ナノ粒子の複合めっき

松 原 浩^a

^a 長岡技術科学大学 物質・材料系(〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

Composite Plating of Nanoparticles

Hiroshi MATSUBARA^a

^a Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology(1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188)

Keywords : Composite Plating, Nanoparticle, Nanocomposite, Co-Deposition

1. はじめに

金属薄膜のおもな作製法として、スパッタ法、蒸着法などの乾式成膜法とめっき法に代表される湿式成膜法が知られている。めっき法においては、めっき浴中に微粒子を懸濁させながら成膜を行うことによって、微粒子を金属薄膜の中に取り込んで複合化(共析)し、金属-微粒子複合材料を作製することができる。この点でめっき法は他の成膜法に並ぶものがないほぼ唯一の手法といえる。複合めっきあるいは分散めっきと呼ばれるこの手法は、液体を用いるめっき法固有の特徴を活かした複合材料作製法であり、硬質粒子の共析にともなう耐摩耗性の向上のように、めっき膜の性質に微粒子の持つ性質を付加するためにこれまで広く試みられてきた¹⁾。

これまでの複合めっきではおよそ0.1～10 μm程度のサブミクロン～ミクロンサイズの粒子が主に用いられてきている²⁾が、近年種々のナノ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、Al₂O₃^{3)～16)}、SiC^{3),17)～36)}、ダイヤモンド^{15),37)～48)}などを主流に、TiO₂^{4),49)～54)}、CeO₂^{6),27),46),55)～58)}、SiO₂^{13),59)～61)}、ZrO₂⁶²⁾、In₂O₃⁶³⁾、Cr₂O₃⁶⁴⁾、Fe₃O₄⁶⁵⁾、ZnO⁶⁶⁾、WC^{42),67),68)}、Si₃N₄^{20),31),69),70)}、TiN⁷¹⁾、AlN⁷²⁾、PTFE⁷³⁾、MoS₂^{74),75)}、C^{76),77)}、CNT(カーボンナノチューブ)^{15),78),79)}、P⁸⁰⁾、B⁸¹⁾、Fe⁸²⁾などに関する数多くの研究がみられる。これらの多くは直径数十nm～数百nm程度の微粒子を取り扱っているが、10 nm未満(シングルナノ)から1 μm付近までの粒子を用いた研究報告において「ナノ粒子(Nanoparticle)」の用語が用いられており、この範囲の直径をもつ粒子を用いた複合めっきが「ナノ粒子の複合めっき」と考えられているようである。金属マトリクスについては、電解めっきによる作製が多く、Niを主流にZn、Cu、Co、Au、Ni-Feめっきなどの報告があり、ブラシめっきの報告¹³⁾もみられる。無電解めっきについてはほとんどがNiめっきである。

ナノ粒子の複合めっきにおいては比表面積の大きなナノ粒子をめっき浴に添加し、懸濁した状態でめっきを行うこととなる。このように大表面積のロードをめっき浴に課すことは

めっき浴の管理を困難にする。めっき中に生じた金属微粒子をろ過などにより除去することも困難であることから、特に無電解めっきにおいては、めっき浴の寿命を短縮する可能性がある。また、ナノ粒子はろ過による採取が難しいことから、めっき浴からの粒子の回収においても遠心分離などを用いる必要がある。同様の理由により、膜を溶解してナノ粒子を取り出し秤量する、いわゆる重量法による粒子共析量の直接測定も困難な場合があり、文献においても粒子含有量の記載されていないものもみられる。

以上のような問題点があるが、ナノ粒子の複合めっきによって、めっき法のもつ高い生産性を有したまま金属-ナノ粒子複合材料が得られるため、ナノ粒子の複合めっきは将来重要となるめっき技術のひとつとしてその用途開拓が期待される。さらに、金属マトリクス中へのナノ粒子の複合化により、従来のミクロンサイズ粒子の複合めっきに見られたように金属に微粒子のもつ性質を付加するだけでなく、従来とは異なる新たな性質が発現する場合がある。また、金属のナノ粒子を用いた複合めっきにおいてはナノ粒子由来の元素をマトリクス中に拡散させる処理により、これまで作製困難だった合金が作製可能となる⁸³⁾といった、新たな合金作製手法に対する可能性も有している。

以上のようなナノ粒子の複合めっきに対しては近年関心が高まってきているが、金属マトリクス中へのナノ粒子の複合化機構についてはあまり解明が進んでいない。ここでは、過去に報告されている共析機構、および筆者らの行った主としてナノダイヤモンド^{84)～89)}やTiO₂ナノ粒子の複合めっきより得られた知見をもとに、ナノ粒子の複合化機構に関する基礎的で直感的な考え方について紹介する。

2. 複合めっきにおける粒子の共析機構とナノ粒子の複合めっきの特異性

粒子がめっき膜の中に共析する際には、(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機構については、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因子である。

この点に注目した考え方として、粒子が析出フロンティアの外部ヘルムホルツ面上に弱い吸着状態で吸着し、その中の一部が内部ヘルムホルツ面まで強く吸着してめっき膜に取り込まれるとする2段階吸着モデル⁹⁰⁾、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モデル⁹¹⁾、粒子と析出フロンティア間のDLVO相互作用に水和力を加え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⁹²⁾などが知られている。また、粒子のゼータ電位が貴であるほど電解めっきの陰極との静電的相互作用が強いと共析しやすいとの考え方もある⁵⁸⁾が、これについては反例も数多く報告されている^{7),31),93)}ため、ゼータ電位については共析量に影響を与える因子の一つであると考えるのが良さそうである。これまでの考察は成書¹⁾ならびに文献^{94),95)}にわかりやすくまとめられている。

