

多層めっき構造の解析や 光沢アルミニウムめっきの 研究から次世代の新たな 材料を探索

神奈川大学工学部物質生命化学科の松本研究室では、めっきをはじめとする電気化学やコンビナトリアル化学の研究を行っている。

その研究の中で、ここ最近の研究成果として、「銅とニッケルの多層めっきにおけるめっき層の構造研究」や「光沢アルミニウムめっきとその陽極酸化によるポーラス構造の作製」などがある。

いずれも基礎的な研究というが、界面部分の解析など、めっきの本質を探る意味でも注目に値すると考えられる。

また、現在研究中のテーマとしては、「熱電変換フィルムをめっきで作る研究」で、湿式法により作製したフレキシブル熱電材料の熱電変換特性の向上に取り組んでいるという。

今回は、ここ数年の間の代表的な成果である、それら3つのテーマを取り上げさせていただき、その研究内容や成果、今後の展開などについて、松本 太准教授、金子信悟博士に話をうかがった。



神奈川大学
工学部物質生命化学科
准教授 博士(理学)
松本 太
(Matsumoto Futoshi) 氏



神奈川大学
工学研究所
博士(工学)
金子 信悟
(Kaneko Shingo) 氏

銅とニッケルの 多層めっき層の構造解析

松本研究室では、「銅とニッケルの多層めっきの研究」を行っており、多層膜をどのように生成するかによって、最終的なめっき膜の耐摩耗性が変化していくことを突き止める研究を行っている。

一般的に、耐摩耗性という話になると、硬質めっきが使われて

いたり、材料としてはチタンなどが使われていたりするが、同研究室での研究はそれとは違って、どちらかという基礎研究という範ちゅうになる。したがって、この技術を販売ベースに持っていくことは考えておらず、アカデミックな話として研究しているという。内容的には、多層膜を構成する単膜の厚さを徐々に薄くし

ていった時に、表面の性能がどのように変化していくかを測定していることになる。

研究では、銅とニッケルの膜厚を均一ではなく、片方が厚くもう一方が薄いという状態など様々な条件の膜を作製して検討を行っている。実際にはニッケルが銅に比べて厚い関係にある条件において耐摩耗性の成果が上

がっていることから、ニッケルめっきの中での結晶構造がどのようなものかを解析している。

すでに、多層めっきで銅とニッケルを交互に繰り返し積層させていくことによって(図1)、耐摩耗性が上がるというのは解明されていることだが、それを膜内の構造を詳

しく丹念に調べていった研究があまりないということで、膜厚を実際に薄くしていくと膜内でどのような変化があるのかを調べているということを説明してくれた。

例えば、銅とニッケルをそれぞれ 100 nm ずつ積み上げていったものを、50 nm、25 nm、10 nm とすると次第に耐摩耗性が向上してくるが、それは厚さの因子だけではなく、10 nm にした時に形成される結晶の因子が影響を及ぼしてくると考えられる。そこで、この部分に注目し、透過電子顕微鏡(TEM)などの手法を使って構造の細かい部分について結晶構造を追求していこうという研究を現在進行中とのことである。

