HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	表面ナノ構造に基づく新規機能性アルミニウム材料の開発
Author(s)	菊地, 竜也; 中島, 大希; 池田, 大樹 他
Citation	軽金属, 68(4), 211-218 https://doi.org/10.2464/jilm.68.211
Issue Date	2018-04-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74761
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Light Met. 68(4)_ 211-218 (2018).pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

解　説

軽金属　第68巻 第4号（2018），211–218

表面ナノ構造に基づく新規機能性アルミニウム材料の開発*

菊地　竜也**・中島　大希**・池田　大樹**・近藤　竜之介**・河原　魁**
國本　海斗**・岩井　愛**・鈴木　雄介**・秋谷　俊太**
竹永　章正**・西長　理**・夏井　俊悟**・鈴木　亮輔**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 4 (2018), 211–218
© 2018 The Japan Institute of Light Metals

Advanced functional aluminum materials based on nanostructured surface*

Tatsuya KIKUCHI**, Daiki NAKAJIMA**, Hiroki IKEDA**, Ryunosuke KONDO**
Kai KAWAHARA**, Kaito KUNIMOTO**, Mana IWAI**, Yusuke SUZUKI**, Shunta AKIYA**
Akimasa TAKENAGA**, Osamu NISHINAGA**, Shungo NATSUI** and Ryosuke O. SUZUKI**

***Keywords*:** *aluminum; anodizing; porous oxide film; nanofiber; dimple array*

1. はじめに

アルミニウムを中性のホウ酸塩やリン酸塩に浸漬してアノード酸化（陽極酸化）すると，アルミニウム上に緻密なバリヤー型酸化皮膜が生成する。一方，硫酸，シュウ酸，リン酸およびクロム酸などの酸性水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化すると，ナノサイズの細孔が無数に配列したポーラス型酸化皮膜（ポーラスアルミナ）が生成する[1),2)]。これら2種類のアノード酸化法は，電解コンデンサーにおける誘電体皮膜やアルミニウムの耐食性向上，装飾性の付与などに幅広く応用されており，アルミニウムおよびその合金の表面処理法として工業的に極めて重要である。

アルミニウムのアノード酸化に関する研究開発は20世紀初頭に始まり，電気化学的なアノード酸化挙動の評価，走査型・透過型電子顕微鏡の発達によるアノード酸化皮膜の詳細な観察とナノ構造の理解，各種アルミニウム実用材料への応用展開，そして最先端ナノテクノロジーとしての進化と，この100年間にわたって日本の研究者たちが世界をリードしてきたことは特筆すべきことである。一方で，アノード酸化に限らず，あらゆる科学技術が加速度的に発達したこの21世紀において，100年を超える歴史をもつ古い技術であるアノード酸化に，これ以上の劇的な進展が見込めるのか？という疑問をぶつけられることが少なからずある。その答えはわからない。しかし，その壁を壊して新しい世界を見つけることの楽しさこそが，ScienceとEngineeringの教育・研究機関で仕事をすることの醍醐味でもある。

著者らは，公益財団法人軽金属奨学会の平成27年度課題研究として，新規なアルミニウムのアノード酸化を探索し，新しい機能を発現するための研究を遂行する機会を幸運にも得た。「試行的冒険的要素大なるも可」。募集要項の記載である。アノード酸化とは何か，原点に立ち戻ったときに素直に感じた疑問点を深く追求し，そこから得られた新しいアルミニウムのアノード酸化と機能の発現について試行・冒険した成果の概略を報告させていただきたい。

2. 電解質化学種の探索によるアノード酸化皮膜のナノ構造制御

アルミニウムのアノード酸化挙動や生成する皮膜の本質は，用いる電解質化学種によって決まるといってよい。**図1**は酸性水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化した際に生成する，最も理想的なハニカム形状をもつポーラス型皮膜の模式図を示している（Keller–Hunter–Robinsonモデル）[3)]。ポーラス型皮膜は，無数の細孔が垂直に生成したアルミナか

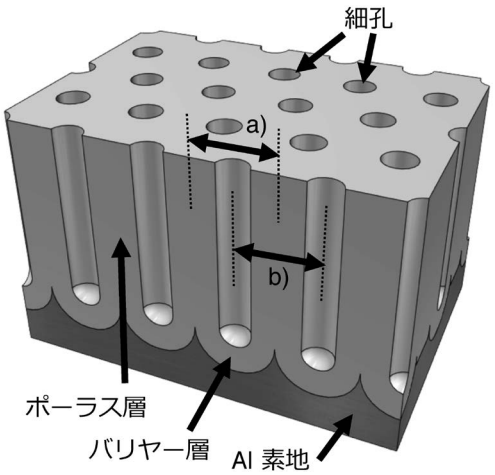

図1　アルミニウムのアノード酸化により生成するポーラス型皮膜の模式図（Keller–Hunter–Robinsonモデル）

* 公益財団法人軽金属奨学会平成27年度課題研究の内容，第23回課題研究成果発表会（平成30年6月）にて発表予定
** 北海道大学大学院工学研究院（〒060–8628　札幌市北区北13条西8丁目）　Faculty of Engineering, Hokkaido University (N13-W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 060–8628)
受付日：平成29年12月15日　　受理日：平成30年1月10日

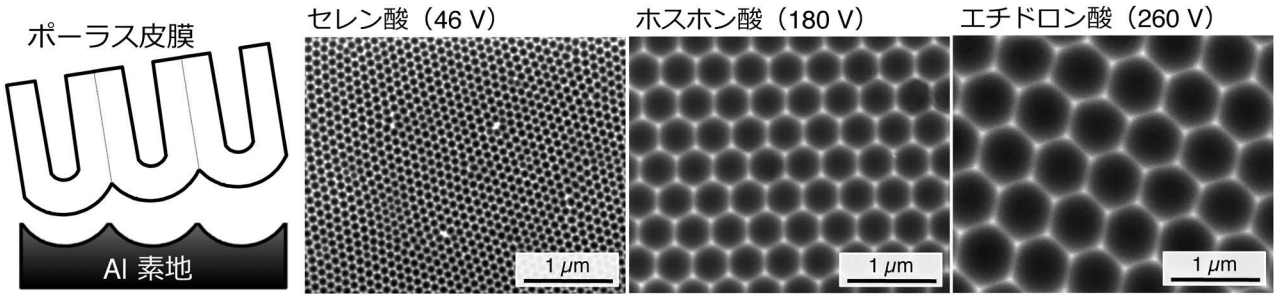

図2 セレン酸，ホスホン酸およびエチドロン酸を用いて作製した高規則ナノディンプルアレイの表面SEM写真

らなる「ポーラス層」と，ポーラス層の下に存在する薄くて緻密な「バリヤー層」の二層構造により構成される。ポーラス層は六角柱の単位セルがハニカム配列し，それぞれのセルの中心にはナノサイズの細孔が形成されている。ポーラス型皮膜の成長挙動やナノ構造の詳細は，これまでに数多くの研究報告がある[1),2)]。図1のような理想的な規則配列をもつポーラス層は，ある特異的なアノード酸化条件においてのみ生成し[4)~10)]，通常は細孔が折れ曲がって分岐した不規則なポーラス層が生成する[11)~13)]。図1中，単位セルの径a）をセルサイズとよび，この長さは細孔間距離（interpore distance）b）に等しい。ポーラス型皮膜のセルサイズ（D_c）はアノード酸化電圧（U）と次の関係がある[2)]。

