

# 平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高機能化に対応しためっき技術の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成23年 3月

委託者 経済産業省 中部経済産業局  
委託先 財団法人三重県産業支援センター

## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
- 1-3 成果の概要
- 1-4 当該プロジェクトの連絡窓口

### 第2章 本論

- 2-1 ニッケル皮膜組成と腐食との関係の研究及び最適めっき皮膜基礎データ収集
- 2-2 TEM 分析による腐食メカニズムの解析
- 2-3 特殊スルファミン酸ニッケルめっきプロセスの量産技術の開発
- 2-4 スズ合金めっきプロセスの量産技術の確立
- 2-5 耐食性評価と信頼性評価

### 第3章 全体総括

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### (1) 研究開発の背景

情報家電産業においては、電子機器及び電子部品の小型化、高密度化により、そこに用いられる薄膜材料の微細化が進み、腐食による接点の接触信頼性への影響が大きな課題となっている。製品内で使用されている材料や梱包材から発生するガス、或いは密閉化構造により腐食性ガスを含んだ結露が発生、腐食反応の進行要因となっている。こうした状況は、狭ピッチコネクタのめっき部品においても同様であり、腐食による影響を完全になくす事が、差別化の大前提である。めっきでの対応策としては、金めっき厚を厚くして、めっきのピンホールを少なくする方法や封孔処理等の後処理によって腐食を抑えているが、コストアップにつながっている。

電子部品は幅広い環境条件で使用されており、使用環境下においては、温度、湿度、腐食性ガスなど、様々な腐食要因がある。特に、腐食性ガスの場合は、臨海工業地帯、製紙工場、温泉地帯などに要因が集積している。更に、生産拠点の海外移転により環境条件も厳しくなり、めっき部品の輸送中のダンボールから発生するアウトガスの影響なども考える必要がある。このような腐食による経済的損失は多大であり、それを防止することは、信頼性の向上には欠かすことができない。

#### (2) 研究の目的

電子機器及び電子部品の小型化、高密度化により、そこに用いられる薄膜材料の微細化が進んでいる中で、腐食による接点の接触信頼性への影響が大きな問題となっている。本研究開発では、超薄めっきプロセスの革新を行うことで、あらゆる腐食性ガスに耐えうる高耐食性、低接圧での接触抵抗の安定化、熱履歴後のはんだ濡れ性の向上、耐熱性の向上などの高機能化を目指すとともに、省金化対応めっき技術を構築し、コストダウンを図る。

#### (3) 研究の目標

本研究開発では、微小接点部品の腐食するメカニズムを追及し、あらゆる腐食性ガスにも耐えうる超薄・高耐食性めっきプロセスを開発する。具体的には不溶性陽極と隔膜を用いた特殊スルファミン酸ニッケルめっきプロセスを開発する。また、スズ合金めっき、パラジウム合金めっき、金合金めっきの組み合わせ技術で、めっき皮膜の多層化、合

金化によるめっき皮膜の改質を図る。

【研究開発項目】

1.微小接点部品の腐食のメカニズムの解明

部品の表面や断面の分析により腐食のメカニズムを解明し、めっき皮膜と腐食性ガスとの関連を調査・分析して、最適めっき仕様の基礎データを収集する。

2.組み合わせ技術による最適めっき仕様の開発

耐食性大幅向上：現工法に比べて金めっき厚を  $0.3\mu\text{m}$  から  $0.1\mu\text{m}$  に低減しても、あらゆる腐食性ガスに対応した高耐食性めっきプロセスを確立する。

【川下産業のニーズに対応した技術目標値】

狭ピッチコネクタ要求めっき仕様

【目標】金めっき厚  $0.1\mu\text{m}$  以下および封孔処理無しで下記、耐食性確保

【めっき仕様】 接触部金めっき厚  $0.05\sim 0.1\mu\text{m}$

端子部金めっき厚  $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$



- |           |         |
|-----------|---------|
| ・耐亜硫酸ガス性  | 96 時間以上 |
| ・耐硫化水素ガス性 | 96 時間以上 |
| ・耐塩水噴霧性   | 48 時間以上 |

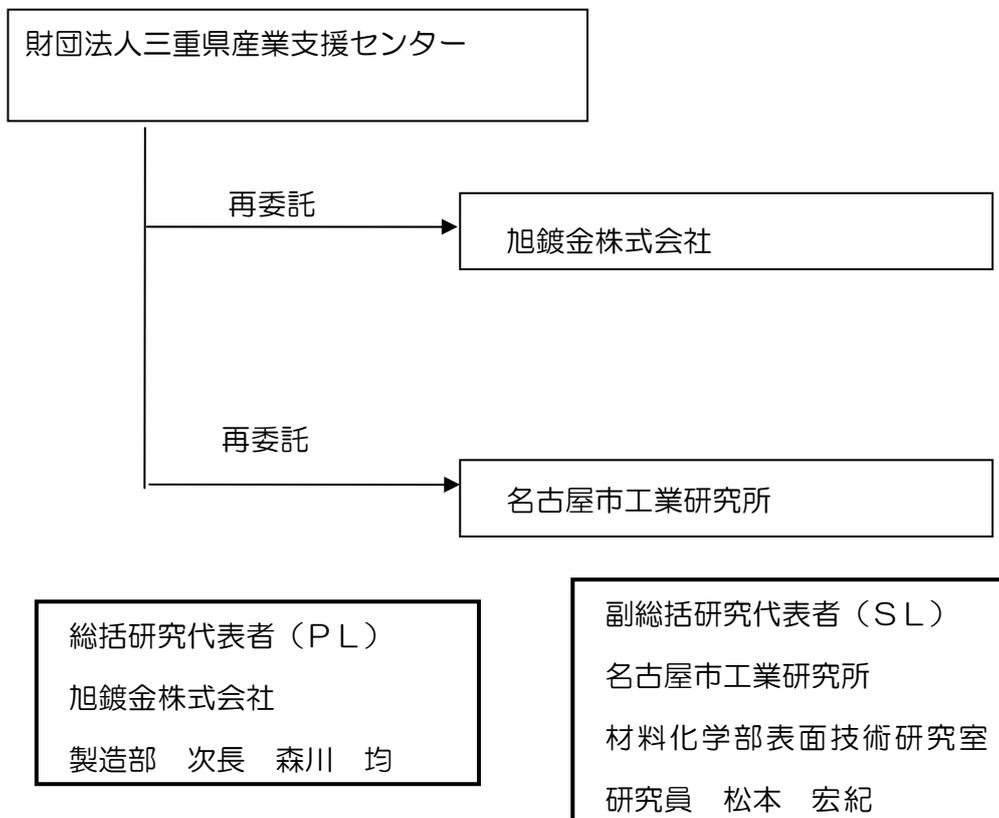
狭ピッチコネクタ商品仕様

項目	性能	試験条件
耐亜硫酸ガス性	48 時間 接触抵抗：90mΩ以下	濃度 10ppm 湿度：95% 温度：40℃
耐硫化水素ガス性	48 時間 接触抵抗：90mΩ以下	JEIDA-38-1984
耐塩水噴霧性	48 時間 接触抵抗：90mΩ以下	MIL-STD-1344A METHOD 1001

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

【研究組織及び管理体制】

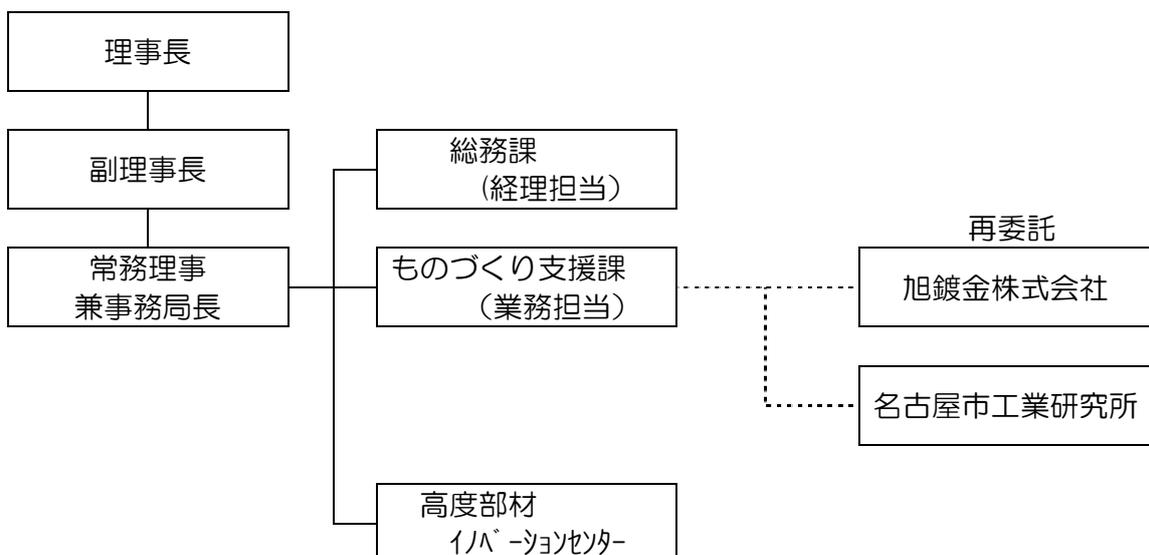
(1) 研究組織（全体）



(2) 管理体制

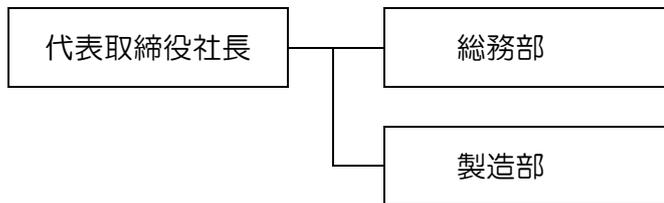
①事業管理者

【財団法人三重県産業支援センター】

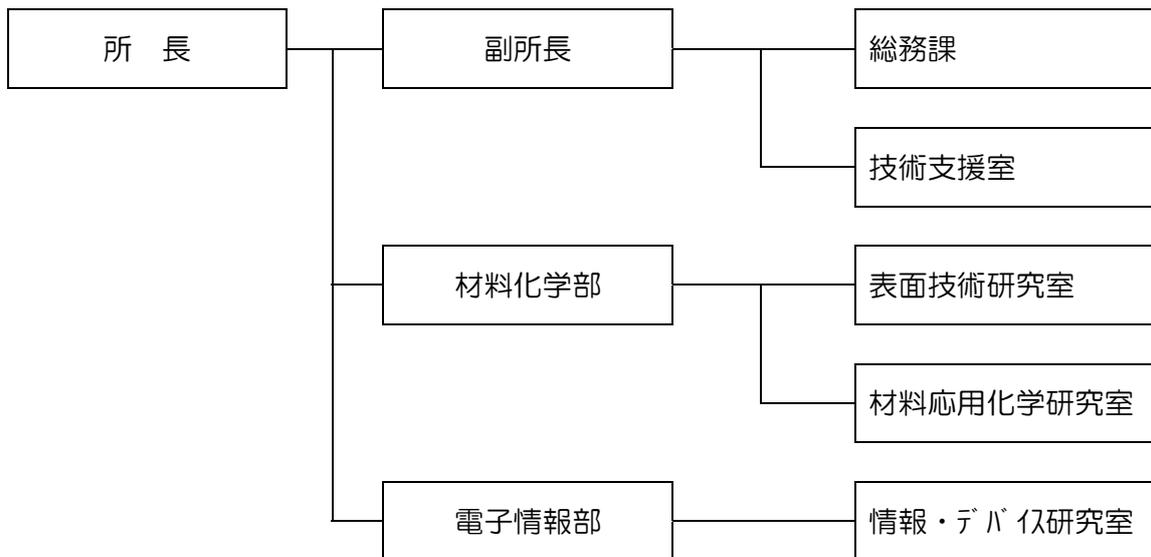


②（再委託先）

【旭鍍金株式会社】



【名古屋市工業研究所】



(3) 研究員およびプロジェクト管理員

①事業管理者（プロジェクト管理員）

【財団法人三重県産業支援センター】

氏名	所属・役職
片山 良夫	常務理事兼事務局長
大杉 弘和	総務課財務経理G
湯浅 幸久	ものづくり支援課長
舟木 淳夫	ものづくり支援課
藤原 基芳	ものづくり支援課
小林 利幸	ものづくり支援課
濱條 勉	ものづくり支援課
片岡 耕生	ものづくり支援課
矢田 卓嗣	ものづくり支援課
中野 誠樹	ものづくり支援課
菊田 繁樹	ものづくり支援課
山本 勇治	ものづくり支援課
鍵谷 清作	ものづくり支援課

