

# シラスバルーンに機能性材料を被覆した微小金属中空球体の開発

電子部 上園 剛, 尾前 宏, 袖山研一\*

Development of a Micro Metal Balloons which Coated a Functional Material on the Sirasu-balloons.

Tsuyoshi UEZONO, Hiroshi ONOMAE and Ken-ichi SODEYAMA

南九州で多く産出されるシラスの有効利用の一つに、加熱発泡させて製造するシラスバルーンがあげられる。この特徴として低かさ比重、耐熱性などがあげられ、軽量陶器、軽量瓦などにも利用されている。このシラスバルーンをさらに高度な素材として活用するために、シラスバルーンに機能性材料としてニッケルを無電解めっきにより被覆し、さらに加熱することで発泡させ、表面が滑らかな真球状の微小金属中空球体(略称 MMB:マイクロメタルバルーン)を開発した。オージェ電子分光分析, X回折装置を用い、その物性を明らかにするとともに、MMB 製造における膜厚制御が可能であることがわかった。なお本研究開発は、宇宙開発事業団との共同研究に端を発するものである。

**Keyword:** シラスバルーン, 中空, 真球, 微小

## 1. 緒言

物質の凝固結晶成長に大きな影響を与える要因の一つにマランゴニ対流と呼ばれる現象がある。これは、温度勾配あるいは濃度勾配により生じる界面張力の差により生じる流れである。たとえば、今日の半導体産業を根幹から支えているシリコン単結晶の製造において成長縞と呼ばれる欠陥が発生することが知られているが、この欠陥の一要因としてマランゴニ対流の影響が指摘されている<sup>1)</sup>。電子機器の性能向上のためには、欠陥の少ない大型シリコン単結晶の開発が不可欠であり、マランゴニ対流の解明が大いに望まれている。

宇宙開発事業団宇宙環境利用研究システム(現:宇宙航空研究開発機構)では、平成9年から課題研究として実施している「マランゴニ対流現象モデル化研究」において、溶融スズを作動流体として、その対流現象を超音波で可視化する実験研究を行っている<sup>2)-5)</sup>。この超音波三次元可視化法は、不透明な溶融スズ液柱内部にトレーサー粒子を混入させ、これに超音波を照射してトレーサーからのエコーシグナルを複数のトランスデューサで受信し、その位置を検出することを原理とするものである。この実験で用いられるトレーサーに要求される性能は、流れ場に追従すること、流れ場を阻害しないこと、超音波に対して良好にエコーを反射することという観点から、表面状態が平滑で、微小(0.1~1mm)な真球状の中空球体であり、なおかつ比重が溶融スズと同程度であることが必要となる。また、溶融スズとのぬれ性、耐食性の観点から、最表面は純鉄であることが求められる<sup>6)</sup>。しかしながら、上記の仕様を満たす

トレーサーは無く、新たなトレーサーの開発が必要となった。

そこで、共同研究(テーマ名:「超音波可視化法用トレーサの開発」)をとおしてこのトレーサー開発に携わり、新規素材であるMMBの開発を行った。これは、シラスやシラスバルーンに金属被覆を施し、加熱発泡させて製造するもので、その特徴は、真球状で表面が滑らか、中空である、微小である等があげられる。本稿では、MMBの製造方法と、その物性および膜厚制御について報告する。

## 2. 製造方法

### 2.1 めっき工程

核となる芯材には、耐熱性があり、球状で密閉中空構造をもつシラスバルーンを用いた<sup>7),8)</sup>。芯材へのめっきは、無電解めっき法を用いた。前処理は通常センシタイザ処理により表面にスズなどを吸着させ、次にアクチベータ処理により銀、パラジウムなどの触媒を付与する方法が一般的である<sup>9)</sup>。これに対して、センシタイザ処理の代わりに有機皮膜を形成し、これにパラジウムなどの触媒を付与する方法がある<sup>10)</sup>。前者の場合、生物に対して毒性の強いスズを多量に使用するため本研究では後者の方法を採用した。芯材表面の有機皮膜化処理は、触媒のパラジウムをよく捕捉し、密着性のよい皮膜が得られる3-アミノプロピルトリエトキシシラン 0.1gを用い<sup>11)</sup>、これをエタノールで100mLの希釈溶液とした。このうち20mLに、選別しただけで、洗浄していない芯材を入れ10分間かくはんした。これを吸引し過ぎた後、エタノールで十分洗浄し吸引し過ぎた。その後、凝集を避けるため、さらに20mLのエタノールを添加

