

平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ナノダイヤモンド分散複合化技術による金めっき皮膜の高機能化と
金代替めっき技術の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成26年3月

委託者 中部経済産業局

委託先 公益財団法人あいち産業振興機構

この報告書には、委託業務の成果として、産業財産権等の対象となる技術情報（未出願又は未公開の産業財産権等又は未公開論文）、ノウハウ等の秘匿情報が含まれているので、通例の取扱いにおいて非公開とする。ただし、行政機関の保有する情報の公開に関する法律（平成11年法律第42号）に基づく情報開示請求の対象の文書となります。

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

（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1－3 成果概要

1－4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

最終章 全体総括

第1章 研究開発の概要

【研究の目的】

〔特定ものづくり基盤技術の種類〕

主たる技術：めっき

〔川下製造業者等の課題・ニーズ〕

ア. 半導体本体及び半導体基板の高機能化

〔高度化指針に定める高度化目標〕

ア. 電気伝導性、低接触抵抗、耐食性、はんだ付け性、耐摩耗性及び抵抗特性の付与及び向上（主 に素子・センサー部材を対象とする。）

カ. その他性能（膜厚精度、膜硬度、高集積化、高積層化、高平滑化）の向上

〔具体的内容〕

情報家電、自動車産業では電子部品における半導体デバイスの高機能化に従い、接点部品の性能、耐久性向上、低コスト化の大きなニーズがある。本研究開発事業では接点部品に使用される金めっき、銀めっきや封孔処理皮膜にナノダイヤモンドを分散複合化する事で、めっき皮膜の電気特性、耐久性を飛躍的に向上させ貴金属めっき皮膜の薄膜化を図り耐久性の向上、低コスト化を図る技術、高機能銀－錫合金めっきを開発し金めっきの代替とし低コスト化を大きく進める全く新しい技術を確立する事を目的とする。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

近年、(株)ソニーに代表される情報家電産業、及び(株)デンソーに代表される自動車向け電装部品産業ともに、電子部品・半導体基板の高機能化のために、高密度化された回路に実装する部品にも短小軽薄化と性能の向上・長寿命化が求められている。

また、日本圧着端子製造(株)に代表されるコネクタ－をはじめとする接点部品についても、小型化しつつ、これまで以上に高い信頼性が求められている。

そのような要請に対し、旧来は有害物質である鉛を含んだはんだめっきが採用されていたが、RoHS 規制を代表とする環境保護に関する条項において有害物質の使用が厳しく制限され、鉛を使用しない代替えはんだめっきが使用されるようになった。

鉛を使用しない代替えはんだめっきとして、錫銅合金めっきに代表されるいくつかの錫合金が使用されてきたが、デバイス装着後にめっき表面から発生したウィスカーにより、高

密度化された、回路間、配線相互間の短絡事故を起こし、機器不良を発生させている。

このウィスカーによる不良への対策として、現状では峡ピッチのコネクタなどでは安全をみてウィスカーの全く発生しない金めっき（0.03 μm 程度のフラッシュ（薄膜）金めっき）や部分金めっきが主に使用されている。

しかし、薄膜であれ、部分めっきであれ、錫の 1200 倍近い価格の金めっきへの移行は、数百億円の膨大なコストアップを生み大きな問題となっていて、早急な金めっきの低コスト化や代替めっきが強く望まれている。

特に、接圧が大きく挿抜を繰り返す携帯電話のバッテリー端子のような接点部分や半導体検査装置に使用されて数十万回以上の耐久性が求められるコンタクトプローブについては、摺動性、高接点信頼性、低接触抵抗、高耐摩耗性が必要とされているが、めっき皮膜の大幅な機能の改善が出来ず、現状では金めっきの厚付けやその他の高価な貴金属との複合技術に頼るしかなく、貴金属の大量使用と近年の貴金属の価格上昇によりコストは大きく膨れ上がりコストダウンの妨げになっている。

1-1-2 研究目的及び目標

① ナノダイヤコンポジット金めっきの開発

金めっきは高価な金属でめっき単価での金の材料費が占める割合は非常に大きい。そのため、金めっきを高機能化し耐久性を持たせる事で薄膜化が可能となり大きなコストダウンが可能となる。ナノダイヤをめっき皮膜中にコンポジットさせためっき法は従来から研究、発表されているが、めっき液中へのナノダイヤを分散させる方法が非常に難しく未だ量産レベルでは開発されていない。

しかしながら、めっき液中に完全に分散していない懸濁した状態（一部の粒子が凝集し完全に液中に分散されていない状態）での研究成果は国内、国外でニッケルめっきへのコンポジット等でいくつか発表され、高硬度化、摺動性の向上、耐摩耗性向上への効果はある程度証明されている。

また、ナノダイヤを水やアルコールに分散させたものは一部のメーカーで販売されており、家電メーカーの製造現場で半導体検査機器の接点回復剤として採用され、ナノダイヤが接点信頼性を向上させる効果がある事も実証されている。

このことに着目した当社の予備実験に於いても、金めっきに数グラムナノダイヤを添加した懸濁しためっき液でめっきされたコネクタ用端子の挿抜試験の結果からも、ナノダ

イヤの耐摩耗性、接点信頼性へ効果は確認できている。

ところが、この懸濁した状態でめっきする場合は、液中に数グラムから数十グラムという多量のダイヤが存在しなければめっき皮膜中には有効に取り込まれない。これは粒径精度の高い 5～10 数ナノレベルの粒径のダイヤの末端価格がグラム当たり 7,500 円前後であることを考えると、機能向上に対するコストパフォーマンスは非常に低く量産にはとても使用できない方法であると考えられる。

しかし、粒径がシングルサイズのナノダイヤの個数効果を考えると、液中のナノダイヤ分散濃度はグラムオーダーではなく、ppm オーダーで十分ではないかと考えられる。

そこで本研究ではナノダイヤを液中に均一且つ安定的に分散させる分散剤及び分散方法の開発とめっき液を一定に管理する方法を開発し、液中のナノダイヤ分散濃度が 100～200ppm オーダーのめっき液でもナノダイヤがめっき皮膜中に均一に分散され、十分な皮膜の高機能化が図れるようなめっき方法を開発し、量産時にコスト高にならないような技術を開発することを目的とする。

また、この研究開発では主に現行の部品で金の厚付けめっき（0.2 μm 以上）を施している部品を対象とする。

実施するサブテーマ

①ー1 ナノダイヤのめっき液中への分散技術の開発と解析

ここではナノダイヤがめっき皮膜に効果的に取り込まれるように、めっき液中に均一に分散させる方法を検討し開発する。

①ー2 めっき方法と条件の開発と及びめっき皮膜の性能評価と解析

ここではナノダイヤが最も皮膜中に効率的に取り込まれ、皮膜の性能が向上するめっき方法と条件を、皮膜の性能評価と解析を行いながら検討し開発する。

①ー3 めっき液の管理法とめっき皮膜の評価法の開発と解析

ここでは、現場での実用レベルでめっき液が管理できるような液管理法と、被膜の解析及び評価法を開発する。

②ナノダイヤコンポジット銀めっきの開発

ウィスカー対策として金めっきした製品については、変更前は鉛入りはんだめっきだった事を考えると、接点部品としての電気特性に関しては金のレベルは必要ではないと思われる。この事から、これらの部品に必要な金の代替めっきは錫めっき以上のものであれば

