



Title	放射線照射法による金属ナノ粒子固定化技術の多孔質材料および樹脂材料への適用に関する研究
Author(s)	上垣, 直人
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91964
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

放射線照射法による金属ナノ粒子固定化技術の
多孔質材料および樹脂材料への適用に関する研究

上 垣 直 人

2022 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章	序論	1
1.1	放射線を利用したナノ粒子の生成.....	1
1.2	放射線照射法を利用した金属ナノ粒子担持材料の合成.....	3
1.3	本研究の着想.....	5
1.4	研究目的	6
1.5	本学位論文の構成.....	7
第 2 章	多孔質材料の細孔内での貴金属ナノ粒子の合成.....	8
2.1	緒言	8
2.2	実験方法	9
2.3	結果	10
2.4	細孔内での反応素過程についての考察.....	14
2.5	結言	15
第 3 章	放射線照射法による Pd/ABS の合成と無電解めっきへの応用.....	17
3.1	緒言	17
3.2	実験	18
3.2.1	照射サンプル調製.....	19
3.2.2	電子線照射.....	19
3.2.3	照射サンプルの回収.....	20
3.2.4	材料評価.....	20
3.2.5	特性評価.....	20
3.3	結果	22
3.3.1	放射線照射法で合成した Pd/ABS の材料評価.....	22
3.3.2	Pd/ABS への無電解 Cu めっきの評価.....	28
3.4	考察	29
3.4.1	放射線照射法による Pd 固定化機構について.....	29
3.4.2	無電解めっき膜の密着性.....	30
3.5	結言	32
第 4 章	放射線照射法を利用した無電解めっきの ABS 樹脂以外への適用.....	34
4.1	緒言	34
4.2	実験	34
4.2.1	サンプル調製.....	35
4.2.2	材料評価.....	35
4.2.3	特性評価.....	35

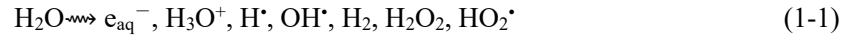
4.3	結果	36
4.3.1	材料評価.....	36
4.3.2	無電解めっき.....	40
4.4	考察	42
4.4.1	樹脂表面に固定化した Pd の化学状態と樹脂基板の種類の関係.....	42
4.4.2	無電解 Cu めっき膜の析出性と固定化した Pd の関係.....	43
4.4.3	無電解 Cu めっき膜の密着性と固定化した Pd の関係.....	44
4.5	結言	44
第 5 章	放射線照射法による無電解めっきの実用化に向けた検討.....	46
5.1	緒言	46
5.2	使用 Pd 量削減に向けたプロセスの改善.....	46
5.2.1	Pd 量削減のための戦略	46
5.2.2	実験方法.....	47
5.2.3	結果.....	48
5.2.5	小括	51
5.3	放射線照射法で調製した Pd/ABS が高い密着性を示す要因の解明	51
5.3.1	めっき膜が密着性を示す要因.....	51
5.3.2	実験方法	52
5.3.3	結果.....	53
5.3.2	小括	58
5.4	結言	58
第 6 章	総括	60
6.1	本研究の目的と成果.....	60
6.2	本研究の意義.....	60
謝辞		62

第1章 序論

1.1 放射線を利用したナノ粒子の生成

放射線を利用したナノ粒子生成は、水の放射線分解により生成する活性種を利用し、水溶液中の金属イオンの還元とナノ粒子合成を行うものがある。本論文ではこの合成法を放射線照射法と表記する。電離放射線によって誘起される金属ナノ粒子の生成過程は、Henglein と Belloni らの研究グループを中心に報告がなされている[1-3]。

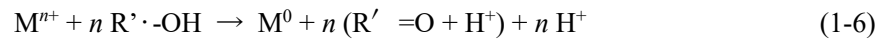
本手法は式(1-1)に示す水の放射線分解によって生成する、水和電子(e_{aq}^-)、水素ラジカル($H^\bullet$)、ヒドロキシルラジカル($OH^\bullet$)を利用する。



生成した e_{aq}^- および $H^\bullet$ は還元種として働くが、 $OH^\bullet$ は酸化種として働く。適量の 2-propanol 等のアルコールを溶液中に添加していると、 $OH^\bullet$ を還元種であるアルコールラジカル($R'^\bullet-OH$)に変換される(式(1-2)および式(1-3))。



生成した還元種が n 価の金属イオン(M^{n+})を還元し、0 価の金属(M^0)が生成する。この M^0 が衝突し成長することで、最終的に金属ナノ粒子が生成する。



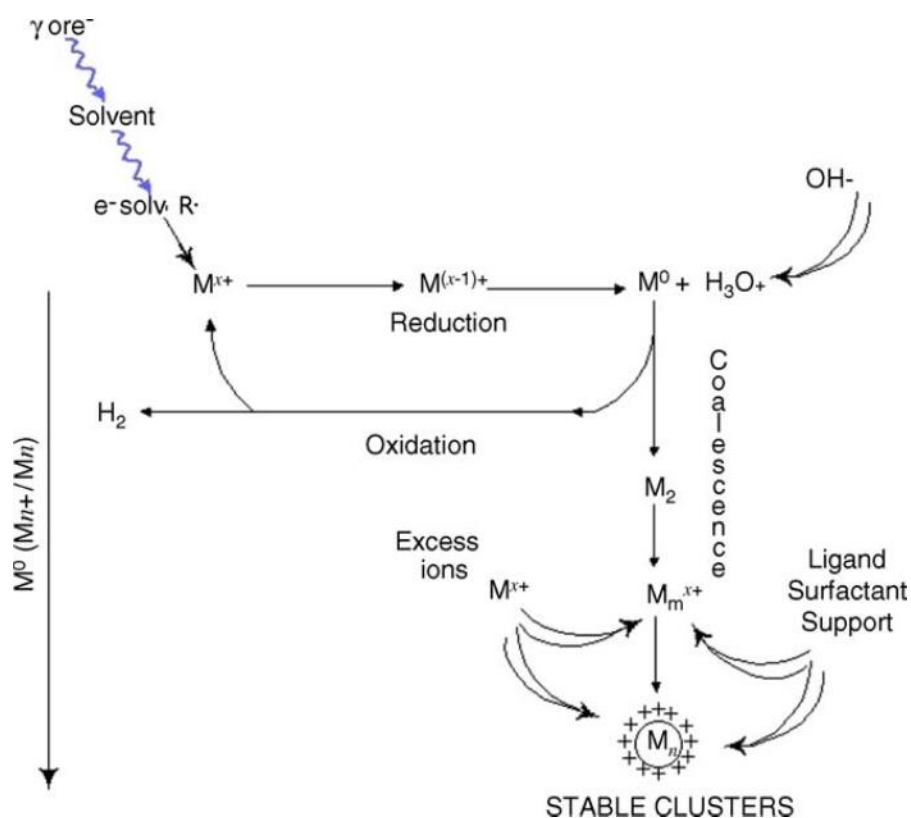


Figure 1-1 ガンマ線または電子線による金属イオンの還元・粒子の生成過程[3]

これらの反応は放射線照射下の水溶液中で攪拌や加熱なしで均一に進行する。他にも以下の特徴が挙げられる。

- 原料を混合し、放射線を照射するという単純なプロセスである。
- 全ての反応が水溶液中で進行し、ナノ粒子表面を覆ってしまう保護材の添加や高価な有機溶媒が不要である。
- 金属イオン還元のために加熱過程が不要なため、金属ナノ粒子の粗大化を防ぐことができる。
- 放射線の照射条件を調整することで、短時間の照射でナノ粒子が合成可能である。
- 放射線が照射溶液を透過する際に還元種が均一に生成されるため、均質な材料合成が期待できる。
- 反応が密閉系内で進行するため、不純物が混入するおそれがない。
- 金属酸化物やカーボンなどさまざまな材料に金属ナノ粒子を担持させることが可能である。

1.2 放射線照射法を利用した金属ナノ粒子担持材料の合成

一般的な金属ナノ粒子担持法として、金属原料を含む溶液中に足場となる材料(担体)を分散させ、乾燥、熱処理する方法が挙げられる。この方法は、操作が簡便で大量生産に向いている反面、200℃程度の高温での熱処理が必要なため、粒径の小さな粒子を合成することが困難である。放射線照射法を利用した金属ナノ粒子担持材料の合成は、放射線が照射される金属イオン水溶液中に担体を共存させることで、担体表面に金属ナノ粒子を担持させる。一般的な金属ナノ粒子担持法と異なり放射線照射法では熱処理を伴わないため、粒径の小さなナノ粒子が担体表面に担持されることが期待される。著者の所属する研究グループでは、放射線照射法を材料研究に応用されており、用途に応じて様々な組成・形状の担体に金属ナノ粒子を担持できることが既に報告されている[4-8]。

燃料電池用触媒への応用を意図したカーボンナノ粒子担体に PtRu ナノ粒子を担持した PtRu/C の開発を行っていた[4]。XRD および XAFS の結果から PtRu の構造は Pt コア/Ru シェルであると結論付けられ、TEM 像の結果(Figure 1-2)からナノ粒子のサイズは小さく狭い分布であることもが報告されている。

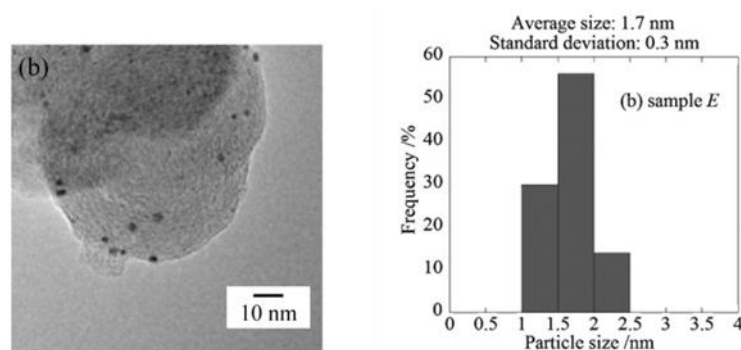


Figure 1-2 PtRu/C の TEM 像と粒径分布[4]

この他にもナノ粒子担体を用いた放射線照射法によるナノ粒子合成は PtCu/CuO/Fe₂O₃[5] や PtRh/C[6]など多くの実績がある。これらナノ粒子へ担持した貴金属ナノ粒子は超音波処理等を行っても担体表面から脱離することはなく、非常に強固に担持しているということが確かめられている。

放射線照射法を用い Ag ナノ粒子を繊維担体に直接固定化することで、繊維担体に強い抗菌性や抗ウイルス性が付与されることを報告している[7]。担体には綿、ポリエステルなど天然繊維や合成繊維を適用することが可能で、それらを Ag イオン水溶液に浸漬させ照射を行うことで Ag ナノ粒子担持繊維担体材料を得ている。TEM 像(Figure 1-3)から Ag ナノ粒子が観察され、XANES 解析の結果から金属状態の Ag であることが分かっている。

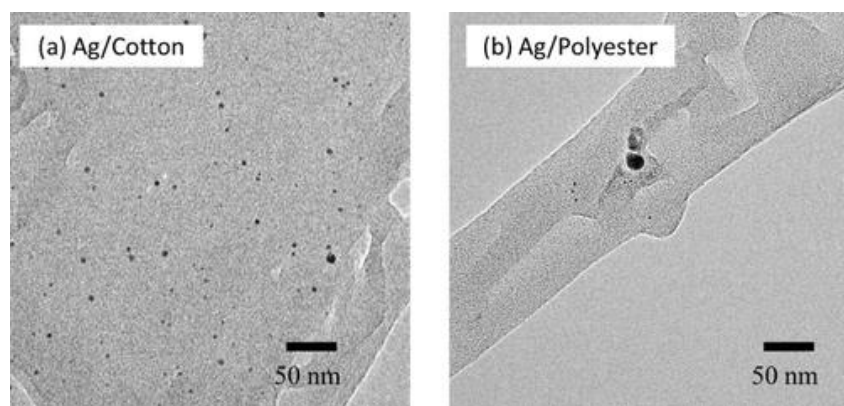


Figure 1-3 (a)綿、(b)ポリエステル繊維担体に担持された Ag ナノ粒子の TEM 像[7]

放射線照射法によって繊維担体にも金属ナノ粒子を担持することが可能であることが明らかになった。また、この材料は 100 回洗濯する耐久性試験後も優れた抗菌活性が観察され、繊維に残っているわずかな Ag ナノ粒子($1 \mu\text{g-Ag/g-fabric}$)が強力な抗菌効果を示すということが示唆されている。

大久保らは、樹脂基板上での H_2O_2 分解への応用を意図した ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)樹脂基板に Pt ナノ粒子を担持した Pt/ABS に関する研究を行っている[8]。コンタクトレンズの洗浄ケースでは ABS 樹脂に無電解 Pt めっきを行い、その Pt が触媒として働くことで洗浄液に含まれる H_2O_2 分解を行っている。しかし、Pt は非常に高価であるためその使用量低減が求められている。そこで、放射線照射法を用いて Pt ナノ粒子を ABS 樹脂基板に固定化することで、その使用量低減を目指している。合成プロセスを Figure 1-4 に示す。

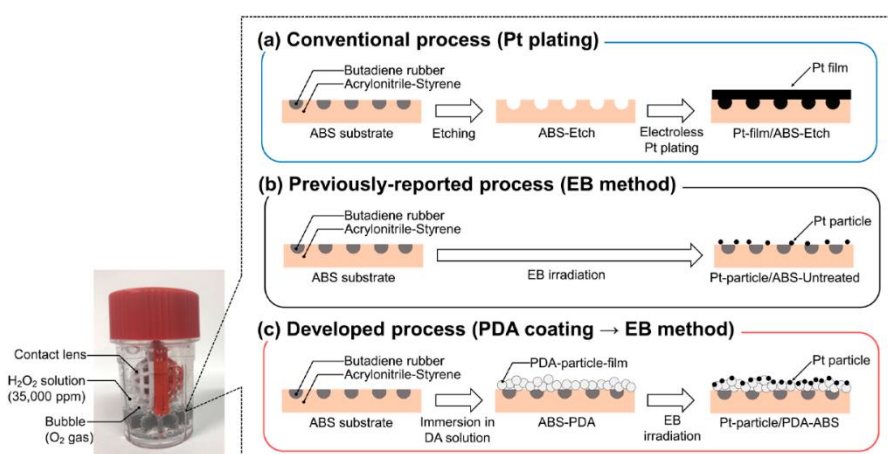


Figure 1-4 各合成フロー(a)無電解 Pt めっきによるサンプル、(b)前処理無しの電子線照射による Pt 粒子/ABS サンプル、(c)PDA 処理を行った後に電子線照射にて Pt 粒子を固定化したサンプル[8]

ここでは、本手法による Pt ナノ粒子固定化する方法に加えて、前処理として ABS 樹脂基板にポリドーパミン(PDA)処理を行い、その後 Pt イオン水溶液と PDA 処理後の ABS 樹脂基板を共存させ電子線照射することで Pt を ABS 基板に固定化する方法が提案されている。無電解 Pt めっきを施した ABS 樹脂に比べ、PDA 処理を行った後に放射線照射法を用いた Pt/ABS では Pt 使用量を 1500 μg から 24 μg まで低減し、かつ従来手法より高い触媒活性と耐久性を示したことを報告している。

1.3 本研究の着想

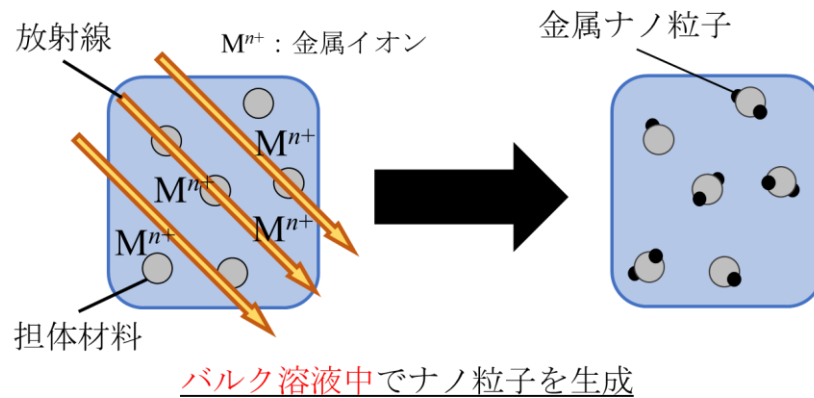
1.2 節で挙げた報告は金属イオンと担体材料が共存するバルク水溶液中で金属ナノ粒子を合成し担体材料に担持させている。本手法で利用する水の放射線分解は放射線が入射した空間であれば均一に起こる。そこで放射線が透過さえすればナノメートルオーダーの微小空間であっても、金属ナノ粒子の生成が可能であると着想した(Figure 1-5)。放射線を利用し細孔内という微小空間で金属を還元析出させ例としてゼオライトや、分子篩など分子レベルの細孔を有したマイクロポーラス材料(細孔径： $\sim 2\text{ nm}$)を用いた報告がある[9, 10]。これらの報告は金属源が細孔内に吸着したイオンのみであるのに対し、細孔内に充填された金属イオン水溶液を原料とした金属ナノ粒子の合成は実証されていない。

また、本手法の樹脂担体への適用において、大久保らによって Pt と ABS 樹脂での固定化モデルは次の 2 つが推測されている[11]。

- 電子線照射によって ABS 樹脂に生成した官能基や炭素ラジカルと Pt が反応することで固定化される
- 電子線照射によって架橋した高分子鎖に取り込まれ、固定化されている

これらの固定化モデルについての詳細な議論はなされていない。また、推測されているモデルは Pt と ABS 樹脂でありその他の樹脂材料および、貴金属種での検討は行われていない。これらについて検討することで、本手法の新たな可能性を示すことができると着想した。

既往研究での報告



本研究の着想

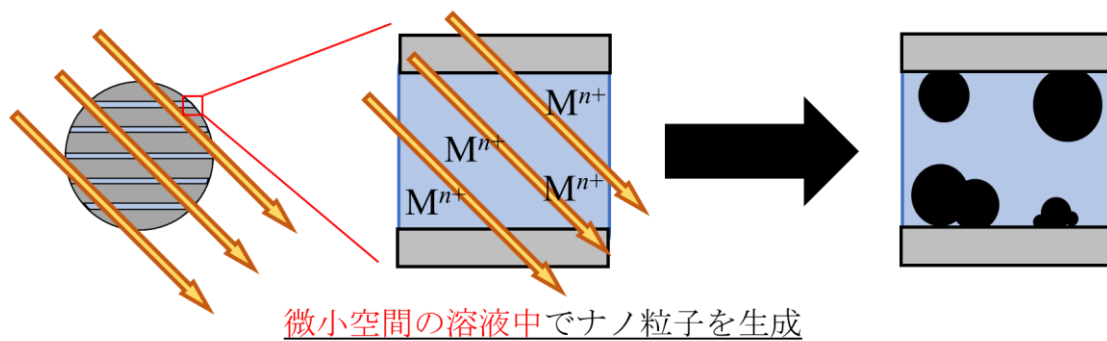


Figure 1-5 既往研究での金属ナノ粒子担持材料の合成と
本手法の多孔質材料への適用についての着想

1.4 研究目的

放射線照射法の新たな可能性を示すことを目的とし、多孔質担体および樹脂担体での展開について検討した。多孔質担体への適用については、放射線照射法において細孔内といった微小空間内でも水の放射線分解が進行し、貴金属ナノ粒子が生成することを検証することを目的とした。樹脂担体への適用については、金属イオン水溶液と樹脂材料が共存する空間に放射線を照射することで、金属種がどのような過程で樹脂材料に固定化されているかを明らかにすることを目的とした。放射線照射法によって金属ナノ粒子を固定化した樹脂材料については無電解めっきへの応用を検討した。

1.5 本学位論文の構成

第 1 章では放射線を利用した金属ナノ粒子合成、および、本研究の着想と目的について述べた。

第 2 章では細孔内部のような微小空間であっても、貴金属ナノ粒子が生成するかを検証した内容について述べる。

第 3 章では放射線照射法の無電解めっきプロセスへの応用に向けて ABS 樹脂で検討した内容について述べる。

第 4 章では ABS 樹脂に加え複数種の樹脂基板種に適用した結果について述べる。

第 5 章では第 3 章、第 4 章の結果より提案している無電解めっきプロセスを実用化するための課題抽出を行い、抽出した課題に対して検討した内容について述べる。

第 6 章では本論文の総括を述べる。

参考文献

1. Henglein, A. Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861–1873.
2. Henglein, A. Electronics of Colloidal Nanometer Particles. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 903–913.
3. Belloni, J. Nucleation, Growth and Properties of Nanoclusters Studied by Radiation Chemistry: Application to Catalysis. *Catal. Today* **2006**, 113, 141–156.
4. Yamamoto, T. A.; Kageyama, S.; Seino, S.; Nitani, H.; Nakagawa, T.; Horioka, R.; Honda, Y.; Ueno, K.; Daimon, H. Methanol Oxidation Catalysis and Substructure of PtRu/C Bimetallic Nanoparticles Synthesized by a Radiolytic Process. *Applied Catalysis A: General* **2011**, 396 (1), 68–75.
5. Okazaki, T.; Seino, S.; Kugai, J.; Ohkubo, Y.; Nitani, H.; Nakagawa, T.; Yamamoto, T. A. Effect of Metal Ion Location in Reaction Medium on Formation Process and Structure of PtCu–CuO Nanoparticles Supported on Carbon and γ -Fe₂O₃. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2017**, 54 (4), 472–480.
6. Matsuura, Y.; Seino, S.; Okazaki, T.; Akita, T.; Nakagawa, T.; Yamamoto, T. A. Synthesis of Carbon-Supported PtRh Random Alloy Nanoparticles Using Electron Beam Irradiation Reduction Method. *Radiation Physics and Chemistry* **2016**, 122, 9–14.
7. Seino, S.; Imoto, Y.; Kitagawa, D.; Kubo, Y.; Kosaka, T.; Kojima, T.; Nitani, H.; Nakagawa, T.; Yamamoto, T. A. Radiochemical Synthesis of Silver Nanoparticles onto Textile Fabrics and Their Antibacterial Activity. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2016**, 53 (7), 1021–1027.
8. Ohkubo, Y.; Aoki, T.; Kaibara, D.; Seino, S.; Mori, O.; Sasaki, R.; Endo, K.; Yamamura, K. Strong Biomimetic Immobilization of Pt-Particle Catalyst on ABS Substrate Using Polydopamine and Its Application for Contact-Lens Cleaning with H₂O₂. *Nanomaterials* **2020**, 10 (1).
9. Gachard, E.; Belloni, J.; Subramanian, M. A. Optical and EPR Spectroscopic Studies of Silver Clusters in Ag,Na-Y Zeolite by γ -Irradiation. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6 (5), 867–870.
10. Michalik, J.; Azuma, N.; Sadlo, J.; Kevan, L. Silver Agglomeration in SAPO-5 and SAPO-11 Molecular Sieves. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (13), 4679–4686.
11. Ohkubo, Y.; Aoki, T.; Seino, S.; Mori, O.; Ito, I.; Endo, K.; Yamamura, K. Radiolytic Synthesis of Pt-Particle/ABS Catalysts for H₂O₂ Decomposition in Contact Lens Cleaning. *Nanomaterials* **2017**, 7 (9), 235.

