

博士学位論文

電子部品の腐食発現メカニズム
と耐食性向上に関する研究

宇都宮大学
平成 25 年 9 月

田所 義浩

目次

P.

第一章 序論	1-36
1-1. 本研究の背景	1
1-2. コネクタに使用される銅合金	1
1-3. コネクタ端子の表面処理	2
1-4. コネクタの問題点および課題	3
1-4-1. はんだ付け信頼性	
1-4-2. はんだ濡れ上がり現象	
1-4-3. ウィスカ問題の概要	
1-4-4. フラックス上がり現象	
1-5. コネクタ端子の腐食現象	9
1-5-1. 腐食現象	
1-5-2. 腐食の原理（ピンホール）	
1-5-3. 耐食性試験方法	
1-6. 本研究の目的と構成	12
1-7. 参考文献	12
図表	15-36
第二章 腐食の定量化と評価方法の検討	37-50
2-1. 緒言	37
2-2. 実験方法	37
2-2-1. 試料調製と条件	
2-2-2. 耐食性試験方法	
2-2-3. 定量評価方法	
2-3. 結果および考察	38
2-3-1. 画像処理システムによる定量化	
2-3-2. XPS による表面状態分析	
2-3-3. FE-SEM/EDX による腐食物の状態観察	
2-3-4. XRD による腐食物の同定	
2-4. 結論	39
2-5. 参考文献	39
図表	41-50
第三章 耐食性に及ぼす素材および下地めっきの影響と効果	51-108
第三章第1節 耐食性に及ぼす素材の影響	51
3-1-1. 緒言	51
3-1-2. 実験方法	51
3-1-2-1. 試料調製と条件	

3-1-2-2. 耐食性試験方法	
3-1-2-3. 評価方法	
3-1-3. 結果および考察	52
3-1-3-1. 素材による耐食性試験結果	
3-1-3-2. レーザー顕微鏡による素材の表面粗さの測定	
3-1-3-3. EPMA による腐食物の表面分析結果	
3-1-3-4. 素材による腐食電位測定結果	
3-1-4. 結論	55
3-1-5. 参考文献	56
第三章第 2 節 耐食性に及ぼす下地 Ni めっきの影響	57
3-2-1. 緒言	57
3-2-2. 実験方法	57
3-2-2-1. 試料調製と条件	
3-2-2-2. 耐食性試験方法	
3-2-2-3. 評価方法	
3-2-3. 結果および考察	58
3-2-3-1. 下地 Ni めっきによる耐食性試験結果	
3-2-3-2. 下地 Ni めっき中の S 共析量分析結果	
3-2-3-3. FE-SEM による表面状態観察結果	
3-2-3-4. XRD による構造解析結果	
3-2-3-5. XPS による表面状態解析結果	
3-2-3-6. FIB/SIM による断面観察結果	
3-2-3-7. FIB/SIM による Au めっきピンホールの確認	
3-2-4. 結論	61
3-2-5. 参考文献	62
第三章第 3 節 耐食性に及ぼす下地 Ni-P 合金めっきの効果	63
3-3-1. 緒言	63
3-3-2. 実験方法	63
3-3-2-1. 試料調製と条件	
3-3-2-2. 耐食性試験方法	
3-3-2-3. 評価方法	
3-3-3. 結果および考察	64
3-3-3-1. P 共析量分析結果	
3-3-3-2. P 共析量に伴う耐食性試験結果	
3-3-3-3. P 共析量に伴う X 線回折結果	
3-3-3-4. XPS による表面状態解析結果	
3-3-3-5. FIB/SIM による断面観察結果	
3-3-3-6. EPMA による断面ラインプロファイル分析結果	
3-3-3-7. 下地 Ni-P 合金めっきにおける腐食物のキャラクタリゼーション	
3-3-4. 結論	68

3-3-5. 参考文献	70
第 1 節 図表	71-86
第 2 節 図表	87-98
第 3 節 図表	99-108
第四章 腐食発現メカニズムに関する考察	109-124
4-1. 緒言	109
4-2. 腐食メカニズムの推定	109
4-2-1. めっきの拡散現象	
4-2-2. Au-Cu 系金属間化合物の生成	
4-2-3. 3 種混合ガスの反応および作用機構	
4-2-4. 局部電池機構による金属の溶出現象	
4-3. 結論	114
4-4. 参考文献	115
図表	117-124
第五章 4 種混合ガス試験における腐食発現メカニズムと対策	125-178
第五章第 1 節 4 種混合ガス試験における耐食性と腐食発現メカニズム	125
5-1-1. 緒言	125
5-1-2. 実験方法	125
5-1-2-1. 試料調製（コネクタ作製）と条件	
5-1-2-2. はんだ付け工程	
5-1-2-3. 耐食性試験方法	
5-1-2-4. 評価方法	
5-1-3. 結果および考察	127
5-1-3-1. 耐食性試験結果	
5-1-3-2. EPMA による腐食物のキャラクタリゼーション	
5-1-3-3. イオンクロマトグラフィによる陰イオン分析結果	
5-1-3-4. 4 種混合ガスの反応および作用機構	
5-1-3-5. 4 種混合ガス試験における腐食メカニズムの推定	
5-1-4. 結論	131
5-1-5. 参考文献	131
第五章第 2 節 パーフルオロポリエーテル塗布の腐食防止効果	133
5-2-1. 緒言	133
5-2-2. 実験方法	135
5-2-2-1. 試料調製（コネクタ作製）と条件	
5-2-2-2. はんだ付け工程	
5-2-2-3. 耐食性試験方法	
5-2-2-4. 評価方法	
5-2-3. 結果および考察	136

5-2-3-1. Au めっき厚さに伴う耐食性試験結果	
5-2-3-2. PFPE 油濃度に伴う耐食性試験結果	
5-2-3-3. PFPE 油膜形成による防食効果に関する考察	
5-2-4. 結論	139
5-2-5. 参考文献	139
第五章第3節 各種耐食性試験における PFPE 油膜の効果	141
5-3-1. 緒言	141
5-3-2. 実験方法	141
5-3-2-1. 試料調製（コネクタ作製）と条件	
5-3-2-2. はんだ付け工程	
5-3-2-3. 耐食性試験方法	
5-3-2-4. 評価方法	
5-3-3. 結果および考察	142
5-3-3-1. 塩水噴霧試験結果	
5-3-3-2. 2種混合ガス試験結果	
5-3-3-3. 硝酸暴気試験結果	
5-3-4. 結論	143
5-3-5. 参考文献	144
第1節 図表	145-160
第2節 図表	161-174
第3節 図表	175-178
第六章 総括	179-183
6-1. 本論文の総括	179
6-2. 実用化への歩み	182
6-3. おわりに	183

謝辞

第一章 序論

1-1. 本研究の背景

一般的に電子部品は、様々な材料（金属、プラスチック、セラミックスなど）に対して、電気的および磁氣的などの特性を確保するために、多種多様な手法（電気めっき、化学めっき、スパッタリングなど）によって表面処理を施している。コネクタに代表される電子部品は、以前より、電気的およびはんだ付け性に高い信頼性が求められるため、母材とする銅合金に対して、Au、Pd および Ag などの貴金属めっきや Ni めっき、Sn 合金めっきなど様々な表面処理を施している¹⁾。

コネクタは用途に応じて幅広く存在する¹⁾が、その基本構造は類似している。詳細については文献 1)を参照することとし、ここでは、一般的な工法を記述することにする。まず、①板状の銅合金、あるいはステンレス材（条材という）などをプレス加工により指定の形状にフォーミングする（めっき加工後にプレス加工する場合もある）、②その金属部品（コンタクトという）にめっきを施す（連続めっき工法、バレルめっき工法など）、③樹脂材料（液晶ポリマーおよびナイロン系など）で成型されたハウジングと呼ばれる部品に、コンタクト挿入（圧入）し、製品となる。その他、めっきを施したコンタクトに樹脂を溶解・流動させて、これを成型して製品とする方法（一体成型）もある。代表的なコネクタ製品および、その使用例（携帯電話）を図 1-1 に示す^{2),3)}。

近年、製品の小型化（特に携帯電話）に伴い、部品小型化の要求が高まっている。コネクタは、一般的な電子部品であるチップコンデンサーや IC チップなどと比較して大型であるため、低背および狭ピッチなど、電気的性能を満足した上で、より小型化が求められている。しかし、このような状況により、以前は大きく提議されていない問題が浮上することになり、後述する環境問題もその一因を担っている。

コネクタに限定されないが、一般的に広く知られている問題点および課題としては、以下の現象が挙げられる。

- ①鉛フリー化に伴うはんだ付け不良
- ②接触部近傍までのはんだ上がりによるバネ性低下
- ③Sn 系合金めっきから発生するウイスカによる短絡事故
- ④フラックス上がりによる電気的接触不良
- ⑤腐食物生成による電気的接触不良

などが挙げられる。①～④においては、共同研究および JEITA 等で行なわれていた国家プロジェクトによりほぼ解決されているが、⑤は原理的な理解に乏しく、明確な解決手段が見出されていない状況である。これらの現象の詳細については 1-4 項以降に述べる。

本研究では、腐食物生成のメカニズムと抑制策の研究に重点を置き、その原理および的確な対策方法を提言することを目的としている。

1-2. コネクタに使用される銅合金

基本的に母材の銅合金には、Cu を主成分とし、それに Sn (3～9wt%) と微量の P (0.1～0.2wt%) を添加したリン青銅系、Be を約 2wt% 添加したベリリウム銅系および約 35wt% の Zn を含有する黄

銅系（真鍮）がある。また、近年では高価なベリリウム銅系の代替として Ni (2.5wt%) および Si (0.5wt%) などを添加したコルソン合金と呼ばれる材料も使用する場合が多い。リン青銅系は接触の際にバネ性を必要とする場合に使用され、コルソン合金はバネ特性に加え、高い導電率を求められる場合（大電流に対する発熱対策）に使用される。黄銅はバネ特性を必要としない場合に使用され、加工性と価格の面で他材料と比較して優れている。また、各種材料系は、使用目的（バネ性、導電性、硬度、価格など）に合わせ、組成を変化させており、例えばリン青銅系では、Sn 含有量が 5.5-7.0wt% および 7.0-9.0wt% の場合、それぞれ C5191, C5210 のような合金に区分されている。各種銅合金は JIS (Japanese Industrial Standards : 日本工業規格) に規格化されており、表 1-1 および表 1-2 にコネクタに使用される代表的な銅合金の JIS 記号および組成を参考までに示す⁴⁾。また、JIS 規格には登録されていないが、材料メーカーで商品化されている主流な材料⁵⁾も示す。現在でも各材料メーカーにおいては、電子部品の用途に応じた材料（高機能、低価格）の研究開発が活発に行なわれている⁶⁾。

1-3. コネクタ端子の表面処理¹⁾

図 1-2 に一般的なコネクタ端子（以下、コンタクトと称す）のめっき仕様の断面模式図を示す。表面処理には、下地めっきとして Ni めっきを施すことが多く、主に素材からの Cu や Zn の表面への拡散防止および接触部表面の耐摩耗性向上を目的として使用されている。ただし、Ni めっきは比較的硬い材料であるため、その厚さに応じて内部応力が増大して微細な割れ（クラック）が発生し易くなり、かつ、バネ特性に影響を与えるため、通常は 0.5~3 μm 程度としている。また、より高い耐摩耗性を要する際には、Ni めっきに加え、Pd-Ni 合金めっき (Ni : 10~20wt%) を施す場合もある。さらに、高周波特性 (2GHz 以上) が要求される場合、Ni めっきは強磁性金属で適さない（高周波領域では金属部品表面から数 μm の領域のみに電流が流れる：表皮効果）ため、反磁性金属である Cu めっきを下地に施し、表層は Ag めっきを適用することが一般的である。このように、下地めっきも用途に応じて使い分けている。

表層のめっき材料としては、高価ではあるが、高い接触信頼性（数 g の接触荷重で接触抵抗が安定する）が得られる Au めっき (¥4,713/g 2013 年 4 月現在) を適用 (0.01~1.0 μm) することが多く、コネクタでは、一般的に耐摩耗性を考慮し、微量の Co や Ni を共析 (0.1~0.5wt%) させた硬質 Au めっきを用いている。また、はんだ付けを目的とする際には、フラッシュめっきと呼ばれる厚さ 0.01~0.10 μm の Au めっきを施すことが一般的である。Au めっき表面には、はんだ付けを阻害する酸化皮膜がほぼ存在しないことが大きな理由であり、その機構は、はんだの主成分である Sn 中に Au が拡散（相互拡散）し、清浄な Ni めっき表面とはんだが接合 (Ni-Sn あるいは Cu-Sn 系金属間化合物の形成) されることによる⁷⁾⁹⁾。Au 以外には、接点材料、はんだ付け材料およびコストパフォーマンスとして比較的優れた Sn-Pb 合金めっきが存在するが、環境問題の高まりと共に、鉛フリー Sn 系めっき (Sn に数%の Cu や Ag を添加) が主流となった。ところが、後述する“ウィスカ問題”が浮上したことで、現在では高価な Au めっきを使用せざるを得ない状況となっている。

実際には、上記のような表面処理のみでは、コネクタとしての性能（挿入力、抜去力、耐腐食性など）を満足しないため、最表面に、接触不具合が生じない程度の潤滑剤や防錆剤を Au めっき表面に塗布 (50~200 \AA) することが一般的となっている。以前は、これら処理剤の溶媒には、有機溶媒（トリクロロエチレンなど）を使用していたが、環境上の理由で、いずれも現在は水溶

性やアルコール系が主流となっている。しかし、水溶性は、有機溶媒と比較して、潤滑および防錆成分の分散性が悪く、コンタクトに均一に付着し難い問題がある。また、アルコール系では分散性は良いが、実際の生産時では、めっき加工生産ラインと完全に分離する必要（防爆設備を要する：消防法による）があるため、設備増設などのコストアップを余儀なくされる。

1-4 コネクタの問題点および課題

1-4-1 はんだ付け信頼性

コネクタを含めた部品を基板にはんだ付けする工法は、大別すると表面実装（Surface Mount Technology）と挿入実装（Insertion Mount Technology）がある。図 1-3 および図 1-4 にそれぞれ、模式図を示す。表面実装工法は、プリント基板の銅箔（ランド）にクリーム状のはんだ（数 μm 径のはんだボールにフラックスを混合させたもの）を印刷し、部品を搭載した後、加熱処理（リフロープロファイル）により、はんだ付けを行なう工法である。一方、挿入実装は、プリント基板のスルーホールに部品を装着し、プリント基板の裏面にフラックスを塗布する。その後、溶融したはんだ上を通過（フロープロファイル）させ、はんだ付けを行なう工法である。

以前より、はんだ材料としては Sn-37wt%Pb が使用され、コネクタ端子のめっきは Sn-10wt%Pb が適用されていた。これらの材料は、融点が低く（183℃）、かつ酸化し難いため、はんだ付けに非常に優れており、はんだ付け後の機械的強度（クリープ特性）にも優れたため、長年使用されてきた。しかし、各国で環境問題の意識が高まり、2000 年頃より EU でガイドラインなどの提案が始まり、2007 年に Pb,Cd,Cr および Hg などの有害物質の輸出入を規制する EU の RoHS（Restriction of the use of certain hazardous substance in electrical and electronic equipment）指令が正式に施行されることになる。これに伴い、候補材料の研究開発が活発化することになる¹⁰⁾⁻¹⁴⁾。

鉛フリーはんだ材料としては、Sn を主成分とし、数%程度の Ag, Cu, Bi および Zn などを添加した系が探索され、Sn-3.0wt%Ag-0.5wt%Cu（融点 218℃）と Sn-8.0wt%Zn-3.0wt%Bi（融点 193℃）が 2007 年から 2011 年現在に至るまで、実用はんだ材料（表面実装用）の主流となっている。また、コネクタ端子のめっき材料も研究開発がなされ、純 Sn めっき、リフロー Sn めっき（めっき後に溶融処理）や Sn-Ag めっきが実用化されている^{15),16)}。当初、これら材料の実用化にあたり、様々な問題が浮上した。以下にその例を紹介する。

Sn-Ag-Cu 系はんだは、Sn-Pb 系はんだと比較して機械的強度が高い特性を有しているが、問題は融点である。表面実装では、信頼性の観点から一般的に、はんだの融点に 40～50℃を加算した温度を実装温度のピーク温度とする考えがあり、通常 Sn-Pb 系では 220～230℃である。したがって、Sn-Ag-Cu 系では、260～270℃をピーク温度とすることが適当と考えられるが、部品には樹脂材料が使用されているため、部品の耐熱性が問題となる。結果的に、部品樹脂材料の耐熱性向上（液晶ポリマー）や電気電子総合メーカーによる実装温度条件の最適化によって、2011 年現在では、ほぼ解決されている^{17), 18)}。図 1-5 に表面実装プロファイルを示す。従来の Sn-Pb はんだ、或いは、めっき用のプロファイルと比較して、鉛フリー用プロファイルは、温度が高めに設定され、予備加熱（Pre-heat）も長時間となっている。これは、基板に搭載された部品全体を均一に加温させることで、本過熱（heat）による熱勾配を緩やかにするためである。また、Sn-Zn 系は比較的低温であるが、Zn の酸化性が強いので、還元雰囲気中（窒素ガス）でのはんだ付けが余儀なくされた。近年では、大気中でも実装可能なクリームはんだが開発されている¹⁹⁾。

一方、挿入実装では、部品の耐熱性に問題はないが、図 1-6 に示すように、はんだ付け後にブ

リント基板の銅箔とはんだが剥離する現象（リフトオフ）が確認された^{17),18)}。この現象は、実装はんだ材料あるいは部品側の端子めっきにPbやBiなどの低融点金属を含む系で認められている。例えば、はんだ材料をSn-Ag-Bi系とし、部品側の端子めっきをSn-Pbめっきとした場合、顕著に現れる。Biが含まれるはんだは、液相線と固相線との温度差が大きいため、凝固に時間を要する。つまり、冷却され易い端子先端部で凝固が開始するため、フィレット部はそこで拘束され、この間、端子に比較して基板の厚さ方向の熱膨張差に起因する大きな収縮量により、最終凝固部にあたるランド部のはんだが容易に剥がれる。実際に、ランド／はんだ界面にはBiやPbの偏析が確認されている^{17),20)}。リフトオフ現象の対策としては、はんだ付け後の冷却速度を速め、Biをはんだ内部中に均一に分散させる方法が考えられるが、フロー実装では基板の急冷は容易でない。したがって、基板との熱膨張差により、多少のリフトオフは発生するが、フロー実装用のはんだ材料としてもSn-Ag-Cu系が適用されることになる^{17),18)}。

1-4-2 はんだ濡れ上がり現象

はんだ付け部からはんだが接触部あるいは、その近傍まで濡れ上がる現象であり、小型の表面実装部品に良く確認される現象である。図1-7に、はんだ上がりが確認されたコンタクトを示す。図1-7のように、コンタクトのバネ性の支点となる箇所を支柱と呼んでいるが、この位置まで、はんだが濡れ上がる場合には、はんだの凝固作用によりコンタクトのバネ性に影響を与えるため、接触不具合を招く可能性が懸念される。この現象は、下記に示す項目などに起因している。

- ①部品小型化によるはんだ付け時の熱容量の影響
- ②コンタクトとハウジング間の距離の影響（毛細管現象）
- ③コンタクトの表面処理に施されているAuめっきとはんだ材料に含まれるSnとの相互拡散による優れた濡れ性

①は実装メーカーによる熱履歴（リフロープロファイル）によるものであり、②はコネクタの構造上、コンタクトをハウジングに保持する必要があるため対策が困難である。ただし、③においては、Snとのはんだ濡れ性を阻害するNiめっきを適用することで対策が可能である。

Niめっきは、めっき表面に化学的に安定な5～10nm程度の強固な酸化皮膜（NiO）を形成し、活性力の低いフラックスでは容易に除去できない（フラックスについては後述する）ため、はんだ濡れ性は非常に劣悪である²¹⁾。したがって、はんだ付け部と支柱間にNiめっき面を設けることで、対策が可能と考えられる（ニッケルバリアという）。しかし、コンタクトは非常に小型であるため、以前より適用されている液面方式のめっき工法では、極小な領域（約0.1～0.2mm幅）へのニッケルバリア面の形成は困難である。

近年では、レーザー剥離工法が用いられ、解決されている^{21), 22)}。波長532nm（第二高調波：SHG）のYVO₄グリーンレーザーは、図1-8のように、各種金属（Au, Ni, Cuなど）の吸収が起り易く、レーザー光の出力、周波数およびエネルギー密度に応じて、必要最低限の領域の金属のみを除去することが可能である²³⁾。よって、ある条件に設定されたレーザー光をAuめっき表面に照射することにより、下地のNiめっきを露出させた状態でAuめっきのみを剥離（実際は微量のNiも含む）することが可能となる。また、レーザー光照射によって現れたNiめっき面は、その照射エネルギーにより、酸化が促進（酸化皮膜厚さ：30～40nm）されるため、はんだ上が

りを阻害する効果がより大きくなる²¹⁾。図 1-9 にレーザー剥離によって得られたコンタクトおよび図 1-10 はんだ上がりの防止効果を確認した外観写真を示す。

1-4-3. ウィスカ問題の概要

1-4-3-1 ウィスカとは

一般的には、「ひげ結晶」と呼ばれており、複合材料の強化材として用いられている。電子部品では主にめっき表面から自発的に発生する針状結晶のことを意味する。図 1-11 に Sn めっき表面から発生したウィスカの外観写真を示す。特に Sn めっきから発生するウィスカは広義に知られており、1940～1950 年代に問題（ウィスカが成長して隣接端子間で短絡）となった。このウィスカは、Pb 添加によって抑制されることが 1960 年代に判明²⁴⁾し、以降は Pb を 10wt% 程度含有する Sn-Pb めっきが実用化されるようになった。しかし、2000 年代に突入すると、EU の RoHS 指令が施行され、事実上、Pb を含むめっき材料は使用不可（EU 諸国への輸出禁止）となり、部品小型化（狭ピッチコネクタ：隣接端子間 0.3～0.5mm）の動向との相乗効果（短絡し易い）もあるため、ウィスカ問題は再び注目されることになる。現在では、後述する JEITA ウィスカ国家プロジェクトの活動成果により、ウィスカによる不具合は皆無であるが、2008 年頃までウィスカによる電子機器および電子部品の短絡事故が多発していた（特に外部応力型ウィスカ）。以下に Sn ウィスカの主な特徴を挙げる。

- ① 単結晶である（ただし、結晶学的な知見に乏しい）
- ② 直径は 1～2 μm であり、1～2 mm 程度まで成長することもある
- ③ 成長の直線性が強く、機械的強度が高い

近年、特に大きな問題となったウィスカ短絡事故は、2003 年頃に多発したコネクタ端子などの接触位置から発生する「外部応力型ウィスカ」と呼ばれるタイプ（詳細は後述）である。当時、当然のことながら、Sn 系合金めっきに対する耐ウィスカ性を十分に考慮・調査した上で、生産性が良い Sn-Cu 合金めっき（Cu:1～3wt%）をコネクタメーカーでは採用していた。しかし、以前より知られていたウィスカは「内部応力型」と呼ばれる広義に認識された機構であり、外部応力による発生は全く考慮していないことが、大問題に至る経緯である。また、外部応力型ウィスカは、この事例によって明確になった現象であるため、過去に一部の報告²⁵⁾はあるものの、詳細な報告はなされていない。そのため、発生メカニズムが明確化されていないことに加え、局所的な発生位置や成長速度の予測が困難であるため、対策が困難な要因となっている。

この問題を解決するために、電子情報技術産業協会（JEITA : Japan Electronics and Information Technology Industries Association）を中心とし、大学、研究機関、電気電子総合メーカー、コネクタメーカーおよびめっき液メーカーなどで構成された国家プロジェクトが 2003 年 6 月に発足（2006 年までは予備期間）され、具体的な研究が 2007 年 3 月からの 3 ヵ年計画で実施された。これらの結果は、2010 年に成果報告会が行なわれ、同年に成果報告書が開示²⁶⁾されている。

その他、Sn めっき以外には低融点金属である Zn めっき^{27),28)}や Cd めっき²⁹⁾で発生することが以前より知られており実害³⁰⁾と成長に関する理論的見解が報告³¹⁾されている。これらの報告は、いずれも内部応力を起点とするウィスカである。その他、Ag めっきが硫化されて硫化銀（Ag₂S）として発生することも確認されている^{30),32)}。

1-4-3-2 形状による分類

めっきから発生するウイスカには、様々な形状が存在し、その形状に応じて、図 1-12 に示すように①ノジュール状、②カラム状、③スパイラル状および④フィラメント状に分類されている。この内容の詳細は、JEITA の成果の一部として EIA (Electronic Industries Association : 米国電子工業会) 規格に記載されている³³⁾。上記①および②は、ウイスカ長が短いため、短絡事故を引き起こす可能性は極めて低く、③の全長は 100 μm 程度であるが、螺旋形状であることを考慮すると、根元から先端までの長さは、数 10 μm 程度と考えられる。したがって、最も注意すべきウイスカは④のフィラメント状 (針状) ウイスカであることが理解できる。

1-4-3-3 メカニズムによる分類と特徴

ウイスカ発現メカニズムには、大別すると前述のように「内部応力型」と「外部応力型」がある。前者は、①素材からの Cu および Zn の拡散 (粒界拡散) による Sn めっき内部の体積膨張³⁴⁾、②Sn 酸化皮膜の形成による体積膨張 (腐食)³⁵⁾に分類される。その他、温度サイクル試験などの圧縮膨張によって発生するタイプ³⁶⁾があるが、カラム状であるため問題視されていない。

図 1-13 および図 1-14 に、上記①と②で発生したウイスカの事例と模式図をそれぞれ示す。①は、Cu (素材) / Sn (めっき) 界面に Cu_6Sn_5 なる金属間化合物 (IMC : Inter Metallic Compound) が形成され、この IMC の体積は、Sn の約 100 倍に相当 (格子定数より算出) する。したがって、Sn めっき内部で圧縮応力が働き、ウイスカ発生に至る。ウイスカ長は試験環境にもよるが、室温付近でも 100 μm 程度までは容易に成長し、1000 μm 以上も確認 (黄銅上の Sn めっき) されている。この場合、素材からの Cu や Zn の拡散を抑制する Ni めっきを 0.5 μm 以上施すことで、ほぼ発生を防止できる。また、②は Sn めっき表面に存在する酸化皮膜 (SnO_2) により、Sn めっき内部で応力勾配が生じて発生する場合である。ただし、めっき直後における Sn 系合金めっきの酸化皮膜厚さは 10~20nm 程度³⁷⁾であり、室温付近の環境 (20 \pm 10 $^\circ\text{C}$ /50 \pm 20%RH) では、ほぼ発生しない。ウイスカ加速試験として、以前より広く適用されていた 60 $^\circ\text{C}$ /90%RH や 85 $^\circ\text{C}$ /85%RH で 1000 時間保持などの環境下に限り顕著な発生が認められ、この際の酸化皮膜は数 μm に及ぶ。現在、これらの試験方法では、問題があるとし、55 $^\circ\text{C}$ /80%RH が IEC の試験規格 (国家プロジェクト内部応力分科会の成果)³³⁾とされている。このように、内部応力型ウイスカは、高温高湿環境下の腐食環境で発生し易いが、Ni 下地めっきなどの対策を講じれば室温付近では発生し難いため、抑制あるいは防止が比較的容易である。

外部応力型ウイスカは、Sn 系めっき表面に持続的に応力が負荷された場合に発生し、応力負荷後、数秒でノジュール上のウイスカが発生し始め、急激に成長し、めっきの種類にもよるが 100~1000 時間程度で成長が飽和する³⁸⁾。この際のウイスカ長さは、500 μm に達する (応力負荷状態による) こともあり、成長が著しく速いことが特徴である。既に述べたが、2003 年以降のウイスカ短絡事故の多くは、このタイプであり、FFC (Flexible Flat Cable) /FPC (Flexible Printed Circuit) 用ファインピッチコネクタにおいて発生した事例が広く知られており、図 1-15 にコネクタの構造図と Sn-Cu めっきで発生したウイスカの例を示す。図中に示す○囲み位置が、応力が負荷される接点部 (電氣的な接続部) であり、コネクタに FFC を挿入し、スライダと呼ばれる樹脂材料部品を圧入することで FFC をコネクタに固定する。結果的に Sn の特性である大塑性変形によって電氣的接触が保たれる。また、コネクタの相手方となる FFC あるい

は FPC にも Sn めっき（脱酸素銅線に Sn めっきを施した後に圧延加工したもの）が施されているため、当然のことながら応力負荷により FFC/FPC ケーブル側からもウイスカが発生する。図 1-15 は隣接コンタクト間が 0.5mm であるが、コンタクトの板厚分を除くと、実際の最短距離は 0.3mm となる。したがって、確率は低いですが、隣接する両コンタクトから 0.15mm 以上のウイスカが発生すれば、短絡する可能性は十分に考えられる。これを機に、各コネクタメーカーでは、耐ウイスカ性を考慮した Sn-Cu めっきの代替となりうる Sn-Bi, Sn-Ag および Sn リフロー（Sn めっきを溶融）などの検討を開始することとなる。しかし、いずれも「Sn-Cu めっきよりは優れている」という傾向は得られた（発生するが成長速度は遅い）が、例えば、評価コンタクト数 100 に対して 1 コンタクトのみで 100 μ m や 200 μ m といったように、Sn-Cu めっきと同程度のウイスカが発生することがある（図 1-16 および図 1-18 は Sn-Ag, 図 1-17 は Sn-Cu めっき）。確実な対策としては Au めっきが挙げられるが、コネクタのみの変更では、異種金属接触による電気化学的な腐食³⁹⁾の問題が浮上するため、FFC/FPC 側も Au めっきとする必要があり、コスト的に適切ではない。いずれにしても、当時、発現メカニズムが全くと言っていいほど不明確であるため、各メーカーは対策の執りようがない現状があった。さらに、図 1-15 は Sn 系合金めっき同士の接触によって発生するウイスカであるが、コネクタに使用される樹脂材料との接触によっても発生することが明らかになった。この場合、Sn 系合金めっきの全般において、樹脂材料の弾性力によって極めて長いウイスカが発生する。樹脂材料との接触によるウイスカの発生例を図 1-16 (0.5mm pitch FFC/FPC connector), 図 1-17 (0.3mm pitch FFC/FPC connector) および図 1-18 (Serial ATA connector) に示す。また、めっき表面のみならず、外部応力により、はんだ合金からも発生する。コネクタをはんだ付けした際、はんだ合金はコンタクトを濡れ上がる。その後、図 1-19 のように FPC を挿入し、楕円カムと呼ばれる樹脂材料で FPC をロックする機構となっており、はんだ合金に応力が負荷されることになる。図 1-19 に Sn-Ag-Cu 系合金はんだから発生したウイスカの例を示す。

このような状況の中、産学官が一体となりウイスカ問題を解決する動きが 2003 年より活発となる。これが、JEITA を中心としたウイスカ国家プロジェクトの主な発足理由である。メカニズムの解明は、大学および分析機関とし、試験片あるいはコネクタなどの提供は、基礎評価を含め、主に電気電子総合メーカーおよび電子部品メーカーが実施する分担となっている。本プロジェクトにより、外部応力型ウイスカの発生メカニズムは、TEM（透過型電子顕微鏡）による構造解析および EBSD（後方散乱電子線回折）による結晶方位解析などの結果から、Sn めっき塑性変化後の再結晶化に伴う Sn めっき結晶粒の粗大化が最も大きな因子として導かれている。このプロジェクトの目標は、外部応力型ウイスカの場合、「応力負荷 1000 時間で 50 μ m 以下」としており、最終的に、目標をクリアする Sn 系めっきが開発されている²⁶⁾。

1-4-4. フラックス上がり現象

1-4-4-1 フラックス

部品をプリント基板にはんだ付けする際、プリント基板、めっき表面およびはんだ表面の酸化皮膜（主に酸化錫）を除去するために、一般的にフラックスと呼ばれる有機化合物が用いられる。このフラックスは、基本的に松脂（ロジン）をアルコール（CH₃OH, C₂H₅OH, *i*-C₃H₇OH など）などで溶解した溶液（rosin 25wt%）であるが、実際には、活性力（酸化皮膜を除去する能力）を向上させるために、微量（0.1wt%程度）の塩化物や臭化物などを添加したものが使用

される。図 1-20 にロジンに含まれる主な樹脂酸の化学構造を示す⁴⁰⁾。その他、有機酸系と無機酸系があり、前者は活性力が弱いため、はんだ濡れ性が低い、残渣が少量であるため、腐食性が弱い。後者は、活性力が強いため、Ni や SUS 材などのはんだ付けに使用されるが、残渣による腐食性が高いことが懸念されている。

1-4-4-2 フラックスの反応

充分なはんだ濡れ性は、はんだと母材金属間に介在物（汚染物質）が存在しない場合に限られる。したがって、はんだ付け温度において、酸化物などの汚染物質を除去する作用のあるフラックスが必要となる。ロジンのフラックスとしての性能は、ロジンに含まれるアビエチン酸などの樹脂酸であり、高温で溶解した際、カルボキシル基が活性化し、金属酸化物に対して図 1-21 に示すような反応をする⁴⁰⁾。図 1-21 は 2 価の金属酸化物を例として挙げたが、SnO₂ などの 4 価では、4 個のカルボキシル基が配位する。

フラックスに含まれる活性剤は、金属酸化物を溶解・除去する作用を持っており、フラックスとしての性能を向上させる。活性剤としては、アミンの有機酸塩やアミンのハロゲン塩などがあり、このうち数種類の物質を含有させる場合が多い。

1-4-4-3 フラックス上がり問題

既に 1-4-1 節で述べたが、プリント基板（PCB: Printed Circuit Board）に部品をはんだ付けする際、挿入実装では、部品装着後にプリント基板のはんだ付け面にフラックスを塗布する（図 1-4）。また、表面実装では、微細なはんだボール（数μm）と共にフラックスが練り混まれたペースト状のはんだ（クリームはんだ）をプリント基板に塗布し、部品装着後にはんだ付けを行なう工法である（図 1-3）。近年では、部品小型化に伴い、表面実装による工法が主流となっており、次に述べるフラックス上がりによる接触不良が問題となっている。

コネクタは、基本的に金属部品のコンタクトと樹脂材料のハウジングにより構成されているが、各コンタクトは、ハウジングで仕切られており、図 1-22 のように、それぞれのコンタクトが独立した構造となっている。また、コンタクトとハウジング間には、僅かな空間が存在している。このコネクタを SMT によってはんだ付けを実施すると、前述の空間からフラックスが進入し、特に小型部品においては、接触部までの上がりが顕著であるため、接触不良を招く危険性が非常に高い。これをフラックス上がり現象、あるいは、這い上がり現象などという。図 1-23 にフラックス上がり現象の模式図と発生例を示す。

この現象は、コンタクト／ハウジング間における毛細管現象である。フラックスは油脂であるため、表面張力が極めて低く、僅かな隙間でも進入することが示唆される。以前より、挿入実装部品でも起こることが知られており、その防止方法としては、①コンタクト／ハウジング間の空間を拡げる、②フッ素系樹脂をコネクタ全体に塗布する、などの工法があり、実際に適用されている場合が多い。①は毛細管現象を軽減する工法であるが、小型の表面実装部品では、現実的に困難（コンタクトをハウジング内に保持する必要がある）である。②はポリフルオロアルキル基、あるいは、ポリフルオロエーテル基を含有する溶剤^{41),42)}であり、効果はかなり高いが、規定の濃度範囲から逸脱すると、高濃度のフッ素系溶剤が付着し、接触障害を引き起こすこともある。

1-5. コネクタ端子の腐食現象

1-5-1. 腐食現象

既に述べたが、コネクタには高い信頼性が要求されるため、銅合金に様々な表面処理を施している（図 1-2）。一般的に接触部のめっき仕様は、下地めっきとして Ni めっきを施し、表層は Au めっきを適用することが多く、最表面には、封孔処理あるいは、防錆処理と呼ばれる 5~20nm 程度の有機皮膜を塗布する。しかし、使用および保管環境（温度、湿度、雰囲気）に応じて、Au めっき表面に腐食物が生成することが多々あり、この腐食物は絶縁体であるため、接触部に生成した際には、接触不具合を招く可能性が非常に高くなる。図 1-24 には、(a)ハードディスク用コネクタおよび(b)SIM カード用コネクタ（コンタクト単体）における Au めっき表面に発生した腐食物の例を示す（黒色および茶色状）。また、図 1-25 には、バッテリー用コネクタで発生した腐食物の SEM 像と EPMA による特性 X 線像を示す。腐食物は、Ni および Cu の金属と硫黄や酸素などで構成される化合物であることが確認できる。腐食物の発生には、様々な要因が考えられるが、大別すると、次の 2 点が挙げられる。

- ①めっきの加工条件（素材、前処理およびめっき条件などの影響）
- ②めっき加工後の環境条件（温度、湿度および雰囲気の影響）

素材には、プレス加工による機械油が残存しており、適切な前処理を行なうことで完全に除去する必要がある。機械油には、腐食の要因となる硫黄化合物や塩素化合物が含まれているため、機械油が残存した際には、めっき未着となり、これを起点として腐食が進行する。この場合、適切なめっき条件（封孔処理を含む）での加工や適切な環境に保管しても、めっき内部から腐食が進行するため、効果は見込めない。

図 1-26 に Ni および Au めっきを例とした場合の高速連続めっきにおける典型的な工程例を示す。ただし、Ni および Au めっき浴の浴組成は種々存在するため、ここでは典型的な条件のみを記述した。一般的な浴組成（本研究で用いた浴）の詳細は、第二章以降に記述した。

機械油の除去工程は、脱脂といい、一般的にアルカリ洗浄（水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム塩など）が適用されており、実際には電解処理により活性力を上げて実施する（アルカリ陰極電解脱脂）。さらに、工業的には陽極電解脱脂（素材が溶出）処理を組み合わせ、脱脂工程とする場合が多い。その後、純水（導電率 10~20 μ S/cm の工業的な純水）で洗浄し、銅合金では 10vol%程度の希塩酸や希硫酸に浸漬させて表面を活性化する。この工程は酸洗といい、素材の酸化皮膜やアルカリ脱脂液の残渣物を除去（中和）する目的として使用されている。しかし、このような前処理を施しても素材によっては、不十分な場合があり、特に Si を含むコルソン合金系では、微量のフッ酸（1vol%以下）を含む化学研磨液で浸漬処理する必要がある。その他、鉄鋼材料（Fe, Mo, Ti など）では、濃硫酸にリン酸を添加した溶液で電解による化学研磨を行なう場合やシアン化浴によって活性化する場合もある。このように、前処理条件には様々な工法があり、適切な条件によって、機械油や酸化物などの残渣を除去している⁴³⁾。

前処理後は、各種めっき工程となる。Ni めっきは、硫酸をベースとしたワット浴（Watt bath）およびスルファミン酸をベースとしたスルファミン酸浴（Sulfamic acid bath）が工業的に広く適用されている⁴³⁾。また、Au めっきは（1-3 項参照）、シアン化金カリウム（KAu(CN)₂）を溶解させたシアン浴が一般的であるが、環境的な面からノーシアン浴の開発が各社メーカーで行なわれて

おり、販売されている。しかし、シアン浴と比較して、金属イオンの安定性やめっき効率が低下するため、高速連続めっきには適さない現状がある。

めっきは、めっき液の金属イオン濃度、温度、pH や陰極電流密度に依存し、いずれの条件も適切条件から逸脱した際には、析出効率の低下や異常析出などの現象が発生する。析出効率の低下は、金属濃度と温度の上昇により抑制することができる。析出構造は特に、電流密度の影響を受け易く、一般的に低電流密度域では、めっき結晶粒が微細となり、高電流密度域では結晶粒が粗大となる傾向がある。耐腐食性においては、ピンホール（次項参照）が少ない、微細な結晶粒による析出構造が有効であると考えられており、パルス波によるめっき工法（パルスめっき）が広く知られ、理論的な報告^{44),45)}も含め、Au めっき^{46),47)}以外でも Pd-Ni 合金めっき⁴⁸⁾や Sn めっき⁴⁹⁾など、様々なめっき種での報告⁵⁰⁾がある。

電気めっきでは、通常、直流めっき法であり、めっき結晶粒の核生成は均一となるため、成長速度は一定となるが、パルスめっき法では、電流の on および off 時間を制御（数 msec オーダー）し、これを連続的に行なうため、核がランダムに形成され、成長速度が低下する。したがって、めっきを構成する一つの結晶粒は微小となり、結果的に、それらの結晶粒が集合体を成して、緻密な構造をとる。ON time を t_{on} とし、off time を t_{off} とする場合、 $t_{on} / (t_{on} + t_{off})$ をデューティーサイクル (θ) といい、パルスめっきを実施する際の重要なファクターとなっている。また、パルスめっきは直流めっきとは異なり、電流密度が時間とともに変動するため、ピーク電流 (I_{peak})、平均電流 ($I_{ave} = I_{peak} \cdot \theta$) または、その電流密度を用いて表すことが一般的である。図 1-27 に直流めっき法とパルスめっき法 ($\theta=5\%$, $I_{peak}=16A(72A/dm^2)$, $I_{ave}=0.8A(3.6A/dm^2)$) で形成された Au めっき層の FIB による断面 SIM 像を示す。相対的にパルスめっき法で形成された Au めっきの結晶粒の方が微細であることが確認できる。

このようにパルスめっきは、結晶粒が微細となるため、実際に耐食性が優れている。しかし、析出速度が遅くなるため、大量生産の設備には適さず、限定された製品に用いられている。

Au めっき後は、耐食性の向上を目的として封孔処理あるいは、防錆処理と呼ばれる処理を表面に施している。処理液には様々な種類が存在するが、一般的に溶媒は、水、アルコール類や炭化水素類などがあり、それにメルカプト基を有するアルキルチオールやその塩、あるいはベンゾトリアゾールなどを溶解させた溶液（界面活性剤も含む）が使用・販売されている⁵¹⁾⁻⁵⁴⁾。ただし、市販されている処理液の多くは、含まれる化合物やその含有量の詳細を開示しておらず、特許等の出願数も少ない（メーカーの機密事項）。

②の環境条件による影響は、適切な前処理およびめっき加工を施しても、温湿度および雰囲気などの環境に応じて、腐食が進行する場合である。次項に詳細を記述する。

1-5-2. 腐食の原理（ピンホール）

前項に記述した Ni 下地 Au めっきの腐食は、古くから図 1-28 に示すピンホールと呼ばれる、めっき表面から内部および素材にかけて存在する微細な孔（欠陥）を起点として腐食が進行するものと考えられている⁵⁵⁾⁻⁵⁷⁾。また、ピンホールの有無やその数量は、めっきの厚さに依存し、めっき厚さの増加に伴い指数関数的に減少して、耐食性が向上する傾向が知られている⁵⁵⁾。ただし、ピンホール数を極限まで減少させるには、少なくとも約 $3\mu\text{m}$ 以上の Au めっき厚さが必要になり、耐食性向上を目的とする工法としては、コスト的に得策ではない。

腐食現象は、このピンホールに腐食性物質 (SO_2 , SO_3 , Cl_2 など) が侵入し、水分の共存下で酸

性の電解質溶液 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- などを含む) が生成され、めっきと素材が電氣的に接続されているため、Au-Ni 間や Ni-Cu 間で電氣的な回路 (局部電池) を形成して、電氣化学的に卑な Ni および Cu などの金属が溶出する現象と捉えられている (局部電池機構; 図 1-29)。したがって、生成される腐食物は Ni や Cu の塩となる⁵⁹⁾。しかし、腐食性物質が水分へ溶解した際のイオン生成反応や金属の溶出機構など、全体的に、めっき処理に対する腐食メカニズムは、明確になっていない。

また、前項の防錆処理は、ピンホールを封止する目的で施されており、図 1-30 のように防錆処理成分がピンホールとめっき表面を含め、全面に吸着、あるいは、ピンホールのみを選択的に封止するものと考えられている。そのため、腐食の要因となる電解質溶液が生成しても、防錆処理皮膜の存在により、ピンホールへの付着を抑制しているものと考えられている。しかし、防錆処理に含まれる物質がチオールおよびアゾールの誘導体であることを考慮すると、実際には、自己組織膜を形成し易い Au めっきのみへの吸着反応 (酸化し難い)⁵⁸⁾であることが推測される。

1-5-3. 耐食性試験方法

腐食の加速試験方法には、さまざまな研究報告^{56),57),59)}や規格⁶⁰⁾⁻⁶³⁾が存在し、これら以外、電氣電子総合メーカーにおいても独自に規格化^{64),65)}されている試験方法も存在する。試験方法として広義に知られている方法は、塩水噴霧試験⁶⁰⁾、混合ガス試験^{60)-62),65)}および硝酸暴気試験⁶³⁾がある。塩水噴霧試験は、試料を一定温度 (35°C) に保たれた試験槽内に入れ、5%-NaCl 溶液を試験槽内に一定流量で噴霧・暴露させる方法であり、主に塩害地区を想定している。試験時間は 16~672 時間と幅広いが、部品の表面処理などによって区分けしている。また、硝酸暴気試験は、ある容積 (一般的には 6L) のデシケータ内に濃硝酸 (比重: 1.42) を入れ、試料を硝酸の蒸気に暴露させる方法である。その後、腐食物の数量および径を観測 (SEM など) し、腐食度合いを確認する。この試験は、ピンホール試験とも呼ばれている。

使用環境下に複数種の腐食性ガスが存在する場合、その相互作用により腐食が進行・促進することがある。混合ガス試験は、その状態を再現し、評価対象物の表面処理の仕様 (めっき種、厚さなど) により異なるが、数時間から数十時間での短時間で試験を実施する方法である。表 1-3 に IEC (International Electro-technical Commission: 国際電氣標準会議), JIS, ISO (International Organization for Standardization: 国際標準化機構) および電氣電子総合メーカー規格における各種ガス試験方法の規格を示すが、使用するガス種および濃度に応じて、様々な方法が存在する。IEC と JIS 規格を比較した際、ガス濃度は同程度の値であるが、温湿度は、IEC で 25~30°C, 70~75%RH に対し、JIS では 40°C, 80%RH のように、より高温多湿な条件になっている。これは、日本国内における夏場の高温多湿環境に対応しているためであり、主に欧州や米国の腐食環境に対応している IEC では、十分な加速性が得られないことによる⁶⁶⁾。耐食性試験において最も重要なことは、実使用環境下との相関がとれることであり、かつ、比較的正確に短時間で結果を得る必要がある。通常、コネクタなどの部品メーカーにおいては、各電氣電子総合メーカーからの規格に準じて、各種試験を実施している。しかし、近年では、以前より国内計算機メーカーで規格化されている試験方法 (表 1-3) を各電氣電子総合メーカーは適用しており、耐食性試験の主流になりつつある。特に表 1-3 にあるメーカー規格(a)の試験条件 (3 種混合ガス試験) は、数十年におよぶフィールド試験と混合ガス試験条件との相関関係⁶⁴⁾ (試験 10 時間で 10 年相当) から、適切な条件を見出ししており、Au めっきに対して有効な方法として考えられている⁶⁷⁾。また、表 1-3 の EIA 規格

⁶⁸⁾は、4種混合ガス試験と呼ばれており、各電気電子総合メーカーで一般的に適用されつつある。この試験方法は、試験時間が2週間と長く、かつ、ガス間の相乗効果で腐食が著しいことが知られており、製品小型化によって、より高い耐食性が必要と判断されるため、適用に至ったものと考えられる。しかし、表 1-3 のメーカー規格(a)以外は、主に Cu や Ag めっきに対する研究報告⁵⁹⁾から定められた条件である場合が多い⁶⁹⁾。

1-6. 本研究の目的と構成

電子部品の腐食は以前より大きな課題であり、これは腐食の主要因（素材、前処理、めっき条件、環境条件など）と腐食メカニズムが明確化されていないためと考えている。本研究では、腐食発現メカニズム（電解質溶液の生成反応、金属の溶解反応およびそれらの過程）の明確化と共に、腐食抑制・防止策を考案することを目的としている。

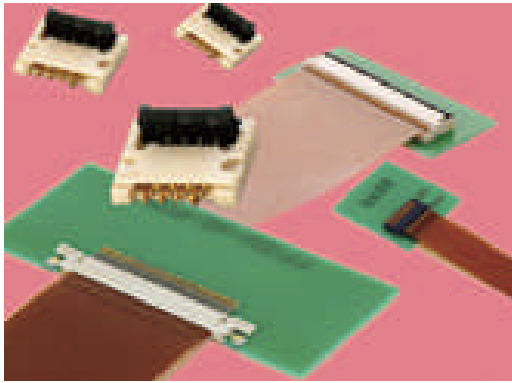
本論文の構成として、第二章では、画像処理システムによる腐食の定量化を検討し、第三章では、素材および下地めっき（Ni めっき析出条件、Ni-P 合金めっき）が耐食性に及ぼす影響と効果を3種混合ガス試験によって検討した。第四章では、第三章の結果と様々な研究報告から3種混合ガス試験における腐食メカニズムを推定した。第五章では、4種混合ガス試験における耐食性を検討し、腐食メカニズムの推定および腐食抑制防止方法を検討した。第六章を総括とした。

1-7. 参考文献

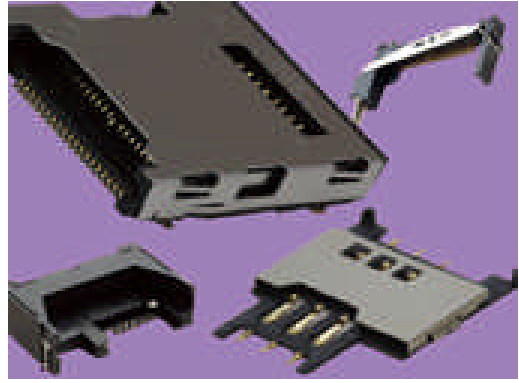
- 1) 「コネクタ最新技術」編集委員会 編:コネクタ最新技術, 総合技術出版, 第1版, 1987
- 2) 第一電子工業株式会社ホームページ:<http://www.ddknet.co.jp/>
- 3) 日本航空電子株式会社ホームページ:<http://www.jae.co.jp/intro/index.html>
- 4) 日本規格協会:JIS ハンドブック, ③非鉄, pp.451, 2005
- 5) 古河電気工業株式会社ホームページ: <http://furukawa.co.jp/copper/japanese/product.html#electronic>
- 6) 野村幸矢: “コネクタ用高性能銅合金板条の技術動向と当社の開発戦略”, 神戸製鋼技報, Vol.54, No.1, 2004
- 7) W. G. Bader: “Dissolution of Au, Ag, Pd, Pt, Cu and Ni in a molten tin-lead solder”, *Welding Research Supplement*, pp.551-557, 1969
- 8) 田中基義, 川瀬誠一, 竹内信雄: “はんだ付け接合の低温特性”, 日本接着協会誌, Vol.19, No.10, pp.474-483, 1983
- 9) 国井敏弘, 内城純, 山下正博: “金めっきへのはんだ付け”, 材料試験技術, Vol.31, No.3, pp.181-188, 1986
- 10) 環境技術フォーラム実行委員会:環境実装フォーラム, proceeding, 2006
- 11) JEITA:鉛フリーはんだ実用化検討成果報告書, 2006
- 12) JEITA:鉛フリーはんだ実用化検討成果報告書, 2007
- 13) JEITA:鉛フリーはんだ実用化検討成果報告書, 2008
- 14) 千住金属工業: SMIC R&D Report, TC-01, 1998
- 15) 荏原ユーザライト(株)ホームページ: http://www.jcu-i.com/product/products2_12.html
- 16) 上村工業(株)ホームページ:http://www.ujemura.co.jp/product_list/index.html
- 17) JEITA 鉛フリーはんだ実装編集委員会 編:鉛フリーはんだ実装技術
—基礎からリフトオフ対策まで—, コロナ, 初版, 2003

- 18) 須賀唯知 編著:鉛フリーはんだ技術, 日刊工業, 初版, 1999
- 19) 千住金属工業(株)ホームページ: <http://www.senju-m.co.jp/product/ecosolder/index.html>
- 20) 高山善匡, 渡辺英男, 田所義浩: *Annual Review, Cooperative Research Center, Utsunomiya University*, Vol.7, 2001
- 21) 森内裕之, 大森英男, 清水春樹: 日本国特許庁, 特許公報, P4445014, 2010
- 22) 斉藤圀, 本間英夫, 山下嗣人, 小岩一郎 共著:入門新めっき技術, 工業調査会, 初版, pp.316-319, 2007
- 23) ミヤチテクノス(株)ホームページ:http://www.miyachi.com/product/category/laser_marker/ml_9001a/
- 24) S.M.Arnold: “Repressing the Growth of Tin Whiskers”, *Plating*, Vol.53, pp.96-99, 1966
- 25) R.M.Fisher, L.S.Darken and K.G.Carrol: “Growth of highly anisotropic crystals” *Acta Metal.*, Vol12, pp368, 1954
- 26) (社) 電子情報技術産業協会:電子実装の信頼性向上のためのウイスカ防止技術開発成果報告書, 2010
- 27) 電子情報技術産業協会ホームページ: <http://it.jaita.or.jp/infosys/info/whisker/020115.html>
- 28) 森本啓仁, 小林英二: 実装表面技術, Vol.35, No.10, pp.474, 1988
- 29) H.L.Cobb: “Cadmium whiskers”, *Monthly Rev. Am. Electroplaters Soc.*, Vol.33, pp28, 1946
- 30) NASA ホームページ: <http://nepp.nasa.gov/whisker/>
- 31) U.Lindborg: “A Model for the Spontaneous Growth of Zinc, Cadmium, and Tin Whiskers”, *Acta metallurgica*, Vol.24, pp.181, 1976
- 32) 春日部進: “硫化銀ひげ結晶の成長機構と成長形”, 表面技術, Vol.40, No.4, pp.515-520, 1989
- 33) IEC 60068-2-82 ; 2007, Environmental testing-Part 2-82, Tests-Test Tx, Whisker test methods for electronic and electric components.
- 34) P.J.T.L.Oberndorff, M.Dittes, L.Pwtit: *Proceeding of the IPC/Soldertec International Conference*, “Towards Implementation of the RoHS Directive”, pp.170-178, 2003
- 35) J.W.Osenbach, J.M.DeLucca, B.D.Potteiger, A.Amin, R.L.Shock, F.A.Baiochi: “Sn corrosion and its influence on whisker growth”, *IEEE Trans. Electron Package Manuf.*, Vol.30, No.1, pp.23-35, 2007
- 36) 岡田誠一, 樋口庄一, 安藤嘉浩: 第13回 RCJ 電子デバイス信頼性シンポジウム, pp.23-31, 2003
- 37) N. Suzuki, M. Hirose, Y. Haraguchi, Y. Tadokoro and H. Moriuchi: “XPS Analysis And Solder Wettability of Sn-Cu and Sn-Pb Platings Accelerated by Various Methods”, *Journal of Surface Analysis*, Vol.9, No.3, pp.420-423, 2002
- 38) 枝並範治: JEITA 鉛フリーはんだ実用化検討の 2003 年成果報告書, pp.11-31, 2003
- 39) 酒井善和, 安東泰博, 金井恒雄: “Au/Sn, Au/Ag 異種金属対向コネクタ接点の劣化現象”, 電子情報通信学会誌 C, Vol.66-C, No.11, pp.835-842, 1983
- 40) 日本溶接協会編: 標準マイクロソルダリング技術, 日刊工業, 初版, pp.43-50, 1992
- 41) AGC セイメケミカル株式会社ホームページ ; <http://www.seimichemical.co.jp/product/fluorine01/>
- 42) 大蔵幸男, 長谷文夫: 半田用フラックスの這上がり防止剤, B-8315-4E, 公開特許広報, 1985
- 43) 電気鍍金研究会編:めっき教本, 日刊工業, 初版 12 刷, pp.39-60, 1998
- 44) 細川邦典, 松永守央: “パルスめっき”, 金属表面技術, Vol.34, No.3, pp.98-103, 1983
- 45) 大野涼, 春山志郎: “パルスめっき成膜技術”, 電気化学および工業物理化学, Vol.52, No.7, pp.445-451, 1984

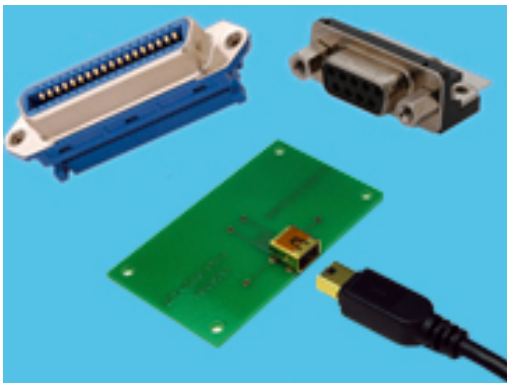
- 46) D.L.Rehrig: “The surface structure of gold films”, *Plating*, Vol.61, No.1, p.43, 1974
- 47) 下条武美, 安藤和臣, Lam Trieu Lan: “パルス電源 を用いたコネクタ接点の金めっき”, 実務表面技術, Vol.32, No.12, pp.652-658, 1985
- 48) 松永守央, 原利久, Ablet ABLIMIT, 津留豊, 細川邦典: “エチレンジアミン浴からのパラジウム-ニッケル合金めっきに関する研究, II. 定電流パルス電解法による研究”表面技術, Vol.43, No.10, p.987-989, 1992
- 49) Lam Trieu Lan, 大野渌, 佐治孝, 春山志郎: “酸性浴におけるスズ-パルスめっきの電析形態”, 金属表面技術, Vol.33, No1, pp.29-35, 1982
- 50) 林忠夫, 福本幸夫: “パルス電解法による銀の電析分応”, 金属表面技術; Vol.32, No.6, pp.302-308, 1981-6
- 51) 旬ケミカル電子ホームページ ; http://chemicaldenshi.jp/modules/products/index.php?content_id=1
- 52) 児玉篤志: 日本国特許庁, 公開特許公報, 特開平 8-260194, 1996
- 53) 岩野博: 日本国特許庁, 公開特許公報, P2001-279491A, 2001
- 54) 中川俊一, 岩野博: 日本国特許庁, 特許公報, P3677990, 2005
- 55) 富田雅之, 松村弘: “金めっきのピンホールに関する一考察”電子通信学会技術研究報告, Vol.77, No.2, pp.1-8, 1977
- 56) Fred I. Nobel, Barnet D. Ostrow and Donald W. Thomson: “Porosity Testing of Gold Deposits”, *Plating, Journal of the American Electroplaters' Society*, Vol.30, No.3, pp.264-271, 1990
- 57) 林導, 金沢泰江: OMRON TECHNICS, Vol.30, No.3, pp.264-271, 1990
- 58) 森川良忠, 林智弘, 劉子敬, 野副尚一: “金-チオール系自己組織化膜の第一原理分子動力学シミュレーション”, 表面科学, Vol.23, No.7, pp.423-430, 2002
- 59) William H. Abbot: “The Corrosion of Copper and Porous Gold in Flowing Mixed Gas Environments”, *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, Vol.13, No.1, pp. 40-45, 1990
- 60) 日本規格協会, JIS ハンドブック 金属表面処理, JIS H8502, めっきの耐食性試験方法, pp.462-494, 2008
- 61) IEC: “Test Ke: Flowing mixed gas corrosion test”, IEC60068-2-60 Ed.2.0, 1995
- 62) ISO: “Corrosion tests in artificial atmosphere at very low concentration of polluting gas”, ISO10062, 2006
- 63) EIA Standard: “Nitric Acid Vapor Test, Gold Finish Test Procedure for Electrical”, EIA-364-53B, 2000
- 64) 南谷林太郎: “ 計算機の電子部品の腐食評価と腐食抑制に関する研究”, 早稲田大学大学院理工学研究科博士論文pp.76-97, 2005
- 65) M. Kishimoto, M. Ishino, M. Tanaka, and. S. Mitani.: “Evaluation methods of lubricated sliding contacts” *Proc. 9th Inter- national Conf. on Electric Contact Phenomena*, pp. 377-382, 1978
- 66) R. R. Gore, *IEEE Trans. CHMT*, Vol.13, No.1, p.27, 1990
- 67) 南谷林太郎, 初田俊雄, 保川彰夫: “電気接点部品用の混合ガス腐食試験における試験条件の適正化”, *Journal of Society Materials Science Japan*, Vol.49, No.12, pp.1338-1343, 2000
- 68) EIA Standard: “Mixed Flowing Gas”, EIA-364-65A, TP-65A, 1998
- 69) 石川雄一: “電子材料としての銀の腐食挙動と硫黄ガスによる腐食の特徴”, 腐食センターニュース, No.047, pp.4-10, 2008



(a) FFC/FPC connector



(b) SIM card connector



(c) I/O Rectangular connector



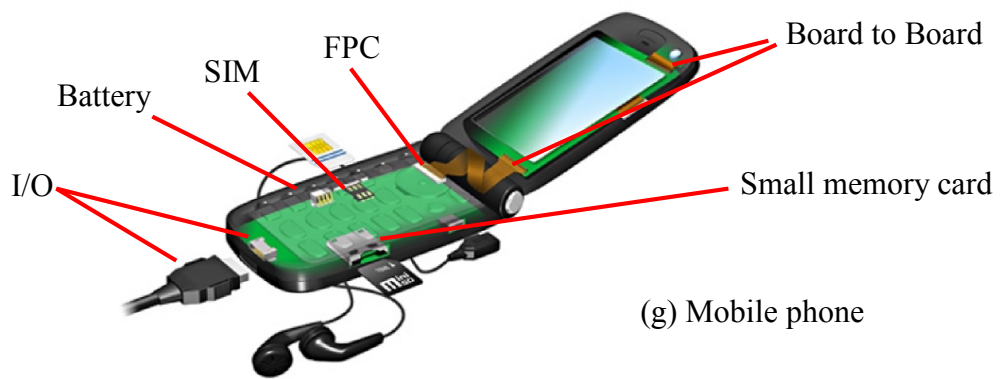
(d) Board to Board connector



(e) Coaxial connector



(f) I/O circular connector



(g) Mobile phone

Fig. 1-1 Example of various connectors (mobile phone) ^{1), 2)}.

Table 1-1 The kind of copper alloy used for connector.

Material	JIS Classification	Temper	Spring limit (N/mm ²)	*Electrical conductivity (%)	***Price (¥/kg)
Beryllium copper	C1720R	1/2H	885~	24	4,800
		HT	930~	24	(t=0.2)
Low Beryllium copper	C17410R	HT	715~	52	1,300 (t=0.2)
Phosphor bronze	C5191R	1/2H	360	14	675 (t=0.3)
	C5210R	H	390	13	720 (t=0.3)
High performance Phosphor bronze	C5240R	SH	570	10	1,200 (t=0.15)
Brass	C2680R	H	220	26	430 (t=0.6)
Corson alloy	**EFTEC-97C	EH	530	37	1,150 (t=0.2)

* Electric conductivity when pure copper is assumed to be 100%

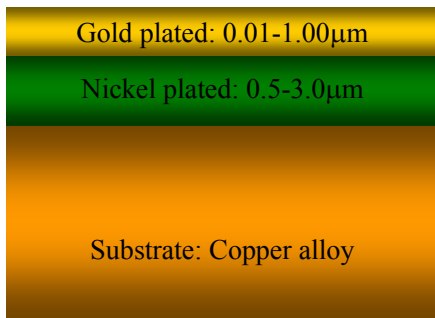
** Brand name of FURUKAWA ELECTRIC Co. Ltd

*** Price of 2009 present

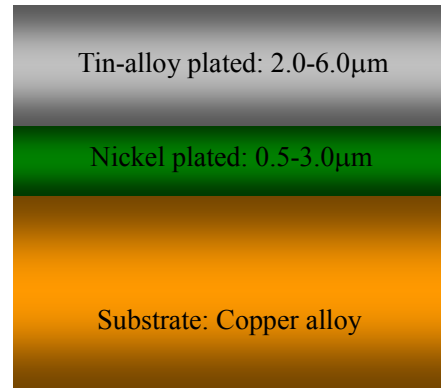
Table 1-2 Chemical composition of various copper alloys.

Material	JIS Classification	Chemical composition (wt%)
Beryllium copper	C1720R	Be:1.80-2.00 , Ni+Co:>0.2, Ni+Co+Fe:<0.6 Cu+Be+Ni+Fe:>99.5
Low Beryllium copper	C17410R	Be:0.15-0.50 , Co:0.35-0.60, Fe:<0.2, Si:<0.2, Al:<0.2 Rest:Cu
Phosphor bronze	C5191R	Sn:5.5-7.0 , P:0.03-0.35 Cu+Sn+P:>99.5
	C5210R	Sn:7.0-9.0 , P:0.03-0.35, Zn:<0.2, Fe:<0.1, Pb:<0.05 Cu+Sn+P:>99.7
High performance Phosphor bronze	C5240R	Sn:9.0-11.0 , P:0.03-0.35, Zn:<0.2, Fe:<0.1, Pb:<0.05, Cu+Sn+P:>99.7
Brass	C2680R	Cu:64.0-68.0, Pb:<0.07, Fe:<0.05 Rest:Zn
Corson alloy	*EFTEC-97C	Ni:2.0-2.8 , Si:0.45-0.60, Zn:0.40-0.55 , Sn:0.1-0.2, Mg:0.06-0.13, Rest:Cu

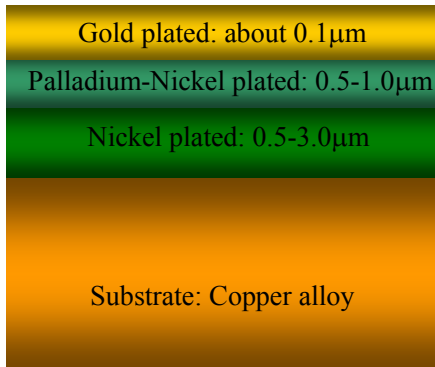
* Brand name of FURUKAWA ELECTRIC Co. Ltd



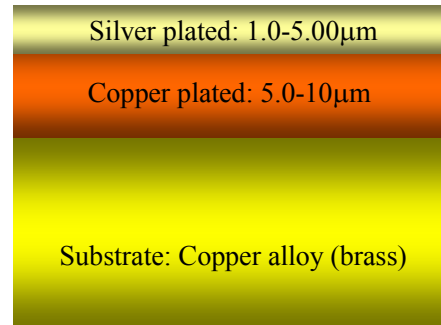
(a) Au / Ni / Copper alloy
(Mating and soldering area)



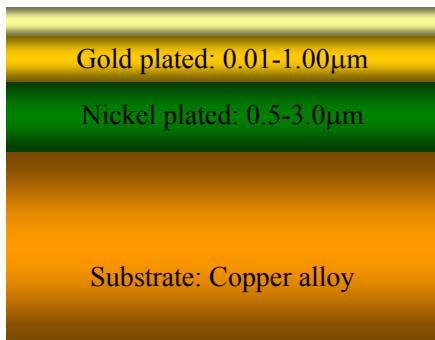
(b) Sn / Ni / Copper alloy
(Mating and soldering area)



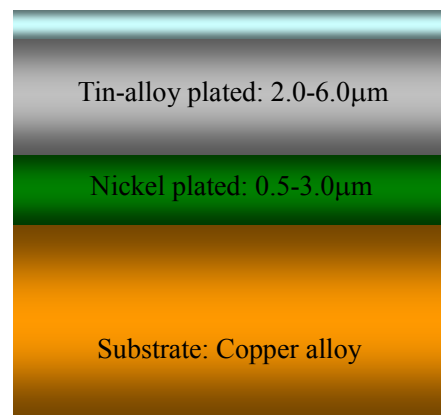
(c) Au / Pd-Ni / Ni / Copper alloy
(Mating area: High wear resistance)



(d) Ag / Cu / Copper alloy
(Mating area: High frequency measure)



(e) Sealing (50-200 Å)



(f) Lubricant (50-200 Å)

Fig.1-2 The various plated specification of connector for electronic parts.
(Cross-section images)

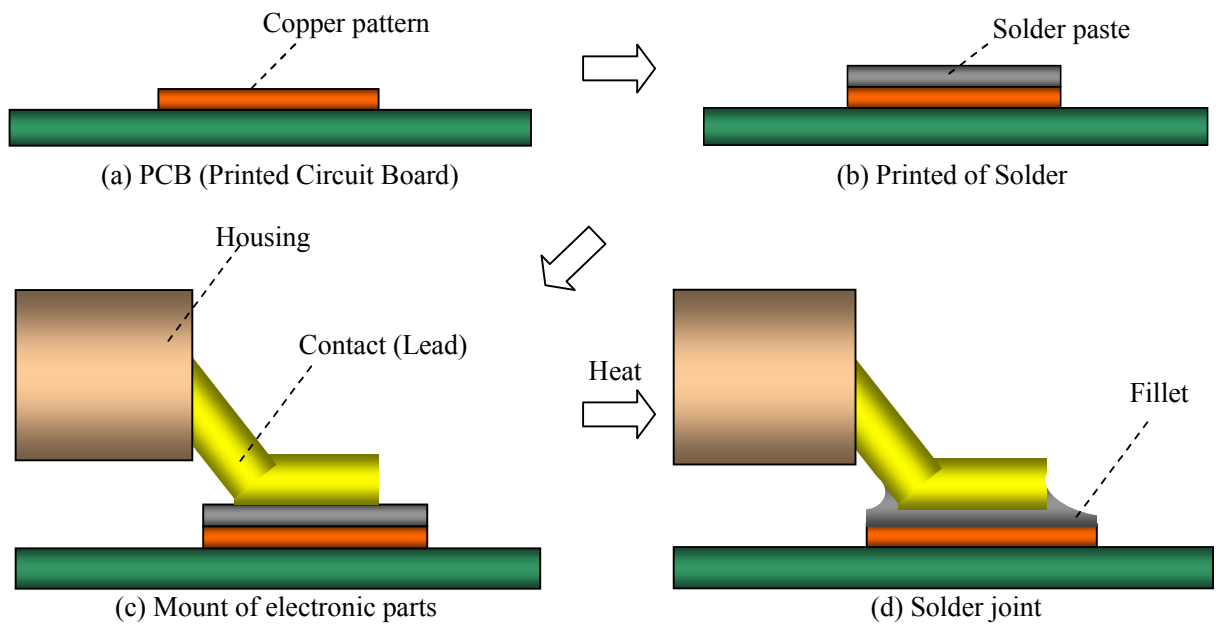


Fig. 1-3 Cross-section image of surface mount technology.

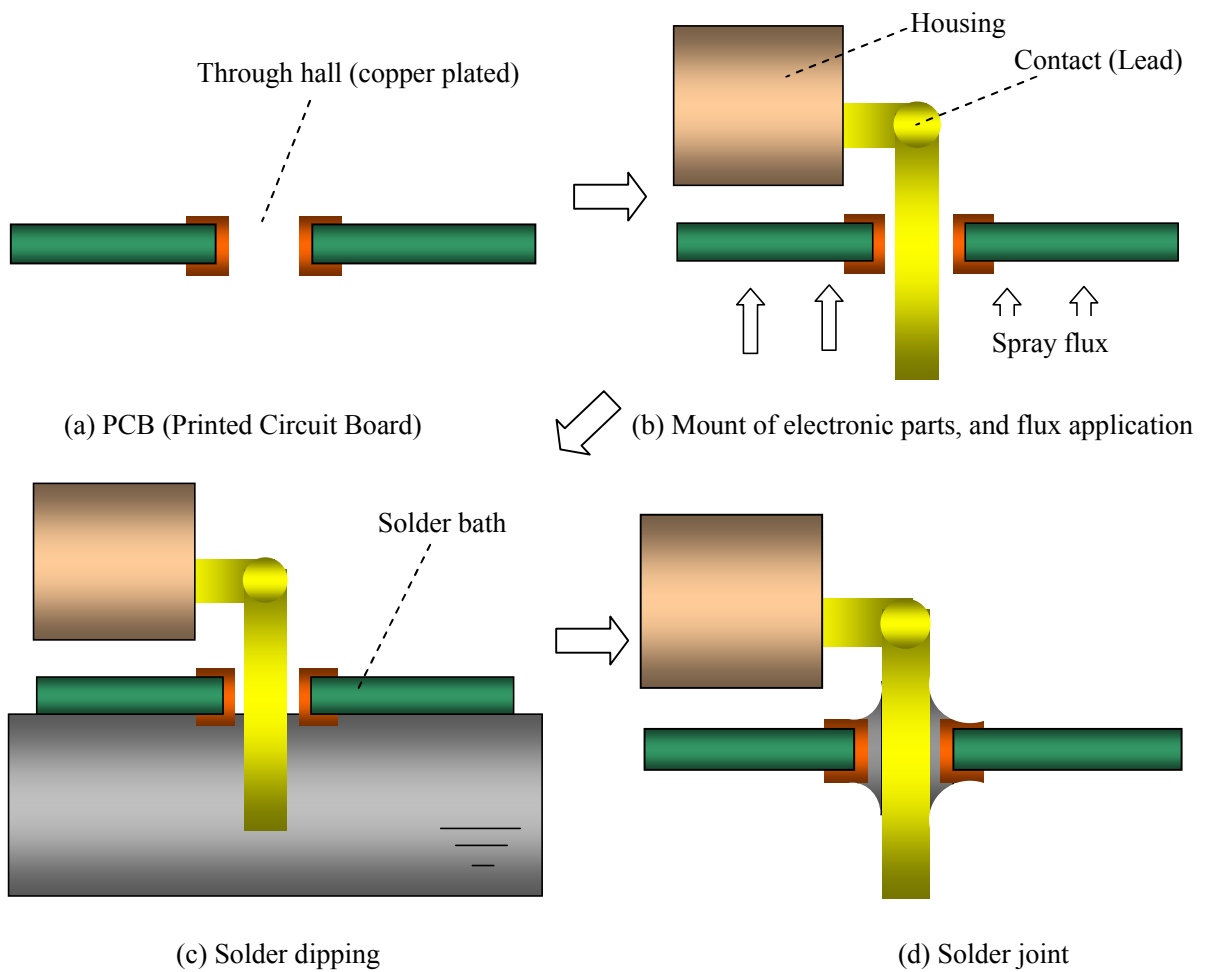


Fig.1-4 Cross-section image of insertion mount technology.

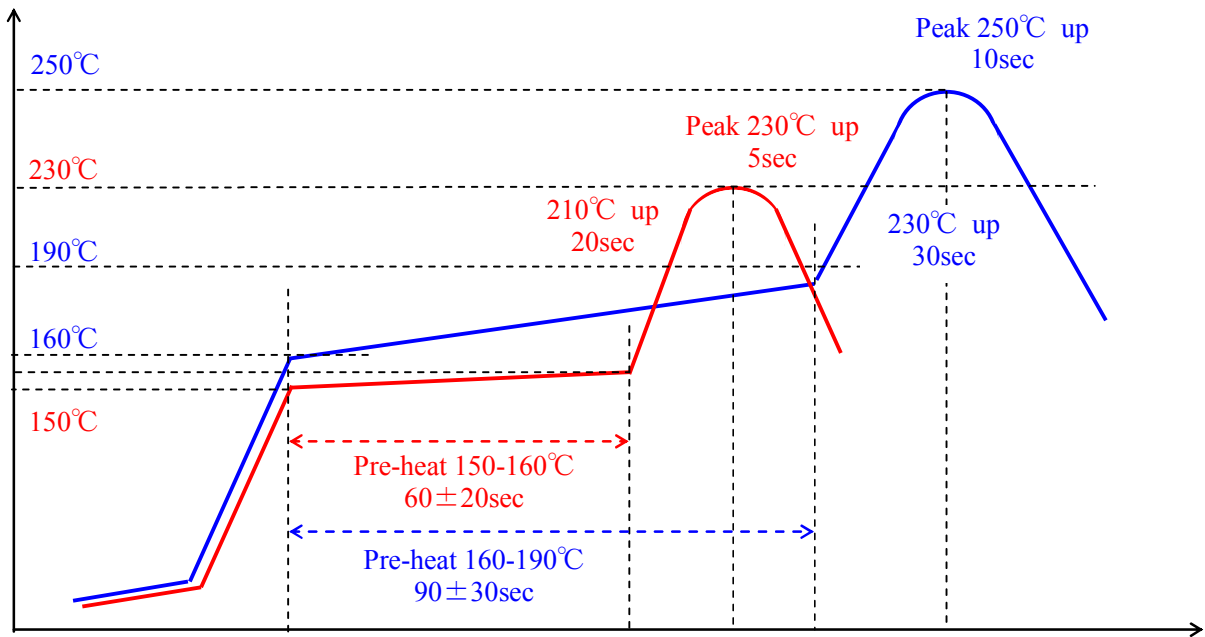


Fig.1-5 Comparison of reflow profiles for usual (red line) and lead-free (blue line) soldering.

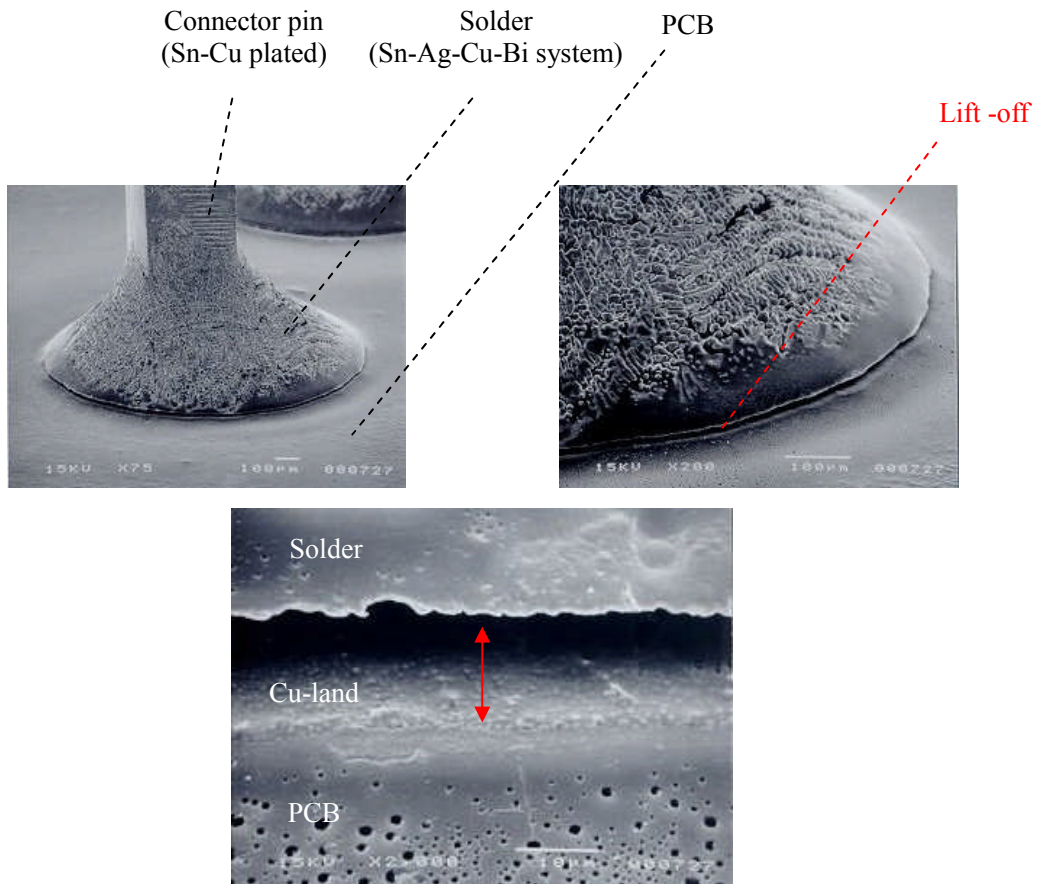
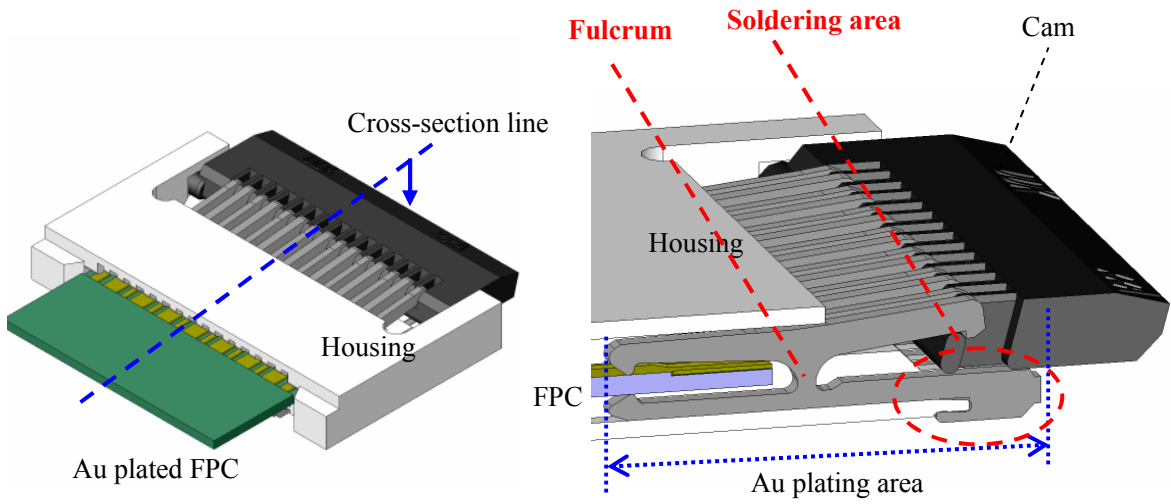
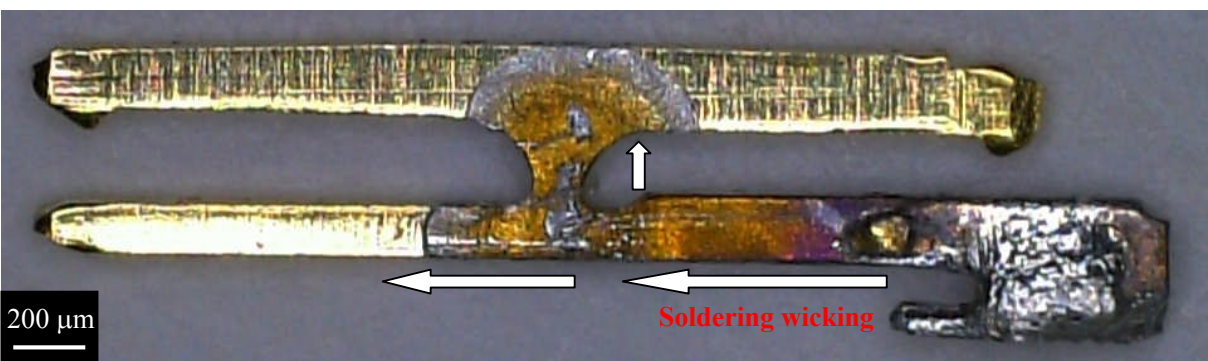


Fig.1-6 Lift-off phenomenon of insertion mounts technology.

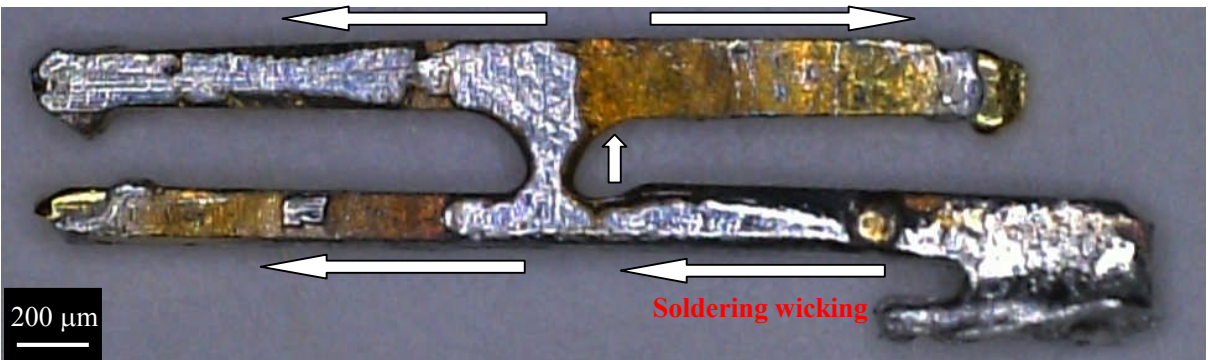


(a) Appearance of FFC/FPC connector for 3D-model.

(b) Cross-section image



(c) Example 1 of the solder wicking



(d) Example 2 of the solder wicking

Fig.1-7 Example of solder wicking for connector.

