

ジメチルスルホン浴を用いたアルミニウム複合めっき

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)

Aluminum Composite Coating from Dimethylsulfon Baths

Tetsuji HIRATO^a^aGraduate School of Energy Science, Kyoto University(Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

Keywords : Composite Coating, Electrodeposition, Aluminum Deposition

1. はじめに

ジメチルスルホン(DMSO₂)-AlCl₃浴はアルミニウムめっきに適した浴であり、特に添加剤を加えることなく緻密で平滑な純アルミニウム電析物を得ることができる。これまで、アルミニウムめっきと熱処理と組み合わせたアルミナイズ処理^{1)~4)}や、添加剤を加えることによる光沢めっき^{5),6)}、アルミニウムめっき膜の高純度化⁷⁾などについて報告してきた。そもそもDMSO₂浴を用いるアルミニウム電析に関する研究を始めたきっかけは、水溶液からの亜鉛電析においてナノサイズの酸化物粒子の共析が困難であり、酸化物粒子の表面改質などの工夫を要することから、水分子が酸化物粒子共析の障害となっているのではないかと着想したことによる。筆者が分散めっきの研究を行ったのは十年以上前^{8),9)}のことで、その後分散めっきについては新たな研究はほとんど行っていない。すでに非水溶媒からのナノ粒子の複合めっきの観点から解説を表面技術誌に寄稿しており¹⁰⁾、執筆依頼を受けるに当たり躊躇した。ただし、DMSO₂浴はナノサイズの酸化物粒子ばかりでなく、疎水性の粒子や比較的大きなサイズの粒子の分散めっきにも対応でき、単に非水溶媒であること以上にDMSO₂浴は分散めっきに適した特性を持っている。今回はこの観点から解説することにした。既報と重複する部分は多いがお許しいただきたい。

2. DMSO₂浴からのアルミニウム電析

アルミニウムは水溶液から電析できないのでNaCl-AlCl₃系などの無機溶融塩、イミダゾリウム系などのイオン液体、トルエンなどの有機溶媒などのいわゆる非水溶媒が用いられる^{11),12)}。筆者らが用いているDMSO₂は、有機溶媒に分類され、図1に示すような構造をしており、酸素側が負となる極性分子である。水とは異なり、酸素に直接結合している水素はなく、非プロトン性であり、金属アルミニウムが電析する電位でも水素ガスの発生は避けられる。筆者らがアルミニウムめっき用の溶媒として検討する以前に、アルミニウムを負極とする電池への適用が検討されており、DMSO₂浴では、次に示す反

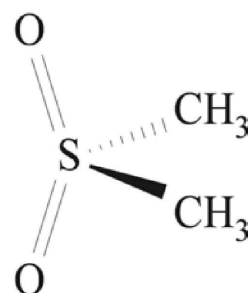
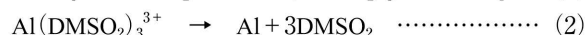


図1 ジメチルスルホンの構造式

応によりAl³⁺イオンはDMSO₂と溶媒和しており、アルミニウムの析出溶解が可逆的に進行すると報告されていた^{13)~16)}。



式(1)から明らかなように、AlCl₃は溶媒和イオンとして安定化し、NaCl-AlCl₃系溶融塩で問題となる腐食性のAlCl₃の揮発が抑制される。このほか、AlCl₃の溶解度が大きい、比較的電気伝導度が高い、毒性が低い、熱安定性が高い、イオン液体に比べ安価であることなど表面処理プロセスへの適用に有利な特性を有している¹⁷⁾。欠点としては、DMSO₂は常温では固体であり、融点が109℃と高いことである。AlCl₃と混合することにより融点は80℃程度まで下がるが、良好な電析物を得るには110℃から130℃で電析するのが望ましい。ただし、110℃での電解には、アルミニウム電析の障害となる水分の混入をあまり心配しなくてよいという利点もある。

3. アルミニウム複合めっき

最新の水溶液系での複合めっきについては、本小特集で解説があると思うが、筆者らが研究に着手した当時、耐食性の向上を期待してSiO₂微粒子を銅や亜鉛に共析させる試みがなされていたが、単純な硫酸酸性の水溶液からの銅電析や亜鉛電析では困難であるとされていた。これに関し、Terzievaらが、興味深い現象を見いだした¹⁸⁾。硫酸酸性の水溶液からの銅電析におけるSiO₂の共析に関し、界面活性剤、電流