$$D_c = kU \quad (1)$$

ここでkは比例定数であり，2.5 nm/Vの値をもつ。理想的なハニカム構造をもつポーラス型皮膜は，硫酸で25 V，シュウ酸で40 V，リン酸で195 V程度の定電圧アノード酸化により生成するため，それぞれセルサイズがおよそ60 nm, 100 nm, 500 nmのポーラス層が形成される[2)]。クロム酸は常に枝分かれ構造を誘起するため，規則的に配列したポーラス層を得ることができない[14),15)]。硫酸，シュウ酸およびリン酸を用いて得られた高規則ポーラス型皮膜は，さまざまなナノテクノロジー分野への応用展開が期待され，数多くの研究報告がある[16)~19)]。

著者らの素朴な疑問はまず，ポーラス型皮膜を生成する電解質化学種の種類にあった。硫酸，シュウ酸（および類似した化学構造をもつカルボン酸），リン酸およびクロム酸，一見すると，酸であること以外にあまり共通点はないように感じられる。さらに，この4種類に制限される理由も特段感じられない。著者らはまず100年前の原点に立ち戻り，ポーラス型皮膜を形成できる電解質を探索することから始めた。狙いをあまり定めず手当たり次第，大変面白い実験を経験できた。**図2**はセレン酸（H_2SeO_4）[20)~22)]，ホスホン酸（H_3PO_3）[23)]およびエチドロン酸（$C_2H_8O_7P_2$）[24),25)]を用い，アルミニウムを定電圧アノード酸化することによってポーラス型皮膜を形成したのち，酸化皮膜のみを化学的に溶解して露出したアルミニウム素地表面をSEMにより観察した写真である。すなわち，これらの表面はアルミニウム素地とバリヤー層との界面形状に等しく，ポーラス型酸化皮膜を構成する単位セルの配列を観察していることに対応する。それぞれ46 V, 180 Vおよび260 Vの定電圧アノード酸化により，平均セルサイズ111 nm, 440 nmおよび640 nmのアルミニウムディンプルが規則正しく配列している様子が観察される。セレン酸およびホスホン酸のアノード酸化電圧やセルサイズは，従来の電解質であるシュウ酸およびリン酸に類似しているが，エチドロン酸は200 Vを超える高電圧アノード酸化を極めて安定的に施すことができる注目すべき電解質化学種である。

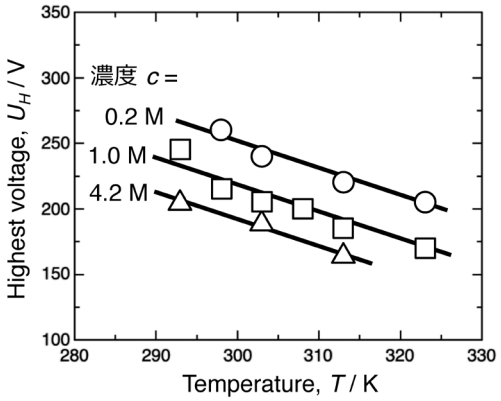

図3 エチドロン酸定電圧アノード酸化における，焼けを生じない最大電圧と水溶液濃度および温度との関係

これまでの研究により，ポーラス型皮膜の規則性はアノード酸化電圧の増大とともに向上することが広く知られている[5)]。一方，あまりに電圧を高くすると，局所的な電流集中を伴う「焼け」が生じ，不均一な酸化皮膜が生成する[26),27)]。そのため，図2に示したような高い規則性をもつ均一なポーラス型皮膜を得るためには，焼けを生じ始める直下，まさにぎりぎりの高電圧でアノード酸化を行うことが重要である。**図3**はアルミニウムを種々の濃度（c）および温度（T）のエチドロン酸水溶液中に浸漬してアノード酸化を行った際，焼けを生じない最大電圧（U_H）を検討したものである。U_Hの値は，cおよびTの増大とともに低くなることがわかる。これは酸の高い溶解性によってバリヤー層の厚さが薄くなったことに対応し，U_Hの低下に伴ってポーラス層のセルサイズも（1）式のように減少する。このグラフより，エチドロン酸を用いてU_H=165～260 Vのアノード酸化を行うことにより，セルサイズ410～650 nmの単位セルが規則配列したポーラス型皮膜が生成する。すなわち，このグラフを利用してエチドロン酸アノード酸化条件を適切に制御することにより，さまざまなサイズの高規則ポーラス構造を得ることができる。

図4は，さまざまな電解質化学種を用いてアルミニウムをアノード酸化した際，高い規則性をもつポーラス型酸化皮膜が生成するアノード酸化電圧とセルサイズとの関係をまとめたものである[2),28),29)]。従来，硫酸で19～25 V，シュウ酸で40 V，リン酸で160～195 V程度の規則化電圧が報告されてい

る。これらに加えて，化学構造がシュウ酸に類似した多価のカルボン酸であるマロン酸（120 V）や酒石酸（195 V）なども報告されている[8]。一方，分子構造の大きな多価カルボン酸を用いたアノード酸化は容易に焼けを生じやすく，均一なアノード酸化皮膜を形成することが非常に難しい点に注意を要する。著者らのアノード酸化電解質の探索により，セレン酸で42～48 V[20)～22)]，ホスホン酸で150～180 V[23)]，ホスホノ酢酸で205～225 V[30)]，エチドロン酸で165～270 V[24),25)] 程度の高規則アノード酸化が達成できることを見いだした。特にエチドロン酸が広範囲の高電圧領域でアノード酸化できることが注目に値する。これらのポーラス型皮膜は各種ナノテクノロジー分野への応用が期待できる。