第2章 多孔質材料の細孔内での貴金属ナノ粒子の合成

2.1 緒言

本章では、多孔質材料を担体として適用し、その細孔内部での貴金属ナノ粒子合成を行った成果について報告する。多孔質材料はその内部に多数の細孔を有しており、高い比表面積を有する材料である。特にメソポーラスシリカは 2～50 nm の均一な細孔と通常のシリカ (200～300 m²/g) に比べて大きな表面積(数百～1000 m²/g)を有するシリカである。特徴として細孔径の大きさによって分子をふるい分けできる分子篩効果、細孔の形状によって生成物の形が制限される形状選択性などがある。これらの特徴から細孔内部を均一なナノ空間として提供できるため、触媒担体に利用した研究がなされている[1, 2]。またメソポーラス材料は触媒材料の多孔質材料の特徴を活かした応用展開だけでなく、電気的、磁氣的、光学的な特性などを利用した応用へも期待されている[3]。一般的にメソポーラスシリカ担持金属ナノ粒子の合成は以下の3種類に分類される。

- (1) 金属塩をメソポーラスシリカに含浸した後、還元処理をする方法[4,5]
- (2) 揮発性金属前駆体を化学蒸気浸透させ、シリカ細孔内に担持させる方法[6]
- (3) 予め金属ナノ粒子を合成した後、金属ナノ粒子を覆うようにメソポーラスシリカを合成する、あるいは超音波などを用いて細孔内に導入する方法[7]

最も簡便な手法は金属塩を含浸させた後、還元処理を行う方法であり、多くの既往研究で用いられている。しかしこの方法では、金属イオンの還元に伴う熱処理が伴うためナノ粒子が粗大化し細孔を閉塞する問題がある[8]。熱処理を伴わない放射線照射法を用いることで、メソポーラスシリカの細孔を閉塞させず、その内面に金属ナノ粒子を担持したナノ材料が得られると予想される(Figure 2-1)。このような材料が合成できれば、細孔内を利用した新たな触媒材料の展開が期待される。

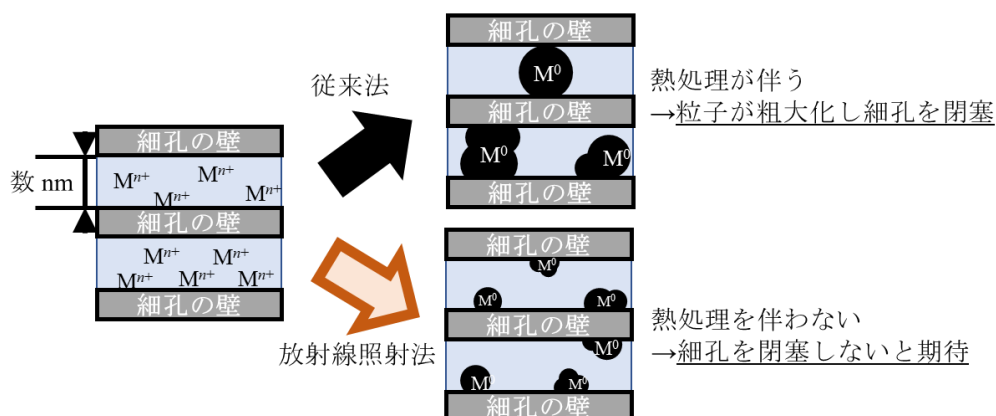


Figure 2-1 多孔質担持金属ナノ粒子の合成における放射線法と従来法との違い

本章では放射線照射法を用いてメソポーラスシリカの細孔内部に金属ナノ粒子の合成を行った。金属種には触媒応用を見据えて一般的な貴金属である Au、Pt、Ag、Pd を用いた。また、与える線量と金属イオンの還元量との相関を評価することで、細孔内での金属イオンの還元挙動について考察した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料調製

メソポーラスシリカ担体には SBA-15(細孔径 6 nm、Sigma Aldrich Japan)を用いた。実験に使用する前に、空气中で焼成(500℃、3 時間)することで吸着している水分を除去した。一部の実験において、金属イオンの吸着量を増加させることを目的として 3-aminopropyltrimetoxysilane(東京化成工業株式会社)を用いて担体表面への-NH₂ 基修飾を行った¹³⁾。以下、表面修飾を行っていない担体を SBA-15、行った担体を SBA-15-N と以降表記する。実験には超純水(比抵抗 18 MΩ·cm 以上、Millipore 製 Direct-Q)を使用した。貴金属原料として HAuCl₄·4H₂O、H₂PtCl₆·6H₂O、AgNO₃、PdCl₂(全て富士フィルム和光純薬株式会社製)を使用し、これらのストック水溶液を調製し実験に供した。

出発原料水溶液として、上記の貴金属塩の濃度が 49.5 もしくは 10 mmol·dm⁻³、還元補助剤である 2-propanol(富士フィルム和光純薬株式会社製)の濃度が 1.0 vol%となるように調製した。この溶液に上記のメソポーラスシリカ担体を懸濁させ、真空雰囲気下で 30 分間静置することで、細孔内へと貴金属塩溶液を含浸させた。真空脱気処理後、大気圧下で吸引ろ過を行うことで余分な溶液を除去したものを前駆体試料とし、放射線照射実験に用いた。

放射線照射には、⁶⁰Co ガンマ線もしくは加速器電子線をそれぞれ使用した。ガンマ線照射は、株式会社コーガイ isotop に依頼して実施した。前駆体試料が封入された発泡スチロール容器を専用の照射ボックスに封入し、1 回約 25 kGy の条件での照射を複数回繰り返すことで、総吸収線量が約 400 kGy となるよう調整した。電子線の照射は、住重アテックス株式会社に依頼して実施した。RDI 社製ダイナミترون型 5 MeV 電子加速器を使用し、照射条件は電圧 4.8 MeV、電流 10 mA である。表面線量が約 20 kGy となる照射条件で 2 回照射することで、総線量が 40 kGy となるよう調整した。照射に供した前駆体試料は厚さ 1 mm 以下であり、電子線は均一に照射されているとみなすことができる。照射後の試料を大気中 60° C で乾燥させることで、材料解析用の粉末試料を得た。

2.2.2 材料評価

得られた粉末は粉末 X 線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)及び X 線吸収微細構造(XAFS)によって解析した。XRD は Rigaku MiniFlex 600 を使用した。測定条件は X 線源 Cu-Kα 線($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)、管電圧 40 kV、管電流 15 mA、測定範囲 $2\theta=20\sim90^\circ$ 、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ 、サンプリング幅 0.02° である。TEM は JEM-2100(JEOL)を加速電圧 200 kV で使用した。XAFS スペクトルはあいちシンクロトロン光センターのビームライン BL5S1 を利用し

て、Au- L_{III} 端、Pt- L_{III} 端を透過法で測定することで得た。モノクロメーターは Si(111)を用いた。得られたスペクトルの X 線吸収端近傍構造(XANES)領域を解析した。標準試料は金属状態として Au 箔、Pt 箔を、イオン状態として原料である $HAuCl_4$ 、 H_2PtCl_6 を、Pt 酸化物状態として PtO_2 を用いた。これら標準試料のスペクトルと比較することで担持した金属種の化学状態を推測した。

2.3 結果

放射線照射後の試料の TEM 観察結果を Figure 2-2 に示す。すべての試料においてメソポーラスシリカ担体の細孔構造が放射線照射後も維持されている様子を確認した。またナノ粒子が細孔内に担持している様子が見られた。この結果から、細孔内であっても放射線化学反応が進行し、貴金属イオンの還元及びナノ粒子の析出が起こったことを示している。また Au、あるいは Ag を担持したサンプルでは細孔構造に沿ってナノ粒子が析出している様子が観察された(Figure 2-2)。一方で、Pt あるいは Pd を担持したサンプルでは細孔構造に沿ってナノ粒子が析出している様子が観察されず、微細な粒子状に析出している様子のみが観察された(Figure 2-2)。この違いから適用する金属種によって生成するナノ粒子の形状が異なることがわかった。

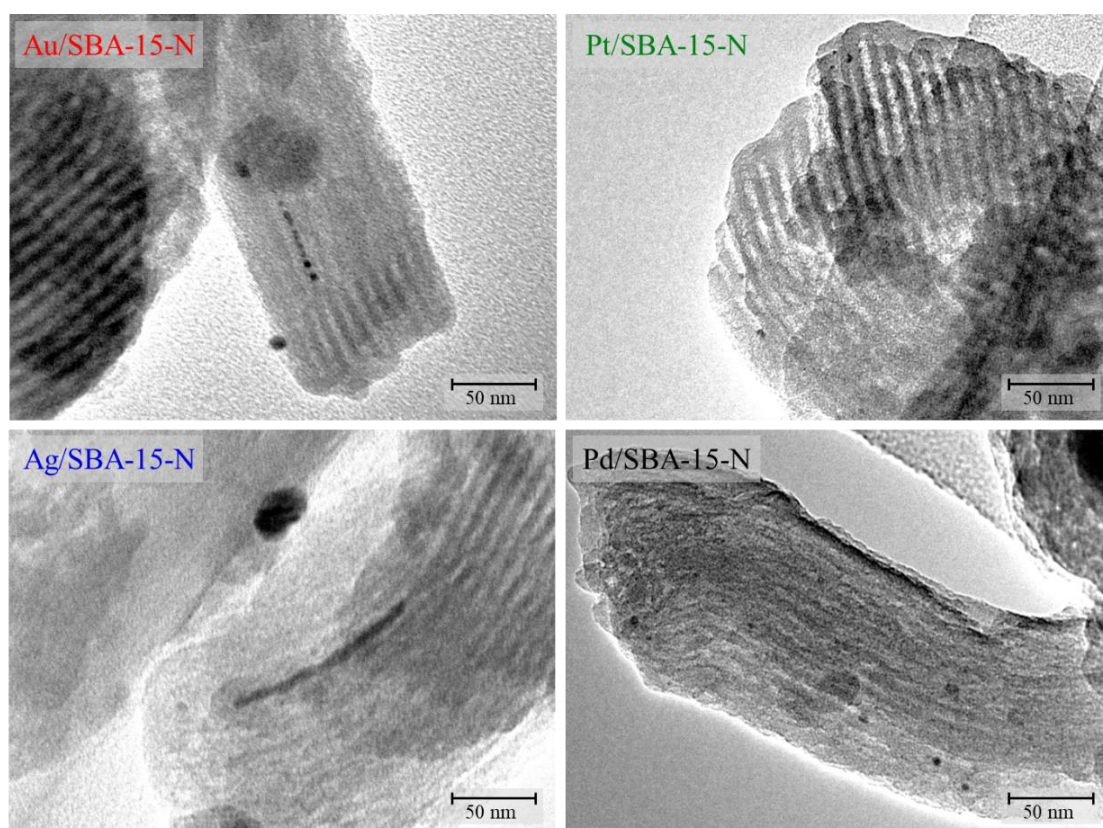


Figure 2-2 総線量 400 kGy で調製した試料の TEM 像

合成した試料の XRD パターンを Figure 2-3 に示す。Au を担持したサンプル(Figure 2-3)は金属 Au 由来の鋭い回折ピークが見られた。この結果からサンプル中に粗大化した Au 粒子も存在しているものと推測される。Pt を担持したサンプル(Pt/SBA-15-N)では $2\theta=40^\circ$ 付近に Pt(111)面に対応するピークがわずかに見られた。このことから金属 Pt が生成していることを確認した。Ag および、Pd を担持したサンプル(Ag/SBA-15-N、Pd/SBA-15-N)では Ag 金属および Pd 金属由来の回折ピークは見られなかった。Ag/SBA-15-N では TEM 観察で約 30 nm の粒子が観察されている(Figure 2-2)。回折ピークが見られなかった理由として、観察された粗大な粒子が非常に少ないこと、また金属 Ag の担持量が少ないことが考えられる。Pd/SBA-15-N では Ag/SBA-15-N でみられた粗大な粒子が観察されなかったことから、回折ピークが見られなかった要因として金属の担持量が少ないことに加えて、TEM 観察でみられた粒子の大きさが非常に小さいことが考えられる。

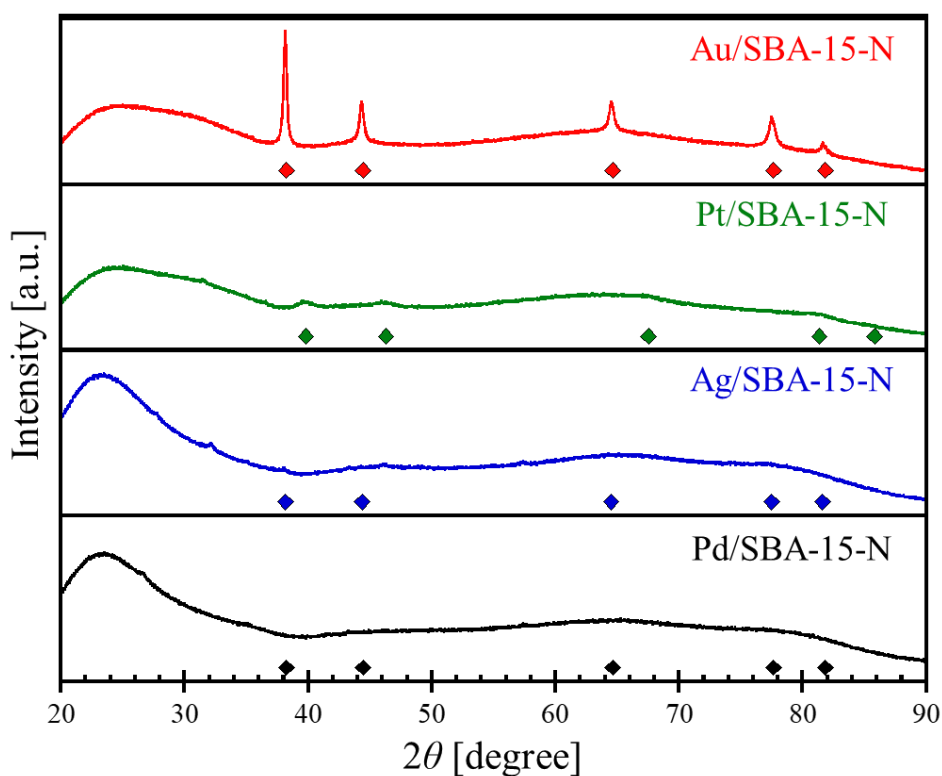


Figure 2-3 総線量 400 kGy で調製した試料の XRD パターン ◆：各 0 価金属の回折角

TEM 及び XRD の結果より、細孔内での放射線化学反応が進行し金属ナノ粒子が生成することがわかった。また金属種によって、生成するナノ粒子の形状と結晶性が異なることがわかった。放射線照射法を用いた場合、Pt や Pd は微細な粒子が得られるが、Au は保護剤が無ければ粗大な粒子が生成する[9]。しかし合成した試料の場合、Au ナノ粒子が細孔に沿って析出している様子が TEM によって観察された。細孔によって粒子の大きさが制御され

たことは、細孔内で還元析出したことを示す。Ptに着目すると、加熱を要する従来法では細孔径とほぼ同じ約 8 nm まで粒子が成長していたのに対し[10]、本手法によれば約 2~4 nm と微細な粒子が生成しており、触媒応用により適した構造が得られたと言える。

TEM 観察および XRD から貴金属ナノ粒子が細孔内に担持析出していることは確認された。一方で、還元反応が十分に進行したことが明らかとなっていない。これを明らかにすべく、照射後の担持した金属種の化学状態を調べた。担持した金属種の化学状態の割合から、還元反応が十分に進行しているかを考察する。

Au および Pt を担持した試料を代表に XANES 解析によって担持した各金属種の化学状態を調べた。Au- L_{III} 端、および Pt- L_{III} 端の XANES スペクトルをそれぞれ Figure 2-4 と Figure 2-5 に示す。総線量 400 kGy の照射をした Au 担持サンプルは標準試料の金属 Au に類似したスペクトルを示した。このことから、主に金属状態で存在していることがわかった。また同条件で照射した Pt 担持サンプルは金属 Pt と PtO_2 のスペクトルの特徴が見られた。このことから担持した Pt は金属 Pt と PtO_2 の状態で存在していると推測される。総線量 40 kGy の照射をした Pt 担持サンプルでは金属 Pt と H_2PtCl_6 のスペクトルの特徴が見られた。このことから担持した Pt は金属状態の Pt と原料である H_2PtCl_6 が共存した状態でしていると推測される。

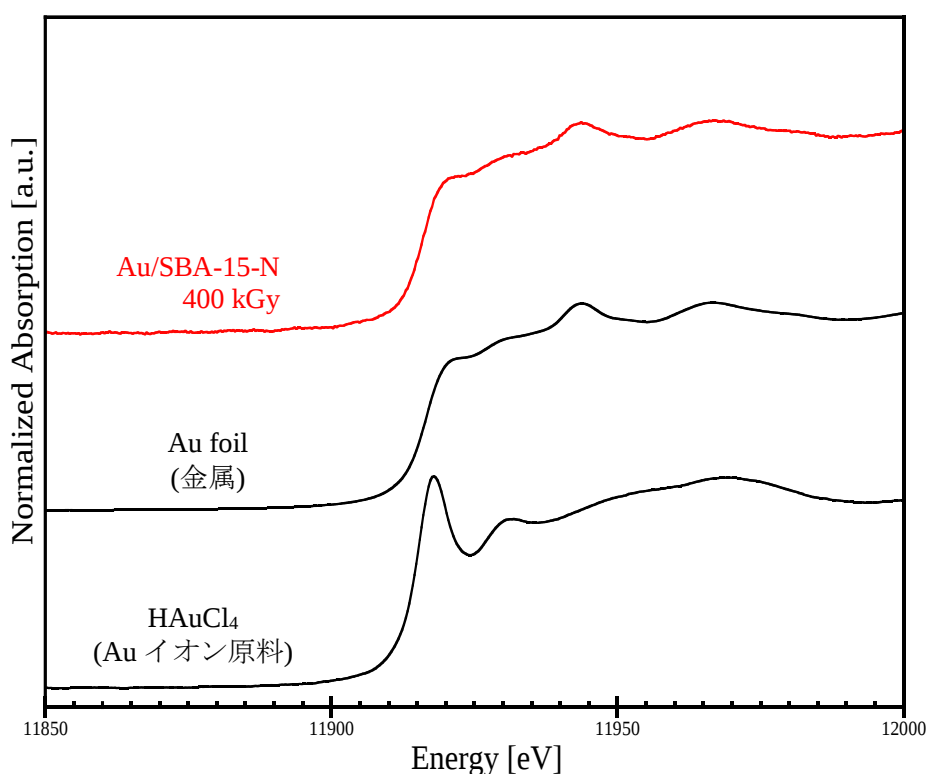


Figure 2-4 Au- L_{III} における Au/SBA-15-N と Au 標準試料(Au metal, $HAuCl_4$)の XANES スペクトル

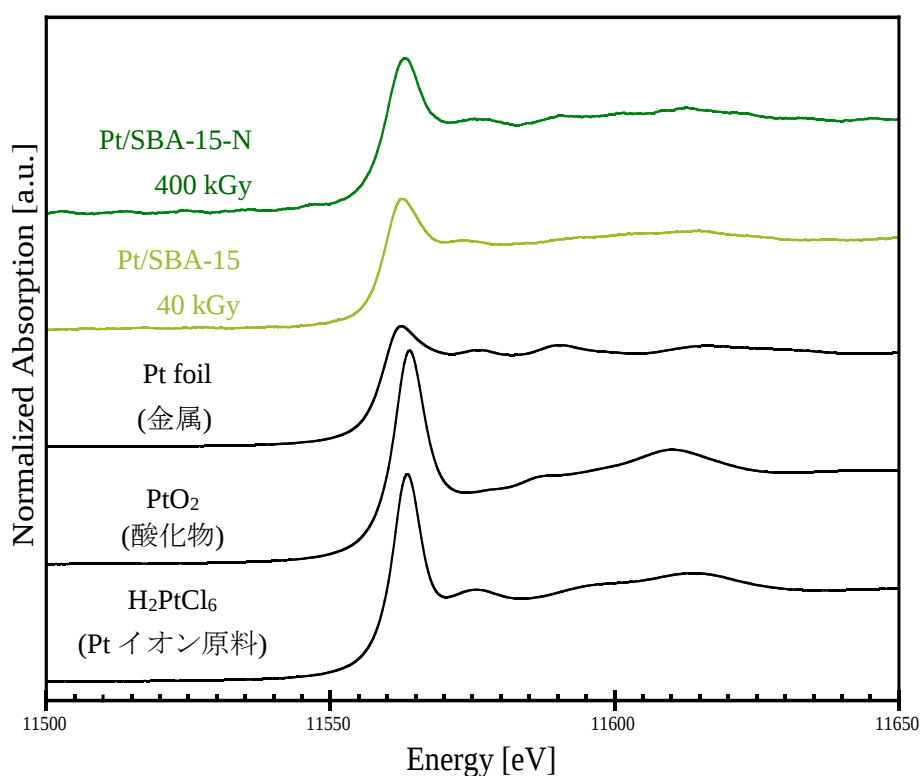


Figure 2-5 Pt- L_{III} における Pt/SBA-15-N と Pt/SBA-15 および Pt 標準試料(Pt metal, PtO₂, H₂PtCl₆) XANES スペクトル

標準試料のスペクトルを用いてリニアフィッティングを行うことで、担持した金属種の化学状態の割合を算出した。結果を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 XANES スペクトルのリニアフィッティングの結果

試料 ID	Au		HAuCl ₄	R-factor
Au/SBA-15-N	91.4%		8.6%	0.0039551
試料 ID	Pt	PtO ₂	H ₂ PtCl ₆	R-factor
Pt/SBA-15-N	85.6%	9.8%	4.6%	0.0134075
Pt/SBA-15	58.8%	0	41.2%	0.0006754

総線量 400 kGy の照射をした Au を担持した試料の場合、サンプル中の全 Au 量のうち 91.4%が金属 Au、8.6%が原料である H₂AuCl₄ の状態で存在していることがわかった。同条件で照射した Pt を担持した試料の場合、サンプル中の全 Pt 量のうち 85.6%が金属 Pt、4.6%が原料である H₂PtCl₆ の状態で存在していることがわかった。これらの化学状態以外にサンプル中の全 Pt 量のうち PtO₂ が 9.8%存在することがわかった。これは Pt ナノ粒子表面の酸

化成分であると推測される。一方、総線量 40 kGy の照射をした試料の場合、サンプル中の全 Pt 量のうち 58.8%が金属 Pt、41.2%が H_2PtCl_6 の状態で存在していることがわかった。総線量 400 kGy の照射をしたサンプルは、担持され金属種の殆どが金属として存在していることから、還元反応が十分に進行していることが示唆された。40 kGy の照射をしたサンプルでは、担持した金属種の約 40%が出発原料である金属塩の状態存在していることから、金属イオンの還元が不十分であることが示された。

2.4 細孔内での反応素過程についての考察

これらの結果について、放射線化学収率 G 値を用いて考察した。水分子の放射線分解生成物である e_{aq}^- 、 $\text{H}^\bullet$ 、 $\text{OH}^\bullet$ の G 値から反応種の生成量を算出した。各生成物の G 値は $\text{e}_{\text{aq}}^- = 2.63$ 、 $\text{H}^\bullet = 0.55$ 、 $\text{OH}^\bullet = 2.72$ (単位: molec./100 eV) である[10–13]。これらの G 値は電子線とガンマ線で同等であることから、線質による違いはないものとして以下の議論を進める。Table 2-2 に算出した反応種の生成量を示す。1.1 で述べたように、酸化種である $\text{OH}^\bullet$ は溶液中にアルコールが存在することで除去される(式(2-1)より)。式(2-1)の反応は非常に速いことが知られている。生成した $\text{R}^\bullet\text{-OH}$ は還元種として作用する[14]。



また、出発原料中の 2-propanol 濃度は 1 vol%(約 130 mmol/dm³)であり、生成した $\text{OH}^\bullet$ に対して十分量に存在している。これらのことから $\text{OH}^\bullet$ の生成量を還元種量に加算した。

Table 2-2 放射線分解によって生成する活性種の G 値と算出した活性種の生成濃度

活性種	e_{aq}^-	$\text{H}^\bullet$	$\text{OH}^\bullet$	Total
G 値 ¹⁰⁻¹³⁾ [molec./100eV]	2.63	0.55	2.72	5.9
生成量 [mmol · dm ⁻³]				
400 kGy	109	23	113	245
40 kGy	10.9	2.3	11.3	24.5

Table 2-2 より総線量が 400 kGy では 245 mmol·dm⁻³ の還元種が生成し、40 kGy では 24.5 mmol·dm⁻³ 生成することがわかる。また、Pt 原料である H_2PtCl_6 の Pt の価数は+4 価であるため Pt^0 に還元するには原料 Pt 塩 1 mmol に対して還元種が 4 mmol 必要である。そのため 400 kGy、あるいは 40 kGy の照射をした場合、それぞれで約 60 mmol·dm⁻³、約 6 mmol·dm⁻³ の H_2PtCl_6 を還元可能である。このことから電子線を照射した条件では原料の約 60%が、ガンマ線を照射した条件では原料のすべてが還元されると予想される。この値を Table 2-1 に示した XANES のフィッティング結果と比較すると、還元量はほぼ一致していた。このことから、細孔内でも放射線化学反応が進行することがわかった。したがって、細孔内で式(1-

1)一式(1-8)が進行し貴金属ナノ粒子が生成することが示唆された。

また、実際の還元量は理論値より少なかった。この要因として、2-propanol に捕捉されていない $\text{OH}\cdot$ や $\text{HO}_2\cdot$ など水の放射線分解で生成した酸化種による酸化反応、および溶存酸素の影響等が考えられる。水溶液中に酸素が共存している場合、放射線照射により生成した活性種と反応することが知られている[15]。Table 2-2 で示した G 値はこの影響を考慮していない。これらの影響によって理論値より少ない還元量となった可能性がある。

2.5 結言

放射線照射法を用いて、メソポーラスシリカ担体の細孔内に金属ナノ粒子の担持を試みた。TEM 観察より細孔内部に貴金属ナノ粒子が担持している様子が見られた。細孔内の貴金属の化学状態を評価したところ、貴金属イオンの還元量は照射線量と対応していたことから、細孔内であっても放射線化学反応は進行することがわかった。本研究により、放射線照射により誘起される反応場を利用することで、多孔質担体の細孔といった微小空間でもナノ粒子の担持析出が可能であることが示された。今後のさらなる研究により、貴金属ナノ粒子担持触媒の新たな合成法としての展開が期待される。

参考文献

1. Verma, P.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Yamashita, H. Pd/Ag and Pd/Au Bimetallic Nanocatalysts on Mesoporous Silica for Plasmon-Mediated Enhanced Catalytic Activity under Visible Light Irradiation. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (26), 10142–10150.
2. Fukuoka, A.; Kimura, J.; Oshio, T.; Sakamoto, Y.; Ichikawa, M. Preferential Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Platinum Nanoparticles in Mesoporous Silica. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (33), 10120–10125.
3. 日本セラミック協会「環境調和型材料シリーズ 触媒材料」日刊工業新聞社
4. Huang, M. H.; Choudrey, A.; Yang, P. Ag Nanowire Formation within Mesoporous Silica. *Chem. Commun.* **2000**, No. 12, 1063–1064.
5. Yuranov, I.; Moeckli, P.; Suvorova, E.; Buffat, P.; Kiwi-Minsker, L.; Renken, A. Pd/SiO₂ Catalysts: Synthesis of Pd Nanoparticles with the Controlled Size in Mesoporous Silicas. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 192 (1), 239–251.
6. Zhang, Y.; Lam, F. L.-Y.; Hu, X.; Yan, Z.; Sheng, P. Fabrication of Copper Nanowire Encapsulated in the Pore Channels of SBA-15 by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (34), 12536–12541.
7. Grass, M. E.; Yue, Y.; Habas, S. E.; Rioux, R. M.; Teall, C. I.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Silver Ion Mediated Shape Control of Platinum Nanoparticles: Removal of Silver by Selective Etching Leads to Increased Catalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (13), 4797–4804.