\*素材開発部

し、そのまま110℃で一昼夜乾燥した。

次に塩化パラジウム 25mgと塩酸 0.25mLを蒸留水に溶解させ1 Lにした溶液20mLに、前記処理を施した芯材を入れ10分間かくはんした。これを吸引ろ過した後、蒸留水で十分にろ過洗浄した。さらにパラジウムに還元するため、次亜リン酸ナトリウム 3gを蒸留水20mLに溶解させた溶液に入れて30分間かくはんし、触媒還元処理を行った。これを吸引ろ過した後、蒸留水で十分にろ過洗浄した。

めっき処理は 図1 に模式的に示す自作の装置を用いた。この装置ではプログラム制御によりめっき成分およびpH調整液はポンプにより送られ、設定温度は $\pm 0.2$  およびpHは $\pm 0.01$ で制御が可能である。めっき液の供給方法として、バッチ法と滴下法があるが、滴下法は反応の制御が、バッチ法にくらべて容易であるため滴下法を採用した。また酸性浴で得られる被膜は、緻密で表面状態も良好であり、さらに高温であるほどめっき析出速度が早い<sup>12)</sup>ことから酸性高温浴の組成でめっきを行った。

めっき槽にはコハク酸 30g、リンゴ酸 30g、水酸化ナトリウム 35gを蒸留水に溶解させて1 Lにしたものを用意した。めっき槽に滴下するめっき液として硫酸ニッケル六水塩 25g、次亜リン酸ナトリウム 30gを蒸留水に溶解させて1 Lにしたものを準備した。また、pH調整剤として水酸化ナトリウム 10%水溶液を準備した。

めっき槽にヒータを設置し設定温度まで加温した。設定温度に到達した後、前処理を施した芯材を投入した。ガラス質中空球体は比重が軽くめっき液に浮揚するので、スターラーの回転速度、回転中心を調整し、浮揚した芯材にめっき液が絡むように攪拌した。回転速度は、200～400rpmが適当であった。

芯材の投入と同時にめっき液の滴下を開始した。その滴下スピードは $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ に設定した。めっき浴の設定温度は80℃、pHは6.0とした。約200分後、還元剤の滴下が終了し、さらに30分後pHの値がほとんど変動しなくなったため、この時点で、めっき終了とした。めっきを施した芯材を回収し、蒸留水で十分な洗浄を行い、その後20mLのエタノールを添加して、そのまま110℃で一昼夜乾燥した。

## 2.2 加熱工程

加熱装置は図2に模式的に示す縦型電気炉を用いた。温度は1400℃に設定した。得られためっきシラスバルーンを縦型電気炉に下から上へ窒素ガスに随伴させて投入した。得られた試料は、金属光沢をもつ真球状のMMBであった。

## 2.3 分析、評価方法

得られたMMBについて、デジタルマイクロスコープ((株)キーエンス製VH-8000)と、フィールドエミッション走査電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM-6330F以下SEMと称する)を用い表面と断面の観察を行った。また、オージェ電子分光

