



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                                              |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | 溶液フロー型微小液滴セルを用いるアルミニウムの局部アノード酸化と貫通型ポーラスアルミナの作製                                                               |
| Author(s)        | 松本, 敏幸; 坂入, 正敏                                                                                               |
| Citation         | 軽金属, 68(8), 401-405<br><a href="https://doi.org/10.2464/jilm.68.401">https://doi.org/10.2464/jilm.68.401</a> |
| Issue Date       | 2018-08-25                                                                                                   |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/75932">https://hdl.handle.net/2115/75932</a>                            |
| Type             | journal article                                                                                              |
| File Information | J. Jpn. Inst. Light Met. 68(8)_ 401-405 (2018).pdf                                                           |



溶液フロー型微小液滴セルを用いるアルミニウムの  
局部アノード酸化と貫通型ポーラスアルミナの作製

松本 敏幸\*・坂入 正敏\*\*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 8 (2018), 401–405  
© 2018 The Japan Institute of Light MetalsLocal anodizing of aluminum with a solution flow-type micro-droplet cell  
and fabrication of through-hole-type porous alumina

Toshiyuki MATSUMOTO\* and Masatoshi SAKAIRI\*\*

A solution flow-type micro droplet cell with co-axial dual capillary tubes (Sf-MDC) was applied to form porous-type alumina film at selected areas on aluminum. Using Sf-MDC for anodizing of aluminum, the oxide film with controlled shape and thickness could be formed. Successive process of anodizing with Sf-MDC and through-hole treatment was performed to form membrane filter. It was clearly observed by SEM that through-hole-type porous alumina was formed. Water permeation test showed that the water permeated through the anodized sample.

(Received February 21, 2018 Accepted June 2, 2018)

**Keywords:** solution flow-type micro-droplet cell; porous alumina; anodizing; through-hole-type porous alumina; membrane filter

## 1. 緒 言

アルミニウムをシュウ酸やリン酸、硫酸などの酸性溶液中でアノード酸化すると、微細孔が規則的に配列したポーラスアルミナが形成される<sup>1)~12)</sup>。その微細孔の大きさや規則性は使用する溶液や印加電圧などにより変化することが知られており、これらを制御するためのアノード酸化条件が数多く報告されている。また規則性構造を有するポーラスアルミナは微小構造体作製のテンプレート<sup>13), 14)</sup>やメンブレンフィルター<sup>11), 12)</sup>として利用されている。一方、近年の各種デバイスの小型化・高性能化に伴い、アルミニウムを局部的にアノード酸化することが求められている。一般的にアルミニウムを局部的にアノード酸化するには、アノード酸化しない部分を樹脂などで被覆してアノード酸化を行う。この方法は大量生産には有効であるが、複雑な形状のアノード酸化皮膜を形成するには不向きである。複雑な形状に対応する方法として、キャピラリー液滴セルを使用する方法がある。

キャピラリー液滴セルはBohni<sup>15)</sup>らやLohrengel<sup>16)</sup>によって開発され、使用するキャピラリー先端の形状により大きくガasket型とメニスカス型の2種類に分類される。ガasket型では、キャピラリー先端は試料と接触しており、キャピラリーと試料間に溶液が外部に漏れないためのガasketが塗布されている。メニスカス型では、キャピラリー先端と試料の距離は一定に保たれ、その間に液滴が保持される。そのため、液滴が試料と接している部分のみで電気化学反応を行うことが

