しゅう酸塩水溶液中でのアノード酸化による 微細ポーラスアルミナの形成

西 尾 和 之^a

^a 東京工科大学 工学部(〒192-0982 東京都八王子市片倉町 1404-1)

Formation of Fine Porous Film by Anodization of Al in Neutral Oxalate Solution

Kazuyuki NISHIO^a

^a School of Engineering, Tokyo University of Technology (1404-1, Katakura, Hachioji, Tokyo 192-0982)

Keywords : Anodization, Porous Alumina, Nanopores, Oxalate

1. はじめに

Alのアノード酸化によって得られるポーラス型皮膜は、アルミサッシ等のAl材料表面の強固な保護に幅広く利用されてきた^{1)~3)}。その一方で、特異的なナノスケールの直行細孔を利用した研究も活発に行われている^{4)~6)}。細孔を利用する研究では、細孔配列が自己規則化した高規則性ポーラスアルミナが広く用いられている^{7)~9)}。代表的な例として、しゅう酸水溶液中で40Vで長時間アノード酸化すると、細孔が厳密に100nm間隔で三角格子状に配列した領域が分布する高規則性ポーラスアルミナが得られる⁷⁾。この例を含めて、ポーラス型皮膜の細孔間隔は化成電圧に依存し、2.5nm/Vあるいはこれに近いものとなっている¹⁰⁾。ところが、電解液をしゅう酸から中性のしゅう酸塩水溶液に変更すると、上述の化成電圧と細孔間隔の関係に従わない、非常に微細な細孔配列が得られることがわかった¹¹⁾。ここではその挙動の概要を紹介する。

2. しゅう酸カリウム水溶液中での細孔の成長挙動

図1aは、純度99.99%のAl板を25℃、0.2Mのしゅう酸カリウム水溶液(pH7.6)中で、40V vs. Hg/Hg₂SO₄ (+0.64V vs. SHE at 25℃)の定電位で6時間アノード酸化を行った際の電流値の変化である。このときの試料と対極間の電圧は41.7Vである。比較のため、電解液をしゅう酸(pH1.1)とした以外は同条件でアノード酸化を行った際の電流値の変化も図1aに示している。しゅう酸では6mAcm⁻²程度の電流が流れ続けるのに対し、しゅう酸カリウムでは、しゅう酸での電流密度の1/10以下の低い値となる。また、一旦約0.2mAcm⁻²まで下がった後に徐々に増加して約0.4mAcm⁻²に達するものの、その後低下していく。アノード酸化後2時間程度で約0.1mAcm⁻²となり、その後はこの低い状態を維持する。図1bは、図1aのアノード酸化条件で作製した酸化皮膜の破断面SEM像である。しゅう酸水溶液中で40Vで作製した

ポーラスアルミナは細孔間隔が100nmとなるが、しゅう酸カリウム水溶液中では非常に微細な直行細孔が得られる。更に、ポーラス層は比較的大きい細孔からなる上層と、より微細な細孔の下層の2層構造となっていることがわかる。バリエー層は、ポーラス型皮膜に特有の半球状の配列構造ではなく、厚さ約60nmのフラットな層となる。このバリエー層の厚さは、バリエー型皮膜の化成電圧と膜厚の依存性(1.4nm/V)¹⁰⁾に従っている。バリエー層を含めたポーラス型皮膜の膜厚は約

図1 (a) 25℃、0.2Mのしゅう酸カリウム水溶液(pH7.6)中で40V vs. Hg/Hg₂SO₄ (+0.64V vs. SHE at 25℃)で6時間アノード酸化を行った際の電流値の変化(実線)、しゅう酸水溶液(pH1.1)中での電流値の変化(点線)、(b)得られた酸化皮膜の破断面SEM像

