

博士論文

多孔質ニッケルめっき皮膜の形成と  
異材接合およびゴムへの転写に関する研究

岡山県立大学大学院

情報系工学研究科

福田 千紗

2022年3月



# 目次

<b>第1章 序論</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 研究背景 . . . . .	1
1.1.1 多孔質材料の概要 . . . . .	1
1.1.2 マルチマテリアルと異材接合技術の動向 . . . . .	4
1.1.3 バイオミメティクスの動向 . . . . .	7
1.2 研究目的 . . . . .	10
1.3 論文構成 . . . . .	12
<b>第2章 めっきによる多孔質皮膜の形成技術</b> . . . . .	<b>15</b>
2.1 緒言 . . . . .	15
2.2 新規多孔質めっき技術の開発 . . . . .	18
2.3 多孔質ニッケルめっきによる多孔質構造の形成原理 . . . . .	20
2.4 多孔質ニッケルめっきによる多孔質構造の制御 . . . . .	22
2.5 結言 . . . . .	25
<b>第3章 多孔質ニッケルめっき皮膜と樹脂の異材接合</b> . . . . .	<b>27</b>
3.1 緒言 . . . . .	27
3.2 実験方法 . . . . .	29
3.2.1 めっき試験片の作製 . . . . .	29
3.2.2 めっき試験片と樹脂の接合 . . . . .	31
3.2.3 接合強度の測定 . . . . .	33
3.3 結果および考察 . . . . .	34

3.3.1	めっき試験片の表面観察	34
3.3.2	接合試験片の断面観察	37
3.3.3	接合強度の測定	41
3.4	結言	48
<b>第4章</b>	<b>多孔質ニッケルめっき皮膜からゴムへの転写</b>	<b>49</b>
4.1	緒言	49
4.2	実験方法	51
4.2.1	多孔質構造を有する金型の作製	51
4.2.2	転写ゴムシートの作製	53
4.2.3	金型およびゴムシートの表面形状測定	54
4.2.4	ゴムシートの濡れ性評価	56
4.2.5	ゴムシートの摩擦特性評価	57
4.3	結果および考察	58
4.3.1	金型およびゴムシートの表面形状	58
4.3.2	ゴムシートの濡れ性	62
4.3.3	ゴムシートの摩擦特性	70
4.4	結言	72
<b>第5章</b>	<b>総括</b>	<b>73</b>
	参考文献	75
	研究業績	79





# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 多孔質材料の概要

活性炭やシリカゲルなどに代表される多孔質材料は、その表面や内部に無数の気孔を有することから軽量かつ高比表面積であることはもちろんのこと、緻密材料では得られない特異な性質を示す。代表的な特性として、吸着特性、機械的特性、伝熱特性、音響的特性が挙げられ、脱臭剤<sup>1)</sup>、触媒担体<sup>2)</sup>、応力緩和・衝撃吸収材<sup>3),4)</sup>、断熱材<sup>5)</sup>、熱交換器<sup>6)</sup>、吸音・遮音材<sup>7),8)</sup>などの機能性材料として幅広い分野で利用されている。これらの優れた特性は、セラミックス材料に限定されず金属材料でも得ることができ、ポーラス金属として注目されている<sup>9),10)</sup>。

ポーラス金属は気孔の構成によって、クローズドセル型構造 (セルの境界に固体があり独立気孔のみで構成：図 1.1 a))、オープンセル型構造 (セルの稜部に固体が集中し連通気孔のみで構成：図 1.1 b))、ロータス型構造 (細長い気孔が同一方向に配列：図 1.1 c))、複合気孔型構造 (独立気孔と連通気孔で構成：図 1.1 d)) の 4 種類に分類され、目的や用途に応じた利用が検討されている。例えば、クローズドセル型構造は衝撃エネルギー吸収材<sup>11)</sup>、ロータス型構造は吸音材<sup>12)</sup> や熱交換器<sup>13)</sup> としての材料開発・製品開発が行われている。実用化への課題の 1 つとなっていた評価方法の標準化に関しては、2008 年から 2016 年にかけて日本工業規格<sup>14)-17)</sup> や国際興業規格<sup>18),19)</sup> が制定されており、ポーラス金属の実用化への期待がますます高まっている。しかしながら、実用化に向けた残された課題として低価格化と信頼性向上が挙げられ、実用化されたポーラス金属の例は少ない。

ポーラス金属の製造方法は、スペーサ法<sup>20)</sup>、MHS (Metallic Hollow Sphere) 焼結法<sup>21)</sup>、一方向凝固法<sup>22)</sup>、溶湯発泡法<sup>23)</sup>、プリカーサ法<sup>24)</sup> など様々であるが、製造方法の多く

が粉末の焼成工程や金属の溶解工程を必要とする。図 1.2 に各種製造方法の概略図を示す。焼成や溶解には多大な時間とエネルギーを要するため、生産性の低下と製造コストの増加を招いている。また、多孔質構造を有することで前述のような優れた機能を発揮する反面、多孔質構造であるが故に機械強度が劣るという点で信頼性に懸念が生じている。

そこで本研究では、これらの課題を解決できるポーラス金属の製造方法として、めっきによる多孔質皮膜の形成に着目した。さらに、めっきの特長を活かすことができる応用分野として、異材接合における接合強度向上を目的とした膜形成およびバイオミメティクスにおける微細構造の転写を目的とした膜形成について検討する。異材接合技術およびバイオミメティクスの動向については、1.1.2 項および 1.1.3 項で述べる。

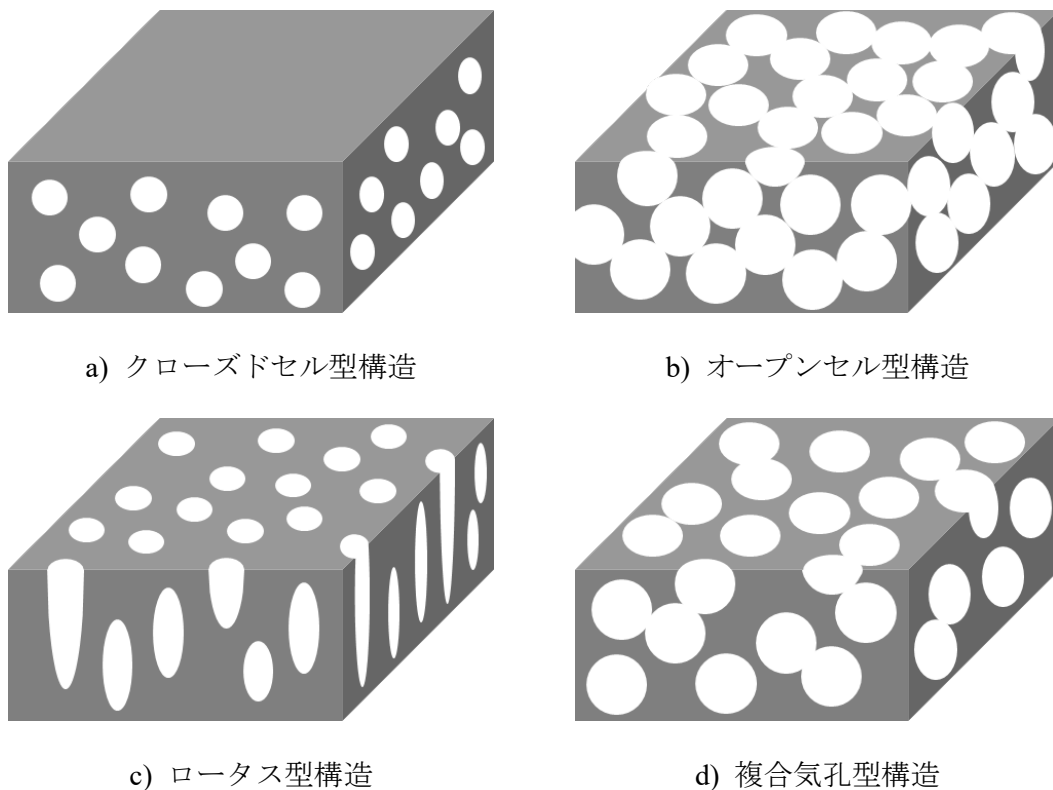
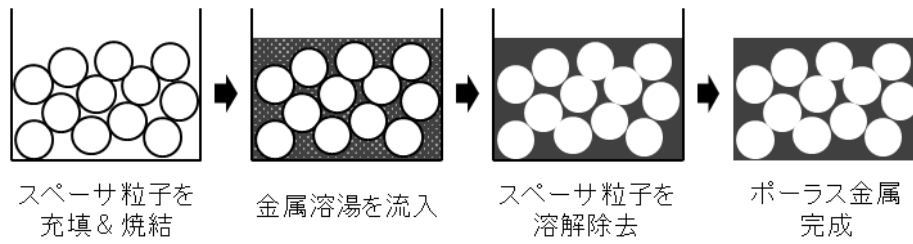
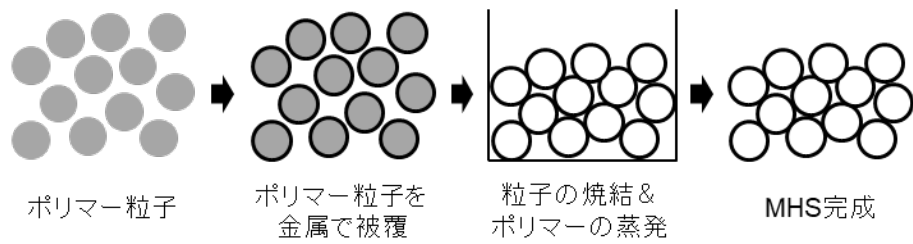


図 1.1 各種ポーラス金属の構造図

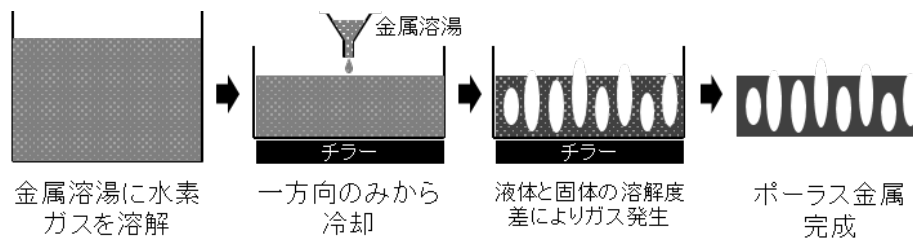




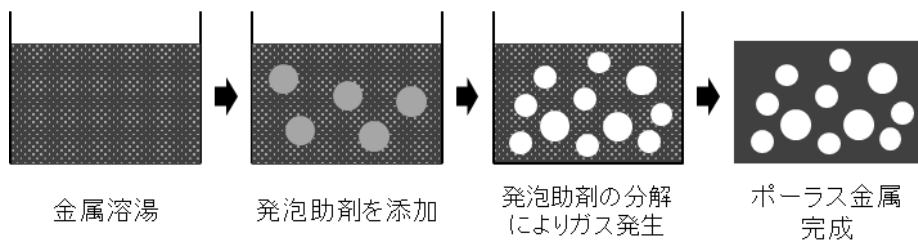
a) スペーサ法



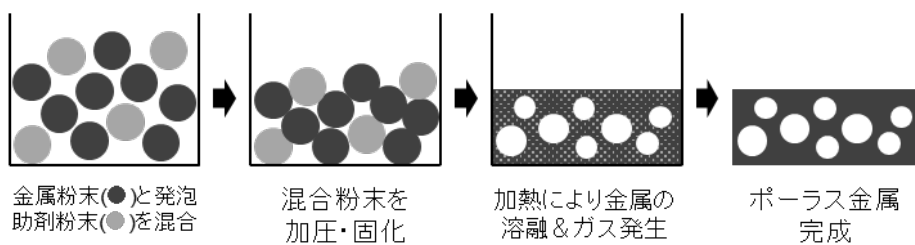
b) MHS 焼結法



c) 一方向凝固法



d) 溶湯発泡法



e) プリカーサ法

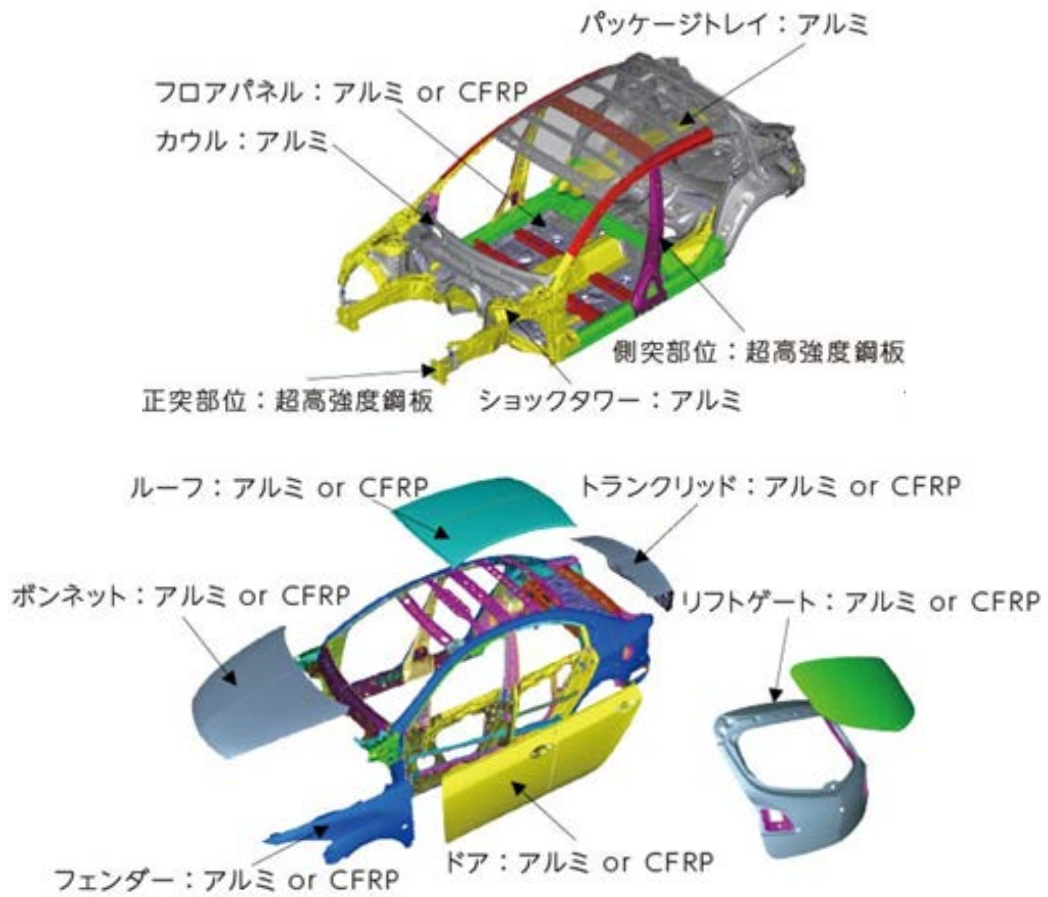
図 1.2 ポーラス金属の製造方法の概略図

### 1.1.2 マルチマテリアルと異材接合技術の動向

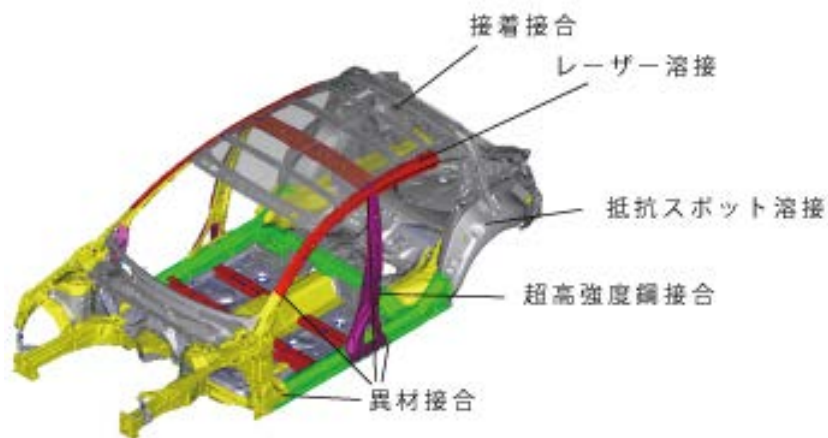
産業分野を問わず、様々な製品に対して高機能化や多機能化、小型化や軽量化への要求が高まっている。しかしながら、高機能化や多機能化は搭載部品重量の増加や搭載部品点数の増加をともなうため、これらの要求はトレードオフの関係となることも珍しくない。そのため、両者を実現するための技術開発や材料開発が強く求められており、近年注目されているマルチマテリアルは要求実現への足掛かりとなっている。

マルチマテリアルは、金属や樹脂、ガラスなど特性が異なる複数の材料を組み合わせる目的や用途に応じて適材適所に用いる手法である。図 1.3 に示すように、自動車分野においては、強度や剛性、軽量性およびコストの観点から鉄鋼材料、アルミニウム合金やマグネシウム合金、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) を適所に用いており「自動車のマルチマテリアル化」と言われるほど当たり前かつ必要不可欠となっている<sup>25), 26)</sup>。

マルチマテリアル化が進んだ背景には、異種金属や異種材料を接合するための異材接合技術の進歩がある。接合方法としては、熔融接合 (レーザ溶接, アーク溶接など), 固相接合 (摩擦攪拌接合, 摩擦攪拌点接合など), ろう接 (レーザブレイジング, 抵抗ろう付けなど), 機械的接合 (かしめ, リベット締結, ボルト締結など) および接着剤による接着接合などがあり, 接合する材料の組み合わせや形状によって適用する方法を適宜選択している。図 1.4 に各種接合方法の概略図を示す。材質や形状, 接合方法によっては接合強度や長期信頼性に課題があるものの, 自動車分野だけでなく幅広い分野でのマルチマテリアル化が期待されている。近年では, 金属材料と樹脂材料の異材接合において, 接合する金属材料の表面をケミカルエッチング<sup>27)-30)</sup> やレーザ加工<sup>31), 32)</sup>, ブラスト加工<sup>33), 34)</sup> などで粗化して表面積を増加させることが有効であることが示されている。これにより, 金属材料と樹脂材料とを直接接合する手法も検討されている。

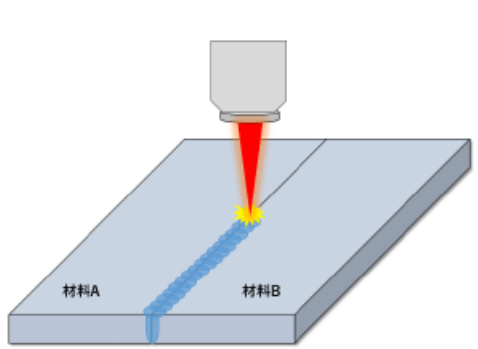


a) 車体軽量化に向けたマルチ材料化の一例<sup>35)</sup>

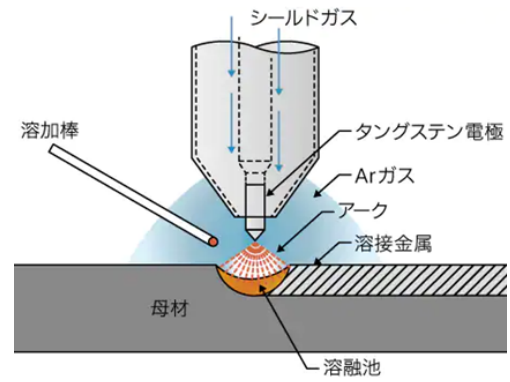


b) マルチ材料構造設計<sup>36)</sup>

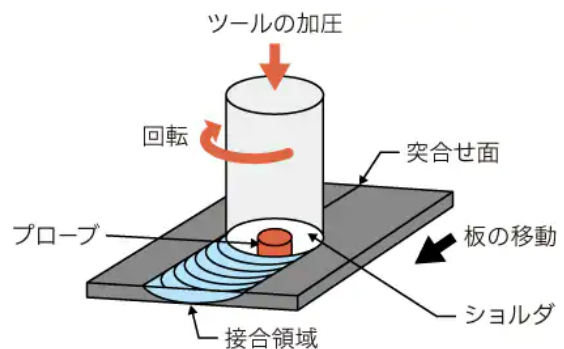
図 1.3 自動車のマルチ材料化



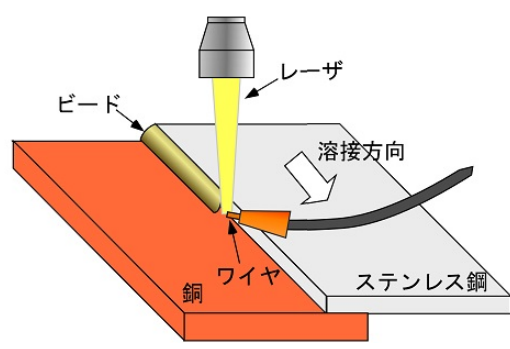
a) レーザ溶接<sup>37)</sup>



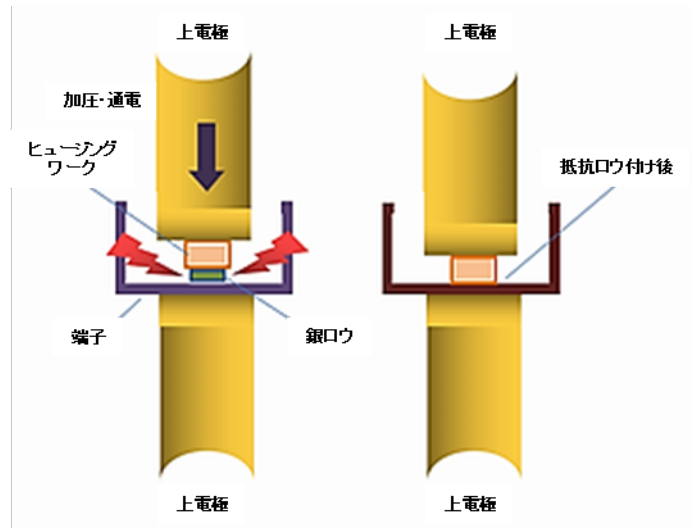
b) アーク溶接 (TIG 溶接)<sup>38)</sup>



c) 摩擦攪拌接合<sup>39)</sup>



d) レーザブレージング<sup>40)</sup>



e) 抵抗ロウ付け<sup>41)</sup>

図 1.4 各種接合方法の概略図

### 1.1.3 バイオミメティクスの動向

自然界に存在する植物や生物は、その表面の微細構造によって濡れ性や光学特性、摩擦特性など様々な優れた性質を示す。近年、このような自然界の微細構造によってもたらされる機能を模倣するバイオミメティクスに関する研究が盛んに行われており、様々な機能性材料が開発されている。その代表的なものとして、ハスの葉の表面構造を模倣した撥水性材料<sup>42), 43)</sup> や蛾の目の表面構造を模倣した無反射性材料<sup>44)</sup> が挙げられ、ヨーグルトの蓋 (図 1.5) やモスアイシールド (図 1.6) が開発・実用化されている。

こうした研究開発が注目されるようになった背景には、観察技術の発達、計測・評価技術の発達および加工技術の発達がある。観察・計測によって得られた有効性が示唆される微細構造を、適用したい表面に再現して優れた性質を得ることができる。この微細構造を形成するための加工には切削加工、レーザー加工、フォトリソグラフィ、ナノインプリントなど様々な方法がある。図 1.7 に各種微細加工技術の概略図を示す。これらの加工方法は平面形状品への加工を得意としている反面、複雑な立体形状品への加工は非常に困難である。そのため、製品形状に依存しない加工技術が確立されることで、バイオミメティクス分野のさらなる発展が期待される。



