

平成29年度採択
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「めっきの多層化とグラフェン複合銀めっきによる
大電流電気接点用めっきの開発」

研究開発成果等報告書

令和2年3月

担当局 中部経済産業局
補助事業者 豊橋鍍金工業株式会社

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	
1-1-1 研究開発の背景	1
1-1-2 研究目的	2
1-1-3 研究目標及び実施事項	3
1-2 研究開発の実施体制	
1-2-1 履行体制図	6
1-2-2 管理員及び研究員	6
1-2-3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名	8
1-2-4 アドバイザー（協力企業・協力者）	9
1-2-4 研究開発の実施体制	10
1-3 成果概要	11
1-4 当該研究開発の連絡窓口	12
第2章 本論	13
最終章 全体総括	45

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

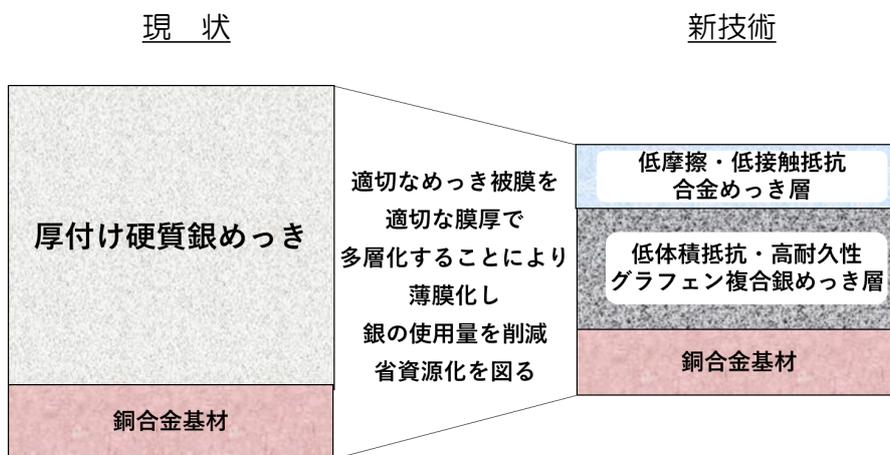
1-1-1 研究開発の背景

近年、EV、PHV、FCV 等モーター駆動の自動車が急速に増えつつあり、その高機能化を図っていく中で、モーター駆動用のインバーターとバッテリー間を接続するコネクタやバッテリーへの急速充電を行う為の充電プラグのような大電流コネクタにおいて、モーターの高性能化、充電時間の短縮の為の更なる大電流化を目指しているが、大電流化において問題が発生しないようなコネクタの性能が今後の大きな課題となっている。この大電流化において、発熱、電流移送効率低下、耐久性等多くの問題を抱えているのが現状であり、特に接点部の発熱は車両の火災を引き起こすため、安全面でも非常に重要であるといえる。現状の高電流タイプコネクタに流れる電流値は、例えば急速充電で数十 A、インバーター-バッテリー間で 150 A 以下であり、部品の基材に銅合金系の材料、接点のめっきには一般的な硬質 Ag を 50 μm 程度厚付けすれば、温度上昇や耐久性は問題ないレベルで対応できる。しかし、近い将来その数倍の 400 A 程度に大電流化することが目標となっていることから、現状のめっきでは機能的に大きな問題が発生する可能性は大きい。また、自動車販売競争力強化のためのコストダウンは必至であることから、めっき皮膜の耐久性を向上させるとともに、めっきコストを下げる技術も必要になってくる。

大電流を電気損失無く効率よく温度上昇を防ぎながら流すためには、低い接触抵抗と体積抵抗率が求められるが、現在採用されている Ag は金属の中でも最も体積抵抗率が低い金属である。Ag 以上に体積抵抗率が低いめっきが現在存在しないにも関わらず、挿抜の多い充電プラグのような部品に関しては更に耐摩耗性も重視される。このため、Ag と Sb を合金化させた硬い硬質 Ag めっきが現在採用されている。しかしながら、Ag と Sb の合金化によって、めっき皮膜が高硬度化する一方で、接触抵抗や体積抵抗率は上昇するため、電流損失も大きくなる問題がある。このように、合金等により金属の結晶粒を微細化し硬度および耐摩耗性を上げることは可能ではあるが、実状では温度上昇や電気損失が高くなり、低体積抵抗率化が困難となっている。このため、低コストでありながら、耐摩耗性の向上による耐久性向上（長寿命化）と体積抵抗率の低下の両者を満足できる高機能化された全く新しいめっき技術の開発が切望されている。

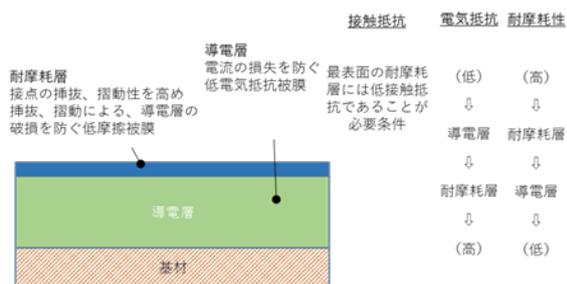
1-1-2 研究目的

前記したように、大電流電気接点用めっき技術の高度化には、皮膜の放熱性、耐摩耗性、低摩擦化、電気伝導度（接触抵抗・体積抵抗率）を向上させるめっき皮膜の開発、なおかつこれらを低コストで安定した製造法でめっきするプロセスが必要である。そこで、本研究ではめっき層を多層化し、最表層に低接触抵抗・高耐摩耗性のめっき、その下層に低体積抵抗率を持つめっきを、電流深度の推測から適切なめっき皮膜、膜厚で配置することにより、耐摩耗性を持ちながら良好な電気伝導度を持つ多層めっき皮膜を、合金、微粒子の複合めっきを併用し開発することを目的とする。

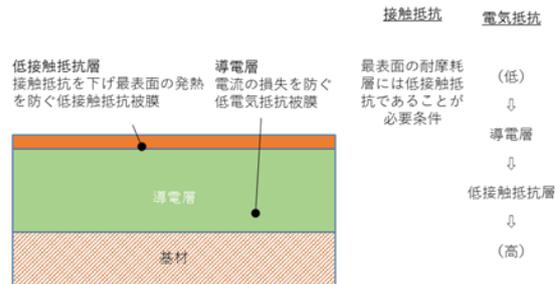


電流深度

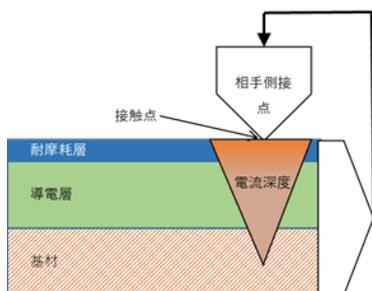
耐摩耗性が重視される多層めっき被膜の構造



低接触抵抗・接点安定性が重視される多層めっき被膜の構造



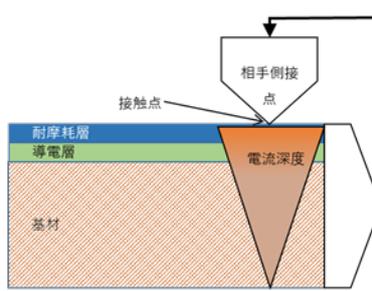
多層めっき被膜と電流深度①



電流値により変化する電流深度を求め、電流値に最適な各層の膜厚を決定する。

例.
電流深度が浅い場合、表面の耐摩耗層が電流の損失に最も影響を受けるめっき層であり、抵抗値が高い場合は薄くする必要があり、薄膜で耐摩耗性を向上させる必要がある。

多層めっき被膜と電流深度②



電流値により変化する電流深度を求め、電流値に最適な各層の膜厚を決定する。

例.
電流深度が深い場合、電流の損失には基材の抵抗値が最も大きな影響があるので、めっき被膜は電流損失より、物理的な耐摩耗性を重視できる。

1-1-3 研究目標及び実施事項

【1】最表層に使用する高耐摩耗性めっきの開発への対応

研究テーマ：ラック、フープめっきに適應する AgSn 合金めっきにて、表層めっきに必要な低接触抵抗、耐酸化・硫化性、高潤滑性、対銀-低凝着性を有するめっき皮膜を開発する。

【1-1】合金めっき皮膜の開発

【1-2】めっき皮膜の評価と最適めっき皮膜の決定

目 標：

- ・バレル・ラックめっきへの適應（電流密度：0.5~2.0A/d m²）
- ・耐摩耗性：30%向上
- ・接触抵抗：20%低減
- ・耐硫化性向上：

実施事項：

目標であった「バレル・ラックめっき、電流密度：0.1~2.0A/d m²への適應」について当初はバレル・ラックめっきへの適應のため（0.1~2.0A/d m²）であったが急速充電関連にはバレルめっき対応製品がないため、平成 30 年度よりフープ・ラックめっき対応の条件（0.5~2.0A/d m²）に変更し（※テーマ【2】についても同様）目標に達した。その後は、めっき浴の種類を 1 種類に絞り、その皮膜構造の確認作業を行いながら、最終目標である「①接触抵抗の 20%以上改善、②摩擦係数又は耐摩耗性の 30%以上の改善、③耐食性試験：塩水噴霧試験、高温高湿試験結果が同等以上」に向かって、皮膜特性評価「塩水噴霧、硫化水素ガス、接触抵抗、耐摩耗性試験」を行った。また、量産に耐える良好なめっき皮膜を得るためのめっきプロセス開発完了及びその後の事業化に向かって更なる良好なめっき成膜を得るためめっき浴の改良を行ったが、塩水噴霧試験の結果が、大気暴露に耐えないことが判明した。そのため、表層の AgSn 合金めっきは屋外に暴露される充電プラグ等のコネクタには向かないとの判断に至りその後の改良は中断した。しかし、本技術を使用する充電プラグは充電のたびに挿抜する使用法のため、挿抜するたびに硫化皮膜は除去され接触不良は発生しないことも判明し、川下産業アドバイザーの理解を得たことでグラフェン複合銀めっき単層でも十分対応可能であることから本事業におけるめっき皮膜は多層化ではなく単層で対応することにした。

【2】第二層に使用する低体積抵抗率めっきの開発への対応

研究テーマ：第二層めっきに必要な、高耐久性、低体積抵抗率、対銀-低凝着性を有するグラフェン複合銀めっき皮膜を開発する。

【2-1】酸化グラフェン複合めっきの開発

【2-2】めっき皮膜の特性評価と最適めっき浴組成の決定

【2-3】酸化グラフェン効果のメカニズム解析

目 標：

- ・ラック・フープめっきへの適応（電流密度：0.5~2.0A/d m²）
- ・接触抵抗：20%、耐摩耗性：30%、体積抵抗：30%改善
- ・酸化グラフェン効果のメカニズム解析

実施事項：

めっき皮膜中に安定して酸化グラフェンが取り込まれるようなめっき液組成、分散剤、分散条件、めっき条件を良好なグラフェンの分散状態を確認した上で、第二層に使用するめっきの基本浴組成を検討し決定した後、その基本組成についてバレル、ラックめっきへ適応するよう、分散条件、めっき条件、めっき組成の更なる検討改良を行った。

また、酸化グラフェンの効果については名大、福井大と連携してそのメカニズム解析を行った。

【3】各層の適正なめっき膜厚の規格化への対応

研究テーマ：本事業で開発した多層皮膜の体積抵抗値等、高電流型電気接点に必要な電気特性を測定する方法及び装置を開発し、適正なめっき種類、規格を規格化する。

【3-1】低抵抗測定装置の開発

【3-2】接点電流と電流の深度計測の為に電磁界シミュレーション

【3-3】多層めっき皮膜における電流分布計測技術の開発

目 標：

- ・低抵抗測定装置の開発完了
- ・電流深度測定のためのシミュレーション完了
- ・電流深度測定法の確立による、多層めっき皮膜の規格化の完了

実施事項：

めっき皮膜に電流を入力した時の抵抗変化を高感度に測定するための低抵抗測定装置の設計を行い、めっき開発の現場で使用できるような低抵抗測定装置を開発した。

次に、多層めっき皮膜の膜厚を最適化するために、接点電流と電流の深度計測を可能とすることを目標に、電磁界シミュレーションにより、多層めっきをモデル化し、電流分布の推定を行い、実測定を実現するための条件出しなどを行った。

また、多層めっきの電気的特性の分布についてマイクロ波顕微鏡等を利用して実測定し、この測定結果を用いて、電磁界シミュレーションを行い、多層めっき皮膜における電流深度を推定する方法を試みたが、開発途中に低抵抗測定装置を利用して電流深度を推測する方法を考案したことから、この装置を利用して電流深度を推測する方法に切り替え研究を続けた。

【4】量産工程の検討と実製品による性能確認

研究テーマ：開発技術を使った多層めっきを安定して量産設備で量産するための工程とその具体的な方法を想定し工程を確定し、川下産業である充電プラグメーカーから提供された実製品に確立しためっき工程でめっきを行い、産総研、市工研、名大、福井大と連携しその皮膜構造、基本性能を確認した後、メーカーにて、実製品としての性能、品質評価を行う。

【4-1】量産めっき工程の検討

【4-2】実製品へのめっき及び品質評価

目 標：

- ・量産用工程の確立が終了する事。
- ・現行の製品と比較し20%薄膜化が現行の製品で確認できること。

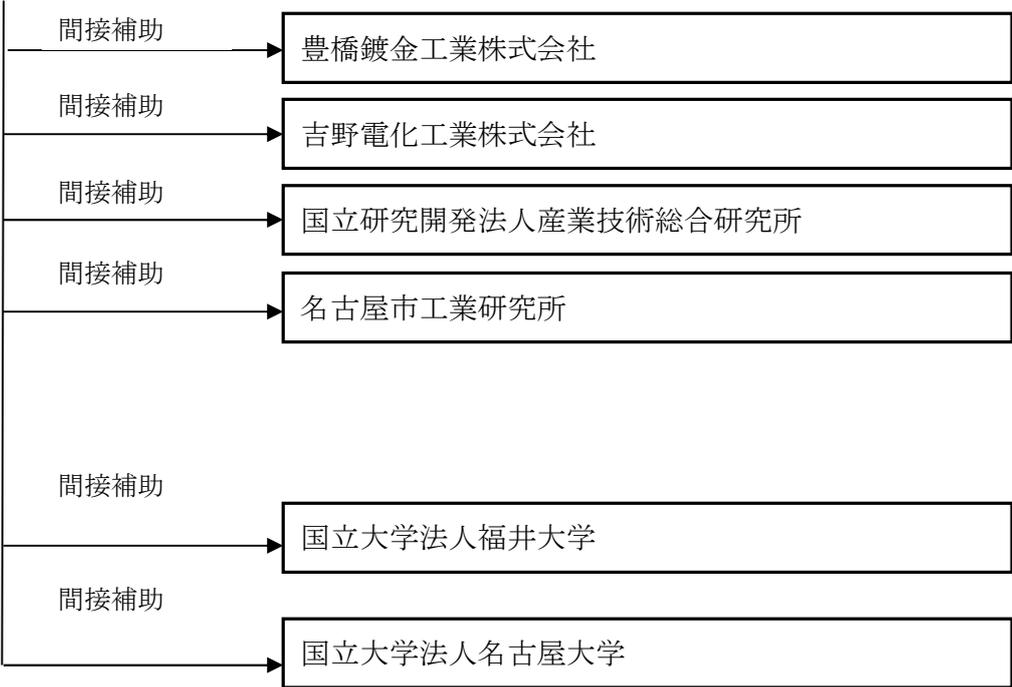
実施事項：

開発しためっきの量産を想定し、ラック、フープめっき量産工程における具体的方法を検討した。

1-2 研究開発の実施体制

1-2-1 履行体制図

事業管理機関 公益財団法人名古屋産業振興公社



1-2-2 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人名古屋産業振興公社

管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
柘植 弘安	研究推進部長	【5】
渡邊 昌人	研究推進部 研究開発支援課課長	【5】
水野 剛士	研究推進部 研究開発支援課	【5】
山本 美樹恵	研究推進部 研究開発支援課	【5】
田原 大輔	研究推進部 研究開発支援課	【5】

