

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3680916号
(P3680916)

(45) 発行日 平成17年8月10日(2005.8.10)

(24) 登録日 平成17年5月27日(2005.5.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	
C09C 3/10	C09C 3/10	
C09C 3/06	C09C 3/06	
C23C 18/18	C23C 18/18	
C23C 18/32	C23C 18/32	
// H01B 1/00	H01B 1/00	C
請求項の数 3 (全 11 頁)		

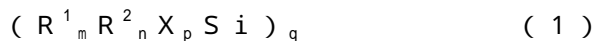
(21) 出願番号	特願平11-132501	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成11年5月13日(1999.5.13)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2000-319541(P2000-319541A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成12年11月21日(2000.11.21)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成14年7月22日(2002.7.22)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100103595
			弁理士 西川 裕子
		(72) 発明者	福島 基夫
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
			信越化学工業株式会社 シリコン電子
			材料技術研究所内
		(72) 発明者	森 滋
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
			信越化学工業株式会社 シリコン電子
			材料技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属被覆粉体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 粉体を有機溶剤に溶解した下記一般式(1)で表される分子中にSi-Si結合を有するケイ素系高分子化合物で処理し、粉体表面を該ケイ素系高分子化合物からなる被膜で被覆する工程、



(式中、R¹、R²はそれぞれ水素原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、XはR¹と同様の基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子又は窒素原子である。mは0.1 m-1、nは0.1 n-1、pは0 p 0.5であり、かつ1 m+n+p 2.5を満足する数、qは10 q 100, 000の整数である。)

(2) 前記第一工程でケイ素系高分子化合物からなる被膜で被覆された粉体を、界面活性剤の存在下又は非存在下で金属塩を含む溶液で処理し、該ケイ素系高分子化合物からなる被膜表面に金属を担持させて金属被膜を形成させた後、界面活性剤の存在下で無電解メッキ液で処理し、この無電解メッキ液からの被膜を形成させる工程を含むことを特徴とする金属被覆粉体の製造方法。

【請求項2】

金属塩を含む溶液が、標準酸化還元電位0.54V以上の金属を含む溶液である請求項1記載の金属被覆粉体の製造方法。

【請求項3】

無電解メッキ液が金、銅及びニッケルから選ばれる金属イオンを含有するものである請

求項 1 又は 2 記載の金属被覆粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気特性、触媒能、耐熱性等の優れた特性を発揮し得る金属被膜で密着性良く被覆され、導電性や触媒能を持つ充填剤、抗菌剤等として好適な金属被覆粉体を安価で簡便な工程により得ることができる金属被覆粉体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

粉体、特に非導電性の粉体を種々の金属でコートして製造した金属被覆粉体は、ベースファイラーとなる素材の選択の自由度が大きく、導電性ファイラーや抗菌剤として、塗料、充填剤、コーティング剤等の広い分野に応用が期待できるため、様々な製造手法が検討され、中でも無電解メッキ法を利用した方法などにより実用化されていた。

10

【0003】

しかしながら、無電解メッキ法は、メッキ金属と粉体との間の密着性に問題があり、より密着性のよい金属被膜を持つ粉体を製造するため、シランカップリング剤（例えば - アミノプロピルトリエトキシシラン）のようなシランモノマーを用いる方法（特開昭 61 - 257479号公報、特開昭 62 - 297471号公報）、 NaBH_4 のような還元剤を使用したパラジウムコロイドゾルを使用する方法（特開昭 63 - 79975号公報）、粉体表面をエッチング処理する方法などが提案されている。しかし、これら方法では必ずしも良好な金属被覆粉体が得られていないのが現状であった。