蓮の葉の表面

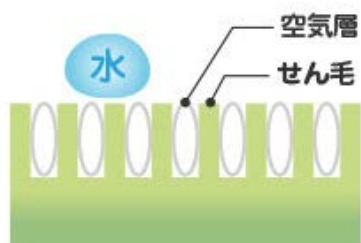
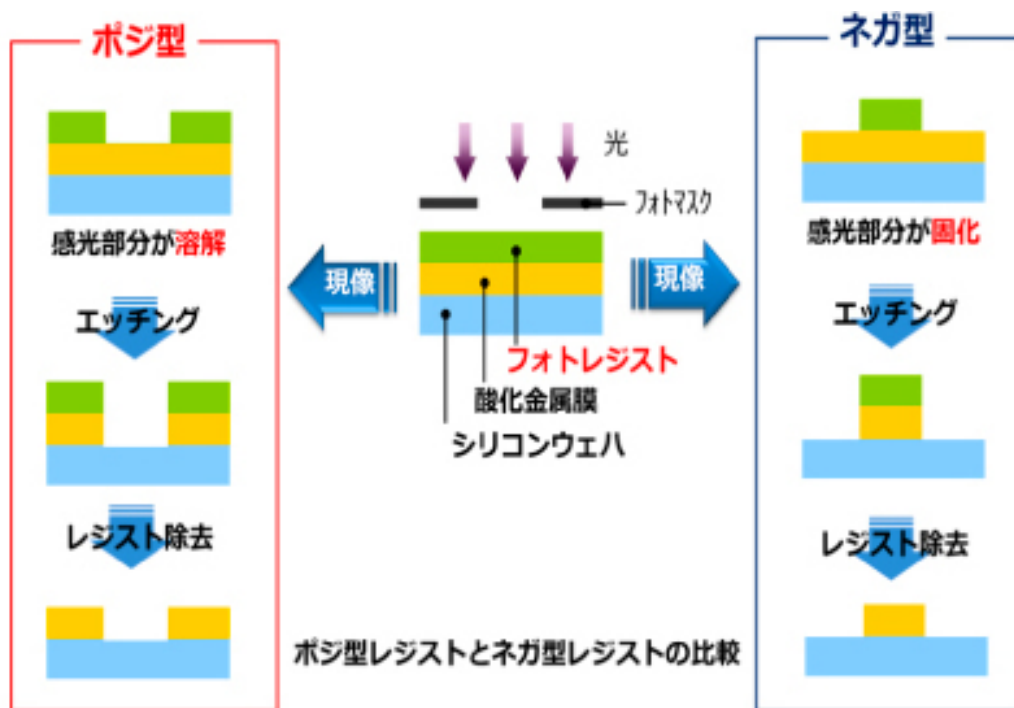


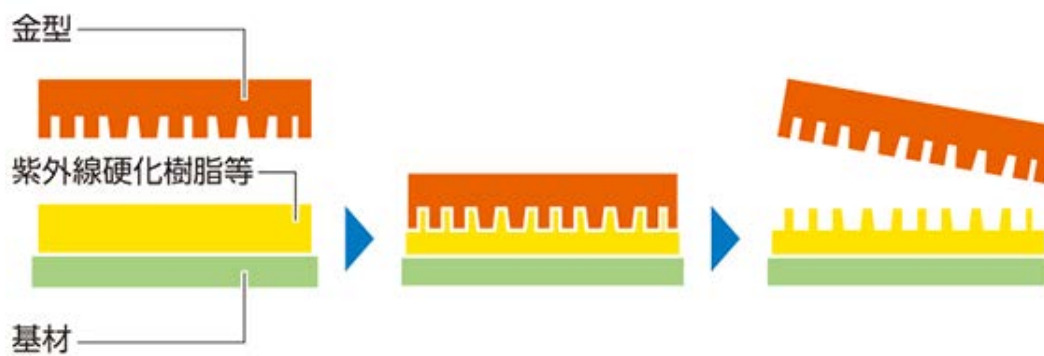
図 1.5 撥水性の梱包材料 (ヨーグルトの蓋)<sup>45)</sup>



図 1.6 低反射，透明，防曇の高付加価値フィルム (モスアイシールド)<sup>46)</sup>



a) フォトリソグラフィ<sup>47)</sup>



b) ナノインプリント<sup>48)</sup>

図 1.7 各種微細加工技術の概略図

## 1.2 研究目的

医療，自動車，エレクトロニクス産業の発展とともに，高機能性材料への期待はますます高まることが予想される．ポラス金属は，その構造から特異な性質を示すため高機能性材料として注目されており，評価方法が規格化されたことで性能向上やプロセス改良など材料開発の取り組みが加速し，実用化への期待が一層高まると考える．さて，高機能材料の応用例として異種接合技術とバイオミメティクス分野についてそれぞれ 1.1.2 項および 1.1.3 項で述べた．一見すると異なる工業分野であるが，対象物の表面形状への加工が技術のキーポイントとなっている点が両者に共通する点である．複雑な表面形状を簡易に得ることが出来れば両技術の発展に繋がる．

そこで本研究では，複雑な形状の表面に処理が可能な，めっきによる多孔質皮膜の形成に着目した．めっき皮膜の形成は，金属イオンを含有する水溶液を用いて常温付近で電解処理を行うため，粉末の焼成や金属の溶解のように莫大なエネルギーを必要としない．また，被めっき物として緻密な基材を用いることで，多孔質皮膜単体よりも機械強度を向上できる．さらに，表面に多孔質皮膜を形成するため，内部に存在する基材の特性に多孔質皮膜の特性を新たに付与することができるなど多くの利点を有する．本研究では，めっきによる多孔質皮膜の形成技術を開発し，さらに耐食性，耐薬品性に優れ，硬さなどの物理的性質も良好で，かつ各種基材に対して密着性の高いニッケルめっきを対象に，多孔質ニッケルめっき皮膜の構造制御方法について検討した．

次いで，多孔質ニッケルめっき皮膜の利用価値を模索するため研究を行った．具体的には，金属と樹脂の異材接合における接合強度を向上させるための表面処理としての有効性およびロータス型構造を転写しゴム表面に微細突起を形成する金型としての有効性を検討した．異材接合に関しては，前述のとおり，接合する基材表面を粗化することで接合強度や信頼性を向上させる手法があることから，新たな粗化方法として多孔質ニッケルめっきが活用できると考えた．既存方法の多くは基材を粗化して表面形態を変化



させるため、材質によって粗化条件を最適化する必要がある、また、得られる表面形態が材質によって異なる。一方、多孔質ニッケルめっきの場合は基材上に多孔質皮膜を形成するため、材質によって表面形態が異なることはない。こうした点において異材接合のための表面処理として多孔質ニッケルめっきの利用価値があると考えた。また、転写用金型に関しては、金型表面に微細構造を形成する加工方法の 1 つとしてだけでなく、レーザやフォトリソグラフィーでは非常に難しいとされている立体形状の製品へも多孔質構造の膜形成が可能という点で多孔質ニッケルめっきの利用価値があると考えた。

### 1.3 論文構成

本論文は 5 章により構成されている。第 1 章では、序論として本研究の背景と目的について述べた。第 2 章では、めっきによる多孔質皮膜の形成技術として多孔質皮膜の形成原理および構造制御について述べる。第 3 章では、マルチマテリアル化の発展にとって必須技術である異材接合において多孔質ニッケルめっきを用いることの有効性について述べ、第 4 章では、製品形状に左右されない微細加工技術として多孔質ニッケルめっきで得られる微細構造をゴム材料に転写する手法を検討し、得られたゴムシート表面の特性について述べる。第 5 章では、総括として第 2 章、第 3 章および第 4 章で得た本研究の結論を述べる。以下に、第 2 章、第 3 章および第 4 章の概要を記す。

第 2 章では、多孔質めっき技術の開発および本研究の評価に用いた多孔質ニッケルめっきにおける多孔質構造の形成原理および構造制御について述べる。

第 3 章では、多孔質ニッケルめっき皮膜 (以下「多孔質膜」と称する) と各種樹脂材料との接合強度を調査した。特性が異なる複数の材料を組み合わせることで目的や用途に応じて適材適所に用いるマルチマテリアルの発展には異材接合技術の進歩が必要不可欠である。そのため、異材接合のための表面処理として用いられている粗化处理の代替技術として多孔質ニッケルめっきを適用することを試みた。

接合する樹脂材料としては、ポリエチレン (Polyethylene : 以下「PE」と称する)、ポリプロピレン (Polypropylene : 以下「PP」と称する) およびポリカーボネート (Polycarbonate : 以下「PC」と称する) の 3 種類を用いて、冷間圧延鋼板上に形成した多孔質膜との接合強度を測定するため引張試験を実施した。比較のため、平滑なニッケルめっき皮膜 (以下「平滑膜」と称する) と各種樹脂材料との接合強度も測定した。その結果、平滑膜と PE、PP および PC との接合強度はそれぞれ 1.3 MPa、0 MPa (接合不可) および 1.0 MPa であったが、多孔質膜と PE、PP および PC との接合強度は、

それぞれ最大 6.7 MPa, 6.4 MPa および 6.8 MPa となり, 3 種類すべての樹脂材料において多孔質膜を形成することで接合強度が増加した. 特に PP においては, 平滑膜とは接合することができなかったが, 多孔質膜を形成することで接合可能となり PE および PC と同程度の接合強度を得ることができた. 以上の結果から, 異材接合のための表面処理として金属材料上に多孔質膜を形成することは, 接合強度を向上させるために有効であることが示された.

第 4 章では, 多孔質ニッケルめっきを施した金型から転写した各種ゴムシート表面の特性を調査した. 自然界の微細構造によってもたらされる機能を模倣するバイオミメティクス分野のさらなる発展には, 製品形状に左右されない微細加工技術の確立が重要である. そのため, 製品形状が平面であるか立体であるかに関わらず, 表面全体に多孔質膜を形成可能である多孔質ニッケルめっきを用いて金型表面に多孔質膜を形成し, その表面構造をゴムシートに転写することを試みた.

転写するゴム材料としては, 液状シリコーンゴム (Liquid Silicone Rubber: 以下「LSR」と称する) を用いて, 多孔質膜からの転写により作製した LSR シートの撥水性と摩擦特性を評価するため, 水の接触角および滑落角と摩擦係数を測定した. 比較のため, 平滑膜からの転写により作製した LSR シートも評価した. その結果, 平滑膜から転写した LSR シートと水の接触角は 123°, 滑落角は 78° あったのに対し, 多孔質膜から転写した LSR シートの場合, 水の接触角は計測不可, 滑落角は最大で 9°まで低下した. 接触角に関しては, LSR シート表面に水滴を付着させることができなかったため, ゲージ先端部に衝撃を与えて水滴を落下させたときの接触角を計測したところ 150°以上であった. 90°以上は撥水性, 150°以上は超撥水性であることを示すことから, 多孔質膜から転写した LSR シートは超撥水性を示していることが明らかとなった.

次に, 高炭素クロム軸受鋼鋼材 (以下「SUJ2」と称する) ボールとアルミナボールを用いて摩擦係数を測定した結果, 両者で異なる挙動を示した. SUJ2 ボールの場合, 多

孔質膜から転写した LSR シートの表面構造によって、平滑膜から転写した LSR シートの摩擦係数よりも増加あるいは減少した。一方、アルミナボールの場合は、平滑膜から転写した LSR シートと比較して多孔質膜から転写した LSR シートの摩擦係数は減少した。以上の結果から、多孔質膜からの転写により LSR シートの表面構造を変化させることで、シート表面の撥水性および摩擦特性を任意に変化させることが可能であることが明らかとなった。

また、ゴムの種類による影響を確認するため、天然ゴム (以下「NR」と称する)、エチレンプロピレンジエンゴム (以下「EPDM」と称する) およびフッ素ゴム (以下「FKM」と称する) のシートを作製し、水の接触角を測定した。その結果、すべてのゴムシートで多孔質膜から転写したシートの方が接触角は増加し、撥水性の向上が認められた。NR シートおよび EPDM シートに関しては LSR シートと同様に接触角は計測不可となり超撥水性を示した。以上の結果から、ゴムシートの材質に関わらずシート表面に微細構造を形成することで撥水性が向上することが明らかとなった。

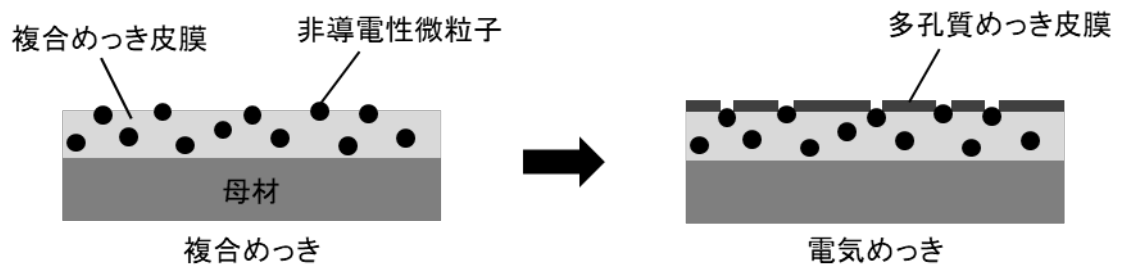
## 第2章 めっきによる多孔質皮膜の形成技術

### 2.1 緒言

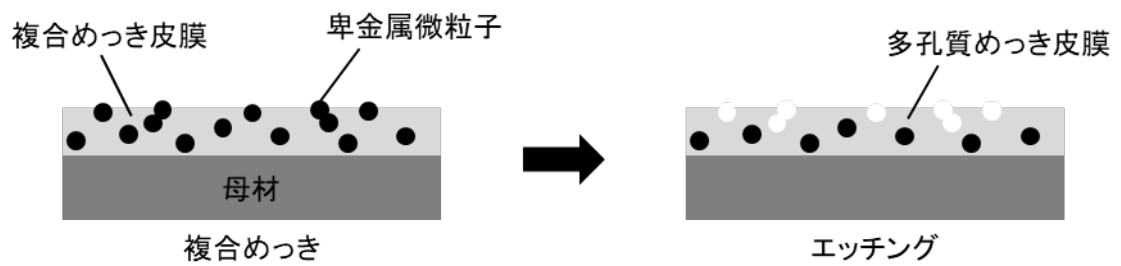
めっき技術においては、いかに緻密で欠陥のないめっき皮膜を形成するかが求められてきたが、本研究ではめっき皮膜中に意図的に欠陥を生じさせることで多孔質構造の膜形成が可能なめっき技術に着目した。図 2.1 に多孔質めっき皮膜を形成するための既存手法を示す。図 2.1 a) は、複合めっきと電気めっきを組み合わせた手法である<sup>49)</sup>。下地めっきとして皮膜中に非導電性微粒子を共析させる複合めっきを施し、その後、電気めっきを行うと非導電性微粒子上にはめっき皮膜が形成されないため、電気めっき皮膜表面に細孔が形成される。図 2.1 b) は、複合めっきとエッチングを組み合わせた手法である<sup>50)</sup>。皮膜中にめっき金属よりも卑な金属の微粒子を共析させる複合めっきを施した後、エッチングにより共析させた金属微粒子を溶出させることでめっき皮膜表面に細孔が形成される。図 2.1 c) は、電気めっきのみで細孔を形成する手法である<sup>51)</sup>。カチオン性添加剤を含有しためっき液を用いて電気めっきを行うと、被めっき物表面に添加剤が吸着しめっきの析出を阻害する。その後の水洗工程で吸着した添加剤を除去することで、めっき皮膜中に細孔が形成される。これらの手法は、一般にはめっき不良とみなされる欠陥を利用した有用な技術であるが、いくつかの課題もある。複合めっきと電気めっきを組み合わせた手法の場合、めっき面に対して垂直方向のみでなく水平方向にもめっきが成長するため厚膜化が困難である。複合めっきとエッチングを組み合わせた手法の場合においても、複合めっき皮膜内部に独立して埋没した微粒子を溶出させることは困難であるため、多孔質構造を有する層の厚さを任意に増加させることは難しい。また、金属成分を含有した廃液が排出されるため環境への負荷が増大する。さらに、両手法に共通する複合めっきは、めっき液やめっき設備の管理が複雑で品質の安定化に高度な技術を要することおよび微粒子が高価であることが課題である。また、電気めっき

のみの手法では、カチオン性添加剤が高価であることに加え、添加剤の吸着時に電解生成物の生成をとまなうため電解生成物の蓄積によりめっき液の劣化が促進され、めっき液の更新に手間と費用がかかる。さらに、めっきの析出初期から添加剤の吸着をとまなうため、全面がめっき皮膜で被覆されることはなく部分的に下地が露出することになる。

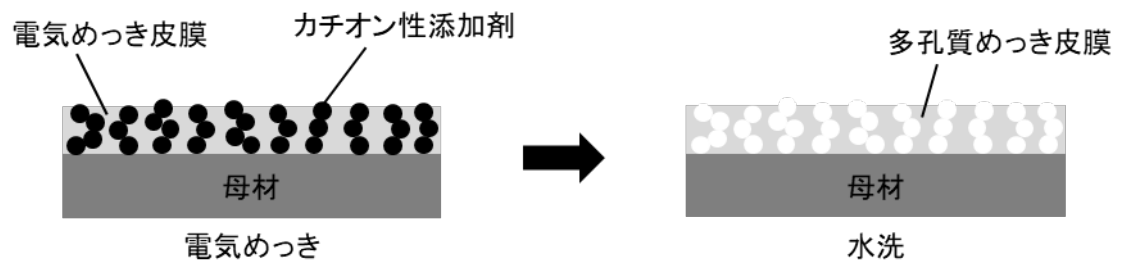
本章では、特殊な原材料や設備を用いることなく簡便な方法で多孔質膜を形成可能な多孔質めっき技術を開発する。さらに、耐食性、耐薬品性に優れ、硬さなどの物理的性質も良好で、かつ各種基材に対して密着性の高いニッケルめっきを対象に、多孔質ニッケルめっき皮膜の構造に与える陰極電流密度、電解時間およびめっき液組成の影響について検討する。



a) 複合めっきと電気めっきを組み合わせた手法



b) 複合めっきとエッチングを組み合わせた手法



c) 電気めっきのみの手法

図 2.1 既存手法による多孔質めっき皮膜の形成原理

## 2.2 新規多孔質めっき技術の開発

既存手法において、めっき工程のみで多孔質膜を形成する手法では、非導電性微粒子あるいはカチオン性添加剤によってめっきの析出を阻害することで多孔質構造を得ている。本研究では、新たな手法として、電気めっき中に水の電気分解によって被めっき物表面から発生する水素ガスを利用してめっきの析出を阻害することで多孔質構造を得ることを試みた。

図 2.2 に電子顕微鏡により観察した平滑なニッケルめっき皮膜およびスズめっき皮膜の表面の二次電子像、図 2.3 にめっき条件の変更により意図的に水素ガスの発生量を増加させた際の二次電子像を示す。両者の違いは明らかであり、ニッケルめっき、スズめっきともに水素ガスの発生により無数の細孔が形成されていることが分かる。このことから、多孔質構造を得るための新たな手法として被めっき物表面から発生する水素ガスを利用することが有効であることが示された。しかしながら、スズは非常に柔らかい金属であることから、めっき皮膜への外部からの負荷によって多孔質構造が容易に破壊されてしまうため、取り扱い方法や使用環境、適用分野等が制限される。そこで本研究では、耐食性、耐薬品性に優れ、硬さなどの物理的性質も良好であるニッケルめっきについて、多孔質構造の形成原理や多孔質構造の制御方法について検討した。それぞれの検討内容については、2.3 節および 2.4 節で述べる。



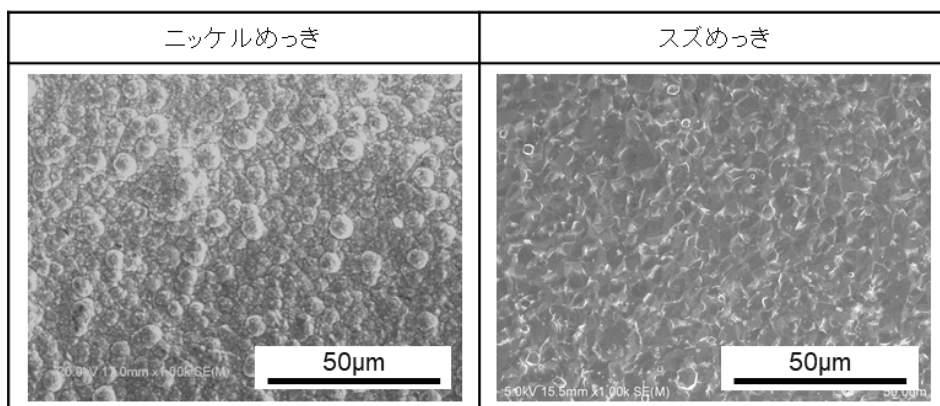


図 2.2 平滑なめっき皮膜の表面

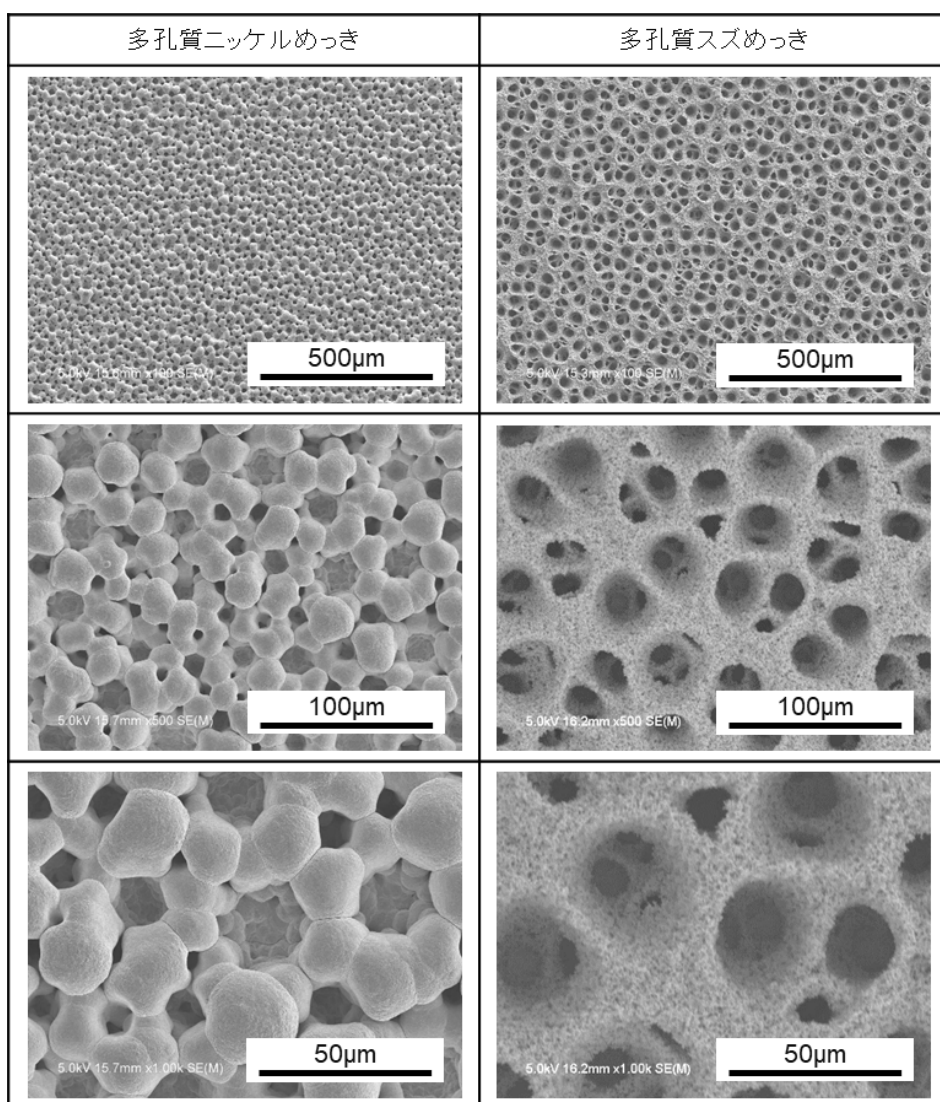


図 2.3 多孔質めっき皮膜の表面

### 2.3 多孔質ニッケルめっきによる多孔質構造の形成原理

開発した多孔質ニッケルめっき技術は、めっき皮膜を構成する金属となるニッケルイオンとめっき液に電気伝導性を付与するためのアンモニウムイオンを含有する水溶液中に被めっき物を浸漬し、常温付近で陰極電解することでロータス型構造の多孔質ニッケルめっき皮膜（以下「多孔質膜」と称する）を形成することが可能である。図 2.4 にめっきによりロータス型構造の多孔質膜が形成される原理を示す。通電開始直後は陰極近傍に多くのニッケルイオンが存在しているため、被めっき物全体が平滑なニッケルめっき層（以下「平滑層」と称する）で被覆される。その後、通電時間の経過とともに陰極近傍のニッケルイオンが欠乏していくため、水の電気分解により陰極表面から水素ガスが発生する。このとき、発生した水素ガスによってニッケルの析出が阻害されるため、ニッケルめっき皮膜内にガス痕として細孔が形成されることで多孔質ニッケルめっき層（以下「多孔質層」と称する）が形成される。その結果、ロータス型構造の多孔質膜を得ることができる。したがって、本手法では陰極電解によりニッケルイオンを還元析出させると同時に積極的に電気分解による水素ガスを発生させる必要があり、両者のバランスをとることが重要となる。

