

電析した Sn-Ag-Cu 三元合金の微細構造[†]

新井 進・金子紀男・篠原直行

信州大学工学部物質工学科 ☎ 380 8553 長野県長野市若里 4 17 1

(2001年3月8日受付; 2001年3月31日掲載決定)

Microstructure of Electrodeposited Sn-Ag-Cu Ternary Alloys

Susumu ARAI, Norio KANEKO and Naoyuki SHINOHARA

Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University
4 17 1 Wakasato, Nagano 380 8553

(Received March 8, 2001; Accepted March 31, 2001)

Composition, surface morphology and phase structure of Sn-Ag-Cu ternary alloys electrodeposited from pyrophosphate-iodide bath under the galvanostatic conditions were examined. Contents of Ag and Cu in the deposits decreased with increasing current density. There was correlations between surface morphology of the deposits and their compositions. Composition-phase diagram of the electrodeposits corresponded to Sn-Ag-Cu ternary alloy phase diagram in the composition range with higher content of Sn.

1. はじめに

はんだの鉛フリー化はエレクトロニクス産業における緊急課題であり、その実現に向けて精力的に技術開発が進んでいる。Sn-Ag-Cu 三元合金はんだは、鉛フリーはんだの有力な候補としてその実用化が推進されている。鉛フリーはんだとして実用性の高い Sn-Ag-Cu 三元合金の組成範囲は共晶組成（幾つかの報告があるが Sn-5.1 at % Ag-3.1 at % Cu 付近の組成と考えられている）付近の Sn 含有量の多い組成範囲である。

鉛フリーソルダリングに要求される最重要特性は接合信頼性であり、実際に鉛フリーはんだを用いてソルダリングされる部品電極の表面処理はキーテクノロジーの 1 つと考えられる。現在広く用いられている実装部品電極の表面処理は Sn-Pb 合金はんだめっきであり、鉛フリーはんだめっきとして Sn-Ag¹⁻⁷⁾, Sn-Cu⁸⁻¹²⁾, Sn-Bi^{13, 14)} 合金はんだめっき等が検討されている。著者らは、鉛フリーソルダリング用部品電極めっきとしての Sn-Ag 合金めっき^{1-3, 7)}, Sn-Cu 合金めっき^{11, 12)}, Sn-Ag-Cu 合金め

っき¹⁵⁾について検討し、さらにこれらのめっき技術を応用してフリップチップ接合用のはんだバンプの作製が可能であることを報告してきた¹⁶⁻¹⁸⁾。

ソルダリングの接合信頼性を検証する際、これら電析膜の金属学的な検討は重要であり、その微細構造の解明が必要と考えられる。一方、電析法により得られる合金は、平衡状態図と異なる相構造となることがしばしば報告されている^{19, 20)}。相構造の違いは、電析膜の様々な特性に影響を及ぼす可能性がある。

そこで本研究では、電析法により Sn-Ag-Cu 三元合金を作製し、その微細構造、特に相構造について調べた。今回は鉛フリーはんだとして実用的な Sn 含有量の多い組成範囲の検討結果を中心に報告する。

2. 実験方法

2.1 Sn-Ag-Cu 合金めっき浴

Table 1 にめっき浴の組成を示す（浴 1～浴 4）。本めっき浴は Sn と Cu の錯化剤として $K_4P_2O_7$ 、また Ag の錯化剤として KI を含有する¹⁵⁾。本研究では、共晶組成付近の比較的 Sn 含有量が多い組成の Sn-Ag-Cu 三元合金を得る目的で、めっき浴中の Sn 濃度を Ag と Cu の濃度よりも高とした。また、様々な組成の合金を得るために、

[†] 第 20 回表面科学講演大会（2000 年 11 月 29 日～12 月 1 日）にて発表

E-mail: araisun@gipwc.shinshu-u.ac.jp

Table 1 Composition of Sn-Ag-Cu ternary alloy electroplating baths (mol dm⁻³).