②再委託先

【旭鍍金株式会社】

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
森川 均	製造部 次長	2-3、2-4、 2-5
明石 隆文	製造部 技術開発課	2-3、2-4、 2-5

【名古屋市工業研究所】

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
松本 宏紀	材料化学部 表面技術研究室 研究員	2-1、2-2
木下 武彦	材料化学部 材料応用化学研究室 研究員	2-1
吉田 和敬	電子情報部 情報・デバイス研究室 研究員	2-1

(4) 経理担当者及び業務管理者の所属・氏名

①事業管理者

【財団法人三重県産業支援センター】

(経理担当者) 総務課財務経理G 主幹 大杉 弘和  
 (業務管理者) 常務理事兼事務局長 片山 良夫

②再委託先

【旭鍍金株式会社】

(経理担当者) 総務部長 佐藤 一雄  
 (業務管理者) 製造部 次長 森川 均

【名古屋市工業研究所】

(経理担当者) 総務課事務係長 鈴木 宏始  
 (業務管理者) 技術支援室 主幹 林 幸裕

(5) 協力者（研究開発推進委員会委員）

氏名	所属・役職	備考
藤川 勝彦	旭鍍金株式会社 代表取締役社長	
森川 均	旭鍍金株式会社 製造部 次長	PL
明石 隆文	旭鍍金株式会社 製造部 技術開発課	
松本 宏紀	名古屋市工業研究所 材料化学部 表面技術研究室	SL
加嶋 仁	パナソニック電工株式会社 伊勢工場 コネクタ事業部 製造技術課 GL	アドバイザー
沖 猛雄	国立大学法人名古屋大学 名誉教授	アドバイザー
梅本 伸一	三友セミコンエンジニアリング株式会社 営業部 課長	アドバイザー
男成 妥夫	三重県工業研究所 材料技術研究課 主幹研究員	アドバイザー
湯浅 幸久	財団法人三重県産業支援センター ものづくり支援課 課長	
舟木 淳夫	財団法人三重県産業支援センター ものづくり支援課 課長補佐	
藤原 基芳	財団法人三重県産業支援センター ものづくり支援課 主査	
菊田 繁樹	財団法人三重県産業支援センター ブラッシュアップコーディネーター	
鍵谷 清作	財団法人三重県産業支援センター ブラッシュアップコーディネーター	
山本 勇治	財団法人三重県産業支援センター ブラッシュアップコーディネーター	

(注) PL：総括研究代表者（プロジェクトリーダー）

SL：副総括研究代表者（サブリーダー）

### 1-3 成果の概要

平成 19 年度の法認定研究において、イオウレスニッケルめっき、現状ニッケルめっき、一般に耐食性がよいとされる各種の合金めっきに関して、高耐食性を有するめっき皮膜の効果因子の寄与率を求めた結果、素材にイオウレスニッケルめっき皮膜を形成し、さらにスズ-ニッケルめっき皮膜を上層として形成するめっきが耐食性の向上に寄与していることが判明した。また、不溶性陽極と隔膜を用いたイオウレスニッケルめっきが耐食性に優れていることも判明した。

平成 20 年度には熱処理による耐食性の向上、ピーカー実験によるイオウレスニッケルめっきおよび Sn-Ni めっきの最適条件が把握できた。

平成 21 年度には試作用めっき装置によるめっき皮膜について、実使用条件下での耐食性の評価を実施し、ピーカー実験と同様の結果が得られた。イオウレスニッケルめっきについては連続電解による電着効率の低下、外観の異常、耐食性の低下といった問題もなく順調に進んできた。一方、Sn-Ni めっきについては連続電解により 2 価のスズ濃度が低下し、電着効率の低下、めっき皮膜の合金比率の変化、耐食性の低下といった課題が生じた。

平成 22 年度には Sn-Ni めっき液中の 2 価のスズ濃度の低下を抑制する方法を検討、検証した。ピーカーでの予備実験と同様にスズ陽極を使用することで 2 価のスズ濃度の低下を抑制することが可能となった。また、極薄な Sn-Ni めっき皮膜の膜厚、合金比率の測定が可能な膜厚測定器を導入したことで Sn-Ni めっき皮膜の膜厚や合金比率の管理方法を確立できた。

また、展示会での技術 PR や学会等での発表を実施し、本技術の周知活動に努めた。

高耐食性のメカニズムに関する結論付けることができた。走査型電子顕微鏡 (SEM)、分極測定、熱分析、TEM 分析を駆使し、メカニズムの解明を試みた。その結果、熱処理を行うと下地ニッケルめっきの違いにより Sn-Ni めっき層に大きな違いを生じることが判明した。新技術では Sn-Ni めっき皮膜が熱処理によって安定な状態に変化することでバリア効果が発揮され、耐食性が向上すると推定される。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

(研究実施者)

研究実施者 (機関名)	代表者 役職氏名	連絡先
旭鍍金株式会社	代表取締役社長 藤川 勝彦	①〒514-0303 三重県津市雲出長常町 1201-8 ②明石 隆文 ③Tel :059-234-9555 ④Fax :059-234-3652 ⑤e-mail : akashi@asahimekki.co.jp
名古屋市工業研究所	所長 山下 菊丈	①〒456-0058 愛知県名古屋市熱田区 六番 3-4-41 ②松本 宏紀 ③Tel :052-654-9911 ④Fax :052-654-6788 ⑤e-mail : matsumoto.hiroki@nmiri.city.nagoya.jp

## 第2章 本論

### 2-1 ニッケル皮膜組成と腐食との関係の研究及び最適めっき皮膜基礎データ収集

実施者：名古屋市工業研究所

#### 1. 緒言

微小接点部分のめっきにおいて、現行のニッケル-金（Au/Ni）めっき仕様では、ニッケルめっき約 5  $\mu\text{m}$ 、金めっき 0.1~0.2  $\mu\text{m}$  であるが、通常はこの仕様では耐食性試験（SO<sub>2</sub> ガス試験96時間）で腐食する。SO<sub>2</sub> ガス試験における腐食防止のため、現状の技術では有機系の化合物を用いた封孔処理を行なっているが、耐熱性で劣るため、めっきにおいて耐食性、耐熱性を有するプロセスを開発することが重要である。本研究では、多層膜めっきによる高耐食性めっきプロセスであるイオウレスニッケルスズ・ニッケル合金-パラジウム-金（Au/Pd/Sn-Ni/Ni）めっきにおいて熱処理により耐食性が向上することが判明し、その耐食性メカニズムを解明することを試みている。昨年度までの研究により、よりイオウ含有量の少ないニッケル層がスズ・ニッケル合金層の加熱の際の安定化構造に導く反応機構を提唱したが、本年度は走査型電子顕微鏡（SEM）、分極測定、熱分析などにより本研究のプロセスの防食機構を確立することができた。

#### 2. 研究方法

名古屋市工業研究所において作製しためっき皮膜の各めっき液の組成、温度、電解条件などについて光沢ワットニッケルめっきは表1、無光沢スルファミン酸ニッケルめっきは表2、スズ・ニッケル合金は表3に示す。

表1 光沢ワットニッケルめっき条件

硫酸ニッケル	240 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	30 g/L
光沢剤(サッカリン、ブチンジオール)	適量
ピット防止剤(ドデシル硫酸ナトリウム)	適量
pH	4.0
陽極	電解ニッケル板
温度	50°C
電流密度	10A/dm <sup>2</sup>
めっき時間	15分

表2 スルファミン酸ニッケルめっき条件

スルファミン酸ニッケル	350 g/L
塩化ニッケル	5 g/L
ホウ酸	35 g/L
ピット防止剤(ドデシル硫酸ナトリウム)	適量
pH	4.0
陽極	電解ニッケル板
温度	50°C
電流密度	10A/dm <sup>2</sup>
めっき時間	15分

表3 スズ・ニッケル合金めっき条件

塩化すず	28 g/L
塩化ニッケル	30 g/L
ピロリン酸カリウム	200 g/L
グリシン	20 g/L
アンモニア水	5 mL/L
添加アンモニア水(割れが生じた際)	1 mL/L
pH(建浴時)	8.0
最大pH	8.2
陽極	白金
温度	50°C
電流密度	1A/dm <sup>2</sup>
めっき時間	10分

加熱処理は260°C電気炉中5分間行った。表面及び断面構造はSEMで観察した。断面作製はイオンミリングによるアルゴンスパッタ(4~8時間)で行なった。腐食試験後のサンプルについては(株)旭鍍金にて作製したので条件については該当項目を参照する。分極曲線の測定条件は対極：白金、測定面積 9mm<sup>2</sup>、開始電位は自然電位、Scan Rate:0.001V/Sec、Sampling Interval: 1.0Secでおこなった。示差熱分析(DTA)測定はステンレス素地上にニッケルめっき(光沢ワット浴及び無光沢スルファミン酸浴)、Sn-Niめっきをした後、めっきはく離したものをを用いた。試料重量はスルファミン酸浴 1.32mg、光沢ワット浴 0.95mg、昇温速度 20°C/min.でおこなった。

### 3.結果及び考察

#### ①腐食試験後の皮膜構造

SO<sub>2</sub>ガス試験96時間後の腐食生成物発生部分の断面SEM像を図1、その拡大図を図2、硝酸ばっ気試験後の腐食生成物発生部分の断面SEM像を図3に示す。

