

非水溶液からの高光沢性電解・無電解アルミニウムめっき

神奈川大学 化学生命学部応用化学科
工学研究科工学専攻応用化学領域
松本 太

1. 緒言

アルミニウム(Al)は、耐食性が高く、私たちの体および環境的にも毒性は無いことから、Al箔は私たちの日常で使われ、Al合金は自動車や電車のボディーや部品にも使われている。製品を軽くし、上述した特性を基材表面に付与するために、基材表面へのAlめっきが頻繁に検討されている。例えば、携帯電話の外装として、プラスチックにAlめっきを施すことで、軽くて、これまでのようなメタリック感を維持した商品ができると期待できる。Alめっきは水溶液を用いて行うことができないことから、電気めっきにおいては、有機溶媒・イオン液体などの非水溶媒で検討が行われている。我々の研究グループでは、Alめっき被膜表面に光沢性を持たせられるためのめっき浴への添加剤を検討している。銅やニッケルめっきでは、種々の光沢剤の適用により容易に光沢性を持たせることができるが、Alめっきの場合は、依然として効果的に光沢面を作り出す条件はごくわずかしは見出されていないことがAlめっきの用途拡大を阻んでいる。Alめっきの代表的な添加剤にフェナントロリンがあるが、それを加えると光沢が現れるようになる。しかし、本研究グループではそれよりも効果的な添加剤の発見に成功している。一般に、析出した金属がある程度の厚みを持つまでに成長すると、研磨により鏡面化処理を施した下地由来の光沢性は失われ、めっき外観が損なわれるようになる。例え光沢剤を添加しても、極度に厚い皮膜ではこのような現象が見られるが、本研究のAlめっきでは数百 μm オーダーまで達しても表面光沢が持続する。

無電解めっきは複雑な形状にもめっきができるなど、電解めっきには無い特徴がある¹⁾。電解Alめっきの研究例が多いのに比較して、Alの無電解めっきの報告は極めて少ない。小浦らが初めてAlの無電解めっきを報告している²⁾。塩化アルミニウム(AlCl_3)/1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(EMIC)のイオン液体に還元剤として水素化リチウム(LiH)、水素化リチウムアルミニウム(LiAlH_4)、水素化ジイソブチルアルミニウム(DIBAH)を用いてAl薄膜の無電解めっきを実現し、そのめっき機構を考察している^{2,3)}。Leeらは、溶媒を変えることにより $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ /ジブチルエーテル($\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)溶液からのAlの無電解めっきを行い、ソーダライムガラス上にAlの回路パターンを作製している⁴⁾。

様々な観点からAlめっきの検討がある中で、我々はこれまでAlの高光沢性めっきについての検討を行ってきた。めっき表面の光沢性は、平滑めっきによって実現されるものであり、平滑性の制御はめっき反応の基礎的な反応機構を検討するテーマと考えることができる。応用展開としては、平滑にめっきされたAl表面への陽極酸化によるポーラスアルミナのマイクロ/ナノ周期構造をめっき被膜表面に形成することができることや、カーボンナノチューブ(CNT)などのナノ材料表面への平滑めっきを行うことで、さらなる機能発現が期待できる。

2. 実験

電解および無電解Alめっきにおけるめっき溶液の調製および成膜は、すべてアルゴンで雰囲気制御されたグローブボックス内で行った。基板には無酸素銅基板(Cu, JIS, C1020, 被めっき面積: $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$)を用い、前処理としてバフ研磨、電解脱脂、電解研磨を行った。

2.1 電解Alめっき

電解Alめっきにおいては、28.6 mol% AlCl_3 、14.3 mol% EMIC、57.1 mol% トルエンの組成でイオン液体を調製した。さらに、添加剤の濃度は1.8 mMとした。めっき温度 25°C において、Cu基板上に 8.0 mAcm^{-2} の定電流で、2時間めっきを行った。対極にはAl箔($10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 1\text{ mm}$)を用いた。めっき中はスターラーでめっき溶液を攪拌した。添加剤として5種の有機化合物を検討した。検討に用いた添加剤の名称と略語は、ピリジンカルボン酸ヒドラジド(PCAHD)、ピリジンカルボアミド(PCA)、アミノピリジン(AP)、ピリジンカルボキシアルデヒド(PCAL)およびメトキシピリジン(MP)である。これらの添加剤中のピリジン環の窒素原子に対して、官能基がパラ位、メタ位、オルト位に位置する異性体を用いて電解Alめっきの光沢性の向上について検討した。

