

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630327

研究課題名(和文)リフラクトリーメタルの有機溶媒浴を用いた電析

研究課題名(英文)Electrodeposition of refractory metals using organic solvent baths

研究代表者

三宅 正男(Miyake, Masao)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：60361648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：単体タングステンまたはタングステン合金を室温付近で電析する技術の開発を目的に、種々の有機溶媒および W イオン源を組み合わせた浴からの W 電析の可能性を調べた。その結果、溶媒中に酸素を含む分子が含まれる場合、金属 W の電析は困難であることが示唆された。AlCl<sub>3</sub> を50% 以上含む 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド溶液に WCl<sub>4</sub> や K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>C<sub>19</sub> とは異なる W 塩を溶解させた浴からは、単体 W の電析には至らなかったものの、W を 10% 以上含有する Al-W 合金を電析することができた。この合金膜は緻密で平滑であり、単体 Al よりも大幅に高い耐食性をした。

研究成果の概要(英文)：Various electrolytic baths comprised of various organic solvents and tungsten salts were examined to develop a technique for the electrodeposition of tungsten metal or alloys at near room temperature. The experiments suggested that, in baths containing molecules comprised of oxygen, the electrodeposition of tungsten metal is not feasible. In baths composed of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride and >50% AlCl<sub>3</sub> containing a tungsten salt, which is different from WCl<sub>4</sub> and K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>C<sub>19</sub>, although the electrodeposition of elemental tungsten was not achieved, Al-W alloys with a W content of >10% could be electrodeposited. The electrodeposited Al-W alloy films were dense and smooth, and showed a corrosion-resistance superior to pure Al.

研究分野：材料電気化学

キーワード：電析 めっき

### 1. 研究開始当初の背景

タングステン (W) に代表されるリフラクトリーメタル (耐火金属) は、高融点、高強度、低熱膨張、高耐食性などの優れた特性をもつため、耐熱性部材、放熱材、光源用や電子線放射用フィラメントなどの産業素材として広く利用されている。これらの金属は、加工が困難であり、主に粉末冶金的手法で成形されるため、板や線などの単純な形状で用いられることが多い。しかし、近年、デバイスの小型化や高性能化のため、複雑な微細形状化のニーズが高まっており、W の微細構造形成を可能とする技術の開発が強く求められている。

この課題を解決する手法として電析法の適応が考えられる。電析法は、Ni や Cu をはじめとする多くの金属の微細構造の形成技術として広く工業的に用いられている。しかし、W や Mo については、水溶液からの電析が不可能とされており、電析技術が十分に確立されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、有機溶媒を電析浴に用い、W 金属膜または W 合金膜を 100 °C 以下の温度で電析する技術の確立することを目的とする。種々の有機溶媒および W イオン源を用い、W の電析に必要な浴条件および電析機構の検討を行なった。

### 3. 研究の方法

W が水溶液から単独で電析できない理由については、不明な点も多いが、W イオンが水分子と強く相互作用し、水溶液中で安定なクラスター構造を形成することが主因と考えられる。したがって、浴から水を排除し、金属イオンのクラスターを形成しない有機溶媒を電析浴として用いれば、W の単独電析が可能になると期待される。

W の単体金属電析については、無機溶融塩を電析浴に用いた研究が過去に報告されているが、有機溶媒を用いた電析の成功例は報告がない。溶融塩を用いた場合、電析温度は 250 °C 以上の高温となるため、電析基板への悪影響が避けられない。このため、より低温での電析技術の確立が必要である。

そこで、種々の有機溶媒またはイオン液体に W 塩を溶解させた浴を作製し、サイクリックボルタメトリーにより、電極反応を調べた後、実際に定電位電解を行い、得られた電析物を評価することで、W 電析の可否を調べた。

### 4. 研究成果

様々な溶媒と W 塩の組み合わせについて、検討したが、ここでは、いくつかの系に焦点を絞って述べる。

#### (1) DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>-WCl<sub>4</sub> 浴

ジメチルスルホン (DMSO<sub>2</sub>) に AlCl<sub>3</sub> を

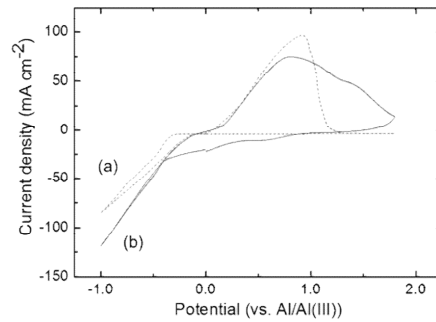


図 1 DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>-WCl<sub>4</sub> 浴におけるサイクリックボルタモグラム. WCl<sub>4</sub> 濃度: (a) 0 mM, (b) 71 mM

