



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

高木幹晴
豊橋鍍金工業(株)

1. 測定実施日

2014年3月4日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL8S1

2. 概要

情報家電、自動車の電子部品のコネクタ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て薄膜化することで省資源化・低コスト化を図ることができる。当社は戦略的基盤技術高度化支援事業において、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、それから得られるめっき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る。しかし、電子顕微鏡観察やラボでの 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の有無すらも計測できなかった。そこでシンクロトロン光を利用した 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。

めっき皮膜のそのものでの計測が好ましいので、BL8S1 を利用して X 線回折実験を行った。通常の X 線回折 ($2\theta/\theta$ スキャン) でナノダイヤモンドの回折線を検出することができなかった。一方、PILATUS を利用した 2 次元検出法での計測では、画像解析した結果、 76° 近傍にブロードな回折線が検出された。この回折線がナノダイヤモンドに起因するものであるか否か次回測定で検証する。

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。めっき膜の性能差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 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 BL8S1 において実施した。試料は 50mm 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。

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。めっき皮膜の結晶構造はバルク材とほとんど違いはなく、金めっきは格子定数 4.079 \AA の面心立方格子、銀めっきは格子定数 4.086 \AA の面心立方格子である。一方、ナノダイヤモンドはラボ実験におけるナノダイヤモンドの回折実験の結果、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 \AA 程度であることを確認している。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。ナノダイヤモンドは 5nm の微粒子であり、回折線はブロードである。

図1は粉末回折法から計算したナノダイヤモンドと金めっき、および銀めっきの回折パターンである。いずれも対称性の高い立方格子で回折線の数は極端に少ない。金と銀では結晶格子、格子定数に違いがわずかであり、ほとんど同じ角度に回折が起こる。ナノダイヤモンドと金・銀めっきの回折パターンの重なりを見ると、第一ピークである 38° は重なりが大きく、金銀の回折線に埋もれて確認できない

と考えられる。また一般にめっき粒子は微粒子であり、結晶粒径はサブミクロンからナノサイズであり、回折線はブロードである。従ってめっきからの回折線の裾野は広く、 65° ピーク程度の角度の違いでは裾野に隠れて見えないと予想される。金・銀めっき皮膜中のナノダイヤモンドの回折線を明瞭に検出できるのは 78° (311面)のみと予想される。た

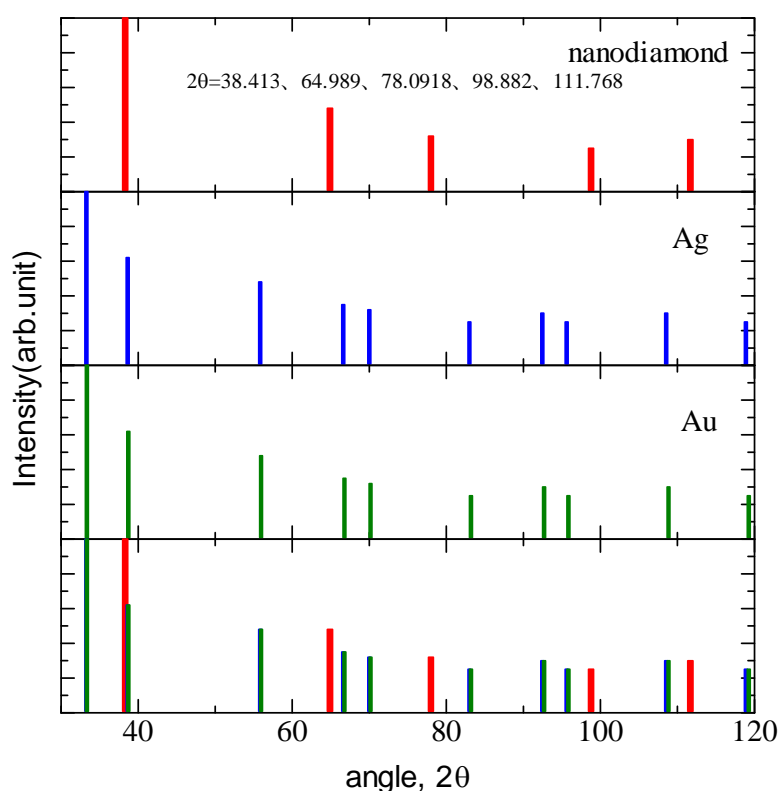


図1 ナノダイヤモンド・金めっき・銀めっきの粉末X線回折パターン

だし、回折線強度は第 1 ピーク 38.4° (111 面)、第 2 ピーク 65.0° (220 面) に比べて弱く、できる限り強い X 線を照射する必要がある。分解能を犠牲にしてスリット幅等は広く設定した。今回の測定は、マシンタイムの都合上、最大分散量 3.0g/l で作製した金・銀めっきについてのみ行った。

5. 結果および考察

図 2 はナノダイヤモンド分散銀めっき (3.0g/l) で作製しためっき皮膜の X 線回折パターンである。めっき膜厚は $10\mu\text{m}$ で通常の広角測定 ($2\theta/\theta$) の結果である。縦軸は対数で表示してある。銀の回折線は検出されたが、ナノダイヤモンドの回折線は検出されなかった。時間をかけてカウントを稼いだ測定 (紫線) において、 76° を中心にわずかにブロードな盛り上がりが確認された。角度として 2° も異なることからナノダイヤモンドの回折線の可能性は低いと考えられる。