密度、 SiO_2 の表面改質などの影響を詳細に検討したところ、親水性の SiO_2 は界面活性剤を用いてもほとんど共析しなかったが、 SiO_2 表面を疎水化処理することにより、界面活性剤の共存下で、 SiO_2 を 15 g/L 含む溶液より 4 wt% の SiO_2 が共析した。Celis らの共析モデル¹⁹⁾では、粒子表面に吸着した金属イオンが還元されることが仮定されているが、親水性、疎水性のいずれの SiO_2 粒子についても、銅イオンの吸着は認められず、このモデルでは疎水性 SiO_2 粒子の共析を解釈できない。

これらは、親水性の SiO_2 表面における水分子が重要な役割を果たしていることを示唆しており、Fransaer らが提唱している「水和力(hydration force)」^{20),21)}が重要な影響をあたえていると考えられる。Fransaer らは、粒子と電極との間の付着力を測定することにより、粒子の共析は粒子と電極の電気二重層間の反発作用と粒子と電極間の分散力(引力)に基づく DLVO 相互作用に加えて、ショートレンジの斥力に支配されることを見出した。この斥力は電極-水溶液界面および粒子-水溶液界面の水分子の配向に基づくものと考えられ、水和力と名付けられた。図 2 に模式的に示すように、水和力は、

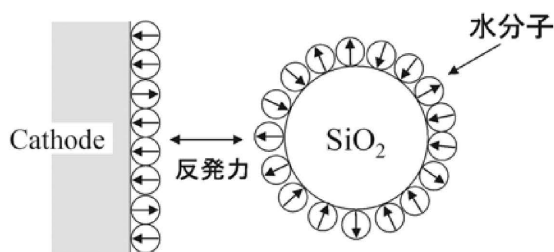


図 2 水和力に基づく親水性粒子-電極間の反発力の模式図

親水性粒子表面に対し反発力として作用し、疎水性粒子表面には引力として作用する。このため、親水性粒子は水溶液からは析出しにくくなる。

これに加えて、水溶液中では、高いイオン強度により拡散二重層が圧縮されるため、粒子は凝集しやすく、また粒子の凝集体に働く剪断応力は粒径が小さくなるほど小さくなる。その結果として、凝集した粒子の共析が起こる。先に述べた表面を疎水化した SiO_2 の共析においても凝集体の析出が認められる¹⁷⁾。

以上の考察の妥当性を確認するため、親水性微粒子の析出の障害となる水分子を含まない環境での複合電析を試みた。電解浴として、 DMSO_2 と AlCl_3 をモル比 10 : 2 で混合し、温度 110 °C、乾燥アルゴン雰囲気下で銅カソード上に定電流電析した。粒径 200 nm の単分散 SiO_2 粒子を懸濁密度 30 g/L とし、電流密度 130 mA/cm² で電析してえられたアルミニウム皮膜表面の SEM 写真を図 3 に示す⁸⁾。粒径 10 μm 程度の緻密で平滑なアルミニウム電析物に SiO_2 粒子が均一に分散析出している。図 3 (b) に示した拡大写真では、アルミニウムに埋め込まれる途中の 1 個 1 個の独立した球形の SiO_2 粒子が観察され、 SiO_2 粒子は凝集せずアルミニウムと共析していることが確認できる。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析は認められない。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。懸濁密度 53 g/L とし、電流密度 130 mA/cm² で、表面にスパッタ法で銅をつけたシリコンウエハに電析してえられた電析物の破碎断面の SEM 写真を図 4 に示す。膜厚 20 μm のアルミニウム皮膜の全断面にわたり SiO_2 粒子は凝集することなく均一に分散している。電極側(下部)と表面(上部)でも差はな

