いくつかの新しい機能めっき開発の試み

佐藤 祐一^a^a 神奈川大学 工学部 (〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

Some Attempts of New Functional Metal Plating

Yuichi SATO^a^a Faculty of Engineering, Kanagawa University(3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)**Keywords** : Non-Aqueous Electroplating, Laser-Induced Plating, Nano-Ordered Multilayer Films, Composite Coating

1. はじめに

めっきは古い歴史のある技術であり、装飾、防食を目的に始まったといわれている。しかし、現在ではこれにとどまらず、電氣的、機械的、磁氣的、化学的機能を発現させる、いわゆる機能めっきとして多くのめっき技術が実用化されており、また、開発中である。ここでは、われわれが開発を試みたいいくつかのめっき技術について紹介する。

2. 希土類金属の非水溶媒からのめっき¹⁾

非水溶媒からの金属の電析を行う目的は、水溶液からも電析可能な金属を非水溶媒でも行い、前者からの析出物や電極反応の違いを検討すること²⁾、または水溶液中では水素発生反応が進行し、析出困難な金属を非水溶媒から電析させ、何らかの機能を発現させようとすることである。ここではホルムアミドからの Sm-Co^{3),4)}めっきの例について述べる。希土類金属-鉄族遷移金属合金薄膜は磁性材料として重要であり、通常スパッタリング法等の乾式法で作製されているが、これをより設備等が安価なめっき法で作製しようと考えたわけである。まず、Sm-Co 合金薄膜が得られるか否か、また Sm³⁺、Co²⁺の電気化学的挙動を知るためにサイクリックボルタモグラムの測定した(図1)。各イオン単独の場合の電極反応の可逆性は低い。両イオン共存の場合は一対の酸化還元波が得られ、両イオンは同時に還元されるように見受けられる(b)。電位走査速度を増大させると酸化、還元両ピーク電流は増加し、各々走査速度の平方根に比例したことから、拡散支配といえる。定電流電解によって得られる薄膜の性質は電流密度と溶液中の Sm³⁺濃度に依存する。電流密度 8 mA/cm² 以下で、薄膜中の Sm 含有量が 50 mol% 以上のときには薄膜表面は滑らかで灰色金属光沢を示す。薄膜表面の SEM 像と XMA 分析結果によれば、表面に若干の突起があり、それに対応した個所で Sm 濃度が高くなっているが、Co はほぼ均一に析出

している。図2は SmCl₃ のみの溶液から得られた薄膜の XPS スペクトルで、表面近傍には酸化物が存在し、内部では Sm が金属状態で存在していると考えられる。CoCl₂ 単独溶液からの薄膜についても同様と考えられる。一方、Sm 35 mol% 溶液から Sm-Co を共析させた場合の XPS スペクトルを測定すると Sm 3d_{5/2}、Co 2p_{3/2} に対応するピークの結合エネルギーは膜表面から内部まで一定であり、Sm や Co の値と少し異なっていた。それらの結合エネルギーは酸化物の値でも金属状態の値でもなく、合金特有の値を示しているのではないかと考えられる。表1に磁化特性のデータのいくつかを示した。加熱することによって保磁力が高まる。しかし、Sm₂Co₁₇ の保磁力 4 ~ 30 kOe には到底及ばなかった。XRD

図1 塩化サマリウム(SmCl₃)、塩化コバルト(CoCl₂)などのサイクリックボルタモグラム

a) Sm/(Sm+Co) = 100 mol%,

b) Sm/(Sm+Co) = 43 mol%,

c) Co/(Sm+Co) = 100 mol%,

いずれも 0.3 mol/dm³ エチレンジアミンを含む。

v = 100 mV/s

[†] 第121回講演大会(会期：平成22年3月15日～16日、会場：成蹊大学)における「第72回武井記念講演会」の講演要旨をもとに加筆修正いただいたものです。

回折によれば Co 酸化物が検出され、高純度の Sm-Co 化合物でないためであろう。Ne-Fe 系の検討も行った。それらの磁化特性は乾式法で作製された薄膜の場合より劣ったが、これは電解液や出発物質中に含まれる水分の影響で薄膜中に酸化物や水酸化物が含まれるためである。電解時や薄膜の取り扱い時の雰囲気厳密に制御し析出物中の酸化物生成を防ぐなら、非水溶媒を用いて電解法により磁化特性に優れた薄膜を作製することは可能と考えている。有機溶媒の欠点は塩類の溶解度が低いこと、水溶液系に比べ反応イオンの連続供給が困難なことであり、溶解度の高い塩類と溶媒の組み合わせを見出すことが実用化のひとつの鍵であろう。

