



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	1,10-Phenanthrolineを添加した1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-AlCl ₃ イオン液体中における光沢Alめっきの形成
Author(s)	高橋, 久智美; 行方, 千賀; 菊地, 竜也 他
Citation	表面技術, 68(4), 208-212 https://doi.org/10.4139/sfj.68.208
Issue Date	2017-04-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74939
Type	journal article
File Information	68_208.pdf



研究論文

1,10-Phenanthroline を添加した 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-AlCl₃ イオン液体中における光沢 Al めっきの形成

高橋 久智美^a, 行方 千賀^{a,b}, 菊地 竜也^a, 松島 永佳^a, 上田 幹人^{a,*}

^a 北海道大学 大学院工学研究院(〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

^b [現所属] (株)デンソー

Formation of Gloss Al Electroplating in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-AlCl₃ Ionic Liquid Containing 1,10-Phenanthroline

Hitomi TAKAHASHI^a, Chika NAMEKATA^{a,b}, Tatsuya KIKUCHI^a, Hisayoshi MATSUSHIMA^a and Mikito UEDA^{a,*}

^a Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

^b [Present] Denso Corporation

To form glossy plating of Al on a Cu substrate, electroplating of Al was conducted in an ionic liquid mixture of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride and aluminum chloride (EMIC-AlCl₃) containing 1,10-phenanthroline (Phen). The electroplated surface smoothness obtained using an Al-plate counter electrode was improved by stirring of the electrolyte. The reflectivity at the center of the specimen surface formed by a stirring rate of 400 rpm was the highest at 74.7% with stirring rates from 0 to 400 rpm and the reflectivity of the specimen was higher at the edge than at the center. The results suggest that the glossy surface of the substrate was enhanced by uniformity of the electrolyte in contact with the substrate. When the counter electrode was replaced with the Al mesh, the electroplated surface was glossy throughout the surface without stirring. Diffusion of the electrolyte through the Al mesh might have produced an effect similar to stirring of the electrolyte.

Keywords : Ionic Liquids, Al Electroplating, Glossy Plating, Additive Agent

1. 緒 言

Al は、地殻中に豊富に存在し、軽量かつ高耐食性を示す金属である。Al は、他の元素との合金化によって耐食性と表面硬度を変化させることができる。このような特性から、Al は日用品や建材およびめっき材料として幅広く用いられている。また、鏡面状に形成される Al は、可視光領域において 90% 以上の反射率を有することから光学分野において顕微鏡などの光学機器や LED ライトの反射板として利用されてきている。Al を薄膜として形成するためには、真空蒸着法^{1,2)}、熔融めっき法³⁾、電解めっき法^{4)~8)}がある。真空蒸着法では、光沢表面の形成は可能であるが、複雑な形状への薄膜形成や膜の厚膜化が困難である。熔融めっき法では、低コストで大面積の下地に対して大量にめっきをすることができるが、薄膜を形成する場合には、その膜厚の制御が難しい。電解めっき法では、導電性が確保されていれば、複雑な形状の表面に対してもめっきが可能であり、電気量によって膜厚の制御も容易である。電解めっき法によって光沢 Al めっき表面が迅速に且つ安価に形成できれば、Al めっきの用途はさらに広がることが予想される。

電解めっき法によって Al めっきを形成する際、Al は水溶液系から電析することができない金属であるため、非水系の

液体を用いて Al 電析を行わなければならない。非水系液体には、熔融塩、有機溶媒浴、イオン液体がある。本研究では、より低温で Al めっきが可能なイオン液体を用いて光沢 Al めっきの検討を行った。

イオン液体を電解液とした場合、電気伝導度がより大きなものが、より大きな電流を印加できるため望ましい。この電気伝導度の観点より本研究では、1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) と AlCl₃ の混合イオン液体を Al めっき用の電解液として用いた。光沢表面を形成する研究では、Licia Barchi ら⁹⁾ が、1-buthyl-3-methylimidazolium heptachloroaluminate [BMIM] [Al₂Cl₇] イオン液体に 1,10-Phenanthroline を添加した電解液から、密着性がよく平滑な Al めっきを得ている。Miyake ら¹⁰⁾ は、dimethylsulfone-AlCl₃ 浴に triethylenetetramine (TETA) を添加し、平滑な Al めっきが得られることを報告している。Qian Wang¹¹⁾ らは、[Bmim] Cl/AlCl₃ 浴を用いて、3-methylpyridine や nicotinic acid, methylnicotinate を添加剤として Al 電析を行い、Al めっきの光沢化とその際の Al 表面は (200) に強く配向することを報告している。

