

技術紹介

14 コネクタ・コンタクトのニッケル下地めっき皮膜評価方法の開発

Development of Evaluation Method of Ni Under-layer in Connector Contacts

匠瑳 宏信 Hironobu Sousa コネクタ事業部 生産技術部
新谷 唯志 Tadashi Shintani コネクタ事業部 生産技術部 エグゼクティブマネージャー

キーワード：めっき、めっき欠陥、ピンホール、評価試験、腐食、前処理

Keywords : plating, plating defect, pin hole, evaluation test, corrosion, metal cleaning

要 旨

コネクタ用のコンタクトにはAu(金)の安定した接触信頼性からAuめっき仕様が多く採用されています。しかし、そのめっき皮膜には電気めっきに起因するピンホールなどの小さな穴が存在します。それらは腐食防止処理によりカバーすることはできますが、中にはそれらの処理では対応できない比較的大きな穴(欠陥部)が存在し問題となっています。それら欠陥部の多くはめっき前の素材の清浄化状態とその上のNi(ニッケル)めっきの状態に大きく依存しています。従ってより優れた耐食性を維持するためにはNiめっきの段階で欠陥部の発生を抑えることが重要であり、航空電子ではめっき前処理の段階から開発を進め、良好な下地Niめっきを施す努力をしています。

開発・改善を進めるうえではその効果を的確に評価することが非常に重要です。しかし、Niめっき皮膜の評価に関しては、これまでその必要性から様々な検討がなされてきましたが、長時間を要することや、定量性、感度などの面で有効な試験法がなく、前処理技術の開発・改善を進めるうえで問題となっていました。

本研究ではNiめっき皮膜の特に欠陥部の評価に関し、これまでの問題点を解決する試験法の開発を試みました。その結果非常にシンプルでありながら、欠陥部を明瞭な反応点として検出し定量的な評価を可能とする試験法の開発に成功しました。そしてその評価試験法をめっき前処理の開発や製品の評価などに適用し成果をあげています。

SUMMARY

Au plating is most widely used for connector contacts because of stable contacting performance of Au (gold). However, small pores such as pin holes exist on the deposit, which are caused by electroplating. It is possible to prevent the pores by corrosion inhibiting treatment to a degree, but we still have problem of relatively bigger pores (i.e., defects) that cannot be prevented enough by such treatment. Most of such defects largely depend on cleaning condition of base materials before plating and Ni (nickel) plating condition on the material. Therefore, it is important to prevent occurrences of the defects at the stage of the Ni plating in order to keep better corrosion resistance. So, JAE has been developing method for pre-plating process and trying to assure good underlaying Ni plating.

For developing the methods and improving quality, accurate evaluation for effectiveness is very important. Various technical studies have been made so far for evaluation of the Ni plating because of its importance. However, we have had difficulties in developing the technology of pre-plating cleaning process and improving the quality smoothly since the study takes a long time and we had no appropriate test method in terms of quantification, sensitivity, etc.

We tried to develop a testing method that solves our problems in the past, especially, is effective for assessing the defects of the Ni plating. As a result, we succeeded in developing a testing method that is very simple but can easily detect the defects by identifying them as clear reactive spots. The evaluation method is now applied to development of pre-plating cleaning process technology and evaluation of our products with successful achievements.

1 はじめに

コネクタ用のコンタクトには、Au（金）めっき仕様が多く採用されています。この場合に中間層に Ni（ニッケル）めっきを施した、Au/Ni/Cu 合金（銅合金素地）の組み合わせが一般的に適用されています。これは Au の良好な耐食性により安定した接触信頼性が得られるためですが、コスト高ゆえに Au の薄めっき化が進んでいるのが現状です。そのためめっき皮膜にはピンホール（写真 1）などの小さな穴が存在し、その部分に起因した腐食物の生成が問題になります。その対策として様々な腐食防止処理が開発、そして適用されています。しかしながら中には腐食防止処理ではカバーしきれないような比較的大きな穴（ここではピンホールと区別して欠陥部と呼称します。写真 2）が存在します。これらの欠陥部の多くは素材にいたるものであることが分かっています。つまり、素材の清浄状態とその上に生成される Ni めっき皮膜の状態にかかわるものであると言えます。めっき前の素材の清浄状態が良好で適切に調整され、また Ni めっきが正常に行われれば問題となりうるような欠陥部の発生を抑えることができます。航空電子では腐食防止処理やめっき法の開発だけでなく素材の前処理技術の開発も進めています。