【間接補助事業者】

豊橋鍍金工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
高木 幹晴 (PL)	代表取締役社長	【1】【2】【3】【4】
藤本 剛史	開発部	【1】【2】【3】【4】
安間 晴穂	技術部	【1】【2】【3】【4】
藤田 将史	開発部	【1】【2】【3】【4】
藤田 淳良	開発部	【1】【2】【3】【4】
福井 啓太	開発部	【1】【2】【3】【4】

吉野電化工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
曾根 倫成	研究開発部 次長	【1】【2】【3】【4】
多賀谷 理子	研究開発部 係長	【1】【2】【3】【4】
杉山 敦史	研究開発部 部長	【1】【2】【3】【4】
櫻村 賢治	研究開発部 主任	【1】【2】【3】【4】
中島 徳子	研究開発部 研究員	【1】【2】【3】【4】
蘇 奕達	研究開発部 研究員	【1】【2】【3】【4】

国立研究開発法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
昆 盛太郎	物理計測標準研究部門 電磁気計測 研究グループ 主任研究員	【2】【3】【4】
堀部 雅弘	物理計測標準研究部門 電磁気計測 研究グループ 研究グループ長	【2】【3】【4】

名古屋市工業研究所

氏名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
加藤 雅章 (SL)	金属・表面技術研究室・主任研究員	【1】【2】【3】【4】
松本 宏紀	金属・表面技術研究室・主任研究員	【1】【2】【3】【4】

国立大学法人福井大学

氏名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
本田 知己	学術研究院工学系部門 工学領域機械工学講座 教授	【1】【2】【3】【4】

国立大学法人名古屋大学

氏名	所属・役職	実施内容 (研究項目番号)
市野 良一	未来社会創造機構 教授	【1】【2】【3】【4】

1-2-3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人名古屋産業振興公社

(経理担当者) 研究推進部 研究開発支援課課長 渡邊 昌人

(業務管理者) 研究推進部 部長 柘植 弘安

(間接補助事業者)

豊橋鍍金工業株式会社

(経理担当者) 業務部 河合 千秋

(業務管理者) 代表取締役社長 高木 幹晴

吉野電化工業株式会社

(経理担当者) 経理部 次長 加藤 武光

(業務管理者) 執行役員 総務部 総務部長 鈴木 俊昭

国立研究開発法人産業技術総合研究所

(経理担当者) 経理部 経理決算室 室長 小河原 良雄

(業務管理者) 物理計測標準研究部門 研究部門長 藤間 一郎

名古屋市工業研究所

(経理担当者) 総務部 事務係長 松下 健志

(業務管理者) 支援総括室 主幹 真鍋 孝顯

国立大学法人福井大学

(経理担当者) 産学官連携本部 研究企画・管理部 主査 鎌田 康裕

(業務管理者) 産学官連携本部 研究企画・管理部 主査 鎌田 康裕

国立大学法人名古屋大学

(経理担当者) 研究協力部研究事業課

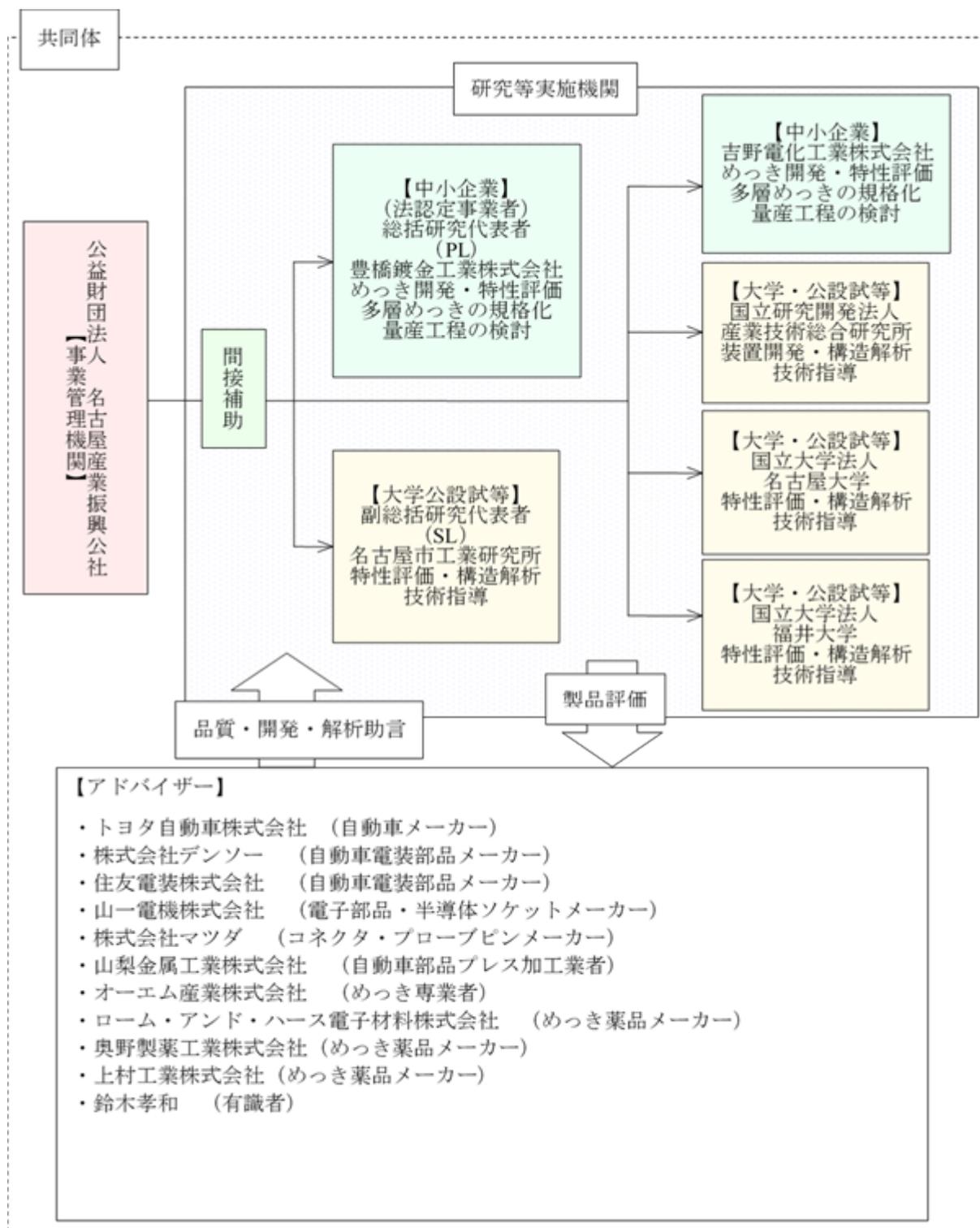
外部資金グループ第一 係長 小川 裕史

(業務管理者) 未来社会創造機構 機構長 佐宗 章弘

1-2-4 アドバイザー（協力企業・協力者）

- トヨタ自動車株式会社
- 株式会社デンソー
- 住友電装株式会社
- 株式会社マツダ
- 山一電機株式会社
- 山梨金属工業株式会社
- オーエム産業株式会社
- 奥野製薬工業株式会社
- 上村工業株式会社
- ローム・アンド・ハース電子材料株式会社
- 有識者：鈴木孝和

1-2-5 研究開発の実施体制



1-3 成果概要

【1】最表層に使用する高耐摩耗性めっきの開発への対応

充電プラグにおける接点部のめっき皮膜を多層化する新しい技術を開発した。めっき皮膜は2層で構成され、最表層はAgSn合金めっき、第2層は酸化グラフェンの複合銀めっきにより、耐摩耗性化と低体積抵抗率化を目指したが、塩水噴霧試験の結果、屋外暴露の耐食性が非常に悪いことが判明し、表層のAgSn合金めっきは屋外に暴露される充電プラグ等のコネクタには向かないとの判断に至った。しかし、本技術を使用する充電プラグは充電のたびに挿抜する使用法のため、挿抜するたびに硫化皮膜は除去され接触不良は発生しないことも判明し、川下産業アドバイザーの理解を得たことでグラフェン複合銀めっき単層でも十分対応可能であることから本事業におけるめっき皮膜は多層化ではなく単層で対応することにした。ただし、開発したAgSn合金めっきについては塩水噴霧試験以外ほぼ目標に達しているため、大気に暴露されない箇所に使われる耐硫化性、耐酸化性が必要な部品のトップコートとして使用可能と判断し今後の事業化を狙う。

また、最終年度は新たな開発テーマとして、充電プラグ以外の比較的挿抜耐久性が必要無い高電流コネクタ用薄膜Agめっき(1~5 μ m)に銅合金基材とのバリアー層として一般的に使用されているニッケルめっきでは得られなかった特徴を持つ合金めっきの研究開発を追加し、めっきの種類、方法等について検討、開発を行っている。

【2】第二層に使用する低体積抵抗率めっきの開発への対応

ラック・フープめっきへの適応(電流密度:0.5~2.0A/d m^2)、接触抵抗:20%、耐摩耗性:30%、体積抵抗:30%に関しては全て目標に達したが、川下産業アドバイザーである自動車メーカーからもっと飛躍的な効果があるものにしてから使いたいとの意向もあったため、現在皮膜中へのグラフェンの取込量を増加し更なる耐久性の向上を目指すべく開発を継続している。メカニズム解析に於いては完了していないため未だ研究開発を継続中である。

【3】各層の適正なめっき膜厚の規格化への対応

低抵抗測定装置は開発を完了し、電流深度測定は開発した低抵抗測定装置を利用する方法に方針変更し、低抵抗測定装置を実電流(高電流400A)で接触抵抗、電流深度が測定可能な装置として開発中であり、販売目的の計測器とし年内の完成を目指している。

【4】量産工程の検討と実製品による性能確認

量産工程における具体的方法、その工程を使った実製品へのめっき試作による評価は、川下産業アドバイザーより目標以上のレベルアップの希望がありめっき皮膜中への更なるグラフィエン取込量増加を行う開発を継続していることから遅れているが、現在できる限り早期の評価に向かって研究開発を継続中である。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

<研究実施機関>

社 名：豊橋鍍金工業株式会社

電 話：0532-31-6217 FAX：0532-32-5182

部 署：開発部

窓 口：高木幹晴 m.takagi@toyohashiplating.co.jp

藤本剛史 t.fujimoto@toyohashiplating.co.jp

第2章 本論

【1】最表層に使用する高耐摩耗性めっきの開発への対応

【1-1】合金めっき皮膜の開発【平成29年～31年度実施】

【1-2】めっき皮膜の評価と最適めっき皮膜の決定【平成29年～31年度実施】

めっき浴の種類をAgSn合金1種類に絞り、量産に耐える良好なめっき皮膜を得るためのめっきプロセス開発完了及びその後の事業化に向かって更なる良好なめっき成膜を得るためめっき浴の改良を行ったが、塩水噴霧試験の結果が、大気暴露に耐えないことが判明した。そのため、表層のAgSn合金めっきは屋外に暴露される充電プラグ等のコネクタには向かないとの判断に至りその後の改良は中断した。しかし、本技術を使用する充電プラグは充電のたびに挿抜する使用法のため、挿抜するたびに硫化皮膜は除去され接触不良は発生しないことも判明し、川下産業アドバイザーの理解を得たことでグラフェン複合銀めっき単層でも十分対応可能であることから本事業におけるめっき皮膜は多層化ではなく単層で対応することにした。ただし、開発したAgSn合金めっきは塩水噴霧試験以外ほぼ目標に達しているため、大気暴露されない箇所に使われる耐硫化性、耐酸化性が必要な部品のトップコートとして使用可能と判断し今後の事業化を目指し研究を継続する。

また最終年度は新たな開発テーマとして、充電プラグ以外の比較的挿抜耐久性が必要無い高電流コネクタ用薄膜Agめっき（1～5 μ m）向けのバリアー層として使われているニッケルめっきの代替めっきの開発を追加し、ニッケルアレルギーの心配のないCuSn合金めっきについて検討を進めている。一般的にCuSn合金めっきはスペキュラム合金とも言われ、ニッケルアレルギー対策として装飾めっきに使われてきたため、電気特性などのデータがほとんど無い。そこで、本年度はCuSn合金めっき膜の耐熱性（耐酸化性）、耐食性評価を行い、ニッケルめっき膜との比較およびニッケル代替としての可能性について検討した。

【単層・多層めっき皮膜評価】

塩水噴霧試験結果

めっき皮膜の評価として、次の4種のめっき構成のサンプルについて塩水噴霧試験（吉野電化実施）、耐硫化試験（豊橋鍍金実施）、耐摩耗性試験（福井大学実施）を行った。

①AgSn/Cu、②

AgSn/Ni/Cu、③

AgSn/GOAg*1/Cu、④

HAg*2/Cu（ブランク）

*1:グラフェン Ag 複合めっき、
*2:硬質 Ag めっき（硫化防止処理済み）

最表面層である AgSn 合金めっきは Sn 含有率 40~45 %となる条件でめっきを行った。

塩水噴霧試験の結果、①~③の AgSn 合金めっきサンプル

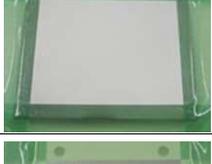
全てにおいて腐食が生じていた。この結果について、

AgSn 合金めっき皮膜に対して塩水噴霧試験は過負荷であると考えられる為、今後は塩水噴霧試験の必要性の有無も

踏まえ、評価条件、評価手法について再度見直す必要があると考える。耐硫化試験は全

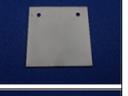
てのサンプルにおいて硫化防止処理無しで高い耐硫化性を示すことが確認された。耐摩耗性

試験方法		JIS Z 2371 塩水噴霧試験方法による
試験条件	塩	JIS K 8150 の特級塩化ナトリウム
	水	25±2 °C、電気伝導率≤20 μS/cm
	塩濃度	50 g/L
	pH	6.5~7.2
	噴霧室温	35±1 °C
	時間	72 時間

めっき構成	電流密度 A/dm ²	外観写真	
		試験前	試験後
① AgSn/Cu	0.5		
	1.0		
② AgSn/Ni/Cu	0.5		
	1.0		
③ AgSn/GOAg/Cu	0.5		
	1.0		
④ HAg/Cu	-		

試験を行った結果、一般的な硬質 Ag めっきに比べて初期摩擦が 30 %以上低下することに成功した。しかし、②AgSn/GOAg/Cu についてはグラフェン複合銀めっきと AgSn 合金めっき皮膜との密着性が悪いため、AgSn 合金めっき皮膜の剥離が早くなることが判明した。しかしながら、多層めっき最表層である AgSn 合金めっきの主目的が硫化防止であることを考えると、摩擦力に悪影響せず、硫化防止効果が得られたことにより、その目的は達成したと考えられる。以上の結果から、AgSn 合金めっき皮膜中の Sn 含有率を適切にすることで、良好な耐硫化性および耐摩耗性（※研究テーマ【2】参照）を示すことが示唆された。

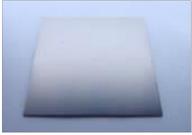
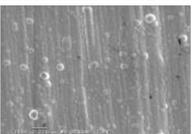
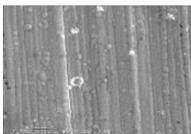
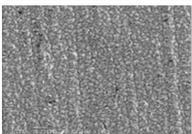
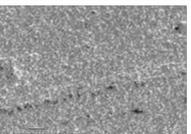
耐硫化性試験結果

