HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アノード酸化を基礎とする新規なアルミニウム表面改質・加工技術 ： 機能性表面の創成を目指して
Author(s)	高橋, 英明; 坂入, 正敏; 褚, 松竹 他
Citation	軽金属, 50(11), 544-551 https://doi.org/10.2464/jilm.50.544
Issue Date	2000-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75934
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Light Metal 50(11) 544.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

特集号

解　説

軽金属　第50巻 第11号（2000），544–551

アノード酸化を基礎とする新規なアルミニウム表面改質・加工技術
—機能性表面の創成を目指して—

高橋　英明*・坂入　正敏*・褚　　松竹*・渡辺　恵司*
菊地　竜也*・三輪　浩二*・加藤　善大*・上西　早苗*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 50, No. 11 (2000), pp. 544–551

Novel techniques of surface modification and processing based on anodizing of aluminum for the creation of functional surface

Hideaki TAKAHASHI*, Masatoshi SAKAIRI*, S. Z. CHU*, Keiji WATANABE*
Tatsuya KIKUCHI*, Koji MIWA*, Zenta KATO* and Sanae JONISHI*

Keywords: *aluminum, anodizing, surface modification, surface processing*

1. はじめに

アルミニウムのアノード酸化皮膜は，その幾何学的構造および物理的・化学的・電気的・光学的性質に種々の特異性を有し，また，アノード酸化の条件を変化させることにより，それらを精密に制御できるので，耐食性の向上ばかりでなく，酸化皮膜の機能性を生かした種々の工業製品に利用されている[1]。アノード酸化の誘電的性質を利用した電解コンデンサ，湿度センサ，水塗れ性と有機膜との密着性とを利用したPS版，多孔質性と電解着色性とを利用した太陽熱吸収板，光学的性質を利用した遠赤外線放射板などが一例として挙げられる。

最近，益田らは，多孔質アノード酸化皮膜の幾何学的構造の規則性を格段に向上させる方法を開発し，多孔質皮膜の新しい応用を模索している[2]。また，伊藤らは，アルミニウム上にTiO_2膜を形成する方法を開発し，光触媒表面としての応用を報告している[3]。宇恵らは，無水有機電解質溶液中でアノード酸化を行い，有機物重合体を主成分とするアノード酸化皮膜の形成を報告しており[4]，直井らは，電解重合有機物/酸化物の複合膜の生成について報告している[5]。

筆者らは，これまで長年にわたり，アルミニウムのアノード酸化皮膜の構造と成長機構について研究を続けているが，最近ではアノード酸化皮膜の特異な構造および性質を利用し，アルミニウム表面上に新しい機能性を発現させることを目標に研究を行っている。

本稿においては，(1)レーザ照射と電気化学とを組合せたアルミニウムの局部表面処理，(2)レーザ照射および原子間力顕微鏡プローブを用いた超微細加工および(3)アノード酸化とMOCVD，ゾル・ゲルコーティングとを組合せた複合酸化物皮膜の形成技術について紹介する。

2. レーザ照射と電気化学とを組合せたアルミニウムの局部表面処理

2.1 レーザ照射によるアノード酸化皮膜の局部破壊

多孔質あるいはバリヤ型アノード酸化皮膜を表面に形成したアルミニウム試料を，各種の水溶液中に保持し，パルスNd-YAGレーザをこれに焦点を結ばせて照射すると，レーザ照射部のアノード酸化皮膜が除去される。この際，レーザビームは，高調波発生器により，第二次高調波とすることが重要である。Nd-YAGレーザの基本波は1064 nmの波長を有し，水による吸収が大きいため溶液中では使用できない。波長532 nmの第二次高調波は，青や緑色を呈する銅めっき溶液・ニッケルめっき溶液中においても吸収が少なく，溶液中における照射実験に適している。

さて，パルスYAGレーザ照射によるアノード酸化皮膜の除去は，素地金属のレーザアブレーション（Laser Ablation）の結果として理解される[4]。すなわち，アルミニウムアノード酸化皮膜は可視光領域でほぼ透明であり，レーザビームは容易に素地金属表面まで到達する。その結果，レーザビームの一部は素地金属に吸収され，急速に素地金属を局部的に加熱する。加熱により素地金属は，融解・蒸発して酸化皮膜/素地金属界面に高い圧力を生じせしめ，この高い圧力がアノード酸化皮膜を破砕して除去するものと考えられる[6]。

アノード酸化皮膜の厚さが40 μmを越えるような場合には，レーザ照射部の周囲にクラックが放射状に生成し，表面の微細加工を目的にする場合には種々の問題を引起こす。し

* 北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻界面制御工学講座表界面微細構造解析分野（〒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).
受理日：平成12年5月8日

表1　レーザ照射に用いた溶液の化学組成

溶液Ⅰ	0.13 M-$NiSO_4$, 0.27 M-CH_3COONa 0.19 M-NaH_2PO_2 pH＝4.5
溶液Ⅱ	0.26 M-$NiSO_4$, 0.27 M-CH_3COONa, pH＝4.5
溶液Ⅲ	10^{-5} M-H_2SO_4, pH＝4.5
溶液Ⅳ	8.9×10^{-4} $Pd(CH_3COO)_2$, 10%-CH_3COOH
溶液Ⅴ	0.1 M-$Cu(CH_3COO)_2$, 10%-CH_3COOH

かしこのような場合には，多孔質皮膜を，たとえばアリザリンレッドなどの染料により染色すると，レーザビームは皮膜自身に吸収されるようになり，熱衝撃による皮膜破壊が優先的に起こってクラックの発生を防止することができる[7]。

蒸留水中でレーザ照射してアノード酸化皮膜を除去すると，露出したアルミニウム金属は，水と反応して酸化皮膜を形成する。

$$2Al+3H_2O=Al_2O_3+H_2 \quad (1)$$

Cu^{2+} あるいは Ni^{2+} イオンなどの金属イオンを含む溶液中で同様の操作を行うと，溶液に露出したアルミニウム金属は，金属イオン（Me^{2+}）と反応して表面に金属微粒子を析出させる[8),9)]。

$$2Al+3Me^{2+}=Al^{3+}+3Me \quad (2)$$

これは，アルミニウムがニッケル，銅などよりも卑な金属であるからである。また，金属イオンとともに $H_2PO_2^-$ などの還元剤が共存すれば，次式の反応が起き，Me-P が共析する。

$$Me^{2+}+2H_2PO_2^-=Me+2H_2PO_3^-+H_2+2H^+ \quad (3)$$

$$H_2PO_2^-+(1/2)H_2=P+OH^-+H_2O \quad (4)$$

このような挙動は，レーザ照射による試料の浸漬電位を測定することにより，調べることができる。まず，表1に示す組成の溶液を調製する。

これをレーザ照射用セルにとり，試料を溶液中に保持する。その後，パルス YAG レーザを 2 mm/s の速度で走査させながら試料に照射し，照射面積が 1×1 cm^2 になった際に照射を停止する。