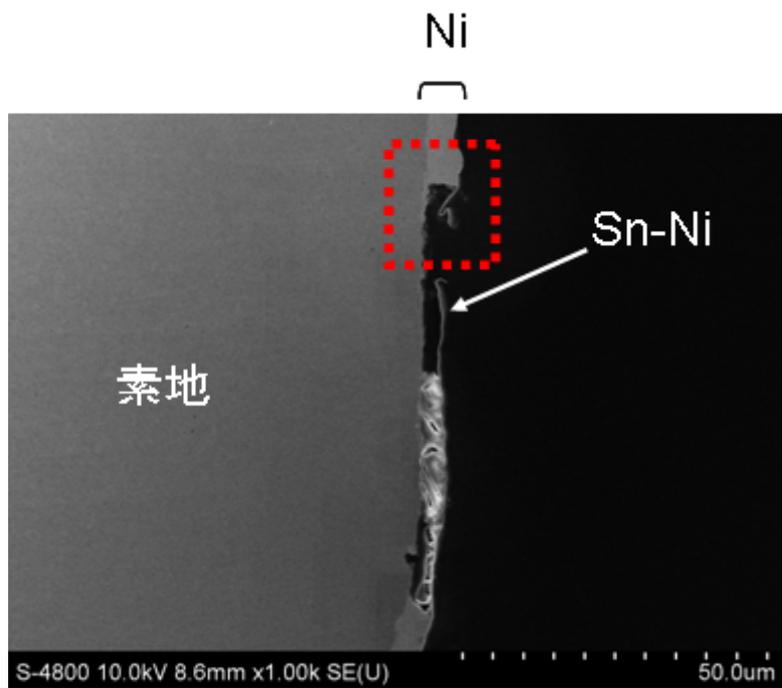


図1 SO<sub>2</sub>ガス試験96時間後の腐食生成物発生部分の断面SEM像  
(1000倍)

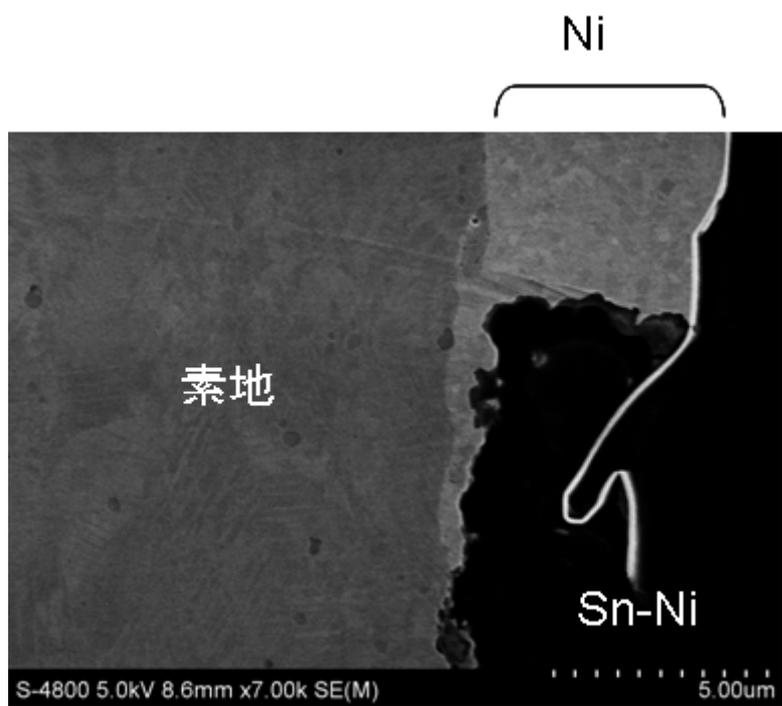


図2 図1部分の拡大SEM像(7000倍)

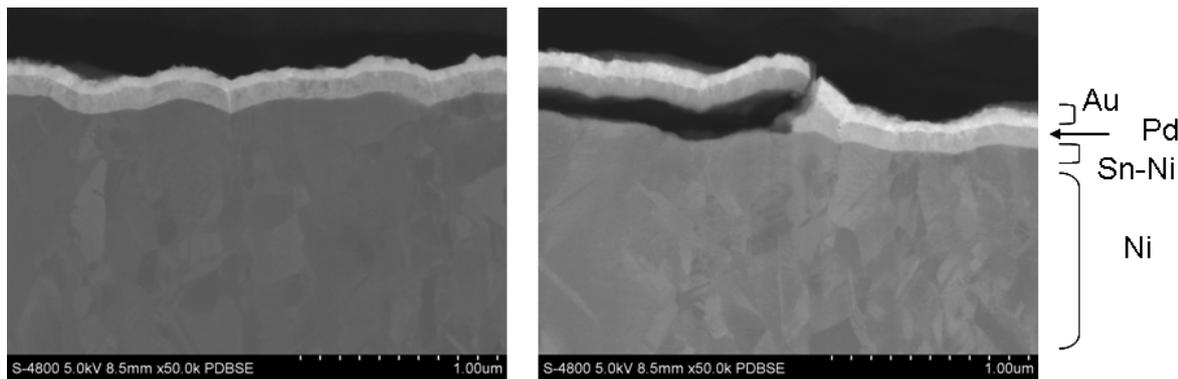


図3 硝酸ばっ気試験後の腐食生成物発生部分の断面 SEM 像  
(50000倍)

いずれの図からも Sn-Ni めっき層が断裂することによりその部分から腐食が始まっていることを示している。SO<sub>2</sub> ガス試験ではニッケルめっき部分が腐食により溶出しており、熱処理の有無によらず、ニッケルめっきの腐食電位がより貴になるイオウレスニッケルが従来ニッケルより SO<sub>2</sub> ガス試験耐食性において上回る点についてもこの結果から支持される内容となった。一方、硝酸ばっ気試験ではニッケルの腐食は進行しておらず、硝酸ばっ気試験耐食性は Sn-Ni めっき層のバリア機能の強さに比例することが判明した。

## ②分極曲線測定

昨年度の研究成果からめっきによって生成する Sn-Ni めっき層（熱処理前の NiSn(M) 構造）は加熱によってイオウ含有量の少ないニッケルめっき下地上では加熱後純度の高い Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> の結晶構造に変化し、イオウ含有量が増すと Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 構造の成分が混入することを示した。NiSn(M)、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> の各構造を有した皮膜の耐食性を腐食の分極曲線から考察した。光沢ワット浴ニッケル及び無光沢スルファミン酸ニッケルめっき上の Sn-Ni めっきの熱処理前後における腐食分極曲線を図4に示す。電位が低い段階では光沢ニッケルめっき上の Sn-Ni めっきは犠牲防食の様に働き、電流値が押さえられるが、電位が高くなると電流が大きくなり、ニッケルの腐食が始まるが、無光沢スルファミン酸ニッケルめっき上の Sn-Ni めっきは加熱後では電位が高くなっても電流値が大きくならなかった。これは Sn-Ni めっき表面に強固な酸化皮膜を形成し、バリアとして働いていると考えられる。この結果から、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 構造は NiSn(M) や Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> より Sn-Ni めっき表面にバリアとして働く酸化皮膜を形成しやすいと考えられる。

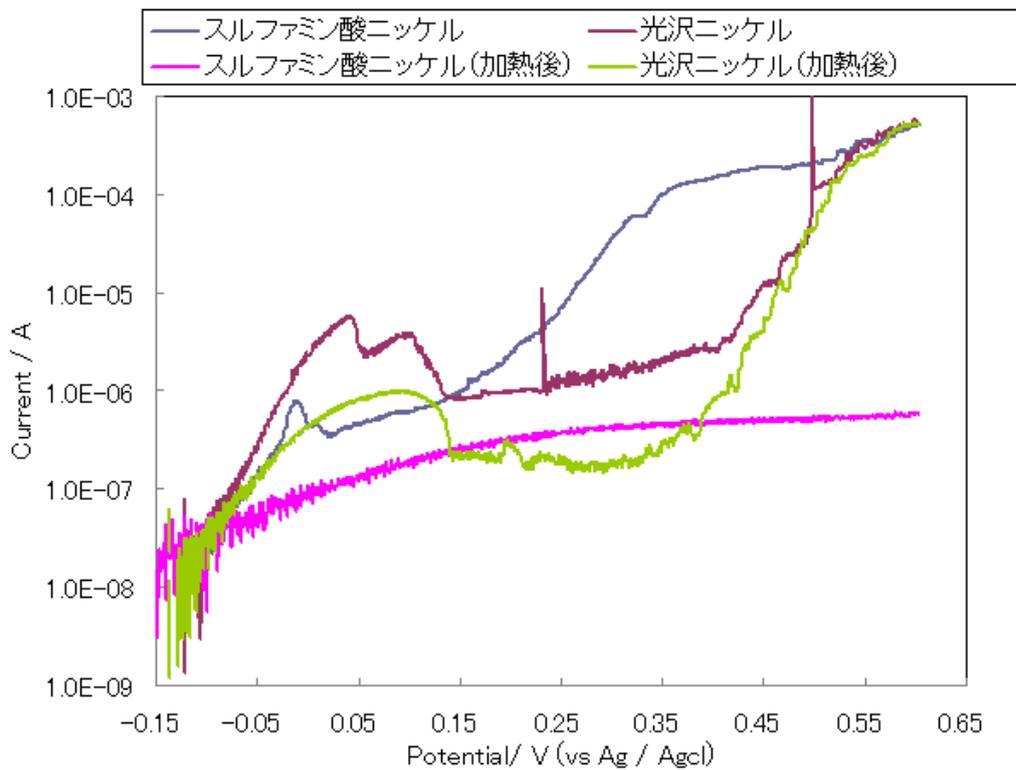


図4 各種ニッケルめっき上のSn-Ni合金めっきの腐食分極曲線

次に光沢ワット浴ニッケル及び無光沢スルファミン酸ニッケルめっきの各試験片を陰極とし、Sn-Niめっき浴中における析出の分極曲線を図5に示す。

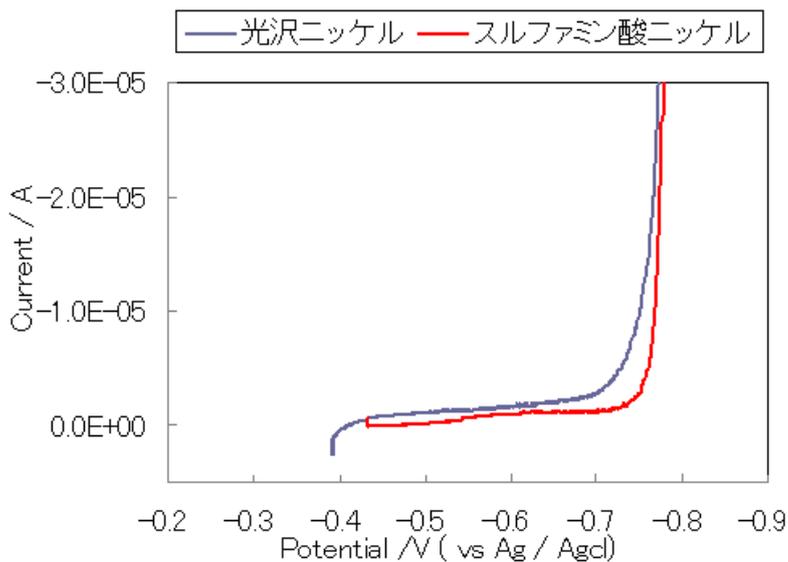


図5 光沢ワット浴ニッケル及び無光沢スルファミン酸ニッケルめっきを基板とするSn-Niめっき浴中の析出分極曲線

ニッケルめっき皮膜中のイオウ含有量の影響により、自然電位に少し差が見られるが、析出の電位に大きな変化は認められなかった。したがって Sn-Ni 電析によって生成する構造は下地めっきの種類に影響を受けず、ほぼ NiSn(M)と Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> の混合層であると考えられる。

