表面官能基の異なるマイクロポリマー粒子を用いた 複合ニッケルめっき

四反田 功^{a,b,*}, 岩崎 功樹^a, 星 芳直^a, 板垣 昌幸^{a,b}, 野島 雅^b, 北河 秀一^c, 藤井 恵人^c

^a 東京理科大学 理工学部 (〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

^b 東京理科大学 総合研究機構 (〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

^c 古河電気工業(株) メタル総合研究所 (〒 321-1493 栃木県日光市清滝 500)

Composite Nickel Coating using Polymer Microparticles with Different Surface Functional Groups

Isao SHITANDA^{a,b,*}, Koju IWASAKI^a, Yoshinao HOSHI^a, Masayuki ITAGAKI^{a,b},
Masashi NOJIMA^b, Shuichi KITAGAWA^c and Yoshito FUJII^c

^a Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

^b Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

^c Metal Research Center, Furukawa Electric Co., Ltd.(500, Kiyotaki, Nikko-shi, Tochigi 321-1493)

Keywords : Polymer Particle, Surface Functional Group, Composite Coating, Co-deposition Ratio

1. 緒 言

複合めっきは、金属めっき膜中に機能性微粒子を分散させることで、金属単独では得られないめっき膜特性を得る表面処理方法であり、多くの分野で実用化が進んでいる。これまでに SiC¹⁾、黒鉛²⁾、PTFE³⁾やマイクロカプセル⁴⁾を分散させためっき膜に関する報告がある。著者らは、これまでに潤滑油⁵⁾や腐食抑制剤⁶⁾を内包した高分子膜をシェルとしたマイクロカプセルを用いた複合めっきを作製し、これらの複合めっきが自己潤滑性や自己防食性を有することを報告してきた。

マイクロカプセルなどの機能性高分子の微粒子を用いた複合めっきにおいて、機能性を十分に発揮するためには、微粒子の共析量を制御する必要がある。共析量の制御のためには、高分子微粒子の共析機構の理解が重要となる。

これまでに、様々なグループによって、めっき膜中への各種微粒子の共析機構が研究されてきた。例えば、Guglielmi による 2 段階吸着モデル⁷⁾、Kariapper-Foster モデル⁸⁾、Celis-Roos-Buelens による統計的アプローチによるモデル⁹⁾などがある。また、Helle^{10),11)}は、PTFE 粒子を用いた複合めっきにおいて界面活性剤が、分散粒子に吸着してその表面電荷と粒子の共析量に大きな影響を及ぼすことを報告した。特にカチオン界面活性剤は分散粒子に正の電荷を付与し陰極面への吸着を促すこと、カチオン界面活性剤と非イオン界面活性剤を組み合わせると粒子の表面電荷と分散性の制御ができると述べている。林ら^{12)~14)}は、分散粒子の表面に吸着するイオン種の同定を行い、その表面電荷が金属との共析過程に及ぼす

影響を詳細に検討している。

しかし、共析機構については未だ不明な点も多い。このため、共析機構の解明のためには、さらなる複合めっきに関する知見の集積が必要となる。本研究では共析させる微粒子の表面官能基に着目して研究を行った。これまでに、表面官能基が異なるシリカ微粒子を用いて複合亜鉛めっきおよび複合ニッケルめっきについて検討した例が報告されている¹⁵⁾。田里ら¹⁵⁾は、シリカ粒子を用いた複合ニッケルめっきにおいて、シリカ粒子は表面をシランカップリング剤で処理してアミノ基を導入した場合のみ、ニッケルと共析することを報告した。しかし、複数の異なる表面官能基を有するポリマー微粒子を用いて複合めっきの共析について検討した例は報告がない。そこで、本研究では、表面にアミノ基、カルボキシル基およびシラノール基を有するポリマー微粒子を用いた複合ニッケルめっきを行い、表面官能基と共析率の関係について検討した。

2. 実験方法

複合めっきの共析粒子には、表面にアミノ基、カルボキシル基およびシラノール基を有するポリスチレン微粒子(粒子径 1 μm , Micro Mod 製)を用いた(図 1)。なお、ポリスチレン微粒子の表面官能基の密度は、アミノ基とカルボキシル基ではそれぞれ 2 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 、シラノール基では 50 $\mu\text{mol g}^{-1}$ である。めっき基板には、絶縁テープで被覆し電極面積を 1 cm^2 とした Cu 板(ニラコ製)を用いた。めっき基板はめっき前に以下の前処理を行った。

