺を含む 2 M H₂SO₄ 溶液における Cu 析出の電流-電位曲線を示す。前処理は、0.1 M POELE 溶液を用いた POELE 処理と水洗の 2 段階処理からなり、それぞれ浸漬処理と陰極電解処理の 2 つの条件でおこなった。浸漬処理とは、POELE 溶液あるいは水洗水に 1 分間浸漬する処理であり、陰極電解処理とは、作用極に前述の Sn 板を、対極に Pt 板(6 cm²)を用いて POELE 溶液あるいは水洗水中で -1 mA の電流を 1 分間通電する処理である。実験は、(a)~(d) の 4 種類の前処理で行った。(a)は Sn 板の前処理を行わなかったものである。(b)は POELE 溶液中で浸漬処理を行い、その後水洗水中で浸漬処理を行ったものである。(c)は、POELE 溶液中で陰極電解処理を行い、その後水洗水中で浸漬処理を行ったものである。(d)は、POELE 溶液中で陰極電解処理を行い、その後水洗水中で陰極電解処理を行ったものである。(a)~(d)の各前処理後の Sn 板を用いた電流-電位曲線測定結果よ

り、前処理(d)の場合にのみ、 -430 mV における Cu の析出電流が減少し、前処理(a)、(b)および(c)では、Cu の析出電流の減少はみられなかった。これは、POELE の Sn への吸着が、陰極電解条件下でのみ起きていることを示唆している。ここで、前処理(d)を行った後の Sn 板の表面の RT-IR スペクトルを測定したところ(Figure 5. 6 (b))、 2922 cm^{-1} と 2854 cm^{-1} に POELE 特有の $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ の振動スペクトルの吸収が観察された。これらの結果より、POELE の Sn への吸着は Sn が負のバイアス条件下において起きていることが明らかとなった。

Figure 5. 6 (c)に、 0.2 M Sn^{2+} と 0.004 M POELE を含む $2\text{ M H}_2\text{SP}_4$ 溶液中において、電解密度 2 Adm^{-2} の条件下で Cu 板上へ析出した Sn めっき皮膜の FT-IR スペクトル測定結果を示す。Sn めっき表面のスペクトルには、POELE 添加にもかかわらず、POELE による吸収はみられなかった。これは Sn めっき表面に POELE が存在していないことを示唆している。Figure 5. 7 に、Figure 5. 6 (c)の場合と同じ Sn めっき皮膜の Sn3d と Cls のデプロファイルを用いて XPS を用いて測定した結果を示す。XPS による分析は、それぞれ 10 sec の Ar イオンエッチング 毎におこなった。Sn3d の場合(Figure 5. 7 (a))、 494 eV と 485 eV に Sn3d₃ と Sn3d₅ の鋭いピークがみられ、また、約 496 eV と約 487 eV に Sn3d₃ と Sn3d₅ の酸化物の緩やかなピークがみられた。Ar イオンエッチング 時間が増加するにつれて、Sn3d₃ と Sn3d₅ のピークの強度が増加した。一方、酸化物のピークは減少し 50 sec より後には消滅した。これより、Sn めっき皮膜の内部を分析するには 50 sec の Ar イオンエッチング で十分であることが分かった。Cls の場合(Figure 5. 7 (b))、約 285 eV に Cls の大きなピークがみられた。Ar イオンエッチング 時間が増加するにつれて、Cls のピークは減少し、 50 sec 以上のエッチング により消滅した。この結果は、POELE

が Sn めっき皮膜内部に含まれていないことを示唆している。

以上の結果から、 H_2SO_4 溶液中の Sn 析出における POELE の吸着機構を以下のように提案した。Figure 5. 8 に、提案した POELE 吸着モデルを示す。Sn 析出の初期段階では析出した Sn 表面に POELE ミセルが吸着し、これが引き続き生じる Sn 析出を抑制し、皮膜を平滑にする。析出皮膜の成長段階では、POELE ミセルの吸着は析出面から析出面へ移動し、常に最新析出金属に吸着しながら存在する。電解終了とともに POELE ミセルは Sn 表面から脱離し、水洗処理で完全に除去され、POELE を含まない Sn めっき皮膜が得られるのである。

4 まとめ

本研究において、添加剤として用いた POELE の主に Sn 析出における吸着機構について検討した結果、下記の重要な知見を得た。

- (1) POELE の吸着の強さは、析出金属に対して Cu(吸着なし)、Bi < Sn の順であった。
- (2) POELE の鎖長を長くすると、Sn 析出抑制効果が増加した。
- (3) POELE の Sn 析出への吸着は陰極電解条件下で生じた。
- (4) 得られた Sn めっき皮膜は、その表面および内部に POELE を含有していなかった。
- (5) POELE の Sn 析出における吸着モデルを提案した。すなわち、Sn 析出の初期段階では析出した Sn 表面に POELE ミセルが吸着して、続いて生じる Sn 析出を抑制し、皮膜を平滑にする。析出皮膜の成長段階では、POELE ミセルの吸着は析出面から析出面へ移動し、常に最新析出金属に吸着しながら存在する。

Table 5. 1 Bath compositions and plating conditions of Sn alloys

(1) Sn-Cu Alloy

H_2SO_4	2	M
Sn^{2+} ($SnSO_4$)	0.2	M
Cu^{2+} ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	0.02	M
POELE*	0.004	M
Current density	2	Adm^{-2}
Temperature	20	$^{\circ}C$

(2) Sn-Bi Alloy

H_2SO_4	2	M
Sn^{2+} ($SnSO_4$)	0.2	M
Bi^{3+} ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)	0.02	M
POELE*	0.004	M
Current density	2	Adm^{-2}
Temperature	20	$^{\circ}C$

(3) Sn-Ag-Cu Alloy

H_2SO_4	2	M
Sn^{2+} ($SnSO_4$)	0.2	M
Ag^+ ($AgNO_3$)	0.01	M
Cu^{2+} ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	0.02	M
Thiourea	0.2	M
POELE*	0.004	M
Current density	2	Adm^{-2}
Temperature	20	$^{\circ}C$