著者らは、めっきの電解槽がスケールアップされた際にも実験室規模での実験結果が再現しやすいように、Al 電解めっきを無攪拌で形成することを目指して検討し、AlCl₃ 濃度が 67 mol% のイオン液体(モル比で EMIC : AlCl₃ = 1 : 2)に対して 1,10-Phenanthroline を 20 mmol L⁻¹ の濃度になるように添加した電解液がより表面の平滑性を向上させることを見出

* E-mail : mikito@eng.hokudai.ac.jp

してきた。しかし、試料全体への光沢化は達成できていなかった¹²⁾。その理由が、下地表面において電解液が不均一になるためとの考察に至った。本論文では電解液を攪拌することによる下地表面付近における電解液の均一化と対極を板材からメッシュ材に変更することでの電解液の均一化について検討した。そして得られた Al めっき試料の表面の光沢性に及ぼす大きな要因について調べた。その結果、攪拌条件や対極材料の構造によって試料の広い範囲で Al めっきの光沢化が達成できたので、その詳細について報告する。

2. 実験方法

電解液には EMIC と AlCl₃ がモル比 1 : 2 で混合された EMIC-AlCl₃ イオン液体(関東化学工業)を用いた。また、添加剤として 20 mmol L⁻¹ となるように 1,10-Phenanthroline (和光純薬工業, 99.9%) を EMIC-AlCl₃ イオン液体に添加し、攪拌下で溶解させた。電解槽はガラス製の角型(内寸 50×60×120 mm)のものをを用い、この中に 180 mL の電解液を満たした。Al めっき実験は、すべて Ar 雰囲気下のグローブボックスの中で電解液の温度を 60 °C に保持して行った。電解液の攪拌には、マグネチックスターラーを用いた。試験極には、Cu 板(Nilaco, 99.96%, 0.4×20×50 mm)を用い、めっきされる面積が 12 cm² となるように PTFE (polytetrafluoroethylene) テープにより被覆した。また、試験極の前処理として、耐水研磨紙による研磨を No. 400~800 の順で行った後、エッチング処理を行った。エッチング処理には、0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄ と 0.1 wt% H₂O₂ の混合液を用い 60 秒浸漬させた。その後、溶液から取り上げ水洗いを行った後、アセトンを用いて超音波洗浄を行った。対極には、Al 板(日本軽金属, 99.99%, 0.5×30×30 mm)とメッシュ状の Al (太陽金網, 0.5×30×30 mm)を用いた。メッシュ状の Al の表面は No. 800 の耐水研磨紙による研磨後、アセトンを用いて超音波洗浄を行った。試験極と対極は対向させて電解槽の中心に配置した。試験極と対極との電極間距離は 5 mm である。

パルス電解の条件は周波数 $f=0.83$ Hz (Duty 比 0.83)、パルス電流密度 25 mAcm⁻² として、めっき膜厚が 20 μm となるように電気量 56 Ccm⁻² を印加した。めっきの電流制御にはポテンシostat (HZ-5000, 北斗電工)を用いた。

めっき表面の光沢性を定量的に評価するため、ファイバー光学反射プローブ(ハロゲン白色光源: HL-2000+, 分光器:

USB2000+, Ocean Optics, USA)を用いて反射率を測定した。参照試料として用いた Al 平面ミラー(反射率 90%, TEAN-30C05-1, Sigma Koki Co., Ltd.)の反射が最も大きな値となるように入射光量を調整したのち、めっき試料に対しての測定を行った。

電析表面の観察には、走査型電子顕微鏡(以下, SEM, JSM-6010PLUS, JEOL)を用い、Al めっきの平均粗さ測定には、原子間力顕微鏡(以下, AFM: Nanocute, SII Nano Technology)を用いて、Dynamic Force モードで、走査周波数は 0.91 Hz の条件で測定した。

めっき物結晶の配向性を測定するため、X-ray diffraction (XRD, Cu-Kα線, D2PHASER, BRUKER)装置を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 無攪拌下における Al めっき表面