20

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、電気特性、触媒能、耐熱性等の優れた特性を発揮し得る金属被膜で密着性良く被覆され、導電性や触媒能を持つ充填剤、抗菌剤等として好適な金属被覆粉体を安価で簡便な工程により得ることができる金属被覆粉体の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、粉体を有機溶剤に溶解した分子中に $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有するケイ素系高分子化合物で処理し、粉体表面をケイ素系高分子化合物からなる被膜で被覆する工程を行った後、この第一工程でケイ素系高分子化合物からなる被膜で被覆された粉体を界面活性剤の存在下又は非存在下で金属塩を含む溶液で処理し、該ケイ素系高分子化合物からなる被膜表面に金属を担持させて金属被膜を形成させた後、界面活性剤の存在下で無電解メッキ液で処理し、この無電解メッキ液からの被膜を形成させる第二工程を行うことにより、安価で簡便な工程で、粉体表面が分子中に $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有するケイ素系高分子化合物からなる被膜で被覆され、かつ該被膜表面に金属が担持されて金属被膜が形成された金属被覆粉体が得られ、この金属被膜は強固に密着したもので、導電性や触媒能を持つ充填剤、抗菌剤等として幅広く利用可能であることを見出した。

30

【0006】

この場合、ケイ素系高分子化合物は、炭素に比べてケイ素の持つ金属性、電子非局在性、高い耐熱性と柔軟性、良好な薄膜形成特性から、非常に興味深いポリマーであり、中でもポリシラン又はケイ素原子に直接結合した水素原子を有するポリシロキサンは、還元性を持つ高分子化合物として知られ、各種用途に利用されている。更に、ポリシランは炭化ケイ素セラミック材料の前駆体として、ポリシロキサンは酸化ケイ素セラミック材料の前駆体として、熱処理等の後処理により非常に耐熱性に優れる絶縁材料になることも知られている。

40

【0007】

本出願人は、このような還元作用を持つケイ素系高分子化合物を用いて表面を処理した粉体を金属イオンを含む溶液と接触させると、粉体表面で金属コロイドが生成・保持され

50

ることを見出し、これを利用した密着性のよい金属被覆粉体の製造方法を特願平10-121836号(特開平11-306855号公報)に提案したが、この方法は、ケイ素系高分子化合物で表面処理した粉体が製造時に疎水性になるため、金属イオンを含む溶液と十分接触させることができないと、粉体の一部に金属で被覆されない部分が生じることがあった。

【0008】

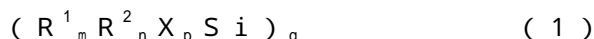
そこで、本発明者は、ケイ素系高分子化合物を用いた金属被覆粉体の製造技術について更に研究を重ね、ケイ素系高分子化合物被覆粉体を用いて金属被覆粉体を製造する時に、界面活性剤の存在下又は非存在下で金属塩を含む溶液中にケイ素系高分子化合物被覆粉体を分散させてコロイド触媒を形成後、界面活性剤の存在下で無電解メッキを行うことにより、被覆ムラがなく良好に金属で被覆された金属被覆粉体を簡単かつ安価に効率良く製造できることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

10

【0009】

従って、本発明は、

(1) 粉体を有機溶剤に溶解した下記一般式(1)で表される分子中にSi-Si結合を有するケイ素系高分子化合物で処理し、粉体表面を該ケイ素系高分子化合物からなる被膜で被覆する工程、



(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ水素原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 X は R^1 と同様の基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子又は窒素原子である。 m は0.1 m 1、 n は0.1 n 1、 p は0 p 0.5であり、かつ1 $m+n+p$ 2.5を満足する数、 q は10 q 100, 000の整数である。)

20

(2) 前記第一工程でケイ素系高分子化合物からなる被膜で被覆された粉体を、界面活性剤の存在下又は非存在下で金属塩を含む溶液で処理し、該ケイ素系高分子化合物からなる被膜表面に金属を担持させて金属被膜を形成させた後、界面活性剤の存在下で無電解メッキ液で処理し、この無電解メッキ液からの被膜を形成させる工程を含むことを特徴とする金属被覆粉体の製造方法を提供する。