***POELE : Polyoxyethylenelaurylether**

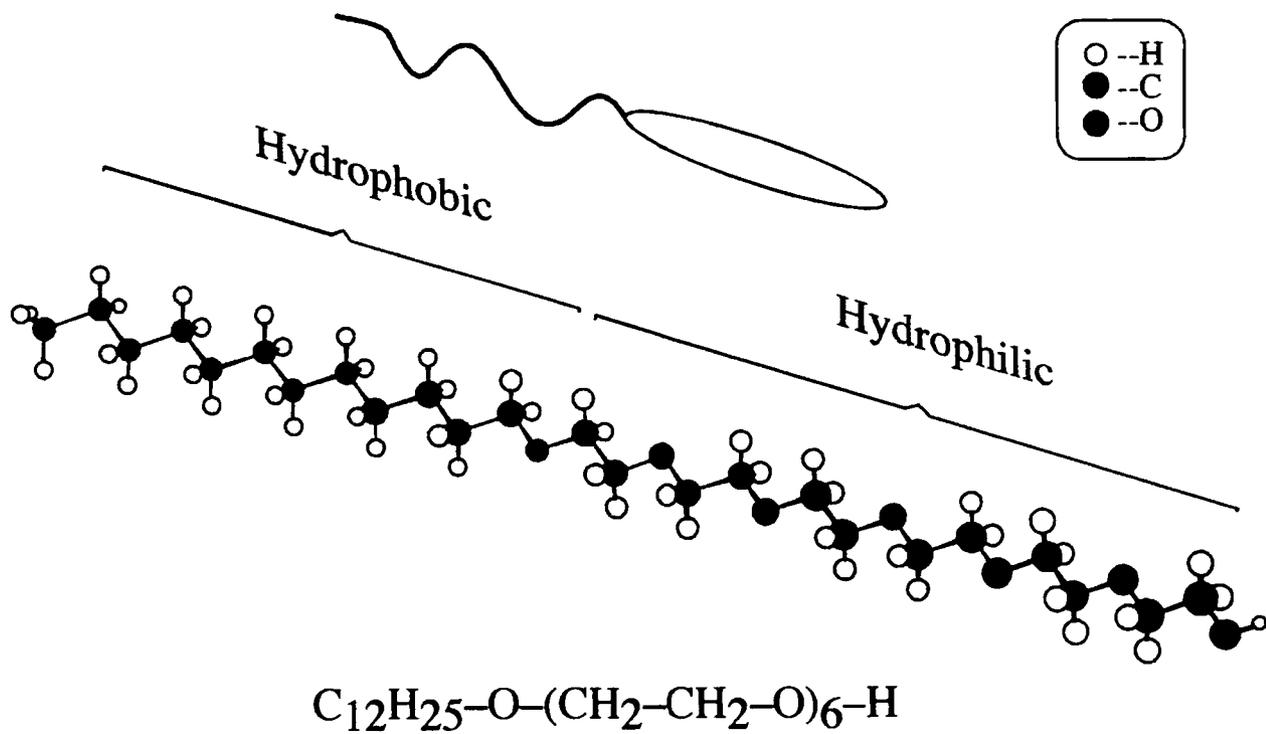


Figure 5. 1 Polyoxyethylenelaurylether(POELE)

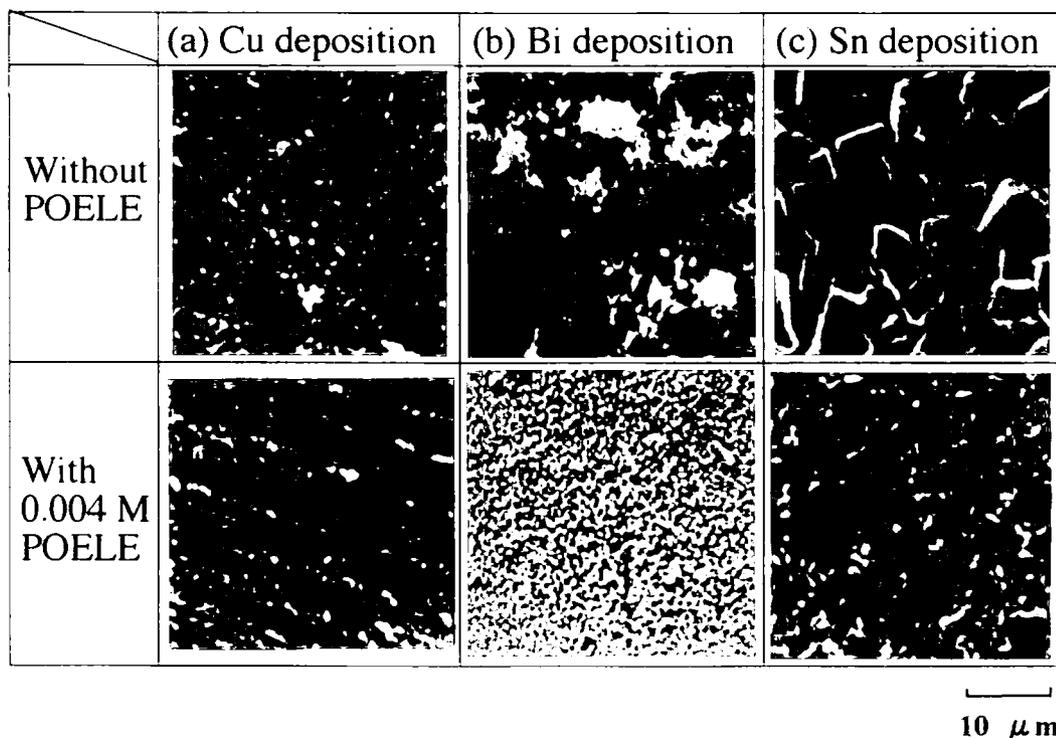
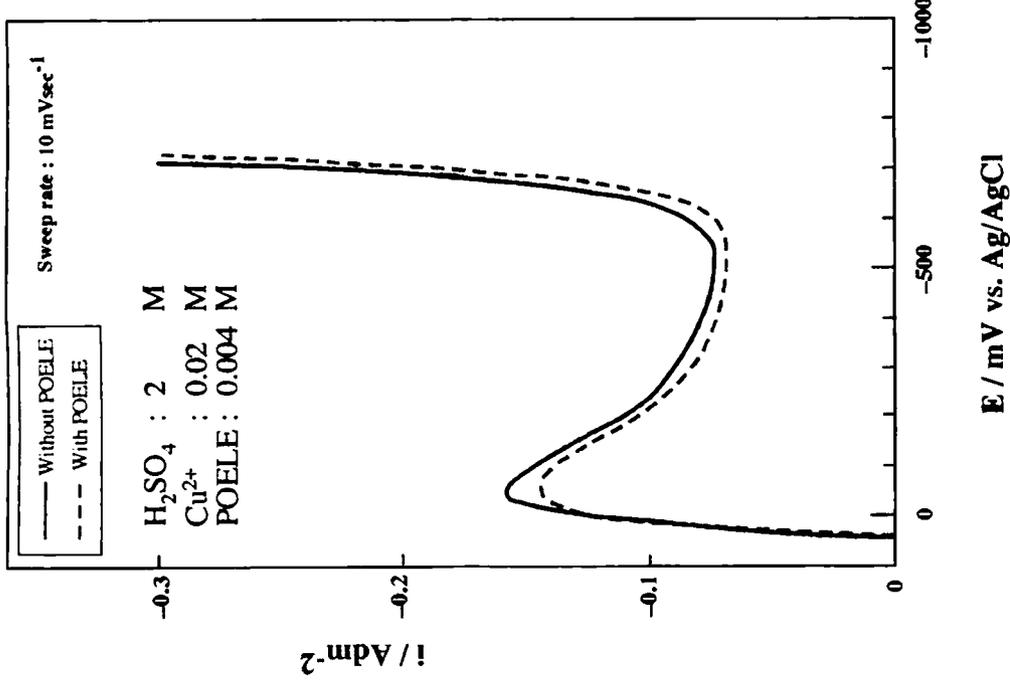
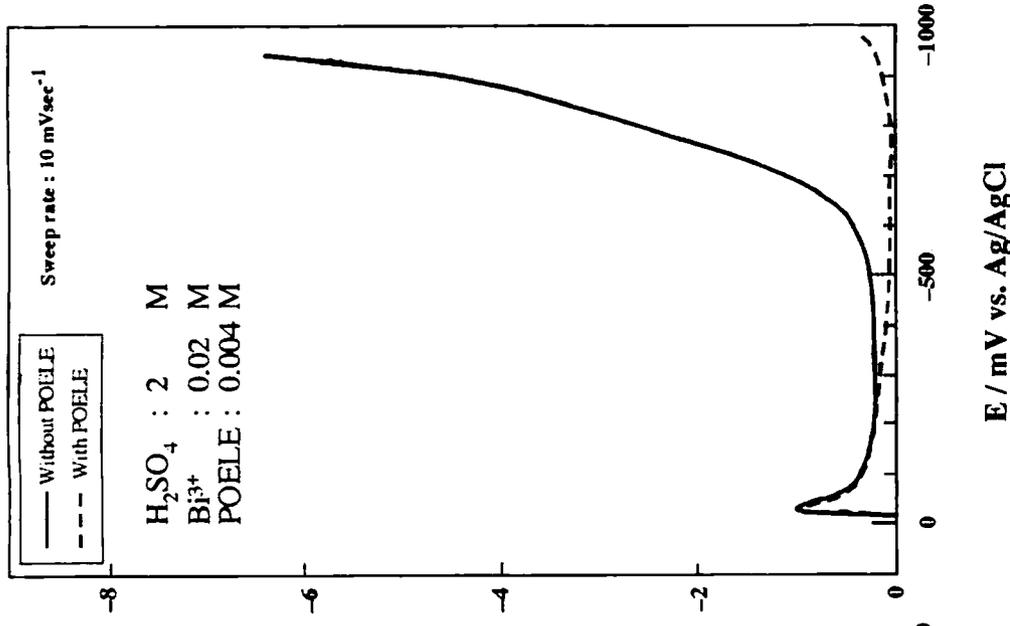