8. Wang, Z.; Xie, Y.; Liu, C. Synthesis and Characterization of Noble Metal (Pd, Pt, Au, Ag) Nanostructured Materials Confined in the Channels of Mesoporous SBA-15. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (50), 19818–19824.
9. Seino, S.; Kinoshita, T.; Nakagawa, T.; Kojima, T.; Taniguchi, R.; Okuda, S.; Yamamoto, T. A. Radiation Induced Synthesis of Gold/Iron-Oxide Composite Nanoparticles Using High-Energy Electron Beam. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10* (6), 1071–1076.
10. 室屋裕佐. 5 水と水溶液の放射線化学. *RADIOISOTOPES* **2017**, *66* (10), 425–435.
11. Spinks, J.W.T.; Woods, R.J. *An Introduction to Radiation Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1964.
12. Farhataziz and Michael A. J. Rodgers, *Radiation Chemistry, Principles and Applications*, VCH publishers Inc, 1987
13. Spothheim-Maurizot, M., Mostafavi, M., Douki, T. and Belloni, J., *Radiation Chemistry from Basics to Applications in Material and Life Sciences*, EDP Sciences ,2008
14. Belloni, J. Nucleation, Growth and Properties of Nanoclusters Studied by Radiation Chemistry: Application to Catalysis. *Catal. Today* **2006**, *113*, 141–156.
15. Woods, R.J.; Pikaev, A.K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1993.

第3章 放射線照射法による Pd/ABS の合成と無電解めっきへの応用

3.1 緒言

めっきとは金属や樹脂などの素材表面に薄い金属皮膜を形成する技術であり、多くの産業分野に利用されている。製品の装飾性、耐摩耗性、防錆、防食、導電性などの機能を付加することができる表面処理技術の 1 つである。めっきには電解めっきと無電解めっきがある。電解めっきは目的の金属塩溶液に製品を浸し、製品を陰極として電流を流すことで金属皮膜を形成する方法である。一方、無電解めっきは還元剤を用いて製品に目的の金属皮膜を形成する方法である。そのため、金属だけでなく樹脂やセラミックなどの非導電性材料にもめっきを施すことができる。

樹脂材料への一般的な無電解めっきの工程を Figure 3-1 に示す。

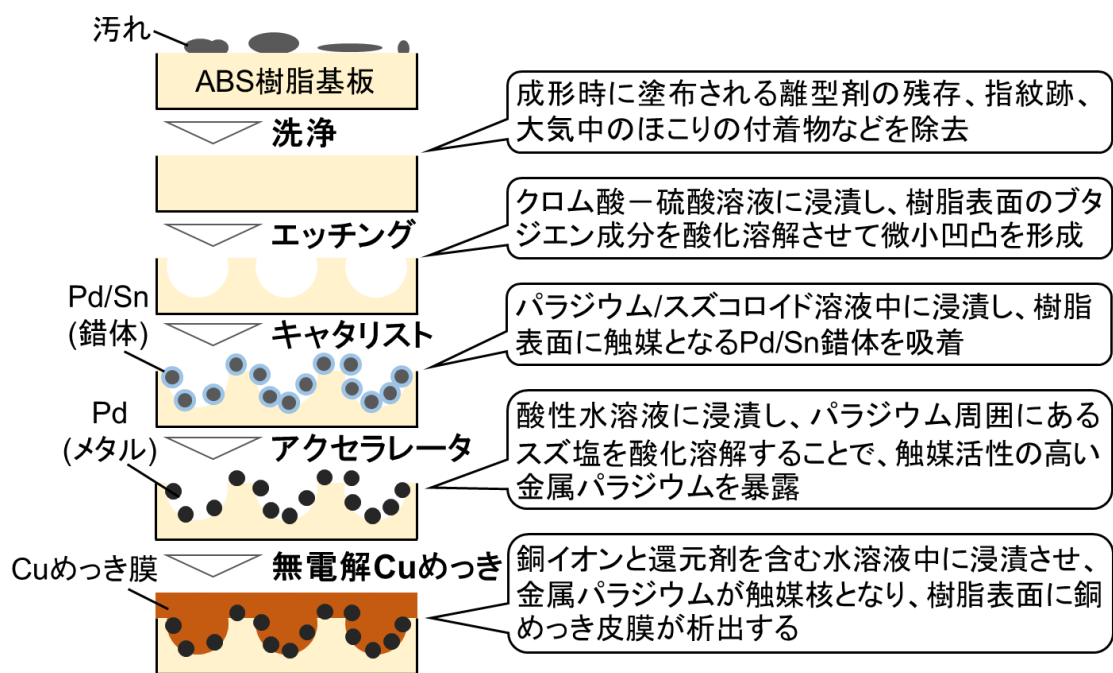


Figure 3-1 従来の無電解めっき工程(キタリスト・アクセラレータ法)[1-3]

めっき用樹脂基材には量産性、寸法安定性、耐衝撃性、耐薬品性、加工性の高さから、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)が最も広く使われている。従来、ABS樹脂の表面処理には、クロム酸-硫酸溶液が使用されている。クロム酸はABS中のポリブタジエン相を溶解し、表面粗さを向上させ、めっき膜の密着性を著しく向上させる[4-7]。しかし、クロム酸に含まれる六価クロムイオンは環境負荷が高く、RoHS指令やREACH規制において厳しく規制されている。クロム酸-硫酸溶液を用いる従来の表面処理に代わる方法として、六価クロムを使わない様々な無電解めっき法が提案されている[8-13]。

- 過マンガン酸溶液による処理[8, 9]

過マンガン酸溶液によるエッチングでは、クロム酸を使用せずに表面処理ができる。一方で、クロム酸と同様に強力な酸化剤であり、高温使用とミスト飛散が課題である。

- 紫外線照射[10, 11]

紫外線を照射する手法では、大気下において樹脂表面に UV 照射して表面改質を行うが、改質可能範囲は UV が照射可能な面に限定されるため、複雑な形状の製品や製品内部には処理が施せないという課題がある。

- 光触媒[12]

光触媒を利用する手法では、二酸化チタンを混合した懸濁液中に ABS 樹脂を浸漬させて UV 照射を行う。しかし、紫外線照射を照射する手法と同様に、改質可能範囲が制限されるという課題を有する。

- オゾン水による処理[13]

オゾン水を利用する手法では、オゾンバブルにより表面改質を行うが、オゾン製造装置が非常に高価であることや、量産化の困難性、作業環境の悪化が大きな課題としてあり、まだ実用化には至っていない。

これらの提案されている手法は表面改質と Pd 触媒の付与が別々の工程となっている。そこで、本研究では、放射線照射法を利用した表面改質と Pd 触媒の固定化を同時進行させる新たな無電解めっき法を提案する。この方法では、水溶液の放射線照射に伴う化学反応によって金属ナノ粒子を合成するものである。1.2 節で述べたように金属ナノ粒子をさまざまな担体表面に固定化することが可能であり、これまで PtRu/C などの触媒材料の合成に用いられている[14]。Ohkubo らは、Pt ナノ粒子を ABS 樹脂基板に固定化したことを報告している[15]。また、固定化された Pt ナノ粒子は、 H_2O_2 分解の触媒として作用することが報告されている。

放射化学反応を利用して Pd ナノ粒子を ABS 基板に固定化を行った。Pd ナノ粒子を ABS 基板に直接固定化することができれば、有害なクロム酸を使用しない新たな無電解めっき手法となりえる。

3.2 実験

試薬には Pd 原料として硝酸パラジウム(II)($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$; 田中貴金属工業株式会社)、還元助剤に 2-propanol($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; 富士フィルム和光純薬株式会社)を使用した。樹脂基板には縦 50 mm×横 50 mm にカットした押出成形 ABS 樹脂基板(ABSN-100-3、AS-ONE)を使用した。ABS 樹脂を構成する成分の構造式を Figure 3-2 に示す。使用前にオモテ面の保護フィ

ルムを剥がし、超純水と 2-propanol で洗浄し、室温で静置乾燥させた。

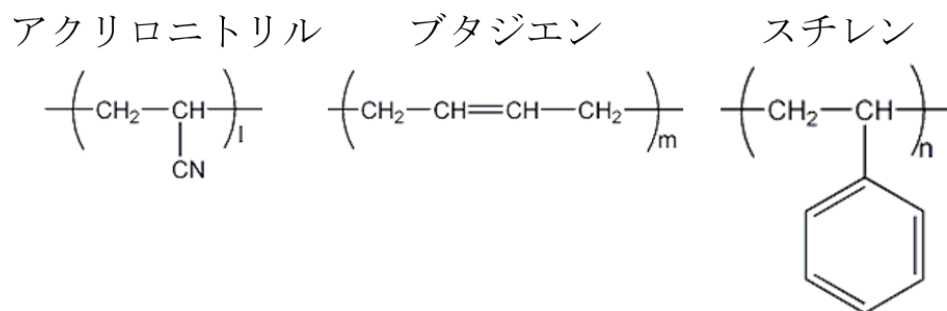


Figure 3-2 ABS 樹脂を構成する成分の構造式

3.2.1 照射サンプル調製

出発原料水溶液として $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を Pd イオン濃度が 1 mM、還元助剤である 2-propanol の濃度が 0、1 あるいは、10 vol% となるように添加した Pd イオン水溶液を調製した。Figure 3-3(a) に示すようにポリシーラーで 3 辺をシールしたビニルバッグ(ユニパック E-4、株式会社生産日本社)に洗浄した ABS 樹脂基板と Pd イオン水溶液 20 mL を同封した。ABS 樹脂基板と Pd イオン水溶液が共存する空間に気泡が入らないよう、Figure 3-3(b) の赤線で示した上部 2 辺をシールしビニルバッグを密封した。

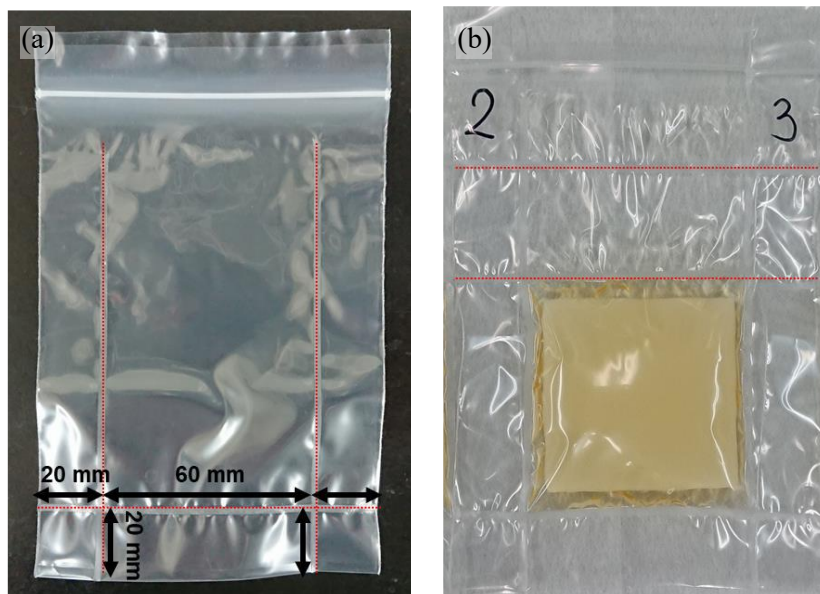


Figure 3-3 使用したビニルバッグの外観写真：(a)3 辺をシールしたビニルバッグ、(b)ABS 樹脂と Pd イオン水溶液を封入したビニルバッグ

3.2.2 電子線照射

放射線照射には加速器電子線を使用した。電子線照射は住重アテックス株式会社に依頼

して実施した。RDI社製ダイナミترون型5 MeV電子加速器を使用し、照射条件は電圧4.8 MeV、電流10 mAである。表面線量が約20 kGyとなる照射条件で照射した。

3.2.3 照射サンプルの回収

照射後、ビニルバックからABS樹脂基板を取り出し、超音波洗浄器を用いて超純水で5分間洗浄した。洗浄後の試料は室温で静置乾燥させた。得られた試料をPd/ABS 0 vol%、Pd/ABS 1 vol%、Pd/ABS 10 vol%と以降表記する。

3.2.4 材料評価

得られた試料は走査型電子顕微鏡(SEM)、誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-AES)、およびX線光電子分光法(XPS)、X線吸収端微細構造(XAFS)により材料評価を行った。SEMはJSM-7001F(日本電子株式会社製)を加速電圧10-15 kVで使用し、得られた試料のABS樹脂表面に固定化したPdの様子を観察した。またエネルギー分散型X線分析(EDX)にJED-2300Fを使用してABS樹脂表面に固定化したPdの同定を行った。SEM観察用試料は得られた試料を縦5 mm×横5 mmにカットし、OPC60A(フィルジェン株式会社製)を使用してABS樹脂基板の表面にOsをコーティングすることで得た。ICP-AESではICPE-9000(株式会社島津製作所製)を使用して、ABS樹脂基板に固定化されたPd量を測定した。基板表面を2 mLの王水(HCl : HNO₃ = 3 : 1)で処理し、Pdナノ粒子を溶解させた。その後、Pdが溶解している溶液を10 mLメスフラスコに入れ、超純水でメスアップすることで測定試料を得た。XPSはQuantum 2000(ULVAC-PHI)を使用し、固定化したPdと樹脂表面の化学状態を解析した。測定試料は得られた試料を縦5 mm × 横25 mmにカットすることで得た。1サンプルあたり、表面を3箇所ずつ測定した。ピーク位置を補正するためC1s軌道領域のC=C結合に由来するエネルギー284.6 eVを基準値として用いた。得られたスペクトルは解析ソフト「XPSPEAK41」で解析した。また、Gaussian関数80%、Lorentzian関数20%でフィッティングを行い、ピーク位置を決定した。XAFSスペクトルはあいちシンクロトロン光センターのビームラインBL6N1を利用して、Pd-L_{III}端を蛍光法で測定することで得た。測定試料は得られた試料を縦5 mm × 横20 mmにカットすることで得た。得られたスペクトルのX線吸収端近傍構造(XANES)領域を解析した。標準試料にはPd箔、Pd(acac)₂、PdO、Pd(NO₃)₂、PdCl₂を用いた。

3.2.5 特性評価

固定化したPdの特性評価として各めっき試験を行った。なお、以下に示す特性評価およびそれに関連する工程は、すべて共同研究先である株式会社LIXILに依頼し、実施した。放射線照射法によってABS樹脂基板にPdが固定化されたPd/ABSにおいて、Pdを触媒として無電解Cuめっきを施し、その析出性を目視によって評価した。まずは無電解Cuめっきの前処理としてアクセラレータ処理によって固定化されたPdをより触媒活性の高いPd⁰の状態

にした。濡れ性付与薬液(スルカップMTE-1-A、上村工業株式会社)が5.0 vol%となるように調製した水溶液に試料を50℃で2分間浸漬して濡れ性を付与した。濡れ性付与後、湯洗(50℃、1分)を行い、室温で水洗いを行った。続いて、活性化薬液(アルカップレデューサーMAB-4-A、MAB-4-C、MRD-2-C、全て上村工業株式会社)をMAB-4-A 1.0 vol%、MAB-4-C 5.0 vol%、MRD-2-C 1.0 vol%となるように調製した水溶液に試料を35℃で3分間浸漬してアクセラレータ処理を施した。

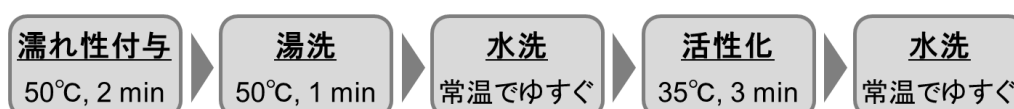


Figure 3-4 アクセラレータ処理の手順

活性化されたPd/ABSを無電Cuめっき浴槽に設置した。めっき浴槽の水溶液の条件はスルカップPEA-40-M 10 vol%、スルカップPEA-40-B 6.0 vol%、スルカップPEA-40-D 3.5 vol%、37%ホルムアルデヒド 2.3 vol%とした。めっき浴の温度は34℃に設定した。無電解CuめっきされたABS樹脂基板を蒸留水で洗浄し、温風で乾燥させた。その後、熱処理(80℃、60分)を行った。



Figure 3-5 無電解 Cu めっきの手順

析出したCuめっき膜の密着性を90度剥離試験で評価した。剥離試験用試料は無電解Cuめっきに加えて電解Cuめっきを施した。電解めっきの手順をFigure 3-6に示す。無電解Cuめっきを施した試料に、酸性洗剤剤(DP 320 クリーン、奥野製薬工業株式会社)を100 mL/Lとなるよう調製した水溶液に浸漬(40℃、5分)した。酸性脱脂後、水洗し98%濃硫酸溶液を100 mL/L水溶液で酸活性を行った。酸活性後水洗し、電解Cuめっき浴に浸漬した。めっき浴の組成はトップルチナ2000MU(奥野製薬工業株式会社)5 mL/L、トップルチナ2000A(奥野製薬工業株式会社)0.5 mL/L、硫酸銅200 g/L、硫酸50 g/L、濃塩酸0.175 mL/Lを超純水に添加して調製した。めっき浴温度25℃、陰極電流密度3 A/dm²とし直流電流を1時間印加した。その後、水洗・温風乾燥を行い、大気雰囲気下において熱処理(80℃、60分)およびエージング処理(室温、1週間)を行った。



Figure 3-6 電解 Cu めっきの手順

90度剥離試験は測定には精密万能試験機オートグラフ(AG-Xplus、株式会社島津製作所)を用いた。試験速度50.0 mm/minでロードセル1 kNとして、24°Cの恒温室内で測定した。なお、カッターナイフによりサンプル表面に幅約10 mmの切込を入れ、寸法をデジタルノギスでサンプルごとに3点計測し平均値を算出した。計測値は連続記録し、最大強度に近い値かつ安定した50点の平均値を採用した。

3.3 結果

3.3.1 放射線照射法で合成した Pd/ABS の材料評価

調製したPd/ABSサンプルのSEM像をFigure 3-7示す。EDX分析の結果、白い斑点状の粒子はPdであることが示された。また、すべてのサンプルで直径約50-200 nmのPdナノ粒子が観察された。樹脂基板へのPdナノ粒子の固定化量は、Pd/ABS 0 vol%、Pd/ABS 1 vol%、Pd/ABS 10 vol%それぞれ2.4、0.3、3.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。ABS樹脂基板へのPdの固定化量は2-propanol濃度に依存しなかった。この結果は、出発原料溶液への2-propanolの添加量によらず、Pdナノ粒子がABS樹脂基板に固定化されたことを示している。

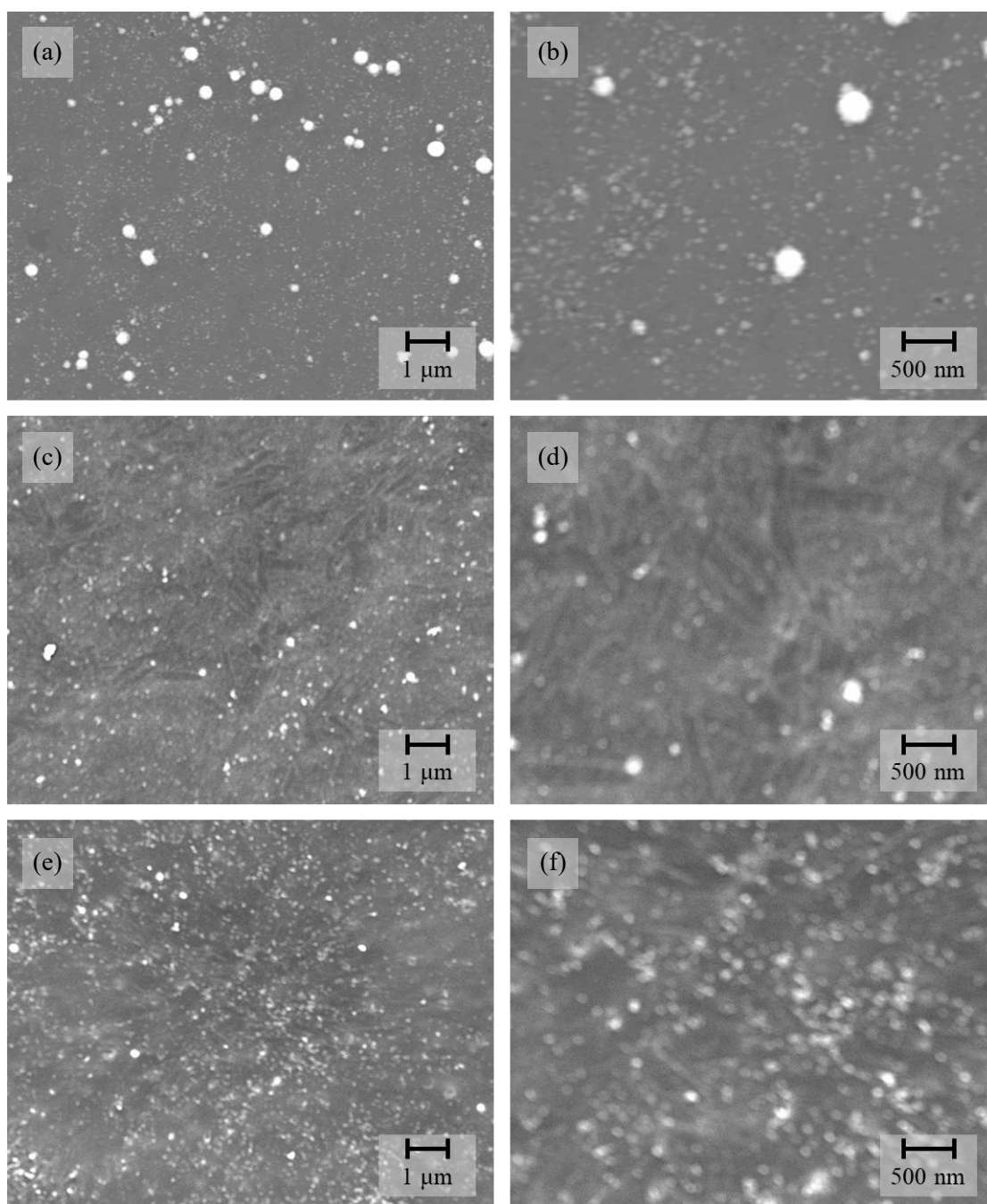


Figure 3-7 Pd を固定化した ABS 樹脂の SEM 像 : (a), (b)Pd/ABS、(c), (d) Pd/ABS 1 vol%、(e), (f) Pd/ABS 10 vol%

得られた各 Pd/ABS の Pd3d-XPS スペクトルを Figure 3-8 に示す。Pd/ABS 10 vol%の Pd3d-XPS スペクトルには 335.2 eV と 340.5 eV でピークが見られ、これは金属 Pd に対応するものである[17]。一方、Pd/ABS 0 vol%の Pd3d-XPS スペクトルには 339.2 eV と 344.5 eV にピークが見られた(Figure 3-8)。これらのピークは、カルボニル基の酸素に Pd が配位した状態に起因してる[18]。

また、Pd/ABS 1 vol%では、金属状態とカルボニル基が酸素に配位した状態に対応するピークが観測された。これらの結果は、ラジカル捕捉剤である2-propanolが固定化されたPdナノ粒子の化学状態に大きく影響することを示してる。