上述のほかに，ヒ酸（H_3AsO_4）を用いてアノード酸化を行うと，300 Vを超える高電圧アノード酸化が容易に達成可能であるが，良好な規則性をもつポーラス層を形成することは困難であった[31)]。環状オキソカーボン酸であるスクアリン酸（四角酸），クロコン酸（五角酸），ロジゾン酸（六角酸）を用いると，不規則なポーラス型皮膜ではあるが，100～200 V程度のアノード酸化が達成できる[32),33)]。カルボン酸以外の有機電解質を用いてポーラス型皮膜が形成できることは大変興味深い。アセチレンジカルボン酸やケトグルタル酸なども同様に不規則なポーラス型皮膜が生成する[34),35)]。五月雨式に試みたアノード酸化電解質の探索において，「これらの電解質化学種を用いると，なぜポーラス型皮膜が生成するのか？」という究極的な答えを得るには至っていない。得られた経験的な事実は，a）多価の酸であること，b）酸解離定数（pK_a）が比較的低い，強い酸であること，c）化学種の分子構造にハロゲンや窒素，遷移金属元素を含まないこと，である。これまでに概説した電解質化学種の探索は多分に純粋な基礎研究・科学的興味の域を出ていないが，新しい化学物質を用いて酸化皮膜を形成したのならば，必ず何らかの新しい特性が発現するはずである。

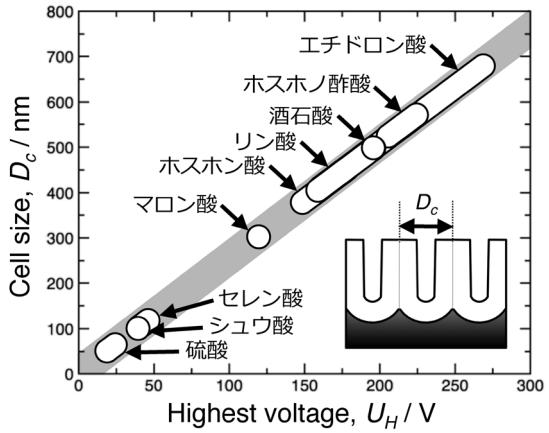

図4　高い規則性をもつポーラス型皮膜の作製における，アノード酸化電圧とセルサイズとの直線関係

図5は，255 Vのエチドロン酸アノード酸化を行ったのち，生成したポーラス型皮膜をArイオンビームで研磨することにより薄片化し，走査型透過電子顕微鏡（STEM）およびエネルギー分散型X線分析（EDS）により観察・分析したものである。直径150 nm程度の細孔がポーラス型皮膜に生成している様子が観察されるが，STEM像をよく観察すると，細孔と細孔の中央に若干コントラストの異なる明るい境界壁が存在することがわかる（セル壁）。このコントラストの差はリンの濃度差によく対応しており（EDS-P），細孔周囲はリンを多く含むのに対し，セル壁はあまりリンが含まれない。アノード酸化においては，バリヤー層にかかる強いアノード電場によって水溶液中のアニオン（この場合はエチドロン酸アニオン）が取り込まれる[36),37)]。取り込まれたアニオンの分布は，用いた電解質化学種やアノード酸化条件によって大きく変化する。例えば，硫酸を用いた場合にはセル壁は極めて薄いかほとんど観察されず，ほぼすべての酸化物が硫酸アニオンを含むのに対し[38)]，アノード酸化電圧が高いリン酸やエチドロン酸の場合には図5のようなアニオン分布を呈する。すなわち，アノード酸化によって生成したポーラス型皮膜は単純なアルミナではなく，取り込まれた電解質アニオンがナノスケールの分布形状をもつ複雑なアルミナであり，それに伴ってそれぞれに特徴的な特性が発現すると予想できる。電解質化学種を変えたことに伴う，さまざまな特性の発現について後述したい。

3. ピロリン酸アノード酸化を用いたアルミナナノファイバーの形成と超親水・超撥水・超撥油性の発現

アノード酸化電解質を幅広く探索する研究過程で，ピロリン酸（リン酸が脱水重合した二リン酸，$H_4P_2O_7$）を用いてアルミニウムをアノード酸化すると，アノード酸化初期から無数のアルミナナノファイバーが生成・成長する特異な現象を見いだした[39)～43)]。**図6a**はアルミニウムを濃ピロリン酸水溶液（293 K）に浸漬して75 Vの定電圧アノード酸化を24 h行った試料の表面SEM写真を示している。アルミニウム表面が無数のファイバー状酸化物に覆われている様子が観察される。この試料を機械的に破断して高倍率で観察する

