

# カーボン分散ニッケルめっきの被膜構造と電気特性の関係

吉田 智博\*1, 中野 賢三\*1, 古賀 弘毅\*1

## Relationship Between Film Structure and Electric Resistivity of Carbon Composite Nickel Plating

Tomohiro Yoshida, Kenzo Nakano and Hiroki Koga

電気接点の需要は再生エネルギーや、IoTの拡大に伴い増加すると予測される。従来の電気接点には、金（以下、Auという）めっき、ニッケル（以下、Niという）めっきやスズ（以下、Snという）めっきが用いられているが、価格や酸化による抵抗値増加が課題であり化学的に安定で安価な電気接点が求められている。本研究では、めっき液中に化学的に安定なカーボン分散させ、めっき被膜成長と同時にカーボンを取り込む溶液分散系において、めっき被膜構造と電気抵抗の関係について評価を行った。高温高湿環境での抵抗値増加の抑制には、粒径の小さなカーボンを緻密に取り込んだ構造が有効であった。

### 1 はじめに

近年、水素エネルギーや太陽光発電などの再生エネルギー、地熱や工場排熱などの未利用エネルギーの有効活用が進められている。これらエネルギー源を組み合わせ、自立型分散エネルギーシステムを構築し、ネットワークと組み合わせて統合的に制御するスマートエネルギーネットワークが進められており<sup>1)</sup>、電力・通信での電気接点は増大が見込まれている。例えば、二次電池や燃料電池での外部への接続端子、コネクタなどの電気接点、産業用の受配電盤や制御盤内部で高電圧大電流の通電に用いる導体棒のブスバーに対して、材料置換によるコスト低減が求められている。

従来、図1に示すように小型の電気接点はAu/Niめっき/Cu母材が用いられていたがAuは高価である。大型の電気接点にはCu母材に対してNiめっきや、Snめっきが用いられていたが、耐食性が低いためNi、Sn共に表面に高抵抗の酸化膜が形成されて抵抗値が上昇するという欠点があった<sup>2)</sup>。本研究ではAuめっきからのコスト低減、Ni、Snめっきからの耐食性向上を目的に、Niめっき中にカーボン粒子を分散させ

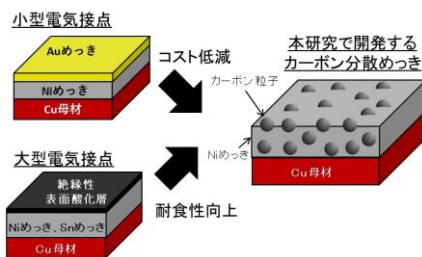


図1 カarbon分散Niめっき模式図

た構造（図1右）を有する分散めっき被膜の開発を試みた。

### 2 実験方法

本研究では、めっき液中にカーボン分散させ、めっき被膜成長と同時にカーボンをめっき被膜中に取り込む溶液分散系で被膜形成を行った。表1に代表条件を示す。めっき手法としては、電気めっきと無電解めっきで検討を行った。無電解めっきの分散剤は、ポリエチレンイミン（PEI）、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を分散剤に用いた。カーボン粒子（50 nm, 3 μm, 5 μm）は3種類の粒径について検討を行った。めっきサンプルの評価には、SEMを用いた表面、断面観察、抵抗値の評価には2探針法（定電流法）を用いた。高温高湿試験は温度 60 °C、湿度 90 %RH の条件で120時間保持を行った。

表1 カarbon分散Niめっきの条件

項目	めっき条件・浴組成	
試験片・前処理	銅板 (20 mm × 60 mm) 【前処理】 ・#1000相当工業用パッドで研磨 ・(1+1)塩酸浸漬、常温、1min ・鉄接触法によりめっき開始（無電解めっきの場合）	
	めっき液	ワット浴
電気めっき	カーボン	カーボンブラック（CB）1次粒径 50nm
	分散剤	ポリエチレンイミン（PEI）
	浴温	60 °C
	陰極	銅板 (20 mm × 50 mm)
	電荷量	240 C (電流密度 2A/dm <sup>2</sup> )
陰極	ニッケル板 20 × 50 mm	
無電解めっき	めっき液	無電解Ni-Pめっき液
	カーボン	カーボンブラック（CB）1次粒径 50nm カーボン粒子 3μm, 5μm
	分散剤	ポリエチレンイミン（PEI）、 ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）
	浴温	88 °C
	攪拌	バブリング