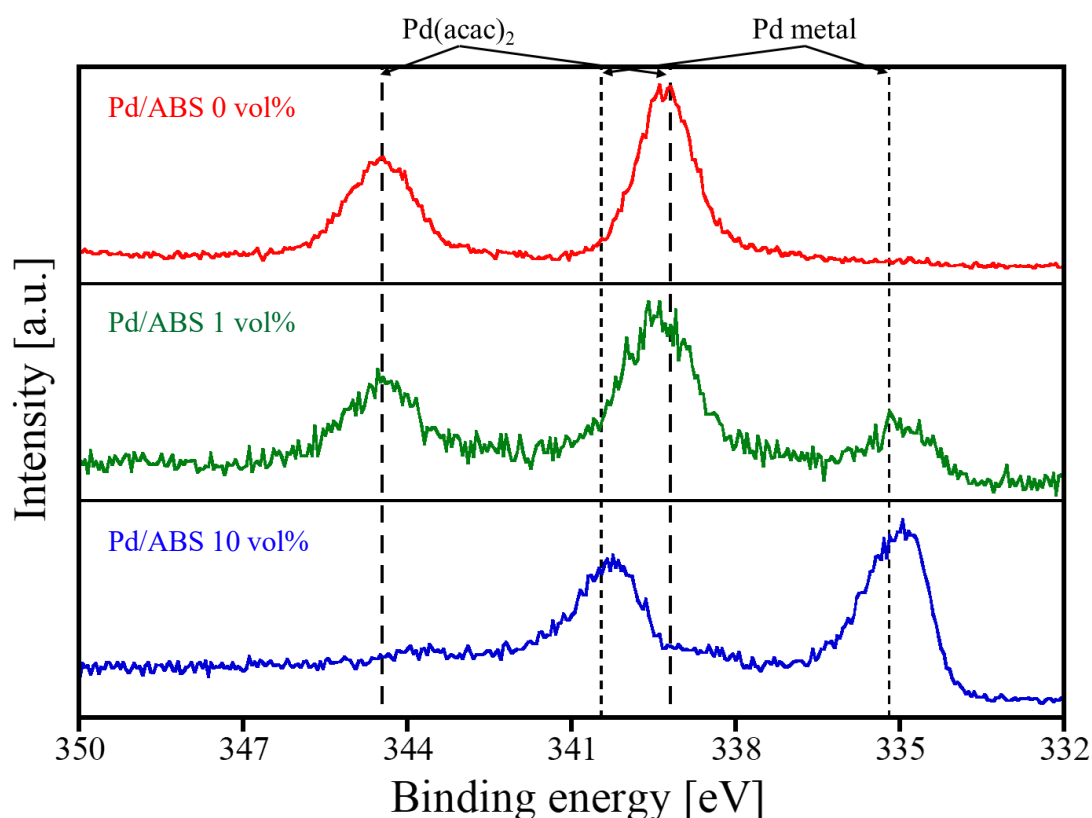


Figure 3-8 得られた Pd/ABS の Pd3d-XPS スペクトル。各スペクトルは最大ピーク強度で規格している。

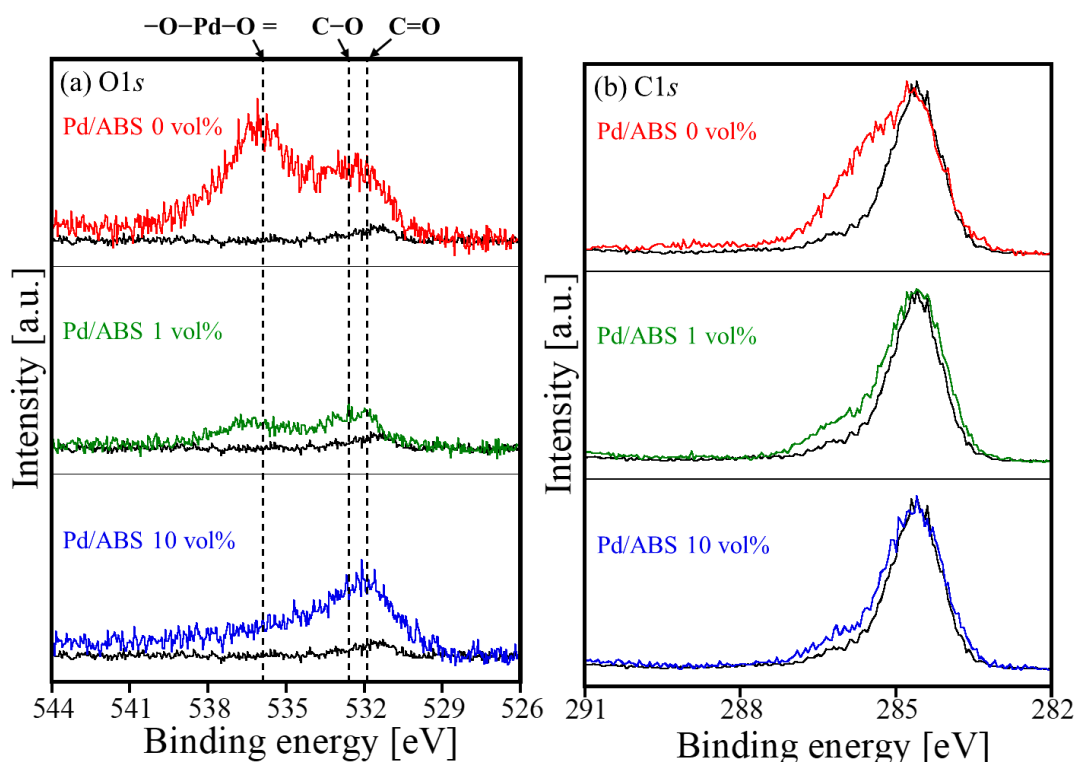


Figure 3-9 得られた Pd/ABS の XPS スペクトル： (a)O1s、(b)C1s。黒線：Pd を固定化する前の ABS 樹脂基板のスペクトル。

Figure 3-9に得られたPd/ABSのO1sおよびC1sのXPSスペクトルを示す。照射後、すべての試料でO1sのピーク強度が増加した(Figure 3-9 a)。ABS樹脂を構成するポリマーは酸素を含まないため、酸素を含む官能基が樹脂表面に生成したものと推測される[15]。注目すべきは、Pd/ABS 0 vol%とPd/ABS 1 vol%のO1sXPSスペクトルで、535.9 eVにPd(acac)₂のピークに対応するピークがみられた[19]。この結果も、カルボニル基の酸素原子に配位したPdが存在することを裏付けている。C1sXPSにおいてPdを固定化前と比較ピーク形状が変化していた(Figure 3-9 b)。この結果からもABS樹脂表面に官能基が生成していることが推測される。

得られた各Pd/ABSのXAFSスペクトルをFigure 3-10に示す。Pd/ABS 1 vol%およびPd/ABS 10 vol%のXANESスペクトルは金属Pdのスペクトルと類似していた。この結果から固定化されたPdのほとんどが金属状態であることが推測された。一方、Pd/ABS 0 vol%のXANESスペクトルはPd/ABS 1vol%および、Pd/ABS 10 vol%と異なる形状を示した。

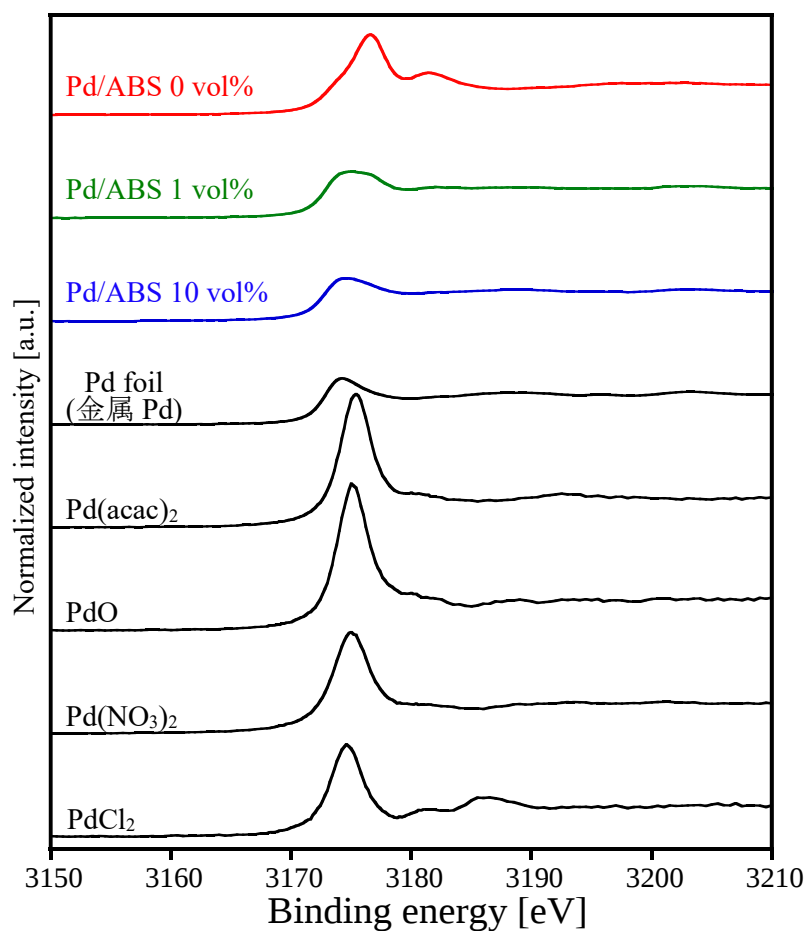


Figure 3-10 Pd- L_{III} における得られた各 Pd/ABS と Pd 標準試料(Pd metal、Pd(acac)₂、PdO、Pd(NO₃)₂、PdCl₂)の XANES スペクトル

標準試料のスペクトルを用いてリニアフィッティングを行うことで、固定化した Pd の化学状態の割合を算出した。結果を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 XANES スペクトルのリニアフィッティングの結果

試料 ID	Pd metal	Pd(acac) ₂	PdO	Pd(NO ₃) ₂	PdCl ₂	R-factor
Pd/ABS 0 vol%	63.3%	36.7%	0%	0%	0%	0.2358619
Pd/ABS 1 vol%	90.7%	9.3%	0%	0%	0%	0.0199667
Pd/ABS 10 vol%	97.9%	2.1%	0%	0%	0%	0.0108671

Pd/ABS 1 vol%および 10 vol%では樹脂表面に固定化された Pd のうち約 90%以上が金属状態であることが示された。一方、Pd/ABS 0 vol%ではフィッティングの精度を示す R-factor が大きな値を示したことから、フィッティング結果の信頼性が低いことが示された。また、リニアフィッティング結果のスペクトルを Figure 3-11 に示す。Pd/ABS 0 vol%および Pd/ABS

1 vol%においては、フィッティング結果のスペクトルは各サンプルのスペクトルを再現できていないことがわかる。

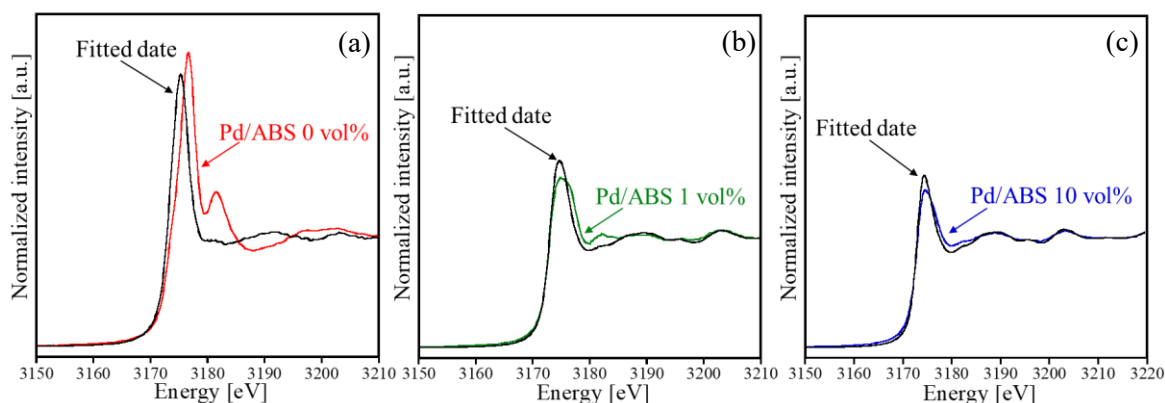


Figure 3-11 Pd- L_{III} における得られた各 Pd/ABS の XANES スペクトルとフィッティングしたスペクトル : (a) Pd/ABS 0 vol%、(b) Pd/ABS 1 vol%、(c) Pd/ABS 10 vol%

これらの結果をXPSの結果と比較することで考察する。まず、Pd/ABS 10 vol%についてXPSでは金属Pdに由来するピークが見られた(Figure 3-8)。XANESスペクトルのリニアフィッティングによる化学状態の解析では、固定化されたPdのほとんどが金属状態であることが示された。XPSの結果とXANESスペクトルのリニアフィッティング結果が一致していることからPd/ABS10vol%では固定化されPdが金属状態であることが示された。次にPd/ABS 1 vol%についてXPSによる化学状態分析では固定化されたPdは金属状態とABS樹脂表面に生成した官能基に配位した状態の両状態で存在していることが示された(Figure 3-8)。一方、XANESスペクトルのリニアフィッティングによる化学状態の解析では、ほとんどが金属状態であることが示された。この違いを分析手法の特徴から説明する。XPSは表面敏感な分析手法であり、XANESは材料内部まで含めた全体的な情報を反映する解析手法である。このことから、Pd/ABS 1 vol%において固定化されたPdの化学状態は主に金属状態であり、一部PdがABS樹脂表面に生成した官能基へ配位した状態で存在していると推測される。最後に、Pd/ABS 0 vol%について、XPSではPd(acac)₂と一致するエネルギー位置にピークが見られた(Figure 3-8)。しかし、XANESスペクトルのリニアフィッティングでは標準試料にPd(acac)₂を用いてもPd/ABS 0 vol%のXANESスペクトルを再現することができなかった。これらのことから、Pd/ABS 0 vol%において固定化されたPdはPd(acac)₂でない化学状態であることが示唆された。

3.3.2 Pd/ABS への無電解 Cu めっきの評価

無電解めっき後の試料の外観写真を Figure 3-12 に示す。すべての Pd/ABS サンプルは、無電解 Cu めっき膜で完全に覆われていることがわかる。したがって、ABS 基板に固定化された Pd は、化学状態が金属であるかカルボニル基の酸素に配位しているかにかかわらず、無電解 Cu めっき触媒として機能することが確認された。

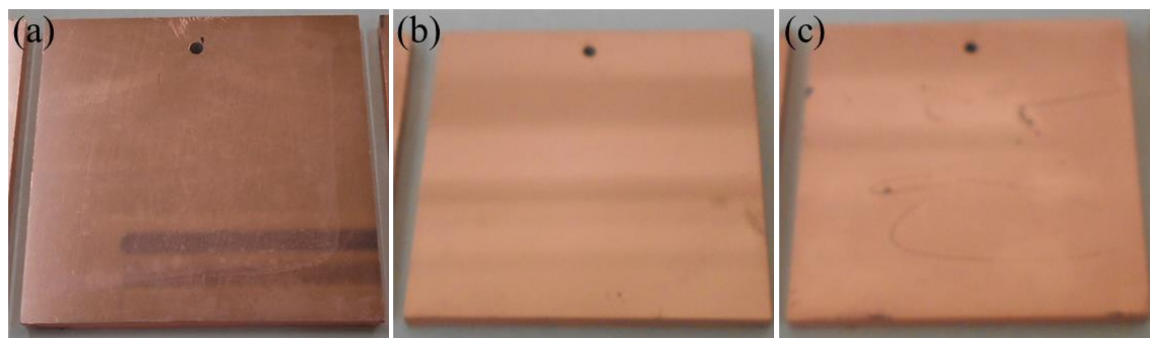


Figure 3-12 無電解 Cu めっき後の外観写真:(a) Pd/ABS、(b) Pd/ABS 1 vol%、(c) Pd/ABS 10 vol%

90 度剥離試験の結果を Figure 3-13 に示す。Pd/ABS サンプル上の Cu めっき膜のピール強度は 0.7 N/mm 以上であった。この結果から、放射線照射法を適用して作成した Pd/ABS サンプルは、クロム酸によるエッチングなどの処理を施していないにもかかわらず、高い密着強度を有していることがわかる。また、6 価クロム酸を用いた従来の無電解 Cu めっき法で作製したコントロール試料の Cu めっき膜のピール強度(1.4 N/mm)より低いものの、放射線照射法で調製した試料の Cu めっき膜のピール強度はそれぞれ 0.82、1.00、1.17 N/mm であった。この結果から、2-propanol の添加量が増加すると、ピール強度が増加することがわかった。

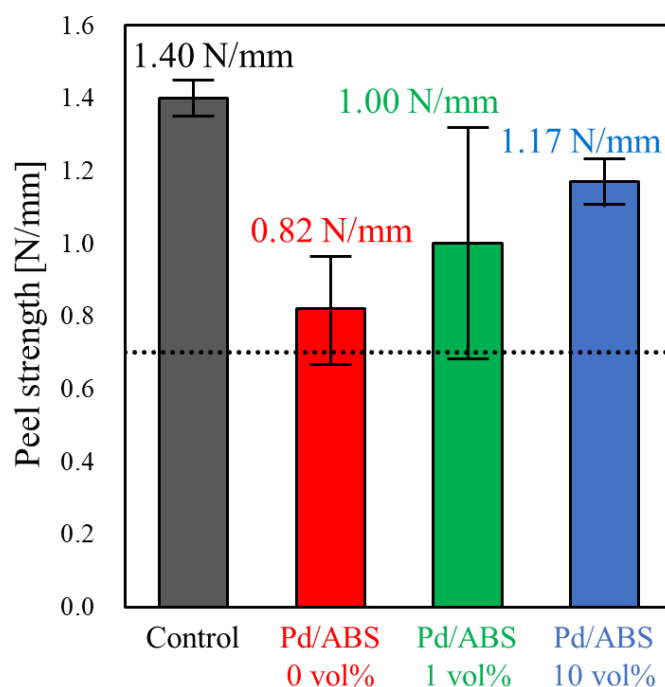
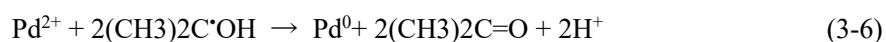


Figure 3-13 Pd/ABS における Cu めっき膜のピール強度、Control : 6 価クロム酸を用いた従来の無電解 Cu めっき法

3.4 考察

3.4.1 放射線照射法による Pd 固定化機構について

電子線照射によって引き起こされる Pd ナノ粒子の固定化プロセスについて考察する。水溶液系での Pd イオンの還元に関する放射線化学反応は、1.1 節で述べたように以下で説明されている[16]。



式(3-1)は水の放射線分解を表している。この反応では、式(3-4)、(3-5)に示すように、 Pd^{2+} イオンを還元して金属 Pd ナノ粒子を形成することができる強力な還元剤である H ラジカル ($\text{H}^\bullet$)と水和電子が生成される。酸化種である OH ラジカル($\text{OH}^\bullet$)は 2-propanol の存在下で、式(3-2)に示すように、還元種であるアルコールラジカル($(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$)に変換される。生成された $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$ によっても Pd^{2+} イオンが還元され、金属 Pd ナノ粒子を形成する。Figure 3-7(e),

(f)と Figure 3-8 より、2-propanol 濃度を 10 vol%で調製した試料(Pd/ABS 10 vol%)では Pd が金属ナノ粒子として固定化されていることが示された。この金属 Pd ナノ粒子は、水溶液中で式(3-4)、式(3-5)、式(3-6)の反応により生成し、表面エネルギーを最小にするために ABS 基板に固定化されていると考えられる[20]。一方、2-propanol を添加せずに調製した試料(Pd/ABS 0 vol%)では、Figure 3-8 より Pd がカルボニル基の酸素に配位している状態で存在していることが示された。ABS 樹脂を構成する高分子は酸素を含まないため、電子線照射によって ABS 表面にカルボニル基など酸素を含んだ官能基が生成していると推測される。2-propanol を添加することで式(3-3)によって $\text{OH}^\bullet$ が捕捉され、ABS 樹脂の酸化が抑制されると考えられる。これらの解釈により、Figure 3-9 (a)に示す XPS の結果を説明できる。また、Pd/ABS 0 vol%においても SEM 観察より Pd 由来の粒子が見られている(Figure 3-7 (a), (b))。この結果から、2-propanol が添加されていなくても電子線照射によって生成した還元種(e_{aq}^- , $\text{H}^\bullet$)による Pd^{2+} イオンの還元反応が進行し、Pd ナノ粒子が生成・樹脂表面に固定化されていると考える。一方で Pd3d-XPS では金属状態に由来するピークが見られなかった(Figure 3-8)。以上のことから、Pd/ABS 0 vol%では固定化された Pd の大部分が ABS 樹脂表面に生成したカルボニル基の酸素に配位している状態で存在していると推測される。2-propanol 濃度を 1 vol%で調製した試料(Pd/ABS 1 vol%)では、金属状態と官能基配位状態の両状態で Pd が固定化されていることが示された(Figure 3-8)。この結果より、酸化種である $\text{OH}^\bullet$ の一部は添加した 2-propanol によって還元種に変換され、金属ナノ粒子の還元・生成に寄与したことが推測される。一方で、変換されずに残った $\text{OH}^\bullet$ は樹脂表面への官能基生成に寄与し、Pd が配位状態で固定化されたことが推測される。以上のことから、電子線照射によって ABS 樹脂への官能基の導入と Pd ナノ粒子の生成が同時に進行し、Pd ナノ粒子の固定化につながると考えられる。

3.4.2 無電解めっき膜の密着性

すべての Pd/ABS サンプルで無電解 Cu めっき膜が全面析出した(Figure 3-12)。前述したように、得られた Pd/ABS は無電解めっき前にアクセラレータ処理が施されている。Pd/ABS 0 vol%において、アクセラレータ処理後の ABS 樹脂基板上的 Pd はほとんどが触媒活性の高い Pd^0 で存在していることを確認した(Figure 3-14)。この結果は、ABS 樹脂基板上に官能基配位状態で固定化された Pd がアクセラレータ処理によって Pd^0 に還元され、隣接する還元された Pd^0 同士が凝集し ABS 樹脂表面に固定化されていると考えられる。金属状態で固定化されている Pd/ABS 10 vol%では、アクセラレータ処理を行わずに無電解 Cu めっきを施すと無電解 Cu めっき膜が析出した(Figure 3-15)。

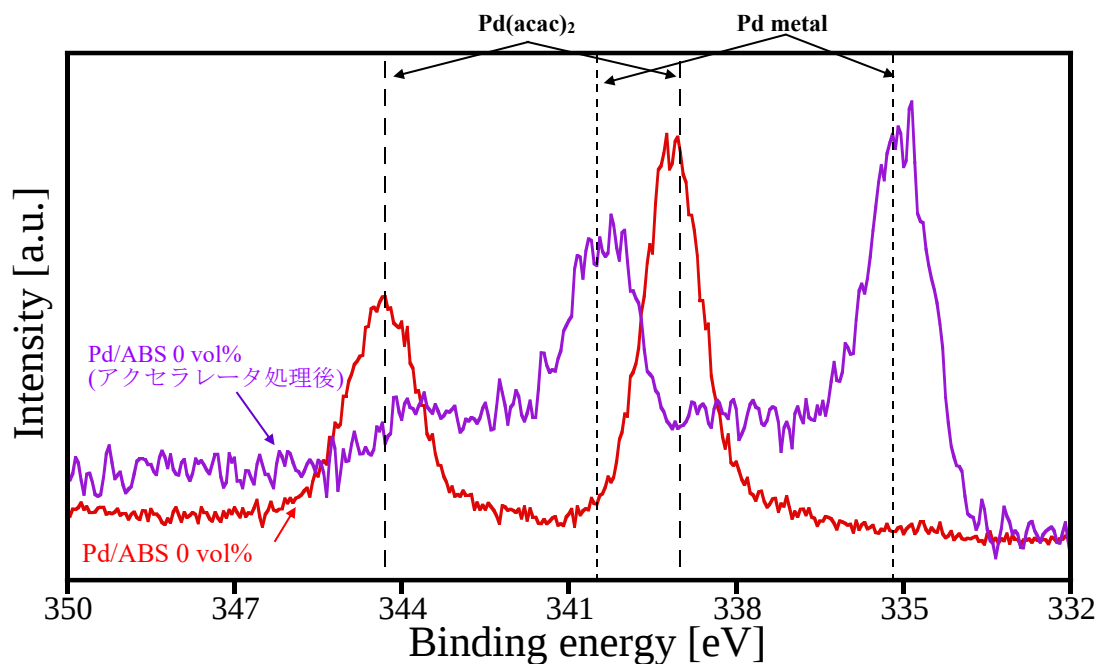


Figure 3-14 アクセラレータ処理前後における Pd/ABS 0 vol%の Pd3d-XPS スペクトル
各スペクトルは最大ピーク強度で規格化している。