良いという事になる。本研究では価格が金の 1/40 という比較的安価な貴金属で電気特性も金より優れている銀めっき皮膜にナノダイヤをコンポジットさせることで銀めっきを高機能化する。そして、銀が本来持っているマイナス要因である「変色しやすく接点信頼性が無い、硬質金めっきに比べて硬度が低く耐摩耗性が無い」という欠点を改善し、金めっきの代替として使用できる技術を開発し、錫めっき以上の皮膜特性を有しながらコストダウンを図る事を目的とする。

実施するサブテーマ

②-1 ナノダイヤのめっき液中への分散技術の開発と解析

ここではナノダイヤがめっき皮膜に効果的に取り込まれるように、めっき液中に均一に分散させる方法を検討し開発する。

②-2 めっき方法と条件の開発と及びめっき皮膜の性能評価と解析

ここではナノダイヤが最も皮膜中に効率的に取り込まれ、皮膜の性能が向上するめっき方法と条件を、皮膜の性能評価と解析を行いながら検討し開発する。

②-3 めっき液の管理法とめっき皮膜の評価法の開発と解析

ここでは、現場での実用レベルでめっき液が管理できるような液管理法と、被膜の解析及び評価法を開発する。

③ 高機能銀-錫合金めっきの開発

銀に低濃度の錫を合金化させることで、銀が本来持っているマイナス要因である「変色し易く接点信頼性が無い、硬質金めっきに比べて硬度が低く耐摩耗性が無い」という欠点を改善し高機能化し金めっきの代替として使用できる技術を開発しコストダウンを図る。銀-錫合金めっきは、一般的に研究されていて一部のメーカーでは販売も行っているが、本研究で求めている金めっきの代替としてのめっき皮膜機能までには届いていない。そこで、このめっき液を見直し、組成、条件、方法を大きく改善することで皮膜機能を金めっきレベルまで飛躍的に向上させることを目的とするが、ナノダイヤコンポジット銀めっきと同様金の代替が目的だが、銀錫合金めっきは錫めっきにより近く、はんだ付け性がよりよいものとして錫めっきよりの表面処理としてナノダイヤ製品と区別する。

実施するサブテーマ

③-1 めっき液の開発と解析

ここでは市販のめっきプロセスを改良し、安定した合金比率でめっきされるような

めっき液を検討し開発する。

③ー２ めっき方法と条件の開発と及びめっき皮膜の性能評価と解析

ここでは合金比率が安定し被膜特性が向上するめっき方法と条件を、皮膜の性能評価と解析を行いながら検討し開発する。

③ー３めっき液の管理法とめっき皮膜の評価法の開発と解析

ここでは、現場での実用レベルでめっき液が管理できるような液管理法と、被膜の解析及び評価法を開発する。

④ 高機能銀めっき変色防止プロセスの開発

銀の電気特性は金属の中では最も良いことから金の代替として接点材料として使えば大きなコストダウンとなるが、銀めっきは耐硫化性に弱く、大気中の硫化物により、大きく変色し、めっき表面の接触抵抗が上昇する為現在は使われていない。

この問題点を克服するために、現在一般的に使用されている銀めっきの変色防止剤より効果の高い変色防止剤を開発し、現状の金めっきの耐食性試験（主に耐硫化性試験であるH₂S及びSO₂ガス試験の二種混合ガス試験）と同等の規格に耐える変色防止剤を開発する。

実施するサブテーマ

④ 高機能銀めっき変色防止プロセスの開発

現在 EV 等で市場が大きく拡大している接点部品用の銀めっきでは硫化による変色の問題がクローズアップされてきたため、銀めっきの変色防止の開発を行う。

④ー1 銀めっき変色のメカニズム解析

ここでは、銀めっきの変色のメカニズム解析し、変色防止処理に必要な被膜の機能を明らかにする

④ー2 高機能銀めっき変色防止プロセスの開発及び性能評価と解析

ここでは、大きく電気特性を損なうことなく耐変色性（主に硫化）を飛躍的に向上させる方法を開発する。

⑤ 事業化の検討

豊橋鍍金が川下産業のアドバイザーである日圧、株式会社デンソー、マツダのアドバイザーを受け研究成果のめっき方法で、アドバイザー三社に対し量産部品への試作を行いメーカー評価を受けながら量産部品への展開を検討する。同様に豊橋鍍金の顧客に対しプレゼンを行い量産部品への展開を図ると同時に、国際展示場で行われる「機械要素技術展」、「カーエシ技術展」等に本成果を出展し新規川下産業へのプレゼンを行い更なる顧客拡大を図る。

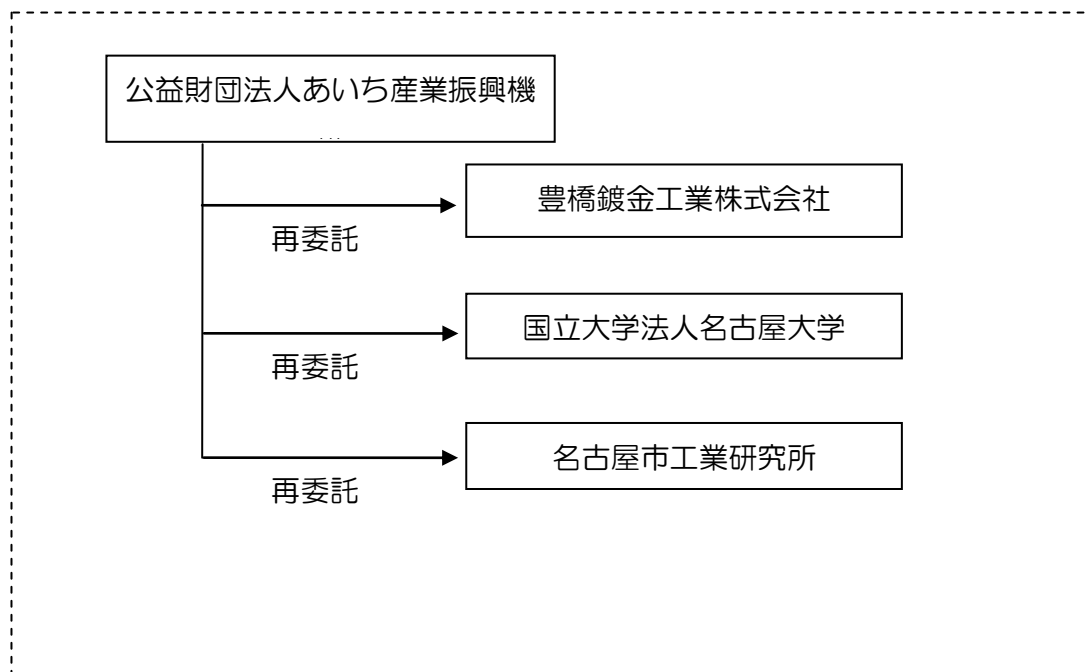
また、本事業終了後も豊橋鍍金とナノ炭素研との共同研究を継続し、めっき被膜へのナノダイヤの効果について更なる構造解析、効果の検証をし、論文発表等を行い、本成果を学術的にも業界に周知する努力をする。

⑥ プロジェクトの管理・運営

公益財団法人あいち産業振興機構が、アドバイザーを交えた「研究開発推進委員会」を3回程度実施し、問題点や課題などを協議して進捗状況や開発状況を管理する。突発的な問題に対しては、必要に応じて検討会を開催するなど柔軟に対応する。これらにより研究計画の円滑なスケジュール管理を行う。

