電子部品の耐食性に及ぼす下地Niめっきの影響

田所 義浩^{*,***}, 竹澤 信隆^{**}, 伊藤 繁則^{**}, 佐藤 正秀^{***}, 古澤 毅^{***}, 鈴木 昇^{***}

Influence of Nickel Undercoat on Corrosion Resistance for Electronic Parts

Yoshihiro TADOKORO^{*,***}, Nobutaka TAKEZAWA^{**}, Shigenori ITO^{**}, Masahide SATO^{***},
Takeshi FURUSAWA^{***}, and Noboru SUZUKI^{***}

*第一電子工業株式会社技術開発二部 (〒321-4393 栃木県真岡市松山町14)

**栃木県産業技術センター材料技術部 (〒321-3224 栃木県宇都宮市刈沼町367-1)

***宇都宮大学大学院工学研究科 (〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2)

*Department of 2nd Production Engineering, DDK Ltd. (14 Matsuyama-cho, Moka-shi, Tochigi 321-4393)

**Department of Materials Technology, Industrial Technology Center, Tochigi Prefecture (367-1 Karinuma-cho, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-3224)

***Graduate School of Engineering, Utsunomiya University (7-1-2 Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585)

概要 素材(純銅)に下地としてNiめっき, 最表面にAuめっきを施した試料に対して耐食性試験を実施し, 耐食性に及ぼすNiめっき条件の影響をめっき浴種および電流密度を変化させて研究した。耐食性試験前後の試料は, X線光電子分光(XPS), 電子線マイクロアナリシス(EPMA)および集束イオンビーム/走査型イオン顕微鏡(FIB/SIM)により分析を実施した。それらの解析から, Niめっきをスルファミン酸浴よりワット浴で作製した場合に耐食性が優れており, ワット浴より形成されたNiめっきの結晶子サイズは, スルファミン酸浴より小さいことが確認された。また, 表面の腐食物の主成分は, EPMAの結果および標準生成自由エネルギー値(ΔG_f°)から, 硫酸イオンを含むNiおよびCuの化合物と考えられ, Niめっき条件に影響されないことが認められた。

Abstract

A corrosion test was carried out for copper substrates with a plated nickel undercoat and plated gold top surface, and the influence of the nickel-plating conditions on corrosion resistance was investigated by varying the kind of plating bath and the current density. The samples were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron-probe microanalysis (EPMA) and focused ion beam/scanning ion microscopy (FIB/SIM). From those results, it was confirmed that a Watt's bath was more effective for corrosion resistance than a sulfamic acid bath, and the crystallite size of the nickel plated with the Watt's bath was smaller than that with the sulfamic acid bath. From the EPMA results and the values of standard free energy of formation (ΔG_f°), the main corrosion products on the surface appeared to be nickel and copper compounds including the sulfate ion, which was not affected by the nickel-plating conditions.

Key Words: Corrosion Resistance, Nickel Plating Condition, Surface Analysis, Corrosion Products, Electrochemical Phenomenon, Crystallite Size

1. 緒言

コネクタのような電子部品には高い信頼性(電気的接触およびんだ付け性など)が要求されるため, コネクタ端子の表面処理には銅合金(リン青銅, 黄銅など)を母材として下地にNiめっきを施し, 最表面にAuめっきを施す仕様が一般的である。しかし, 使用環境に応じて, Auめっき表面に腐食物が生成し, 電気的接触不具合を招く害が多々あり, 以前からの大きな課題となっている。Fig. 1にはHDD(ハードディスク)用コネクタで発生した腐食の実例を示す。

耐食性には, めっき表面に存在するピンホールと呼ばれる微小な孔(欠陥)の有無やその量が大きく影響を与えるとの考えが一般的であり, 表層のAuめっきの厚さに依存

してピンホール数が指数関数的に減少し, 耐食性が向上することが報告^{1),2)}されている。しかし, Auめっきを厚く施す工法は, コストの観点から現実的な対策方法ではない。また, 耐食性は, 素材, めっき前処理および下地めっき材料の影響など, さまざまな因子を含んでおり, 主要因が不明確なため, 対策が困難であることが実情である。実際は

Fig. 1 Example of corrosion

Auめっき表面に封孔処理（数十nmの有機皮膜）を施して対策としているが、腐食を完全に防止することは難しい。

われわれは、コネクタのような電子部品の耐食性向上を目的とし研究を推進しており、その一環として腐食物発生要因調査を行っている。ここでは、素材銅合金上に各種条件下で下地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、Niめっきの作成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。なお、耐食性を定量的に判定するため、腐食面積を画像処理装置で評価した。

