被覆した白金線対極を用いる溶液フロー型微小液滴セルによる線状多孔質型アルミニウム陽極酸化皮膜の形成

山口 智也^a, 坂入 正敏^{b,*}

^a 北海道大学 大学院工学院 [現所属: ダイキン工業(株)] (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

^b 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)

Line Shaped Porous Type Anodic Oxide Film Formation on Aluminum by Sf-MDC with Coated Pt Wire Electrode

Tomoya YAMAGUCHI^a and Masatoshi SAKAIRI^{b,*}

^a Graduate School of Engineering, Hokkaido University [Present: Daikin Industries, Ltd.] (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi Hokkaido 060-8628)

^b Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

It is possible to form highly ordered porous type anodic oxide film by anodizing in acid solutions including oxalic acid, phosphoric acid, and sulfuric acid, and both pore size and thickness are controlled by the anodizing condition. Therefore, porous type anodic oxide films are widely used and studied. However, generally research on area-selected anodizing has been carried out with mask-processes. The solution flow type micro-droplet cell (Sf-MDC) has been applied to form thick porous type aluminum anodic oxide films locally. By coating a side wall Pt wire electrode, it is possible to reduce the width of the formed anodic oxide line without changes in the film formation reaction. Up to ten repeated passes, there is no change in the oxide film growth rate; the widths of the oxide lines were observed by a coated Sf-MDC electrode.

Keywords : Porous Type Anodic Oxide Film, Solution Flow Type Micro-Droplet Cell, Aluminum

1. 緒 言

アルミニウムをリン酸、シュウ酸、硫酸等の酸性溶液中で陽極酸化すると、高い規則性を有する多孔質型陽極酸化皮膜が形成する。更に、容易に孔の径を制御できるため多くの研究報告や解説がある^{1)~9)}。その多くが大面積で陽極酸化皮膜を形成する報告であり、局部的に形成した報告は非常に少ない。しかし、領域を制限した陽極酸化法、特にマスクを用いない方法は、マイクロ分析セルや電子機器の小型化のために必要である。そこで、著者らはキャピラリ先端に形成した微小液滴を電気化学セルとして用いる微小液滴セルによる局部陽極酸化に着目した。

液滴セルは Lohrengel¹⁰⁾ や Bohner¹¹⁾ によって開発され、局所的な電気化学的手法として様々な研究に使用されている^{12)~19)}。液滴セルは大きく分類してガスケット型とメニスカス型の2種類に分けられる。ガスケット型では、先端にガスケットをつけたキャピラリの先端と試料表面を接触させる。液滴はガスケット内部に形成され、その液滴中で電気化学反応が生じる。ガスケット型は、液滴のサイズがガスケット内径に依存するため、反応面積の制御が容易である利点を有する。しかし、ガスケットと試料表面の間で隙間腐食が発生しやすい、

ガスケットを押し付けているため電気化学反応中に走査できないといった欠点がある。メニスカス型ではキャピラリ先端に液滴を形成し、その液滴を試料表面に接することで、試料の液滴の接している部分で電気化学反応が生じる。メニスカス型の利点として、キャピラリ先端と試料表面は直接接触していないため電気化学反応中に移動可能な点が挙げられる。一方、ガスケットを有しないため液滴のサイズを一定に保つことが難しく、その結果として反応面積の制御が困難であるという欠点がある。

これらの液滴セルは共に局所的な電気化学反応を生じさせることができるが、長時間や電気量の大きな反応を行うと溶液の濃度に変化してしまうという欠点があった。そこで、Fushimi は2本の径の異なるキャピラリを用い、同軸2重管構造を有する液滴セルを開発した¹⁹⁾。このセルでは溶液を内側のキャピラリから供給し、外側から回収するため、常に溶液の濃度が一定である。この溶液フロー型液滴セル(Sf-MDC)を使用し、電気めっきによる微小構造体作製^{20,21)}、絶縁基板上への局部めっき²²⁾、Al上に幅約330 μm、長さ1 mmの多孔質型陽極酸化皮膜の形成²³⁾等の報告がある。多孔質型Al酸化物皮膜は、耐食性の向上²⁴⁾、表面の撥水性の制御²⁵⁾、ナノスケール材料の鋳型²⁶⁾や局部めっきの絶縁基板²⁷⁾への利用等が精力的に研究されている。マルチパレル形状のSf-MDCも開発され、微細加工への試みが報告されて

* E-mail : msakairi@eng.hokudai.ac.jp

Fig. 1 Schematic representative of tip of used Sf-MDC device.