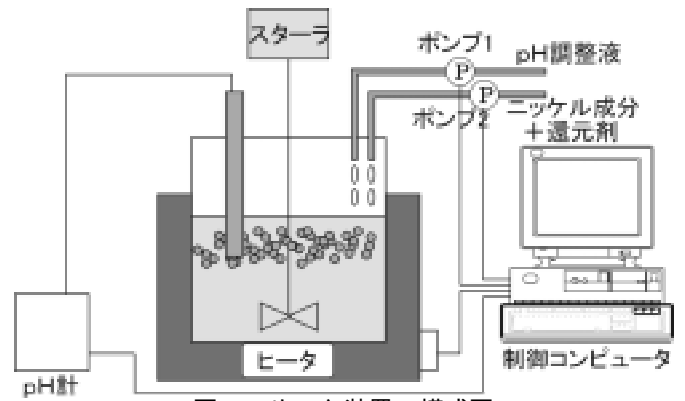


図1 めっき装置の模式図

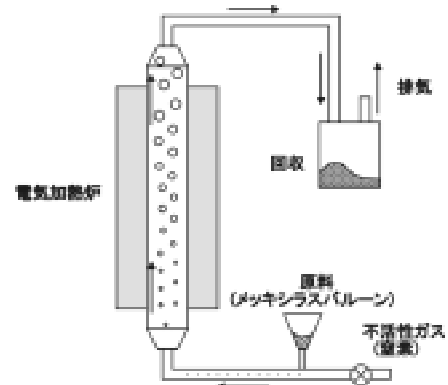


図2 加熱装置の模式図

分析(AES)(Physical Electronics製PHI model670)を用いて、表面および深さ方向の組成分析を行った。また、X線回折装置(理学電機(株)製RAD-B)を用い、MMBの結晶構造を評価した。さらに直径1mmのシラスバルーンを用い、その投入量を2g、4g、8gと可変した場合の回収量、回収率、膜厚分布について評価した。膜厚分布はデジタルマイクロスコープを用い、倍率800倍の断面画像から、異なる試料の140ポイントについて測定した結果を基にした。

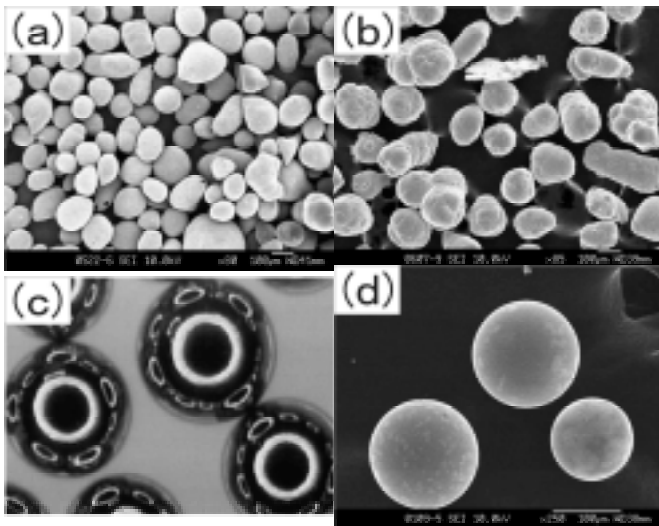
## 3. 結果と考察

### 3.1 外観評価

シラスバルーンのSEM画像、めっきシラスバルーンのSEM画像、MMBの光学画像および外観SEM画像を図3に示す。めっきシラスバルーンは、シラスバルーンの形状をそのまま反映し、真球状になっているものは少ない。また表面も滑らかではない。熱処理を施したMMBの光学画像では、リング照明が円形に写り込んでおり、MMBが真球状であることが確認できた。SEM画像からも、表面状態が滑らかであることを観察できた。

### 3.2 断面評価

断面のSEM画像を図4に示す。断面観察からは、膜厚が20μm程度と厚い割に、ほぼ均一な厚さで芯材の表面をコーティングでき、また中空状態も保持されていることを確認した。



