

電気アルミニウムめっき膜の物性評価

Properties of Electroplated Aluminum Thin Films

星 裕之*
Hiroyuki Hoshi

岡本 篤志*
Atsushi Okamoto

安藤 節夫**
Setsuo Andoh

ジメチルスルホンと塩化アルミニウムからなるめっき液を用いて電気めっき法により作製したアルミニウムめっき膜の物性評価を行った。その結果、他製法で生成したアルミニウム膜に比べて均一かつ緻密であり、表面の酸化処理と組み合わせることで優れた耐食性を示すことが明らかとなった。また、マグネシウムのような卑金属と接触する鉄材にアルミニウムめっきを施すことで電食作用を防止できることが明らかとなった。めっき膜中にはめっき液由来の成分が含まれており、それによってめっき膜が硬くなるとともに加工性を低下させる。そこで、めっき膜の高純度化を図り、 $(\text{CH}_3)_n\text{H}_{4-n}\text{NCl}$ で表されるアンモニウム塩のめっき液への添加によって改善できることを見出した。

Physical properties of electroplated aluminum thin films made from a dimethylsulfone-aluminum chloride bath are evaluated. These films are more uniform and closer than the films made by other methods, and they have an excellent corrosion resistance when combined with surface oxidation treatment. They also show Galvanic corrosion resistance for plated iron parts that make contact with base metals. This film contains elements originating in the plating baths that makes the aluminum film harder and more brittle. This can be controlled by adding $(\text{CH}_3)_n\text{H}_{4-n}\text{NCl}$.

● Key Word : アルミニウムめっき, 耐食性, ビッカース硬さ

● R&D Stage : Development

1. 緒 言

金属製品の寿命を延ばすため高耐食化が望まれている¹⁾。金属部材の耐食性向上にはめっきによる金属コーティングや塗装による樹脂コーティングなどが使われている。金属膜は緻密であり水分子や酸素分子を実質的に透過しないが、ピンホールや異物の付着によって局部電位が変化し、腐食を促進する恐れがある。一方、樹脂膜は電氣的に絶縁されているため電食は生じにくい、傷がつきやすく酸素分子や水分子を透過しやすいことなどを誘因として素地の腐食が促進されやすい。これらの短所を克服し緻密性と絶縁性を兼ね備えた被膜の開発が希求される。そこで著者は電気化学的に卑（ひ：低ポテンシャルで酸化しやすい）であり、鉄などの金属に対して犠牲防食作用を示し、かつ酸化させることで優れた耐食性と絶縁性を示すと考えられるアルミニウムのコーティングに着目し研究を進めてきた。

アルミニウムのコーティング方法としては、蒸着、溶融めっき、溶射がよく知られている²⁾。また、実用化された例は少ないが、電気めっきによりアルミニウムを成膜する方法も報告されている³⁾。しかし、蒸着、溶射では複雑形

状への被覆が困難であるという難点があり、溶融めっきでは複雑形状へのめっきは可能であるが膜厚制御が困難である。一方、電気めっきでアルミニウムを被覆することができれば、蒸着よりも被めっき物の形状自由度に優れ、かつ溶融めっきよりも膜厚制御の容易な被膜を得ることができると考えられる。

アルミニウムの電析電位は水素発生電位よりも卑であることから水溶液を用いためっきは困難である。したがって、非水溶媒やイオン液体を用いためっき液の実用化が検討されてきた。非水溶媒めっき液としてはトルエン-フッ化ナトリウム-トリエチルアルミニウム浴⁴⁾が、イオン液体を用いためっき液としては塩化エチルメチルイミダゾリウム-塩化アルミニウム浴^{5)~7)}が知られている。ところが、非水溶媒として使用されるトルエンは引火性が高く、溶質のアルキルアルミニウムは自然発火する恐れがある。また、室温でのめっきが可能なイオン液体浴は原料が高価であることから、電気アルミニウムめっきは実用例に乏しい。一方、室温では固体であるものの、比較的低温でのめっきが可能なジメチルスルホン-塩化アルミニウム浴が平藤らによって報告されている⁸⁾。このめっき液の原料は引火性、自然発火性が低く、イオン液体に比

* 日立金属株式会社 NEOMAX カンパニー
** 株式会社 NEOMAX 鹿児島

* NEOMAX Company, Hitachi Metals, Ltd.
** NEOMAX KAGOSHIMA Co., Ltd.

べて安価であるという長所がある。そこで、ジメチルスルホン-塩化アルミニウム浴に着目してこの実用化検討を進めてきた。

本報ではジメチルスルホン浴によって生成した電気アルミニウムめっき膜の特徴と実用化の可能性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

めっき浴は以下の手順に沿って作製した。ジメチルスルホン ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$) 2 kgを $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ のセパラブルフラスコ中で120℃で溶解し、反応熱によって温度が150℃以上にならないよう留意しながら塩化アルミニウム (AlCl_3) 0.85 kgを徐々に添加した。このとき、ジメチルスルホンと塩化アルミニウムのモル比は10:3となっている。さらにアンモニウム塩 (CH_3)_nH_{4-n}NCl (n=0~4) を所定量添加した。陽極には純度99.9%のアルミニウム板を使用し、陰極として試料を設置した。試料には用途に応じて銅、鉄、SUSのいずれかを使用した。ジメチルスルホンの凝固点降下を利用してめっき温度を90℃から110℃の間で調整し、100 A/m²から400 A/m²の電流密度でめっきを行った。なお、試料をめっき液に浸漬した直後は試料温度がめっき温度に到達していないため、60s無通電で待機した後にめっきを開始した。また、建浴後はめっき液の吸湿を防ぐために $5 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{min}$ の流速で乾燥窒素ガスを流し続けた。