	Bath 1	Bath 2	Bath 3	Bath 4
K ₄ P ₂ O ₇	1	1	1	1
KI	2	2	2	2
Sn ₂ P ₂ O ₇	0.25	0.25	0.25	0.25
AgI	0.005	0.025	0.025	0.01
Cu ₂ P ₂ O ₇	0.001	0.005	0.0125	0.0125

めっき浴中の Ag と Cu の濃度比を変化させた。

2.2 合金析出挙動

Table 1 に示しためっき浴からの合金析出挙動を調べるため、電流 電位曲線の測定を行った。測定には北斗電工製 HZ-3000 システムを用いた。作用電極と対極には Pt 板、参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。アクリル製電解槽 (7×3×6 cm) を使用し 25 で測定を行った。溶液量は 0.1 dm³ とした。

2.3 電析

電析は北斗電工製 HZ-3000 システムを用いて電流規制法で行った。基板は膜組成分析にはステンレス (SUS 304) 板、表面形態の観察および相構造の解析には Fe (SPCC) 板を用いた。基板の開口面積は 0.1 dm² とした。アノードには Pt 板を用いた。上記した電解槽を用いて無かく拌、25 で電析を行った。通電量は 120 C、めっき液量は 0.1 dm³ とした。

2.4 膜組成

電析した膜の組成分析は日立製原子吸光度計 180-50 を用いて行った。電析後、SUS 304 基板から膜を機械的に剥離し、0.02 dm³ 硫酸 + 0.005 dm³ 硝酸に溶解させた。定量は標準添加法で行った。

2.5 膜構造

SPCC 基板上に電析させた合金膜の表面形態を日本電子製走査型電子顕微鏡 JSM-5300 で観察した。膜の相構造は島津製作所製 X 線回折装置 XRD-6000 により解析した。

3. 結果と考察

3.1 合金析出挙動

Fig. 1 は浴 1 からの Sn-Ag-Cu 合金析出挙動を示す電流 電位曲線である。曲線 (a) は錯化剤 + 0.25 M Sn₂P₂O₇ 溶液からの電流 電位曲線である。-0.90 V 付近の電流の増大は Sn の析出によるものである^{1, 15}。曲線 (b) は錯化剤 + 0.005 M AgI 溶液からの電流 電位曲線である。-0.55 V 付近の電流の増大は Ag の析出による^{1, 15}。曲線 (c) は錯化剤 + 0.001 M Cu₂P₂O₇ 溶液からの電流 電位曲線であり、-0.55 V 付近からの電流の増大は Cu

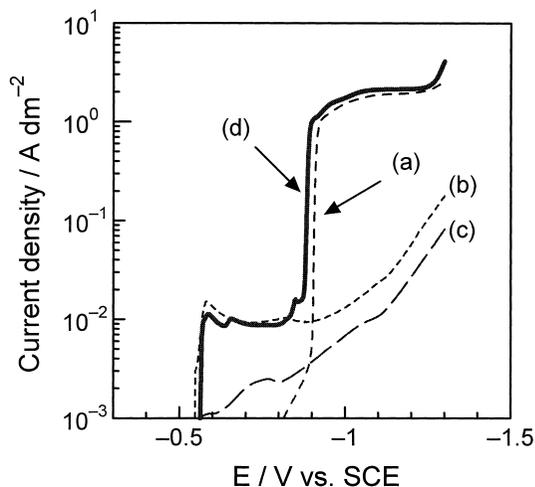


Fig. 1 Current-potential curves in various solutions: (a) 1 M K₄P₂O₇ + 2 M KI + 0.25 M Sn₂P₂O₇, (b) 1 M K₄P₂O₇ + 2 M KI + 0.005 M AgI, (c) 1 M K₄P₂O₇ + 2 M KI + 0.001 M Cu₂P₂O₇, (d) 1 M K₄P₂O₇ + 2 M KI + 0.25 M Sn₂P₂O₇ + 0.005 M AgI + 0.001 M Cu₂P₂O₇ (bath 1).