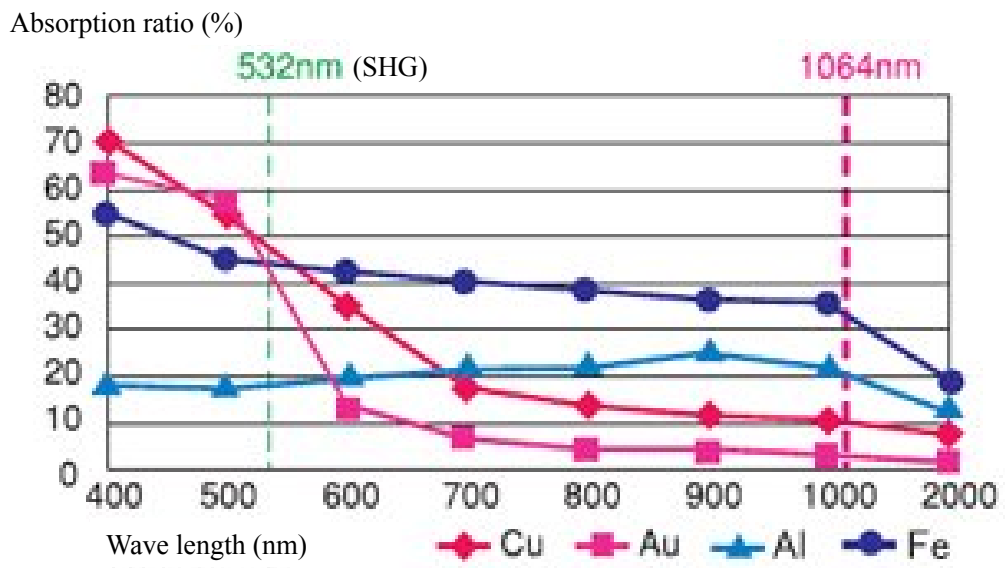


Fig.1-8 Wave length of absorption for various metal elements.²³⁾

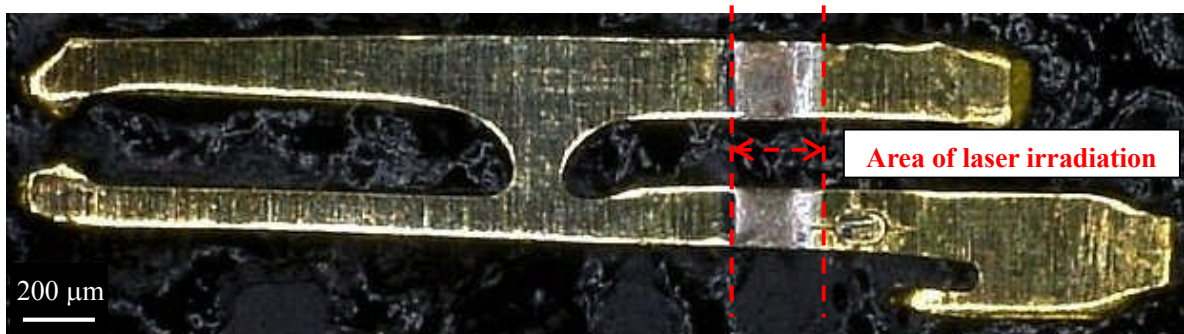


Fig.1-9 State of after the YVO4-laser irradiation.



Fig.1-10 State of after the soldering (prevent solder wicking).

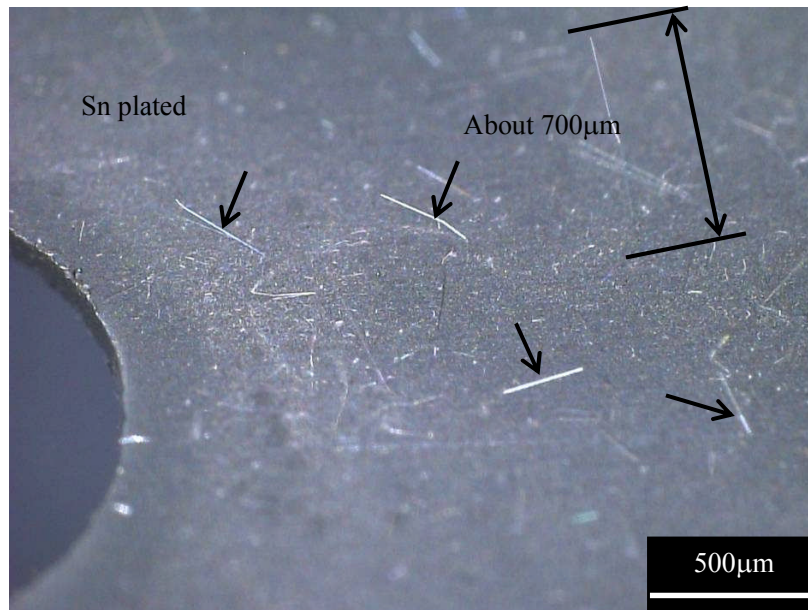
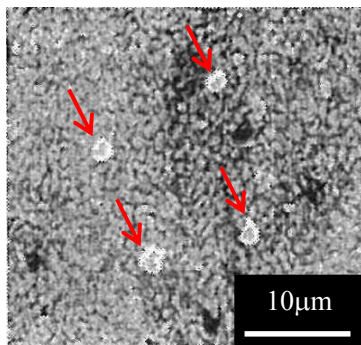
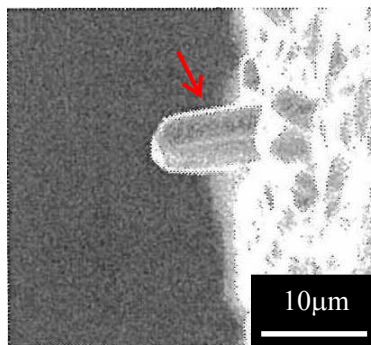


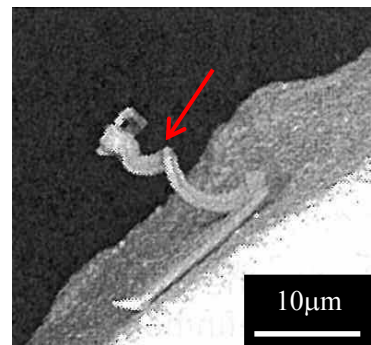
Fig.1-11 Example of whisker growth on tin plated surface.



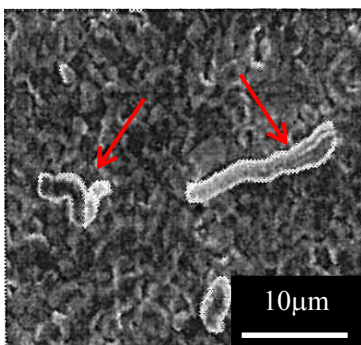
(a) Nodule



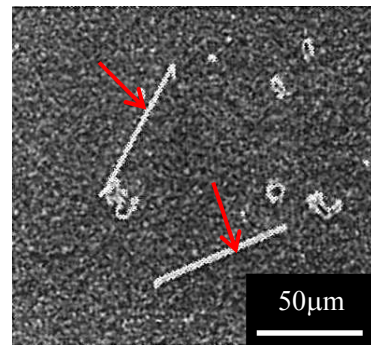
(b) Column



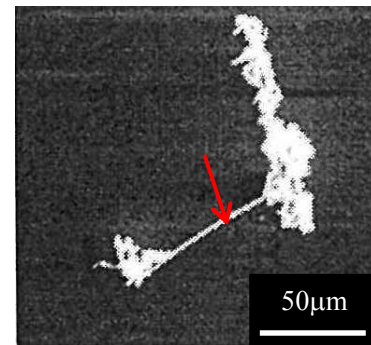
(c) Spiral-1



(d) Spiral-2

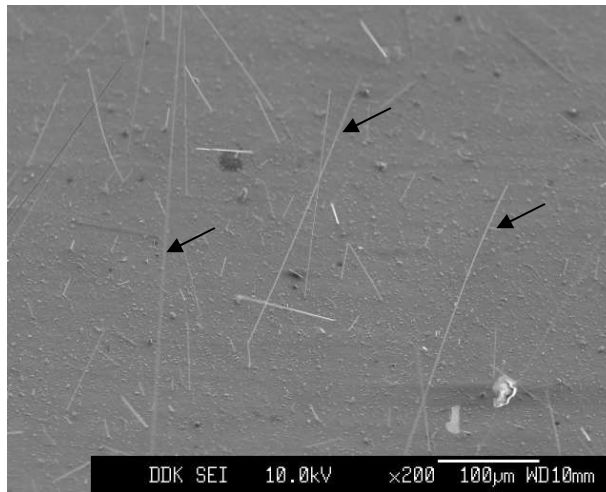


(e) Filament-1



(f) Filament-2

Fig.1-12 Classification of whisker according to shape.³³⁾



(a) SEM photograph

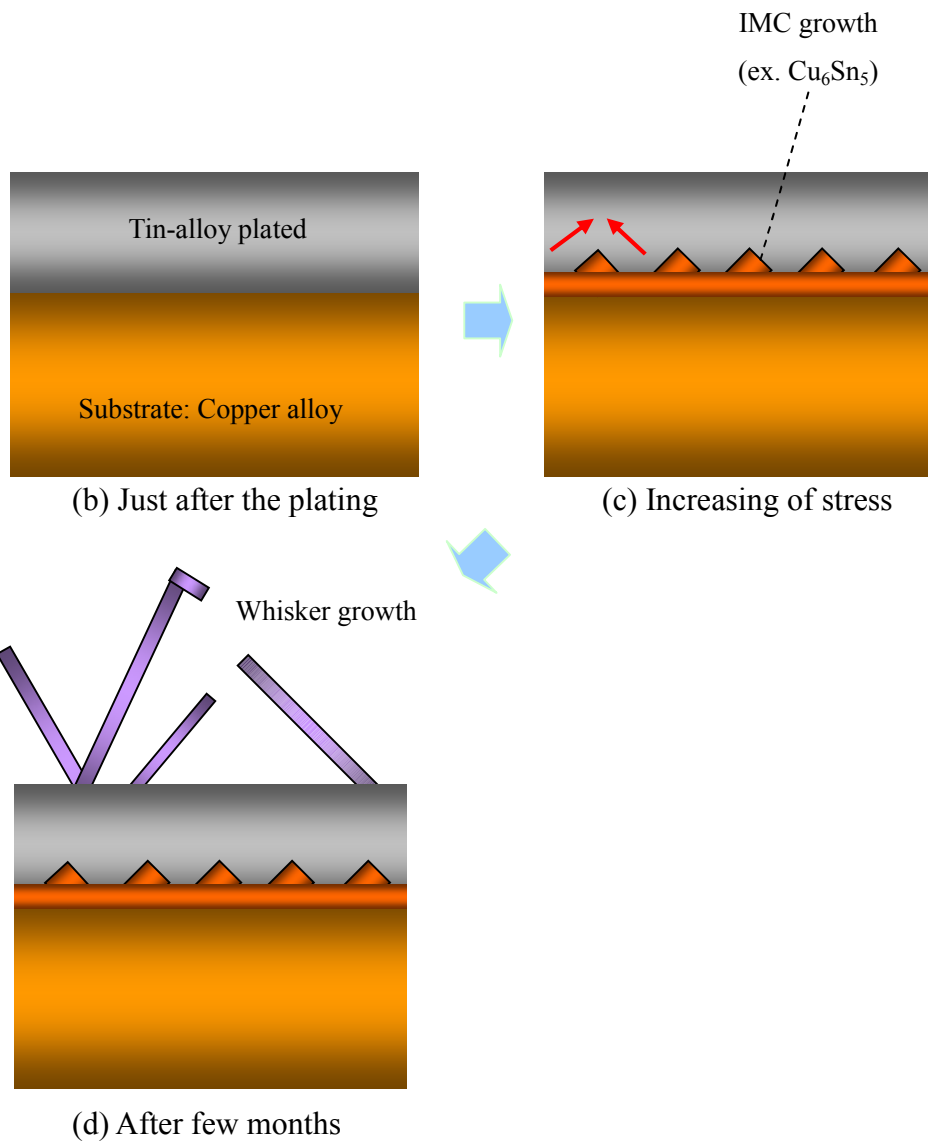
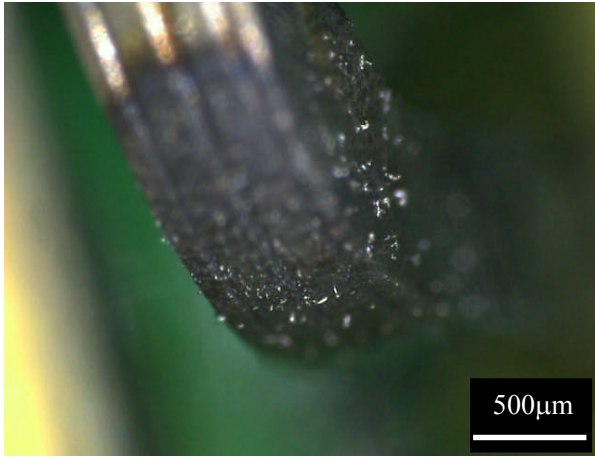
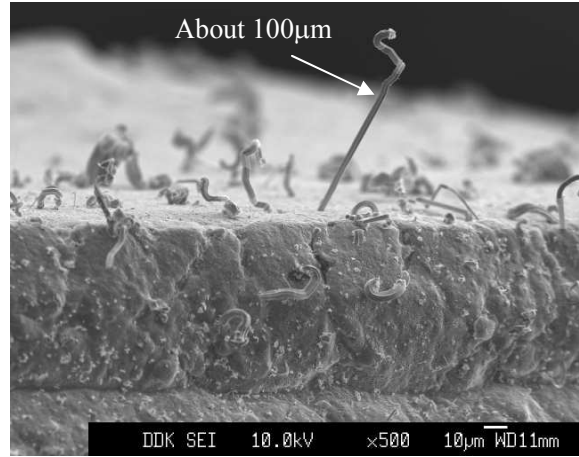


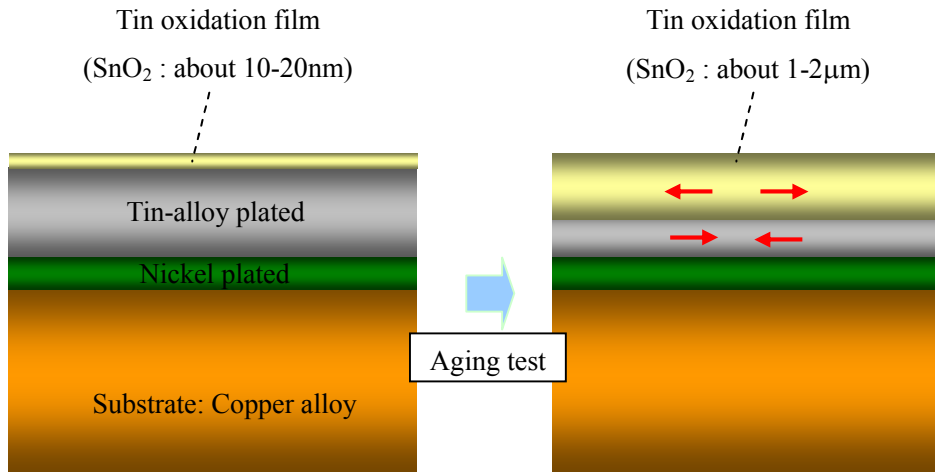
Fig.1-13 The mechanism of internal stress type whisker growth by IMC formation.



(a) Optical photograph

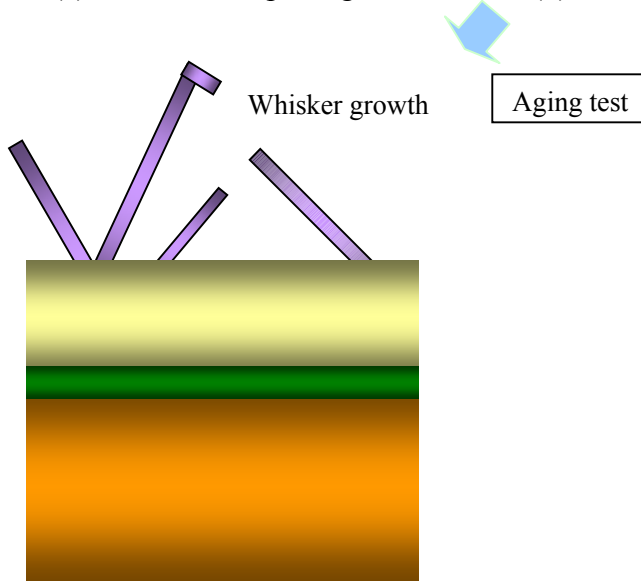


(b) SEM photograph



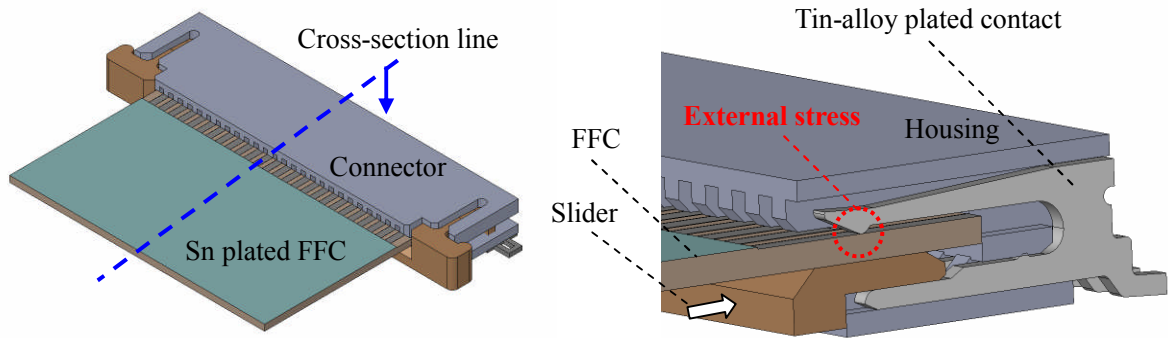
(c) Just after the plating

(d) Increasing of stress slope



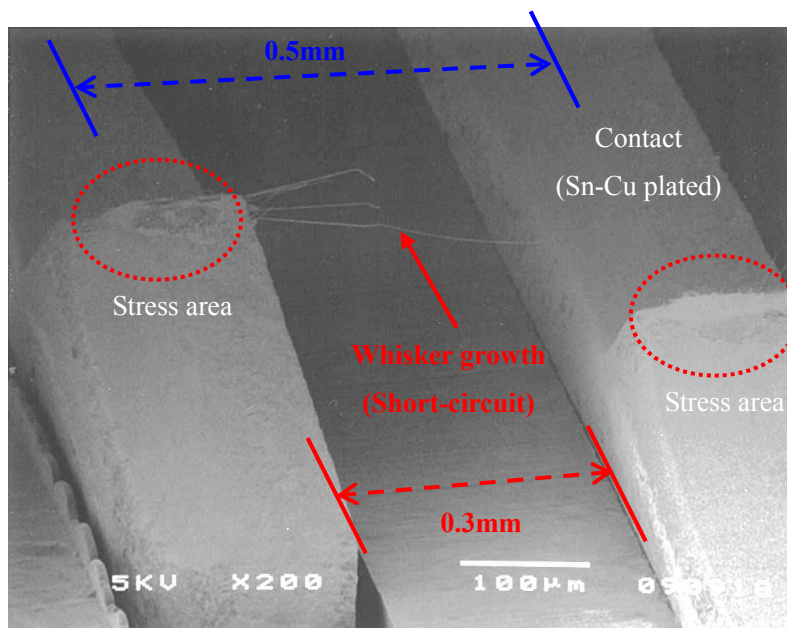
(e) After the aging test

Fig.1-14 The mechanism of internal stress type whisker growth by tin-oxidation film formation.



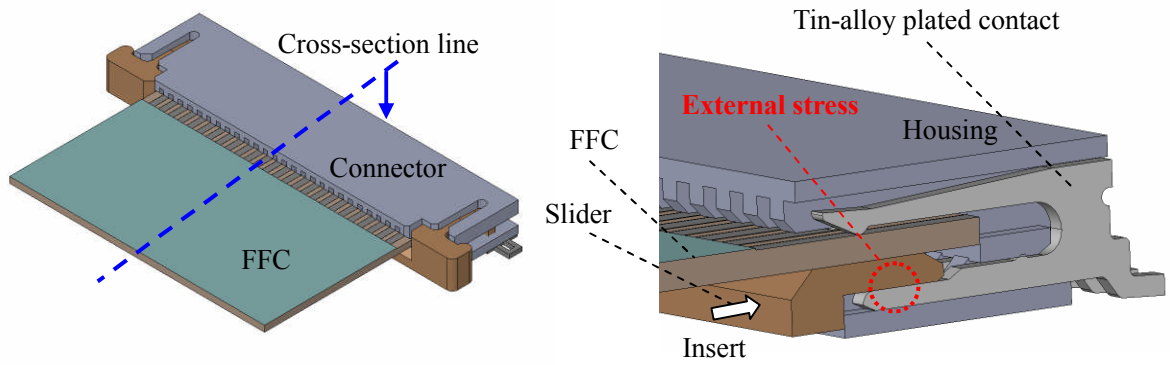
(a) Appearance of FFC/FPC connector for 3D-model.

(b) Cross-section image



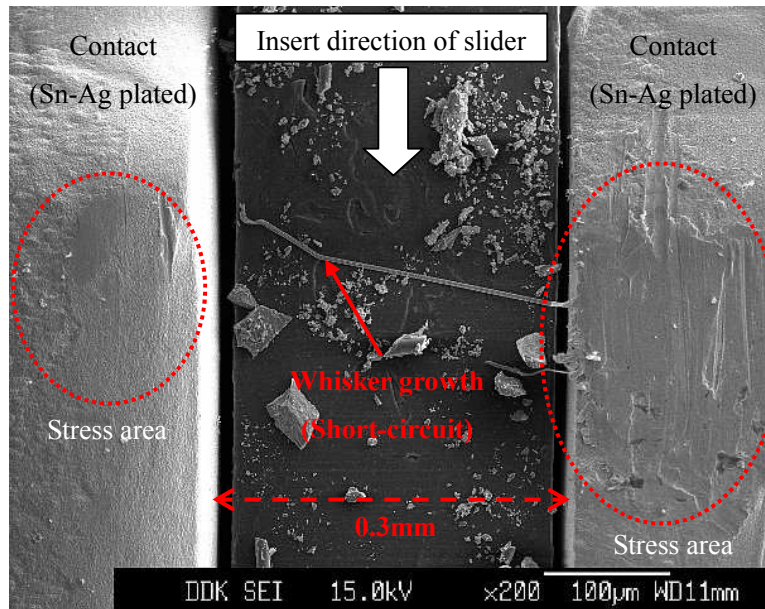
(c) SEM photograph

Fig.1-15 Example of whisker growth by external stress.
(0.5mm pitch FFC/FPC connector: Sn-Cu plated contact).

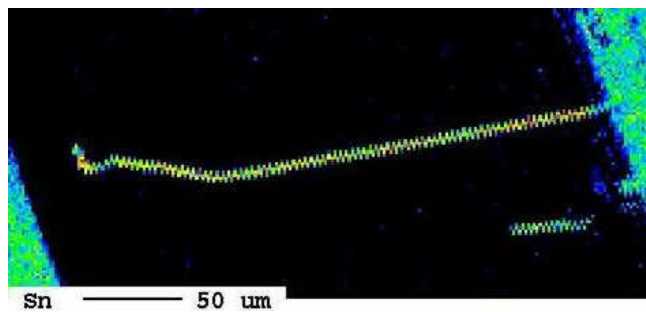


(a) Appearance of FFC/FPC connector for 3D-model.

(b) Cross-section image

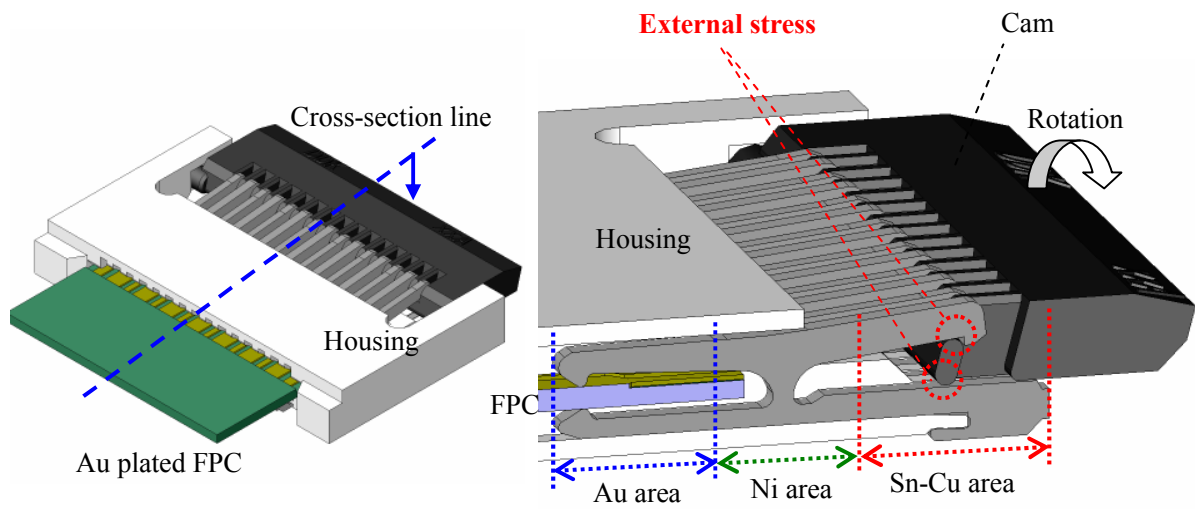


(c) SEM photograph



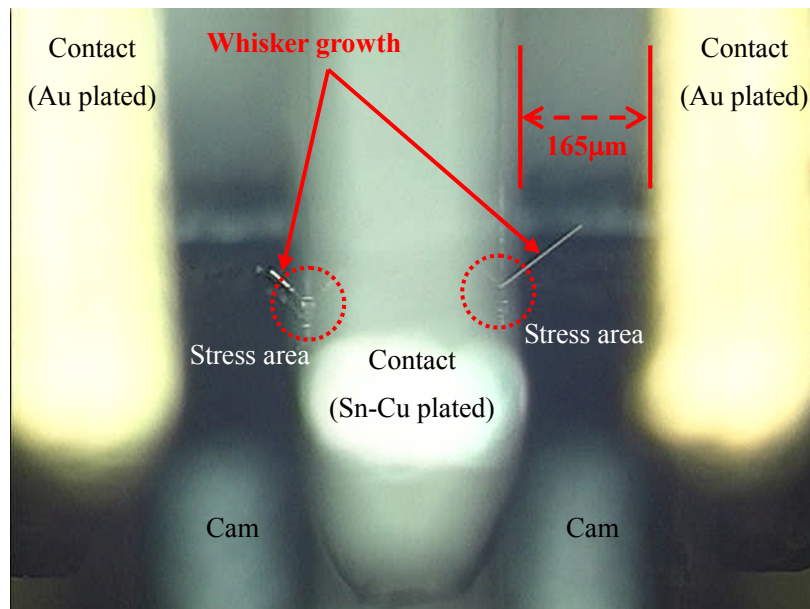
(d) X-ray image of tin by EPMA analysis

Fig.1-16 Example of whisker growth by external stress.
(0.5mm pitch FFC/FPC connector: Sn-Ag plated contact).



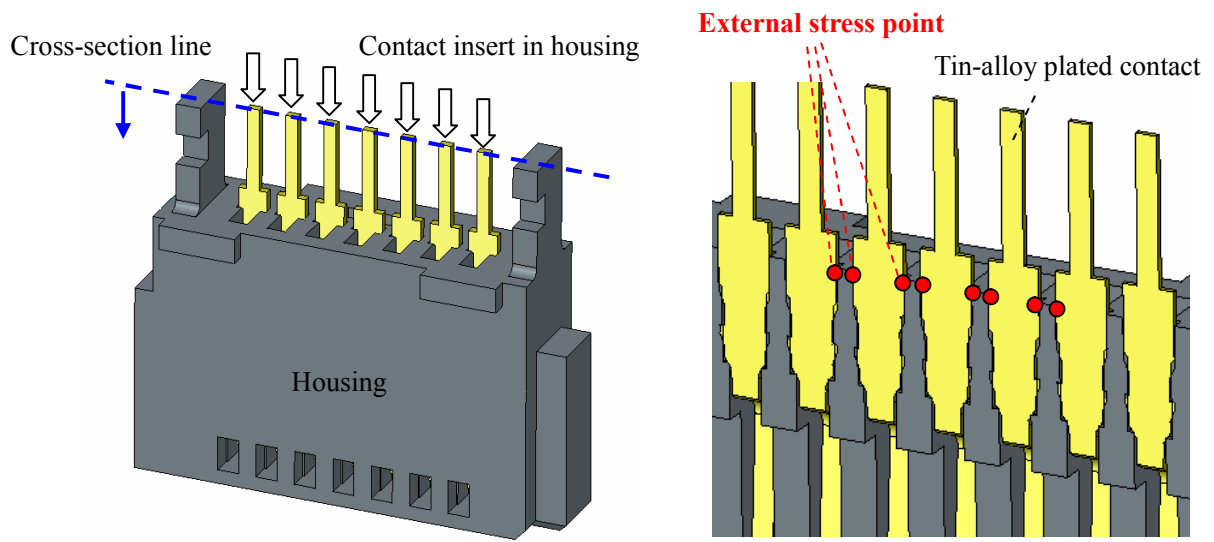
(a) Appearance of FFC/FPC connector for 3D-model.

(b) Cross-section image



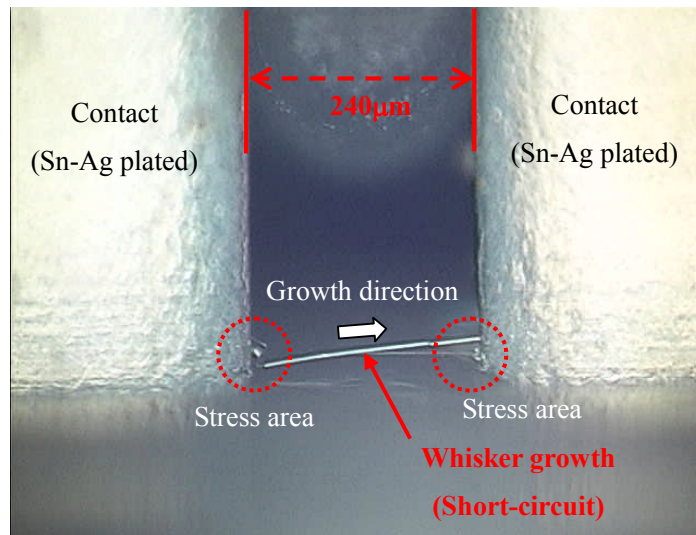
(c) Optical photograph

Fig.1-17 Example of whisker growth by external stress.
 (0.3mm pitch FFC/FPC connector: Sn-Cu plated contact).



(a) Appearance of Serial-ATA connector for 3D-model.

(b) Cross-section image

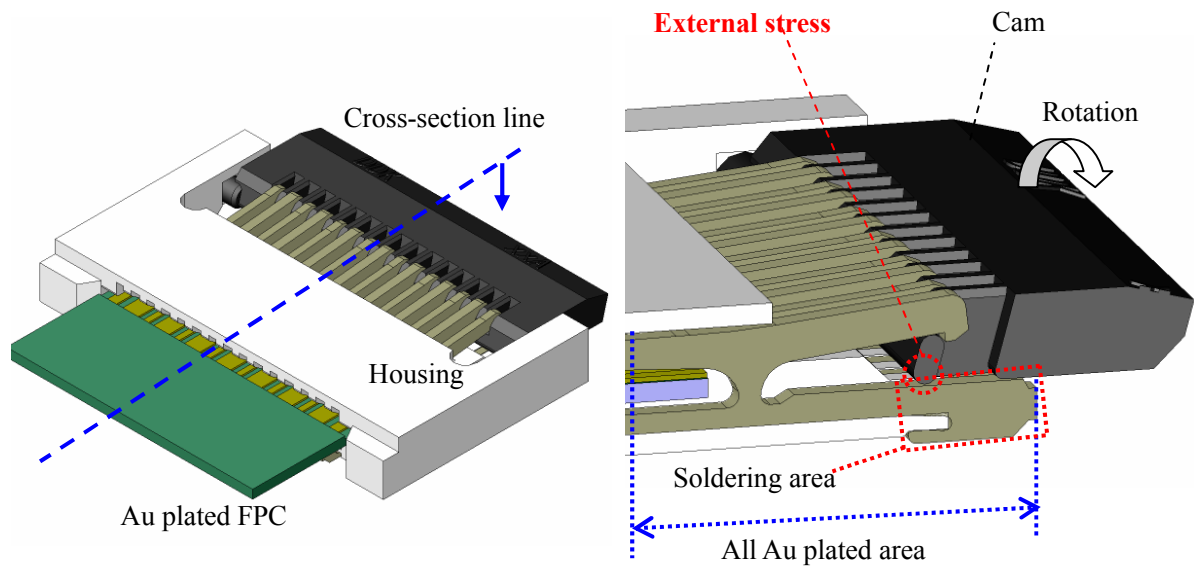


(c) Optical photograph



(d) SEM photograph

Fig.1-18 Example of whisker growth by external stress.
(Serial-ATA connector: Sn-Ag plated contact).



(a) Appearance of FFC/FPC connector for 3D-model.

(b) Cross-section image



(c) Optical photograph

Fig.1-19 Example of whisker growth by external stress.
 (0.3mm pitch FFC/FPC connector: Sn-Ag-Cu solder)

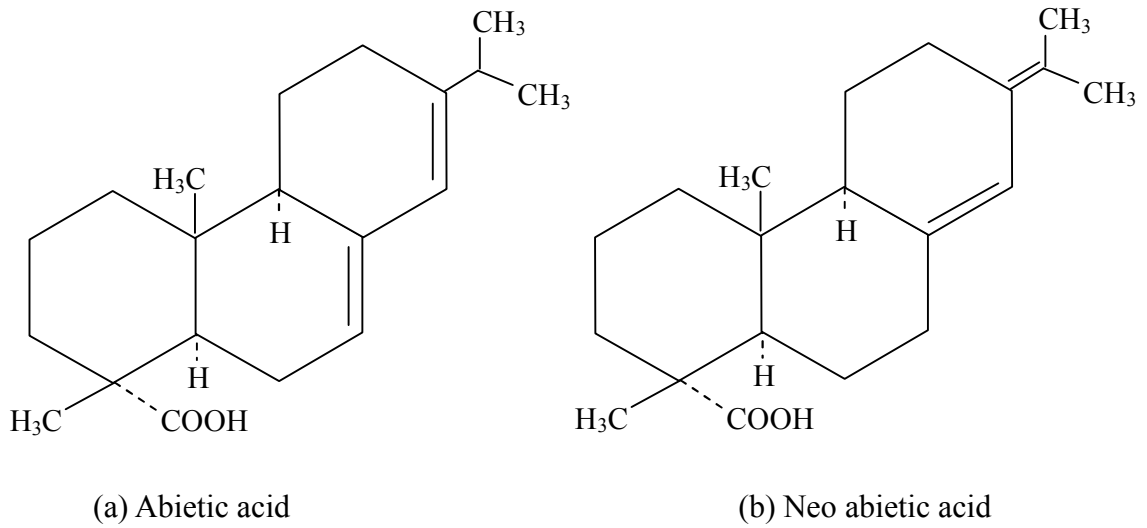


Fig.1-20 Chemical structure of abietic acid contained in rosin.

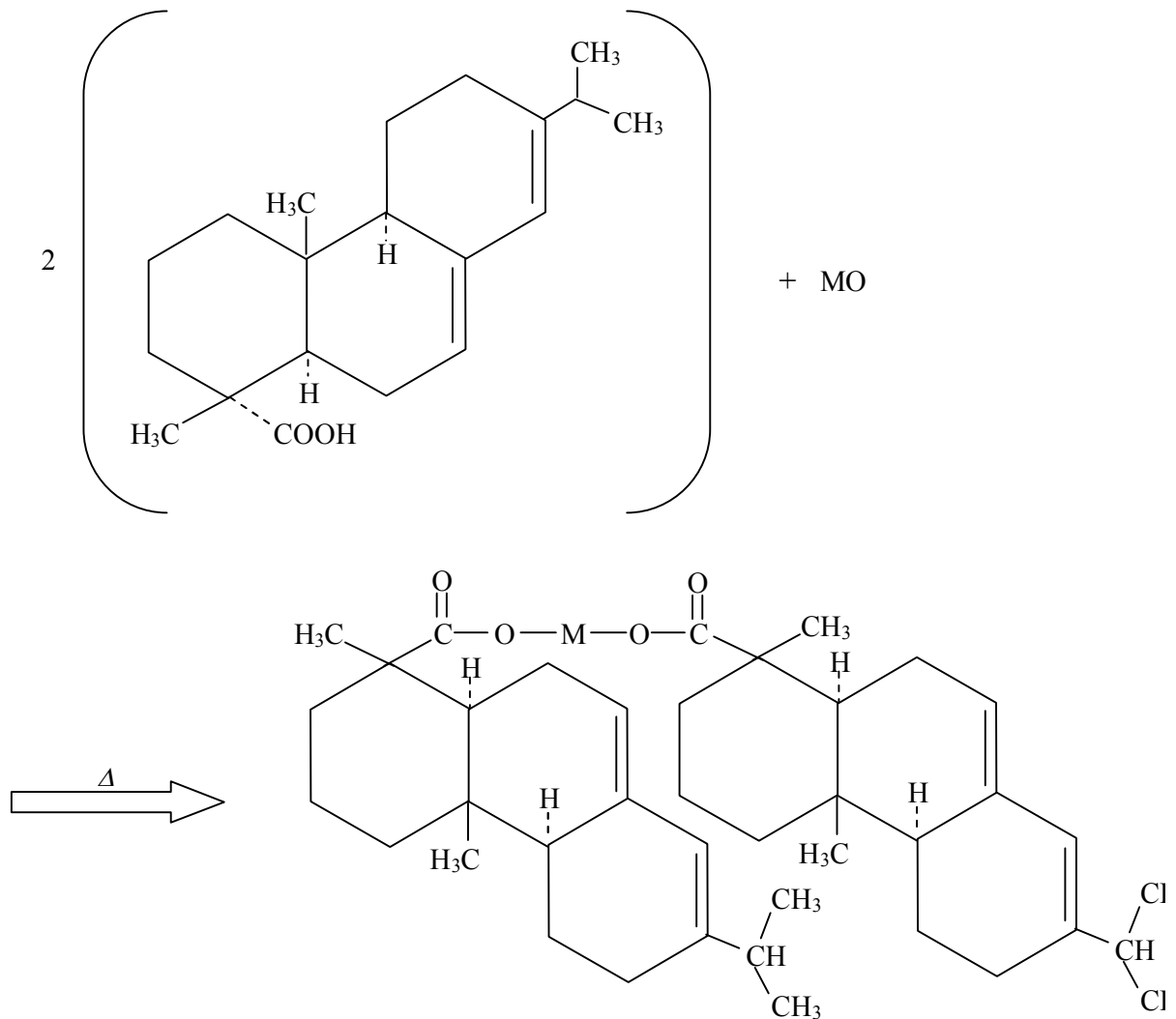


Fig.1-21 Reaction of abietic acid and metallic oxide.
(Figure is a metallic oxide of two valences)

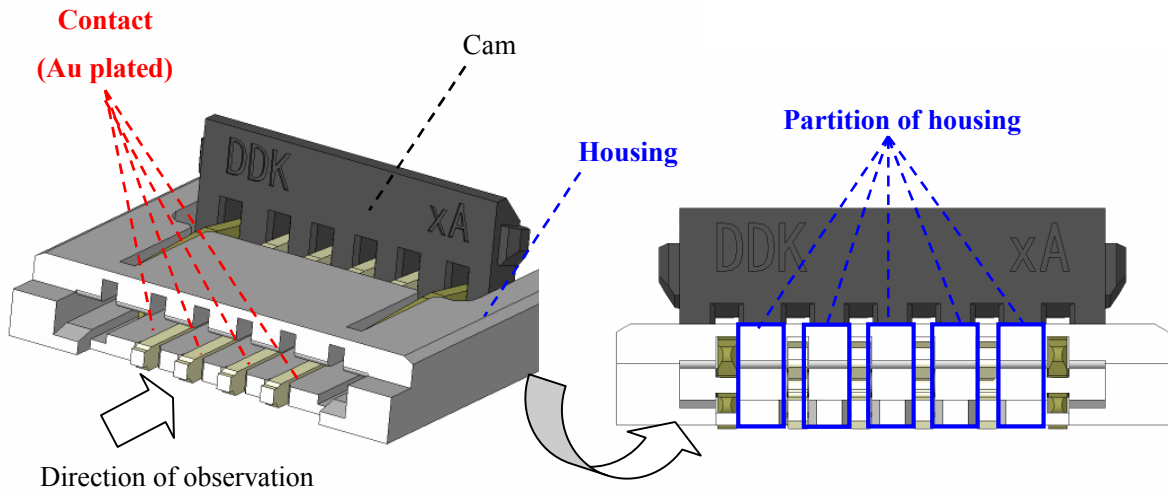
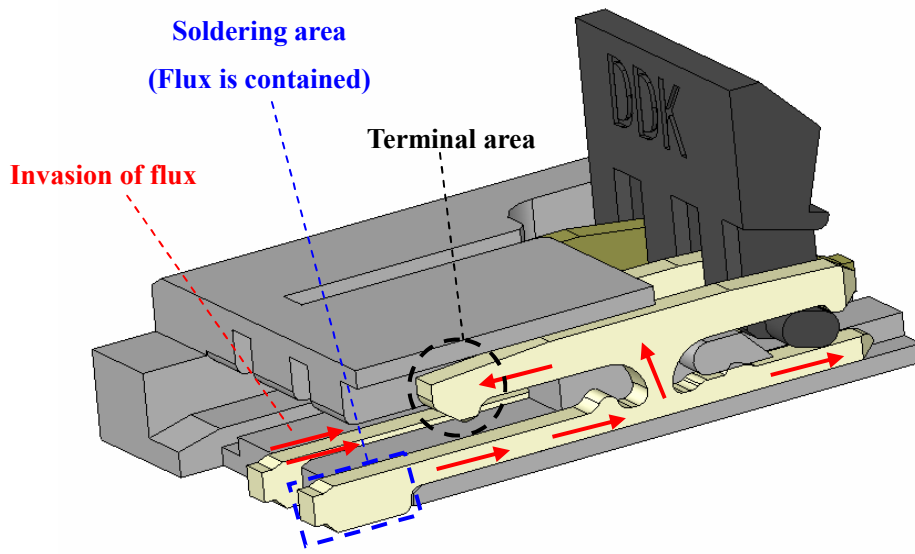
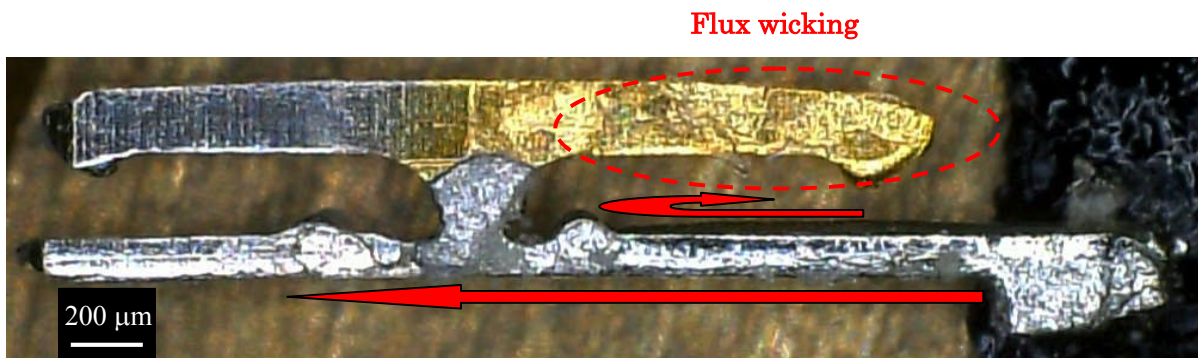


Fig.1-22 Appearance of FFC/FPC connector for 3D-model.

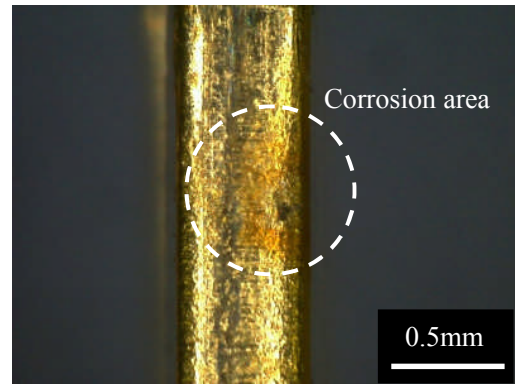
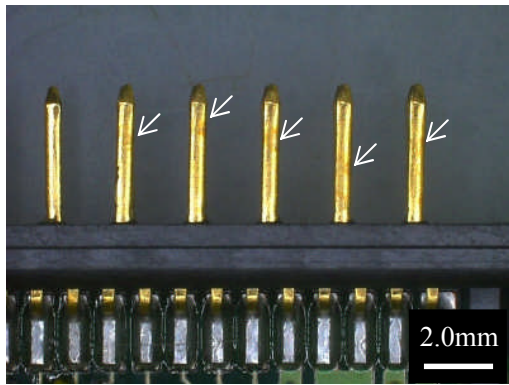


(a) Model of invasion for flux by capillary phenomenon

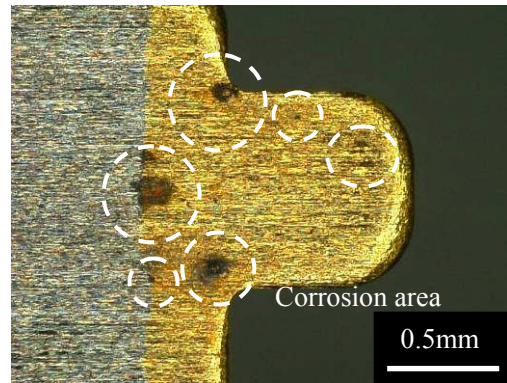
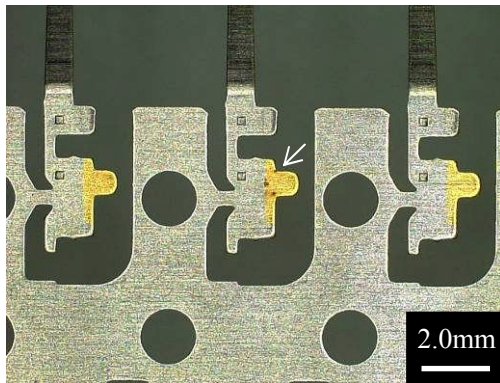


(b) Example of flux wicking.

Fig.1-23 Model and example of flux wicking.



(a) HDD-connector



(b) SIM card connector (contact)

Fig.1-24 Example of corrosion.

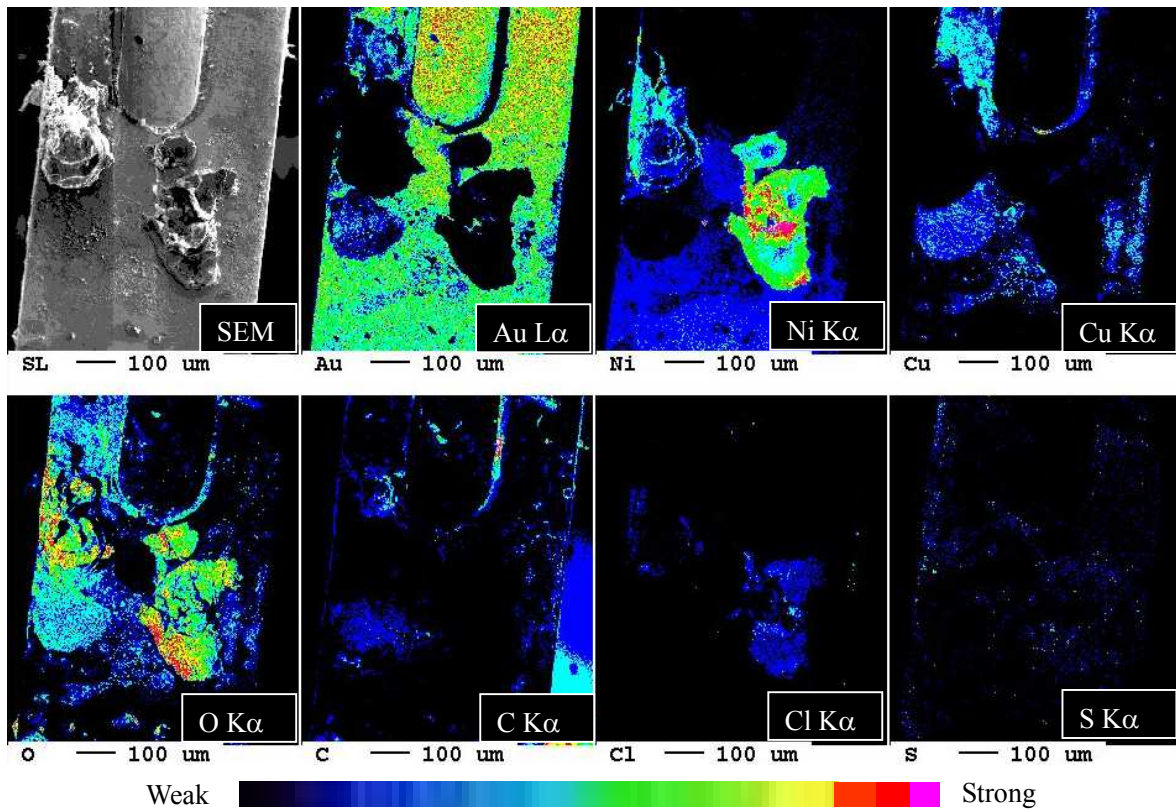
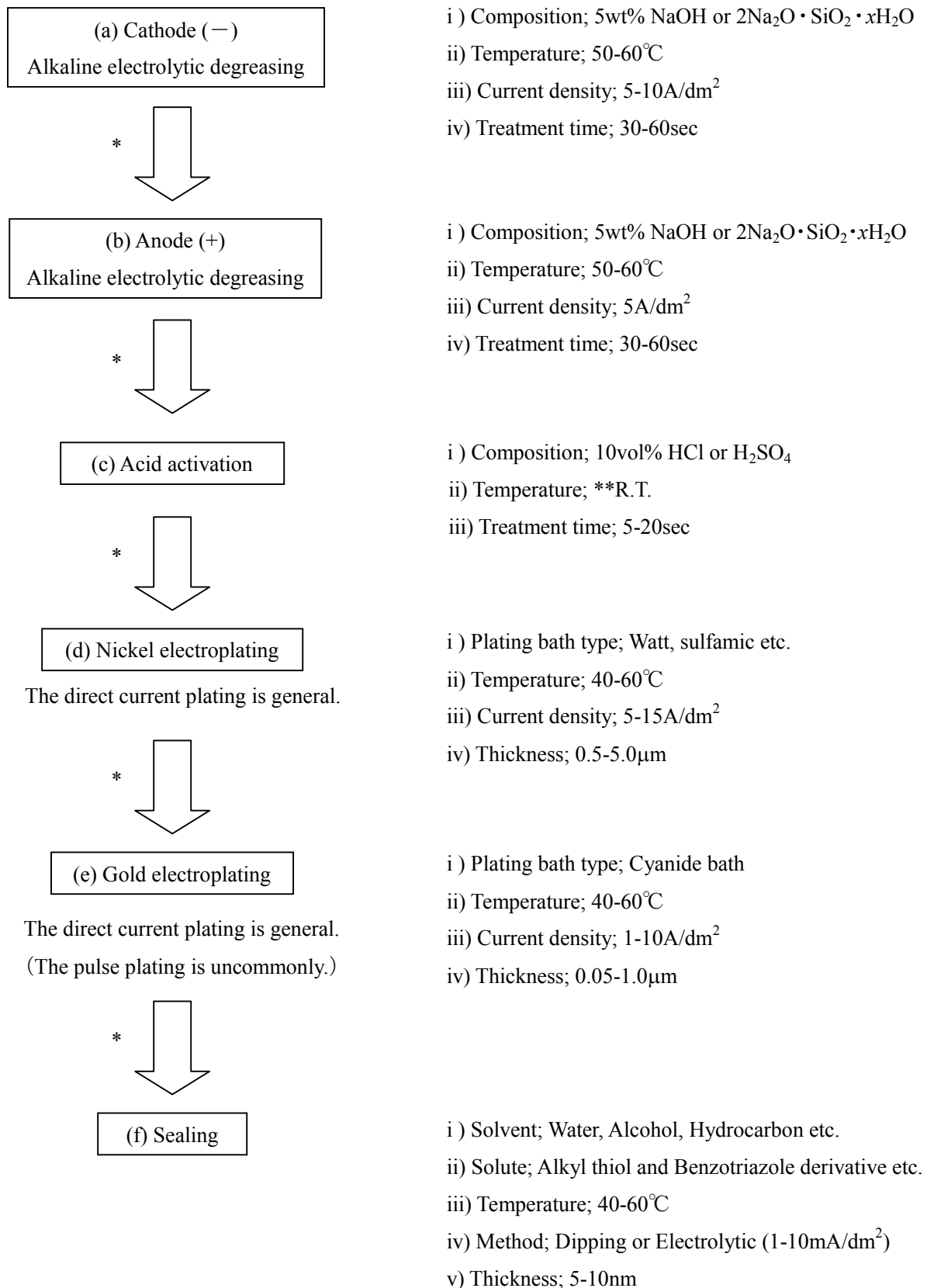


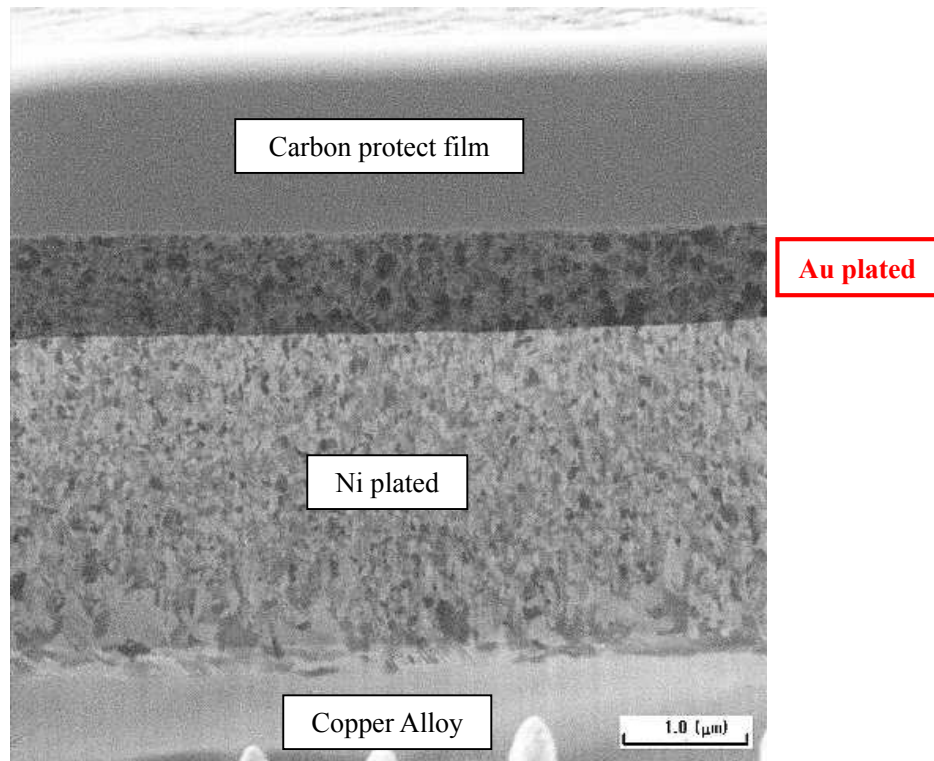
Fig.1-25 Example of analysis result for corrosion by EPMA.



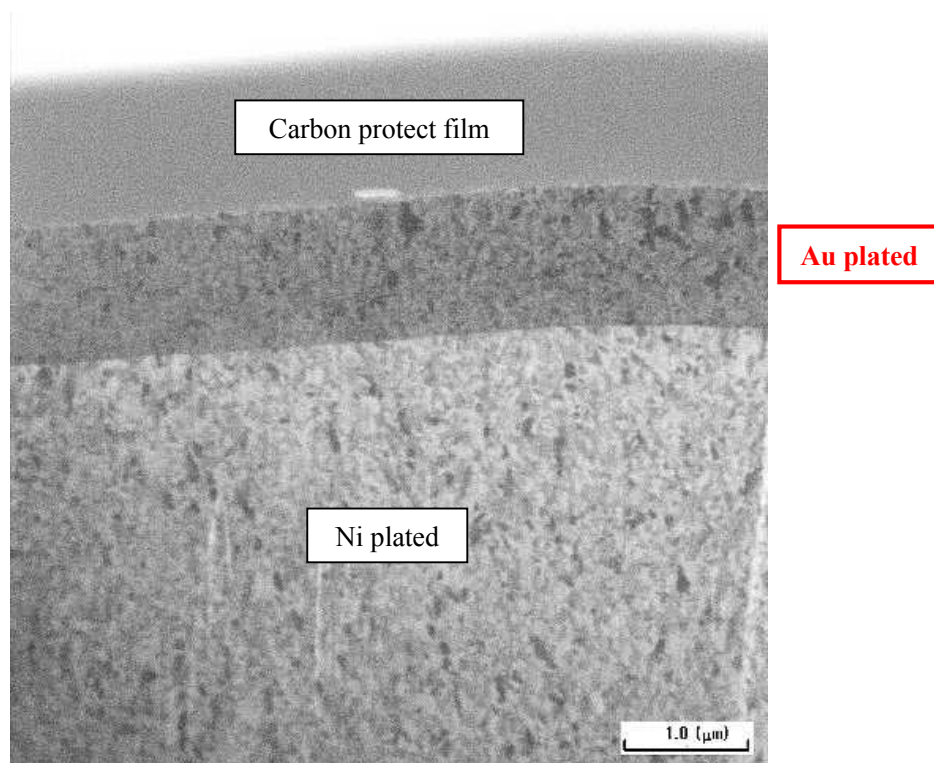
* ↓: Ion-exchange water rinsing (Industrial use: 10-20μS/cm)

**R.T.: Room Temperature

Fig.1-26 General plating process.



(a) Direct current plating method.



(b) Pulse plating method. ($\theta=5\%$, $I_{\text{peak}}=72\text{A}/\text{dm}^2$, $I_{\text{ave}}=3.6\text{A}/\text{dm}^2$)

Fig.1-27 Cross-section FIB/SIM images of gold plated for direct current and pulse plating methods.

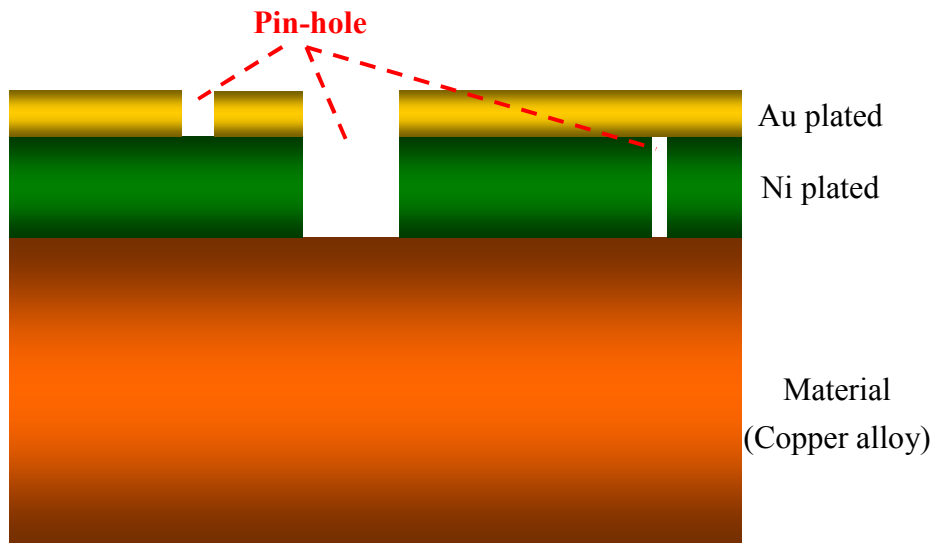
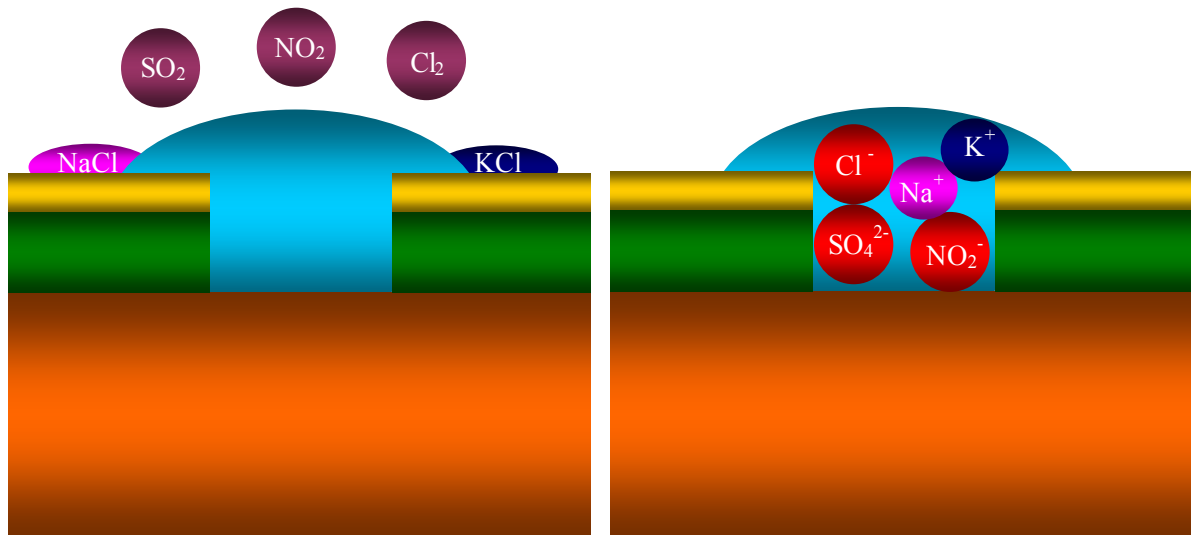
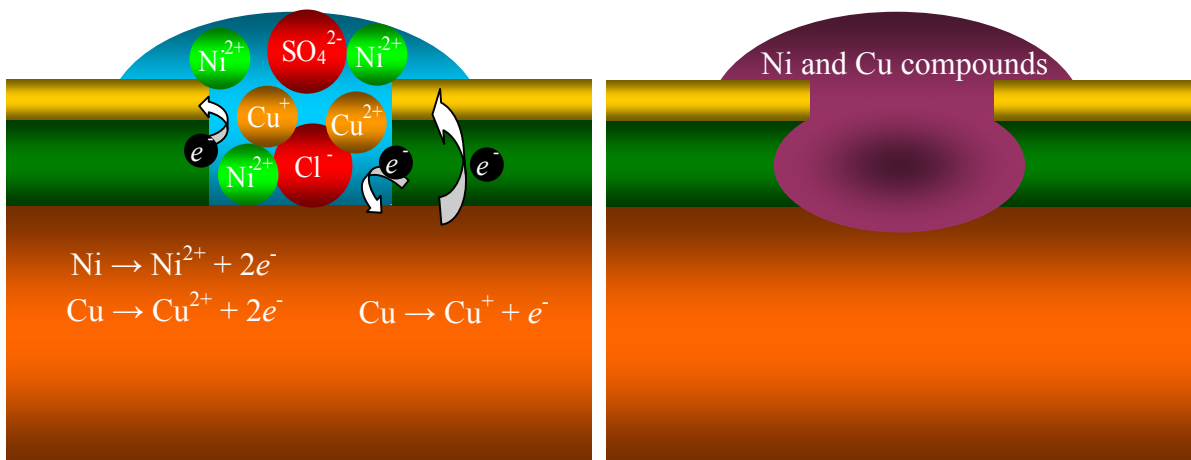


Fig.1-28 Concept of pin-hole (cross-section image).



(a) Adhesion of moisture, salts (contamination), and corrosion gas.

(b) Formation of electrolyte solution.



(c) Formation of local cell, and ionization of metal.

(d) Formation of corrosion.

Fig.1-29 Mechanism of corrosion for pin-hole.

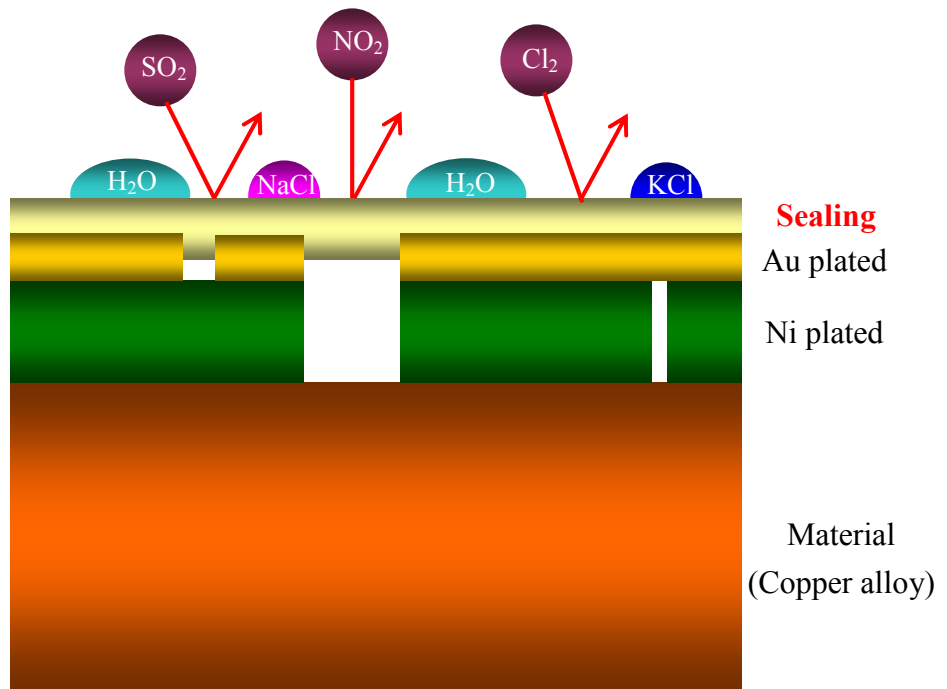


Fig.1-30 Sealing concept of pin-hole (cross-section image).

Table 1-3 Gas concentration of mixed gas corrosion test for each standard.

Standards	Method	Kind of gas, and gas concentration (ppm)				Temperature (°C)	Humidity (%RH)
		NO ₂	SO ₂	H ₂ S	Cl ₂		
JIS H 8502 ⁶⁰⁾	1	—	0.5	0.1	—	40	80
	2	0.5	0.2	—	—	40	80
	3	—	0.5	0.1	0.02	40	80
IEC60068-2-60 ⁶¹⁾	1	—	0.5	0.1	—	25	75
	2	0.2	—	0.01	0.01	30	70
	3	0.2	—	0.1	0.02	30	75
	4	0.2	0.2	0.01	0.01	25	75
ISO10062 ⁶²⁾	A	—	0.5	—	—	25	75
	B	—	—	0.1	—		
	C	—	0.5	0.1	—		
	D	—	0.5	0.1	0.02		
Maker ^{64), 67)}		1.0	1.0	0.5	—	35	70
EIA-364-65A ⁶⁸⁾	Class2A	0.2	0.1	0.01	0.01	30	70
	Class3A	0.2	0.2	0.1	0.02	30	70

第二章 腐食の定量化と評価方法の検討

2-1. 緒言

一般的に、日本国内における電子部品の品質試験方法は、日本工業規格 JIS や国際規格 ISO によって定められており、金属表面処理（めっき）の耐食性試験（Methods of corrosion resistance test for metallic coatings）は JIS H8502¹⁾に記されている。また、耐食性試験後の評価方法としては、表 2-1 に示すレイティングナンバによる等級付けが知られており、評価対象領域の腐食面積率により判断する方法である。しかし、これまで腐食面積率の算出は、図 2-1 に示すような付録図¹⁾を参考とし、目視および光学顕微鏡により判断するため、測定者の経験に頼るところが大きく（人為的誤差）、定性的であり、かつ、観察に時間を要する。したがって、前記方法に代わる定量的な腐食判定方法の確立が望まれている。

本研究では、画像処理技術に着目し、機器分析等の手法も併せることにより、定量的かつ簡便な腐食判定方法の確立を目的とした。

2-2. 実験方法

2-2-1. 試料調製と条件

素材には、他因子を除外するため、C1020 純銅板（15×15 mm, $t=0.2\text{mm}$ ）を使用し、めっき前処理としてアルカリ電解脱脂および酸洗浄を実施し、電気めっきにより Ni めっきを約 $1.0\mu\text{m}$ 形成し、最表面に Au めっきを約 $0.8\mu\text{m}$ 施した試料を作製した。めっき厚さは、エスアイアイ・ナノテクノロジー製 SFT-3200 蛍光 X 線膜厚計にて確認した。Au めっき後は、イオン交換水（導電率 $0.1\sim 1.0\mu\text{S/cm}$ ）で表面を洗浄し、これを乾燥させて各種評価用試料とした。なお、防錆処理剤は塗布していない。

Ni めっきは、工業的に広く利用されているワット浴を用い、 10 A/dm^2 の電流密度条件にて電析させた。また、Au めっきは、電流密度を 3 A/dm^2 とし、耐摩耗性向上のためコネクタ接点のめっきとして広く適用されている Co 含有（ $0.1\sim 0.5\text{wt}\%$ ）の硬質 Au めっきを施した。なお、Ni および Au めっきは、いずれも性能規格^{2), 3)}に準拠した皮膜である。めっき液の攪拌には、スターラー（ 300 rpm ）とカソードロッカー（ 6.5 m/min ）を用い、これらを併用した。表 2-2 にめっき工程を示し、Ni および Au めっき液の浴組成をそれぞれ、表 2-3 および表 2-4 に示す。

2-2-2. 耐食性試験方法

耐食性試験には様々な方法が存在するが、短時間での評価が可能な硝酸暴気試験（ピンホール試験と云われている）を適用し、その条件を以下に示す。

容積 6 L のデシケータに比重 1.42 の濃硝酸 300 ml を入れ、 23°C で 30 分間保持した後、前項で調整した試料を投入した。試験後は、デシケータ内より取出し、恒温槽を用い、 125°C にて 10 分間乾燥させた。また、試験時間は 10、30 および 60 分とし、試験時間に伴う腐食の進行状況を確認した。図 2-2 に硝酸暴気試験の様子を示す。なお、EIA 規格（EIA-364-53B）⁴⁾による硝酸暴気試験では、試験時間を 75 分としているが、本研究では画像処理システムの適用可否とその傾向を目的としているため、試験時間の上限は 60 分としている。

2-2-3. 定量評価方法

耐食性試験後の試料に対し、KEYENCE 製 CV-3000 画像処理センサーを用い、これに PC およびモニターと接続した上で、腐食部の画素数を抽出し、全画素数（30 万画素）から腐食面積率を算出することで数値化した。図 2-4 に画像処理システムの模式図を示す。また、X 線光電子分光装置（XPS: KRATOS 製 AXIS-ULTRA-DLD）、微小領域 X 線回折装置（ μ -XRD: 理学電機製 RINT2550）および電界放射型走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線検出器（FE-SEM/EDX: 日本電子製 JED-2300）の各種分析機器を使用し、画像センサーとの相違性を検討すると共に、腐食生成物のキャラクタリゼーションを実施した。

2-3. 結果および考察

2-3-1. 画像処理システムによる定量化

図 2-3 に硝酸暴気試験の各試験時間における結果を示す。試験時間に伴い、生成する腐食物の数量が増大する傾向が認められる。なお、茶色および緑色状に確認できる物質は、全て生成した腐食物であり、色調的に Cu および Ni を主成分とする化合物（緑錆と云われている）であることが推察される。

これら試料に対し、ある領域を画像処理システムにより、腐食物のみを抽出した画像（二値化）を図 2-5 に示し、この結果から得た、腐食部の画素数と耐食性試験時間の関係を図 2-6 に示す。また、表 2-5 には腐食部の画素数から算出した腐食面積率とレイティングナンバ（表 2-1 より換算）の関係を示す。このように、腐食部の画像を抽出することにより、容易に腐食面積率が算出され、レイティングナンバを決定することが可能である。

以上の結果から、画像処理技術を用いた評価方法により腐食の定量化は容易となり、かつ人為的誤差を含まないため、高精度で腐食面積率およびレイティングナンバを決定することを可能とした。

2-3-2. XPS による表面状態分析

図 2-7 に硝酸暴気試験の各試験時間における(a) Cu 2p および(b) Ni 2p の X 線光電子スペクトルを示す。なお、測定は簡便に行なうため、一般的なサーベイスペクトル測定条件（1.0 eV/step, 100 ms/step）とした。なお、X 線源は単色化 Al K α （1486.6 eV）である。図 2-7(a)の結果から、試験時間に伴い、Cu 2p に帰属するピーク強度が増加していることが確認される。また、図 2-7(b)においても同様な傾向を示しており、これらの結果は、試験時間に伴い、腐食物の生成が増加したことを意味し、この傾向は、前節の画像処理で得られた結果と一致する。しかし、図 2-7(a)では、試験時間 0 分（試験前試料）においても Cu 2p のピークが確認されるため、めっき直後に Au めっき表面まで拡散しているものと推察する。この拡散現象についての詳細は、第四章で述べることとする。

図 2-8 には、硝酸暴気試験 60 分後における(a) Cu 2p および(b) Ni 2p のスペクトル分離後のナロースペクトル（0.2 eV/step, 2 s/step）を示す。なお、ピーク分離は、本装置専用のソフトウェア（AXIS-Ultra Version 2）を用い、Nelder-Mead の滑降シンプレックス法⁵⁾⁷⁾で処理している。図 2-8(a)において、金属 Cu のピークは 932.7 eV に現れることが知られているが、934.0 eV に CuO に帰属するピークが認められる。また、932.4 eV には Cu₂O のピークが存在することが知られているが、金属 Cu とピークが近接しているため、判断が困難である。したがって、腐食物には少

なくとも CuO を含むものと考え。一方、図 2-8(b)では、金属 Ni (852.0 eV) とは明確に異なるピークが 856.0 eV に現れており、かなりの高エネルギー側へのケミカルシフトが確認できる。この結果は、ほとんどの Ni が、酸化された状態で存在していることを示している。

2-3-3. FE-SEM/EDX による腐食物の状態観察

図 2-9 に、硝酸暴気試験 60 分後に生成した腐食物を FE-SEM にて観察した像を示す。腐食が進行していない比較的正常な部分では、微細な Au めっきの粒子が確認できるが、腐食物は通常の Au めっきの粒子とは異なり、柱状の構造をとっている。図 2-10 には、EDX による腐食物周辺部の特性 X 線像 (元素マップ) を示す。この結果から、Au/Ni/Cu 系において硝酸暴気試験にて生成される腐食物は、Ni および O で構成された化合物であることが示唆される。しかし、生成した腐食物は水に不溶であることから、大部分は Ni を主成分とする水酸化物として存在しているものと推測する。

2-3-4. XRD による腐食物の同定

図 2-11 には、各試験時間における X 線回折パターンを示す。試験を実施していない 0 分では、Au のみの回折ピークが認められるが、試験時間に伴い、Au 以外の回折ピークが認められ、その回折強度が増大する傾向にある。これは NiO(OH)に由来する回折ピークである。したがって、硝酸暴気試験によって生成した腐食物は、Ni の過酸化水酸化物であるものと考えられる。

2-4. 結論

本章では、硝酸暴気試験により腐食物を生成させた試料において、画像処理システムによる腐食の定量化および各種機器分析による検討結果を述べた。以下にその結果を簡潔に記す。

- (1) 画像処理システムを適用することにより、簡便に腐食を定量化することを可能とした。
- (2) 各種機器分析により、硝酸暴気試験で生成される腐食物は、Ni を主成分とする水酸化物 (例えば、NiO(OH)など) である可能性が示唆された。
- (3) 画像処理システムを用いて腐食の程度を数値化した値は、機器分析により得た結果と相関性があり、腐食の進行状況をよく捉えていることが明確となった。

以上の結果から、画像処理システムを用いた評価方法は、高精度で腐食の定量化を実施することが可能であり、かつ、機器分析での結果を併用することで腐食状態を推定する非常に有効な手法であるものと考え。

2-5. 参考文献

- 1) 日本規格協会: JIS ハンドブック 金属表面処理, JIS H8502, めっきの耐食性試験方法, pp.462-494, 2008
- 2) SAE International: "Nickel plating (Electrodeposited)", SAE AMS-QQ-N-290B, 2009
- 3) MIL: "DETAIL SPECIFICATION GOLD PLATING ELECTRODEPOSITED, MIL-DTL-45204D,

2007

- 4) EIA Standard: “Nitric Acid Vapor Test, Gold Finish Test Procedure for Electrical”, EIA-364-53B, 2000
- 5) 島津製作所: “第六章 データの処理と解析”, X線光電子分析講習会テキスト, pp.25
- 6) J. A. Nelder, R. Mead: “A simple algorithm for function minimization”, *Computer Journal*, Vol.7, pp.308-313, 1965
- 7) 嘉藤誠: “電子工学入門－電子分光装置の理解のために－”, *Journal of Surface Analysis*, Vol.16, No.1, pp.20-41, 2009

Table 2-1 Rating number for corrosion area ¹⁾

Corrosion area (%)	Rating number
0.00	10
$0.00 < CA \leq 0.02$	9.8
$0.02 < CA \leq 0.05$	9.5
$0.05 < CA \leq 0.07$	9.3
$0.07 < CA \leq 0.10$	9.0
$0.10 < CA \leq 0.25$	8
$0.25 < CA \leq 0.50$	7
$0.50 < CA \leq 1.00$	6
$1.00 < CA \leq 2.50$	5
$2.50 < CA \leq 5.00$	4
$5.00 < CA \leq 10.00$	3
$10.00 < CA \leq 25.00$	2
$25.00 < CA \leq 50.00$	1
$50.00 < CA$	0

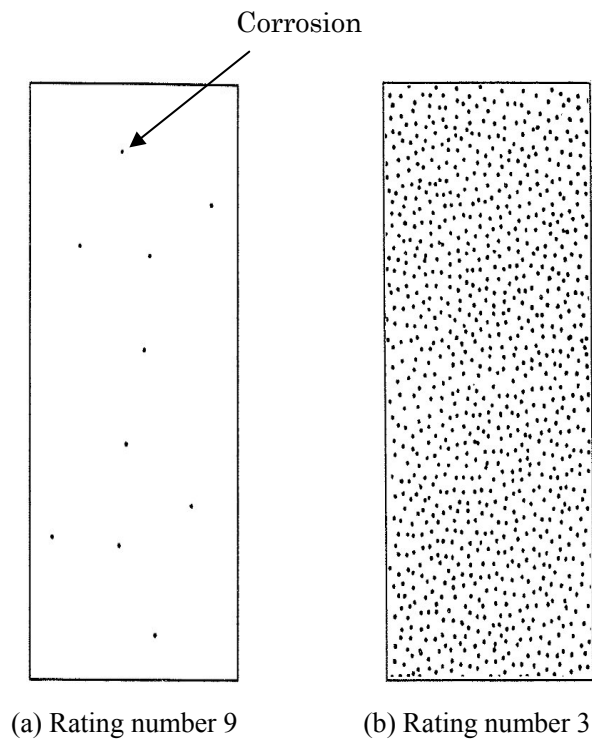


Fig.2-1 Example of standard diagram for rating number. ¹⁾

Table 2-2 Plating process

Process	Condition
Alkaline electrolytic degreasing	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 50g/l (55°C, 10A/dm ² , 30sec)
* ↓	
Acid activating	10vol% HCl (**R.T., 10sec)
* ↓	
Ni electroplating	Watt bath (Thickness: about 1.0μm)
* ↓	
Au electroplating (Au-Co hard gold plating)	Cyanide bath (Thickness: about 0.8μm)
* ↓	
Drying	Drier (5sec)

* ↓ : Ion-exchanged water rinsing (0.1-1.0μS/cm)
 ** R.T.: Room Temperature

Table 2-3 Nickel plating bath composition and operating conditions.

Composition	Nickel plating bath condition (Watt bath)
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	340 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45 g/l
H_3BO_3	45 g/l
Additives	*30 ml/l
Anode	Nickel (>99.9%)
Current density	10 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)

* Meltex Co. Ltd.: Nikal PC-3 (Recommend concentration)

Table 2-4 Gold plating bath composition and operating conditions.

Composition	Gold plating bath condition
$\text{KAu}(\text{CN})_2$	12.5 g/l
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400 ppm
Additives	*12.5 m/l
Anode	Pt-Ti (Insoluble)
Current density	3 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)

* JPC Co. Ltd.: OROBRIGHT HS-5 (Recommend concentration)

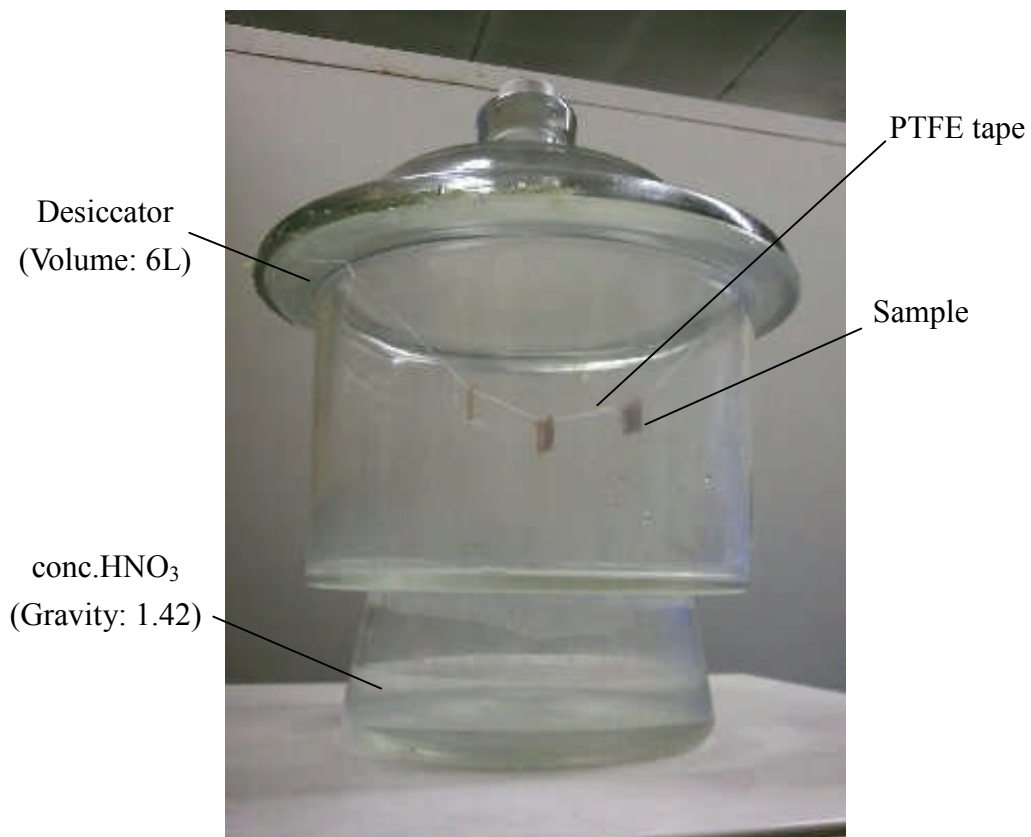


Fig.2-2 Situation of nitric acid vapor corrosion test

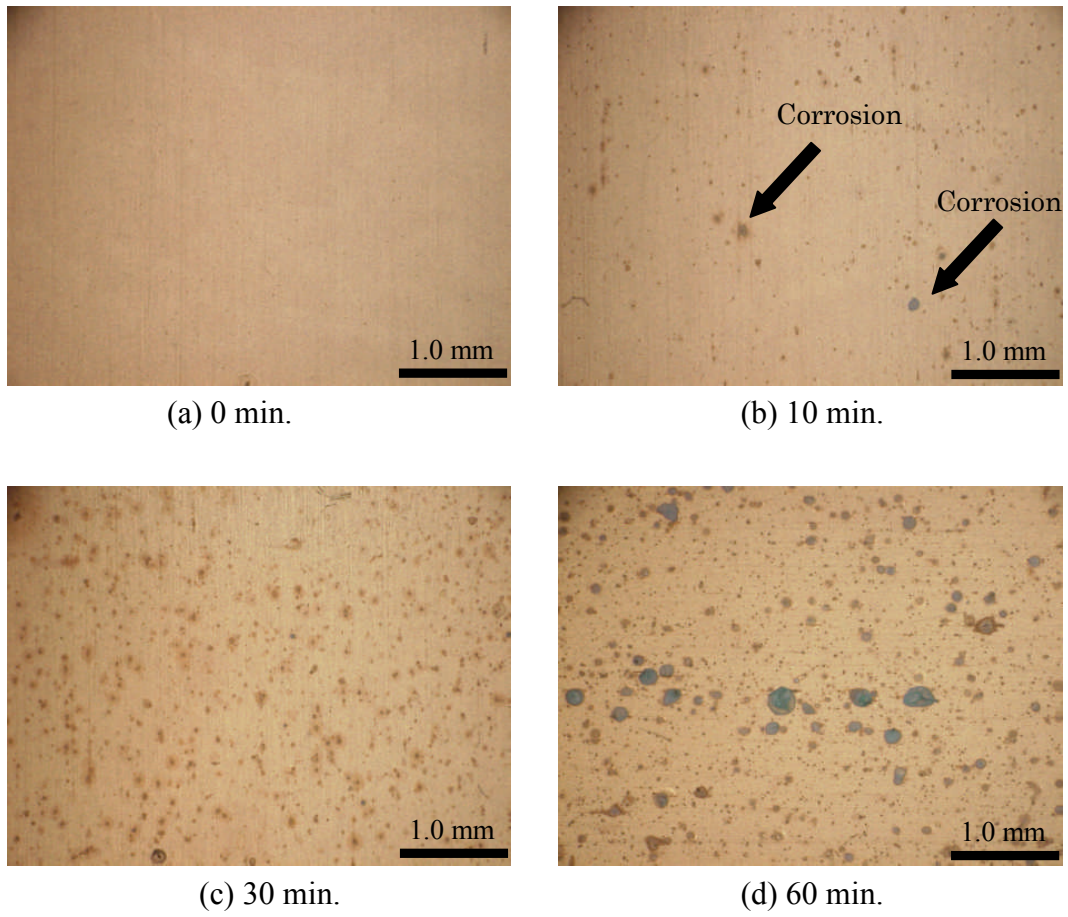


Fig.2-3 Optical photograph of the sample after nitric acid vapor corrosion test.

