

平成27年度  
革新的ものづくり産業創出連携促進事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「コンタクトプローブ耐久性向上のための表面処理及び微小部品用小ロット  
めっきシステムの開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成28年11月

担当局 中部経済産業局  
補助事業者 公益財団法人名古屋産業振興公社

## 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

#### 1-3 成果概要

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

### 第2章 本論

### 最終章 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

現在、家電、自動車部品に使われている電子機器には多くの半導体、半導体基板が使用されているが、その製造過程において基板の良否を検査する為の検査機器には半導体用ソケットに使用される非常に多くのコンタクトプローブが使用されている。しかし、検査機器の使用回数が増えるにつれ、測定用電気接点であるプローブピンの基板と接触する部分に、基板に使われている錫ベースのハンダ(※以降、“錫”と表記)が転写し、めっき表面に錫が拡散し通電性に悪影響を与える金属間化合物を生じることや、めっき表面に転写した錫が酸化することで通電性が悪化し、検査機器としての性能を著しく劣化させる問題を抱えている。プローブピンは多いもので1ユニットあたり 5000 ピン程度が使用されているが、前記性能劣化の問題から一定の使用頻度でプローブピンのクリーニングやメンテナンスが必要であり、メンテナンスでは対応できない場合はユニット単位でプローブピンを交換している。しかしながら、プローブピンは非常に高価であり一度のユニットの交換で数百万円の費用が必要なこともある。また、プローブピンの交換作業は非常に手間がかかる作業である。このようにメンテナンスや交換作業は半導体検査工程のラインを停止させて行う作業でありこれらが半導体の製造コストを大きく押し上げる要因となっている。これらの問題解決の為プローブピンの長寿命化が望まれている。

#### (2) 研究目標

##### 【1】金めっきへの異種金属トップコートによる錫転写防止技術の開発

###### 【1-1】トップコート金属の探索

目標値：ハンダ濡れ性のゼロクロスタイム(T0)が金めっきの 2 倍以上で、接触抵抗が従来の金めっき品に比較し 5 倍以下である金属を4種類絞り込む。

###### 【1-2】トップコート金属の決定とトップコート被膜の評価

目標値：【1-1】の 4 種類の中から、耐食性(硫化試験等)、連続接触電気特性試験(荷重をかけながら連続的に接触抵抗の変化を測定。※以下、「連続接触電気特性試験」と表記)、従来の金めっき品より 30%以上優れている金属を 2 種類以上選定。

###### 【1-3】製品評価

目標値：コンタクトプローブとしての寿命が従来の金めっき品に比べ 40%以上向上すること。

##### 【2】光沢銀合金めっきによる接点信頼性向上化技術の開発

## 【2-1】銀合金めっき浴の開発

目標値:めっき条件:電流密度 0.05~0.5A/dm<sup>2</sup> で光沢銀合金めっきが可能であること(速度 0.5A/dm<sup>2</sup> において 0.25 μm/分以上)

## 【2-2】めっき被膜性能評価

目標値:a. 硬度:硬質銀と同等 b. ハンダ濡れ性:光沢銀めっきと同等以下  
c. 耐食性(硫化試験等):耐硫化性が(H<sub>2</sub>S ガス試験)光沢銀の 30%以上向上、d. 連続接触電気特性試験:抵抗値上昇率が光沢銀めっきと比較し同等

## 【2-3】製品評価

目標値:コンタクトプローブとしての寿命が従来の金めっき品に比べ 40%以上向上

## 【3】金-PTFE 微粒子複合めっきによる錫転写防止技術の開発

### 【3-1】金めっき浴用 PTFE 微粒子分散剤及びめっき方法の開発

目標値:分散剤:市販の硬質金めっき液に PTFE 微粒子が凝集沈殿することなく均一に分散し、市販のめっき液に悪影響が無いこと。

めっき条件:電流密度 0.05~0.3A/d m<sup>2</sup>でめっきが可能であること

### 【3-2】被膜性能評価

目標値:a. 硬度:硬質金めっきと同等  
b. ハンダ濡れ性:硬質金めっきと比較しゼロクロスタイム(T<sub>0</sub>)が 2 倍以上  
c. 耐食性(硫化試験等):硬質金めっきと同等  
d. 連続接触電気特性試験:抵抗値上昇率が硬質金めっきの 40%以上改善

### 【3-3】製品評価

目標値:コンタクトプローブとしての寿命が従来の金めっき品に比べ 40%以上向上

## 【4】超音波とバイブレーターを利用した微小部品用小ロットめっき装置の開発

### 【4-1】ビーカーワークによる基本処理条件の確立

目標値:処理条件が量産装置に簡単に取り入れられる条件であること。

### 【4-2】めっき試作装置の設計及び製作

目標値:微小部品(容量で 5~30ml 程度)を、ダミー無しで洗浄から乾燥まで一貫してできるめっき試作装置の設計・製作。

### 【4-3】各種めっきの製品評価と装置の性能評価

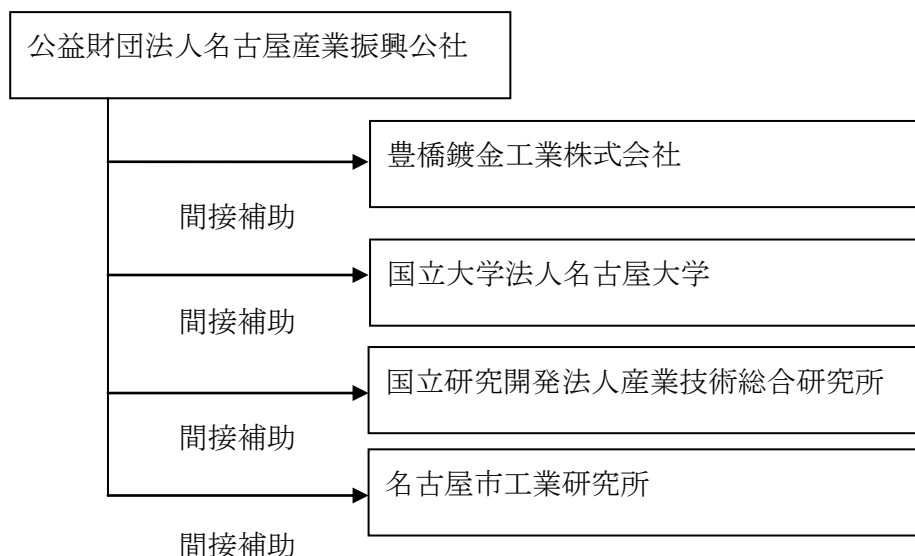
目標値:【1】~【3】の目標値のめっきができること

装置性能:一般的なバルルめっき(ワーク+ダミー)と比較し、膜厚分布 10%以上改善、めっき電流

50%以上低減されていること。

## 1-2 研究体制

### (1) 研究組織・管理体制



### (2) 研究者氏名

#### 【事業管理機関】

##### ① 公益財団法人名古屋産業振興公社

氏名	所属・役職
黒部 文仁	研究推進部 部長
秋葉 武志	研究推進部 研究開発支援課 課長
荒井 優佳	研究推進部 研究開発支援課 主事
古屋敷 結	研究推進部 研究開発支援課 主事

#### 【間接補助事業者】

##### ① 豊橋鍍金工業株式会社

氏名	所属・役職	研究項目
高木 幹晴	代表取締役社長(開発 G リーダー兼任)	[1][2][3][4]
鈴木 督久	技術部 グループリーダー	[1][2][3][4]
藤本 剛史	技術部 製造管理 G	[1][2][3][4]
伊藤 幸	技術部 開発 G	[1][2][3][4]
松下 尚史	技術部 開発 G	[1][2][3][4]
安間 晴穂	技術部 開発 G	[1][2][3][4]
鈴木 智博	技術部 開発 G	[1][2][3][4]

##### ② 国立大学法人名古屋大学

氏名	所属・役職	研究項目
市野 良一	エコトピア科学研究所・教授	[1][2][3][4]

佐々木 勝寛	工学研究科 准教授	[1][2][3][4]
--------	-----------	--------------

③ 国立研究開発法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	研究項目
木原 秀元	機能化学研究部門 スマート材料グループ長	[3]
松澤 洋子	機能化学研究部門 スマート材料グループ	[3]

④ 名古屋市工業研究所

氏名	所属・役職	研究項目
松本 宏紀	材料技術部 金属・表面技術研究室 研究員	[1][2][3][4]
加藤 雅章	材料技術部 金属・表面技術研究室 研究員	[1][2][3][4]

(2) アドバイザー

- ・株式会社デンソー ……………品質助言、解析助言
- ・山一電機株式会社 ……………品質助言、開発助言、解析助言、製品評価
- ・株式会社マツダ ……………品質助言
- ・一般社団法人表面技術協会中部支部 ……………技術助言、解析助言
- ・国立研究開発法人産業技術総合研究所 …………… 技術助言、解析助言

1-3 成果概要

【1】金めっきへの異種金属トップコートによる錫転写防止技術の開発

【1-1】トップコート金属の探索

トップコート用金属を7種類選定した。……………達成率:100%

【1-2】トップコート金属の決定とトップコート被膜の評価

トップコート金属を2種類 (Ir, Ru) 決定し、被膜の解析、評価を行い、錫との拡散がないことを確認……………達成率:100%

※【1-2】、【1-3】では、開発の合理化のために、評価試料を製品用のプローブピンを使用することで、重複する評価を一本化した。

【1-3】製品評価

製品として使用可能なプローブピンに Au めっき+トップコート及び Cr<sub>3</sub> を追加)を行い、プローブにめっきを施し、川下産業アドバイザーにて加速試験を行ったが、結果は Au 単体より悪くトップコートとしては使えないという結論になった。これにより、開発の根本的な方向性であった「Sn 付着によるプローブの接触抵抗劣化の原因が単純に Sn と Au の拡散によるもの」ではないことが判明し、現在の研究の方向性では事業化は非常に困難であると判断し本研究を一旦中断。成果があ

がり事業化に近い【2】光沢銀合金めっきによる接点信頼性向上化技術の開発、【3】金-PTFE 微粒子複合めっきによる錫転写防止技術の開発、【4】超音波とバイブレーターを利用した微小部品用小ロットめっき装置の開発」に注力して進めることとした。

## 【2】光沢銀合金めっきによる接点信頼性向上化技術の開発

### 【2-1】銀合金めっき浴の開発

当初光沢化が非常に困難であり一旦開発を中止した。その後、市販前のサンプル品で酸性浴にて光沢外観が得られる合金めっき液を手に入れたが、めっき及び耐食性テストを行ってみると、液の安定性、耐食性が非常に悪く、実用に耐えないことが確認された。しかしながら、めっき被膜としては光沢外観、合金比率:Ag85%、Sn15%、硬度:230Hvと目的を満足する部分も多いため、問題である耐食性と液の安定性を改善すれば十分使用に耐えると判断し、本テーマではそれを改善する、めっき後の後処理工程を開発することに方向転換した。現在は H<sub>2</sub>S ガス試験により、耐硫化性が光沢銀の 30%以上向上していることを確認している。……………なお本めっき被膜には特殊な変色防止を開発する必要がある事や、PCT、恒温高湿試験などでの確認が終了していないので達成率:50%とするが、現状でほぼ改善のめどが立っていて 2017 年 5 月までには事業化できる予定。なお、【2-2】めっき被膜性能評価、【2-3】製品評価については、めっき液の対策ができ次第行う予定である。

