無電解ニッケル-ダイヤモンド複合めっきにおける粒子共析におよぼすめっき浴の流れの影響

松本 莞爾^a, 程内 和範^b, 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 基盤共通教育部 (〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

The Effect of Fluid Flow on Particle Codeposition in Electrolessly Plated Nickel-Diamond Composite Films

Kanji MATSUMOTO^a, Kazunori HODOUCHI^b 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 General Education, Nagaoka University of Technology (1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188)

The composite plating codeposition mechanism is important to control the volume fraction of particles embedded in plated films. Effects of the plating bath fluid flow on particles adsorbed onto a deposition frontier must be considered because particle embedding occurs during agitation. For this study of fluid flow effects using a rotating disk electrode (RDE) during rotation at 0-1200 rpm, we prepared diamond particles of various diameters with a homogeneous surface state. Dependence of the volume fraction of embedded particles on the rotation rate was investigated. Results show that the volume fraction of 5 nm and 20 nm diameter particles increased concomitantly with the flow rate because mass transport was promoted. In contrast, 100 nm, 200 nm, 500 nm, and 1000 nm diameter particles decreased concomitantly with increase of the flow rate. We inferred Magnus force as the factor which decreased the volume fraction of the particle in this case. The force was estimated as sufficiently stronger than gravity and buoyancy. Accordingly, that force dominated the codeposition process for particles with 100 nm or greater diameter.

Keywords : Particle Codeposition, Fluid Flow, Composite Plating, Diamond

1. 緒 言

複合めっきは、微粒子を添加しためっき浴を用いてめっきを行うことで、金属マトリクス中に微粒子を分散・複合化させた材料が得られる複合材料作製手法である。これまで Al_2O_3 や TiO_2 、ダイヤモンドといった様々な粒子を用いた複合めっきが数多く報告されている^{1)~3)}。複合めっきにおいてめっき浴中に懸濁した微粒子のめっき膜中への取り込み(共析)機構は、粒子共析量の制御やめっき浴の管理の上からも重要な事項であり、これまで数多くの研究が行われてきている^{4)~11)}。

一例として、可逆的な弱い吸着と不可逆的な強い吸着の二つの連続する吸着段階を仮定した Guglielmi の二段階吸着モデル⁴⁾が知られており、電解ニッケルめっきによる Al_2O_3 ¹²⁾、 TiO_2 ⁴⁾ の共析挙動など多くの複合めっきにおける粒子共析はこれによって説明される。このモデルでは二種類の吸着力の原因についてはほとんど述べられていないが、めっき浴中の懸濁した微粒子表面の化学状態がこれら吸着力に関連しているものと考えられる。このような観点から、粒子の表面官能

基と金属イオンの相互作用が共析に影響すること⁹⁾や、粒子表面に水酸化物の形で金属イオンが固定化され共析に関与していること¹⁰⁾などがこれまでに報告されている。

特に粒子サイズが nm オーダーまで極小化すると比表面積が大きくなるため、めっき浴中にある粒子の表面とめっき反応の起こっているめっき表面およびめっき金属の錯体イオンとの相互作用が粒子の共析挙動に対して支配的に影響すると考えられることから、我々もこれらの因子に着目し、ダイヤモンド¹³⁾や TiO_2 ¹⁴⁾ ナノ粒子の複合化の挙動が説明できることを示してきている。

一方、めっきは多くの場合浴を攪拌しながら行うのが通例であり、特に複合めっきにおいては、粒子を懸濁した状態に維持するために浴の攪拌は必要不可欠である。めっき浴の流れが粒子の共析に及ぼす影響について、Fransaeer らは回転円盤電極を用いて、流れの速度などのパラメーターが粒子の共析速度に与える影響を示した⁶⁾。また、Bozzini らは流体力学的境界層内にある粒子にのみ着目し、当該粒子に及ぼされる力のつりあいから、共析挙動の説明を試みている⁸⁾。しかしめっき浴の流れの影響を検討した研究はサブ μm ~ 数 μm の粒子を取り扱ったものが多く、より微細な nm サイズから

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

μm サイズの範囲にわたる微粒子に対して包括的な解釈はなされていないようである。これは化学的に安定で、かつ類似の表面状態を有する微粒子を得ることが困難であったことが一つの原因であると考えられる。近年 $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ サイズのダイヤモンド粒子が入手可能となっているが、我々は nm サイズのダイヤモンド粒子に対し表面状態を一定とする精製処理を施すことでその共析挙動の検討を行ってきた^{13),15),16),17)}。

