

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 4 区分

【発行日】平成 27 年 6 月 11 日 (2015.6.11)

【公開番号】特開 2014-118578 (P2014-118578A)

【公開日】平成 26 年 6 月 30 日 (2014.6.30)

【年通号数】公開・登録公報 2014-034

【出願番号】特願 2012-272168 (P2012-272168)

【国際特許分類】

C 2 5 D 17/00 (2006.01)

C 2 5 D 21/14 (2006.01)

C 2 5 D 21/18 (2006.01)

C 2 5 D 21/12 (2006.01)

C 2 5 D 21/10 (2006.01)

【 F I 】

C 2 5 D 17/00 H

C 2 5 D 21/14 J

C 2 5 D 21/18 B

C 2 5 D 21/12 C

C 2 5 D 21/10 3 0 1

C 2 5 D 17/00 C

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 4 月 17 日 (2015.4.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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 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。

【請求項 2】

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増加したアノード液を、前記アノード室をオーバーフローさせて S n 合金めっき液に供給することを特徴とする請求項 2 に記載の S n 合金めっき装置。

【請求項 3】

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 S n 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 または 2 に記載の S n 合金め

つき装置。

【請求項 4】

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 乃至 3 のいずれか一項に記載の S n 合金めっき装置。

【請求項 5】

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 4 のいずれかに記載の S n 合金めっき装置。

【請求項 6】

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 合金めっき液生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 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】

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 N₂ 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 6 のいずれか一項に記載の S n 合金めっき装置。

【請求項 8】

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 7 のいずれか一項に記載の S n 合金めっき装置。

【請求項 9】

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 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 10】

前記アノード室内に前記電解液を供給することで増加したアノード液を、前記アノード室をオーバーフローさせて S n 合金めっき液に供給することを特徴とする請求項 9 に記載の S n 合金めっき方法。

【請求項 11】

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 9 または 10 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 9 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】

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 S n 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ことを特徴とする請求項 9 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】

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ことを特徴とする請求項 9 乃至 13 のいずれか一項に記載の Sn 合金めっき方法。

【請求項 15】

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 9 乃至 14 のいずれか一項に記載の Sn 合金めっき方法。

【請求項 16】

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ことを特徴とする請求項 9 乃至 15 のいずれか一項に記載の Sn 合金めっき方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

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 Sn イオンを補給するようにした Sn - Ag 合金めっき方法が提案されている（特許文献 3 参照）。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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 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。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

電解液供給ライン24は、アノード槽10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14に供給する電解液供給口24aは、アノード槽10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26も、アノード槽10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14に供給する純水供給口26aは、アノード槽10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24a及び純水供給口26a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24a及び純水供給口26aと隔壁10aの越流用切欠き10bは、アノード槽10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26を通して純水が、あるいは電解液供給ライン24を通して電解液がアノード室14に供給された時に、Sn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10bからオーバーフローしてカソード室12に供給される。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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のオーバー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。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0096】

S n 合金めっき装置を長期間運転させると、アノード室 14 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 74 及びメタンスルホン酸濃度測定器 76 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。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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 の上端をオーバフローしたアノード液 E がオーバフロー槽 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 10 e の上端をオーバフローして、めっき槽 16 b の周囲を囲繞するオーバフロー槽 36 内に流入するようになっている。オーバフロー槽 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。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0108】

図 14 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、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 S n 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。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 0】

図 1 5 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 S n 合金めっき装置の概要図である。図 1 5 に示すように、この S n 合金めっき装置は、図 1 に示すめっき槽 1 6 と同様の構成を有する複数のめっき槽 2 5 0 と、単一のリザーバ槽 2 5 2 とを有している。そして、各めっき槽 2 5 0 のアノード室とリザーバ槽 2 5 2 とは、アノード液供給ライン 2 5 4 とアノード液回収ライン 2 5 6 でそれぞれ結ばれている。アノード液供給ライン 2 5 4 には、1 台のポンプ 2 5 8 a が設置され、アノード液供給ライン 2 5 4 は、ポンプ 2 5 8 a の下流側で各めっき槽 2 5 0 毎に分岐し、この各分岐部に切替バルブ 2 6 0 a が設置されている。アノード液回収ライン 2 5 6 にも、1 台のポンプ 2 5 8 b が設置され、アノード液回収ライン 2 5 6 は、ポンプ 2 5 8 b の上流側で各めっき槽 2 5 0 毎に分岐し、この各分岐部に切替バルブ 2 6 0 b が設置されている。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 3】

この例では、2 台ポンプ 2 5 8 a , 2 5 8 b を備え、切替バルブ 2 6 0 a , 2 6 0 b を切替ることで、リザーバ槽 2 5 2 と 1 台のめっき槽 2 5 0 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 2 5 0 のアノード室の液管理が容易となる。なお、各めっき槽 2 5 0 のアノード室とリザーバ槽 2 5 2 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 2 5 0 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。