No.	めっき仕様		膜厚(μm)			電流密度(A/dm ²)			硫化防止	H ₂ S ガス試験結果	
	上層	下地	Ag-Sn	Ag	Ni	Ag-Sn	Ag	Ni		試験前	96H 経過後
1	Ag-Sn	-	0.5±0.1	-	-	0.5	-	-			
2	Ag-Sn	-	0.5±0.1	-	-	1.0	-	-			
3	Ag-Sn	Ni	0.5±0.1	-	1.0±0.2	0.5	-	10.0			
4	Ag-Sn	Ni	0.5±0.1	-	1.0±0.2	1.0	-	10.0			
5	Ag-Sn	GrOAg	0.5±0.1	6.0±1.0	-	0.5	1.0	-			
6	Ag-Sn	GrOAg	0.5±0.1	6.0±1.0	-	1.0	1.0	-			
7	HAg	-	-	6.0±1.0	-	-	1.0	-	○		

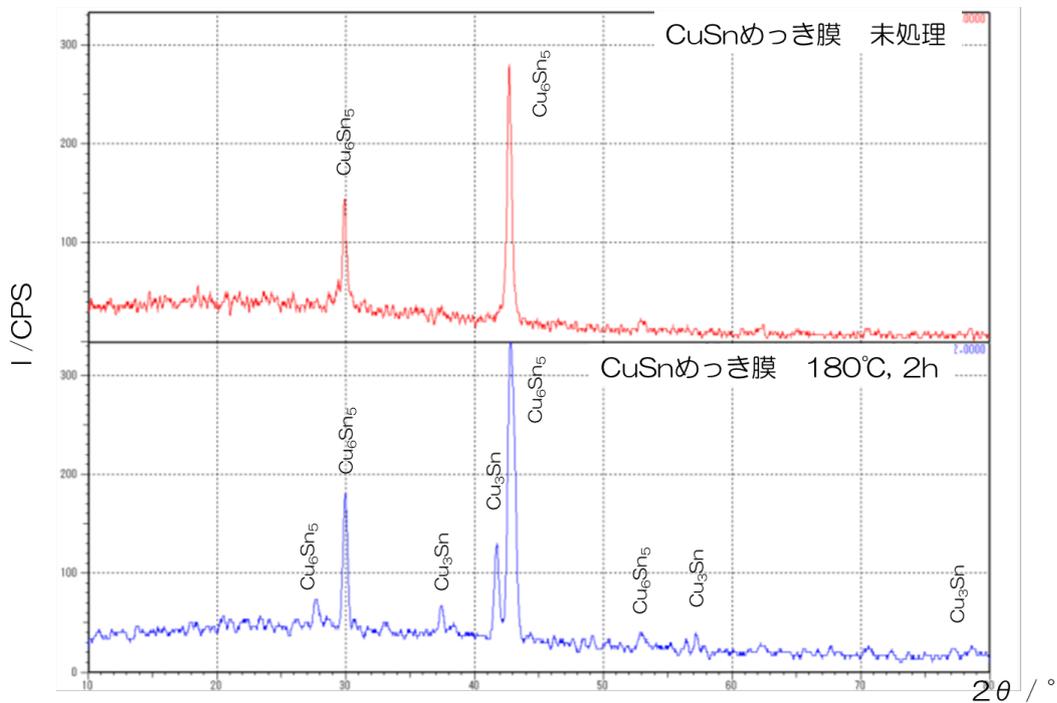
【CuSn 合金評価】※追加研究テーマ

本開発では薄膜 Ag めっきのバリアー層として使われている Ni めっきの代替として、耐食性が優れ、硬度が高い錫合金を使うことで表層の Ag めっきの品質を上げる開発を追加した。対象として CuSn 合金や SnNi 合金があるが、一般的に CuSn 合金は Ni と比較して硬度が硬く、耐食性、耐酸化性が優れていると言われている。電気接点への下地めっきとしては Ni めっきより優れていると推測する。CuSn 合金めっきはスペキュラム合金ともいわれ

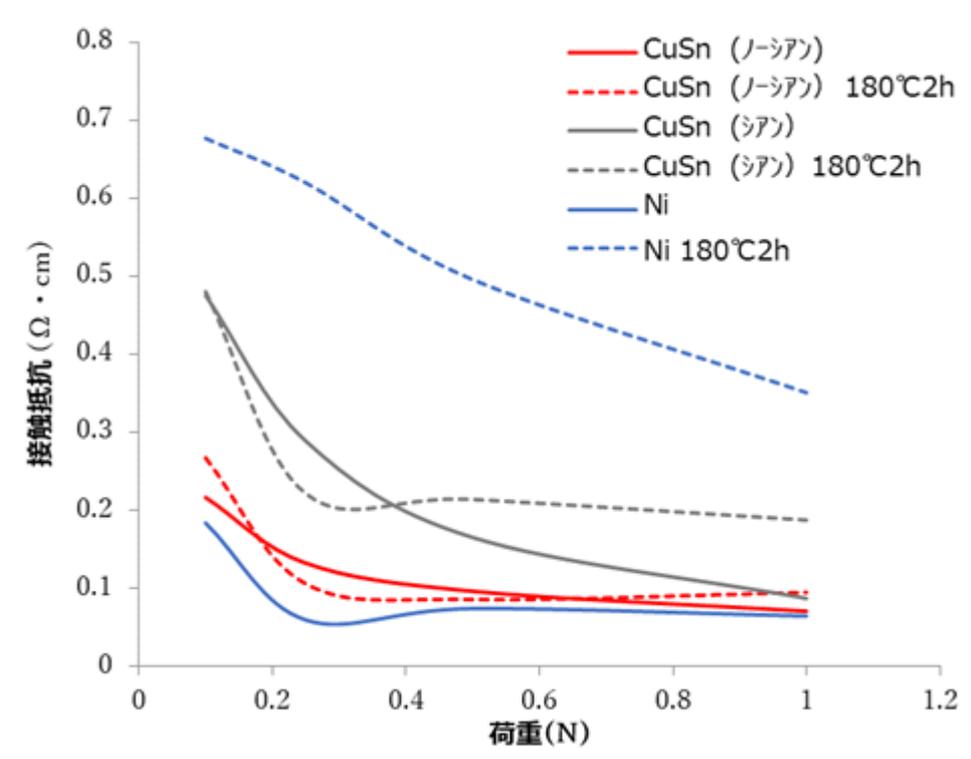
一般的に Ni アレルギー対策として装飾めっきに使われてきたため電気特性などのデータが殆ど無い。今回はその耐熱性（耐酸化性）に関して体積抵抗率、接触抵抗、硬度等を比較した。

評価項目	CuSn めっき膜 未処理	CuSnめっき膜 180°C, 2h	Niめっき膜 未処理	Niめっき膜 180°C, 2h
外観写真				
SEM像 3000倍				
マイクロ スコープ像 50倍				
体積抵抗率 ρ_v [$\Omega \cdot \text{cm}$]	1.220×10^{-2}	5.536×10^{-2}	1.284×10^{-5}	7.356×10^{-6}
硬度 [HV]	460.648	461.704	250.108	260.312

XRD結晶構造解析結果 薄膜モードにて測定 X線入射角度 2° , 走査速度 $4^\circ/\text{min}$



加熱処理が及ぼす接触抵抗への影響



実験の結果 CuSn 合金下地めっきを採用することで下記のような効果が期待される。

- ① 表層のめっき膜が比較的薄い場合、硬い下地めっきの影響で表層の高硬度化が見込まれるため、硬質 Ag めっきを Sb レスの無光沢 Ag に変えても同様の耐久性が得られる

Ni めっき硬度：250HV ⇒ CuSn 合金めっき硬度：450HVCu-Sn

- ② 合金めっきの耐酸化性が高いことを考えると、挿抜による表層 Ag めっきの削れにより下地露露出が発生した場合でも、接触不良が発生し難くなると思われる

大気中 180°C-2 時間の加速試験による接触抵抗の変化

Ni めっき : 64mΩ ⇒ 350mΩ

CuSn 合金めっき : 70mΩ ⇒ 94mΩ

【2】第二層に使用する低体積抵抗率めっきの開発への対応

【2-1】酸化グラフェン複合めっきの開発

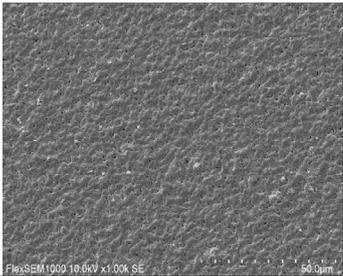
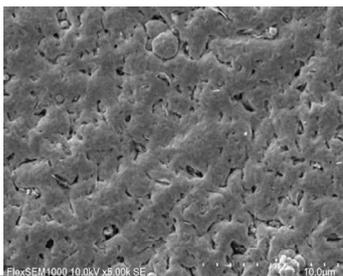
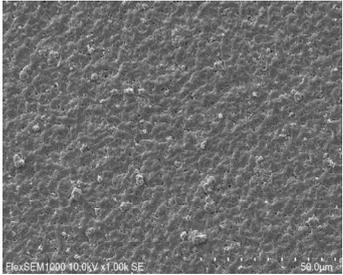
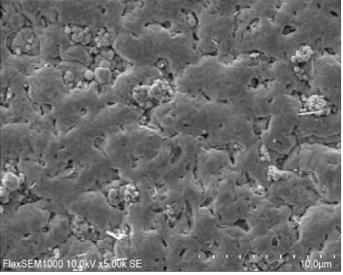
めっき皮膜中に安定して酸化グラフェンが取り込まれるめっき液組成、分散剤、分散条件、めっき条件を良好なグラフェンの分散状態を確認した上で、本テーマの第二層に使用するめっきの基本浴組成を検討し決定した。

【分散剤種類と硬度、体積抵抗率、外観、皮膜へのグラフェン取込量の変化】

No.	分散剤種類	グラフェン添加量 (g/L)	硬度 (Hv)	体積抵抗率 ($10^{-6}\Omega\text{cm}$)	外観	グラフェン皮膜取込量
1	硬質 Ag-	-	119.4	9.144	光沢	-
2	ノニオン系 G	5	119.3	8.141	半光沢	△
3	ノニオン系 H	5	118.5	7.715	半光沢	△
4	アニオン系 T	5	108.0	5.963	無光沢	○

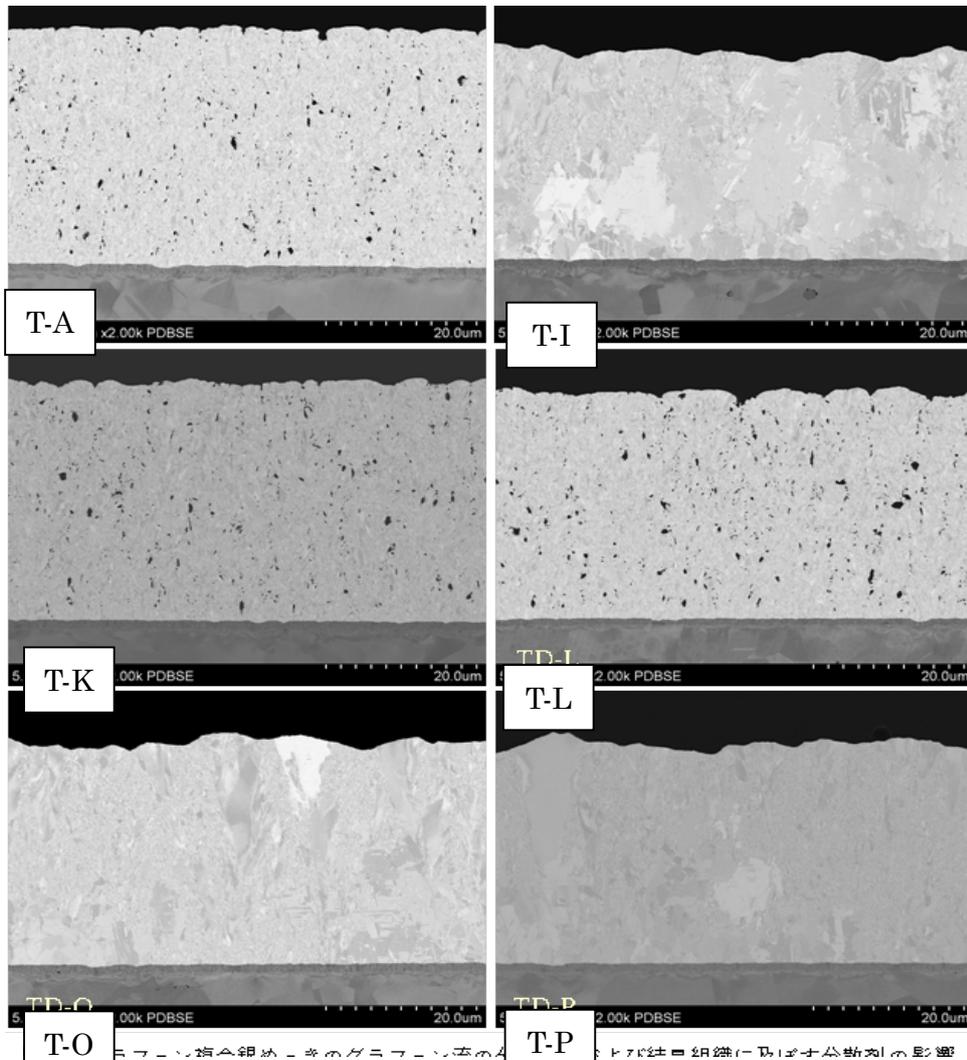
【グラフェン銀めっき表面 電流密度の影響】

めっき電流密度のめっき皮膜へのグラフェン取込量を調査するために、めっき電流密度を変化させ皮膜中へのグラフェン取込量を調査したが、下表のように大きな変化はなく、電流密度に大きく影響されないことが分かった。

No.	めっき電流密度	Ag(5 μm)	
		×1000	×5000
1	0.5A/d m^2		
2	1.0A/d m^2		

【分散剤の検討】

グラフェン粒子をAgめっき浴中に均質に分散させ、めっき皮膜に共析させるためには適切な分散剤をめっき浴に添加することが重要である。これまでの研究ではグラフェン複合めっき用に開発した初期の分散剤（T）を使用してきた。この分散剤を使用することにより、グラフェンをめっき浴中に安定に分散させ、同時にめっき皮膜に取り込ませることが可能になり、耐摩耗性に優れたグラフェン複合めっきを作製できた。本年度は分散剤のさらなる能力向上を図るため、このTの分子構造を変化させた有機物を合成し、グラフェン複合めっき皮膜に及ぼす影響（取り込み量、Agめっきの結晶組織の変化）を調べた。Tの改良はT-A（従来品）を標準に分子量を増加させたT-K・T-L、それぞれの官能基の一部をAからBに変更したT-I・T-O・T-Pとした。

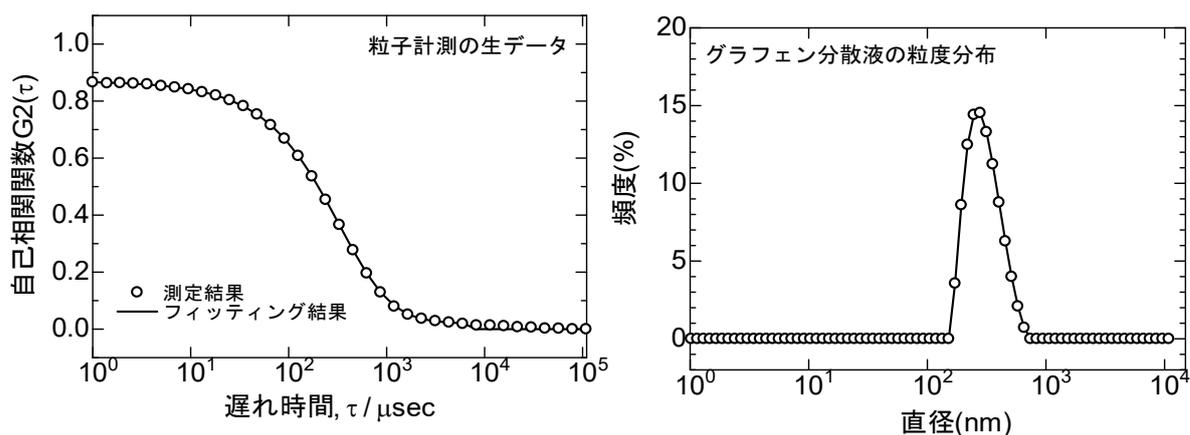


分散剤の変更が及ぼすグラフェン分散状態への影響（※官能基、分子量の変更）

SEM 写真は合成した分散剤を添加しためっき浴から作製した Ag めっき皮膜の断面観察の結果である。写真から明らかなように官能基を変更したものではグラフェン粒子が皮膜中に全く取り込まれなくなったことがわかる（正確には写真の視野範囲を 10 枚ほど観察するとグラフェン粒子は数粒ほど確認された。めっき浴中に多量に分散しているグラフェン粒子が偶然取り込まれたものと推測される）。従来品に付与された官能基がグラフェンの共析に重要な働きをしていることが分かった。また、結晶組織にはかなり大きく粗大化した結晶が散見され、結晶粒を微細化する効果も失われていることが分かった。一方、官能基をそのままに分子量を増加させた T-K、T-L ではグラフェンの共析が確認された。画像解析から T-A のグラフェンの分散量（体積分率）は 2%程度であった。T-K では数値上わずかに上昇する傾向はみられたが、写真で見る限り T-A とそれほど変わりはなく、2%から大きく上昇することはなかった。一方、T-L では分散量は 3%程度となり、写真を比較しても明確に T-A に比べてグラフェンの分散量が増加していることがわかる。以降の開発では T-L を分散剤として使用することを決定した。