「膜厚を薄くすると耐摩耗性が向上するというデータや、膜厚を厚くするとバルクの材料表面が堅くなっていくといった研

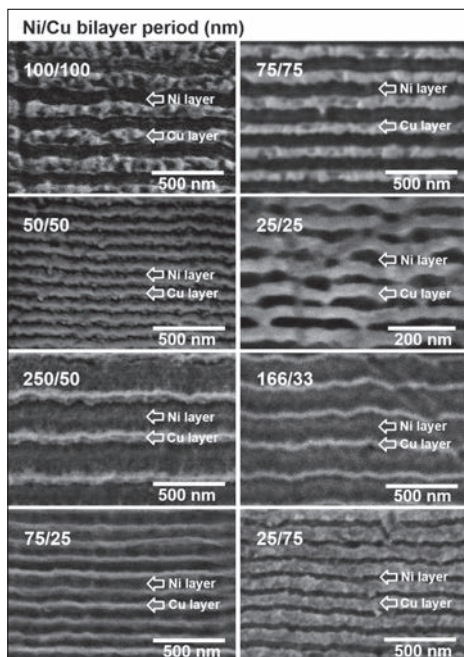


図1 Cu/Ni多層膜の断面SEM像

究成果がすでに報告されている。そこで、そこからもう一步進めていこうというのが研究室の方針であり、結晶構造を解析するのはもちろんのこと、銅とニッケル層の界面はくっきりと分かれているわけではなく、その界面における銅とニッケルの合金層ができている箇所の状態やメカニズムを丹念に追っていくという研究を行っている」と松本氏は語る。

界面部分の解析に傾注

多層膜の場合、膜の厚さによって構造が変わってくるといふより、銅とニッケルの境界面では、綺麗にクッキリと分かれているわけではなく、本研究の電析方式上、必然的に融合する層として銅とニッケルの中間層のようなものが形成されることになる。その部分では、いわゆる銅とニッケルの合金の

GLOBAL TRUST HEATERS BRAND —'06~'08設計改革— 新世代商品

“生きたヒーターづくり”

防水

1年間防水保証付

ヒーターシリーズ

CE (安全) マーク認証・準用

防水システムの生化学機構が特許です!

基本型

《石英》

キャップサイド防水石英ヒーター
KCKY

キャップレス防水石英ヒーター
KCK

《ステンレス》

キャップサイド防水ステンレスヒーター
KKSY

キャップレス防水ステンレスヒーター
KKS

《キャリア(搬送)をじゃましない!》
《キャップサイドも防水に》
《新世代グレードアップ!》

最短パワー型

キャップサイド防水石英ヒーター
KXCKY

キャップレス防水石英ヒーター
KXCK

キャップサイド防水ステンレスヒーター
KXKSY

キャップレス防水ステンレスヒーター
KXKS

《最短サイズ・浅い槽向・高絶縁設計》

※チタン(素材外管)ヒーターもキャップサイド・キャップレス有。
※3価クロム・塩酸・硫酸・弗酸等強酸はUU・フロン(テフロン)を!

GLOBAL TRUST HEATERS BRAND—SINCE 1947

谷ロヒーターズ株式会社

お求めは協約販売店へ

■千葉事業所
TEL:050-3532-8424 FAX:0438-63-6931
URL: <http://www.taniguchi-heaters.com>

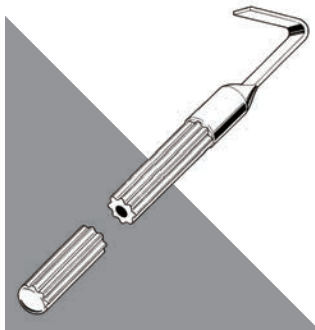
▶カタログご進呈◀

通電性と耐蝕性が抜群!

クロムめっき用高性能陽極

スパノード®

- 鉛錫+Xの三元合金を使用
- 丸型より有効面積が大きい
- 浴により適性材質で長寿命
- 全長にわたり磨鉄芯を圧入
- 製法により延び反りが低減
- 陽極上下の電流分布が均一



クロムめっき用線陽極

センノード

クロムめっき用板陽極

イタノード

トクシュ技研株式会社

660-0085 尼崎市元浜町5-86
TEL:06-6417-4001
FAX:06-6419-1775
E-mail:tk.giken@giken.tk
URL:http://www.giken.tk

ような状態になっていると考えられる。したがって、今までの100 nmの厚さで考えれば中間層の影響は低いが、10 nm、20 nmの厚さになってくると中間層の割合が高くなるため、影響を考えないわけにはいかない。

