

# 優先配向制御による高耐熱性・高曲げ加工性 銀めっき膜の開発

宮澤 寛<sup>1)</sup> 篠原圭介<sup>2)</sup>  
尾形雅史<sup>\*\*</sup> 菅原 章<sup>3)</sup>

## 1. 開発背景

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。

近年、燃費向上および二酸化炭素排出量削減を目的とした自動車の電動化により、ハイブリッド車や電気自動車に搭載される高電圧コネクタの接点に、銀めっき膜が採用され始めている。これは車載端子の表面処理に広く用いられている錫リフローめっきでは、耐熱性や耐摩耗性の要求が満たせず接点の高電圧・大電流化に対応できないためである。

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おり、特性向上による銀めっき膜の薄膜化が可能になれば、コスト低減によるハイブリッド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。

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ていた。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。外観状態は無光沢、半光沢、光沢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。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。

また銀めっき膜には、銀-アンチモン合金めっき膜に代表

される銀合金めっき膜があり、多くの研究がされている。しかしながら、通常 2 mass% 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、接触抵抗値が上昇するため、耐熱性に劣る問題がある<sup>(1)</sup>。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応することができない。更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。

著者らは、銀めっき膜の成膜工程条件と結晶状態との関係について研究を進めることで、銀めっき膜の主要な配向状態である {200}、{111}、{220} 配向それぞれに優先配向を制御する技術を開発した。さらに銀めっき膜の優先配向制御技術を応用し、{200} 配向強度比の極めて高い {200} 優先配向銀めっき膜を開発した。

{200} 優先配向銀めっき膜は、めっき後の再結晶現象を積極的に利用する製造プロセスを用いる。{200} 優先配向銀めっき膜により高電圧コネクタ接点に要求される高い耐熱性を達成し、且つ曲げ加工性、低コスト化を両立することが可能になった。

## 2. 銀めっき膜の優先配向制御技術の開発

銀めっきの工程条件である、銀めっき液組成、添加剤濃度、温度、めっき成膜速度を制御することで、{200}、{111}、{220} の 3 つの結晶方位について優先配向制御を可能とした。図 1 にそれぞれの結晶方位に配向制御した銀めっき膜の XRD 結果を示す。なお、各回折ピークの配向強度比は式(1)により求めている<sup>(2)</sup>。

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

$I_{\{hkl\}}$  : {hkl} 回折ピーク強度測定値  
 $I_{0\{hkl\}}$  : JCPDS カード記載の {hkl} 回折強度

図 1 より {200}、{111} および {220} 優先配向銀めっき膜の配向強度比はそれぞれ 89、66、86% であり、高い配向強度比を有することが分かる。したがって成膜工程条件を最適化することにより、銀めっき膜の {200}、{111}、{220}、各結晶

\* DOWA メタルテック株式会社めっき事業部本庄技術センター；1)センター長 2)主任研究員  
3)金属加工事業部；取締役事業部長

\*\* DOWA ハイテック株式会社めっき加工部；担当課長  
Development of Electrodeposited Silver Layer by Improving Crystal Orientation; Hiroshi Miyazawa\*, Keisuke Shinohara\*, Masafumi Ogata\*\*, Akira Sugawara\* (\*DOWA METALTECH Co., Ltd. \*\*DOWA HIGHTECH Co., Ltd.)  
2014年10月30日受理 [doi:10.2320/materia.54.21]

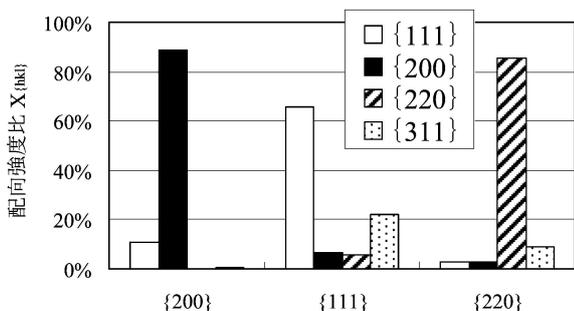


図1 各優先配向銀めっき膜の配向強度比.

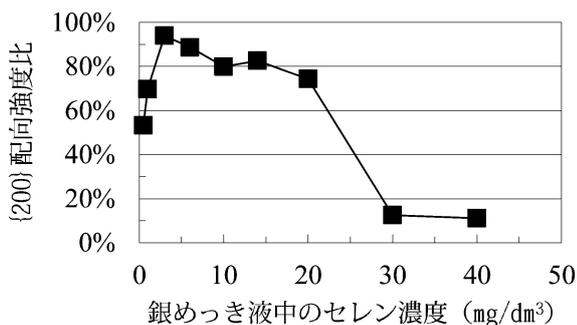


図2 銀めっき液中のセレン濃度と{200}配向強度比.