【0010】

以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の金属被覆粉体の製造方法の第一工程は、粉体を、有機溶剤に溶解した分子中にSi-Si結合を有するケイ素系高分子化合物で処理し、粉体表面をケイ素系ポリマーからなる被膜で被覆するものである。

30

【0011】

本発明で使用される粉体としては、例えばシリカ、アルミナ、ケイ酸アルミナ等の絶縁性粉体、酸化チタン、酸化亜鉛等の半導電性粉体、カーボン、アルミ等の導電性粉体などが挙げられる。なお、形状は特に制限はなく、粉末状、繊維状、フレーク状等の種々の形状のものを用いることができる。

【0012】

本発明では、還元作用を持つケイ素系高分子化合物として、分子中にSi-Si結合を有するケイ素系高分子化合物を用いる。

40

【0013】

ここで、分子中にSi-Si結合を有するケイ素系高分子化合物としては、ポリシランが好ましく用いられ、下記一般式(1)で表されるポリシランが好適である。

【0014】

($R^1_m R^2_n X_p Si$) $_q$ (1)
上記式(1)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ水素原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 R^1 と R^2 とは互いに同一であっても異なってもよいが、上記一価炭化水素基としては、脂肪族、脂環式又は芳香族一価炭化水素基が用いられる。脂肪族又は脂環式一価炭化水素基としては、炭素数1~12、特に1~6のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペン

50

チル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。また、芳香族一価炭化水素基としては、炭素数6～14、特に6～10のものが好適であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。なお、置換一価炭化水素基としては、上記に例示した非置換の一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アミノアルキル基などで置換したもの、例えばモノフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、m-ジメチルアミノフェニル基等が挙げられる。

【0015】

Xは、R¹と同様の基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子又は窒素原子であり、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の好ましくは炭素数1～4のもの、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。Xとしては、これらの中でも通常メトキシ基、エトキシ基が好適に用いられる。

10

【0016】

mは0.1～m-1、好ましくは0.5～m-1、nは0.1～n-1、好ましくは0.5～n-1、pは0～p-0.5、好ましくは0～p-0.2であり、かつ1～m+n+p-2.5、好ましくは1.5～m+n+p-2を満足する数であり、qは1.0～q-1.00、0.00、好ましくは1.0～q-1.0、0.00の範囲の整数である。

【0020】

この工程において、ケイ素系高分子化合物を溶解させる有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶剤、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の非プロトン性極性溶媒や、ニトロメタン、アセトニトリル等が好適に用いられる。

20

【0021】

ケイ素系高分子化合物含有溶液の濃度は、0.01～50%（重量%、以下同様）、特に1～20%が好適であり、濃度が0.01%未満ではメッキ反応を起こすために十分な金属コロイドを粉体表面に形成できない場合があり、50%を超えるとコストの上昇を招く場合があり、望ましくない。

【0022】

粉体を有機溶剤に溶解したケイ素系高分子化合物で処理する工程としては、ポリマーを溶剤に溶解させて希釈した状態で粉体と混合し、このスラリーを容器内で攪拌羽根を回転させ分散接触させる攪拌式、気流中にこのスラリーを分散させ瞬時に乾燥させる噴霧式などが好適に採用できる。

30

【0023】

上記処理工程では、温度を上げたり減圧にすることにより、有機溶媒を留去するが、通常は溶媒の沸点以上の温度、具体的には1～100mmHgという減圧下で40～200程度の温度で攪拌しながら乾燥することが効果的である。

【0024】

処理後は、しばらく乾燥雰囲気下、あるいは減圧下で40～200程度の温度で静置することで、溶剤が効果的に留去して処理粉体が乾燥し、ケイ素系高分子化合物処理粉体を製造できる。

40

【0025】

次に、本発明では、第二工程として、まずこの第一工程で形成されたケイ素系高分子化合物処理粉体を金属塩処理する。これは、ケイ素系高分子化合物処理粉体の表面を金属塩を含む溶液と接触させるもので、この処理では、ケイ素系高分子化合物の還元作用により、金属コロイドがケイ素系高分子化合物の被膜表面に形成され、金属被膜が形成されるものである。

