

銀めっき膜の結晶配向制御に関する研究

2016年 3月

宮澤 寛

目次

第1章 緒言	
1.1. 銀めっきの分類	1
1.2. 銀めっき製品の製造方法	3
1.3. 銀めっき膜の主な用途	5
1.3.1. 車載スイッチにおける銀めっき膜への要求特性	5
1.3.2. 車載コネクタにおける銀めっき膜への要求特性	7
1.4. 銀めっき膜の研究事例	10
1.4.1. 銀めっき膜に関する研究	10
1.4.2. 銀合金めっきに関する研究	13
1.4.3. 銀複合めっきに関する研究	13
1.5. 本研究の目的	16
参考文献	19
第2章 高シアン浴を用いた銀めっき膜の結晶配向	
2.1. 緒言	21
2.2. 実験方法	24
2.2.1. めっき試料	24
2.2.2. 評価方法	27
2.3. 結果および考察	28
2.3.1. 銀めっき膜の優先配向	28
2.3.2. 優先配向と銀めっき膜の状態	29
2.3.2.1. 優先配向と表面状態	29
2.3.2.2. 優先配向と断面の結晶状態	31
2.3.3. セレン濃度と{200}配向強度比の関係	33
2.3.4. {200}優先配向銀めっき膜の結晶構造解析結果	35
2.3.5. めっき後再結晶による{200}優先配向銀めっき膜の生成	38
2.4. まとめ	42
参考文献	43
第3章 {200}優先配向銀めっき膜のめっき後再結晶の詳細解析	
3.1. 緒言	45
3.2. 実験方法	47
3.2.1. めっき試料	47
3.2.2. 評価方法	49
3.2.2.1. 銀めっき膜の再結晶に及ぼす温度の影響	49
3.2.2.2. EBSDによるめっき後再結晶挙動の観察	52
3.3. 実験結果および考察	54

3.3.1.	銀めっき膜の再結晶に及ぼす温度の影響	54
3.3.2.	めっき後再結晶による結晶方位変化	66
3.3.2.1.	経時変化における結晶粒成長のその場観察	66
3.3.2.2.	再結晶粒発生時におけるその場観察	78
3.4.	まとめ	82
	参考文献	83
第4章	銀めっき膜の結晶配向と各種特性	84
4.1.	緒言	84
4.2.	実験方法	85
4.2.1.	めっき試料	85
4.2.2.	評価方法	85
4.3.	結果および考察	88
4.3.1.	優先配向と耐熱性の関係	88
4.3.2.	優先配向と曲げ加工性の関係	96
4.3.3.	優先配向と耐摩耗性の関係	102
4.4.	まとめ	103
	参考文献	104
第5章	銀-グラファイト複合めっきにおけるカーボン複合化量向上に及ぼす銀めっき膜の結晶配向の影響	
5.1.	緒言	106
5.2.	複合めっきプロセスと評価方法	108
5.2.1.	複合めっきプロセス	108
5.2.2.	評価方法	111
5.3.	実験結果および考察	112
5.3.1.	酸化処理によるグラファイト粒子の複合化	112
5.3.2.	酸化処理によるグラファイト粒子表面性状の変化	116
5.3.3.	銀-グラファイト複合めっき膜の特性評価	119
5.3.3.1.	耐摩耗性および摩擦係数	119
5.3.3.2.	接触抵抗値	122
5.3.4.	銀めっき膜の結晶配向とカーボン複合化量の関係	124
5.3.5.	カーボン複合化量の向上検討	128
5.4.	まとめ	132
	参考文献	134
第6章	総括	135
6.1.	本研究の総括	135
6.2.	今後の展望	138

本研究の関連論文	140
謝辞	141

第1章 緒言

1.1. 銀めっきの分類

銀めっき膜は、導電性が高い、接触抵抗が低い、半田付けが可能、優れたワイヤーボンディング性を有するなどの特長がある⁽¹⁾。そのため、銀めっき膜は自動車や携帯電話などに搭載される各種スイッチやコネクタの接点材料として幅広く利用されている。また、半導体パッケージ用リードフレームについては、ダイボンド部に銀めっきが使用されている。

銀めっき膜製品の製造には、銀イオンを水溶液中で安定化させるために、錯化剤としてシアン化合物を用いたシアン銀めっき液が広く用いられている。シアン銀めっき液は 1838 年に G. R. Elkington により発明されて以来、今日もお広く工業的に用いられている⁽²⁾。近年、シアン化合物を錯化剤として用いないノンシアンタイプの銀めっき液の開発も検討されている。例えば、ヨウ化物、臭素物などのハロゲン化物、チオ硫酸、チオシアン酸、スルファミン酸などの硫黄化合物、エチレンジアミンなどのアミン系錯体を利用したものなどが、これまで検討されている⁽²⁾。しかしながら、これらのノンシアンタイプの銀めっき液は、めっき液の分解が進みやすい、使用できる電流密度の範囲が狭い、得られるめっき膜の結晶が粗大などの問題があり、工業上の課題がまだ存在する。

現在、工業的に広く用いられているシアン銀めっき液は、遊離シアン濃度が高い高シアン銀めっき液と遊離シアンをほぼ含まない低シアン銀めっき液に分けられる⁽³⁾。図 1.1.1 に工業的に用いられる銀めっき液の種類をまとめる。

低シアン銀めっき液は半導体パッケージ用リードフレームのめっきに用いられる。液性は中性であり、遊離シアンを含まないため部分めっきに用いるマスキング材を痛めにくい特長がある。そのため必要部分のみに、銀めっき膜を成膜する部分めっきに優位である。半導体パッケージ用リードフレームの分野では、低シアン銀めっき液を利用した部分めっき化により、従来主流であった金めっきの銀めっきへの代替が進んだ⁽¹⁾。

自動車や携帯電話などに搭載される各種スイッチおよびコネクタ端子の銀めっきについては、高シアン銀めっき液が広く用いられている。高シアン銀めっき液から得られる純銀めっき膜は 99.9 %程度の純度を有している。そのため、銀合金めっきと比較して導電率が高く、化学的に安定であるため、スイッチやコネクタなどに使用する場合、電気的な信頼性が高い特長がある。さらに高シアン銀めっき液は純銀めっきと銀合金めっきに区分される。また純銀めっきは無光沢銀めっきと光沢銀めっきに区分される。

工業的に用いられる従来の銀めっき膜は、長年、膜の純度、外観状態や膜厚の

みで規定されてきた。JIS における工業用銀めっき膜の区分は膜厚，外観状態を定めるのみである。JIS H0404 で規定される分類は同一種類のめっきにおいて，性質，形態，方法などを異にするめっきをめっきのタイプとして区分しており，外観状態としては，無光沢：m，半光沢：s，光沢：b，などに分類されている。同様に ASTM における銀めっき膜の分類は，銀めっき膜純度，外観状態，表面処理の有無である。

銀めっきの分類

使用するめっき浴での分類

無電解銀めっき

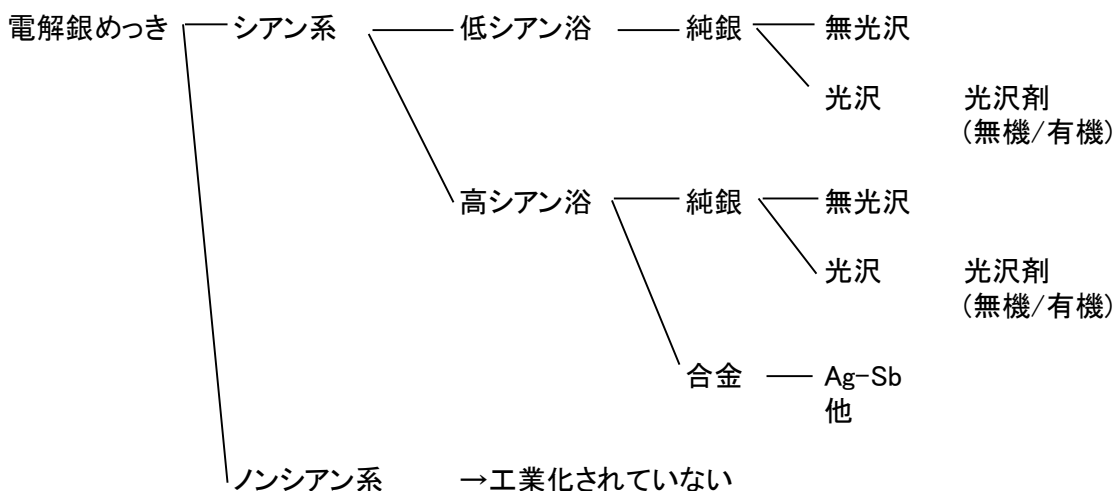


図 1.1.1 銀めっき液の種類

1.2. 銀めっき製品の製造方法

銀めっき製品は、主に銅合金などの圧延金属材料の表面に電気めっきにより成膜される。工業的に利用される銀めっき膜の膜厚は主として1~5 μm 程度である。これら圧延金属材料表面への銀めっき製品はコイル to コイル方式の連続めっきにより製造される。図 1.2.1 にめっき製品の一般的な製造工程を示す。パンケーキ状に巻き取られた銅合金圧延材料を巻き出し工程で送り出したのち、前処理、めっき、後処理からなる処理槽を通板して、最後に巻取り工程にてパンケーキ状に巻き取ることで製品としている。

前処理工程は脱脂工程、酸洗工程である。通常、圧延金属材料の表面にはスリット工程における加工油が付着している。脱脂工程は圧延金属材料の表面に存在する油分をアルカリ性の薬剤にて除去する工程である。酸洗工程は、圧延金属材料の表面に存在する酸化皮膜を除去する工程である。銅合金の場合は塩酸もしくは硫酸が使用されることが多い。酸化皮膜が残留する場合、めっき膜と素材との密着性を悪化させる要因になるため、重要な工程である。

めっき工程は下地めっき工程、本めっき工程に分かれることが多い。下地めっきには、ニッケルめっきや銅めっきが用いられる。下地めっきの目的は素材成分の拡散防止、耐食性の向上などがある。また銀ストライクめっきのように、素材とめっき膜の密着性を改善するめっきも含まれる。本めっきは表面の機能として必要なめっき膜が選ばれる。銀めっき膜の他には、微小な電流を安定して伝える金めっきや半田濡れ性に優れた錫めっきなどがあり、求める機能特性に応じて、めっきの種類が選択される。後工程では、めっき膜の耐食性、耐候性、耐硫化性を改善する表面処理が行われる場合がある。最後に湯洗、液切、乾燥の工程を経て、表面にめっきされた圧延金属材料は、最終的には入口と同じ状態であるパンケーキ状に巻き取られてめっき製品となる。

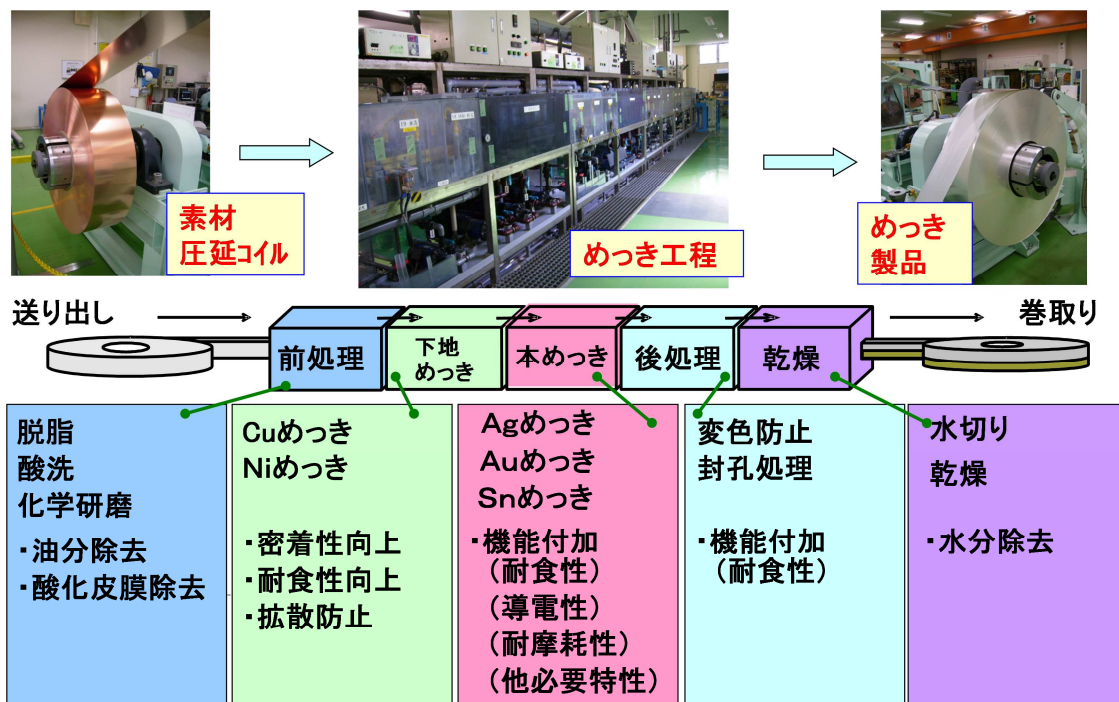


図 1.2.1 めっきの製造工程

1.3. 銀めっき膜の主な用途

銀めっき膜の使用例を図 1.3.1 に示す。例えば、携帯電話やスマートフォンなどの電子機器に搭載されている押しボタンスイッチにはドーム状に成形されたステンレス材料を使用した銀めっき接点を使用されている。近年、自動車は電子制御化が急速に進むことで、従来の動力電流を直接遮断する直切方式の接点から、電気信号を切断する信号切方式の接点の搭載が増えている。これらの車載スイッチには母材に銅および銅合金材料を使用した銀めっき接点を使用されている。またハイブリッド車や電気自動車に搭載される大電流、高電圧機器を接続する大電流、高電圧向けのコネクタの端子に銀めっき材が使用されはじめている。

これらスイッチおよびコネクタ端子に使用される銀めっき膜に求められる特性は、スイッチの繰り返し ON-OFF 操作による耐久性、特に摺動による膜の摩耗が少なく、削れにくいこと、電気特性として接点が接触した時の抵抗値(接触抵抗)が低いこと、また、めっき付き材料をスイッチやコネクタなどの部品へ加工するプレス工程において、クラックや割れの発生が少なく曲げ加工性に優れることが挙げられる。

1.3.1. 車載スイッチにおける銀めっき膜への要求特性

銀めっき膜の代表的な使用事例として、自動車に搭載される各種スイッチ(車載スイッチ)における要求特性について述べる。車載スイッチに用いられる銀めっき膜に求められる特性は、前述のスイッチの繰り返し ON-OFF 操作に対する耐久性、特に摺動による膜の摩耗が少なく削れにくいこと、電気特性として接点が接触した時の抵抗値が低いこと、などが挙げられる。近年、自動車の電子制御化の進展により、車載スイッチの搭載数が増加している。同時に従来よりも信頼性の高いスイッチが必要となってきた。そのため接点の耐久寿命の向上が求められている。具体的には、接点材料として使用される銀めっき膜の耐摩耗性向上が求められ⁽⁴⁾、従来 10~30 万回である動作耐久性に対して、100 万回までの耐久性向上が求められている。図 1.3.1 には車載スイッチの具体的な使用例を示した。エンジン始動に使われるプッシュエンジンスターター、方向指示およびワイパー動作を行うレバーコンビスイッチ、変速機動作を行うニュートラルセーフティスイッチ、窓の開閉動作を行うパワーウィンドウスイッチなどが挙げられる。これら車載スイッチは運転操作する人間の意思を電気信号に変えることで自動車に伝えるマン・マシンのインターフェースとしての機能を持っている。

図 1.3.2 に車載スイッチの構造の模式図を示す。車載スイッチの摺動接点部は

可動する接触子と固定であるベースからなっている。ベースは絶縁体部と導電体部から構成されている。一般的に絶縁部には樹脂が用いられ、導電体部には銀めっき材が用いられる。被めっき材には銅および銅合金の圧延条材が用いられることが多い。図 1.3.2 に示すように、接触子がベースの導電体部に接触している場合に電流が流れ、接点として ON の状態になる。接触子がベースの絶縁部に移動することで電流が切れ、接点としては OFF の状態になる。これら車載スイッチに対して、一般的に要求される繰り返し操作回数は 10~30 万回程度である。

近年、最終製品である自動車の製品動向については、電子制御化の進展と車自体の電動化の二つの大きな流れがある。電子制御化の進展は、操作頻度が高く、自動車の制動に直結するアクセル、ブレーキ、ハンドルなどの操作機構が、従来の機械式から電子制御化されていく流れである。これは「X-by-wire」と呼ばれる。これは運転者の運転操作を従来の油圧やギアによる機械伝達を使用せずに、スイッチやセンサーによる電気信号を介して伝達し、モーターなどのアクチュエーターを動作する技術である。人間の操作により入力された電気信号は車載コンピューター(ECU)による演算処理後、モーターやアクチュエーターへ動作信号が伝達される。特にアクセル-by-wire は既に実用化され、エンジンの燃焼制御および無段変速機との組合せによりガソリン車やディーゼル車の燃費向上や二酸化炭素排出量削減に寄与している。また、ステア-by-wire およびブレーキ-by-wire は将来、交通事故の未然防止を目指した自動運転や危険回避技術に欠かせない車両システムとなると予想される。

もうひとつは車自体の電動化、すなわち電気自動車やハイブリッド車、燃料電池車などの拡大である。エンジン、トランスミッションが電池、インバーター、モーターへ置き換わることで、車の構造が大きく変化し、電子制御化の進展の動きもますます加速している。今後、高信頼性を要求されるスイッチが増加すると考えられる。

これら次世代の車載スイッチへのニーズとしては、電流範囲は 1 A 程度の中電流で、高寿命 30 万回から最大 100 万回の使用耐久、さらに耐環境性として、-40~130°C など広い温度領域に対する耐久性が求められる。

ここで図 1.3.3 に車載スイッチに使用されている接点材料の区分を示す。横軸を耐久信頼性、縦軸を電流としている。まず現在低い電流で使用されているカーボン接点は電流値の向上に対応できない問題がある。現在幅広く使用されている銀めっき接点は耐久性が向上できない問題がある。銀めっき接点は凝着摩耗が急速に進行する⁽⁵⁾ため、グリスなどの潤滑剤が必要である⁽⁶⁾。しかしながら、グリスを用いたとしても、耐久回数は銀めっきの厚さが 5 μm でも 30 万回程度である。したがって、次世代の車載スイッチへ向けて銀めっき膜の耐摩耗性の向上が強く求められている。すなわち、次世代の車載スイッチに求められる接点材

料を開発することにより、自動車の燃費向上、安全運転技術の向上に大きく寄与することが可能である。

1.3.2. 車載コネクタにおける銀めっき膜への要求特性

銀めっき膜の新たな用途分野として、自動車に用いられるコネクタ(車載コネクタ)における要求特性について述べる。近年、地球温暖化防止による各国の燃費規制の強化や原油価格の高騰の影響を受けて、自動車の燃費改善が強く求められている。そのため、ハイブリッド車や電気自動車などの開発と普及が進み、自動車の電動化が本格的になってきている。ハイブリッド車や電気自動車には二次電池、インバーター、モーターなどの大電流、高電圧機器が必要となる。これにあわせて、それぞれの高電圧機器を接続する大電流、高電圧向けのコネクタが求められている。ここで、従来から車載コネクタに広く使用されている一般的な錫めっき膜は、耐熱性の観点や振動による耐摩耗性の観点から、これらの高電圧コネクタに適用できない問題がある。具体的には、錫は融点が 231.9 °C と低いため、高温に対する耐熱性に劣る。酸化しやすいため、振動より酸化錫の発生をともなう微摺動摩耗を生じやすく、接点の摩耗と接触抵抗上昇が発生しやすい問題がある⁽⁷⁾。そのため、錫めっきに代わり、銀めっき膜の適用が検討されてきている⁽⁸⁾。

しかしながら従来の銀めっき膜は、特に耐熱性が十分とは言えず、高電圧コネクタの製品性能を満足し、信頼性を確保するためには、銀めっき膜を厚くしなければならない課題がある。すなわち銀めっき膜の耐熱性の向上が求められている。大電流・高電圧コネクタの表面処理として、銀めっき膜のさらなる特性改善が求められており、耐熱性の改善、加工性の改善、耐摩耗性の改善などが求められている。このように、銀めっき膜の用途が新しい分野へ広がることで、耐熱性、曲げ加工性、耐摩耗性など、銀めっき膜の特性向上が強く求められている。同時にコスト低減のため、銀めっき膜の薄膜化が求められている。耐摩耗性や耐熱性などの特性向上による銀めっき膜の薄膜化が可能になれば、コスト低減により自動車の電子制御の進展やハイブリット車や電気自動車の普及拡大および貴金属材料の省資源化へ多大な貢献が期待できる。

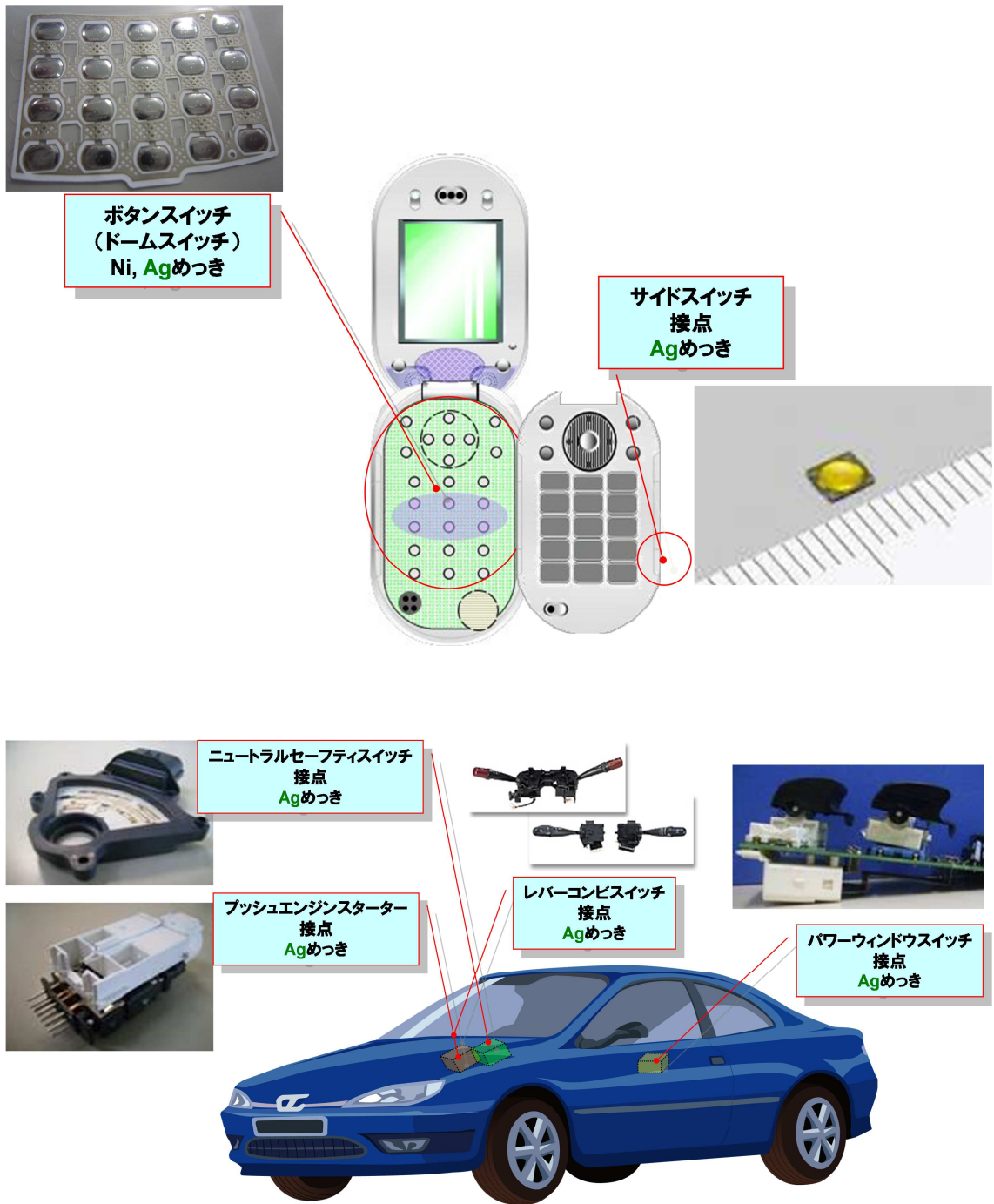


図 1.3.1 銀めっき膜の用途事例

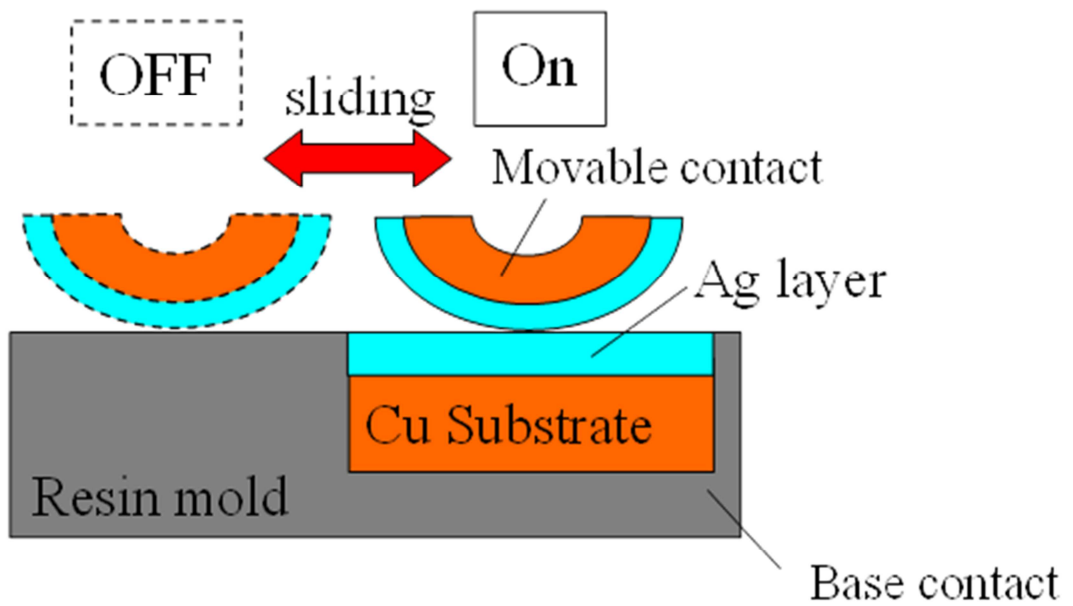


図 1.3.2 車載スイッチの構造模式図

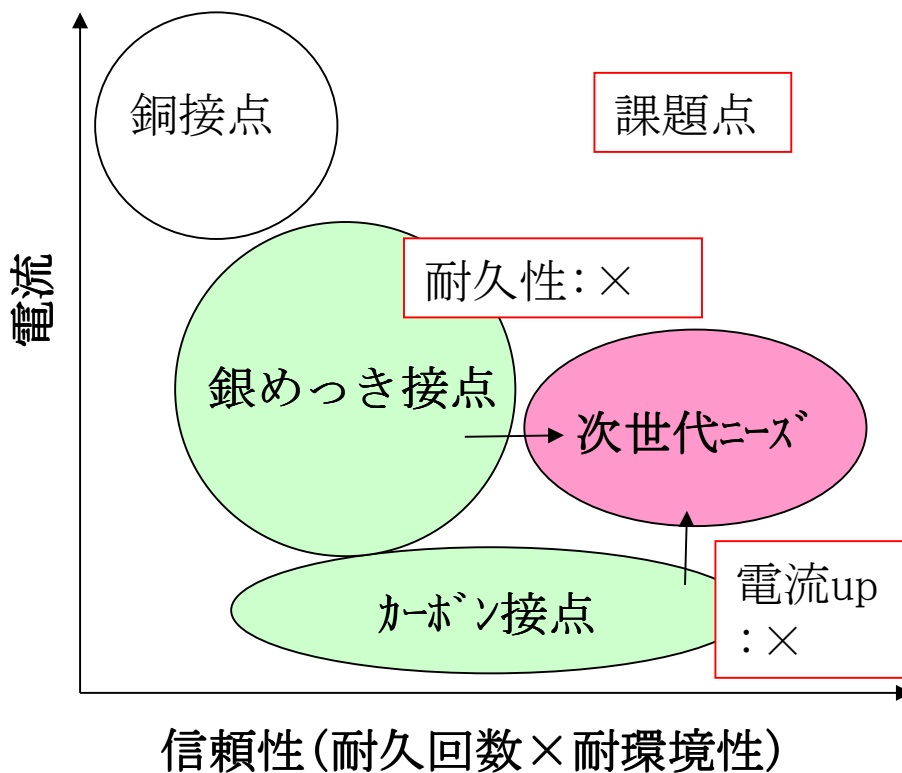


図 1.3.3 車載スイッチの接点材料区分

1.4. 銀めっき膜の研究事例

1.4.1. 銀めっき膜に関する研究

これまで、銀めっきの研究については、日本での限られたグループによる研究が主であり、銀めっき浴組成およびめっき速度や温度などのめっき成膜に関する諸条件と得られる銀めっき膜構造との関係についての検討が行われてきている。

右田らは、高シアン銀めっき液の厚付特性について検討した。種々の高シアン銀めっき液について、 $1000\ \mu\text{m}$ を超える厚付け銀めっきにおける各成分の電解質特性を調査し、 $2700\sim 4000\ \mu\text{m}$ 厚で良好な銀白色の銀厚めっきを得る組成を見出している⁽⁹⁾。

その後、有機添加剤であるポリエチレングリコール-p-ノニルフェニルエーテル(PEGNPE)の厚付特性への影響を調査している⁽¹⁰⁾。PEGNPE 無添加の場合{111}面に著しい配向を示すが、PEGNPE 添加により配向が緩和されるとしている。PEGNPE 添加濃度が $60\ \text{mg}/\text{dm}^3$ を超える場合は新たに{200}の著しい配向性を示した。PEGNPE の添加は銀めっき膜の結晶粒径に影響し、 $30\ \text{mg}/\text{dm}^3$ までの添加は結晶粒径を小さくするが、 $40\ \text{mg}/\text{dm}^3$ 以上の添加は結晶粒径を増大させ、添加量の増加に伴って結晶粒径は急激に増大すると結論している。

さらに、炭酸カリウムを $150\ \text{g}/\text{dm}^3$ と多量に添加することにより、めっき皮膜の配向性の改善や粒状表面の微細化を達成し、厚付特性の著しい改善が可能としている⁽¹¹⁾。炭酸カリウムと水酸化カリウムを同時添加することで、角張った粒状表面に丸みを持たせることにより、高シアン銀めっき液の厚付特性を改善するとしている。

同様に、より銀濃度が低い高シアン銀めっき液の厚付特性を評価している⁽¹²⁾。シアン化銀に対するシアン化カリウムのモル濃度比が 5 の場合に、銀めっき膜の結晶配向性は最も無配向に近く、厚付特性が改善することを示している。さらに炭酸カリウムと水酸化カリウムの添加により、厚付特性は改善する。炭酸カリウムはめっき皮膜の結晶配向性を無配向に近づけること及び銀めっき膜表面粒子の微細化作用などにより厚付特性を改善するとしている。水酸化カリウムはめっき皮膜の表面粒子を微細化することにより、厚付特性を改善すると推察している。

次に、硬度上昇用および厚付用の光沢添加剤が銀めっき膜の硬度に及ぼす影響を調査している。また段階的熱処理におけるそれぞれの銀めっき膜の硬度の変化を調査している⁽¹³⁾。併せて結晶粒径、結晶配向性などの結晶構造と、硬度の加熱による変化について調査している。銀めっき膜は電解条件によって特有

の結晶配向性と、歪応力の影響を含んだ結晶構造を持ち、これらの硬度特性、配向特性は時効、加熱で変化し易いことを示している。

また光沢添加剤の影響について、アンチモン塩の添加により硬質銀めっき膜が得られることを示している。セレン塩の銀めっき液への添加は、めっき直後の硬度を吸蔵水素により大きく増加させることがわかったが、後処理等により水素が放散されると、通常銀めっき膜に戻るため、銀めっき膜の硬度上昇はめっき直後の一時的現象であり、セレンは銀硬化添加剤ではないと結論している。また 200 °C までのベーキングでは銀めっきは水素の放散とわずかな低温変態で硬度が低下し、500~600 °C の再結晶焼鈍温度では主に結晶状態の変化によって、硬度が低下するとしている⁽¹³⁾。

近年、スイッチやコネクタの接点で用いられる銀めっき膜厚は 1~5 μm であり、厚いめっき膜厚を持つ銀めっきを対象とした上記の検討をそのまま適応することはできない。ここで課題として以下のようなことがある。厚付特性を達成することのみに着目することで、無配向状態を目標としており、積極的な配向制御を検討および示唆していない。熱処理による結晶状態変化について調査しているが、調査対象とする試料が限定されている。初期の結晶状態については、めっき条件が詳しく検討されておらず、不十分である。また、水素吸蔵量測定に供した試料が一部の試料に限定されているにもかかわらず、硬度変化が水素吸蔵量の変化とみなして、考察を進めている。常温放置後の水素吸蔵量の測定などの検証が不十分である。

若林らは、光沢剤としてセレンシアン酸イオンを添加した低シアン銀めっき液において、電気化学的性質を、回転電極法を使用して検討し、ジェットめっき法により得られた銀めっき膜の表面形態との関係について検討している⁽¹⁴⁾。

固体電極上での電流-電位曲線は二段の還元波を与え、第一波は $\text{AgCN} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$ 第二波は $\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$ とであるとしている。セレンシアン酸イオンはシアン化銀イオンの還元を起こる電流域で電極表面に吸着し、銀の電析反応を促進することにより、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$ からなる第二波の還元波を正側へ移行させることを示した。ジェットめっき法において、50 A/dm² 以下の低電流密度部は第一波の電位域に相当し、セレンシアン酸イオンの吸着が強固であることから、セレン共析量の多い電析物を与えた。外観はセレンシアン酸イオン添加による差がみられず、低シアン銀めっき液に特徴的な大きな粒状結晶からなる白色無光沢めっき膜であった。50 A/dm² 以上は第二波の電流域に相当し、セレンシアン酸イオンの吸着の効果により、反応が促進され{200}面に強く配向したち密で平滑な鏡面光沢外観のめっき膜を与えた。

次に 100 μm の厚付サンプルを作成し、めっき皮膜の表面形態と結晶構造を解析した⁽¹⁵⁾。40 A/dm² 以下で結晶粒が小さく、個々の結晶が無秩序に配列した

状態であり、皮膜硬度は HV 100 であった。この場合、セレンシアン酸イオンを添加した浴から得られた無光沢銀めっき皮膜中のセレン共析量は光沢めっきに比べて多かった。セレンシアン酸イオンを添加した浴から、80 ~ 150 A/dm² の高電流密度域で光沢めっきが得られた。このめっき皮膜は大きな結晶粒からなり、{200}面に強く配向していた。この皮膜の硬度は HV 70 であった。

その後、120 A/dm² の高い電流密度で得られる光沢銀めっき皮膜について、結晶構造の経時変化を調査することで、めっき後の室温放置により再結晶化する「セルフアニーリング」が発生することを示している⁽¹⁶⁾。

しかしながら、セルフアニーリングにより{200}に強く配向する銀めっき膜が得られるという結果は銀めっき膜成膜時に、セレンシアン酸イオンの吸着効果により{200}面に強く配向するとして先の結論と矛盾する。また、特性評価はワイヤーボンディング性のみであるため、スイッチ、コネクタに必要な耐熱性、加工性、耐摩耗性の評価は不十分であり、かつ結晶配向と特性の関係を十分に論じていない。

K. Hansen らは、銀めっき膜の室温における再結晶について、XRD および Electron Backscatter Diffraction Pattern (EBSD)による結晶状態の経時変化を調査し、再結晶により結晶粒径の増大および{200}から{111}方位への結晶配向の変化が生じることを報告し、銅めっき膜のみならず、銀めっき膜においても、室温における再結晶が発生することを報告している⁽¹⁷⁾。銀めっき膜で生じるセルフアニーリングは銅と類似した挙動を示すとしている。すなわち、めっき直後はナノサイズの微細構造をしており、室温下での経時変化により結晶粒径の増大と配向が発生したと述べている。膜厚による影響を受ける点、めっき直後にみられる配向と異なる方位に配向する点はよく類似しているとしている。しかしながら、銅めっき膜がめっき直後は{111}に配向し、セルフアニーリングにより{200}方位への配向が強くなるのに対して、銀めっき膜はめっき直後は{200}に配向し、セルフアニーリングにより{111}へ強く配向する点は大きく異なっていることを指摘している。また銅めっき膜の場合、主配向ではない{111}方位の結晶も粒成長するのに対して、銀めっき膜は主配向ではない{200}方位の結晶粒成長は今回の観察期間 2 週間では見られなかったとしている⁽¹⁷⁾。しかしながら、供試材としている銀めっき膜は、銀濃度が低いめっき液から成膜しており、めっきの成膜条件が実際の工業条件とは大きくかけ離れている。光沢剤成分などの詳細が明記されておらず、再結晶に及ぼす工程制御要因の検討も不十分である。

この様に、従来の研究は、銀めっき液の種類およびめっき成膜条件範囲が狭い範囲に限定されていること、銀めっき膜厚が一般的な実用範囲より厚い(10 μm 以上)ことなどから、従来の検討結果をそのまま実用では利用できない。さらに銀めっき膜の結晶配向状態と特性の関係や結晶配向制御に関する検討はこれ

まで行われていない。

1.4.2. 銀合金めっきに関する研究

銀合金めっきについては、銀-アンチモン合金めっき⁽¹⁸⁾、銀-錫合金めっき⁽¹⁹⁾、銀-亜鉛合金めっき⁽²⁰⁾、銀-銅合金⁽²¹⁾めっき、銀-パラジウム合金めっき⁽²²⁾、銀-ビスマス合金めっき⁽²³⁾などが、これまで研究されてきている。銀合金めっきは、合金成分が添加されることでめっき膜の硬度が上昇する。反面、添加元素が銀よりも卑な金属であるため、純銀めっきに比較すると導電率が低く、化学的な安定性に劣る。また、めっき成膜においては、銀と合金成分の水素過電圧の差が大きいため、銀と合金成分を同時にめっき膜として析出させることが難しい。そのため、めっきの電流密度範囲は狭くなるため、工業化における課題が多い。

銀合金めっきの代表例としては、銀-アンチモン合金めっきが知られている。通常 2 wt %程度のアンチモンを含有する銀-アンチモン合金めっき膜は、高温環境下では銀合金めっき膜中のアンチモンの酸化が生じることで、接触抵抗値が上昇するため、耐熱性に著しく劣る問題がある⁽¹⁸⁾。したがって、高い耐熱性が要求される高電圧コネクタ接点には適用することができない。さらに曲げ加工性にも劣り、工業的にもめっき膜の成膜速度が上げられず生産性が低くコスト高である問題がある。同様に、耐摩耗性についても、例えばアンチモンを添加し、硬質な銀合金めっきとしても、凝着摩耗を防ぐことはできず、耐摩耗性は数倍程度である⁽²⁴⁾。今後、高信頼性が求められる車載スイッチに対する要求特性を満足することはできてない。

1.4.3. 銀複合めっきに関する研究

銀めっき膜の耐摩耗性を向上する方法は、前述の銀を合金化し硬質にする方法⁽²⁴⁾の他に、銀に自己潤滑性を持つ物質を複合化させる方法^{(25),(26)}が知られている。一般的には複合めっきと呼ばれる手法である。しかしながら、自己潤滑性を持つ物質を複合化させる方法も次に述べる問題がある。

例えば、めっきを用いて銀めっき膜にグラファイト粒子を複合化させる方法において、グラファイト粒子をめっき液に分散させるため、特殊な界面活性剤を使用する方法⁽²⁷⁾や特殊な粒子表面被覆処理(ゾル-ゲルコート)を使用する方法⁽²⁸⁾が検討されている。また、カーボン複合化量を増加するためには銀膜厚を 7 ~ 15 μm と厚付けする必要がある⁽²⁹⁾など、コストが著しく高く、生産性に劣り工業化は難しいという問題がある。更に、これらの方法で得られた銀めっき膜に複合化されるカーボン量は最大でも 1.5 wt%程度と低いため、次世代スイッチ

に要求される 100 万回の耐摩耗性を満たさない。

篠原らは、グラファイト粒子の銀めっき液に対する濡れ性や分散性を向上させるため、界面活性剤を分散助材として添加する方法を検討している。高シアン銀めっき液に界面活性剤を10~2000 mg/dm³添加することで、カーボン複合化量を最大で6 vol%まで向上できるとしている⁽²⁷⁾。しかしながら、界面活性剤が銀めっきや素材の最表面に吸着することで、銀めっき膜の析出状態に影響を与える可能性がある。また、界面活性剤の種類によっては、金属の析出を妨げたり、析出状態を変えたりするものがある。そのため、銀めっき膜の構造自体に影響を与え特性を劣化させる可能性がある。したがって、銀めっき液への界面活性剤の添加は最小限に留めるほうが望ましいと考えられる⁽³⁰⁾。また界面活性剤添加により得られる銀-グラファイト複合めっき膜のカーボン複合化量は6 vol%と比較的少ないため、次世代の車載スイッチで要求される100万回の耐摩耗性を満たせないと考えられる。

古川らは、グラファイト粒子のめっき液に対する濡れ性や分散性を向上させ、複合化量を増加させるために、黒鉛粒子の表面上に α -アルミナをゾル-ゲル法により付着させる方法を検討している。黒鉛粒子表面にゾル-ゲル法により α -アルミナを付着させることで、アンモニア銀めっき液に対する黒鉛粒子の濡れ性は向上したと報告している。特に塊状黒鉛粒子においては、その効果が顕著であり、カーボン複合化量を最大で3 vol%まで向上することができたとしている⁽²⁸⁾。しかしながら本方法では、銀めっき液の種類がアンモニア銀めっき液に限られてしまい、工業的に用いられているシアン銀めっき液に適用することができない。シアン銀めっき液は通常pH12以上とpHが高いため、ゾル-ゲル法によりグラファイト粒子の表面に付着した α -アルミナは、シアン銀めっき液中においては溶解してしまい、グラファイト粒子の表面に安定して存在できない。また本法により得られる銀-グラファイト複合めっき膜のカーボン複合化量が3 vol%と比較的少ない。また黒鉛粒子の表面を α -アルミナ被膜で覆ってしまうため、黒鉛粒子のもつ自己潤滑性を阻害する可能性があり、目標とする100万回の耐摩耗性を満たせないと考えられる。

右田らは、銀めっき膜厚が 200 μm 以上の厚付銀-グラファイト複合めっき膜において、グラファイト粒子表面の SiO₂ 被覆法および銀めっき液への極性転換剤の作用について検討している。高シアン銀めっき液に極性転換剤であるメチレンシアナイドを添加することにより、カーボン複合化量を最大で 1.95 wt%まで向上できると報告している⁽²⁹⁾。しかしながら、車載スイッチの接点部の銀めっき膜厚はコストの観点から通常 5 μm 程度である。右田らが研究の対象としている銀めっきはめっき膜厚が 200 μm 以上であり、コストの問題から車載スイッチ接点材料には適用することはできない。また銀めっき膜厚によ

り、銀めっき膜の析出状態は異なるため、5 μm と 200 μm ではグラファイトの複合化量も変化すると考えられる。

L. Stappers らは、銀めっき-カーボンブラック粒子複合めっきにおいて、超音波による分散を用いてカーボン複合化量を向上する方法を報告している⁽³¹⁾。超音波による分散で、カーボンブラックの複合化量は 9~14 vol%まで向上している。しかしながら、実験には特殊なめっき液(ジメチルヒダントイン浴)を用いており、工業的な利用は難しい。また、工業的な生産において、超音波による分散を行うことは難しいと考えられる。

1.5. 本研究の目的

1.4.で述べたように、これまで銀めっき膜について、結晶状態に着目した特性改善は検討されてこなかった。具体的には、銀めっき膜の結晶配向状態と製品用途特性である耐熱性や加工性、耐摩耗性との関係について、これまで体系的な研究事例は皆無である。銀めっき膜の結晶配向制御により、特性向上と薄膜化の両立が可能となれば、ハイブリッド車や電気自動車の性能向上と普及拡大に多大な貢献が期待できる。また自動車の高度な電子制御に関わる高い信頼性を有する車載スイッチを通じて、自動車の安全性と快適性の向上や燃費改善に多大な貢献が期待できる。そこで、本研究の目的として、銀めっき膜の結晶配向状態を積極的に制御することにより、製品用途特性である耐熱性、加工性、耐摩耗性を向上することを目的とした。

本論文の構成を図 1.5.1 に示す。第 1 章では、銀めっき膜の主な用途と分類について述べ、特に車載分野において求められる用途特性を明らかにした。これまでの銀めっき膜の研究事例と課題について述べた。

第 2 章では、結晶配向状態を積極的に制御した{200}優先配向銀めっき膜について、詳細な結晶状態を調査した。製造条件の影響について、銀めっき液中に添加剤として用いられるセレンの銀めっき液中の濃度が{200}優先配向に及ぼす影響を調査した。また、{200}優先配向銀めっきの生成メカニズムについて調査した。

第 3 章では、{200}優先配向銀めっき膜の生成過程について、さらに精査した。{200}優先配向銀めっき膜はめっき後の再結晶により生成する。めっき後の再結晶について、環境温度の及ぼす影響を調査した。さらに、EBSD を用いた銀めっき膜の再結晶のその場観察を試みた。

第 4 章では、種々の結晶配向状態を有する銀めっき膜について、製品用途で求められる耐熱性、加工性を調査することで、銀めっき膜の結晶配向状態と製品用途特性との関係を明らかにした。特に、銀めっき膜の新しい用途分野である高電圧コネクタ端子において重要な用途特性である耐熱性および加工性に着目し、{200}優先配向銀めっき膜の耐熱性および加工性に及ぼす{200}配向強度比の影響を精査した。

第 5 章では、銀めっき膜のさらなる耐摩耗性向上のため、銀めっき膜にグラファイト粒子を複合化した銀-グラファイト複合めっきを検討した。グラファイト粒子の銀めっき膜への複合化量を 2.0 wt% 以上に向上し、銀めっきの厚さを 5 μm 、グリスなしの条件で、100 万回以上の耐摩耗性を満足させることを目標とした。銀めっき膜の結晶配向状態とカーボン複合化量との関係を精査した。工業化に適したグラファイト粒子の前処理を検討し、高シアン銀めっき液に対するグラファイト粒子の分散性を向上するため、グラファイト粒子の前処理方法