1ー2 研究体制

1ー2ー1 研究組織（全体）



総括研究代表者（P L）

豊橋鍍金工業株式会社

代表取締役社長（開発部長兼任）

高木幹晴

副総括研究代表者（S L）

国立大学法人名古屋大学

エコトピア科学研究所

市野良一

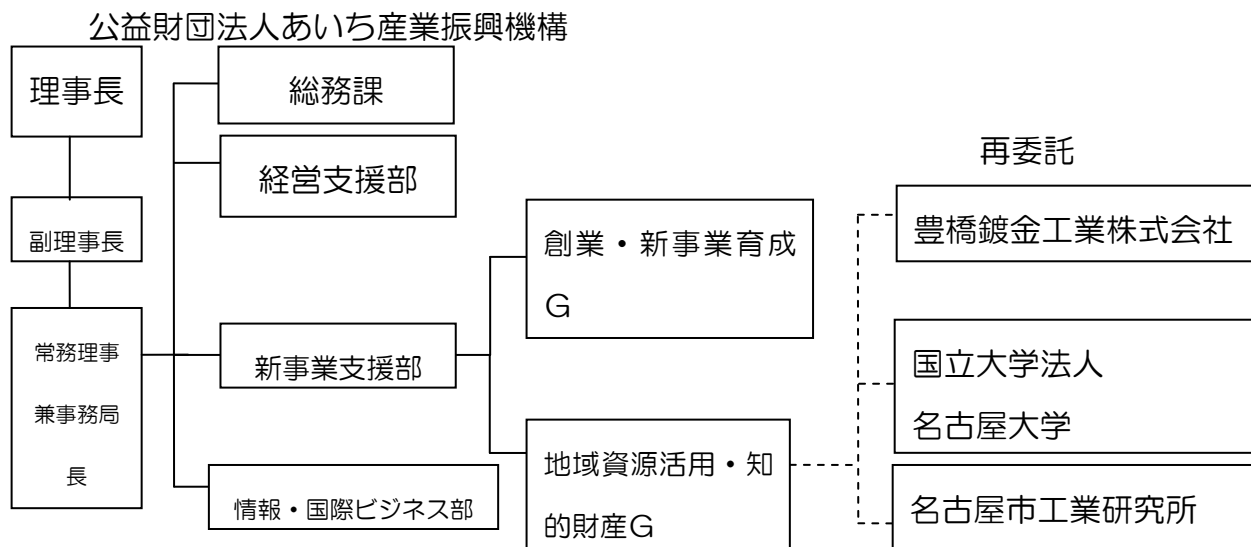
アドバイザー

ソニーイーエムシーエス株式会社、日本圧着端子製造株式会社

株式会社デンソー、株式会社ナノ炭素研究所、株式会社マツダ

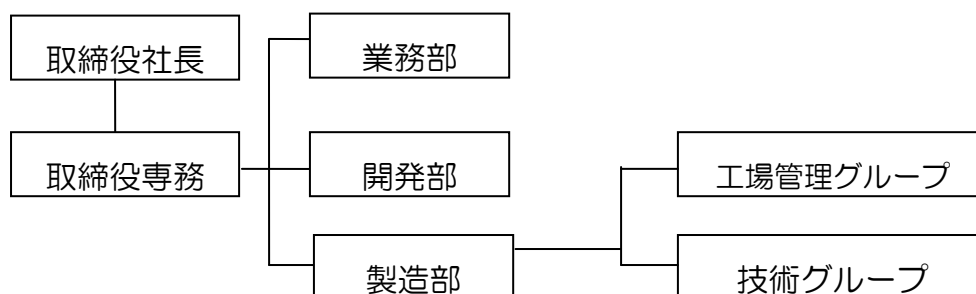
1-2-2 管理体制

① 事業管理機関

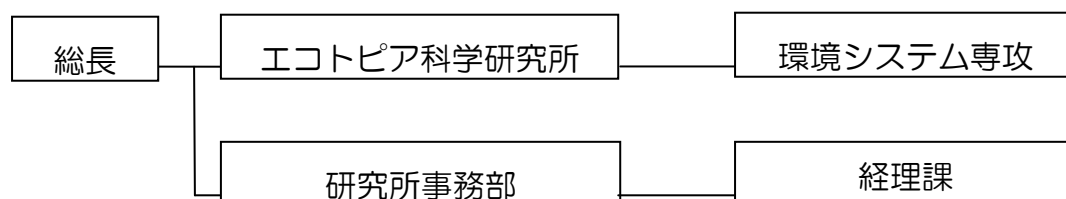


② 再委託先

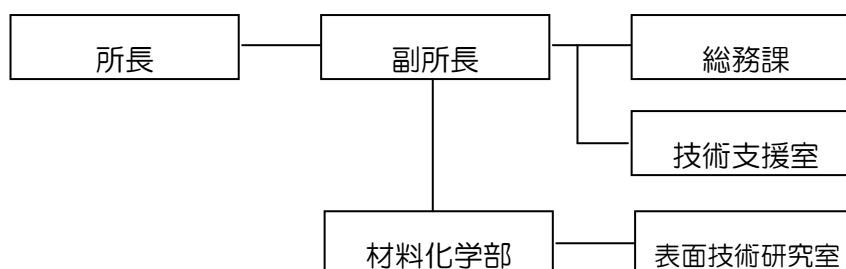
豊橋鍍金工業株式会社



国立大学法人名古屋大学



名古屋市工業研究所



1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人あいち産業振興機構

管理員

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
進士研三	地域資源活用・知的財産グループ 課長	⑥
萩原裕	地域資源活用・知的財産グループ 専門員	⑥
若山太祐	地域資源活用・知的財産グループ 主事	⑥

【再委託先】

研究員

豊橋鍍金工業株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
高木幹晴	代表取締役社長（開発部長兼任）	① - 2、3
鈴木督久	技術グループリーダー	② - 2、3
藤本剛史	開発部	③ - 1、2、3
福田新之助	技術グループ	④ - 1、2
		⑤

国立大学法人名古屋大学

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
市野良一	エコトピア科学研究所・教授	① - 2、3
		② - 2、3
		③ - 1、2、3
		④ - 1、2
		⑤

名古屋市工業研究所

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
加藤雅章	研究員	① - 2、3
松本宏紀	研究員	② - 2、3
		③ - 1、2、3
		④ - 1、2
		⑤

1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人あいち産業振興機構

(経理担当者) 常務理事兼事務局長 岩貝和雄

(業務管理者) 新事業支援部 部長 渡邊英和

(再委託先)