方位について、高い配向強度比に制御可能であることが分かる。

### 3. {200} 優先配向銀めっき膜の開発<sup>(2)</sup>

銀めっき膜の優先配向制御技術を元に、用途特性に合わせた{200}優先配向銀めっき膜を開発した。特に高電圧コネクタの接点に求められる耐熱性と曲げ加工性の両立を目指し、{200}配向強度比のさらなる向上を検討した。

成膜速度を下げるることなしに、銀めっき膜の{200}配向強度比を向上させる一例として、銀めっき液中のセレン濃度が銀めっき膜の{200}配向に及ぼす影響を示す。図2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。

次に{200}優先配向銀めっき膜の生成機構を示す。{200}優先配向銀めっき膜はめっき後の時効処理にともなう再結晶により生成する。図3に{200}優先配向銀めっき膜の時効処理による、めっき直後からの結晶状態変化を示す。XRDを用いて、めっき直後から、1 h, 3 h, 7 h, 24 h, 72 hそして168 h時効後の配向強度比の変化を調べた。{200}優先配向銀めっき膜は、めっき後3 h時効後から、{200}配向強度比の上昇が認められた。その後、7 h時効後では{200}配向強度比の上昇はほぼ完了した。

さらに{200}優先配向銀めっき膜の時効処理での結晶状態変化を明らかにするため、めっき成膜直後および再結晶完了後の試料を用意し、CPおよびFE-SEMによる結晶状態の断面観察を行った。銀めっき成膜直後、銀めっき膜は数 nm の微細な結晶粒子からなっている(図4(a))。これに対して、再結晶完了後は3 μm 程度の大きな結晶粒子へ変化して

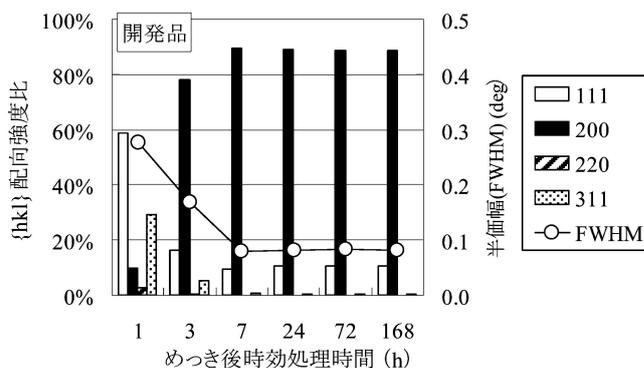


図3 開発品の時効処理による配向強度比変化.

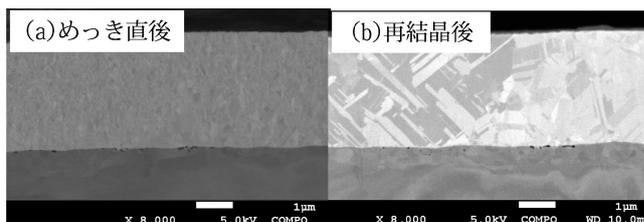


図4 断面観察結果。(a)めっき直後、(b)再結晶後.

いる(図4(b))。

このように銀めっきの各種工程条件の最適化とめっき後の時効処理により、成膜速度を下げることなく、最終的に{200}配向強度比が94%と極めて高い{200}優先配向銀めっき膜を開発することができた。

### 4. {200} 優先配向銀めっき膜の特長<sup>(2)</sup>

#### (1) {200} 優先配向銀めっき膜の特長

{200}優先配向銀めっき膜についてEBSDを用いて表面の結晶方位分布を解析した。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。なお、測定許容差は10°以内とした。図5より、{200}優先配向銀めっき膜は、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、従来品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5~10%と低い結果となった。

#### (2) 耐熱性

{200}優先配向銀めっき膜の耐熱性について示す。図6に、従来品と{200}優先配向銀めっきの200°C、72 h耐熱試験による接触抵抗値の変化を示す。従来品は48 h程度で接触抵抗値が上昇する。一方、{200}優先配向銀めっき膜は、耐熱試験後の接触抵抗値が3.5 mΩ以下で劣化が極めて小さく、良好な耐熱性を有する。

図4に示すとおり、{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。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、銅の拡散経路となる銀めっき膜の結

