- Yoneyama, *Chem. Lett.*, **1999**, 379.
- 14) T. Sugiura, H. Minoura, and Y. Ueno, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **54**, 612 (1986) (in Japanese).
 - 15) T. Sugiura, H. Minoura, and Y. Ueno, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **57**, 1133 (1989) (in Japanese).
 - 16) T. Sugiura, H. Minoura, and Y. Ueno, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **61**, 661 (1993) (in Japanese).
 - 17) T. Sugiura, R. Tenpaku, H. Minoura, and Y. Ueno, *Electrochim. Acta*, **38**, 593 (1993).
 - 18) T. Sugiura, M. Hida, M. Ohnishi, H. Minoura, and Y. Ueno, *Electrochim. Acta*, **37**, 1429 (1992).
 - 19) A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, 1 (2000).
 - 20) D. A. Tryk, A. Fujishima, and K. Honda, *Electrochim. Acta*, **45**, 2363 (2000).
 - 21) A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995).
 - 22) M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **1997**, 1705.
 - 23) L. A. Harris and R. H. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1010 (1976).
 - 24) L. A. Harris, D. R. Cross, and M. E. Gerstner, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 839 (1977).
 - 25) M. E. Gerstner, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 944 (1979).
 - 26) Y. Nakato, H. Akanuma, J. Shimizu, and Y. Magari, *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 35 (1995).
 - 27) Y. Nakato, H. Akanuma, Y. Magari, S. Yae, J.-I. Shimizu,

and H. Mori, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4934 (1997).

- 28) A. Tsujiko, T. Kisumi, Y. Magari, K. Murakoshi, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4873 (2000).
- 29) T. Sugiura, M. Hida, H. Minoura, and Y. Ueno, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1954 (1990).
- 30) T. Sugiura, S. Itoh, T. Ooi, T. Yoshida, K. Kuroda, and H. Minoura, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 204 (1999).

●著者プロフィール

氏名：杉浦 隆 Takashi SUGIURA
 所属：岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 (〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1)
 役職：助教授
 趣味：写真、音楽鑑賞

氏名：箕浦 秀樹 Hideki MINOURA
 所属：岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 (〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1)
 役職：教授
 趣味：テニス、蝶の観察、音楽鑑賞、中日ドラゴンズ

4 アノード酸化にもとづく規則性ポーラスアルミナの作製と電極への応用

益田 秀樹

1 はじめに

ナノデバイス作製を目的とし、近年、材料自身が規則構造を形成しようとする能力、自己組織化能にもとづくナノ構造材料に対する関心が高まっている。自己組織化的なナノ構造材料として、各種ゼオライト、ポーラスガラス、ブロック重合ポリマ、超微粒子や蛋白分子の2次元配列等があげられるが、本稿で紹介を行なう陽極酸化ポーラスアルミナは、電気化学プロセスで規則構造が形成されるという点で、電気化学と最もかかわりの深いナノ構造材料の一つといえることができる。本稿では、ナノ構造材料として応用分野の拡大が著しい陽極酸化ポーラスアルミナについて、細孔構造の高規則化、ナノデバイスへの応用、更には、電気化学的な応用等、筆者らのグループによる仕事を中心に紹介を行ないたい^{1, 2)}。

2 アノード酸化にもとづくポーラスアルミナの形成

Alを酸性電解液中で陽極酸化することにより表面に生じる多孔性の酸化皮膜、陽極酸化ポーラスアルミナは、もともとAlの表面保護皮膜として発展してきたものであるが、その特異な幾何学構造から、機能材料としても古くから関心をもたれてきた。陽極酸化時におけるポーラス構造形成機構の詳細は他の解説に譲るが^{2, 3)}、基本的には酸化皮膜の生成と電場に加速された酸化皮膜層の溶解が同時進行することで蜂

の巣状のポーラス孔構造が形成される。ポーラスアルミナの基本構造は、中央に直行した細孔を有するセルと呼ばれるシリンドラ状の集合構造から構成される。陽極酸化時、バリア層と呼ばれるセル底部の酸化皮膜層の厚さは、化成電圧に比例し、セルサイズはバリア層のほぼ2倍で近似されることから、化成電圧とセルサイズ、換言すれば、化成電圧と孔の間隔は比例関係をとることになる。一方、孔のサイズは、化成電圧、電解液の濃度、温度等に依存するが、これらの条件を調節することで制御することが可能である。また、孔の深さは、化成時間と良い比例関係にある。このように、化成時のパラメーターを設定することで、比較的容易に幾何学構造の制御が可能なのが、ナノ構造材料としてのポーラスアルミナの大きな特徴といえる。