豊橋鍍金工業株式会社

(経理担当者) 代表取締役専務 高木伸江

(業務管理者) 代表取締役社長 高木幹晴

国立大学法人名古屋大学

(経理担当者) 研究所経理課 経理課長 武田 実

(業務管理者) エコトピア科学研究所長 高井 治

名古屋市工業研究所

(経理担当者) 総務課事務係長 鈴木宏始

(業務管理者) 技術支援室主幹 大岡千洋

1-3 成果概要

① ナノダイヤコンポジット金めっきの開発

①-1 ナノダイヤのめっき液中への分散技術の開発と解析

成 果

i) 市販の硬質金めっき液に、開発した分散剤を添加し分散に成功した。

23 年度開発しためっき液用分散剤は100ppm のナノダイヤを分散させるために100ml/l という大量の分散剤が必要であり、量産時のめっき液の管理に障害となると考えたため分散剤を改良した。その結果、24 年度は分散剤の濃度を 23 年度の50%、尚且つ銀めっきにも共用できる分散剤の開発に成功した。この分散状態についても1 か月間沈殿を起こさない事を確認したことで、改良し分散剤については今後この分散剤を使用することにし、開発完了とした。

ii) 分散に用いた分散剤は密着性等の確認からめっき液に悪影響を与えないものである事が確認できた。

iii) 23、24、25 年度と、精密摺動試験機による耐摩耗性に関してナノダイヤの効果は確認できた。23 年度ではサンプルの清浄度が低かったため走査型電子顕微鏡観察での確認がはっきりしなかったが、24 年度はサンプルの清浄度を上げ作成した事や観察条件を再検討したことで、市工研、エコトピア研共に 23 年度に比べて、めっき被膜表面の被膜中に取り込まれたているナノダイヤモンドであると思われる物質が比較的良好に確認できたと思われた。しかしながら、24、25 年度 X 線解析、回折を行った結果、ナノダイヤモンドの存在は確認できなかった。これはナノダイヤが数ナノという超微粒子である事、被膜中への分散量が少ない事、炭素である事、めっき被膜には光沢剤などの有機物として多くの炭素が含まれている事等の理由であると思われ、やはりめっき被膜中のナノダイヤモンドの解析には X 線解析や回折は向いていないと考えられる。そのため、被膜中に存在したと思われていた物質がナノダイヤであるかどうかは現状では判別できないという結果となった。

めっき液への分散技術に関しては目標に達したが被膜中のナノダイヤ粒子の確認については観察方法を再検討し研究を継続する。

①-2 めっき方法と条件の開発と及びめっき皮膜の性能評価と解析

成果（めっき法）

現状一般的に行われている金めっきのめっき条件を調査、再検討し、下記の様な条件が必要であることが確認できたため、この条件に従ってめっきを行い正常なめっきが行われたことが確認出来たため開発は完了とした。

バレルめっき法：0.01～0.7 A/dm²

フープめっき法：0.3～1.0 A/dm²

成果（被膜特性）

i) 摺動性：硬質金と同等以上

精密摺動試験の摩擦力の測定結果から硬質金の摩擦力 0.33N に対し、0.31N と摺動性が向上する事が確認した。100%達成。

また、23、24 年度において試験毎の測定値のブレが大きいため、25 年度は安定した測定が行えるよう治具を改造、測定方法を再検討し改善した。

ii) 硬度：硬質金の+10%以上

硬度測定の結果、硬質金：190 に対して、ナノダイヤコンポジット金：220 と100%達成した。(24 年度確認済み)

iii) 耐摩耗性：硬質金の2倍以上

23、24、25年度と2倍以上の耐摩耗性を確認し100%達成。

iv) 接点信頼性：硬質金と同等以上

コネクタ製品としての評価が間に合わず26年度補完研究で行う予定。

v) 低接触抵抗性：硬質金と同等以上

100g 荷重、10mA において硬質金 1.52mΩに対して、ナノダイヤ 1.57mΩとほぼ同等であることを確認し100%達成。

vi) 耐食性：H₂S、SO₂ 混合ガス試験により金と同等以上。

未達成。最近は金の代替えとしての銀めっきが主流となっているため、開発を銀系を中心に變更したため未確認。26年度補完研究で確認予定。

vii) はんだ濡れ性：硬質金と同等以上

同等以上であることが確認できた。100%達成

viii) 耐熱性：硬質金と同等以上

未達成。最近は金の代替えとしての銀めっきが主流となっているため、開発を銀系中心に變更したため未確認。26年度補完研究で確認予定。

①ー3めっき液の管理法とめっき皮膜の評価法の開発と解析

成 果

現状では液中のナノダイヤ濃度、被膜中のナノダイヤ含有量を直接分析する方法が見つからないので、現状は間接的に下記のように管理する。

めっき液中のナノダイヤ濃度 200～300ppm の範囲でほぼ同等な被膜性能である。また、この量を分散させるためには分散剤が 100～150ml/L の分散剤が必要であるが、ナノダイヤが 300ppm 以上になると分散剤の濃度を上げても分散しないで凝集沈殿する。この性質を利用すると、分散剤を 100～150ml/L で管理することによって、仮に 300ppm 以上のナノダイヤが存在すると凝集沈殿するのでナノダイヤ濃度の上限値は管理可能である。

しかしナノダイヤの下限濃度は管理できないので、事前に想定されるナノダイヤのめっき液からの汲み出し分の補給と被膜の性能＝摺動試験による電氣的耐摩耗性を実際にめっきしたテストピースでその耐摩耗性を測定することで下限管理を行い、テストピースの耐摩耗性が規定値の範囲にあれば管理されているという方法をとるしかないようである。

しかしながら、現状では被膜中のナノダイヤの存在が確実に確認されていないので、ナノダイヤの分析方法は引き続き研究を継続する。達成率 70%。

② ナノダイヤコンポジット銀めっきの開発

②-1 ナノダイヤのめっき液中への分散技術の開発と解析

成 果

i) 改良した硬質金めっき液用分散剤を使用し分散に成功した。

金めっきに使用した同じ分散剤を使用して、分散させ 1 か月間沈殿を起こさないことを確認したことで、改良した分散剤については今後この分散剤を使用することにし、開発完了とした。

ii) 分散に用いた分散剤は密着性の確認等によりめっき液に悪影響を与えないものである事が確認できた。

iii) 金めっきと同様、精密摺動試験機による耐摩耗性に関してナノダイヤの効果を確認。被膜中のナノダイヤの存在も金めっきと同様な結果となり被膜中に取り込まれているナノダイヤモンドであると思われる物質が比較的良好に確認できたが、同様に X 線解析結果も被膜中へのナノダイヤの存在による変化は観察されなかった。この結果から銀めっきについても X 解析は使えないと思われる。これらの結果より銀めっき液への分散技術に関しては目標に達したが、被膜中のナノダイヤ粒子の確認については観察方法を再検討し研究を継続する。

②-2 めっき方法と条件の開発及びめっき皮膜の性能評価と解析

成果（めっき法）

現状一般的に行われている銀めっきのめっき条件を調査した再検討し下記の様な条件が必要であることが確認できたためこの条件に従ってめっきを行い正常なめっきが行われたことが確認出来たため開発は完了とした。

バレルめっき法：0.01～0.5 A/d m²

フープめっき法：1.0～1.5 A/d m²

成果（被膜特性）

i) 摺動性：硬質金と同等以上

精密摺動試験の結果から硬質金の摩擦力 0.33N に対し 0.19N 大幅に摺動性が向上したことを確認した。100%達成。

ii) 硬度：硬質金と同等以上

未達成：硬質金：190に対して、ナノダイヤコンポジット銀：120

しかしながら、硬度は耐摩耗性の一つの指標としてみているうえに銀は金めっきの1/40という価格であることから、膜厚を厚くすることで対応すれば硬度は金めっきと同等でなくても良いのではないかと考えている。

