光を利用したダイヤモンド微粒子上へのパラジウム核生成と 無電解ニッケル薄膜の形成

大塚 信幸・安達 守・安達 稔・安達直祐・浅井 彪*・
中松 博英*・是枝 淳夫*・川合 知二*・河合 七雄*

(安達新産業 (株)
*大阪大学 産業科学研究所)

Electroless Coating of Ni Thin Layer on Diamond Fine Particles by Means of Photo-Catalytic Pd-Nucleation

Nobuyuki OTSUKA, Mamoru ADACHI, Minoru ADACHI, Naosuke ADACHI, Takeshi ASAI*,
Hirohide NAKAMATSU*, Atsuo KOREEDA*, Tomoji KAWAI* and Shichio KAWAI*

(Adachi New Industry Co., Ltd.
8-9, Shariji 1-chome, Ikuno-ku, Osaka-shi 544
* The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

*Photo-catalytic deposition of fine Pd particles on diamond particles and subsequent electroless coating with Ni were studied. Fine Pd particles could be deposited by photo-irradiation in spite of the smaller energy of incident light ($<3.9\text{ eV}$) than E_g of diamond (5.47 eV). They have higher activity for the electroless coating of Ni than those deposited by means of the usual 2-liquid type sensitizing method. The resulting Ni layer was uniform and adhered closely to diamond particles. For good distribution and adherence of the Pd deposits, surface pre-treatment was very effective. Ethanol and *i*-propanol were suitable as a reducing agent for dense deposition, and the reaction temperature of 35°C was best. The density of the Pd particles seems to be determined by reduction of Pd^{2+} ion with an intermediate alcohol radical rather than by that with the photo-excited electron.*

[Received June 13, 1986]

Key-words : Diamond, Ni coating, Electroless coating, Photocatalytic deposition of metals

1. 緒 言

光触媒反応は、半導体微粒子に光を照射して価電子帯の電子を伝導帯に励起し、生成した価電子帯の正孔と伝導帯の伝導電子の酸化・還元作用を利用したものである¹⁾。例えば、アルコールなどの還元剤を含む水溶液に白金担持酸化チタンを分散させ、バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、光励起により生成された正孔はアルコールなどの還元剤を酸化し、他方、伝導電子は水溶液中のプロトン還元して水素ガスを発生する。図1に水素発生の光触媒反応を模式的に示した。この光触媒的作用を利用して、無機物微粒子の表面に金属を析出させることができる。

光を利用した金属析出の大きな特徴として、まず析出金属微粒子と無機物粒子との密着性が良いことが挙げられる。これは、前述のように、励起電子・正孔が固-液界面を通して反応を促進するからである。第2に、通常の熱励起による反応と比べて、光照射を開始、停止するだけで反応を極めて容易にコントロールできることが特徴である。これらの特徴を生かして、バンドギャップが大きく、高融点、高硬度の無機化合物、例えばダイヤモ

ンド、窒化ケイ素やジルコニアの微粒子表面に光触媒作用により金属超微粒子を析出させる可能性を探ることは、これらセラミックス微粒子の新しい利用面を開拓するうえで重要である。これらの場合には、価電子帯の電子が直接伝導帯に励起されて反応が進行することは期待できず、電子はバンドギャップ内の不純物単位や表面準位に励起され、その光触媒作用により金属微粒子が析出することも考えられる。ここではバンドギャップの大きな無機材料の典型的物質としてダイヤモンド($E_g=5.47\text{ eV}^{2)}$)を取り上げ、光照射による金属微粒子の析出

Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic evolution of H_2 .