を検討した。酸化処理によるグラファイト粒子表面の疎水性有機物の変化について着目した。銀めっき膜の優先配向とカーボン複合化量との関係に着目することで、耐久性と工業的生産性を両立する成膜条件について明確化した。さらに銀-グラファイト複合めっき膜の状態と耐久性などの機能特性との関係を明確化した。

最後に第 6 章では、本研究の成果を統括し、今後の展望を示した。

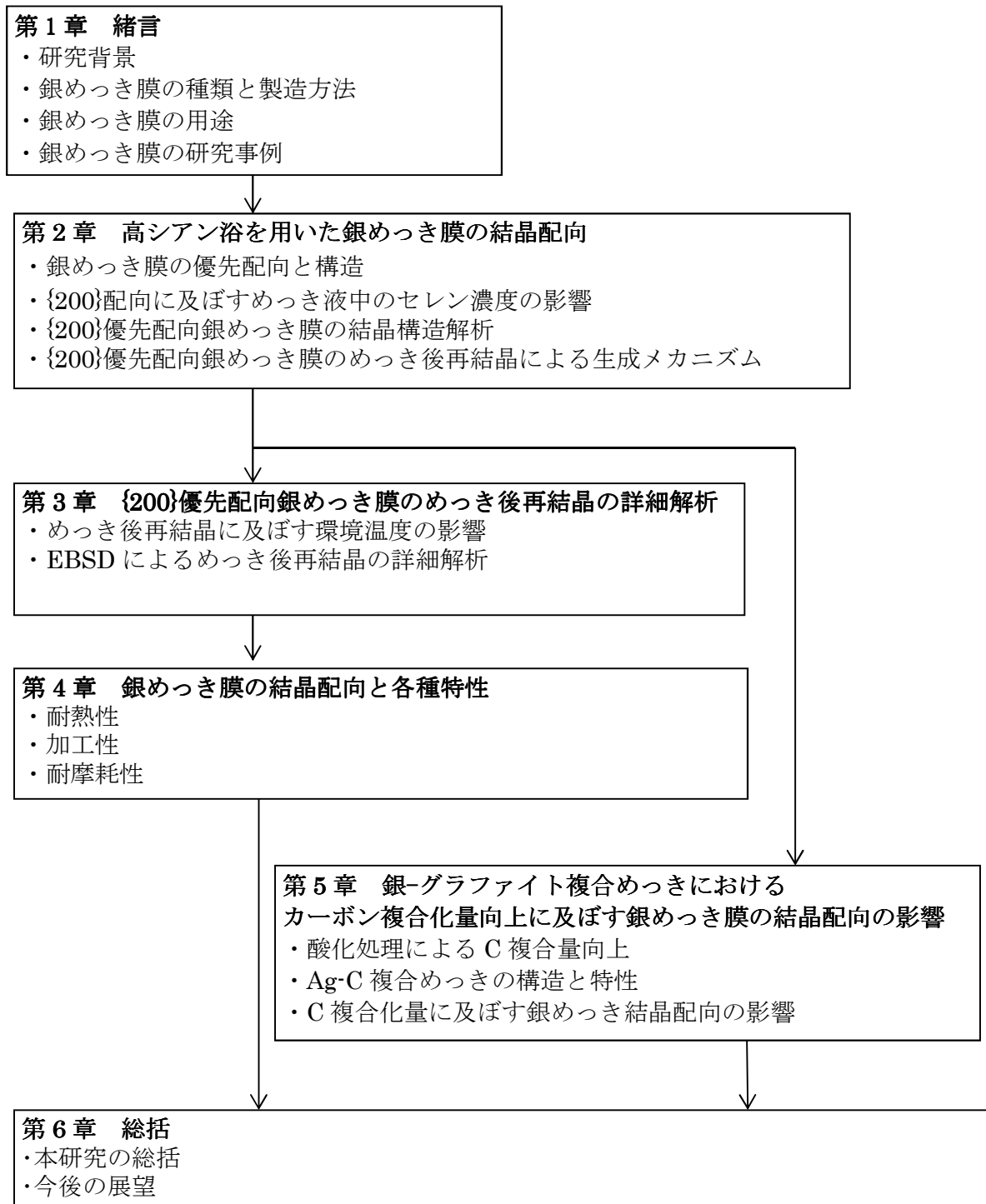


図 1.5.1 論文の構成フロー図

参考文献

- (1) 北村 慎吾: 表面技術, 61 No. 2 (2010), 56-58
- (2) 表面処理技術協会編: 表面技術便覧, (1998), 268-271
- (3) 来田 勝継: 表面技術, 55 No. 10 (2004), 626-629
- (4) 宮澤 寛, 井上 明人: 日本国特許, 4783954
- (5) 鈴木 智, 谷本 守正: 古河電工時報, 106 (2000), 46-50
- (6) 土屋 金弥: 電気接点技術, 総合電子出版社, (1980), 137-152
- (7) 情報機構編: めっき最新技術, (2006), 480-490
- (8) 澤田 滋, 清水 佳織, 島田 茂樹, 服部 康弘: SEI テクニカルレビュー, No. 177 (2010), 36-42
- (9) 右田 泰治, 斉藤 明夫: 金属表面技術, 39 No. 1 (1988), 34-39
- (10) 右田 泰治, 斉藤 明夫: 金属表面技術, 39 No. 12 (1988), 790-795
- (11) 斉藤 明夫, 右田 泰治: 表面技術, 43 No. 11 (1992), 1053-1058
- (12) 斉藤 明夫, 右田 泰治: 表面技術, 44 No. 11 (1993), 983-987
- (13) 右田 泰治, 中島 清, 斉藤 明夫: 表面技術, 43 No. 1 (1992), 41-47
- (14) 若林 信一, 竹内 昌子, 中沢 昌夫, 金子 紀男, 根津 弘幸: 表面技術, 44 No. 3 (1993), 247-253
- (15) 若林 信一, 竹内 昌子, 中沢 昌夫, 金子 紀男, 根津 弘幸: 表面技術, 44 No. 3 (1993), 254-259
- (16) 若林 信一, 岩野 恵子, 中沢 昌夫, 小沼 良雄, 金子 紀男: 表面技術, 51 No. 10 (2000), 1021-1025
- (17) K. Hansen, K. Pantleon: Scripta Materialia, 58 (2008), 96-98
- (18) 荒井 健太郎, 飯干 洋史, 平岡 幸雄: 日本国公開特許公報, 2009-79250
- (19) 鈴木 智, 村川 満, 鈴木 裕二: 日本国公開特許公報, H4-370613
- (20) 木寄 剛志: 日本国公開特許公報, 2013-93228
- (21) 尾形 雅史, 出野 堯, 宮澤 寛: 日本国特許, 5681378
- (22) 久保田 昇, 大沢 宏一, 佐藤 栄一: 金属表面技術, 39 No. 5 (1988), 266-269
- (23) 三井 俊幸, 伊関 茂, 西村 昌泰: 日本国特許, 5481282
- (24) 青谷 薫: 合金めっきⅢ, 日本プレーティング協会, (2002), 152-174
- (25) 古川 直治: 表面技術, 51 No. 11 (2000), 1056-1061
- (26) 林 忠夫, 古川 直治: 表面, 18 No. 3 (2000), 152-163
- (27) 篠原 久次, 内田 直司, 神達 建之, 松村 宗順, 千葉 格, 宮崎 茂治: 日本国特許, 3054628
- (28) 古川直治, 大井戸敦, 岩倉千秋: 表面技術協会講演大会要旨集, 81 (1990), 31-32

- (29) 右田 泰治, 齋藤 明夫: 北九州工業試験場研究報告, 1989 (1990), 122-126
- (30) 林 秀考: 表面技術, 51 No. 11 (2000), 1062-1068
- (31) L. Stappers, C. N. Ngoy, W. Zhang, M. Toben, and J. Fransaer: J. of the Electrochemical Society, 160 No. 4 (2013), D137-145

第2章 高シアン浴を用いた銀めっき膜の結晶配向

2.1. 緒言

近年、自動車の電子制御化および電動化の進展により、車載スイッチや車載コネクタに用いられる銀めっき膜の特性向上が求められている。自動車の基本操作の制御が機械式から電子制御化されることで、人間の操作入力を司る車載スイッチは高寿命化が求められている。また、銀めっき膜の新たな用途分野として、自動車に用いられるコネクタ(車載コネクタ)がある。近年、地球温暖化防止による各国の燃費規制の強化や原油価格の高騰の影響を受けて、自動車の燃費改善が強く求められている。そのため、ハイブリッド車や電気自動車などの開発と普及が進み、自動車の電動化が本格的になってきている。ハイブリッド車や電気自動車には二次電池、インバーター、モーターなどの大電流、高電圧機器が必要となる。これにあわせて、それぞれの高電圧機器を接続する大電流、高電圧向けのコネクタが新たに求められている。ここで、従来から車載コネクタに広く使用されている一般的な錫めっき膜は、耐熱性の観点や振動による耐摩耗性の観点から、これらの高電圧コネクタに適用できない問題がある。そのため、銀めっき膜の適用が検討されてきている⁽¹⁾。

これまでの銀めっきの研究については、銀めっき浴組成およびめっき速度や温度などのめっき成膜に関する諸条件と得られるめっき膜構造との関係についての検討が行われてきている^{(2)~(9)}。しかしながら、従来の研究では、銀めっき液の種類およびめっき成膜範囲が狭い範囲に限定されていること、銀めっき膜厚が一般的に実用されている範囲よりも厚い(10 μm 以上)範囲で検討されていることなどがあり、従来の検討結果をそのまま実用では利用できない。また、銀めっき膜の結晶配向状態と実際の製品用途特性である耐熱性や加工性、耐摩耗性などの関係については、十分な検討が行われていない。

そこで、本研究では、銀めっき膜の結晶配向状態を精査し、これを積極的に制御することで、用途特性として求められる耐熱性、加工性、耐摩耗性などの特性向上を達成することを目的とした。

第2章では、銀めっき膜の結晶配向状態に着目し、銀めっき膜の主要な結晶配向状態である{200}優先配向、{111}優先配向、{220}優先配向、それぞれを有する銀めっき膜について、構造および物性について調査した。

その結果より、{200}優先配向銀めっき膜について、他の優先配向銀めっき膜と比較して、めっき膜結晶が大きく、結晶粒界が少ない状態であることが明らかになった。高電圧コネクタに求められる耐熱性の向上には、素材からの銅の粒界拡散の抑制が必要であり、結晶粒界が少ない状態が優位であると考えた。また、

曲げ加工性には曲げ加工時の転位集積による加工硬化を抑制するために結晶粒が大きい状態が優位と考え、{200}優先配向銀めっき膜を選択し、さらなる配向性向上を検討した。特に銀めっき条件として最も重要な因子の一つである銀めっき液中のセレン濃度と銀めっき膜結晶の{200}優先配向との関係を精査した。得られた{200}優先配向銀めっき膜の詳細な結晶構造解析を行い、さらにめっき成膜後の再結晶に着目し、{200}優先配向銀めっき膜の生成機構を検討した。

ここで、銀めっき膜の優先配向について述べる。銀は fcc 金属であり、めっき面を紙面として、銀めっき膜結晶の電着による成長方向を試料面法線方向、つまり紙面法線方向(ND)とすると{200}、{111}、{220}に優先配向したそれぞれの銀めっき膜結晶配向は図 2.1.1 に示した状態になる。{200}配向強度比の高い銀めっき膜は図 2.1.1 における{200}で図示される銀めっき膜結晶がより多い状態で積層されていると言える。つまり、めっき面の法線方向に図 2.1.1 に図示される fcc 単位結晶格子における{200}面が多く揃っている状態であり、XRD で測定される{200}方位ピークの配向強度比が大きくなる。この銀めっき膜の結晶配向状態を{200}優先配向であると定義する。他の{111}優先配向および{220}優先配向も同様である。ただし、法線方向を軸とした fcc 単位結晶格子のめっき面上での回転は任意とする。

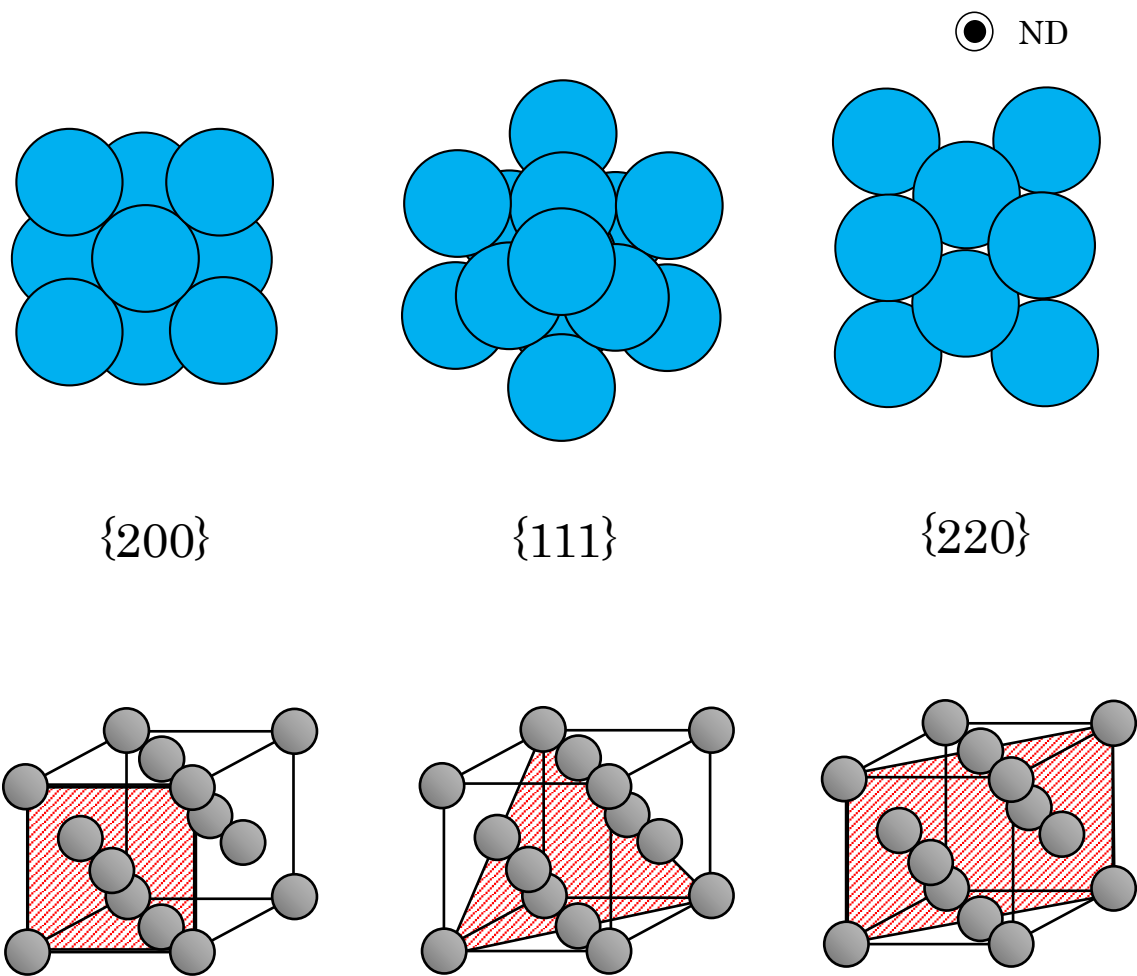


図 2.1.1 銀めっき膜結晶の優先配向の模式図

2.2. 実験方法

2.2.1. めっき試料

被めっき材は、純銅板(C1020-1/2H 厚さ 0.3 mm , 板幅 67 mm , 長さ 50 mm)を使用した。被めっき材, 銀めっき液の組成およびめっき条件を 表 2.2.1 に示す⁽¹⁰⁾。それぞれ目的となる優先配向が得られる様に, 銀めっき液組成およびめっき条件を調整した。陽極には純銀板を使用した。めっき試料の厚みは 3 μm とした。以下, sample A を{200}優先配向銀めっき膜, sample B を{111}優先配向銀めっき膜, そして sample C を{220}優先配向銀めっき膜と定義する。

また, 銀めっき膜の{200}優先配向へ及ぼす銀めっき液中のセレン濃度の影響を検討した。表 2.2.2 にめっき条件をまとめた。銀めっき液について, 銀濃度 80 g/dm^3 , KCN 濃度 140 g/dm^3 , 液温 18 $^{\circ}\text{C}$ とした。添加剤であるセレン濃度を適宜変化させた。めっき時の電流密度は 5 A/dm^2 とした。陽極には純銀板を使用した。銀めっき液の攪拌にはマグネティックスターラーを使用した。攪拌回転数は 400 rpm とした。各試料の銀めっき膜厚は 3 μm とした。

銀めっき膜試料の生成処理工程フローを図 2.2.1 に示す。被めっき材の圧延方向を RD で表示した。被めっき材の前処理は, 電解脱脂および硫酸による酸洗を実施した。電解脱脂は被めっき材である銅板の表面の油分を除去する目的がある。電解脱脂液は市販の電解脱脂剤(パクナ Cu35: ユケン工業製)を使用した。濃度は 30 g/dm^3 として用いた。処理時間は 15 s とした。酸洗は銅板の表面の酸化被膜を除去する目的がある。工業用硫酸を使用し, 濃度は 5 wt% に調整した。処理時間は 15 s とした。さらに被めっき材表面と銀めっき膜との密着性を向上するために, 銀めっきを施す前に銀ストライクめっきを実施した。ここで銀ストライクめっき液は銀濃度 3 g/dm^3 , KCN 濃度 90 g/dm^3 , めっき液温度を 18 $^{\circ}\text{C}$ とし, 陽極にはステンレス板を使用した。電流密度を 2.5 A/dm^2 とした。尚, 銀ストライクめっき液および銀めっき液の攪拌にはマグネティックスターラーを用いた。攪拌回転数は 400 rpm とした。尚, 銀ストライクめっきにより, 成膜されるめっき膜の厚みは 0.1 μm 以下である。

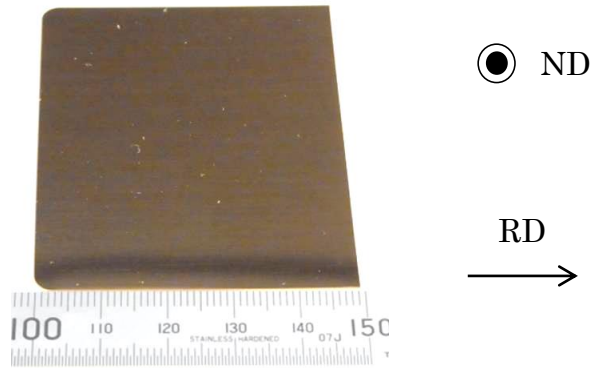
表 2.2.1 各優先配向銀めっき液の組成とめっき条件

	Crystal Orientatio	Concentration			Temp. (°C)	Dk (A/dm ²)
		Ag (g/dm ³)	KCN (g/dm ³)	Se (mg/dm ³)		
sample A	{200}	80	140	10	18	5
sample B	{111}	80	140	10	18	3
sample C	{220}	60	60	40	25	2

表 2.2.2 {200}優先配向銀めっき液の組成とめっき条件

	Concentration			Temp. (°C)	Dk (A/dm ²)
	Ag (g/dm ³)	KCN (g/dm ³)	Se (mg/dm ³)		
sample 1	80	140	0.5	18	5
sample 2	80	140	1	18	5
sample 3	80	140	3	18	5
sample 4	80	140	6	18	5
sample 5	80	140	10	18	5
sample 6	80	140	14	18	5
sample 7	80	140	20	18	5
sample 8	80	140	30	18	5
sample 9	80	140	40	18	5

Substrate: Cu plate C1020-1/2H 0.3×67×50 mm

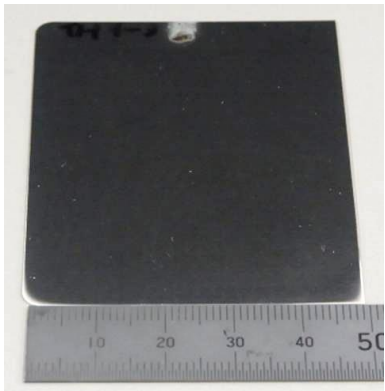


Electrolytic degreasing

Cleaning with sulfuric acid
(H_2SO_4 (aq) 5 wt%)

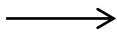
Silver strike plating
Ag: 3 g/dm³
KCN: 90 g/dm³
18 °C 2.5 A/dm²

Silver plating



ND

RD



Electrodeposited silver layer : 3 μm
(for cross-sectional observation: 5 μm)

図 2.2.1 銀めっき処理工程フロー

2.2.2. 評価方法

得られた銀めっき膜試料について以下のように、それぞれの項目の評価を行った。銀めっき膜の結晶状態については、X線回折法(XRD)により結晶状態を調査した。ただし、それぞれの銀めっき膜試料をめっき後 24 時間以上放置したのちに測定した。全自動水平型多目的 X 線回折装置(SmartLab: リガク製)を使用した。管球には Cu 管球を使用した。K β フィルタ法を用い、 $2\theta/\theta$ スキャンを行った。得られた X 線プロファイルから式(1)により $\{hkl\}$ 配向強度比 $X_{\{hkl\}}$ を求め、優先配向を求めた。

$$X_{\{hkl\}} = (I_{\{hkl\}} / I_{0\{hkl\}}) / \Sigma (I_{\{hkl\}} / I_{0\{hkl\}}) \quad (1)$$

$I_{\{hkl\}}$: measured intensity of $\{hkl\}$ plane

$I_{0\{hkl\}}$: intensity of $\{hkl\}$ plane in JCPDS card

めっき膜の外観観察については、形状測定レーザーマイクロスコープ(VK-9700: キーエンス製)を使用した。対物レンズ 150 倍として測定した。銀めっき膜の断面観察については、クロスセクションポリリッシャ(CP)により銀めっき膜の断面観察試料の作成を行い、FE-SEM による観察を実施した。

X 線回折法によるロックンクカーブ測定にて銀めっき膜の面外配向性を評価した。管球には Cu 管球を使用し、K β フィルタ法を用いた ω スキャンを実施した。プレスキャンとして $2\theta/\theta$ スキャンを実施し、 $\{200\}$ ピーク最大を与える $2\theta\{200\}$ を調査した。その後、X 線源と検出器との角度を $2\theta\{200\}$ に固定し、 ω スキャンを実施してロックンクカーブを得た。

さらに銀めっき膜の表面および断面の結晶状態を調査した。銀めっき試料表面は EBSD により結晶方位分布を解析した。EBSD による結晶方位分布の測定には、サーマル電界放出形走査電子顕微鏡 (JSM-7800F: 日本電子製)を使用した。測定ステップ 0.4 μm 、観察視野 100 μm \times 100 μm で測定をした。得られた EBSD データを解析し、結晶方位マップを描画した。ND 方向(試料面垂直方向)に $\{200\}$ 方位を向けている結晶がめっき表面に占める割合を解析した。尚、角度差は 10 $^\circ$ までとした。

銀めっき試料断面は、CP で断面加工を行った後に FE-SEM により観察した。表面粗さについては、超深度形状測定顕微鏡 (VK-8510: キーエンス製)を使用し、対物レンズ 100 倍、測定ピッチ 0.01 μm として測定した。銀めっき膜の硬度測定については、微小硬度計 (HM221: ミットヨ製)を使用した。測定方法は JIS Z2244 に準拠した。荷重を 0.1 N、保持時間を 15 s として、ビッカース硬度を測定した。

2.3. 結果および考察

2.3.1. 銀めっき膜の優先配向

表 2.2.1 に示した各条件にて {200}優先配向銀めっき膜: sample A, {111}優先配向銀めっき膜: sample B, そして{220}優先配向銀めっき膜: sample Cをそれぞれ作製し, 各種銀めっき膜の物性および特性評価用の試料とした. 各優先配向銀めっき膜試料について XRD 測定を実施し, 測定結果から式(1)を用いて{200}, {111}, {220}, {311}それぞれの結晶方位の配向強度比を求めた. 結果を図 2.3.1 に示す. 各試料ともに目的とする優先配向を示した.

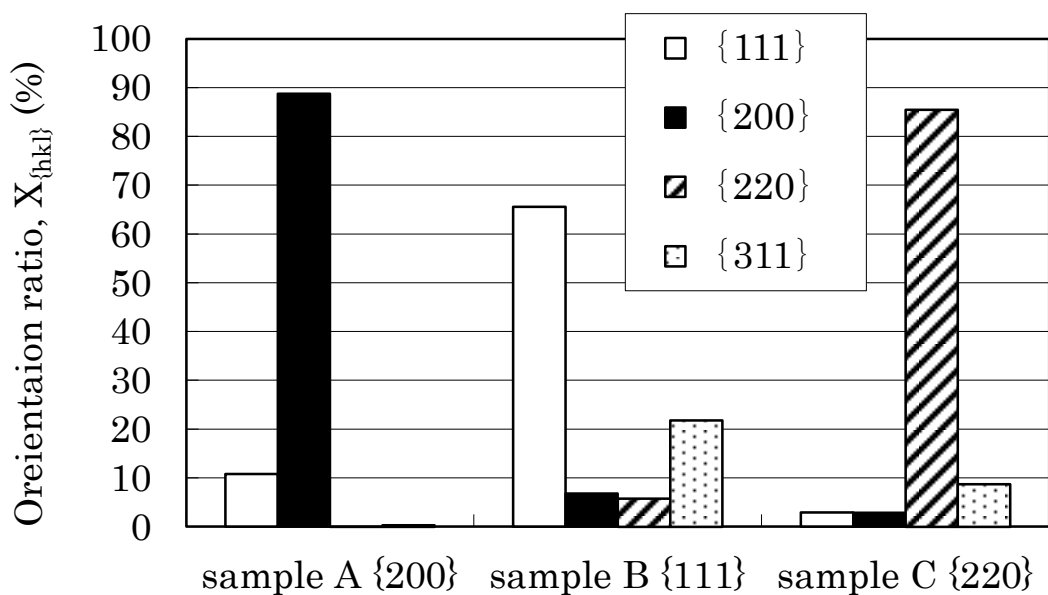


図 2.3.1 各優先配向銀めっき膜試料の配向強度比

2.3.2. 優先配向と銀めっき膜の状態

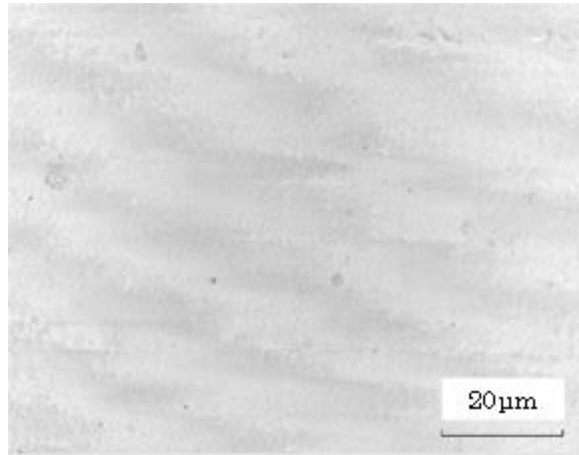
2.3.2.1. 優先配向と表面状態

図 2.3.2 にデジタルマイクロスコープによる銀めっき膜試料の表面観察結果を示す。{200}優先配向銀めっき膜(sample A)および{111}優先配向銀めっき膜(sample B)については、光沢外観を示した。これに対して、{220}優先配向銀めっき膜(sample C)については、無光沢外観を示した。{220}優先配向銀めっき膜(sample C)については、銀めっき膜表面粒子の状態が粗く、凹凸が大きい状態が観察された。銀めっき膜の配向状態により、外観に差があることがわかる。

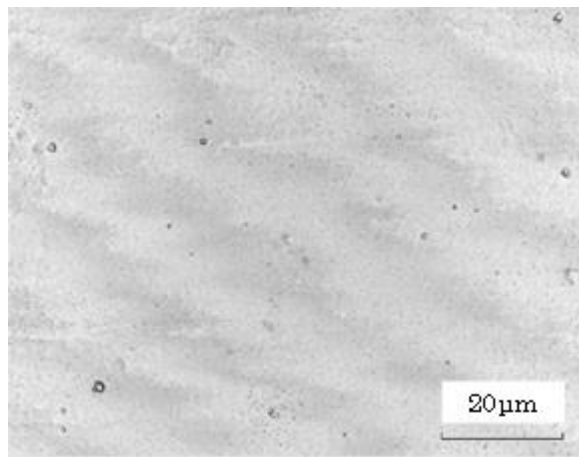
次に表 2.3.1 に各試料の硬度測定結果と表面粗さ測定結果を示す。硬度については、{200}優先配向銀めっき膜が最も低い値である HV 82 を示した。表面粗さについては、図 2.3.2 に示した表面観察結果を反映する結果となった。すなわち、無光沢外観を示した{220}優先配向銀めっき膜(sample C)は表面粗さ(Ra)が最も大きく、0.12 μm を示した。光沢外観を示した{200}優先配向銀めっき膜(sample A)および{111}優先配向銀めっき膜の(sample B)は表面粗さ(Ra)が 0.02 μm 程度となった。{200}優先配向銀めっき膜と{111}優先配向銀めっき膜は、同一の光沢外観でも硬度が異なる。したがって、結晶状態に差があると考えられる。

表 2.3.1 各優先配向銀めっき膜の硬度と表面粗さ

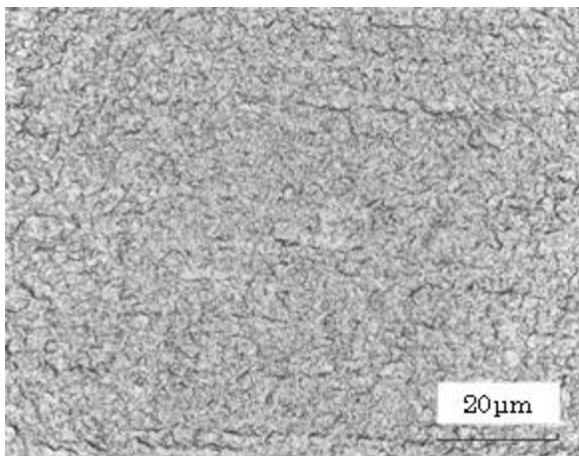
	優先配向	ビッカース硬度 (HV)	算術平均粗さ Ra(μm)
sample A	{200}	82	0.02
sample B	{111}	131	0.03
sample C	{220}	135	0.12



(a) $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜 (sample A)



(b) $\{111\}$ 優先配向銀めっき膜 (sample B)



(c) $\{220\}$ 優先配向銀めっき膜 (sample C)

図 2.3.2 各優先配向銀めっき膜の外観比較

2.3.2.2. 優先配向と断面の結晶状態

図 2.3.3 にめっき膜厚を 5 μm とした各銀めっき試料の断面観察結果を示す。優先配向の違いにより、結晶状態に差が認められる。すなわち $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜 sample A は 3 μm 程度の結晶粒からなり、結晶粒界は少ない状態である(図 2.3.3(a))。また、それぞれの結晶粒の内部には、一定角度を有した粒界が観察された。この一定角度を有した粒界は双晶境界と考えられる。fcc 金属は変形や再結晶により双晶を生じる。fcc 金属の場合 $\{111\}$ が双晶面となる。しかしながら、めっき電着時に双晶が入りながらめっき膜が成長していくとは考えに難い。したがって、 $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜は、めっき後に再結晶が生じて生成していると推察される。めっき後の再結晶にともなう $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜の生成過程については、2.3.5. で述べる。

再結晶における双晶は積層欠陥エネルギーが低い金属がより発生しやすい。ここで銀の積層欠陥エネルギーは 16 mJ/m^2 であり、銅(45 mJ/m^2)およびアルミニウム(166 mJ/m^2)などの他の fcc 金属に比較すると低い値であることが知られている⁽¹¹⁾。そのため銀はより双晶を生じやすいと考えられる。一般的に、双晶境界は他の粒界に比べて粒界に沿った原子配列の乱れが少なく構造的に緻密である。したがって粒界エネルギーが低く、不純物が偏析しにくい、粒界腐食されにくい、粒界に沿って破壊しにくい、粒界に沿った拡散が一般の粒界に比較して発生しにくい、などの特質をもつ⁽¹²⁾。

これに対して、 $\{111\}$ 優先配向銀めっき膜 sample B は数 nm 程度の微細な結晶粒からなり、結晶粒界が多く存在している(図 2.3.3(b))状態である。同様に $\{220\}$ 優先配向銀めっき膜 sample C は 0.5 μm 程度の結晶粒子からなっていることがわかる(図 2.3.3(c))。

$\{200\}$ 優先配向銀めっき膜は他の銀めっき膜試料に比較すると結晶粒が大きい。結晶粒の大きさと硬度の関係はホール・ペッチの法則が良く知られている。すなわち、結晶粒が小さい程、硬度が高くなる。 $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜の断面結晶状態の観察結果は 2.3.2.1. で示した硬度測定値が他の銀めっき試料に比較して低くなった結果と一致すると考えられる。

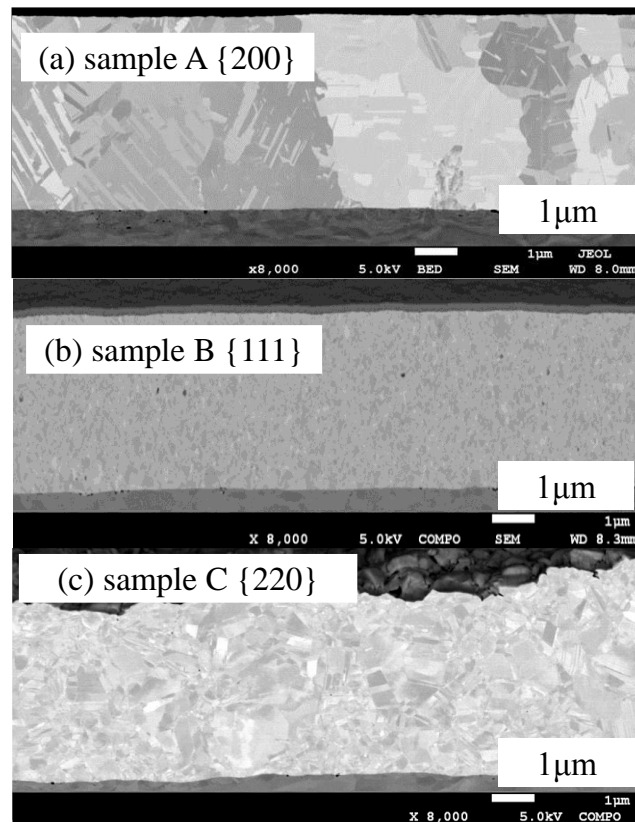


図 2.3.3 各優先配向銀めっき膜断面の結晶観察結果

ここで、各優先配向銀めっき膜の物性および構造調査結果より、以降については{200}優先配向銀めっき膜に着目し、検討を進めることとした。理由としては、銀めっき膜の耐熱性向上には、銅素材からの銅の拡散を抑制する必要があると考えた。銅の拡散は銀めっき膜中の粒界拡散が主であると考えられる。粒界拡散を抑制するためには、拡散経路となる銀めっき膜の結晶粒界をより少なくすることが有効であると考えられる。銀めっき膜の曲げ加工性向上に対しては、曲げ加工により生じる転位の集積による加工硬化を抑制する必要がある、銀めっき膜結晶がより大きい状態が望ましいと考えた。

したがって、銀めっき膜の耐熱性および曲げ加工性の向上には、特に断面観察結果から、めっき膜結晶が大きく、結晶粒界が少ない状態である{200}優先配向銀めっき膜が優位であると考えられる。また{200}優先配向銀めっき膜は、比較的高い電流密度で得られることから、工業的化した場合の生産性も高めることが可能であり、量産性も優位であると考えられる。

2.3.3. セレン濃度と{200}配向強度比の関係

2.3.2.2. にて特に特長的な結晶状態を示した{200}優先配向銀めっき膜について、めっき条件と得られる銀めっき膜との関係について調査した。特に、銀めっき液中のセレン濃度と得られる銀めっき膜の{200}配向強度比との関係について精査した。表 2.2.2 の各セレン濃度条件で作成した銀めっき試料について XRD 測定を実施した。測定結果から式(1)より配向強度比 $X_{\{hkl\}}$ を求めた。図 2.3.4 にその結果をまとめた。次に、銀めっき液中のセレン濃度と銀めっき膜の{200}配向強度比との関係を図 2.3.5 にまとめた。図 2.3.5 より、銀めっき液中のセレン濃度と銀めっき膜の{200}配向強度比との間には密接な関係が認められる。特に銀めっき液中のセレン濃度が 3 mg/dm^3 のとき、{200}配向強度比は最大で 94 % まで上昇した。また、銀めっき液中のセレン濃度が 30 mg/dm^3 と高い場合は、{200}配向強度比は低下した。配向強度比の解析結果から、sample 8 および sample 9 は{111}優先配向であるといえる。本試験条件下では、銀めっき液中のセレン濃度が $3 \sim 20 \text{ mg/dm}^3$ で、{200}優先配向銀めっき膜が得られることが判明した。

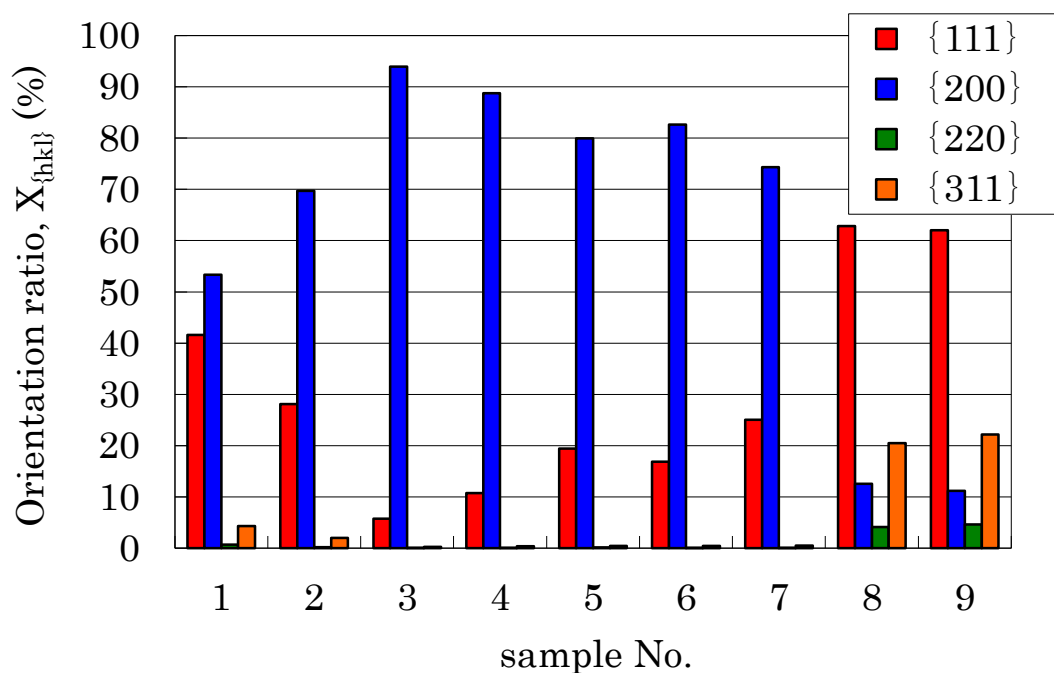


図 2.3.4 {200}優先配向銀めっき膜の配向強度比とめっき条件の関係

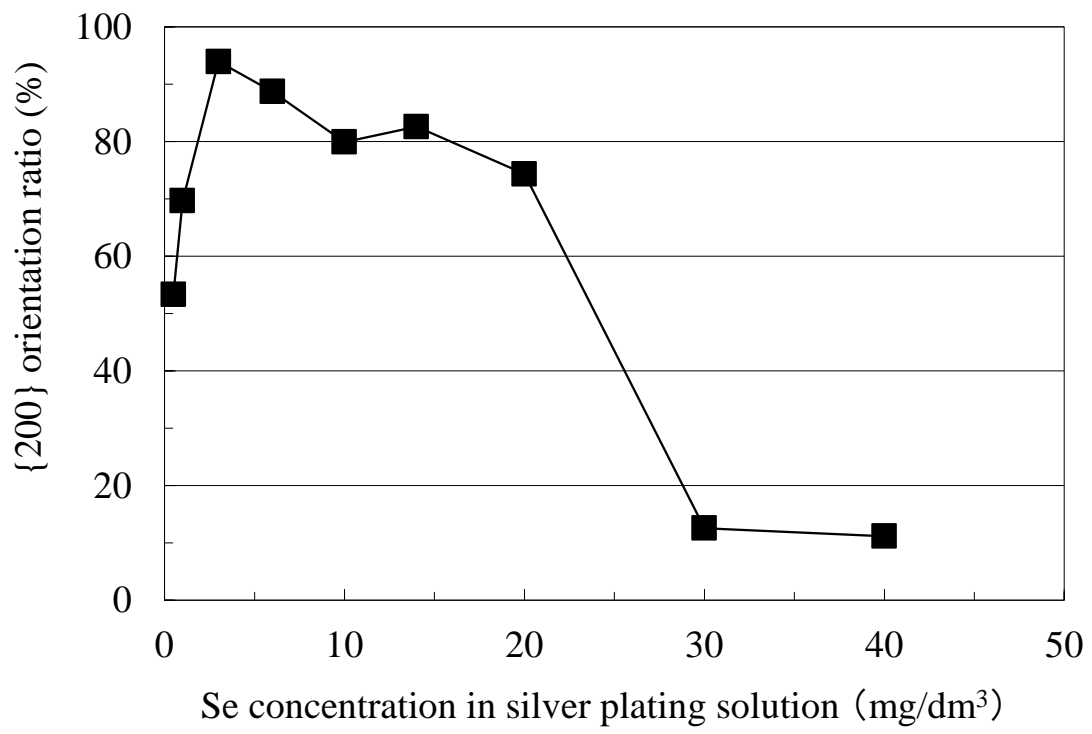


図 2.3.5 銀めっき液中のセレン濃度と{200}配向強度比の関係

2.3.4. {200}優先配向銀めっき膜の結晶構造解析結果

表 2.2.2 に示した sample 4 および sample 9 について、Ag{200}面のロックン グカーブを測定した。比較のため、それぞれの試料について、ロックン グカーブ測定値をピーク最大値で規格化した結果を図 2.3.6 に示す。ロックン グカーブの半価幅(FWHM: Full Width Half Maximum)が狭いほど、銀めっき膜結晶が試 料面法線方向(ND)に揃った状態であり、面外配向性が高い^{(13),(14)}。sample 4 の ロックン グカーブ形状は、半価幅が 5.2 deg と極めて狭い。つまり、sample 4 は 面外配向性が高く、銀めっき膜結晶が試料面法線方向(ND)へ{200}面を揃えた状 態であると示唆される。これに対して、sample 9 は{111}優先配向銀めっき膜で あり、ロックン グカーブの半価幅が 25.7 deg と広がっており、面外配向性は低 い。つまり、sample 9 は銀めっき膜結晶が試料面法線方向(ND)に{200}面が揃っ ていない状態であると示唆される。

さらに、各銀めっき膜試料について EBSD を用いて表面の結晶方位分布を解 析した。その結果を図 2.3.7 に示す。試料表面における試料面法線方向(ND)の 結晶方位を解析し、(001)方位を有する結晶の表面分布を求めた。尚、測定許容差 は 10 ° 以内とした。図 2.3.7 より、sample 4 は、黒色で示される面積が広く、結 晶が 40 μm 程度の大きさで分布している。(001)方位の面積分率は 44%と高い結 果となった。これに対して、sample 9 は黒色で示される面積が狭く、全体に点在 している。(001)方位の面積分率は 5%と低い結果となった。

XRD ロックン グカーブの半価幅から面外配向性が高いと示唆された sample 4 は XRD による{200}配向強度比が 88.7%と高く、EBSD による ND 表面結晶分 布測定結果でも(001)方位の面積分率が 44%と高い状態であることがわかる。一 方 sample 9 は{200}配向強度比は 11.2%と低く、XRD ロックン グカーブ測定結 果から面外配向性が低いと推定され ND へ{200}面が揃っていないと推定され、 EBSD による ND 表面結晶分布測定結果でも(001)方位の面積分率が 5%と低い。 以上の結果から、XRD 測定結果と XRD ロックン グカーブの半価幅測定結果、 EBSD による表面結晶分布の測定結果は良く一致した。

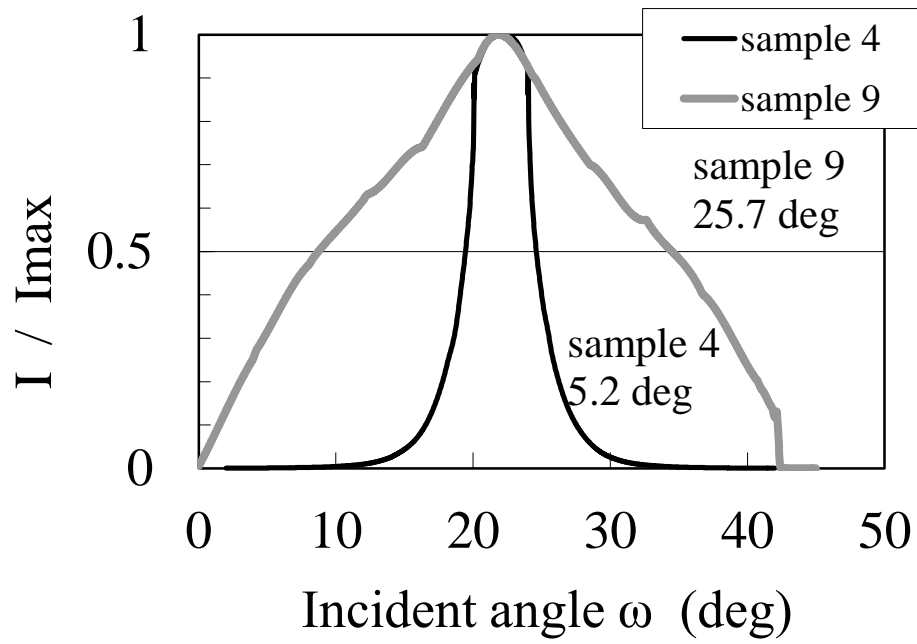
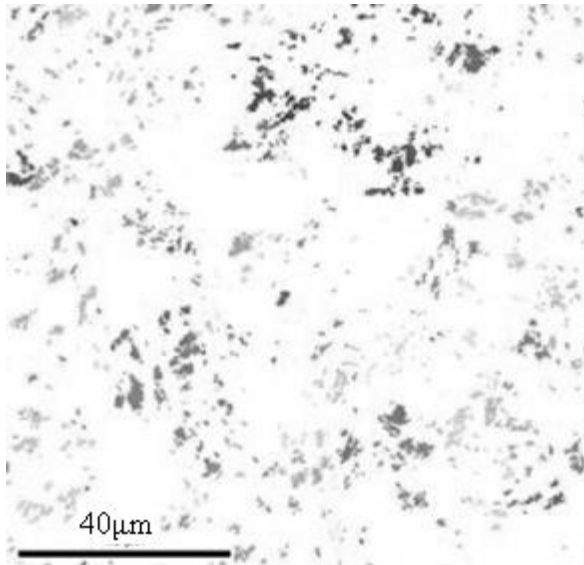
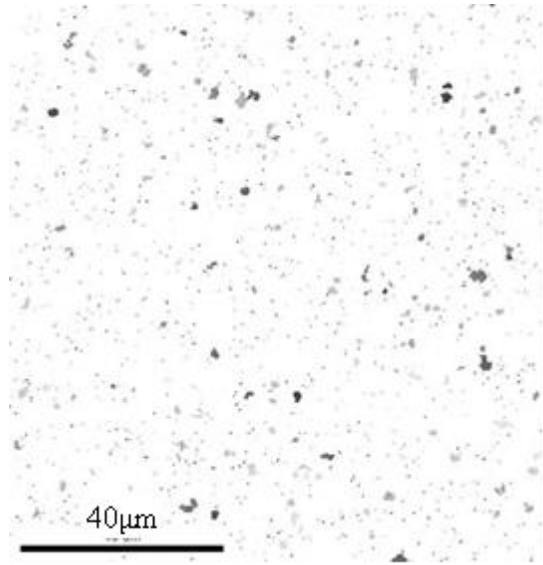