めっき直後の状態ではアルミニウム被膜表面には約1 nmの自然酸化膜が生成している。しかし、この程度の酸化膜厚では暴露環境によってはアルミニウムの錆(白錆)を防ぐことはできず、より厚い酸化膜を形成する必要がある。そこで、本研究ではアルミニウムめっき後に陽極酸化および熱水酸化を行った。陽極酸化は硫酸150 kg/m³、硫酸アルミニウム50 kg/m³からなる水溶液を用い、室温で100 A/m²の電流密度にて行った。このとき、40 minの処理時間で約15 μmの酸化膜が生成する。陽極酸化後は100℃の純水で1 hの封孔処理を行った。熱水酸化膜は100℃の沸騰純水中に1 h浸漬して作製した。この条件によって生成する酸化膜厚は約500 nmである。

2.2 評価方法

2.2.1 めっき膜の組成分析

作製した被めっき試料を用いてFE-SEM(電界放射型走査電子顕微鏡:Field Emission-Scanning Electron Micro-scope, 日立製作所製, S-2300型)による断面観察を行った。また、めっき膜中の不純物濃度を測定するため電子プローブマイクロアナライザ(EPMA:Electron Probe Micro Analyzer, 島津製作所製EPMA-1610型)を用いて波長分散X線分光法(WDX:Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometry)分析を行った。

2.2.2 耐食性評価

めっき膜の耐食性は中性塩水噴霧試験により評価した。温度35℃において5%塩化ナトリウム水溶液噴霧環境下で錆が発生し始めるまでの時間を測定した。塩水噴霧試験には発錆の判定が容易な純鉄(純度99.5%, 50×50×1 mm)を母材として使用した。本測定ではめっき膜表面の酸化処理を行い、酸化方法が耐食性に及ぼす影響についても検討した。なお、測定に用いた装置はスガ試験機製ISO型キャス試験機(型式:CASSER-ISO-050)である。

2.2.3 耐電食評価

異種金属を接触させた場合、電気化学的に卑な金属が優先的に腐食する電食作用が知られている。アルミニウムやマグネシウムは鉄に比べると卑な金属であり、これらの金属を鉄と接触させることで腐食が加速する。本研究では鉄にアルミニウムめっきすることによって、マグネシウムとの界面での腐食挙動がどのように変化するかを調べた。

評価には図1に示すように60×80×1 mmの鉄材(純度99.5%)と70×140×1 mmのマグネシウム材(AZ31)をPEEK(ポリエーテルエーテルケトン:Polyetheretherketone)樹脂製のネジで張り合わせた試料を使用した。必要に応じて鉄材表面にアルミニウムめっきと酸化処理を施し、塩水噴霧試験に伴う鉄材とマグネシウム材の質量変化を測定した。マグネシウムの質量変化より、マグネシウムの電食の度合いを評価した。

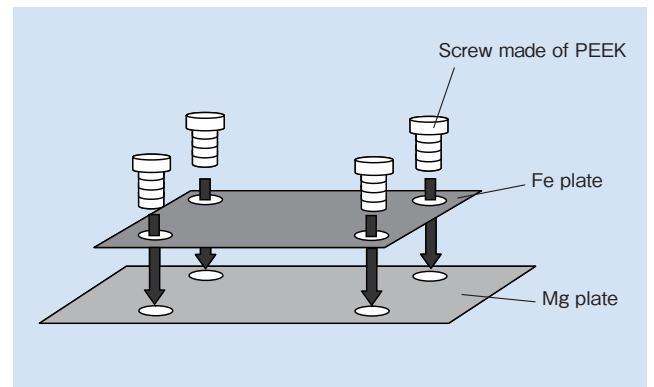


図1 耐電食評価用サンプル概略図

Fig. 1 Sample illustration for estimating Galvanic corrosion

2.2.4 硬さ測定

硬さはビッカース硬さにより評価した。めっき膜のビッカース硬さ測定では、膜厚が薄くなると素材の硬さの影響を受けるため、めっき膜厚がビッカース圧痕径の1.5~1.7倍以上とする必要がある²⁾。本研究では0.05 kgの荷重により最大で約20 μmの圧痕が生成したので、平滑な素材(無酸素銅, 純度99.9%)に50 μm以上の厚さのめっき膜を生成して硬さ測定用試料とした。マイクロビッカース硬度計として微小硬度計(型式:MVK-G2, 明石製作所製)を用いた。

2.2.5 電気抵抗率測定

SUS304ステンレス板（10×70×0.2 mm）の片面に、電気量一定の条件でめっき条件を変化させてめっき膜を作製し、めっき膜と素材の合計の厚さをマイクロメーターで5点測定した。次に、絶縁体（ポリエチレン板）上にめっき面を両面テープで貼付け、素材をゆっくり剥がすことでめっき膜を絶縁板上に転写した。めっき膜剥離後の素材の厚さをマイクロメーターで5点測定後、差分を求めてめっき膜の平均膜厚とした。四端子法によりめっき膜の電気抵抗を5点測定し、めっき膜のサイズから室温における電気抵抗率を算出した。なお、測定に使用した四端子法測定装置はロレスタEP（型式:MCP-T360, 三菱化学製）である。

2.2.6 反射率測定

反射率の測定は無酸素銅板（純度99.9 %, 40×40×1 mm）にめっきした試料を使用した。測定は波長400 nmから700 nmの可視光領域で行い、拡散したすべての光を集計する全反射率によって評価した。測定にはJasco製 Spectrophotometer（型式: V-570）を使用した。