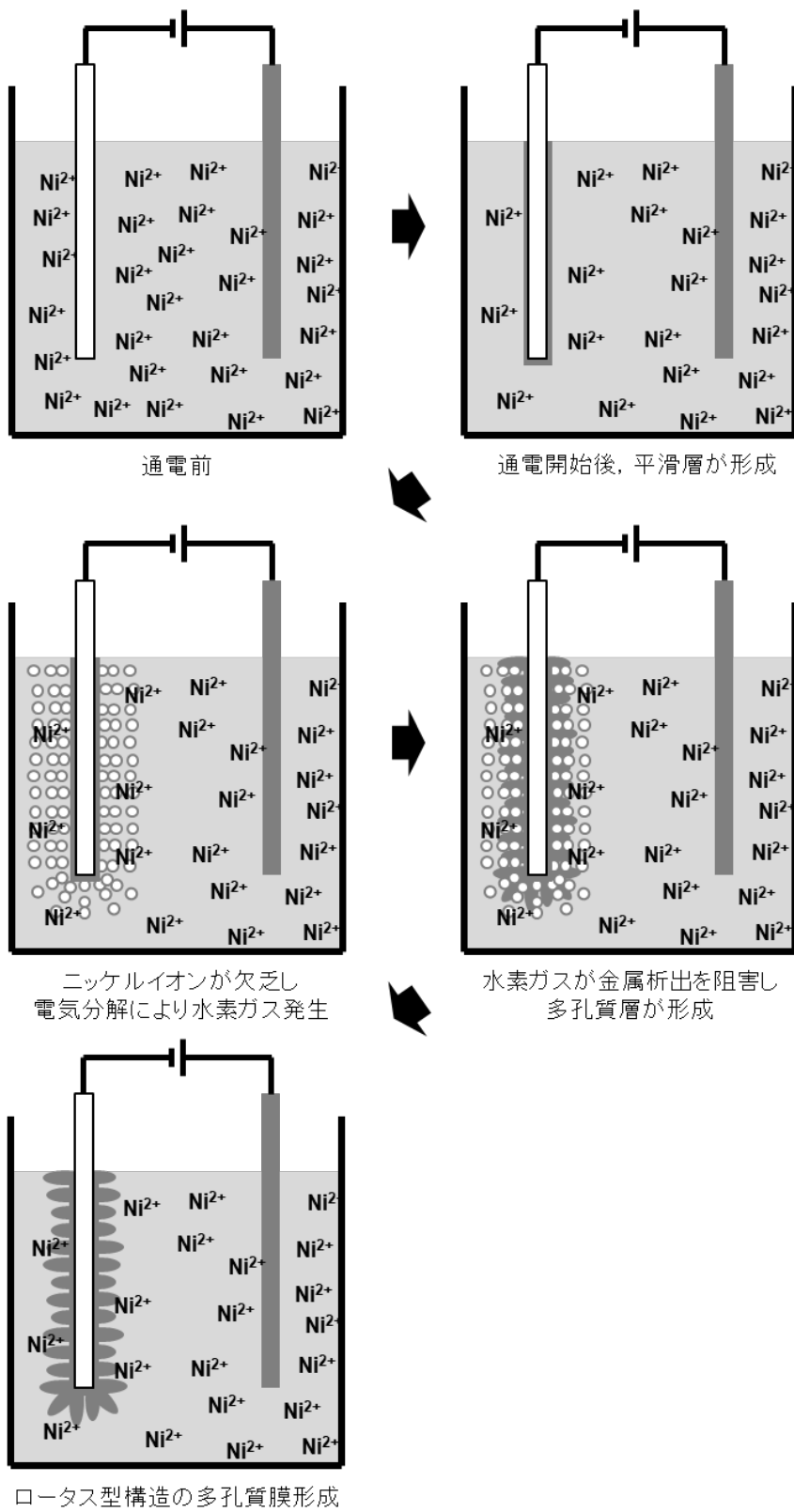


図 2.4 多孔質ニッケルめっきによる多孔質構造の形成原理

## 2.4 多孔質ニッケルめっきによる多孔質構造の制御

多孔質構造の形成原理は上述した通りであり，水の電気分解により陰極表面から発生する水素ガスを制御することで，多孔質膜の構造を制御することが可能である．水素ガスの発生量や陰極近傍への滞留状態によって皮膜構造が異なり，それらに影響を与えるパラメータとしては，陰極電流密度，電解時間等の電解条件やめっき液組成が挙げられる．図 2.5, 2.6 および 2.7 に陰極電流密度，電解時間およびめっき液中の増粘剤濃度を变化させたときの多孔質膜の表面および断面の電子顕微鏡像を示す．図 2.5 より，陰極電流密度の増加にともない，平滑層 (図 2.5 の点線枠部)の厚さが薄くなっていることが分かる．陰極電流密度が増加すると，通電開始後ニッケルイオンが欠乏して水素ガスが発生するまでの時間が短くなるため，より早く細孔が形成され始めるためである．また，図 2.6 より，電解時間が長くなると，多孔質層の厚さおよび細孔径が増加することが分かる．多孔質層の厚さの増加は，ニッケルイオンの還元析出量が電気量に比例するためであり，細孔径の増加は，細孔が形成されめっき皮膜表面の凹凸が大きくなることにより凹部で発生した水素ガスが脱離しにくくなり陰極表面に滞留しやすくなるためであると考えられる．図 2.7 より，めっき液中の増粘剤濃度が増加すると細孔が形成されやすくなり，細孔径が大きくなっていることが分かる．これは，めっき液の粘性が増加することで発生した水素ガスが陰極表面から脱離しにくくなるためと考えられる．このように，電解条件やめっき液組成をコントロールするだけで容易に多孔質構造を制御することが可能である．また，どの断面写真からも，多孔質膜の成膜初期には平滑層が形成され，その後多孔質層が形成されていることが分かる．さらに，多孔質膜中に形成された細孔は，基材側から表面側に向かって一方向に配列されていることが分かる．したがって，本手法で得られた多孔質膜は，ロータス型構造に分類することができる．

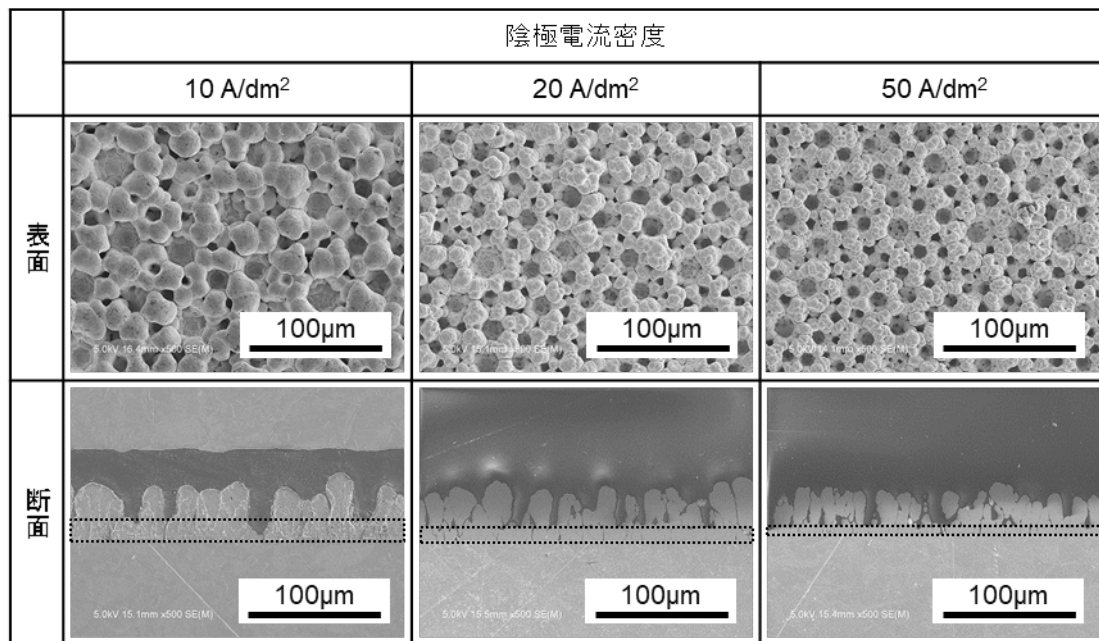


図 2.5 陰極電流密度をパラメータとした多孔質構造

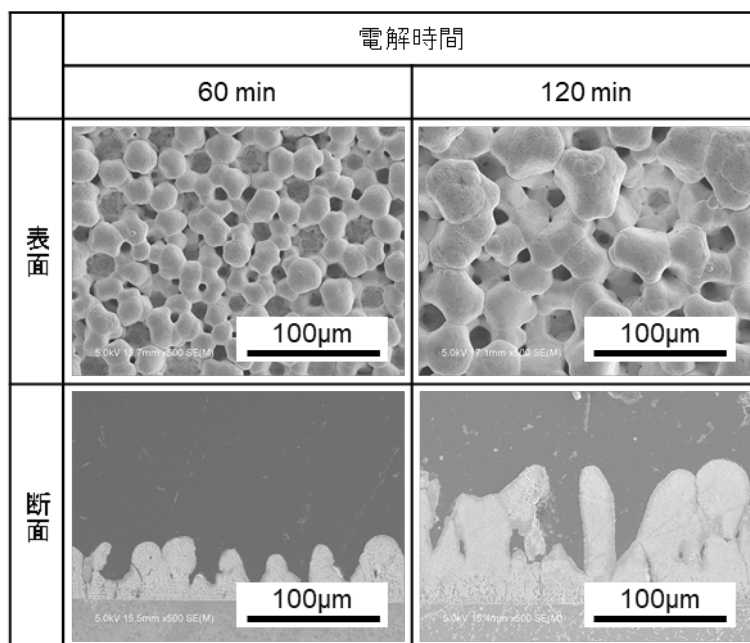


図 2.6 電解時間をパラメータとした多孔質構造

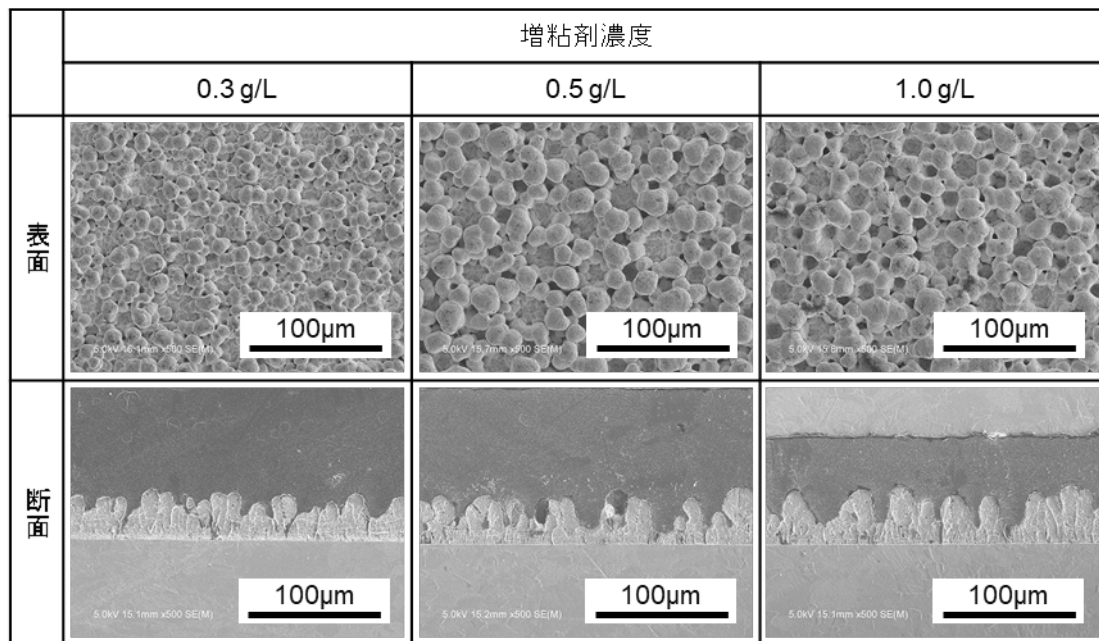


図 2.7 めっき液中の増粘剤濃度をパラメータとした多孔質構造

## 2.5 結言

多孔質膜の形成方法および得られためっき皮膜の構造に与える各種めっき条件の影響について検討し、以下の結論を得た。

電気めっき中に被めっき物表面から発生する水素ガスを利用することで多孔質構造を有するめっき皮膜を形成することが可能であり、本研究では多孔質ニッケルめっき皮膜および多孔質スズめっき皮膜の形成に成功した。

耐食性・耐薬品性に優れ、硬さなどの物理的性質も良好な多孔質ニッケルめっき被膜について、めっき条件の影響を検討した。ニッケルイオンとアンモニウムイオンを含有する水溶液中に被めっき物を浸漬し、常温付近で陰極電解することでロータス型構造の多孔質ニッケルめっき被膜を形成できる。陰極電流密度の増加にともない平滑層の厚さが薄くなり、電解時間が長くなると多孔質層の厚さと細孔径が増加し、めっき液中の増粘剤濃度の増加によっても細孔径が大きくなる。また、本手法で形成した多孔質膜は、平滑層と多孔質層で構成されるため、多孔質膜形成後に下地が露出することはない。





## 第3章 多孔質ニッケルめっき皮膜と樹脂の異材接合

### 3.1 緒言

近年、自動車の安全性や快適性への要求はますます高まっており、これらの要求に応えるため車載部品点数が増加し、車体重量も増加している。車体重量の増加はエネルギー効率の低下を引き起こし、環境負荷の増加にもつながる。そのため、安全性や快適性等の高機能化・多機能化を図り且つ軽量化を実現するために多くの研究・開発がなされている。使用部材のマルチマテリアル化はその1つとして挙げられ、強度や剛性に優位性のある金属と軽量性に優位性のある樹脂など、異なる特長を有する複数の材料を組み合わせて適材適所化が試みられている。異種材料を組み合わせて利用するために最も重要となるのが異材接合技術である。接合方法には、溶融接合（レーザ溶接など）、固相接合（摩擦攪拌接合など）、ろう接（レーザブレージングなど）、接着（接着剤など）、機械的接合（ボルトなど）など様々な手法があるが、同種材料であれば容易に接合できる材料であっても異種材料となると接合することが困難となる<sup>52)・55)</sup>。そのため、多くの接合技術が開発されてきた。特に、一方を金属材料とする異種接合技術では、ケミカルエッチング<sup>27)・30)</sup>、レーザ加工<sup>31)・32)</sup>、ブラスト加工<sup>33)・34)</sup>などで金属材料の表面を粗化する手法が注目されている。これらの手法は、表面粗さの増加による相手材との接着面積の増加やアンカー効果による接合強度の向上を図っている。そのため、これらの手法で接合した場合の接合強度は粗化処理後の表面形態に依存し、粗化処理によって得られる表面形態を制御することが重要である。また、金属材料の材質によって最適な粗化処理条件を見極める必要があるが、粗化処理条件を最適化しても異なる金属材料表面を同様の表面形態にすることは困難である。

上述したように、一方を金属材料とする異種接合技術では粗化した表面の形態制御が重要となる。ここで、金属表面上に多孔質膜を形成する多孔質ニッケルめっき技術では、

その多孔質膜によって表面の粗化が可能である。また、得られる多孔質膜の表面形態はめっき条件に依存するため、異なる金属材料であっても同様の表面形態にすることが容易である。したがって、異種接合技術に必要な表面の粗化と表面の形態制御が両立出来る。しかしながら、めっき皮膜を形成することで金属表面を粗面化する方法に関する研究は少ない。

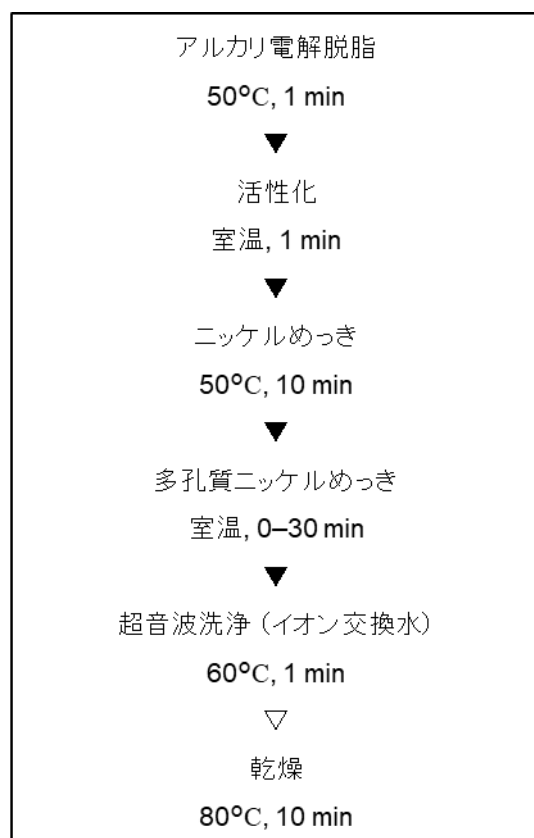
本章では、金属と樹脂の異材接合における多孔質ニッケルめっきの有効性を調査した。多孔質ニッケルめっき皮膜と接合する材料として、結晶性熱可塑性樹脂であるポリエチレン (Polyethylene : 以下「PE」と称する) およびポリプロピレン (Polypropylene : 以下「PP」と称する), 非晶性熱可塑性樹脂であるポリカーボネート (Polycarbonate : 以下「PC」と称する) の計 3 種類の樹脂を用いた。結晶性樹脂は熔融状態まで加熱することで流動性が出現するが、非晶性樹脂は熔融状態まで加熱しても流動性が出現しないため、両者の接合性には差が生じると考えられる。そのため、特性の異なるこれらの樹脂材料との接合における多孔質ニッケルめっきの有効性を調査した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 めっき試験片の作製

多孔質ニッケルめっきを施すための基板として、20 mm × 50 mm × 3 mm の冷間圧延鋼板 (cold-reduced carbon steel sheet : 以下「SPCC」と称する) を用いた。図 3.1 に処理工程および処理条件を示す。ニッケルイオンとアンモニウムイオンを含む水溶液中に基板を浸漬し、電流密度 25 A/dm<sup>2</sup> で陰極電解することで多孔質ニッケルめっき皮膜 (以下「多孔質膜」と称する) を得た。このとき、電解時間を調整することで、4 水準の厚さ (5 μm, 10 μm, 20 μm および 30 μm) の多孔質層を有する多孔質ニッケルめっき試験片を作製した。また、多孔質膜の有無による接合強度への影響を確認するため、図 3.1 の処理工程から多孔質ニッケルめっき工程を省略することで、平滑なニッケルめっき皮膜 (以下「平滑膜」と称する) のみを形成した非多孔質ニッケルめっき試験片も作製した。

作製しためっき試験片の表面形態の確認には、電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope : 以下「SEM」と称する)(S-4800/ 日立ハイテク株式会社製) を用いた。また、めっき試験片の表面形状の計測には、レーザ顕微鏡 (VK-9700/ 株式会社キーエンス製) を用いた。レンズ倍率は 50 倍とし、めっき試験片表面のプロファイルを取得後、細孔径、細孔深さおよび投影面積当たりの表面積を計測した。細孔径および細孔深さの計測に関しては、プロファイル取得領域全域に存在する細孔の内、目視にて大きいと判断した細孔の上位 5 個を計測し、その平均値を各種試験片の細孔径および細孔深さとした。



▼: 水洗 (イオン交換水)

▽: 水洗なし

図 3.1 めっき工程

### 3.2.2 めっき試験片と樹脂の接合

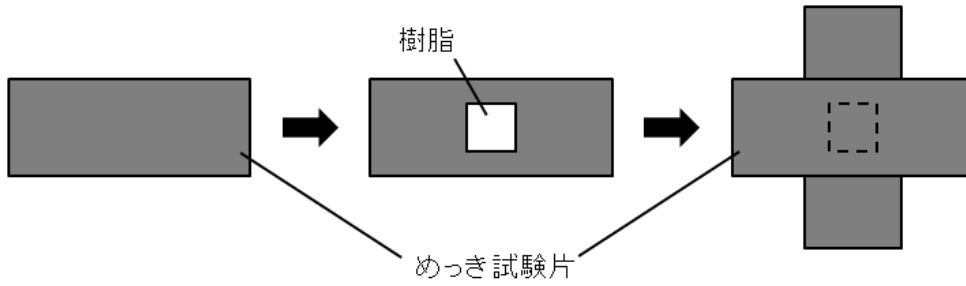
めっき試験片と接合する樹脂材料として、10 mm × 10 mm × 1 mm の PE 板 (コウベポリシート EL-N-AN / 昭和電工マテリアルズ株式会社製), PP 板 (コウベポリシート PP-N-AN / 昭和電工マテリアルズ株式会社製) および PC 板 (PS610 / タキロンシーアイ株式会社製) を用いた。表 3.1 に各種樹脂材料の機械的特性および熱的特性を示す。

めっき試験片と各種樹脂板との接合手順を以下に示す。めっき試験片 2 枚と樹脂板 1 枚を図 3.2 の構造になるよう重ね合わせた後、試験片全体を 3 分間加熱し樹脂を軟化させた。その後、接合領域を 1 分間加圧してから自然冷却した。表 3.2 に樹脂材質ごとの加熱条件を示す。加熱温度の設定に際しては、各種樹脂の融点付近の温度から 10 °C ずつ上昇させていき、3 分間加熱後の手触りにより軟化を確認できた温度を各種樹脂の加熱温度として決定した。接合には、多孔質膜 4 水準および平滑膜の計 5 水準のめっき試験片に対し、それぞれ PE, PP および PC の計 3 種類の樹脂板を用いたため、合計 12 種類の接合試験片を作製した。

表 3.1 各種樹脂材料の特性<sup>56), 57)</sup>

		PE	PP	PC
機械的特性	引張強度 (MPa)	27	27	61
	弾性率 (MPa)	1100 (曲げ)	—	2230 (引張)
熱的特性	融点 (°C)	110~140	105~170	—

正面図



側面図



図 3.2 接合試験片の構造

表 3.2 接合時の加熱条件

	PE	PP	PC
加熱温度 (°C)	180	210	240
加熱時間 (min.)	3	3	3

### 3.2.3 接合強度の測定

めっき試験片と樹脂板との接合強度の測定には、精密万能試験機 (AGS-5kNX / 株式会社島津製作所製) を用いた。試験速度は 4 mm / min とし、図 3.3 に示した治具を用いて引張試験を実施した。この構造で引張試験をした場合、荷重をかけた際に接合試験片が変形するため樹脂板中央部と比較してエッジ部にかかる応力が増加することが想定されるが、本研究では最大試験力を破断面積で除することで引張強度を算出した。全 12 種類の接合試験片に対し、試験数 N=4 とし、その平均値を各種接合試験片の引張強度とした。

