

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6022922号  
(P6022922)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 D 17/00 (2006.01)

C 2 5 D 17/00 H

C 2 5 D 21/14 (2006.01)

C 2 5 D 17/00 C

C 2 5 D 21/18 (2006.01)

C 2 5 D 21/14 J

C 2 5 D 21/12 (2006.01)

C 2 5 D 21/18 B

C 2 5 D 21/10 (2006.01)

C 2 5 D 21/12 C

請求項の数 14 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-272168 (P2012-272168)  
 (22) 出願日 平成24年12月13日(2012.12.13)  
 (65) 公開番号 特開2014-118578 (P2014-118578A)  
 (43) 公開日 平成26年6月30日(2014.6.30)  
 審査請求日 平成27年4月17日(2015.4.17)

(73) 特許権者 000000239  
 株式会社荏原製作所  
 東京都大田区羽田旭町11番1号  
 (74) 代理人 100091498  
 弁理士 渡邊 勇  
 (74) 代理人 100093942  
 弁理士 小杉 良二  
 (74) 代理人 100118500  
 弁理士 廣澤 哲也  
 (72) 発明者 下山 正  
 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会  
 社 荏原製作所内  
 (72) 発明者 藤方 淳平  
 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会  
 社 荏原製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Sn合金めっき装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板の表面にSnとSnより貴な金属との合金を電析させるSn合金めっき装置において、

めっき槽の内部を、内部にSn合金めっき液を保持し該Sn合金めっき液にカソードとなる基板を浸漬させて配置するカソード室と、内部にSnイオン及び2価のSnイオンと錯体を形成する酸を含むアノード液を保持し、Snを材質としたSnアノードを前記アノード液に浸漬させて配置するアノード室とに隔離するアニオン交換膜と、

前記アニオン交換膜が組込まれ、前記アノード室内の前記アノード液を堰止める隔壁と

、前記アノード室内に前記酸を含む電解液を供給する電解液供給ラインとを有し、

前記アノード室内のアノード液のSnイオン濃度が所定値以上で、かつ前記酸の濃度が許容値よりも下がらないように、前記電解液供給ラインを通して前記アノード室内に前記電解液を供給することで前記アノード室内のアノード液を増加させ、アノード液を前記隔壁の上端からオーバーフローさせて前記Sn合金めっき液に供給することを特徴とするSn合金めっき装置。

【請求項2】

前記めっき槽には、前記カソード室をオーバーフローしためっき液を溜めるオーバーフロー槽と、該オーバーフロー槽内のSn合金めっき液を前記カソード室に戻して循環させるめっき液循環ラインが備えられていることを特徴とする請求項1に記載のSn合金めっき装置

。

## 【請求項 3】

前記アノード室には、内部に純水を供給する純水供給ラインが接続されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の S n 合金めっき装置。

## 【請求項 4】

前記アノード室内のアノード液中の前記酸の濃度を測定する酸濃度測定器を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の S n 合金めっき装置。

## 【請求項 5】

前記カソード室から S n 合金めっき液の一部を引抜き、S n 合金めっき液から前記酸の少なくとも一部を除去して前記カソード室に戻す透析槽を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の S n 合金めっき装置。

10

## 【請求項 6】

前記アノード室内のアノード液に窒素ガスをバブリングする N<sub>2</sub> ガス供給ラインを有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の S n 合金めっき装置。

## 【請求項 7】

アニオン交換膜で隔離されたアノード室とカソード室とを有し、前記アノード室内のアノード液中に浸漬させた S n を材質とした S n アノードと前記カソード室内のカソード液に浸漬させたカソードとの間に電圧を印加して S n イオン濃度を高めた前記アノード室内のアノード液を前記 S n 合金めっき液に補給する補助電解槽を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の S n 合金めっき装置。

20

## 【請求項 8】

基板の表面に S n と S n より貴な金属との合金を電析させる S n 合金めっき方法において、

アニオン交換膜で内部をカソード室とアノード室とに隔離しためっき槽を用意し、

前記カソード室の内部に S n 合金めっき液を収容するとともに、該 S n 合金めっき液に浸漬させて基板を配置し、

前記アノード室の内部に S n イオン及び 2 価の S n イオンと錯体を形成する酸を含むアノード液を収容するとともに、該アノード液に浸漬させて S n を材質とした S n アノードを配置し、

前記アニオン交換膜が組込まれた隔壁で前記アノード室内のアノード液を堰止め、

30

前記アノード室内のアノード液の S n イオン濃度が所定値以上で、かつ前記酸の濃度が許容値よりも下がらないように前記アノード室内に電解液を供給することで前記アノード室内のアノード液を増加させ、アノード液を前記隔壁の上端からオーバーフローさせて S n 合金めっき液に供給しながら、前記カソードと前記 S n アノードとの間に電圧を印加して、基板の表面に S n 合金めっきを行うことを特徴とする S n 合金めっき方法。

## 【請求項 9】

前記カソード室内の S n 合金めっき液を循環させることを特徴とする請求項 8 に記載の S n 合金めっき方法。

## 【請求項 10】

前記アノード室内のアノード液の前記酸の濃度により、前記アノード室への前記電解液または純水の供給量を制御することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の S n 合金めっき方法。

40

## 【請求項 11】

前記カソード室から S n 合金めっき液の一部を引抜き、S n 合金めっき液から前記酸の少なくとも一部を除去して前記カソード室に戻すことを特徴とする請求項 8 乃至 10 のいずれか一項に記載の S n 合金めっき方法。

## 【請求項 12】

前記アノード室内のアノード液中に窒素ガスをバブリングすることを特徴とする請求項 8 乃至 11 のいずれか一項に記載の S n 合金めっき方法。

## 【請求項 13】

50

補助電解槽のアノード室内のアノード液中に浸漬させたS nを材質としたS nアノードと、前記アノード室とアニオン交換膜で隔離されたカソード室内のカソード液に浸漬させたカソードとの間に電圧を印加してS nイオン濃度を高めた前記補助電解槽の前記アノード室内のアノード液を前記S n合金めっき液に補給することを特徴とする請求項8乃至12のいずれか一項に記載のS n合金めっき方法。

【請求項14】

基板の表面にS nとS nより貴な金属との合金を電析させるS n合金めっき装置において、

内槽の内部を、内部にS n合金めっき液を保持し該S n合金めっき液にカソードとなる基板を浸漬させて配置するカソード室と、内部にS nイオン及び2価のS nイオンと錯体を形成する酸を含むアノード液を保持し、S nを材質としたS nアノードを前記アノード液に浸漬させて配置するアノード室とに隔離するアニオン交換膜と、

前記内槽の周囲を囲繞するオーバフロー槽と、

前記オーバフロー槽に隣接し、前記アノード室内のアノード液を堰止める隔壁と、

前記オーバフロー槽および前記カソード室に接続され、前記オーバフロー槽に供給されたS nイオンを前記カソード室に供給するめっき液循環ラインと、

前記アノード室内に前記酸を含む電解液を供給する電解液供給ラインとを有し、

前記アノード室内のアノード液のS nイオン濃度が所定値以上で、かつ前記酸の濃度が許容値よりも下がらないように、前記電解液供給ラインを通して前記アノード室内に前記電解液を供給し、この電解液の供給に伴って増加した前記アノード室内のアノード液を前記隔壁の上端からオーバフローさせて前記オーバフロー槽内に流入させ、前記アノード液を前記オーバフロー槽内のS n合金めっき液に供給することを特徴とするS n合金めっき装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、S nとS nより貴な金属との合金、例えば鉛フリーで、はんだ付け性の良好なS n - A g合金からなるめっき膜を基板表面に成膜するのに使用されるS n合金めっき装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

S n（錫）とS nより貴な金属との合金、例えばS nとA g（銀）との合金であるS n - A g合金を電気めっきで基板表面に成膜し、S n - A g合金からなるめっき膜を、鉛フリーのはんだバンプに使用することが知られている。このS n - A g合金めっきにおいては、S nイオンとA gイオンを有するS n - A g合金めっき液中に互いに浸漬させつつ対向させて配置したアノードと基板表面との間に電圧を印加して、基板表面にS n - A g合金めっき膜を成膜するようにしている。S nとS nより貴な金属との合金としては、S n - A g合金の他に、S nと銅（C u）との合金であるS n - C u合金や、S nとB i（ビスマス）との合金であるS n - B i合金等が挙げられる。

【0003】

このようなS nとS nより貴な金属との合金のめっきでは、アノードとして、不溶性アノードを用いることが多い。それは、アノードとして、S nを材質とする可溶性アノード（S nアノード）を使用すると、S nより貴な金属がS nアノード表面に置換析出し、金属成分濃度の不安定化やめっき液の汚染といった問題が生じるからである。

【0004】

アノードして、S nを材質とする可溶性アノード（S nアノード）を使用したS n合金めっき方法として、内部にS nアノードを配置したアノード室をアニオン交換膜を介してめっき槽から隔離し、アノード室内にS nめっき液、酸又はその塩を収容し、めっき槽内にS n合金めっき液を収容して、アノード室内のS nイオンをめっき槽内のS n合金めっき液に搬送ポンプにより送給できるようにしたもの（特許文献1参照）や、めっき槽内で

S n アノードをカチオン交換膜で形成されたアノードバックまたはボックスで隔離した状態で、めっき槽内に配置した被めっき物にめっきを行うようにしたもの（特許文献 2 参照）が提案されている。

【 0 0 0 5 】

更に、めっき槽に付属して、劣化要因となる物質がカソード室に拡散しないようにカソード室とアノード室を隔膜又は隔壁によって分離した補助槽を設け、この補助槽において、アノード室内のめっき液（陽極液）に S n イオンを補給するようにした S n - A g 合金めっき方法が提案されている（特許文献 3 参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特許第 4 4 4 1 7 2 5 号公報

【 特許文献 2 】 特許第 3 3 6 8 8 6 0 号公報

【 特許文献 3 】 特開平 1 1 - 2 1 6 9 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、特許文献 1 の記載のように、アノード室とカソード室をアニオン交換膜で隔離し、アノード室内に貯めた S n イオン及び酸またはその塩を含む電解液（アノード液）中に S n アノードを配置して S n イオンを溶解させ、その S n イオンをカソード側に移送する方法においては、アノード室内で S n イオンを安定してアノード液中に溶解させるために、アノード室内のアノード液の酸濃度の管理を行うことが重要であることを見出した。また、特許文献 1 に記載の方法では、S n イオンを移送するためにポンプ等の補給装置及び補給路を必要とする点において、装置が構造的に複雑となるという問題もある。