3. レーザー誘起貴金属無電解めっき

めっき溶液中に浸漬した基板表面にレーザーを集光照射することにより、局部的かつ高速に金属を析出させる手法であるレーザー誘起めっき法が提案されている⁶⁾。この手法は、常温で電解、もしくは無電解めっきによりマスクレスで選択的に金属を析出させることが可能であるため、微小電気接点やリードフレーム、電子回路上の導電パターンの形成が容易に行える可能性を持っている。図3にレーザーめっきシステムの概要を示す。レーザー光源としては、めっき液によるレーザー光の吸収がほとんどなく、かつ基板や析出金属による吸収が十分高い、アルゴンイオンレーザー（ビームの直径は約25 μm ）を使用した。図4は Ni めっきした Ni-Fe 合金基板上に析出させた無電解金スポット状めっき物の SEM 像である⁷⁾。

図2 金上に析出したサマリウム(Sm)薄膜の Sm 3d_{5/2} XPS スペクトル

表1 サマリウム(Sm)–コバルト(Co)共析膜の磁化特性

試料 No.	膜組成 Sm/(Sm+Co), mol%	H _c ^{*1} (Oe)	I _s ^{*2} (emu/cc)	I _r ^{*3} (emu/cc)
1	17	2.82 (562) ^{*4}	180 (79)	0.354 (34.6)
2	16	28.7 (91.4)	220 (210)	71.7 (72.1)
3	5	28.6 (81.1)	470 (620)	50.0 (87.7)
4	0.4	45.0	2960	227
5	0.5	23.0	610	39.1

*1: 保持力, *2: 飽和磁化, *3: 残留磁化

*4: カッコ内の値はすべて、600℃、3h アルゴン雰囲気中で加熱後の値

レーザーの出力の増大とともに析出物の直径が大きくなり、中心部が崩れ始め、出力3Wでは中央部は凹んだ形状を示した。これは出力の増大とともにレーザー照射部の中心温度が高まり、めっき液の沸点を超え、気泡が発生し、めっき液が基板に接触しにくくなったためと推定される。このめっき物を EDX 分析した結果、金であることが確認でき、また、未照射部分には金の析出がないことから、レーザー照射により金の微小物が選択的に得られることがわかった。レーザー出力を変え、めっき物の高さの照射時間依存性をみたところ、低出力では徐々にめっき物が成長するのに対して、高出力では照射後ただちに析出温度に到達するため、短時間である程度成長し、その後は徐々に成長した。めっき成長速度は基板の熱伝導率に大きく依存する。熱伝導率の異なる、Ni-Fe 合金、黄銅、銅を基板として、めっきを行い、スポット高さの違いを見たところ(図5)、熱伝導率のもっとも小さい Ni-Fe 合金基板の場合、0.5W で6 μm 程度の高さのめっき物が得られるが、熱伝導率の大きい黄銅の場合、Ni-Fe 合金基板と同程度の高さを得るためには、より高い出力を必要とする。熱伝導率の大きな銅基板の場合、レーザー光吸収により発生した熱が急速に拡散してしまうため、めっき反応が進行するような局所的な温度上昇が起こりにくくなるため、めっきはほとんど進行しなかった。次に回路形成やリーフ型コネクタの電

図3 レーザー誘起無電解金めっき装置

図4 Ni めっきした Ni-Fe 合金基板上に析出させた無電解金スポット状めっき物の SEM 像

図5 Ni-Fe合金、黄銅、銅を基板としてめっきを行ったときのスポット高さとのレーザー出力の関係

気接点用金ラインの形成を想定し、レーザー光を相対的に走査することによって金のライン状めっきの可能性を探った⁸⁾。レーザー出力 0.5 W、走査速度 $5 \mu\text{m/s}$ で金属基板上にレーザー光を相対的に走査させることによりライン状めっき物を得ることが可能であることがわかった。このときのラインの断面はなだらかな丘状で、ラインの高さは $0.7 \mu\text{m}$ であり、電気接点として必要な高さ、 $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$ をクリアしていた。EDX 分析の結果、ライン状析出物は金であり、非照射部には金の析出は認められなかった。レーザー光の相対走査