これまでの複合めっきにおける粒子の共析機構の多くは電解めっきの条件と粒子共析量の関係を説明するために提唱されており、電解めっきにより目的とする共析量を有するめっき膜を得るために必要な電位・電流密度、粒子添加量などを見積もるための参考になっているが、どのようにしたら粒子共析量を増加できるかについてはほとんど言及されていない。

先に述べたように、ナノ粒子が次第に一般的になるにともない、複合めっきにおける粒子もミクロンサイズのものだけでなくサブミクロン～シングルナノの超微粒子も用いられるようになってきた。粒子径が変わっても粒子共析の現象そのものは同じであるため、ナノ粒子の複合めっきにおける粒子共析機構を従来の複合めっきと区別して論じる必要はないが、めっき法によるナノ粒子の共析は、ミクロンオーダーの粒子に比べて困難であると言われており、粒子径が小さいほど共析量が低下する現象がしばしば見られる^{17),24),27),62)}。

例えば、粒子径の異なるダイヤモンド微粒子について同一の無電解めっき条件(ホスフィン酸系アルカリ性クエン酸-アンミンNi浴)で粒子共析を行った場合、一次粒径が5 μm から5 nmに変化すると共析量は1/5以下に減少する⁸⁷⁾。粒径が5 μm から5 nmへと変化すると同一体積(重量)での粒子個数は10億倍に増加することから、共析粒子の数密度(めっき膜中への取り込み頻度)の点では粒径が減少するほど共析効率は高くなっているが、体積減少がはるかにそれを凌駕しているために共析量が減少したわけである。

このように、ミクロンサイズの粒子が多量に共析していた条件であってもナノ粒子になると共析量が減少する場合がしばしばみられる。このような場合、ナノ粒子のめっき浴中添加量を増加させてもめっき膜中への粒子共析量が増加せず一定の低い値で飽和する傾向となり、ナノ粒子を多量に共析させるためにめっき浴中への粒子添加量を増加させるだけでは限界がある。他の先駆的研究においても、当初共析量は1～2%程度で頭打ちになると報告^{37),96),97)}されており、最近までナノダイヤモンド粒子をミクロンサイズのダイヤモンド粒子の

ように多量に共析させることは困難であると考えられてきた。

ダイヤモンドの他にも SiO_2 なども共析しやすいナノ粒子として知られている。一方で、 SiC などは共析しやすい粒子とする報告^{18),20)}もあり、「粒子を共析しやすいめっき浴」というような表現もよく聞かれる。また、研究の進展にともないどのナノ粒子に対しても、報告されている共析量が次第に増加してきているようであるが、報告によって粒子共析の効率が大きく異なっている場合がある。このように、ナノ粒子の複合めっきに関する情報は整理されているとはいいがたい現状にある。

3. ナノ粒子の複合めっきの考え方

以上のような、ナノ粒子の複合めっきについてみられる特徴的な挙動を、直感的に理解しやすく整理することを試みる。粒子をめっき反応によりめっき膜中に取り込む複合めっきは、実験自体は容易であるが、濃厚溶液であるめっき浴にさらに微粒子を懸濁した複雑な系で行われることなどより、厳密な理論的取り扱いには困難である。ナノ粒子の複合めっきを取り巻くこのような状況下では、より実際に役立つ基本的な考え方が重要となる。前項に示したようにナノ粒子は多量に共析させることが困難である場合がある。同体積の粒子を複合化した複合めっき膜を作製するためには、粒径が1/10になるたびに粒子のめっき膜中への取り込み頻度を1000倍にしなければならない。したがって、ナノ粒子の複合めっきにおいては「いかにナノ粒子を高い頻度でめっき膜中に取り込める条件を作り出すか」が多くの場合、より重要である。粒子径が5 μm から5 nmへと変化すると比表面積は1000倍に増加する。ナノサイズ粒子のもつ普遍的な性質として、粒子の大きさがnmオーダーまで小さくなると、粒子に働く重力に対し、付着力、吸着力などの粒子表面に働く相互作用の寄与する割合が相対的に増加する^{98),99)}。粒子の沈降速度は減少するため、微粒子の共析効率の増加に効果があるとされている沈降共析(Sediment)法^{10),40)}も効果が期待しにくくなる。また粒子の析出フロンティアへの供給に関しても、対流や泳動に対し拡散の果たす役割が増加し、これらのことからナノ粒子の複合めっきにおいては溶液の攪拌速度などの因子は相対的に小さくなると予想される。

以上のようにナノ粒子の複合めっきにおいては、粒子表面に働く相互作用がかなり重要なウエイトを占めると考えられることから、筆者はナノ粒子の粒子表面に働く相互作用について着目し、この切り口からナノ粒子の複合めっきに関する考察を行った。これは電解めっき、無電解めっきを問わず適用可能な基礎的考察である。