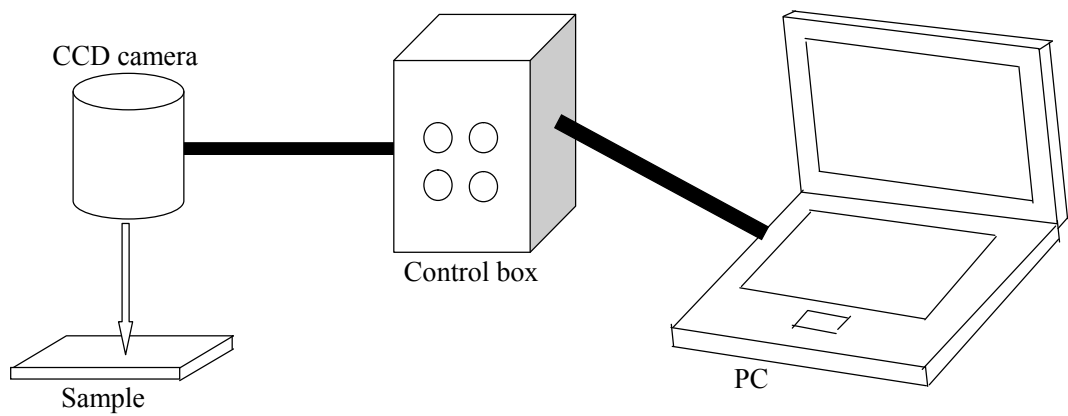


Fig.2-4 Mimetic diagram of image processing system

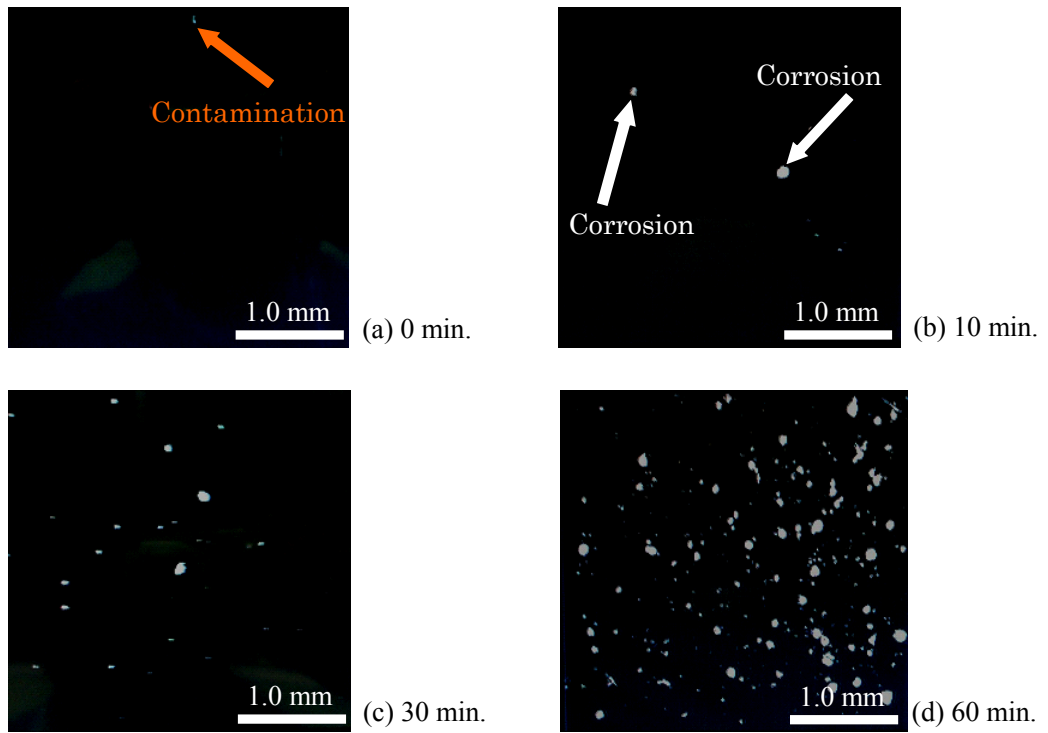


Fig.2-5 Photograph of corrosion point measured by image processing system

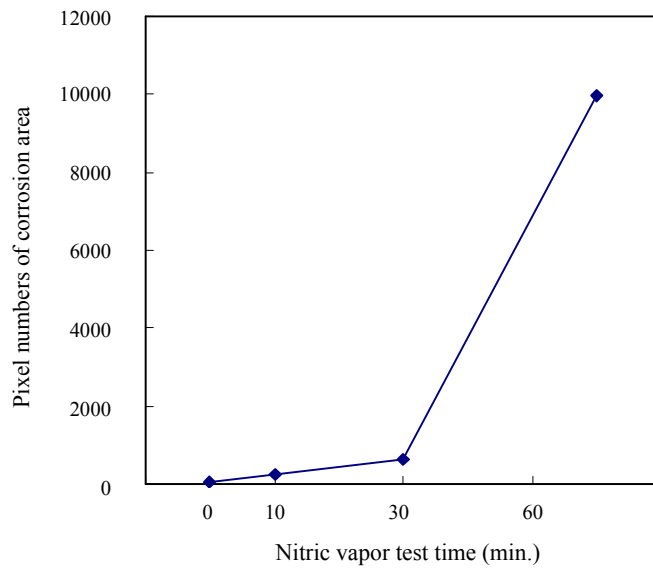
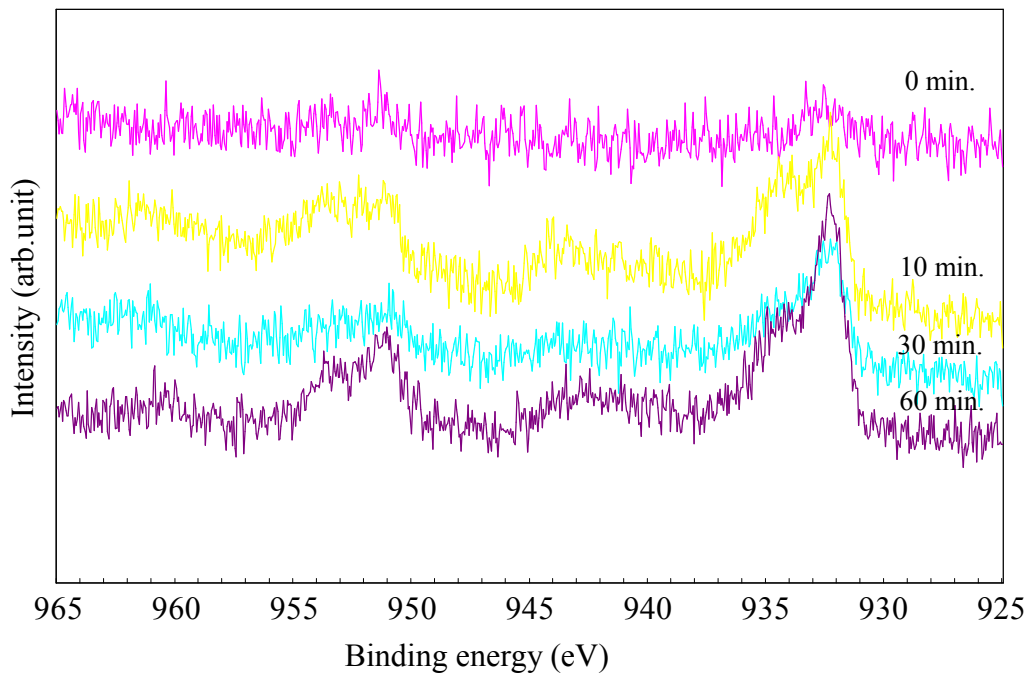


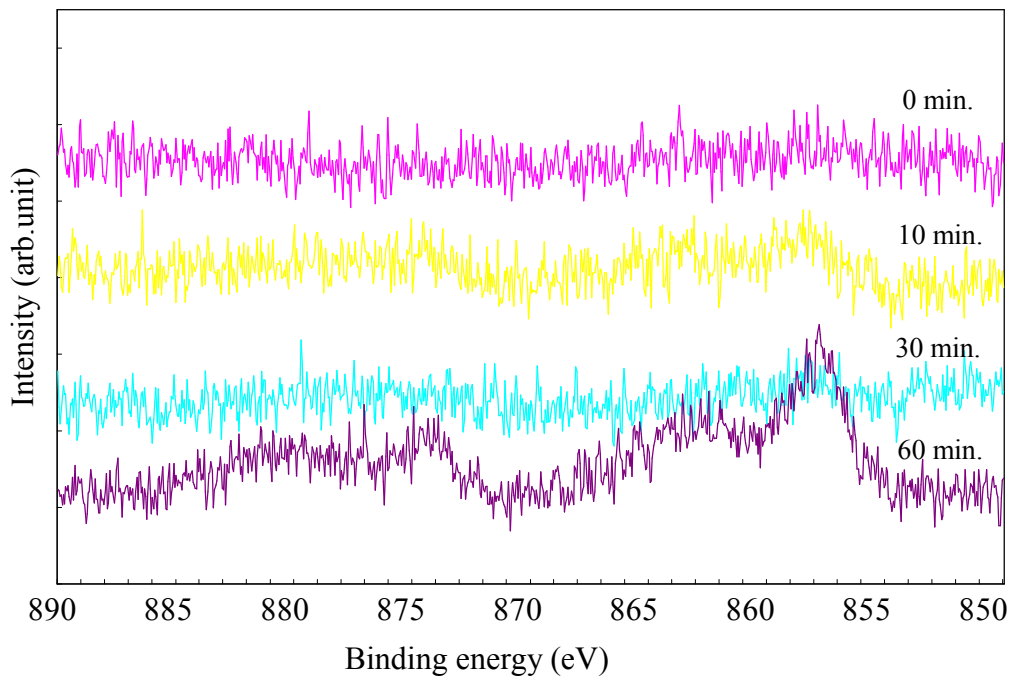
Fig.2-6 Nitric vapor test time dependence of pixel number for corrosion area.

Table 2-5 Correlation of corrosion area ratio and rating number.

Test time (min.)	Corrosion area pixel numbers	Total pixel numbers	Corrosion area ratio (%)	Rating number
0	30	300000	0.01	9.8
10	330	300000	0.11	8
30	810	300000	0.27	7
60	12450	300000	4.15	4

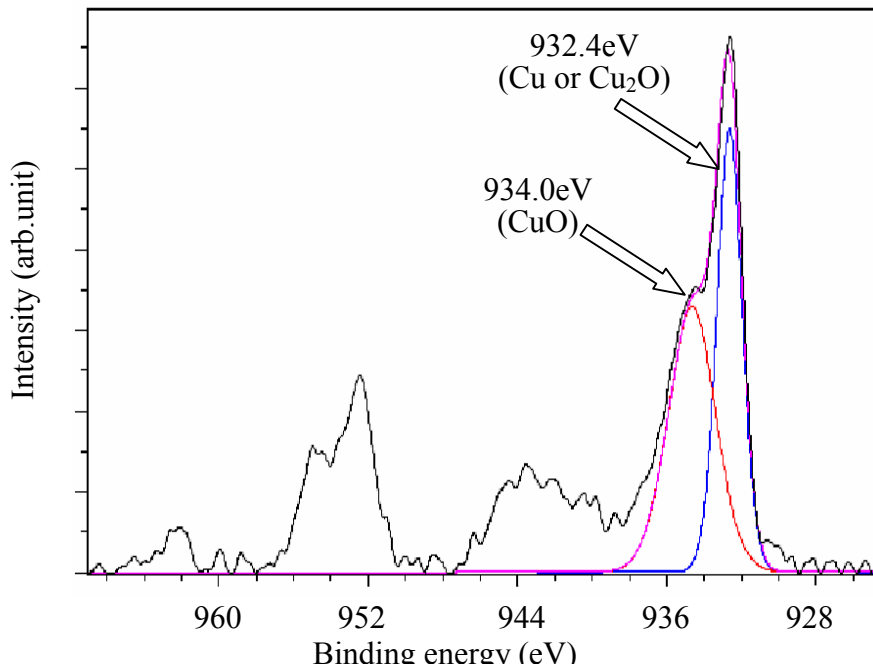


(a) Cu 2p photoelectron spectrum

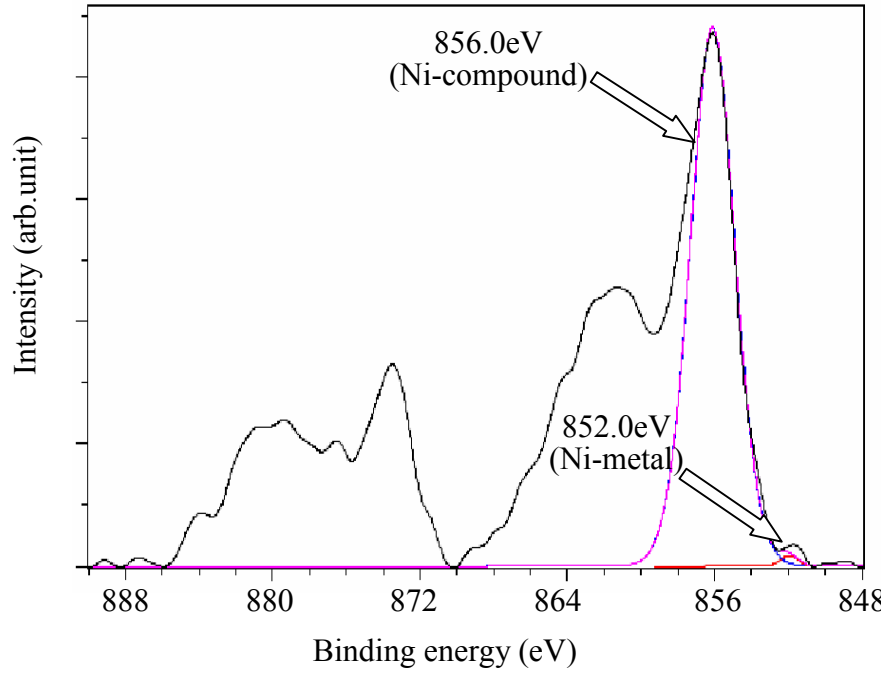


(b) Ni 2p photoelectron spectrum

Fig.2-7 X-ray photoelectron spectra of (a) Cu2p and Ni2p peak for nitric acid vapor test each time.

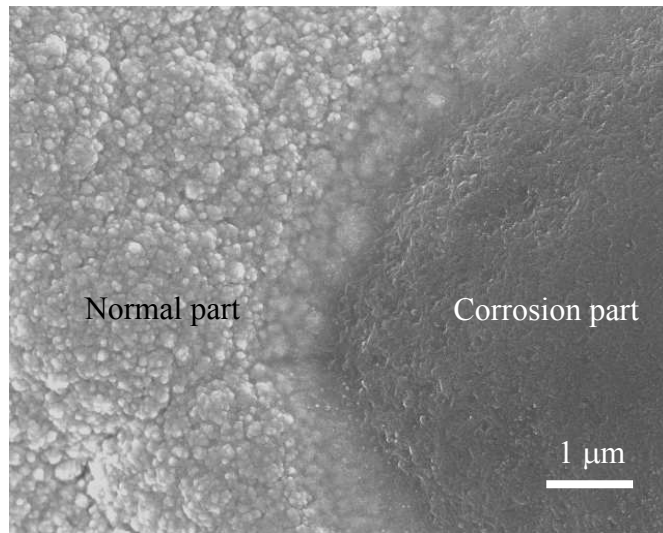


(a) Cu 2p photoelectron spectrum

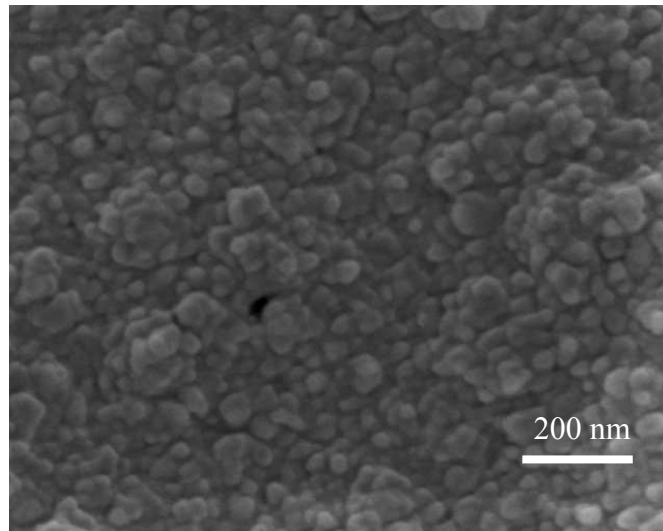


(b) Ni 2p photoelectron spectrum

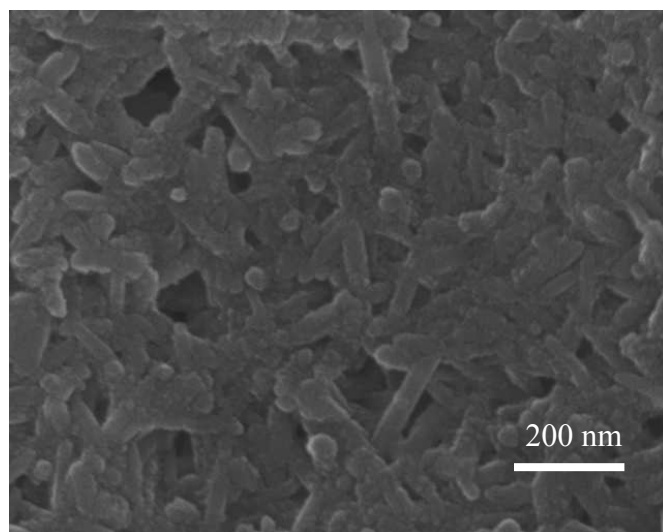
Fig.2-8 X-ray photoelectron spectra of (a) Cu2p and (b) Ni2p peak (Nitric acid vapor test time: 60 min.)



(a) Surrounding areas of corrosion



(b) Normal part



(c) Corrosion part

Fig.2-9 SEM image of corrosion by FE-SEM. (Nitric acid vapor test time: 60 min.)

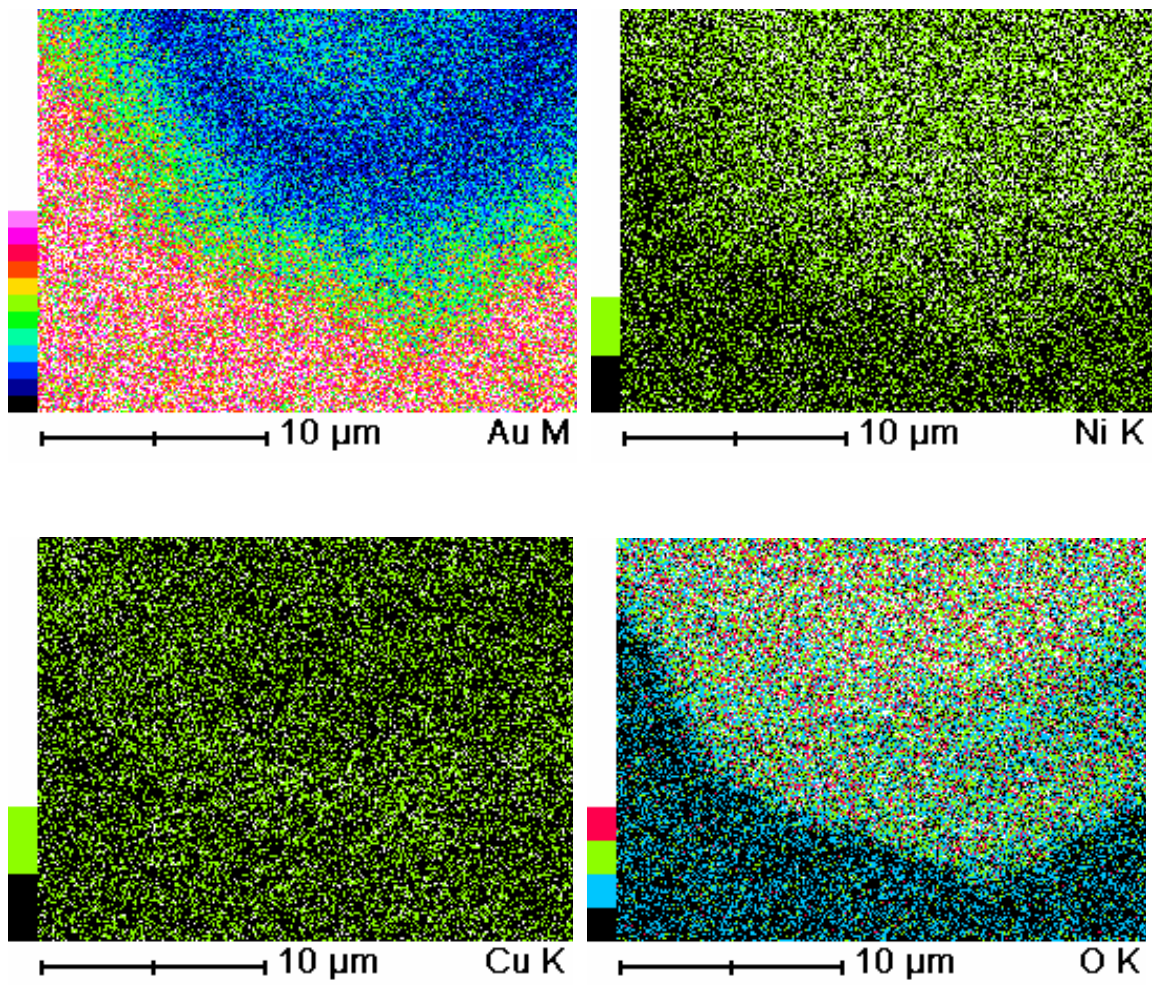
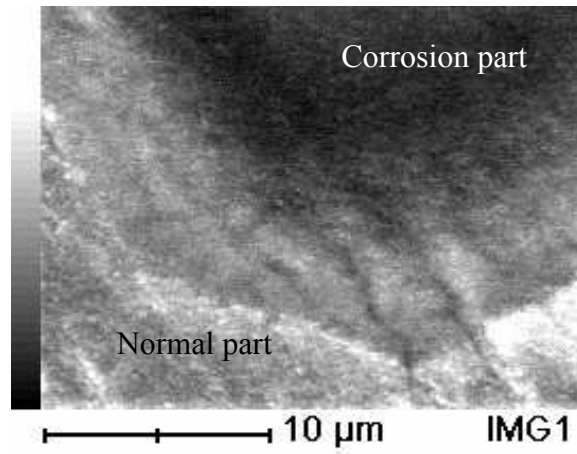


Fig.2-10 EDX analysis results of corrosion. (Nitric acid vapor test time: 60 min.)

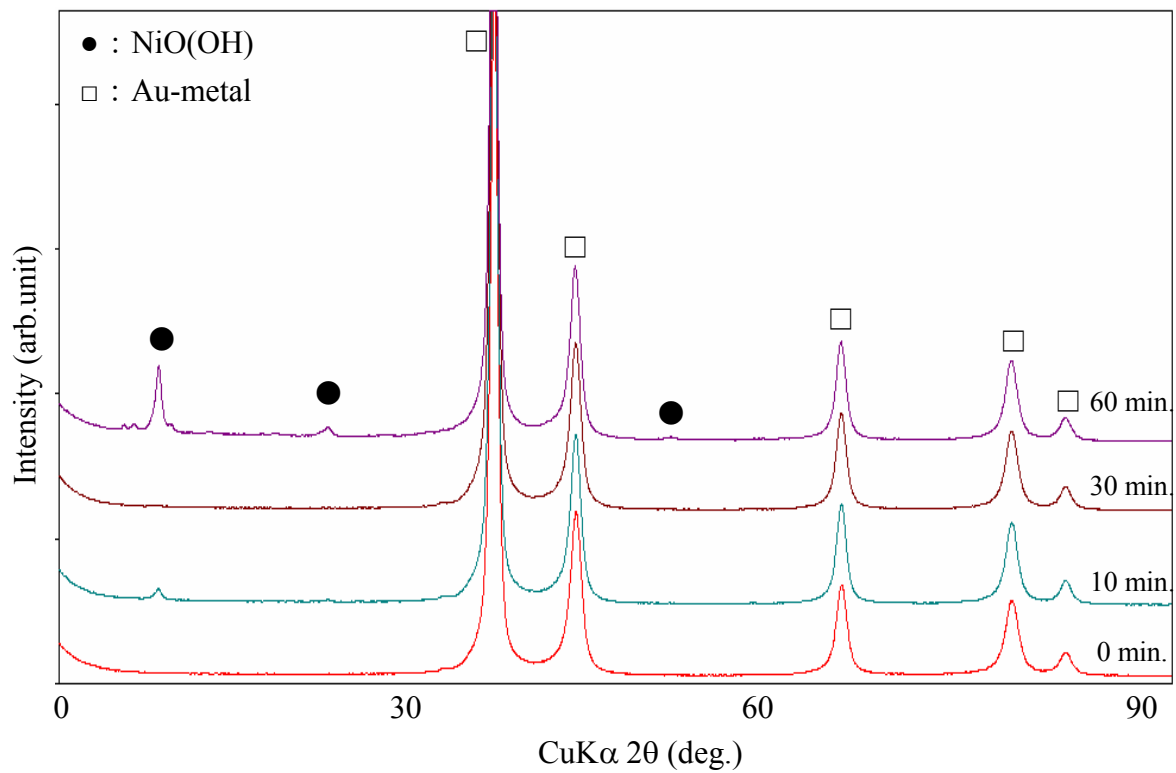


Fig.2-11 X-ray diffraction patterns for nitric acid vapor test each time.

第三章 耐食性に及ぼす素材および下地めっきの影響と効果

第三章 第1節 耐食性に及ぼす素材の影響

3-1-1. 緒言

第一章でも述べたが、コネクタの端子に用いられる銅合金(素材)は、表 1-1 に示すように様々である。一般的に、バネ性を要求される場合には、リン青銅系が適用され、バネ性を必要としない場合は、コスト面からも黄銅が用いられている。実際には、これら材料に、電気的特性や耐食性を満足させるため、めっき加工(下地 Ni めっき、表層 Au めっきなど)を施し、製品となる。耐食性に関しては、素材の影響も関与するものと考えられているが、経験的に黄銅材を使用した端子が腐食し易いと言われている。その要因は、金属学的知見から黄銅材に含まれる Zn によるピンホールを起点とする脱亜鉛現象¹⁾と推察されるが、めっき加工された金属の脱亜鉛現象についての詳細な研究がなされていないため、そのメカニズムも明確になっていない。

本節では、一般的に広く利用される銅合金材料にめっき加工を施した試料に対し、耐食性試験を実施し、第二章の画像処理技術および機器分析を併用し、めっき加工後の腐食挙動を明確化することを目的とした。

3-1-2. 実験方法

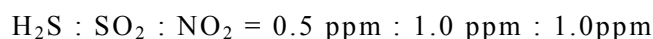
3-1-2-1. 試料調製と条件

素材には、C1020 純銅板、C5191 リン青銅板および C2680 黄銅板を用いた(□15×15 mm, t=0.2mm)。なお、実際の生産を考慮し、これら材料はいずれも圧延加工された材料である。各素材に対し、めっき前処理としてアルカリ電解脱脂および酸洗浄を実施し、電気めっきにより Ni めっきを約 1.0μm 形成し、最表面に Au めっきを約 0.8μm 施した試料を作製した。めっき厚さは、エスアイアイ・ナノテクノロジー製 SFT-3200 蛍光 X 線膜厚計にて確認した。Au めっき後は、イオン交換水(導電率 0.1~1.0μS/cm)で表面を洗浄し、これを乾燥させて各種評価用試料とした。なお、防錆処理剤は塗布していない。

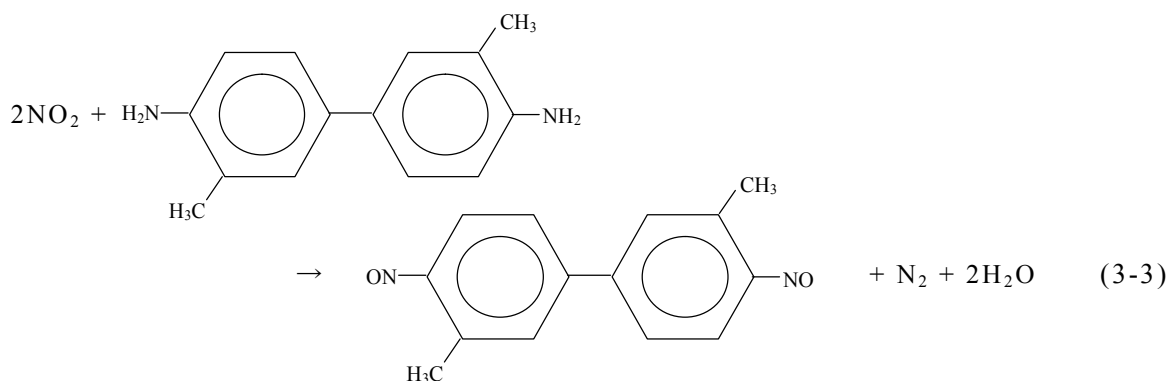
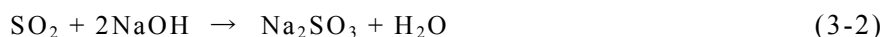
前章と同様、Ni めっきは、工業的に広く利用されているワット浴を用い、10 A/dm²の電流密度条件にて施した。また、Au めっきは、電流密度を 3 A/dm²とし、耐摩耗性向上のためコネクタ接点のめっきとして広く適用されている Co 含有(0.1~0.5wt%)の硬質 Au めっきを施した。なお、Ni および Au めっきは、いずれも性能規格^{2),3)}に準拠した皮膜である。めっき液の攪拌には、スターラー(300 rpm)とカソードロッカー(6.5 m/min)を用い、これらを併用した。表 3-1-1 にめっき工程を示し、Ni および Au めっき液の浴組成をそれぞれ、表 3-1-2 および表 3-1-3 に示す。

3-1-2-2. 耐食性試験方法

耐食性の加速試験には、様々な方法が存在するが、計算機メーカーで規格化^{4),5)}されている 3 種混合ガス試験を適用した。この加速試験方法の条件は、JIS や IEC などの規格には存在しないが、再現性が良く、フィールドとの相関性(試験時間 10 時間で自然放置約 10 年相当と言われている)も検討されているため、コネクタ業界では広く用いられる手法である。試験中の温湿度は 35°C/70%RH であり、混合する腐食性ガスの種類および濃度を以下に記述する。



混合ガス試験機には、ファクトケイ製 KS gas corrosion tester (KG120S3) を使用し、各ガスを一定流量で試験槽内へ導入する方式をとっている。図 3-1-1 には、混合ガス試験機の外観写真を示す。また、設定する各ガス濃度は、北川式検知管により確認した。各ガスは以下に示す反応を利用し、測定される。



これら検知管の外観写真を図 3-1-2 に示す。なお、本研究における試験時間は、5～30 時間とした。

3-1-2-3 評価方法

耐食性試験後の試料に対し、KEYENCE 製 CV-3000 画像センサーを用い、腐食部のみ画素数を抽出し、全画素数 (30 万画素) から腐食面積率を算出・数値化した。機器分析には、電子線マイクロアナライザー (EPMA: 日本電子製 JXA-8100) を用い、生成した腐食物の定性分析および特性 X 線像を取得した。また、めっき加工前の素材表面の影響を考慮し、レーザー顕微鏡 (KEYENCE 製 VK-9510) にて表面粗さ (高低差) を確認した。さらに、めっき加工された耐食性試験前の試料に対し、ポテンショスタット (北斗電工製: 電気化学測定システム HZ-3000) を用い、アノード分極曲線を測定し、素材あるいはめっきが溶解する電位 (腐食電位) も検討した。

3-1-3. 結果および考察

3-1-3-1. 素材による耐食性試験結果

図 3-1-3 に 3 種混合ガス試験後の各試験時間における結果を示す。なお、図 3-1-3 は画像処理システムを適用し、腐食物のみを抽出した画像である。いずれの材料においても試験時間に伴い、生成する腐食物の数量が増大する傾向が認められ、リン青銅と比較して黄銅および純銅材での腐食が著しいことが分かる。現象的に、いずれも腐食は局所的に起こる (局所腐食) ものと考えられるが、試験時間 30 時間後の黄銅および純銅では全面腐食に類似した状態となっている。これは、図 3-1-3 から明瞭であるが、局所的に現れた腐食物が試験時間に伴い無数に

現れるためであり、一方、リン青銅では、試験時間 5 時間で生成された腐食物そのものが成長する過程となっている。つまり、これらの現象は、素材の種類が耐食性に影響を及ぼすことを意味しており、素材を構成する金属元素の挙動（拡散現象など）とめっき金属（Ni および Au めっき）との相互作用が要因となっている可能性が示唆される。

図 3-1-4 には、図 3-1-3 の結果より算出した、各素材の試験時間における(a)腐食面積率および(b)レイティングナンバを示す。これらの結果からも純銅および黄銅に比較し、リン青銅が高い耐食性を示す傾向が認められる。

3-1-3-2. レーザー顕微鏡による素材の表面粗さの測定

前節のように、素材により耐食性が異なることが明確となり、その要因の一つとして、素材の表面粗さが考えられる。めっきは、素材表面の凹凸あるいは素材の配向性の影響を受け成長することが知られている。例えば、素材に鋭角なクラックが存在する場合、クラック内部は、めっき液の攪拌状態が悪く、めっき液の交換（金属供給）が行なわれ難く、電流分布が均一でないため、めっき未着などの現象が起こる可能性が非常に高い。したがって、クラック内部にはめっき液やその工程での不純物が残渣となり、容易に腐食が発生することが示唆される。

図 3-1-5 には、レーザー顕微鏡により測定した際の各素材表面の 3D 像を示す。なお、Z 軸方向の分解能は $0.01\mu\text{m}$ である。黄銅材が最も凹凸があり、次いでリン青銅材が粗い様子が確認できる。しかし、図 3-1-6(a)に示すように、平均の面粗さ（平均高低差）は、リン青銅と黄銅材がほぼ同等であり、純銅が最も小さい数値を示した。また、図 3-1-6(b)に示した最大高低差では、純銅およびリン青銅がほぼ同等であるが、黄銅材では凹凸が大きく、バラツキも大きい。

以上の結果から、素材の表面粗さは、次のような傾向がある。つまり、素材の表面粗さが耐食性に与えるほどの大きな影響はないものと考えられる。

①平均高低差 純銅 < リン青銅 \approx 黄銅 (→ 粗い)

②最大高低差 純銅 \approx リン青銅 < 黄銅 (→ 粗い)

3-1-3-3. EPMA による腐食物の表面分析結果

腐食現象を理解するためには、生成した腐食物の観察と共に、腐食物を構成する元素およびその化合物を知る必要がある。

図 3-1-7 には、3 種混合ガス試験 5 時間後に生成した腐食物の SEM 像を示す。腐食物の形態に顕著な差異はなく、腐食物の中心に対し、その同心円状にシミ状の腐食が形成されている様子が伺える。ただし、黄銅材では、個々に現れる腐食生成物が多く、生成した腐食物の密度が高い。

図 3-1-8（純銅）、図 3-1-9（リン青銅）および図 3-1-10（黄銅）には、図 3-1-7 の各素材により生成した腐食物の EPMA による特性 X 線像（元素マップ）を示す。いずれも腐食部の中心には、Ni および Cu が存在し、Cu に至ってはその周辺にも存在が認められる。また、リン青銅では Sn、黄銅では推察どおり Zn が認められる。さらに、腐食性の高い S が検出されている。その他、微量の N および O なども検出されている。したがって、3 種混合ガス試験 5 時間後で生成される腐食物の主成分は、硫酸イオンや硝酸イオンを含む Cu 系の化合物であり、これに

少量の Ni を含んだ構成であることが示唆される（リン青銅では Sn, 黄銅では Zn を含む）。しかし、リン青銅および黄銅の腐食物には、O がほぼ検出されていないため、主な化合物は Cu の硫化物と考えられ、 H_2S -gas に起因するものと推察される（第四章で後述する）。

図 3-1-11 に、腐食が進行した系である 3 種混合ガス試験 30 時間後に生成した腐食物の SEM 像を示す。図 3-1-3 の光学像で確認できたように、腐食物は Au めっき表面に局部的に生成されており、黄銅および純銅では、個々に生成される腐食物が多数確認できる（腐食生成密度が高い）。また、腐食物の拡大像から、素材により全く異なる形態をとる傾向が確認できる。つまり、素材により生成される化合物が異なることを示唆している。

図 3-1-12（純銅）、図 3-1-13（リン青銅）および図 3-1-14（黄銅）には、図 3-1-11 の各素材により生成した腐食物の EPMA による特性 X 線像（元素マップ）を示す。なお、試験時間 5 時間にて微量に検出された N は、ほぼ検出されていないため、試験時間 30 時間での N の特性 X 線像は示していない。試験時間 5 時間とは異なり、純銅およびリン青銅において生成した腐食物の中心部には多量の Ni が認められる。一方、黄銅においても腐食中心部には Ni が確認されるが、Ni と共に多量の Zn の存在が確認された。Cu については、純銅では腐食中心部で確認されるが、リン青銅および黄銅では少量確認できる程度である。むしろ、腐食周辺部に対して同心円状に広がったシミ状に分布している傾向がある。

これら元素分布の結果から、Ni は NiS, NiO およびこれらが混在した状態での存在と推測できるが、酸解離平衡からの硫酸イオンの生成（詳細は第四章で考察する）と、表 3-1-4 に示す標準生成自由エネルギー (ΔG_f°) から、いずれの素材においても腐食中心部の S および O の強度が非常に高いため、硫酸イオンを含む化合物として存在している可能性が高い。表 3-1-4 は一般的な Ni, Cu, Sn および Zn 化合物の ΔG_f° であり⁶⁾⁻⁸⁾、参考として ΔH_f° も示した。Ni において、他の化合物と比較して硫酸塩 ($NiSO_4$) の ΔG_f° は極めて小さく、自発的に反応が進行する系であることが判る。ただし、 $NiSO_4$ は水への溶解度が非常に大きいため、実際には、 $Ni(SO_4)_{1-x}(OH)_{2x}$ のような難溶性の水酸化物として存在しているものと考えられる。同様に Cu に関しても $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ などの水酸化物⁹⁾⁻¹¹⁾として存在している可能性が高く、腐食中心に対し円周上（シミ状腐食物）には、 $CuCl_2$, $Cu(OH)_2$ を含む $Cu_2Cl(OH)_3$ などで構成されているものとする。リン青銅の腐食物に含まれる Sn は、 SnO_2 あるいは $Sn(OH)_4$ として存在しているものと推察する。また、Zn の場合には、これら化合物の Ni および Cu-サイトに Zn が置換 ($Zn(SO_4)_{1-x}(OH)_{2x}$, $(Ni, Zn)_4(SO_4)(OH)_6$)¹²⁾しているものと考えられる。なお、これら化合物の同定を XRD にて試みたが、十分な回折強度が得られていないため、同定には至っていない。また、各腐食物には、Cl が検出されているが、本ガス試験には塩素ガスが含まれていない。現在のところ、この Cl の存在要因は明確になっていないが、XPS, AES（オージェ電子分光）、GC-MS（ガスクロマトグラフィー質量分析計）などによる測定で、耐食性試験前の試料に Cl が存在しないことを確認しているため、試験槽内に残存する塩素含有化合物に由来（詳細は第四章で述べる）するものと考えている。

以上の結果から、腐食の初期段階（試験時間 5 時間）では、いずれの素材においても Cu を主成分とする化合物（硫化物が考えられる）であるが、腐食が進行した試験時間 30 時間では、純銅では Ni（および Cu）、リン青銅では Ni、黄銅では Ni および Zn を主成分とする硫酸イオンを含む化合物となることが判る。そのため、SEM 像で確認されたように腐食物の形態が異なるものとする。また、純銅および黄銅の耐食性がリン青銅より劣る要因は、局所腐食が無

数に起こることに起因するものと考えられ、素材からの拡散（黄銅の場合には特に Zn）が影響を与えているものと推察する。めっき内部への拡散現象の詳細においては、第四章で考察することとする。

3-1-3-4. 素材による腐食電位測定結果

各素材に Ni および Au めっきを施した試料に対し、電流－電位曲線（アノード分極曲線）を測定した。電気化学的に各素材（下地 Ni，表層 Au めっき）における腐食電位の差異を検討することを目的としている。なお、測定試料数は $n=3$ とし、測定条件は表 3-1-5 に示す。

図 3-1-15 に、各素材におけるアノード分極曲線を示す。いずれも電位が 1.6～1.7 V 近傍に電流密度の変化が認められるが、これは金属の酸化反応における Au めっきの溶出に相当するものと推測する。また、いずれも +0.2～0.3 V 付近にも微量な変化が確認できるが、これは、Cu の溶出に相当するものと考えられる。さらに、いずれも -0.2～-0.1 V 近傍の卑な電位の位置に顕著な電流密度変化が認められ、Ni（Zn）の溶出現象と考えられる。これらの現象は、素材が合金であることとめっきを施していることが、複雑な挙動を示す要因の一つと考えられる。したがって、-0.2 V 付近の急激な電流密度変化は、その素材における腐食電位として捉えることができる。

図 3-1-16 には、図 3-1-15 のアノード分極曲線より得られた、各素材における腐食電位（ターフェルプロットにより外挿した）を示す。リン青銅と比較し、純銅および黄銅の腐食電位は卑であり、僅かではあるが、黄銅材は純銅より卑な電位であることが確認された。その要因は、黄銅に含まれる卑な金属の Zn の影響によるものと推測する。また、リン青銅においては、材料に含まれる Sn や P などの影響（相互作用）により純銅より貴な電位にシフトしたものと推察する。また、図 3-1-17 には、各素材における腐食電流を示すが、純銅および黄銅は、リン青銅と比較して腐食電流が大きい。つまり、リン青銅は、純銅および黄銅より腐食速度が遅いことを示唆している。

以上の結果から、腐食電位は黄銅が最も卑であり、純銅は僅かではあるが、黄銅より貴な電位をとることが判明し、この結果は耐食性試験結果と一致するものと判断できる。さらに、腐食電流によりリン青銅が最も腐食速度が遅いことが判った。したがって、腐食電位の差異が耐食性に影響を与えている一つの要因として考えられる。しかし、顕著な差異は確認できないため、腐食電位のみでは、めっき加工された金属の耐食性を議論することは、困難であるものとする。

3-1-4. 結論

本節では、耐食性試験として 3 種混合ガス試験を実施し、素材が耐食性に及ぼす影響を検討した。以下にその結果を簡潔に記す。

(1) 耐食性は、黄銅<純銅<リン青銅の順となった。その要因は、素材表面の粗さ（高低差）によらず、腐食電位および腐食電流の差異によるものと考えられる。ただし、合金やめっき加工された金属では、複雑な挙動を示すため、より詳細な研究が必要と考える。

(2) EPMA による腐食物の分析結果から、3 種混合ガス試験で生成される腐食物は、以下に示

す傾向が認められた。

- (i) 腐食初期状態（試験時間 5 時間）において生成される腐食物は、硫酸イオンや硝酸イオンを含む Cu 系の化合物であり、これに少量の Ni を含んだ構成である（リン青銅では Sn, 黄銅では Zn を含む）。
- (ii) 腐食が進行した系（試験時間 30 時間）においては、硫酸イオンを含む Ni を主成分とする化合物（例えば、 $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ ）であり、純銅の場合には Cu を主成分とする化合物（ $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ など）も Ni 化合物と同程度含まれているものと考えられる。また、黄銅では前記の Ni 化合物に加え、多量の Zn 化合物（ $\text{Zn}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ など）の存在が確認された。

以上の結果は、腐食のメカニズムを考察する上では、重要なものとする。腐食発現のメカニズムは、これらの結果を考慮し、第四章で詳細を考察することとする。

3-1-5. 参考文献

- 1) H. H. Uhlig: “腐食反応とその制御”，産業図書，版 3，pp.277-279，1968
- 2) SAE International: “Nickel plating (Electrodeposited)”，SAE AMS-QQ-N-290B，2009
- 3) MIL: “DETAIL SPECIFICATION GOLD PLATING ELECTRODEPOSITED，MIL-DTL-45204D，2007
- 4) 南谷林太郎: “ 計算機の電子部品の腐食評価と腐食抑制に関する研究”，早稲田大学大学院理工学研究科博士論文，pp.76-97，2005
- 5) M. Kishimoto, M. Ishino, M. Tanaka, and. S. Mitani.: “Evaluation methods of lubricated sliding contacts” *Proc. 9th Inter- national Conf. on Electric Contact Phenomena*, pp. 377-382, 1978
- 6) 日本金属学会編，“精錬に関する基礎物性と熱力学的数値”，金属データブック，丸善，版 2，pp.108-111，1991
- 7) 電気化学協会編，“単体，無機化合物，有機化合物の熱力学的諸性質”，電気化学便覧，丸善，版 4，pp.26-45，1985
- 8) 日本工業技術振興協会，フジ・テクノシステム共編，“物性値と熱力学データ”，レアメタル事典，初版，pp.192-213，1991
- 9) L.Mariaca, D.de la Fuente, S.Feliu Jr., J.Simancas, J.A.Gonzalez and M.Morcillo: “Interaction of Copper and NO_2 : Effect of Joint Presence of SO_2 , Relative Humidity and Temperature”，*Journal of Physical Chemistry of Solids*, Vol.69, No.4, pp.895-904, 2008
- 10) 日本金属学会編：“腐食現象とその機構”，金属便覧，版 6，pp.831-842，2000
- 11) I.Odnevall and C.Leygraf: “The Atmospheric Corrosion of Nickel in a Rural Atmosphere”，*Journal of the Electrochemical Society*, Vol.144, No.10, pp.3518-3525, 1997
- 12) Richard E. Bevins, Stephen Turgoose and Peter A. Williams: “Namuwite, $(\text{Zn}, \text{Cu}) \text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Wales”，*MINERALOGICAL MAGAZINE*, Vol.46, pp.51-54, 1982

第三章 第2節 耐食性に及ぼす下地 Ni めっきの影響

3-2-1. 緒言

コネクタ端子の下地めっきには、一般的に Ni めっきが適用されている。これは Ni が安価であり、生産する上でめっき液の管理が容易であることによる。また、下地に Ni めっきを施すことにより、素材に含まれる Cu の拡散¹⁾³⁾を抑制する効果を持つため、耐食性を向上させる目的としても使用されている。第三章第1節では、耐食性に与える素材の影響を考察したが、同様に下地めっきについても、浴種およびめっき条件（電流密度、温度、pH など）により析出構造が変化し、Cu の拡散現象やピンホール生成の難易差が生じることで、耐食性に影響を及ぼすものと考えられる。

本節では、純銅板に各種条件下で Ni めっきを施し、最表面に一定の条件で Au めっきを施した試料を調製し、耐食性試験、画像処理技術および機器分析（XPS, XRD, FIB/SIM）を併用することで、Ni めっきの作製条件が耐食性に与える影響について調査した結果を報告する。

3-2-2. 実験方法

3-2-2-1. 試料調製と条件

素材には、他因子を除外するため、C1020 純銅板を用いた（ 15×15 mm, $t=0.2$ mm）。第三章第1節と同様、めっき前処理としてアルカリ電解脱脂および酸洗浄を実施し、電気めっきにより Ni めっきを約 $1.0 \mu\text{m}$ 形成し、最表面に Au めっきを約 $0.8 \mu\text{m}$ 施した試料を作製した。めっき厚さは、エスアイアイ・ナノテクノロジー製 SFT-3200 蛍光 X 線膜厚計にて確認した。Au めっき後は、イオン交換水（導電率 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{S/cm}$ ）で表面を洗浄し、これを乾燥させて各種評価用試料とした。なお、防錆処理剤は塗布していない。

Ni めっきは、工業的に広く利用されているワット浴（硫酸浴）とスルファミン酸浴を用い、 $5 \sim 25 \text{ A/dm}^2$ の電流密度条件にて施し、Au めっきは、電流密度 3 A/dm^2 の一定条件とした。いずれも性能規格^{4),5)}に準拠した皮膜である。なお、ワット浴およびスルファミン酸浴の Ni めっき液には、それぞれ微量の有機硫黄化合物が添加剤（市販品：メーカー推奨濃度）として含まれている。また、Au めっきは、Co 含有（ $0.1 \sim 0.5 \text{ wt}\%$ ）の硬質 Au めっきとした。その他、めっき液の攪拌条件は第三章第1節と同様である。表 3-2-1 にめっき工程を示し、Ni および Au めっき液の浴組成をそれぞれ、表 3-2-2 および表 3-2-3 に示す。

3-2-2-2. 耐食性試験方法

耐食性の加速試験には、第三章第1節と同様、3種混合ガス試験を適用した。この加速試験方法の詳細については、第三章第1節を参照することとする。

3-2-2-3 評価方法

耐食性試験後の試料に対し、KEYENCE 製 CV-3000 画像センサーを用い、腐食部のみ画素数を抽出し、全画素数（30万画素）から腐食面積率を算出・数値化した。Ni めっき中に共析した S（硫黄）の含有率は、炭素・硫黄同時分析装置（LECO 製: CSLS）を用い、燃焼-赤外線吸収法により測定した。表面形態の観察には、電界放射型走査型顕微鏡 FE-SEM（日本電子製: JSM-7400F）を用いた。また、表面構造の解析には、X線回折装置 XRD（RIGAKU 製: RINT2550）および X線光電子分光装置 XPS（KRATOS 製: AXIS-ULTRA）を使用し、めっき断面方向から

は、集束イオンビーム加工／走査型イオン顕微鏡 FIB/SIM（エスアイアイ・ナノテクノロジー製: SMI2050）にて観察した。

3-2-3. 結果および考察

3-2-3-1. 下地 Ni めっきによる耐食性試験結果

図 3-2-1 には、スルファミン酸浴およびワット浴から電析させた Ni めっき（電流密度 10 A/dm²）における 3 種混合ガス試験後（各試験時間）の光学像の一例を示す。客観的ではあるが、いずれの試料においても試験時間に伴い、生成する腐食物の数量が増大する傾向が認められ、ワット浴は、スルファミン酸浴と比較して、耐食性が高いことが判る。現象的に、いずれも腐食は局所的に起こる（局所腐食）ものと考えられるが、試験時間に伴い、全面腐食に類似した状態になることが推測される。

図 3-2-2 には、図 3-2-1 の結果から算出した、各 Ni めっきの電流密度および試験時間におけるレイティングナンバとの関係を示す。図 3-2-1(a)および図 3-2-1(b)は、それぞれ、スルファミン酸浴、ワット浴を用いた場合の結果である。両者ともに、試験時間に伴いレイティングナンバが減少、つまり腐食面積が増大する傾向にあり、電流密度に対する顕著な依存性は認められない。しかし、全体的にワット浴より形成された Ni めっきは、スルファミン酸よりレイティングナンバが高く、耐食性が高いことが示唆される。

3-2-3-2. 下地 Ni めっき中の S 共析量分析結果

一般的に、Ni めっき液の添加剤には、皮膜の結晶を微細化し光沢のある色調に仕上げる（レベリング効果）ため、有機硫黄系化合物（芳香族スルホン酸塩）が使用されている。しかし、添加剤に含まれる S が Ni めっき中に共析するため、鉄系や銅系素材上の Ni めっきの場合、S を含有しない Ni めっきより電気化学的に卑となり、S を含む Ni めっきは耐食性が劣ることが知られている。この S 含有率に伴う Ni めっきの電位シフトは、鉄系素材上の Ni 下地 Cr めっきの防食技術の犠牲 Ni めっき⁶⁾として応用されている。したがって、Ni めっき中の S 共析量は、腐食に対して重要な因子になるものと考え、電析された Ni めっき中の S 含有量を測定した。なお、測定試料は、ステンレス板（SUS304）に施した Ni めっきを機械的に剥離し、これを細分化した後、アセトンによる超音波洗浄を 5 分間実施したものを使用し、標準試料として、添加剤を含まない Ni めっきに対しても測定を実施した。また、測定数は各 $n=3$ とし、1 試料当りの試料重量は約 0.4g とした。

表 3-2-4 に、スルファミン酸浴およびワット浴に対し、電流密度 10 A/dm²にて電析させた Ni めっき試料の S 含有量測定結果（ $n=3$ の平均値）を示す。添加剤を加えていない試料の S 含有量は検出下限以下(<0.005wt%)であり、添加剤を加えた場合、スルファミン酸浴では 0.050 wt%、ワット浴では 0.042 wt%となり、その差は僅かであった。よって、この差が腐食電位に与える影響も僅かであると考えられる^{6),7)}。

したがって、本研究における Ni めっき浴の違いによる耐食性の優劣は、S 含有量の違いによるものではないと考え、他の因子による影響が強いものと判断した。なお、それぞれのめっき浴で使用した添加剤の添加量は表 3-2-2 に示したように異なり、かつ、具体的な有機硫黄化合物は公表されていない（市販品のため）が、いずれも Ni めっき液中に添加剤として含まれる S の濃度は同程度（めっき液中：0.03wt%）であることを市販メーカーより確認している。

3-2-3-3. FE-SEM による表面状態観察結果

図 3-2-3 は、各 Ni めっき条件における Au めっき表面の耐食性試験前における SEM 像である。特に顕著な差異は認められず、均一な結晶粒子が観察面全体にほぼ一様に存在している。また、観察倍率を 100,000~200,000 倍として観察したが、ピンホールのような微細な孔や欠陥は認められない。なお、Au めっき前の Ni めっき表面に対しても同様な観察を実施したが、結果は図 3-2-3 とほぼ同様であった。

3-2-3-4. XRD による構造解析結果

図 3-2-4 には、スルファミン酸浴およびワット浴より形成された Ni めっき表面の X 線回折パターンを示す (Au めっきは施していない)。なお、測定条件は、X 線源として $\text{CuK}\alpha$ を用い、管電圧および管電流はそれぞれ、40 kV, 40 mA とした。また、格子定数および結晶子を算出する際は、管電流 300 mA, 走査ステップ 0.004 deg/step および測定時間 1.0 s/step の精密測定 (ステップスキャン法) を行なった。

図 3-2-4 の回折パターンには素材 Cu に由来する回折ピークの他に立方晶系 fcc 構造の Ni 回折ピークが存在するが、図 3-2-5 に示されるように、スルファミン酸浴およびワット浴共に、(111)ピーク強度に対する(200)ピーク強度の比 $\text{Ni}(200)/\text{Ni}(111)$ は、電流密度の増加とともに大きくなり、結晶の配向性が電流密度に依存する結果が得られた。しかし、レイティングナンバは、図 3-2-2 の結果にあるように、電流密度に影響されなため、耐食性は電流密度に依存しないものとする。さらに、Ni の(311)および(222)の回折ピークを用いて格子定数を算出したが、浴種および電流密度に依存せず、いずれも $a=3.526 \text{ \AA}$ であり、JCPDS のデータ ($a=3.524 \text{ \AA}$) とほぼ一致した。また、それぞれの Ni めっき上に形成した Au めっきに対しても格子定数を算出したが、 $a=4.052\sim 4.059 \text{ \AA}$ であり、顕著な差異は認められない。JCPDS における Au の格子定数は、 $a=4.078 \text{ \AA}$ とされているが、これは本試料の Au めっき中に含有される Co の影響と考える。

次に、めっきの緻密性を確認するため、高角度側の回折ピークである Ni(311)および Au(222) からシェラー法により結晶子 (結晶粒を構成する結晶) サイズを算出した。その結果を表 3-2-5 に示す。なお、本測定は 10 点実施しており、その測定誤差は、平均値に対して $\pm 2.5 \text{ \AA}$ であることを確認している。表 3-2-5 はその平均値を示している。スルファミン酸浴から形成された Ni めっきの結晶子サイズは 175 \AA に対し、ワット浴では 160 \AA 程度であり、ワット浴で形成された Ni めっきの結晶子サイズは小さく、スルファミン酸浴より緻密な構造を有することが示唆された。また、各 Ni めっき上に形成された Au めっきの結晶子サイズは、スルファミン酸浴では 110 \AA であるが、ワット浴では 105 \AA であり、僅かではあるが差異が認められた。これは、Au めっきの結晶成長が下地 Ni めっきの結晶子サイズの影響を受けたためと考えるが、本測定の測定誤差を考慮すると、明確には判断できないため、参考値とする。以上の結果から、ワット浴より形成された Ni めっきの結晶子サイズはスルファミン酸浴のそれより小さく、より緻密な構造をとるものと判断でき、耐食性に与える要因の一つとして考えられる。

3-2-3-5. XPS による表面状態解析結果

図 3-2-6 に各種試料の Ni 2p の光電子スペクトル (Au めっきは施していない) を示す。測定条件として、X 線源は単色化 Al $\text{K}\alpha$ (1486.6eV) を用い、めっき浴の相違による影響を正確に

捉えるため、ナローズペクトル測定による状態分析 (0.2 eV/step, 2 s/step) を実施した。

図 3-2-6(a)はめっき直後における Ni めっき最表面のナローズペクトルである。スルファミン酸浴では、金属 Ni に帰属するピーク (約 853 eV) が明瞭に出現しており、かつ、約 856 eV に Ni の酸化物である NiO に帰属するピークが観測されている。この酸化物は、めっき後に大気中に暴露した際に生成したものと考えられる。一方、ワット浴でのメインピークは NiO であり、スルファミン酸浴と比較して、金属 Ni に帰属するピーク強度は弱い。図 3-2-6(b)は、アルゴンイオンエッチング後の Ni 2p スペクトルであるが、スルファミン酸浴とワット浴とでは顕著な差異は認められない。したがって、ワット浴はスルファミン酸浴と比較して表面の反応性が高く、この反応性は Ni めっき上に施す Au めっきと安定な界面を形成し易いものと考えられる。しかし、その真偽については、Au/Ni 界面の詳細な構造解析を要するため、今後の課題とする。なお、各 Ni めっき条件に対して Au めっきを施した試料の表面分析も実施したが、検出された元素は、いずれの試料においても Au 以外は大気中より付着した微量の C および O のみであり、差異は認められていない。

3-2-3-6. FIB/SIM による断面観察結果

SIM 像は、Ga イオンとの相互作用 (チャネリング効果) により、めっき結晶の配向性や結晶粒のサイズなどが視覚的に確認できるため、腐食メカニズムを検討する上で有効な手段の一つと考えた。

図 3-2-7 には、Ni および Au めっきを施した試料の耐食性試験前におけるめっき断面方向からの SIM 像を示す。図 3-2-7(a)はスルファミン酸浴、図 3-2-7(b)はワット浴より形成しためっきの断面 SIM 像である。いずれも低電流密度 (5 A/dm²) では、Ni 結晶粒が粗大であり、電流密度の上昇に伴い、微細な結晶粒の形成が認められた。ただし、SIM 像で判断する限りでは、スルファミン酸浴とワット浴とでは構造上の顕著な差異は認められず、表層の Au めっきに対しても顕著な構造上の差異は確認できなかった。

図 3-2-8(a)にスルファミン酸浴 (10 A/dm²)、図 3-2-8(b)にワット浴 (10 A/dm²) における耐食性試験 30 時間後に発生した腐食部の断面 SIM 像を示す。なお、FIB 加工装置の特性上、それぞれの試料の観察対象物は直径 10~20 μ m の腐食物であり、図 3-2-8 はその一例を示している。スルファミン酸浴およびワット浴において発生した腐食物の中央近傍では、いずれも下地 Ni めっきに空隙が存在しており、この現象は Ni の溶出 (腐食) を示唆している。また、このような断面観察を数点実施した結果、この空隙は Au/Ni めっき界面近傍で多く確認された。特にスルファミン酸浴では図 3-2-8(a)に示されるように、Ni の著しい溶出に加え、Cu の溶出が確認できる。しかし、SIM 像から判断する限り、いずれも上層の Au めっきには、欠陥や溶出した金属の経路および痕跡などは確認できない。Ni の溶出現象は、金属の酸化反応における標準電極電位から推定は可能であり、第四章で詳細を考察することとする。

3-2-3-7 FIB/SIM による Au めっきピンホールの確認

図 3-2-7 および図 3-2-8 の結果にあるように、腐食の起点と考えられているピンホールが確認されていないため、腐食物の全領域に対し、FIB/SIM により円周状腐食物の縁から約 1 μ m 間隔で断面観察を実施し、ピンホールの探索を実施した。

図 3-2-9 にはその一例を示す。観察対象とした腐食物は、図 3-2-8(b)の腐食物に相当する。図

3-2-9(a)は腐食物の全体像であり、図 3-2-9(b)は、腐食物全体をカーボン保護膜で覆った状態である。この状態から、徐々に FIB 加工を実施し、観察を行なった結果であるが、Ni めっき内部や Ni/Cu 界面に空隙（ボイド）は認められるものの、Au めっき層内部には、Ni や Cu が溶出した経路が確認されない。つまり、図 1-28 に示すようなピンホールは認められない。実際は、3 点の腐食物に対して同様な観察を試みたが、同様な結果、あるいは、Ni の結晶粒が粗大化した状態（溶出直前と推測）であった。したがって、腐食の起点となるピンホールは存在しないものとする。ピンホールとは、めっき表面から下地めっきあるいは素材まで到達している孔であるが、その発生要因として、前処理不足によるめっき未着、めっき加工時に発生する水素ガスの滞留、および素材の残留応力の影響などが考えられている。これら要因で発生するピンホールは、比較的巨視的なサイズ（数 μm 径）であり、光学顕微鏡および SEM など容易に確認できる^{8),9)}。または、極端にめっきが薄い（フラッシュめっき：0.1 μm 以下）場合なども可能性としては考えられる。

よって、本研究では、ピンホールが存在しない系での腐食メカニズムを推定することとする。詳細は、第四章で後述する。

3-2-4. 結論

本節では、表面層の Au めっき形成条件を一定とし、中間層である Ni めっき条件を変化させ、耐食性に与える要因を検討した。以下にその結果を簡潔に記す。

- (1) Ni めっきの浴種により耐食性に差異が認められ、ワット浴はスルファミン酸浴と比較して耐食性が優れている（ただし、両者共に電流密度に対する依存性はほとんどない）。この要因として、ワット浴で形成された Ni めっきは結晶子サイズがスルファミン酸浴と比較して小さく、緻密な析出構造をとることが考えられる。
- (2) Ni の結晶子サイズは Ni めっき上に施した Au めっきの結晶子サイズへも影響を与える可能性が示唆された。さらに、ワット浴で形成された Ni めっきは、表面の反応性が高く、Au めっきと安定した界面を形成し易いことも考えられる。しかし、界面反応性においては Au/Ni 界面の詳細な構造解析を要するものとし、今後の課題とする。
- (3) 腐食物の断面観察（FIB/SIM）では、ワット浴およびスルファミン酸浴共に、著しい Ni めっきの溶出現象が認められた。
- (4) FIB/SIM による観察結果より、本研究における系では、定説であるピンホールは存在しないものとする。

以上の結果から、Ni めっきの条件変更のみでは大幅な耐食性向上は困難であり、他の因子の影響が大きいものと考えられる。したがって、耐食性を向上させるためには、その主要因となる現象を捉える必要があるものとする。

3-2-5. 参考文献

- 1) S. Zakiyoun and C.leygraf: "Evaluation of Laboratory Tests to Simulate Indoor Corrosion of Electrical Contact Materials", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **133**, pp21-30, 1986
- 2) 高萩泰, 鴨志田敏行: "接触電子部品の性能評価と高度化技術(第 3 報)", 茨城県工業技術センター研究報告, 第 19 号, 1991
- 3) 森内裕之, 田所義浩, 佐藤正秀, 古澤毅, 鈴木昇: "外部応力ウィスカ抑制方法の検討", *Material Technology*, Vol. **26**, No.6, pp317-322, 2008
- 4) SAE International: "Nickel plating (Electrodeposited)", SAE AMS-QQ-N-290B, 2009
- 5) MIL: "DETAIL SPECIFICATION GOLD PLATING ELECTRODEPOSITED, MIL-DTL-45204D, 2007
- 6) 金属表面技術協会編: "電気メッキ ニッケルメッキ", 金属表面技術便覧, 2版, pp.275-291, 1977
- 7) 森河務: "めっき皮膜の腐食と分析 -腐食の促進因子とその解析-", 大阪府立産業技術総合研究所機械金属部ホームページ, <http://tri-osaka.jp/group/kikaikinzo/hyoumen/>
- 8) 斎藤いほえ, 吉田裕道: "金めっきのピンホール発生に及ぼすニッケル素材の応力の影響", 表面技術, Vol. **43**, No.4, pp.98-100, 1992
- 9) K. C. Hung, Y. C. Chan, H. C. Ong, P. L. Tu and C. W. Tang: "Effect of pinhole Au/Ni/Cu substrate on self-alignment of advanced package", *Materials Science and Engineering*, **B76**, pp.87-94, 2000

第三章 第3節 耐食性に及ぼす下地 Ni-P 合金めっきの効果

3-3-1. 緒言

第三章第2節において、結果的にワット浴から電析された Ni めっきを Au めっきの下地に施すことで、スルファミン酸浴より高い耐食性を示す結果が得られたが、顕著な差異は確認されていないため、下地 Ni めっきのめっき浴種やめっき加工条件を変更させたのみでは、劇的な耐食性の向上は図れないものと結論付けた。また、図 3-2-9 に示したように、Ni および Ni/Cu 界面にポイドは確認されたが、本研究における系では、腐食の起点となるピンホールは確認されていない。しかし、耐食性試験後に生成する腐食物は Ni および Cu を含む化合物であるため、腐食は素材 (Cu) あるいは下地めっき (Ni) の拡散 (粒界拡散が主な拡散機構と推定) が起点の一つを担っているものと推測した (拡散現象に関しては第四章にて考察する)。したがって、耐腐食性を向上させるためには、その主要因となる金属 (Cu および Ni など) の粒界拡散を抑制・防止する方法が有効と考え、結晶粒界を含まない非晶質構造を持つ材料が適当と推定した。ゆえに、この非晶質めっきを Au めっきの下地に施すことにより、少なくとも素材 Cu の拡散を阻害、あるいは抑制する効果が期待される。非晶質構造となるめっき材料としては、Ni-B、Ni-W および Co-W など¹⁾が知られている。

本節では、コネクタの生産性 (高速めっき) およびめっき浴の管理が比較的容易であることを考慮し、多数の研究報告がある電析 Ni-P 合金めっき^{2),3)}を選定し、Ni-P 合金めっきの P 共析量と結晶構造が耐食性に与える影響と効果を検討した。

3-3-2. 実験方法

3-3-2-1. 試料調製と条件

素材には、コネクタ端子で広く利用されている C5191 リン青銅板 (□15×15 mm, $t=0.2$ mm) を用いたが、次節以降で述べる P 共析量の測定、X 線回折測定および断面方向からのラインプロファイル分析においては、素材を C1020 純銅板 (□15×15 mm, $t=0.2$ mm) とした。なお、各素材における平均表面粗さは $Ra=0.15$ μm である。

めっき前処理としてアルカリ陰極電解脱脂および酸洗浄を実施し、電気めっきにより Ni-P 合金めっきを約 1.0 μm 形成し、最表面に Au めっきを約 0.8 μm 施した試料を作製した。めっき厚さはエスアイアイ・ナノテクノロジー製 SFT-3200 蛍光 X 線膜厚計にて確認した。Au めっき後はイオン交換水 (導電率 0.1~1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) で表面洗浄を行い、これを乾燥して耐食性試験用および分析用試料とした。なお、防錆処理剤は塗布していない。ただし、P 共析量、表面状態分析および X 線回折測定の試料は Ni-P 合金めっきのみ (Au めっきは施していない) である。

Ni-P 合金めっきは、上村工業(株)より市販されているセレナイト ASN2 (硫酸浴) を用い、めっき浴中の Ni イオン濃度 (12.5 g/l) と陰極電流密度 (10 A/dm²) を一定とし、めっき浴中の亜リン酸濃度を変化 (10~250 m/l) させ、P 共析量が異なる皮膜を得た。また、Au めっきはコネクタ接点のめっき材料として広く適用されている Co 含有の硬質 Au めっき (Au:99.8 wt%) とし (シアン化浴)、3 A/dm² の一定条件とした。めっき液の攪拌は、第三章第1節および第2節と同様、スターラー (300 rpm) とカソードロッカー (6.5 m/min) を用い、これらを併用した。表 3-3-1 にめっき工程を示し、Ni-P 合金めっき液および Au めっき液の浴組成をそれぞれ表 3-3-2 および表 3-3-3 に示す。なお、比較のために、下地に P を含まない通常の Ni めっきも作製した。

3-3-2-2. 耐食性試験方法

耐食性の加速試験には、第三章第1節および第2節と同様、3種混合ガス試験を適用した。この加速試験方法の詳細については、第三章第1節を参照することとする。

3-3-2-3 評価方法

調整した試料の P 共析量の測定には、電子線マイクロアナライザー EPMA（日本電子製: JXA-8100）により半定量分析を実施した。また、表面構造の解析には、X 線回折装置 XRD（RIGAKU 製: RINT2550）および X 線光電子分光装置 XPS（KRATOS 製: AXIS-ULTRA）を使用し、めっき断面方向からは、集束イオンビーム加工/走査型イオン顕微鏡 FIB/SIM（エスアイ・ナノテクノロジー製: SMI2050）による観察とクロスセクションポリッシャ（日本電子製: SM-09010）により試料を断面加工した後、EPMA による線分析を実施した。さらに、生成した腐食物に対しては、EPMA により特性 X 線像（元素マップ）を取得し、腐食物のキャラクタリゼーションを行なった。

3-3-3. 結果および考察

3-3-3-1. P 共析量分析結果

表 3-3-4 に、めっき浴中の亜リン酸濃度を変化させ、得られた Ni-P 合金めっきに含まれる P 共析量を示す。めっき浴中の亜リン酸濃度の増加に伴い、皮膜の P 共析量は徐々に増加し、亜リン酸濃度によって 4~15 wt% の Ni-P 合金めっきが得られることを確認した。なお、めっき浴中 P 濃度以外に P 共析量に影響を与える因子（Ni イオン、pH、浴温および電流密度など）は一定とした。なお、半定量分析は、Ni K α および P K α の特性 X 線強度（加速電圧は 20 kV）を適用し、原子番号効果（Z）、吸収効果（A）および蛍光励起効果（F）を考慮した ZAF 法により実施した（Au めっき無し）。また、測定数は各試料に対して 5 点とし、これを平均化して P 共析量を算出した（測定誤差は ± 0.3 wt%）。

3-3-3-2. P 共析量に伴う耐食性試験結果

図 3-3-1 には、下地 Ni-P 合金めっきに含まれる P 共析量に伴う耐食性試験後における Au めっき表面の代表的な光学像を示す。共析した P 濃度の増加に伴い、耐食性が向上する傾向にあり、P 濃度 10 wt% 以上では微小な腐食物が現れる程度である。これらの結果から、Au めっきの下地に Ni-P 合金めっきを施す工法は、耐食性向上に有効であり、その耐食性は P 共析量に依存することが認められた。また、図 3-3-1 の結果からも明らかのように、腐食物は Au めっき表面に局所的に現れており、腐食中心の周辺にはシミ状の腐食物が認められる。これら局所的に腐食物が生成される要因については第四章にて考察する。なお、腐食の判定方法の一つに腐食面積および腐食物径（シミを含む 1 個あたりの直径）などを要素に判定する基準^{4),5)}があるため、 $x=0$ では多くのシミ状腐食物が存在する箇所を代表的に示した。実際には、図 3-1-3（第1節）や図 3-2-1（第2節）に示すように、Au めっき表面全体に多数の細かな斑点状の腐食物が認められる。このような明らかに大きなシミ状腐食物が確認できる試料は、 $x=0$ のみであり、P 共析量の増加に伴い、シミ状腐食は減少する傾向にある。

3-3-3-3. P 共析量に伴う X 線回折結果

図 3-3-2 に、P 共析量に伴う Ni-P 合金めっきの X 線回折パターンを示す (Au めっきは施していない)。なお、測定条件は、X 線源 Fe K α (1.936 Å), 管電圧 40 kV, 管電流 18 mA およびコリメータ径 0.8 mm とした。また、測定時の走査ステップは 0.04 deg/step とした。X 線回折測定用の Ni-P 合金めっきは純銅板上に電析させたため、回折パターンには Cu に由来する回折ピークも現れている。

通常の Ni めっき (0 wt%P) と比較して、少量の P を共析させた 4.2 wt%P および 5.6 wt%P においても Ni の回折ピークは、ほぼ消滅する傾向にある。しかし、低強度であるが Ni (111) および Ni(200)の回折ピークが確認できる。P の共析量を増加させた 6.2 wt%では、Ni の回折強度は確認されずブロードな回折パターンを示す。さらに P 共析量を増加させた 6.5, 7.0, 8.8, 10.3 および 12.2 wt%P においてもほぼ同様な回折パターンであり、Ni の回折ピークは完全に消滅し、非晶質構造の特徴であるブロードな回折パターンとなる。なお、13.9 および 15.0 wt%P でも同様なブロードな回折パターンを示した。

以上の結果から、Ni-P 合金めっきは、P 共析量の増加と共に、結晶質構造から非晶質構造へ構造が変化し、X 線回折パターンから判断する限り、P 共析量が 6.2 wt%以上では非晶質構造をとることが示唆される。このような P 共析量に伴う結晶構造の変化と傾向は、無電解および電気 Ni-P 合金めっきで報告^{6,7)}されている内容とほぼ一致する。

3-3-3-4. XPS による表面状態解析結果

Au めっき表面のサーベイスペクトル (1.0 eV/step, 100 ms/step) およびナロースペクトルを測定 (0.2 eV/step, 2 s/step) し、Au めっきの表面状態を相対的に確認した。また、同測定条件にて Ni-P 合金めっき表面 (Au めっき無し) のサーベイスペクトルを測定し、さらに、Ni-P 合金めっき表面および内部の Ni の化学状態を確認するため、Ar⁺エッチング前後でのナロースペクトル測定 (Ni2p) による状態分析を実施した。X 線源は単色化 Al K α (1486.6 eV) 線である。

図 3-3-3 には、下地 Ni および Ni-12.2wt%P 合金めっき、それぞれに対する Au めっき表面の光電子スペクトルを示し、分析試料はめっき加工後 168 時間経過した試料である。なお、Au めっき最表面には、大気中から付着したものと想定できる C および O が確認されたため、これらの除去を目的として 5 秒間のアルゴンイオンエッチングを実施した後に、定量分析を実施した。したがって、図 3-3-3 は最表面を 5 秒間エッチングした後の表面分析結果である。いずれも Au および C 以外に Cu が検出 (同定されていないピークはサテライト, あるいは装置に由来するピーク) されており、表面までの拡散が認められるが、Ni は検出されていないため、めっき後 (耐食性試験前) の Au めっき最表面には Cu のみが存在し、Ni は存在しないものとする。この結果は、Ni の Au めっき表面までの拡散現象に関する多数の報告^{8),9)}と一致し、Ni の最表面までの拡散は熱処理後 (大気中, 200 °C, 1 時間) の試料で確認 (オージェ電子分光など) されている。また、ナロースペクトル測定により Au 4d に対する Cu 2p の定量分析を実施した結果、下地 Ni-12.2wt%P 合金めっきの Cu の存在比は 0.4wt%であり、通常の下地 Ni めっき (0.9wt%) より少量であることが認められた。したがって、下地 Ni-P 合金めっきは、下地 Ni めっきと比較して Cu の拡散を阻害し、拡散の速度を遅らせる効果があるものと推察する。なお、Au めっき表面で検出された Cu は、Au めっき液中に不純物として存在し、それが Au めっき膜中に共析した可能性が懸念される。しかし、本研究で用いた Au めっき液を高周波

誘導結合プラズマ発光分光装置 ICP-OES (SHIMADZU 製 : ICPE-9000) にて分析した結果, Cu および Ni などの不純物は検出されておらず, これら不純物が Au めっき液中に存在しないことを確認している。

図 3-3-4 には, めっき加工後 168 時間経過した試料の Ni および Ni-12wt%P 合金めっき表面の Ni 2p 光電子スペクトル (Au めっき無) を示す。なお, 状態分析の解析は図 3-3-4 に示した Ni 2p スペクトルから行った (O 1s および P 2p のナロースペクトルは未測定)。図 3-3-4(a) は最表面のナロースペクトルである。Ni および Ni-12.2wt%P 合金めっきにおいて, いずれも金属 Ni に帰属するピーク (約 853 eV) と Ni 酸化物である NiO, あるいは Ni₂O₃ に帰属するピーク (約 856 eV) が認められるが, P 共析によるケミカルシフトは確認できない。また, 全体的にスペクトル強度に差が認められるが, この要因は, P 共析の有無による Ni の濃度差によるものと判断する。したがって, Ni および Ni-12.2wt%P 合金めっきにおける表面 Ni の化学状態は, P 共析の有無に関わらず, ほぼ同様と考える。

図 3-3-4(b) は, アルゴンイオンエッチング後の Ni2p スペクトルであるが, めっき内部においてもケミカルシフトは観測されない。したがって, Ni および Ni-12.2wt%P 合金めっきにおける内部の Ni 化学状態もほぼ同様であることが確認できる。

3-3-3-5. FIB/SIM による断面観察結果

図 3-3-5 は, 耐食性試験前における Ni-P 合金めっきの P 共析量に伴うめっき断面の SIM 像である。SIM 像は, Ga イオンとの相互作用により結晶の配向性に応じてコントラストが明確に現れる (チャネリング効果) ため, 結晶性の物質であれば結晶粒の存在が確認できる。したがって, 数 wt% の P 共析量で非晶質構造をとる傾向にあるが, 高倍率 (36,000 倍) の観察により, P 共析量 6.2 wt% 以下では明確に微細な結晶粒が確認できるため, 結晶質と非晶質構造の混在状態であるものと考えられる。また, P 共析量が 8.8 wt% の試料では, 僅かであるが微小な結晶粒が確認できるため, 擬非晶質構造をとるものと考えている。一方, 10.3 wt% 以上では, 結晶粒が観察できないことからほぼ完全な非晶質構造であることが示唆される。つまり, Ni-P 合金めっきは P 共析量の増加に伴い, 結晶質構造から結晶質と非晶質構造の混在状態を経て, 非晶質構造へ構造が変化 (9 wt% 前後) するものと判断できる。これらの結果は, 図 3-3-2 に示した X 線回折パターンからは確認できず, SIM 像により明確になった。しかし, TEM による構造解析により結晶質と非晶質構造の混在状態を経ることが報告 (9.5wt.% は混在状態)⁷⁾ されているため, 9~10 wt%P 近傍で構造変化が起こるものとする。

図 3-3-6 に耐食性試験 30 時間後に発生しためっき腐食部の断面 SIM 像を示す (Au めっき有)。Fig.3-3-6(a) は下地として通常の Ni めっきを施した試料であり, Fig.3-3-6(b) は Ni-12.2wt%P 合金めっきである。なお, FIB 加工装置の加工特性上, 観察対象の腐食物の直径は 10~20 μm とし, この程度の大きさの腐食物は, 比較的, 腐食の初期段階にあるものと考えており, 図 3-3-6 はその一例を示している。図 3-3-6(a) に示したように, 下地が通常の Ni めっきにおいて発生した腐食物の中央近傍では, Ni めっきに空隙が存在しており, この現象は Ni の拡散および溶出 (腐食) を示唆している (図 3-2-8 と同様)。また, このような断面観察を数点実施した結果, この空隙は Au/Ni めっき界面近傍で多く認められたが, 上層の Au めっきには, 欠陥や溶出した金属の経路および痕跡などは確認できない。一方, 図 3-3-6(b) に示した下地 Ni-12.2wt%P 合金めっきにおいて発生した腐食物は, その断面構造からは Ni-P 合金めっき層に図 3-3-6(a) のような

空隙は確認できず、Ni-P/Cu 界面に微小な空隙が存在する程度である。したがって、下地 Ni-P 合金めっきでは、Ni-P 合金めっき中の Ni 原子の拡散が起こり難く、Cu 原子の拡散においても阻害、あるいは拡散を遅らせる効果があるため、これらの相乗効果によって高い耐食性を示したものと考えられる。つまり、通常の Ni めっきの場合には、Ni の腐食と拡散が優先されるため、経過時間（腐食の進行）によらず、Cu の濃度勾配はほとんど変化しない（飽和状態）ものと考えられる。一方、Ni-P 合金めっきでは、Ni が拡散し難いため相対的に Cu が優先的に拡散するが、拡散の絶対速度が遅いため、高い耐食性を有していることが示唆される。ただし、これらの現象を解明するためには、TEM による微小部観察、拡散速度および濃度勾配に関する理論的考察が必要であるため、今後の課題とする。

3-3-3-6. EPMA による断面ラインプロファイル分析結果

図 3-3-7 にめっき加工後、室温で 168 時間経過した試料（耐食性試験前）に対するめっき断面方向からのラインプロファイル結果を示す。なお、分析試料の Ni および Au のめっき厚さは、分析精度向上のため 2~3 μm とした。さらに、分析の際には、電子線を $\phi 0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ に絞り電子線の広がり度を低減させ、かつ、専用の分光結晶を適用することで高感度（検出下限 0.1 wt%）での検出を可能とした。

図 3-3-7(a) は下地が通常の Ni めっきであり、図 3-3-7 (b) は Ni-12.2wt%P 合金めっきである。いずれも Au および Ni めっき層内部への Cu の拡散が確認できるが、相対的に比較した際、下地に Ni-P 合金めっきを施した試料では、Cu の分布量が通常の Ni めっきより少量であることが認められる。つまり、非晶質構造である Ni-P 合金めっきには結晶粒界がほぼ存在しないため、結晶質である通常の Ni めっきより Cu の拡散を阻害、あるいは拡散速度を遅らせる効果があるものと示唆される。また、通常の Ni めっきでは、僅かではあるが、Au めっき層内に Ni の存在が確認できる。図 3-3-7 (a) の結果から Au めっき層中央付近（図中の深さ約 4 μm の位置）の Au, Ni および Cu の存在比（強度比）は、それぞれ 97.2%, 1.3%, 1.4% であるが、表面近傍（図中の深さ約 3 μm の位置）では Ni のみゼロとなる。つまり、耐食性試験前（めっき後）において、Cu は Au めっき最表面およびその近傍に存在するが、Ni は Au めっき内部には存在するものの、表面までは拡散していないことが示唆される。これは、図 3-3-3 の XPS による結果と一致する。一方、図 3-3-7 (b) に示した下地 Ni-P 合金めっきでは、Cu の存在は確認できるが、Au めっき層内に Ni および P は認められない。なお、同試料に対し、このようなラインプロファイルを数点測定したが、いずれも図 3-3-7 とほぼ同様な結果であるため、Cu は Au めっき層内に一様に存在しているものと考えられる。

以上の結果から、下地 Ni-P 合金めっきでは、腐食し易い Ni がほぼ拡散しない、かつ、Cu の拡散も通常の Ni めっきより少量であるため、高い耐食性を有するものと考えられる。また、Cu が Ni めっき内部を拡散する現象および Cu が Ni より Au めっき内部へ優先的に拡散する現象は、Cu と Ni の結晶構造が同一（fcc）であること、原子半径が近接（Ni: 1.24 Å, Cu: 1.28 Å）していること、および金属の拡散係数を考慮した際、Au 中へは Ni より Cu が拡散し易い¹⁰⁾ ことなどが考えられる。しかし、一般的な金属の拡散現象は相互拡散をともない高温で起こるものとされており、今回の系での拡散現象とは一致しない。これらめっきの拡散現象については、最近（2007~2012 年）の様々な研究報告^{11) -13)} から考察し“超多量空孔生成”による“拡散促進効果”に起因するものと考えている。ただし、前節でも述べたが、Ni および Cu の拡散状態

や拡散形態（粒界，粒内，相互，反応拡散など）の確認には，めっき界面を含めた TEM による構造解析が必要と考えている。超多量空孔生成に関しては第四章で述べることとする。

3-3-3-7. 下地 Ni-P 合金めっきにおける腐食物のキャラクタリゼーション

図 3-3-8 および図 3-3-9 に，耐食性試験 30 時間後に発生した腐食物の EPMA による表面分析結果（SEM 像及び特性 X 線像）の一例を示す。なお，分析対象とした腐食物は，腐食化合物の状態を正確に知るために，比較的，腐食が進行した $\phi 50\sim 200\ \mu\text{m}$ 程度の腐食物とした。

図 3-3-8 はリン青銅 (C5191) 上に Ni および Au めっきを施した試料 (第三章第 1 節の図 3-1-9 と同様) であるが，腐食物の中心には Ni を主成分とする化合物が存在し，同時に Ni と比較して強度は低いが，Cu および Sn 化合物の存在（素材の溶出）も確認できる。この結果は，Ni めっきに空隙が確認された図 3-3-6(a)の腐食物の断面観察結果と一致する。また，Cu に関しては，腐食物中心から円周状にも広がって存在し，Sn はリン青銅に含まれている (5~8 wt%) ため，素材からの拡散として判断できる。腐食物の主成分である Ni は，硫酸イオンを含む難溶性の化合物（例えば， $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ ）として存在している可能性が考えられ，同様に，Cu は主として $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ の状態で存在し，部分的に CuCl_2 ， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を含む $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ などで構成されているものとする。材質がリン青銅の場合には，前述の Ni や Cu の化合物に加え，Sn 化合物 (SnO_2 あるいは， $\text{Sn}(\text{OH})_4$) の生成も確認できる。なお，X 線回折による物質同定を試みたが，十分な回折強度が得られていないため，正確な同定には至っていない。また，腐食物の一部に Au の存在が確認できるが，これは腐食物の成長により，腐食物の体積が膨張したため，Au めっきにクラックが形成されたものと考えており，このような腐食物が生成した箇所は孔食状態となっている可能性が高い。

一方，図 3-3-9 は，リン青銅 (C5191) 上に Ni-12.2wt%P 合金めっきおよび Au めっきを施した試料である。この試料で生成した腐食物は図 3-3-8 と比較して小さく，その主成分は硫酸イオンを含む Cu の化合物であり，図 3-3-8 の結果とは大きく異なる。この結果も Ni-P/Cu 界面に微小な空隙 (Cu の溶出) が認められた FIB による断面観察結果 (図 3-3-6(b)) と一致する。低強度であるが，微量の Ni も検出されているため，局所的に Ni も拡散していることが示唆される。

以上から，通常の Ni 下地めっきで生成される腐食物は Ni を主成分とし，一方，下地 Ni-P 合金めっきでは Cu を主成分とする腐食物が生成されることが判る。また，図 3-3-8 および図 3-3-9 に示すような腐食物の分析は，P 共析量が異なる試料においても数点実施しており，P 共析量の増加に伴い，腐食物中の Ni 化合物の相対量が減少し，Cu 化合物の相対量が増加する傾向にあることを確認している。これらの要因は，図 3-3-5 に示すように， $x=4.2\sim 6.2$ では結晶質と非晶質構造が混在した状態であるため，Cu の拡散に対する阻害効果が低いためであると考えられる。これは図 3-3-1 の耐食性試験結果とも一致（シミ状腐食物を含めた個々の腐食物の面積が縮小する傾向）する。

なお，腐食物の構成元素として認められる Cl は，第三章第 1 節の考察と同様，試験槽内に残存する塩素含有化合物に由来すると考えている。

3-3-4. 結論

本節では，表面層の Au めっき形成条件を一定とし，中間層である Ni-P 合金めっきの P 共析

量を変化させ、耐食性に及ぼす影響と効果を検討した。以下に、その結果を簡潔に記す。

- (1) Au めっきの下地に電解 Ni-P 合金めっきを施すことにより、従来の電解 Ni めっきより高い耐食性を有することが明確になった。また、この耐食性は共析した P 濃度に依存し、P 共析量の増加に伴い耐食性が向上する傾向にあり、P 共析量が 10 wt%以上では、優れた耐食性を示す。
- (2) Ni-P 合金めっきの結晶構造は、P 共析量の増加に伴い、結晶質および非晶質構造の混在状態を経て、緩やかに非晶質構造へ構造が変化し、SIM 像で判断する限り、9 wt%P 前後ではほぼ非晶質構造をとる。ただし、混在状態 (4.2~8.8 wt%P) では優れた耐食性は示さない。
- (3) 耐食性試験前の下地 Ni めっきおよび下地 Ni-P 合金めっきの Au めっき表面には、いずれも微量な Cu が検出されたが、その存在比に差異 (Ni めっきでは Ni-P 合金めっきの倍以上) が認められた。したがって、下地 Ni-P 合金めっきでは、Cu の拡散を阻害、あるいは遅らせる効果があるものと推察した。しかし、Au めっき最表面に Ni の存在は認められていない。
- (4) 腐食物の断面観察 (FIB/SIM) により、下地 Ni-P 合金めっきでは、通常の下地 Ni めっきで確認されたような著しい Ni および Cu の溶出現象は認められず、Ni-P/素材の界面において微小な空隙が確認された程度である。また、耐食性試験前の試料における EPMA による断面方向からのラインプロファイル結果から、下地 Ni めっきでは Au めっき層内に Ni および Cu の存在が確認された。一方、Ni-P 合金めっきでは Cu の拡散のみが認められた。したがって、下地 Ni-P 合金めっきは、Ni が拡散し難く、かつ、Cu の拡散量も少量であるため、これらの相乗効果によって下地 Ni-P 合金めっきは優れた耐食性を示したものとする。ただし、これら拡散現象の解明には、TEM による微小部観察、拡散速度および濃度勾配に関する評価と理論的考察が必要であるため、今後の課題とする。
- (5) リン青銅上の下地 Ni めっきで生成する腐食物は、主に硫酸イオンを含む Ni の化合物であり、その同心円状に塩化物イオンを含む Cu 化合物が存在している。また、少量の Sn を含んでおり、これらは、 $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ 、 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$ および $\text{Sn}(\text{OH})_4$ のような難溶性の水酸化物として存在している可能性が高い。一方、下地 Ni-P 合金めっきにおいて生成した腐食物は、通常 Ni めっきと比較して小さく、微量の Ni も検出されているが、主に硫酸イオンを含む Cu の化合物で構成されている。この現象は、通常 Ni めっきとは明らかに異なる。

以上の結果から、下地 Ni-P 合金めっきは、大幅な耐食性の向上に有効であり、Ni-P 合金めっきに限らず、非晶質構造を持つめっきにおいても同様の効果が期待できる。ただし、電子部品には耐食性以外の性能も要求されるため、実際の適用にあたっては、それらの評価を実施し全ての規格を満足する必要がある。また、近年では、 H_2S 、 SO_2 および NO_2 -gas に Cl_2 -gas を追加した 4 種混合ガス試験¹⁴⁾を適用する機会が多く、より高い耐食性を有する電子部品が求められている。

3-3-5. 参考文献

- 1) 渡辺徹: “めっき法による非晶質合金の形成機構”, 表面技術, Vol.40, No.3, pp.21-26, 1989
- 2) E. Bredael, B. Blanpain, J.P. Celis and J.R. Roos:”On the Amorphous and Crystalline State of Electrodeposited Nickel-Phosphorus Coatings”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.141, No.1, pp294-299, 1994
- 3) C. S. Lin, C. Y. Lee, F. J. Chen and W. C. Li: “Structural Evolution and Internal Stress of Nickel-Phosphorus Electrodeposits”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.152, No.6, ppC370-C375, 2005
- 4) IEC: “Test Ke: Flowing mixed gas corrosion test”, IEC60068-2-60 Ed.2.0, 1995
- 5) EIA Standard: “Nitric Acid Vapor Test, Gold Finish Test Procedure for Electrical”, EIA-364-53B, 2000
- 6) ASM International: “BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS”, *The Materials Information Society*, Vol.3, pp2833-2837 (1990)
- 7) W. Ding, M. H. Wang, C. M. Hsiao, Y. Xu and Z. Z. Tian:”Crystallization, hydrogen permeation and hydrogen embrittlement of amorphous NiP alloy”, *Scr. Metall*, Vol.21, No.12, pp.1685-1688, 1987
- 8) 加藤育洋, 寺島肇, 渡邊秀人, 本間英夫: “下地無電解ニッケルーリン皮膜がワイヤーボンディング特性に与える影響”, 表面技術, Vol.62, No.1, pp.47-53, 2011
- 9) Hiroshi Haji, Toshiaki Morita, Kiyoshi Arita, Hideharu Nakashima and Hideo Yoshinaga: “Bondability of Gold Wire to Gold-Plated Electrodes”, *Materials Transactions, JIM*, Vol.34, No.10, pp960-965, 1993
- 10) 日本金属学会編, “精錬に関する基礎物性と熱力学的数値”, 金属データブック, 丸善, 版2, pp.108-111, 1991
- 11) 深井有, 廣井俊顕, 向坊長嗣, 清水康夫: “ニッケルー鉄合金めっき膜における水素誘起超多量空孔の生成”, 日本金属学会誌, Vol.71, No.4, pp.388-394, 2007
- 12) 深井有, “水素による超多量空孔生成がもたらすもの (II)”, まてりあ, Vol.50, No.12, pp.521-528, 2011
- 13) 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有: “めっき膜中の水素の挙動”, 表面技術, Vol.63, No.4, pp.222-226, 2012
- 14) EIA Standard: “Mixed Flowing Gas”, EIA-364-65A, 1998

Table 3-1-1 Plating process

Process	Condition
Material	(1) Pure-copper (2) Phosphor bronze (3) Brass
↓	
Alkaline electrolytic degreasing	2Na ₂ O·SiO ₂ ·xH ₂ O 50g/l (55°C, 10A/dm ² , 30sec)
* ↓	
Acid activating	10vol% HCl (**R.T., 10sec)
* ↓	
Ni electroplating	Watt bath (Thickness: about 1.0μm)
* ↓	
Au electroplating (Au-Co hard gold plating)	Cyanide bath (Thickness: about 0.8μm)
* ↓	
Drying	Drier (5sec)

* ↓ : Ion-exchanged water rinsing (Electric conductivity 0.1-1.0μS/cm)
** R.T.: Room Temperature

Table 3-1-2 Nickel plating bath composition and operating conditions.

