

水和溶融塩を用いる環境対応型の銀—スズめっき液の開発

北田 敦

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

概要 EU 圏における RoHS 指令の施行など、人体に有害な鉛の使用制限が広がり、Sn-Ag 合金をはじめとする鉛フリーはんだの需要が高まっている。電子部品等における Sn-Ag はんだは、水溶液を用いる電気めっきにより実装される。しかし、現状の工業的 Sn-Ag 合金電析浴にはシアン化合物の使用による毒性があることや、めっき廃液からの金属分離が困難であるといった問題がある。これらの解決のため、塩化物系濃厚水溶液を用いる合金浴を検討した。

CaCl₂ 系水和溶融塩は安価で安全であり、純水には難溶性の塩化銀(AgCl)が室温でも 40 mmol dm⁻³ 程度溶解できる。この銀濃度は Sn-Ag 合金めっき浴としては十分である。よって本研究では CaCl₂ 系水和溶融塩を用いる Sn-Ag 合金電析について検討した。これに加えて、塩化物イオン濃度の違いによる AgCl の溶解度の差が大きいことを利用して、電析浴からのスズ、銀成分の分離を検討した。

サイクリックボルタメトリをもとに合金の析出電位を検討し、電位-0.4 V, -0.5 V vs. Ag/AgCl(3.33 mol dm⁻³ KCl) での定電位電析を行った。電位-0.4 V での定電位電析ではアモルファス Sn-Ag 合金が、電位-0.5 V では粒状の金属 Sn とともに平滑な Sn-Ag 合金が析出していることを確認した。

金属成分の分離方法として、電析浴の純水による希釈と、NaOH 添加による pH 調整を試みた。純水での希釈方法では、銀成分の沈澱に時間がかかること、スズ成分が銀成分とともに沈澱することが明らかになった。pH 調整による方法では、電析浴中のスズ成分の濃度はほとんど変化することなく、銀成分のみが沈澱し、金属の分離に成功した。

以上より、低毒性でかつ廃液処理時の金属分離が容易な Sn-Ag 合金電析浴として、CaCl₂ 系水和溶融塩の利用可能性が示された。このほか、AgCl と同様に純水には難溶性である PbCl₂ が、CaCl₂ 系水和溶融塩に対して高い溶解度を示すことを利用し、新しい鉛電解プロセスを提案した。

1. 研究目的

1.1 Sn-Ag 合金

Sn-Ag 合金は鉛フリーはんだの代表的な材料である。鉛フリーはんだとは人体に有害な鉛を使用しないはんだ材料である。近年の EU 圏における RoHS 指令の施工など、鉛の使用を制限する動きを受け、Sn-Ag 合金の需要が高まっている。

Sn-Ag 合金は、表面の酸化物層の成長速度の小ささに起因するはんだ濡れ性の良さや、回路のショートの原因となるウィスカと呼ばれる針状の成長が抑えられるといったはんだ材料として適した特徴を有する^(1,2)。このような優れ

た機械的特性から回路の小型化、高機能化に不可欠なバンプめっき等に利用されている。バンプめっきは基板同士をめっきにより直接接合する技術であり、通常の接合より小さな面積で接合することが可能である。

1.2 Sn-Ag 合金電析浴の課題

スズイオン(II)の 2 電子還元反応 ($\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$; $E = -0.138 \text{ V vs. SHE}$) と銀イオン(I)の 1 電子還元反応 ($\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$; $E = 0.763 \text{ V vs. SHE}$) の標準酸化還元電位の差は 935 mV と非常に大きい⁽³⁾。よって、合金電析を行うには銀イオン濃度を相対的に低くする、錯形成剤を用いるなどにより析出電位の差を小さくする必要性ある。現在用いられ