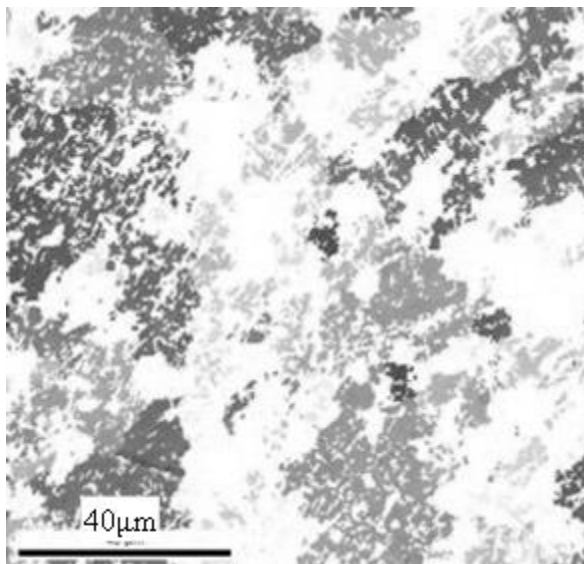
図 2.3.6 各銀めっき試料の Ag{200}面ロックンクカーブ測定結果



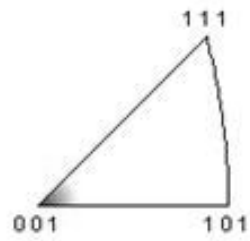
(a) sample 1



(b) sample 9



(c) sample 4



	(001) area ratio
sample 1	10%
sample 9	5%
sample 4	44%

図 2.3.7 {200}優先配向銀めっき試料の表面結晶方位分布の解析結果 ((001)方位)

2.3.5. めっき後再結晶による{200}優先配向銀めっき膜の生成

2.3.4 に示した結果より、{200}優先配向銀めっき膜はめっき面垂直方向に{200}面を揃えた状態であり、表面結晶も 40 μm 程度の粒径を示す特長がある。{200}優先配向銀めっき膜の生成機構を考察するため、めっき後の再結晶に着目した。検証のため、銀めっき膜の結晶状態の経時変化を XRD により調査した。

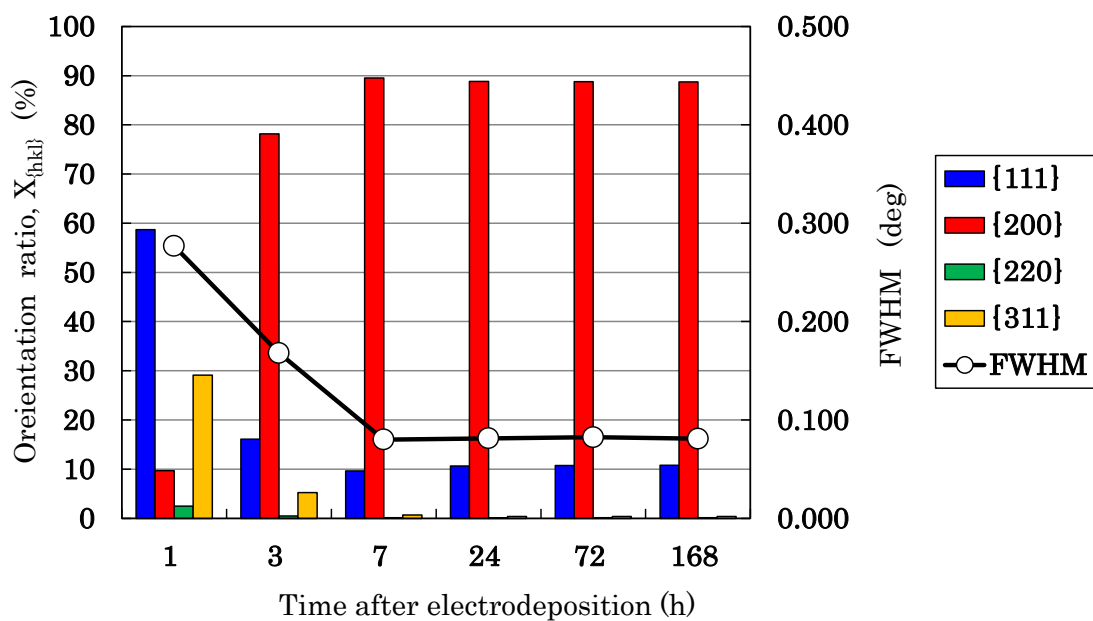
表 2.2.2 に示した sample 4 と sample 9 について、めっき直後から、1 時間、3 時間、7 時間、24 時間、72 時間そして 168 時間経過時点における配向強度比を図 2.3.8 に示す。sample 4 では、めっき後 3 時間経過時点から、{200}配向強度比の上昇が認められた。同時に半価幅の急激な低下が認められた。24 時間経過時点では{200}配向強度比の上昇および半価幅の低下は完了した。最終的に{200}配向強度比が 89%と高い銀めっき膜が得られた(図 2.3.8 (a))。これに対して、sample 9 では、配向強度比の変化および半価幅の低下は認められなかった(図 2.3.8 (b))。結晶状態の経時変化から、{200}優先配向銀めっき膜は、めっき成膜後の再結晶により生成することが示唆された。

さらに sample 4 について、めっき成膜直後および再結晶後の試料(室温放置 168 時間後)を用意し、CP および FE-SEM による結晶状態の断面観察を行った。めっき成膜直後、銀めっき膜は数 nm の微細な結晶粒からなっている(図 2.3.9 (a))。すなわち、結晶状態の断面観察結果は XRD による解析結果(図 2.3.8 (a))と一致した。また、めっき成膜時には微細な結晶粒が生成していることが明らかであり、素材である純銅板の結晶方位には影響を受けずに銀めっき膜が生成していると考えられる。これに対して、室温放置 168 時間経過後の再結晶後は 3 μm 程度の大きな結晶粒へ変化している(図 2.3.9(b))。

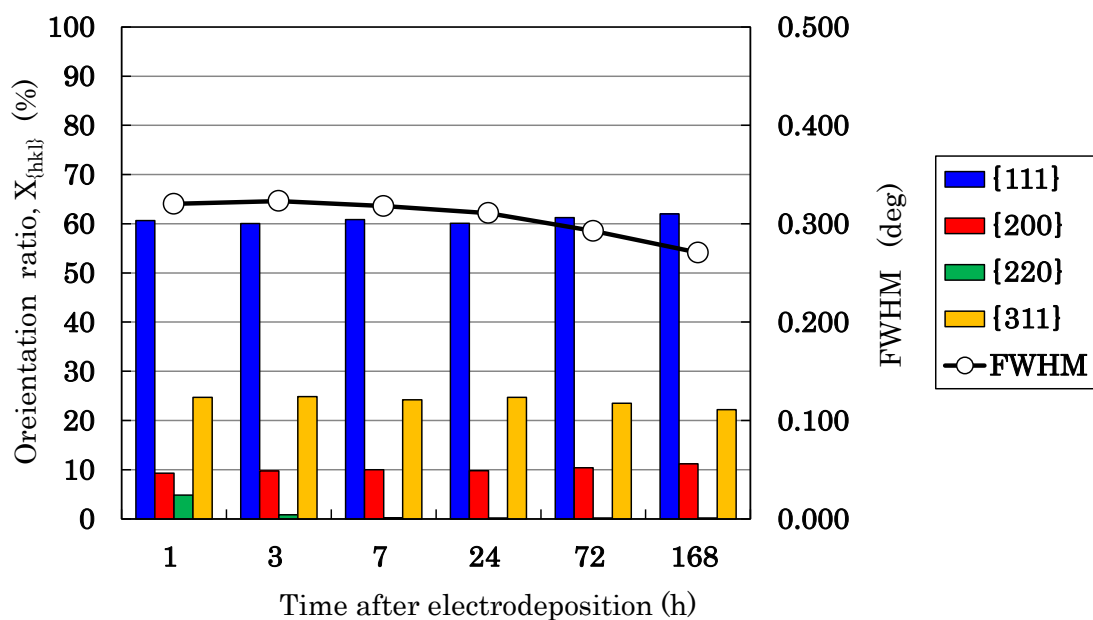
近年、銅めっき膜において、めっき後の再結晶が報告されている^{(15)~(26)}。S. Lagrange らは、硫酸銅めっき液から得られるシリコンウエハ上の銅めっき膜について、各種めっき条件とめっき後の再結晶との関係を報告している⁽¹⁵⁾。銀めっき膜においても、若林らは、リードフレームに使用される低シアン銀めっき液から得られた銀めっき膜の室温における再結晶について報告している⁽⁹⁾。同様に K. Hansen らは、銀めっき膜の室温における再結晶について、XRD および EBSD による結晶状態の経時変化を調査し、再結晶により結晶粒径の増大および{200}から{111}方位への結晶配向の変化が生じることを報告し、銅めっき膜のみならず、銀めっき膜においても、室温における再結晶が発生することを報告している^{(27),(28)}。

図 2.3.5 から、めっき成膜時の銀めっき液中のセレン濃度を最適化することで、銀めっき膜の再結晶を制御することが可能であることがわかる。今回の試験条件下では、銀めっき液中のセレン濃度は 3~20 mg/dm^3 が最適範囲である。銀め

めっき液中のセレンは、銀めっき膜が電解析出する際、活性サイトに吸着し、レベルリング作用を生じる無機光沢剤として知られている。そのため、めっき液中のセレンはめっき成膜時に生じる原子空孔などの点欠陥や転位の生成に影響を及ぼし、再結晶の駆動力となる銀めっき膜の内部応力を上昇させると考えられる。銀めっき液中のセレン濃度が最適範囲よりも低い場合は、めっき成膜時の点欠陥や転位の生成が少なくなるため、再結晶の駆動力である銀めっき膜の内部応力が低下すると考えられる。逆にセレン濃度が最適範囲よりも高い場合は、銀めっき膜に共析するセレン量が増加すると考えられる。そのため、めっき後の再結晶過程において銀めっき膜に共析したセレンが粒界移動を阻害するピン止め効果を示すことで、銀めっき膜の再結晶が生じにくくなると考えられる。今回の実験条件においては、銀めっき液中のセレン濃度は 3 mg/dm^3 の場合に最も{200}配向強度比が高い結果となった。これはめっき成膜時に内部応力が高くなるには十分なセレン濃度であり、かつ銀めっき膜に共析することで再結晶を阻害するセレン量は最も低くなることで、結果としてめっき後の再結晶が最も進んだためと考えられる。めっき膜の内部応力には、成膜時の温度や析出速度も寄与すると考えられる。したがって、成膜温度や析出速度が今回の実験条件と異なる場合は、セレン濃度の最適値も変化すると予想される。

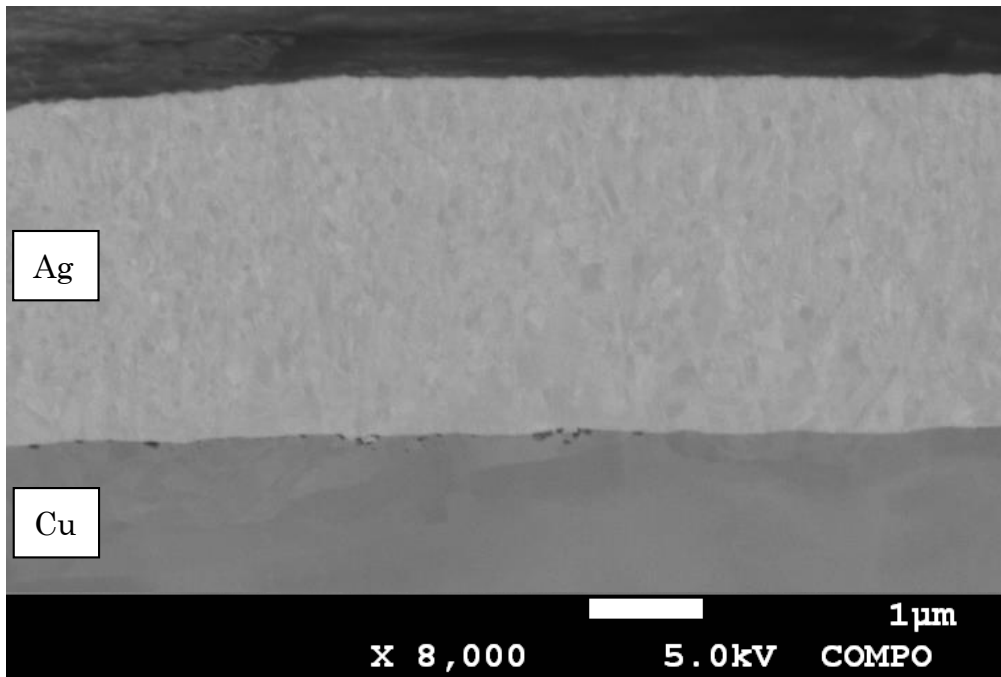


(a) sample 4

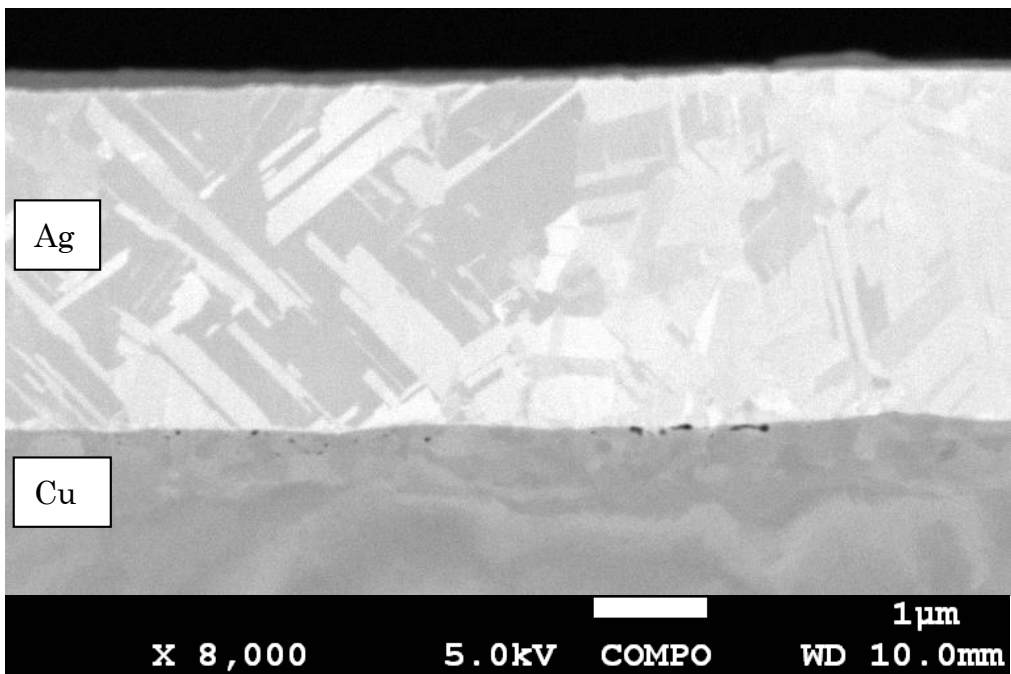


(b) sample 9

図 2.3.8 {200}優先配向銀めっき膜のめっき後の配向強度比と半価幅(FWHM)の経時変化



(a) as electrodeposited



(b) after recrystallization (after storage for 168h)

図 2.3.9 {200}優先配向銀めっき膜のめっき後再結晶前後の結晶状態の断面観察結果

2.4. まとめ

第 2 章では、銀めっき膜の結晶配向状態による構造および物性の違いについて調査した。具体的には銀めっき膜の主要な結晶配向状態である{200}優先配向、{111}優先配向、{220}優先配向、それぞれを有する銀めっき膜を供試材として、構造および物性について調査した。特に{200}優先配向銀めっき膜について、めっき成膜条件の一つの要素であるセレン添加量が{200}優先配向に与える影響を調査し、結晶状態を精査した。{200}優先配向銀めっき膜の生成メカニズムを考察するため、めっき直後からの結晶状態変化を調査した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 優先配向の違いにより、銀めっき膜の表面状態および断面の結晶状態は差が認められる。{200}優先配向銀めっき膜および{111}優先配向銀めっき膜は表面粗さが小さく、光沢外観を示す。断面の結晶状態を比較すると、{200}優先配向銀めっき膜は 3 μm 以上の比較的大きい結晶粒を有し、{111}優先配向銀めっき膜は数 nm 程度の小さい結晶粒を有する。
- (2) {200}優先配向銀めっき膜は、めっき後の再結晶により得られることがわかった。{200}配向強度比は銀めっき液中のセレン濃度により制御が可能であり、本研究のめっき条件では、セレン濃度が 3~20 mg/dm^3 で最適となった。銀めっき液中のセレンは、めっき成膜時に生じる原子空孔などの点欠陥や転位の生成に影響を及ぼし、再結晶の駆動力となる銀めっき膜の内部応力を上昇させると考えられる。
- (3) 再結晶により得られる{200}優先配向銀めっき膜は高い面外配向性を示した。また、(001)結晶の表面分率は 44%を超える高い値を示し、最表面は 40 μm の大きい結晶粒が存在することがわかった。

参考文献

- (1) 澤田 滋, 清水 佳織, 島田 茂樹, 服部 康弘: SEI テクニカルレビュー, No. 177 (2010), 36-42
- (2) 右田 泰治, 斉藤 明夫: 金属表面技術, 39 No. 1 (1988), 34-39
- (3) 右田 泰治, 斉藤 明夫: 金属表面技術, 39 No. 12 (1988), 790-795
- (4) 右田 泰治, 中島 清, 斉藤 明夫: 表面技術, 43 No. 1 (1992), 41-47
- (5) 斉藤 明夫, 右田 泰治: 表面技術, 43 No. 11 (1992), 1053-1058
- (6) 斉藤 明夫, 右田 泰治: 表面技術, 44 No. 11 (1993), 983-987
- (7) 若林 信一, 竹内 昌子, 中沢 昌夫, 金子 紀男, 根津 弘幸: 表面技術, 44 No. 3 (1993), 247-253
- (8) 若林 信一, 竹内 昌子, 中沢 昌夫, 金子 紀男, 根津 弘幸: 表面技術, 44 No. 3 (1993), 254-259
- (9) 若林 信一, 岩野 恵子, 中沢 昌夫, 小沼 良雄, 金子 紀男: 表面技術, 51 No. 10 (2000), 1021-1025
- (10) 宮澤 寛, 尾形 雅史, 篠原 圭介, 菅原 章: 日本国特許 5667543
- (11) 美浦 康宏: まてりあ, 45 No. 6 (2006), 473-482
- (12) 古林 英一: 再結晶と材料組織, 内田老鶴圃 (2000), 22-24
- (13) 室賀 岳海, 伊藤 保之, 青柳 幸司, 山本 佳紀, 横溝 健治: 銅と銅合金, 46 No. 1 (2007), 280-284
- (14) 室賀 岳海, 横溝 健治, 山本 佳紀, 佐々木 元, Chingping Tong: 銅と銅合金, 47 No. 1 (2008), 208-213
- (15) S. Lagrange, S. H. Brongersma, M. Judelewicz, A. Saerens, I. Vervoot, E. Richard, R. Palmans, K. Maex : Microelectronic Engineering, 50 (2000), 449-457
- (16) M. T. Perez-Prado, J. J. Vlassak: Scripta Materialia, 47 (2002), 817-823
- (17) M. Moriyama, K. Matsunaga, M. Murakami: J. of Electronic Materials, 32 No. 4 (2003), 261-267
- (18) Jong-Min Paik, Young-Joon Park, Min-Seung Yoon, Je-Hum Lee, Young-Chang Joo: Scripta Materialia, 48 (2003), 683-688
- (19) Dong Nyung Lee, Hyo Jong Lee: J. of Electronic Materials, 32 No.10 (2003), 1012-1022
- (20) V. A. Vas'ko, I. Tabakovic, S. C. Riemer, M. T. Kief: Microelectronic Engineering, 75 (2004), 71-77
- (21) Karen Pantleon, Marcel A. J. Somers: Scripta Materialia, 55 (2006), 283-286
- (22) M. Stangle, M. Liptak, A. Fletcher, J. Acker, J. Thomas, H. Wendroch, S.

- Oswald, K. Wetzig: *Microelectronic Engineering*, 85 (2008), 534-541
- (23) 和田 真, 小池 淳一, 丸山 公一: *日本金属学会誌*, 67 No. 4 (2003), 169-172
- (24) 阿部 秀夫, 近藤 淳, 渡辺 徹: *日本金属学会誌*, 68 No. 9 (2004), 844-850
- (25) 阿部 秀夫, 中村 喜美枝, 島崎 広美, 茂木 雅男, 松永 和夫, 伊藤 竜男
三浦 雄一郎, 渡辺 徹: *日本印刷学会誌*, 41, No. 1 (2004), 40-47
- (26) 縄舟 秀美: *表面技術*, 65 No. 3 (2014), 129-134
- (27) K. Hansen, K. Pantleon: *Scripta Materialia*, 58 (2008) 96-98
- (28) K. Pantleon, M. A.J. Somers: *Materials Science and Engineering A*, 528 (2010), 65-75

第3章 {200}優先配向銀めっき膜のめっき後再結晶の詳細解析

3.1. 緒言

銀めっき膜は、優れた導電性、接触抵抗値、半田付け性、ワイヤーボンディング性などを有し、各種スイッチおよびコネクタの接点材料として幅広く利用されている⁽¹⁾。近年では、地球温暖化防止による各国の燃費規制の強化や原油価格の高騰の影響により普及が進むハイブリッド車や電気自動車に用いられる大電流、高電圧向けのコネクタにも銀めっき膜の適用が検討されてきている⁽²⁾。

しかしながら従来の銀めっき膜は、特に耐熱性が十分とは言えず、高電圧コネクタの製品性能を満足し、信頼性を確保するためには、銀めっき膜を厚くしなければならない課題がある。大電流、高電圧コネクタの表面処理として、銀めっき膜のさらなる特性改善が求められており、耐熱性の改善、加工性の改善、耐摩耗性の改善などが求められている。

第2章では、種々の結晶配向状態を有する銀めっき膜について、結晶配向状態と各種物性との関係を明らかにした。特に、銀めっき膜の主要な配向状態である{200}、{111}、{220}配向それぞれについて調査した。さらに{200}優先配向銀めっき膜に着目し、さらなる配向強度比向上を検討した。その結果として、銀めっき条件として最も重要な因子の一つである銀めっき液中のセレン濃度と銀めっき膜結晶の{200}優先配向には密接な関係があることを明らかにした。また、めっき成膜後の再結晶に着目し、{200}優先配向銀めっき膜の生成機構を検討した。XRDによる測定や再結晶前後の断面結晶観察結果より、{200}優先配向銀めっき膜はめっき後の再結晶(セルフアニーリング)により、生成することを明らかにした。めっき後の再結晶はめっき生成1時間後程度で発生し、24時間以内に完了することがわかった。

第2章でも述べた通り、従来の研究は、銀めっき液の種類およびめっき成膜条件範囲が狭い範囲に限定されていること、銀めっき膜厚が一般的な実用範囲より厚い(10 μm以上)ことなどから、従来の検討結果をそのまま実用では利用できない問題がある。さらに銀めっき膜の結晶配向状態と特性の関係や結晶配向制御に関する検討はこれまで行われていない。そのため、これまで銀めっき膜の結晶状態に着目した特性改善は検討されてこなかった。具体的には、銀めっき膜の結晶配向状態と製品用途特性である耐熱性や加工性、耐摩耗性との関係について、体系的な研究事例は皆無である。同様に、銀めっきのめっき後再結晶についても、研究事例は少なく、再結晶過程における環境温度が及ぼす影響や、めっき直後から短時間経過後の結晶状態の変化は報告事例がない。

第3章では、{200}優先配向銀めっき膜のめっき後再結晶による再結晶粒の生

成過程について、そのメカニズムを明らかにすることを目的とした。具体的には、まず銀めっき膜のめっき後再結晶に及ぼす環境温度の影響について XRD を用いて調査した。次に、銀めっき膜のめっき後再結晶挙動における結晶配向変化について、EBSD⁽³⁾を用い、その場観察を試みた。

材料組織における結晶配向や分布にみられる結晶の異方性は、材料特性に強く影響を及ぼすことが知られており、その解析には歴史的に数多くの手法が用いられてきた⁽⁴⁾。例として、エッチピット法やX線によるコッセル線回折法などが挙げられる。しかしいずれの方法においても十分な角度分解能や空間分解能を得ることは不可能であった。それに加え従来のX線を用いた手法では試料厚さ方向への侵入深さが深いため、試料厚さの方向の特定の位置での結晶方位分布を正確に求める場合に問題が生じる。またTEMによる観察では数十 nmのオーダーで結晶方位の決定が可能であったが、試料を薄膜にする必要があることや、広い領域での観察が困難であるという問題によって方位測定による材料組織解析への応用は限定的であった⁽⁵⁾。

このような従来の方法と比較して、EBSD法はSEM中で試料を70 °前後と大きく傾斜した状態で電子線を照射し、電子線回折により発生した菊池線パターンをスクリーンで捉え、電子線を照射した微小領域の結晶方位を決定する手法である。EBSD法では電子線の角度操作は必要なく高立体角でパターンを取り込むことができ、微小領域の結晶方位を精度よく高速に測定できるという特徴がある。それにより結晶方位による定量的、統計的なデータとしてミクロな領域での結晶方位に基づいた組織解析に使用することができるようになり⁽⁶⁾、集合組織に関するあらゆる情報が視覚的かつ瞬時に得ることが可能になった。

このように種々の解析手法を用いて、{200}優先配向銀めっき膜のめっき後再結晶について調査を行い、めっき後短時間の結晶状態の変化について、核生成レベルより精査した。

3.2. 実験方法

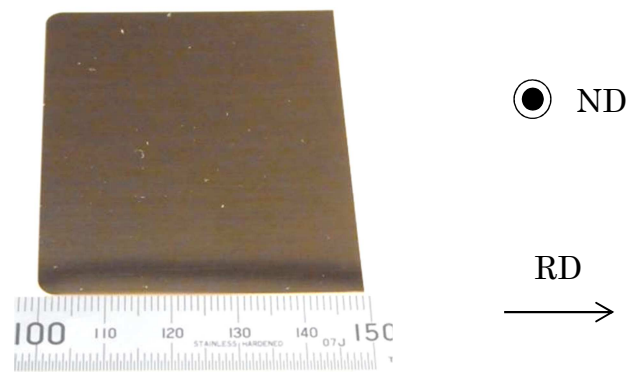
3.2.1. めっき試料

被めっき材は、純銅板(C1020-1/2H, 厚さ 0.3 mm, 幅 67 mm, 長さ 50 mm)を使用した。処理工程フローを図 3.2.1 に示す。被めっき材の前処理は、電解脱脂および硫酸による酸洗を実施した。電解脱脂液は市販の電解脱脂剤(パクナ Cu35 :ユケン工業製)を使用した。濃度は 50 g/dm^3 として用いた。処理時間は 30 s とした。工業用硫酸を使用し、濃度は 5 wt% に調整した。処理時間は 15 s とした。さらに被めっき材表面と銀めっき膜との密着性を向上するために、銀めっきを施す前に銀ストライクめっきを実施した。銀ストライクめっき液は銀濃度 3 g/dm^3 , KCN 濃度 90 g/dm^3 , めっき液温度を 18°C とし、陽極にはステンレス板を使用した。電流密度を 2 A/dm^2 とした。尚、銀ストライクめっき液の攪拌にはマグネティックスターラーを用いた。攪拌回転数は 500 rpm とした。

銀めっき膜の試料はめっき後の再結晶により {200} 優先配向を示す銀めっき膜 ({200} 優先配向銀めっき膜) を以下の条件でめっきし、供試材とした。銀めっき液について、銀濃度 80 g/dm^3 , KCN 濃度 140 g/dm^3 , 液温 18°C とした。添加剤であるセレンは KSeCN にて添加し、濃度は 11 mg/dm^3 とした。めっき時の電流密度は 5 A/dm^2 とした。陽極には純銀板を使用した。銀めっき液の攪拌にはマグネティックスターラーを使用した。攪拌回転数は 500 rpm とした。各試料の銀めっき膜厚は $3 \mu\text{m}$ および $5 \mu\text{m}$ とした。めっき直後の状態を保持するために、めっき直後に -20°C で保存した。

比較試料として、{111} 優先配向銀めっき膜を以下の条件で作製した。銀めっき液について、銀濃度 95 g/dm^3 , KCN 濃度 95 g/dm^3 , 液温 18°C とした。添加剤であるセレンは KSeCN にて添加し、濃度は 50 mg/dm^3 とした。めっき時の電流密度は 5 A/dm^2 とした。陽極には純銀板を使用した。銀めっき液の攪拌にはマグネティックスターラーを使用した。攪拌回転数は 500 rpm とした。各試料の銀めっき膜厚は $3 \mu\text{m}$ および $5 \mu\text{m}$ とした。

Substrate: Cu plate C1020-1/2H 0.3×67×50 mm



Electrolytic degreasing

Cleaning with sulfuric acid
(H_2SO_4 (aq): 5 wt%)

Silver strike plating
Ag: 3 g/dm³
KCN: 90 g/dm³
18 °C, 2 A/dm²

Silver plating



Electrodeposited
silver layer : 3 or 5 μ m

図 3.2.1 銀めつき処理工程フロー

3.2.2. 評価方法

3.2.2.1. 銀めっき膜の再結晶に及ぼす温度の影響

各供試材に対し、一定温度で一定時間放置しながら、粉末 X 線回折装置 (RINT2200VF: リガク製) を用いて、銀めっき膜の経時変化に伴う結晶構造変化を調査した。以下、{200}優先配向銀めっき膜の放置温度が室温、40°C、60°C、80°C、100°C の供試材をそれぞれ{200}R. T.、{200}40°C、{200}60°C、{200}80°C、{200}100°C とし、{111}優先配向銀めっき膜の放置温度が室温である供試材を{111}R. T. とする。尚、測定に用いた銀めっき膜試料の膜厚は 3 μm である。

結晶構造解析条件を表 3.2.1 に示す。ただし、{111}R. T. と{200}R. T. は 0~5 時間後までは 1 時間ごとに、それ以降は 7 時間後、24 時間後、72 時間後にて測定した。温度を付与する場合の供試材の大きさは装置の関係上 30×15×0.3 mm³とした。温度を付与する場合、供試材を粉末 X 線回折装置に取り付けた状態での操作を必要としたため、0 時間での結晶構造解析を行えなかった。測定はスキャンスピード 2.000 °/min、走査範囲 20~90 °にて行った。

表 3.2.1 各供試材の XRD 測定条件

	{111}R. T.	{200}R. T.	{200}40°C	{200}60°C	{200}80°C	{200}100°C
Storage temperature	R. T.	R. T.	40°C	60°C	80°C	100°C
Storage time	0~72 h	0~72 h	1~5 h	1~5 h	1~5 h	1~5 h

結晶構造解析から得られた結果を元に半価幅 (FWHM)、結晶子径、配向強度比を求めて各供試材の評価を行った。なお本研究では、結晶構造解析から得られた結果では{220}面と{311}面の回折強度が低く正確な半価幅を求めることができなかつたため、半価幅と結晶子径の評価は{111}面と{200}面のみとした。配向強度比の評価は銀の代表的な回折強度である{111}面、{200}面、{220}面、{311}面とした。図 3.2.2 に示すように半価幅は回折強度の半分の点を通る直線の長さで定義され⁽⁶⁾、半価幅の減少は結晶子径の増加を表す。結晶子径は Scherrer の式により決定する⁽⁶⁾。Scherrer は、結晶に不完全性が無く回折線の拡がり結晶の大きさのみによると仮定し、また、その大きさが均一であることを前提として以下の実験式を導いた。

$$D_{hkl} = K \times \lambda / \beta \cos\theta$$

D_{hkl} : 結晶子径 (hkl に垂直な方向の結晶子径)

λ : 測定 X 線波長 (\AA)

β : 結晶子径による回折線の広がり (ラジアン単位)

θ : 回折線のブラッグ角

K : Scherrer 定数

Scherrer 定数は、結晶子径や回折線の広がりをどのように定義するかによって異なる。結晶子の外形が立方体のとき、 β に半価幅を用いれば D_{hkl} の K 値は、 $K = 0.94$ となる⁽⁶⁾。本研究では調査する銀めっきは面心立方構造であり、結晶子の外形が立方体なので、 $K = 0.94$ とした。また、 D_{hkl} 値を求めるため λ 値は 1.54056\AA 、 β 値は結晶構造解析結果から得られた半価幅の値、 θ 値は結晶構造解析結果から得られた回折線のブラッグ角をそれぞれ使用した。

配向強度比は次式により求めた。

$$X_n = (I_n / I_{0n}) / \Sigma(I_n / I_{0n})$$

n : 1 ~ 4

I_1 : {111}面の測定回折強度

I_2 : {200}面の測定回折強度

I_3 : {220}面の測定回折強度

I_4 : {311}面の測定回折強度

$I_{01} = 100$: JCPDS カードの{111}面の回折強度

$I_{02} = 40$: JCPDS カードの{200}面の回折強度

$I_{03} = 25$: JCPDS カードの{220}面の回折強度

$I_{04} = 26$: JCPDS カードの{311}面の回折強度

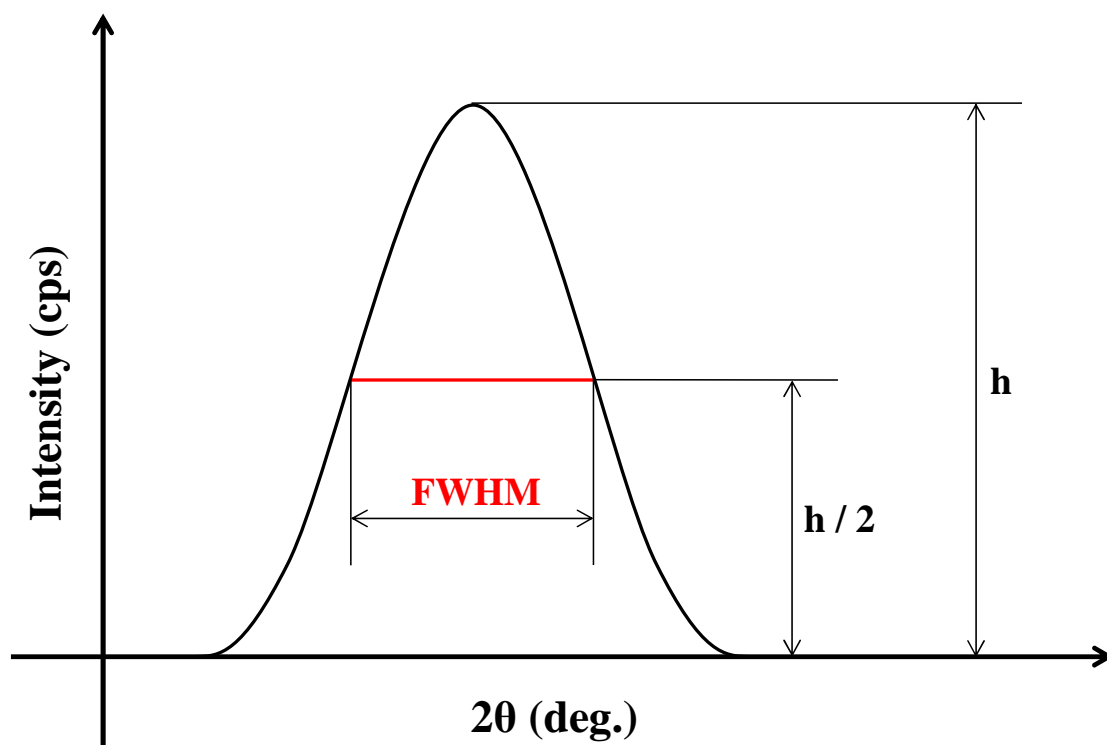


図 3.2.2 FWHM(半価幅)に関する模式図

3.2.2.2. EBSD によるめっき後再結晶挙動の観察

各供試材に対し室温下で一定時間放置しながら、FE-SEM と EBSD 装置を用いて逆極点図(Inverse Pole Figure: IPF)方位マップを描き、銀めっき膜の経時変化に伴う結晶方位変化を調査した。EBSD 法による材料座標系を図 3.2.3 に示す。素地の銅板の圧延方向と RD (Rolling Direction) を一致させ、測定面の法線方向を ND (Normal Direction) に一致させて測定を行った。FE-SEM 装置の関係上供試材の大きさを $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ の大きさに切り取った。尚、測定に用いた供試材の銀めっき膜厚は $5 \mu\text{m}$ である。また比較試料として、被めっき材に用いた純銅板についても、同様に IPF 方位マップを測定した。

{200}優先配向銀めっき膜について、めっき直後から測定開始までの冷凍保存期間を 1 week として供試材の測定を行った。{200}優先配向銀めっき膜の供試材を{200}-1week とした。{111}優先配向銀めっき膜の供試材を{111}とした。解析条件を表 3.2.2 に示す。本研究では、供試材の反応性を考慮し冷凍保存下の供試材をただちに FE-SEM 装置内に設置し観察を行い、測定開始時間を 0 時間とした。0~7 時間後までは 1 時間ごとに測定を行い、それ以降は表 3.2.2 に記した時間間隔で測定を行った。{111}優先配向の供試材および純銅板については、測定する前に表面をイオンミリング装置(IM4000: 日立ハイテクノロジーズ製)にてフラットミリング処理を行った。ミリング処理条件を表 3.2.3 および表 3.2.4 に示す。また、基板である純銅板の結晶配向が銀めっき膜の結晶配向に及ぼす影響の有無を確認するため、めっき後 2 ヶ月間、室温放置した再結晶後の{200}優先配向銀めっき膜試料を表 3.2.5 に示した条件によりイオンミリングで断面加工を行い、表 3.2.2 に示す条件で IPF 方位マップを測定した。

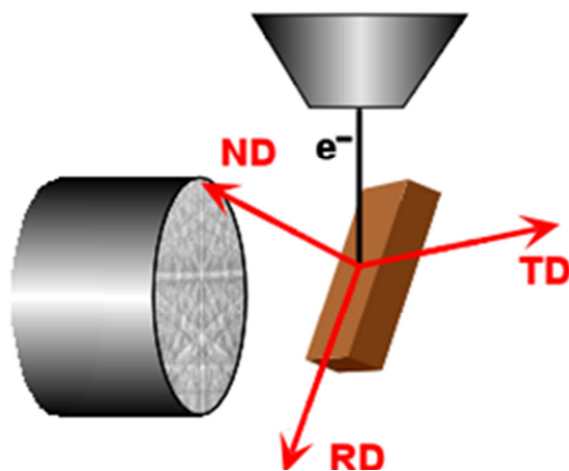


図 3.2.3 EBSD 試料測定座標系

表 3.2.2 各供試材の EBSD 解析条件

Specimen, keeping time, temperature.	Storage time (h)	Measurement range (μm^2)	Step Size (μm)
{111}, 4weeks, R.T.	0, 24, 168	200×400	1.5
{200}, 1week, -20 °C	0~7, 24, 48, 72	200×400	1.5
Cu plate	-	200×400	1.5
{200} Cross Section, 2months, R.T.	-	7.8×14.6	0.07

表 3.2.3 {111}優先配向銀めっき膜イオンミリング条件

Acceleration volt	6.0 kV
Dischatge volt	1.5 kV
Gas flow (Ar)	0.1 cm^3/min
Processing time	7 min

表 3.2.4 純銅板イオンミリング条件

Acceleration volt	6.0 kV
Dischatge volt	1.5 kV
Gas flow (Ar)	0.08 cm^3/min
Processing time	5 min

表 3.2.5 {200}優先配向銀めっき膜断面観察イオンミリング条件

Acceleration volt	6.0 kV
Dischatge volt	1.5 kV
Gas flow (Ar)	0.08 cm^3/min
Processing time	2hours

本研究における結晶配向分布は、指定された試料方向に向いている指定された結晶面の分布状況を示すものとする。指定した方向に指定された面が 10° 以内を向く測定点を抽出し、測定範囲全体のうち何%を占めるかの割合を OIM-Analysis 5 にて算出した。本研究では ND 方向に対し(001), (111), (101)面がどの割合で分布しているかを解析し結晶配向性を評価した。

結晶粒の大きさについては、各結晶粒の面積を円とした場合の直径として定義した。測定範囲内の最大結晶粒直径を算出し結晶粒径の評価を行った。

3.3. 実験結果および考察

3.3.1. 銀めっき膜の再結晶に及ぼす温度の影響

3.2.1. に示す方法により{111}優先配向となる条件で作成した供試材の室温での結晶構造変化を XRD にて調査した。図 3.3.1 と 図 3.3.2 に室温放置開始直後および室温放置 72 時間経過後の XRD 測定結果を示す。測定結果から、{111}優先配向めっき膜は室温放置にて結晶状態の変化がないことがわかる。

同様に{200}優先配向となる条件で作成した供試材の室温での結晶構造変化を XRD にて調査した。図 3.3.3 ~ 図 3.3.7 に、室温放置開始直後、室温放置 3 時間経過後、7 時間経過後、24 時間経過後、72 時間経過後の XRD 測定結果を示す。図に示すように、室温放置開始直後は各回折線のピークは低く、めっき直後は、結晶粒が細かく、結晶性は悪く、配向もランダムな状態であると示唆される。経時により{200}面の回折強度が強くなり、3 時間後には{111}面と{200}面の回折強度が逆転した。再結晶の開始段階であり、再結晶粒の成長が始まる段階と考えられる。以降、時間変化とともに{200}面の回折強度が高くなった。室温放置 24 時間経過後は{200}面の回折強度は極めて高くなった。その後の結晶状態の変化はほぼ認められず、72 時間経過後でも変化がなかった。

次に{200}優先配向となる条件で作成した供試材について、室温よりも高い環境温度下での結晶構造変化を XRD にて調査した。図 3.3.8 ~ 図 3.3.10 に{200}優先配向となる条件で作製した供試材の 40°C での XRD 測定結果を示す。環境温度 40°C では 1 時間後と室温放置よりも早い段階において、{111}面と{200}面の回折強度の逆転が認められる。2 時間経過後には{200}面の回折強度が極めて高くなり、図 3.3.6 に示した室温放置 24 時間経過後と同様な結晶状態を示した。その後は結晶構造の変化はみられなかった。したがって環境温度 40°C では 2 時間で再結晶は完了すると考えられる。環境温度が上がることで、室温よりも短時間で再結晶が完了することがわかった。

同様に、{200}優先配向となる条件で作成した供試材について、環境温度 60°C, 80°C, 100°C における結晶構造変化を調査した。各環境温度では、1 時間後以降は結晶状態の変化がない状態となった。結果の代表例として図 3.3.11 に環境温度 60°C, 1 時間経過後の XRD 測定結果を示す。環境温度 60°C, 80°C, 100°C においては、1 時間以内に再結晶が完了することが示唆される。

以上より、温度付与条件下では、室温下に比較して、めっき後再結晶が速く進行することが示唆される。また、めっき後再結晶後の最終的な結晶状態については、温度付与条件による差はみられなかった。

図 3.3.12 に{111}優先配向となる条件で作製した供試材の、室温での測定結果

から求めた半価幅，結晶子径，配向強度比をそれぞれ示す．図より{111}R. T. では{111}面の半価幅と結晶子径には大きな変化はなかった．また，{200}面の半価幅と結晶子径にはわずかに変動が確認できるが，これは{200}面の回折強度が低く半価幅の測定に誤差が生じたためと考えられる．配向強度比には大きな変化はなかった．以上より，{111}優先配向銀めっき膜ではめっき後再結晶は生じていないと考えられる．

図 3.3.13 に{200}優先配向の条件で作製した供試材の，室温での測定結果から求めた半価幅，結晶子径，配向強度比をそれぞれ示す．図より{200}R. T. では{111}面と{200}面の半価幅は経時に伴い減少し，結晶子径は経時に伴い増加した．このことより再結晶が起こったものと考えられる．配向強度比は経時に伴い{200}面の配向が増加していき，他の結晶面の配向が減少した．特に 3 時間後には，{111}面と{200}面の配向強度比が逆転しており，再結晶が開始したことが明らかになった．

図 3.3.14 および図 3.3.15 に{200}優先配向の条件で作製した供試材の，温度付与条件下での測定結果から求めた半価幅，結晶子径，配向強度比をそれぞれ示す．図 3.3.14 より{200}40°C では 1 時間後から 2 時間後にかけて{111}面の半価幅が減少し結晶子径が増加した．配向強度比は 1 時間後から 2 時間後にかけて{200}面の配向が増加し他の結晶面の配向が減少した．このことから 1 時間以内に{111}面と{200}面の配向強度比が逆転したと考えられる．2 時間後以降は半価幅，結晶子径，配向強度比は変化がない状態となった．これらのことより，再結晶が 1 時間以内に起こったことが明らかになった．また，60°C 以上の温度負荷条件下では，1 時間後以降は，半価幅，結晶子径，配向強度比は変化がない状態となった．代表として，図 3.3.15 に{200}60°C の結果を示す．結果から 60°C 以上の温度付与条件下では，1 時間未満で再結晶が起こったと考えられる．