電解めっきに定電流パルスを用いるのは、定電流電解よりも定電流パルス電解の方が、より多くの核発生が起こり、凹凸の少ない表面が得られやすいからである。定電流パルス電解では、これまでの検討結果より、表面が平均的にめっきされる条件を採用した¹²⁾。20 mmol L⁻¹ の Phen 濃度の EMIC-AlCl₃ イオン液体において、試験極に Cu 板、対極に Al 板を用いて、パルス電流密度を 25 mA とした際の無攪拌下で得られた Al めっきの外観写真を図 1 (a) に示す。この図 1 (a) より、試料下部に見られる大学のロゴがめっき試料の下端に反射しているのが見られる。そして、めっき試料両端にも光沢が見られた。しかし、めっき試料中心部では殆ど光沢のない表面であることがわかった。

これまでの実験により、添加剤として Phen をイオン液体に添加した際に、Al めっき表面の平坦化が実現できることがわかった。光沢表面の形成を考える際、光沢剤の濃度分布や電流密度等を考慮しなければならないが、本結果における無攪拌での一部の光沢化は、この Phen の濃度が下地試料の端部と中心部とでは異なり、端部では十分な濃度があり、中心部で低濃度になることを予想した。そこでこの下地表面上における Phen 濃度をより均一にするために、マグネチックスターラーによる電解液の攪拌を試みた。

3. 2 攪拌下における Al めっき表面

Al 板対極を用い、3.1 のパルス電解の条件と同じ設定において、攪拌速度を 100~600 rpm としたときの Al めっきの外

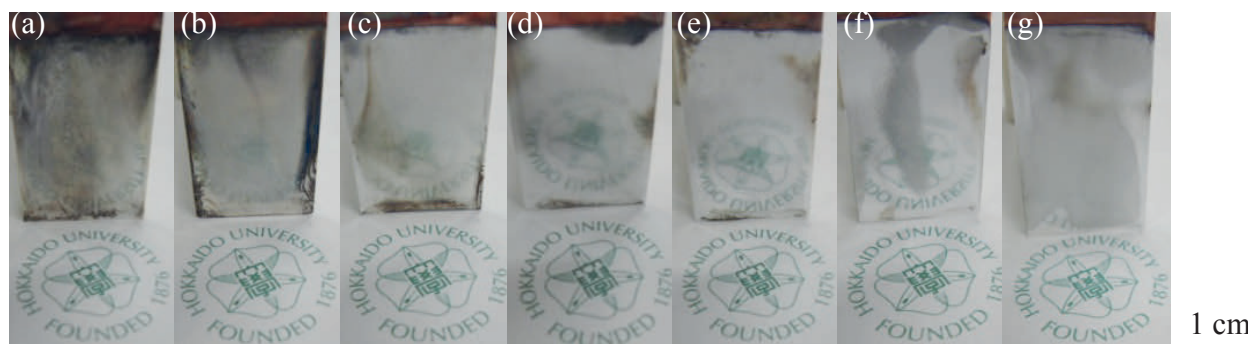


Fig. 1 Photographs of the Al electroplating on Cu plate using Al plate counter electrode in EMIC-AlCl₃ ionic liquid containing 20 mmol L⁻¹ Phen at 60 °C with stirring condition of (a) 0 rpm, (b) 100 rpm, (c) 200 rpm, (d) 300 rpm, (e) 400 rpm, (f) 500 rpm, and (g) 600 rpm.

観写真を図1(b)～(g)に示す。この図から0～400 rpmまでは攪拌速度の上昇に伴い、めっき表面の光沢性が向上していることがわかる。しかし、500 rpmでは、中心部に光沢化しない部分が生じ、600 rpmでは、大部分が光沢表面を形成しなかった。この結果から、電解液を攪拌することで、めっき表面の光沢部分がより広くなるが、最適な攪拌速度よりも速くすると光沢部分が減少することがわかった。これは、攪拌速度を500 rpm以上にすると、下地 Cu 電極と Al 対極間に流動する電解液において、気相のアルゴンが巻き込まれて泡状になり、試料表面に対して不均一な流れを形成し、光沢部分が減少するものと予想される。また、200 rpm～400 rpmの試料において、中心部とその周辺部における緑色のロゴの反射を比較すると、中心部よりも周辺部の反射の方がより鮮明になっていることが観察された。したがって、光沢表面に見える試料においても完全な均一化は達成できていないものと考えられる。

