

《 解 説 》

高規則性ポーラスアルミナの作製と機能化

益田秀樹^{*,**}, 柳下 崇^{*}, 近藤敏彰^{**}, 西尾和之^{*}^{*} 首都大学東京 都市環境学部, ^{**} 神奈川科学技術アカデミー (KAST)

ナノポーラス構造材料の代表例の一つである陽極酸化ポーラスアルミナの作製と機能化について紹介を行う。Alを酸性電解液中で陽極酸化することにより表面に形成される陽極酸化ポーラスアルミナは、均一なサイズの細孔が膜面に垂直に配向した構造を有することから、様々なナノデバイスを作製するための素材として重要性を増している。陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学構造は、陽極酸化条件により制御が可能であり、また、適切な条件で作製を行った場合には、細孔が広い範囲で理想配列した構造を得ることも可能である。本稿では、高規則性陽極酸化ポーラスアルミナの機能的な応用、とりわけ低コストに大量のナノ構造材料を形成可能なプロセスを中心に紹介を行う。

キーワード：陽極酸化ポーラスアルミナ、多孔質構造、ナノ構造、機能デバイス

1. はじめに

様々な機能デバイスを構築する上で、自己組織的に規則構造を形成する材料の利用は、効率的な作製を行う上で有用な手法とされている。自己組織的に得られるナノ構造素材としては、ナノ微粒子、ナノチューブ構造をはじめとして様々なものが知られているが、種々のプロセスにもとづいて形成されるナノポーラス構造材料も、広く用いられているナノ構造材料の一つであるといえる。ナノポーラス構造材料の代表的なものにAlを酸性電解液中で陽極酸化することにより形成される陽極酸化ポーラスアルミナがある。陽極酸化ポーラスアルミナは、均一なサイズの細孔が膜面に垂直に配向した構造を有することから、様々なナノデバイスを作製するためのテンプレート材料としてその重要性を増しつつある。本稿では、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列の規則化と機能的な応用例について紹介を行なう。本稿で紹介を行う応用例のいくつかは、従来のプロセス

のように出発構造を使い捨てにするのではなく、繰り返し使用することで、高スループットにナノ構造を形成する手法が含まれている。このような手法にもとづけば、有用なナノ構造を効率的に形成可能なことから、今後、ナノ構造を形成する上で有用なアプローチになるものと期待される。

2. 陽極酸化にもとづくポーラス構造の形成と高規則化

Alを酸性電解液中で陽極酸化を行うと表面に多孔性の酸化皮膜、陽極酸化ポーラスアルミナが形成される¹⁻⁴⁾。酸化皮膜の形成は、皮膜底部(バリア層とよばれる)で Al^{3+} イオンと O^{2-} イオンとが界面に加わった高電場により移動することにより進行するが、このとき同時に選択的な溶解が進行することで円筒形状のセルと呼ばれる構造が形成される。この様に形成された均一なサイズの円筒形状のセルが細密充填することで、陽極酸化ポーラスアルミナ独特なハニカム構造が形成される(図1)。

陽極酸化進行時に形成されるバリア層の厚さは、陽極酸化時の化成電圧に比例する。セルのサイズはバリア層の2倍で近似できることから、セルサイズ、言い換えれば、細孔間隔は、化成電圧に比例することになる(比例定数として、2.5 nm/Vが報告されて

受理日：2008年7月23日

〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1

首都大学東京 都市環境学部

e-mail: masuda-hideki@c.metro-u.ac.jp

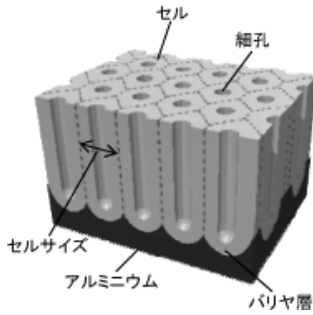


図1 陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学構造

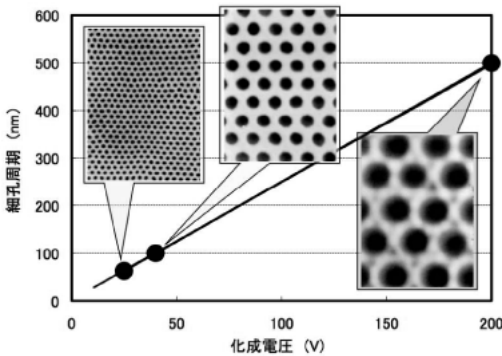


図2 高規則配列の形成と化成電圧依存

いるり)。細孔径も細孔間隔と同様に化成電圧に比例して増加し、一方、細孔深さは化成時間に比例して増大する。このように、陽極酸化条件で、幾何学構造を比較的自由に制御できる点がこの材料の大きな特徴であるといえる。