このような開発を行う場合、その効果を開発の各段階で的確に評価していくことが非常に重要であり、それができなければ開発は思うように進まないと言えます。Ni めっきの段階で発生する欠陥部の抑制化においてもそれを評価する方法が必要となります。これまで、Ni めっき後において欠陥の発生状況を把握する試みはいろいろ行われてきましたが、どれも手法としては問題を抱えていました。たとえば、検出に長時間を要することや、定量性、感度といった面で十分でないということがありました。

本報告では、それらの問題を解決し、Ni めっき皮膜における欠陥部の検出を目的とした迅速で定量性のある評価試験方法を開発しましたのでその内容を紹介します。また、その試験方法を用いて行った素材清浄化および表面調整用処理液開発の結果も紹介します。

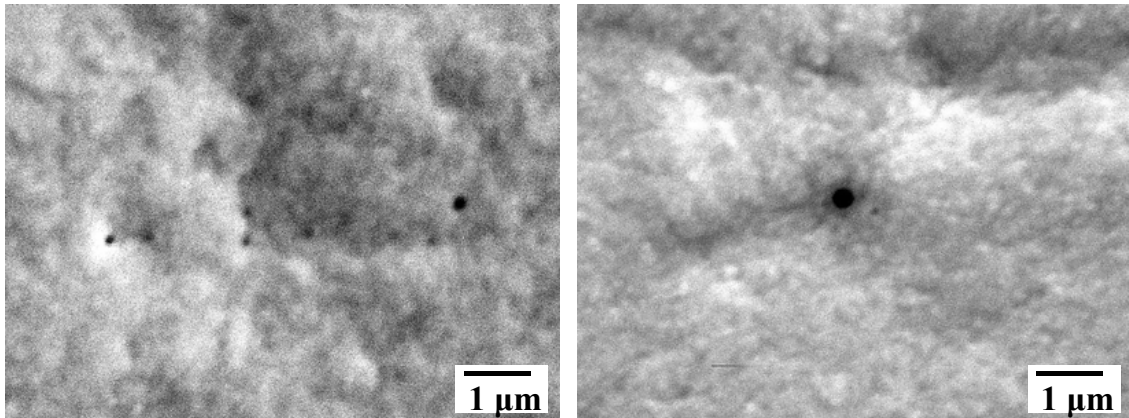


写真1 ピンホール例 (SEM 二次電子像)

