コロイド TiO_2 ナノ粒子の無電解 Ni めっき膜中への共析堀切 直樹^a, 程内 和範^b, 西山 洋^c, 松原 浩^{c,*}^a 長岡技術科学大学 大学院工学研究科 (〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)^b 長岡技術科学大学 技術支援センター (〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)^c 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)Codeposition of Colloidal TiO_2 Nanoparticles with Electrolessly Plated Nickel FilmsNaoki HORIKIRI^a, Kazunori HODOUCHI^b, Hiroshi NISHIYAMA^c and Hiroshi MATSUBARA^{c,*}^a Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology(1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188)^b Center for Integrated Technology Support, Nagaoka University of Technology(1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188)^c Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology(1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188)**Keywords** : Composite Plating, Nickel, TiO_2 , Colloid, Nanoparticle

1. 緒 言

近年ナノ粒子が安定して供給されるようになるに従い、 TiO_2 ^{1),2)}, Al_2O_3 ²⁾, ダイヤモンド³⁾など、様々なナノ粒子を用いた複合めっきに関する研究が数多く報告されてきており、筆者らもナノ粒子のめっき共析に重要となる因子について整理してきた⁴⁾。しかし、めっき浴はイオン強度が高く、めっき浴中のナノ粒子は凝集しやすいことから、分散状態を保ったままナノ粒子をめっき浴中に安定させることは困難である。他方、粒子がめっき浴中でコロイド分散状態を保つような状況においては、溶液中での粒子の安定性が高く、粒子のめっき表面への吸着が起きにくくなることから、コロイド粒子をめっき膜中に効率良く共析することは困難であると予想される。このため、めっき浴中で安定して存在するコロイド粒子の複合めっきの研究は数少なく⁵⁾、金属マトリクス中へのコロイド粒子の共析メカニズムの解明もあまり進んでいない。これに対して筆者らは、 TiO_2 ナノ粒子をめっき浴中で安定したコロイド状態に保ったまま、めっき膜中に多量に共析できる条件を見出した。

複合めっき法における共析メカニズムは、共析量を制御し、目的とする複合めっき膜を作製するための指針となることから盛んに研究されてきた。粒子がめっき膜中に共析する際には(1)粒子のめっき表面への移動、(2)粒子のめっき表面への吸着、(3)めっき膜成長にともなう粒子の取り込みというプロセスを経る。これまでの共析メカニズムに関する研究では、特に、このプロセスの(2)、(3)が粒子共析に重要であると考えられており、粒子の弱い吸着と強い吸着を仮定した二段階吸着モデル⁶⁾や、粒子表面に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⁷⁾、粒子の共析は粒子-めっき表面間の DLVO 相互作用に加えて溶媒和力に支配されるとする考察⁸⁾などが提出されている。またそれらの考え方を支持する報告もみられる^{9)~13)}。これらの中で、粒子表面へのイオンの吸着については複合めっきにおける重要因子として特に注目すべき事柄である。

そこで、本研究では安定したコロイド状態を保った無電解 Ni- TiO_2 複合めっき浴を用い、 TiO_2 ナノ粒子複合 Ni めっき膜の作製を試みるとともに、コロイド粒子の共析における粒子表面へのイオンの吸着の役割について現在までに見出した結果を報告する。

2. 実験方法

めっき膜の作製には表 1 に示すクエン酸系無電解 Ni めっき浴を用いた。基板は 30 mm×40 mm×0.1 mm の純 Cu 板とし、Sn/Pd 2 液型の前処理によって触媒核を付与した。

建浴後に分散粒径 10 nm の TiO_2 ゴル(STS-100, 石原産業)を添加し、30 分間の超音波分散をした後、めっき浴に用いた。動的散乱法(ELS-Z-2, 大塚電子)により求めためっき浴中の TiO_2 粒子サイズの最頻値は、全ての条件において 15 nm 程度となった。得られためっき膜中の TiO_2 粒子の共析量は

Table 1 Composition and operating conditions of electroless Ni-P- TiO_2 plating bath

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.15 mol dm ⁻³
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.10 mol dm ⁻³
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.20 mol dm ⁻³
TiO_2 particle	0–10.0 g dm ⁻³
pH	6.0–10.0 (H_2SO_4 , NaOH)

Bath temperature = 75 °C.

* E-mail : maruma@analysis.nagaokaut.ac.jp

グロー放電発光分析装置(GD-Profilor2, HORIBA)により求めた。

TiO₂ 粒子表面に吸着した錯体数は、表 1 に示しためっき浴から還元剤を除いた溶液の 100 倍希釈液中に TiO₂ 粒子 2 g dm⁻³ を分散させ、KCl 溶液を添加して凝集、沈降させた後、粒子に吸着せずに上澄み中に残った Ni イオン濃度を ICP 発光分光分析によって測定することにより求めた。その際、TiO₂ 粒子は直径 10 nm の球状粒子(比表面積 154 m² g⁻¹)と仮定した。

3. 結果および考察

めっき浴中での TiO₂ 粒子の分散状態は、常温において 1 ヶ月以上保たれた。また、75 °C におけるめっき前後で粒径分布はほとんど変化しないことが確認された。

図 1 に pH 10 において浴中 TiO₂ 粒子添加量を変化させたときの膜中 TiO₂ 粒子共析量を示す。TiO₂ 粒子添加量の増加とともに共析量は増加し、次第に飽和する傾向となった。10 g dm⁻³ の TiO₂ 粒子添加量でおよそ 15 vol% もの高い共析量が得られた。