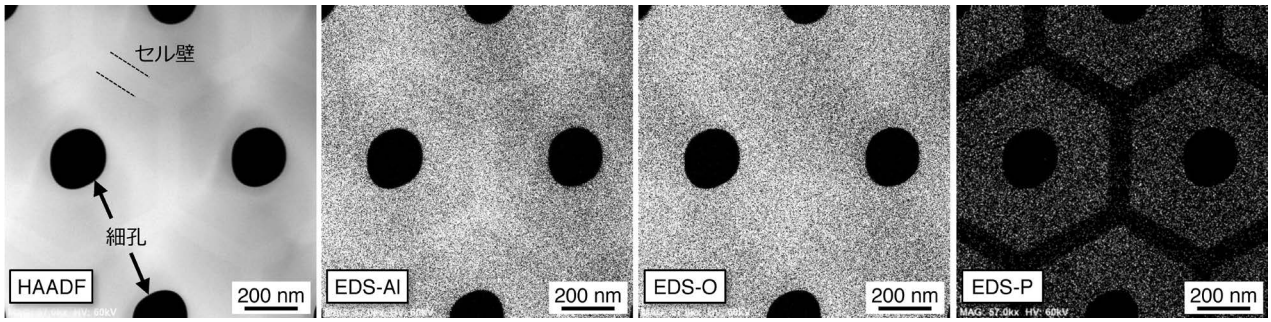

図5　255 Vのエチドロン酸アノード酸化により作製したポーラス型皮膜のHAADF-STEM像およびAl, O, Pの EDSマッピング

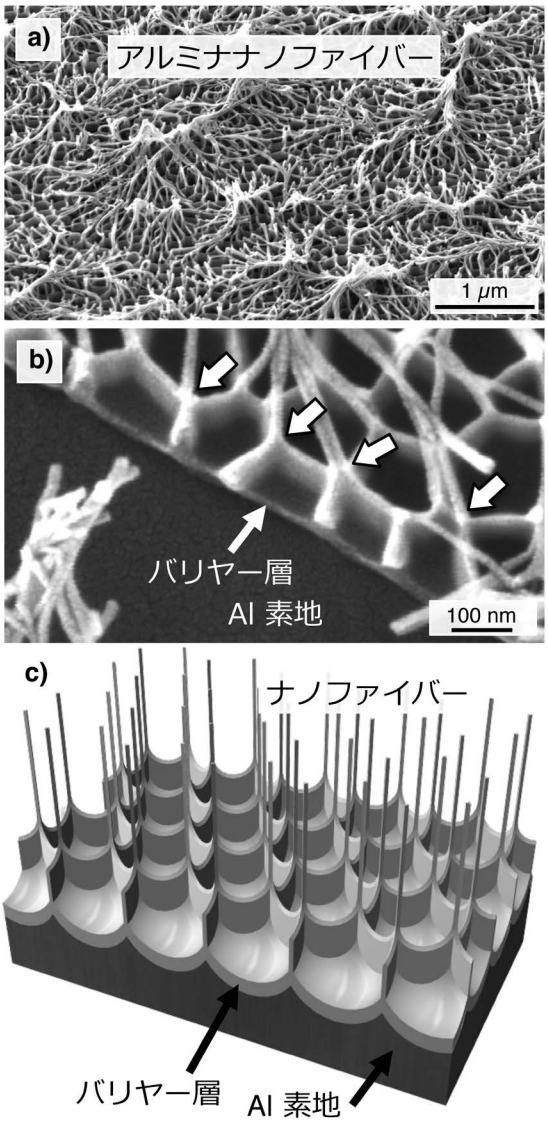

図6 ピロリン酸アノード酸化により作製したアルミナナノファイバーのa）低倍率およびb）高倍率SEM写真。c）ナノファイバー型酸化物の模式図

と（図6b），アルミニウム上には非常に薄いバリヤー皮膜が生成しており，このバリヤー皮膜の上にはハニカム状の酸化物が観察される。この酸化物のナノ形状はポーラス型皮膜に類似しているが，バリヤー層やハニカム層の薄さが極めて特異的である。ハニカム層をよく観察すると，ナノファイバーはハニカム構造の頂点部分から生成していることが明らかである（太い矢印の部分）。EDSおよび電子エネルギー損失分光（EELS）分析より，ハニカム状の酸化物はピロリン酸アニオン由来のリンを含むのに対し，ナノファイバーはリンを含まない純粋なアルミナであることがわかった。

アノード酸化皮膜の化学溶解速度は，アニオンの有無や取り込まれた量により大きく異なる[44),45)]。ピロリン酸アニオンは六角形ハニカム構造の頂点部分には取り込まれず，頂点部に溶解性の低い純アルミナが形成される。アノード酸化中，ピロリン酸アニオンを含む酸化物は水溶液中に容易に溶解するのに対し，純アルミナ部分は溶け残り，図6cに示したアルミナナノファイバー構造が形成される。一方，高温・長時間のアノード酸化により，この純アルミナファイバーもやがては化学溶解する。ナノファイバーの密度や長さ，三次元的な形状はピロリン酸アノード酸化条件によって容易に制御可能であり，高い規則性をもつナノファイバーアレイ，ナノファイバーによるアルミニウムの完全な被覆，数十本のナノファイバーを束ねて形成されたバンドルの配列構造など，ユニークな表面形態を構築できる。

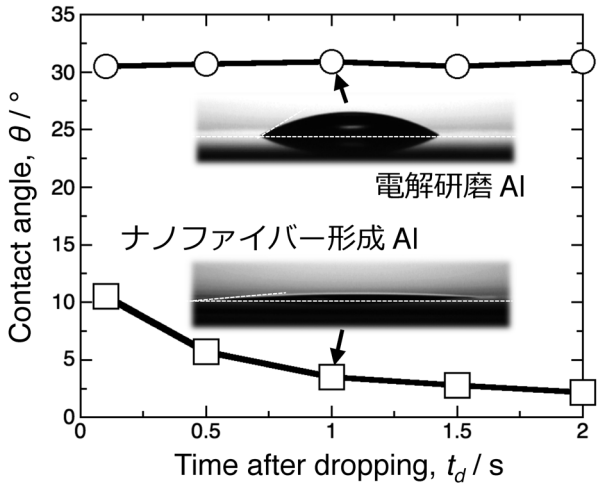

図7 電解研磨アルミニウム表面およびナノファイバー形成アルミニウム表面における水接触角の時間変化

ナノファイバー形成アルミニウム表面は高速の超親水性を発現する[42)]。図7は電解研磨したアルミニウム試料，およびその表面にアルミナナノファイバーを形成した試料表面に4μLの水を滴下した際，形成される液滴の接触角と着滴時間との関係をプロットしたものである。電解研磨試料表面においては，水接触角は30°程度の値を示し，着滴後の時間によらずほぼ一定である。これに対してナノファイバー形成アルミニウム表面では，着滴後ただちに接触角10°以下の超親水性を示し，時間とともに接触角が低くなることがわかる。液滴の直径は時間とともにどんどん大きくなり（拡張濡れ），液滴の周囲から蒸発が生じてやがて消失する。このような優れた超親水性は，アルミナ表面が親水基をもつ親水性の物質であることに加え，無数のアルミナナノファイバーによる毛管現象が生じたためである。

ナノファイバー形成表面を自己組織化単分子膜（Self-Assembled Monolayer: SAM）により修飾すると，アルミニウム表面は超親水性から超撥水性へとドラスティックに変化する[43)]。長鎖のホスホン酸は，以下の化学反応式によって酸化物の表面に配向性の高い安定なSAMを形成できる[46)~47)]。

$$R{-}PO(OH)_2 + {-}Al{-}OH \rightarrow R{-}(OH)OP{-}O{-}Al{-} + H_2O \quad (2)$$

図8は3004アルミニウム合金にアルミナナノファイバーを形成したのち，0.5 mMペルフルオロオクタンホスホン酸（FOPA）／エタノール溶液に浸漬してSAMを修飾した際の，水接触角とSAM溶液浸漬時間との関係を示している。短時間のSAM溶液浸漬によって水接触角は150°以上の超撥水性となり，その後の浸漬時間および溶液温度の増大とともに水接触角は若干大きくなる。水接触角はSAM分子が長いほど増大する傾向があったが，あるしきい値以上になるとそれほど変化しなくなった。ナノ構造およびSAM形成条件の最適化により，油の接触角が150°以上となる超撥油性も発現