さらに、銅とニッケルだけではなく、薄いスズの中間層を入れると摩耗性が上がるので、その研究も進めているという。「私たちの研究室では界面に注目している。銅とニッケルの界面を操作すると、耐摩耗性が上がるが、メカニズムの解明には至っていない。しかし、銅とニッケルの界面でズレが起きる時に、第3層を入れることで問題を回避することができるようになることも分かっている。その第3

層としてスズを混入させる研究も行っている」という。さらに最近では、単に銅、ニッケル層を単純にめっきするのではなく、銅あるいはニッケル単層を形成する際に一度に作製するのではなく、定電流パルスを繰り返して作製することにより、多層膜の耐摩耗性が向上することを見出ししており(図2)、その原因が多重定電流パルスによってNi層中に形成される数nmオーダーの薄い銅層が形成されることであると報告している(図3)。

この研究成果を追求すれば、「これまででない耐摩耗性材料を安価な材料で提案できると考えている」ということである。また、利用場面や状況によっては耐摩耗性材料のローコスト化

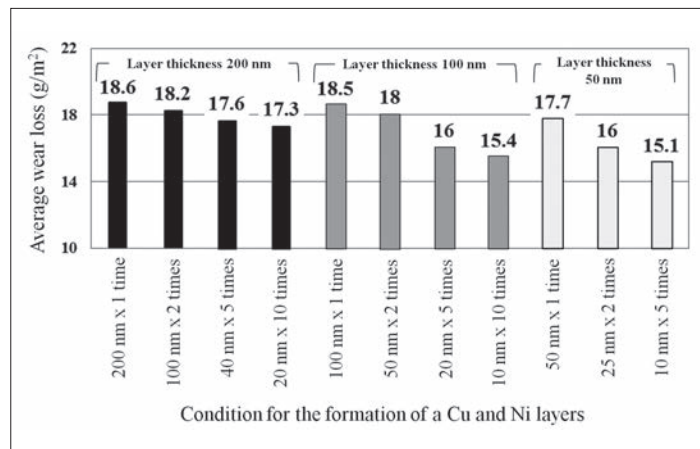


図2 Cu/Ni多層膜の摩耗損失量比較. 図中の200 nm x 1 timeは200 nm単層を1回の定電流パルスで作製したことを意味し、20 nm x 10 timesは200 nmの単層を作る定電流パルスを10回印加することを意味する。

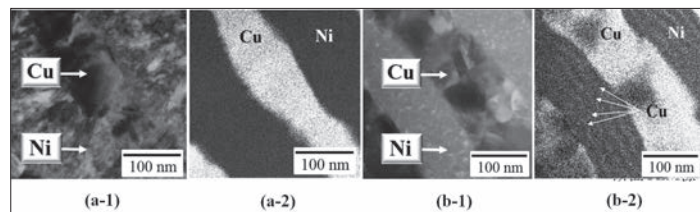


図3 Cu/Ni多層膜断面のSTEM像(1)およびSTEM像に対応する元素分布図 (a) Cuおよびニッケル層を1回の定電流パルスで作製した場合、(b) Cuおよびニッケル層を5回の定電流パルスで作製した場合

が図れる可能性があるということだ。今後は、結晶構造の解析だけでなく、様々なアイデアを共同研究者と出し合って更なる耐久性を有する構造を突き詰めたとしている。

アルミニウム電気めっき膜の添加剤の効果

同研究室では、アルミニウム電気めっきの光沢に関する研究も行っている。アルミニウムの光沢めっきは、従来に比べてかなり向上しており、アウトプットとしての成果が出ている。

そこで、同研究室では、アルミニウムに対し、きちんとしためっきができていくかどうかの判断は、光沢で見ることができないのではないかと考えている。通常の電析では、不純物が混入することで外観が損なわれたり、電析されたアルミニウム表面が粗くなったりすることが、アルミニウムめっきの問題点として指摘されている。銅やニッケルめっきでは、種々の光沢剤の適用により容易に光沢性を持たせることができるが、アルミニウムめっきの場合は、依然として効果的に光沢面を

