平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業 「希少金属を使用しない高信頼性自動車用リードスイッチの開発」

研究開発成果等報告書

平成 22 年 7 月 20 日 委託者 北海道経済産業局 委託先 株式会社 日本アレフ 目次

- 第1章 研究開発の概要
 - 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
 - 1-2 研究体制
 - 1-3 成果概要
 - 1-4 当該プロジェクト連絡窓口
- 第2章 研究成果報告
 - 2-1 希少金属代替合金めっき膜作製技術の開発
 - 2-2 希少金属代替合金めっき膜の表面分析法の確立
 - 2-3 希少金属代替合金めっき膜のデータ収集および解析
 - 2-4 新規めっき膜による次世代リードスイッチの試作
- 第3章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1) 研究の背景・目的

現在、ロジウムやイリジウム等の希少金属を用いた自動車用リードスイッチは、ラン プ切れ警告、オイル液量警告、パワーシート制御、サスペンション位置制御装置、トラ ンク開閉検知などに利用されている。しかし、希少金属は価格高騰及び資源枯渇等の世 界的な資源不足問題のため安定供給に不安が生じ、大手自動車メーカーからは希少金属 以外を用いたデバイスの作製や希少金属使用量の削減が求められている。

本研究事業では、特殊磁性基材に電気伝導性、密着性、耐食性、耐磨耗性の機能を保持 した希少金属を使用しないめっき膜作製技術を開発することにより資源枯渇問題によ る自動車電装部品の安定供給に対する問題を解消し、大幅なコストダウン化を図った世 界初の希少金属を使用しない接点を有するリードスイッチを作製することを目的とす る。今までこのような事業がなされなかったのは、めっき会社のほとんどが中小企業で あり、最先端科学技術を駆使した本研究開発のような発想・具現性が生かされてなかっ たからである。 具体的研究手段としては金、銀、銅などの汎用金属を主成分とした合 金めっき液に硬度を持たせるためニッケルやコバルトなどの金属を添加し、その配合量 を調節することで合金めっき膜膜形成の最適条件を探索する。具体的目標値としては、 現状の 10⁻⁷ Ωm オーダーの電気抵抗率をさらに下げ 3.5×10^{-8} Ωm 以下に設定し、耐磨耗 性接点スイッチングテストを現状の 100 万回から 1000 万回へと向上することを目標と する。さらに SEM、蛍光 X 線などの装置を用い、希少金属代替合金めっき膜の表面分析 法を確立し希少金属代替合金めっき膜の性質安定化基準を見出し、スイッチ接点最適な 表面あらさ Ra: 0.50~0.60 µm へ制御する。

2) 研究の概要

磁性金属素材に電気伝導性、密着性、耐食性、耐磨耗性の機能を保持した合金接点表 面を形成するために機能性合金接点めっき技術を開発する。具体的には、リードスイッ チ接点材料として金属合金を使用することにより希少金属であるロジウム、イリジウム 以外の金属材料を用いた自動車電装品対応のリードスイッチ作製技術を開発する。

3) 実施内容

①希少金属代替合金めっき膜作製技術の開発 (株式会社生野製作所)

・希少金属代替合金めっき膜作製条件の探索

高電気伝導性を有する金・銀・銅金属を主成分に耐久性、耐磨耗特性を向上させる目的 でニッケル、コバルト等の高硬度材料を複合化させる。具体的には金・銀・銅の各種め っき液の配合比を系統的に変化させた混合めっき液を調整し、高伝導性・高硬度の合金 めっき膜の作成条件を確立する。

・磁性素材表面処理、金属成長制御めっき法による凹凸制御

リードスイッチめっき工程において前処理条件を変化させた磁性素材表面処理の検討 (10~20 サンプル)と膜作製時、電流制御することにより金属成長制御めっき法を確立 することにより凹凸制御条件を確立する。凹凸の評価はレーザー顕微鏡を用いて行いス イッチ接点最適な表面あらさ Ra: 0.50~0.60 µm へ制御する。

②希少金属代替合金めっき膜の表面分析法の確立

(株式会社日本アレフ、株式会社生野製作所、北海道立工業試験場)

・XPS、SEM、蛍光X線膜厚計等を活用した表面分析法の確立

高度分析手段を用いた解析は重要なめっき作製指針を得ることができるにもかかわら ず、従来これを利用した例は少ない。そこで北海道立工業試験場の XPS(元素分析)、株 式会社日本アレフの SEM(表面観察)、蛍光 X 線膜厚計(膜厚測定及び金属含有率測定) 等を使用して北海道立工業試験場と株式会社生野製作所がマイクロからナノオーダレ ベルまでの表面分析を行う。

③希少金属代替合金めっき膜のデータ収集および解析

(株式会社日本アレフ、株式会社生野製作所、有限会社グーテック)

・めっき膜の電気伝導度・耐摩耗性等の向上に向けた物性評価

株式会社日本アレフは、テーマ①で試作しためっき膜の電気伝導度を測定、解析し、テ ーマ①の開発にフィードバックすることで、電気伝導度が向上(電気抵抗率 3.5×10⁻⁸ Ωm以下)する最適な作成条件データを見出す。

株式会社生野製作所は、めっきを施したリードスイッチ片の表面形状及び荒さ、機械的 強度を測定し、データ収集を行い、テーマ①の開発にフィードバックすることで、耐摩 耗性が向上する最適な作成条件データを見出す。有限会社グーテックは、耐摩耗性を評 価するためカメラ・ケーブルを使用した接点部位を可視化する評価システムを構築する。 耐磨耗テスト目標値を1000万回に設定し、データ収集および解析を行う。

④新規めっき膜による次世代リードスイッチの試作

(株式会社日本アレフ、株式会社生野製作所)

株式会社日本アレフと株式会社生野製作所がリードスイッチの電気特性および耐久性 評価を行い、次世代リードスイッチの要求する電気抵抗率(3.5×10⁻⁸Ωm以下)、耐磨 耗性(接点スイッチングテスト1000万回以上)を実現したリードスイッチデバイスを 試作する。本研究開発事業では、金・銀・銅などの低価格な金属の合金めっき膜を作製 することによりロジウムなどの希少金属に変わる代替金属めっき方法を確立し、デバイ スのコストダウン化を目指す。 ⑤プロジェクトの管理・運営 (株式会社日本アレフ) 研究開発の進捗管理、成果報告書の作成、今後の研究課題に向けて進めるべき方向な どを議論するプロジェクト委員会を開催する。 1-2 研究体制

研究組織及び管理体制

1) 研究組織



2) 管理体制

①事業管理者 [株式会社 日本アレフ]



②再委託先

株式会社 生野製作所



有限会社 グーテック

	_	
代表取締役社長		情報システム開発部

北海道立工業試験場



3) 管理員及び研究員

[事業管理者] 株式会社 日本アレフ

① 管理員

総務部 グループリーダー 長澤 晃

② 研究員

R&D センター・主任研究員	山岡 寛司
主任研究員	小見門 利行
主査	柏倉 宏美

[再委託先]*研究員のみ

株式会社 生野	爭製作所		
取締役経営企画	町室室長	鏡	好晴
主任研究員		石原	公紀
北海道研究所	研究員	庄子	敦
北海道研究所	研究員	松本	亮大

有限会社グーテック

情報システム開発部	執行役員	小松	Ĩ
情報システム開発部	研究員	永井	拓史
情報システム開発部	研究員	深川	貴之

北海道立工業試験場

材料技術部 精密加工長 片山 直樹 材料支援センター 研究支援第三科 研究主査 斎藤 隆之

4) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名
 [事業管理者] 株式会社 日本アレフ
 経理担当者 総務部 次長 長澤 晃
 業務管理者 代表取締役 堀之内 保

[再委託先]

株式会社生野製作所

経理担当者	取締役経営企画室・室長	鏡	好晴	青
業務管理者	代表取締役	堀~	と内	保

有限会社グーテック

経理担当者	代表取締役社長	堀之内	英
業務管理者	代表取締役社長	堀之内	英

北海道立工業試験場

経理担当者 企画調整部企画調整課研究企画係 係長 奥田篤 業務管理者 材料技術部長 赤沼 正信

1-3 当該プロジェクト連絡窓口

[事業管理者] 株式会社 日本アレフ
 総務部 次長 長澤 晃
 Tel:045-575-1111 Fax:045-580-1676
 E-mail: nagasawa@nippon-aleph.co.jp