20

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記事情に鑑みて為されたもので、S n 合金めっき液に S n イオンと共に供給されるアノード液の S n イオンの濃度と、2 価の S n イオンと錯体を形成する酸の濃度とを適正に管理することで、S n 合金めっき液の管理を比較的容易となし、しかも装置として簡素化を図ることができるようにした S n 合金めっき装置及び方法を提供することを目的とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明の S n 合金めっき装置の一態様は、基板の表面に S n と S n より貴な金属との合金を電析させる S n 合金めっき装置において、めっき槽の内部を、内部に S n 合金めっき液を保持し該 S n 合金めっき液にカソードとなる基板を浸漬させて配置するカソード室と、内部に S n イオン及び 2 価の S n イオンと錯体を形成する酸を含むアノード液を保持し、S n を材質とした S n アノードを前記アノード液に浸漬させて配置するアノード室とに隔離するアニオン交換膜と、前記アニオン交換膜が組込まれ、前記アノード室内の前記アノード液を堰止める隔壁と、前記アノード室内に前記酸を含む電解液を供給する電解液供給ラインとを有し、前記アノード室内のアノード液の S n イオン濃度が所定値以上で、かつ前記酸の濃度が許容値よりも下がらないように、前記電解液供給ラインを通して前記アノード室内に前記電解液を供給することで前記アノード室内のアノード液を増加させ、アノード液を前記隔壁の上端からオーバーフローさせて前記 S n 合金めっき液に供給する。

40

【 0 0 1 0 】

これにより、アノード液の S n イオンの濃度と、2 価の S n イオンと錯体を形成する酸の濃度とを適正に管理して、S n イオン濃度が高く、2 価の S n イオンが安定して存在しているアノード液を S n 合金めっき液に供給することで、S n 合金めっき液に S n イオンを安定して補給することができる。

【 0 0 1 1 】

これにより、何ら動力を必要とすることなく、S n イオン濃度が高く、2 価の S n イオ

50

ンが安定して存在しているアノード液をSn合金めっき液に供給することができる。

【0012】

本発明の好ましい一態様において、前記めっき槽には、前記カソード室をオーバーフローしためっき液を溜めるオーバーフロー槽と、該オーバーフロー槽内のSn合金めっき液を前記カソード室に戻して循環させるめっき液循環ラインが備えられている。

これにより、カソード室内のSn合金めっき液を、めっき液循環ラインを通して循環させて攪拌することができる。

【0013】

本発明の好ましい一態様において、前記アノード室には、内部に純水を供給する純水供給ラインが接続されている。

これにより、純水供給ラインを通してアノード室内に供給される純水または電解液供給ラインを通してアノード室内に供給される電解液の液量を制御することで、アノード室内のアノード液の前記酸の濃度を好ましい範囲に調整することができる。

【0014】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき装置は、前記アノード室内のアノード液中の前記酸の濃度を測定する酸濃度測定器を有する。

【0015】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき装置は、前記カソード室からSn合金めっき液の一部を引抜き、Sn合金めっき液から前記酸の少なくとも一部を除去して前記カソード室に戻す透析槽を有する。

これにより、Sn合金めっき液の前記酸の濃度が過剰となった時、透析槽を介して、前記酸の少なくとも一部をSn合金めっき液から除去して、該酸を好ましい範囲内に調整することができる。

【0016】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき装置は、前記アノード室内のアノード液に窒素ガスをバブリングするN<sub>2</sub>ガス供給ラインを有する。

これにより、アノード室内のアノード液を窒素ガスで十分に攪拌して、アノード室内のアノード液中にSnイオンあるいは前記酸を均一に分布させ、しかも、アノード液中のSnイオンの酸化を防止することができる。

【0017】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき装置は、アニオン交換膜で隔離されたアノード室とカソード室とを有し、前記アノード室内のアノード液中に浸漬させたSnを材質としたSnアノードと前記カソード室内のカソード液に浸漬させたカソードとの間に電圧を印加してSnイオン濃度を高めた前記アノード室内のアノード液を前記Sn合金めっき液に補給する補助電解槽を有する。

【0018】

これにより、例えば系全体のSnイオンが不足した時、この不足したSnイオンを、Snイオン濃度を高めたアノード室内のアノード液で補うことができる。

【0019】

本発明のSnめっき方法は、基板の表面にSnとSnより貴な金属との合金を電析させるSn合金めっき方法において、アニオン交換膜で内部をカソード室とアノード室とに隔離しためっき槽を用意し、前記カソード室の内部にSn合金めっき液を収容するとともに、該Sn合金めっき液に浸漬させて基板を配置し、前記アノード室の内部にSnイオン及び2価のSnイオンと錯体を形成する酸を含むアノード液を収容するとともに、該アノード液に浸漬させてSnを材質としたSnアノードを配置し、前記アニオン交換膜が組込まれた隔壁で前記アノード室内のアノード液を堰止め、前記アノード室内のアノード液のSnイオン濃度が所定値以上で、かつ前記酸の濃度が許容値よりも下がらないように前記アノード室内に電解液を供給することで前記アノード室内のアノード液を増加させ、アノード液を前記隔壁の上端からオーバーフローさせてSn合金めっき液に供給しながら、前記カソードと前記Snアノードとの間に電圧を印加して、基板の表面にSn合金めっきを行う

10

20

30

40

50

。

## 【0021】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき方法は、前記カソード室内のSn合金めっき液を循環させる。

## 【0022】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき方法は、前記アノード室内のアノード液の前記酸の濃度により、前記アノード室への前記電解液または純水の供給量を制御する。

## 【0023】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき方法は、前記アノード液の前記酸の濃度を、初期のアノード液の前記酸の濃度、前記Snアノードでの電解量及び電流効率、電解液の供給量、及びアニオン交換膜を透過してカソード室からアノード室へ移動してくる酸の透過率から求める。

## 【0024】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき方法は、前記カソード室からSn合金めっき液の一部を引抜き、Sn合金めっき液から前記酸の少なくとも一部を除去して前記カソード室に戻す。

## 【0025】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき方法は、前記アノード室内のアノード液中に窒素ガスをバブリングする。

## 【0026】

本発明の好ましい一態様において、Sn合金めっき方法は、補助電解槽のアノード室内のアノード液中に浸漬させたSnを材質としたSnアノードと、前記アノード室とアニオン交換膜で隔離されたカソード室内のカソード液に浸漬させたカソードとの間に電圧を印加してSnイオン濃度を高めた前記補助電解槽の前記アノード室内のアノード液を前記Sn合金めっき液に補給する。

本発明のSn合金めっき装置の他の態様は、基板の表面にSnとSnより貴な金属との合金を電析させるSn合金めっき装置において、内槽の内部を、内部にSn合金めっき液を保持し該Sn合金めっき液にカソードとなる基板を浸漬させて配置するカソード室と、内部にSnイオン及び2価のSnイオンと錯体を形成する酸を含むアノード液を保持し、Snを材質としたSnアノードを前記アノード液に浸漬させて配置するアノード室とに隔離するアニオン交換膜と、前記内槽の周囲を囲繞するオーバフロー槽と、前記オーバフロー槽に隣接し、前記アノード室内のアノード液を堰止める隔壁と、前記オーバフロー槽および前記カソード室に接続され、前記オーバフロー槽に供給されたSnイオンを前記カソード室に供給するめっき液循環ラインと、前記アノード室内に前記酸を含む電解液を供給する電解液供給ラインとを有し、前記アノード室内のアノード液のSnイオン濃度が所定値以上で、かつ前記酸の濃度が許容値よりも下がらないように、前記電解液供給ラインを通して前記アノード室内に前記電解液を供給し、この電解液の供給に伴って増加した前記アノード室内のアノード液を前記隔壁の上端からオーバフローさせて前記オーバフロー槽内に流入させ、前記アノード液を前記オーバフロー槽内のSn合金めっき液に供給する。

## 【発明の効果】

## 【0027】

本発明によれば、アノード室内のアノード液のSnイオン濃度が所定値以上で、かつ2価のSnイオンと錯体を形成する酸の濃度が許容値よりも下がらないように、前記酸を含む電解液をアノード室内に供給することで、アノード液のSnイオンの濃度と前記酸の濃度とを適正に管理し、この電解液の供給に伴って増加したアノード室内のアノード液をSn合金めっき液に供給することで、Snイオン濃度が高く、2価のSnイオンが安定して存在しているアノード液をSn合金めっき液に供給して、Sn合金めっき液にSnイオンを安定して補給することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

【図 1】本発明の実施形態の S n 合金めっき装置を示す概要図である。

【図 2】アノード槽を示す斜視図である。

【図 3】アノード内のアノード液をオーバーフローさせる他の例の要部を示す断面図である。

【図 4】アノード内のアノード液をオーバーフローさせる更に他の例の要部を示す斜視図である。

【図 5】図 1 に示す基板ホルダの概略を示す斜視図である。

【図 6】図 1 に示す基板ホルダの平面図である。

【図 7】図 1 に示す基板ホルダの右側面図である。

【図 8】図 7 の A 部拡大図である。

【図 9】S n 合金めっき装置でめっきを行っている時の状態を示す要部拡大図である。

【図 10】電解量から換算される理論上のアノード室内のアノード液の S n イオン濃度と、実際に測定した S n イオン濃度とを比較して示すグラフである。

【図 11】他のめっき槽を示す概要図である。

【図 12】本発明の他の実施形態の S n 合金めっき装置を示す概要図である。

【図 13】本発明の更に他の実施形態の S n 合金めっき装置を示す概要図である。

【図 14】本発明の更に他の実施形態の S n 合金めっき装置を示す概要図である。

【図 15】本発明の更に他の実施形態の S n 合金めっき装置を示す概要図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。以下の各例において、同一または相当部材には同一符号を付して、重複した説明を省略する。

【 0 0 3 0 】

以下の例では、S n ( 錫 ) より貴な金属として A g ( 銀 ) を使用して、基板の表面に S n - A g 合金からなるめっき膜を形成するようにしている。そして、2 価の S n イオンと錯体を形成する酸としてメタンスルホン酸を使用し、このため、めっき液として、めっき液中の S n イオン (  $S n^{2+}$  ) としてメタンスルホン酸錫を、A g イオン (  $A g^{+}$  ) としてメタンスルホン酸銀をそれぞれ使用した S n - A g 合金めっき液を用いている。A g イオン (  $A g^{+}$  ) として、アルキルスルホン酸銀を使用してもよい。

【 0 0 3 1 】

図 1 は、本発明の実施形態の S n 合金めっき装置を示す概要図である。図 1 に示すように、この S n 合金めっき装置は、ボックス状のアノード槽 10 を内部に配置することで、内部をカソード室 12 とアノード槽 10 の内部のアノード室 14 に区画されためっき槽 16 を備えている。