### ③示差熱分析 (DTA) 分析

加熱による構造変化は変化が大きい場合は相転移を起こすため、熱分析により変化が見られる。光沢ワット浴ニッケル及び無光沢スルファミン酸ニッケルめっき上の Sn-Ni めっきについて示差熱分析 (DTA) 分析結果を図6に示す。

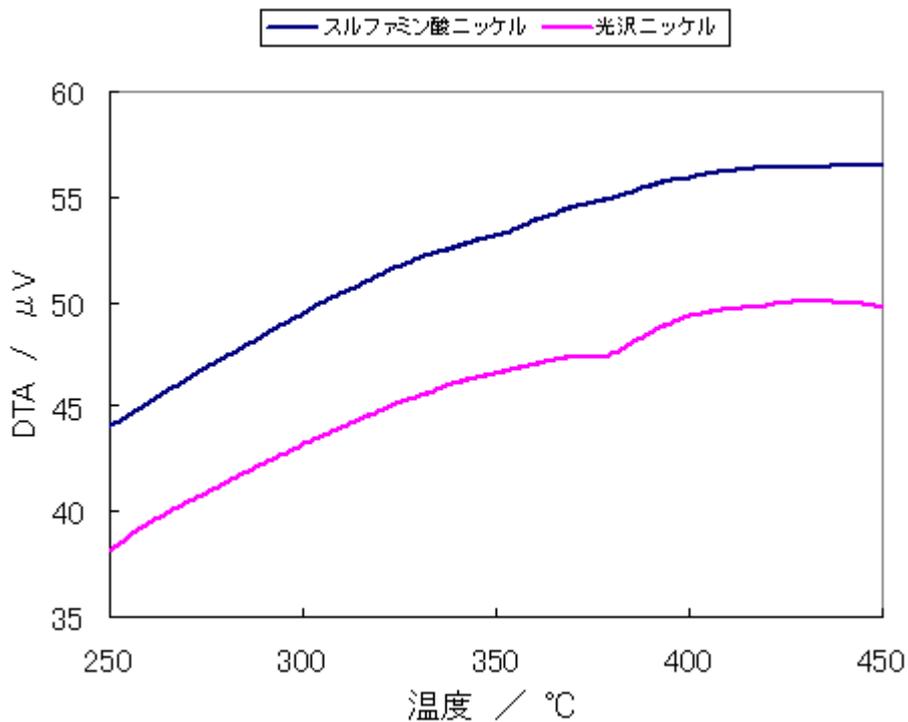


図6 各種ニッケルめっき上の Sn-Ni 合金めっきの示差熱分析 (DTA) 曲線

スルファミン酸浴では大きな変化が認められなかったが、光沢ワット浴では 370°C 付近に変化が認められた。これはニッケルめっきまたは Sn-Ni めっきに構造上の変化が起きたことを示している。また、いったん加熱したサンプルからはこの変化が認められないことから、不可逆な構造変化と考えられる。

#### ④防食メカニズムの考察

本研究のプロセスでは従来ニッケルめっきをイオウレスニッケルめっきに置き換え、リフローを想定した加熱処理により耐食性の向上が認められた。しかし、めっき皮膜の構造変化は非常に小さく、従来の分析方法では明確な差を見出すことは困難だった。そこで、下地ニッケルめっきを無光沢スルファミン酸ニッケルと光沢ワットニッケルめっきにすることで、ニッケルめっき皮膜中のイオウ含有量の差を顕著にして研究を進めることにより、構造変化の機構を明らかにした。XRD から下地ニッケルにイオウを含むと Sn-Ni めっきは加熱により  $Ni_3Sn_4$  構造が混在しやすくなり、金、パラジウムのピンホールにおいて腐食に対して弱い酸化皮膜を生成し、その部分を亜硫酸ガス試験では  $SO_2$ 、硝酸ばっ気試験では  $NO_x$  が攻撃し、腐食が発生すると考えられる。一方、イオウレスニッケルを下地めっきとした Sn-Ni めっきの加熱後の構造はほぼ純粋な  $Ni_3Sn_2$  であり、ピンホール部分には腐食に対して強い酸化皮膜を形成し、優れた耐食性を示すと考えられる。これまでの研究により導き出された推定防食メカニズムを模式図として図7に示す。

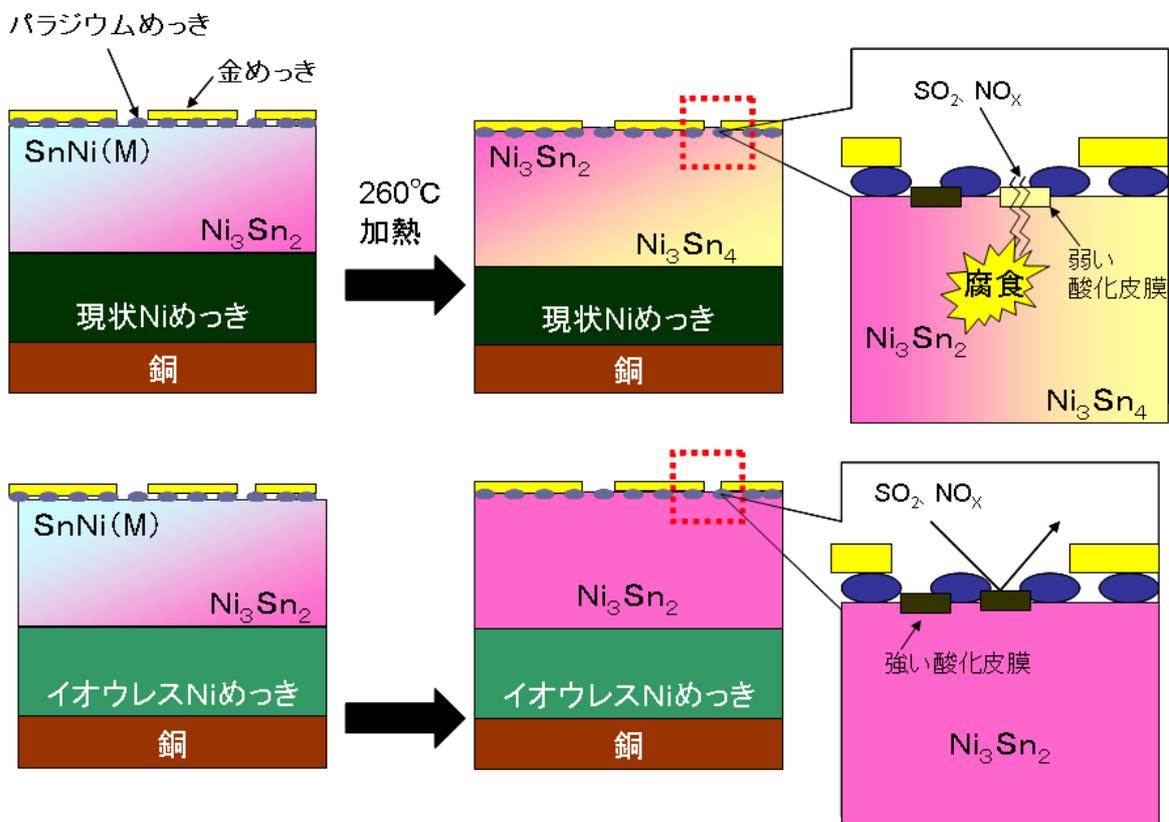


図7 従来プロセス（上）および新技術プロセス（下）における防食メカニズム

## 2-2 TEM 分析による腐食メカニズムの解析

実施者：名古屋大学 エコトピア科学研究所（委託分析）

### 1. TEM 分析までの経緯

本研究では多層膜めっきによる高耐食性めっきプロセスであるイオウレスニッケル—スズ・ニッケル合金—パラジウム—金（Au/Pd/Sn-Ni/Ni）めっきにおいて熱処理の有無によって耐食性が大きく異なる結果を示した。熱処理による構造変化は昨年度の TEM 分析において、Pd 成分の Sn-Ni 層への拡散が見られた程度であり、大きな構造変化は発生しなかった。しかし、下地ニッケルめっきのイオウ含有量の差違に着目して XRD を測定すると、熱処理前後で Sn-Ni 層の結晶構造の変化が起こり、耐食性の差に寄与することが示唆された。そこで本年度では従来のイオウを含有する下地ニッケルめっき上のスズ・ニッケル合金—パラジウム—金めっきと高耐食性イオウレスニッケル—スズ・ニッケル合金—パラジウム—金の比較を TEM 観察で行い、温度を加えてのその場分析を試みた。

### 2. TEM 分析サンプル

接点用部品にイオウレスニッケル—スズ・ニッケル合金—パラジウム—金（Au/Pd/Sn-Ni/Ni）めっきをしたもの（以降イオウレスサンプル）及び従来ニッケル—スズ・ニッケル合金—パラジウム—金めっき（以降従来サンプル）を電解時間から求めた膜厚の計算値がイオウレスニッケル  $1\mu\text{m}$ 、スズ・ニッケル合金  $0.2\mu\text{m}$ 、パラジウム  $0.01\mu\text{m}$ 、金  $0.1\mu\text{m}$  となるものを作製した。

### 3. 結果及び考察

加熱前の各サンプルの断面 TEM 像を図 1 に示す。

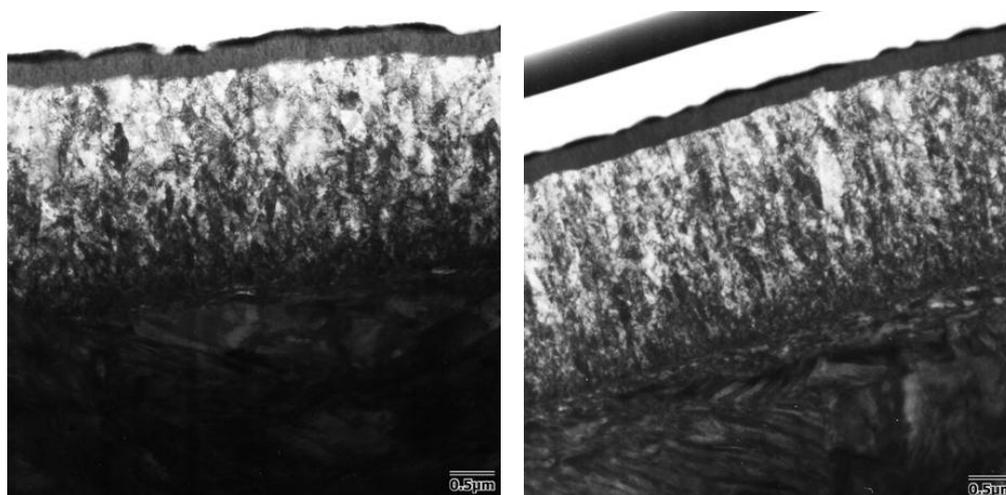


図1 イオウレスサンプル（左）及び従来サンプル（右）の断面 TEM 像

イオウレスニッケルの結晶粒が若干大きくなっている以外は Sn-Ni 層が柱状組織である点等外観上大きな差は見られない。次に Sn-Ni 層部分の拡大図を図 2 に、図 2 部分の電子線回折像を図 3 に示す。