速度を $5 \mu\text{m/s}$ と固定し、レーザー光出力を変化させてラインめっきを行ったところ(図6)、出力 0.5 W で高さ、幅ともに均一なライン状めっき物が得られた。出力を高めるとライン表面に凹凸が現れた。最適形状を得るためには、出力と走査速度の間にトレードオフの関係があることを理解し、最適条件を探る必要がある。数種類のレーザー光走査速度でラインめっきを行った時のレーザー光出力とライン高さの関係を図7に示す。どの走査速度においても出力の増大とともにラインの高さは増大しているが、出力 3 W でめっき高さが飽和している。この条件ではめっき溶液の沸騰による気泡発生のためレーザー光の散乱や基板表面への液の接触が妨げられるので反応がしにくくなったためと考えられる。各レーザー出力でラインめっきを行った時のレーザー光走査速度とライン高の関係を図8に示す。走査速度 $5 \mu\text{m/s}$ 、レーザー出力 2 W 以上ではライン高が急速に増大している。走査速度が遅いため、基板表面がある閾値以上の高温になると急に反応が進行するようである。走査速度とともにライン幅は低下するが、ビーム直径よりは大きかった。これはレーザー照射部で発生した熱が基板の熱伝導によって拡散しているため、その部分でもめっきが進行するためである。テープ試験による剥離は認められず、折り曲げ試験でも金と下地の Ni 面と金薄膜間の剥離はなかった。

次に熱伝導率が小さい耐熱性高分子・ポリイミドフィルム(PI)上への金の無電解めっきを試みたところ、PI の破損が起こった。これは PI フィルムでは熱伝導率が金属基板のそれより、3 桁程度小さいため、レーザー照射により局部的に発生した熱の拡散が起こりにくくなっているため溶解したため

図7 レーザー光出力とライン高さの関係

図8 レーザー光走査速度とライン高の関係

図9 銅板(a,c)セラミックス板(b)を裏面に敷いたPIフィルム上へのレーザー誘起金めっき物のSEM像

Laser power : a) 0.5W, b) 1.0W, c) 2.0W
Scan speed : $5 \mu\text{m/s}$

図6 ラインめっき物のSEM像

である。そこでPIフィルムの破損防止のために熱伝導率に優れた銅板をフィルム裏面に敷き、熱を散逸させることを試みた。その結果を図9に示す。短時間照射により、セラミックス板を用いた場合より、良好な金のスポット状めっきが得られた(a, c)。以上のようにレーザー誘起貴金属無電解めっきは可能であるが、応用するに当たってはより詳細な検討が必要である。

4. 垂直磁気異方性を示すナノオーダーPd/Co多層めっき¹⁰⁾

現在、垂直磁気記録媒体材料の作製法はスパッタ法などの乾式法が主流であるが、より安価な作製法が期待できる湿式めっき法による作製可能性を検討した。垂直磁気異方性を発現させるためには、Co/Pd多層膜などのように3d遷移金属/貴金属多層膜を膜厚1層あたり1nm以下に制御する必要がある。表2のめっき液を用いて二浴法でCo/Pdナノオーダー多層膜の作製が可能であり、垂直磁気異方性の発現も確認できた^{11),12)}。しかし、手動では各層の膜厚制御が不十分であり、非常に効率も悪いため自動多層めっき装置を開発した¹³⁾。これは二浴に異なるめっき液を用意し、自動的に基板を交互に浸漬しめっきする仕組みで、電流値とめっき時間、温度をあらかじめプログラムできるようになっている。Coの酸化を防ぐため、装置全体は窒素ガス雰囲気を保てる用に設計されている。数nm以下のめっき薄膜を得るためのめっき時間は数秒とごくわずかであり、電流量を1/100Cオーダーで制御できるようになっている。Co層1nm, Pd層1nmの40バイレイヤー多層膜を作製する場合、おおよそ40分を要する。電解研磨し鏡面状にした銅多結晶板の裏面に紫外線硬化樹脂で絶縁化し、めっき基板とした。図10は本装置を用いて作製したCo/Pd多層膜の断面観察像である。左は[Co(50nm)/Pd(50nm)]₂₀多層膜の断面SEM像で、各層の膜厚はほぼ均一で多層膜作製が可能であることを確認できた。膜厚もICP測定により、計算して求めた設定膜厚とほぼ一致しているこ