作り出す条件はごくわずかしか見出されていないことがアルミニウムめっきの用途拡大を阻む。そこで、できあがり具合の一つの指標として光沢性があるのではないかと考え、これに焦点をあてた研究に取り組んでいるという。

アルミニウムめっきでは水溶液を使うことができないため、イオン液体を使用することに違いはないが、他の研究室と違うのは添加剤であるという。同研究室では、光沢性を持たせられる添加剤を見つけたところが特筆すべき点である。しかも、高温ではなく、常温で実現しているという。

アルミニウムめっきの代表的な添加剤にフェナントロリンがあるが、それを加えると光沢が現れるようになる。しかし、同研究室ではそれよりも効果的な添加剤の発見に成功している(図4)。一般に、析出した金属がある程度の厚みを持つまでに成長すると、研磨により鏡面化処理を施した下地由来の光沢性は失われ、めっき外観が損なわれるようになる。例え光沢剤を添加しても、極度に厚い皮膜ではこのような現象が見られる

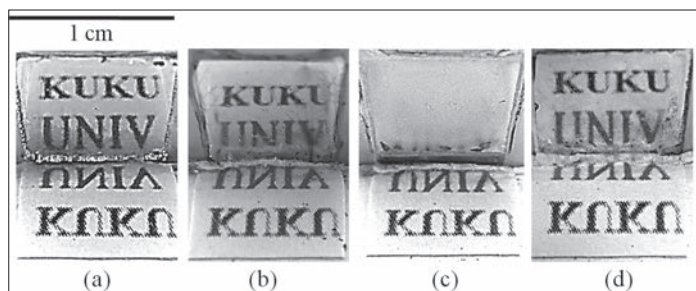


図4 光沢性を示すめっき膜の写真(上部:Alめっき面、下部:プリントアウトした文字) 添加剤:(a) 4-pyridinecarboxylic acid hydrazide, (b) 3-pyridinecarboxylic acid hydrazide, (c) 2-pyridinecarboxylic acid hydrazide, (d) 1,10-phenanthroline.

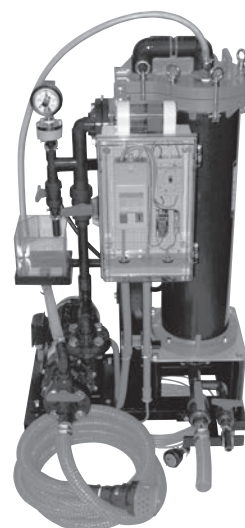
TOKUSHU GIKEN
SURFACE TREATMENT

簡易な濾過で品質向上!

クロムめっき用簡易濾過機

マイフィルター

- バッグ方式で取扱いが簡単
- 粗目から精密濾過と広範囲
- SS濃度が低下し液質良好
- 耐熱塩ビ製でクロムに適應
- 低圧損、大流量で高い生産性
- 目詰まり時には自動停止



クロムめっき用鉄粉除去器具

マグネバー

トクシュ技研株式会社

660-0085 尼崎市元浜町5-86

TEL:06-6417-4001

FAX:06-6419-1775

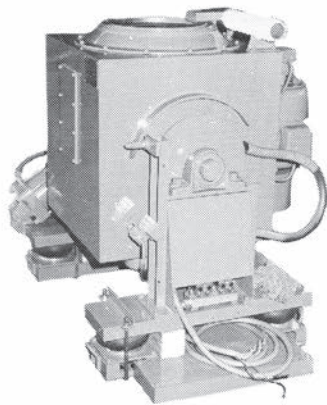
E-mail:tk.giken@giken.tk

URL:http://www.giken.tk

鍍金製品の乾燥に、ヒーターを外し脱油機にも使えます。

あなたのアイデアを…

ヒロセの乾燥機に



AR型 特許第1093800号

- 筐の着脱等の人手不用。
- 完全自動化されており、自動ラインに組込めば最大の能力を発揮。
- 製品は完全に排出され混入の心配がない。
- キャップ状の製品等は完全乾燥。