【分散液中のグラフェン粒子径計測】

めっき浴に分散させるグラフェン粒子の粒径分布を制御することは重要である。粒度分布を計測するにはレーザー回折法、動的光散乱法などがある。想定するグラフェン粒子の大きさは数十ナノメートルから数百ナノメートルであり、レーザー回折では検出下限にあたる。そこで、動的光散乱法により粒子径を計測することにした。中間ヒアリングでは、動的光散乱法による粒子計測は測定値の信ぴょう性が低いとの指摘があった。しかし、電子顕微鏡による測長は、乾固させる必要があり、凝集した粒子を見ることになる。溶液に分散した粒子を計測できる方法で他に適したものはなく、現場で対応可能な計測方法はない。やむなく動的光散乱による計測値を相対的な評価として用いることにした。電子顕微鏡の測定で粒子径が既知のシリカ粒子（120nm）を分散させた溶液を同装置で計測したところ、粒度分布の最大値が 120nm になることを確認している。



図は動的光散乱法で粒子計測を行った一例であり、生データ（自己相関関数曲線）とそこから得られる粒度分布を示す。フィッティングの成否を注視して、粒子径の値を算出した。

めっき浴へのグラフェンの分散は①分散剤を水に溶解し、②そこに所定量のグラフェン粉末を投入し、③超音波ホモジナイザーにより攪拌しグラフェン分散液を作製する。④グラフェン分散液とAgめっき液を混合してさらに超音波ホモジナイザーで攪拌することによって行う。グラフェンの分散性を確保する上で③の製造工程が最も重要であり、ここでは③の状態でのグラフェン粒子の粒子径を計測した。③の工程において、従来のバッチ式では超音波発振を連続で5分以上行うと液温が上昇してしまう問題があり、同程度の休止時間を設定する必要があった。それだと作業が煩雑になる上に現場レベルの多量のめっき液を確保するのが困難であった。そこで、冷却槽へと循環させる新方式に改良し、連続運転で分散液の作製ができるようにした。

グラフェン分散液の作製条件とグラフェン粒子径の計測結果

No	分散粒子	超音波ホモジナイザー方式	超音波発振時間	超音波発振条件	試料液	粒子径(nm)
1	グラフェン	従来方式	15分	5分 on/ 5分 off	100倍希釈	262.9
						295.7
						280.2
2	グラフェン	新方式	15分	連続	100倍希釈	277.6
						265.4
						270.7
3	グラフェン	新方式	60分	連続	100倍希釈	247.4
						245.3
						248.7

表は従来方式と新方式で作製したグラフェン分散液の粒子計測の結果である。測定上、そのままでは濃すぎて（真っ黒）計測不能であったため、100倍に希釈した液で分析した。

No.1は昨年度に標準的に行った分散方式で、超音波ホモジナイザーでの攪拌時間が15分のとき、粒子径は279nmであった。新方式では同じ15分で270nm、60分で247nmとなった。従来方式と新方式で超音波ホモジナイザーによる分散の程度は同じ処理時間であれば同程度となり、処理時間を長くすれば微粒子化する。最適な処理時間については現在も検討中であるが、概ね15分以上処理しても効果はないようである。分散処理は短時間であるほうがコスト面で有利であり、5～15分間に最適な処理時間を探索中である。

従来方式と新方式で作製しためっき浴で処理しためっき皮膜の断面観察を比較すると、超音波ホモジナイザーでの処理時間は15分と同じにして、分散剤はT-Lを使用した。分散粒子の大きさは同程度か新方式のほうがやや小さめであった。また、粒子の分布は若干ではあるが新方式のほうが均質に分散しているように見える。より生産性が高く、グラフェンの分散性も良いことが実証されたので、今後は新方式で分散液を作製することを決定した。

【酸塩基特性評価】

平成 29 年度に炭素系複合粒子としてダイヤモンド粒子を取り上げ、ダイヤモンド表面に $-NH_2$ 基や $-COOH$ 基などの官能基を表面処理により付与して、 KOH 水溶液滴定による酸性溶液中での酸塩基特性を評価したところ、官能基付与官能基の評価が可能であることが分かったので、本年度は、実際の硬質 Ag めっき液に酸化グラフェンを添加して、酸塩基特性の評価を行った。もともと酸化グラフェンは、グラフェンの末端のみが酸化されているものではなく、グラフェン中央部においても欠陥部が酸化しているといわれており、また、末端の官能基としては、 $-COOH$ 、 $-CHO$ 、 $=O$ などがついている。さらに、水溶液中の pH により、 $-OH^-$ や $-H^+$ などに代わる。このように、 pH の変化に伴う官能基の変化により酸塩基特性の評価ができる。アルカリ性 (pH 11.7) の実硬質 Ag めっき液について、 HNO_3 水溶液による酸性側への酸塩基特性の評価を行ったところ、予定の3倍量の HNO_3 量を添加しても弱アルカリ性を示し、酸塩基特性が評価できなかった。その原因として挙げられるのは、 Ag めっき液が Ag -シアン錯体を主成分としており、保護アルカリや pH 緩衝剤としての炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウムの存在により、添加した HNO_3 水溶液が保護アルカリや緩衝材により消費され、官能基との反応に寄与しなかったものと考えられる。実際、滴定中は、炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウムが分解し、炭酸ガスが発生していた。この時に、滴定用の酸が使用され、ゆっくりと pH は下がる。炭酸塩が分解してなくなるまで、滴定用の酸は消費される。また、さらに酸を添加し、 pH が9以下になると、シアン酸の解離反応



が、左側にシフトして、浴中から CN^- がへり、 $[Ag(CN)_2]^-$ 錯体が不安定になる方向に平衡がシフトする。しかしながら、 $[Ag(CN)_2]^-$ 錯体の安定度定数は 10^{-19} くらいなので、錯体が分解せずに酸塩基滴定ができることになる。保護アルカリや緩衝剤により、評価できなかったものと思われる。

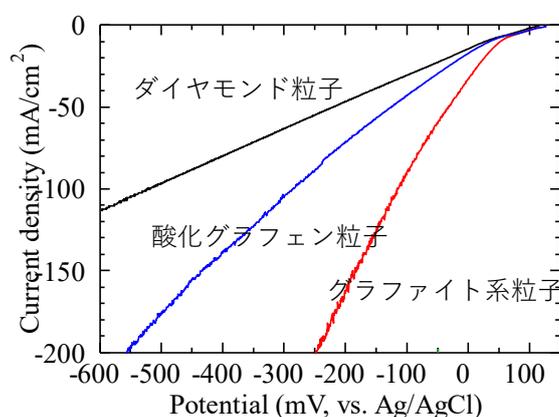
【酸化還元電位測定】

実 Ag めっき液における酸化還元特性評価を行った。① Ag めっき液、② Ag めっき液+添加剤、③ Ag めっき液+添加剤+酸化グラフェンの3種類の溶液について、酸化還元電位測定を行った。①166.7mV、②165.7mV、③101.3mV であり、添加剤の有無に寄らず

一定であったが、酸化グラフェンの添加によって酸化還元電位は下がり、めっき皮膜中に複合化されにくい状況へと変わった。めっき液が弱アルカリ性であるために、グラフェンの酸化部(=O)が水酸基(-OH)に代わり、一部が負にチャージしたことによるものと考えられる。官能基付与は、カルボキシル基などの酸系が多いが、グラフェン終端をアミノ化処理することにより電位を正側へ移行させることも可能と考えられる。

【分極曲線に及ぼす分散炭素材料の影響】

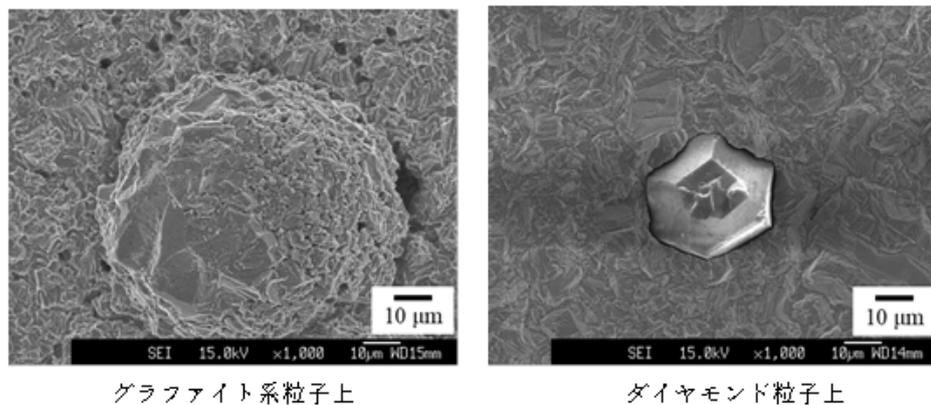
硫酸酸性の 1M CuSO₄ 水溶液中に、グラファイト系粒子（電気伝導性あり）、酸化グラフェン粒子（電気伝導性あり）、ダイヤモンド粒子（電気伝導性なし）を添加し、5mV/s



分極曲線に及ぼす炭素系粒子の影響

の掃引速度で電位-電流特性を評価した。その結果を上図に示す。電気伝導性の違いにより、過電圧に対する電流の流れやすさが異なることが分かる。すなわち、炭素系分散粒子は、めっき中に電極表面に拡散、付着する。その後、昨年報告したように、めっき金属との親和性にもよるが、めっき皮膜内部に含有される。ダイヤモンド粒子のように電気伝導性のない物質が電極表面に付着すると、めっきの妨害物質として働き、有効面積の減少も引き起こし、電流が低下したものと考えられる。一方、グラファイト系粒子のように電気伝導性の高い粒子が電極表面に付着すると、炭素系粒子自体も電極として働き、全体として表面積の増加となり、電流が増加した。酸化グラフェンにおいては、ダイヤモンドとグラファイトの中間的な挙動となり、電流も中くらいであったと思われる。電気伝導性の粒子はめっき皮膜中に取り込まれやすいといえる。観察のために粗大グラファイト系粒子とダイヤモンド粒子を用い

めっきを行った場合の表面写真を下図に示す。

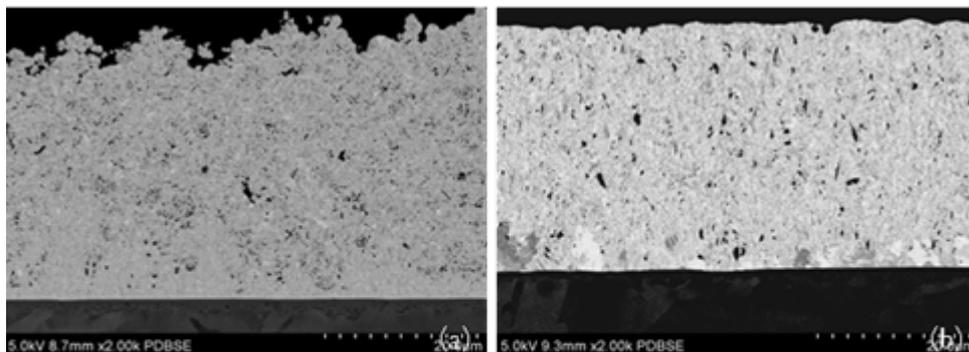


サブマイクロメートルサイズの微粒子は、めっき中に皮膜に巻き込まれて複合化されるため、めっきのつき具合の評価は難しいが、粗大粒子であればその判断はしやすくなる。グラファイト系粒子上へは粒子全体をめっき皮膜がきれいに覆っていることが分かる。一方、電気伝導性のないダイヤモンド上へはめっき皮膜がついていないことが分かる。粗大グラフェンがないため観察はできていないが、昨年度の市工研の報告により、めっき皮膜中にグラフェンが断片的に含まれていたことより、微細であることも含め、ダイヤモンドと比べて、グラフェンは複合化されやすい。最終的には、めっき皮膜中の炭素量を測定し、含有量を調べる必要があるが炭素含有量分析には至っていない。今回は、電気伝導性を因子として評価を行った。炭素系材料には様々なものがあり、摺動性という観点ではダイヤモンド粒子やカーボンナノチューブの側面の円筒部分が有効であるが、電気伝導性については、ダイヤモンドは非伝導性であり、カーボンナノチューブは長軸方向に異方性があるためめっき皮膜中の配向性制御が求められる。一方、電気伝導性向上への複合粒子としては、1次元形状のカーボンナノチューブよりも2次元形状のグラフェンの方が接触確率が上がり有効といわれている。

【グラフェン複合銀めっきに及ぼす Sb の添加の影響】

本テーマの目標は、高い電気伝導性・優れた摺動特性を有する新素材“グラフェン”を Ag めっき皮膜に分散させたグラフェン複合銀めっきとすることで、本事業の根幹をなす多層めっきの中間層に最適なめっき皮膜を開発することである。ベースとなる浴はアルカリ性シアン浴に Sb を添加した硬質 Ag めっき浴とした。硬さはやや落ちるが生産性もよいシアン化カリウム浴を使用した。昨年の研究結果から、グラフェンを分散させた浴から得られた

Ag めっき皮膜には浴中に Sb を添加したにも関わらず Sb が含まれていないことがわかった。Sb との合金ではなくなったため、めっき皮膜の硬さは低下し、比抵抗は小さくなったものと考えられる。一方、耐摩耗性は向上し、摩擦係数の低下および凝着摩耗を起こすまでのストローク回数が著しく増加することがトライボメーターによる摺動試験により明らかとなっている。一般に硬さの増加と摩耗しにくさとは相関がある。グラフェン複合めっきでは硬さは低下したにもかかわらず耐摩耗性が向上したことは共析したグラフェンが摩耗の挙動に良い影響を与えているものと考えられる。その原因としてめっき皮膜中に分散したグラフェンが摩耗によって脱落・摺動部に堆積し、グラフェンが滑剤として働いた結果と考えられる。Sb が Ag めっき中に取り込まれなくなるメカニズムは明らかではないが、耐摩耗性が向上するのであればそもそも Sb を添加する意味はない。そこで、Sb の添加の有無の影響について評価した。



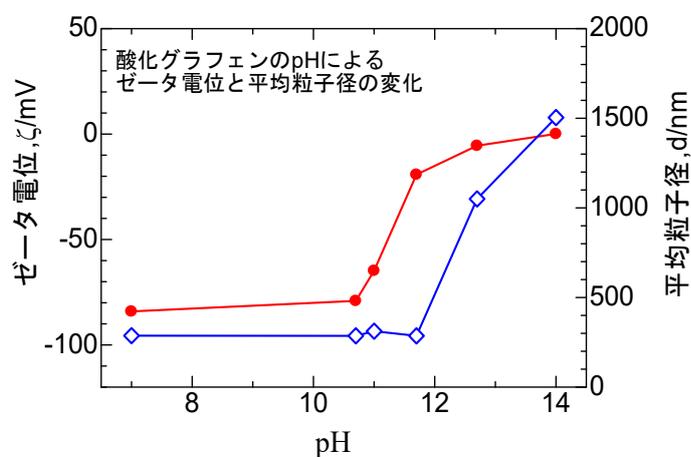
グラフェン複合めっきの断面組織観察
(a)アンチモン添加浴、(b)アンチモン非添加浴

