特集 電子部品の表面処理

コネクタ材料の表面処理

下条 武美*, 安藤 和臣*

Surface Finishing for Electronic Connectors

Takemi SHIMOJO* and Kazuomi ANDO*

Key Words : Gold Plating, Solder Plating, Palladium Plating

コネクタ材料を連続的に金めっき、パラジウムめっき、はんだめっき加工する工程、設備を紹介し、めっき液と皮膜の性質、連続めっきの高速化について述べる。

1. はじめに

エレクトロニクス分野における諸技術は、半導体を中心にめざましい発展を示している。このような状況下で電子回路を継ぐ機能をもつ“コネクタ”もその用途別、特性別に多様化し、ソケット用コネクタ、インターフェース用コネクタ、内部実装用コネクタなどに分類されるようになり、実用面からは高密度化、軽薄短小、多機能化、高信頼化へと方向付けがなされてきている。コネクタとしての基本的な必要性能は、“電気的接触の安定性”である。このため、コンタクト用材料は主に銅合金が用いられ、耐食性や耐摩耗性などの機能、用途に応じた表面処理が要求されている。

代表的な処理は、ニッケル上の金めっき、銅上のはんだめっきなどである。

銀は耐食性が悪く、移行しやすいので現在はほとんど用いられていない。パラジウム（純パラジウム、パラジウム-ニッケル合金）は、7～8年ほど前から金めっきの代替として開発されてきたが、わが国では最近耐摩耗性が要求され、且つ挿抜回数の多いコネクタ-接点用のめっきとして使用されはじめている。

生産量の増大に伴い、コネクタ材料のめっき加工方法も、前後のプレス成型加工、組立工程の改善と相俟って向上し、そのほとんどが連続めっき法に変わってきている。連続めっき法の採用により、部分めっき手法が考案され、省貴金属化も進み同時に品質の安定化などが容易となってきている。

本文ではこれら連続めっき法の加工工程、設備、被めっき部品、めっき皮膜などについて解説する。

2. 連続めっき法の加工工程

連続めっき法の加工工程は、本質的には一般のめっき加工工程と同じである。しかし、各工程の作業時間は一般のめっき作業時間に比べ非常に短い。したがって各処理液、めっき液などは短時間作業が可能になるよう調整されたものであることが必要である。

2.1 ニッケル下地金めっきの加工工程

加工工程例を表1に示す。

金めっき工程は材料費低減のため、一般的には部分めっきとなってきている。表中の脱脂、酸洗、ニッケルめっき、部分金めっき、部分のはんだめっき工程の各内容について解説する。

(1) 脱脂

通常のめっき工程と異なり、脱脂時間は2～5秒間と非常に短いので、浸せき脱脂は行わず高電流密度での多段電解脱脂を行う。脱脂液としては、液が持ち出されて

表1 連続めっき加工工程例（ニッケル下地金めっき）

* 東新工業㈱ (〒236 神奈川県横浜市長谷区福浦2-10-13)
Toshin Ind. Co., Ltd. (10-13, Fukuura 2-chome, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

次の水洗槽、酸洗槽に入った場合に分解、沈殿物を生じる傾向のあるものは使用できない。

(2) 酸洗

酸洗工程は金属表面の酸化物溶解が主目的で、硫酸または塩酸を使用する。素材寸法仕様が細かく規定されているので、化学研磨、電解研磨により、金属自体を溶解する工程は用いない。

(3) ニッケルめっき

ニッケルめっきの目的は、金めっき、はんだめっきの下地用めっきで、耐食性向上だけではなく、素材（多くの場合銅合金）と金、素材とはんだ相互の固相内拡散による皮膜の性能劣化を防ぐ目的を持っている。連続めっき法による被めっき部品は、後加工として切断、曲げ加工などの機械加工を受けるので皮膜の割れを防止する必要がある、スルファミン酸ニッケル浴が多く用いられている。

(4) 部分金めっき

部分金めっきは種々の方法が提案され、特許、実用新案などで公開されている^{1), 2)}。これらは主に不要部分を遮へいし必要部分だけをめっき液と接触させ電解する方法である。