株式会社 廣瀬脱水機製作所

本社・工場 / 埼玉県戸田市美女木東2-1-12
☎ 048-422-2822

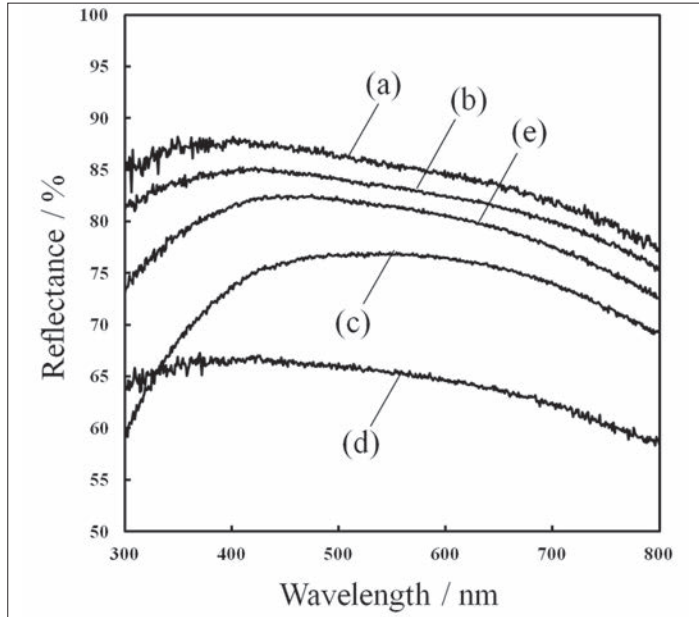


図5 紫外可視分光光度計を用いた反射率測定結果
添加剤: (a) 市販の Al 箔 (A1N80H-H18, 三菱アルミニウム), (b) 4-pyridinecarboxylic acid hydrazide, (c) 3-pyridinecarboxylic acid hydrazide, (d) 2-pyridinecarboxylic acid hydrazide, (e) 1,10-phenanthroline. めっき条件: 電流密度 -8 mA/cm², めっき時間 2 時間.

が、本研究のアルミニウムめっきでは数百 mm オーダーまで達しても表面光沢が持続する。

他の研究成果でも光沢性を測定している論文はいくつかあり、可視光の反射率を測定したものが載っている。そこでは、80%を超えることはできず、せいぜい75%程度である。しかし、同研究室では82%程度を実現した(図5)。アルミ箔の光沢性は90%近くに上るため、アルミニウムで80%台を示す反射率にはまだ改良の余地があるものの、反射率を向上させることに成功できていると考えている。反射率が高く光沢性があるということは、表面が平滑であることから、光学素子の鏡などに使えるのではないかとされている。しかし、光学素子として利用するには、90%以上の反射率が必要になる。

同研究室では、そこまでの反射率に裏付けられる光沢性を実現するには更に時間を要すると見ており、更なる光沢性の向上のために分子構造の観点から添加剤の探索を行っている。

アルミニウム電気めっき膜の陽極酸化によるポーラスアルミナ形成

アルミニウムの表面を平滑にしたことで、めっき膜を陽極酸化し微細孔が規則配列したようなポーラスアルミナを形成することにもつながる。つまり、表面に凸凹があると穴がランダムに空いてしまうため、なるべくめっき面をフラットにすることで、均一な穴が空くようになる。最終的な応用展開として、ポーラスアルミナをめっきから作製する目的がある(図6)。