攪拌速度の違いによるめっき表面の光沢性を定量的に評価するために、0～400 rpmの試料について、めっき試料中心部の反射率測定を行った。可視光範囲(500～800 nm)における各めっき試料の反射率を図2に示す。ここでの反射率は、参照となる Al 平面ミラーの反射を100としたときの各試料の反射の割合である。この図より、各試料の反射率は波長によって少し変化するが、無攪拌から400 rpmまで順番に上昇していることがわかる。波長500 nmにおいて、0 rpmでは8.76%、100 rpmでは27.8%、200 rpmでは52.6%、300 rpmでは67.7%、400 rpmでは74.7%であった。これらの測定値は試料の中心部の値であり、全ての試料で共通しているのが、中心部よりもその周辺の方が、ロゴの反射がより鮮明になっていることである。この電解液の攪拌実験より、400 rpmまでの攪拌速度では、攪拌速度の増加に伴い表面の反射率が高くなることがわかった。

3.3 めっき試料の配向性

イオン液体に有機系添加剤を加えることで、ある特定の結晶面が優先的に成長することが Liao らや宇井らによって報

Table 1 Texture Coefficient ($TC(hkl)$) of the Al electroplating with dull surface and glossy surface calculated by intensity of XRD measurement.

$TC(hkl)$	dull surface	glossy surface
$TC(111)$	1.56	0.79
$TC(200)$	1.36	2.84
$TC(220)$	0.74	0.35
$TC(311)$	0.33	0.025

告されている^{13),14)}。本実験においても Phen を用いずにめっきした際の光沢のない表面と Phen を用いた際の光沢のある表面の XRD 結果を比較した。この結果を図3に示す。この図において、光沢のない表面の Al の回折パターンでは、Al の(111)、(200)、(220)および(311)のピークが検出され、光沢表面では、ほぼ Al の(111)と(200)のピークのみになっていることがわかる。これらの測定結果に対して、Al めっきの結晶配向性について議論するため、Harris¹⁵⁾が提案する Texture Coefficients (以下、TC)を算出した。以下に TC を算出するための式を示す。

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{r,hkl}}}{\frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl}}{I_{r,hkl}}}$$

ここで、 $TC(hkl)$ 式中の I_{hkl} : 電析物の検出強度, $I_{r,hkl}$: 標準試料の検出強度(JCPDS card no. 4-0787), および n : 面の数である。この式を用いて、光沢のない表面と光沢のある表面について TC を算出した結果を表1に示す。この表より、Al (111)、(200)、(220)、(311)の結晶面において TC が算出され、光沢のない表面では、(111)と(200)において1以上の値になっていることがわかる。光沢のある表面では、(200)において3に近い値となり、その他の面では1以下の値になった。したがって、光沢のある表面では(200)が優先配向

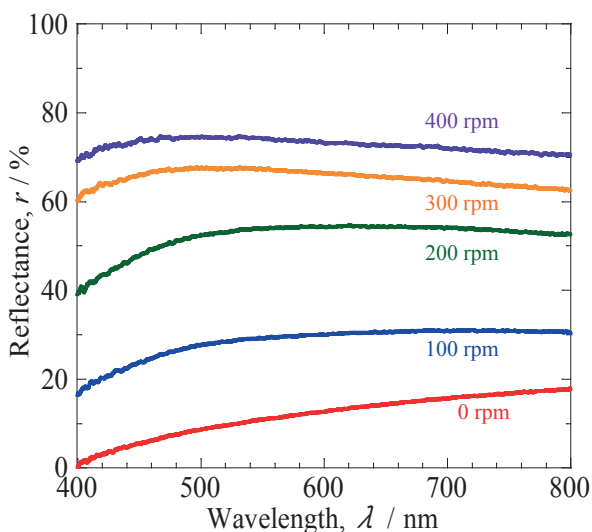


Fig. 2 Reflectance of Al electroplated samples formed stirring condition from 0 to 400 rpm.

