

## 第4級アンモニウム塩を含む非懸濁浴からの Zn-AlO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> 複合電析

Composite Electrodeposition of Zn-AlO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> Film from Non-Suspended Solution Using Quaternary Ammonium Salt

一寸木健太<sup>1)</sup>, 渡辺宣朗<sup>2)</sup>, 小岩一郎<sup>3)</sup>, 矢部一博<sup>4)</sup>  
Kenta Chokki<sup>1)</sup>, Nobuaki Watanabe<sup>2)</sup>, Ichiro Koiwa<sup>3)</sup>, Kazuhiro Yabe<sup>4)</sup>

- 1) 関東学院大学工学部物質生命科学科小岩研究室, 〒236-8501 横浜市金沢区六浦東 1-50-1  
1) Koiwa Laboratory, College of Engineering, Kanto Gakuin University, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501, Japan
- 2) 関東学院大学工学総合研究所, 〒236-8501 横浜市金沢区六浦東 1-50-1  
2) Institute of Engineering, Kanto Gakuin University  
1-50-1, Mutsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501, Japan
- 3) 関東学院大学理工学部小岩研究室, 〒236-8501 横浜市金沢区六浦東 1-50-1  
3) Koiwa Laboratory, College of Science and Engineering, Kanto Gakuin University
- 4) 沖エンジニアリング株式会社  
4) Oki Engineering Co., Ltd., 3-20-16 Hikawadai, Nerima-ku, Tokyo 179-0084, Japan

Corresponding author: f1146059@kanto-gakuin.ac.jp

キーワード [非懸濁浴, Zn-Al 酸化薄膜, 第4級アンモニウム塩]

### 1. 緒言

複合電析は、薄膜中に様々な機能を付与できる電析法である。通常、微粒子を電解液中に懸濁させ電析の際にその微粒子を取り込む。しかし、問題点として、微粒子が凝集しやすく、薄膜中に微細かつ均一な状態で共析が困難であり、電解浴の管理を行う際のろ過が難しくなる。一方、従来の複合電析の問題点を解決できることが期待されている非懸濁浴からの複合電析として Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 電析が報告されている<sup>1)</sup>。本研究では非懸濁浴からの Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合電析の検討を行い、電析時に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を共析させる効果のある第4級アンモニウム塩である塩化セチルピリジニウムを添加し、添加剤が膜質に与える影響を走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて解析した。

### 2. 実験方法

Table. 1 に建浴組成及び実験条件を示した。基板として銅(10×5 mm)を使用し、電析浴は、ZnSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 0.52 mol/L, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・14~18H<sub>2</sub>O 0.079 mol/L を純水に溶解させて作製した。添加剤としては Fig. 1 に示した第4級アンモニウム塩である塩化セチルピリジニウム(C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>NCl) (以下 HDPC と示す)および塩化ベンゼトニウム(C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>ClNO<sub>2</sub>) (以下 BEC と示す)、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド(C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>ClN) (以下 BDTAC と示す)を用いた。pH

は 2.5 に調整した。電析時間は 0.5 ~ 5 min で行い、電析電位は -2.5 ~ -1.1 V(Ag/AgCl) に設定した。電析浴は N<sub>2</sub> バブリングを 1 時間行い、溶存酸素量を 0.5 ppm 以下に調整した。

Table 1 電析浴の組成及び実験条件

組成	濃度 (mol/L)
ZnSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O	0.52
Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ・14-18H <sub>2</sub> O	0.079
添加剤	添加量 (g)
HDPC	0 ~ 1.5
条件	
pH	2.5
温度 (°C)	60
電位 (V)	-2.5 ~ -1.1
N <sub>2</sub> バブリング	60 min.

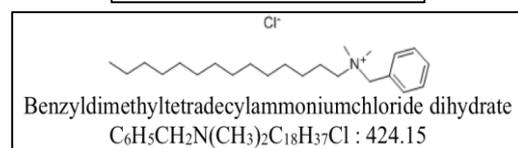
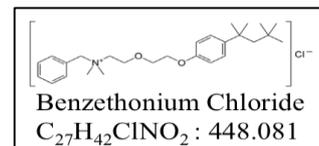
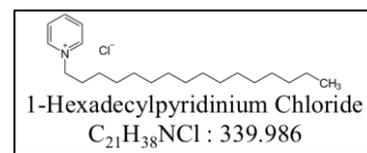