とその応用について、レジンボンド用ダイヤモンドを対象として検討した。

研削工具として使用されるレジンボンド用ダイヤモンド粒子は、無電解めっきにより 50~55 wt% の金属被覆がなされている^{3),4)}。被覆がなされる理由の第 1 は、ダイヤモンドと樹脂との密着性を高めることである。また第 2 の理由として、ダイヤモンドは熱伝導率が非常に高いので、研削時にダイヤモンドに発生した熱が速やかに周囲の樹脂へ伝わるのを緩衝して、熱による樹脂の劣化を防ぐためと言われている。従来のレジンボンド用ダイヤモンドは、粒径が比較的大きいものが多い。これは、従来の無電解めっき技術では薄いめっき膜を作るのが難しいからとされている。すなわち、ダイヤモンドを 50~55 wt% の金属で被覆しようとする、数ミクロンのダイヤモンドに対するめっき膜厚はサブミクロンとなり、均一なめっきは難しいからである。そこで著者らは、粒径が数ミクロンのダイヤモンド粒子へ厚さ 0.1 ミクロン程度の Ni 薄膜を被覆することを目的として、ダイヤモンド表面へ Pd 微粒子を光触媒作用により析出させ、その Pd 金属をめっき析出核とした無電解めっきを試み、膜厚制御、めっき膜の均一性と密着性を高めるための反応条件を検討した。その結果、従来法と比べて、光照射による Pd 金属析出の特徴と優位性を明らかにした。

2. 実験

2.1 試料の作製

ダイヤモンドは、図 2 に示す平均粒径 3 μm のものを使用した。このダイヤモンドに対する前処理として、油脂類を除去するためにアルカリ処理を、またダイヤモンド表面に付着した金属及び金属酸化物等を除去するため

Fig. 2. SEM photograph of diamond particles used in the present study.

に、酸処理を行った。アルカリ処理には 0.1 N NaOH 溶液を用い、100°C で 15 分間処理を行った。酸処理にはフッ化水素-硝酸混液又は過マンガン酸カリウム-濃硫酸溶液を用い、25°C で 60 分間処理した。後者については、引き続いて塩酸で洗浄した。

Pd の析出反応における Pd 原料には、 PdCl_2 を用いた。還元剤としては、メタノール、エタノールあるいは i-プロパノールを使用してその比較を行ったが、通常の実験においてはすべてエタノールを用いた。また析出温度の影響を明らかにするために、溶液温度を 15°C から 35°C に変えて光照射を行った。減圧可能なパイレックス製フラスコに前処理を施したダイヤモンド 0.2 g, PdCl_2 5 mg, 還元剤 50 ml, 蒸留水 50 ml を入れ、減圧下で 500 W キセノンランプを光源として光照射し、パラジウムイオンが消失するまで Pd を析出させた。光源の波長領域は 240 nm から 1150 nm にわたるが、容器の吸収端が 320 nm にあり、これより長波長の光がダイヤモンドを照射していると考えてよい。

無電解ニッケルめっき^{5),6)}は、浴温度を 30°C より 55°C の範囲で、5°C 間隔に保って行った。めっき反応容器として 500 ml ナス型フラスコを、めっき液には無電解酸性ニッケルめっき液（奥野製薬 N-47）を 5 倍に希釈して用いた。光照射により Pd を析出させたダイヤモンド 0.2 mg を取り、減圧下で 30 分間めっきを行った。

比較のため、ダイヤモンドに過マンガン酸カリウム-濃硫酸溶液によって表面処理を施した後、従来法によって Pd を析出させ、減圧下及び常圧下で無電解ニッケルめっきを行った。従来の Pd 析出法として 2 液型触媒化法^{5),6)}に従い、ダイヤモンドを塩化第一スズ溶液に浸して Sn^{2+} イオンを吸着させ、分離後更に塩化パラジウム溶液に入れて、Pd を還元、析出させた。

2.2 評価方法

ダイヤモンド表面に析出させた Pd 微粒子の分散性、

Fig. 3. Effect of the acid pre-treatment on the photocatalytic Pd deposition. A: HNO_3 -HF, B: K_2MnO_4 - H_2SO_4 (at 25°C with ethanol as a reducing agent)

及び無電解ニッケルめっき膜の表面状態の観察には、フィールドエミッション型高分解能電子顕微鏡（日立製作所 HU-12 SE）を使用した。めっき膜の密着性の評価にはマイクロミル（Shindo Denki Kikai）を使用し、プラスチックカプセル中にめっきダイヤモンド 50 mg をアクリル球とともに入れ、60 Hz で 3 分間振動させた後、はく離の程度を調べるにより行った。また無電解ニッケルめっきの膜厚については、めっき析出重量及び密着性テストにおけるめっき破断面の膜厚測定より求めた。