Figure 5. 2 Effect of POELE on Cu, Bi and Sn depositions at Cu electrode:
 (a) $2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02\text{ M Cu}^{2+}$, (b) $2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02\text{ M Bi}^{3+}$,
 (c) $2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2\text{ M Sn}^{2+}$

(a) Cu deposition



(b) Bi deposition



(c) Sn deposition

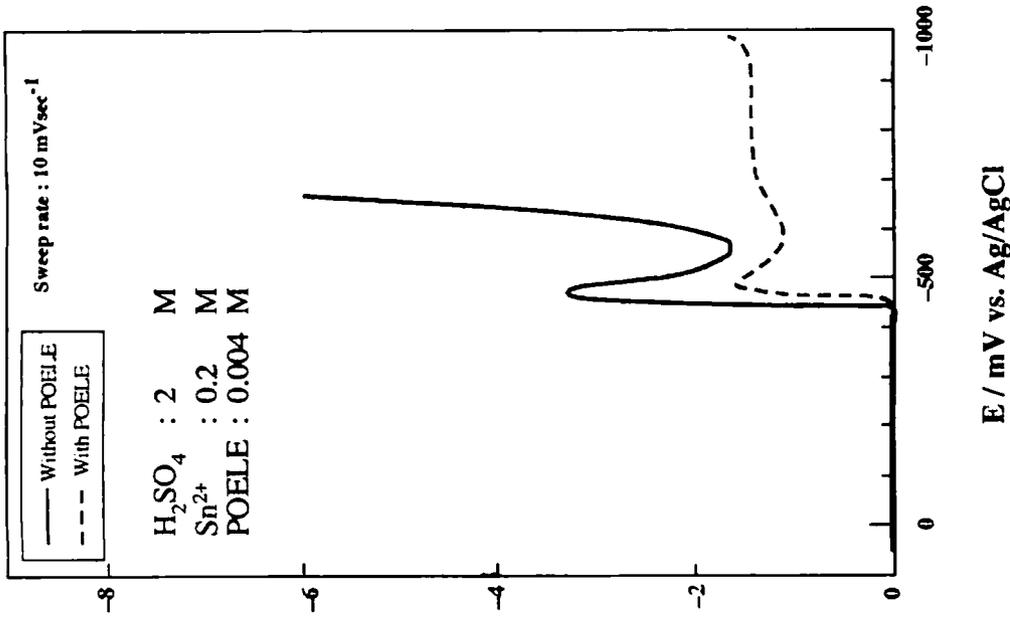


Figure 5. 3 Current-potential curves for Cu, Bi and Sn depositions at Cu electrode