Fig. 1 各第4級アンモニウム塩の構造

### 3. 結果および考察

Fig. 2 に第 4 級アンモニウム塩である HDPC を添加した際の添加剤の量におけるアルミニウムの含有量を示した。添加剤の量の増加に伴いアルミニウムの含有量が増加し、アルミニウムの含有量の最大が 1.5 g/L 添加した際、-1.7 V で 5.97 %であった。

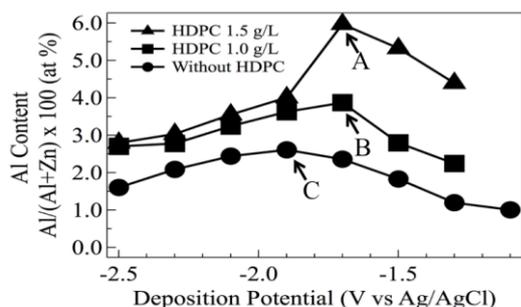


Fig. 2 添加剤HDPC量におけるAl含有量  
A) 1.5 g/L添加した際の-1.7 V  
B) 1.0 g/L添加した際の-1.7 V  
C) 添加剤無しでの-1.9 V

Fig. 3 に Fig. 2 での各 HDPC 量におけるアルミニウム含有量の多い A、B、C 条件での SEM 像を示した。添加剤の量の増加に伴い亜鉛の六角板の結晶が崩れ、粒子状の結晶が見られた。

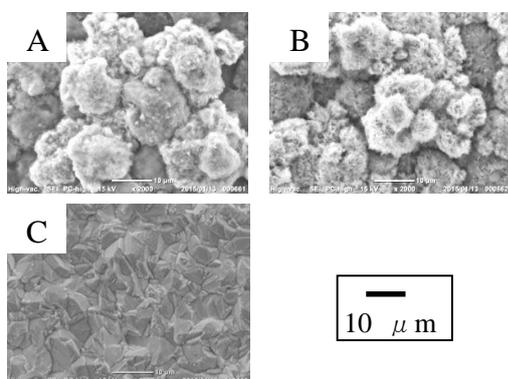


Fig. 3 各 HDPC 量におけるアルミニウム含有量の多い条件での SEM 像

Fig. 4 に TEM での断面図を示した。基板から 1 μm 付近及び 1 μm 付近から電析では異なる形状の電析表面となった。

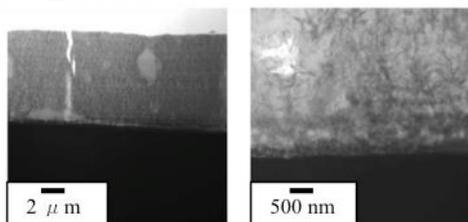


Fig. 4 透過型電子顕微鏡における断面形状

Fig. 5 に透過型電子顕微鏡による元素組成データを示した。棒状の析出が見られる D 領域では亜鉛が多く含まれていたが、極微粒子の析出が見られる E 領域では、D 領域と比べアルミニウムの含有量が多い結果となった。この結果からアルミニウムは極微粒子として基板に電析したと考えられる。また、SEM の結果による添加剤の添加量の増加に伴い確認された極微粒子の結晶はアルミニウムだと考えられる。

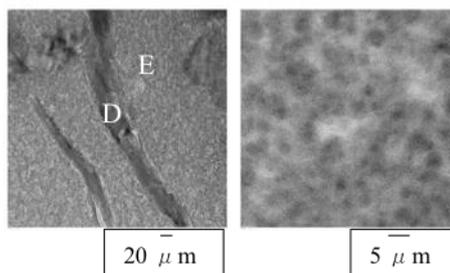


Fig. 6 透過型電子顕微鏡での元素組成データ

Table. 2 D 領域での透過型電子顕微鏡による元素組成データ

各元素	Weight %	Atomic %
O	4.40	15.70
Al	0.80	17.0
Zn	94.80	82.60

Table. 3 E 領域での透過型電子顕微鏡による元素組成データ

各元素	Weight %	Atomic %
O	7.80	20.60
Al	18.60	29.20
S	3.40	4.50
Zn	70.20	45.60

### 4. 謝辞

本研究の一部は平成 24 年度採択文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の研究として実施されたものである。

### 文献

- 1) 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫, 秋山徹也, 福島久哲, 奥村和生; 表面技術, 53, 920 (2002).