フロー型セルを用いる微小部陽極酸化とその応用

坂入 正敏^a, 班 映斎^b, 松本 敏幸^b

^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)

^b北海道大学 大学院工学院(〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Local Anodizing by Solution Flow Type Micro-Droplet Cell and its Application

Masatoshi SAKAIRI^a, Yingi BAN^b and Toshiyuki MATSUMOTO^b

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

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

Keywords : Localized Anodizing, Solution Flow Type Micro-Cell, Aluminum

1. はじめに

アルミニウムやチタニウムに陽極酸化によって形成できる酸化皮膜は、大きく二種類に分けられる。一つは緻密型やバリアー型と呼ばれる皮膜の厚さが、形成時の電場に比例する酸化物である^{1)~9)}。形成する際の電場を精密に制御することでnm程度の精度で制御可能である。アルミニウムのバリアー型皮膜は、電解コンデンサの誘電体として利用されている⁶⁾。もう一つは、多孔質型やポーラス型と呼ばれ、皮膜内部に自己組織化による規則正しい孔とその底部にバリアー層を有する^{10)~19)}。皮膜全体の厚さは陽極酸化時間(電気量)に依存し、バリアー層の厚さは電場に依存する。アルミニウムの場合、古くからアルマイトして耐摩耗性や耐食性の向上のために利用されてきた。近年は、その高い規則性から、微細構造体のモールドやメンブレンフィルター等にも利用されており、多くの研究がある^{20)~25)}。従来の研究は、大面積で均一に陽極酸化することに主眼がおかれていたが、電子機器の小型化などを考えると、微小領域や形状を制御した陽極酸化法が必要である。さらに、材料には結晶粒や析出物などが存在するため、その表面は不均一である。陽極酸化により形成される酸化皮膜への不均一性の影響を知ることは、大面積を対象とした陽極酸化にも重要と言える。

前述の表面不均一性による陽極酸化挙動への影響調査や微小領域における陽極酸化は、微小液滴セルを用いることで可能となる。本稿で注目するは、内径1mm以下の樹脂やガラス製のキャピラリ管を用いる電気化学セルである。キャピラリ管を電気化学測定に利用することは古くから行われている。例えば、キャピラリ先端に各種イオン選択膜を付与した微小電極は電気化学センサーとして利用されている²⁶⁾。ルギン(Luggin-Haber)管を用い、セル中に二つの参照電極を設置して片方の管先を試料表面上で走査することで試料表面近傍の電位分布を測定している²⁷⁾。キャピラリや微小電極を利用した電気化学測定法について詳細な解説がある^{28),29)}。陽極

酸化や電気化学測定を目指したキャピラリを用いる微小液滴セルは、1990年代後半にスイスのBöhni³⁰⁾とドイツのLohrengel³¹⁾の研究グループからほぼ同時期に発表され、キャピラリ管先端の構造に相違点はあるが、装置構成や適用例に共通点が多い。

本稿では、微小液滴セルについて解説するとともに、その応用例として著者らが研究している同軸2重管構造をもつ溶液フロー型の微小電気化学セルを用いる局部陽極酸化について紹介する。

2. 微小液滴セルについて

本稿で注目しているキャピラリ管を用いる微小液滴セルの模式図を図1に示す。図1のように(a)ガスケット型と(b)メニスカス型の構造に大別できる。図中のキャピラリ管は、試料電極表面に電解質溶液を供給するための管、電解質溶液を保持するセル構造の一部と試料表面の微小領域を電極として限定するシールの三つの役割をになっている。キャピラリ管

図1 キャピラリ管を用いる微小液滴セルの模式図
(a) ガスケット型, (b) メニスカス型

には、先に述べたガラスの他に石英、ポリエチレンやポリプロピレンなどの絶縁性の小径管が用いられる。キャピラリ管に対極の機能も持たせる時には、導電性のある白金、金もしくはステンレス鋼製の小径管を用いることもある。ガラス製の管は、局部を加熱・延伸・切断することにより、その主胴部よりも十分に小径でサイズを制御した先端開口部を作製できることから良く使用される。次に、溶液をフローさせない(溶液静止)ガasket型とメニスカス型について述べた後、溶液をフローさせるセルについて述べる。