特に部分金めっき方法としては、

- ① 生産性を考慮し、高電流密度電解ができる構造であること。
- ② 膜厚分布の均一性が高いこと。
- ③ めっき位置精度を高くすることができること。
- ④ 種々の素材、めっき仕様に対応できるよう汎用性があること。
- ⑤ 素材変更、仕様変更の際の調整（段取り）が簡単なこと。

などを十分考慮された方法でなくてはならない。

市販されている装置には、部分めっき工程だけで、長さ2～3m、高さ1～1.5m、幅1.5m位で複雑な機構のものが多く、①～⑤の条件に適應させるには、可能な限り装置を小さく、段取りなどの容易であることが望ましい。電解槽の長さ40～50mm、幅2～5mm、深さ20mmほどの、小型の装置が量産用として用いられている例もある。

(5) 部分はんだめっき

はんだ付け用の部分に予備はんだとしてのめっきを施す工程である。はんだめっきは寸法精度も金めっきほど要求されず、またその必要もないことから、設備費の安価な方法が採用され、処理の必要部分のみをめっき液に浸せきし、不要部分を液面上に出した状態で液面高さを制御する方法で加工している例が多い。めっき液は公害対策上、有機酸浴が多く、はんだ組成は通常 Sn : Pb = 9 : 1 が採用され、1～3 μm の皮膜厚さを要求され、外觀は組立工程での滑りの要求から光沢面が望まれている。

表2 連続めっき加工工程例（銅下地はんだめっき）

表3 連続めっき加工工程例（ニッケル下地パラジウム・金めっき）

2.2 銅下地はんだめっきの加工工程

加工工程例を表2に示す。

銅皮膜は被めっき材（主に黄銅材）中の亜鉛とはんだ皮膜中のスズの固相内拡散防止用バリアーとして用いられ、はんだ付時の部品の熱伝導を高くするために用いられ、部品の形状にもよるが、厚さは1～3 μm の範囲である。めっき液として使用される有機酸は、近年フェノールスルホン酸からアルカノールスルホン酸へと変化してきた。

純スズめっき皮膜では皮膜表面からウィスカーが発生しやすく、スズ皮膜中に鉛を5%以上共析させ、スズ鉛合金とすることで発生を防止できている³⁾。めっき液中の鉛はスズに比べ皮膜中に析出しやすい。したがって、

図1 連続めっき用設備

図2 連続めっき用素材

めっき液を $\text{Sn} : \text{Pb} = 9 : 1$ で調整すると、皮膜中の鉛成分は10%以上となり、液中の鉛は次第に減少してしまう。これを補うため定期的に液分析を行い、鉛成分を補給する必要がある。

はんだめっき皮膜は空气中で徐々に酸化する。この進行を遅らせるために、めっき後 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ のリン酸塩水溶液中に浸せきし、はんだめっき表面に密なリン酸塩皮膜を生成させ、酸化を防止している。

2. 3 ニッケル下地パラジウム・金めっき加工工程 加工工程例を表3に示す。

ニッケル下地金めっき工程の下地ニッケルと金めっき工程の間にパラジウムめっき工程を挿入した形態としており、めっき皮膜厚さは $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度である。硬度が高いため厚さ $1.5 \mu\text{m}$ 以上では曲げ加工や切断加工によりクラックが発生する。パラジウムは経済的理由から部分めっき加工が施されている。

パラジウムめっき液は中性～アルカリ性であり、下地ニッケルとパラジウムの密着性を向上させるために、ニッケル表面にパラジウムストライクめっきを施すことが望ましい。

パラジウムめっき後に $0.03 \sim 0.13 \mu\text{m}$ ほどの金めっきを施すことで接触抵抗が安定し、金めっき皮膜が挿抜時に潤滑物質として働き、耐磨耗性を向上させている。