25年度の研究では電氣的耐摩耗性※は金より銀が優れている事が確認できたため、電気接点部品としての耐摩耗性には硬度は重要ではない事がわかる。

iii) 耐摩耗性：硬質金と同等以上

精密摺動試験の結果から硬質金より向上している事を確認した。

100%達成。

iv) 接点信頼性：硬質金と同等以上

未達成。コネクタ製品としての評価が間に合わず 26年度補完研究で行う予定。

v) 低接触抵抗性：硬質金と同等以上

100g 荷重、10mA において硬質金 1.52mΩに対して、0.62mΩと硬質金に比較して大きく向上した。100%達成。

vi) 耐食性：H₂S、SO₂ 混合ガス試験において金と同等以上

未達成：金との比較試験が間に合わず 26年度補完研究で行う予定。

vii) はんだ濡れ性：硬質金と同等以上

ハンダ濡れ性は金と同等であることを確認。 100%達成

viii) 耐熱性：硬質金と同等以上

未達成：一般的な金の耐熱規格を調査中なため未だ試験を行っていない。

26年度補完研究で行う予定。

②ー3めっき液の管理法とめっき皮膜の評価法の開発と解析

成 果

ナノダイヤ金めっき同様、分散剤の濃度管理とめっきしたテストピースの摺動試験で被膜性能、ナノダイヤの上下限を管理する。

但し、今後もナノダイヤの分析については研究継続する。

③ 高機能銀－錫合金めっきの開発

③ー1めっき液の開発と解析

成 果

市販されているプロセスによる銀－錫めっき被膜組成はAg 60%－Sn 40%、硬度170HVであり、硫化物に対する耐変色性は被膜中にSnを含むことにより一般的な銀に比較して大幅に向上しているが、接触抵抗はSn成分が多いため銀めっきに比較すると10%程度劣るが金めっきと比較すると大幅に向上している。また、本研究ではめっき被膜組成はAg 75%－Sn 25%程度までSn成分を低く抑える事ができたために、硬度を220HV以上に向上させる事ができ、耐摩耗性も同等であることが確認できた。100%達成

但し、外観が無光沢であるので光沢化の研究は今後補完研究で持続する。

③－2 めっき方法と条件の開発と及びめっき皮膜の性能評価と解析

成果（めっき法）

銀と同様に現状一般的に行われている銀めっきのめっき条件を調査した再検討し硬度が金めっき以上に硬い事を考えめっき電流密度範囲を下記の様に変更したがこの電流密度で正常なめっきが行われたことが確認出来た。しかしながら、摺動試験の結果から考えると、本研究のナノダイヤコンボジットで使用した中性銀と比較すると耐摩耗性が悪いた。これは外観を光沢化すると改善されるのではないかと考えられるので、光沢化については補完研究の課題とした。

バレルめっき法：0.01～0.5 A/dm²

フープめっき法：0.3～1.0 A/dm²

光沢化が必要であると思われるので80%の達成と考えている。

※めっき規格としては、金めっき0.2μmの代替えとして1.0μmで同じ性能を確保しようと考えている。弊社での汎用銀めっきは0.6～0.7μm/分のめっき速度であり、これは金めっきの5～6倍のめっき速度である。ことからめっき速度が重要であるフープめっきの電流密度の最大値としては0.6～0.7μm/分のめっき速度が確保できる1.0A/dm²で目標値達成とした。

バレルめっきの最大値に関しては、現在の弊社の銀めっきと同じでよいと判断

0.5A/dm²で達成とした。（微小部品では0.5A/dm²以上でめっきすることはほとんどない為）

成果（被膜特性）

i) 摺動性：硬質金と同等以上

摩擦力は硬質金 0.33N に比較し 0.17N と大幅に向上していることから、
100%の達成率と考えている。

ii) 硬度：200Hv 以上

硬度は 220Hv 以上が確認できたため 100%達成。

iii) 耐摩耗性：硬質金と同等以上

摺動試験の結果より金とほぼ同等であるため 100%達成。

iv) 接点信頼性：硬質金と同等以上

コネクタ製品としての評価が間に合わず 26 年度補完研究で行う予定。

v) 低接触抵抗性：硬質金と同等以上

100g 荷重、10mA において硬質金 1.52mΩに対して、0.88mΩと硬質
金に比較して大きく向上した。100%達成。

vi) 耐食性：耐食性：H₂S、SO₂ 混合ガス試験において金と同等以上

未達成：金との比較試験が間に合わず 26 年度補完研究で行う予定。

vii) はんだ濡れ性：硬質金と同等以上

硬質金と同等であることを確認した。 100%達成。

viii) 耐熱性：硬質金と同等以上

未達成：一般的な金の耐熱規格を調査中なため未だ試験を行っていない。

26 年度補完研究で行う予定。

③－3めっき液の管理法とめっき皮膜の評価法の開発と解析

成 果

一般的なめっき液と同様、滴定分析と原子吸光による濃度管理で管理可能であることを
確認。目標を 100%達成。

④ 高機能銀めっき変色防止プロセスの開発

④－1 銀めっき変色のメカニズム解析

成 果

未達：ガス試験機で加速試験を行った試料に対し被膜分析を行っているが、変色のメ
カニズムが解析しきれしていない。補完研究で継続。

④－２ 高機能銀めっき変色防止プロセスの開発及び性能評価と解析

④－２－１ 変色防止プロセスの開発

成 果

変色防止プロセスの開発として下記の２種類の方法を検討した。

A) 有機被膜による変色防止

市販品(A)社、(B)社の有機被膜プロセスに対して改良を行い、(A)について硫化ガス試験（試験条件：10ppm 40℃ 85%）を行ったところ、耐変色時間を改良前48時間に対し改良後は96時間と大きく向上する事が出来た。

現状で市販されている有機系変色防止プロセスの中ではこの(A)社が最も優れていて他社ではこの条件をクリアできるものは存在しない為、この改良による耐食性の向上については100%達成であると考えている。

B) インジウム薄膜電気めっきによる変色防止

市販されている(C)社のインジウム薄膜めっきを改良し、硫化ガス試験（上記と同様な条件）を行ったところ、耐変色時間が改良前24時間に対して改良後、48時間に向上した。外観を観察すると変色にムラがあり変色していない箇所も多いので、条件を更に検討することでより効果を上げる事が出来るのではないかと考えている。補完研究で開発を継続する。

④－２－２ 性能評価と解析

成 果

耐変色性が大幅に向上した(A)社改良の有機被膜について評価した。

i) 摺動性：処理前に比較して10%以上の劣化が無い事

処理前の摩擦力2.5Nに対して、処理後の摩擦力は1.8Nであり摺動性は1.4倍程度向上している。100%目標達成。

ii) 接点信頼性：処理前に比較して10%以上の劣化が無い事

未達成：26年度補完研究にて評価予定。

iii) 低接触抵抗性：処理前に比較して10%以上の接触抵抗の上昇が無い事。

処理後の接触抵抗は、処理前の0.78mΩに対し0.82 mΩで抵抗値の上昇率は処理前の5%であり、目標の10%以下であるので、100%の達成。

iv) 耐食性：硫化ガス試験にて下記の条件をクリアする事

ガス濃度：10ppm 温度：40℃ 湿度：85% 時間：96時間

上記の規格をクリア。100%達成。

v) はんだ濡れ性：処理前に比較して 10%以上の劣化が無い事。

ハンダ濡れ性試験を行い(t0)を比較した結果

処理前：0.956、処理後：0.997 であり約 4%の劣化であり 100%達成。

vi) 耐熱性：処理前と同等である事

未達成：26 年度補完研究にて評価予定。

⑤事業化の検討について

研究開発委員会及び本研究開発の川下アドバイザーへ訪問しアドバイスを受けながら量産部品への展開を検討した。23 年、24 年、25 年には 6 月に国際展示場で開催された「機械要素技術展」、24 年には「カーエレ展」に出展する際に一部の研究内容を発表した。また、国際展示場出展をきっかけに新たな川下企業の研究開発事業部ともコンタクトを取ることができ、本研究を周知させる為のプレゼンの場を得る事ができた。