2.2.7 折り曲げ試験

めっき膜の加工性を評価するため折り曲げ試験を行った。無酸素銅板（純度99.9 %, 70×70×0.5 mm）に電気アルミニウムめっきにより40 μmの被膜を成膜したものを試料として使用した。図2に示すようにその試料を180°折り曲げ、側面（図中破線で囲った部分）のめっき膜の表面および断面を観察することで加工性を評価した。

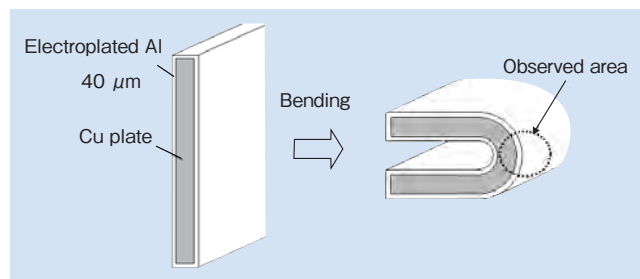


図2 折り曲げ試験方法
Fig. 2 Bending test method

3. 実験結果

3.1 耐食性評価結果

アルミニウムは鉄や銅に比べると卑な金属であり酸化しやすい。しかし、いったん表面に緻密な酸化膜を形成すれば内部のアルミニウムは酸化しにくくなり高耐食となる。したがって、コーティングしたアルミニウム表面に緻密な酸化膜を形成することで高耐食コーティングとして使用できると考えられる。緻密な酸化膜を形成するには緻密で均一なアルミニウム被膜を形成する必要がある。そこで、製法による被膜の緻密性と均一性を評価するため、電気めっき、溶融めっき、溶射、蒸着の各種製法によって鉄板上に生成したアルミニウム被膜の断面観察を行った。その結果

を図3に示す。製法によって最適な膜厚範囲は異なっているので、本研究では最も厚い溶融めっき膜に揃えて膜厚を40 μm狙いとした。図3 (b) の溶融めっき膜では最表層のアルミニウム層と素地との界面にFe₂Al₅合金層を形成し、アルミニウム層内部にも合金相が散在していた。図3 (c) の溶射においては表面起伏が激しくアルミニウムが被覆されていない領域も存在し、アルミニウム膜内部には多数のクラックが観察された。図3 (d) の蒸着膜では結晶粒が柱状に成長し、成長方向に向かって空隙が多数観察された。これに対して図3 (a) の電気アルミニウムめっき膜は表面が平滑で、内部も均一な被膜となっていた。したがって、緻密で均一な酸化被膜を形成するには電気めっきが最も適していると考えられる。

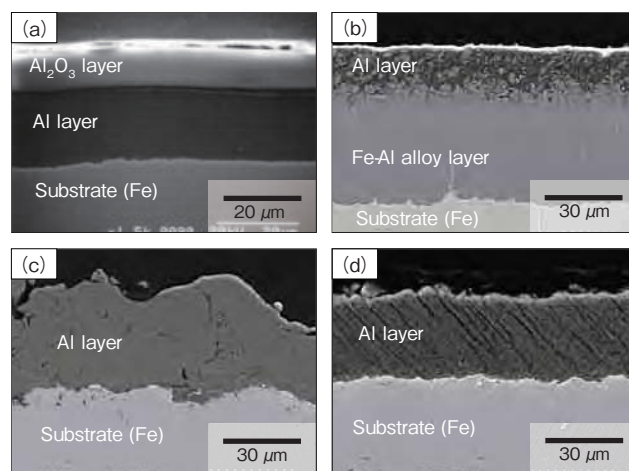


図3 各種製法で鉄板上に成膜したアルミニウム被膜の断面SEM像
(a) 電気めっき, (b) 溶融めっき, (c) 溶射, (d) 蒸着

Fig. 3 Cross sections of aluminum plated samples made by (a) electroplating, (b) hot dipping, (c) thermal spraying, and (d) deposition

上述の各種製法で作製したアルミニウム被膜の組成分析結果を表1に示す。蒸着、溶射膜では炭素、酸素が検出されたもののアルミニウムの純度は高かった。溶融めっき膜では合金層の加工性向上のため添加している珪素が多く検出された。本開発の電気アルミニウムめっき膜では、めっき液由来の成分である塩素と硫黄、およびビーカーの溶出成分であると考えられる珪素を少量含んでいた。この中でも塩素と硫黄は腐食を促進させる恐れがある。そこで、中性塩水噴霧試験により各試料の耐食性を評価し

表1 各種製法で鉄板上に成膜したアルミニウム被膜のEDX分析結果
(a) 電気めっき, (b) 溶融めっき, (c) 溶射, (d) 蒸着
Table 1 Results of EDX analysis of plated aluminum samples made by (a) electroplating, (b) hot dipping, (c) thermal spraying, and (d) deposition

	Al	O	C	Cl	S	Si
(a) Electroplating	97.1	1.4	0.7	0.3	0.4	<0.1
(b) Hot dipping	93.0	1.7	1.5	—	—	3.8
(c) Thermal spraying	99.0	0.8	0.2	—	—	—
(d) Deposition	98.2	1.4	0.4	—	—	—