Figure 3-15 無電解 Cu めっきをした Pd/ABS 10 vol%の外観写真(アクセラレータ処理なし)

無電解 Cu めっき膜のピール強度は、エッチング処理を行っていないにも関わらず実用強度である 0.7 N/mm 以上を示した。この要因については第 5 章で詳細に検討する。また無電解 Cu めっき膜のピール強度は、2-propanol の添加量が多くなるにつれて高くなった。Pd の固定化量および Pd の化学状態がピール強度に寄与すると想定される。しかし、Pd/ABS 1 vol% は、Pd/ABS 0 vol%および Pd/ABS 10 vol%よりも Pd の固定化量が少ないにもかかわらず、高いピール強度を示していた。この結果から、ABS 樹脂基板への Pd の固定化量よりも、Pd の化学状態がめっき膜の密着強度に大きく寄与していると推察された。

3.5 結言

放射線照射法を用いてPdナノ粒子をABS基板に固定化した。金属ナノ粒子合成と樹脂基材の表面改質を同時進行に成功した。固定化されたPdナノ粒子は無電解めっき触媒として機能した。エッチング処理を行っていないにもかかわらず、Cuめっき膜の密着強度は実用強度を超える高い値を示した。よって、本手法のエッチングフリー無電解めっきへの応用が期待される。

参考文献

1. Jiang, B.Q.; Xiao, L.; Hu, S.F.; Peng, J.; Zhang, H.; Wang, M.W. Optimization and kinetics of electroless Ni–P–B plating of quartz optical fiber. *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 1532–1539.
2. Nicolas-Debarnot, D.; Pascu, M.; Vasile, C.; Poncin-Epaillard, F. Influence of the polymer pre-treatment before its electroless metallization. *Surf. Coat. Tech.* **2006**, *200*, 4257–4265.
3. Zabetakis, D.; Dressick, W.J. Selective Electroless Metallization of Patterned Polymeric Films for Lithography Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 4–25.
4. McCaskie, J.E. Plating on plastics: A survey of mechanisms for adhering metal films to plastic surfaces. *Met. Finish* **2006**, *5*, 31–39.
5. Gui-xiang, W.; Ning, L.; Hui-li, H.; Yuan-chun, Y. Process of direct copper plating on ABS plastics. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 480–484.
6. Charbonnier, M.; Romand, M. Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**, *23*, 277–285.
7. Pei-Chi, Y. Improved ABS plastic activating treatment for electroless copper plating. *Polymer* **1995**, *36*, 3399–3400.
8. Yang, Z.; He, Y.; Li, Z.; Li, N.; Wang, Z. Adhesion Improvement of ABS Resin to Electroless Copper by H_2SO_4 – MnO_2 Colloid with Ultrasound-Assisted Treatment. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2011**, *25*, 1211–1221.
9. Zhao, W.; Ding, J.; Wang, Z. Improvement in the Etching Performance of the Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Resin by MnO_2 – H_3PO_4 – H_2SO_4 Colloid. *Langmuir* **2013**, *29*, 5968–5973.
10. Oshikiri, J.; Kosuge, A.; Iimori, Y.; Watanabe, M.; Honma, H.; Takai, O. High-Adhesion Plating on ABS Resin Using High-Power UV Irradiation. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan* **2017**, *68* (4), 219–222.
11. Magallón Cacho, L.; Pérez Bueno, J.J.; Meas Vong, Y.; Stremmsdoerfer, G.; Espinoza Beltrán, F.J.; Martínez Vega, J. Novel green process to modify ABS surface before its metallization: Optophysic treatment. *J. Coat Technol. Res.* **2015**, *12*, 313–323.
12. Zhao, W.; Ma, Q.; Li, L.; Li, X.; Wang, Z. Surface modification of ABS by photocatalytic treatment for electroless copper plating. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2014**, *28*, 499–511.
13. Nomura, T.; Nakagawa, H.; Tashiro, K.; Umeda, Y.; Honma, H.; Takai, O. Metallisation on ABS plastics using fine-bubbles low ozonated water complying with REACH regulations. *Trans. Inst. Met. Finish.* **2016**, *94*, 322–327.
14. Yamamoto, T.A.; Kageyama, S.; Seino, S.; Nitani, H.; Nakagawa, T.; Horioka, R.; Honda, Y.; Ueno, K.; Daimon, H. Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu/C bimetallic nanoparticles synthesized by a radiolytic process. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *396*, 68–75.
15. Ohkubo, Y.; Aoki, T.; Seino, S.; Mori, O.; Ito, I.; Endo, K.; Yamamura, K. Radiolytic Synthesis of Pt-Particle/ABS Catalysts for H_2O_2 Decomposition in Contact Lens Cleaning. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 235.
16. Belloni, J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis. *Catal. Today* **2006**, *113*, 141–156.
17. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Borben, K.D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Chastain, J., Ed.; Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronic Division: Eden Prairie, MN, USA, 1992; pp. 118–119.

18. Simon, B.; Bouyer, C.; Sio, S.D.; Berthon, C.; Boubals, N.; Miserque, F.; Brackx, E.; Raymond, N.; Chagnes, A.; Berthon, L. Characterization of palladium species after γ -irradiation of a TBP–alkane–Pd(NO₃)₂ system. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 21513–21527.
19. Mazalov, L.N.; Trubina, S.V.; Kryuchkova, N.A.; Tarasenko, O.A.; Trubin, S.V.; Zharkova, G.I. X-ray photoelectron study of electron density distribution in palladium(II) β -diketonate complexes. *J. Struct. Chem.* **2007**, *48*, 253–261.
20. Mizukoshi, Y.; Tsuru, Y.; Tominaga, A.; Seino, S.; Masahashi, N.; Tanabe, S.; Yamamoto, T.A. Sonochemical immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of maghemite: Mechanism and morphological control of the products. *Ultrason. Sonoch.* **2008**, *15*, 875–880.

第4章 放射線照射法を利用した無電解めっきのABS樹脂以外への適用

4.1 緒言

第3章では、放射線照射法によってABS樹脂基板に固定化したPdナノ粒子が無電解Cuめっきの触媒として機能し、この方法で得られたCuめっき膜がエッチング処理をしていないにもかかわらず高い密着強度を示すことを報告した。

ABS樹脂以外の樹脂材料への無電解めっきでは、前処理としてクロム酸によるエッチング処理によって凹凸の形成が困難なため、Pd触媒を樹脂材料に付着させ、無電解めっき膜を析出させることが困難である。この問題を解決するために、いくつかの研究が行われている。化学的にエッチングをする方法として、樹脂成型時にフィラーを添加しそれを溶解する方法や、有機溶媒で膨潤させたのち強酸で処理する方法などが提案されている[1-6]。物理的なエッチングとして、UV照射による前処理などが提案されている[7-9]。

放射線照射法によるABS樹脂基板へのPdナノ粒子の固定化は、エッチング処理を行わないため、ABS樹脂以外にも適用できると考えた。本章では、放射線照射法のABS樹脂以外の樹脂材料への適用性について検討した成果を報告する。樹脂材料にはABS樹脂はアクリロニトリル、ブタジエン、スチレンの3つの成分からなる共重合体であるため、アクリロニトリル、スチレンの2つの成分からなるアクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)およびポリスチレン(PS)を用いてABS樹脂においてめっき膜の高い密着性に寄与する成分についても検討した。これら3つの基材に加え、汎用プラスチックであるポリプロピレン(PP)、エンジニアリングプラスチックであるポリフェニレンサルファイド(PPS)などの単一成分からなるポリマーを用いて、様々な樹脂材料への適用可能性を検討した。

4.2 実験

試薬は硝酸パラジウム($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$; 田中貴金属工業株式会社製)、2-propanol($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; 富士フィルム和光純薬株式会社製)を使用した。基材にはABS(ABS-N-100-3、AS-ONE)、AS(トヨラック A20C-300、東レ)、PS(PS2507-3、光株式会社)、PPS(FZ-2100-A1、DIC)、ポリ塩化ビニル(PVC)(PVC-G-50-1、AS-ONE)、PP(PPN-50-1、AS-ONE)、ポリエチレン(PE)(PEN-50-1、AS-ONE)を用いた。各樹脂の構造式をFigure 4-1に示す。使用前に、樹脂基板を縦50 mm×横50 mmにカットした後、超純水と2-propanolで洗浄し、室温で静置乾燥させた。反応容器には、ビニルバッグ(ユニパック E-4、株式会社生産文化社)を使用した。

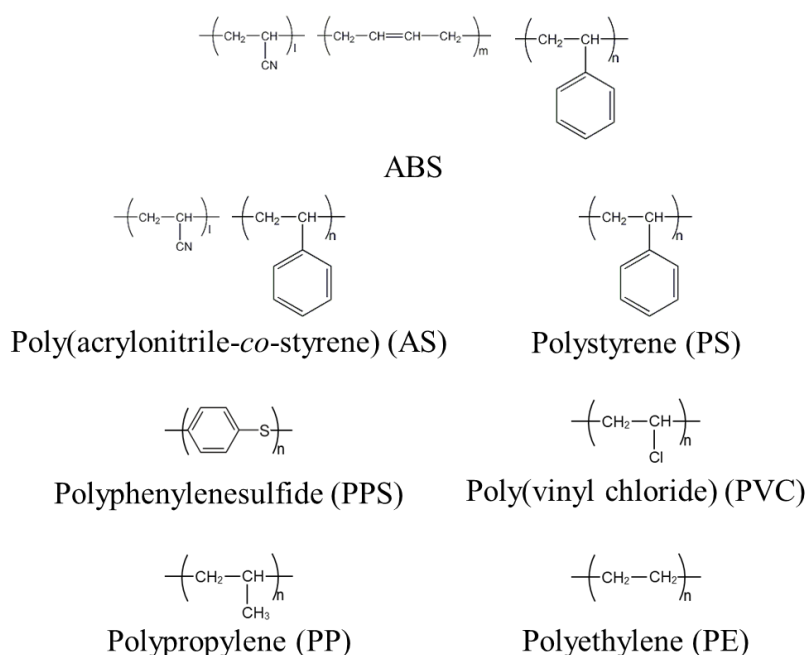


Figure 4-1 各樹脂基板を構成する成分の構造式

4.2.1 サンプル調製

3.2.1-3.2.3 と同様の方法でサンプルを調製した。出発原料水溶液の Pd イオン濃度は 1 mM とし、還元助剤である 2-propanol の濃度は 0 vol% とした Figure 3-3(a) に示すようにポリシーラーで 3 辺をシールしたビニルバッグに洗浄した樹脂基板と Pd イオン水溶液 20 mL を同封した。樹脂基板と Pd イオン水溶液が共存する空間に気泡が入らないよう上部 2 辺をシールしビニルバッグを密封した。樹脂基板と Pd 溶液を入れたプラスチック製ジッパーパックを照射トレイの上に並べた。ダイナミトロン加速器(SHI-ATEX)を用いて、高エネルギー電子ビーム(4.8 MeV)を試料に照射した。表面線量は約 20 kGy とした。照射後、基板をビニルバッグから取り出し、超音波洗浄器を用いて超純水で 5 分間洗浄した。その後、洗浄した試料を室温で乾燥させた。得られた試料を Pd/ABS、Pd/AS、Pd/PS、Pd/PPS、Pd/PVC、Pd/PP、Pd/PE と以降表記する。

4.2.2 材料評価

得られた試料は走査型電子顕微鏡(SEM)、誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-AES)、および X 線光電子分光法(XPS)により 3.2.4 と同様の方法で材料評価を行った。

4.2.3 特性評価

無電解 Cu めっきを 3.2.5 項と同じ手順でおこなった。無電解 Cu めっきの密着性は、JISH8504:15,1999 に基づくテープ剥離試験で評価した。セロハンテープ(CT405AP-18 ニチバン株式会社製)を基板下部 8 mm に貼り付け、指で 3 回こすって無電解 Cu めっき膜に密着さ

せた。その後、めっき面に対して垂直になるようにテープをはがした。一部の試料は、無電解 Cu めっきに加えて電解 Cu めっきを施し、密着強度を測定した。AG-Xplus(島津製作所)を用い、1kN-ロードセルで 90° ピール接着強度を測定した。測定はすべて、幅 10 mm、剥離速度 50.0 mm/min、温度 24 °C 一定で行った。密着強度は 3 サンプルの平均値で採用した。

4.3 結果

4.3.1 材料評価

Figure 4-2 と Figure 4-3 に、各樹脂基板に Pd を固定化した試料の SEM 像を示す。SEM-EDX 分析により、白い斑点状の粒子は Pd からなることがわかった。また、すべての試料において、直径 20-30 nm の Pd ナノ粒子と、直径 80-500 nm の比較的大きな凝集体が観察された。各樹脂基板上に固定化された Pd ナノ粒子の量は、Pd/ABS、Pd/AS、Pd/PS、Pd/PPS、Pd/PVC、Pd/PP、および Pd/PE で、それぞれ 2.4、1.9、1.8、1.5、5.2、6.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。これらの結果は、Pd ナノ粒子が各樹脂基板の表面に固定化されたことを示している。

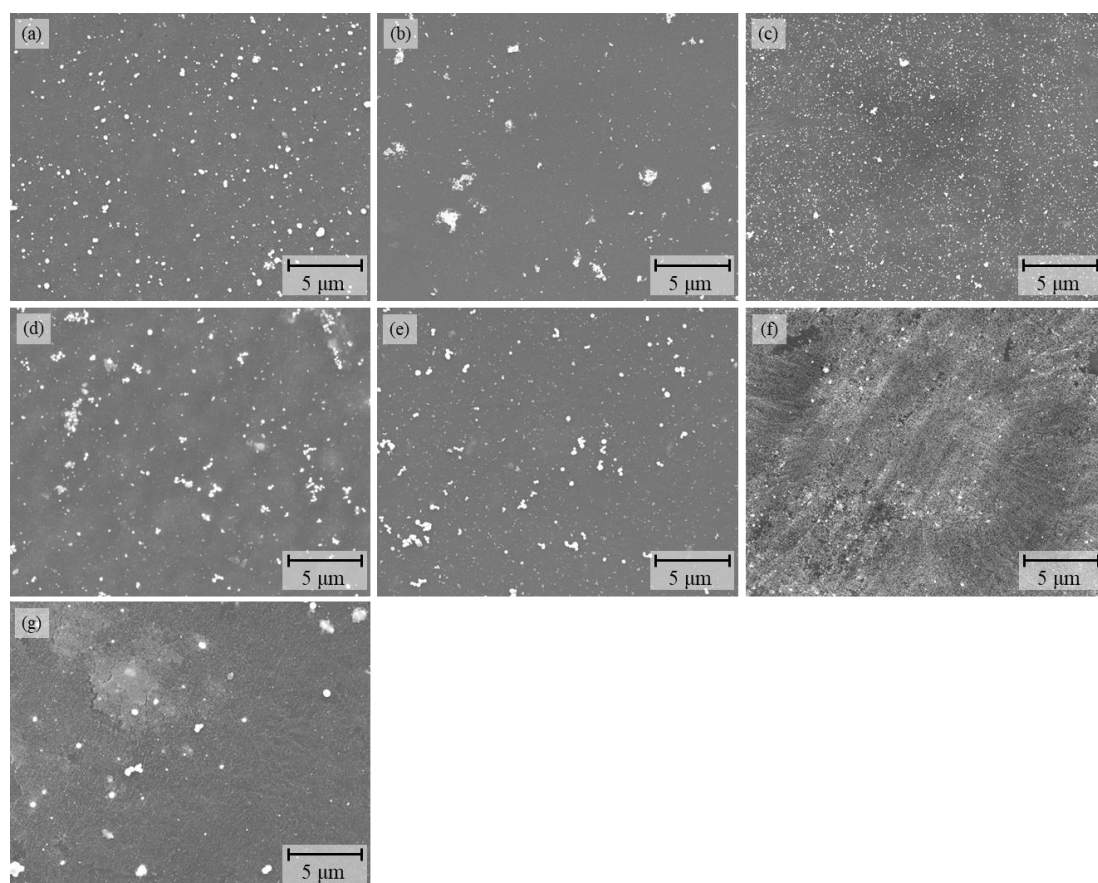


Figure 4-2 Pd を固定化した後各樹脂の SEM 像(低倍率) : (a) PdABS、(b)PdAS、(c)PdPS、(d)PdPPS、(e)PdPVC、(f)PdPP、および(g)PdPE

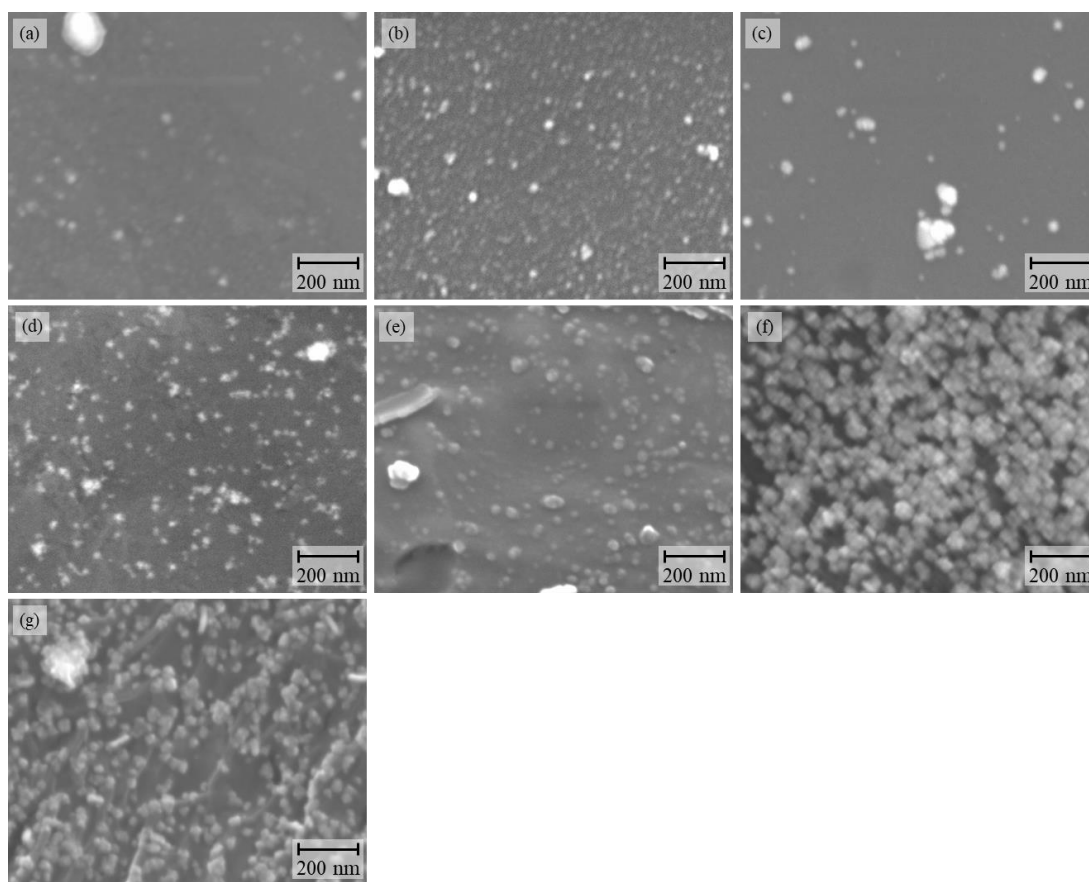


Figure 4-3 Pd を固定化した後各樹脂の SEM 像(高倍率) (a) PdABS、(b)PdAS、(c)PdPS、(d)PdPPS、(e)PdPVC、(f)PdPP および、(g)PdPE

Figure 4-4 に得られた試料の XPS-Pd3d スペクトルを示す。第 3 章で示したように、Pd/ABS は Pd がカルボニル基の酸素原子に配位している状態に由来するエネルギー位置と一致したピークが見られた。Pd/PS、Pd/PPS、Pd/PVC、Pd/PP、Pd/PE では Pd/ABS と異なったピークが見られた。Pd/PS、Pd/PPS、Pd/PP、Pd/PE では 335.2 eV と 340.5 eV ピークが見られ、これは金属 Pd に対応するピーク位置と一致する[10]。Pd/PVC では、金属状態および PdCl₂ に対応するピーク(338 eV および 343 eV)が見られた[11]。Pd/AS では、Pd/ABS で見られたカルボニル基が酸素に配位した状態に対応するピーク[12] と金属状態に対応するピークが見られた。

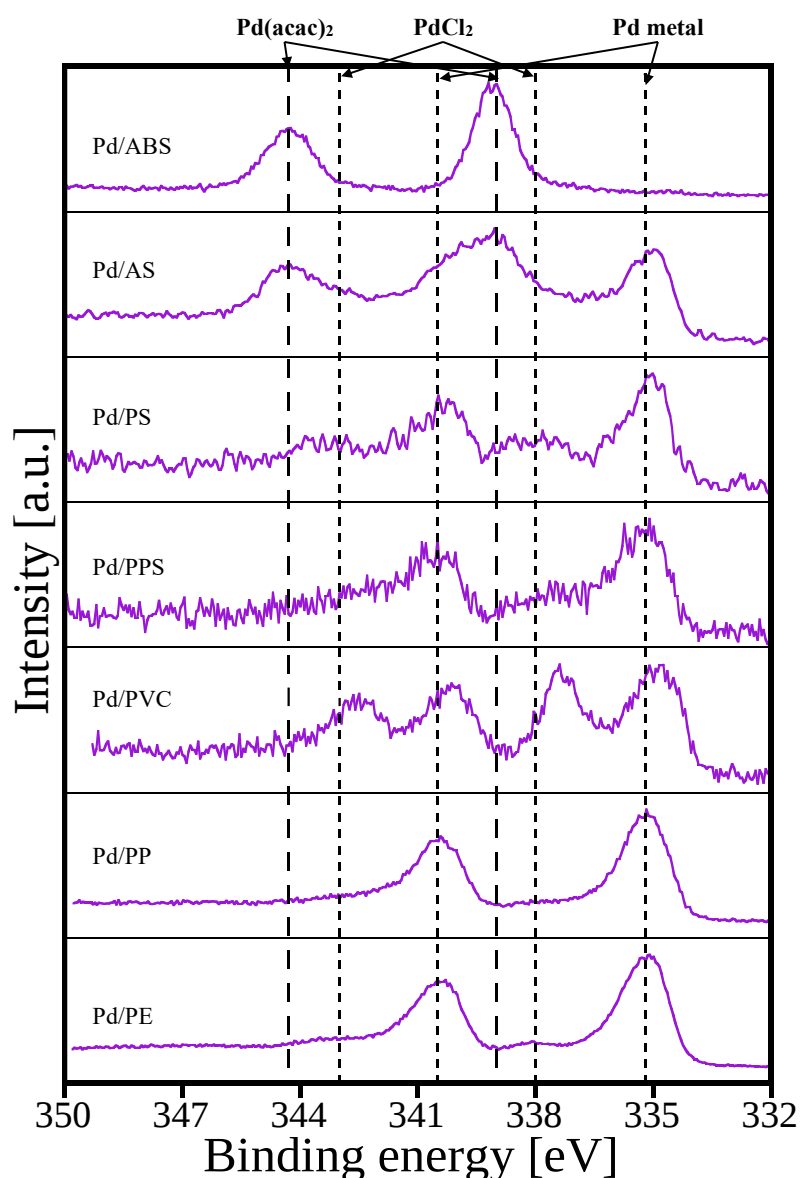


Figure 4-4 Pd を固定化した各樹脂基板の Pd3d-XPS スペクトル。各スペクトルは最大ピーク強度で規格している。

Figure 4-5 に得られた試料の O1s および C1s の XPS スペクトルを示す。Pd ナノ粒子固定化前後の樹脂基板の化学状態を XPS の O1s と C1s を用いて評価したところ、Pd/ABS、Pd/AS、Pd/PVC、Pd/PP、Pd/PE で O1s のピーク強度が増加した(Figure 4-5 (a))。これらの基板を構成する成分には酸素を含まないため、電子線照射により樹脂表面に酸素を含む官能基が生成したものと考えられる[13]。さらに、Pd/AS の XPS スペクトルには第 3 章において Pd/ABS で見られた Pd(acac)₂ の文献値[14]と近いエネルギー値(約 535.9 eV)にピークが見られた。この結果は ABS 樹脂と同様に、Pd が AS 表面に形成されたカルボニル(C=O)基に配位していることを示唆している。一方、Pd/PS と Pd/PPS の O1s と C1s スペクトルは、照射による