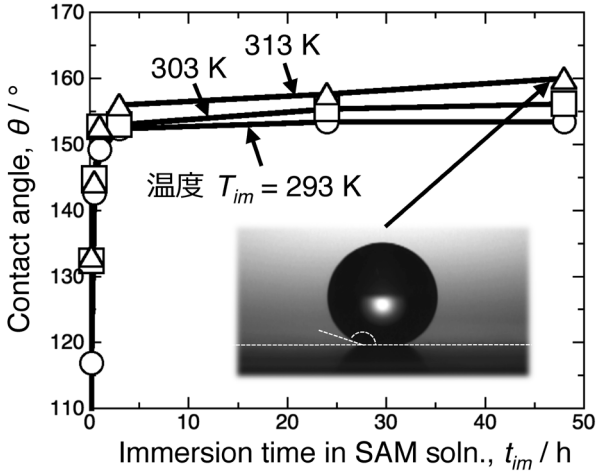

図8　FOPA-SAMを修飾したナノファイバー形成アルミニウム表面における水接触角とSAM溶液浸漬条件との関係

することができた。このような超親水性および超撥水性を発現するピロリン酸アノード酸化は，さまざまなアルミニウム合金に適用可能であることを確認した。

4. ビッカース硬度Hv=600を超える硬質アノード酸化皮膜の作製

ポーラス型皮膜に求められる重要な機械的特性の一つに硬度がある。ポーラス型皮膜のビッカース硬度を学術的に検討した研究報告は極めて少ないが，一般的には低温の硫酸を用いた硬質酸化皮膜が知られており，Hv=400を超えるポーラス型皮膜を形成できる[48]。硬質化の理由は，低温の電解質水溶液を用いることによって，生成した酸化皮膜の化学溶解が抑制されたためと解釈される。著者らは偶然にも，エチドロン酸を用いて作製したポーラス型皮膜の硬度が非常に高いことを見いだした[49]。

エチドロン酸皮膜のビッカース硬度を検討するにあたって，まずポーラス層の緻密性が硬度に及ぼす影響を調べた。260 Vのエチドロン酸アノード酸化によって高規則ポーラス型皮膜を形成したのち，ポアワイドニングを用いてポーラス層中の細孔直径の拡大処理を行った[45),50)]。その後，異なる細孔径をもつポーラス型皮膜形成試料を樹脂埋めおよび研磨して皮膜の縦断面を作製した。これらの皮膜のビッカース硬度と細孔直径およびポロシティとの関係を示したのが**図9**である。ここでポーラス層のポロシティは，細孔直径を用いて幾何学的に計算した数値を用いた[51]。ビッカース硬度は細孔直径およびポロシティの減少とともに高くなり，最も細孔直径が小さな128 nm（ポロシティ：0.04）の場合にはHv=577の非常に硬い皮膜であることが明らかである。すなわち，ポーラス型皮膜の硬度はポーラス層の緻密性に非常に強く依存するので，可能な限り細孔直径を小さくすることが硬質酸化皮膜を作製するために重要である。硫酸，シュウ酸およびリン酸を用いて作製した高規則ポーラス型皮膜のポロシティは，およそ10%程度になることが報告されている（10%ルール）[52]。ただし，ポーラス層のポロシティが10%になるべき理由は特段明確になっていないように思える。一方，エチドロン酸を用いた場合には，ポロシティが10%以下のポーラス型皮膜が容易に生成するため，従来に比べて高い硬度をもつ酸化皮膜を得ることができる。

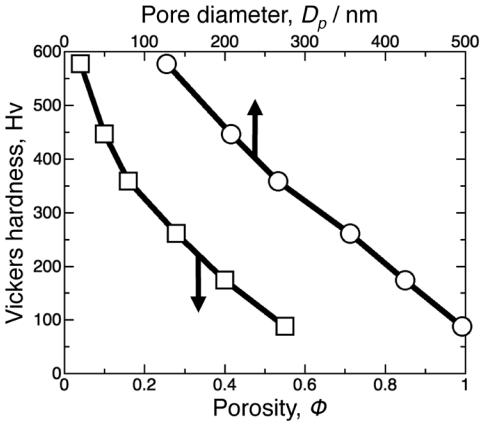

図9　260 Vのエチドロン酸アノード酸化によって作製したポーラス型皮膜のビッカース硬度に及ぼす細孔直径およびポロシティの影響

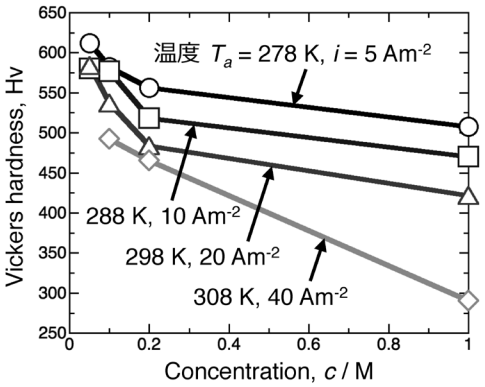

図10　エチドロン酸皮膜のビッカース硬度に及ぼす定電流アノード酸化条件の影響

上述の研究結果より，硬質皮膜を作製するためにはポロシティをできるだけ小さくすること，すなわち低温・低濃度の電解質水溶液を用い，かつポーラス層を高速成長させ，可能な限り化学溶解を抑制する条件でアノード酸化することが重要である。**図10**はエチドロン酸水溶液の温度T_a，電流密度iおよび濃度cを種々変化させて定電流アノード酸化を行うことにより生成したポーラス型皮膜のビッカース硬度を示したものである。水溶液温度を低下すると高電流密度では容易に焼けを生じるため，焼けを生じない最大電流密度でアノード酸化を行い，酸化皮膜の高速成長を促した。ポーラス型皮膜のビッカース硬度は濃度および温度の低下とともに高くなり，0.5 M, 278 K, 5 Am^{-2}のアノード酸化条件においてHv=612の硬質皮膜を形成できた。この酸化皮膜形成試料に熱処理を施すことにより，ポーラス型皮膜のビッカース硬度はHv=769とさらに向上した。室温程度のアノード酸化を用いてもHv=500を超えるポーラス型皮膜が容易に形成できることを考慮すると，エチドロン酸アノード酸化は各種アルミニウム材料表面の硬質化処理に有用であると考えられる。