2.2 無電解アルミニウムめっき

無電解 Al めっき溶液の組成は、各種エーテル系溶媒 50 mL に対し、 AlCl_3 20 mM、還元剤として LiAlH_4 60 mM とした。75°C で 1 時間攪拌を行い、十分に AlCl_3 を溶解させた後に、めっき液に残った不溶物質をろ過することでめっき液から除去した。その後、添加物濃度が 1.8 mM となるように添加剤を加え、さらに 75°C で 1 時間攪拌することにより、めっき溶液を完成させた。めっき前に上 Cu 基板正面に触媒付与を行った。ホットスターラー上に Cu 基板を置き、Cu 基板を 110°C に加熱した。加熱された Cu 基板に触媒前駆体のオルトチタン酸テトライソプロピル (TTIP) の原液 10 μL を滴下し、基板をシャーレで覆うことで、TTIP のヒュームを基板に 10 分間暴露し、触媒を基板全体に析出させた。その後、基板をホットスターラーから下ろし、約 30 分間、常温で静置した。触媒付与された基板を調製しためっき浴に 40 分間、25°C で浸漬することによって Al めっきを行った。CNT 表面への Al の無電解めっきにおいては、CNT としてカップスタックカーボンナノチューブ (CSCNT) を用い、Cu 基板上に 20 mg CSCNT 粉末をなるべく粉末が重ならないように配置し、上述した触媒付与操作を行った。基板を TTIP のヒュームに 10 分間暴露している間、Cu 基板に振動を与えることにより、CSCNT の粉末が均一にヒュームに接するようにした。触媒付与した CSCNT 粉末をめっき溶液に加え、40 分間スターラーで攪拌することで反応を行い、その後、ろ過することで、Al めっきした CSCNT を単離した。

2.3 Al めっき膜の陽極酸化

Al めっき膜の陽極酸化においては、Al めっき膜を 0.8 M シュウ酸水溶液中に浸漬し、温度 16°C で 4 時間、40 V の電圧を印加することによって行った。

3. 結果及び考察

3.1 光沢性電解 Al めっき膜

Fig. 1 にピリジン環を持ち、ピリジン環中の窒素原子に対してパラ位に置換基を導入した添加剤の分子構造および対応する添加剤を含むめっき浴から得られた Al めっき膜の外観を示す。光沢性の違いを示すため、めっき面にアルファベット (KUKU UNIV) の文字を写している。これらの文字が明確に見える場合には、光沢性が高いと考えることができる。結果として、(b)

4-ピリジンカルボン酸ヒドラジド (4-pyridinecarboxylic acid hydrazide, 4-PCAH) が最も光沢性に優れ、次いでアミノ基を有する添加剤 (c) ピリジン-4-カルボアミド (4-pyridinecarboxamide, 4-PCA), (d) 4-アミノピリジン (4-aminopyridine, 4-AP) の順に光沢性が良好であった。その他の添加剤 (e) 4-ピリジンカルボキシアルデヒド (4-pyridinecarboxaldehyde, 4-PCAL) および (f) 4-メトキシピリジン (4-methoxypyridine, 4-MP) については、無添加のめっき液から得られためっき表面 (a) と同様に光沢性が乏しいことから、非共有電子対を持つ窒素原子を含む置換基が有効であることがわかった。また、ここには結果を示さないがピリジン環から窒素原子を除いたベンゾヒドラジド

