アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜と ナノファブリケーション

菊地 竜也*・中島 大希*・西長 理*
夏井 俊悟*・鈴木 亮輔*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 64, No. 10 (2014), 476-482
© 2014 The Japan Institute of Light Metals

Porous anodic oxide films on aluminum and their nanofabrication

Tatsuya KIKUCHI*, Daiki NAKAJIMA*, Osamu NISHINAGA*
Shungo NATSUI* and Ryosuke O. SUZUKI*

Keywords: aluminum, anodizing, porous anodic oxide

1. はじめに

アルミニウムのアノード酸化（陽極酸化）は、アルミニウムの表面処理法として古くから用いられている極めて重要な電気化学プロセスである。アノード酸化により生成した酸化アルミニウムの皮膜は、電解コンデンサの誘電体やオフセット印刷のPS版、アルミニウムおよびその合金への耐食性付与、装飾用カラーリングなど、様々な分野へ応用されている。さらに近年、アノード酸化皮膜の特徴的なナノ構造を種々のナノ構造体作製技術（ナノファブリケーション）に応用するための研究開発が活発に行われており、21世紀の現在もアルミニウムのアノード酸化は進化し続けている。特筆すべきは、過去、アルミニウムのアノード酸化に関する基礎研究およびその応用を日本がリードし、そして今現在もリードし続けていることである。日本が先端を走り続けている科学技術の分野は、世の中にそう多くはないと思われる。

本解説論文においては、アルミニウムのアノード酸化皮膜のうち、特に「ポーラス型アノード酸化皮膜」に着目し、どのような電解質化学種を用いてアノード酸化すると、どのような構造の酸化皮膜が生成するのか、過去から現在に至る研究成果を紹介し、あわせてそれらを応用した最新のナノファブリケーションテクノロジーを報告する。アノード酸化皮膜の成長機構など、従来の解説論文に詳細が記載されている事柄については極力参考文献の簡単な紹介にとどめ、ポーラス型アノード酸化皮膜を形成するために必要な電解質化学種や電気化学的分極条件を中心として紹介したい。

2. アルミニウムのアノード酸化

電極を電気化学的に酸化すること、特に電極表面に酸化物を形成する手法をアノード酸化とよぶ。アルミニウムを主にはう酸塩などの中性水溶液中に浸漬してアノード酸化する

と、アルミニウム表面に薄くて緻密な酸化皮膜が生成する。この皮膜を「バリヤ型アノード酸化皮膜」とよぶ（図1a）。バリヤ皮膜の厚さは、適切なアノード酸化条件を選択したとしても1 μm 弱程度にしかならず、それ以上に厚くしようとしても酸化物の絶縁破壊を生じ、欠陥部のない皮膜を形成することはできない。これに対して、アルミニウムを硫酸、しゅう酸およびりん酸などの酸性水溶液中に浸漬してアノード酸化すると、アルミニウム表面に比較的厚い多孔性の酸化皮膜が生成する。この多孔質皮膜を「ポーラス型アノード酸化皮膜」とよぶ（図1b）。ポーラス型酸化皮膜は、アルマイト、ナノポーラスアルミナ、AAO（porous Anodic Aluminum Oxideの略）などともよばれ、すべて同義語である（アルマイトについては後述）。適切な条件でアノード酸化を行うと、厚さ数100 μm のポーラス型酸化皮膜を形成することができる。図2はポーラス型酸化皮膜の模式図を示しており、酸化

a) バリヤ型皮膜

b) ポーラス型皮膜

図1 バリヤ型およびポーラス型アノード酸化皮膜の模式図と電子顕微鏡写真

*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 (N13-W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628).

受付日：平成26年5月15日 受理日：平成26年5月28日

図2 ポーラス型アノード酸化皮膜のKellerモデル

皮膜は六角形の「セル」とよばれる単位酸化物が無数に配列した特徴的な構造からなり、それぞれのセルの中心にはナノサイズの細孔が存在する。ポーラス層の細孔の底には薄くて緻密なバリア層があり、このバリア層によってアルミニウム素地金属と環境とが隔てられている。このようなポーラス皮膜のナノ構造は、アノード酸化において、アルミニウム素地／酸化物界面における酸化アルミニウムの生成と、酸化物／水溶液界面すなわち細孔底部における局所的な化学溶解が同時に起こることにより生じるとされている。バリア皮膜およびポーラス皮膜の成長挙動に関しては非常に多くの研究者がその詳細を観察・報告しているので参考にされたい^{1)~5)}。