複合めっきを行っている状態でナノ粒子表面が他とおおよしうる相互作用(相互作用の起源は別の機会に議論することとし、ここでは曖昧さを含む「親和性」の用語を意図して用いる。)のうち、複合めっきに影響を与えられとされる本質的なものとして(a)粒子と溶媒の親和性、(b)粒子と析出フロンティアの親和性、(c)粒子と金属イオン(錯体)の親和性、(d)粒子と粒子の親和性があげられる。これら4種類の親和性がナノ粒子の複合めっきにおける粒子の取り込みに対してどのように影響をおよぼすのかについて、これまでの報告と筆者

の実験結果をもとに次のように整理した。

(a) 粒子と溶媒の親和性 [図 1 a)]

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は必要条件であることは言うまでもない。「粒子と溶媒の親和性」は複合めっきの世界への「入場券」といえる。粒子表面の親溶媒性は粒子表面の末端基の処理、界面活性剤の添加などにより付与・調整される。

しかしながら「粒子と溶媒の親和性」が強すぎると、「粒子と析出フロンティアの親和性」を上回ることとなり、粒子はめっき膜上よりも溶媒中で安定化されて共析量は少なくなる。粒子表面の親水性が高まるとともに共析量は下がるとする報告が見られている^{18),20)}。粒子の水和力を取り入れた考察⁹²⁾においても、粒子の親溶媒性は粒子と析出フロンティアの間に対しては斥力として働くこととされており、これは「粒子と溶媒の親和性」があまり高すぎないことが「粒子と析出フロンティアの親和性」を相対的に低くしないために重要であるという形で解釈できる。陰極で分解する界面活性剤を用いて「粒子と溶媒の親和性」を高く保ったまま高い共析量を得る手法も知られている¹⁰⁰⁾。

(b) 粒子と析出フロンティアの親和性 [図 1 b)]

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。2段階吸着モデル⁹⁰⁾に述べられている「弱い吸着」「強い吸着」はこの親和性についての議論であり、前者は Langmuir 型の物理吸着で、必ずしも粒子の共析には至らないものであり、後者は電気化学的な強い吸着で、実際の粒子取り込みに至る場合であると説明されている。

この親和性は親溶媒性を付与した粒子を溶媒から金属マトリクス中へと導くための原動力となる。「粒子と溶媒の親和性」との力比べによって勝った方の相に粒子は多く存在する

ようになると考えられるため、「粒子と溶媒の親和性」を適度に弱めることによって相対的に高めることが可能である。「粒子と析出フロンティアの親和性」の阻害因子としては水素泡発生、攪拌、別の物質の吸着などがあげられる。ナノ粒子においては攪拌の影響はそれほど大きくないと思われるが、以上のような、析出フロンティア上の吸着粒子の脱着促進因子との優劣によって粒子が共析と離脱のどちらの道をたどるかが決まる。

(c) 粒子と金属イオン(錯体)の親和性 [図 1 c)]

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(あるいは金属錯体)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(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(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。この「粒子と金属イオン(錯体)の親和性」が重要であるとする報告が数多くみられ^{54),67),76),91),101)~105)}、複合めっきにおける粒子共析のための条件として関心がもたれている。

粒子と金属イオンの親和性を発現させる機構として Surface Complexation Model¹⁰⁶⁾があげられているが、これ以外にもシランカップリング¹⁰²⁾や粒子表面での水酸化物形成¹⁰⁴⁾により金属イオンを粒子に固定化している例もみられる。粒子に吸着したイオンが還元される際に粒子がめっき膜中に共析すると考えるモデル⁹¹⁾はこの「粒子と金属イオン(錯体)の親和性」を粒子共析のためのキーポイントとしている。

(d) 粒子と粒子の親和性 [図 1 d)]

a) 粒子と溶媒の親和性

b) 粒子と析出フロンティアの親和性

c) 粒子と金属イオンの親和性

d) 粒子と粒子の親和性

図 1 ナノ粒子のめっき共析における 4 種類の親和性

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」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。コロイド状態となって純水中で安定に存在するように調製したナノ粒子懸濁液も、多量の電解質を含むめっき浴中に添加するとほとんど塩析し沈降する。めっき浴のような高濃度の電解質溶液中では、粒子の表面近傍に形成される拡散電気二重層の厚みが薄くなる¹⁰⁷⁾ため粒子は凝集しやすくなり、攪拌しないとやがて沈降する。「粒子と粒子の親和性」と「粒子と溶媒の親和性」との競争関係において、前者に対して後者を強めることによって凝集は起こりにくくなる。

4. 各種親和性がナノ粒子の複合めっきにおよぼす影響の実例

前項に整理したナノ粒子の複合めっきに対する考え方が、実際のナノ粒子複合めっきにおいてどのように関与しているかについて、ナノダイヤモンド(ND)の複合めっきを例に考察する。

4. 1 Pd 電解めっき浴へのヨウ化物(I^-)イオンの添加にともなうナノ粒子共析量の増加

ヨウ化物イオンの添加にともない

粒子と溶媒の親和性：高→低

粒子と析出フロンティアの親和性：低→高

粒子と粒子の親和性：低→やや高

特異吸着性を有するイオンのなかでも、電荷密度が低く疎水的であるヨウ化物(I^-)イオンをめっき浴中に添加することにより、Pd 電解めっきにおいてナノダイヤモンドの共析量が1%未満から5.6%へと増加した。添加したヨウ化物イオンはナノダイヤモンド微粒子上およびめっき析出フロンティア上にそれぞれ吸着したものと考えられる。①ヨウ化物イオンが微粒子上に吸着したことによって、混酸熱処理⁸⁸⁾により溶媒との親和性を付与したナノダイヤモンド粒子と溶媒の親和性が下がったため、粒子と析出フロンティアの親和性が相対的に高くなった、②ヨウ化物イオンがめっき析出フロンティア上に吸着したことによって、粒子と析出フロンティアとの親和性が疎水性相互作用により高まった、以上の因子が作用して共析量が増加したものと解釈される。