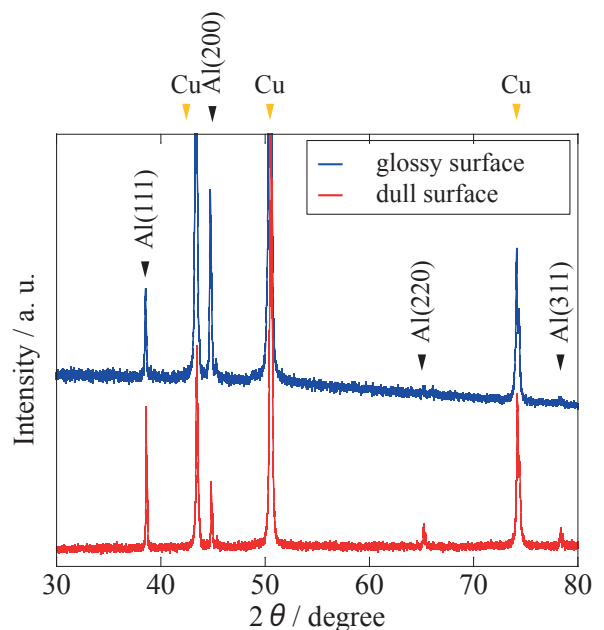


Fig. 3 XRD patterns of the Al electroplated surface, (upper) glossy surface and (bottom) dull surface.

していると言える。

電解液中に Phen を添加することで光沢面が形成されたが、このメカニズムは、Phen が電解液中に存在する条件で Al が電析すると、(220)や(111)上に Phen が優先的に吸着し、(220)や(111)の成長を抑制したため、(200)の成長が優先的に進行したものと考えられる。この実験結果のみで(200)に優先配向することが、光沢表面を形成する条件であると断言できないが、Wang¹¹⁾らの光沢表面の結果も本実験結果と類似していることから、(200)への優先配向と光沢の形成には関連があるものと考えられる。

3. 4 Al めっき表面の SEM 観察および AFM 測定

めっき表面の電析形態を詳しく調査するため、光沢性が上昇した条件(0~400 rpm)について、Al めっき表面の SEM 観察を行った。各攪拌速度におけるめっき表面中心部の SEM 像を図 4(a)~(e)に示す。図 4 より(a)の無攪拌下と(b)~(e)の攪拌下で得られた試料を比較すると、無攪拌での試料では、粒界がはっきりと確認されたが、攪拌下で得られた試料では、粒界を区別することが困難であった。無攪拌下における粒径は 1 μm 程度であるが、100 ~ 400 rpm の条件では、粒径がはっきりと観察できない。この結果より、電解液を攪拌することで粒がより微細になるものと考えられる。

さらに 0 ~ 400 rpm のめっき試料に対して、AFM による表面粗さ測定をした結果について図 5 (a)~(e)に示す。図 5

からめっき表面において、(a)の無攪拌下では、比較的大きな凹凸が観察され、平均算術粗さ(Ra)の値は約 26 nm であった。攪拌速度の上昇に伴い凹凸が徐々に小さくなり、より平滑な表面が形成されることがわかった。図 5 (e)の 400 rpm における表面の平均算術粗さは、無攪拌の際の約 10 分の 1 に相当する 2.3 nm であった。

めっき表面中心部において攪拌によってその粗さが顕著に小さくなることを定量的に評価するため、各攪拌速度における算術平均粗さの結果をグラフにしたものを図 6 に示す。この図から、無攪拌から 100 rpm の遅い攪拌にすることで平均算術粗さは大きく減少し、その後攪拌速度の上昇に伴い緩やかに減少していることがわかった。

以上の結果より、電解中におけるめっき液の攪拌によって、表面の凹凸が減少し、光沢表面に近づくことがわかった。無攪拌の際の下地端部のみが光沢化される理由として、試験極と対極との電極間距離 5 mm の間に挟まれている電解液中の添加剤(Phen)が、めっき開始後すぐに試験極表面に吸着するために、電極間に存在する Phen 濃度が低下するためと考えられる。Phen は、電極の周囲からしか供給されないために、電極周囲に一番近い下地の端部のみが十分な Phen 濃度となり、光沢化したものと考えられる。それに対して、電解液を適切な速度で攪拌することで広い範囲で光沢化されるのは、攪拌によってこの電極間に流れが生じ、電解液中における電

