

銀超微粒子皮膜作製技術の開発

赤澤 力* 菅沼 進**

The development of silver coating technology by nanoparticles

AKAZAWA Tsutomu* , SUGANUMA Susumu**

抄録

銀鏡反応を利用した無電解めっき法において、分散剤を加えて反応条件を検討した結果、銀を超微粒子化として基材表面に析出させることができ、重厚な輝きを持つ皮膜が得られた。

キーワード：銀鏡反応，銀微粒子，分散剤，無電解めっき

1. はじめに

銀イオンを含む溶液に還元剤を加えて基材表面に銀皮膜を析出させる、いわゆる銀鏡反応は古くから知られている。工業的には、製品の仕上げの段階の表面処理工程のひとつとして無電解めっき法と位置づけられている。この方法は、電解設備が不要で簡易であること、光沢があり反射率の高い金属皮膜が得られることから、鏡や装飾品の製造工程に多く利用されている。

通常の銀鏡反応では、反応時に過剰の銀イオンが銀泥を生じ、銀皮膜中に取り込まれて品質の低下を招く。ここでは、析出する銀を微粒子化して基材表面にのみ析出させることで、より密度の高い高級感のある皮膜を作製する技術について開発した。

2. 実験

2.1 装置

銀皮膜の膜厚測定には、微小部蛍光X線分析計SEA5230(セイコーインスツルメンツ製)を使用

した。

銀超微粒子の観察には、電界放射走査電子顕微鏡(FE-SEM)JSM-6330F(日本電子製)を使用した。

銀皮膜の色差測定には、色差計SQ-300H(日本電色工業製)を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 銀超微粒子の作製

1%硝酸銀溶液5mlに3Mアンモニア水5ml、純水20ml及び分散剤2mlを加えてよく攪拌した後、還元剤10mlを加えて、銀超微粒子液を作製した。この分散液をガラス上に滴下して乾燥したものをFE-SEMにより観察した。また、この分散液を純水で希釈し、分光光度計により350~800nmの光吸収スペクトルを測定した。

2.2.2 分散剤の検討

2.2.1の手順で種々の分散剤を加えて還元し、超微粒子液の状態を観察した。超微粒子液の呈色及び透明性について評価した。

2.2.3 還元剤の検討

2.2.1の手順で種々の還元剤を加えて、超微粒子液の420nmにおける吸光度を一定時間ごとに測定した。

* 技術支援室

(現 埼玉県中小企業振興公社)

** ワールド技研株式会社

2.2.4 超微粒子皮膜の作製

2.2.1の手順で還元剤を加えると同時にスライドガラスを浸して、表面に銀被膜を作製した。このときの超微粒子液のpH、分散剤の濃度等の条件を変えて最適な皮膜を作製する条件を求めた。

一定時間経過後にスライドガラスを取り出して純水で洗浄、乾燥した後、膜厚及び色差を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 銀超微粒子の作製

作製した超微粒子液は濃い黄色を呈した。この溶液の吸収スペクトルを測定した結果、420nmにシャープな吸収ピークが見られた。これは、銀超微粒子のプラズモン吸収に基づく吸収波長と一致した¹⁾。

また、FE-SEMにより観察した結果を図1に示した。10nm程度の粒径を持つ多数の粒子が生成して凝集していることが分かった。これらのことから、粒径が10nmレベルの銀超微粒子が作製できたことが分かった。

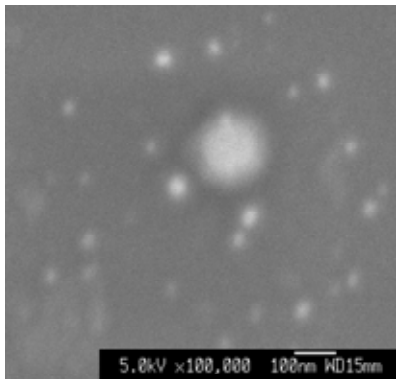


図1 銀超微粒子のFE-SEM画像

3.2 分散剤の検討

分散剤は析出した銀超微粒子を覆って粒子同士の凝集を防止する役割を持つ²⁾。塗料用分散剤として市販されているコポリマーについて、官能基の異なるものを選び、安定した超微粒子を作製できるか確認した。

その結果、アミノ基を有するコポリマーは、還元剤を加えた時点で白濁し、銀超微粒子が生成したことを示す黄色を呈しなかった。一方、酸性基を有するコポリマーを加えたものは、透明で鮮やかな黄色を呈し、水で希釈しても長期間安定であ

った。

3.3 還元剤の検討

還元剤の能力を持つ物質のうち、有機系としてグルコース、ギ酸及びホルムアルデヒドを、無機系としてチオ硫酸ナトリウム及びヒドラジンについて比較検討した。

一定時間経過ごとの吸光度の値は、グルコース、ホルムアルデヒドがほぼ同じであったがヒドラジンはこれらよりも吸光度の増加が著しかった。このため、還元力の強さ及び還元速度の大きさから、ヒドラジンを使用することにした。

3.4 銀微粒子皮膜の作製

3.4.1 pHの検討

超微粒子液のpHと銀皮膜の厚さとの関係を図2に示した。これ以外のpHでは銀の析出は見られなかった。この結果から、超微粒子液のpHが約10.0で最大の膜厚となることが分かった。一定の皮膜が生成するpH範囲が狭いが、この付近のpHではアンモニアの緩衝作用があるため、超微粒子液の組成が少し変化してもpHは一定になると考えられた。