3 陽極酸化ポーラスアルミナを用いるナノ構造材料と電極への応用

陽極酸化ポーラスアルミナの機能化を目的に、細孔内に様々な物質を充填する、いわゆる鑄型プロセスが数多く報告されている⁴⁻⁸⁾。1970年代には、細孔内に強磁性金属を電析することにより、粒子サイズの揃ったシリンドラ状磁性体配列を形成し、垂直磁気媒体へ応用する試みが日本のグループにより報告されている⁴⁾。ポーラスアルミナを鑄型に、超微粒

子の規則配列の形成を試みた点で、現在盛んに行なわれている Casting 型のバイオミメティックな研究といえるものである。

このほか、陽極酸化ポーラスアルミナの特異的な幾何学構造を機能性電極として応用しようとする試みも報告されている。Majda らのグループは、細孔内に界面活性型分子をコートし、細孔深さ方向への電荷移行の測定を報告している⁶⁾。魚崎らは細孔内に金を充填したポーラスアルミナの電極特性について⁷⁾、又 Martin らのグループは、細孔内に金属を充填することで、金属シリンドラ配列構造やチューブ構造を形成し、ミニディスク電極や、膜内のイオン透過制御等への応用について報告している⁸⁾。

4 メタルナノホールアレーの作製と電極への応用

筆者らのグループは、従来報告されているこのようなコンポジット形成に対し、ネガ・ポジ作製プロセスを順次繰り返すことにより、出発構造である陽極酸化ポーラスアルミナと同一の幾何学構造を有するナノホールアレー構造を金属、半導体等で作製する手法について検討を加えてきた⁹⁻¹¹⁾。Fig. 1 には、このような手法で作製した金属 (Pt) ナノホールアレーの例を示すが、出発物質である陽極酸化ポーラスアルミナと同一の幾何学構造を有する構造が得られていることがわかる。

このような手法で得られた金属ナノホールアレー構造は、幾何学構造が高い精度で制御されており、ポーラス電極における反応解析のためのモデル系として利用することができる。Fig. 2 には、直径約 100 nm の直行細孔を有する Pt 電極の硫酸電解液中におけるインピーダンス測定結果を示す¹²⁾。得られる測定結果は、シリンドラ状の孔配列を有するポーラス電極に対する理論解析結果とよい対応を示し、理論解析のモデル系として有用なことを示している。

この手法では、出発構造となる陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学構造を変えることで、作製される金属ナノホールアレーの構造を容易に制御することができる。Fig. 3 には、このような特性を生かし、孔径を変化させることで、Pt 細孔へのグルコースオキシダーゼ (GOD) の取り込み量の制御を試みた例を示す¹³⁾。一定量のグルコース注入に対する電流応答が、細孔径に応じて変化するのが観察されており、細孔内への GOD 取り込み量が細孔径に依存して制御されていることがわかる。このほか、本手法により作製した Pd ナノホールアレー電極における電気化学的な水素吸蔵にもとづく細孔径の制

Fig. 1 SEM micrographs of Pt nanohole array prepared by two-step replication of anodic porous alumina.

Fig. 2 Impedance diagrams of a Pt hole array electrode in 1 M H_2SO_4 , hole diameter is 100 nm: experimental (○), and theoretical (●).

Fig. 3 Current output for injection of glucose solution in Pt hole array electrodes of different hole diameters.

御や¹⁴⁾、 TiO_2 ナノホールアレー電極の光アノード特性の検討等が行なわれている^{15, 16)}。

5 ナノ構造材料としての高規則性ポーラスアルミナ

陽極酸化ポーラスアルミナにおける細孔配列の規則性は、作製条件に大きく依存し、細孔配列には欠陥や乱れが存在し、各セルの形状も六角形から外れる場合も多い。筆者等はナノデバイス作製の観点から、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列の規則化、特に長距離規則化について関心をもち、種々の電解液における規則化条件について系統的な検討を行ってきた^{11, 17-19)}。これまでの検討の結果、適切な陽極酸化条件を設定することで種々の間隔、サイズで孔が長距離にわたって規則配列した細孔構造が得られることがわかってきた。Fig. 4 には、このような自己組織化条件のもと得られた長距

Fig. 4 SEM micrographs of anodic porous alumina of naturally occurring long-range ordered hole configuration: (a)sulfuric acid, and (b)oxalic acid.