図1は，上述の走査を行った際の試料の浸漬電位の変化を示している[10)]。レーザ照射をする前は，試料の電位はいずれの溶液中においても −0.1〜0 V (vs. Ag/AgCl) の定常値を示すが，レーザ照射を開始すると，電位は急激に低下し，−1.1 V〜−0.6 V の低い値を示す。これは，レーザ照射により皮膜が除去され，素地金属が溶液に露出するためである。試料を移動させながら，レーザ照射を続けると，皮膜が次々と破壊され，新しい金属面が露出してくるため，定常値を示すようになり，−1.0〜−0.1 V の値を示す。レーザ照射を停止すると，電位は，若干上昇し，−0.8〜0.2 V の定常値を示すようになる。レーザ照射時およびレーザ照射後の電位の定常値は，次の順に低下することが明らかである。

溶液Ⅳ＞溶液Ⅴ＞溶液Ⅰ＝溶液Ⅱ＞溶液Ⅲ　(5)

すなわち，金属イオンを含まない溶液においては，金属の析出は起こらず，レーザ照射中および照射後において(1)式の反応により酸化皮膜の形成が起こり，電位の上昇を引起こすのに対し，金属イオンを含む溶液中では，(2)の反応により

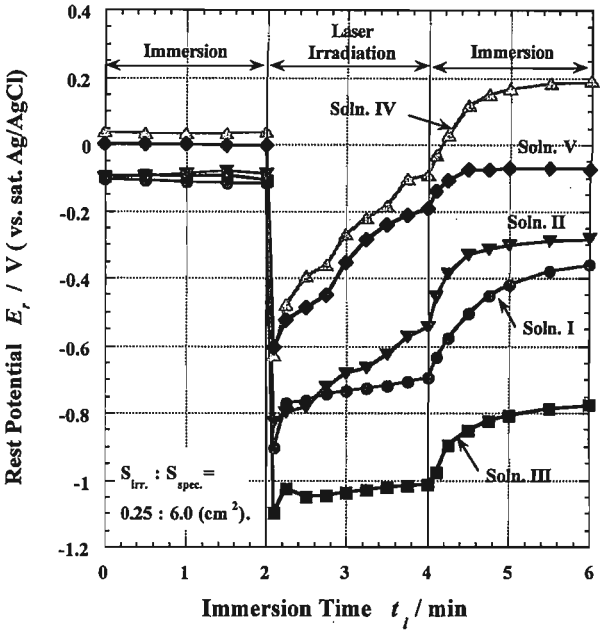


図1　種々の溶液中においてレーザを照射した際の試料の浸漬電位（E_r）の時間変化

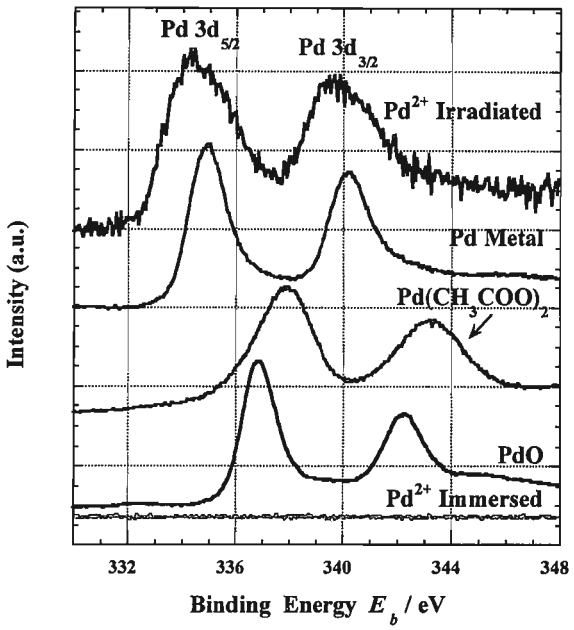


図2　各種 Pd^{2+} 溶液中でレーザ照射した試料の表面 XPS スペクトル

金属の析出が起こって電位のさらなる上昇を引起こすことになる。Pd/Pd^{2+}, Cu/Cu^{2+}, Ni/Ni^{2+} の標準酸化還元電位は，それぞれ0.987, 0.337, −0.250 V (vs. NHE) であり，この順位が，図1におけるレーザ照射中および照射後の電位の順位を反映していることが明らかである。

このような金属の析出状態は，析出粒子が微細なため走査電子顕微鏡（SEM）あるいは電子プローブ微小分析（EPMA）では容易に観察できないが，X線光電子分光分析（XPS）により確かめることができる。

図2は，溶液−Ⅳ中でレーザ照射した試料の表面を光電子分光分析（XPS）により Pd3d 領域について測定した結果を示している[9)]。試料からは，結合エネルギー334および340 eV 付近に $Pd3d_{5/2}$ および $Pd3d_{3/2}$ のピークが観察され，これ