できる。2つのセルは共にキャピラリー内部の溶液体積が非常に小さいため、電極反応に伴い溶液の濃度が大きく変化する欠点がある。そこで、Fushimi<sup>17)</sup>は径の異なる2本のキャピラリーを使用し、同軸二重管構造を有する溶液フロー型微小液滴セル(Sf-MDC)を開発した。このセルでは、内側のキャピラリーで溶液の供給を行い、外側で吸引を行うため、溶液の濃度は常に一定となる。また、キャピラリーが試料と接触しないため、電極反応を行いながら走査可能であるという特徴がある。このSf-MDCを使用することで、電気めっきによる微小構造体の作製<sup>18)</sup>、絶縁基板上への局部めっき<sup>19)</sup>、アルミニウムの局部アノード酸化<sup>20)~23)</sup>などを行った報告がある。本研究ではSf-MDCを用いるアルミニウムの局部アノード酸化に着目した。

Sf-MDCを使用してアルミニウム表面上を走査しながらアノード酸化すると、断面が凸レンズ型でSf-MDCの走査回数に対応した層数を有するポーラスアルミナが形成することが報告されている<sup>20)~22)</sup>。しかし、Sf-MDCを使用して形成したポーラスアルミナをフィルターなどに応用した例はなく、層状の断面構造を有するポーラスアルミナが一般的に実験室や工業的に使用されている電気化学セルで形成されるポーラスアルミナと同様に应用できるかは不明である。そこで本研究においては、Sf-MDCでアルミニウムの局部アノード酸化を行い、アノード酸化後にポーラス層底部のアルミニウムおよびバリエー層を化学溶解することで貫通孔を有するポーラスアルミナを作製した。

\*北海道大学大学院工学院 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目) Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628) E-mail: rx7@eis.hokudai.ac.jp

\*\*北海道大学大学院工学研究院 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目) Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

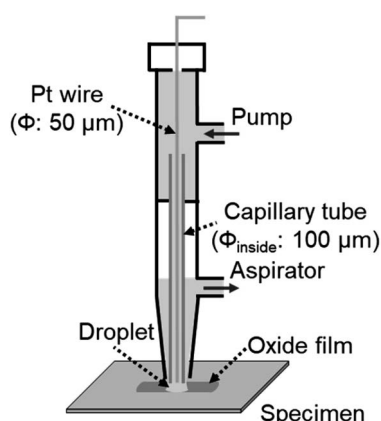


Fig. 1 Schematic drawing of Sf-MDC.

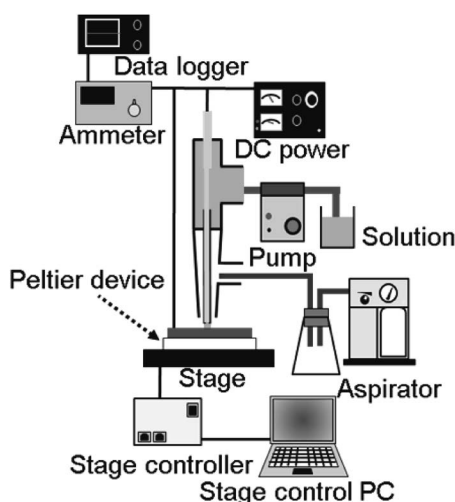


Fig. 2 Schematic drawing of the equipment used in anodizing with Sf-MDC. The specimen is set on pulse-XYZ stage equipped with Peltier device to control specimen temperature.

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

高純度アルミニウム箔 (99.99mass%Al, 厚さ: 110 $\mu$ m) を 1×3cm<sup>2</sup> に切り出し試料として用いた。前処理として、高純度水, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH の順で 300s 超音波洗浄を行った後, 13.6kmol/m<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH と 2.56kmol/m<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub> 混合溶液中で 28V を印加し, 150s 電解研磨を行った。電解研磨後は, 試料を高純度水と CH<sub>3</sub>COOH<sub>3</sub> で洗浄し, 空气中で乾燥した。

### 2.2 Sf-MDCを用いるアノード酸化

Fig. 1 に Sf-MDC の模式図を示す。使用する Sf-MDC は溶液を供給する内管と排出する外管を有しており, 内管には内径 100 $\mu$ m のシリカキャピラリーを使用し, その中に直径 50 $\mu$ m の白金線を挿入している。外管を負圧にして溶液を吸引することでキャピラリー先端に微小液滴を形成し, この液滴が試料と接することで白金線を対極として電気化学反応を行うことができる。