1-3 成果概要

本研究開発ではロジウム代替合金めっき膜の作製にあたり、金めっき膜内に Ni を高濃度 で含有させる為に従来のクエン酸浴とは異なる新しいめっき浴を使用することで、金-ニッ ケルの合金めっき膜を作製することができた。また、接点部の重要な要素である接点表面 粗さの制御の可能性を見出すことができた。

評価体制では、XPS や XRF、SEM-EDX 等の表面分析装置を用いることで、リードスイッチ 接点の電気伝導性、耐摩耗性、耐食性および密着性を決める接点めっき部の組成、膜厚お よび基材との界面の状態および表面形状などの組成および微視的性状の評価法が整い、こ れまでとは異なる新しいアプローチで接点表面の分析ができるようになった。さらに、リ ードスイッチの基本的な電気特性である感動値や開放値、接点部の接触抵抗値、耐久性の 評価系、電気的な性能の劣化と現象を結びつける為の動体の観察評価系が構築されたこと で、従来とは異なる接点部での接触不良の解析ができる体制が整った。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

[事業管理者] 株式会社 日本アレフ

総務部 次長 長澤 晃 Tel:045-575-1111 Fax:045-580-1676 E-mail:nagasawa@nippon-aleph.co.jp

第2章 研究成果報告

2-1 希少金属代替合金めっき膜作製技術の開発

2-1-1 研究の概要

弊社主要製品であるリードスイッチ に使用されている貴金属ロジウムは、 極めて希少価値が高く(地殻には平均 0.0002ppmしか存在しない)、需要の殆 どが自動車向け触媒であり排出ガス規 制の強化、主にNox に対する規制強化 に伴い需要は増加傾向にあることから (表1世界のロジウム需給参照)、その代 替材を開発することは資源枯渇問題に

	<u>X1</u>	四月 */ *	· / - · / III	ημ (II S /	
	2002	2003	2004	2005	2006
南アフリカ	15,241	16,920	18,258	19,502	21,461
ロシア	2,799	4,354	3,110	2,799	2,955
北米	778	809	529	622	622
その他	311	435	498	529	591
総供給	19,129	22,519	22,395	23,452	25,629
自動車	18,631	20,528	23,576	25,785	26,998
自動車(回収)	▲ 3,079	▲ 3,857	▲ 4,354	▲ 4,261	▲ 5,288
化学	1,213	1,213	1,337	1,493	1,493
電気	187	187	249	311	280
ガラス	1,151	809	1,431	1,773	1,866
その他	311	404	435	622	684
総需要	18,413	19,284	22,674	25,723	26,034
需給バランス	715	3,235	▲ 280	▲ 2,271	▲ 404
(ジョンソン マッセイ	Platinum 2007)				

表1 世界のロジウム需給(kg)

よる自動車電装部品の安定供給に対する問題を解消し、大幅なコストダウン化を図る上で 非常に有意である。

そこで、高い電気伝導性を有する金・銀・銅金属を主成分にした高硬度のロジウムに代 わる電気接点材料を開発することを目的とした。

2-1-2 研究内容

リードスイッチは、リード片、接点材料、ガラス管、 不活性ガスにより構成される。図1に構成図を示す。一 対のリード片は、接点部に僅かな隙間を持った状態でガ ラス管により密封・固定される。外部磁界が印加される と、強磁性体のリード片が磁化し、それぞれの接点が磁 気吸引力によりクローズする。また、外部磁界が除去さ れるとリード片の開離力(弾性力)によりオープンとな る。リードスイッチは、小型接点を磁気で接触させるた め、マイクロスイッチや電磁リレー等と比較して接点ク ローズ時の接触力が極めて弱い。一般にスイッチに求め



図1 リードスイッチ構成図



られる基本性能は,接触抵抗値が低く安定で,クローズとオープンの動作が安定なことで あるため,リードスイッチ接点には,比抵抗が低く,通電を伴う機械的運動に耐えうる高 融点・高硬度の材料が要求される。低比抵抗と高融点・高硬度を兼ね備えた白金族元素は リードスイッチの接点材料に適しており、この条件に応えるものとしてロジウム接点が用 いられてきた。

・合金めっき 母材の選定

今回の研究では、このロジウムに代わる電気伝導度、耐摩耗性を有するリードスイッチ に適した合金材料を選定するため、まず、求められる性能である接点部での低い接触抵抗 (高い電気伝導度)に着目し、比抵抗に優れる金族元素を選定し物性比較を行い母材の選 定をおこなった。表2にロジウムと母材として選定を検討した代替金属の物性を示す。

	ロジウム	金	金銀	
原子記号	Rh	Au	Ag	Cu
原子番号	45	79	47	29
結晶構造	面心立方	面心立方	面心立方	面心立方
密度(20℃) g/cm3	12.41	19.32	10.5	8.96
融点 ℃	1960	1064	961	1084
比抵抗 μΩ・cm	4.33	2.2	1.62	1.69
線膨張係数 /℃	8. 3×10^{-6}	14. 3×10^{-6}	18.9×10^{-6}	16. 6×10^{-6}
ビッカース硬さ	1000	22	24	110

表2 ロジウムと代替金属の物性

まず、高い接点特性を期待できる材料として、金、銀、銅の選定を行った。まず、比抵 抗値に着目すると、高い接点性能を得られる材料として銀が挙げられる。しかし銀は金属 中で最も高い電気伝導度を有する材料であるが、非常に硫化しやすい材料である。硫化に よって生じる硫化銀は絶縁物のため、接点での比抵抗値が著しく損なわれる恐れがある。 銅も銀に次ぐ高い電気伝導度を有するが、十円玉が緑青に変色するのをよく見かけるよう に、これもまた非常に酸化しやすい材料であり、接点としての安定性は低い。

金は、比抵抗値は銀や銅に劣るもののロジウムよりも優れており、イオン化傾向も非常に 低く、他のほとんどの金属に見られる酸化物、硫化物、塩化物などの腐食生成物を作らな い。そのため、長期間にわたって安定した電気抵抗を維持することが期待される。

よって材料の物性から判断し、ロジウムの代替合金の母材として金が最適と考えられる。 そこで本研究では、まず金を母材とした合金めっき膜を生成することとした。

・合金材料の選定

表 2 中のビッカース硬さの違いからもわかるように、金はロジウムと比較し非常に柔ら かい材料であることが良く知られている。そこで、次に金めっき膜の耐久性・耐磨耗特性 の向上を検討した。

一般に電気・電子部品のコネクター、小型リレー、プリント配線板などにおいて、特に、 高信頼性を要求される部位の電気接点材料として、現在、硬質金めっき皮膜と呼ばれる金 めっき皮膜が広く使用されている。硬質金めっき皮膜は、金にコバルトやニッケル等が添 加されたもので、金本来の良好な導電性や化学的安定性を低下させることなく皮膜の硬度 を向上させたものである。このように作製された硬質金めっきは、ニッケルの場合、金膜 中に約5%ほどしか含有できないが、硬度が約2倍、 対摩耗性が約3倍に向上するといわれている。この ような効果は、合金化に伴う固溶強化と呼ばれ材料 内の滑りを異種金属が抑制することにより生じる。 図2にCu-Ni系合金めっきの組成と硬さの関係を示 す。硬さは皮質中のニッケル(Ni)の増加につれて高 くなり、中間の組成で最も大きな硬さ値が現れてい る。そのため、ロジウムの代替となりえる金合金め っき膜の作製に関しては、従来よりも高濃度でニッ ケル又はコバルト等の高硬度材料を複合化させる必 要がある。



そこで、本研究では安価で金との相性も良いニッ ケルを合金材料とし、従来よりも高濃度のニッケル 含有金メッキ膜を作製することを試みた。

 ・合金めっき膜の作製

金めっき膜中へのニッケル含有量を増加させるために、従来の金ーニッケル合金めっき 液は、シアン化金カリウムとクエン酸ニッケル及びクエン酸ナトリウムをベースとしたク エン酸浴である。しかし、この方法では金めっき膜中へのニッケル含有量は5%程度にとど まる。