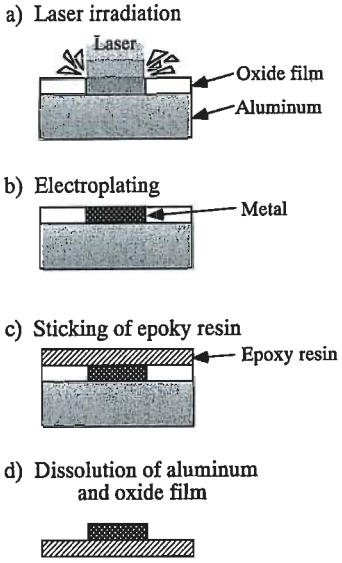


図3 アノード酸化/レーザ照射を用いた金属微細構造体作製の基本工程

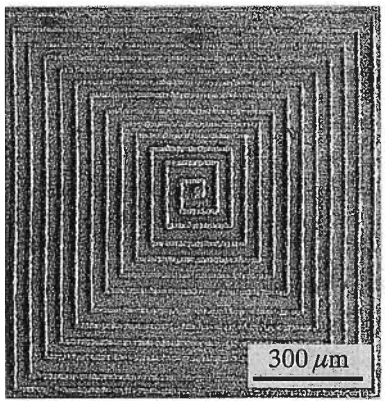


図4 エポキシ樹脂板上に作製したNiファインパターンコイルのSEM写真

を Pd 金属板，$Pd(CH_3COO)_2$ および PdO の標準試料のピークと比較すると，試料表面に観察される Pd は金属状態で存在することがわかる。溶液-Ⅳ中に浸漬しただけの試料(最下段のスペクトル参照）からは，Pd は観測されないので，Pd の析出は，レーザ照射により引起こされたことが明らかである。溶液-Ⅰ，-Ⅱ中でレーザ照射を行った場合には，Ni の析出が，溶液-Ⅴの場合には Cu の析出がそれぞれ確認された。また，溶液-Ⅰの場合には，わずかながら P の析出も認められ，(3)および(4)の生起が推察された。

2.2 レーザ照射後の電気めっきおよび無電解めっき

レーザ照射後，カソード分極により直ちに電気めっきを行えば，アノード酸化皮膜除去部のみに金属を析出させることができる。アルミニウムアノード酸化皮膜には多くの欠陥部が存在し，カソード分極によりこの欠陥部を通して水素発生や金属析出が起こる[11),12)]が，これをどのように抑制できるかが，この場合のもっとも重要なポイントである。筆者らは，多孔質アノード酸化皮膜を形成後，沸騰蒸留水中で封孔処理を行うのがもっとも簡便で効果的であることを見出している[13)]。この方法によりこれまで銅，ニッケルおよび金めっきを試みており，いずれも密着性のよい局部金属析出に成功している[14)]。

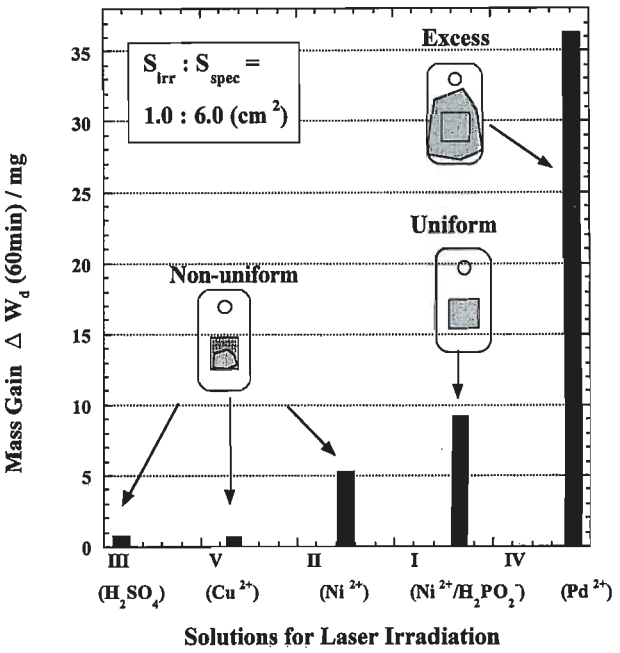


図5 無電解 Ni-P めっきの際の質量増加に及ぼすレーザ照射溶液の影響

アノード酸化，封孔処理，レーザ照射，電気めっきののち，エポキシ樹脂板の接着および素地金属の溶解除去の連続プロセス（**図3**参照）により，模擬微細配線基板あるいは，模擬微細パターンコイルを形成できる[15)~18)]。**図4**は，図3に示した連続プロセスにより，樹脂板上に形成した Ni 線模擬回路であり，約15 μm の線幅のパターンが得られている[16)]。

無電解めっきにより，レーザ照射部のみに金属を析出させる場合にもっとも重要なポイントは，レーザ照射の際，(2)あるいは(3)式により析出する金属微粒子をいかに効果的に局部的に析出させるかである。これらの金属微粒子が，無電解めっきの際に金属析出のための触媒中心として作用するからである。

図5は，溶液-Ⅰ，-Ⅱ，-Ⅲ，-Ⅳ，-Ⅴ中で試料にレーザ照射（照射面積：S=1×1 cm^2）したのち，鉛イオンを微量添加（C_{Pb}=0.6 ppm）した溶液-Ⅰ（温度：T=358 K）中で60 min 無電解めっきを行った際の質量増加 ΔW を示している[9)]。ΔW は，次の順で減少する。

溶液-Ⅳ＞溶液-Ⅰ＞溶液-Ⅱ＞溶液-Ⅴ＝溶液-Ⅱ　(6)

すなわち，レーザ照射の際に用いた溶液により，ΔW は大きく異なるとともに，析出状態（過剰，均一，不均一析出：図5挿入図参照）も変化する。Pd および Ni は，無電解めっきの際，触媒中心として作用して Ni-P の析出速度を増大させるが，Cu には，その作用がないことが明らかである。Pd は，無電解めっきの際の触媒として工業的にも広く用いられているが，レーザ照射部のみに析出させる局部めっきを目標とする場合には，その触媒能が強すぎて適当でなく，Ni がもっともよい析出金属であるといえる。

pH が弱アルカリ性の溶液を用いる無電解銅めっきの場合には，レーザ照射の際に析出する金属粒子は，無電解めっきのごく初期のみにその効果を示すだけである[19)]。これは，レーザ照射後に生成する薄い酸化皮膜が無電解めっき溶液中で溶解し，素地金属が触媒作用を持つためである。