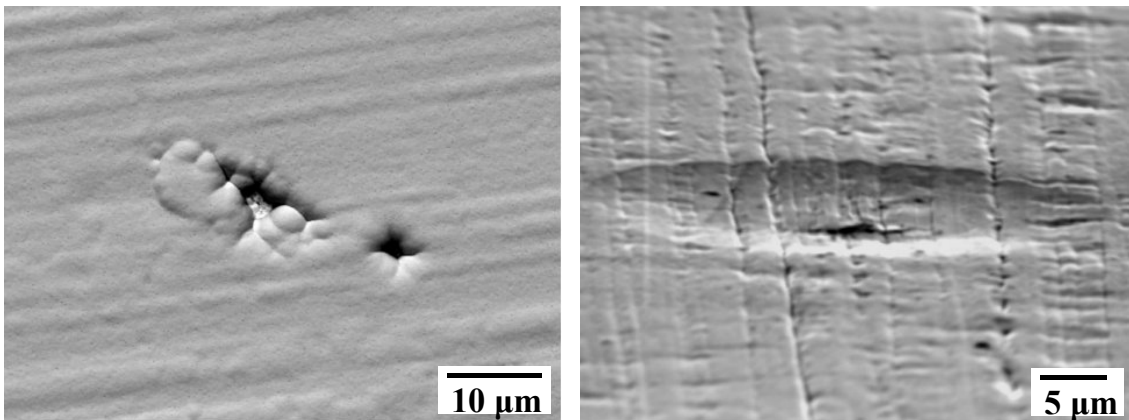


写真2 欠陥部の例 (SEM 二次電子像)

2 評価試験法の開発

Ni めっきの段階で発生している欠陥部は通常 1,000 ～ 2,000 倍程度に拡大して観察しなければ認識できない大きさです。そのため、これまでは SEM など詳細に観察を行うか、腐食試験たとえば塩水噴霧試験などを適用したり、反応紙への電解転写（エレクトログラフ法）などを用いて評価を行ってきました。これらは、上述したように長時間を要することや、定量性、感度などの面で劣ったりまた、試料の形状を限定されることがありました。本評価法の研究ではそれらの問題を解決することを前提とし、短時間かつ簡易的な方法でしかも試験誤差の小さいものを確立することを目指しました。その中で、

- ① 欠陥部を検出する基本原理の開発 { 感度よく、発生位置を把握できまた、定量できる方法の開発 }
- ② 誤差の小さい評価試験法としての確立 { 定量信頼性の確立 }

の二つに関しポイントとなった部分を紹介します。

2.1 欠陥部を検出する基本原理の開発

まず、評価試験の対象はコネクタ用のコンタクトとして一般的な Cu 合金素材上 Ni めっき品を用いることとしました。さらに、短時間かつ欠陥数を定量化できる方法とするため、表面上の欠陥部を明瞭で観察しやすい状態に検出するという目標を設定しました。

まず、検出のための基本原理としては、めっき皮膜における欠陥部（穴）から素材の Cu のみを反応させ、その結果を認識できる状態にすることを考えました。実際の方法としては試料を電気化学的にアノードとして電解処理（アノード電解）を行うことで欠陥部から素材の Cu を溶出させることを試みました。試料をアノードとして電解反応液中で電位的負荷をかけることでめっきとは逆に金属をイオンとして溶出させるものです。しかしここで問題となったのは、アノード電解を行えば当然表面の Ni めっき皮膜もアノード反応を起こし、その反応が主となれば欠陥部を通しての Cu の溶出は難しくなるということでした。いかに Ni の反応を抑え、欠陥部からの Cu の溶出反応を起こすかがポイントとなります。本研究で電解反応液（以降、検出液と称する）に関して様々な検討を行った結果、欠陥部からの Cu の溶出を特異的に生じさせることに成功し、さらに条件を的確に調整することで欠陥部を明瞭な反応点として検出する手法を見出しました。

図 1 に開発した検出液中での Cu と Ni それぞれに対しての電位－電流曲線を示します。各金属の平衡電位からプラス側に電位を変化させていった場合の金属表面の反応電流の様子を示しています。これによれば、Cu は電位がプラス側（アノード側）になるにつれ電流が大きく流れていますが、Ni は電流がほとんど流れていません。これは Cu が容易に溶出反応を起こすのに対して、Ni がほとんど反応していないことを表しています。

図 2 は、欠陥部検出試験による試料表面の変化の様子を表した図です。試験後の試料表面に見られる黒い点が検出された欠陥部（反応点）です。特殊な器具等を使用せずに簡易的な方法で欠陥部を明確に検出できると言えます。