ヨウ化物イオンの吸着により表面がやや疎水的となった粒子は、粒子と粒子の親和性も(疎水性相互作用により)高まる。このため図2のように析出フロンティア上に多層吸着あるいは凝集粒子として吸着し、その結果図3に矢印で示すようにPd析出のカソード分極曲線の電流値が低下する。すなわち、特異吸着性を有し疎水的なイオンを加えることにより、析出フロンティア、粒子表面のいずれもが疎水的となり、結果として粒子は析出フロンティア上に多層にわたり吸着する。

4. 2 クエン酸錯体を用いためっき浴におけるナノ粒子の高い共析量

粒子と溶媒の親和性：高

粒子と析出フロンティアの親和性：高

粒子と金属イオンの親和性：高

粒子と粒子の親和性：低

混酸熱処理を行ったナノダイヤモンド粒子は親水性がきわめて高く、蒸発乾固したナノダイヤモンド粒子を純水中に添加し超音波照射を行うことによりすぐに一様に分散し、1ヶ月静置後も全く沈降しない安定なコロイド状態となる。このように粒子と溶媒の親和性が非常に高い粒子は溶媒中で高度に安定化し、多くの場合1~2%程度しか共析できないが、クエン酸錯体を用いて無電解Niめっきを行うことによって14%の高い共析量が得られた[図4a)]。

この条件において、添加量が少ないほど共析効率[図4b)]は高く、添加量 0.1 g dm^{-3} のとき6.5%もの高い値となっている。これは 100 cm^3 のめっき浴に $3 \times 4 \text{ cm}$ の基板を沈めてめっきを行った場合、浴中に添加した全ナノダイヤモンド粒子のうち6.5%が膜厚 $5 \mu\text{m}$ のめっき膜中に取り込まれていることを意味する、驚くべき結果である。このような粒子

図2 ナノ粒子のめっき共析における疎水性イオンの吸着の影響

図3 析出フロンティアへのナノ粒子の吸着にともなうカソード電流の減少

の高い取り込み確率は、ナノダイヤモンド粒子が吸着などにより析出フロンティアに「濃縮」されていることを示唆している。水晶振動子法で粒子の析出フロンティアへの吸着量を調べたところ、ナノダイヤモンド粒子が単層で最密に配列したのに相当する重量増加(980 ng cm^{-2})が認められ、粒子と析出フロンティアの親和性が高く、かつ粒子と粒子の親和性が低い(多層吸着でないため)ことが確認された。

また、Ni-クエン酸錯体溶液にナノダイヤモンドを懸濁させ、懸濁後の上澄みの吸光度減少からNi-クエン酸錯体がナノダイヤモンド粒子に数多く吸着していることがわかったことから、粒子と金属イオンの親和性が高いことが確認された。

以上より、筆者はこの条件におけるナノ粒子のめっき膜中への共析機構として図5のようなプロセスを提案した⁸⁵⁾。すなわち、めっき浴中で錯体を形成している金属イオン[図5(1)]が、ナノ粒子表面に吸着[図5(2)]し、さらにその状態のナノ粒子が析出フロンティア上に吸着する[図5(3)]ことによって高い確率でめっき膜中に取り込まれる[図5(4)]とするプロセスである。このプロセスにおいて、錯化剤(クエン酸)は、金属イオン、ナノ粒子表面などと相互作用をもち、粒子と析出フロンティアの親和性を損なうことなく粒子と金属イオンの親和性を高い状態に保つ役割をしており、ナノ粒子を効率よく共析に導く鍵を握る役割を果たしている。

このケースはまた、粒子と溶媒の親和性が高い、すなわち溶媒中で粒子が安定に存在しめっき膜中に取り込まれにくい状況下でも、粒子と析出フロンティアの親和性をそれ以上に高く、かつ粒子と金属イオンの親和性も高い状態にすることによって、ナノ粒子をうまく共析させることが可能であることが示された例でもある。

図4 Niめっき膜へのナノダイヤモンドの共析挙動

4.3 グルコン酸錯体を用いためっき浴におけるナノ粒子の低い共析量

粒子と溶媒の親和性：高

粒子と析出フロンティアの親和性：低

粒子と金属イオンの親和性：高

粒子と粒子の親和性：低

4.2節のクエン酸の代わりにグルコン酸を錯化剤として無電解Niめっきを行うと、共析量は1.1%にとどまった。

Ni-グルコン酸錯体はNi-クエン酸錯体と同様にナノダイヤモンド粒子に数多く吸着していることが確認されている。したがって粒子と金属イオンの親和性は高く維持されている。水晶振動子法で粒子の析出フロンティアへの吸着量を調べたところ重量増加は認められず、ナノダイヤモンド粒子の析出フロンティアへの吸着は確認されなかったことから、粒子と析出フロンティアの親和性は低い。したがって、粒子と金属イオンの親和性が高くても粒子と析出フロンティアの親和性が低いと効率の良い粒子共析には結びつかないことを示す一例である。