3. 結果と考察

3.1 ダイヤモンドへの光による Pd 析出

ダイヤモンド前処理については、処理を施した場合には Pd 析出が約 20 分で終了するのに対して、未処理の場合には 1 時間経過した後も反応は終了せず、反応速度に対して大きな影響をもつことが明らかになった。酸処理の溶液の違いによる Pd 析出状態の比較を図 3 に示す。析出 Pd の粒径はいずれも 4~5 nm であり、顕著な差は見られない。また析出 Pd 粒子の数密度についても均一に、かつ密に分布しており、両者に違いは見られなかった。また、本前処理の場合には、還元析出反応時に

ダイヤモンドからの脱離 Pd が観察されず、析出 Pd の密着性についても表面処理の効果が認められた。ダイヤモンドに付着した金属あるいは金属酸化物等が前処理によって溶解、除去され、ダイヤモンド表面が活性化されたためであろう。

光照射により Pd を還元析出する際の反応温度が析出 Pd 粒子に及ぼす影響を、図 4 に示した。反応温度が高くなれば反応速度は速くなり、所定量の Pd が析出するのに要する時間も短縮する。一方、ダイヤモンド上に析出する Pd 粒子の数密度も、反応温度の上昇とともに増加した。また 35°C では析出 Pd 粒子の粒度がそろっており、粒径も大きい。反応温度が低下すると析出 Pd の粒径は全般に小さくなり、また大きく成長した粒子が散見して不均一な析出となった。この原因として、溶液温度が低い場合には光触媒作用による Pd の還元析出反応が遅くなり、これと競合する光化学反応（3.3 節参照）による Pd^{2+} の直接還元量が相対的に多くなったため、Pd の数密度が減少し、また粒径も小さく不均一になったと考えられる。

還元剤として作用するアルコールの種類を変えたときの Pd の析出状態を、図 5 に示した。Pd 粒子の数密度は、メタノールの場合に明らかに低い。エタノールと i-プロ

Fig. 4. Temperature dependence of the photocatalytic Pd deposition. A : 15°C, B : 25°C, C : 35°C (treatment by $\text{K}_2\text{MnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$; ethanol)

Fig. 5. Effect of the reducing agent on the photocatalytic Pd deposition. A : Methanol, B : ethanol, C : i-propanol (treatment by $\text{K}_2\text{MnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$; at 25°C)

パノールではほとんど差はないが、若干i-プロパノールの方が密度が高い。析出Pdの粒径についても、ほぼ同じ傾向が観察された。

光照射によるPd析出を従来法と比較した結果、従来法で粒径がより小さく、数密度もより高い場合が見られた。しかし、析出状態はパッチごとに異なり、再現性を得ることが難しい。更に、光照射の場合と同じ前処理を施してあるにもかかわらず、還元反応時に脱離Pdが多く見られ、密着性は悪いことを示唆している。

3.2 Pd析出ダイヤモンドへの無電解めっき

光照射によるPd析出ダイヤモンドを減圧下で、及び従来法によるPd析出ダイヤモンドを減圧下及び常圧下において、30分間無電解ニッケルめっきを行った。そのときの反応温度と析出Ni量との関係を図6に示した。析出量が0.655 g Ni/gダイヤモンド以上の場合には、電子顕微鏡観察により膜厚が測定され、析出重量から計算された膜厚とよく一致している。従来の無電解めっき法ではPd析出ダイヤモンドに常圧下でめっきを

Fig. 6. Relationship between the bath temperature T_{bath} of the electroless Ni coating and the weight of Ni deposit W_{Ni} or the layer thickness $l_{\text{Ni layer}}$.

行っているが、減圧下でめっきを行うことによりNi析出量が増加した。また常圧下でのめっきでは40°C以上のめっき温度が必要であるのに対して、減圧下でのめっきでは30°Cにおいても十分なNiの析出が確認された。他方、同じ減圧下めっきの場合、光照射によるPd析出ダイヤモンドは従来法によるPd析出ダイヤモンドよりもめっき析出量が更に増加し、光析出Pdの方がめっき活性が高いと結論される。つまり、めっき核Pdを光照射によって析出させ、それに減圧下で無電解Niめっきを行うことにより、より低温で0.05 μm以下のめっき膜を作ることが可能になった。

