



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜
Author(s)	菊地, 竜也; 岩井, 愛; 中島, 大希 他
Citation	表面技術, 69(12), 554-561 https://doi.org/10.4139/sfj.69.554
Issue Date	2018-12-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76067
Type	journal article
File Information	J. Surface Finish. Soc. Jpn 69_554.pdf



アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜

菊地 竜也^a, 岩井 愛^a, 中島 大希^a, 夏井 俊悟^a, 鈴木 亮輔^a

^a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)

Porous Anodic Oxide Films on Aluminum

Tatsuya KIKUCHI^a, Mana IWAI^a, Daiki NAKAJIMA^a,

Shungo NATSUI^a and Ryosuke O. SUZUKI^a

^aFaculty of Engineering, Hokkaido University (N13-W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

Keywords : Aluminum, Anodizing, Porous Oxide Films, Nanostructure

1. はじめに

アルミニウムおよびその合金を、主として酸性水溶液に浸漬してアノード酸化(陽極酸化)すると、アルミニウム表面にポーラス型アノード酸化皮膜が生成する。ポーラス皮膜はアルマイトやポーラスアルミナともよばれ、アルミニウムに耐食性や機械的特性、装飾性を付与する表面処理皮膜として極めて重要である。さらに近年、その特異なナノ構造を利用し、さまざまなナノテクノロジーへの応用が切り開かれつつある。

ポーラス皮膜に関する総説・解説論文は表面技術誌上でこれまでも掲載されているが^{1)~4)}、本論文においては最新の研究成果を踏まえつつ、ポーラス皮膜の成長挙動やナノ構造の基礎について、あらためて平易に概説したい。本特集号に掲載されているバリアー型アノード酸化皮膜に関する総説および次号に掲載予定のアノード酸化の歴史に関する総説を併読すると、より理解が深まる。また、ポーラス皮膜を利用したナノテクノロジーについて、近年世界的に注目されている研究を紹介したい。

2. ポーラス皮膜の基礎

2.1 ポーラス皮膜のナノ形状

図1は、理想的なナノ形状をもつポーラス型アノード酸化皮膜の三次元的な模式図およびその縦断面を示している(ナノ構造モデルの提案者の名前をとり、Keller-Hunter-Robinsonモデルとよばれる)⁵⁾。ポーラス皮膜は、正六角柱状のセルがハニカム(蜂の巣)配列した細密構造をもつ。ただし、図1中に点線で示した六角形セルの境界は、実際には観察されない(取り込まれたアニオンの分布によってセル境界が明らかになることがあり、後述する)。1つのセルの中心には、素地金属方向垂直に形成された円柱状の細孔(ポア)がある。この細孔は、セル底部の薄い酸化皮膜によってアルミニウム素地と隔てられている。細孔が形成された酸化皮膜の領域を「ポーラス層」、底部の薄い酸化皮膜を「バリアー層」とよぶ。

すなわち、ポーラス皮膜は、ポーラス層とバリアー層の2層構造からなる。

正六角形セルの短径をセルサイズ(D_c)とよぶ(長径ではないことに注意)。この D_c は、隣接する細孔の中心間の距離に等しく、この距離をinterpore distance(D_{int})とよぶ。これら D_c および D_{int} の値は、細孔の周期に等しいことになる。実際の顕微鏡観察では六角形セルの境界を明確に確認することができないため、 D_{int} を用いて細孔の配列を議論することが

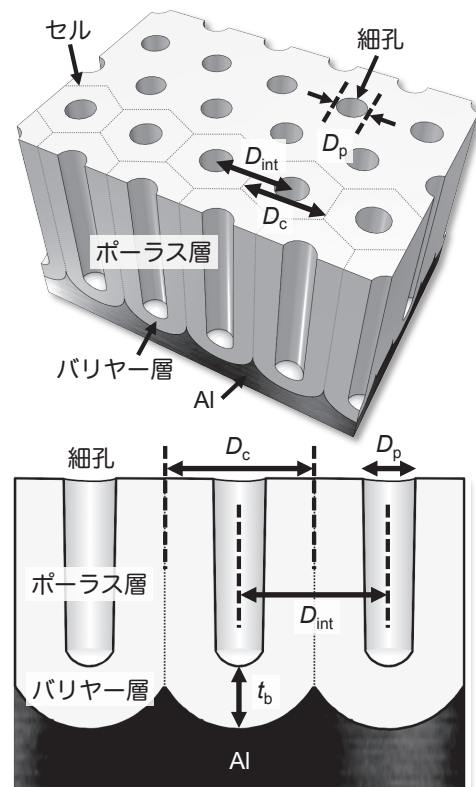


図1 アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜の模式図 (Keller-Hunter-Robinson モデル)

多い。ポーラス皮膜の幾何学形状を考えたとき、単位面積 $[\text{cm}^2]$ あたりに存在する細孔の数(細孔数密度, n)は, $D_{\text{int}} [\text{nm}]$ を用いて以下のように計算される。

$$n = \frac{2 \times 10^{14}}{\sqrt{3} D_{\text{int}}^2} [\text{cm}^2] \quad \dots\dots\dots (1)$$

また、ポーラス皮膜の横断面のポロシティ (p , ポーラス皮膜のみかけの体積に閉める、細孔の空間の割合を p と定義し、0 から 1 の値をとる)は、以下のように表される。

$$p = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{\text{int}}} \right)^2 = 0.907 \left(\frac{D_p}{D_{\text{int}}} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 D_p は細孔の直径 $[\text{nm}]$ である。

アノード酸化によって図 1 に示した規則的なポーラス構造が生成するとき、 D_{int} は以下のように計算されることが実験的に確かめられている⁶⁾。

$$D_{\text{int}} = k_{\text{order}} U \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 U はアノード酸化電圧 $[\text{V}]$, k_{order} は比例定数であり、 2.5 nm/V の値をもつ。なお、電気化学的な解釈において、本来は電圧では無く電位を用いるべきであるが、ポーラス皮膜の形成にかかる電位が高いために水溶液抵抗の影響は極めて小さく、水素過電圧の小さな Pt 板を対極として用いると、複雑な三電極系を用いずとも二電極系のセル電圧によって「ほぼ」アルミニウム表面のみを議論できる。従って、二電極系を用いてアノード酸化している場合がほとんどである。(3)式より、アノード酸化電圧が高いほど D_{int} が大きいことがわかる。アノード酸化電圧によって細孔周期を容易に制御できるとともに、付随して細孔直径もまた制御できる。