本研究はこの処理を行った 5 nm から 1000 nm の粒径を持つナノダイヤモンド(ND)粒子を用いて、回転円盤電極(RDE)を使用しめっき浴の流れが複合化に及ぼす影響を明らかにすることを目的として検討を行った。

2. 実験方法

本研究においては、 5 nm , 20 nm , 100 nm , 200 nm , 500 nm , 1000 nm とそれぞれ粒径の異なる ND 粒子 (5 nm :「クラスターダイヤモンド」(株)東京ダイヤモンド工具製作所, $20 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$:「SCM ファインダイヤ」ダイヤモンドマテリアル(株))を使用した。以降はこれらをそれぞれ、 ND_5 , ND_{20} , ND_{100} , ND_{200} , ND_{500} , ND_{1000} と表記する。

微粒子は大きな比表面積を持っているため、複合化の際に粒子表面が共析量などの共析挙動に及ぼす影響が大きいと考えられることから、複合化を検討するためのモデル粒子には表面状態が一定である必要があると考えられ、このために、既報¹⁷⁾に示した精製処理をすべての粒径の ND 粒子に対して行い、複合化を検討するためのモデル粒子として使用した。

基板には、めっき中の流体力学的条件を決定するために、銅製の回転円盤電極($\phi = 64 \text{ mm}$, (株)山本鍍金試験器)を用いた。この基板に対しエタノール中で2分間の超音波照射による脱脂を施し、基板表面の酸化物の除去のために50%塩酸水溶液に2分間浸漬した。その後、 Sn/Pd 二液型の前処理を施し触媒核の付与を行なった。

約 200 mL の超純水が入った 1000 mL ビーカーに ND 粒子を添加し、30分間の超音波照射を行なった。その後、表1

Fig. 1 Sampling point of rotating disk electrode for glow discharge optical emission spectrometry.

Table 1 Bath composition for the preparation of Ni-ND composite films.

	Concentration / mol dm^{-3}
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.15
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.3

に示す濃度となるように無電解 Ni めっき浴を 500 mL 建浴し、 $\text{pH } 10$ (by NaOH)、浴温 75°C の下でめっきに用いた。

めっき中は回転円盤電極の基板を水平から 30° 傾け、 $0 \text{ rpm} \sim 1200 \text{ rpm}$ の速さで回転させた状態で無電解めっきを行なった。

作製しためっき膜に対しグロー放電発光分析装置(GD-Profiler2, HORIBA)を用い炭素含有量を求め、この値より粒子共析量を見積もった。分析には直径 4 mm のアノードを用いたため、粒子共析量は直径 4 mm の範囲の平均値となっている。

3. 結果と考察

3. 1 粒径が共析量に与える影響

図2に粒径が共析量に与える影響を示した。RDEを回転させなかった場合(図2a), 最も回転軸に近い①の部位では粒径 5 nm の時に共析量が $4.2 \text{ vol.}\%$ であった。そして、粒径 20 nm で $2.1 \text{ vol.}\%$ と一旦減少するものの、それ以降は粒径の増大に伴って共析量は増加する傾向が見られた。しかし、回転数が増すにつれてこの傾向は弱まり(図2b, c), 1200 rpm の時(図2d)には粒径が大きくなるにつれて共析量は急激に減少する傾向となった。これらのことは、より大きな粒子ほどめっき浴の流れに影響されやすいことを示唆している。

Fig. 2 Influence of particle diameter on the volume fraction of diamond particle in a nickel deposit at a) 0 rpm , b) 400 rpm , c) 800 rpm and d) 1200 rpm .