\*1 機械電子研究所

### 3 結果と考察

#### 3-1 めっき手法による構造, 電気特性の比較

図2にPEI(分子量1200)を1 g/L, CB(粒径50nm) 1 g/L の条件でめっき液中に分散させためっき被膜の外観を示す。電気めっきの方が黒く、無電解めっきは端部で銅板の色がみられており、めっきの成長が阻害された可能性がある。



図2 電気, 無電解めっき被膜の外観  
(PEI(分子量1200)1 g/L, CB(粒径50 nm) 1 g/L, めっき時間2h)

図3に電気めっき, 無電解めっき被膜の表面および断面SEM像を示す。電気めっきの表面は, 微細な粒子が集合した形状が見られており, 表面にカーボン粒子の露出が見られなかった。断面SEM像では, めっき被膜内部にカーボンが取り込まれていた。無電解めっきでは表面にも, カーボンの黒点が見られた。断面SEM像では, 約150 nmの薄いNiめっき層がみられた。電気めっきでは, 電流を流すことでNiを還元して被膜を形成するためカーボンを取り込んだ部分が突起となり, 電流集中が生じたことにより葡萄状に成長したと考えられる。無電解めっきでは還元剤から電子が供給されるため, 局所的なめっき被膜の成長が起こらず平坦な形状になったと考えられる。

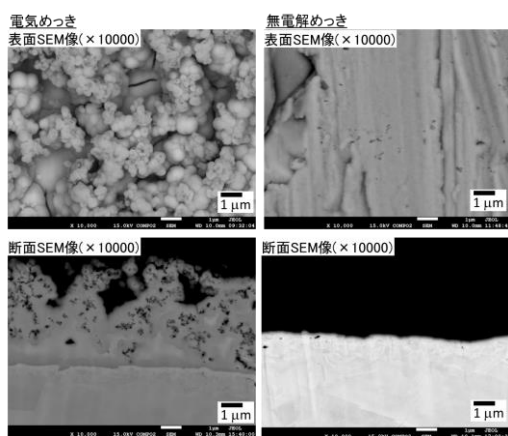


図3 電気, 無電解めっき被膜の表面, 断面 SEM 像  
(PEI(分子量1200)1 g/L, CB(粒径50 nm) 1 g/L, 無電解めっき時間2h)

図4に電気, 無電解めっきの電気抵抗値を示す。無電解めっきと比較して、電気めっきは低い抵抗値を示した。材料固有の導電率を比較すると、Cu  $5.81 \times 10^7$  S/m (293K), Ni  $1.45 \times 10^7$  S/m (293 K)でCuの抵抗値が低い<sup>3)</sup>。一方、Niめっき被膜の文献値の抵抗値比較では電気Niめっき  $8.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 無電解Ni-Pめっき  $30 \sim 200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ で、電気Niめっきの抵抗値が低い<sup>4)</sup>。無電解Ni-Pめっきのようにめっきが薄い場合でも、固有抵抗の低いCu板より抵抗値の高い無電解Ni-Pめっき被膜自身による抵抗への寄与が大きいと考えられる。

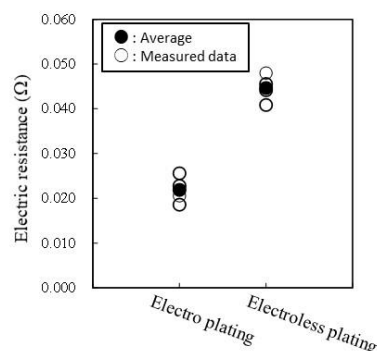


図4 電気・無電解めっき被膜の抵抗値  
(PEI(分子量1200)1 g/L, CB(粒径50 nm) 1 g/L)