本研究では、弊社にて開発した①金源としてシアン化金カリウム、②ニッケル源として 酢酸ニッケル、③PH緩衝液として酢酸ニッケル塩を含むまず、ニッケル含有金メッキ膜を 含むめっき液にて作製を行った。

まず、酢酸浴にて下記条件のもとで金-ニッケル合金膜の作製を試みた。

- ・めっき浴 Au:5g/1、Ni:10g/1
- ・めっき浴温度 55℃
- PH : 5.0
- ・電流密度:1.0A/dm²
- 下記 図3に作製した金-ニッケル合金膜の外観を示す。



図3 作製したAu-Ni合金めっき膜の外観

・合金めっき膜の評価

実際に作製した図3に示す合金膜にニッケルが含有されているかどうか、また本方法により作製した膜の表面形態を確認するために、走査電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散形X線 分光器(EDX)を用いて膜表面の観察及び組成評価を行った。

・SEM-EDXの原理

試料に電子線を照射すると試料内を進む入射電子は、試料を構成する原子核や電子との 相互作用により進行方向が変化したり、試料から2次電子や特性X線を放出させる。図4 に電子線を試料に入射したときの物質内での相互作用を示す。



試料に入射する電子のことを1次電子、1次電子からエネルギーを与えられ試料の原子から ら飛び出す電子を2次電子、1次電子が試料内部で進行方向が変わり試料から飛び出してき たものを反射電子と呼ぶ。また、一次電子による試料の電子の励起と遷移によって発生す る特性X線やオージェ電子がある。

SEMは、収束させた1次電子を電子線を試料にあてた時に発生する2次電子を利用して形状を観察する。ただし、試料の一点だけに電子線を照射しても試料形状を捉えることができないので、電子線の照射位置を走査させながら2次電子を検出器で捉え、表面形状をモニター上に画像化し観察に使用する。

EDX は、試料の分析対象領域に1次電子を照射した際に発生する特性 X 線から、試料表面 に含まれる元素を特定する装置である。特性 X 線は、試料内の元素に固有な波長を持ちそ の強度はその濃度にほぼ比例しているため、これを利用して元素の定性・定量分析が可能 である。EDX は、電子ビームの照射で発生した多種類の特性 X 線を、検出素子でパルス信号 に変換し、特性 X 線のエネルギーと発生回数を測定する。あるエネルギーのパルス信号の 発生回数は、それぞれ特定の元素の含有量と相関関係にある。パルスから求められる特性 X 線のエネルギーとその単位時間あたりの発生回数(計数率という)から試料表面に含まれ る元素とその含有量を知ることができる。 ・実際に用いた装置

合金めっき膜表面の拡大画像の観察や微少部の組成分析には日本電子製の走査型電子顕 微鏡 JSM-6510LV(図 5)にオックスフォードインスツルメント社製のエネルギー分散形 X 線 分光器 inca X-act 51-ADD0017 51-ADD0017(図 6)を接続した装置を用いた。下記に装置の 外観を示す。





図 5 SEM と付属装置外観

図 6 EDX の外観

・合金めっき膜の評価結果

酢酸めっき浴にて作製された合金めっき膜の表面観察を行うことによって、不明だった 表面形状、元素組成などの内表面の基礎的性状把握を行った。



図7 合金めっき膜の SEM 画像(1000 倍)



図 8 合金めっき膜の EDX 分析

合金めっき膜表面の表面形態を SEM を用いて観察した。図7に1000 倍で観察した画像を 示す。画像より平滑な平面性状を示していることがわかる。また、その画像部分の元素組 成について EDX を利用して測定した。図8 に示すように分析の結果、金、ニッケル、銅、 亜鉛の元素ピークが観察された。金は及びニッケルは最表面のめっき膜、銅、亜鉛は部材 組成に由来する元素であると思われる。一般には、元素組成を測定するためには EDX と XPS が表面分析法として利用されるが、両者を比較すると分析している深さと平面方向の空間 分解能が異なっており、今回の測定では、部材、下地ニッケルめっき皮膜、金めっき皮膜 の金属元素ピークが観察された。

以上より従来方法とは異なる酢酸浴を使用しても、金-ニッケル合金膜が得られることが 確認された。 ・ニッケル合金比率の制御

合金めっき膜の硬さ制御のためには、ニッケルの合金比率を増す必要がある。そこで本 研究では下記の2つの方法を検討した。

- PHによる制御 PHは、5.0、5.3、5.6の3水準
- ② めっき浴内 ニッケル濃度の制御
 浴内のニッケル濃度を変えた、A:Au:5g/1、Ni:10g/1、B:Au:5g/1、Ni:15g/1の2種の
 めっき条件で合金めっきを施した。

表3にその組み合わせを示す

NO	A1	A2	A3	B1	B2	B3	
めっき浴条件	Au:5g/lNi:10g/1			Au:5g/1Ni:15g/1			
РН	5.0	5.3	5.6	5.0	5.3	5.6	

表3 Ni 合金比率の制御条件

・ニッケル合金比率制御めっき膜の評価結果

ニッケル合金比率制御めっき膜の表面観察を行うことによって、表面形状、元素組成な どの内表面の基礎的性状把握を行った。

まず、表面のSEM画像を示す



図 9 A1 条件(1000 倍)







図 10 A2 条件(1000 倍)



図 13 B2 条件(1000 倍)



図 11 A3 条件(1000 倍)



図 14 B3 条件(1000 倍)

ニッケル合金比率の制御を行った合金めっき膜表面の表面形態を SEM を用いて観察した。 図9から図14にそれぞれの条件にて作製されためっき膜の1000倍で観察した画像を示す。 PH5.0の SEM 画像 A1、B1の条件では、平滑な平面性状を示していることがわかる。しか し、PH が 5.3、5.6 とあがるにつれ膜表面に円状の凹凸が確認された。

次にそれぞれの画像部分の元素組成について EDX を利用して測定した。また、発生する 特性 X 線の計数率を相対的に比較し、それぞれの元素の概略の含有量を得ることを試みた。 下記にその結果を示す。



図 15 A1 条件の膜の EDX 分析



図 16 A2 条件の膜の EDX 分析



図 17 A3 条件の膜の EDX 分析



図 18 B1 条件の膜の EDX 分析



図 19 B2 条件の膜の EDX 分析



図 20 B3 条件の膜の EDX 分析

まずすべての条件の合金めっき膜から、膜表面を構成すると考えられる金及びニッケル、 部材組成に由来する元素であると思われる銅、亜鉛のピークが確認された。また、発生す る特性 X 線の計数率を相対的に比較した結果を表4に示す。

NO	A1	A2	A3	B1	B2	B3
めっき浴条件	Au:5g/lNi:10g/l			Au:5g/lNi:15g/l		
PH	5.0	5.3	5.6	5.0	5.3	5.6
Ni/Au 比率	1. 38	1.4	1.7	3. 21	3. 38	3. 79

表4 各合金めっき条件毎の Ni/Au 比率

表4をグラフ化したものを下記 図21に示す。



図 21 各合金めっき条件毎の Ni/Au 比率

グラフは横軸にPH値、縦軸に測定された膜中のNiのAuに対する質量濃度を表している。 Ni量が10g/1、15g/1の条件ともにPH値が増加すると、微小ではあるがNi質量濃度が増加す る傾向がみられた。また、めっき浴中のNi量を10g/1から15g/1に変化させた場合、膜中に 含有されるNiの質量濃度は10g/1の時の質量濃度の約2倍となっていることが確認された。

以上より、定量的な結果ではないが、酢酸浴による金-ニッケル合金膜の作製を行うことで、Ni量を制御しなおかつ増加させることができる可能性を見出すことができた。今後は XPS等の表面分析装置を用いることで、定量的な組成の測定と化学的なNi及び金の膜中での 状態を分析を行い、より高いNi合金比率を有した金-ニッケル合金めっき膜の作製の指針を 得ることを検討する。 ・磁性素材表面処理、金属成長制御めっき法による凹凸制御