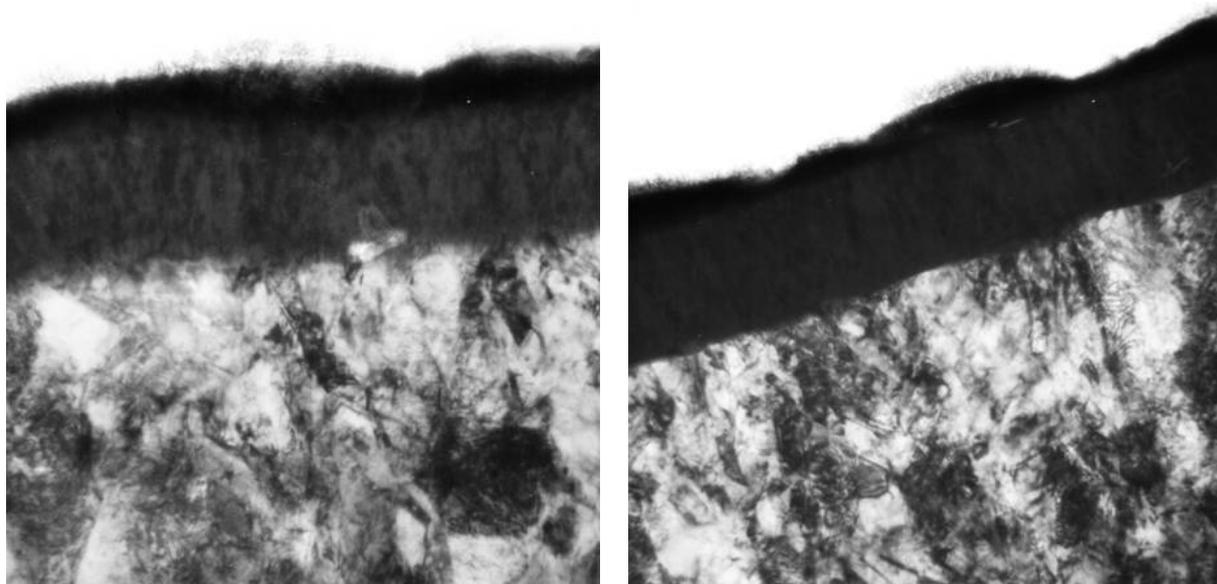


図 2 イオウレスサンプル（左）及び従来サンプル（右）の断面 TEM 像（拡大図）

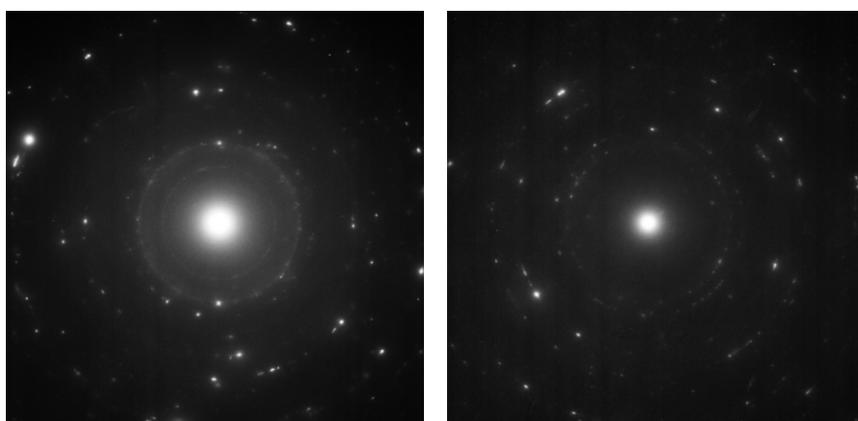


図 3 イオウレスサンプル（左）及び従来サンプル（右）の電子線回折像

イオウレスニッケルめっき浴は添加剤を含んでいないため、表面が少し荒れている。したがって、Ni 層上の Sn-Ni 層の組織がイオウレスサンプルのほうがやや粗く見える。また、電子線回折像からイオウレスサンプルは準安定状態の SnNi (M) が組成成分の多くを占めているが、従来サンプルは  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  や  $\text{NiSn}_2$  が混在している状態であり、これま

での XRD 測定では測定できなかったわずかな違いを見出すことができた。また、EDX 分析では各めっき層部分において大きな差は認められなかった。

次に加熱状態におけるその場測定を行った。加熱温度は 500°Cで行い、500°Cまで到達した後、放冷し、室温に達したところで再度 TEM 観察を行った。その場測定中の変化は非常に小さいが、温度が高くなるに従い、ニッケルめっき及び Sn-Ni めっき組織の変化が起こり、電析方向に配向した結晶が多方向に配向し、結晶粒が粗大化した。実際のリフローの想定温度は約 260°Cであり、ここまでの大きな結晶構造の変化は起こらないと考えられるが、加熱による時間変化を見るのが可能であった。500°C時点での断面 TEM 像を図 4 に、室温降下後の断面 TEM 像を図 5 に示す。

従来サンプルでは Sn-Ni めっき層が二層に分離したが、イオウレスサンプルでは柱状構造は変化したものの層分離などは起こらなかった。

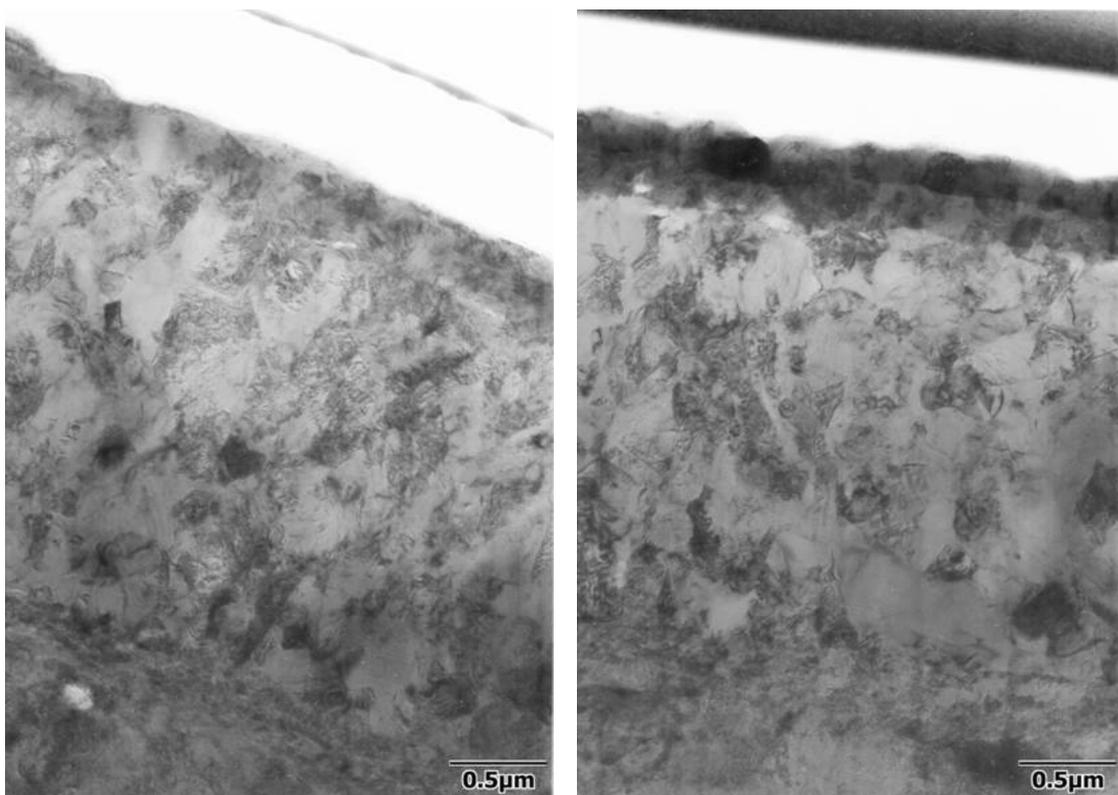


図4 500°C時点でのイオウレスサンプル（左）及び従来サンプル（右）の断面 TEM 像

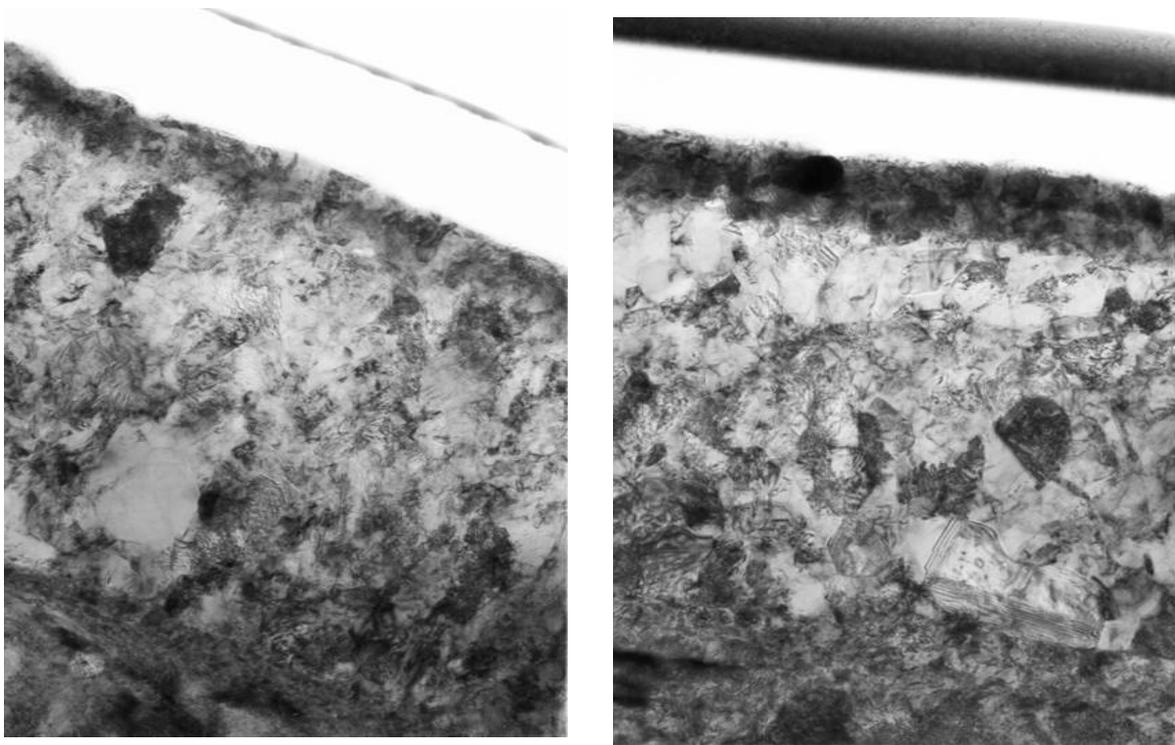


図5 室温降下後のイオウレスサンプル（左）及び従来サンプル（右）の断面 TEM 像

室温降下後も 500℃時点と同様に従来サンプルでは Sn-Ni めっき層が二層に分離した状態が認められる。この状態での EDS マッピング及び各層の点分析結果を図 6~9 に示す。従来サンプルにおいて Sn-Ni めっき層の分離した上部の層は Ni 成分が多く、Sn 成分が素材方向に拡散した結果、上部に Ni 単独層に近い組成の皮膜ができたと考えられる。また、イオウレスサンプルにおいても Sn 成分の拡散が認められるが、従来サンプルと比較すると Sn-Ni 合金成分が膜構造を形成しており、加熱による耐食性の差はこのような構造変化が原因と考えられる。