いる²⁸⁾。Sf-MDCを用いるマスクレスプロセスにより局部的に厚さや幅を変えて任意形状の多孔質型Al陽極酸化皮膜を形成できれば、位置により撥水性を制御した表面の構築、マイクロ分析セル、メンブレンフィルタや光学フィルタ等への応用が期待される。これらへの応用のためには、形成する酸化皮膜の幅を高度に制御する必要がある。

Sf-MDCにより線状に陽極酸化皮膜等を形成する場合、その線幅に影響を及ぼす原因として、キャピラリの有効断面積と対極面積が考えられる。図1に本研究で使用したSf-MDC先端部断面の模式図を示す。市販のシリカキャピラリ(内径100 μm, 外径200 μm)に対極である直径50 μmのPt線を挿入してある。このPt線を挿入したシリカキャピラリが、外管に挿入されている。また、図に示したように、キャピラリ先端とPt線対極先端は基板から同じ距離(高さ)にある。

従来はPt線対極の側面を被覆せずを使用していただけから試料に近い先端部のみならず、キャピラリ内部にある側面でもカソード反応が起こっていたため、形成した多孔質型Al陽極酸化皮膜の幅が広がったと考えられる。そこで本研究では、これまでより細い幅の線状多孔質型Al陽極酸化皮膜の形成を目指し、液滴セルPt線対極側面の樹脂被覆による陽極酸化皮膜形成への影響を走査回数と基板温度に着目して検討した。

2. 方 法

電解コンデンサ用99.99 mass% Al板(厚さ110 μm)を10×20 mmに切り出し、基板として用いた。前処理として、高純

度水、99.5 mass% エタノール中で300 s超音波洗浄を行った後、280 Kの13.6 kmol m⁻³ CH₃COOH / 2.56 kmol m⁻³ HClO₄ 溶液中、28 Vの定電圧で150 s電解研磨を行った。電解研磨後は、1回蒸留水、アセトンと高純度水で洗浄したのち、空气中で乾燥した。図2に本研究で使用したSf-MDC装置の模式図と試料・液滴部の拡大図を示す。図2(左図)のセル上部にある溶液流入口よりチュービングポンプを用い0.22 kmol m⁻³ (COOH)₂を1.2×10⁻⁹ m³ s⁻¹の一定流速で溶液を流した。溶液は、内管である内径100 μmの石英製キャピラリ内を通り、キャピラリ先端に出てくるが、アスピレータにより外管を80 kPaに制御し、溶液を吸引することでキャピラリ先端に液滴を形成した。キャピラリ内の流れのReynolds数は、溶液の粘性と密度を水とほぼ同一(1000 kg/m³, 1 mPas)とすると約30となり、キャピラリ内の流れは層流状態である。更に、液滴形状をキャピラリ外径と同じ直径の円筒形で近似できるとすればReynolds数がほぼキャピラリ内と同程度と計算されたため、液滴内部においても流れは層流状態であると言える。樹脂溶液(市販の透明爪用トップコート)に浸漬後、引き上げ、乾燥することを数回繰り返し、樹脂膜(約8 μm)を均一に被覆したPt線(φ50 μm)を対極として用いた。被覆したPt線をキャピラリに挿入した後、キャピラリとともに耐水研磨紙で研磨し、先端のみ露出した。この研磨によりPt線の先端露出面とキャピラリ先端を図1のようにほぼ同じ位置に揃えた。試料表面に液滴を接し、50 Vの定電圧を印加しながら液滴を2 μm s⁻¹の速度で、移動距離1 mm、1~10回の往復走査を行うことで、Al基板上に多孔質型酸化皮膜を形成した。その際、基板温度はペルチェ素子を用いて273~323 Kに制御し(図2拡大図)、対極と試料間距離は20 μmに保持した(図1)。酸化皮膜形成時の電流は、無抵抗電流計により測定した。比較のために対極に樹脂を被覆していないセルでも同様の実験を行った。酸化皮膜を形成した試料の表面及び断面の観察には、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL社製, JSM-6510LA EDS 附属)を用いた。なお、液滴走査方向と直角(酸化皮膜の幅方向)の断面観察は、試料を樹脂に埋め込んだ後、流水中でSiC研磨紙を用いて4000番まで研磨、0.25 kmol m⁻³ K₃[Fe(CN)₆] + 4.17 kmol m⁻³ NaOH水溶液に5 s浸漬して化学研磨後、Ptを蒸着してから行った。