た。その結果を図4に示す。試験前にはアルミニウム被膜の錆の発生を防ぐため100℃の熱水で1 hの酸化処理を行った。図4 (b) の溶融めっきした試料では試験開始後6 hで赤錆が発生した。これは、アルミニウム被膜中に含まれる合金相の腐食によるものと考えられる。図4 (c) の溶射および図4 (d) の蒸着では、一部の試料において熱水中に浸漬しただけで赤錆が発生した。溶射膜や蒸着膜については図3に示すように多数の欠陥や空隙が見られる。このような欠陥を介して素地が腐食したため赤錆が発生したのと考えられる。溶射した試料の中で、熱水により赤錆の発生しなかった試料でも、塩水噴霧試験開始後6 hで図4 (c) に示すような赤錆が発生した。熱水により赤錆が発生しなかった蒸着の試料では、塩水噴霧試験後も赤錆の発生は認められなかったが、試験開始後500 hで試料全面に白錆が発生した。これは、空隙の内部が熱水によって充分酸化できなかったためアルミニウム被膜の腐食生成物が表面に浮き出たものと考えられる。一方、図4 (a) の電気アルミニウムめっき膜では2,000 h経過後も赤錆は認められず、他の製法でできたものに比べて優れた耐食性を示すことが明らかとなった。以上の結果から、電気アルミニウムめっき被膜は塩素や硫黄を含有しているが、他の製法によって生成したアルミニウム被膜よりも均一で緻密であるため、表面を酸化することで優れた耐食性を示すことが判明した。

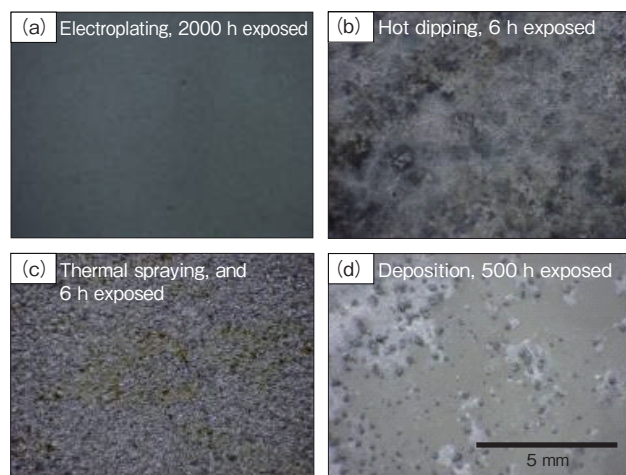


図4 各種製法でアルミニウム被覆した鉄板の塩水噴霧試験結果
(a) 電気めっき, (b) 溶融めっき, (c) 溶射, (d) 蒸着
Fig. 4 Results of salt spray test. (a) electroplating, (b) hot dipping, (c) thermal spraying, and (d) deposition

次に、電気アルミニウムめっき膜において、酸化方法による耐食性の違いを塩水噴霧試験により評価した。その結果を図5に示す。鉄板上に電気めっきで厚さ40 μm のアルミニウム被膜を成膜した後、熱水酸化および陽極酸化によって表面を酸化させた。なお、熱水酸化による酸化膜厚は約500 nm、陽極酸化による酸化膜厚は約10 μm 、めっき上がりの試料における酸化膜厚は約1 nmである。アルミニウムめっきのみの場合は、24 hの塩水噴霧試験で表面が茶色く変化した。これはアルミニウムの酸化が原因と考えられる。さらに噴霧時間を1,000 hまで延ばすと均一な酸

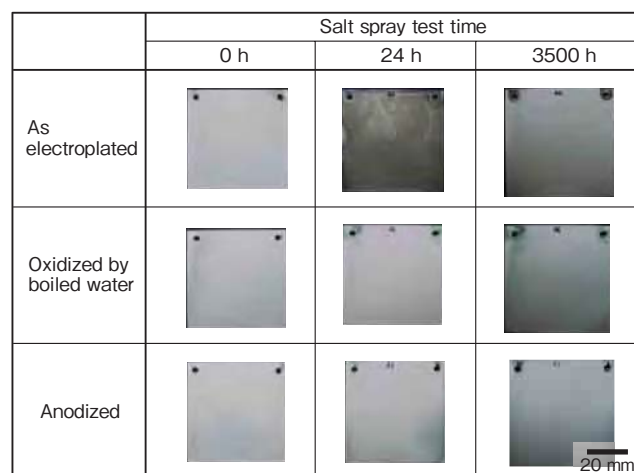


図5 アルミニウムめっき鉄板における酸化膜が耐食性におよぼす影響
Fig. 5 Effect on corrosion resistance of the oxidized layer of aluminum electroplated on iron

化膜となり表面は再び白く変色した(データ省略)。この後、さらに3,500 hまで試験時間を延ばしてもそれ以上の変化は認められなかった。陽極酸化または熱水酸化した試料では、めっき上がりの試料のような変色は認められず、試験開始後3,500 h経過しても変化は認められなかった。陽極酸化については、めっき条件、陽極酸化条件を最適化することによって40 μm のアルミニウムめっき膜で最大10,000 h経過後も錆が発生しないことを報告者らは別途確認している。熱水酸化では生成する酸化膜の厚さが陽極酸化膜に比べて1~2桁小さい。酸化膜が薄いため陽極酸化ほどの耐食性は期待できないが、低コストで治具への引っ掛け工程も必要なく作業性が良いという利点がある。酸化膜の形成方法については耐食性とコストを考慮の上で選定する必要がある。

本開発の電気アルミニウムめっきは図5に示すように陽極酸化が可能である。したがって、陽極酸化の際に染料を酸化膜中に封入することで着色することができる。図6にその例を示す。染料によって多様な色に着色が可能

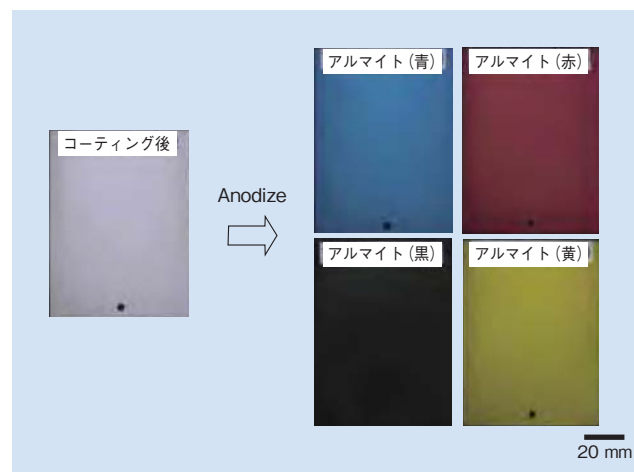


図6 アルミニウムめっきと陽極酸化による着色例
Fig. 6 Examples of coloring by aluminum electroplating and anode oxidizing

