無電解めっき法による 半導体複合めっき膜の作製とその光電気化学特性

岩岸 哲也*, 八重 真治*, 松田 均*

Preparation of Semiconductor Particles-Metal Composite Films Using Electroless Plating Method and Their Photoelectrochemical Properties

Tetsuya IWAGISHI*, Shinji YAE* and Hitoshi MATSUDA*

Key Words : Electroless Plating, Semiconductor Particles, Composite Film, Photoelectrochemistry

1. 緒 言

複合めっき膜は、分散させる粒子の種類によって様々な機能性を示し、電気めっき、無電解めっきを問わず、数多くの研究が行われている¹⁾。半導体微粒子を分散させた複合めっき膜については、電気めっき法による二酸化チタンや硫化カドミウムを分散させたNiめっき膜の作製とその光電気化学特性について報告されている^{2)~5)}。我々は、これまで、無電解めっきによる炭化ケイ素やPTFEを分散させたNi-P複合めっき膜の作製手法⁶⁾、並びにその機械的性質^{7), 8)}について検討してきた。

本研究では、無電解めっき法により、二酸化チタン(TiO_2)、炭化ケイ素(SiC)や二酸化ジルコニウム(ZrO_2)の微粒子を、それぞれ、Ni-P中に共析させた複合めっき膜を作製するとともに、その光電気化学特性についての検討を行った。

2. 実験方法

2.1 複合めっき膜の作製

めっき浴として無電解Ni-Pめっき浴(硫酸ニッケル六水和物: 0.02mol/dm^3 , ホスフィン酸ナトリウム一水和物: 0.06mol/dm^3 , コハク酸二ナトリウム六水和物: 0.02mol/dm^3 , DL-リンゴ酸: 0.02mol/dm^3)を使用した。作業条件は、浴温 350K , pH 5.0 (NaOH水溶液により調整)とし、スターラーによる攪拌を行った。素地には、市販のCu板($2 \times 2.5\text{cm}^2$)を使用した。分散粒子として、 TiO_2 (Degussa P-25, 粒径 30nm), SiC (不二見研磨材㈱, 粒径 100nm), ZrO_2 (ナカライテスク㈱, 粒径 60nm)を使用し、 2.0g/dm^3 の濃度でめっき浴中に懸濁を行った。作製した膜を約 1cm^2 残

して、その他の部分をエポキシ樹脂により絶縁し、電極とした。高分解能走査型電子顕微鏡 (SEM, ㈱日立製作所, S-900) により、電極表面の観察を行った。

2.2 光電気化学特性の評価

複合めっき膜電極の電流(j)—電位(U)曲線の測定には、ポテンショスタット(㈱北斗電工, HA-151)を用い、参照極として飽和カロメル電極(SCE), 対極としてPt板を使用した。電解液には、 0.1mol/dm^3 NaOH水溶液を使用し、測定中、アルゴンガスによるバブリングを行った。測定セルには、石英窓を有するガラスセルを用いた。また、光源には、 200W の水銀・キセノンランプ(㈱三永電機製作所, 203S)を使用し、シャッターでチョップした光を電極に照射しながら、電位を -1.2V vs. SCE から $+0.5\text{V vs. SCE}$ まで正方向へ 2.5mV/s の速度で挿引し、 j - U 曲線を測定した。

3. 実験結果および考察

3種類の複合めっき電極のSEM写真を、図1に示す。いずれの場合も、粒子が表面に分散していることが分かる。 SiC は、凝集することなく、一次粒子が分散している(図1(b))。これに対して、 TiO_2 , ZrO_2 は凝集した粒子が分散している(図1(a), (c))。

図2に、同様にして作製した複合めっき膜電極の光電流—電位曲線を示す。いずれの電極においても光電流が発生した。これは、光によって生成した電子がNiを通じてCu基板に移り、外部回路に流れていることを示している。 TiO_2 を用いた電極の飽和光電流密度は、 1.00A/m^2 であった。 SiC を分散した電極の飽和光電流密度は、 0.030A/m^2 であった。 ZrO_2 を分散した電極の光電流は、 0V vs. SCE の電位において $2.0 \times 10^{-4}\text{A/m}^2$ であった。これは、粒子のエネルギーバンドギャップ(TiO_2 : 3.0eV , SiC : 3.1eV , ZrO_2 : 約 5eV)や、半導体微粒子の電荷再結合速度の違いによるものと考えられる。

* 姫路工業大学 工学部 (〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167)
Fac. of Eng., Himeji Inst. of Technology (2167, Shosha,
Himeji-shi, Hyogo 671-2201)

Fig. 1 Scanning electron micrographs for composite films.

- (a) Ni-P/TiO₂ composite film
(b) Ni-P/SiC composite film
(c) Ni-P/ZrO₂ composite film

Fig. 2 Current-potential curves for composite films in 0.1M NaOH.

- (a) Ni-P/TiO₂ film, (b) Ni-P/SiC film,
(c) Ni-P/ZrO₂ film
Scan rate : 2.5mV/s

次に、TiO₂を分散させた複合めっき膜電極について、めっき膜の析出量と光電流密度の関係を調べた。めっき析出量が35g/m² (膜厚約4.0μm³)、70g/m² (膜厚約

8.0μm³)、79g/m² (膜厚約9.0μm³) と増加するにつれて、光電流密度もそれぞれ0.6、1.0、1.1A/m² に増加した。電極表面でのTiO₂粒子の共析量もめっき膜の析出量の増加に伴い、25、46、50%と増加した。これらより、膜厚の増加に伴い、電極表面のTiO₂分散粒子数が増加するために、光電流密度が増加していることが明らかとなった。

4. 結 論

無電解めっき法により、TiO₂、SiC、ZrO₂を分散粒子としたNi-P複合めっき膜の作製を試みた。いずれの粒子を用いた場合にも、表面に粒子が共析した複合めっき膜が得られた。これらの膜を電極として、0.1mol/dm³ NaOH水溶液中で光照射したところ、光電流が検出された。飽和光電流密度はTiO₂粒子を分散させた場合に最も大きく、最大1.1A/m²が得られた。

(Received August 12, 1998 ; Accepted October 14, 1998)

文 献

- 1) 林 忠夫 ; 金属表面技術, 28, 490 (1977) など
- 2) 目黒真作, 高木 修, 外島 忍 ; 金属表面技術, 31, 191 (1980)
- 3) M. Zhou, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar ; *J. Electroanal. Chem.*, 402, 221 (1996) ; 421, 111 (1997)
- 4) N. R. de Tacconi, H. Wenren, K. Rajeshwar ; *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3159 (1997)
- 5) 山口文雄, 小浦延幸 ; 表面技術, 49, 788 (1998)
- 6) H. Matsuda, M. Nishira, O. Takano ; *Trans. I. M. F.*, 72, 55 (1994) ; 73, 16 (1995)
- 7) 鷹野 修, 西羅正芳, 杉本 護 ; 金属表面技術, 39, 705 (1988)
- 8) M. Nishira, O. Takano ; *Plating and Surface Finishing*, 81, 48 (1994)

* 1 膜厚は、すべての複合めっき膜の密度を8.8g/cm³と仮定して算出した。