スイッチ動作時には、電極の開閉による電流遮断、投入に伴って放電が生じる。この結 果として、電極表面における生成物の推積、電極の消耗、突起やクレータの形成などの現 象が起こり、スイッチの動作特性に悪影響を及ぼす。このような現象は一般に電極の材料 や電気的負荷条件などに依存するので適切な材料選択が重要視されるが、リードスイッチ のように微小な外力により動作するものの場合、接点の表面状態 特に表面粗さも非常に スイッチの性能に大きく影響を及ぼすことが知られている。その最適な接点粗さは Ra0.5 ~0.6 ともいわれているが、明確に接点の耐摩耗性や電気伝導度と結びつけた知見は得られ ていない。

以上のような背景から本研究ではリードスイッチ接点部の表面粗さに着目し、レーザー 顕微鏡を使用した接点表面の粗さ測定を行い、接点部の耐摩耗性や電気伝導度との関係を 明確にすることを目的とした。

・接点表面の粗さ制御

まず、図 22 に示すように接点表面の粗さを制御する方法として、素地表面の粗さを制御 しその上にめっき膜を生成する方法を検討した。





素地の面粗さの制御に対しては、電解研磨と いう方法を使用した。図23にその概念図を示 す。これは、製品をプラス電極にして電解液 に浸し直流電流をながすことで金属表面を溶 解させ、表面の凹凸を得る方法である。まず、 電解研磨液と呼ばれる酸性液体に、研磨したい サンプルを漬け込み、その後、サンプル側を 陽極、容器を陰極とし電流を流す。すると、 サンプルの陰極側に面した表面の原子が電子



を受け渡しイオン化し酸性液体に溶け出しサンプル表面に凹凸を得ることができる。

・素地表面粗さ制御

今回は、研磨サンプルとしてリードスイッチの素地として実際に使用されている鉄ニッ ケル合金を使用した。 また、電解研磨の条件として下記条件のもとでサンプル作製を行っ た。

a. 電解液: 塩酸、

b. 電流值:1.2A

c.研磨時間: 0S、50S、100S、200S、400S

・素地表面粗さ制御評価方法

素地表面の粗さ測定には、キーエンス製の走査型レーザー顕微鏡 VK9700Generation Ⅱ を使用した。共焦点光学系が利用されており、サンプル表面に存在する凹凸形状(3次元 形状)の数値的評価(高さ、深さ、幅、表面粗さ、面積など)を行うことができる。これ を用いて後述の電気接点表面の表面粗さの収集・評価を進めた。図24に装置の外観を示す。

表面粗さの観察には、算術表面粗さを用いた。算術表面粗さは Ra であらわされ、曲線からその平均線の方向に基準長さだけを抜き取り、この抜取り部分の平均線の方向に X 軸を、縦倍率の方向に Y 軸を取り、粗さ曲線を $y=f(\chi)$ で表したときに、図 25 によって示される式によって求められる値をマイクロメートル(μ m)で表したものをいう。



図 24 走査型レーザー顕微鏡外観



図 25 算術平均粗さ

・素地表面粗さ制御結果

下記に前述の各条件にて作製したサンプルの評価結果を示す。測定は走査型レーザー顕 微鏡にて 3000 倍で行った。



図 26 電解液:塩酸、電流値:1.2A、研磨時間:0S 算術平均粗さ Ra=0.021 µ m



図 27 電解液:塩酸、電流値:1.2A、研磨時間:50S 算術平均粗さ Ra=0.281 µ m



図 28 電解液:塩酸、電流値:1.2A、研磨時間:100S 算術平均粗さ Ra=0.288 µ m



図 29 電解液:塩酸、電流値:1.2A、研磨時間:200S 算術平均粗さ Ra=0.565 µ m



図 30 電解液:塩酸、電流値:1.2A、研磨時間:400S 算術平均粗さ Ra=0.656 µ m

電解研磨時間と算術平均粗さの関係をグラフにまとめたものを図 31 に示す。



素地表面粗さ制御品の算術表面粗さを走査型レーザー顕微鏡にて測定した。図26から図 30に3000倍で観察した画像を示す。画像より電解研磨時間が増すにつれ谷の部分が深くな り表面の粗さが増していく様子が確認できる。

次に図 31 に電解研磨時間と素地表面の算術平均粗さの関係をグラフで示す。このグラフは、 横軸に研磨時間、縦軸に表面粗さを取ったもので、研磨時間 0 秒と 50 秒、100 秒と 200 秒 の間に急激に面粗さが変化する点があることが確認される。

よって、研磨時間と表面粗さの間には、比例関係に近い相関がみられなかったため、素 地表面粗さを自在に制御することが難しいと考えられることが確認された。

・めっき膜厚制御による接点表面粗さの制御

素地表面の粗さを自在に制御することが難しことが確認されたため、次にめっき膜の厚 みを制御することで膜表面の表面粗さを制御することができないか検討を行った。

一般にめっき膜の成長過程は次のようなステップを踏むと考えられている。溶液中の金 属イオンが陰極表面に到達。その後、金属イオンが電子を受け取り吸着金属原子となる。 吸着金属原子は液中や素地表面をしばらく動きまわり安定な位置に納まり塊状に結晶が成 長する。



図 32 めっき膜の成長過程と表面粗さ

よって、塊状になった部分から優先的にめっき膜の生成が始まり、図 32 に示すように塊 状の部分から優先的に成長することで表面の粗さが生じ、被膜の厚さが増すにつれ、その 凹凸の度合いも増し表面の粗さも増すと考えられる。そこで、めっき膜の膜厚の制御方法 及び膜厚と表面粗さの関係に関して検討を行った。

・めっき膜厚の制御方法

めっき膜表面の粗さの制御をおこなうに当たっては、当初 電流を制御することで行お うと検討していた。しかし、今回のような合金めっき膜を検討する場合、電流が変化する と膜内の組成も変わってきてしまう恐れがあり、膜の組成を維持したまま表面粗さを制御 することは難しい。そこで、今回は純粋に膜表面の粗さを制御する目的で、めっき膜を制 御する方法の検討を行った。実際にはめっき膜の膜厚の制御には、めっき時間を制御する ことでおこなう。 ・めっき膜厚制御による接点表面粗さ制御サンプルの作製

表面粗さ制御サンプル作製に当たっては、金めっきのみにてサンプルの作製を行った。 また、めっき膜の生成過程を考慮すると、素地の粗さがめっき膜表面の粗さに影響を及ぼ すことは容易に考えられる。そこで、めっきする素地としては、表面粗さの異なる電解研 磨時間 50S、200S のサンプルとし、それぞれに金めっき膜厚を 0.3 µm、1.0 µm、2.0 µm、 3.2 µm に制御してサンプルの作製を行った。表 5 に作製するサンプルの条件をまとめたも のを示す。

サンプル No	C1	C2	C3	C4	E1	E2	E3	E4	
素地電解研磨時間		50S				2005			
素地表面粗さ		Ra0. 281 μ m				Ra0. 56	5μ m		
金めっき膜厚	0.3 μ m	1.0 μ m	2.0 μ m	3.2 μ m	0.3 μ m	1.0 μ m	2.0 μ m	3. 2 μ m	

表5 めっき膜厚制御による接点表面粗さ制御サンプルの作製

・金めっき膜厚の評価

実際に作製した金めっき膜の膜厚を確認するために、蛍光X線膜厚計用い計測を行った。

・蛍光X線膜厚計の原理

蛍光 X 線膜厚計では、X 線を物質に照射し発生する蛍光 X 線を利用し分析が行われる。 走査電子顕微鏡(SEM)の原理説明の項でも触れているが、同様に、試料にX線を照射す ると試料内を進む入射電子は、図 33 に示すように物質内での相互作用をうけ様々な応答を 示す。

物質にX線を照射すると図 34 に示 すように物質内原子の内殻の電子をは 入射X線によって外殻にはじき出され る。(励起)、その後、内殻に空いた空 間(空孔)に外殻電子が落ちてくる時 (遷移)、エネルギーすなわち蛍光X線 が放射される。

これら蛍光 X 線は、元素固有のエネ ルギーを持っているので、そのエネル ギーから定性分析が、そのエネルギー の強度(光子の数)から定量分析が可





能になる。また、薄膜試料の場合、膜の構成元素のX線強度と膜厚の間には正の相関が成 立するので、薄膜の表面側からX線を照射して膜の構成元素のX線強度を測定することに より、膜厚を非破壊で分析することが可能である。



