イオン液体から成膜されたアルミニウム電気めっき膜の陽極酸化によるポーラスアルミナの形成

藤井大地^a, 方 雪琴^a, 郡司貴雄^a, 金子信悟^b, 田邊豊和^a, 松本 太^{a,*}

^a 神奈川大学 工学部 (〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

^b 神奈川大学 工学研究所 (〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

Fabrication of Anodic Porous Alumina Using Anodizing of Aluminum Film Electrochemically Deposited from Ionic Liquids

Daichi FUJII^a, Xueqin FANG^a, Takao GUNJI^a, Shingo KANEKO^b, Toyokazu TANABE^a and Futoshi MATSUMOTO^{a,*}

^a Faculty of Engineering, Kanagawa University (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

^b Research Institute for Engineering, Kanagawa University (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

Porous alumina was prepared by anodizing electrochemically deposited aluminum (Al) films in an acidic aqueous solution. The Al films were electrodeposited on copper plates from ionic liquid baths containing Al^{3+} ions. AlCl_3 -trimethylphenylammonium chloride (TMPAC), AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC), and Al_2Cl_7 -1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride (BPC) were used as ionic liquid baths for Al electroplating. The Al film deposited from the AlCl_3 -EMIC bath was the thickest among the films obtained from baths. The Al films plated from ionic liquid baths were then anodized at 40 V in 0.8 M oxalic acid aqueous solution at 16 °C for 4 h to form porous alumina films, which showed arrayed pores of the same diameter in arrangements that were mutually parallel and perpendicular to the substrate surface. The average hole period was 99-106 nm.

Keywords : Electrodeposition, Anodizing, Porous Alumina, Ionic Liquid

1. 緒 言

アルミニウム (Al) の陽極酸化によって形成するポーラスアルミナは、垂直孔が規則正しく配列している特徴的な構造を有し¹⁾, ナノメンブレンフィルター²⁾, 光デバイス³⁾, 垂直磁気記録媒体⁴⁾への応用などが研究されている。しかし、これらの構造は精錬後、熱処理、形成加工を加えた Al 板、蒸着法などを用いた Al 薄膜の陽極酸化⁵⁾によってのみ作製されており、Al 電気めっき膜の陽極酸化による報告は少ない。既報の例としては、星らが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作製した Al 電気めっき膜に陽極酸化を施し、さらに得られた陽極酸化膜中に染料を封入することによって着色できることを報告している⁶⁾。しかし、イオン液体から作製した Al 電気めっき膜での陽極酸化の報告は無い。Al 電気めっき表面へのポーラスアルミナの作製は、安価な定電流めっき装置と陽極酸化のための定電圧源のみで可能であり、さらに電気めっきは、様々な場所に、様々な形状でめっき膜を作製できる特徴も有することから、Al 電気めっき表面に陽極酸化を施すことによって様々な場所に、様々な形状のポーラスアルミナ膜を形成することができる。イオン液体からの電気めっき及び陽極酸化によるポーラス

アルミナ薄膜を作る技術確立することによって、さらにポーラスアルミナ膜の応用研究、工業用途の拡大などが期待できる。

Al 電気めっき膜が検討されない理由は、Al めっき膜の作製の難しさにあると考えられる。水溶液からのめっきを考えた場合、Al の電析はプールベダイアグラム⁷⁾からも分かるように、どのような pH においても水素の還元反応が優先して起こり、Al が優先的に電析する電位が存在しない。そのため Al の電析は非水系溶媒においてのみ検討が行われてきている。主に利用されているめっき浴としては、有機溶媒^{8)~10)}、イオン液体^{11)~13)}があるが、その中でもイオン液体は、近年、不燃性・不揮発性などの点から新たな溶媒として注目され、めっき浴としても様々な応用例が報告されている¹⁴⁾。そこで本研究では、Al 電気めっき膜を用いて陽極酸化によるポーラスアルミナを作製することを目的に、 Al^{3+} を含む代表的なイオン液体である AlCl_3 -Trimethylphenyl ammonium chloride (TMPAC), AlCl_3 -1-Ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EMIC), AlCl_3 -1-butyl pyridinium chloride (BPC)を用いて Al 電気めっきを行った。さらに、その Al めっき膜に陽極酸化を施すことによってポーラスアルミナ膜を作製した。従来の Al 板の陽極酸化によって作製されるポーラスアルミナ膜において観察されているような、垂直孔が配列し、陽極酸化に用いる電圧に対応した細孔周期が得られるのかについて検討を行った結果について報告する。