2. 1 溶液静止型微小液滴セル

ガasket型微小液滴セルは、図1(a)に示すようにキャピラリ管先端はガasketを介して試料表面に接触している。微小液滴セルはその接触している内側に形成される。ガasket内部の溶液に接している試料電極表面が電気化学測定などの対象となる。この型では、キャピラリ管先端と試料表面の間から電解質溶液の漏れを防ぐために、キャピラリ先端にはシリコンゴムなどがガasketとして塗布されている。変形しやすい材料をガasketとして使用することが多いため、ガasketはそれを押し付ける荷重によって変形する。微小液滴セルの直径は変形したガasketの内径に等しいので、荷重やガasketの材質を制御することでセル面積の再現が比較的容易である。しかし、荷重が不十分、試料電極表面が粗すぎる等のために、ガasketと試料表面の間に溶液が入り込むと試料表面ですき間腐食が発生することがある。精密な測定のためにはガasketを押し付ける荷重を精密に制御することが必要である。さらに、微小液滴セルに溶液を導入する際、試料電極上に気泡を残さないようにすることが必要である。これらの操作は個々の試料表面部位に微小液滴セルを形成する毎に行う必要があるため、この型の微小液滴セルの試料表面の2次元的な走査はメニスカス型に比べて困難である。Mardare ら³²⁾は、ガasket型微小液滴セルの走査システムを開発して 100 μm のスポットサイズで再現性良く陽極酸化できることを報告している。彼ら³³⁾は、3D プリンタにより作製した走査型微小液滴セルを陽極酸化に使い、その再現性の評価も報告した。3D プリンタを用いることで、従来の機械加工では作製が困難であった形状の微小液滴セルも作製可能であるため、今後、これまでにない微小液滴セルが発表される可能性を秘めている。しかし、現時点で容易に購入できる 3D プリンタにより作製できる微小液滴セルは、

図2 ガasket型フローセルの模式図

既に報告されているキャピラリの径より径がかなり大きい。

メニスカス型は、図1(b)のようにキャピラリ管先端を試料表面から一定の距離を隔てて配置する。キャピラリ管先端と試料表面の間に電解質溶液の微小な液滴が形成でき、これを微小液滴セルとする。電気化学測定や陽極酸化の対象となるのは、液滴と接する試料表面である。試料とキャピラリ先端の両表面上と接する電解質溶液の表面張力と溶液にかかる重力の釣り合いにより液滴が保持され、正確な形状は両表面に対する電解質溶液の濡れ性、キャピラリ管と試料表面の距離および液滴の量に支配される。そのため、図1(b)のようにキャピラリ管の外側に薄い水膜が形成するものの、その直径は使用するキャピラリ先端外径におおよそ等しくなる。液滴の形成条件から、微小液滴セル面積が変動しやすいため面積を一定に保持することや正確に規定することは難しい。しかし、キャピラリ管先端が試料表面と非接触であることから微小液滴セルを試料表面で2次元方向に走査しやすい特徴を持っている。

2. 2 溶液フロー型微小液滴セル

微小液滴セルの欠点は、めっきのように大電流が流れると溶液組成が変化することが懸念されるため、どちらの構造においても溶液をフロー型にした微小液滴セルも開発されている。

Lohrengel らは、断面が θ 型のキャピラリ管を用いたガasket型微小液滴セルを開発し、各々のチャンネルで溶液の供給と排出を可能としている³⁴⁾。Kollender ら³⁵⁾は図2のようなセルを3D プリンタで作製し、微小領域の電気化学とICP-MSによる溶液分析と組み合わせて研究を行っている。メニスカス型については、伏見らが同軸2重管構造を有する溶液フロー型微小液滴セル(Sf-MDC)を開発し、そのセルを用いて局所的な腐食挙動の違いを測定している³⁶⁾。著者らも伏見の開発したセルを使用している。使用している、溶液フロー型微小液滴セルの模式図を図3に示す。本セルのよう