3. ポーラス型アノード酸化皮膜

アルミニウムのポーラス型酸化皮膜に関する研究は、実質的に1920年代から始まったと言ってもよい。1923年、理化学研究所の鯨井らが、アルミニウムをしゅう酸水溶液中でアノード酸化することによってポーラス皮膜を形成する手法を確立し、これを特許化した⁶⁾（登録商標アルマイト。アルマイトの厳密な定義はしゅう酸を用いて作製したアノード酸化皮膜のことであるが、現在はより広義な意味合いになり、ポーラス型アノード酸化皮膜全般の総称としても用いられている）。しゅう酸皮膜は淡黄色透明の外観を持ち、直径100nm程度の六角セルが垂直に配列したナノ構造を形成している。ほぼ時を同じくして、Bengoughらがクロム酸を用いたアノード酸化法をイギリスで特許化した⁷⁾。クロム酸皮膜はしゅう酸皮膜に代表される一般的なポーラス型アノード酸化皮膜のナノ形状とは異なり、ポーラス皮膜中の細孔が樹枝状に枝分かれした特異的な構造を持つ⁴⁾。すなわち、クロム酸を用いて規則的な垂直ナノ構造を持つポーラス型酸化皮膜を形成することはできない^{8),9)}。さらに1927年、Gowerらが硫酸を用いたアノード酸化法を特許化した（商標名アルミライト¹⁰⁾）。硫酸皮膜は無色透明であり、直径50nm程度のかかなり小さな六角セルが配列している。これらのアノ-

ード酸化皮膜が見いだされた1920年代、材料表面を高倍率で観察する走査型電子顕微鏡はまだ開発されていなかったため、アノード酸化皮膜のナノ構造の詳細は明らかになっていなかったが、化学的な実験結果から生成した酸化皮膜が緻密ではなく、多孔質であろうことは推察されていた。しゅう酸および硫酸は、現在でもポーラス型酸化皮膜を形成するための電解質化学種として広く用いられているのに対し、クロム酸は六価クロムを含むため、あまり使われなくなりつつある。1945年、Taylorらは、りん酸およびくえん酸を用いて同様の性状を持つアノード酸化皮膜が形成できることを報告した¹¹⁾。りん酸皮膜は薄い灰色を呈しており、直径100nm以上の比較的大きな六角セルが配列している。くえん酸皮膜の六角セルはさらに大きく数100nmのサイズとなるが、後述する「焼け」の理由により、厚い酸化皮膜を均一に形成することはかなり難しい。ちょうどこのころ、電子顕微鏡の開発と発展によって、上述のアノード酸化皮膜がナノポーラス構造を持つこと、および図2に示した六角セルの配列からなることを提案したのがKellerである（Keller-Hunter-Robinsonモデル¹²⁾。

しゅう酸や硫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、厚いポーラス型酸化皮膜が形成できることは古くから知られていた。一方、アノード酸化皮膜の微細構造解析の進展とともに、それぞれの酸を用いて生成するポーラス型酸化皮膜の性状、すなわちナノ構造や化学的・物理的特性などに大きな違いがあることが明らかになってきた¹⁾。このような性状の違いは、さらなる新しいポーラス型酸化皮膜の探索を求める動機となった。それでは、この世の中に多種多様に存在する様々な酸を用いて、ポーラス型酸化皮膜を形成することはできるのであろうか。実は、容易にポーラス型酸化皮膜を生成する電解質化学種を見いだすことは極めて難しい。例えば、アルミニウムを塩酸水溶液中に浸漬してアノード酸化すると、アルミニウム素地の腐食が生じる。塩化物イオンが容易に酸化物を破壊し、アルミニウムのアノード溶解がおこるためである。ハロゲンを含む酸は、いずれもこのような傾向を持つ。1970年代、福島らはアルミニウムのアノード酸化における種々の電解質化学種の探索を行い、それらのアノード酸化挙動を報告した。例えば、しゅう酸（ HOOC-COOH ）は最も単純な化学構造を持つジカルボン酸であるが、2つのカルボキシ基の間にメチル基が付加したマロン酸（ $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ ）を用いてアノード酸化すると同様のポーラス型酸化皮膜が形成できるのに対し^{13)~17)}、より長い炭素鎖を持つこはく酸（ $\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$ ）やグルタル酸（ $\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-COOH}$ ）、アジピン酸（ $\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$ ）などの長鎖ジカルボン酸を用いたアノード酸化では、ポーラス型酸化皮膜が生成しない¹³⁾。同様の系統的な探索により、ぎ酸¹⁸⁾、酒石酸^{19)~21)}およびりんご酸^{19),22)}水溶液中でアノード酸化すると、ポーラス型酸化皮膜を形成できることが報告されている。