4.4 塩析によるめっき浴中の粒子の凝集について

粒子と金属イオンの親和性が高く、粒子上に金属イオン(錯体)が吸着した状態でめっき浴中に存在する場合でも、通常のめっき浴組成においては、めっき浴中に多量に添加されたイオンのために、ナノ粒子が形成しているコロイドの塩析が起こる場合が多い。このように塩析による粒子の凝集・沈降が見られるめっき浴からめっきしためっき膜中のナノ粒子が、一次粒子の状態で共析している場合があることから、粒子が凝集していても、めっき膜中への取り込み時に分散して一次粒子の状態でめっき膜中に共析する可能性がある。

図6は4.2節の条件下で作製した複合めっき膜の断面の透過電子顕微鏡による高分解能観察像である。一次粒子と思われる超微粒子が多数Niマトリクス中に分散・共析している。

図5 ナノ粒子のめっき共析プロセスの一例

図6 ナノダイヤモンド複合めっき膜の微細構造

この膜をめっきする際のめっき浴は、攪拌を行わないとすぐに粒子の沈降が起こる。めっきはスターラー攪拌により懸濁状態を見かけ上保ちながら行ったが、ナノ粒子に対するスターラー攪拌による粒子の分散効果はあまり期待できないと予想されることから、攪拌状態でもめっき浴中では多くの粒子が凝集した状態で存在している可能性が高い。それにもかかわらず一次粒子が分散してめっき膜中に存在している。この理由としては以下の2点が考えられる。

- ①懸濁粒子のうち一次粒子のまま存在している成分が優先的にめっき膜に取り込まれる。
- ②凝集している二次粒子が析出フロンティアで一次粒子に分散してめっき膜に取り込まれる。

このケースにおいては、ナノ粒子上に金属錯体(Ni-クエン酸錯体)が吸着していることがわかっており、そのような状態のまま凝集している粒子は、めっき析出フロンティアにおいて粒子表面に吸着している金属錯体が脱配位子し還元する際に分散して一次粒子となる可能性が考えられる。また、攪拌を止めると添加したナノ粒子がすぐに沈降していくことから、①のように一次粒子として存在する成分は少ないと考えられる。以上より、現時点では筆者は②の機構が主に寄与している可能性が高いと考えている。ナノダイヤモンドのめっきにおいてめっき浴中の粒径よりめっき膜中の粒径が1桁小さい現象が報告⁴⁶⁾されており、これも類似の現象が起こっている可能性がある。

ナノ粒子の複合めっきにおいて、ナノ粒子を通常のめっき浴に添加・懸濁した際には多くの場合このような塩析が起こると予想され、避けることは困難であることから、これについてはナノ粒子の複合めっきにおける重要な課題として今後解明していく必要がある。以上のように、めっき浴中の粒子の塩析にともなう凝集は、粒子を一次粒子の状態で金属マトリクス中に分散・複合化させることを目的としたナノ粒子の複合めっきにおいては必ずしも障害となるものではない可能性がある。

5. おわりに

ナノ粒子の複合めっきについて、本稿で示した筆者の考え方は定性的なものであり単純なものである。実際の複合めっき現象において、本稿で示した4つの親和性の中には、ナノ粒子や析出フロンティアの表面状態のほかに、析出フロン

ティア近傍のpHや温度の変化、めっき浴の流れ、水素発生、過電圧や混成電位、溶液中での結晶化過程に付随する結晶学的因子、錯化剤・添加剤など浴因子由来の化学種の吸脱着、粒子の導電性など非常に多くの要素が関与しており、これら全てについて複合めっきへの影響のしくみを解き明かすことは容易ではない。しかしながら条件を意図的に変化させた際のめっき速度や粒子共析量の変化に対し、本稿で述べたような因子を念頭にまず思考実験を行い、次いでそれを確認する実験を重ねることによって、ナノ粒子を効率よく共析させるためのめっき条件を効率よく見出すことができる。

特に、「粒子と析出フロンティアの親和性」および「粒子と金属イオンの親和性」はナノ粒子共析のための鍵を握る重要因子である。前者については水晶振動子法による析出フロンティアへの粒子吸着量の測定が有効である。後者についてはナノ粒子の比表面積が非常に大きいことを利用して、吸光光度法(UV)あるいはプラズマ発光分光分析(ICP)などの簡単な手法でナノ粒子懸濁前後の上澄みの濃度減少の測定を行うことでナノ粒子上の金属イオン(錯体)の吸着量がわかる。特に後者に関してはナノ粒子ならではの測定法であり手軽に測定できることから、個々のナノ粒子の複合めっきプロセスの解明に有用である。

ナノ粒子は巨大分子やクラスターに近い大きさのものまであり、粒子表面の官能基や化学的状态により、粒子表面のもつ性質は大きく変わることが予想される。対する金属イオンについても、錯化剤の選択により性質が変化する。ナノ粒子の複合めっきにおいては、上記4つの親和性をこれらの因子をもとに実験的に変化させ、好ましい条件を探っていくことが有効であろう。