離規則配列を有するポーラスアルミナのセル配列の例を示す。Fig. 4 の配列は、シュウ酸、および硫酸を電解液として得られたものであるが、長距離規則化は、シュウ酸の場合 40 V、硫酸では 28 V 付近の化成電圧でのみ観察されている。このように、細孔配列の長距離規則化は、使用する電解液に特有な最適化成電圧で進行することから、電解浴の種類を変えることで様々な細孔周期で長距離規則性を有するポーラスアルミナが得られることになる。ポーラスアルミナの長距離規則化が、なぜ特定の電圧条件でのみ起こるのかについては、現時点では明かになっていないが、セル間の歪みが最も低減され、安定なセル成長が起こる条件と対応していることが推測される。

6 テクスチャリング処理による高機能化

自己組織化過程による長距離規則化は、時間とともに細孔が理想配列した領域（ドメイン）が拡大することで進行するが、試料全面にわたり理想配列した構造はとり得ない。細孔が試料全面に渡って理想配列したシングルドメイン構造を有する細孔配列を形成する手段として、Al 表面にあらかじめテクスチャリング処理により、細孔発生開始点となる窪みを形成した後、陽極酸化を行なう方法がある²⁰⁻²²⁾。このとき、開始点となる Al 表面へのテクスチャリング処理は、リソグラフィーで作製した規則的な突起配列を有するモールドを用いる。Fig. 5 には、この手法により得られた理想配列ポーラスアルミナの例を示す。この手法により形成可能なホールアレー構造の細孔周期、細孔径は、用いるモールドの加工精度に依存するが、現時点では、周期 60 nm、孔径約 15 nm のものが得られている (Fig. 6)。

この手法では、Al 表面に形成された極く浅い窪みが陽極酸化時の孔発生開始点となり、その後の陽極酸化の進行とともに高いアスペクト比の細孔構造を誘導するが、このような人工プロセスを組み合わせた系においても、自己組織化過程が重要な役割を果たす。Fig. 7 には、種々の周期でテクスチャリング処理を施したあと、化成電圧を調整してシュウ酸浴中で陽極酸化を行なった際、細孔の規則配列が深さ方向に

Fig. 5 SEM micrograph of ideally ordered hole configuration in anodic porous alumina with pretexturing process.

Fig. 6 SEM micrographs of ideally ordered anodic porous alumina with 60 nm hole period: (a)surface view, (b)cross sectional view.

どの程度まで保持されるかを測定した結果を示した²²⁾。前述のように、陽極酸化時の孔間隔は、陽極酸化電圧に比例することから、テクスチャリングの周期に合わせて電圧を調整し、陽極酸化をおこなうことで、陽極酸化初期には、理想細孔配列が誘導される。しかし、Fig. 7 からわかるように、その後の陽極酸化で理想配列が必ずしもそのまま保持されるわけではなく、保持される深さは電圧に依存し、シュウ酸を電解液として用いた場合には、40 V 付近の化成電圧でのみ規則配列が保持される。このとき規則細孔配列が保持される化成条件は、上述のシュウ酸浴中における自己組織化的に細孔配列の規則化が進行する条件と一致している。つまり、人工的に細孔配列を描いた後、陽極酸化を行なう場合でも、自己組織化条件と一致した場合のみ細孔の規則配列が保持されることを意味している。類似の結果は、他の電解液を用いた場合にも観察されている。これらの結果は、人工的な手法を導入して細孔配列の制御を行なった場合でも、材料自身が規則構造を形成しようとする性質である自己組織化能が本質的な役割を果たしている点で興味深い。

Fig. 7 Dependence of depth of ordered holes on anodic porous alumina on applied voltage in oxalic acid solution.

7 細孔形状の制御

陽極酸化に先立ち、Al 表面にテクスチャリング処理を施す手法は、自然界には存在しない様々な形態の陽極酸化ポーラスアルミナの作製を可能とする。Fig. 8 には、Al 表面にテクスチャリングにより形成される開始点の配列を変化させることで、ポーラスアルミナの開口形状を制御した例を示す²³⁾。

陽極酸化ポーラスアルミナのセル形状は、2次元空間内における各細孔の勢力範囲を決める一種のボロノイ分割線により決定され、通常のポーラスアルミナでは、孔の配列が六方配列をとることから、その結果得られるセル形状は六角形となる。孔の配列を異なるパターンとした場合には、それぞれの空間配置に対応した形状の異なるセルが形成される。Fig. 8 には、孔の配置を四方格子、グラファイト格子とすることにより得られる四角形セル、あるいは三角径セルをもった陽極酸化ポーラスアルミナの例を示す。陽極酸化時細孔の形状は円形であるが、エッチングによる孔径拡大処理を施すことで、セル形状に一致した四角、三角開口が得られる。この手法では、微細な形状を2次元空間の配列から誘導する点で、従来の直接形状を描出するパターンニングとは異なる。すなわち、形成されるセル、あるいは開口形状を決めるのは、開始点の形状ではなく、2次元平面内での空間配置である。このような、いわばタイリング原理にもとづく形状発生手法

Fig. 8 SEM micrographs of anodic porous alumina with square (a), and triangular openings.

