Ni/有機顔料複合めっきによるカラーリング

佐 治 哲 夫^a^a 東京工業大学 名誉教授(〒152-0013 東京都目黒区南 2-9-18)

Coloring Using Ni/organic Pigment Composite Plating

Tetsuo SAJI^a^a Professor emeritus at Tokyo Institute of Technology (Minami 2-9-18, Meguro-ku, Tokyo 152-0013)

Keywords : Coloring, Composite Plating, Pigment, Hardness, Metallic Luster

1. はじめに

金属表面のカラー化は、消費者の嗜好の点から工業製品の製造工程において古くからの重要な課題であり、多くの研究及び実用化がなされている。塗装が最も一般的な方法であるが、硬度が低く傷つきやすい欠点がある。Alでは、陽極酸化被膜のポーアへの金属の電解着色が、広く普及している¹⁾。一方、Ni, Cr, Znめっきのカラー化では、古くから有色クロメートが広く用いられてきたが、色の種類が黒色や黄色等に限られていた。近年では、この欠点を克服するため種々の方法が開発されている。ウエットプロセスでは、電解着色、化学着色等、ドライプロセスでは、イオンプレATING、スパッター等がある²⁾。これらの方法で得られる膜は、多色性、硬度、耐摩耗性、コスト等の点に問題があり、一部工業化されているが、さらなる工業化にはこれらの問題点の改善とともに新規なカラー化の方法が求められている。

以前、著者らは、疎水性のフェロセンを導入した界面活性剤 (FTMA, 図1) が、フェロセン部位が酸化されると正電荷を有する親水性のフェロセニウムになり、可溶性や分散能などの界面活性能力が失われることを報告した³⁾。これら界面活性剤 (FTMA, FPEG (図1)) に有機化合物を可溶化または分散させ、界面活性剤を電気化学的に酸化すると、有機化合物が放出されて電極上に広範囲の疎水性有機化合物を薄膜化できることを見いだした (ミセル電解法)⁴⁾。さらに、アゾベンゼンを導入した界面活性剤 (AZPEG, 図1) の界面活性能力が還元により失われる現象を用いると、Cu や Ni などの卑金属基板の浸漬のみで有機薄膜を作成できることを報告した⁵⁾。その後、アゾベンゼンを導入したカチオン性界面活性剤 (AZTAB, 図1) による高含有の Ni/セラミックス複合めっきを報告した (SiC (粒子径 1 μm) : 60 vol. %, ダイヤモンド (1 μm) : 45 vol. %) ^{6),7)}。さらに、著者らは、微粒子の泳動電着と水素発生が起こらない電位での定電位電解を適用して、数 μm 以下のセラミックス微粒子の高含有 Ni/セラミックス複合めっき (Al₂O₃ (0.5 μm) : 67 vol.%, h-BN (1 ~ 5 μm) : 67 vol.%, c-BN (0 ~ 2 μm) : 67 vol.%) (二段階法) を作製

できることを報告した⁸⁾。同様に、Ni 基板上に AZPEG を用いて有機顔料の薄膜を形成後、定電位電解を適用して Ni めっきすることにより、Ni/有機顔料複合めっきを報告した⁹⁾。また、AZPEG により有機顔料微粒子を分散した Ni めっき浴を用いて Ni/有機顔料複合めっきを報告した (一段階法)¹⁰⁾。しかし、これらの Ni/有機顔料複合めっきは、金属光沢が弱い。この問題を克服する方法として、Ni 光沢めっき上に LCD に用いられるカラーフィルターをマイクロパターン化し、そのパターンの間に光沢 Ni めっきを成長させることにより、高硬度の光沢 Ni/カラーフィルター複合めっきを報告している¹¹⁾。ここでは、著者らの報告したこれらの複合めっきによるカラーリングとそれらの諸性質について解説する。

