ナノ粒子の複合化による 機能性めっき膜の創成*

Composite Plating of Nanoparticles for Advanced Functional Films

松原 浩**

Hiroshi MATSUBARA

Key words

composite plating, nanoparticle, electroless plating, electroplating, codeposition, nanocomposite, wear resistance, nanodiamond

1. はじめに

めっき法は溶液中に溶解させた金属イオンを電気化学的に還元させて金属として析出させる手法であり、スパッタ法や蒸着法などと同様に金属薄膜作製に対して有効な方法のひとつであるが、真空や高電圧の電源を必要としないことから、単純な装置で簡単に成膜が行えるため、古くから実用に供されてきており、高い生産性を有するなどのメリットがある。めっきしたい金属を含む水溶液に2本の電極を浸漬し通電すれば、外部電源から供給される電子によって陰極上で溶液中の金属イオンが還元され、陰極がめっき被覆される。これが電解めっき（電気めっき）である。外部電源のかわりにめっき溶液（めっき浴）中に添加した還元剤の酸化反応によって電子を供給する手法が無電解めっき（化学めっき）である。無電解めっきでは導電性のないものにもめっきができる利点がある。

電解、無電解いずれのめっきにおいても、めっき浴に粉体を添加し、粉体が沈降しないように攪拌により懸濁した状態でめっきを行うと、めっき膜中に微粒子が取り込まれて（微粒子が共析して）金属-微粒子複合材料が作製できる。この手法は複合めっきと呼ばれ、JISには「繊維状や粒子状などの分散相を有する複合材料のめっき（JIS H 0400-123）」と規定されており、分散相を有することから「分散めっき」ともいわれる。

このような金属-微粒子複合薄膜材料の作製は、スパッタ法や蒸着法などの乾式法では通常不可能であり、数ある金属薄膜作製法の中でもめっき法が事実上唯一の選択肢となる。このように複合めっきはめっき法の特徴を生かした材料作製法といえる。

近年、種々のnmサイズ粒子が安定して供給されるようになってくるに従って、ナノ粒子をめっき浴に添加して行う複合めっきに関する研究が盛んになってきており¹⁾、ナノ粒子の複合めっきはトレンドとなりつつある。ナノ粒子

を複合めっきに用いればナノ粒子を金属マトリクス中に複合化した新規複合材料が原理上作製できるため、近年研究が盛んになってきているが、ナノ粒子の複合めっきは必ずしも簡単ではなく、 μm サイズの粒子のようにめっき浴中に分散して懸濁させればめっき膜中に効率よく共析できるとは限らない。筆者は10%程度のナノ粒子を含む種々のめっき膜をこれまでに作製し、めっき膜中へのナノ粒子の共析メカニズムの統一的解釈からめっき膜中でのナノ粒子の分散状態までを明らかにしてきた^{1)~4)}。

本稿では、複合めっきに関する従来の考え方をまず概説し、ナノ粒子を複合めっきに用いる際の特殊性とナノ粒子の複合めっきの筆者独自の統一的な考え方を述べ、さらにナノダイヤモンド複合めっき膜とその特性の一端を紹介する。

2. 複合めっきに関する従来の考え方

複合めっきは古くから知られるめっき手法のひとつであり、ダイヤモンドやアルミナ、SiCなどの硬質粒子を電解めっきにより複合化した高硬度で耐摩耗性に優れた材料や、PTFEやMoS₂などの潤滑性・非粘着性に優れた材料などとして応用されている。複合めっきには通常0.1~数十 μm 程度のサイズの粒子が用いられている。複合めっきにおいてこのような粒子は多くの場合めっき浴中で沈降するため、これを避けるために攪拌により懸濁した状態でめっきを行う。めっき反応により微粒子がめっき膜内に取り込まれていく際には、図1に示すように(1)粒子の析出フロンティア（Deposition frontier、めっき反応により常に更新されつつあるめっき表面をこのように呼ぶこととする）への移動、(2)粒子の析出フロンティアへの吸着、(3)粒子の膜中への取り込みといったプロセスを経る。複合めっきにおける粒子の共析メカニズムについては、上記の各プロセスがいずれも重要であり、これらがスムーズに起こる条件下では高い効率で粒子の共析が起こる。特に、(2)(3)の各プロセスは粒子共析に対して大きく影響を与える。