ナノ粒子に限らず複合めっき膜の主要な用途はトライボロジ材料への応用である。結晶組織中への粒子の共析による硬さの上昇に関しては、ナノ粒子の共析においては共析量が少なくても共析個数は膨大なものとなるため、ホールペッチの式より少量の共析で効果的な改善が期待できる。また、ナノ粒子のごく微量の共析により、マトリクスのもつ性質をほとんど変化させずに内部応力を調整できる可能性もある。さらに多量の共析により摩擦係数の減少などこれまでになかった物性の発現はもとより、高密度の異相界面の形成に対しては触媒材料などへの発展性が期待できるほか、ナノ粒子共析後の原子拡散により新たな合金作製法としての可能性をもつことなどから、今後の用途開拓が広範囲にわたって期待できる。このように多岐にわたるポテンシャルを有するナノ粒子の複合めっきは、シーズ先行型の新材料形成手法として将来のめっき技術においてその重要性がクローズアップしていくものと思われる。

ナノ粒子は取り扱いが難しく、観察や分析が困難である。したがってその複合めっきの解析も μm サイズの粒子の複合めっきのようなわけには必ずしもいかないが、粒子がナノサイズであるためにかえって単純に扱える側面もある。本稿で述べたナノ粒子の複合めっきの考え方は表面間の相互作用のみに限定しているが、このことがそのひとつの現れであるといえる。めっき分野はこれまで、経験的要素を多く含みながら発展してきており、現場で直接役立つ理論は非常に限定さ

れている。本稿に示した考え方はきわめて単純なものであるが、この考え方を手がかりに実験を繰り返すことによってノウハウを蓄積していくアプローチは、ナノ粒子の複合めっきに対してそれなりに役立つものではないだろうか。

(Received August 30, 2011)