ている Sn-Ag 合金電析浴として、シアン化物イオンや有機化合物を錯形成剤として用いる浴が報告されている^(4,5)。しかしシアン化物イオンを用いた浴ではその高い毒性のために作業環境が悪化するという課題がある。また有機化合物を用いた浴では添加剤成分のめっき被膜中への混入による皮膜特性の悪化や分解による浴の不安定性などの課題がある。加えて、これらの浴には共通して金属の分離回収が難しいという課題もある。本研究ではこれらの課題を解決する新規 Sn-Ag 合金電析浴として、CaCl₂ 系水和熔融塩を用いた電析浴を検討した。

1.3 CaCl₂ 系水和熔融塩

9.3 mol kg⁻¹ CaCl₂ in water のような CaCl₂ 系水和熔融塩では、Fig. 1 で示すようにほとんどの水分子がカルシウムイオンに配位するような構造をとる。塩化カルシウムは安価で取り扱いが容易で毒性が低いいため、CaCl₂ 系水和熔融塩は電析浴への利用の研究が進められている。当研究室での先行研究により CaCl₂ 系水和熔融塩の銀めっき浴への利用可能性が示された⁽⁶⁾。ここでは塩化物イオン濃度の上昇にともなって溶解度が大きく変化することが示された (Fig. 2)。これは塩化物系濃厚水溶液中の高い塩化物イオンの活量によって銀イオン(I)がポリクロロ錯体として安定化することによる。

1.4 CaCl₂ 系水和熔融塩からの鉛電析

鉛地金の需要は主に鉛蓄電池が占めるが、自動車生産台数の増加にともない今後その消費量の増加が見込まれる。また、環境規制の観点から電子機器など他の用途

における鉛の使用量が縮小する一方で、廃電子機器や銅、亜鉛製錬残渣から鉛を効率よく分離回収することがより重要になっている。鉛製錬において、乾式工程にて還元精製された粗鉛の最終精製には、電解精製、特にケイフッ酸 (H₂SiF₆ 水溶液) を電解浴に用いる Betts 法が広く採用されている。一方で、ケイフッ酸浴はフッ化水素 (HF) や四フッ化ケイ素 (SiF₄) の揮発による大気汚染が懸念される。また、フッ素の排水規制も強化傾向にあり、フッ素フリーで環境負荷の小さい代替浴が求められる。

鉛の電析浴は電解精製のほかに Sn-Pb 共晶はんだの電気めっきなどの用途でも検討および実用化されており、工業的にはホウフッ酸浴やスルファミン酸浴が報告されている。鉛塩の溶解度、用いる薬剤のコスト、電析形態などの観点から実用に至る候補は限定される。また、塩化物浴を電析に用いた例としては、廃バッテリーの湿式リサイクルプロセスが研究されている。ここでは、塩化物浴へ鉛化合物を浸出したのち電解採取により金属 Pb を回収している。一方で、ここで使われている浴では PbCl₂ の溶解度が一般的な電解精製浴の Pb(II) 濃度 (Betts 法で [Pb(II)] = 70 g dm⁻³) に比べて低く、Pb(II) 濃度の高い浴を必要とするプロセスへの応用は困難である。

上記のような CaCl₂ 系水和熔融塩を用いることで、電析浴として利用できるレベルの Pb(II) イオンを塩化物錯体として含む浴を建浴できるのではないかと考えた。

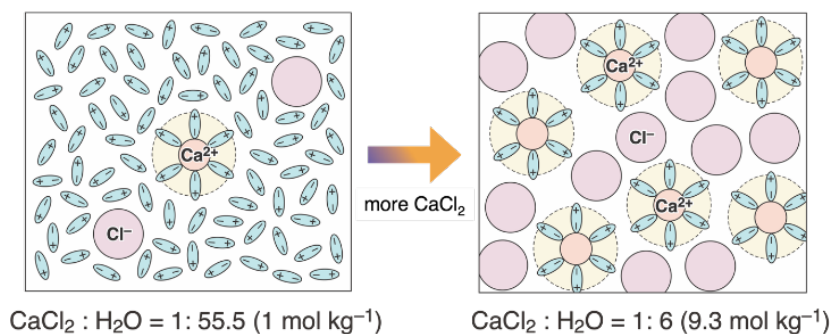


Fig. 1 Schematic illustration of the change of solution structures from 1 mol kg⁻¹ to 9.3 mol kg⁻¹ CaCl₂ in water.

