

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5655680号
(P5655680)

(45) 発行日 平成27年1月21日 (2015. 1. 21)

(24) 登録日 平成26年12月5日 (2014. 12. 5)

(51) Int. Cl.	F I
C O 1 G 19/02 (2006. 01)	C O 1 G 19/02 B
C 2 5 D 21/14 (2006. 01)	C 2 5 D 21/14 E

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2011-84059 (P2011-84059)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成23年4月5日 (2011. 4. 5)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2012-218955 (P2012-218955A)		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(43) 公開日	平成24年11月12日 (2012. 11. 12)	(74) 代理人	100120396
審査請求日	平成26年3月28日 (2014. 3. 28)		弁理士 杉浦 秀幸
		(72) 発明者	石川 厚志
			兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱
			マテリアル株式会社 三田工場内
		(72) 発明者	増田 昭裕
			兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱
			マテリアル株式会社 三田工場内
		審査官	田澤 俊樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Sn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

α線放出量が 0.05 cph/cm^2 以下の金属Snを酸に溶解させて酸性水溶液を調製する工程と、

前記酸性水溶液を中和させ水酸化第一錫を調製する工程と、

前記水酸化第一錫を脱水させ酸化第一錫を作製する工程とを有し、

前記酸性水溶液を調製する工程で、溶解後に、α線放出量が 0.05 cph/cm^2 以下のSn塊を酸性水溶液に浸漬しておくことを特徴とするSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載のSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法により作製されたことを特徴とするSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Sn合金めっき液へのSn成分補給用として好適な低α線化された酸化第一錫粉末およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体メモリ等の半導体装置では、ますます高密度化および高容量化する傾向に

あり、それに伴って、半導体メモリのチップと基板との接合に使用されるはんだから放射される α 線が、ソフトエラーの発生に大きな影響を及ぼすようになってきた。そのため、半導体装置の製造に使用されるはんだは α 線量が少ないものが望まれており、はんだの原料となるSnについても低 α 線量のものが求められている。例えば、特許文献1には、 α 線量の極めて少ない低 α 線量錫の製造方法が提案されている。

【0003】

一方、はんだ付けが必要な電子部品へのめっきや、半導体ウエハ等へのはんだ突起電極（バンプ）の形成には、これまでPb-Sn合金めっき液が広く用いられていたが、このPb-Sn合金めっき液は、毒性のPbを含有するため、排水処理、環境保全、或いは半導体廃棄物等からの土壌・地下水汚染など多くの問題があった。近年、このような環境負荷の低減を目的とすることから、Pbを含むPb-Sn合金めっき液の代替えとして、第1元素としてはSnが利用されるが、第2元素として銀、ビスマス、銅、インジウム、アンチモン、亜鉛等を用いた2元合金、或いは第3元素を添加した多元合金を用いためっき液の研究が行われており、中でもSn-Agめっき液はPbフリーのめっき液として主流となりつつある。

10

【0004】

このSn-Agめっき液による電解めっき法を用いて、Sn-Ag製のアノードを陽極とした場合、Agが次第にアノード表面に析出してアノード表面を被覆し、アノード陽極からめっき液中に Sn^{2+} が補給されなくなり、めっき液中の成分バランスが崩れるため、Sn-Agめっき液中においてSn-Ag製のアノードを陽極とする電解めっき法には問題が生じる。そのため、Sn-Agめっき液を用いた電解めっき法では、アノード陽極として不溶性の白金めっきのチタン板を用いる。また、Sn-Agめっき液へのSn成分補給方法としては、従来、例えば特許文献2に、SnO（酸化第一錫）粉末を直接めっき液中に添加する方法が提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3528532号公報

【特許文献2】特開2009-132571号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記従来の技術には、以下の課題が残されている。

すなわち、めっきで形成するはんだバンプにおいても低 α 線化を実現するために、上記特許文献1に記載の技術で作製した低 α 線量錫を原料として、特許文献2に記載の製法でSn成分補給用のSnO粉末を製造すると、Sn-Agめっき液等のSn合金めっき液へ補給した際に溶解性が十分でないという問題があった。

