



AichiSR

ナノダイヤモンドを複合化した貴金属めっきにおけるナノダイヤモンドの分散状態の観察

Detection of the nano-diamond in silver and gold composite platings

加藤雅章、松本宏紀、伊藤幸、高木幹晴

Masaaki Kato, Hiroki Matsumoto, Miyuki Ito, Mikiharu Takagi

名古屋市工業研究所、豊橋鍍金工業株式会社

Nagoya Municipal Industrial Research Institute, Toyohashi Plating Co. Ltd

1. 測定実施日

2014 年 5 月 22 日 10 時 -18 時 30 分 (2 シフト) , BL8S1

2014 年 8 月 22 日 10 時 -18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S2

2. 概要

コネクターや接点端子に利用される貴金属めっき（金、銀）の耐摩耗性を向上させるため、貴金属めっきにナノダイヤモンドを分散させためっき浴を開発し、皮膜の耐摩耗性を従来品に比べて 2 倍程度まで向上させることに成功した。分散めっきにおいて分散材の共析量を計測・制御することが重要であり、シンクロトン光を利用した X 線回折実験によりめっき皮膜中へのナノダイヤモンドの共析の有無・含有量の測定を試みた。今回の回折実験ではナノダイヤモンドは検出されず、皮膜中のナノダイヤモンドの含有量は検出下限の 0.6wt.%以下であることがわかった。

3. 背景と研究目的

情報家電、自動車の電子部品のコネクターや接点端子には金めっきが利用されているが、金めっきは高価である上、柔らかいため耐久性に劣る。一方、電気自動車等をはじめとする高出力のバッテリーの搭載に伴い高電圧用の銀めっき端子の需要が高まっている。銀は金よりは低価格あるとは言っても高価な金属である。高電圧用端子は厚膜であるために、結果として材料コストが非常に高い。そのため、金めっきおよび銀めっきにおいて、耐摩耗性を向上させて薄膜化を実現することは工業的に極めて有用である。我々は平成 23 年度から 25 年度の戦略的基盤技術高度化支援事業（サポイン事業）において、ナノダイヤモンドの複合化によって金めっきおよび銀めっき皮膜の耐摩耗性を飛躍的に向上させ、薄膜化による省資源化・低コスト化する技術の開発に取り組んだ。この事業においてナノダイヤモンドが安定に分散するめっき浴を開発し、このめっき浴から得られる皮膜はナノダイヤモンドを含有しないめっき浴からのもの

に比べて 2 倍以上の耐摩耗性を有することを明らかにした。この性能向上は産業界のニーズに答えるもので、十分に事業化に値するものである。めっき皮膜中のナノダイヤモンドの含有の有無・含有量を明らかにすることは商品アピール力・商品価値を高める上で重要な事項になる。めっき膜の性能からナノダイヤモンドがめっき皮膜に取り込まれていると考えているが、走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡による観察および名古屋大学、名古屋市工業研究所でそれぞれ行ったラボ機での X 線回折試験ではめっき皮膜中へのナノダイヤモンドの共析を確認できなかった。その原因は、ナノダイヤモンドの粒径が 5nm と微小で回折線がブロードで強度が弱いこと、(商業ベースでの生産を想定してめっき浴を設計しており、高価なナノダイヤモンドのめっき浴への投入量を極力減らしてあるため)めっき皮膜への共析量が極めて少ないと予想されること、にある。めっき浴中のナノダイヤモンドの分散量は標準で 0.3g/l、最大でも 3.0 g/l であり、一般的な分散めっき浴の 1/100~1/10 程度の濃度である。このような微小・微量な分散粒子の計測は汎用的なラボ機では困難である。一般に分散材の有無・分散量を分析する手法として X 線回折法が最も有効な手法であり、微量な結晶の存在の有無を確認するために高輝度な X 線源であるシンクロトロン光による X 線回折実験を行うこととした。

4. 実験内容

実験はあいちシンクロトロン光センターの BL8S1 と BL5S2 において実施した。BL8S1 では製品のままで X 線回折が行えるのが利点である。試料は 25mm 角の銅板にナノダイヤモンド分散めっき浴により金・銀めっきを施したもので、めっき浴は中性浴をベースとした浴にナノダイヤモンドを安定に分散させるための界面活性剤とナノダイヤモンドを標準の 0.3 g/l、最大で 3.0 g/l 添加したものである。リファレンスとしてスライドガラスにナノダイヤモンド水溶液を滴下・乾固させたものを準備した。X 線回折実験は入射光エネルギー 9.15keV ($\lambda=1.355 \text{ \AA}$) の条件で行った。実験はシンチレーションカウンターを検出器として用いた通常の広角測定

