

電析を利用した機能性コーティングに関する研究

平 藤 哲 司^a^a 京都大学 大学院エネルギー科学研究科 (〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Studies of Functional Coating by Electrodeposition

Tetsuji HIRATO^a^a Graduate School of Energy Science, Kyoto University (Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)**Keywords** : Electrolysis, Compound Semiconductor, Solar Cell, Aluminum, Non-aqueous Solvent

1. 緒 言

表面技術協会は大変懐の深い学会である。演者が本格的に参加し始めたのは、所属する専攻名が冶金学から材料工学に変わり、分野名が湿式製錬から表面処理工学に変わった頃である。当時学生や文科省に対して魅力の乏しかった重厚長大産業から微粒子や薄膜などの機能性材料開発へイメージチェンジする意図を含むものであった。それまで培ってきた金属工学、電解精錬、水溶液熱力学の知見を基礎に、ウエットプロセスによる微粒子や薄膜の作製に取り組んだ。そのなかで機能性薄膜に関する研究成果の発表の場を提供し、異分野からの参入を温かく受けて入れてくれたのが表面技術協会であった。電気めっきと同じ手法を使いながらも、本来のめっき技術である金属薄膜ではない薄膜の作製に対し、興味を持って頂いたばかりでなく、高く評価して頂いたことは、新規分野への参入した若手研究者にとっては、勇気づけられることであり、大変感謝している。

本講演では、太陽電池用化合物半導体である CdTe の電析と手法としてはウエットプロセス的であるが水を嫌う点ではドライプロセスと考えられる非水溶媒を用いるアルミニウム電析を紹介する。表面技術協会の幅広さ、懐の深さを理解頂く一助となり、いささかの恩返しとなれば幸いである。

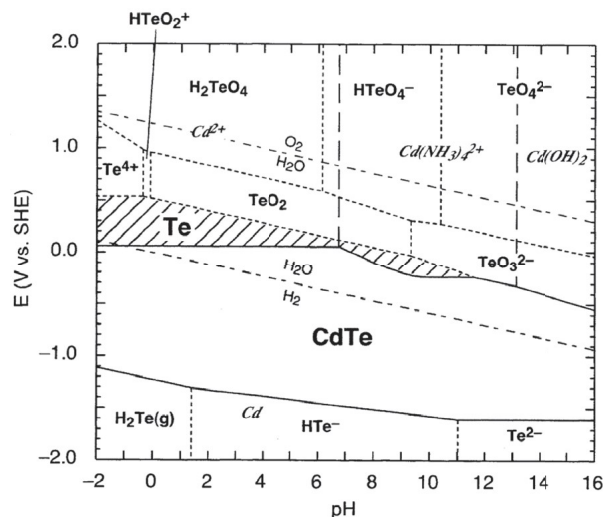
2. アンモニア塩基性浴からの CdTe 電析

CdTe は約 1.45 eV のバンドギャップを持ち、太陽光のエネルギー変換効率が高く、また直接遷移型のバンド構造をもつため、光吸収係数が大きく、薄膜太陽電池として利用に適した材料である。CdTe 太陽電池は現在乾式法により商業ベースで生産されており、安価な太陽電池として欧米中心に普及している。最も一般的な CdTe 太陽電池である n-CdS/p-CdTe ヘテロ接合太陽電池では、CdS 層の成膜には化学浴析出(CBD)法が利用でき、CdTe 層を電析で成膜することにより、湿式法でも作製できる。演者らが研究を始めた 1990 年代には、CdTe 電析には主に硫酸酸性浴が用いられていた。主に用いられていた電解浴は Te 濃度が非常に小さく、Cd 濃

度が非常に大きくその比は 1000 倍を超えていた。これは、酸性浴では Te の溶解度が小さいことと、Te と CdTe の電析電位に大きな差があることによる。電析は Te の拡散限界電流が律速していると考えられていた。