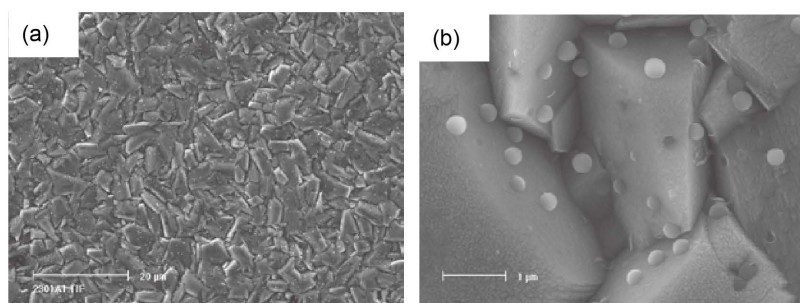


図 3 200 nm SiO_2 粒子が分散析出したアルミニウム皮膜
(30 g/L SiO_2 電流密度 : 130 mA/cm²)

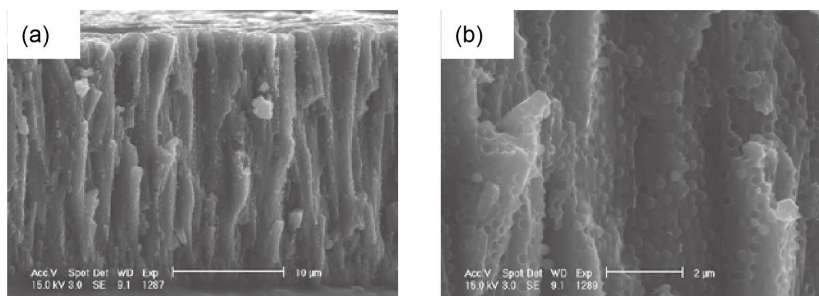


図 4 200 nm SiO_2 粒子が分散析出したアルミニウム皮膜の断面
(53 g/L SiO_2 電流密度 : 130 mA/cm²)

く、電析中常に一定の割合で SiO_2 粒子が共析している。

さらに平均粒径の小さい粒径 10 nm の TiO_2 粒子(チタン工業株式会社製 PC-101)を用いて、懸濁密度 5 g/L とし、電流密度 80 mA/cm^2 で電析してえられたアルミニウム皮膜の外観および SEM 写真を図 5 に示す。図 5 (b) の SEM 写真より明らかなように、図 3 に示した SiO_2 粒子が分散析出している場合と異なり、個々の TiO_2 粒子は微細なため確認できないが、アルミニウムの明瞭な結晶も認められない。これは微細な TiO_2 粒子の分散析出のため、アルミニウム結晶の成長が妨げられたためと考えられる。その結果として、 TiO_2 粒子が分散析出したアルミニウム皮膜は金属光沢を示す。このとき、電析物中の TiO_2 の含有量は 26 vol% であり、懸濁密度が 5 g/L と小さいにもかかわらず、高い値を示した。

異なるタイプの微粒子が分散析出したアルミニウム皮膜の SEM 写真を図 6 (a)～(d) に示す⁹⁾。これらのアルミニウム皮膜では図 3 と同様のアルミニウム結晶粒が確認できる。図 6 (a) では、 SiO_2 ほど明瞭ではないが、50 nm 程度の白色粒子が認められ Al_2O_3 が析出している。また、図 3 や図 6 (b)～(d) と比較すると、マトリックスのアルミニウム結晶が丸みを帯びている。アルミニウムへの Al_2O_3 の析出のため共析

量の定量は困難であるが相当量の Al_2O_3 が分散析出していると思われる。図 6 (b) には、角張った 700 nm SiC が分散析出しているのが容易に確認できる。図 6 (c) および (d) では、 $1.9 \mu\text{m}$ の TiB_2 および $4 \mu\text{m}$ の BN が、アルミニウムマトリックスから突き出るように分散析出している。