表 1 に示しためっき条件は、筆者らがナノダイヤモンド粒子を多量に共析できる条件として報告³⁾したものと同一クエン酸系めっき浴である。この条件下でナノダイヤモンド粒子はめっき析出表面上に吸着しており、かつ粒子表面には 100 分子程度の Ni-クエン酸錯体が吸着していたことから、本報における TiO₂ 粒子の共析も、これと類似の状況になっている可能性がある。

ナノダイヤモンド粒子は既報³⁾において、めっき浴の攪拌を行わないとやがて凝集し、沈降する。一方、コロイド TiO₂ 粒子はめっき浴中での安定した分散状態を保っている。溶媒和力を考慮した粒子-粒子間の DLVO 相互作用において、斥力は電気二重層斥力および溶媒和力に基づいているが、めっき浴中での粒子表面近傍の拡散電気二重層は高いイオン強度のために圧縮されていることから、めっき浴中のコロイド TiO₂ 粒子は主に溶媒和力によって粒子同士の合一を防いでいると考えられる。一般に、溶媒和力の強い粒子は粒子同士だけでなく、めっき表面へも吸着しにくくなることから、めっき膜中に複合化しにくい傾向となることが報告されている^{11)~13)}。これに対し、本報の条件においては溶媒和力の強

Fig. 1 Effect of TiO₂ concentration on TiO₂ content in films (pH 10).

Fig. 2 Effect of pH on TiO₂ content and number of adsorbed complexes on the particle at a TiO₂ concentration of 2 g dm⁻³.

いコロイド状態の TiO₂ 粒子がめっき膜中に多量に共析する。ナノ粒子複合めっきにおいて高効率で粒子をめっき膜中に複合化するためには、粒子とめっき表面(析出フロンティア)および粒子と金属イオンの親和性がともに高いことが必要^{3),4)}と考えられる。本報の条件においても、粒子とめっき表面の親和性については、水晶振動子マイクロバランス法によってコロイド TiO₂ ナノ粒子の Ni めっき表面への吸着がみとめられ、この親和性が高い状態であることが確認された。粒子と金属イオンの親和性については、図 2 において共析量の pH 依存性をもとに以下のように考察を試みる。

図 2 に浴中 TiO₂ 粒子添加量 2 g dm⁻³ において、pH を変化させたときの膜中 TiO₂ 粒子共析量および 1 粒子あたりに吸着した錯体数を示す。TiO₂ 粒子共析量と 1 粒子あたりに吸着した錯体数は、ともに pH 6 から pH 8 となるにつれてわずかに増加し、pH 9, 10 の領域にかけて大きく増加した。このように、pH 6 から pH 10 の領域において TiO₂ 粒子共析量と 1 粒子あたりに吸着した錯体数は似た挙動を示したことから、これらには相関関係があると考えられる。この結果はコロイド TiO₂ ナノ粒子の共析には粒子と金属イオン(錯体)の親和性が高いことが重要であることを示唆するものであると解釈される。

しかしながら、本研究で用いた TiO₂ 粒子はクエン酸錯体の添加により安定なコロイド状態を形成する。このような粒子の親溶媒性は粒子の共析を妨げる因子となり得るものとして知られている^{11)~13)}。本報においては粒子と金属イオン(錯体)の親和性に加えて粒子の溶媒和力の因子も加味した考察が必要であると予想され、今後の検討が待たれる。

4. 結 言

分散性、安定性がともに良好なコロイド TiO₂ ナノ粒子複合めっき浴が見出された。このめっき浴を用いて無電解 Ni めっき膜を作製したところ、10 g dm⁻³ のめっき浴中 TiO₂ 粒子添加量でおよそ 15 vol% の高い粒子共析量が得られた。コロイド TiO₂ ナノ粒子の共析には粒子と錯体の親和性が重要であることが示唆された。

謝 辞

本研究に用いた TiO₂ 粒子は石原産業株式会社よりご提供いただいた。記して謝意を表する。

(Received December 27, 2012 ; Accepted February 1, 2013)

文 献

- 1) P. Bagheri, M. Farzam, A. B. Mousavi, M. Hosseini ; *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 3804 (2010).
- 2) F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, S. Steinhäuser ; *Electrochim. Acta*, **48**, 3063 (2003).
- 3) H. Matsubara, Y. Abe, Y. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, Y. Inoue ; *Electrochim. Acta*, **52**, 3047 (2007).
- 4) H. Matsubara ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 594 (2011).
- 5) K. Nishimura, Y. Miyoshi, T. Hada ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **38**, 217 (1987).
- 6) N. Guglielmi ; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972).
- 7) J. P. Celis, J. R. Ross, C. Buelens ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402 (1987).
- 8) J. Fransaer, J. P. Celis, J. R. Ross ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 413 (1992).
- 9) H. Hayashi, H. Inoue, M. Yoshitake, E. Yanagisawa, T. Ohashi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 351 (2006).
- 10) P. Bercot, E. Pena-Munoz, J. Pagetti ; *Surf. Coat. Tech.*, **157**, 282 (2002).
- 11) V. Terzieva, J. Fransaer, J. P. Celis ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 198 (2000).
- 12) R. P. Socha, K. Laajalehto, P. Nowak ; *Colloids and Surf. A*, **208**, 267 (2002).
- 13) M. Kaisheva, J. Fransaer ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C89 (2004).

~~~~~