

鉄系材料の陽極酸化による高規則性ナノホールアレイの形成と機能化

研究代表者 東京都立大学大学院都市環境科学研究科 教授 柳下 崇

1. はじめに

金属の陽極酸化によって金属基板の表面に形成される金属酸化物ナノホールアレイは、様々な機能性デバイスを作製するための基盤材料として注目を集めている[1,2].その中でも、鉄系材料の陽極酸化によって形成される酸化鉄を主成分とするナノホールアレイは、電気化学キャパシタや可視光応答型光触媒、アルカリ水電解のための電極触媒をはじめ、様々な応用が期待されている[3-5]. 鉄系材料の陽極酸化によって形成されたナノホールアレイを用いて作製される各種機能性デバイスの性能は、細孔径や細孔深さに依存して変化する. そのため、得られる機能性デバイスの性能を最適化するためには、鉄系材料の陽極酸化によって形成されるナノホールアレイの構造制御が重要となる. 陽極酸化によって形成されるナノホールアレイの細孔サイズ均一性は、細孔配列規則性が高くなるほど向上する[6]. そのため、鉄系材料の陽極酸化によって細孔が規則配列したナノホールアレイの作製が可能となれば、細孔サイズが高度に制御されたナノホールアレイの作製を実現することができる. これまでに、Fe やステンレス合金の陽極酸化によって鉄酸化物を主成分とするナノホールアレイの形成が可能であることが報告されている[7,8]. しかし、得られるナノホールアレイの細孔配列は不規則であり、鉄酸化物を主成分とするナノホールアレイの精密な構造制御は実現されていなかった.

我々は、これまでに、Fe やステンレス鋼の陽極酸化において、あらかじめ基板表面に規則的に配列した窪みパターン⁽¹⁾の形成を行っておくと、各窪みが陽極酸化初期に細孔発生の開始点として機能するため、細孔が規則配列したナノホールアレイが得られることを報告した[9,10]. これまでの検討では、基板表面への窪みパターンの形成には、マスクを用いたAr イオンミリングを行っていた. この方法では、基板の硬度によらず窪みパターン形成が可能であるといった利点があるが、Ar イオンミリングに用いる装置の制約からエッチングが可能⁽²⁾な面積に制限があった. そのため、本手法では、大面積の高規則性ナノホールアレイ形成が困難であり、得られた試料の応用範囲が制限されるといった問題点があった. 一方で、Al やTi の陽極酸化では、最適化された陽極酸化条件で長時間の陽極酸化を行うと、細孔が自己組織化的に規則配列することが報告されている[11]. 陽極酸化ののち、酸化皮膜を溶解除去すると、皮膜底部の細孔配列に対応した窪み配列を⁽³⁾残存地金の表面に形成することができる. このような窪みは、次の陽極酸化の際に細孔発生の開始点として機能するため、得られた基板に再陽極酸化を行えば、表面から細孔が規則配列した高規則性ナノホールアレイを得ることができる[12]. このような二段階陽極酸化プロセスでは、陽極酸化とエッチングのみで高規則性ナノホールアレイの作製ができることから、実験設備のスケールアップによって大面積試料の作製が実現できる. しかし、鉄系材料では、細孔が自

己組織化的に規則配列を形成する陽極酸化条件が見出されておらず、二段階陽極酸化によって酸化鉄を主成分とする高規則性ナノホールアレイの作製を行った例はない。

本報告では、代表的な鉄系材料の一つであるステンレスの二段階陽極酸化によって、高規則性ナノホールアレイの形成を行った結果を示す。我々は、 NH_4F を含むエチレングリコールを電解液としたステンレスの陽極酸化について検討を進めてきた中で、 NH_4F 濃度や陽極酸化電圧等の条件を最適化すると、細孔が自己組織化的に規則配列したナノホールアレイが得られることを見出した。ステンレスの陽極酸化において、二段階陽極酸化を行うためには、陽極酸化を行った試料から、地金を溶かさずに酸化皮膜のみを選択的に溶解除去する必要がある。我々は、これまでに、クロム酸とフッ酸を含むエッチャントを用いると、陽極酸化試料から、酸化皮膜のみを選択的に溶解除去できることを見出している[9]。本研究では、最適化された陽極酸化条件と、クロム酸フッ酸を用いた酸化皮膜の選択溶解を組み合わせることで、ステンレスを用いた場合においても、二段階陽極酸化によって表面から細孔が規則配列したナノホールアレイを作製することに初めて成功した[13]。本報告では、得られた陽極酸化皮膜の応用として、キャパシタ特性の基礎的な評価を行ったのでその結果も合わせて示す。