当時、筆者らは、鉄スクラップに含まれる金属銅の回収にアンモニア塩基性浴による銅の選択溶解を利用する湿式精錬法を提案していた^{1),2)}。そこで用いた熱力学的考察を CdTe 電解浴に応用し、Te 溶解度の大きい塩基性で、Cd(II)をアンミン錯体として安定化した新しい電解浴を提案した^{3),4)}。この系の考察に用いた電位 - pH 図⁵⁾を図 1 に示す。CdTe が電析しうる領域を示している。図では溶存化学種の活量を 10^{-2} に設定しているが、pH 1 程度の酸性では、 TeO_2 が安定で溶存 Te (IV) の濃度は非常に低い。一方、pH 10 程度の塩基性では、 TeO_3^{2-} として溶存し $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ も安定に存在する。この電解液では、Te の拡散限界電流下での電析が避けられ、より平滑な CdTe 薄膜が得られることを期待した。

pH 10 程度で緩衝性を持つ電解液を用い、カソード電位を単体 Cd が析出しうる -0.8 V より貴な電位に保持し、電解

図 1 Cd-Te-NH₃-H₂O 系電位 - pH 図

を行うことによりほぼ単相と見なせる平滑な CdTe 多結晶を得ることができた。電析物の組成は、電解液の Te 濃度と Cd 濃度の比, pH, 総アンモニア濃度などにより制御できるが、単体 Cd の析出を避ける限り、基本的に Te-rich な組成を示した。

電析で直接 CdTe 結晶を得ることには成功したものの、いろいろと問題点も明らかとなった。まず、第一に当初想定していたほど高濃度の Te(IV) を含む電解液が作製できなかった。より正確に述べると、アンモニア-塩基性浴に TeO_2 は想定通り溶解したが、Cd(II) 溶液と混合すると白色沈殿が生じた。沈殿には Cd および Te が含有されており、溶存する Cd(II) 化学種と Te(IV) 化学種の強い相互作用が示唆された。次に、CdTe 結晶析出の電流密度が 0.1 mA cm^{-2} 以下と大変小さかった。これは Te の拡散限界電流密度より遙かに小さい値であり、Te 溶解度が想定より小さかったことは本質的に問題でない。また、酸性浴からの電析電流密度に比べても小さい値である。これは Cd(II) の存在が、Te の析出を抑制する効果があるためであった。電流密度を大きくすると、Te と Cd のモル比がおおよそ 2:1 のアモルファス相が析出した。さらに、得られた CdTe 多結晶はバンドギャップは 1.4 V 程度を示したものの、光起電力は小さく太陽電池材料には適さないものであった。この原因は、図 2 に示すように、得られた CdTe 薄膜は粒径およそ 10 nm の微細な結晶からなることによる⁶⁾。すなわち、Cd(II) があたかも光沢剤のごとく作用し、光沢のある平滑な析出物は得られたもの、半導体としては望ましいものではなかった。半導体の特性や太陽電池の効率にのみ注目されるような学会では評価のされにくい成果であるが、表面技術協会では、熱力学的考察に基づいた新たな電解液の設計や興味深い電析機構を評価して頂いたと感謝している。

3. 非水溶媒を用いるアルミニウム電気めっき

アルミニウムは水溶液から電析することはできず、電解浴には、アルミニウム製錬で用いられるフッ化物系の高温溶融塩、表面処理へ適用しやすいより低温で電析可能な AlCl_3 -NaCl 溶融塩や有機塩化物を用いるイオン液体、有機溶媒にアルミニウムの塩を溶解した有機溶媒系などがある。 AlCl_3 -NaCl 溶融塩では、腐食性の AlCl_3 の蒸気圧が高く取り扱いが容易でなく、また平滑で緻密な純アルミニウムを得るのが困難である。イオン液体を用いるアルミニウム電析は盛んに

研究されており、イオン液体の低価格化が望まれている。イオン液体と異なり、電荷を持たない有機分子からなる有機溶媒には、水素ガス発生を避けるため、酸素と直接結合した水素を持たない非プロトン性の溶媒が用いられ、ベンゼンやトルエンなどの芳香族炭化水素系、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒からのアルミニウム電析の研究は古くから行われ、実用化に至ったものもある。しかし、これらの溶媒はいずれも揮発性、引火性が高く、取り扱いが容易でない。これらに比べ、スルホン系の溶媒は揮発性、引火性が低く、取り扱いが容易である。スルホン系の溶媒のひとつである DMSO_2 は、融点が 109°C と比較的高いが、安価であり、特に添加剤を加えずとも電流密度 100 mA cm^{-2} において緻密なアルミニウム皮膜が得られ、表面処理への応用が期待できる。