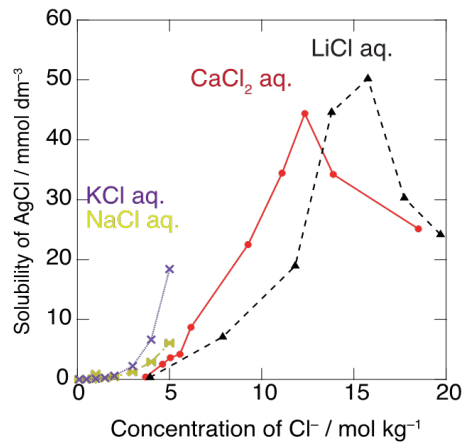


Fig. 2 Solubility of AgCl in each chloride aqueous solutions against Cl⁻ concentration.

1. 5 本研究の目的と方針

CaCl₂ 系水和溶融塩での銀イオン溶解度の大きな可変性に着目し、容易に銀成分の回収が可能な Sn-Ag 合金電析浴の設計を目的とした。CaCl₂ 系水和溶融塩を用いた合金電析浴を作製し、定電位電析試験を行った。また、水による希釈や NaOH 添加による pH 調整によって、電析浴からの金属分離を試みた。また、CaCl₂ 系水和溶融塩について、鉛電析浴としての利用性を検討するために、PbCl₂ の CaCl₂ 系水和溶融塩への溶解度および PbCl₂ を溶解させた CaCl₂ 系水和溶融塩からの鉛の電析挙動を調べた。

2. 研究方法

2. 1 Sn-Ag 合金電析試験

作製した電析浴の組成は 5 mmol dm⁻³ AgCl + 195 mmol dm⁻³ SnCl₂ + 12 mmol dm⁻³ HCl + 4.68 mol dm⁻³ CaCl₂ 水溶液である。この組成は既報を参考にした⁽⁷⁾。

2. 2. 1 純水による希釈分離

電析浴 20 mL に対して超純水 80 mL を加えて 5 倍に希釈した。電析浴は CaCl₂·10H₂O すなわち 4.68 mol dm⁻³ CaCl₂aq をベースとしているため、希釈によって CaCl₂ 濃度は 0.93 mol dm⁻³ となるが、CaCl₂ に対する H₂O のモル比は約 60 となり、塩化物イオン濃度は 1.9 mol kg⁻¹ となる (Fig. 3)。塩化物イオン濃度が 3.7 mol kg⁻¹ のとき銀の溶解度は 0.41 mmol dm⁻³ であり、これは合金浴の銀イオン濃度 5 mmol dm⁻³ の約 8% である。よって、熱力学的にはこの希釈によって溶解している銀の 92% 以上が沈澱として分離できる。

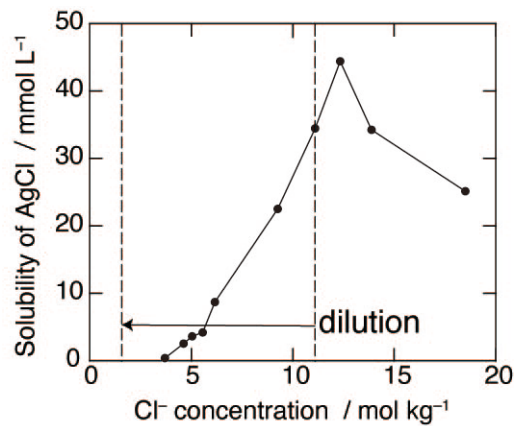


Fig. 3 Thermodynamically expected change in the AgCl solubility by the five-fold dilution.