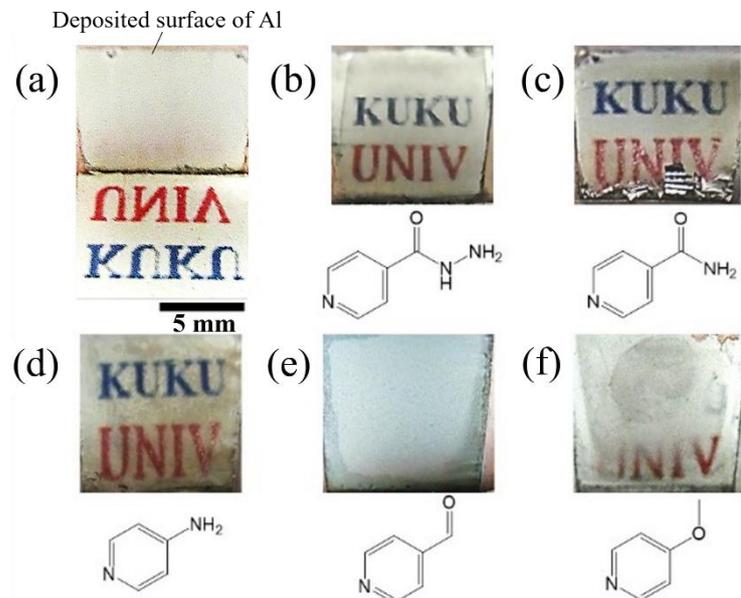


Fig. 1 AlCl_3 -EMIC-トルエン浴中での電析により Cu 基板上に得られた Al 膜表面の典型的な写真。添加剤の無 (a) と添加剤の有 (b~f) : (b) 4-ピリジンカルボン酸ヒドラジド、(c) 4-ピリジンカルボキサミド、(d) 4-アミノピリジン、(e) 4-ピリジンカルボキサミドおよび (f) 4-メトキシピリジン。

の場合、非添加と同程度の外観であったため、ピリジン環の窒素原子も光沢性に寄与することが示唆された。

3.2 アルミニウム電気めっき膜の陽極酸化によるポーラスアルミナ形成

アルミニウムの表面を平滑にしたことで、めっき膜を陽極酸化し微細孔が規則配列したようなポーラスアルミナを形成することにもつながる。つまり、表面に凸凹があると穴がランダムに空いてしまうため、なるべくめっき面をフラットにすることで、均一な穴が空くようになる。最終的な応用展開として、ポーラスアルミナをめっきから作製することが目的がある(Fig. 2)。

アルミニウムの陽極酸化は一般的にアルミニウムの板で行われる。酸性溶液中で数十から数百ボルトの電圧をかけると、アルミニウムが溶けて、ポーラス構造の穴が空くようになる。それを、フィルタに使用したり、磁性体を付けて記憶媒体に用いたりするなどの応用研究が進んでいる。しかし、その場合は、バルクの板を使うため、小型化を阻むという課題がある。同研究室では、将来的には、モデルとしてある小さな形状の基材に決め、これに電析させたアルミニウムからポーラス構造を作っていくことで、基材表面に立体構造物のようなものが作れば良いと考えている。その際、形状によっては電気的特性が変わってくる。したがって、その作製過程や作製形状によって応用できるものが少しずつ変わってくることもあり得る。現状は研究段階でしかないが、この材料を使うと光の特性を変えることができるようになる。アルミニウム板ではすでに行われている技術であるが、同研究室ではそれをめっきで展開して応用することで、小さなものを作ったり、曲がったり変わった形状をしたものにも機能を持たせられるようにしたいと考えている。金属のみの機能では、応用性が限られてくるが、めっきにすることで、プラスチックやガラスなど、応用範囲が広がると考えられる。

3.3 光沢性無電解 Al めっき膜

無電解 Al めっきにおいて、アルミニウム源を AlCl_3 とし、溶媒の最適化を始めに行った。検討に用いた溶媒は、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテルおよびテトラヒドロフランである。ジエチルエーテルが最も大きな Al 膜の厚さを示し、2 番目がジブチルエーテル、3 番目が *tert*-ブチルメチルエーテルとなった。そこで、次にジエチルエーテルを溶媒とし、添加剤の検討

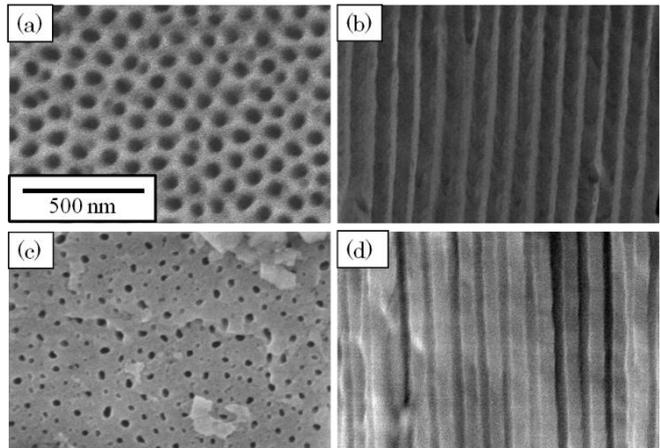


Fig. 2 アルミニウム板(a,b)およびアルミニウム電気めっき膜(c,d)を用いて陽極酸化によって作製された陽極酸化アルミナの表面(a, c)および断面(b, d)の SEM 像。