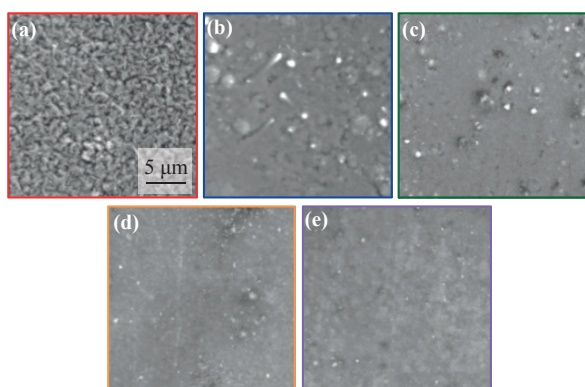


Fig. 4 SEM images of the center parts of Al electroplated surface formed stirring condition of (a) 0 rpm, (b) 100 rpm, (c) 200 rpm, (d) 300 rpm, and (e) 400 rpm.

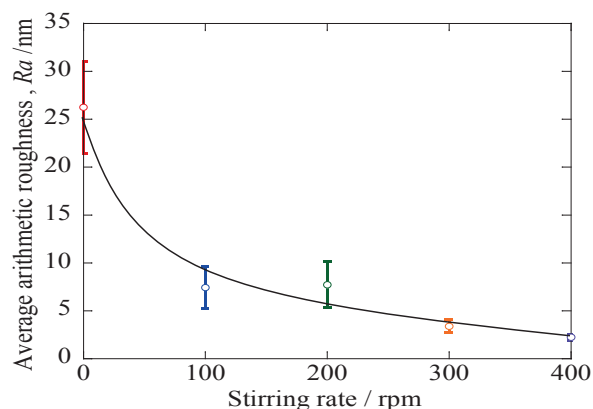


Fig. 6 Average arithmetic roughness (Ra) of the Al electroplated surface at stirring rate from 0 to 400 rpm.

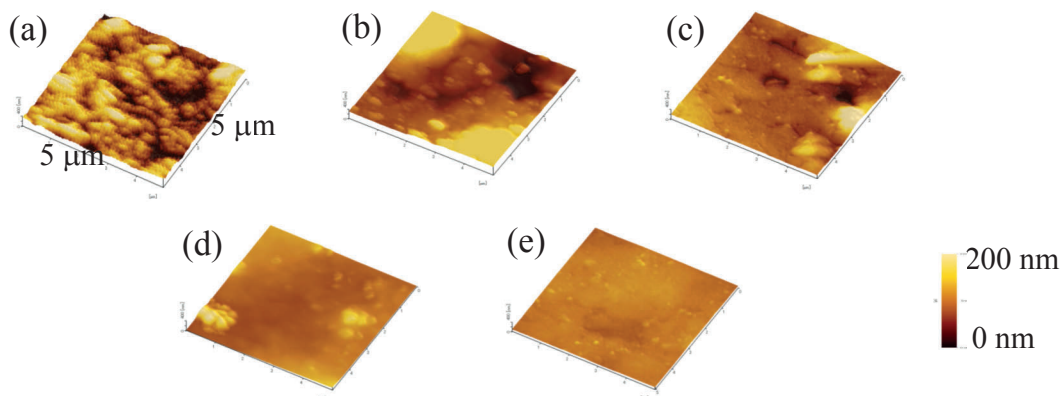


Fig. 5 AFM images of the center parts of Al electroplated surface formed stirring condition of (a) 0 rpm, (b) 100 rpm, (c) 200 rpm, (d) 300 rpm, and (e) 400 rpm.



Fig. 7 Photograph of the Al electroplating on Cu plate using Al mesh counter electrode in EMIC- AlCl_3 ionic liquid containing 20 mmol L^{-1} Phen at 60°C with no stirring.

