

# 有機被膜によるめっき微細欠陥の被覆に関する研究（第3報）

大川香織\*

## Study on covering of microdefects in plating by organic coating (III)

OKAWA Kaori\*

金属製品や樹脂製品の表面に耐食性と装飾性を向上させるためにめっきを施すことがあるが、めっき表面には凹状欠陥とよばれる孔（ピンホール）があり、めっきのふくれや素材の腐食といった二次的な不良・欠陥の原因となる。本研究は、クロムめっき表面を強固で緻密な有機化合物で被覆して、めっき製品の品質向上を目指す。本年度は、プラズマ処理装置を使用してめっき表面を清浄化することで、めっき表面に緻密な重合開始基を固定化し、均一で強固な有機被膜の形成を試みた。

### 1 はじめに

めっきとは、金属や樹脂などの表面に金属薄膜を成膜させる表面処理で、機能性の付与・耐食性の付与・装飾性の付与の3つの大きな目的がある。光沢感や高級感が得られるだけでなく、耐腐食性・耐摩耗性・耐熱性・耐薬品性など多種多様な機能が付与できるが、めっき不良は、材料や製品の品質や特性に大きな影響を及ぼす。代表的なめっき不良の一つに、孔（ピンホール）がある。めっきの表面には目に見えない微細なピンホールが存在しており、製品の使用環境次第ではピンホールに水分が入りこみ、めっきのふくれや素材が錆びる問題がある。これまでに、ARGET ATRP を応用した表面開始重合（Surface-initiated Polymerization, SIP）による、クロムめっき表面への機能性有機被膜の薄膜形成について検討した。その結果、親水性および疎水性ポリマーを室温で重合することができたが、めっき表面への均一被膜加工には課題が残った<sup>1,2)</sup>。そこで、本研究は、プラズマ処理装置を使用してクロムめっき表面を清浄化後に重合開始基を固定化し、SIP による有機被膜の形成を試みた。プラズマ処理により、表面の汚染層が除去され、クロムの酸化膜が露出することで開始基を緻密に固定化できることから、均一で強固な有機被膜の形成が期待できる。

### 2 実験

#### 2.1 基板および試薬

基板として、真鍮にクロムめっきを施した市販の化粧キャップ（Φ10～15 mm）を使用した。11-(2-Bromoisobutyrate)-undecyl-1-phosphonic acid (11-BUPA) (Sigma-Aldrich)、メタノール (Sigma-Aldrich)、二臭化銅 (CuBr<sub>2</sub>) (Sigma-Aldrich)、Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me6TREN) (TCI)、4,4'-

Bipyridyl (Sigma-Aldrich)、アスコルビン酸 (TCI) はそのまま使用した。モノマーはヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) (純正化学株式会社) をそのまま使用した。

#### 2.2 めっき表面への開始基の固定および表面開始重合

##### 2.2.1 めっき表面への開始基の固定化

固定化の前にプラズマ処理装置(PIB-20、楸真空デバイス)を用いて、めっき表面の洗浄を行った(40mA、1.0min)。1.0mM 11-BUPA メタノール溶液を調整し、めっき基板を所定の時間、室温(25℃)、大気雰囲気下で浸漬し重合開始基を固定化した。反応後、乾燥炉で100℃、1時間加熱処理をした後、メタノール中で超音波洗浄して未反応の11-BUPAを除去し、乾燥後実験に供した。これを11-BUPA基板とする。

##### 2.2.2 ARGET ATRP 法によるめっきへのSIP処理<sup>3)</sup>

HEMA モノマー (0.679g)、Milli-Q 水 (30 ml) CuBr<sub>2</sub> (13.4 mg)、Me6TREN (160 μl)、アスコルビン酸 (52.9 mg) を攪拌して反応溶液を調整した。次に、反応容器に 11-BUPA 基板を入れ、調整した溶液を注いで全体を浸漬し、室温 (25℃) で種々の時間重合した。基板を取り出してメタノール、Milli-Q 水で超音波洗浄し、未反応のモノマー等を除去して乾燥炉 (100℃) で乾燥し、実験に供した。

#### 2.3 SIP 処理基板表面の評価

##### 2.3.1 プラズマ処理の効果、検証

##### X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) による表面分析

X 線光電子分光分析装置 (アルバック・ファイ株式会社製、PHI 5000 Versa Probe II) を使用し、処理基板および未処理基板の表面に存在する元素の同定を行い、プラズマ処理による清浄効果について評価した。入射角度 45°、励起 X 線源は AlKα (hv=1486.6eV)、分析エリア 100 μm (25W、15kV) で分析した。

\* 化学部

### 接触角測定による表面の評価

ステンレス針を取り付けたマイクロシリンジを使用し、室温 23℃ で基板上に純水を 1μl 滴下し、接触角計（協和界面科学株式会社製、DMs-200）を用いて接触角を測定した。5 回の平均値を接触角とした。