Fig. 2 Schematic representative of cross sectional geometry at droplet cell tip during anodizing.

3. 結果と考察

3.1 酸化物幅への影響

図3に基板温度を変えて1回の走査で陽極酸化を行った後の基板表面のSEM写真を示す。a), b)は303 K, c), d)は323 K, a), c)はPt対極側面の被覆無し, b), d)は被覆有りの結果である。写真でコントラストが濃い部分がAlの多孔質型酸化物皮膜である。これらの写真よりすべての条件で液滴を走査した部分にのみ酸化物皮膜が形成していることがわかる。

基板温度の上昇により厚さ方向への皮膜成長速度が速くなることが分かっている²³⁾。そのため、基板温度を上昇することは所定の厚さを有する酸化物皮膜形成時間の短縮に不可欠であるが、幅方向の成長も同時に速くなる(幅が広がる)可能性がある。幅を制御するためには、温度による幅方向への皮膜成長挙動変化を調べる必要がある。図4に被覆状態を変えたPt線対極を用いて陽極酸化した際の基板温度と形成した酸化物皮膜の幅の関係を示す。図より同一の被覆状態で酸化物皮膜の幅は基板温度に依存せず、その幅は被覆無しで平均315 μm , 被覆有りで平均270 μm である。

Fig. 3 SEM surface images of anodized specimens, a), c) uncoated and b), d) coated Sf-MDC. Substrate temperature is a), b) 303 K and c), d) 323 K.

Fig. 4 Oxide film width as a function of substrate temperature.

被覆や基板温度によって反応機構が変化しないことを確かめるために、温度の逆数と走査中の平均電流の関係を調査した。図5に温度の逆数と走査中の平均電流の関係を示す。図より温度に関わらず、被覆したPt線対極を用いることで被覆していないPt線対極と比較して平均電流は約27%減少している。更に、温度の逆数が大きくなるほど、つまり温度が低くなるほど平均電流は直線的に小さくなっていること、被覆によって傾きは変化していないことがわかる。この結果は、基板温度とPt線対極の被覆によって基板とPt対極上での電極反応機構が変化しないことを示唆している。言い換えると、本実験条件の範囲内においては、酸化物皮膜の異常成長は発生せず、これまで報告した酸化物皮膜の多孔質構造とはほぼ同じであると言える²³⁾。

Pt線対極を被覆することで、被覆していない場合と比較して溶液の流れるキャピラリの断面積は約30%減少する。本実験においては、溶液の体積速度(m^3/s)はポンプを用いて一定にしているため、断面積の減少により溶液の流速(m/s)が約40%増加することになる。溶液の流速が速くなることは溶存しているイオンの移動も速くなり、結果として溶液抵抗が減少することになる。本実験は定電圧で行っているため、抵抗の減少は電流の増加につながる。溶液の流速から予測される陽極酸化時の電流は被覆によって増加することになるが、図5の結果は逆である。全ての実験において印加電圧は50 V, 溶液濃度は 0.22 kmol m^{-3} であったこと、図5の傾きが同じであることから、基板温度が同一の際、被覆によって対極の電流密度は変化しないと考えられる。以上のことから、Pt線対極の側面被覆による電流減少は、被覆されたことによる対極の溶液と接している面積(カソード反応の起こった面積)の減少により、対極で流せる電流が減少した結果と考えられる。

Murataらは²⁹⁾, Sf-MDCを用いて多孔質型Al酸化物皮膜を形成する際、セルの移動速度が不適切である場合や陽極酸化時間が長い場合において、面方向の成長が無視できなくなり、形状が制御出来ないことを報告している。Sf-MDCで酸化物皮膜の厚さを制御するには、同じ位置で繰り返し液滴を

Fig. 5 Average current while sweeping as a function of inverse of the substrate temperature.