【 0 0 3 2 】

カソード室 12 は、下記のオーバーフロー槽 36 を通して、めっき液供給源 18 から延びるめっき液供給ライン 20 に接続され、内部に S n - A g 合金めっき液 ( 以下、単にめっき液という ) Q を保持するように構成されており、この内部の所定位置に、基板ホルダ 22 に着脱自在に保持されてめっき時にカソードとなる基板 W がめっき液 Q に浸漬させて配置される。

【 0 0 3 3 】

一方、アノード室 14 には、アノード液供給ライン 23、電解液供給ライン 24、純水供給ライン 26 及び排水ライン 28 がそれぞれ接続され、内部にアノード液 E を保持するように構成されており、この内部の所定位置に、アノードホルダ 30 に保持された、S n を材質とする可溶性の S n アノード 32 がアノード液 E に浸漬させて配置される。更に、アノード室 14 の底部には、アノード液 E 中に窒素ガスをバブリングする N<sub>2</sub> ガス供給ライン 33 が配置されている。

【 0 0 3 4 】

この例では、アノード液 E として、2 価の S n イオンと錯体を形成するメタンスルホン

10

20

30

40

50

酸とS nイオンとを含み、A gイオンを含まない液が使用されている。アノード液E中のメタンスルホン酸イオンの一部は、S nイオンの周りを取り囲んで2価のS nイオンと錯体を形成し、他の一部は、遊離酸としてアノード液E中に存在する。なお、本明細書において、メタンスルホン酸濃度とは、特に言及しない限り、遊離酸としての酸濃度を指す。アノード液EにA gイオンは含まれていないため、アノード液E中にS nアノード32を浸漬させても、A gがS nアノード32と反応してS nアノード32の表面に置換析出することはない。また、電解液供給ライン24を通して、アノード室14に供給される電解液として、メタンスルホン酸を含む水溶液（メタンスルホン酸水溶液）が使用されている。

【0035】

10

めっき処理に際して、S nアノード32は、めっき電源34の陽極に接続され、基板Wの表面に形成されたシード層等の導電層（図示せず）は、めっき電源34の陰極に接続される。これによって、導電層の表面にS n - A g合金からなるめっき膜が形成される。このめっき膜は、例えば鉛フリーのはんだバンプに使用される。

【0036】

めっき槽16には、カソード室12の上端をオーバーフローしためっき液Qを流入させるオーバーフロー槽36が、カソード室12に隣接して設けられている。オーバーフロー槽36の底部には、ポンプ38、熱交換器（温度調整器）40、フィルタ42、及び流量計44を介装しためっき液循環ライン46の一端が接続され、このめっき液循環ライン46の他端は、カソード室12の底部に接続されている。更に、オーバーフロー槽36の頂部には、めっき液供給源18から延びるめっき液供給ライン20が接続されている。

20

【0037】

カソード室12の内部には、この内部に配置される基板ホルダ22とS nアノード32との間に位置して、カソード室12内の電位分布を調整する調整板（レギュレーションプレート）50が配置されている。調整板50は、この例では、材質として、誘電体である塩化ビニルを用いており、電場の拡がりを十分制限できるような大きさの中央孔50aを有している。調整板50の下端は、カソード室12の底板に達している。

【0038】

カソード室12の内部には、カソード室12内に配置される基板ホルダ22と調整板50との間に位置して、鉛直方向に延び、基板Wと平行に往復運動して、基板ホルダ22と調整板50との間のめっき液Qを攪拌する攪拌具としての攪拌パドル52が配置されている。めっき中にカソード室12内のめっき液Qを攪拌パドル（攪拌具）52で攪拌することで、十分な金属イオンを基板Wの表面に均一に供給することができる。

30

【0039】

めっき槽16の内部をカソード室12とアノード室14に区画するアノード槽10のカソード室12側の隔壁10aの内部には、アニオン交換膜54が組込まれ、カソード室12とアノード室14は、アニオン交換膜54によって隔離されている。アニオン交換膜54として、例えばA G Cエンジニアリング（株）製のA A Vが使用され、メタンスルホン酸を含む水分子の透過量に合わせて、任意の枚数のアニオン交換膜54が隔壁10aに組込まれる。アニオン交換膜54の枚数及び配置は、必要な膜面積あるいは後述する水分子の透過量に合わせて任意に調整される。アニオン交換膜54は、カソード室12内のめっき液Qがアノード室14へ移動しないように、Oリングなどにより、水密的に隔壁10aに組込まれる。

40

【0040】

更に、隔壁10aは、アノード室14内のアノード液Eを堰止め、この隔壁10aの上端をオーバーフローしたアノード液Eがカソード室12内に流入する越流堰としての役割を果たす。すなわち、アノード室14内には、隔壁（越流堰）10aに堰き止められて、所定の水位H（図9参照）のアノード液Eが保持され、この水位Hを超えると、この超えた量のアノード液Eが、隔壁10aの上端をオーバーフローして、アノード室14内に流入するようになっている。

50



## 【 0 0 4 1 】

めっき液循環ライン 4 6 には、流量計 4 4 の下流に位置して、内部にアニオン交換膜 6 0 を組込んだ透析槽 6 2 にめっき液 Q を供給するめっき液供給管 6 4 が接続され、透析槽 6 2 から延びるめっき液排出管 6 6 は、オーバフロー槽 3 6 の頂部に接続されている。このめっき液供給管 6 4 とめっき液排出管 6 6 によって、めっき液循環ライン 4 6 に接続され、該めっき液循環ライン 4 6 からめっき液 Q の一部を取出して循環させるめっき液透析ライン 6 8 が構成されている。透析槽 6 2 には、この内部に純水を供給する純水供給ライン 7 0 と、内部の純水を外部に排出する純水排出ライン 7 2 がそれぞれ接続されている。

## 【 0 0 4 2 】

これによって、めっき液透析ライン 6 8 に沿って流れるめっき液 Q は、透析槽 6 2 内に供給され、アニオン交換膜 6 0 を用いた透析によって、遊離酸としてのメタンスルホン酸の少なくとも一部が除去された後、オーバフロー槽 3 6 に戻される。この透析によってめっき液 Q から除去されたメタンスルホン酸は、純水供給ライン 7 0 を通して透析槽 6 2 内に供給される純水に拡散して、純水排出ライン 7 2 から外部に排出される。

## 【 0 0 4 3 】

アニオン交換膜 6 0 として、例えば A G C エンジニアリング (株) 製の D S V が使用され、めっき液の透析量 (メタンスルホン酸の除去量) に合わせて、任意の枚数のアニオン交換膜 6 0 が透析槽 6 2 に組込まれる。

## 【 0 0 4 4 】

なお、この例では、拡散透析法を利用した透析槽 6 2 を用いてめっき液 Q 中の遊離酸としてのメタンスルホン酸の少なくとも一部を除去しているが、電気透析法やイオン交換樹脂法を用いた遊離酸除去槽を用いてめっき液 Q 中の遊離酸としてのメタンスルホン酸の少なくとも一部を除去してもよい。

## 【 0 0 4 5 】

めっき液循環ライン 4 6 には、該めっき液循環ライン 4 6 に沿って流れるめっき液 Q の S n イオン濃度を測定する S n イオン濃度測定器 7 4 と、該めっき液循環ライン 4 6 に沿って流れるめっき液 Q のメタンスルホン酸濃度を測定するメタンスルホン酸濃度測定器 7 6 が設けられ、S n イオン濃度測定器 7 4 及びメタンスルホン酸濃度測定器 7 6 からの出力は、めっき液供給源 1 8 及び制御部 8 0 にそれぞれ入力される。

## 【 0 0 4 6 】

図 2 は、アノード槽 1 0 を示す斜視図である。図 2 に示すように、アノード槽 1 0 のカソード室 1 2 側に位置して越流堰としての役割を果たす隔壁 1 0 a の上端の一方向に偏倚した位置には、アノード室 1 4 をオーバフローしたアノード液 E の出口となる越流用切欠き 1 0 b が設けられている。この越流用切欠き 1 0 b の下端の位置によって、アノード室 1 4 内に保持されるアノード液 E の水位 H (図 9 参照) が決められる。

## 【 0 0 4 7 】

電解液供給ライン 2 4 は、アノード槽 1 0 の側部に沿って下方に延び、その下端の電解液 (メタンスルホン酸水溶液) をアノード室 1 4 に供給する電解液供給口 2 4 a は、アノード槽 1 0 の底部に達して水平方向に開口している。純水供給ライン 2 6 も、アノード槽 1 0 の側部に沿って下方に延び、その下端の純水をアノード室 1 4 に供給する純水供給口 2 6 a は、アノード槽 1 0 の底部に達して水平方向に開口している。なお、電解液供給口 2 4 a 及び純水供給口 2 6 a を下方に向けて開口するようにしてもよい。そして、この電解液供給口 2 4 a 及び純水供給口 2 6 a と隔壁 1 0 a の越流用切欠き 1 0 b は、アノード槽 1 0 の水平投影面において、互いに対角線状に位置するようになっている。これにより、純水供給ライン 2 6 を通して純水が、あるいは電解液供給ライン 2 4 を通して電解液がアノード室 1 4 に供給された時に、S n イオンを含むアノード液 E は、供給された純水あるいは電解液で十分に攪拌された後、越流用切欠き 1 0 b からオーバフローしてカソード室 1 2 に供給される。

## 【 0 0 4 8 】

N<sub>2</sub> ガス供給ライン 3 3 は、アノード槽 1 0 の側部に沿って下方に延びてアノード槽 1

10

20

30

40

50

0の底部に達し、アノード槽10の長さ方向のほぼ全長に延びている。そして、 $N_2$ ガス供給ライン33に設けた噴出口33aから上方に向けて窒素ガスをバブリングすることで、アノード室14内のアノード液Eは、窒素ガスで十分に攪拌される。これによって、アノード室14内のアノード液E中に、 $Sn$ イオンあるいはメタンスルホン酸が均一に分布することが促進され、また、アノード液E中の $Sn$ イオンの酸化が防止される。このため、窒素ガスのバブリングは、アノード室14の底部から行うことが好ましい。

【0049】

なお、純水あるいは電解液をアノード室14に供給する直前に窒素ガスのバブリングを止めて、純水あるいは電解液の供給中は窒素ガスのバブリングを行わないことが望ましい。これによって、供給した純水や電解液によって過度に希釈されることなく、 $Sn$ イオンが十分に拡散したアノード液Eをオーバーフローさせてカソード室12に供給することができる。