である。このように、電気アルミニウムめっき膜は製品外観の意匠性を向上させるコーティングとして使用することもできる。

3.2 耐電食評価

電気アルミニウムめっきの耐電食効果を評価するため、

- (1) 鉄
- (2) アルミニウムめっきした鉄
- (3) アルミニウムめっき後に熱水により酸化させた鉄

の3種類の膜構成からなる試料をマグネシウムと張り合わせて塩水噴霧試験を行った。ここに、アルミニウムめっき膜の厚さは約40 μm 、熱水酸化膜は約500 nmである。図7は塩水噴霧試験時間による鉄材とマグネシウム材の質量変化を示している。鉄とマグネシウムを直接接触させて耐食性試験を行ったところ、試験開始後2 hで鉄表面に赤錆が発生し、マグネシウム表面では白錆が発生するとともにマグネシウムが塩水中に溶出した。洗浄によりこれらの錆を除去後、乾燥して質量変化を測定した結果、鉄、マグネシウムともに塩水噴霧試験によって大きく質量が減少

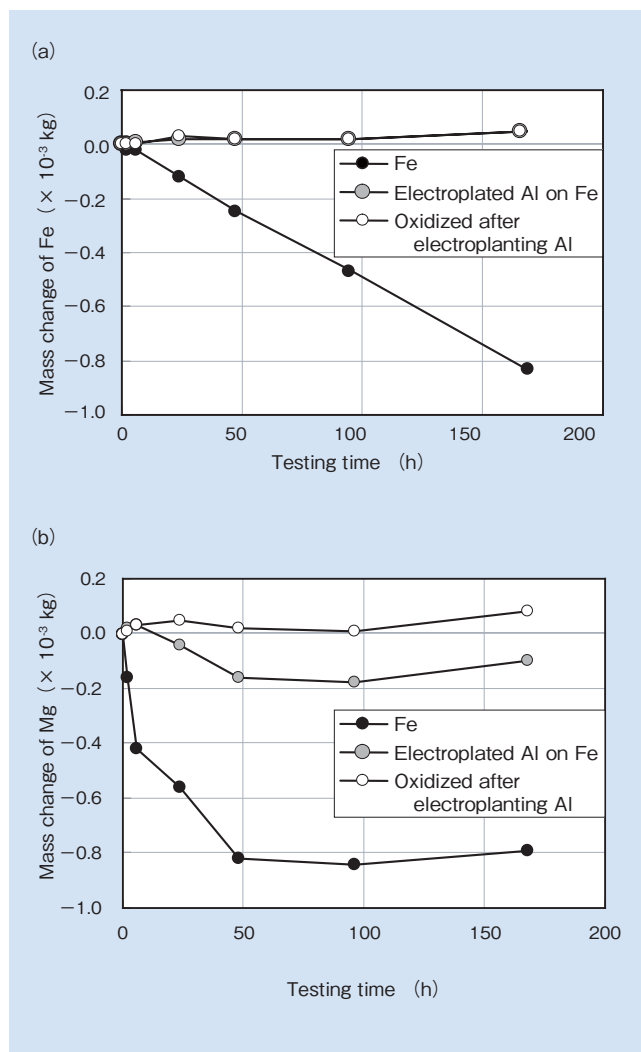


図7 鉄板とマグネシウム板を張り合わせて塩水噴霧試験を行った際の重量変化 (a) 鉄板, (b) マグネシウム板

Fig. 7 Weight change after exposure to salt spray test contacting (a) iron plate, (b) magnesium plate

した。アルミニウムめっきした試料では図5のようなアルミニウム表面の変色が認められたものの、鉄は腐食せず質量変化も 0.1×10^{-3} kg未満であった。鉄上にアルミニウムめっきしていない試料に比べてマグネシウムの腐食は少なく、質量変化は1/4に低減した。鉄の標準電極電位は-0.426 V (対NHE: 水素標準電極, Normal Hydrogen Electrode) であるのに対してマグネシウムは-1.55 Vであり2.71 Vの差がある。これに対しアルミニウムは-1.337 Vであり、マグネシウムの標準電極電位と近いため電食反応が緩やかになったものと考えられる。さらにめっき膜表面を熱水酸化させることによって鉄、マグネシウムともに質量変化は認められなくなった。アルミニウムめっき膜表面を酸化して電氣的に絶縁することでマグネシウムの電食は抑制されたものと考えられる。以上のように、マグネシウムなどの卑な金属の電食防止にアルミニウムめっきと酸化処理が有効であることが判明した。

3.3 その他の物性評価と改善

3.3.1 めっき膜の純度の影響

アルミニウムは高電気伝導度、高反射率といった特性をもっており、アルミニウム被膜は配線や反射材料としても利用されている。しかし、表1に示すように電気アルミニウムめっき膜はめっき液由来の塩素と硫黄を含有し、これらの不純物元素を含有することで電気伝導度や反射率などの物性への悪影響が懸念される。めっき膜の純度はめっき条件によって94 mass%から98 mass%の間で設定できる。図8はめっき条件によってめっき膜純度を変化させたときの電気抵抗率、反射率、ビッカース硬さの測定結果である。図8(a)の電気抵抗率はめっき膜純度が高くなるほど低下し、63 n Ωm から71 n Ωm の値を取り、亜鉛 (55 n Ωm) やニッケル (62 n Ωm)、鉄 (89 n Ωm) と同程度の値となった。電気配線などにはイオンプレーティング膜が使われることがあるが、イオンプレーティング膜における電気抵抗率は38 n Ωm と本開発の電気アルミニウムめっき膜よりも低い。したがって、電気アルミニウムめっき膜を配線などに使用する場合には、めっき膜の純度をさらに向上させる必要がある。