Fig. 6 Surface images of anodized specimens by a), b), c) uncoated and d), e), f) coated Sf-MDC at 323 K, at different sweeping number; a), d), 1 time and b), e), 5 times and c), f) 10 times.

Fig. 7 Oxide film width as a function of sweeping number, anodized at 323 K.

走査すること、陽極酸化時間を長くすることが必要である。走査回数の増加に従って幅が広がる可能性を有している。

図6に基板温度 323 K で、走査回数を変えて陽極酸化を行った基板表面の SEM 写真を示す。走査回数は、a), d) が 1 回、b), e) が 5 回、c), f) が 10 回であり、a), b), c) は被覆無し、d), e), f) は被覆有りの Pt 線対極を用いた結果である。走査回数 1 回から 10 回においては、セルを移動した部分にのみ酸化皮膜が形成している。

図7に図6から求めた酸化皮膜の幅と走査回数の関係を示す。これらの図より Pt 対極の被覆状態が同じであれば走査回数に関わらず、酸化皮膜の幅はほぼ変化しないことが明らかである。その幅は、被覆無しで平均 315 μm、被覆有りで平均 270 μm である。本実験の条件内においては、基板温度や走査回数を変えても形成する酸化皮膜の幅に変化はなく、Pt 線対極の側面を被覆することでその幅を約 14% 細くできることがわかる。

3. 2 皮膜厚さへの影響

前述したように Sf-MDC により形成する酸化皮膜の厚さを変えるには、セルを繰り返し走査することが必要である²³⁾。電流は、単位時間における酸化皮膜の形成量に対応する。Pt 線対極の被覆による電流の減少の影響が酸化皮膜の変化だけであるなら、電流と幅の減少率は一致するはずである。

Fig. 8 Schematic drawing of droplet moving during anodizing.

しかし、図7の結果から電流の減少率と酸化物の幅の減少率が一致していない。その原因と酸化皮膜の厚さ方向への成長速度を調査するために、液滴セルの移動方向と直角の断面(図8の点線)を観察した。

図9に基板温度 323 K で、走査回数を変えて陽極酸化を行った後の基板断面の SEM 写真を示す。走査回数は、a), d) が 5 回、c), f) が 10 回、a), c) は被覆無し、d), f) は被覆有りの Pt 線対極を用いた結果である。なお、b), e) はそれぞれ a), d) の拡大図である。図より被覆に関係なく、走査回数が増えるに従って形成する酸化皮膜の厚さが厚くなっていること、酸化物内部に走査回数と同数の層が観察できる。形成した酸化皮膜の断面形状も被覆に関係なく、中央部が厚い凸レンズ型である。

図10に図9から求めた酸化皮膜中央部の厚さと走査回数の関係を示す。被覆の有無に関わらず、酸化皮膜の厚さは走査回数に対して直線的に増加している。このことから、各走査において形成した酸化皮膜の各微細孔は、酸化皮膜表面から基板側まで繋がっており、その径は走査毎にほぼ変化していないことが示唆される。図中直線の傾きは、被覆無しで 3.8 μm/回、被覆有りで 3.3 μm/回である。Pt 線対極側面を被覆することで酸化皮膜の厚さ方向への成長速度が遅くなり、同一走査回数で形成できる酸化皮膜の厚さが約 14% 薄くなることが分かる。

図11に走査中の平均電流と走査回数の関係を示す。図より走査回数に依存せず、被覆した Pt 線対極を用いると被覆

Fig. 9 Cross sectional images of anodized specimens by a), b), c) uncoated and d), e), f) coated SF-MDC at 323 K. The sweeping number is a), b), d), e) 5 times and c), f) 10 times.