#### 3-2 PEIの分子量と構造, 電気特性の比較

図5に、PEIの分子量を10000, 1200, 600, 300 (濃度50 mg/L), CB 1 g/Lの条件で作製したカーボン分散無電解Ni-Pめっきの表面SEM像を示す。分子量の大きいサンプル(10000, 1200, 600)では、前処理の研磨跡がみられておりNi-Pめっきの成長が阻害された。分子量300では研磨痕は不明瞭となり、カーボンが分散された被膜が形成された。

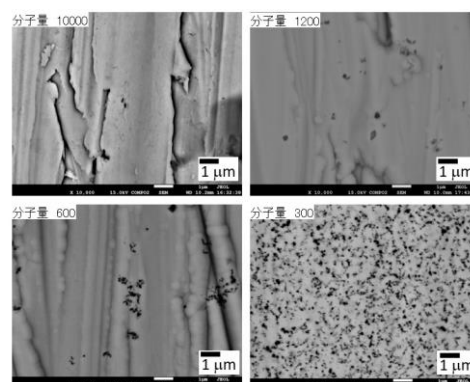


図5 PEIの分子量の異なる無電解Ni-Pめっきサンプルの表面SEM像  
(PEI(分子量300~1200)50 mg/L, CB(粒径50 nm) 1 g/L, めっき時間2h)

図6に分子量300のPEIの無電解Ni-Pめっきの断面SEM像を示す。膜厚は約1.3  $\mu\text{m}$ で図3の分子量1200の膜厚(約150 nm)よりも増加しており、分散剤濃度および分子量の低減により、分散剤によるめっき成長阻害を抑制できた。図7に分子量300~10000の無電解Ni-Pめっきの抵抗値を示す。抵抗の平均値は0.035~0.045  $\Omega$ で、分子量による差は見られなかった。

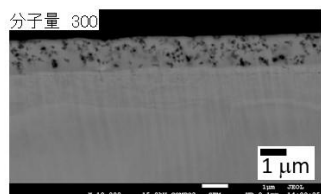


図6 PEI (分子量 300)無電解 Ni-P めっきの断面 SEM 像  
(PEI (分子量 300) 50 mg/L, CB (粒径 50 nm) 1 g/L, めっき時間 2h)

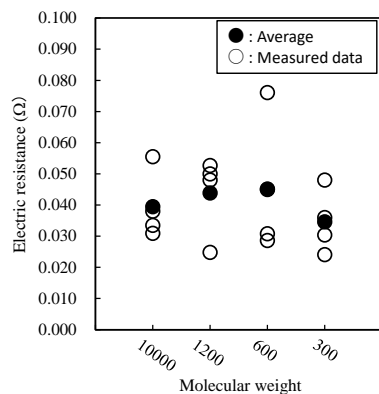


図7 PEI (分子量 300~1200) での無電解 Ni-P めっきの電気抵抗値  
(PEI (分子量 300~1000) 50 mg/L, CB (粒径 50 nm) 1 g/L, めっき時間 2h)

### 3-3 カーボン分散状態と電気特性の比較

図8にカーボンの分散状態の異なる無電解Ni-Pめっきの高温高湿試験前後の表面SEM像を示す。各条件は分散状態の安定化のため、PEI 50 mg/LにSDSを追加し、SDSの濃度を10~35 mg/Lとした。試験後、カーボンの取込量が少ない、SDS 10 mg/Lおよび50 mg/LではNi粒界、半球状のノジュール周辺が黒く変色した。カーボンが比較的均一に分散されたSDS 25 mg/Lのサンプルは、高温高湿試験後のサンプル表面に変色はなかった。

図9にカーボンの分散状態の異なる無電解Ni-Pめっき (SDS 10~50 mg/L) の電気抵抗値を示す。高温高湿試験前の抵抗の平均値は約0.04~0.08  $\Omega$ であったが、高温高湿試験後では0.06~0.2  $\Omega$ に増加している。増加の大きいSDS 10 mg/Lでは2.7倍、増加の小さいSDS 25 mg/Lでは1.26倍であり、カーボン粒子の取込

が多いことにより、高温高湿環境下でNiめっき表面に抵抗値が高い酸化層が形成されても、化学的に安定なカーボンが通電経路になることで、低い抵抗値を維持したと考えられる。