図8(b)の反射率は400 nmから700 nmの可視光領域においてめっき膜純度が低くなるほど低下した。スパッタ膜などは反射材料として使用されてきたが、スパッタ膜における反射率は本開発の電気アルミニウムめっき膜よりも高く、400 nmから700 nmの可視光領域で91.0 %から91.2 %の値を示した。したがって、電気アルミニウムめっき膜を反射材料として使用する場合にも、めっき膜純度を高めることが望まれる。図8(c)はビッカース硬さの測定結果を示す。ビッカース硬さもめっき膜純度の影響を受け、純度が低くなるほど硬い被膜となった。特に低純度のめっき膜ではビッカース硬さ (HV) は490であり、他製法で作製したアルミニウム被膜 (蒸着44~62, 溶射31~78, 熔融めっき62~95) に比べて硬い膜となっている。他の材質と比較しても、チタン (300) や鉄 (200) 以上の

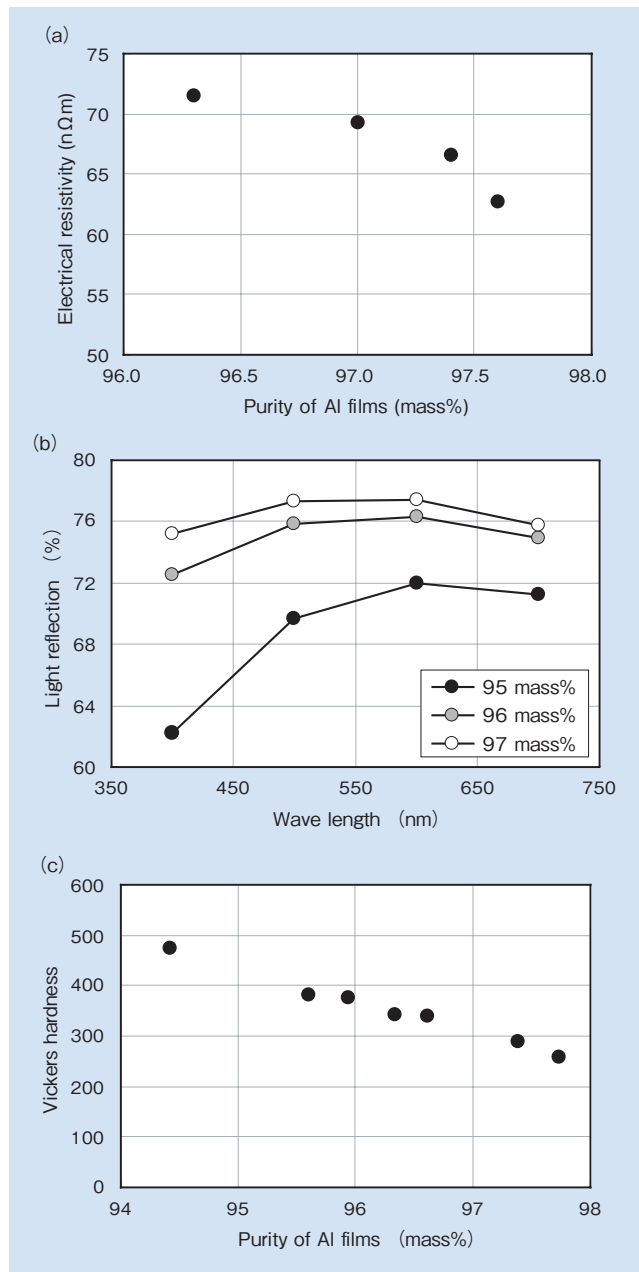


図8 アルミニウムめっき膜の純度が諸物性に及ぼす影響

(a) 電気抵抗率, (b) 反射率, (c) ビッカース硬さ

Fig. 8 Influence of purity of aluminum thin films on each property (a) electrical resistivity, (b) light reflectance, and (c) Vickers hardness

硬さであることがわかる。鉛筆の引っかき傷によって硬度を評価する鉛筆硬度試験の結果, 9Hの硬さの芯でも被膜に傷は付かず, 耐傷コーティングとして使用できると考えられる。しかし, めっき膜は硬くなる反面, 脆くもなり, めっき後の加工性が悪い。したがって, 熔融めっき銅板のような加工前のめっきが困難である。そこで, 電気配線, 反射材料, めっき後加工に対応できる被膜を作るため, めっき膜の高純度化を試みた。

3.3.2 めっき膜の高純度化

本開発の電気アルミニウムめっき膜は表1に示すように塩素と硫黄を含有する。めっき膜濃度を变化させたときの

塩素濃度と硫黄濃度の関係を図9に示す。ここでは組成の異なる3種類のめっき液から生成しためっき膜の測定結果を同じ図に表記してある。白丸はジメチルスルホンと塩化アルミニウムの濃度比が10:2のめっき液, 灰色の丸は10:3, 黒丸は10:4の組成のめっき液から生成しためっき膜の測定結果である。図9よりめっき膜中の塩素濃度と硫黄濃度はめっき液組成によらずほぼ一定の割合で含まれている。また, 酸素濃度, 炭素濃度についても硫黄, 塩素との比率はほぼ一定であり, 塩素, 硫黄, 炭素, 酸素の比率はモル比で1:0.72:4.37:6.22であった。したがって, めっき膜中の不純物元素はめっき液として取り込まれているわけではなく, めっき液から生成した反応生成物として取り込まれていると考えられる。