【0026】

ここで、金属塩としては、標準酸化還元電位0.54V以上の金属の塩が好適である。よ

50

り具体的には、金（標準酸化還元電位 1.50 V）、パラジウム（標準酸化還元電位 0.99 V）、銀（標準酸化還元電位 0.80 V）等の塩が好適に用いられる。なお、標準酸化還元電位が 0.54 V より低い銅（標準酸化還元電位 0.34 V）、ニッケル（標準酸化還元電位 0.25 V）等の塩では、ケイ素系高分子化合物で還元し難い。

【0027】

金塩としては、 Au^+ 又は Au^{3+} を含んでなるもので、具体的には、 $NaAuCl_4$ 、 $NaAu(CN)_2$ 、 $NaAu(CN)_4$ 等が例示される。パラジウム塩としては、 Pd^{2+} を含んでなるもので、通常 $Pd-Z_2$ の形で表すことができる。Z は、Cl、Br、I 等のハロゲン、アセテート、トリフルオロアセテート、アセチルアセトネート、カーボネート、パークロレート、ナイトレート、スルフェート、オキサイド等の塩である。具体的には、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ 、 PdI_2 、 $Pd(OCOCH_3)_2$ 、 $Pd(OCOCF_3)_2$ 、 $PdSO_4$ 、 $Pd(NO_3)_2$ 、 PdO 等が例示される。銀塩としては、溶剤に溶解し、 Ag^+ を生成させ得るもので、通常 $Ag-Z$ （Z はパークロレート、ボレート、ホスフェート、スルフォネート等の塩とすることができる）の形で表すことができる。具体的には、 $AgBF_4$ 、 $AgClO_4$ 、 $AgPF_6$ 、 $AgBPh_4$ 、 $Ag(CF_3SO_3)$ 、 $AgNO_3$ 等が例示される。

10

【0028】

粉体を金属塩を含む溶液で処理する接触方法としては、ケイ素系ポリマーを溶解せず、かつ金属塩を溶解又は分散させることができる溶剤を用いて金属塩を含む溶液を調製し、この溶液にケイ素系ポリマー被膜で被覆された粉体を投入して金属塩と接触させる方法が好適である。このように処理することにより、ケイ素系ポリマーで被覆された粉体のケイ素系ポリマー被膜表面に金属塩が吸着されると共に還元され、金属被覆粉体が形成される。

20

【0029】

ここで、ケイ素系ポリマーを溶解せず、かつ金属塩を溶解又は分散させることができる溶媒としては、水や、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の非プロトン性極性溶媒などが挙げられ、中でも水が好適に用いられる。

【0030】

金属塩の濃度は、塩を溶解させる溶媒によって異なるが、0.01%～塩の飽和溶液までが好ましい。濃度が0.01%未満では、メッキ触媒の効果が十分でない場合があり、飽和溶液を超えると、固体塩の析出がある場合があり、好ましくない。なお、溶媒が水の場合は、金属塩の濃度が0.01～20%、特に0.1～5%の範囲であることが好ましい。上記ケイ素系高分子化合物処理粉体を室温～70℃の温度で0.1～120分、より好ましくは1～15分程度、金属塩溶液に浸漬すればよい。これにより、金属コロイド処理粉体が製造できる。

30

【0031】

本発明では、上記金属塩を含む溶液の処理を界面活性剤の存在下又は非存在下で行うものであるが、特に界面活性剤の存在下で行うことが望ましい。界面活性剤の存在下で行うと、粉体表面が第一工程のケイ素系高分子化合物処理により疎水性となることで金属塩を溶解させる溶媒との親和性が低下し、液中に分散し難くなって金属塩還元反応の効率が低下するのを防止することができ、ケイ素系高分子化合物処理粉体を金属塩を含む溶液に短時間で簡単に分散させることができる。