陽極酸化により形成されるポーラス構造における細孔配列の規則性は、陽極酸化時の条件に依存し、適切な条件で陽極酸化を行った場合には、細孔が広い範囲で理想配列した構造が得られる⁴⁾⁶⁾。図2には、化成電圧を変化させることにより形成された規則構造の例を示す。細孔周期は化成電圧に比例することから、各化成電圧で規則化が起こる条件を検討することで、様々な細孔周期で細孔が規則配列した構造を得ることができる。

3. 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくパターンド磁気記録媒体の作製

陽極酸化ポーラスアルミナの機能的な応用の代表例として、細孔に強磁性体を充填することにより形

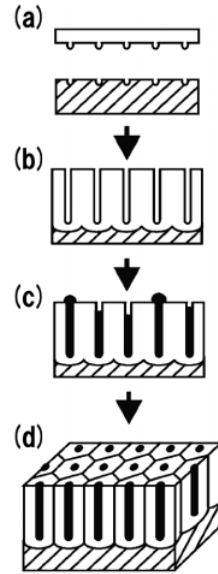


図3 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくパターンドメディアの作製。(a) Al表面のテクスチャリング処理, (b) 陽極酸化, (c) 強磁性金属 (Co) 充填, (d) 表面平坦化

成されるコンポジット構造を利用したパターンド磁気記録媒体がある。現在、磁気記録の分野では、記録密度の向上にともない記録ビットが微小化し、形成された記録ビットの熱揺らぎに由来する不安定化が大きな問題となっている。記録ビットの安定化をはかる手段として、磁性体をパターン化し、磁性体間の相互作用を減少させることで磁化の安定化をはかるパターンド磁気記録媒体が関心を集めている。陽極酸化ポーラスアルミナの細孔に強磁性体を充填した構造は、非磁性体であるアルミナにより各磁性体が分離された構造をとることからパターンド磁気記録媒体への応用が期待されている。加えて、ポーラスアルミナの細孔に磁性体を充填した構造は、高アスペクト比の磁性体が膜面に垂直に配向した構造をとり、この構造に由来する垂直磁気異方性の面からも高密度化に寄与できるものと期待される。

図3に陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくパターンド磁気記録媒体の作製プロセスの例を示す⁷⁾。ポーラスアルミナにもとづく媒体作製プロセスとしては、自己組織的に形成された規則細孔配列にもとづくものと、陽極酸化に先立ってAl表面にテクスチャリング処理を施し、陽極酸化時に細孔の発生を

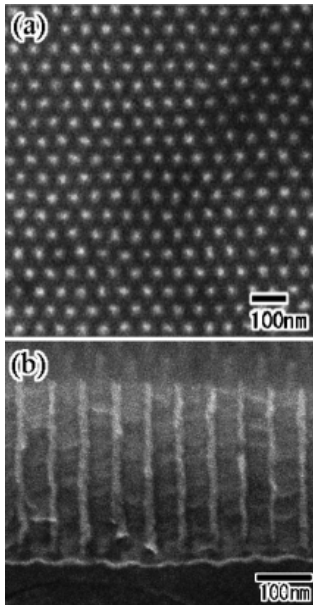


図4 ポーラスアルミナにもとづくパターンドメディア (周期63 nm)。(a) 表面, (b) 破断面

制御することで試料全面にわたって細孔が規則配列したポーラスアルミナを用いる手法とがある。図3の例では、信号の記録再生を考慮し、テクスチャリングプロセスを用い、細孔が試料全面にわたって理想配列したアルミナを形成し、それを用いることでコンジット構造を作製する手法を採用している。陽極酸化ポーラスアルミナの細孔への金属充填は、電気化学的に金属を析出させることで行なわれる。図4に、このような手法にもとづいて作製されたコンジット構造の例を示す。図4の例では、周期63 nmの細孔構造にCoを電析し、コンジット構造を得ている。図4(a)に示す平面SEM像から、Coが試料全面に渡って規則配列している様子が確認できる。また、図4(b)に示す破断面観察結果からは、高アスペクト比を有するCoシリンダーが膜面に垂直に配向して形成されている様子が確認できる。