図10はめっき膜と素地の界面における塩素および硫黄濃度のEDX分析結果を示している。ここでは, 基板(銅)とアルミニウムめっき膜の界面近傍の断面を観察し, 界面からの所定の距離における塩素と硫黄濃度をライン分析によ

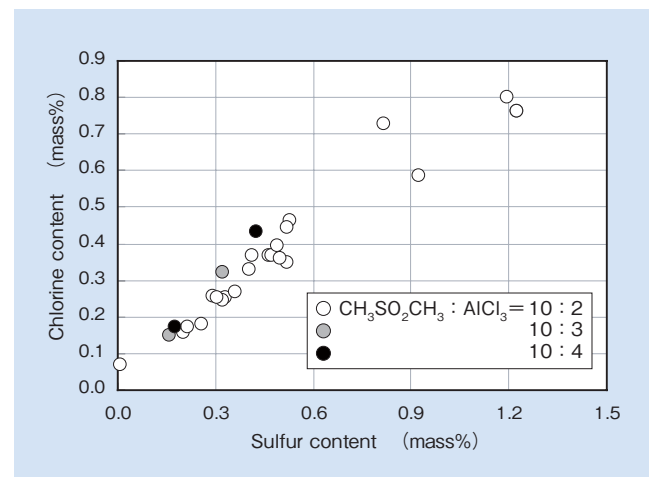


図9 アルミニウムめっき膜中における塩素濃度と硫黄濃度の関係
Fig. 9 Relation between chlorine and sulfur concentrations in electroplated aluminum thin foils

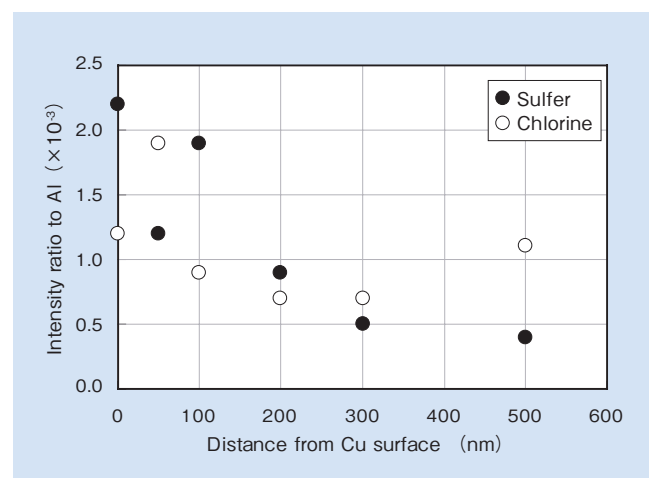


図10 アルミニウムめっき膜と基板(銅)界面近傍における塩素および硫黄濃度変化

Fig. 10 Concentration changes of chlorine and sulfur near the boundary between aluminum thin films and the substrate (copper)

り測定した。その結果、塩素と硫黄はめっき膜と素地の界面において高濃度に検出された。めっきを始める前には試料が規定温度に到るまで無通電の状態を保っているが、その間にめっき液と金属が反応したものと考えられる。したがって、めっき膜中への塩素と硫黄の取り込みは、「めっき膜の成長」と「金属（めっき膜）とめっき液の反応」が同時に進行したため生じたと考えられる。そこで、確認のためめっき膜の成長速度とめっき膜純度の関係を調べた。その結果を図11に示す。めっき速度は電流効率を100 %と仮定して、電流密度より算出した。めっき膜中の塩素、硫黄濃度は、ともにめっき速度が上がるにつれて低下した。塩素、硫黄からなる化合物の生成速度に対してめっき膜の成長速度が大きくなったためめっき膜中への取り込みが少なくなったものと考えられる。

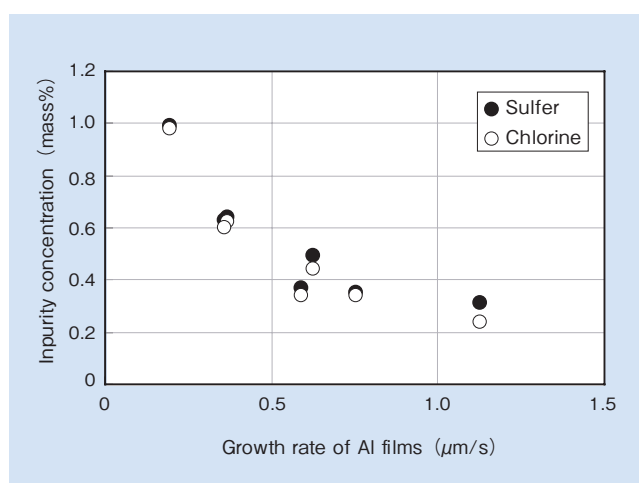


図 11 めっき膜の成長速度とめっき膜中の塩素、硫黄濃度の関係
Fig. 11 Relation between the growth rate of aluminum thin foil and the chlorine and sulfur concentrations

以上の結果から、めっき膜の純度を上げるにはめっき膜とめっき液の反応を制御すればよいと考えられる。めっき膜とめっき液の反応は一種の化成処理と考えることができる。化成処理反応は素材の溶出と酸化膜の形成からなるので、この反応を抑制するには素材の溶出を抑制すればよい。本開発の電気アルミニウムめっき液はめっき液中に塩化アルミニウムを含有している。塩化アルミニウムは吸湿性が強く、空気中の水分を吸収して強力な酸になると考えられる。そこで、めっき液の酸性度を低下させるため、ルイス塩基である $(\text{CH}_3)_n\text{H}_{4-n}\text{NCl}$ の構造を持つアンモニウム塩の添加を試みた。本研究ではジメチルスルホン、塩化アルミニウムとアンモニウム塩のモル比が10 : 3 : 0.1になるようにめっき液組成を調整し、同一のめっき条件のもとで作製しためっき膜の組成と物性を評価した。その結果、 n の値が0から3のアンモニウム塩においてめっき膜純度を向上させる効果があった。ここでは特に添加効果の大きい n が2の添加剤（ジメチルアミン塩酸塩）を添加した際のめっき膜純度、電気抵抗率、反射率、ピッカース硬さの測定結果を表2に示す。