【0007】

本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、低 α 線化され溶解性が良好なSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末およびその製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、Sn合金めっき液へのSn成分補給用として低 α 線化されたSnO粉末の製法について鋭意検討の結果、SnO粉末製造時に Sn^{4+} が多く生成されるとSnO粉末の溶解性が低下することを突き止めた。

【0009】

したがって、本発明は、上記知見から得られたものであり、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。すなわち、本発明のSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法は、 α 線放出量が 0.05 cph/cm^2 以下の金属Snを酸に溶解

50

させて酸性水溶液を調製する工程と、前記酸性水溶液を中和させ水酸化第一錫を調製する工程と、前記水酸化第一錫を脱水させ酸化第一錫を作製する工程とを有し、前記酸性水溶液を調製する工程で、溶解後に、 α 線放出量が 0.05 cph/cm^2 以下のSn塊を酸性水溶液に浸漬しておくことを特徴とする。

【0010】

また、本発明のSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末は、上記Sn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法により作製されたことを特徴とする。

【0011】

上記Sn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法では、酸性水溶液を調製する工程で、溶解後に、 α 線放出量が 0.05 cph/cm^2 以下のSn塊を酸性水溶液に浸漬しておくので、酸性水溶液に浸漬したSn塊が溶解性を低下させる Sn^{4+} （4価錫）に対して還元剤として働き、 Sn^{2+} （2価錫）とすることで、溶解性の良好な酸化第一錫粉末を得ることができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、以下の効果を奏する。

すなわち、本発明に係るSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法によれば、酸性水溶液を調製する工程で、溶解後に、 α 線放出量が 0.05 cph/cm^2 以下のSn塊を酸性水溶液に浸漬しておくので、浸漬したSn塊が Sn^{4+} （4価錫）の発生を抑制することで、溶解性の良好な酸化第一錫粉末を得ることができる。

したがって、上記本発明で作製された酸化第一錫粉末を用いてSn合金めっき液へのSn成分補給を行うことで、SnO粉末が良好に溶解してSn成分調製されたSn合金めっき液が得られ、このSn合金めっき液を用いた電解めっき法により低 α 線化したバンプ等を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明に係るSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法の一実施形態を示す工程図である。

【図2】本発明に係るSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法の実施例および比較例において、XPSの分析結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明に係るSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法の一実施形態について、図1を参照して説明する。

【0015】

本実施形態におけるSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法は、 α 線放出量（ α 線カウント数）が 0.05 cph/cm^2 以下の金属Snを酸に溶解させて酸性水溶液を調製する工程と、酸性水溶液を中和させ水酸化第一錫を調製する工程と、水酸化第一錫を脱水させ酸化第一錫を作製する工程とを有している。

さらに詳述すれば、本製造方法は、図1に示すように、 α 線放出量が 0.05 cph/cm^2 以下の金属Snを電解法により酸に溶解して酸性水溶液を調製する工程（酸性水溶液調製工程S1）と、酸性水溶液にアルカリ水溶液を添加して中和させ水酸化第一錫のスラリーを調製する工程（中和工程S2）と、水酸化第一錫のスラリーを加熱して水酸化第一錫を脱水させ酸化第一錫のスラリーを作製する工程（脱水工程S3）と、酸化第一錫のスラリーを濾過する工程（濾過工程S4）と、該濾過で得られた酸化第一錫の沈殿物を水洗する工程（水洗工程S5）と、さらに乾燥させて酸化第一錫粉末とする工程（乾燥工程S6）とを有している。

【0016】

上記酸性水溶液調製工程S1では、酸としては塩酸が好ましく、好ましい塩酸濃度は30～40質量%（例えば、1N）、温度は20～35℃であり、18～30時間かけて金

10

20

30

40

50

属 Sn の Sn 板を電解法により溶解し、Sn 濃度を $100 \sim 250 \text{ g/L}$ とする。また、 Sn^{4+} 低減処理として、溶解後に、温度を $80 \sim 100^\circ\text{C}$ にキープしながら、 α 線放出量が 0.05 cph/cm^2 以下の Sn 塊を酸性水溶液に $24 \sim 72$ 時間浸漬しておく。なお、本実施形態では、Sn 塊として Sn 板を採用するが、Sn 塊として板状のもの以外にもショット状や棒状の Sn を用いても良い。