Pd 粒子固定化の前後でほとんど変化しなかった。これらの樹脂基板には放射線照射によって官能基が生成していないことが示された。

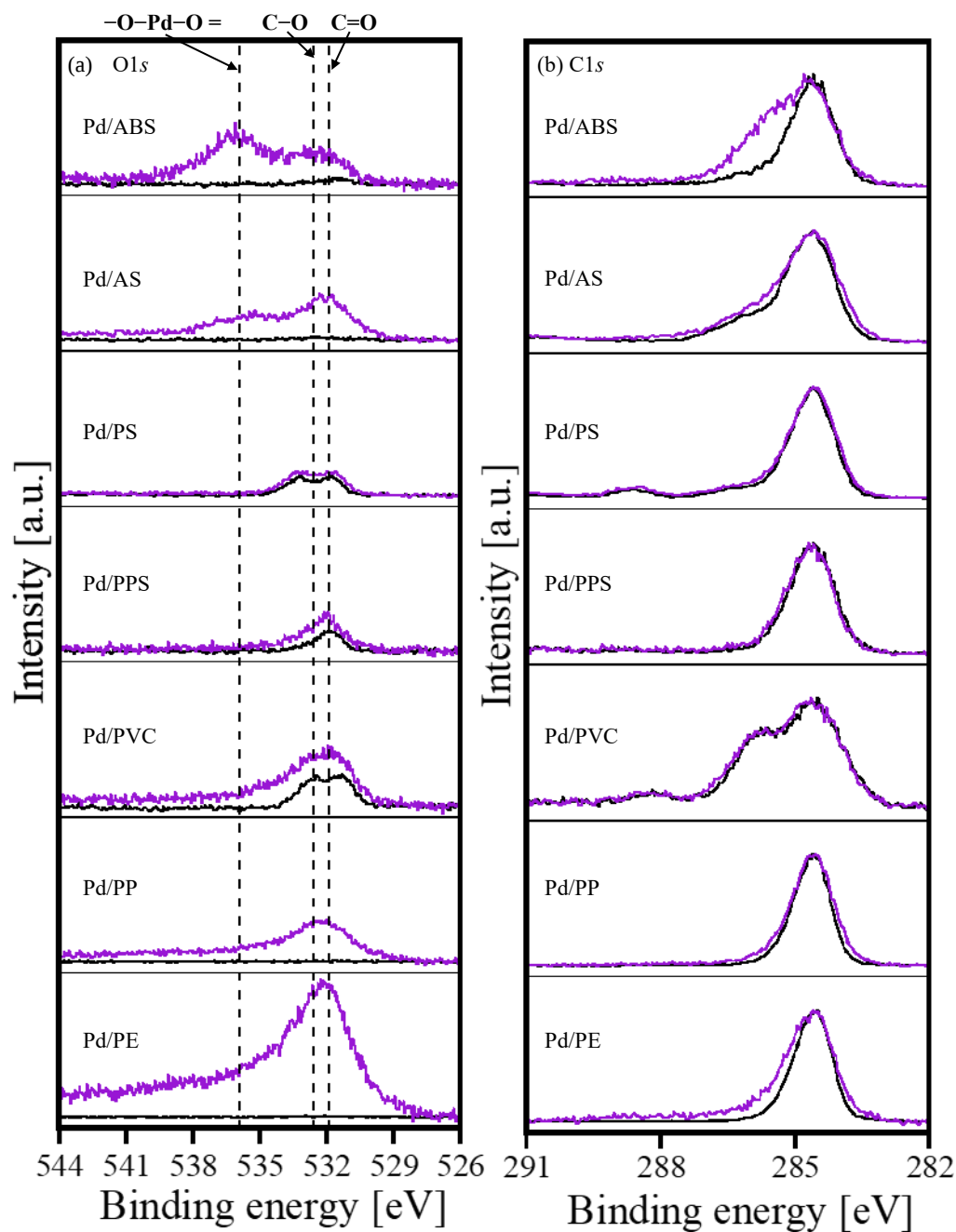


Figure 4-5 Pd を固定化した各樹脂基板の XPS スペクトル：(a)O1s、(b)C1s。各スペクトルは 286.4 eV のピーク強度で規格化している。紫線：樹脂基板に Pd を固定化した後のスペクトル。黒線：Pd を固定化する前の樹脂基板基板のスペクトル。

4.3.2 無電解めっき

Figure 4-6 は、無電解めっき後の各試料の外観写真である。全ての試料において無電解 Cu めっき膜が析出した。このことから樹脂基板に固定化された Pd ナノ粒子は、その化学状態に関わらず、無電解 Cu めっき触媒として機能することが確認された。無電解 Cu めっき膜の表面被覆率は樹脂基板種によって異なっていた。Pd/ABS、Pd/AS、Pd/PS、Pd/PP では、無電解 Cu めっきが全面析出していた。一方、Pd/PPS、Pd/PVC、Pd/PE では無電解 Cu めっきが一部未析出であった。

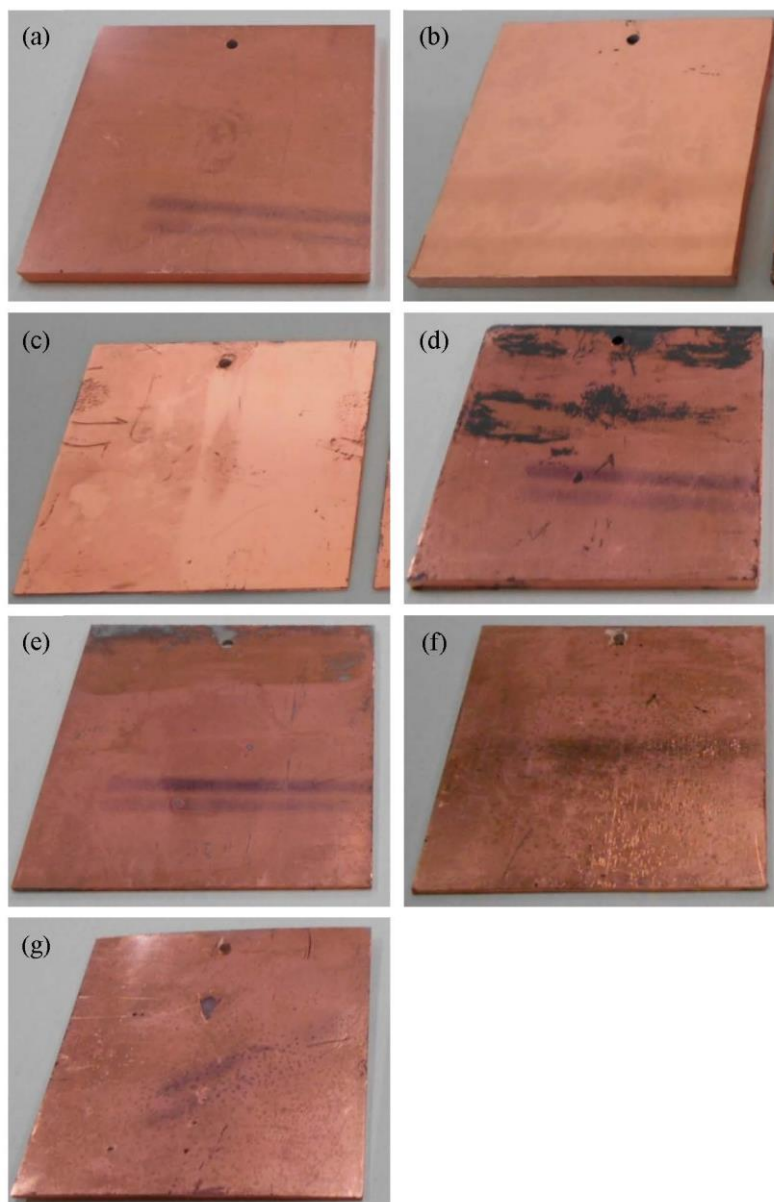


Figure 4-6 各試料の無電解 Cu めっき後の外観写真(a) PdABS、(b)PdAS、(c)PdPS、(d)PdPPS、(e)PdPVC、(f)PdPP、および(g)PdPE

また無電解 Cu めっき膜の密着性は、樹脂基板によって異なっていた。Pd/ABS と Pd/PPS では、Cu めっき膜は剥がれなかった(Figure 4-7 (a), (d))。Pd/AS と Pd/PVC では、Cu めっき膜が部分的に剥離した(Figure 4-7 (b), (e))。Pd/PS、Pd/PP、Pd/PE では、無電解 Cu めっき膜がすべて剥離した(Figure 4-7 (c), (f), (g))。

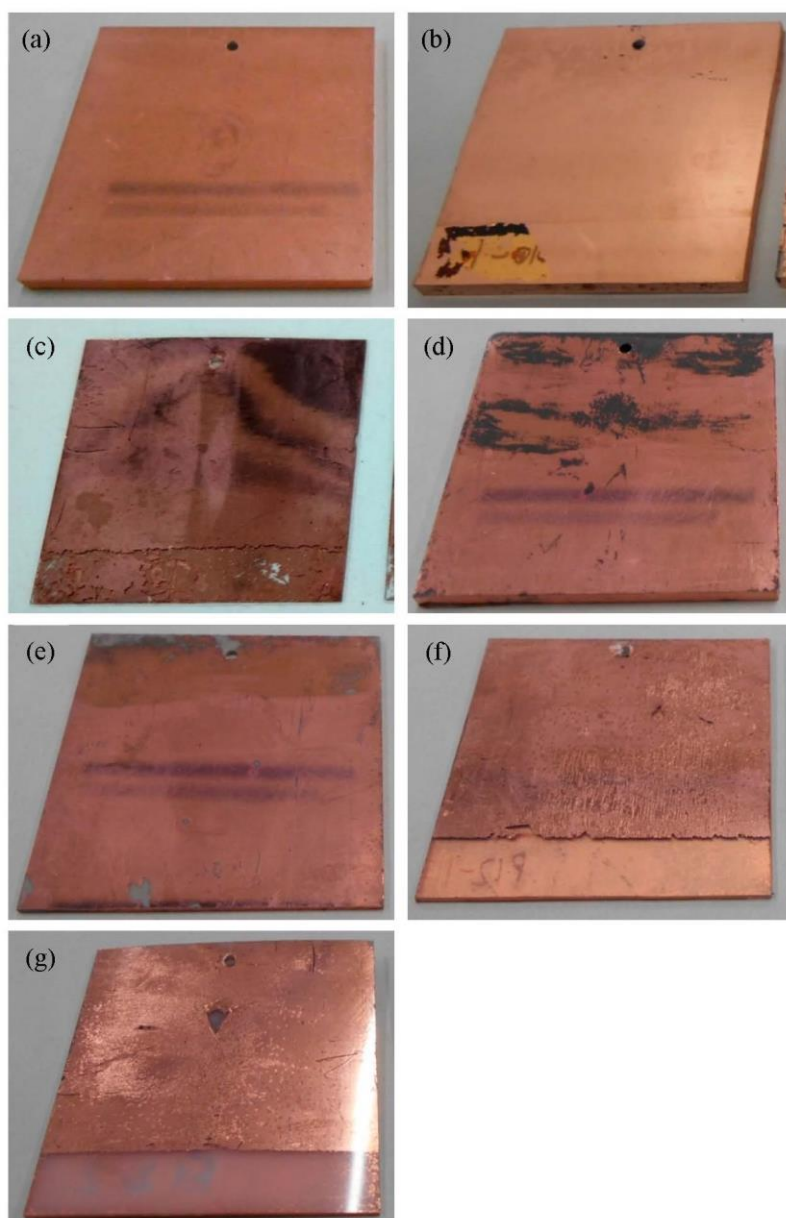


Figure 4-7 各試料のテープ剥離試験後の外観写真(a) PdABS、(b)PdAS、(c)PdPS、(d)PdPPS、(e)PdPVC、(f)PdPP、および(g)PdPE

4.4 考察

Pd 固定化量、Pd の化学状態、無電解 Cu メッキ膜の析出、テープ剥離試験の結果を Table 4-1 にまとめた。

Table 4-1 得られた試料の Pd 固定化量、Pd の化学状態、無電解 Cu めっき膜の析出性および、無電解 Cu めっき膜の密着性

樹脂基板	Pd固定化量 [μg/cm ²]	Pdの化学状態 (XPS Pd3d)	析出性 (目視)	密着性 (テープ剥離試験)
ABS	2.4	官能基に配位	全面析出	剥離なし
AS	1.9	金属、官能基に配位	全面析出	一部剥離
PS	1.2	金属	全面析出	剥離あり
PPS	1.8	金属	一部未析出	剥離なし
PVC	1.5	金属、PdCl ₂	一部未析出	一部剥離
PP	5.2	金属	全面析出	剥離あり
PE	6.2	金属	一部未析出	剥離あり

4.4.1 樹脂表面に固定化した Pd の化学状態と樹脂基板の種類の関係

電子線照射によって引き起こされる化学反応には 2 種類ある。溶液中での Pd イオンの還元反応とポリマー表面の改質反応である。溶液中では 1.1 節で述べたように、水の放射線分解が進行し、生成した還元種が Pd²⁺ イオンを還元して Pd ナノ粒子を生成する[15、16]。



これらの反応は樹脂基板の種類に依存しないはずである。電離放射線による樹脂基板への作用には、放射線による架橋や分解などの直接的な作用と、水の放射線分解で生成する活性種との化学反応による間接的な作用がある。放射線による直接作用では、高分子鎖にラジカルが発生し、架橋や分解反応が進行する。間接作用いでは、水の放射線分解で生成した酸化種が高分子鎖を攻撃して酸化反応を進行させる。これらの作用の程度は、樹脂材料の放射線に対する安定性や化学的安定性によって異なる。

樹脂基板表面の化学状態と樹脂表面に固定化された Pd ナノ粒子の関係について考察する。Pd/PPS と Pd/PS の O1s と C1s の XPS スペクトルは、電子線照射前後でほとんど変化しな

かった。芳香族基を持つ高分子は、エネルギーを効率的に散逸させるため、放射線に対して安定であることが知られている[15、16]。芳香環を有する PPS および、PS は放射線に対して安定であるため、基板表面に官能基導入がほとんど起こらない。そのため、Pd は金属状態で固定化されていると推測される。Pd/ABS、Pd/AS、Pd/PVC、Pd/PP、Pd/PE では、電子線照射前後で O1s と C1s の XPS スペクトルが変化していた。このことから、照射によってこれらの基板表面に官能基が導入されていることが確認された。Pd/PP と Pd/PE では、電子線照射により樹脂表面に官能基が形成されたが、固定化された Pd の化学状態は金属状態であった。一方、Pd/AS では、Pd の化学状態は金属状態と、カルボニル基の酸素に配位した状態であった。Pd/ABS では、Pd の化学状態はカルボニル基の酸素に配位状態であった。XPS は表面に敏感な分析法であるため、Pd ナノ粒子の表面のみがカルボニル基に配位していると解釈することができる。例外的に、Pd/PVC では、固定化した Pd の化学状態が金属状態に加え、PdCl₂ 様であること XPS によって示された。ハロゲンは非常に高い電子親和性を持っている。そのためハロゲン化合物は系内の二次電子や他の電子との反応により解離性電子付加反応を起こすことが知られている[15、16]。解離した Cl⁻イオンが Pd に配位していると考えられる。これらの結果から樹脂基板の放射線に対する反応が、固定化された Pd ナノ粒子の化学状態に強く影響することがわかった。

4.4.2 無電解 Cu めっき膜の析出性と固定化した Pd の関係

無電解 Cu めっき反応では、樹脂基板に固定化された Pd が触媒として機能し、ホルムアルデヒドの酸化反応が進行することで、Cu めっき膜の析出反応が起こる。

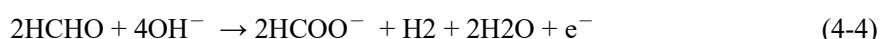


Figure 4-6 に示すように、すべての試料に無電解 Cu めっき膜が析出した。これは放射照射法で樹脂基板に固定化された Pd ナノ粒子は、無電解 Cu めっき触媒として機能したことを示している。これは 3.4.2 項で述べたように、すべてのサンプルは無電解 Cu めっき前のアクセラレータ処理によって、樹脂基板に固定化された Pd はより活性の高い Pd⁰ となっているためと推察される。以下、異なる樹脂基板への Cu めっき膜の表面被覆率について述べる。Pd/ABS、Pd/AS、Pd/PS、Pd/PP は無電解 Cu めっき膜が全面析出した。しかし、Pd/PPS、Pd/PVC、Pd/PE では一部 Cu めっき膜が未析出であった。Pd の固定化量との相関がないことから、無電解 Cu めっき膜の析出性は樹脂表面の Pd の分布に依存すると推測される。これらの結果は、樹脂基板によっては、Pd ナノ粒子の固定化プロセスを改善する必要があることを示唆している。

4.4.3 無電解 Cu めっき膜の密着性と固定化した Pd の関係

無電解 Cu めっき膜の密着性は、樹脂基板の種類に依存した。固定化された Pd が金属状態で存在する Pd/PS、Pd/PP、Pd/PE では無電解 Cu めっき膜は容易に剥離した。一方、固定化された Pd が金属状態および/または樹脂表面の官能基に配位して存在する ABS、AS と PVC のめっき膜は比較的高い密着性を示した。特に、Pd が官能基に配位状態のみで存在する Pd/ABS では無電解 Cu めっき膜は、全く剥離しなかった。これらの結果は、樹脂表面の官能基に Pd が配位していることが、高いめっき密着性の要因の 1 つであることを示唆している。例外として、Pd/PPS は固定化した Pd ナノ粒子は金属状態で存在しているにもかかわらず、Cu めっき膜が剥離しなかったことから、PPS ではその他の要因でめっき膜が剥離しなかった可能性がある。一方で、Pd/PPS のテープ剥離試験を 3 回実験したうちの 1 回は Pd/PS や Pd/PE のように無電解 Cu めっき膜の大部分が剥離した(Figure 4-8)。このことから、Pd/PPS の密着性について再現性が得られていないことを示している。よって、Pd/PPS の密着性について議論するには再現性の向上が必要である。

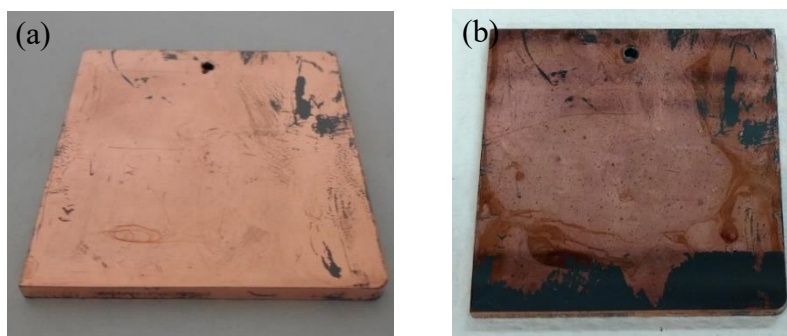


Figure 4-8 テープ剥離試験で無電解 Cu めっき膜が剥離した Pd/PPS の外観写真

(a)テープ剥離前、(b)テープ剥離後

4.5 結言

放射線照射法により本章で用いたすべての樹脂基板に Pd を固定化することができた。固定化した Pd を用いて、すべての樹脂基板で無電解 Cu めっきが析出した。析出した無電解 Cu めっき膜の密着性は、基板の種類に依存した。Pd が金属状態で固定化されている Pd/PS、Pd/PE、Pd/PP では、テープ剥離試験で無電解 Cu めっき膜がほとんど剥離し、密着性は低いことが示された。一方、Pd が官能基に配位している状態が存在している Pd/ABS、Pd/AS、Pd/PVC では、比較的高い密着性を示した。特に Pd/ABS では全く剥離せず、密着性が高いことが示された。これは、Pd が官能基を介して樹脂基板に固定化されていることが寄与していることが示唆された。放射線照射法による貴金属ナノ粒子の樹脂材料への直接固定化は、他に類を見ないユニークな技術である。この技術は、本章で用いていない他の樹脂材料や貴金属種にも適用できると予想される。放射線照射法を適用できる範囲を探ることで、その応用可能性が広がると期待される。

参考文献

1. Fujikawa, W.; Fujkazawa, N.; Shirakami, J.; Shimaya, T. Plating Film Formation Technique on the Polyphenylene Sulfide (PPS) Substrate Using Silver Nanoparticles. *Proc. JIEP Annu. Meet.* **2016**, *30*, 456–459.
2. Sato, K. Etching Technology for Various Plastics. *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* **1998**, *49*, 1044–1051.
3. Cao, Z.; Hsu, Y.-I.; Koizumi, A.; Asahara, H.; Asoh, T.-A.; Uyama, H. Surface Modification of Poly(Phenylene Sulfide) Using Photoinitiated Chlorine Dioxide Radical as an Oxidant. *Polym. J.* **2021**, *53*, 1231–1239.
4. Dev, A.; Tandon, S.; Jha, P.; Singh, P.; Dutt, A. Investigation of Process Parameters in Electroless Copper Plating on Polystyrene. *Sādhanā* **2020**, *45*, 156.
5. Baek, I.; Lim, C.-M.; Park, K.Y.; Ryu, B.K. Enhanced Metal Coating Adhesion by Surface Modification of 3D Printed PEKKs. *Coatings* **2022**, *12*, 854.
6. Feng, C.; Chen, H.; Yang, M.; Feng, Z.; Wang, Y. Metallization of Polyphenylene Sulfide by Low-Cost Mussel-Inspired Catechol/Polyamine Surface Modification. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 4445–4453.
7. Nomura, T.; Nakabayashi, Y.; Tashiro, K.; Umeda, Y.; Honma, H.; Takai, O. Formation of Plating Films on Polyphenylene Sulfide (PPS) Resins Treated by Atmospheric UV Irradiation. *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* **2017**, *68*, 624–629.
8. Yamagishi, T.; Inoue, T.; Watanabe, M. Effect of Humidity on Metallizing on Polyphenylene Sulfide (PPS) with Atmospheric UV Treatment. *Coatings* **2022**, *12*, 791.
9. Xiang, H.; Zhou, Z.; Yang, Y.; Yu, Z.; Liu, J. Fabrication of Metallic Patterns on Ordinary Polymer Substrates by Laser Direct Activation and Electroless Plating. *Surf. Interfaces* **2022**, *33*, 102209.
10. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Borben, K.D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Chastain, J., Ed.; Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division: Eden Prairie, MN, USA, 1992; pp.118–119.
11. Sleigh, C.; Pijpers, A.P.; Jaspers, A.; Coussens, B.; Meier, R.J. On the Determination of Atomic Charge via ESCA Including Application to Organometallics. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1996**, *77*, 41–57.
12. Simon, B.; Bouyer, C.; Sio, S.D.; Berthon, C.; Boubals, N.; Miserque, F.; Brackx, E.; Raymond, N.; Chagnes, A.; Berthon, L. Characterization of Palladium Species after γ -Irradiation of a TBP–Alkane–Pd(NO₃)₂ System. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 21513–21527.
13. Ohkubo, Y.; Aoki, T.; Seino, S.; Mori, O.; Ito, I.; Endo, K.; Yamamura, K. Radiolytic Synthesis of Pt-Particle/ABS Catalysts for H₂O₂ Decomposition in Contact Lens Cleaning. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 235.
14. Mazalov, L.N.; Trubina, S.V.; Kryuchkova, N.A.; Tarasenko, O.A.; Trubin, S.V.; Zharkova, G.I. X-Ray Photoelectron Study of Electron Density Distribution in Palladium(II) β -Diketonate Complexes. *J. Struct. Chem.* **2007**, *48*, 253–261.
15. Woods, R.J.; Pikaev, A.K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1993.
16. Spinks, J.W.T.; Woods, R.J. *An Introduction to Radiation Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1964.

