

アルミニウムめっき膜の「自発的な平滑化」の機構解明と応用

Elucidation and application of spontaneous smoothing mechanism of electroplated aluminum films

大阪公立大学大学院工学研究科 機械系専攻 助教 東野 昭太
Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, Shota Higashino

要旨

アルミニウム(AI)は耐食性や耐酸化性に優れ、AI 膜を他の材料の表面に形成することで、材料の高機能化・長寿命化を図ることができる。AI の成膜技術として、低コストでありかつ高速で成膜可能という特徴をもつ電気めっきが注目されている。しかし、従来の研究において、めっき膜の品質として工業的に重要な指標である「膜の平滑性」を向上するための方法が確立されていない。申請者は最近、アミド系溶媒からなる浴を用いた AI めっきにおいて「除湿した空气中で電気めっきを繰り返すにつれ、めっき膜が自発的に平滑化してゆく」という特異な現象を発見した。本研究では、この平滑化機構の解明に迫り、さらに平滑性を制御する手法を確立することにより、光沢を有する AI 膜の電気めっき技術への応用を目指した。本助成の支援のもと、アミド浴および他の代表的なめっき浴中の成分変化を分光法により調べ、平滑化現象の解明の端緒となる重要な知見が得られた。

1. 背景

耐食性や耐酸化性に優れるアルミニウム(AI)の成膜技術は、工業的に重要である。AI の成膜法として電気めっきが注目されている。電気めっきでは膜厚の制御が容易であり、大型かつ複雑形状の基板に適用でき、さらには簡便な装置で操業可能といった利点がある。

AI の標準電極電位は水素発生電極電位よりも著しく低であり、水溶液中ではAI の電気化学的還元よりも水素発生が優先して起こる。そのため、水溶液からAI のめっきを行うことは極めて困難である。

そこで、非水溶媒からなるAI めっき浴として、無機溶融塩、イオン液体、有機溶媒などが開発されてきた。それらの中でも、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(1-ethyl-3-methylimidazolium-chloride, EMIC)-塩化アルミニウム (AlCl_3) に代表されるイオン液体は低融点で引火性・揮発性が低いという長所をもつ AI めっき浴として注目されてきた。さ

らに最近では、溶媒の EMIC が高価であるという EMIC- AlCl_3 浴の欠点を補うため、アセトアミド(AcAm)やジメチルスルホンなどの有機溶媒からなる浴が開発されている。

これらの AI めっき浴に共通する課題として、めっき膜の品質として工業的に重要な指標である「膜の平滑性」を向上するための方法が十分に確立されていない点が挙げられる。たとえば図 1 に示すように、AcAm 浴および EMIC 浴から電析される AI 膜は、粗大な粒子から構成され、膜の平滑性は低い。

平滑な AI 膜を得るために、これまでに種々の添加剤が提案されているが、添加剤の濃度管理が困難であるなどの問題がある。

これに対して、著者らは最近、図 2 に示すように、除湿した空气中(以下、乾燥空气中)において、AcAm 浴を用いて AI の電気めっきを繰り返すにつれと、AI 膜が自発的に平滑化してゆくという現象を発見した^[1]。この現象の背景にあるメカニズムを解明し、さらに制

御する手法を確立すれば、より簡便に平滑な Al 膜を得ることが可能となり得る。

AcAm 浴における Al 膜の平滑化メカニズムとして、酸素によりめっき浴の成分変化が起こっていると予想された。その変化により生じた微量成分が Al 膜に吸着し、膜の析出形態が変化した可能性がある。

本研究では、AcAm 浴および EMIC 浴を対象として、乾燥空気中における浴の成分変化を各種の分光法を用いて解析した。得られた結果を以下に報告する。

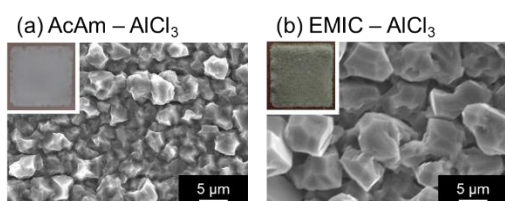


図1. (a) AcAm-AlCl₃浴および(b) EMIC-AlCl₃浴でめっきした Al 膜の外観および表面SEM像. Alめっきは 80 °Cにおいて 10 mA cm⁻²で40 分間行った.^[1]