2. 2. 2 pH 調整による金属分離

電析浴調製の際に、HCl を添加し pH を低下させることにより SnCl₂ の加水分解を抑制した。そこで、反対に pH を上昇させることによってスズの水酸化物塩を沈殿させて、スズ成分のみを分離回収できるのではないかと考え、NaOH を添加し pH を調整した。金属分離試験において、浴中の銀イオン濃度並びにスズイオン濃度は ICP-OES により測定した。ろ液および沈殿物はそれぞれ ICP-OES, XRD を用いて評価した。

2. 3 CaCl₂ 系水和溶融塩からの鉛電析

CaCl₂ を純水に溶解し、種々の濃度の CaCl₂ 水溶液を得た。次に、十分量の PbCl₂ を加え、液温 30°C、マグネティックスターラーを用いた回転速度 300 rpm での 12 時間の攪拌によりこれを飽和濃度まで溶解させたのち、濾過に

よって PbCl_2 が飽和した CaCl_2 水溶液を得た。続いて、この飽和溶液を 1000 倍に希釈した溶液を得た。誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) により希釈溶液中の Pb 濃度を測定し、 PbCl_2 の飽和溶解度を決定した。

電気化学測定は全て室温、大気下で行った。 PbCl_2 を 100 mmol kg^{-1} 溶解させた濃度 5.84 mol kg^{-1} の CaCl_2 水溶液を用いて、鉛電析試験を行った。作用極には Cu 板、対極には IrO_2 被覆 Ti 電極を用いた。参照電極には銀-塩化銀電極を用いた。 Pb の自然浸漬電位に比べて 100 mV 卑な電位において定電位電析を通電電気量は 1 C cm^{-2} 、攪拌速度 400 rpm で行った。得られた電析物について、XRD により相の同定を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) にて得られた電析物の表面観察を行った。

3. 研究結果

3.1 Sn-Ag 合金電析

サイクリックボルタンメトリの結果から、合金電析電位と考えられた $-0.4 \text{ V} \sim -0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (3.33 mol dm^{-3} KCl) 付近での電位を変化させて定電位電析試験を行った。外観写真から、電析物は平滑に析出していることが確認できた。EDX による組成分析結果は、電位 -0.4 V の場合 $\text{Ag} : \text{Sn} = 86\text{at}\% : 14\text{at}\%$ であり、電位 -0.5 V の場合 $\text{Ag} : \text{Sn} = 12:88$ であった。電位 -0.5 V の場合、XRD および SEM 像から、金属 Sn のデンドライト成長と Ag_3Sn の平滑析出を確認した。EDX マッピングの結果から、銅板上に合金が平滑に析出し、その上に粒状の金属 Sn が析出していることが観察できた。

3.2.1 純水による希積分離試験結果

実際の試験では、希釈後の溶液は白色に懸濁した。この沈殿を一定時間ごとにろ過により分離し、ろ液中のイオン濃度を ICP-AES 分析により測定した。希釈後の時間に対して、ろ液中の銀イオン濃度とスズイオン濃度をプロットしたものを Fig. 4 に示す。ここで Fig. 4 中の点線は、先行研究で得られた塩化物イオン濃度が 3.7 mol kg^{-1} のときの銀の溶解度である。

3.2.2 pH 調整による金属分離試験結果

水酸化ナトリウム水溶液を滴下した直後に電析浴は白色に懸濁した。これは HCl が中和され、スズの水酸化物が

生成したためと考えられる。滴下を続けると pH が 9.0 に達したところで懸濁色は黒色に変化した。ろ液 + 電析浴に含まれる銀イオン濃度、スズイオン濃度を Table.1 に示す。ここで各イオン濃度はチオ尿素、硝酸銀水溶液で薄めた溶液の濃度である。pH を 10.0 に調整した結果、銀イオン濃度は 99%減少し、スズイオン濃度はほとんど変化が見られなかった。また、XRD 測定の結果、黒色沈殿には主に塩化銀が含まれていることが確認できた。

