

## エレクトロニクス産業を支えるめっき技術



特 集

(地独)大阪市立工業研究所 電子材料研究部長  
藤原 裕

私共の電子材料研究部は電子、光、エネルギーを自在に操る材料を開発しています。あるいは機能材料を開発される企業のお手伝いをしています。5つの研究室に分かれて様々な研究をしています。本日はめっき技術の現状、とくにアプリケーションの面から現状を紹介し、その中から我々はどんな部分で仕事をさせていただいているかを紹介できればと考えています。

### めっきとは

広辞苑の「めっき」のページには、定義として「物質(主として金属)の表面に金属の薄膜を固着させること」。目的として「卑金属に貴金属を被覆して美しく見せ、また、酸化・腐食、化学薬品の作用を防ぐためなどに施す」。2つ目の目的には「腐食を防ぐため」と書いてあります。私がめっきの分野に入った二十数年前には、装飾と防食が主たる目的であるが、これからは目的を広げていこう、これからは機能めっきの時代だと言われていました。まさに広辞苑は辞書ですから、少し前の本来の目的をきちりと書いてあるということです。また、装飾めっきとしては、ニッケルめっきをしてクロムをつける。防食めっきとしては、鉄錆を防ぐために亜鉛をめっきする電気めっきと溶融めっきとがある。3つ目に機能めっきの部分があり、よく考えるとアプリケーションは2つしかない。1つは硬い表面をつくって磨耗を防ぐ。これにはクロムめっきと無電解といわれる電気を流さないニッケルめっきが行われます。2つ目のエレクトロニクスでは、機器の信頼性を高めるためだけに使われ、それには2つだけキーワードがあり、接続の信頼性と配線の形成という2つであります。

### 装飾めっき

この写真は典型的な装飾めっきで、全面に銀色に輝くクロムの色になっています。皆さんが座っている椅子の足の全面がまさにそうです。1966年に既

にこの技術は完成されています。今皆さんにお返ししているサンプルが、用途として最も多いとされる車のラジエーターグリルやエンブレム、ドアノブなどに使われているものです。金属光沢がほしいというのも装飾めっきの1つの重要な目的で、荒れていても平滑にする。とくに自動車関連では、軽量化するためにはメタルの上にメタルを付けるのではなく、プラスチックの上にメタルを付けるというのがキーワードになっています。装飾めっきのキーワードがそのまま、エレクトロニクスの配線に使えてしまうということです。これは装飾めっきの断面ですが、傷を付けてもニッケルめっきで傷が埋まるという図形です。一般の装飾めっきは、厚くニッケルめっきをして、0.1ミクロンのクロムで包むということがあります。傷を埋めるというテクノロジーが、そのまま半導体素子の内部配線では、溝を切って、溝の中を埋めて上を削ると、その部分に配線ができることとなります。それは進化しているのではなく、用途が変わっただけで非常にハイテクになりつつあります。

### 防食めっき

2番目の用途である防食めっきですが、資料に示したのは教科書に掲載された典型的な図です。上の図はノーブルコーティングになっていて、貴金属を



講師 藤原 裕氏

めっきすると素地が溶けるので全然防食にならないことを示しています。ところが犠牲的な卑金属をめっきするとめっき膜がどんどん腐食して、絶対素地は腐食しないということを示した模式図であります。めっきの最も大きなマーケットは鉄鋼メーカーの亜鉛めっきであり、犠牲防食です。めっき皮膜が腐食することによって防錆が成り立っているということで、汚らしくなることや、めっき層(犠牲層)の腐食を遅らせたいということから、一般にクロメート皮膜というものが上に貼られています。後で述べますヨーロッパ発の環境規制で、製品に6価クロムが含有されているものは駄目だということで、今は $\text{Cr}^{3+}$ を主成分とする化成処理への移行が行われています。黄色は6価クロムの色ですので、青白い色のものが主流になってきており、アメリカの雑誌などには新しいクロメート代替皮膜の広告がどんどん掲載されています。