40

【0032】

ここで、界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤を用いることができる。

【0033】

陰イオン界面活性剤としては、スルホン酸塩系、硫酸エステル塩系、カルボン酸塩系、リン酸エステル塩系を用いることができる。また、陽イオン界面活性剤としては、アンモニウム塩系、アルキルアミン塩系、ピリジニウム塩系を用いることができる。両イオン界面

50

活性剤としては、ペタイン系、アミノカルボン酸系、アミノオキシド系、非イオン界面活性剤としては、エーテル系、エステル系、シリコーン系を用いることができる。

【0034】

より具体的に陰イオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルフォコハク酸エステル、ポリオキシエチレン硫酸アルキル塩、アルキルリン酸エステル、長鎖脂肪酸セッケン等を用いることができる。また、陽イオン界面活性剤としては、塩化アルキルトリメチルアンモニウム塩、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム塩、塩化アルキルピリジニウム塩等を用いることができる。両イオン界面活性剤としては、ペタイン系スルホン酸塩、ペタイン系アミノカルボン酸アミン塩を用いることができる。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン等を用いることができる。また、市販されているこのような界面活性剤を混合した水溶液、例えば商品名ママレモン(ライオン(株)製)などを利用することもできる。

10

【0035】

界面活性剤を添加する場合、界面活性剤の添加量は、界面活性剤溶液又は界面活性剤を含む金属塩溶液に上記ケイ素系ポリマー被覆粉体が均一に分散する量であることがよく、金属塩溶液100重量部に対して0.0001~10重量部、特に0.001~1重量部、とりわけ0.01~0.5重量部の範囲で使用するのが望ましい。添加量が少なすぎると効果が乏しい場合があり、多すぎるとメッキの付きまわり性に悪影響を与えたり、メッキ後の金属の変色等の原因となることがある。

20

【0036】

処理方法としては、界面活性剤を使用する場合は、まずケイ素系高分子化合物処理粉体を界面活性剤又は水により希釈した界面活性剤と接触させ、攪拌して分散させ、次いで金属塩を含む溶液と接触させることが好ましく、これによりケイ素系高分子化合物の還元作用により金属をこの被膜表面に形成させる反応を速やかに進めることができる。

【0037】

界面活性剤を使用しない場合は、ケイ素系高分子化合物処理粉体を溶剤と接触させ、十分に攪拌して分散させることが好ましい。

【0038】

上記処理後は、金属塩を含まない上記と同様の溶剤で処理し、粉体に担持されなかった不要な金属塩を除き、最後にこの粉体から不要な溶媒を乾燥除去することが好ましく、これにより金属被覆粉体を得ることができる。乾燥は、通常0~150で常圧又は減圧下で行うのが好ましい。

30

【0039】

更に、本発明方法では、上記工程を行った後、金属被覆粉体を無電解メッキ処理する。上記工程で生成した金属コロイドを触媒として無電解メッキ処理を行うことにより、より完全に多彩な金属で被覆された粉体を得ることができる。

【0040】

この場合、無電解メッキ液としては、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、金、白金、ロジウム等の金属を含むものが好適に用いられるが、特に金、銅、ニッケルを含むものが好適である。なお、無電解メッキ液は、通常金属塩に次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤、酢酸ナトリウム、フェニレンジアミンや酒石酸ナトリウムカリウム等の錯化剤を含む。通常、銅、ニッケル、銀、金等の金属を含むものは、無電解メッキ液として市販されており、安価に入手することができる。

40

【0041】

本発明では、上記無電解メッキ液による処理を界面活性剤の存在下で行う。この場合、無電解メッキ処理液に投入する金属被覆粉体をもう一度界面活性剤で前処理したり、無電解メッキ処理液に界面活性剤を投入してメッキ処理することが好ましく、これにより無電解メッキ反応時に副生する水素等の泡のためにメッキが良好に進まず、粉体表面への金属の付きまわり性が悪化することを防止でき、ケイ素系高分子化合物で被覆された粉体表面を