以上のように、 $\text{DMSO}_2\text{-AlCl}_3$ 浴からは、粒径 10 nm の微粒子から数 μm の薄片が、親水性、疎水性を問わず金属アルミニウムと共析する。またその多くについて、凝集せずに個々の独立した粒子として分散析出することが確認できる。このように、粒子の属性に関わらず分散析出する理由として、定性的には図 7 に模式的に示したようなことが起こっているであろうと推察している。すなわち DMSO_2 の酸素側が親水基(○で示した)として作用し、メチル側が疎水基として作用する。親水性の粒子に対しては親水基が吸着し疎水性粒子に対しては疎水側が吸着できる。その結果、粒子間に反発力が生じ、粒子が凝集することなく溶媒中に分散する。すなわち、溶媒自体が親水性粒子に対しても疎水性粒子に対しても分散剤の役割を併せ持つことになる。結果として、さまざまな粒子が溶媒中で凝集することなく分散し、独立した粒子としてアルミニウムマトリックスに分散析出する。一例として、

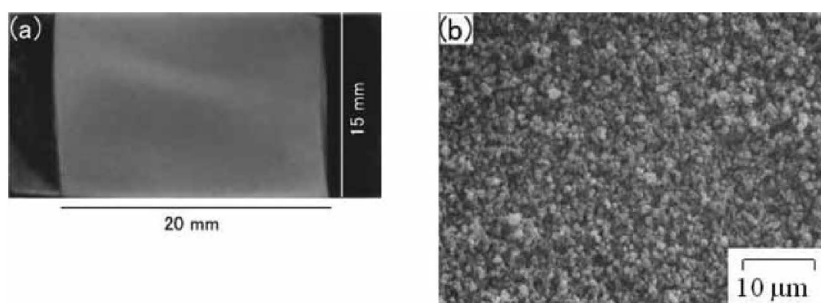


図 5 10 nm TiO_2 粒子が分散析出したアルミニウム皮膜の外観および SEM 写真
(5 g/L TiO_2 電流密度: 80 mA/cm^2)

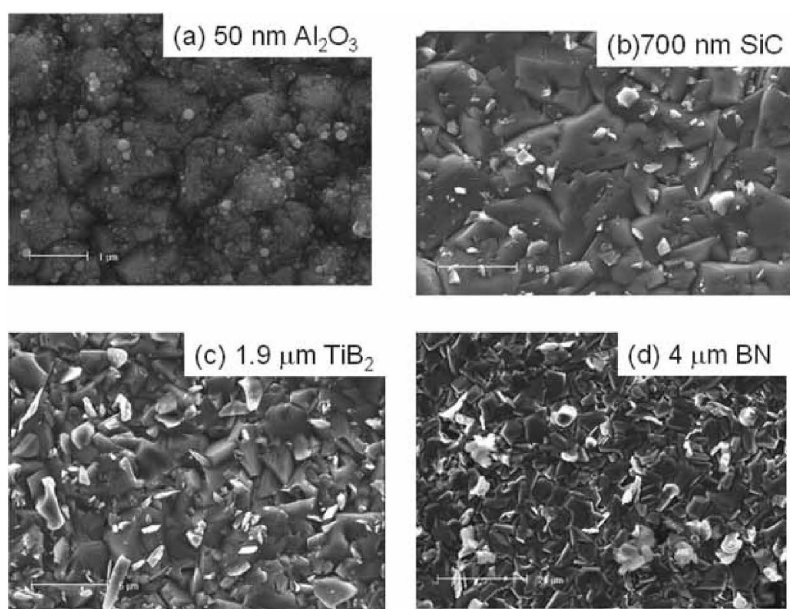


図 6 種々の粒子が分散析出したアルミニウム皮膜:

(a) 53 g/L, 50 nm Al_2O_3 , (b) 53 g/L, 700 nm SiC , (c) 53 g/L, $1.9 \mu\text{m}$ TiB_2 , (d) 38 g/L, $4 \mu\text{m}$ BN
(電流密度: 80 mA/cm^2)

