

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3727016号
(P3727016)

(45) 発行日 平成17年12月14日(2005.12.14)

(24) 登録日 平成17年10月7日(2005.10.7)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 2 5 D 17/16

C 2 5 D 17/16

A

B 2 2 D 25/02

B 2 2 D 25/02

F

C 2 2 C 13/00

C 2 2 C 13/00

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-229607 (P2001-229607)
 (22) 出願日 平成13年7月30日(2001.7.30)
 (65) 公開番号 特開2003-41397 (P2003-41397A)
 (43) 公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)
 審査請求日 平成17年2月21日(2005.2.21)

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区芝浦一丁目2番1号
 (72) 発明者 伊達 正芳
 島根県安来市安来町2107番地2 日立
 金属株式会社 冶金研究所内
 (72) 発明者 佐藤 光司
 島根県安来市安来町2107番地2 日立
 金属株式会社 冶金研究所内
 (72) 発明者 久保井 健
 島根県安来市安来町2107番地2 日立
 金属株式会社 安来工場内

審査官 瀧口 博史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バレルめっき用ダミーボールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A g を 5 m a s s % 以下、または C u を 2 m a s s % 以下のうち一種または二種を 0 . 1 m a s s % 以上含み、残部実質的に S n からなる溶湯から、個々のボールを凝固単位として凝固することを特徴とするバレルめっき用ダミーボールの製造方法。

【請求項2】

N i を 0 . 0 1 m a s s % 以上 0 . 5 m a s s % 以下含み、個々のボールを凝固単位として凝固することを特徴とする請求項1に記載のバレルめっき用ダミーボールの製造方法。

【請求項3】

空冷凝固されてなる請求項1 または 2 に記載のバレルめっき用ダミーボールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子部品の表面に形成される外部電極等を、電解めっきで形成する際に用いられるバレルめっき用ダミーボールの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話に代表される移動体通信等の高周波機器の発展と普及に伴い、誘電体セラ

10

20

ミックを基体としたチップコンデンサやLCフィルタ等の電子部品が急激に普及するようになった。これらの電子部品はAg, Cu等の下地層を有する外部電極を具備しているが、電子部品を回路基板に実装半田付けする際に、Agでは溶融半田に溶解して外部電極が痩せて行く、いわゆる「半田食われ」という問題が生じる。

そこで、ニッケル、ニッケル-P合金をバリア層として前記下地層の表面に形成するのが一般である。またCuはAgと比較すると溶融半田に対する溶解度は小さいが、信頼性の観点から同様にニッケル等のバリア層を形成することが行われているが、前記ニッケル、ニッケル-P合金、Cu等は溶融半田をよく濡らすことが出来ず、必要な半田付け強度が得られないため、「半田濡れ性」を高めるために更にSn又はSn-Pbからなる半田をめっきして半田層を形成することが一般的に行われている。

10

【0003】

これらのバリア層または半田層は、外部電極はめっき浴（バレル）を用いた電解めっき法により形成される場合が多い。この際、外部電極が形成される電子部品表面は一般にセラミックで形成されることが多く導通性がないため、めっきには、ダミーボールと呼ばれる金属球と電子部品とをめっき浴に混合装入して同時にめっき液に浸漬し、前記金属球を介在して外部電極に通電することによりめっきを行うバレルめっきと呼ばれる方法により行われる。

この際のダミーボールとして、鉄系合金球やセラミックス球にNi等のめっきを施したものが用いられている。

【0004】

20

【発明が解決しようとする課題】

従来の鉄系合金球に施されるニッケルめっきは、鉄などの金属成分がめっき液中に溶け出すことを防止するものである。このようなダミーボールではニッケルめっき被膜のピンホールから、鉄などの金属がめっき液中に溶けだしてめっき液を汚染してしまい、この溶けだした金属がめっき皮膜中に共析して、外部電極への正常なめっき被膜の形成を妨げるという問題を生じることがある。