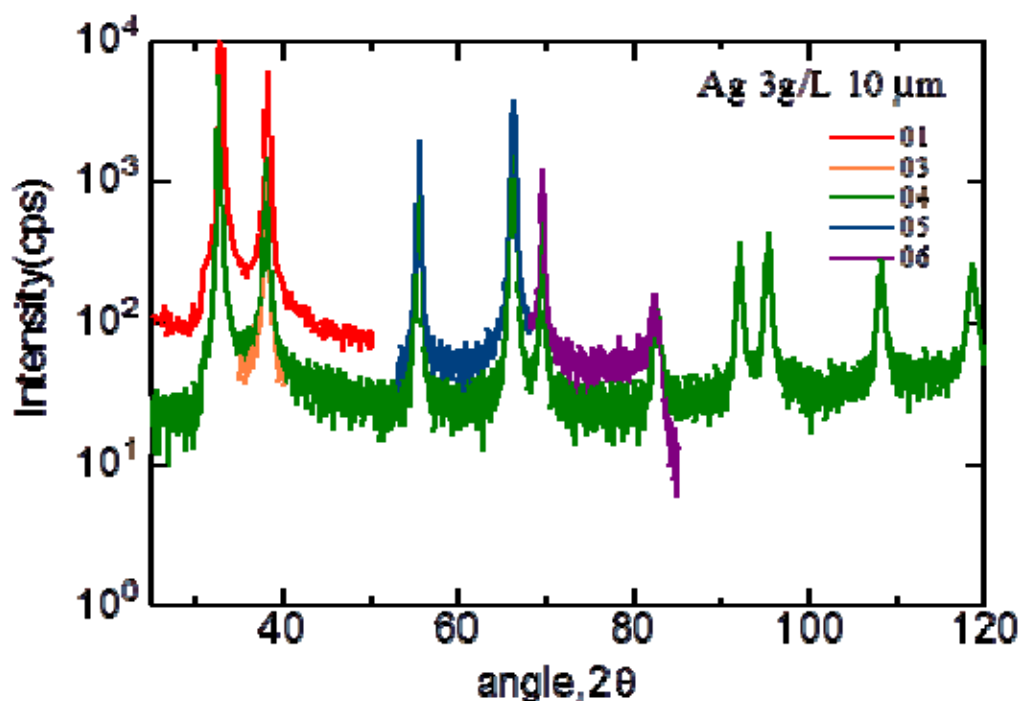


図 2 ナノダイヤモンド分散銀めっき浴で作製した銀めっき皮膜の X 線回折パターン (縦軸; 対数スケール)

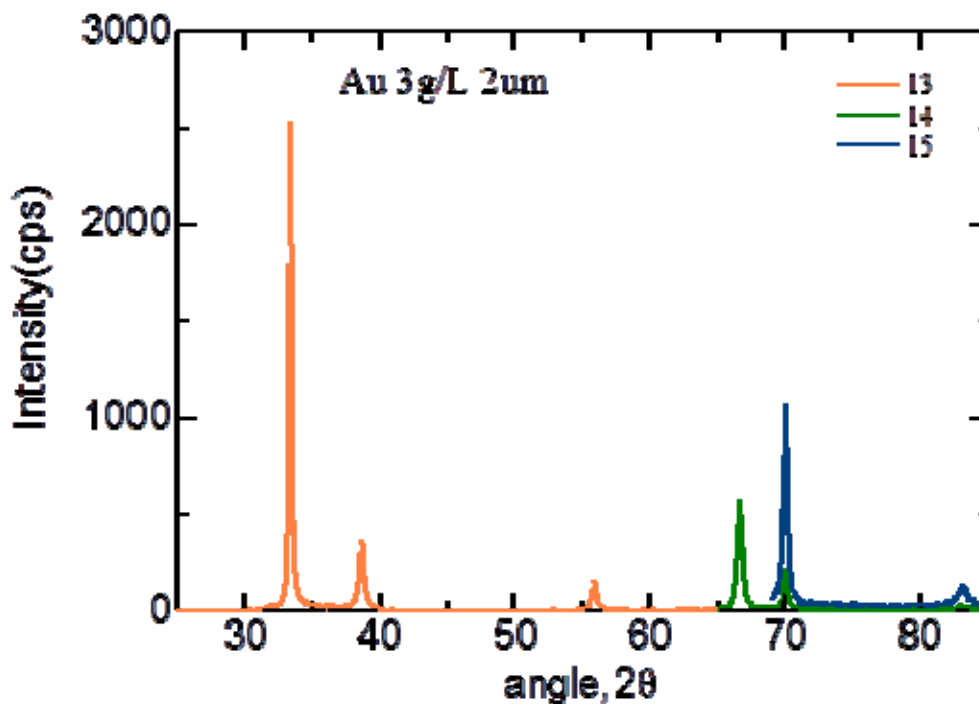


図 3 ナノダイヤモンド分散金めっき浴で作製した金めっき皮膜の X 線回折パターン (縦軸 ; リニアスケール)