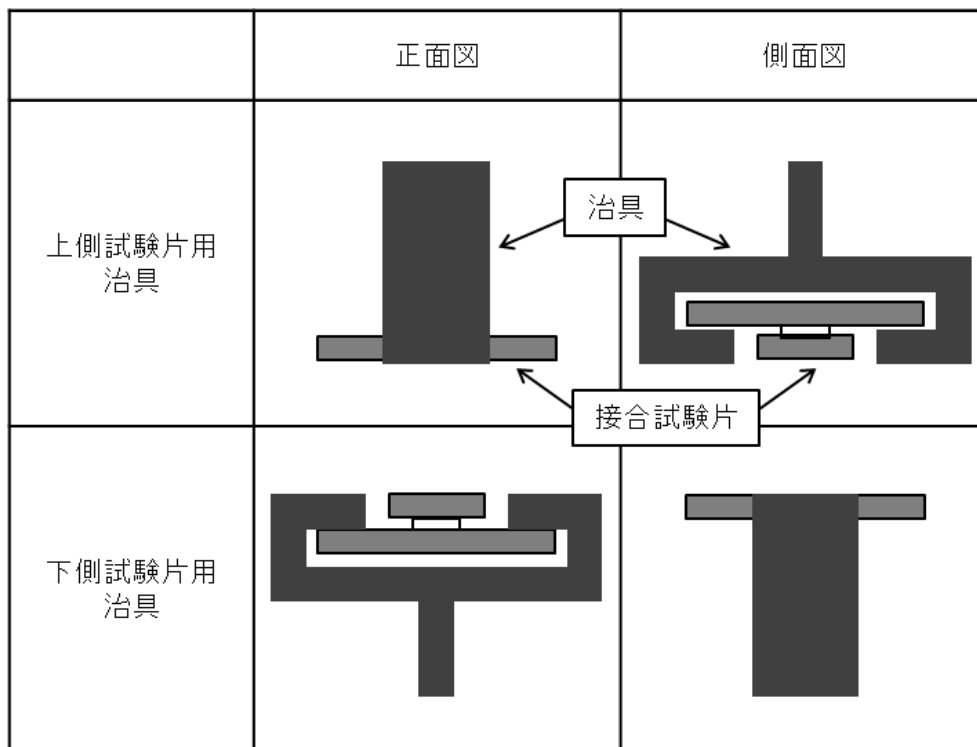


図 3.3 引張試験用治具の構造

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 めっき試験片の表面観察

図 3.4 に SEM を用いて観察した多孔質膜 4 水準および平滑膜の表面の二次電子像を示す。多孔質層の厚さが  $10\ \mu\text{m}$  以上の多孔質膜の表面では、多くの細孔が形成されていることを確認できた。また、多孔質層の厚さが  $5\ \mu\text{m}$  の多孔質膜の表面では、細孔を確認することはできなかったが、平滑膜の表面と比較して緻密な粗面であった。

図 3.5 に多孔質膜 4 水準および平滑膜の細孔径、細孔深さおよび投影面積当たりの表面積の計測結果を示す。グラフの横軸は多孔質層の厚さを示しており、平滑膜の計測結果は多孔質層  $0\ \mu\text{m}$  としてプロットした。図 3.5 a) および図 3.5 b) より、細孔が形成されていた多孔質層  $10\ \mu\text{m}$  以上の多孔質膜では、膜厚の増加とともに細孔径および細孔深さも増加することが明らかとなった。また、図 3.5 c) より、多孔質層の厚さの増加とともに投影面積当たりの表面積は増加しており、多孔質層  $5\ \mu\text{m}$  の多孔質膜には細孔が形成されなかったにもかかわらず、平滑膜よりも表面積が増加していることが示された。



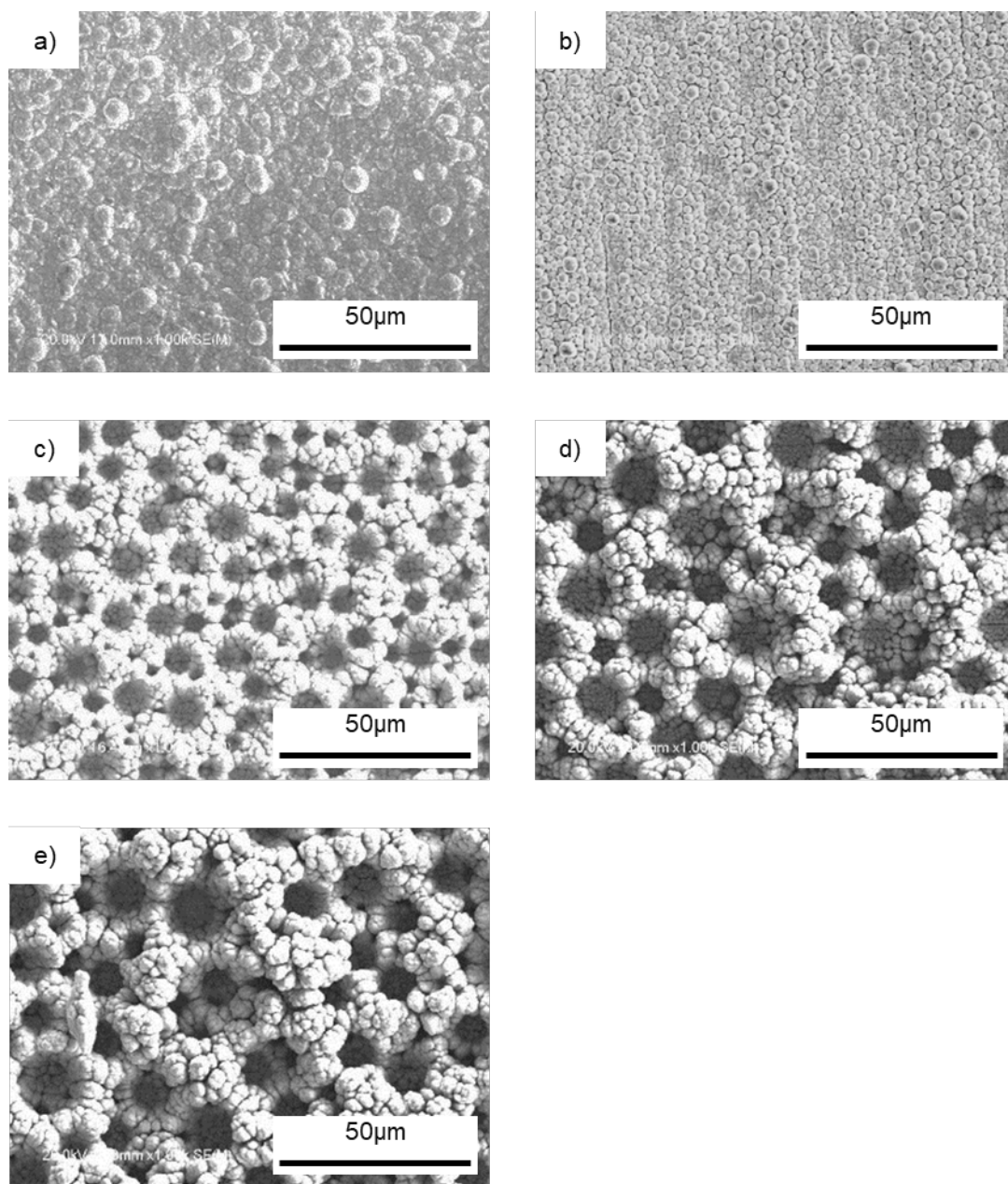
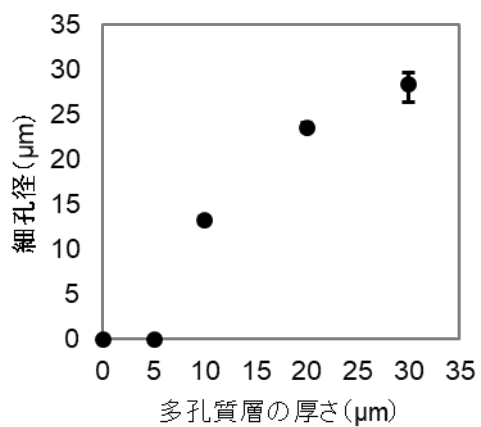
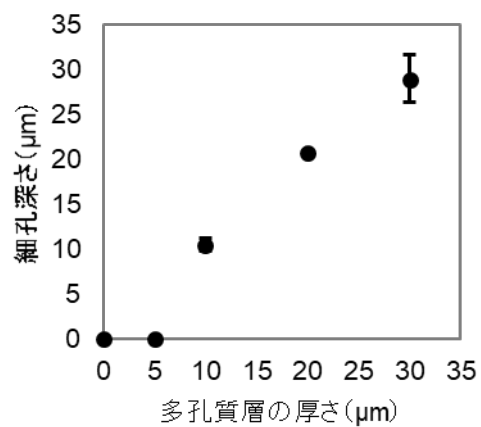


図 3.4 各種めっき試験片表面の SEM 像

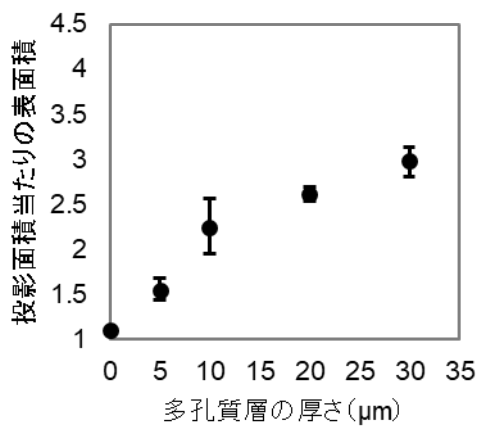
- a) 平滑膜, b) 多孔質層 5  $\mu\text{m}$ , c) 多孔質層 10  $\mu\text{m}$
- d) 多孔質層 20  $\mu\text{m}$ , e) 多孔質層 30  $\mu\text{m}$



a) 細孔径



b) 細孔深さ



c) 投影面積当たりの表面積

図 3.5 各種めっき試験片表面の細孔径，細孔深さおよび表面積

### 3.3.2 接合試験片の断面観察

めっき試験片と樹脂板との接合状態を確認するため、SEMにより接合領域中央部の断面観察を行った。樹脂板が絶縁体であるため、観察前に白金蒸着により導電性を付与した。図 3.6, 3.7 および 3.8 に各種めっき試験片と PE, PP および PC の接合試験片の断面の二次電子像を示す。それぞれ、a) 平滑膜, b) 多孔質層 5  $\mu\text{m}$ , c) 多孔質層 10  $\mu\text{m}$ , d) 多孔質層 20  $\mu\text{m}$  および e) 多孔質層 30  $\mu\text{m}$  としているが、平滑膜と PP 板の組み合わせでは接合することができなかつたため図 3.7 a) の二次電子像は取得できなかった。これらの断面観察結果より、多孔質層 10  $\mu\text{m}$  以上の多孔質膜には、3.3.1 項の表面観察で確認できた細孔だけでなく内部にも小さくて複雑な構造の細孔が多く形成されており、それらの細孔内にも軟化した樹脂が入り込んでいることを確認できた。また、非晶性樹脂は、加熱しても流動性が得られにくいため細孔内に樹脂が入り込みにくいことを想定していたが、結晶性樹脂であるか非晶性樹脂であるかに関わらず、細孔内を接合した樹脂で充填することができた。これは、めっき試験片と樹脂を接合する際、加熱により樹脂を軟化させた後に加圧したためであると考えられる。

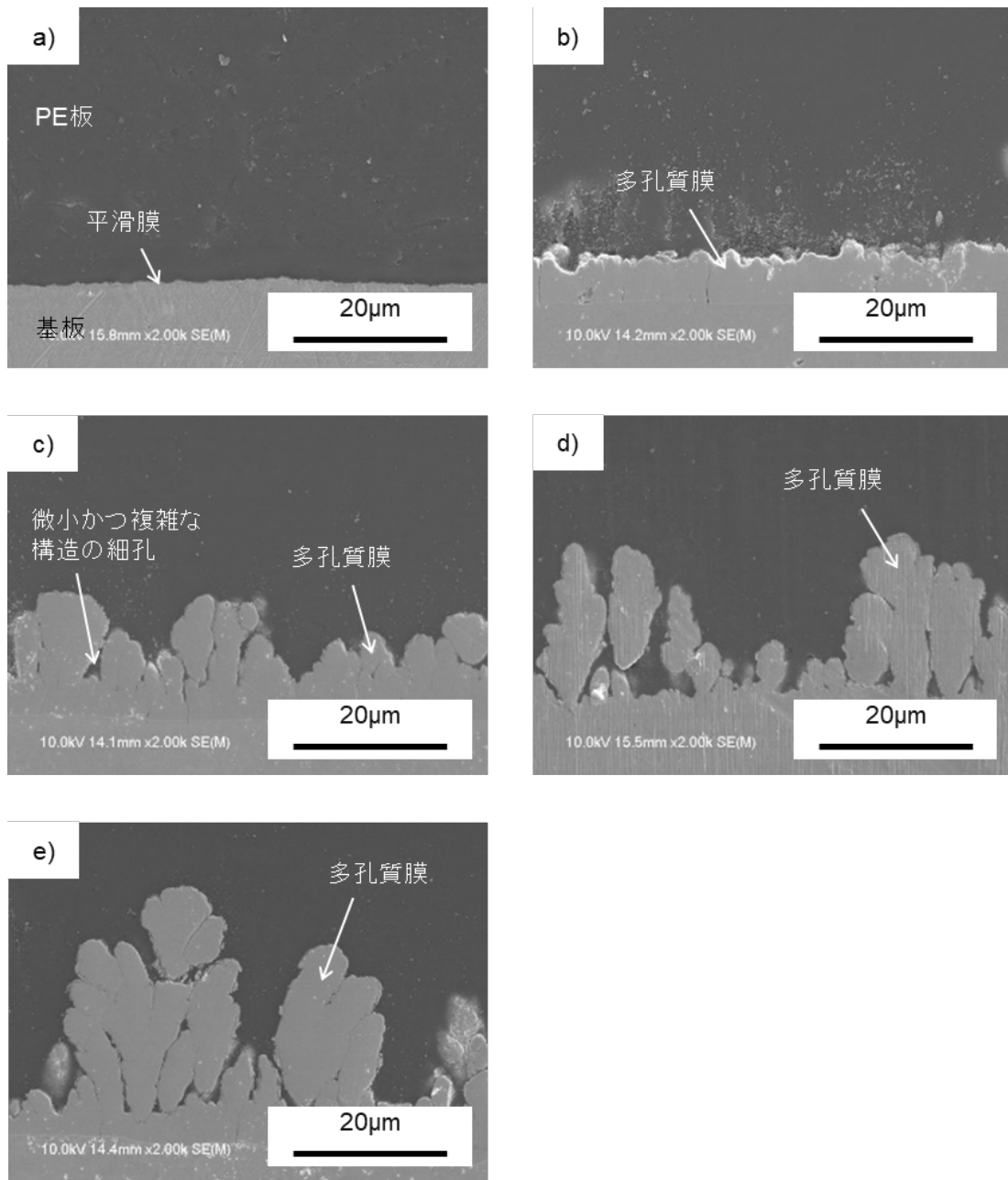


図 3.6 各種めっき試験片と PE 板の接合状態

- a) 平滑膜, b) 多孔質層 5  $\mu\text{m}$ , c) 多孔質層 10  $\mu\text{m}$
- d) 多孔質層 20  $\mu\text{m}$ , e) 多孔質層 30  $\mu\text{m}$

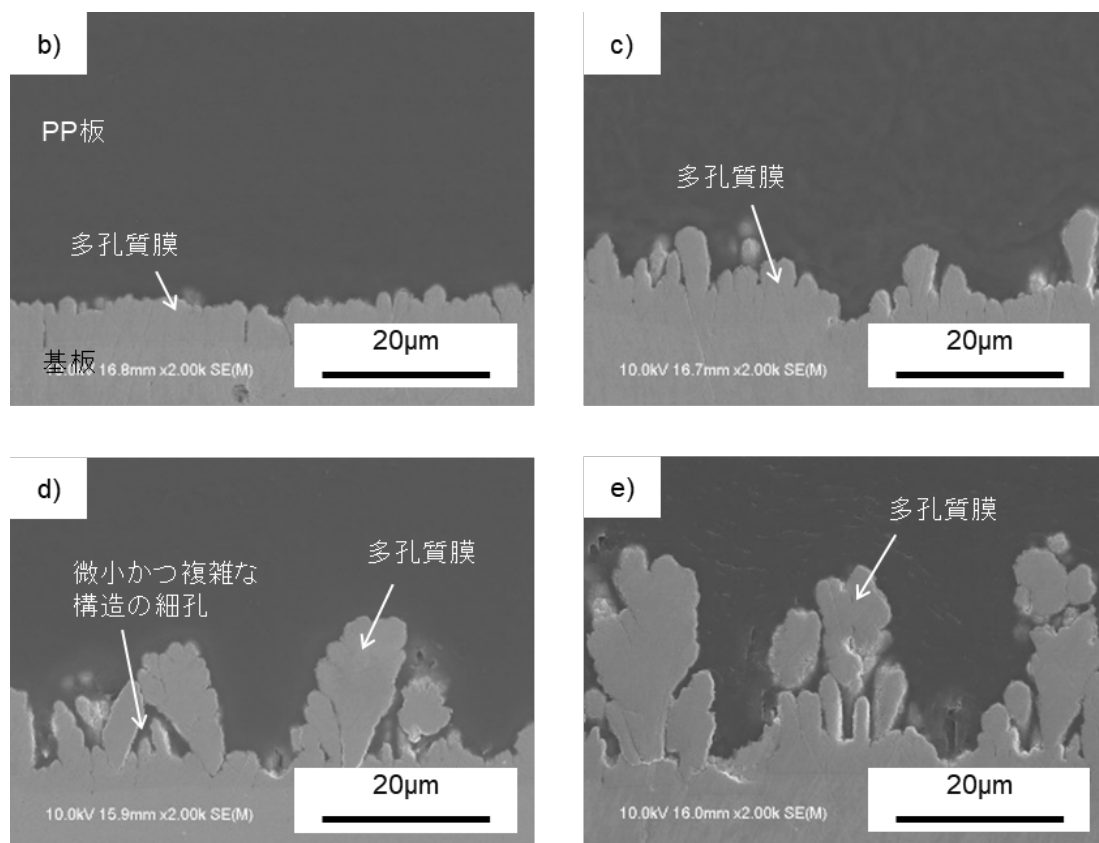


図 3.7 各種めっき試験片と PP 板の接合状態

b) 多孔質層 5  $\mu\text{m}$ , c) 多孔質層 10  $\mu\text{m}$

d) 多孔質層 20  $\mu\text{m}$ , e) 多孔質層 30  $\mu\text{m}$

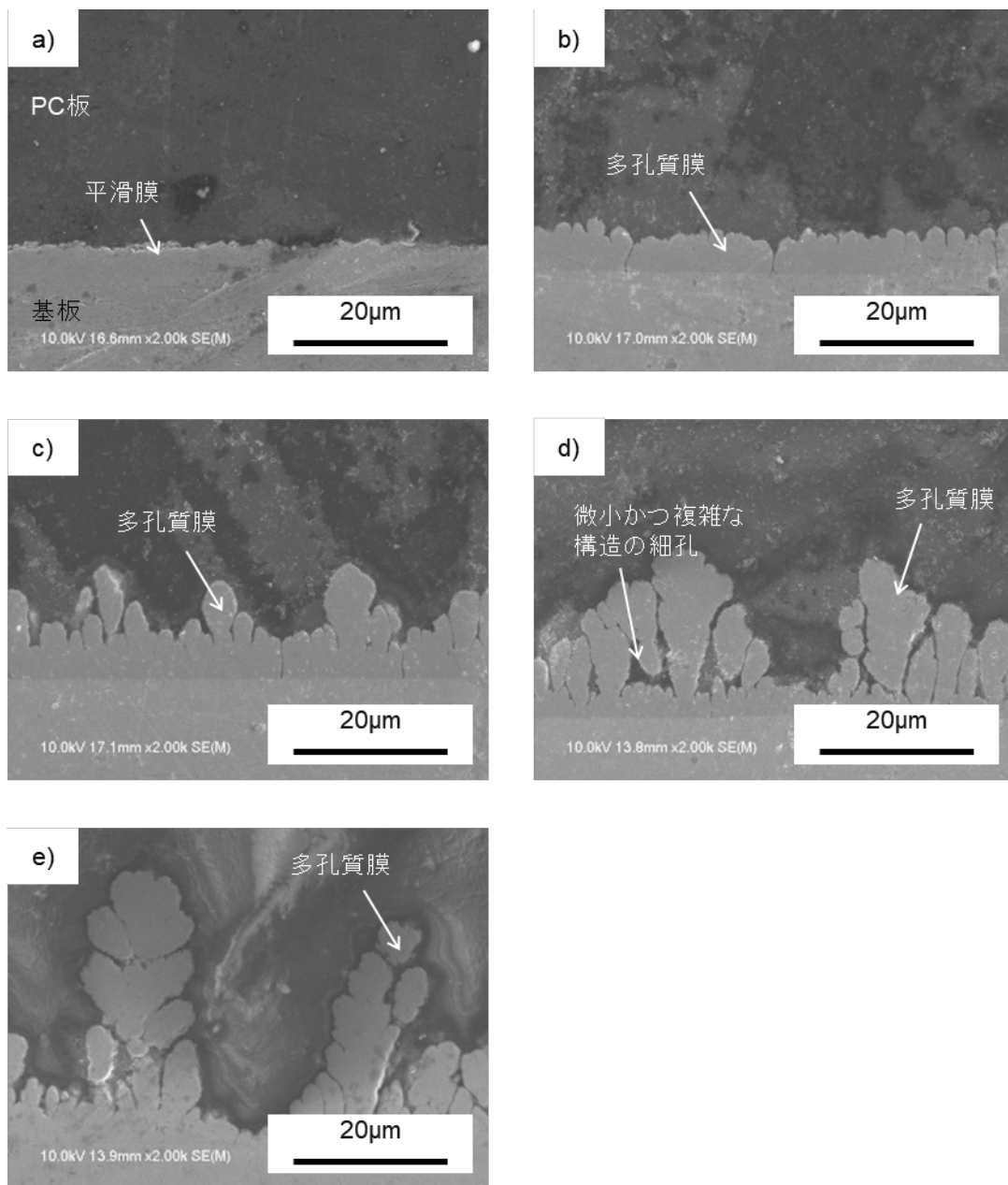


図 3.8 各種めっき試験片と PC 板の接合状態

a) 平滑膜, b) 多孔質層 5  $\mu\text{m}$ , c) 多孔質層 10  $\mu\text{m}$

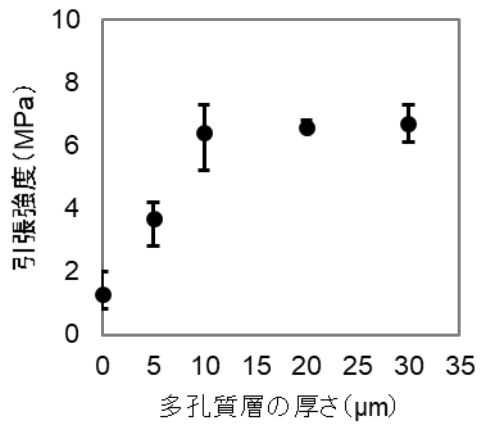
d) 多孔質層 20  $\mu\text{m}$ , e) 多孔質層 30  $\mu\text{m}$

### 3.3.3 接合強度の測定

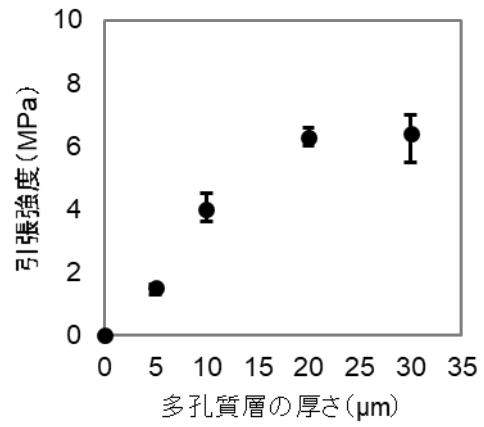
図 3.9 に多孔質膜 4 水準および平滑膜と各種樹脂板との引張強度の測定結果を示す。グラフの横軸は多孔質膜の厚さを示しており、平滑膜の計測結果は多孔質層 0  $\mu\text{m}$  としてプロットした。3 種類すべての樹脂板において、多孔質膜と接合することで平滑膜と接合するよりも引張強度が向上した。特に、PP との接合においては、平滑膜とは接合することができなかったが、多孔質膜を形成することで接合可能となった。また、多孔質層の厚さの増加とともに引張強度は増加し、PE と接合した場合は多孔質層の厚さが 10  $\mu\text{m}$  のとき、PP および PC と接合した場合は多孔質層の厚さが 20  $\mu\text{m}$  のときに引張強度が最大値に達した。3.3.2 項の断面観察により、多孔質層の厚さが 10  $\mu\text{m}$  以上の多孔質膜には小さくて複雑な構造の細孔が多数形成されていることを確認できており、そのことが引張強度に影響を与えていると考えられる。