## 【3】金-PTFE 微粒子複合めっきによる錫転写防止技術の開発

### 【3-1】金めっき浴用 PTFE 微粒子分散剤及びめっき方法の開発

産総研と共にめっき液に PTFE 微粒子を分散させる方法について開発、めっき方法については当社で開発したが、一般的な Au めっきと同等な作業条件で Au 被膜に PTFE 微粒子を複合化させることに成功し更に Ag にも分散可能なことを確認したが、その後新たに得意先から試作依頼が発生し、Ag について試作を行っている際にめっき被膜中への PTFE の取り込みが非常に不安定なことが判明した。そのため現在、取り込みが不安定になる原因を究明し、PTFE が安定しめっき被膜に取り込まれるようなめっきプロセスに改善中……………達成率:80%

### 【3-2】被膜性能評価

川下産業アドバイザーにてプローブピンにめっきしたもので耐久性試験を行ったが、動的接触抵抗、摩擦係数共に 40%向上した。……………達成率:100% (但し、上記の理由で今後も継続した研究が必要である。)

### 【3-3】製品評価

本事業で開発した装置を使用してめっきしたサンプルに対し、H<sub>2</sub>S ガス耐食性試験、はんだ濡

れ試験等の被膜試験、錫転写による接触抵抗低下に対する耐久性テストを川下産業と共同で行っているが、前記のように PTFE の取り込みが安定していないので、プロセス改善後に再評価する必要がある。…………… 達成率 30%

#### 【4】超音波とバイブレーターを利用した微小部品用小ロットめっき装置の開発

##### 【4-1】ビーカーワークによる基本処理条件の確立

量産装置に簡単に取り入れられる処理条件を確立……………達成率:100%

##### 【4-2】めっき試作装置の設計及び製作

容量で 0.1(目標値は 5ml)~30ml 程度を、ダミー無しで洗浄から乾燥まで一貫してできるめっき試作装置の設計・製作は完了した。……………達成率:100%

特に、ダミーなしでのめっき最小容量が当初無理だと思っていた 0.1ml まで可能になった事は試作の領域も大きく広がり非常に大きな成果と考えている。

##### 【4-3】各種めっきの製品評価と装置の性能評価

代表して Auめっきで性能評価を行ったが全てのめっき種類が処理可能になり、装置性能も下記のように非常に大きな成果を得られた。

###### <装置の性能評価>

・めっき膜厚分布改善効果:46.5%(目標値:10%以上)……………達成率:100%

・めっき電気量:94%削減(目標値:50%以上)……………達成率:100%

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

豊橋鍍金工業株式会社

〒441-8011 愛知県豊橋市菰口町3-17

電話:0532-31-6217(代表) ファックス:0532-32-5182

代表取締役社長 高木幹晴 e-mail:m.takagi@toyohashiplating.co.jp



## 第2章 本論

### 【1】金めっきへの異種金属トップコートによる錫転写防止技術の開発

#### 【1-1】トップコート金属の探索

銀(Ag)、Pt(白金)、In(インジウム)、Pd(パラジウム)、Pd-Co(パラジウム-コバルト合金)Ir(イリジウム)、Ru(ルテニウム)の7種類の金属を選択した。

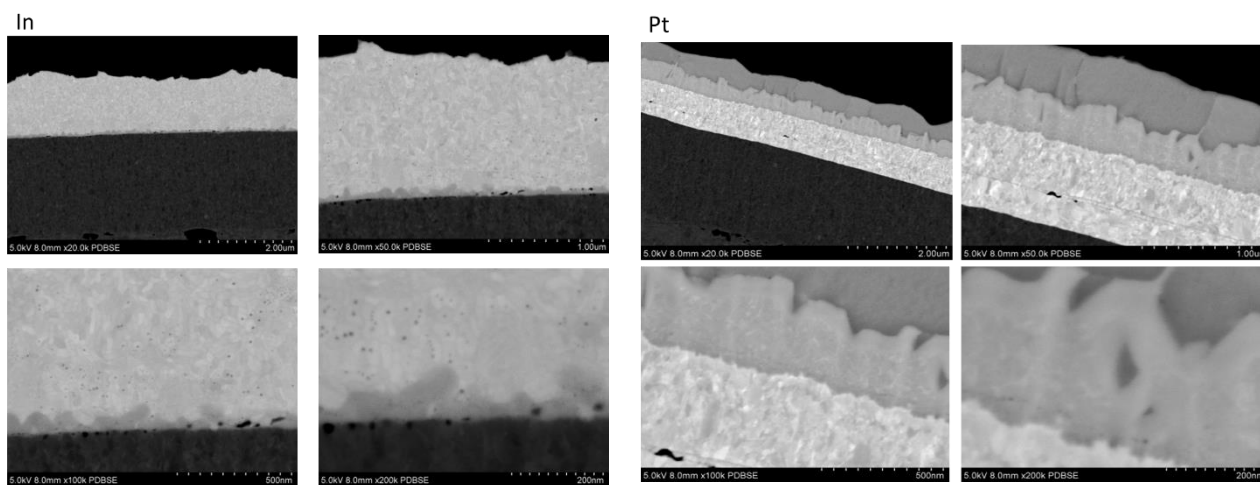
<はんだ濡れ性結果>

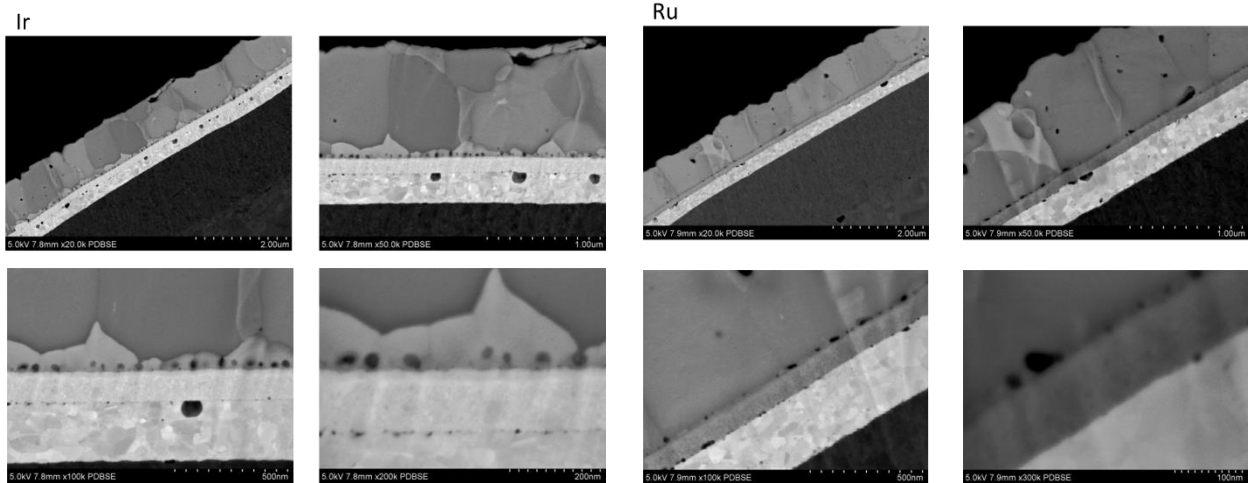
試験機:タルチンケスター社製 試験条件[ 温度:245℃ 浸漬速度:2mm/sec 浸漬深さ:2mm、  
浸漬時間:10sec

METAL	Au	Ag	In	Pt	Pd	Pd-Co	Ir	Ru
濡れ時間 (T0 (sec))	1.240	0.556	6.000	9.950	1.100	1.750	10.000	10.000
T1 (sec)	1.816	1.928	2.383	0.000	6.015	0.959	0.000	0.000
T2 (sec)	3.056	2.484	8.383	9.950	7.115	2.709	10.000	10.000
最大濡れ力 Fmax (mN)	0.598	0.686	0.333	-0.330	0.372	0.343	-0.760	-0.860
Fend (mN)	0.560	0.650	0.330	-0.330	0.370	0.340	-0.760	-0.860
濡れ安定性 (Sb)	0.937	0.948	0.991	1.000	0.995	0.991	1.000	1.000

<拡散評価>

錫と拡散し難い金属の選択





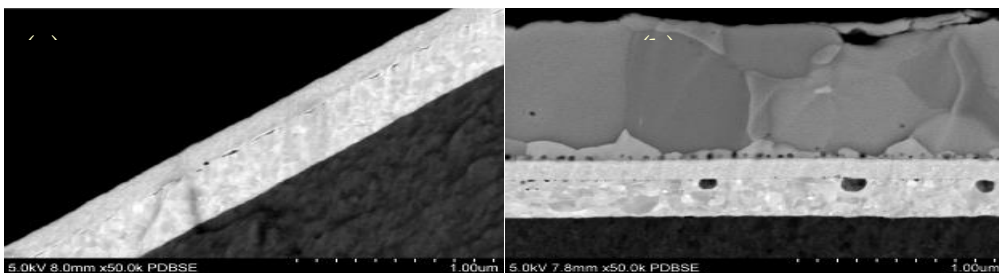
### 【1-2】トップコート金属の決定とトップコート被膜の評価

Ir(イリジウム)、Ru(ルテニウム)の2種類に決定し、そのめっき被膜について評価を行い錫との拡散が非常に少ないことを確認した。

市工研では、走査型電子顕微鏡によりトップコートと錫の拡散を評価した。

#### 【イリジウム Ir】

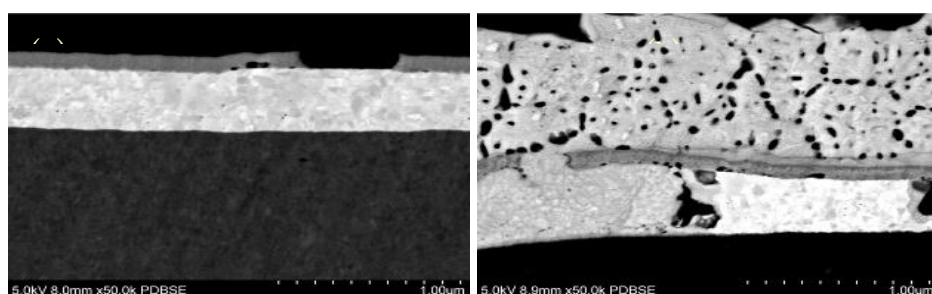
下図はイリジウムめっきをトップコートとしためっき皮膜の断面構造で、(a)はめっきしたまま、(b)はその上にさらに錫めっき処理  $1\mu\text{m}$  したものを熱処理した後の断面構造である。(a)からイリジウムめっきは  $0.15\mu\text{m}$  の膜厚で均一に処理されている。金めっきとの界面に空隙が確認できる。金めっきとの密着性にやや劣る可能性がある。皮膜自体は空隙のない比較的緻密なめっき皮膜が形成されている。熱処理後の(b)では、イリジウムめっき層の残存が明瞭に観察された。ただし、錫めっき界面においてイリジウムと錫との合金と推定される層が形成されており、錫めっきの結晶粒界に沿って成長する傾向がみられた。イリジウムめっき層は錫とは界面において合金層を形成するが、その割合は小さい。また金の錫めっきへの拡散は確認されないこと、イリジウムめっきがほぼ元の膜厚のまま残存していることから、ピンホールのない緻密なめっき皮膜が形成していると考えられ、錫転写防止膜としての機能を有しているといえる。