表2 CoめっきとPdめっきの浴組成とめっき条件

	めっき浴組成		pH	浴温	電流密度
Pd	PALLADEX	2 g/L	8.4	40℃	10 mA/cm ²
Co	CoSO ₄ ·7H ₂ O	28.1 g/L	3.4	25℃	1 mA/cm ²
	NaCl	17.0 g/L			
	H ₃ BO ₃	45.0 g/L

図10 Co/Pd多層膜の断面SEM像(左)と断面TEM像(右)

図11 40 バイレイヤー多層膜 [Co(X nm)/Pd(1 nm)]₄₀ の磁気ヒステリシス曲線

とを確認した。右は[Co(1nm)/Pd(1nm)]₅₀多層膜の断面TEM像である。これより、電析法でも1nmという原子数個を交互に重ねることも可能であり、この装置の膜厚制御の正確さが実証できた。しかし、SEM像から、わずかではあるが凹凸の発生していることがわかる。これは、銅多結晶基板の平滑性が劣っていたためか、設定膜厚が比較的厚い50nmであったため、厚さ増加とともに粒子成長に伴って凹凸となったことが原因であると考えられる。TEMによる観察限界は1nm程度であるため、膜厚1nm以下の垂直磁化発現時の試料が多層膜になっているかの保証はない。しかし、電流効率より設定した1nm以下の膜厚の多層膜と実際の分析値は一致していたので、ある程度層を形成していると考えている。非磁性であるPd層膜厚を1nmに固定し、磁性層であるCo膜を0.2~1nmの間で変化させて、40バイレイヤー多層膜[Co(0.2~1nm)/Pd(1nm)]₄₀を作製し、磁化測定を行った。図11よりCo層膜厚が0.8nmまでは磁化容易軸が面内方向であるが、0.6nm以下になると磁化容易軸が垂直方向へ移行し、垂直磁気異方性を示すことがわかった。乾式法で作製した多層膜はCo層膜厚0.8nm以下で垂直磁気異方性を示した¹³⁾。下地にPdを用い、その膜厚を変えつつ、もっとも良い垂直磁気異方性を示した[Co(0.4nm)/Pd(0.8nm)]₂₀多層膜を作製し、ヒステリシス曲線より保磁力(Hc)と角型比(SQR = Mr/Ms, Mr:残留磁化, Ms:飽和磁化)を求めた。下地膜厚が上昇するにつれ磁化特性が向上したが、実用化に必要な磁気特性, Hc = 3000 Oe, SQR = 1には及ばなかった。下地金属を種々検討した結果, Snの場合でHc = 680 Oe, SQR = 0.79まで向上した¹⁴⁾。乾式法によるCo/Pd多層膜ではHc = 5000 Oe, SQR = 1で実用レベルに達している。更なる検討でめっき法でもHc, SQRは向上すると考えている。

5. いくつかのニッケルめっき浴の開発

5.1 電析ニッケル膜特性に及ぼす添加剤の影響¹⁵⁾

ニッケルめっき皮膜は、耐腐食性、耐摩耗性、および耐化学薬品性に優れ、耐腐食用下地、装飾、原盤複写、電鍍用途に応用されている。ここでは、電解ニッケルめっきに対する各種光沢剤の影響について検討した結果を紹介する。めっき浴として、ワット浴、めっき基板として脱脂した圧延銅多結晶板を使用した。添加剤として、一次光沢剤効果のあるスル