10

【0050】

アノード室14の上方には、アノード室14内のアノード液Eの液面を検知することで、アノード室14内のアノード液Eの蒸発による液量減少を検知する液面検知センサ82が設けられている。これにより、アノード液Eの蒸発による液量減少を検知した時に、純水供給ライン26からアノード室14内のアノード液Eに純水を補充することで、アノード室14内のアノード液Eの液面を常に一定となし、カソード室12への $Sn$ イオンの供給量をアノード室14への純水あるいは電解液の供給量で管理することができる。

【0051】

20

なお、アノード室14内のアノード液Eのカソード室12へのオーバーフローは、機械的手段で生じさせることもできる。例えば、図3に示すように、アノード室14内のアノード液Eにフロート84を浮かべておき、フロート84をアノード液E中に沈めることで、そのフロート84の浸漬分のアノード液Eをカソード室12にオーバーフローさせても良い。この場合、純水や電解液の供給に伴う水の導入がないため、アノード液Eが希釈されることなくカソード室12に供給される。

【0052】

また、図4に示すように、アノード槽10のカソード室12側に位置して越流堰としての役割を果たす隔壁10aの上端に設けた矩形状切欠き10cの内部に、可動堰86を上下動自在に設け、この可動堰86を下降させてその高さ分のアノード液Eをカソード室12へ供給するようにしても良い。この場合も、アノード液Eが希釈されてカソード室12に供給されることを防止できる。

30

【0053】

例えば、系全体の $Sn$ イオンが不足した時に、めっき液Qに $Sn$ イオンを補給する必要がある。この $Sn$ イオンを補給する方法として、高濃度の $Sn$ 補給液をめっき液Qに添加する方法が挙げられるが、高濃度の $Sn$ 補給液は一般に高価であり、コストアップにつながる。そこで、この例では、めっき槽16とは別に、 $Sn$ イオンを補給する補助電解槽100を設置している。

【0054】

補助電解槽100の内部は、内部にボックス状のカソード槽102を配置することで、アノード室104とカソード槽102の内部のカソード室106とに区画されている。そして、アノード室104とカソード室106を区画するカソード槽102のアノード室104側の隔壁102aの内部には、アニオン交換膜108が組込まれ、これによって、補助電解槽100は、アニオン交換膜108によって、アノード室104とカソード室106に隔離されている。

40

【0055】

アノード室104には、 $Sn$ イオンとメタンスルホン酸を含み $Ag$ イオンを含まないアノード液Aを供給するアノード液供給ライン110と、メタンスルホン酸を含む水溶液(メタンスルホン酸水溶液)からなる電解液を供給する電解液供給ライン112と、 $Sn$ イオン補給ライン114の一端がそれぞれ接続され、アノード室104の内部には、アノ

50

ドホルダ 116 で保持した Sn アノード 118 がアノード液 A に浸漬されて配置される。Sn イオン補給ライン 114 には、ポンプ 120 が設置され、Sn イオン補給ライン 114 の他端は、めっき槽 16 のオーバフロー槽 36 の上端に接続されている。

【0056】

カソード室 106 には、メタンスルホン酸を含む水溶液（メタンスルホン酸水溶液）からなるカソード液 B を供給するカソード液供給ライン 122 と、カソード液 B を排出する排液ライン 124 が接続され、カソード室 106 の内部には、カソードホルダ 126 で保持された、例えば SUS からなるカソード 128 がカソード液 B に浸漬されて配置される。

【0057】

この補助電解槽 100 にあっては、まず、アノード液供給ライン 110 を通して、高濃度（例えば  $220\text{ g/L} \sim 350\text{ g/L}$ ）の Sn イオンとメタンスルホン酸を含み Ag イオンを含まないアノード液 A をアノード室 104 内に供給し、このアノード液 A 中に Sn アノード 118 を浸漬させておく。また、カソード液供給ライン 122 を通して、メタンスルホン酸水溶液からなるカソード液 B をカソード室 106 内に供給し、このカソード液 B 中にカソード 128 を浸漬させておく。

【0058】

この状態で、補助電源 130 の陽極を Sn アノード 118 に、陰極をカソード 128 にそれぞれ接続して電解を開始する。このように電解を開始すると、Sn アノード 118 から Sn イオンが溶解してアノード液 A の Sn イオン濃度が増す。アノード室 104 とカソード室 106 はアニオン交換膜 108 で隔離されているため、Sn イオンはカソード室 106 側に移動せず、カソード 128 にめっきが付着することはない。また、アノード液 A には Ag イオンが含まれていないため、Sn アノード 118 の表面に Ag が置換析出することはない。アノード液 A に含まれる Sn イオンは、運転開始前はアノード液供給ライン 110 から供給されるが、その後は Sn アノード 118 から溶解して供給される。

【0059】

そして、所定の濃度に達したアノード液 A は、ポンプ 120 を駆動することで、Sn イオン補給ライン 114 を通して、めっき槽 16 のオーバフロー槽 36 内に供給される。アノード液 A のオーバフロー槽 36 への供給によって、アノード室 104 内のアノード液 A の液量が減少するので、それを補う量の電解液が電解液供給ライン 112 からアノード室 104 に補給される。アノード液 A 中の Sn イオン濃度が高いほうが、系全体からの排水量を抑えられるので有利である。

【0060】

カソード室 106 のカソード液 B に含まれるメタンスルホン酸イオンは、アニオン交換膜 108 を透過して、アノード室 104 側に移動する。このため、時間経過とともに、カソード室 106 のカソード液 B の導電度は低下していく。そこで、カソード室 106 に接続したカソード液供給ライン 122 を通して、カソード室 106 にカソード液 B を補給する。補給した分のカソード液 B が溢れないように、排液ライン 124 を通して、カソード室 106 内のカソード液 B を外部に排水する。

【0061】

基板ホルダ 22 は、図 5 乃至図 8 に示すように、例えば塩化ビニル製で矩形平板状の第 1 保持部材（固定保持部材）154 と、この第 1 保持部材 154 にヒンジ 156 を介して開閉自在に取付けた第 2 保持部材（可動保持部材）158 とを有している。なお、この例では、第 2 保持部材 158 を、ヒンジ 156 を介して開閉自在に構成した例を示しているが、例えば第 2 保持部材 158 を第 1 保持部材 154 に対峙した位置に配置し、この第 2 保持部材 158 を第 1 保持部材 154 に向けて前進させて開閉するようにしてもよい。

【0062】

第 2 保持部材 158 は、基部 160 とリング状のシールホルダ 162 とを有し、例えば塩化ビニル製で、下記の押えリング 164 との滑りを良くしている。シールホルダ 162 の第 1 保持部材 154 と対向する面には、基板ホルダ 22 で基板 W を保持した時、基板 W

10

20

30

40

50

の表面外周部に圧接してここをシールする基板側シール部材 166 が内方に突出して取付けられている。更に、シールホルダ 162 の第 1 保持部材 154 と対向する面には、基板側シール部材 166 の外方位置で第 1 保持部材 154 に圧接してここをシールするホルダ側シール部材 168 が取付けられている。

【0063】

図 8 に示すように、基板側シール部材 166 は、シールホルダ 162 と、該シールホルダ 162 にボルト等の締結具 169a を介して取付けられる第 1 固定リング 170a との間に挟持されてシールホルダ 162 に取付けられ、ホルダ側シール部材 168 は、シールホルダ 162 と、該シールホルダ 162 にボルト等の締結具 169b を介して取付けられる第 2 固定リング 170b との間に挟持されてシールホルダ 162 に取付けられている。

10

【0064】

第 2 保持部材 158 のシールホルダ 162 の外周部には、段部が設けられ、この段部に、押えリング 164 がスペーサ 165 を介して回転自在に装着されている。なお、押えリング 164 は、シールホルダ 162 の側面に外方に突出するように取付けられた押え板 172 (図 6 参照) により、脱出不能に装着されている。この押えリング 164 は、酸やアルカリに対して耐食性に優れ、十分な剛性を有する、例えばチタンから構成され、スペーサ 165 は、押えリング 164 がスムーズに回転できるように、摩擦係数の低い材料、例えば PTFE で構成されている。

【0065】

押えリング 164 の外側方に位置して、第 1 保持部材 154 には、内方に突出する突出部を有する逆 L 字状のクランパ 174 が円周方向に沿って等間隔で立設されている。一方、押えリング 164 の円周方向に沿ったクランパ 174 と対向する位置には、外方に突出する突起部 164b が設けられている。そして、クランパ 174 の内方突出部の下面及び押えリング 164 の突起部 164a の上面は、回転方向に沿って互いに逆方向に傾斜するテーパ面となっている。押えリング 164 の円周方向に沿った複数箇所 (例えば 3 箇所) には、上方に突出するポッチ 164a が設けられている。これにより、回転ピン (図示せず) を回転させてポッチ 164a を横から押し回すことにより、押えリング 164 を回転させることができる。

20

【0066】

これにより、第 2 保持部材 158 を開いた状態で、第 1 保持部材 154 の中央部に基板 W を挿入し、ヒンジ 156 を介して第 2 保持部材 158 を閉じ、押えリング 164 を時計回りに回転させて、押えリング 164 の突起部 164b をクランパ 174 の内方突出部の内部に滑り込ませることで、押えリング 164 とクランパ 174 にそれぞれ設けたテーパ面を介して、第 1 保持部材 154 と第 2 保持部材 158 とを互いに締付けてロックし、押えリング 164 を反時計回りに回転させて押えリング 164 の突起部 164b を逆 L 字状のクランパ 174 から外すことで、このロックを解くようになっている。そして、このようにして第 2 保持部材 158 をロックした時、基板側シール部材 166 の内周面側の下方突出部下端が基板ホルダ 22 で保持した基板 W の表面外周部に、ホルダ側シール部材 168 にあっては、その外周側の下方突出部下端が第 1 保持部材 154 の表面にそれぞれ圧接し、シール部材 166, 168 を均一に押圧して、ここをシールする。

30

40

【0067】

第 1 保持部材 154 の中央部には、基板 W の大きさに合わせてリング状に突出し、表面が基板 W の外周部に当接して該基板 W を支持する支持面 180 となる突条部 182 が設けられており、この突条部 182 の円周方向に沿った所定位置に凹部 184 が設けられている。

【0068】

そして、図 6 に示すように、この各凹部 184 内に、ハンド 190 に設けた外部接点から延びる複数の配線にそれぞれ接続した複数 (図示では 12 個) の導電体 (電気接点) 186 が配置されて、第 1 保持部材 154 の支持面 180 上に基板 W を載置した際、この導電体 186 の端部が基板 W の側方で第 1 保持部材 154 の表面にばね性を有した状態で露