加えて、鉄系合金球のダミーボールではダミーボール同士の衝突や、バレルめっきの電極であり被めっき品およびダミーボールの支持材である網との衝突により、鉄の微粉が発生し、この鉄の微粉が半田めっき液を汚染する問題を生じる。

また、セラミックス球を用いた場合、めっき浴の汚染は改善されるが、値段が高価であり、かつセラミックス球の成形は困難である。

30

【0005】

そこで、めっき液の汚染を生じることが無く、安価なダミーボールとしてSnを主成分とする金属を球状化しダミーボールとして用いることが検討されている。例えば特開平11-279800号公報では、Sn-Pb合金球をダミーボールとして用いることが検討されている。

しかしながら、Sn-Pb合金球のダミーボールは溶け出しによりめっき液を汚染することがない点で優れるものの、Sn-Pb合金球のダミーボールは硬度が低く、バレルめっきの際の、ダミーボール同士の衝突や、バレルめっきに用いる網等との衝突により変形しやすい。ダミーボールが変形すると、ダミーボールと被めっき品のめっき部との接触頻度にバラツキが生じ、めっき後にめっき膜厚のバラツキを生じる原因となる。

40

また、Pbは自然環境を汚染する元素であり、Pbフリー化が求められている。

【0006】

本発明の目的は、バレルめっきにおけるめっき液の汚染をのないSn系合金を用いたバレルめっき用ダミーボールについて、ダミーボールの変形の問題を解決し、かつPbを含まないバレルめっき用ダミーボールを安価に提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、バレルめっき用ダミーボールとして、Sn系合金のダミーボールであって、バレルめっきの際の変形を抑制し、かつPbを含まないボールについて検討した。その結果、

50

Snを主成分とし、Ag、Cuを一定量含有させることにより上記諸問題を解決できることを見出し本発明に想到した。

【0008】

すなわち本発明は、Agを5mass%以下、またはCuを2mass%以下のうち一種または二種を0.1mass%以上含み、残部実質的にSnからなる溶湯から、個々のボールを凝固単位として凝固するバレルめっき用ダミーボールの製造方法である。

上記に加えて、Niを0.01mass%以上0.5mass%以下含むことが好ましい。さらにビッカース硬度が15Hv以上であることが好ましく、また空凝固されてなることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】

上述したように、本発明の重要な特徴は、バレルめっき用ダミーボールの組成を、Snを主成分とし、Ag、Cuを添加し、バレルめっき用のダミーボールとして用いる際に必要な硬さを達成し、同時にPbフリー化を達成した点である。

本発明者の検討によれば、バレルめっき用ダミーボールのビッカース硬度が12Hv未満の場合、めっきの際のボール同士の衝突や、電極となる網との衝突により、ボールが変形しやすいが、本発明のダミーボールはSnと添加元素との金属間化合物の形成によりダミーボールの高硬度化を達成するものである。さらに、ダミーボール耐久性の点からビッカース硬度は15Hv以上であることが好ましい。

以下に本発明における各元素含有量の限定理由を述べる。

【0010】

AgはSnとの間で Ag_3Sn を形成しダミーボールの硬度を高める。含有量が0.1mass%未満では金属間化合物が十分形成されず、高硬度化を達成できない。5mass%を超えるの場合、ダミーボールの値段が高価となる。加えて、Sn-Ag系合金の共晶組成である3.5mass%から外れるため融点が増し、さらに溶融状態で高融点の金属間化合物が晶出する。そのため、ダミーボールの元となる母材を完全な溶融状態とするには高温にまで加熱可能な溶解炉が必要となり、ダミーボール製造コストの増加の原因となる。よって、Agの含有量は0.1mass%以上5mass%以下とする。