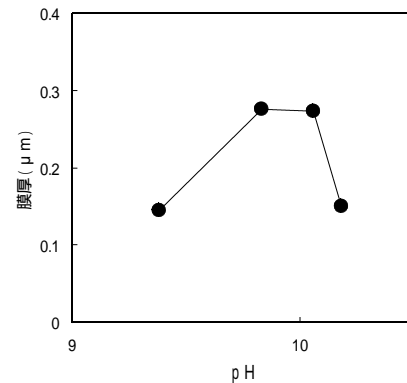


図2 超微粒子液のpHによる膜厚の変化

3.4.2 分散剤添加量の検討

分散剤の添加量と膜厚の関係を図3に示した。

この結果から、添加量が多くなるほど、銀の析出量は少なくなった。これは、分散剤の添加量が多くなるほど、生成した銀微粒子が分散剤に厚く覆われて凝集しにくくなり、基材上への析出が妨げられるためと考えられた。

3.4.3 銀皮膜の析出状態の観察

超微粒子液にスライドガラスを浸して一定時間ごとに取り出し、銀の析出状態を FE-SEM で観察した結果を図4に示した。銀は微粒子の状態で析出していき、時間の経過とともに微粒子のまま密度を増していくことが分かった。

3.4.4 銀皮膜の色合い

析出した皮膜の色合いを色差計で測定した結果を図5に示した。

通常の銀鏡反応による皮膜と比較して、a値がやや高く、b値はかなり低くなる傾向が顕著であった。これは、通常法の皮膜よりも青色分が多いことを示している。目視観察でも、暗青色を帯びた重厚な輝きを持っており、高級感のある皮膜を得ることができた。

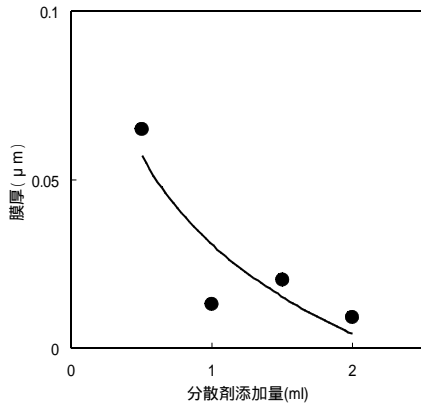


図3 分散剤の添加量による膜厚の変化

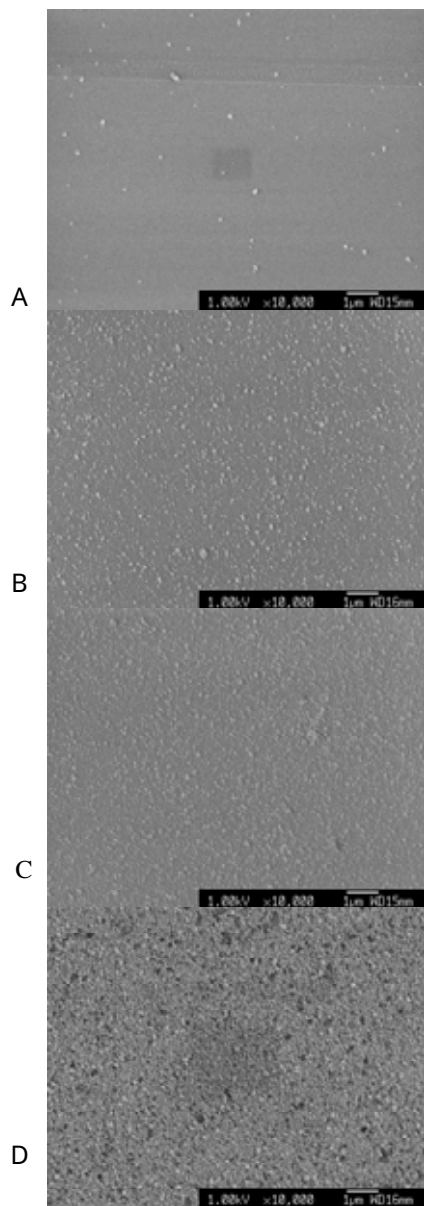


図4 銀皮膜の析出状態
取り出し時間
A:60秒 B:90秒 C:120秒 D:150秒

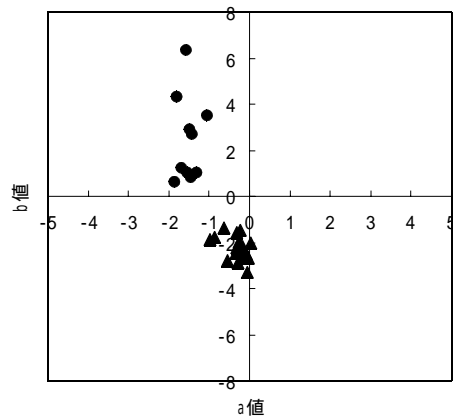


図5 銀皮膜の色差
○ : 通常法 △ : 今回の方法

4 まとめ

- 以上の結果から、次のことが明らかとなった。
- (1) 適切な分散剤、還元剤を使用することで、簡単な操作により銀超微粒子を作製することができた。
 - (2) 溶液の pH 及び分散剤濃度を調整することで、超微粒子からなる重厚な輝きを持つ銀皮膜を得ることができた。

参考文献

- 1) 特開平11-80647 貴金属又は銅のコロイド溶液及びその製造方法並びに塗料組成物及び樹脂成型物
- 2) 伊藤征司郎, 顔料の事典, 朝倉書店, 2000, p438