Fig. 2 に Sf-MDC 装置の模式図を示す。Sf-MDC 上部の溶液流入口よりポンプを用いて 0.22kmol/m<sup>3</sup> の (COOH)<sub>2</sub> を一定速度で流し, Sf-MDC 下部の溶液吸引口からアスピレータを用いて溶液を吸引し, シリカキャピラリー先端に微小液滴

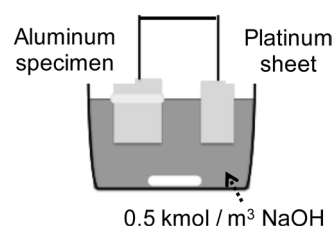


Fig. 3 Schematic drawing of formation of through-hole type porous alumina.

を形成した。シリカキャピラリーと試料の距離を 20 $\mu$ m に保持し, 液滴が試料と接した後, 試料と対極 (白金線, ニラコ, 99.98mass%) との間に 50V 定電圧を印加した。アノード酸化の際, 試料を XYZ ステージに置き, ステージを 2 $\mu$ m/s で双方向に任意回数走査した。走査回数は, 1 往復の走査を走査回数 2 回としている。

### 2.3 貫通孔を有するポーラスアルミナの作製

Fig. 3 のようにアノード酸化後の試料と白金板 (ニラコ, 99.98mass%, 10mm×10mm×0.5mm) を接続して, 0.5kmol/m<sup>3</sup> の NaOH 水溶液に浸漬し, Sf-MDC を用いて形成した酸化物皮膜底部のアルミニウムとポーラス層底部のバリア層を溶解除去することで貫通孔を有するポーラスアルミナを作製した。NaOH 水溶液浸漬後は, 試料を直ちに高純度水で洗浄した。

### 2.4 酸化物皮膜の観察

作製したポーラスアルミナは, 光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL Ltd., JSM-6510LA), レーザ顕微鏡 (LSCM, Lasertec Corporation, 1LM21D) を用いて観察した。また SEM および LSCM の観察は, 試料表面を金で蒸着 (30mA, 30s) して行った。