(1) バフ研磨：バフ研磨剤(平均粒子径 0.05 mm のアルミナ粒子)を電極上に適量滴下し、超純水で湿らせたフェルトを用いて一定方向に研磨した。

* E-mail : shitanda@rs.noda.tus.ac.jp

Fig. 1 Schematic illustration of the surface functional group modified polystyrene particles

(2) アルカリ電解脱脂：クリーナー 160S（メルテックス製）を 60 g dm^{-3} となるように溶かした超純水を電解液に用いて、電流密度 -25 mA cm^{-2} 、浴温 60°C で 30 秒間電解脱脂を行った。対極には白金線を用いた。

(3) 活性化処理：10% の硫酸溶液に電極を 30 秒間浸漬させた。

めっきの基本浴には、 $250 \text{ g dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$ 、 $25 \text{ g dm}^{-3} \text{ NiCl}_2$ および $25 \text{ g dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ を含むワット浴を用いた。ワット浴に、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS) もしくは臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) を 0.2 g dm^{-3} 加えた後、 1 g dm^{-3} のポリスチレン微粒子を分散させたものをめっき浴として用いた。電極は垂直に配置し、対極との距離は 3 cm とした。対極にはニッケル板を用いた。めっきは、ポテンショ/ガルバノスタット（北斗電工製，HA151）を用いて、定電流電解にて行った。電流密度は -20 mA cm^{-2} とした。めっき時間は 45 min とした。電解時には、溶液をマグネティックスターラーで攪拌した。攪拌速度は 150 rpm とした。電解後のめっき膜の表面は、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子ファインテック製, JSM-6599F) で観察した。

3. 結果および考察

表面にカルボキシル基を有するポリスチレン微粒子と界面活性剤に CTAB を用いて作製した複合めっき膜の、表面および断面 SEM 像を図 2 に示す。表面および断面にポリスチレン微粒子が共析していることが観察された。表面 SEM 画像を用いて、共析率 (表面被覆率) を算出したところ約 36% となった。

表 1 に、表面にアミノ基、カルボキシル基およびシラノール基を有するポリスチレン微粒子を用いて作製した複合めっき膜の共析率についてまとめた。アミノ基を有するポリスチレン微粒子を用いた場合、共析率は、 $\text{SDS} > \text{界面活性剤無添加} > \text{CTAB}$ の順となった。一方で、カルボキシル基とシラノール基を有するポリスチレン微粒子を用いた場合、共析

率は $\text{CTAB} > \text{SDS} > \text{界面活性剤無添加}$ の順となった。

カルボキシル基を有するポリスチレン粒子と CTAB を用いたときに、共析率が約 36% と最大の値となった。一方で、アミノ基を有するポリスチレン粒子と CTAB を用いたときには、共析率約 3% と最小の値を示した。これらについて以下で考察する。

まず、マイクロカプセルがめっき内に取り込まれる過程として、一般的な微粒子の共析理論として知られる Guglielmi らの提案した二段階共析モデル⁷⁾を用いて考察する。このモデルでは、微粒子はめっき浴中で機械的な攪拌によって陰極近傍に運ばれ、Van der Waals 力によって物理的に吸着する。次に、陰極面上に吸着した微粒子は、表面に吸着した陽イオンと陰極とのクーロン力によって強く吸着し、周囲に析出する金属で包摂される。これより、表面官能基もしくは界面活性剤に起因する、表面の正の電荷密度が大きいほど (ゼータ電位が正であるほど)、カソードとの吸着が強くなり、微粒子は共析しやすくなる。

本研究で用いたカルボキシル基を有するポリスチレン微粒子 (R-COOH と表す) は、溶液中でプロトンが電離している。従って、表面のカルボキシル基は R-COO^- として存在する。一方、CTAB は、第四級アンモニウム塩であり、めっき液中では臭化物イオンが電離して、第四級アンモニウムカチオンとなる。このため、CTAB は溶液 pH に関わらず、常に正の

Fig. 2 SEM images of the carboxylic group modified polystyrene particle composite nickel coating. (a) : surface image, and (b) : cross-section image. The nickel film was electrodeposited at -20 mA cm^{-2} for 45 min.