5. 構造色や蛍光を呈するアルミニウム材料の作製

規則的なセル構造をもつポーラス型皮膜を作製すると，アルミニウムの表面にはその規則構造に対応したディンプル構造が形成されることを図2で述べた。エチドロン酸を用いて

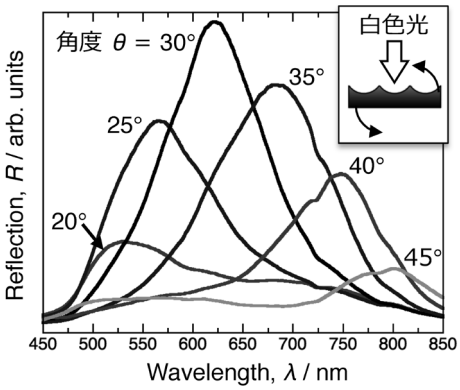

図11 アルミニウムディンプルアレイから生じる構造色の角度依存性

作製したポーラス型皮膜は従来のものと比べてセルサイズが大きく（400～670 nm），可視光の波長領域（380～750 nm程度）と重複している。このような規則的なナノ構造がアルミニウム表面に存在すると，白色光の選択的な反射によって虹色の色彩が生じる「構造色」が発現する[24),53)]。

図11は270 Vのエチドロン酸アノード酸化によってセルサイズ670 nmの高規則ディンプルアレイ構造をアルミニウム上に形成したのち，白色光を照射した際に生じた反射光を分光したものである。ここで，試料表面に対して白色光を垂直に入射した際の角度をθ=0°と定義し（図11挿入図），入射角を種々変化させた。θ=20°においては，およそ525 nmにピークをもつ反射光が測定される。角度の増大とともにピークは長波長側にシフトし，試料表面の色彩は青から緑，オレンジ，赤とさまざまに変化して大変美しい虹色の外観を呈する。このような構造色は，従来の薄膜干渉とは原理が異なり，ナノディンプル底部において白色光の反射が生じ，この反射光の干渉が入射角に応じて変化することによる[54),55)]。構造色の発現は板材だけではなく，棒材などさまざまな形状に対応できる。また，後述するナノインプリントの技術を用いることにより，同様の構造色を別の金属薄膜や高分子材料などに転写できる。

シュウ酸などのカルボン酸を用いることにより得られるポーラス型皮膜は，紫外線を照射すると発光するフォトルミネッセンスを発現することが知られている[56),57)]。ポーラス型皮膜のフォトルミネッセンスのメカニズムはいまだに明らかになっていないが，皮膜中に含まれているアニオンや，酸化物中の酸素欠陥によって蛍光が生じるものと言われている。一方，硫酸やリン酸を用いて作製した皮膜はほとんど発光しないが，その理由もまたよくわかっていない。

著者らは，エチドロン酸を用いて作製したポーラス型皮膜に紫外線を照射すると，フォトルミネッセンスが生じて発光することを見いだした[58)]。**図12**はa）シュウ酸およびb）エチドロン酸皮膜に250～600 nmの励起光を照射した際に生じる蛍光強度のマッピングイメージを示したものである。シュウ酸皮膜は，345 nmの励起光によって440 nmを中心波長とするフォトルミネッセンス，すなわち青色発光が生じていることがわかる。一方，エチドロン酸を用いて作製した皮膜の場合には，シュウ酸と同様のフォトルミネッセンスに加えて，測定限界に近い260 nmの励起波長において410 nmの発光が生じていることが明らかである。また，発光強度もシュウ酸に比べて強い。シュウ酸皮膜とエチドロン酸皮膜の発光の違いは，ポーラス型皮膜に取り込まれるアニオン種によるものと考えられる。アノード酸化条件や電解質水溶液の混合によって励起・蛍光波長および発光強度が変化することを見いだしている。蛍光波長を自由に制御することができれば，新しい発光デバイスとしての応用が期待できるかもしれない。

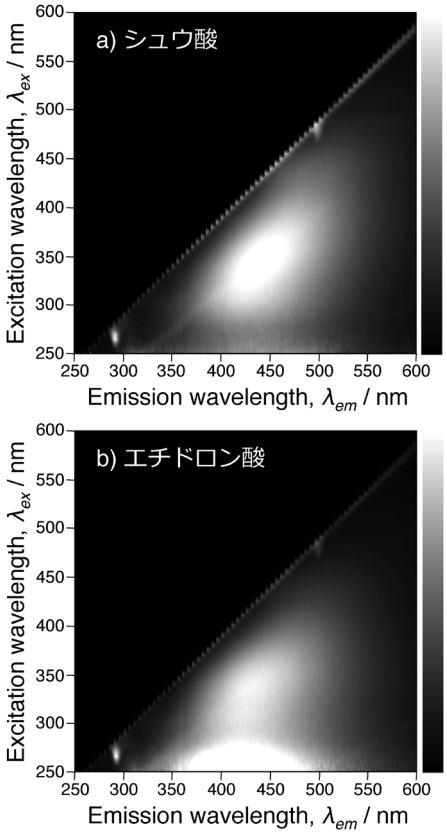

図12 a）シュウ酸およびb）エチドロン酸を用いて作製したポーラス型皮膜の励起光波長／蛍光波長二次元マッピング

6. ナノファブリケーションへの応用

光学顕微鏡は観察対象の前処理を必要とせず容易に高倍率の画像を取得できる最も一般的な顕微鏡であるが，光学顕微鏡の分解能には限界があり，およそ300 nm以下の解像度を得ることはできない（回折限界）。近年，光学的な工夫によって回折限界を超える顕微鏡画像を取得するための革新的な方法がいくつか提案されており，その1つにナノスケールで精緻な微小レンズ「ナノレンズ」を用いた近接場集光法がある[59)]。一方，従来提案されている自己組織化高分子重合法によるナノレンズ作製プロセスは，非常に不均一なレンズ状構造体が生成し，作製に長時間を要する。また，ナノレンズのピックアップの困難さも含めて工業的に応用することは困難である。著者らは，図2に示したアルミニウムナノディンプルアレイを「型」としてインプリントを行うことにより，極めて規則的な微小レンズが配列したナノレンズアレイを作製した[60)]。

図13aは260 Vのエチドロン酸アノード酸化を行うことによってアルミニウム表面に生成したディンプルアレイの原子間力顕微鏡（AFM）像を示している。平均直径670 nm，深