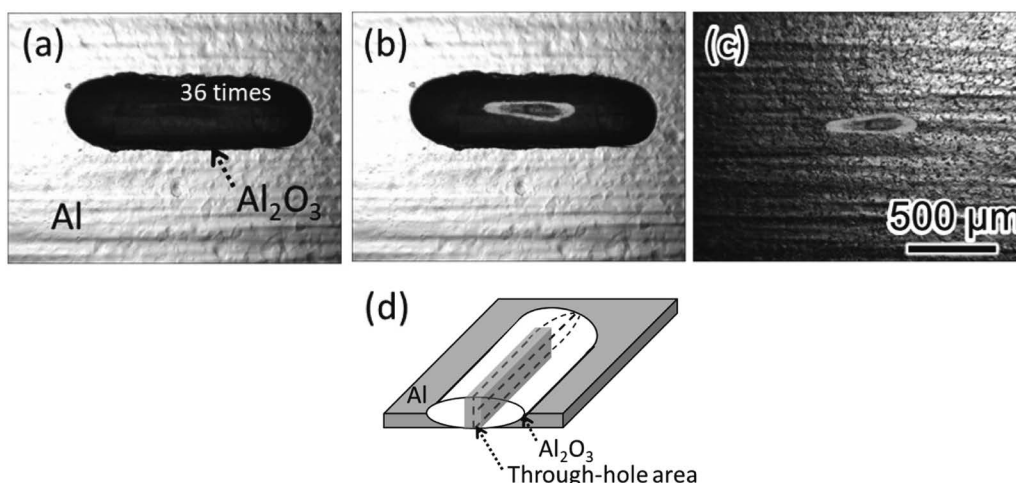
## 3. 実験結果および考察

### 3.1 光学顕微鏡観察結果

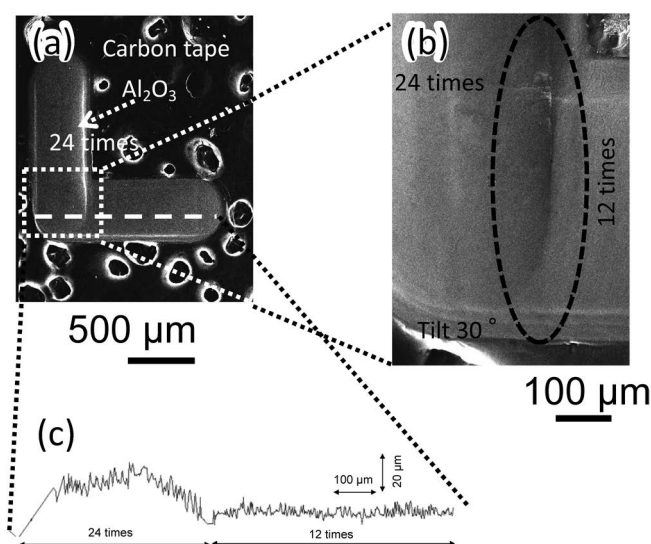
Fig. 4 に走査回数 36 回, 酸化物皮膜底部のアルミニウムとポーラス層底部のバリア層を溶解除去することで作製した試料の表面および裏面を光学顕微鏡で観察した結果を示す。36 回以上の走査回数では酸化物皮膜表面に割れが生じたため, 走査回数 36 回でアノード酸化を行った。(a) からアルミニウム上に酸化物皮膜が形成しており, Sf-MDC を使用することで局部的にアノード酸化が可能であることがわかる。形成した酸化物皮膜の幅は約 360 $\mu$ m である。(b) と (c) はバックライトを点灯させて試料表面と裏面を観察した結果である。これらの写真から形成した酸化物皮膜の中心部で裏面から光が透過していることがわかる。これは Sf-MDC を使用して形成する酸化物皮膜の断面構造は (d) の模式図のように凸レンズ型であることが報告されており<sup>22)</sup>, 凸部のみが試料裏面に到達したためであると考えられる。また試料裏面 (c) では, 試料表面と同様の部分で光が透過していることから, 光透過部でアルミニウムが溶解除去されていると考えられる。

### 3.2 厚さを制御して形成した酸化物皮膜

形成する酸化物皮膜の厚さを制御するには, 通常, 1 度アノード酸化した試料を, 樹脂などの被覆剤でアノード酸化しない部分を被覆してアノード酸化する必要がある, その厚さ

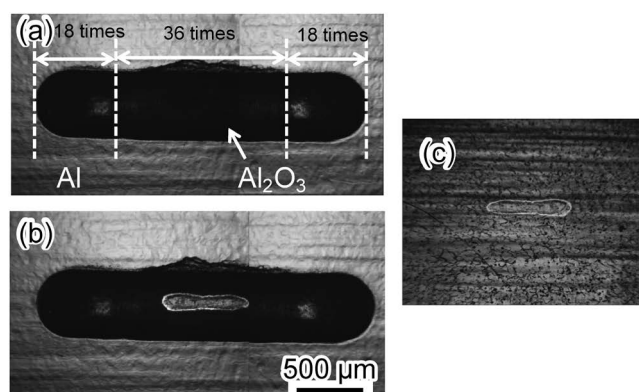


**Fig. 4** Optical microscope images of specimen after anodizing with Sf-MDC (36 times) and through-hole treatment, (a) top surface observed by only front lighting, (b) top surface observed by both side lighting, (c) back surface observed by both side lighting, (d) cross sectional drawing of oxide film formed with Sf-MDC.