Composition	Nickel plating bath condition (Watt bath)
NiSO ₄ · 7H ₂ O	340 g/l
NiCl ₂ · 6H ₂ O	45 g/l
H ₃ BO ₃	45 g/l
Additives	*30 m//l
-----	-----
Anode	Nickel (>99.9%)
Current density	10 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)

* Meltex Co. Ltd.: Nikal PC-3 (Recommend concentration)

Table 3-1-3 Gold plating bath composition and operating conditions.

Composition	Gold plating bath condition
KAu(CN) ₂	12.5 g/l
CoSO ₄ · 7H ₂ O	400 ppm
Additives	*12.5 m//l
-----	-----
Anode	Pt-Ti (Insoluble)
Current density	3 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)

* JPC Co. Ltd.: OROBRIGHT HS-5 (Recommend concentration)

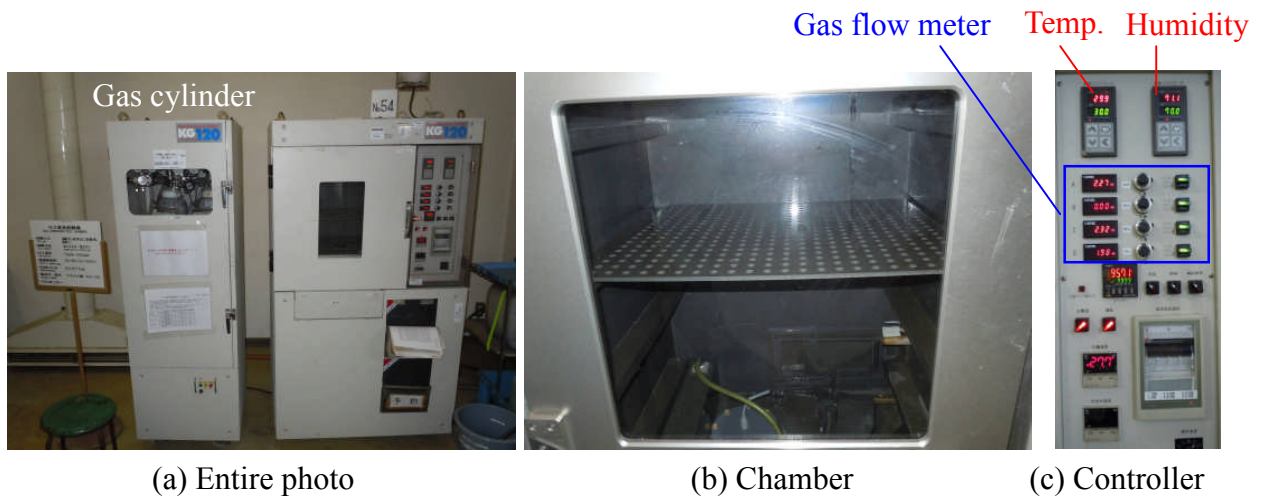


Fig.3-1-1 Mixed gas tester



(a) H₂S-gas



(b) SO₂-gas



(c) NO₂-gas

Fig.3-1-2 Gas detector tube

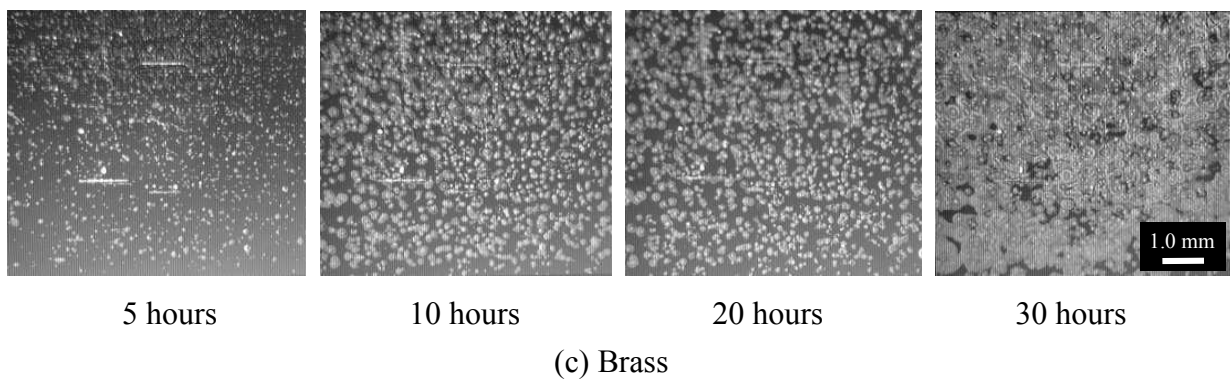
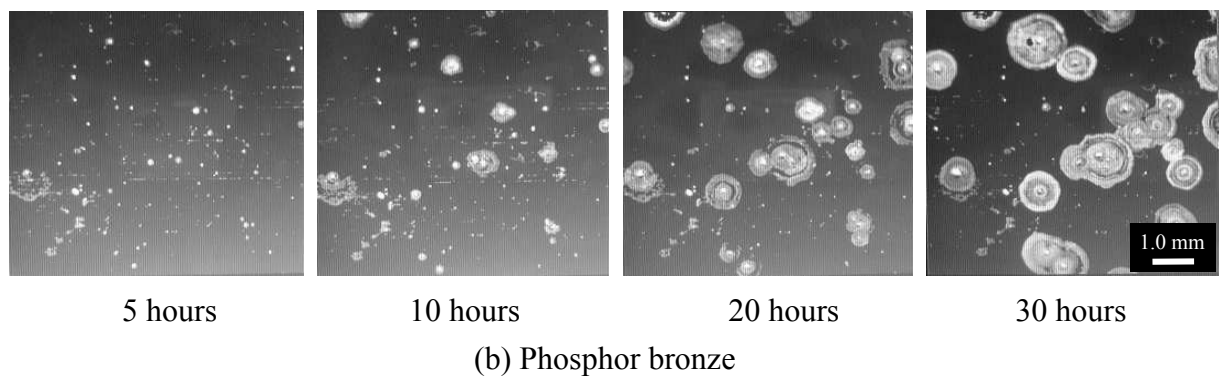
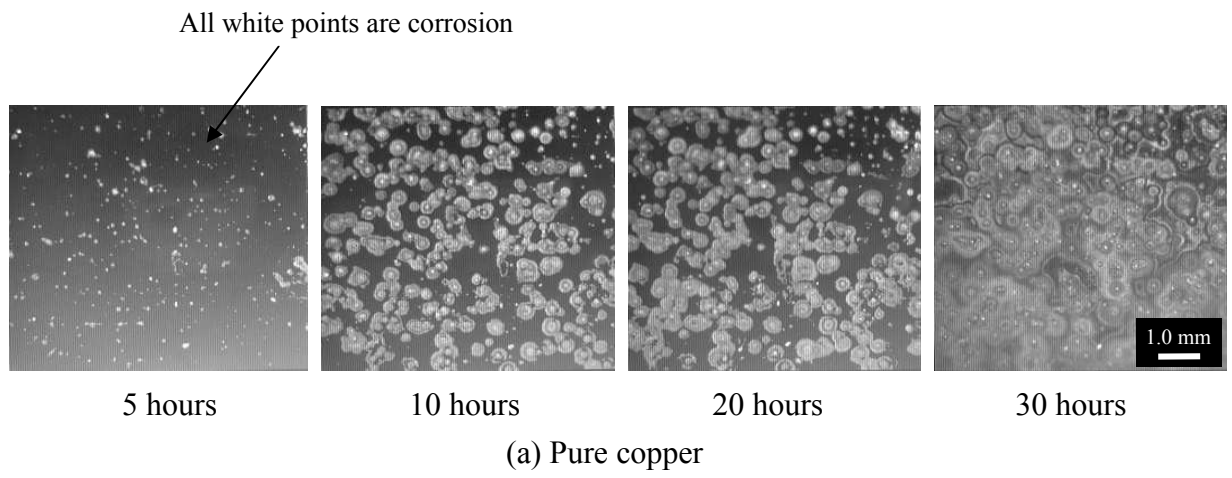
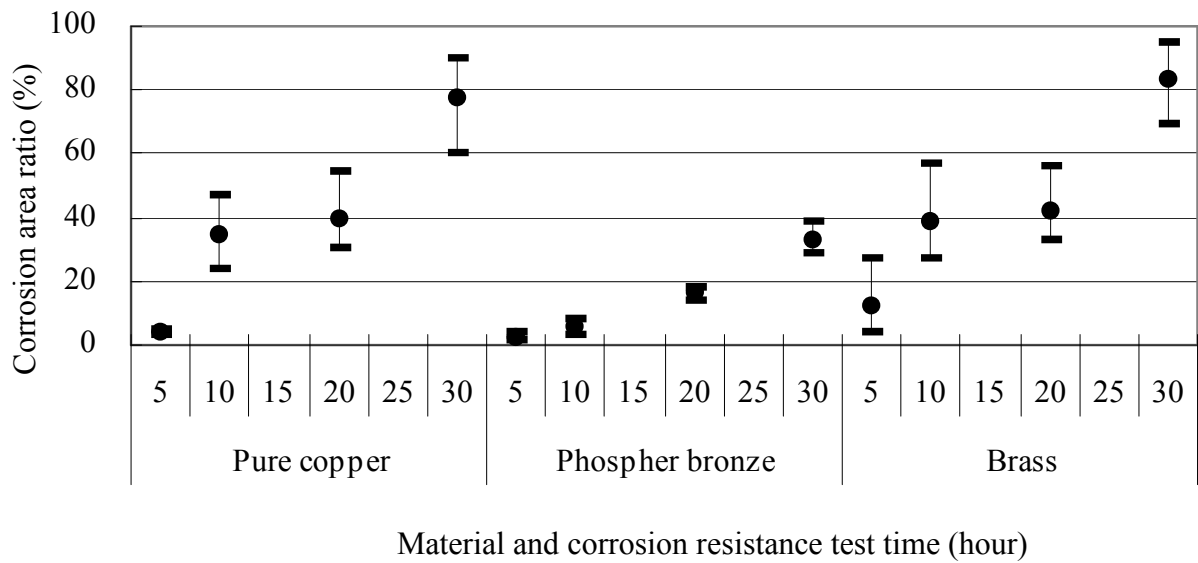
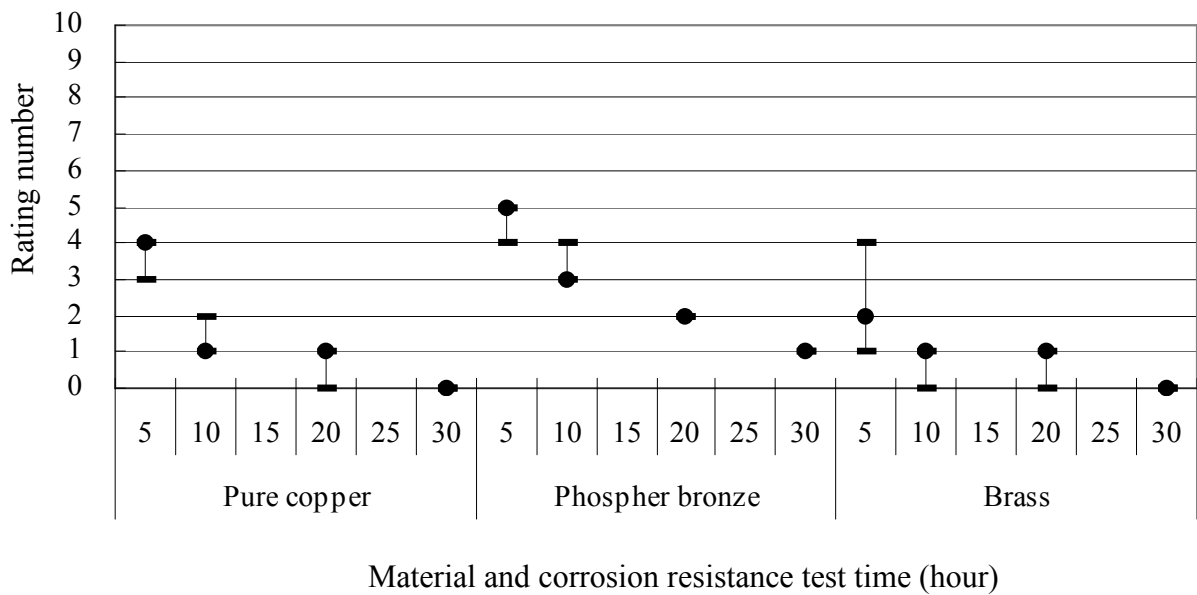


Fig.3-1-3 Results of corrosion resistance test by three-mixed flow gas.



(a) Corrosion area ratio



(b) Rating number

Fig.3-1-4 Corrosion area ratio and rating number of three-mixed gas flow test for each material.

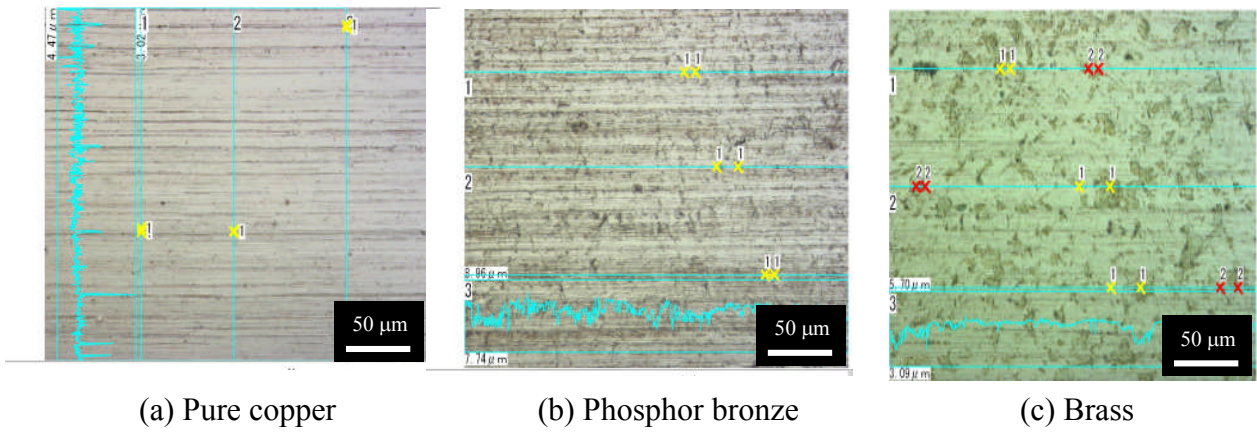
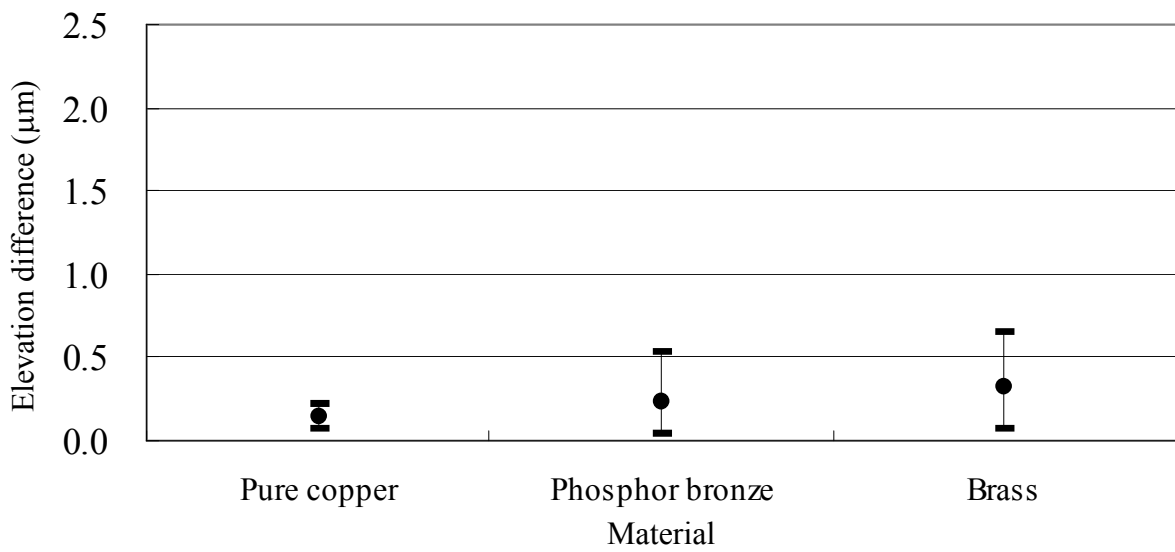
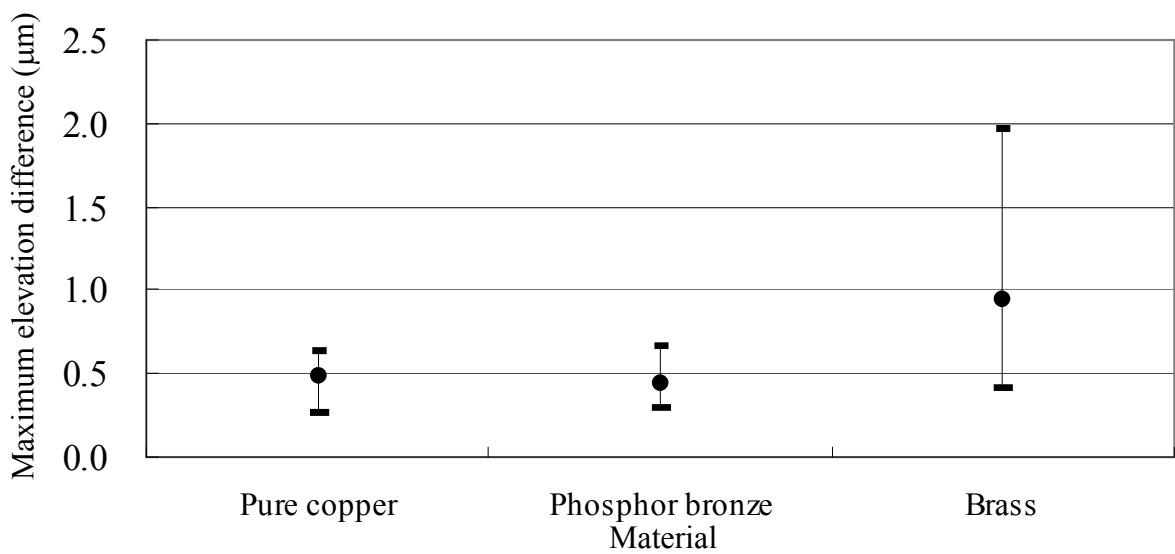


Fig.3-1-5 Optical photograph of material surface by laser microscope.

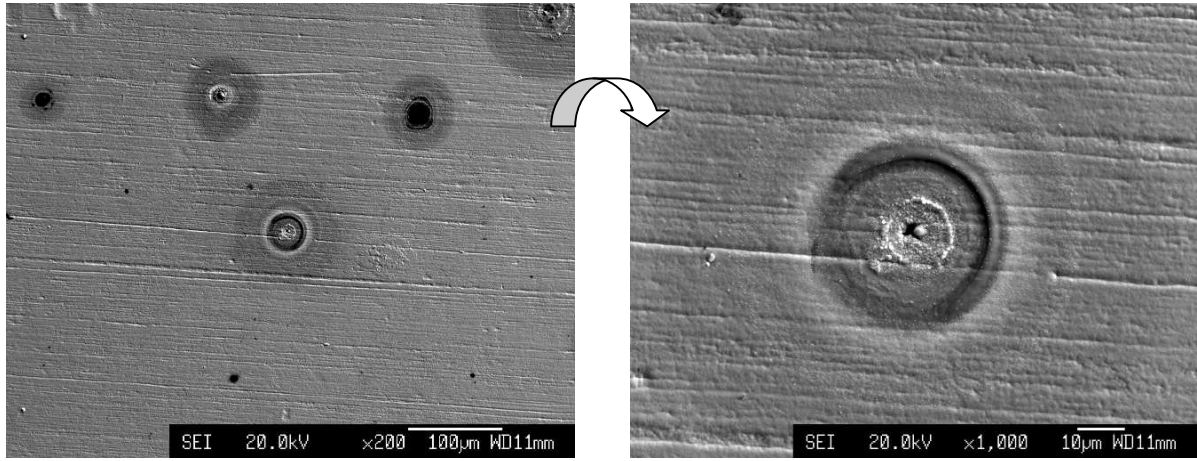


(a) Average of elevation difference

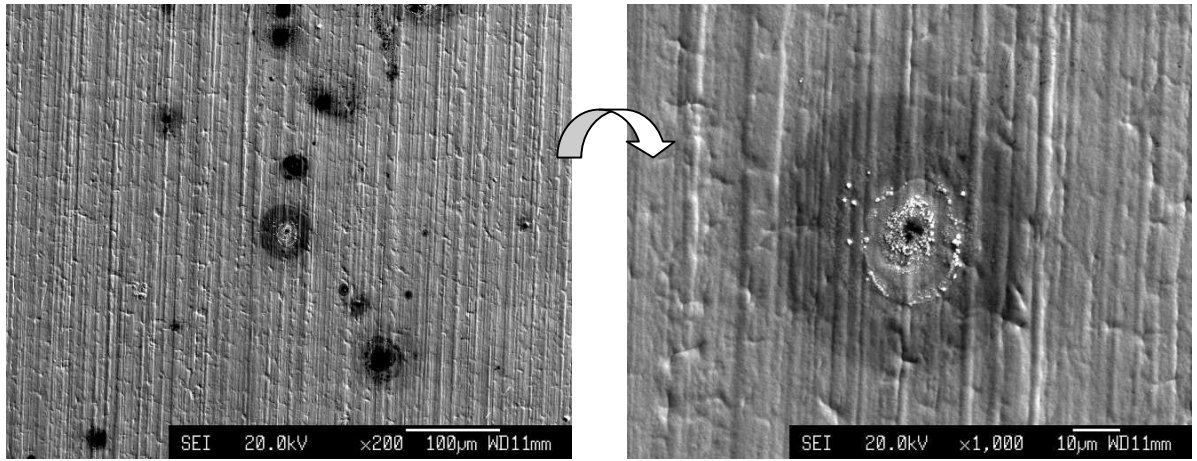


(b) Maximum of elevation difference

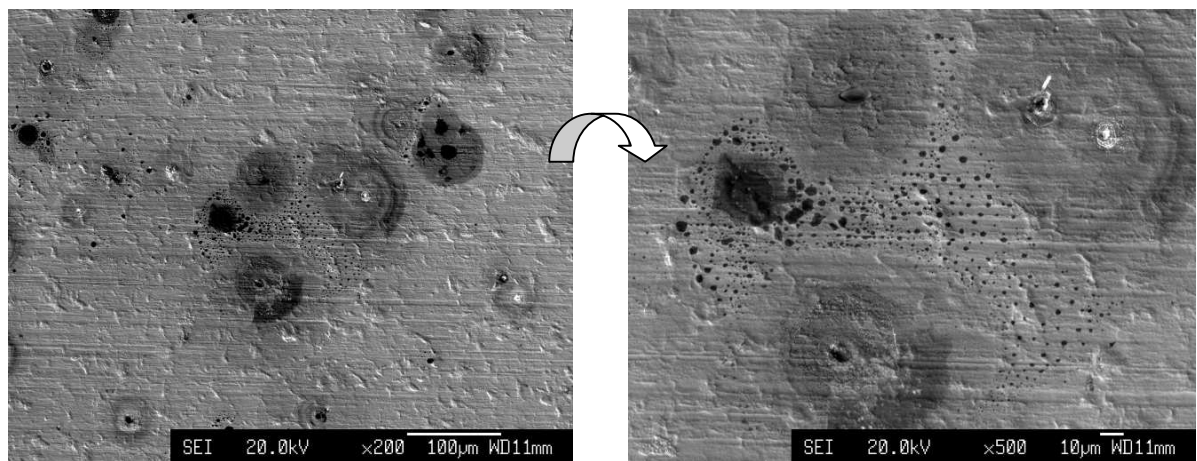
Fig.3-1-6 Surface roughness of material surface



(a) Pure copper



(b) Phosphor bronze



(c) Brass

Fig.3-1-7 SEM images of samples after the corrosion resistance test.
(Three mixed gas flow test: 5 hours)

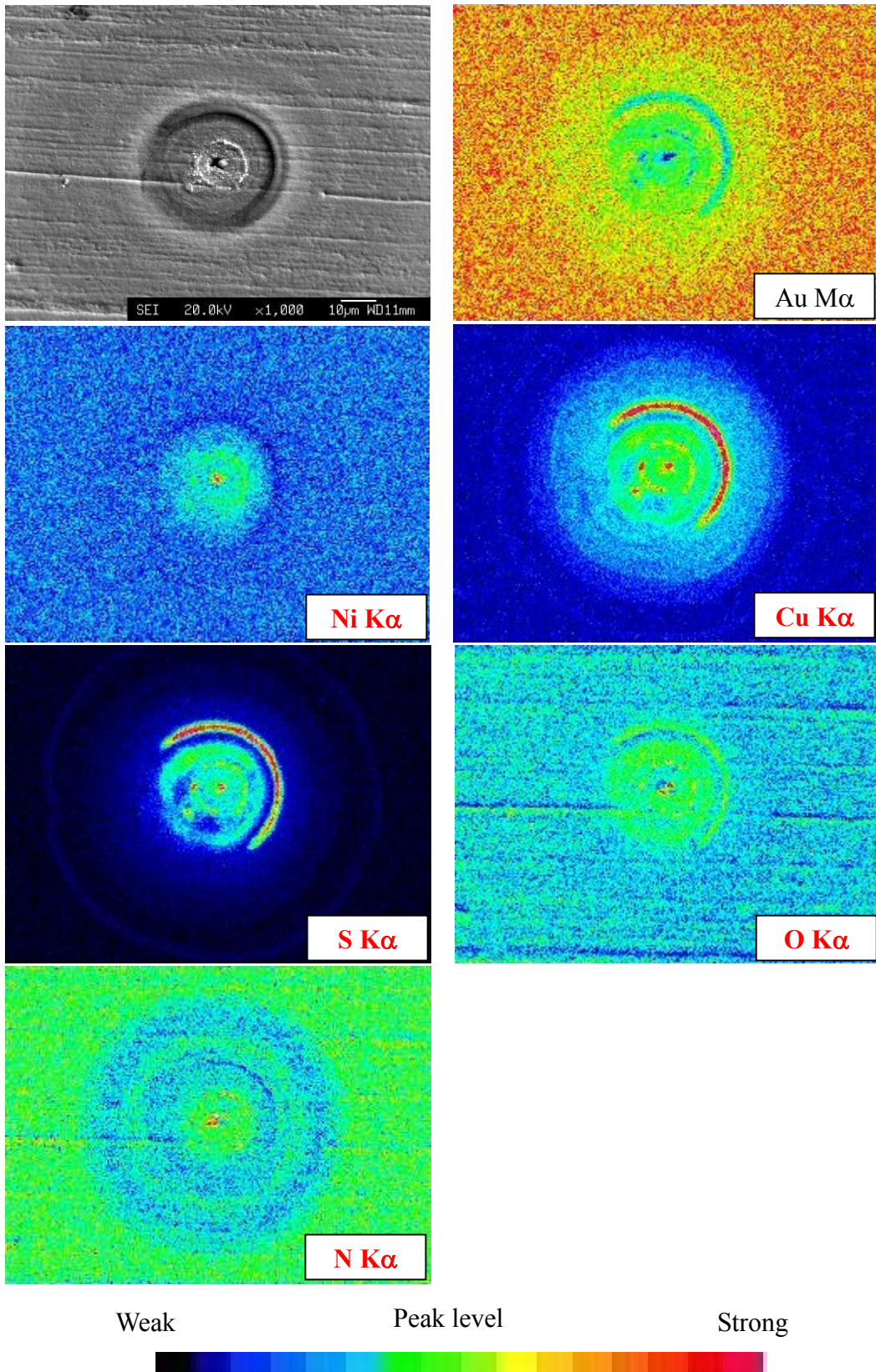


Fig.3-1-8 EPMA analysis results of pure copper samples after corrosion resistance test.
 (Three mixed gas flow test: 5 hours)

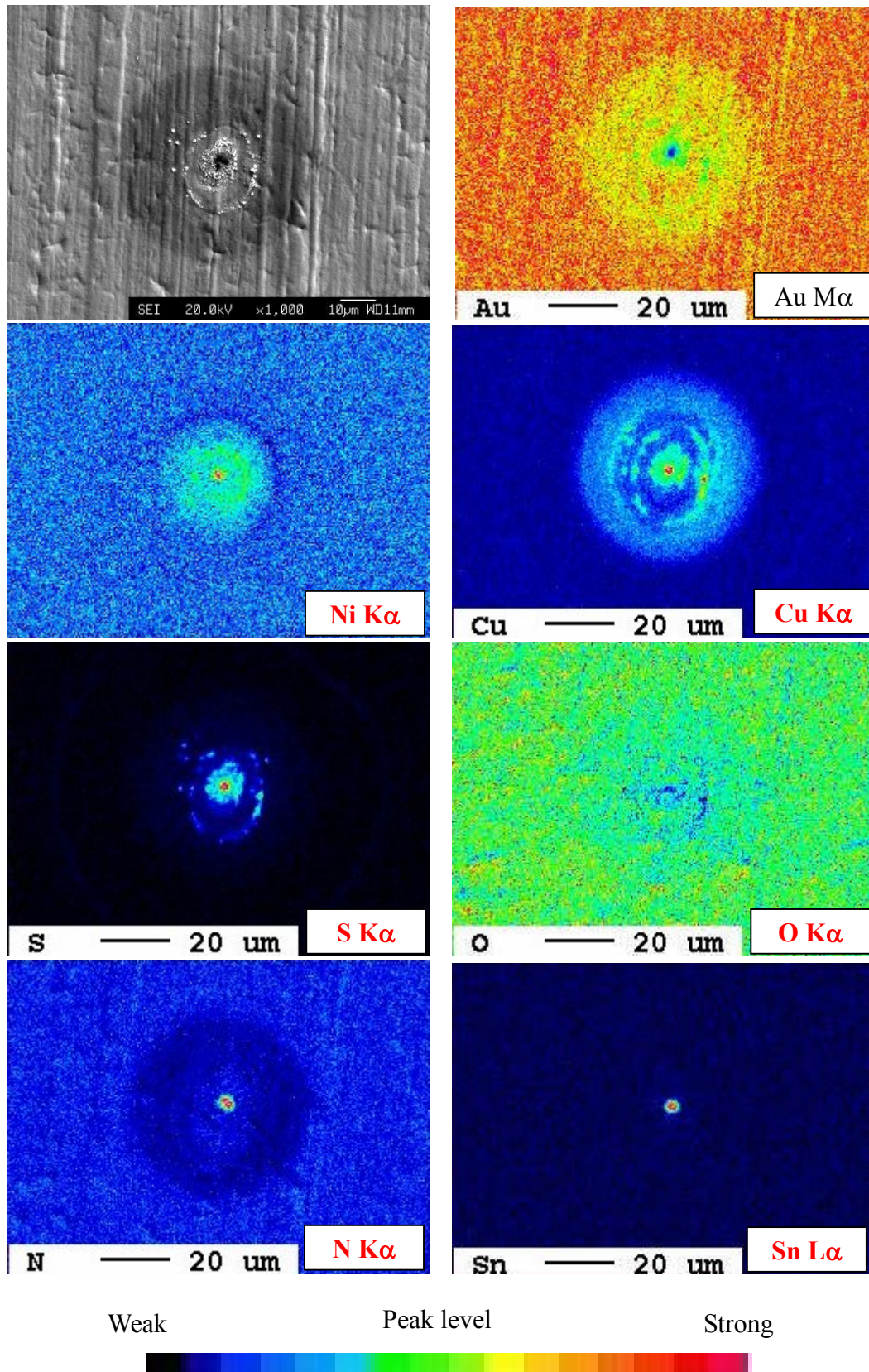


Fig.3-1-9 EPMA analysis results of phosphor bronze samples after corrosion resistance test.
 (Three mixed gas flow test: 5 hours)

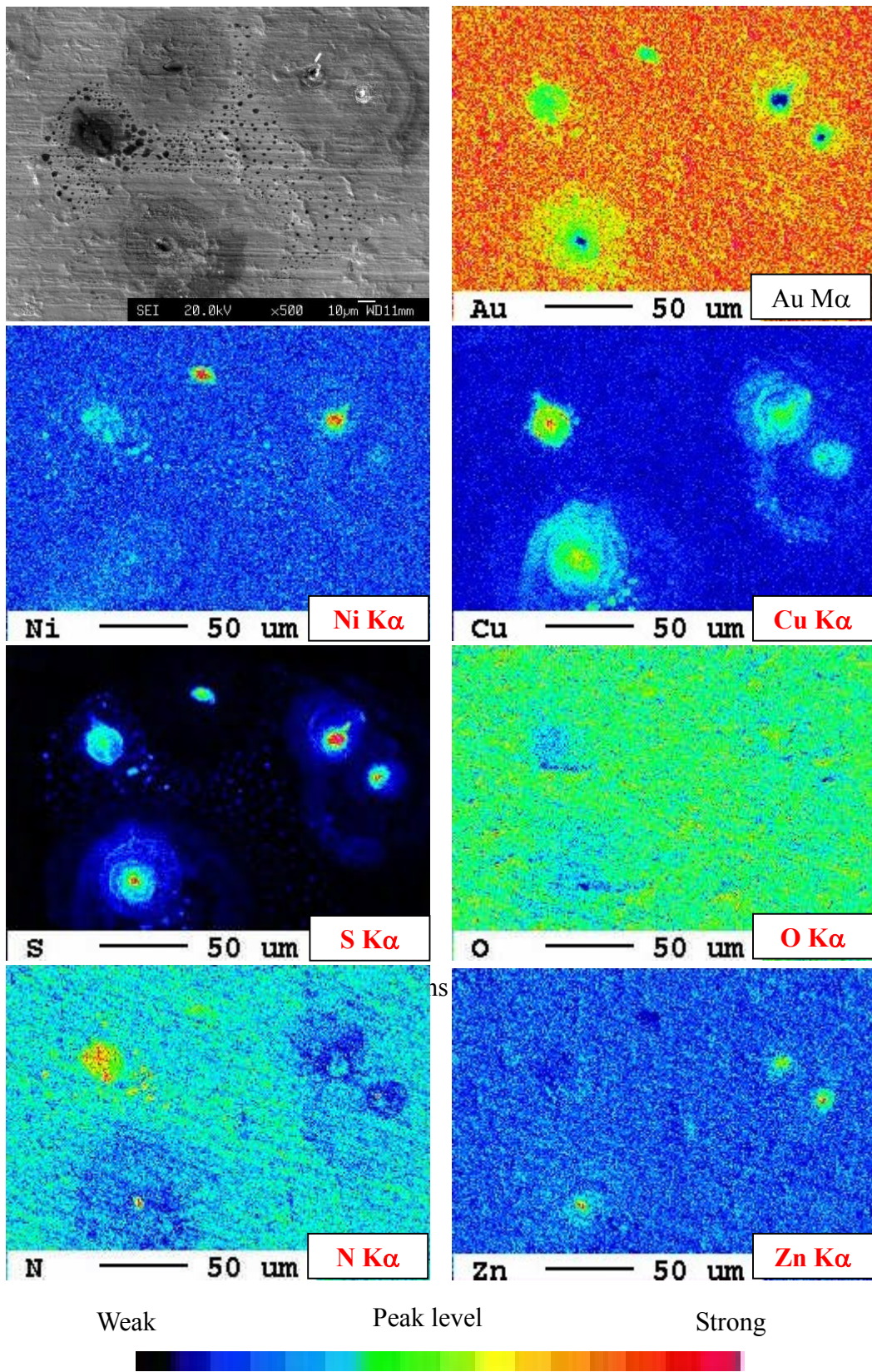
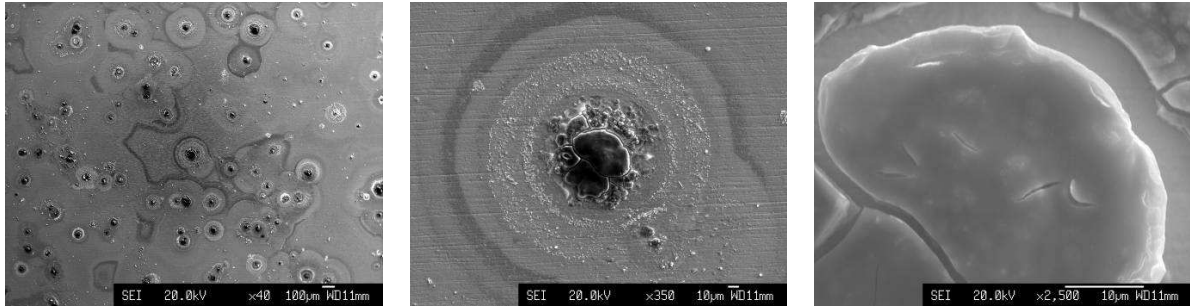
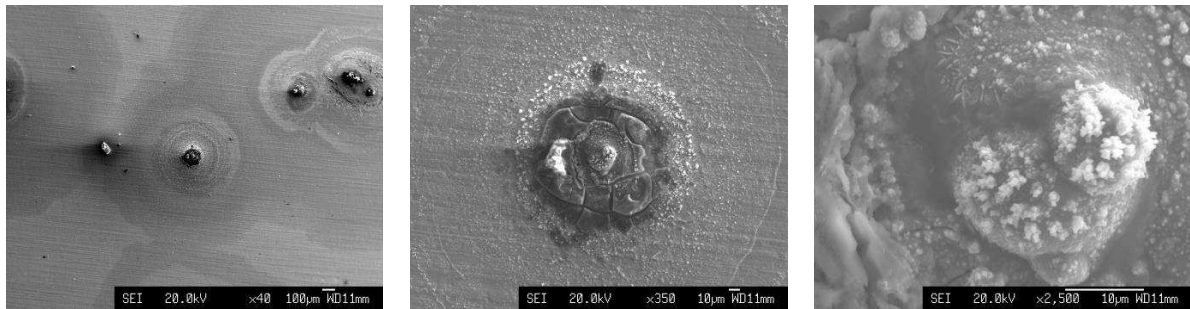


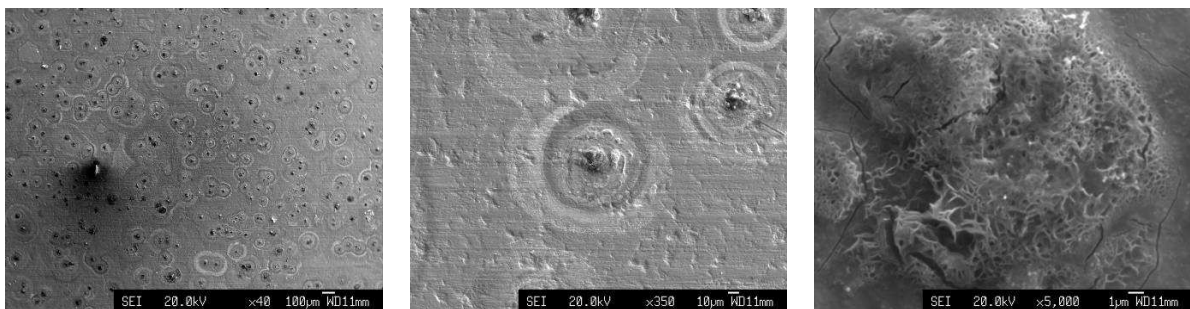
Fig.3-1-10 EPMA analysis results of brass samples after corrosion resistance test.
 (Three mixed gas flow test: 5 hours)



(a) Pure copper



(b) Phosphor bronze



(c) Brass

Fig.3-1-11 SEM images of samples after the corrosion resistance test.
(Three mixed gas flow test: 30 hours)

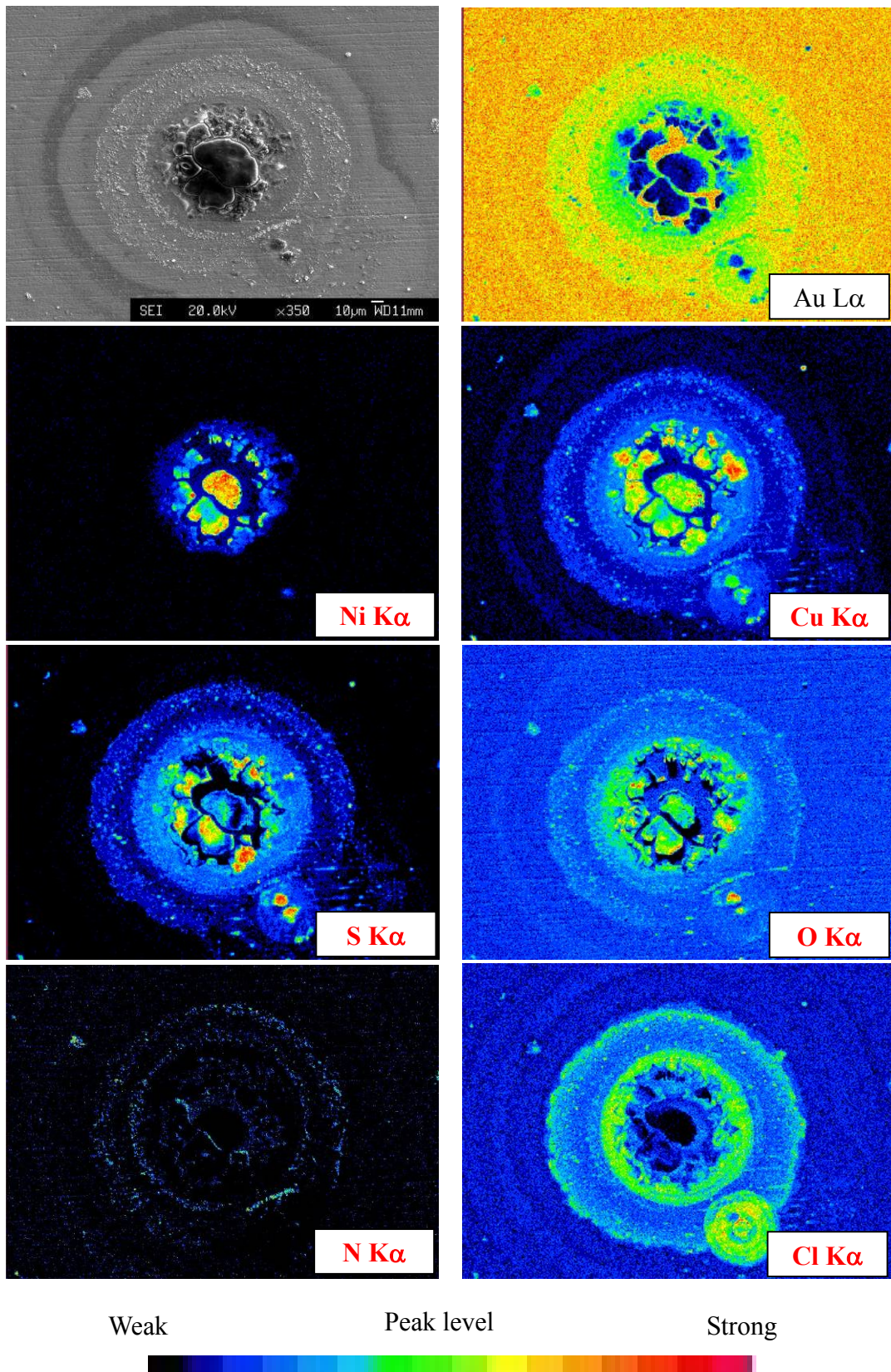


Fig.3-1-12 EPMA analysis results of pure copper samples after corrosion resistance test.
 (Three mixed gas flow test: 30 hours)

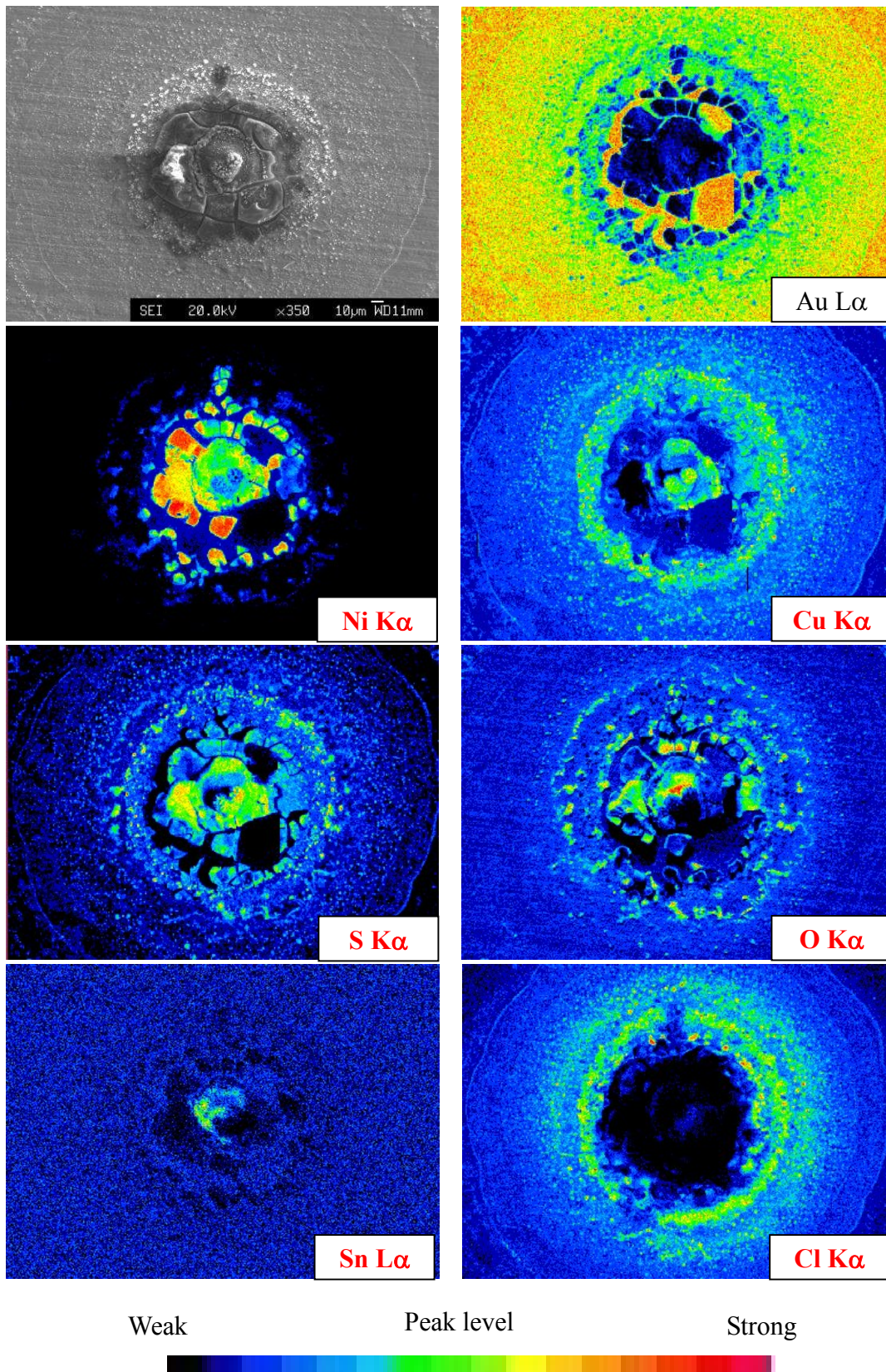


Fig.3-1-13 EPMA analysis results of phosphor bronze samples after corrosion resistance test.
 (Three mixed gas flow test: 30 hours)

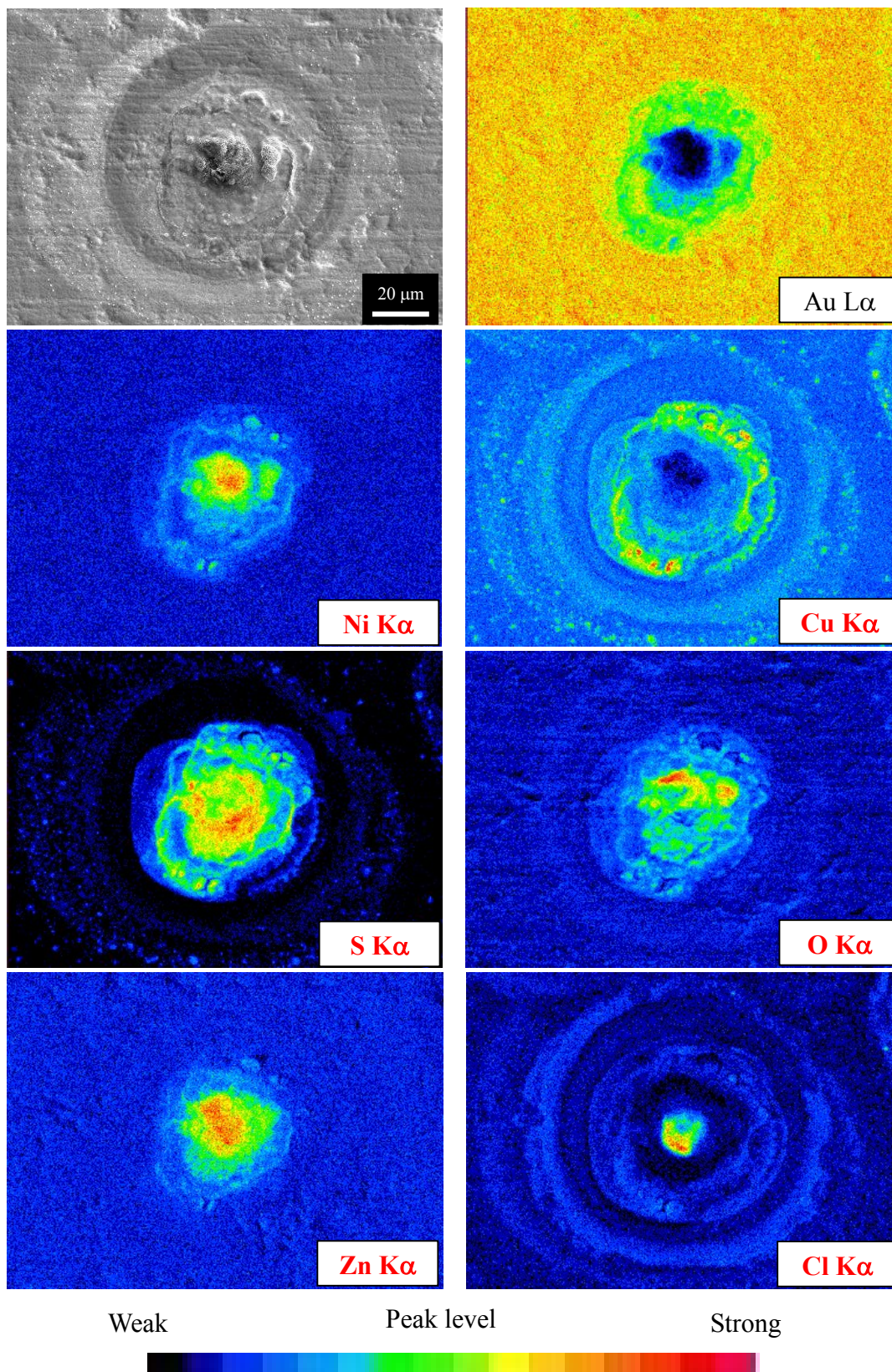


Fig.3-1-14 EPMA analysis results of a brass samples after corrosion resistance test.
 (Three mixed gas flow test: 30 hours)

Table 3-1-4 Standard free energy of formation of nickel, copper tin and zinc compounds.

Compounds	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)
NiO	-211.7	-239.7
NiS	-79.50	-82.00
Ni ₃ S ₂	-197.1	-202.9
NiSO ₄	-759.8	-872.9
CuO	-129.7	-157.3
CuS	-53.60	-53.10
CuCl ₂	-175.7	-220.1
Cu(OH) ₂	-372.2	-449.8
CuSO ₄	-661.9	-771.4
SnCl ₄	-440.2	-511.3
SnO ₂	-519.6	-580.7
Sn(OH) ₄	—	-1110
SnS	-98.3	-100.0
ZnO	-318.3	-348.3
Zn(OH) ₂	-553.6	-641.9
ZnS	-188.3	-192.6
ZnSO ₄	-871.6	-982.8

Table 3-1-5 Anode polarization curve of measurement conditions.

Item	Condition
Reference electrode	Saturated calomel electrode (SCE)
Working electrode	Sample
Counter electrode	Pt
Electrolytic solution	5%-H ₂ SO ₄
Scan speed	100 mV/min.
Measurement interval time	100 ms

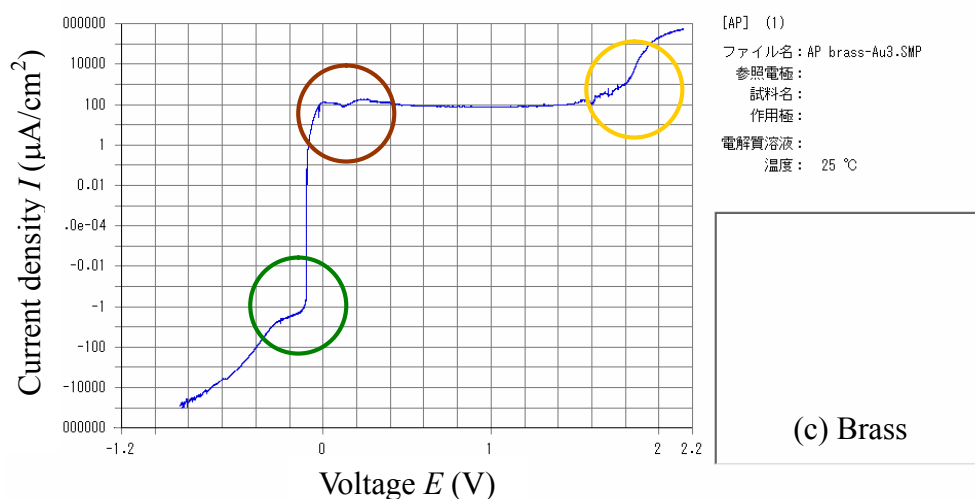
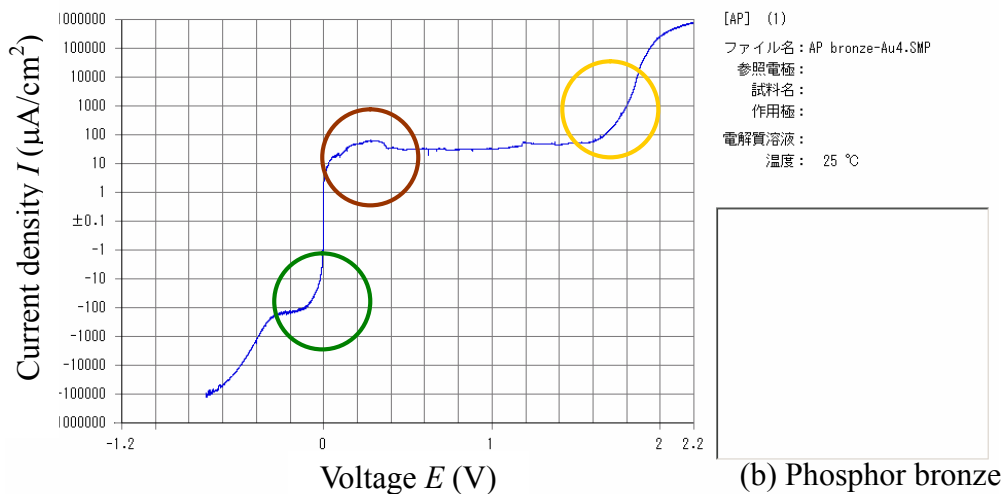
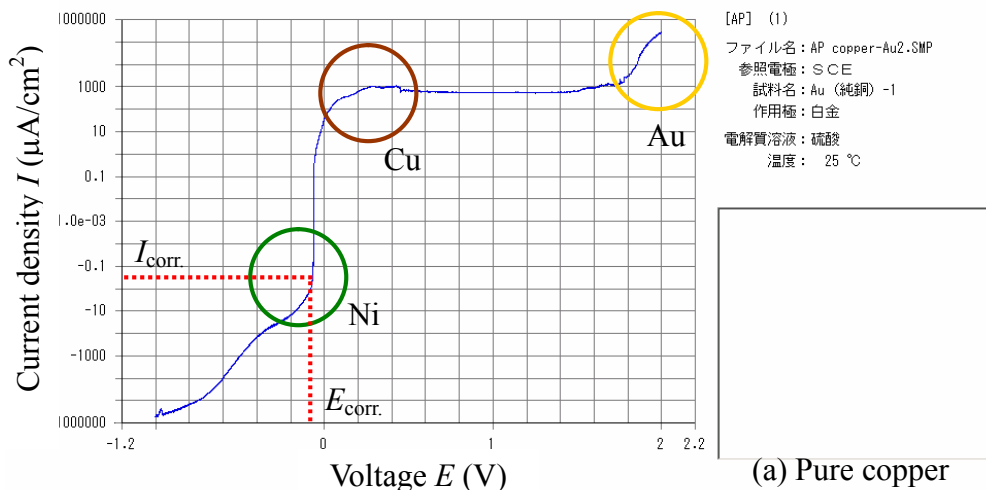


Fig.3-1-15 Anode polarization curve of Ni and Au plated sample for each materials.

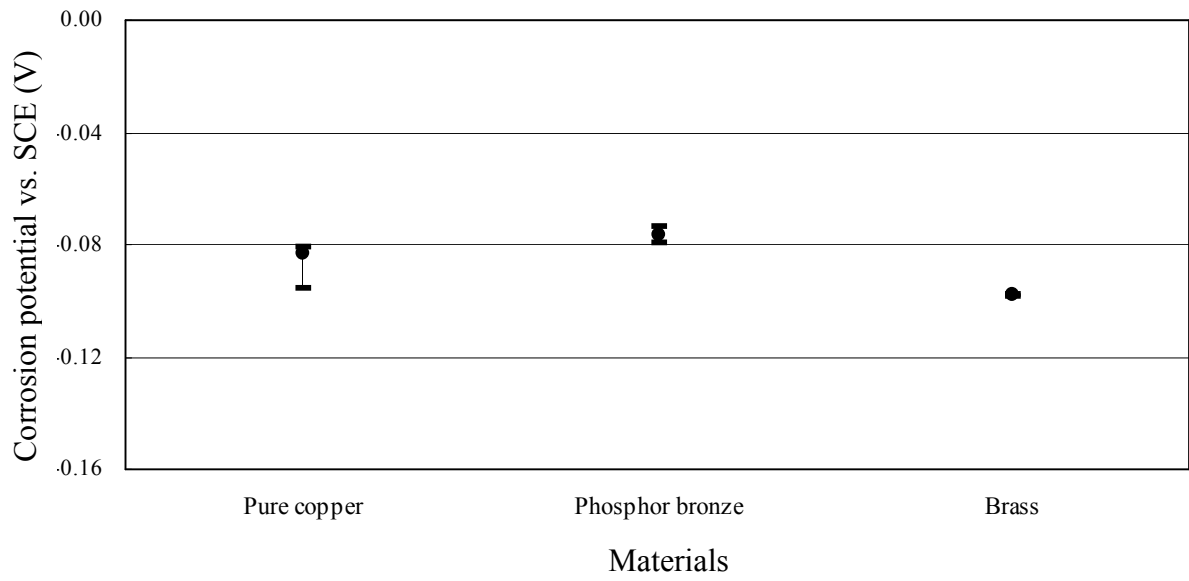


Fig.3-1-16 Corrosion potential of Ni and Au plated sample for each materials.

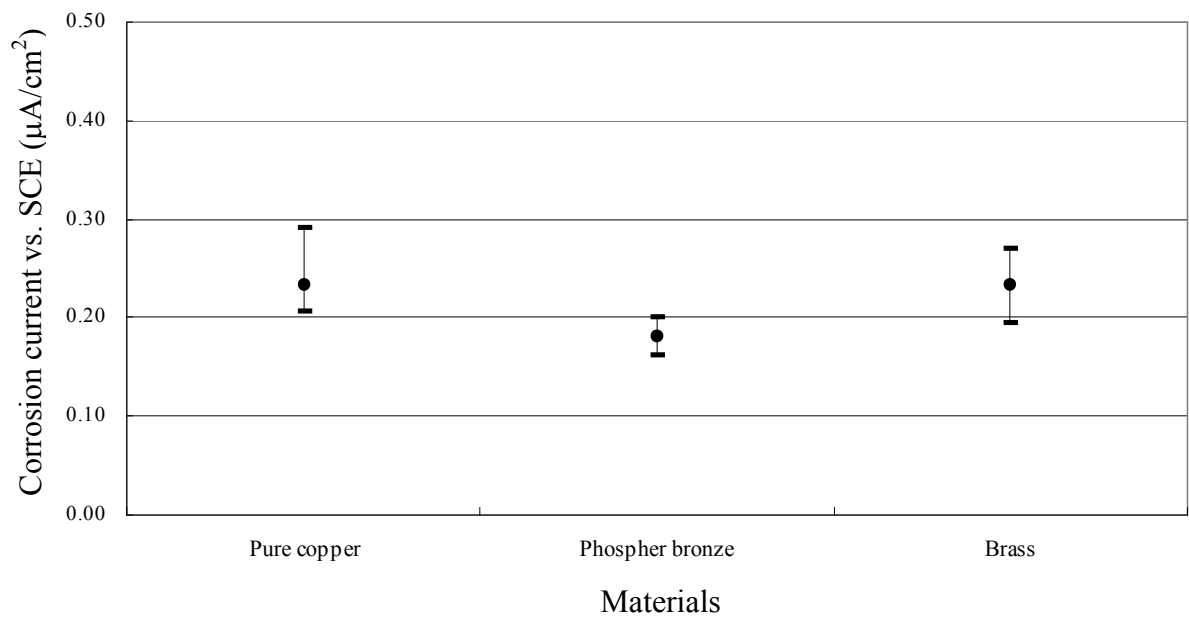


Fig.3-1-17 Corrosion current of Ni and Au plated sample for each materials.

Table 3-2-1 Plating process

Process	Condition
Alkaline electrolytic degreasing * ↓	2Na ₂ O·SiO ₂ ·xH ₂ O 50g/l (55°C, 10A/dm ² , 30sec)
Acid activating * ↓	10vol% HCl (**R.T., 10sec)
Ni electroplating * ↓	Sulfamic acid or Watt bath (Thickness: about 1.0μm)
Au electroplating (Au-Co hard gold plating) * ↓	Cyanide bath (Thickness: about 0.8μm)
Drying	Drier (5sec)

* ↓ : Ion-exchanged water rinsing (Electric conductivity 0.1-1.0μS/cm)

** R.T.: Room Temperature

Table 3-2-2 The nickel plating bath composition and operating conditions.

Composition	Nickel plating bath condition	
	Sulfamic acid bath	Watt bath
NiSO ₄ · 7H ₂ O	—	340 g/l
NiCl ₂ · 6H ₂ O	10 g/l	45 g/l
H ₃ BO ₃	40 g/l	45 g/l
Ni(NH ₂ SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	400 g/l	—
Additives	*10 m//l	**30 m//l
Anode	Nickel (>99.9%)	
Current density	5,8,10,15,20 and 25 A/dm ²	
Bath temperature	50±1°C	
Bath pH	4.0±0.3	
Agitation	Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)	

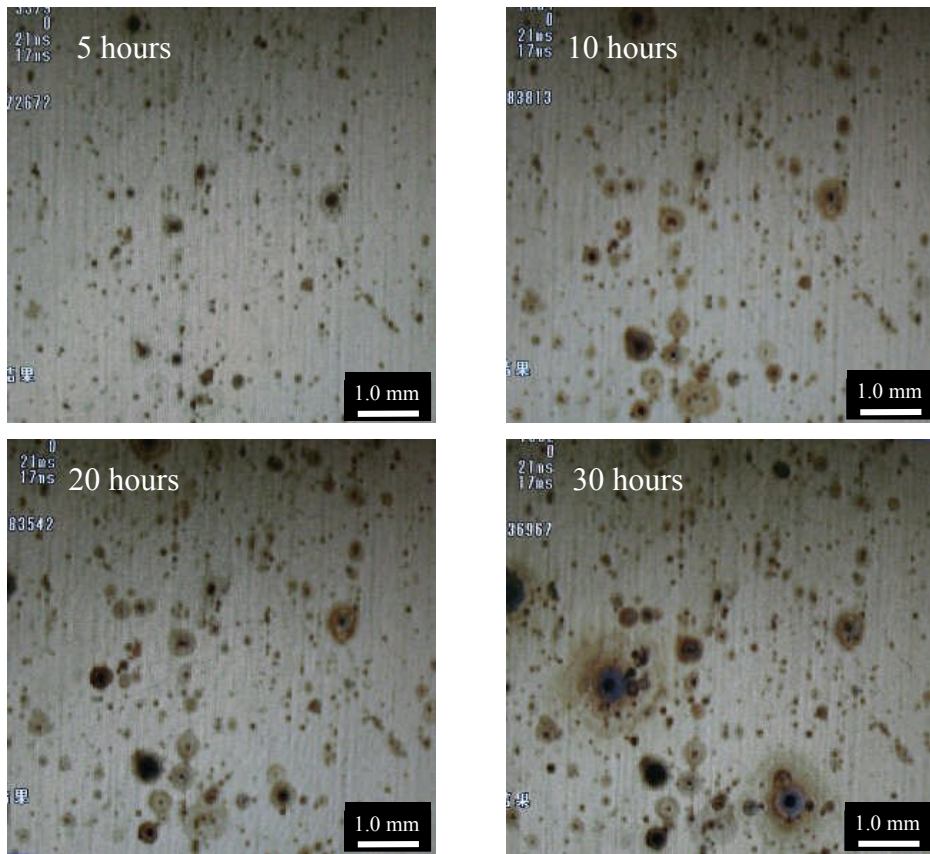
* MURATA Co. Ltd.: SN-1000 (Recommend concentration)

** Meltex Co. Ltd.: Nikal PC-3 (Recommend concentration)

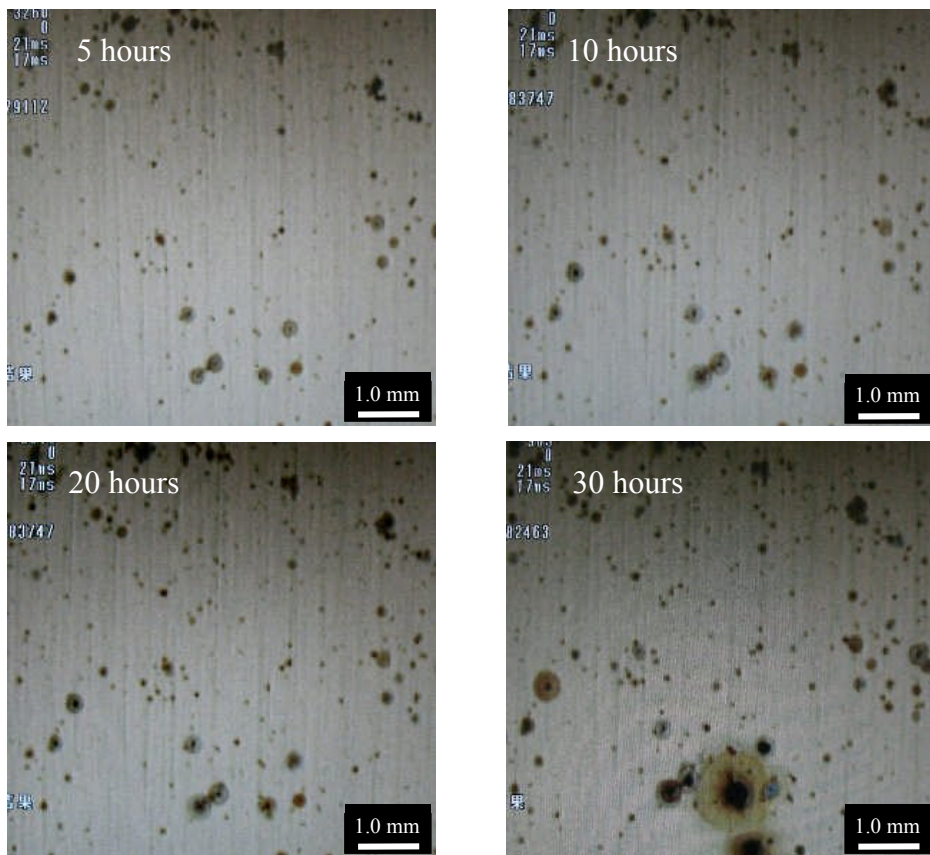
Table 3-2-3 The gold plating bath composition and operating conditions.

Composition	Gold plating bath condition
KAu(CN) ₂	12.5 g/l
CoSO ₄ · 7H ₂ O	400 ppm
Additives	*12.5 m//l
Anode	Pt-Ti (Insoluble)
Current density	3 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)

* JPC Co. Ltd.: OROBRIGHT HS-5 (Recommend concentration)



(a) Sulfamic acid bath (10 A/dm^2)



(b) Watt bath (10 A/dm^2)

Fig.3-2-1 Optical photograph of samples after corrosion test.

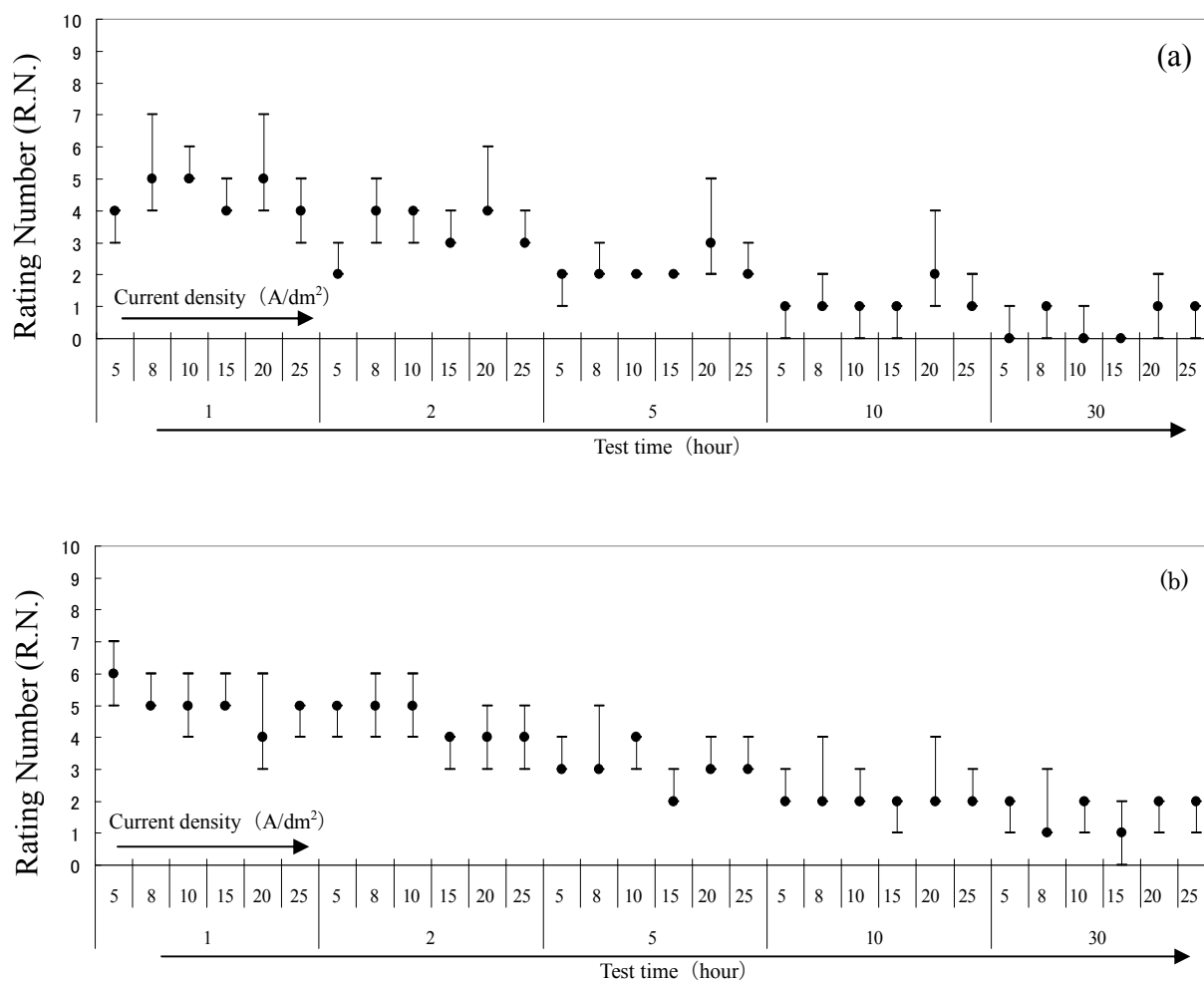


Fig.3-2-2 Rating number of the Ni and Au plated samples after corrosion test.
Ni was electroplated in (a) sulfamic acid bath and (b) Watt bath.

Table 3-2-4 Sulfur contents of nickel films prepared in sulfamic acid and Watt baths with and without sulfur containing additives.