図3 同軸2重管構造の微小液滴セル(Sf-MDC)の模式図

に長いキャピラリ管を使用すると、その内部の溶液抵抗が大きくなる。そのため、Pt線($\phi 50\ \mu\text{m}$)を石英製キャピラリ管(内径 $100\ \mu\text{m}$)の内部に挿入し、試料電極と対極との距離を短くすることで、溶液抵抗を小さくしている。Sf-MDCを用いる電気化学装置の模式図を図4に示す。送液ポンプで送られた電解質溶液は上部から入り、石英製キャピラリ管の先端から出てくる。外側の管を負圧にすることでキャピラリ管先端に液滴を形成できる。図4のようにこの液滴を試料極に接触させることで2電極式の電気化学微小液滴セルとして使用可能である。この微小液滴セルを用いて、局所的な腐食性の違い^{(37)~(39)}や電気めっきとの組み合わせによる微細構造体の作製^{(40)~(42)}、局部陽極酸化^{(43)~(45)}を行っている。

3. Sf-MDC による陽極酸化

以後、同軸2重管構造を有する溶液フロー型微小液滴セル(Sf-MDC)による位置や形状を制御した陽極酸化について述べる。試料には、高純度アルミニウム箔(99.99 mass%Al, 厚さ: $110\ \mu\text{m}$)を $1 \times 3\ \text{cm}^2$ に切り出して用いた。前処理として、高純度水および $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中で 300 s 超音波洗浄を行った。その後、 $13.6\ \text{kmol/m}^3\ \text{CH}_3\text{COOH}$ と $2.56\ \text{kmol/m}^3\ \text{HClO}_4$ 混合溶液中で定電位 28 V で、150 s 電解研磨を行った。電解研磨後の試料は、高純度水と CH_3COOH で洗浄し、空气中で乾燥した。液滴の形成は、図3のSf-MDC上部にある溶液流入口よりポンプを用いて $0.22\ \text{kmol/m}^3$ の $(\text{COOH})_2$ を一定速度で流し、下部にある溶液吸引口からアスピレータを用いて溶液を吸引した。シリカキャピラリ先端(図3下部)と試料の距離を $20\ \mu\text{m}$ に保持することで、液滴を試料と接触させた。液滴が試料と接触した後、試料と対極との間に 50 V の定電圧を印加した。Sf-MDC による局部陽極酸化の際、試料とセルを相対的に移動させない(静止状態)と、ポーラス型皮膜の形成に従って液滴周辺部の濡れ性が変化するため液滴が広がり、目的の形状や厚さの皮膜を形成出来ない⁽⁴⁶⁾。そのため、幅や形状を制御して皮膜を形成するためには、試料とセルを相対的に移動する必要がある。そのため、陽極酸化の際、試料をXYZステージに上に置き(図4)、ステージを一定速度で双方向に任意回数走査した。本稿の走査回数は、1往復の走査を走査回数2回とした。試料温度は、ベルチェ素子により 323 K に保持した。

図5にSf-MDCを用いて定電圧で陽極酸化した際に測定される電流の例を示す。走査速度は $2.0\ \mu\text{ms}^{-1}$ 、走査回数は10

回である。なお、図中に一回の走査間隔を点線で示してある。各回数毎の平均的な電流値は、回数が増えるに従って徐々に減少している。ここで測定される電流値は、1回の走査で形成できる酸化皮膜の厚さと相関がある。形成される皮膜厚さは、走査回数により制御可能である^{(43)~(45)}。100 μm の試料を貫通する孔を有する酸化皮膜を形成するには、ここで述べた条件で陽極酸化すると約40回の走査が必要である。

図6に走査速度 $4.4\ \mu\text{ms}^{-1}$ で陽極酸化した試料表面の(a)光学顕微鏡写真と(b)走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。図6(a)の中央の黒い部分が陽極酸化により形成した酸化皮膜である。図6(a)の酸化皮膜をSEMにより観察した結果を図5(b)に示す。規則正しい微細孔が観察でき、Sf-MDC

図5 Sf-MDC による陽極酸化中に測定される電流の例

図6 走査速度 $4.4\ \mu\text{ms}^{-1}$ で陽極酸化した試料表面の (a)光学顕微鏡写真と(b)SEM写真

図4 Sf-MDC を用いる電気化学装置の模式図

図7 走査速度 $2.0 \mu\text{ms}^{-1}$ で10回走査して形成した酸化物皮膜の
(a)断面 SEM 写真, (b)酸化物皮膜の中心付近を拡大した SEM 写真