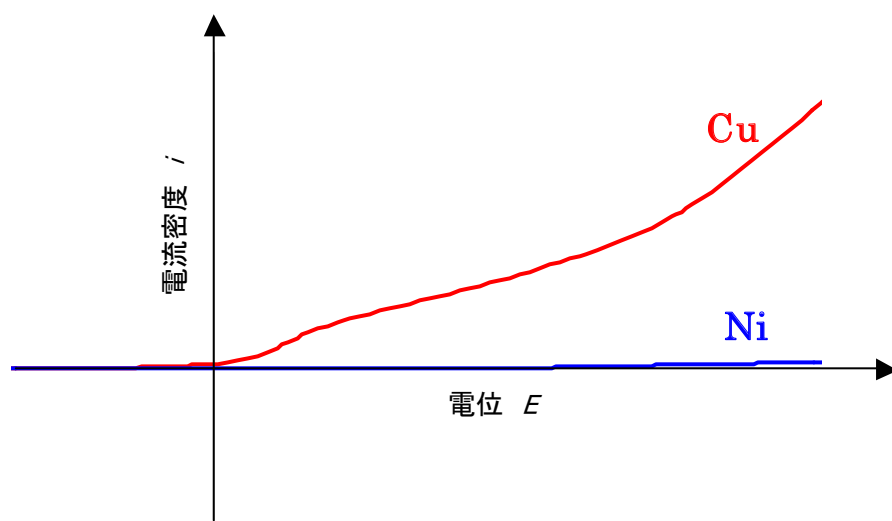


図1 検出液中での Cu、Ni の電位—電流曲線

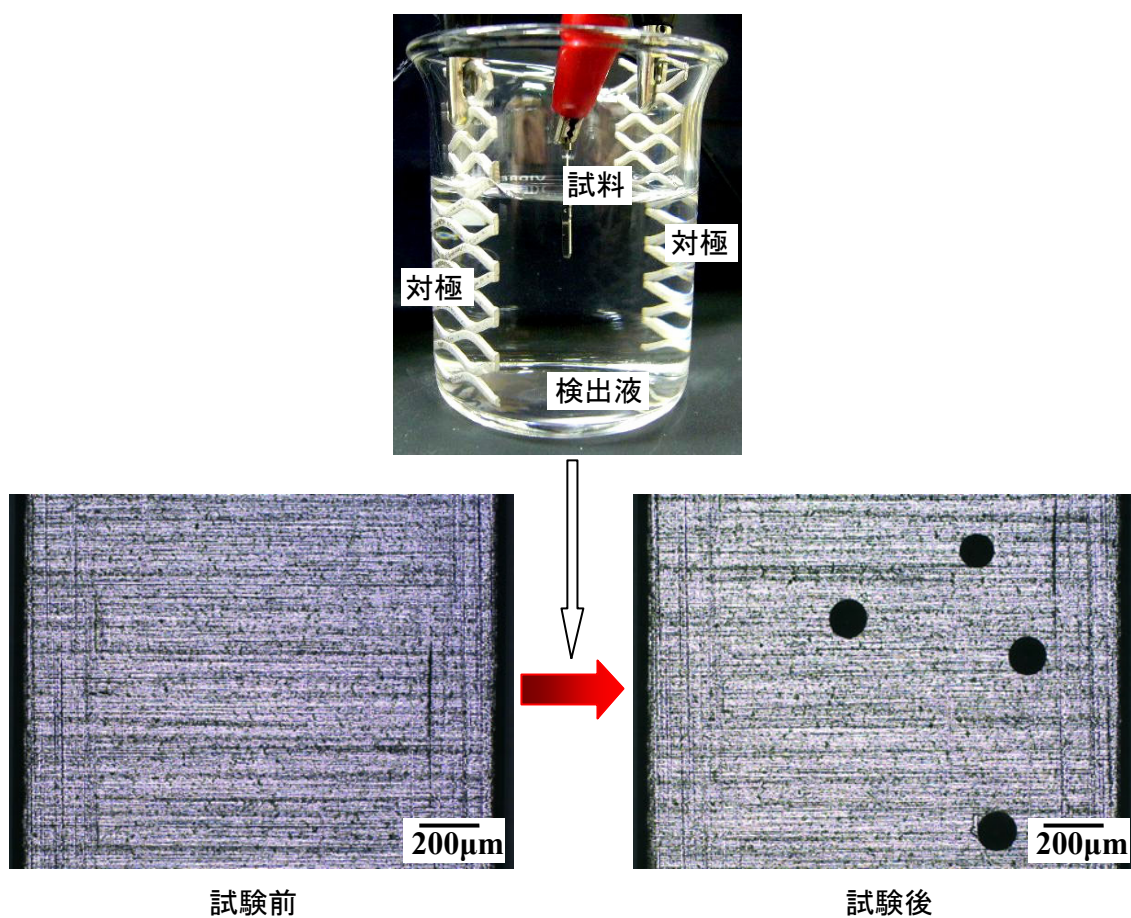


図2 欠陥部の検出

2.2 評価試験法としての確立

欠陥部の検出が可能となりましたが、試験誤差が小さく信頼性のある評価試験法として確立するためにはさらに解決しなければならない問題がいくつかありました。評価試験においては常に同じ条件で試験を行うことが重要ですが、条件設定以外で変化する要素がある場合その把握と変化の抑制化が信頼性を高めるためのポイントとなります。すなわち本試験法の場合では、欠陥部への反応の強さ（感度）を常に一定にする必要があるということでした。

具体的には、アノード電解反応により検出液の状態が変化するということがありました。そのため連続的に試験を行った場合、各試料における試験条件が異なってしまうということになります。図3は同条件で作製した5つのNiめっき試料に対して、同じ条件、同じ検出液で連続して試験を行ったときの結果です。1つ目から5つ目にかけて、反応量（この場合ほぼCuの溶出量と考えられる）を表すクーロン量が減少していくとともに、検出された欠陥部の数も減少してしまうということがわかります。つまり感度（検出反応の強さ）が低下してしまったということが言えます。これでは同じ基準で比較評価が行えないため、評価方法として適用することができないと言えます。