#### 機能めっき

機能めっきのその1は硬質めっき。これは6価クロムからのクロムめっきを厚くするというのが大部分です。この写真は金属加工用の圧延ロールですが、つくられる製品はメタルのクロムですから規制には該当しません。次の環境規制ターゲットは工場プロセスでの毒物の不使用になるかと思えます。

機能めっきのその2はエレクトロニクス関連ですが、プリント配線板の上には、パッケージに入った半導体チップが載っている。金属フレーム、あるいははんだのボールを介して載っている。フレームと基板の表面は、はんだ付けしやすいようにめっきがされている形態になっています。これは私の携帯に使われていたマザーボードです。黒い箱に入った半導体チップから足が出て行き、銀色の所がはんだです。回路は金色で、金めっきがされています。金めっきの下側には銅めっきで回路がつくってあります。このような電子機器の実装にめっきは主要な役割を果たしているのですが、キーワードが2つあります。1つははんだ接合用の表面処理で、はんだの濡れを確保する。非常に小さい部分にはんだ付けをします。はんだ付けはやめたいというのが、大阪市工研のグリーンナノコンソーシアムの目的でもあります。はんだ付けのためのめっきとしてスズあるいはスズの合金めっき、または金めっきが広く用いられていま



す。接合用表面処理ではこの10年間、環境規制への対応が問題になっています。2番目は配線形成ですが、めっきで高分子の基板の上に配線するにはどうするのかということ、まず高分子基板にめっきを始めなければならない。次いで、溝の中をめっきで埋め込むことによって配線が形成されます。ここでは高分子素地へのめっきの技術と、傷があっても埋めるめっきというテクノロジーが使われているところであります。

#### 鉛フリーのはんだめっき

接合用の表面処理は、はんだ材料が鉛フリー化したことに対応しています。ローマ時代の水道工事からずっと2000年間、スズ63・鉛37のはんだが使われてきたわけですが、それが10年ほどで大きく変わりました。なぜ変わったかといえば、ヨーロッパのRoHS指令(特定有害物質使用制限)が2006年7月に発効したからです。電気・電子機器では鉛カドミウムとシュウ素含有の2種類の難燃剤が対象となり、はんだ、めっき皮膜中の鉛がいちばんのターゲットになりました。自動車ではELV指令によって防食用めっきが対象になりました。わが国では、RoHS規制が発効した2006年7月と同じ時期にJ-Moss(電気・電子機器の特定化学物質含有表示方法)という制度が始まりました。J-Mossは有名ではありませんが、RoHSは普通名詞のように頻繁に使われるようになってきました。数カ月前に実験装置を組もうとモーターを使うことになったのですが、バッテリーの外側にとって付けたように「RoHS規制対応」と記入してあり、つまり、はんだの材料は全部変わっているということが明記されていました。

鉛フリーのはんだめっきの適用箇所ですが、半導体パッケージのリード部分はスズ系の合金、携帯のマザーボードには端の所にスズめっきをするというのが主流になっています。半導体のパッケージをつくる1つのやり方として、金属系のリードの上に乗せてから、封子をしてリードの端をカットする方法があります。この講演後半で話す我々が開発したスズ-銀合金めっきの1つの要点は、こうしたリードであります。本日はそのサンプルを持ってきましたのでご覧ください。

#### 市工研でのエレクトロニクス関連めっき技術の研究

これらのアプリケーションの中で我々は次の部分に活路を見出そうとしています。エレクトロニクスのニーズはいくつかあると思います。1つははんだ結合用のめっき、そして配線形成をするめっきであります。接合用めっきに関しては、環境規制への対応が急務になっています。配線形成に関しては、肉盛りの部分には手を出せずに、高分子基板の無電解めっきを行おうとしています。環境規制対応のはんだに関しては、スズ-銀の合金めっきがくれればいいのではないかと。そして高分子基板の無電解銅めっきに関しては、触媒活性さえあれば無電解銅めっきが熟成されたテクノロジーなので、今度は触媒を考えようと検討しています。触媒がパラジウムという非常に高価なものが主流ですので、もう少し安い触媒をつくりたいと思っています。