3. 1 複合めっき

DMSO_2 - AlCl_3 電解浴からのアルミニウム電析の表面処理への最初の実用例は、Al-SiO₂ 複合めっきである⁷⁾。酸性水溶液を用いる銅めっきや亜鉛めっきにおいて、サブミクロン以下の粒子径の Al_2O_3 や SiO_2 などの親水性粒子を分散性良く共析させることは困難である。これは、これらの粒子が水溶液中で凝集しやすいこと、および親水性粒子に吸着する水分子と金属表面の水分子の間に斥力が働くことが原因と推察されていた。これを検証するため、イオン液体を含む種々の非水溶媒を検討したなか、価格を考慮して Al 電池の電解液として提案されていた DMSO_2 を選択した。 DMSO_2 を用いて、種々の粒子とアルミニウムの複合めっきを試みた。得られた電析物表面の SEM 像を図 3 に示す。緻密で平滑なアルミニウムマトリックスに SiO_2 粒子が均一に分散して析出しており。表面処理に適用可能な Al 電析物である。図 4 に拡大して示した SEM 像より、アルミニウムに埋め込まれる途中の球形の SiO_2 粒子が観察され、 SiO_2 粒子がアルミニウムと共析していることは明らかである。粒子はアルミニウム粒内に均一に分散しており、結晶粒界への優先析出は認められない。また界面活性剤を用いる水溶液からの酸化物粒子の複合めっきでは避けられない析出粒子の凝集もほとんど認められない。酸化物粒子のほか、SiC, TiB_2 , BN などの粒子も親水性、疎水性にかかわらず、また粒径も 10 nm 程度から数 μm 程度の粒子がアルミニウムと分散性良く共析する^{8),9)}。

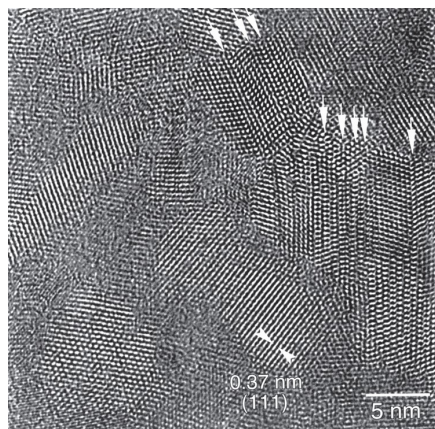


図 2 電析 CdTe の高分解 TEM 像

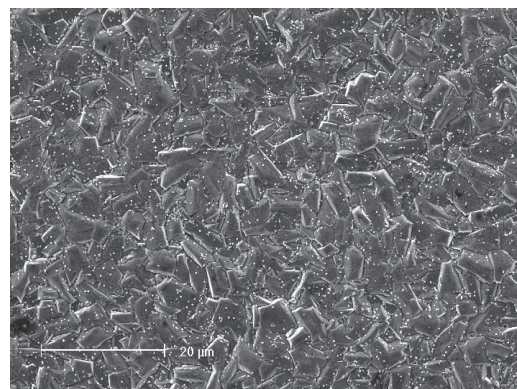


図 3 Al-SiO₂ 複合めっき表面の SEM 像
(電流密度 130 mA cm^{-2} , 30 g dm^{-3} 200 nm SiO_2)

3. 2 光沢アルミニウムめっき^{10)~12)}

水溶液からの電気めっきでは光沢剤を加えることで光沢めっきを得ている。有機溶媒からのアルミニウムめっきでも、光沢剤を添加することで光沢を有するアルミニウムめっきが得られる。光沢剤としてはエチレンアミンのような有機物の他、 $ZrCl_4$ などの無機添加剤も有効である。 $DMSO_2-AlCl_3$ 電解浴から得られたアルミニウム光沢めっきを図 5 に示す。光沢剤を添加した図 5 (b) では、京都大学のロゴがアルミニウムめっき面に写っており鏡面光沢が得られていることがわかる。正反射スペクトルを測定したところ、 $ZrCl_4$ 無添加浴から得たアルミニウム皮膜では、可視光から赤外領域における反射率は 10~20% と低かったが、 $ZrCl_4$ 添加浴から得た皮膜では、50~80% まで上昇した。