図5には、得られたコンジット構造の磁気特性の測定例を示す。膜面に対し、面内、並びに垂直方向に対する磁気特性の測定から、形成されたコンジット構造が良好な垂直磁気異方性を有していることがわかる。このような垂直磁気異方性は、Coシリンダーのアスペクト比を増大させることでより向上することも明らかになっている⁷⁾。

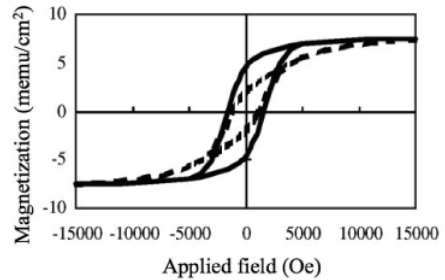


図5 ポーラスアルミナにもとづくパターンドメディアの磁気特性。膜面に垂直 (実線), 平行 (破線)

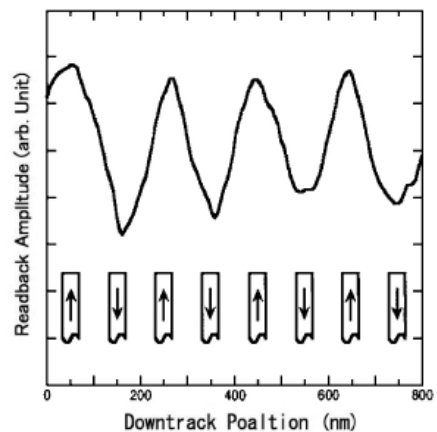


図6 パターンドメディアに対する記録・再生特性 (周期100 nm)

図6には、コンジット構造に対し、記録・再生特性の検討を行った結果を示す。信号の記録・再生を行うためには、平滑な基板の上にコンジット構造を形成する必要があるが、図6の測定に用いた試料では、ガラス基板上にスパッタにより形成したAlを陽極酸化することで記録・再生ヘッドが走行可能な平滑な表面を有するコンジット構造を得ている。図6の結果は、周期100 nmの構造に対し記録再生特性の検討を行ったものであるが、個々のCoシリンダーからの信号が分離されて読み出されていることが確認できる⁸⁾。

4. 陽極酸化プロセスにもとづく多孔性中空微粒子の形成

陽極酸化ポーラスアルミナの形成は、通常、板状試料に対して行われてきた。陽極酸化手法を微粒子

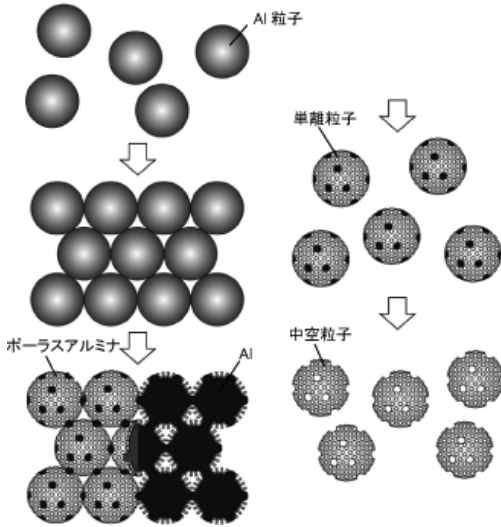


図7 AI微粒子の陽極酸化にもとづく中空多孔性微粒子の形成

に適用することが可能になれば陽極酸化ポーラスアルミナの応用分野の拡大に寄与できるものと期待できる。

微粒子状の粒子を陽極酸化する手法として、図7に示すプロセスを開発した⁹⁾。このプロセスでは、一旦、微粒子を接触させることにより各微粒子に対し導通を確保する。陽極酸化後、微粒子を再度分散させることにより表面にポーラス層を有する微粒子を得ることができる。図8には、このようにして形成された表面にポーラス構造を有する微粒子の例を示す。本プロセスの特徴の一つとして、形成されるポーラス層の細孔周期、細孔径を、化成電圧により制御できる点をあげることができる。図9には、化成電圧を変化させて形成されたポーラス構造の例を示す。

本プロセスにおいて、各微粒子に対し導通を確保するために形成される各微粒子の接触部分は、電解液に触れることがないため酸化物質層は形成されない。微粒子を分散させた後、各微粒子の接触部に存在する陽極酸化皮膜が形成されていない部分を介して残存AIを溶解除去することで中空多孔性微粒子を得ることができる。図10には、陽極酸化後、内部に残されたAIを溶解除去して得られた多孔性中空微粒子例を示す。