極間とその周囲の Phen 濃度が均一になるためと考えられる。

3. 5 メッシュ状の Al 対極を用いた Al めっき

前述のようにめっき液の攪拌によって、電極間の狭い部分にも Phen を供給することができるため、より広い範囲で光沢化が進行すると予想したが、Phen の試験極表面への供給が、光沢化の大きな要因であれば、対極を工夫することによって同じ効果が得られることを考えた。すなわち、対極材料をこれまでの Al 板からメッシュ状の Al に変えることで、対極の外側にある Phen がメッシュの間から拡散して供給されることを予想した。この効果を検証するために無攪拌下においてメッシュ状の Al 対極を用いて電解条件はこれまでと同じ条件で Al めっき実験を行った。

以上の条件で行った電解めっき後のめっき試料の外観写真を図 7 に示す。この写真より、ほぼ全面における光沢 Al めっきが形成されているのがわかった。この試料に対して反射率測定を行ったところ、Al 平面ミラーに対して約 80% の反射率を示した。

したがって、メッシュ状の Al 対極を用いると、無攪拌下でも広い範囲で光沢面を形成できることが確認され、均一な攪拌が難しい大きな電解槽を用いためっきの際にも適用できるものと考えられる。

メッシュ状の対極を用いた際の光沢化のメカニズムは、メッシュ状の対極を通した Phen の拡散による表面への供給と考察できる。これらの結果をまとめると、広い範囲で光沢化を達成するためには、めっき形成時における表面への Phen の供給が大きな因子となり、下地と板状対極が短い距

離で配置されるようなセルでは、電解液の攪拌によって Phen 濃度が均一になり、無攪拌下でメッシュ状の対極を用いることで攪拌と同じ効果が得られるものと判断できる。

4. 結 言

EMIC- AlCl_3 イオン液体を用いた無攪拌のめっき試料では、周辺部に光沢部分が見られ、中心部では光沢が得られなかったのに対して、めっき液を攪拌しためっき物では、光沢部分が広い範囲に拡大していることがわかった。その中でも 400 rpm の際に最も光沢性が向上した。これは、添加剤の Phen が攪拌によって電極間に供給され、中心部にも到達したためである考えられる。また 400 rpm 以上になると、不均一な表面が形成され、適切な攪拌速度があることが示唆された。また、メッシュ状の Al を対極として用いることで、メッシュを通した Phen の下地表面への拡散が起り、めっき液の攪拌と同じ効果があることが明らかになった。

(Received September 30, 2016 ; Accepted January 11, 2017)

文 献

- 1) 山本 寛 ; 金属表面技術, **30**, (5), 225 (1979).
- 2) 梶山正孝 ; 金属表面技術, **4**, (3), 116 (1953).
- 3) 電気化学会編 ; 第六版電気化学便覧, p.493 (丸善出版, 2013).
- 4) 電気化学会編 ; 第六版電気化学便覧, p.507 (丸善出版, 2013).
- 5) T. Jiang, M. J. C. Brym, G. Dube, A. Lasia, G. M. Brisard ; *Surface & Coatings Technology*, **201**, 1 (2006).
- 6) J. K. Chang S. Y. Chen, W. T. Tsai, M. J. Deng, I. W. Sun ; *Electrochemistry Communications*, **9**, 1602 (2007).
- 7) B. Li, C. H. Fan, Y. Chen, J. W. Lou L. G. Yan ; *Electrochimica Acta*, **56**, (16), 5478 (2011).
- 8) A. P. Abbott, C. A. Eardley, N. R. S. Farley, G. A. Griffith, A. Pratt ; *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, (12), 1345 (2001).
- 9) L. Barchi, U. Bardi, S. Caporali, M. Fantini, A. Scrivani, A. Scrivani ; *Progress in Organic Coatings*, **68**, 120 (2010).
- 10) M. Miyake, Y. Kubo, T. Hirato ; *Electrochimica Acta*, **120**, 423 (2014).
- 11) Q. Wang, Q. Zhang, B. Chen, X. Lu, S. Zhang ; *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, (8), D320 (2015).
- 12) 行方千賀, 兵野 篤, 松島永佳, 大塚俊明, 上田幹人 ; 130回講演大会要旨集, p. 18 (表面技術協会, 2014).
- 13) Q. Liao, W. R. Pitner, G. Stewart, C. Hussey ; *Journal of The Electrochemical Society*, **144**, (3), 936 (1997).
- 14) 宇井幸一, 八代高士, 二村昌樹, 井手本康, 小浦延幸 ; 表面技術, **55**, (6), 409 (2004).
- 15) G. B. Harris ; *Philos. Mag.*, **43**, 113 (1952).