これまでに述べたポーラス型酸化皮膜に関する電解質化学種をまとめると、大きく2つに大別することができる。1つは2価または3価の無機酸であり、硫酸、りん酸およびクロム酸がこれに属する。もう1つは2価または3価の有機酸、それもカルボン酸であり、しゅう酸、マロン酸、酒石酸、りんご酸およびくえん酸が該当する。すなわち、アノード酸化においては「多価の酸」を用いることが重要である。唯一

表1 種々のカルボン酸の酸解離定数

化学種	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
しゅう酸	1.04	3.82	—
マロン酸	2.60	5.29	—
こはく酸	3.99	5.20	—
グルタル酸	4.13	5.03	—
アジピン酸	4.26	5.03	—
酒石酸	2.87	3.97	—
くえん酸	2.90	4.35	5.69
りんご酸	3.23	4.77	—

ぎ酸は1価の酸であり、上述の区分に分類することはできない。このような例外的な1価の酸として、近年、グリコール酸アノード酸化によるポーラス型酸化皮膜の形成もまた報告されている^{23), 24)}。しかしながら、これらの1価の酸は水溶液中において水素結合によってカルボン酸の二量体を形成しており^{25), 26)}、「多価の酸」と同様のふるまいをしていると考えてよいだろう。一方、Yakovlevaらは、硝酸を用いたアノード酸化により、ポーラス状の酸化皮膜が生成することを報告している²⁷⁾。しかしながら、硝酸アノード酸化により生成する酸化皮膜は六角セルが精緻に配列したポーラス型酸化皮膜とは言いがたく、若干性状の異なる酸化物であると考えたい。

アルミニウム上にポーラス型酸化皮膜を生成する電解質化学種は、比較的「強い酸」であることに特徴を持つ。化学種が持つ酸の強さを定量的に表現する指標として酸解離定数(pK_a)がある。表1は、これまでに述べた有機酸の酸解離定数を示している²⁸⁾。ジカルボン酸を例に考えると、ポーラス型酸化皮膜を生成するしゅう酸やマロン酸は、 pK_{a1} がかなり低いのにに対して、こはく酸やグルタル酸、アジピン酸などポーラス皮膜を生成しない電解質はいずれも4程度の高い値を示す。同様に、ポーラス皮膜生成化学種である酒石酸やくえん酸、こはく酸も比較的低い pK_{a1} を持つ。ポーラス型酸化皮膜を形成するためには、アルミニウムを酸性水溶液中でアノード酸化する必要があるため、酸解離定数は非常に重要な因子となる。電解質化学種の酸解離定数を考慮することにより、ポーラス皮膜生成の可否をある程度予測することができる。ただし、ポーラス皮膜の生成は、酸解離定数のみで一義的に予測できるわけではないことに注意されたい。

これまでに述べたポーラス型酸化皮膜、とりわけ硫酸皮膜やしゅう酸皮膜は、アルミニウムの耐食性、外観特性および機能性付与のために幅広く利用されている。一方、マロン酸やりんご酸など比較的大きな分子構造を持つ有機酸が工業的に利用されることはほとんどない。これは、安価な電解質を用いてアノード酸化すれば、「ポーラス型アノード酸化皮膜を形成する」目的を十分に達成できるからである。一方、ナノテクノロジーの観点から考えた場合、電解質化学種によって酸化皮膜のナノ構造が大きく異なることは、電解質化学種の選択が極めて重要であることを意味する。

4. 高規則性ポーラス型アノード酸化皮膜の作製

これまでに紹介した電解質化学種を用いてアルミニウムを

図3 マロン酸を用いてアノード酸化した際に得られるアノード酸化皮膜表面およびアルミニウム素地界面のSEM写真

アノード酸化するとポーラス型酸化皮膜が生成するが、実際には、その酸化皮膜は図2に示したような理想的な六角セルの細密配列構造を持っているわけではない。図3は、アルミニウム試料を0.2Mマロン酸水溶液中に浸漬して 50Am^{-2} の定電流アノード酸化を1h行った際の、酸化皮膜表面およびアルミニウム素地界面のSEM写真を示している。図3a)中、灰色の部分がアノード酸化皮膜、黒い部分がポーラス皮膜の細孔に対応するが、細孔は図2に示したような規則性を持っておらず、無秩序に生成している様子が観察される。同様に、ポーラス皮膜の成長面であるアルミニウム素地の形状も、規則性は見られない。このような規則性に乏しいポーラス層の形成は、いずれのアノード酸化皮膜においてもよく見られる典型的な表面形態であり、アルミニウム表面に存在する極めて微細な凹部や不純物、結晶粒界などの欠陥から無秩序に細孔の生成が生じるためである。すなわち、図2に示した美しい配列を持つKellerモデルは、あくまで「究極に理想的な配列」にすぎない。