Fig. 10 Oxide film thickness as a function of sweeping number, anodized at 323 K.

していない Pt 線対極に比べ、平均電流は減少していることがわかる。走査回数に関わらず、それぞれの電極における平均電流はほぼ一定であり、その値は被覆無しで約 $53 \mu\text{A}$ 、被覆有りで約 $41 \mu\text{A}$ と Pt 線対極側面を被覆することで図 5 でも示したように約 27% 減少する。一方、図 4、図 7 と図 10 より樹脂を被覆することで酸化皮膜の幅と厚さはそれぞれ約 14% 減少した。このことは、液滴セルの移動速度が一定であることから、単位時間に形成する酸化皮膜の体積が 27% 程度減少したことに相当する。Pt 電極被覆による平均電流の減少率と形成した酸化皮膜体積の減少率は良く一致することがわかる。

液滴が基板と接している面の形状を円形、液滴の中心と形成した酸化皮膜の中心が一致しているとする仮定し、移動方向と直角のある直線上を考える(図 8 の点線)。その線上を 1 回の走査で液滴が通過する時間が、液滴中心からの距離に従って短くなる。なお、本実験においては Pt 対極被覆に関係なく、液滴直径は Pt 対極を被覆していない際に形成される酸化皮膜の幅と同程度であった。図 9 a), d) の断面から求めた酸化皮膜の厚さと、液滴の形状を円形、その直径

Fig. 11 Average current as a function of sweeping number, anodized at 323 K.

を $320 \mu\text{m}$ として求めた液滴通過時間を酸化皮膜中心からの距離(右方向を正、左方向を負)との関係を図 12 に示す。Pt 対極と石英キャピラリの幅も図中に示す。酸化皮膜厚さは、Pt 対極の被覆に関係なく中心からの距離に従ってほぼ対称的に減少している。Pt 対極被覆なしにおいては、酸化皮膜厚さの減少傾向と通過時間の減少傾向とはほぼ同様である。一方、Pt 対極を被覆することで、キャピラリ外径より外側(中心からの距離 $> 200 \mu\text{m}$)において酸化皮膜厚さの減少は、通過時間の減少より急峻であることがわかる。このことから Pt 対極側面を被覆することで、液滴周辺部における酸化皮膜の厚さ方向への成長が抑制されていることが明らかである。単位面積当たりの酸化皮膜の厚さは、電気量(電流密度 $\times$ 液滴の通過時間)に比例する³⁰⁾。このことから、液滴中心からの距離により電気量が異なることで、凸レンズ型の断面を有する酸化皮膜が形成されたと考えられる。

4. 結 言

SF-MDC を用いる線状の多孔質型 Al 酸化皮膜形成に及ぼす Pt 線対極被覆の影響を検討し、以下の結果を得た。

Fig. 12 Calculated droplet passing time at a scan and formed oxide film thickness in Fig. 9 a) and d) as a function of distance from center of formed oxide. Inserted drawing is size of Pt electrode and capillary.

- (1) 対極の側面を樹脂被覆することで酸化皮膜の幅は約 14 % 細くなり, 厚さは約 14 % 薄くなる。被覆による形成される酸化物の幅と厚さの変化は, 被覆による陽極酸化中に流れる電流の変化と良く一致した。
- (2) 温度の逆数と陽極酸化中に流れる電流逆数をプロットより, 対極の側面に樹脂を被覆しても生じる反応は変化しないことが確認され, 本実験条件の範囲内において酸化皮膜の異常成長は起こらないことが示された。
- (3) 走査回数 10 回までは, 被覆に関係なく走査回数に従って直線的に酸化皮膜は厚くなり, その平均成長速度は被覆無しで 3.8 μm/回, 被覆有りで 3.3 μm/回であった。

謝 辞

SfMDC の作製に関して北海道大学大学院工学研究院の伏見公志准教授にご指導頂きました。ここに深く感謝致します。

(Received February 9, 2014 ; Accepted June 5, 2014)