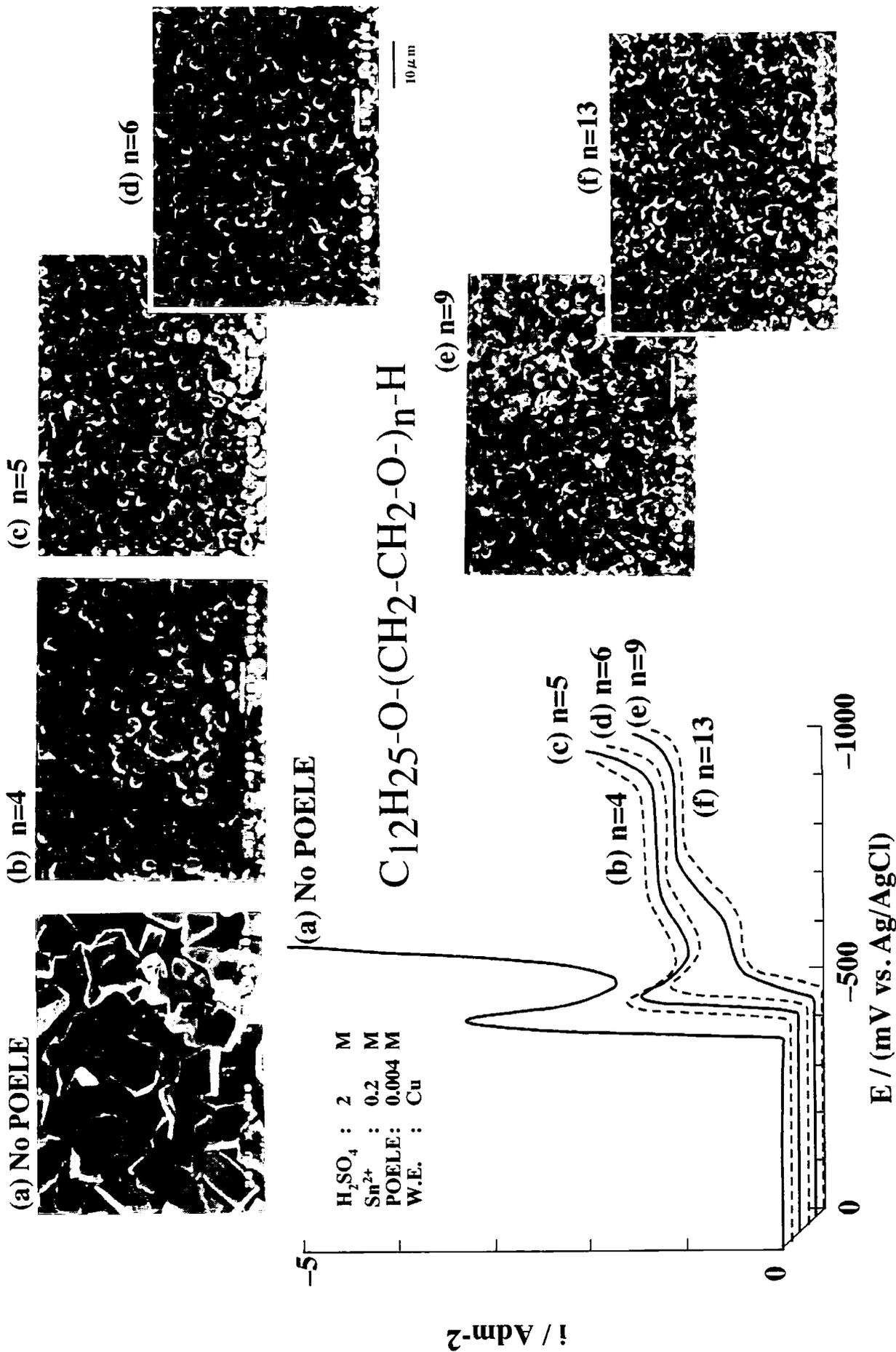
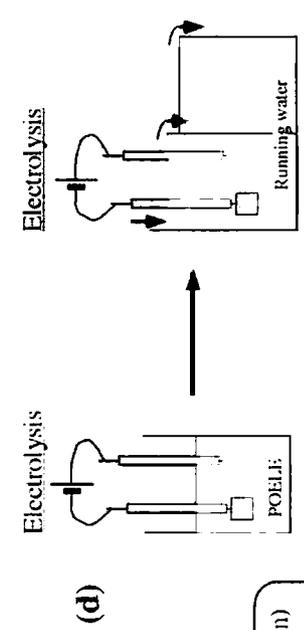
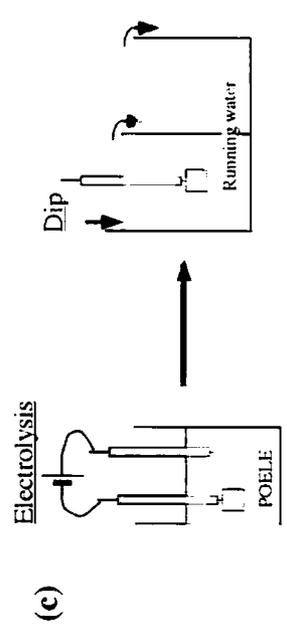
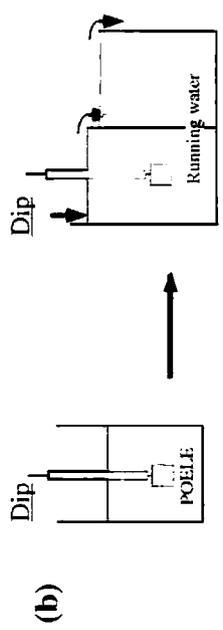


Figure 5. 4 Effects of the chain length (n) of POELE on surface morphologies and current-potential curves of the Sn deposition

Pre-treatment conditions of Sn electrode

POELE treatment **Water rinse**

(a) No treatment



□ : W. E. (Sn)
 □ : C. E. (Pt)

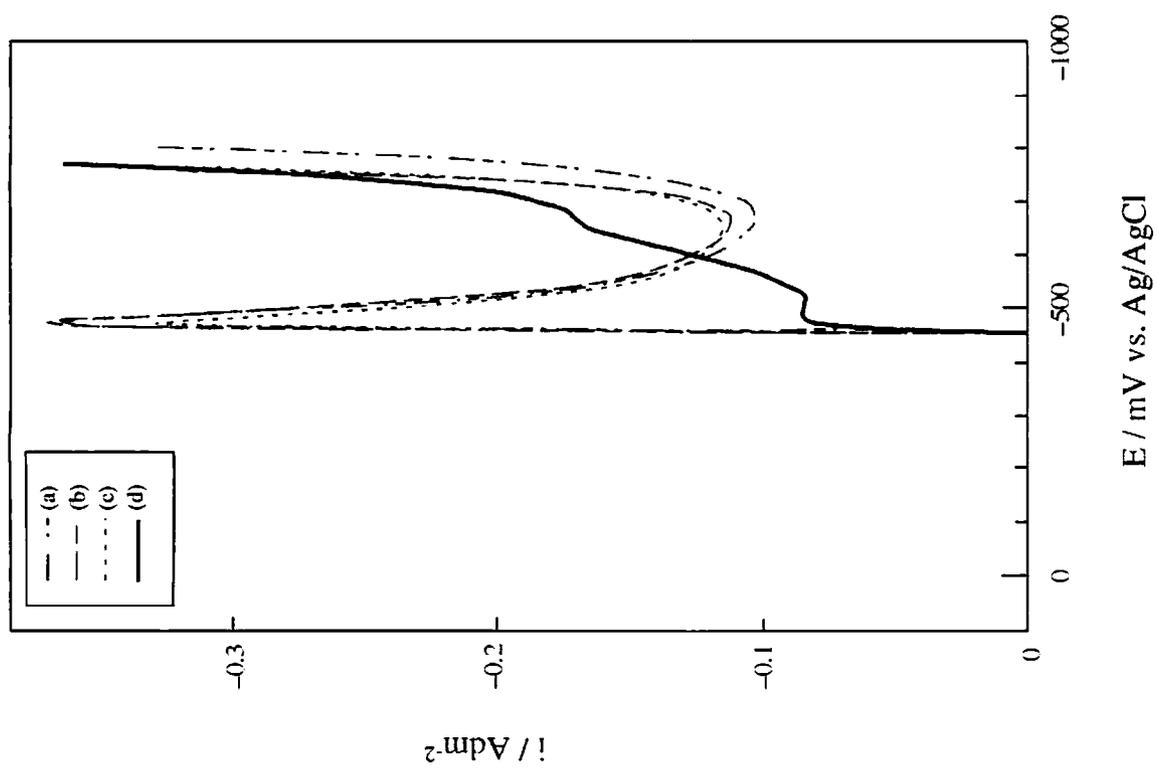


Figure 5. 5 Effect of POELE on the current-potential curves of Cu deposition at Sn electrode: (a) no pretreatment, (b) dipping in 0.1 M POELE solution, (c) negative electrolysis treatment in 0.1 M POELE solution followed by water rinse, (d) negative electrolysis treatment in 0.1 M POELE solution followed by negative electrolysis during water rinse