以上より，温度付与条件下では，めっき後再結晶が速く進行することが明らかとなった．再結晶時の環境温度が高くなることにより，再結晶の前段階で生じる回復段階における点欠陥や転位の移動がしやすくなったためと考えられる．すなわち，めっき成膜時に生じる点欠陥や転位の移動と再配列が速く進行し，めっき後の再結晶が短時間で起こったためと考えられる．

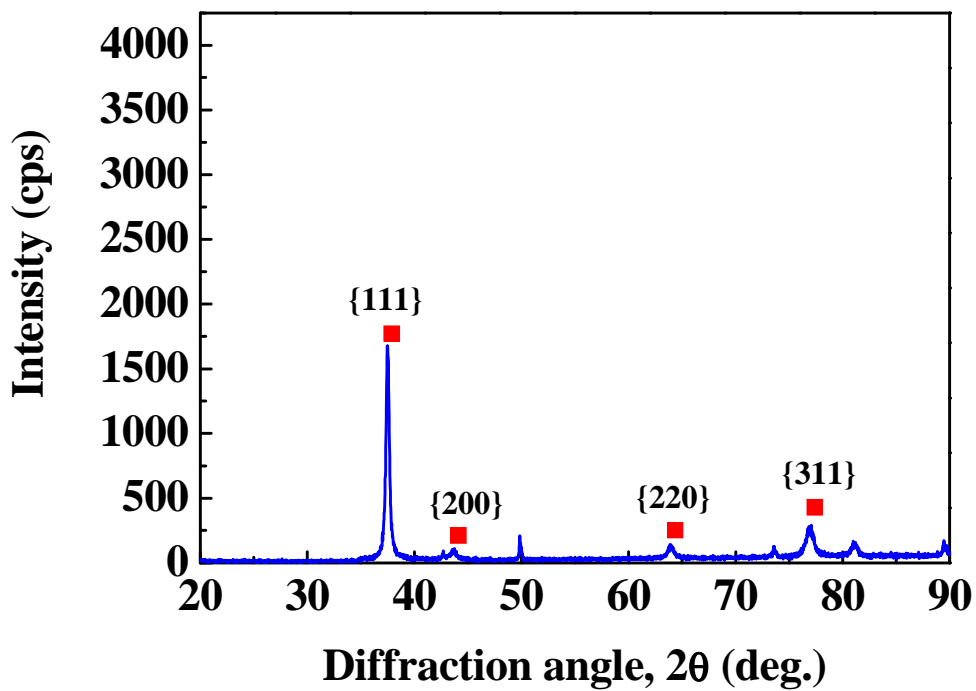


図 3.3.1 XRD 測定結果 ($\{111\}$ R. T. 0 h 後)

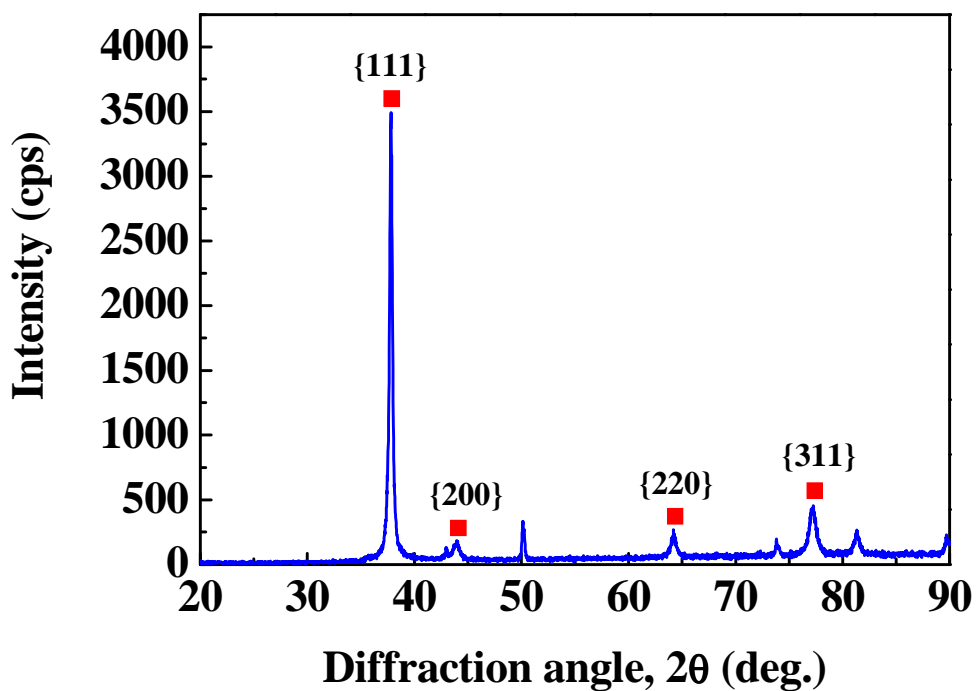


図 3.3.2 XRD 測定結果 ($\{111\}$ R. T. 72 h 後)

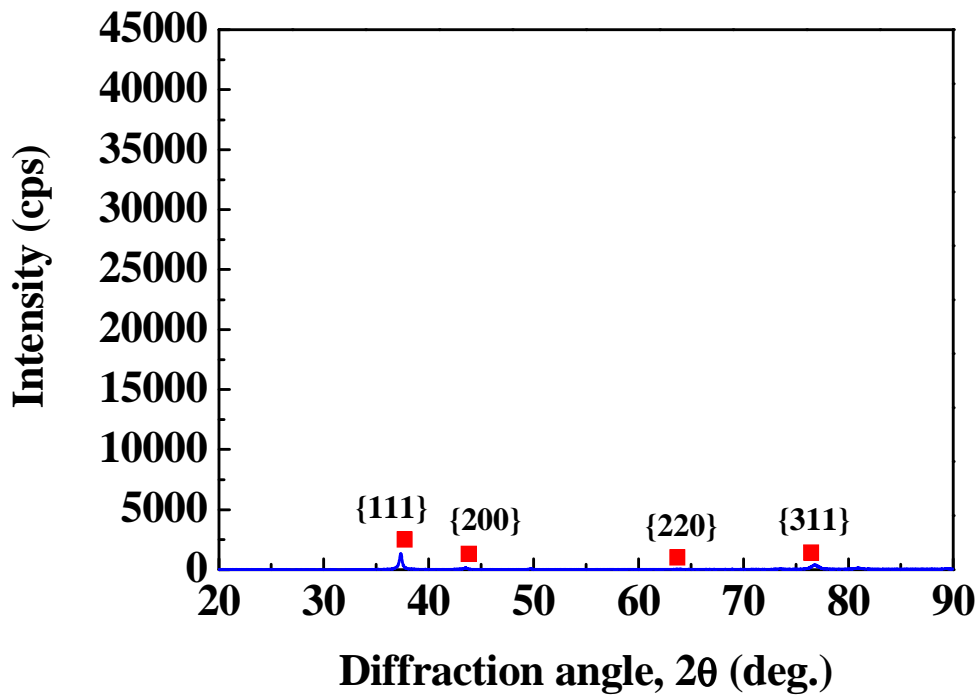


図 3.3.3 XRD 測定結果 ($\{200\}$ R. T. 0 h 後)

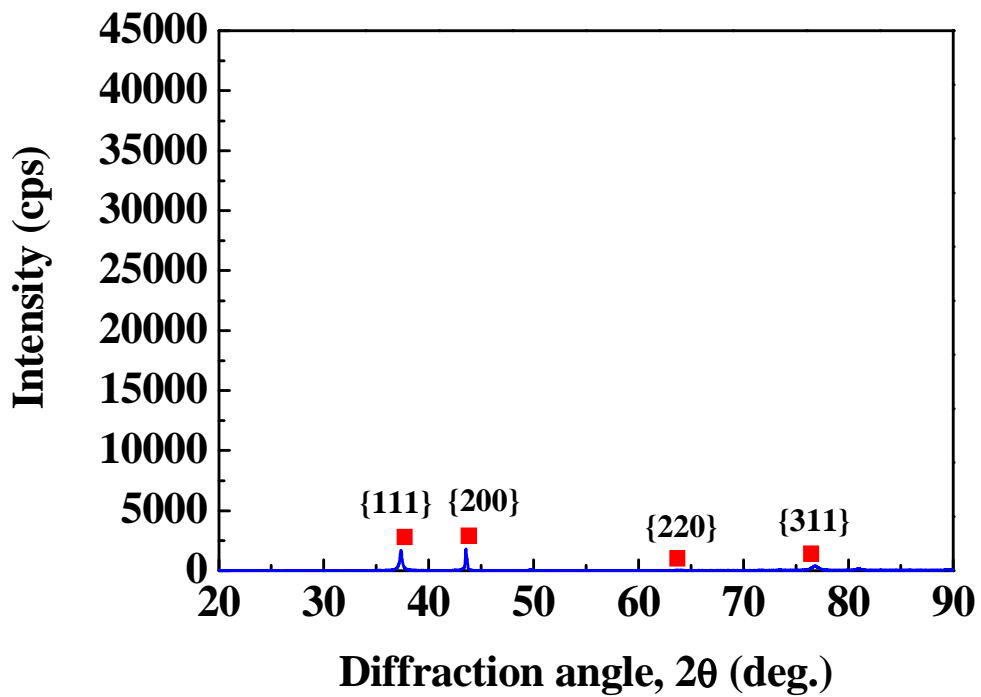


図 3.3.4 XRD 測定結果 ($\{200\}$ R. T. 3 h 後)

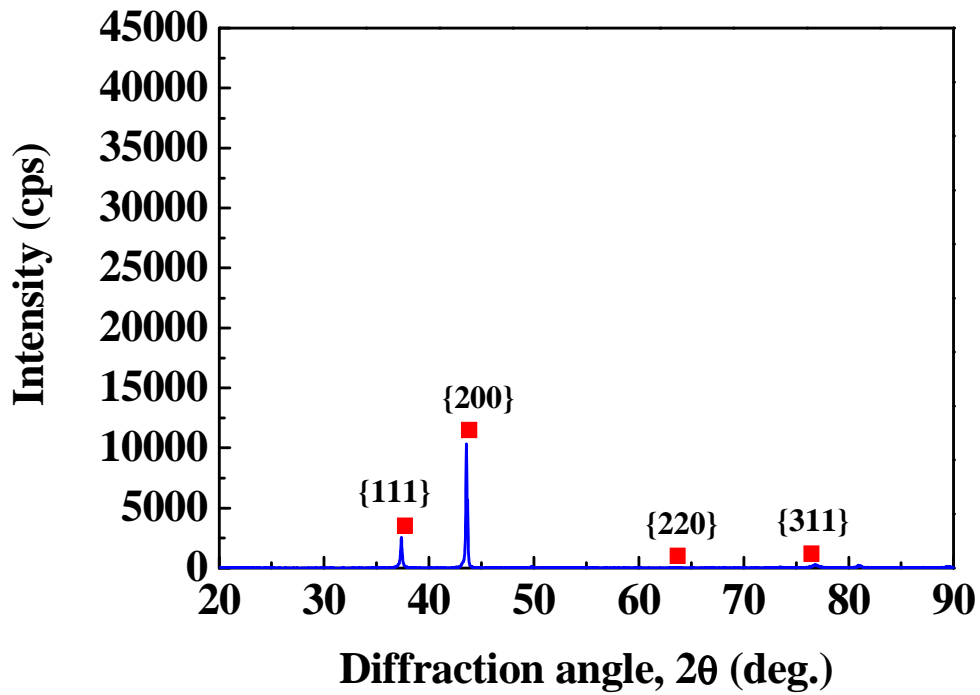


図 3.3.5 XRD 測定結果 ($\{200\}$ R. T. 7 h 後)

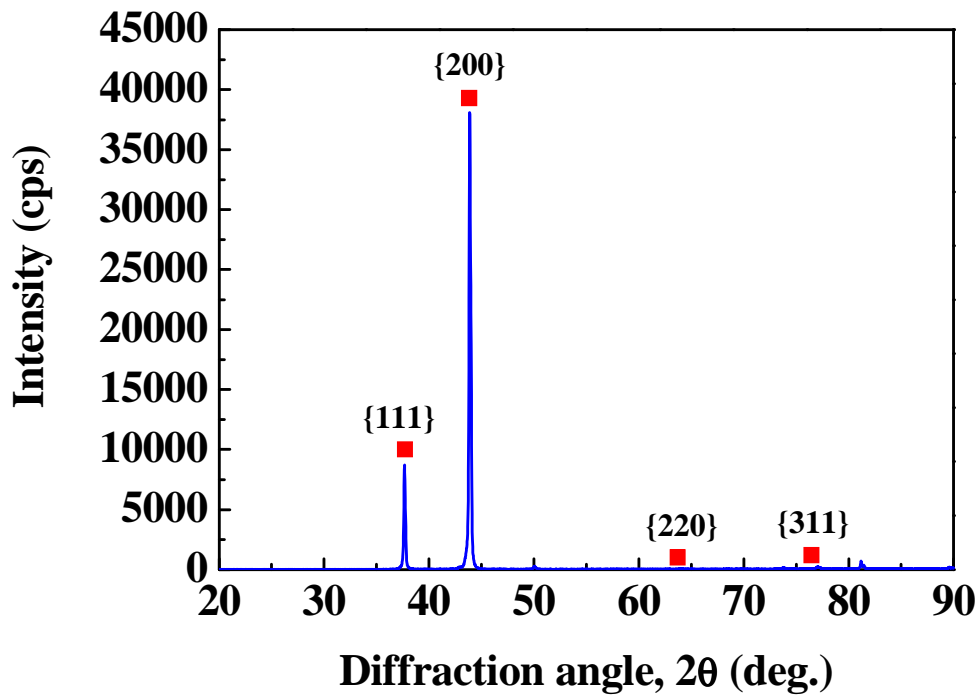


図 3.3.6 XRD 測定結果 ($\{200\}$ R. T. 24 h 後)

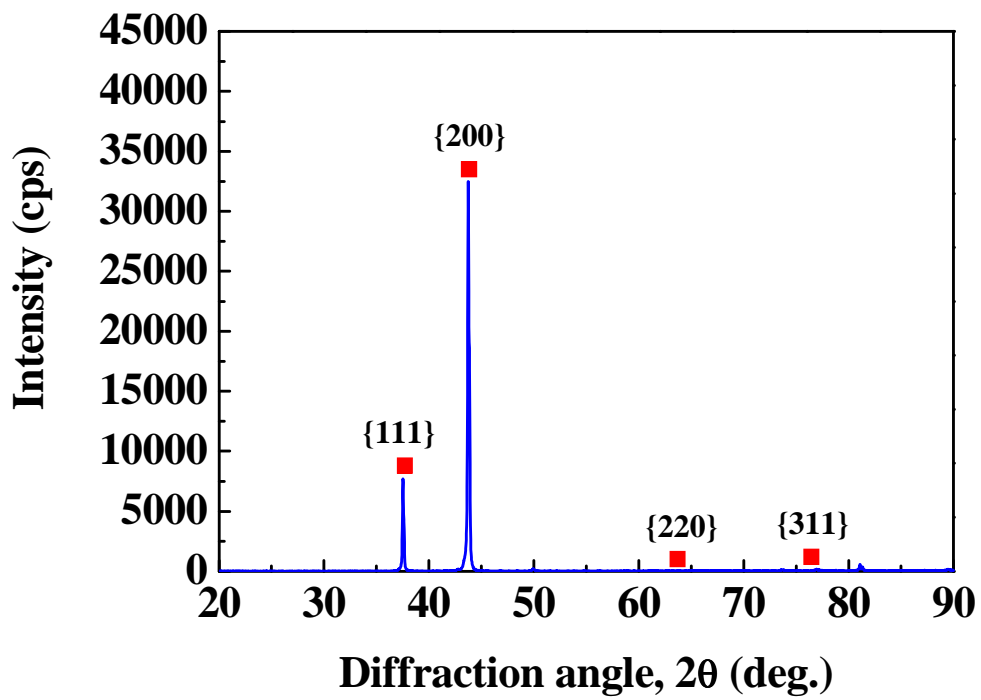


図 3.3.7 XRD 測定結果 ($\{200\}$ R. T. 72 h 後)

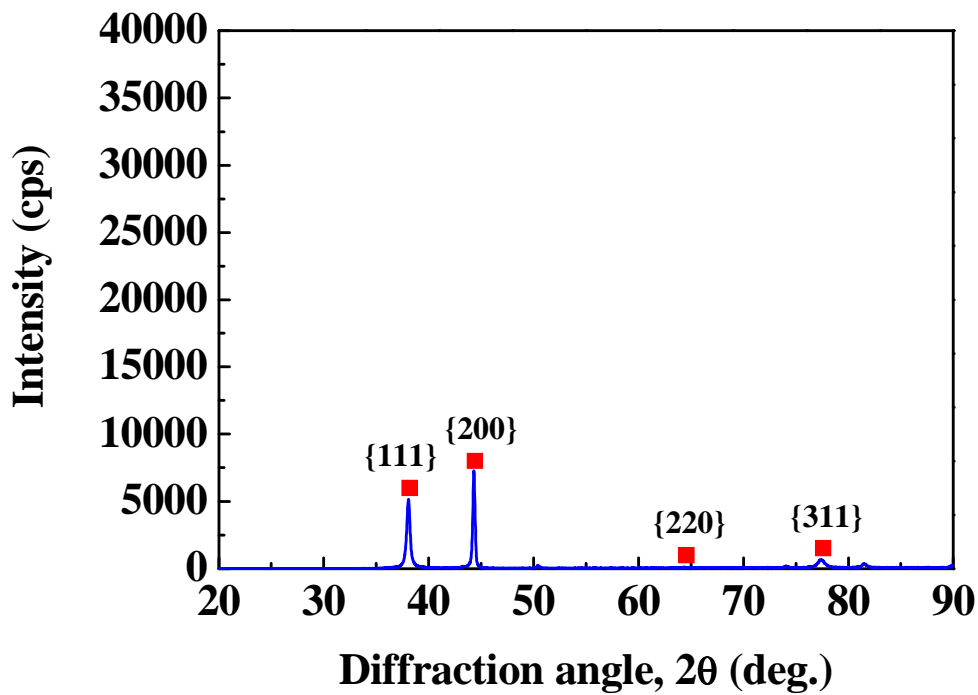


図 3.3.8 XRD 測定結果 ($\{200\}$ 40°C 1 h 後)

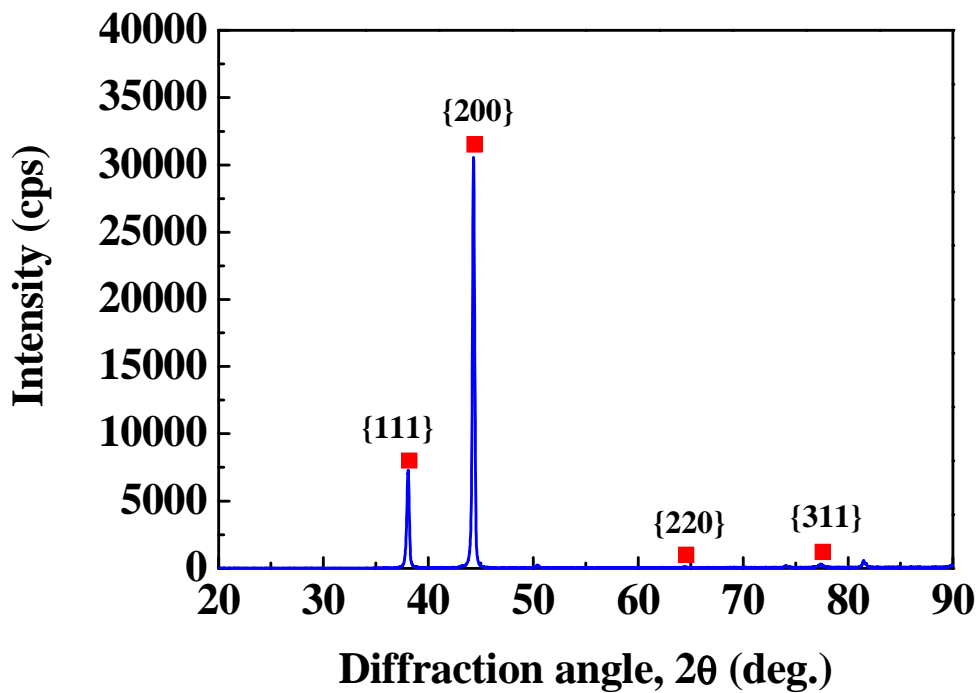


図 3.3.9 XRD 測定結果 ($\{200\}$ 40°C 2 h 後)

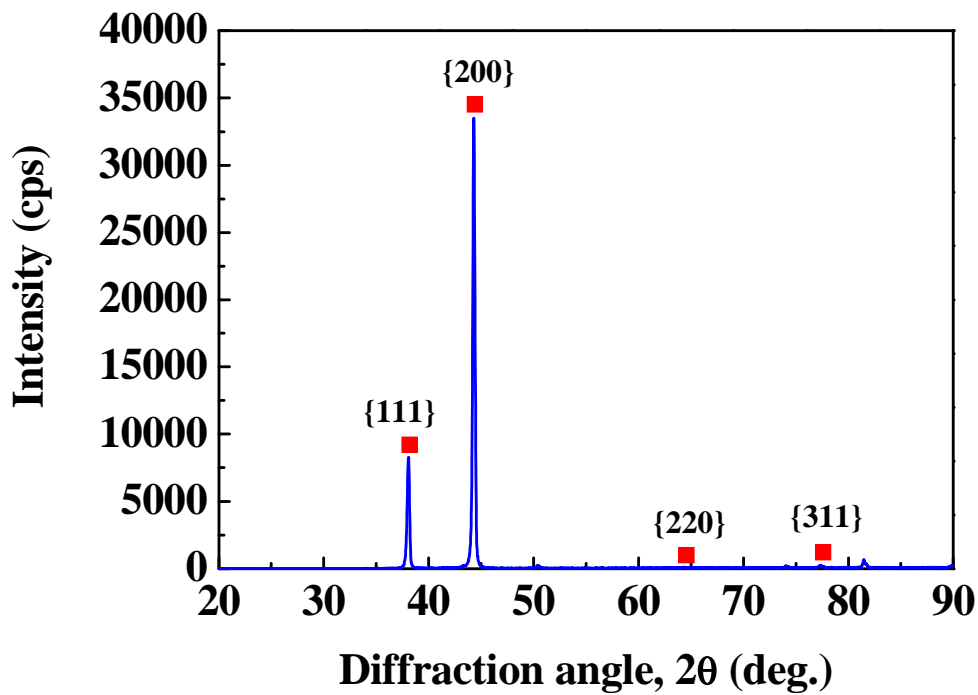


図 3.3.10 XRD 測定結果 ($\{200\}$ 40°C 5 h 後)

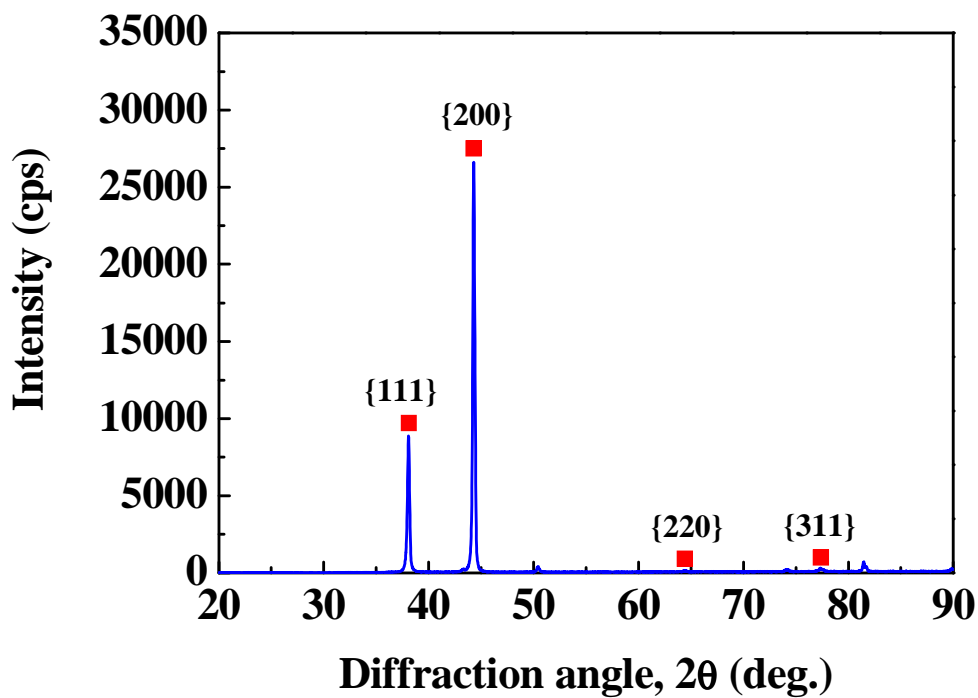
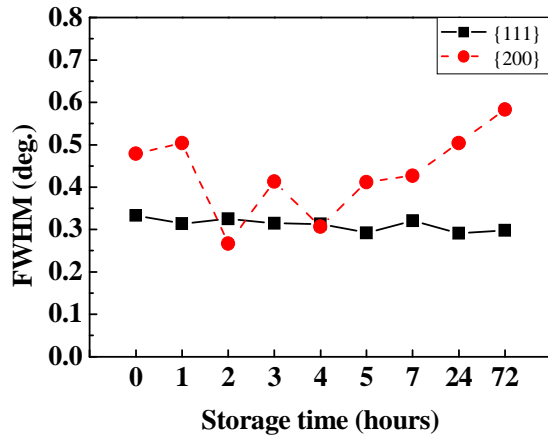
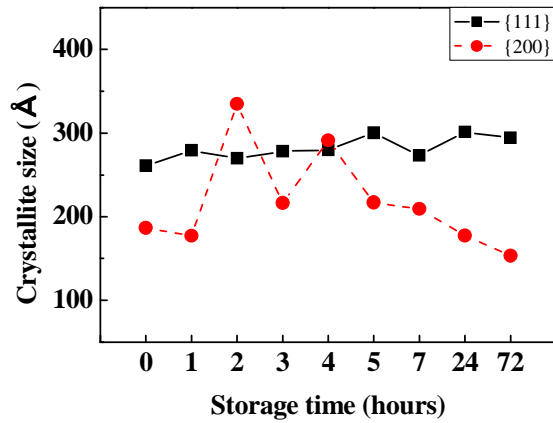


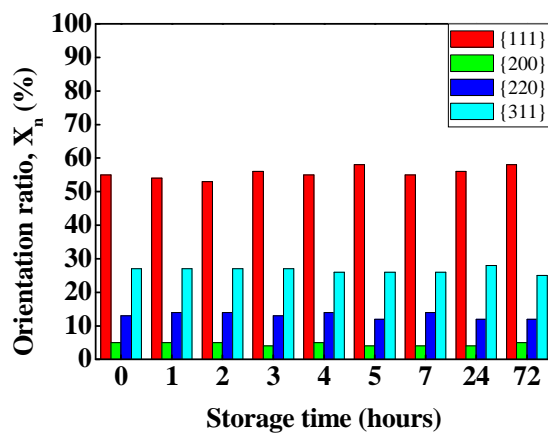
図 3.3.11 XRD 測定結果 ($\{200\}$ 60°C 1 h 後)



(a) FWHM 数值解析結果 ($\{111\}$ R. T.)

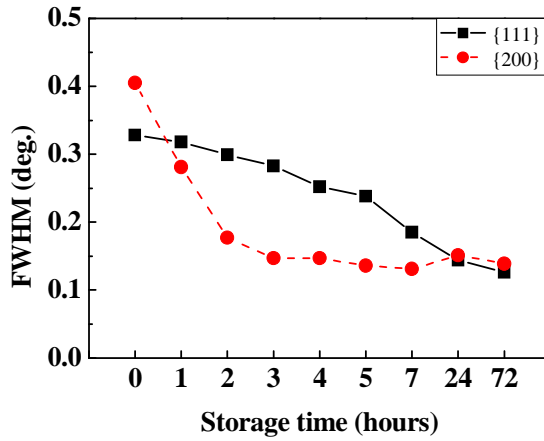


(b) 結晶子径解析結果 ($\{111\}$ R. T.)

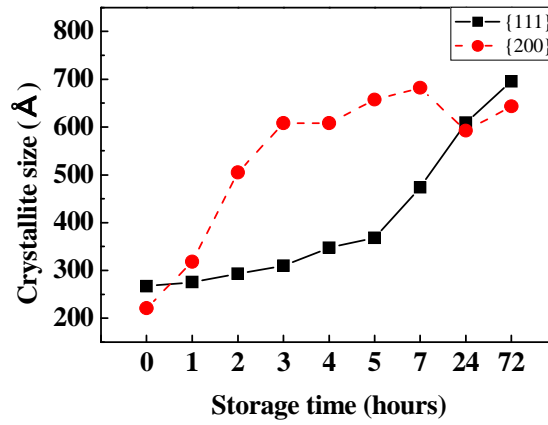


(c) 配向強度比, X_n 解析結果($\{111\}$ R. T.)

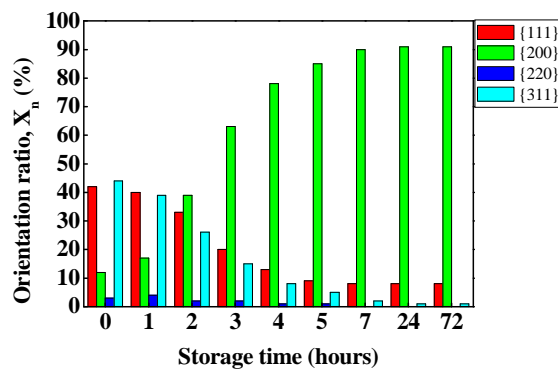
図 3.3.12 XRD 測定による半価幅, 結晶子径, および配向強度比 ($\{111\}$ R.T.)



(a) FWHM 数值解析結果 ($\{200\}$ R. T.)

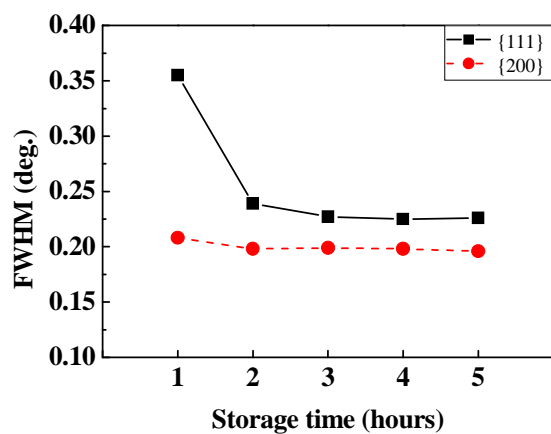


(b) 結晶子径解析結果 ($\{200\}$ R. T.)

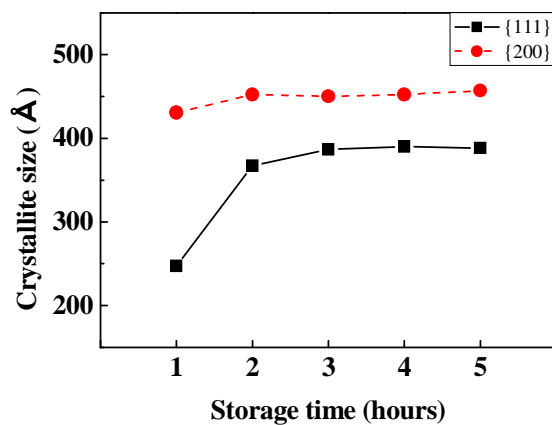


(c) 配向強度比, X_n 解析結果($\{200\}$ R. T.)

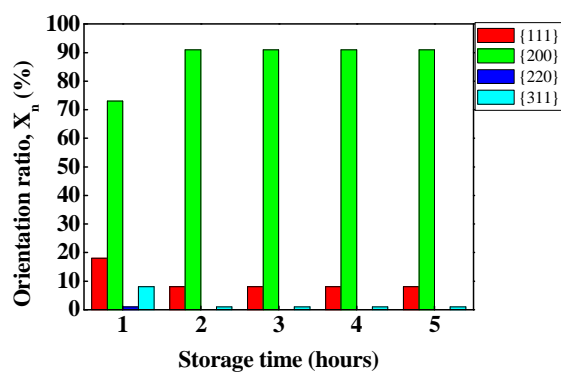
図 3.3.13 XRD 測定による半価幅, 結晶子径および配向強度比 ($\{200\}$ R.T.)



(a) FWHM 数值解析結果 ($\{200\}40^{\circ}\text{C}$)

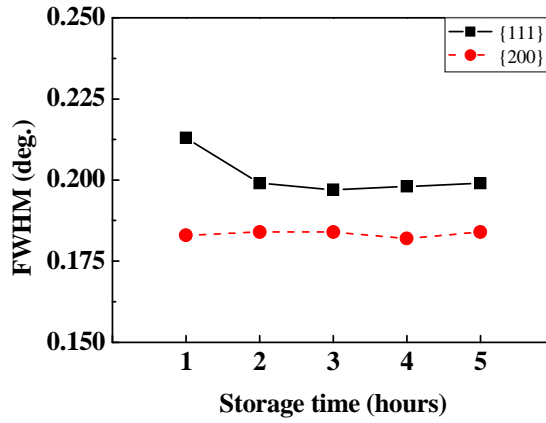


(b) 結晶子径解析結果 ($\{200\}40^{\circ}\text{C}$)

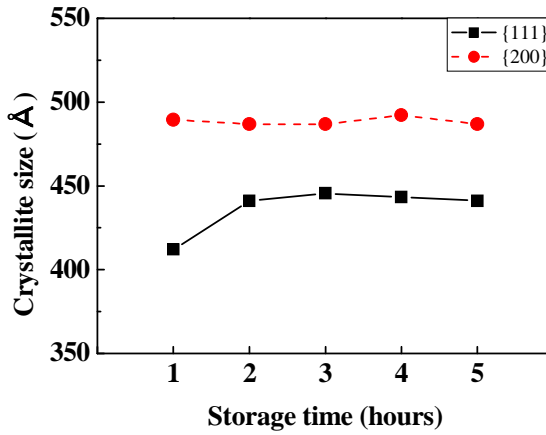


(c) 配向強度比, X_n 解析結果 ($\{200\}40^{\circ}\text{C}$)

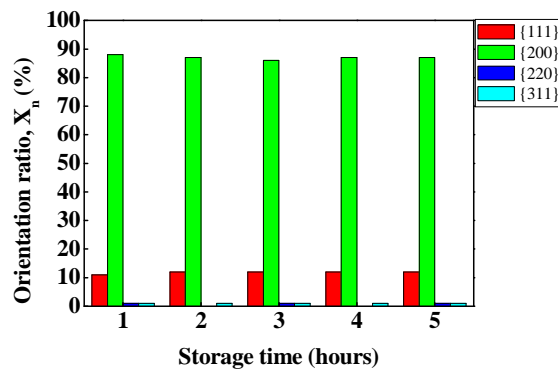
図 3.3.14 XRD 測定による半価幅, 結晶子径および配向強度比 ($\{200\}40^{\circ}\text{C}$)



(a) FWHM 数值解析結果 ($\{200\}60^\circ\text{C}$)



(b) 結晶子径解析結果 ($\{200\}60^\circ\text{C}$)



(c) 配向強度比, X_n 解析結果($\{200\}60^\circ\text{C}$)

図 3.3.15 XRD 測定による半価幅, 結晶子径および配向強度比 ($\{200\}60^\circ\text{C}$)

3.3.2. めっき後再結晶による結晶方位変化

3.3.2.1. 経時変化における結晶粒成長のその場観察

図 3.3.16 に{111}優先配向の条件で作成し、室温で 4 週間保存した供試材の EBSD 測定結果を示す。尚、step size は 1.5 μm にて測定を行った。図より測定開始時から結晶粒を観察することが可能であり、経時変化による IPF の変化は観察されなかった。図 3.3.17 に 168 時間後の ND 方向と RD 方向の IPF プロットを示す。ND 方向は(111)面方位に次いで(001)面方位が多く検出されたが、RD 方向については、ND 方向に比較すると特定の面に配向していないことが確認された。

図 3.3.18 に{111}優先配向の条件で作製した供試材の結晶配向割合の経時変化を示す。図より(001)、(111)、(101)全ての面方位において経時における割合の増減は見られなかった。三方位の中でも最も多い割合を示したのは(111)面方位であり、次に(001)面方位が多く検出された。これより{111}優先配向銀めっきでは{200}優先配向銀めっきにみられためっき後再結晶は生じていないと考えられる。

図 3.3.19 に{111}優先配向となる条件で作製した供試材の結晶粒径の経時変化を示す。図より最大結晶粒の大きさは増加しているものの、その増加分は小さく、結晶粒の大きさの変化の大きな増減は見られなかった。最大結晶粒径は 10 μm 以下であることから、{111}優先配向銀めっき膜は微細な結晶粒の集合体であることが明らかになった。

図 3.3.20 に{200}優先配向の条件で作製し、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 1 週間冷凍保存した供試材の時間経過による EBSD 測定結果を示す。尚、step size は 1.5 μm にて測定を行った。図 3.3.20 より測定開始時では、供試材表面より得られたパターンから指数付することができずにノイズが多く検出される結果となった。これは 3.3.1. に述べためっき直後の XRD の結果から、{200}優先配向銀めっき膜は、めっき直後は結晶粒が微細な状態であるためと考えられる。しかしながら、測定開始から 2 時間後に(001)面方位(赤色)および(111)面方位を持つ結晶粒(青色)の発現が確認され、およそ 6 時間後には測定範囲全域にわたり観測できる程度にまで結晶粒が成長することが確認できた。IPF より、経時変化による方位の変化は見られないことから、優先配向は再結晶核生成時に形成されているものと考えられる。6 時間後以降は結晶粒の大きさの変化や結晶方位の変化は見られるものの、0~6 時間の間に発生した現象と比較すると微々たるものであることから、この現象は 6 時間経過した時点でほぼ終了したと考えられる。これは 2.3.5 で述べた通り、銀めっき膜のめっき後再結晶が 1 時間後から 24 時間後にかけて発生する結果と

一致する。

図 3.3.21 に{200}優先配向の条件で作製した供試材の結晶配向割合を示す。結晶粒の発生に伴い(001)面方位の割合が飛躍的に増加し、(101)面方位の割合が減少することが確認できる。結晶配向割合の変化は室温放置開始後 6 時間でほぼ変化のない状態になっている。最終的に(001)面方位の割合が 60~70%、(111)面方位の割合が 10%ほどになることから、今回の条件下におけるめっき後再結晶による再結晶粒はこの結晶配向の割合になるように結晶が配列するものと考えられる。

図 3.3.22 に{200}優先配向となる条件で作製した供試材の結晶粒径の経時変化を示す。図 3.3.22 より最大結晶粒の結晶粒径が経時に伴い増加したことが確認できた。特に 2~5 時間の間において粒径成長が著しく進行することが確認された。室温放置開始後 6 時間にて結晶配向割合の変化および結晶粒径の変化が緩やかになっていることから、めっき後再結晶に伴う結晶粒の成長は 6 時間で終了すると考えられる。

図 3.3.23 に{200}優先配向銀めっき膜供試材の 72 時間後の ND 方向および RD 方向からの IPF プロットを示す。再結晶にて生成された結晶粒はめっき面垂直方向には(001)に配向した状態であり、素材銅板圧延方向には (110)から(100)にかけての方位を持つ結晶が主であることが明らかとなった。

ここで、Cu, Al, Ni, Ag などの面心立方金属(fcc)多結晶体の集合組織として、{112}<111>(Copper 方位), {123}<412>(S 方位), {110}<112>(Barss 方位), {001}<100>(cube 方位), {113}<211>, {120}<001>の 6 方位成分が良く知られている(ここでは{ND}<RD>と表記した)⁽⁷⁾。銅合金において、圧延により得られる集合組織は{112}<111>(Copper 方位), {123}<412>(S 方位), {110}<112>(Barss 方位)の 3 方位成分である。銅合金における圧延集合組織の生成機構は、圧延中のすべり変形による結晶回転によるものであり比較的明確である。すなわち、合金元素の増加、圧延率の増加によって、Copper 方位→S 方位→Barss 方位に変化する。銅合金において、再結晶により得られる集合組織は、{001}<100>(cube 方位), {113}<211>, {120}<001>の 3 方位成分である。銅合金における再結晶集合組織の生成機構は、純銅の cube 方位と黄銅の{113}<211>でさえ、十分に解明されていない。{120}<001>も、高らの研究により、限定された工程条件で発見されたものである⁽⁸⁾。

図 3.3.20 に示される ND, RD の結晶方位分布および図 3.3.23 に示される IPF プロットから考えると、{200}優先配向銀めっき膜は ND 方向に{001}を向いている結晶が多いことから、代表的な 6 方位成分のうち、{001}<100>(cube 方位)が含まれる。図 3.3.20 に示される結晶方位分布では ND, RD とともに赤色で示される結晶粒子が該当する。その他は、{001}<100>を出発点として ND である{001}を

回転軸にして素材面上で任意の角度をとることができる。つまり RD では、 $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ で示される。色分けでは、赤色→黄色→緑に至るラインである。たとえば、 $\{001\}\langle 100 \rangle$ から ND を回転軸にして 26.7° 回転した $\{001\}\langle 120 \rangle$ が含まれ、結晶方位分布では ND が赤色、RD が黄色で示される。また、 $\{001\}\langle 100 \rangle$ から ND を回転軸に 45° 回転した $\{001\}\langle 110 \rangle$ が含まれると考えられる。結晶方位分布では ND が赤色、RD が緑色で示される。

結晶方位分布結果から、 $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜には、 $\{001\}\langle 100 \rangle$ (cube 方位)を有する結晶粒が多く存在することが確認できた。銅合金においては、cube 方位は修正シュミット因子が大きく、等価に作用するすべり系が多いことから、曲げ加工性に優れる方位であることが知られており、多くの研究がなされている(7),(9),(10),(11)。 $\{200\}$ 優先配向銀めっきも、cube 方位を有する結晶粒子が存在することで、曲げ加工性が向上すると考えられる。 $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜の曲げ加工性については第4章で述べる。

図 3.3.24 に被めっき材である純銅板の EBSD 測定結果を示す。結晶方位分布測定結果および IPF マップから、被めっき材である純銅板の表面結晶は特定の方位を有していないことが明らかである。**図 3.3.25** に再結晶が完了した $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜試料の断面 EBSD 測定結果を示す。結晶方位分布測定結果より、基板である銅板の結晶方位と再結晶後の $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜の結晶方位は一致していない。したがって、銀めっき膜のめっき後再結晶の方位については、被めっき材の表面の結晶影響はないと考えられる。また**図 2.3.9**に示した $\{200\}$ 優先配向銀めっき膜試料のめっき成膜直後の断面結晶状態観察結果から、めっき成膜直後は、微小な結晶からなっていることが明らかである。したがって、めっき時成膜時に基板に対して特定の方位で成長していないことは明らかである。また、めっき後再結晶においても、純銅板基材に対するエピタキシャル成長は生じていないと考えられる。

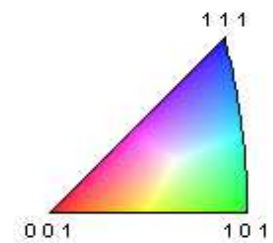
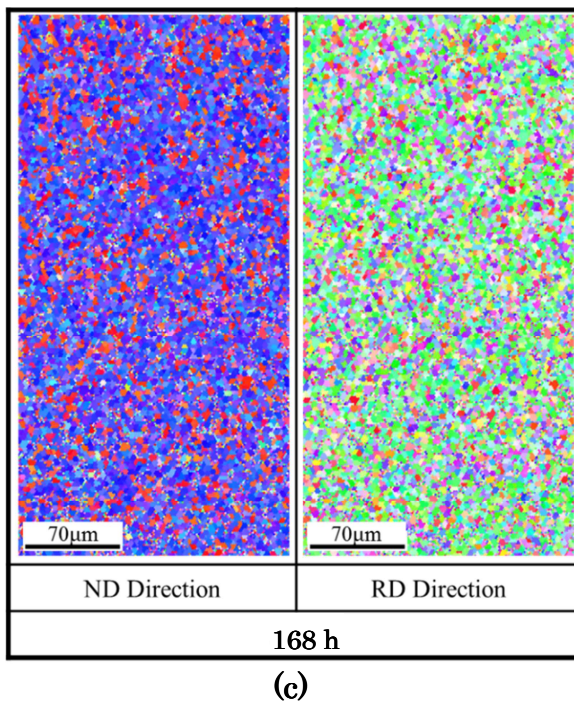
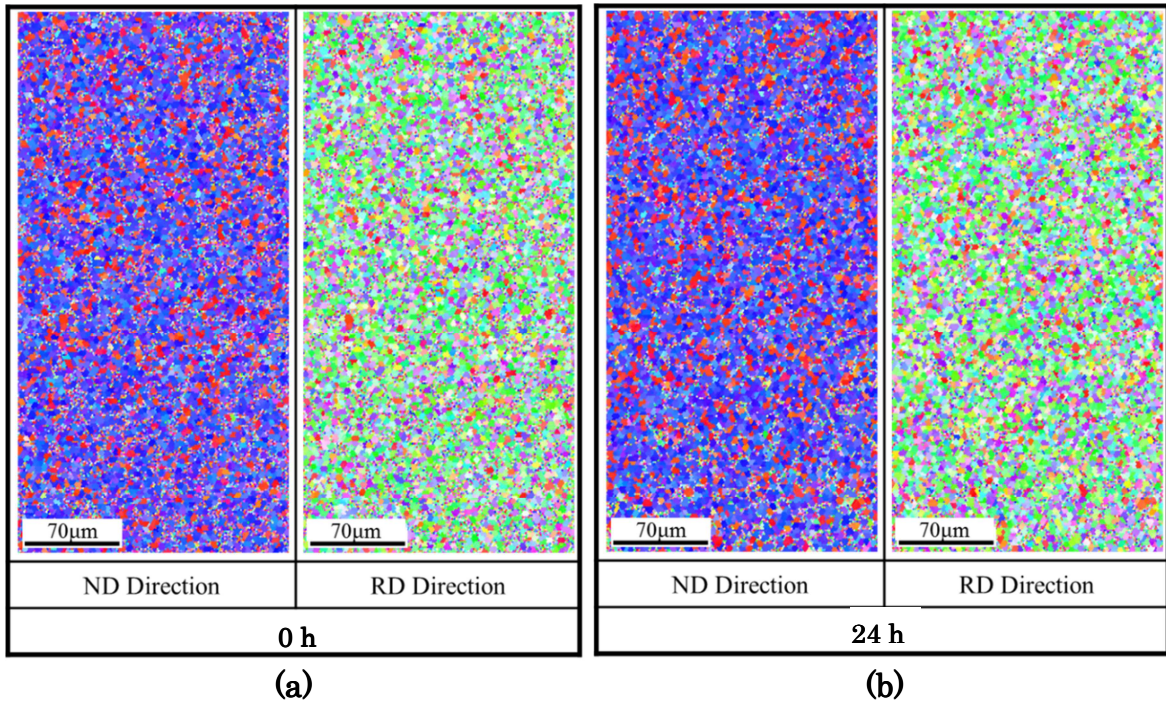