1995年、益田らの研究グループは、アルミニウム試料をしゅう酸水溶液中に浸漬し、適切な定電圧条件下で長時間のアノード酸化を行うことにより、高い規則性を持つポーラス型酸化皮膜が作製できることを見いだした²⁹⁾。この発見のポイントは、適切な条件でアノード酸化を行うと、徐々に六角セルおよび細孔の規則化が進行すること（自己組織化・自己規則化）、規則配列が得られた時点でいったん酸化皮膜のみを選択的に化学溶解し、アルミニウム素地に生成した規則化ディンプル構造を「型」として再びアノード酸化することにより（二段階アノード酸化、図4）、上部から下部まで皮膜縦断面のすべての領域が規則化した高アスペクト比のポーラス型酸化皮膜形成を実現したことにある。さらに、この規則性ポーラス皮膜を「型」として種々の材料に転写すること

図4 二段階アノード酸化による高規則性ポーラス型酸化皮膜作製法の模式図

により、同様の高い規則性を持つポーラス構造がアルミナ以外の材料でも構築できることを実証した²⁹⁾。折しも、ナノテクノロジーに関する研究が活発化し始めた時期にあたり、様々なナノテク研究者がこの高規則性ポーラス型酸化皮膜をナノデバイスへ応用する研究を報告し始めた。この流れは加速を増し³⁰⁾、2014年現在も続いている。

二段階アノード酸化による高規則性ポーラス型酸化皮膜の作製は、シンプルな二電極式の電気化学セルを用いた2回のアノード酸化によって容易に達成できる手法であるが、素地アルミニウムの結晶粒界や結晶方位の影響、不純物の存在などにより、広範囲にわたって理想的な規則配列を形成することは困難である^{31)~33)}。多くの場合は数10~数100個程度の規則配列六角セルからなるドメインの集合体を形成しており、それぞれのドメイン間には不整合界面が存在する。また、限定された小さな範囲の規則化であっても、規則化に必要なセルの再配列に要する時間が非常に長い欠点を持つ。ゆっくりゆっくりと自己組織化するわけである。これらの問題点は、ナノインプリントを用いることにより解決された^{34)~36)}。あらかじめ予想される規則的な形状と同様の突起形状を持つナノインプリントモールド(型)を用意し、その突起をアルミニウム表面に押付けて形状を転写することにより、ナノ凹形状が規則的に配列したアルミニウム試料を作製する。すなわち、図4b)のようなアルミニウム試料をナノインプリントにより作製する。この試料をアノード酸化すると、転写された凹部から優先的に細孔が生成し、インプリントモールドと同様の規則性を持つポーラス型酸化皮膜が容易に作製できる。

高い規則性を持つポーラス型酸化皮膜を作製するためには、「適切な条件を用いて」アノード酸化することが重要であるが、ポーラス型酸化皮膜の規則化が進行するアノード酸化条件は極めて限定的な範囲に存在することが明らかになってきた。ポーラス型アノード酸化皮膜の成長面は、アノード酸化皮膜表面ではなくアルミニウムと酸化物との界面であるので、規則化の程度を評価するためには生成した酸化皮膜を溶解し、アルミニウム上に形成されたディンプル構造を観察することが重要である。これまでに報告されている典型的な