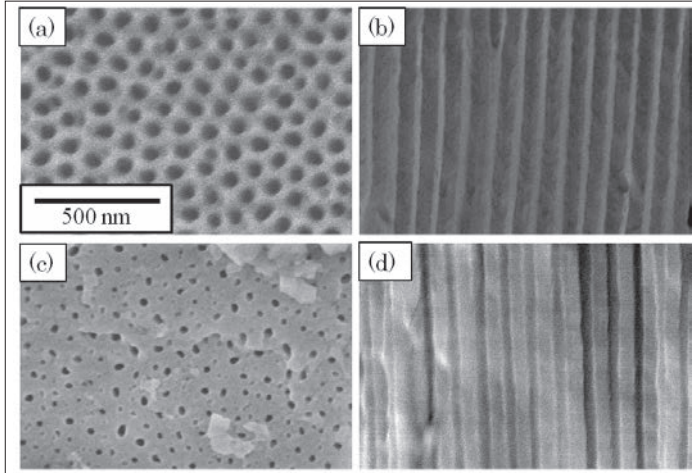


図6 ルミニウム板(a,b)およびアルミニウム電気めっき膜(c,d)を用いて陽極酸化によって作製された陽極酸化アルミナの表面(a, c)および断面(b, d)のSEM像

アルミニウムの陽極酸化は一般的にアルミニウムの板で行われる。酸性溶液中で数十から数百ボルトの電圧をかけると、アルミニウムが溶けて、ポーラス構造の穴が空くようになる。それを、フィルタに使用したり、磁性体を付けて記憶媒体に用いたりするなどの応用研究が進んでいる。しかし、その場合は、バルクの板を使うため、小型化を阻むという課題がある。同研究室では、将来的には、モデルとしてある小さな形状の基材に決め、これに電析させたアルミニウムからポーラス構造を作っていくことで、基材表面に立体構造物のようなものが作れば良いと考えている。

その際、形状によっては電気的特性が変わってくる可能性もあるという。したがって、その作製過程や作製形状によって応用できるものが少しずつ変わってくることもあり得るという。

現状は研究段階でしかないが、この材料を使うと光の特性

を変えることができるようになる。ポーラス材料を用いて、特定の光だけを透過させるような研究も他の研究施設で行われている。

アルミニウム板ではすでに行われている技術であるが、同研究室ではそれをめっきで展開して応用することで、小さなものを作ったり、曲がったり変わった形状をしたものにも機能を持たせられるようにしたいと考えている。金属のみの機能では、応用性が限られてくるが、めっきにすることで、プラスチックやガラスなど、応用範囲が広がると考えられる。

熱電変換フィルムを めっきで作る研究

物体に温度差が生じる際に電圧に直接変換される現象はゼーベック効果と呼ばれ、温度を測定したり制御したりする熱電対に応用されている。これに対し、電圧から温度差を作り出す現象をベルチェ効果という。このように、電気伝導体や半導

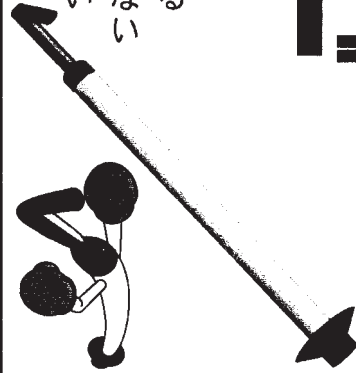
クロムメッキ専用

アルミニウムめっき

- ・高速めっき、
長尺物に最適
- ・通電性
従来品の約5倍
(当社比)

特長

- ・末端まで通電が良い
- ・低電圧で大電流を流せる
- ・めっきのバラ付きが少ない
- ・アノードの消耗が少ない
- ・付き廻りが良い



kano

株式会社 加納製作所

〒442-0016 豊川市美幸町1-60

TEL (0533) 86-2226

FAX (0533) 89-0726

モリコーは、 全ての表面処理業を 支援できるサービスマンです。



森幸鍍金材料株式会社

事業本部
〒143-0003 東京都大田区京浜島2-2-3
TEL. 03-3790-1081
FAX. 03-3790-8556
E-mail: mpmate@mb.kcom.ne.jp
ISO14001、ISO9001:2000を、
中央鍍金工業協同組合員として認証
取得いたしました。