なお、今後も、ナノ炭素研究所と共同研究を継続し、めっき被膜へのナノダイヤの効果について構造解析、効果の検証をし、論文発表等を行い、本成果を学術的にも業界に周知する努力をする予定である。

⑥ プロジェクトの管理・運営

公益財団法人あいち産業振興機構が、アドバイザーを交えた「研究開発推進委員会」を2回実施し、問題点や課題などを協議して進捗状況や開発状況を管理した。これにより研究計画の円滑なスケジュール管理を行った。

1.4 当該研究開発の連絡窓口

【総括研究代表者】

豊橋鍍金工業株式会社

代表取締役社長 高木幹晴

TEL：0532-31-6217 FAX：0532-32-5182

E-mail：m.takagi@toyohashiplating.co.jp

【事業管理機関】

公益財団法人あいち産業振興機構

新事業支援部 地域資源活用・知的財産グループ

主事 若山 太祐

TEL : 052-715-3074 FAX : 052-563-1438

E-mail : daisuke_wakayama@aibsc.jp

第2章 本論

2-1 摺動試験及び摩擦力、接触抵抗測定結果

試験試料：めっき評価用試料として V 型評価用試料（銅材）を使用し、下地に Ni2 μ m

表層に評価するめっきを 0.2 μ m 施した。また、V 型評価用試料を摺動させる側として、黄銅製の丸ピンに評価用試料と同系の 金属を下地無で厚めっきを施し摺動用丸ピンとした。

摺動試験方法：試験条件：摺動距離：1mm （摺動速度：1 往復/sec）摺動回数：200 回

判定：摺動で評価用表層のめっきが削れ、ある程度下地が露出し接触抵抗値が上昇する抵抗上昇値に達するまでの摺動回数が多いほど耐摩耗性が良いと判定した。

※ 下地露出の抵抗上昇値の目安は接触抵抗が 1.5m Ω 程度の Au 系で 2.5m Ω 、Ag 系で 1.5m Ω とした。

摩擦力測定：摺動試験時（荷重：1 N）の摩擦力の平均

接触抵抗値：測定前にめっき表面清浄化として 1 N-2 往復の予備摺動を行った後、荷重を変化し接触抵抗を測定。

試験・測定結果

	めっき種類		接触抵抗値(mΩ)※10mA				抵抗上昇 値に達す るまでの 摺動回数	摩擦力 (N)
			荷重(N)					
	評価用 V 型試料	摺動用丸ピン	0.1	2.5	0.5	1.0	-	-
1	下地 Ni のみ	硬質 Au(Co)	8.62	6.80	5.80	4.70	-	0.11
2	硬質 Au(Co)	硬質 Au(Co)	3.21	2.67	2.01	1.52	58	0.33
3	ナノダイヤ 300ppmAu(Co)	硬質 Au(Co)	3.50	2.70	2.18	1.57	113	0.31
4	光沢 Ag	中性 Ag	1.53	1.06	0.76	0.78	33	0.25
5	光沢 Ag＋変色防止	中性 Ag	1.60	1.21	0.75	0.82	40	0.18
6	中性 Ag	中性 Ag	1.40	1.02	0.72	0.68	65	1.38
7	超硬質 Ag	中性 Ag	1.56	0.93	0.76	0.73	32	0.21
8	ナノダイヤ 300ppmAg	中性 Ag	1.40	0.96	0.75	0.62	140	0.19
9	Ag-Sn 合金	中性 Ag	1.70	1.09	0.89	0.88	58	0.17

金めっき、銀めっき共にナノダイヤを添加した浴は一般浴の 2 倍程度の電氣的耐摩耗性の向上が観られナノダイヤの効果が大きく出ていることが分かる。

ナノダイヤ以外の一般的な浴では 170～210Hv と硬いはずの金めっきより、110Hv 程度の柔らかな中性銀の方が接触抵抗上昇するまでの摺動回数が多く、電気的な耐摩耗性は良好である。この原因としては硬い金属は摺動時に欠け落ち摺動面に残らないが、柔らかで延びのある金属は摺動時に表層に残りやすいのではないかと考えられる。

また、摺動性の面から観ると、ナノダイヤは金めっきにはあまり効果が無いが、銀めっきには摩擦力を下げ摺動性を大きく向上させる効果があるようだ。

2-2 硫化ガス試験

試験条件：ガス濃度（10ppm） 温度（40℃） 湿度（85%）

試験サンプル素材：10mm×30mm 銅板 下地：Ni 3μm

No.	めっき種類		処理時間（h）と変色			
	めっき種類	変色防止	24	48	72	96
1	光沢銀	-	△	×	×	×
2	中性銀	-	△	×	×	×
3	半光沢銀	-	△	×	×	×
4	超硬質銀	-	△	×	×	×
5	ナノダイヤ銀	-	△	×	×	×
6	銀-錫合金	-	◎	◎	○	△
7	光沢銀	A 社有機被膜	◎	◎	○	△
8	光沢銀	A 社有機被膜改良型	◎	◎	◎	◎
9	光沢銀	B 社有機被膜	○	△	△	×
10	光沢銀	インジウム薄膜改良型	◎	◎	○	□
11	中性銀	A 社有機被膜改良型	◎	◎	◎	◎
12	半光沢銀	A 社有機被膜改良型	◎	◎	◎	◎
13	超硬質銀	A 社有機被膜改良型	◎	◎	◎	○
13	ナノダイヤ銀	A 社有機被膜改良型	◎	◎	◎	◎

※変色と記号

◎：変色無、○：薄い変色、□：一部濃い変色、△：やや濃い変色、×：黒褐色の変色

2-3 銀錫合金めっきの結晶組織観察と構造解析

銀めっきは硫黄成分による変色の問題で有る。変色防止皮膜などもあるが、錫との合金化に

よって変色は著しく抑制される。本項では変色性能に注目して開発した銀錫合金めっきの結晶組織、構造解析を行った結果を報告する。図 12 は銀錫合金めっきの表面形態である。光沢銀めっきに比べて粒子形態が粗で、無光沢外観である。粒子径は平均すると 300nm 程度であるが、大きくこぶ状成長した粒子もあり、これが無光沢外観の要因であると考えられる。

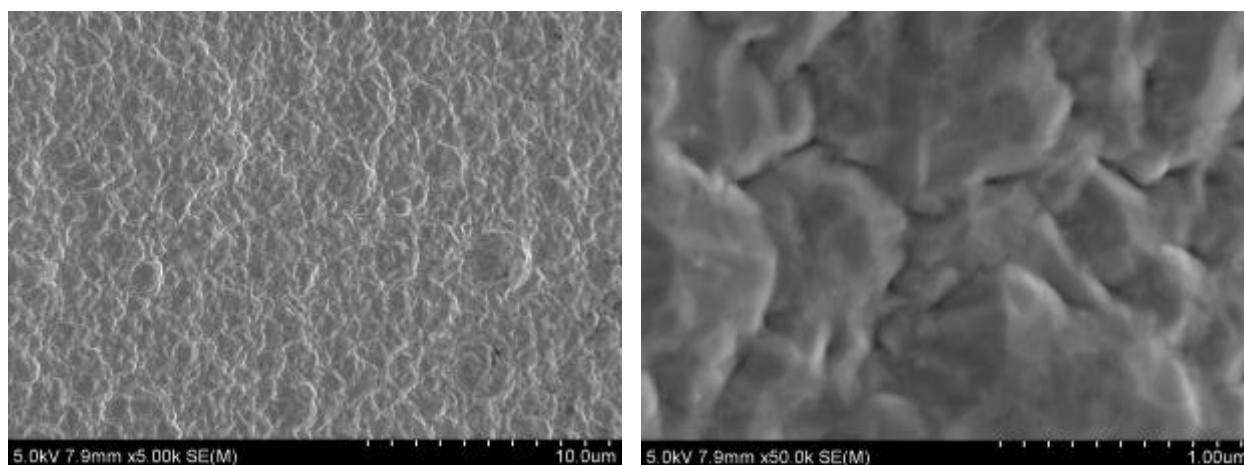


図 12 銀錫合金めっきの表面形態

図 13 は銀錫合金めっきの結晶組織である。基材側よりも表面側の方がわずかに結晶粒が粗大化しているように見える。ほぼ等軸粒の結晶で、平均結晶粒径は 300nm 程度であった。銀めっきのような双晶は確認されない。基材から 5 μ m 付近に多数のボイドが帯状に存在しているのが確認された。