* E-mail : fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

2. 実験操作

2. 1 アルミニウム電気めっき膜の作製

多結晶 Cu 基板(純度 99.99%, 1 cm × 1 cm)をアルミニウムめっき基板として用いた。その基板の前処理として電解脱脂・電解研磨を施し, Cu 基板を鏡面状態とした。めっき浴としては, $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$, $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$, $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ を用いた。各種めっき浴の組成とめっき条件を表 1 に示す。また浴の調製及びめっき膜の作製はグローブボックス内で Ar 雰囲気下において行い, 浴をスターラーで攪拌しながら, 対極に Al 板を用いて定電流めっきを行った。めっき膜作製後, グローブボックス内でアセトンを用いて十分に洗浄した後, 大気暴露し, 超純水で洗浄した。

2. 2 ポーラスアルミナの作製

陽極酸化においては, Al めっき膜を 0.8 M シュウ酸水溶

液中に浸し, 直流電源を用いて 25 °C の条件で 4 時間, 40 V の電圧を印加することによってポーラスアルミナの作製を行った。その際, 基板である多結晶 Cu 基板がシュウ酸水溶液と接しないようにするため, 作製された Al めっき膜周辺にマスキングを十分に施した。

2. 3 Al めっき膜および陽極酸化膜の評価

作製されためっき膜および陽極酸化膜の表面及び断面観察は, エネルギー分散型 X 線分光検出器 (EDX, EMAX Evolution X-Max, HORIBA) を備えた電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM: 日立製 SU-8010) を用いて行った。Al めっき膜の結晶配向性は, X 線回折 (XRD) 装置 (Ultima-III, Rigaku 製, $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 40 mA) により測定した XRD パターンから評価した。めっきされた基板を常温硬化樹脂 (Technovit 5000, Kulzer 社製) に埋め込み断面を耐水ペーパーで研磨し基板断面を露出させ, アルミナ粒子 (粒子径 0.3 μm) とバフを用いてその断面を研磨した後, 断面観察を行った。表面の凹凸評価には, 原子間力顕微鏡である Nanoscope IIIa ver.5.12r5 を用い, めっき膜の膜厚は断面 SEM 像を用いて評価した。

3. 実験結果及び考察

図 1 に各種めっき浴により作製された Al めっき膜の表面及び断面 SEM 像を示す。これらのめっきには Cu 基板を用いているが, Al をめっきする基板として Cu, Al, Ti, Zn の検討を行ったが, Cu 基板においてのみ光沢のあるめっき表面が得られたことから, 本研究では Cu 基板上への Al めっき膜の作製を行った。これらの結果は, すべて 6.15 mAcm^{-2} , 60 min の同一条件で行ったものを示しているが, 各種めっき浴によって作製された Al めっき膜の表面構造や膜厚が大きく違っていることがわかる。また, $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴の浴温が 40 °C と他の浴より高温でめっきを行っているが, 25 °C で $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴からの Al めっき ($3\text{--}7 \text{ mAcm}^{-2}$) を行った場合, めっき物が黒く着色する現象が見られたため, 銀色のめっき物が得られるように浴温を 40 °C とした。また, $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴から得られた Al めっき膜における断面 SEM 像に