【0017】

なお、上記金属 Sn および Sn 板 (Sn 塊) の α 線放出量を 0.05 cph/cm^2 以下に設定した理由は、 0.05 cph/cm^2 を越えると、例えば、半導体等において、形成されたはんだ突起電極 (パンプ) から放出される α 線が原因で、メモリ中のデータが書き換えられるといったソフトエラー等が生じたり、或いは半導体が破壊されることがあるからである。

10

また、酸性水溶液を調整する工程 S1 では、塩酸濃度 1 N の溶液を用いて Sn を電解によって酸性水溶液中の Sn 濃度が $100 \sim 250 \text{ g/L}$ (例えば 200 g/L) になるまで溶解し、その後 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ にキープしながら Sn 板を浸漬させて Sn^{4+} 低減処理を $24 \sim 72 \text{ h}$ (例えば 3 日間) 実施する。その後、FA (Free Acid: 遊離酸) 低減処理として、FA 濃度を低減させるために煮沸濃縮し、塩酸濃度が 0.5 N 以下になるまで行う。

なお、この FA 低減処理は、 Sn^{4+} 低減処理後に、液量が半分になるまでの煮沸と、煮沸の後に純水で希釈して元の液量に戻すことを繰り返し、塩酸濃度を 0.5 N 以下とする。

20

【0018】

上記中和工程 S2 では、上記アルカリ水溶液として、アンモニア水、炭酸アンモニウム溶液、重炭酸アンモニウム溶液又はこれらの混合液が例示される。ここで水酸化第一錫のスラリーを調製する中和工程は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で行う。この中和工程 S2 を不活性ガス雰囲気中で行うと、大気中で行った場合に比べ、酸性水溶液中の Sn^{2+} が、酸に溶けにくい酸化第二錫 (SnO_2) に酸化されることを防ぐ効果が得られる。これは雰囲気中に酸素が存在しない不活性ガス雰囲気中でこの中和工程を行えば、スラリー中に酸素が溶け込むのを防ぐことができるからである。

【0019】

また、アルカリ水溶液としてアンモニア水を添加する場合には、使用するアンモニア水の濃度は、好ましくは $28 \sim 30$ 質量% である。アンモニア水の濃度が下限値未満であると中和反応が十分に進行しないため好ましくなく、上限値を越えると水酸化第一錫の脱水反応が早く進行し、酸化第一錫に残留する塩素濃度が高くなるため好ましくない。なお、アルカリ水溶液としてアンモニア水を使用すると、製造される酸化第一錫粉末の粒径を制御することが容易となる。

30

【0020】

また、アルカリ水溶液には、炭酸アンモニウム溶液や重炭酸アンモニウムの単独でも、アンモニア水と同時に炭酸アンモニウム溶液または重炭酸アンモニウム溶液を混合して用いてもよい。この中和反応は、反応液の液温が $30 \sim 50^\circ\text{C}$ で行われ、pH が $6 \sim 8$ の範囲で行うことが好ましい。反応液の液温が下限値未満では酸化第一錫に残留する塩酸濃度が高くなるため好ましくなく、上限値を越えると中和反応とともに水酸化第一錫の脱水反応が進むため好ましくない。また、反応液の pH を上記範囲としたのは、中和反応の進行性及び作製した粉末の易溶性の面で好適な範囲だからである。pH が下限値未満では、中和反応が十分に進行しないため好ましくなく、上限値を越えると錫酸アンモニウムなどの難溶性の錫塩及び金属錫が形成され、収量が低下したり、まためっき液に溶解し難い成分を多く含むものになるため好ましくない。