細孔底部のバリヤー皮膜の厚さ (t_b) もアノード酸化電圧に強く依存する。電解質の種類やアノード酸化条件によってさまざまな報告があるが、おおよそ以下の関係がある⁷⁾。

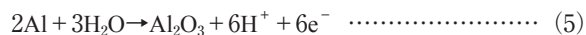
$$t_b = k_b U \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 k_b は比例定数であり、 $1.0 \sim 1.2 \text{ nm/V}$ 程度の値をもつことが実験的に明らかになっている。(4)式より、アノード酸化電圧が高いほど、アルミニウム素地を外界から隔てているバリヤー層は厚いことがわかる。図 1 の縦断面に示した円弧状のバリヤー層は、いずれの部分も等しい厚さ t_b になる。

2.2 ポーラス皮膜の成長挙動

アルミニウムのポーラス皮膜は、酸性および塩基性水溶液を用いたアノード酸化により生成することが知られているが、基礎的な研究や工業製品に用いられるポーラス皮膜のほとんどは酸性水溶液を用いて作製したものであり、ここでは酸性水溶液におけるポーラス皮膜の成長挙動について概説したい。

アノード酸化におけるポーラス皮膜の成長メカニズムが完全に明らかになっているとは言いがたい。しかしながら、酸化皮膜形成試料の詳細な電子顕微鏡観察により、以下の過程を経てポーラス皮膜が生成・成長することが見いだされている。アルミニウムを酸性水溶液中に浸漬してアノード酸化すると、以下の電気化学反応によってアルミニウム上に酸化アルミニウム(アルミナ, Al_2O_3)が生成する。



アノード酸化の初期の段階では、均一な厚さをもつバリヤー皮膜が形成される(図 2 a)。この際、バリヤー皮膜の表面では、水溶液中への均一な溶解もまた生じているが、アルミナの生成速度が速いため、バリヤー皮膜はアノード酸化時間とともに厚くなる。バリヤー皮膜がある程度の厚さになると、酸化皮膜の不均一な溶解が生じ、無数の微細なピットが生成する(図 2 b)。その後、一部のピットが、用いた電解質およびアノード酸化電圧に対応した大きさをもつ細孔へと優先的に成長する(図 2 c)。この細孔がさらに成長し続けることにより、厚いポーラス皮膜となる(図 2 d)。ただし上述の変化は、ある境界線をもって突然に生じるものではなく、徐々に過渡的な過程を経るイメージで考えると良い。

図 2 中に示した 2 つのグラフは、定電流アノード酸化において測定される典型的な電圧-時間曲線(図 2 e)および定電圧アノード酸化における典型的な電流-時間曲線(図 2 f)の形状を模式的に表している。定電流アノード酸化を行うと、バリヤー皮膜が生成して厚く成長するため、(4)式に示したように電圧は直線的に増大する。微細ピットおよび細孔の生成によってバリヤー層が若干薄くなるため、電圧は極大値を示したのちに減少する。その後、定常的なポーラス皮膜の成長によって細孔底部のバリヤー層の厚さは変化しなくなるため、電圧は一定値となる。定電圧アノード酸化の場合には、アノード酸化最初期に大電流が生じ、電圧に対応した厚さをもつバリヤー皮膜が生成するため、電流はすぐに減少する。その後、微細ピットおよび細孔の生成によってポーラス皮膜の成長が始まると、電流は増大する。最終的に、定常的なポーラス皮膜の成長によって電流は一定値となる。

電流および電圧-時間曲線はアノード酸化皮膜のナノ形状、特にバリヤー層の厚さと密接に関連して変化するため、アノード酸化中にこれらの曲線を測定することにより、ポーラ

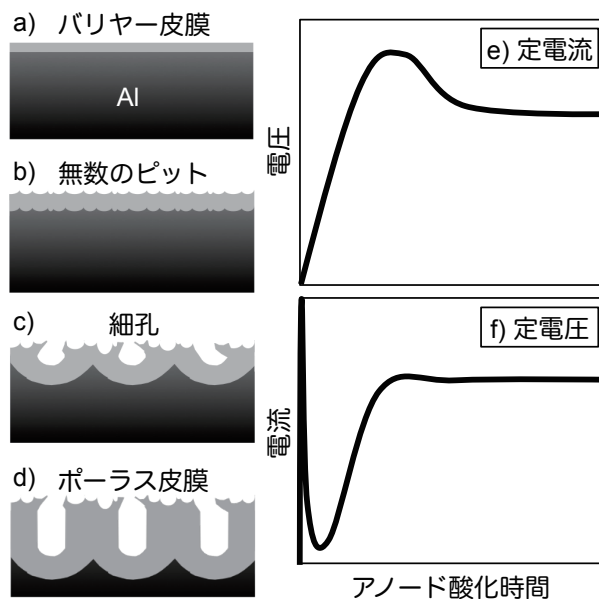
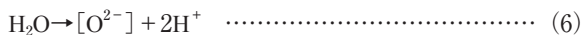


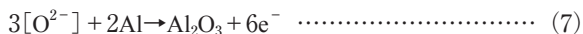
図 2 ポーラス皮膜の成長過程および定電流/定電圧アノード酸化において測定される電圧/電流-時間曲線の模式図

ス皮膜の生成の有無や成長挙動を予測できる。なお、図2に示した2つの電気化学曲線は、理想的なアノード酸化が生じている際に予想されるものであり、現実のアノード酸化では異なる曲線が得られる場合も多い。例えば定電流アノード酸化の際に水溶液温度を適切に制御しなければ、ジュール熱の発生によって水溶液温度が徐々に上昇し、細孔底部のバリアー層が薄くなるため電圧は低くなる。