の析出による¹⁵。曲線 (d) は錯化剤 + 0.25 M Sn₂P₂O₇ + 0.005 M AgI + 0.001 M Cu₂P₂O₇ 溶液、即ち浴 1 からの電流 電位曲線である。-0.55 V 付近の電流の増大は Ag-Cu 合金の析出によるものであり、-0.88 V 付近における電流の増大は Sn-Ag-Cu 三元合金の析出による¹⁵。よって、電流 電位曲線の測定と同じ電解条件 (25, 無かく拌) であれば、浴 1 からは -0.88 V よりも負側の電位で Sn-Ag-Cu 三元合金の電析が可能と考えられる。また、電流密度では 0.02 A dm⁻² 以上の電流密度で Sn-Ag-Cu 三元合金の電析が可能と考えられる。浴 2~4 についても同様に電流 電位曲線を測定した結果、いずれの浴からも 0.2 A dm⁻² 以上の電流密度で Sn-Ag-Cu 三元合金の電析が可能であることが推測された。

3.2 膜組成

Fig. 2 に浴 1~4 から電析したときの電流密度と析出物の組成の関係を示す。予測されたように 0.2 A dm⁻² 以上の電流密度で得られた電析物はすべて Sn-Ag-Cu 三元合金であった。また、いずれの浴から電析した場合も電流密度の増大に伴い、電析物中の Ag と Cu の含有量は減少する傾向を示した。(a) は浴 1 からの結果である。めっき浴中の Ag の濃度が Cu の濃度よりも高いこと (Ag : Cu = 5 : 2) に対応して、どの電流密度でも電析物中の Ag の含有量が Cu の含有量よりも多い結果となった。(b) は浴 2 からの結果である。浴 2 では Ag と Cu の濃度が浴 1 の 5 倍となっていることに対応して電析物中のそれぞれの含有量も (a) と比較して増大した。Ag

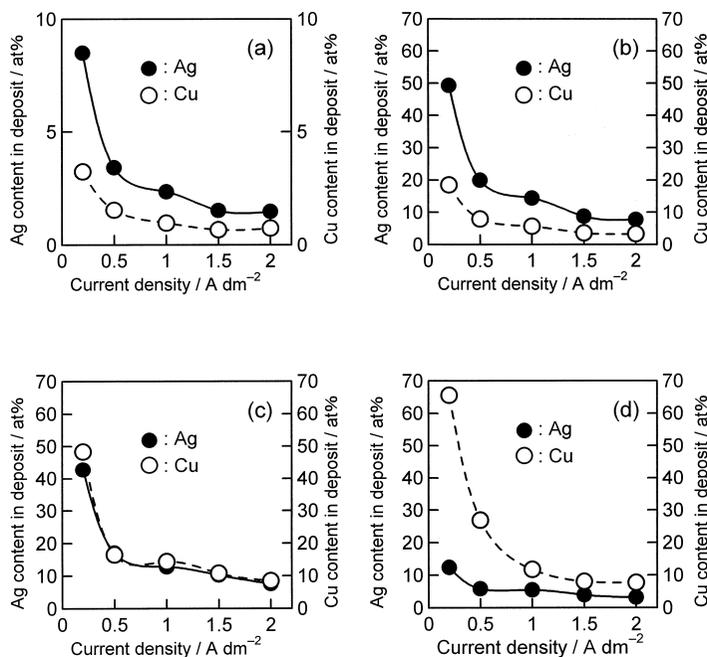


Fig. 2 Relationship between current density and composition of electrodeposits: (a) bath 1, (b) bath 2, (c) bath 3, (d) bath 4.

と Cu の含有量については浴中の Ag の濃度が Cu の濃度よりも高いこと (Ag : Cu = 5 : 2) に対応して (a) と同様に Ag の含有量が Cu の含有量よりも多い結果となった。(c) は浴 3 からの結果である。浴中の Ag と Cu の濃度が等しい (Ag : Cu = 1 : 1) ことに対応して電析物中の Ag と Cu の含有量はほぼ等しくなった。(d) は浴 4 からの結果である。浴中の Cu の濃度が Ag の濃度よりも高い (Ag : Cu = 2 : 5) ことに対応して、電析物中の Cu の含有量が Ag の含有量よりも多い結果となった。

3.3 表面形態

Fig. 3 に浴 1 から電流密度を変化させて電析した Sn-Ag-Cu 三元合金膜の表面形態を示す。図では示していないが、電流密度 2 A dm^{-2} では電析中に水素ガスが発生し、析出物が粉末状となった。図から電流密度の増大に伴い析出粒子の粒径が増大することがわかる。膜組成と表面形態との関係では、膜中の Ag と Cu の含有量の増大に伴い、析出粒子の粒径は減少し平滑な表面形態に変化すると言える。Fig. 4 は浴 2 から電流密度を変化させて電析した Sn-Ag-Cu 三元合金膜の表面形態である。膜中の Ag と Cu の含有量が比較的小さい場合、数 μm オーダーの析出粒子が認められる ((c)) が、膜中の Ag と Cu の含有量が増大すると、より平滑な表面形態に変化した((b))。さらに Ag と Cu の含有量が増大すると、