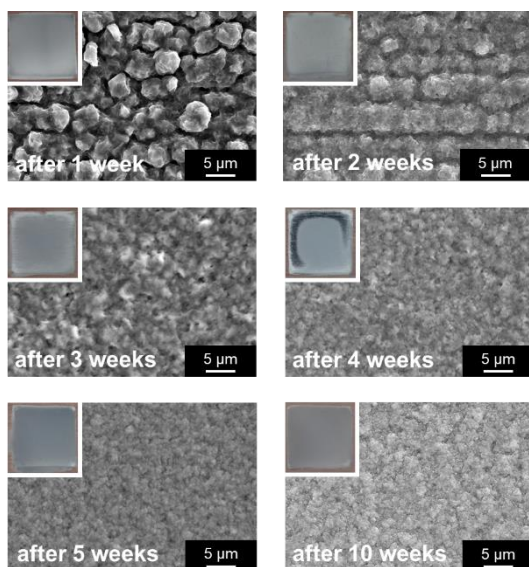


図2. AcAm浴において10週間にわたり連続的に得たAlめっき膜の外観および表面SEM像. Alめっきは 80 °Cにおいて 10 mA cm⁻²で40 分間行った.^[1]

2. 実験方法

2.1. めっき浴の調製

EMIC(東京化成工業, > 98.0%)は 120°C、AcAm(東京化成工業, > 98.0%)は 60 °C で、72 時間以上減圧乾燥した。これら溶媒と AlCl₃(Sigma-Aldrich, > 98%)を、アルゴン(Ar)雰囲気グローブボックス (美和製作所, DB0-1KH-HMK)内で混合することにより Al めっき浴として調製した。グローブボックスの露

点は-70 °C 以下であり、酸素濃度は 500 ppm 以下であった。調製しためっき浴を、露点が -65 °C から-75 °C の乾燥空気チャンバー(ソダ工業)に輸送し、その後の電気化学測定や分光測定に用いた。

2.2. 定電流による Al めっき

Al の電気めっきは、Ar 雰囲気グローブボックスまたは乾燥空気チャンバー内にて行った。電気めっき装置の外観を図3に示す。電解セルには容量 25 mL のガラスバイアル(BAS)を用い、セル内に約 13 mL の浴を入れて用いた。ホットスターラーの上に設置したアルミニウムブロック内に電解セルを設置し、浴を所定の温度に保った。浴温はアルミニウムブロックに接続したデジタルサーモメータ(ASONE, TJA-550)で確認した。また、ホットスターラーおよび浴内に設置した回転子(ASONE, 7 mm)により浴を攪拌した。浴温は 80 °C として、Cu 板(無酸素銅板、株式会社マツオ)に定電流での Al めっきを行った。

Al めっきは、電気化学アナライザ(北斗電工, HZ-7000)、マルチ電気化学計測システム(北斗電工, HZ Pro)および電気化学分析装置(Metrohm Autolab, PGSTAT204)を用いて行った。めっき後は Cu 板をドライチャンバーから取り出し、めっき膜の表面をエタノールと蒸留水で洗浄した。

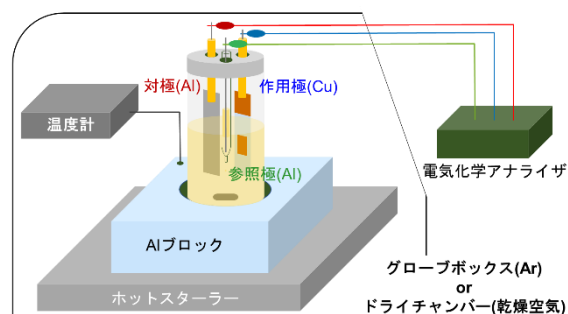


図3. 電気めっき実験装置の外観.

2.3. 分光法による浴成分の分析

核磁気共鳴分光法 (NMR) 測定を、²⁷Al、¹H および ¹³C について行った。²⁷Al-NMR、¹H-NMR、¹³C-NMR 測定は Bruker Avance III 300 nanobay (300 MHz)を用いて 300 K で行った。

化学シフトの単位は ppm とした。 ^{27}Al -NMR 測定では、外径 5 mm の NMR チューブ(三商)に試料を入れて測定を行った。 ^1H -NMR および ^{13}C -NMR 測定では、外径 2 mm の内管(日本精密化学, N-502B)と外径 5 mm の外管(日本精密化学, N-5)からなる二重管を用い、内管に標準物質、外管に試料を入れて測定を行った。 ^1H -NMR および ^{13}C -NMR 測定の標準物質には、0.05 vol% の tetramethylsilane (TMS) を含有する重メタノール (CD_3OD containing 0.05 vol% TMS; 和光純薬工業, >99.0%) を用いた。EMIC 浴および AcAm 浴の測定では、浴をそのまま試料として NMR チューブに封入した。乾燥空気中において EMIC 浴を用いた電析を行った際にカソード上部に得られる黒色物質の測定では、黒色物質を CD_3OD (和光純薬工業, 99.8%)に溶解させたものを NMR チューブに封入した。