溶解させた DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴からは、温度 110 °C で Al の電析が可能である。この浴に WCl<sub>4</sub> を溶解させた電解浴において、W 単体または Al-W 合金の電析の可能性を調べた。

図 1 に本浴において得られたサイクリックボルタモグラムを示す。DMSO<sub>2</sub> - AlCl<sub>3</sub> 浴に WCl<sub>4</sub> を添加していない場合、カソード方向への電位の掃引時に、0 V からカソード電流が観測された。参照電極に Al 線を使用しているため、これは電極上への Al の還元析出反応によるものであると考えられる。電位 -1.0 V で掃引を折り返し、電位をアノード側に掃引すると、電位 0 V 付近でアノード電流の立ち上がりが見られる。これは先に還元析出した Al の酸化溶解反応によるものと考えられる。DMSO<sub>2</sub> - AlCl<sub>3</sub> 浴に WCl<sub>4</sub> を添加した場合、WCl<sub>4</sub> を添加していない時に観測された Al の還元析出電流、酸化溶解電流に加えて 0.9 ~ 0 V の電位範囲においてもカソード電流が観測された。またアノード方向への掃引時には、1.2 V 以上の電位においてもアノード電流が観測された。これらは浴中に W イオンが存在していないときには観測されない挙動であるため、浴中 W イオンの還元および酸化反応によるものと考えられる。

実際に、W の還元析出が進行するかどうかを確かめるため、電位 -1.0 V において定電位電解を行なった。電解後のカソード基板には、Al および W を含有する黒色の電析物が得られた。しかし、XRD による分析では、Al の回折しか検出されなかった。EDX による組成分析において、高濃度の O の存在も認められたため、何らかの酸化物が Al とともに共析したのと考えられる。

#### (2) DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>-K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> 浴

DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴に添加する W 塩を WCl<sub>4</sub> から K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> に変更し、W 電析の可否を調べた。

本浴においても、サイクリックボルタモグラムには、W イオンの還元および酸化によると思われる電流が観測された (図 2)。

しかし、定電位電解を行なった結果、いずれの電位においても、高濃度の O を含む電

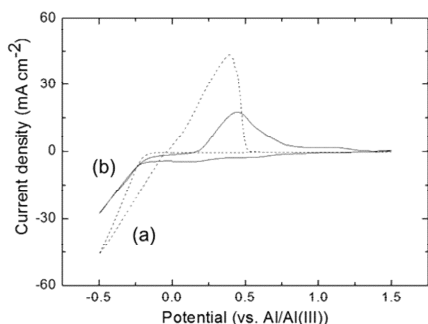


図 2 DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>-K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> 浴におけるサイクリックボルタモグラム. K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> 濃度: (a) 0 mM, (b) 0.11 mM

析物しか得られず、W 金属の電析には至らなかった。

### (3) EMIC-AlCl<sub>3</sub> 浴

上述のように、DMSO<sub>2</sub> 浴から得られた電析物には高濃度の O を含んでいた。この O は溶媒の DMSO<sub>2</sub> 由来と考えられる。そこで、O を含まない溶媒を用いて W 電析を試みた。

酸素 O を構成元素として分子中に含まない溶媒として、イオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC) を選んだ。

Tsuda らは、EMIC および AlCl<sub>3</sub> をモル比 1 : 2 で混合した浴に WCl<sub>4</sub> および K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> を添加した浴から Al-W 合金の電析を試み、WCl<sub>4</sub> 添加浴で定電流電解をした場合、得られる Al-W 合金中の W 濃度は 1 at% 以下であったが、K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> 添加浴で定電流電解をした場合、高濃度の W を含有する Al-W 合金中が得られたと報告している<sup>1)</sup>。しかし、W 濃度が 5 at% を超える緻密な膜状の Al-W 合金は電析されていない。

そこで、本研究では、W イオン源として、これまで検討されていない新たな塩を EMIC-AlCl<sub>3</sub> 浴に添加し、W 単体金属または W-Al 合金の電析の可否を調べた。また、浴中の AlCl<sub>3</sub> 濃度の影響についても調べた。

#### (a) 塩基性浴

EMIC と AlCl<sub>3</sub> を 2:1 で混合した浴 (塩基性浴) に W イオン源を添加した浴からの W 電析の可能性をサイクリックボルタメトリーによって調べた。図 3 に得られたサイクリックボルタモグラムを示す。W 塩を添加していない場合、電位 -1.6 V 付近からカソード電流の立ち上がりが見られた。これは、浴中の EMIC<sup>+</sup> イオンが還元されることによるものと考えられる。また、電位 0.6 V 付近からアノード電流の立ち上がりが見られた。これは浴中の Cl<sup>-</sup> が酸化され、Cl<sub>2</sub> が発生することによるものと考えられる。W 塩を飽和するまで添加した場合、添加していない場合に観測された電流以外のカソード電流もしくはアノード電流の立ち上がりは見られな