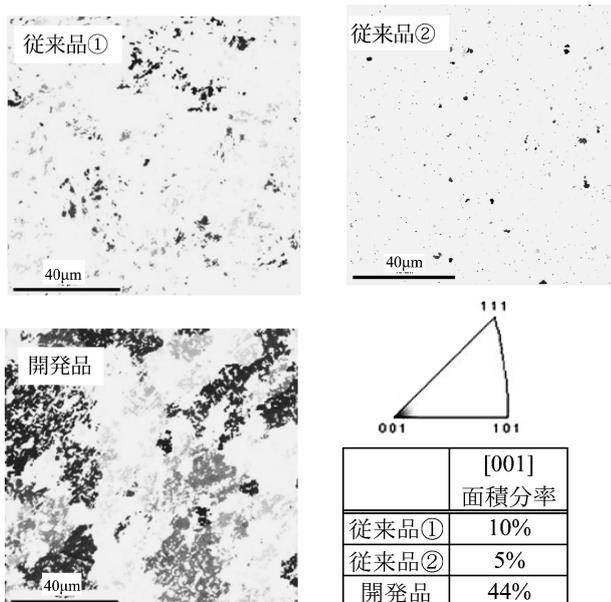


図5 EBSDによる[001]面積分率測定結果.

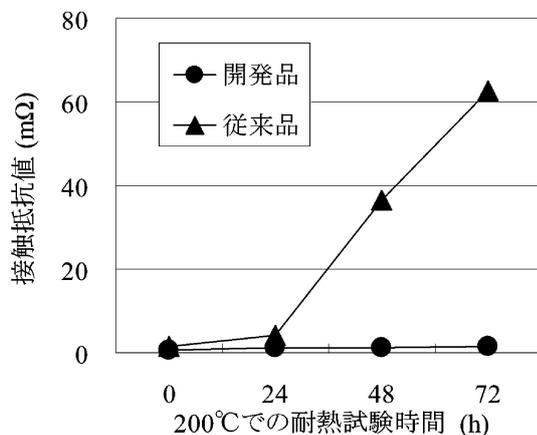


図6 耐熱試験結果の比較(200°C).

晶粒界が少ない。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粒界拡散が抑制される。従って{200}優先配向銀めっき膜は、極めて高い耐熱性を有する。

### (3) 曲げ加工性

図7に曲げ試験(90°曲率半径0.1mm: JIS Z248)による曲げ加工性評価結果を示す。従来品の銀めっき膜は表面に多数のクラックが発生している。これに対して、開発品である{200}優先配向銀めっき膜は、曲げ試験による表面のクラック発生がなく曲げ加工性に優れている。

近年、銅合金において集合組織を制御することにより、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。

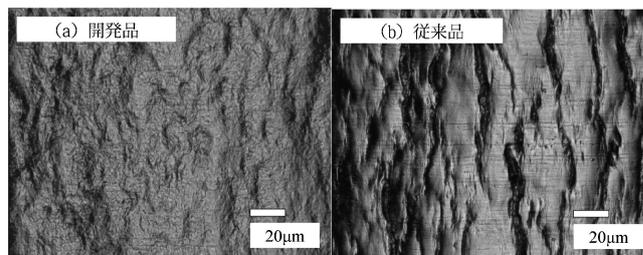


図7 曲げ試験結果。(a) 開発品, (b) 従来品.

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いる<sup>(3)</sup>。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。結晶構造の詳細解析結果より、{200}優先配向銀めっき膜は[001]方位の分率が高い(図5)。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{200}優先配向銀めっきは、XRD 測定結果(図3)および断面観察結果(図4)より、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ことで、曲げ加工性が向上する。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、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、曲げ加工性が向上する。

## 5. 実績, 将来性, 発展性

銀めっき膜の優先配向制御技術および{200}優先配向銀めっき膜に関する特許は、現段階で世界各国に合計26件出願しており、研究成果が特許の面でも大きく展開されている。

また、優先配向制御技術を応用した銀めっき膜を、車載向け高電圧コネクタやスイッチ等の接点用めっき材としてサンプル提供を開始しており、既に一部は採用が決まっている。

更に本技術を用いた銀めっき膜は、近年価格が高騰する金めっき膜の代替としても注目されている。銀めっき膜の耐熱性を向上することで、自動車のエンジン制御機器向けの高信頼性コネクタ接点等で、金めっき膜を銀めっき膜で代替できる可能性があり大幅なコスト低減が期待できる。

以上のように、今回の開発技術は多くの可能性を秘め、その価値は極めて高いと言える。

## 文 献

- (1) 荒井健太郎, 飯干洋史, 平岡幸雄: 日本国公開特許公報2009-79250.
- (2) 宮澤 寛, 尾形雅史, 篠原圭介, 菅原 章, 莊司郁夫: 銅と銅合金, **53**(2014), 266-271.
- (3) 高 維林, 菅原 章, 木村 崇: までりあ, **52**(2013), 26-27.