Table 1 Bath composition and plating conditions for Al electrodeposition

(a) Electrochemical deposition of aluminum from $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$	
Trimethylphenylammonium chloride	1 (mole ratio)
AlCl_3	2 (mole ratio)
Benzene	40% (volume fraction)
Temperature	40 °C
Current density	6.15 mAcm^{-2}
(b) Electrochemical deposition of aluminum from $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$	
1-ethyl-3-methylimidazolium chloride	14.3 mol%
AlCl_3	28.6 mol%
Toluene	57.1 mol%
Temperature	25 °C
Current density	6.15 mAcm^{-2}
(c) Electrochemical deposition of Aluminum from $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$	
1-Butylpyridinium chloride	33.3 mol%
AlCl_3	66.7 mol%
Temperature	25 °C
Current density	6.15 mAcm^{-2}

Fig. 1 Surface (a, c, e) and crossing-sectional (b, d, f) SEM images of Al layers deposited from (a, b) $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$, (c, d) $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ and (e, f) $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ baths. Deposition time was 60 min.

において Cu 基板の表面の凹凸が他の断面 SEM 像よりも大きく見えるが, Cu 基板は $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴, $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 浴からのめっきにおいても同程度の粗さを有するものを用いているため, $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴から得られた Al めっき膜の断面において, Cu 基板が平面でないのは, Al 膜の断面が平滑でないため Cu 基板の端の部分が断面研磨において残ったと考えられる。さらに, $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴は, 表面にひび割れが目立ち, $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴は, 外観において最も光沢が観察され, 表面 SEM 像も 3 つの膜の中で最も凹凸の少ないものとなった。 $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 浴は, 結晶配向性の高いことを示す平らな部分と急激に高さが変わる部分によって構成された面となっていた。図 2 に AFM により測定した各種めっき膜の表面凹凸プロファイルを示す。表面の Ra 値は, $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴, $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴, $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 浴に関してそれぞれ 863, 10.8, 531 nm であった。 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴から作製された Al めっき膜の凹凸が極めて小さいことがこれらの結果からもわかる。断面観察から陽極酸化によって形成される垂直孔の成長の阻害となる空隙などは無く, 本研究で用いた電流密度によって緻密な膜が形成できている。例えば, $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴の場合, 電流値を 6.15 mAcm^{-2} より小さくした場合, めっき膜の光沢性が低くなり, 膜の緻密さは変化しなかった。電流値を 6.15 mAcm^{-2} より大きくした場合, 光沢性は低下し(膜表面の粗さが増加し), 断面観察から非常に小さい空隙が見られるようになった。表 2 に Al めっき膜断面を EDX で分析した結果を示す。 $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴から作製された Al めっき膜は, $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴および $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 浴から作製された Al めっき膜に比べて, 酸素と塩素の含有量が高い結果となった。最も純度の高い Al めっき膜は $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴から得られた。

Fig. 2 Height profiles of aluminum surface electrodeposited from $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ bath (solid line), $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ bath (dotted line) and $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ bath (dashed line) measured by AFM.

図 3 に各種めっき膜におけるめっき時間と膜厚の関係を示す。陽極酸化の初期においてはポーラスアルミナの細孔は, Al 表面にランダムに形成されるが, 陽極酸化を続けるに従って, 成長した細孔が均一に配列する現象がみられることが報告されている¹⁾。本研究では, 長時間にわたって Al めっき膜に陽極酸化を施すことによってポーラスアルミナ内に配列した垂直孔構造が明確に形成できるように数十 μm 以上の膜厚の Al めっき膜の作製を目的とした。 $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴の場合, 30 μm の厚さまではめっき膜厚がめっき時間に比例して増加している挙動が見られたが, 4 時間以上めっきを行うと作製されるめっき膜が黒色化し, 純度の高い Al がめっきされない結果となった。 $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 浴に関しては, 膜厚が 80 μm 付近において膜の成長が見られない状態となった。これらは Al 膜中に含まれる不純物が電気伝導度の抵抗となり, 膜が成長するに従い Al が電析できなくなったと考える。一方, $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴における Al めっき膜は, 100 μm 以上の膜厚を達成することができており, より不純物の少ない膜が形成できているために膜を厚くすることができたと考察した。