このような共析プロセスに関与する共析メカニズムにつ

*原稿受付 平成24年9月20日

**長岡技術科学大学物質・材料系（新潟県長岡市上富岡町1603-1）

図1 複合めっきにおけるめっき膜への粒子の複合化（共析）プロセス

いてはこれまでも種々の研究が行われてきている^{5)~7)}。

電解めっきにおいて、正に帯電した粒子が静電引力により負極に集まりやすく共析しやすくなることは容易に想像されるが、めっき浴中の粒子のゼータ電位と共析量との関係を調べると、ゼータ電位が正である方が共析しやすい場合とその逆の場合がみられ、無電解めっきにおいても粒子は共析することから、ゼータ電位は電解めっきにおいて粒子の取り込みに寄与する因子のひとつであり、他の因子とあわせて考える必要があるものと考えられる。

複合めっきにおいてめっき浴中に粒子を添加していくと、多くの場合ははじめめっき膜中への粒子共析量が急激に増加するが次第に増加が鈍くなり飽和へと近づくような変化挙動をとる。このような微粒子の添加量と共析量との関係がラングミュア型吸着等温線に似ていることから、微粒子は、めっき反応中に析出フロンティアにラングミュアの吸着等温式に従って吸着すると考え、金属の析出は（一般に考えられているように）ファラデーの法則とバトラー・フォルマー式に従って起こるとする考え方がある。これはガグリエルミ（Guglielmi）のモデル⁸⁾と呼ばれるものであり、複合めっきの代表的な考え方となっている。これによると粒子の析出フロンティアへの吸着には、物理吸着による弱い吸着と静電引力による強い吸着の2種類があり、前者は被覆率は高いものの吸着してもまた脱着してめっき膜内に取り込まれないのに対して、後者は被覆率は低いがこの機構で吸着した粒子はめっき膜に取り込まれるとされている。このモデルによって、電解めっきの場合電流密度が高くなるとめっき膜中への粒子共析量が増加するようならばしばみられる傾向などが説明できる。

ガグリエルミのモデル以外にも、粒子表面に金属イオンが吸着し、吸着したイオンが還元される際に粒子が共析すると考える考え方がある。これはセリス（Celis）のモデル⁹⁾であり、めっき浴に添加された微粒子の共析のためには微粒子表面に金属イオンが吸着することが必要であり、吸着した金属イオンが還元される際に粒子が取り込まれるとするモデルである。粒子表面への金属イオンの吸着量と吸着した金属イオンが還元される割合で共析量は決まる。さらに、粒子の水和力が高いと粒子はめっき膜中よりもめっき浴中で安定化する傾向をとるため、粒子と析出フロンティア間の相互作用において反発力として働く。したがって水和しやすい粒子は共析しにくくなる。このような水和力を考慮した相互作用によって粒子の共析しやすさが決まるとする考察¹⁰⁾も知られている。

以上のように複合めっきのしくみについては種々の考察がなされてきているが、複合めっきにおける微粒子のめっき膜中への取り込みを包括的に説明した例はないようである。しかしながら、過去の多くの報告から「粒子と析出フロンティアとの相互作用」と、「粒子と金属イオンとの相互作用」が、複合めっきにおける微粒子共析において重要な因子であることは間違いないと思われる。

3. ナノ粒子の複合めっきの考え方

複合めっきの分野における最近のトレンドとして、用いられる粒子が次第に微細化してきていることがあげられ、従来の μm ～サブ μm サイズの粒子から、ナノ～シングルナノメートルサイズの粒子を複合めっきに用いた研究が盛んになっている。複合めっきに用いる粒子が μm サイズからナノサイズになるとどのような違いが生じるだろうか。球状粒子を仮定して表面積と体積、比表面積を表1にまとめた。粒径が $5\mu\text{m}$ から 5nm になると粒径は1000分の1であるが、粒子の体積は10億分の1に減少する。したがって同じ粒子含有量（vol%）のめっき膜を得るためには、粒子のめっき膜中への取り込み頻度を10億倍にしなければならない。また、比表面積（単位体積当たりの表面積）は1000倍となり、粒子表面にはたらく力の影響がより支配的になることが予想される。このように、複合めっきの世界ではナノとマイクロは大きく異なると考えられる。