2. 実験

図1に実験プロセスを示す。本研究では、ニラコで購入したステンレス鋼(SUS304; 17–19 at% Cr, 8–11 at% Ni, < 2 at% Mn, < 1 at% Si, and Fe balance) の基板を用いた。陽極酸化に先駆けて、SUS304 基板は、43vol%リン酸と 22vol%硫酸を含むグリセリン溶液中、30 度、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の条件下で 5 分間電解研磨を行った。電解研磨した SUS304 板は、60–100mM NH_4F を含むエチレングリコール溶液中、浴温 0 度、30–50V の条件下で 15～

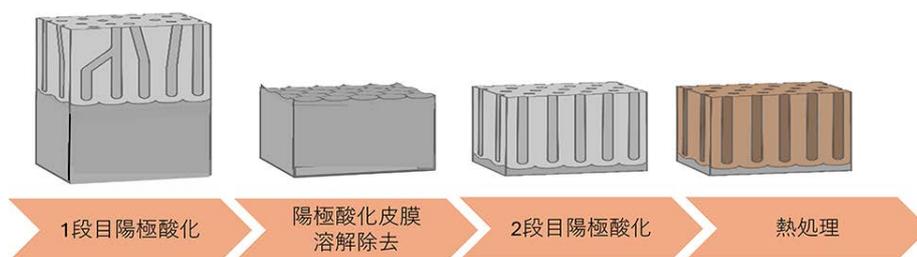


図1 実験プロセス

120 分間陽極酸化を行った。陽極酸化後の試料は、 0.17M CrO_3 と 0.07M HF を含む水溶液中、25 度に、20 分間浸漬することによって、酸化皮膜のみを完全に溶解除去した。得られた地金の表面には、皮膜裏面の細孔配列に対応した窪みパターンが保持されることから、電子顕微鏡を用いて残存地金表面の観察を行うことにより、各種陽極酸化条件が陽極酸化皮膜の細孔配列に与える影響について評価した。また、酸化皮膜を脱膜した後の SUS304

基板を、一度目の陽極酸化と同じ条件下で再陽極酸化を行うことにより、表面から底部にかけて細孔が規則配列したナノホールアレイ構造を有する陽極酸化皮膜を得た。

陽極酸化によって得られた試料の電気化学特性評価に先駆けて、結晶化のために試料に熱処理を施した。SUS304 の二段階陽極酸化によって得られた高規則性ナノホールアレイは、窒素雰囲気下で 200 から 500 度の条件下において 2 時間熱処理を行った。熱処理時の昇温速度は、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。熱処理後の試料の結晶性は、X 線回折 (XRD ; RINT2000, Rigaku) により評価した。異なる温度で熱処理を行った試料のキャパシタ特性は、 $1\text{ M Li}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いて、 $100\text{ mV}/\text{s}$ でサイクリックボルタモグラム測定を行うことにより評価した。CV 測定は、Pt 板を対極、Ag/AgCl を参照電極とした 3 電極セルを用いて行った。

3. 結果および考察

図 2(a)には、 NH_4F の濃度が 60, 80, 100mM の電解液を用いて 40V で 25 分間陽極酸化を行った際の時間電流密度曲線を示す。 NH_4F の濃度によらず、陽極酸化初期において、バリアー層形成に由来する電流密度の増加がみられたのちに、定常状態に移行する様子が観察された。定常状態の電流密度は、 NH_4F の濃度が高くなるとともに低くなる様子が観察された。図 2(b)には、陽極酸化皮膜を選択的に溶解除去した後の地金表面の SEM 像を示す。破断面 SEM 観察結果より、定常電流密度に違いは見られたものの、いずれの試料も膜厚は約 $2\mu\text{m}$ であった。また、60mM と 100mM の NH_4 を含む電解液中で陽極酸化を行った試料は、各細孔が枝分かれ構造を有している様子が観察された。一方で、80mM