平滑な形態と針状の形態が混在する表面形態となった ((a))。Fig. 5 は各めっき浴から電流密度 1 A dm^{-2} で電析した Sn-Ag-Cu 三元合金膜の表面形態である。Ag および Cu の含有量が少ない場合、比較的大きな凹凸を持つ表面形態であるが ((a))、Ag および Cu の含有量が増大すると平滑な表面形態へと変化した((b)(c)(d))。特に (d) (Sn-12.9 at% Ag-14.4 at% Cu) では本実験で最も平滑な表面形態となり、目視的外観は半光沢を有していた。以上のことから膜の表面形態は膜組成と良い相関性があると言える。

3.4 相構造

Fig. 6 は浴 1 から得られた Sn-Ag-Cu 三元合金膜の X線回折図形である。どの図形の回折ピークも β -Sn 相、Ag₃Sn 相および Cu₆Sn₅ 相により帰属された。膜中の Ag と Cu の含有量が増大すると Ag₃Sn 相と Cu₆Sn₅ 相の回折ピーク強度も増大すること、および Ag₃Sn 相と Cu₆Sn₅ 相以外の Ag および Cu の化合物の回折ピークが認められないことから、膜中の Ag と Cu の含有量が増大すると膜中の Ag₃Sn 相と Cu₆Sn₅ 相の含有量が増大すると考えられる。Fig. 7 は浴 2 から得られた膜の X線回折図形である。Fig. 6 同様、どの図形の回折ピークも β -Sn 相、Ag₃Sn 相および Cu₆Sn₅ 相に帰属され、膜中の Ag と Cu の含有量の増大に伴い、Ag₃Sn 相と Cu₆Sn₅ 相の回折ピ

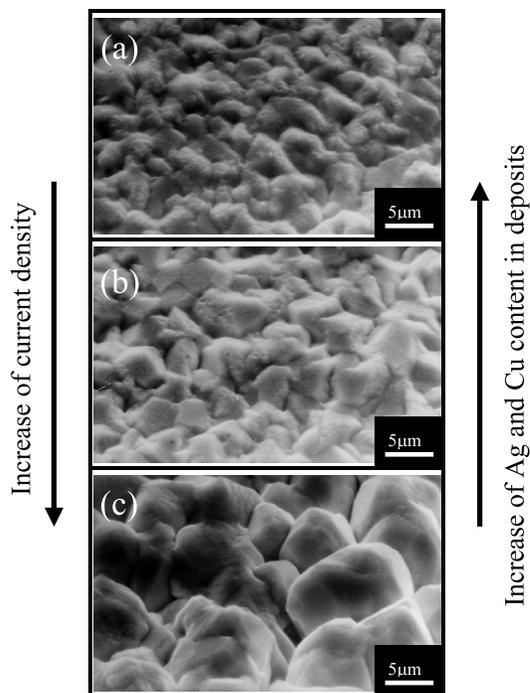


Fig. 3 Surface morphology of Sn-Ag-Cu ternary alloy films electrodeposited from bath 1 at various current densities: (a) 0.5 A dm^{-2} (Sn-3.4 at % Ag-1.5 at % Cu), (b) 1.0 A dm^{-2} (Sn-2.4 at % Ag-1.0 at % Cu), (c) 1.5 A dm^{-2} (Sn-1.5 at % Ag-0.7 at % Cu).