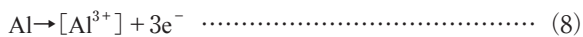
次に、ポーラス皮膜の成長過程における化学反応を詳細に議論したい。図3は、従来考えられているポーラス皮膜の生成機構を模式的に示したものである。アルミニウムのアノード酸化によって生成するアルミナは非晶質(アモルファス)である。細孔底部の電解質水溶液／バリアー層界面では、以下の化学反応式によって酸化物イオン O^{2-} が生じる。



ここで、 $[O^{2-}]$ は固体中(この場合は、アモルファスの Al_2O_3)における酸化物イオンを表す。アノード酸化中、 $[O^{2-}]$ はバリアー層にかかる高い電場により、バリアー層中を酸化物／アルミニウム素地界面に向かって移動する(イオン伝導)。このイオン伝導は、酸化物中に存在する $[O^{2-}]$ が玉突きのように移動することを想像すれば良い。 $[O^{2-}]$ はバリアー層／アルミニウム素地界面において、以下の反応式により Al_2O_3 となる。



一方、バリアー層／アルミニウム素地界面では、以下の反応が同時に生じる。



ここで、 $[Al^{3+}]$ は固体中におけるアルミニウムイオンを表す。 $[Al^{3+}]$ はバリアー層中を電解質水溶液／バリアー層界面に向かって移動する。電解質水溶液に露出したバリアー層表面の Al_2O_3 は高電場・酸性環境におかれているため、激しく溶解していることが知られている(field-assisted dissolution, 電場加速溶解)。そのような電解質水溶液／バリアー層界面に到達した $[Al^{3+}]$ は Al_2O_3 を形成せず、 Al^{3+} として水溶液中に移行する。

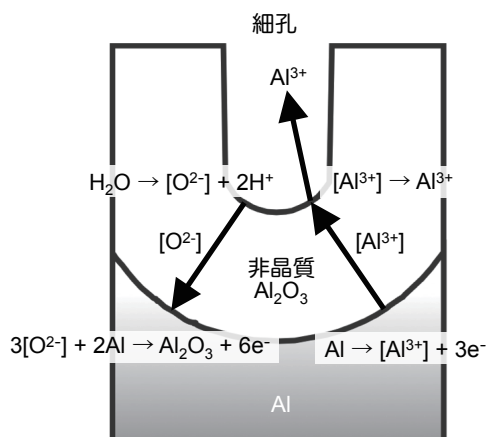
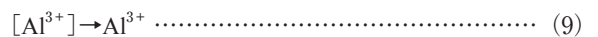


図3 ポーラス皮膜の成長過程において、バリアー層で生じる化学反応の模式図



すなわち、ポーラス皮膜の成長過程において Al_2O_3 が生成する領域はバリアー層／アルミニウム素地界面の1カ所のみであり、中性水溶液を用いて生成するバリアー皮膜の場合(電解質水溶液／バリアー層界面およびバリアー層／アルミニウム素地界面の2カ所)とは異なる。酸性水溶液を用いた場合には、バリアー層／アルミニウム素地界面における酸化物の生成と、電解質水溶液／バリアー層界面における酸化物および $[Al^{3+}]$ の溶解とが釣り合い、バリアー層の厚さは変化しないままポーラス層のみが厚くなる。

ポーラス皮膜の形成においては、素地のアルミニウムが消費されてアルミナが生成し、それによって体積が膨張するため、アノード酸化前の表面位置に比べてポーラス皮膜表面が高くなる(図4a)。アノード酸化時間の増大とともにポーラス層は厚くなるが、アノード酸化中、ポーラス層は酸性水溶液に浸っているので、細孔が徐々に化学溶解する。高濃度・高温の電解質水溶液を用いるほど速く化学溶解し、最初期に生成したポーラス層はやがて完全に溶解する。このため、ポーラス皮膜を無限に厚くすることはできず、ある限界の厚さが存在する(図4b、生成したポーラス皮膜が極端に速く化学溶解する環境を模式的に示した)。用いる電解質水溶液やアノード酸化条件にもよるが、厚さ数100 μm 程度のポーラス皮膜は比較的容易に形成できる。

2.3 ポーラス皮膜の自己規則化

アルミニウムを一般的な条件でアノード酸化することにより得られるポーラス皮膜は、図1に示した理想的なハニカム構造をもたない。図5aは典型的なポーラス皮膜の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したものである。ポーラス皮膜の最表面には無数のピットが存在し、その下に生き残った細孔が成長している様子が観察される。一方、細孔は垂直に配列しておらず、折れ曲がったり、分岐したり、死滅したりと、非常に不規則であることがわかる。これが典型的なポーラス皮膜のナノ形状である。