図5 アノード酸化電圧とセルサイズとの直線関係

規則化電圧は、硫酸で19~27V^{37),38)}、しゅう酸で40V^{29),39)}、マロン酸で120V⁴⁰⁾、りん酸で160~195V^{41),42)}、酒石酸で195V⁴⁰⁾程度であり、これらの条件で定電圧アノード酸化を行った際にポーラス皮膜の規則化が生じることが実験的に確かめられている。この電圧から外れた領域では、規則化はあまり進行せず、無秩序な細孔の配列がアノード酸化時間とともに続いていく。ポーラス型酸化皮膜の規則化は、かなり高速の酸化皮膜形成条件でアノード酸化を行うことにより、生成した酸化物に高い応力場が生じることによるものとされている⁴⁰⁾。すなわち、酸化物が最も「押し合いへし合い」する条件が、最密充填の美しいポーラス構造となる。この際生成した酸化物は粘性流体のようにふるまうという^{43),44)}。これらの規則化条件よりもさらに高い電圧(あるいは電流密度)で無理にアノード酸化を行うと、ほとんどの場合電流の局所的な集中に伴う局所的な皮膜成長、いわゆる「焼け」が生じ、均一なアノード酸化皮膜を形成することが困難になる^{45),46)}。このような焼けを防ぐ方法として、アルミニウム試料の背面をペルチェ素子などにより強制冷却して発生したジュール熱を効率よく取り除く手法も開発されているが^{47),48)}、装置の構成がかなり複雑になり、局所的な領域のみしか規則性ポーラス皮膜を形成することはできない。なお、この高電圧アノード酸化法は、従来の「マイルドな」低電圧アノード酸化と対比させる意味で「Hard Anodizing (ハードアノダイジング)」と命名されているが、本来のハードアノダイジングの意味は、ビッカース硬度の大きな硬質アノード酸化皮膜を形成する手法の総称であることに注意されたい。

アノード酸化電圧をV、ポーラス型酸化皮膜のセルの直径(セルサイズ、一部の文献では細孔間距離 inter pore distanceとも表現し、どちらも同じ値となる)をDとすると、Dは以下のように表されることが実験的に明らかになっている。

$$D = 2.5 V \quad [\text{nm}] \quad (1)$$

すなわち、しゅう酸で40Vの定電圧アノード酸化を行った場合には、直径100nmのセルが配列した高規則性ポーラス型酸化皮膜を形成することができる。図5は、規則性ポーラス型酸化皮膜のアノード酸化電圧とセルサイズとの関係を示したものであり、(1)式に示した直線関係が見てとれる。

高規則化ポーラス型酸化皮膜を各種ナノファブリケーション

ンに应用するためには、目的に応じたセル直径が得られる電解質化学種を選択する必要がある。しかしながら、図5に示したように、ポーラス型酸化皮膜を形成できる電解質化学種およびその規則化アノード酸化電圧はかなり限られているので、多くの空白領域が存在する。このため、ポーラス型酸化皮膜の応用範囲もまた制限を受ける。新規な電解質化学種の探索によって新しい規則化条件を見だし、上述の空白領域を埋めることができれば、広範囲にわたってナノメートルの領域を網羅するポーラス構造の形成が可能となるだろう。このような観点から、近年、著者らを含む複数のグループは、新しいポーラス型酸化皮膜生成電解質化学種の探索に挑戦している。Pashchankaらは、ジカルボン酸の1つであるタルトロン酸を用いてポーラス型酸化皮膜が形成できることを報告している⁴⁹⁾。規則化挙動はまだ見いだせていないようである。著者らは種々の電解質化学種水溶液におけるアルミニウムのアノード分極挙動を検討し、これまでにアセチレンジカルボン酸⁵⁰⁾、セレン酸⁵¹⁾ およびスクアリン酸⁵²⁾を用いてポーラス型酸化皮膜が形成できることを見いだしている。これらのうち、セレン酸アノード酸化皮膜は42~48V程度のアノード酸化電圧で高い規則性を示すことが認められている。図6は、セレン酸アノード酸化によってアルミニウム上に生成したナノディンプル構造の規則性を原子間力顕微鏡 (AFM) により評価したものである。直径102nmのセルサイズを持つディンプル構造がアルミニウム上に規則配列し

図6 セレン酸を用いてアノード酸化した際にアルミニウム上に形成されたナノディンプル構造のAFM像

ている様子が観察される。著者らは、このディンプル構造を「型」として、ナノサイズの微小レンズが配列した「ナノレンズアレイ」の作製を試みている。タルトロン酸およびアセチレンジカルボン酸は従来のジカルボン酸の延長線上の化学種であるのに対し、セレン酸は新規な無機化学種、スクアリン酸は環状オキソカーボン酸と総称される、有機合成化学の発展により見いだされた有機強酸である⁵³⁾。類似の化学構造を持つ硫酸とセレン酸、あるいはジカルボン酸と環状オキソカーボン酸との比較は、ポーラス型酸化皮膜の生成挙動とナノ構造を考察する上で大変興味深い。図7に、ポーラス型酸化皮膜が生成する電解質化学種を一覧としてまとめた。なお、本論文の校正段階においても、さらに数種類の新規な電解質が発見されている。