図3 めっき用素材の表面状態

3. 連続めっき設備およびめっき用素材

連続めっき設備は、設計思想、駆動方式、部分めっき装置、被めっき物の形状や形態で大きく変わってくる。設備の一例を図1に示す。

この設備の特長としては、次のような点に要約される。

- ① 全長約15mほどであるが、複数条の被めっき材の同時加工が可能であり、めっき加工速度は $0.5 \sim 14 \text{ m/分}$ と広範囲の変化に対応できる。
- ② 有機溶剤規制に対応するために、多段電解脱脂方法を採用し、有機溶剤は全く用いていない。
- ③ めっき槽を多段化し、めっき用整流器を外部信号により出力調整し、電解条件を設定することにより、めっき速度の変化に対応して整流器出力を追従させ、速度を変化させてもめっき皮膜厚さや外觀が変化しないような設計となっている。
- ④ 水洗を多段パッチ法とすることで、使用水量 $500 \text{ dm}^3/10 \text{ 時間}$ とすることができている。
- ⑤ 作業環境を考慮し、各処理槽、めっき槽は密閉構造とし、排ガスは導管によりスクラバーに送られ処理される。

連続めっき用素材の例を図2に示す。

素材長さは、 $50 \text{ m} \sim 3000 \text{ m/巻}$ の範囲で、素材板厚、

図4 めっき後の表面状態
(Au 0.2 μm /Ni 1.5 μm)

表4 金めっき液の種類と特長・用途

めっき液の種類	特長、用途
コバルト含有酸性 金めっき液	接点の金めっきとして、コネクターに広く用いられ、皮膜中には0.1～0.3%程度のコバルトを含有し硬質で美しい外観を持つ。
ニッケル含有酸性 金めっき液	接点の金めっきとして用られる。皮膜中に0.1～0.3%程度のニッケルを含有し、皮膜の性質はコバルト含有金と同等といわれるが外観がコバルト金に比べ劣る。液中のニッケル成分の調整が簡単。
鉄含有酸性金めっき液	接点の金めっきとして使用される。皮膜中に0.1～0.3%程度の鉄を含有し、皮膜の性質はコバルト含有金と同等といわれる。
中性硬質金めっき液	コバルト、ニッケル、鉄などを含まない硬質純金めっき液で金濃度が30～50 g/dm ³ と高い。
アルカリ性金めっき液	軟質高純度金めっき液で、主に半導体のボンディングなどに用いられる。一部接点にも用いられる。

総重量、プレス成型形状、曲げ加工の大きさ、巻取りリール形状により大きく変化する。

連続めっき用素材は次のように分類される。

- ① 条材でめっき加工後プレス成型するもの。
- ② プレス成型連続形状になっているもの。
- ③ プレス成型中間状態で、めっき加工後曲げ加工などを施し、製品とするもの。

これらの選択は、生産量、組立て工程を含めた全工程、運搬、保管などを含む経済性、品質を考慮して決められる。

4. めっき仕様と素材の表面状態

ニッケル下地金めっきの代表的めっき加工仕様は、下地ニッケル厚さ0.5～2.5 μm 、金めっき厚さ0.05～0.76 μm であり、金めっき厚さ0.76 μm 以上を要求されるものは非常に少ない。

被めっき材の表面状態とめっき後の表面状態を図3、図4に示す。

図3に示すように素材表面には圧延模様が、切断面には切断模様がみられ、部分的には数 μm に及ぶ凹凸が認められる。この表面上にニッケル下地金めっきを施す場合、膜厚の合計は1～3 μm 程度なので、素材の表面状態はめっき加工によっても、あまり改善されないことが図4からわかる。したがって耐食性(ピンホールの多少)、耐摩耗性は素材の表面状態に大きく影響を受けることになる。

5. 接点材料としてのめっき皮膜

5.1 金めっき液および皮膜の性質

金めっき液の種類と用途を表4に示す。

ここでは最も一般的なコバルト含有酸性金めっき液について液組成とその働き、金めっき皮膜の物性を概説する。

液組成は概ね次の通りである⁴⁾。

KAu(CN) ₂	5～30g/dm ³
クエン酸～クエン酸カリウム	80～150g/dm ³
Co ²⁺	0.2～0.5g/dm ³
キレート剤	1g～10g/dm ³
有機添加剤	1g～10g/dm ³
pH	4.0～5.0
温度	40～60℃

ジシアノ金酸カリウムは、主成分として働く。金めっきには不溶性陽極を用いるので、金の陰極析出量に見合う量を常に補充しなくてはならない。このためカリウムイオン、シアンイオンは次第にめっき液中に蓄積され、液組成が変化する。ジシアノ金酸カリウムはpH $\geq$ 5でコバルトと反応し、沈殿を作り、コバルトのめっき皮膜中への共析を困難にする。したがって、液pHを4.0～