3. 2 回転数が共析量に与える影響

図2に示した結果を各粒径ごとに整理し、回転数が共析量に与える影響として図3に示した。ND₅を用いた時(図3a), ①の部位では0 rpmで4.2 vol.%だった共析量が, 400 rpmに回転数を上げると6.8 vol.%にまで増加し, 800 rpm, 1200 rpmと回転数を変化させた場合でもその共析量を維持し続けた。②, ③の各部位においても同様の傾向が見られ, ①の部位の共析量との差異はほとんど見られなかった。回転数の増大に伴って共析量が増加し, その共析量は測定点にほとんど依存しない傾向は, ND₂₀を用いた場合(図3b)にも見られた。

ND₁₀₀を用いた時(図3c), ①の部位での共析量は0 rpmで2.5 vol.%であり, 400 rpmで4.2 vol.%と一旦増加するものの, その後回転数の増大とともに共析量は減少していった。さらに, 400 rpmの場合②及び③の部位の共析量は①の部位での共析量よりも少なくなり, 800 rpm以上ではND₁₀₀はほとんど共析しない結果となった。ND₂₀₀(図3d), ND₅₀₀(図3e), ND₁₀₀₀(図3f)を用いた場合も概ね似た傾向が見られ, 全体としては回転数の上昇とともに共析量は減少する傾向となった。

以上のように, 流れが粒子共析を阻害しないND₅, ND₂₀の場合と, 流れが粒子共析を阻害するND₁₀₀～ND₁₀₀₀の領域では共析量に影響を与える流れの作用の中で支配的となる因子が異なるものと推察される。以下, このそれぞれの領域ごとに共析量に影響を与える可能性のある因子について考察した。

3. 3 粒子共析量に影響を与える因子

3. 3. 1 物質移動の影響

複合めっきにおける粒子の共析は, 粒子がめっき表面に移動する過程, めっき表面に移動した粒子が吸着する過程, そして吸着した粒子がめっき膜に取り込まれる過程を経る。RDEの回転数の増大は, めっき浴の流速を上昇させ物質移

動量を増加させる。過去の検討より本報のめっき条件においてND粒子はめっき反応中の表面に吸着していることがわかっている¹⁵⁾。めっき中のめっき表面上では, 粒子の吸脱着が常に繰り返されていると考えられ, 脱着せずに吸着した状態でめっき膜が成長することによって粒子共析に至ると考えられる。回転数の増加とともに物質移動量が大きくなることによって, 粒子が取り込まれずにめっき表面から脱離した際, そこに他の粒子が吸着するまでに要する時間が短くなり, 結果としてめっき表面の粒子の平均的な吸着密度が上昇するため共析量の増加につながったものと推察される。ND₅やND₂₀の回転数の増大に伴う共析量の増加傾向は以上のような理由によるものと本研究では考えた。この考察は定性的なものであり, 今後物質移動量を定量的に検討する必要がある。

3. 3. 2 マグナス力の影響

粒子の共析は, めっき表面に粒子が吸着して起こる。この吸着粒子がめっき表面から脱離して遠ざかり共析は起こらなくなる。めっき浴の流れはめっき表面のごく近傍では表面に平行方向となるが, 粒子が単純に流れに沿って押し流されたとしてもめっき表面上を移動することとなり沖合に離れていくことはない。この観点から, 流れが粒子の共析を阻害するには粒子をめっき表面から遠ざける方向に力が生じる必要があると考えた。この力として, 我々は速度勾配のある流れの中に置かれた粒子が受けるマグナス力に注目した⁸⁾。

流れの中でめっきを行う場合, 沖合からめっき表面に向かって流速は遅くなっており, このような速度勾配が生じている流体力学的境界層にある粒子に注目する(図4)と, 粒子の下端より上端の方がより速い流速でめっき浴が流れており, 上端と下端には速度差が生じている。この時の速度差を Δv , 粒径を D とすると, マグナス力 F_M は粒子をめっき表面から

Fig. 3 Relationship between rotation rate of rotating disk electrode and the volume fraction of a) ND₅, b) ND₂₀, c) ND₁₀₀, d) ND₂₀₀, e) ND₅₀₀ and f) ND₁₀₀₀ in nickel deposits.

引き離す方向に生じ、次の式で大きさが規定される。

$$F_M = \frac{3}{2} \pi \mu D^2 \frac{\Delta v}{D}$$

$$= \frac{3}{2} \pi \mu D^2 \alpha$$

π , μ はそれぞれ円周率、粘度を示している。また、 $\alpha (= \Delta v/D)$ は流速分布の傾きを表している。基板近傍にある流体力学的境界層中にある粒子には、上式で表されるマグナス力が働いており、共析を阻害する効果として影響していると考えられる。めっき表面に存在する粒子に働いていると考えられるマグナス力、浮力、重力、付着力の関係を図5に示した。この図から浮力やマグナス力は共析を妨げ、重力や付着力は共析

Fig. 4 Model of flow rate in the boundary layer for estimation of Magnus force.