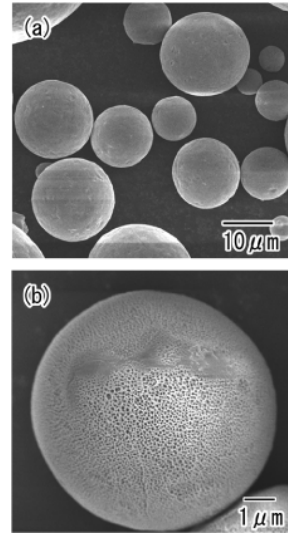


図8 陽極酸化により形成された多孔性微粒子のSEM像。
(a) 低倍像, (b) 高倍像

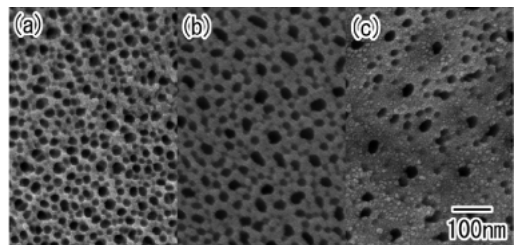


図9 微粒子表面のポーラス構造における細孔間隔の化成電圧依存。(a) 40 V, (b) 80 V, (c) 160 V

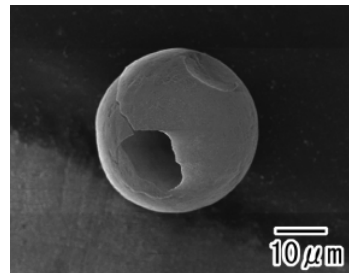


図10 中心金属AIを溶解除去して得られた中空多孔性微粒子

5. 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくナノインプリントプロセス

ナノインプリントプロセスは、所定のパターンを有するモールドをポリマーに押し付けることで微細

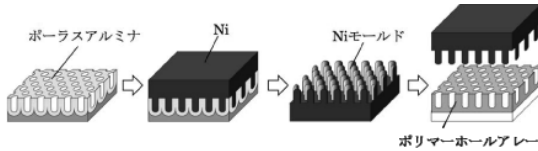


図11 陽極酸化ポラスアルミナにもとづくナノインプリントプロセス

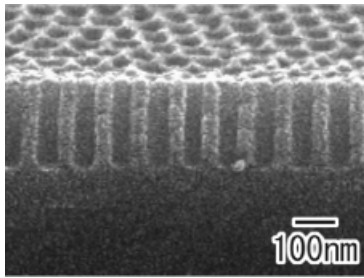


図12 ナノインプリントプロセスにより得られたポリマーホールアレー構造

なパターンを形成する手法であり、サブミクロン～ナノメートルスケールの微細なパターンを高スループットに形成可能な手法として検討が行われている。ナノインプリントプロセスにおいて、通常、サブミクロン以下の微細なパターンを有するモールドの作製には、電子ビームリソグラフィーが用いられるが、この手法では、大面積パターン形成が困難であるという問題点がある。このような問題を解決するアプローチの一つに自己組織的に形成される陽極酸化ポラスアルミナの規則細孔構造をモールド形成への適用する手法がある。図11には、陽極酸化ポラスアルミナを出孔構造として金属モールドの形成を行い、ポリマーのナノインプリントに適用するプロセスの例を示す¹⁰⁻¹³⁾。陽極酸化ポラスアルミナに導電化処理を施した後、金属 (Ni) を析出させることで金属モールドを得、これを光インプリントに適用することで、ポリマーホールアレー構造を得ている。図12には、このような手法にもとづいて形成されたポリマー微細構造の例を示す。陽極酸化ポラスアルミナの細孔構造に対応した規則構造が得られている様子が確認できる。陽極酸化ポラスアルミナの規則細孔構造をナノインプリントに適用することにより、大面積ナノ構造が高スループットに得られるほか、通常モールドでは形成困難な、高アス