体などの金属中で熱エネルギーと電気エネルギーが相互に影響することを総じて熱電効果と呼び、この原理を応用した技術に「熱電変換素子」がある。我々の身近では、小型冷蔵庫などに搭載されるペルチェ素子が代表的であるが、同研究室ではこのような熱電変換を示す材料をめっきによりシート状にして作る研究にも取り組んでいる(図7)。

本研究の試験片は、高分子フィルム上に電極層を介してBi-Te系材料を電析して作製する。フィルムであるため柔軟性を持たせることができ、熱が発生するところに設置するだけで、電気を回収することも可能になる。ターゲットとしている熱は200°C未満を想定しているため、身の回りのあらゆるところで利用できると考えられている。したがって、熱の発生するところに巻けば、発電ができると考えられる。

「将来的には、携帯用にできることを目指しているが、現状ではそこまでの発電量には至っておらず、原理的なところでの達成にとどまっている」と、金子氏は語る。

実験では、40°C程度の温度差で確認し、数mVの発電量が確認できている。めっきするものは半導体で、P型とN型の半導体を直列で交互に並べることによって全体的に出力を上げれば、ある程度の発電量のもので作れるのではないかと考えているという。実際には、P型、N型の半導体を作成し、それぞれの発電量や電気伝導度な

どを調べることにしている。

「現在は簡易的な試験を行っている段階であり、生活空間の温度と、湧かしたお湯の温度差をもって発電量を調べている。この試験では70°C程度のお湯を使用し、40°C程度の温度差を作り出すことによって発電をチェックする」と金子氏は説明する。

つまり、自然に生活している気温を基準とし、お湯の熱との差で、発電力を決めることになる。そのため、温度差が大きくなるほど、発電量も比例して大きくなると期待できる。

具体的には、フィルム面の一端を高温側にし、同面の反対側を低温側にする方式であることから、膜内での発電ということになる。したがって、片側が加熱され、もう一方が低温に保たれる箇所であれば発電ができるということになる。例えば、冷凍庫に設置した場合を考えると、断熱材の部分に設置することで、内部の低温を片側で受け、もう一方を外気温にしておけば発電されることになる仕組みだ。

ただし、対象はフィルムであるため温度差や電気伝導をどこで捉えるかを考えていく必要が今後出てくるとは思われる。研究の年数は非常に浅く、まだ2年目を迎えたばかりである。現在は品質の向上を視野に入れて研究を続けているという。