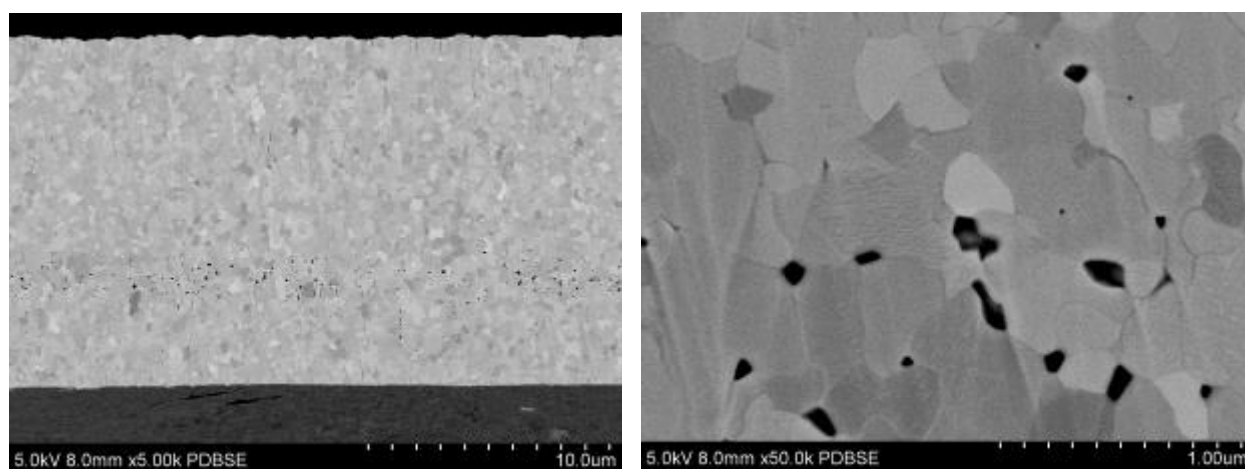


図 13 銀錫合金めっきの結晶組織

図 14、15 は銀錫合金めっきの元素分析の結果で、皮膜の錫組成が膜方向で変化していな

いことがわかる。銀錫の比率は元素比で 3:1 で市販の銀錫合金（6:4）よりも錫組成が少ない。これは本開発のめっき浴の特徴で錫組成を下げることで硬度の向上を図っている。市販浴の硬度 170HV に比べて、本開発の銀錫合金めっきの硬度は断面硬度が 270HV、表面硬度が 220HV と著しく向上させることができた。