図2に代表的なめっき浴構成物質であるNi-クエン酸錯体（ Ni^{2+} イオンを黒丸、クエン酸イオンを三角で表す）が 5nm の球状のナノ粒子に接近している様子を模式的に示す。これよりナノ粒子は原子・分子オーダーよりは大きい、桁違いに大きいということではなく、個々の原子・分子のふるまいがナノ粒子におよぼす影響も無視できなくなる領域であることが予想される。

前章に述べた複合めっきに関する従来の考え方をもとに、以上のようなナノ粒子の特殊性を考慮し、複合めっきによるナノ粒子のめっき膜との複合化において重要であると考えられる因子を図3にまとめた。すなわち、粒子と溶媒（めっき浴）の親和性、粒子と析出フロンティアの親和性、粒子と金属イオン（錯体）の親和性、粒子と粒子の親和性の4因子が重要である（ここでの「親和性」は「相互作用」と同義であるが、その起源については問わないも

表1 ミクロンサイズ微粒子とナノサイズ微粒子の違い

粒 径	粒子の表面積	粒子の体積	比表面積
5 μm = 5000 nm	78.5 μm^2 = 1	65.4 μm^3 = 1	1.2 = 1
0.5 μm = 500 nm	0.785 μm^2 = 1/100	0.0654 μm^3 = 1/1000	12 = 10
0.05 μm = 50 nm	0.00785 μm^2 = 1/1 万	0.0000654 μm^3 = 1/100 万	120 = 100
0.005 μm = 5 nm	0.0000785 μm^2 = 1/100 万	0.0000000654 μm^3 = 1/10 億	1200 = 1000

図2 めっき浴中のナノ粒子の様子

上回ると粒子はめっき膜上よりもめっき浴中で安定化されて共析量は少なくなる。

粒子と析出フロンティアの親和性(図3(b))は、粒子を析出フロンティア上に吸着させ、金属マトリクス中に取り込んで複合化するために最も直接的でかつ直感的にも理解しやすい重要な因子であり、この親和性が高いことがまずは最も大切である。ガクリエルミのモデルをはじめ、この重要性を数多くの研究者が(多くはサブ μm ~ μm サイズの微粒子の共析においてではあるが)指摘している。

粒子と金属イオン(錯体)の親和性(図3(c))は、一見粒子のめっき膜中への共析とは関連性が薄いように思われるが、析出フロンティア上に吸着した粒子の金属マトリクス中への取り込み確率を高めるためにこの親和性が高いことが重要である。粒子上に金属イオン(金属錯体)が吸着している状態で粒子が析出フロンティア上に吸着することによって、粒子上に吸着している金属イオン(金属錯体)のうち、めっきの反応サイトである析出フロンティアに接している部分の金属イオン(金属錯体)が還元し金属として析出する際に粒子のめっき膜への固定化、取り込みを助ける。セリスのモデルをはじめ、この「粒子と金属イオン(金属錯体)の親和性」が重要であるとする報告(多くはサブ μm ~ μm サイズの微粒子の共析においてではあるが)が数多くみられ、複合めっきにおける粒子共析のための条件として多大な関心が寄せられている。

ナノ粒子の複合めっきにおいては多くの場合、ナノ粒子を凝集させずに分散・複合化することは重要な課題であろう。粒子と粒子の親和性(図3(d))はナノ粒子の凝集の原因となるため、できる限り低いことが所望される。

以上の4因子は、これまで主として μm ~サブ μm サイズの粒子を用いて行われてきた複合めっきの研究をナノ粒子の複合めっきの観点からあらためて見直したものであり、これらの因子をそれぞれ最適な条件に近づけることによってナノ粒子を効率的にめっき膜中に共析させることができる。

4. ナノダイヤモンドの複合めっき

近年ナノ粒子の中でもナノダイヤモンド¹¹⁾が安定して入手できるようになってきた。これは5 nm程度で粒径が揃ったナノ粒子であり、化学的にも安定であることからめっき法による複合材料の可能性が期待される。

μm サイズのダイヤモンドはこれまでも複合めっきに用いられてきており、主として電気めっき(電着)により作製された複合皮膜が切削工具、砥石などの用途に実用され

図3 めっき法によるナノ粒子の複合化における4つの重要因子

のとするためあえて曖昧に「親和性」と表現した)。

粒子と溶媒の親和性(図3(a))については、複合めっきを行う際には粒子をめっき浴中に分散・懸濁させるためにある程度の親溶媒性が必要である。したがってこれは複合めっきのための前提条件であるが、それと同時に粒子をめっき膜中ではなくめっき浴中に安定化する効果をもつため、次章で述べる「粒子と析出フロンティアの親和性」を