試験を1回行う毎に検出液を交換するなどして試験条件を一定にすることは可能ですが、非常に不便であり、時間を要してしまいます。この試験条件の変化をいかに抑制するかが重要であると言えました。

その他にも、異なる日に評価試験を行っても同じ基準で比較評価できるように検討を行い、優れた再現性を実現することができました。

図4は、完成した試験法により行った欠陥部検出試験の結果です。図4左のグラフは、図3と同様に同条件で作製した20個のNiめっき試料に対して、同じ条件で連続して順次試験したときの結果です。この結果から欠陥部の検出感度が非常に安定していることが確認できました。（試料の作製方法を考慮すると、この結果におけるばらつきは試験の検出感度によるものではなく、欠陥部発生状況のばらつきであると判断しています。）また図4右のグラフは、左のグラフと同じ条件で、異なる日に行った試験の結果です。5個の試料を連続して試験しました。異なる日に試験した結果でもクーロン量、検出された欠陥部数がほぼ同じであることから、非常によい再現性が得られていることが分かります。また、異なる試験日の結果でも同一の基準で比較評価できるものと考えます。

ここで述べたことから以外にも様々な検討を行い試験法としての精度、信頼性向上を行ってきました。Niめっき皮膜における欠陥部を明瞭な反応点として検出できる非常にシンプルな評価試験法を確立できたと言えます。