図はグラフェン複合銀めっきの金属組織を断面観察した結果である。(a)は Sb を添加した従来浴、(b)は Sb を非添加としためっき浴から得られたものである。皮膜中でクサビ状の黒点はグラフェン粒子であり、(a) (b) いずれにおいてもめっき皮膜に取り込まれている。共析量は同程度かわずかに (b) の方が多い傾向が見られた。Sb の非添加の影響が最も顕著に表れたのは表面の粗さであり、写真からも明らかなように (b) の方が (a) よりも表面が平坦になっている。表面から観察した場合でも Sb を非添加とした方がめっき皮膜の面粗度が低下していることを確認している。表面が平滑な方が摩耗粉の発生などが抑制され、製品的にも有利であることは明らかである。したがって今後は Sb を添加しない浴（便宜上軟質 Ag めっきと呼ぶ）をベースにグラフェン複合めっきを開発していくことに決定した。

【グラフェン粒子のゼータ電位】

粒子の分散性を示す指標としてゼータ電位がある。一般にゼータ電位が $\pm 20\text{mV}$ 程度であれば水溶液中で粒子は安定して分散するといわれている。本研究で用いているグラフェン粒子のゼータ電位を測定したことはなく、また、アルカリ性域での分散状態を調べたこともない。(グラフェン複合銀めっき液は、グラフェン粒子を分散剤入りのイオン交換水に投入し超音波ホモジナイザーで攪拌分散させたもの液 1 と、濃厚に調整したシアン化アルカリ銀めっき液 2 を混合して作製する。液は中性から強アルカリ性へと変化する)。

そこで、水酸化ナトリウムで pH を高くしながらグラフェン粒子のゼータ電位を測定した。右図にゼータ電位 (●) と粒子径 (◇) の pH による変化を示す。水溶液中でグラフェン粒子はマイナスのゼータ電位を示す。中性 pH=10 まではゼータ電位はほとんど変化なく -80mV 程度であるが、pH が 11 から 12 にかけて

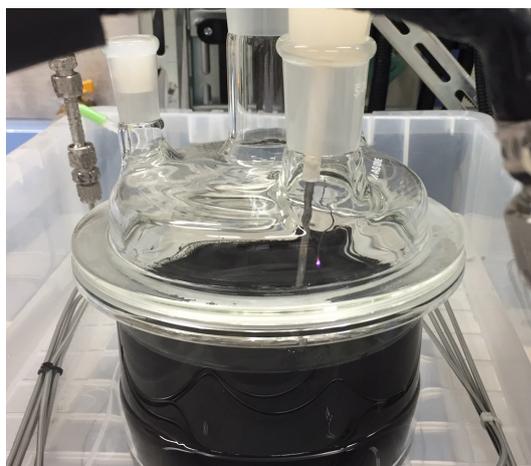


グラフェン粒子のゼータ電位の pH による変化

で急激に上昇し、pH14 では $+1\text{mV}$ と低い値を示した。正確ではないが、およそ pH14 付近が等電点と考えられ、強アルカリ性の領域ではグラフェン粒子の分散性が大きく低下すると思われる。粒子径も pH12 付近から急激に増加しており、ゼータ電位の変化と相関がみられる。アルカリ領域ではグラフェン粒子の分散性は低下し、凝集していると考えられる。しかし、実際のシアン化銀めっき浴においてはこのような凝集は起こっていないので、めっき浴中の陽イオンや陰イオンが何かしらの作用をして分散性を保持しているものと考えられる。

【液面プラズマ（大気中プラズマ）処理によるグラフェン粒子の改質】

グラフェン粒子のめっき浴中により安定して分散させることを目指して大気中プラズマ処理を施した。写真は、大気中プラズマ処理の様子を写した写真で、中央のやや左に見える小さな光が放電している部分である。グラフェン粒子をイオン交換水に 20g/L の濃厚に分散させた液に対して実施した。照射時間は 8 時間とした。結果は写真に示すように、プラズマ処理した液ではグラフェン粒子は沈殿した。グラフェン粒子に存在する水酸基などの官能基が処理によって変化し凝集したものと考えられる。

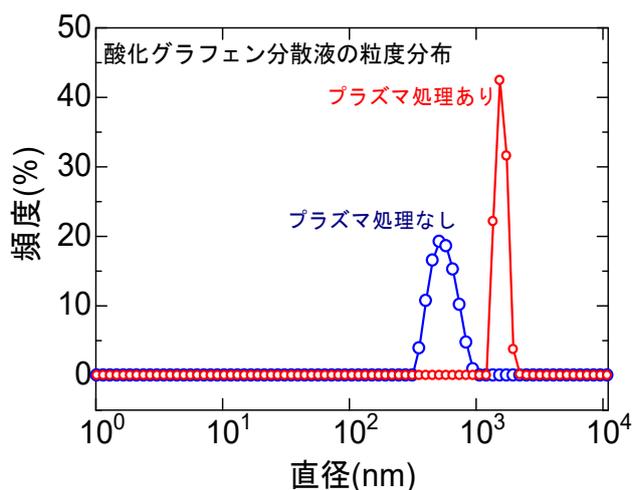


大気中プラズマ処理の様子

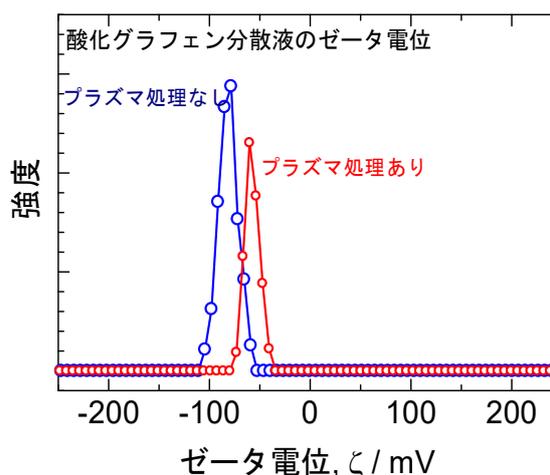


処理前後のグラフェン分散液

左：未処理、右：大気中プラズマ処理



プラズマ処理による粒子径の変化



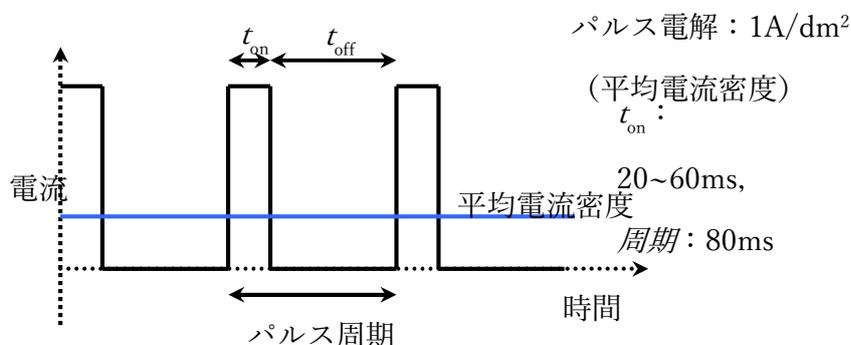
プラズマ処理によるゼータ電位の変化

プラズマ処理前後の 20g/L グラフェン分散液を 100 倍希釈し、動的光散乱による粒度分布およびゼータ電位の測定を行った。上図はプラズマ処理によって粒子径が大きくなって

おり、凝集が進んでいることを示している。また図からプラズマ処理によってゼータ電位が -81.4mV から -58.1mV へと変化しており、粒子の表面電位の低下によって分散性が低下したことを示している。激しく凝集している割にはゼータ電位の低下は少ない。今回はプラズマ処理によりグラフェンの分散性が低下する結果となったが、8 時間も長時間による処理であり、空気中の窒素の酸化（硝酸の生成）の影響も懸念される。プラズマ処理によって水溶液中のグラフェンの分散性が変化するので、短時間（数分単位）の処理の効果を検証する価値があると思われる。

【パルス電解によるグラフェン複合銀めっきの作製】

グラフェン粒子の共析挙動に及ぼす電解方式の効果を検証した。電流の on/off を周期的に繰り返すパルス電解はめっき皮膜の結晶組織（結晶粒の微細化や配向性など）に影響を及ぼす。直流電解で作製したものではグラフェン粒子は皮膜に垂直に立った状態で分散しているものがほとんどである。摺動特性を考えた場合には板状のグラフェン粒子が皮膜に平行に配列している方が良い効果が得られると推測される。電解方式を変えることで液中のグラフェン粒子の動きが変化して、共析時の状態が変化する可能性があると考えて、パルス電解によるグラフェン複合銀めっきの作製およびその断面組織の観察を行った。下図はパルス電解の模式図で、オンタイムとオフタイム、パルス周期、ピーク電流（オンタイム時の電流）およびベース電流（オフタイム時の電流：通常は 0）がパラメーターとなる。今回は周期（80ms）と平均電流密度（ $1\text{A}/\text{dm}^2$ ）およびベース電流（ $0\text{A}/\text{dm}^2$ ）を一定として、オンタイムを 20~60ms と変えて実験を行った。平均電流密度は直流電解の条件を参照した。平均電流密度が一定なので、オンタイムが短くなるほどピーク電流密度は大きく設定する必要がある。

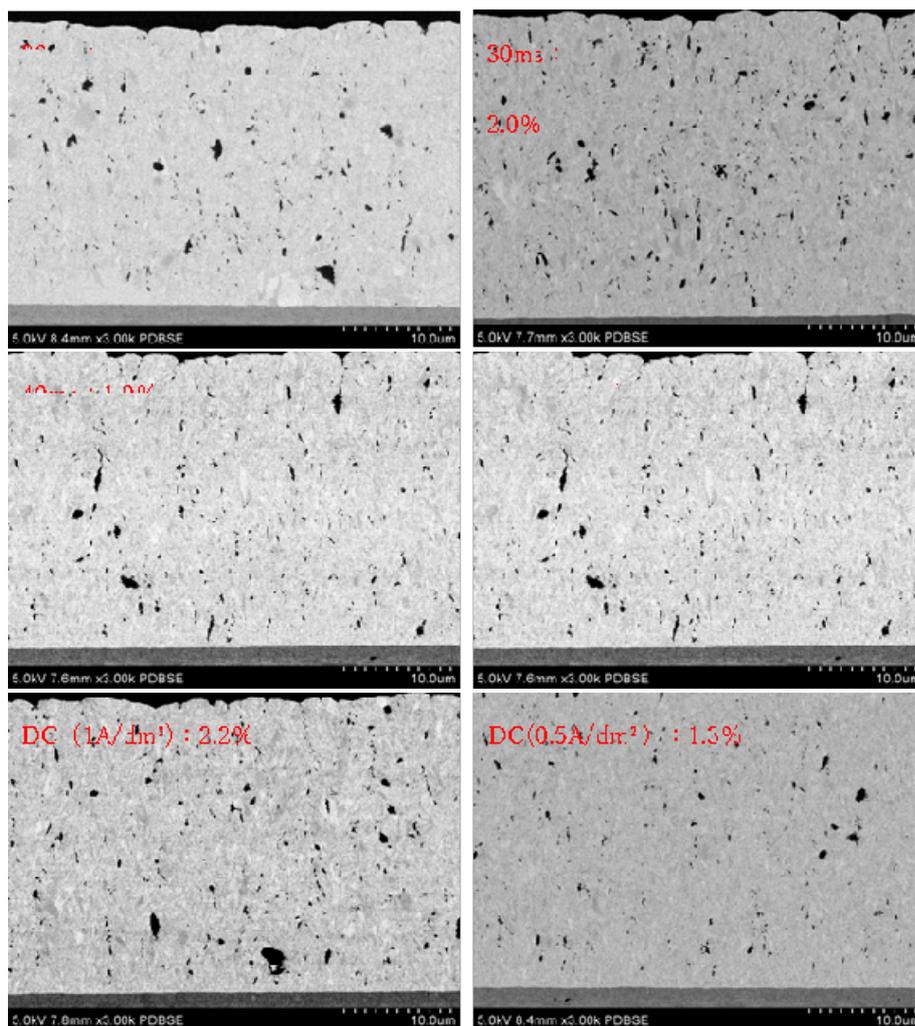


パルス電解の模式図

パルス電解の条件

オンタイム	周期	ピーク電流	ベース電流
20ms	80ms	4.00 A/dm ²	0A/dm ²
30ms	//	2.66 A/dm ²	//
40ms	//	2.00 A/dm ²	//
60ms	//	1.33 A/dm ²	//

パルス電解で作製したグラフェン複合銀めっきの断面組織観察



上図はパルス電解法により作製したグラフェン複合金めっきの断面組織観察の結果である。図中の数字はオンタイムと共析量を示している。期待に反して、パルス電解によってグラフェン粒子が平行に電析している様子は見られなかった。また結晶組織も大きくは変化しておらず、微細化の効果も顕著には見られない。共析量は 20ms : 1.3%、30ms : 2.0%、40ms : 1.9%、60ms : 2.5%、DC1A/dm² : 2.2%、DC0.5A/dm² : 1.3%であった。オンタイムの増加とともに共析量がわずかに増える傾向が見られた。ピーク電流との関連する可能性が考えられ、2A/dm²付近で共析量がピークとなるのかもしれない。表面から見

た場合、60ms でグラフェン粒子が多く見えたとの結果もある。また、ピーク電流をさらに高くしてスパイクな電解条件にすることで、結晶の微細化と共析量の増加の可能性があることから、今後、さらにパルス条件の最適化を図る必要がある。

【PR 電解によるグラフェン複合銀めっきの作製】

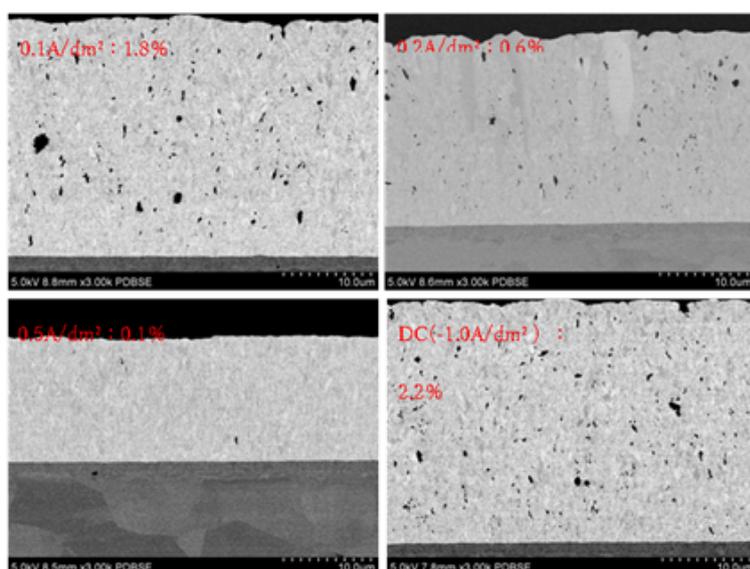
グラフェン粒子の共析挙動に及ぼす PR 電解の効果を検証した。電流のプラスとマイナスを周期的に繰り返す PR 電解はめっきの析出反応と溶解反応が起こる。同時にアニオン種とカチオン種の電極近傍の濃度変動が生じると考えられる。下図に示したようにグラフェン粒子のゼータ電位はマイナスの値を示すことから、マイナス電解の間にプラス電解を挟むことグラフェン粒子が作用電極（めっき基材）側へ移動を生じる可能性があり、それによって共析量が増加する効果が期待される。そこで、周期を 80ms、マイナス電解 40ms、プラス電解 40ms、平均電流密度 $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ と条件を一定として、マイナス電解の電流密度を $-1.1\sim-1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、プラス電解の電流密度 $+0.1\sim+0.5\text{A}/\text{dm}^2$ と変化させて実験を行った。