#### 独自のナノテクノロジー

これら両方をターゲットにして独自のナノテクノロジーを追求しようということです。さきほどの講演ではインクをつくるのに銀の金属石鹸を炊くだけという話がありましたが、我々としては銀ナノ粒子コロイド溶液を最初から水中でつくる。そのようなことを考えています。ターゲットに関してシーズを適用したら、我々が作った銀ナノ粒子コロイド溶液が、そのままスズ-銀の合金めっき液で、スズイオンがあって、銀ナノ粒子が混ざっているようなめっき液、あるいは銀のナノ粒子が分散した液がパラジウムに替わる触媒液そのものになったということになります。独自のナノテクノロジーの部分ですが、銀とスズはイオン化傾向と言いますか、還元反応に

よって銀がメタルになるのですが、通常のリード判定溶液だと非常に反応が遅い。そのかわりに硝酸銀を入れたスズの錯イオン溶液を使うということです。反応が終わると、銀の場合は黒褐色のプラズモンの吸収を示しました。中性の錯イオン溶液中で反応が速く、銀の結晶が成長せず、ナノ粒子として安定して存在します。保護層はスズの酸化物であります。平均粒径は5nm程度でスズがたくさん入っている。小角X線散乱法による判断では、どんな液の組成、どんなものに振っても5nm程度のものしかできないというテクノロジーであります。

#### スズ-銀合金めっき

この液が1つのアプリケーションであります。スズ-銀合金ナノ粒子としてははんだ接合用に使えます。通常はスズ-銀合金めっきではスズのイオン、銀のイオンの両方を液中に仕込んでおいて、それを同時に電解させることですが、スズイオンと銀イオンの酸化還元反応などに起因するいろいろな問題点があります。そのかわりに銀ナノ粒子が入って、一緒に付いてくれると合金がつくだらうということをやってみると、実際に付きました。それからスズめっきが室温で再結晶するので勝手にウイスキーというひげが伸びてくるのですが、銀を少し入れることによって10 $\mu$ mくらいの突起に変わったので、ウイスキー問題はクリアしました。商品化もしています。

#### 無電解銅めっき用銀ナノ粒子触媒

もう1つのアプリケーションは銀ナノ粒子触媒です。基板の上に触媒ナノ粒子をくっつけて、めっきをするというものです。くっつけるのに界面活性剤、あるいはカチオン性のものをあらかじめ吸着させておくのですが、この写真のように色が変わっている。確かに無電解の銅めっきの色が変わっているのが分かります。ナノ粒子は見えないが、拡大すると確かに銀の粒はついているし、10nmくらいの少しだけ凝集したナノ粒子がきれいに吸着しています。

#### まとめに代えて

表面技術は、かつては表面処理技術にしか使えなかったということです。表面技術というのは、部材ありきであります。何らかの部品、部材があって、その機能を十分発揮させるために全体をコーティ

ングする。耐食性、耐磨耗性のために、あるいは美しさ増すためにコーティングするということです。全面をコーティングする表面技術は、表面処理技術だったのですが、微細加工の1つとして全面でなく部分的に形成した材料、それ自体が別の機能を発揮するような例えば配線が典型ですし、MEMSという分野もあります。これらは実用面で展開が急な分野です。もう1つはめっき類似手法で、基板上に薄

膜状の新材料を合成しようということです。ここではもはや金属という縛りが外れてしまって、いろいろな酸化物であるとか、ポリマーの半導体、誘電体などに広がり、我々の部でもどんどん開発を進めているところです。なかなか実用化には至っていませんが、研究は花盛りの状況であり、我々も期待しているところです。