**Fig. 5** SEM images (a, b) and laser microscope height profile (c) of removed porous alumina. The anodizing is carried out with Sf-MDC to control the thickness and the shape of the oxide layer. The specimen was immersed in the mixed solution of  $2.6 \text{ kmol/m}^3$  HCl and  $0.1 \text{ kmol/m}^3$   $\text{CuCl}_2$ .

の形状が複雑になるほど繰り返し被覆剤を使用してアノード酸化しなければならなくなる。そのため被覆剤による表面汚染が懸念され、アノード酸化工程が複雑になる。そこでSf-MDCを使用し、酸化物皮膜の形状と厚さを制御してアノード酸化を行った。その結果を**Fig. 5**に示す。Sf-MDCの走査回数は12回と24回で行った。アノード酸化後は、試料をカーボンテープに貼り付けて、HClと $\text{CuCl}_2(\text{II})$ の混合液に浸漬し、高純度水で洗浄、乾燥後、SEMとレーザー顕微鏡を用いて観察した。(a)と(b)はSEMで観察した結果を示しており、(b)は試料ステージを $30^\circ$ 傾けて観察した。(b)より走査回数が12回と24回部分の境界部で影が見られており、厚さが異なると考えられる。(c)はレーザー顕微鏡で作製した試料の高さプロファイルである。走査回数12回の差で皮膜の厚さが約 $20 \mu\text{m}$ 異なることがわかる。Sf-MDCの走査で形成する酸化物皮膜は層状の断面構造であることが報告され



**Fig. 6** Optical microscope images of the specimen after anodizing with Sf-MDC and through-hole treatment. The anodizing was carried out at 18 times and 36 times sweepings of Sf-MDC, (a) top surface observed by only front light, (b) top surface observed by both side lights, (c) back surface observed by both side lighting.

ており<sup>23)</sup>、本実験では1回の走査で厚さ約 $2 \mu\text{m}$ の酸化物皮膜の層が形成されたことになる。

**Fig. 6(a)**はSf-MDCを使用し、中心部が走査回数36回、その外部が18回となるようにアノード酸化を行った試料の表面写真を示している。この試料をNaOH水溶液に所定の時間浸漬後、バックライトを点灯して観察すると、**Fig. 6(b)**, (c)で示すように走査回数36回の中心部でのみ光が透過している。これは走査回数36回部で試料底部まで酸化物皮膜が成長したことを示しており、中心部で光が透過するのは**Fig. 4**と同様に形成した酸化物皮膜の断面構造が凸レンズ型であるためである。

これらの結果からSf-MDCを使用することで、被覆剤を使用せずに形成する試料の場所や酸化物皮膜の厚さや形状(L字型や直線型など)を制御できることが明らかである。

### 3.3 貫通型ポーラスアルミナの形成

**Fig. 7**に形成した酸化物皮膜の表面および裏面をSEMで観察した結果を示す。この写真から表面および裏面に微細孔が形成していることから、Sf-MDCにより形成したポーラスアルミナのバリアー層およびその底部に存在するアルミニウム

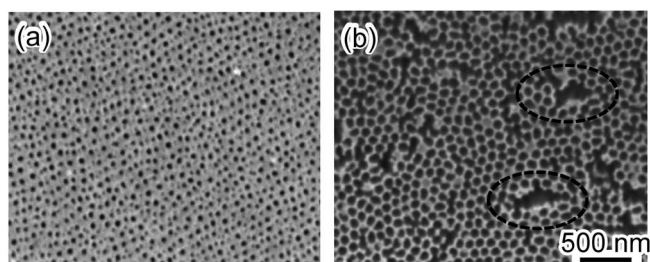


Fig. 7 SEM images of the specimen after anodizing with Sf-MDC and through-hole treatment, (a) top surface, (b) back surface.