（本項以外は便宜上陰極電解のみを考えればよいので、値をプラスとして表記している）

PR 電解の条件

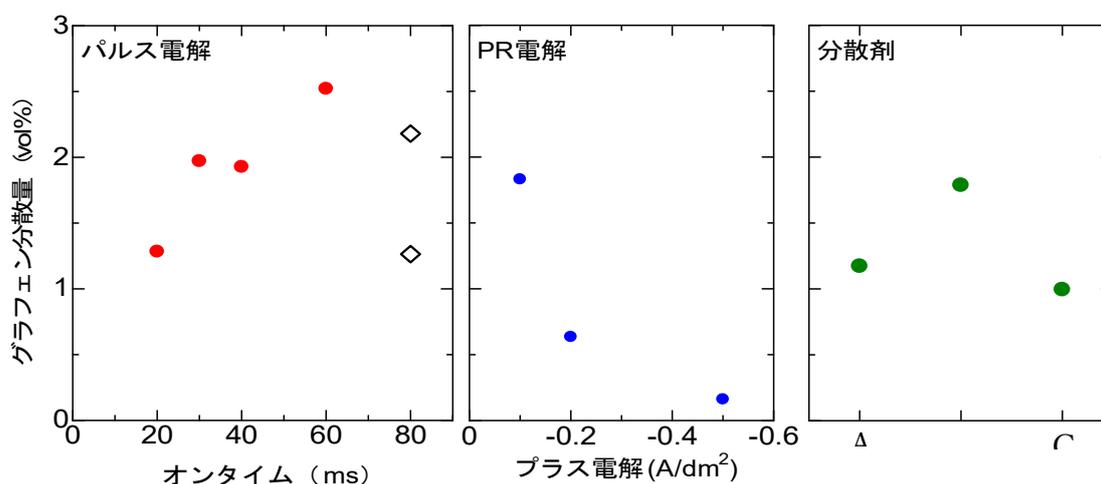
オンタイム	周期	マイナス電解	プラス電解
40ms	40ms	$-1.10\text{ A}/\text{dm}^2$	$+0.1\text{A}/\text{dm}^2$
//	//	$-1.20\text{ A}/\text{dm}^2$	$+0.2\text{A}/\text{dm}^2$
//	//	$-1.50\text{ A}/\text{dm}^2$	$+0.5\text{A}/\text{dm}^2$

PR 電解で作製したグラフェン複合銀めっきの断面組織観察



写真は PR 電解法により作製したグラフェン複合銀めっきの断面組織観察の結果である。図中の数字はプラス電解値と共析量を示している。プラス電解の増加とともに共析量は急激に減少し膜厚が薄くなった。またグラフェン粒子が皮膜に対して平行に共析することもなかった。プラス電解はグラフェン粒子を電極から遠ざける効果があることを示している。シアン化銀めっき浴中においてグラフェン粒子はプラスに帯電している可能性が高いと考えられる。

下図にグラフェン共析量に及ぼす電解条件および分散剤の種類による効果をまとめた。今回実施した条件では共析量はおよそ 1-2%程度と大幅に共析量を増加させることはできなかったが、特にパルスめっきについては条件を大きく変化させてその効果を検証していく予定である。



電解条件および分散剤の改良によるグラフェン共析量の変化

B

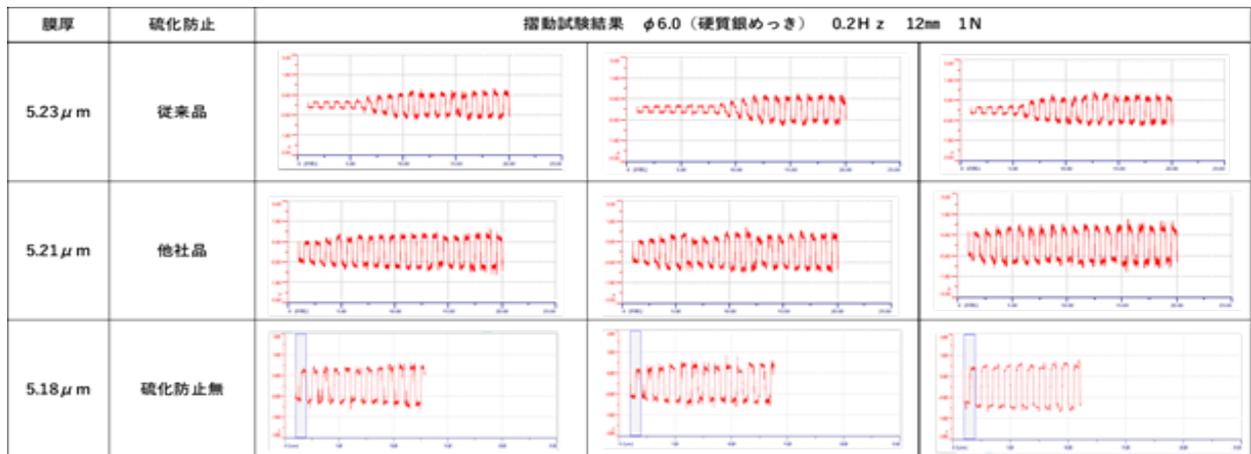
【2-2】めっき皮膜の特性評価と最適めっき浴組成の決定【平成 29 年度～31 年度実施】

初期バージョンのめっき方法、浴組成を再検討、分散剤の種類を再検討などを行って、最適めっき浴組成を決定した。

【変色防止皮膜の摩擦力への影響】

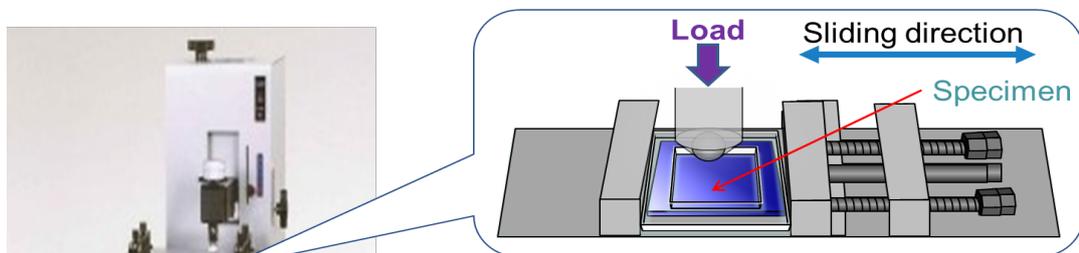
Ag めっきの量産品において一般的に使用されている変色防止皮膜がグラフェン複合めっきの摩擦へどのような影響があるかを調査したが、下記のようにメーカーによって摩擦係数及

び凝着に非常に大きな差が発生する結果となった。これは、グラフェン複合めっきには特有の表面の凹凸形状があることに起因していて、その凹部に変色防止剤が入り込むことで、有機系の変色防止剤が潤滑剤の役目をしているためではないかと思われる。これにより、一般的な表面の硬質 Ag めっきより、変色防止剤の選択が重要であることが分かる。



【多層化皮膜（第一層：AgSn、第二層：グラフェン複合 Ag）における耐久性評価】

めっきサンプルを凝着の影響無しに皮膜の基本的な耐久性を評価するために、摺動相手にアルミナを用いて福井大にてボールオンディスク試験を行った。



Test conditions

Sliding velocity, Hz		0.5
Stroke, mm		10
Count		1000
Load, N		1.0, 5.0
Counter face	Material	Al_2O_3
	Diameter, inch	1/4

新東科学株式会社
トライボギア TYPE:32

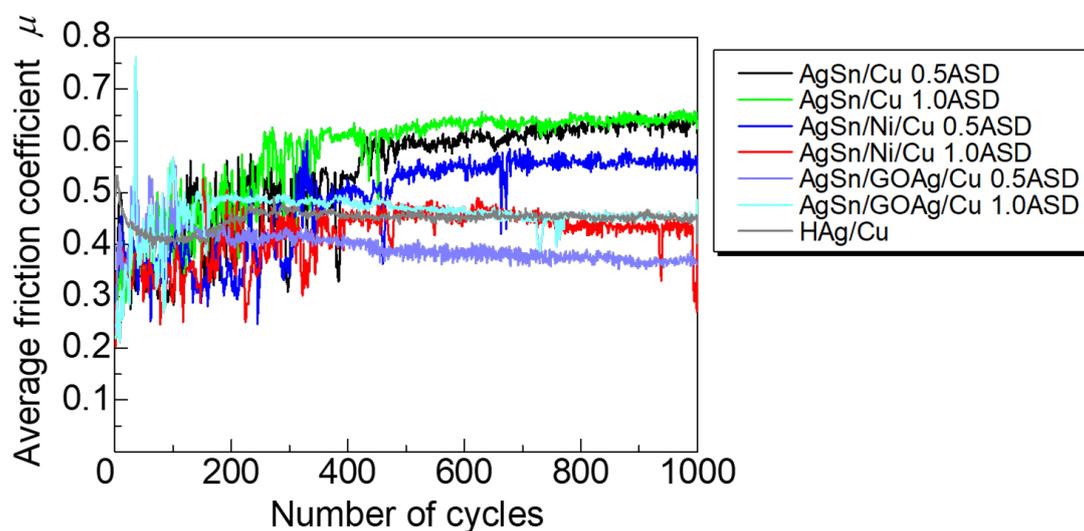
摺動試験条件 試験結果 荷重：1 N

めっき構成	AgSn 電流 密度	試験結果			
		AgSn はく離までの 往復回数	初期 摩擦係数	はく離時 摩擦係数	定常摩擦係数
Ag-Sn/Cu	0.5A/dm ²	約450	0.396	0.588	0.635
Ag-Sn/Cu	1.0A/dm ²	約350	0.310	0.594	0.647
Ag-Sn/Ni/Cu	0.5A/dm ²	約500	0.378	0.536	0.561
Ag-Sn/Ni/Cu	1.0A/dm ²	約400	0.357	0.437	0.415
Ag-Sn/GOAg/Cu	0.5A/dm ²	約150	0.359	0.421	0.369
Ag-Sn/GOAg/Cu	1.0A/dm ²	約150	0.279	0.459	0.454
HAg/Cu			0.482		0.451

・初期摩擦係数：1~20往復の平均

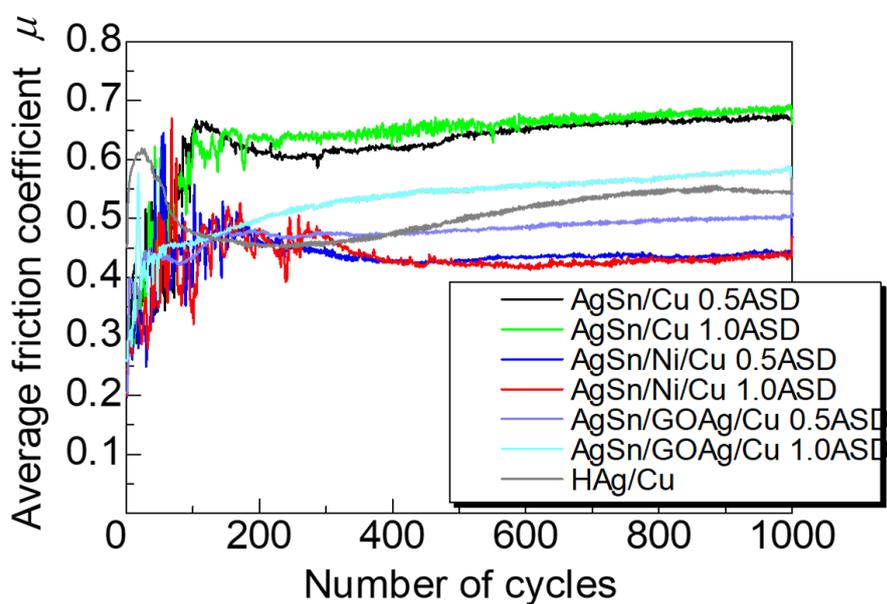
・はく離時摩擦係数：はく離往復回数の 前後10往復の平均

・定常摩擦係数：950~999往復の平均

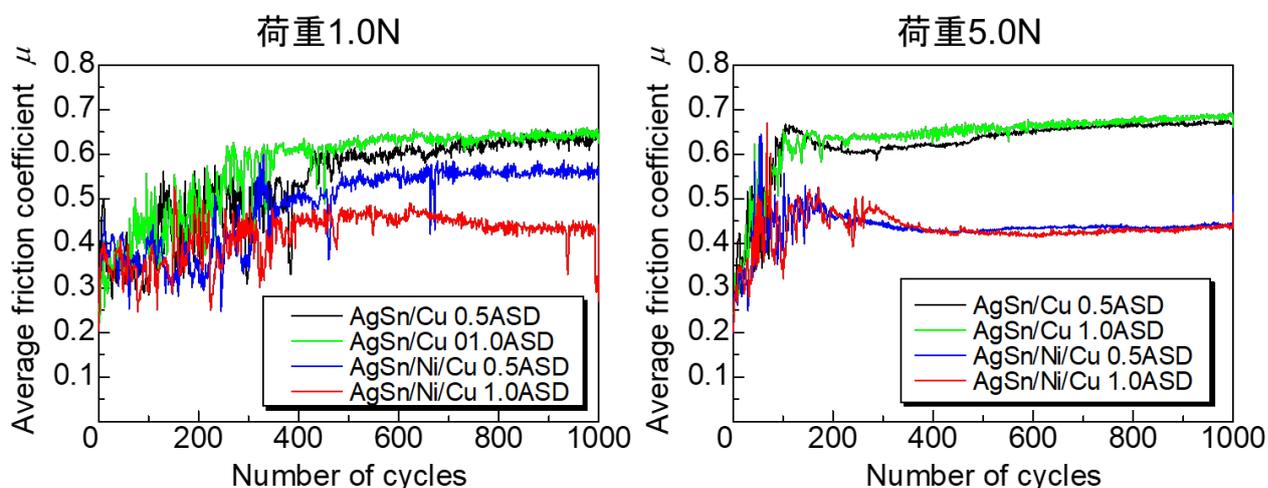


試験結果 荷重：5N

めっき構成	AgSn 電流 密度	試験結果			
		AgSn はく離までの 往復回数	初期 摩擦係数	はく離時 摩擦係数	定常摩擦係数
Ag-Sn/Cu	0.5A/dm ²	約100	0.340	0.603	0.671
Ag-Sn/Cu	1.0A/dm ²	約150	0.300	0.640	0.685
Ag-Sn/Ni/Cu	0.5A/dm ²	約200	0.293	0.461	0.443
Ag-Sn/Ni/Cu	1.0A/dm ²	約200	0.309	0.465	0.437
Ag-Sn/GOAg/Cu	0.5A/dm ²	約50	0.348	0.438	0.502
Ag-Sn/GOAg/Cu	1.0A/dm ²	約50	0.371	0.424	0.581
HAg/Cu			0.580		0.545