図 6 に添加する $ZrCl_4$ 量を変化させて得られた電析物の SEM 写真を示す。 $ZrCl_4$ 添加量の増大とともに電析物に含まれる Zr 含有量は増大し、結晶粒径は微細化している。 $ZrCl_4$ 添加量 0.005 mol 以上で、結晶粒径は 20 nm となり光沢のあるアルミニウムめっき膜が得られた。 $ZrCl_4$ 添加による結晶粒成長の抑制の効果が光沢発現に寄与している。

光沢めっきに有効な添加剤として、エチレンアミンがある。水溶液からのめっきで使用されるハルセル試験を用いて、様々なエチレンアミンの光沢剤としての効果を評価した¹²⁾。トリエチレントトラミン (TETA) を添加することで、広い電流密度範囲で光沢アルミニウムめっき膜が得られた。

電気アルミニウムめっきに関しては、光沢めっきが得られた

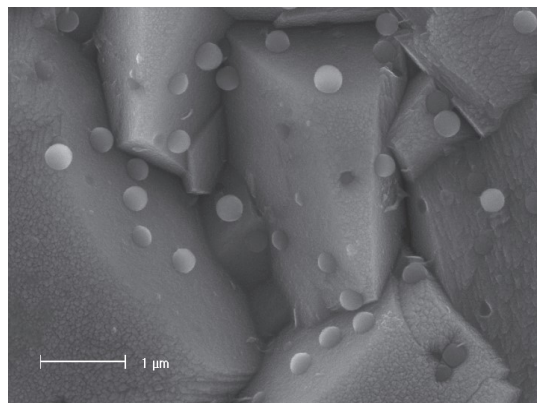


図 4 Al-SiO₂ 複合電析膜表面の SEM 像
(電流密度 130 mA cm⁻², 30 g dm⁻³ 200 nm SiO₂)

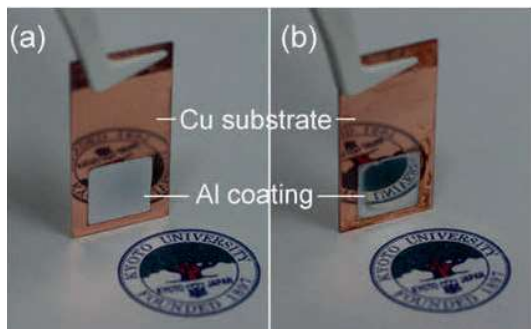


図 5 アルミニウム光沢めっき
(a) 添加剤無し, (b) 添加剤有り

ことで、表面技術関係に興味を持って頂いて、いくつかの共同研究にもつながった。

3. 3 その他の展開

アルミニウムめっき膜は緻密であり、アノード酸化処理することができる。

アルミニウムめっきには、通常環境に存在する水分や酸素が悪影響を与える。電解液中の水分濃度の影響についても報告しており¹³⁾、また、乾燥空気下で良好なめっき膜を得るための研究も進めている。

アルミニウムめっきの応用例として、耐熱材料表面にアルミニウムめっきを付与した後、熱処理により母材-Al合金層および表面に耐酸化皮膜を形成するアルミナイズ処理がある。また、アルミニウム電析による電解アルミ箔の製造に熱心に取り組んでいる企業もある。このような企業との共同研究の縁を結んで頂いたのも表面技術協会のお陰と感謝している。