(a)めっき後、(b)錫めっきを転写した資料を熱処理

### 【ルテニウム Ru】

下図はルテニウムめっきをトップコートとしためっき皮膜の断面構造で、(a)はめっきしたまま、(b)はその上にさらに錫めっき処理 1 $\mu\text{m}$  したものを熱処理した後の断面構造である。(a)からルテニウムめっきは 0.1 $\mu\text{m}$  の膜厚で均一に処理されている。金めっきとの界面に空隙が確認できる。また皮膜自体に欠損やピンホールが多数確認される。熱処理後の(b)では、ルテニウムめっき層の残存が明瞭に観察された。膜厚の変化が見られないことから、ルテニウムが錫や金と合金化した形跡はなく、バリア層として機能すると考えられる。しかし、観察した皮膜には欠損・ピンホールがあり、そこから金と錫が相互拡散し、合金化している様相が観察された。その様相はトップコートに類似しており、金と錫が直接接触し、熱拡散した状態に近いと推測される。従ってこの場合の合金層はトップコートの欠陥を通じて金錫が直接相互拡散したことによって生じたものと推測される。ルテニウム自体はバリア層として機能すると推測されるため、皮膜の品質を向上させれば錫転写防止機能が発揮できるものと推測される。



名古屋大学では次のトップコート試料につき錫の拡散について観察・解析を行った。下表1にあるように基板金属である真鍮上に、Ni を 2 $\mu\text{m}$ 、Au を 0.3 $\mu\text{m}$  めっきした後、トップコート金属を 0.1 $\mu\text{m}$ 、Sn を 1.0 $\mu\text{m}$  めっきした構造となっている。これらの試料を 150 $^{\circ}\text{C}$ 、3hr、大気中で熱処理した後、XTEM 観察を行った。

Sn 層	トップコート層	Au 層	Ni 層	基板材料
1.0 $\mu\text{m}$	Ru 0.1 $\mu\text{m}$	0.3 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	真鍮
1.0 $\mu\text{m}$	Pt 0.1 $\mu\text{m}$	0.3 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	真鍮
1.0 $\mu\text{m}$	Co-Pd 0.1 $\mu\text{m}$	0.3 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	真鍮

<金属へのハンダ(錫)転写により生成される金属間化合物の調査>

トップコート金属に Ru、Pt、Co-Pd を用いそれぞれの断面構造解析を行った。

図1にトップコート金属が Ru の場合の XTEM 像と各層から得られた制限視野電子線回折パターン(SADP)を示す。図 1 上側が表面側で、最上部の白いコントラストの部分は、表面を保護するために断面试料作製時に

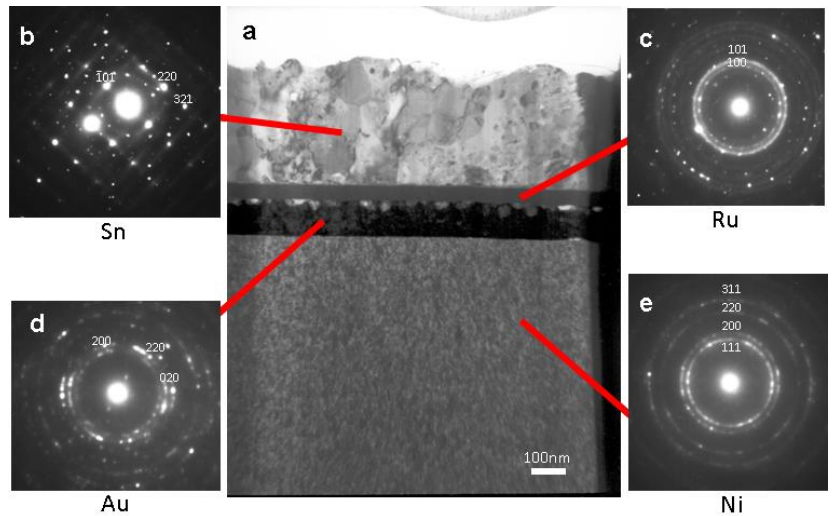


図1 Ruトップコート試料の(a)XTEM像と(b), (c), (d), (e)各層のSADP

塗布した C である。C 層の下から図中の(b), (c), (e), (d)の SADP に示されるように、Sn, Ru, Au, Ni 層と同定された。SADP 中の指数は、デバイ・シェラーリングあるいは回折スポットの面指数である。Sn 層、Ru 層、Au 層の厚さは、それぞれ約 600nm、80nm、150nm と、めっき時に推定された厚さより薄くなっていた。これは、コンタクトピンの形状に由来する場所によるばらつきのためと思われる。Sn 層は 200~300nm 粒径の結晶層であった。一方 Ru 層の SADP は、(c)に示されるように鮮明なデバイ・シェラーリングを示し、非常に微細な結晶粒の集合体となっていた。Au 層は、50nm 程度の結晶粒から構成され、Ni 層は Ru 層と同様な微細粒と、数 10nm サイズの結晶粒が混在した層となっていた。各層間には金属間化合物は形成されておらず、Ru 層と Au 層の間にそってボイドが多数形成されていた。

図 2 にトップコート金属が Pt の場合の XTEM 像と、各層から得られた SADP を示す。図 2a の XTEM 像の上側が表面側である。図中右側に試料最上層まで残こした領域が観察される。最上層の黒いコントラストは、集束イオンビーム加工中に蒸着した W 層であり、その下の白いコントラストの部分が、加工前に表面に塗布した C 層であ

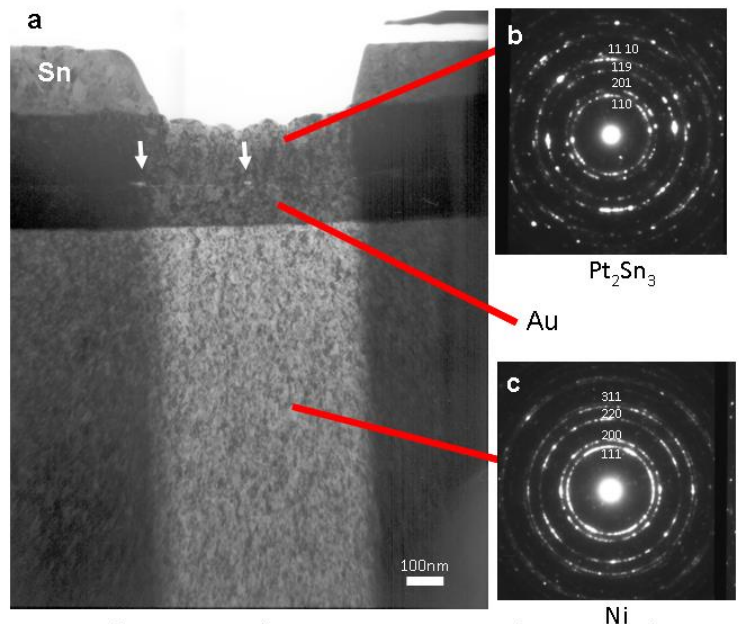


図2 トップコート金属がPtの場合の(a)XTEM像と(b), (c)各層のSADP



る。その下に SADP は示していないが Sn 層がみられる。Pt や Au のような重い元素が含まれる層は明瞭なコントラストを得るためにより薄い試料を作製する必要があるため、図 2a 中央部のように Sn 層を完全に取り除き、トップコート層以下をより薄膜化した。トップコート層中には図 2b の SADP に示すように  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$  層が観察され Pt は観察されなかった。SADP を示していないがその下に Au 層、最下層に図 2c に SADP を示した Ni 層が観察された。 $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$  層と Au 層の粒サイズはどちらも 20~30nm で Ru コート試料の Au 層よりも粒サイズが小さかった。 $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$  層の SADP (図 2b) にデバイ・シェラーリングが見られないことから nm サイズの微細粒は存在しないことが分かる。一方、Ni 層の SADP (図 2c) には、回折スポットとデバイ・シェラーリングが見られるため、Ru コート試料と同様な微細粒と数 10nm サイズの結晶粒が混在した層となっていることが分かる。また、 $\text{Pt}_2\text{Sn}_3/\text{Au}$  層界面に白矢印で示すように、明るい輝点のコントラストを示すボイドが点在していた。各層の厚さは、Pt 層由来と思われる  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$  層と Au 層の厚さはそれぞれ 300nm であり、Au 層はめっき時の厚さと変わらないが、Pt 層はめっき時の 100nm から  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$  へ変化することにより 3 倍の厚さになっていた。それに対し Sn 層は 300nm と、場所によるばらつきを考慮してもめっき時の 1.0 $\mu\text{m}$  に比べ厚さを大きく減らしていた。

図 3 にトップコート金属が Co-Pd 合金の場合の XTEM 像と、各層から得られた SADP を示す。図 3a の右上部側の白いコントラスト部分は、トップコート層をより薄片化するために取り除いた部分で、真空の領域である。図 3b の SADP に示

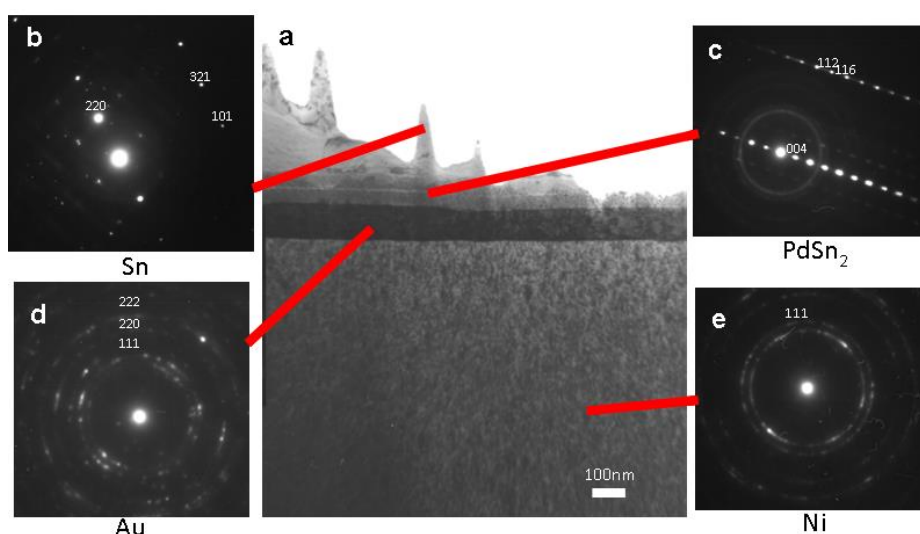


図3 トップコート金属がCo-Pd合金の場合の(a)XTEM像と(b), (c), (d), (e)各層のSADP

されるように最上層は Sn である。Sn は集束イオンビーム加工時に取り除いたため、図左側から、所々に針状の突起を持ち徐々に厚さを減らし、図中部ではほぼ消失している。削り取らない場合の Sn 層の厚さは 500nm で、Ru トップコート試料と同程度であった。トップコート層に相当する部分には、図 3c の SADP に示すように  $\text{PdSn}_2$  相が見出され、比較的きれいな単結晶のパターンが得られたことから、SADP に用いた制限視野絞のサイズ 150nm より十分大きなサイズの結晶が存在すると考えられる。 $\text{PdSn}_2$  層の下には Au 層が存在し、さらに下には Ni 層が

存在した。Au 層の結晶粒は 20~30nm と Pt トップコート試料とほぼ同じだった。Ni 層は、他の試料と同様に回折スポットとデバイ・シェラーリングが見られ、微細粒と数 10nm サイズの結晶粒が混在した層であると考えられる。