5.0に保つ必要がある。

クエン酸塩は伝導性塩として働き、緩衝剤としても作用する。酸性金めっき液は、電解に伴いpHが上昇し、皮膜物性が変化するので緩衝剤としての作用は極めて重要である。

コバルトイオンは遷移金属光沢剤として、皮膜中に0.1~0.3%共析し、結晶粒の微細化、表面光沢、皮膜硬度、耐摩耗性を改善する。カリウム、炭素、窒素はコバルトと結合して皮膜中に入ると言われている⁴⁾。pHが高いほどコバルトの共析量は減少する⁴⁾。ニッケル、鉄はコバルトと同じ働きをされると言われている⁴⁾。

キレート剤は、鉛、銅など皮膜に悪影響を及ぼす重金属を隠べいしたり、コバルトなどの遷移金属塩を錯塩化して、液中に解離している単純イオン濃度を規制とすることで、共析量を一定に保つ働きを持つ。

有機添加剤が使用され始めたのは近年である。ポリエチレンイミン、スルホン酸誘導体、ビリジン化合物等が用いられ、光沢範囲の拡大、Auの低濃度化、使用電流密度範囲の拡大、均一電着性の改善などの働きを持っているが、硬度、内部応力、耐摩耗性には影響しないと言われている。またこれらに関するの特許^{5)~7)}も数多く発表されている。

コバルト含有酸性金めっき皮膜はコバルト0.1~0.3%、炭素、窒素、水素、酸素、カリウムなどを含有しており、結晶粒径は概ね250Å以下(純金めっきの結晶粒径1~2μm)、硬質皮膜(硬度170~200kg/mm²、純金めっきの硬度70~80kg/mm²)で表面光沢がある⁸⁾。耐摩耗性の高い理由は、高硬度に加えて内部応力が大きく(100~300N/mm²)皮膜の柔軟性が小さいためと言われている⁴⁾、⁸⁾。皮膜中に存在するコバルトは一部は金属として、一部はカリウム、シアンと結合した錯化合物として存在していると言われている⁹⁾、¹⁰⁾。耐摩耗性の良い皮膜は、金属コバルト0.06~0.2%、錯塩コバルトCo≧0.08%の範囲の場合であると報告されている^{9)~11)}。

金属として存在するコバルトはめっき皮膜表面に拡散し、表面で酸化され酸化コバルトを形成するので電気的接触抵抗増大の原因となる¹²⁾。加熱時にはとくにこの傾向があると言われている。皮膜特性はめっき条件により変化し、直流めっきでは、密度~17.3g/cm³、電気抵抗13.5μΩ・cm、接触抵抗2.2~5mΩ(100g荷重)で、パルスめっき(デューティーサイクル10%以下)では密度~19.2g/cm³、接触抵抗0.8~1.2mΩと言われている¹³⁾。

5.2 パラジウムめっき液および皮膜の性質

パラジウムは水素を吸蔵しやすい金属で、水素を吸蔵して体積が増加し、吸蔵水素を放出すると体積が減少する。Pdの格子間距離は3.889Åで、ここに水素が0.57%以上吸蔵されると4.04Åまで増加する¹⁴⁾。したがって

Pdめっき加工中に陰極で水素が発生すれば、皮膜中に水素が吸蔵され、めっき後に放出される際、皮膜が体積変化し、皮膜のはく離、クラックなど発生の原因となる。Pdは白金元素特有の触媒作用を持っており、これらの欠点から、従来接点材料としての使用が制限されていた。しかし中性~アルカリ性で安定な純パラジウム錯塩溶液、アンモニアアルカリ性パラジウム-ニッケル合金錯塩溶液が開発されて、水素吸蔵量が少なくなったこと、パラジウムめっき後に金を薄くめっきすることで触媒作用を防止できることが確認されたことなどから接点材として使用され始めた。純パラジウム、パラジウム-ニッケルめっき皮膜は、当初金めっき皮膜の経済的な代替品として開発されたが、現在使用されるコネクタの金めっき膜厚が薄いこと、部分めっきが主体であること、めっき加工単価中に占める材料費が低いこと、パラジウムめっきを施すことで加工工程が複雑になることなどから、経済的に金の代替品としての魅力がなくなってきている。