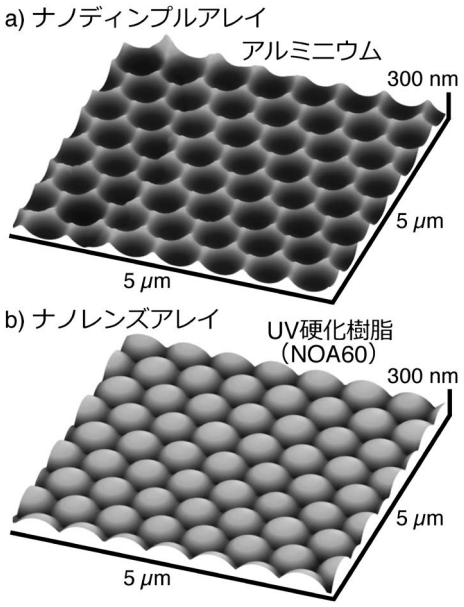

図13 a）エチドロン酸アノード酸化により作製したアルミニウムディンプルアレイおよびb）ナノインプリントによって作製した紫外線硬化樹脂ナノレンズアレイのAFM像

さ160 nmの精緻な曲面をもつナノスケールのディンプルが規則的にハニカム配列している様子が観察される。このアルミニウム基板を型として紫外線硬化樹脂に形状転写を試みると，離型の際にアルミニウムと樹脂との良好な密着性によって樹脂が破断する問題点が生じた。そこで，離型剤として超撥水表面を作製するために用いたホスホン酸SAMをアルミニウム表面に修飾したのち，同様のインプリントを試みた結果が図13bである。ディンプルアレイの反転形状，すなわち微小な凸構造がハニカム状に配列した「ナノレンズアレイ」が欠陥部なく形成されていることがわかる。複数回のインプリントによっても同様のナノレンズアレイが転写できることを確認した。これは従来のナノレンズ作製法に比べて，はるかに容易で安価な製造方法である。無数のレンズの集合体であるので，観察対象上への移動も平易である。

非常に薄い金属の薄膜を熱処理すると，薄膜が流動してナノサイズの粒子に変形するディウェッティング（dewetting）が生じる[61)~63)]。著者らは，上述のアルミニウムディンプルアレイ上に金属薄膜を形成したのち，適切な温度で熱処理を行うと，ディウェッティングによって生じた金属粒子がディンプル底部に配置し，結果としてアルミニウム表面に規則配列する現象を見いだした[64)]。直径100 nmのアルミニウムディンプルを規則配列させたアルミニウム表面にDCマグネトロンスパッタリングを用いて平均膜厚7 nmのAuをコーティングした。その後，大気中で873 Kの熱処理を1 h行った試料の表面SEM写真が**図14**である。平均直径69 nmのAu粒子がディンプル底部に生成し，およそ28 nmの平均間隔で規則正しく配列している様子が観察される。生成したAu粒子は，超音波照射などの物理的な手法によって容易にアルミニウム基板から剥離しないことを確認した。このような金属粒子配列形成法は，表面増強ラマン散乱（SERS）などへの応用のみならず，ナノレベルで複合的なアルミニウム表面を形成するための新しい表面処理として可能性を秘めている。

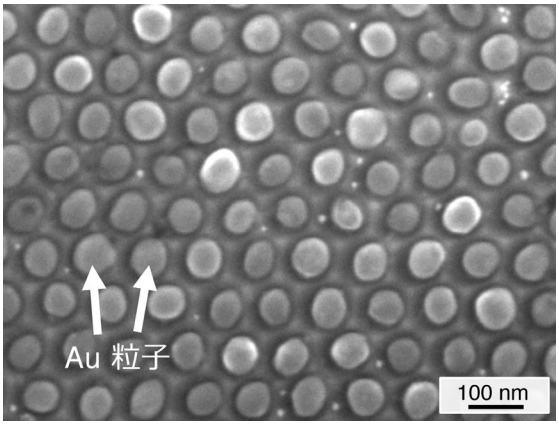

図14 アルミニウムディンプルアレイに規則配列したAu粒子アレイの表面SEM写真

7. おわりに

アルミニウムの表面が変われば，アルミニウムがもつ特性・機能が変わる。100年前に見いだされたアルミニウムのアノード酸化について，あらためて電解質化学種を中心とした基礎的な部分から探索し，従来とは異なるユニークな皮膜成長挙動やナノ構造，機能性が発現しないか検討した。工業的な応用の可能性を十分に感じさせる成果から，いまだ学者の遊びの領域を出ない結果まで玉石混淆ではあるが，「試行的冒険的要素大なれども心引かれることを見いださんと欲し」，学生諸氏とともに挑戦したつもりである。軽金属研究と軽金属産業の発展を目指し，本研究で得られた成果をさらに深めたい。読者諸氏からのご助言を賜れば幸いである。

謝　辞

本論文において解説した研究は，公益財団法人軽金属奨学会平成27年度課題研究の助成により遂行されたものである。また，研究内容の一部は住友財団基礎科学研究助成，スズキ財団科学技術研究助成，村田学術振興財団研究助成および日本学術振興会科学研究費補助金からの援助により行われた。一部のアルミニウム試料は，足高善也博士（東洋アルミニウム株式会社）および海老原健博士（日本軽金属株式会社）からご提供いただいた。本研究の分析・評価の一部は，北海道大学における「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業」の支援を受けて実施されたものであり，宮﨑宣幸氏，遠堂敬史氏および栗芝綾子氏（北大院工ナノ・マイクロマテリアル分析研究室），大多　亮氏（同超高圧電子顕微鏡室）ならびに鈴木啓太氏（同光電子分光分析研究室）に技術的な指導をいただいた。また，本研究の遂行にあたって幅崎浩樹先生，坂口紀史先生および中山勝利博士（北大院工）に数多くの有益な助言を頂戴した。関係各位に深い感謝の意を表する。

参　考　文　献

1) G. E. Thompson: Thin Solid Films, **297** (1997), 192–201.
2) W. Lee and S. J. Park: Chem. Rev., **297** (1997), 7487–7556.
3) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc., **100** (1953), 411–419.
4) H. Masuda and K. Fukuda: Science, **268** (1995), 1466–1468.
5) H. Masuda, F. Hasegawa and S. Ono: J. Electrochem. Soc., **144** (1997), L127–L130.