表 2 添加剤使用前後にけるめっき膜中不純物濃度および各物性値
Table 2 Impurity concentration and each physical property before and after using additives

	with no additive	add $(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{NCl}$
Sulfur content (mass%)	0.2~0.6	0.1
Chlorine content (mass%)	0.2~0.5	<0.1
Electrical resistivity (nΩm)	63~71	36
Light reflection (%)	62~77	78~82
Vickers hardness	210~490	>50

めっき膜中の塩素と硫黄の含有量は少なくなり、ともに0.1 mass%以下となった。電気抵抗率は35.6 nΩmとイオンプレATINGにより生成した膜（35.0 nΩm）と同レベルの値となった。これによって、電気配線にも適用できるであろう。反射率はめっき膜純度を上げることで78~82 %まで向上するものの、スパッタ膜の値（91 %）には及ばない。反射率についてはめっき膜純度以外の要因も影響しているものと考えられる。ビッカース硬さHv（0.05）は52となり、バルクのアルミニウム（37）に近い値となり、それに応じてめっき膜の加工性も向上した。図12は銅板に40 μmのアルミニウムめっき膜を成膜し、試料を180°折り曲げてクラックの有無を確認した結果である。めっき膜の純度が低い従来のめっき液を使用した場合、図12（a）表面および図12（a'）断面に示すように折り曲げることによってめっき膜にクラックを生じた。添加剤によってめっき膜の純度を上げた結果、図12（b）表面および図12（b'）断面に示すように折り曲げてクラックを生じない加工性の良いめっき膜とすることができた。これによって、溶融めっき銅板のような加工前のめっきも可能になったと考えられる。

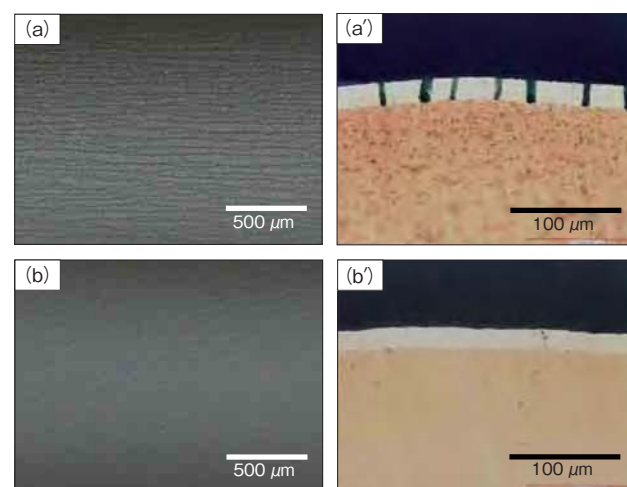


図 12 添加剤がめっき膜の加工性に及ぼす影響、左（表面）右（断面）
(a) (a') 添加剤無し、(b) (b') ジメチルアミン塩酸塩添加
Fig. 12 Influence of additives on the ability of press processing on (a) surface (a') cross-section with no additives and (b) surface (b') cross-section with added dimethylamine hydrochloride

4. 結 言

ジメチルスルホンと塩化アルミニウムからなる電気アルミニウムめっき液から生成したアルミニウム被膜の物性評価を行った。その結果、他の製法によって生成したアルミニウム被膜よりも緻密かつ均一であることから、優れた耐食性を示し、酸化処理と組み合わせることで塩水噴霧試験で最大10,000 h経過後も実質的に錆の発生しない被膜を得ることができた。また、酸化処理により絶縁皮膜とすることでマグネシウムなどの卑な金属の電食作用を防止できることが明らかとなった。一方、めっき膜中にはめっき液に由来する塩素と硫黄を含有するため、電気抵抗率、反射率、加工性などに悪影響を及ぼすことが判明した。これらの不純物はめっき液とめっき膜の反応によって生じると考えられ、それを抑制するため $(\text{CH}_3)_x\text{H}_{4-x}\text{NCl}$ の構造を持つアンモニウム塩を添加し、電気抵抗率、加工性とも実用に耐えうる性能の被膜とすることができた。

引用文献

- 1) 原田幸明：表面技術協会第121回講演大会。
- 2) 表面技術協会編：表面技術便覧(1998)。
- 3) 武井たつ子：実務表面技術, Vol. 33, 2-10, (1986)。
- 4) 高橋武彦他：金属表面術, Vol. 14, No.2, pp58-61 (1963)。
- 5) 高橋節子：表面技術, Vol. 49, No.4, pp361-365, (1998)。
- 6) 高橋節子他：日新製鋼技報第60号, pp36-46 (1989)。
- 7) 小浦延幸他：Electrochemistry, 70, No.3, pp203 (2002)。
- 8) T.Hirato et al.: Journal of The Electrochemical Society, 148 (4) C280-C283 (2001)。



星 裕之

Hiroyuki Hoshi

日立金属株式会社
NEOMAXカンパニー
磁性材料研究所
工学博士



岡本 篤志

Atsushi Okamoto

日立金属株式会社
NEOMAXカンパニー
磁性材料研究所



安藤 節夫

Setsuo Andoh

株式会社NEOMAX 鹿児島