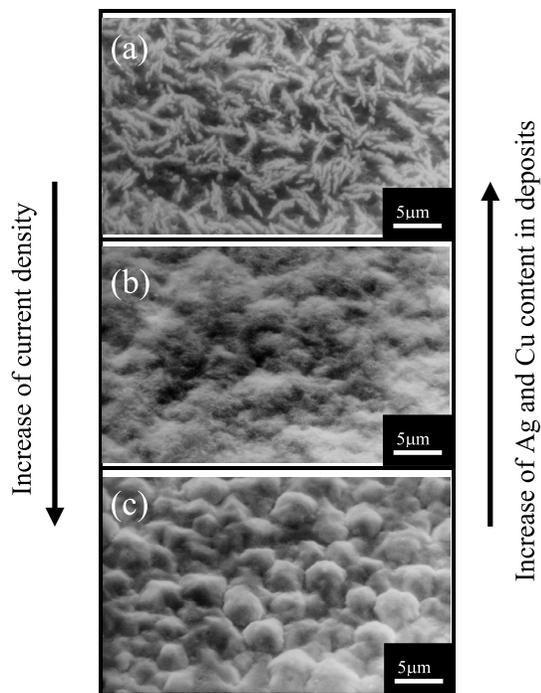


Fig. 4 Surface morphology of Sn-Ag-Cu ternary alloy films electrodeposited from bath 2 at various current densities: (a) 0.5 A dm^{-2} (Sn-19.9 at % Ag-7.9 at % Cu), (b) 1.0 A dm^{-2} (Sn-14.4 at % Ag-5.6 at % Cu), (c) 1.5 A dm^{-2} (Sn-8.8 at % Ag-3.6 at % Cu).

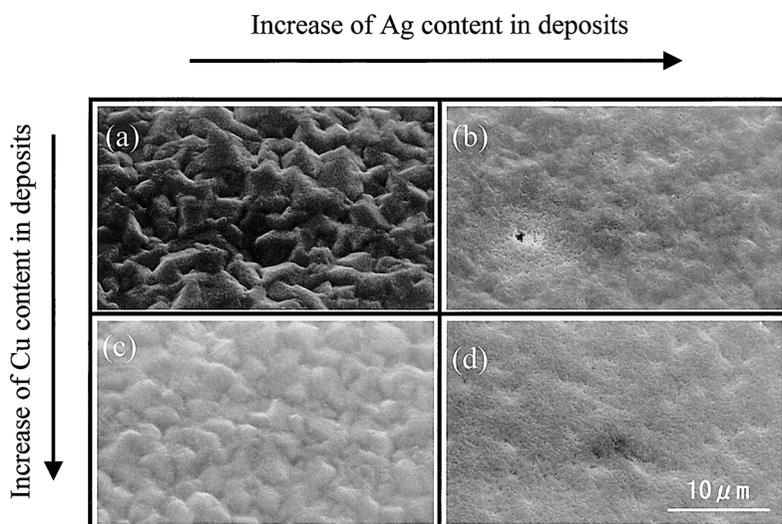


Fig. 5 Surface morphology of Sn-Ag-Cu ternary alloy films electrodeposited from various baths at 1 A dm^{-2} : (a) bath 1 (Sn-2.4 at % Ag-1.0 at % Cu), (b) bath 2 (Sn-14.4 at % Ag-5.6 at % Cu), (c) bath 4 (Sn-5.5 at % Ag-11.8 at % Cu), (d) bath 3 (Sn-12.9 at % Ag-14.4 at % Cu).

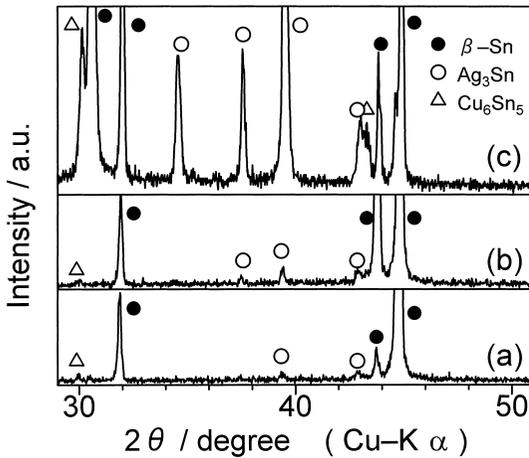


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Sn-Ag-Cu ternary alloy films electrodeposited from bath 1: (a) Sn-1.5 at % Ag-0.7 at % Cu (1.5 A dm^{-2}), (b) Sn-3.4 at % Ag-1.5 at % Cu (0.5 A dm^{-2}), (c) Sn-8.5 at % Ag-3.2 at % Cu (0.2 A dm^{-2}).