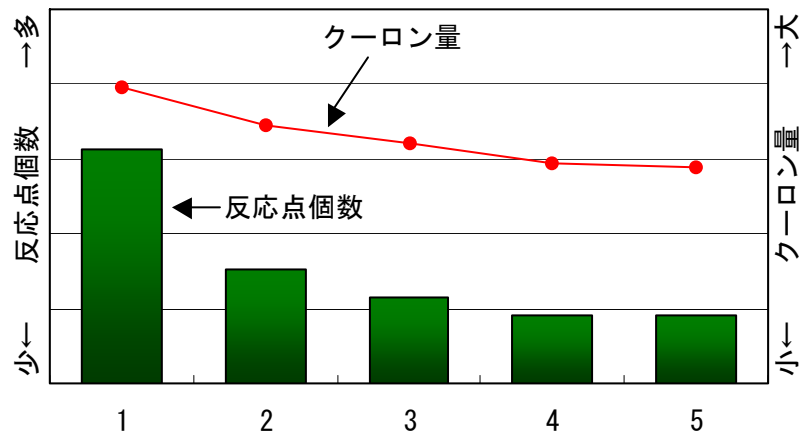


図3 評価試験法として確立できる前の試験結果

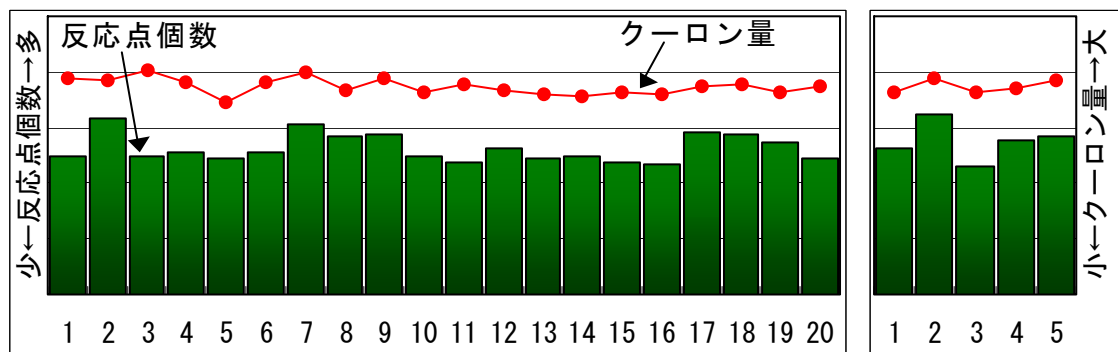


図4 完成した試験法による試験結果

3 欠陥部検出方法の概要

検出原理の検証から試験方法としての確立までの検討結果より、汎用的な評価方法として完成しました。その概要を示します。

本試験法は Cu 合金上 Ni めっきを対象としてその欠陥部を実体顕微鏡などで容易に観察できる大きさに検出するものです。(肉眼でも状況が認識できます。) 図 2 の試験後の写真のように、試験後ではめっき皮膜の欠陥部が茶～黒の点として検出されます。(※写真のサンプルは意図的に欠陥部が多く発生するような方法でめっきしたものを使用しています。)

[試験方法]

試料をアノードとして、欠陥部検出用に調製した検出液中で電解処理(一定電圧あるいは一定電流)を行います。

処理時間は 1 分以内。一般的な電源とガラス容器のほか特殊な装置や器具は必要としません。

[評価方法]

検出された欠陥部(反応点)の数をカウントし、比較評価します。

また、素材形状などにより欠陥が発生しやすい箇所を簡単に把握することができます。

本試験法の優れている部分は、試料の形状によらず、短時間で簡易的に行えること、欠陥部を簡単にその数で直接比較評価できることであると言えます。さらに再現性に優れている点も、特徴としてあげられます。

本試験法の開発により、これまであった Ni めっき皮膜に対する評価の問題を解決できたものと考えます。

欠陥部検出試験による欠陥部の検出例を紹介します。

- ①写真3は、Niめっき皮膜に白色のシミが発生したサンプルの欠陥部検出例です。シミ周辺に反応点が多く見られました。
- ②写真4は、欠陥部検出試験の結果、サンプル表面の線状の凹部分(素材の凹凸による)から欠陥部が一行に並んで検出された例です。素材に筋状の凹凸がある場合には適切なめっき前処理を行わなければ欠陥部が発生しやすいと言えます。
- ③コネクタ用のコンタクトは一般的にプレスによってその形状が作られます。写真5はプレスによる破断面から欠陥部が集中して検出された例です。プレスによる破断面も欠陥部が発生しやすい箇所と言えます。