図 4 に Al 板 (a, b) および各種 Al めっき膜 (c, d, e, f, g, h) に陽極酸化を施した際の表面及び断面 SEM 像を示す。陽極酸化に用いた Al めっき膜の厚さは, 各浴からの電気めっきによって得られる最大厚さとし, $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴, $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴, $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 浴から得られた Al めっき膜において, それぞれ 38, 110, 80 μm とした。陽極酸化の印加電圧は 40 V を用いたため, 細孔間距離は 100 nm となることが予想できる¹⁾。Al 板を用いて陽極酸化を行った場合の平均孔周期は, 表面像からは 93.8 nm (a), 断面の垂直孔の間隔からは 99.9 nm (b) であり, おおよそ 100 nm 周期の構造が形成している。 $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ 浴, $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 浴, $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 浴から得

Table 2 Compositions of Al layers deposited from $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$, $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ and $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ baths. Deposition time was 60 min. The compositions were evaluated from the observation of the cross-sectional image of Al layers with SEM-EDX.

	$\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$	$\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$	$\text{AlCl}_3\text{-BPC}$
O (wt%)	7.18	1.38	1.7
Al (wt%)	85.87	98.62	97.78
Cl (wt%)	6.95	0	0.52

Fig. 3 Relationship between the thickness of aluminum films and electrodeposition time. (Δ) $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$, ($\circ$) $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ and ($\bullet$) $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ baths.

Fig. 4 Surface (a, c, e, g) and cross-sectional (b, d, f, h) SEM images of anodized aluminum films electrodeposited from AlCl_3 -TMPAC (c, d), AlCl_3 -EMIC (e, f) and AlCl_3 -BPC (g, h) baths. The (a) and (b) were images of anodized aluminum plate.

られた Al めっき膜の陽極酸化によって得られる平均細孔周期は、表面 SEM 像から評価した場合、それぞれ 77.0 nm (c), 82.6 nm (e), 84.5 nm (g) と 100 nm より小さい値となっているが、断面 SEM 像から評価した値は、それぞれ 93.8 nm (d), 106.6 nm (f), 107.9 nm (h) と 100 nm に近い値となっている。陽極酸化の細孔は、Al 表面の酸化皮膜が薄いところ、結晶構造の欠損など様々な場所を開始点として形成が開始されることが報告されている。このことから表面の細孔間隔は印加電圧に完全に依存しないことが報告されている¹⁾。本研究の Al めっき膜の陽極酸化において得られるポーラスアルミナの表面の細孔の周期が不均一であることは、表面が均一でないことによると考えることができる。陽極酸化を続けるに従い、細孔が成長・配列し、細孔が本来の印加電圧に対応した 100 nm 周期に近い値になっていると考察した。この挙動は、従来の Al 板の陽極酸化の挙動と同様である。 AlCl_3 -TMPAC 浴、 AlCl_3 -BPC 浴から作製された Al めっき膜は陽極酸化において、Al めっき表面が一部溶解し、平滑性を向上させる結果となっている。また、 AlCl_3 -TMPAC 浴、 AlCl_3 -EMIC 浴からの Al めっき膜の陽極酸化表面において、層状にエッチングを受けている傾向が観察されており、特に、Al めっき膜の平滑性が高かった AlCl_3 -EMIC 浴からの Al めっき膜の陽極酸化表面においては陽極酸化前よりも表面が粗い傾向になることが観察された。Al 板の陽極酸化においては見られな

Fig. 5 XRD patterns of Al layers (a, b, c) deposited from AlCl_3 -EMIC bath, Al (d) and Cu (e) plates. Deposition time of the Al layers was 360 (a), 120 (b), and 30 (c) min. The solid bars in (f) and (g) are the standard XRD peaks for Al and Cu metals.