図1 酸化還元活性な界面活性剤の化学構造

2. アゾベンゼン修飾界面活性剤を用いた Ni/ 有機顔料複合めっき

2. 1 二段階法による Ni/ 有機顔料複合めっき

本法では、第一段階として、水に AZPEG を用いて有機顔料微粒子を分散させた分散液に Ni 等の卑金属基板を浸漬して、基板上に有機顔料微粒子の薄膜を作製し、第二段階として、微粒子薄膜上に定電位電解により Ni を析出している⁹⁾。以下に有機顔料として β 型銅フタロシアニン(以下 CuPc と略す)を用いた Ni/ 有機顔料複合めっきの作製過程の詳細について述べる。1 mM ($M = \text{mol/dm}^3$) AZPEG の 0.1 M HCl 水溶液に 17.5 mM CuPc (粒径 $0.1 \mu\text{m}$) を加え、強力な超音波処理により分散液を調整した。このとき超音波処理が不足すると膜は生成しない。これは有機顔料に吸着していないフリーな高い AZPEG の濃度が顔料粒子の析出を妨げていることに起因する。この分散液に前処理した Ni 基板を 10 分間浸漬して CuPc 微粒子により構成される薄膜が生成した。この薄膜は、基板表面近傍の AZPEG が Ni により還元されて濃度が減少し、その結果、有機顔料表面に吸着している AZPEG が脱着して、有機顔料が基板表面に析出する機構により形成される。得られた薄膜は基板の金属反射を伴う青色を有していた(図 2 a)。次に、 $60 \text{ g/dm}^3 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $10 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ (pH 6.8 ~ 7.0) のめっき浴で、顔料薄膜により被覆された基板の電位

(a) (b)

図 2 Ni 基板上に作製された
(a) 銅フタロシアニン薄膜、(b) 二段階法による Ni/ 銅フタロシアニン薄膜の外観写真

を水素発生の起こらない電位 -0.8 V vs. SCE に設定し、定電位電解を行った。このとき通電量が 0.2 C/cm^2 になったところで電解を止めた。得られためっきは濃い黒みがかかった紫色を有しており、超音波処理により表面に残っていた有機顔料を除去すると弱い金属光沢を有する濃い紫色であった(図 2 b)。ICP による元素の存在比より、薄膜組成は 15.2 vol. % Ni, 84.8 vol. % CuPc であった。Ni めっき前後の薄膜の反射の吸収スペクトル及び薄膜の SEM 像(図 3)より CuPc 粒子の間にニッケルが析出し、表面の Ni が粒子状で析出したために平滑性がなく、光沢が失われることが分かる。この薄膜のテープ剥離試験の結果は Grade 0 であった。このことは析出しためっき中の Ni の量が少なく、かつ顔料と基板との密着力が弱いことに起因すると考えられる。次に、上記の有機顔料分散液にポリマー微粒子を加えて調整した分散液を用い、同様の方法で作製した薄膜をポリマーのガラス転移点以上の温度で熱処理しためっき薄膜と基板との密着性は、大きく改善された(Grade 10)。他の顔料についても同様の方法で Ni/ 顔料カラーめっきが作製できた。

2. 2 一段階法による Ni/ 有機顔料めっき

本法では、有機顔料と Ni とを同時に析出している¹⁰⁾。一般の分散剤を用いて有機顔料を分散した Ni めっき浴を用いて Ni めっきしても、有機顔料はめっきにほとんど取り込まれない。そこで、上記の AZPEG により有機顔料を分散させた Ni めっき浴を用いて Zn 板上に Ni/ 有機顔料複合めっきを作製した。上記の二段階法による有機顔料複合めっきには pH 1 の分散液を用いたが、Zn は、pH 1 では水素が発生してしまうので、基板として使用できない。その後、著者らはドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を分散液に少量加えると、より高 pH で有機顔料薄膜を作製できることを報告した¹²⁾。以下に、この SDS を用いた高い pH での Zn 基板上への Ni/CuPc 複合めっきの作製過程の詳細について述べる。 0.2 mM AZPEG , 3 mM CuPc , $30 \text{ g/dm}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $30 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$, 0.15 mM SDS (pH 3.5) の水溶液を超音波処理してめっき浴とした。このめっき浴に前処理した Zn 基板を 30 分間浸漬して Ni/CuPc 複合めっきを作製した。同様の方法で他の顔料の複合めっきも作製された(図 4)。得られためっきに金属光沢はなかったが、顔料にもとづく色彩を有していた。基板の浸漬のみでめっきが生成したのは、Zn の酸化還元電位