Plated	Sulfur contents (wt %)	
	*Sulfamic acid bath	*Watt bath
Without additives	<0.005	<0.005
With additives	0.050	0.042

*Current density: 10A/dm²

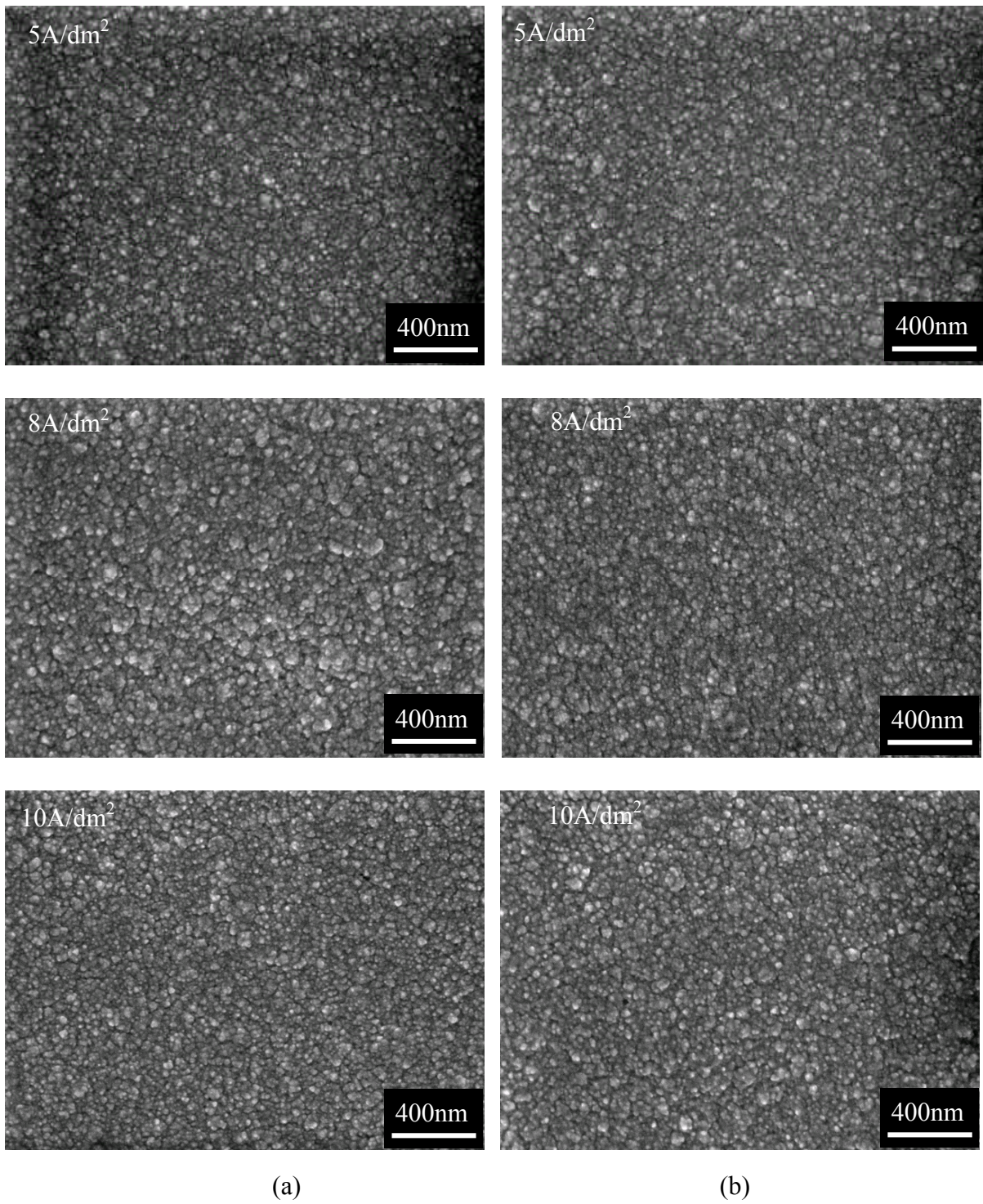


Fig.3-2-3 SEM photographs of Ni and Au plated surface. Ni was electroplated in (a) sulfamic acid bath and (b) Watt bath.

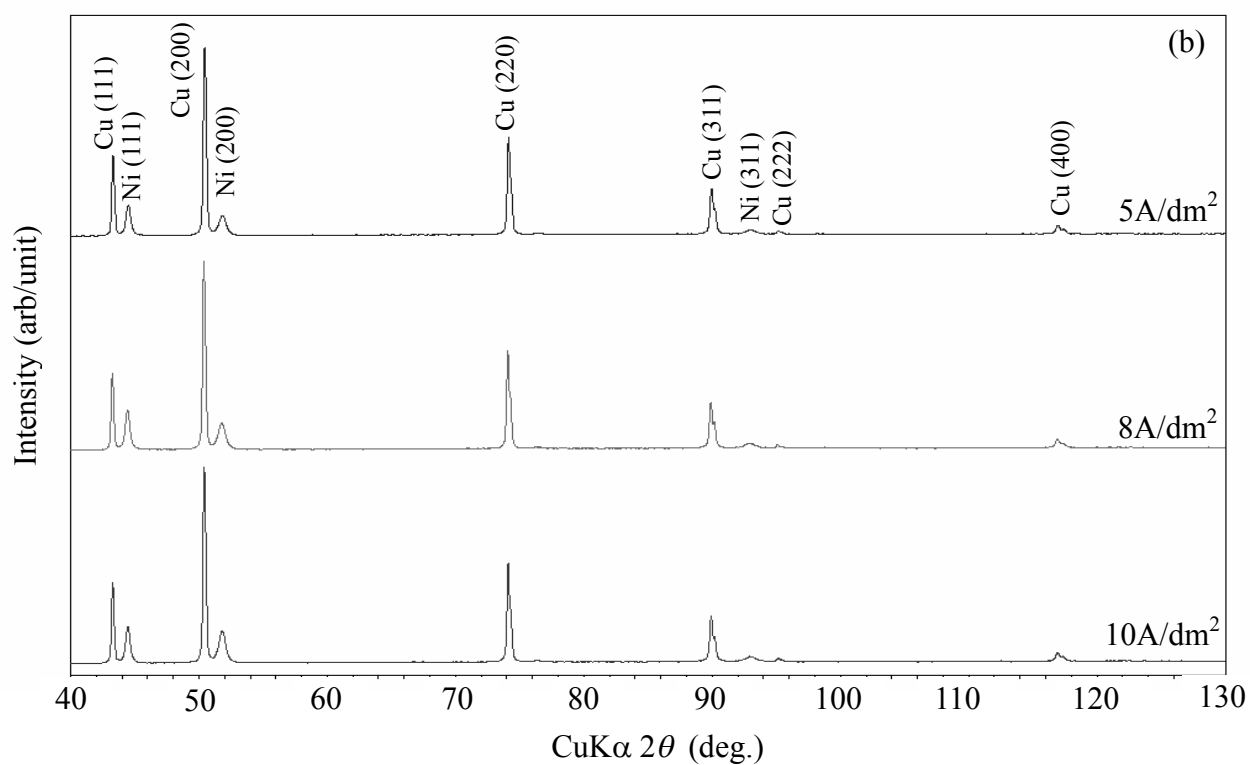
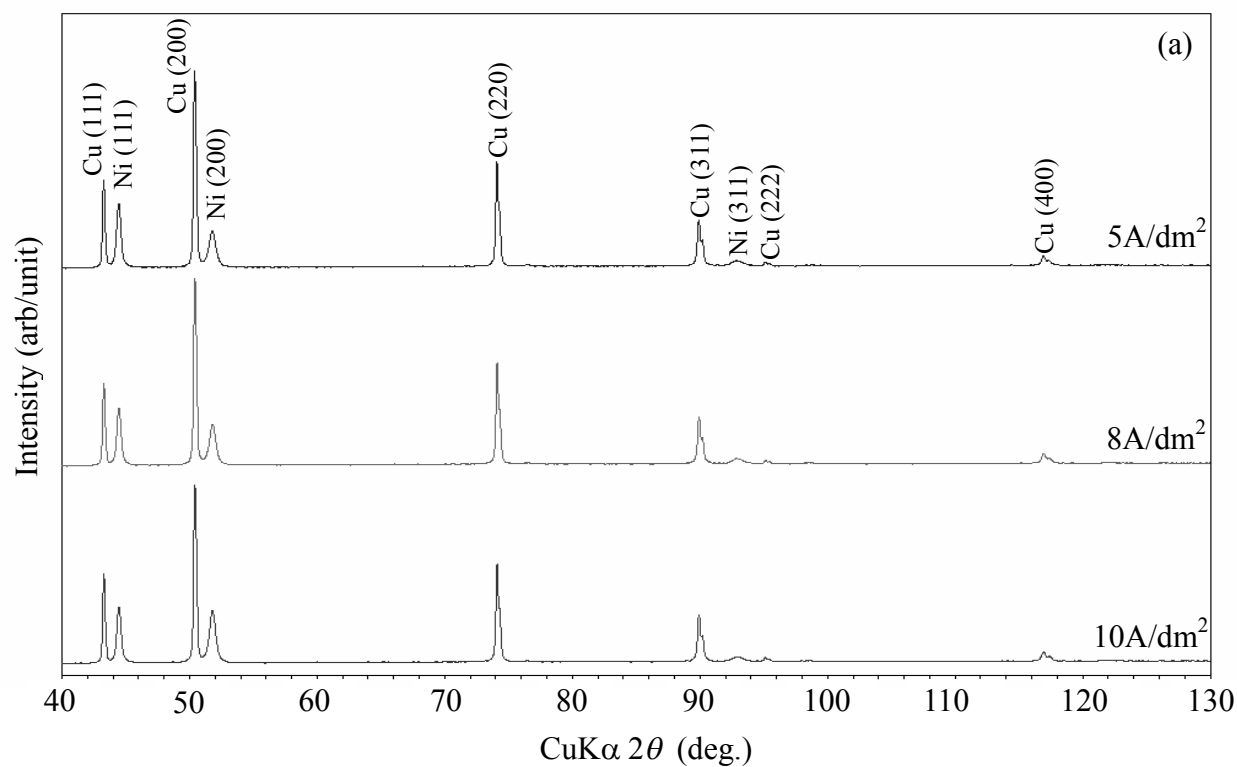


Fig.3-2-4 X-ray diffraction patterns of nickel plated samples. Ni was electroplated in (a) sulfamic acid bath and (b) Watt bath.

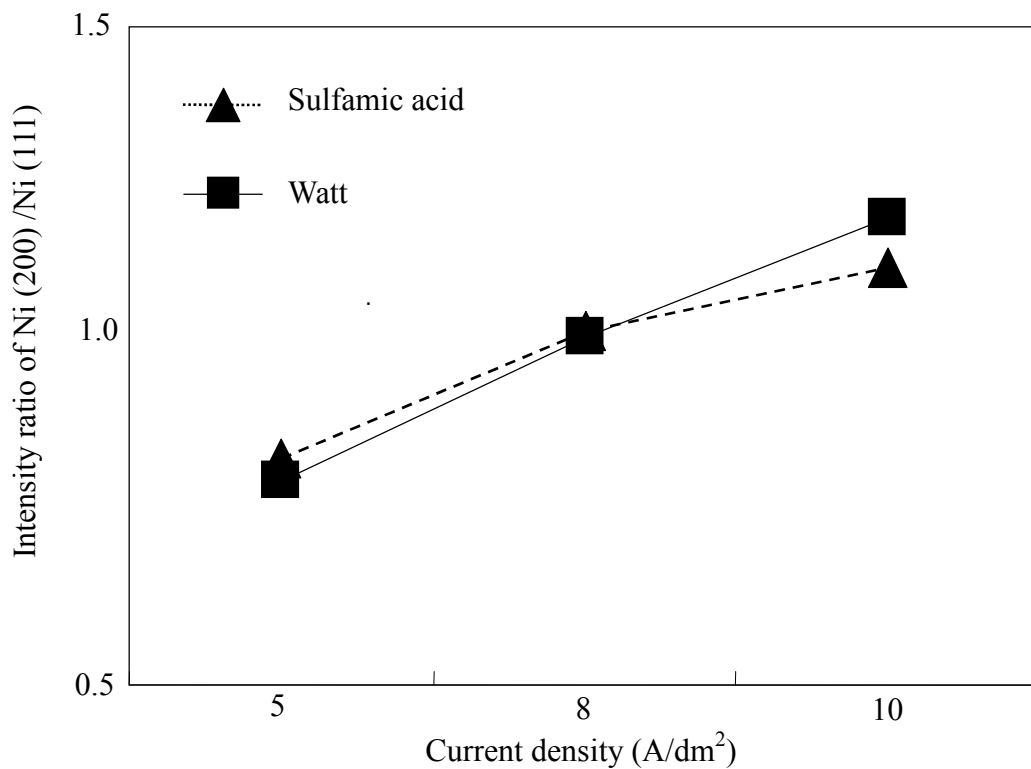


Fig.3-2-5 Intensity ratio of Ni (200) to Ni (111).

Table 3-2-5 The crystallite size of nickel and gold.

Plated	Crystallite size ($\pm 2.5 \text{ \AA}$)	
	*Sulfamic acid bath	*Watt bath
Nickel (Ni)	175	160
Gold (Au)	110	105

*Current density: 10A/dm²

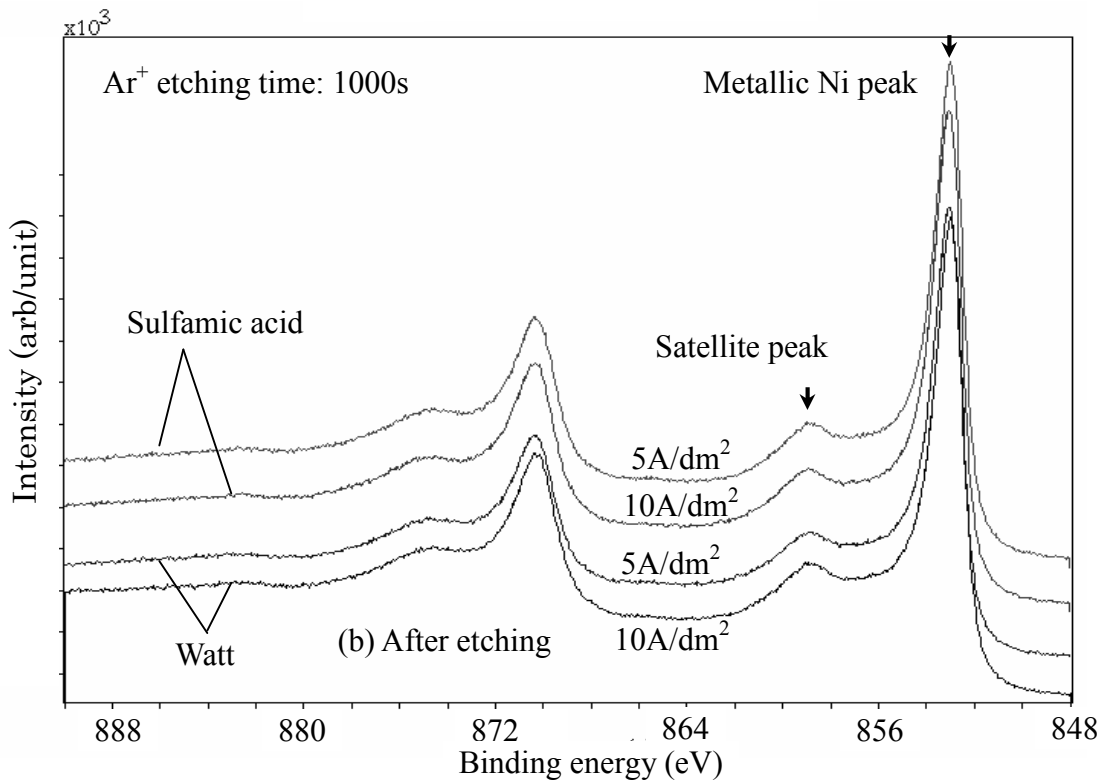
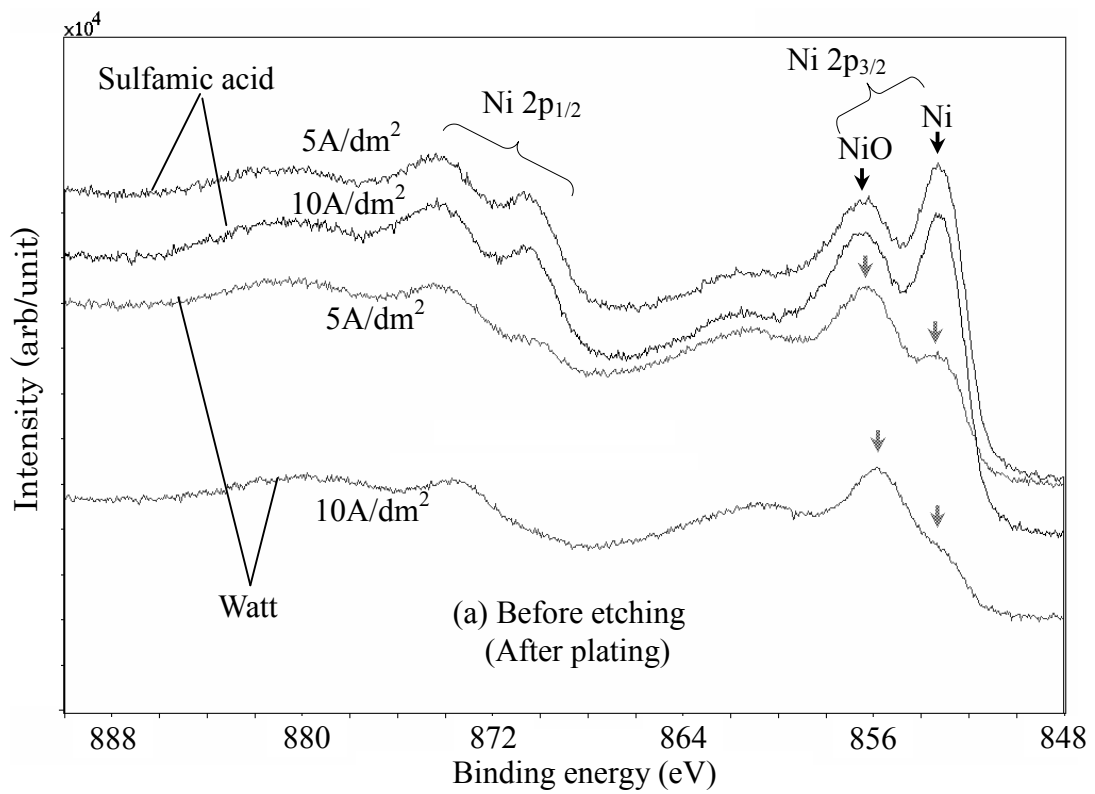


Fig.3-2-6 X-ray photoelectron spectra of Ni 2p peak for (a) before etching and (b) after etching.

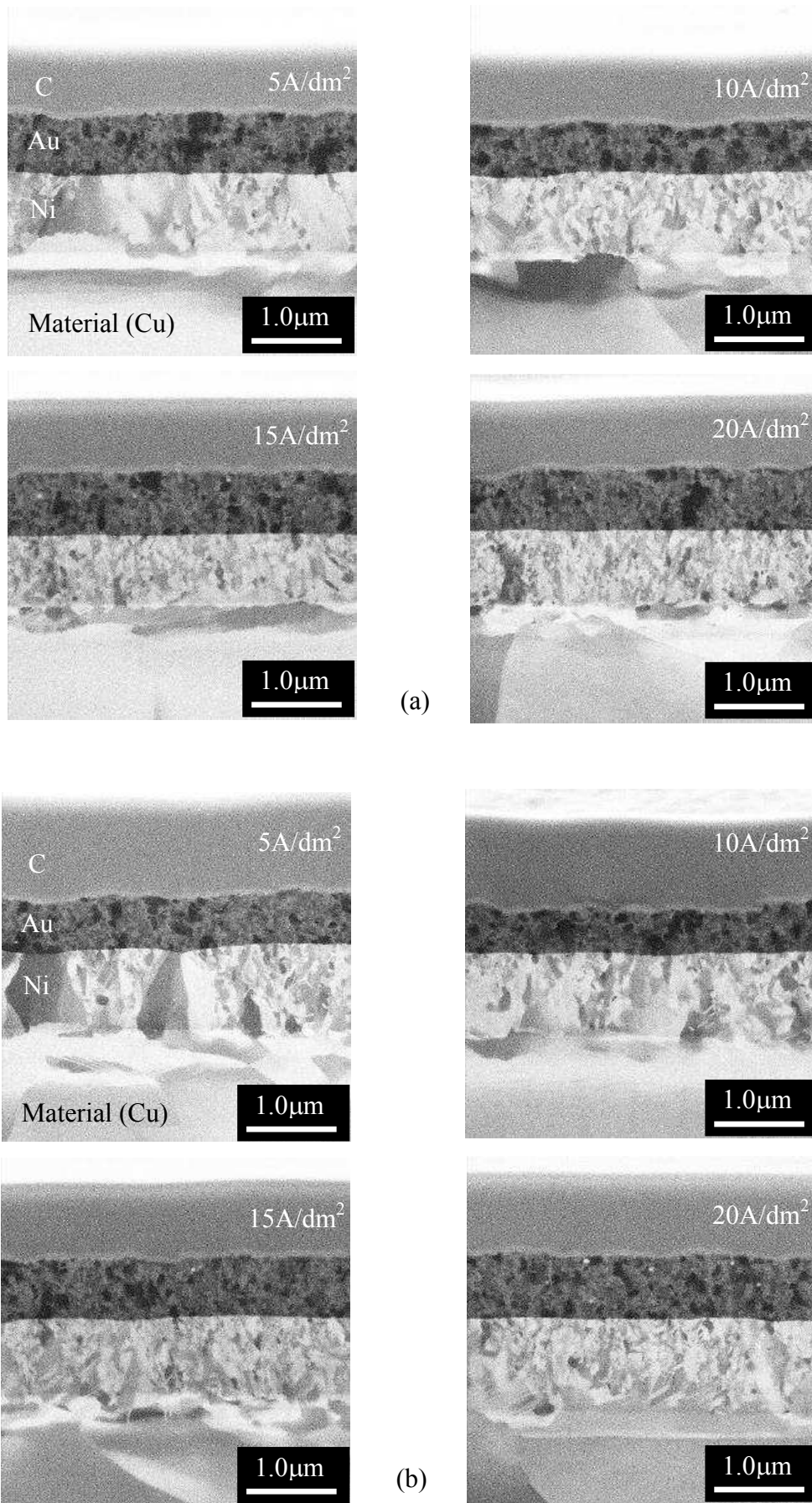
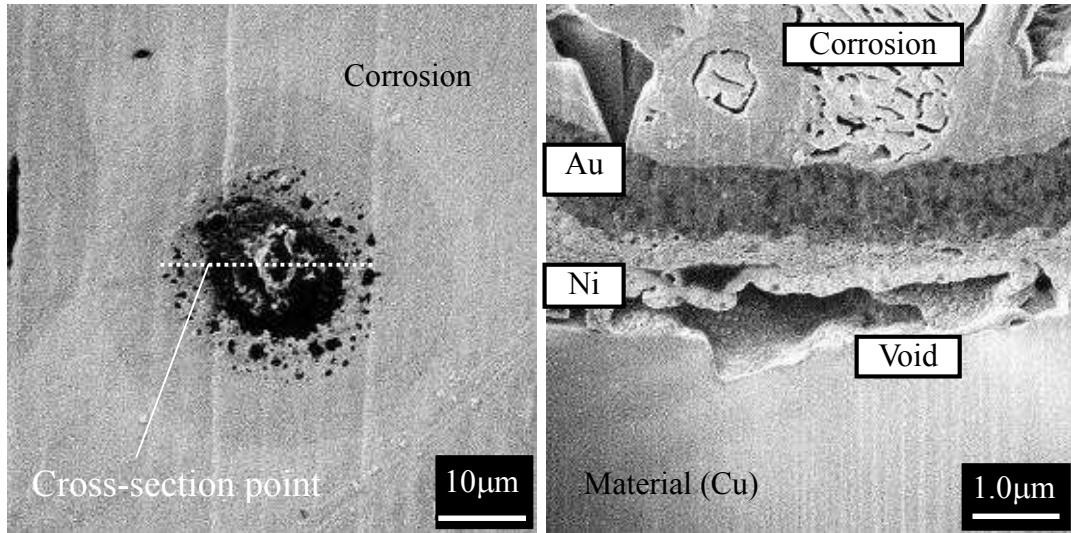
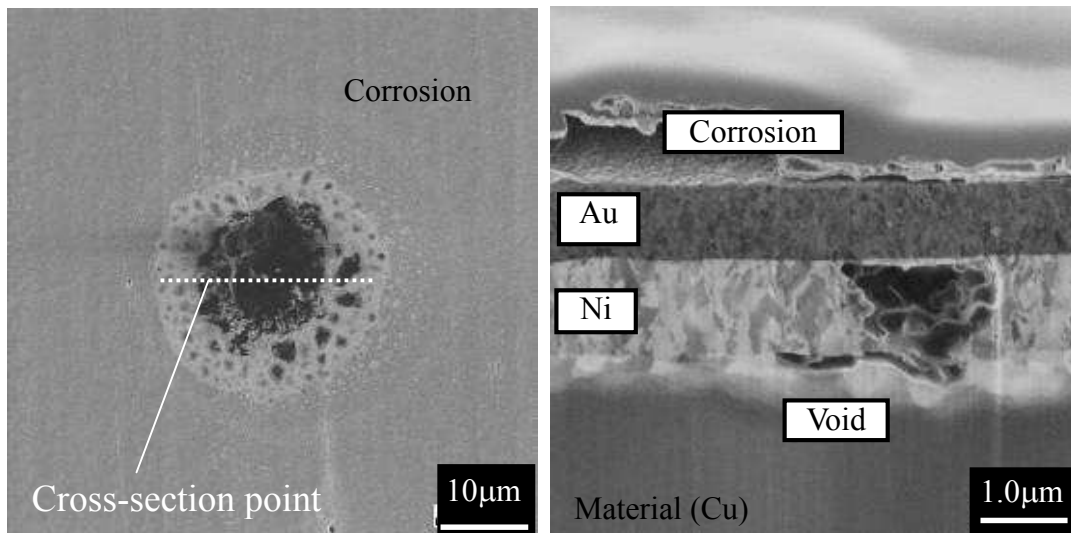


Fig.3-2-7 Cross-section FIB/SIM images of Ni and Au plated samples before corrosion test. Ni was electroplated in (a) sulfamic acid bath and (b) Watt bath.

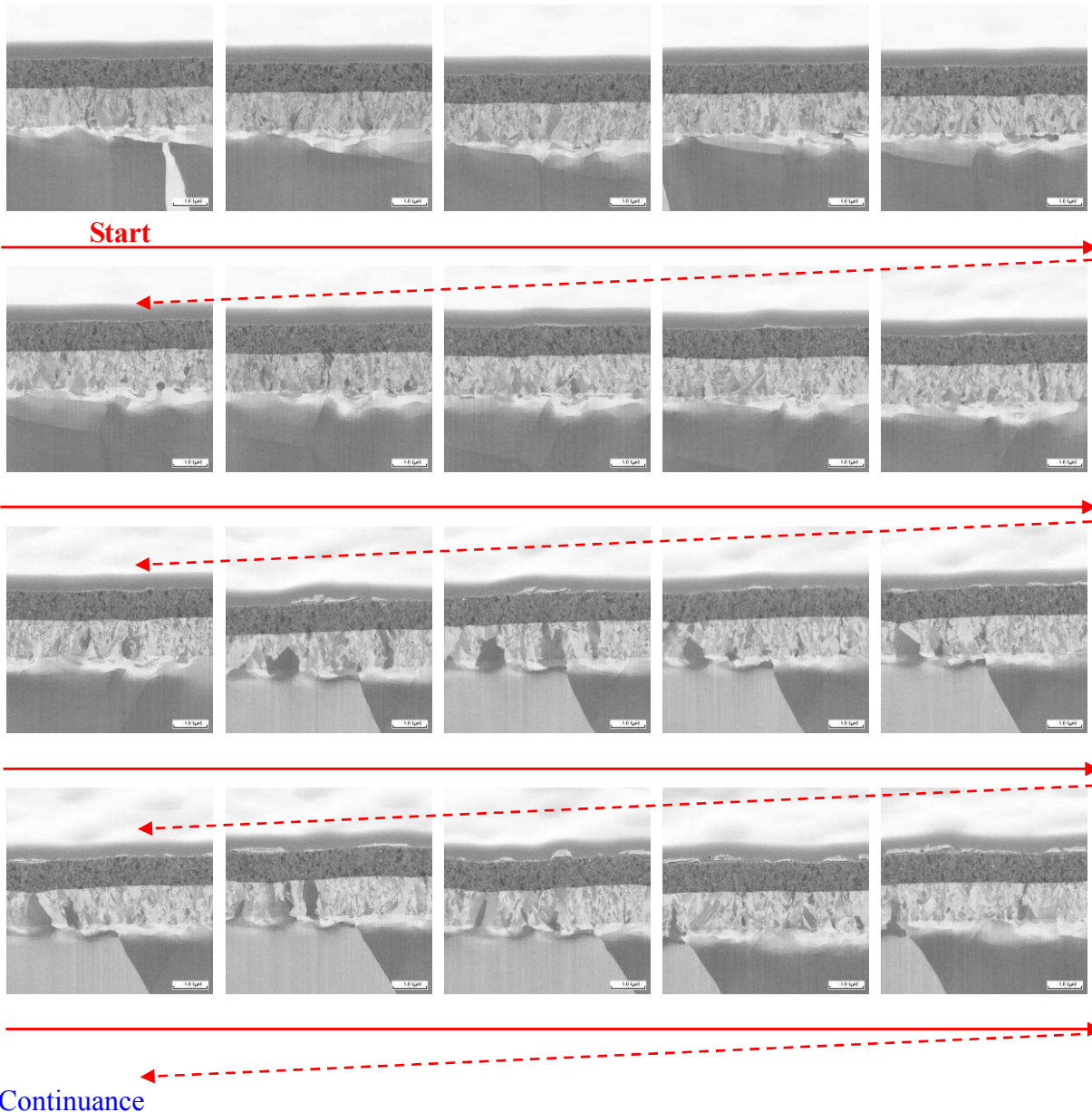
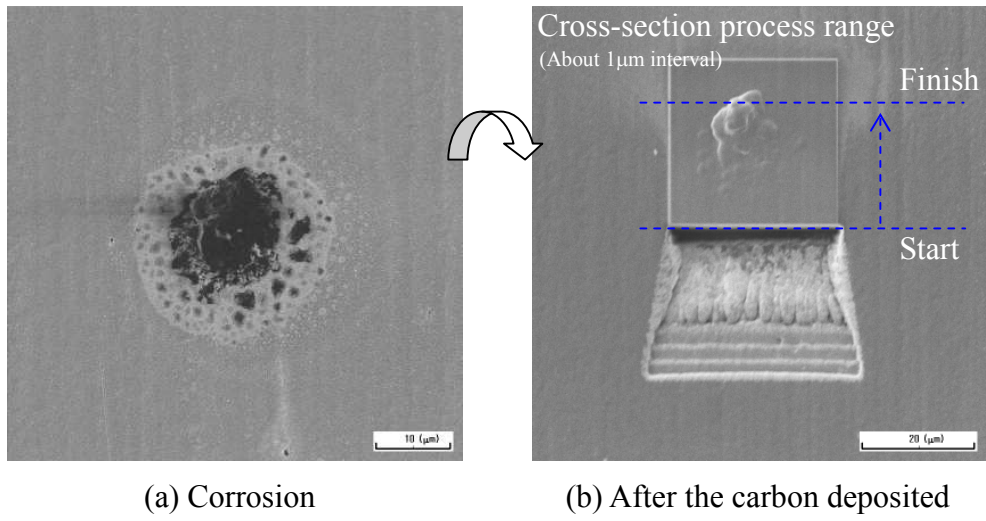


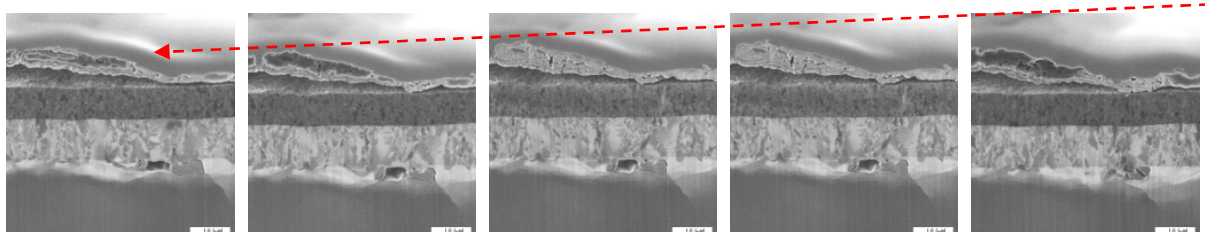
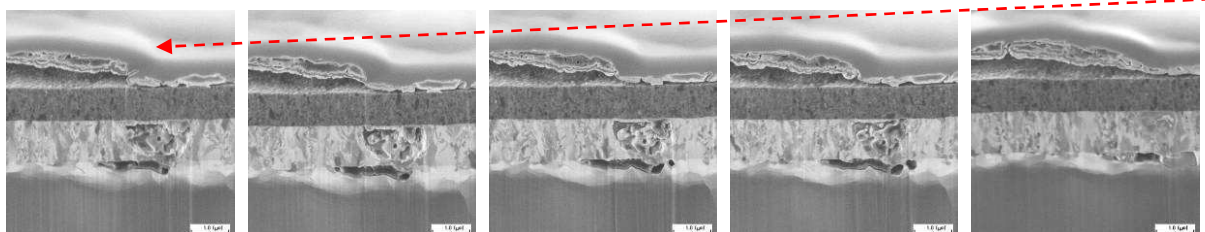
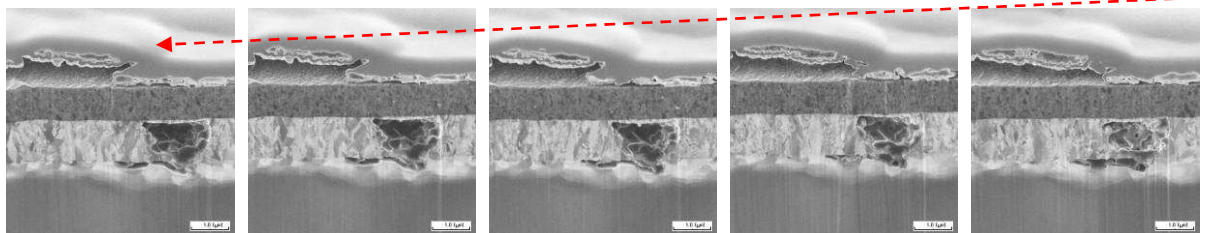
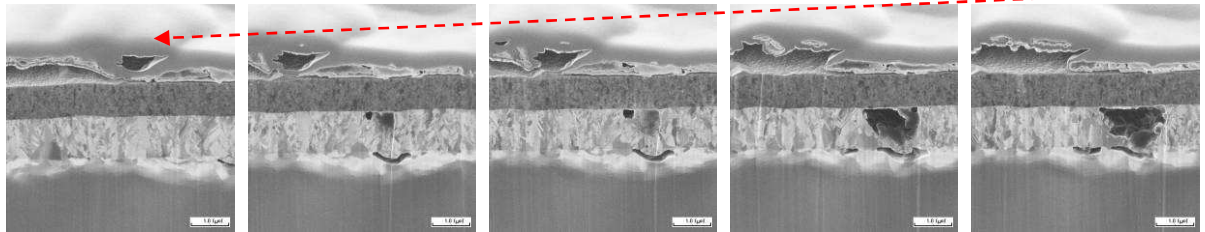
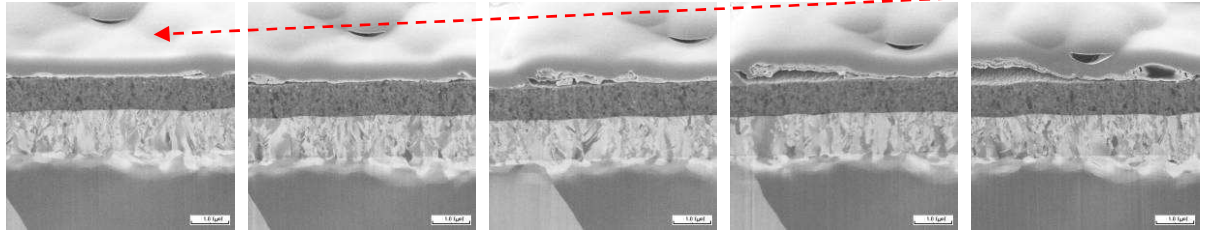
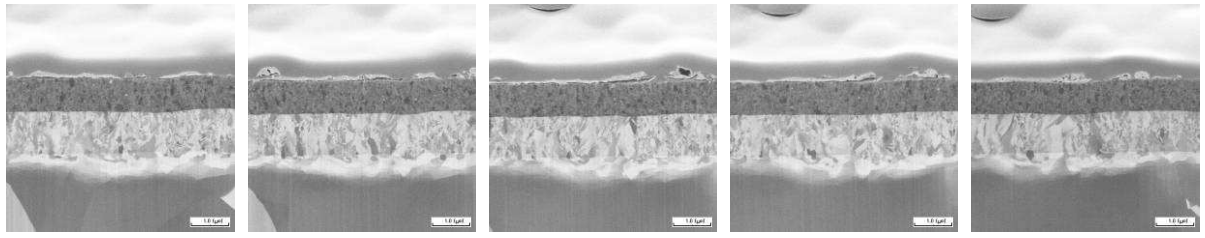
(a) Sulfamic acid bath



(b) Watt bath

Fig.3-2-8 Cross-section FIB/SIM images of corrosion for Ni ($10A/dm^2$) and Au plated samples. Ni was electroplated in (a) sulfamic acid bath and (b) Watt bath.





Continuance

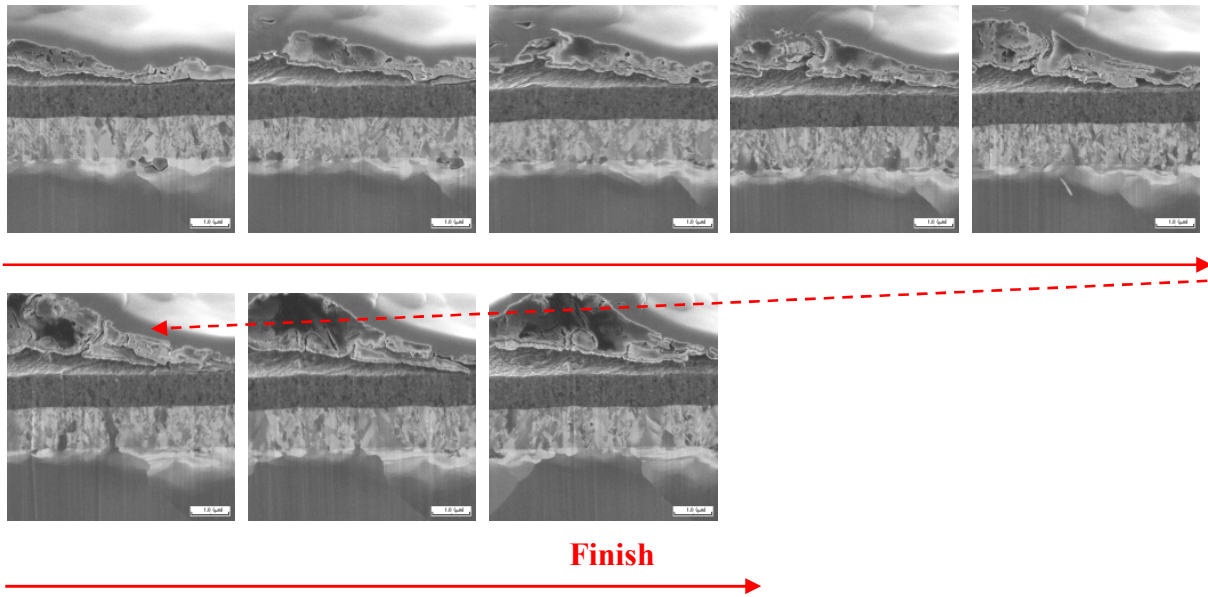


Fig.3-2-9 Cross-section FIB/SIM images of corrosion thing aiming at observation of a pinhole.

Table 3-3-1 Plating process

Process	Condition
Material	Phosphor bronze
↓	
Alkaline electrolytic degreasing	2Na ₂ O·SiO ₂ ·xH ₂ O 50g/l (55°C, 10A/dm ² , 30sec)
* ↓	
Acid activating	10vol% HCl (**R.T., 10sec)
* ↓	
Ni-P electroplating	Sulfuric acid bath (**Thickness: about 1.0μm)
* ↓	
Au electroplating (Au-Co hard gold plating)	Cyanide bath (**Thickness: about 0.8μm)
* ↓	
Drying	Drier (5sec)

* ↓ : Ion-exchanged water rinsing (Electric conductivity 0.1-1.0μS/cm)

** R.T.: Room Temperature

*** Ni-P and Au plated thickness of sample used in cross-section EPMA analysis was set to 2~3μm.

Table 3-3-2 Nickel-Phosphorus alloy plating bath composition and operating conditions.

Composition	Plating bath condition
*SELENIGHT ASN-10 (Solution containing nickel sulfate)	12.5 g/l (as Nickel ion)
*SELENIGHT ASN-3P (Solution containing phosphite)	10~250 m//l
Anode	Nickel (>99.9%)
Current density	10 A/dm ²
Bath temperature	60±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)

*UYEMURA Co. Ltd.: SELENIGHT ASN2 (Recommend concentration)

Table 3-3-3 Gold plating bath composition and operating conditions.

Composition	Gold plating bath condition
KAu(CN) ₂	12.5 g/l
CoSO ₄ ·7H ₂ O	400 ppm
Additives	*12.5 m//l
Anode	Pt-Ti (Insoluble)
Current density	3 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)

* JPC Co. Ltd.: OROBRIGHT HS-5 (Recommend concentration)

Table 3-3-4 Phosphorus contents of Ni-P plated samples.

Concentration of ASN-3P in plating bath (ml/l)	*Average of phosphorus contents (± 0.3 wt %)
10	4.2
15	5.6
20	6.2
50	6.5
80	7.0
100	8.8
120	10.3
150	11.0
200	12.2
230	13.9
250	15.0

* The number of measurement points was five.

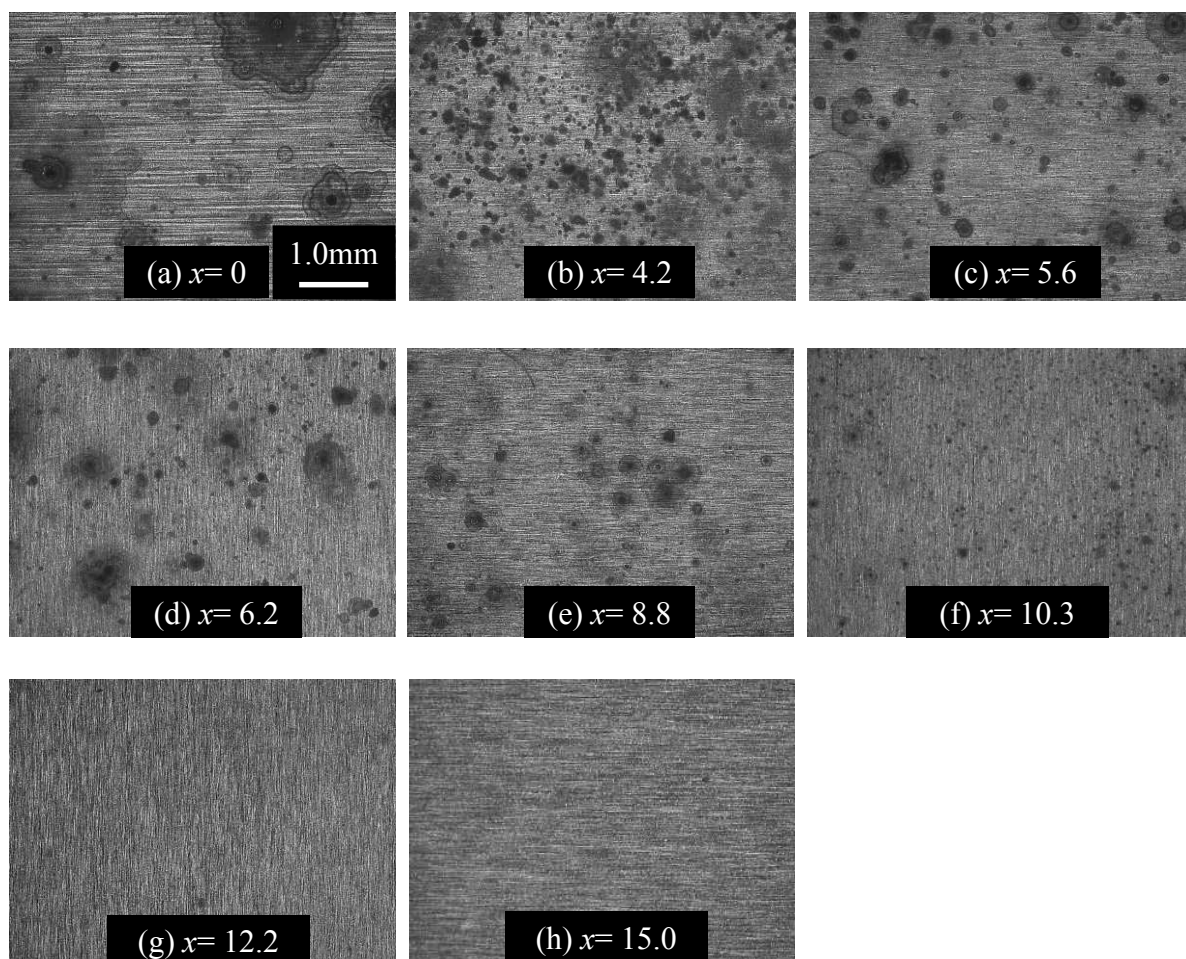


Fig.3-3-1 Optical photograph of Au plated surface for after corrosion resistance test (30hours).
The corrosion resistance as a function of x for Ni- x wt%P plated undercoat.

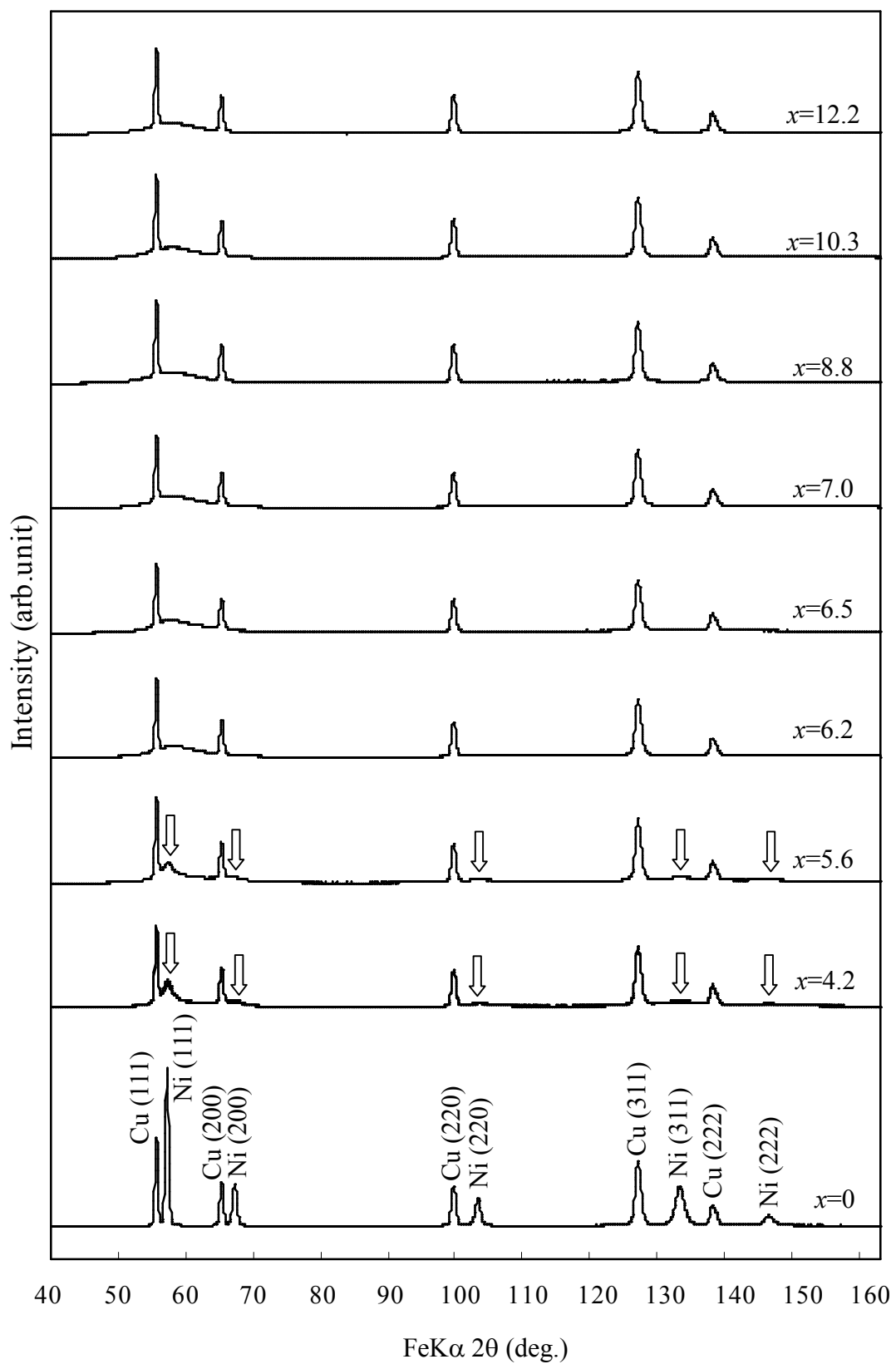


Fig.3-3-2 X-ray diffraction patterns for Ni- x wt%P plated samples.

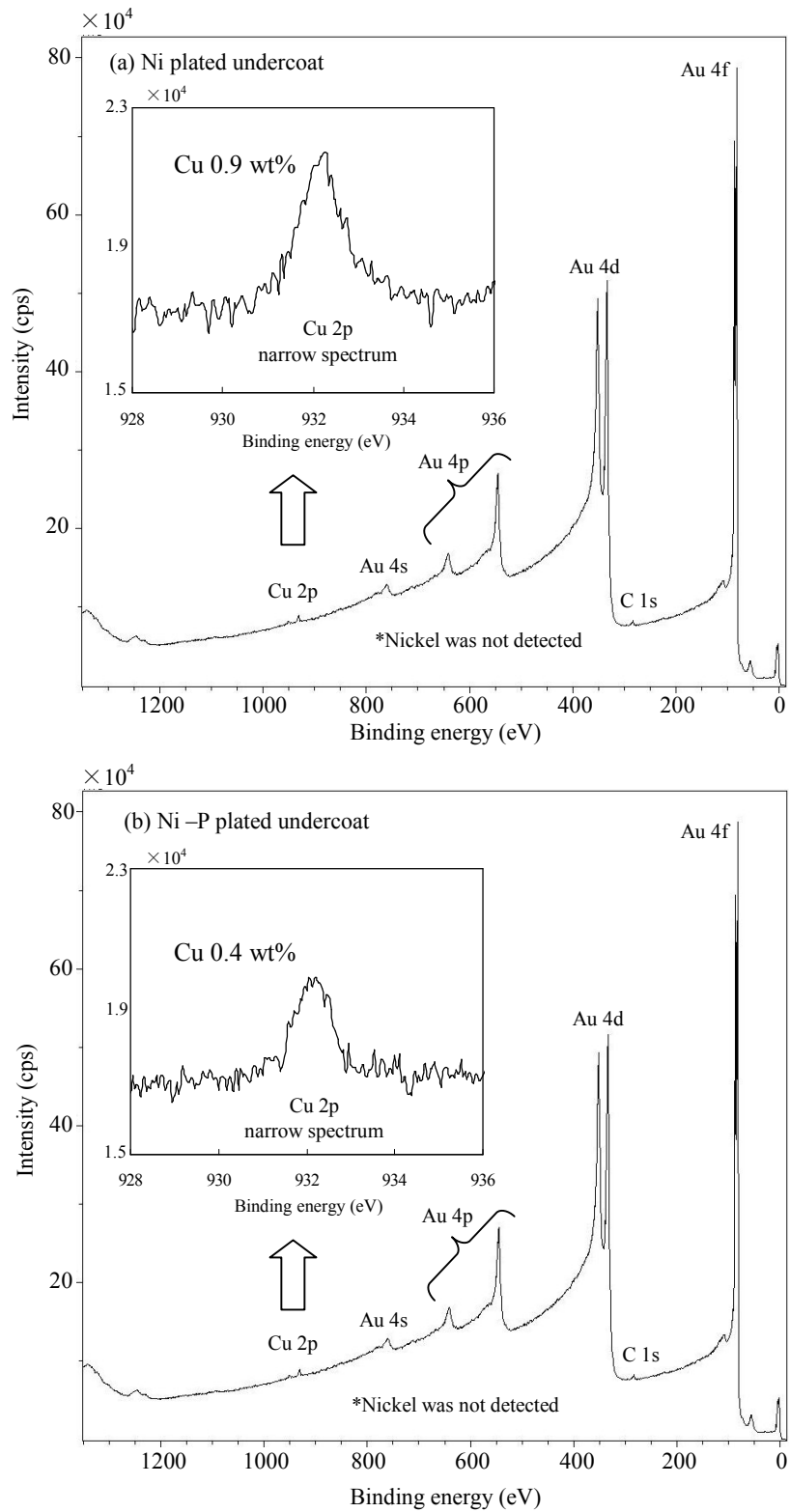


Fig.3-3-3 X-ray photoelectron spectra of Au plated surface for (a) Ni and (b) Ni-12.2wt%P plated undercoat. Carbon and oxygen of top surface was removed by Ar-ion etching 5sec. (The analysis samples were allowed to stand for 168 hours after plating process at room temperature.)

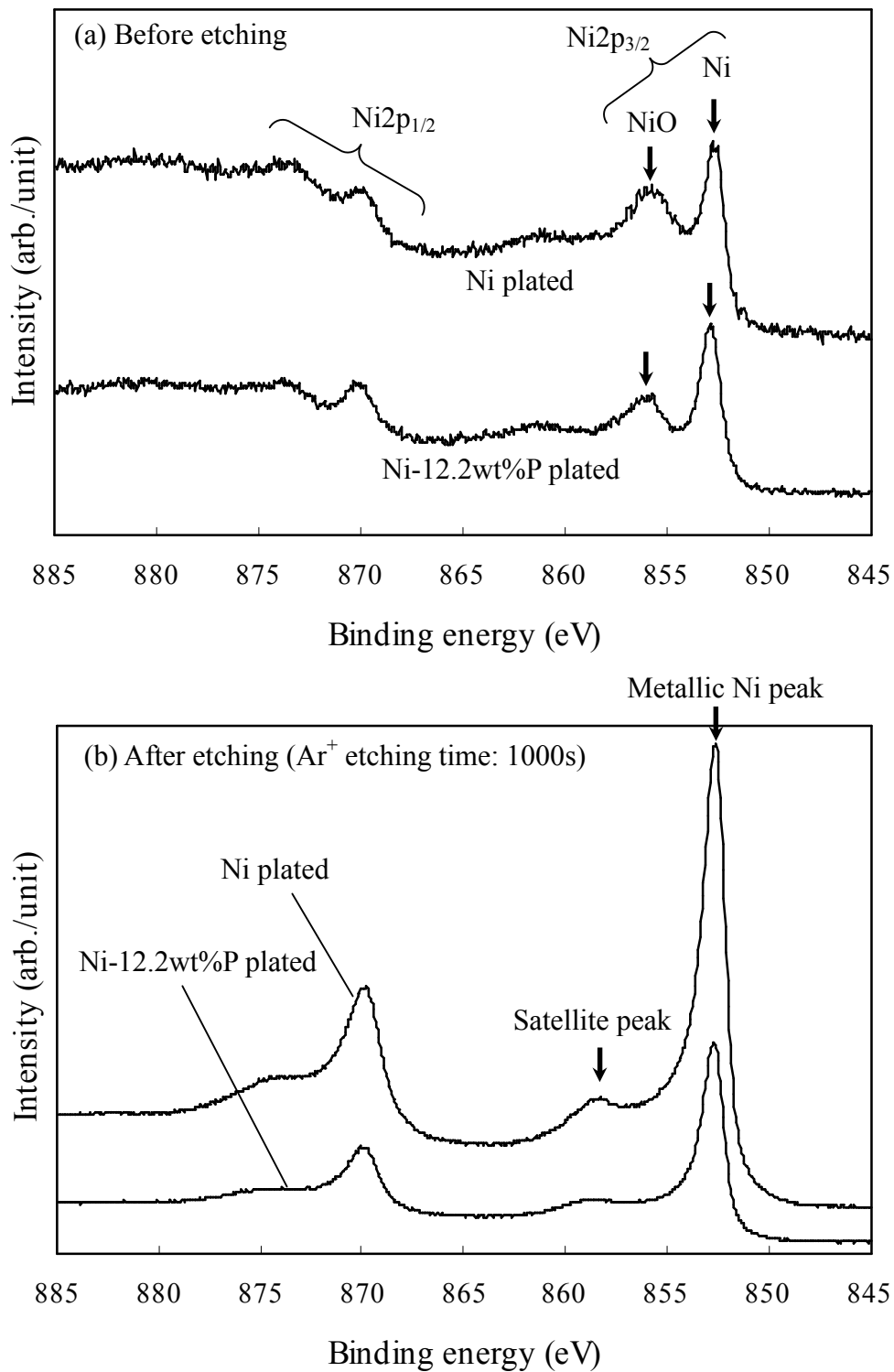


Fig.3-3-4 X-ray photoelectron spectra of Ni 2p peak for Ni and Ni-12.2wt%P plated surface.

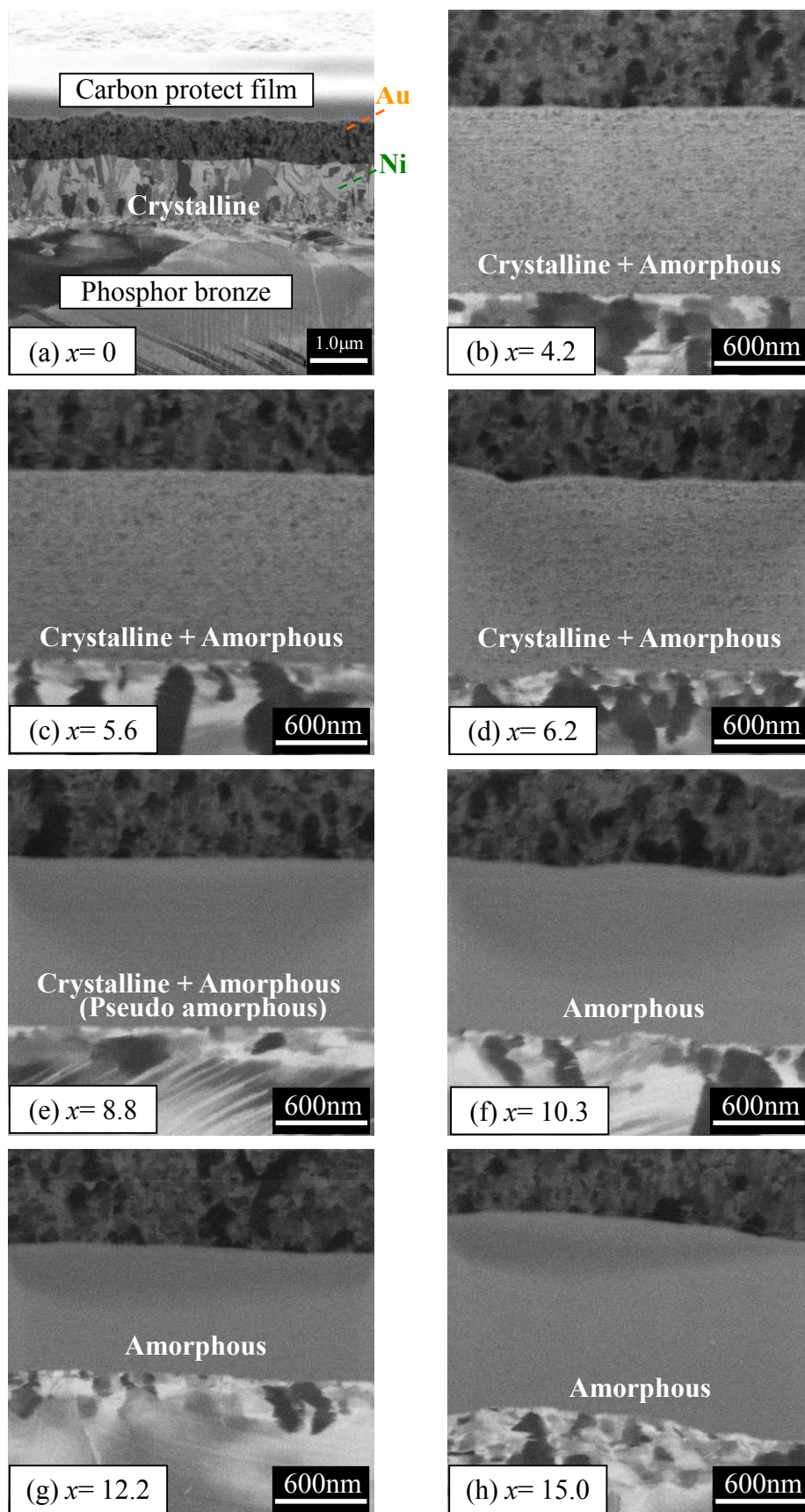
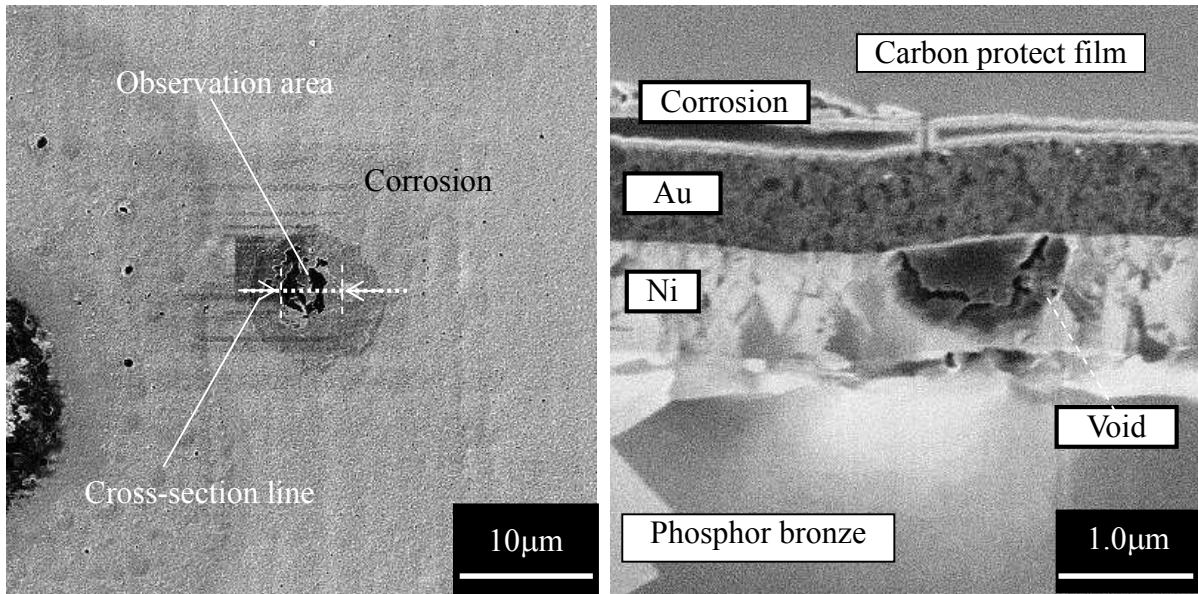
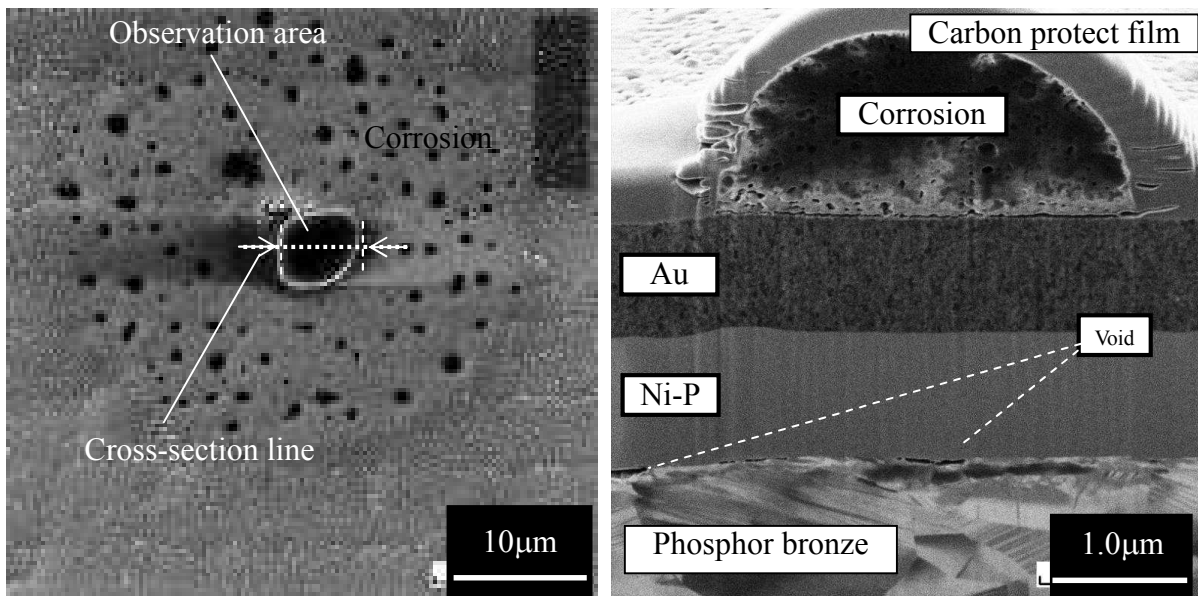


Fig.3-3-5 Cross-section FIB/SIM images of Ni- x wt%P plated undercoat samples.



(a) Ni undercoat



(b) Ni-12.2 wt%P undercoat

Fig.3-3-6 Cross-section FIB/SIM images of corrosion for Ni and Ni-12.2wt%P plated undercoat samples.

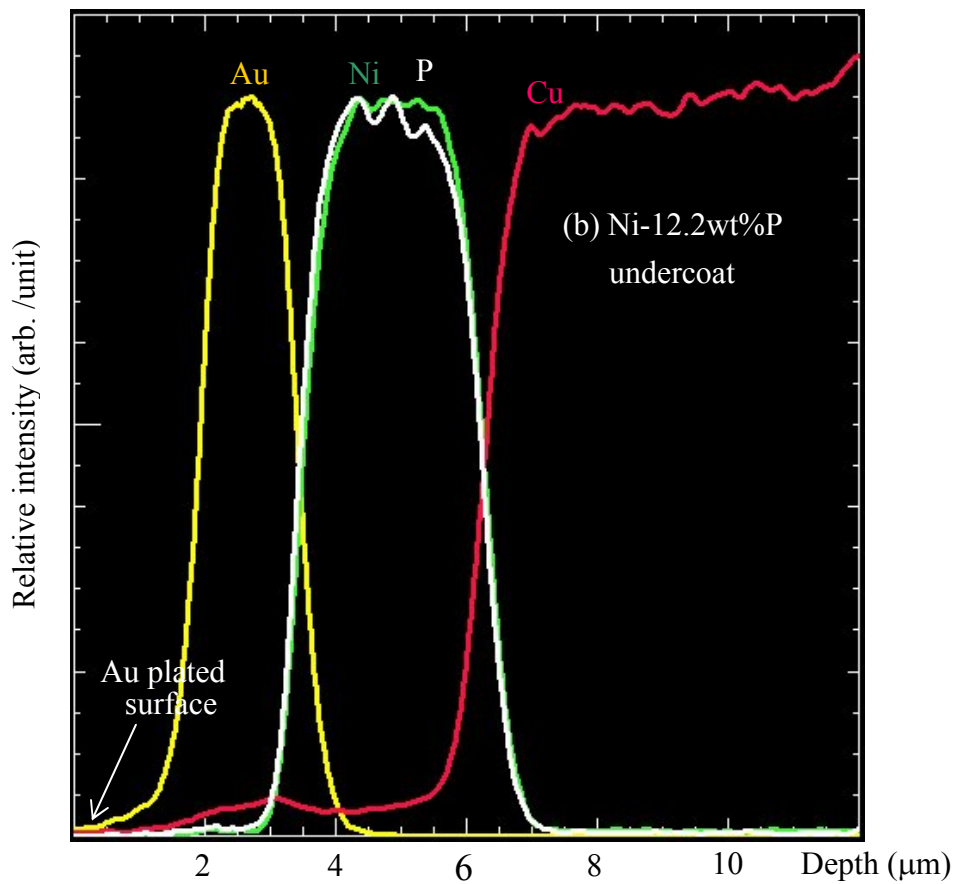
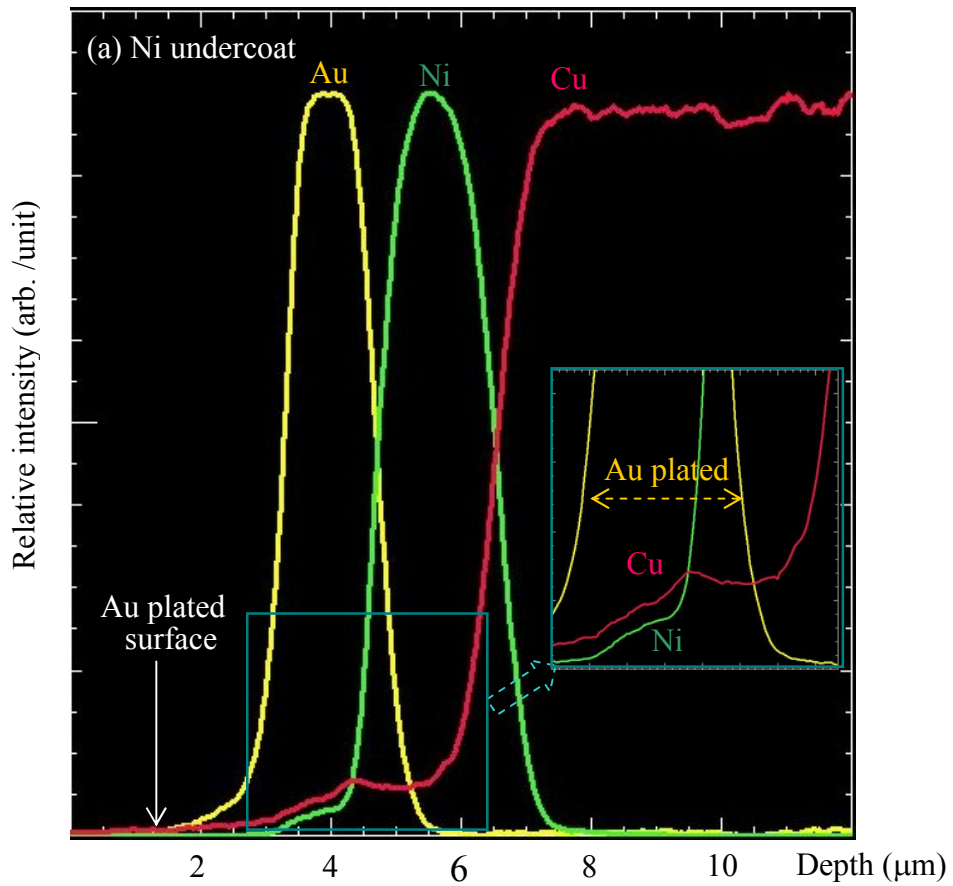


Fig.3-3-7 Cross-section line-profile analysis of (a) Ni and (b) Ni-12.2wt%P plated undercoat samples by EPMA. (The analysis samples were allowed to stand for 168 hours after plating process at room temperature.)

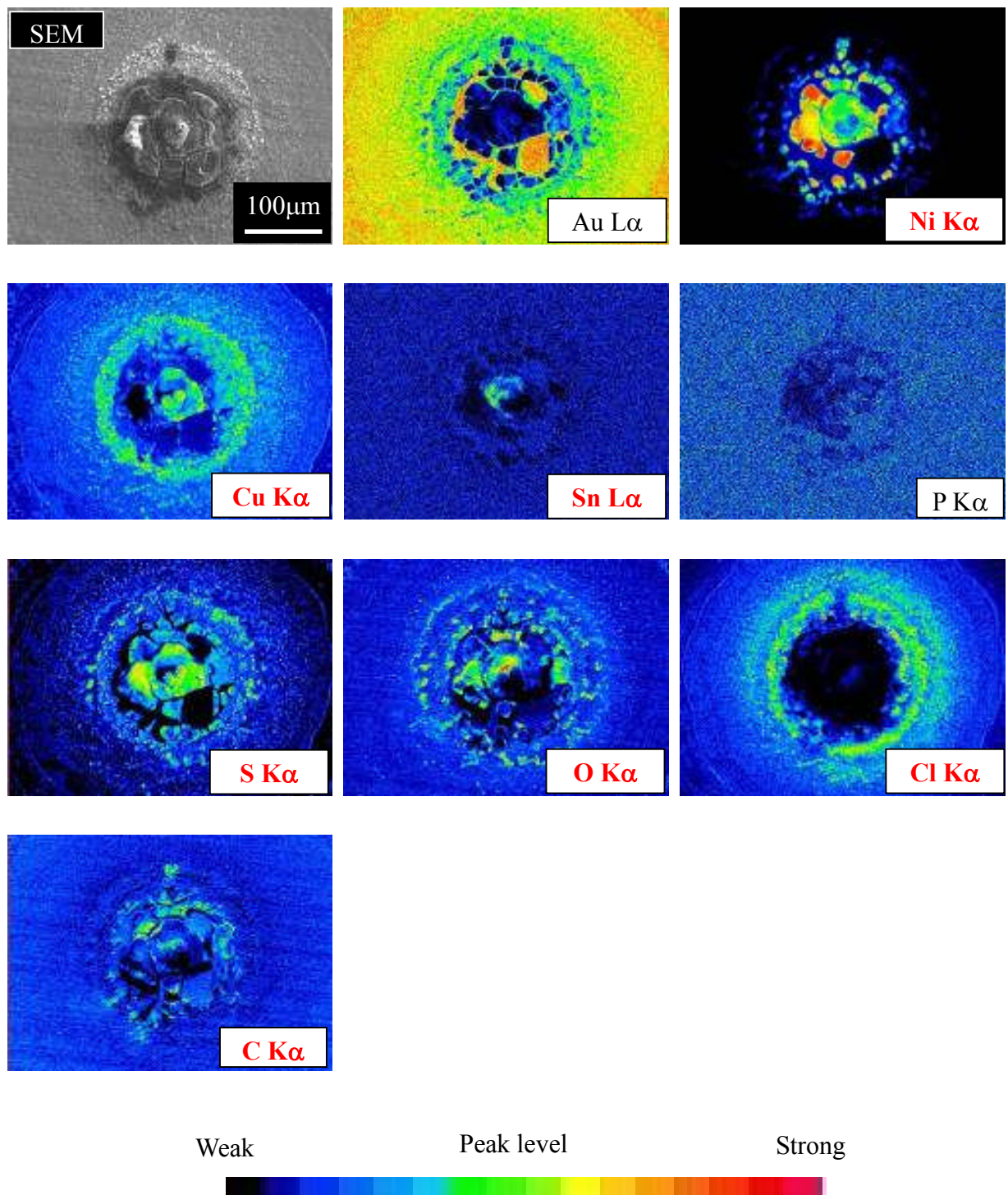


Fig.3-3-8 EPMA analysis results of corrosion for Ni plated undercoat.
 (Three mixed gas flow test: 30 hours)

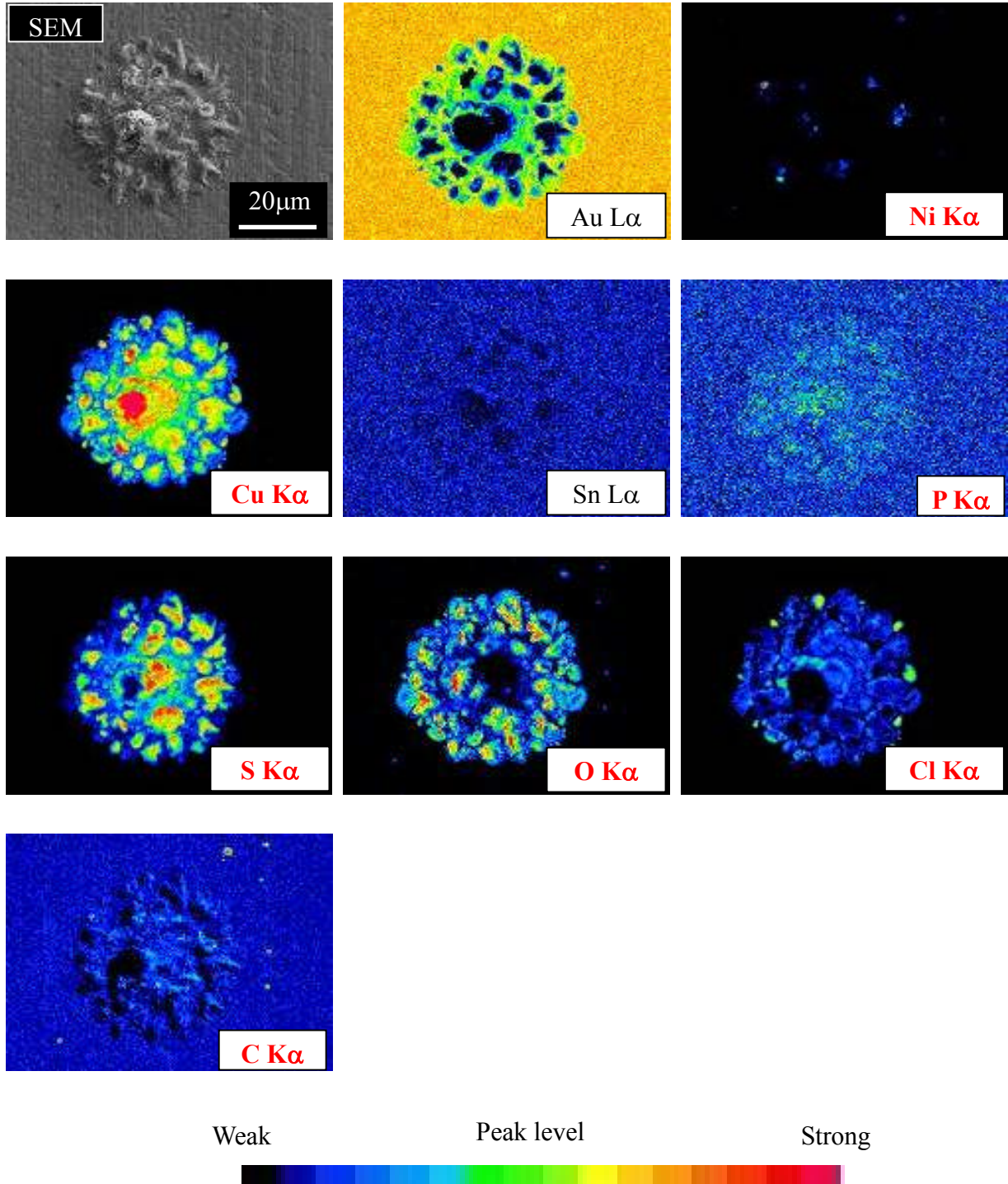


Fig.3-3-9 EPMA analysis results of corrosion for Ni-12.2wt%P plated undercoat.
 (Three mixed gas flow test: 30 hours)

第四章 腐食発現メカニズムに関する考察

4-1. 緒言

一般的に、めっき加工された金属の腐食現象は、めっき表面から下地めっき、あるいは素材まで到達しているピンホールと呼ばれる微細な孔が、起点となるものと考えられており、これが定説となっていることは、これまでに述べている。また、ピンホールの原理から言えば、少なくとも、耐食性試験前の試料にピンホールが存在しなければならない。しかしながら、本研究における系では、耐食性試験後に多数の腐食物が生成するにも関わらず、第三章で示した結果(図 3-2-9: FIB/SIM によるめっき断面観察結果)のように、耐食性試験前および試験後においてピンホールの存在は確認されていない。したがって、基本的にピンホールは存在しない(めっき前処理不足やめっき加工時の水素ガス滞留など、光学顕微鏡および SEM で観察可能な巨視的なピンホールは除く)ものと考え、ピンホールの概念とは異なる腐食のメカニズムが発現しているものと推察した。

本章では、第三章の結果と共に、以下に示す“めっき加工金属の拡散現象”、“Au-Cu 系金属間化合物の生成”および“3 種混合ガスの反応機構”を加え、これらを総合的に考察し、めっき表面および内部にピンホールが存在しない Au/Ni/Cu (素材) 系での腐食発現メカニズム(ピンホール説とは異なる)について述べる。

4-2. 腐食発現メカニズムの推定

4-2-1. めっき加工金属の拡散現象

第三章の結果(図 3-3-3 および図 3-3-7) から、耐食性試験前では、Cu は Au めっき表面、Ni は Au めっき内部に存在していることが明確になった。つまり、めっき加工直後において、Ni および Cu が Au めっき層内部まで拡散していることを示唆している。このめっき加工された金属の拡散は、Cu と Ni の結晶構造が同一 (fcc) であること、原子半径が近接 (Ni:1.24Å, Cu:1.28Å) していること、および金属の拡散係数を考慮した際、Au 中へは Ni より Cu が拡散し易い¹⁾ことなどに起因しているものと考えられ、現象的に広く知られている^{2),3)}が、その要因は明確になっていない。

一般的な金属の拡散現象は、相互拡散をともない高温で起こるものとされているが、本系では室温で確認されており、かつ相互拡散は確認されていないため、一般的な金属の拡散現象とは一致しない。ゆえに、めっき加工された金属の拡散現象については、最近(2007~2012年)の様々な研究報告⁴⁾⁻⁶⁾から考察し、以下に示す“超多量空孔生成”による“拡散促進効果”に起因するものと考えている。ただし、Ni および Cu の拡散状態や拡散形態(粒界拡散、粒内拡散、相互拡散および反応拡散など)の詳細な確認には、めっき界面を含めた TEM による構造解析が必要と考えており、今後の課題とする。

電解めっき加工された金属では、純粋な金属とは異なる挙動(Cuめっきの室温再結晶、Fe-Ni 合金めっきの磁性経時変化など)を示すことが多数知られており、金属の電析過程において水素(強制的に固溶)と空孔が同時に導入され、空孔-水素クラスターと言われる多量の欠陥構造が形成されることに起因するものと考えられている。その電解過程で固溶した水素は、めっき後には徐々に失われ、空孔内にトラップされた水素のみが残され、その濃度は原子比 (H/Metal) で

$10^{-4} \sim 10^{-3}$ 程度である。しかし、この値は水素を含まない純金属での空孔の熱平衡濃度よりも遥かに大きく（超多量空孔生成）、純金属などでは、高温高压下での実験と検討が必要であるが、電解めっき加工された金属は、それと同等レベルの水素が固溶することが確認されている。ゆえに、電解めっき加工された金属では、室温でも金属原子の拡散が容易に起こる状態（高速）であることが報告されている。

以上の考察から、本研究における系 (Au/Ni/Cu) で使用している素材は圧延加工された通常の純銅、リン青銅あるいは黄銅であるため、これらの空孔 - 水素クラスター濃度は低く、一方、下地の Ni めっきには多量の空孔が生成されているものと考えられる（比較的めっき効率の高い Ni めっきでも超多量空孔の形成が認められている）。よって、Cu 原子は、多量の空孔を含む Ni めっき層内へ容易に高速で拡散し、Ni は Cu 内には拡散し難いことが示唆されるため、相互拡散が起こらない（起こり難い）ことが推察される。同様に、Au めっきにおいても多量に空孔が生成されているものと推測できるため、Cu 原子は Au めっき層内も容易に拡散することが可能と考える（一般的に、Au めっきは Ni めっきより電流効率が劣るため、より多量の空孔が導入される可能性がある）。めっきに関する超多量空孔の生成と拡散促進効果は、最近の研究で明らかになりつつあり、めっき液に含まれる光沢剤や平滑剤などの添加剤、電流密度および共析金属などによっても異なるとの報告がある。そのため、本系のように二層めっき (Au/Ni) においては、より複雑な挙動を示すものと考えている。

したがって、本研究の系のような電解めっき加工された金属では、超多量空孔の生成により、室温においても金属原子の拡散が促進され、容易に拡散が起こる（高速）ものと考えられる。拡散の機構には、粒界拡散、粒内拡散、相互拡散および反応拡散などが知られているが、結晶粒界は転位（格子欠陥）の集合体とみなすことができるため、本系では粒界拡散が支配的な拡散の機構（一部、粒内拡散も存在³⁾）と考えている。

ゆえに、腐食メカニズムを考察する上では、上記のめっき金属の拡散現象を第一に考慮する必要がある。

4-2-2. Au-Cu 系金属間化合物の生成

図 4-1 は、純銅上に Ni および Au めっきを施した（各 2~3 μm ）耐食性試験前の試料（めっき加工後、室温で 168 時間放置）に対し、断面方向から EPMA により測定した特性 X 線像（元素マップ）である。なお、断面加工はクロスセクションポリッシャ（CP）にて実施した。図 4-1 のように、少なくとも拡散した Cu は、Au めっき層内に一様に分布していることが確認でき、Au/Ni 界面から Au めっき表面にかけて濃度勾配をもって分布していることも示唆される。したがって、この状態では Au めっき表面の全面に腐食物が生成（全面腐食）されるものと推測されるが、実際には腐食物が局所的に生成（局部腐食）されている。この要因については、次のように考えている。

Au めっき層内に拡散した Cu 原子の大部分は、平衡状態⁷⁾と標準生成自由エネルギー⁸⁾などの観点から化学的に安定な Au-Cu 系の金属間化合物 (AuCu および AuCu₃ など) を形成しているものと考えられる。実際に、文献にある標準生成エンタルピー (ΔH_f°) および標準エントロピー (S_f°) から AuCu および AuCu₃ の標準生成自由エネルギー (ΔG_f°) を求めると、それぞれ、-48.0 kJ/mol、-37.2 kJ/mol のように負となり、自発的に反応が進行する系であるため、これらの化合物は安定に存在していることが示唆される。その他、Au めっきの結晶粒界に存在する