< 金属へのハンダ(錫)転写により生成される金属間化合物の調査 >

トップコート金属に Ru、Pt、Co-Pd を用い、トップコート金属と Sn あるいは他の層との反応性について、XTEM 観察を行い、その結果をもとに状態図を用いて解析した。

トップコート材が Ru の場合、Ru 相と Au 層の間には金属間化合物が形成していなかった。Pt の場合には Pt-Sn の金属間化合物が、Co-Pd の場合には Pd-Sn の金属間化合物の形成が確認された。

Ru トップコート層試料に関しては、熱処理後もほぼめっき直後の状態を維持していると考えられる。Ru と Sn は常温でも  $Ru_3Sn_7$  や  $Ru_2Sn_3$  を形成すると報告されているが、Ru の融点は  $2334^{\circ}C$  と非常に高いため拡散が進まず、反応層が形成されないものと考えられる。また、Au と Ru は常温ではほとんど固溶度を持たないと考えられるので、Au/Ru 界面のボイドは相互拡散によるカーケンダルボイドとは考えにくく、めっき時に形成されたのではないかと考えられる。Ru トップコート層を検討するには Au 上へのめっき条件の更なる検討が必要と考えられる。

Pt トップコート層試料においては、Pt 層は存在せず  $Pt_2Sn_3$  相が観察された。このことから、Pt は、安定トップコート層材料としては不適切であることが分かった。Pt は図 4 の状態図に示すように Sn と  $PtSn_4$ 、 $PtSn_2$ 、 $Pt_2Sn_3$ 、 $PtSn$ 、 $Pt_3Sn$  という 5 種類の金属間化合物を形成することが知られている。もし、Pt が Sn 中へ拡散していくとすると、まず

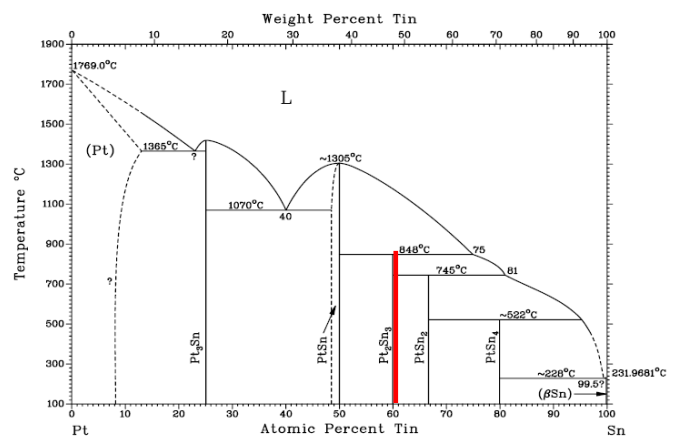


図4 Pt-Sn系状態図[1]。赤線が形成された $Pt_2Sn_3$ 相を示す。

Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>相が形成されると考えられるが、それよりも Pt 組成の大きい  $Pt_2Sn_3$  が形成されている。相形成に関して、平衡論的議論ではすべては予測できないことが分かる。また、Pt は下層の Au と全率固溶体を形成する。このため相互拡散をすることが考えられる。Au/Pt 界面に存在するボイドは、Au と Pt の相互拡散によるカーケンダルボイドであると考えられる。Pt 側へ拡散した Au は  $Pt_2Sn_3$  相にも含まれていると考えられる。これは、昨年度の名古屋市工業試験所による SEM-EDS 測定結果からも示唆される。Au の存在が  $Pt_2Sn_3$  相の形成を促した可能性も考えられる。

Pd-Co トップコート層試料においては、Pd と Au は全率固溶体を形成する。しかし、Co と Au は常温においてほとんど固溶度を持たない。このため、Pd は、Au 側へも Sn 側へも拡散すると考えられるが、Co は Sn 側へしか拡散できない。Pd-Co 層が存在した領域では PdSn<sub>2</sub> が形成されていた。Pd は図 5 の状態図に示すように PdSn<sub>4</sub>、PdSn<sub>3</sub>、PdSn<sub>2</sub>、PdSn、Pd<sub>2</sub>Sn、Pd<sub>3</sub>Sn などの金属間化合物を形成する。Pt の場合と同様に、Sn 中へ Pd が拡散した場合に最初に形成される PdSn<sub>4</sub> よりも Pd 組成の大きい PdSn<sub>2</sub> 相が形成されていた。一方、Co が Sn 中へ拡散したと考えると、最初に形成される相は、図 6 の Co-Sn 系状態図から予測すると CoSn<sub>2</sub> 相である。Pd 相も Co 相も観察されていないので、どちらも Sn と金属間化合物を形成していると考えられる。図 7a に示す PdSn<sub>2</sub> 相の(100)面の赤枠で示すユニットは、図 7b の CoSn<sub>2</sub> 相の(001)面と非常に類似した構造を持ち、格子定数も PdSn<sub>2</sub> 相の a=0.6490nm に対し、CoSn<sub>2</sub> 相の a=0.6375nm と非常に近い。おそらく、先に形成した CoSn<sub>2</sub> が核となり、CoSn<sub>2</sub>(001)面より PdSn<sub>2</sub> が核形成したため、最も形成しやすい PdSn<sub>4</sub> よりも優先的に形成されたのではないかと考えられる。Pd-Co 層もほぼ全量が Sn と金属間化合物を形成しており、安定なトップコート層としては不適切であることが分かる。

上記のように、熱処理後に形成される相について状態図を用いて平衡論的に説明できるかを議論したが、Pt および Pd-Co において平衡論以外の機構を用いないと説明できない相形成が観察された。Sn の融点以下における他の金属との状態図の研究はほとんどなく、高温状態図とは異なった様相を示すのではないかと議論がある。このようなことから低温における状態図研究が望まれる。

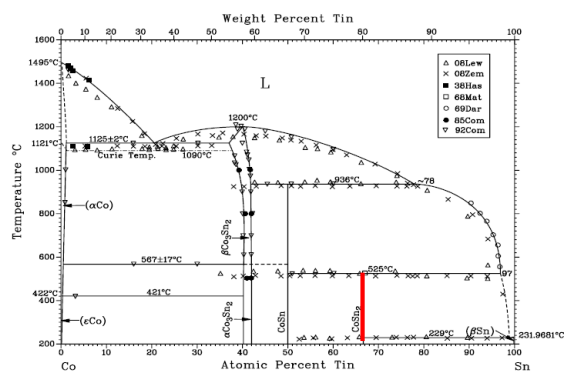
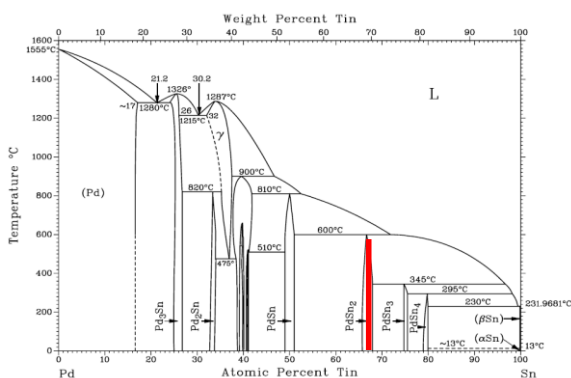


図5 Pd-Sn系状態図[1]。赤線が形成されたPdSn<sub>2</sub>相を示す。 図6 Po-Sn系状態図[1]。赤線が形成されたPoSn<sub>2</sub>相を示す。

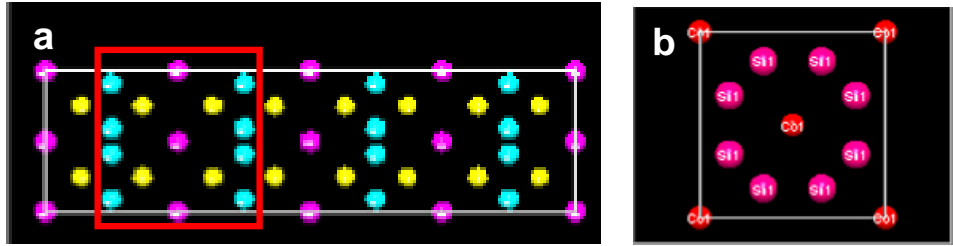


図7 (a)PdSn<sub>2</sub>構造の[100]投影とCoSn<sub>2</sub>構造の[001]投影の模式図[2]。  
 (a)中赤枠の構造がCoSn<sub>2</sub>構造 [001]投影と類似した構造をしている。

#### 参考文献

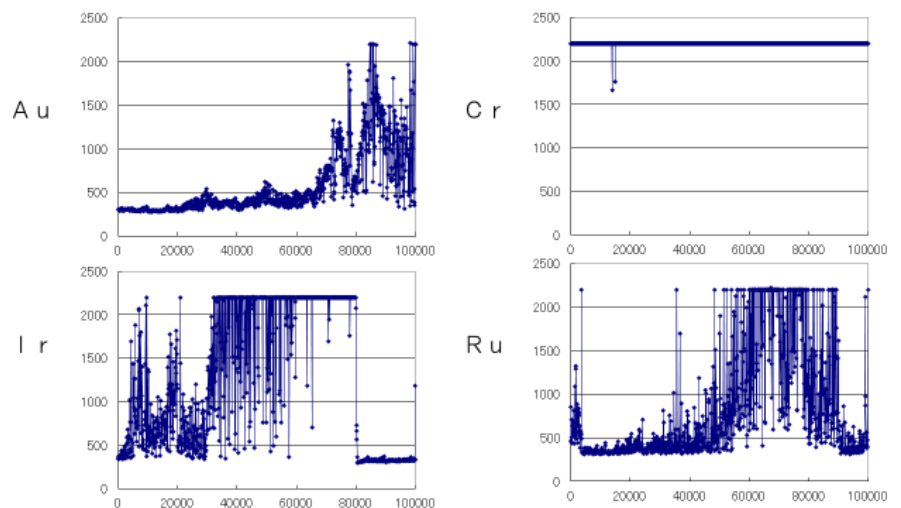
- [1] T. B. Massalski (Eds), Binary alloy phase diagrams, American Society of Metals, Metals Park, Ohio, USA) 1986.
- [2] P. Villars, K. Cenzual, J. Daams, F. Hulliger, T. Massalski, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince, M. Berndt, K. Branderburg, H. Putz, S. Iwata, Pauling File Binaries Edition Ver. 1.0 Release 2002/1, (ASM International, USA) 2002

#### 【1-3】製品評価

製品として使用可能なプローブピンに Au めっき+トップコート(Ir, Ru 及び Cr<sub>3</sub> を追加)を行い、川下産業アドバイザーにより耐久性試(錫プレートスパイクテスト)を行ったが、Au 単体より悪い結果となった。これらの結果により、「Sn 付着によるプローブの接触抵抗劣化の原因が Sn と Au の拡散によるもの」ではないことが判明したため、現状のままでは事業化は非常に困難であると判断し、成果があがり事業化に近い「【3】金-PTFE 微粒子複合めっきによる錫転写防止技術の開発、【4】超音波とバイブレーターを利用した微小部品用小ロットめっき装置の開発」に注力して進めることとした。※錫プレートスパイクテスト:コンタクトプローブを錫板に定荷重で 10 万回押しつけその接触抵抗値の上昇を観察する耐久性テスト。

