

局所めっき技術の開発

電子デバイス技術課 國方伸亮*1 ものづくり研究開発センター 山岸英樹

1. 緒言

従来の金属めっき処理では、電解液となるめっき液を槽に満たし、被めっき金属を浸漬させて電析を行っている。この方法は大量生産が容易である一方、局所的にのみめっきを施したい場合はマスキングで対応するため、材料や洗浄水などの消費が多い。必要な箇所に必要なだけめっきを行うことができれば、生産工程の簡略化による省資源化や低コスト化に貢献できると考える。

中島らのグループは、メッキ液をゲル状とすることで、必要箇所への部分めっきを可能にする技術について報告している^{1,2)}。これらは水溶液を用いたものであり、めっき金属種は特に限定しないとしているものの、水の分解電位よりも卑な析出電位をもつ金属には対応できない。非水系電解質をめっき液に用いることで、アルミニウムやチタンなど従来の水系めっきでは析出できない金属膜を得ることができる。アルミニウムは-1.67V vs. SHE の卑な金属であり、熔融塩系や有機溶媒系での電析が多く報告されている。従来の高温熔融塩を用いての電解製造のみならず、近年では150°C前後で取り扱うことのできる無機熔融塩や、有機物を含むイオン液体（常温熔融塩とも呼ぶ）と呼ばれる物質群もめっき浴として盛んに研究されている。代表的なものとして、無水塩化アルミニウム(AlCl_3)を1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(EMIC)など1価の有機塩化物と混合させたクロロアルミネート系イオン液体(AlCl_3 -EMIC)は混合塩の固液相転移点が常温以下の領域となることから、室温でのアルミニウム電析が可能である。また、イオン液体は一般的に真空でも液体材料として使用できるほど蒸気圧が低く、蒸発しない液体として知られる。温度上昇や時間の経過による液組成の変化が無い場合、この特性はイオン液体をめっき浴として応用する場合に非常に有利である。

そこで本研究では、ナノサイズの分散材としてシリカナノ粒子を AlCl_3 -EMICに添加することでチキソトロピックな非水ゲル電解液を作成し、簡便かつ局所的に所望のデザインのめっきを施すことができる技術の開発を目指して、アルミニウムの電析挙動を評価する。

2. 実験方法

2.1 使用材料

Ar雰囲気下にて無水 AlCl_3 およびEMICをモル比で1:2となるように混合し、3h攪拌することで AlCl_3 -EMICを

得た。調整した AlCl_3 -EMICを液相、日本アエロジル製ヒュームドシリカ AEROSIL® 200を固相として、乳鉢で混合することによりチキソトロピー性を示すゲル電解質 AlCl_3 -EMIC/5FSを得た。液相体積分率は95%とした。

2.2 試験および測定方法

試料の評価として、東陽テクニカ製Si1287による電気化学測定、Rigaku製Smart LabによるX線回折(XRD)測定、日本電子製JSM-6610LAによる走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた表面観察を行った。電気化学測定では3極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリーおよびクロノポテンシオメトリーを行った。作用極は電極面積 0.2 cm^2 のCu板、対極および参照極はAlを用いた。

3. 実験結果および考察

Fig. 1に25°Cにおけるサイクリックボルタンメトリーの結果を示した。-1.5 V vs. Al から+1.0 V vs. Alまで、 10 mV sec^{-1} にて掃引を行った。図より、 AlCl_3 -EMICを用いたAl電析の報文と同様、Alの析出及び溶解と考えられる電流の挙動が確認された³⁾。

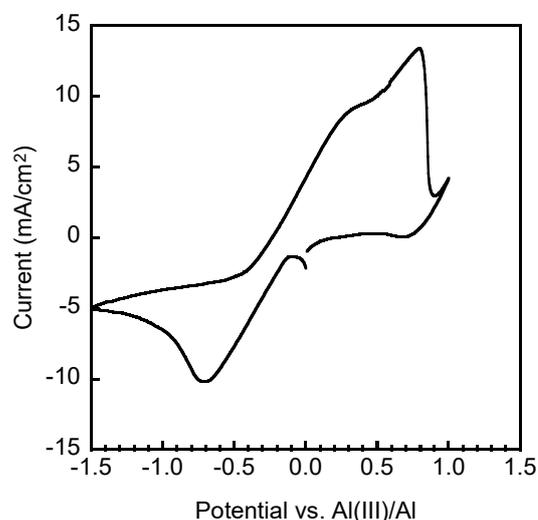


Fig. 1 Cyclic voltammogram of AlCl_3 -EMIC/5FS on Cu at 25 °C with scan rate of 10 mV s^{-1}