文 献

- 1) M. Nagayama, H. Takahashi, M. Koda ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **30**, 438 (1979).
- 2) K. Ebihara, H. Takahashi, M. Nagayama ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **34**, 548 (1983).
- 3) K. Ebihara, H. Takahashi, M. Nagayama ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **35**, 205 (1984).
- 4) K. Ebihara, H. Takahashi, M. Nagayama ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **33**, 156 (1982).
- 5) J. Hong, K. Kim, J. Heo, I. Chung ; *Thin Solid Films*, **518**, 4572 (2010).
- 6) J. Ren, Y. Zuo ; *Appl. Surf. Sci.*, **261**, 193 (2012).
- 7) L. Zhang, G. E. Thompson, M. Curioni, P. Skeldon ; *ECS Trans.*, **160**, 179 (2013).
- 8) M. Zheng, M. Sakairi, H. Jha ; *Corros. Sci.*, **55**, 332 (2012).
- 9) H. Jha, T. Kikuchi, M. Sakairi, T. Takahashi ; *Nanotech*, **19**, 395603 (2008).
- 10) M. M. Lohrengel ; *Electrochim. Acta*, **42**, 3265 (1997).
- 11) H. Bohni, T. Suter, A. Schreyer ; *Electrochim. Acta*, **10**, 1361 (1995).
- 12) S. O. Klemm, J. C. Schauer, B. Schuhmacher, A. W. Hassel ; *Electrochim. Acta*, **56**, 4351 (2011).
- 13) H. Y. Ha, C. J. Park, H. S. Kwon ; *Corrosion Science*, **49**, 1266 (2007).
- 14) S. J. Kim, K. Y. Hyun, S. K. Jang ; *Current Applied Physics*, **12**, 24 (2012).
- 15) M. Sakairi, T. Murata, T. Kikuchi, K. Fushimi ; *ISIJ Int.*, **50**, 1466 (2010).
- 16) S. Hashizume, T. Nakayama, M. Sakairi, K. Fushimi ; *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 196 (2011).
- 17) T. Murata, Y. Goto, M. Sakairi, K. Fushimi, T. Kikuchi ; *ECS Trans.*, **33**, (4), 57 (2001).
- 18) C. M. Siket, A. I. Mardare, M. Kaltenbrunner, S. Bauer, A. W. Hassel ; *Electrochim. Acta*, **113**, 755 (2013).
- 19) K. Fushimi, S. Yamamoto, R. Ozaki, H. Habasaki ; *Electrochim. Acta*, **53**, 2529 (2008).
- 20) M. Sakairi, Y. Goto, T. Kikuchi, K. Fushimi, H. Takahashi ; *Electrochemistry*, **78**, 118 (2010).
- 21) M. Sakairi, F. Sato, Y. Gato, K. Fushimi, T. Kikuchi, H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **54**, 616 (2008).
- 22) M. Sakairi, Y. Goto, T. Kikuchi, K. Fushimi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 511 (2011).
- 23) M. Sakairi, T. Yamaguchi, T. Murata, K. Fushimi ; *ECS Trans.*, **50**, (37), 255 (2013).
- 24) M. Sakairi, Y. Shimoyama, D. Nagasawa, T. Kikuchi, H. Takahashi ; *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 194 (2008).
- 25) M. Zheng, M. Sakairi, H. Jha ; *Corrosion Science*, **55**, 332 (2012).
- 26) A. Mozalev, M. Sakairi, H. Takahashi, H. Habasaki, J. Hubalek ; *Thin Solid Films*, **550**, 486 (2014).
- 27) H. Jha, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Electrochemistry Communications*, **9**, 1596 (2007).
- 28) K. Fushimi, H. Watanabe, T. Nakanishi, Y. Hasegawa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 375 (2012).
- 29) T. Murata, Y. Goto, M. Sakairi, K. Fushimi, T. Kikuchi ; *ECS Trans.*, **22**, (16), 57 (2011).
- 30) M. Sakairi, Z. Kato, S. Z. Chu, H. Takahashi, Y. Abe, N. Katayama ; *Electrochemistry*, **71**, 920, (2003).