また、Pd、Au の成分も Sn-Ni めっき層への拡散が起こっている。これは 250℃近辺の温度から Pd、Au 成分は Sn との合金を形成することから、500℃加熱により合金化していると考えられる。実際のリフローの際にもこのような合金化は発生していると思われるが、時間が短いため、合金化は完全ではなく、そのために耐食性は低下しないと考えられる。

室温降下後の Sn-Ni めっき層の電子線回折像からはイオウレスサンプルでは  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  の結

晶構造が主に見られたが、従来サンプルでは多成分が混合し、主の結晶構造が確認できなかった。結晶が混在して不安定な状態では腐食に対するバリアー効果が低下するため、加熱後の従来サンプルの耐食性が低下する原因と考えられる。

以上の結果から TEM 測定及び加熱その場観察がイオウレスニッケルを用いた高耐食性プロセスのメカニズムについて大きな知見を得ることができた。

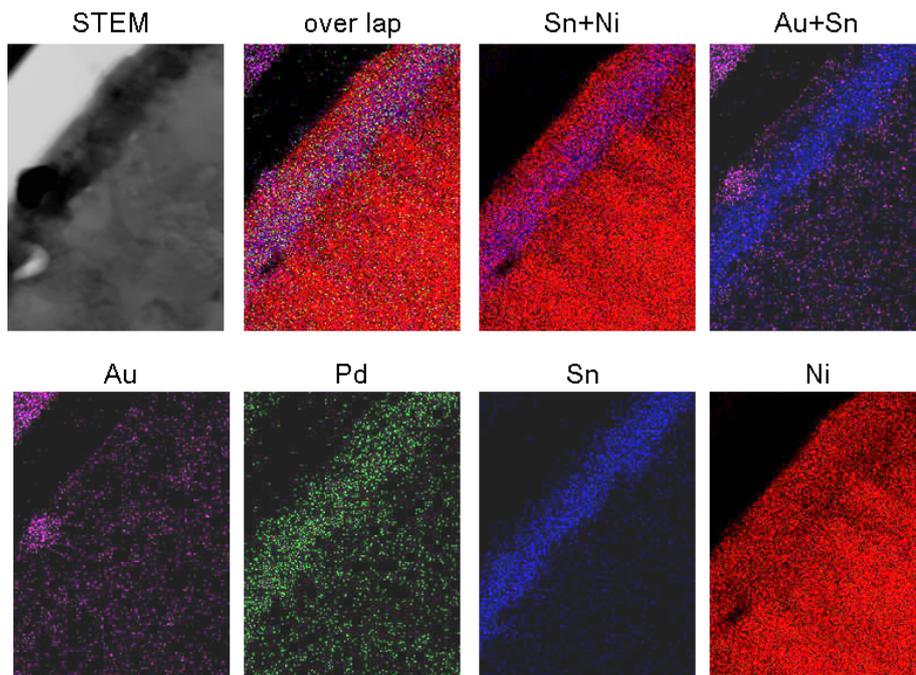


図6 室温降下後のイオウレスサンプルの元素マッピング図

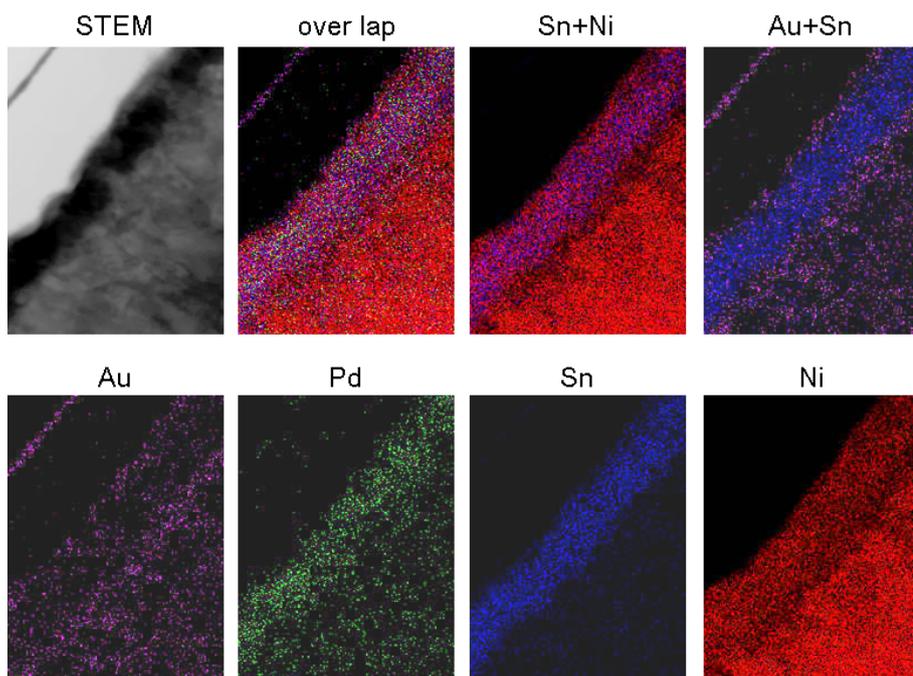


図7 室温降下後の従来サンプルの元素マッピング図

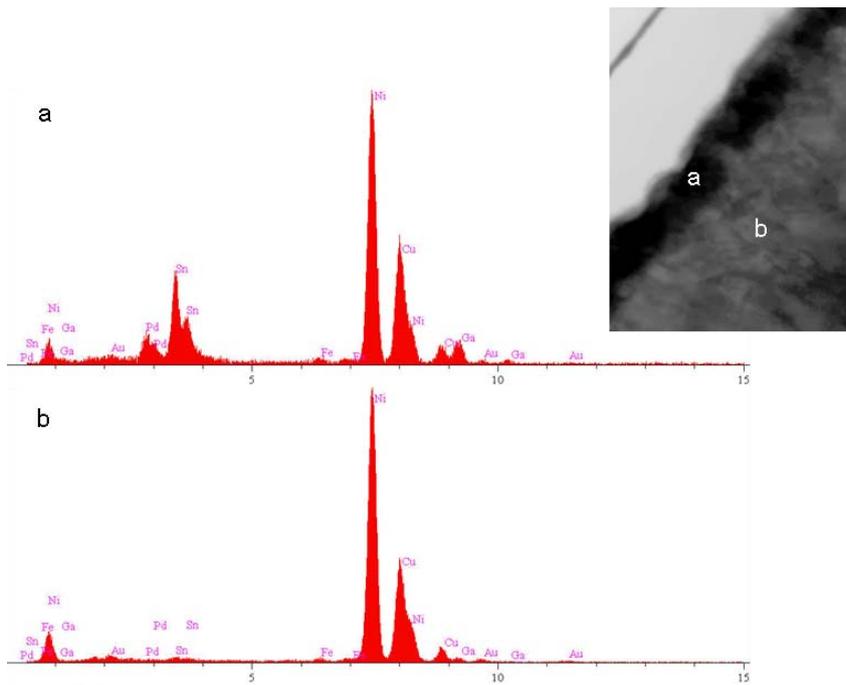


図8 室温降下後のイオウレスサンプルのSn-Niめっき層 (a) 及びニッケルめっき層(b)の元素マッピング図

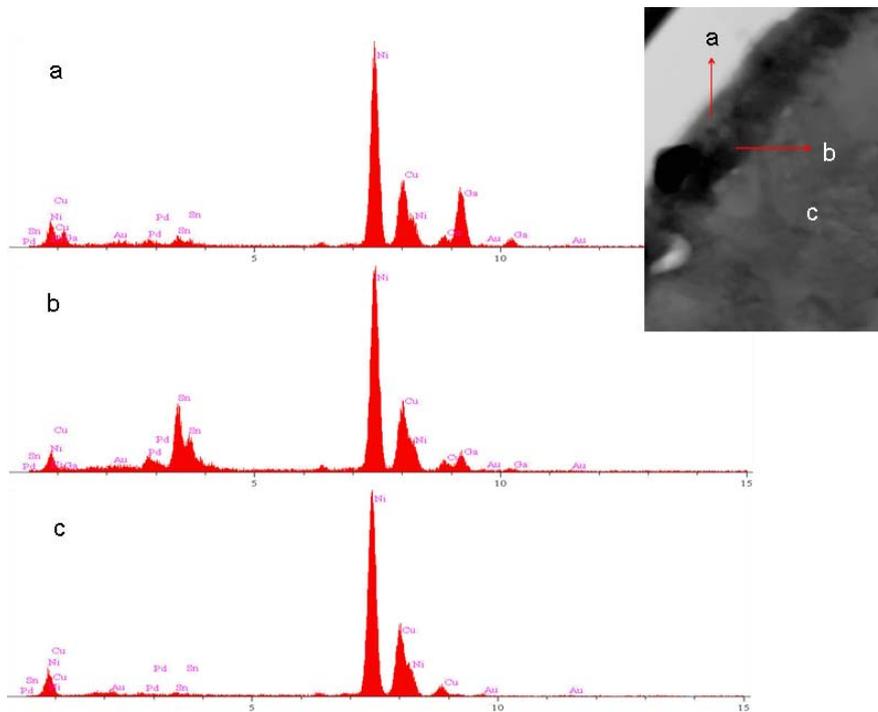


図9 室温降下後の従来サンプルのSn-Niめっき層 (a、b) 及びニッケルめっき層(c)の元素マッピング図

## 2-3 特殊スルファミン酸ニッケルめっきプロセスの量産技術の開発

実施者：旭鍍金株式会社

### ①連続電解によるめっき皮膜への影響

#### <研究方法>

幅10mm、厚さ0.1mmのばね用りん青銅条（ダミー材）に搬送速度2m/分で15A/m<sup>2</sup>の条件で電解し、ニッケルめっきを連続して行った。積算電流（電流値×時間：単位AH）1,000AH毎にニッケル濃度、クエン酸濃度、ボーメの分析を実施した。また1,000AH毎にめっき液のサンプリングを行い、めっき皮膜の外観、電着効率の調査を行った。具体的にはめっき皮膜の外観、電着効率の調査はハルセル真鍮板にめっき温度50℃で3A-5分の条件でハルセル試験を行い、めっき皮膜の外観を観察した。また電着効率は、ハルセル試験で得られためっき皮膜の膜厚を測定し、新液との比較を行った。なお、膜厚測定箇所はハルセル板下部より2.5cmの位置の左側を起点とし、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9cmの場所（図1）とした。電流密度は下式より算出した値である。

$$C.D.=I(5.10-5.24\log L)$$

C.D.:電流密度 (A/d m<sup>2</sup>)、I:総電流 (A)、L:ハルセル板左端からの距離 (cm)