### 2.3.2 有機被膜の状態、評価

#### 高感度反射測定法（IRRAS 法）による表面分析

フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光株式会社製、FT/IR-6700）および高感度反射測定装置（RAS PRO 410）を使用し、IR 測定を行った。条件は分解能 4cm<sup>-1</sup>、積算回数 1000 回とした。

#### X 線光電子分光分析（X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS）による表面および深さ方向分析

X 線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ株式会社製、PHI 5000 Versa Probe II）を使用し、処理基板の表面に存在する有機被膜に由来する元素の同定、化学状態分析およびガスクラスターイオン銃（GCIB）による深さ方向分析を行った。スパッタレートは 98.71 nm/min（SiO<sub>2</sub>換算）、イオン銃の照射条件は 20kV MAX（2 mm x 2 mm）とした。

### 2.3.3 有機被膜の耐久性評価

SIP 処理した基板を温水（70℃）に 20 時間浸漬し、表面のポリマーの耐久性を評価した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 プラズマ処理の効果、検証

プラズマ処理前後のクロムめっき表面を XPS ワイドスペクトルと接触角測定の結果を図 1 に示す。プラズマ照射前の基板は、クロム（Cr2p1、Cr2p3）由来のピークは小さく、汚染由来と考えられる炭素（C1s）が強く出ているが、プラズマ照射後にはクロム（Cr2p1、Cr2p3）に由来するピークが強くなり、炭素（C1s）のピークは小さくなった。接触角も 102° から 8.8° になり、表面の汚染層が除去されていることが確認できた。

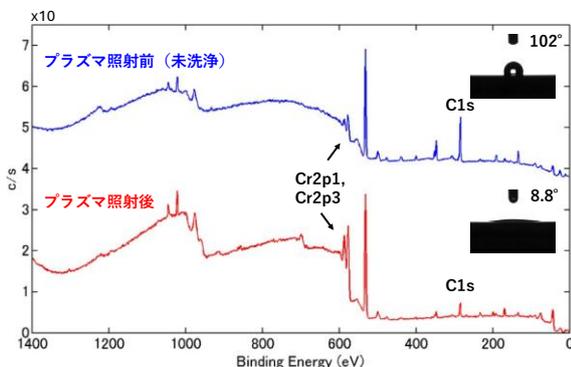


図 1 プラズマ処理前後のクロムめっき表面の XPS ワイドスペクトルと接触角

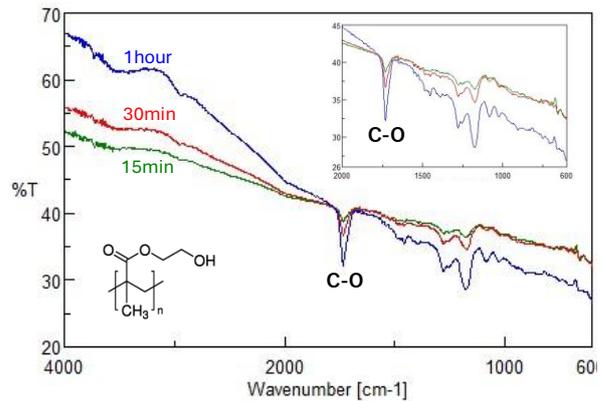


図 2 HEMA を種々の時間 SIP 処理したクロムめっき表面の IRRAS スペクトル

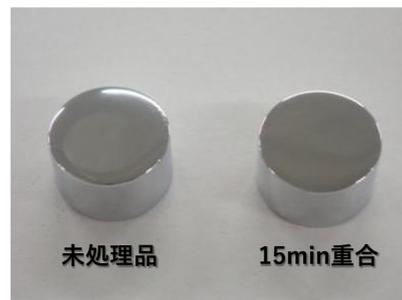


図 3 未処理品および SIP 処理 15min のクロムめっき品写真

### 3.2 有機被膜の状態、評価

プラズマ洗浄後の表面が清浄化されている基板を用いて開始基を固定化し、種々の時間 SIP 処理を行った。図 2 に IRRAS 法による表面分析の結果を示す。1700cm<sup>-1</sup> 付近に PHEMA の C=O に由来するピークが認められ、さらに PHEMA の標準スペクトルとよく一致した。30 分以上 SIP 処理をした基板は、表面にポリマーが目視できる程度に重合されたが、15 分だと目視で確認できない被膜が形成された（図 3）。さらにこの基板の XPS ワイドスペクトル(a)と C1s ナROWSPEクトル(b)を図 4 に示す。未処理基板にはクロム（Cr2p1、Cr2p3）に由来するピークが確認されるが、PHEMA SIP 処理基板ではクロム（Cr2p1、Cr2p3）のピークが消失する一方、PHEMA の炭素に由来する C1s ピークが強くなった(a)。XPS の分析深さは表面から約 10 nm 程度であることから、表面の被膜の厚みはそれ以上であると推定される。加えて、C1s ナROWSPEクトル(b)からは PHEMA のカルボニル基（C-O）に由来する 286eV およびエステル基（O-C=O）に由来する 289 eV 付近のピークが認められた。以上の結果から、めっき表面に PHEMA 薄膜が均一に形成されていることが示唆された。