めっき膜の形状を図7に示す。いずれも減圧下で0.1 μmの厚さにめっきを施してある。光によるPd析出ダイヤモンドの場合、めっき膜はいずれの前処理に対しても網目構造をもち、ダイヤモンドは一様に被覆されている。網目の大きさにも差は見られない。他方、従来法によるPd析出ダイヤモンドの場合は、ダイヤモンド表面は一様にめっき膜で覆われているが、その膜形態は光析出Pdの場合と大きく異なる。粒子に凹凸があり、個々の成長粒が明確に見られる。この形状は常圧下で無電解Niめっきを行った場合にも見られ、めっき時の圧力条件に依存しない。したがって、Pd粒子の析出方法はめっき膜の生成過程を、またその結果としてめっき膜の形状と、図6に見られるNi析出量を大きく支配することが結論される。

減圧下でのめっき膜のはく離テストの結果を、図8に示した。光照射によるPd析出ダイヤモンドについては、フッ化水素-濃硝酸処理の場合にははく離量が大きく、約20%のはく離率であった。しかし過マンガン酸カリウム-濃硫酸処理の場合には、ほとんどはく離面が観察されなかった。酸処理の違いは析出Pdの粒径や数密度に顕著な差を見せておらず、はく離テストでこれだけの差が見られることは注目値する。過マンガン酸カリウム

Fig. 7. SEM photographs of the Ni layer formed by the electroless coating. A: Photocatalytic Pd deposition after the treatment with HNO_3 -HF, B: similar to A, but with K_2MnO_4 - H_2SO_4 , C: Pd deposition by the usual 2-liquid type sensitizing/catalyzing method after the treatment with K_2MnO_4 - H_2SO_4 .

Table 1. Comparison of Pd deposits and coating Ni layers formed by the photocatalytic method and 2-liquid type sensitizing method.

	Pd deposits		Coating Ni Layers		
	Size	Distribution	Reactivity	Form	Degree of stripping
Photo-catalytic method	40-50 Å	dense and uniform	high	network	<1%
2-Liquid type sensitizing method	40-50 Å	non-uniform	low	columnar	5%

-濃硫酸溶液は酸化性であり、単に付着金属あるいは金属酸化物を溶解するだけではなく、ダイヤモンド表面を若干エッチして析出Pdの密着性を高めている可能性がある⁷⁾。従来法によるPd析出ダイヤモンドには過マンガン酸カリウム-濃硫酸処理を施したが、数%のはく離面が認められ、前処理が同じであれば、光触媒作用によりPdを還元、析出させた方が密着性のよいめっき膜が得られた。本研究では析出Pdの粒径や分布状態を一応の目安として諸条件を検討したが、この点では従来法による析出Pdの方が若干優れているような場合も見られた。しかし従来法ではPd析出時に多くの脱離Pdが見られており、はく離テストの結果をも併せると、析出方法が異なる場合には析出Pdの粒径や分布状態だけでダイヤモンドとの密着性を考えることはできないことを意味している。従来法ではダイヤモンド表面に吸着した Sn^{2+} イオンが溶液中の Pd^{2+} イオンを還元、析出させる⁸⁾だけであるのに対して、光触媒作用では本質的に固-液界面を通して反応が進行するため、Pdの密着性が向上しているのであろう。

以上の結果を、光触媒作用による場合と従来法について比較し、表1に示した。めっき膜の膜厚制御、密着性のいずれにおいても、光触媒作用によるPd析出の方が従来法よりも優れていると結論される。

3.3 光照射によるPdの析出機構

本実験でのPd析出が光によって進行することを確か

めるため、ダイヤモンドを入れない反応溶液を光照射したところ、析出Pdの量は極めてわずかであり、かつ長時間を要した。これは光化学反応により溶液中の Pd^{2+} イオンが直接還元されているものと考えられる。これに対して、ダイヤモンドが共存すれば、本実験のようにダイヤモンド上にPdが大量にかつ速やかに析出する。これより二つの析出機構が考えられる。一つはダイヤモンド表面に吸着された塩化パラジウムが光励起され、アルコールとの間で電子移動を起こしてPdに還元され、析出するものである。他は光触媒反応によるものである。ルチル型 TiO_2 にPtを光還元して析出させる場合の反応機構⁹⁾を参照して、ダイヤモンドにPdが析出する場合にも光触媒反応により反応が進行すると考えられる。しかしダイヤモンドのバンドギャップは5.47 eV²⁾であり、本実験での照射光(最大エネルギー=3.9 eV)では価電子帯の電子を直接伝導帯へ励起することはできない。半導体あるいは絶縁体において一般に不純物準位や表面準位がバンドギャップ内に存在し、価電子帯の電子がこの準位に励起される可能性がある。実際、不純物準位や表面準位が光電気化学反応を促進することも知られている¹⁰⁾。本系でも不純物準位又は表面準位が光触媒反応に関与しているのであろう。