Fig. 9 Spatially selective metal deposition into a hole array of anodic porous alumina using a microelectrode: (a) schematic drawing, and (b) SEM micrograph of deposited metal (Ni).

では、通常の描画にもとづく形状形成手法に比較して、微細な形状を効率的に形成できる可能性がある。

8 細孔への選択的な物質充填

陽極酸化ポーラスアルミナのナノ構造材料としての特徴の一つに高いアスペクト比（細孔長/細孔径比）がある。このような高アスペクトに構造の材料に対しては、電気化学プロセスに代表される湿式プロセスが有効な加工手段となる。Fig. 9 には、陽極酸化ポーラスアルミナのパターンニングを目的に微小電極を用いる金属の選択析出を試みた例を示す²⁴⁾。陽極酸化ポーラスアルミナの応用分野を拡大する上で、今後、パターンニング技術重要な要素技術となる。ポーラスアルミナのパターンニング法としては、通常のレジストを用いる方法、イオンビームを用いる手法等が提案されているが、微小電極を用いる手法では、析出部位を任意に制御できる可能性をもつ。Fig. 9 b には、この方法で得られた金属 (Au) の選択析出の例を示すが、使用する微小電極のサイズにほぼ対応した形で、選択的な析出が行なわれているのが確認できる。微小電極に関しては、数 10 nm サイズの電極の作製例も報告されており、今後より微細なパターンニングが可能になると期待される。

9 おわりに

本稿では、規則的なナノ細孔構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナにおける細孔配列の規則化とその応用を中心に最近の研究例を紹介した。ポーラスアルミナの作製プロセス自身、あるいは、それを出発構造とするナノコンポジットやナノデバイス作製過程で電気化学が重要な役割を果たす場合も多く、今後、電気化学系がつくるユニークなナノ構造材料として更に発展することが期待される。本稿では、スルーホール化したポーラスアルミナをマスクとして用いる手法をはじめ、陽極酸化ポーラスアルミナを用いたいくつかの加工プロセスや、光学素子への応用等については、紙数の関係で紹介

できなかった。これらについては、他の解説類^{1, 2)}を参照頂ければ幸いである。

文 献

- 1) 益田秀樹, 触媒, **40**, 508 (1998).
- 2) 益田秀樹, 応用物理, **69**, 558 (2000).
- 3) F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
- 4) S. Kawai and R. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 32 (1975).
- 5) C. G. Granqvist, A. Anderson, and O. Hunderi, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 268 (1979).
- 6) C. J. Miller, C. A. Widrig, D. H. Charych, and M. Majda, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1928 (1988).
- 7) K. Uosaki, K. Okazaki, H. Kita, and H. Takahashi, *Anal. Chem.*, **62**, 652 (1990).
- 8) J. C. Hulten and C. R. Martin, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1075 (1997).
- 9) H. Masuda, H. Tanaka, and N. Baba, *Chem. Lett.*, **1990**, 621.
- 10) H. Masuda, K. Nishio, and N. Baba, *Thin Solid Films*, **223**, 1 (1993).
- 11) H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 146 (1995).
- 12) T. Ohmori, T. Kimura, and H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1287 (1997).
- 13) H. Masuda, T. Mizuno, N. Baba, and T. Ohmori, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 333 (1994).
- 14) H. Masuda and K. Fukuda, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 240 (1999).
- 15) H. Masuda, K. Nishio, and N. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1775 (1993).
- 16) P. Hoyer, N. Baba, and H. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2700 (1995).
- 17) H. Masuda and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L126 (1996).
- 18) H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).
- 19) H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).
- 20) H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asho, M. Nakao, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770 (1997).
- 21) H. Asho, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, and H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 569 (2001).
- 22) H. Asho, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, and H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B152 (2001).
- 23) H. Masuda, H. Asho, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, and T. Tamamura, *Adv. Mater.*, **13**, 189 (2001).
- 24) H. Masuda, M. Yotsuya, and M. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1090 (1998).

●著者プロフィール

氏名：益田 秀樹 Hideki MASUDA
 所属：東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻（〒192-0397 八王子市南大沢 1-1）
 役職：教授
 趣味：食べ歩き