湿式法により作製した フレキシブル熱電材料の 熱電変換特性

熱電変換フィルムは、結晶性

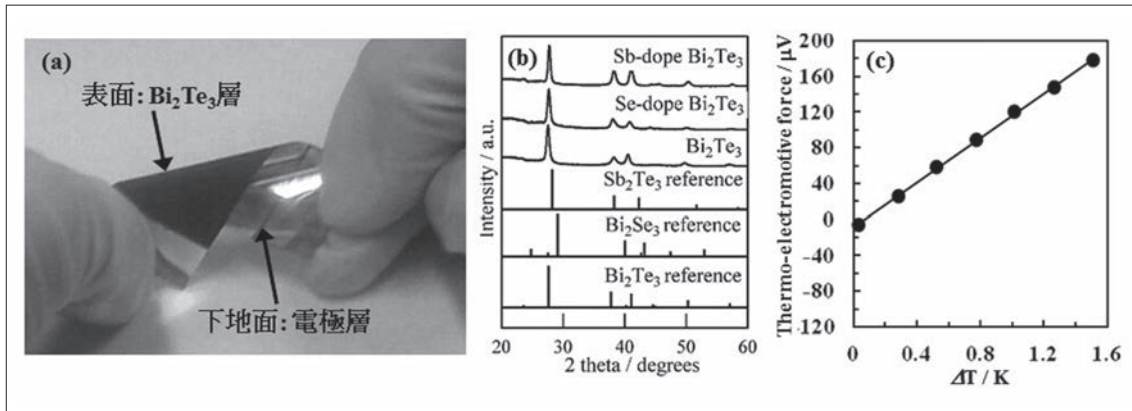


図7 めっきにより作製した熱電変換シート片(a)および3種の皮膜の薄膜X線回折パターン(b)およびBi₂Te₃系皮膜の熱電性能評価結果の例(c)

の良し悪しが伝導性に影響して
くることが分かっている。伝導に
は、熱伝導に関わるものと電気伝
導に関わるものの2種類ある。こ
の2種類が熱電変換性能を左右
することから、両者をいかにして
向上できるかが高効率熱発電を
実現するための鍵となる。

固体中での熱伝導は、結晶格
子間を伝わる格子振動に由来す
るエネルギー伝達と伝導電子に
由来するエネルギー伝達が影響
する2大機構が関与していると
考えられている。熱伝導では、フォ
ノン（音子）と呼ばれる格子振
動を量子化した粒子が、固体結
晶を構成する原子配列構造に支
えられて存在するとされる。一方、
電気伝導は、電場を印加された
物質中の荷電粒子の加速に基づ
く電荷の移動現象、すなわち電
流が流れることを指す。電荷を
運ぶ担体として電子があるが、
その対となる正孔（ホール）や、
結晶を構成する原子・イオンも担
体に該当する。電流の流れやす
さは電気抵抗が働くが、この主な
原因として物質中の格子振動や
不純物による散乱が挙げられる。
つまり、熱伝導および電気伝導

のいずれにも結晶を形作っている
原子やイオンの配列が関与して
いることになり、電析によって理
想的な結晶構造が構築できれば、
ある程度の効率が出てくると考え
られる。しかし、出力が実用レベ
ルに達していないため、現在はそ
の作り方も模索しているところ
である。

金子氏は、「できるだけ応用価
値を高めるのであれば、めっきし
た後に熱処理をせずに使えるよ
うにしたいので、どのような条件
であれば、優れた熱電変換特性
を示すシートとなるのかを検討し
ていく。効率的な熱伝導と電気
伝導を両立できるように、表面
処理の評価を進めている」とし
ている。

薄膜という性質上、前述のよ
うに温度差を区別することが現状
では困難であることから、熱伝導
率は使用する材質でほとんど変
わらないと仮定し、ゼーベック係
数や電気伝導率を性能の指標と
している。現在、実用化されて
いるペルチェ素子に使われる材
料は、ホットプレス焼結のように
粉末から焼き固めて作られた塊
が主流である。そのため、めっき

で作製された材料に対しては、
評価方法から検討していく段階
である。

一般に、熱電変換シート自体
は既に登場してきているが、現
行の作製法にはスパッタリングに
代表される乾式プロセスが採用
されている。一方、ここで紹介し
た熱電変換シートでは大掛かり
な設備を必要としない湿式プロ
セスを用いることから、その特長
を活かした複雑な形状の下地へ
の電析や、微細加工による高密
度化も可能となる。現状では、フ
ィルムにすることで、熱発電用シ
ートとして用途は広がりを見せ
ると考えられるが、塊に比べて出
力が大幅に落ちるため、その点
をいかにして工夫していくかが課
題のようだ。

一般的な生活シーンにおいて、
熱はそのほとんどが捨てられて
いるのが実態であり、この研究が
現実化すれば熱を電気として回生
できることから、省エネだけでは
なく、二酸化炭素の排出量低下
にも効果が発揮できるのではない
かと考えられ、地球規模の将来
的な展望を考えても大いに期待
できる研究テーマといえよう。