Table 1 Co-deposition ratio of the surface functional group-modified polystyrene particle composite coatings

Surface group of the polystyrene particle	Co-deposition ratio (%)		
	No surfactant	CTAB	SDS
Amino group	9.7	3.2	10.5
Carboxylic group	6.1	36.1	8.1
Silanol group	7.2	18.5	8.8

電荷を有する。このため、CTAB は、カルボキシル基を有する表面に、静電的相互作用によって強く引きつけられる。一方、アミノ基を有するポリスチレン微粒子($R-NH_2$ と表す)の場合は、溶液中でプロトンが結合して $R-NH_3^+$ として存在する。このため、CTAB とは静電的相互作用によって反発するため、CTAB の微粒子への吸着量は小さくなる。このため、カルボキシル基の場合と比べて、アミノ基の場合には CTAB によって形成される表面近傍の正の電荷密度が小さくなる。このため、カルボキシル基を有するポリスチレン微粒子を用いた場合のほうが、共析率が大きい値を示したと考えられる。シラノール基を有する場合についてもカルボキシル基の場合と同様に正の電荷密度が、アミノ基に比べて大きいため、CTAB を使うことで共析率が向上したと考えられる。これは、Helle らによる PTFE 粒子の複合めっきにおいてカチオン界面活性剤を用いると共析率が向上するという報告¹⁰⁾とも一致する。

なお、Guglielmi らのモデルはすべての複合めっきに適用可能なわけではない。例えば、 $Cu-Al_2O_3$ を用いた場合には、ゼータ電位が常に負であるにも関わらず、共析率が大きくなることが報告されている¹⁶⁾。しかしながら、本実験の結果は、Guglielmi ら提案した微粒子共析モデルとよい一致を示した。

アミノ基を有するポリスチレン微粒子で、SDS を用いた方が CTAB を用いた場合よりも共析率が高かったのは、SDS がアミノ基と静電的に強く相互作用して表面に強く吸着することで、微粒子のめっき液中での分散安定性が増したことや、めっき表面への濡れ性が向上したことが寄与していると考えられる^{10),11)}。

また、田里ら¹⁷⁾によると、アミノ基はニッケルイオンと配位結合することで錯体を形成し、錯形成したニッケルが電極面あるいは成長するマトリックス面に結合するために共析が起こると報告している。界面活性剤を用いない場合に、アミノ基を有するポリスチレン微粒子を用いた複合めっきの共析率が一番大きい値を示したのは、ニッケルイオンとの錯形成反応が関与している可能性も考えられる。

4. 結 論

表面にカルボキシル基、アミノ基、シラノール基を有するポリスチレン微粒子を用いた複合ニッケルめっきを行った。共析率は、界面活性剤に CTAB を添加して、カルボキシル基を有するポリスチレン微粒子を分散させた系が最も大きい値を示した。本実験の結果は、Guglielmi ら提案した微粒子共析モデルを支持する結果となった。

今後は、ゼータ電位測定や電位差滴定を行うことで、より詳細なメカニズムについて解明していく予定である。また、本実験結果をマイクロカプセル複合めっき系に適用させることで、共析率の高い複合めっき膜の形成が期待される。

(Received April 17, 2013 ; Accepted May 22, 2013)

文 献

- 1) W. Metzger, R. Ott ; *Galvanotechnik*, **61**, 12 (1970).
- 2) M. Izzard ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **65**, 85 (1987).
- 3) P. Bercot, E. Pena-Munoz, J. Pagetti ; *Surf. Coat. Technol.*, **157**, 282 (2002).
- 4) J. P. Celis, J. R. Roots, J. Franser ; *Proc. Interfinish. '92, Sao Paulo*, 442 (1992).
- 5) M. Itagaki, I. Shitanda, K. Watanabe, H. Koyano ; *Hyomen Gijutsu*, **54**, 230 (2003).
- 6) I. Shitanda, G. Sato, M. Itagaki, K. Watanabe ; *Hyomen Gijutsu*, **59**, 190 (2008).
- 7) N. Guglielmi ; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972).
- 8) A. M. J. Kariapper, J. Foster ; *Trans. Inst. Metal Finish.*, **52**, 87 (1974).
- 9) J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402 (1987).
- 10) K. Helle ; *Proc. INTERFINISH '80*, 12 (1980).
- 11) K. Helle ; *Proc. INTERFINISH '96*, 291 (1996).
- 12) H. Hayashi, S. Izumi, I. Tari ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 362 (1993).
- 13) H. Hayashi, T. Matsunaga, I. Tari ; *Denki Kagaku*, **66**, 844 (1998).
- 14) H. Hayashi ; *Hyomen Gijutsu*, **60**, 766 (2009).
- 15) I. Tari, H. Chen, H. Hayashi ; *Hyomen Gijutsu*, **47**, 939 (1996).
- 16) H. Hayashi ; *Hyomen Gijutsu*, **45**, 1250 (1994).
- 17) I. Tari, H. Hayashi, S. Ukita ; *Hyomen Gijutsu*, **50**, 78 (1999).