が化学溶解したことがわかる。得られた微細孔径は表面と裏面でそれぞれ約41.6と80.6nmであった。アルミニウムのアノード酸化で形成する微細孔の細孔径は化成電圧に依存し、約1.0nm/Vと報告されており<sup>8)</sup>、50Vを印加した際は約50nmの孔径を有する微細孔が形成すると考えられる。しかし、(b)ではその値の倍近くの細孔径を有する微細孔が形成されていることがわかる。これは、バリア層を溶解する際に使用した水酸化ナトリウム水溶液により、化学溶解が進行しポアワイドニングが生じたためであると考えられる。このように表面と裏面で微細孔の大きさに差異が存在すると、微粒子をフィルタリングする際の目詰まりの原因となる。そのため、溶解処理の時間はさらなる検討が必要である。また、(b)の丸で囲んだ部分に割れのようなものが見られ、これも水酸化ナトリウムによる化学溶解が生じたためであると考えられる。

貫通孔を有するポーラスアルミナを作製する方法には、電界剥離法<sup>24)</sup>やバリア層の部分溶解<sup>11), 12)</sup>などが挙げられる。Sf-MDCで形成する酸化皮膜はアルミニウムと水平方向で隣接しているため、これらの方法でバリア層のみを除去することは困難であった。そこで本研究では、バリア層およびバリア層底部のアルミニウムの溶解の際、アノード酸化後の試料と白金板を接続し水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した。この方法では、アルミニウムと白金板の電極反応によりアルミニウムの溶解が均一に進行し、さらにバリア層も同時に化学溶解することができる。白金板を使用しない場合、溶解が不均一に進行し、アルミニウム部または酸化皮膜部に目で確認できる程の大きな穴が生じた。また穴が確認されなかった場合でも、水の透過試験を行った際に酸化皮膜が溶解で強度が弱くなり酸化皮膜が割れた。白金を使用した方法では前述の問題は改善されているが、Fig. 7(b)で示すように細孔壁が溶解し形成した微細孔よりも大きな穴が空いてしまっている。このような問題に対応するためには、形成するバリア層を薄くする、または溶解しやすい組成にすることで貫通処理の時間を短時間にする方法が挙げられる。Sf-MDCを使用する場合では、アノード酸化最後の走査で印加電圧を変化させる、または流す溶液を変えることでバリア層の厚さや組成を変更できると考えられ、Sf-MDCのアノード酸化による貫通孔の作製にはさらなる検討が必要であると考えられる。

### 3.4 水透過試験結果

水透過試験の結果をFig. 8に示す。水は試料表面から裏面に流れるように押し出した。Fig. 8(a)は水を押し出す前の

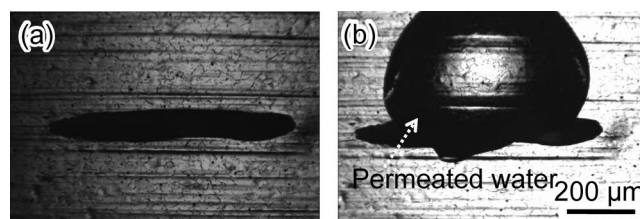


Fig. 8 Optical microscope images of (a) before water permeation test and (b) after water permeation test.

裏面の写真である。Fig. 8(b)から、水を押し出すと形成した貫通型ポーラスアルミナ層を透過して、水滴が形成されていることがわかる。この結果から本実験で作製した試料は貫通孔を有することがわかる。この結果から特定の大きさを有する粒子を分離するメンブレンフィルターとして利用可能性が示唆される。

## 4. 結 言

本研究では、Sf-MDCを用いてアルミニウムのアノード酸化を行い、アノード酸化後の試料を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して貫通孔を有するポーラスアルミナが作製できるかを検討した。得られた結論を以下に述べる。

(1) Sf-MDCを用いて、厚さ100μmのアルミニウムをアノード酸化すると走査回数36回で試料の底部まで酸化皮膜が成長する。アノード酸化後の試料を白金板につなぎNaOH水溶液に浸漬することで貫通孔を有するポーラスアルミナが得られる。