図8 酸化物皮膜破断面の SEM 写真

を用いても通常と同様のポーラス型酸化物が形成可能であることがわかる。

図7に Sf-MDC を用いて走査速度 $2.0 \mu\text{ms}^{-1}$ で形成した陽極酸化皮膜断面の SEM 写真を示す。Sf-MDC を使用して試料を走査させながらアノード酸化を行うと、図7(a)のような凸レンズ形状の断面を有する皮膜が形成される。キャピラリ先端に形成した液滴の試料と接する面の形状は円形であるため、試料を走査すると液滴の接している時間が中心付近と周囲で異なることになることが理由である。言い換えると、液滴の中心部でアノード酸化時間が長時間になるため繰り返し走査することで、図7(a)のように中心部がその周囲よりも酸化物皮膜が厚く成長し、結果として断面が凸レンズ型になる。図7(b)の断面からも規則正しい微細孔が観察できるが、微細孔壁は直線(図中矢印)ではない。Sf-MDC を用いると酸化物皮膜は連続的に成長しないため⁴⁴⁾、図8に示すような境開しやすい層状の断面構造を有する酸化物皮膜が形成する。

3. 1 局部陽極酸化の応用例

形状や厚さを制御して形成して局部的に陽極酸化皮膜の形成への応用例を示す。試料移動を制御することで、図9(a)のような形状の酸化物(図中の白い部分)を形成可能である。

図9 (a) Sf-MDC により形状を制御して形成した酸化物皮膜の写真と(b)貫通型のポーラス型酸化物層による水透過試験の写真

これまで示したような局部的に形成したポーラス型酸化物皮膜の応用としては、メンブレンフィルターや光学フィルターがあげられる。メンブレンフィルターとして利用するためには、形成した酸化物皮膜底部に存在するバリアー層を部分的に溶解し、貫通孔を作製する必要がある。Sf-MDC によりアノード酸化皮膜を形成し、その後の化学溶解によって貫通型のポーラス型酸化物層を作製した。作製した貫通型のポーラス型酸化物層を透過試験用の治具に取り付け、水の透過試験を行った写真を図9(b)に示す。水は、試料裏面よりシリンジにより圧入した。透過試験前と後の写真から、水がポーラス型酸化物層を透過していることがわかる。このことは、Sf-MDC によりアノード酸化皮膜を形成し、その後の化学溶解により、貫通孔を有する酸化物層を形成できることを意味している。

4. おわりに

本稿では、微小液滴セルについての解説とその応用例として著者らが研究している同軸2重管構造をもつ溶液フロー型微小電気化学セルを用いる局部陽極酸化について述べた。微小液滴セルを用いると被覆せずに、微小領域の陽極酸化のような電気化学反応を実現することが可能である。本稿が、微小液滴セルに興味をもつきっかけとなれば幸いである。

(Received October 15, 2018)

文 献

- 1) R. S. Alwitt; *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 843 (1967).
- 2) 高橋英明, 斎藤芳一, 永山政一; 金属表面技術, **33**, 225 (1982).
- 3) 清水健一, 小林賢三, 西部春仁; 軽金属, **35**, 533 (1985).
- 4) 加藤正義; 金属表面技術, **39**, 420 (1988).
- 5) 小林賢三, 清水健一; 表面技術, **40**, 703 (1989).
- 6) 渡辺恵司, 坂入正敏, 高橋英明, 平井伸治; 表面技術, **54**, 235