第5章 放射線照射法による無電解めっきの実用化に向けた検討

5.1 緒言

第3章、第4章では放射線照射法によって樹脂基板にPdナノ粒子を固定化することに成功した。また、固定化したPdは無電解めっき触媒として働き、樹脂基板に無電解Cuめっき膜が析出したことを報告した。本章では放射線照射法を利用した無電解めっき法の実用化に向けた検討について報告する。提案している無電解めっき法は研究開発段階であり、放射線照射法を実用化プロセスに向けて様々な課題が存在する。特に、無電解Cuめっき触媒として用いられるPdをABS樹脂表面に固定化したPd/ABSについて以下の課題を抽出した。

- 適用するPdの使用量低減

第3章及び第4章までのプロセスでは樹脂基板1枚に対して20 mLの硝酸Pd水溶液を使用している。投入したPd量をPd濃度が1 mMとして算出すると、ABS樹脂表面1 cm²あたり40 µg程度使用している。ABS樹脂に固定化されたPd量は樹脂表面1 cm²あたり2.4 µgであり、投入量うち6%程度しか固定されていない。本手法を産業的に展開するためには無駄になっているPdを低減する新たなプロセスの提案が必要である。

- めっき膜が高い密着性を示す要因の解明

第3章及び第4章において、Pd/ABSではめっき膜の高い密着性には、固定化したPdのABS樹脂表面に導入された官能基への配位の存在が寄与していることが示された。一方でその詳細な密着機構については明らかとなっていない。同条件で調製した試料にも関わらずCuめっき膜の密着強度がバラついている。密着強度のバラつきを抑制するために、本手法で調製したPd/ABSに施した無電解めっきが高い密着性がどのような要因によって発現しているか知る必要がある。

放射線照射法による無電解めっき工業プロセスとして実用するためにはこれらの課題解決は重要である。

5.2 使用Pd量削減に向けたプロセスの改善

5.2.1 Pd量削減のための戦略

Pd使用量を削減するためにFigure 5-1に示す戦略を立てた。

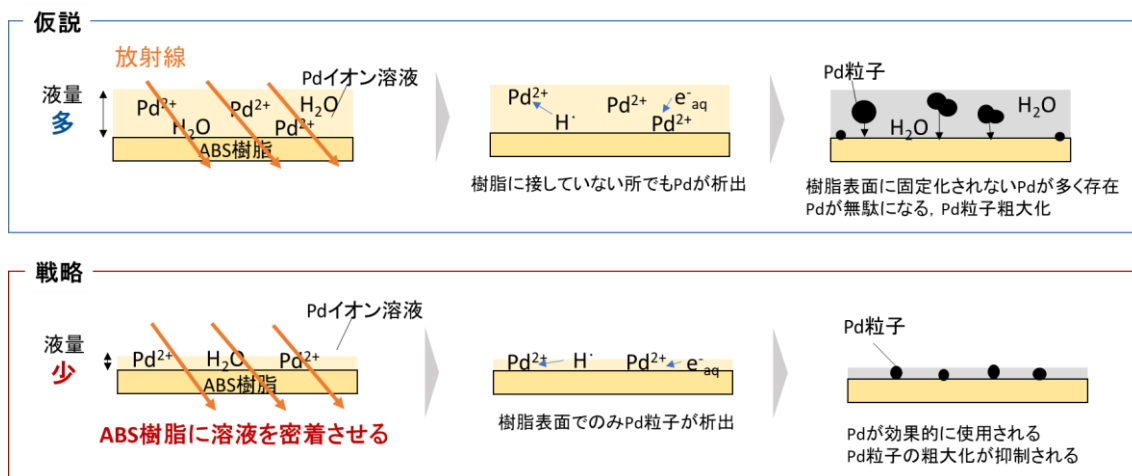


Figure 5-1 放射線照射法における ABS 樹脂基板に Pd ナノ粒子が固定化に至るまでの仮説と使用 Pd 量削減に向けた戦略

第 3 章および第 4 章で Pd の固定化状態には還元析出する金属状態の Pd と樹脂基板表面に付与された官能基に配位した状態の Pd が存在することが示された。金属状態の Pd は水溶液中で Pd イオンの還元によって生成する。樹脂基板の表面近傍で生成した Pd は樹脂基板に高い表面エネルギーを渡すことで安定化し強固に固定化される。樹脂基板から離れた位置で生成した Pd の場合、水溶液中で粒子成長し粗大化することで安定化する可能性が高い。その場合、樹脂表面に固定化されることなく、単に付着しているだけの粒子もあると予想される。単に付着している状態では、その後の洗浄工程で簡単に脱離し、無駄になってしまう。これを防ぐためには過剰に投入されている Pd イオン水溶液量を低減することが有効と考えられる。Pd 使用量の低減に加え、樹脂表面近傍でのみ Pd 粒子が析出し、無駄になる Pd を削減させる新たなプロセスを提案する。

5.2.2 実験方法

提案手法の妥当性を検討する観点から、溶液組成や放射線照射条件といった合成パラメータは単一条件に固定して行った。第 3 章、第 4 章では Pd イオン濃度が 1 mM であったが本節では Pd イオン濃度を 5 mM に固定した。ここでは 3 章、4 章で行っていたサンプル調製方法をバッグ法、新たに提案する手法を脱気法と以降表記する。

ビニルバッグの上部をはさみで切り取り、空間体積制御のためにバッグ法と同様 3 辺をポリシーラーでシールした。洗浄した ABS 樹脂基板をビニルバッグに封入し、調製した Pd イオン水溶液を基板表面に溶液が密着するよう 0.5 mL 入れた。真空パック器 (Ducky、朝日産業) を用いてビニルバック内の脱気とビニルバックのシールを同時に行った。さらに空気が入らないように上部をシールした(Figure 5-2)。溶液封入前後の重量をそれぞれ測定し、その差分から Pd イオン水溶液の封入量を求めた。調製した試料によってばらつきはあるもの

の平均 0.04 mL(n=20)封入されていた。この値はバッグ法に比べて液量を 1/500 低減していると言える。比較としてバック法で調製した照射サンプルも調製した。



Figure 5-2 脱気法で調製した照射サンプルの外観

調製した照射サンプルの電子線照射を住重アテックス株式会社に依頼した。照射条件は加速電圧 4.8 MeV、表面線量 20 kGy である。

得られた Pd/ABS は ICP-AES、SEM-EDX、XPS によって材料評価を行った。また得られた Pd/ABS に無電解 Cu めっきを施すことでめっき膜の析出性を評価し、無電解 Cu めっきに加えて電解 Cu めっきを施したのち 90 度剥離試験で無電解めっき膜の密着性を評価した。各種測定、めっき処理は第 3 章と同様の方法である。

5.2.3 結果

脱気法および、バッグ法にて作製した Pd/ABS サンプルの担持 Pd 量を ICP 測定した結果を Table 5-1 に示す。脱気法の Pd 固定化量($0.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)はバッグ法($2.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)と比較すると大きく減少している。これは液量を低減しているので想定通りの結果となった。さらに、投入 Pd 量に対する担持 Pd 量の割合を Table 5-1 の結果から算出した。バック法では投入した Pd の約 1.4%しか樹脂基板に固定化できていない。一方、脱気法では、投入した Pd の約 92%が樹脂基板に固定化されたという結果を示した。

Table 5-1 脱気法とバック法における投入 Pd 量と樹脂表面に固定化した Pd 量と Pd の固定化割合

	投入量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	固定化量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	固定化割合
脱気法	0.36	0.33	92%
バック法	190	2.7	1.4%

脱気法およびバック法で調製した Pd/ABS の SEM 像を Figure 5-3 に示す。バック法では、数百 nm～数 μm の白点状の粒子が見られ、粒子が凝集しているようにも見える。この白点状の粒子の EDX 分析から、これらの粒子が Pd 由来のものであることを確認している。一方、脱気法ではそういった粗大な Pd 粒子が確認できなかった。多数の数十 nm 程度の粒子を確認した。さらに、バック法よりも脱気法の方がより小さな粒子が生成している。脱気法では Pd^{2+} イオン水溶液を ABS 樹脂表面に密着させており、樹脂表面に対する液量がバック法に比べ少なく、樹脂表面近傍でのみ Pd 粒子が生成・固定化される。そのため、Pd 粒子の粗大化が抑制され、より小さな粒子状態で分散し担持されているものと考ええる。

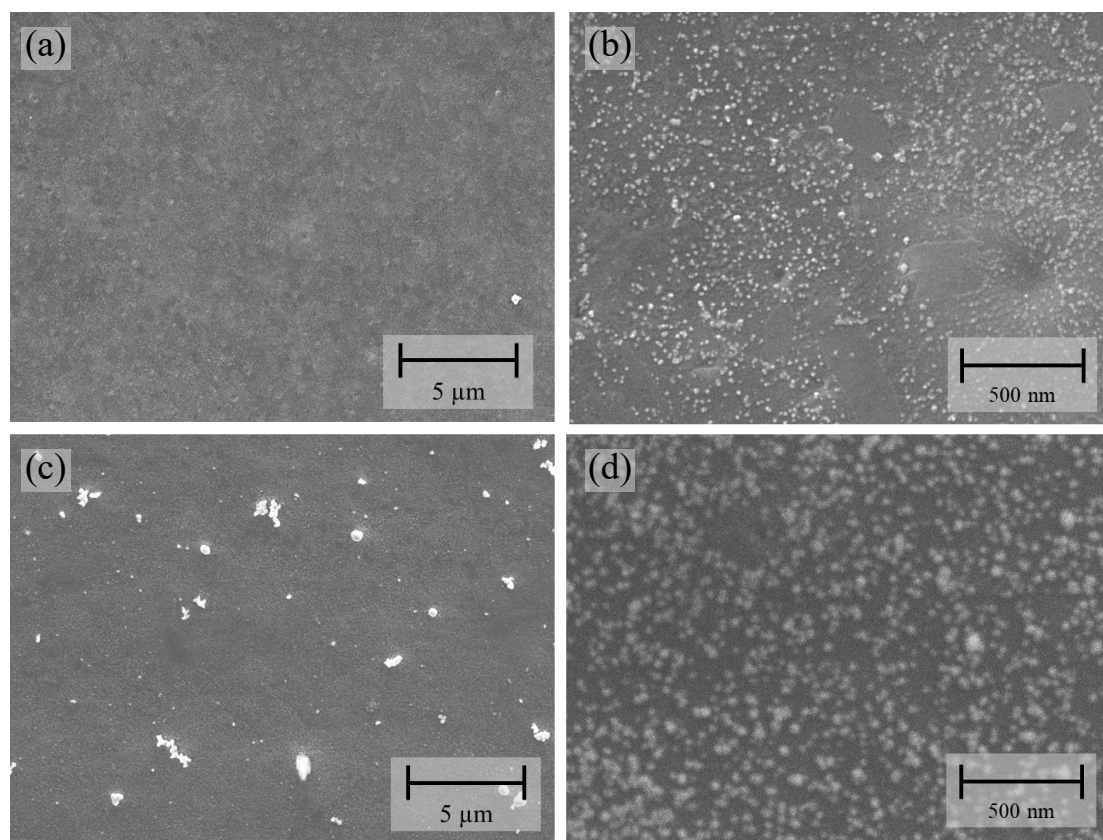


Figure 5-3 (a), (b)脱気法で作製した Pd/ABS、(c), (d)バック法で作製した Pd/ABS の SEM 像

XPS の測定結果を Figure 5-4 および Figure 5-5 に示す。脱気法で調製した試料では、金属 Pd および Pd(acac)₂ 由来するエネルギー位置[1, 2]と一致したピークが見られた(Figure 5-4)。このことから、ABS 樹脂基板には金属状態の Pd および ABS 樹脂基板表面に生成した官能基に配位した状態の Pd が存在することがわかった。またバググ法での Pd3d-XPS の結果(Figure 5-4)と比較すると、液量を低減しても金属状態の Pd の生成、ならびに配位状態の Pd が存在することが明らかになった。O1s-XPS の結果(Figure 5-5)から C-O、C=O のピークが未処理の ABS 樹脂と比較して強度が増大しており、脱気法においても樹脂基板の表面改質が起きていることも分かった。

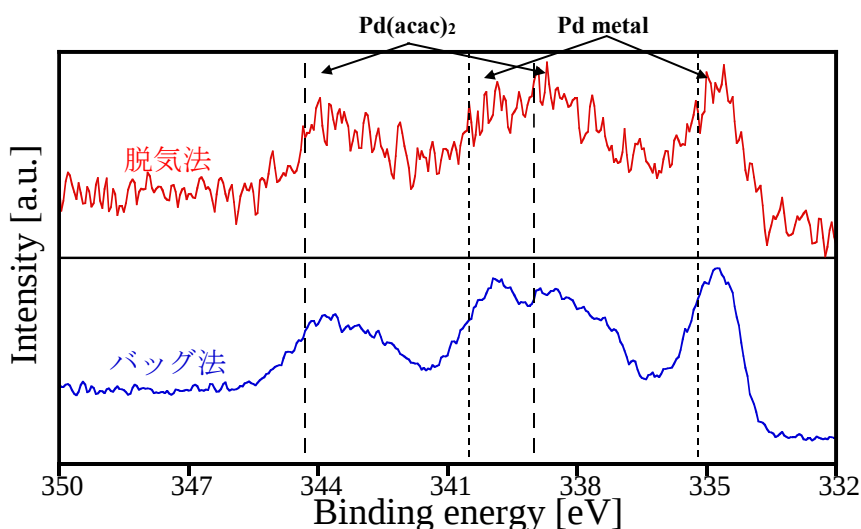


Figure 5-4 脱気法およびバググ法で作製した Pd/ABS の Pd3d-XPS スペクトル

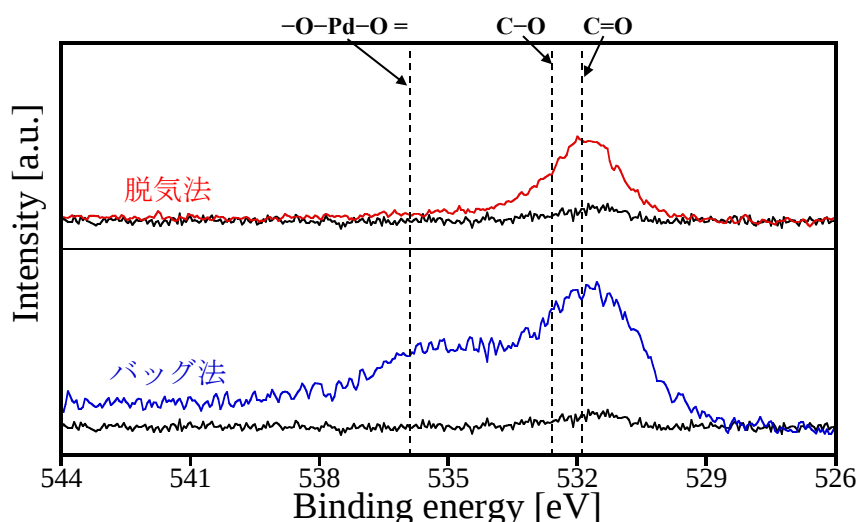


Figure 5-5 脱気法およびバググ法で作製した Pd/ABS の O1s-XPS スペクトル
黒線：Pd を固定化する前の ABS 樹脂基板のスペクトル

脱気法で樹脂基板に固定化された Pd の無電解 Cu めっき触媒としての性能評価を行った。バック法と比較して固定化量が少ないにもかかわらず、Cu めっき膜が析出していることがわかる(Figure 5-6)。また Cu めっき膜の密着強度は従来手法であるバック法と同程度の値を示し、手法による差は見られなかった。

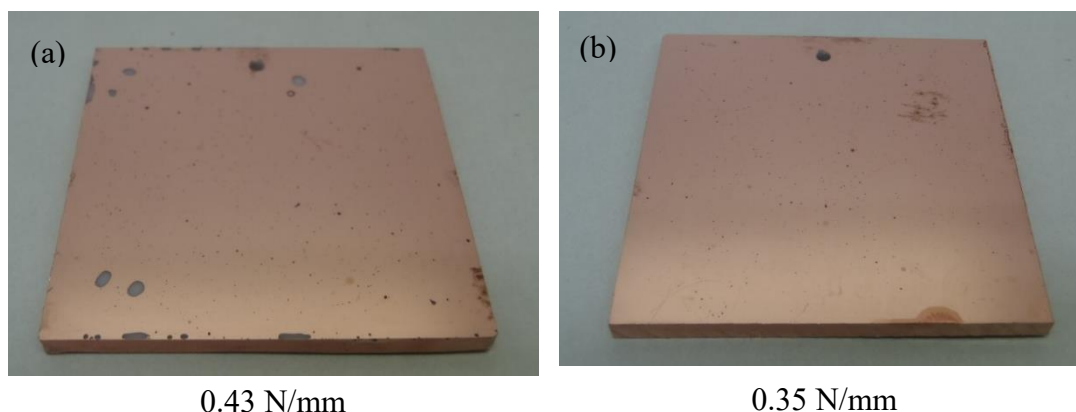


Figure 5-6 無電解めっき後の外観写真と密着強度 (a)脱気法、(b)バック法

5.2.5 小括

Pd イオン水溶液の液量を 1/500 に低減した脱気法では投入量した Pd の 90%以上は樹脂基板上に固定化される。XPS の結果より液量を低減しさせても従来手法と同じ過程を経て、Pd が固定化されていると考えられる。また極微量の Pd 固定化量でありながら無電解 Cu めっき膜がしたため、固定化された Pd は十分な触媒活性があると言える。これらのことから脱気法は従来手法であるバック法より有用な手法と言える。

5.3 放射線照射法で調製したPd/ABSが高い密着性を示す要因の解明

5.3.1 めっき膜が密着性を示す要因

めっき膜の密着力は、めっき膜と樹脂基板間の物理的あるいは化学的要因によって発現する(Figure 5-7)。化学的要因には、めっきする金属種と樹脂基板の間にはたらくファンデルワールス力および、めっき金属種と樹脂表面の親水性官能基との配位結合などがある。物理的要因には、めっき膜と樹脂基板界面凹凸によるアンカー効果が挙げらる[3]。

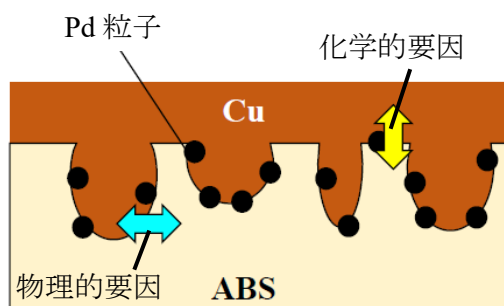


Figure 5-7 一般的な無電解めっき法における Cu/ABS 界面の模式図

これら 2 つの要因について検討を行う。

放射線照射法における物理的要因を検討するための比較対象として、物理的要因が支配的である一般的な無電解 Cu めっきを施した ABS を用いた。共焦点レーザー顕微鏡によって樹脂表面の凹凸を定量化し、めっき膜析出後の断面を観察することで Cu めっき膜と ABS 樹脂基板界面がどのような界面となっているか調査した。

化学的要因については XPS による樹脂表面の化学状態分析から推察した。

また密着強度のバラツキの原因の 1 つとして ABS 樹脂の使用前の洗浄が十分でなく保護フィルムの粘着成分が残っていることが挙げられた。この粘着成分の残渣による影響を完全排除するために無電解めっきの際に、前洗浄として一般的に用いられる方法であるアルカリ脱脂処理を施した ABS 樹脂基板を用いて実験を行った。また、電子線照射後のサンプル回収時に超純水および 2-propanol を用いた超音波洗浄を行っていた。しかし、2-propanol によって ABS 樹脂が溶解され、固定化されていた Pd の脱離だけでなく表面形状も変化することが想定される。一定とは表面形状の変化が一定洗浄の度合いによるバラツキを防ぐ為のため電子線照射後のサンプル回収時は超純水による超音波洗浄に留めた。

5.3.2 実験方法

アルカリ脱脂液を水酸化ナトリウム(NaOH、富士フィルム和光純薬株式会社)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3 、富士フィルム和光純薬株式会社)、リン酸ナトリウム 12 水和物($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、富士フィルム和光純薬株式会社)および界面活性剤(クリーンエース S、AS-ONE)を用いて文献[4]を参考に調製した。保護フィルムを剥がした ABS 樹脂基板を調製したアルカリ脱脂液に湯浴温度 70℃で 15 分浸漬させた。その後、超純水で洗浄および室温で静置乾燥させた。アルカリ脱脂によって粘着成分が除去できていることを蛍光 X 線分析(XRF)によって硫黄のピークを分析して調べた。XRF には EDX-720(株式会社島津製作所製)を使用した。アルカリ脱脂をした ABS 樹脂基板と超純水をバック法でビニルバック封入した試料に電子線照射を行った。電子線照射は住重アテックス株式会社に依頼した。照射条件は加速電圧 4.8 MeV、表面線量 20 kGy である。比較としてクロム酸エッチングをした ABS 樹脂基板を調製した。

樹脂基板の表面形状の評価を SEM による表面観察および、共焦点レーザー顕微鏡による表面粗さを測定した。共焦点レーザー顕微鏡は OLS4500、(OLYMPUS 製)を使用し、対物レンズ：×100、ズーム倍率：×2(総合観察倍率：×200)で測定を行った。

また 5 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用いてバック法で Pd を固定化した ABS 樹脂基板に電解 Cu めっきまで施し、試料の断面 SEM 観察を行った。断面 SEM 観察用サンプルは樹脂包埋法で調製した。電解 Cu めっきまで施した ABS 樹脂基板を縦 25 mm×横 10 mm にカットし、樹脂包埋をした。成形された試料を研磨することで観察断面を作成した。観察前に表面 SEM 観察と同様に Os をサンプルにコーティングした。

5.3.3 結果

ABS 樹脂基板表面の SEM 観察像を Figure 5-8 に示す。アルカリ脱脂処理を行った ABS 樹脂基板表面には数 μm 程度の穴が見られた。工業的な無電解めっき法と同様にクロム酸エッチングを施した ABS 樹脂では表面および表面下部において直径 1 μm ほどの穴が多数確認された。電子線照射を行った試料では表面にみられる穴の大きさおよび数の変化がみられなかった。これらのことから電子線照射によって ABS 樹脂の表面形成は変化しないことが示された。

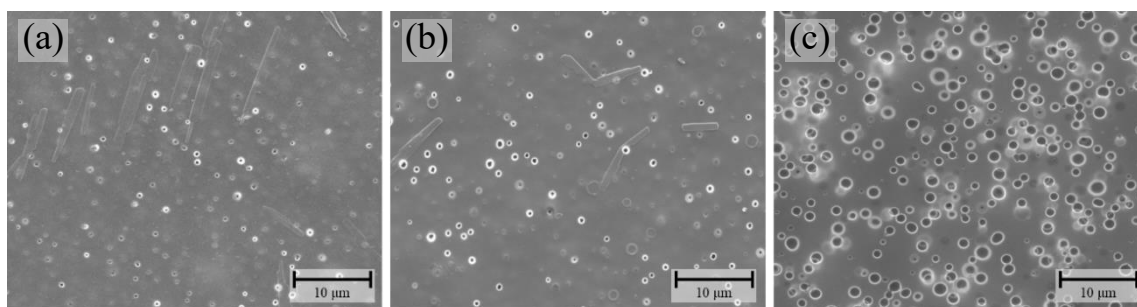


Figure 5-8 ABS 樹脂表面の SEM 像：(a)アルカリ脱脂後の ABS 樹脂、(b)ビニルバックに水と同封し電子線照射した ABS 樹脂、(c)クロム酸エッチングをした ABS 樹脂

共焦点レーザー顕微鏡を用いてこれらの試料の表面粗さ、および形成されている穴の深さを評価した。Figure 5-9 に観察結果を示す。クロム酸エッチングを行った試料では SEM 観察結果と同様に ABS 樹脂基板表面に多くの穴が形成されていることが確認できた(Figure 5-9(c))。電子線照射を行った試料では、クロム酸エッチングをした試料のような穴が形成されていないことが確認された。

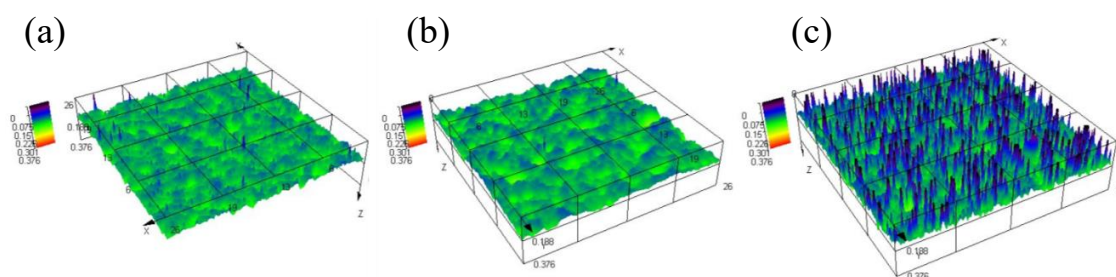


Figure 5-9 共焦点レーザー顕微鏡による3次元観察像：(a) アルカリ脱脂後のABS樹脂、(b) ビニルバックに水と同封し電子線照射したABS樹脂、(c)クロム酸エッチングをしたABS樹脂

二乗平均高さ S_q と突出谷部深さ S_{vk} を算出した結果を Table 5-2 に示す。電子線照射前後で表面粗さおよび穴の深さがほとんど変化していないことがわかった。また電子線照射した試料ではクロム酸エッチングをした試料に比べ平滑な表面であることが示された。

Table 5-2 共焦点レーザー顕微鏡の測定結果より算出した二乗平均高さ と突出谷部深さ

	二乗平均高さ S_q [μm]	突出谷部深さ S_{vk} [μm]
ABS アルカリ脱脂	0.014	0.013
ABS EB 照射	0.017	0.011
ABS Cr^{6+} エッチング	0.036	0.089

断面観察の結果を Figure 5-10 に示す。一般的な無電解Cuめっき法で作成した試料では、Cuめっき膜がABS樹脂に入り込んでいる様子が観察された(Figure 5-10 (b))。放射線照射法で合成した試料では、Cu/ABS 界面にほとんど凹凸が見れなかった(Figure 5-10 (a))。