図4 Niめっき膜中へのナノダイヤモンド粒子の複合化

図5 ナノダイヤモンド複合めっき膜の外観

ている。筆者はダイヤモンド粒子のめっきに際して前章に述べた因子を好適な条件にすることに成功し、ナノダイヤモンドを多量に共析させた各種めっき膜を作製している。当初ナノダイヤモンド複合めっきはニッケルめっきから検討を始めたが、現在までにニッケル-タングステン合金、銅、銅-ニッケル合金、コバルト、金、クロムなどの各種めっき膜についても検討が進んでいる。ニッケルめっきの場合を例に示すと、図4のように無電解めっきで14%、電解めっきでも8%近くの共析量が得られている。無電解Ni-ナノダイヤモンド複合めっき膜の外観を図5に示す。基板に用いたCu板(図5(a))、それにめっきを行った無電解Niめっき膜(図5(b))に対して、やや光沢の少ない半光沢の良好な膜質の複合めっき膜(図5(c))が得られている。

めっき膜に取り込まれた粒子がめっき膜中でどのような分散状態をとっているかは、分散が難しいといわれるナノ粒子を複合めっきに用いた場合に特に関心が高い事柄である。無電解Ni-Pめっき膜および無電解Ni-Bめっき膜について、膜断面の透過型電子顕微鏡観察を行った結果を図6に示す。いずれの場合も矢印の先端にみられるような粒子状の組織がめっき膜全体にわたって分布しており、ナノダイヤモンド粒子の多くが一次粒子に分散して共析している。このような顕微鏡観察を繰り返し丹念に行うと、凝集粒子が取り込まれている様子も観察されるが、多くはこの

図6 ナノダイヤモンドのめっき膜中での分散状態

図7 ナノダイヤモンド複合Ni系めっき膜の摺動特性

ように一次粒子の状態でめっき膜中に複合化されていることがわかった。このようにナノダイヤモンド粒子は、高い分散性を保ったままめっき膜中に複合化されている。

ナノダイヤモンド粒子はその応用のひとつとして、粉末冶金法による金属との複合材料が検討されており、軽荷重領域では摩擦係数 $\mu=0.01$ 以下という超潤滑の領域まで表面の摩擦が減少する現象¹²⁾が確認され、摩擦を減らすことにより摩耗を減らすことが期待できる新たなトライボロジーマテリアルとしての可能性が期待されていた。この機能は材料の表面に付与されるものであることから、コストや材料の有効利用の点で薄膜化が所望されており、 μm オーダーの厚みで相当量のナノダイヤモンドを含む複合めっき膜が作製できたことには意義がある。ナノダイヤモンドを共析させたNi-W-Pめっき膜のボール・オン・ディスク摩擦試験(潤滑剤なし)では軽荷重領域で摩擦係数 $\mu=0.03$ 程度の低摩擦特性が確認されている(図7)。また、ナノダイヤモンドを共析させたCuめっき膜でも、摩擦係数の変動が抑制された結果が得られており、ナノダイヤモンド複合めっき膜に対するトライボロジーマテリアルとしての用途が期待される。

硬さに関しては、まだ十分に検討が進んでいないが、めっき膜によって異なる傾向を示し、Ni-P 膜については若干上昇したが、もともと硬い Ni-W-P 膜についてはやや低下がみられる²⁾など、めっきしたままの状態で大きく向上する傾向は現在のところ確認されていない。

5. お わ り に

ナノ粒子の複合化による機能性めっき膜の創成について、複合めっきの考え方からナノダイヤモンド複合めっき膜の特性のさわりまでを紹介させていただいた。電気化学を専門とする筆者はめっき膜の開発と複合めっき現象の解明に重きを置いて研究を行ってきており、硬さや摩擦特性の評価についてはまだ限定的な結果にとどまっている。ナノダイヤモンド粒子については、良好な分散性や固体潤滑性が期待できる¹¹⁾とされており、ナノダイヤモンド複合めっき膜は（かなり感覚的な表現ではあるが）硬さがそれほど高くなくても相手材と戦わずに相手材との「当たり」を改善することによって良好なトライボロジー特性を実現するといった形で適所が見いだされる可能性があるかもしれない。