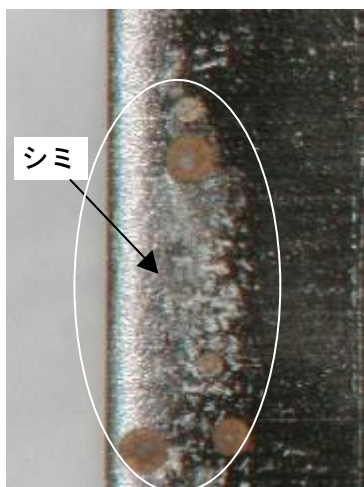


写真3 シミ発生部 欠陥部検出例

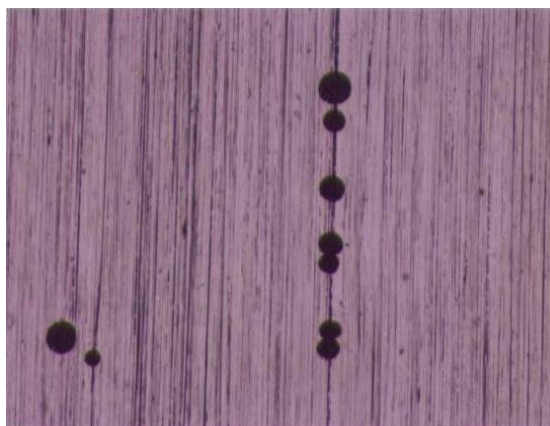
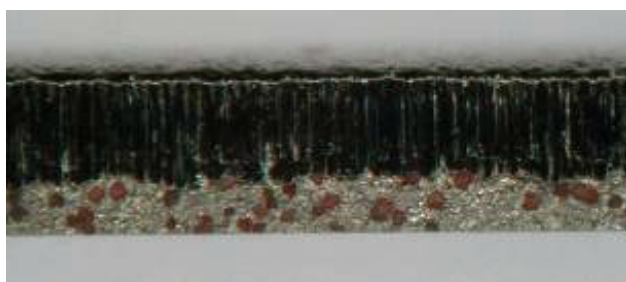


写真4 線状凹部 欠陥部検出例



せん断面

破断面

写真5 プレス破断面 欠陥部検出例

4 欠陥部検出法を適用した開発結果の一例

航空電子で行っているめっき前処理技術の開発の中で、欠陥部検出法を用いて行った評価試験結果の一例を紹介します。

図5のように、めっき処理は一般的に素材を清浄にする脱脂処理、次いでめっきの析出を良くする活性化処理を行った後に金属めっきを施します。ここで紹介する結果は、Cu合金素材に対して、下記に評価対象として示した＜脱脂処理＞＜活性化処理＞の各組み合わせによる前処理を行い、その時のNiめっき皮膜の欠陥部発生状況を比較したものです。表1に作製試料のめっき前処理条件をまとめました。各条件3回の試験を行いました。

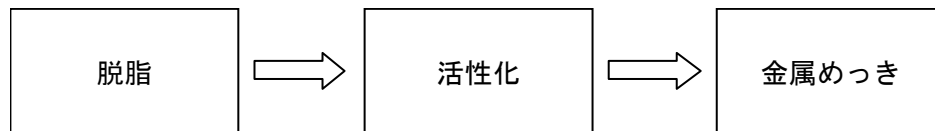


図5 一般的なめっき手順

＜脱脂処理評価対象＞

1. アルカリ浸漬脱脂
2. アルカリ電解脱脂

＜活性化処理評価対象＞

1. 10vol% 硫酸浸漬処理
2. 市販液 A による処理
3. 航空電子 自社開発処理

表1 作成試料のめっき前処理条件

試料 No.	脱脂処理方法	→	活性化処理方法
1	アルカリ浸漬	→	10vol% 硫酸
2	アルカリ浸漬	→	市販液 A
3	アルカリ浸漬	→	航空電子 自社開発
4	アルカリ電解	→	10vol% 硫酸
5	アルカリ電解	→	市販液 A
6	アルカリ電解	→	航空電子 自社開発