(2) 本研究で作製した貫通孔を有するポーラスアルミナは水を透過し、特定の径を有する粒子を分離するメンブレンフィルターとして利用の可能性が示唆される。

(3) アルミニウムのアノード酸化にSf-MDCを使用することで形成する酸化皮膜の形状を制御することができ、走査回数を変更することで、被覆剤を使用せずに酸化皮膜の厚さを制御することができる。また、形成する酸化皮膜の断面構造は凸レンズ型で層状であり、1層の厚さは約2μmである。

## 謝 辞

SEMとレーザー顕微鏡による表面分析は、北海道大学光電子分光研究室においてマテリアル解析・応用ユニット“Material Analysis and Structure Analysis Open Unit (MASAOU)”の援助を受けて実施されました。

## 参 考 文 献

- 1) 永山政一, 高橋英明, 甲田 満: 金属表面技術, **30** (1979), 438–456.
- 2) 海老原健, 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術, **33** (1982), 156–164.
- 3) 海老原健, 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術, **34** (1983), 548–553.
- 4) 海老原健, 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術, **35** (1984), 205–209.
- 5) H. Masuda and K. Fukuda: Science, **268** (1995), 1466–1468.
- 6) G. T. Thompson: Thin Solid Films, **297** (1997), 192–201.
- 7) H. Masuda, F. Hasegawa and S. Ono: J. Electrochem. Soc., **144** (1997).
- 8) S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh: J. Electrochem. Soc., **158** (2004), B473–B478.

- 9) J. H. Yuan, W. Chen, R. J. Hui, Y. L. Hu and X. H. Xia: *Electrochim. Acta*, **51** (2006), 4589–4595.
- 10) 高橋英明：表面技術, **62** (2011), 324–329.
- 11) T. Yanagishita and H. Masuda: *Electrochim. Acta*, **184** (2015), 80–85.
- 12) H. Asoh, T. Masuda and S. Ono: *ECS Trans.*, **69-2** (2015), 225–233.
- 13) A. Mozalev, M. Bendova, F. G-Guirado, Z. Pytlíček and E. Llobet: *J. Mater. Chem. A*, **4** (2016), 8219–8232.
- 14) A. Mozalev, M. Bendova, R. M. Vazquez, Z. Pytlíček, E. Llobet and J. Hubalek: *Sens. Actuators B Chem.*, **229** (2016), 587–598.
- 15) H. Bohni, T. Suter and A. Schreyer: *Electrochim. Acta*, **10** (1995), 1361–1368.
- 16) M. M. Lohrengel: *Electrochim. Acta*, **42** (1997), 3265–3271.
- 17) K. Fushimi, S. Yamamoto, R. Ozaki and H. Habazaki: *Electrochim. Acta*, **53** (2008), 2529–2537.
- 18) M. Sakairi, Y. Goto, T. Kikuchi, K. Fushimi and H. Takahashi: *Electrochemistry*, **71** (2010), 118–121.
- 19) 坂入正敏, 後藤良仁, 菊地竜也, 伏見公志：表面技術, **62** (2011), 511–515.
- 20) T. Murata, Y. Goto, M. Sakairi, K. Fushimi and T. Kikuchi: *ECS Trans.*, **33** (2011), 57–63.
- 21) M. Sakairi, T. Ymaguchi, T. Murata and K. Fushimi: *ECS Trans.*, **50** (2013), 255–262.
- 22) 山口智也, 坂入正敏：表面技術, **65** (2014), 385–390.
- 23) M. Sakairi, F. Nishino and R. Itzinger: *Surf. Interface Anal.*, **48** (2016), 921–925.
- 24) 増田達也, 阿相英孝, 原口 智, 小野幸子：Electrochemistry, **82** (2014), 448–455.