文 献

- 1) 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).
- 2) G. O. Mallory, J. B. Hajdu; Electroless Plating, p.269 (AESF Inc., 1990).
- 3) S. C. Wang, W. C. J. Wei; *J. Mater. Res.*, **18**, 1566 (2003).
- 4) M. Oberseider, F. Erler, C. Jakob, T. Lampke, S. Steinhäuser, B. Wielage; *Galvanotechnik*, **96**, (5), 1214 (2005).
- 5) V. W. Plieth, F. Wunsche, M. Azizi, W. Schneider, M. Devogelaere, U. M. Mohammadein; *Galvanotechnik*, **96**, (6), 103 (2005).
- 6) D. Lee, Y. X. Gan, X. Chen, J. W. Kysar; *Mater. Sci. Engng. A*, **447**, 209 (2007).
- 7) A. Bund, D. Thiemi; *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 7092 (2007).
- 8) E. N. Lubnin, N. A. Polyakov, Y. M. Polukarov; *Protection of Metals*, **43**, 186 (2007).
- 9) A. C. Ciubotariu, L. Benea, M. L. Varsanyi, V. Dragan; *Electrochim. Acta*, **53**, 4557 (2008).
- 10) Q. Feng, T. Li, H. Yue, K. Qi, F. Bai, J. Jin; *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2262 (2008).
- 11) C. Wang, Y. Zhong, W. Ren, Z. Lei, Z. Ren, J. Jia, A. Jiang; *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5649 (2008).
- 12) H. Y. Zheng, M. Z. An; *J. Alloy and Compds*, **459**, 548 (2008).
- 13) W. Y. Tu, B. S. Xu, S. Y. Dong, H. D. Wang, J. Bin; *J. Mater. Sci.*, **43**, 1102 (2008).
- 14) M. Kim, F. Sun, J. Lee, Y. K. Hyun, D. Lee; *Surf. Coat. Tech.*, **205**, 2362 (2010).
- 15) S. Mirzamohammadi, M. K. Aliov, A. S. A. Aghdam, M. Velashjerdi, M. R. N. Jamal; *Mater. Sci. and Tech*, **27**, 546 (2011).
- 16) A. R. Rahimi, H. Modarress, S. A. Iranagh; *Surf. Engng.*, **27**, 26 (2011).
- 17) I. Garcia, J. Fransaer, J. P. Celis; *Surf. Coat. Tech.*, **148**, 171 (2001).
- 18) R. P. Socha, K. Laajalehto, P. Nowak; *Colloids and Surf. A*, **208**, 267 (2002).
- 19) X. Huang, Y. Wu, L. Qian; *Plat. Surf. Fin.*, (6), 46 (2004).
- 20) M. Sarret, C. Muller, A. Amell; *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 389 (2006).
- 21) L. Shi, C. Sun, P. Gao, F. Zhou, W. Liu; *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 3591 (2006).
- 22) Z. Zhang, Z. X. Niu, J. Q. Zhang, C. N. Cao; *Bull. Electrochem.*, **22**, 189 (2006).
- 23) Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, H. Wang; *Mater. Lett.*, **61**, 67 (2007).
- 24) H. K. Lee, H. Y. Lee, J. M. Jeon; *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 4711 (2007).
- 25) A. Bund, D. Thiemi; *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 345 (2007).
- 26) Y. Sun, Z. Zhang, J. Li, D. Xu; *Proc. of SPIE*, **6423**, 64235G (2007).
- 27) B. Wielage, T. Lampke, M. Zacher, D. Dietrich; *Key Engng. Mater.*, **384**, 283 (2008).
- 28) Y. W. Yao, S. W. Yao, L. Zhang; *Mater. Sci. and Tech.*, **24**, 237 (2008).
- 29) H. A. Esfahani, M. R. Vaezi, L. Nikzad, B. Yazdani, S. K. Sadrnezhad; *J. Alloy and Compds*, **484**, 540 (2009).
- 30) G. Heidari, H. Tavakoli, S. M. M. Khoie; *J. Mater. Engng. Perf.*, **19**, 1183 (2010).
- 31) A. Amell, C. Muller, M. Sarret; *Surf. Coat. Tech.*, **205**, 356 (2010).
- 32) C. Zanella, M. Lekka, P. L. Bonora; *Surf. Engng.*, **26**, 511 (2010).
- 33) S. R. Allahkaram, M. H. Nazari, S. Mamaghani, A. Zarebidaki; *Mater. and Design*, **32**, 750 (2011).
- 34) M. Lekka, G. Zendron, C. Zanella, A. Lanzutti, L. Fedrizzi, P. L. Bonora; *Surf. Coat. Tech.*, **205**, 3438 (2011).
- 35) C. Cai, X. B. Zhu, G. Q. Zheng, Y. N. Yuan, X. Q. Huang, F. H. Cao, J. F. Yang, Z. Zhang; *Surf. Coat. Tech.*, **205**, 3448 (2011).
- 36) P. Q. Dai, Y. H. Zhong, X. Zhou; *Surf. Engng.*, **27**, 71 (2011).
- 37) Y. V. Timoshkov, I. S. Molchan, S. V. Lavunov, V. I. Kurmashev, T. M. Gubarevich, J. Fransaer, J. P. Celis; *Surf. Modif. Tech.*, **XI**, 991 (1998).
- 38) U. V. Timoshkov, T. M. Gubarevich, T. I. Orekhovskaya, I. S. Molchan, V. I. Kurmoshkov; *Galvanotekh. Obrab. Poverkhn.*, **7**, (2), 20 (1999).
- 39) E. N. Loubnin, S. M. Pimeniv, A. Blatter, F. Schwager, P. Y. Detkov; *New Diamond and Frontier Carbon Tech.*, **9**, 273 (1999).
- 40) Y. Xiang, J. Zhang, C. Jin; *Plat. Surf. Fin.*, (2), 64 (2001).
- 41) N. V. Mandich, J. K. Dennis; *Metal Finishing*, **99**, (6), 117 (2001).
- 42) M. L. Klingenberg, E. W. Brooman, T. A. Naguy; *Plat. Surf. Fin.*, (4), 42 (2005).
- 43) L. Wang, Y. Gao, H. Liu, Q. Xue, T. Xu; *Surf. Coat. Tech.*, **191**, 1 (2005).
- 44) G. K. Burkat, T. Fujimura, V. Yu. Dolmatov, E. A. Orlova, M. V. Veretennikova; *Diamond & Related Mater.*, **14**, 1761 (2005).
- 45) I. Petrov, P. Detkov, A. Drovoisekov, M. V. Ivanov, T. Tyler, O. Shenderova, N. P. Voznecova, Y. P. Toporov, D. Schulz; *Diamond & Related Mater.*, **15**, 2035 (2006).
- 46) E. G. Vinokurov, A. M. Arsenkin, K. V. Grigorovich, V. V. Bonder; *Protection of Metals*, **42**, 204 (2006).
- 47) V. P. Isanov, A. I. Lyamkin, D. N. Nikitin, A. S. Shalimova, A. V. Solntsev; *Protection of Metals and Phys. Chem. of Surf.*, **46**, 578 (2010).
- 48) 小泉将治; 月刊トライボロジー, (2), 32 (2011).
- 49) J. Li, J. Jiang, H. He, Y. Sun; *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 939 (2002).
- 50) J. Novakovic, P. Vassiliou, K. Samara, T. Argyropoulos; *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 895 (2006).
- 51) D. Thiemi, A. Bund; *Surf. Coat. Tech.*, **202**, 2976 (2008).
- 52) W. Chen, W. Gao, Y. He; *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 2493 (2010).
- 53) T. Frade, V. Bouzon, A. Gomes, M. I. S. Pereira; *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 3592 (2010).
- 54) P. Bagheri, M. Farzam, A. B. Mousavi, M. Hosseini; *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 3804 (2010).
- 55) S. T. Aruna, C. N. Bindu, V. E. Selvi, V. K. W. Grips, K. S. Rajam; *Surf. Coat. Tech.*, **200**, 6871 (2006).
- 56) Y. J. Xue, H. B. Liu, M. M. Lan, J. S. Li, H. Li; *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 3539 (2010).
- 57) V. Mangam, S. Bhattacharya, K. Das, S. Das; *Surf. Coat. Tech.*, **205**, 801 (2010).
- 58) R. Sen, S. Bhattacharya, A. Das, K. Das; *J. Alloy Compds.*, **489**, 650 (2010).
- 59) 日野 実, 平松 実, 村上浩二, 金谷輝人; 日本金属学会誌, **69**, 973 (2005).
- 60) Y. Hazan, D. Zimmermann, M. Zraggen, S. Roos, C. Aneziris; *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 3464 (2010).
- 61) T. Rabizadeh, S. R. Allahkaram; *Mater. and Design*, **32**, 133 (2011).
- 62) H. Simunkova, P. P. Garcia, J. Wosik, P. Angerer, H. Kronberger, G. E. Nauer; *Surf. Coat. Tech.*, **203**, 1806 (2009).
- 63) 宮脇 学, 新井 進; 第112回講演大会講演要旨集, p.41 (表面技術協会, 2005).