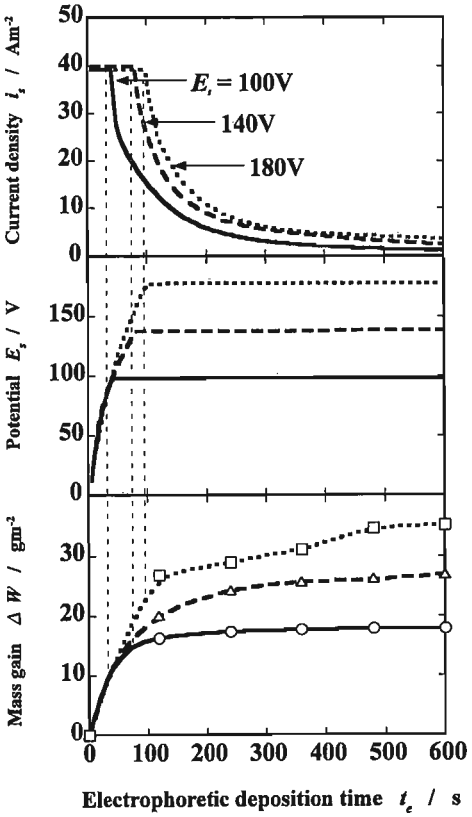


図6 レーザ照射後の電着塗装における電位，電流および質量増加の時間変化

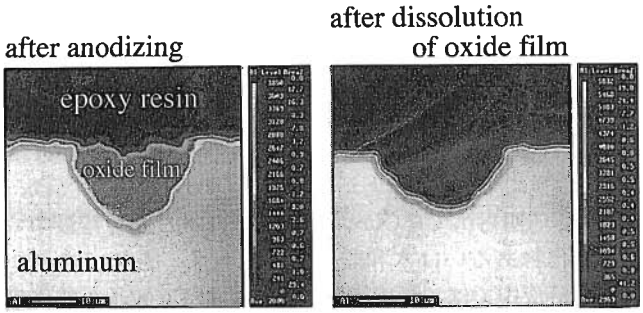


図7 レーザ照射ののちアノード酸化した試料および皮膜溶解除去試料の断面 EPMA-Al 像

2.3 レーザ照射と電着塗装による局部有機膜コーティング

電着塗装は，鉄鋼・アルミニウムなどの表面処理法の一つとして工業的にも広く用いられており，アニオン電着塗装とカチオン電着塗装に分けられる[1]。アルミニウムには，前者が多く用いられる。筆者らは，アノード酸化，レーザ照射およびアニオン電着塗装を組合せ，局部的に有機膜を析出させることに最近成功したので，ここで紹介する[20]。

アルミニウムをまず，$H_2C_2O_4$ 溶液中でアノード酸化して約9 μm の厚さの多孔質アノード酸化皮膜を形成したのち，沸騰蒸留水中に浸漬して封孔処理を行う。その後，2.1で述べた条件でパルス YAG レーザを蒸留水中で照射し，1×1 cm^2 のアノード酸化皮膜を除去する。レーザ照射後直ちに試料をアクリル系樹脂電着塗装溶液（ポアロン1000，日本ペイント㈱，温度：305 K）中に浸漬し，電着塗装を行った。電着塗装ののち大気中，383 K で24 h 加熱処理を行い，塗膜質量 ΔW を測定した。

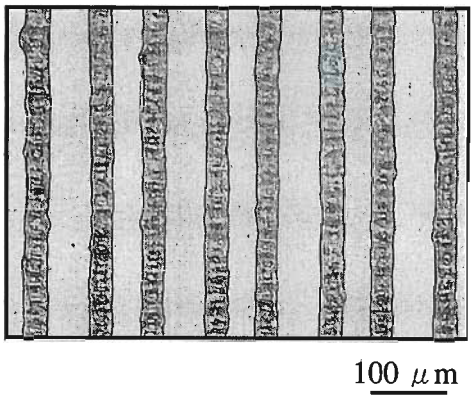


図8 レーザ照射/アノード酸化複合プロセスにより作製した微細溝の SEM 写真

図6 は，初期電流を i_s=40 Am^{-2} とし，E_s=100, 140および180 V に達した際にその電位に保持して電着塗装を行った際の i_s, E_s および ΔW の時間（t_e）変化を示している。定電流領域においては E_s は，t_e とともに増大するが，その増大速度は初期に大きく，時間とともに小さくなる。定電位領域になると，i_a は t_e とともに急激に減少し，t_e=600 s では，数 Am^{-2} の微小定常値となる。電着析出量 ΔW は，定電流領域において急激に増大し，定電位領域になると ΔW の増加速度は減少する。また，E_s が高いほど t_e=600 s における ΔW は，大きいことがわかる。

電着塗装後，加熱処理した試料について顕微鏡観察した結果，アクリル樹脂は，レーザ照射部のみに均一に析出しており，その厚さは20～30 μm で，E_s が高いほど増大することがわかった。

3. レーザ照射および原子間力顕微鏡プローブを用いた超微細加工

3.1 レーザ照射とアノード酸化によるアルミニウム微小表面加工

アルミニウムは柔らかく，機械的加工により表面に微小な溝や孔を形成するのは困難である。筆者らは，レーザ照射とアノード酸化により，微細な溝を形成する方法を見出したので，紹介する[21),22)]。

アルミニウムを中性のほう酸塩溶液中で300 V まで定電流アノード酸化し，バリヤー型アノード酸化皮膜を形成する。これを蒸留水中に浸漬し，パルス YAG レーザビームを直線状に走査させながら照射してアノード酸化皮膜を除去する。その後，試料をしゅう酸溶液中に浸漬してアノード酸化を行うと，皮膜除去部のみに多孔質アノード酸化皮膜が生成する。アノード酸化の後，試料を CrO_3/H_3PO_4 溶液中に浸漬し，皮膜の溶解除去を行うと微細な溝が表面に形成できる[21)]。

図7 はレーザ照射後，アノード酸化した試料およびそれを CrO_3/H_3PO_4 溶液中に浸漬したものの断面 EPMA イメージを示している。多孔質アノード酸化皮膜がレーザ照射部に放射状に成長しており，CrO_3/H_3PO_4 溶液中への浸漬処理により，完全に除去されて直径約30 μm の半円状の溝が形成されていることがわかる。**図8** は，溝幅30 μm，ピッチ60 μm で加工した表面の SEM イメージであり，均一な幅の溝が観察