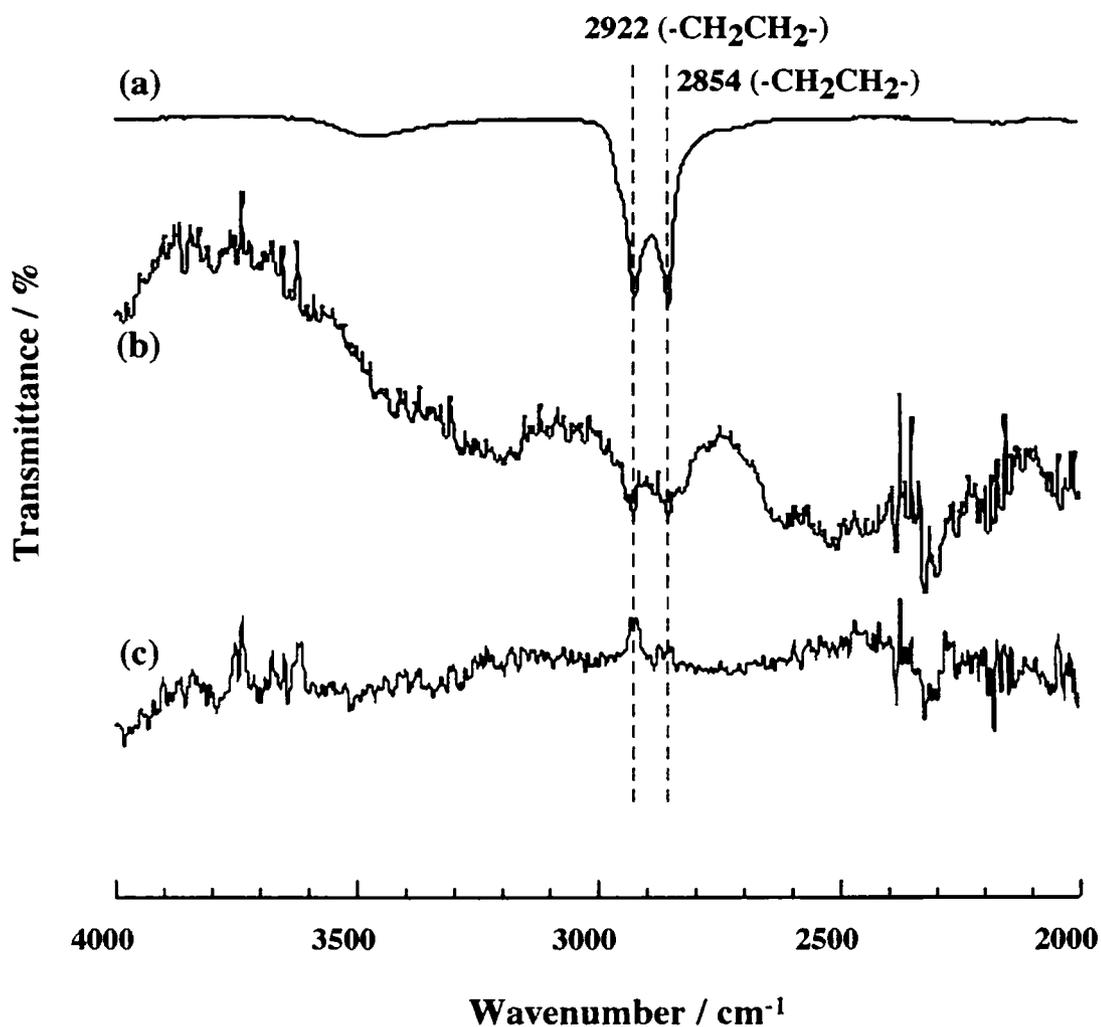


Figure 5. 6 FT-IR spectra of the pretreated Sn plate and Sn deposit: (a) POELE, (b) Sn plate after negative electrolytic treatment in 0.1 M POELE solution followed by negative electrolytic water rinse, (c) Sn deposited from 0.2 M H₂SO₄ solution containing 0.2 M Sn²⁺ and 0.004 M POELE at current density of 2 Adm⁻²

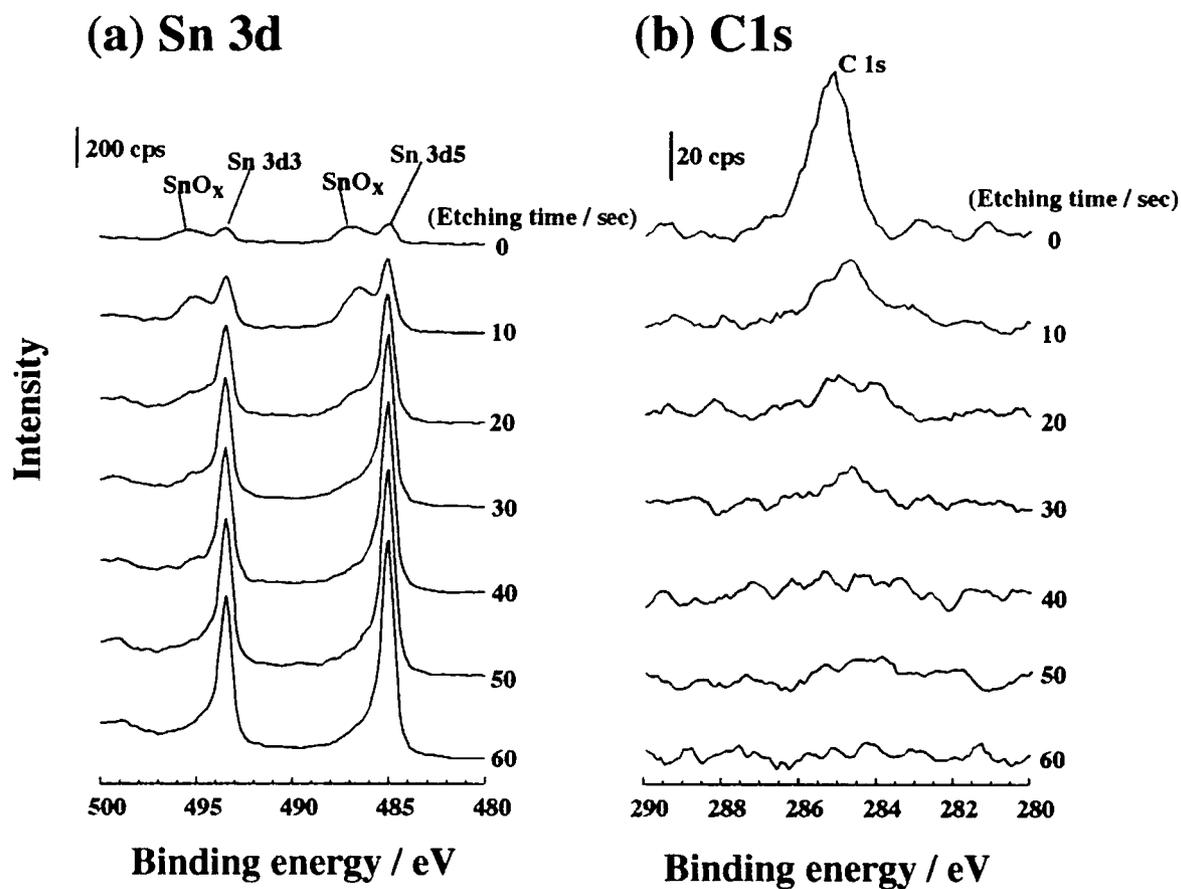
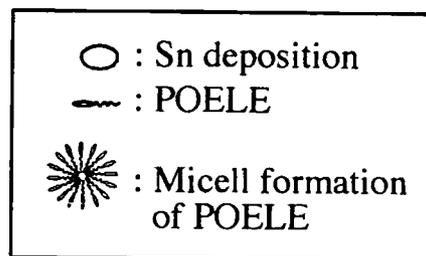
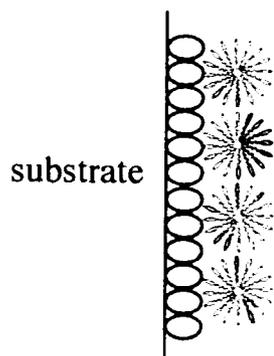
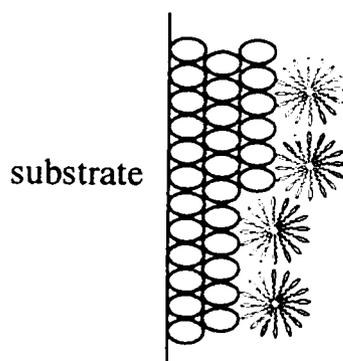