Masuda らは、アルミニウムを適切な条件下で長時間定電

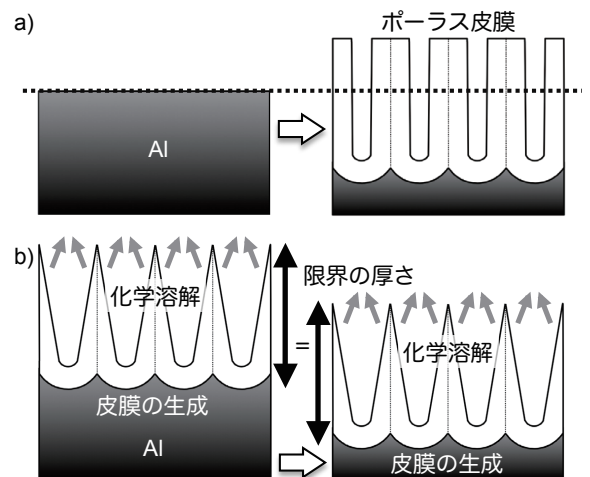


図4 a) ポーラス皮膜の生成に伴う表面位置の変化
b) ポーラス皮膜の厚さに限界値があることを示す模式図

圧アノード酸化すると、ポーラス皮膜の細孔がアノード酸化時間とともに再配列し、規則的な細孔をもつポーラス皮膜が生成することを見いだした(自己規則化)⁸⁾。さらに、自己規則化が生じたポーラス皮膜を一度化学的に溶解し、ポーラス皮膜の規則性に対応したディンプル構造をもつアルミニウム表面を露出したのち、同様の条件で再度定電圧アノード酸化を行うことにより、表面から底部まで細孔が規則配列したポーラス皮膜を作製することに成功した(2段階アノード酸化)。図5bは2段階アノード酸化によって作製した高規則ポーラス皮膜の破断面 SEM 写真を示しており、細孔が表面から底部まで垂直に規則配列している様子が観察される。このような自己規則化について Ono らは、「焼け」が生じて均一な皮膜形成が困難となる直下、まさにぎりぎり的高電圧を用いてアノード酸化を行った際に生じることを報告している⁹⁾。このような高電圧に伴う高電流密度のアノード酸化においては、細孔底部のバリアー層に極めて高い電場がかかり、自己規則化が誘起されるものと考えられた。

自己規則化条件では、なぜ細孔の再配列が生じるのであろうか。2.2節で述べた field-assisted dissolution によるポーラス皮膜の成長機構をもって自己規則化を論じることは難しく、さらなる探究が必要と考えられた。Thompson らは、タンゲステントレーサーを用いてポーラス皮膜の成長挙動を検討した¹⁰⁾。ここで、タンゲステントレーサーはポーラス皮膜のアルミナの位置指標となるが、アノード酸化挙動には直接影響を与えない。ポーラス皮膜形成試料の縦断面を観察すると、バリアー層に取り込まれたトレーサー層は、アノード酸化時間の増大とともにポーラス層のセル壁に押し上げら

れて移動することがわかった。すなわち、アノード酸化において生成したバリアー層は一定の場所に留まらず、流動しているであろうことを見いだした(field-assisted flow)。後年、Hebert らは(5)式によってアルミナが生成した際、皮膜内部に強大な応力が生じ、アルミナがニュートン流体(せん断応力が速度の勾配に比例する、ニュートンの粘性法則に従う流体)のように振る舞いながら流動するものと予想した¹¹⁾。このような粘性流動は、アモルファスシリカなどでも観察されるため、アノード酸化によって生成したアモルファスアルミナ中で生じて何ら不思議ではない。Hebert らは連続体近似したアルミナのニュートン流体モデルを用いて数値計算を行い、電解質水溶液/バリアー層界面からバリアー層/アルミニウム素地界面、さらにポーラス層のセル壁への流れが生じていることを予測するとともに(図6a)、この結果を用いて計算したタンゲステントレーサーのプロファイルが Thompson らの実験結果とよく一致することを報告した(図6b)。このような粘性流動は、細孔底部において(6)式により生じる $[O^{2-}]$ と、後述する電解質アニオンの取り込みにより、アルミナ中に圧縮応力が生じるためと考えられた。自己規則化アノード酸化においては、応力が強いほど隣接するセル同士が押し合いへし合い、最密の規則配列に近づく。

現在、ポーラス皮膜の生成メカニズムは、field-assisted dissolution と field-assisted flow を融合したモデルが有力視されている。アノード酸化条件によってそれらの機構が寄与する程度は異なり、field-assisted flow がよく生じるアノード酸化条件、すなわちアルミナが高速成長し、電解質アニオンがよく取り込まれる環境においては、自己規則化が進行するものと予想される。一方で Hebert らによる数値計算は、アノード酸化におけるジュール熱の発生を無視したり、アルミナを欠陥部の無い連続体とするなど、いくつかの事実とは異なる仮定に基づく。従って、ポーラス皮膜のナノ構造をより詳細に解析し、現実にあった物理モデルを構築することが重要になると思われる。

2.4 ポーラス皮膜を生成する電解質化学種

酸性または塩基性水溶液を用いてアルミニウムをアノード

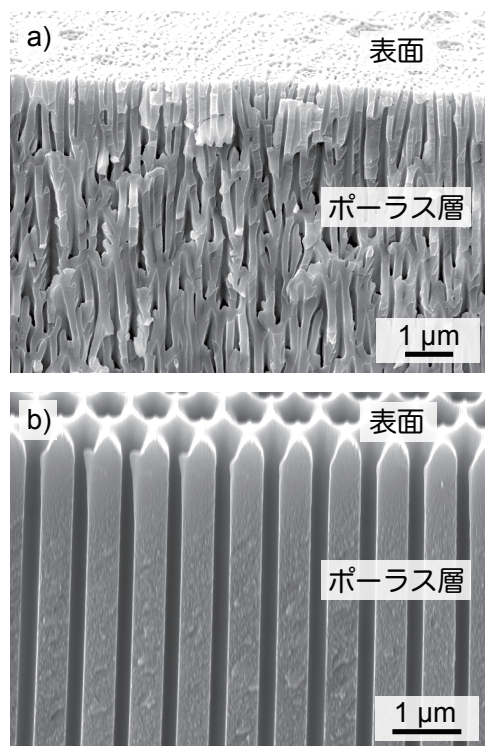


図5 a) アセチレンジカルボン酸を用いてアノード酸化した試料の縦断面 SEM 写真
b) エチドロン酸を用いて2段階アノード酸化した試料の縦断面 SEM 写真

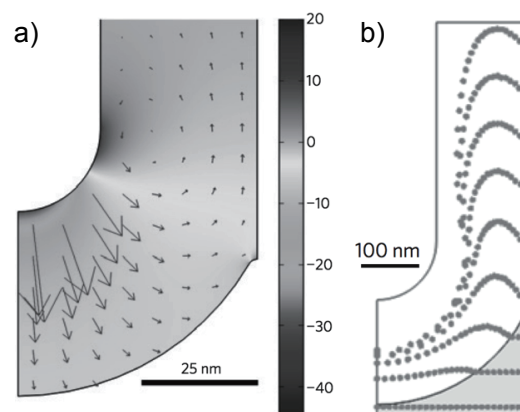


図6 a) ポーラス皮膜に生じる流速ベクトルと平均応力の数値計算結果(スケールバーは無次元化応力を示す)
b) タングステントレーサー位置の計算結果

Reprinted by permission from Springer Nature Ltd.: Nature Materials, ref. 11, Copyright 2009.