高速原子衝撃質量分析法(FAB-MS)による測定は、高分解能質量分析計(JEOL, MStation JMS-700)を用いて、ソース加速電圧を 8.0 kV、FAB ガン加速電圧を 6 kV で行った。マススペクトルの較正は、JEOL から提供されている Ultramark 1621 のスペクトルを用いて行った。めっき浴の測定の際は、浴をそのまま測定チャンバーに導入した。黒色物質の測定の際は、マトリックスである 3-ニトロベンジルアルコール (3-NBA; 東京化成) と黒色物質を混合した物を試料として用いた。

ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)測定では、GC-MS 計(島津製作所, GCMS-QP2010 Ultra)を用いた。イオン化エネルギーは 70 eV とした。測定の際は、めっき浴あるいは黒色物質を超脱水メタノール(メタノール(超脱水), 和光純薬)と混合したものを試料とした。試料はスクリュバイアル(ASONE, 1.5 mL Sc-Vial 透明)に入れてセプタム付きのキャップ(ASONE, オートサンプラー用バイアル, 白キャップ(セプタム付き/シリコン・PTFE))で蓋をし、測定の際はオートサンプラー(島津製作所, AOC-20i)を用いて試料を採取した。測定の間、イオン源は 200 °Cに保持し

た。試料の導入には、キャピラリーカラムを備えたガスクロマトグラフ(島津製作所, GAS CHROMATOGRAPH GC-2010 Plus)を用いた。キャリアガスにはヘリウム(99.9999%)を用いた。インジェクションおよびインターフェース温度は 270 °Cとした。カラムには SH-Rxi-5Sil-MS Crossbond 1,4-bis (dimethylsiloxy) phenylene dimethyl polysiloxane column (length 30.0 m, diameter 0.25 mm, thickness 0.25 μm) を使用した。GC の温度は 50 °Cから 270 °Cまで 20 °C min^{-1} の速度で増加させた。

3. 結果および考察

著者らの過去の研究^[1]より、EMIC 浴を用いて乾燥空気中で Al めっきを行うと、Cu 板の上部に Al とは異なる黒色物質が得られることが分かっている(図 4)。この時のめっき電流効率が 50%程度であったことから、この黒色物質はカソード上における副反応によって生じたものであると考えられる。これと同様の反応が AcAm 浴においても起こり、Al 膜の平滑性の変化をもたらしていると予想された。

Al めっきに使用した後の浴および黒色物質の成分を分析することで、乾燥空気中での Al めっきにおいて起きる副反応を明らかにすることができる考えた。以降の分析では、溶媒と AlCl_3 のモル比が 1:2.0 の EMIC 浴およびモル比 1:1.3 AcAm 浴を用いた。

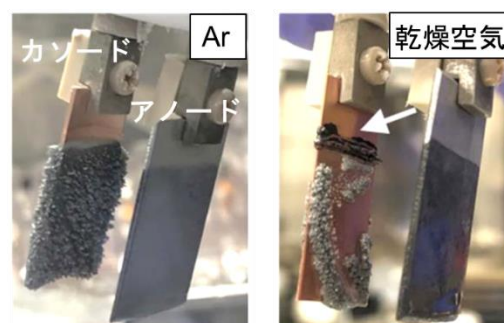


図4. (a) Ar中および(b)乾燥空気中において EMIC- AlCl_3 浴で Al めっきを行った後のカソード Cu板およびアノード Al板の外観。

3.1. NMR 測定

乾燥空気中においてめっきに使用した EMIC 浴の ^{27}Al -NMR スペクトルを図 5 に示す。EMIC 浴では、雰囲気依存せず、101 ppm にピークが得られた。このピークは Al_2Cl_7^- に相当すると考えられる。一方、AcAm 浴では、90 ppm、75 ppm、60 ppm にピークが得られた。これらは Al_2Cl_7^- 、 AlCl_4^- および $\text{AlCl}_3 \cdot \text{AcAm}$ を表すピークが重なったものと考えられる。AcAm 浴についても、雰囲気の違いによって得られる NMR スペクトルに変化はなかった。同様の結果が、EMIC 浴の ^{13}C および ^1H -NMR スペクトルについても得られた。すなわち、乾燥空気中でめっきを行った際、浴中の Al 種および溶媒(EMIC)の成分は顕著には変化せず、カソード表面でのみ成分変化が起こっている可能性が示唆された。