図 3.3.16 $\{111\}$ 優先配向銀めっき膜 IPF 測定結果 (a) 0 h, (b) 24 h, (c) 168 h

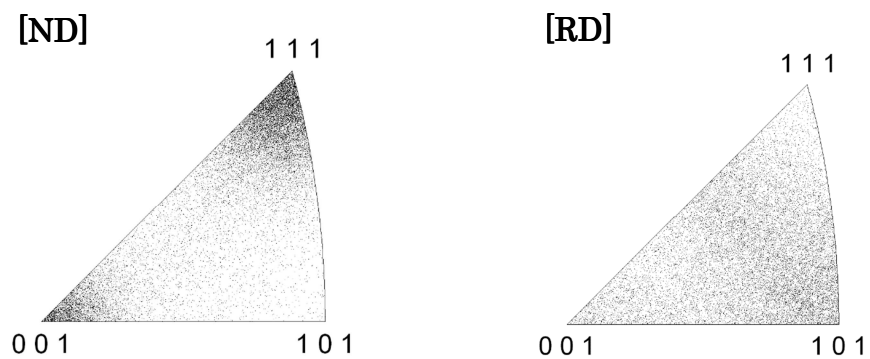


図 3.3.17 {111}優先配向銀めつき膜 IPF プロット (168 h 後)

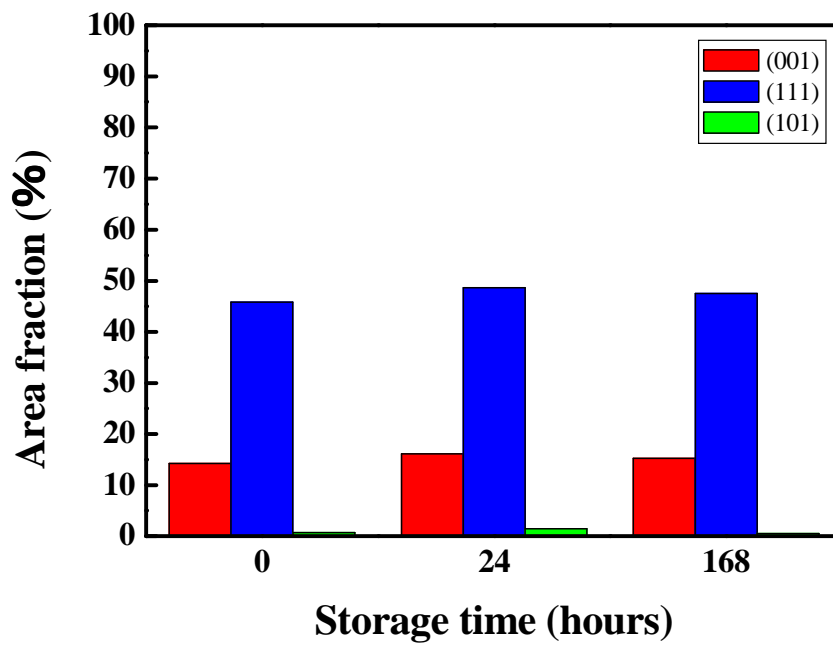


図 3.3.18 結晶配向割合の経時変化 ($\{111\}$)

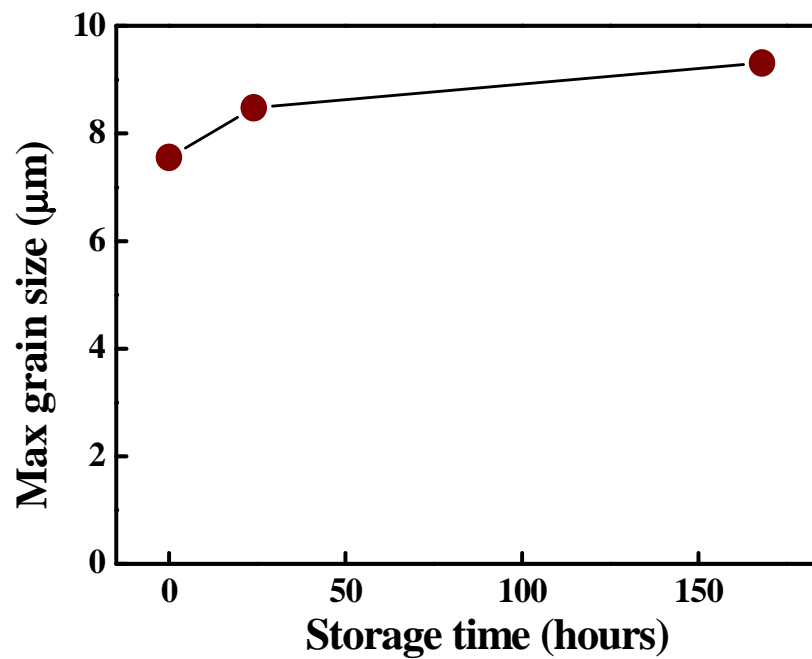


図 3.3.19 結晶最大粒径の経時変化 ($\{111\}$)

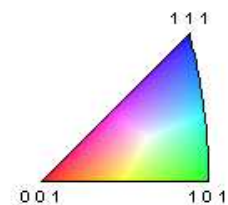
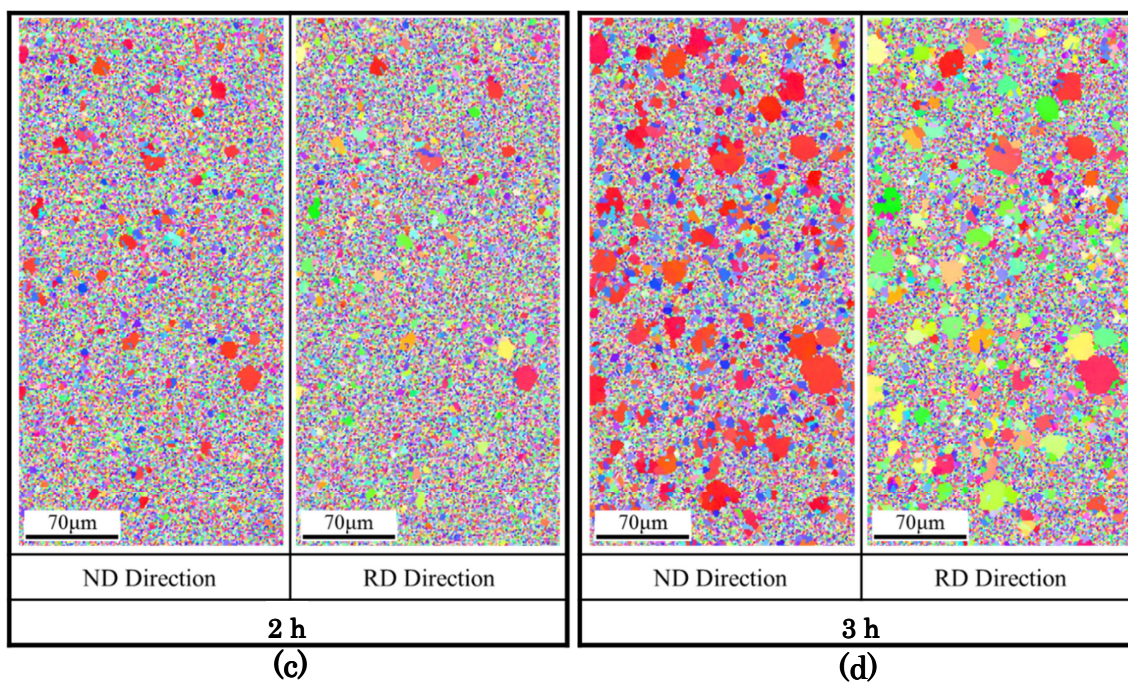
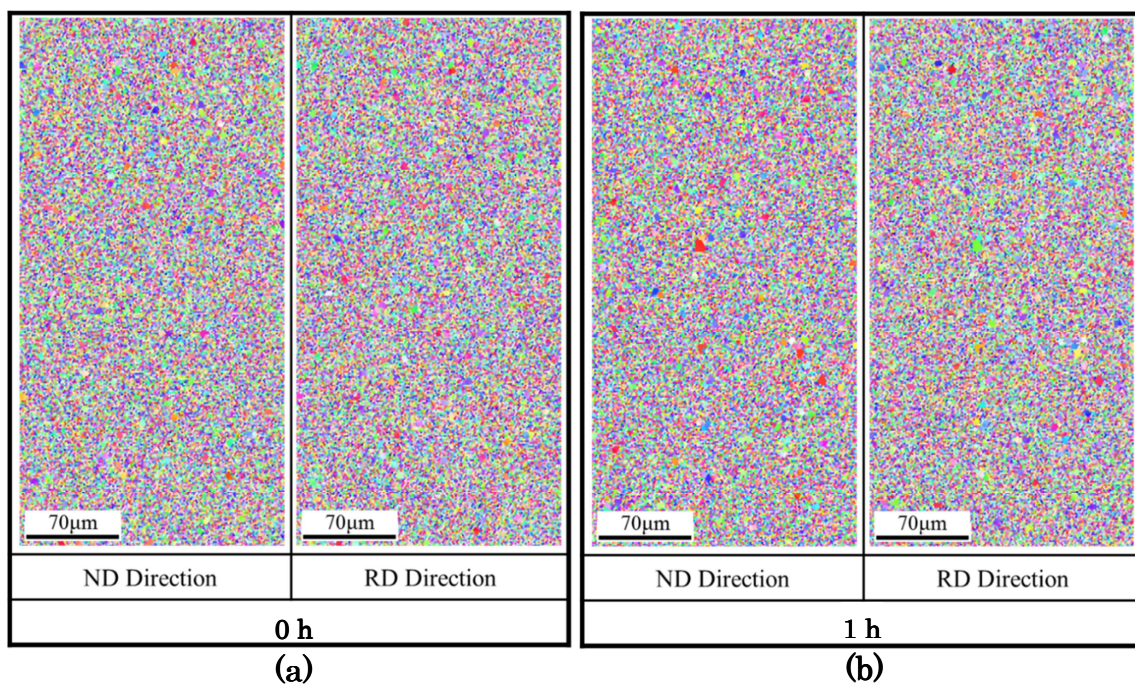


図 3.3.20 {200}優先配向銀めっき膜 IPF 測定結果 (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h

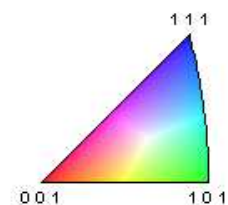
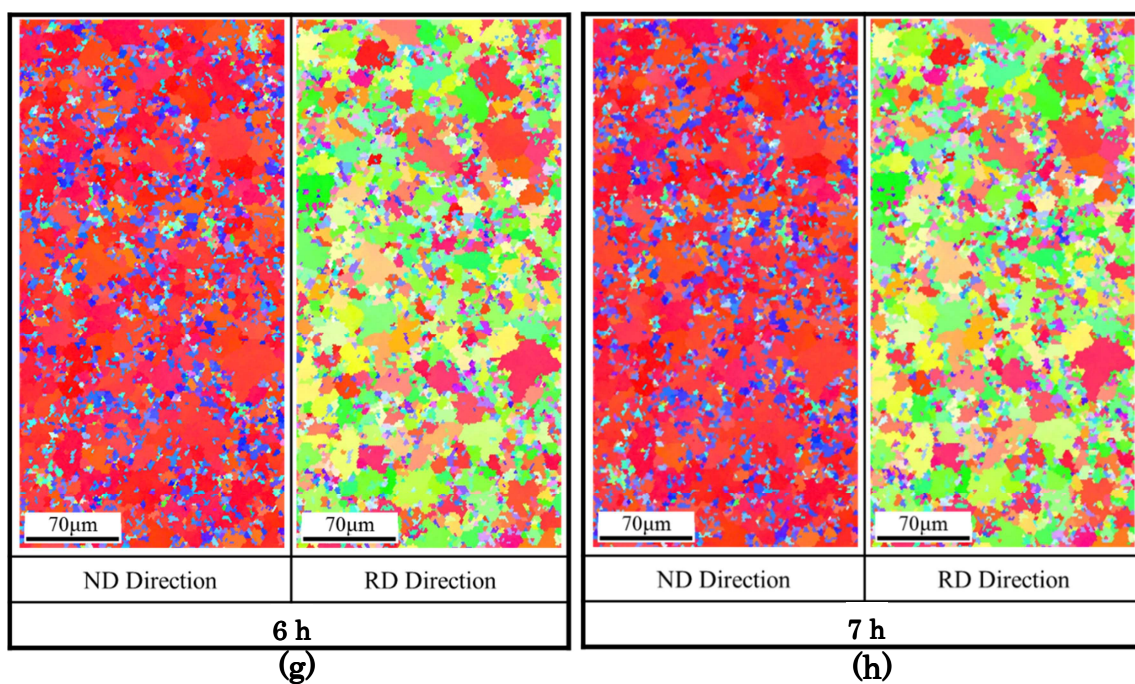
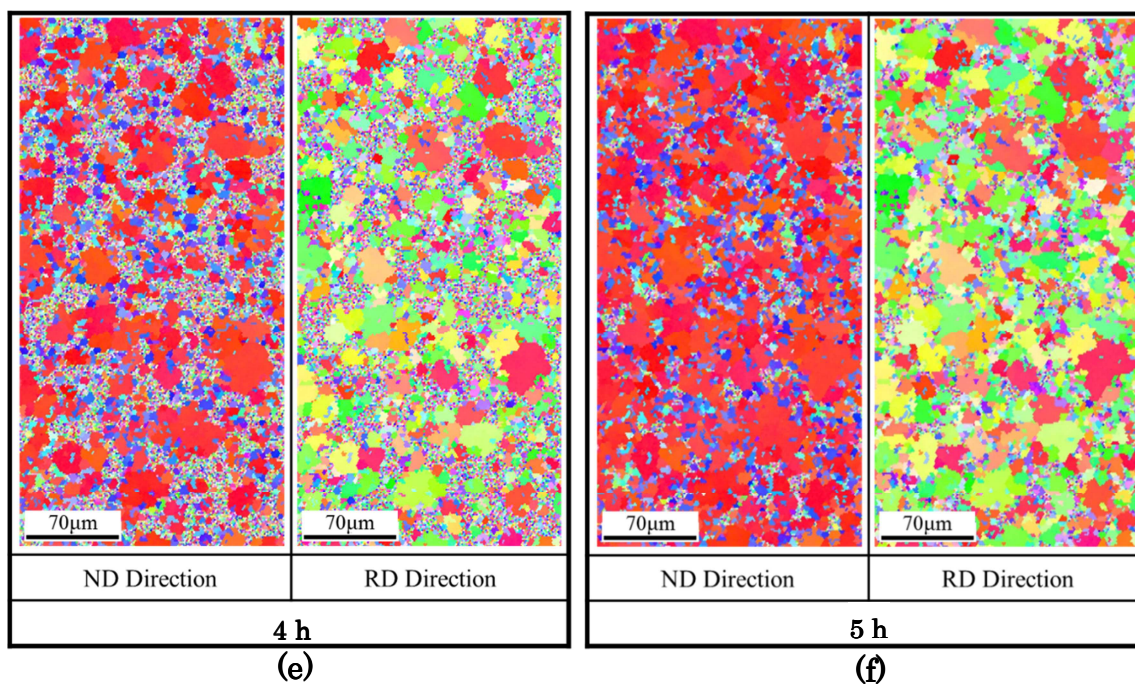


図 3.3.20 {200}優先配向銀めっき膜 IPF 測定結果 (e) 4 h, (f) 5 h, (g) 6 h, (h) 7 h

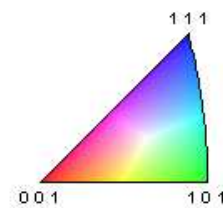
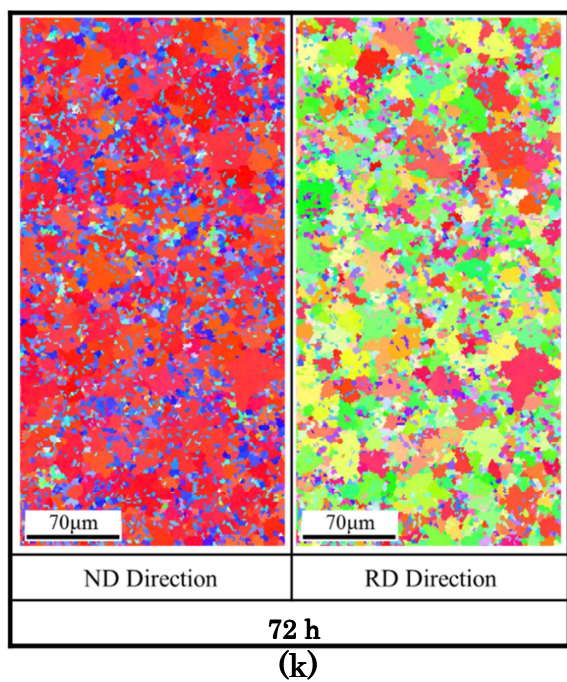
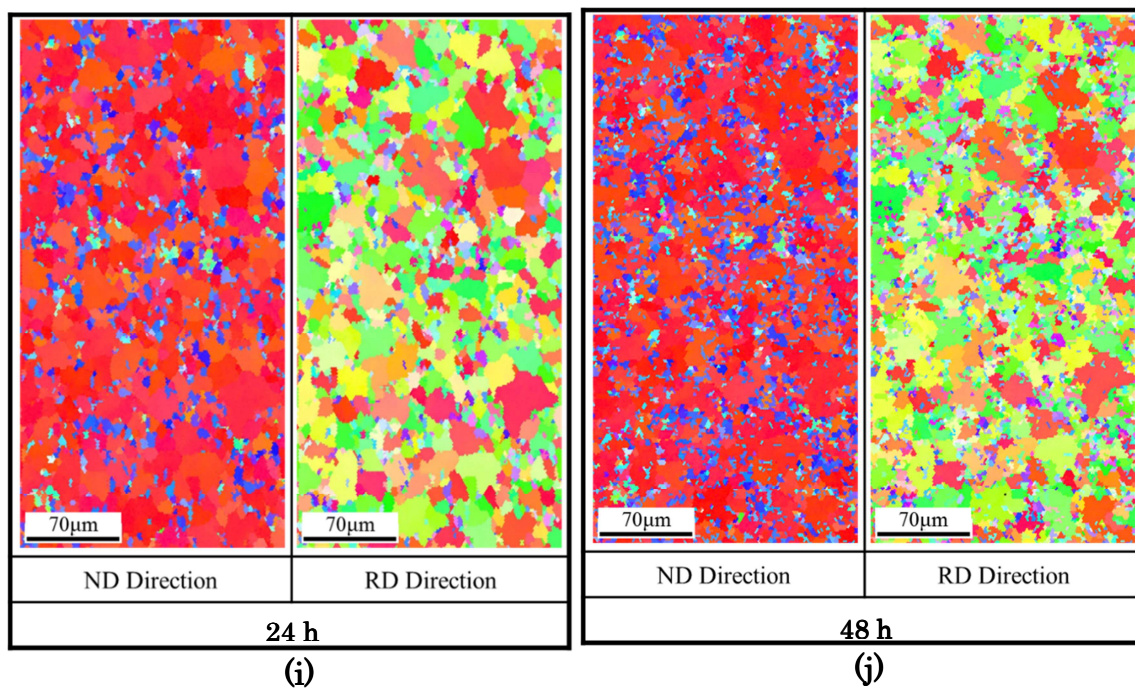


図 3.3.20 {200}優先配向銀めつき膜 IPF 測定結果 (i) 24 h, (j) 48 h, (k) 72 h

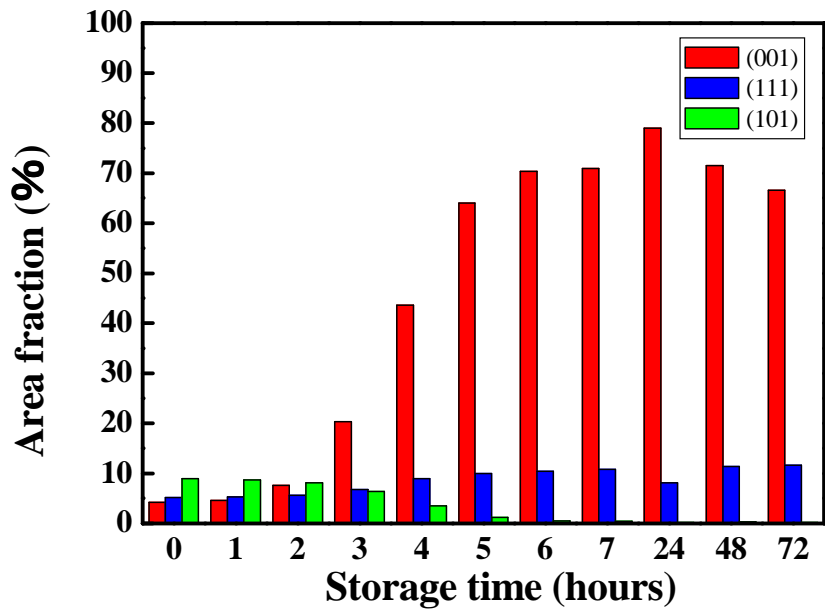


図 3.3.21 結晶配向割合の経時変化 ($\{200\}$)

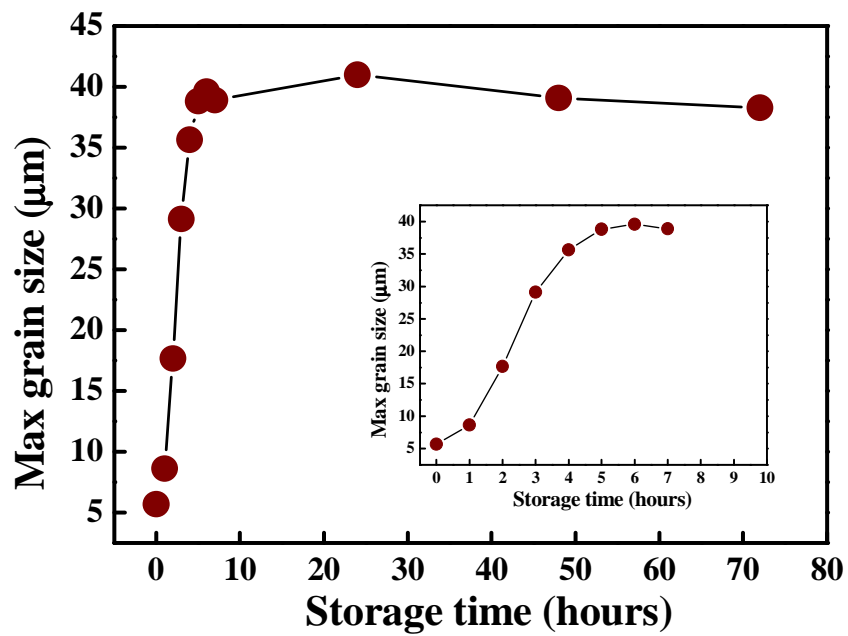


図 3.3.22 結晶最大粒径の経時変化 ($\{200\}$)

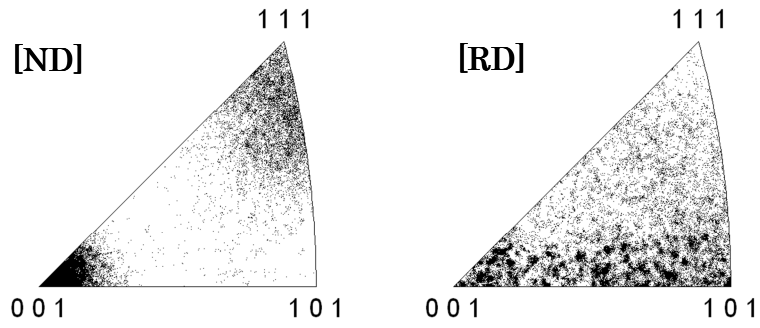
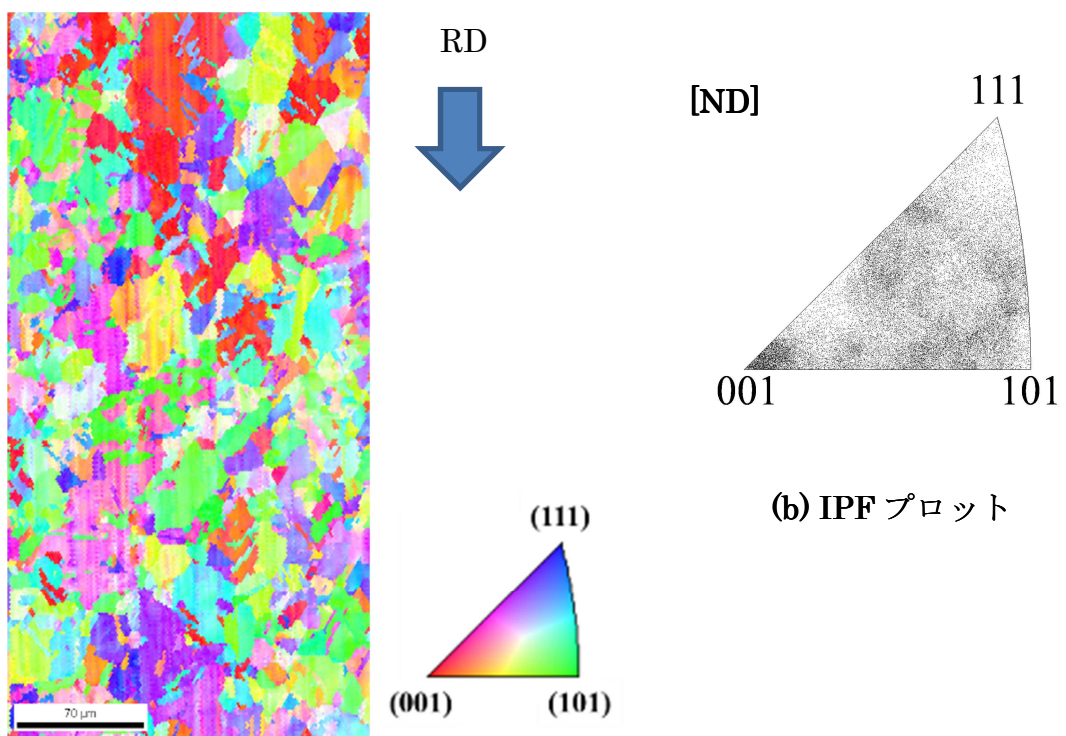


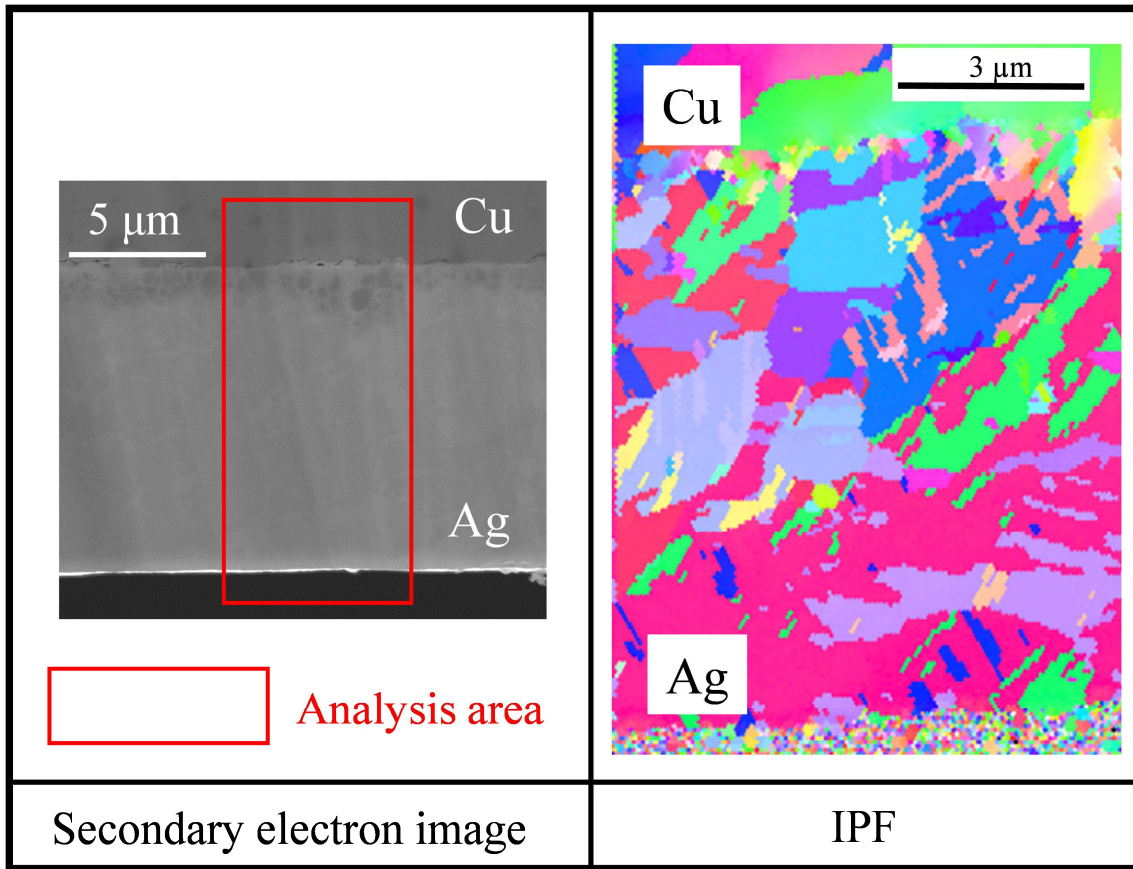
図 3.3.23 {200}優先配向銀めっき膜 IPF プロット (72 h 後)



(a) IPF 測定結果

(b) IPF プロット

図 3.3.24 純銅板の EBSD 測定結果



Analysis area : 7.8 x 14.6 μm

Step size : 0.07 μm

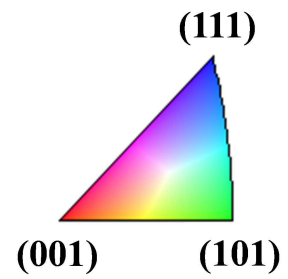


図 3.3.25 {200}優先配向銀めっき膜試料の断面 EBSD 測定結果(再結晶完了後)

3.3.2.2. 再結晶粒発生時におけるその場観察

3.3.2.1.より{200}優先配向の条件で作製した供試材の室温における、めっき後再結晶の結晶粒の成長過程が確認されたが、その測定条件では結晶粒発生の瞬間を見極めることは難しい。そこで供試材に対して表 3.3.1 に示す条件によって測定を行った。測定開始より 0 時間および 1 時間後に測定し、1 ~ 2 時間後までは 15 分ごとに測定を行った。前述の IPF に対応する測定範囲を図 3.3.26 に示す。OIM は結晶性のない物質でも指数付をしようとノイズを拾い正しくない指数付をする特徴がある。そこでノイズを除去するために信頼性指数が 0.05 以下のプロット点を黒く塗り潰す Clean up 処理を施した。

黒色で示されるノイズ領域の状態については、図 2.3.8 で示しためっき直後の XRD 測定結果および図 2.3.9 で示した断面結晶観察結果、さらに図 3.3.3 で示した室温放置開始直後の XRD 測定結果から、結晶粒が微細で結晶性が悪い状態であると考えられる。また、めっき膜は成膜時に内部応力が発生することが知られている⁽¹²⁾。めっき膜の残留応力は素地金属とめっき膜間での結晶の整合性、およびめっき成膜時の結晶成長における原子の組み込みに由来するものに分類できる⁽¹³⁾。後者についての報告の一つに、多くの欠陥、転位および空孔がめっき膜結晶内に生じ残留応力の原因になるとする格子欠陥説が唱えられている⁽¹³⁾。銀めっき液中のセレンは、めっき成膜時に生じる原子空孔などの点欠陥や転位の生成に影響を及ぼし、再結晶の駆動力となる銀めっき膜の残留応力を増加させると考えられる⁽¹⁴⁾。この残留応力の影響から結晶が圧縮ないし引張応力を受けることにより、歪みが生じ EBSD によるパターン検出が困難である可能性も示唆される。

表 3.3.1 の条件にて実施した EBSD 測定結果を図 3.3.27 に示す。室温放置経過 1 時間 30 分後の図中点線で囲まれた結晶粒が微細な部分から、室温経過 1 時間 45 分後にサブミクロンオーダーの結晶粒が発生していることがわかる。結晶核として発生する結晶粒は(001)方位および(212)方位を有していることが示唆される。詳細な解析のため、室温放置経過 1 時間 45 分後について、Clean up 処理を施した結果を図 3.3.28 に示す。図中の点線部には、黒色で示される結晶粒が微細な領域から、ナノメートルオーダーの(001)方位結晶および(212)方位結晶が発生している様子が観察された。fcc 金属においては、(111)方位が最密充填面であり、もっとも低い表面エネルギーを有している。しかしながら、ランダム配向状態の微細な結晶から最密充填である(111)方位が形成されるためには、空孔や転位の形成が必要となるため、(111)方位の形成と成長は発生しにくいと考えられる。そのため、(001)方位および(212)方位の結晶粒が生成しやすくなっていると考えられる。

以上より、{200}優先配向銀めっき膜のめっき後再結晶において、めっき直後は結晶粒が微細な状態であり、特定の方位への結晶配向は認められないことが確認され、めっき後再結晶の初期段階で発生する結晶粒は(001)および(212)方位を有しており、(001)方位結晶が一旦発生すると、その結晶粒が核となり、周辺の結晶粒が微細な領域を急速に蚕食するように成長することで、(001)方位の優先的な成長が発生し、その後(001)方位結晶粒が全域に広がっていくことが明らかになった。

表 3.3.1 各供試材の EBSD 測定条件 (small range)

Specimen, keeping time at -20 °C	Storage time (h)	Measurement range (μm^2)	Step Size (μm)
{200}1week	0, 1, 1~2	5×5	0.025

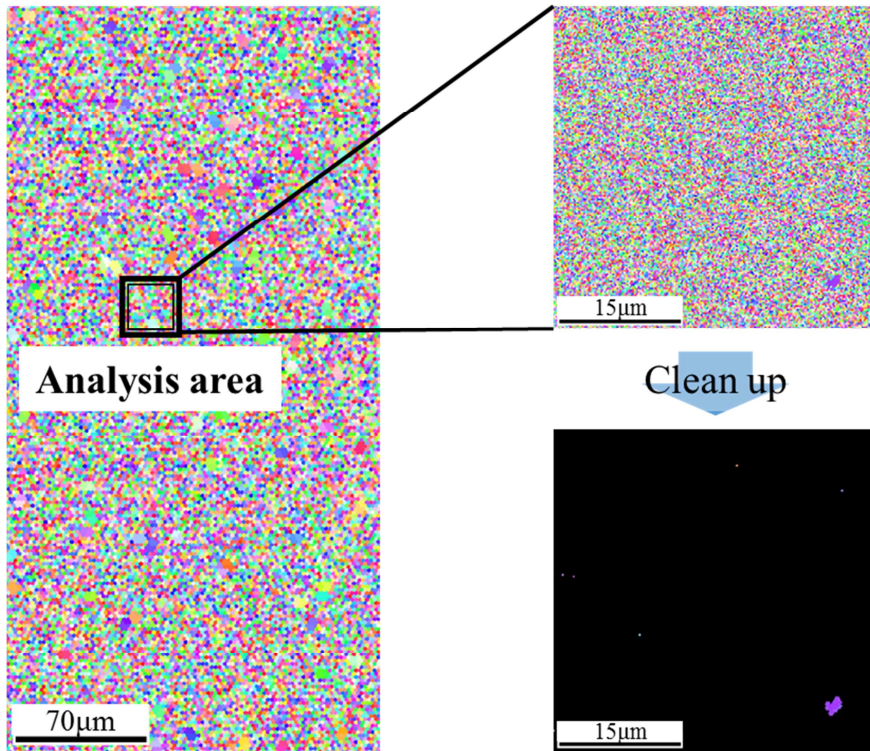


図 3.3.26 IPF 測定範囲の関係とノイズ処理

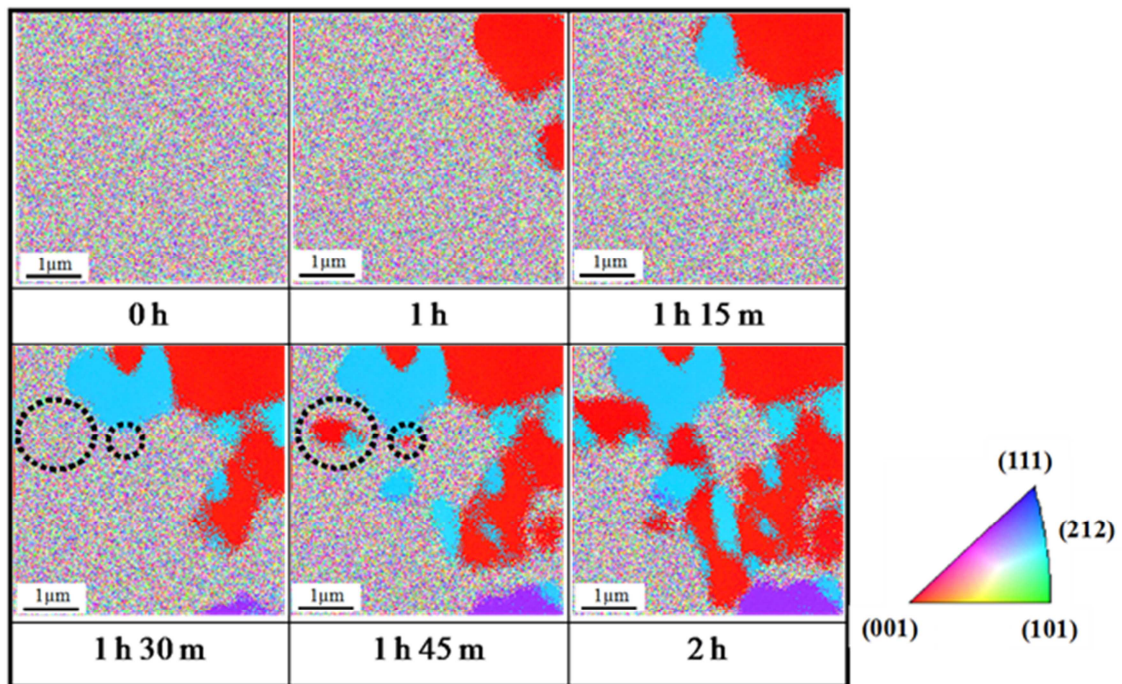


図 3.3.27 {200}優先配向銀めっき膜の再結晶粒生成時の IPF 測定結果

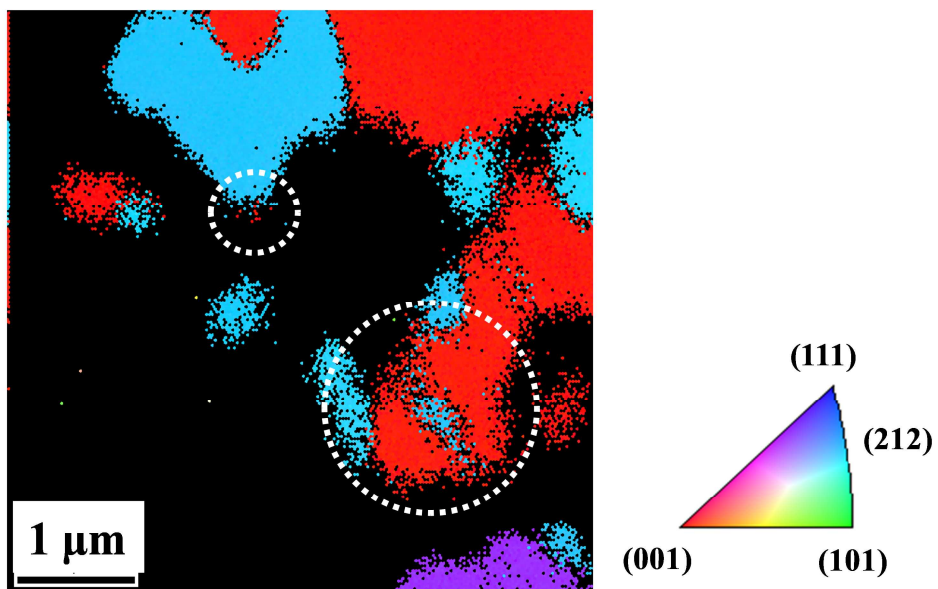


図 3.3.28 {200}優先配向銀めっき膜の再結晶粒生成時の IPF 測定結果 (1h45m, ノイズ除去後)

3.4. まとめ

第 3 章では、{200}優先配向銀めっき膜のめっき後再結晶による再結晶粒の生成過程について、そのメカニズムを明らかにすることを目的とした。具体的には、まず銀めっき膜のめっき後再結晶に及ぼす環境温度の影響について XRD を用いて調査した。次に、銀めっき膜のめっき後再結晶挙動における結晶配向変化について、EBSD を用い、その場観察を行った。更に、めっき後短時間の結晶粒の核生成を伴う結晶状態の変化について精査した。結果を以下にまとめる。

- (1) 高い環境温度下では、めっき後再結晶が速く進行することが明らかとなった。これは再結晶時の環境温度が高くなることにより、再結晶の前段階で生じる回復段階における点欠陥や転位の移動がしやすくなったためと考えられる。すなわち、めっき成膜時に生じる点欠陥や転位の移動と再配列が速く進行し、めっき後の再結晶が短時間で起こったためと考えられる。また、めっき後再結晶後の最終的な結晶配向状態については、温度付与条件による差はみられなかった。
- (2) めっき直後の{200}優先配向銀めっき膜は結晶粒が微細で結晶性は悪い状態であることがわかった。めっき後再結晶の初期段階で発生する結晶粒は(001)および(212)方位を有しており、(001)方位結晶が一旦発生すると、その結晶粒が核となり、周辺の結晶粒が微細な領域を急速に蚕食するように成長することで、(001)方位の優先的な成長が発生し、その後(001)方位結晶粒が全域に広がっていくことがわかった。
- (3) めっき後再結晶は 6 時間後でほぼ完了した。評価試料により成長過程には差がみられるが、本研究におけるめっき条件では、最終的には(001)方位が 70% 以上と高い結晶配向を示す状態となることがわかった。再結晶にて生成された結晶粒はめっき面垂直方向には(001)に配向し、素材銅板の圧延方向には(110)から(100)にかけての方位を持つ結晶が主であることが明らかとなった。

参考文献

- (1) 北村 慎吾: 表面技術, 61 No. 2 (2010), 56-58
- (2) 澤田 滋, 清水 佳織, 島田 茂樹, 服部 康弘: SEI テクニカルレビュー, No. 177 (2010), 36-42
- (3) A. J. Schwartz, M. Kumara, B. L. Adams: Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, Kluwer Academic, (2000)
- (4) 正橋 直哉: まてりあ, 38 No. 11 (1999), 871-879
- (5) 鈴木 清一: まてりあ, 40 No. 7 (2001), 612-616
- (6) 理学電気株式会社 分析センター編(東京): X線回折の手引き, (1981), 78-81
- (7) 高 維林, 菅原 章, 木村 崇: まてりあ, 52 No. 1 (2013), 26-28
- (8) 高 維林, 須田 久, 成枝 宏人, 菅原 章: 銅と銅合金, 48 No. 1 (2009), 129-134
- (9) 高 維林, 青山 智胤, 須田 久, 菅原 章, 田中 優樹, 大森 俊洋, 石田 清仁: 銅と銅合金, 50 No. 1 (2011), 215-220
- (10) 菅原 章, 高 維林, 鈴木 基彦, 須田 久, Peter W. Robinson: まてりあ, 51 No. 2 (2012), 73-75
- (11) 木村 崇, 鎌田 俊哉, 高 維林, 佐々木 史明, 菅原 章: 銅と銅合金, 52 No. 1 (2013), 260-264
- (12) 金尾 嘉徳: 表面技術, 43 No. 7 (1992), 667-670
- (13) 津留 豊: 表面技術, 51 No. 4 (2000), 360-364
- (14) 宮澤 寛, 尾形 雅史, 篠原 圭介, 菅原 章: 銅と銅合金, 53 No. 1 (2014), 266-271

第4章 銀めっき膜の結晶配向と各種特性

4.1. 緒言

近年、地球温暖化防止による各国の燃費規制の強化や原油価格の高騰の影響を受けて、ハイブリッド車や電気自動車などの普及が進んでいる。ハイブリッド車や電気自動車には二次電池、インバーター、モーターなどの大電流、高電圧機器が必要であり、それぞれの高電圧機器を接続する大電流、高電圧向けのコネクタが求められている。具体的には電圧が 200V を超え、100A を超える直流電流が接点に流れる。コネクタでの電圧降下を抑制するため、接点表面には高い導電性が求められる。一方で導電性が高く板厚が厚い材料が求められ、発熱に対する耐熱性や振動による耐摩耗性が求められる^{(1)~(5)}。また、板厚が厚い材料をプレス加工し、端子を成形するため、めっき膜の加工性が重要である。このような高電圧コネクタの接点表面処理の候補として、従来の錫めっき膜⁽⁶⁾⁽⁷⁾に代わって、銀めっき膜が注目されている。しかしながら、従来の銀めっき膜では要求される特性を満たすことはできない。また銀は貴金属であり、低コスト化および省資源化の観点から、銀めっき膜の耐熱性や加工性のさらなる改善が求められている。

これまでの銀めっきの研究については、銀めっき浴組成およびめっき速度や温度などのめっき成膜に関する諸条件と得られるめっき膜構造との関係についての検討が行われてきている^{(8)~(16)}。しかしながら、従来の研究では、銀めっき液の種類およびめっき成膜範囲が狭い範囲に限定されていること、銀めっき膜厚が一般的に実用されている範囲よりも厚い(10 μm 以上)範囲で検討されていることなどがあり、従来の検討結果をそのまま実用では利用できない。また、銀めっき膜の結晶配向状態と近年になって新たに求められている製品用途特性である耐熱性や加工性、耐摩耗性などの関係については、十分な検討が行われていない。