酸化するとポーラス皮膜が生成するが、どのような電解質を用いても良い訳では無く、適切な酸および塩基の種類はかなり制限される。従来の基礎研究や工業製品に利用されているポーラス皮膜のほとんどは、酸性水溶液を用いて作製されている。これは、塩基性水溶液におけるアルミナの化学溶解速度が酸性水溶液に比べてかなり速いため、塩基性水溶液を用いて均一かつ平滑なポーラス皮膜を得ることが比較的難しいためである。

アノード酸化の際に印加できる電圧は電解質化学種に強く依存する。無理に電圧を増大させると「焼け」を生じ、均一なポーラス皮膜を形成できない。2.1節で述べたように、アノード酸化電圧はポーラス皮膜のナノ構造を決定する因子であるため、電解質と電圧を適切に選択することが重要である¹²⁾。図7は、焼けを生じない最大電圧でアノード酸化を行うことによってポーラス皮膜の自己規則化を誘起した際、自己規則化電圧(U_{self})と D_{int} との関係を、さまざまな酸性電解質について示したものである。古くから知られる電解質である硫酸は19~25 V、シュウ酸は40 V、リン酸は160~195 V程度で規則化し、(3)式により計算される D_{int} をもつポーラス皮膜が生成する⁶⁾。その他、セレン酸(42~48 V)や、ジカルボン酸であるマロン酸(120 V)、酒石酸(195 V)、リン化合物であるホスホン酸(150~180 V)、ホスホノ酢酸(205~225 V)、エチドロン酸(165~270 V)などの自己規則化が報告されている^{12),13)}。なお、各電解質の自己規則化領域に幅がある理由は、電解質濃度や温度などのアノード酸化条件が変化すると、焼けを生じない最大電圧もまた変化するためである。

多価のカルボン酸(クエン酸、リンゴ酸、ケトグルタル酸など)や環状オキソカーボン酸(スクアリン酸、クロコン酸、ロジゾン酸)、ヒ酸などを用いることによってポーラス皮膜が生成するが、これらの電解質はアノード酸化電圧がかなり高いために容易に焼けを生じ、自己規則化させることがかなり難しい(後述するインプリントやhard anodizing、非水溶媒の使用など特殊な技法が必要とされる)¹²⁾。一方、クロム酸は樹枝状の枝分かれ構造をもつ特徴的なポーラス皮膜が生成し、規則化しない¹⁴⁾。また、六価クロムの有害性の観点から、クロム酸の利用は避けられる傾向にある。他にも数種類の電解質が見いだされているが、特異な条件においてポーラス状の酸化物が不規則に生成する程度である。経験的な考

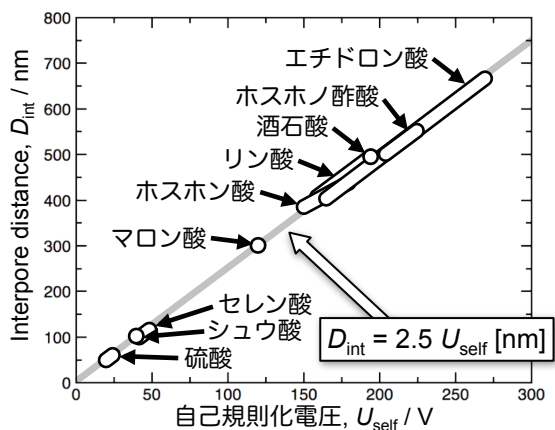


図7 酸性電解質の自己規則化電圧と inter-pore distance との関係

察より、均一なポーラス皮膜を安定的に成長させるためには、分子構造にハロゲンや窒素、遷移金属元素を含まず、酸解離定数(pKa)の低い多価の酸を用いる必要がある¹²⁾。

塩基性水溶液を用いたアノード酸化では、電解質として四ホウ酸ナトリウムやリン酸ナトリウムなどが報告されている¹⁵⁾。一方、酸性水溶液と比較すると、ポーラス皮膜のナノ構造の詳細はほとんど明らかにされておらず、未解明な部分が多い。塩基性水溶液における自己規則化も報告されていない。

ここまでアノード酸化電圧を指標とした電解質の分類を述べたが、工業的な用途を指向した場合、ポーラス皮膜の化学的・物理的・機械的特性も極めて重要である。例えば、硫酸アノード酸化により生成するポーラス皮膜は無色透明であるのに対し、シュウ酸を用いた皮膜は薄黄色、リン酸を用いた場合は薄灰色となる。0℃付近の低温硫酸水溶液を用いると、細孔の化学溶解が抑制されてポロシティの小さな硬い皮膜を作製できる。硫酸は他の電解質に比べてアノード酸化電圧が低いこと、高い電流密度で高速成長が可能であること、安価であることなど多くの理由から、工業的な用途では硫酸アノード酸化を選択する場合が圧倒的に多い。

2.5 電解質アニオンの取り込み

アノード酸化中、ポーラス皮膜底部のバリエー層には非常に高い電場がかかる。この電場によって電解質水溶液中のアニオン(陰イオン)がバリエー層中に取り込まれるとともに、ポーラス層中にも同様のアニオン分布が生じる¹⁶⁾。図8aはエチドロン酸を用いて作製したポーラス皮膜の横断面について、エネルギー分散型X線分析(EDS)によってリン(P)の濃度マッピングを測定したものである¹⁷⁾。エチドロン酸アニオン($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{P}_2^{4-}$)由来のPが細孔周囲の酸化物に取り込まれているが、セルの境界ではPがほとんど測定されないことがわかる。このようなアニオン取り込みの程度は、電解質の種類に強く依存する(図8b)。硫酸ではほとんど全てのアルミナに硫酸アニオンが取り込まれるのに対し、シュウ酸やリン酸など他の多くの電解質では細孔周囲の一部にしか取り込