引張試験による破断箇所の破壊モードを確認するため、SEM により引張試験後のめっき試験片の表面観察を行った。めっき試験片表面には、接合した各種樹脂板の残留物が存在していたため、観察前に白金蒸着により導電性を付与した。図 3.10, 3.11 および 3.12 に PE, PP および PC との各種接合試験片の引張試験後のめっき試験片表面の二次電子像を示す。それぞれ、a) 平滑膜、b) 多孔質層 5  $\mu\text{m}$ 、c) 多孔質層 10  $\mu\text{m}$ 、d) 多孔質層 20  $\mu\text{m}$  および e) 多孔質層 30  $\mu\text{m}$  としている。平滑膜と PP 板の組み合わせでは接合することができなかったため引張試験も未実施だが、接合に用いためっき試験片の接合箇所を観察した。

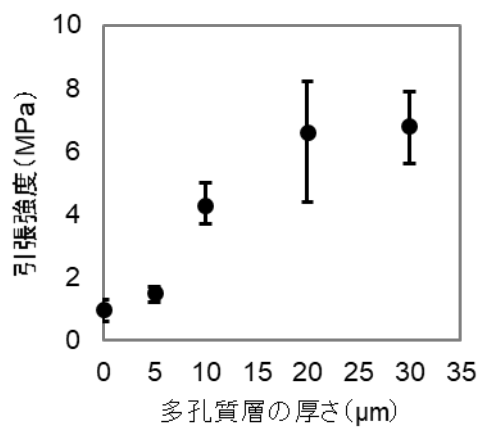
図 3.10 より、PE 残留物は、平滑膜表面には存在しておらず、多孔質層 5  $\mu\text{m}$  の多孔質膜表面においても散在するにとどまった。一方、多孔質層 10  $\mu\text{m}$  以上の多孔質膜表面では、細孔内に PE 残留物が存在していた。したがって、PE 板との接合試験片の破壊モードとしては、平滑膜および多孔質層 5  $\mu\text{m}$  の多孔質膜では界面破壊、多孔質層 10  $\mu\text{m}$  以上の多孔質膜表面では凝集破壊であることを示している。



a) PE



b) PP



c) PC

図 3.9 各種接合試験片の引張強度



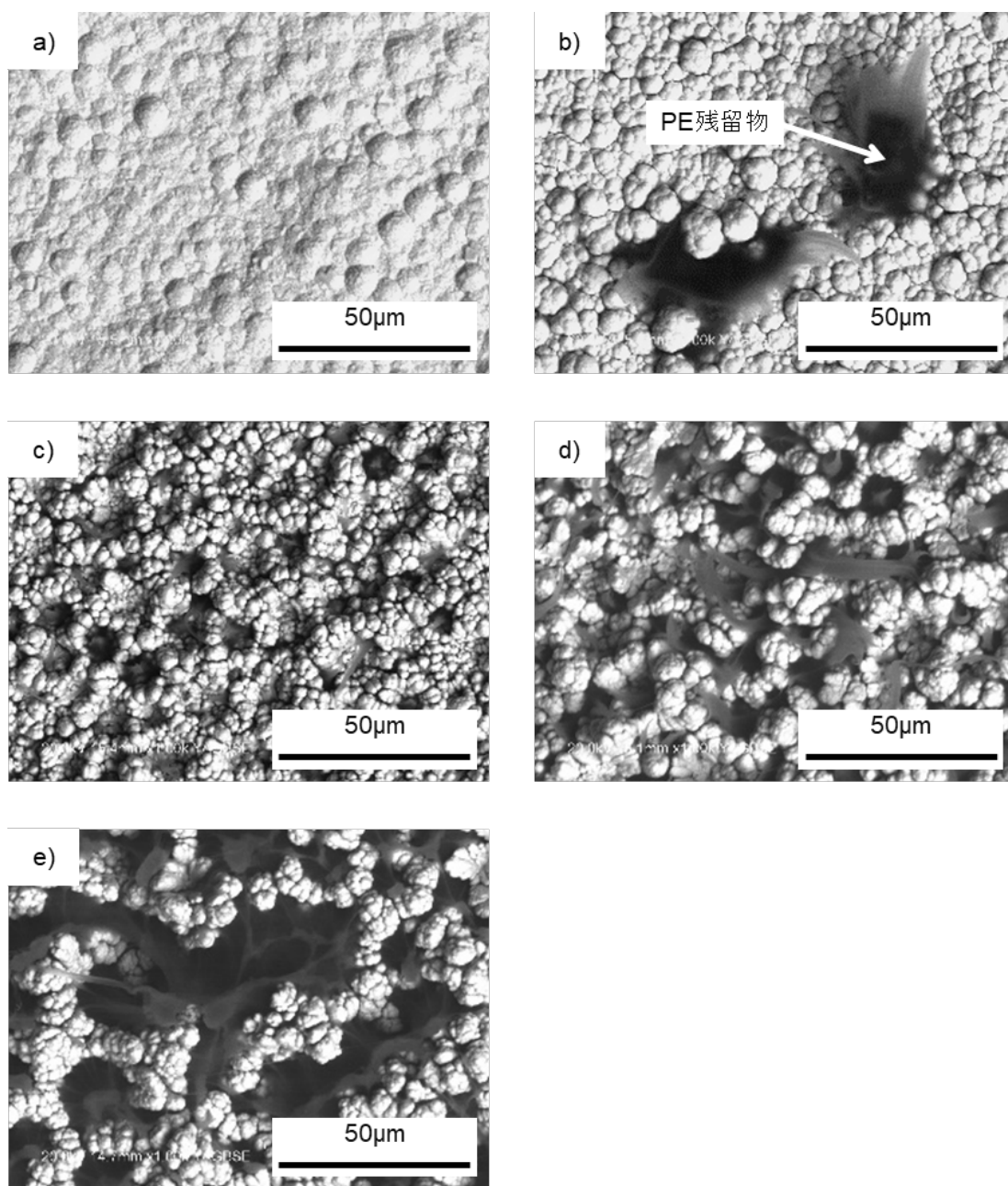


図 3.10 PE 板との接合試験片の引張試験後のめっき試験片表面の SEM 像

a) 平滑膜, b) 多孔質層 5  $\mu\text{m}$ , c) 多孔質層 10  $\mu\text{m}$

d) 多孔質層 20  $\mu\text{m}$ , e) 多孔質層 30  $\mu\text{m}$

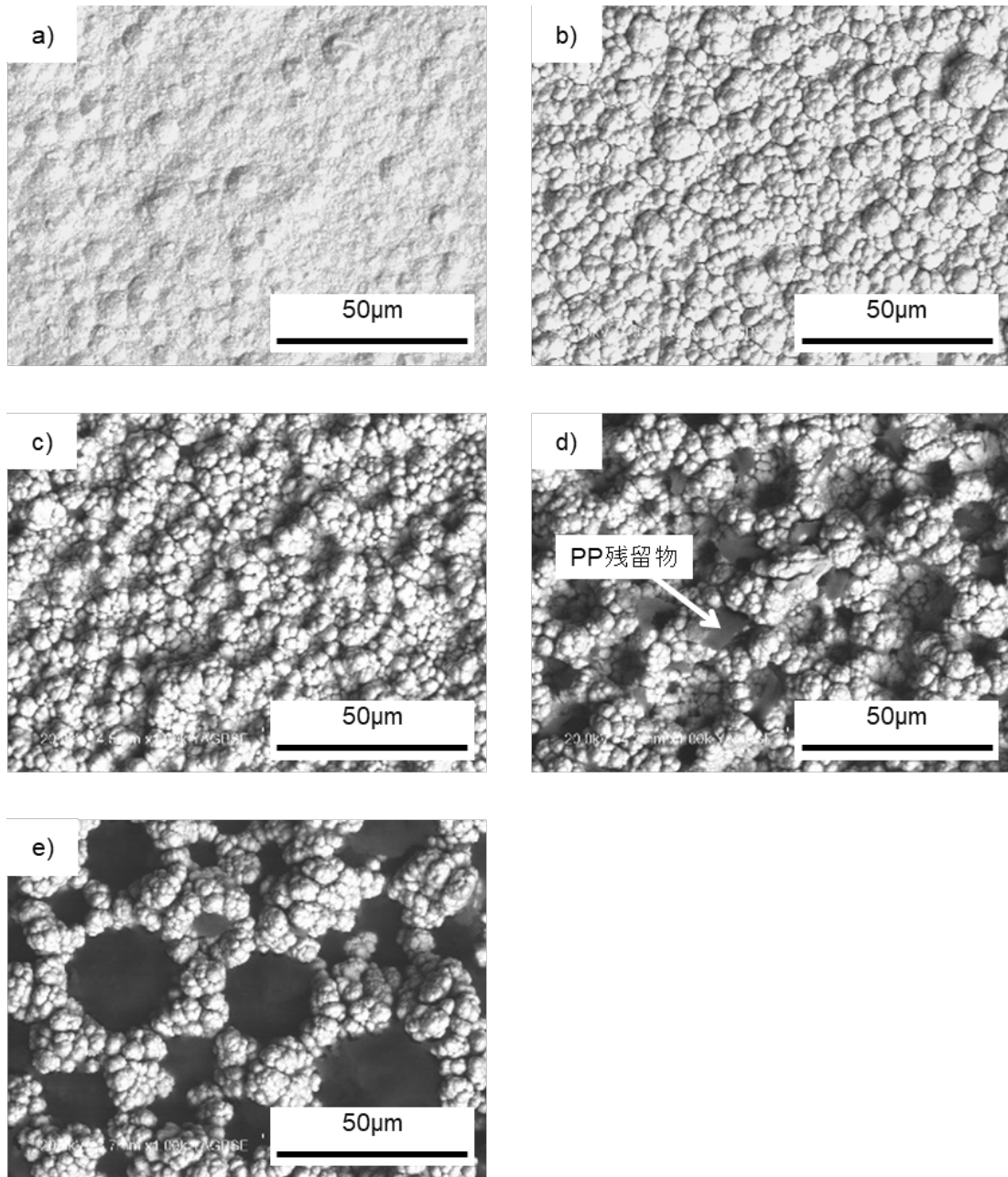


図 3.11 PP 板との接合試験片の引張試験後のめっき試験片表面の SEM 像

a) 平滑膜, b) 多孔質層 5  $\mu\text{m}$ , c) 多孔質層 10  $\mu\text{m}$

d) 多孔質層 20  $\mu\text{m}$ , e) 多孔質層 30  $\mu\text{m}$

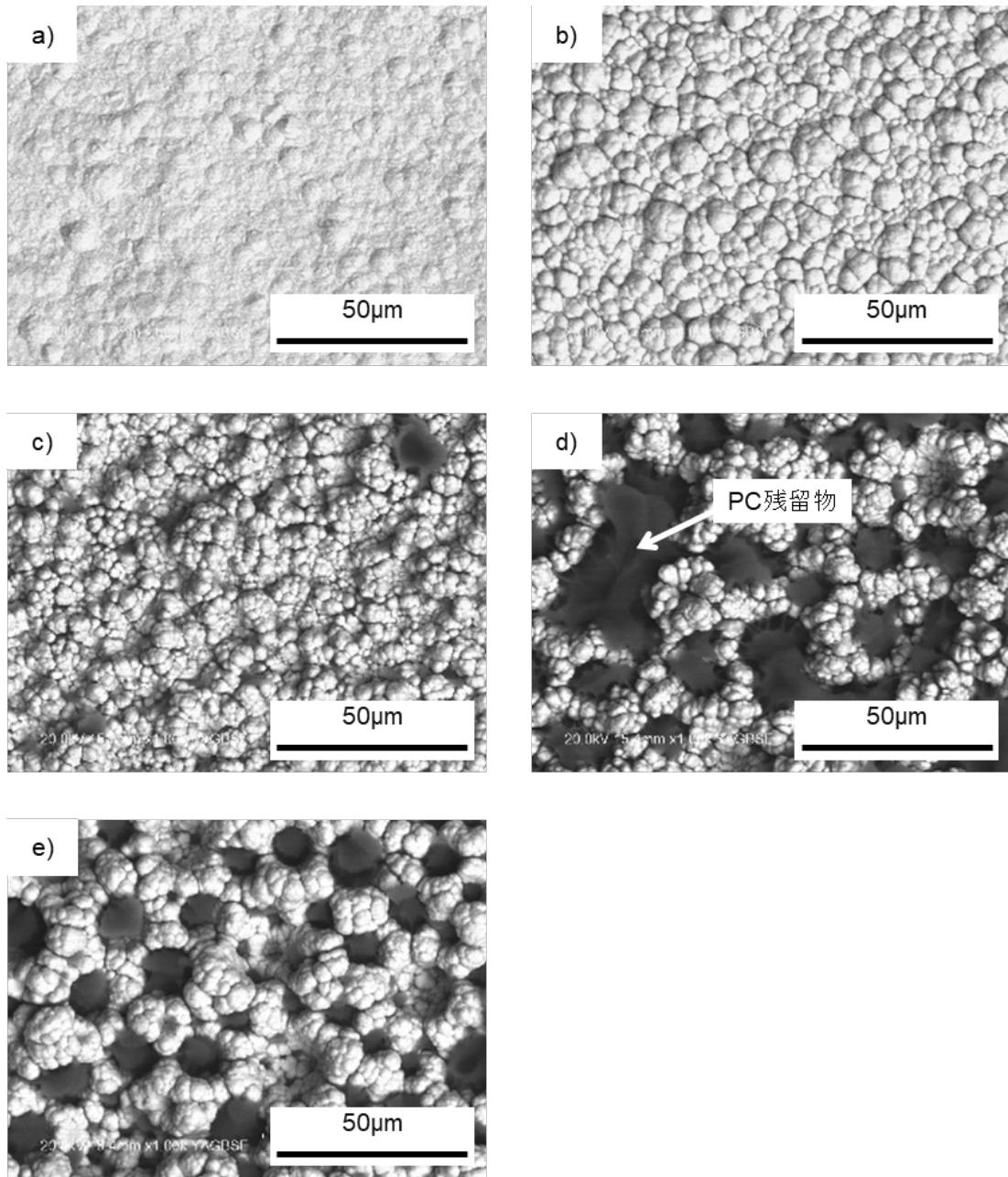


図 3.12 PC 板との接合試験片の引張試験後のめっき試験片表面の SEM 像

a) 平滑膜, b) 孔質層 5  $\mu\text{m}$ , c) 多孔質層 10  $\mu\text{m}$

d) 多孔質層 20  $\mu\text{m}$ , e) 多孔質層 30  $\mu\text{m}$

図 3.11 では、接合できなかった平滑膜表面だけでなく、多孔質層 10  $\mu\text{m}$  以下の多孔質膜表面においても PP 残留物は確認できず、多孔質層 20  $\mu\text{m}$  以上の多孔質膜表面では、PE と同様に細孔内に PP 残留物が存在していた。したがって、PP 板との接合試験片の破壊モードとしては、平滑膜および多孔質層 10  $\mu\text{m}$  以下の多孔質膜では界面破壊、多孔質層 20  $\mu\text{m}$  以上の多孔質膜表面では凝集破壊であることを示している。また、図 3.12 より、PP と同様に多孔質層 20  $\mu\text{m}$  以上になると細孔内に PC 残留物が存在しており、平滑膜および多孔質層 10  $\mu\text{m}$  以下の多孔質膜では界面破壊、多孔質層 20  $\mu\text{m}$  以上の多孔質膜表面では凝集破壊であることを示した。

図 3.10 ~ 3.12 の画像を用いて、引張試験後の接合領域を占める樹脂残留物の面積割合を二値化により算出した。二値化には画像解析ソフト「ImageJ<sup>58)</sup>」を用いて、閾値はニッケルめっき皮膜部分と樹脂部分の境界が明瞭になるよう試験片ごとに設定した。引張試験後の各種めっき試験片における樹脂残留物の占める面積割合を図 3.13 に示す。多孔質層 20  $\mu\text{m}$  以上の多孔質めっき試験片では、3 種類すべての樹脂において樹脂残留物の面積割合が 50% 以上を占めていた。一方、多孔質層 10  $\mu\text{m}$  の多孔質めっき試験片の PE 残留物の面積割合は 10% 未満であり、その他のめっき試験片では、樹脂残留物が無かった。これらの結果から、破壊モードが凝集破壊であれば、樹脂残留物の面積割合が 10% 未満と低くても接合強度が向上することが示された。また、接合強度は、樹脂残留物の面積割合だけでなく、図 3.6 ~ 3.8 に示したような小さくて複雑な構造の細孔の存在によっても影響を受けると考えられる。

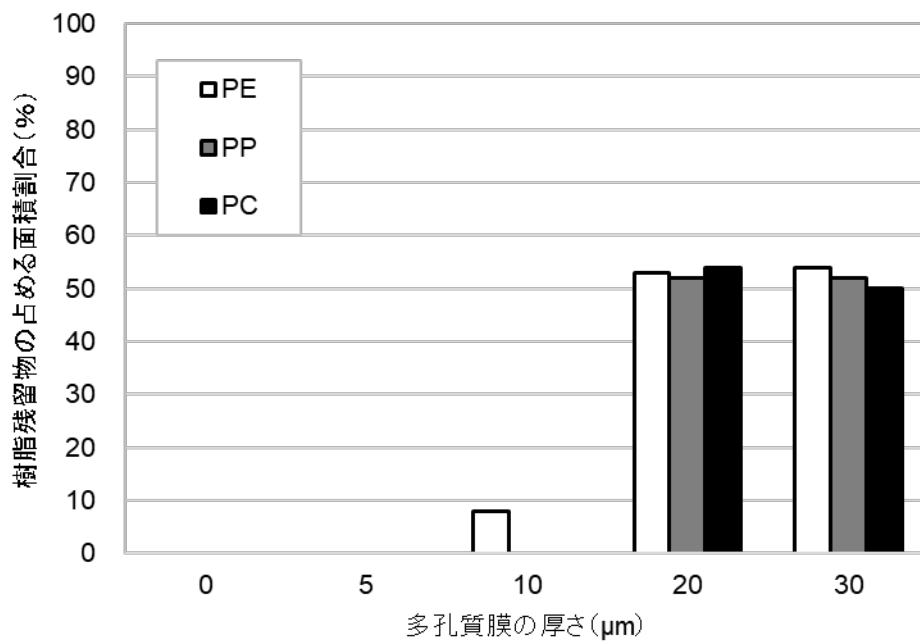


図 3.13 接合領域を占める樹脂残留物の面積割合

### 3.4 結言

金属と樹脂の異材接合における金属材料表面の粗化手法として多孔質ニッケルめっきの有効性を調査するため、種々の形状の多孔質膜と樹脂材料との接合強度として引張試験を実施した。また、接合する樹脂材料としては、結晶性熱可塑性樹脂である PE および PP、非晶性熱可塑性樹脂である PC を用いた。その結果、以下の結論を得た。

金属表面に多孔質膜を形成することで、平滑膜よりも接合強度が増加した。特に、PP との接合においては、平滑膜では接合することができなかったが、多孔質膜を形成することにより接合することが可能となった。また、多孔質層の厚さの増加とともに接合強度も増加し、引張試験後の破壊モードが凝集破壊となったときに接合強度が最大となった。このとき、めっき試験片の細孔内には樹脂残留物が存在していたが、接合領域を占める樹脂残留物の面積割合が 10% 未満であった試験片においても、50% 以上の試験片と同様に接合強度が増加した。これらの試験片の多孔質膜内には小さくて複雑な形状の細孔も多く形成されており、このことが接合強度に影響を与える要因になっていると考えられる。一方、本実験で得られた最大接合強度は、凝集破壊であったにもかかわらず各種樹脂材料の強度よりも劣っていた。これは、引張試験の際に試験片が湾曲したことが原因であると考えられる。

以上の結果から、金属と樹脂の異材接合における金属材料表面の粗化手法として、多孔質ニッケルめっきが有効であることが示された。

## 第4章 多孔質ニッケルめっき皮膜からゴムへの転写

### 4.1 緒言

近年、バイオミメティクスに関する研究が注目されており、生物や植物の表面構造によって発現する優れた機能を模倣した様々な機能性材料が開発されている。例えば、ハスの葉の表面の微細構造を模倣した撥水性材料<sup>42), 43)</sup>、蛾の目の表面の微細構造を模倣した無反射性材料<sup>44)</sup>、キリギリスの足の裏の微細構造を模倣した低摩擦性材料<sup>59)</sup>などが挙げられる。

このようなバイオミメティクスが注目されるようになった背景には3つの技術の発達がある。1つ目は、生物や植物の表面の微細構造を明らかにするための観察技術の発達、2つ目は、微細構造によってもたらされる優れた機能を評価するための測定技術の発達、そして3つ目は、微細構造を模倣するための加工技術の発達である<sup>60)</sup>。ここでは、微細加工技術について議論したい。微細構造を形成するための加工法としては、切削加工、レーザ加工<sup>61)~63)</sup>、ナノインプリント<sup>64)~66)</sup>など様々な手法がある。しかしながら、これらの手法は平板やフィルム等の平面形状あるいはサイコロのような単純な立体形状の基材であれば容易に加工可能であるが、より複雑な立体形状の基材への加工は非常に困難である。

立体形状の加工において、型を用いた成形は平面のみならず複雑形状の立体物であっても成形可能であり、型の表面性状は成形物の表面性状として転写される。したがって、型に微細構造を形成することが出来れば、転写によって成形物表面に微細構造を施すことが可能となる。ここで、めっき工法は平面、立体等の基材形状に依存することなく、基材全体へ均一に加工することが可能である。めっきによって得られる複雑な表面性状をゴムなど柔軟な素材に転写させることができれば、立体形状の基材への微細構造加工が可能となる。

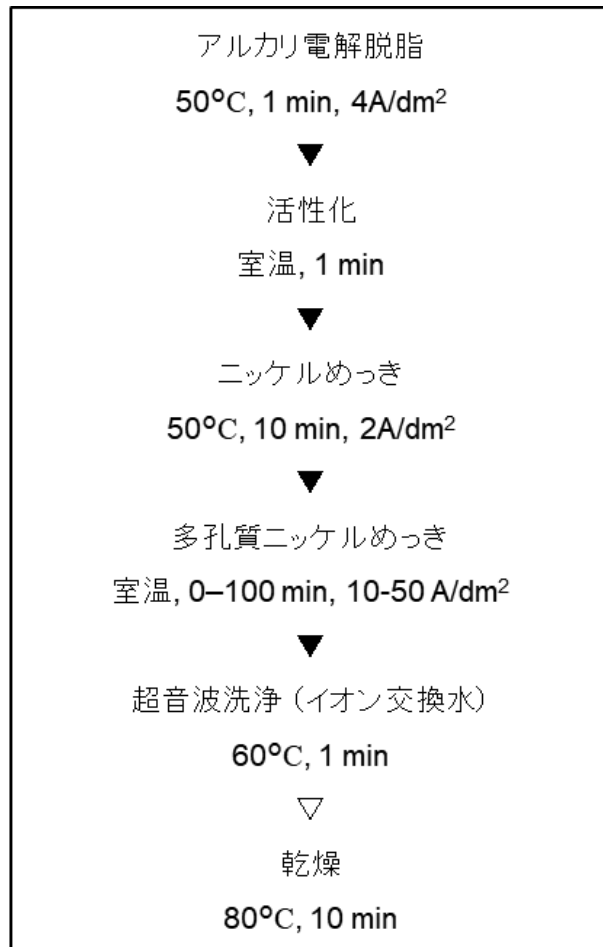
そこで本章では、金型となる基材の表面にめっきで多孔質ニッケル皮膜 (以下「多孔質膜」と称する) を形成し、その多孔質構造をゴムに転写させることで表面に微細凹凸構造を有するゴムシートを作製する手法を試みた。さらに、作製したゴムシートに付与された機能を確認するため、濡れ性および摩擦特性の評価を行った。



## 4.2 実験方法

### 4.2.1 多孔質構造を有する金型の作製

基材として 50 mm × 100 mm × 3 mm の冷間圧延鋼板 (cold-reduced carbon steel sheet : 以下「SPCC」と称する) を用いて多孔質ニッケルめっきを施すことで、表面に多孔質膜が形成された金型を作製した。図 4.1 に処理工程および処理条件を示す。初めに、前処理として基材表面の汚れを除去するアルカリ電解脱脂処理および酸化膜を除去する活性化処理を行い、下地めっきとして平滑なニッケルめっきを施した。その後、多孔質ニッケルめっきを施し、細孔内の処理液残渣を取り除くため超音波洗浄を行った。最後に恒温槽内で乾燥させた。各処理工程の処理液の温度および処理時間は図 4.1 に示したとおりである。また、活性化および超音波洗浄の 2 工程は浸漬処理であるが、アルカリ電解脱脂、下地めっきおよび多孔質ニッケルめっきの 3 工程は電解処理を行っているため、電解条件 (基材面積当たりの電流値) もあわせて記載した。多孔質ニッケルめっきの処理条件を図 4.1 に示した範囲内で調整することで、表 4.1 に示す No.1 ~ 5 の 5 種類の多孔質膜を有する金型を作製した。また、図 4.1 の処理工程から多孔質ニッケルめっき工程を省略することで No.6 の平滑なニッケルめっき皮膜 (以下「平滑膜」と称する) を有する金型を作製し、多孔質構造の有無による特性への影響を比較した。No.1 ~ 5 の金型の表面形状の測定方法は、4.2.3 項で述べる。



▼: 水洗 (イオン交換水)

▽: 水洗なし

図 4.1 多孔質ニッケルめっき工程

表 4.1 金型表面の孔径および孔深さ

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
孔径 ( $\mu\text{m}$ )	10.7	15.7	34.6	41.6	50.0	—
孔深さ ( $\mu\text{m}$ )	4.3	14.5	38.9	58.3	70.5	—

#### 4.2.2 転写ゴムシートの作製

4.2.1 項で作製した No. 1 ～ 6 の金型上に加熱付加硬化型の液状シリコーン (KE-106 / 信越化学工業株式会社製) を流し込み, 150 °C の恒温槽内に 30 分間静置して硬化させた後に金型から剥離することで, シリコーンゴム (Liquid Silicone Rubber : 以下「LSR」と称する) シートを作製した. またゴムの種類による影響を確認するため, No. 4 および No.6 に関しては天然ゴム (以下「NR」と称する), エチレンプロピレンジエンゴム (以下「EPDM」と称する) およびフッ素ゴム (以下「FKM」と称する) のシートも作製した. これら 3 種のゴムは, 加硫前の原料を金型上に置き, 熱プレス機にて表 4.2 に示す条件下で加硫した後に金型から剥離することでシートを作製した.