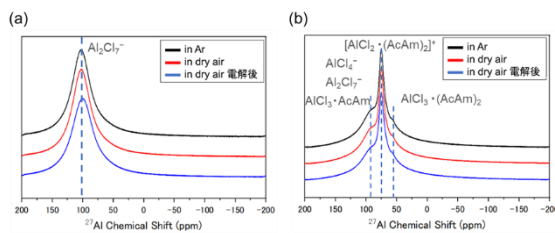


図 5. (a) EMIC- AlCl_3 浴および (b) AcAm- AlCl_3 浴の ^{27}Al -NMR スペクトル。

3.2. GC-MS 測定

図 4 に示した、乾燥空気中において EMIC 浴で Al めっきを行った後にカソード上に得られる黒色物質の成分を、GC-MS により特定することを試みた。図 6 に、Ar 中で攪拌のみ行った EMIC 浴、乾燥空気中で Al 電析に用いた後の EMIC 浴および黒色物質のそれぞれをメタノールに溶解させ、GC-MS 測定を行って得られたガスクロマトグラムを示す。黒色物質のクロマトグラムには、時刻 $T = 7.5 \text{ min}$ に大きなピークが見られる。このピークは Ar 中で用いた EMIC 浴および乾燥空気中で用いた EMIC 浴では見られないことから、副生成物の主成分を表すと考えられる。この時刻 $T = 7.5 \text{ min}$ のピークに相当するマススペクトルを図 7 に示す。 $m/z = 126$ のピークが顕著に見られるが、これは EMIC に分子

構造に近い 1-ethyl-3-methyl-imidazol-2-one(図 8 右)であると考えられる。この物質が生じる経路として、図 8 に示すように、酸素の還元によって生じたスーパーオキシドが EMI^+ と反応したことが考えられた。

一方で、AcAm 浴についても同様の分析を行ったが、Ar 中および乾燥空気中で用いた浴について得られたガスクロマトグラムに有意な違いは見られなかった。この原因として、反応により生じる微量成分が、クロマトグラムの記録が始まる時刻 $T = 3.0 \text{ min}$ 以前に溶媒のメタノールと共に揮発していることが考えられた。そこで AcAm 浴については、浴を希釈せずに試料として用いることのできる FAB-MS による分析を試みることにした。

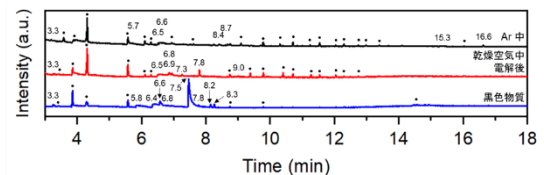


図 6. Ar 中で攪拌のみ行った EMIC 浴、乾燥空気中で Al めっきを行った後の EMIC 浴および黒色物質のガスクロマトグラム。

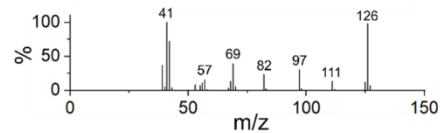


図 7. 乾燥空気中において EMIC- AlCl_3 浴で Al めっきを行った後に得られる黒色物質の GC-MS スペクトル。

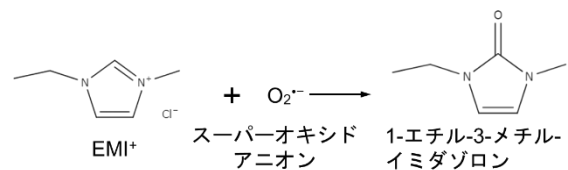


図 8. 乾燥空気中において EMIC- AlCl_3 浴で Al めっきを行った後に得られる黒色物質の GC-MS スペクトルから推定した物質の分子構造および推定される生成反応の経路。

3.3. FAB-MS 測定

AcAm 浴について FAB-MS による分析を行った。Ar 中において攪拌のみ行った AcAm 浴および乾燥空気中で Al めっきを行った後の AcAm 浴の FAB マススペクトルを図 9、10 に示す。

ポジティブモード FAB マススペクトル(図 9)では、AcAm のフラグメントイオン($m/z = 15, 27, 43$)のピークおよび AlCl_3 に AcAm が