【0011】

CuはSnとの間で Cu_6Sn_5 を形成しダミーボールの硬度を高める。含有量が0.1mass%未満では金属間化合物が十分形成されず、高硬度化を達成できない。また、Cuの含有量が2mass%を超える場合、Sn-Cu系合金の共晶組成である0.75mass%から大きく外れるため、Agの場合と同じ理由で組成の均一な溶湯を得ることが困難となる。よって、Cuの含有量は0.1mass%以上2mass%以下とする。

【0012】

本発明では上記に加えNiを0.01mass%以上0.5mass%以下含むことが好ましい。NiはSnとの間で Ni_3Sn_4 を形成しさらにダミーボールの硬度を高めることができる。Niの含有量を0.01mass%以上0.5mass%以下とするのは、0.01mass%未満では金属間化合物が十分形成されず、さらなる高硬度化を達成できない。また、0.5mass%を超えるの場合、Sn-Ni系合金の共晶組成である0.2mass%から大きく外れるため、Agの場合と同じ理由で組成の均一な溶湯を得ることが困難となるからである。

【0013】

本発明のバレルめっき用ダミーボールは、ダミーボールの従来の製造方法である油中凝固によっても製造することが出来る。しかしながら、既述のように、バレルめっき用のダミーボールは、耐久性の点からビッカース硬さが15Hv以上であることが好ましく、この硬度を達成するには個々のボールを凝固単位として空凝固されてなることが好ましい。空中凝固されてなるものは、油中凝固の場合と比較して空中凝固は冷却速度が速いため、ボールの組織が微細化し、加えて金属間化合物が微細に分散してさらに硬度の高いダミーボールとなり、15Hv以上の硬度を達成するにおいて好適である。また、ボール表面の油等による汚染が少ない点においても好適である。

10

20

30

40

50

また、水中凝固によっても製造することが出来るが、水中凝固されてなるダミーボールと比べ空中凝固されてなるダミーボールは真球度が高く形状が均一なダミーボールであり好ましい。

【0014】

本発明の空凝固されてなるダミーボールは、例えば図1に一例を示す装置により得られる。図1において、るつぼ3に保持された溶湯1は伝達部材5及び加振ロッド6を介して振動子4により振動を付与された状態で、溶湯1にはチャンバー7に対して正の差圧が加えられ、この差圧が溶湯1を流れとしてオリフィス2を通して押出す。振動と、溶湯1の表面張力とにより、溶湯1がオリフィス2から流出するにつれて、溶湯1の流れは連続した滴下溶滴8から、破碎して均一な直径で真球度の高い独立した溶滴9を形成する。その後、溶滴は、チャンバー内を移動し、空凝固する。

10

ここで、チャンバー7内雰囲気圧力をゲージ圧で0.01~0.3MPaに加圧すると良い。0.01MPa未満の場合には、外部に対するチャンバー内の雰囲気保持が不十分であり、0.3MPaを超える場合は圧力容器の安全設計がコスト高になるからである。このように、チャンバー7内を加圧すると、気密性の向上したチャンバー内での溶滴の凝固速度をさらに向上することができる。

【0015】

溶湯を押し出す際、独立した溶滴9を、高電圧プレート11を通過させて荷電し、溶滴同士の電氣的な反発力により溶滴同士の合体をより効果的に阻止する。溶滴は同じ極性の電荷が与えられるので、相互に反発して弾き合い再合体せずに個別の独立した状態に留まり、そのため元の直径と真球度を保つ。

20

【0016】

【実施例】

Snを主成分とし、Ag、Cu、Niを添加した表1に示す組成でボール直径が0.5mmのパレルめっき用ダミーボールを、油中凝固および空中凝固させて製造した。空中凝固は図1に示す装置を用いて行った。この際、チャンバー7内雰囲気圧力をゲージ圧で0.25MPaに加圧して行った。比較材として、Sn-Pb共晶組成のダミーボールを準備した。

パレルめっきによるダミーボールの変形量を評価するため、各試料につき無作為に抽出した1000個につきめっき使用前後のボールの真円度を、画像解析処理装置により測定し、その平均値を求めた。ここで、真円度は、ボールの投影面積から円相当径を求め、これを最大径で除した値として定義している。