2. 実験および研究方法

2.1 試料調製

素材には他因子を除外するためにC1020純銅板（15×15mm）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1.0μm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(0.1~1.0μS/cm)で表面洗浄を行い、これを乾燥して耐食性試験用試料とした。Niめっきは工業的に広く利用されているワット浴とスルファミン酸浴を使用し、5~25 A/dm²の電流密度条件で行い、Auめっきは3 A/dm²の一定条件とした。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：メーカ推奨濃度）として含まれている。また、Auめっきは、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含有の硬質Auめっき（Au:99.8wt%）とした。めっき液の攪拌には、NiおよびAuめっき共にスターラー(300rpm)とカソードロッカー(6.5 m/min)を用い、これらを併用した。Table 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Table 2およびTable 3に示す。

2.2 評価

2.2.1 耐食性試験

耐食性試験にはNiおよびAuめっきを施した試料を用い、以下の方法で行った。耐食性の加速試験には、さまざまな研究報告^{2),3)}や規格^{4)~6)}が存在するが、計算機メーカで規格化^{7),8)}されている35°C/70% RH環境下で実施する3種混合ガス試験(H₂S, SO₂, NO₂)を採用し、試験時間を5~30時間とした。ガス試験装置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。設定ガス濃度は以下のとおりであり、検知管（北川式）により確認した。

H₂S:SO₂:NO₂=0.5 ppm:1.0 ppm:1.0 ppm

2.2.2 腐食面積の算出

耐食性試験後の試料に対して、KEYENCE製CV-3000カラー画像センサを用い、腐食部のみの画素数を抽出し、全

Table 1. Plating process

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

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

** R.T.: Room Temperature

Table 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 ₃) ₂ ·4H ₂ O	400 g/l	—
Additives	10 ml/l*	30 ml/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 (300 rpm) and cathode rocker (6.5 m/min)	

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

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

Table 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 ml/l*
Anode	Pt-Ti (Insoluble)
Current density	3 A/dm ²
Bath temperature	50±1°C
Bath pH	4.0±0.3
Agitation	Stirrer (300 rpm) and cathode rocker (6.5 m/min)

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

画素数（30万画素）から腐食面積率を算出した。その後、レイティングナンバ⁴⁾（以下、R.N.）による等級付けを行い、腐食度合いを比較し、試験試料数はn=3とした。また、R.N.は腐食面積率が0%の場合10となり、数値が小さいほど腐食面積率が大きいことを示している。

2.2.3 Niめっき中のS共析量

Niめっき中に共析したS（硫黄）の含有率は、LECO製CSLS600炭素・硫黄同時分析装置を用いて、燃焼-赤外線吸収法により測定した。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分間行ったものを使用した。また、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。なお、測定数は $n=3$ とし、1試料当たりの試料重量は約0.4gである。

2.2.4 表面形態の観察

それぞれのNiめっき条件にて作製した試料（Auめっき有）の表面形態を日本電子製JSM-7400F電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）にて観察した。加速電圧は5kVとした。

2.2.5 表面構造解析

それぞれのNiめっき条件にて作製した試料（Auめっき有および無）のX線回折パターンから結晶構造を同定した。用いた装置はRIGAKU製RINT2550 X線回折装置（XRD）であり、管電圧は40kV、管電流は40mAである。また、結晶子サイズおよび格子定数の算出のため、管電流300mA、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）を行った。X線源はCu-K α (1.542 Å)である。また、同試料に対しKRATOS製AXIS-ULTRA X線光電子分光装置（XPS）を用い、NiおよびAuめっき表面のサーベイススペクトル（1.0 eV/step, 100 ms/step）を測定するとともに、浴の違いによる影響を検討するためNiめっきのみの試料では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。X線源は単色化Al-K α (1486.6 eV)線である。

2.2.6 断面構造観察

各試料の耐食性試験前後において、エスアイアイ・ナノテクノロジー製SMI2050集束イオンビーム加工装置／走査型イオン顕微鏡（FIB/SIM）を用い、断面観察によりめっきの結晶状態（結晶配向性および結晶粒サイズ）を確認し、腐食メカニズムを推定した。なお、加速電圧は30kVとし、イオン源はGaである。

2.2.7 腐食生成物のキャラクタリゼーション

耐食性試験後に発生した腐食生成物に対して、日本電子製JXA-8100電子線マイクロアナライザ（EPMA）により定性分析を行い、かつ元素分布状態（特性X線像）から化合物の同定を行った。加速電圧は20kVである。