50

出して、図 8 に示す電気接点 1 8 8 の下部に接触するようになっている。

【 0 0 6 9 】

導電体 1 8 6 に電氣的に接続される電気接点 1 8 8 は、ボルト等の締結具 1 8 9 を介して第 2 保持部材 1 5 8 のシールホルダ 1 6 2 に固着されている。この電気接点 1 8 8 は、板ばね形状に形成され、基板側シール部材 1 6 6 の外方に位置して、内方に板ばね状に突出する接点部を有しており、この接点部において、その弾性力によるばね性を有して容易に屈曲し、しかも第 1 保持部材 1 5 4 と第 2 保持部材 1 5 8 で基板 W を保持した時に、電気接点 1 8 8 の接点部が、第 1 保持部材 1 5 4 の支持面 1 8 0 上に支持された基板 W の外周面に弾性的に接触するように構成されている。

【 0 0 7 0 】

第 2 保持部材 1 5 8 の開閉は、図示しないシリンダと第 2 保持部材 1 5 8 の自重によって行われる。つまり、第 1 保持部材 1 5 4 には通孔 1 5 4 a が設けられ、通孔 1 5 4 a を通じて押圧棒で第 2 保持部材 1 5 8 のシールホルダ 1 6 2 を上方に押上げることで第 2 保持部材 1 5 8 を開き、シリンダロッドを収縮させることで、第 2 保持部材 1 5 8 をその自重で閉じるようになっている。

【 0 0 7 1 】

基板ホルダ 2 2 の第 1 保持部材 5 4 の端部には、基板ホルダ 2 2 を搬送したり、吊下げ支持したりする際の支持部となる一対の略 T 字状のハンド 9 0 が接続されている。

【 0 0 7 2 】

この例にあっては、ポンプ 3 8 を駆動させ、めっき液循環ライン 4 6 を通して、カソード室 1 2 内のめっき液 Q を循環させて攪拌した状態で、基板ホルダ 2 2 で保持した基板 W をカソード室 1 2 内のめっき液 Q に浸漬させつつ所定位置に配置する。一方、アノード室 1 4 にあっては、この内部を初期のアノード液 E で満たして、S n アノード 3 2 をアノード液 E に浸漬させておく。

【 0 0 7 3 】

この状態で、S n アノード 3 2 をめっき電源 3 4 の陽極に、基板 W の表面に形成されたシード層等の導電層をめっき電源 3 4 の陰極に、それぞれ接続して、基板 W の表面にめっき処理を開始する。このめっき時に、必要に応じて、攪拌パドル（攪拌具）5 2 を基板 W と平行に往復動させて、カソード室 1 2 内のめっき液 Q を攪拌する。同時に、N<sub>2</sub> ガス供給ライン 3 3 を通して、アノード室 1 4 内のアノード液 E に窒素ガスをバブリングする。

【 0 0 7 4 】

このように、めっき処理を行うと、図 9 に示すように、S n アノード 3 2 からアノード室 1 4 内のアノード液 E 中に S n イオンが陽極溶出する。S n イオンの溶出は、めっき処理を行うたびに生じるので、アノード室 1 4 内のアノード液 E の S n イオン濃度は上昇していく。さらに、電解液供給ライン 2 4 から電解液、あるいは純水供給ライン 2 6 から純水をアノード室 1 4 内に供給すると、アノード室 1 4 内のアノード液 E が増加する。アノード室 1 4 内のアノード液 E の水位が所定の水位 H を超えて H だけ上昇しようとする、この上昇する水位 H に見合った量のアノード液 E は、アノード室 1 4 の隔壁 1 0 a に設けた越流用切欠き 1 0 b（図 2 参照）をオーバーフローして、カソード室 1 2 内に流入する。これにより、アノード室 1 4 内の S n イオンの一部はカソード室 1 2 内に供給され、基板 W へのめっきにより消費された S n イオンを補うことができる。このように、アノード液 E がめっき液 Q に供給されると、めっき液 Q の液量が増加するので、カソード室 1 2 内に供給されたアノード液 E に見合う量のめっき液 Q は予め排液される。

【 0 0 7 5 】

なお、S n アノード 3 2 とカソードとしての基板 W との間に電界をかけると、カソード室 1 2 内のメタンスルホン酸は、水分子と共に、アニオン交換膜 4 6 を透過してアノード室 1 4 内に流入する。これによっても、アノード室 1 4 内のアノード液 E が増加し、水位 H を上回る分のアノード液 E は隔壁 1 0 をオーバーフローして、カソード室 1 2 内に流入する。こうして、アノード室 1 4 内の S n イオンをカソード室 1 2 へ供給することができる。

## 【 0 0 7 6 】

ここで、発明者らは、アノード室 1 4 内の遊離酸としてのメタンスルホン酸の濃度が S n アノードから溶解した S n イオンを安定化させるために重要であることを実験により確かめた。実験において、メタンスルホン酸濃度が 1 0 0 g / L になるように、アノード室にメタンスルホン酸水溶液からなるアノード液を入れ電解を開始した場合、電解を続けていくと、アノード室内のアノード液に濁りが生じた。これは、アノード液中で S n イオンが 2 価のイオンとして安定して存在できず、金属 S n として析出したり、4 価の S n イオンが生じていることを暗示している。

## 【 0 0 7 7 】

これに対して、メタンスルホン酸濃度を 1 4 0 g / L として電解を開始した場合には、電解を継続してもアノード室内のアノード液に濁りなく、アノード液中の S n イオン濃度は S n が 2 価で溶解した場合の計算値に一致した。つまり、メタンスルホン酸イオンが十分に存在するため、2 価の S n イオンは、その周りをメタンスルホン酸イオンで取り囲まれて錯体を形成して安定に存在していることを示している。そのため、アノード液のメタンスルホン酸濃度は、S n イオンが 2 価のイオンで安定して存在するのに適した濃度にする必要があることが分かる。

## 【 0 0 7 8 】

前述したように、純水供給ライン 2 6 からアノード室 1 4 内に純水を供給することで、アノード室 1 4 内のアノード液 E をカソード室 1 2 へオーバフローさせて、S n イオンをカソード室 1 2 に供給することができる。この例では、電解液（メタンスルホン酸水溶液）をアノード室 1 4 へ供給する電解液供給ライン 2 4 を設けている。これは、以下の理由による。

## 【 0 0 7 9 】

つまり、純水供給ライン 2 6 からアノード室 1 4 に純水を供給してアノード室 1 4 内のアノード液 E をオーバフローさせると、アノード室 1 4 内のメタンスルホン酸がカソード室 1 2 内へ流れ、アノード室 1 4 内のアノード液 E のメタンスルホン酸濃度が低下する。また、カソード室 1 2 内のメタンスルホン酸は、S n アノード 3 2 とカソードとしての基板 W との間に電界をかけることにより、アニオン交換膜 5 4 を透過して、カソード室 1 2 からアノード室 1 4 に移動するが、そのメタンスルホン酸の輸率は、その条件にもよるが、1 0 0 % ではなく、ロスがあるため 5 0 % から 9 0 % になる場合がある。この場合、アノード室 1 4 においては、S n アノード 3 2 から溶解する S n イオンに対する、アニオン交換膜 5 4 を透過してアノード室 1 4 に移動するメタンスルホン酸のモル濃度が 1 : 2 からずれてくる。結果として、アノード室 1 4 内のアノード液 E 中のメタンスルホン酸濃度は下がってしまう。これにより、前述したように、アノード室 1 4 内の S n イオンが不安定化するおそれがある。

## 【 0 0 8 0 】

そのため、アノード室 1 4 内のアノード液 E のメタンスルホン酸濃度が許容値よりも下がらないように、電解液供給ライン 2 4 からメタンスルホン酸を含む電解液をアノード室 1 4 へ供給することが必要となる。

## 【 0 0 8 1 】

めっき装置の効率的な運転のためには、アノード室 1 4 内のアノード液 E の S n イオン濃度がなるべく高濃度になった状態で、アノード液 E をオーバフローによりカソード室 1 2 へ供給することが望ましい。それは、S n イオン濃度が低い状態でアノード液 E をカソード室 1 2 へ供給すると、ある量の S n イオンをカソード室 1 2 へ供給するためのアノード室 1 4 からのアノード液 E の供給量（オーバフロー量）が多くなり、その分、カソード室 1 2 を含む循環系から廃液するめっき液 Q の液量が増え、経済的でなくなるからである。

## 【 0 0 8 2 】

具体的には、アノード室 1 4 のアノード液 E 中の S n イオン濃度を、一般的には、8 0 g / L ~ 5 0 0 g / L、好ましくは 2 0 0 g / L ~ 4 0 0 g / L、更に好ましくは、2 2 0 g

10

20

30

40

50

/L ~ 350 g/L の範囲に管理する。アノード液 E 中の Sn イオン濃度は、例えば、運転開始前にアノード室 14 に新しく投入したアノード液 E 中の Sn イオン濃度と、その後の Sn アノードでの電解量から換算して求めて管理される。このアノード液 E の Sn イオン濃度は、めっき槽全体の Sn イオン濃度を管理するために非常に重要である。

【0083】

通常使用する基板側の Sn - Ag めっき液 Q 中の Sn イオン濃度は、50 g/L ~ 80 g/L である。カソード室 12 中の Sn イオン濃度の減少分をアノード室 14 の Sn イオンを含むアノード液 E を供給することで補おうとする場合、アノード室 14 のアノード液の Sn イオン濃度が高ければ高いほどカソード室 12 へ補給するアノード液 E の体積が少なくてすむ。通常、カソード室 12 のめっき液 Q は、蒸発などで液量が減るが、その減量分以上にアノード室 14 のアノード液 E を補給した場合、減量分以上の過剰液量は、最終的にカソード室 12 のめっき液 Q から廃液する必要があるが生ずる。ただし、アノード液 E の Sn イオンの濃度は、メタンスルホン酸錫の飽和濃度以上までは上げられない。また、安定して存在するためには、飽和濃度以下にしておく必要がある。

【0084】

純水供給ライン 26 は、アノード室 14 内の水分蒸発分を補ったり、あるいはアノード室 14 内のアノード液 E のメタンスルホン酸濃度が十分に高い場合に、アノード室 14 内のアノード液 E をオーバフローさせて Sn イオンをカソード室 12 内に供給したり、またはアノード室 14 内の成分濃度を調整したりする場合に、アノード室 14 内に純水を供給するのに使用される。