Figure 5. 7 Depth profiles of Sn3d and C1s spectra by XPS analysis of Sn deposit

(a) Initial of electrolysis



(b) During electrolysis



(c) After water rinse

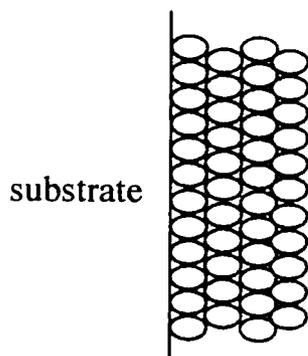


Figure 5. 8 Model of adsorption mechanism of POELE during Sn deposition

第6章 総括

Sn-Pb はんだ合金めっきを用いる接合技術は、電子産業においては必要不可欠な技術である。しかし、Pb の毒性のためにその使用は厳しく制限されており、Sn-Pb はんだ代換えとして Pb フリーはんだめっきの開発が切望されている。これまでに Sn-Ag, Sn-Bi および Sn-Zn の合金めっきが検討されてきたが、いまだ Sn-Pb と同等の性能を持つめっき浴は開発されていない。本研究においては、硫酸第一液を含む硫酸溶液を基体として Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Ag-Cu の3種類のめっき浴についての開発に成功し、得られた皮膜の特性および添加剤として用いたチオ尿素 (thiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) およびポリオキシエチレンラウリルエーテル (Polyoxyethylenelaurylether: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-H}$, POELE) の添加効果および吸着機構について検討した。

まず第2章においては、本研究で開発された Sn-Cu 合金めっき浴について、得られた共晶組成 (Sn-0.7 wt% Cu) の皮膜特性と添加剤として用いた POELE の添加効果について述べた。得られた皮膜の Sn と Cu の析出分布は均一であり、皮膜表面は緻密で平滑であった。皮膜の融点は 227°C であり、Sn と Cu はそれぞれ βSn 相と Cu_6Sn_5 相として析出していた。これらの結果が、Sn-Cu 合金の平衡状態図の結果と一致することより、Sn-Cu 合金めっきは一般の Sn-Cu 合金と同じ特性を持つことが明らかとなった。また、添加剤として用いた POELE は、析出した βSn 相と Cu_6Sn_5 相の両者に吸着することにより、Sn と Cu の析出を抑制し、さらに皮膜を平滑にすることが明らかになった。POELE は Sn-

Cu 合金めっきをおこなう上で、重要な添加剤である。本研究において開発された Sn-Cu 合金めっき浴は、Pb フリ-はんだめっきとして電子部品への実用化が可能である。

第 3 章においては、本研究で開発された Sn-Bi 合金めっき浴について、得られた皮膜(Sn-3 wt% Bi)の特性と添加剤として用いた POELE の添加効果について述べた。得られた皮膜の Sn と Bi の析出分布は均一であり、皮膜表面は緻密で平滑であった。皮膜の融点は 218 °C であり、Sn-Bi 合金の平衡状態図の結果とほぼ一致した。これより、Sn-Bi 合金めっきは一般の Sn-Bi 合金と同じ特性を持つことが明らかとなった。また、添加剤として用いた POELE は、析出した Sn と Bi の両者に吸着することにより、Sn と Bi の析出を抑制し、さらに皮膜を平滑にすることが明らかになった。POELE は Sn-Cu 合金めっきをおこなう上で、重要な添加剤である。本研究において開発された Sn-Bi 合金めっき浴は、Pb フリ-はんだめっきとして電子部品への実用化が可能である。

第 4 章においては、本研究で開発された Sn-Ag-Cu 合金めっき浴について、得られた共晶組成(Sn-3.5 wt% Ag-0.75 wt% Cu)の皮膜特性と添加剤として用いた珪尿素と POELE の添加効果について述べた。得られた皮膜の Sn, Ag および Cu の析出分布は均一であり、皮膜表面は緻密で平滑であった。皮膜の融点は 216 °C であり、Sn, Ag と Cu はそれぞれ β Sn 相と Cu_6Sn_5 相および Ag_3Sn 相として析出していた。これらの結果が、Sn-Ag-Cu 合金の平衡状態図の結果と一致することより、Sn-Ag-Cu 合金めっきは一般の Sn-Ag-Cu 合金と同じ特性を持つことが明

らかとなった。添加剤として用いた脲素は、めっき浴中の Cu^{2+} および Ag^+ と錯体を形成することにより Ag の沈殿生成を抑制し、さらに Cu 基板表面へ吸着することにより Cu 板上への Ag の無電解析出を防止する働きがあった。脲素のこれらの効果により、めっき浴が安定化することが明らかになった。さらに脲素は、析出した Sn , Ag および Cu 表面へ吸着することにより、 Sn , Ag および Cu の析出を抑制し、皮膜を平滑にすることが明らかになった。一方、POELE は、析出 Sn に吸着することにより、 Sn の析出を抑制し、皮膜をさらに平滑にすることが分かった。脲素と POEOE の両者を添加することによりめっき皮膜はより平滑になった。脲素と POELE は、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 合金めっきを行う上で重要な添加剤である。本研究において開発された $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 合金めっき浴は、 Pb フリーはんだめっきとして電子部品への実用化が可能である。