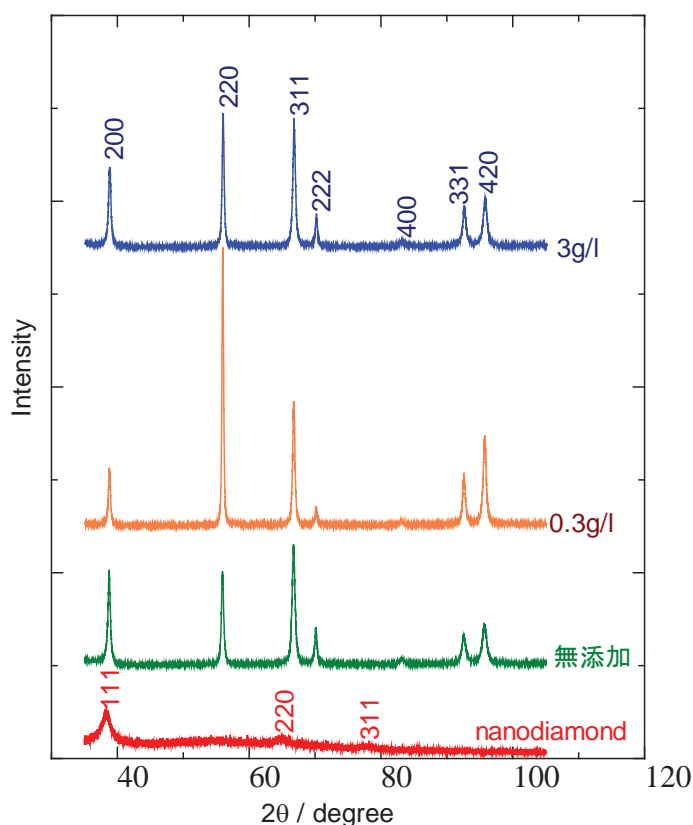


図 1 ナノダイヤモンド分散銀めっきとナノダイヤモンドの X 線回折パターン
BL8S1 広角測定

(20/0) と 2 次元検出器 (PILATUS) を用いた ω スキャンで行った。ナノダイヤモンドはダイヤモンド構造を有することがわかっており、格子定数も文献値 3.57 Å 程度である。入射光 9.15keV の条件において、回折線は $2\theta=38.413, 64.989, 78.0918, 98.882, 111.768$ に現れると予想される。銀および金めっきの回折線との重なりが少ない 78.1° の回折線に着目して 2θ を固定して ω スキャンを実施した。

BL5S2 ではめっき皮膜を酸で溶解した溶液で X 線回折実験を実施した。ナノダイヤモンド分散浴で作製した銀めっきを混酸 (硝酸:1 硫酸:19) で溶解して溶け残るであろうナノダイヤモンドの検出を試みた。こちらの利点は銀の回折線に重なって見えないナノダイヤモンドの弱くブロードな回折線が見える可能性が高いことである。できるだけ多量の銀めっきを溶解してサンプルとした。10cc の混酸に溶かしためっきの重量はおよそ 0.75g で、BL8S1 での実験と同様に中性浴 (無添加) とナノダイヤモンドを標準の 0.3 g/l、最大で 3.0 g/l 添加したものおよびナノダイヤモンド水溶液を準備した。酸溶液およびナノダイヤモンド水溶液を 1.0mm ϕ のリンデマンガラス製キャピラリーに注入して、一端をロウで封じた後、他端を焼き切ってサンプルとした。X 線回折実験は入射光エネルギー 12.4keV ($\lambda=1.00\text{Å}$) の条件で行った。実験はイメージングプレートを用いて、スリットを 1mmx1mm に開けた状態で各試料とも露光 2 時間の条件で計測した。

5. 結果および考察

図 1 は BL8S1 での広角測定の結果である。ナノダイヤモンドの回折線はダイヤモンド構造に起因した 3 本のピークが確認されたが、想像以上に強度が弱くブロードなものであった。分散銀めっきでの X 線回折パターンにおいてナノダイヤモンドに起因したピークは確認できなかった。

今回の対象物のようにナノ粒子でなおかつ微量なものを検出する

には通常の広角測定では回折条件を満たす粒子が少なく、明確な回折線として検出することが困難であると考えられる。そこで、2 次元検出器を用いた ω スキャンを実施した。この方法は ω 回転方向 (ゴニオメーターの回転方向) と横方向 (試料幅) で回折条件を満たす粒子があれば画像にスポットとして検出することができるため、広角測定に比べて搜索範囲が著しく広い。この方法でナノダイヤモンド分散銀めっきを計測したが、ナノダイヤモンドに起因した回折線を 2