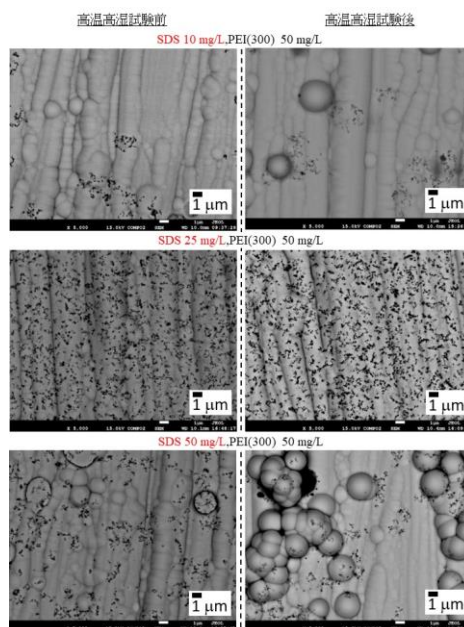


図8 SDS (10~50 mg/L) の無電解 Ni-P めっきの表面 SEM 像  
(PEI (分子量 300) 50 mg/L, CB (粒径 50 nm) 1 g/L, めっき時間 2h)

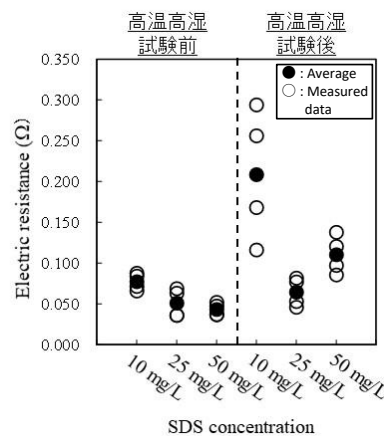


図9 PEI (分子量 300~1200) での無電解 Ni-P めっきの電気抵抗値  
(PEI (分子量 300) 50 mg/L, CB (粒径 50 nm) 1 g/L, めっき時間 2h)

### 3-4 カーボン粒径と電気特性の比較

図10にカーボン粒径50 nm, 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ のカーボン分散無電解Ni-Pめっきの表面SEM像を示す。分散剤にはPEI (分子量300) を用い、カーボン50 nmの最適条件をベースに各粒径の表面積で規格化した濃度で実施した。粒径50 nmのカーボンでは緻密に取り込めているが、3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ では分布にバラつきがあった。SEM像を二値化し黒色部分をカーボンとして計算したカー

ボン比率では、カーボン粒径5 μmが最も高く、50 nm、3 μmの順で減少した。

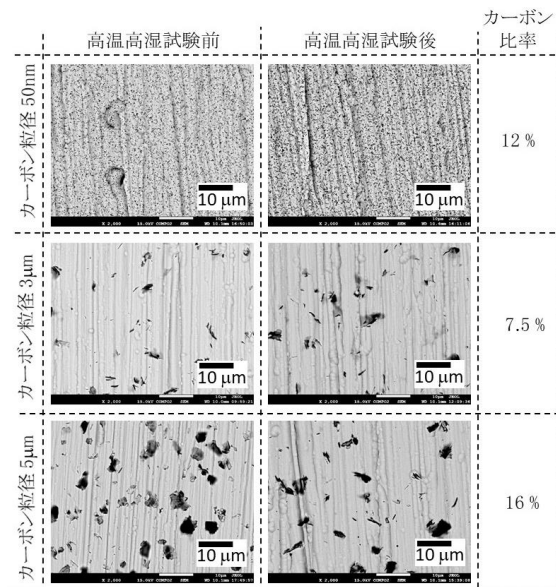


図10 カーボン粒径50 nm～5 μmの無電解Ni-Pめっきの表面SEM像

(カーボン粒径 50 nm 1 g/L, PEI (分子量 300) 50 mg/L, カーボン粒径 3 μm 1 g/L, PEI (分子量 300) 41.5 mg/L, カーボン粒径 5 μm 1 g/L, PEI (分子量 300) 25 mg/L, めっき時間 2h)