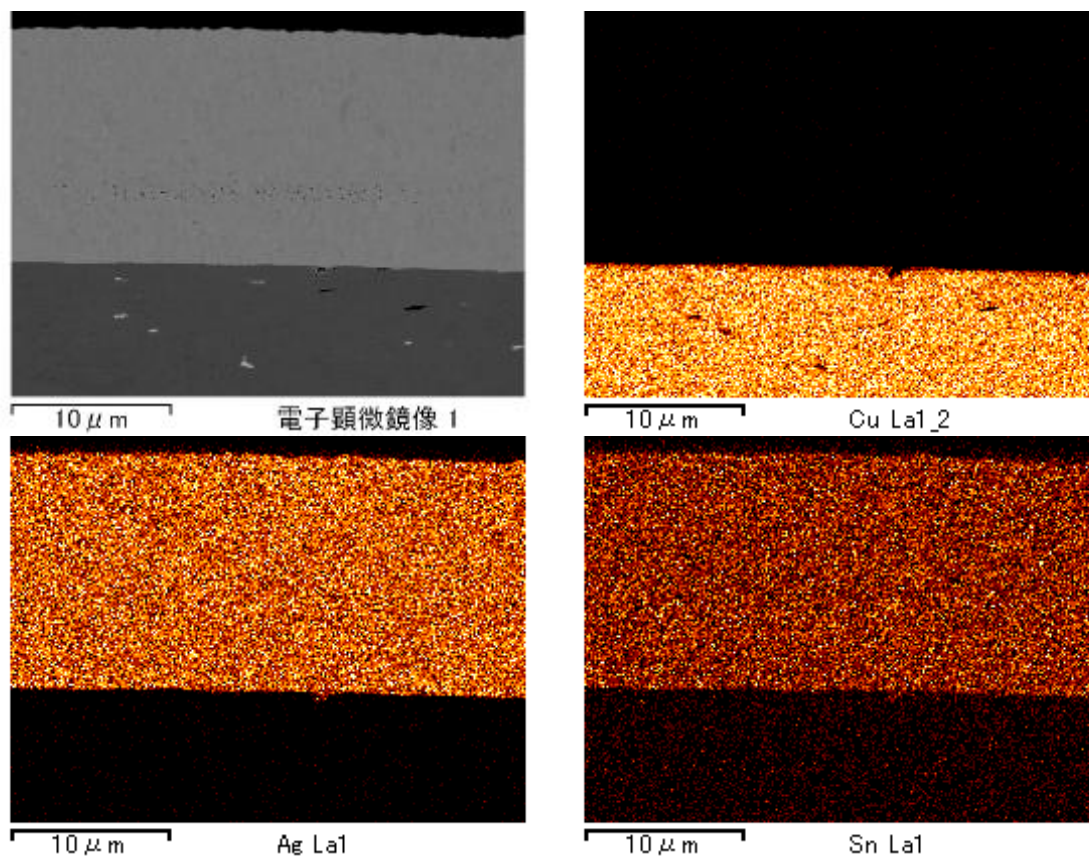


図 14 銀錫合金めっきの元素マッピング

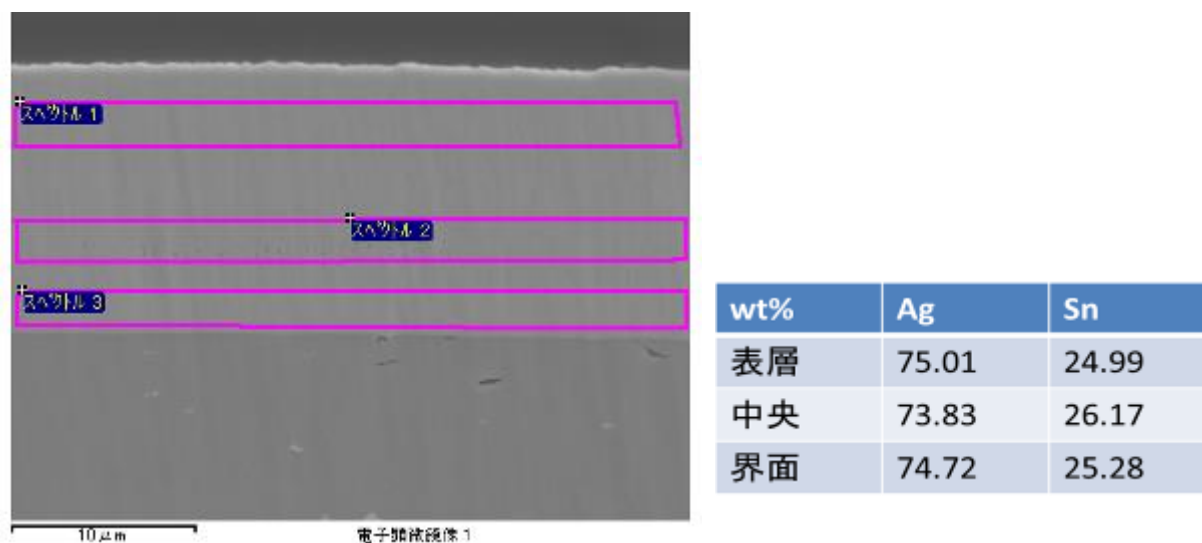


図 15 銀錫合金めっきの表面形態

図 16 は銀錫合金めっきの X 線回折パターンである。回折パターンから斜方晶 Ag_3Sn と同定された。組成比も $\text{Ag}:\text{Sn}=3:1$ であり、化学量論組成に近い金属間化合物が形成されているものと考えられる。一般に化学量論組成に近いほど結合強度が高い（金属結合的な要素が低下し、より結合強度の強い共有結合もしくはイオン結合の要素が高まるため）。その結果として硬度が高くなったものと推測される。しかし、金属結合の要素が低くなるほど脆くなる傾向があり、注意が必要である。

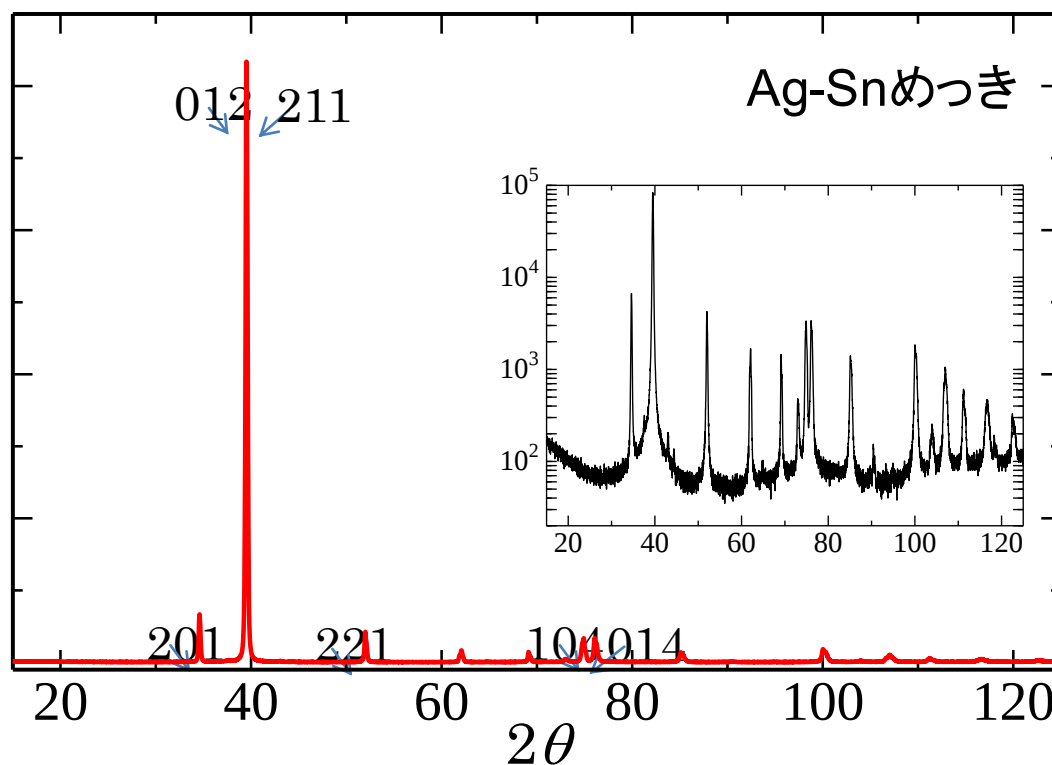


図 16 銀錫合金めっきの X 線回折パターン

最終章 全体総括

研究開発成果と課題、成果の事業展開

金及び銀めっきにおけるナノダイヤコンポジットめっきに関しては市販のめっき液に分散剤を使ってナノダイヤを分散させる方法の開発に成功し、一般的なめっきと同様な条件でバレル、ラック、フープめっきを行う事が出来るところまで開発が進んだ。被膜性能の向上という面でもめっき液中のナノダイヤ濃度 200~300ppm という低濃度でありながら、電氣的耐摩耗性で一般めっき浴の 2 倍程度の効果の確認ができた。ここでいう電氣的耐摩耗性というのは回転軸等に使われるような硬くて物理的に全く被膜が削れないめっき被膜という事ではなく、摺動により削れていくめっき被膜が欠け落ちず素材の表面に擦り付けたように残りそのめっき金属の性格を残すという効果であると考えている。こういった性格は硬い金めっきよりもやわらかい銀めっきのほうが、摺動時における接触抵抗値が安定している事をみてもわかる。このような効果はコスト面から考えても少量のナノダイヤモンドで効果が得るために 20%程度のコストアップで済むため非常に実用化がし易い事であると考えている。プローブピン等のように摺動時の電気接点安定性を要求される部品には非常に向いているめっきではないかと考えている。

現状での問題点は、被膜中のナノダイヤの存在が確認できていない事、液中のナノダイヤの濃度管理が数値管理できないことであるが、液中のナノダイヤの管理範囲が 200~300ppm で十分である事を考えると、一般的にめっきに使われている分析不可能な光沢剤のような添加剤として扱えば、汲み出し量などから管理可能ではないかと思う。被膜の性能は、めっきした専用のテストピースを摺動試験機で評価すれば被膜性能の管理はできる。しかしながら、めっき液中のナノダイヤ濃度、被膜中のナノダイヤ存在は確認する必要がある。今後とも研究を継続し明らかにしていく考えである。

未だ終了していない評価試験もいくつかあるので、これらすべての課題を達成して 2 年先を目途に事業化したいと思っている。

高機能銀-錫合金めっきにかんしては、硬く摺動性の良い被膜が得られたうえに耐硫化性も非常によく過酷な条件でなければ変色防止無でも硫化しない。接触抵抗も銀めっき 1 割程度高いだけで金よりも良いので、硫化しない銀めっきや金の代替えとしても将来的に大きな可能性を持っている。ただ、未だ光沢外観が得られていないので今後は光沢外観が得ら

れるよう研究を継続して 2 年以内の事業化を目指したい。

高機能銀めっき変色防止プロセスに関しては、非常に良い変色防止有機被膜が得られたので、現在流動している一般的な銀めっきに使って行きたい。また、インジウム薄膜での変色防止は、未だ大きな効果を得られてはいないが、短時間の電解処理はフープめっき等に向いているので、今後も研究を継続し早急に開発を進めて事業化に向かいたい。

今後の事業展開としては、ナノダイヤモンド関連を 2 年後、銀-錫合金めっきを光沢化し 2 年以内の社内量産での事業化を目指し継続して研究を続ける。