図 34 蛍光X線の発生原理図

・実際に用いた装置

金めっき膜の膜厚評価にはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の高性能蛍光X 線膜厚計 SFT9500(図35)を用いた。下記に装置の外観を示す。



図35 蛍光X線膜厚計外観

図 36 測定装置画面

・金めっき膜厚評価結果

下記に前述の各条件にて作製したサンプルの膜厚評価結果を示す。

サンプル No	C1	C2	C3	C4	E1	E2	E3	E4
素地電解研磨時間		50S				2005		
素地表面粗さ		Ra0. 281 μ m				Ra0. 565 μ m		
金めっき膜厚狙い値	0.3 μ m	1.0 μ m	2.0 μ m	3.2 μ m	0.3 μ m	1.0 μ m	$2.~0\mu~{\rm m}$	$3.2\mu{\rm m}$
実際のめっき膜厚	0. 41 μ m	1.14μm	$1.87\mu~\mathrm{m}$	$2.61\mu~\mathrm{m}$	0.44μm	0. 98 µ m	2.0µ m	2. 81 μ m

すべての条件において、ほぼ狙い値通りに金めっき膜が生成されていることが確認された。

・金めっき膜厚制御サンプル表面粗さ評価結果

下記に前述の各条件にて作製したサンプルの評価結果を示す。まず、サンプル C1 から C4 の評価結果を示す。



図 37 条件 C1 めっき厚 0.3µm 算術平均粗さ Ra=0.33µm



図 38 条件 C2 めっき厚 1.0µm 算術平均粗さ Ra=0.25µm



図 39 条件 C3 めっき厚 2.0 µm 算術平均粗さ Ra=0.29 µm



図 40 条件 C4 めっき厚 3.2µm 算術平均粗さ Ra=0.31µm

0.350.3算術平均組さKa[μm] 0.250.20.150.10.05 0 0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 金めっき膜厚[μm]

下記 図 41 に条件 C1 から C4 における、膜厚と表面粗さの関係をグラフとして表す。

図 41 C1 から C4 条件における、金めっき膜厚と表面粗さ

C1からC4の条件で作製した金めっき膜の表面の算術表面粗さを走査型レーザー顕微鏡に て測定した。図 37 から図 40 に 3000 倍で観察した画像を示す。金めっき膜厚 0.3 µ m から 1.0 µ m の表面形態を比較すると、表面の荒れ方が異なっていることが分かる。以降、膜厚 の増加に従い表面の形態には大きな変化は確認されなかった。

次に図 41 に C1 から C4 条件における、金めっき膜厚と表面粗さの関係をグラフで示した。このグラフは、横軸に金めっき膜厚、縦軸に表面粗さを取ったものである。膜厚が増加しても、表面粗さには大きな変化が見られなかった。

次に、サンプル E1 から E4 の評価結果を示す。



図 42 条件 E1 めっき厚 0.3µm 算術平均粗さ Ra=0.29µm



図 43 条件 E2 めっき厚 1.0µm 算術平均粗さ Ra=0.27µm



図 44 条件 E3 めっき厚 2.0µm 算術平均粗さ Ra=0.32µm



図 45 条件 E4 めっき厚 3.2µm 算術平均粗さ Ra=0.46µm

0.50.4算術平均粗さKa[μm] 0.30.20.10 0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 金めっき膜厚[μm]

下記 図 46 に条件 E1 から E4 における、膜厚と表面粗さの関係をグラフとして表す。

図 46 E1 から E4 条件における、金めっき膜厚と表面粗さ

E1からE4の条件で作製した金めっき膜の表面の算術表面粗さを走査型レーザー顕微鏡に て測定した。図42から図45に3000倍で観察した画像を示す。金めっき膜厚0.3µmと1.0 µmの表面形態を比較すると、非常に似ていることが確認される。その後、膜厚の増加とと もに見た目にも表面の粗さが増していることが確認される。

次に図 46 に E1 から E4 条件における、金めっき膜厚と表面粗さの関係をグラフで示した。このグラフは、横軸に金めっき膜厚、縦軸に表面粗さを取ったものである。膜厚が 0.3 μ m から 1.0 μ m の間は、表面粗さが横ばいで推移しているが、その後は、膜厚の増加とともに平均粗さも増していく傾向が確認された。

よって、以上の結果より膜厚の制御によりめっき膜表面の表面粗さを制御するには、素

地粗さが大きな影響を持っており、これを適当な値とすることでめっきされる膜表面の表 面粗さが制御できることが確認された。

今後は、金-ニッケルの合金めっき膜でも同様の検討を行い、表面粗さを制御したサンプ ルを作製し、最終形態であるリードスイッチの耐久性評価と合わせて検討を行っていく。 2-2 希少金属代替合金めっき膜の表面分析法の確立

1. 概要

本研究事業ではリードスイッチ部材の大幅なコストダウンを図るため、希少金属を使用 しないめっき膜作製技術の開発を目的としている。高度分析手段を用いた解析は重要なめ っき作製指針を得ることができるにもかかわらず、従来これを利用した例は少ない。めっ きの膜厚と基材の組成分析が可能な蛍光X線分析法および最表面の組成を含む様々な情報 が得られるX線光電子分析法を製品評価と作製指針を立てるため適用した。2種類の分析 方法について原理と得られる情報について触れた後、試作しためっき皮膜の解析結果につ いて報告する。

2. 表面解析に用いた分析法の原理と得られる情報

2.1 X線光電子分光法

X線光電子分光法(XPSあるいはESCAと略称)は固体試料にX線を照射したときに放出される光電子とオージェ電子を分光することにより試料中の表面数nm以内の元素を検出する分析法である。この方法は元素の定性・定量分析のみならずスペクトルの化学シフトや形状が結合状態によって変化するので元素の状態分析法としても非常に有力な手段である。

固体試料にエネルギーhvのX線を照射すると試料中の原子から結合エネルギーE_Bがある 値以下の電子が光電子として運動エネルギーE_Kで放出される。E_Bは通常フェルミ準位を基準 として表される。これらのエネルギーには以下の関係がある。

 $E_{K} = h \nu - E_{B} \tag{1}$

この放出によって電子の軌道に生じたホールをよりエネルギー準位の高い軌道の電子がう める過程が起こり、2つの準位のエネルギーの差によりオージェ電子と呼ばれる第3の電 子が放出される。これらの現象とエネルギーの関係を図1に示す。通常この分野ではエネル ギーの単位はeV(エレクトロンボルト)を用いる。X線光電子分光法では照射する励起X 線としてMg Ka線(1253.6eV)、A1 Ka線(1486.6eV)などがよく用いられる。放出され る光電子の運動エネルギーE_Kを分光すると結合エネルギーE_Bのスペクトルを得ることがで きる。

実際に測定される運動エネルギーE_{no}は、試料の表面から真空中に光電子が脱出するのに エネルギーを必要とするため、光電子が発生したとき持っていた運動エネルギーより小さ くなる。

$$E_{K0} = h \nu - E_B - \Phi_{SP} - C \qquad (2)$$

 Φ_{sP} は測定装置の仕事関数である。装置ごとに E_{K0} の測定から直接 E_B が得られるようになっている。また試料が伝導性を持たないと帯電が起こり電子の運動エネルギーが減じられる。Cはこれによる補正値である。この場合条件によってCは変わるので測定時毎に適当な方法で補正する必要がある。代表的な方法は試料の表面に汚染した炭素によるC1s=285.0eVとするか試料の表面に金を蒸着しAu4f_{7/5}=84.0eVとすることにより補正値を得る方法がある。ただし、前者の値は284.0までの範囲で幾つかの文献があり、確定した値ではない。



図1 光電子(e_p)とオージェ電子(e_a)の発生および各エネルギーの関係

電子の結合エネルギーは元素によってほぼ固有でスペクトルの強度は元素の濃度に比例 するから得られたスペクトルから定性、定量分析が可能となる。また結合エネルギーやそ のスペクトルの形状は元素の結合状態によっていくらか変化するので化学形態などの状態 分析にも用いることができる。元素単体からの結合エネルギーの変化を化学シフトと呼ぶ。 スペクトルには光電子だけではなくオージェ電子によるピークも重なってくる。オージェ 電子は発生の過程からその運動エネルギーは光電子と違って励起X線のエネルギーによら ず一定である。励起X線のエネルギーを変えるとスペクトルの上では逆に光電子のピーク は動かずオージェ電子のピークが動いて見える。これによって二つを区別することができ る。