#### <耐久性試験結果>

耐久試験では既存のめっきである金めっきが最もよい結果となってしまった。3 価クロムについては初期値より抵抗値が高く非常に悪い結果となった。





イリジウム、ルテニウムに関しては抵抗値の上昇も早く不安定であった。しかしながら抵抗値の初期値は金と遜色がなく、金が錫と拡散し合金層が生成されるに比べ、イリジウム、ルテニウムは錫との拡散はなかった。これらのことから抵抗値上昇の原因は、トップコート金属と錫の拡散ではなくトップコート表面に錫が物理的に付着し酸化したためと考えられる。この結果から考えると、金は錫と拡散して表面に合金層をつくることで、錫単独の酸化を防ぎ接触抵抗の上昇を防いでいるのに対し、イリジウム、ルテニウムは錫と拡散しないために錫単体の特性で抵抗値が上昇したと思われる。

#### <耐久性試験後の試料観察・解析評価>

名古屋市工業研究所では、川下産業アドバイザーで行われたプローブピンの耐久性試験に使用したプローブの錫との接触面の状態を観察・解析し評価した。

接触抵抗での評価は、“トップコートなし”のものが最も接触抵抗が低く安定であるとの結果であったが、Ir、Ru と比べて大きな差ではなかった。比較的硬質で金よりも抵抗の高い金属をトップコートに施しており、多少の接触抵抗の増加は想定内である。ただし、クロムについては測定開始から接触抵抗が高すぎて測定のレンジに入っていなかった。この原因は今回用いたクロムめっきが 3 価クロムめっき浴のもので、得られる皮膜が鉄との高合金であること、構造がアモルファスであること、酸化皮膜(15nm)が厚いことに起因する。今回の用途に合わず、従来の 6 価クロムめっきで評価する方が良いと考えられる。図 1 はトップコート無し試料のスパイクテスト後のコンタクトプローブ表面(全体)で、表面の凹凸を SEM 像(左図)で、付着物の分布を組成像(右図)で評価した。組成像で黒みの強いところ分が錫の転写した部分である。こちらも大きな差ではないが、面積率から  $Cr < Ru < Au$  (トップコート無)  $< Ir$  の順番に付着量が少ない。表面解析からはイリジウムを除いて錫の転写防止効果があると考えられる。またいずれでも錫の転写は片側の端部に偏っているのが特徴であった。

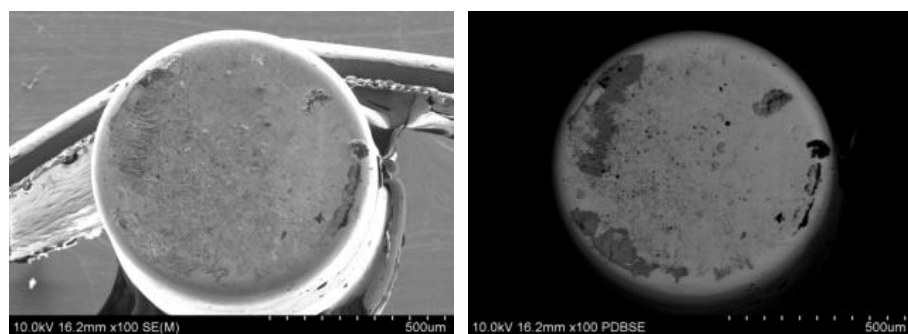
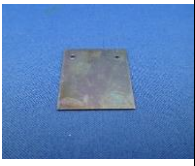
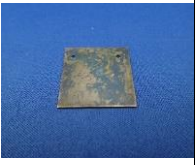
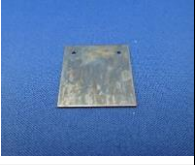
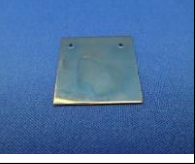
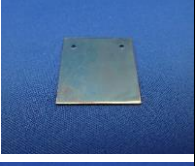
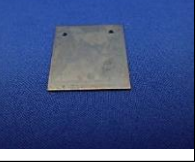


図 1 スパイクテスト後のプローブの表面状態(トップコートなし)左;SEM 像、右;組成像

## 【2】光沢銀合金めっきによる接点信頼性向上化技術の開発

## 【2-1】銀合金めっき浴の開発

本テーマについて豊橋鍍金工業では、銀の電気特性を持ちながら耐硫化性を併せ持つ光沢銀-錫合金めっきの開発を行った。開発開始当時、市販されている錫-銀合金めっきは無光沢のみであったため、摺動性を必要とするプローブには向かなかった。そこで、浴組成を新たに再検討しシアン浴の開発に取り組んだがやはり光沢化が非常に難しく、事業化が困難であると判断し一旦開発を中止した。しかしその後、薬品メーカーの市販前のサンプル品で酸性浴にて光沢外観が得

試験条件:H <sub>2</sub> S濃度:10ppm 温度:40℃ 湿度:85% 時間:48時間				
めっき後処理	比率[%]			外観
	Ag	Sn	S	
A	76.60	14.10	9.30	
B	77.72	13.24	9.04	
C	77.21	13.89	8.90	
D	78.01	15.43	6.56	
E	77.06	16.93	2.55	
処理無し	76.25	14.55	9.20	

られる合金めっき液を手に入れた。そこで、めっき及び耐食性テストを行ってみると、耐食性が非常に悪く、実用に耐えないことがレベルであった。しかしながら、めっき被膜としては光沢外観、合金比率:Ag85%、Sn15%、硬度:230Hvと目的を満足する部分も多いため、問題である耐食性を改善すれば十分使用に耐えると判断し、本テーマではそれを改善するための方法を見出すことに方向転換した。まず、めっき後の被膜最表面の清浄性に問題があるのではないかと考え、めっき後の表面の清浄度を上げる後処理工程を開発することにし、左表のような硫化ガス試験を行った結果、めっき後に(E)の処理を行うことにより、変色、硫化共

に裸耐食性は70%以上向上したので、今後はこの方法を改善し硫化しないめっき被膜を目指し研究開発を継続する。

名古屋市工業研究所では、新規に銀合金めっきの開発を行った。従来のめっき技術にはない合金種で、耐硫化性を発揮できる可能性のある合金を選定したところ、銀ニッケル合金(ニッケル含有量 1~3wt%程度)が有望であることがわかった。そもそも銀が硫化し易い性質は、銀の酸化

反応の自由エネルギーよりも硫化反応の自由エネルギーの方が高いことに起因する。銀合金の耐硫化性を向上させるには、酸化反応が優勢な合金元素の添加によって、酸化反応の自由エネルギーを硫化反応の自由エネルギーに対して相対的に高めることにある。ほとんどの金属元素は酸化反応が優勢であるが、酸化反応の自由エネルギーが大きいと酸化皮膜が成長しすぎる、緻密な酸化皮膜を形成してしまい、接触抵抗が高くなるなどの弊害がある。その点で、ニッケルはそれほど過剰な酸化反応をしないため、銀の耐硫化性を高める合金元素として有望であると考えられる。

さらに銀-ニッケルは固溶体を形成しない合金系であり、銀とニッケルは別々に集まりやすい性質がある。固溶体は比抵抗の増加が大きく接点材料として好ましくない。固溶体にならないものは高導電率の性質を損なわずに硬度や耐硫化性を向上させることが可能であり、本事業に求められる性能の皮膜になるものと考えられる。上記の理由から、①皮膜中ニッケル含有量 2wt%以上であること、②摺動特性の観点から光沢外観を有すること、を自主目標として皮膜の開発を行った。光沢シアン化銀めっき浴をベースとしたニッケルが安定に溶解する銀ニッケル合金めっき浴を開発した。しかしながらこの浴から電析するめっき皮膜に含有するニッケルは 0.2wt%以下であった。めっき液の調整やその他のニッケル塩を検討したが、これ以上のニッケル含有量になる皮膜を作製することができなかった。

そこで、方針を転換しニッケルナノ粒子を用いた複合めっきの開発を目指した。もともとニッケルを雇用させるのが目的で無いため問題はない。均一に分散する方が耐硫化性には良いと推定されるため、ニッケル粒子はできる限り小さい方がよい。入手できたニッケルナノ粒子は平均粒径 200nm の球状粒子であった。光沢シアン化銀めっき浴にニッケルナノ粒子が 200g/L になるように調整した。攪拌状態で  $0.5\sim 1.0\text{A}/\text{dm}^2$  の電流密度ではニッケル粒子はほとんど共析しない。一方、無攪拌状態で  $0.01\sim 0.05\text{A}/\text{dm}^2$  の低い電流密度でニッケル粒子の共析させることができた。しかし、このような低い電流密度では生産性の観点から問題がある。この合金めっきの用途を考えると耐硫化性や耐摩耗性が得られれば良いので、表面から深さ  $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$  程度の領域にニッケルが高濃度に含有すればよいと考えた。そこで、めっき条件を三段階に分けてめっき処理をすることにした。①攪拌状態で電流密度  $0.5\text{A}/\text{dm}^2$  の条件で素地に  $2\sim 10\mu\text{m}$  の銀めっきを施す②無攪拌状態で電流密度  $0.01\sim 0.05\text{A}/\text{dm}^2$  で  $0.3\mu\text{m}$  銀ニッケル合金めっき処理をする③再び攪拌状態で電流密度  $0.5\text{A}/\text{dm}^2$  の条件で  $0.5\mu\text{m}$  程度の銀めっきを施す。このような処理をすることでニッケル粒子が適度に銀めっきに埋まり込んだ銀ニッケル合金めっきが作製できると考えた。

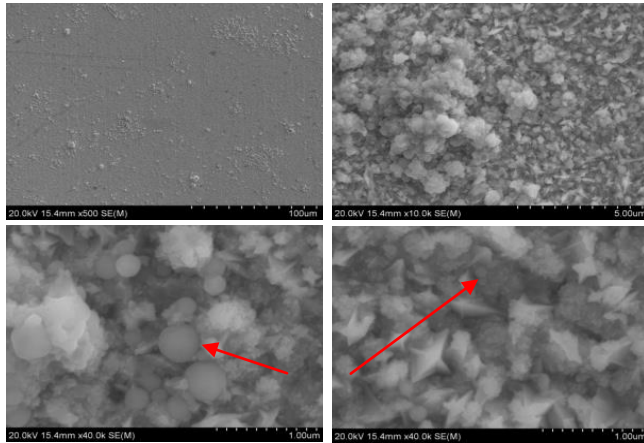


図 12 銀ニッケル合金めっき (0.05A/dm<sup>2</sup>)

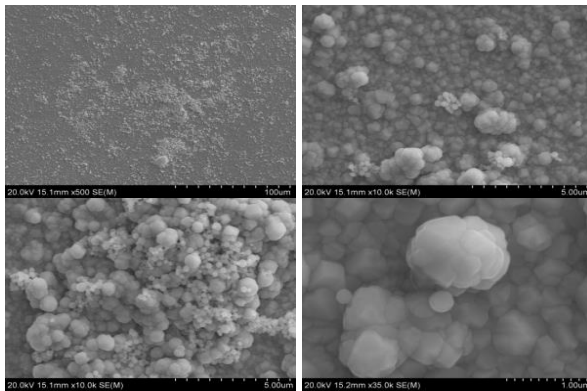


図 13 銀ニッケル合金めっき (0.03A/dm<sup>2</sup>)