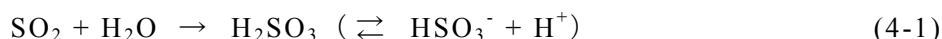
不純物⁹⁾や結晶粒径の不均一性による粒界径の差などの影響も推察され、これらが拡散の障壁となり、Au めっき表面および表面近傍まで拡散可能な金属 Cu 原子は、一部のみと推測している。また、Ni においては Au-Ni 系および Cu-Ni 系の安定な金属間化合物が存在しないため、金属 Ni として存在するものと考えているが、高速で拡散した Cu によって形成された Au-Cu 系金属間化合物の存在により、Ni の拡散は制限されるため Au めっき表面まで到達できず、Au めっき層内に留まるものと考えている。現在、組成比などを含めた Au-Cu 系金属間化合物の分析および解析は検討中であるが、図 4-2 のように、耐食性試験後の試料において、Au/Ni 界面付近に層状の Au-Cu 系金属間化合物の存在を確認している。なお、第三章第 3 節にて示した下地 Ni-P 合金めっきにおいても、めっき断面方向からの各元素 (Au, Ni, P, Cu) の特性 X 線像を取得しており、参考までに図 4-3 (めっき加工後、室温で 168 時間放置) に示す。通常の下地 Ni めっきと比較して、Au めっき層内に存在する Cu は少量であり、P は Ni-P 合金めっき層に均一に分布している。

以上の結果および考察から、めっき加工直後に Au めっき内部まで拡散した Cu 原子の大部分は、Au 原子と Au-Cu 系金属間化合物 (AuCu) を生成し、一部の Cu 原子が Au めっき表面まで拡散するため、局所的に腐食が現れたものと推察する。したがって、初期状態 (めっき加工直後) では、前節の拡散現象と共に、Au-Cu 系金属間化合物の存在も考慮する必要がある。その模式図を図 4-5 に示す。

4-2-3. 3 種混合ガスの反応および作用機構

腐食の進行は、その雰囲気中存在する水分および腐食性ガスによって引き起こされることは一般的に知られている。ここでは、耐食性試験として第三章で適用した 3 種混合ガス試験 (H₂S, SO₂, NO₂) における、その反応機構および作用機構について考察する。

試験槽内は相対湿度 70%RH の湿度環境下 (温度は 35°C) であるため、腐食性ガスが水分に溶解し、酸性の電解質溶液が生成することが考えられる。例えば SO₂-gas によって、式(4-1)および(4-2)のように亜硫酸イオン (HSO₃⁻) が生成し、次いで、式(4-3)のように水の溶存酸素と反応して硫酸イオン (SO₄²⁻) が生成することが推測される¹⁰⁾⁻¹²⁾。



H₂S-gas は水の共存下において、式(4-4)および式(4-5)の電離反応が起こるものと考えられるが、水分中に高濃度の硫酸イオンが既に生成されていた場合、このような酸性溶液中では、2 段目の電離反応 (式(4-5)) は、極めて進行し難い¹³⁾。ただし、式(4-4)の水流化物イオン (HS⁻) は、弱酸性溶液中では存在できるため、局所的に生成されているものと考えられる^{10),12)}。また、3 種混合ガス試験 5 時間 (腐食初期段階) における腐食物の分析結果 (図 3-1-8, 図 3-1-9 および図 3-1-10) では、Cu 硫化物の存在を確認しており、これは水硫化物イオンの存在を示唆¹⁴⁾している。つまり、試験開始直後においては、電解質溶液中の硫酸イオン濃度が低いため、水硫化物イオンが存

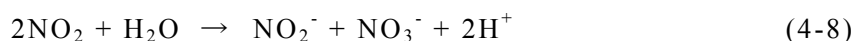
在可能な pH 状態であるものと推測される。しかし、試験時間に伴い、生成する硫酸イオンが増加するため、式(4-4)の進行は減少するものと考えられる。



NO_2 -gas は水に溶解して、式(4-6)に示す NO_2^- への還元反応が起こり、カソード反応にも寄与し、 H_2S -gas の共存下では、式(4-7)のような HS^- と亜硝酸ガス (HNO_2) の生成に関与するものと報告されている^{10),15)}。しかし、本研究のように SO_2 -gas による SO_4^{2-} の生成を考慮すると、前述に示したように、 NO_2^- も HS^- と同様、腐食初期のみに作用し、硫酸イオンの増加に伴い、その作用は徐々に衰退するものと推察できるため、式(4-7)の反応は、腐食の進行に伴い起こり難いものと考えられる。



また、 NO_2 -gas は水との反応により、式(4-8)に示すような亜硝酸イオン (NO_2^-) と硝酸イオン (NO_3^-) の生成も知られているが、 SO_2 -gas の共存下では、相対湿度に依存して腐食物生成物の組成が異なり、相対湿度 50%RH では硝酸塩系、70~90%RH では硫酸塩系の化合物が生成されることが報告されている¹⁶⁾。よって、本研究における耐食性試験環境の相対湿度は 70%RH であるため、式(4-8) を主とした反応も生じ難く、局所的な作用であることが示唆される。一般的に、 NO_2 -gas は水溶液中で SO_2 -gas と直接作用し、 SO_4^{2-} への酸化反応を促進するものと考えられている¹⁶⁾が、その機構は明確ではない¹²⁾。



したがって、亜硫酸イオンや硫酸イオンは、広い pH の範囲で熱力学的に安定である^{10),13)}ため、本試験環境では式(4-1)~式(4-3)の反応が支配的であり、式(4-4)、式(4-7)および式(4-8)などは、局所的に反応が進む(腐食の初期段階など)ことが示唆される。

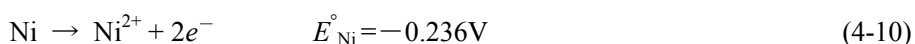
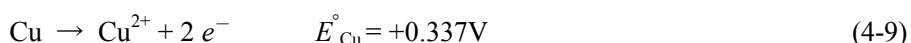
図 4-4 には、3 種混合ガス試験の雰囲気とした試験槽内に、超純水(導電率 0.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下)を満たした容器を投入し、168 時間後にイオンクロマトグラフィ(DIONEX 製: ICS-2100)にて超純水中に含まれる陰イオンを分析した結果(pH=2.2~2.6 の酸性水溶液であった)である。分析条件は表 4-1 に示す。なお、本分析は陰イオンの存在比を確認する目的で実施した。図 4-4 の結果から高濃度の硫酸イオンの存在が確認され、実際に式(4-1)~式(4-3)の反応が起こっていることが示唆される。また、硫酸イオンの 2/3 程度の強度ではあるが、硝酸イオンの存在が認められており、式(4-8)の反応も示唆される。なお、亜硝酸イオンの分析も試みたが検出されていないため、その不安定さから全てが硝酸イオンに酸化されたものと推察する。また、6.8 min. に存在する低強度ピークは塩化物イオンに相当すると推測されるため、試験槽内には不純物レベルの塩化

物イオンが含まれている可能性を示唆しており、腐食物に含まれる塩素系化合物の由来となるものと考えている。

以上の結果から、腐食性ガスは水分に溶解し、熱力学的に安定な硫酸イオンが主に生成（電解質溶液）され、第二段階として、これが、図 4-5 に示した Au めっき表面に付着するものと考えられる。その模式図を図 4-6 に示す。したがって、第三章に示したように、最終的に生成する腐食物は硫酸イオンを含む化合物として存在することとなる。

4-2-4. 局部電池機構による金属の溶出現象

図 4-6 の状態から第三段階に達すると、電解質溶液の存在により、Au めっき表面の結晶粒界に局所的に存在する一部の Cu 原子が局部電池機構で酸化されて溶解することが考えられる。この溶解現象は、金属の標準電極電位 (E°) から電気化学的に考察できる。それぞれ、以下に挙げる金属の酸化反応における標準電極電位 (vs.SHE) ¹⁷⁾ を考える。ただし、これらは一般的な反応例であり、 Cu^+ や Au^{3+} などの反応も存在する。



したがって、電解質溶液の存在下では、式(4-9)および式(4-11)に相当する電位差が生じ、これが駆動力となり、電気化学的に卑な Cu が溶出 (Au はカソードとして働く) する。模式図を図 4-7 に示す。第四段階として、溶出した Cu は電解質溶液および試験槽雰囲気中に含まれる硫酸イオン、水酸化物イオンや水硫化物イオンなどと反応し、図 4-8 に示すような $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ および硫化物 (CuS) などの Cu を主成分とする難溶性の腐食物が局所的に生成される。ゆえに、腐食の初期状態における腐食物は、第三章の図 3-1-8, 図 3-1-9 および図 3-1-10 に示した Cu を主成分とする化合物が生成されるものと考えている。

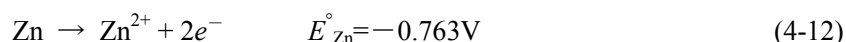
第五段階では、Cu 系腐食物の生成・成長と共に、Au めっき結晶粒界が膨張し、Cu の拡散を阻害する要因となる Au-Cu 系金属間化合物や不純物などの影響などが低減される。したがって、その周辺に存在する Cu の拡散が促進され、腐食中心部の周辺に Cu 系腐食物が生成され (図 4-9)、これがシミ状の腐食物に相当するものと推察する。ゆえに、腐食の進行に伴い、腐食中心部の周辺を含めた範囲で拡散が容易となるため、シミ状の腐食物は徐々にその範囲を拡大するものと考えている。

さらに Cu の溶出および腐食が進行した第六段階では、第五段階と同様な要因により、図 4-10 のように、Au めっき層内に存在していた Ni 原子の拡散が促進され、Ni 原子は拡散が容易な腐食中心部に集中する。したがって、第七段階として腐食中心部では、式(4-10)より電気化学的にその影響を強く受ける Ni の優先的な酸化・溶解 (図 4-11) が進行し、Ni を主成分とする $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ などの腐食物の生成 ^{16),18)} が開始される (第八段階: 図 4-12) ため、結果的に腐食中心部には Ni を主成分とする腐食物が生成される。次いで最終段階では、溶解した金属 (Ni) を供給するため、連続的に Ni 原子が Au めっき層内部に拡散し、結果的に第三章の図 3-2-8 や図

3-3-6 に示すような Ni めっき層に空隙（カーケンダルボイド）が形成されたものと推測した（図 4-13）。

以上は、比較的、初期段階での腐食メカニズムと考えている。さらに腐食が進行した際には、腐食物の体積がさらに膨張し、Au めっき層にクラックが形成（Au は不溶）され、素材まで達する孔となる（孔食）。また、腐食初期の段階では局所的に腐食物が現れ、試験時間の経過に伴い、その点数は増大し、最終的には全面腐食の状態となることが推察される。参考までに、Zn を含む黄銅材での挙動についても以下、簡潔に述べる。

第三章第 1 節の結果から、素材として Zn を含む黄銅材を使用した場合、最も耐食性が劣る結果が得られ、生成した腐食物は、硫酸イオンを含む Ni および Zn の化合物であることが判明している。実際に、黄銅材に対して、第三章の図 3-3-7 と同様な EPMA によるラインプロファイルを測定した。その結果を図 4-14（めっき加工後、室温で 168 時間放置）に示すが、多量の Zn が Au めっき層内に存在（おそらく Au めっき表面にも存在）していることが認められる。この現象は、Cu よりも Zn の拡散が高速で起こることを示唆している。また、図 4-15 には、黄銅材において発生した腐食物の断面 SIM 像を示す。素材の一部が完全に溶出しており、脱亜鉛現象として捉えることができる。周知の通り、Zn の標準電極電位 (vs. SHE) は式(4-12)で示されるが、Ni より卑であるため、Au や Cu との電位差が大きくなり、優先的に溶出することが考えられる。したがって、黄銅材の場合には、それに含まれる Zn が Cu より拡散速度が速く、かつ、電気化学的に卑であるため、耐食性が劣るものと考えられる。



4-3. 結論

本章では、第三章の結果と共に、めっきの拡散現象および腐食性ガスの反応機構から Au/Ni/Cu 系での腐食メカニズムを推定した。以下に、その結果および考察を簡潔に記す。

- (1) めっき加工された金属は、超多量空孔の生成により、素材に含まれる原子（Cu や Zn）は高速で Ni および Au めっき層内を容易に拡散する。また、拡散した Cu 原子の大部分は、Au-Cu 系の金属間化合物として存在するものと推定した。
- (2) 混合された腐食性ガスが水分に溶解した際、様々な反応機構が考えられるが、熱力学的に安定な硫酸イオンが支配的に存在しているものと考え、イオンクロマトグラフィによりその存在が認められた。
- (3) 光学顕微鏡および SEM などで観察される明らかなピンホールが存在しない系におけるめっきの腐食発現メカニズムは、以下に示すような金属の拡散現象と局部電池機構によるものと考えられる。

Au めっき層内に Cu 原子が高速で拡散する現象（粒界拡散と推定）から始まり、Au めっき表面まで到達した局所的に存在する一部の Cu 原子が電解質共存下で酸化・溶解され、次いで Cu

の腐食の進行に伴い Au めっき層内部に存在する Ni の拡散が促進し、Ni の腐食が優先的に起こる過程（局部電池機構）が連続的に起こることで腐食物が発生する粒界腐食の一種であることを提案する。

4-4. 参考文献

- 1) 日本金属学会編，“精錬に関する基礎物性と熱力学的数値”，金属データブック，丸善，版2，pp.108-111, 1991
- 2) 森内裕之，田所義浩，佐藤正秀，古澤毅，鈴木昇：“外部応力ウィスカ抑制方法の検討”，*Material Technology*, Vol.26, No.6, pp317-322, 2008
- 3) 森内裕之，“Sn系めっきからのウィスカ発生とその抑制方法に関する研究”，宇都宮大学大学院工学研究科博士学位論文，宇都宮大学，pp.65-137
- 4) 深井有，廣井俊顕，向坊長嗣，清水康夫：“ニッケル-鉄合金めっき膜における水素誘起超多量空孔の生成”，日本金属学会誌，Vol.71, No.4, pp.388-394, 2007
- 5) 深井有，“水素による超多量空孔生成がもたらすもの(II)”，*まてりあ*, Vol.50, No.12, pp.521-528, 2011
- 6) 福室直樹，八重真治，松田均，深井有：“めっき膜中の水素の挙動”，*表面技術*，Vol.63, No.4, pp.222-226, 2012
- 7) ASM International: “BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS”, *The Materials Information Society*, Vol.1, pp358-362 (1990)
- 8) 日本工業技術振興協会，フジ・テクノシステム共編，“物性値と熱力学データ”，*レアメタル事典*，初版，pp.192-213, 1991
- 9) H. Leidheiser, Jr., A.Vertes, M. L. Varsanyi and I. Czako-Nagy: “The Chemical State of Cobalt in Cobalt-Hardened Gold Electrodeposits”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.126, No.3, pp391-394, 1979
- 10) 石川雄一：“電子材料としての銀の腐食挙動と硫黄ガスによる腐食の特徴”，*腐食防食協会，腐食センターニュース*, No.045, pp.6-9, 2008
- 11) S. Zakipour, J. Tidblad, C. Leygraf: “Atmospheric Corrosion Effects of SO₂, NO₂ and O₃”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.144, No.10, pp.3513-3517, 1997
- 12) 腐食防食協会編，“第VI編 腐食試験方法”，*腐食・防食ハンドブック*，丸善，初版，pp.602-607, 2000
- 13) 竹野直人：“Eh-pH図アトラス 熱力学データベースの相互比較”，*産業技術総合研究所，地質調査総合センター研究資料集*, No.419, pp.222-223, 2005
- 14) 石川雄一：“電子材料としての銀の腐食挙動と硫黄ガスによる腐食の特徴”，*腐食防食協会，腐食センターニュース*, No.044, pp.7-10, 2007
- 15) J.-E. Sevansson, L.-G. Johansson: “The Synergistic Effect of Hydrogen Sulfide and Nitrogen Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zinc”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.143, No.1, pp.51-58, 1996
- 16) L.Mariaca, D.de la Fuente, S.Feliu Jr., J.Simancas, J.A.González, M.Morcillo: “Interaction of copper and NO₂: Effect of joint presence of SO₂, relative humidity and temperature”, *Journal of Physical Chemistry of Solids*, Vol.69, No.4, pp.895-904, 2008

17) 電気化学協会編, “3 電気化学の物性値”, 電気化学便覧, 丸善, 第4版, pp.71-74, 1985

18) I. Odnevall and C.leygraf: “The Atmospheric Corrosion of Nickel in a Rural Atmosphere”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.144, No.10, pp3518-3525, 1997

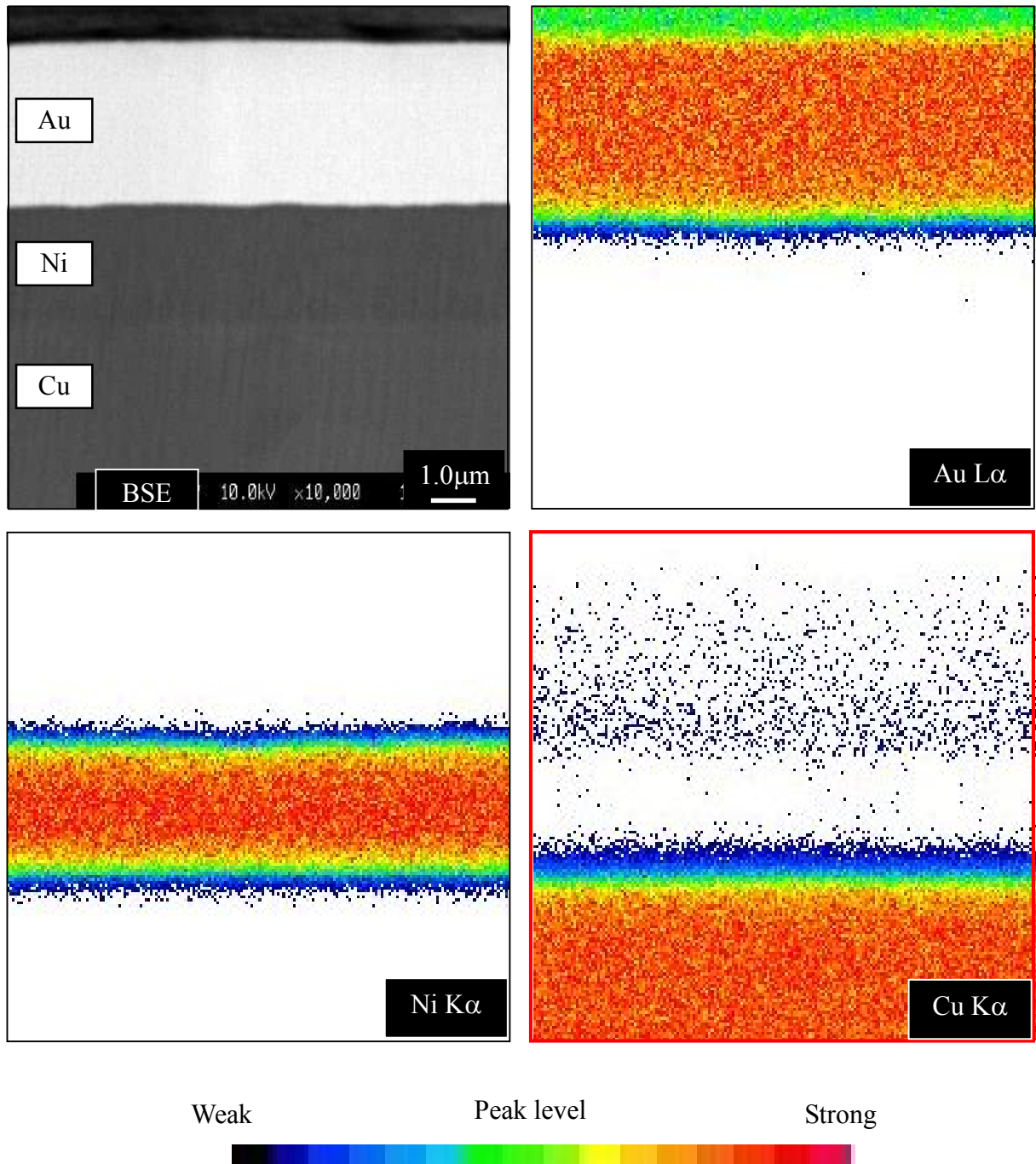


Fig.4-1 Cross-section element-map images of Ni plated undercoat samples by EPMA analysis. (The analysis samples were allowed to stand for 168 hours after plating process at room temperature.)

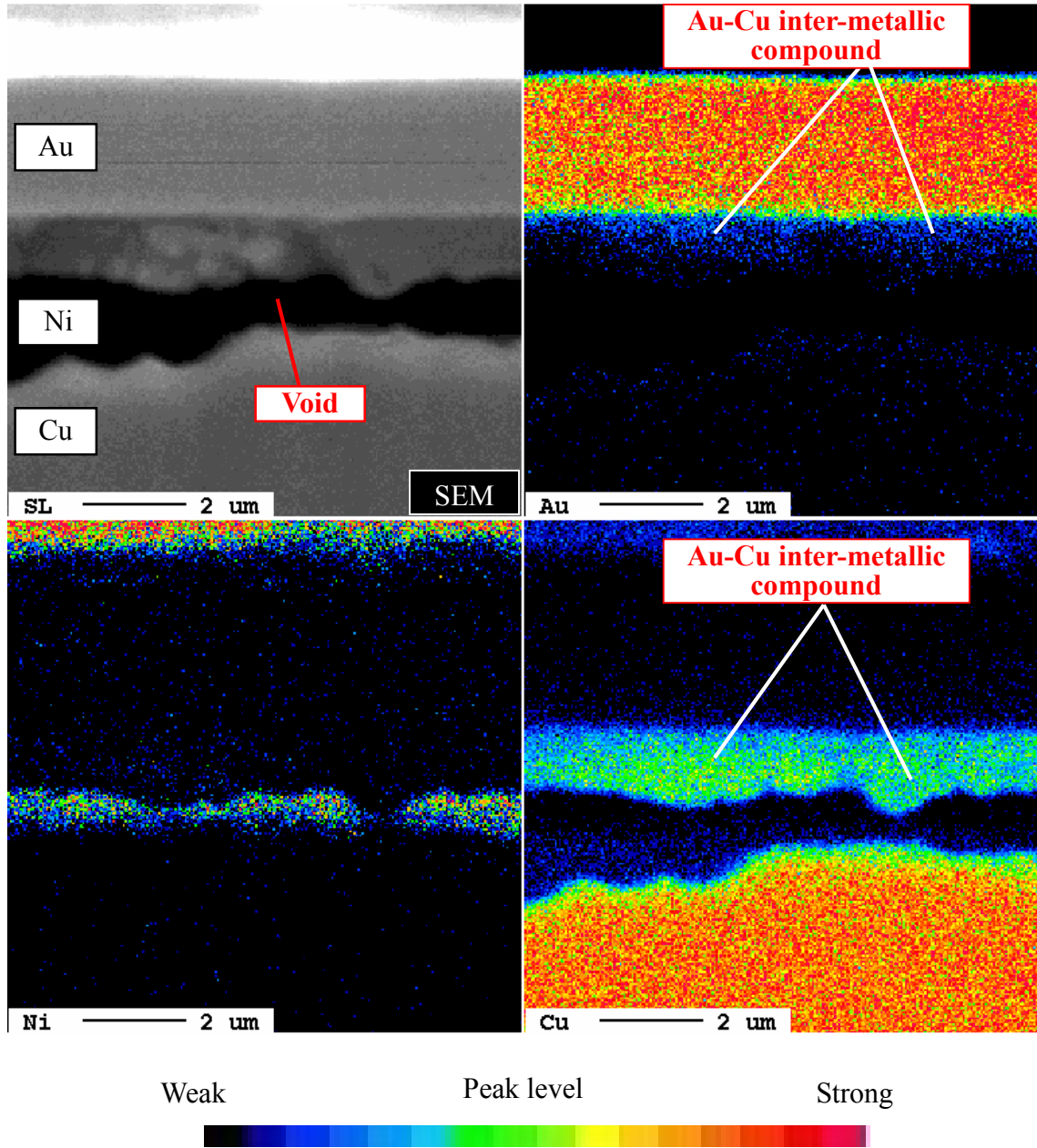


Fig.4-2 Cross-section element-map images of Ni plated undercoat samples for after corrosion test by EPMA analysis. (Three mixed flow gas corrosion test time were 30 hours.)

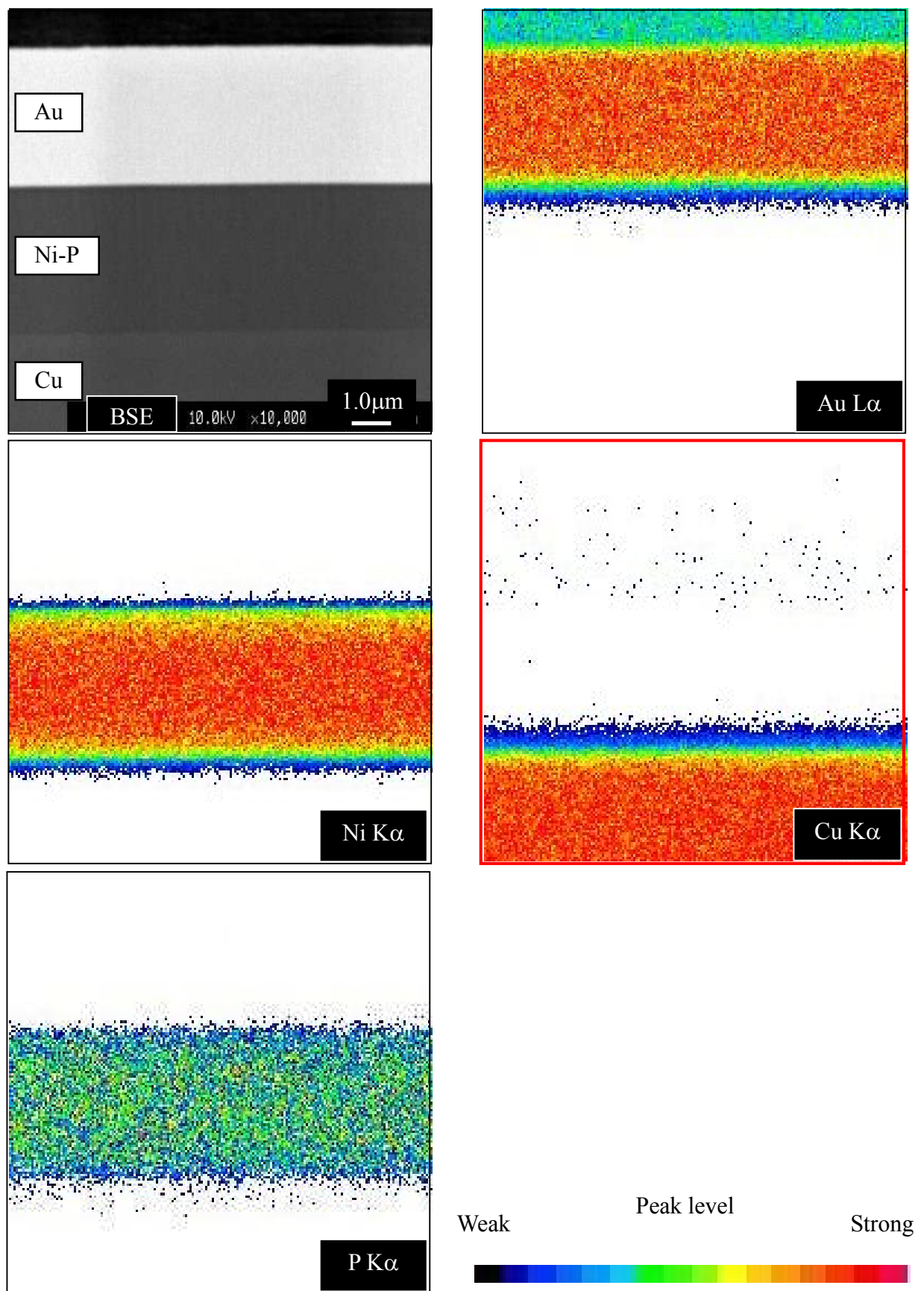


Fig.4-3 Cross-section element-map images of Ni-12wt%P plated undercoat samples by EPMA analysis. (The analysis samples were allowed to stand for 168 hours after plating process at room temperature.)

Table 4-1 Measurement conditions of ion-chromatography.(DIONEX: ICS-2100)

Items	Analysis conditions
Separation column	Ion Pac AS-19 (Used to anion)
Guard column	Ion Pac AG-19
Eluent	KOH (Used to eluent generator)
Flowing fluid velocity	1.0 ml/min
Gradient	20 mM (0~20min.) 50 mM (20~30min.)
Suppressor	ASRS (External mode, current value 124 mA)
Detector	Conductance detector
Sample infusion volume	25 μ L
Column temperature	30 degree

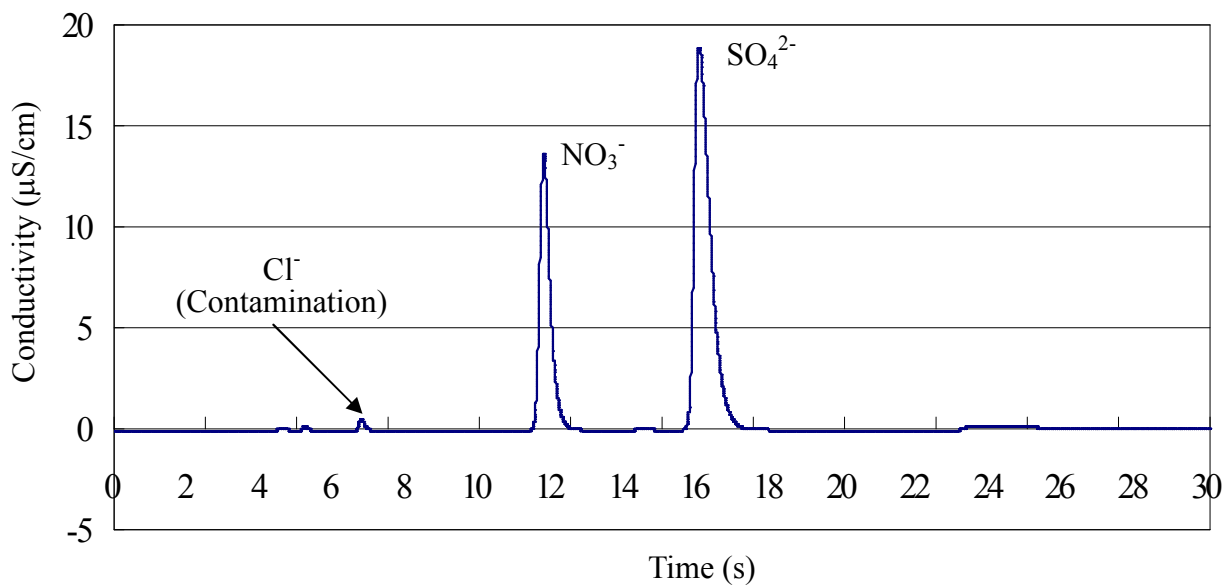


Fig.4-4 Ion-chromatography analysis results of the ion generated by three mixed gas flow corrosion test.

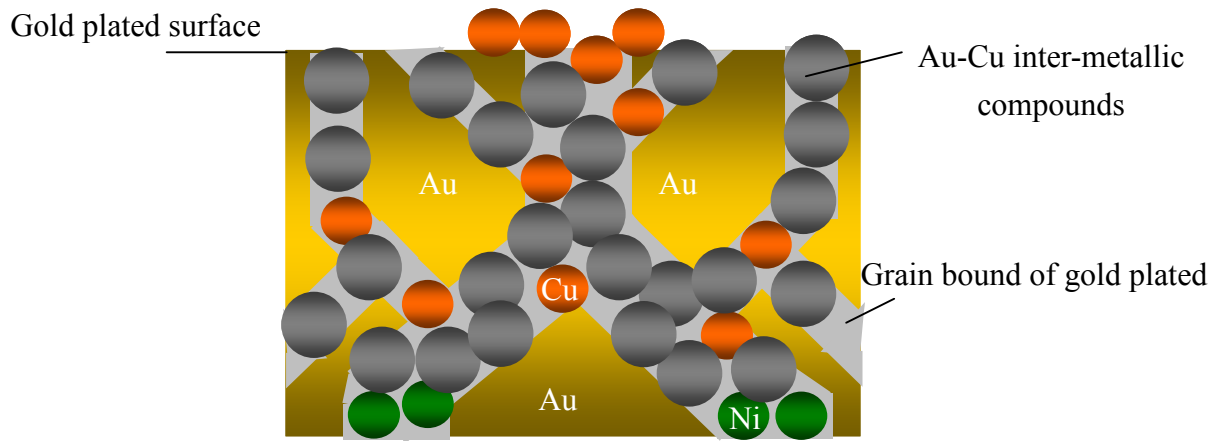


Fig.4-5 Grain boundary diffusion of Cu atoms, and formation of Au-Cu inter-metallic compound. (1st-stage of corrosion)

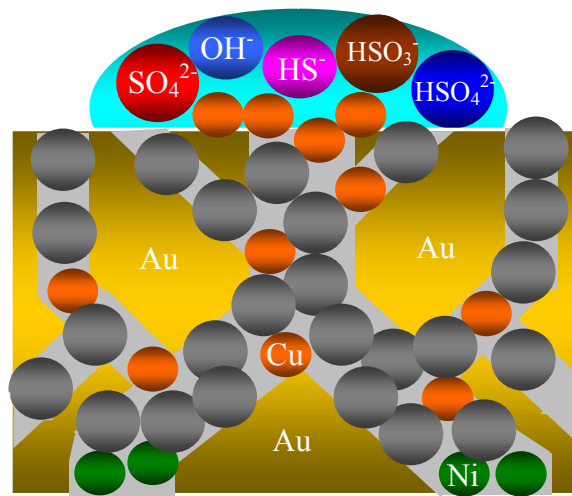


Fig.4-6 Formation and deposition of electrolyte solution. (2nd-stage of corrosion)

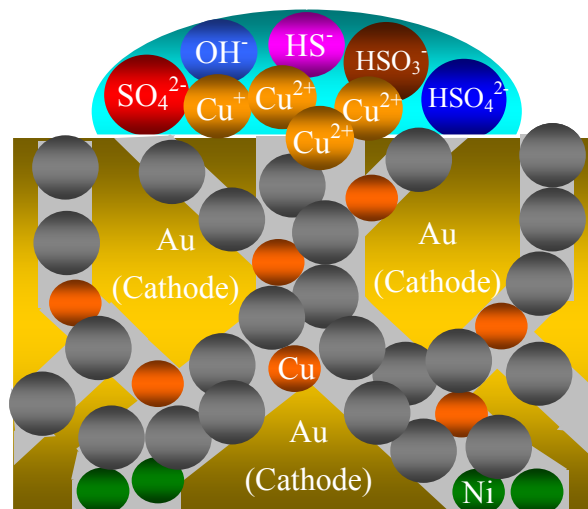


Fig.4-7 Dissolution of copper by formation of local-action cell. (3rd-stage of corrosion)

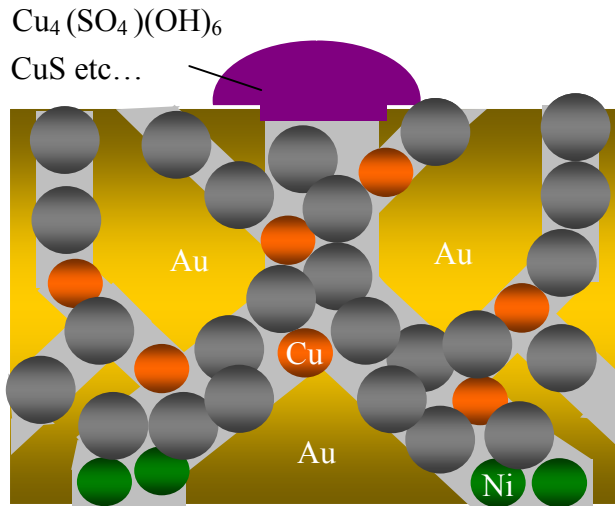


Fig.4-8 Occurrence of Cu-system corrosion.
(4th-stage of corrosion)

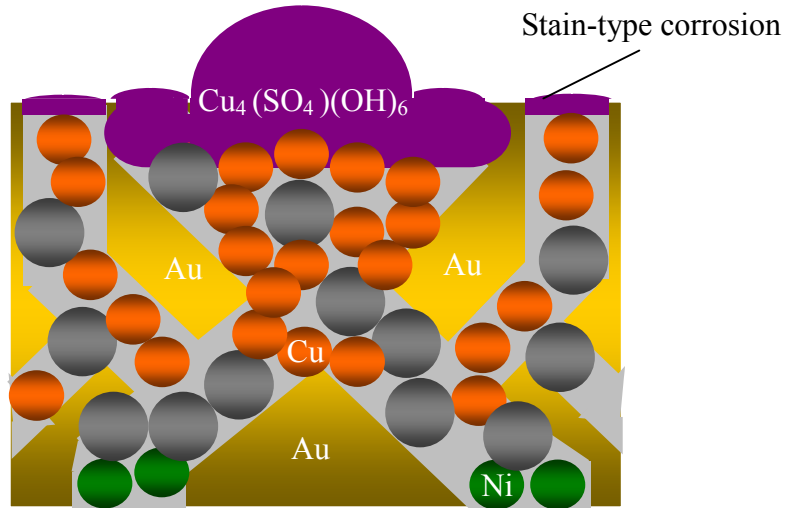


Fig.4-9 Expansion of the grain boundaries due to growth of Cu-system corrosion product.
(5th-stage of corrosion)

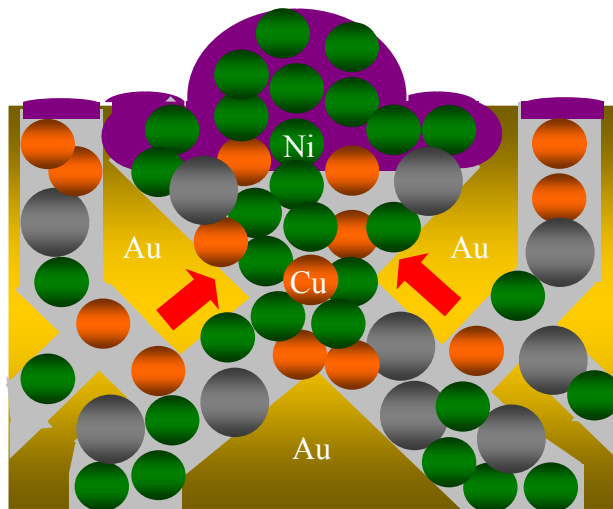


Fig.4-10 Accelerate the Ni atoms diffusion.
(6th-stage of corrosion)

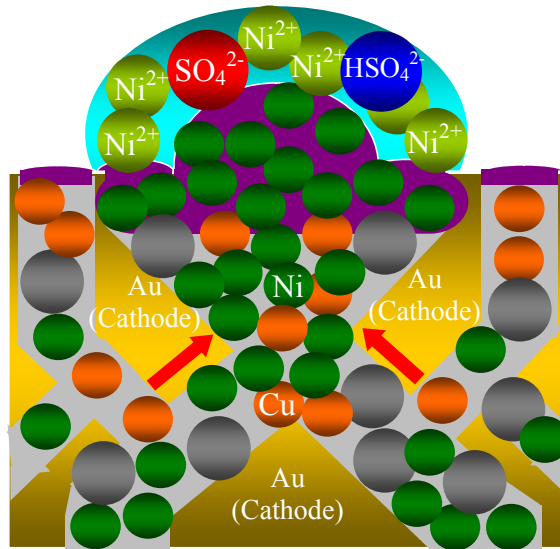


Fig.4-11 Dissolution of nickel by formation of local-action cell.
(7th-stage of corrosion)

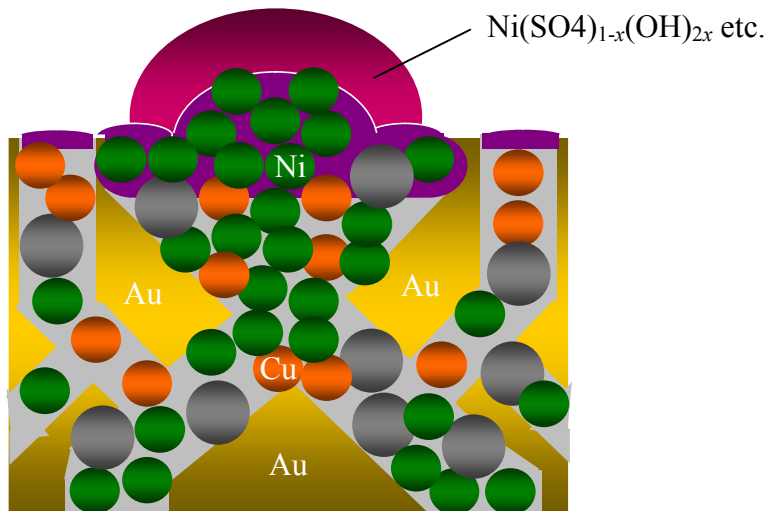


Fig.4-12 Occurrence of Ni-system corrosion.
(8th-stage of corrosion)

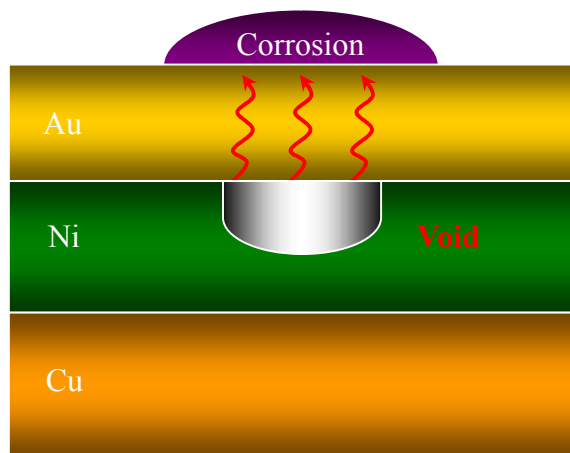


Fig.4-13 Formation of void.
(Final-stage of corrosion)

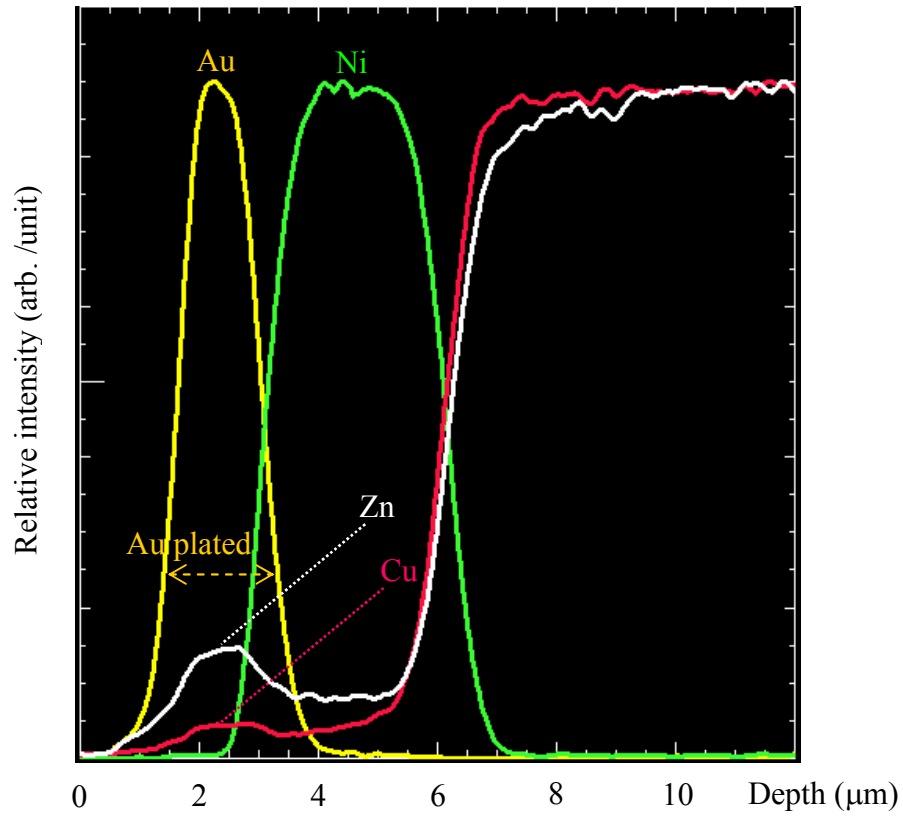


Fig.4-14 Cross-section line-profile analysis of Au and Ni plated undercoat on brass samples by EPMA. (The analysis samples were allowed to stand for 168 hours after plating process at room temperature.)

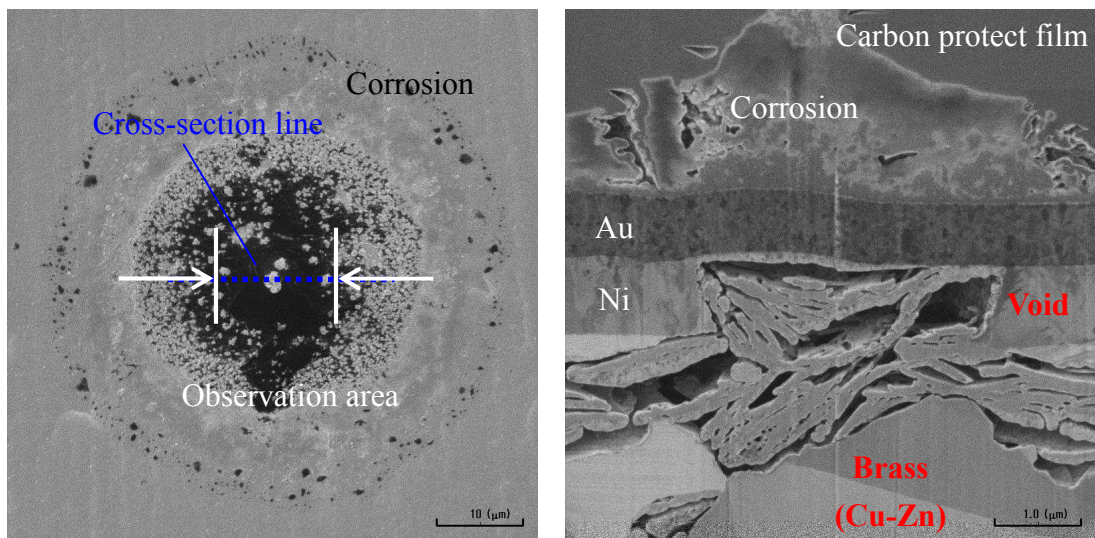


Fig.4-15 Cross-section FIB/SIM images of corrosion for Au and Ni plated on brass samples.

第五章 4種混合ガス試験における腐食発現メカニズムと対策

第五章 第1節 4種混合ガス試験における耐食性と腐食発現メカニズム

5-1-1. 緒言

第三章および第四章では、耐食性試験として3種混合ガス試験を実施した際におけるAu/Ni/Cu系あるいは、Au/Ni-P/Cu系の腐食の挙動に関して検討・考察した。しかし、近年では、電子部品の小型化（狭ピッチ，低背化）に伴い、さらに、高い耐食性を要求される傾向にあり、より厳しい耐食性試験である“4種混合ガス試験”を適用する電気電子メーカが急増している。4種混合ガス試験は、EIA規格¹⁾として存在しており、これまで述べてきた3種類のガス（H₂S, SO₂ およびNO₂）に、Cl₂を混合させる方法である。いずれも低濃度（ppb オーダー：詳細な条件は次節参照）ではあるが、Cl₂の存在により腐食が促進されることが推察される。また、第二章および第三章の検討は試験片を使用しての内容であるが、特に4種混合ガス試験が適用されるコネクタは、ハードディスク、フラッシュメモリやメモリモジュールなどであり、コンピュータ系の重要な役割を担っている。その中で、S-ATA（Serial Advanced Technology Attachment）と呼ばれるコネクタは、PCにハードディスクを接続するためのインタフェースとして採用され、試験および評価方法も含め規格化²⁾されている。例えば、耐食性試験前のコネクタの挿抜回数、耐食性試験時間、ガス濃度、接触抵抗値などである。したがって、試験片とは状態が異なるため、コネクタでの耐食性試験評価が必要となる。

本章および本節では、実際のS-ATAコネクタを用い、その試験規格に準拠した方法にて耐食性試験を実施し、4種混合ガス試験での腐食の挙動を検討した結果を報告する。

5-1-2. 実験方法

5-1-2-1. 試料調製（コネクタ作製）と条件

評価対象となるコネクタには、図5-1-1に示す既存のS-ATAコネクタ（図5-1-1(a)プラグコネクタ側）を使用し、図5-1-1(b)には、その相手方となるレセプタクルコネクタ（評価対象外）を示す。素材にはC2680黄銅材を用い、これをプレス加工にてフォーミングした後、図5-1-2に示す連続めっき加工装置にて、めっき前処理としてアルカリ陰極電解脱脂および酸洗浄を実施し、電気めっきによりNiめっき（ワット浴）を約2.0 μm形成し、最表面にAuめっき（Co含有の硬質Auめっき：シアン化浴）を約0.8 μm施した試料を作製した。また、実際の製品には実施している水溶性防錆処理剤を塗布した。めっき厚さはエスアイアイ・ナノテクノロジー製SFT-3200蛍光X線膜厚計にて確認した。防錆処理後はイオン交換水（導電率1~10 μS/cm）で表面洗浄を行い、これを乾燥して、ハウジングに圧入（組立）し、図5-1-1に示すコネクタとした。なお、ピーカワークではあるが、第三章第3節で高い耐食性を示した下地Ni-Pめっきも作製した。Ni-P合金めっきは、第三章第3節と同様、上村工業より市販されているセテナイトASN2（硫酸浴）を用い、めっき浴中のNiイオン濃度（12.5 g/l）、亜リン酸濃度を200 ml/l、陰極電流密度（10 A/dm²）を一定とし、P共析量が約12wt%となる皮膜（EPMAにて確認）を得た。

表5-1-1にめっき工程を示し、Niめっき液、Ni-P合金めっき液およびAuめっき液の浴組成および条件の詳細をそれぞれ、表5-1-2、表5-1-3および表5-1-4に示す。

5-1-2-2. はんだ付け工程

製品となったコネクタの大部分は、ICチップやコンデンサと共に基板に搭載させるため、第一章の図 1-5 に示したリフロープロファイルにより、はんだ付け（実装）工程を経る。したがって、本研究においも対象となるコネクタを耐食性試験前に図 5-1-3 に示すリフロープロファイル（Peak max. 255°C）にて実装を行なった。

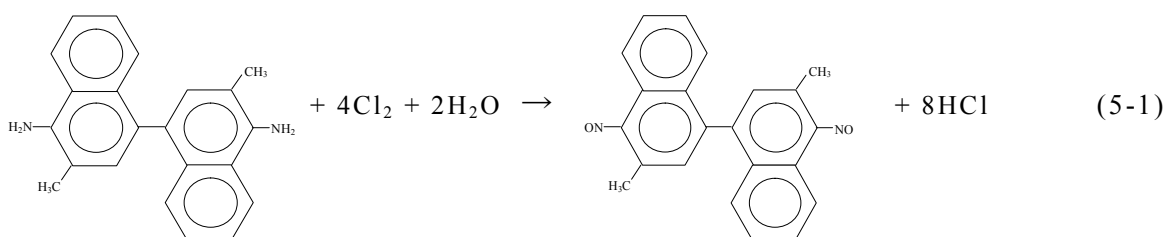
5-1-2-3. 耐食性試験方法

耐食性の加速試験には、これまでとは異なる S-ATA 規格（手順）と EIA 規格（Class IIA のガス種および濃度）に準拠した 4 種混合ガス試験を適用した。本試験の雰囲気、腐食性ガス種およびガス濃度を以下に記す。

温湿度：30°C/75%RH

ガス種および濃度：H₂S：SO₂：NO₂：Cl₂ = 10 ppb：100 ppb：200ppb：10ppb

混合ガス試験機には、ファクトケイ製 KS gas corrosion tester (KG120S3) を使用し、各ガスを一定流量で試験槽内へ導入する方式をとっている。（混合ガス試験機の外観写真は第三章の図 3-1-1 参照）また、設定する各ガス濃度は、北川式検知管により確認したが、Cl₂-gas の検出には、以下に示す 3,3'-ジメチルナフチジンとの反応（ニトロソ化合物の生成）を利用している。



5-1-2-4 評価方法

耐食性試験および評価工程を表 5-1-5（評価コネクタ数は 5 コネクタ）に示す。実装後のコネクタに対し、相手方となるレセプタクルコネクタを挿入し、耐食性試験前の接触抵抗値を図 5-1-4 に示すミリオームメータ（HIOKI 製: 3560 AC mΩ HiTESTER）にて測定（直流四端子法にて測定）する。なお、コネクタにおける接触抵抗値の増減は、コネクタ端子同士の接触圧力（接触力と云い、N や g 重で表す場合が多い）に依存する。コネクタの形状や端子のめっき仕様にもよるが、1 端子あたり 30～100g 重程度であり、Au めっき同士の接触であれば、10g 重程度においても安定した電氣的接触が得られる。しかし、腐食物や酸化皮膜、水膜など強固な厚い絶縁性皮膜が Au めっき表面に存在する場合には、電氣的に絶縁状態となる（Ni めっきでは 500g 重以上を要する）。また、実際は、接触力を接触面積で割った接触圧力としての表記が妥当であるが、コネクタ端子の接触は点接触を理想（接触力を分散させないため）としているため、便宜上、接触力（g 重）として表現した。本評価に用いた S-ATA コネクタの接触力は、1 端子あたり 40～50g 重である。コネクタの接触理論および技術についての詳細は、参考文献³⁾を参照することとする。

次いで、コネクタの挿入および抜去を 50 回行い（挿抜耐久試験）、同様に接触抵抗を測定する。

その後、未嵌合状態で所定の雰囲気および濃度に設定されたガス試験槽に 168 時間投入し、試験後の接触抵抗を測定する。さらに、レセプタクルコネクタを嵌合した状態で、168 時間、ガス試験槽に投入し、試験後の接触抵抗を測定する。その後、3 回の挿抜試験を実施し、再度、接触抵抗を測定する。この一連の評価が、S-ATA 規格の耐食性試験方法であり、接触抵抗値は、全端子および全コネクタにて試験前で 30mΩ以下、試験後で 45mΩ以下でなければならない。

上記評価が完了したコネクタに対し、電子線マイクロアナライザー EPMA（日本電子製: JXA-8100）により、生成した腐食物のキャラクタリゼーションを実施した。また、イオンクロマトグラフィ(DIONEX 製: ICS-2100)にて 4 種混合ガス試験で生成される陰イオンを分析した。

5-1-3. 結果および考察

5-1-3-1. 耐食性試験結果

図 5-1-5 に下地 Ni めっきにおける 4 種混合ガス試験後の外観写真の一例を示す。全体的に著しく腐食が進行しており、接触抵抗値は規格を満足しないことが推察される。本コネクタにおける接触抵抗値を図 5-1-6 に示す。試験前(初期および挿抜 50 回後)の接触抵抗値は規格(30mΩ以下)を満足するが、未嵌合 168 時間後では、既に規格オーバーとなる接触抵抗値を示している端子が多数存在する。したがって、防錆処理剤を塗布した Au(0.8μm)/Ni(2.0μm)/Brass のめっき仕様では、S-ATA 規格の 4 種混合ガス試験を満足しないことが明確になった。

図 5-1-7 には、下地 Ni-P めっきにおける 4 種混合ガス試験後の外観写真の一例を示す。第三章第 3 節で示したように、下地 Ni-P 合金めっきは、素材に含まれる Cu や Zn の Au めっき層内および Au めっき表面までの拡散(粒界拡散)を抑制する効果が高いため、高い耐食性を有するが、図 5-1-6 の結果から明らかなように、図 5-1-5 の下地 Ni めっきと同様、多数の腐食物が認められ、著しく腐食が進行していることが判る。また、本コネクタの接触抵抗測定結果を図 5-1-8 に示す。下地 Ni めっきと同様、試験後では接触抵抗値が規格値以上となり、防錆処理膜を形成させた Au(0.8μm)/Ni-P(2.0μm)/Brass のめっき仕様においても S-ATA 規格を満足しないことが明確となった。

以上の結果から、S-ATA の 4 種混合ガス試験規格では、素材からの Cu や Zn の拡散以外の主要因があるものと推察する。ゆえに、この規格を満足させるためには、第四章で述べた腐食メカニズムとは異なる因子が駆動力となっているものと考え、そのメカニズムを推定・解明する必要がある。

5-1-3-2. EPMA による腐食物のキャラクタリゼーション

図 5-1-9 には、下地 Ni めっきにおいて発生した腐食物 3 点の SEM 像を示す。図 5-1-9(a)は腐食物の径(シミ状腐食物を含む)が約 50μm 程度であり、図 5-1-9(b)は約 100μm、図 5-1-9(c)は約 200μm である。図 5-1-9(a)は、図 5-1-9(b)および図 5-1-9(c)と比較して、生成した腐食物の形状および形態が異なるため、それぞれの腐食物は、主成分が異なることを示唆している。

図 5-1-10 には、図 5-1-9(a)の腐食物に対する EPMA による特性 X 線像を示す。この結果と第三章で挙げた化合物の標準生成自由エネルギー(表 3-1-4)から考察すると、腐食物は、主に硫酸イオンを含む Zn 化合物 ($Zn(SO_4)_{1-x}(OH)_{2x}$) と塩化物イオンを含む Cu 化合物 ($Cu_2Cl(OH)_3$) で構成されているものと考えられる。あるいは、Zn と Cu が格子サイト間で混在した $(Zn, Cu)(SO_4)(OH)_6$ ³⁾ や塩化物イオンを含む Zn 化合物 ($Zn_3Cl(OH)_8$ など)⁵⁾ としても存在している可

能性が考えられる。Ni 化合物の存在は認められないため、素材の黄銅に含まれる Zn および Cu が優先的に腐食したものと推察される。つまり、第四章の図 4-13 に示した Au めっき層中への Zn の拡散状態の結果と一致する。図 5-1-11 には、図 5-1-9(b) の腐食物に対する EPMA による特性 X 線像を示す。図 5-1-9(a)の結果から腐食が進行した系では、硫酸イオンを含む Zn 化合物および塩化物イオンを含む Cu 化合物の存在は確認できるが、後者の強度は減少し、腐食物中心に対して円周上に認められる（シミ状腐食）。一方、腐食中心には塩化物イオンを含む Ni 化合物の存在が認められ、難溶性であることを考慮すると、 $\text{NiCl}_x(\text{OH})_{2-x}$ のような水酸化物⁹⁾として存在しているものと考えられる。また、図 5-1-12 には、さらに腐食が進行した図 5-1-9(c) の腐食物に対する EPMA による特性 X 線像を示す。腐食物における化合物の構成は、図 5-1-11 と同様であるため、図 5-1-11 および図 5-1-12 は、腐食物の最終形態であることが示唆される。したがって、4 種混合ガス試験における Au/Ni/Cu-Zn 系の腐食の進行は、Zn および Cu の腐食から開始され、次いで Ni の拡散が促進される（第四章参照）ため、最終的に Zn および Ni を主成分とする化合物が形成されるものと推察する。

図 5-1-13 には、下地 Ni-P 合金めっきにおいて発生した腐食物 3 点の SEM 像を示す。図 5-1-13(a) は腐食物の径（シミ状腐食物を含む）が約 50 μm 程度であり、図 5-1-13(b) は約 100 μm 、図 5-1-13(c) は 200 μm 以上である。図 5-1-14 には、図 5-1-13(a)の腐食物に対する EPMA による特性 X 線像を示す。腐食物の主成分は、硫酸イオンあるいは塩化物イオンを含む Zn 化合物であり、図 5-1-10 と同様、この段階の腐食物には、ほぼ Ni 化合物は認められない。ただし、Cu 化合物は腐食中心には存在せず、その周辺にシミ状腐食物として存在している。図 5-1-15 および図 5-1-16 には、それぞれ、図 5-1-13(b)、図 5-1-13(c)の腐食物に対する EPMA による特性 X 線像を示す。いずれも比較的腐食が進行した系であるが、生成した腐食物に Ni 化合物の存在はほぼ認められず、Zn 化合物のみが明確に存在する傾向が認められる。したがって、4 種混合ガス試験における Au/Ni-P/Cu-Zn 系の腐食の進行は、下地 Ni めっきの場合と同様に Zn および Cu の腐食から開始されるが、Ni-P 合金めっきの特性上、Ni の拡散が起こり難い（第三章第 3 節および第四章参照）ため、Zn のみが優先的に溶解し、Zn を主成分とする化合物が形成されるものと推察する。ゆえに、下地 Ni-P 合金めっきにおいても超多量空孔が生成されることが推察され、Cu より拡散速度が速い Zn の拡散抑制効果は低いものとする。

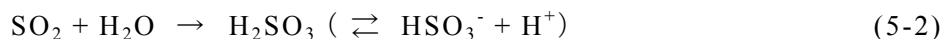
5-1-3-3. イオンクロマトグラフィによる陰イオン分析結果

図 5-1-17 には、4 種混合ガス試験の雰囲気とした試験槽内に、超純水（導電率 0.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）を満たした容器を投入し、500 時間後にイオンクロマトグラフィ（DIONEX 製: ICS-2100）にて超純水中に含まれる陰イオンを分析した結果である。分析条件は表 5-1-6 に示す。なお、本分析は陰イオンの“存在比”を確認する目的で実施した。図 5-1-17 の結果から高濃度の塩化物イオンの存在が確認され、3 種混合ガス試験における結果（図 4-4）と同様、硫酸イオンおよび硝酸イオンの存在が確認できる。しかし、その存在比率を塩化物イオンと比較した際、硫酸イオンは 1/2、硝酸イオン 1/4 程度である。したがって、前節で示したように、腐食物は塩化物イオンを含む化合物が生成されたものとする。なお、亜硝酸イオンの分析も試みたが検出されていないため、その不安定さから全てが硝酸イオンに酸化されたものと推察する。また、4.5 min. に存在する低強度ピークは未知の陰イオンであるが、後述する 4 種混合ガスの反応機構から考察すると、塩素酸イオン系（ ClO^- , ClO_2^- および ClO_3^- など）の可能性が考えられる。

5-1-3-4. 4 種混合ガスの反応および作用機構

第四章の 4-2-3 節と同様に、4 種混合ガス試験におけるガスの反応および作用機構を考える必要がある。

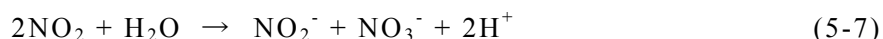
試験槽内は相対湿度 75%RH の湿度環境下（温度は 30℃）であるが、3 種混合ガス試験の雰囲気（35℃/70%RH）とほぼ同様であるため、SO₂-gas は水に溶解して、式(5-2)および(5-3)のように亜硫酸イオン（HSO₃⁻）が生成し、最終的に式(5-4)のように水の溶存酸素と反応して硫酸イオン（SO₄²⁻）が生成することが考えられる^{7),9)}。



H₂S-gas は、式(5-5)および式(5-6)の電離反応が起こるものと考えられるが、前節のイオンクロマトグラフィを測定した溶液は弱酸性溶液（pH=2.2~2.5）であったため、3 種混合ガス試験と同様、式(5-5)による水硫化物イオンのみが、局所的に生成されるものと推察される^{7),9)}。

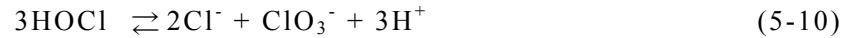
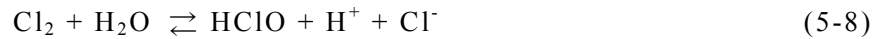


また、NO₂-gas は水との反応により、式(5-7)に示すような亜硝酸イオン（NO₂⁻）と硝酸イオン（NO₃⁻）の生成も知られている¹⁰⁾。実際には、生成された亜硝酸イオンは、前節の結果から硝酸イオンになるものと考えられる。また、腐食物からは窒素化合物がほぼ検出されていないため、SO₂-gas の硫酸イオンへの反応促進など、反応補助的な役割を担っているものと推察する。

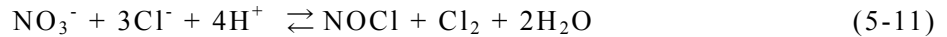


以上は、第四章でも述べた反応機構であり、式(5-2)~式(5-7)の反応機構では、広い pH の範囲で熱力学的に安定である硫酸イオンの生成反応が支配的と考えられる。しかし、イオンクロマトグラフィの結果（図 5-1-17）では、硫酸イオンの約 2 倍におよぶ塩化物イオンが検出されているため、4 種混合ガス試験雰囲気では、塩化物イオンが腐食の挙動を支配しているものと捉えることができる。以下、Cl₂-gas の反応機構に関して考察する。

Cl₂-gas は、水に溶解すると式(5-8)により、次亜塩素酸（HClO）と塩酸（HCl）を生成し、式(5-9)のように次亜塩素酸は次亜塩素酸イオンに解離することが一般的に知られている。ただし、式(5-9)は pH=7 以上で反応が進行するため、本研究における 4 種混合ガス試験で生成される電解質溶液の pH は 2.2~2.5 であることから、式(5-8)の反応（pH=2~7 で進行）で留まるものとする¹¹⁾。また、特に硫酸イオン存在下では、次亜塩素酸は式(5-10)のように、強力な酸化剤として働く塩素酸イオン（ClO₃⁻）の生成も考えられている^{12),13)}。



さらには、式(5-7)で示した硝酸イオンとの相互作用により、式(5-11)に示す塩化ニトロシル (NOCl) が生成されるとの報告もある¹²⁾。



広義に知られているが、ここで生成される塩化ニトロシルは、濃塩酸と濃硝酸を3:1、あるいは1:1で混合させた王水で生成される物質である。つまり、硝酸イオンと塩化物イオンとの相互作用により、式(5-12)のように、Auを含むほとんどの金属を溶解 (Auのクロロ錯体) させる王水の生成が示唆される^{12), 14)}。



したがって、4種混合ガス試験では、硫酸イオンおよび硝酸イオンに加え、塩化ニトロシルも生成されるため、Auが溶解し、下地 Ni-P 合金めっきにおいても耐食性が劣化したものと推定する。なお、EPMAによる腐食物の分析結果からは、テトラ金酸の存在は判断できないため、例えば、腐食物を水に浸漬させ ICP にて Au を定量する方法や TEM による構造解析など、異なる分析手法が有効と考えているが、Au溶解 (テトラ金酸) の真偽については、今後の課題とする。しかし、Auの溶解は十分に考えられるため、Auの溶解量は極微量である可能性が示唆される。また、電気化学的に塩化物イオンを含む硫酸溶液中において Au の溶出現象を検討した報告¹⁴⁾があり、Au⁺の溶解電位は+1.1 V (SCE) で起こるが、それより卑な+0.1 V および+0.3 V にも溶解電位 (律速反応) が存在するとしている。つまり、塩化物イオンは硫酸イオンの存在下において、式(5-13)のように比較的低い電位で Au を溶解させることを示唆している。ゆえに、4種混合ガス試験においては、Auの溶解反応が起こる可能性が考えられる。



5-1-3-5. 4種混合ガス試験における腐食メカニズムの推定

Au/Ni/Brass系あるいはAu/Ni-P/Brass系における4種混合ガス試験での腐食メカニズムは、第四章を参考にし、以下、簡潔に述べる。

第一段階では、Auめっき層内にZnおよびCuが拡散するが、下地 Ni-P 合金めっきでは、その拡散の絶対量は少ないものと推察する。第二段階ではAuめっき表面に付着した電解質溶液により、ZnおよびCuの化合物が生成される (下地 Ni-P では主にCu化合物)。第三段階ではこの腐食の進行と共にNiの拡散が促進されるため、Ni化合物が生成される (下地 Ni-P では主にCu化合物)。反応速度論に関する考察は行なっていないため、不明確であるが、第二および第三段階

と同時、あるいは先行して、塩化ニトロシルおよび塩化物イオンによる Au めっきの溶解が進行するものと考えている。したがって、Au めっき内部に存在していた Zn, Cu および Ni を含め全ての金属が容易に加速度的に腐食される。下地 Ni-P めっきでは、Ni の腐食物はほぼ確認されていないが、上記の考察により、試験時間に応じ、最終的には下地 Ni-P 合金めっきにおいても Ni の腐食物が生成されるものと推察する。

5-1-4. 結論

本章では、第三章および第四章とは異なる 4 種混合ガス試験の結果と共に、めっきの拡散現象および腐食性ガスの反応機構から Au/Ni/Brass 系あるいは Au/Ni-P/Brass 系での腐食メカニズムを推定した。以下に、その結果および考察を簡潔に記す。

- (1) 3 種混合ガス試験において高い耐食性を示した下地 Ni-P 合金めっきにおいても 4 種混合ガス試験の規格 (S-ATA 規格) を満足できず、通常の下地 Ni めっきとほぼ同様な耐食性を示した。
- (2) 下地 Ni めっきおよび Ni-P 合金めっきにおいて、4 種混合ガス試験で生成される腐食物 (最終形態) は、いずれも硫酸イオンを含む Zn 化合物および塩化物イオンを含む Ni 化合物で構成されている。
- (3) 4 種混合ガス試験では、その反応機構を考察し、硫酸イオンおよび硝酸イオンに加え、塩化物イオンを含み、さらには王水で生成される塩化ニトロシルも含まれている可能性が示唆された。
- (4) 4 種混合ガス試験におけるめっきの腐食現象は、Au めっき層内および表面に高速で拡散した Zn および Cu 原子が腐食され、これと同時に、あるいは先行して塩化ニトロシルあるいは塩化物イオンによる Au の溶解が始まり、Ni も含め、加速度的に腐食が進行するものと推定した (下地 Ni-P めっきにおいても試験時間に応じて Ni の腐食物が生成する可能性がある)。

5-1-5. 参考文献

- 1) EIA Standard ; “Mixed Flowing Gas”, EIA-364-65A, TP-65A, 1998
- 2) Serial ATA International Organization: “Serial ATA Revision 3.1- Gold Revision”, pp.63-196, 2011
- 3) 「コネクタ最新技術」編集委員会 編:コネクタ最新技術, 総合技術出版, 第 1 版, pp.1-7, 1987
- 4) Richard E. Bevins, Stephen Turgoose and Peter A. Williams: “Namuwite, (Zn, Cu) SO₄(OH)₆·4H₂O, a new mineral from Wales”, MINERALOGICAL MAGAZINE, Vol.46, pp.51-54, 1982
- 5) 武藤泉, 吉田秀紀, 小川洋, 原信義: “ダイカスト用亜鉛合金の大気腐食特性に及ぼす合金元素の影響”, 日本金属学会誌, Vol.72, No5, pp.337-346, 2008
- 6) A. LOPEZ-DELGADO, S. LOPEZ-ANDRÉS, O. GARCIA-MARTINEZ, P. MILLÁN and R. M. ROJAS: “Nickel basic salts as inorganic precursors in the production of nickel”, *Journal of Materials Science*, Vol.22, Issue6, pp2169-2174, 1986
- 7) 石川雄一: “電子材料としての銀の腐食挙動と硫黄ガスによる腐食の特徴”, 腐食防食協会, 腐食センターニュース, No.045, pp.6-9, 2008

- 8) S. Zakipour, J. Tidblad, C. Leygraf: "Atmospheric Corrosion Effects of SO₂, NO₂ and O₃", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.144, No.10, pp.3513-3517, 1997
- 9) 腐食防食協会編, "第 VI 編 腐食試験方法", 腐食・防食ハンドブック, 丸善, 初版, pp.602-607, 2000
- 10) L.Mariaca, D.de la Fuente, S.Feliu Jr., J.Simancas, J.A.González, M.Morcillo: "Interaction of copper and NO₂: Effect of joint presence of SO₂, relative humidity and temperature", *Journal of Physical Chemistry of Solids*, Vol.69, No.4, pp.895-904, 2008
- 11) William McGlynn, "Guidelines for the Use of Chlorine Bleach as a Sanitizer in Food Processing Operations", *Robert M. Kerr Food & Agricultural Products Center, Oklahoma State University*, pp.FAPC-116-117, 2010
- 12) Olof A. Svedung, Lars-Gunnar Johansson and Nils-Gosta Vannerberg: "The Influence of NO₂ and Cl₂ at Low Concentration in Humid Atmospheres on the Corrosion of Gold-Coated Contact Material", *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, Vol.CHMT-9, No.3, pp.286-292, 1986
- 13) 山崎澄男, 大浦博樹, 中森一誠: "硫酸酸性溶液中における塩素酸イオンと塩化物イオンの反応機構", *日本化学会誌*, No.8, pp.1315-1321, 1975
- 14) 化学大辞典編集委員会編: "化学大辞典 2", 共立出版, 版 28, 1984
- 15) 堀越徹, 吉村俊一, 久保田昇, 佐藤栄一: "塩化物イオンを含む硫酸溶液中における金のアノード溶解挙動", *日本化学会誌*, No.8, pp.1118-1123, 1983

第五章 第 2 節 パーフルオロポリエーテル塗布の腐食防止効果

5-2-1. 緒言

第五章第 1 節では、実際のコネクタを用い、S-ATA の耐食性試験規格である 4 種混合ガス試験 (H_2S , SO_2 , NO_2 , Cl_2) を実施し、耐食性および電氣的接触特性を検討したが、3 種混合ガス試験 (H_2S , SO_2 , NO_2) において優れた耐食性を示した下地 Ni-P めっき (Au/Ni-P/Cu 系：第三章第 3 節参照) においても、その耐食性は劣悪であり、試験規格を満足しないことが明確となった。その主要因は、 Cl_2 -gas の存在により、Au の溶解を助長させる塩化ニトロシルが生成 (王水) されるためと推測し、腐食が加速度的に進行することによるものと考察した。さらには、塩化物イオンと共存する硫酸イオンとの相互作用によっても Au の溶解が示唆された。したがって、4 種混合ガス試験規格を満足させるためには、塩酸および硝酸の混酸 (王水) においても高い耐食性を有する金属 (Rh, Ir など) が有効であるものと推察した。しかし、これら貴金属めっきのめっき液は存在するが、一部のめっき液メーカーから販売^{1), 2)} されているのみであり、高価、かつ、低速めっき液 (低電流密度域で使用：引掛けめっきまたはバレルめっき用途) であるため、コネクタのように高速生産性を求められる製品には適していない。また、少なくとも電氣的接触特性やはんだ付け特性を満足させることが必然であることを考慮した際、これら貴金属めっきは有効ではない (ただし、Rh は接触特性が優れている)。

さらに、本ガス試験では、第五章第 1 節で考察した以外の明確化されていない作用が存在する可能性も示唆されるため、これら貴金属においても局所的に溶解する可能性はある。ゆえに、Au を含めた金属めっきのみでは、4 種混合ガス試験を満足する可能性は極めて低いことが推測され、めっき加工後に防錆処理剤を施し、Au めっき表面に何らかの皮膜を形成させる工法が 4 種混合ガス試験の防食方法に最も適した方法と考える。

第一章の 1-5 節で述べたように、めっき加工後の防錆処理剤 (封孔処理剤) には、水溶性、アルコール系溶剤および炭化水素系溶剤など様々なものが存在する。基本的には、チオール系およびアゾール系の誘導体 (水溶性は Na あるいは K 塩の化合物) である場合が多く、Au めっき表面に 100Å 程度の自己組織化膜を形成するものと考えられる。炭化水素系は一般的に言うところの油系の処理剤であるため、Au めっき表面に物理的に吸着させている。そのため、場合により数 μm オーダーの膜で Au めっき表面が覆われ、使い方次第 (主に油分の濃度) では、電氣的接触不具合を招く危険性が非常に高く、実害も起きている。したがって、チオール系およびアゾール系の誘導体を防錆処理として検討することを考えた。ところが、前節のコネクタによる評価結果は、既に Au めっき表面に水溶性の防錆処理剤 (ベンゾトリアゾール系カリウム塩) を塗布した状態で実施した結果であり、全く効果が得られていないことが傾向として伺える。さらに、図 5-2-1 は溶媒をアルコール系 (エタノール、2-プロパノールおよびメタノールを含有する混成アルコール) としたチオール系の処理剤を塗布したコネクタであるが、水溶性処理剤と同様、ほぼ効果が認められない。この要因は、以下に挙げるようなコネクタを用いての評価による因子が大きく関与しているものと考えられる。

① はんだ付け工程 (リフロー実装) による熱エネルギーの付加

② 耐久性試験 (挿入抜去) による物理的および機械的エネルギーの付加

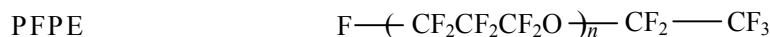
前者は、150～190℃で約90秒保持（プリヒート工程）した後、230℃以上で約30秒（Max. 245～260℃、5秒）の熱履歴が加わる。したがって、この熱エネルギーにより、Auめっき表面に化学的に結合したチオール基の脱離（400～450Kと報告されている）が示唆され、かつ、チオール基を含む分子そのものが気化する可能性も考えられる³⁾⁻⁵⁾。つまり、はんだ付け工程におけるプリヒートの段階で脱離が起こることを示唆している。図5-2-2には、リフロー実装工程前後における耐食性の差異を示す。なお、実施した耐食性試験は、第三章に示した3種混合ガス試験である。図5-2-2は、素材の黄銅に対し、下地Niめっきを2～3μm、Auめっきを0.8～0.9μm施し、水溶性の防錆処理を施した試料である。この結果から、リフロー実装工程後の試料は、リフロー実装前の試料より耐食性が劣ることが明確に判断できる。したがって、Auめっき表面に形成させる防錆処理膜としては、240～260℃においても安定に存在し得る有機化合物（防錆処理剤）を適用する必要がある。また、はんだ付け工程は、全体で約90～120秒の短時間であるが、150℃以上の熱エネルギーが付加されるため、第三章第3節の結果および第四章の腐食発現メカニズムに示したように、Cu原子およびNi原子の拡散が促進されている可能性も考えられる。その確認は今後の課題とするが、はんだ付け工程によって腐食が起こり易い状態であることが考えられる。

リフロー実装後のコネクタは、耐久性を確認するため、後者に挙げたコネクタの挿抜試験を実施するが、第五章第1節の図5-1-5、図5-1-7や図5-2-1の結果（写真）を確認すると、コンタクト表面には相手方のレセプタクルコネクタが嵌合された際の挿抜痕と呼ばれる痕跡が認められる。これは、Au（プラグ）-Au（レセ）めっきによる電氣的接触を保つことから必然的な現象である。したがって、前者の熱履歴で仮に防錆処理膜が残存した場合でもコネクタの挿入および抜去工程において、物理的に除去されることが考えられる。ゆえに、コネクタのコンタクトに対して均一に濡れ広がり、かつ、レセプタクルコネクタの挿入時には退き、抜去の際には初期の状態に修復されるような化合物が有効と推察される。つまり、表面張力が低く、自己修復機能を有する物質が求められる。

以上の結果および考察から、コネクタ評価としての4種混合ガス試験を満足させるために適用する防錆処理膜は、優れた耐熱性および流動性（均一分散性、自己修復機能）を兼ね備えた物質が適切であることが考えられる。また、4種混合ガス試験では塩化物イオンおよび硫酸イオンが生成するため、特に前者における作用により、防錆処理皮膜が破壊される^{6),7)}可能性も示唆されるため、化学的に安定で不活性な特性も考慮する必要がある。

これら特性を合わせ持つ材料としては、フッ素系潤滑剤が候補として挙げられる。しかし、その特性上（撥水性、絶縁性と潤滑性など）から、水分を嫌う部位（実装基板）や耐摩耗性が要求される部品・製品（繰返しの摺動）などに使用（ハードディスクなど）されている。これらは固形分の粒子（PTFEやMoS₂など）を含み、かつ表面に固形状の膜を形成するため、絶縁性および耐摩耗性が向上する。これらの理由から本コネクタのように電氣的接触抵抗を目的とする場合には適さず、知る限り電氣的接触を目的とする箇所に塗布した例はなく、実際に、初期接触抵抗値を測定すると、電氣的な通電が得られない状態であることを確認している。ゆえに、固形分を含むフッ素系潤滑剤は性能（接触抵抗）および外観上（Auめっき表面が固形粒子の色調となる）で不適切と考え、固形分を含まず、かつ、固形膜を形成しない、油分のみで構成された無色透明なフッ素系潤滑油（パーフルオロポリエーテル：PFPEなど）が最適と判断した。また、PFPE油をAuめっき表面に均一分散させるため、溶媒としてフッ素系不活性液（ハイドロフルオロエーテル：HFEなど）を用いる方法が適切と考えた。

この PFPE 油には、様々な種類が存在・市販⁸⁾⁻¹⁰⁾されており、その一部は容易に入手可能である。以下に、本研究で用いた PFPE 油（表面張力：17-20 mN/m, 25°C）と HFE（蒸気圧：28 kPa, 25°C）の一例を以下に記す。



CAS. No. : 113114-19-5

化学名: Oxetane, 2,2,3,3-tetrafluoro-, homopolymer, fluorinated

別名: PERFLUOROPOLYTRIMETHYLENEOXIDE

和名: パーフフルオロポリトリメチレンオキサイド



CAS. No. : 163702-07-6, 163702-08-7

化学名: 1,1,2,3,3,3-Hexafluoro-1-methoxy-2-(trifluoromethyl)propane

別名: METHYL NONAFLUOROBUTYL ETHER

和名: メチルノナフルオロブチルエーテル

本節では、第五章第1節と同様に実際の S-ATA コネクタを用い、その試験規格に準拠した方法にて耐食性試験を実施し、PFPE 油を塗布したコネクタの4種混合ガス試験における腐食の挙動を検討した結果を報告する。

5-2-2. 実験方法

5-2-2-1. 試料調製（コネクタ作製）と条件

評価対象となるコネクタには、第五章第1節と同様、S-ATA コネクタ（図 5-1-1）を用いた。素材には C2680 黄銅材を用い、これをプレス加工にてフォーミングした後、図 5-1-2 に示す連続めっき加工装置にて、めっき前処理としてアルカリ陰極電解脱脂および酸洗浄を実施し、電気めっきにより Ni めっき（ワット浴）を約 2.0 μm 形成し、最表面に Au めっき（Co 含有の硬質 Au めっき：シアン化浴）を 0.1, 0.2, 0.4 および 0.8 μm 施し、イオン交換水（導電率 1~10 μS/cm）で表面洗浄を行っためっき加工品（コンタクト）を作製した。その後、Au めっき厚さが異なる各コンタクト表面に、HFE 溶媒に対し 7wt%の PFPE 油が溶解・分散した溶液（以下、PFPE 油濃度）を塗布した。なお、めっき厚さはエスアイアイ・ナノテクノロジー製 SFT-3200 蛍光 X 線膜厚計にて確認した。このコンタクトをハウジングに圧入（組立）し、コネクタとした。さらに、Au めっき厚さを 0.4μm（一定）とし、PFPE 油濃度が異なる 1, 3 および 5wt%のコネクタも作製し、PFPE 油濃度に伴う耐4種混合ガス試験を検討した。

表 5-2-1 にめっき工程（PFPE 油塗布も含む）を示し、Ni めっき液および Au めっき液の浴組成および条件の詳細をそれぞれ、表 5-2-2 および表 5-2-3 に示す。

5-2-2-2. はんだ付け工程

第五章第1節と同様、図 5-1-3 に示すリフロープロファイル (Peak max. 255°C) にてコネクタの実装を行なった。

5-2-2-3. 耐食性試験方法

耐食性の加速試験には、第五章第1節と同様、S-ATA 規格 (手順) と EIA 規格 (Class IIA のガス種および濃度) に準拠した 4 種混合ガス試験を適用した。なお、本試験の雰囲気、腐食性ガス種およびガス濃度などは、第五章第1節を参照することとする。

5-2-2-4. 評価方法

第五章第1節と同様、表 5-1-4 (評価コネクタ数は 5 コネクタ) の評価工程に準拠し、試験前後の Au めっき表面状態の観察と共に、ミリオームメータ (HIOKI 製: 3560 AC mΩ HiTESTER) を用いての接触抵抗値を測定し、評価を実施した。詳細については、第五章第1節を参照することとする。

5-2-3. 結果および考察

5-2-3-1. Au めっき厚さに伴う耐食性試験結果

図 5-2-3 にフッ素系潤滑油を塗布したコネクタの Au めっき厚さ 0.8μm における 4 種混合ガス試験後の Au めっき表面状態観察結果の一例を示す。この結果から明確な腐食物は全く生成しておらず、規格を満足する可能性が示唆される。本コネクタにおける接触抵抗値を図 5-2-4 に示す。試験前 (初期および挿抜 50 回後) の接触抵抗値は規格内 (30mΩ以下) で安定しており、未嵌合 168 時間後および嵌合 168 時間後においても優れた接触抵抗特性を示した。したがって、Au めっき表面に PFPE 油を塗布する工法は、S-ATA 規格の 4 種混合ガス試験に対して有効であることが明確になった。また、この結果から、間接的ではあるが、第五章第1節および本節 5-2-1 節で述べた考察の妥当性が示唆される。