XPSにより可能な定量分析は各元素の相対感度をもとに元素間の存在量の比を得る相対 分析である。含まれているほぼすべての元素を測定できれば含有濃度に換算することがで きる。こうして得られる組成は電子が脱出できる深さが限られるため表面数nmの組成であ る。これらの特徴によりXPSは現在では最も有力な表面分析法の一つと位置付けられている。

この測定法で得られたスペクトルの例を図2,4に示す。図2は電子部品の金めっきの表面 でハンダ付け不良が生じた箇所のXPSスペクトルである。金の下地のニッケルが確認出来る とともに酸素も認められる。炭素は汚染炭素であり空気中で扱われた試料ではほとんどの 場合検出される。図3はそのニッケルの領域を詳細に測定し、金属ニッケルのスペクトルと 比較したものである。おなじニッケルでもピークの位置や形状が少し異なり酸素の検出と 併せて試料のニッケルスペクトルは酸化物のものと判断された。この結果からニッケルが 拡散などの何らかの原因で表面に存在しこれが酸化したのがハンダ付け不良の原因と推定 された。この例のようにXPSでは元素の存在とともにその化学結合状態の情報が得られる。



 試料の不良箇所のニッケル

 NiO(またはNi1-xO)に対応

 金属ニッケル

 Ni

 888<878<868<858<848</td>

 結合エネルギー [eV]

 図3<ニッケルスペクトルの比較</td>

2. 2 蛍光X線分析法

物質にX線を照射すると、相互作用の結果、 様々な応答が生じる(図 4)。蛍光X線分析法 (XRF)は発生する蛍光X線を検出して、物質 の組成を分析する。既に説明したように XPS では光電子とオージェ電子を検出する。XRF で は蛍光X線がある程度の深さから脱出できる ので、情報が得られる深さは数 10μ m~数 1000 μ m であり、XPS より 3 桁以上大きい。

蛍光X線は試料を構成する各元素に固有の 波長を有し、その強度は含有率の関数であるた めスペクトルから試料の定性・定量分析が可能 である。ただし、正確な定量分析のためには共 存元素補正が必須となる。ある元素の蛍光X線 強度は同じ含有率でも共存する元素により異 なってくる。図5に、測定元素iに着目したと きのその蛍光X線が共存元素jから受ける影 響を模式的に示した。入射X線によりiから蛍 光X線が発生するが、これはjにより吸収を受 ける。逆にjから発生したその蛍光X線により iの蛍光X線が励起される。現在の装置は、こ の影響も含む各元素のX線的な物性と装置に 固有の基礎的定数(あわせてファンダメンタル パラメーター:FP と呼ばれる)をほとんどの



図4 X線と物質の相互作用



図5 蛍光X線の共存元素からの影響

機種が内蔵している。そのため組成が既知の標準試料を用いずに、試料のスペクトルから 定量分析が可能となっている。1個または2個の標準試料を用いれば精度はより向上する。 このようなファンダメンタルパラメーターを用いる定量計算は FP 法と呼ばれる。

また前述のように蛍光X線のスペクトルは 10µm 以上の深い領域の信号も含んでいるか ら、多層膜を仮定した FP 法によりめっきの膜厚分析に用いることができる。基材(または めっき膜)の組成が既知である、成分元素が重ならない等のいくつか条件を満たせばめっ きの膜厚とめっき膜(または基材)の組成分析が可能である。

3. めっき皮膜の表面解析

3.1 評価試料

評価試料は現状の既製品と 12 種類の試作品を合わせた計 13 種とした。既製品は鉄ーニ ッケル合金を基材とし、下地に金めっき、その上に部分的にロジウムめっきを施している (以下、Rh/Au めっき)。試作品は既製品と同一基材として、金めっきのみを皮膜形成した。 電解研磨で基材の表面粗さを3水準に調整し、4 種のめっき条件で金めっきを施した。試作 品の皮膜形成条件を表1に示す。

	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
基材粗さ Ra [µm]	0. 28				0. 57				0. 13			
電解時間[ses]	60	200	400	660	60	200	400	660	60	200	400	660

表1 試作品のめっき皮膜形成条件

3.2 評価方法

めっき皮膜の評価は、前述したX線光電子分光法(XPS)と蛍光X線分析法(XRF)の2 種の方法で行った。XPSでは試料最表面の組成分析をXRFでは試料のめっき組成および膜厚 を評価した。

本試験では以下の試験装置を用いた。

(1) X線光電子分光装置

島津製作所/KRATOS 製 AXIS-HSi を使用した。本装置は空間分解能で約 30 µm の微少部の 分析が可能である。他に、スパッタリングイオン銃を有する、複数のX線源を備えている、 導電性の無い試料でもチャージアップを緩和するための帯電中和機構を持つなどの特徴が ある。図 6 にこの装置の外観を示す。

(2) 蛍光X線分析装置

堀場製作所製 XGT-5000 を使用した。本機は膜厚分析と最小 10μmφの微小部分析が可能 である。他に A4 サイズまでの大型試料が可、大気中での分析および簡易的なX線透過画像 機能を有する等の特徴がある。図7に外観を示す。





図6 X線光電子分光装置の外観

図7 蛍光X線分析装置の外観

3. 3 XPS によるめっきの表面組成

1) 既製品

XPS により Rh/Au めっきおよび下地の金めっき部分の表面測定を行った。各スペクトルを図 8,9 に示す。記号は元素記号であり Rh:ロジウム、0:酸素、C:炭素、Au:金を表す。





図 9. 既製品の金めっき表面の XPS スペクトル

図 8 ではロジウムの他に、酸素と炭素が検出され、これら元素の個別のスペクトルも図 に示した。ピーク面積を用い定量計算した結果、Rh:84%, C:11%, 0:5.2%となった。金めっ き表面のスペクトル(図 9)で検出されたのは全て Au の信号であり、S/N 比が十分であれ ば XPS の検出感度は 0.1%程度であることから Au の純度は 98%以上と考えられる。

2) 試作品

試作品はすべて基材に金めっきのみを施している。これらの XPS 測定の結果、表面に少量の不純物は見られるが金が主成分であった。不純物としては銅、酸素、カリウム、ナトリウムが認められた。特に不純物が多く認められた2試料について以下に定量値を示す。 元素記号は前出以外では、Cu:銅、K:カリウムを意味する。

A4 : Au:93%, 0:6%, Cu:1% C3 : Au:88%, K:6%, 0:5%

他の試料では不純物は少なく、金は95%以上と推定された。この値は表面の数 nm の組成 であるが、表面は様々な吸着・汚染が起りやすいためいずれの試料もめっき膜内部では分 析値より金の純度が高いと考えられる。不純物のうちカリウムについては金めっき浴が KAu (CN)₂が主成分であるためだろう。図 10 にこの C3 のスペクトルを示す。付合した以外 はすべて金のピークである。他の試料もわずかな不純物以外はほとんど同様な金のスペク トルパターンだった。



図 10 試作品 C3 の金めっき表面の XPS スペクトル

3) XPS 解析結果のまとめ

既製品および試作品のめっき膜の最表面の組成が把握できた。またカリウムなど、めっ き浴成分からの汚染も起こり得ることも分かった。酸素などとともに金属状態以外の元素 が表面に多いと電気伝導度を損なうから、めっき評価の指標のひとつになると考えられる。

3. 4 XRF によるめっきの膜厚

1) 既製品 KS

XRF で KS の基材箇所および基材に Rh/Au めっきが施された箇所を測定したスペクトルを それぞれ図 11, 12 に示す。



図 11 KS の基材の XRF スペクトル



図 12 KS の Rh/Au めっき箇所の XRF スペクトル

スペクトルには検出された元素を元素記号で示した。図 11 で検出された元素から装置に 内蔵された FP 法により基材の組成を計算でき、この組成を用いて図 12 のスペクトルから 多層膜 FP 法により最表面のロジウムおよび第2層の金めっきの厚みを求めることができる。 得られた基材の組成と Rh/Au めっき膜の厚み分析結果を以下に示す。