図 12-14 は 0.01～0.05A/dm<sup>2</sup> で作製した銀ニッケル複合めっきの表面写真である。電流密度が高くなるほどめっき粒子の共析量は減少し、銀めっき粒子の凹凸が大きくなった。0.05A/dm<sup>2</sup> では無光沢～半光沢外観でニッケル含有量が 0.3wt%となった。0.03 A/dm<sup>2</sup> では半光沢外観でニッケル含有量が 1.3wt%となった。0.01 A/dm<sup>2</sup> では半光沢～光沢外観でニッケル含有量が 4.1wt%のものが得られた。SEM-EDX 分析の結果なので、実際の濃度はこれよりも若干多いと推定される。図 14 において、ニッケルナノ粒子が浮いているものが目立って見えるが、断面観察の結果(図 15 参照)7 割程度のニッケルナノ粒子は銀めっきに半分以上埋まり込んでおり、理想的な状態のめっき皮膜が得られた。今後、さらに良好な皮膜の作製方法を検討するとともに、性能評価を実施していくつもりである。

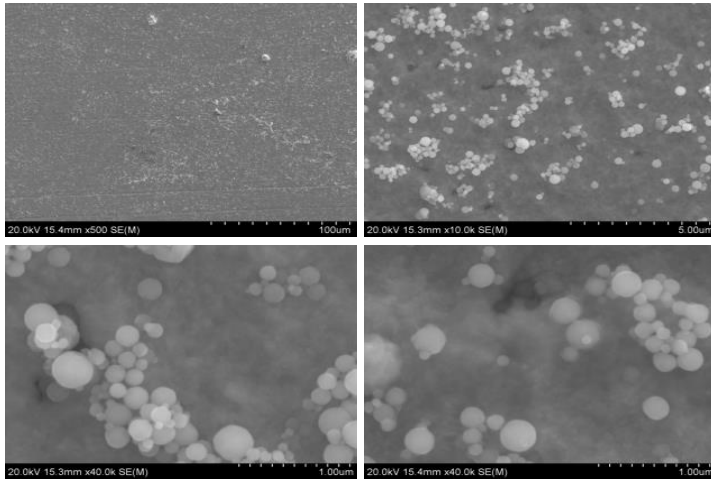


図 14 銀ニッケル合金めっき(0.01A/dm<sup>2</sup>)

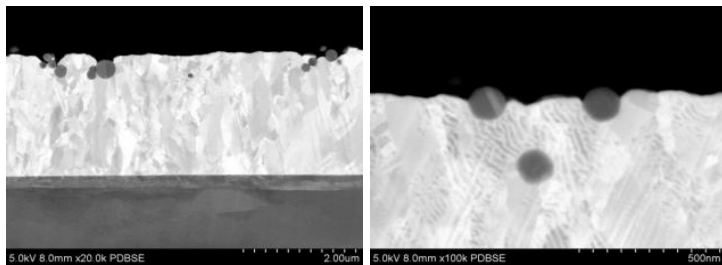


図 15 銀ニッケル合金めっきの断面観察(0.01A/dm<sup>2</sup>)

### 【2-2】めっき被膜性能評価

### 【2-3】製品評価

銀・錫合金めっきは事業化が非常に困難であると一旦判断し中断したため、めっき被膜評価、製品評価は遅れているが、めっき被膜の耐食性を向上させるめっき後処理が確立し次第、評価を行う予定である。

また、銀・ニッケル合金めっきに関してはまだまだ一般的な処理条件で均一な成膜ができるまでにはまだ少し時間がかかると思うので開発を継続する。

## 【3】金・PTFE 微粒子複合めっきによる錫転写防止技術の開発

### 【3-1】金めっき浴用 PTFE 微粒子分散剤及びめっき方法の開発

本テーマでは、めっき液に悪影響を与えない PTFE 微粒子用分散剤の開発を目指すことでスタートしたが、産総研のアイデアで PTFE 微粒子に親水性を与えることにより、めっき液に添加する分散剤無しでめっき液に分散する PTFE に親水性を与える加工法を開発した。

PTFE は表面張力が約 18 mN/m と非常に小さく、水(72 mN/m)などの表面張力の高い溶媒に均質に混合することは難しい。めっき液は水溶液である場合が殆どであるため、PTFE 微粒子を均一に混合するにはあらかじめ PTFE 微粒子の表面処理を行い、親水性を高める必要があ

る。本研究では、PTFE 微粒子表面の親水処理手法の検討、ならびに水やめっき液への分散性評価を行った。

粒径が約 0.2 $\mu$ m の PTFE 微粒子を各メーカーより7種類選定し入手した。そのうち、4種類は粉体、3種類は水分散されたディスパージョンである。4種類の粉体について、表面を親水処理するために、高分子系界面活性剤を各メーカーより3種類選定し入手した。界面活性剤 3 種類のうち、2種類は有機溶媒に予め溶解されたものであり、残りの1種類は水に溶解されたものである。

4種類の PTFE 微粒子粉体を、予め任意の濃度で溶解した高分子系界面活性剤溶液に混合し、分裂解砕、浸食解砕の手法を用いて分散させた。得られた分散液を遠心処理、上澄みを除去して沈殿物を回収した。さらにこの沈殿物を減圧乾燥することにより高分子系界面活性剤で表面を覆った PTFE 微粒子(以下、表面処理済 PTFE 微粒子とする)を得た。

予め水分散されたディスパージョンの形状で入手した PTFE 微粒子については、遠心操作により固形分を回収、減圧乾燥することで得られたサンプル(こちらも表面処理済 PTFE 微粒子とする)を後の実験で用いた。

それぞれの手法で得られた表面処理済 PTFE 微粒子を、まず超純水に混合し、分裂解砕および浸食解砕処理し、目視により分散性を評価した。表面処理の効果を確認したあと、市販の硬質金めっき液及び、豊橋鍍金の量産ラインで使用している硬質金めっき液と混合し、分裂解砕および浸食解砕処理を行い、分散性を評価した。

さらに、各表面処理済 PTFE 微粒子の表面物性を定量的に評価するために、 $\zeta$  電位測定を行った。今回用いた3種類の高分子系界面活性剤のうち、分散安定性に優れたもの1種類を選定することができた。

#### <めっき条件>

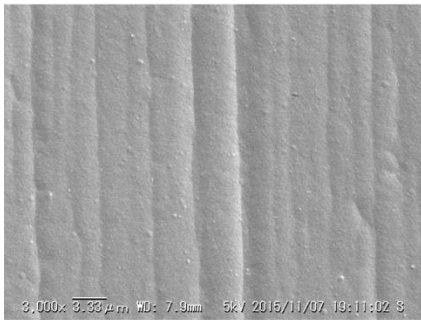
現場で使用している硬質金めっき液に開発した PTFE 微粒子を分散させてめっき試験を行い、ほぼ量産部品と変わらない外観が得られた。これらの事より本事業で開発したプロセスを用いれば、一般的な硬質金めっきと同様なめっき条件でのめっきが可能であることが確認された。

#### <金-PTFE 微粒子複合めっき外観>

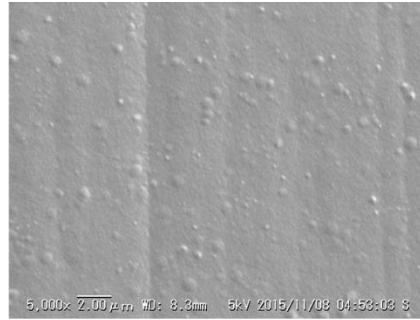
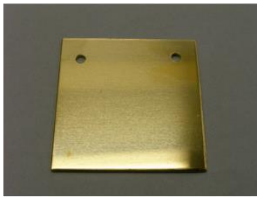
親水性を与えた PTFE 微粒子(4g/L)を、社内で量産に使用している硬質金めっき液に分散させ、30×30mm の銅板にめっきを行った。



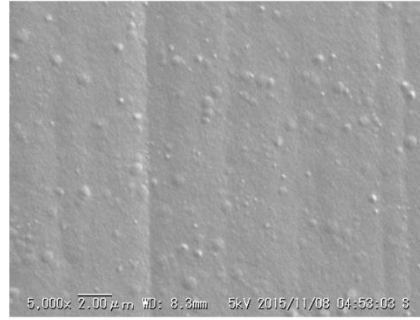
めっき試料表面SEM画像 ×5000



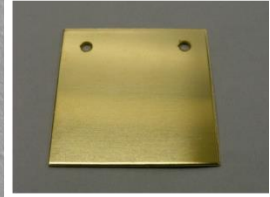
Au:2µm



Au:1µm+PTFEAu:1µm



Au:1µm+PTFEAu:2µm



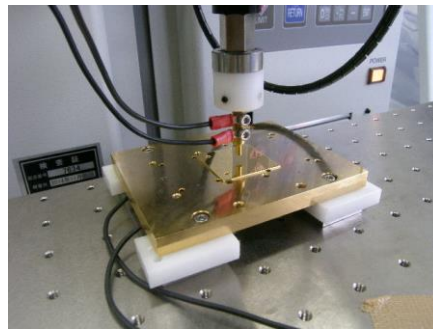
表面に点在している突起物がPTFE粒子であると推測される

### 【3-2】被膜性能評価

接触抵抗、摺動性について評価を行いプローブだけでなく他の電気接点へのめっきに使用した場合、一般的なAuに比較し大きく性能が上がることを確認した。

#### <電気接触抵抗値の比較>

測定装置:MAX-1KN 接触抵抗試験機



測定条件	
動作	タワミ
測定	往復
範囲	0~1 mm
単位	N
荷重リミット	1、10
試験速度	1 mm/min
移動速度	5 mm/min
ゼロレベル	0.1 N
開始高さ	1 mm
退避高さ	30 mm
測定レンジ	1000 mΩ
測定電流	100 mA

購入した連続接触電気特性試験機により接触抵抗を測定した。

Au:2 $\mu$ m と Au:1 $\mu$ m + Au-PTFE 分散めっき: 1 $\mu$ m について 1N と 10N の加重で接触抵抗値を測定比較した。

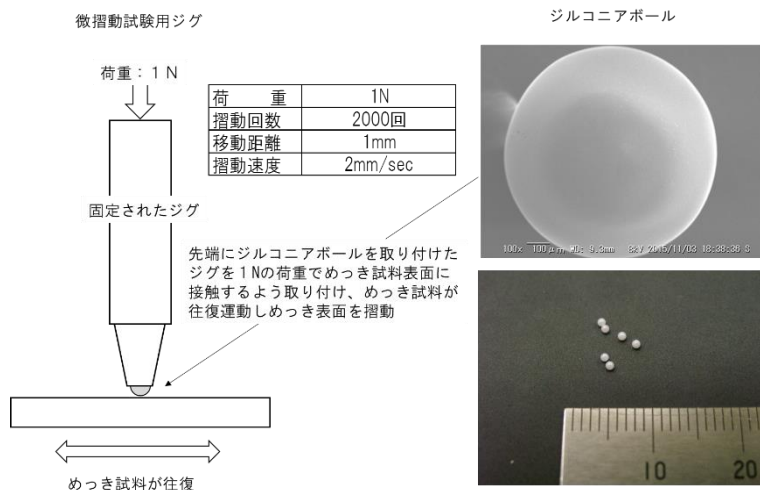
その結果、1N では接触抵抗値が半分以下になるという効果が確認できた。これは、前回のサポインで開発したナノダイヤと同じめき表面の微粒子効果によるものであると思われる。ただ、10N になると個の微粒子効果は無くなることも確認した。しかし、一般的なコネクタ、プローブ等の接点部品ではほとんどの部品が 1N 以下で使用させるため問題ではないと考えている。