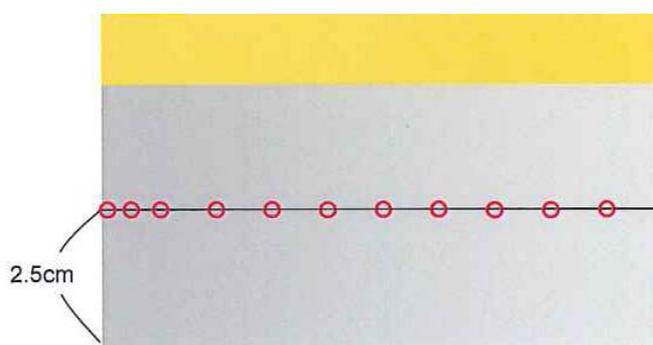


図1：膜厚測定箇所

#### <結果及び考察>

昨年度に引き続き、連続電解試験を実施したが、今年度については2-4で報告するスズ合金めっきプロセスの量産技術の確立を重点的に行ったため、実施計画書での10,000AHは達成できなかった。本年度は昨年度からさらに3,000AH（トータル9,000AH）で評価した。

めっき液のボーメ、めっき皮膜の外観、電着効率について、昨年度の研究と同様、変化は見られず、安定な状態であると思われる。量産時には素材の形状、めっき速度等の条件が様々で、汲出し量も異なってくるため、めっき液の調整方法は再度検討する必要があるが、本研究にて確立した管理技術で十分対応できると考える。

表1：新液と9,000AH 電解後のめっき液における膜厚測定結果

新液			9,000AH 電解後の液		
左端からの距離 (cm)	電流密度 (A/d m <sup>2</sup> )	膜厚 (μm)	左端からの距離 (cm)	電流密度 (A/d m <sup>2</sup> )	膜厚 (μm)
0.1	31.02	29.07	0.1	31.02	28.91
0.5	20.03	16.56	0.5	20.03	16.88
1	15.3	11.69	1	15.3	11.28
2	10.57	9.22	2	10.57	9.51
3	7.8	7.27	3	7.8	7.11
4	5.84	5.76	4	5.84	5.66
5	4.31	4.43	5	4.31	4.57
6	3.07	3.42	6	3.07	3.39
7	2.02	2.38	7	2.02	2.53
8	1.10	1.54	8	1.10	1.42
9	0.30	0.81	9	0.30	0.86

## 2-4 スズ合金めっきプロセスの量産技術の確立

実施者：旭鍍金株式会社

### ①Sn-Niめっきの安定化

#### <研究方法>

幅10mm、厚さ0.1mmのばね用りん青銅条（ダミー材）に70cmのめっき槽を用い、搬送速度2m/分で1Aの条件でめっきを行い、5時間毎にめっき液のサンプリングを実施した。サンプリングしためっき液の2価のスズ濃度及び全スズ濃度を分析し、まためっき皮膜の膜厚及び合金比率を本年度導入した蛍光X線膜厚測定器を用いて測定した。陽極には酸化イリジウム陽極（不溶性陽極）、スズ陽極（可溶性陽極）を使用し、比較した。

#### <結果及び考察>

図1-1に電解時間と2価のスズ濃度の推移を示す。酸化イリジウム陽極を使用した場合、2価のスズ濃度の低下は著しく、15時間で半分に、30時間でゼロになった。一方、スズ陽極を使用した場合、2価のスズ濃度の低下は緩やかであった。図1-2に電解時間と全スズ濃度に対する2価のスズ濃度比の推移を示す。酸化イリジウム陽極を使用した場合、全スズ濃度に対する2価のスズ濃度比が低下した。このことからめっき液中の2価のスズが酸化され、4価のスズが増加したと考えられる。一方、スズ陽極を使用した場合、この比率はほとんど変化しておらず、4価のスズの増加は抑制されていると考えられる。

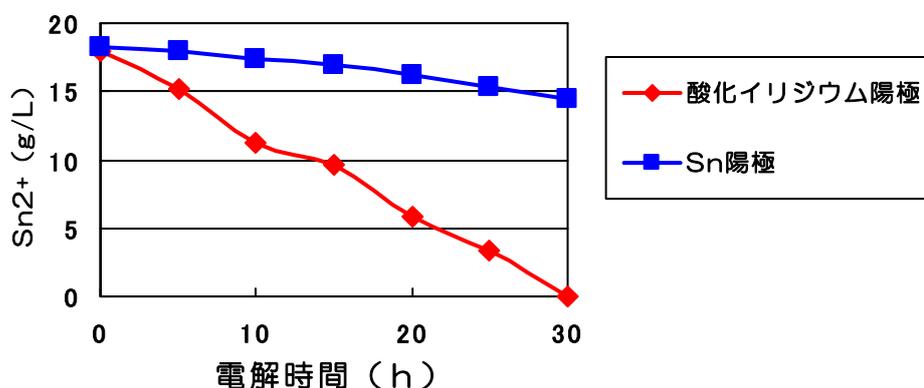


図1-1：電解時間と2価のスズ濃度推移（めっき液量：100リットル）

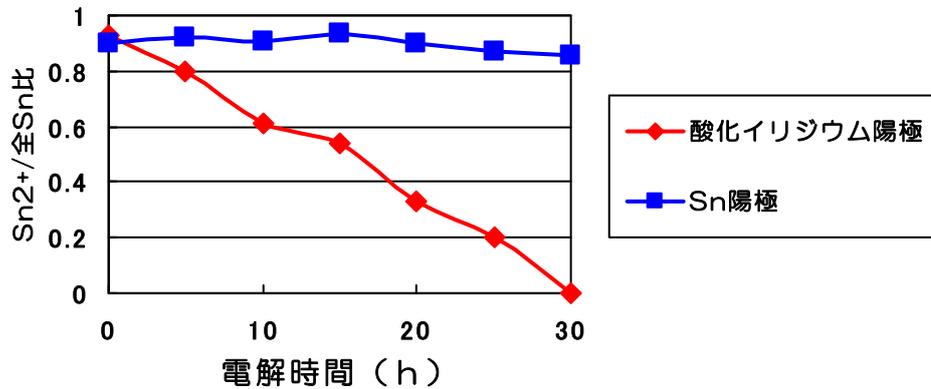


図1-2：電解時間とSn<sup>2+</sup>/全Sn比（めっき液量：100リットル）

図2-1に2価のスズ濃度とSn-Niめっき皮膜の合金比率の関係を示す。2価のスズ濃度が低いとめっき皮膜中におけるスズの合金比率は低くなり、10g/Lを超えると安定することが分かった。また図2-2は2価のスズ濃度が約14~19g/Lの範囲でのスズとニッケルの合金比率を示している。2価のスズ濃度がこの範囲であれば合金比率は安定していることが分かった。

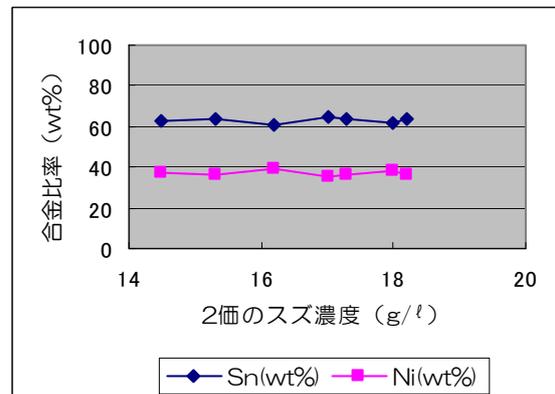
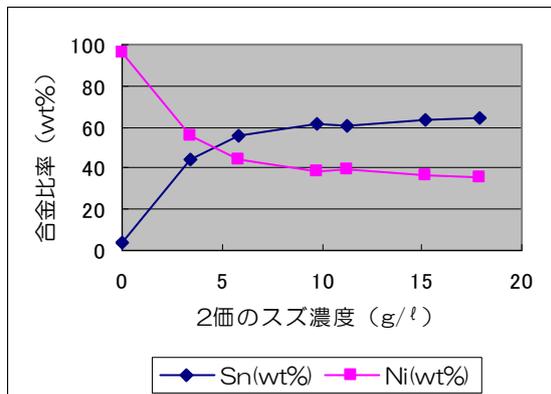


図2-1：2価のスズ濃度と合金比率1

図2-2：2価のスズ濃度と合金比率2

図3-1に2価のスズ濃度と膜厚の関係を示す。膜厚も合金比率と同様に、2価のスズ濃度が低くなると薄くなることが分かった。10g/Lを超えると目的とする膜厚が得

られた。また図3-2は2価のスズ濃度が約14~19g/Lの範囲での膜厚を示している。合金比率と同様、この範囲において膜厚は安定であることが分かった。

以上のことから、2価のスズ濃度を14~19g/Lの範囲で管理すればSn-Niめっきの膜厚および合金比率を安定にすることが可能であると考えられる。すなわち、スズ陽極を使用し、定期的なスズ成分、ニッケル成分の補給をすることで管理可能であると考えられる。

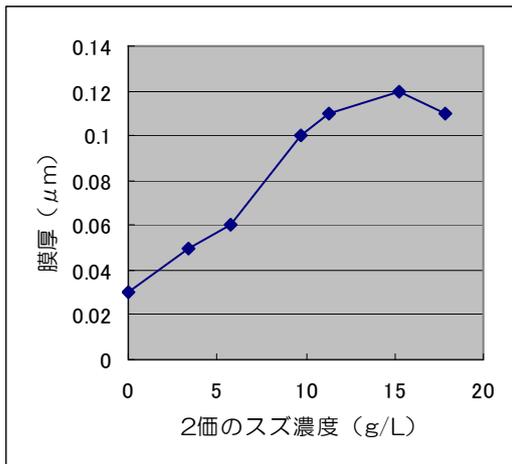


図3-1：2価のスズ濃度と膜厚1

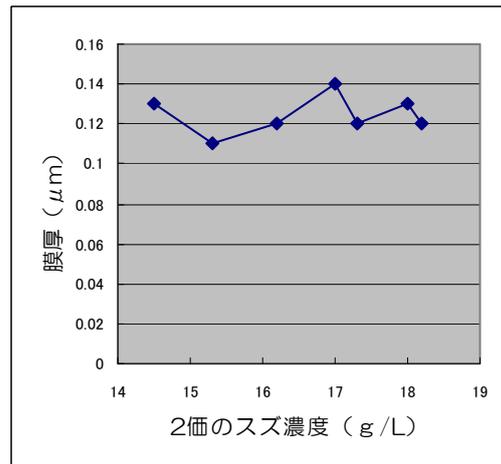


図3-2：2価のスズ濃度と膜厚2

## ②連続電解によるめっき皮膜への影響

### <研究方法>

幅10mm、厚さ0.1mmのばね用りん青銅条(ダミー材)に搬送速度2m/分で4Aの条件でめっきを行い、積算電流(電流値×時間:単位AH)250AHにめっき液のサンプリングを実施し、めっき皮膜の外観、合金比率の確認を行った。