50

金属被膜でムラなく良好に被覆することができる。

【0042】

この場合、無電解メッキ処理時に使用する界面活性剤は、最初の金属塩処理（金属塩を含む溶液での処理）時に用いたものと同様のものを使用しても異なるものを使用してもよいが、異なる種類の界面活性剤を用いるのがより好ましい。例えば、金属塩水溶液との接触改良にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤を用い、無電解メッキ処理の前にポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン等の非イオン界面活性剤を用いると好適である。

【0043】

界面活性剤の添加量は、同様に、上記金属被覆粉体が無電解メッキ液中に均一に分散し得ると共に、無電解メッキの進行により生じる水素ガス等の泡が粉体に付着してメッキを妨げることのない量とすることがよく、無電解メッキ液100重量部に対して0.0001～10重量部、特に0.001～1重量部、とりわけ0.01～0.5重量部の範囲で使用するのが望ましい。添加量が少なすぎると効果が乏しい場合があり、多すぎるとメッキの付きまわり性に悪影響を与えたり、メッキ後の金属の変色等の原因となるため好ましくない。

10

【0044】

メッキ温度は15～120、特に25～85、接触時間は1分～16時間、特に10～60分が好適である。なお、無電解メッキ処理後は、最後に不要な界面活性剤を除くため水洗を行うことが望ましい。

20

【0045】

また必要に応じて、この金属被覆粉体を高温処理することによりセラミック層からなる絶縁層を形成させることができる。高温処理は、通常200～1200、特に300～900で1分～24時間、特に30分～4時間が好適である。この高温処理により、粉体と金属間にあるケイ素系ポリマーがセラミックに変化し、より高い耐熱性と絶縁性と密着性を持つことになる。特にポリシランを高温処理すると、Si-Si結合が切断され、様々な元素が入り安定化するため、このときの雰囲気や空気中のような酸化系で行うと酸化ケイ素のセラミック、アンモニアガスのような還元性雰囲気下で行うと窒化ケイ素のセラミック、アルゴンのような不活性雰囲気下や真空系で行うと炭化ケイ素のセラミックを得ることができる。

30

【0046】

【発明の効果】

本発明の金属被覆粉体の製造方法によれば、安価で簡便な工程により効率良く、良好に金属で被覆された粉体を得ることができ、この粉体は、導電性や触媒能を持つ充填剤や抗菌剤等に有用である。なお、この金属被覆粉体は、熱処理等後処理の条件を変えることにより、酸化ケイ素、炭化ケイ素といった優れた耐熱性を持つ膜を形成した金属被覆粉体とすることができ、広い応用をもっている。

【0047】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

40

【0048】

〔合成例〕

フェニルポリシラン（以下、PPHSと略記する）の製造：
アルゴン置換したフラスコ内に、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコノセンにメチルリチウムのジエチルエーテル溶液を添加することで、系内で触媒であるビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコノセンを調製した。これにフェニルシランを触媒の50倍モル添加し、150で24時間加熱撹拌を行った。その後、モレキュラーシーブスを添加濾過することにより、触媒を除去したところ、ほぼ定量的に重量平均分子量2,600のPPHSの固体を得た。

50

【0049】

P P H S 処理球状シリカの製造：

粉体として、球状シリカ U S - 1 0 (三菱レーヨン(株)製；平均粒径 1 0 μ m) を用いた。P P H S 5 g をトルエン 6 5 g に溶解させ、この溶液を U S - 1 0 1 0 0 g に加え、1 時間攪拌し、スラリーにした。ロータリーエバポレーターにて、8 0 の温度、4 5 m m H g の圧力でトルエンを 6 5 g 留去させ、乾燥させたところ、P P H S 処理球状シリカが得られた。この P P H S 処理球状シリカは、最後にローラー等により解砕された。