- (2003).
- 7) 和田智恵子, 阿相英孝, 小野幸子; *Electrochemistry*, **75**, 145 (2005).
- 8) F. Evangelista, M. Stiefel, O. Guseva, R. P. Nia, R. Hauert, E. Hack, L. P. H. Jeurgens, F. Ambrosio, A. Pasquarello, P. Schmutz, C. Cancellieri; *Electrochim. Acta*, **224**, 503 (2017).
- 9) 神崎信義, 島谷涼一, 高橋 寛, 徳舩弘幸; 表面技術, **41**, 808 (1990).
- 10) 永山政一, 高橋英明, 甲田 満; 金属表面技術, **30**, 438 (1979).
- 11) 海老原健, 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, **33**, 156 (1982).
- 12) 海老原健, 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, **34**, 548 (1983).
- 13) 海老原健, 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, **35**, 205 (1984).
- 14) H. Masuda, K. Fukuda; *Science*, **268**, 1466 (1995).
- 15) G. T. Thompson; *Thin Solid Films*, **297**, 192 (1997).
- 16) H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).
- 17) S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, H. Asoh; *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B473 (2004).
- 18) J. H. Yuan, W. Chen, R. J. Hui, Y. L. Hu, X. H. Xia; *Electrochim. Acta*, **51**, 4589 (2006).
- 19) 高橋英明; 表面技術, **62**, 324 (2011).
- 20) T. Yanagishita, H. Masuda; *Electrochim. Acta*, **184**, 80 (2015).
- 21) H. Asoh, T. Masuda, S. Ono; *ECS Transation*, **69**, 255 (2015).
- 22) A. Mozalev, M. Bendova, F. G-Guirado, Z. Pytlíček, E. Llobet; *J. Mater. Chem. A*, **4**, 8219 (2016).
- 23) A. Mozalev, M. Bendova, R. M. Vazquez, Z. Pytlíček, E. Llobet, J. Hubalek; *Sens. Actuators B*, **229**, 587 (2016).
- 24) L. Wen, R. Xu, Y. Mi, Y. Lei; *Nature Nanotech.*, **12**, 244 (2017).
- 25) H. Ikeda, M. Iwai, D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi, R. Suzuki; *App. Surf. Sci.*, **465**, 747 (2019).
- 26) 原 正雄, 平野愛弓; 分析化学, **51**, 1121 (2002).
- 27) H. S. Isaacs, B. Vyas; *Electrochemical Corrosion Testing*, p.3 (ASTM, STP 727, 1981).
- 28) 伏見公志, 坂入正敏, 幅崎浩樹; 表面技術, **59**, 863 (2008).
- 29) T. Otsuka, A. Nishikata, M. Sakairi, K. Fushimi; Springer Briefs in Molecular Science, *Electrochemistry for Corrosion Fundamentals -Chapter 6* (Springer Nature Singapore Pte Ltd., Singapore 2018).
- 30) H. Böhm, T. Suter, A. Schreyer; *Electrochim. Acta*, **10**, 1361 (1995).
- 31) M. M. Lohrengel; *Electrochim. Acta*, **42**, 3265 (1997).
- 32) A. I. Mardare, A. W. Hassel; *Rev. Sci. Instr.*, **80**, 046106 (2009).
- 33) A. I. Mardare, C. C. Mardare, A. W. Hassel; *J. Solid. State Electrochem.*, **22**, 869 (2018).
- 34) M. M. Lohrengel, I. Klüppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann, J. W. Schultze; *Electrochim. Acta*, **48**, 3203 (2003).
- 35) J. P. Kollender, M. Voith, S. Schneiderbauer, A. I. Mardare, A. W. Hassel; *J. Electroanal. Chem.*, **740**, 53 (2015).
- 36) K. Fushimi, S. Yamamoto, R. Ozaki, H. Habazaki; *Electrochim. Acta*, **53**, 2529 (2008).
- 37) 坂入正敏, 村田拓哉, 菊地竜也, 伏見公志; 防錆管理, **53**, 361 (2009).
- 38) S. Hashizume, T. Nakayama, M. Sakairi, K. Fushimi; *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 196 (2011).
- 39) M. Sakairi, T. Murata, T. Kikuchi, K. Fushimi; *ISIJ Int.*, **50**, 1466 (2010).
- 40) M. Sakairi, F. Sato, Y. Goto, K. Fushimi, T. Kikuchi, H. Takahashi; *Electrochim. Acta*, **54**, 616 (2008).
- 41) M. Sakairi, Y. Goto, T. Kikuchi, K. Fushimi, H. Takahashi; *Electrochemistry*, **78**, 118 (2010).
- 42) 坂入正敏, 後藤良仁, 菊地竜也, 伏見公志; 表面技術, **62**, 511 (2011).
- 43) 山口智也, 坂入正敏; 表面技術, **65**, 385 (2014).
- 44) M. Sakairi, F. Nishino, R. Itzinger; *Sur. Inter. Anal.*, **48**, 921 (2016).
- 45) 松本敏幸, 坂入正敏; 軽金属, **68**, 401 (2018).
- 46) T. Murata, Y. Goto, M. Sakairi, K. Fushimi, T. Kikuchi; *ECS Trans.*, **33**, 57 (2011).