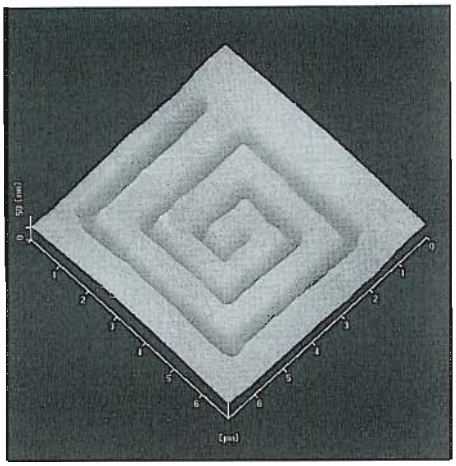


図9　大気中におけるAFM微細加工により，アルミニウム上に作製したらせん状パターン

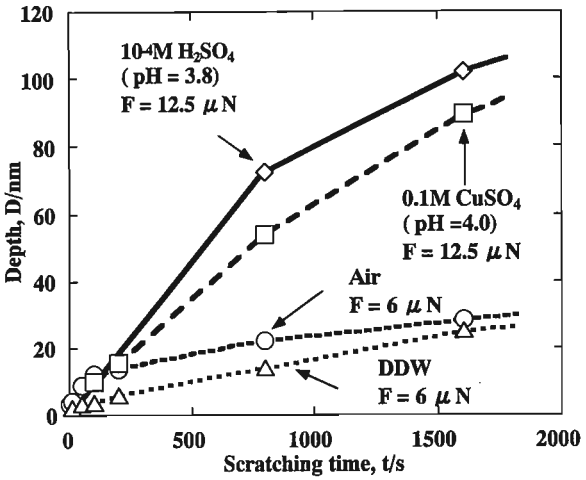


図10　AFM微細加工速度に及ぼす加工雰囲気の影響

される。

3.2　原子間力顕微鏡（AFM）プローブによるアルミニウム表面の超微細加工

レーザ照射を利用したアルミニウム表面のパターニングについて先に述べたが，筆者らの研究室においては，現在のところ，その精緻度は10～20 μm程度であり，これより細かなパターンは形成できていない。そこで，さらなる微細なパターニングを目指してAFMプローブによるアルミニウム表面の超微細加工を最近開始した。

電解研磨アルミニウム試料を中性のほう酸塩溶液中でアノード酸化して約15 nmの厚さのバリヤ型アノード酸化皮膜を形成する。これをAFM装置にセットしたのち，Si製のばね定数が40 N/mのプローブを使って試料表面を走査する。その際，プローブを試料に押しつける力（F）と環境とを種々変化させて加工速度を調べた。

図9は，大気中，F=8 μN，走査速度v=50 μm/sの条件でプローブをn=600回走査し，らせん状にパターンを形成した試料の表面AFM像である[23]。幅300～400 nmの溝が形成されているのが観察され，レーザ照射により形成されるパターンに比べて格段に精緻なパターンであることが明らかである。加工速度は，プローブの押しつけ力（F）が大きいほど大きいが，加工雰囲気により大きく異なるのが興味深い。

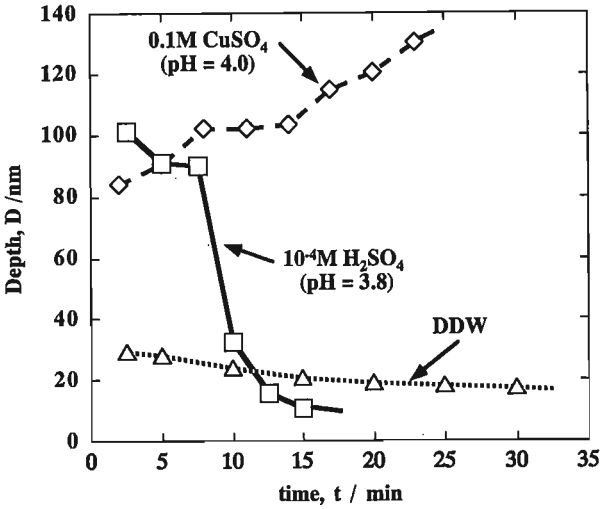


図11　AFM微細加工により作製した溝の深さ変化に及ぼす溶液の影響

図10は，加工により形成される溝の深さ（D）の走査回数（n）による変化が，加工雰囲気によりどのように変化するかを示したものである。大気および蒸留水中での加工速度は，希薄H_2SO_4溶液および$CuSO_4$溶液中における速度に比べてかなり小さいことがわかる。$CuSO_4$溶液中でn=1600回走査すると，溝の深さは，約90 nmであるのに対し，蒸留水中では，約30 nmにすぎない。このように加工雰囲気により，加工速度が違うのは，加工の際に溝の内表面に生成する酸化皮膜の厚さおよび性質によるものと考えられる。

上記の三つの水溶液雰囲気中でn=1600回走査して溝を形成した後，試料をその雰囲気に保持しておくと，溝の深さは，時間とともに変化する（図11）。蒸留水およびH_2SO_4溶液中では，時間とともに溝は浅くなるのに対し，$CuSO_4$溶液中では逆に深くなることがわかる。この理由については，今のところ明らかでないが，蒸留水およびH_2SO_4溶液中では，酸化物あるいは水和酸化物が成長するためであり，$CuSO_4$溶液中では，溝内表面に析出したCu粒子が酸化皮膜の生成を抑制し，素地金属の溶解を引起こすためと考えている。

4.　アノード酸化とMOCVD，ゾル・ゲルコーティングとを組合せた複合酸化物皮膜の形成

4.1　ゾル・ゲルコーティングとアノード酸化によるAl-(Zr, Si)複合酸化物皮膜の形成

アルミニウム上に生成するアノード酸化皮膜の特異な性質を利用する技術について緒言で述べたが，これらの技術をさらに発展させるためには，アノード酸化皮膜中に他の金属イオンあるいは電解質アニオンを混入させ，新しい機能をもった酸化皮膜を形成することである。筆者らは，最近，ゾル・ゲルコーティングによりZrO_2あるいはSiO_2皮膜をアルミニウム上に形成した後，これを中性のほう酸塩溶液中でアノード酸化すると，Al-(Zr, Si)複合酸化物層を有するアノード酸化皮膜が生成し，その誘電的性質がアルミニウムのアノード酸化皮膜のそれと大きく異なることを見出した[24)～27)]。

図12は，テトラブトキシド-Zrを含むゾル溶液中に電解研磨アルミニウム試料を浸漬したのち，乾燥・加熱（573 K）し，このプロセスを2～6回繰返してZrO_2膜を形成した後，