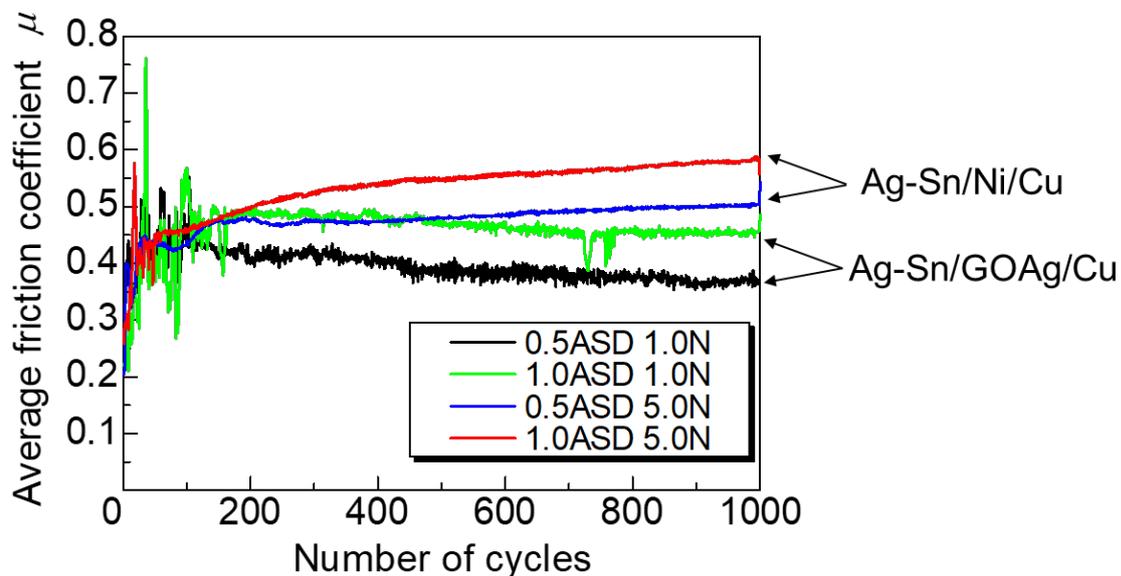


Ni 中間層の影響



中間層にグラフェン複合 Ag がない場合の Ag-Sn 合金を観た場合、Ni 中間層があることによって、強度の弱い AgSn と Cu の拡散層が生成しないため Ag-Sn 皮膜が剥離し難くなると思われる。

中間層グラフェン複合 Ag めっき皮膜の影響と効果



中間層にグラフェン複合 Ag (GOAg) がある場合、皮膜中のグラフェンの影響で、(AgSn) - (GOAg) 間の密着性が低下するためか AgSn 皮膜は剥離しやすいが剥離後

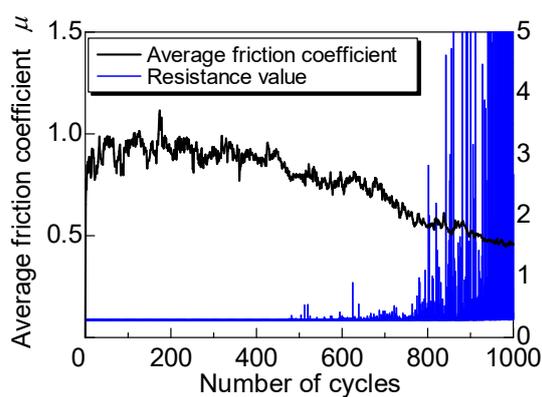
の摩擦係数は低下する。

【電気接点としてのグラフェン複合銀めっき皮膜の性能評価】

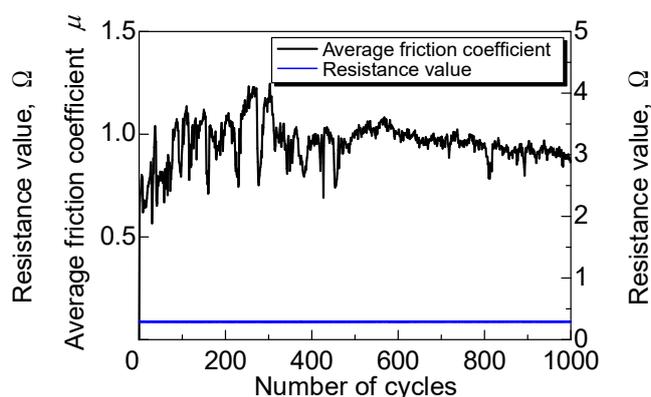
電気接点への利用を目的とした硬質銀めっきと Ag めっき中にグラフェン粒子を複合したグラフェン複合銀めっきに対し往復動摩擦摩耗試験を行った結果、以下の結論を得た。

- ① グラフェン粒子複合銀めっき同士の摩擦では、相互溶解度が高いため凝着摩耗が促進されるが、凝着によって移着しためっきが系外に脱落されにくく、摺動面間で凝着・移着を繰り返すことで、めっきの摩耗が抑制され、接触電気抵抗の増加が抑制された。
- ② Ag めっき中にグラフェン粒子を複合することで、最表面での炭素の割合が増加することが、TEM観察より明らかとなった。

往復回数にともなう摩擦係数と接触電気抵抗の変化を下図に示す。硬質 Ag めっきは試験後期に往復回数の増加に伴って摩擦係数が減少し、約 800 往復から接触電気抵抗が上昇した。グラフェン粒子複合銀めっきは試験後期に摩擦係数の変化が小さくなったがその値は大きく、接触電気抵抗に変化は見られなかった。どちらの Ag めっきも試験初期から摩擦係数の変化が大きく、その値も大きいことから試験初期から凝着が頻繁に発生していたと考えられる。凝着による表面形状の変化は平板試験片とボール試験片の接触面積を変化させるため、接触電気抵抗が変化すると考えられる。しかし、試験初期においてどちらの Ag めっきも接触電気抵抗に変化は見られなかった。よって、Ag めっき同士の様な凝着が発生しやすい材料同士の摺動では、表面形状は接触電気抵抗に大きく影響せず、その理由は凝着によって真実接触面積が増加するからであると考えられる。



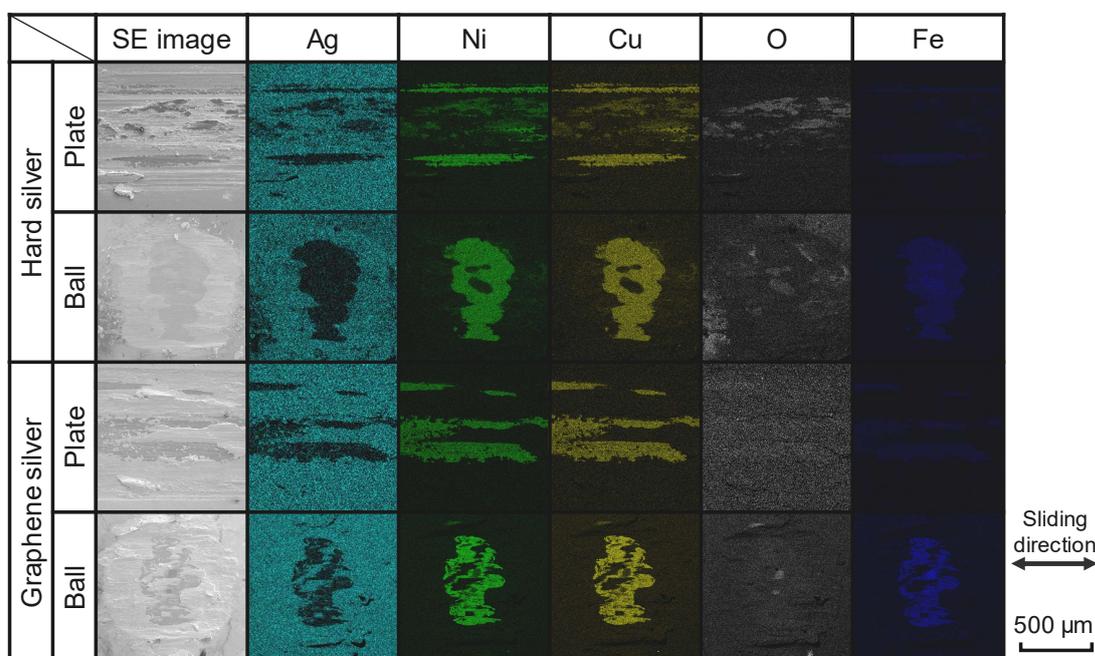
(a) 硬質 Ag



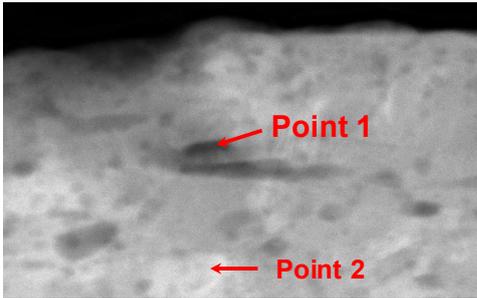
(b) グラフェン Ag

摩擦回数にともなう平均摩擦係数と接触電気抵抗の変化

EDXによる摺動面の元素分析結果を下図に示す。どちらのAgめっきも平板試験片、ボール試験片ともに摺動面の一部でAgめっきが摩滅していた。図1より、硬質Agめっきは試験後期に摩擦係数が徐々に低下し、それに伴い接触電気抵抗が上昇した。摩擦係数が徐々に低下したことから、Agめっきが徐々に摩耗、摩滅することでAgめっき同士が摩擦する面積が小さくなったと考えられる。よって、Agめっき同士の接触面積が小さくなることで接触電気抵抗が増加したと考えられる。一方、グラフェン粒子複合銀めっきは試験後期では試験初期と比較して摩擦係数の変動幅が小さくなった。よって、摺動面上でAgめっき同士が摩擦する面積が減少したと考えられる。しかし、試験後期においても摩擦係数の値が高く、接触電気抵抗に変化が見られなかったことから、硬質Agめっきとは異なり、接触面積に対するAgめっき同士の接触面積の割合は大きいと考えられる。



次頁に摩擦面断面のTEM像及びその元素分析結果を示す。Agめっき中にグラフェン粒子を複合することで、凝着部において最表面での炭素の割合が増加することが、TEM観察より明らかとなった。この炭素割合が凝着部の金属間相互溶解度と凝着摩耗の規模に影響を及ぼしていると推察される。



Point		C K	O K	Ag L
1	wt. %	15.2	0.5	84.2
	at. %	61.0	1.5	37.5
2	wt. %	4.2	0.2	95.6
	at. %	27.8	1.1	71.0

【2-3】酸化グラフェン効果のメカニズム解析【平成 29 年度～31 年度実施】

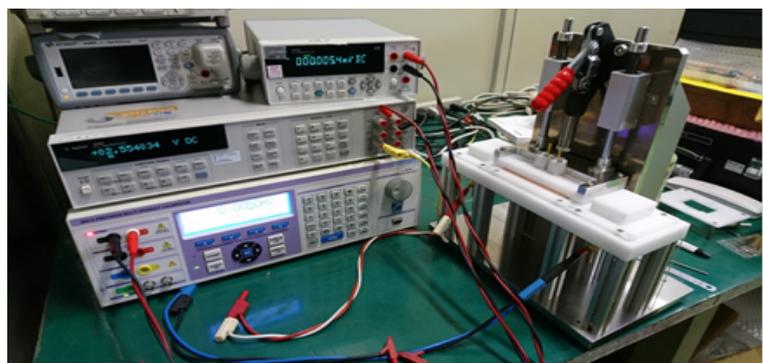
【2-1】、【2-2】の結果からグラフェン効果のメカニズムについて考察を行ったが、まだ結論は出ていない。しかしながら、前記トライボ試験の結果から、グラフェン粒子複合銀めっき同士の摩擦により凝着によって移着しためっきが系外に脱落されにくくなり、摺動面で凝着・移着を繰り返すことで、めっきの摩耗が抑制され、接触電気抵抗の増加が抑制されるのではないかとということが、そのメカニズムの一部であることが想定された。

【3】各層の適正なめっき膜厚の規格化への対応

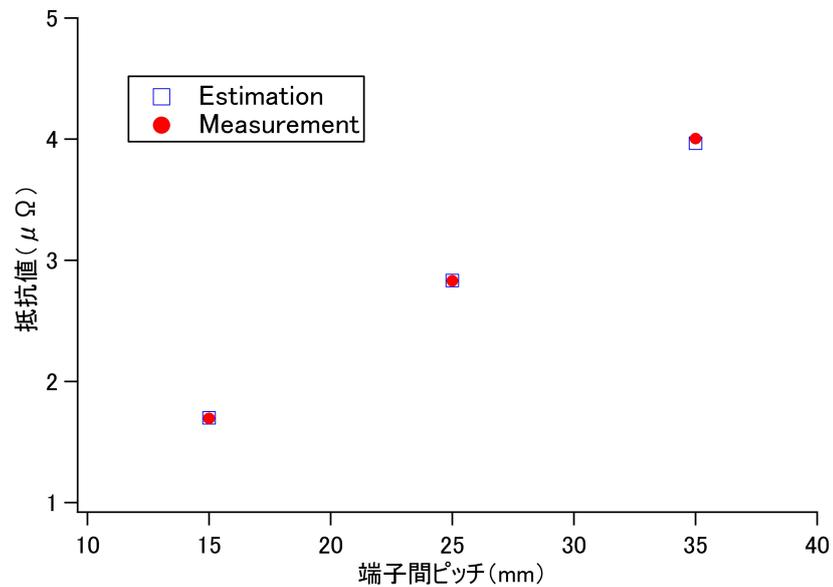
【3-1】低抵抗測定装置の開発

現在の充電端子には硬質 Ag めっきが使用されているが、50 μ m の厚付めっきをすることから低コスト化が困難な状況である。本研究ではめっきを多層化することで各層が担う役割を分け、各層が必要とする電氣的な性能に応じて各層の厚みを最適化することで、低コスト化を実現することを目的としている。このためには、めっき層を流れる電流の分布が、入力電流の大きさによりどのように変化するかを計測する必要があり、これが実現できれば、計測結果から各層の厚みを最適化することができる。

そこで、複合めっき材料の開発のために、めっきサンプルに大電流を入力した時の抵抗値変化を、めっき生産現場で高感度かつリアルタイムに測定するための低抵抗測定装置の設計を



行った。次に、その設計に基づき装置を試作した。この測定装置を用いて実サンプルを測定することで、めっき膜そのものの電気特性を測定する。また、本試作装置においては、4端子測定法に基づき抵抗値を測定しているが、電圧端子間のピッチを可変にすることで、複数点で抵抗値を測定することが可能である。



これにより、電流の分布を推定する際に有用な情報を得ることができる。図に、電圧端子間のピッチを変更したときの、実測定値と、体積抵抗率から計算した値との比較を示す。測定値と計算値はよく一致しており、本試作装置の測定能力がこれにより検証できた。なお、市販されているミリオームメータでは、同じサンプルを測定しても 0.016 mΩ 程度の表示値となり、計算値と一致せず、 $\mu\Omega$ レンジの測定は困難である。

【3-2】接点電流と電流の深度計測のための電磁界シミュレーション

ここでは、電流深度を推定するために、入力電流の大きさに適しためっき皮膜やその膜厚を知ることを目的としている。電流深度が推定できれば、それぞれのめっき層を最適な厚さで配置することができ、使用条件に最も適合する多層めっき皮膜を低コストで実現できる。この実現を目指し、まず多層めっきをモデル化してシミュレーションを行い、電流分布の推定を行った。次に、多層めっきの電気的特性の分布に対しマイクロ波顕微鏡等を利用して電気特性の分布を実測定した。この測定結果を用いて、シミュレーションを行い、めっき多層皮膜における電流深度を推定した。次に多層めっきの計算モデルの作成を開始し、モデルの検証のために、よりシンプルな構造である銅基材を用いた場合に、計算値と実測値が一致するか検証を行った結果、計算値と実測値が一致した。