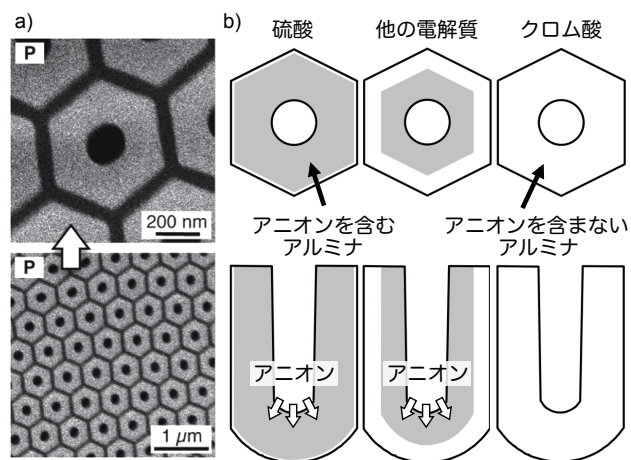


図8 a) エチドロン酸を用いて作製したポーラス皮膜のリン(P)濃度マッピング

Reprinted from *Electrochimica Acta*, ref. 17, Copyright 2016, with permission from Elsevier.

b) さまざまな酸性電解質を用いて作製したポーラス皮膜中のアニオン分布の模式図

まれない。アノード酸化電圧が高い電解質ほど、アニオンが取り込まれる領域は狭くなる傾向がある。また、同じ電解質であっても、アノード酸化電圧が低いほど、アニオン取り込み領域は狭くなる。

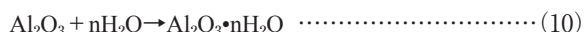
クロム酸を用いて作製したポーラス皮膜中には、アニオンがほとんど取り込まれていないことが知られている¹⁸⁾。2.3節において、電解質アニオンの取り込みにより生じる圧縮応力が自己規則化を誘起することを述べた。2.4節において述べた、クロム酸アノード酸化皮膜が自己規則化しない理由は、バリアー皮膜中にアニオンがほとんど取り込まれないためと予想される。すなわち、アニオンの取り込みが無い場合、field-assisted dissolution が支配的に生じてポーラス皮膜が形成されるため、field-assisted flow による自己規則化が生じない。一方、アニオンが取り込まれる他の電解質の場合には、アニオンの取り込み量が多くなるようなアノード酸化条件を誘起すれば、field-assisted flow が支配的に生じて自己規則化が進行すると考えられる。例えば、図9は濃度0.3 M、温度293 K のリン酸(H_3PO_4)およびヒ酸(H_3AsO_4)を用いて160 V の定電圧アノード酸化を行った際の、皮膜中のアニオン分布を測定したものである¹⁹⁾。アノード酸化条件は全く同じであるが、リン酸はアニオンが皮膜中によく取り込まれて比較的規則的な細孔配列が観察されるのに対し、ヒ酸はアニオンがあまり取り込まれず、規則性も無い。ヒ酸のアノード酸化電圧を増大して300 V 以上にすると、アニオンがよく取り込まれて規則性が向上する。

電解質アニオンの取り込みは、ポーラス皮膜の化学的・物理的性質にも強い影響を及ぼす。例えば、アニオンが取り込まれたアルミナは、アニオン取り込みの無い純度の高いアルミナに比べて容易に化学溶解する²⁰⁾。この溶解速度の差を

利用し、さまざまなナノ構造体が試作されている。また、シュウ酸アニオンやエチドロン酸アニオンを取り込んだポーラス皮膜は、1つの電子が捕捉された酸素空孔(F^+ center)を生じ、紫外線照射によって発光することが知られている(フォトルミネッセンス)²¹⁾。

2.6 封孔処理

アルミニウムを長時間アノード酸化すると厚いポーラス皮膜が生成するが、アルミニウム素地と外界とを隔てているのは細孔底部にある薄いバリアー皮膜のみであり(図1)、見かけが厚くても高い耐食性は期待できない。ポーラス皮膜形成試料を沸騰水中に浸漬すると、以下の化学反応式によって水和酸化物が生じ、細孔が充填される²²⁾。



この水和封孔の過程では、細孔表面のアルミナが沸騰水中に溶解したのち、薄片状の水和酸化物として析出するため、徐々に細孔が封じられる(図10)。長時間の沸騰蒸留水浸漬により、最表面の水和酸化物が結晶性の疑似ペーマイト(AlOOH)へと変化する。このような細孔の封孔処理によってポーラス皮膜の耐食性は格段に向上する。硫酸やシュウ酸を用いて作製したポーラス皮膜は容易に封孔できるのに対し、リン酸皮膜は水和反応があまり生じない。これは、ポーラス皮膜中に含まれるリン酸アニオンが、水和反応を抑制するためである。種々の化学反応を利用した、より高効率で低温の封孔処理法も開発されている。

2.7 ナノテクノロジーへの応用

2.3節で述べた2段階アノード酸化を用いると、規則的な細孔配列をもつポーラス皮膜を得ることができるが、プロセスが多段にわたりやや複雑である。Masudaらは、ナノインプリントを用いてアルミニウム表面に細孔形成を誘起する凹構造を形成したのちアノード酸化を行うことにより、高規則ポーラス皮膜を容易に作製できるプロセスを開発した²⁴⁾。この手法は、一段階目の長時間の自己規則化アノード酸化およびその後の皮膜溶解プロセスを必要とせず、大面積の高規則ポーラス皮膜を大量に作製できる。さらに、自己規則化条件から外れた D_{int} をもつアノード酸化条件を適用しても、ある程度の厚さまでインプリントの規則性が保たれたポーラス皮膜が生成する(過剰なアノード酸化は細孔の再配列を誘起