図11に粒径50 nm、3 μm、5 μmのカーボン分散無電解Ni-Pめっきの高温高湿試験前後の抵抗値を示す。試験後では抵抗値の上昇がみられるが、粒径50 nm、5 μm、3 μmの順で抵抗上昇が抑制された。前掲図10で示したSEM像から求めた各粒径でのカーボン比率と抵抗値上昇に単純な相関はみられなかった。図12にカーボン分散めっきが高温高湿試験後に酸化被膜を形成したときの電気抵抗のイメージを示す。めっき上面では、酸化層とカーボンの並列抵抗を形成すると仮定すれば、酸化層よりもカーボンの抵抗値が低いため、カーボン量が多い方が全体の合成抵抗は低くなると考えられる。

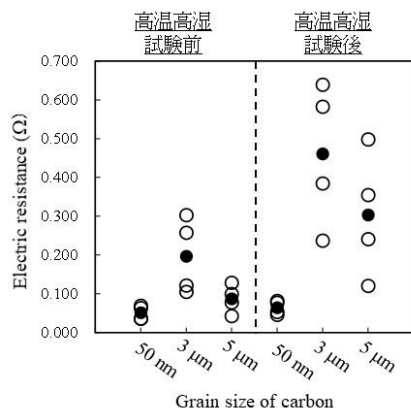


図11 カーボン粒径50 nm～5 μmの無電解Ni-Pめっきの電気抵抗値

(カーボン粒径 50 nm PEI (分子量 300) 50 mg/L, カーボン粒径 3 μm PEI (分子量 300) 41.5 mg/L, カーボン粒径 5 μm PEI (分子量 300) 25 mg/L, めっき時間 2h)

一方で、図13に示すカーボン粒径と電気抵抗のイメージのように、カーボン粒子が大きい場合、相手電極との接点が減少し全体のカーボン粒子でみたときの電流が流れる面積が減少すると考えられる(図13左図)。粒子が小さい場合には、接点が増加し、カーボン粒子全体での抵抗値が減少したと推定される(図13右図)。従って、高温高湿環境下で酸化Ni層が形成した状態では、カーボン比率と接地面積の2つの要素で抵抗値の上昇が低減されていると考えられる。今回検討した粒径とカーボン分布では、50 nmのサンプルで抑制効果があったと考えられる。

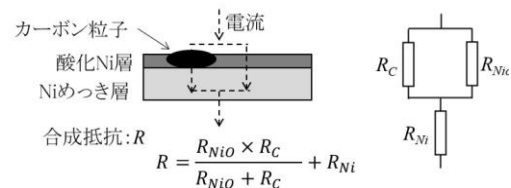


図12 高温高湿試験後のカーボン分散めっきの電気抵抗イメージ

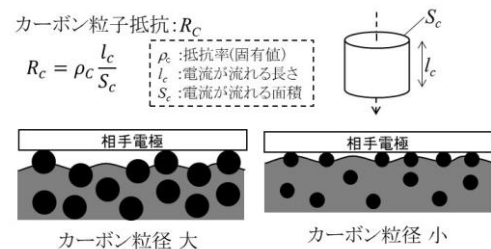


図13 カーボン粒径の違いによるカーボン分散めっきの電気抵抗イメージ

#### 4 まとめ

めっき液中にカーボン粒子を分散させ、被膜形成と同時に取り込む溶液分散系でのカーボン分散めっきについて、めっき手法、分散剤の分子量、カーボンの取込量、カーボン粒径において、めっき被膜構造と電気抵抗の関係を評価した。電気めっきではカーボン粒子の表面への露出がみられず、カーボンを接点とする場合は無電解めっきが適していた。カーボンのめっき液中での分散性向上を目的に添加した分散剤は分子量、添加量の増加に伴い、めっき成長を阻害する可能性が示唆された。高温高湿環境で、めっき被膜の電気抵抗上昇の抑制には、粒径が小さく、緻密に取り込んだめっき被膜が有効であった。

#### 5 参考文献

- 1) 工月亮太: 日本不動産学会誌, 第26巻, 第1号, p104 (2012)
- 2) 榎本英彦: 金属表面技術, Vol. 33, No. 7, p341 (1982).
- 3) 日本金属学会編: 金属便覧, 改定6版, p633, 丸善 (2000)
- 4) 黒坂成吾, 佐藤誠, 表面技術, Vol 65, No. 3, p118 (2014)