【0085】

次に、図 1 に示す Sn 合金めっき装置の運転例を説明する。

Sn 合金めっき装置の運転を開始する前に、先ず、アノード液供給ライン 23 を通して、高濃度の Sn イオン（例えば、220 g/L ~ 350 g/L）とメタンスルホン酸を含むアノード液 E をアノード室 14 に供給し、アノード室 14 をアノード液 E で満たしておく。これは、前述したように、Sn イオン濃度が高い状態で、アノード室 14 のアノード液 E をカソード室 12 に補給したほうが、めっき液 Q を廃液する量を減らすことができるため有利であり、アノード液 E の Sn イオン濃度が低濃度の状態で運転を開始すると、アノード液 E の Sn イオン濃度が高濃度になるまで待つ必要があって、不利だからである。

【0086】

一方、前述のように、ポンプ 38 を駆動させ、めっき液循環ライン 46 を通して、カソード室 12 内のめっき液 Q を循環させて攪拌した状態で、基板ホルダ 22 で保持した基板 W をカソード室 12 内のめっき液 Q に浸漬させつつ所定位置に配置する。

【0087】

この状態で、Sn アノード 32 をめっき電源 34 の陽極に、基板 W の表面に形成されたシード層等の導電層をめっき電源 34 の陰極に、それぞれ接続して、基板 W の表面にめっき処理を開始する。このめっき時に、必要に応じて、攪拌パドル（攪拌具）52 を基板 W と平行に往復動させて、カソード室 12 内のめっき液 Q を攪拌する。同時に、N<sub>2</sub> ガス供給ライン 33 を通して、アノード室 14 内のアノード液 E に窒素ガスをバブリングする。

【0088】

このようにして、めっきを行いながら、カソード室 12 内を循環してめっきに使用されるめっき液 Q の Sn イオン濃度を Sn イオン濃度測定器 74 で測定し、その測定結果を制御部 80 に信号として送る。制御部 80 は、この例では、アノード室 14 のアノード液 E のメタンスルホン酸濃度を推定し、この推定値を元に、電解液供給ライン 24 から電解液をアノード室 14 に供給するか、純水供給ライン 26 から純水を供給するかのどちらか、あるいはその組合せの指示を出す。つまり、アノード液 E の遊離酸としてのメタンスルホン酸濃度が下限値を下回らないように、所定の値を下回った時には電解液供給ライン 24 からメタンスルホン酸を含む電解液をアノード室 14 に供給する。アノード室 14 のメタンスルホン酸の濃度が十分に高い時点でカソード室 12 へ Sn イオンを補給する必要がある時は、純水供給ライン 26 から純水をアノード室 14 に供給する。アノード室 14 の

アノード液Eは、カソード室12にオーバフローして、Snイオンがカソード室12のめっき液Qに供給される。

【0089】

これにより、アノード室14内のアノード液Eの遊離酸としてのメタンスルホン酸濃度は、例えば220 g/L ~ 350 g/Lの高濃度のSnイオンが2価のイオンとして安定して存在するように、30 g/L以上になるようにコントロールされる。アノード液Eのメタンスルホン酸濃度が高いと、アノード液Eの供給によってカソード室12のめっき液Qのメタンスルホン酸濃度も上がることになり、後述するように、めっきの面内均一性が悪くなる。このため、めっき液Qのメタンスルホン酸濃度は、実際の装置の運転状況を考慮して、必要以上に高くないように予め定められる。

10

【0090】

つまり、カソード室12内のめっき液Qの遊離酸としてのメタンスルホン酸濃度も、Snアノード32での電解量及び電流効率、アノード液Eのオーバフローによる供給量、めっき液循環ライン46からの排液（ドレインアウト）量、アニオン交換膜54のメタンスルホン酸の透過率によって変動する。カソード室12のめっき液Qのメタンスルホン酸濃度が約250 g/Lを超えると、基板Wへのめっきの面内均一性が悪くなる傾向がある。そこで、カソード室12内のめっき液Qのメタンスルホン酸濃度が上限値を上回ったことを、メタンスルホン酸濃度測定器76によって検知した時に、めっき液Qからメタンスルホン酸を除去する透析槽62を有するめっき液透析ライン68に沿ってめっき液Qを流し、このメタンスルホン酸を除去しためっき液Qをオーバフロー槽36に戻す。これによって、めっきに使用されるめっき液Qのメタンスルホン酸濃度を、例えば60 ~ 250 g/Lの好ましい範囲内に、さらに好ましくは、90 ~ 150 g/Lの範囲内に調整することができる。

20

【0091】

Sn合金めっき装置の運転中におけるアノード液Eの遊離酸としてのメタンスルホン酸濃度は、初期のアノード液Eのメタンスルホン酸濃度、Snアノード32での電解量及び電流効率、電解液供給ライン24からの電解液の供給量、純水供給ライン26からの純水の供給量、アニオン交換膜54を透過してカソード室12からアノード室14へ移動してくるメタンスルホン酸の透過率から理論的あるいは実験的に求められる、アノード室14のアノード液Eのメタンスルホン酸濃度（推定値）で管理しても良い。アノード室のSnイオンとメタンスルホン酸の濃度は、めっき処理の電解量に伴うSnイオン溶解量曲線及び酸のアニオン交換膜透過率から推測することができる。

30

【0092】

前述したように、Sn合金めっき装置の運転を開始する前に、まずアノード室14には高濃度のSnイオン（例えば、220 g/L ~ 350 g/L）とメタンスルホン酸を含むアノード液Eが保持される。そして、Sn合金めっき装置の運転中は、アノード室14内のアノード液EのSnイオン濃度の閾値（例えば、300 g/L）を決めておき、Snアノードの電解量及び電解効率等から推定されるSnイオン濃度が閾値に達したら、電解液供給ライン24から電解液をアノード室14に供給しアノード液Eをオーバフローさせてカソード室12にSnイオンを補給する。

40

【0093】

アノード室14のアノード液Eは、メタンスルホン酸の供給によりSnイオン濃度が低くなるが、その後、めっき処理を続けることで、またSnイオン濃度が高まり、やがて閾値に達する。その間、基板Wでのめっきによりめっき液QのSnイオンは消費されるが、仮に基板WとSnアノード32の電解効率が等しく、系外へのSnイオンの排出がなければ、基板Wでのめっきで消費されたSnイオンと同量のSnイオンがSnアノード32から溶出することになる。このため、系全体でのSnイオンの量は一定になる。しかし、アノード室14のアノード液EのSnイオン濃度が高くなってくると電解効率が低下する。このため、めっきで消費されるSnイオン量よりもSnアノード32からの溶解で供給されるSnイオン量の方が少なくなり、系全体のSnイオンが不足していく。

50



## 【 0 0 9 4 】

図 1 0 は、電解量から換算される理論上のアノード室 1 4 内のアノード液の S n イオン濃度と、実際に測定した S n イオン濃度とを比較したグラフを示す。図 1 0 から、アノード室 1 4 内のアノード液 E の S n イオン濃度が約 1 3 0 g / L 程度までは電解効率はほぼ 1 0 0 % であるが、S n イオン濃度が約 1 5 0 g / L を超えると徐々に電解効率が低下し、S n イオン濃度が 3 0 0 g / L では電解効率は約 8 0 % となることが分かる。つまり、アノード液 E の S n イオン濃度を、例えば 2 2 0 g / L ~ 3 5 0 g / L の高濃度で管理しようとする、1 0 % から 2 0 % の S n イオンが系全体として不足することになる。また、アノード室 1 4 のアノード液 E をオーバフローによりカソード室 1 2 に導入する際、カソード室 1 2 あるいはオーバフロー槽 3 6 のめっき液 Q を予め排水させるが、この排水の中には S n イオンが含まれているので、系全体としての S n イオン量が不足していく。

10

## 【 0 0 9 5 】

このため、この例では、系全体としての不足した S n イオンを補充するため、補助電解槽 1 0 0 を備えている。つまり、S n 合金めっき装置の運転開始と同時に、または適宜、補助電解槽 1 0 0 の電解を開始し、例えば S n イオン濃度測定器 7 4 で測定した S n イオン濃度を基に、ポンプ 1 2 0 を駆動して、S n イオン濃度が高いアノード室 1 0 4 内のアノード液 A をめっき槽 1 6 のオーバフロー槽 3 6 に供給する。これにより、基板 W 上でのめっきの電解効率とアノード室 1 4 内の S n アノード 3 2 での電解効率の差から生じる S n イオンの不足や、めっき槽 1 6 からの排水による S n イオンの不足を、補助電解槽 1 0 0 からの S n イオン補給によって補うことができる。

20

## 【 0 0 9 6 】

S n 合金めっき装置を長期間運転させると、アノード室 1 4 内のアノード液 E の S n イオン及びメタンスルホン酸の濃度が予測濃度からずれていく可能性がある。その場合は、めっき液 Q の S n イオン及びメタンスルホン酸の濃度を S n イオン濃度測定器 7 4 及びメタンスルホン酸濃度測定器 7 6 により測定して、その変化を記録し、運転条件から想定される濃度よりも濃度が高くなる、あるいは、低くなる傾向があれば、S n イオンの場合であれば、濃度予測に用いている溶解効率を、メタンスルホン酸の場合であれば、膜の透過率をそれぞれ変えて、S n イオン及びメタンスルホン酸の濃度管理を継続する。

## 【 0 0 9 7 】

なお、アノード室 1 4 の高濃度 S n を含むアノード液 E のカソード室 1 2 あるいはオーバフロー槽 3 6 への供給は、専用のポンプを用い配管を通して行うよりも、オーバフローによって行う方が装置として好ましい。その理由は、以下の通りである。

30

## 【 0 0 9 8 】

すなわち、高濃度の S n イオンを含むアノード液を細い空間に長時間滞留させておくと、その管の壁が絶縁材であっても、その表面に金属付着（異常析出）が起こる。そして、一度金属の付着が開始すると、その表面に金属が次々と成長する傾向がある。また、管内のアノード液を常に流しておくためにアノード室からカソード室へ送液を続けると、カソード室での液の全体容量が多くなってしまい、常に送液量と同じめっき液 Q を廃液する必要が生じる。

## 【 0 0 9 9 】

それに対して、オーバフローでアノード液の供給を行う場合は、狭い管内で金属付着が起こる危険性が少ない。アノード室 1 4 内のアノード液 E は、窒素ガスのバブリングにより常時攪拌され続けるので、アノード室 1 4 の内壁に金属付着が起こることも避けることができる。また、電解に伴うメタンスルホン酸とそれに伴う水分子の移動によりオーバフローさせる場合も、その時のオーバフロー量は、アニオン交換膜を透過した水及びメタンスルホン酸の体積そのものであるから、カソード室 1 2 においては差し引きゼロとなり、めっき液の全体容量は変化が無いので排液する必要が無い。

40

## 【 0 1 0 0 】

図 1 1 は、他のめっき槽 1 6 a の概要を示す。このめっき槽 1 6 a のアノード室 1 4 の内部には、円板状の S n アノード 3 2 を保持したアノードホルダ 3 0 が収容されている。