測定回数	抵抗m $\Omega$			
	1N		10N	
	Au2 $\mu$ m	Au1 $\mu$ m PTFE1 $\mu$ m	Au2 $\mu$ m	Au1 $\mu$ m PTFE1 $\mu$ m
1	13.236	3.261	0.943	0.817
2	9.467	3.332	0.846	0.755
3	13.040	3.203	0.799	0.756
4	10.520	3.235	0.804	0.734
5	10.483	3.288	0.749	0.724
6	10.050	3.254	0.732	0.717
7	6.542	3.234	0.714	0.728
8	7.736	3.261	0.700	0.723
9	10.015	3.432	0.707	0.731
10	7.260	3.348	0.718	0.708
11	8.838	3.369	0.692	0.695
12	9.101	3.234	0.705	0.721
13	8.082	3.233	0.691	0.715
14	8.824	3.278	0.689	0.703
15	8.018	3.314	0.686	0.698
16	6.399	3.339	0.669	0.697
17	5.752	3.256	0.675	0.708
18	6.196	3.239	0.664	0.669
19	6.131	3.415	0.672	0.693
20	7.954	3.286	0.682	0.702
21	7.390	3.291	0.669	0.674
22	6.573	3.188	0.668	0.691
23	5.710	3.273	0.678	0.665
24	7.965	3.352	0.697	0.675
25	6.164	3.329	0.689	0.659
26	6.486	3.239	0.659	0.679
27	6.937	3.262	0.663	0.677
28	6.101	3.360	0.659	0.672
29	7.894	3.437	0.675	0.683
30	5.843	3.341	0.664	0.660
ave	8.024	3.296	0.709	0.704
max	13.236	3.437	0.943	0.817
min	5.710	3.188	0.659	0.659
R	7.526	0.249	0.284	0.158
$\sigma$	2.019	0.066	0.063	0.034

### < 微摺動試験 >

微摺動試験機により摩擦力を測定した。

その結果、50%程度の摩擦力低下が確認された。



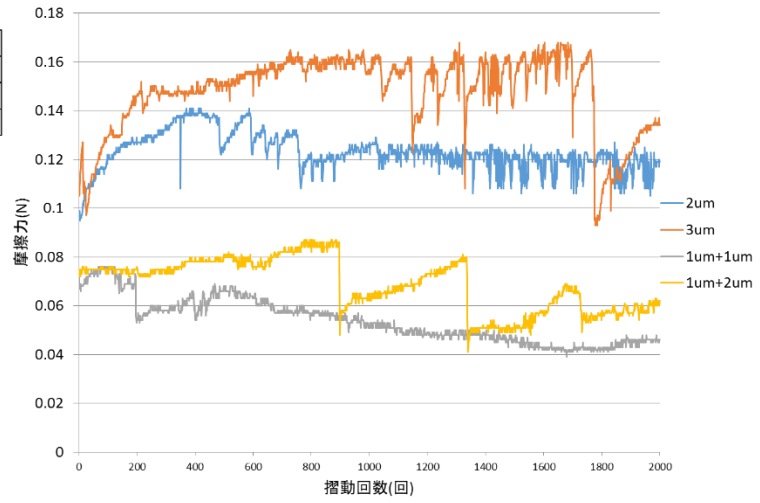


### 精密摺動試験結果

精密摺動試験装置: CRS-G2050-TMC型

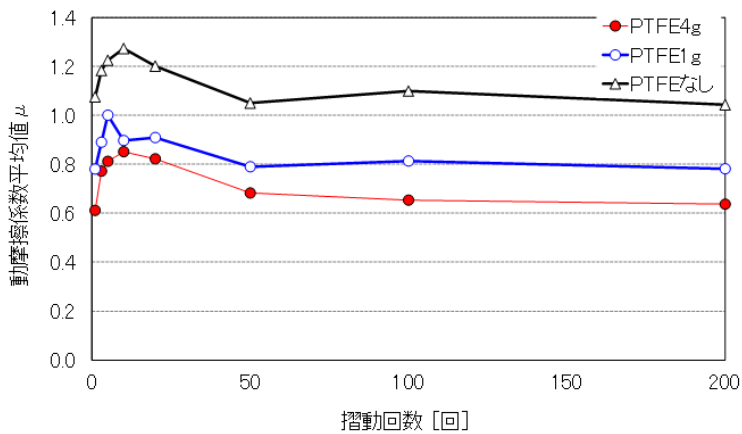
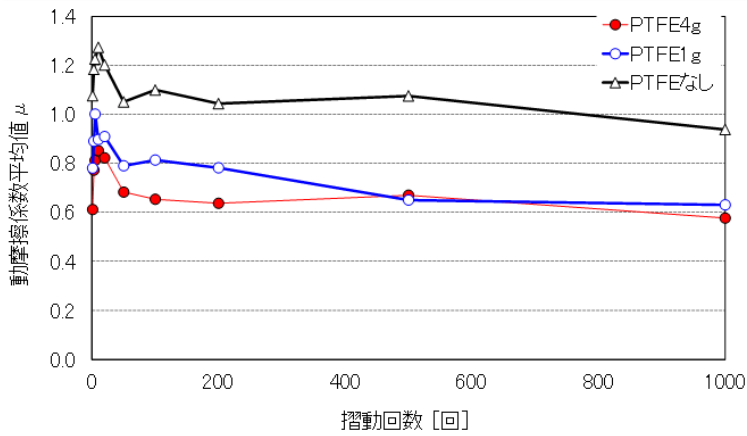
荷重	1N
摺動回数	2000回
移動距離	1mm
摺動速度	2mm/sec

Au: 2  $\mu$ m  
 Au: 3  $\mu$ m  
 Au: 1  $\mu$ m+PTFEAu: 1  $\mu$ m  
 Au: 1  $\mu$ m+PTFEAu: 2  $\mu$ m



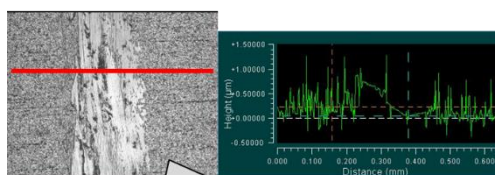
### < PTFE微粒子複合Auめっき評価(摩擦摩耗試験) >

#### 摩擦係数



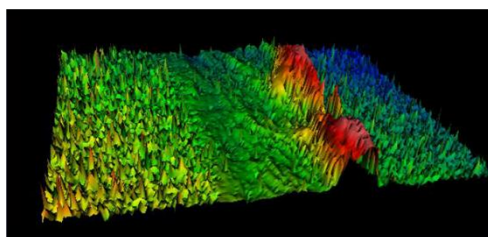
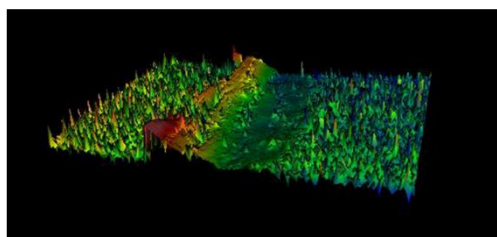
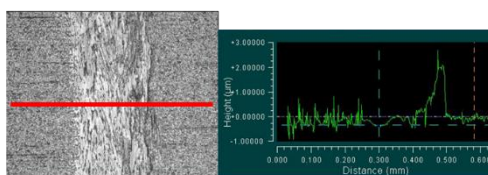
## < 摩耗痕深さ測定 >

PTFE 4g : 最大傷深さ 0.17 $\mu\text{m}$



PTFEを共析させると、  
若干、摩耗痕の深さが浅い傾向

PTFE なし : 最大傷深さ 0.32 $\mu\text{m}$



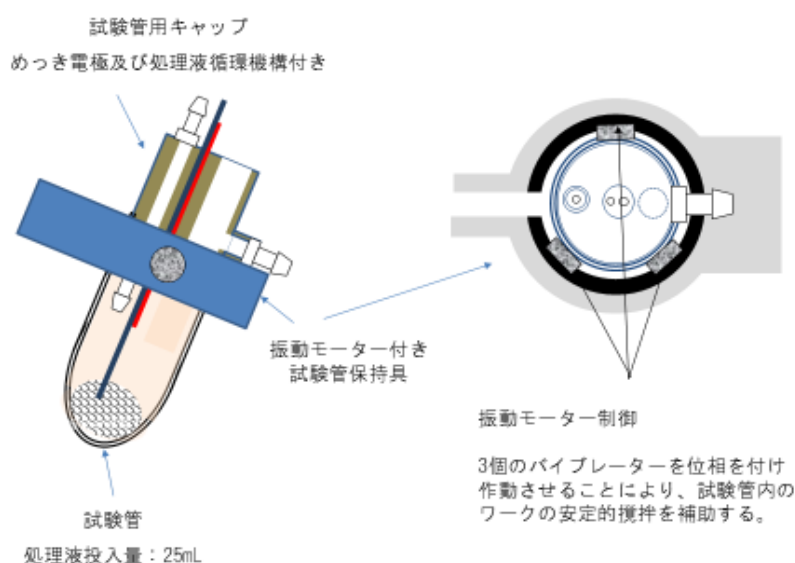
### 【3-3】製品評価

川下産業にて製品評価を行う予定で進めていたが、得意先から依頼のあった試作作成の際にめっき被膜中への PTFE 微粒子の取り込みが非常に不安定なことが判明した。そのため現在、一旦評価試作の受付を中止し、めっき被膜への取り込みが不安定になる原因を究明する実験を行っている。PTFE が安定しめっき被膜に取り込まれるようなプロセスを早急に確立するべく開発を継続中である。

#### 【4】超音波とバイブレーターを利用した微小部品用小ロットめっき装置の開発

##### 【4-1】ビーカーワークによる基本処理条件の確立

開発用に制作した振動機、超音波洗浄槽を使った方法により実験を始めたが、試験管全体に振動機で振動を与える方法では被めっき物の動きが安定しないことが分かった、そこで本テーマの最終案である携帯電話などに使われている超小型振動モーターを試験管の円周に沿って多数個取り付け、それぞれのモーターに位相をつけ順に作動させるという斬新な方法を考案することができた。これによって非常に安定した被めっき物の動きによる攪拌が得られた。



##### 【4-2】めっき試作装置の設計及び製作

試験管に振動を与え、試験管内の被めっき物を攪拌する方法において、上記のような新しい方法が考案できたことで、その作動プログラミング等、振動を与える方法に関しては比較的スムーズに設計及び制作は完了した。しかし、めっき用陰極の材質、形状に関しては難しい部分も多くあったが、多くの試作品と実験によりこれを乗り越え、斬新的な設計で装置を製作することができた。

##### 【4-3】各種めっきの製品評価と装置の性能評価

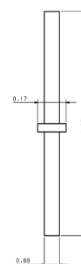
<比較テスト用めっき試料>

めっき試験用試料：プローブピン

材質：リン青銅

形状： $\phi 0.08 \times 1.35 \text{mm}$

表面積： $0.00004 \text{dm}^2$



投入量:2000 個(総表面積:0.08dm<sup>2</sup>)

総容量:0.1ml

※汎用バレルではかさ増しの為、容量約 3.5ml のピン形状(表面積:0.002d m<sup>2</sup>)のダミーを使用した。

<開発装置めっき工程>

目標めっき膜厚:下地 ELP-Ni(無電解 Ni) 2.0 $\mu$ m Au 0.2 $\mu$ m(電気めっき)