3. 結果および考察

3.1 耐食性試験結果

Fig. 2にNiおよびAuめっきを施した試料の耐食性試験後の外観写真を示す。黒色および灰色系点状物のすべてが生成した腐食物であり、これを画像処理により抽出し腐食面積を算出した。各Niめっき条件での試料に対する3種混合ガス試験後の結果をR.N.としてFig. 3に示す。Fig. 3(a)およびFig. 3(b)は、それぞれスルファミン酸浴および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R.N.が減少、つまり腐食面積が増大する傾向にあり、電流

Fig. 2 Optical photograph of the sample after corrosion resistance test (20 hours)

Table 4. The 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: 10 A/dm²

密度に対する顕著な依存性は認められない。しかし、全体的にワット浴により形成されたNiめっきはスルファミン酸浴よりR.N.が高く、耐食性が高いことが示唆される。

3.2 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外観に仕上げる（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など）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⁹⁾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りえるものと考え、電析されたNiめっき中のS含有量を測定した。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含有量測定結果をTable 4に示す（ $n=3$ の平均値）。添加剤をめっき液に加えていない試料のS含有量は検出下限以下（<0.005 wt%）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、その差はわずかであった。また、この差が腐食電位に与える影響もわずかであると考えられる^{9),10)}。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Table 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

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

Fig. 4 SEM photographs of Ni and Au plated surface. Ni was electroplated in (a) sulfamic acid bath and (b) Watt bath

るSの濃度は同程度（めっき液中0.03 wt%）であることを市販メーカーより確認している。

3.3 表面状態観察結果

Fig. 4は各Niめっき条件におけるAuめっき表面の耐食性

試験前のSEM像である。特に顕著な差異は認められず、均一な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。後述するFIB/SIMの断面観察でもそのような欠陥は認められないため、以前より定説となっているピンホールは存在せず、これとは異なるメカニズムで腐食物が生成するものと推定した。

3.4 構造解析結果

Fig. 5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めっきのX線回折パターン（Auめっき無）を示す。回折パターンには素材Cuのピークのほかに立方晶系fcc構造のNiピークが存在するが、Fig. 6に示されるように、スルファミン酸浴およびワット浴ともに、(111)ピーク強度に対する(200)ピーク強度の比Ni(200)/Ni(111)は、電流密度の増加とともに大きくなっており、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、Fig. 3のようにR.N.は電流密度に影響されないため、耐食性は結晶の配向性に依存しないものと考えられる。さらに、Niの(311)および(222)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、 $a=4.052\sim4.059\text{ \AA}$ 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、

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of nickel plated samples. Ni was electroplated in (a) sulfamic acid bath and (b) Watt bath

Fig. 6 Intensity ratio of Ni(200) to Ni(111)

これは本試料のAuめっき中に含有されているCoの影響と考える。

次に、めっき結晶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サイズを算出した。Table 5に結果を示す。スルファミン酸浴で形成されたNiめっきの結晶子サイズは175Åであるのに対し、ワット浴では160Å程度であり、ワット浴から形成されたNiめっきは結晶子が小さく、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110Åであるが、ワット浴では105Åであり、わず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めっき結晶子サイズの影響を受けたためと推定する。

Table 5. The crystallite size of nickel and gold plated

Plated	Crystallite size (Å)	
	Sulfamic acid bath*	Watt bath*
Nickel (Ni)	175	160
Gold (Au)	110	105

* Current density: 10 A/dm²

Fig. 7 X-ray photoelectron spectra of Ni 2p peak (Nickel plated surface)

以上の結果より、ワット浴から形成された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1つとして考えられる。つまり、Niめっきの結晶粒界を媒介（3.7節参照）してのCu原子の粒界拡散が抑制されるため、スルファミン酸浴とワット浴における耐食性の差異が現れたものとする。

3.5 表面状態解析結果

Fig. 7に各種試料のNi 2pの光電子スペクトル（Auめっき無）を示す。Fig. 7(a)はめっき直後におけるNiめっき最表面のナロースペクトルである。スルファミン酸浴では金属Niに帰属するピーク（約853eV）が明瞭に出現しており、かつ、約856eV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空气中に暴露した際に生成したと考える。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。Fig. 7(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めっきと安定した界面を形成しやす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（TEMなど）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、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、差異は認められなかった。

3.6 断面構造解析結果

Fig. 8に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のSIM像を示す。Fig. 8(a)はスルファミン酸浴、Fig. 8(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