図 3 二段階法による Ni/ 銅フタロシアニン薄膜電子顕微鏡写真
(a) 表面、(b) 断面

図4 一段階法により作製した Zn 基板上の Ni/有機顔料複合めっきの外観写真
 顔料：(a)銅フタロシアニン，(b)ジアントラキノイルレッド，
 (c)ヘリオゲングリーン

が AZPEG (約 -0.1 V vs. SCE) 及びニッケルイオンの還元電位より卑であることに起因する。基板表面近傍のニッケルイオンと AZPEG は Zn により同時に還元され，その結果，顔料表面に吸着している AZPEG が脱着し，顔料が基板表面に析出して顔料薄膜を形成する。この顔料粒子間の隙間に Ni が析出して Ni/顔料めっきが形成されと考えられる。この薄膜のテープ剥離試験の結果は Grade 0 であった。そこで，めっき浴にポリマー微粒子を加えて作製しためっきにポリマーのガラス転移点以上の温度で熱処理をして得られためっき薄膜の基板との密着性は，大きく改善された (Grade 10)。

3. Ni/カラーフィルター複合めっき

上記の Ni/有機顔料複合めっきに光沢がない理由は，Ni が粒子状で析出することに起因している。したがって，光沢を得るためには Ni を平滑にすればよいことになる。そこで，高い硬度と耐摩耗性を有する光沢カラーめっきを作製する目的で，本法では，光沢 Ni めっき上にフォトリソグラフィーにより色素薄膜をマイクロパターン化して透明なカラーフィルターを作製し，そのパターンの間に光沢 Ni めっきを成長させることにより，高い硬度・耐摩耗性と光沢を有する Ni/カラーフィルター複合めっきを作製した¹¹⁾。類似の手法として印刷とめっきとを組み合わせた複合装飾めっきがあるが¹³⁾，得られたカラーめっきの硬度や耐摩耗性については明らかでない。以下に，著者らの Ni/カラーフィルター複合めっきの作製方法と硬度・耐摩耗性の詳細について述べる。最初に，フォトレジスト中に有機顔料を分散させたカラーフィルター用フォトレジストを光沢 Ni めっき基板にスピニングし，ハニカム状にマイクロパターンニングした

フォトマスクを通して露光した。その後，現像することでカラーフィルターを作製した。ここで，このマイクロパターンは液晶ディスプレイや印刷物での可視認識結果を基に，100～200 dpi (1 インチ：25.4 mm) 当たりのドットの数)の範囲になるようにした。次に Watt 浴にサッカリン，SDS を添加した光沢 Ni めっき浴を用いて定電流電解 (5 A/dm^2) により，パターンの間に光沢 Ni めっきを成長させた。図 5 に円の直径 (D) が $200 \mu\text{m}$ ，円の端と次の円間の端との距離 (L) を $50 \mu\text{m}$ にしたフォトマスクを用いた場合の電解 (6min) 前後のめっきの表面の顕微鏡像を示す。カラーレジストの周囲に Ni が成長していることが分かる。得られためっきは光沢のある色合いを呈していた (図 6)。このめっき後の試料では，全体的に反射率が高く，めっき前試料とほぼ変わらない反射スペクトルを示した。D 及び L を小さくして dpi を大きくすると，反射率が低下した。これは凹凸が大きくなったこと起因すると考えられる。D と L をそれぞれ 120 と $30 \mu\text{m}$ にすると，めっきの鉛筆硬度試験より硬度は，Ni めっき前の HB が，