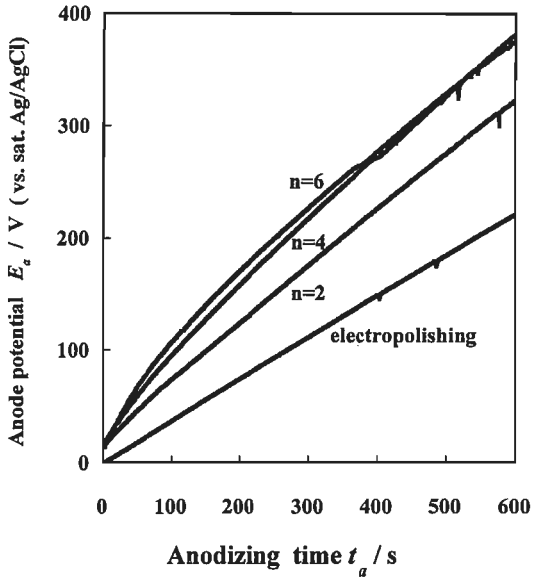


図12　電解研磨試料およびゾル・ゲルコーティング–ZrO_2 被覆試料のアノード酸化の際のアノード電位の時間変化

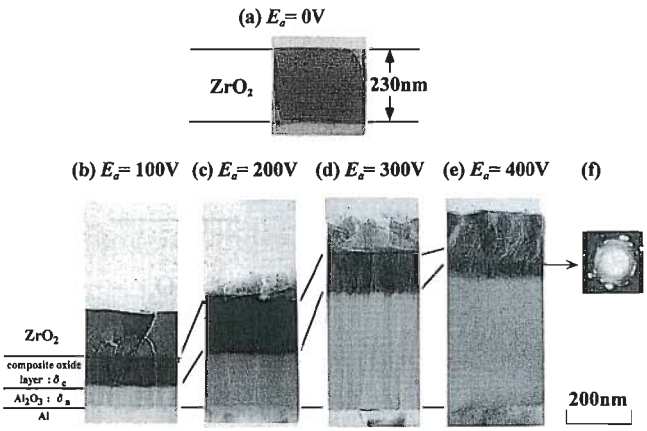


図13　ZrO_2 被覆試料およびそれを種々の電位までアノード酸化した試料の縦断面 TEM 写真

試料を中性のほう酸塩溶液中に浸漬して i=10 Am^{-2} を与えてアノード酸化した際の電位（E_a）の時間（t_a）変化を示している[24)~26)]。比較のために ZrO_2 を形成していない電解研磨試料についての曲線も示してある。いずれの試料においても，E_a は，t_a とともにほぼ直線的に増大するが，その直線の傾きは，ZrO_2 をあらかじめ形成した試料の方が，形成しない試料のそれに比べて大きく，n の増大とともに増大することがわかる。

図13は，n=4 のコーティング試料およびこれを100, 200, 300および400 V までアノード酸化した試料の縦断面 TEM 写真である[24)]。n=4 のコーティングでは，ZrO_2 層の厚さが δ_Z=230 nm であるが，これに覆われた試料をアノード酸化すると，性質の異なる二層からなる酸化物層が ZrO_2 層/素地金属界面に成長することがわかる。ラザフォード後方散乱分光分析（RBS）およびエネルギー分散X線分光分析（EDX）により，内層（厚さ：δ_a）は，Al_2O_3 からなり，外層は Al–Zr 複合酸化物（厚さ：δ_c）からなることがわかった。

図13より，E_a の増大とともに ZrO_2 層の厚さは減少していき，内層の厚さは逆に増加することがわかる。また，外層の厚さは，E_a の増大とともに，初期には増大するが，極大を経て減少することが明らかである。

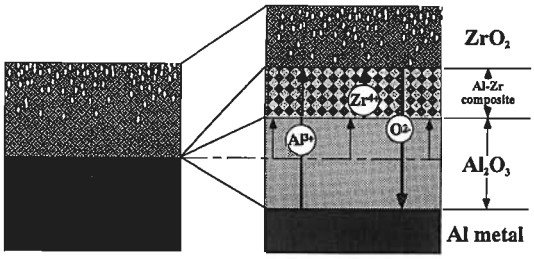


図14　Al–Zr 複合酸化物皮膜の成長メカニズムを示す模式図

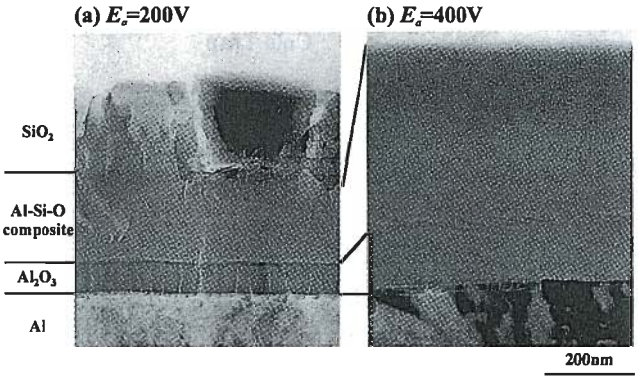


図15　ゾル・ゲル法により SiO_2 を被覆したのち(a) 200 V および(b) 400 V までアノード酸化した試料の断面 TEM 写真

図13の挙動は，次のように説明される（図14）。ZrO_2 に覆われた試料をアノード酸化溶液に浸漬すると，溶液は，ZrO_2 層中の欠陥部を浸透して ZrO_2/素地金属界面まで到達し，Al_2O_3 内層を形成する。内層にかかるアノード電場のため，内層中を Al^{3+} イオンが外側に移動し，ZrO_2 層中の欠陥部を埋めるように Al_2O_3 を形成して Al–Zr 複合酸化物外層を形成する。このようにして，E_a の増大とともに δ_Z は減少し，δ_a および δ_c は増加すると予想される。しかし，Al–Zr 複合酸化物にかかるアノード電場のため，外層中を Zr^{4+} イオンが外側に移動し，外層/内層界面が外側に移動する。E_a の増大とともに，δ_c が増大し，極大値を経て減少するのはこの理由によると考えられる。

このようにして得られたアノード酸化皮膜は，ZrO_2 膜を形成しないでアノード酸化して得られた皮膜より，高い電場を支持することができ，見かけの誘電率も高いことが観察された。

ゾル・ゲルコーティング法により SiO_2 膜をあらかじめ形成しておき（加熱温度：773 K），これを中性のほう酸塩溶液中でアノード酸化すると，4.1に示したのと類似のアノード電位（E_a）の時間（t_a）変化が観察されるが，E_a vs. t_a 曲線の傾きは ZrO_2 の場合と比べてかなり大きい[27)]。