Fig. 8 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

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。

Fig. 9(a)にスルファミン酸浴(10 A/dm²)、Fig. 9(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加工装置の加工特性上、それぞれの試料の観察対象物は直径10~20 μmの腐食物であり、Fig. 9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Fig. 9(a)に示されるように、Niの著しい溶出に加えてCuの溶出が確認できる。しかし、SIM像で判断する限り、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。さらに、腐食物の中央近傍のみではなく、腐食物の全領域に対して約1 μm間隔（円周状の緑から）で断面観察を実施したが、主にNi層の空隙が観察されるのみであり、Auめっき層の構造変化は認められず、腐食していない部分と同様であった。

3.7 腐食物発現メカニズムの推定

腐食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⁸⁾を考える。ただし、これらは一般的な反応例であり、Cu⁺やAu³⁺などの反応も存在する。

Fig. 9 Cross-section FIB/SIM images of corrosion for Ni (10 A/dm²) and Au plated samples. Ni was electroplated in (a) sulfamic acid bath and (b) Watt bath

また、試験槽内は相対湿度 70%RH の湿度環境下（温度は 35℃）であるため、腐食性ガスが試料表面に付着し、酸性の電解質溶液が生成する。例えば SO_2 -gas によって、式(4)および(5)のように亜硫酸イオン(HSO_3^-)が生成し、次いで、式(6)のように水の溶存酸素と反応して硫酸イオン(SO_4^{2-})が生成することが推測される^{11)~13)}。

H_2S -gas は水の共存下において、式(7)および(8)の電離反応が起こるものと考えられるが、付着した水分中に高濃度の硫酸イオンがすでに生成されていた場合、このような酸性溶液中では、2段階目の電離反応（式(8)）は、極めて進行しにくい¹⁴⁾。ただし、式(7)の水硫化物イオン(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^{11),13)}。

NO_2 -gas は水に溶解して、式(9)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(10)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^{11),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、 NO_2^- も HS^- と同様、酸性溶液中では不安定であるため、式(10)の反応は、起こりにくいものと考えられる。

また、 NO_2 -gas は水との反応により、式(11)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(11)を主とした反応も生じにくく、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¹³⁾。

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^{11),14)}ため、本試験環境では式(4)~(6)の反応が支配的であり、式(7)、(10)および(11)などは、局所的に反応が進むことが示唆される。

ここで、Fig. 10 に示すような概念のピンホールは存在しないものと考え、次のような結晶粒界を介してのメカニズムを推定した。第1段階として、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、Ni および Cu 原

Fig. 10 The concept of pin-hole (Cross-section image)

子が結晶粒界を通じて Au めっき内部および表面近傍まで拡散する（粒界拡散）ものと考えた。これは、めっき加工された金属では一般的な現象であり、素材中の Cu は室温付近 (20~30℃) でも経過時間とともに、Ni めっきのピンホール（われわれは結晶粒界であると考えている）を通じて Au めっき内部へも拡散する現象が知られている^{17)~19)}（特に Ni めっきなしの場合、その現象が顕著）。第2段階として、主に式(4)~(6)によって生成した高濃度の硫酸イオンや溶存酸素などの酸化剤を含む電解質溶液が Au めっき表面に付着する。第3段階では、この電解質溶液の存在により、Au めっき表面近傍の結晶粒界に存在する Ni および Cu 原子が局部電池機構^{20)~22)}で局所的に酸化されて溶解し、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や水酸化物イオンなどと反応して、難溶性の腐食物が生成される。したがって、その影響を強く受ける Ni が優先的に酸化・溶解し、次いで、Cu が溶解するものととらえることができる。第4段階として、溶解した金属を供給するため、連続的に Ni および Cu 原子が Au めっき層内部に拡散し、結果的に Ni めっき層内部に空隙が形成 (Fig. 9) されたものと推定した。

3.8 腐食物のキャラクターゼーション

Fig. 11 に Ni めっき（ワット浴、10 A/dm²）および Au めっきを施した試料の、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 および特性 X 線像）を示す。この結果より、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 化合物の存在も確認できる。また Cu に関しては、腐食物中心から円周状に広がって存在している。Ni は、NiS、NiO およびこれらが混在した状態での存在も想定できるが、式(5)および(6)のような酸解離平衡からの SO_4^{2-} や HSO_3^- の生成と、Table 6 に示す標準生成自由エネルギー (ΔG_f°) から腐食物の主成分は硫酸イオンを含む Ni の化合物であることが考えられる。