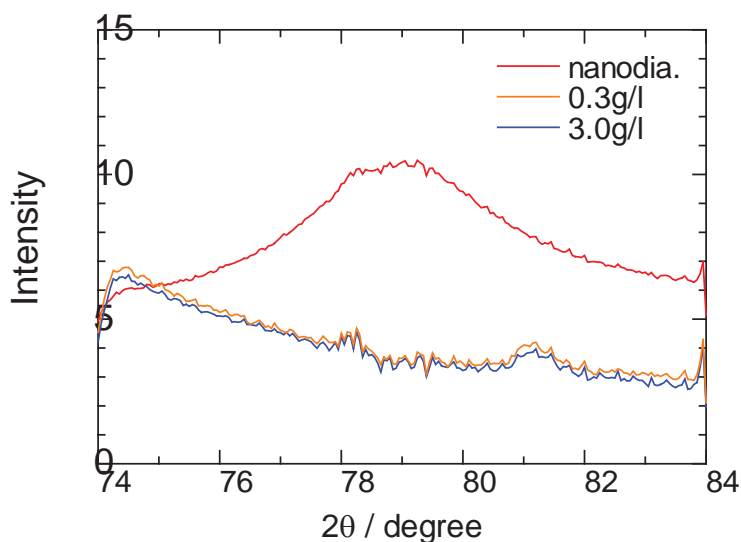


図 2 2次元検出器を用いた ω スキャンの積算結果

次元画像上で観察することはできなかった。図 2 は収集した 2 次元画像を積算した結果である。リファレンスのナノダイヤモンドは 78-80°にかけてなだらかなピークを形成していた。ナノダイヤ分散めっきでは 78.1°と 81.5°に微小なピークが確認されたが、ナノダイヤモンドのものとは形状が異なっており、ナノダイヤモンドに起因する信号ではないと考えられる。

図 3 は BL5S2 で測定したナノダイヤモンド水溶液およびめっき皮膜を溶解した酸溶液で計測した X 線回折パターンである。ナノダイヤモンド水溶液では 20°に幅広いバックグラウンドが検出された。水による蛍光 X 線と推測される。入射光 (12.4keV) から予想されるダイヤモンドの回折角は 28.12°(111)、46.74°(220)、55.43°(311)であり、想定どおりの角度にブロードであるが、明瞭な回折線が検出された。一方、めっき溶解した酸溶液では 16°に水溶液に起因する蛍光 X 線が検出されたのみで、ナノダイヤモンドに起因する回折線は確認できなかった。

ナノダイヤモンド水溶液 (原液) は 50 g/l で、今回の実験条件では正味のピーク強度は 28.12° (2000 カウント)、46.74°(1400 カウント)、55.43°(1000 カウント)であった。バックグラウンドのノイズレベルから回折線としての検出限界は 10 カウント前後と推定される。ここから溶液中のナノダイヤモンドの検出下限は 0.5 g/l と見積もられる。今回の溶解しためっき皮膜の重量は 0.75g で、10cc の混酸で溶解した。

以上の実験条件から、めっき皮膜におけるナノダイヤモンドの含有量の検出下限はおおよそ 0.6wt%であり、今回の製品についてはナノダイヤモンドの含有量が 0.6wt%以下、もしくは共析していないと結論される。

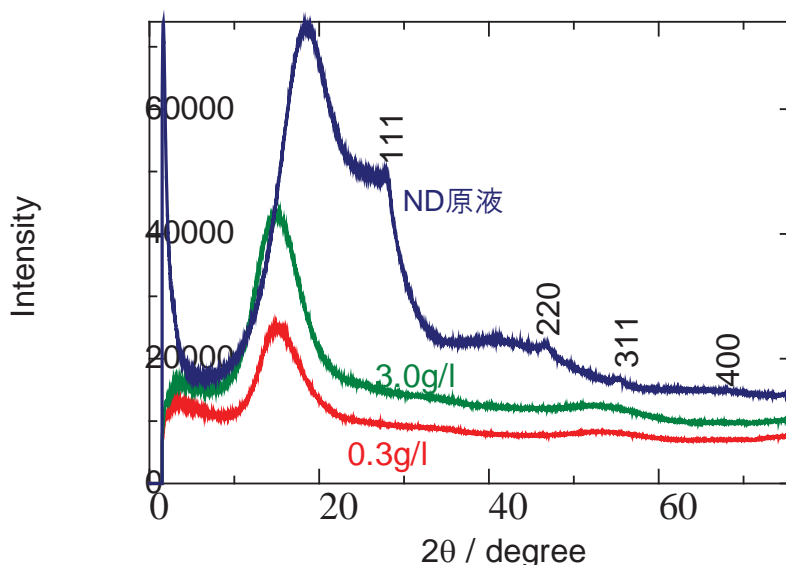


図3 溶液サンプルにおけるX線回折パターン

6.今後の課題

シンクロトロン光

を用いた X 線回折実験を行いめっき皮膜中のナノダイヤモンドの含有量を調べた。BL5S2 におけるナノダイヤモンド水溶液原液の測定で溶液中であるにも関わらずナノダイヤモンドの回折線を確認することができた。この手法での溶液中のナノダイヤモンドの検出下限は 0.5g/l であり、皮膜中含有量の検出限界は 0.6wt%となった。従って本製品のナノダイヤモンドの含有量は測定不能で、0.6wt%以下であると結論される。他に有効な手段を探すのが今後の課題である。