結果を図 6 に示します。図 6 では各処理方法に関して 3 回の試験結果の平均をグラフにしています。縦軸は、検出された欠陥部の数を、試料 No.1（アルカリ浸漬脱脂処理 → 硫酸浸漬処理）の結果を 1 とした相対比較値で示しています。

この評価結果から、浸漬脱脂および電解脱脂のいずれにおいても、航空電子において開発した前処理液が、一般的な活性化処理である硫酸浸漬や市販液での処理などに比べ優れていることが確認できました。この他にも様々な開発場面で本評価試験を適用しています。

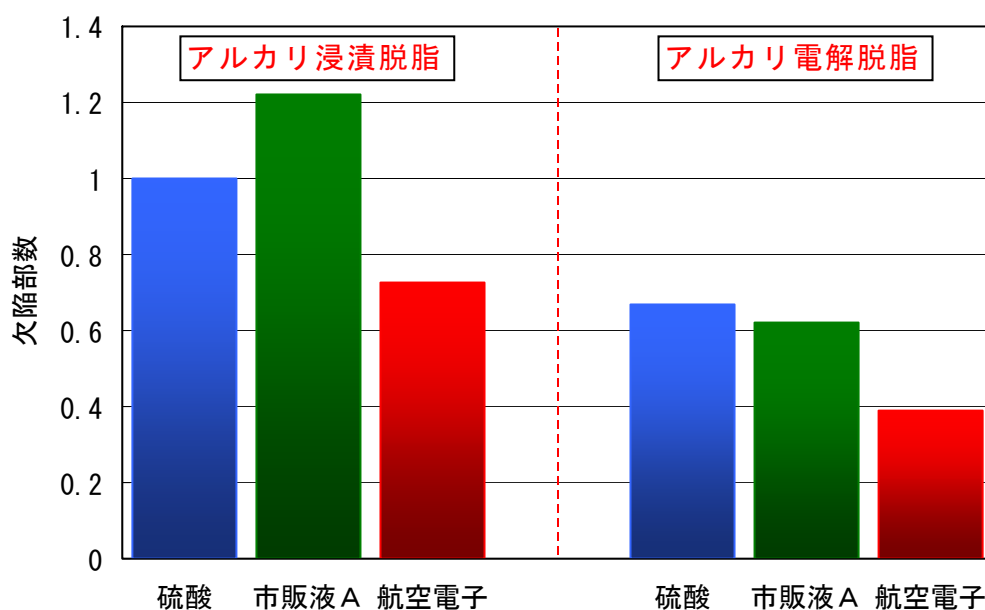


図 6 めっき前処理評価結果

※（アルカリ浸漬脱脂 → 硫酸浸漬処理）の結果を 1 とした相対比較値であらわしています。

5 むすび

本研究ではNiめっきにおける欠陥部を対象とした評価試験方法の開発を行い、その結果、これまであった試験方法としての問題を解決することに成功しました。本試験法では反応液の検討により非常に高い感度でピンホール自体の検出も行うことができるようになっていました。また、発展系としてAuめっき皮膜上で見られる欠陥部の評価も行うことができるようになりました。さらに耐食性試験として一般的に行われている塩水噴霧試験と本試験結果がよく一致することが分かってきており、迅速な評価方法としてより有用性が増してきていると言えます。今後も本試験法を用いて処理法の改善および製品の評価を的確に行い、信頼性のある優れた製品を安定して提供できるよう努めていきます。