を促進させると考えられる。そして、これらの力の釣り合いの結果が共析量に影響を及ぼしている。

マグナス力を算出するために、以下のことを仮定した。

- (1) 基板上のめっき浴の流速は0である。
 - (2) 流れはめっき表面に平行である。
 - (3) 流体力学的境界層内での流速分布は一次関数的に変化する。
- この仮定を基に流速分布の比例定数 α を求め、粒径ごとにマグナス力を算出した。ND₅₀₀, ND₁₀₀₀を用いた場合の共析量と算出したマグナス力の関係を図6に示す。図から回転数の増大に伴ってマグナス力は増加し、共析量は減少していることがわかる。これらのことから回転数の増大はマグナス力の増加をもたらし、粒子がめっき表面から遠ざけられた結果、共析量の減少につながったと考えられる。

算出した全ての条件での測定点①, ②, ③におけるマグナス力と各粒径ごとの重力、浮力を表2に示した。この表から同一の粒径のND同士を比較するといずれのNDにおいてもマグナス力が重力や浮力より 10^2 倍以上大きく、マグナス力に比べると重力や浮力は無視できるほど小さい力であることがわかる。図5d)に示した付着力については現時点では見積もることが困難であるが、表2の結果からめっき表面に存在する粒子に働く主な力は粒子の付着力とマグナス力の二力と

Fig. 5 The forces applied to the particle onto a deposition frontier.

Fig. 6 Relationship between Magnus force and content of a) ND₅₀₀-①, b) ND₅₀₀-②, c) ND₁₀₀₀-①, d) ND₁₀₀₀-② in nickel deposits.

Table 2 Estimated Magnus force for a) ND₅ and ND₂₀, b) ND₁₀₀ and ND₂₀₀, c) ND₅₀₀ and ND₁₀₀₀, and calculated gravity and buoyancy d) for each NDs.

a) (Magnus force / N)						
	ND ₅			ND ₂₀		
rotation rate	point ①	point ②	point ③	point ①	point ②	point ③
400 rpm	4.8×10^{-17}	8.6×10^{-17}	1.2×10^{-16}	7.6×10^{-16}	1.4×10^{-15}	1.9×10^{-15}
800 rpm	1.3×10^{-16}	2.4×10^{-16}	3.4×10^{-16}	2.2×10^{-15}	3.9×10^{-15}	5.4×10^{-15}
1200 rpm	2.5×10^{-16}	4.5×10^{-16}	6.2×10^{-16}	4.0×10^{-15}	7.1×10^{-15}	9.9×10^{-15}
b) (Magnus force / N)						
	ND ₁₀₀			ND ₂₀₀		
rotation rate	point ①	point ②	point ③	point ①	point ②	point ③
400 rpm	1.9×10^{-14}	3.4×10^{-14}	4.8×10^{-14}	7.6×10^{-14}	1.4×10^{-13}	1.9×10^{-13}
800 rpm	5.4×10^{-14}	9.7×10^{-14}	1.3×10^{-13}	2.2×10^{-13}	3.9×10^{-13}	5.4×10^{-13}
1200 rpm	9.9×10^{-14}	1.8×10^{-13}	2.5×10^{-13}	4.0×10^{-13}	7.1×10^{-13}	9.9×10^{-13}
c) (Magnus force / N)						
	ND ₅₀₀			ND ₁₀₀₀		
rotation rate	point ①	point ②	point ③	point ①	point ②	point ③
400 rpm	4.8×10^{-13}	8.6×10^{-13}	1.2×10^{-12}	1.9×10^{-12}	3.4×10^{-12}	4.8×10^{-12}
800 rpm	1.3×10^{-12}	2.4×10^{-12}	3.4×10^{-12}	5.4×10^{-12}	9.7×10^{-12}	1.3×10^{-11}
1200 rpm	2.5×10^{-12}	4.5×10^{-12}	6.2×10^{-12}	9.9×10^{-12}	1.8×10^{-11}	2.5×10^{-11}
d) (/N)						
	ND ₅	ND ₂₀	ND ₁₀₀	ND ₂₀₀	ND ₅₀₀	ND ₁₀₀₀
gravity F ^g	2.1×10^{-21}	1.6×10^{-19}	1.7×10^{-17}	1.4×10^{-16}	2.1×10^{-15}	1.7×10^{-14}
buoyancy F ^b	6.4×10^{-22}	4.1×10^{-20}	5.1×10^{-18}	4.1×10^{-17}	6.4×10^{-16}	5.1×10^{-15}