【0050】

〔実施例 1〕

1 - 1 : パラジウムコロイド析出シリカの製造

P P H S 処理球状シリカは疎水化され、水に投入すると水表面に浮くようになる。界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 0 . 5 % 水溶液 5 0 g に合成例で得られた P P H S 処理球状シリカ 1 0 0 g を投入し、攪拌したところ、5 分程度の短時間で分散した。パラジウム処理は、上記シリカ - 水分散体 1 5 0 g に対し、1 % P d C l ₂ 水溶液を 7 0 g (塩化パラジウムとして 0 . 7 g、パラジウムとして 0 . 4 g) 添加して、3 0 分攪拌後、濾過し、水洗した。これらの処理により、シリカ表面はパラジウムコロイドが付着した黒灰色に着色したパラジウムコロイド析出シリカが得られた。このシリカは濾過により単離し、水洗後直ちにメッキ化を行った。

【0051】

1 - 2 : 銅メッキシリカの製造

銅メッキ液として高純度化学研究所製無電解銅メッキ液 C - 2 0 0 L T A / L T B を同容積のイオン交換水で希釈したもの 1 0 0 g を用いた。上記パラジウムコロイド析出シリカを界面活性剤 K S - 5 3 8 (信越化学工業(株)製消泡剤) 0 . 5 g と共に銅メッキ液中に分散させた。激しく攪拌しながら液温を室温から 3 5 に上げると、細かい発泡と共にシリカが赤褐色となり、シリカ表面に金属銅が析出した。

【0052】

メッキ水底に沈殿したシリカは、濾過、水洗、乾燥 (5 0 で 3 0 分) の後、窒素で置換された電気炉で 3 0 0 で 1 時間焼成した。実体顕微鏡観察により、シリカ全表面が銅で覆われた銅メッキシリカが得られていることがわかった。

【0053】

〔比較例 1〕

界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用せず、水 1 5 0 g に上記合成例で得られた P P H S 処理球状シリカ 1 0 0 g を投入し、3 0 分以上激しく攪拌して分散させ、実施例 1 と同様にしてパラジウム処理した。更に、得られたパラジウムコロイド析出シリカを界面活性剤 K S - 5 3 8 を一切使用せずにメッキ処理したところ、メッキ時に発生する水素の泡により一部金属被覆の起こっていないシリカが混在していた。

【0054】

〔実施例 2〕

界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用せず、水 1 5 0 g に上記合成例で得られた P P H S 処理球状シリカ 1 0 0 g を投入し、3 0 分以上激しく攪拌して分散させた。次に、パラジウム処理は、上記シリカ - 水分散体 2 5 0 g に対し 1 % P d C l ₂ 水溶液を 7 0 g (塩化パラジウムとして 0 . 7 g、パラジウムとして 0 . 4 g) 添加して、3 0 分攪拌後、濾過し、水洗した。これらの処理により、シリカ表面はパラジウムコロイドが付着した黒灰色に着色したパラジウムコロイド析出シリカが得られた。

【0055】

得られたシリカを濾過により単離し、水洗後直ちに実施例 1 と同様に界面活性剤 K S - 5 3 8 の存在下でメッキ化を行った。このようにして得られた銅メッキシリカは、金属被覆の良好なものであった。

【0056】

〔比較例 2〕

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様に界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用してパラジウムコロイド析出シリカを製造した後、界面活性剤 K S - 5 3 8 を一切使用せず、実施例 1 と同様に銅メッキ処理したところ、メッキ時に発生する水素の泡により、一部金属被覆の起こっていないシリカが混在していた。