- 64) M. Srivastava, J. N. Balaraju, B. Ravishankar, K. S. Rajam ; *Surf. Coat. Tech.*, **205**, 66 (2010).
- 65) H. Zhang, R. L. Liu ; *Surf. Engng.*, **27**, 5 (2011).
- 66) S. M. A. Shibli, A. Jabeera, R. I. Anupama ; *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 1644 (2006).
- 67) M. Stroumbouli, P. Gyftou, E. A. Pavlatou, N. Spyrellis ; *Surf. Coat. Tech.*, **195**, 325 (2005).
- 68) 羽迫義浩, 照山周一郎, ナビーン K. シュレスタ, 荻原仁志, 佐治哲夫 ; 表面技術, **60**, 448 (2009).
- 69) L. Shi, C. F. Sun, F. Zhou, W. M. Liu ; *Mater. Sci. Engng. A*, **397**, 190 (2005).
- 70) J. N. Balaraju, K. S. Rajam ; *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2**, 747 (2007).
- 71) L. Yu, W. Huang, X. Zhao ; *J. Alloy and Compds*, **509**, 4154 (2011).
- 72) A. A. Aal, M. Bahgat, M. Radwan ; *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 2910 (2006).
- 73) M. Rezrazi, M. L. Doche, P. Bercot, J. Y. Hihn ; *Surf. Coat. Tech.*, **192**, 124 (2005).
- 74) L. Shi, C. Sun, W. Liu ; *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 6880 (2008).
- 75) X. G. Hu, W. J. Cai, Y. F. Xu, J. C. Wan, X. J. Sun ; *Surf. Engng.*, **25**, 361 (2009).
- 76) 林 秀考, 井上東彦, 吉武 優, 柳澤栄治, 大橋俊寛 ; 表面技術, **57**, 351 (2006).
- 77) 松田喜樹, 山口敏弘, 小林弘明, 花井敦浩 ; 愛知県産業技術研究所研究報告, **36** (2010).
- 78) 新井 進, 遠藤守信 ; 表面技術, **57**, 471 (2006).
- 79) L. Shi, C. F. Sun, P. Gao, F. Zhou, W. M. Liu ; *Surf. Coat. Tech.*, **200**, 4870 (2006).
- 80) 鈴木陽介, 新井 進, 庄司郁夫, 小林栄仁 ; 第112回講演大会講演要旨集, p.55 (表面技術協会, 2005).
- 81) 笠井脩司, 新井 進, 庄司郁夫, 小林栄仁 ; 第112回講演大会講演要旨集, p.57 (表面技術協会, 2005).
- 82) Z. Lian, B. Chen, J. Cai, W. Zhang, P. Zhang, D. Zhang ; *Key Engng. Mater.*, **407-408**, 698 (2009).
- 83) 小岩一郎, 配島雄樹 ; 表面技術, **62**, 587 (2011).
- 84) 松原 浩 ; 第121回講演大会講演要旨集, p.260 (表面技術協会, 2010).
- 85) 松原 浩 ; 表面科学, **30**, 279 (2009).
- 86) H. Matsubara, Y. Abe, Y. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, Y. Inoue ; *Electrochim. Acta*, **52**, 3047 (2007).
- 87) 松原 浩 ; 表面技術, **57**, 484 (2006).
- 88) H. Matsubara, M. Kobayashi, H. Nishiyama, N. Saito, Y. Inoue, M. Mayuzumi ; *Electrochemistry*, **72**, 446 (2004).
- 89) 松原 浩, 田澤尚志, 齊藤信雄, 西山 洋, 井上泰宣, 黛 政男 ; 表面技術, **54**, 374 (2003).
- 90) N. Guglielmi ; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972).
- 91) J. P. Celis, J. R. Ross and C. Buele ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402 (1987).
- 92) J. Fransaer, J. P. Celis and J. R. Ross ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 413 (1992).
- 93) 山口文雄, 小浦延幸, 根岸秀之 ; 表面技術, **48**, 1119 (1997).
- 94) 林 秀考 ; 表面技術, **57**, 466 (2006).
- 95) 林 秀考 ; 表面技術, **60**, 766 (2009).
- 96) A. Kochman, T. Tsuru ; 第83回講演大会講演要旨集, p.48 (表面技術協会, 1991).
- 97) 土井 正, 古澤寛子, 水元和成, 齋藤いほえ, 焼田和明, 渡辺裕一 ; 東京都立工業技術センター研究報告, **24**, 69 (1995).
- 98) I. Shao, P. M. Vereecken, R. C. Cammarata, P. C. Searson ; *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C610 (2002).
- 99) 山口文雄, 小浦延幸, 根岸秀之, 井出本康 ; 表面技術, **49**, 525 (1998).
- 100) N. K. Shrestha, T. Saji ; 表面技術, **57**, 489 (2006).
- 101) 林 秀考 ; 表面技術, **45**, 1250 (1994).
- 102) 田里伊佐雄, 陳 慧江, 林 秀考 ; 表面技術, **47**, 939/944 (1996).
- 103) 田里伊佐雄, 鈴木貴志, 松永貴裕, 林 秀考 ; *Electrochemistry*, **67**, 340 (1999).
- 104) 林 秀考, 中村邦昭, 田里伊佐雄 ; 電気化学および工業物理化学, **67**, 344 (1999).
- 105) 林 秀考 ; 表面技術, **51**, 1062 (2000).
- 106) L. E. Katz, K. F. Hayes ; *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 477 (1995).
- 107) J. N. イスラエルアチヴィリ ; 分子間力と表面力 第2版, p.228 (朝倉書店, 1996).