<u>基材の組成: Fe:45%, Ni:54%, Si:1.3%</u> めっき厚み:Rh:1.6µm,Au:1.7µm

2) 試作品

同様に多層膜 FP 法で、試作品について金めっきの膜厚を分析した結果を表 2 に示す。金めっきの膜厚は、設計通りに 1~4 で徐々に厚くなっていることが確認できた。

A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
0. 38	1. 14	1.98	3. 71	0.36	0. 83	1.96	3. 26	0. 33	1. 07	2. 32	4. 19

表2 試作品の金めっきの膜厚 [μm]

いずれの試料も Fe, Ni, Au そして基材由来と思われる Si のみが検出された。こられの試料のうち B2 のスペクトルを図 13 に示す。他の試料も Fe, Ni と Au のピーク強度比が異なる以外は検出された元素は同様である。



図 13 B2 の金めっき箇所の XRF スペクトル

3) XRF 解析結果のまとめ

既製品および試作品のめっきの膜厚を把握できた。XPS では最表面の組成から純度を見積 もったが、使用した XRF 装置は原子番号がナトリウム以下の軽元素を検出できないため純 度を数値化することはできない。しかし、最表面に見られた銅やカリウムは膜中には存在 しないことが分かった。

4. 開発指針のまとめと今後の展望

リードスイッチへのめっきの電気伝導性、耐摩耗性、耐食性および密着性を決めるのは めっきの組成、膜厚および基材との界面の状態およびめっきの表面形状などの組成および 微視的性状であると考えられる。めっき膜の結晶構造・粒径・配向など結晶特性も重要だ がこれらは組成と密接に関連している。XPS と XRF の組合せにより組成と膜厚を把握するこ とが可能だった。このような表面解析による組成および微視的性状と、耐久性および電気 伝導性のデータを付き合わせるとさらに有益な開発指針が得られると考えられる。

今回の試作品はめっきの組成を金 100%とし、基材の表面粗さを 3 段階、めっき膜厚を 4 段階に変化させその表面粗さとめっき膜厚を評価した。今後、リードスイッチの開閉繰り 返し試験による耐久性との関連を把握し、実用的な代替えめっき皮膜の開発を進めていく。

2-3 希少金属代替合金めっき膜のデータ収集および解析

2-3-1 研究内容

本項では、ロジウム代替合金めっきを採用したリードスイッチの特性を評価するために 構築した評価系に関して報告する。まずリードスイッチのスイッチとしての重要な特性に ついて説明を行い、その後、それらを評価するための原理、及び今回構築した特性評価系 を示す。

・リードスイッチの動作

リードスイッチは図 1 に示すように一対の磁性材料を各々弾性的に可動できるようにその一部をプレス加工したリードを、図2のように適当な重なりと間隙をもたせ、その後 図 3 のようにガラス管に封入したスイッチである。



図1 リード外観 図2 リードの位置関係



図3リードスイッチ外観

このとき使用される材料は、高透磁率の磁性材料として一般的に 52 合金を用い、リード の先端には電気接点として貴金属のめっきが施されている。

このリードスイッチは、マグネット又はコイルによる外部からの磁界の影響を受けて動 作する。図4に磁界による動作の概念図を示す。



図4 磁界によるリードスイッチの動作

図 4 のようにリードスイッチに磁石を近づけると、リードに用いられている磁性体がその外部磁界によって磁化され、両接点に誘起された異極同士があたかもマグネットの異極 同士のように吸引する。このように外部磁力をうけて接点同士が接することを「感動」と いう。反対に外部磁界を取り去るとリードに誘起されていた極性はなくなり、リードの弾 性力によって接点がかい離する。これを「開放」という。

・リードスイッチの特性

リードスイッチは前述したように外部磁界に よって、ONOFF 動作を行うスイッチである。その ため、スイッチとして接点が ON するため、もし くは OFF するための条件を定量的に把握するこ とは重要である。そこで本研究では図 5 に示す ように磁界の発生にコイルを使用し、そこに流 れる電流値とコイルの巻き数によって磁界の大 きさを表すことで動作特性を定量的に表すこととした。



図5 コイルを用いた駆動

以下にリードスイッチが感動、開放する時の値の表し方を示す。

a. 感動値

図5に示された定電流源からコイルに電流を流す。電流量を徐々に増やすとコイルに発 生する磁界も徐々に大きくなる。ある一定の電流量が流れた時、リードスイッチが動作し 通電する。この時のコイルの巻き数と電流値を掛け合わせたものを感動値と定義する。

感動値[AT] = 感動した時の電流量[A] × コイルの巻き数[T:巻き数]

b. 開放値

リードスイッチが感動した状態から、コイルに流れる電流を徐々に減少させる。すると コイルに発生していた磁界も徐々に減少していく。ある一定の電流値を割り込むと、リー ドスイッチが開放し絶縁する。この時のコイルの巻き数と電流値を掛け合わせたものを開 放値と定義する。

開放値[AT] = 開放した時の電流量[A] × コイルの巻き数[T:巻き数]

またスイッチとしては、感動時の接点での高い伝導率が求められるため、接点部の抵抗 値も極めて重要な特性値である。 ・感動値、開放値、接点部接触抵抗の評価系の構築

まず、リードスイッチの基本的な特性を評価するための評価系の構築を行った。下記 図 6 及び図 7 に感動値・開放値を測定するための評価系を示す。



図6 感動值·開放值 評価回路図



図7 実際に構築した感動値・開放値 評価系外観

コイル側の励磁回路は、コイル通電電流を連続的に可変でき、さらに任意の電流値にて 通電を保持できる定電流源、及び通電量を測定できるテスター、巻き数 5000 回のコイルに て構成される。

リードスイッチの駆動回路では、動作させるための定電圧電源、接点部にかかる電流負 荷を軽減するための負荷抵抗、リードスイッチ、回路の通電を確認するためのテスターで 構成される。 次に、構築した接点部の接触抵抗値の評価系を示す。



図 8 接点部接触抵抗 評価回路図

回路としては感動値・開放値測定回路のリードスイッチ駆動回路側に、リードスイッチ 接点の接触抵抗を測定するために高精度抵抗率計を組み込んだ構成となっている。

リードスイッチの接点部位の初期接触抵抗値は数十 m Ω 程度と極めて低い為、4 端子法を 採用し測定範囲が $10^{-3} \sim 10^{-7} \Omega$ である、(株)三菱化学アナリテック製の高精度抵抗率計 Loresta-GP を用いた。

・ロジウム接点リードスイッチの感動値、開放値、接点部接触抵抗の評価

実際に構築した感動値、開放値、接点部接触抵抗値の評価系をもちいて、ロジウム接点 のリードスイッチの評価を行った。下記にその結果を示す。

感動値 : 18AT 開放値 : 11AT 接触抵抗値 : 154mΩ

・ 接点部耐久評価試験機の構築

リードスイッチの接点部の耐久性・耐摩耗性を評価する為には、一定量の磁界で接点の 開閉動作を繰り返し行う必要がある。そこで、耐久性評価試験機の構築を行った。図 8 及 び図 9 に、その評価系を示す。



図 9 接点部耐久評価系 回路図



図10 実際に構築した接点部耐久評価系外観

コイル側の励磁回路は、矩形波を任意のデューティー比で出力でき電圧を可変できる信 号源、及び通電量を測定できるテスター、巻き数 5000 回のコイルにて構成される。

リードスイッチの駆動回路では、動作させるための定電圧電源、接点部にかかる電流負荷を軽減するための負荷抵抗、リードスイッチ、回路の通電を確認するためのテスター及びLEDで構成される。

コイルの励磁においては、信号源より 20Hz(デューティー比:50%) 約 6V の矩形波にて 励磁を行う。リードスイッチの駆動においては接点部にかかる負荷を大きくしたい為、試 作するロジウム接点のリードスイッチの最大定格電流にて駆動する。試作するロジウム接 点のリードスイッチは最大接点容量 10W、最大開閉電流 0.5A の為、電源電圧を 20V、負荷 抵抗値 40Ω、10mA の定電流ダイオードを用いた。