3.3 CaCl_2 系水和溶融塩からの鉛電析

PbCl_2 は室温で純水に難溶であるが、 CaCl_2 系水和溶融塩中では最大 $0.452 \text{ mol kg}^{-1}$ ($[\text{Pb(II)}] = 93.7 \text{ g kg}^{-1}$) まで溶解可能であった。これは高い Cl^- 活量を背景とする PbCl_4^{2-} 錯体の形成のためと考えられる。鉛電析に関する電気化学特性を調べた結果、定電位電析により粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の小さな粒からなる Pb が得られた (Fig. 5)。溶液の高い粘性や大きなイオン間相互作用のために Pb(II) 化学種の拡散が制限されるものの、溶液の攪拌を行うことで電析速度を向上させることが可能であった。

Table. 1 Ion concentrations of the filtrates and baths.

	filtrate	bath
stannate ion	108 mg dm^{-3}	105 mg dm^{-3}
silver ion	$2.29 \times 10^{-2} \text{ mg dm}^{-3}$	2.45 mg dm^{-3}

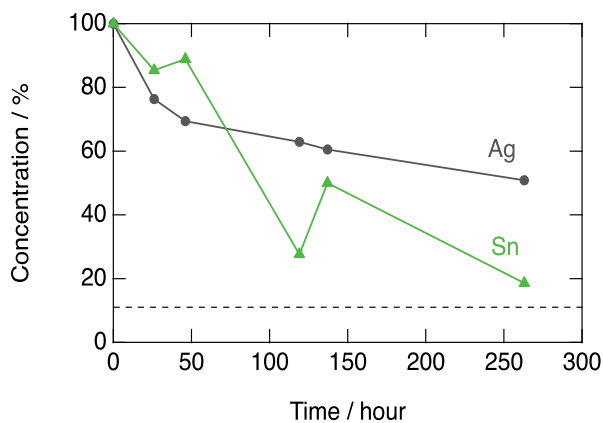


Fig. 4 Aging effect of the ion concentrations after water dilution.

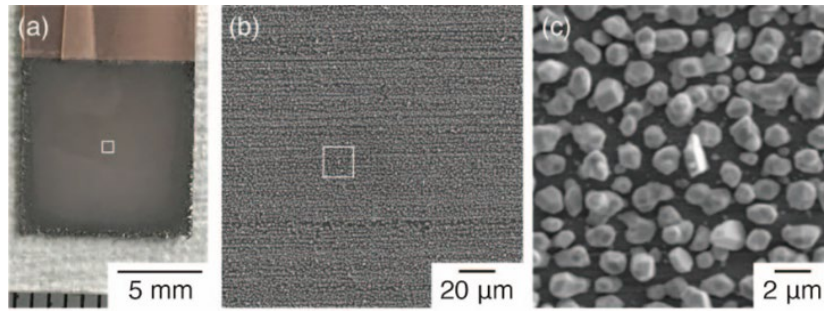


Fig. 5 Photographs and surface SEM images of deposits obtained through the electrodeposition using PbCl_2 -containing CaCl_2 hydrate melt. Open square shown in (a) are the displayed area of (b), and that in (b) are the area of (c).

4. 考 察

4. 1 Sn-Ag 合金電析

電析浴の分極挙動から、電位 $-0.4 \sim -0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ($3.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$) 付近に合金の電析電位が存在すると考えられた。電位 -0.4 V における定電位電析では、平滑な Sn-Ag 合金 (Ag_3Sn と $\text{Ag}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$) が析出した。電位 -0.5 V における定電位電析では、金属 Sn と Ag_3Sn の析出を確認した。電位 -0.5 V において銅板上に Ag_3Sn 合金が平滑に析出し、その上に粒状の金属 Sn が析出していたが、これは定電位電析中に、参照電極の電位が数 mV 程度揺らぐことによってスズの析出電位を跨いだことによるものと考えられる。

4. 2. 1 純水による希積分離

ろ液中の銀イオン濃度は時間経過とともに低下した。ここから、銀成分が沈殿する反応は、反応速度が非常に小さいことがわかる。また、スズイオン濃度も時間経過とともに低下している。これは、希釈によって pH が上昇し、それによってスズが水酸化物塩として沈殿したためと考えられる。