表 4.2 加硫条件

	加硫温度 (°C)	加硫時間 (min.)
<b>NR</b>	160	5
<b>EPDM</b>	160	10
<b>FKM</b>	170	10

### 4.2.3 金型およびゴムシートの表面形状測定

多孔質膜を形成した金型および転写したゴムシートの表面形状の測定には、レーザ顕微鏡 (LEXT OLS5100/オリンパス株式会社製) を用いた。金型およびゴムシート表面の模式図を図 4.2 に示す。測定数  $N=10$  とし、金型の多孔質層に形成された孔の孔径 (A) および孔深さ (B)、多孔質層からの転写によりゴムシート表面に形成された突起の突起径 (A') および突起高さ (B') をそれぞれ計測して平均値を各種金型およびゴムシートの形状とした。このとき、金型の孔径の大きさには分布があるが、小さい孔は 5 種類すべての多孔質膜に存在しており、相違が生じるのは大きい孔の孔径である。そのため、レーザ顕微鏡での取得画像内に存在する孔の内、目視にて大きいと判断した上位 10 個を計測することで、5 種類の多孔質膜の形状を区別した。ゴムシートの突起径に関しても同様の方法で計測した。また、突起高さの平均を突起径の平均で除する ( $B'/A'$ ) ことで突起の平均アスペクト比を算出した。さらに、各種ゴムシートの単位面積あたりに存在する突起数を算出するため、山頂密度 (Spd) を計測した。

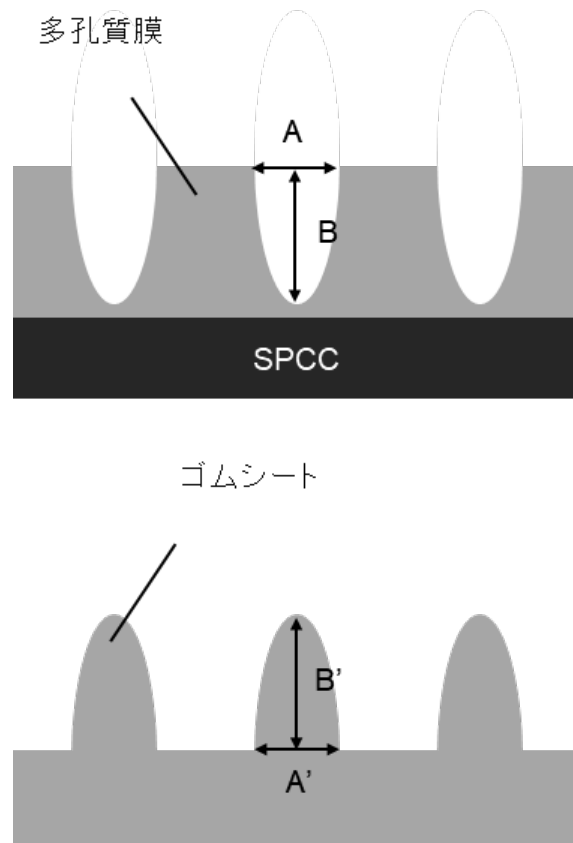


図 4.2 金型およびゴムシート表面の模式図

#### 4.2.4 ゴムシートの濡れ性評価

各種ゴムシートの濡れ性を評価するため、接触角計 (Drop Master 500 / 協和界面科学株式会社製) を用いて液滴法による静的接触角および滑落法による動的接触角を計測した。静的接触角は、ゴムシート上に 1.5  $\mu\text{L}$  のイオン交換水を滴下し、3 秒後の接触角を  $\theta/2$  法により計測した。図 4.3 に  $\theta/2$  法による接触角  $\theta$  の算出方法を示す。 $\theta/2$  法は、輪郭形状を真円と仮定すると、接触角  $\theta$  と接触半径  $r$ 、液滴高さ  $h$  の間に次式が成り立つことを利用している。

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{h}{r} \quad (1)$$

この式は次式に変換することができ、

$$\theta = 2 \arctan\left(\frac{h}{r}\right) \quad (2)$$

液滴の左端点 (図 4.3 の L)、右端点 (図 4.3 の R) および頂点 (図 4.3 の T) の座標から接触角  $\theta$  を求めることができる簡便な方法である。

動的接触角は、60  $\mu\text{L}$  のイオン交換水を滴下後、ステージの傾斜角度を 1°ずつ大きくして滑落角を計測した。図 4.4 に示すように滑落角測定時の角度を定義し、液滴前方 (前進接触角側) の端点が動いたときに滑落したと判定する前進角基準を用いた。静的接触角、動的接触角ともに試験数  $N = 3$  とし、平均値を各種ゴムシートの接触角および滑落角とした。

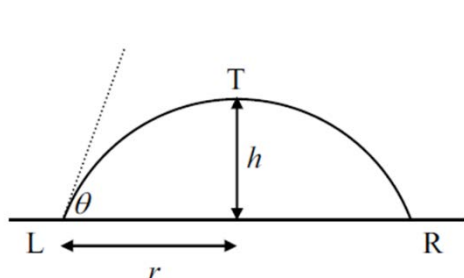


図 4.3  $\theta/2$  法による接触角の測定 <sup>67)</sup>

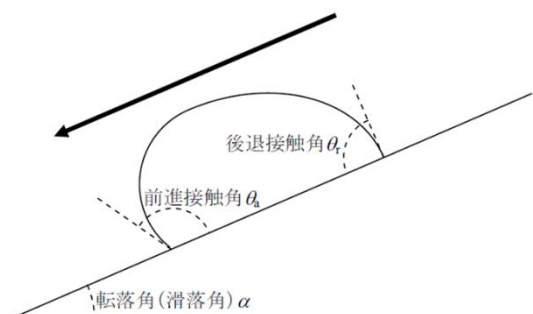


図 4.4 滑落法による動的接触角の測定 <sup>67)</sup>

### 3.2.5 ゴムシートの摩擦特性評価

LSR シートの摩擦特性を評価するため、表面性測定機 (トライボギア HEIDON-14D/新東科学株式会社製) を用いて 摩擦係数を計測した。図 4.5 に計測方法の模式図を示す。試験は、ステージ上に LSR シートを固定し、相手材として  $\phi 10 \text{ mm}$  の高炭素クロム軸受鋼鋼材 (以下「SUJ2」と称する) ボールおよびアルミナボールを接触させて 0.5 N および 1.0 N の荷重をかけた後、ステージを  $10 \text{ mm / min}$  の速度で  $10 \text{ mm}$  移動させた。このとき、摺動距離  $10 \text{ mm}$  で得た摩擦係数の平均値を平均摩擦係数とし、試験数  $N=3$  の平均値を各種ゴムシートの摩擦係数とした。

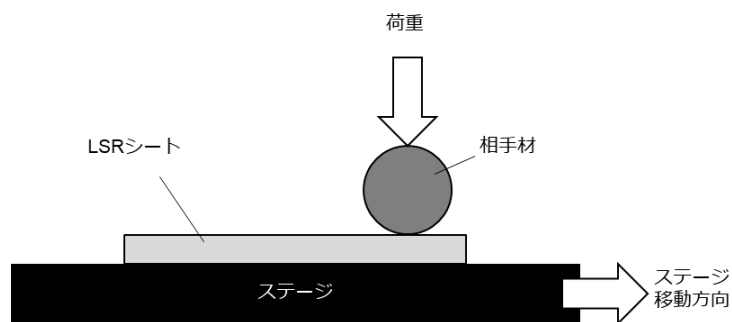


図 4.5 摩擦係数の計測方法

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 金型およびゴムシートの表面形状

No. 1 ～ 5 の金型および LSR シート表面形状の計測結果を図 4.6 に示す. No. 1 ～ 3 においては, 金型の孔径および孔深さと LSR シートの突起径および突起高さは近い値を示した. しかしながら, No. 4 および No. 5 では, LSR シートの突起径および突起高さは金型よりも小さくなった. これは, 離型剤により金型表面の濡れ性が低下しかつ液状シリコーンの粘度が高いため, 孔の底まで液状シリコーンが入らなかったと考えられる. また, No. 1 ～ 6 の LSR シート表面のレーザ顕微鏡画像を図 4.7 に示す. No. 1 ～ 5 の LSR シート表面では, No. 6 には存在しない突起が形成されていることが分かる. 形成された突起-突起間に平坦部はほとんど見られないことから, Spd の値は突起径に依存すると考える. No. 1 の Spd が No. 2 よりも小さくなっている点に関しては, 突起高さが 4  $\mu\text{m}$  未満と非常に小さいため, レーザ顕微鏡で突起として認識されていない可能性が考えられる.

図 4.8 および図 4.9 に No. 4 の金型から転写した各種ゴムシートの表面形状の測定結果およびレーザ顕微鏡画像を示す. LSR シートと比較して, NR シート, EPDM シートおよび FKM シートの突起高さは高く, 金型の孔深さと近い値を示した. LSR シートとその他 3 種のゴムシートで突起高さが異なる理由は, ゴムシートの作製方法の違いにあると考える. LSR 以外の 3 種のゴムシートは, 加圧しながら加硫したことで孔の底までゴムが圧入されたため, 金型の孔深さと同等の突起高さになった. したがって, 液状シリコーンを硬化させる際に減圧等の手法を取り入れることで, LSR シートも金型と同等の突起高さにすることが可能であると考えられる. これらの結果から, 金型表面に多孔質ニッケルめっき皮膜を形成することが微細凹凸構造をゴム表面に転写する手法の一つとして有効であることが示唆された.



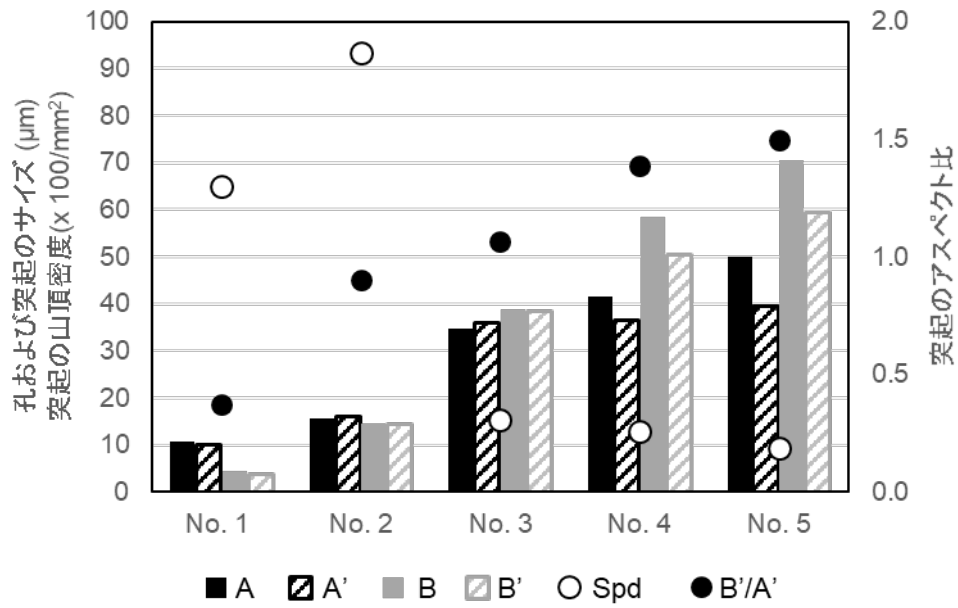


図 4.6 金型および LSR シートの表面形状

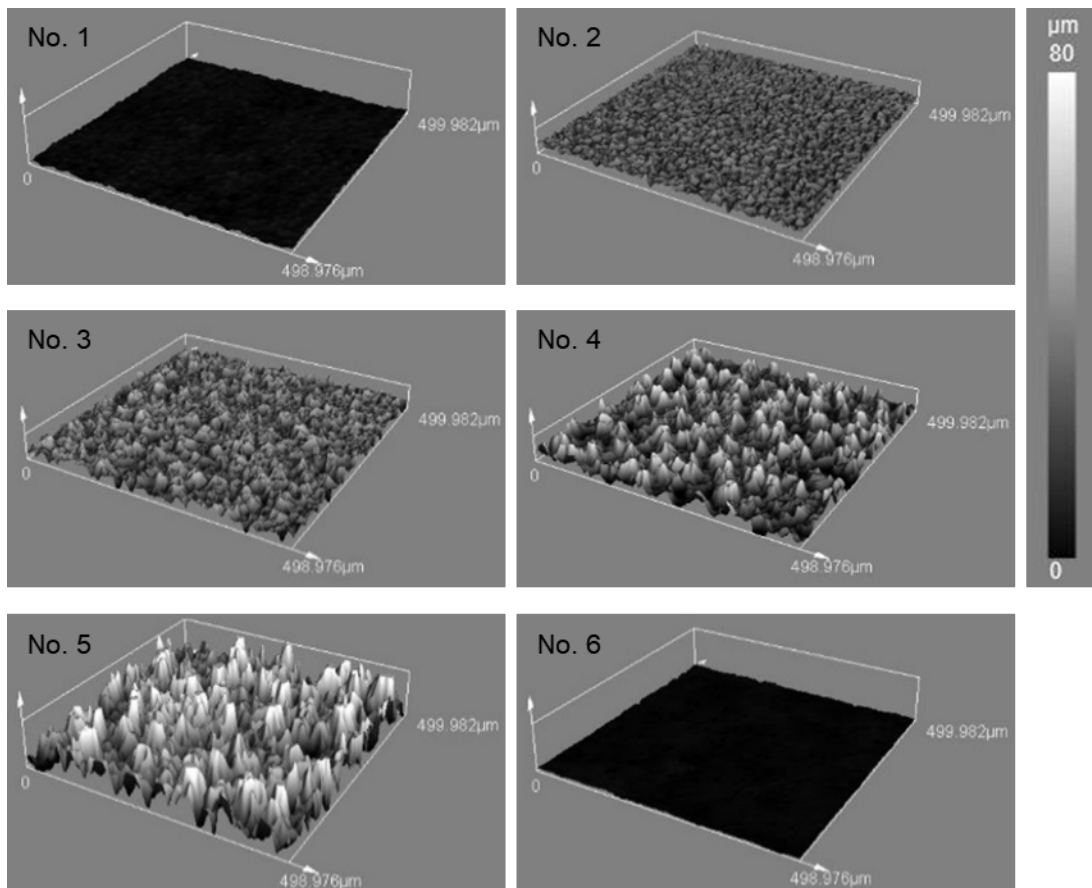


図 4.7 LSR シート表面のレーザ頭顕鏡像

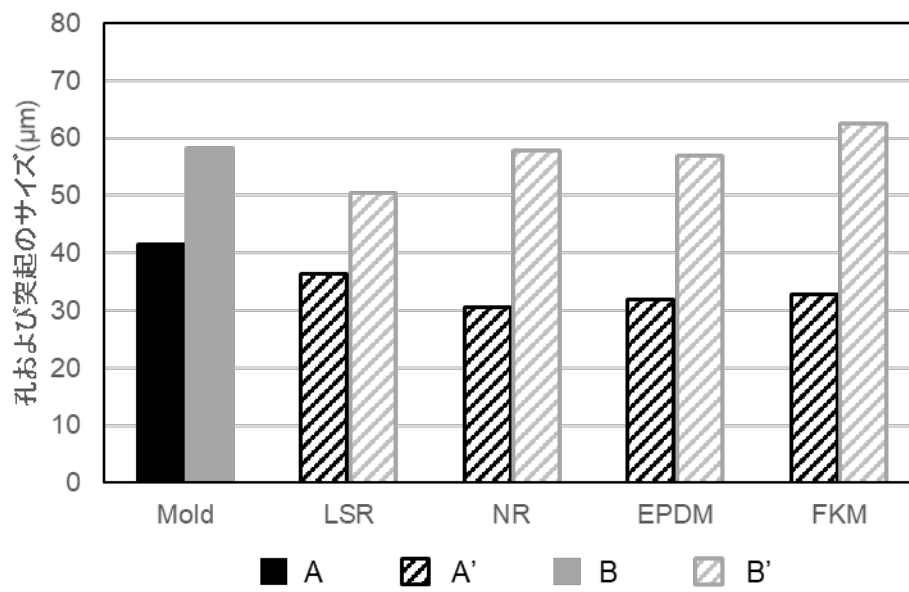


図 4.8 金型 (No. 4) および各種ゴムシートの表面形状

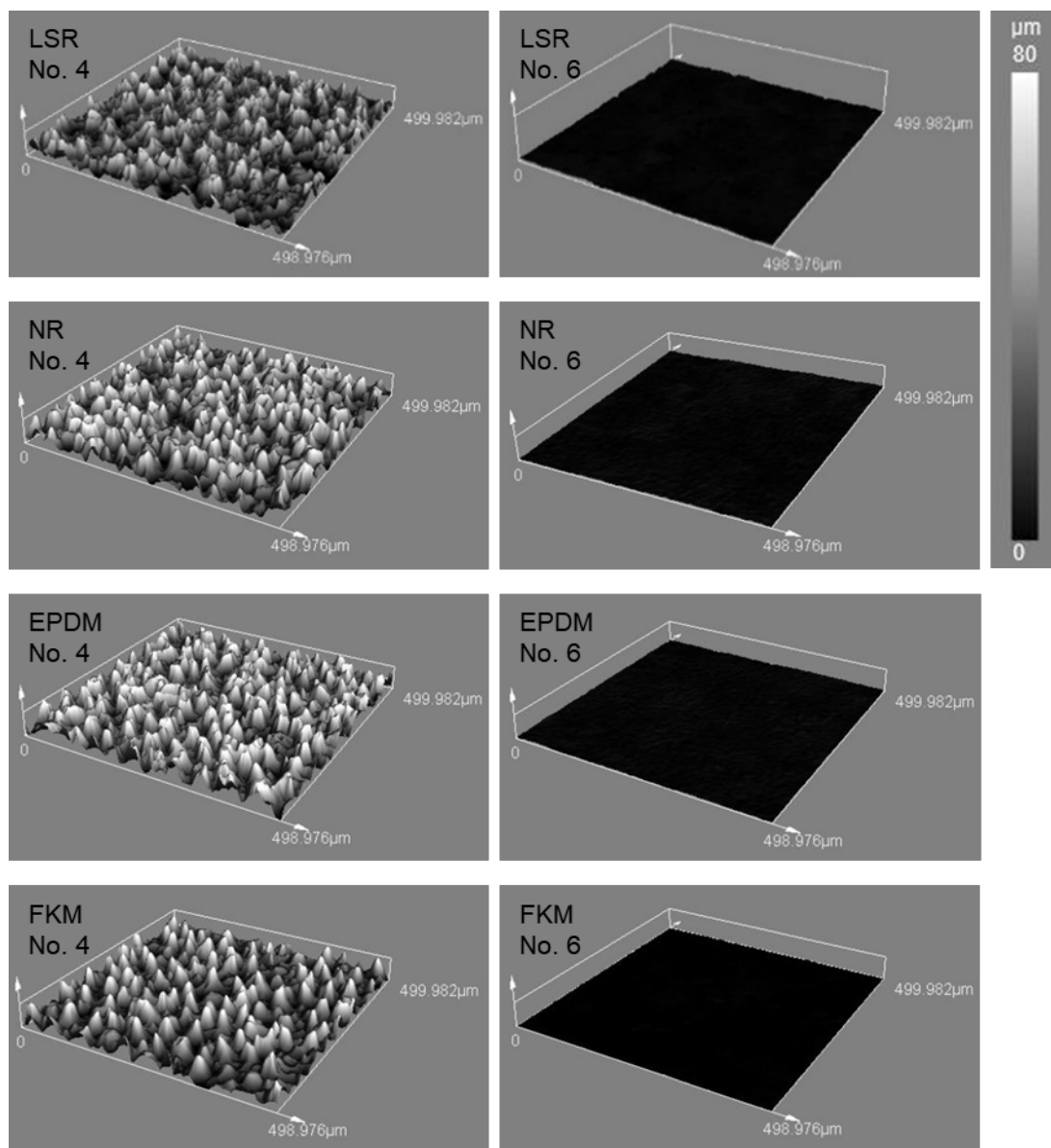


図 4.9 各種ゴムシート表面のレーザ顕微鏡像

### 4.3.2 ゴムシートの濡れ性

図 4.10 に示すような平滑な固体表面と液滴の接触角  $\theta$  は,  $\gamma_s$  を固体の表面張力,  $\gamma_L$  を液体の表面張力,  $\gamma_{SL}$  を固液界面の表面張力とすると, 次式で表される.

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_s - \gamma_{SL})}{\gamma_L} \quad (3)$$

一方, 凹凸を有する固体表面と液滴の接触角を表す式として Wenzel の式<sup>68)</sup> や Cassie-Baxter の式<sup>69)</sup> が良く知られている. 図 4.11 および図 4.12 に Wenzel のモデルおよび Cassie-Baxter のモデルを示す. Wenzel の式は凹部に液体が充満する場合に適用することができ,  $r$  を投影表面積に対する真実表面積の比,  $\theta$  を平滑面における接触角とすると, Wenzel の式により求めた接触角  $\theta_w$  は次式で表される.

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (4)$$

式 (4) は, 真実表面積の増加にともない接触角が増加することを示している. 一方, Cassie-Baxter の式は凹部に空気が残存する場合に適用することができ,  $f_1$  および  $f_2$  を物質 1 および物質 2 の面積率,  $\theta_1$  および  $\theta_2$  を物質 1 および物質 2 の平滑面における接触角とすると, Cassie-Baxter の式により求めた接触角  $\theta_c$  は次式で表される.