ワークは極小部品(2000 個の容積:0.1ml 程度)であり試験管からの出し入れが非常に困難であるため、全ての工程(脱脂⇒乾燥)において試験管内のワークは入れ替えなしに作業可能な設計になっている。

No.	工程	温度	時間	振動	超音波	適用
1	脱脂	35℃	5分		○	
2	水洗×3	RT	1分			市水入れ替えのみ
3	純水水洗	RT	30秒		○	超音波周波数:47KHz
4	化学研磨	35℃	5分		○	
5	水洗×3	RT	1分			市水入れ替えのみ
6	純水水洗	RT	30秒		○	
7	活性化	RT	1分		○	
8	水洗×3	RT	1分			市水入れ替えのみ
9	純水水洗	RT	10秒		○	
10	無電解Ni	85℃	15分		○	超音波周波数:100KHz
11	水洗×3	RT	1分			市水入れ替えのみ
12	純水水洗	RT	30秒		○	
13	Au-St	43℃	2分	○	○	超音波周波数:28KHz
14	硬質Au	43℃	20分	○	○	超音波周波数:28KHz
15	水洗×3	RT	1分			市水入れ替えのみ
16	純水水洗	RT	30秒		○	
17	減圧乾燥	80℃	20分			容器内圧力:0.07MPa

<実験結果>

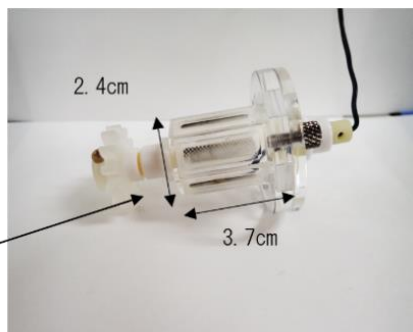
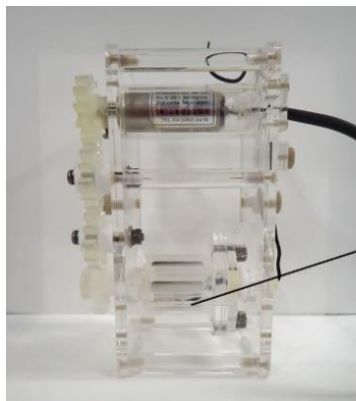
処理工程で消耗した薬剤等

No.	工程	単価(/L)	消耗量(ml)	消耗金額(円)	適用
1	脱脂	21	30	0.62	
4	化学研磨	265	30	7.95	
7	活性化	1	30	0.04	
10	ELP-Ni	237	30	7.11	
13	Au-St	906	30	27.18	
14	硬質Au	3414	30	102.42	
	総市水使用量		1000		一般水洗浄として市水を使用
	総純水使用量		300		仕上げ水洗浄として純水を使用
	合計			145.32	

洗浄工程からめっき工程まで全ての薬液は使い捨てとした。また、目標めっき膜厚を無電解 Ni:2 $\mu$ m、硬質 Au:0.2 $\mu$ m としたが、今回使用したワーク(総表面積:0.08dm<sup>2</sup>)に規定膜厚まで

めっきが施されるために必要とする金属を含む薬剤は、使用した試験管内の容量である 25ml の薬液に含まれる量で充分であったため、本実験ではポンプによる液の入れ替えは行っていない。

従来バレルのめっきテストは、一般的なめっき工程で下記のバレルを使用してめっきを行った。



左図は実験に使用した一般的に販売されているバレルの中では最も小さいと思われる微小部品用バレル。

バレル容量：13.6cm<sup>3</sup>

### めっきコスト比較表

項目	従来バレル		開発装置		削減量	削減金額
1 ワーク表面積	0.00004dm <sup>2</sup>		0.00004dm <sup>2</sup>			
2 ワーク投入個数	2000		2000			
3 ワーク総面積	0.08dm <sup>2</sup>		0.08dm <sup>2</sup>			
4 ワーク膜厚	0.2μm		0.2μm			
5 ダミー表面積	0.0002dm <sup>2</sup>		-			
6 ダミー投入個数	10000		-			
7 ダミー総面積	2.00dm <sup>2</sup>		-			
8 ダミー膜厚	0.12μm		-			
9 電流及び電気量	0.32A	8.0Am	0.02A	0.5Am	7.5Am	
10 めっき時間	25分	¥ 1,458	25分	¥ 1,458	0分	¥ -
11 Au消費量	0.048g	¥ 216	0.003g	¥ 14	0.045g	¥ 202
12 選別時間	40分	¥ 2,333	0分		40分	¥ 2,333
		¥ 4,008		¥ 1,472		¥ 2,535

※Au の価格を、4500 円/g、作業費(人件費)を 3500 円/時間とした。

### めっき膜厚分布比較表

- ・作業時間+Au消耗量 ⇒ 63%削減
- ・電気量(電流(A)×時間(分))⇒ 94%削減
- ・ばらつきの改善 ⇒ 42%向上

No.	従来バレルめっき法		新開発法
	ワーク	ダミー	ワーク
1	0.198	0.120	0.263
2	0.187	0.130	0.267
3	0.202	0.125	0.262
4	0.221	0.110	0.243
5	0.239	0.112	0.250
6	0.197	0.131	0.257
7	0.186	0.119	0.259
8	0.232	0.131	0.230
9	0.201	0.137	0.270
10	0.201	0.109	0.253
AVE	0.206	0.122	0.255
$\sigma$	0.02	0.01	0.01
$3\sigma$ /AVE	0.26	0.24	0.14

### 【1】金めっきへの異種金属トップコートによる錫転写防止技術の開発

本テーマでは、プローブの表層にめっきした金属が、錫と拡散し難い金属の場合、めっき表面と錫との拡散を防ぎ接触抵抗を上昇させないために耐久性が著しく向上するという、開発に取り掛かる時点で想定していたメカニズムが結果に当てはまらず、ルテニウム等‘錫と拡散し難い金属を使ったトップコート’が耐久性を向上させることには至らず、錫と拡散し難い金属のトップコートによる耐久性向上は断念した。しかし、今まで明らかになっていなかった銀 (Ag) の拡散メカニズムや、Pt (白金)、In (インジウム)、Pd (パラジウム)、Pd-Co (パラジウム-コバルト合金)、Ir (イリジウム)、Ru (ルテニウム) の錫との拡散による拡散層の構造が解析され明らかになったことは非常に有意義であり今後の開発に大いに役立つと考えている。

また、本テーマでは開発当初考えていた接触抵抗上昇のメカニズムと実験結果に大きな齟齬があり、開発を断念することになったが、早期に判断し、残りの開発テーマに集中したことで、それらのテーマを事業化に大きく近づけることができたのではないかと思う。

### 【2】光沢銀合金めっきによる接点信頼性向上化技術の開発

豊橋鍍金工業の開発では、シアン浴に於いて銀と錫合金化が可能なめっき浴組成には近づいたが光沢化が非常に難しいことが明らかになり、一旦開発を断念したが、その後、市販前のサンプル品で酸性浴にて光沢外観が得られる合金めっき液 (そのままでは耐食性が非常に悪く実用に耐えないレベルであった) を手に入れ、その性能を向上させる為のめっき後処理工程を開発することに方向転換したことで事業化に大きく近づいたと思う。

また、後半市工研で行った金属ナノ粒子をめっき被膜に複合化する開発に関しては、事業化に少し時間がかかると思われるがめっき被膜へ新機能を付与する新たな方法として、大きな可能性を見出したのではないかと思う。

### 【3】金-PTFE 微粒子複合めっきによる錫転写防止技術の開発

本テーマでは、めっき浴用 PTFE 微粒子の開発に関して、PTFE 微粒子に親水性を与え界面活性剤無しでめっき液に分散させるという方法をとったが、この方法が非常に幅広いめっき液に使用できる方法であることが検証されつつあり、既に Au だけでなく Ag にも使用できることを確認した。これは、一般的に無電解 Ni にしか PTFE 微粒が使用されていない状況を考えると、PTFE 微粒子のコンポジットめっきの各種めっきへの利用範囲が広がり、その市場もかなり大きくなることが期待できる。更に、めっき表面に複合化された微粒子の存在が、有機物であっても低加重で電気接触抵抗を大きく下げることが判明したことも大きな成果であった。

しかしながら、前記したように顧客に提出するサンプルを作成する段階になり PTFE 微粒子の被膜への取り込みが不安定なことが発覚したので、一刻も早く原因を究明し来年度には事業化にもっていきたい。

#### 【4】超音波とバイブレーターを利用した微小部品用小ロットめっき装置の開発

本テーマでは、容量:0.1ml 程度の被めっき物でも、かさ増しの為のめっき用ダミーなしで充分均一なめっきが可能になるところまでレベルを上げることができた。更に、品質向上の面ではめっき膜厚分布の改善効果:46.5%、コスト削減効果の面では、「作業時間+Au 使用量」:63%削減、電気量:94%削減という、微小部品のダミーを使った小ロット加工の現状からすると、飛躍的な効果を上げることができた。この超音波+振動を利用した装置の理論を応用し、微小部品の大量生産にも使えそうであり、現在量産装置設計の検討を行っている。

#### 事業化展開について

#### 【2】光沢銀合金めっきによる接点信頼性向上化技術の開発

当初、耐食性(硫化ガス、PCT)に大きな問題があったが、現在解決に近づいている。また、本件は顧客からも期待が大きく、評価サンプル作成依頼も既に多数あるため、先方に現状を伝えたくて年内にサンプル出荷を始めることにした。

対象:自動車、家電用コネクタ、半導体検査用プローブ

評価サンプル提出予定川下産業:自動車部品メーカー1社、プローブメーカー2社

2017年展示会出展予定:1月⇒カーエレ技術展、2月⇒サーテック、6月⇒機械要素技術展

#### 【3】PTFE 微粒子複合 Au めっき

PTFE 微粒子の親水化に関しても社内で内製化可能になったので、平成 28 年 1 月には東京国際展示場で開催された展示会「インターネフコン(電子部品関連)」及び「サーテック(表面処理)」にパネル展示、配布資料にて発表した。その他メーカー数社にプレゼンを行い、プローブメーカー1社にサンプル提出し好評を得た。しかしながら、前記したように不安定要素が出てきたので一旦サンプル提出を中断し、早急にプロセスの安定化を図るため研究を継続し来年の事業化を目指している。

対象:自動車、家電用コネクタ、半導体検査用プローブ

2017年展示会出展予定:1月⇒カーエレ技術展、2月⇒サーテック、6月⇒機械要素技術展

#### 【4】微小部品用小ロットめっき装置

PTFE 同様、こちらも本研究に集中したことで大きな成果が得られた。この装置は本研究の目的であった微小部品の微量な試作が可能になり少量試作が受注し易くなったことで、既に年のめっき



試作の受注を得ている。また、特許申請はしているが、公開してノウハウを流出させることはめっき事業者にとってあまり好ましい事でもないので、審査請求をするか否かは現在検討中。今後の事業化は、装置の販売は考えずこの装置を使っためっき加工の受注という位置づけにするつもりである。

2017年展示会出展予定:1月⇒カーエレ技術展、2月⇒サーテック、6月⇒機械要素技術展

補助事業の成果に係る知的財産権等について

**【3】PTFE 微粒子複合 Au めっき**

特許申請済み。※当初共同開発という位置づけであったが、産業技術総合研究所より権利を買取り、単願にて特許出願した。整理番号:THM16001

**【4】微小部品用小ロットめっき装置**

特許申請済。整理番号:THM15004