【 0 0 5 7 】

〔実施例 3〕

3 - 1 : パラジウムコロイド析出シリカの製造

界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 0 . 5 % 水溶液 5 0 g に上記合成例で得られた P P H S 処理球状シリカ 1 0 0 g を投入し、攪拌したところ、5 分程度の短時間で分散した。パラジウム処理は、上記シリカ - 水分散体 1 5 0 g に対し 1 % P d C 1₂ 溶液を 7 0 g (塩化パラジウムとして 0 . 7 g 、パラジウムとして 0 . 4 g) 添加して、3 0 分攪拌後、濾過し、水洗した。これらの処理により、シリカ表面はパラジウムコロイドが付着した黒灰色に着色したシリカが得られた。このパラジウムコロイド析出シリカは濾過により単離し、水洗後直ちにメッキ化を行った。

10

【 0 0 5 8 】

3 - 2 : ニッケルメッキシリカ

ニッケルメッキ液として高純度化学研究所製無電解ニッケルメッキ液 N i - 9 0 1 を 5 倍容積のイオン交換水で希釈したもの 1 0 0 g を用いた。パラジウムコロイド析出シリカを、界面活性剤 K S - 5 3 8 (信越化学工業 (株) 製消泡剤) 0 . 5 g と共にニッケルメッキ液中に分散させた。激しく攪拌しながら液温を室温から 6 5 に上げると、細かい発泡と共にシリカが黒色となり、シリカ表面に金属ニッケルが析出した。

20

【 0 0 5 9 】

3 - 3 : 金メッキシリカ (1)

金メッキ液として高純度化学研究所製無電解金メッキ液 K - 2 4 N 1 0 0 g を希釈せず用いた。上記 3 - 2 で得られた全面に金属ニッケルが析出したシリカを金メッキ液中に分散させた。激しく攪拌しながら液温を室温から 9 5 に上げると、細かい発泡と共にシリカが金色となり、シリカ表面に金が析出した。

【 0 0 6 0 】

メッキ水底に沈殿したシリカは濾過、水洗、乾燥 (5 0 で 3 0 分) の後、窒素で置換された電気炉で 5 0 0 で 1 時間焼成した。実体顕微鏡観察により、シリカ全表面が金により覆われたシリカが得られていることがわかった。このシリカは、I P C 分析によりパラジウム、ニッケル、金が検出された。

30

【 0 0 6 1 】

〔実施例 4〕

4 - 1 : 金コロイド析出シリカの製造

界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用い、この 0 . 5 % 水溶液 5 0 g にこのポリシラン処理シリカ 1 0 0 g を投入し、攪拌したところ、5 分程度の短時間で分散した。金処理は、上記シリカ - 水分散体 1 5 0 g に対し 3 % N a A u C l₄ 水溶液を 7 0 g (塩化金酸ナトリウムとして 2 . 1 g) 添加して、3 0 分攪拌後、濾過し、水洗した。これらの処理により、シリカ表面は金コロイドが付着した藤色に着色したシリカが得られた。この金コロイド析出シリカは濾過により単離し、水洗後直ちにメッキ化を行った。

40

【 0 0 6 2 】

4 - 2 : 金メッキシリカ (2)

金コロイド析出シリカを界面活性剤 K S - 5 3 8 (信越化学工業 (株) 製消泡剤) 0 . 5 g と共に上記無電解金メッキ液中に分散させた。激しく攪拌しながら液温を室温から 8 5 に上げると、細かい発泡と共にシリカが金色となり、シリカ表面に金が析出した。

【 0 0 6 3 】

メッキ水底に沈殿したシリカは濾過、水洗、乾燥 (5 0 で 3 0 分) の後、窒素で置換された電気炉で 5 0 0 で 1 時間焼成した。実体顕微鏡観察により、シリカ全表面が金によ

50

り覆われたシリカが得られていることがわかった。このシリカは、I P C分析により金のみが検出され、パラジウム、ニッケル、銅といった金属種は検出されなかった。

フロントページの続き

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開昭64-062475(JP,A)
特開平06-280039(JP,A)
特開平10-147884(JP,A)
特開平11-050295(JP,A)
特開平11-021672(JP,A)
特開平06-157079(JP,A)
特開平10-326957(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09C 3/10

C09C 3/06

C23C 18/18

C23C 18/32

H01B 1/00