第4章では、銀めっき膜の主要な結晶配向状態である{200}優先配向、{111}優先配向、{220}優先配向、それぞれを有する銀めっき膜について、耐熱性、加工性、耐摩耗性を評価した。さらに{200}優先配向銀めっき膜について、{200}配向強度比と高電圧コネクタ接点に要求される耐熱性および曲げ加工性との関係を調査した。

4.2. 実験方法

4.2.1. めっき試料

2.2.1. で示した同様の方法にて、銀めっき膜試料を作製した。表 2.2.1 および表 2.2.2 に示した sample A~C, sample 1~9 の計 12 種類の試料を作製した。各試料の銀めっき膜厚は 3 μm とした。めっき後の再結晶を考慮し、めっき後 24 時間以上室温にて放置した。

4.2.2. 評価方法

得られた銀めっき膜試料について以下のように、それぞれの項目の評価を行った。2.2.2 に示した方法と同様に、銀めっき膜の結晶状態については、X 線回折法(XRD)により結晶状態を調査し、 $\{hkl\}$ 配向強度比、 $X_{\{hkl\}}$ を求め、優先配向を求めた。

耐熱試験については、定温乾燥機(OF450: アズワン製)を使用し、200 $^{\circ}\text{C}$ 大気雰囲気下において、24 時間、48 時間、72 時間保持した。各時間保持した後、接触抵抗値を測定することで、銀めっき膜試料の耐熱性を評価した。測定には電気接点シミュレーター(CRS-1: 山崎精機研究所製)を用い、測定荷重を 1 N として、測定プローブには $\phi 0.5 \text{ mm}$ の金プローブを用いた。電気接点シミュレーターの概要図を図 4.2.1 に示す。

ここで接触抵抗について述べる、一般に一对の接点を接触させて一定電流をその接触面を通じて流すとその接触境界部分およびその近傍に電圧降下があらわれる。すなわち、接触部分とその近傍に抵抗が存在することを示すものであり、この抵抗を接触抵抗と呼ぶ。コネクタおよびスイッチの接点は金属などの導体を一定の荷重により接触させることで、電流を通じている。接触抵抗の値は接触する導体自身の抵抗値や硬度、表面粗さの他に、導体最表面に存在する不導体(汚れや酸化物)により影響を受ける⁽¹⁷⁾。接触抵抗値が低く安定している材料がコネクタおよびスイッチの接点材料として、より優れているといえる。

曲げ加工性は折り曲げ試験で評価を行った。折り曲げ試験については、V 字ブロック法により 90 $^{\circ}$ 曲率半径 0.1 mm($R/t = 0.33$)にて折曲試験を行った(JIS Z2248 に準拠)。折り曲げ後の試料凸面について、デジタルマイクロスコープ(VHX-100: キーエンス製)を用い、観察倍率 1000 倍にて観察し、素地露出の有無を判定することで、銀めっき膜試料の曲げ加工性を評価した。

耐摩耗性評価として、摺動摩耗試験を行った。摺動摩耗試験については、図 4.2.2 に示す摺動試験機を使用した。摺動子には曲率半径 8 mm の純銀リベット

を使用した。荷重は 1 N とし、摺動速度を 12 mm/s、摺動距離を 5 mm として測定を行った。摺動回数は上限 30 万回とした。試験にはグリス(マルテンプ D No. 2: 協同油脂株製)を使用した。グリスの塗布量は板面 8 cm² あたりに約 30 mg として均一に塗布した。摺動試験前後の膜厚を蛍光 X 線膜厚計(SFT9500: 日立ハイテクノロジーズ製)を用いて測定した。摺動試験前後の銀めっき膜の差を以って摩耗量とし、銀めっき膜試料の耐摩耗性を評価した。摺動摩耗試験の N 数は 3 回で実施した。

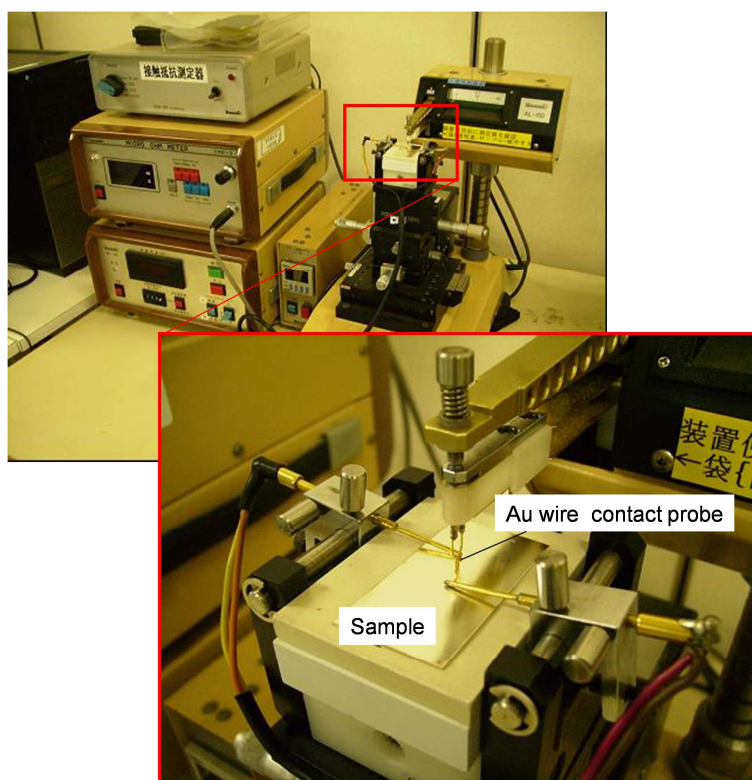


図 4.2.1 接触抵抗測定器 (接点シミュレーター)

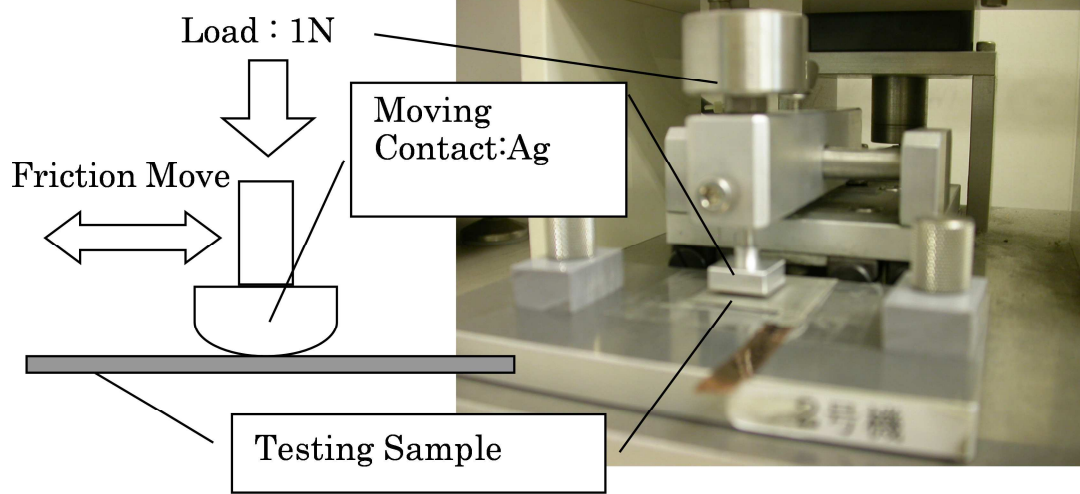


図 4.2.2 摺動試験装置

4.3. 結果および考察

4.3.1. 優先配向と耐熱性の関係

各優先配向を有するめっき試料について、4.2.2. に示した方法により耐熱性を評価した。図 4.3.1 に結果を示す。{111}優先配向銀めっき膜(sample B)は 200 °C 48 時間経過後から接触抵抗値が上昇した。200 °C 72 時間経過後においては、接触抵抗値は 60 mΩ 以上に上昇した。{220}優先配向銀めっき膜(sample C)は 200 °C 72 時間経過後において接触抵抗値が 12 mΩ まで上昇した。これに対して、{200}優先配向銀めっき膜(sample A)は耐熱後の接触抵抗値の上昇がほぼ認められなかった。200 °C 48 時間経過後において、接触抵抗値は 1.6 mΩ であり、耐熱試験前とほぼ変わらない値となった。また他の試料に比較して、接触抵抗値はより小さい値である。したがって、耐熱性については、{200}優先配向銀めっき膜(sample A)が最も優れた結果を示したといえる。

特に優れた耐熱性を示した{200}優先配向銀めっき膜について、銀めっき膜の{200}配向強度比と耐熱性との関係を調査した。表 4.3.1 に各試料の{200}配向強度比と耐熱試験前後の接触抵抗測定値を示す。図 4.3.2 に、{200}配向強度比および 200 °C 72 時間耐熱試験前後の接触抵抗値との関係を示す。耐熱試験前の接触抵抗値は{200}配向強度比によらず、ほぼ一定の値を示した。{200}配向強度比が 70%以上と高い銀めっき膜は、耐熱試験後の接触抵抗値が 3.5 mΩ 以内であり、耐熱試験後も接触抵抗値の上昇が小さかった。すなわち{200}優先配向銀めっき膜は、高い耐熱性を有しており、{200}配向強度比が高いほど、耐熱性も高くなることわかる。これに対して、{200}配向強度比が 20%以下と低い銀めっき膜は、耐熱試験後の接触抵抗値は最大で 100 mΩ 以上に上昇した。

第 2 章で述べた、結晶構造の詳細解析結果図 2.3.6, 図 2.3.7 およびめっき後の再結晶調査結果 図 2.3.8, 再結晶前後の結晶状態の断面観察結果 図 2.3.9 より、{200}配向強度比の高い{200}優先配向銀めっき膜は、めっき後の再結晶により、試料面法線方向(ND)に{200}面を揃えた状態で生成すると考えられる。めっき後の再結晶により得られた{200}優先配向銀めっき膜は、EBSD による結晶粒径解析結果 図 3.3.22 に示されるように最大結晶粒径は 40 μm 程度と大きく、図 2.3.3 の断面観察結果に示されるように銅の拡散経路となる銀めっき膜の結晶粒界が少ないと考えられる。そのため、耐熱試験において、接触抵抗値上昇の原因となる下地銅素材からの銅の拡散^{(18),(19)}が抑制される。従って{200}優先配向銀めっき膜は、耐熱試験後の接触抵抗の上昇がなく、高い耐熱性を有すると考えられる。また、{200}配向強度比が高いほど、耐熱性に優れると考えられる。下地銅素材からの銅の拡散の検証結果については後述する。

表 4.3.1 {200}配向強度比と耐熱試験前後の接触抵抗値

	Se conc. (mg/dm ³)	{200} Orientation ratio	Electrical contact resistance (mΩ)	
			Before	After 200°C 72 h
sample 1	0.5	53%	0.6	5.5
sample 2	1	70%	0.7	1.6
sample 3	3	94%	0.7	1.3
sample 4	6	89%	0.6	1.3
sample 5	10	80%	0.7	1.6
sample 6	14	83%	0.5	2.9
sample 7	20	74%	0.6	3.5
sample 8	30	13%	0.4	21.3
sample 9	40	11%	0.4	103.4

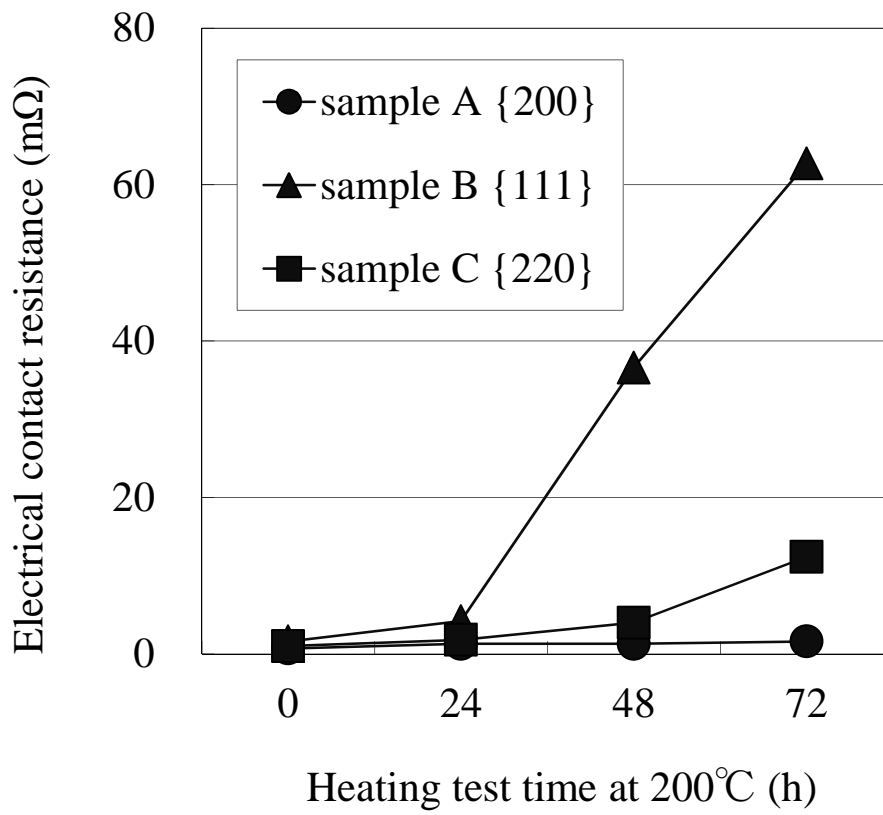


図 4.3.1 各優先配向銀めっき膜の耐熱試験結果

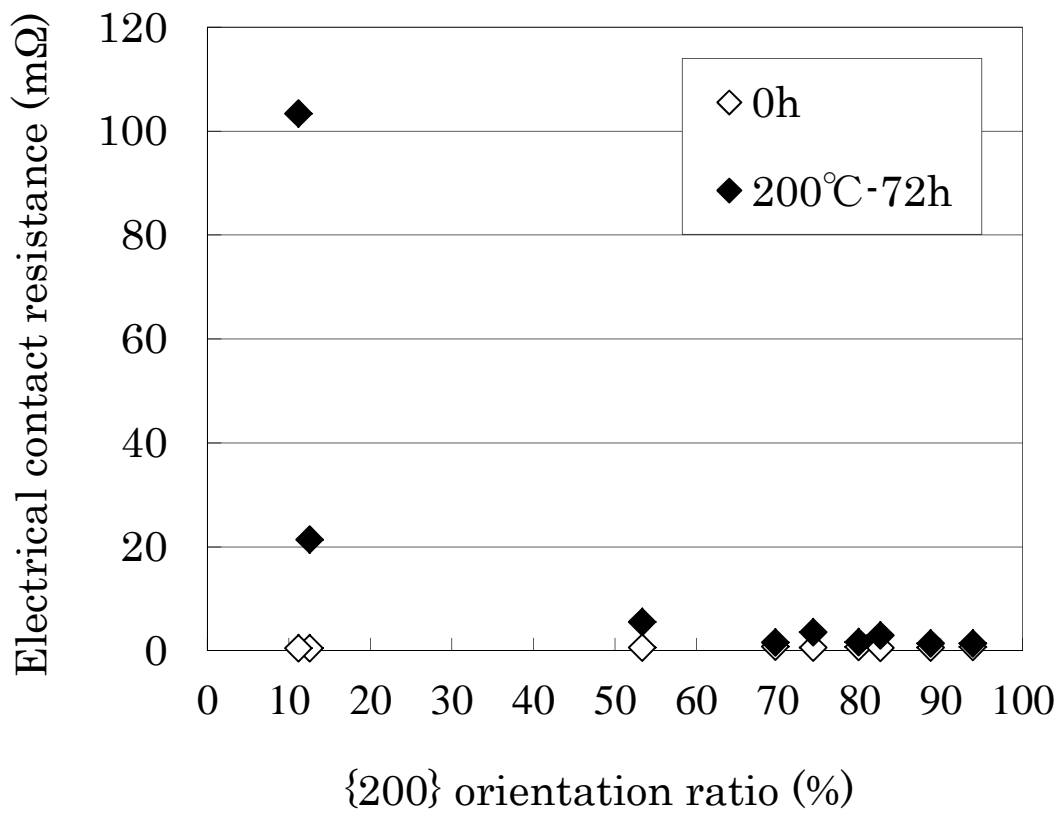
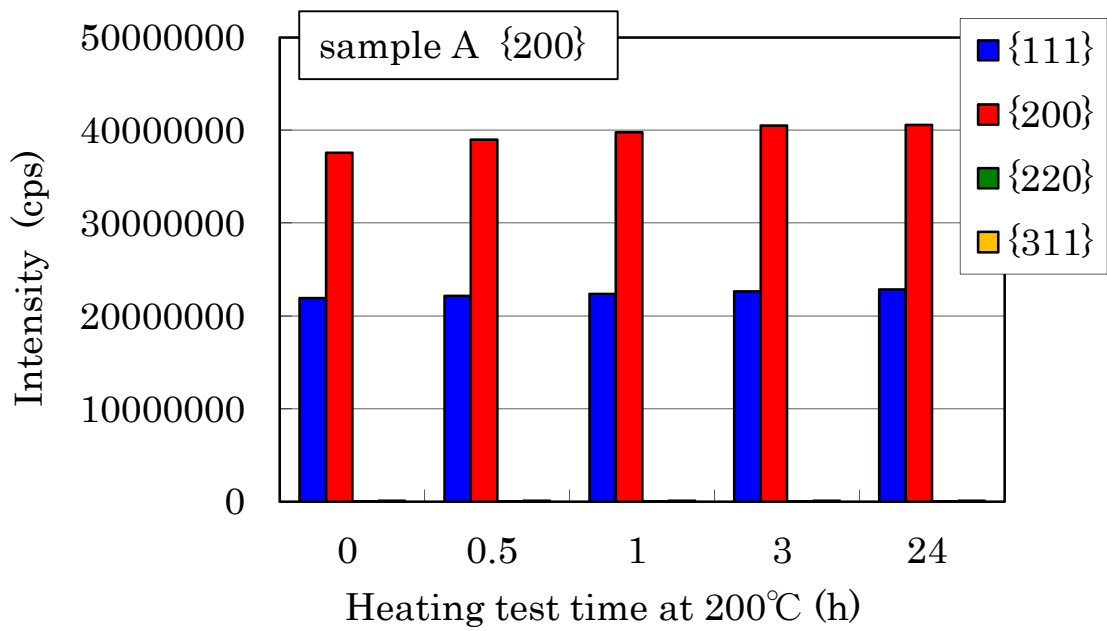


図 4.3.2 {200}配向強度比と耐熱性との関係

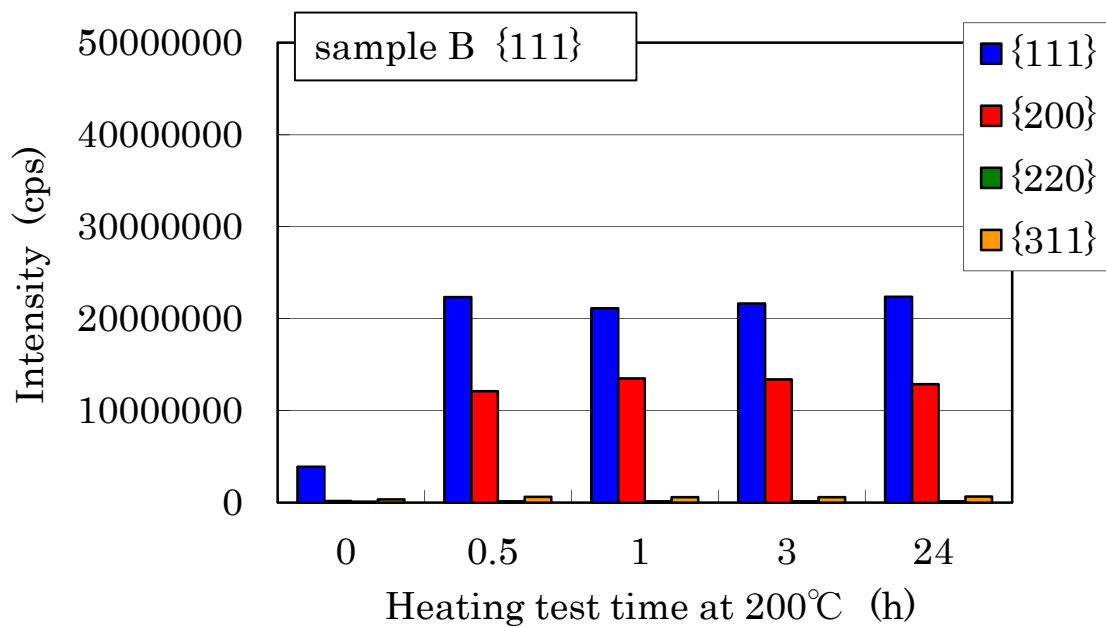
優先配向と耐熱性の関係について考察するため、耐熱試験前後における結晶状態の変化を XRD にて調査した。耐熱性評価と同様に大気下 200 °C にて 0.5 時間、1 時間、3 時間、24 時間保持後の試料について XRD 測定を行った。図 4.3.3 に XRD 測定結果を示す。耐熱試験後に接触抵抗値の上昇が小さく、良好な耐熱性を示した{200}優先配向銀めっき膜(sample A)については、各時間における XRD 結果に変化が見られないことがわかる。すなわち、{200}優先配向銀めっき膜は 200 °C の耐熱条件下においても、結晶状態の変化が少なく安定であると考えられる。これは、めっき後の再結晶により、めっき膜生成時に発生する点欠陥や転位などの欠陥が減少することで、結晶変化の駆動力となるめっき膜の内部応力が低下しているためと考えられる。

これに対して、耐熱試験後に接触抵抗値の上昇が大きかった{111}優先配向銀めっき膜(sample B)については、耐熱試験開始直後の 0.5 時間後において、結晶状態に変化が見られた。{111}優先配向銀めっき膜については、200 °C の耐熱条件下において、銀めっき膜結晶の回復もしくは再結晶が発生してしまうことにより、銀めっき膜結晶状態に変化が生じていると考えられる。

また、{111}優先配向銀めっき膜(sample B)については、耐熱試験での結晶状態変化後においても、{200}優先配向銀めっき膜(sample A)に比較して、XRD 測定ピークの絶対強度は低い。したがって、耐熱試験後においても{200}優先配向銀めっき膜(sample A)に比較して、試料面法線方向に銀めっき膜の結晶面が揃っていない状態であると考えられる。そのため{111}優先配向銀めっき膜は、{200}優先配向銀めっき膜に比較すると粒界が多い状態であると考えられる。そのため、素材である銅の拡散経路が多く残留し、素材から継続的に銅の銀めっき最表面への拡散が発生すると考えられる。銀めっき膜最表面まで拡散した銅が大気中の酸素と反応し、酸化銅を生成するため、耐熱試験後の接触抵抗値が上昇したと考えられる。



(a) sample A {200}



(b) sample B {111}

図 4.3.3 銀めっき膜の耐熱試験における結晶状態の変化

次に耐熱試験後における{111}優先配向銀めっき膜の接触抵抗値上昇について、素材からの銅拡散の影響を検証するため、{200}優先配向銀めっき膜(sample A)および{111}優先配向銀めっき膜(sample B)、{220}優先配向銀めっき膜(sample C)について、耐熱試験後の試料を使用して AES による深さ方向の成分分析を実施した。

結果を図 4.3.4 に示す。耐熱試験後に接触抵抗値が上昇した{111}優先配向銀めっき膜(sample B)および{220}優先配向銀めっき膜(sample C)は、銀めっき膜の最表面に銅が多く存在していることがわかる。また酸素も同様に銀めっき膜の最表面に検出される。したがって、銀めっき膜を介し、素材から銅が拡散し、銀めっき膜の最表面に達した後に大気中の酸素によって酸化し酸化銅を形成することで、耐熱試験後に接触抵抗が上昇したと考えられる。また、深さ方向分析において、銀めっき最表面に銅成分が多く存在し、銀めっき膜中の銅成分の存在が少ないことから、銀めっき膜中の銅成分の移動は、銀めっき膜の粒界を介した粒界拡散であると考えられる。

ここで、良好な耐熱性を示す{200}優先配向銀めっき(sample A)は、{111}優先配向銀めっき膜(sample B)および{220}優先配向銀めっき膜(sample C)に比較して、最表面の銅酸化物の量は少ないことがわかる。つまり、{200}優先配向銀めっき膜は、{111}優先配向銀めっき膜および{220}優先配向銀めっき膜に比較すると、素材からの銅の拡散が抑制されているといえる。

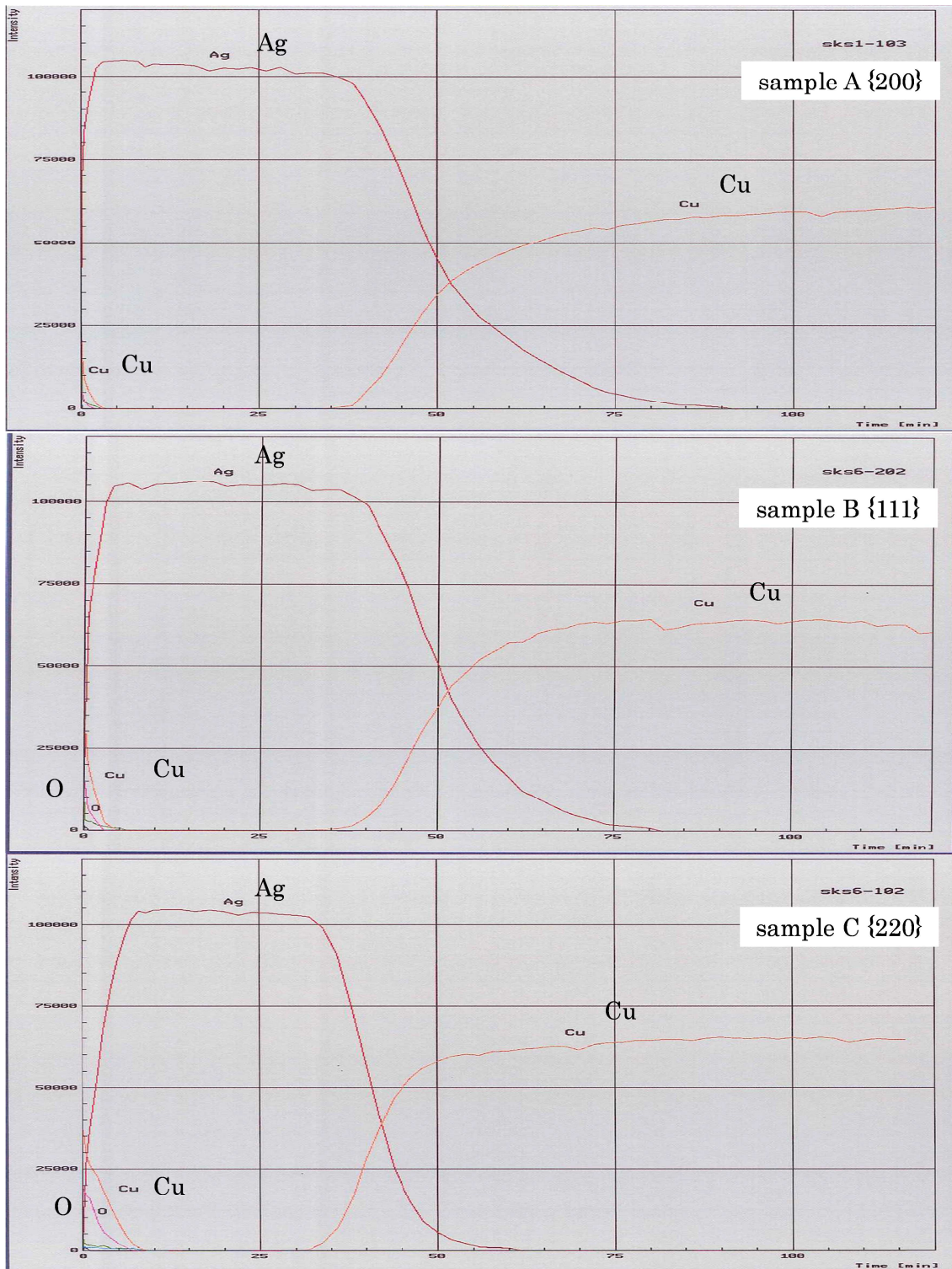


図 4.3.4 耐熱試験後の AES 深さ方向分析結果

4.3.2. 優先配向と曲げ加工性の関係

4.2.2. に示した方法により、銀めっき膜の優先配向と曲げ加工性の関係を評価するため、各優先配向を有する銀めっき膜試料について、折り曲げ試験を実施した。図 4.3.5 に折り曲げ試験後の各試料の観察結果を示す。各試料とも、銀めっき膜の剥離の発生はなく、良好な密着性を示した。{111}優先配向銀めっき膜(sample B)および{220}優先配向銀めっき膜(sample C)については、折り曲げ軸と平行方向に無数のクラックが観察された。図中にクラックの幅は大きいもので $5\ \mu\text{m}$ 程度であり、一部は素材まで露出している状態であった。これに対して、{200}優先配向銀めっき膜(sample A)については、sample B および sample C に観察されたようなクラックの発生は観察されなかった。折り曲げ加工性についても、{200}優先配向優先銀めっき膜(sample A)が最も優れた結果を示した。

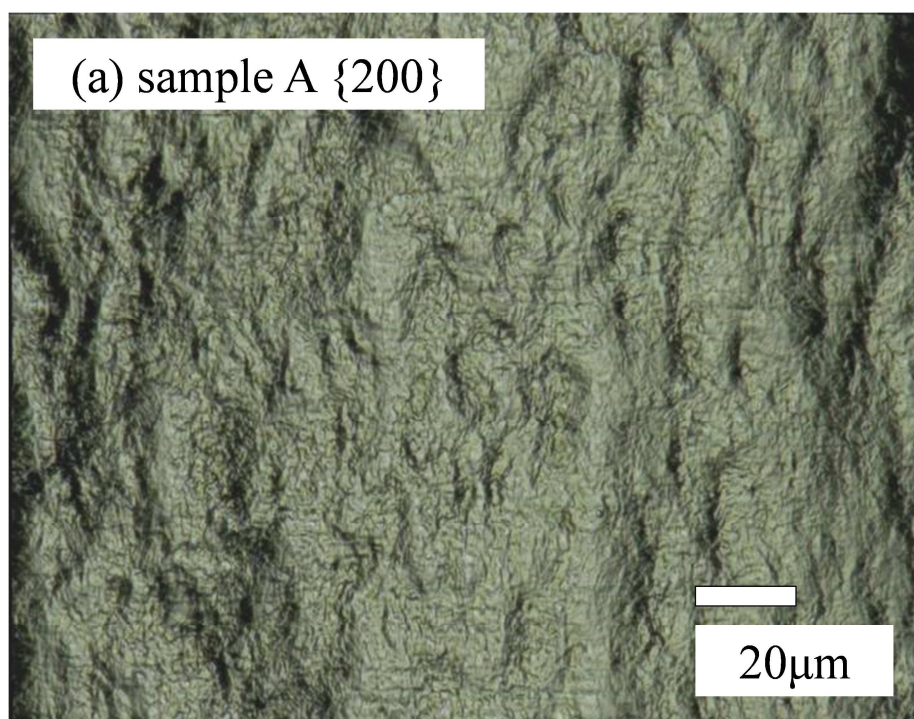


図 4.3.5 銀めっき膜の折曲げ試験後の観察結果

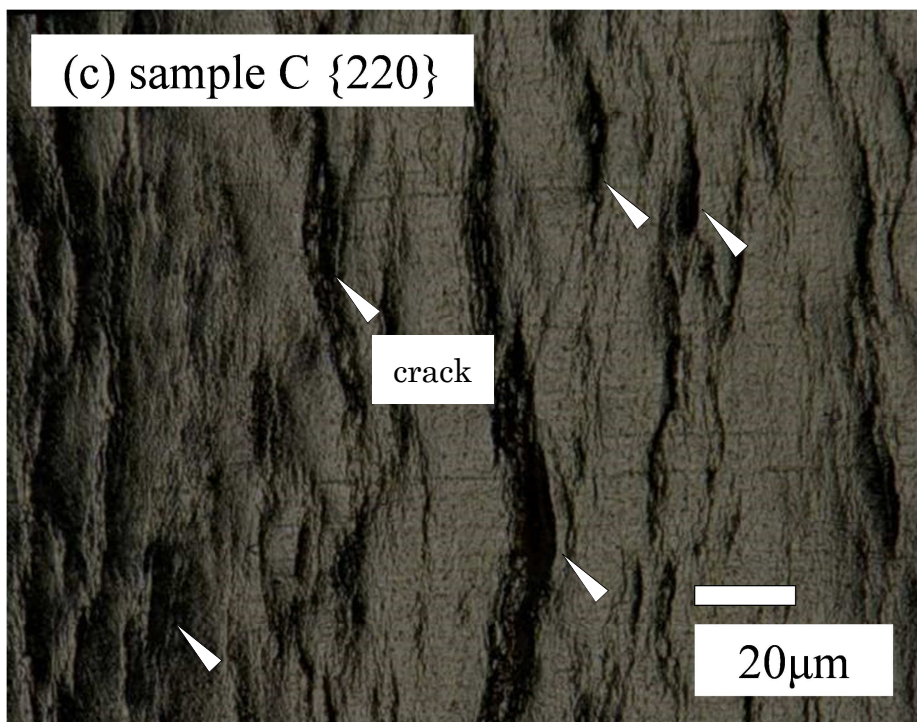
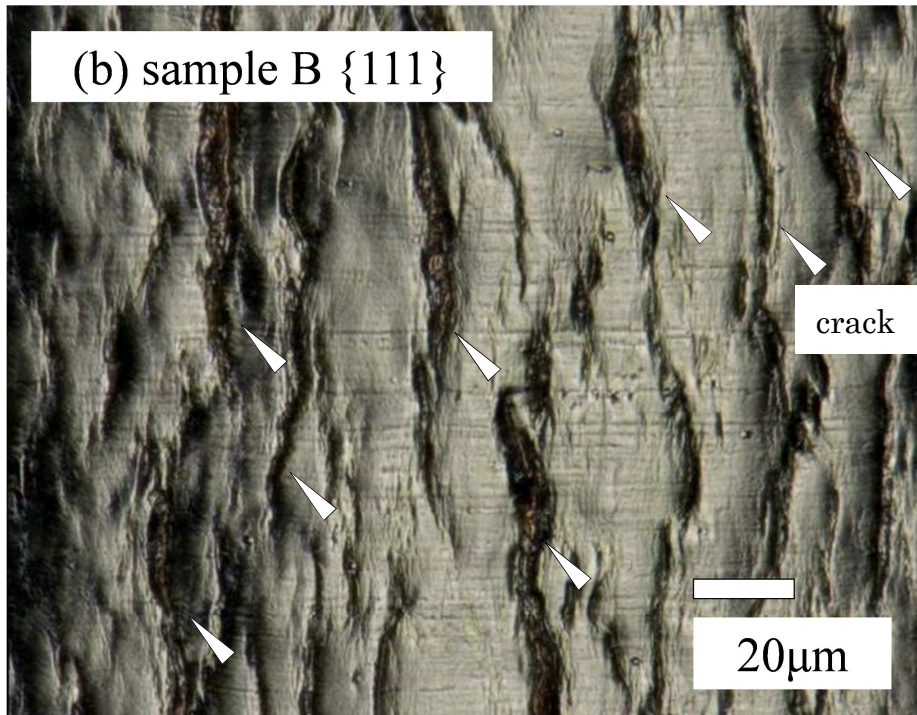


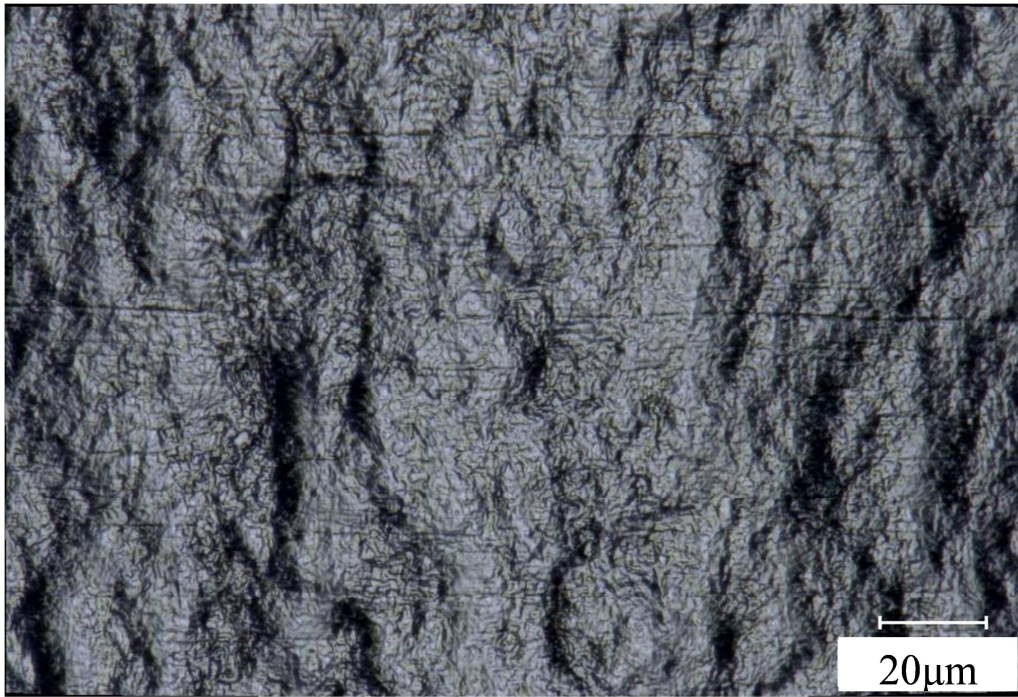
図 4.3.5 銀めっき膜の折曲げ試験後の観察結果

最も高い曲げ加工性を示した、{200}優先配向銀めっき膜について、銀めっき膜の{200}配向強度比と曲げ加工性との関係を調査した。折り曲げ後の試料の凸面をデジタルマイクロスコープ(VHX-100: キーエンス製)を用い、観察倍率1000倍にて観察した結果を図 4.3.6 に示す。各試料ともに銀めっき膜の剥離はなく、良好な密着性を示した。sample 9 に代表される{200}配向強度比が低いサンプルは、折り曲げ後の試料の凸面を観察すると図 4.3.6 に見られるような表面に銅素材に達するクラックが多数観察される。これに対して、sample 4 に代表される{200}配向強度比が高い{200}優先配向銀めっき膜は折り曲げ後の表面に銅素材に達するクラックは観察されなかった。曲げ加工性評価結果を表 4.3.2 にまとめた。尚、4.2.2. に示した通り、折り曲げ後の試料の凸部をデジタルマイクロスコープにより観察し、素地露出の有無で判定した。表 4.3.2 より{200}配向強度比が 70%以上と高い{200}優先配向銀めっき膜は、良好な曲げ加工性を示した。

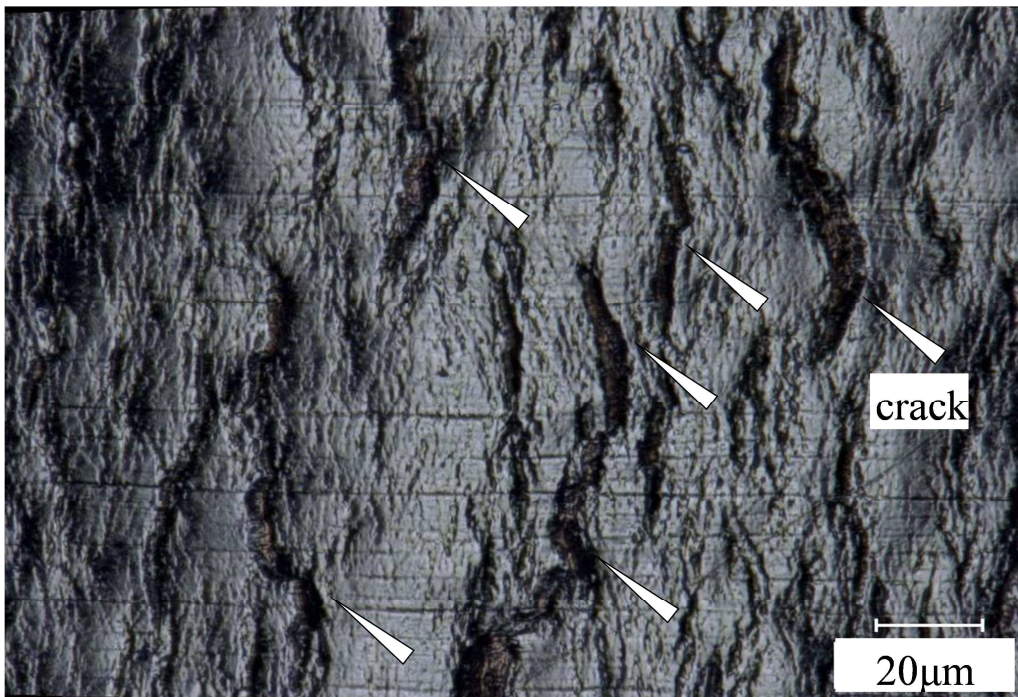
近年、銅合金において集合組織を制御することにより、機械強度、導電率と曲げ加工性を両立する事例が報告されている。特に cube 方位集合組織は曲げ加工性に優位であることが知られており、高強度を有するコルソン合金において、cube 方位集合組織制御に関する研究が盛んに行われている^{(20)~(24)}。cube 方位は同時に作用可能なすべり系の数が 4 つと多いこと、修正シュミット因子が 0.41 と大きいことにより、曲げ加工性に優位な集合組織であることが知られている^{(23),(24)}。銀も銅と同様に fcc 金属であり、銅合金で知られているように cube 方位の分率が高い場合に曲げ加工性が向上すると考えられる。表 4.3.3 に図 4.3.7 に基づき計算した銀めっき膜の主要な結晶配向方位と修正シュミット因子の関係をまとめる。結晶構造の詳細解析結果 図 2.3.6 より、{200}優先配向銀めっき膜は面外配向性が高い。また第 3 章の EBSD による結晶配向分布解析結果 図 3.3.20 や図 3.3.23 の逆極点図に示すように cube 方位{001}<100>を有する粒子が多く存在している。したがって、cube 方位の分率が高い{200}優先配向銀めっき膜が、曲げ加工性に優れていることが示唆される。

また、金属材料は結晶粒径が小さい方が、粒界すべりの作用により、曲げ加工性が向上する。しかしながら良好な曲げ加工性を示した{200}優先配向銀めっきは、断面観察結果 図 2.3.3 および EBSD による粒径分布解析結果 図 3.3.22 より、他の試料に比較して結晶粒径が大きい。{200}優先配向銀めっき膜は、めっき後の再結晶により、結晶粒径が大きくなると同時に転位密度が減少すると考えられる。転位密度が減少することにより、曲げ加工性が向上すると考えられる。

上記より、{200}優先配向銀めっき膜は、曲げ加工性に優位な cube 方位の分率が高く、生成時のめっき後の再結晶により転位密度が減少することにより、曲げ加工性が向上したと考えられる。



(a) sample 4



(b) sample 9

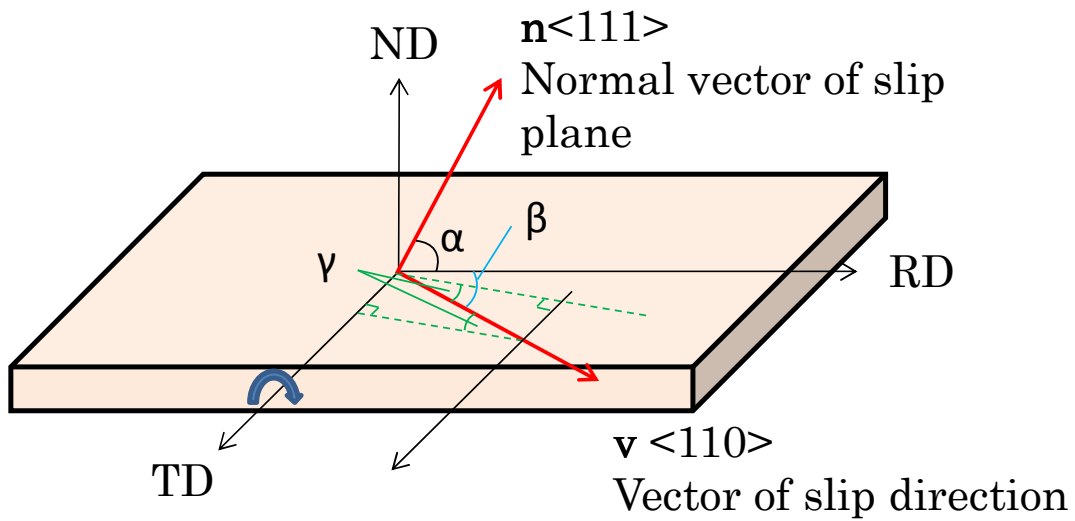
図 4.3.6 折り曲げ試験後の観察結果

表 4.3.2 折り曲げ試験結果まとめ

	Se conc. (mg/dm ³)	{200} Orientation ratio	Bending test
sample 1	0.5	53%	Poor
sample 2	1	70%	Good
sample 3	3	94%	Good
sample 4	6	89%	Good
sample 5	10	80%	Good
sample 6	14	83%	Good
sample 7	20	74%	Good
sample 8	30	13%	Poor
sample 9	40	11%	Poor

表 4.3.3 主要方位の修正シュミット因子

優先配向	ND	RD	修正シュミット因子 S' max
{200}	{001}	<100>	0.41
	{001}	<110>	0.35
{111}	{111}	<110>	0.39
	{111}	<121>	0.35
{220}	{110}	<100>	0.35
	{110}	<110>	0.29
	{110}	<111>	0.26



$$S' = S \cdot \cos \gamma = \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma$$

S' : Modified Schmid factor

S : Schmid factor

α : Angle between RD and vector \mathbf{n}

β : Angle between RD and vector \mathbf{v}

γ : $90^\circ -$ (Angle between TD and vector \mathbf{v})

図 4.3.7 修正シュミット因子の計算

4.3.3. 優先配向と耐摩耗性の関係

4.2.2. に示した方法により、各試料について摺動耐摩耗性試験を実施した。図 4.3.8 に各試料について摩耗試験後の摩耗量を示す。結果から、{220}優先配向銀めっき膜(sample C)が最も摩耗量が多く、摩耗が進行した結果となった。摩耗量は 30 万回で 1.5 μm 程度であった。{200}優先配向銀めっき膜(sample A)および{111}優先配向銀めっき膜(sample B)については、摩耗量に差は無く、ほぼ同等の結果を示した。摩耗量は 30 万回で 0.6 μm 程度であり、良好な耐摩耗性を示した。