パラジウムめっき、パラジウム-ニッケルめっき皮膜(金の薄いめっき付き)は耐食性、接触抵抗が金めっき皮膜とほぼ同等であり、硬度は金めっき皮膜より高く(純Pd 250~600kg/mm²、Pd-Ni 400~600kg/mm²)耐摩耗性に優れていることから^{15)~17)}、挿抜回数の多いカードエッジコネクタなどに今後の使用量が增大すると考えられる。

6. めっき加工の高速化

連続めっきの生産性向上は、高速度でめっきを施すことで達成される。高速めっきで限られた長さの電解槽では、高電流密度電解(高電位電解)が必要となり、この条件は結晶粒の微細化、ピンホールの減少など皮膜特性の改善につながってくる。

高電位電解のために検討すべき事項としては、

- ① 陰極表面に生成する拡散層の厚さを可能な限り薄くする技術(パルス電解、強制かく拌)。
- ② 部分めっきの位置精度を損なわずに、めっき表面へ高速でめっき液を噴射供給する技術。
- ③ 大電流を被めっき材に供給する技術(被めっき材の電導度は限られている)。
- ④ 高速化に伴い、被めっき材表面に付着してめっき槽外へ持ち出される貴金属液を有効回収する技術。

などである。

理想的には、ニッケルめっき工程などにもパルス電解が望ましいが、部分めっきに比べ、電解面積が大きく、電源容量、通電技術などから部分めっき以外にはパルス電解は行われていない。

7. おわりに

コネクタの表面処理は生産性の向上、品質の安定と

いう面から連続めっき法が一般化してきた。連続めっき法は比較的新しい手法であり、めっき液、前後処理液についても連続めっき用に改質されなくてはならない問題点を多く含んでいる。

現在のところ、確立された連続めっき法という技術はなく、加工現場で設備、薬液に関し改良改善がなされながら生産されている状況である。

今後更にこれらの諸点が追求され、一般化されるのも遠いことではないと考えられる。

(1993-10-4 受理)

文 献

- 1) 梅川寛治 ; 特開昭52-50936 (1977)
- 2) 桑原一美, 上山 基 ; 特公平03-1393 (1991)
- 3) S. C. Britton ; *Trans. Inst. Metal Finish.*, **52**, (4), 95 (1974)
- 4) S. J. Hemsley, R. V. Green ; *Trans. Inst. Metal Finish.*, **69**, (4), 149 (1991)
- 5) K. J. Whitlaw ; *USPAT.* 4591415 (1986)
- 6) J. A. Lochet ; *USPAT.* 4670107 (1987)
- 7) J. A. Lochet ; *USPAT.* 4744871 (1988)
- 8) M. Antler ; *IEEE Trans. Components, Hybrids and Manuf. Technol.*, **CHMT-4**, No.1, 15 (1981)
- 9) Y. Okinaka, F. B. Koch, C. Wolowodiuk, D. R. Blessington ; *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1745 (1978)
- 10) R. L. Cohen, F. B. Koch, L. N. Schoenberg, K. W. West ; *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1608 (1979)
- 11) R. De Doncker, J. Vanhumbecq ; *Trans. Inst. Metal Finish.*, **62**, (2), 59 (1985)
- 12) J. H. Thomas, S. P. Sharma ; *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 445 (1979)
- 13) W. Fluhmann, F. H. Reid, P. A. Maüsli, S. G. Steine-mann ; *Plating and Surface Finish.*, **67**, (6), 62 (1980)
- 14) Stephen G. Micklus ; *Metall Finishing*, (5), 41 (1986)
- 15) T. Sato, Y. Matsui, K. Murakawa, Z. Henmi ; *Plating and Surface Finishing.*, (8), 55 (1983)
- 16) George J. Russ ; *IEEE Trans. Components, Hybrids, and Manuf. Technol.*, **CHMT-6**, No.4, 389 (1983)
- 17) J. A. Abys, H. K. Straschil, I. Kadija, E. J. Kudrak, J. Blee ; *Metal Finishing*, (7), 43 (1991)