50

アノードホルダ 30 の前面には、S n アノード 32 のアノード液 E に接する領域を規定する、円環状のアノードマスク 200 が S n アノード 32 の外周部に密着して取付けられている。アノード槽 10 のカソード室 12 側の隔壁 10 a には、開口部 10 d が設けられ、この開口部 10 d の縁に沿って、アニオン交換膜 54 が、アニオン交換膜 54 のめっき液 Q に接する側の領域を規定するマスク部材 202 と隔壁 10 a との間に挟まれて取付けられている。このように、隔壁 10 a とマスク部材 202 でアニオン交換膜 54 を挟んでシールすることにより、カソード室 12 とアノード室 14 の間の液の漏れを防止することができる。

#### 【0101】

アニオン交換膜 54 と開口部 10 d は、例えば四角形状であり、マスク部材 202 は、略四角形状のリングで構成されている。開口部 10 d 及びマスク部材 202 の開口寸法は、アノードマスク 200 の内径と同じか、より大きいことが好ましい。アニオン交換膜 54 のアノード液 E あるいはめっき液 Q に接する領域は、アノード - カソード間の全体抵抗を抑えるために、S n アノード 32 のアノード液 E に接する領域の大きさよりも大きいことが望ましい。

#### 【0102】

更に、マスク部材 202 の前面には、マスク部材 202 の外形とほぼ同一の外形で、基板 W の相似形としての円状の開口部 204 a を有する電場遮蔽板 204 が設けられる。電場遮蔽板 204 の開口部 204 a の直径は、マスク部材 202 の開口寸法よりも小さく設定されている。カソード室 12 内の S n アノード 32 の近傍位置に電場遮蔽板 204 を設けることにより、基板上に形成されるシードの厚みが薄くなり、基板の外周の膜厚が高くなる場合においても、膜厚分布を均一にすることができる。膜厚分布をコントロールするために、電場遮蔽板 204 は、開口面積を変化させる機構を有することが望ましい。電場遮蔽板 204 の開口部 204 a の直径は、基板 W と S n アノード 32 の中間に位置する調整板 50 の中央孔 50 a の径と同等か、より小さく設定される。この例では、調整板 50 として、板体 206 に円筒体 208 を取付けたものが使用されている。

#### 【0103】

アノード室 14 内のアノード液 E がオーバーフローしてカソード室 12 に供給されると、S n イオンだけでなく余分な水分も供給されることになり、カソード室 12 並びにオーバーフロー槽 36 内のめっき液 Q の液量が多くなる。めっき液 Q の液量が所定量を超えた分は排水しなければならず、コストアップとなる。これを極力避けるために、この例では、めっき槽 16 a の上部に、水分の蒸発を促進させるガス供給部 210 を設けている。このガス供給部 210 により、アノード室 14 から供給されるアノード液 E の量とカソード室 12 からの水分の蒸発量を同じにして、カソード室 12 のめっき液 Q の成分濃度を安定的に保つことができ、排水量を無くするか、或いは減らすことができる。

#### 【0104】

さらに、より排水量を少なくするために、めっき液循環ライン 46 に水だけを除去できる脱水装置を設け、めっき液 Q を、脱水装置に通し循環させるようにしてもよい。

#### 【0105】

図 12 は、本発明の他の実施形態の S n 合金めっき装置の概要図である。この例の図 1 に示す例と異なる点は、アノード槽 10 と一体の内槽 220 の周囲をオーバーフロー槽 36 で囲繞してめっき槽 16 b を形成し、このアノード槽 10 のオーバーフロー槽 36 に隣接する隔壁 10 e を、アノード室 14 内のアノード液 E を堰止め、この隔壁 10 e の上端をオーバーフローしたアノード液 E がオーバーフロー槽 36 内に流入する越流堰としての役割を果たすようにしている点にある。すなわち、アノード室 14 内には、隔壁（越流堰）10 e に堰き止められて、所定的水位 H（図 9 参照）のアノード液 E が保持され、この水位 H を超えると、この超えた量のアノード液 E が、隔壁 10 e の上端をオーバーフローして、めっき槽 16 b の周囲を囲繞するオーバーフロー槽 36 内に流入するようになっている。オーバーフロー槽 36 に供給された S n イオンは、めっき液循環ライン 46 を経てカソード室 12 へ供給される。

10

20

30

40

50

## 【0106】

図13は、本発明の他の実施形態のSn合金めっき装置の概要図である。この例の図1に示す例と異なる点は、アノード室14内のアノード液の一部をアノード槽10の底部から拔出してアノード槽10の上部に戻すアノード液循環ライン230を設け、このアノード液循環ライン230にポンプ232及びメタンスルホン酸濃度測定器234を設置した点にある。

## 【0107】

この例によれば、ポンプ232を駆動して、アノード室14内のアノード液Eをアノード液循環ライン230に沿って循環させながら、アノード液Eのメタンスルホン酸濃度をメタンスルホン酸濃度測定器234で常時または定期的に測定することができる。

10

## 【0108】

図14は、本発明の他の実施形態のSn合金めっき装置の概要図である。この例の図1に示す例と異なる点は、図1に示すめっき槽16の排液ライン28と補助電解槽100の電解液供給ライン112とを、内部にポンプ240設置した連結ライン242で結び、更に、補助電解槽100のアノード室104から延びるSnイオン補給ライン114をめっき槽16のアノード室14の上部に接続した点にある。

## 【0109】

この例によれば、めっき槽16のアノード室14内のアノード液Eを、補助電解槽100のアノード室104に供給する電解液として使用し、補助電解槽100のアノード室104内のSnイオン濃度が高いアノード液Aをめっき槽16のアノード室14に戻して循環させることができる。これによっても、不足するSnイオンを補給することができる。

20

## 【0110】

図15は、複数のめっき槽を有する本発明の更に他の実施形態のSn合金めっき装置の概要図である。図15に示すように、このSn合金めっき装置は、図1に示すめっき槽16と同様の構成を有する複数のめっき槽250と、単一のリザーバ槽252とを有している。そして、各めっき槽250のアノード室とリザーバ槽252とは、アノード液供給ライン254とアノード液回収ライン256でそれぞれ結ばれている。アノード液供給ライン254には、1台のポンプ258aが設置され、アノード液供給ライン254は、ポンプ258aの下流側で各めっき槽250毎に分岐し、この各分岐部に切替バルブ260aが設置されている。アノード液回収ライン256にも、1台のポンプ258bが設置され、アノード液回収ライン256は、ポンプ258bの上流側で各めっき槽250毎に分岐し、この各分岐部に切替バルブ260bが設置されている。

30

## 【0111】

リザーバ槽252の内部には、アノード液の温度を上げて電解効率を高めるため、アノード液を加熱するヒータ262が設置されている。アノード液は、例えば、26～40の温度範囲で管理される。

## 【0112】

この例によれば、各めっき槽250のアノード室とリザーバ槽252との間をアノード液を循環させることで、各めっき槽250のアノード室内のアノード液のSnイオン濃度及びメタンスルホン酸濃度を全て同じにすることができる。これにより、各めっき槽250毎にアノード液のSnイオン濃度及びメタンスルホン酸濃度を個別に管理することに伴う煩雑さを回避することができる。

40

## 【0113】

この例では、2台ポンプ258a、258bを備え、切替バルブ260a、260bを切替ることで、リザーバ槽252と1台のめっき槽250のアノード室との間でアノード液が循環するようにしている。これにより、各めっき槽250のアノード室の液管理が容易となる。なお、各めっき槽250のアノード室とリザーバ槽252との間でアノード液を循環させるためのポンプをそれぞれ設けて、他のめっき槽250のアノード室と独立してアノード液を循環させるようにしてもよい。

## 【0114】

50

さらに、前述したように、基板上でのめっきの電解効率とアノード室内のS nアノードでの電解効率の差から生じるS nイオンの不足や、めっき槽からの排水によるS nイオンの不足により、系全体のS nイオンが不足する問題に対処して、S nイオンの低下分を補うために、リザーバ槽252に、図1に示す補助電解槽100と同様な構成を有する補助電解槽を設けて、不足のS nイオンを補うようにしてもよい。

#### 【0115】

また、S n合金めっき装置全体で1つの外槽（オーバフロー槽）と複数のカソード室を有するようになり、各カソード室内に、ポンプにより、外槽からアノード液を該カソード室の下から供給し、オーバフローにより、外槽に戻す構造にしてもよく、これにより、カソード室の液管理が容易となる。

10

#### 【0116】

これまで本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されず、その技術的思想の範囲内において種々異なる形態にて実施されてよいことは言うまでもない。

#### 【符号の説明】

#### 【0117】

- 10 アノード槽
- 10a, 10e 隔壁
- 12 カソード室
- 14 アノード室
- 16, 16a, 16b めっき槽
- 18 めっき液供給源
- 20 めっき液供給ライン
- 22 基板ホルダ
- 23 アノード液供給ライン
- 24 電解液供給ライン
- 26 純水供給ライン
- 28 排液ライン
- 30 アノードホルダ
- 32 S nアノード
- 33 N<sub>2</sub> ガス供給ライン
- 36 オーバフロー槽
- 46 めっき液循環ライン
- 54, 60 アニオン交換膜
- 62 透析槽
- 68 めっき液透析ライン
- 74 S nイオン濃度測定器
- 76 メタンスルホン酸濃度測定器
- 80 制御部
- 82 液面検知センサ
- 100 補助電解槽
- 102 カソード槽
- 102a 隔壁
- 104 アノード室
- 106 カソード室
- 108 アニオン交換膜
- 110 アノード液供給ライン
- 112 電解液供給ライン
- 114 S nイオン補給ライン
- 116 アノードホルダ