い挙動であることから、めっき膜の特徴であると考察できる。 AlCl_3 -TMPAC 浴からの Al めっき膜においては観察できなかったが、 AlCl_3 -EMIC 浴からの Al めっき膜においては、小浦らが報告しているように¹¹⁾、Cu 基板表面への(100)面の優先配向が観察されたことから(図5)、陽極酸化において(100)面に沿って Al の電解エッチングが起こっていると考えられる。さらに、陽極酸化後の表面および断面 SEM 像から観察できる細孔径は、Al 板への陽極酸化において観察されるものと比べると非常に小さい径となった。細孔径を決めるファクターは、陽極酸化で形成した酸化皮膜層が、シュウ酸水溶液によってどれだけ溶けるかによって決まると考えられることから、Al めっき膜中の不純物が影響してシュウ酸水溶液に溶解が進まない組成の陽極酸化層ができていると考えることができる。

4. 結 言

本研究からイオン液体を用いた Al 電気めっき、および Al めっき膜の陽極酸化によるポーラスアルミナの作製に関し、以下のことが明らかとなった。

- 1) AlCl_3 -TMPAC 浴、 AlCl_3 -EMIC 浴、 AlCl_3 -BPC 浴において、全てのめっき浴で作製された Al めっき膜はどれも緻密な Al めっき膜を作製することができ、特に AlCl_3 -EMIC 浴によって平滑性の高い Al めっき膜を作製できることが明らかとなった。
- 2) AlCl_3 -EMIC 浴を用いた場合、膜厚 110 μm まで密な膜を電流密度 6.15 mAcm^{-2} の条件で作製することができることを明らかにした。比較的厚いポーラスアルミナ構造を必要とする場合には、 AlCl_3 -EMIC 浴を用いた Al めっきが有効であることが分かった。
- 3) イオン液体の種類の違いにかかわらず、Al の高い純度を有し、密な Al 膜を形成していれば、陽極酸化によって、垂直孔が配列し、印加電位によって決められる細孔周期を有したポーラスアルミナが形成されることが明らかになった。めっき条件が適切でない場合に Al めっきにおいて得

られる黒色のめっき物は、Alの含有率は低く、陽極酸化によってもポーラスアルミナは観察できなかった。

- 4) Alめっき膜の陽極酸化によって形成された細孔は、従来のAl板への陽極酸化に見られる印加電圧に依存した周期を示したが、細孔の大きさは、Al板のものと比べると非常に小さい孔となった。この原因は陽極酸化によって形成された陽極酸化物層のシュウ酸水溶液への溶解の起こりにくさにあると考えられる。

(Received November 1, 2014 ; Accepted February 3, 2015)

文 献

- 1) H. Masuda, F. Matsumoto, K. Nishio ; *Electrochemistry*, **72**, 389 (2004).
- 2) K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, S. Saito ; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **17**, 514 (1984).
- 3) A. Sato, Y. Pennec, T. Yanagishita, H. Masuda, W. Knoll, B. D-Rouhani, G Fytas ; *New J. Phys.* **14**, 113032 (2012).
- 4) 伊藤健一, 益田秀樹 ; *FUJITSU*, **18**, 90 (2007).
- 5) H. Masuda, Y. Matsui, M. Yotsuya, F. Matsumoto, K. Nishio ; *Chem. Lett.*, **33**, (5), 584 (2004).
- 6) 星 裕之, 岡本篤志, 安藤節夫 ; 日立金属技報, **27**, 22 (2011).
- 7) M. Pourbaix ; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston (1966).
- 8) A. Okamoto, M. Morita, N. Yoshimoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 641 (2012).
- 9) M. Miyake, H. Motonami, S. Shiomi, T. Hirato ; *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 4225 (2012).
- 10) W. Simka, D. Puszczczyk, G. Nawrat ; *Electrochim. Acta*, **54**, 5307 (2009).
- 11) N. Koura, Y. Tashiro, M. Futamura, F. Matsumoto, Y. Idemoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **52**, 791 (2001).
- 12) W.H. Huang, M.L. Wang, H.W. Wang, N.H. Ma ; *Surf. Coat. Technol.*, **213**, 264 (2012).
- 13) P. Giridhar, S.Z.E. Abedin, F. Endres ; *Electrochim. Acta*, **70**, 210 (2012).
- 14) A.P. Abbott, K.J. McKenzie ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4265 (2006).