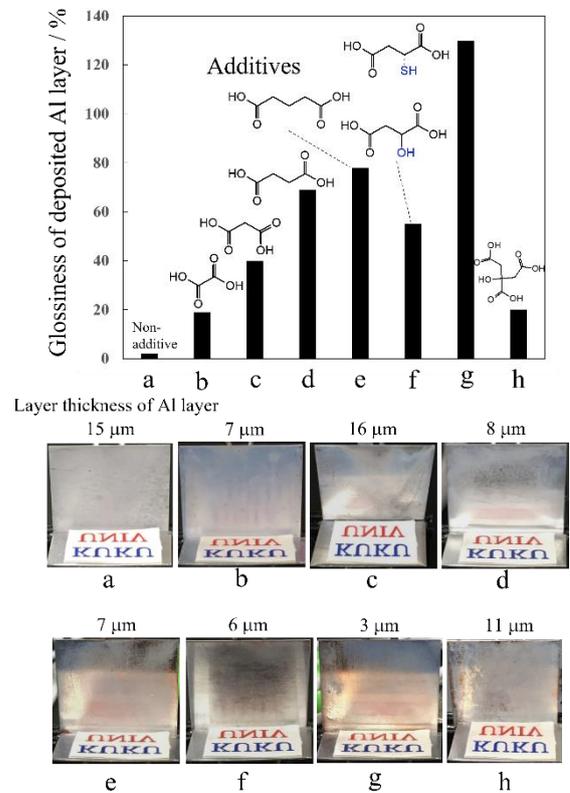


Fig. 3 (A) 以下の添加剤を含む $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ /ジブチルエーテル浴から析出した Al 層表面の光沢性の比較: (a) 添加剤なし、(b) シュウ酸、(c) マロン酸、(d) コハク酸、(e) グルタル酸、(f) DL-リンゴ酸、(g) チオリンゴ酸、(h) クエン酸. (B) 添加剤 (a-g) を含む $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ /ジブチルエーテル浴から Al を無電解めっきした後の基板表面の写真と析出した Al 層の厚さ。無電解めっき時間: 40 分。析出被膜表面には「KUKU UNIV」の文字が映り込むようにしている (上部: 被膜層、下部: 印刷文字)。

を行った。Al の電解めっきで高い光沢度を示したイソニアジドなどのピリジン系化合物はジエチルエーテル溶媒にまったく溶解せずに Cu 基板表面に吸着しなかったため、これらの添加剤の添加による Al めっき膜の光沢度の向上は見られなかった。様々な添加剤を検討した結果、ジカルボン酸・トリカルボン酸系添加剤において無添加の場合と比べて、光沢性の向上が観察された(Fig. 3)。ここで示す光沢度は、光沢度計を用いた結果である。参考として、上述した 4-ピリジンカルボン酸ヒドラジドを添加剤として用いた電解 Al めっき膜の光沢度は 600%である。添加剤を加えなかった場合(a)の Al めっき膜の光沢度は 2%であったが、ジカルボン酸(b-e)においては炭素数が増加するに従って光沢度が向上することが見られた。グルコン酸(e)において最大の光沢度を示した。ここではデータは示さないが、アジピン酸は急激な光沢性の低下を示した。グルコン酸に修飾を加え、OH 基を導入した DL-リンゴ酸(f)では光沢度が低下したが、SH 基を導入したチオリンゴ酸(g)では光沢度が大きく増加した。また、OH 基を導入したトリカルボン酸において光沢度は、さらに大きく低下した。Al のめっき膜の厚さを比較してみると、光沢度の高いサンプルは、光沢度の低いサンプルに比べて、膜が薄いことがわかる。光沢度の高いサンプルは、基板表面に添加剤が吸着することで Al の析出速度が低下し、析出面での粒成長が起こらず、平滑なめっき面ができることでより高い光沢性が現れていると考えられる。

無電解めっきの特徴を生かして、ナノ構造を有する CSCNT 表面に Al を無電解めっきすることを試みた。CSCNT はグラフェンで作られたカップ構造が積み重なってできているため、表面はグラフェンエッジによって構成されている。このエッジを利用して触媒の前駆体である TTIP を固定することが可能であると考えた。図 4(A)は Al コーティング操作を行った後の CSCNT の観察結果である。図 4(A)の中に示している未処理の CSCNT と比較すると明らかに CSCNT の表面にナノメートルサイズの粒が隙間なく析出している状態である。図 4(B)に示す EDS マッピングから、CSCNT を構成する C と重なって Al のシグナルが得られていることがわかる。また、CSCNT 上で Al が示すシグナルの幅が広いことから TEM 像の観察結果と一致して、Al の粒が CSCNT 表面に付着していることが確認できる。ここでは結果を示さないが、XRD 測定結果により、析出した Al が金属であることも確認できている。CSCNT 上へ Al 粒が付着する形で成長していることから、Al めっきの平滑化が今後の課題と言える。