優秀なトライボロジー特性を示す材料として DLC（ダイヤモンドライクカーボン）があげられる。DLC 膜とナノダイヤモンド複合めっき膜を定性的に比較して表 2 にまとめた。ナノダイヤモンド複合めっき膜は DLC 膜ほど硬くはないため、DLC の適する用途よりも面圧の低い環境下の用途が向いていると予想される。他方 DLC の苦手な、複雑形状への成膜はめっきにとっては得意な分野である。これまで、保護皮膜の付与が困難であるために実現していなかった複雑形状の摺動部品の可能性はいかがであろうか。また、いったんつけた膜の除去が困難な DLC に対して、偏摩耗したら酸によって溶解除去し再度成膜し直すことができるめっき法の利点を生かす用途の可能性はいかがであろうか。高い生産性を有する湿式成膜法で作製できる点もまたメリットとなるであろう。本誌の読者の専門とする精密工学の分野からナノ粒子複合めっき膜をぜひとも俯瞰していただき、このような特徴をうまく活用できる可能性のある新たなニーズや、新たな特性が期待される新規複合めっき膜のアイデアなどについて気軽に声がけいただければと願っている。

めっきへの新たな時代の要請が、従来からのめっき法の手の届きにくい領域に達したとき、機能達成のための切り札をナノ粒子に託して金属マトリクスに複合化させ、さらに熱処理により拡散させる¹³⁾といった材料設計も可能である。これまで困難とされてきたナノ粒子の複合めっきは、おおむねシーズ先行の材料開発であり、基礎特性が少しずつ解明されてきている段階にある。複合化する粒子サイズがナノメートル領域であることは、「超精密」「高難度加

表 2 ナノダイヤモンド複合めっき膜と DLC 膜の比較

	ナノダイヤモンド複合めっき膜	DLC 膜
膜の硬さ	めっき膜の硬さと同等かやや改善	非常に硬い
複雑形状への成膜	容 易	困 難
膜の除去	容 易	困 難
生産性	湿式成膜法なので高い	乾式成膜法なので低い

工」「高付加価値化」といったキーワードに密接にかかわる要素となっており、ナノ粒子複合めっき膜により摩擦低減が実現されれば、摩擦によるエネルギーロスを減らすことになるため、「エコものづくり」にもつながる。めっき技術の未来を見つめたとき、ナノ複合材料のこのような作製法とその原理・アプローチは、将来のめっき技術をささえる一端を担うものとして期待される。

参 考 文 献

- 1) 松原浩：ナノ粒子の複合めっき，表面技術，**62**, 12 (2011) 594.
- 2) 松原浩：めっき膜中へのナノダイヤモンドの複合化による新材料作製，表面科学，**30**, 5 (2009) 279.
- 3) H. Matsubara, Y. Abe, Y. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi and Y. Inoue: Co-deposition Mechanism of Nanodiamond with Electrolessly-plated Nickel Films, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 3047.
- 4) 松原浩，田澤尚志，齊藤信雄，西山洋，井上泰宣，黛政男：無電解ニッケルめっき膜中へのクラスターダイヤモンド微粒子の共析，表面技術，**54**, 5 (2003) 374.
- 5) 榎本英彦，古川直治，松村宗順：複合めっき，日刊工業新聞社，(1989)。
- 6) 林秀考：複合めっきの粒子共析における界面活性剤の役割，表面技術，**60**, 12 (2009) 766.
- 7) 林秀考：複合めっき—共析のメカニズムと最新応用，表面技術，**57**, 7 (2006) 466.
- 8) N. Guglielmi: Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 8 (1972) 1009.
- 9) J.P. Celis, J.R. Ross and C. Buele: A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 6 (1987) 1402.
- 10) J. Fransaer, J.P. Celis and J.R. Ross: Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2 (1992) 413.
- 11) 浅見淳一，黛政男：知っておきたい話題の材料，素形材，**6** (1994) 29.
- 12) Q. Ouyang and K. Okada: Nano-ball Bearing Effect of Ultra-fine Particles of Cluster Diamond, *Appl. Surf. Sci.*, **78** (1994) 309.
- 13) 小岩一郎，配島雄樹：ナノ粒子を利用した反応性分散めっき，表面技術，**62**, 12 (2011) 589.

松原 浩

長岡技術科学大学物質・材料系/分析計測センター/教育方法開発センター准教授。1989 年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。専門分野は電気化学、めっきおよび腐食に関する研究に従事。