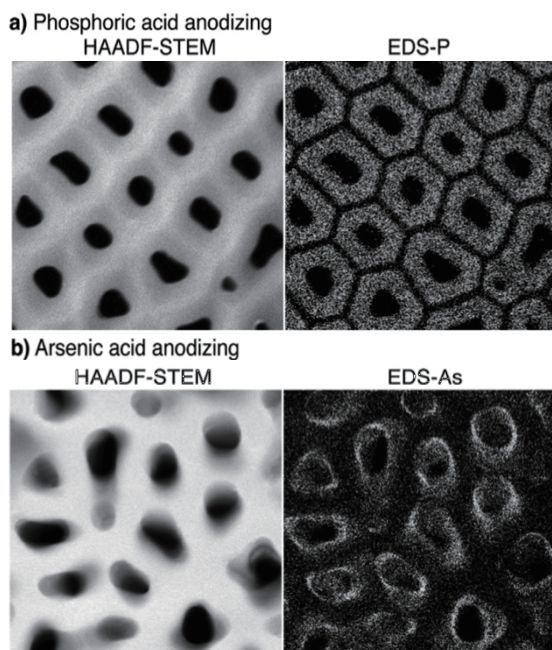


図9 a) リン酸(H_3PO_4)およびb) ヒ酸(H_3AsO_4)を用いて作製したポーラス皮膜の HAADF-STEM 像およびリン(P)/ヒ素(As)濃度マッピング

Reprinted from Applied Surface Science, ref. 19, Copyright 2017, with permission from Elsevier.

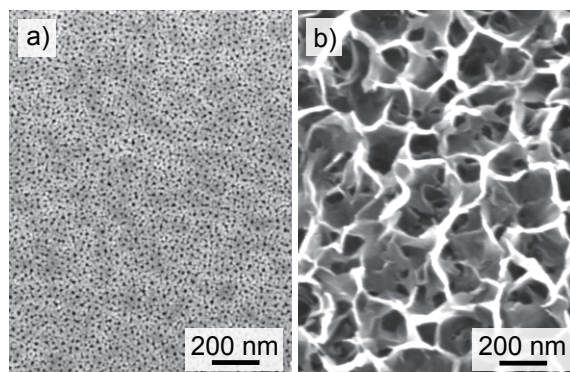


図10 a) 硫酸を用いて作製したポーラス皮膜およびb) それを15 min 沸騰蒸留水中に浸漬した試料の表面 SEM 写真

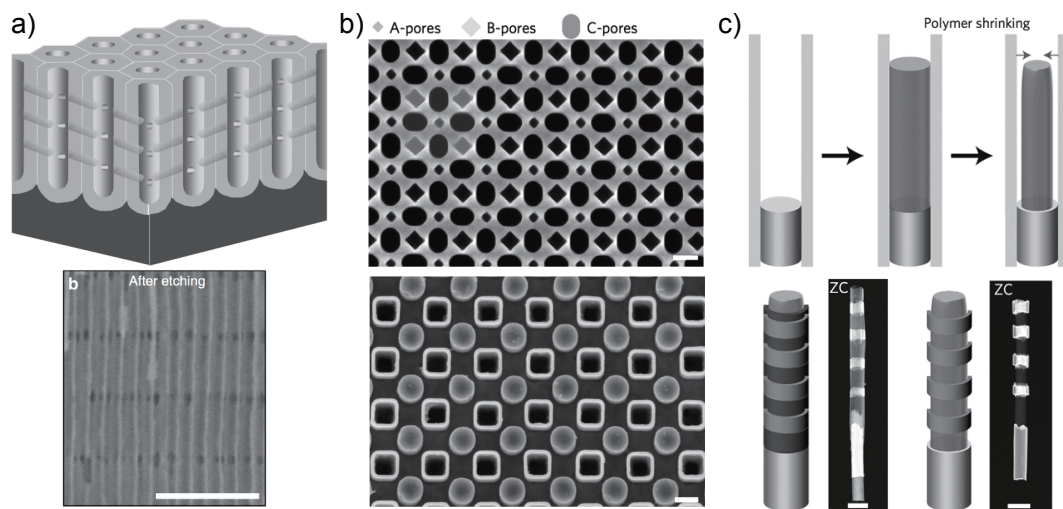


図 11 a) パルスアノード酸化により作製した内部連結型ポーラス皮膜
 b) 上: 3つの異なる細孔形状をもつポーラス皮膜, 下: 2つの異なる細孔形状をもつポーラス皮膜をテンプレートとして用いることにより試作したナノ構造体
 c) ポーラス皮膜を用いた同軸ナノ構造体作製法 (coaxial lithography)
 Reprinted by permission from Springer Nature Ltd.: a) Nature Communications, ref. 24, Copyright 2014, b) Nature Nanotechnology, ref. 26, Copyright 2017, c) Nature Nanotechnology, ref. 27, Copyright 2015

して不規則配列となる)。フォトリソグラフィーや電子ビームリソグラフィーでは作製することができない、高アスペクト比・高規則ポーラス構造形成法の確立によって、プラズモニックデバイス、触媒担体、センサー、バイオマテリアル、高密度記録媒体、メンブレン、光学デバイスなど幅広いナノテクノロジーへの応用展開が切り開かれている。ナノテクノロジー関連の研究は非常に多くの論文が報告されているため、本稿ではポーラス皮膜の構造制御の観点から特に注目される日本国外のユニークな研究について紹介したい。

近年、海外で盛んに研究されているアノード酸化法の1つに hard anodizing がある。Hard anodizing は従来、低温・高電流密度の硫酸アノード酸化により、ポーラス皮膜のポロシティを低下させて、硬い(hard)皮膜を得る方法として知られている。Lee らは、アルミニウム基板の裏面を強力に冷却しながら表面のみアノード酸化を行うと、通常は焼けが生じるアノード酸化条件においてもジュール熱が効率良く除去され、均一なアノード酸化皮膜が生成することを見いだした⁶⁾。このような hard anodizing では、従来の自己規則化条件よりも幅広い電圧領域において、高い規則性をもつポーラス皮膜を得ることができる。さらに、hard anodizing と従来のアノード酸化(mild anodizing と称している)を周期的に組み合わせるとパルスアノード酸化を行うと、パルスに合わせて D_p が周期的に変化するが、 D_{min} は等しいポーラス皮膜が形成できることを報告した⁶⁾。局所的に D_p の大きなポーラス皮膜を形成したのちにエッチングを行うと、隣接する細孔同士が部分的に連結し、立体的な細孔配列をもつポーラス皮膜が得られる(図 11 a)²⁴⁾。このようなパルスアノード酸化により作製したポーラス皮膜を用い、フォトリソグラフィなど新規な光学材料としての応用が発展しつつある。