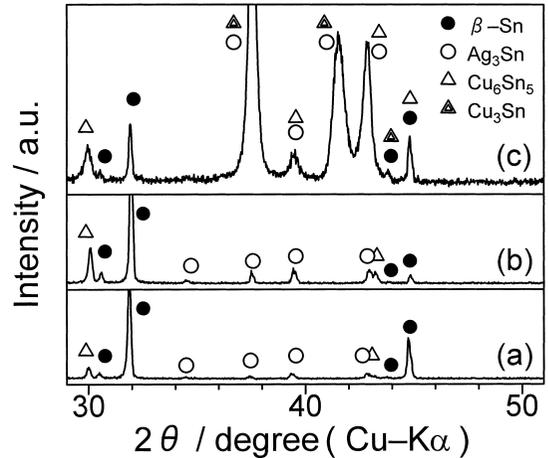


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of Sn-Ag-Cu ternary alloy films electrodeposited from bath 4: (a) Sn-4.0 at % Ag-8.1 at % Cu (1.5 A dm^{-2}), (b) Sn-5.9 at % Ag-26.9 at % Cu (0.5 A dm^{-2}), (c) Sn-12.4 at % Ag-65.6 at % Cu (0.2 A dm^{-2}).

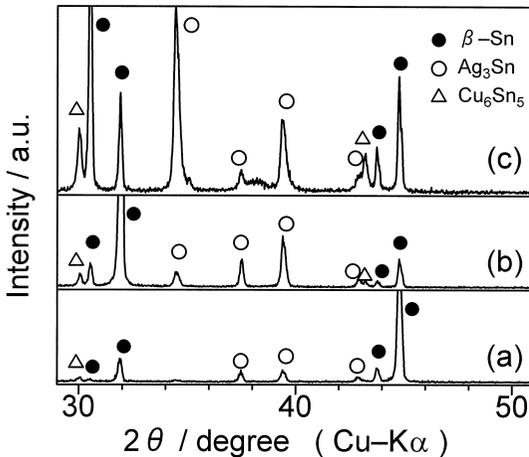


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Sn-Ag-Cu ternary alloy films electrodeposited from bath 2: (a) Sn-8.8 at % Ag-3.6 at % Cu (1.5 A dm^{-2}), (b) Sn-19.9 at % Ag-7.9 at % Cu (0.5 A dm^{-2}), (c) Sn-49.3 at % Ag-18.5 at % Cu (0.2 A dm^{-2}).

ーク強度は増大した。Fig. 8 は浴 4 から得られた膜の X 線回折図形である。(a), (b) の図形の回折ピークは Fig. 6, Fig. 7 と同様に β -Sn 相, Ag_3Sn 相および Cu_6Sn_5 相で帰属可能であるが, Cu 含有量が 65.6 at % と非常に多い (c) の図形では β -Sn 相, Ag_3Sn 相, Cu_6Sn_5 相以外に Cu_3Sn 相の (0160) 面と (002) 面によると思われる回折ピークが現れた ($2\theta = 37.6^\circ, 41.5^\circ$)。この 2 つのピークは Ag_3Sn 相の (020) 面と (021) 面でも帰属できる。

しかし, Cu が Cu_6Sn_5 相としてのみ存在すると仮定すると組成から考えて Sn の原子数が足りなくなる。Cu が Cu_3Sn 相, Ag が Ag_3Sn 相として存在するものと仮定すると, 合金膜の組成からその 2 つの相で電析膜の全原子数の約 93 at % となる。ここで Cu の一部が Cu_6Sn_5 相として存在し, 残りの Sn が β -Sn 相として存在すると考えれば矛盾の無い説明は可能である。しかし, (c) の図形を明快に解析するのは困難と考えられる。浴 3 から得られた膜の X 線回折の結果においても膜中の Ag と Cu の比較的小さい場合は, β -Sn 相, Ag_3Sn 相および Cu_6Sn_5 相のみの回折ピークが検出されたが, Ag と Cu の含有量が増大するとブロードな回折ピークの現れる図形となり, 明快な解析はできなかつた。このような Ag と Cu の含有量が多い組成を持つ Sn-Ag-Cu 三元合金の相構造についての詳細な検討は今後の課題としたい。