5. ナノファブリケーションへの応用

アルミニウムのポーラス型酸化皮膜は、高規則性皮膜を中心として様々なナノファブリケーションへの応用展開が図られている。フォトリソグラフィや電子線リソグラフィを用いても規則的なナノ構造を作製することは可能であるが、ポーラス型酸化皮膜のように、非常に高いアスペクト比を持つ規則的なナノポーラス構造を極めて容易に作製することは、アノード酸化以外には困難であろう。簡単に規則的なナノ構造を手に入れることのできるアノード酸化の利点は、ナノファブリケーション研究者にとって魅力的である。

ポーラス型酸化皮膜のナノファブリケーションは、その特異なナノポーラス形状をたくみに利用した応用がほとんどである。ナノフィルタは、ポーラス型皮膜のバリヤ層を取り除くことによって貫通した細孔を持つ酸化物薄膜を形成し、これを粒径分布の均一な微粒子を得るためのフィルタリングプロセスなどに用いるものである⁵⁴⁾。このフィルタを「型」とし、材料を押出すことによりナノ粒子を作製したり⁵⁵⁾、蒸着と組合せて規則的に配列したナノドットアレイを作製することもできる⁵⁶⁾。ポーラス層の細孔内に磁性材料を埋め込むと高密度磁気記録媒体となる⁵⁷⁾。セル直径の小さなポーラス型酸化皮膜を用いるほど、単位面積当たりの記録密度が向上する。類似の手法を用いて細孔内に金属などを充填することにより、センサとして応用する試みも行われている⁵⁸⁾。種々の材料を細孔内に充填したのち、酸化皮膜のみを選択的に化学溶解すると、ナノロッドを大量作製することができ⁵⁹⁾。ロッドの直径は、電解質化学種やアノード酸化条件により制御できる。アノード酸化皮膜の複雑なナノ構造を高分子化合物に転写することにより、無反射表面を構築する手

図7 アルミニウムのポーラス型酸化皮膜を化成できる電解質化学種のまとめ

図8 アルミナ製マイクロレンズアレイのSEM写真

法が実現されている⁶⁰⁾。ポーラス型酸化皮膜は、規則化の有無にかかわらず大きな比表面積を持っていることから、触媒担体としての応用が図られている^{61), 62)}。その他、フォトリソニック結晶⁶³⁾、プラズモニクデバイス⁶⁴⁾、ダイオード⁶⁵⁾、ナノコンテナ⁶⁴⁾など非常に数多くの応用研究が報告されている。一方、ポーラス型アノード酸化皮膜は耐食性の良好な絶縁皮膜であるので、「レジスト膜」としての応用もまた行われている^{67), 68)}。著者らは、局所的なポーラス皮膜成長法を利用してアルミナからなるメニスカスマイクロレンズアレイを試作している(図8)⁶⁹⁾。

6. おわりに

本論文においては、アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜に関する基礎から応用までを、なるべく平易に紹介させていただいた。「アルマイト」として発祥したポーラス型酸化皮膜が、最新の科学技術に応用され続けている。さらなる応用展開を目指すためには、アノード酸化の基礎をしっかりと理解することが重要である。しかしながら、一番基礎的な部分、すなわち、なぜポーラス型酸化皮膜の形成は電解質化学種に依存し、セルサイズの異なるナノ構造が成長していくのかについて、いまだに明確な回答はない。このメカニズムを明らかにしたとき、すべてのナノ領域に対応したポーラス型酸化皮膜の作製が実現できるだろう。本論文では紹介できなかったが、アルカリ性の水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化すると、ポーラス型酸化皮膜が生成することもまた報告されている⁷⁰⁾。さらに近年、アルミニウムだけではなく、チタンなど他の金属材料上にポーラス型あるいはチューブ型酸化皮膜を形成できることが明らかになってきた⁷¹⁾。アノード酸化は、今も大きく発展しつつあることをご報告して、擲筆したい。

謝 辞

本論文において紹介した著者らの研究は、日本アルミニウム協会アルミニウム研究助成事業、豊田理化学研究所豊田理研スカラー、倉田記念日立科学技術財団倉田奨励金、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遂行されたものである。ここに深い感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 高橋英明, 小野幸子, 小林賢三: 表面技術便覧, 編集 表面技術協会, (1998), 495–506.
- 2) K. Wada, T. Shimohira, M. Yamada and N. Baba: J. Mater. Sci., **21** (1986), 3810–3816.