ホン基を持ったサッカリンナトリウム、ナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸ナトリウム、一次および二次光沢剤としての効果のあるスルホン基とアリル基の両方を持ったアリスルホン酸ナトリウム、二次光沢剤効果のある炭素三重結合を持つ2-ブチン-1,4-ジオールの4種類を用いた。Niめっきの電流効率は2-ブチン-1,4-ジオールの場合、添加量の増加とともに若干低下した以外、他の添加物ではほぼ100%であった。SEM観察の結果(図12)、サッカリンの場合、表面に若干凹凸が見られた以外、いずれも平滑化された。2-ブチン-1,4-ジオールの場合、添加量が500 mg/dm³以上になるとクラックが発生した。これは、添加剤、もしくはその分解生成物が皮膜中に取り込まれ、内部応力が増加したためであろう。Ni析出過程の電流-電位曲線を測定すると無添加の場合に比べ、各添加剤共存下ではいずれも還元波が負に移行した。添加剤がNi²⁺と錯イオンを形成したか、電極表面に吸着し、電極反応を抑制していると考えられる。皮膜のXRD回折測定によれば、無添加の場合、200面に優先配向し、スルホン基を持つサッカリン、ナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸ナトリウム、アリスルホン酸ナトリウム添加の場合は111面に優先配向した。炭素三重結合を持つ2-ブチン-1,4-ジオール

図12 種々の添加剤存在下におけるNiめっき表面のSEM像

図13 硬度と添加剤濃度の関係
A：アリスルホン酸ナトリウム、
B：サッカリン、
C：ナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸ナトリウム、
D：2-ブチン-1,4-ジオールではHV

の場合には200面に優先配向した。皮膜の硬度を測定したところ、無添加の場合、HV約200、添加剤1 g/dm³以上添加した場合、アリスルホン酸ナトリウムではHV約600、サッカリンの場合HV約460、ナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸ナトリウムではHV約470、2-ブチン-1,4-ジオールではHV約220でいずれも硬度が増加し、かつ濃度によらずほぼ一定であった(図13)。添加剤濃度を変えたところ、1 g/dm³程度までは濃度の増加とともに粒子サイズは小さくなったが、それ以上ではほぼ一定で、これは硬度の変化の様子とよく対応している。皮膜中の炭素、硫黄の含有量を求めたところ、硬度の増加には両者の共析が必要であるが、硬度と共析量の間には因果関係はないようである。

5. 2 リンゴ酸塩を用いたホウ酸フリー電気ニッケルめっき¹⁶⁾

ワット浴にはpH緩衝剤としてホウ酸が使用されているが、水質汚濁防止の観点から代替めっき浴の開発が強く望まれている。土井らによりクエン酸浴が開発されているが¹⁷⁾、われわれはこれに勝るとも劣らないリンゴ酸浴を開発した。表3に示す基本浴で各種因子を変え、めっきを行った。リンゴ酸濃度が増加すると粒子径は小さくなった。リンゴ酸濃度10 g/dm³以下では電流効率は99.5%以上であった(図14)。同図にみられるように硬度はワット浴の場合とほぼ同じであるが(約Hv240)、リンゴ酸濃度の増加とともに徐々に増加し、Hv300近くになった。pH4で得られたNi皮膜のXRD回折パターンによれば、強い200回折ピークと弱い111回折ピークを示し、ワット浴、クエン酸浴からの皮膜と同様であったが、200/111ピーク比は他のめっき膜に比べて大きく、X軸方向に配向していた。3種類の浴について、電流効率のpH

表3 リンゴ酸浴の組成とめっき条件

Chemicals	Bath			
	I	II	III	IV
NiSO ₄ ·6H ₂ O (g/dm ³)	240	240	240	240
NiCl ₂ ·6H ₂ O (g/dm ³)	45	45	45	45
Malic acid (g/dm ³)	Varied	6	6	6
pH	4	Varied	4	4
Current density (A/dm ²)	6	6	Varied	4
Temperature (°C)	50	50	50	Varied

Bath volume: 100 cm³

Anode: Ni (30×120 mm), Cathode: Cu (10×10 mm)