銀めっき膜の耐摩耗性については、銀めっき膜の最表面の粗さの影響が大きいと考えられる。最も摩耗量が多く、摩耗が進行した{220}優先配向銀めっき膜は図 2.3.2 に示した外観写真や表 2.3.1 に示した表面粗さの測定結果に示した通り、3 つの試料の中で最も表面粗さが大きい。これに対して、{200}優先配向銀めっき膜および{111}優先配向銀めっき膜は表面粗さが小さく、平滑な表面を有している。{220}優先配向銀めっき膜は、表面上に凹凸が多いことで、摩耗時凸部に応力が集中し、銀めっき膜の摩耗が進行しやすいため、表面が平滑な{200}優先配向銀めっき膜および{111}優先配向銀めっき膜よりも耐摩耗性が低下すると考えられる。

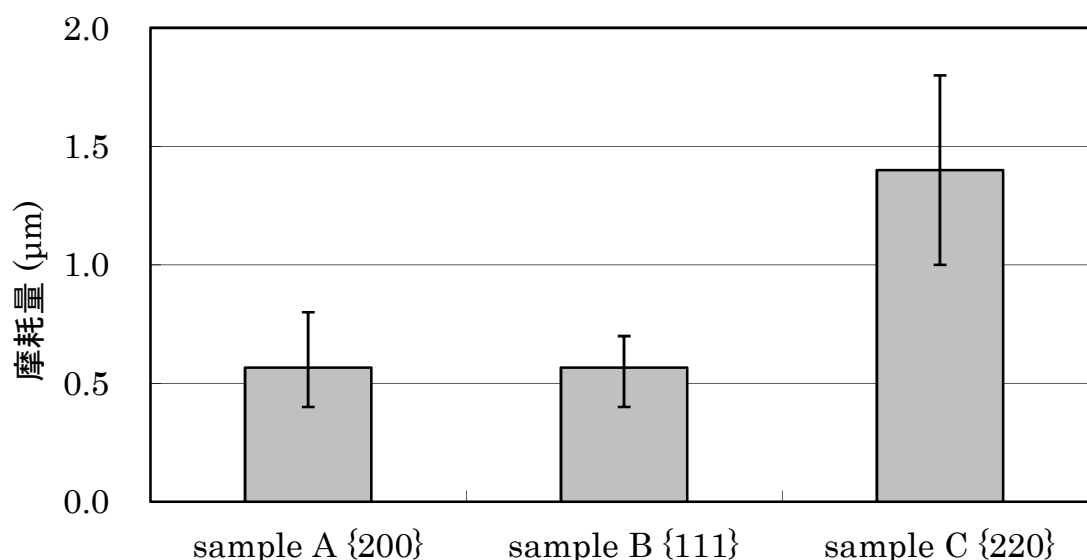


図 4.3.8 銀めっき膜の摺動摩耗試験結果

4.4. まとめ

第 4 章では、銀めっき膜の結晶配向状態に着目し、結晶配向状態が実際の製品用途特性に及ぼす影響を調査した。具体的には銀めっき膜の主要な結晶配向状態である{200}優先配向、{111}優先配向、{220}優先配向、それぞれを有する銀めっき膜を供試材として、特にスイッチやコネクタなど製品用途で求められる耐熱性、加工性、および耐摩耗性について着目し、その特性を比較することで、銀めっき膜の結晶配向状態と機能特性との関係を明確にした。得られた結果を以下に示す。

- (1) 優先配向と特性には強い相関があり、{200}優先配向銀めっき膜は、{111}優先配向銀めっき膜および{220}優先配向銀めっき膜に比較して耐熱性および曲げ加工性、耐摩耗性に優れる結果を示した。
- (2) {200}優先配向銀めっき膜はめっき後再結晶により生成している。そのため、{111}優先配向銀めっき膜および{220}優先配向銀めっき膜に比較して、結晶粒径が大きく、粒界が少ない。また、再結晶により、めっき膜の内部応力が低下しているため、耐熱環境下でも結晶状態の変化がなく安定している。そのため、高温下においても、銅の拡散経路が少なく、母材からの銅の拡散を抑制することで、優れた耐熱性を示す。
- (3) {200}優先配向銀めっき膜について、fcc 金属において曲げ加工に優位な集合組織である cube 方位分率が高いことにより、曲げ加工性に優れると考えられる。また、めっき後再結晶により、銀めっき膜中の点欠陥や転位などの欠陥が減少することで、曲げ加工中の転位の集積が減少し、曲げ加工性が向上すると考えられる。
- (4) 銀めっき膜の耐摩耗性は表面粗さの影響が大きい。表面上に凹凸が多いことで、摩耗时凸部に応力が集中し、銀めっき膜の摩耗が進行しやすくなると考えられる。そのため、表面粗さが大きく、無光沢外観を示した{220}優先配向銀めっき膜に比較して、表面粗さが小さく、光沢外観を示した{111}優先配向銀めっき膜および{200}優先配向銀めっき膜の方が、耐摩耗性が優れる結果となった。

参考文献

- (1) 澤田 滋, 清水 佳織, 島田 茂樹, 服部 康弘: SEI テクニカルレビュー, No. 177 (2010), 36-42
- (2) M. Myers: Proceedings of 55th IEEE HOLM 2009 Conference on Electrical Contact, (2009)
- (3) M. Myers: Tyco Electronics Technical Paper 503-1016, rev. O (2009), 1-13
- (4) E. Carvou, R. E. Abdi, J. Razafiarivelo, N. Benjemaa, E. M. Zindine: Measurement, 45 (2012), 889-896
- (5) J. Song, V. Schinow: Wear, 330-331 (2015), 400-405
- (6) M. Antler: IEICE Trans. Electron., E82-C No.1 (1999), 3-12
- (7) Y. W. Park, T. S. N. Sankara Narayanan, K. Y. Lee: Wear, 262 (2007), 320-330
- (8) 右田 泰治, 斉藤 明夫: 金属表面技術, 39 No. 1 (1988), 34-39
- (9) 右田 泰治, 斉藤 明夫: 金属表面技術, 39 No. 12 (1988), 790-795
- (10) 右田 泰治, 中島 清, 斉藤 明夫: 表面技術, 43 No. 1 (1992), 41-47
- (11) 斉藤 明夫, 右田 泰治: 表面技術, 43 No. 11 (1992), 1053-1058
- (12) 斉藤 明夫, 右田 泰治: 表面技術, 44 No. 11 (1993), 983-987
- (13) 若林 信一, 竹内 昌子, 中沢 昌夫, 金子 紀男, 根津 弘幸: 表面技術, 44 No. 3 (1993), 247-253
- (14) 若林 信一, 竹内 昌子, 中沢 昌夫, 金子 紀男, 根津 弘幸: 表面技術, 44 No. 3 (1993), 254-259
- (15) 若林 信一, 岩野 恵子, 中沢 昌夫, 小沼 良雄, 金子 紀男: 表面技術, 51 No.10 (2000), 1021-1025
- (16) I. Kristev, M. Nikolova: J. of Applied electrochemistry, 16 (1986), 703-706
- (17) 土屋 金弥: 電気接点技術, 総合電子出版社, (1980), 137-152
- (18) 珍田 聡, 吉岡 修: 表面技術, 45 No.1 (1994), 78-81
- (19) 珍田 聡, 吉岡 修: 表面技術, 45 No.11 (1994), 1117-1120
- (20) 高 維林, 菅原 章, 木村 崇: まてりあ, 52 No. 1 (2013), 26-28
- (21) 高 維林, 須田 久, 成枝 宏人, 菅原 章: 銅と銅合金, 48 No. 1 (2009), 129-134
- (22) 高 維林, 青山 智胤, 須田 久, 菅原 章, 田中 優樹, 大森 俊洋, 石田 清仁: 銅と銅合金, 50 No. 1 (2011), 215-220
- (23) 菅原 章, 高 維林, 鈴木 基彦, 須田 久, Peter W. Robinson: まてりあ, 51 No. 2 (2012), 73-75
- (24) 木村 崇, 鎌田 俊哉, 高 維林, 佐々木 史明, 菅原 章: 銅と銅合金, 52

No. 1 (2013), 260-264

第5章 銀-グラファイト複合めっきにおけるカーボン複合化量向上に及ぼす銀めっき膜の結晶配向の影響

5.1. 緒言

近年、銀めっき膜の最終用途である自動車の製品動向については、電子制御化の進展と車自体の電動化の二つの大きな流れがある。電子制御化の進展は、操作頻度が高く、自動車の制動に直結するアクセル、ブレーキ、ハンドルなどの操作機構が、従来の機械式から電子制御化されていく流れである。これは「X-by-wire」と呼ばれ、運転者の運転操作を従来の油圧やギアによる機械伝達を使用せずに、スイッチやセンサーによる電気信号を介して伝達し、モーターなどのアクチュエーターを動作する技術である。これらの電子制御に用いられる次世代の車載スイッチへのニーズとしては、電流範囲は1 A程度の中電流で、最大100万回の使用耐久、さらに耐環境性として、 $-40\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ など広い温度領域に対する耐久性が求められる。現在幅広く使用されている銀めっき接点は耐久性が向上できない問題がある。銀めっき接点は凝着摩耗が急速に進行するため^{(1)~(3)}、車載スイッチに用いる場合には、グリスなどの潤滑剤が必要である⁽⁴⁾。第2章および第3章で述べた{200}優先配向銀めっき膜についても、グリスを全く使用せずに銀めっき膜単体で特性向上を実現するのは困難であり、グリスなどの潤滑剤の使用が必要である。しかしながら、グリスを用いたとしても、耐久回数は銀めっきの厚さが5 μm でも30万回程度である。また耐環境として $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の低温では、グリスの潤滑作用が著しく低下する問題がある。したがって、次世代の車載スイッチへ向けて銀めっき膜の耐摩耗性の向上が強く求められている。

銀めっき膜の耐摩耗性を向上する方法は、銀を合金化し硬質にする^{(5),(6)}、銀に自己潤滑性を持つ物質などを複合化させる^{(7)~(14)}などがある。しかしながら、例えばアンチモンを添加し、硬質な銀合金めっきとしても、凝着摩耗を防ぐことはできず、耐摩耗性は数倍程度である⁽⁵⁾。本研究では銀めっき膜に自己潤滑性を持つグラファイト粒子を複合化させる方法に着目し、研究を行った。銀めっき膜に自己潤滑性を持つ物質を複合化させる方法も種々検討はされているが、銀めっき膜に複合化される自己潤滑粒子の量を高くすることができず、生産性に劣り工業化は達成されていない。例えば、めっきを用いて銀めっき膜にグラファイト粒子を複合化させる方法の検討事例においては、銀めっき膜に複合化されるカーボン量は最大でも1.5 wt%程度と低いため、要求される100万回の耐摩耗性を満たさない⁽⁹⁾。

第5章では、工業化に適したグラファイト粒子の前処理を検討し、高シアン銀めっき液に対するグラファイト粒子の分散性を向上することで、特にグラファイト粒子の銀めっき膜への複合化量を 2.0 wt%以上に向上し、銀めっきの厚さを 5 μm 、グリスなしの条件で、100 万回以上の耐摩耗性を満足させることを研究目標とした。特に酸化処理によるグラファイト粒子表面の疎水性有機物の変化に着目した。次に、銀めっき膜の結晶配向状態とカーボン複合化量との関係を精査した。銀めっき膜の優先配向を{220}優先配向に制御することで、カーボン複合化量の向上を目指し、耐久性と工業的生産性を両立する成膜条件について調査した。さらに、銀-グラファイト複合めっき膜の状態と耐久性などの機能特性との関係を調査した。

5.2. 複合めっきプロセスと評価方法

5.2.1. 複合めっきプロセス

銀めっき膜に複合化するグラファイト粒子は、鱗片状グラファイト(SN-5: エスイーシー製, 平均粒径 5 μm)を使用した. 図 5.2.1 に, グラファイト粒子の SEM 外観写真を示す.

図 5.2.2 に示すプロセスにより, グラファイト粒子を酸化処理した後に, 銀めっき液にグラファイト粒子を懸濁させることで, 銀-グラファイト複合めっき液を作成した.

酸化処理について詳細に述べる. まずグラファイト粒子を 60 g 秤量し, 3 dm^3 の純水を加え, 攪拌を行いながら 50 $^{\circ}\text{C}$ に昇温した. 次に酸化剤を加え酸化処理を行った. 酸化剤として水に易溶な強酸化剤であるペルオキシ二硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)を使用した. 試験では 0.1 mol/dm^3 のペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を用い, 1.2 dm^3 の量を徐々に滴下した後, 2 時間攪拌して酸化処理を行った. その後, ろ紙によるろ別を行い, ろ紙上のグラファイト粒子は純水による洗浄を行った. 今回用いた酸化処理のプロセスは, 湿式反応を利用しているため, 一度に大量の処理が可能であり, 工業化に適したプロセスである. 水洗が終了したグラファイト粒子を銀めっき液に添加し, 銀-グラファイト複合めっき液を得た.

使用する銀めっき液は, 第 2 章および第 3 章で用いた銀めっき液と同様に, 現在広く工業的に利用されている高シアン銀めっき液とした(表 5.2.1). ただし各成分の初期濃度は, 将来的な量産性を考慮して銀めっき製造ラインにて実績がある濃度と同様とした. 酸化処理を施したグラファイト粒子の銀めっき液への懸濁量を変化させた. 具体的には 20 g/dm^3 , 40 g/dm^3 , 80 g/dm^3 および 120 g/dm^3 とした⁽¹⁵⁾.

銀-グラファイト複合めっき膜における銀めっき膜の結晶配向状態がカーボン複合化量に及ぼす影響を調査するため, 表 5.2.2 に示す銀めっき液を用い, {220}優先配向銀-グラファイト複合めっき膜試料および{200}優先配向銀-グラファイト複合めっき試料を作成した. 銀めっき液には, 前述の酸化処理したグラファイト粒子を添加し, 懸濁量を 80 g/dm^3 とした.

被めっき材に使用した銅板およびめっき前の銅板の前処理プロセスおよび条件は前述の 2.2.1.と同様とした.

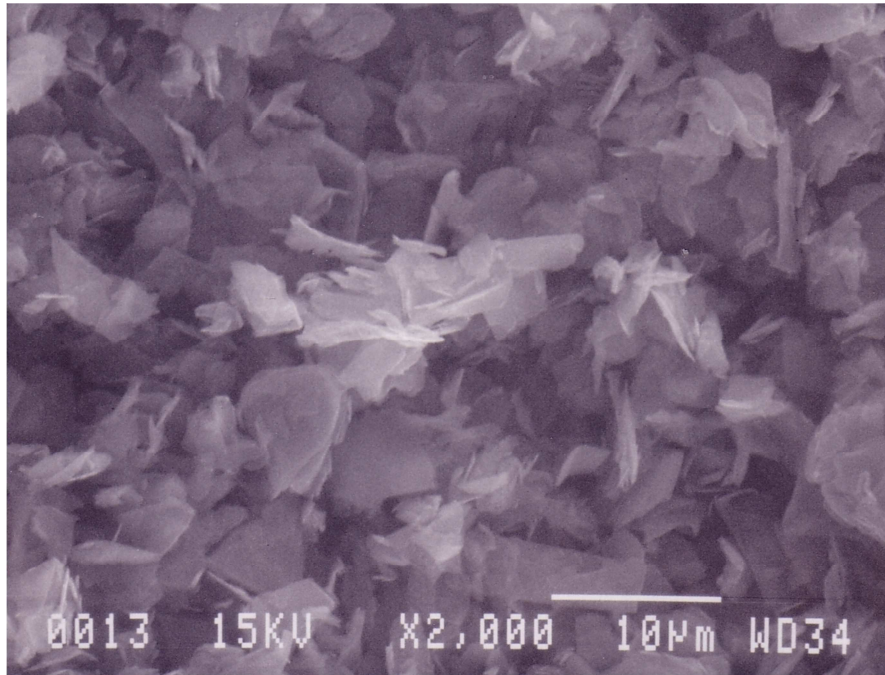


図 5.2.1 グラファイト粒子の外観 (SEM 像)

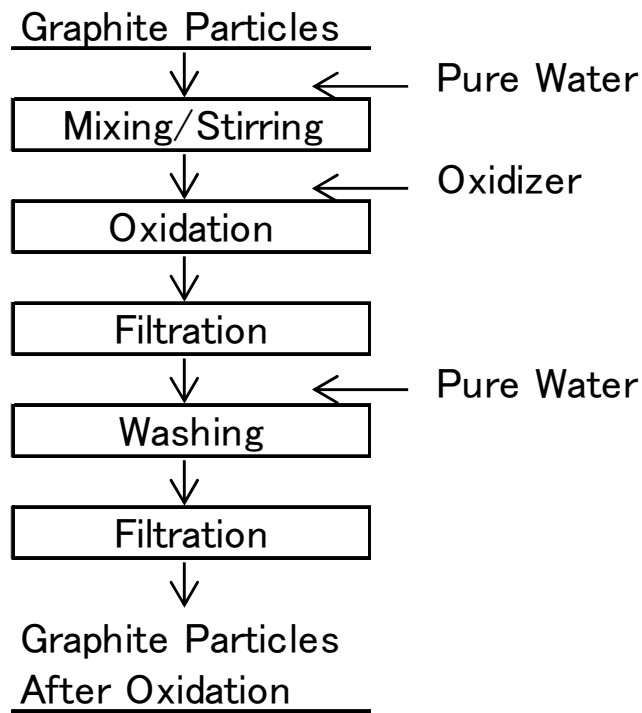


図 5.2.2 酸化処理プロセス

表 5.2.1 銀めっき液組成

Composition	Concentration
KAg(CN) ₂	100 g/dm ³
KCN	120 g/dm ³
KSeCN	4 mg/dm ³

表 5.2.2 {220}および{200}優先配向銀めっき液の組成

		{220}	{200}
Composition	KAg(CN) ₂	100 g/dm ³	280 g/dm ³
	KCN	120 g/dm ³	90 g/dm ³
	KSeCN	4 mg/dm ³	8 mg/dm ³
Current density		1 A/dm ²	6 A/dm ²

5.2.2. 評価方法

銀めっき膜中に複合化されたグラファイト粒子量をカーボン複合化量として、算出した。まず試料中の銀含有量を ICP(IRIS/AR: ジャーレルアッシュ製)により求め、 X とした。次に試料中のカーボン含有量を微量炭素・硫黄分析装置(EMIA-U510: 堀場製作所製)を用いて赤外吸収法により求め、 Y とした。得られたそれぞれの値から、銀めっき膜中のカーボン複合化量を $Y/(X+Y)$ として定義し、算出した。

試料表面に存在するグラファイト粒子量を求めるため、炭素粒子量(面積%)を算出した。試料の表面を超深度形状顕微鏡(VK-8500: キーエンス製)にて対物レンズ倍率 100 倍で撮影した画像を白黒で取込み、二値化し、銀の部分とグラファイトの部分に分離し算出した。

耐摩耗性評価は図 4.2.2 に示した往復摺動試験装置を用いて評価した。固定側に複合めっきした平板試験片を設置し、可動側の接触子として銀製リベット($R=8.0$ mm)を使用した。試験荷重を 0.5 N、摺動距離を 10 mm、摺動速度を 50 mm/s とした。往復摺動動作により、下部に設置した平板試験片の銅素地が露出した回数を耐久回数とした。銅素地露出の状態を例として図 5.2.3 に示す。

接触抵抗値の測定は 4.2.2 に述べた方法と同様な装置、測定条件にて、測定を行った。

摩擦係数の測定は、上側試験片に凸形状の加工($R=3.0$ mm)をしたインデントを用い、下側に平板試験片を用いた。インデント側に 3 N の垂直荷重をかけながら移動速度 1 mm/s で平板を滑らせ、ロードセルにより水平方向にかかる力 F を測定し、摩擦係数 μ を算出した⁽¹⁶⁾。この試験では、上側試験片と下側試験片は同じ種類のめっきとした。

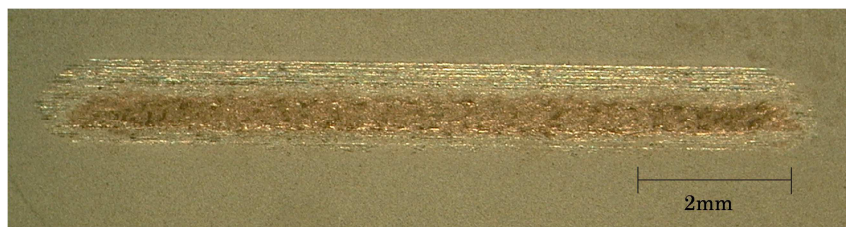


図 5.2.3 耐摩耗性試験後の銅素地露出の例

5.3. 実験結果および考察

5.3.1. 酸化処理によるグラファイト粒子の複合化

図 5.3.1 に、SEM による銀-グラファイト複合めっき膜代表試料の断面観察結果を示す。観察試料作製には、FIB(JEM-9310FIB: 日本電子製)を用いた。図 5.3.1 から、鱗片状のグラファイト粒子が銀めっき膜中に取込まれている状態が観察される。

図 5.3.2 に、銀-グラファイト複合めっき膜代表試料の超深度顕微鏡による表面観察写真を示す。黒色に観察される粒子がグラファイト粒子である。表面にグラファイト粒子が多く認められることがわかる。画像処理により計算したところ、表面炭素粒子量は 34 %であった。

図 5.3.3 に、酸化処理を施したグラファイト粒子の銀めっき液への懸濁量と、得られた銀-グラファイト複合めっき膜試料中のカーボン複合化量の関係を示す。めっき液中のグラファイト粒子懸濁量が増すと、カーボン複合化量も増加することがわかる。電流密度 1 A/dm^2 、グラファイト粒子懸濁量 80 g/dm^3 にて、カーボン複合化量が 2.0 wt% と最も高くなった。複合めっきにおいて、複合化粒子の懸濁量が増加するほど、めっき界面における粒子濃度が高くなるため、複合化量は増加すると考えられる。しかしながら、粒子濃度が高くなりすぎる場合は、粒子同士の相互距離が短くなることで、粒子間の相互作用が強くなるため、凝集体を生成しやすくなると考えられる。そのため、複合化量を高くするためには、最適な粒子濃度が存在すると推測される。

したがって、粒子濃度がさらに高くなった 120 g/dm^3 においては、めっき界面において有効に複合化される粒子量が低下することで、カーボン複合化量が 80 g/dm^3 に比較して低下したと考えられる。

また、 1 A/dm^2 と低い電流密度において、カーボン複合化量が増加した。複合めっきにおいて、電流密度の変化に伴う粒子の複合化挙動は複雑であり、粒子-陰極間の親和力が弱いときは電流密度が増すとともに複合化量が減少すると考えられている⁽¹⁷⁾。銀と炭素単体は化合物を形成することはないため、化学的な親和性は低いといえる。そのため、銀-グラファイト複合めっきでは、グラファイト粒子と銀との親和力が弱いため、電流密度が小さい方が、カーボン複合化量が高くなる傾向となったと考えられる。

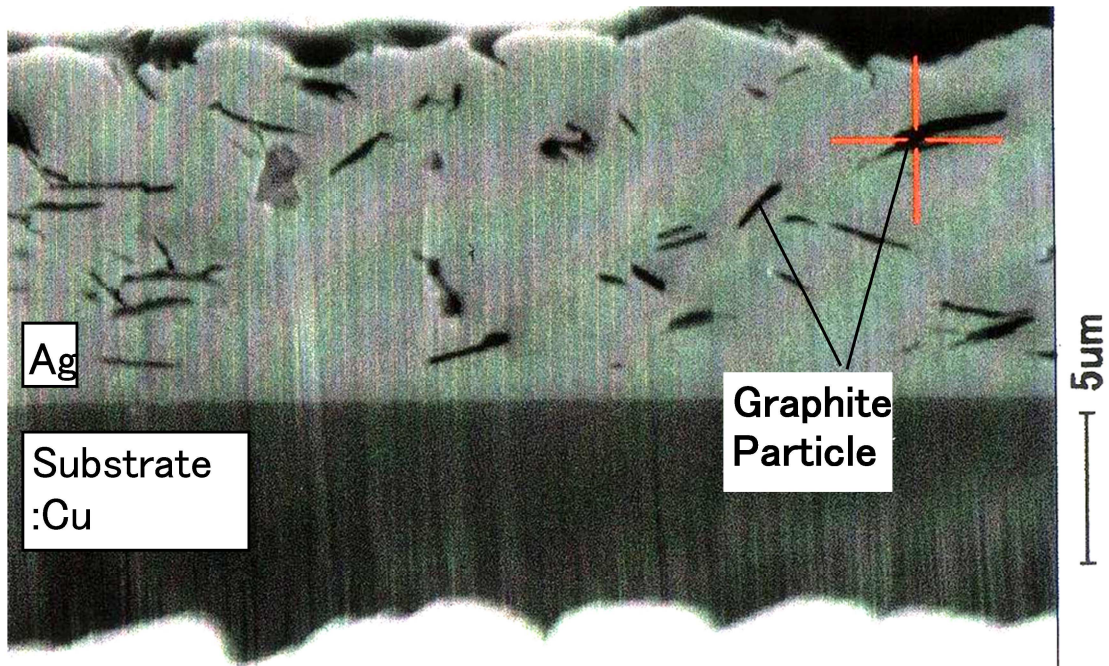


図 5.3.1 銀-グラファイト複合めっき膜の断面構造
銀めっき液組成 表 5.2.1, めっき条件 1 A/dm^2 , グラファイト粒子
懸濁量 80 g/dm^3

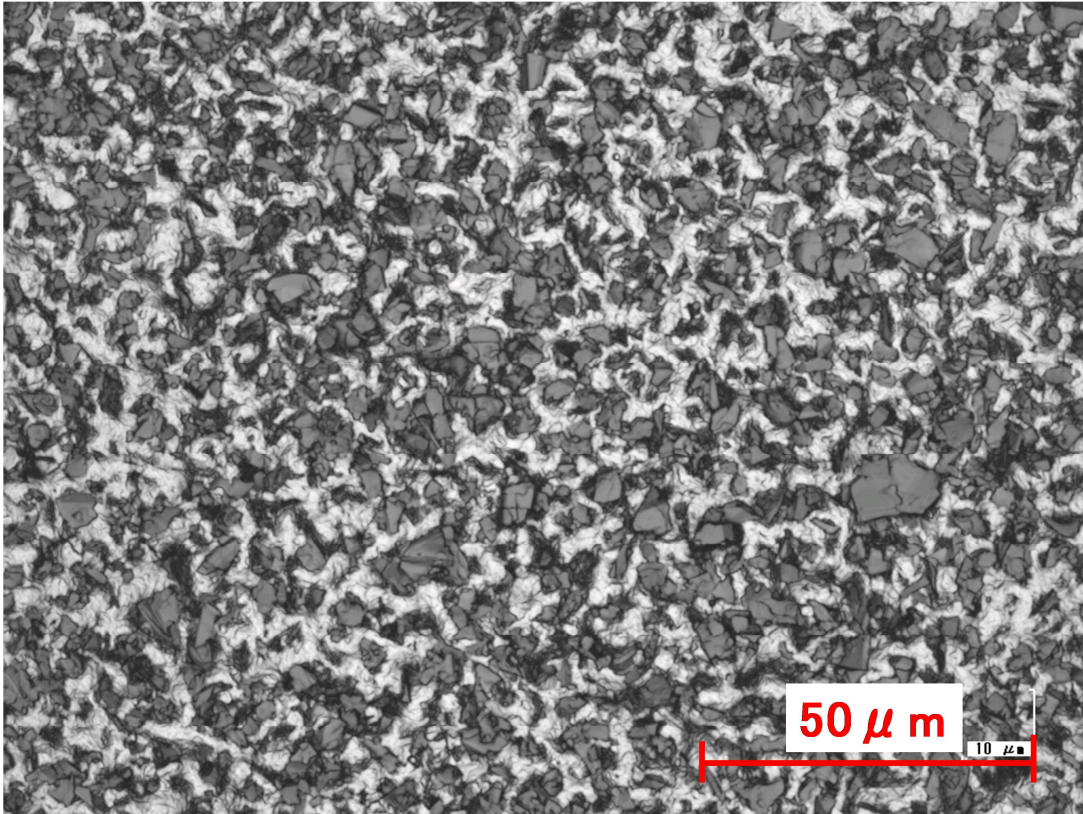


図 5.3.2 銀-グラファイト複合めっき膜の表面状態
銀めっき液組成 表 5.2.1, めっき条件 1 A/dm^2 , グラファイト粒子
懸濁量 80 g/dm^3

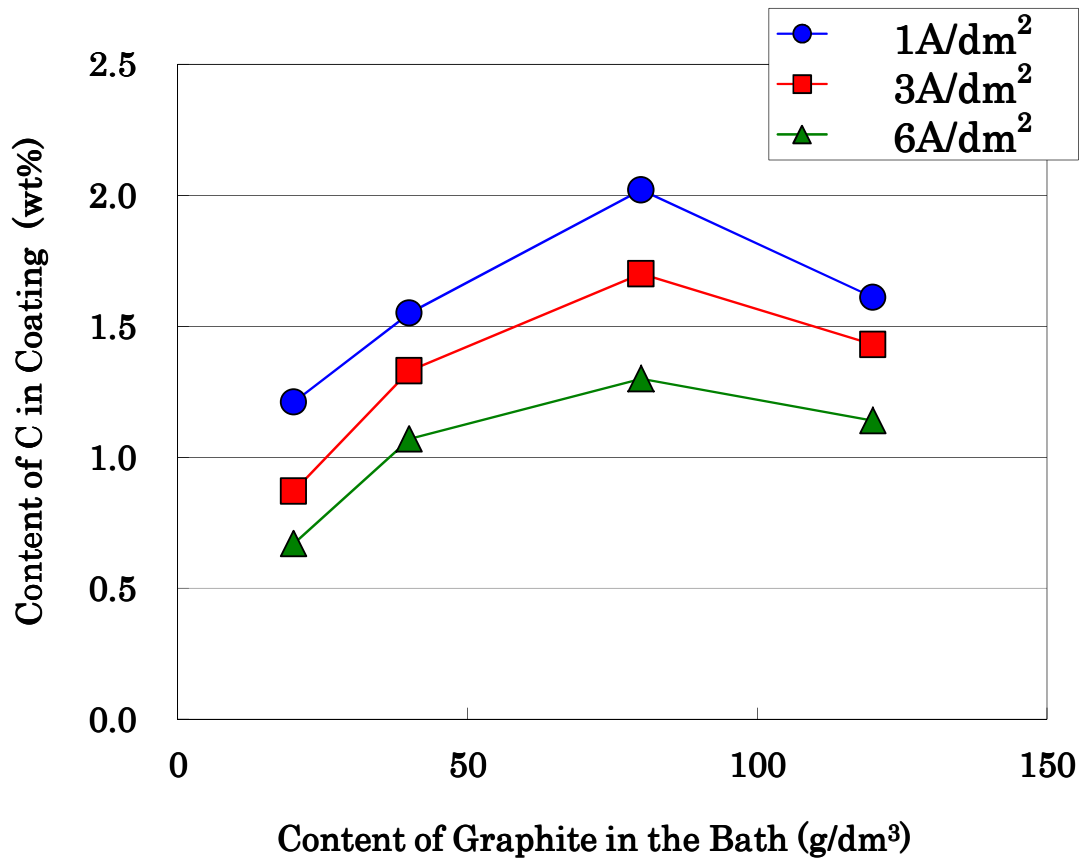


図 5.3.3 銀めっき液中のグラファイト粒子濃度と銀めっき膜中のカーボン複合化量との関係

5.3.2. 酸化処理によるグラファイト粒子表面性状の変化

酸化処理を行わずにグラファイト粒子を銀めっき液へ添加してめっきした場合は、銀-グラファイト複合めっき膜を得ることはできない。つまり酸化処理により銀めっき液へのグラファイト粒子の分散性が向上し、銀めっき膜への複合化が可能となる。そこで、酸化処理によるグラファイト粒子の変化について調査した。そもそもグラファイト粒子は表面に各種有機成分が付着することで表面が疎水化して水溶液への分散性が低下していると考えられる。そこで酸化処理前後での、グラファイト粒子の表面に吸着している有機成分の変化に着目して調査した。表面の疎水化に寄与している有機成分の分子量を 240 程度と推定し、設定温度は 300°C とした。測定は GC-MS を使用し、300 °C で発生するガス成分について定性分析することで検証した。測定にはページ・アンド・ガスクロマトグラフ質量分析装置(GCMAS QP-5050A: 島津製作所製)を使用し、表 5.3.1 および表 5.3.2 に示す GC-MS 分析条件で、300°C 加熱時における発生ガスの分析を行った。表 5.3.3 に酸化処理前後のグラファイト粒子の分析結果を示す。

表 5.3.3 から、酸化処理前のグラファイト粒子は、分子量が 44~240 までの脂肪族炭化水素や、ベンゼン系、ナフタレン系の分子量が 78~134 までの芳香族炭化水素が多く検出された。これら分子量の大きい炭化水素化合物は疎水性を有すると考えられる。検出された有機物は水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの親水性官能基を有するものはなかった。また脂肪族炭化水素のうちアルカンは極性をもたないため水に不溶である。特にメチル基は疎水性官能基である。芳香族炭化水素について、フェニル基は疎水性を示す。検出されたキシレン、トリメチルベンゼンは水に不溶である。これらの分子量の大きい疎水性の炭化水素化合物がグラファイト粒子表面に存在することにより、グラファイト粒子は疎水性を示すと考えられる。そのため、酸化処理前のグラファイト粒子の銀めっき液への分散性は低下し、銀めっき液中でグラファイト粒子同士の凝集が容易に進んでしまうと考えられる。したがって銀めっき膜との複合化ができないと考えられる。

これに対して、酸化処理後のグラファイト粒子は、一部分子量の低い脂肪族および芳香族炭化水素は検出されるものの、分子量の大きい炭化水素化合物は、検出されなかった。つまり疎水性を有する分子量の大きい炭化水素化合物がグラファイト粒子表面から除去されることで、グラファイト粒子が親水性を示すようになる。そのため、酸化処理後のグラファイト粒子の銀めっき液への分散性が向上すると考えられる。

従来、複合めっきでは、複合化する粒子のめっき液への分散性が重要とされ、界面活性剤の添加や、粒子表面処理を行うなどの手段により、粒子表面を親水

性にすることで、水溶液であるめっき液への分散性を向上してきた^{(7)~(10)}。これに対して、今回開発した酸化処理により、グラファイト粒子の最表面に吸着している疎水性有機物が除去されることで、グラファイト粒子が親水性へ変化し、銀めっき液への分散性が向上したと考えられる。グラファイト粒子に分散性が付与できたことで、カーボン複合化量の高い銀-グラファイト複合めっき膜が得られたと考えられる。

表 5.3.1 GC-MS パージおよびトラップ測定条件

conditions of purge and trap	
purge temp.	300 °C
purge time	20 min
trap temp.	-60 °C
absorbent	glass wool
thermal desorption temp.	358 °C
thermal desorption time	25 sec
amount of sample	200 mg

表 5.3.2 GC-MS 測定条件

conditions of GC-MS analysis	
column	DB-5 ms 0.25 mmI.D. × 30 m
column temp.	40 °C (3 min) → 10 °C/min → 300 °C
inlet temp.	300 °C
carrier	He 100 kPa
injection method	split (1:30)
ionizing method	EI
detector gain	1.70 kV
interface temp.	250 °C
mass range	20 - 900 m/z

表 5.3.3 グラファイト粒子の酸化処理前後の GC-MS 分析結果

Name			Structure	M.W.	Intensity		
					Before	After	
脂肪族 炭化水素	アルケン	ブテン	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ etc.	56	3,144,919	4,607,692	
		3-メチル-3-ヘプテン	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	112	3,784,837		
		3-エチル-3-ヘキセン	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	112	8,545,655		
		3-メチル-2-ヘプテン	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	112	6,635,173		
	アルカン	ノナン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	128	7,517,631		
		n-デカン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	142	33,201,250	2,247,064	
		n-ウンデカン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	156	34,487,440	1,960,814	
		n-ドデカン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	170	25,659,890	839,178	
		n-トリデカン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	184	21,593,880		
		n-テトラデカン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	198	20,702,350		
		n-ペンタデカン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	212	7,383,416		
		n-ヘキサデカン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	226	7,460,682		
	2-メチルデカン	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	240	6,486,639			
芳香族 炭化水素	ベンゼン系	ベンゼン	C_6H_6	78	6,774,720	2,834,457	
		トルエン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92	15,352,830	4,401,590	
		エチルベンゼン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	106	4,157,454		
		p-キシレン	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	106	7,788,405	1,021,066	
		m-キシレン	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	106	5,125,236		
		o-キシレン	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	106	7,625,775		
		トリメチルベンゼン	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	120	17,572,940		
		メチルエチルベンゼン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	120	6,787,947		
		スチレン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}_2$	104	7,625,775		
	ナフタレン系	ナフタレン	C_{10}H_8	128	6,481,065		
		C8H16	C_8H_{16}	112	4,510,563		
		C10H14の芳香族炭化水素	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	7,537,705		
	他	ケトン	アセトアルデヒド	CH_3CHO	44	3,144,919	4,607,692
			アセトン	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	58	6,291,980	7,838,290
二酸化硫黄			SO_2	64	3,924,202		

5.3.3. 銀-グラファイト複合めっき膜の特性評価

5.3.3.1. 耐摩耗性および摩擦係数

5.2.2. で示した評価方法に従い、銀-グラファイト複合めっき膜試料の耐摩耗性を評価した。図 5.3.4 に耐摩耗性試験の結果を示す。従来の銀めっき膜の場合、数百回程度の摺動により銀めっき膜は摩耗し、素材が露出する。図 5.3.4 より、銀-グラファイト複合めっき膜のカーボン複合化量が増加すると繰り返し摺動摩耗に対する耐久回数が向上することがわかる。特にカーボン複合化量を 2.0 wt% まで増加させると、耐久回数は、開発目標である 100 万回に達するまで向上した。

表 5.3.4 に、銀-グラファイト複合めっき膜試料の摩擦力を計測し、摩擦係数を算出した結果を示す。銀-グラファイト複合めっき膜試料作製条件は、銀めっき液組成は表 5.2.1 であり、めっき条件 1 A/dm^2 、グラファイト粒子懸濁量 80 g/dm^3 とした。表 5.3.4 より、銀-グラファイト複合めっき試料は、従来の銀めっき膜と比較し、摩擦係数が約 1/3 まで低下することがわかる。

ここで、グラファイトは六員環平面が重なった層状構造をとり、面内では共有結合しているのに対して、層間は van der Waals 結合のような緩い結合で結ばれているため滑り易く自己潤滑性を示す⁽¹⁸⁾。グラファイト粒子の自己潤滑性により、摩擦係数が低下することで、摩擦力が低下し、結果として耐摩耗性が向上したと考えられる。

図 5.3.5 に銀-グラファイト複合めっき膜試料および銀めっき試料の摺動摩耗試験後の表面観察結果を示す。銀-グラファイト複合めっき試料の摺動摩耗部は 50 万回後においても、数 μm の幅の無数の溝からなっており、摩耗の進行が遅い状態であると考えられる。グラファイト粒子の自己潤滑性能により、銀同士の凝着摩耗が進行することがなく、マイルド摩耗の状態での摩耗が進行したと考えられる。これに対して、銀めっき膜試料の場合、わずか 300 回程度で凹凸の大きい摺動摩耗部になっている。潤滑性を有するグラファイト粒子や潤滑剤が存在しないため、銀同士の摩耗により凝着摩耗が生じ、結果として 300 回という低い摺動回数で急速に摩耗が生じたと考えられる。

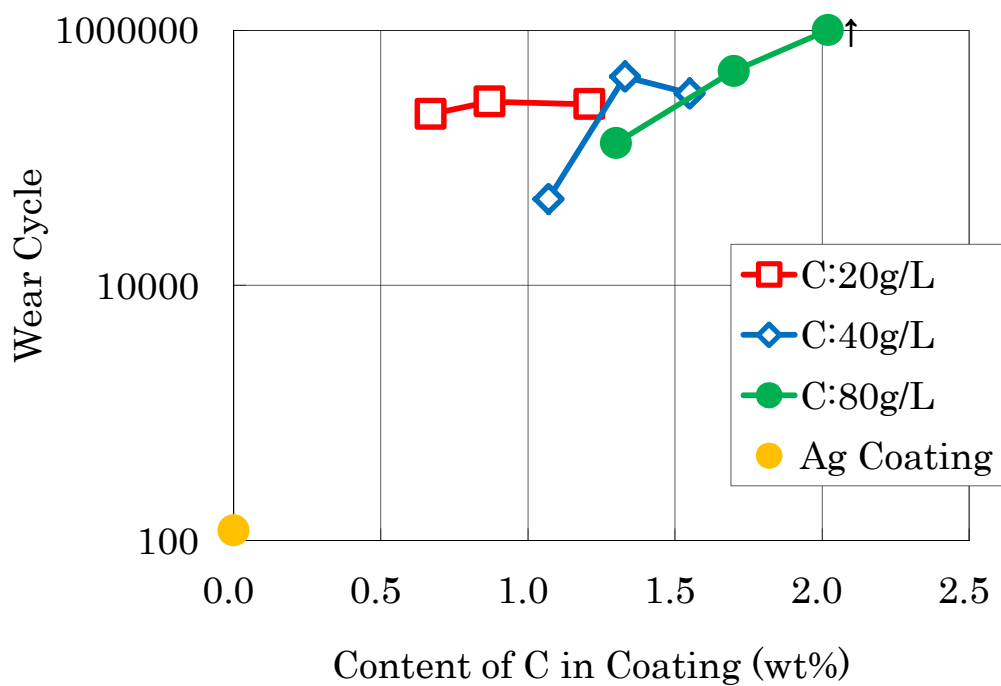
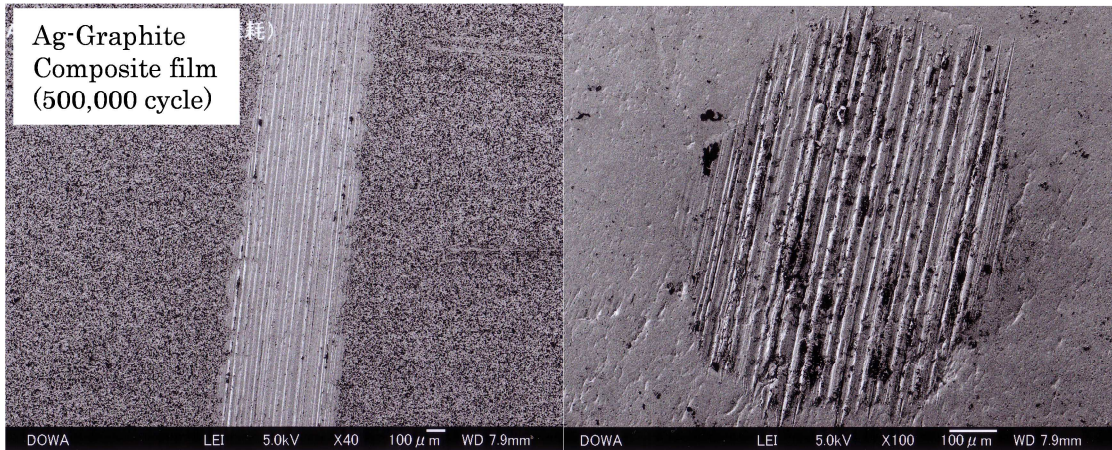


図 5.3.4 銀-グラファイト複合めっき膜のカーボン複合化量と耐摩耗性の関係

表 5.3.4 銀-グラファイト複合めっき膜と銀めっき膜との摩擦係数比較

Plating	Thickness (μm)	Frictional coefficient $\mu = F/N$ ($N = 3\text{ N}$)
Ag - C	5.0	0.23
Ag	5.0	0.60



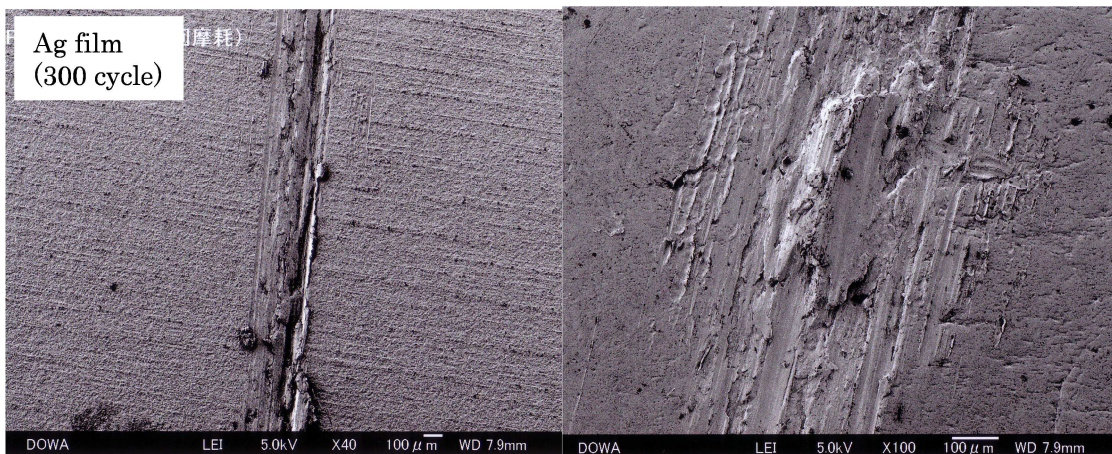
固定接点側

可動接点側 (純銀リベット)

(a) 銀-グラファイト複合めっき膜試料 50万回摺動後

銀めっき液組成 表 5.2.1, めっき条件 1 A/dm^2 ,

グラファイト粒子懸濁量 40 g/dm^3 , C 複合化量 1.5wt%



固定接点側

可動接点側 (純銀リベット)