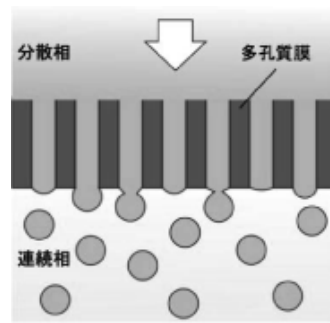


図13 陽極酸化ポラスアルミナにもとづく膜乳化プロセス

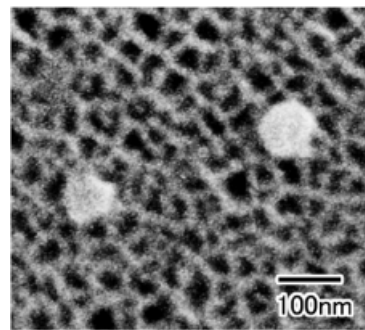


図14 膜乳化プロセスにより形成された単分散SiO₂ナノ微粒子

ペクト比構造が得られる利点もある。このようにして形成された微細構造は、反射防止構造をはじめとして、様々な分野へ応用が期待される。

6. 陽極酸化ポラスアルミナにもとづく膜乳化プロセス

陽極酸化ポラスアルミナの規則細孔構造にもとづいて規則ナノ微粒子を形成する手法に膜乳化プロセスがある。膜乳化プロセスは、均一なサイズの細孔を有する膜を介して液体を押し出すことでエマルションを形成する手法であり、攪拌等の手法に比較して単分散性に優れたエマルションを得ることができる。これまで膜乳化には、多孔性ガラス等が用いられてきたが、均一な直行細孔が膜面に垂直に配向して形成される陽極酸化ポラスアルミナは、膜乳化用の乳化膜として有望な素材であるといえる (図13)。陽極酸化ポラスアルミナにもとづく膜乳化により形成する微粒子としては、ドラッグデリバリー

ーシステムに代表される各種エマルジョン，単分散無機微粒子等があるが，図14には，膜乳化プロセスにより形成されたSiO₂微粒子の例を示す。膜乳化により形成されたケイ酸塩を含むエマルジョンを固化させることにより，ナノメートルスケールの単分散微粒子を得ている¹⁴⁾。本プロセスは，細孔を鋳型としてナノ微粒子を形成することから一種の鋳型プロセスと捉えることができるが，通常の鋳型プロセスとは異なり，大量のナノ微粒子を形成できる点で異なっている。

7. おわりに

本稿では，高い細孔配列規則性を有する陽極酸化ポーラスアルミナ作製と典型的な応用例のいくつかについて紹介を行った。陽極酸化ポーラスアルミナは，他の多孔性材料と同様，様々な鋳型プロセスの出発構造として用いられてきたが，出発構造を溶解除去して生成物を得る従来のプロセスでは，低コストに大量のナノ構造材料を得ることは望めない。本稿では，ポーラスアルミナの規則細孔構造を繰り返し用いることで，高スループットにナノ構造を形成する試みのいくつかを紹介した。今後，このような高スループットプロセスを適用することで，有用な素材を効率的に形成可能になるものと期待される。

文 献

- 1) F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
- 2) 益田秀樹, *OHM*, **4**, 10 (2005).
- 3) 益田秀樹, 西尾和之, までりあ, **45**, 172 (2006).
- 4) H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 146 (1995).
- 5) H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 32 (1997).
- 6) H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, *J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).
- 7) K. Yasui, T. Morikawa, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Appl. Phys.*, **44**, L469 (2005).
- 8) H. Oshima, H. Kikuchi, H. Nakao, K. Itoh, T. Kamimura, T. Morikawa, K. Matsumoto, T. Umada, H. Tamura, K. Nishio, and H. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 22508 (2007).
- 9) T. Yanagishita, S. Kimura, K. Nishio, and H. Masuda, *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 084001 (2008).
- 10) H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 826 (2001).
- 11) T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Appl. Phys.*, **45**, L804 (2006).
- 12) T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **45**, L35 (2007).
- 13) T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 067004 (2008).
- 14) T. Yanagishita, Y. Tomabechei, K. Nishio, and H. Masuda, *Langmuir*, **20**, 554 (2004).

Fabrication of Highly Ordered Anodic Porous Alumina and Its Application for Functional Devices

Hideki Masuda^{*,**}, Takashi Yanagishita^{*}, Toshiaki Kondo^{**}, and Kazuyuki Nishio^{*}

^{*}Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University, ^{**}KAST

Anodic porous alumina, which is formed by anodization of Al acidic solution, is typical self-ordered material. This material has been applied for the preparation of various kinds of functional nanodevices due to its unique geometrical structure. One of advantageous point of anodic porous alumina is controllability of its geometrical structures. In addition, highly ordered porous structure can be obtained under appropriate anodizing condition. In this report, preparation of highly ordered anodic porous alumina and examples of its application to fabrication of various kinds of functional devices are described.

Keywords: Anodic Porous Alumina, Porous Structure, Nanostructure, Functional Device