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (5)$$

このとき, 物質 2 を空気とすると, 空気と液滴の接触角  $\theta_2$  は  $180^\circ$ であるため, 式 (5) は次式に変換できる.

$$\cos \theta_c = f_1(\cos \theta_1 + 1) - 1 \quad (6)$$

式 (6) は, 接触角  $\theta_c$  はゴムシートの面積率  $f_1$  に依存しており,  $f_1$  が減少すると  $\theta_c$  が増加することを示している. したがって, 接触角は, 突起の大きさよりも, 表面積増加率や接触面積率のように凹凸面の形状により定まる因子の影響を強く受ける. このことを参考に, 本研究では突起の形状を表すパラメータとしてアスペクト比を用いて, データ整理を試みた.

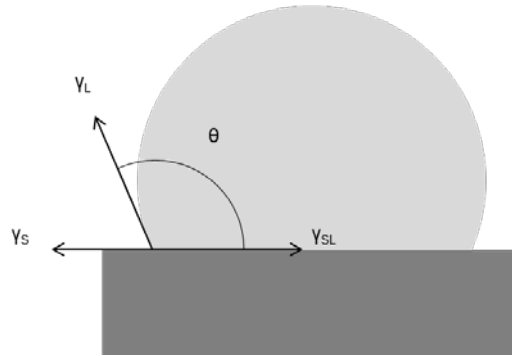


図 4.10 平滑な固体表面と液滴の接触角

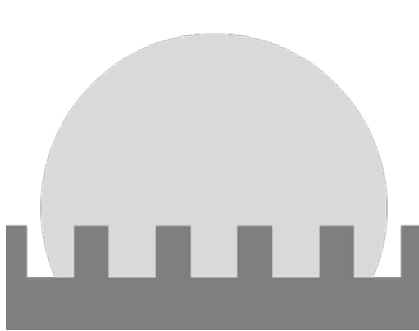


図 4.11 Wenzel のモデル

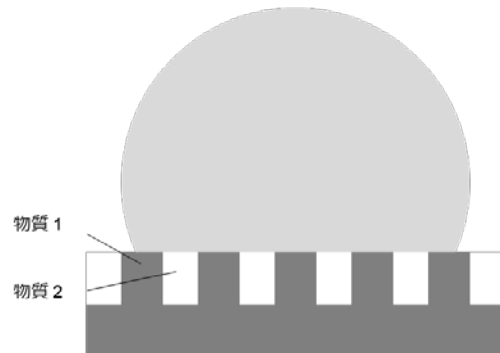


図 4.12 Cassie-Baxter のモデル

図 4.13 に、LSR シート上にイオン交換水の液滴を付着あるいは落下させてから 3 秒後の様子を示す。また、図 4.14 に LSR シートとイオン交換水の接触角の計測結果を示す。No.6 の接触角  $123^\circ$  に対し、表面に突起を形成することで接触角は  $130^\circ$  以上に増加した。また、突起のアスペクト比の増加とともに接触角も増加傾向を示し、アスペクト比が 1 以上となる No.3 ~ 5 の LSR シートにおいては、イオン交換水をシート表面に付着させることができず接触角を計測することができなかった。そのため、ゲージ先端部に衝撃を与えて故意に水滴を落下させたときの接触角を計測し、灰色でプロットした。接触角  $90^\circ$  以上で撥水性、接触角  $150^\circ$  以上で超撥水性を示すことから<sup>67)</sup>、これら 3 つの LSR シートは超撥水性の領域に達していると推察される。

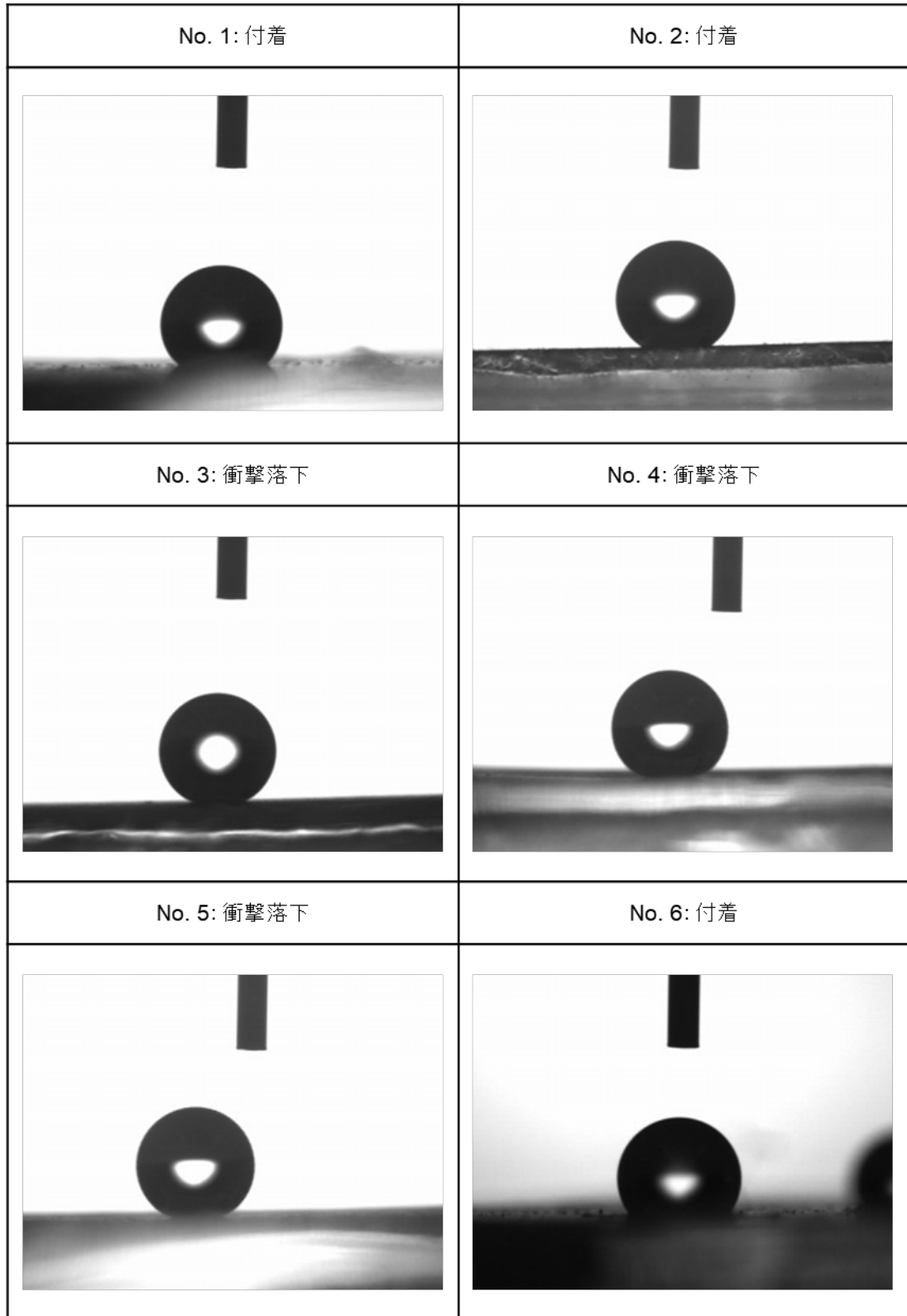


図 4.13 LSR シート上に付着あるいは落下させた水滴の様子

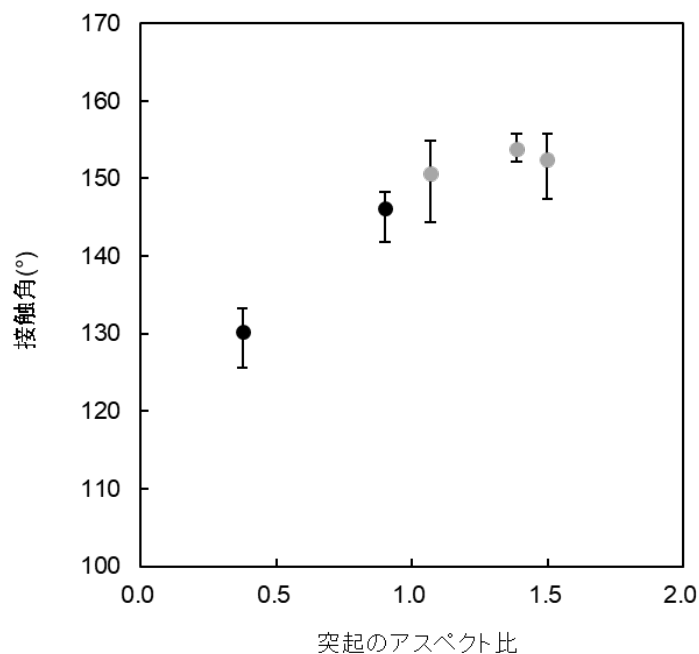


図 4.14 LSR シートとイオン交換水の接触角

図 4.15 に No. 4 および No. 6 の金型から転写した各種ゴムシート上にイオン交換水の液滴を付着あるいは落下させてから 3 秒後の様子を示す。また、図 4.16 に、各種ゴムシートとイオン交換水の接触角の計測結果を示す。No. 4 の NR シートおよび EPDM シートは、LSR シートと同様に液滴をシート表面に付着させることができなかつたため、ゲージ先端部に衝撃を与えて故意に水滴を落下させたときの接触角を灰色でプロットした。一方、FKM シートは突起の形成により接触角が増加したものの、超撥水性には至らなかつた。これは母材の特性の影響を受けていると考えられる。No. 4 は各々のゴムシートの表面に突起を形成することで撥水性を付加しているため、平滑な No. 6 で生じた差に起因していると考えられる。

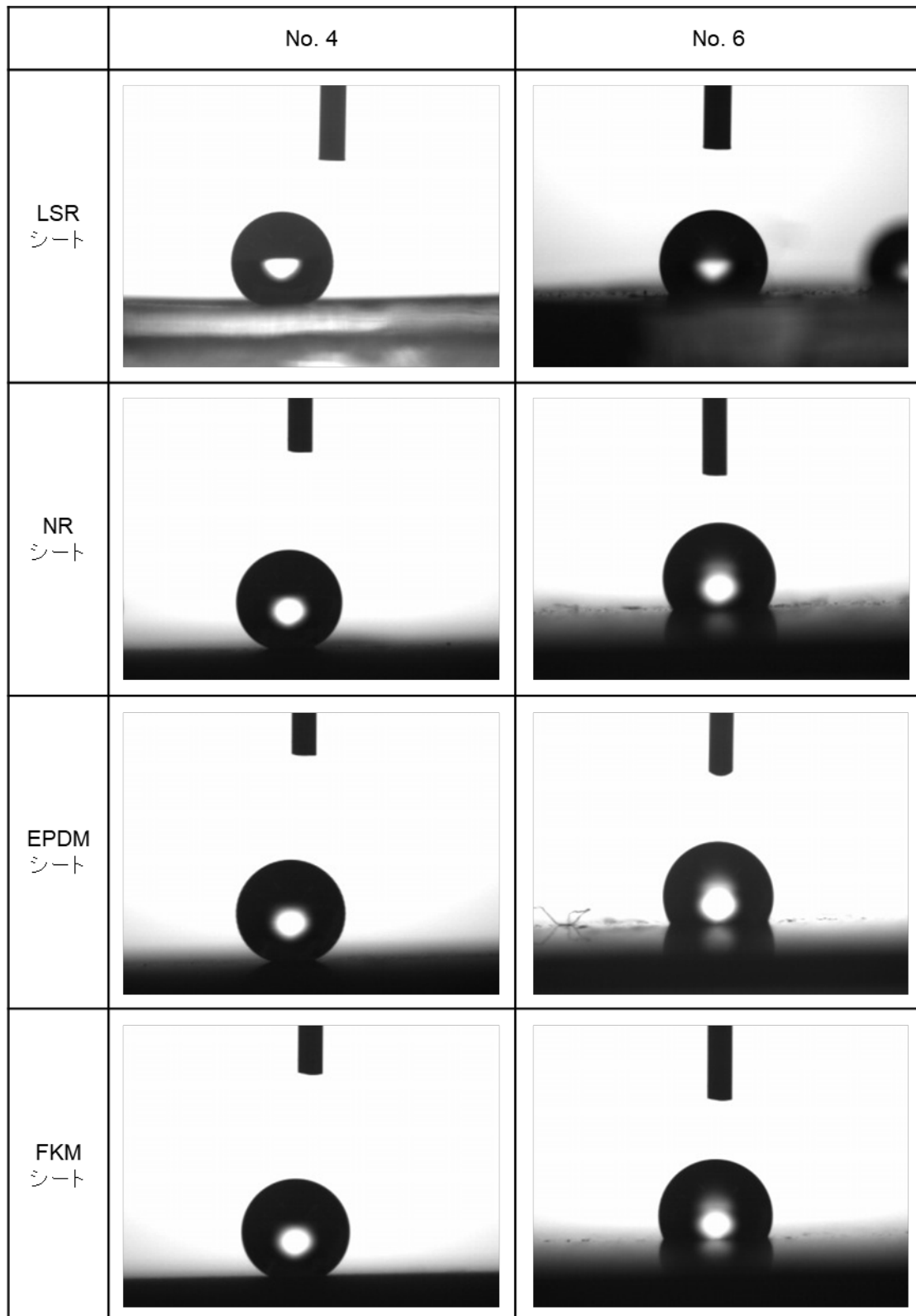


図 4.15 各種ゴムシート上に付着あるいは落下させた水滴の様子



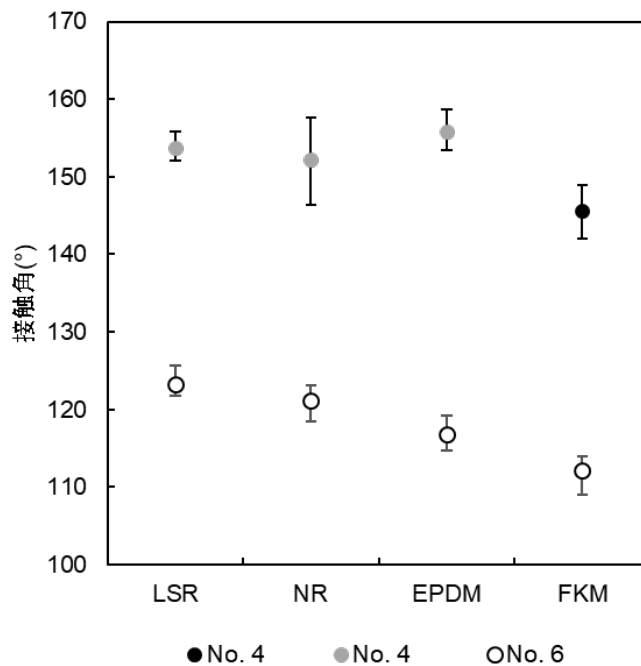


図 4.16 各種ゴムシートとイオン交換水の接触角

図 4.17 に滑落直前の液滴の様子を示す。また、図 4.18 に LSR シートのイオン交換水の滑落角の計測結果を示す。表面に突起を形成することで滑落角が減少し、また突起のアスペクト比の増加とともに滑落角は減少した。滑落角の大小は、液滴の付着力 (除去性) を表しており、滑落角が小さいことは付着力が低い (除去性が高い) ことを意味する<sup>67)</sup>。したがって、LSR シート上に突起を形成することで、撥水性だけではなく、水滴の除去性も向上することが明らかとなった。

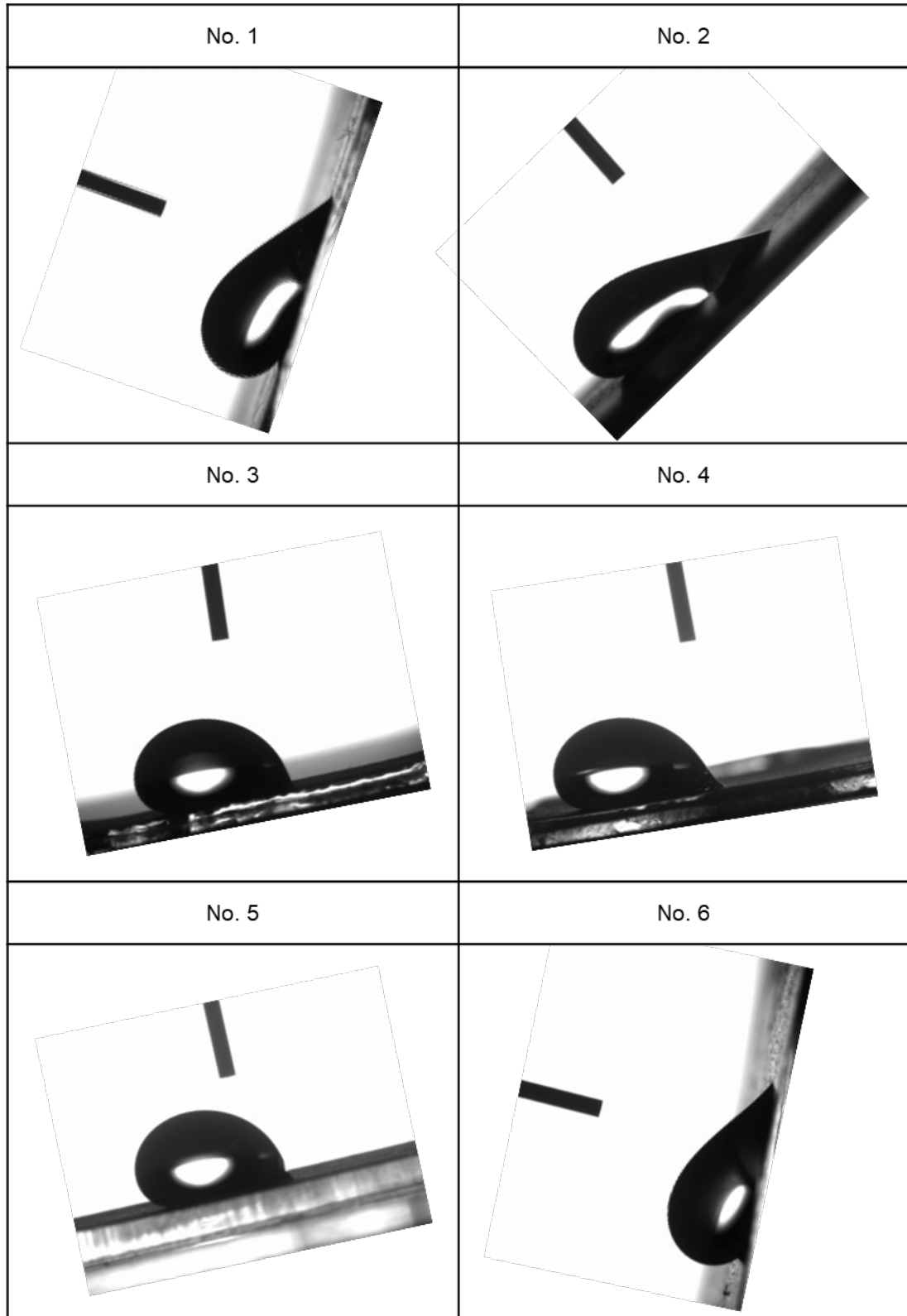


図 4.17 滑落直前の水滴の様子

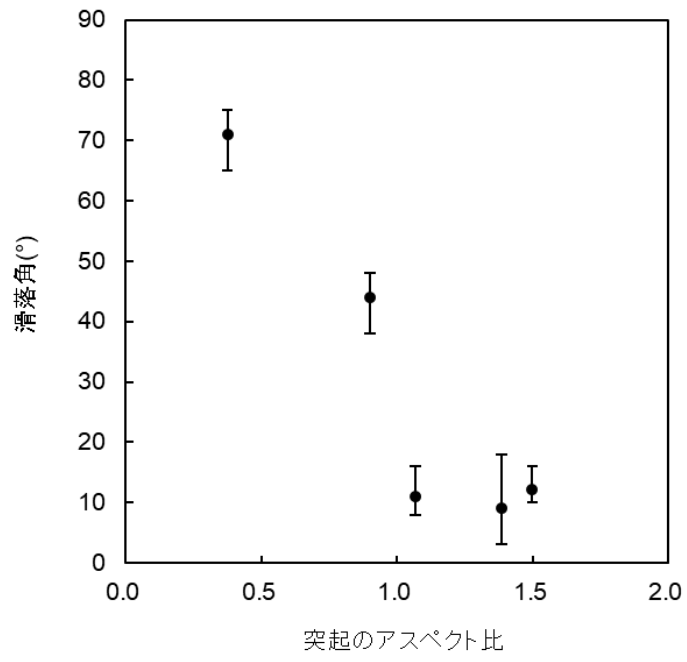
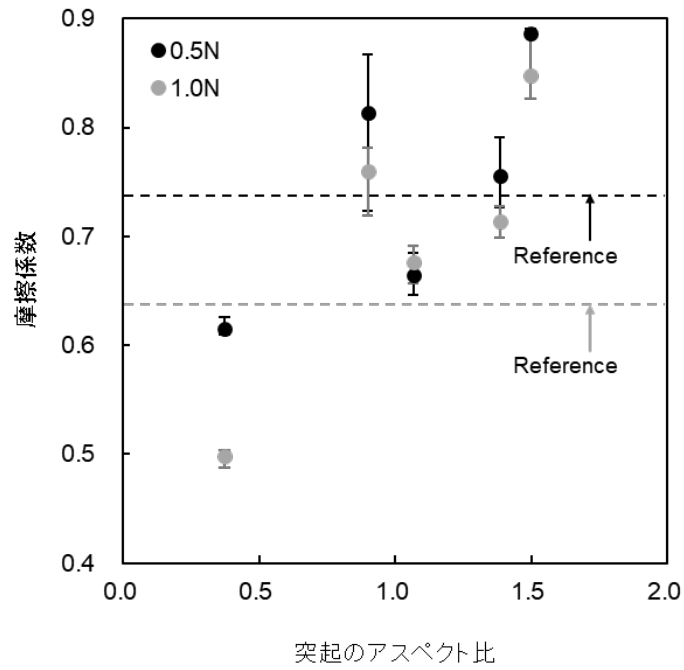


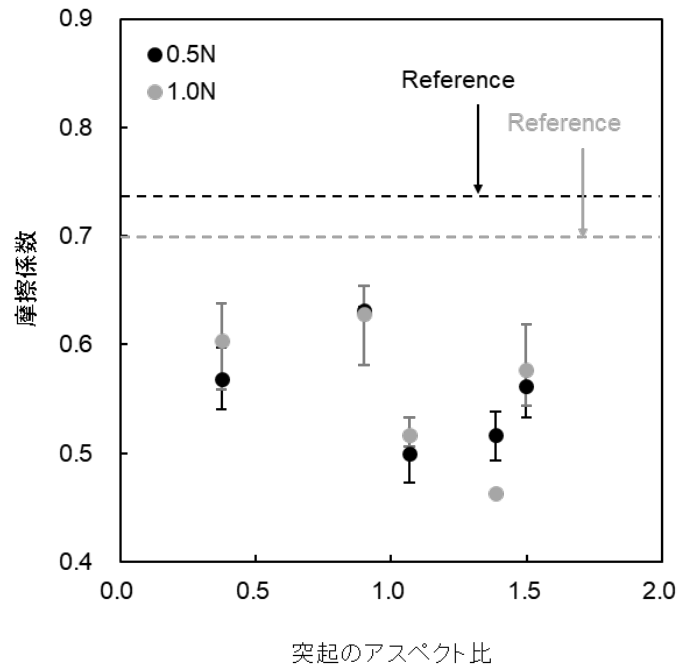
図 4.18 LSR シート表面におけるイオン交換水の滑落角

### 4.3.3 ゴムシートの摩擦特性

図 4.19 に LSR シートと SUJ2 ボールおよびアルミナボールの摩擦係数の計測結果を示す。相手材に SUJ2 ボールを用いた場合、突起のアスペクト比が小さいときは No.6 よりも摩擦係数は小さくなったが、アスペクト比の増加とともに摩擦係数も増加し No.6 よりも大きくなることが分かった。試験荷重を変えても同様の挙動を示したが、荷重が大きい方が摩擦係数は小さくなった。一方、相手材にアルミナボールを用いた場合、突起の形状を問わず、突起を形成することにより No.6 よりも摩擦係数は小さくなった。また、突起のアスペクト比への依存性は小さく、アスペクト比の増加にともない摩擦係数が微減するにとどまった。相手材に SUJ2 ボールとアルミナボールを用いた場合に異なる挙動を示した要因としては、LSR シートと SUJ2 およびアルミナの摩擦力が関与していることが考えられる。また、LSR シート表面にある突起の変形や突起同士の接触なども摩擦特性に影響を及ぼすと考えられるが、その詳細については今後の課題としたい。



a) SUJ2 ボール



b) アルミナボール

図 4.19 LSR シートと SUJ2 ボールおよびアルミナボールの摩擦係数

#### 4.4 結言

表面に微細構造を形成する加工方法として、金型となる基材の表面に多孔質ニッケルめっき皮膜を形成し、各種ゴムシート表面に微細構造を転写する手法の検討および転写により作製したゴムシートの濡れ性および摩擦特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- 1) 無数の微細孔を有する多孔質ニッケルめっき皮膜を金型として用いて転写することで、無数の突起を有する 4 種のゴムシート (LSR シート, NR シート, EPDM シートおよび FKM シート) を作製することに成功した。
- 2) ゴムシート表面に突起を形成することで撥水性が向上し、突起のアスペクト比の増加にともないイオン交換水の接触角も増加する傾向を示した。ただし、接触角は突起の形状とゴム材質の両者の影響を受けており、同様の形状の突起を形成した場合でもゴム種によって接触角は異なる。
- 3) LSR シート表面に突起を形成することで摩擦係数が変化した。また、相手材の材質 (SUJ2, アルミナ) によって異なる挙動を示し、平滑な LSR シートと比較したとき、突起の形状や相手材の材質によって摩擦係数が減少あるいは増加した。