(b) 銀めっき膜試料 300回摺動後

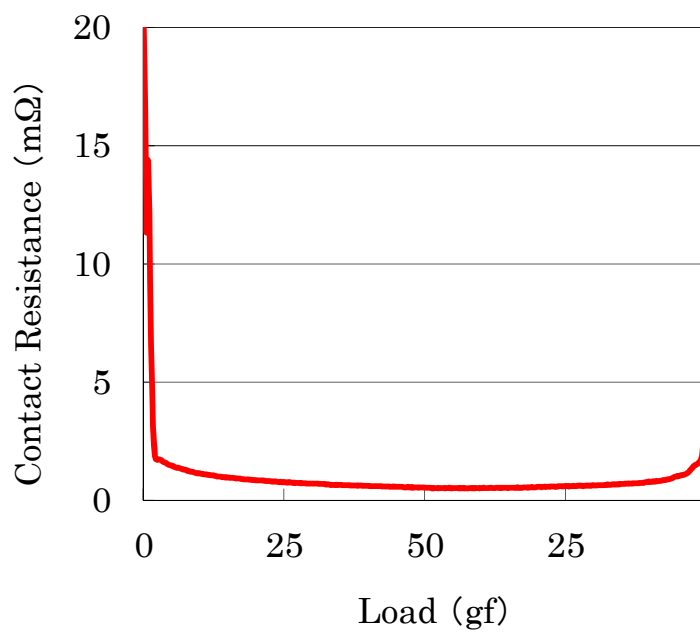
銀めっき液組成 表 5.2.1, めっき条件 1 A/dm^2

図 5.3.5 摺動摩耗試験後の摺動痕表面観察結果

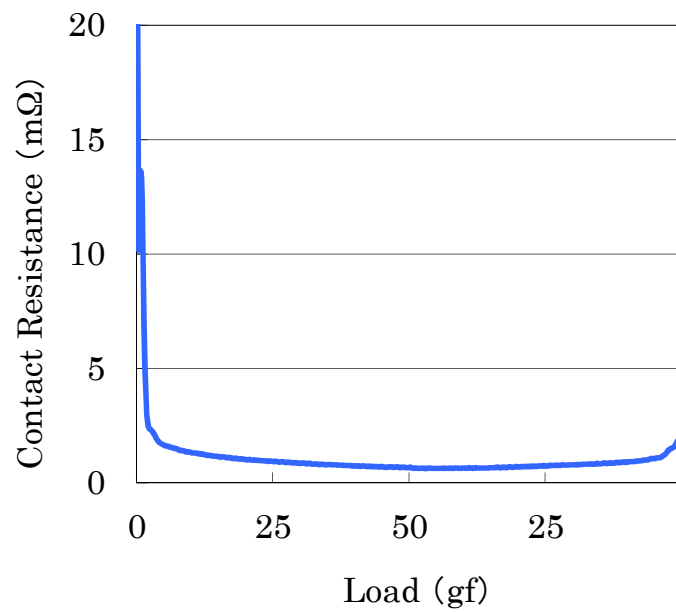
5.3.3.2. 接触抵抗値

図 5.3.6 に、銀-グラファイト複合めっき膜と銀めっき膜の接触抵抗値の測定結果を示す。銀-グラファイト複合めっき膜試料作製条件は、銀めっき液組成は表 5.2.1 であり、めっき条件 1 A/dm^2 、グラファイト粒子懸濁量 80 g/dm^3 とした。図 5.3.6 から銀-グラファイト複合めっき試料は、従来の銀めっき膜と比較して、各荷重においてほぼ同等の接触抵抗値を示した。銀-グラファイト複合めっき膜は、電氣的な信頼性を損なわず耐摩耗性を向上できることがわかる。

グラファイトの電気抵抗率は $1.64 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$ であり、銀の電気抵抗率の $1.59 \times 10^{-8} \text{ } \Omega\text{m}$ よりも大きい。ここで、今回得られた銀-グラファイト複合めっき膜の最表面は、図 5.3.2 に示した通り、グラファイト粒子が最表面に露出している部分と、銀めっき膜が最表面に露出している部分からなることがわかる。つまり、最表面が完全にグラファイト粒子に覆われている状態ではない。また接触抵抗測定に用いる測定プローブは $\phi 0.5 \text{ mm}$ の金線を用いており、接点として面積を有しているため、点接触にはならない。したがって、導電率の高い銀の部分での接触が起こることで、接触が確保され、接触抵抗値の低下が生じないと考えられる。摺動摩耗特性のみを考えると、自己潤滑性能を持つグラファイト粒子の表面被覆率が高い方が良いと考えられるが、接点材料としての機能バランスを考慮すると接触抵抗が低いことが求められる。したがって、グラファイト粒子の表面被覆率には最適範囲が存在すると考えられる。



(a) Ag-graphite composite film



(b) Ag film

図 5.3.6 銀-グラファイト複合めっき膜と銀めっき膜の接触抵抗比較

5.3.4. 銀めっき膜の結晶配向とカーボン複合化量の関係

銀-グラファイト複合めっき膜における銀めっき膜の結晶配向とカーボン複合化量および耐摩耗性へ及ぼす影響について検討した。表 5.2.2 に示す組成の銀めっき液をそれぞれ用いて、{200}優先配向および{220}優先配向を示す銀-グラファイト複合めっき膜試料を作製した。図 5.3.7 にそれぞれの優先配向となる銀-グラファイト複合めっき膜の XRD 結果を示す。2.2.2. に示した方法と同様に配向強度比を求めた。

図 5.3.8 にそれぞれの優先配向を示す銀-グラファイト複合めっき膜の配向強度比とカーボン複合化量を示す。{200}優先配向銀-グラファイト複合めっき膜のカーボン複合化量は 1.57 wt%程度であり、{220}優先配向銀-グラファイト複合めっき膜のカーボン複合化量 2.02 wt%と比較すると低い値となった。

次にそれぞれの優先配向を示す銀-グラファイト複合めっき膜の耐摩耗性測定を行った。評価結果を表 5.3.5 に示す。カーボン複合化量が 2.02 wt%と大きい{220}優先配向銀-グラファイト複合めっき膜は耐久回数 100 万回以上と高い耐摩耗性を示した。これに対して、カーボン複合化量が 1.57 wt%である{200}優先配向銀-グラファイト複合めっき膜の耐久回数は 40 万回程度であり、カーボン複合化量の大きい{220}優先配向銀めっき膜に比較すると耐摩耗性が劣る結果となった。銀-グラファイト複合めっきの耐摩耗性は自己潤滑性を有するグラファイト粒子が摺動摩耗面により多く存在することで向上すると考えられる。したがって、カーボン複合化量がより大きい{220}優先配向の方が耐摩耗性においては有利になったと考えられる。

銀めっき膜の優先配向がカーボン複合化量に及ぼす影響について考察する。N. Guglielmi は複合めっきにおける粒子の複合化メカニズムについて、二段階の連続的な吸着過程を仮定した。第一段階の弱い吸着は、van der Waals 力による粒子のめっき面(陰極面)への物理吸着である。第二段階の強い吸着は、クーロン力により、粒子がめっき面(陰極面)に強く吸着し、次々と析出する金属に埋め込まれる過程である。結果として、均一に分散・共析した複合めっき膜が得られるとした⁽¹⁹⁾。

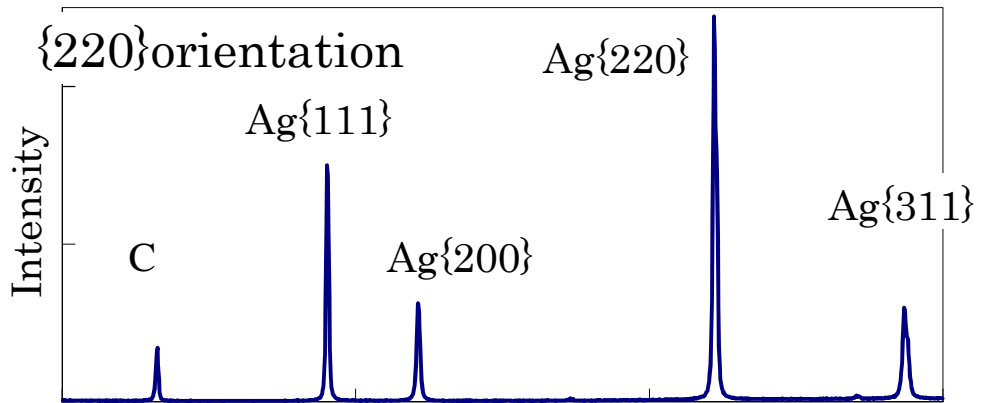
グラファイト粒子が銀めっき膜に複合化する過程も、同様に次の二段階と考えられる。まず銀めっき液中に分散しているグラファイト粒子の銀めっき表面への吸着が発生し、次に銀めっき膜結晶によるグラファイト粒子の取囲みが起こることで、グラファイト粒子が銀めっき膜中に複合化されると考えられる。

第一段階のグラファイト粒子の銀めっき表面への吸着段階においては、主に van der Waals 力により、銀めっき膜表面へ物理吸着が発生する。この時、グラファイト粒子が吸着する銀めっき膜の表面形状は重要な要素と考えられる。こ

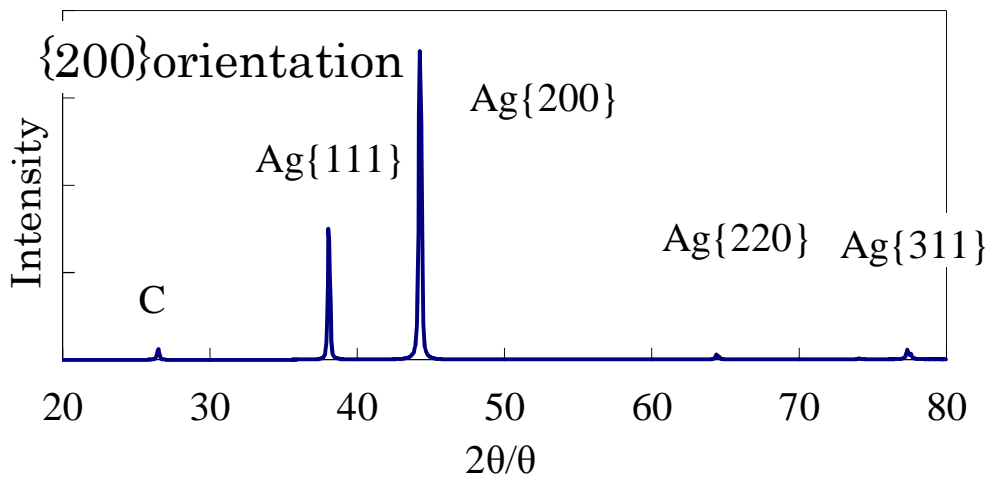
ここで、2.3.2.1.にて前述したように{220}優先配向銀めっき膜の表面状態は{200}優先配向銀めっき膜に比較して、表面粗さが大きく無光沢外観となる(図 2.3.2 参照). 表 2.3.1 に示したように{220}優先配向銀めっき膜の表面粗さ Ra は 0.12 μm であり, {200}優先配向銀めっき膜の表面粗さ Ra 0.02 μm に比較すると表面粗さが大きい. したがって, {220}優先配向銀めっき膜については, 銀めっき膜表面の表面積が増加することで, 鱗片状であるグラファイト粒子が銀めっき膜表面の特に凹部に吸着する量が増加し, カーボン複合化量も増加したと考えられる.

また, 次の銀めっき膜結晶による取囲みの段階においても, 鱗片状であるグラファイト粒子に対して, 複合化に最適な銀めっき膜結晶の成長方向が存在することが示唆される. 今回, {220}優先配向となる銀めっき膜が複合化に最適な成長方向であったと考えられる. {200}優先配向となる銀めっき膜は, 2.3.5 に示したように, めっき直後は微細な結晶からなる. そのため, グラファイト粒子が取り込まれる時点では, めっき結晶の核発生が多く, 複合化するためにグラファイト粒子を取り囲むようなめっき膜の成長が発生しにくいと考えられる. 一方, 銀めっき膜において, {220}優先配向はめっき析出速度が遅い場合に得られやすい. そのため, めっき面に沿った成長, 沿面成長が生じると考えられる⁽²⁰⁾. めっき面垂直方向よりも, めっき面に沿った方向への銀めっき膜結晶の成長が優位になることで, 表面に吸着したグラファイト粒子がより取り込まれやすくなり, 結果としてカーボン複合化量が向上したと考えられる.

以上により, {220}優先配向銀-グラファイト複合めっき膜は摩耗時に潤滑材として働くグラファイト粒子の複合化量が 2 wt%以上と高くなることで, {200}優先配向銀-グラファイト複合めっきよりも, 耐摩耗性に優れると考えられる.



(a) {220} Ag-graphite composite film



(b) {200} Ag-graphite composite film

図 5.3.7 銀-グラファイト複合めっき膜の XRD 結果

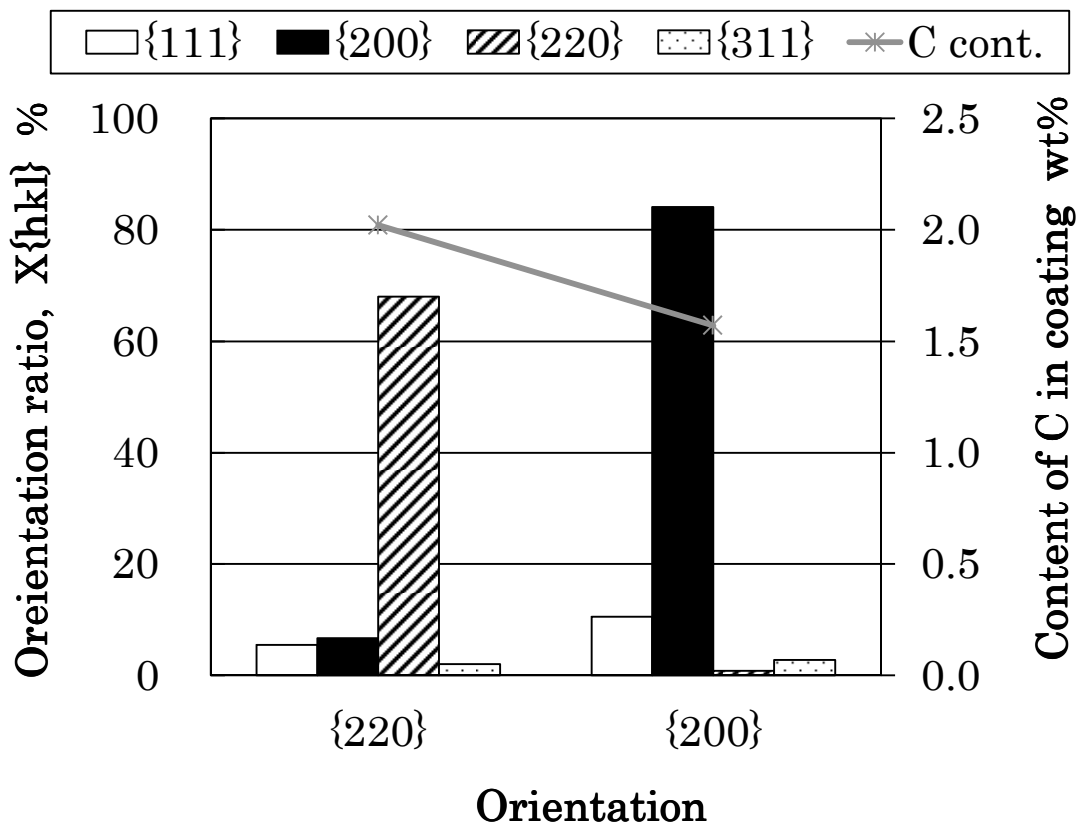


図 5.3.8 各条件により得られた銀-グラファイト複合めっき膜の配向強度比とカーボン複合化量

表 5.3.5 各優先配向銀-グラファイト複合めっき膜の耐摩耗性評価結果

	$\{220\}$	$\{200\}$
Content of C (wt%)	2.02	1.57
Wear cycle	1,000,000 over	371,000

5.3.5. カーボン複合化量の向上検討

銀-グラファイト複合めっき膜のカーボン複合化量の向上を検討するため、銀めっき膜の結晶状態に着目し、優先配向とカーボン複合化量の関係について調査した。ここで、めっきの析出速度は電流密度に比例する。工業上の生産性を考えると、めっきの析出速度は速く、より高い電流密度でめっきできることが望ましい。そこで、電流密度の目標を 3 A/dm^2 とし、高電流密度においても、{220}配向強度比が高い銀めっき膜が得られるように Ag/KCN 濃度比とセレン濃度を最適化することで、銀-グラファイト複合めっき膜のカーボン複合化量の向上を試みた。使用しているシアン化銀めっき液において、{220}優先配向が低電流密度側で得られやすいことから、シアン化銀イオンのめっき界面への供給を重視し、銀濃度を高い方向に調整した。銀濃度に合せて添加剤であるセレン濃度を高い方向に調整した。電解塩濃度が高くなりすぎる場合、溶解度の関係からめっき液組成が不安定になる、そのため KCN 濃度を低い方向へ調整した。改善後の新規めっき液の組成を表 5.3.6 に示す⁽²¹⁾。

新規めっき液より得られた銀-グラファイト複合めっき膜について、{220}配向強度比とカーボン複合化量の間関係を調査した。まず{220}配向強度比は 2.2.2. に述べた方法で XRD 測定を行い、各回折ピークから 2.2.2. に述べた方法に従って求めた。結果を図 5.3.9 に示す。セレン濃度： 12 mg/dm^3 の時に、{220}配向強度比は 84 % となった。

次に{220}配向強度比とカーボン複合化量の間関係をまとめた。図 5.3.10 に示すとおり、{220}配向強度比が高いほど、銀-グラファイト複合めっき膜中の C 複合化量は増加することがわかる。特に、セレン濃度： 12 mg/dm^3 の時、銀めっき膜結晶の{220}配向強度比は 84 % となり、銀-グラファイト複合めっき膜のカーボン複合化量は 2.24 wt % まで向上した。

上記の結果から、最もカーボン複合化量が高くなった条件、すなわち表 5.3.6 に示すめっき液組成のうち、セレン濃度： 12 mg/dm^3 として、銀-グラファイト複合めっき膜を作成し、耐摩耗性を評価した。

銀-グラファイト複合めっき膜の膜厚は $5 \mu\text{m}$ とした。電流密度は 3 A/dm^2 とした。めっきの析出速度は電流密度に比例する。結果として、新規めっき液を用いることで、従来のめっき液よりも 3 倍の速度で銀-グラファイト複合めっき膜を成膜可能であることがわかった。

耐摩耗試験は 5.2.2. に示す方法にて、最大摺動回数 100 万回まで評価を実施した。得られた銀-グラファイト複合めっき膜の耐摩耗試験結果を図 5.3.12 に結果を示す。新規めっき液より 3 A/dm^2 と高い電流密度において得られた銀-グラファイト複合めっき膜について、100 万回摺動後も素地の露出はみられず、高い

耐摩耗性を示した。これはカーボン複合化量が 2.24 wt%と高いためと考えられる。

このように銀めっき液組成の改善により、従来の電流密度より 3 倍まで高い電流密度においても、{220}優先配向が得られることで、2.24 wt%と高いカーボン複合化量を有する銀-グラファイト複合めっき膜が得ることができた。その結果として、めっき速度と高い耐摩耗性を両立する銀-グラファイト複合めっき膜を得ることが可能になった。

表 5.3.6 銀-グラファイト複合めっき液の組成改善

Composition	Concentration	Improved
KAg(CN) ₂	100 g/dm ³	240 g/dm ³
KCN	120 g/dm ³	90 g/dm ³
KSeCN	4 mg/dm ³	4, 8, 12 mg/dm ³

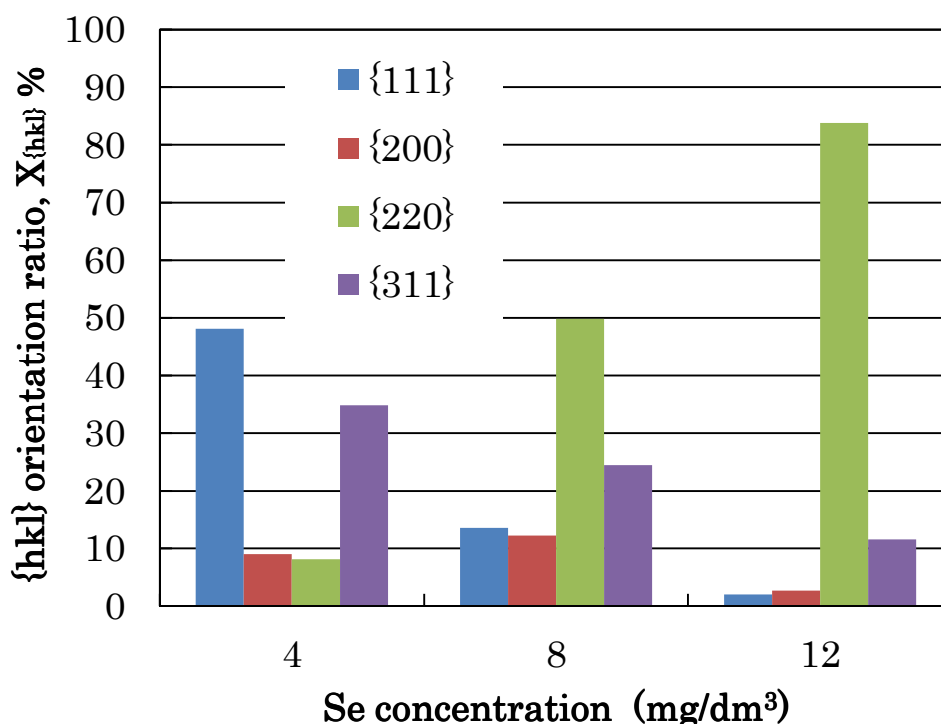


図 5.3.9 新規めっき液におけるセレン濃度と銀-グラファイト複合めっき膜の配向強度比との関係

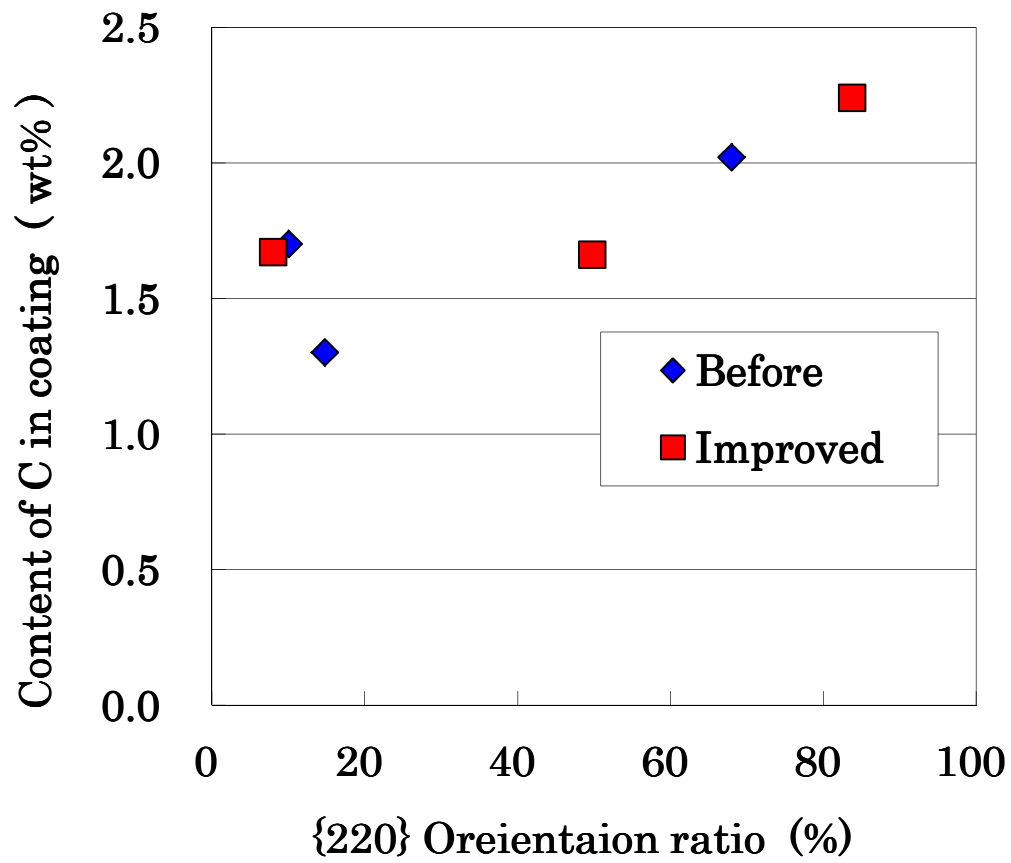


図 5.3.10 {220}配向強度比とカーボン複合化量との関係

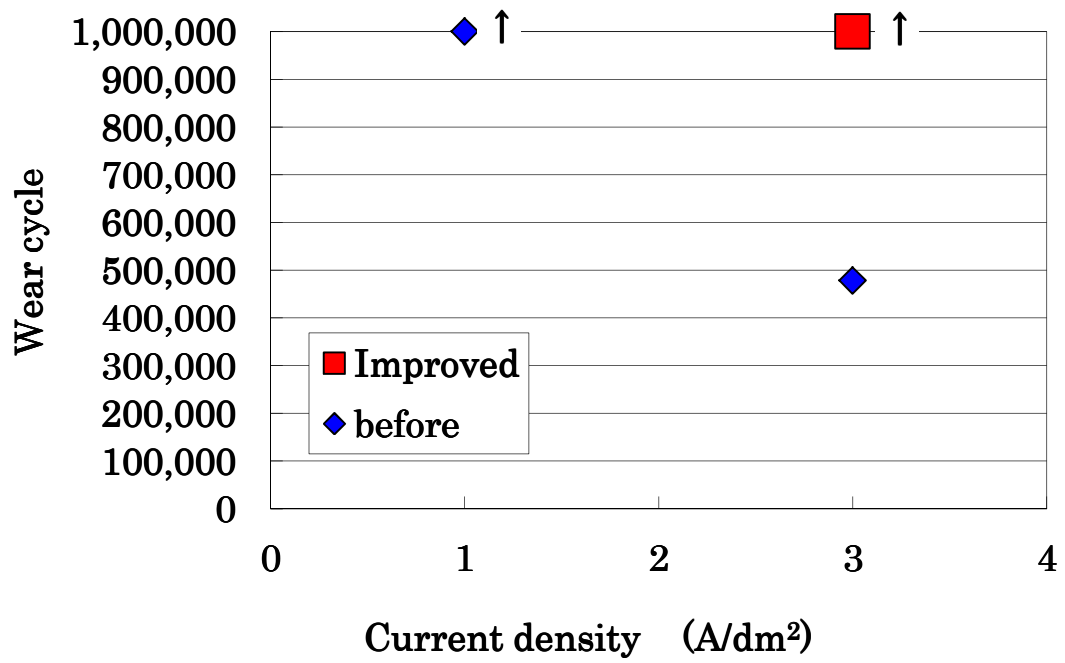


図 5.3.11 めっき電流密度と摺動摩耗試験結果

5.4. まとめ

第 5 章では、主に車載スイッチ接点向け材料として、工業化に適したグラファイト粒子の前処理を検討し、高シアン銀めっき液に対するグラファイト粒子の分散性を向上することで、特にグラファイト粒子の銀めっき膜への複合化量を 2.0 wt%以上に向上し、銀めっきの厚さを 5 μm 、グリスなしの条件で、100 万回以上の耐摩耗性を満足させることを研究目標とした。高シアン銀めっき液への分散性向上のため、グラファイト粒子の前処理方法を検討した。特に酸化処理によるグラファイト粒子表面の疎水性有機物の変化について着目し精査した。次に銀めっき膜の結晶状態とカーボン複合化量との関係を精査した。特に銀めっき膜の優先配向とカーボン複合化量との関係に着目することで、耐久性と工業的生産性を両立する成膜条件について明確化した。さらに銀-グラファイト複合めっき膜の状態と耐久性などの機能特性との関係を明確化した。得られた結果を以下に示す。

- (1) グラファイト粒子の最表面に存在する疎水性有機物を除去し、銀めっき液への分散性を向上するため、前処理として、湿式反応を利用した酸化処理プロセスを開発した。酸化処理プロセスはグラファイト粒子を純水中に加え、強酸化剤を添加し、攪拌をする。その後、ろ別および洗浄を行う。これにより、従来のように界面活性剤添加や特殊な粒子表面処理なしでも、グラファイト粒子表面を親水性に変化させ、銀めっき液への分散性を向上することができた。結果として、カーボン複合化量が 2.0 wt%と高い銀-グラファイト複合めっき膜を得た。
- (2) 得られた銀-グラファイト複合めっき膜の耐久性について、往復摺動試験機を用いて、荷重 0.5 N にて繰り返しの摺動摩耗評価を行った。カーボン複合化量が 2.0 wt%と高い銀-グラファイト複合めっき膜は 100 万回以上と極めて高い耐摩耗性を示した。耐摩耗性は銀めっき膜に比較して 1000 倍以上に向上した。接触抵抗値は従来の銀めっき膜と同等であり、車載スイッチ向け接点材料として、耐摩耗性、接触抵抗に優れ且つグリスレス化も可能である。
- (3) 銀めっきの結晶配向とカーボン複合化量には関係があり、銀めっき膜の {220}配向強度比が高い方がカーボン複合化量は増加し、耐摩耗性は向上した。{220}配向強度比が高い場合、銀めっき膜の表面凹凸が大きい析出状態になり、グラファイト粒子の吸着と銀めっき膜への取込みが起こりやすくなっ

たためと考えられる。

- (4) めっき液組成を検討し, Ag/KCN 濃度比およびセレン濃度を最適化することで, 高い電流密度(3 A/dm²)でも{220}配向強度比を高くすることができ, カarbon複合化量の高い(2.24 wt%)銀-グラファイト複合めっき膜が得られ, 耐摩耗性と生産性を両立することを可能とした。

参考文献

- (1) 鈴木智, 谷本守正: 古河電工時報, 106 (2000), 46-50
- (2) A. Rudolphi, S. Jacobson: *Wear*, 201 (1996), 244-254
- (3) J. Song, V. Schinow: *Wear*, 330-331 (2015), 400-405
- (4) 土屋金弥: 電気接点技術, 総合電子出版社, (1980), 137-152
- (5) 青谷薫: 合金めっきⅢ, 日本プレーティング協会, (2002), 152-174
- (6) I. Krastev, T. Valkova, A. Zielonka: *J. of Applied Electrochemistry*, 34 (2004), 79-85
- (7) 篠原久次, 内田直司, 神達建之, 松村宗順, 千葉格, 宮崎茂治: 日本国特許 3054628
- (8) 古川直治, 大井戸敦, 岩倉千秋: 表面技術協会講演大会要旨集, 81 (1990), 31-32
- (9) 右田泰治, 齋藤明夫: 北九州工業試験場研究報告, 1989 (1990), 122-126
- (10) M. Mohammadein: *US Patent* 5, 290, 422 (1994)
- (11) L. Stappers, C. N. Ngoy, W. Zhang, M. Toben, and J. Fransaer: *J. of the Electrochemical Society*, 160 No. 4 (2013), D137-145
- (12) V. I. Rogou, G. Marginean, D. Frunzaverde, C. V. Campian: *Wear*, 290-291 (2012), 61-65
- (13) P. A. Gay, T. Bercot, J. Pagetti: *Surface and Coatings Technology*, 140 (2001), 147-154
- (14) M. Uysal, H. Akbulut, M. Tokur, H. Algul, T. Cetinkaya: *J. of Alloys and Compounds*, 654 (2016), 185-195
- (15) 宮澤寛, 井上明人: 日本国特許第 4783954
- (16) 小野寺暁史, 宮澤寛, 飯干洋史, 成枝宏人, 菅原章: 銅と銅合金, 51 No. 1 (2011), 175-179
- (17) 林忠夫, 古川直治: 表面, 18 (1980), 152-163
- (18) 林秀考: 粉体粉末冶金協会講演概要集, 2003 (2003), 86
- (19) N. Guglielmi: *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972), 1009-1012
- (20) N. A. Pangarov: *J. Electroanalytical Chemistry*, 9 (1965), 70-85
- (21) 宮澤寛, 米澤歴: 日本国特許 4862192

第6章 総括

6.1. 本研究の総括

本研究では、車載コネクタや車載スイッチに用いられる銀めっき膜について、めっき膜結晶の優先配向に着目し、これを積極的に制御することにより、それぞれの用途で製品用途特性として求められる、耐熱性、加工性、耐摩耗性を向上させることを目的とした。まず、銀めっき膜の主要な優先配向状態と構造および物性との関係を明らかにした。特に{200}優先配向銀めっき膜に着目し、その生成メカニズムがめっき後の再結晶によるものであることを明らかにした。{200}優先配向銀めっき膜のめっき後再結晶について、結晶粒発生段階まで精査した。銀めっき膜の優先配向状態と製品用途特性との関係を明らかにし、{200}優先配向銀めっき膜が大電流・高電圧化が進む車載コネクタに求められる優れた耐熱性と加工性を有することを明らかにした。さらに、車載スイッチ用途における特性向上要求に向けて、銀めっき膜と潤滑粒子であるグラファイト粒子との複合化を検討した。グラファイト粒子の銀めっき液への分散性向上を検討し、銀めっき膜の優先配向がカーボン複合化量に及ぼす影響を精査した。以下に、本論文で得られた主な結果を述べる。

第1章では、銀めっき膜の主な用途と分類や製造方法について述べ、特に車載分野において求められる製品用途特性を明らかにした。車載コネクタや車載スイッチにおける製品用途特性の向上と省資源化の両立に向けた課題を述べた。これまでの銀めっき膜の研究事例と課題について述べ、銀めっき膜の結晶配向状態を積極的に制御することにより、製品用途特性である耐熱性、加工性、耐摩耗性を向上させる本研究の目的を述べた。

第2章では、銀めっき膜の結晶配向状態による構造および物性の違いについて調査した。具体的には銀めっき膜の主要な結晶配向状態である{200}優先配向、{111}優先配向、{220}優先配向、それぞれを有する銀めっき膜を供試材として、構造および物性について調査した。特に{200}優先配向銀めっき膜について、めっき成膜条件の一つの要素であるセレン添加量が{200}優先配向に与える影響を調査し、結晶状態を精査した。{200}優先配向銀めっき膜の生成メカニズムを考察するため、めっき直後からの結晶状態変化を調査した。

優先配向の違いにより、銀めっき膜の表面状態および断面の結晶状態は差が認められた。{200}優先配向銀めっき膜および{111}優先配向銀めっき膜は表面粗さが小さく、光沢外観を示す。断面の結晶状態を比較すると、{200}優先配向銀めっき膜は3 μm 以上の比較的大きい結晶粒を有し、{111}優先配向銀めっき膜は数 nm 程度の小さい結晶粒を有することが明らかになった。研究目的である高電圧

コネクタの要求特性である耐熱性と加工性を満たすことと、工業的な量産性を考慮し、{200}優先配向銀めっきに着目し、{200}配向強度比に及ぼす制御要因と生成メカニズムについて検討を進めた。

めっき直後からの結晶状態の経時変化を調べることで、{200}優先配向銀めっき膜は、めっき後の再結晶により得られることが明らかになった。{200}配向強度比は銀めっき液中のセレン濃度により制御が可能であり、本研究のめっき条件では、セレン濃度が 3~20 mg/dm³で最適となることが明らかになった。銀めっき液中のセレンは、めっき成膜時に生じる原子空孔などの点欠陥や転位の生成に影響を及ぼし、再結晶の駆動力となる銀めっき膜の内部応力を上昇させると考えられる。再結晶により得られる{200}優先配向銀めっき膜は高い面外配向性を示した。また、(001)結晶の表面分率は 44 %を超える高い値を示し、最表面は 40 μm の大きい結晶粒が存在することが明らかになった。

第 3 章では、{200}優先配向銀めっき膜のめっき後再結晶による再結晶粒の生成過程について、そのメカニズムを明らかにすることを目的とした。具体的には、まず銀めっき膜のめっき後再結晶に及ぼす環境温度の影響について XRD を用いて調査した。次に、銀めっき膜のめっき後再結晶挙動における結晶配向変化について、EBSD を用い、その場観察を行った。更に、めっき後短時間の結晶粒の核生成を伴う結晶状態の変化について精査した。

高い環境温度下では、めっき後再結晶が速く進行することが明らかとなった。これは再結晶時の環境温度が高くなることにより、再結晶の前段階で生じる回復段階における点欠陥や転位の移動がしやすくなったためと考えられる。すなわち、めっき成膜時に生じる点欠陥や転位の移動と再配列が速く進行し、めっき後再結晶が短時間で起こったためと考えられる。再結晶後の最終的な結晶配向状態については、温度付与条件による差はみられなかった。

めっき直後の{200}優先配向銀めっき膜は結晶粒が微細で結晶性は悪い状態であることが明らかになった。めっき後再結晶の初期段階で発生する結晶粒は(001)および(212)方位を有しており、(001)方位結晶が一旦発生すると、その結晶粒が核となり、周辺の結晶粒が微細な領域を急速に蚕食するように成長することで、(001)方位の優先的な成長が発生し、その後(001)方位結晶粒が全域に広がっていくことがわかった。

めっき後再結晶は 6 時間でほぼ完了した。評価試料により成長過程には差がみられるが、本研究におけるめっき条件では、最終的には(001)方位が 70%以上と高い結晶配向を示す状態となることが明らかになった。再結晶にて生成された結晶粒はめっき面垂直方向には(001)に配向し、素材銅板の圧延方向には(110)から(100)にかけての方位を持つ結晶が主であることが明らかとなった。

第 4 章では、銀めっき膜の結晶配向状態に着目し、結晶配向状態が実際の製

品用途特性に及ぼす影響を調査した。具体的には銀めっき膜の主要な結晶配向状態である{200}優先配向, {111}優先配向, {220}優先配向, それぞれを有する銀めっき膜を供試材として, 特にスイッチやコネクタなど製品用途で求められる耐熱性, 加工性, および耐摩耗性について着目し, その特性を比較することで, 銀めっき膜の結晶配向状態と機能特性との関係を明確にした。

優先配向と特性には強い相関があり, {200}優先配向銀めっき膜は, {111}優先配向銀めっき膜および{220}優先配向銀めっき膜に比較して耐熱性および曲げ加工性, 耐摩耗性に優れる結果を示した。

{200}優先配向銀めっき膜はめっき後再結晶により生成している。そのため, {111}優先配向銀めっき膜および{220}優先配向銀めっき膜に比較して, 結晶粒径が大きく, 粒界が少ない。また, 再結晶により, めっき膜の内部応力が低下しているため, 耐熱環境下でも結晶状態の変化がなく安定している。そのため, 高温下においても, 銅の拡散経路が少なく, 母材からの銅の拡散を抑制することで, 優れた耐熱性を示すことが明らかになった。

{200}優先配向銀めっき膜について, fcc 金属において曲げ加工に優位な集合組織である cube 方位分率が高いことにより, 曲げ加工性に優れると考えられる。また, めっき後再結晶により, 銀めっき膜中の点欠陥や転位などの欠陥が減少することで, 曲げ加工中の転位の集積が減少し, 曲げ加工性が向上すると考えられる。

銀めっき膜の耐摩耗性は表面粗さの影響が大きいことが明らかになった。表面上に凹凸が多いことで, 摩耗时凸部に応力が集中し, 銀めっき膜の摩耗が進行しやすくなると考えられる。そのため, 表面粗さが大きく, 無光沢外観を示した{220}優先配向銀めっき膜に比較して, 表面粗さが小さく, 光沢外観を示した{111}優先配向銀めっき膜および{200}優先配向銀めっき膜の方が, 耐摩耗性が優れる結果となった。

第5章では, 主に車載スイッチ接点向け材料として, 工業化に適したグラファイト粒子の前処理を検討し, 高シアン銀めっき液に対するグラファイト粒子の分散性を向上させることで, 特にグラファイト粒子の銀めっき膜への複合化量を 2.0 wt%以上に向上し, 銀めっきの厚さを 5 μm , グリスなしの条件で, 100 万回以上の耐摩耗性を満足させることを目標とした。高シアン銀めっき液への分散性向上のため, グラファイト粒子の前処理方法を検討した。特に酸化処理によるグラファイト粒子表面の疎水性有機物の変化について着目し精査した。次に銀めっき膜の結晶状態とカーボン複合化量との関係を精査した。特に銀めっき膜の優先配向とカーボン複合化量との関係に着目することで, 耐久性能と工業的生産性を両立する成膜条件について明確化した。さらに銀-グラファイト複合めっき膜の状態と耐久性などの機能特性との関係を明確化した。

グラファイト粒子の最表面に存在する疎水性有機物を除去し、銀めっき液への分散性を向上するため、前処理として、湿式反応を利用した酸化処理プロセスを開発した。酸化処理プロセスはグラファイト粒子を純水中に加え、強酸化剤を添加し、攪拌をする。その後、ろ別および洗浄を行う。これにより、従来のように界面活性剤添加や特殊な粒子表面処理なしでも、グラファイト粒子表面を親水性に変化させ、銀めっき液への分散性を向上することができた。結果として、カーボン複合化量が 2.0 wt% と高い銀-グラファイト複合めっき膜を得た。

得られた銀複合めっき膜の耐久性について、往復摺動試験機を用いて、荷重 0.5 N にて繰り返しの摺動摩耗評価を行った。カーボン複合化量が 2.0 wt% と高い銀-グラファイト複合めっき膜は 100 万回以上と極めて高い耐摩耗性を示した。耐摩耗性は銀めっき膜に比較して 1000 倍以上に向上した。接触抵抗値は従来の銀めっき膜と同等であり、車載スイッチ向け接点材料として、耐摩耗性、接触抵抗に優れ且つグリスレス化も可能であることが明らかになった。

銀めっきの結晶配向とカーボン複合化量には関係があり、銀めっき膜の{220}配向強度比が高い方がカーボン複合化量は増加し、耐摩耗性は向上した。{220}配向強度比が高い場合、銀めっき膜の表面凹凸が大きい析出状態になり、グラファイト粒子の吸着と銀めっき膜への取込みが起りやすくなったためと考えられる。

さらに、めっき液組成を検討し、Ag/KCN 濃度比およびセレン濃度を最適化することで、高い電流密度(3 A/dm²)でも{220}配向強度比を高くすることができ、カーボン複合化量の高い(2.24 wt%)銀-グラファイト複合めっき膜が得られ、耐摩耗性と生産性を両立することを可能とした。

6.2. 今後の展望

以下に今後の展望を述べ、本論文の結びとする。研究成果である銀めっき膜の結晶配向制御技術を適用した銀めっき製品を実際の用途製品である車載コネクタおよび車載スイッチに展開していく必要がある。それぞれの用途に対しては、求められる機能が異なるため、それぞれの要求に最適な銀めっき膜を選択していく必要がある。車載コネクタは一度嵌合されれば、挿抜されることは少なく、車載スイッチに求められるような 100 万回を超えるような高い耐摩耗性は求められない。したがって、今後、大電流化・高圧化により耐熱性や加工性の向上が求められる車載コネクタに対しては、{200}優先配向銀めっき膜の適用を検討していく。{200}優先配向銀めっき膜は、既に実機製造設備での試作を完了しており、サンプル提供を開始している。

今後、耐久性回数の向上が求められる車載スイッチに対しては、カーボン複

合化量が高く耐摩耗性に優れる{220}優先配向銀-グラファイト複合めっきの適用を検討していく。

さらなる検討項目としては、銀めっき膜のめっき後再結晶メカニズムの深堀として、めっき成膜時に導入される点欠陥や転位などの結晶欠陥の種類や分布状態と再結晶時に生成する再結晶核の結晶方位や分布、その後の成長速度との関係の明確化がある。両者の関係を明らかにすることで、銀めっき膜の成膜時に導入する結晶欠陥を高い精度で制御可能となれば、集合組織制御の精度を高めることが可能となることが予想され、さらなる特性向上が期待できる。本研究では{200}優先配向に着目し研究を進めたが、めっき成膜時に導入される欠陥制御および再結晶制御が可能となれば、再結晶により{200}優先配向以外に配向する銀めっき膜も生成可能になると考えられる。そうなれば、今回検討の対象としていない他の製品用途特性向上も可能であると考えられる。

また、他種のめっき膜への応用としては、今回の研究は対象を銀めっき膜としているが、工業的に利用されているめっき膜の種類として、金めっき、銅めっき、ニッケルめっきなども挙げられる。これらは、銀めっき膜と同様に fcc 金属であり、優先配向制御により、それぞれに求められる機能特性を向上することが可能であると考えられる。工業的に広く用いられている貴金属めっき膜の機能特性が向上することにより、さらに貴金属資源の効率的な利用がさらに進むことが期待される。

本研究の関連論文

1. 宮澤 寛, 米澤 歴, 井上 明人, 菅原 章: 「高耐摩耗性銀めっきの開発」銅と銅合金, 51 (2012), p. 212-216
2. 宮澤 寛, 尾形 雅史, 篠原 圭介, 菅原 章, 荘司 郁夫: 「銀めっき膜の{200}配向に及ぼす高シアン銀めっき液中セレンの影響」銅と銅合金, 53 (2014), p. 266-271
3. Hiroshi Miyazawa, Masafumi Ogata, Keisuke Shinohara, Akira Sugawara and Ikuo Shohji: “Effect of Se content in high-cyanide silver plating solution on {200} crystal plane orientation ratio of electrodeposited silver layer”, Materials Science Forum, 783-786 (2014), p. 1458-1463
4. Yumi Hayashi, Hiroshi Miyazawa and Ikuo Shohji: “In situ observation of self-annealing behaviors in (001)-oriented electrodeposited silver film by EBSD method”, Materials Transactions, 57 (2016), in press

謝辞

本論文を取りまとめるにあたり、ご懇切なご指導とご助言を賜りました、群馬大学大学院理工学府教授 荘司郁夫博士に心より厚くお礼申し上げます。

群馬大学大学院理工学府教授 林偉民博士，同教授 松原雅昭博士，同准教授 半谷禎彦博士，同准教授 岩崎篤博士には，ご多忙の折，本論文をご審査頂き，また貴重なご助言を賜りました。心より感謝申し上げます。

本研究の機会を与えて頂きました DOWA メタルテック株式会社 取締役金属加工事業部長 菅原章博士に感謝の意を表します。

本研究遂行にご協力頂きました DOWA メタルテック株式会社 篠原圭介氏，尾形雅史氏，DOWA ハイテック株式会社 井上明人氏，DOWA パワーデバイス株式会社 米澤歴氏に心より感謝申し上げます。

粘り強く測定に取り組んで頂いた群馬大学平成 25 年度卒業生 南谷 幸兵さん，素晴らしい測定技術を発揮して頂いた群馬大学大学院博士前期課程 1 年 林 佑美さん，お二人と大学で出会い一緒に研究を進めさせて頂きましたことを幸せに思います。心より感謝申し上げます。

最後に，家族の協力なく完遂することはできませんでした。妻 友紀，娘 桃子，息子 遼，礼に深く感謝致します。