第5章は、本研究において開発された3種の合金めっき浴($\text{Sn}-\text{Cu}$, $\text{Sn}-\text{Bi}$, $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$)において、共通して添加剤として用いた POELE の主に H_2SO_4 溶液からの Sn の析出における吸着機構について述べた。POELE が吸着する強さは析出する金属に対して Cu (吸着なし), $\text{Bi} < \text{Sn}$ の順になり、また POELE の鎖長を長くすると Sn 析出抑制効果が増加することが明らかになった。POELE の Sn への吸着は Sn が負の*π* 177条件下でのみ起きており、また、得られた Sn めっき皮膜の表面および内部に POELE は存在していないことが明らかとなった。これらの結果を基に、POELE の吸着機構として以下のように考察した。すなわち、界面活性剤である POELE はめっき浴中でミセルを形成し、 Sn 析出の初期段階では、析出した Sn 表面にこの POELE ミセルが吸着し、続いて生じる Sn の析出を抑制

し、皮膜を平滑にする。析出皮膜の成長段階では、POELE ミセルは析出面から析出面へ移動しながら吸着し、常に最新析出金属に吸着する。電解終了とともに POELE ミセルは Sn 表面から脱離し、水洗処理で完全に除去され、POELE を含まない Sn めっき皮膜が得られる。

参考文献

- 1) 菅沼克昭, “鉛71-はんだ付け技術”, 工業調査会 (2001), p. 15.
- 2) 菅沼克昭, “鉛71-はんだ付け技術”. 工業調査会 (2001), p. 17.
- 3) 大澤 直, “はんだ付け技術の新時代”. 工業調査会 (1985), p. 90.
- 4) K. Tuji, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **50**, 155 (1999).
- 5) T. Narahwra, H. Ono, Y. Fujiwara and H. Enomoto, 表面技術協会第101回講演大会要旨集, 140 (2000).
- 6) T. Kondo, K. Obata and S. Masaki, 表面技術協会第94回講演大会要旨集, 81 (1996).
- 7) T. Ise, m. Ohhara, M. Yuasa, I. Sekine and T. Kuzushima, 表面技術協会第93回講演大会要旨集, 205 (1996).
- 8) M. Ohhara, T. Ise, M. Yuasa, I. Sekine and K. Kishimoto, 表面技術協会第94回講演大会要旨集, 80 (1996).
- 9) S. Arai and T. Watanabe, 表面技術協会第93回講演大会要旨集, 195 (1996).
- 10) S. Arai and T. Watanabe, 表面技術協会第94回講演大会要旨集, 83 (1996).
- 11) S. Arai and T. Watanabe. *Denki Kagaku*, **65**, 1097 (1997).
- 12) T. Kondo, K. Obata, S. Masaki, K. Aoki and H. Nawafune, 表面技術協会第95回講演大会要旨集, 177 (1997).
- 13) T. Kondo, K. Obata, S. Masaki, K. Aoki and H. Nawafune, 表面技術協会第96回講演大会要旨集, 148 (1997).

- 14) T. Kondo, K. Obata, S. Masaki, K. Aoki and H. Nawafune, 表面技術協会第 96 回講演大会要旨集, 146 (1997).
- 15) T. Ise, M. Ohhara, M. Yuasa, I. Sekine and K. Kishimoto, 表面技術協会第 95 回講演大会要旨集, 183 (1997).
- 16) S. Arai, M. Fujisawa and Y. Kiyosawa, 表面技術協会第 96 回講演大会要旨集, 37 (1997).
- 17) S. Arai and T. Watanabe, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **49**, 73 (1998).
- 18) T. Kondo, K. Obata, T. Takeuchi and S. Masaki, *Plating and Surface Finishing*, 177 (1997).
- 19) T. Kondo, K. Obata, T. Takeuchi and S. Masaki, *Plating and Surface Finishing*, February, 51 (1998).
- 20) S. Arai and T. Watanabe, *Materials Transaction JIM*, **39**, 439 (1998).
- 21) H. Nawafune, K. Ikeda, H. Kitamura, S. Mizumoto, T. Takeuchi and K. Aoki, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **49**, 759 (1998).
- 22) T. Ise, M. Yuasa, I. Sekine and Y. Shindou, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **49**, 1310 (1998).
- 23) Y. Fujiwara, T. Narahara, H. Enomoto, K. Funada and T. Omi, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **49**, 1316 (1998).
- 24) S. Arai, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **49**, 230 (1998).
- 25) Y. Kato, T. Takeuchi, K. Obata, K. Aoki and H. Nawafune, 表面技術協会第 99 回講演大会要旨集, 100 (1999).

- 26) K. Shiba, H. Nawafune, S. Mizumoto and T. Takeuchi, 表面技術協会第 100 回講演大会要旨集, 77 (1999).
- 27) S. Kitamura, E. Tanaka, T. Takeuchi, K. Aoki and H. Nawafune, 表面技術協会第 100 回講演大会要旨集, 79 (1999).
- 28) Y. Fujiwara, Y. Yarimizu, H. Enomoto, T. Narahara and K. Funada, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **50**, 1173 (1999).
- 29) Y. Fujiwara, H. Enomoto, J. Nakatani and E. Yamauchi, 表面技術協会第 101 回講演大会要旨集, 137 (2000).
- 30) H. Nawafune, K. Shibata, S. Mizumoto, T. Takeuchi and K. Aoki, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **51**, 1234 (2000).
- 31) Y. Fujiwara and H. Enomoto, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **51**, 1069 (2000).
- 32) Y. Fujiwara, H. Enomoto, T. Nagao, H. Hoshika and T. Hase, 表面技術協会第 103 回講演大会要旨集, 52 (2001).
- 33) S. Arai, N. Kaneko and N. Shinohara, *Electrochemistry*, **69**, 254 (2001).
- 34) M. Sugimoto, M. Nishira, T. Sonoda, K. Yamagishi, N. Dohi, K. Tsuji and S. Maaki, 表面技術協会第 76 回講演大会要旨集, 186 (1987).
- 35) M. Sugimoto, N. Dohi, S. Masaki and K. Aoki, 表面技術協会第 76 回講演大会要旨集, 188 (1987).
- 36) M. Sugimoto, K. Yamagishi, M. Dohi, S. Masaki and K. Tsuji, 表面技術協会第 77 回講演大会要旨集, 70 (1988).
- 37) M. Sugimoto, N. Dohi, K. Tsuji and O. Masuyama, 表面技術協会第 77 回講演大会要旨集, 72 (1988).
- 38) M. Jordan, *Trans IMF*, **75**, 149 (1997).