なり、粒子共析においてはこの両力の関係が大きく影響すると考えられる。

3. 4 まとめ

本研究より、無電解ニッケル-ダイヤモンド複合めっきにおいてめっき浴の流れが粒子共析に影響を与える主な因子として物質移動量とマグナス力が挙げられると考えられる。この二つの因子はどの粒径の場合でも働いているが、どちらが支配的に影響するかは、その粒径に依存している。めっき表面に対する粒子の付着力の見積もりが困難であることから、力のつりあいの定量的考察は現時点ではできないが、ND₅、ND₂₀と比較的粒径の小さい場合はマグナス力が小さく流れによって粒子はめっき表面から脱離せず、このような場合流れによって物質移動量が増加するため、浴流れは粒子共析を増加させる効果をもつことがわかった。ND₁₀₀、ND₂₀₀、ND₅₀₀、ND₁₀₀₀と粒径が大きくなるに従って、マグナス力も大きくなっていき、流れが粒子をめっき表面から脱離させる効果が発現し、浴流れは粒子共析を大きく低下させることがわかった。

4. 結 言

無電解ニッケル-ダイヤモンド複合めっき膜中のダイヤモンド共析量がめっき浴の流れから受ける影響を検討したところ以下のことがわかった。

- 1) 粒径 5 nm、20 nm のダイヤモンド粒子の場合、流速の増加とともに共析量は増大する。これは流れにより粒子の物質移動が促進されたためと推察した。
- 2) 粒径が 100 nm、200 nm、500 nm、1000 nm のダイヤモンド粒子の場合、流速の増加とともに共析量は大きく減少する。
- 3) 粒径 100 nm 以上の領域において共析量を大きく減少させる要因としてマグナス力を考えた。マグナス力は重力、浮力を大きく上回ると見積もられ、これが粒子共析の支

配因子となっていると考えられる。

謝 辞

本研究は科学技術振興機構研究成果最適展開支援プログラム(シーズ顕在化タイプ)「ナノ粒子複合分散技術を用いた自己潤滑性摺動部品の開発(AS2811902S)」の助成を受けて行われた。記して謝意を表する。

(Received December 26, 2016 ; Accepted January 31, 2017)

文 献

- 1) W. Metzger, Th. Florian ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **54**, 173 (1976).
- 2) R. V. Williams, P. W. Martin ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **42**, 182 (1964).
- 3) N. Feldstein, T. Lancsek, D. Lindsay, L. Salerno ; *Metal Finishing*, **81**, 35 (1983).
- 4) N. Guglielmi ; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972).
- 5) J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402 (1987).
- 6) J. Fransaer, J. P. Celis, J. R. Roos ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 413 (1992).
- 7) P. Bercot, E. Pena-Munoz, J. Pagetti ; *Surf. Coat. Technol.*, **157**, 282 (2002).
- 8) B. Bozzini, B. Brevaglieri, P. L. Cavallotti, G. Giovannelli, S. Natali ; *Electrochim. Acta*, **45**, 3431 (2000).
- 9) I. Tari, H. Chen, H. Hayashi ; *Hyomen Gijutsu*, **47**, 944 (1996).
- 10) H. Hayashi, K. Nakamura, I. Tari ; *Electrochemistry*, **67**, 344 (1999).
- 11) I. Shitanda, S. Watanabe, T. Aikawa, M. Yuasa, Y. Hoshi, M. Itagaki ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 102 (2015).
- 12) N. Masuko, K. Mushiaki ; *J. Met. Finish. Soc. Japan*, **28**, 534 (1977).
- 13) H. Matsubara ; *Mater. Sci. Tech. Jpn.*, **52**, 105 (2015).
- 14) N. Horikiri, K. Hodouchi, H. Nishiyama, H. Matsubara ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **64**, 193 (2013).
- 15) H. Matsubara ; *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **30**, 279 (2009).
- 16) H. Matsubara ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**, 88 (2014).
- 17) H. Matsubara, M. Kobayashi, H. Nishiyama, N. Saito, Y. Inoue, M. Mayuzumi ; *Electrochemistry*, **72**, 446 (2004).