6) A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele: J. Appl. Phys., **84** (1998), 6023–6026.
7) F. Li, L. Zhang and R. M. Metzger: Chem. Mater., **10** (1998), 2470–2480.
8) S. Ono, M. Saito and H. Asoh: Electrochim. Acta, **51** (2005), 827–833.
9) H. Masuda, K. Yada and A. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998), L1340–L1342.
10) K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn and U. Gösele: Nano Lett., **2** (2002), 677–680.
11) C. Cheng, K. Y. Ng, N. R. Aluru and A. H. W. Ngan: J. Appl. Phys., **113** (2013), 204903.
12) T. Kikuchi, T. Yamamoto and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **284** (2013), 907–913.
13) I. V. Roslyakov, E. O. Gordeeva and K. S. Napolskii: Electrochim. Acta, **241** (2017), 362–369.
14) W. J. Stępniowski, M. Norek, M. Michalska-Domańska, A. Bombalska, A. Nowak-Stępniowska, M. Kwaśny and Z. Bojar: Appl. Surf. Sci., **259** (2012), 324–330.
15) W. J. Stępniowski, M. Michalska-Domańska, M. Norek and T. Czujko: Appl. Mater. Lett., **117** (2014), 69–73.
16) L. Wen, R. Xu, Y. Mi and Y. Lei: Nat. Nanotechnol., **12** (2017), 244–250.
17) T. Ozel, G. R. Bourret and C. A. Mirkini: Nat. Nanotechnol., **10** (2015), 319–324.
18) T. Yanagishita, T. Hidaka, M. Suzuki and H. Masuda: J. Vac. Sci. Technol. B, **34** (2016), 021804.
19) T. Kondo, N. Kitagishi, T. Fukushima, T. Yanagishita and H. Masuda: Mater. Exp., **6** (2016), 363–366.
20) O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: Sci. Rep., **3** (2013), 2748.
21) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: Electrochim. Acta, **137** (2014), 728–735.
22) S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: J. Electrochem. Soc., **162** (2015), E244–E250.
23) S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi and R. O. Suzuki: Electrochim. Acta, **190** (2016), 471–479.
24) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: Electrochim. Acta, **156** (2015), 235–243.
25) A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: Electrochim. Acta, **211** (2016), 515–523.
26) S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh: J. Electrochem. Soc., **151** (2004), B473–B478.
27) T. Aerts, I. De Graeve and H. Terryn: Electrochim. Acta, **54** (2008), 270–279.
28) W. Lee, R. Ji, U. Gösele and K. Nielsch: Nat. Mater., **5** (2006), 741–747.
29) T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: Curr. Nanosci., **11** (2015), 560–571.
30) A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: ECS Solid State Lett., **4** (2015), P55–P58.
31) S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **403** (2017), 652–661.
32) T. Kikuchi, T. Yamamoto, S. Natsui and R. O. Suzuki: Electrochim. Acta, **123** (2014), 14–22.
33) T. Kikuchi, D. Nakajima, J. Kawashima, S. Natsui and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **313** (2014), 276–285.
34) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: ECS Electrochem. Lett., **3** (2014), C25–C28.
35) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **321** (2014), 364–370.
36) L. González-Rovira, M. López-Haro, A. B. Hungría, K. El Amrani, J. M. Sánchez-Amaya, J. J. Calvino and F. J. Botana: Corros. Sci., **52** (2010), 3763–3773.
37) F. Le Coz, L. Arurault and L. Datas: Mater. Charact., **61** (2010), 283–288.
38) R. Kondo, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: Mater. Lett., **183** (2016), 285–289.
39) T. Kikuchi, O. Nishinaga, D. Nakajima, J. Kawashima, S. Natsui, N. Sakaguchi and R. O. Suzuki: Sci. Rep., **4** (2014), 7411.
40) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: ECS Electrochem. Lett., **4** (2015), H14–H17.
41) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **356** (2015), 54–62.
42) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **389** (2016), 173–180.
43) R. Kondo, D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: J. Alloys Compd., **725** (2017), 379–387.
44) T. Yanagishita and H. Masuda: Electrochim. Acta, **184** (2015), 80–85.
45) H. Han, S. J. Park, J. S. Jang, H. Ryu, K. J. Kim, S. Baik and W. Lee: ACS Appl. Mater. Interfaces, **5** (2013), 3441–3448.
46) M. J. Pellerite, T. D. Dunbar, L. D. Boardman and E. J. Wood: J. Phys. Chem. B, **107** (2003), 11726–11736.
47) H. Sato, T. Fujii, E. Tsuji, Y. Aoki, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson and H. Habazaki: Surf. Interface Anal., **45** (2013), 1441–1445.
48) D. R. Gabe: Met. Finish., **100** (2002), 52–58.
49) T. Kikuchi, A. Takenaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: Surf. Coat. Tech., **326** (2017), 72–78.
50) M. Nagayama, K. Tamura and H. Takahashi: Corros. Sci., **12** (1972), 133–136.
51) S. Ono and N. Masuko: Surf. Coat. Tech., **169** (2003), 139–142.
52) K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn and U. Gösele: Nano Lett., **2** (2002), 677–680.
53) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **341** (2015), 19–27.
54) Z. Z. Gu, H. Uetsuka, K. Takahashi, R. Nakajima, H. Onishi, A. Fujishima and O. Sato: Angew. Chem. Int. Ed., **42** (2003), 894–897.
55) Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, C. Zhu and Z. Gu: Chem. Soc. Rev., **41** (2012), 3297–3317.
56) Y. Yamamoto, N. Baba and S. Tajima: Nature, **289** (1981), 572–574.
57) I. Vrublevsky, K. Chernyakova, A. Ispas, A. Bund, N. Gaponik and A. Dubavik: J. Lumin., **131** (2011), 938–942.
58) 國本海斗，菊地竜也，夏井俊悟，鈴木亮輔：表面技術協会ARS第34回松島コンファレンス予稿集，（2017），87.
59) J. Y. Lee, B. H. Hong, W. Y. Kim, S. K. Min, Y. Kim, M. V. Jouravlev, R. Ranojoy, K. S. Kim, I. C. Hwang, L. J. Kaufman, C. W. Wong, P. Kim and K. S. Kim: Nature, **460** (2009), 498–501.
60) K. Kawahara, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: Microelectron. Eng., **185–186** (2018), 61–68.
61) A. B. Tesler, L. Chuntonov, T. Karakouz, A. T. Bendikov, G. Haran, A. Vaskevich and I. Rubinstein: J. Phys. Chem. C, **115** (2011), 24642–24652.
62) S. Strobel, C. Kirkendall, J. B. Chang and K. Berggren: Nanotechnology, **21** (2010), 505301.
63) H. C. Kim, T. L. Alford and D. R. Allee: Appl. Phys. Lett., **81** (2002), 4287–4289.
64) 池田大樹，中島大希，菊地竜也，夏井俊悟，鈴木亮輔：日本金属学会2017年（第161回）秋期講演大会概要集，（2017），P33.