30

【0017】

併せて、めっき使用前のダミーボールのビッカース硬度を測定した。評価には各試料につき無作為に抽出した20個の測定値の平均値を用いた。

尚、ダミーボールへのめっきの被覆により、ボール形状が変形することを避けるため、本実施例ではめっきのための荷電を行っていない。

結果を表1に併せて示す。

【0018】

【表1】

番号	凝固	ボール組成 (mass%)	ビッカース硬度 (Hv)	真円度	
				使用前	使用后
本発明 1	油中	Sn-1Ag	13.5	0.998	0.955
本発明 2	油中	Sn-3Ag-0.5Cu	14.9	0.998	0.968
本発明 3	油中	Sn-0.7Cu	12.6	0.997	0.941
本発明 4	油中	Sn-4Ag-0.2Ni	17.6	0.998	0.980
本発明 5	空中	Sn-1Ag	14.8	0.998	0.962
本発明 6	空中	Sn-3Ag-0.5Cu	16.3	0.999	0.975
本発明 7	空中	Sn-0.7Cu	13.2	0.997	0.947
本発明 8	空中	Sn-4Ag-0.2Ni	18.2	0.997	0.982
比較例 1	油中	Sn-37Pb	10.4	0.998	0.873
比較例 2	油中	Sn-0.05Ag	11.3	0.998	0.925
比較例 3	油中	Sn-0.05Cu	10.9	0.998	0.913

10

20

【 0 0 1 9 】

Sn-Pb共晶組成のバレルめっき用ダミーボールでは、真円度が1割以上低下しているのに対し、ビッカース硬度で12Hv以上を達成している本発明のダミーボールはめっき後の変形が大幅に抑制されている。

30

また、空中凝固されてなるバレルめっき用ダミーボールは、同組成の油中凝固されてなるダミーボールよりも高硬度を示しており、変形が抑制されている。

【 0 0 2 0 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、バレルめっきにおけるめっき液の汚染のないSn系合金のバレルめっき用ダミーボールにおいて、ダミーボールの変形の問題を解決し、かつPbを含まないバレルめっき用ダミーボールを安価に提供することが可能である。

【 図面の簡単な説明 】

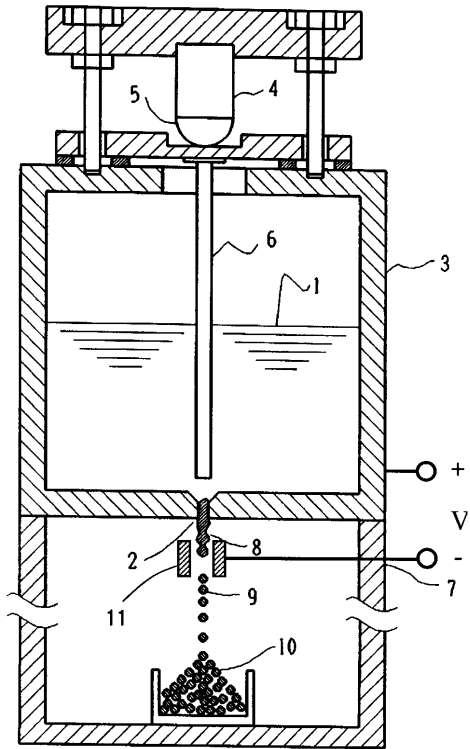
40

【 図 1 】 本発明のダミーボールを製造する装置の一例を示す図である。

【 符号の説明 】

1 溶湯、2 オリフィス、3 るつぼ、4 振動子、5 伝達部材、6 加振ロッド、7 チャンバー、8 連続した溶滴、9 独立した溶滴、10 ダミーボール、11 高電圧プレート

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 7 9 8 0 0 (J P , A)
特開平 3 - 1 6 2 5 0 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C25D 17/16

B22D 25/02

C22C 13/00

B22F 9/08