40

【0021】

上記脱水工程 S3 では、不活性ガス雰囲気中で行う。この脱水工程 S3 を不活性ガス雰囲気中において行くと、大気中で行う場合に比べ、スラリー中の酸化第一錫 (SnO) が、酸に溶けにくい酸化第二錫 (SnO_2) に酸化されることを防ぐ効果が得られる。これ

50

は雰囲気中に酸素が存在しない不活性ガス雰囲気中でこの脱水工程を行えば、スラリー中に酸素が溶け込んで、生成した酸化第一錫粉末と接触するのを防ぐことができるからである。また、加熱保持温度は、80～100℃が好ましい。加熱保持温度が下限値未満では水酸化第一錫の脱水が十分に進行せず、白色の水酸化第一錫が系内に残留するため好ましくなく、水の沸点よりも高い温度まで加熱するのは物理的に不可能であるからである。また、加熱保持時間は、スラリーの量や加熱保持温度にもよるが1～2時間が好ましい。

【0022】

上記濾過工程S4および水洗工程S5では、水洗いした後、再度ろ過し、再度水洗いするという工程を、好ましくは3～5回繰り返すことにより行う。そして、水洗後の乾燥工程S6は、真空乾燥により行う。乾燥を真空乾燥により行うのは、酸化第一錫が酸化第二錫へ酸化されるのを防止する点で好適だからである。また、真空乾燥の際の温度は、40～100℃が好ましい。真空乾燥の際の温度が下限値未満では、乾燥するまで時間が長く掛かるか又は乾燥が不十分になり好ましくなく、上限値を越えるとコストの面で好ましくない。

10

【0023】

以上の工程を経ることにより、本発明のSn合金めっき液へのSn成分補給方法に使用されるのに好適な酸又は酸性めっき液への溶解性が高く低α線化された酸化第一錫粉末を製造できる。

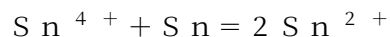
【0024】

このように本実施形態のSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法では、酸性水溶液を調製する工程S1で、溶解後に、 0.05 cph/cm^2 以下のSn塊を酸性水溶液に浸漬しておくので、酸性水溶液に浸漬したSn塊が溶解性を低下させる Sn^{4+} （4価錫）に対して還元剤として働き、 Sn^{2+} （2価錫）とすることで、溶解性の良好な酸化第一錫粉末を得ることができる。

20

【0025】

すなわち、以下の反応式により Sn^{4+} の発生が抑制され、 Sn^{2+} が発生する。



4価のSnが存在すると酸化物は SnO_2 となるが、この4価酸化物である SnO_2 は溶解性が低い。これに対して、上記反応式により、 Sn^{4+} が低減されて2価のSnが多く存在すると酸化物の多くは SnO となり、2価酸化物である SnO は高い溶解性を有することから、溶解性の良好な SnO 粉末を得ることができる。

30

【実施例】

【0026】

次に、上記実施形態におけるSn合金めっき液へのSn成分補給用酸化第一錫粉末の製造方法によって、実際に酸化第一錫粉末を作製した実施例について評価した結果を説明する。

【0027】

まず、本発明の実施例の製造工程として、酸性水溶液調製工程S1では、以下の条件の電解法により酸性水溶液を作製した。

Sn板：180×155×1mm、約200g、α線量： 0.002 cph/cm^2 以下、純度：99.995%以上

40

槽：隔膜電解槽

アノード槽：3.5NのHClを2.5L使用

カソード槽：3.5NのHClを2.5L使用

電解量：2V定電圧で30h電解する。

電解終了後の目標Sn組成：200g/L

電解終了後のHCl濃度：規定度1N

【0028】

また、 Sn^{4+} 低減処理として、電解後、Sn板（180×155×1mm、約200g、α線量： 0.002 cph/cm^2 以下、純度：99.995%以上）を80℃で3

50

日間、酸性水溶液に浸漬して還流処理（電解槽（アノード槽、カソード槽）からオーバーフローした液をポンプで電解槽内に再び戻す処理）したと共に、液量が半分になるまでの煮沸と、煮沸の後に純水で希釈して元の液量に戻すことを繰り返し、塩酸濃度を0.5 N以下とするFA低減処理を実施した。