図15は，E_a=200および400 V までアノード酸化した試料の縦断面 TEM 写真である。図15からわかるように，SiO_2 層/素地金属界面に Al_2O_3 からなる内層と Al–Si 複合酸化物からなる外層の二層構造を有するアノード酸化皮膜が生成し，E_a の増加とともに厚く成長することがわかる。E_a=400

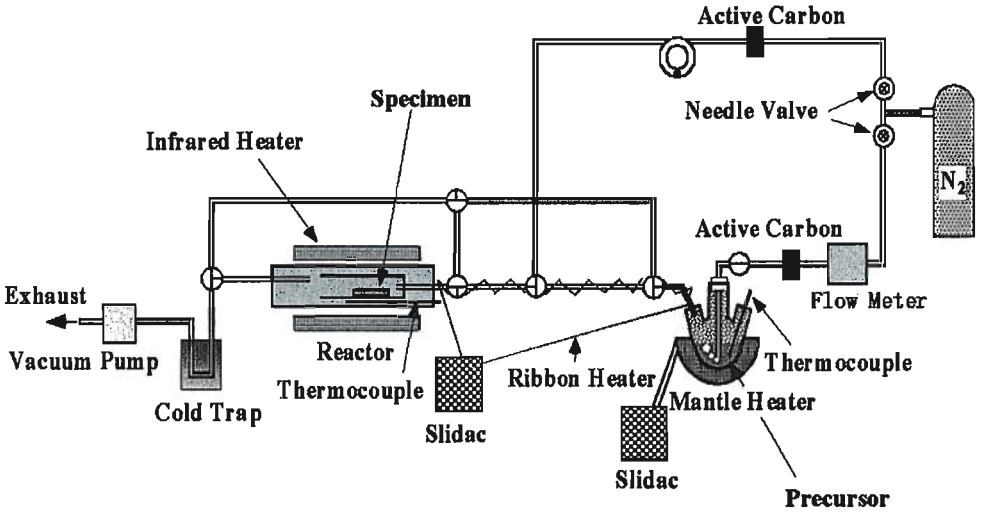


図16 アルミニウム上に TiO_2 および Nb_2O_5 薄膜を析出させるための MOCVD 装置

Vにおいては，SiO_2 層はほとんど消失し，厚さ約250 nm の外層と100 nm の内層が観察される。このアノード酸化皮膜の1V当たりの厚さは，0.88 nm/V(=350 nm/400 V) で，アルミニウムのアノード酸化皮膜における値（1.3～1.5 nm/V）に比べて極めて小さい。これは，Al–Si 複合酸化物外層が極めて安定で，高いアノード電場を支持できるためであり，またこの層の厚さの割合が高いためである。このようにして得られた皮膜の電気容量は，アルミニウムのアノード酸化皮膜のそれより，約20%大きいことがわかった。この皮膜の成長機構を考える上で興味深いのは，E_a=400 V における Al–Si 複合酸化物外層の厚さが，はじめの SiO_2 層の厚さより大きいことで，これはアノード酸化の際 Si が，たとえば SiO_4^{4-} イオンとして内側に移動することを示唆している。

4.2 MOCVD とアノード酸化による Al–(Ti, Nb) 複合酸化物皮膜の形成

有機金属化学蒸着法（Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD）は，有機金属の蒸気を気相中で分解し，試料上に酸化物あるいは化合物を薄膜として析出させる方法である[1]。筆者らは，この方法によりアルミニウム上に TiO_2 あるいは Nb_2O_5 を形成したのち，これを中性のほう酸塩溶液中に浸漬してアノード酸化することを試みている。

図16は，MOCVD 装置の概略図を示している[28]。テトライソプロポキシ–Ti あるいはペンタエトキシ–Nb をフラスコ中にとり，室温～383 K に保持してこれにキャリヤガスとして N_2 を吹込む。N_2 と Ti–, Nb–アルコキシド蒸気の混合ガスを試料室に導入し，赤外線イメージ炉で外部から523～723 K に加熱して Ti–, Nb–アルコキシドを分解し，試料室の中心においた試料上に TiO_2 あるいは Nb_2O_5 膜を形成した。

このようにして，MOCVD 法により TiO_2 膜を形成したアルミニウム試料を中性のほう酸塩溶液中に移してアノード酸化を行うと，TiO_2 層/素地金属界面に Al–Ti 複合酸化物からなる外層と Al_2O_3 からなる内層の二層構造を有するアノード酸化皮膜が生成する。このアノード酸化皮膜の成長機構は，4.1で述べた ZrO_2 の場合と極めて類似していることが推察された。しかし，TiO_2 膜の場合には，Ti^{4+} の外層における外側への移動速度が小さいため，複合酸化物層の厚さ割合が比較的大きく，皮膜の支持できる電場は低いが，誘電率は大きいことがわかった。

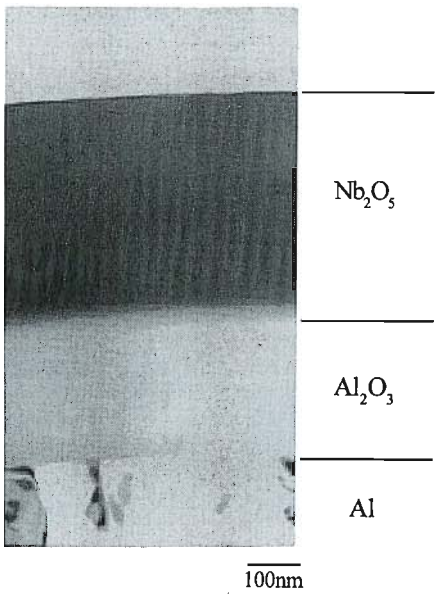


図17 MOCVD により Nb_2O_5 膜を形成したのち，400 V までアノード酸化した試料の断面 TEM 写真

これに対して，Nb_2O_5 の場合には，かなり特徴的な挙動を示す[29]。定電流アノード酸化の際のアノード電位（E_a）vs. 時間（t_a）曲線の傾きは，蒸着の際の試料の加熱温度（T_c）により大きく異なり，T_c の増大とともに増大するが，T_c=673 K において極大を示したのち逆に減少する。T_c=673 K においては，E_a vs. t_a 曲線の傾きは初期に極めて大きいが，E_a が300 V を越えると，急激に小さくなる。