No agitation

Theoretical thick of deposit: 30 μm

図14 Niめっきにおける電流効率と硬度のリンゴ酸濃度依存性
○：電流効率、△：硬度

依存性を見たところ、pH 4 以上では、いずれの浴でも 98 % 以上であったが、それ以下では pH の低下とともに減少した(図 15)。これは、水素発生によるものである。Ni 皮膜硬度の pH 依存性は図 16 のようであった。リンゴ酸浴では pH 4 までの硬度はワット浴のそれとほぼ同じであったが、それ以上では上昇した。一方、クエン酸浴からの皮膜の硬度は pH 4 では他の 2 種類の浴からの皮膜に比べ、約 2 倍であった。3 種類の浴について、電流効率、硬度の電流密度依存性を検討したところ、リンゴ酸浴からの皮膜のそれぞれの挙動はクエン酸浴からの挙動に比べ、ワット浴のそれに近かった。浴温度 30 ~ 70 °C の間での電流効率はワット浴 > リンゴ酸浴 > クエン酸浴の順であった。表面積 3.34 cm² のテストピースを用いて、500 mL 浴で繰り返しめっきを行ったところ(表 4, 1 使用, リンゴ酸 6 g/dm³, 膜厚 50 μm), pH は 21 回まで保持された。これは約 1/10 ターンに相当する。リンゴ酸濃度を増加させればこの値は上昇するが、電流効率が低下する傾向になる。実用化にはさらなる検討が必要であるが、ワット浴の代替候補の一つと考えている。

5. 3 Ni/SiC 複合めっき^{18),19)}

Ni/SiC 複合めっきは耐摩耗性、耐食性、耐熱性に優れていることから、自動車や航空機のエンジン部品などに適用されている。SiC 共析率を増大、制御するためには共析機構を理解する必要がある。その一環として、分散粒子-陰極間の静電的相互作用に注目し、カチオン性界面活性剤(SAS)を用いて粒子の表面電位を正に帯電させ、陰極との相互作用を強め、粒子共析率を制御することを試みた¹⁸⁾。カチオン性界面活

性剤として、アルキル鎖の異なる第四級アンモニウム塩、アルキルトリメチルアンモニウムブロミドを用いた。n=9~15 の SAS を限界ミセル濃度で吸着させた SiC 粒子のゼータ電位は -15 mV から約 +40 mV と正に変化し、SiC 粒子に同じ表面電位を持たせるためにはアルキル鎖の長い SAS ほど、めっき液への添加量が少量で良いことがわかった。鎖長の異なる SAS を添加量 1 mmol/dm³ と固定し、SiC 共析めっきを行った(図 17)。ゼータ電位から予想されたように、SAS のアルキル鎖が長くなるにつれて SiC 共析率が高くなった。機械的取り込み(約 10%)に加えて、添加する SAS のアルキル鎖長を変化させることにより、SiC 共析率を 0~20 %, つまり、全体として 10~30 vol% の範囲で制御することができた。SAS 濃度を変化させることによって SiC 共析率を変えることができるが、いずれの SAS でも最大 30 vol% で、その時の添加濃度は鎖長が長くなるにつれ、低下した。同一 SAS 濃度添加時の複合めっきの電流効率は鎖長が長くなるほど低下した。SAS 濃度 0.1 mmol/dm³ の時、電流効率は 97~93 % 程度であった。カソード分極曲線の測定でも鎖長の長い SAS 添加溶液ほど、Ni²⁺の還元電位が負に移行した。SAS の鎖長が長いほど、疎水性が高まり、水溶液から押し出されるようにしてカソード表面に多く吸着しており、電気化学反応を抑制していると予想される。

次に SiC 共析率を増やすために、あらかじめ SiC 粒子表面を無電解めっきにより Ni で被覆しておけば、電解めっき時カソードに衝突した粒子表面からも直ちに Ni の析出が起これ、SiC 共析率が増加し、かつ、クラックのない密着性に優れた複合めっき膜が可能と考えた。SiC 粒子表面には水酸基が存在し、各種処理によりその量を変えられる。その表面水酸基にアミノ基を有するシラン分子を結合させ、アミノ基に Ni 無電解めっきの触媒核とな Pd を化学結合させれば、SiC 表面と予備析出させた Ni との密着力は強固になると予想した。種々の試料についての摩耗試験の結果を図 18 に示す¹⁹⁾。③はカチオン性界面活性剤であるアルキルトリアンモニウム塩を含んだめっき液からの SiC 共析膜¹⁸⁾で、摩耗量は未処理 SiC 共析膜(②)に比べ減少し、シランカップリング処理 SiC に無電解 Ni めっきを施した SiC 共析膜(⑤)とほぼ同じで最も少なかった。③では界面活性剤の使用により、Ni マトリックスが微細化し、硬くなったために耐摩耗性向上につ