a) シラスバルーンのSEM画像 b) めっきシラスバルーンのSEM画像  
c) MMBの光学画像 d) MMBのSEM画像

図3 外観の画像

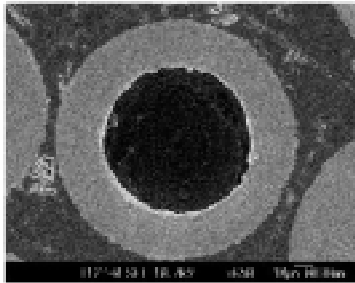


図4 MMBの断面SEM画

### 3.3 組成評価

深さ方向の濃度分布を表1と図5に示す。表面においては、高濃度のNa, C, O成分の存在を確認した。これらは残留しためっき液の成分と考えられる。またO成分については加熱による酸化物の生成によるものと考えられる。これらの元素はスパッタ開始後1分(SiO<sub>2</sub>換算で7.8nm)で急激に減少し、5分後(約40nm)にはバックグラウンドレベルになり、これ以降の深さ1μmまではいずれの試料も重量比がNi:P=84:16でほぼ一定であった。このことから析出した金属はリンを16mass%含有するNi-P合金であるといえる。ここで析出金属がリンを含有するのは、めっきの手法に起因している。次亜リン酸ナトリウムを還元剤として用いた場合、析出金属には少なからずリンを含有する。さらに酸性めっき浴による無電解ニッケルめっきにおいては、アルカリ浴とくらべてリンを高濃度に含有し、その含有量は、還元剤の濃度およびpHに大きく依存する。一般に、pHが高くなるほどリン含有量は少なくなるが、めっき浴中の還元剤濃度が高い場合、リン量がpHに依存する傾向は少なくなり、高濃度のリンを含有すると言われている<sup>12)</sup>。このことから本研究の場合はpHが6.0と高いが、次亜リン酸ナトリウム濃度も30g・L<sup>-1</sup>と高いことから、16mass%と高濃度にリンを含有したと考えられる。

次に、芯材のシラスバルーン、めっきシラスバルーンお

表1 MMBの深さ方向濃度分布

表面状態	単位 mass%				
	Ni	P	Na	O	C
最表面	32.8	2.3	13.2	16.7	35.0
スパッタ5分後	83.4	16.6	...	...	...
スパッタ10分後	83.8	16.2	...	...	...

1)表中の値は、PHI社相対感度係数を代入し求めたものである。

Ni:0.220, P:0.300, Na:0.230, O:0.350, C:0.080,

2)スパッタレート:7.8 /min(SiO<sub>2</sub>換算)

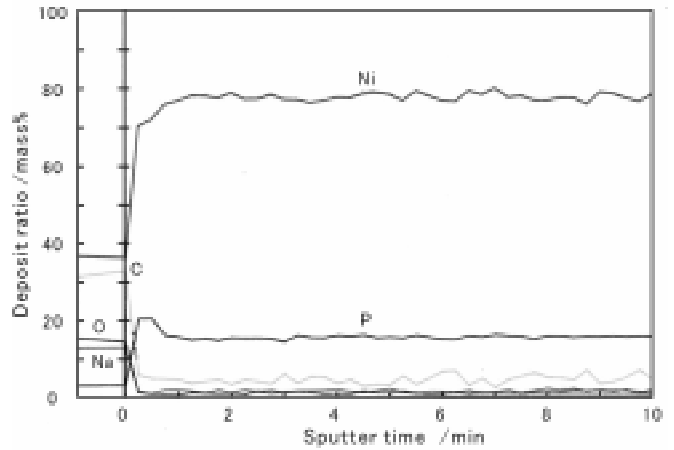


図5 MMBの深さ方向濃度分布

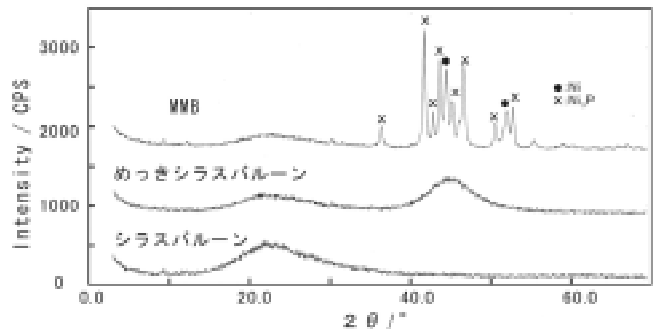


図6 X線回折の結果

およびMMBについてのX線回折パターンを図6に示す。2θが22°付近には、非晶質ガラス特有のブロードなピークが認められた。めっきシラスバルーンは、2θが43°付近を中心にブロードなピークが観察され、MMBではNiとNi<sub>3</sub>Pのピークが確認された。従って、めっきシラスバルーンにおける43°付近のピークは非晶質Ni<sub>3</sub>Pに起因すると考えられる。