図17は，T_c=673 K のコーディング試料を E_a=400 V までアノード酸化したものの縦断面 TEM 写真および RBS 測定により得られた皮膜厚さ方向のイオン分布を示している。アノード酸化皮膜は，二層構造を示し，厚さ410 nm の外層は Nb_2O_5 からなり，厚さ280 nm の内層は Al_2O_3 からなることが明らかである。Al_2O_3 内層が比較的薄く，内層のみで400 V を支持しているとは考えにくく，Nb_2O_5 層も電場を支持していると予想される。すなわち，この場合には，Al–Nb

複合酸化物層が観察されないが，Nb_2O_5層がその代役を果たしているといえる。内層と外層のトータルの厚さは，690 nmであり，このアノード酸化皮膜の1V当たりの厚さは，17.2 nm/Vと計算され，皮膜にかかる平均電場はかなり低いことが明らかである。

インピーダンス測定により，このアノード酸化皮膜の電気容量を，コーティングを施さない試料上に生成したアノード酸化皮膜のそれと比較したところ，E_a=300 Vにおいて約2.5倍，E_a=400 Vにおいて1.5倍の値を示した。

5. おわりに

筆者らの研究室で最近行われている，アルミニウム表面に新しい機能性を付与する研究について紹介した。レーザ照射やAFMプローブによる表面パターニング・表面加工の技術は，微細電気配線基板，ファインパターンコイル，あるいは表面マイクロファブリケーション，マイクロ化学分析システム（μTAS），微細印刷技術などに応用できよう。また，Al–(Zr, Si, Ti, Nb)複合酸化物皮膜は，アノード酸化皮膜の電気絶縁性・誘電性・光学的特性などを利用する電子デバイスに応用することができよう。また，本稿で紹介した技術は，アルミニウムを素地金属としているが，もちろん他の金属にも応用が可能なものもあり，ぜひ参考にしていただきたい。

本稿においては，最近始めたばかりの研究についても紹介した。いまだ，どのような分野で役にたつのかも，もしかすると自己満足だけの研究も含まれているかもしれない。しかし，読者のなかには，これをうまく利用して物作りに役立てたいと思う人もいるかと想像している。産学共同研究もやってみたい気がする。

読者諸氏のご叱正，ご助言，ご示唆を賜れば幸いである。

参考文献

1) 増子　昇ほか：表面技術便覧，表面技術協会，(1998).
2) H. Masuda, H. Yamada and T. Tamamura: Applied Phys. Leters, **71** (1997), 770.
3) 伊藤征司郎：第16回ARS琵琶湖コンファレンス予稿集表面技術協会編，(1999), 21.
4) M. Ue, F. Mizutani, S. Takeuchi and N. Sato: J. Electrochem. Soc., 144 (1997), 3743.
5) K. Naoi, Y. Oura, A. Yoshizawa, M. Takeda and M. Ue: J. Electrochem. and Solid-State Letters, **1** (1998), 34.
6) C. B. Scruby and L. El. Drain: "Laser Ultrasonics-Techniques and Applications", Adam Hilger, New York, (1990).
7) M. Sakairi, Y. Ohira and H. Takahashi: Proc. of Symp. on Passivity and Its Breakdown, co-sponsored by ECS. and ISE. (1998), 643.
8) S. Z. Chu, M. Sakairi, H. Takahashi and Z. X. Qui: J. Electrochem Soc. 146 (1999), 537.
9) S. Z. Chu, M. Sakairi and H. Takahashi: J. Electrochem. Soc., 146 (1999), 2876.
10) 褚　松竹博士論文，北海道大学，(2000).
11) H. Takahashi, K. Kasahara, K. Fujiwara and M. Seo: Corros. Sci., **36** (1994), 677.
12) H. Takahashi, K. Fujiwara and M. Seo: Corros. Sci., **36** (1994), 689.
13) 高橋英明，温井勝敏，若林　潤：まてりあ，**34** (1995), 1276.
14) 高橋英明，坂入正敏，温井勝敏，若林　潤，加藤善大：第21回軽金属セミナー「最近のアルミニウム材料の表面改質，複合化技術」，軽金属学会，(1997), 17.
15) 坂入正敏，若林　潤，高橋英明，阿部芳彦，片山直樹：表面技術，**49** (1998), 1220.
16) 坂入正敏，若林　潤，高橋英明，阿部芳彦，片山直樹：表面技術，**49** (1998), 1227.
17) 菊地竜也，褚　松竹，加藤善大，坂入正敏，高橋英明：表面技術，**50** (1999), 697.
18) 菊地竜也，坂入正敏，高橋英明，阿部芳彦，片山直樹：表面技術，**50** (1999), 829.
19) S. Z. Chu, M. Sakairi and H. Takahashi: J. Electrochem. Soc., In press.
20) 上西早苗：北海道大学工学部卒業論文，(2000).
21) 菊地竜也，坂入正敏，高橋英明，阿部芳彦，片山直樹：表面技術協会第100回講演大会要旨集，(1999), 211.
22) 菊地竜也，坂入正敏，高橋英明，阿部芳彦，片山直樹：表面技術協会第101回講演大会要旨集，(2000), 58.
23) 加藤善大，坂入正敏，高橋英明：電気化学会第67回講演大会要旨集，(2000), 342.
24) 渡辺恵司，坂入正敏，高橋英明，平井伸治，山口貞衛：表面技術，**50** (1999), 359.
25) K. Watanabe, M, Sakairi, H. Takahashi, S. Hirai and S. Yamaguchi: J. Electroanal. Chem., 473 (1999), 250.
26) K. Watanabe, M, Sakairi, H. Takahashi, K. Takahiro, S. Nagata and S. Hirai: Electrochemistry, **67** (1999), 1243.
27) 渡辺恵司，坂入正敏，高橋英明，大久裕樹，平井伸治，高広克己，永田晋二：表面技術協会第101回講演大会要旨集，(2000), 60.
28) H. Takahashi, H. Kamada, M. Sakairi, K. Takahiro, S. Nagata and S. Yamaguchi: Proc. Intern. Symp. of Dielectric Material Integration for Micro-elctronics, sponsored by Electrochem. Soc., (1998), 253.
29) 三輪浩二，坂入正敏，高橋英明，高広克己，永田晋二：「有機金属化学蒸着法によりNb_2O_5皮膜を蒸着したAlのアノード酸化」，電気化学会第67回講演大会要旨集，(2000), 142.