配位したカチオン($m/z = 156, 215$)のピークが見られた。乾燥空气中で Al めっきを行った後の AcAm 浴の FAB マススペクトルには、Ar 中の AcAm 浴の場合と同様に、AcAm のフラグメントイオンのピークおよび AlCl_3 に AcAm が配位したカチオンのピークが見られたほか、Ar 中の AcAm 浴では見られなかったピーク($m/z = 86, 97, 143$)がわずかに見られた。ネガティブモード FAB マススペクトル (図 10(a))では、 Cl^- , AlCl_4^- , $\text{Al}_2\text{Cl}_5\text{O}^-$, $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}^-$ にそれぞれ相当する、 $m/z = 35, 169, 247, 283$ のピークが見られた。Al めっき後の AcAm 浴のスペクトル (図 10(b)) には、Ar 中の場合と同様に Cl^- , AlCl_4^- , $\text{Al}_2\text{Cl}_5\text{O}^-$, $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}^-$ にそれぞれ相当する、 $m/z = 35, 169, 247, 283$ のピークが見られた。Al めっき後のスペクトルと Ar 中のスペクトルには、相違点は見られなかった。このことから、乾燥空气中での Al めっきでは新たなカチオン種が生じるが、アニオン種は生じないと考えられる。

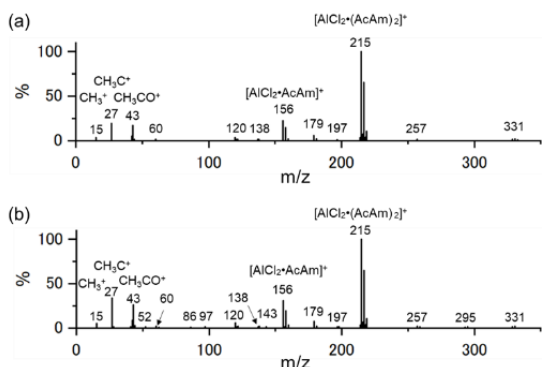


図 9. (a) Ar 中において攪拌のみ行った AcAm 浴および (b) 乾燥空气中で Al めっきに用いた後の AcAm 浴について得られたポジティブモード FAB マススペクトル。

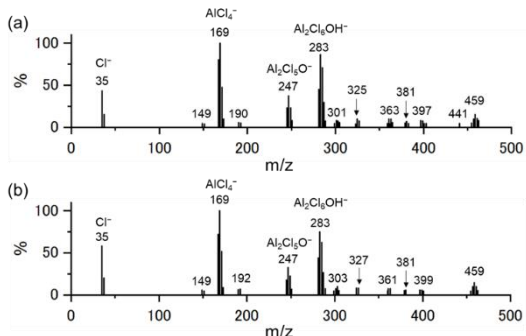


図 10. (a) Ar 中において攪拌のみ行った AcAm 浴および (b) 乾燥空气中で Al めっきに用いた後の AcAm 浴について得られたネガティブモード FAB マススペクトル。

4. 結言

AcAm 浴および EMIC 浴を用いて、乾燥空气中において Al めっきを行った際に Al 膜が平滑化するメカニズムについて検討した。乾燥空气中で Al めっきを行った後の浴の ^{27}Al 、 ^{13}C 、 ^1H -NMR スペクトルより、いずれの浴でも成分変化は少ないことが示された。

EMIC 浴から得られた黒色物質の GC-MS スペクトルから、この物質の主成分は 1-ethyl-3-methylimidazol-2-one であると考えられた。一方、AcAm 浴のスペクトルは、Al めっきの有無による差異を示さなかった。

AcAm 浴の FAB マススペクトルにおいて、乾燥空气中でのカチオン種の変化が確認された。このカチオン種が Al 膜の平滑化に関与している可能性が考えられる。より詳細に解析するために、吸着種に敏感な XPS 測定や赤外分光測定が有効だと考えられる。

5. 参考文献

[1] M Yamagami *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 169, 062502 (2022).

謝辞

本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに御礼申し上げます。

発表成果

- “Impact of Oxygen on Aluminum Electrodeposition using a 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride- AlCl_3 Ionic Liquid and an Acetamide- AlCl_3 Deep Eutectic Solvent,” Shota Higashino, Takashi Yamamoto, Masaki Yamagami, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, and Tetsuji Hirato, *74th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Lyon, France, September 3 to 8, 2023. (受理済み)
- “アミド系溶媒およびイオン液体からのアルミニウム電析におよぼす酸素の影響,” 山本恭司, 東野昭太, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, *2022 年 電気化学秋季大会*, 神奈川大学みなとみらいキャンパス, 2022.9.9