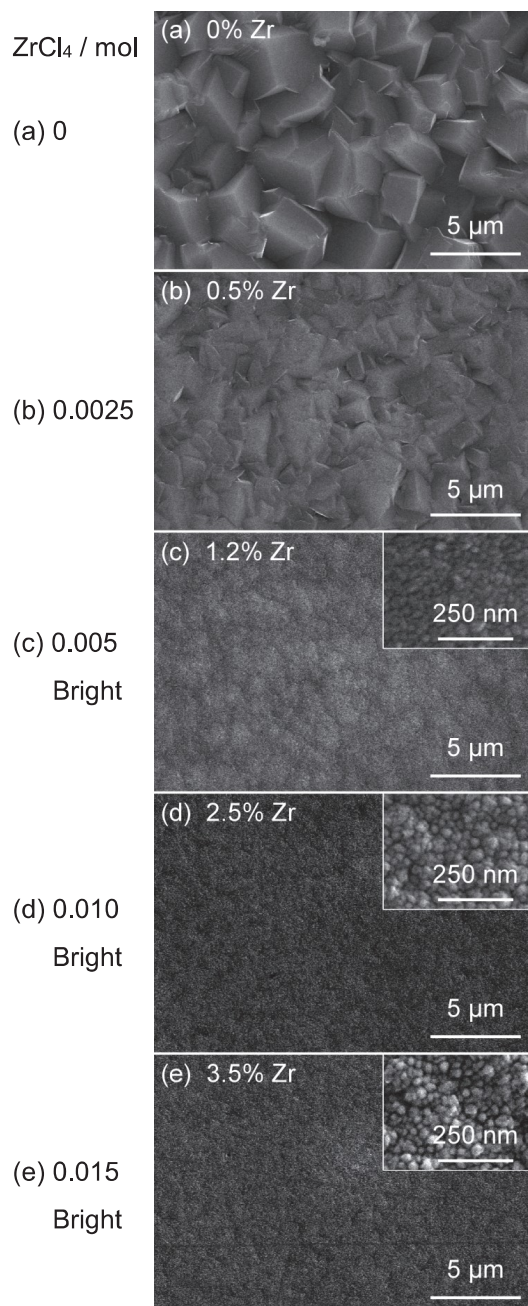


図 6 $ZrCl_4$ 添加光沢めっきの SEM 像

4. 結 言

ここで述べた成果は、恩師、同僚、多くの学生、企業の共同研究者たちなどのご指導、ご協力の賜である。感謝の念を込めて、その代表的な人々の名を含む文献を示した。演者らの研究室では、若い研究者たちがフローリアクターやミストCVD、ミストデポジションなど、電析以外の方法での薄膜作製に取り組んでいる。このような技術も表面技術として、広い心で受け入れていただければ幸いである。

(Received November 12, 2019)

文 献

- 1) 真嶋 宏, 仁後 悟, 平藤哲司, 栗倉泰弘, 岩井正雄 ; 資源と素材, **109**, 191 (1993).
- 2) 仁後 悟, 真嶋 宏, 平藤哲司, 栗倉泰弘, 岩井正雄 ; 資源と素材, **109**, 337 (1993).
- 3) 平藤哲司, 中谷純也, 栗倉泰弘 ; 表面技術, **48**, 60 (1997).
- 4) 平藤哲司, 稲嶺正一, 二井一志, 栗倉泰弘 ; 表面技術, **48**, 728 (1997).
- 5) K. Murase, H. Watanabe, T. Hirato, Y. Awakura ; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1798 (1999).
- 6) M. Miyake, H. Inui, K. Murase, T. Hirato, Y. Awakura ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C168 (2004).
- 7) T. Hirato, J. Fransaer, J.-P. Celis ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C280 (2001).
- 8) J. Fransaer, E. Leunis, T. Hirato, J.-P. Celis ; *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 123 (2002).
- 9) 平藤哲司 ; 表面技術, **65**, 73 (2014).
- 10) S. Shiomi, M. Miyake, T. Hirato ; *J. Electrochem. Soc.*, **159**, D225 (2012).
- 11) M. Miyake, Y. Kubo, T. Hirato ; *J. Surf. Finish. Soc. Japan*, **64**, 364 (2013).
- 12) M. Miyake, Y. Kubo, T. Hirato ; *Electrochim. Acta*, **120**, 423 (2014).
- 13) 岡本弘晃, 三宅正男, 平藤哲司 ; *J.MMIJ*, **130**, 70 (2014).

~~~~~