光触媒反応の機構を図9に模式的に示した。価電子帯の電子は光照射により不純物準位又は表面準位に励起され、後に正孔が残る。この正孔がアルコール分子に移動

Fig. 8. SEM photographs of the Ni coating layer after the stripping test.
A: Treatment with HNO_3 -HF, B: treatment with K_2MnO_4 - H_2SO_4 (Photocatalytic Pd deposition at 25°C with ethanol)

Fig. 9. Diagram of the proposed reaction process for the photocatalytic Pd deposition on diamond.

してラジカルを生成し、このラジカルが Pd^{2+} イオンを還元してダイヤモンド表面に金属として析出させる。この反応過程の可能性は、還元剤として用いたアルコールの種類と析出 Pd 粒子の数密度との関係 (図 5) から推察される。すなわち、メタノール、エタノール、i-プロパノールから生成したラジカルの酸化電位はそれぞれ -0.74 , -0.94 , -1.06 eV (vs. NHE, pH 7)¹¹⁾であるが、析出 Pd の数密度はメタノール < エタノール $\leq$ i-プロパノールの順に高くなっており、ラジカルの酸化電位の順と一致する。ラジカルの酸化電位が高いほど Pd^{2+} イオンの還元速度は大きいので、メタノールよりもエタノール、i-プロパノールを用いた方が Pd の核発生確率が高くなる。そこで、ラジカルは Pd 核の発生と核成長の両方に関与するが、不純物単位又は表面単位に励起された電子は析出 Pd を通って Pd^{2+} イオンを還元し、粒成長のみに寄与すると考えられる。

4. 総 括

ダイヤモンド上にめっき薄膜を密着性良く、しかも均一に析出させる手段として、光照射によるダイヤモンドへの Pd めっき核の析出、及び減圧下における無電解ニッケルめっきを検討し、以下の結論を得た。

(1) 光触媒作用を利用して、ダイヤモンド上に金属微粒子を析出させることができる。

(2) 光照射により析出させた Pd 微粒子は、従来法によって析出させた Pd 微粒子よりも無電解ニッケルめっきに対する反応活性が高く、得られためっき膜はち

密かつ均一である。

(3) ダイヤモンドの表面処理により、析出 Pd の分散性は向上し、またダイヤモンドとめっき膜間の密着性も良くなる。

(4) Pd 微粒子を同じ粒径でしかも数密度を高く析出させるには、還元剤としてエタノールまたは i-プロパノールが、また反応温度は 35°C が最適であった。

(5) 光照射時にはアルコールラジカルによる Pd^{2+} イオンの還元反応が起こり、この反応速度が析出 Pd の分散度を決めている。

謝 辞 電子顕微鏡観察については大阪大学 産業科学研究所技術室の石橋 武氏に大変お世話になった。感謝致します。

文 献

- 1) 藤井政俊, 川合知二, 河合七雄, 応物, 53, 916-33 (1984).
- 2) C.D. Clark, P.J. Dean and P.V. Harris, *Proc. Roy. Soc. London*, A 277, 312-29 (1964).
- 3) “セラミックス材料技術集成”, 産業技術センター (1979) p.1054-59.
- 4) 吉川昌範, 材料科学, 22, 23-30 (1985).
- 5) 逢坂哲弥, 電気化学, 53, 772-74 (1985).
- 6) 丸山 清, 毛利秀明, “機能めっき”, 日刊工業新聞社 (1984).
- 7) “無機化学全書, X-2 ホウ素, 炭素, ゲルマニウム”, 丸善 (1965) p.264.
- 8) R.L. Meek, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1478-81 (1975).
- 9) H. Nakamatsu, T. Kawai, A. Koreeda and S. Kawai, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82, 527-31 (1986).
- 10) 坪村 宏, “光電気化学とエネルギー変換”, 東京化学同人 (1980) p.152-69.
- 11) J. Lilie, G. Beck and A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 75, 458-65 (1971).