文献

- 1) A. Lahiri, G. Pulletikurthi, F. Endres; *Frontiers in Chemistry*, 7, 85 (2019).
- 2) N. Koura, H. Nagase, A. Sato, S. Kumakura, K. Takeuchi, K. Ui, C.K. Loong; *J. Electrochem. Soc.*, 155, D155 (2008).
- 3) I. Shitanda, A. Sato, M. Itagaki, K. Watanabe, N. Koura; *Electrochim. Acta*, 54, 5889 (1991).
- 4) H.M. Lee, S.-Y. Choi, A. Jung; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 4581 (2013).

その他の関連文献

- ・ 藤井大地, 方 雪琴, 郡司貴雄, 金子信悟, 田邊豊和, 松本 太, イオン液体から成膜されたアルミ

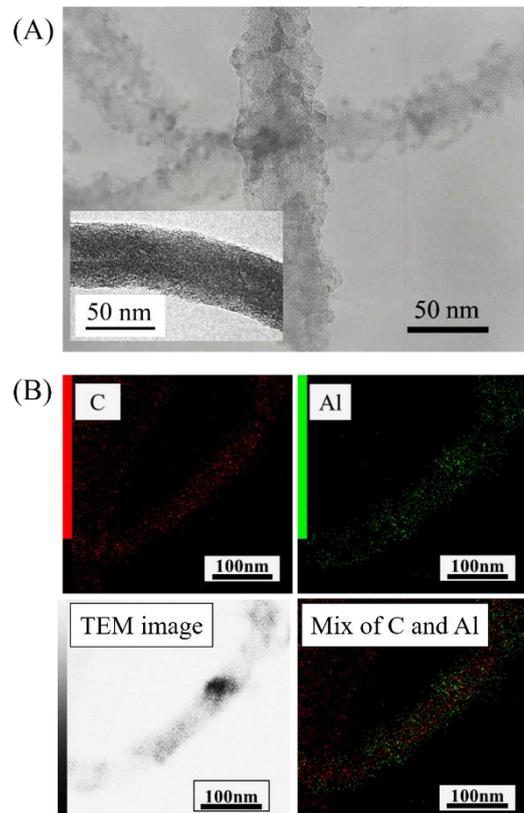


Fig. 4 (A) 無電解アルミニウムでコーティングされた CSCNT の高解像度 TEM 画像. (B) 無電解アルミニウムでコーティングされた CSCNT の低解像度 TEM 画像と、対応する C および Al 元素とその組み合わせの EDS マップ. (A) の挿入図は、調製した CNT の TEM 画像.

- ニウム電気めっき膜の陽極酸化によるポーラスアルミナの形成, 表面技術, 66(4), 153-157(2015).
- 方 雪琴, 上原一真, 金子信悟, 佐藤静夏, 田邊豊和, 郡司貴雄, 松本 太, 塩化アルミニウム/1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド/トルエン浴からの光沢性を有するアルミニウム電気めっき膜の作製における添加剤の影響, *Electrochemistry*, 84 (1) 17-24 (2015).
 - Kazuma Uehara, Keitaro Yamazaki, Takao Gunji, Shingo Kaneko, Toyokazu Tanabe, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Evaluation of Key Factors for Preparing High Brightness Surfaces of Aluminum Films Electrodeposited from AlCl_3 -1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride-Organic Additive Baths, *Electrochimica Acta*, 215, 556–565 (2016).
 - Kazuma Uehara, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto, The effect of Brightener on the Fabrication of Electroplated Bright Aluminum Films Using an AlCl_3 -EMIC-Toluene Bath, *ECS Transactions*, 69(29),7-13 (2015).
 - 郡司貴雄, 宇井彪流, 渡邊達也, 安藤風馬, 松本 太, $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ /エーテル系溶媒からのアルミニウムの無電解めっき(1) ～めっき条件の最適化～, 表面技術, 71(8), 521-529 (2020).