- 3) G. E. Thompson: Thin Solid Films, **297** (1997), 192–201.
- 4) 小野幸子: 表面科学, **12** (1998), 790–798.
- 5) 高橋英明: 表面技術, **62** (2011), 324–329.
- 6) 鯨井恒太郎, 植木 栄: 日本国特許, No. 61920 (1923).
- 7) G. D. Bengough and J. M. Stuart: UK Patent, No. 223994 (1923).
- 8) W. J. Stępniewski, M. Norek, M. Michalska-Domańska, A. Bombalska, A. Nowak-Stępniewska, M. Kwaśny and Z. Bojar: Appl. Surf. Sci., **259** (2012), 324–330.
- 9) W. J. Stępniewski, M. Michalska-Domańska, M. Norek and T. Czujko: Mater. Lett., **117** (2014), 69–73.
- 10) C. H. R. Gower and S. O'Brien: UK Patent, No. 290901 (1927).
- 11) C. S. Taylor, C. M. Tucker and J. D. Edwards: J. Electrochem. Soc., **88** (1945), 325–333.
- 12) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc., **100** (1953), 411–419.
- 13) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 岡田雅之: 表面技術, **25** (1974), 447–452.
- 14) W. Lee, K. Nielsch and U. Gösele: Nanotechnology, **18** (2007), 475713 (8pp).
- 15) B. Sun, J. Li, X. Jin, C. Zhou, Q. Hao and X. Gao: Electrochim. Acta, **112** (2013), 327–332.
- 16) I. Vrublevsky, A. Jagminas, S. Hemeltjen and W. Goedel: J. Solid State Electrochem., **13** (2009), 1873–1880.
- 17) S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson and H. Habazaki: Appl. Surf. Sci., **254** (2007), 1534–1542.
- 18) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 佐藤芳久: 表面技術, **21** (1970), 319–326.
- 19) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 三好 賢: 表面技術, **25** (1974), 537–541.
- 20) V. F. Surganov and G. G. Gorokh: Mater. Lett., **17** (1993), 121–124.
- 21) I. A. Vrublevsky, K. V. Chernyakova, A. Ispas, A. Bund and S. Zavadski: Thin Solid Films, **556** (2014), 230–235.
- 22) T. Kikuchi, T. Yamamoto and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **284** (2013), 907–913.
- 23) S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta and A. Yasumori: J. Electrochem. Soc., **153** (2006), B384–B391.
- 24) N. Patra, M. Salerno, R. Losso and R. Cingolani: Proc. 9th IEEE Conf. on Nanotechnology 2009, 567–570.
- 25) J. Chocholoušová, V. Špirko and P. Hobza: Phys. Chem. Chem. Phys., **6** (2004), 37–41.
- 26) N. ElBakali-Kassimi, E. F. Archibong and A. J. Thakkar: J. Mol. Struct., **591** (2002), 189–197.
- 27) N. M. Yakovleva, L. Anicai, A. N. Yakovlev, L. Dima, E. Ya. Khanina, M. Buda and E. A. Chupakhina: Thin Solid Films, **416** (2002), 16–23.
- 28) 岩澤康裕: 化学便覧基礎編改訂5版, 編集 日本化学会, (2004), I1340–I1341.
- 29) H. Masuda and K. Fukuda: Science, **268** (1995), 1466–1468.
- 30) 高橋英明, 坂入正敏, 菊地竜也, ジャー・ヒメンドラ: 表面技術, **60** (2009), 143–150.
- 31) C. Cheng, K. Y. Hg, N. R. Aluru and A. H. W. Ngan: J. Appl. Phys., **113** (2013), 204903.
- 32) C. Cheng and H. W. Ngan: Nanotechnology, **24** (2013), 215602 (10pp).
- 33) L. Zaraska, W. J. Stępniewski, M. Jaskuła and G. D. Sulka: Appl. Surf. Sci., **305** (2014), 650–657.
- 34) H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao and T. Tamamura: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000), L1039–L1041.
- 35) H. Masuda, M. Ohya, K. Nishio, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi, A. Yokoo and T. Tamamura: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000), L1039–L1041.
- 36) H. Masuda, K. Yasui, Y. Sakamoto, M. Nakao, T. Tamamura and K. Nishio: Appl. Phys. Lett., **71** (1997), 2770–2772.
- 37) H. Masuda, F. Hasegawa and S. Ono: J. Electrochem. Soc., **144** (1997), L127–L130.
- 38) A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele: J. Appl. Phys., **84** (1998), 6023–6026.
- 39) F. Li, L. Zhang and R. M. Metzger: Chem. Mater., **10** (1998), 2470–2480.