以上のことから、多孔質ニッケルめっきが、転写によって表面に微細構造を形成する手法の一つとして有効であることが示された。また、ゴムシート表面に突起を形成し且つ突起の形状を変化させることでゴム材料の濡れ性や摩擦特性を任意に変化させることが可能であることが明らかとなった。

## 第 5 章 総括

本研究は、「多孔質ニッケルめっき皮膜の形成と異材接合およびゴムへの転写に関する研究」と題し、めっきによる多孔質膜の形成とその利用価値を検討した。具体的には、ロータス型構造の多孔質ニッケルめっき皮膜の形成方法とその構造に与える各種めっき条件の影響、金属と樹脂の異材接合のための表面処理として用いられている粗化处理の代替技術として多孔質ニッケルめっきを適用することおよび多孔質ニッケルめっきで得られる微細構造をゴム材料に転写することを試みた。以下に、得られた結論を記す。

第 2 章では、多孔質めっき皮膜の形成方法および得られためっき皮膜の構造に与える各種めっき条件の影響について検討した。その結果、電気めっき中に水の電気分解により発生する水素ガスを利用することで多孔質構造を有するめっき皮膜を形成することを可能にした。また、ニッケルイオンとアンモニウムイオンを含有する水溶液中に被めっき物を浸漬し、常温付近で陰極電解することでロータス型構造の多孔質ニッケルめっき皮膜を形成できることを明らかとした。さらに、陰極電流密度の増加にともない平滑なニッケルめっき層の厚さが薄くなること、電解時間が長くなると多孔質ニッケルめっき層の厚さと細孔径が増加すること、そしてめっき液中の増粘剤濃度が増加すると細孔径が大きくなることを明らかにした。

第 3 章では、金属と樹脂の異材接合に関する検討を行い、以下の結論を得た。金属表面に平滑なニッケルめっき皮膜あるいは多孔質ニッケルめっき皮膜を形成し、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリカーボネートの 3 種類の樹脂材料との接合を試みた。引張試験によりこれらの接合試験片の接合強度を測定した結果、すべての樹脂材料において多孔質ニッケルめっき皮膜を形成することで平滑なニッケルめっき皮膜よりも接合強度が向上した。特にポリプロピレンの場合は、平滑なニッケルめっき皮膜とは接合することができなかったが、多孔質ニッケルめっき皮膜を形成することで接合可能

となった。また、多孔質ニッケルめっき皮膜の厚さの増加とともに接合強度も増加し、引張試験後の破壊モードが凝集破壊となったときに接合強度が最大となった。一方、本実験で得られた最大接合強度は、凝集破壊であったにもかかわらず各種樹脂材料の強度よりも劣っていた。これは、引張試験の際に試験片が湾曲したことが原因であると考えられ、試験方法の改善が今後の課題となる。

第 4 章では、微細構造の転写に関する検討を行い、以下の結論を得た。多孔質ニッケルめっき皮膜を形成した基材を金型として用いて、シリコーンゴム、天然ゴム、エチレンプロピレンジエンゴムおよびフッ素ゴムの 4 種類のゴムシートへの微細構造の転写を試みた。その結果、転写したゴムシート表面には無数の微細な突起が形成されており、多孔質ニッケルめっき皮膜を金型として用いることに成功した。また、平滑なニッケルめっき皮膜および多孔質ニッケルめっき皮膜から転写したゴムシートとイオン交換水の接触角を確認した結果、4 種類すべてのゴムシートにおいて多孔質ニッケルめっき皮膜から転写することで接触角が増加しており、撥水性が向上したことが明らかとなった。特にシリコーンゴム、天然ゴムおよびエチレンプロピレンジエンゴムの 3 種類のゴムシートでは、接触角が測定できないほどに撥水性が向上しており、超撥水性の領域に達していた。さらに、相手材として  $\phi 10\text{ mm}$  の高炭素クロム軸受鋼鋼材ボールとアルミナボールを用いてシリコーンゴムシート表面の摩擦係数を確認した。その結果、摩擦係数は、相手材の材質や突起の形状によって減少あるいは増加することが明らかとなった。

以上のことから、多孔質ニッケルめっきは、金属と樹脂の異材接合における接合強度の向上あるいは微細構造を転写するための金型への表面処理として有用な技術であることを確信した。また、転写により得られたゴム表面は、濡れ性や摩擦特性を任意に変化させることができ、加えて製品形状を限定しないため、自動車、医療、食品など幅広い分野での工業利用が期待できると確信する。



## 参考文献

- 1) 宮本将大, 長野克則, 中村真人, 外川純也, 黒川麻美 : 空気調和・衛生工学会大会  
学術講演論文集, 1929 (2011)
- 2) 五十嵐直子, 李山川, 岩佐愛輝, 石井沙耶香, 山本勝俊, 朝見賢二, 藤元薫 : 第 41  
回石油・石油化学討論会要旨集, 79 (2011)
- 3) 古賀健一郎, 堤三佳, 岡部永年 : 日本機械学会講演論文集, 51 (2005)
- 4) 山口峻, 松本栞理, 菅原佳城, 坂間清子, 中須賀真一, 笠井康子 : 日本機械学会 2019  
年度年次大会講演論文集, J19111P (2019)
- 5) 江口隆之 : 熱物性, **6**, 114 (1992)
- 6) 伊藤弘貴, 森浩一 : 宇宙太陽発電, **5**, 35 (2020)
- 7) 山口道征 : 日本音響学会誌, **59**, 328 (2003)
- 8) 大家左門, 竹内龍一 : 日本音響学会誌, **35**, 333 (1979)
- 9) 小橋眞 : 軽金属, **55**, 327 (2005)
- 10) 鈴木進補 : ぷらすとす, **1**, 705 (2018)
- 11) 濱田猛, 西誠治, 高木敏晃, 三好鉄二, 金武直幸 : 日本金属学会誌, **73**, 88 (2009)
- 12) 謝振凱, 池田輝之, 奥田良行, 中嶋英雄 : 日本金属学会誌, **67**, 708 (2003)
- 13) 大串哲朗, 千葉博, 中嶋英雄 : まてりあ, **45**, 228 (2006)
- 14) 日本規格協会 : ポーラス金属用語, JIS H7009 (2016)
- 15) 日本規格協会 : ポーラス金属の熱伝導率測定, JIS H7903 (2008)
- 16) 日本規格協会 : ポーラス金属の圧縮試験方法, JIS H7902 (2016)
- 17) 日本規格協会 : ポーラス金属の高速圧縮試験方法, JIS H7904 (2012)
- 18) International Organization for Standardization : Metallic materials – Ductility testing –  
Compression test for porous and cellular metals, ISO 13314 (2011)

- 19) International Organization for Standardization : Metallic materials – Ductility testing – High speed compression test for porous and cellular metals, ISO 17340 (2014)
- 20) 袴田昌高, 馬淵守 : 軽金属, **62**, 313 (2012)
- 21) 吉村英徳, 品川一成, 村上勝彦, 鮎川佳弘, 原田正裕, 三原豊 : 日本機械学会誌, **71**, 796 (2005)
- 22) 金泰範, 鈴木進補, 中嶋英雄 : 軽金属, **59**, 678 (2009)
- 23) 関戸健治, 北菌幸一 : 日本金属学会誌, **77**, 497 (2013)
- 24) 小橋眞 : 粉末および粉末冶金, **64**, 61 (2017)
- 25) 仙波健 : 成形加工, **30**, 553 (2018)
- 26) 内藤昌信 : 成形加工, **30**, 379 (2018)
- 27) 板橋雅巳 : 表面技術, **66**, 359 (2015)
- 28) 日経 BP : プライマー処理でアルミとポリカを直接接合 (2019)
- 29) 高橋勝 : 日本材料科学会関西・中国支部第2回講演会 (2019)
- 30) 木村文信, 門屋祥太郎, 梶原優介 : 生産研究, **67**, 647 (2015)
- 31) 瀬戸雅宏, 朝見芳弘, 板倉雅彦, 田中宏明, 山部昌 : 成形加工, **27**, 68 (2015)
- 32) 板倉雅彦 : 表面技術, **71**, 667 (2020)
- 33) 田村勇太, 木村文信, 梶原優介, 山口英二, 名倉尚丈 : 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, **903** (2016)
- 34) 鈴木豪太, 山口英二, 木村文信, 梶原優介 : 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, **419** (2018)
- 35) 新構造材料技術研究組合 : <https://isma.jp/works/>
- 36) 新構造材料技術研究組合 : <https://isma.jp/joining/>
- 37) 丸文株式会社 : <https://www.marubun.co.jp/product/system/a7ijkd000000jvhl.html>
- 38) 株式会社キーエンスホームページ :

- <https://www.keyence.co.jp/ss/products/measure/welding/arc/tig.jsp>
- 39) 株式会社キーエンスホームページ：  
<https://www.keyence.co.jp/ss/products/measure/welding/pressure/friction.jsp>
- 40) コベルコ溶接テクノ株式会社ホームページ：  
[https://www.kobelco-kwts.co.jp/solutions\\_applications/s-clw/](https://www.kobelco-kwts.co.jp/solutions_applications/s-clw/)
- 41) 有限会社こだま製作所ホームページ：  
[https://www.kodama-good.com/technology/post\\_10.html](https://www.kodama-good.com/technology/post_10.html)
- 42) 平井悠司，田村陸，江本智，下村政嗣，松尾保孝，岡松隆裕，有田稔彦：日本ゴム協会誌，**90**，277 (2017)
- 43) 田村陸，平井悠司，眞山博幸，松尾保孝，岡松隆裕，下村政嗣，有田稔彦：表面と真空，**61**，348 (2018)
- 44) 松永光由，平井悠司，藪浩，下村政嗣：表面科学学術講演会，20Ap08 (2012)
- 45) 東洋アルミニウム株式会社ホームページ：  
<https://www.toyal.co.jp/jiyukenkyu/example.html>
- 46) シャープ株式会社ホームページ：  
<https://cgi.jp.sharp/products/device/newproducts/lrfilm/index.html>
- 47) 明和化成株式会社ホームページ：<https://www.meiwakasei.co.jp/product/product04.html>
- 48) 大日本印刷株式会社ホームページ：  
[https://www.dnp.co.jp/media/detail/1188833\\_1563.html](https://www.dnp.co.jp/media/detail/1188833_1563.html)
- 49) 榎本英彦，古川直治，松村宗順：複合めっき，日刊工業新聞社，8 (1989)
- 50) 小田吉男，音馬徹，遠藤栄治：特開昭 55-104491 (1980)
- 51) 堀川誠，高橋千絵，大和茂：特開 2010-121194 (2010)
- 52) 中田一博：日本塑性加工学会 第 91 回接合・複合分科会，(2019)
- 53) 日野実，水戸岡豊，村上浩二，浦上和人，高田潤，金谷輝人：軽金属，**59**，236 (2009)

- 54) 平野聡, 岡本和孝, 土井昌之, 岡村久宣, 稲垣正寿, 青野泰久 : 溶接学会論文集,  
**21**, 539 (2003)
- 55) 野田尚昭, 宮崎達二郎, 内木場卓巳, 李戎, 佐野義一, 高瀬康 : エレクトロニクス  
実装学会誌, **17**, 132 (2014)
- 56) 昭和電工マテリアルズ株式会社 : 物性表“コウベポリシート EL-N-AN”, “コウベポ  
リシート PP-N-AN”
- 57) タキロンシーアイ株式会社 : 物性 DATA“PS610”
- 58) 画像解析ソフト : <https://imagej.nih.gov/ij/>
- 59) 平井悠司, 藪浩, 海道昌孝, 鈴木厚, 下村政嗣 : 高分子論文集, **70**, 193 (2013)
- 60) 細田奈麻絵 : 精密工学会誌, **81**, 389 (2015)
- 61) 杉岡幸次, 和田智之, 田代英夫, 豊田浩一 : レーザー研究, **25**, 283 (1997)
- 62) 中田芳樹 : レーザー研究, **43**, 767 (2015)
- 63) 松村行真, 居波涉, 川田善正 : レーザー研究, **39**, 129 (2011)
- 64) 宮内昭浩, 桑原孝介, 荻野雅彦, 安藤拓司, 大橋健也 : 成形加工, **16**, 592 (2004)
- 65) 青山滋, 高橋弘造 : 表面科学, **33**, 100 (2012)
- 66) 斎藤隆之, 片山直樹, 見山克己, 矢島正喜, 渡辺英雄 : 表面技術, **66**, 425 (2015)
- 67) 福山紅陽 : 表面技術, **60**, 21 (2009)
- 68) Wenzel, R. N : Ind. Eng. Chem., **28**, 988 (1936)
- 69) Cassie, A. B. D., Baxter, S. : Trans. Faraday Soc., **40**, 546 (1944)

## 研究業績

学位論文の基礎となる研究業績

### <原著論文>

- 1) Chisa Fukuda, Koya Takahashi, Yoshiyuki Nishimura, Koichi Ozaki : “Porous Nickel Plating as a Surface Treatment for Bonding Dissimilar Materials”, *Advanced Experimental Mechanics*, Vol. 6, pp. 65-70 (2021)
- 2) 福田千紗, 高橋昂弥, 西村宜幸, 砂田潔, 尾崎公一 : “多孔質めっきによる微細凹凸表面から転写したゴムシートの濡れ性と摩擦特性”, *日本ゴム協会誌*, Vol. 95, No. 1, pp. 20-24 (2022.1)

### <口頭発表>

- 1) Chisa Fukuda, Koya Takahashi, Yoshiyuki Nishimura, Kiyoshi Sunada, Koichi Ozaki : “Effect of Surface Morphology of Silicone Rubber on wettability and Friction Coefficient”, *INTERFINISH 2020*, G-SEP08-005 (2021. 9)

### <特許>

- 1) 高見沢政男, 西村宜幸, 福田千紗 : “めっき品の製造方法”, 第 5758557 号 (2013.10)

## 研究業績

学位論文に直接関与しない研究業績

### <原著論文>

- 1) 東翔也, 福田忠生, 尾崎公一, 福田千紗, 西村宜幸, 水戸岡豊: “電解 Ni/Sn めっき皮膜の摩擦特性に及ぼす端子表面形状の影響”, 日本材料科学会誌, Vol. 56, No. 1, pp. 36-40 (2019)
- 2) 秦泉寺真琴, 中川直樹, 福田千紗, 西村宜幸, 本間英夫, 高井治, 渡邊充広: “ポーラス型アルミニウム陽極酸化皮膜のインターポーザへの応用”, 日本材料科学会誌, Vol. 57, No. 1, pp. 18-22 (2020)

### <解説>

- 1) 西村宜幸, 福田千紗, 前原麻利子: “電気接点向け新規めっき技術”, 工業材料, Vol. 64, No. 2, pp. 68-70 (2016)
- 2) 西村宜幸, 前原麻利子, 福田千紗: “メゾスコピック構造をもつ機能性めっき皮膜形成技術”, ファインケミカル, Vol. 46, No. 1, pp. 5-11 (2016)
- 3) 秦泉寺真琴, 中川直樹, 福田千紗, 西村宜幸: “ポーラス型陽極酸化アルミナのインターポーザへの応用”, 工業材料, Vol. 68, No. 2, pp. 48-51 (2020)

### <口頭発表>

- 1) Hsiang-Yu Chan, Dogukan Yildirim, G.P. Li, Mark Bachman, Chisa Fukuda: “Low Cost, High Density Interposers in Aluminum Oxide Films”, 66th Electronic Components and Technology Conference, PP. 1197-1202 (2016.5)
- 2) 水戸岡豊, 西村宜幸, 福田千紗, 三宅莉枝, 藤原涼子: “レーザー照射とめっきによる

- パワー半導体ガラス基板のマスクレス配線工法開発”, 第 86 回レーザー加工学会,  
PP. 113-116 (2016.12)
- 3) Makoto Jinsenji, Chisa Fukuda, Yoshiyuki Nishimura, Osamu Takai, Mark Bachman, Hsuang Yu Chan, G. P. Li : “Fabrication of MEMS Devices with Anodic Aluminum Oxide Film”, 4th Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology, p. 95 (2017.8)
  - 4) 秦泉寺真琴, 福田千紗, 西村宜幸, 高井治, G.P.Li, Hsiang Yu Chan, Mark Bachman : “アルミニウム陽極酸化 (AAO) 膜を用いた MEMS デバイスの作製”, 電気鍍金研究会 9 月例会 (2017.9)
  - 5) 水戸岡豊, 西村宜幸, 福田千紗, 三宅莉枝 : “レーザー照射とめっきによるガラス基板へのマスクレス配線工法”, 第 88 回レーザー加工学会講演会, p. 178 (2017.10)
  - 6) 秦泉寺真琴, 福田千紗, 西村宜幸, 高井治, G.P.Li, Mark Bachman : “アルミニウム陽極酸化膜を用いた MEMS デバイスの作製”, 近畿アルミニウム表面処理研究会 (2017.12)
  - 7) 水戸岡豊, 西村宜幸, 福田千紗, 三宅莉枝 : “レーザー照射とめっきによるガラス基板へのマスクレス配線形成”, 第 12 回レーザー協会地方講演会 (2018.1)
  - 8) 東翔也, 福田忠生, 尾崎公一, 福田千紗, 西村宜幸, 水戸岡豊 : “電解 Ni/Sn めっき皮膜の摩擦摩耗特性に与える表面形状の影響”, 第 32 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, pp. 34-37 (2018.3)
  - 9) 東翔也, 福田忠生, 尾崎公一, 福田千紗, 西村宜幸, 水戸岡豊 : “表面形状を変化させた電解 Ni/Sn めっき皮膜の摩擦摩耗特性”, 第 28 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 秋季大会, pp. 217-220 (2018.9)
  - 10) Shoya Azuma, Tadao Fukuta, Koichi Ozaki, Chisa Fukuda, Yoshiyuki Nishimura, Yutaka Mitooka : “Friction and Wear Properties of Ni/Sn Electroplated Films Changed Surface

Profile”, 5th Korea-Japan International Symposium on Materials Science and Technology, P-149 (2018.11)

- 11) 西村宜幸, 福田千紗, 三宅莉枝, 水戸岡豊: “レーザとめっきによる直接回路形成技術を用いたガラス基板の開発”, 日本材料科学会 関西中国支部 第 1 回支部講演大会 (2018.11)
- 12) 山内颯馬, 松木一弘, 崔龍範, 許哲峰, 末次憲一郎, 西村宜幸, 福田千紗: “Bi-Ag-Cu 高温はんだ合金の長時間高温安定性”鉄鋼第 62 回中国四国支部講演大会, B19 (2019.7)
- 13) 中川直樹, 秦泉寺真琴, 西村宜幸, 福田千紗: “ポーラス型アルミニウム陽極酸化(AAO) 皮膜のインターポーザーへの応用”, 実装フェスタ 2019 (2019.7)
- 14) 西村宜幸, 秦泉寺真琴, 中川直樹, 福田千紗: “ポーラス型アルミニウム陽極酸化皮膜のインターポーザーへの応用”, 日本材料科学会 関西中国支部 第 2 回支部講演大会 (2019.10)
- 15) 福田千紗: “難めっき材料へのダイレクトめっき技術”, 第 40 回岡山新材料技術融合フォーラム (2019.10)
- 16) 深井彩華, 福田千紗: “各種環境下における無電解銅めっき液中のホルムアルデヒド濃度変化及び析出速度”, 第 21 回関西表面技術フォーラム, pp. 27-28 (2019.11)
- 17) 下村裕哉, 福田忠生, 尾崎公一, 福田千紗, 西村宜幸, 水戸岡豊: “電解 Ni/Sn めっき皮膜の摩擦特性に及ぼす Cu 基板の表面形状と平滑性の影響”, 第 34 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, 4A2-03 (2020.3)
- 18) 山内颯馬, 松木一弘, 末次憲一郎, 西村宜幸, 福田千紗: “Bi 系高温はんだの特性制御”, 日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部 第 70 回材質制御研究会 (2020.11)
- 19) 中峠美華, 吉田圭吾, 福井秀樹, 福田千紗, 西村宜幸, 山内四郎, 高井治: “めっき水洗工程へのオゾン適用”, 第 29 回日本オゾン協会年次研究講演会, pp. 37-40



(2020.6)

- 20) Makoto Jinsenji, Chisa Fukuda, Yoshiyuki Nishimura, Mika Nakatoge, Siro Yamauchi, Osamu Takai : “Application of Ozone to Water Rinse Tanks in Wet Plating Process for Sterilization”, INTERFINISH 2020, C-SEP07-013 (2021.9)
- 21) Ryuki Matsubara, Chisa Fukuda, Yoshiyuki Nishimura, Koichi Ozaki : “Development of SiC Composite Plating Film for High Temperature and Wear Resisting”, INTERFINISH 2020, A-SEP07-016 (2021.9)
- 22) 三宅佑汰, 福田忠生, 尾崎公一, 福田千紗, 西村宜幸, 水戸岡豊 : “電解 Ni/Sn めっき皮膜の摩擦特性に及ぼす Cu 基板の千鳥形状加工の影響”, 表面技術大会 第 144 回学術講演大会, 17B-10 (2021.9)

#### <特許>

- 1) 西村宜幸, 三宅莉枝, 福田千紗, 高見沢政男 : “めっき品の製造方法”, 第 6264596 号 (2015.3)
- 2) 西村宜幸, 多田篤, 福田千紗, 高見沢政男, 水戸岡豊 : “デバイスの製造方法”, 第 6458285 号 (2015.3)
- 3) 高見沢政男, 西村宜幸, 福田千紗 : “めっき品の製造方法”, 第 6621169 号 (2015.4)
- 4) 西村宜幸, 三宅莉枝, 福田千紗, 高見沢政男, 水戸岡豊 : “めっき品の製造方法”, 第 6717487 号 (2016.3)



## 謝辞

本研究を進めるにあたり，終始温かいご指導，ご鞭撻を賜りました岡山県立大学 情報工学部 尾崎公一教授に心より感謝申し上げます。

本論文の審査において，有益なご助言をいただきました岡山県立大学 情報工学部 尾崎公一教授，福田忠生准教授，妻屋彰教授，末岡浩治教授に心より感謝申し上げます。

博士後期課程への進学のお機会を与えていただいたオーエム産業株式会社 難波圭太郎代表取締役社長ならびに本研究の遂行および学位申請にご配慮いただいた同社 表面処理研究所 西村宜幸所長に心より感謝申し上げます。また，本論文の基礎となる論文の執筆において有益なご助言をいただいた元同研究所 平松実技術顧問ならびに本研究の実施に多大なるご協力をいただいた同研究所 高橋昂弥氏に深く感謝申し上げます。さらに，博士後期課程在学中，業務多忙にもかかわらず本研究の実施にご協力いただき，また温かく見守っていただいたオーエム産業株式会社 表面処理研究所の皆様にも心より感謝申し上げます。

最後に，いつでも明るい笑顔で支えてくれた兄弟，そして両親に心から感謝いたします。

2022年3月  
福田 千紗