【0029】

中和工程S3は、以下の条件で行った。

雰囲気： N_2 ガス

アルカリ水溶液：炭酸アンモニウム溶液40%

酸性水溶液の液温：30～50℃

酸性水溶液のpH：6～8

10

【0030】

また、脱水工程S4は、以下の条件で行った。

雰囲気： N_2 ガス

液温：80～100℃、1～2時間

また、濾過工程S4は、吸引濾過方式で行い、水洗工程S5は、温水（70℃）で2回、純水で1回行った。さらに、乾燥工程S6は、25℃で1晩、真空乾燥を行った。

【0031】

このように作製した本実施例の酸化第一錫粉末について、XPS（X線光電子分光分析法）により分析した結果を、図2に示す。このXPSでは、実施例の表面をEtching rate： $SiO_2 = 6.0 \text{ nm/min}$ で1分スパッタしたもの（実施例S有）と、スパッタしていないもの（実施例S無）とを分析した。

20

なお、比較例として、上記 Sn^{4+} 低減処理およびFA低減処理を行わない以外は同条件で酸化第一錫粉末を作製し、同様にXPSにより分析した結果を図2に併せて示す。また、比較例についても、表面をEtching rate： $SiO_2 = 6.0 \text{ nm/min}$ で1分スパッタしたもの（比較例S有）と、スパッタしていないもの（比較例S無）とを分析した。

<XPSの測定条件>

・装置：PHI model5600LS

・条件

X線源：Monochromated $AlK\alpha$ 200W

パスエネルギー：187.85 eV (Survey)、58.5 eV (Narrow)

測定間隔：0.8 eV/step (Survey)、0.125 eV (Narrow)

試料面に対する光電子取り出し角：45 deg

30

【0032】

図2の測定結果から、比較例では、 SnO_2 が多く含有されているのに対し、本実施例では、 SnO が多く含有されていることがわかる。

また、上記実施例および上記比較例の酸化第一錫粉末について、それぞれ $Sn-Ag$ めっき液への溶解性について調べたところ、比較例では溶解性が不十分であったのに対し、上記実施例では良好な溶解性を得ることができた。

このように本発明の実施例では、上記 Sn^{4+} 低減処理によって SnO_2 が大幅に低減されて溶解性の高い酸化第一錫粉末を作製することができる。

40

【0033】

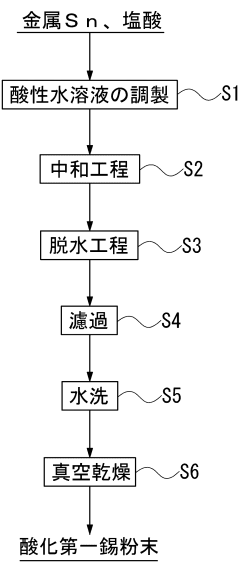
なお、本発明の技術範囲は上記実施形態及び上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

【符号の説明】

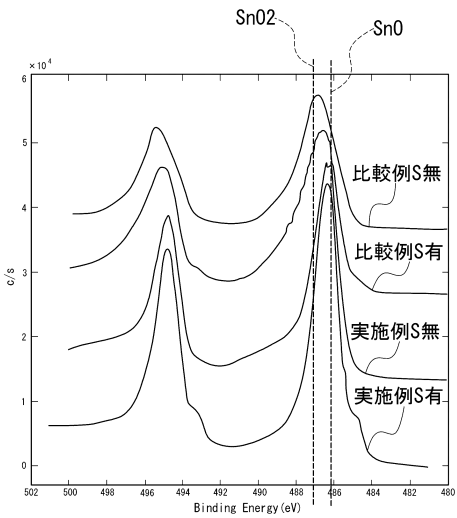
【0034】

S1…酸性水溶液調製工程、S2…中和工程、S3…脱水工程、S4…濾過工程、S5…水洗工程、S6…乾燥工程

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-132571 (JP, A)
特開2009-132570 (JP, A)
特開平03-285818 (JP, A)
特開平11-080852 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 19/00-19/08
C25D 21/00-21/22