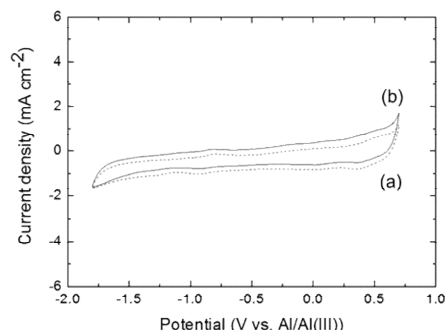


図 3 EMIC-AlCl<sub>3</sub> (モル比 2:1) 浴におけるサイクリックボルタモグラム. W 塩濃度: (a) 0 mM, (b) <3 mM.

かった。これらのことから、本浴から W は電析されないと考えられる。

#### (b) 酸性浴

同様に、EMIC と AlCl<sub>3</sub> を 1:2 で混合した浴 (酸性浴) に W イオン源を添加した浴からの W 電析の可能性を調べた。

図 4 に本浴で得られたサイクリックボルタモグラムを示す。W 塩を添加していない場合、カソード方向への電位の掃引時に 0 V から Al の析出によるカソード電流が観察され、電位 -0.5 V で掃引を折り返し、電位をアノード側に掃引すると、電位 0 V 付近で Al の溶解によるアノード電流の立ち上がりが見られた。W 塩を添加すると、添加していない場合に観測された Al の還元析出電流に加えて電位範囲 0.4 ~ 0 V においてカソード電流が観測された。これは浴中に W イオンが存在していないときには見られない挙動であるため、浴中 W イオンの還元反応によるものであると考えられる。また、電析物の酸化溶解反応に由来すると見られるアノード電流が、電位範囲 0 ~ 1.0 V において観測された。遷移金属と合金析出した Al が酸化溶解する際、0 V 付近から立ち上がるアノード電流に加えて 0 V よりも貴な電位から複数のアノード電流が立ち上がる現象が報告されており、本浴において電位範囲 0 ~ 1.0 V で観測されたアノード電流は、W

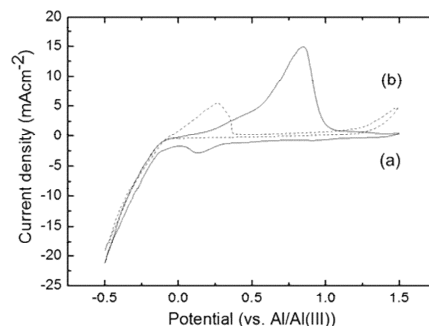


図 4 EMIC-AlCl<sub>3</sub> (モル比 1:2) 浴におけるサイクリックボルタモグラム. W 塩濃度: (a) 0 mM, (b) 49 mM.

と合金析出した Al が溶解するときに発生する複数のアノード電流が重なり合うことにより形成された可能性が示唆される。したがって、本浴において、Al-W 合金が電析される可能性が高いと考えられる。

そこで、実際に金属 W 電析あるいは Al-W 合金電析反応が進行するかどうかを確認するため、浴温度 80 °C、電位 -4.0 ~ 0.1 V において、定電位電解を行った。得られた電析物の表面 SEM 像を図 5 に示す。電位 0.1 V で得られた電析物では角ばった粒が Cu 基板上にまばらに析出している様子が観察された。電位 -0.1 V で得られた電析物では針状の析出物が Cu 基板上に疎に堆積している様子が観察された。電位 -0.3 V で得られた電析物は、大部分が径 2.5 μm 以下の小さな球状の粒からなり、それらが基板全面に密に堆積している様子が観察されたが、最表面では径 5 μm 程度の大きな球状の析出物および角のような形に成長した析出物も見られた。このような角状の析出物は電位 -0.3 V より卑な電位では見られず、電位 -0.5 ~ -2.0 V の範囲で得られた電析物では小さな球状の粒が密に析出しており、電極面全体を被覆している様子が観察された。電位 -3.0 および -4.0 V では、析出物は見られず Cu 基板の研磨跡のみが観察された。