ポーラス皮膜は六角形セルが最密充填したハニカム構造をもつが、正方格子配列のインプリントを行うと、正方配列の

細孔をもつポーラス皮膜が形成できる^{25), 26)}。この際、正方配列の四重点部分、すなわち細孔の中心から最も遠い特異点の部分に、従来の細孔とは異なる、構造欠陥に起因する極微細孔(第2の細孔)が生成する。この特殊な細孔形成法をさらに発展させて、構造欠陥の細孔形成を巧みに誘起すると、第3や第4の異なる細孔をもつポーラス皮膜を形成できる(図 11 b 上図)²⁷⁾。形状の異なるそれぞれの細孔について、ポーラス皮膜の表面および裏面からポアワイドニングやめっきを独立に施すことにより、異なるナノ形状・物質が規則配列した三次元構造体を作製できる(図 11 a 下図)²⁷⁾。プロセスが複雑ではあるが、従来の単純な細孔配列とは一線を画すポーラス皮膜形成法として大変ユニークである。

Coaxial lithography は、ポーラス皮膜の細孔を用いて同軸ナノ構造を作製する新規微細構造体作製法である²⁸⁾。細孔内にポリマーを充填したのち真空乾燥すると、ポリマーが収縮して細孔との間に空壁が生まれる(図 11 c 上図)。この空壁に金属をめっきすると、さまざまなリング状構造を作製できる(図 11 c 下図)。ポアワイドニングを組み合わせると、さらに複雑な立体構造が形成できる。このような同軸ナノ構造を従来の微細加工技術で作製することは困難であり、ポーラス皮膜を用いた新しい発想に基づくナノ構造体作製法として注目されている。

3. おわりに

本稿では、アルミニウムのポーラス皮膜の基礎について、アノード酸化に初めて接する読者が理解できるよう、なるべく平易に解説することを心がけた。紙面の都合上、最重要と思われない点については、説明を思い切って省略した。ポーラス皮膜をより深く理解するために、表面技術便覧²⁹⁾や、Lee ら³⁰⁾および Sulka³¹⁾による詳細な解説論文の一読を推薦して掲筆する。

謝 辞

本論文の執筆においては、科学研究費助成金、軽金属奨学会、LIXIL 住生活財団、造船学術研究推進機構およびソルト・サイエンス研究財団からのご援助により遂行された研究において得られた知見を用いた。ここに深い感謝の意を表する。

(Received September 17, 2018)

文 献

- 1) 幅崎浩樹；表面技術, **67**, 508 (2016).
- 2) 阿相英孝, 小野幸子；表面技術, **65**, 406 (2014).
- 3) 高橋英明；表面技術, **62**, 324 (2011).
- 4) 益田秀樹；表面技術, **53**, 871 (2002).
- 5) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson ; *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
- 6) W Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch ; *Nat. Mater.*, **5**, 741 (2006).
- 7) S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, A. Yasumori ; *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B384 (2006).
- 8) H. Masuda, K. Fukuda ; *Science*, **268**, 1466 (1995).
- 9) S. Ono, M. Saito, H. Asoh ; *Electrochim. Acta*, **51**, 827 (2005).
- 10) P. Skeldon, G. E. Thompson, S. J. Garcia-Vergara, L. Iglesias-Rubianes, C. E. Blanco-Pinzon ; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, B47 (2006).
- 11) J. E. Houser, K. R. Hebert ; *Nat. Mater.*, **8**, 415 (2009).
- 12) T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Curr. Nanosci.*, **11**, 560 (2015).
- 13) S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi, R. O. Suzuki ; *Electrochim. Acta*, **190**, 471 (2016).
- 14) W. J. Stepniowski, M. Michalska-Domańska, M. Norek, T. Czujko ; *Mater. Lett.*, **117**, 69 (2014).
- 15) S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki ; *Thin Solid Films*, **515**, 5418 (2007).
- 16) G. E. Thompson, G. C. Wood ; *Nature*, **290**, 230 (1981).
- 17) A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Electrochim. Acta*, **211**, 515 (2016).
- 18) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood ; *Corr. Sci.*, **18**, 481 (1978).
- 19) S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki ; *Appl. Surf. Sci.*, **403**, 652 (2017).
- 20) H. Han, S. -J. Park, J. S. Jang, H. Ryu, K. J. Kim, S. Baik ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3441 (2013).
- 21) Y. Yamamoto, N. Baba, S. Tajima ; *Nature*, **289**, 572 (1981).
- 22) H. Jha, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Nanotechnology*, **19**, 395603 (2008).
- 23) H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura ; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770 (1997).
- 24) J. Martín, M. Martín-González, J. F. Fernández, O. Caballero-Calero ; *Nat. Commun.*, **5**, 5130 (2014).
- 25) H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura ; *Adv. Mater.*, **13**, 189 (2001).
- 26) H. Asoh, S. Ono, T. Hirose, I. Takatori, H. Masuda ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 6342 (2004).
- 27) L. Wen, R. Xu, Y. Mi, Y. Lei ; *Nat. Nanotechnol.*, **12**, 244 (2017).
- 28) T. Ozel, G. R. Bourret, C. A. Mirkin ; *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 319 (2015).
- 29) 表面技術協会編；表面技術便覧(日刊工業新聞社, 1998)
- 30) W. Lee, S.-J. Park ; *Chem. Rev.*, **114**, 7487 (2014).
- 31) G. D. Sulka ; *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, p. 1 (Wiley-VCH, Weinheim, 2008)