### 3.4 析出効率

1mmシラスバルーンを用いた場合の芯材投入量と析出量との関係を図7に示す。投入量2g, 4g, 8gの場合、芯材の重量を差し引いた析出量は5.93g, 5.91g, 5.75gとなった。いずれの実験においても、めっき液を構成する試薬の使用量を等しくしたため、Ni-P合金の析出量はほぼ同じ値となった。めっき浴中のニッケル元素が100%析出した場合のNi-P合金の最大析出量を、試薬の使用量から計算した。計算においてニッケルとリンの析出割合は、オージェの分析結果のNi:84mass%, P:16mass%を用いた。使用した試薬のうち、析出する元素を含むものは、硫酸ニッケル六水塩(Ni)と次亜リン酸ナトリウム(P)である。硫酸ニッケル六

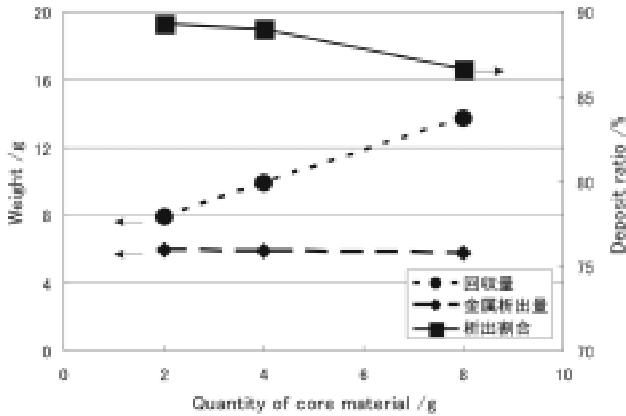


図7 芯材投入量と析出量の関係

表2 基本統計量

芯材投入量 (g)	2	4	8
平均 (μm)	23.5	13.6	6.0
中央値 (μm)	23.4	13.5	6.0
標準偏差	1.8	1.3	1.2
最小膜厚 (μm)	18.3	11.3	3.6
最大膜厚 (μm)	28.5	18.2	9.1
標本数 (個)	140	140	140

水塩 25gにはニッケル元素が5.58g含まれている。これはNi-P合金の84mass%を占める重量であるから、Ni-P合金は最大で6.64g (Pを1.06g含有)析出することになる。6.64gの析出を100%としたとき、各実験における析出効率は89%、89%、87%であり、いずれの実験においても90%程度と高い値であった。

3.5 膜厚評価

膜厚の平均値、中央値、標準偏差、最大値、最小値、標本数を表2に示す。いずれの実験についても、標準偏差が1.2~1.8μmと小さく、ほぼ均一にニッケルを被覆できたことがわかる。このことから、膜厚の制御、ひいては比重の制御が可能であることを確認できた。

次に、写真撮影により粒子個数の計数が可能であったことから、粒子個数とNi-P合金の実析出量を基に、各実験の膜厚を次の方法で算出した。まず実析出量を粒子個数で割り単位析出量を求め、これを比重で割り単位析出体積を求め、この体積分が直径1mmの球体に一様に被覆された場合の膜厚をその値とした。計算値と実測値の比較を図8に示す。いずれの実験においても、ほぼ実測値と同じ値を得ることができた。計算値が実測値よりやや大きいのは、これは少なからず発生するめっきかすによるロスと、かくはん中の芯材の割れで、総表面積が大きくなったことによると考えられる。

4. 結 言

本研究により、めっきプロセスの検討、装置の試作を行い、シラスパルーンにニッケルめっきを施すことに成功し、さらに加熱工程を経ることで金属光沢を有する真球状で表面の滑らかな、中空構造のMMBを開発した。MMBの組成では