- 39) H. Tanaka, M. Tanimoto, A. Matsuda, T. Uno, M. Kurihara and S. Shiga, *Journal of Electronic Materials*, **28**, 1216 (1999).
- 40) S. Oohori, Y. Fujiwara and H. Enomoto, 表面技術協会第 101 回講演大会要旨集, 139 (2000).
- 41) H. Nawafune, K. Ikeda, S. Mizumoto, T. Takeuchi and K. Aoki, 表面技術協会第 95 回講演大会要旨集, 179 (1997).
- 42) K. Aoki, T. Takeuchi and Nawafune, 表面技術協会第 95 回講演大会要旨集, 181 (1997).
- 43) K. Ikeda, H. Nawafune, S. Mizumoto, T. Takeuchi and K. Aoki, 表面技術協会第 96 回講演大会要旨集, 150 (1997).
- 44) K. Aoki, T. Takeuchi and H. Nawafune, 表面技術協会第 96 回講演大会要旨集, 152 (1997).
- 45) H. Nawafune, K. Ikeda, S. Mizumoto, T. Takeuchi and K. Aoki, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **48**, 1007 (1997).
- 46) K. Ikeda, H. Nawafune, S. Mizumoto, T. Takeuchi and K. Aoki, 表面技術協会第 99 回講演大会要旨集, 181 (1997).
- 47) T. Nakatani, H. Nawafune, S. Mizumoto, K. Aoki and K. Obata, 表面技術協会第 103 回講演大会要旨集, 56 (2001).
- 48) T. Nakatani, K. Akamatsu, H. Nawafune, S. Mizumoto, E. Uchida and K. Obata, 表面技術協会第 104 回講演大会要旨集, 126 (2001).
- 49) 中村喜一, 第 13 回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, 1 (1999).
- 50) 安藤とし浩、柴田将充、岡田誠一、臆谷佳和, Proc. Mate'2000, 溶接学会, 57 (2000).
- 51) 樋口庄一、国司多通夫、浜地幸生、坂部行雄, Proc. Mate'2000, 溶

接学会, 61 (2000).

- 52) H. Nawafune, 表面技術協会第 96 回講演大会要旨集, 260 (1997).
- 53) H. Koyano, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **49**, 235 (1998).
- 54) H. Nawafune, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **49**, 1251 (1998).
- 55) Katsuaki Suganuma, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan* **50**, 1063 (1999).
- 56) S. Arai, N. Kaneko and N. Shinohara, *HYOMEN GIJUTSU*, **52**, 369 (2001).
- 57) 菅沼克昭, “鉛フリーはんだ付け技術”, 工業調査会 (2001), p. 58.
- 58) 日本金属学会, “金属テークブック(第 3 版)”, 丸善株式会社 (1993), p. 581.
- 59) 日本金属学会, “金属テークブック(第 3 版)”, 丸善株式会社 (1993), p. 466.
- 60) 日本金属学会, “金属テークブック(第 3 版)”, 丸善株式会社 (1993), p. 502.
- 61) 日本金属学会, “金属テークブック(第 3 版)”, 丸善株式会社 (1993), p. 594.
- 62) 日本金属学会, “金属テークブック(第 3 版)”, 丸善株式会社 (1993), p. 530.
- 63) 菅沼克昭, “鉛フリーはんだ付け技術”, 工業調査会 (2001), p. 90.
- 64) M. Kume and T. Oki, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **46**, 829 (1995).

- 65) 電気化学会, “電気化学便覧(第5版)”, 丸善株式会社 (2000), p. 466.
- 66) K. Ikeda, H. Nawafune, S. Mizumoto, T. Takeuchi and K. Aoki, 表面技術協会第99回講演大会要旨集, 98 (1999).
- 67) H. Nawafune, K. Ikeda, K. Shiba, S. Mizumoto, T. Takeuchi and K. Aoki, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **50**, 923 (1999).
- 68) M. Tsujimoto, I. Yanada, T. Okada and T. Murakami, 表面技術協会第103回講演大会要旨集, 59 (2001).
- 69) S. Arai, Y. Funada, N. Kaneko and N. Shinohara, *Electrochemistry*, **69**, 319 (2001).
- 70) N. Kaneko, M. Saeki, S. Arai and N. Shinohara, *Electrochemistry*, **69**, 329 (2001).
- 71) N. Kaneko, N. Shinohara and H. Nezu, *Electrochimica Acta*, **36**, 985 (1991).
- 72) N. Kaneko, N. Shinohara and H. Nezu, *Electrochimica Acta*, **37**, 2403 (1992).
- 73) O. Galdikiene, R. Yushkenas and G. Mockus, *Russian Journal of Electrochemistry*, **32**, 1153 (1996).
- 74) A. Survila, Z. Mockus and O. Galdikiene, *Annu Teck Conf (84th)*, 519 (1997).
- 75) A. Survila, Z. Mockus and R. Juskenas, *Electrochimica Acta*, **43**, 909 (1998).
- 76) A. Survila and Z. Mockus, *Electrochimica Acta*, **44**, 1707 (1999).
- 77) S. Arai, 表面技術協会第94回講演大会要旨集, 85 (1996).
- 78) S. Arai and T. Watanabe, *Denki Kagaku*, **65** 1102 (1997).

- 79) K. Shiba, H. Nawafune, S. Mizumoto, K. Aoki and T. Takeuchi, 表面技術協会第 101 回講演大会要旨集, 142 (2000).
- 80) K. Shiba, H. Nawafune, S. Mizumoto, K. Aoki and K. Obata, 表面技術協会第 102 回講演大会要旨集, 28 (2000).
- 81) K. Shiba, H. Nawafune, S. Mizumoto, K. Aoki and K. Obata, 表面技術協会第 103 回講演大会要旨集, 54 (2001).
- 82) C. K. Jorgensen, "Inorganic Complexes". Academic Press London and New York, (1963).
- 83) S. Iimura, S. Maeda, S. Yoshihara and E. Sato, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 44, 1119 (1993).
- 84) 石原祥江、加瀬敬年、齊藤いほえ、鈴木昭一、矢部賢, "めっきの基礎", 槇書店 (1994), pp. 38-41.
- 85) 北原文雄、玉井康勝、早野茂雄、原一郎, "界面活性剤－物性・応用・化学生態学", (株) 講談社 (1979), pp. 368-369.

謝辞

本論文は、平成 11 年 4 月から平成 14 年 3 月までの 3 年間、熊本大学大学院自然科学研究科に在籍中に研究した成果に基づいて構成されたものである。本研究を進めるにあたり、終始変わらぬご指導と激励を下さいました松本泰道教授に心から感謝し、厚く御礼申し上げます。また、本論文の研究指導委員および論文審査委員としてご指導、ご助言をいただきました平山忠一教授、廣瀬勉教授ならびに谷口功教授に心から感謝申し上げます。

今回、熊本大学で再び勉学する機会を与えていただきました熊本防錆工業株式会社の前田博会長、前田栄治社長ならびに山崎周一部長に深く感謝申し上げます。

また、研究に際して色々と実験の便宜をはかっていただいた松本研究室の鯉沼陸央講師および鎌田海氏に厚く御礼申し上げます。さらに、大学院生として在籍し、昼夜を問わず共に研究に励んだ平川康一氏、今吉孝平氏および松本研究室の学生諸氏に対して深く感謝申し上げます。