印加電流を -5.0 mA/cm^2 とし、25°Cにて10分間のクロノポテンシオメトリーを行った後のCu電極表面について、SEMを用いて観察した結果をFig. 2に示す。丸みを帯びた析出物がCu表面を覆っていることが確認された。SEM-EDS分析の結果、元素成分としてAlおよびOが多く検出された。

Fig. 3にはクロノポテンシオメトリー後のCu電極表面

*1 現 商工労働部

を、平衡ビーム法にて XRD 測定した結果を示す。基板の Cu に由来する回折ピークに混ざって Al の回折が見られたことから、電析物が金属アルミニウムであることを確認した。アルミナに帰属されるピークは確認されなかったことから、SEM-EDS 分析において見られた O 元素は電析後に大気雰囲気暴露した際に発生した表面酸化被膜と考えられる。以上より、ゲル電解質 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}/5\text{FS}$ は $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ と同様に室温でのアルミニウム電析が可能であることを確認した。

電解液の調整およびアルミニウムの電析は全て不活性雰囲気グローブボックス中にて行ったが、試験後のセルを大気暴露したところ、24 時間以内に流動性を失い白色結晶が析出した。これについて XRD 測定にて同定を行ったところ塩化アルミニウム 6 水和物であることを確認した。アルミニウムイオンの水との親和性が非常に高く、大気中でのアルミニウムの電析が困難であることを示す結果となった。また詳細は割愛するが、クロロアルミネート系イオン液体の代わりにジグライムからなる溶媒和イオン液体を用いて同様の操作を行ったところ、同様の結果となった。

4. 結言

非水系のゲル電解液による部分めっき技術の開発を目標として、ゲル電解質 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}/5\text{FS}$ を用いた 25°C でのアルミニウム電析が可能であることを確認した。今後、膜厚などアルミニウム電析の各種パラメータを確認するとともに、アルミニウム以外の卑な金属についても、非水系ゲルめっき液からの電析を検討する。

参考文献

- 1) 特開 2018-145503 号公報, ゲルめっき方法
- 2) 特許第 6885116 号公報, ゲルめっき方法

キーワード : Al 電析、SDGs、電気化学めっき、イオン液体、電解液

Gel Plating Technology Using Al-based Ionic Liquid

Electronics and Device Technology Section; Nobuaki KUNIKATA*¹,
Monozukuri Research and Development Center; Hideki YAMAGISHI

Gel plating can be applied to only the necessary areas, which contributes to resource saving and cost reduction by simplifying the production process. In this study, thixotropic non-aqueous gel electrolytes are prepared by adding silica nanoparticles to chloroaluminate ionic liquid; $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ as nano-sized dispersants, and the deposition behavior of aluminum is evaluated using electrochemical measurements, X-ray diffraction, and surface observations using a scanning electron microscope.

3) Y. Peng, 他: *J. Electroanal. Chem.*, **895** (2021) 115363

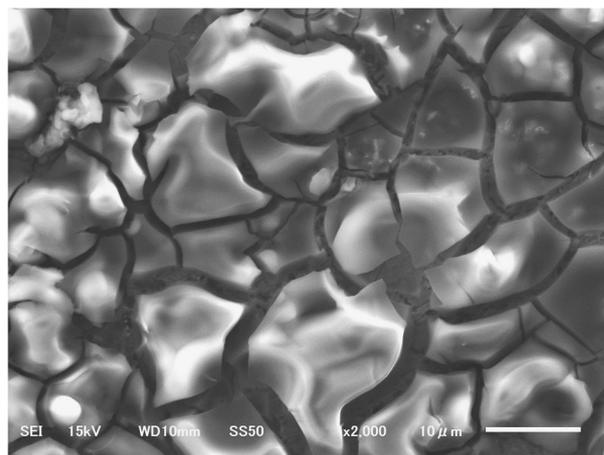


Fig. 2 SEM micrograph of electrodeposited Al on Cu at 25°C

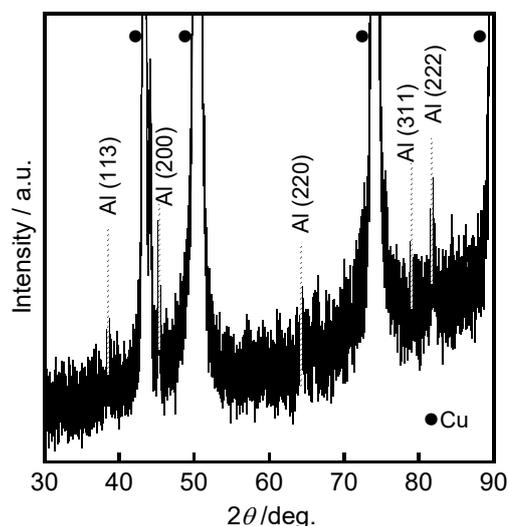


Fig. 3 X-ray diffraction pattern