440 nm であり、図 1 a の条件でアノード酸化を行うと 440～500 nm の膜厚となる。

図 1 a の電流の変化が特徴的となる時間でアノード酸化を停止し、酸化皮膜の破断面を観察して細孔の成長挙動を確認した結果を図 2 に示す。アノード酸化を停止した時間は、電流値が極小となる 130 秒、その後上昇してピークを迎える 40 分、下降を終える 120 分の 3 点である。アノード酸化時間 130 秒で電流が極小となったところ(図 2 a)では、細孔は形成されておらず、フラットなバリアー型の酸化皮膜が形成されている(図 2 d)。その後電流が増加してピークを迎えたところ(図 2 b)では、深さ約 60 nm の成長初期の細孔が存在し、バリアー層がフラットではなくなっている(図 2 e)。これは、比較的大きい細孔の成長が優勢となり、その細孔の底部がポーラス型皮膜特有の半球状になっているためである。通常のポーラス型皮膜の細孔成長では、優勢となった大きい細孔が成長を続ける一方、小さい細孔は行き場を失い消滅する。ところが、しゅう酸カリウム水溶液中でのアノード酸化では、電流が減少する過程(図 2 c)で大きい細孔が消滅し、途中から微細な細孔のみが成長していく(図 2 f)。アノード酸化 2 時間での細孔構造はアノード酸化を 6 時間行ったときのものとほぼ同じであることから、電流の低下が完了したところで微細孔の成長が止まり、その後の低い電流(図 1 a)は細孔の成長に寄与していないことがわかった。

図 3 は、しゅう酸カリウム水溶液中で作製したポーラスアルミナの表面をイオンミリングによって研磨し、皮膜内部の細孔配列を表面から観察した結果である。ミリング前の最表面(図 3 a)から、細孔サイズにばらつきがあり、最小サイズ(約 10 nm)と最大サイズ(約 30 nm)で 3 倍程度の差が生じていることがわかる。図 3 b はイオンミリング後のポーラスアルミナの上層を観察した結果であるが、より大きく成長した細孔の底部に複数の微細孔が観察される。これは、細孔成長の初期に優勢であった大きい細孔が途中で枝分かれし、複数の微

細孔へと変化していく状態を示している。図 3 c は更に深くミリングし、ポーラスアルミナの下層を観察した結果であるが、大きい細孔が消滅し、微細孔のみで構成されている。細孔密度から平均細孔間隔を求めたところ、約 25 nm となった。

図 3 イオンミリングによってポーラスアルミナの表面を研磨し、皮膜内部の細孔配列を観察した結果；(a) イオンミリング前、(b) ポーラスアルミナの上層、(c) ポーラスアルミナの下層

図 2 アノード酸化を 130 秒、40 分、120 分行ったときの電流値の変化(a～c)、得られた酸化皮膜の破断面 SEM 像(d～f)

図4 しゅう酸(a)、しゅう酸カリウム(b)水溶液中でのポーラスアルミナの成長挙動の模式図

しゅう酸カリウム水溶液中での細孔の成長過程を、しゅう酸水溶液中での一般的な成長過程と比較したモデルを図4に示す。大きい細孔から微細な細孔に枝分かれする現象は、人為的に化成電圧を下げたときに生じるものである。しゅう酸カリウム水溶液中で電位 40 V、作用極-対極間電圧 41.7 V の定電位・定電圧のアノード酸化中にこの枝分かれが生じ、その後成長が止まる現象は、一般的なポーラスアルミナの成長とは大きく異なるものである。

3. しゅう酸カリウム皮膜中の炭素成分の解析

しゅう酸水溶液中でのアノード酸化によって得られるポーラスアルミナはしゅう酸に由来する成分を含み¹²⁾、厚い皮膜では黄金色を呈する。中性のしゅう酸カリウム水溶液中でのアノード酸化によって得られるポーラスアルミナは、しゅう酸水溶液中で得られるポーラスアルミナとしゅう酸由来成分の含有量が異なる、つまり酸化アルミニウムの純度が異なる可能性があるため、GD-OES でその確認を行った。