図 15 Ni めっき浴における電流効率の pH 依存性
○：リンゴ酸浴，△：ワット浴，□：クエン酸浴

図 16 Ni めっき浴における皮膜の硬度の pH 依存性
○：リンゴ酸浴，△：ワット浴，□：クエン酸浴

図 17 SiC 共析めっきにおける SAS の影響

図 18 種々の条件で得られた Ni/SiC 複合めっき膜の耐摩耗性(膜厚 19 μm)

- ① Ni plating on the Cu plate.
- ② Ni/SiC composite plating on the Cu plate.
- ③ Ni/SiC composite plating on the Cu plate from Ni plating bath containing cationic surfactant.
- ④ Ni/SiC composite plating on the Cu plate using Ni electroless plating on SiC.
- ⑤ Ni/SiC composite plating on the Cu plate using Ni electroless plating on SiC treated with silane-coupling agent.

ながったと考えられる。

6. おわりに

当研究室で実施してきたいくつかの機能めっきの研究内容を紹介した。紙面の制約上、簡略化したためわかりにくい部分も多々あると思われるが、引用文献を参照していただければ幸いである。最後に、このような機会を与えていただいた学術委員会の委員の方々に厚くお礼申し上げます。

(Received January 28, 2013)

文 献

- 1) 佐藤祐一; 表面技術, **46**, 1094 (1995).
- 2) 馬場宣良, 竹内幸夫, 森崎重喜; 金属表面技術, **22**, 175 (1971).
- 3) Y. Sato, H. Ishida, K. Kobayakawa, Y. Abe; *Chemistry Letters*, **1990**, 1471.
- 4) Y. Sato, T. Takazawa, M. Takahashi, H. Ishida, K. Kobayakawa; *Plating and Surface Finishing*, **90**, 72 (1993).
- 5) 小早川絃一, 佐藤祐一; 化学工業, No. 3, 193 (2000).
- 6) R. J. Gutfeld, R. E. Acosta, L. T. Romankiw; *IBM J. Res. Develop.*, **26**, 136 (1982).
- 7) 永峰 聡, 小早川絃一, 佐藤祐一; 回路実装学会誌, **12**, 497 (1997).
- 8) 永峰 聡, 小早川絃一, 佐藤祐一; エレクトロニクス実装学会誌, **3**, 29 (2000).
- 9) 永峰 聡, 小早川絃一, 佐藤祐一; 表面技術, **49**, 1305 (1998).
- 10) 大塚秀幸, 佐藤祐一; 表面技術, **53**, 852 (1998).
- 11) Y. Sato, K. Kudo, H. Tamano, K. Kobayakawa; *Chemistry Letters*, **1998**, 945.
- 12) K. Kudo, K. Kobayakawa, Y. Sato; *Electrochimica Acta*, **47**, 353 (2001).
- 13) H. Ohtsuka, F. Asa, K. Kobayakawa, Y. Sato; 表面技術, **53**, 953 (2002).
- 14) 小宮山祐規, 大塚秀幸, 小早川絃一, 佐藤祐一; 表面技術, **57**, 215 (2006).
- 15) 岸本圭介, 吉岡慎司, 小早川絃一, 佐藤祐一; 表面技術, **54**, 710 (2003).
- 16) F. Saito, K. Kishimoto, Y. Nobira, K. Kobayakawa, Y. Sato; *Metal Finishing*, **105**, (12), 34 (2007).
- 17) 土井 正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一; 表面技術, **52**, 462 (2001).
- 18) 浅井良規, 岸本圭介, 小早川絃一, 佐藤祐一; 表面技術, **57**, 524 (2006).
- 19) 浅井良規, 小早川絃一, 佐藤伸孝, 佐藤祐一; 表面技術, **59**, 63 (2008).