- 40) S. Ono, M. Saito and H. Asoh: *Electrochim. Acta*, **51** (2005), 827–833.
- 41) H. Masuda, K. Yada and A. Osaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), L1340–L1342.
- 42) K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn and U. Gösele: *Nano Lett.*, **2** (2002), 677–680.
- 43) J. E. Houser and K. R. Hebert: *Nat. Mater.*, **8** (2009), 415–420.
- 44) K. R. Hebert, S. P. Albu, I. Paramasivam and P. Schmuki: *Nat. Mater.*, **11** (2012), 162–166.
- 45) S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh: *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004), B473–B478.
- 46) T. Aerts, I. De Graeve and H. Terryn: *Electrochim. Acta*, **54** (2008), 270–279.
- 47) W. Lee R. Ji and, U. Gösele and K. Nielsch: *Nat. Mater.*, **5** (2006), 741–747.
- 48) W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz and U. Gösele: *Nat. Nanotechnol.*, **3** (2008), 234–239.
- 49) M. Pashchanka and J. J. Schneider: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013), 7070–7074.
- 50) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: *ECS Electrochem. Lett.*, **3** (2014), C25–C28.
- 51) O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Sci. Rep.*, **3** (2013), 2748.
- 52) T. Kikuchi, T. Yamamoto, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **123** (2014), 14–22.
- 53) S. Cohen, J. R. Lacher and J. D. Park: *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959), 3480.
- 54) A. Hernández, J. I. Calvo, P. Prádanos, L. Palacio, M. L. Rodrigues and J. A. de Saja: *J. Membrane Surf.*, **137** (1997), 89–97.
- 55) T. Yanagishita, Y. Tomabechi, K. Nishio and H. Masuda: *Langmuir*, **20** (2004), 554–555.
- 56) H. Masuda, K. Yasui and K. Nishio: *Adv. Mater.*, **12** (2000), 1031–1033.
- 57) H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D. J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon and S. Bandyopadhyay: *J. Appl. Phys.*, **87** (2000), 4718.
- 58) E. Kurówska, A. Brzozka, M. Jarosz, G. D. Sulka and M. Jaskuła: *Electrochim. Acta*, **104** (2013), 439–447.
- 59) W. Han, S. Fan, Q. Ki and Y. Hu: *Science*, **277** (1997), 1287–1289.
- 60) T. Yanagishita, K. Nishio and H. Masuda: *Appl. Phys. Express*, **2** (2009), 022001.
- 61) J. C. Ganley, K. L. Riechmann, E. G. Seebauer and R. I. Masel: *J. Catal.*, **227** (2004), 26–32.
- 62) L. Wang, T. P. Tran, D. V. Vo, M. Sakurai and H. Kameyama: *Appl. Catal. A Gen.*, **350** (2008), 150–156.
- 63) H. Masuda, M. Yamada, F. Matsumoto, S. Yokoyama, S. Mashiko, M. Nakao and K. Nishio: *Adv. Mater.*, **18** (2006), 213–216.
- 64) S. Shukla, K. T. Kim, A. Baev, Y. K. Yoon, N. M. Litchinitser and P. N. Prasad: *ACS Nano*, **4** (2010), 2249–2255.
- 65) S. Zhang, L. Wang, C. Xu, D. Li, L. Chen and D. Yang: *ECS Solid State Lett.*, **2** (2013), Q1–Q4.
- 66) X. Zhao, G. Meng, F. Han, X. Li, B. Chen, Q. Xu, X. Zhu, Z. Chu, M. Kong and Q. Huang: *Sci. Rep.*, **3** (2013), 2238.
- 67) T. Kikuchi, Y. Wachi, M. Sakairi and R. O. Suzuki: *Microelectron. Eng.*, **111** (2013), 14–20.
- 68) T. Kikuchi, H. Takahashi and T. Maruko: *Electrochim. Acta*, **52** (2007), 2352–2358.
- 69) T. Kikuchi, Y. Wachi, T. Takahashi, M. Sakairi and R. O. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **94** (2013), 269–276.
- 70) 野口駿雄, 佐野明寿: *表面技術*, **49** (1998), 649–654.
- 71) J. M. Macák, H. Tsuchiya and P. Schmuki: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005), 2100–2102.