当然のことながら、Au めっきの厚さは価格に直結しており、図 5-2-3 および図 5-2-4 に示した Au めっき厚さ 0.8μm は厚めっきに分類¹¹⁾される。つまり、4 種混合ガス試験を満足する上で、Au めっきの厚さをより薄くさせれば、大幅なコストダウン効果が見込める。したがって、Au の薄めっき化による検討を実施した。

図 5-2-5 は、Au めっき厚さを 0.4μm とし、PFPE 油 (7wt%) を塗布したコネクタの 4 種混合ガス試験後における結果である。図 5-2-3 (Au:0.8μm) と同様、腐食物の生成は全く認められず、図 5-2-6 に示すように接触抵抗値も安定している。さらに、図 5-2-7 および図 5-2-9 には、Au めっき厚さがそれぞれ、0.2μm、0.1μm の際における 4 種混合ガス試験後の結果を示すが、これらも同様に腐食物は認められず、接触抵抗値 (図 5-2-8 および図 5-2-10) も安定している結果が得られた。したがって、PFPE 油の塗布により、Au めっき厚さは 0.1μm 程度までの薄膜化が可能であることが結論付けられる。さらには、部分めっき工法 (必要最低限の領域のみに Au めっきを施す) と併用することにより、大幅なコストダウン効果が期待される。なお、さらに Au めっき厚さを薄膜化させた 0.05μm および 0.005~0.010μm においても PFPE 油による防食効果は高く、S-ATA 規格を満足することを確認している。後者においては、ほぼ金色は発色しておらず、Ni めっきの銀白色状態である。

5-2-3-2. PFPE 油濃度に伴う耐食性試験結果

コネクタ製品としての生産および量産を考慮した際、前節と共に、重要な因子として、PFPE 油の濃度およびコンタクトへの付着量がある。つまり、濃度および付着量に応じて、耐食性が変化する可能性が考えられる。図 5-2-11 には、コンタクトへの付着量（表面積当り）に対する PFPE 油の濃度依存性を示す。推測通り、フッ素系潤滑油の濃度に応じて付着量が異なり、指数関数的な傾向を示す。ゆえに、PFPE 油濃度による耐 4 種混合ガス試験を検討した。

図 5-2-12 に PFPE 油濃度 1.0wt%（付着量：約 0.8 mg/cm²）における 4 種混合ガス試験後の結果を示す。少量の腐食物の生成が確認できるが、第五章第 1 節の図 5-1-5 および図 5-1-7 に示した結果と比較して耐食性は格段に優れており、1wt%程度の低濃度であっても効果が認められた。少量の腐食物が生成した要因は、PFPE 油膜形成の不均一化（PFPE 油が低濃度であるため）によるものと推察する。図 5-2-13 には同コネクタの接触抵抗測定結果を示す。4 種混合ガス試験後においては、接触抵抗値の上昇が確認されるが、規格内（45mΩ以下）である。また、同様に図 5-2-14 および図 5-2-16 には、それぞれ 3wt%（付着量：約 2.0 mg/cm²）、5wt%（付着量：約 3.2 mg/cm²）における結果を示すが、これらに腐食物は全く認められず、7wt%と同様な結果を示した。したがって、PFPE 油の濃度は、少なくとも 3wt%以上であれば、耐 4 種混合ガスに対して優れた特性を示すことが明確になった。

5-2-3-3. PFPE 油膜形成による防食効果に関する考察

前節までの結果に示したように、Au めっき表面に PFPE 油膜を形成させる工法は、4 種混合ガス試験において優れた耐食性を示すことが明確となった。また、PFPE 油は周知の通り、絶縁体であるため、本節の冒頭でも述べたが、一般的にコネクタのような電氣的接触を必要とする箇所には不適切であり、本研究以外にその例はない。ここでは、高耐食性の要因および安定した接触抵抗値が得られる要因について考察する。

本結果および成果が得られた主な要因として、本章 5-3-1 節の内容も含め、以下に挙げる様々な因子が考えられる。

- ① 実装温度（Max. 260℃）で脱離・分解しない耐熱性を有している
- ② 潤滑性を有し、表面張力が低いため、均一分散性に優れている
- ③ 塩化物イオンや硫酸イオンに対して不活性である
- ④ 自己修復能力を有する
- ⑤ 超撥水効果を有する

①において、PFPE 油類は、一般的に蒸発し難く、200～250℃における蒸発損失（重量変化）が 1～15wt%であることが知られている^{12), 13)}。実際に、本研究で用いた PFPE 油を塗布したコネクタを第五章第 1 節の図 5-1-3 に示したリフロープロファイルにて加温し、その重量変化を確認した結果、その蒸発損失は約 10%程度であり、目視でも残存状態は確認できる。したがって、Au めっき表面に形成させた PFPE 油膜は、はんだ付け工程を経ても残存することが確認できた。

②は、広義にその特性が知られており、基本構造式に示すように、構造中に極性を高めるためにエーテル基が導入されており、金属等への吸着性が高くなっている。このことから、金属の潤滑塗布膜として極めて優れた性能を示す。図 5-2-18 に PFPE 油膜の形成前後における Au めっき

表面の SEM 像および EPMA (電子線マイクロアナライザー：日本電子製 JXA-8100) による定性分析結果を示す。図 5-2-18(b)は PFPE 油膜を形成させた Au めっき表面の SEM 像であるが、ほぼ一様に電子線によるチャージアップ現象が生じているため、Au めっき表面全体に分布していることが、図 5-2-18(a)の形成前と比較することで容易に確認できる。また、図 5-2-18(b)の試料に対する EPMA 定性分析を数点実施した結果 (分析径：100 μ m)、いずれも数 wt%程度の“F”が検出されている。したがって、PFPE 油膜は、Au めっき表面に一様に分布・分散していることが明確となった。

③は基本構造式に示すように、PFPE油は極めて結合力の強い炭素-フッ素結合により構成されている。そのため、他分子との相互作用力が小さく、化学反応性は極めて低い。ゆえに、優れた耐薬品性を有している不活性物質であることが知られている。したがって、PFPE油膜は塩化物イオンや硫酸イオンなどを含む電解質溶液からAuめっき表面をほぼ完全に保護するものと考えられる。

本章に示したコネクタを用いての試験では、耐久性を考慮した挿抜試験が要求される。そのため、挿抜試験を実施した際には、Auめっき表面に塗布した防錆処理膜が除去され、Auめっきが磨耗する。この状態で耐食性試験を実施すると、第五章第1節に示したように、挿抜痕およびその周辺に腐食物が生成されることは既に述べた。ゆえに、相手方コネクタを挿入した際は退き (電氣的接触を満足)、抜去時には迅速に回復する流動性を有することが必要となり、PFPE油膜形成の大きな目的の一つは、この耐久性対策である。つまり、④に記述したように、PFPE油は自己修復機能を有しており、相手方コネクタを抜去した際には、挿抜痕が再度、PFPE油膜に覆われるため、優れた耐食性を示したものと考えられる。図5-2-19には、Auめっき表面にPFPE油膜を形成させたコネクタにおける挿抜試験後 (50回) のSEM像とEPMAによる定性分析結果例を示す。図5-2-18と同様、挿抜試験後においても挿抜痕が確認できない厚さと量のPFPE油膜の存在が全面に確認できる。

第四章において腐食要因の一つは、電解質溶液存在下における局部電池機構に起因するものと述べた。つまり、腐食は水分と腐食性ガス (イオンなども含む) が存在することで発現し、その主要因は水分の存在であり、水分が存在しなければ、基本的に腐食物は発生しない。前述のように、フッ素系化合物は、極めて結合力の強い炭素-フッ素結合により構成されているため、優れた耐熱性および耐薬品性を有している。また、その分極率が小さいため、分子間凝集力が小さくなり、低表面自由エネルギーを持つ表面を形成できる。ゆえに、表面張力が小さくなり、超撥水および撥油効果を示すことが知られている^{14), 15)}。したがって、PFPE油膜の存在により、Auめっき表面と水分 (電解質溶液) が接することはなく、腐食が進行しないものと考えられる。

以上の考察から、これら①～⑤の効果が相乗的に作用し、4種混合ガス試験に対しても高い耐食性を示したものと考えられる。また、PFPE油には表 5-2-4 に示すように、複数種存在¹⁶⁾⁻¹⁸⁾する。それぞれ、表面張力に大きな差異は認められないが、直鎖状以外に“-CF₃”基が分岐したPFPE油があり、これらはAuめっき表面へのPFPE油の付着・吸着状態、かつ表面状態に影響を与える可能性が考えられる。つまり、耐食性に影響を及ぼすことが示唆され、分子量の差異においても同様なことが期待される。なお、本研究で用いたPFPE油は表 5-2-4 の No.1 であり、比較的、入手が容易および安価なものを選定しており、No.1 以外のPFPE油における効果の確認および検討は今後の課題とする。

5-2-4. 結論

本節では、第五章第1節の結果および腐食メカニズムに関する考察から、PFPE油膜による耐4種混合ガス試験性能を検討した。以下に、その結果および考察を簡潔に記す。

- (1) PFPE油を塗布したコネクタは、4種混合ガス試験の規格（S-ATA規格）を満足し、極めて高い耐食性（腐食なし）を示した。
- (2) S-ATAコネクタの規定Auめっき厚さは、高耐食性が要求されるため0.8 μm 以上であるが、PFPE油を塗布したコネクタでは、Auめっき厚さ0.1 μm においても優れた耐食性を示した。この結果より大幅なコストダウン効果が見込める。
- (3) 耐食性は、PFPE油の濃度にも依存し、少なくとも3wt%（付着量：約2.0 mg/cm²）以上であれば、4種混合ガス試験を満足する。
- (4) Auめっき表面にPFPE油膜を形成させたコネクタにおいて、4種混合ガス試験を満足する要因は、PFPE油の持つ様々な特性（化学的安定性、自己修復性、超撥水性など）が相乗的に作用するためと考える。

5-2-5. 参考文献

- 1) 斉藤 圃, 本間 英夫, 山下 嗣人, 小岩 一郎 共著: “白金族金属のめっき”, 新めっき技術, 工業調査会, pp.173-180, 2007
- 2) 電気鍍金研究会編: “貴金属めっきおよびアルミニウムめっき”, めっき教本, 日刊工業, pp.139-145, 1998
- 3) 伊藤 英輔, 伊藤 裕美, 林 智広, Hungu Kang, Jaegeun Noh, 原正彦: “昇温脱離分光法による金属基板上に作製したオクタンチオール自己組織化単分子膜の熱脱離過程の研究”, 分子科学討論会, 予講集, 1P058, 2011
- 4) 山田 宋慶, 加茂 徹, 湯 潔, 大嶋 洋三, 天野 昶: “低圧熱分解法によるブタンチオール類の熱分解機構の解明”, 日本化学会誌, No.12, pp.2283-2290, 1985
- 5) Naoki Nishida, Masahiko Hara, Hiroyuki Sasabe and Wolfgang Knoll: “Thermal Desorption Spectroscopy of Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Au (111)”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.35, Part 1, No.11, pp.5866-5872, 1996
- 6) 八代 仁, 丹野 和夫: “ステンレス鋼の局部腐食”, 表面技術, Vol.47, No.1, pp.2-6, 1996
- 7) 林 原仁志, 黛 正巳, 水谷 義弘, 谷 純一: “SUS304 ステンレス鋼の大気中塩化物腐食割れに及ぼす負加応力の影響”, 日本金属学会誌, Vol.70, No.12, pp.1012-1015, 2006
- 8) サンケイ化学株式会社ホームページ: <http://www.sankeikagaku.co.jp/>
- 9) 株式会社フロロテクノロジーホームページ: <http://www.fluorotech.co.jp/>
- 10) 菱江化学株式会社ホームページ: <http://www.ryoko.co.jp/>
- 11) MIL: “DETAIL SPECIFICATION GOLD PLATING ELECTRODEPOSITED, MIL-DTL-45204D, 2007
- 12) 志村 明彦, 新田 敏夫, 谷 義人: “潤滑剤組成物”, 国際公開特許, WO2012060161 A1, 2012

- 13) ダイキン工業株式会社ホームページ: <http://www.daikin.co.jp/chm/products/oil/>
- 14) 高野聖史, 橋本豊: “フッ素系界面改質剤によるポリマー表面改質”, DIC Technical Review, No.7, 2001
- 15) 福澤健二, 伊藤伸太郎, 鈴木健太, 河合佑介, 張賀東, 三矢保永: “単分子PFPE潤滑膜の分子形態と流動過程”, 日本機械学会論文集, Vol.71, No.711, pp.3254-3261, 2005
- 16) 光洋精工株式会社: “特殊環境用潤滑グリースの選定と応用”, Koyo engineer journal, No.145, 1994
- 17) 川口雅弘, 青木才子, 三尾淳: “DLC膜表面上のPFPE化学吸着に及ぼす加熱処理の影響”, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.2, 2007
- 18) 高木洋一: “旭硝子のフッ素化学における環境対応技術”, 旭硝子研究報告, No.58, 2008

第五章 第3節 各種耐食性試験における PFPE 油膜の効果

5-3-1. 緒言

第五章第2節において、PFPE油を塗布したコネクタでは、4種混合ガス試験に対し、優れた耐食性を有することを示した。しかし、コネクタに要求される耐食性試験は、4種混合ガス試験に加え、塩水噴霧試験、2種混合ガス試験および第二章に述べた硝酸暴気試験などがある。本節では、これら4種混合ガス試験以外の耐食性試験を実施し、PFPE油を塗布した際の効果について検討した結果を述べる。

5-3-2. 実験方法

5-3-2-1. 試料調製（コネクタ作製）と条件

評価対象となるコネクタには、第五章第1節と同様、S-ATAコネクタ（図5-1-1）を用いた。素材にはC2680黄銅材を用い、これをプレス加工にてフォーミングした後、図5-1-2に示す連続めっき加工装置にて、めっき前処理としてアルカリ陰極電解脱脂および酸洗浄を実施し、電気めっきによりNiめっき（ワット浴）を約2.0 μm形成し、最表面にAuめっき（Co含有の硬質Auめっき：シアン化浴）を0.4 μm施し、イオン交換水（導電率1～10 μS/cm）で表面洗浄を行っためっき加工品（コンタクト）を作製した。その後、HFE溶媒に対し7wt%のPFPE油が溶解した溶液（以下、PFPE油濃度）を塗布した。なお、めっき厚さはエスアイアイ・ナノテクノロジー製SFT-3200蛍光X線膜厚計にて確認した。このコンタクトをハウジングに圧入（組立）し、コネクタとした。なお、めっき工程、Niめっき液およびAuめっき液の浴組成および条件の詳細は、第五章第2節の表5-2-1、5-2-2および5-2-3を参照することとする。

5-3-2-2. はんだ付け工程

第五章第1節と同様、図5-1-3に示すリフロープロファイル（Peak max. 255℃）にてコネクタの実装を行なった。

5-3-2-3. 耐食性試験方法

耐食性の加速試験には、(1) 塩水噴霧試験、(2) 2種混合ガス試験および(3) 硝酸暴気試験の3種類を実施した。塩水噴霧試験は、JIS H8502¹⁾に規定された雰囲気にて実施し、2種混合ガス試験においては、JISにおいても規格が存在するが、電気電子機器総合メーカーで規格化されている条件とした。また、硝酸暴気試験は、EIA-364-53B（第二章参照）²⁾に準拠した。各耐食性試験における雰囲気などの試験条件は、以下に示す。

(1) 塩水噴霧試験・・・ 温度: 35℃, 塩水濃度: 5%, 試験時間: 48 時間

(2) 2種混合ガス試験・・・ 温湿度: 40℃/75%RH, ガス種およびガス濃度: H₂S 3ppm, SO₂ 10ppm,
試験時間: 96 時間

(3) 硝酸暴気試験・・・ 温度 23℃, 硝酸 300ml(比重 1.42), デシケータ容積 6L, 試験時間 75 分

5-3-2-4 評価方法

各耐食性試験は、表 5-3-1（評価コネクタ数は 5 コネクタ）に示した評価工程に準拠し、試験前後の Au めっき表面状態の観察と共に、ミリオームメータ（HIOKI 製: 3560 AC mΩ HiTESTER）を用いての接触抵抗値を測定した。なお、硝酸暴気試験においては、接触抵抗値を測定する規格が存在しないため、表面観察のみとした。また、4 種混合ガス試験では、コネクタ未嵌合状態で 168 時間暴露する過程が規格化されていたが、塩水噴霧試験および 2 種混合ガス試験では、嵌合状態での試験が規格化されているため、相手方コネクタ（レセプタクルコネクタ）を嵌合した状態で試験を実施した。おそらく、塩水噴霧試験では高湿度および高塩化物イオン濃度の影響、2 種混合ガス試験では高ガス濃度（3 種および 4 種ガス試験などと比較して 10~100 倍の濃度）の影響が多くなることが推測されるため、このような嵌合状態での比較的穏やかな試験が推奨されたものと考えられる。なお、次節の結果および考察においては、コネクタ未嵌合状態での耐食性試験結果も参考までに記述した。

5-3-3. 結果および考察

5-3-3-1. 塩水噴霧試験結果

図 5-3-1 に PFPE 油を塗布したコネクタの Au めっき厚さ 0.4μm における塩水噴霧試験後の Au めっき表面状態観察結果の一例を示す。明確な腐食物は全く生成しておらず、接触抵抗値を図 5-3-2 に示すが、規格内（初期接触抵抗値の 2 倍以下）である。したがって、PFPE 油を塗布したコネクタは、塩水噴霧試験に対しても高い耐食性を有することが明確となった。この結果は、コネクタ嵌合状態による因子（塩分を含んだ水分が Au めっき表面に付着し難い）が大きいものと考えられる。しかし、未嵌合状態での試験を実施した結果、腐食物が僅かに認められたが、接触抵抗値は安定していた。つまり、塩水噴霧試験のような高湿度および高腐食性の塩化物イオンの共存下においても、Au めっき表面に存在する PFPE 膜が持つ超撥水効果などの特性が腐食を抑制したのと考えられる。なお、通常の水溶性防錆処理剤（ベンゾトリアゾール塩など）を塗布したコネクタにおいては、コネクタ嵌合状態では規格を満足するが、未嵌合状態では規格を満足しない（多数の腐食物が生成）結果となる。参考までに未嵌合状態における Au めっき表面の光学像を図 5-3-3 に示す。図 5-3-3(a)は PFPE 油、図 5-3-3(b)は水溶性防錆処理剤を塗布したものである。

5-3-3-2. 2 種混合ガス試験結果

図 5-3-4 には、同コネクタにおける 2 種混合ガス試験後の Au めっき表面状態観察結果の一例を示す。2 種混合ガス試験は、数 ppm オーダーのガス濃度および挿抜試験 500 回などの条件を含むことから、部分的に 3 種混合ガスや 4 種混合ガスより過酷な雰囲気状態であるが、明確な腐食物は生成していない。その接触抵抗値を図 5-3-5 に示すが、規格内（初期接触抵抗値の 2 倍以下）であり、規格を満足する結果が得られた。なお、参考として、コネクタ未嵌合状態での試験を実施した結果、接触抵抗値は安定していたが、少量の腐食物が生成していた。この要因（挿抜回数 500 回による Ni めっき、あるいは素材の露出に起因するものと推定）と対策については、現在、検討中（塗布する PFPE 油を高濃度とするなど）であり今後の課題とする。また、嵌合状態で実施した通常の水溶性防錆処理剤を塗布したコネクタでは、塩水噴霧試験と同様、規格を満足する結果であるが、未嵌合状態では、特に挿抜痕とその周辺範囲に多量の腐食物

が生成しており、必然的に接触抵抗値は規格外となる。したがって、PFPE 膜を形成させたコネクタでは、高濃度の腐食性ガスの存在下および過酷な耐久性試験においても非常に高い腐食抑制効果を示すことが認められた。参考までに未嵌合状態における Au めっき表面の光学像を図 5-3-6 に示す。

5-3-3-3. 硝酸暴気試験結果

第一章および第二章で述べたように、硝酸暴気試験は、濃硝酸蒸気の雰囲気内に暴露させる試験方法であり、直接的に Ni や Cu を溶解・腐食させるため、Au めっきのピンホール試験 (Au めっきのピンホールに硝酸ガスが付着することにより、Ni や Cu が溶解する) とも言われている。ただし、実際には第四章で述べたように、Au めっき表面まで拡散した Cu や Ni に対し、硝酸ガスが作用するものと考えている。

本試験における最終的な評価方法は、接触抵抗値の測定とは異なり、試験後に生成する腐食物 (めっきの膨れおよびシミ状腐食物も含む) の径を計測し、その大きさを数値化 (count 0, 1, 2 および 20) することで規格を満足するか否かを決定する方法である。表 5-3-2 に硝酸暴気試験による判定基準を示す。評価対象とする全てのコンタクトに対し、前述した腐食物の径を測定・数値化し、その平均値が“count 1 以下”であることが規格満足の条件となる。図 5-3-7 には、Au めっき表面に PFPE 油膜を形成させたコネクタにおける硝酸暴気試験後の表面状態観察結果の一例を示す。なお、本試験はコネクタ未嵌合状態で実施している。腐食物はほぼ発生しておらず、count 1 以下であることは明確である (point 0 に限りなく近い)。参考までに、通常の水溶性防錆処理剤を塗布したコネクタにおける試験結果を図 5-3-8 に示す。評価対象とする範囲内には、count 0~1 程度の腐食物 (腐食径 : 0.51mm 未満) が多数認められるが、その平均値は point 1 未満であり、試験規格を満足する。ただし、PFPE 油膜を形成させた図 5-3-7 と比較した際、明確な差異が認められる。したがって、PFPE 油膜を有するコネクタは、硝酸暴気試験に対しても優れた耐食性を示すことが明確となった。

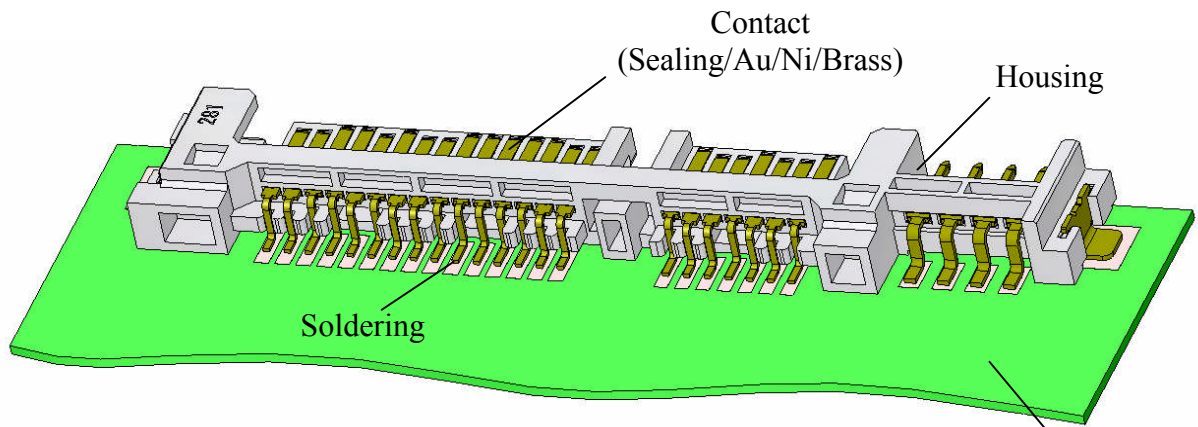
5-3-4. 結論

本節では、Au めっき表面への PFPE 油膜形成による耐 4 種混合ガス試験以外の耐食性試験に対する効果を検討および確認した。以下に、その結果を簡潔に記す。

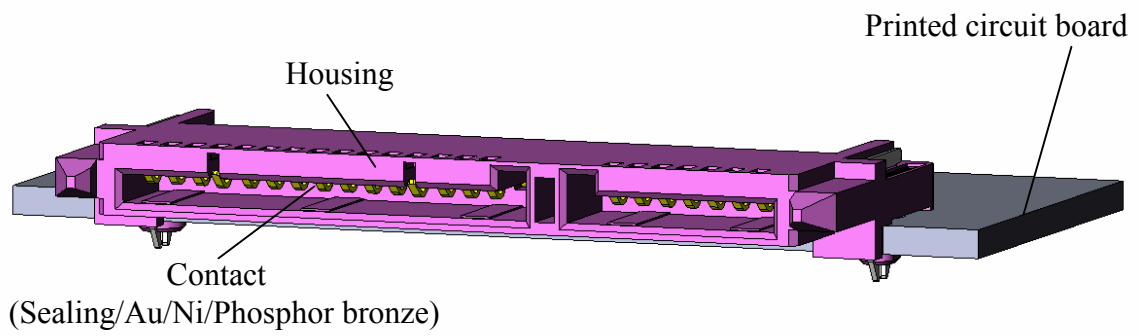
- (1) 一般的に適用されている耐食性試験として、塩水噴霧試験、2 種混合ガス試験および硝酸暴気試験を実施した結果、いずれの耐食性試験においても優れた耐食性を示した。
- (2) 塩水噴霧試験および 2 種混合ガス試験においては、コネクタ未嵌合状態 (より過酷な試験環境条件下で実施 : 本来は嵌合状態) でも少量の腐食物は生成されるが、規格を満足し、優れた耐食性を示した。
- (3) 本節の結果から PFPE 油膜を有するコネクタは、現存する全ての耐食性試験および規格に対応できる性能を有していることが示唆された。

5-3-5. 参考文献

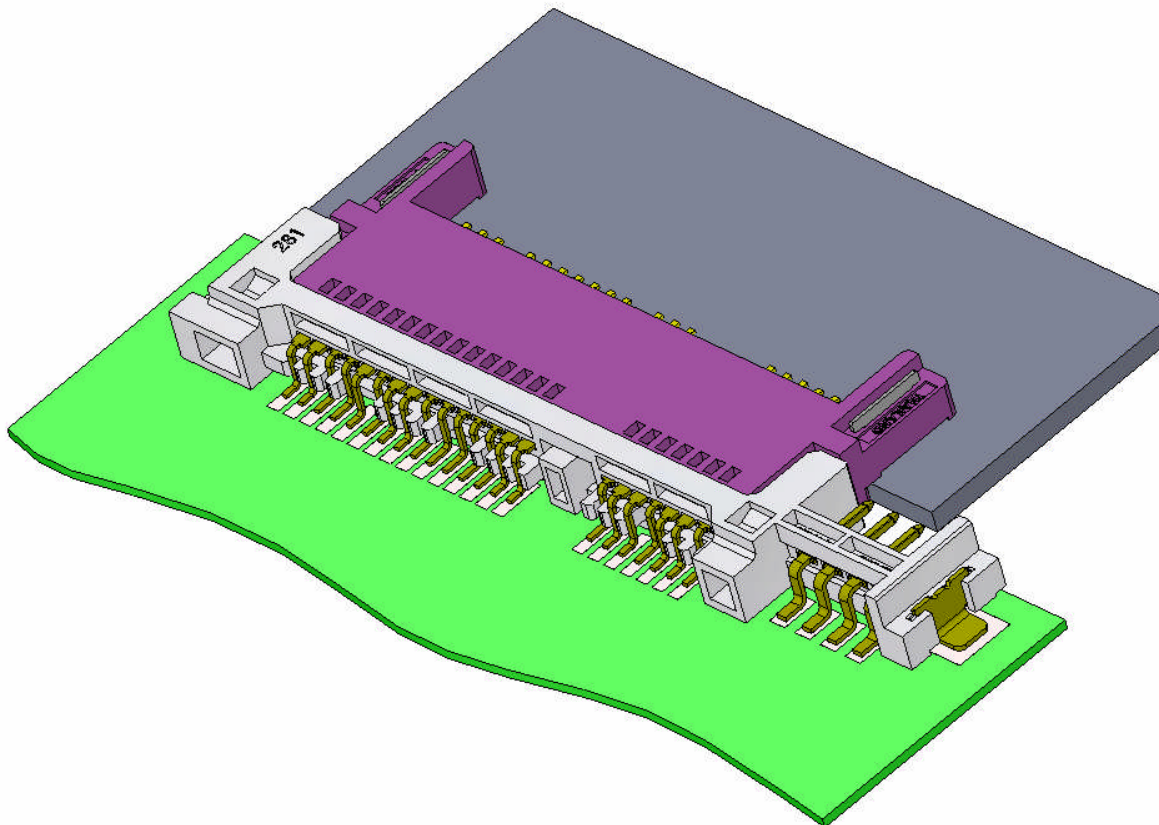
- 1) 日本規格協会: JIS ハンドブック 金属表面処理, JIS H8502, めっきの耐食性試験方法, pp.462-494, 2008
- 2) EIA Standard: "Nitric Acid Vapor Test, Gold Finish Test Procedure for Electrical", EIA-364-53B, 2000



(a) Plug connector (subject)



(b) Receptacle connector



(c) Mating

Fig.5-1-1 Serial Advanced Technology Attachment (S-ATA) connector



Fig.5-1-2 Reel to reel plating machine.

Table 5-1-1 Reel to reel plating process

Process	Condition
Material	Brass
↓	
Alkaline electrolytic degreasing	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 50g/l (55°C, 10A/dm ² , 30sec)
* ↓	
Acid activating	10vol% HCl (**R.T., 10sec)
* ↓	
Ni electroplating ***Ni-P electroplating	Sulfuric acid bath (Thickness: about 2.0μm)
* ↓	
Au electroplating (Au-Co hard gold plating)	Cyanide bath (Thickness: about 0.8μm)
* ↓	
Electro-sealing treatment	Water soluble (5sec)
* ↓	
Drying	Oven (Ni) or Drier (Ni-P)

* ↓ : Ion-exchanged water rinsing (Electric conductivity 0.1-1.0μS/cm)

** R.T.: Room Temperature

*** Ni-P plated was made by plating test (beaker test)

Table 5-1-2 Nickel plating bath composition and operating conditions.

Composition	Nickel plating bath condition (Watt bath)
NiSO ₄ · 7H ₂ O	340 g/l
NiCl ₂ · 6H ₂ O	45 g/l
H ₃ BO ₃	45 g/l
Additives	*30 ml/l
Anode	Nickel (>99.9%)
Current density	10 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Material conveyance, and Jet stream of plating solution

* Meltex Co. Ltd.: Nikal PC-3 (Recommend concentration)

Table 5-1-3 Nickel-Phosphorus alloy plating bath composition and operating conditions.

Composition	Plating bath condition
*SELENIGHT ASN-10 (Solution containing nickel sulfate)	12.5 g/l (as Nickel ion)
*SELENIGHT ASN-3P (Solution containing phosphite)	200 ml/l
Anode	Nickel (>99.9%)
Current density	10 A/dm ²
Bath temperature	60±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)

* UYEMURA Co. Ltd.: SELENIGHT ASN2 (Recommend concentration)

Table 5-1-4 Gold plating bath composition and operating conditions.

Composition	Gold plating bath condition
KAu(CN) ₂	12.5 g/l
CoSO ₄ ·7H ₂ O	400 ppm
Additives	*12.5 ml/l
Anode	Pt-Ti (Insoluble)
Current density	3 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	(i) Ni under plating: Material conveyance, and Jet stream of plating solution (ii) Ni-P under plating: Stirrer (300rpm) and cathode rocker (6.5m/min)

* JPC Co. Ltd.: OROBRIGHT HS-5 (Recommend concentration)

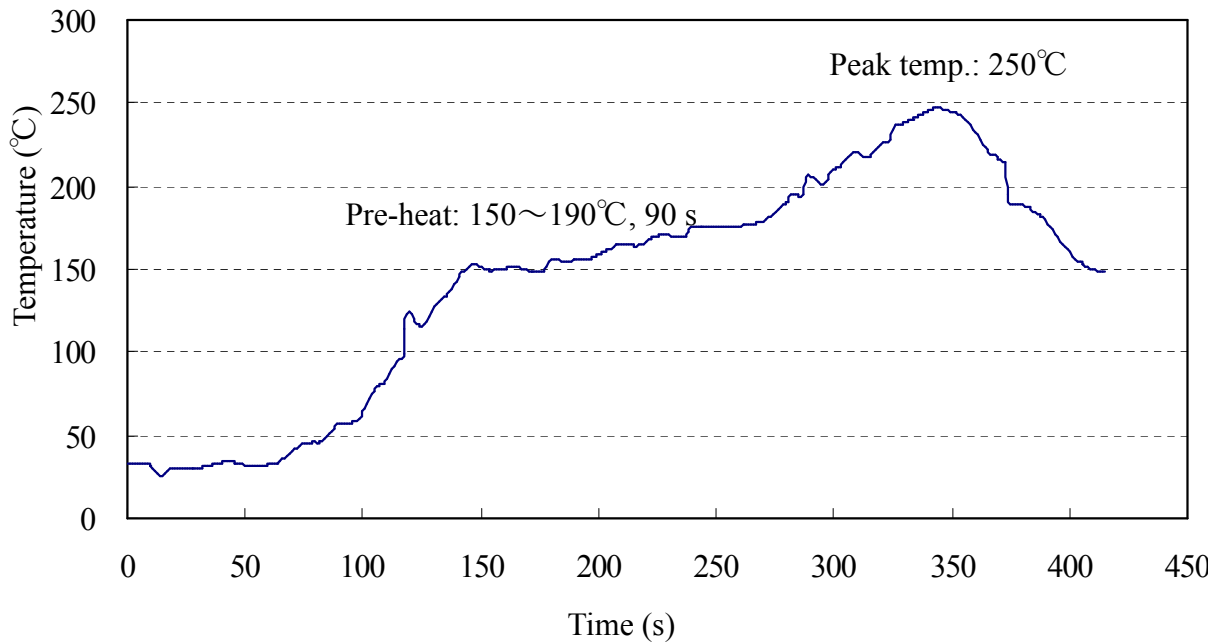


Fig.5-1-3 Soldering re-flow profile

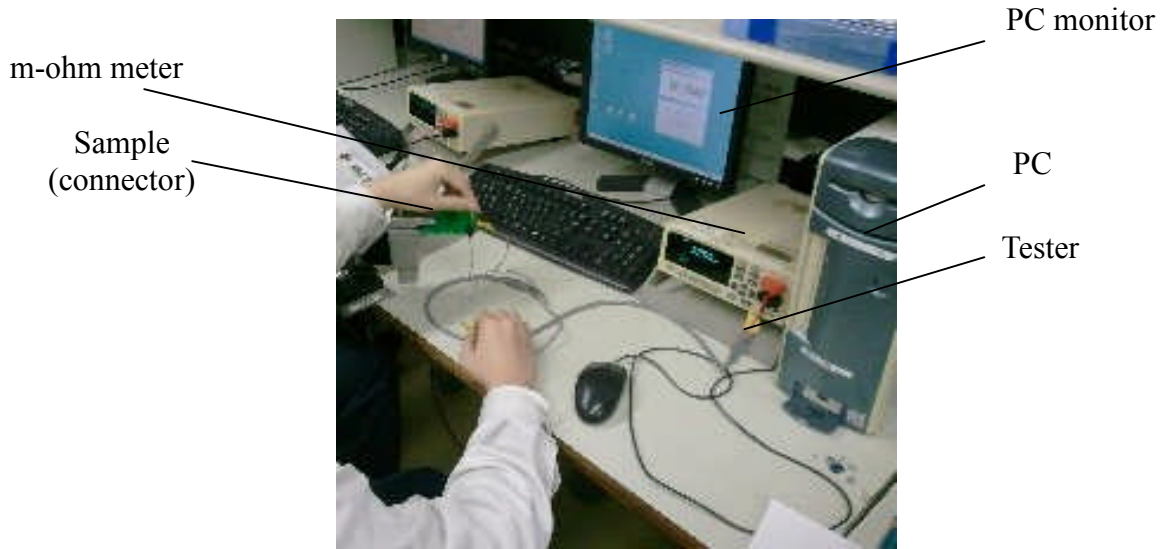


Fig.5-1-4 Mating resistance measurement tester

Table 5-1-5 Test procedure of mixed gas flow test for S-ATA connector

Test procedure	Specifications
Mating	—
↓	
Initial	Mating resistance (>30 mΩ)
↓	
Insertion and extraction	50 times
↓	
After the insertion and extraction	Mating resistance (>30 mΩ)
↓	
Mixed gas flow test (non-mating)	EIA-364-65A Class 2A Time: 168 hours
↓	
After the mixed gas flow test	Mating resistance (>45 mΩ)
↓	
Mixed gas flow test (mating)	EIA-364-65A Class 2A Time: 168 hours
↓	
After the mixed gas flow test	Mating resistance (>45 mΩ)
↓	
Insertion and extraction	3 times
↓	
After the insertion and extraction	Mating resistance (>45 mΩ)

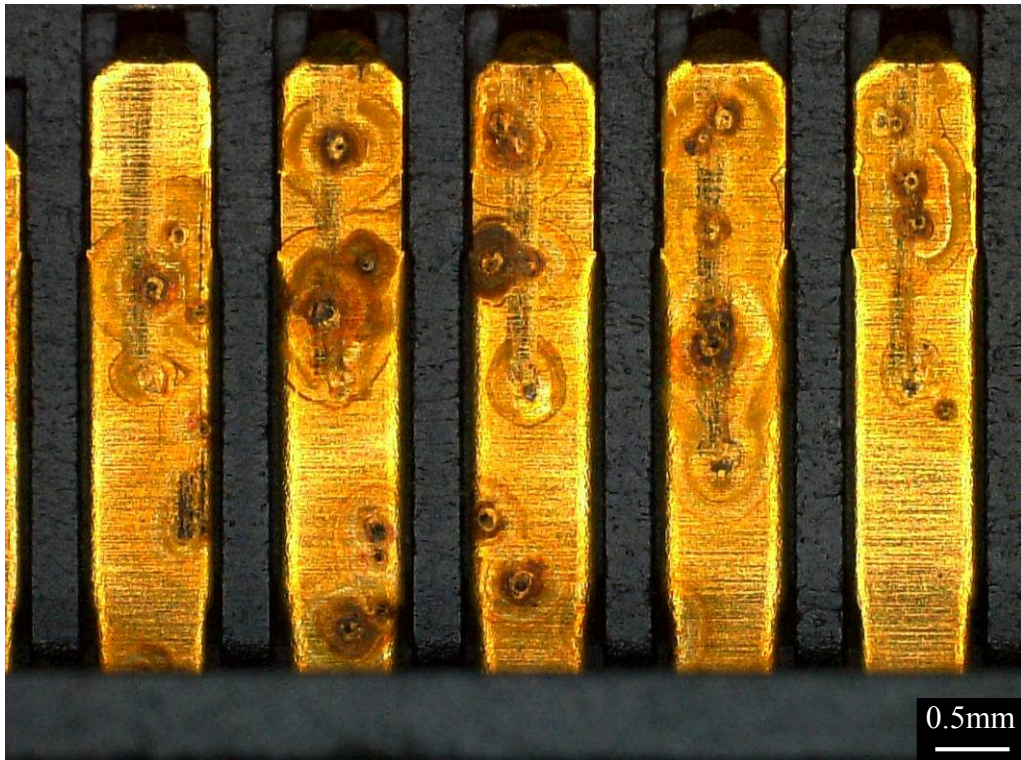


Fig.5-1-5 Result of sealing (soluble) /Au (0.8 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

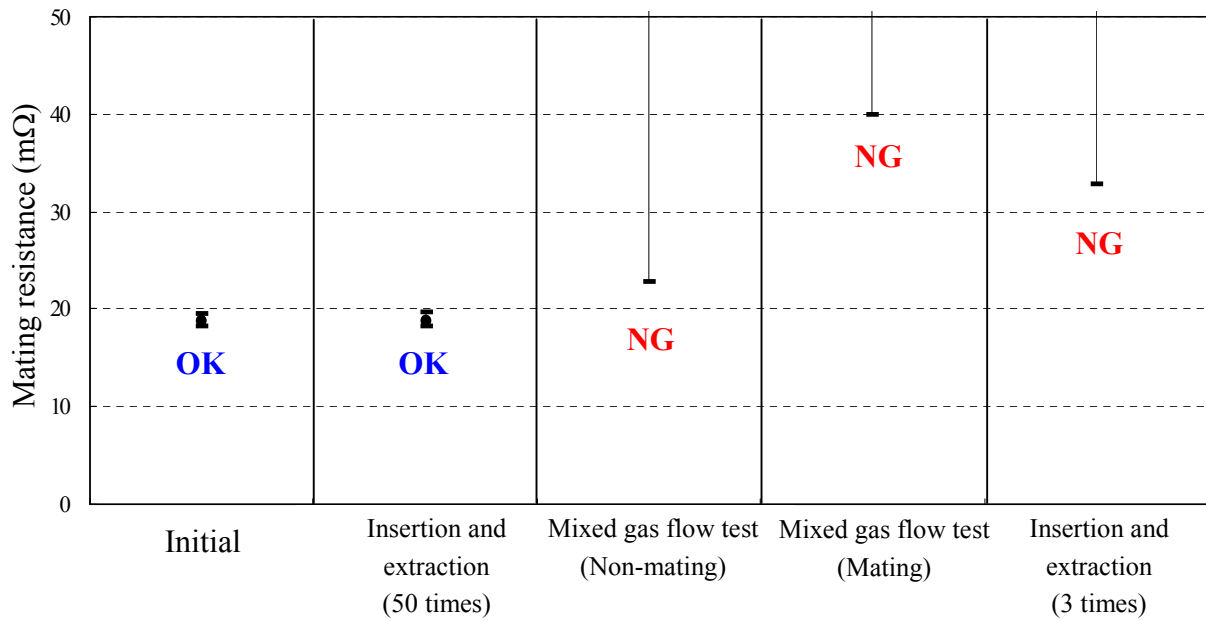


Fig.5-1-6 Mating resistance measurement results of sealing (soluble)/Au (0.8 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.



Fig.5-1-7 Result of sealing (soluble) /Au (0.8 μ m)/Ni-P/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

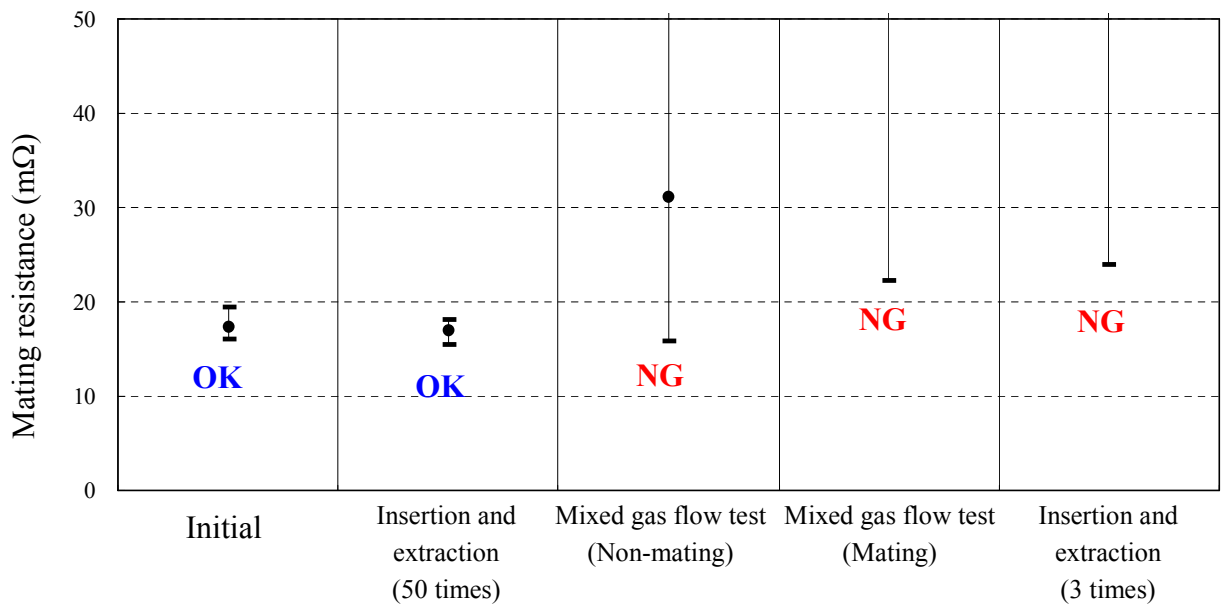
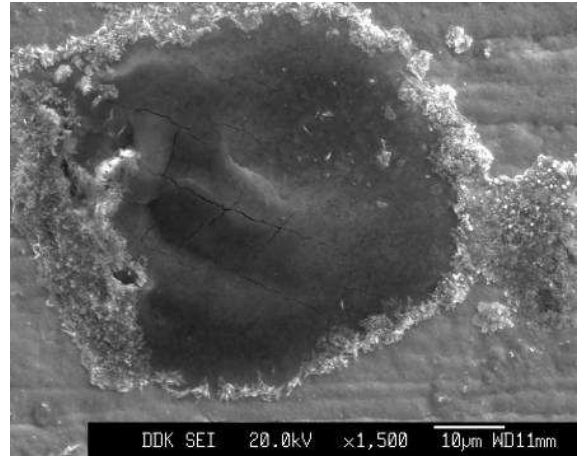
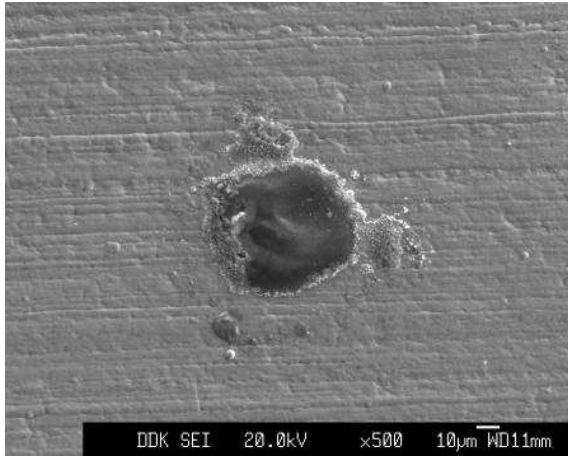
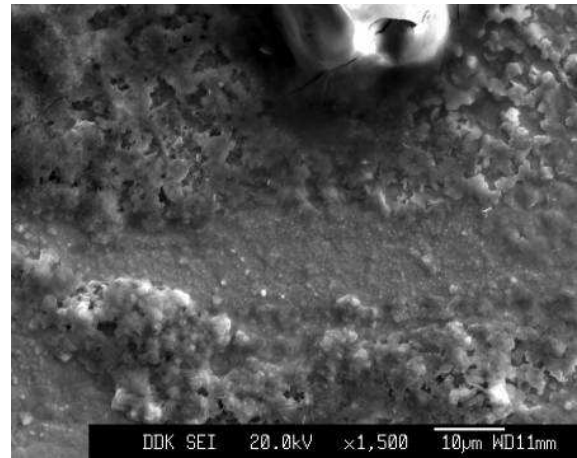
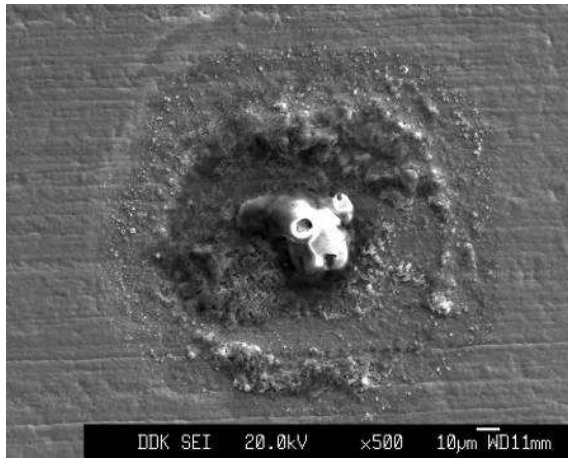


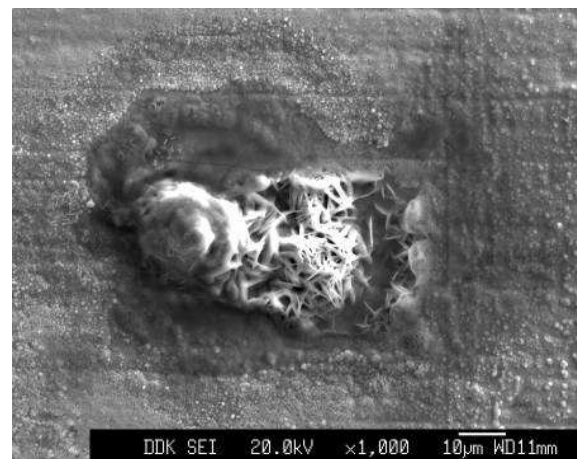
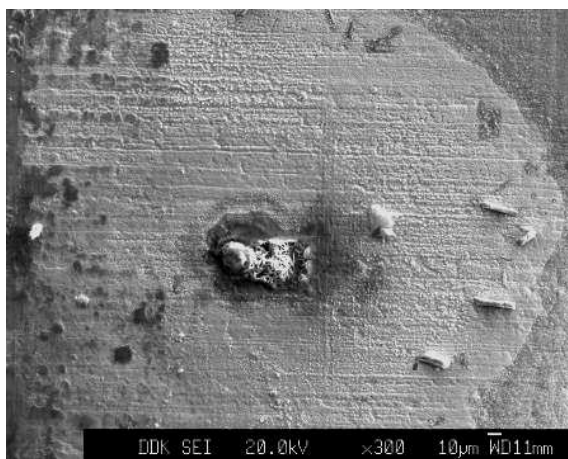
Fig.5-1-8 Mating resistance measurement results of sealing (soluble)/Au (0.8 μ m)/Ni-P/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.



(a) Corrosion diameter: about 50µm



(b) Corrosion diameter: about 100µm



(c) Corrosion diameter: >200µm

Fig.5-1-9 SEM images of Au/Ni/Brass samples after corrosion resistance test.
(Four mixed gas flow test)

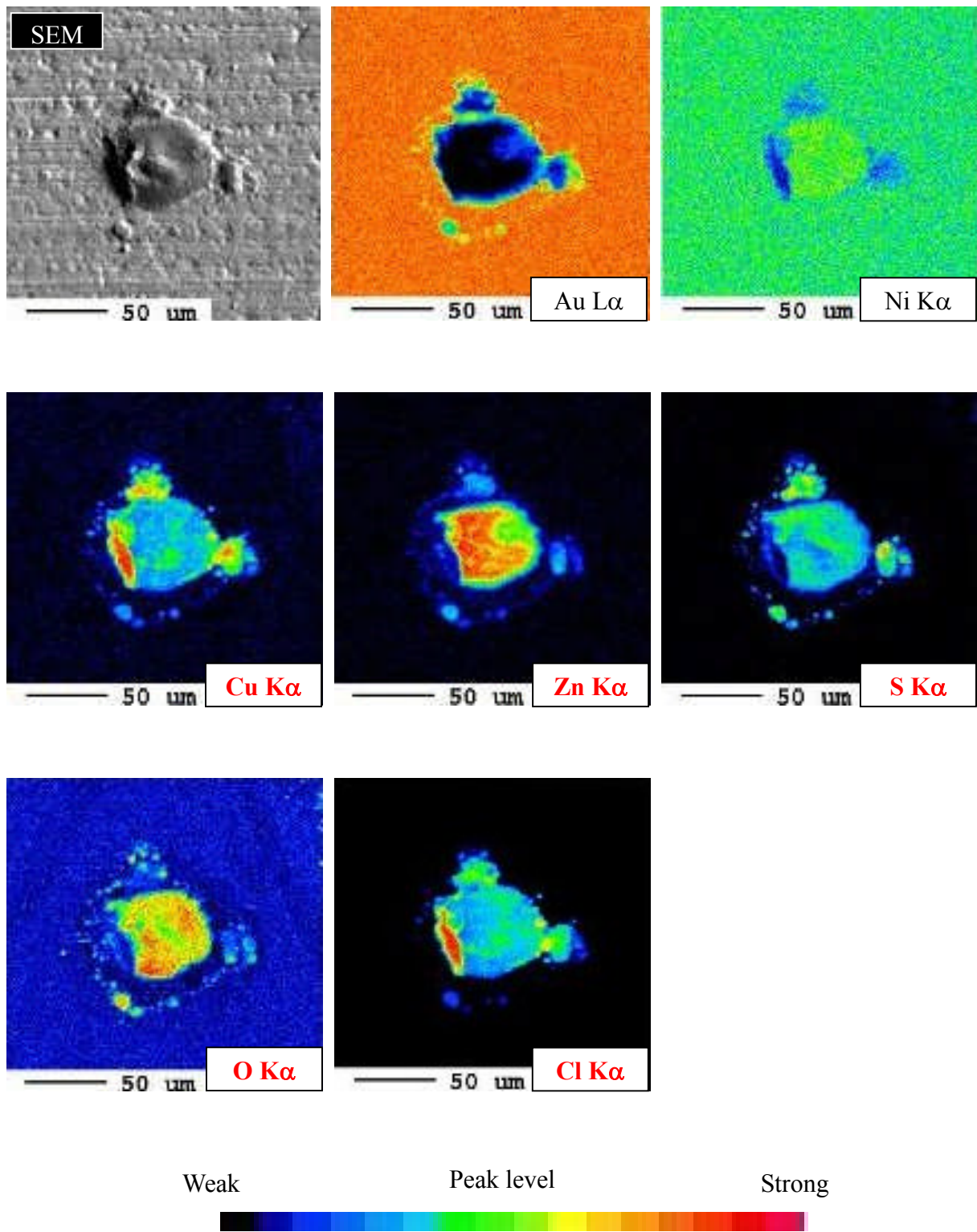


Fig.5-1-10 EPMA analysis results of Au/Ni/Brass samples after corrosion resistance test.
(Corrosion diameter: about 50 μm)

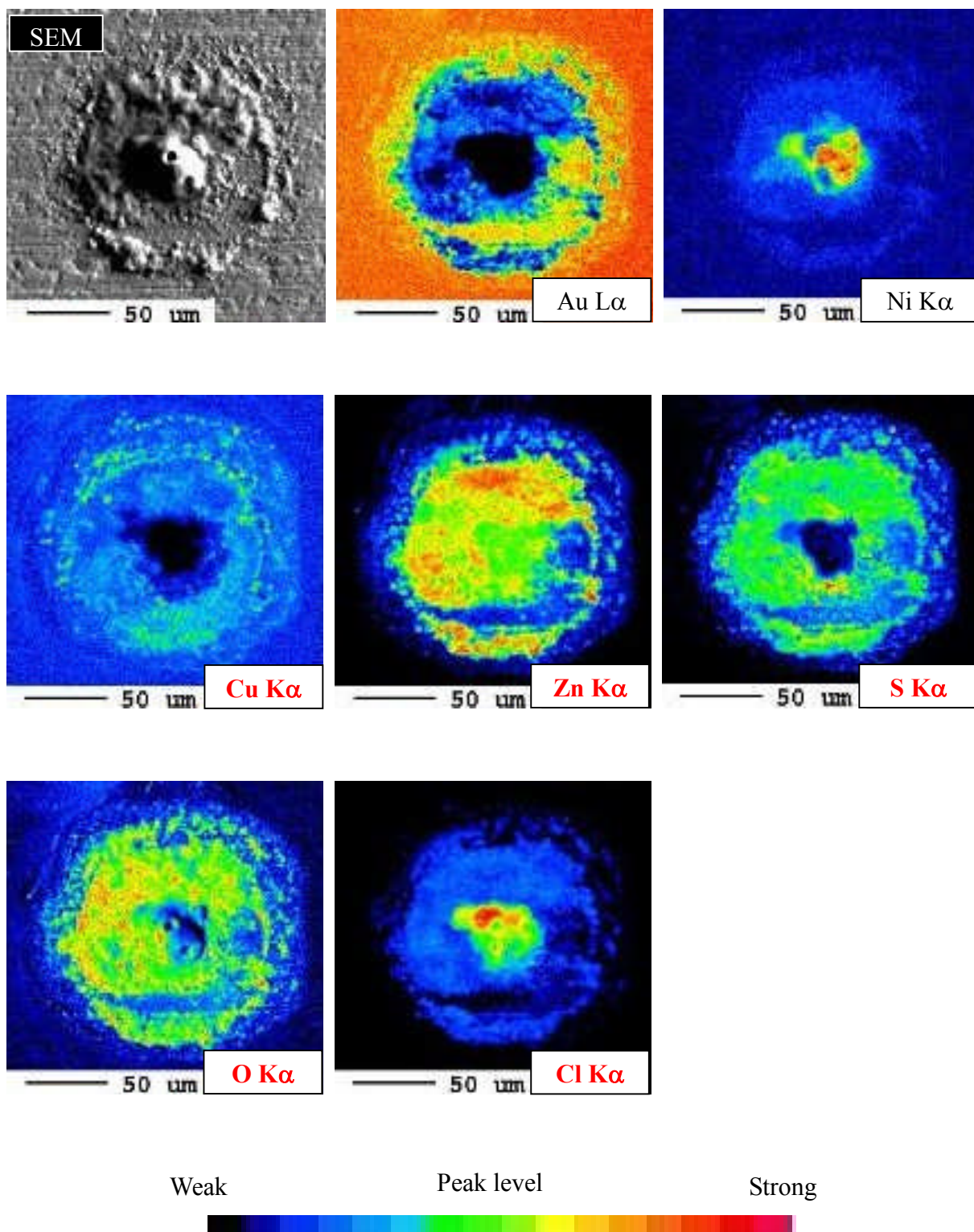


Fig.5-1-11 EPMA analysis results of Au/Ni/Brass samples after corrosion resistance test.
 (Corrosion diameter: about 100 μm)

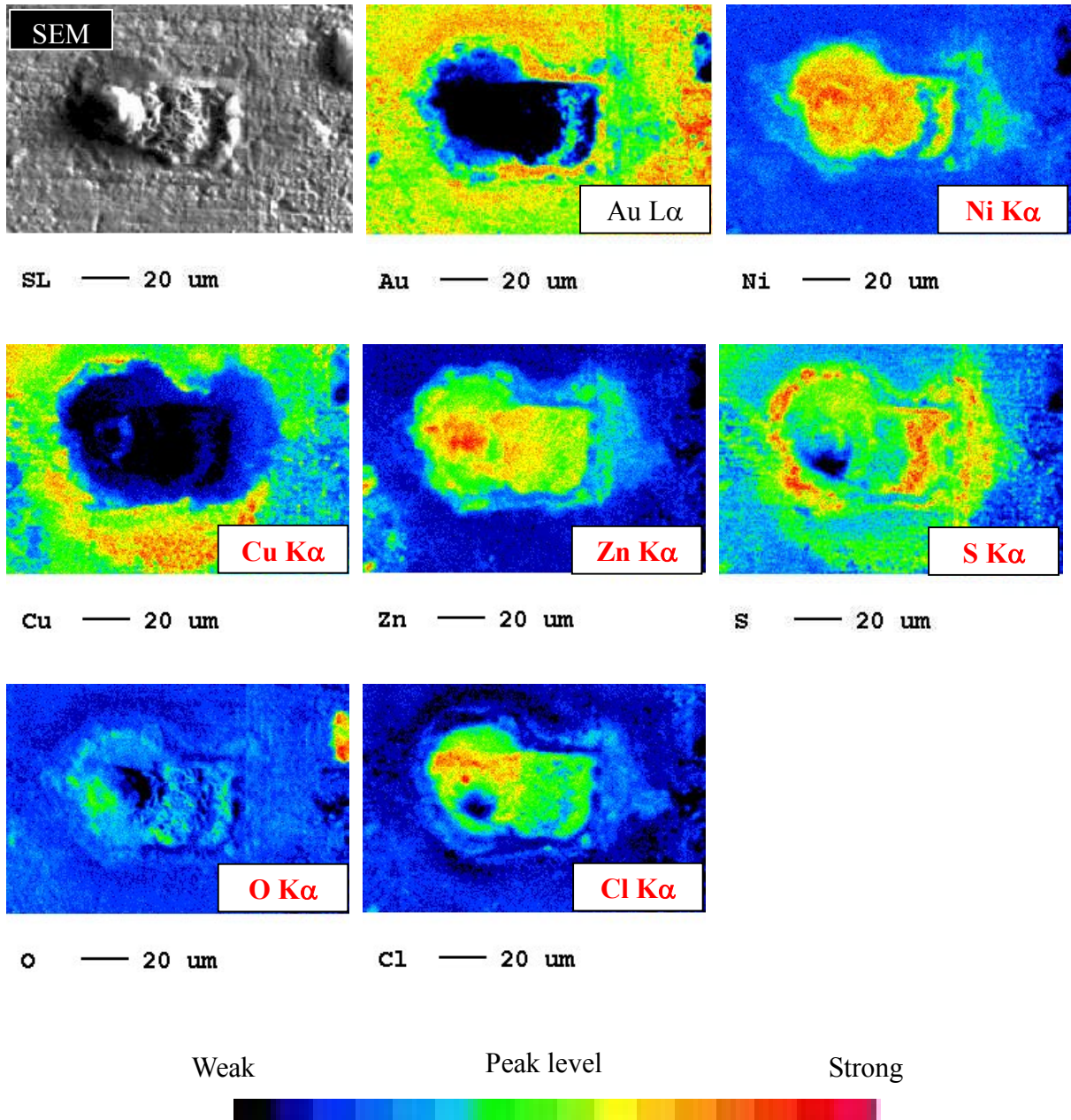
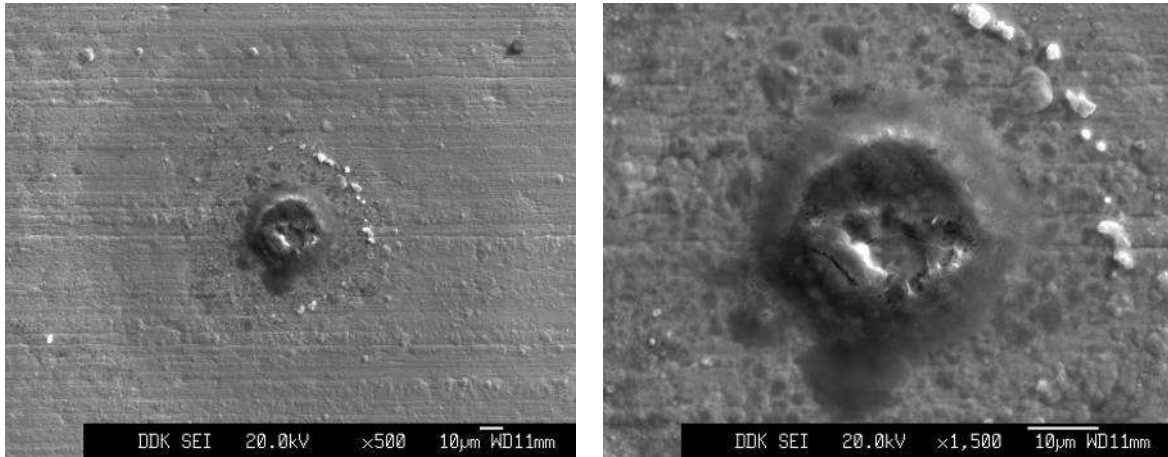
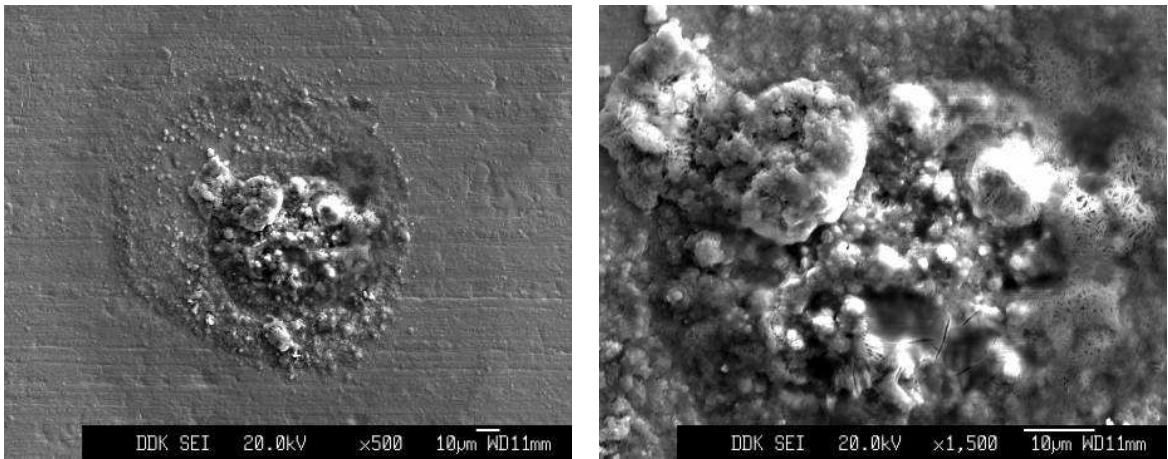


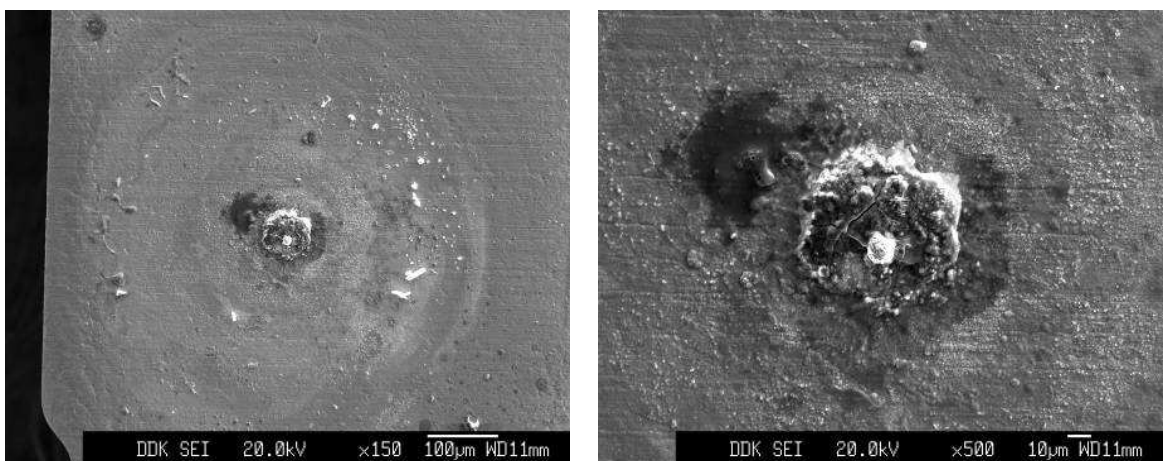
Fig.5-1-12 EPMA analysis results of Au/Ni/Brass samples after corrosion resistance test.
 (Corrosion diameter: >200μm)



(a) Corrosion diameter: about 50 μ m



(b) Corrosion diameter: about 100 μ m



(c) Corrosion diameter: >200 μ m

Fig.5-1-13 SEM images of Au/Ni-P/Brass samples after corrosion resistance test.
(Four mixed gas flow test)

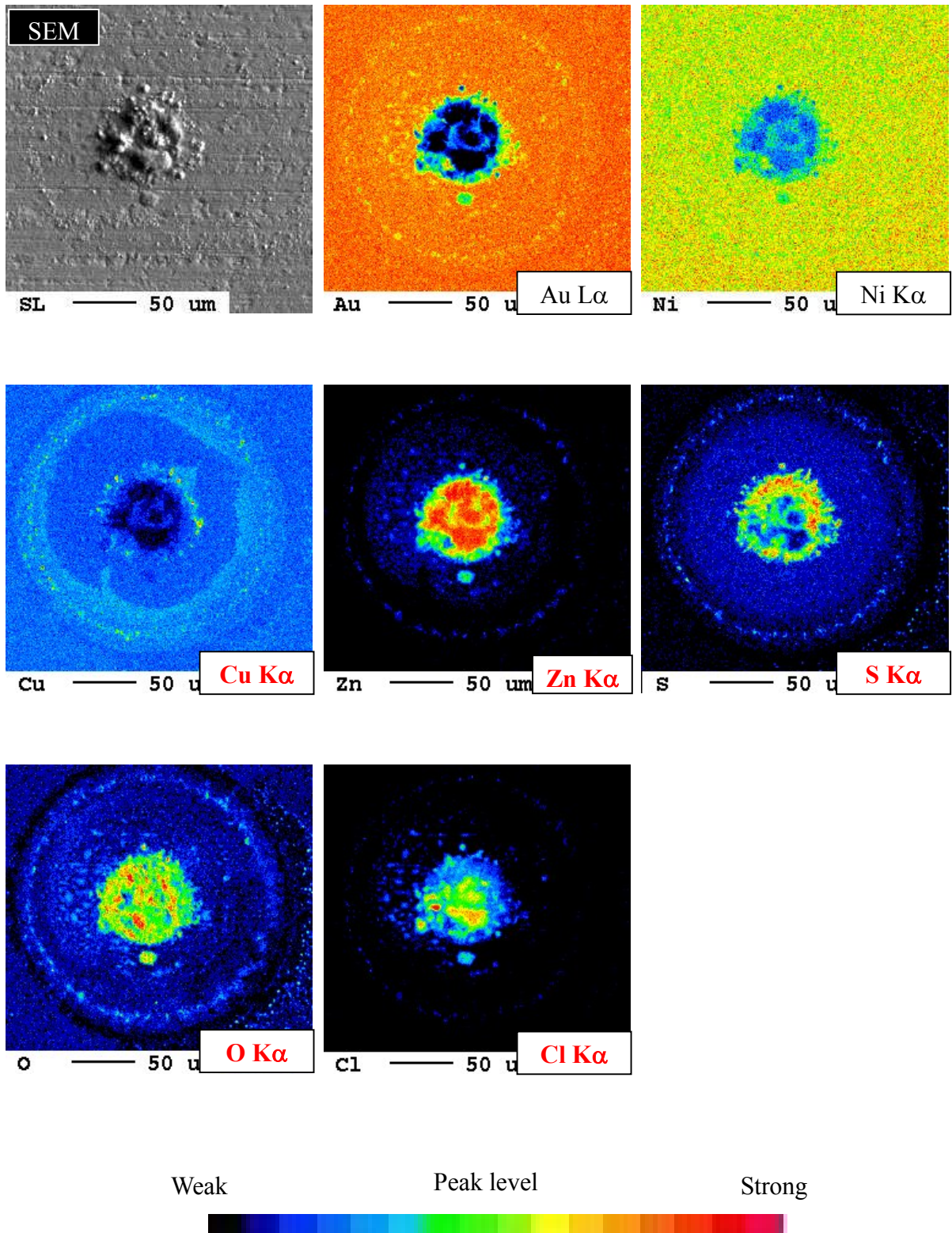


Fig.5-1-14 EPMA analysis results of Au/Ni-P/Brass samples after corrosion resistance test.
(Corrosion diameter: about 50 μ m)

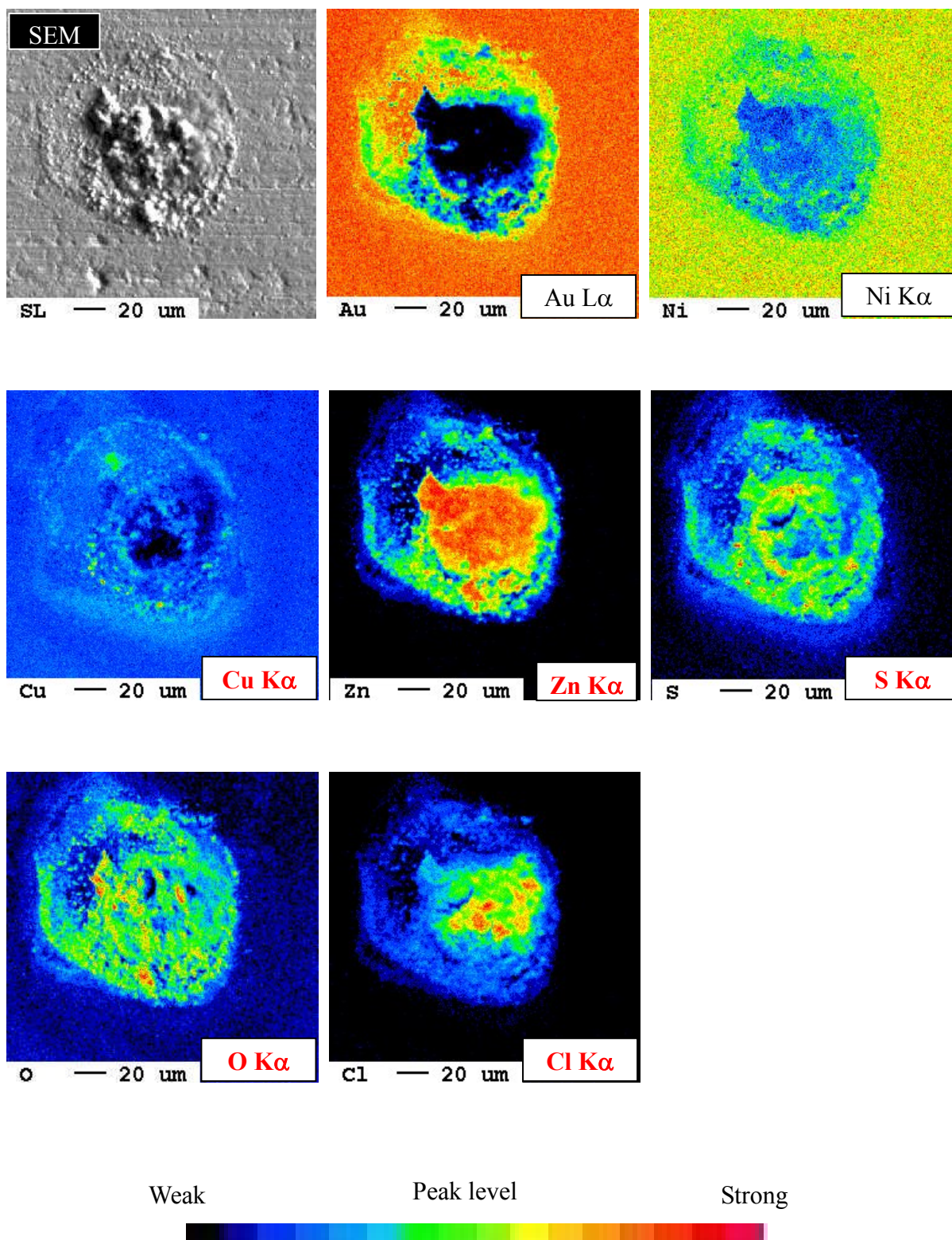


Fig.5-1-15 EPMA analysis results of Au/Ni-P/Brass samples after corrosion resistance test.
(Corrosion diameter: about 100μm)

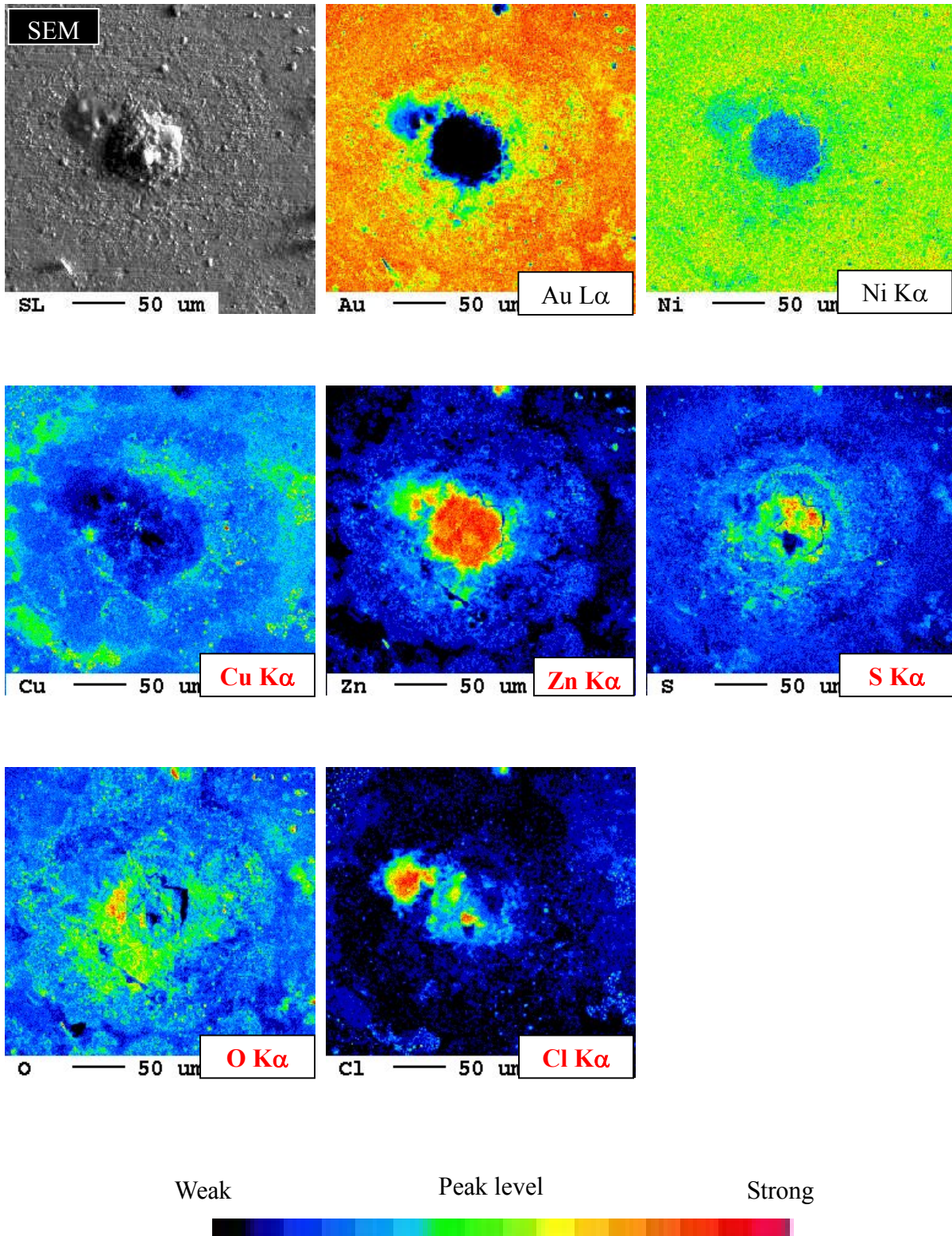


Fig.5-1-16 EPMA analysis results of Au/Ni-P/Brass samples after corrosion resistance test.
 (Corrosion diameter: > 200 μm)

Table 5-1-6 Measurement conditions of ion-chromatography. (DIONEX: ICS-2100)

Items	Analysis conditions
Separation column	Ion Pac AS-19 (Used to anion)
Guard column	Ion Pac AG-19
Eluent	KOH (Used to eluent generator)
Flowing fluid velocity	1.0 ml/min
Gradient	20 mM (0~20min.) 50 mM (20~30min.)
Suppressor	ASRS (External mode, current value 124 mA)
Detector	Conductance detector
Sample infusion volume	25 μ L
Column temperature	30 degree

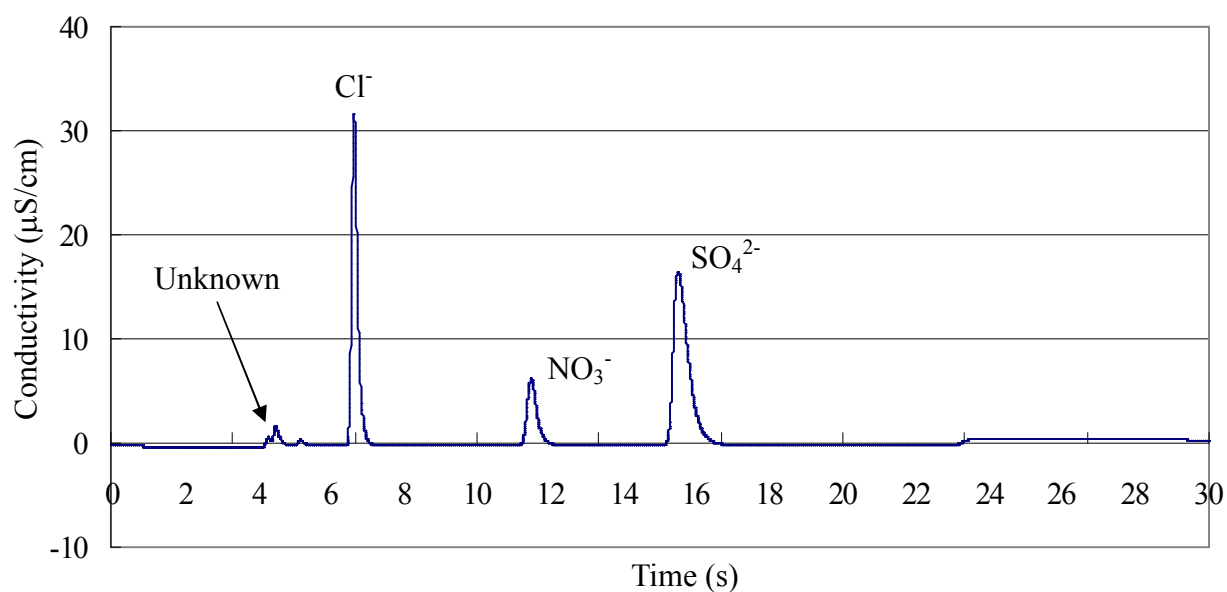


Fig.5-1-17 Ion-chromatography analysis results of the ion generated by four mixed gas flow corrosion test.

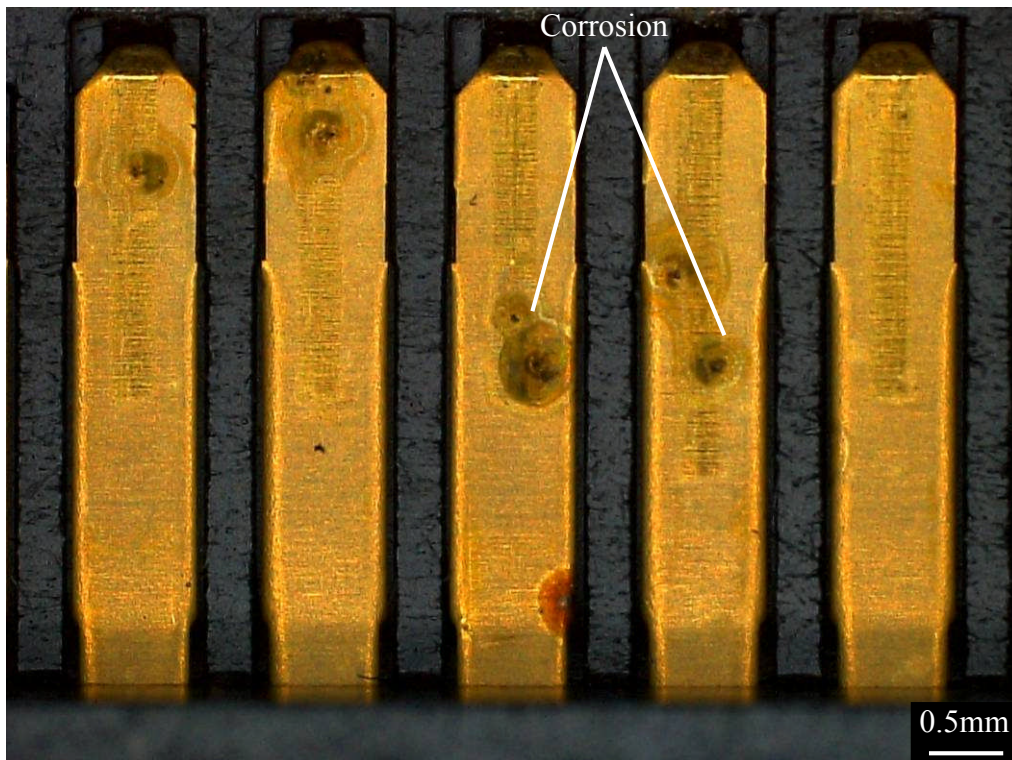


Fig. 5-2-1 Results of corrosion resistance test for alkane thiol treatment
(After four mixed gas flow test)

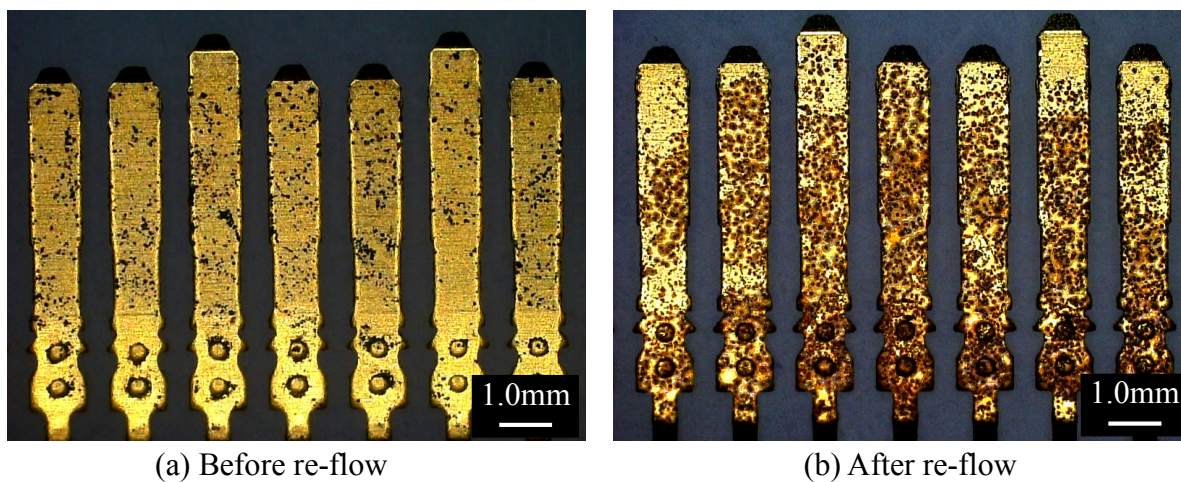


Fig.5-2-2 Influence of heat history (re-flow) on corrosion resistance.
(After three mixed gas flow test)

Table 5-2-1 Reel to reel plating process

Process	Condition
Material	Brass
↓	
Alkaline electrolytic degreasing	2Na ₂ O·SiO ₂ ·xH ₂ O 50g/l (55°C, 10A/dm ² , 30sec)
* ↓	
Acid activating	10vol% HCl (**R.T., 10sec)
* ↓	
Ni electroplating	Sulfuric acid bath (Thickness: about 2.0μm)
* ↓	
Au electroplating (Au-Co hard gold plating)	Cyanide bath (Thickness: 0.1, 0.2, 0.4 and 0.8μm)
* ↓	
Drying	Oven
* ↓	
Fluorinated oil treatment (PFPE)	1, 3, 5 and 7 wt% 1~3 sec (natural dry)

* ↓ : Ion-exchanged water rinsing (1-10μS/cm)

** R.T.: Room Temperature

Table 5-2-2 Nickel plating bath composition and operating conditions.