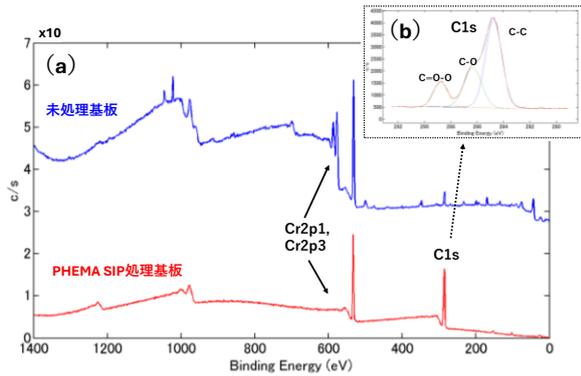


図4 未処理および PHEMA SIP 処理基板の表面の XPS ワイドスペクトル(a)と C1s ナROWSPEクトル(b)

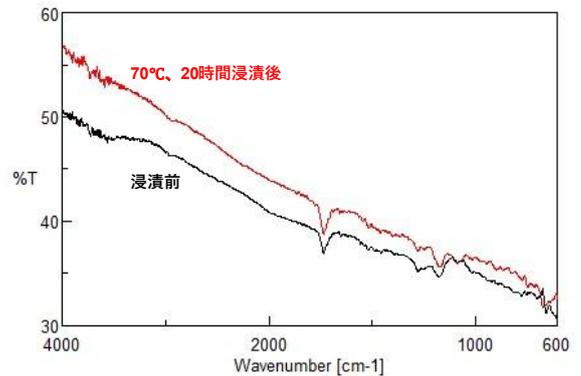


図6 PHEMA SIP 処理基板 (15min) を 70°C、20 時間浸漬後と浸漬前のめっき表面の IRRAS スペクトル

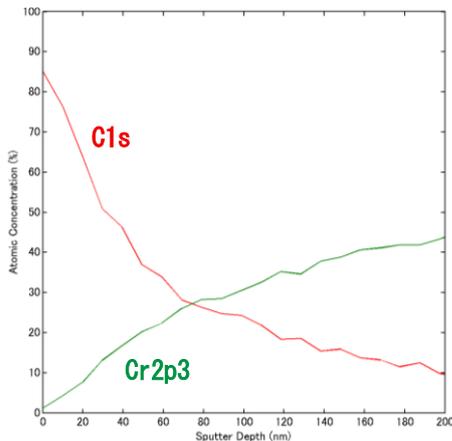


図5 PHEMA SIP 処理基板 (30min) の 深さ方向分析

次に XPS による深さ方向分析により、被膜の膜厚を評価した結果を図5に示す。酸素には PHEMA 由来とクロム由来が含まれるため、評価には PHEMA 由来の炭素とめっき由来のクロムを用いた。膜厚は光電子強度が 1/2 になる深さを膜厚として算出するのが一般的である。今回の結果からは、PHEMA の厚みは SiO<sub>2</sub> 換算で 60nm 程度と推定された。

### 3.3 有機被膜の耐久性評価

最後に、SIP 処理した基板を温水 (70 °C) に 20 時間浸漬し、表面のポリマーの耐久性を評価した。浸漬試験後の IR スペクトルを図6に示す。浸漬前と後の IR スペクトルを比較すると、よく一致しており、これらの結果から、めっき表面のポリマーは剥離せず、強固な化学結合で被覆されていることが証明された。

## 4 まとめ

プラズマ処理装置を活用した表面開始重合法によるクロムめっき表面へのポリマーの薄膜形成における室温加工について検討した。その結果、めっき上へ化学結合により親水性有機被膜を均一に重合することができた。また、60 nm程度 (SiO<sub>2</sub> 換算) までの成膜厚さであれば、外観に影響を与えないことがわかった。膜厚はモノマーや開始剤濃度等を増減させることで制御可能である。また、基板の清浄化に真空プラズマを用いたが、大気圧プラズマなど、大気圧で処理できる装置を使用すれば、洗浄から成膜までを連続的に処理することができるため、製造工程への組み込みも可能である。

## 【謝 辞】

本研究は、一般財団法人 越山科学技術振興財団より研究助成を受けました。

## 【参考文献】

- 1) 大川,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.4, pp23-24,2023
- 2) 大川,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.5, pp55-57,2024
- 3) Matsukawa K. etc, Chem. Commun., 52, pp11064-11067,2016