各電位で得られた電析物表面の W 濃度を EDX で分析した結果を図 6 に示す。電位 0.1 V 以上で得られた電析物では W 濃度が 60 at% 以上であった。これらの電析物で高濃度の W が検出されたのは、電析電位が Al/Al(III) の平衡電位 0 V よりも貴であり、Al が還元析出しにくいと考えられる。W の存在が認められたが、同時に高濃度の O が検出されたため、W は金属としてではなく、何らかの酸化物として析出している可能性が高いと考えられる。電析物から検出された O の由来としては、EMIC や W 塩中に不純物として含まれる溶存酸素、水分、およびその他の酸化物の可能性が考えられる。

0 V よりも卑な電位で得られた電析物からは、ほとんど O は検出されず、Al および W

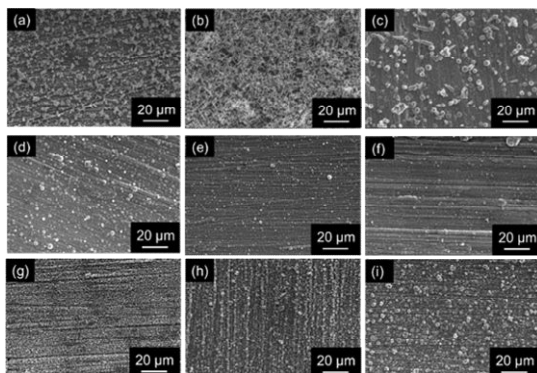


図 5. W 塩を含む EMIC-AlCl<sub>3</sub> (モル比 1:2) 浴において定電位電解によって得られた電析物表面の SEM 像。電析電位: (a) 0.1 V, (b) -0.1 V, (c) -0.3 V, (d) -0.5 V, (e) -0.7 V, (f) -0.9 V, (g) -1.1 V, (h) -1.5 V, (i) -2.0 V (vs. Al/Al(III))。

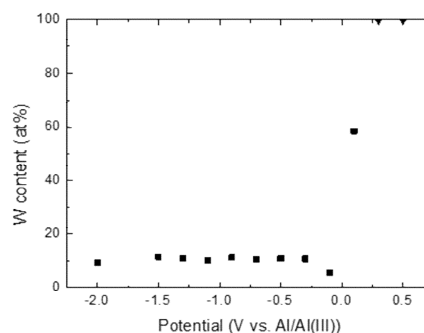


図 6. W 塩を含む EMIC-AlCl<sub>3</sub> (モル比 1:2) 浴から得られた電析物の W 含有率と電析電位の関係。

が検出された。電位 -0.1 V で得られた電析物では W 濃度は 5.6 at% であった。電位 -0.3 V 以下で得られた電析物では W 濃度は 10 ~ 11.5 at% で一定であった。O はわずかに検出されたが、これは電析後に空气中で形成された酸化皮膜によるものと考えられる。

電析物を XRD により分析した結果、W 含有率が 10% を超えると、基板からの回折ピーク以外には、ハローパターンのみが検出され、電析物はアモルファスであることが明らかとなった。W 含有率が比較的低い試料からは、Al に帰属できる回折パターンが検出された。その回折ピーク位置は W 含有率の増大とともに、高角度側にシフトしており、Al 結晶中に W が固溶していることが示された。

W 含有率 10% の試料について、塩化ナトリウム水溶液中で分極曲線を測定すると、孔食発生電位が純 Al に比べて大幅に貴な方向にシフトし、耐食性の向上が見られた。また、これまでに報告されている Al-W 合金電析膜に比べても耐食性の向上が見られた。これは、本浴では、W 含有率が比較的高くても、緻密な膜状の合金が電析できたことによるものと考えられる。

以上のように、W 塩を含む有機溶媒またはイオン液体からの金属 W または W 合金の電析を試みた結果、単体 W 金属の電析には至らなかったが、高 W 含有率の緻密な Al-W 合金を電析することができた。本浴に類似の組成の浴を用いることで、Al 以外の W 合金の電析も可能と考えられ、多くの用途への応用が期待される。

#### <引用文献>

1. Tsuda, T.; Ikeda, Y.; Arimura, T.; Hirogaki, M.; Imanishi, A.; Kuwabata, S.; Stafford, G. R.; Hussey, C. L., Electrodeposition of Al-W Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid, *Journal of the Electrochemical Society*, 161, 2014, D405-D412.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計1件)

藤井久史, 三宅正男, 池之上卓己, 平藤哲司, 低融点溶媒を用いた高耐食性 Al 合金電析, 平成 26 年度材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会合同研究会, 京都大学, 2014.12.25.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mater.energy.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

三宅 正男 (MIYAKE, Masao)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・  
准教授

研究者番号：60361648

(2)研究分担者

平藤 哲司 (HIRATO, Tetsuji)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・  
教授

研究者番号：70208833