20

30

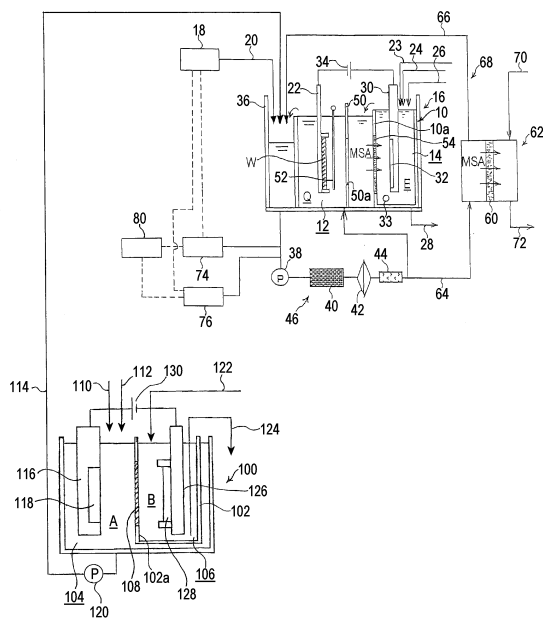
40

50

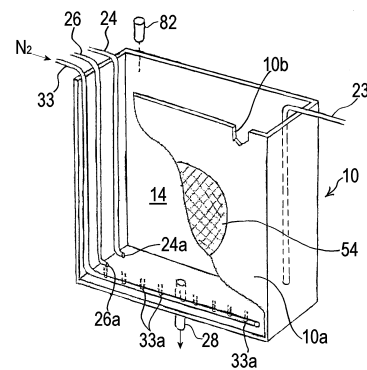
- 1 1 8    S n アノード
- 1 2 2    カソード液供給ライン
- 1 2 4    排液ライン
- 1 2 6    カソードホルダ
- 1 2 8    カソード
- 2 0 0    アノードマスク
- 2 0 2    マスク部材
- 2 0 4    電場遮蔽板
- 2 1 0    ガス供給部
- 2 3 0    アノード液循環ライン
- 2 3 4    メタンスルホン酸濃度測定器
- 2 5 0    めっき槽
- 2 5 2    リザーバ槽
- 2 5 4    アノード液供給ライン
- 2 5 6    アノード液回収ライン

10

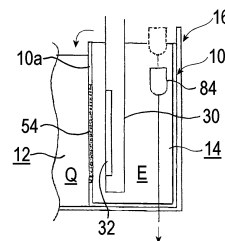
【図 1】



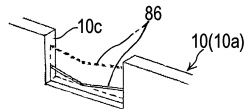
【図 2】



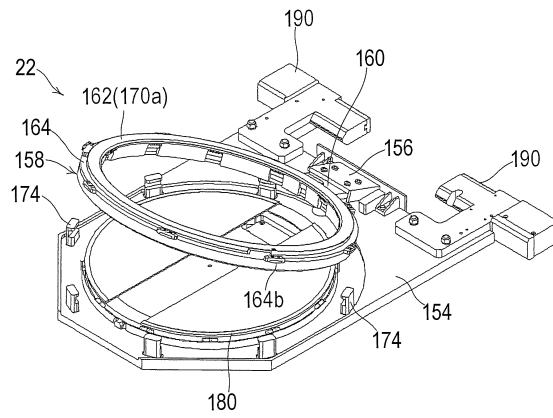
【図 3】



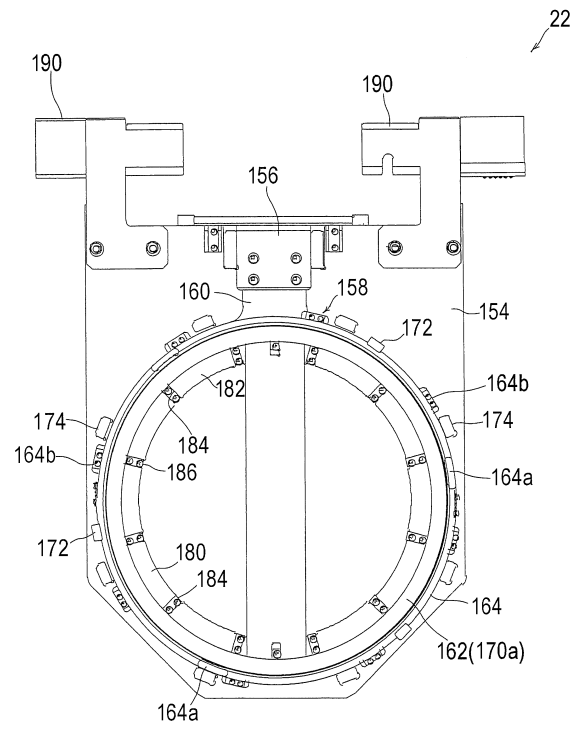
【図 4】



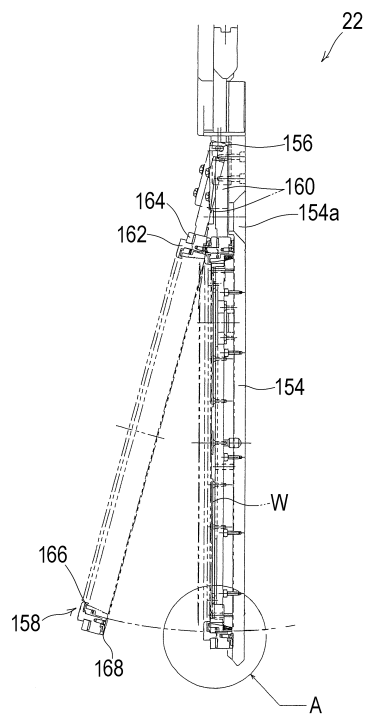
【図 5】



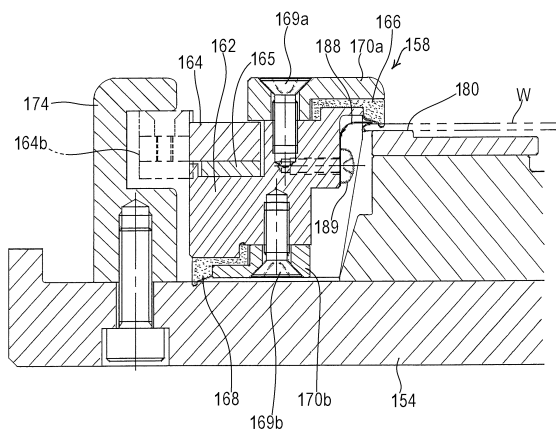
【図 6】



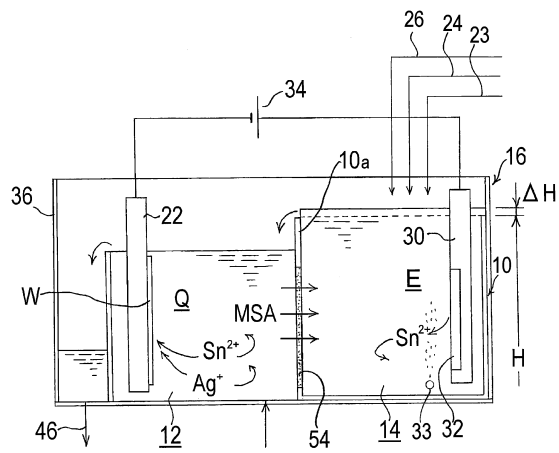
【図 7】



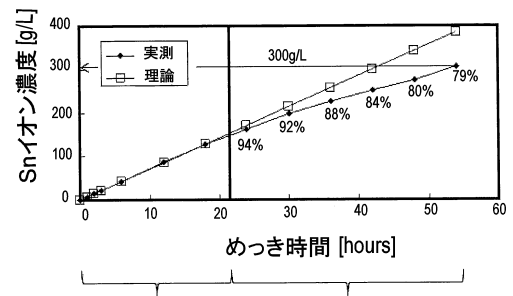
【図 8】



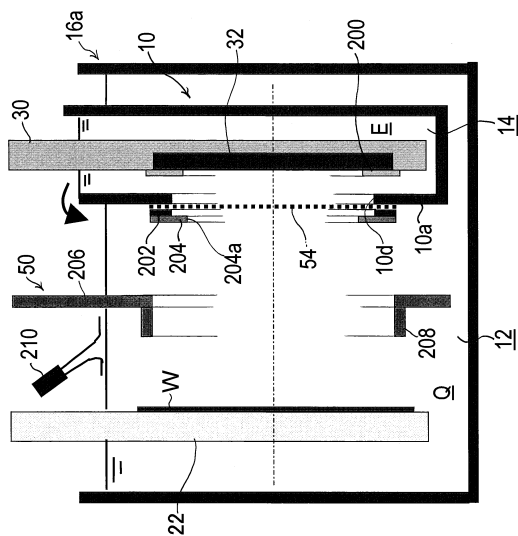
【 図 9 】



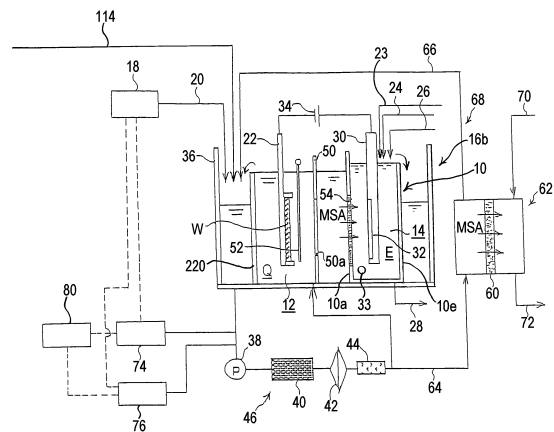
【 図 1 0 】



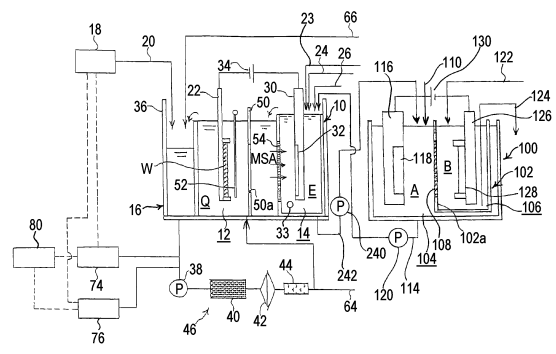
【 図 1 1 】



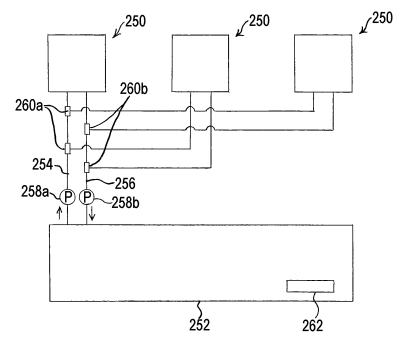
【圖 12】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 2 5 D 21/10 3 0 1

(72)発明者 荒木 裕二  
東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作所内  
(72)発明者 田村 昌道  
東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作所内  
(72)発明者 宮川 俊樹  
東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作所内

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 3 8 3 0 4 ( J P , A )  
特許第 4 4 4 1 7 2 5 ( J P , B 2 )  
特開 2 0 0 3 - 2 7 7 9 9 6 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 1 7 1 4 9 9 ( J P , A )  
特開平 0 3 - 1 4 5 7 9 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 2 5 D 5 / 0 0 - 9 / 1 2 ,  
1 3 / 0 0 - 2 1 / 2 2