3.5 表面形態と相構造

Fig. 3 で膜中の Ag と Cu の含有量の増大に伴い析出粒子の粒径が減少することを示した。また Fig. 6 から膜中の Ag と Cu の含有量が増大すると, 膜中の Ag_3Sn 相と Cu_6Sn_5 相の含有量が増大することが考察された。よって, 膜中の Ag_3Sn 相と Cu_6Sn_5 相の含有量の増大により析出粒子径が小さくなるとも言える。合金析出過程を考えると, Sn 含有量の多い合金の析出では主に β -Sn 相の結晶が成長することになるが, Ag_3Sn 相と Cu_6Sn_5 相の析出割合が増大すると, β -Sn 相(正方晶系²¹): $a = 5.831$, $c = 3.182$)とは結晶系の異なる, 即ち格子定数の異なる Ag_3Sn 相(斜方晶系²²): $a = 5.9680$, $b = 4.7802$, $c = 5.1843$)

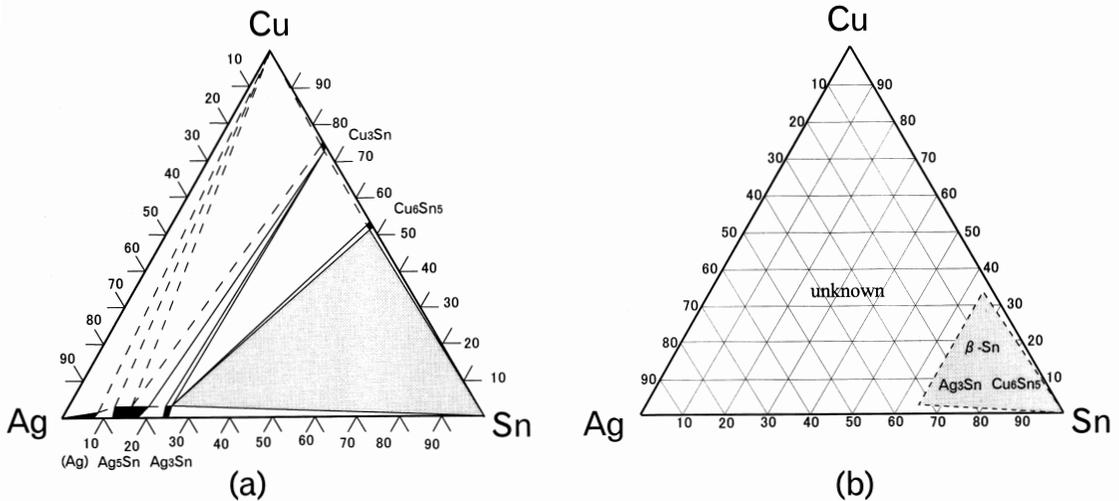


Fig. 9 Comparison of composition-phase diagram of electrodeposited Sn-Ag-Cu ternary alloy with that of thermally equilibrium Sn-Ag-Cu ternary alloy. (a) Sn-Ag-Cu ternary alloy phase diagram at 37 °C, (b) Composition-phase diagram of electrodeposited Sn-Ag-Cu ternary alloy.

と Cu_6Sn_5 相 (単斜晶系²³): $a = 11.033$, $b = 7.294$, $c = 9.830$, $\beta = 98.82$) の結晶成長により, β -Sn 相の結晶成長が抑制され結晶が微細化し, 平滑な表面形態へと変化すると考えられる。Fig. 4(a)では2つの形態が認められたが, 針状の形態については膜中の Ag_3Sn 相と Cu_6Sn_5 相の比率が増大した結果, これら金属間化合物相 (特に Ag_3Sn 相) による形態が新たに現れたものと思われる。本実験では Sn-12.9 at % Ag-14.4 at % Cu の組成で最も平滑な表面形態を持つ膜が得られた (Fig. 5(d))。これは, この組成で析出するとき β -Sn 相, Ag_3Sn 相および Cu_6Sn_5 相が最も効果的にお互いの結晶成長を抑制し, それぞれの結晶が微細化したためと考えられる。