Composition	Nickel plating bath condition (Watt bath)
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	340 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45 g/l
H_3BO_3	45 g/l
Additives	*30 ml/l
Anode	Nickel (>99.9%)
Current density	10 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Material conveyance, and Jet stream of plating solution

* Meltex Co. Ltd.: Nikal PC-3 (Recommend concentration)

Table 5-2-3 Gold plating bath composition and operating conditions.

Composition	Gold plating bath condition
$\text{KAu}(\text{CN})_2$	12.5 g/l
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400 ppm
Additives	*12.5 ml/l
Anode	Pt-Ti (Insoluble)
Current density	3 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Material conveyance, and Jet stream of plating solution

* JPC Co. Ltd.: OROBRIGHT HS-5 (Recommend concentration)

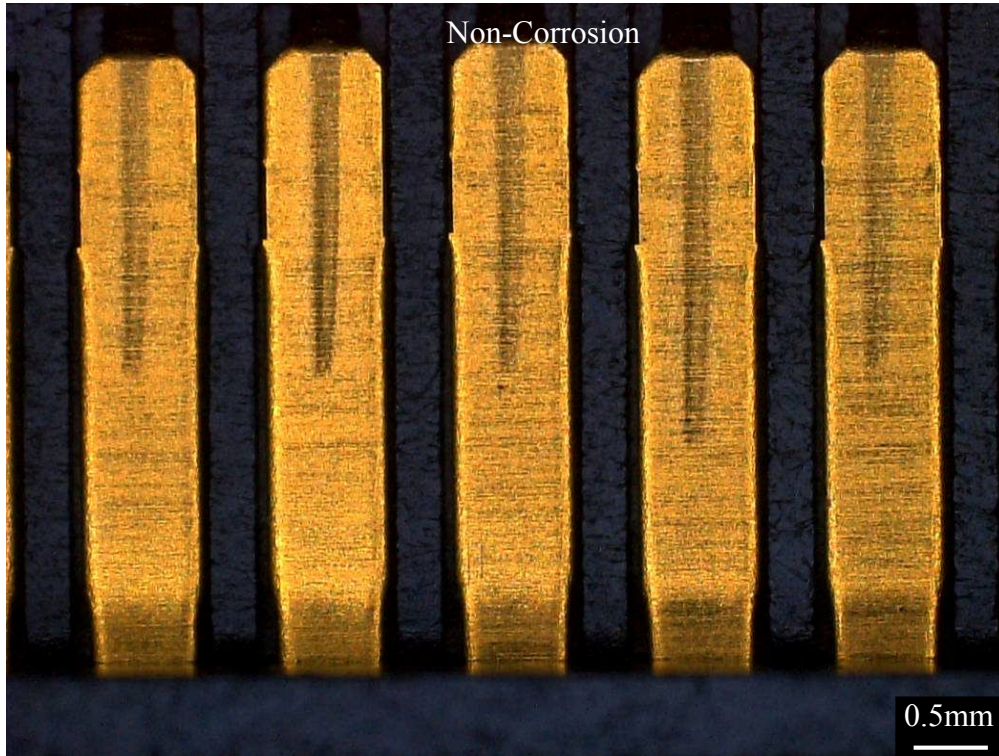


Fig.5-2-3 Result of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.8 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

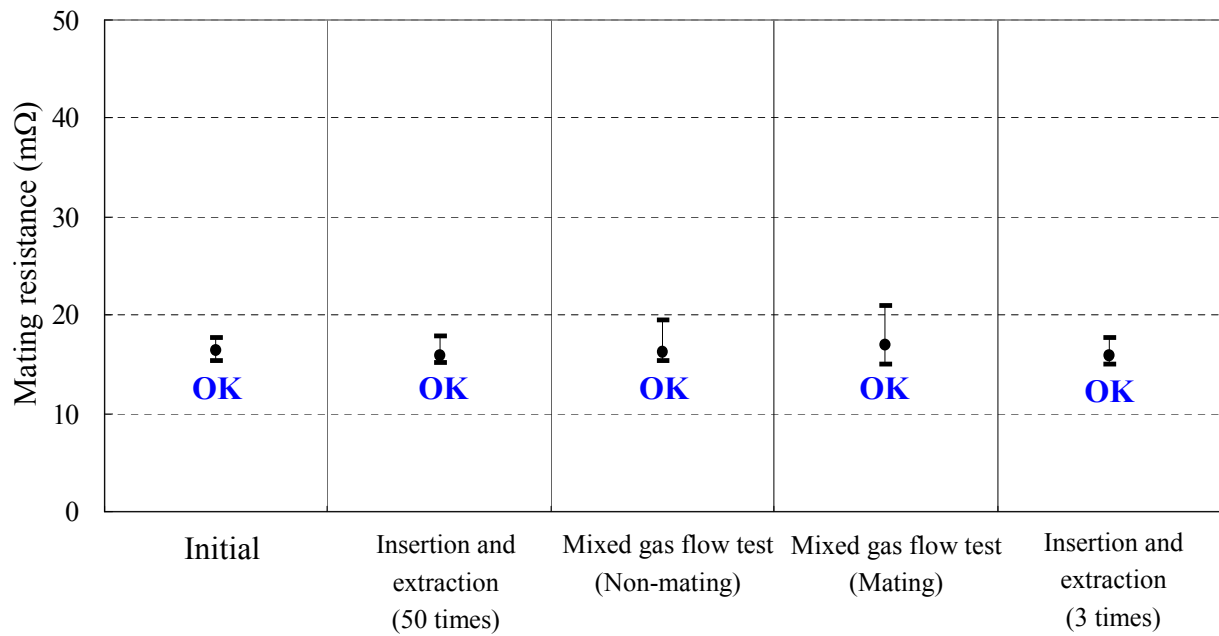


Fig.5-2-4 Mating resistance measurement results of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.8 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

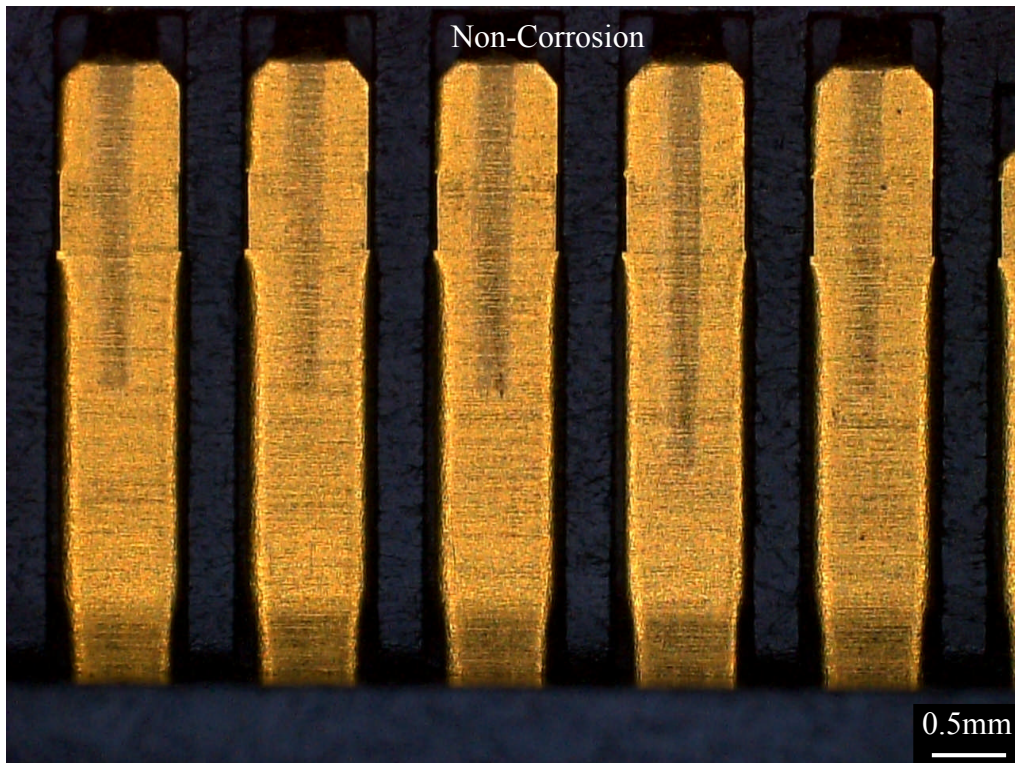


Fig.5-2-5 Result of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

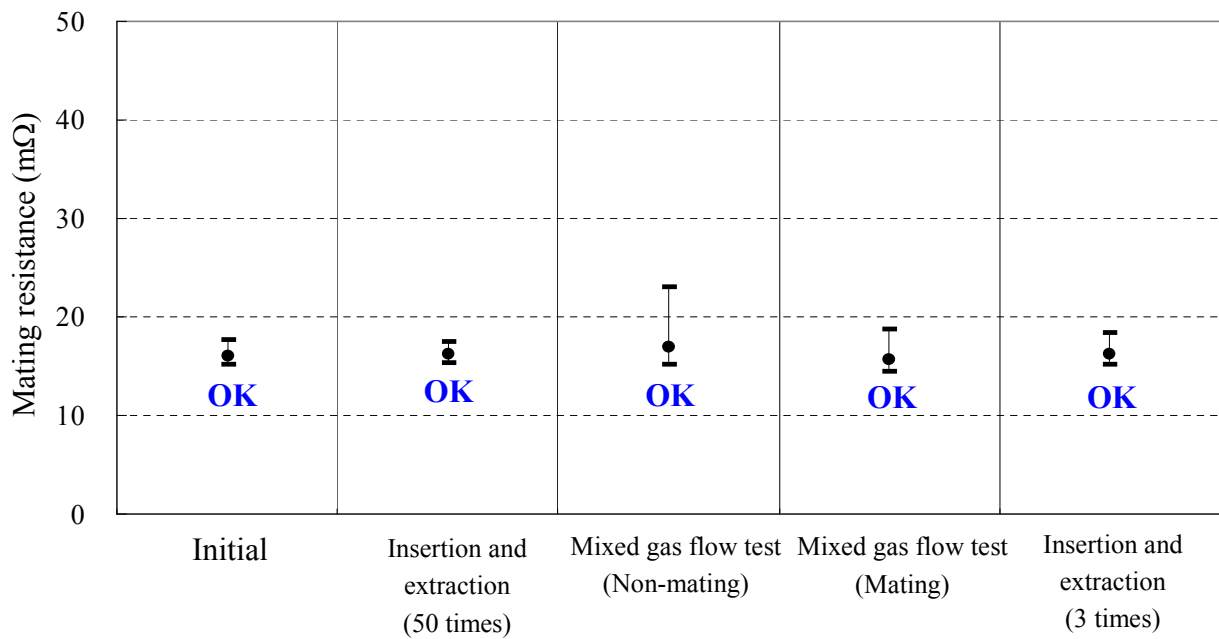


Fig.5-2-6 Mating resistance measurement results of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

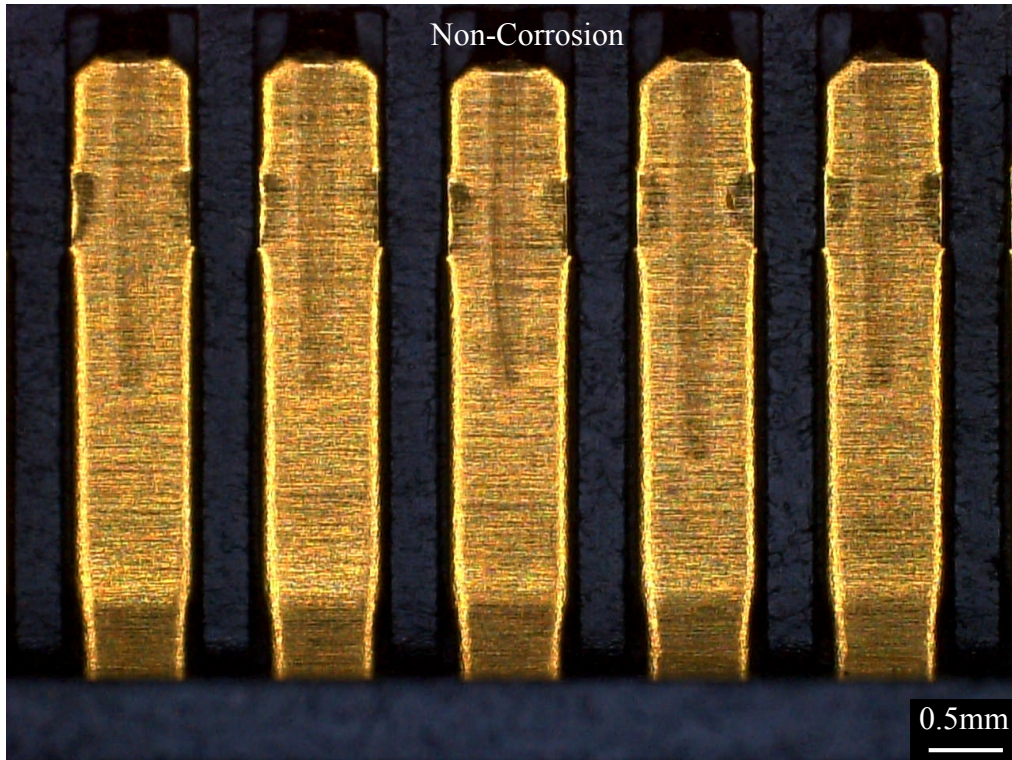


Fig.5-2-7 Result of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.2 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

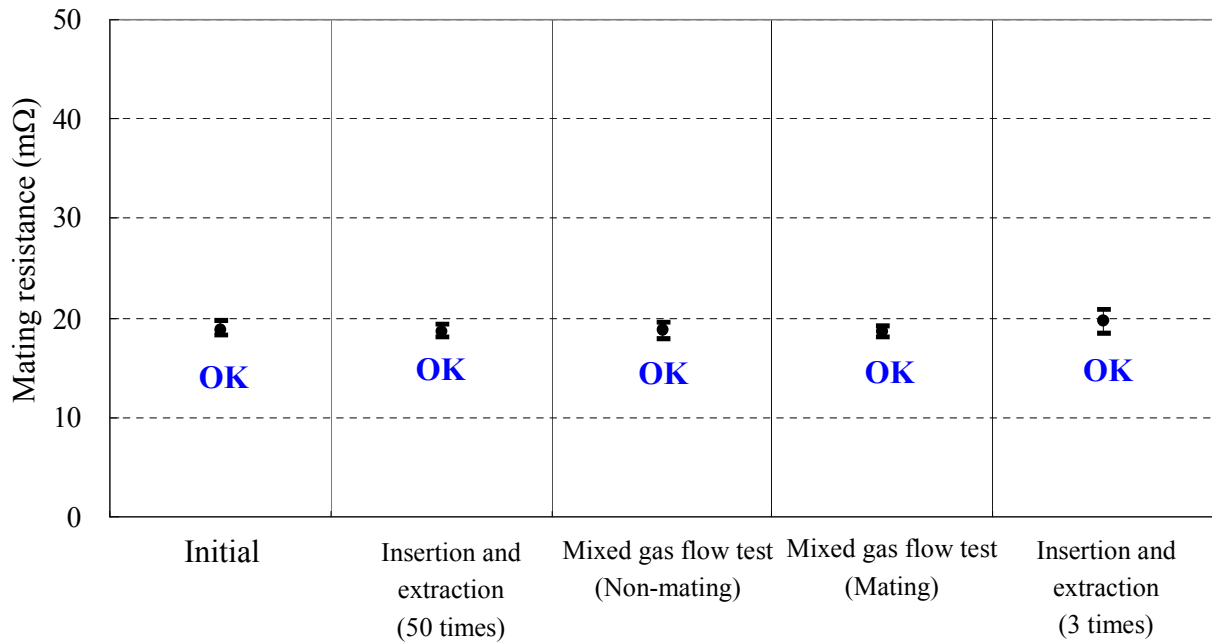


Fig.5-2-8 Mating resistance measurement results of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.2 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

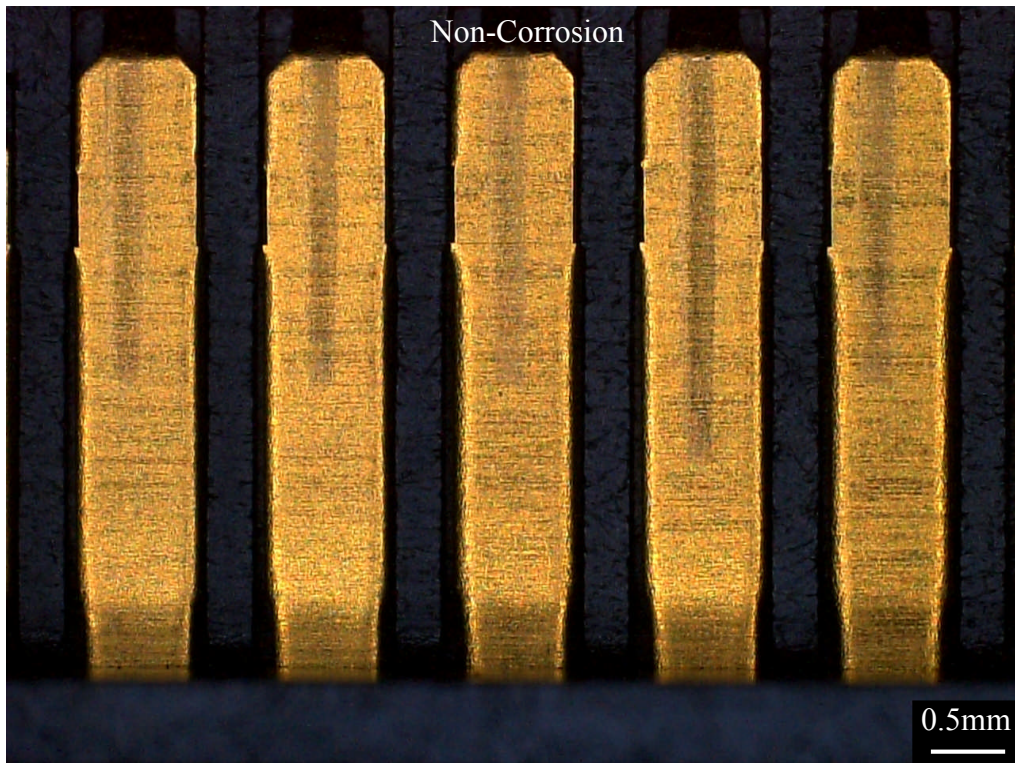


Fig.5-2-9 Result of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.1 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

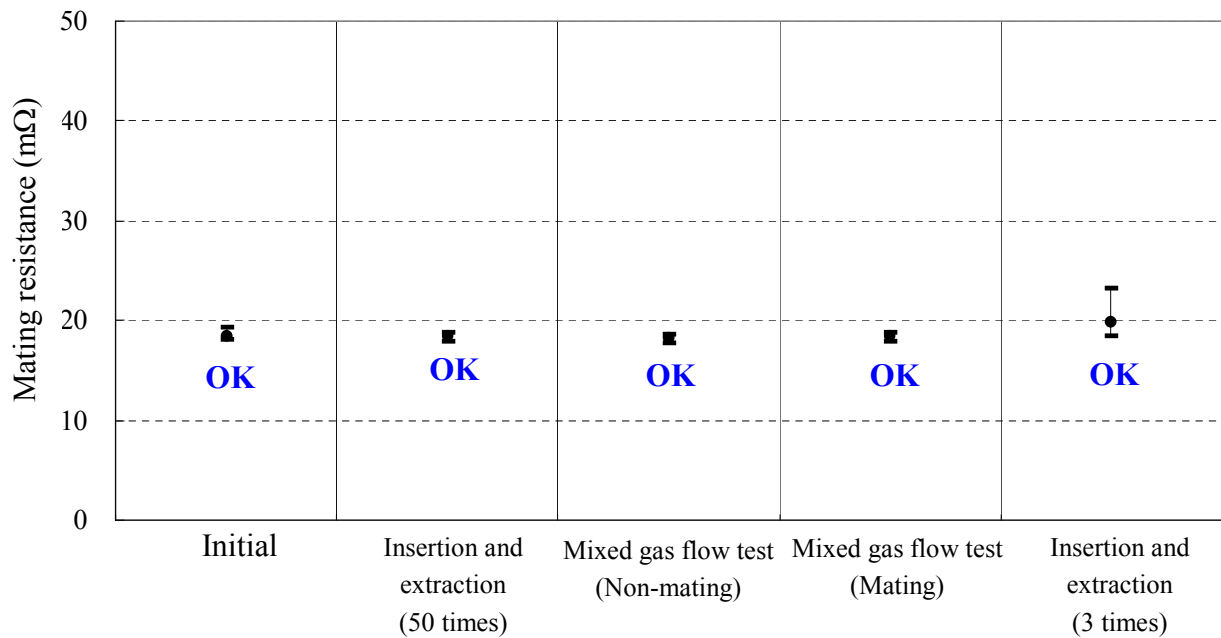


Fig.5-2-10 Mating resistance measurement results of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.1 μ m)/Ni/Brass samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

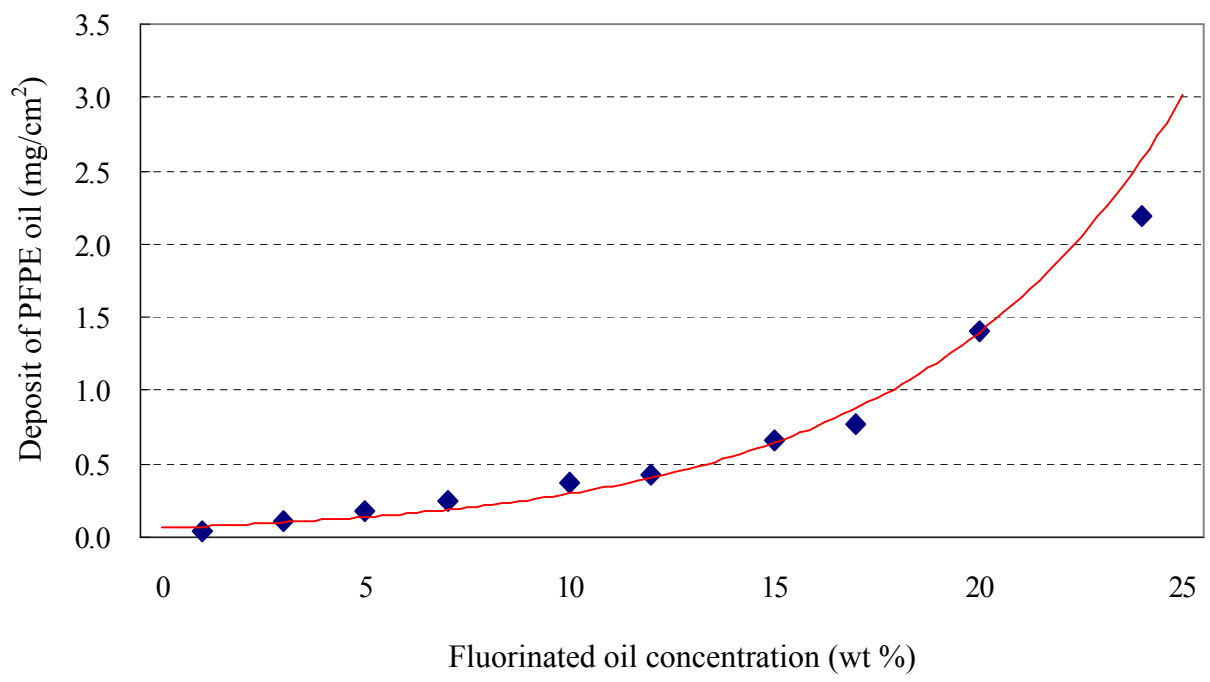


Fig.5-2-11 Deposit of PFPE oil dependence of PFPE oil concentration in HFE.

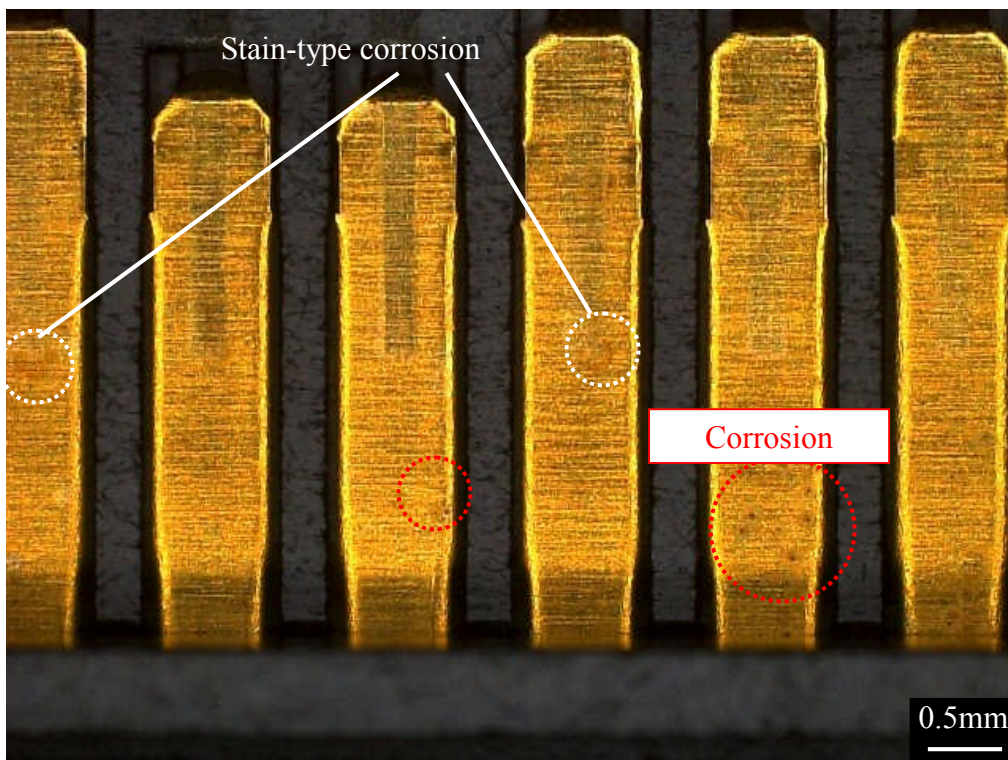


Fig.5-2-12 Result of **PFPE-oil (1wt%) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass** samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

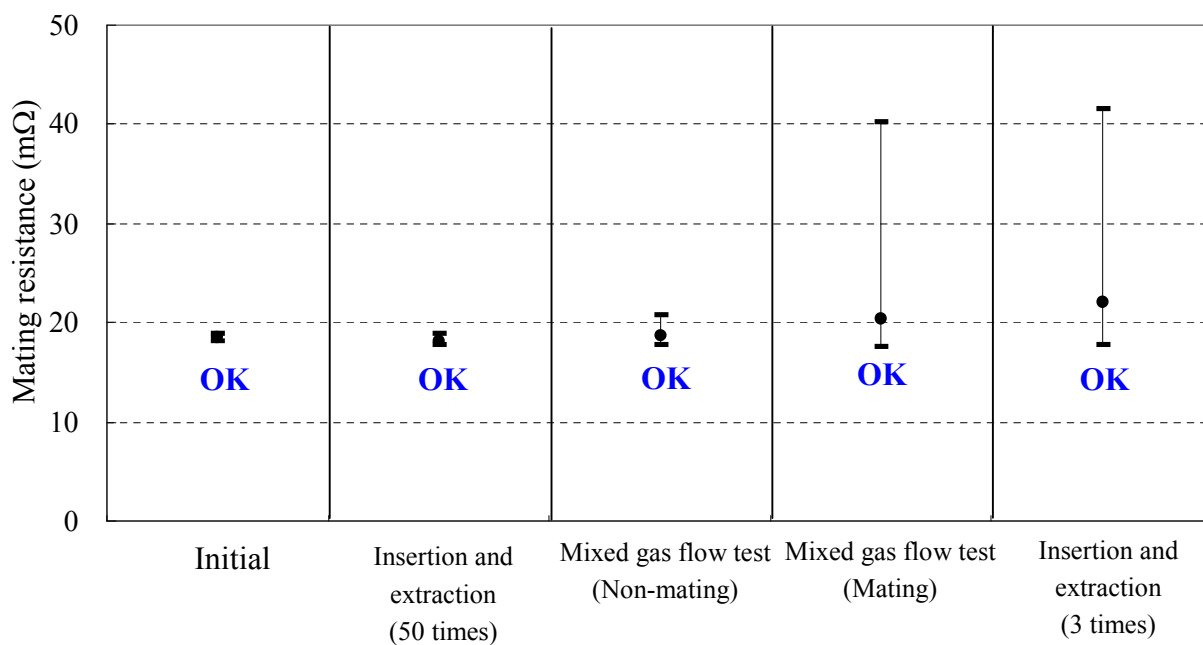


Fig.5-2-13 Mating resistance measurement results of **PFPE-oil (1wt%) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass** samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

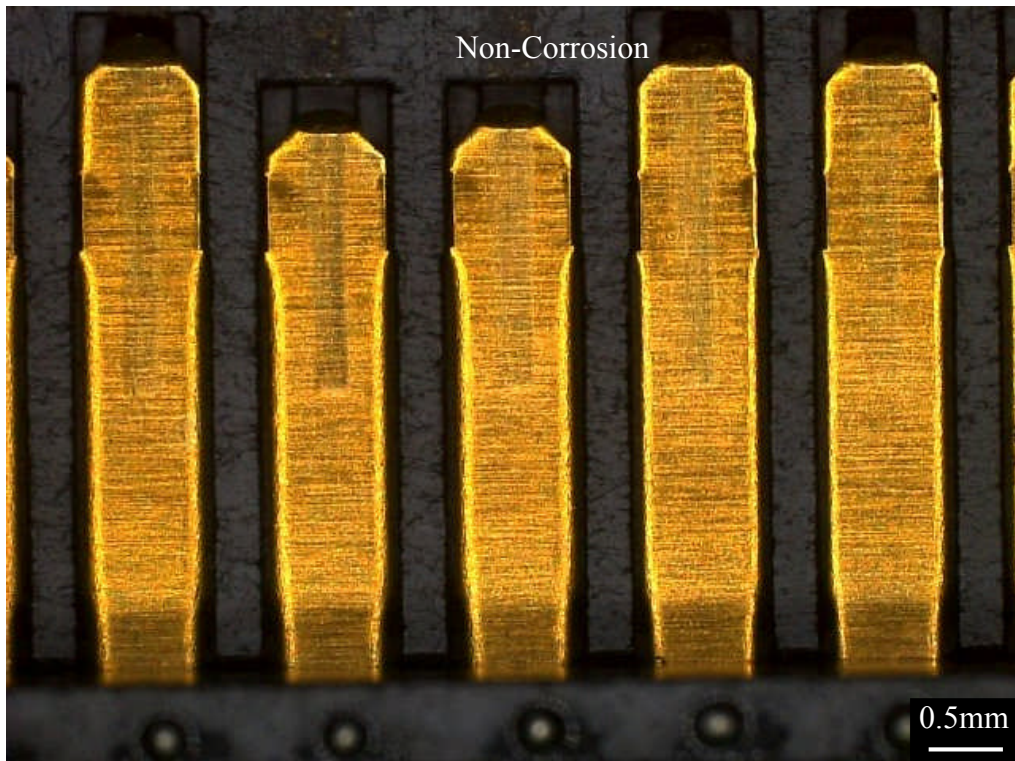


Fig.5-2-14 Result of **PFPE-oil (3wt%) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass** samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

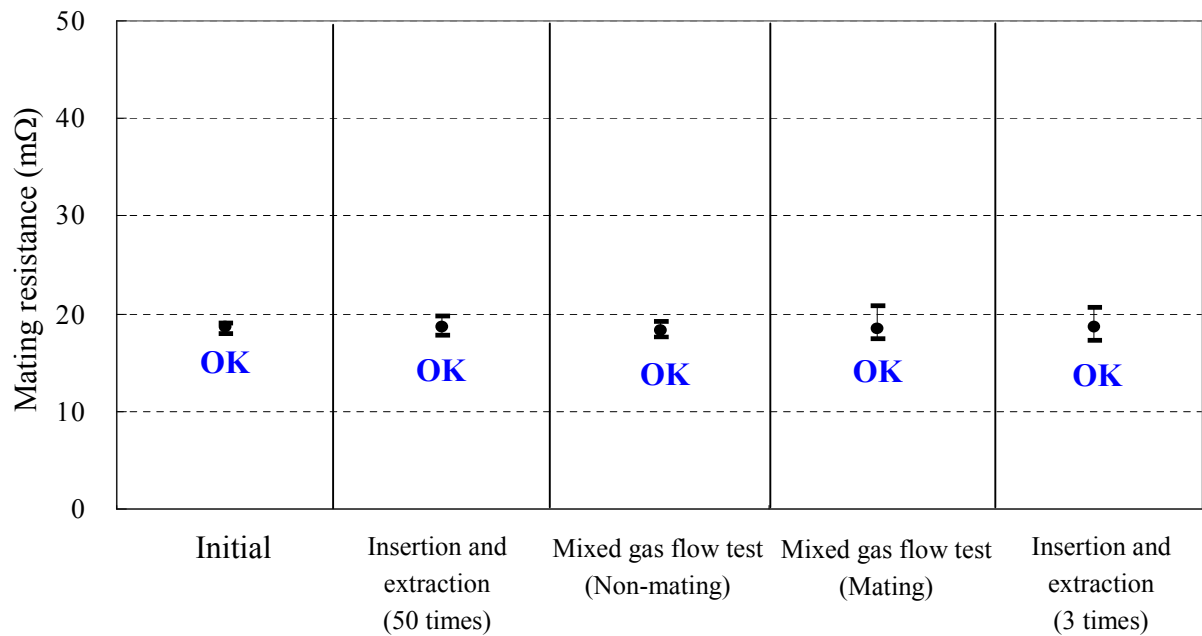


Fig.5-2-15 Mating resistance measurement results of **PFPE-oil (3wt%) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass** samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

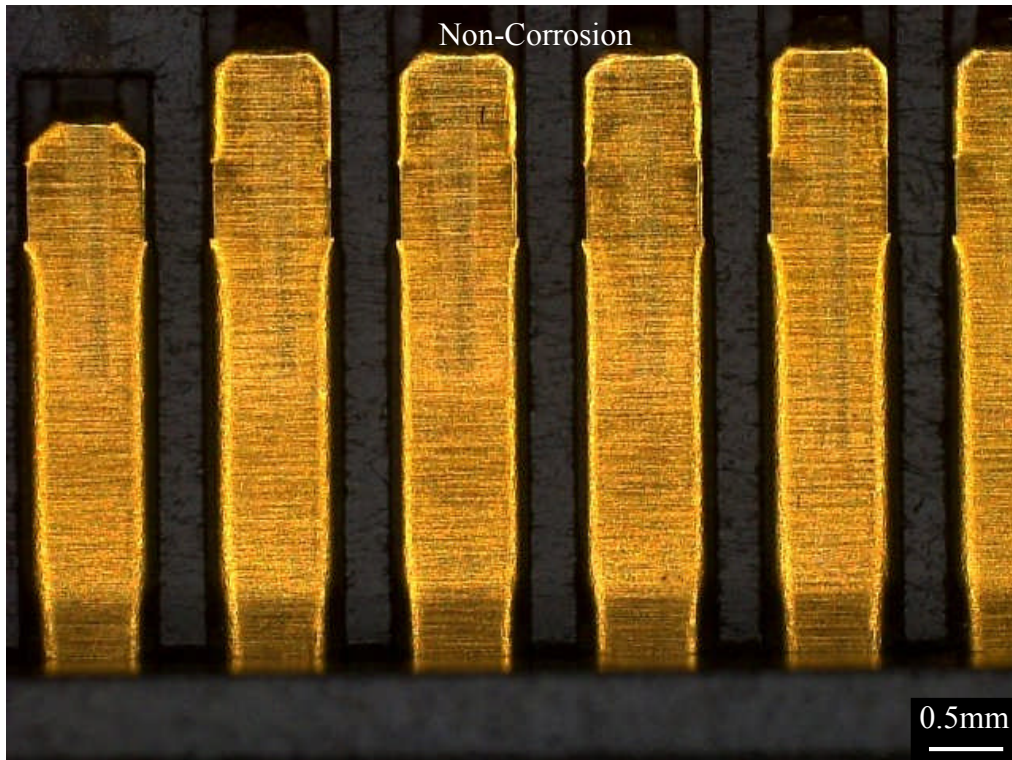


Fig.5-2-16 Result of **PFPE-oil (5wt%) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass** samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.

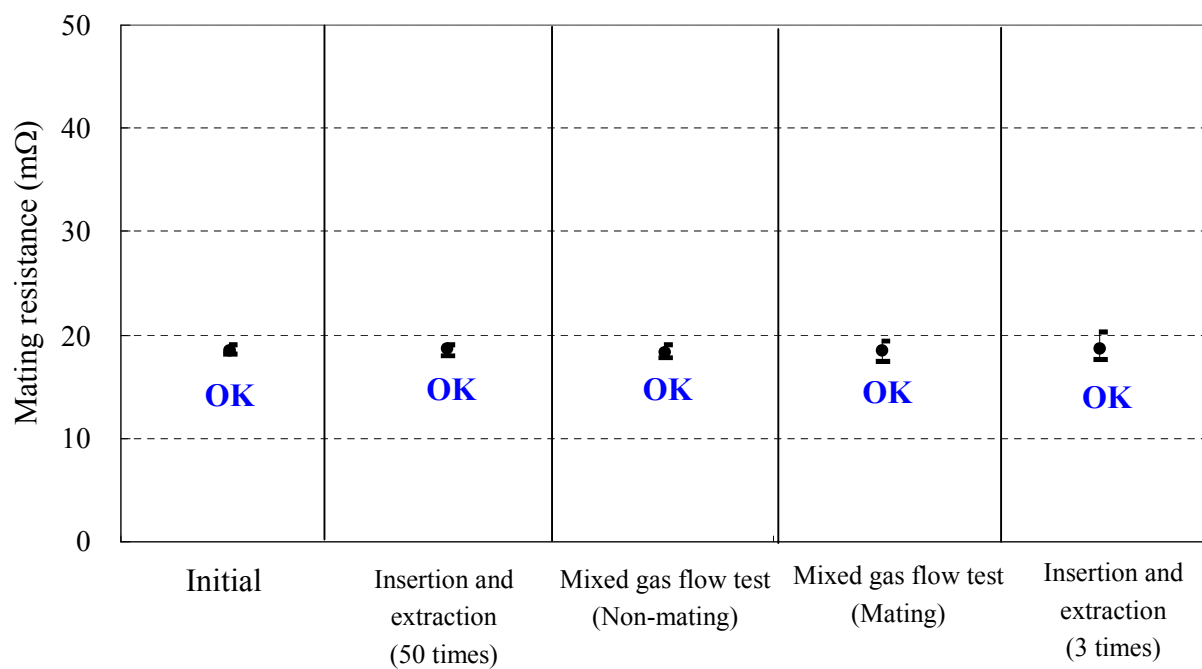
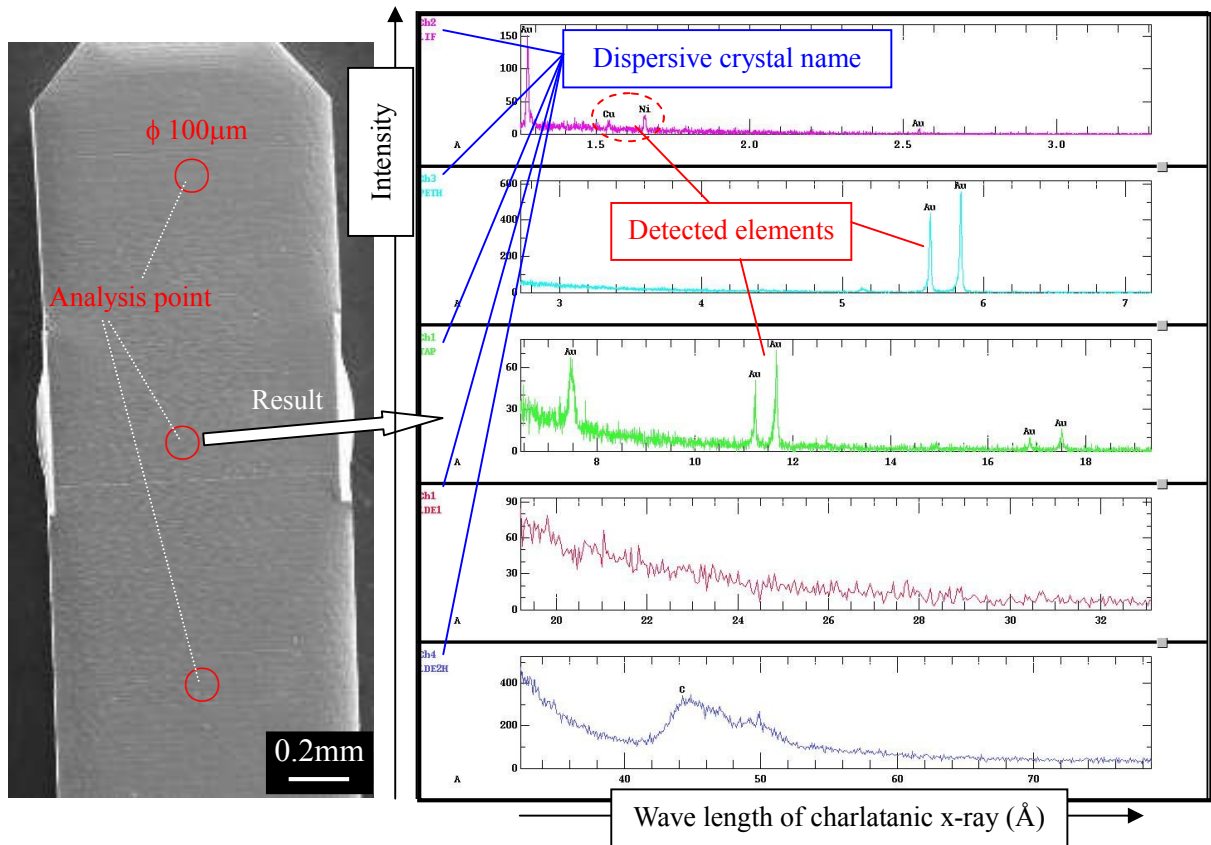
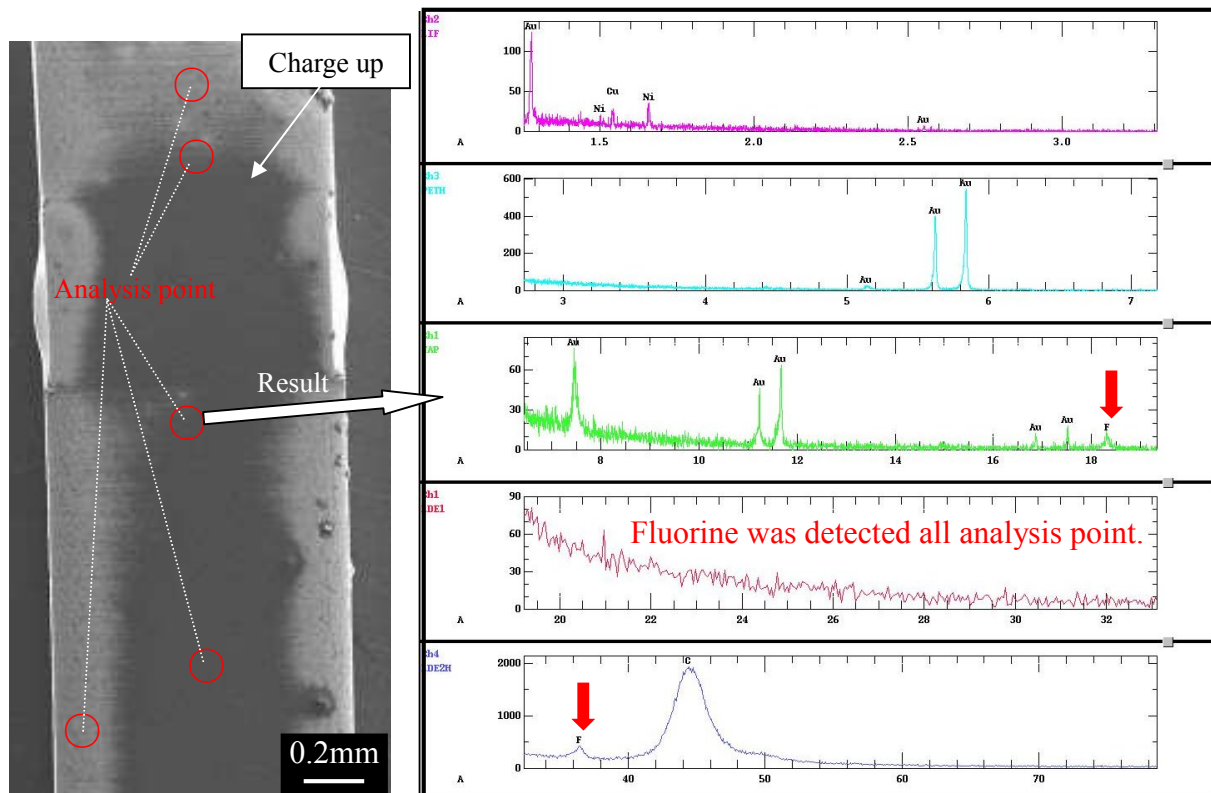


Fig.5-2-17 Mating resistance measurement results of **PFPE-oil (5wt%) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass** samples after four mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard.



(a) Non-treatment (Au plated surface)



(b) PFPE-oil (7wt%) treatment

Fig.5-2-18 Results of SEM photograph and EPMA qualitative analysis for Au plated surface.

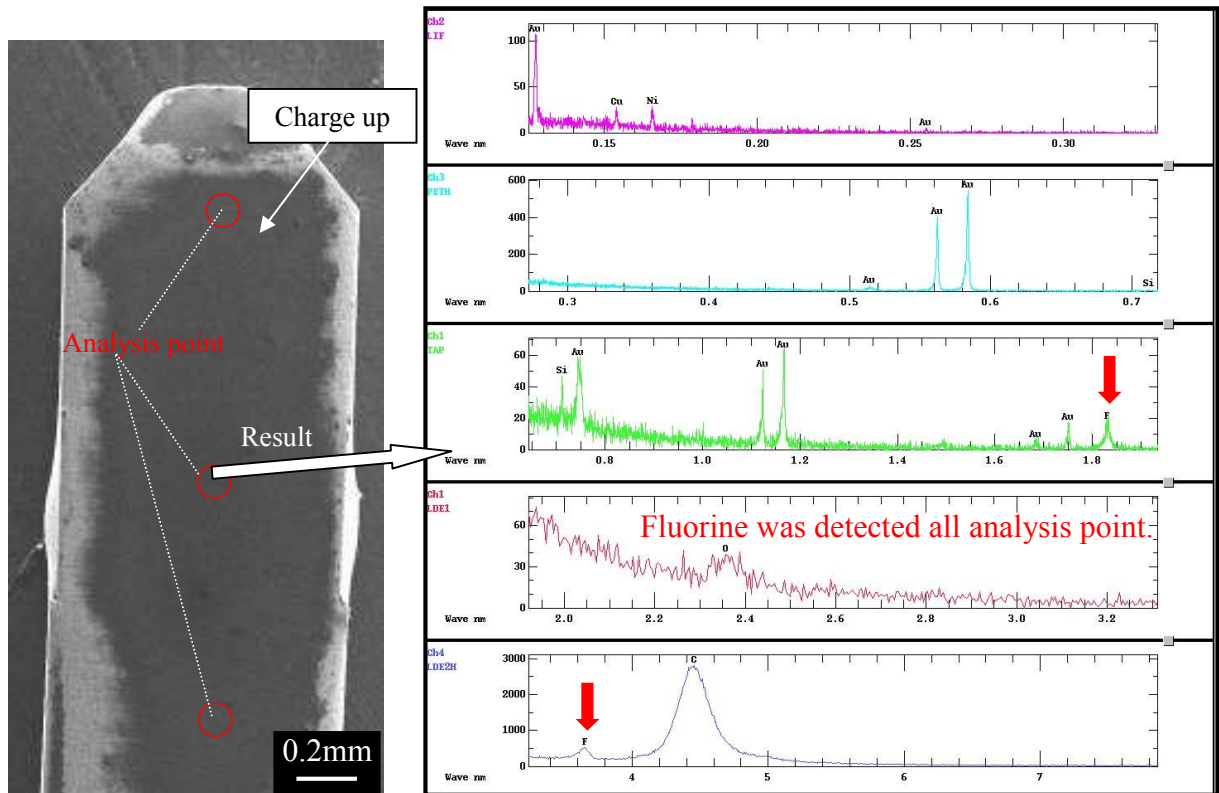


Fig.5-2-19 Results of SEM photograph and EPMA qualitative analysis for Au plated surface after the insertion and extraction 50 times.

Table 5-2-4 Kinds of PFPE-oil

No	Chemical structural formula	Molecular weight	Surface tension (mN/m) at 20°C
1	$F-(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_3$	8400	17-20
2	$CF_3-(CF_2CF_2O)_n(OCF_2)_mOCF_3$	750	16-17
3	$F-(CF_2CF_2O)_nCF_2CF_3$ CF ₃	8000	18-20
4	$CF_3-(CF_2CF_2O)_n(OCF_2)_mCF_3$ CF ₃	400-2000	14-20
5	$CF_3-O-(CF_2CF_2CF_2O)_n(OCF_2)_mCF_3$	1000-1200	19-20
6	$CF_3-O-(CF_2CF_2CF_2O)_n(OCF_2)_mCF_3$	800-1000	18-19
7	$CF_3-O-(CF_2CF_2O)_n(OCF_2)_mCF_3$	15000	25
8	$HOCH_2-CF_2O-(CF_2CF_2O)_n(OCF_2)_mCF_2-CH_2OH$	1000-10000	23

Table 5-3-1 Test procedure of salt spray, two mixed gas flow and nitric acid vapor corrosion resistance test.

Kind of corrosion resistance test	Test procedure	Specifications
Salt spray test	Mating	—
	↓	
	Initial	Measurement of mating resistance
	Salt spray test (Mating)	JIS H 8502 Time: 48 hours
	↓	
	After the Salt spray test	Measurement of mating resistance (Less than twice of an initial value)

Two mixed gas flow test	Mating	—
	↓	
	Initial	Measurement of mating resistance
	↓	
	Insertion and extraction	500 times
	↓	
	After the insertion and extraction	Measurement of mating resistance (Less than twice of an initial value)
	↓	
	Mixed gas flow test (Mating)	Electronic maker's standard Time: 96 hours
	↓	
	After the mixed gas flow test	Measurement of mating resistance (Less than twice of an initial value)

Nitric acid Vapor Test	Nitric acid Vapor Test	EIA-364-53B (Time: 75min.)
	↓	
	After the nitric acid Vapor Test	Measurement of corrosion diameter

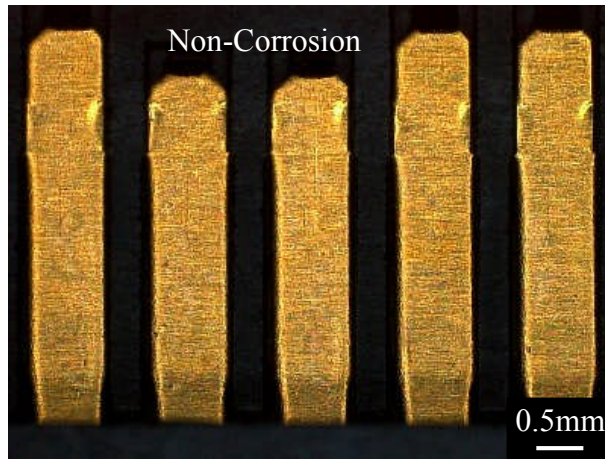


Fig.5-3-1 Result of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass samples after salt spray corrosion resistance test by S-ATA standard (JIS H 8502).

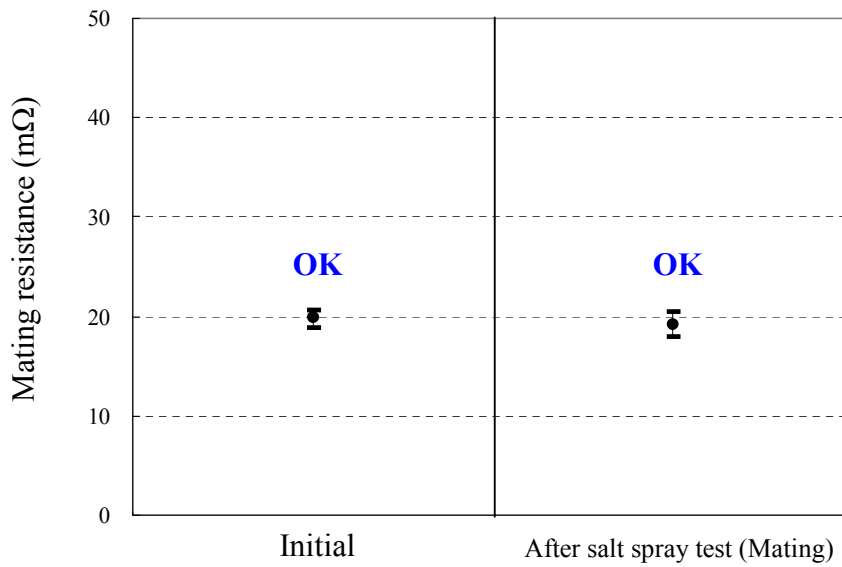
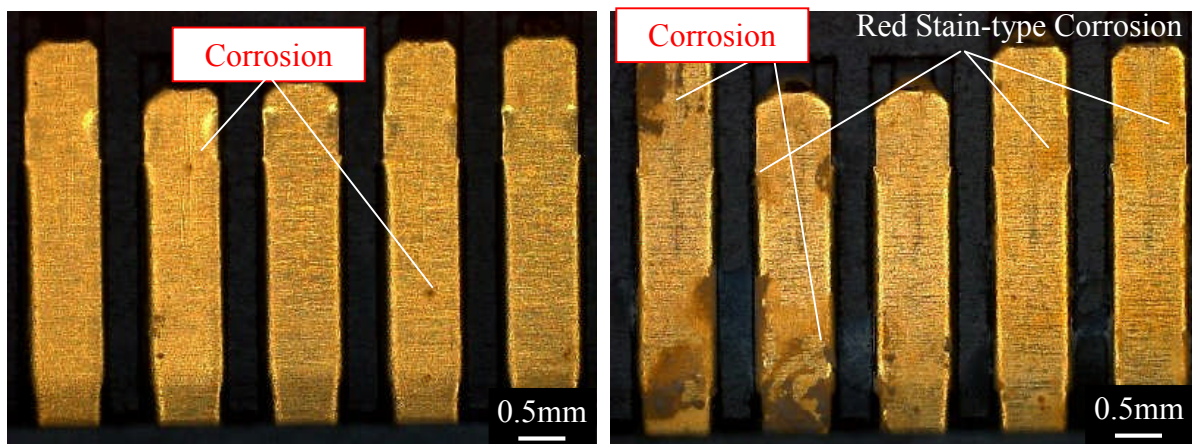


Fig.5-3-2 Mating resistance measurement results of PFPE-oil (7wt %) /Au(0.4 μ m)/Ni/Brass samples after salt spray corrosion resistance test by S-ATA standard (JIS H 8502).



(a) PFPE-oil (7wt %) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass (b) Sealing (soluble) /Au (0.8 μ m)/Ni/Brass

Fig.5-3-3 Result of non-mating samples after salt spray corrosion resistance test.

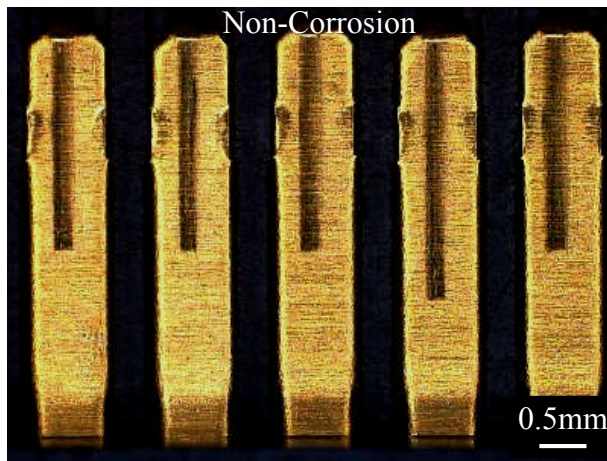


Fig.5-3-4 Result of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass samples after two mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard (Electronic maker's standard).

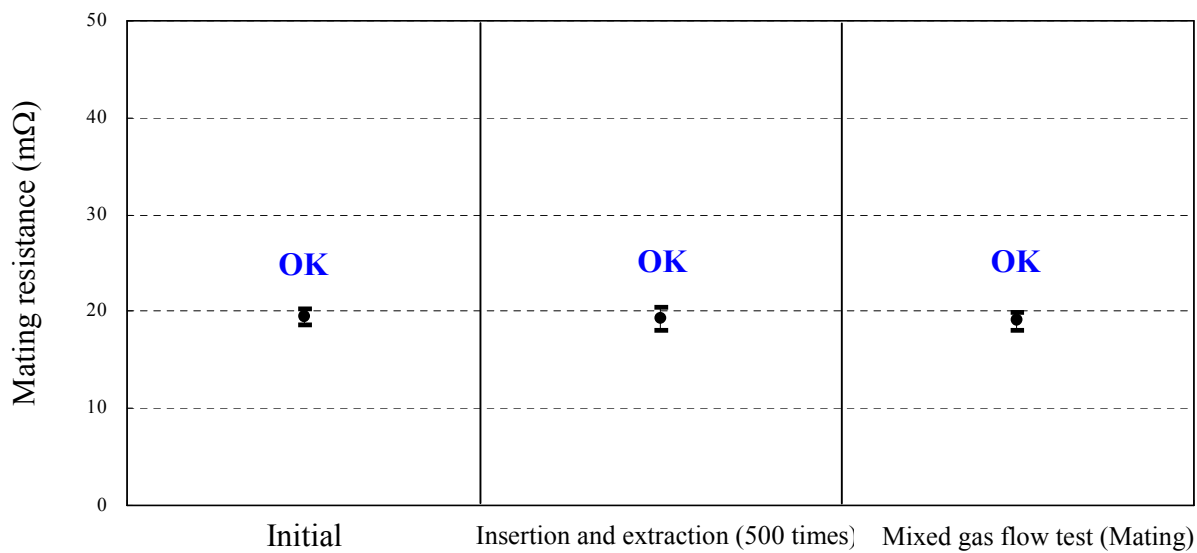
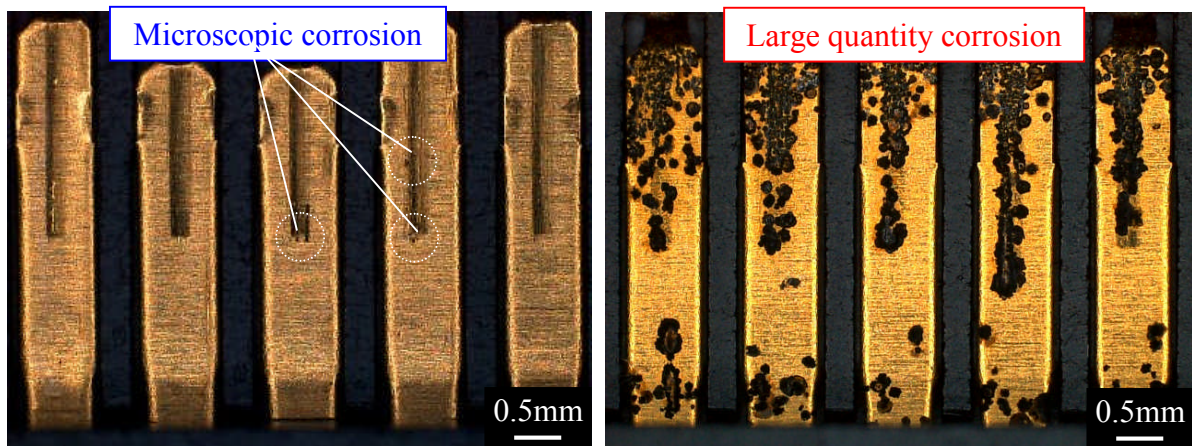


Fig.5-3-5 Mating resistance measurement results of PFPE-oil (7wt %) /Au(0.4 μ m)/Ni/Brass samples after two mixed gas flow corrosion resistance test by S-ATA standard (Electronic maker's standard).



(a) PFPE-oil (7wt %) /Au (0.4 μ m)/Ni/Brass (b) Sealing (soluble) /Au (0.8 μ m)/Ni/Brass

Fig.5-3-6 Result of non-mating samples after two mixed gas flow corrosion resistance test.

Table 5-3-2 Judging standard of nitric acid vapor test.

Corrosion products size	Assigned count	Judging standard
No corrosion, $\leq \phi 0.05 \text{ mm}$	0	Pass
$> \phi 0.05 \text{ mm}$, $< \phi 0.51 \text{ mm}$	1	
$\geq \phi 0.51 \text{ mm}$	2	Failed
Coverage in excess of 50% of measurement area regardless of size	20	

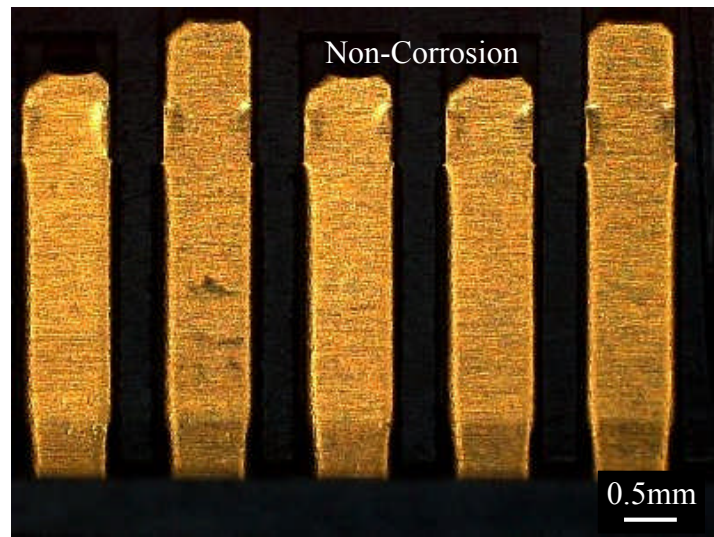


Fig.5-3-7 Result of PFPE-oil (7wt %) /Au (0.4 μm)/Ni/Brass samples after nitric acid vapor corrosion resistance test by EIA-364-53B standard.

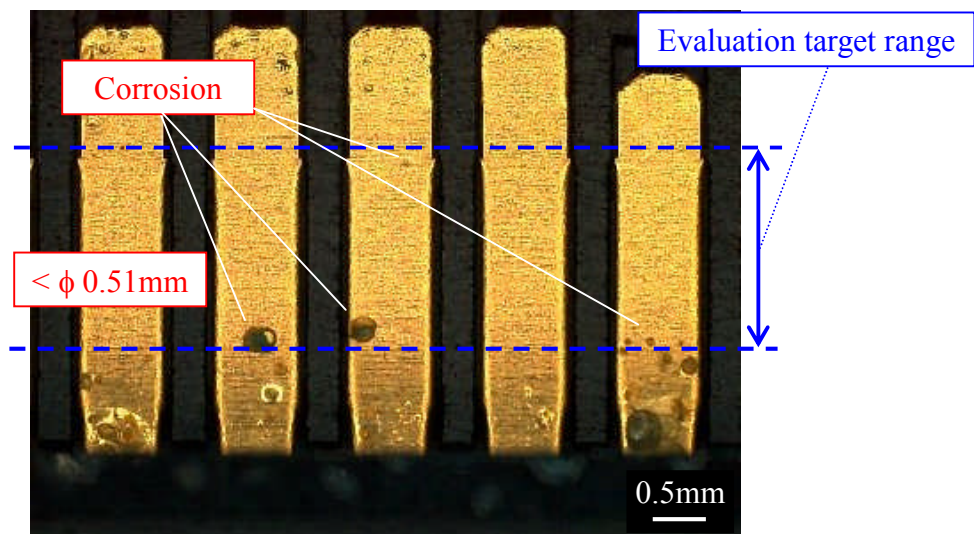


Fig.5-3-8 Result of Sealing (soluble) /Au (0.8 μm)/Ni/Brass samples after nitric acid vapor corrosion resistance test by EIA-364-53B standard.

第六章 総括

6-1. 本論文の総括

電気電子産業分野における金属腐食の問題は、以前から重要視されており、近年の電気電子製品および部品の小型化に伴い、隣接端子間への腐食物の転写なども懸念されるため、より高い耐食性を有する部品が望まれている。そのため、耐食性試験には硝酸暴気や混合ガス試験など、大きな負荷環境での加速試験が規格化されている。コネクタに代表される電子部品における端子めっきの腐食現象は、古くからめっき表面および内部に存在するピンホールを起点とする局部電池機構による説が有力な原理とされているが、ピンホールの存在や腐食に至るまでの過程が不明確であるため、実際には完全な対策が困難である。したがって、電子部品におけるめっき加工された金属の腐食現象に関し、材料の影響、雰囲気（腐食性ガスの作用）の影響および腐食物生成に至るまでの過程（発現機構）を明確にすることは、今後の腐食の抑制および防止技術に必要な不可欠であり、電気電子産業においても全般的に活用できるものとする。

本論文は、めっき加工された金属における腐食の発現メカニズムを様々な検討結果と考察から解明し、腐食抑制防止方法（防食技術）の研究開発を目的とした検討内容を総括したものである。本研究では、これまで定性的であった腐食の評価に対し、画像処理システムによる定量化を検討し、耐食性に及ぼす素材（銅合金）の影響、下地 Ni および Ni-P 合金めっきの影響を調査し、これらの結果から従来のピンホール説とは異なる腐食発現メカニズムを推定・提案した。また、近年、広義に適用されつつある 4 種混合ガス試験においても同様な検討を実施し、ほぼ完全に腐食が防止できる工法を見出した。以下に、本研究において得られた成果を各章毎に要約する。

第一章は本論文における序論であり、コネクタの現状の様々な問題点と共に、その対策方法を示した。また、本研究の目的および本論文の構成を記述した。

第二章では、画像システムによる腐食の定量化を検討した結果を示した。JIS などで規格化されている腐食の評価方法は、目視および顕微鏡などによりレイティングナンバを決定する定性的方法であるため、人為的誤差が大きくなり、正確な判定が困難である。本研究においては、画像処理システムによる方法を検討し、腐食面積率を定量的に測定できることを確認し、その結果からレイティングナンバを容易に判定することを可能とした。また、XPS および XRD などの各分析結果は、画像処理システムによる結果と相関性が得られたため、腐食の評価に画像処理システムを用いる方法は、適切な定量評価方法と判断した。

第三章第 1 節では、耐食性に及ぼす素材の影響について検討した結果を示した。素材として純銅、リン青銅および黄銅を選定し、それぞれ、下地めっきに Ni めっき ($10\text{A}/\text{dm}^2$, 約 $1.0\mu\text{m}$)、表層に Au めっき ($3\text{A}/\text{dm}^2$, 約 $0.8\mu\text{m}$) を施した試料を作製した。これら試料に対し、耐食性試験として 3 種混合ガス試験 (H_2S , SO_2 , NO_2) を実施した結果、リン青銅が最も優れており、黄銅は極めて劣る結果が得られた。それぞれの素材において生成した腐食物を EPMA にて分析した結果、腐食初期ではいずれも Cu を主成分とする化合物（黄銅では多少の Zn を含む）の存在が確認されたが、腐食が進行した系では、硫酸イオンを含む Ni を主成分とする化合物であり、黄銅に関しては、Zn が腐食の主成分として含まれていた。つまり、本研究における系での腐食現象は、素材に含まれる Cu（黄銅では Zn も含む）の溶出現象から始まり、最終的には Ni（黄銅では Zn も含む）の溶出が起こることを示唆している。また、素材による耐食性の差異は、素材の表面粗さには依

存しないことが確認され、Ni および Au めっきを施した試料に対し、電気化学的測定（アノード分極曲線）を試みた結果、リン青銅<純銅<黄銅に従い、腐食電位が卑になる傾向と結果が得られた。この結果は、耐食性試験結果と一致する。したがって、Au/Ni/黄銅系の耐食性は、黄銅に含まれる Zn の影響（脱亜鉛現象）を強く受けるものと判断した。

第三章第2節では、耐食性に及ぼす下地 Ni めっきの影響について検討した結果を示した。素材にはリン青銅を用い、下地 Ni めっきは、工業的に利用されているワット浴およびスルファミン酸浴から様々な電流密度条件（5~25 A/dm²）にて電析（約 1.0μm）させ、いずれも表層には Au めっき（3A/dm²、約 0.8μm）を施した試料を作製し、3種混合ガス試験を実施した。その結果、耐食性は各 Ni めっきの電流密度には依存しないが、ワット浴のレイティングナンバは、スルファミン酸浴より大きいため、ワット浴から形成された皮膜は、より耐食性が高いことが示唆された。その要因として、結晶の配向性（XRD）および硫黄共析量を測定したが、耐食性試験結果との相関性は得られなかったが、各 Ni めっきの結晶子サイズ（XRD パターンからシェラー法により算出：測定誤差±2.5Å）に差異が認められ、ワット浴から形成した Ni めっき結晶子（160 Å）はスルファミン酸浴（175 Å）より小さく、緻密な構造をとることが示された。さらに、XPS により Ni めっき表面の状態分析を実施した結果、ワット浴から形成された Ni めっき表面は、金属 Ni がほぼ存在せず、ほとんどが酸化 Ni であった。一方、スルファミン酸浴では、酸化 Ni も存在するが金属 Ni に帰属する明確なピークが認められた。したがって、ワット浴の Ni めっき表面は、反応性が高く、Au めっきと安定な Au/Ni 界面を形成するものと考えられる。ただし、TEM などによる構造解析が必要と考え、今後の課題とした。また、腐食物直下における FIB/SIM の断面観察から、Ni めっき層にボイドが認められ、Ni めっきの溶出が示唆されたが、Au めっき層には、ピンホールの存在は確認できない（数点観察したが同様な結果であった）。さらにピンホールの存在を確認するため、腐食物全体に対して約 1μm 間隔で断面観察を実施したが、ピンホールの存在は認められない。したがって、本研究における系では、定説となっているピンホールは存在せず、それとは異なる因子が作用し、腐食現象が発現しているものと考えた。

第三章第3節では、耐食性に及ぼす下地 Ni-P 合金めっきの効果について検討した結果を示した。第三章第1節および第2節の結果から、防食には Ni および Cu の拡散（粒界拡散と推定）を抑制することが必要と考え、広義に知られている非晶質 Ni-P 合金めっき（P 共析量：4.2~15.0wt%）を Au めっきの下地に施した試料を作製した。3種混合ガス試験を実施した結果、P 共析量に伴い、耐食性が向上する傾向が認められ、10wt%以上では優れた耐食性を示した。この結果は、P 共析量に伴う結晶構造の変化（XRD および FIB/SIM により確認）に依存し、8.8wt%では結晶質と非晶質構造の混在状態であるが、10wt%では完全な非晶質構造となる。また、12wt%において生成した腐食物に対し、FIB/SIM による断面観察を実施した結果、Ni-P/Cu 界面に微小なボイドが認められたのみであり、通常の Ni めっきとは明確に異なる結果が得られ、腐食物を EPMA により分析した結果、硫酸イオンを含む Cu 化合物であることが判明した（FIB/SIM の結果と一致）。さらに、耐食性試験前の試料において、XPS により Au めっき表面を分析した結果、Au めっき表面に Cu の存在が認められ、通常の Ni めっきと比較して少量であることも示された。つまり、めっき直後において、既に Cu が Ni および Ni-P めっき内を拡散し、Au めっき表面まで到達していることを示唆している。Ni は Au めっき表面に存在しないが、通常の Ni めっきでは Au めっき層内部に存在することが EPMA による線分析で明らかとなり、Ni-P 合金めっきでは Ni および P の拡散はほぼ認められない。したがって、下地 Ni-P 合金めっきは、完全な非晶質構造をとる領域（P 共析量：

10wt%以上) では、優れた耐食性を有し、これは、Cu の拡散を抑制し、Ni-P の Ni においてもほぼ拡散が生じないことに起因するものと結論付けた。

第四章では、第三章の結果および様々な研究報告から 3 種混合ガス試験における腐食発現メカニズムを推定した。以下にその過程を示す。

(1) 第一段階

めっき直後には、素材に含まれる Cu 原子の拡散（粒界拡散が支配的と推定）が起こり、Au めっき表面まで到達する。同時に Ni 原子も拡散するが、高速で拡散した Cu 原子と Au-Cu 系金属間化合物の存在により、Au めっき層内に留まる。これら高速で起こる拡散現象は、めっき加工金属における特有の現象である“超多量空孔生成による拡散促進効果”に起因している。

(2) 第二段階

混合された腐食性ガスおよび水分との相互作用により、酸性の電解質溶液が生成され、第一段階に達した Au めっき表面に付着する。熱力学的に硫酸イオンの生成が支配的であることを推定し、イオンクロマトグラフィにより、その存在を確認している。

(3) 第三段階、第四段階および第五段階

Au めっきがカソードとして働き、局部電池機構により Cu 原子が溶出し、その箇所で集中的に Cu 原子の拡散および溶解が起こる。また、腐食の進行と共に腐食物が膨張するため、その周辺を含め、Cu 原子の拡散が容易となり、シミ状の腐食物が生成される。したがって、腐食の初期段階では硫酸イオンなどを含む Cu を主成分とする化合物が生成されることとなる。

(4) 第六段階および第七段階

Cu 化合物の腐食物の成長・膨張に伴い、Au めっき内部に存在していた Ni 原子の拡散も容易となり、Cu 腐食物内部および表面までの拡散が促進される。Ni 原子は電気化学的に局部電池機構の影響を強く受けるため、加速度的に溶解する。この段階では、Cu 原子の溶解反応は停止するものと推定する。

(5) 第八段階

最終的には硫酸イオンを含む Ni の化合物が生成されるが、さらに、Ni 原子の拡散が促進（Ni 原子がイオン化した量を供給）され、これらの現象が連続的に起こるため、Ni めっき層内にポイドが形成されたものと推定した。

以上は、Au/Ni/Cu 系に関する腐食メカニズムである。黄銅材（Au/Ni/Cu-Zn 系）の場合には、Ni より卑な Zn の存在により、Zn を主成分とする腐食物が生成され、Au/Ni-P/Cu 系では、P 共析量にも依存するが、Cu を主成分とする腐食物となることが推察される。

第五章第 1 節では、実際のコネクタを使用しての 4 種混合ガス試験における耐食性を検討した結果を示し、そのメカニズムを推定した。4 種混合ガス試験（H₂S, SO₂, NO₂, Cl₂）では、高耐食性を示した下地 Ni-P 合金めっき（水溶性防錆処理を塗布）においても著しく腐食が進行しており、その要因として、コネクタ端子の材料が黄銅材であること、コネクタにおける評価特有の過程（実

装による熱履歴、挿入抜去など) および Cl_2 ガスの存在に起因するものと考えた。Ni-P 合金めっきに含まれる超多量空孔の存在を考慮した際、Zn 原子の拡散に対してはほぼ効果が無いことが示唆され、Au めっき表面の防錆処理膜はリフロー実装により脱離、気化あるいは分解し、挿抜試験により機械的に除去されることも考えられる。また、挿抜痕が存在することから、Au めっきの磨耗(削れ)も生じることとなる。さらに、 Cl_2 は水に溶解し多量の塩化物イオンを生成することがイオンクロマトグラフィにより明らかとなり、その反応機構の考察から強力な酸化剤である塩素酸イオンなどの存在も示唆された。なおかつ、硝酸イオンとの相互作用により塩化ニトロシルの生成(王水)および硫酸イオンの存在(塩化物イオンの活性)により、Au が溶解する可能性も推察された。

第五章第 2 節では、4 種混合ガス試験規格を満足させるため、その腐食メカニズムから抑制および防止方法を検討した結果を示した。第五章第 1 節の結果から、(貴)金属めっきによる防食方法は、不可能と判断し、防錆処理膜による防食が適当と考えた。候補材料としては、実装温度に耐える耐熱性、均一に分散させるための流動性および塩化物イオンなどに対しても不活性であることを兼ね備えている必要がある。これらの条件を満足する物質としては、フッ素系物質が存在するが、一般的に絶縁性、撥水性および潤滑性を目的として使用されている例が多く、コネクタのような電氣的接触が要求される部品に対しては、適用例はない。また、これらは潤滑性を増すために固形分を含み、Au めっき表面に固形膜を形成するため、接触抵抗値が不安定であり、挿抜試験に対する耐性はないことを確認している。したがって、パーフルオロポリエーテル(以下、PFPE 油)などの流動性がある物質が電氣的接触を要する部品には適しているものと考えた。これを Au めっき表面に塗布・形成させた結果、腐食は全く発生しておらず、接触抵抗値も安定している結果が得られた。さらに、Au めっき厚さ $0.1\mu\text{m}$ においても腐食は発生しておらず、Au めっきの薄膜化が可能となり、大幅なコストダウン効果が得られることを示した。同様に PFPE 油の濃度を溶媒(ハイドロフルオロエーテルなど)に対し、1~7wt%まで変化させ、3wt%以上(1wt%では微小な腐食あり)で高い耐食性を示す結果が得られた。したがって、非常に厳しい耐食性試験であるコネクタとしての 4 種混合ガス試験規格を満足する工法を見出した。その要因は、PFPE 油が持つ、化学的安定性、自己修復性および超撥水性などの様々な特性が相乗的に作用するためと考えた。

第五章第 3 節では、PFPE 油膜を形成させたコネクタにおいて、塩水噴霧試験、2 種混合ガス試験(H_2S :3ppm, SO_2 :10ppm)および硝酸暴気試験を実施し、4 種混合ガス試験以外の耐食性試験に対する効果を確認した。その結果、いずれの耐食性試験においても優れた耐食性を示し、各試験規格を満足することが明確になった。また、現状の水溶性防錆処理剤を塗布したコネクタより、高い耐食性を有することが認められた。

6-2. 実用化への歩み

第三章第 3 節で述べた下地 Ni-P 合金めっきに関する技術および工法は、高耐食性めっき工法として、特許を出願¹⁾しており、一部の製品に適用されている。

コネクタの耐食性試験方法には、様々な加速試験方法があることを既に述べたが、硝酸暴気試験、3 種および 4 種混合ガス試験など、一つの水準のコネクタにおいて、全ての耐食性試験規格を満足することは、非常に困難である。例えば、硝酸暴気試験は満足するが、混合ガス試験は満足しないなどの事例(またはその逆)がある。特に、第五章で述べた 4 種混合ガス試験において、

その規格を満足するコネクタは、知る限り存在せず（2013年3月現在）、長年に渡り、材質、下地 Ni めっき厚さ、Au めっき厚さ・工法（パルスめっき）および防錆処理膜など様々な工法を試みてきた。これらの工法により、腐食の生成は抑制される結果も得られたが、腐食が“ゼロ”ではないため、評価コネクタ数を増した際には、接触位置に腐食が生成する場合もあり、接触不具合となることもある。

本論文の第五章第2節にて示した研究結果は、第五章第3節に示したように、4種混合ガス試験以外の耐食性試験（塩水噴霧試験、硝酸暴気試験および2種混合ガス試験など）に対しても有効であり、優れた耐食性を有することを確認している。つまり、現存する全ての耐食性試験および規格に対応できる性能を有しており、本研究における成果である。さらには、長期信頼性を目的とした、その他の環境試験（高温放置、高温高湿、温度サイクル試験など）に対しても高い性能を有することが明確になっている。このような結果から、PFPE油により耐食性を向上させる技術は、耐4種混合ガス仕様コネクタとして2012年9月より試作評価が行なわれ、量産・実用化に至っている。なお、この研究開発の成果については、特許を出願²⁾（海外出願も予定）している。

6-3. おわりに

本論文では、コネクタに代表される電子部品のめっき加工された金属の腐食現象と発現メカニズムを明確にし、実用化に至るまでの成果が得られたことを示した。しかしながら、金属原子の拡散機構（拡散速度、濃度勾配）およびAu溶解の真偽など腐食発現メカニズムには幾つかの推測および推論を含んでおり、これらの解明が今後の課題（TEMによる構造解析、理論的考察）となる。また、PFPE油は決して安価な材料ではないため、代替となる材料を検討する必要性もある。今後は、これらの課題の解決と共に、極値統計法などによる寿命予測を含め検討し、電子部品の耐食性向上を推進する予定である。

6-4. 参考文献

- 1) 田所義浩: “電子部品およびその製造方法”, WO2010/005088（国際公開特許）, 2010
- 2) 田所義浩: “電子部品”, 2013-95416（国内出願番号）, 2013

謝辞

本研究を行なうにあたり、多大なる御指導およびご鞭撻をいただきました宇都宮大学大学院工学研究科の鈴木昇教授に厚くお礼申し上げます。また、研究を遂行する上で、様々なご助言をいただきました同研究室の佐藤正秀准教授ならびに古澤毅助教に深く感謝いたします。

本論文完成にあたり、表面化学、無機化学、電気化学および金属学など、様々な専門分野につきまして御指導ならびに御高配いただきました宇都宮大学大学院工学研究科の井本英夫教授、吉原佐知雄准教授、加藤紀弘教授、単躍進教授、白石和男教授、高山善匡教授ならびに故中村哲朗教授に厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、物理学および結晶学的な立場から御助言をいただきました帝京大学理工学部の中村真一准教授ならびに故飯田修一教授に深く感謝いたします。

本論文をまとめる上で、大変多くの御配慮をいただきました第一電子工業株式会社代表取締役社長 鈴木盛夫様およびこの機会を与えていただきました同社取締役 今井勉様、同社取締役 山田昭男様、同社中国上海工場総経理 杉田英二様、同社タイランド工場社長 植木重夫様、同社ベトナム工場社長 窪井貞夫様、元同社 代表取締役社長 大沼利男様（現株式会社フジクラ顧問）、元同社 大槻智也様、元同社 町田修二様に心より感謝申し上げます。

また、様々な面において、御助言ならびに実験的支援をいただきました第一電子工業株式会社 森内裕之様、渡辺淳一様、中野芳一様、賀山慎一様、野澤勉様、工藤進一様、御子貝英一様、上野雄太様、川又政典様、塚田祥子様、檜山秀夫様、海老原正様、澤田石武史様、奈良昭一様、子安修様（現株式会社フジクラ）、清田中様、水沼安幸様、増山仁一様、佐藤健一様、増淵純様、瓦井郁雄様、樋田真人様、鈴木雅幸様、中野有貴様、高井正剛様ならびに元同社 大森英男様、元同社 三澤真理様、その他、多くの社員の方々に深く感謝いたします。

また、本研究の遂行および本論文の内容に関しまして、的確な御助言ならびに実験的支援をいただきました栃木県産業技術センター材料技術部の平出孝夫様、伊藤繁則様、竹澤信隆様、松本泰治様、柳田治美様、大和裕之様、山ノ井翼様、井田恵司様、小林愛雲様ならびに故小池勝美様、その他、多くの職員の方々に深く感謝いたします。

また、本研究の遂行にあたり、様々な面において、ご助言ならびにご協力いただきました元横浜国立大学留学生センターの石川雄一教授ならびに株式会社日立製作所機械研究所の南谷林太郎様に深く感謝いたします。