図5 Ni基板上に作製された(a)パターンニングされたカラーレジスト，
 (b) Ni めっき (定電流電解 (5 A/dm^2 ，5 min)) 後の顕微鏡像

図6 マイクロパターン化したカラーフィルターを用いた高硬度・光沢 Ni/カラーフィルター複合めっきの外観写真

図7 めっき表面の(a)3D イメージと(b) A-B 線の高さ(μm)プロフィール

Ni めっき後9H 以上になった。このめっきの表面の3D イメージと高さプロフィールより(図7), カラーレジストの周囲を高さ約3 μm のNi の壁が囲み, これが鉛筆の先端がレジストとの接触を妨げていることにより高い硬度を示したと考えられる。めっきのD を大きく, Ni の壁の高さを低くすると鉛筆硬度は小さくなった。また, フォトマスクのパターンを直線状にして作製した帯状(幅50 μm)のカラーレジストと帯状のNi めっきでは, 鉛筆硬度は引っ掻き方向により大きく異なっていた。このことより, めっき硬度を維持するためには, めっきしたNi が相互につながったハニカム構造が有効であることが分かった。次に, スガ摩耗試験機を用い, 帆布を巻いて2.5 kg を荷重した摩耗輪を300 往復して, めっき摩耗強度を調べた結果, 耐摩耗性にはD が大きい場合, より高いNi の壁が必要であることが明らかとなった(D が80 μm では3 μm), (160 μm では4 μm)。また, カラーフォトレジスト中の有機顔料を変えることで, 様々な色の光沢Ni めっきを作製できた(図6)。さらに, 光沢Ni 基板以外でも, Cr 等の様々な基板を用いても高い硬度と耐摩耗性を有する光沢カラーめっきを作製することができた。曲面へのめっき, コストのより低減化が今後の課題である。

(Received November 24, 2013)

文 献

- 河合 慧; アルミニウム電解カラー技術とその応用(日刊工業新聞社, 1999).
- 表面技術; 表面処理によるカラーリング(小特集), **61**, (11), (2010). 神戸徳蔵編; めっき技術マニュアル, 8章(日本規格協会, 1987).
- T. Saji, K. Hoshino, S. Aoyagui; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 865 (1985). T. Saji, K. Hoshino, S. Aoyagui; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6865 (1985).
- K. Hoshino, T. Saji; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5881 (1987). T. Saji; *Chem. Lett.*, 693 (1988). T. Saji, Y. Ishii; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2953 (1989). T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto; *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 450 (1991).
- T. Saji, K. Ebata, K. Sugawara, S. Liu, K. Kobayashi; *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6053 (1994). Y. Ito, T. Saji; *Langmuir*, **18**, 6633 (2002). H. Fujita, N. K. Shrestha, H. Ogihara, T. Saji; *Electrochim. Acta*, **53**, 8161 (2008). 宮内真生, 萩原仁志, 星野勝義, 佐治哲夫; 表面技術, **63**, 520 (2012).
- N. K. Shrestha, T. Saji; 表面技術, **73**, 227 (2000). N. K. Shrestha, I. Miwa, T. Saji; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C106 (2001). N. K. Shrestha, M. Masuko, T. Saji; *Wear*, **254**, 555 (2003).
- T. Takebe, T. Matsuzaki, N. K. Shrestha, T. Saji; 表面技術, **54**, 610 (2003). N. K. Shrestha, T. Takebe, T. Saji; *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1570 (2006).
- N. K. Shrestha, K. Sakurda, M. Masuko, T. Saji; *Surf. Coat. Tech.*, **140**, 175 (2001). S. Teruyama, N. K. Shrestha, Y. Ito, M. Iwanaga, T. Saji; *J. Mater. Sci.*, **39**, 2941 (2004).
- N. K. Shrestha, T. Saji; 表面技術, **46**, 1066 (1995).; 色材協会誌, **73**, 227 (2000).
- Y. Kowase, N. K. Shrestha, T. Saji; *Surf. Coat. Tech.*, **200**, 5526 (2006).
- H. Kibayashi, H. Ogihara, Y. Hayano, T. Saji; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 590 (2012).
- 小和瀬裕介, 伊藤芳孝, 岡本芳郎, 佐治哲夫; 色材協会誌, **74**, 154 (2004).
- 小林道雄, 芦辺義明; 表面技術, **61**, 739 (2010).