### <結果及び考察>

めっき皮膜の外観及び合金比率については250AH時において新液と同様であった。

Sn-Niめっきに関してはめっき時の電流が小さく、本年度の研究では積算電流250AHというわずかな負荷しか与えられなかった。しかし、昨年においては100AHでもめっき皮膜の外観異常、合金比率の変動等が見られたことより、管理技術については把握できたと考える。

## 2-5 耐食性評価と信頼性評価

自動組み立てによる正式な実装性評価

### <評価項目及び方法>

初期接触抵抗値：大気リフロー260℃で3回実施後、0.1Nにおいて片側15芯についてn=3、合計45芯の測定をした。

挿抜耐久性：初期接触抵抗値を測定したサンプルについて、手挿抜を50回繰り返した後、同様に45芯の測定をした。

亜硫酸ガス試験後の接触抵抗値

：大気リフロー260℃で2回実施後、亜硫酸ガス濃度10ppm、温度40℃、湿度95%の雰囲気中に72時間曝露した後、同様に45芯の測定をした。

硫化水素ガス試験後の接触抵抗値

：大気リフロー260℃で3回実施後、硫化水素ガス濃度3ppm、温度40℃、湿度75%の雰囲気中に48時間曝露した後、同様に45芯の測定をした。

塩水噴霧試験後の接触抵抗値

：大気リフロー260℃で3回実施後、塩水濃度5%、温度35℃の雰囲気中に72時間曝露した後、同様に45芯の測定をした。

### <評価結果及び考察>

評価結果を表1にまとめた。初期接触抵抗値、挿抜耐久性、亜硫酸ガス試験後の接触抵抗値、硫化水素ガス試験後の接触抵抗値、塩水噴霧試験後の接触抵抗値ともに規格値の90mΩ以下という基準は満たした。初期接触抵抗値が29~34mΩであったのに対して、挿抜試験後の接触抵抗値の最大値は48mΩ、亜硫酸ガス試験後の接触抵抗値の最大値は46mΩ、硫化水素ガス試験後の接触抵抗値の最大値は45mΩ、塩水噴霧試験後の接触抵抗値については最大値は47mΩと若干上昇し、目標の40mΩを超えたが平均では40mΩ以下となった。

挿抜耐久性については本研究におけるめっきプロセスには封孔処理剤が使用されておら

ず、潤滑性がないことが原因と考えられる。量産を想定した場合、耐食性目的の封孔処理剤ではなく、潤滑性のみを目的とした処理を行う必要があると思われる。この処理により、耐食性が低下することは考えられず、接触抵抗値が不安定になることはないとする。また、亜硫酸ガス試験後及び塩水噴霧試験後の接触抵抗上昇については、当初は技術目標値として亜硫酸ガス 48 時間後の接触抵抗値を 40mΩ以下と設定していた。今回はより厳しい条件（72 時間）で評価したため、目標値の 40mΩは達成できなかったが、いずれの場合も規格値はクリアしており、評価としては OK であった。

項目	接触抵抗値 (mΩ)			評価 (90mΩ以下)
	最小	最大	平均	
初期接触抵抗値	29	34	32	OK
挿抜耐久性	25	48	32	OK
亜硫酸ガス試験後の接触抵抗値	27	46	35	OK
硫化水素ガス試験後の接触抵抗値	32	45	38	OK
塩水噴霧試験後の接触抵抗値	31	47	37	OK

表 1：パナソニック電工(株)様による評価結果

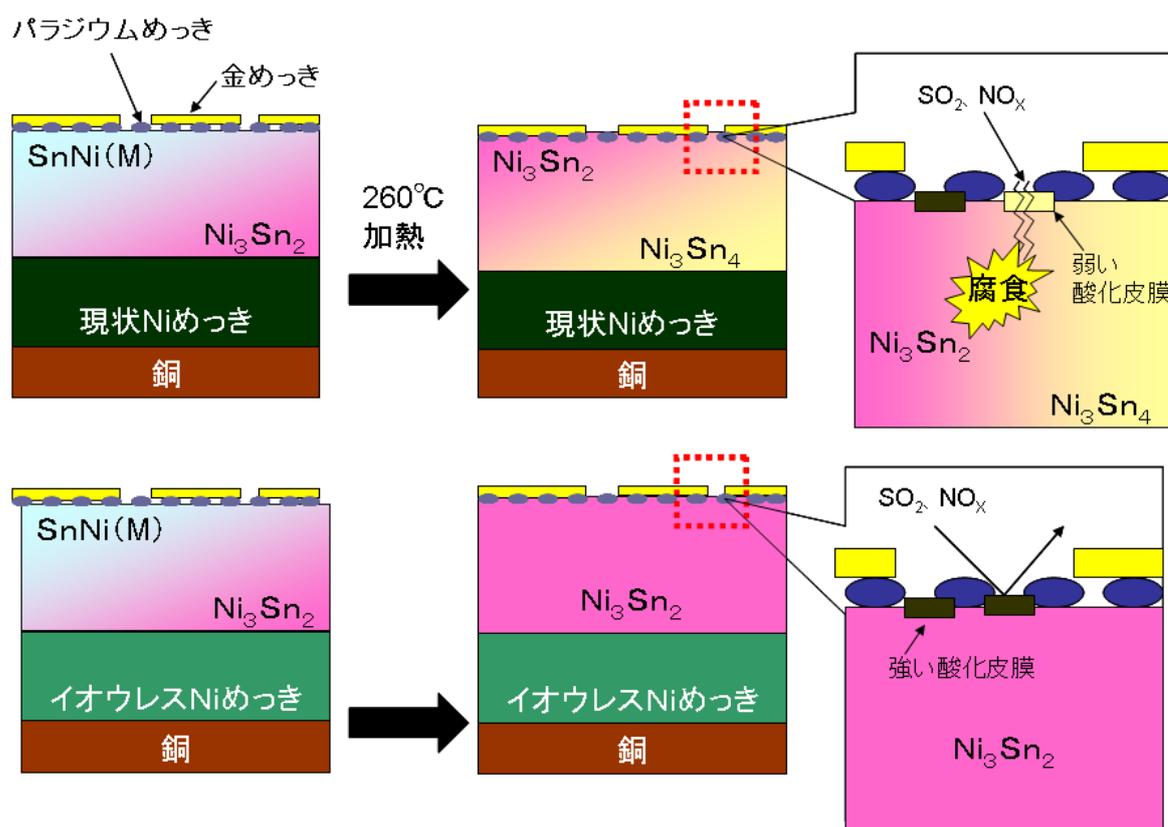
### 第3章 全体総括

#### ①耐食性向上のメカニズムについて

本研究のプロセスの防食機構を確立することができた。

平成 20 年度、21 年度の研究によって、Sn-Ni めっきが熱処理によってわずかであるが構造が変化していることが判明した。平成 22 年度においては下地ニッケルめっきおよび Sn-Ni めっきの熱処理前後の構造の変化に着目して XRD や TEM 分析等を実施し、メカニズム解明の大きな成果が得られた。

下地ニッケルにイオウを含むと Sn-Ni めっきは加熱により  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  構造が混在しやすくなり、金、パラジウム、ニッケルのピンホールにおいて腐食に対して弱い酸化皮膜を生成し、その部分を亜硫酸ガス試験では  $\text{SO}_2$ 、硝酸ばっ気試験では  $\text{NO}_x$  が攻撃し、腐食が発生すると考えられる。一方、イオウレスニッケルを下地めっきとした Sn-Ni めっきの加熱後の構造はほぼ純粋な  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  であり、ピンホール部分には腐食に対して強い酸化皮膜を形成し、優れた耐食性を示すと考えられる。やはり、イオウレスニッケルめっきと Sn-Ni めっきが本めっきプロセスにおいて非常に重要な役割を持つことが証明された。以下に従来技術と新技術の推定防食機構の模式図を示す。



## ②目標達成状況について

当初実施計画に掲げた『コネクタ単体で金めっき厚 0.1  $\mu\text{m}$  以下及び封孔処理なしでの耐亜硫酸ガス性 96h、耐硫化水素ガス性 96h、耐塩水噴霧性 48h』についてはいずれも目標達成できた。また、『コネクタ完成品で低接圧時 (0.1N) の亜硫酸ガス試験 48h 後の接触抵抗：40m $\Omega$ 以下 (規格値 90m $\Omega$ 以下)』についても 72h 後でもクリアでき目標達成できた。追加試験として『硫化水素ガス試験 48h 後の接触抵抗および塩水噴霧試験 72h 後の接触抵抗』についても 40m $\Omega$ 以下をクリアできた。

『めっき皮膜の多層化、合金化によるめっき皮膜構造の改質』については平成 20 年度、21 年度の研究によって以下の表のように最適なめっき仕様を確立することができた。

	処理条件			
	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	pH	温度 (°C)	めっき厚 ( $\mu\text{m}$ )
イオウレスニッケルめっき	15~20	3.5	50	1~5
スズニッケルめっき	0.5~5	8	50	0.1~0.2
パラジウムめっき	1	7	50	0.01~0.05
金-コバルト合金めっき	1	4	50	0.1 以上
その他：熱処理 260°C-5 分 Sn、Ni 合金比率 Sn60~65wt%、Ni40~35wt% モル濃度比 Sn:Ni=1.5:1 または 1:1 (標準使用条件 2:1)				

また、『特殊スルファミン酸ニッケルめっきプロセスの量産技術の開発』(イオウレスニッケルめっきプロセスの量産技術) 及び『スズ合金めっきプロセスの量産技術』(スズニッケルめっきプロセスの量産技術) については当初目的としていためっき液の更新時期は掴むことはできなかったが、めっき皮膜の安定化や、液の管理方法などのめっきの管理技術については確立できた。更新時期については量産における素材で量産時の速度での評価が必要であり、補完研究において実施していく予定である。

## ③事業化の見通しについて

まず、自社で新技術を使った部品の受注であるが、当初想定していた携帯電話の狭ピッチコネクタでの事業化については本研究期間中に携帯電話メーカーの見解として、必要とされる対象の金めっきの膜厚が薄くなり、コストメリットが出せない状況であり、事業化が困難である。また、他への展開についてはめっき依頼時にめっき厚の指定があり、そ

の規格が障壁となり、実現できていないのが現状である。平成 22 年度は展示会への出品、学会等での技術講演を通じて技術を広めていく活動を実施したが事業化につながるような成果は得られていない。また、同業者へのライセンス供与については、自社で事業化するよりもハードルが高く実現できていない。装置の改造ということがネックとなり、本研究開発における最も耐食性の良いめっき仕様に変更してもらうのは難しいのが現状である。耐食性の要求度によって最適なめっき仕様を検討し提案する必要がある。

一方で、東証一部上場のめっき資材サプライヤー様とロイヤリティ契約を締結できたことが成果であり、めっきプロセスとして市場で販売することから事業化へつながっていくことを期待する。