Table 6 は一般的な Ni および Cu 化合物の ΔG_f° であり^{23)~25)}、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わかる。ただし、 NiSO_4 は溶解度が非常に大きいため、実際には、 $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ 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。なお、XRDによる同定を試みたが十分な回折強度が得られなかった。今回適用した混合ガス試験とは異なるが、硝酸暴気試験（濃硝酸の揮発ガスに暴露⁶⁾により発生した腐食物がNiO(OH)に類似した化合物であることをXRDで確認している。また、Cuに関してもほぼ同様な状態で存在しているものと考えられるが、塩素化合物（おそらくCuCl₂）の存在も確認できる。この化合物は腐食物中央から円周状に分布していることから、Cuの拡散^{17)~19)}によって生じた腐食物である可能性が高い。現在のところ、腐食ガスに含まれていないClの存在要因は明確に

なっていないが、XPS、オージェ電子分光(AES)、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)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おり、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。

4. 結 言

高耐食性めっきの研究開発の一環として、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、耐食性に対する要因を検討した。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、両者ともに電流密度に対する依存性はほぼない）。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。また、この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やす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。
- (2) めっき表面には定説となっているピンホールは存在しない可能性が高く、腐食はNiおよびCu原子がAuめっき結晶粒界に拡散する現象（粒界拡散）から始まり、Auめっき表面近傍に存在するNiおよびCuが電解質共存下で酸化・溶解される過程（電気化学的腐食現象）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と考える。
- (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ともに、著しいNiめっきの溶出現象が認められた。その要因は、金属の標準電極電位の比較から電気化学的に説明することができる。
- (4) 腐食物は、主に硫酸イオンを含むNiおよびCuの化合物で構成されており、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ことを表面分析(EPMA)と標準生成自由エネルギー(ΔG_f°)から推定した。実際には、Ni(SO₄)_{1-x}(OH)_{2x}やCu₄(SO₄)(OH)₆のような難溶性の水酸化物^{16),26),27)}として存在している可能性が考えられる。

以上の結果から、粒界拡散現象と電気化学的腐食現象により、NiおよびCuが選択的に溶出し腐食物を形成するため、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

Fig. 11 EPMA analysis results

Table 6. Standard free energy of formation of nickel and copper compounds

Compounds	ΔG_{f298}° (kJ/mol)	ΔH_{f298}° (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
CuSO ₄	-661.9	-771.4

金属の粒界拡散を抑制,あるいは,電位差を低減させるめっき材料や手法を考慮する必要がある。また,素材であるCu合金の組成(電子部品ではリン青銅や黄銅がよく使用される)によっても差異が現れるものと考えており,現在,素材が耐食性に与える影響および粒界腐食メカニズムの解明(TEMによる構造解析)とともに,高耐食性めっきの研究開発を推進²⁸⁾している。

謝 辞

本論文の完成にあたり,的確なご助言およびご指導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,高山善匡教授ならびに吉原佐知雄准教授に深く感謝いたします。(2010.6.18-受理)

文 献

- 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
- F. I. Nobel, B. D. Ostrow, and D. W. Thomson: “Porosity Testing of Gold Deposits,” Plating, Journal of the American Electroplaters' Society, Vol. **30**, No. 3, pp. 264-271, 1990
- W. 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
- 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
- IEC: “Test Ke: Flowing Mixed Gas Corrosion Test,” IEC60068-2-60 Ed.2.0, 1995
- EIA Standard: “Nitric Acid Vapor Test, Gold Finish Test Procedure for Electrical,” EIA-364-53B, 2000
- 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
- M. Kishimoto, M. Ishino, M. Tanaka, and S. Mitani: “Evaluation Methods of Lubricated Sliding Contacts,” Proc. 9th International Conf. on Electric Contact Phenomena, pp. 377-382, 1978
- 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
- 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/>
- 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
- S. Zakipour, J. Tidblad, and C. Leygraf: “Atmospheric Corrosion Effects of SO₂, NO₂ and O₃,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **144**, No. 10, pp. 3513-3517, 1997
- 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
- 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
- J.-E. Sevensson and 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
- L. Mariaca, D. de la Fuente, S. Feliu Jr., J. Simancas, J. A. González, and 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
- S. Zakipour and C. Leygraf: “Evaluation of Laboratory Tests to Simulate Indoor Corrosion of Electrical Contact Materials,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **133**, pp. 21-30, 1986
- 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
- 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, pp. 317-322, 2008
- H.H.Uhlig 著, 松田誠吾, 松島 巖 共訳: “腐食反応とその制御—原理と応用—,” 産業図書, 版3, 1989
- 森河 務: “腐食防食の基礎とめっき皮膜の耐食性,” 電気鍍金研究会会誌 めっき技術, Vol. **21**, No. 12, pp. 29-36, 2008
- 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
- 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
- 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
- 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
- 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
- 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
- 田所義浩: “電子部品およびその製造方法,” O2010/005088 (国際公開特許), 2010