図5 a にしゅう酸皮膜、図5 b にしゅう酸カリウム皮膜の GD-OES スペクトルを示す。測定試料のポーラスアルミナの厚さは共に約 500 nm である。しゅう酸ではスパッタリング時間 8 分、しゅう酸カリウムでは 7 分あたりから Al の強度が急増したことから、ここがポーラスアルミナと Al 地金の境界であったことがわかる。この境界でしゅう酸由来の C の強度も上昇するが、その変化はしゅう酸皮膜の方が大きい。図5 c は、ポーラスアルミナ中のしゅう酸由来成分の濃度を、酸化アルミニウム由来の O に対する C の強度比(C/O)と比較した結果である。スパッタリング速度の差によってピークの位置にずれが生じているが、しゅう酸皮膜の方が C、つまりしゅう酸由来の成分を多く含んでおり、特にバリエー層で顕著な差があることがわかった。バリエー層中のしゅう酸由来成分の濃度の少なさが酸化アルミニウムの流動性^{13),14)}の低下に関係し、アノード酸化中の細孔成長の停止につながっている可能性も考えられる。

4. おわりに

しゅう酸水溶液を用いた Al のアノード酸化は、工業的に広く利用されている一般的なものであるが、水溶液の pH を中性にすると挙動が大幅に変化し、フラットなバリエー層を有する非常に微細な細孔配列が得られる。バリエー型皮膜の

図5 化成電圧 40 V で作製したしゅう酸皮膜(a)、しゅう酸カリウム皮膜(b)の GD-OES スペクトル、それぞれの C/O 比(c)

表層に微細な細孔が成長する現象は、ホウ酸系水溶液中で高温でアノード酸化を行った際に見られるものであるが^{15)~17)}、しゅう酸系では温度依存性が無いことから¹¹⁾、細孔形成のメカニズムが異なる可能性がある。これらの、化成電圧と細孔間隔の比例則(2.5 nm/V)に従わないポーラス型皮膜の細孔形成メカニズムを解明することにより、より微細なポーラスアルミナの作製などが期待される。

謝 辞

本研究の一部は軽金属奨学会「教育研究資金」の助成により遂行されました。また、GD-OES 測定では工学院大学先進工学部の阿相英孝教授に協力していただきました。この場をかりて感謝の意を表します。

(Received February 8, 2021)

文 献

- 1) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson ; *J. Electrochem. Soc.* 100,

- 411 (1953).
- 2) J. P. O'Sullivan, G. C. Wood ; *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **317**, 511 (1970).
- 3) W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch ; *Nat. Mater.*, **5**, 741 (2006).
- 4) H. Oshima, H. Kikuchi, H. Nakao, K. Itoh, T. Kamimura, T. Morikawa, K. Matsumoto, T. Umada, H. Tamura, K. Nishio, H. Masuda ; *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 022508 (2007).
- 5) H. Masuda, M. Yamada, F. Matsumoto, S. Yokoyama, S. Mashiko, M. Nakao, K. Nishio ; *Adv. Mater.*, **18**, 213 (2006).
- 6) T. Yanagishita, T. Hidaka, M Suzuki, H. Masuda ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **34**, 021804 (2016).
- 7) H. Masuda, K Fukuda ; *Science*, **268**, 1466 (1995).
- 8) H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).
- 9) H. Masuda, K. Yada, A. Osaka ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).
- 10) A. M. M. Jani, D. Losic, N. H. Voelcker ; *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 636 (2013).
- 11) K. Nishio, R. Sasaki ; *Chem. Lett.*, **48**, 1126 (2019).
- 12) 山本裕三, 水木一成, 馬場宣良 ; 洗浄設計, Autumn, 33 (1984).
- 13) S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki ; *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1534 (2007).
- 14) J. E. Houser, K. R. Hebert ; *Nature Mater.*, **8**, 415 (2009).
- 15) G. A. Dorsey Jr. ; *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 466 (1969).
- 16) J. S. L. Leach, P. Neufeld ; *Corros. Sci.*, **9**, 413 (1969).
- 17) H. Takahashi, M. Nagayama ; *Electrochim. Acta*, **23**, 279 (1978).
- ~~~~~