【3-3】多層めっき皮膜における電流分布計測技術の開発

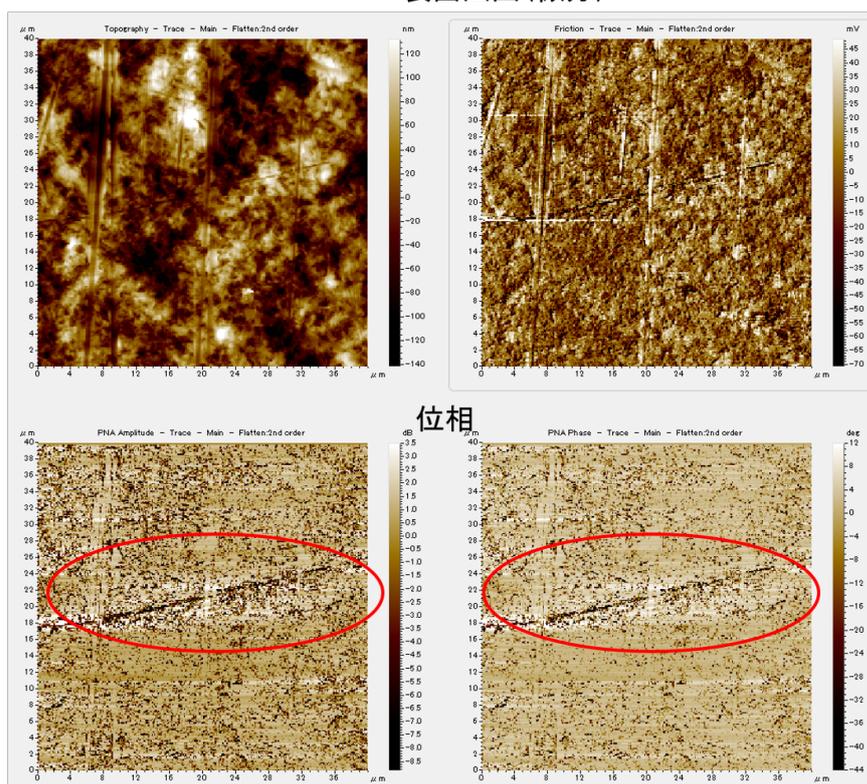
多層めっきの電気的特性の分布についてマイクロ波顕微鏡等を利用して実測定した。この測定結果を用いて、シミュレーションを行い、多層めっき皮膜における電流深度を推定することが本項目の目的である。マイクロ波顕微鏡を用いて硬質 Ag めっきサンプルの実測定を実施した。下図にその結果を示す。振幅像（図左下）と、位相像（図右下）の測定結果から、凹凸像（図左上）では見えない、電気的な特徴点がめっきサンプル中に存在することを明らかにした。本装置を使えば、通常凹凸像では得られない電気特性分布が計測できることが確認できた。

マイクロ波顕微鏡による硬質 Ag めっきサンプルの測定例

振幅像と位相像では特異点が観測できる

表面凹凸

表面凹凸(微分)



振幅

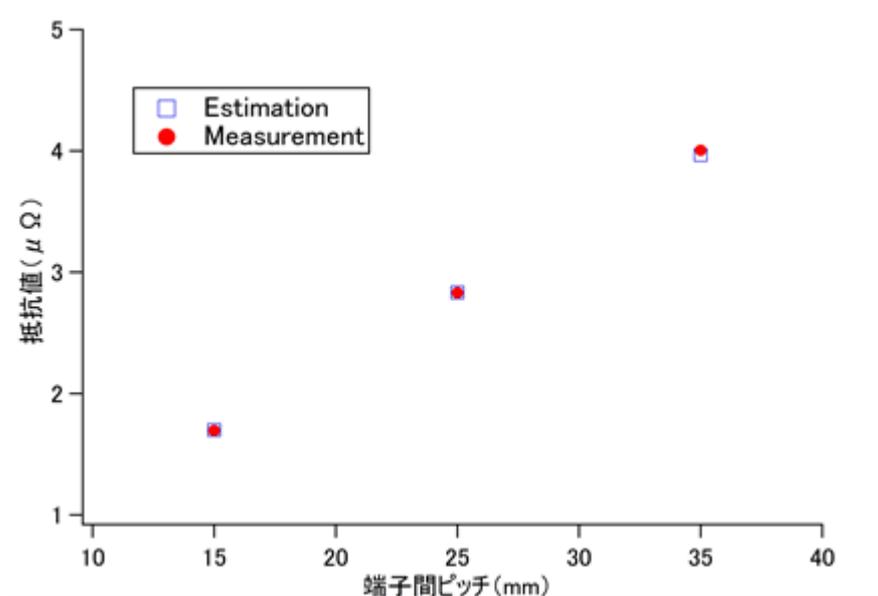
位相

【低抵抗測定装置を用いた多層めっき皮膜における電流深度の推定手法の開発】

低抵抗測定装置を使用して実験を行っていた際、簡易的に本装置を使った電流深度が推定できるのではないかという考えに至り、本装置を用いて実際の充電で用いられる大電流（最

大 400A) で、めっき皮膜の抵抗測定や電流深度、接触抵抗が測定できる装置を開発することとした。本装置においては、4 端子測定法に基づき抵抗値を測定しているが、電圧端子間のピッチを可変にすることで、複数点で抵抗値を測定することが可能である。これにより、電流の分布を推定する際に有用な情報を得ることができる。

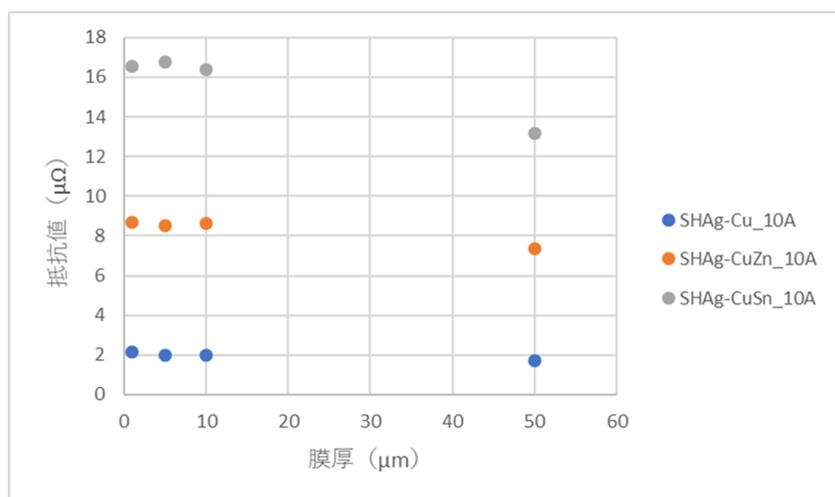
右図に、電圧端子間のピッチを変更したときの、実測定値と、体積抵抗率から計算した値との比較を示す。測定値と計算値はよく一致しており、本試作装置の測定能力がこれにより検証できた。なお、市販されているミリ



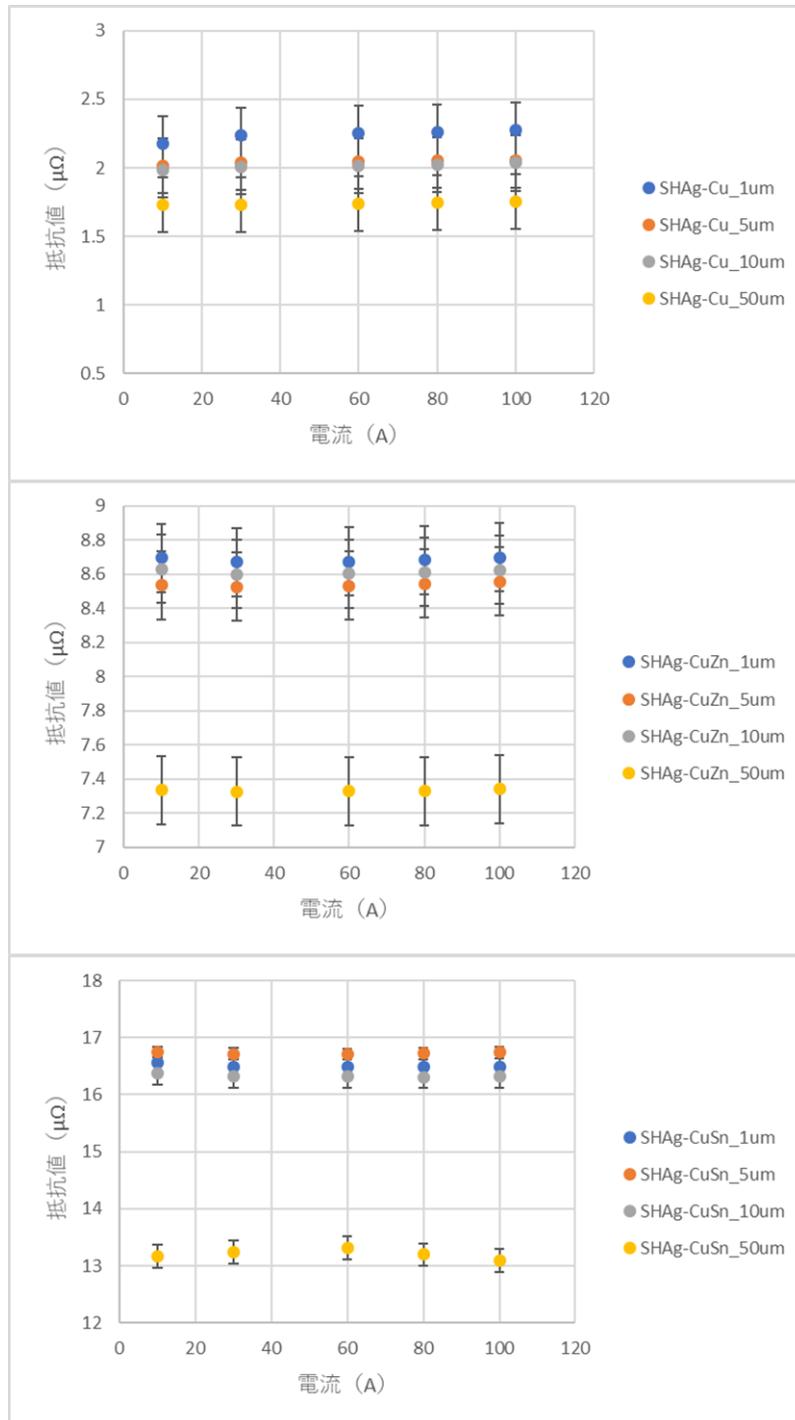
オームメータでは、同じサンプルを測定しても 0.016 mΩ 程度の表示値となり、計算値と一致せず、μΩ レンジの測定は困難である。

開発した低抵抗測定装置を用いて、多層めっき皮膜中を流れる電流深度を推定するために、3 種類の異なる基材 (Cu, CuZn, CuSn) に、異なる膜厚で Ag めっきしたテストピースを複数作製し、計測実験を行った。下図に電流 10 A でテストピースを測定した結果を示す。

めっき膜厚を 1 μm から 50 μm まで変化させた場合、抵抗値の変化は CuSn の場合に最大であり、およそ 3 μΩ 程度の変化であった。しかし、CuZn, Cu についても膜厚が増加することで、抵抗値が低下する傾向は観測



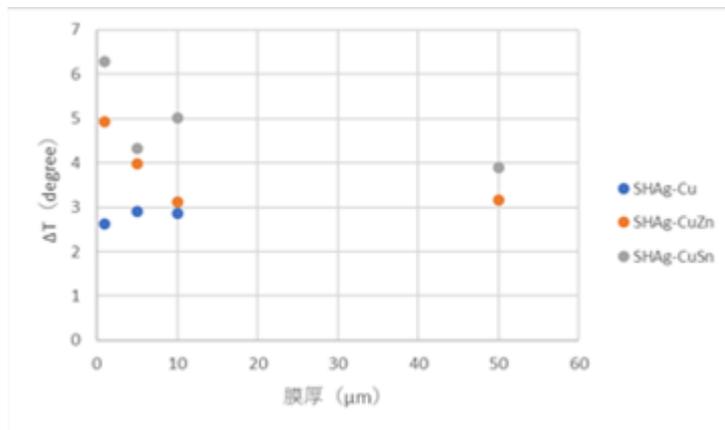
されたが、その変化は小さいことがわかった。また、同じめっき膜厚の結果を比較すると、CuSn、CuZn、Cu、の順に抵抗値が下がっており、基材への電流流入が確認できる。次に、電流の大きさによって、これらの傾向がどう変化するかを調べるために、同装置を用いて、電流 100 A までの電流依存性について実験を行った結果を次に示す。



電流による抵抗値の変化

電流を大きくしても、電流 10A の時と大きな変化はなく、膜厚を厚くすることで、やや抵抗値は下がる傾向がある。実際の充電プラグでは、充電中、数分間程度の電流入力が想定されるため、電流 100 A を 15 分間入力した際に、温度上昇がどの程度あるかを調査した。

右図に示すように、基材を含む抵抗値が大きいほど、発熱による温度上昇は大きくなるが、膜厚を厚くすることで、この温度上昇をやや低減することができる。しかし、その影響は、今回の実験条件下では、2°C~3°C程度にとどまっております。膜厚増加による恩恵は限定的



であると推定される。以上の結果から、電気的特性の観点からは、めっきの膜厚を薄膜化することで、抵抗値が大きく上昇し、これに伴う発熱による温度上昇が大きくなるとは考えにくい。適切な基材を選定すれば、めっきの薄膜化によるコストの低減が可能であると推測される。ただし、実際の運用に向けては、コネクタ形状におけるテストが必要であり、挿抜による摩耗や、屋外環境での暴露による表面状態の変化などの影響は考慮されなければならない。

【3-4】最適な多層めっき皮膜の規格化

「【3-3】多層めっき皮膜における電流分布計測技術の開発」（電流深度測定）を、【3-1】にて開発した低抵抗測定装置を利用する方法に方針に変更し、未だ低抵抗測定装置を実電流（高電流 400A）で接触抵抗、電流深度が測定可能な装置として開発を継続中であるため、最適な多層めっき皮膜の規格化まで達していない。

【4】量産工程の検討と実製品による性能確認

【4-1】量産めっき工程の検討（平成 31 年度実施）

【4-2】実製品へのめっき及び品質評価（平成 31 年度実施）

導入した揺動装置、フープめっき実験装置を使用し、ラック、フープめっき量産工程における具体的方法を検討中であるが、川下産業アドバイザーで本研究成果のユーザーの希望により、目標以上のレベルアップの要求があり、そのためのグラフェン取込量の増量のための

研究開発を継続しているため、本テーマへの取り掛かりは遅れているが、現在3月下旬～4月上旬の完了を目標に研究開発を継続中である。

最終章 全体総括

研究開発成果及び研究開発後の課題、事業化への展開

“【1】最表層に使用する高耐摩耗性めっきの開発への対応”において開発していた最表層に使用する高耐摩耗めっきでは、耐硫化性もあり最表層には最も良いと思われた Ag Sn 合金めっきに着手しほぼ成果を上げたが、開発途中の皮膜評価で塩水噴霧試験の結果が非常に悪く、大気暴露する部品には向いていないということが判明し、最表層への採用を断念した。しかし、第二層に使用するグラフェン複合銀めっきは Sb を使用しない、比較的柔らかいめっきで硫化しても挿抜時に硫化皮膜が破れ、単層でも接触抵抗には悪影響がないことも判明したことで、本研究開発ではグラフェン複合銀めっきの単層皮膜を採用することになった。また、アドバイザーから AgSn 合金めっきが他の電子部品に転用できる可能性があるとのアドバイスを頂いたことで、それぞれの部品に最も適した合金成分比を検討して安定させるという課題はあるが、このまま改良を続け今後事業化までもっていくつもりで研究を継続している。

“【2】第二層に使用する低体積抵抗率めっきの開発への対応”で開発したグラフェン複合銀めっきでは、皮膜の性能に関しては既に目標に達しているが、本成果のユーザーでありアドバイザーでもある自動車メーカーの希望もあり、量産品への採用を見据えて更なる機能向上を目指し、グラフェンのめっき皮膜への取込量の増加という課題に取り組み、自動車メーカーにも協力をいただきながら2年後の新製品への採用を目指して研究開発を継続している。

“【3】各層の適正なめっき膜厚の規格化への対応”で開発した「低抵抗測定装置」では、産総研と本装置を利用した電流深度の測定方法を考案したことで、大きく事業化に近づいた。今後は、EV 等で使用する実電流（大電流）でめっき皮膜の体積抵抗や接触抵抗が測定できるだけでなく、電流深度が測定できる装置として販売するべく開発を継続する。

近々では、今年9月に名古屋で開催されるカーエレクトロニクス技術展での産総研による技術講演を予定している。

“【4】量産工程の検討と実製品による性能確認”では、川下産業アドバイザーで本研究成果のユーザー希望である目標以上のレベルアップに応えるため更なる改良を継続しており、量産工程の決定と製品評価は遅れているが、早期の完了を目指し現在開発をスピードアップし改良を続けている。