·接点部耐久評価

接点部の耐久評価基準としては、MIL 規格や EIA/NARM 規格を参考にし下記の耐久性判断 基準を定めた。

- a. 感動しない。または、開放しない。
- b. 感動値又は開放値が初期値から±5変動
- c. 接点部の接触抵抗値が負荷抵抗値の5%以上変動

下記に試作したロジウム接点のリードスイッチの耐久性評価結果を示す。



図11 接点開閉回数と感動値・開放値の変動

図 11 は、接点の開閉回数と感動値と開放値の関係を示したグラフである。初期状態では、 感動値で 18AT、開放値で 11AT を示していた。接点開閉回数の増加とともに感動値は増加、 開放値は減少傾向にあるが、いずれも前述にて定めた耐久性判断基準を割り込んでいない。 よって試作したロジウム接点のリードスイッチでは、約 300 万回までは感動値及び開放値 上は接点性能を満足することが確認された。



次に接点部の接触抵抗と開閉回数に関しての関係を図 12 に示す。

図12 接点開閉回数と接点部接触抵抗値の変動

初期状態では、接触抵抗値は 154mΩを示していた。接点開閉回数の増加とともに接触抵抗値は増加傾向にあり、300 万回の時には接触抵抗値は 19Ωと急激に増加した。接触抵抗 値での耐久性判断基準は、負荷抵抗値の 5%以上の変動である為、本評価においては初期の 接触抵抗値より±2Ωの変動が生じた際に耐久性能を満足しないこととなる。よって試作し たロジウム接点のリードスイッチでは、接点部の接触抵抗値の観点からは約 100 万回の開 閉回数までは接点性能を満足することが確認された。

以上より、リードスイッチの基本的な特性である感動値、開放値、接触抵抗値、耐久性 を評価するための評価系が構築することができた。今後は、表面粗さを制御した接点を持 つリードスイッチ、合金めっきを接点に施したリードスイッチの試作を行い評価を行って いく。 ・接点部位の評価システム構築

これまで接点部の電気的特性にのみ着目し接点部の接点性能の評価を行ってきたが、 実際に接点部を観察し、その電気的な性能の劣化がどのような条件下で引き起こされる のか観察することは非常に重要であるが、これまでそのような観察はあまり行われてこ なかった。

既存の動体評価の方法として、高速度カメラを用いて、稼働部位を録画し、特定の点 の動きを観測する方法があるが、全体の挙動を定量的に評価することは難しい。そこで、 リードスイッチ接点部分周辺を高速度カメラで撮像し、画像処理を施すことで全体の挙 動を定量的に評価し、さらに各種物理量を測定し、相関関係を導くことにより、対象物 全体の評価を行うことを目標としている。

本年度は、実験系や画像処理の基礎部分における検討や構築を行った。実験系を図 13 に示す。高速度カメラを変換レンズを通して実体顕微鏡に接続する。実体顕微鏡のステ ージには、リードスイッチとコイルを設置する。コイルには定期的に電流を流し、磁場 を発生させる。



図 13 実験系

このような実験系において、コイルの電流を 0N/0FF させながらリードスイッチの接点 を 0N/0FF させながら、高速度カメラによる撮影を行った。これらの動画データに基づき、 全体の挙動の評価を行うために、ここではオプティカルフローを導入する。

オプティカルフローは、画像と画像の間で、画像上のある点がどの向きにどれだけの 大きさで動いたか(速度ベクトル)が明らかになるアルゴリズムである。一般的には、 画像認識などに用いられる。 オプティカルフローには、フレーム間での対応点を決定する方法(ブロックマッチン グ:図 14) や勾配法などがあるが今回は前者を用いることとする。この方法は、2枚の 連続した画像において、最初の画像のある範囲内の画像情報(テンプレート)が、次の 画像のどこに相当するかをラスタスキャンすることで特定し、速度ベクトルを求めるも のである。この点が同じ位置にあれば、静止しているとみなし、速度ベクトルは0とな る。



図14 ブロックマッチング

このようなアルゴリズムを用いて元画像(図15)から速度ベクトルを求めた(図16)。 テンプレートの中心点の間隔により、速度ベクトルの状態が違うことが確認できる。





図 16 オプティカルフロー (上: 10pixel,中: 5pixel,下: 2pixel)

この中で、比較的、接点部位を抽出できているものが点間距離 5pixel のものである。 この値を基に、階調閾値を変えてオプティカルフローを施した(図 17、18)。階調閾値 T は、高原の変化などで、点の明度がある程度揺らぐことがあり、その許容の程度である。 この値が小さいと許容が大きくなり、大きいと許容する範囲が小さくなる。図 16 の結果 は T=30 の時であったが、この値を上下したときの結果を以下に示す。



図 17 階調閾値 T を変更した場合(T=15)



図18 階調閾値 T を変更した場合(T=45)

図18より、接点部分の速度ベクトルが抽出されていることが確認できる。

これらの結果より、接点部分の挙動が全体的に把握できていることが確認できる。パ ラメータの調整は今後も必要なものの、定量的な変化として捉えることができたので、 今後については、この接点状態のパラメータとして電流値・電圧値を取得し、この得ら れた結果との相関関係を検討する。 2-4 新規めっき膜による次世代リードスイッチの試作

本項では、2-1希少金属代替合金めっき膜作製技術の開発において検討を行った合金めっ き膜を施したリードスイッチの試作、及び表面粗さを制御した金めっき膜を施したリード スイッチの試作を目的とした。

・リードスイッチの試作過程

試作リードスイッチは図1に示されるようなフローに従って製造される。

図1 試作リードスイッチの製造フロー

本研究では、このフロー中のリードの接点めっき工程を変更して、試作リードスイッチ の製造を行う。

・リードスイッチの試作

a. 合金めっき膜を施した試作リードスイッチの製造

現段階では合金めっき膜の作製条件の探索にとどまっており、合金めっき膜を施したリ ードスイッチの製造には至っていない。ただし、合金めっきの作製の見通しは立っている ため、めっき膜の表面分析を行いつつ、随時製造を開始していく予定である。

b. 表面粗さを制御した金めっき膜を施したリードスイッチの試作

2-1 の項で示した条件に基づき、金めっき膜厚を制御したリードスイッチの試作を行った。 表1に作製したリードスイッチの条件を、図2にその外観を示す。

サンプル No	H1	H2	НЗ	H4				
素地電解研磨時間	50S							
素地表面粗さ	Ra0. 281 µ m							
金めっき膜厚	0.3 μ m	1.0 μ m	2.0 μ m	3.2μ m				
金めっき表面粗さ	Ra0. 29 μ m	Ra0. 27 μ m	RaO. 32 μ m	Ra0. 46 μ m				

表1 表面粗さを制御した金めっき膜を施したリードスイッチ

図2 接点表面粗さが制御された金めっき膜を施したリードスイッチ

試作品は H1 から H4、各 10 本ずつ試作を行った。今後は 本試作品のリードを取り出し、 再度、膜厚や表面粗さを測定後、耐久試験を行って最適表面粗さの条件を検討を行ってい く予定である。

第3章 全体総括

本研究開発ではロジウム代替合金めっき膜の作製にあたり、金めっき膜内に Ni を高濃度 で含有させる為に従来のクエン酸浴とは異なる新しいめっき浴を使用することで、金-ニッ ケルの合金めっき膜を作製することができた。また、接点部の重要な要素である接点表面 粗さの制御の可能性を見出すことができた。

評価体制では、XPS や XRF、SEM-EDX 等の表面分析装置を用いることで、リードスイッチ 接点の電気伝導性、耐摩耗性、耐食性および密着性を決める接点めっき部の組成、膜厚お よび基材との界面の状態および表面形状などの組成および微視的性状の評価法が整い、こ れまでとは異なる新しいアプローチで接点表面の分析ができるようになった。さらに、リ ードスイッチの基本的な電気特性である感動値や開放値、接点部の接触抵抗値、耐久性の 評価系、電気的な性能の劣化と現象を結びつける為の動体の観察評価系が構築されたこと で、従来とは異なる接点部での接触不良の解析ができる体制が整った。

今後は、構築した評価体制を利用し、接点粗さと接点の耐久性の関係を明確化し、合金 めっき膜の高硬度化を図りながら、ロジウム代替金属の開発の実現化へ向けて取り組んで いく予定である。