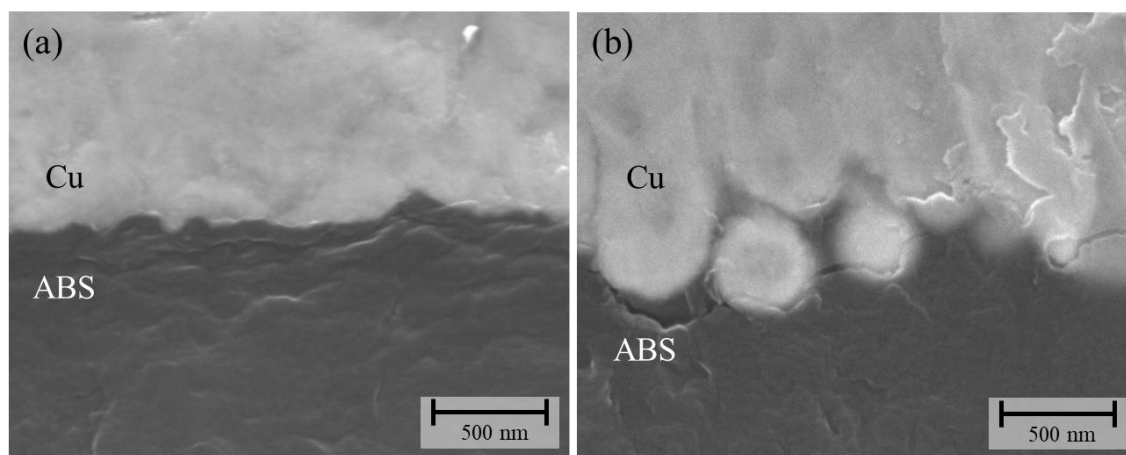


Figure 5-10 電解めっき後のABS樹脂の断面SEM像(a)放射線照射法、(b)一般的な無電解Cuめっき法

以上の結果から、放射線照射法で調製した試料では物理的要因が高い密着性に寄与していないことが示された。

得られた Pd/ABS の無電解 Cu めっき膜の密着強度の測定結果を Figure 5-11 に示す。

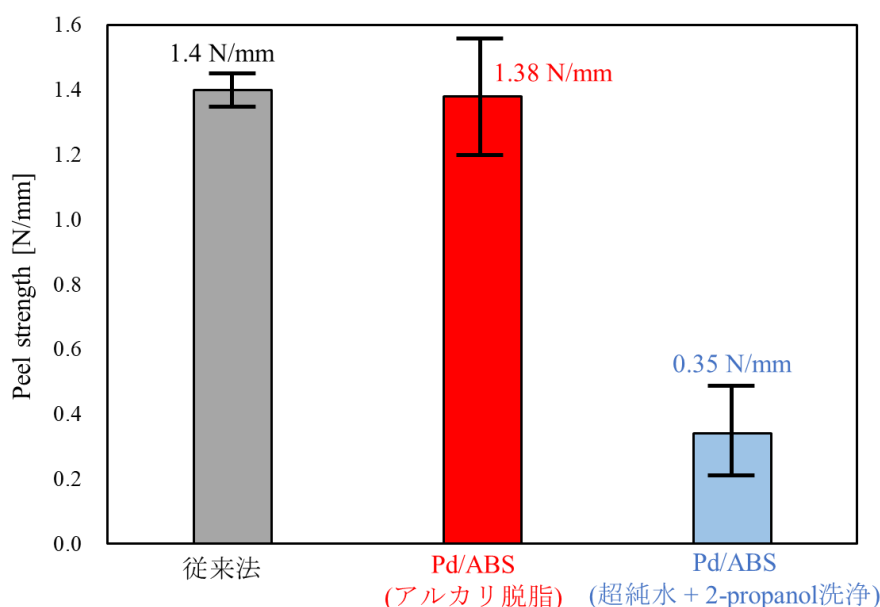


Figure 5-11 得られた Pd/ABS の Cu めっき膜の密着強度

ABS 樹脂を用前のアルカリ脱脂にすることで密着強度が 1.38 N/mm と一般的な無電解めっき方法で得られる密着強度(1.40 N/mm)と同等の値を示した。また ABS 樹脂を使用する前に超純水および 2-propanol で洗浄した ABS を用いて放射線照射法で調製した試料では 0.35 N/mm であった。この結果は ABS 樹脂を使用する前の洗浄としてアルカリ脱脂をすることで密着強度が向上したことを示している。これはアルカリ脱脂によって ABS 樹脂と Cu めっき膜の密着を阻害する ABS 樹脂基板表面から保護フィルムの粘着剤成分が除去されたためと考える。

次に Pd/ABS における化学的要因について、第 3 章および第 4 章の結果から考察する。Pd/ABS では O1s および C1s の XPS スペクトルより放射線照射によって樹脂表面に官能基が生成していることが示された(Figure 3-9)。また、この生成した官能基が Pd の固定化に寄与していることが示された(Figure 3-8, Figure 3-9 (a))。ABS 樹脂表面には化学結合に寄与する官能基が多数存在していることが推測される。この表面で無電解 Cu めっき反応が進行する様子を考える。

無電解 Cu めっきでは樹脂表面に固定化された Pd 表面でホルムアルデヒドの酸化反応によって生成した電子によって進行し、Pd 表面に Cu が析出する。そして、Cu の自己触媒反応によって、Cu が樹脂表面上で成長することで無電解 Cu めっき膜が形成される(Figure 5-12)。

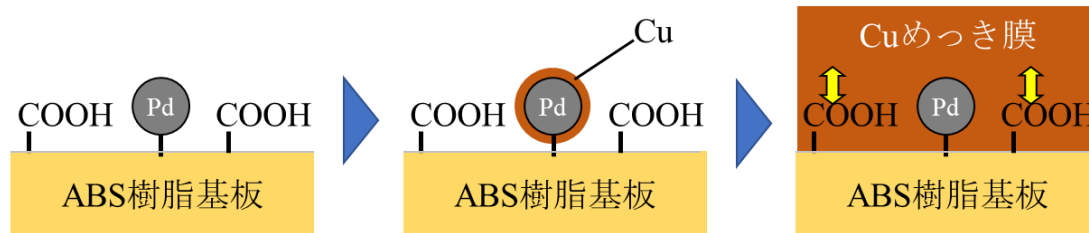


Figure 5-12 放射線照射法で調製した Pd/ABS において無電解 Cu めっきが進行する様子の模式図

析出した無電解 Cu めっきと Pd/ABS 界面から Pd/ABS が高い密着性を示す要因は以下の 2 つが挙げられる。

- 樹脂表面に生成した官能基を介して固定化された Pd 触媒と Cu との結合
- 樹脂表面に生成した官能基と Cu の配位結合

Cu めっき膜との接触面積を考えると樹脂表面に生成した官能基と Cu の配位結合が支配的であることが示唆される。

第 3 章において、2-propanol を添加すると密着強度が増加することが示された(Figure 3-13)。2-propanol を添加した場合、式(5-1)-(5-3)に示すようにラジカルを捕捉したのち還元種としてはたらく最終的にアセトンに変化している。この生成したアセトンが樹脂基板の表面を溶解し、凹凸が形成されると考えられる。そのため、化学的要因に加え、アセトンによる溶解によって形成された凹凸による物理的要因の寄与が増えたことで密着強度が高くなったと推測される。



ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂において高い密着性を示した要因について、ポリアクリロニトリルとポリスチレンで構成される AS 樹脂とポリスチレンのみで構成される PS 樹脂と比較から考察する。Pd/PS では O1sXPS スペクトルより樹脂表面に官能基が導入されていないことが示されている(Figure 4-5 (a))。そのため PS 樹脂では Cu との配位結合が形成されず、Cu めっき膜の密着性が低いと考えられる。これはテープ剥離試験での結果と一致している(Figure 4-7 (c))。Pd/AS では O1sXPS において、樹脂表面に官能基が生成していることが示されている(Figure 4-5 (a))。Cu との配位結合が形成され、Cu めっき膜の密着性が高いと考えられる。テープ剥離試験では無電解 Cu めっき膜の一部が剥離しており、Pd/PS に比べてめっき膜の密着性が高いことが示されている(Figure 4-7 (b))。Pd/ABS

と Pd/AS に電解 Cu めっきまで施し、Cu めっき膜のピール強度を測定した。Pd/AS のピール強度は 0.03 N/mm であった。一方、Pd/ABS のピール強度は第 3 章(Figure 3-13)で示したように実用強度である 0.7 N/mm を超える値であった(0.82 N/mm)。90 度剥離試験後の ABS 樹脂基板と AS 樹脂基板の表面を SEM で観察した結果を(Figure 5-13)に示す。

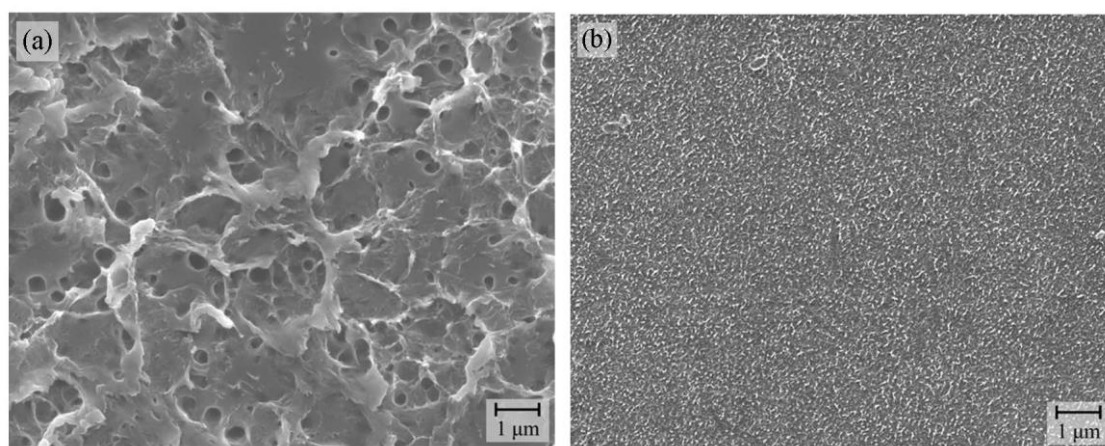


Figure 5-13 90 度剥離試験後の樹脂基板表面の SEM 像(a)Pd/ABS、(b)Pd/AS

90 度剥離試験後の ABS 樹脂基板の表面は大きく荒れており、ABS 樹脂基板の延性破壊が起きていること示唆された。AS 樹脂基板では細かな凹凸が見られ Cu めっき膜と樹脂基板の界面で剥離が起きていないことが示された。また、AS 樹脂では 90 度剥離試験後の樹脂表面に ABS 樹脂基板のような凹凸が見られなかったことから、AS 樹脂基板は ABS 樹脂基板のような延性破壊が起きていないことがわかった。このことから樹脂表面に生成した官能基と Cu の配位結合だけでなくブタジエン成分も寄与していることが示された。

Pd/PVC では、O1sXPS スペクトルより放射線照射によって官能基が少し導入されていること示された(Figure 4-5 (a), (b))。PVC 表面には ABS に比べて Cu と配位結合する官能基が少なく、Cu めっき膜の密着が低いことが推測される。これはテープ剥離試験の結果と一致している(Figure 4-7 (e))。

Pd/PPS では、O1s および C1sXPS スペクトルより官能基は導入されていないことが示されている(Figure 4-5 (a), (b))。Pd は官能基を介して樹脂基板に固定化されておらず、Cu と樹脂基板間の配位結合は期待できないにも関わらず、テープ剥離では無電解 Cu めっき膜は剥離しなかった。PPS 樹脂は高い放射線安定性を有しており、放射線照射によって表面に凹凸が形成されないため物理的要因でないことが推測される。これらのことから Pd/PPS では Pd/ABS の場合で挙げた要因以外によって Cu めっき膜が密着していると考えられる。しかし、得られている情報だけでは、Pd/PPS において無電解 Cu めっき膜が剥離しなかった要因についてこれ以上議論することは困難である。

Pd/PP、Pd/PE では、O1sXPS スペクトルは Pd 固定化後のピーク強度は大きく、PP、PE で

は放射線照射によって官能基が多く生成していることが示されている(Figure 4-5 (a))。しかし、テープ剥離試験より無電解 Cu めっき膜の密着性は低いことが示された(Figure 4-7 (f), (g))。PP、PE では、生成された官能基は Cu と配位結合していないことが推測される。しかし、得られている情報だけでは PP、PE 樹脂表面に生成した官能基のめっき膜の密着性への寄与についてこれ以上の議論することは困難である。めっき膜の密着性に寄与する官能基を調査するために、想定される分析手段として、接触角測定による樹脂の濡れ性(表面親水性)の評価が挙げられる。

5.3.2 小括

放射線照射法で合成した Pd/ABS において無電解 Cu めっき膜の高い密着性には物理的要因の寄与がほとんどなく、ABS 樹脂表面に導入された官能基と Cu の配位結合が支配要因であることが示された。また Pd/ABS 樹脂が他の樹脂に比べ高い密着性を示したことは放射線照射によって ABS 樹脂表面に官能基が生成されてことだけでなく、ブタジエン成分が寄与していることが示された。

5.4 結言

第 3 章および第 4 章での結果を踏まえて、放射線照射法を利用した無電解めっき法の実用化に向けた検討をおこなった。特に、無電解 Cu めっき触媒として用いられる Pd を ABS 樹脂表面に固定化した Pd/ABS に注目し、適用する Pd の使用量低減と、Cu めっき膜が高い密着性示す要因について検討を行った。適用する Pd の使用量低減においては、投入する Pd 原料水溶液を削減し、Pd 水溶液と ABS 樹脂基板をビニルバッグに同封する際に脱気を行う手法を提案した。第 3 章、第 4 章におけるサンプル調製法と比較して Pd 投入量を 1/500 まで低減し、投入した Pd 量の 90%以上が ABS 樹脂基板に固定化するという成果が得られた。Cu めっき膜が高い密着性示す要因について、物理的および化学的要因それぞれについて検討した。放射線照射によって ABS 樹脂表面に凹凸が形成されていないことが示された。高い密着性を示す要因は、樹脂基板の表面凹凸による物理的要因ではなく化学的要因であることが示された。

参考文献

- 1 Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Borben, K.D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Chastain, J., Ed.; Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division: Eden Prairie, MN, USA, 1992; pp.118–119.
- 2 Simon, B.; Bouyer, C.; Sio, S.D.; Berthon, C.; Boubals, N.; Miserque, F.; Brackx, E.; Raymond, N.; Chagnes, A.; Berthon, L. Characterization of palladium species after γ -irradiation of a TBP-alkane-Pd(NO₃)₂ system. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 21513–21527.
- 3 森河務、中出卓男、横井昌幸、「めっき皮膜の密着性とその改善方法」 表面技術 **2007**, *58* (5), 267–267.
- 4 Han, X.; Wang, G.; He, Y.; Wang, Y.; Qiao, Y.; Zhang, L. Surface Modification of ABS with

Cr⁶⁺ Free Etching Process in the Electroless Plating. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2018**, 32 (22), 2481–2493.

第6章 総括

6.1 本研究の目的と成果

本論文では放射線照射法を利用し多孔質材料および樹脂材料への適用に関する研究を行った。多孔質材料への適用については、細孔内といった微小空間内でも水の放射線分解が進行し、貴金属ナノ粒子が生成することを検証することを目的とした。樹脂材料への適用については、金属イオン水溶液と樹脂材料が共存する空間に放射線を照射することで、金属種がどのような過程で樹脂材料に固定化されているかを明らかにすることを目的とした。また、放射線照射法によって金属ナノ粒子を固定化した樹脂材料については、無電解めっきへの応用を検討した。

第2章では放射線照射により誘起される反応場を利用することで、多孔質材料の細孔内といった微小空間でもナノ粒子の担持析出が可能であることが示された。また細孔内で進行する貴金属の生成過程は、バルク溶液中における担持金属ナノ粒子の生成過程と同様に扱えることが示唆された。

第3章では放射線照射法によってABS樹脂にPdナノ粒子が固定化できること、また無電解めっき触媒として機能することを報告した。エッチング処理を行っていないにもかかわらず、Cuめっき膜の密着強度は実用強度を超える高い値を示すことを見出した。

第4章ではABS樹脂以外の様々な樹脂基板へのPdナノ粒子の固定化について報告した。固定化したPdを用いて、すべての樹脂基板で無電解Cuめっきが析出した。析出した無電解Cuめっき膜の密着性は、樹脂基板の種類に依存することが示された。

第5章ではPd/ABSに注目し、適用するPdの使用量低減と、Cuめっき膜が高い密着性を示す要因について検討を行った。適用するPdの使用量低減においては、投入するPd原料水溶液を削減し、Pd水溶液とABS樹脂基板をビニルバッグに同封する際に脱気を行う手法を提案した。第3章、第4章におけるサンプル調製法と比較してPd投入量を1/500まで低減し、投入したPd量の90%以上がABS樹脂基板に固定化するという成果が得られた。Cuめっき膜が高い密着性を示す要因について、物理的および化学的要因それぞれについて検討した。放射線照射によってABS樹脂表面に凹凸が形成されていないことが示された。高い密着性を示す要因は、樹脂基板の表面凹凸による物理的要因ではなく化学的要因であることが示された。

6.2 本研究の意義

放射線照射法を利用した貴金属ナノ粒子担持多孔質材料の成果から多孔質材料の細孔内に含浸する金属イオン濃度を調整することで、多孔質材料が持つ分子篩効果、形状選択性などの特徴を損わず、その内面に金属ナノ粒子を担持した材料が得られると期待される。放射線照射法の樹脂材料へ適用した研究の成果ではABS樹脂において、エッチングを行っていないにもかかわらず、Cuめっき膜は実用強度を超える密着強度を有していた。よってエッ

チングフリー無電解めっきへの応用が期待される。また、複数種の樹脂材料に放射線照射法によって Pd を固定化できたことから、従来の無電解めっき法では金属めっきを施すことが困難であった樹脂材料に対して有望な無電解めっき手法を提案できることが期待される。さらに、透過力の高い放射線を用いることで形状に制限がなく複雑形状にも展開でき、様々な物性・形状の実用製品の開発に繋がると期待される。

本研究の成果は、放射線を利用した高付加価値材料の合成が期待されるものである。これは医療器具の滅菌処理などで工業化に成功している放射線技術の適用対象を拡大することに貢献すると考える。

謝辞

本研究の遂行にあたり、研究の進め方をはじめ、物事の考え方・適切な表現の仕方など、私が研究室に配属されてから5年間に渡り直接ご指導を頂き、多大なご助力を賜りました清野智史准教授に、深く感謝を申し上げます。また、本論文の主査として、多大なる助言を頂きました。清野先生のご協力なくしては、本研究は遂行できませんでした。重ねて、御礼申し上げます。また、本専攻の中川貴教授、上西啓介教授には、本論文の副査として時間を割いていただき、貴重なご助言やご指摘を賜りました。深く御礼を申し上げます。中川貴教授には副査だけでなく日頃よりご指導ご鞭撻を賜りました。2020年度に退官されました山本孝夫教授には、研究だけでなく研究者としてどのように物事を捉えていくべきかを教えていただきました。

本研究で使用したABS樹脂、PPS樹脂およびAS樹脂サンプルの準備から、無電解Cuめっき試験、電気Cuめっき試験、密着強度試験などの特性評価の実施および、それにかかる工程において、共同研究先である株式会社LIXILの石黒文康氏には、ご多忙の中、常に多大なるご協力や貴重なご助言を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。XPS測定の実施や結果の考察において、多大なるご協力を賜りました精密工学研究センターの大久保雄司助教に、心から感謝を申し上げます。共焦点レーザー顕微鏡観察の実施において、物理学系専攻精密工学コースナノ製造科学領域山村研究室の山村和也教授には装置使用の度にご協力をいただき、深く感謝しております。JX金属サーキュラーエコノミー推進共同研究講座の森裕章特任教授には、樹脂包埋の実施において実験指導および多くの助言を頂きましたこと、心から感謝を申し上げます。Osコーティングの実施において、産業科学研究所関野研究室の趙成訓助教には、装置使用の度にご協力をいただき、深く感謝しております。電子線照射施設の使用においては、住重アテックス株式会社の皆様に、幾度も実験のご協力を頂きましたことを感謝いたします。

研究室の秘書として、日々の快適な研究環境維持のためにご尽力いただきました末廣理恵様には大変お世話になりました。深く感謝いたします。また、この5年間、研究室で苦楽を共にしたメンバー一同に感謝いたします。特に、触媒チームの一員として助け合ったメンバーには、研究ミーティングを通して様々な知見を頂きました。心より感謝しております。

最後に、私を育て、勉学や挑戦の機会を与えて頂き、これまで27年間、精神面、健康面、経済面などあらゆる面でいつも支え続けてくれた両親には、心より深く感謝の意を表し、ここに特記致します。

2022年12月6日

大阪大学大学院工学研究科 ビジネスエンジニアリング専攻

ビジネスエンジニアリングコース

技術知マネジメント講座 中川・清野研究室

上垣直人

本研究に関する業績

学術論文

- 1 上垣直人、清野智史、藤枝俊、中川貴、久貝潤一郎、山本孝夫、「放射線還元法を用いたメソポーラスシリカを担体とした貴金属ナノ粒子の合成」, *RADIOISOTOPES*, **2020**, 69 (5), 155-161.
- 2 Uegaki, N.; Seino, S.; Takagi, Y.; Ohkubo, Y.; Nakagawa, T. Development of a Simultaneous Process of Surface Modification and Pd Nanoparticle Immobilization of a Polymer Substrate Using Radiation. *Nanomaterials* **2022**, 12 (9), 1463.
- 3 Uegaki, N.; Seino, S.; Ohkubo, Y.; Nakagawa, T. Effect of Polymer Substrate on Adhesion of Electroless Plating in Irradiation-Based Direct Immobilization of Pd Nanoparticles Catalyst. *Nanomaterials* **2022**, 12 (22), 4106.

学会発表

- 1 上垣直人、清野智史、久貝潤一郎、中川貴、藤枝俊、山本孝夫、「放射線還元法によるメソポーラスシリカ担持貴金属ナノ粒子の合成」、『第7回日本セラミックス協会 MFD 研究会「マテリアルデザインファブリケーションセミナー」』、P09、東北大学、2019年3月
- 2 Naoto Uegaki, Satoshi Seino, Junichiro Kugai, Shun Fujieda, Takashi Nakagawa, Takao A. Yamamoto、「Synthesis of mesoporous silica supported noble metal nanoparticles using electron beam induced reduction method」、『日本化学会第99春季年会』、3PB-032、甲南大学、2019年3月
- 3 上垣直人、清野智史、久貝潤一郎、藤枝俊、中川貴、山本孝夫、「放射線還元法によりメソポーラスシリカ細孔内で合成したPtナノ粒子の化学状態の解析」、『日本化学会第100春季年会』、3B9-35、東京理科大学、2020年3月
- 4 上垣直人、清野智史、石黒文康、大久保雄司、藤枝俊、中川貴、山本孝夫、「放射線を利用した樹脂板の表面改質およびPdナノ粒子固定化の同時プロセスの開発」、『日本化学会第101春季年会』、A07-2am-01、オンライン開催、2021年3月
- 5 上垣直人、清野智史、石黒文康、大久保雄司、藤枝俊、中川貴、山本孝夫、「放射線を利用した樹脂基板へのPdナノ粒子固定化法—無電解Cuめっきへの適用可能な樹脂基板の検討—」、『ナノ学会第19回大会』、P-68、オンライン開催、2021年5月
- 6 高瀬綾子、清野智史、石黒文康、上垣直人、藤枝俊、中川貴、山本孝夫、「放射線を利用した樹脂基板へのPdナノ粒子固定化法—Pd使用量低減に向けたプロセスの改善—」、『ナノ学会第19回大会』、P-66、オンライン開催、2021年5月
- 7 上垣直人、清野智史、大久保雄司、中川貴、「放射線を利用したPd 触媒直接固定化法における樹脂基板種と無電解めっき特性の関係」、『第23回 関西表面技術フォーラム

- ム』、12、オンライン開催 2021年11月
- 8 高瀬綾子、清野智史、大久保雄司、上垣直人、足立笙維、中川貴、「放射線を利用したPd触媒直接固定化法におけるプロセス改善と無電解めっき特性の評価」、『第23回 関西表面技術フォーラム』、11、オンライン開催、2021年11月
 - 9 上垣直人、清野智史、大久保雄司、中川貴、「放射線照射法によりABS 樹脂板に固定化された Pd ナノ粒子の化学状態と無電解めっき膜の密着性の関係」『日本化学会 第102回春季年会』、P2-3am-08、オンライン開催、2022年3月
 - 10 足立笙維、清野智史、上垣直人、大久保雄司、中川貴、「放射線法で合成したPd 固定化樹脂板のめっき密着性の評価」、『第24回 関西表面技術フォーラム』、25、甲南大学、2022年11月