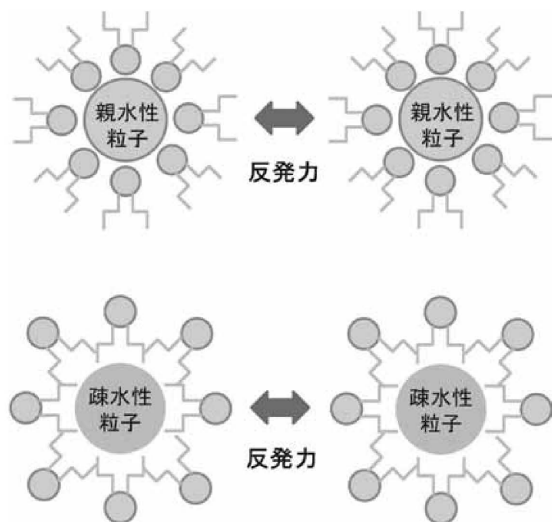


図7 ジメチルスルホンと懸濁粒子の相互作用

200 nm SiO_2 の場合、溶媒中に粉末を分散させると、白濁するのではなく透明な液体のように見える。これは粒子が凝集することなく分散しているためであり、その結果、図3に示したように独立した粒子の分散析出が実現している。

4. おわりに

本稿では、さまざまな粒子の分散析出に適した溶媒という観点から、 $\text{DMSO}_2\text{-AlCl}_3$ 浴を用いたアルミニウム複合めっきについて、筆者らの研究をもとに解説した。紹介した研究例は古いものであるが、読者から新たな応用展開の着想が生まれることを望んでいる。たとえば、複合めっきのマイクロマシン作製技術(MEMS)への応用を考えた場合、粒子分散による機能性を有効に発揮させるためには粒子が、凝集することなく、個々に独立して、均一に分散して析出することが望ましいであろう。

アルミニウムは構造材としても機能材としても有用な特性を持つ金属である。アルミニウムめっきという表面処理技術を確立することにより、その応用範囲がさらに広まることを期待している。筆者らは最近、アルミニウムめっきに使用できる新たな低融点有機溶媒として、イミダゾリジノン系の溶媒を開発した²²⁾。こちらにも興味を持っていただければ幸いである。

(Received December 2, 2013)

文 献

- 1) S. Shiomi, M. Miyake, T. Hirato, A. Sato ; *MAT. TRANS.*, **52**, 1216 (2011).
- 2) M. Miyake, S. Tajikara, T. Hirato ; *High Temperature Materials and Processes*, **30**, 485 (2011).
- 3) M. Miyake, S. Tajikara, T. Hirato ; *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 5141 (2011).
- 4) M. Miyake, H. Motonami, T. Hirato ; *ISIJ International*, **52**, 2273 (2012).
- 5) S. Shiomi, M. Miyake, T. Hirato ; *J. Electrochem. Soc.*, **159**, D225 (2012).
- 6) M. Miyake, Y. Kubo, T. HIRATO ; *J. Surf. Finish. Soc. Japan*, **64**, 364 (2013).
- 7) M. Miyake, H. Motonami, S. Shiomi, T. Hirato ; *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 4225 (2012).
- 8) T. Hirato, J. Fransaer, J. -P. Celis ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C280 (2001).
- 9) J. Fransaer, E. Leunis, T. Hirato, J. -P. Celis. ; *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 123 (2002).
- 10) 平藤哲司 ; 表面技術, **57**, 475 (2006).
- 11) Y. Zhao, T. J. VanderNoot ; *Electrochem. Acta*, **42**, 3 (1997).
- 12) 塩見 卓, 三宅正男, 平藤哲司 ; 軽金属, **63**, 234 (2013).
- 13) L. Legand, M. Heintz, A. Tranchant, R. Messina ; *Electrochem. Acta*, **40**, 1711 (1995).
- 14) L. Legand, A. Tranchant, R. Messina, F. Romain, A. Lautie ; *Inorg. Chem.*, **35**, 1310 (1996).
- 15) L. Legand, A. Tranchant, R. Messina ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 378 (1994).
- 16) L. Legand, A. Tranchant, R. Messina ; *Electrochem. Acta*, **39**, 1427 (1994).
- 17) C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 371 (2006).
- 18) V. Terzieva, J. Fransaer, J. -P. Celis ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 198 (2000).
- 19) J. -P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402 (1987).
- 20) J. Fransaer, J. -P. Celis, J. R. Roos ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 413 (1992).
- 21) C. Dedeloudis, J. Fransaer, J. -P. Celis ; *J. Phys. Chem.*, **104**, 2060 (2000).
- 22) 遠藤厚志, 三宅正男, 平藤哲司 ; 第128回講演大会講演要旨集, p.20 (表面技術協会, 2013).