3.6 電析 Sn-Ag-Cu 合金の相構造

Fig. 9 は Sn-Ag-Cu 三元合金状態図²⁴ (37 °C における等温断面図: (a)) と今回電析法で得られた Sn-Ag-Cu 三元合金の組成相図 ((b)) を比較した図である。(a) の灰色で示した組成範囲は平衡状態において β -Sn 相, Ag_3Sn 相および Cu_6Sn_5 相のみから成る組成範囲を示している。(b) の灰色で示した組成範囲は本実験で得られた Sn-Ag-Cu 三元合金で β -Sn 相, Ag_3Sn 相および Cu_6Sn_5 相のみから成る組成範囲を示している。双方の組成範囲は重なっている ((a) の灰色組成範囲に (b) の灰色組成範囲は含まれる)。このことは, 電析法で得られた Sn-Ag-Cu 三元合金の相構造が Sn-Ag-Cu 三元合金状態図と一致していることを示す。よって, 電析法により得られた Sn-Ag-Cu 三元合金は Sn 含有量の多い組成範囲において平衡相から成る金属材料と考えられる。

4. 結 論

ピロリン酸塩 ヨウ化物浴を用いて鉛フリーはんだ合金として有望な Sn-Ag-Cu 三元合金を電析し, その微細構造について検討した結果, 以下の結論を得た。

(1) 電析膜の表面形態は膜組成と相関性が認められ, 今回の実験では Sn-12.9 at % Ag-14.4 at % Cu の組成で最も平滑な表面形態を持つ電析膜が得られた。

(2) Sn 含有量の多い組成範囲において, 電析 Sn-Ag-Cu 三元合金は β -Sn 相, Ag_3Sn 相および Cu_6Sn_5 相から構成されており, その相構造は Sn-Ag-Cu 三元合金状態図と一致した。

文 献

- 1) S. Arai and T. Watanabe: DENKI KAGAKU (presently Electrochemistry) **65**, 1097 (1997).
- 2) 新井 進, 渡邊 徹: 表面技術 **49**, 73 (1998).
- 3) S. Arai and T. Watanabe: Materials Trans., JIM **39**, 439 (1998).
- 4) T. Kondo, K. Obata, T. Takeuchi and S. Masaki: Plat. and Surf. Fin. **85**, 177 (1998).
- 5) 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).
- 6) 縄舟秀美, 芝 一博, 水本省三, 武内孝夫, 青木和博: 表面技術 **51**, 1234 (2000).
- 7) S. Arai, N. Kaneko and N. Shinohara: Electrochemistry **69**, 254 (2001).
- 8) 縄舟秀美, 池田一輝, 芝 一博, 水本省三, 武内孝夫

- 夫, 青木和博: 表面技術 **50**, 923 (1999).
- 9) 福田光修, 平川康一, 松本康道: 表面技術 **50**, 1125 (1999).
 - 10) S. S. Abe El Rehim, S. M. Sayyah and M. M. El Deeb: Trans INF **78**, 74 (2000).
 - 11) 金子紀男, 関 雅子, 新井 進, 篠原直行: 電気化学および工業物理化学 **69**, 329 (2001).
 - 12) S. Arai, Y. Funaoka, N. Kaneko and N. Shinohara: Electrochemistry **69**, 319 (2001).
 - 13) 大堀俊一, 藤原 裕, 榎本英彦: 表面技術協会第 101 回講演大会要旨集 (2000) p. 139.
 - 14) 福田光修, 平川康一, 松本康道: 表面技術協会第 102 回講演大会要旨集 (2000) p. 24.
 - 15) S. Arai and N. Kaneko: DENKI KAGAKU (presently Electrochemistry) **65**, 1102 (1997).
 - 16) 新井 進: Proc. Microjoining and Assembly Technology in Electronics '97, 溶接学会 (1997) p. 59.
 - 17) 新井 進, 井原義博, 小林 壮: Proc. Microjoining and Assembly Technology in Electronics '99, 溶接学会 (1999) p. 109.
 - 18) 新井 進, 船岡佳員, 篠原直行, 金子紀男: Proc. Microjoining and Assembly Technology in Electronics 2001, 溶接学会 (2001) p. 269.
 - 19) 渡邊 徹, 清水保雄: 鉄と鋼 **76**, 1597 (1990).
 - 20) 梁海鷹, 近沢正敏, 渡邊 徹: 日本金属学会誌 **63**, 474 (1999).
 - 21) JCPDS カード: 4 673
 - 22) JCPDS カード: 44 1300
 - 23) JCPDS カード: 45 1488
 - 24) "Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams", ed. by P. Villars et al. (ASM International, Ohio, 1995) p. 2339.