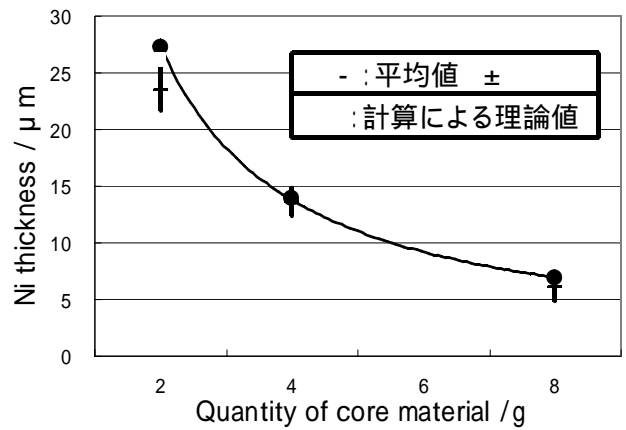


図8 投入量による膜厚の変化

表面において、めっき液の残留成分と酸化状態を確認したが、内部においてはNi:P=84:16(重量比)のNi-P合金であった。Ni-P合金の状態は、めっきシラスパルーンでは非晶質のNi-P合金であり、MMBではNi<sub>3</sub>PとNiの結晶構造を観察できた。また芯材の投入量を可変して、その回収量、析出量、膜厚について考察したところ、析出効率は90%程度と高く、膜厚の標準偏差が1.2~1.8μmと小さいことから、膜厚の制御、ひいては比重の制御が可能であることが示唆された。

謝 辞

無電解ニッケルめっきについて(有)太陽化学 出雲茂人氏にご指導いただいた。また、宇宙開発事業団の高木克彦氏、大高雅彦氏から貴重なご意見をいただいた。さらに福室直樹氏をはじめとするNTTアドバンステクノロジー(株)の方々にMMBの評価を行っていただいた。ここに、心から感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 甲斐昌一, 日本金属学会会報マテリアル, 34,380 (1995)
- 2) Katsuhiko Takagi, Masahiko Ohtaka, Hidesada Natsui, Tatsuya Arai, Shinichi Yoda, NASDA Technical Memorandum "MARANGONI CONVECTION MODELING RESEARCH ANNUAL REPORT", (2001) p.115
- 3) Satoshi Matsumoto, Masahiko Ohtaka, Hidesada Natsui, Tatsuya Arai, Shinichi Yoda, NASDA Technical Memorandum "MARANGONI CONVECTION MODELING RESEARCH ANNUAL REPORT", (2002) p.157
- 4) Katsuhiko Takagi, Hitoshi Hayashida, Atsuki Komiya, Hidesada Natsui, Shinichi Yoda, NASDA Technical Memorandum "MARANGONI CONVECTION MODELING RESEARCH ANNUAL REPORT", (2003) p.157
- 5) 高木克彦, 大高雅彦, 夏井秀定, 新井達也, 依田真一, 日本マイクログラフィティ応用学会誌, 18, 11 (2001)

- 6) 大坪史明, 夏井秀定, 今井良二, 高木克彦, 依田真一, "Space Utilization Reserch, 15", (1999) p.188
- 7) K.Sodeyama, Y.Sakka, Y.Kamino, Y.Hamaishi, J. Ceram. Soc. Japan, 105, 79 (1997)
- 8) K.Sodeyama, Y.Sakka, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 7, 313 (2000)
- 9) 神奈川県メッキ工業組合編, "めっき基礎読本", 槇書店, (1997) p.96
- 10) 神戸徳蔵, 熊谷八百三, 杉原秀樹, 尾形幹夫, "環境保全研究成果集", 59年度71 (1985) p.1
- 11) 神戸徳蔵, ト部啓, 熊谷八百三, 杉原秀樹, 尾形幹夫, "環境保全研究成果集", 60年度61 (1986) p.1
- 12) 神戸徳蔵, "無電解めっき", 槇書店 (1986) p.16