4. 2. 2 pH 調整による金属分離

pH を 10.0 に調整した結果、銀イオン濃度は 99% 減少し、スズイオン濃度はほとんど変化が見られなかった。すなわち、黒色沈殿中にスズ成分はほとんどないということになり、これは XRD の結果と相補的である。スズ成分が沈殿しない理由は、スズが両性元素であり、pH10.0 において水酸化物イオンと錯体を形成したためであると考えられる。

4. 3 CaCl_2 系水和溶融塩からの鉛電析

従来、鉛電解における塩化物浴の利用は PbCl_2 の溶解度の低さゆえに限定的であったが、 CaCl_2 系水和溶融塩を用いることでより広い Pb(II) 濃度範囲で塩化物浴を利用できる可能性が示された。このように CaCl_2 系水和溶融塩は鉛電解系の新たな選択肢のひとつとなると期待される⁽⁸⁾。

5. 今後の課題

CaCl_2 系水和溶融塩をベースとする Sn-Ag 電析浴において、電析浴の pH を調整することで黒色の銀成分が沈殿し、スズ成分との分離回収に成功したが、銀がどのような沈殿反応を起こすのかは不明である。この反応の分析が今後の課題である。また、鉛の電解精製を想定した濃厚水溶液への粗鉛のアノード溶解挙動や不純物動態も今後の検討課題である。

6. 文 献

1. 藤原 裕, 表面技術, 57, pp. 479-483 (2006).
2. S. Arai et al., J. Electrochem. Soc., 150, C730 (2003).
3. 電気鍍金研究会, 環境調和型めっき技術, p. 27 (2004).
4. 新井 進, 表面技術, 49, pp. 230-234 (1998).
5. Rohm and Haas Electronic Materials LLC, 銀-スズ合金の電気めっき浴, 特表 2016-522327, 2017-2-22.
6. K. Adachi et al., J. Electrochem. Soc., 166, D409 (2019).
7. S. Arai et al., Mater Trans. JIM., 39, 439 (1998).
8. 宮本真之, Journal of MMIJ, 137, 103 (2021).

Development of Environmentally Friendly Silver–Tin Plating Bath Using Hydrate Melts

Atsushi Kitada

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

Summary

Lead (Pb)-free solder such as silver-tin (Ag-Sn) alloy is highly demanded since the use of Pb is more and more limited nowadays due to the adoption of RoHS directive in EU. Ag-Sn solder for electric wiring/circuit board is electroplated in aqueous solutions. However, the use of cyanides as complexing agents in the electroplating baths has been an issue toward SDGs. The strong complexing agents also make it difficult to separate the metal elements from the waste baths.

CaCl₂ is a low-toxic, inexpensive reagent that dissolves in large amounts in water to form highly concentrated aqueous solutions, or hydrate melts electrolyte. In this work, the CaCl₂ hydrate melt was investigated as novel Ag-Sn electroplating baths. While AgCl is poorly soluble in water at room temperature, AgCl is soluble to the CaCl₂ hydrate melt (40 mmol dm⁻³). Flat electroplating of Ag-Sn alloy was obtained between -0.4 V and -0.5 V vs. Ag/AgCl in 3.33 M KCl_{aq}. In addition, the metal separation between Ag and Sn was successful by the addition of NaOH (high pH). The dilution by pure water for efficient Ag-Sn separation was unsuccessful.

The CaCl₂ hydrate melt was also investigated for novel lead (Pb) electrolysis processes. While PbCl₂ is poorly soluble in water at room temperature as well as AgCl, PbCl₂ dissolved up to [Pb(II)] = 93.7 g kg⁻¹ (0.452 mol kg⁻¹) in the CaCl₂ hydrate melt due to its high Cl⁻ activity. The CaCl₂ hydrate melt can be a potential candidate electrolyte for PbCl₂-based electrolytic processes, which include recycling of Pb batteries and Pb-containing old electric boards.