図 3 はナノダイヤモンド分散金めっき (3.0 g/l) で作製しためっき皮膜の X 線回折パターンである。めっき膜厚は 2 μ m で、通常の広角測定 ($2\theta/\theta$) の結果である。縦軸はリニアスケールで表示してある。金の回折線は検出されたが、ナノダイヤモンドの回折線は検出されなかった。拡大して見るとこちらも 76° を中心にわずかにブロードな盛り上がりを確認された。分散剤などに起因するピークの可能性もある。

ナノダイヤモンドは 5nm の微粒子で、しかもめっき皮膜に含有している量は極めて少ないと考えられる。今回のめっき皮膜中のナノダイヤモンドのような微小・微量な粒子を検出するには PILATUS を用いた 2 次元検出法が有効であると考えられる。2 θ をナノダイヤモンド (311 面) 回折が現れると予想される 78° に固定し、 ω ($=\theta$) を $-5^\circ \sim 5^\circ$ の範囲で 0.1° ステップで変えながら回折線の分布を 2 次元検出器により計測した (ω スキャン)。この方法は横方向 (デバイリングの検出窓の幅の範囲) と角度方向に対して回折線を満たす粒子を検出することができるため、点分析に相当する通常の $2\theta/\theta$ に比べてより

広い範囲で回折条件を満たす粒子を検出することができる。測定結果は 100 枚の 2 次元画像（縦軸 2θ 、横軸 検出窓幅）として得られる。各画像を確認したが、結果として明瞭な回折線の存在は確認できなかった。100 枚の画像を積算して横軸 2θ 縦軸 X 線強度でまとめたのが図 5 である。赤矢印で示した位置が 78° に対応する。赤矢印からわずかに左側 $76\sim 77^\circ$ 近傍にわずかな盛り上がりが確認された。この回折線がナノダイヤモンドに起因するものか否かを次回測定で明らかにする。

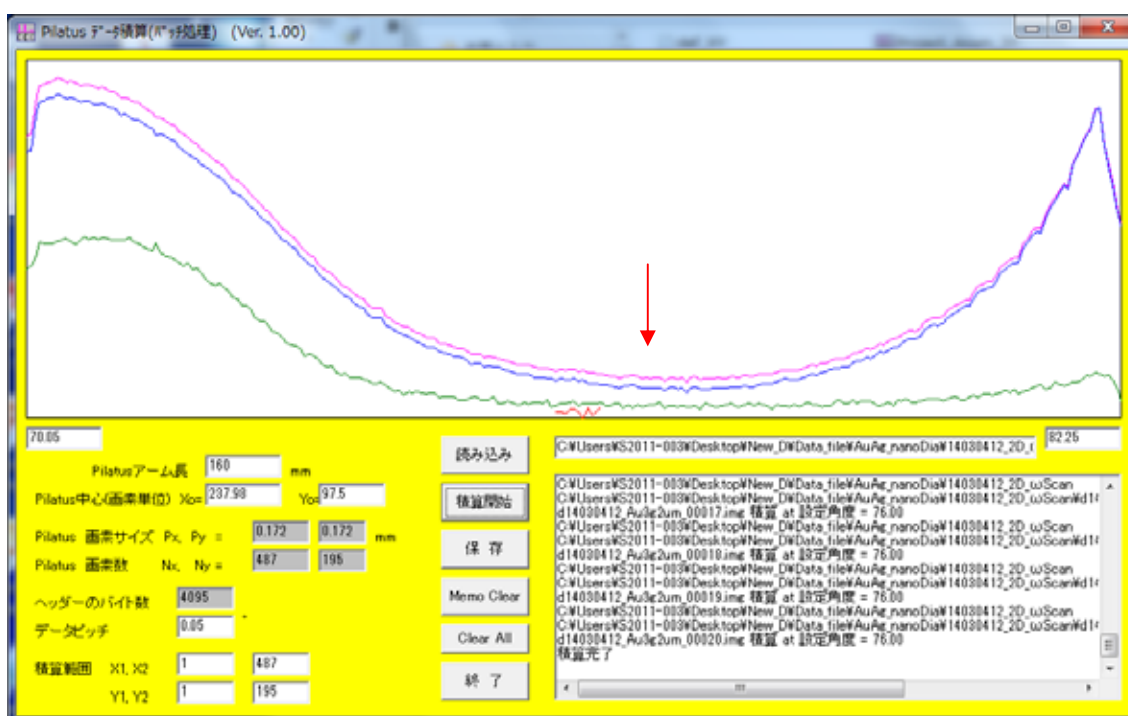


図 5 スキャンの積算結果（赤紫線）

6. 今後の課題

ω スキャンにおいて検出された $76\sim 77^\circ$ 近傍にブロードな回折線の正体を明らかにするために、ナノダイヤモンド分散めっきとブランク試料（ナノダイヤモンド単体およびナノダイヤを分散しない浴で作製しためっき皮膜）を比較する。