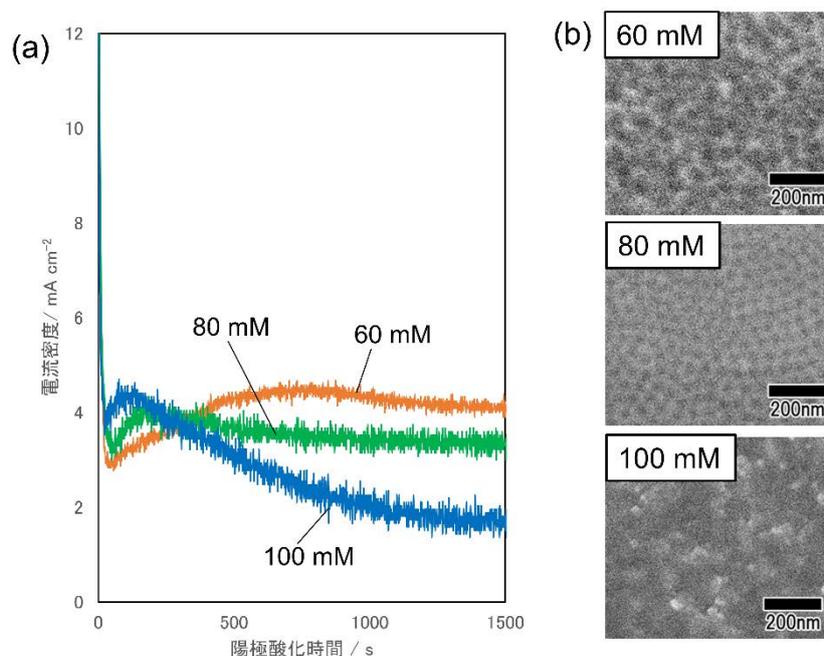


図 2 (a)時間電流密度曲線 (b)脱膜後の地金表面 SEM 像

の NH_4F を含む電解液中で陽極酸化した試料は、枝分かれ構造のない、シリンダ形状の細孔が形成されている様子が観察された。陽極酸化皮膜を溶解除去した後の地金表面の SEM 像より、細孔が枝分かれ構造を形成しながら成長していた 60mM と 100mM の NH_4F を含む電解液を用いた場合には、不規則に配列した窪みパターンが観察された。80 mM の NH_4F を含む電解液中で陽極酸化した試料は、サイズのそろった窪みが規則配列している様子が観察された。以上の結果より、SUS304 を 40V で陽極酸化を行った場合には、80mM の NH_4F を含む電解液を用いた時に陽極酸化皮膜の細孔配列規則性が最も高くなることが示された。この結果は、 NH_4F の濃度が薄いあるいは濃い場合には、枝分かれ細孔の成長が促進され、これらが細孔配列の規則化を妨げることを示唆している。

図 3 には、陽極酸化皮膜の膜厚と、皮膜底部の細孔配列規則性の関係について評価を行った結果を示す。図 3(a)は、SUS304 基板を 80mM NH_4F エチレングリコール溶液を用いて、40V、0 度の条件下で 15–120 分陽極酸化した際の皮膜の断面 SEM 像を示す。陽極酸化時間が長くなるほど、得られる陽極酸化皮膜の膜厚が厚くなっている様子が観察される。また、皮膜を溶解除去した後の窪みパターンの配列は、陽極酸化時間が長く、酸化皮膜の膜厚が厚いほど、高くなっている様子が観察された。図 3(b)には、最近接する窪みの数が

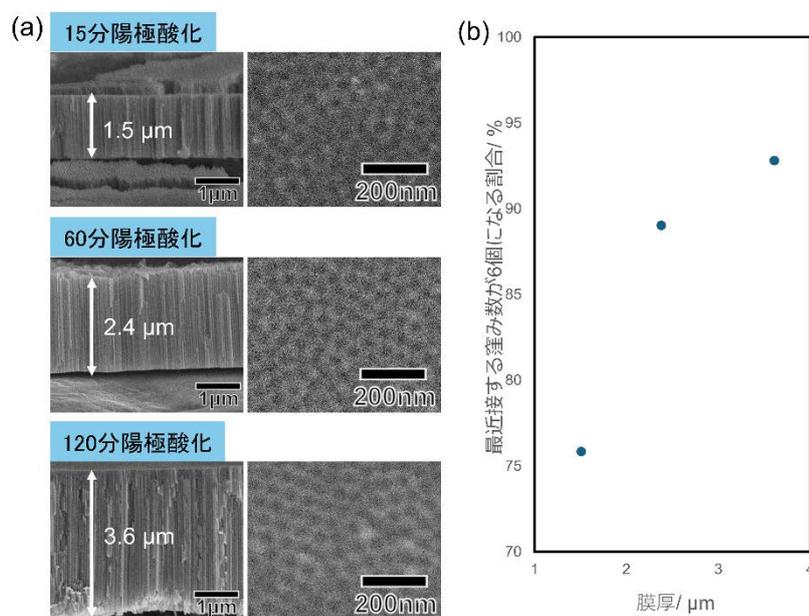


図 3 (a)異なる時間で陽極酸化を行った際の皮膜断面 SEM 像および脱膜後の地金表面 SEM 増 (b)皮膜膜厚と隣接する窪み数が 6 個になる割合の関係

6 個となる割合を測定した結果を示す。一つの窪みの周りに最近接する窪みの数が 6 個となる割合が高いほど、6 方細密充填配列に近くなることから、細孔配列規則性は高くなる。図 3(b)の結果より、膜厚が厚くなるほど、隣接する窪みが 6 個となる割合が高くなっている様子が観察された。

図 4 には、SUS304 基板を用いて、最適化された陽極酸化条件下において二段階陽極酸化を行った結果を示す。1 段目の陽極酸化条件は、80mM NH_4F を含むエチレングリコール溶液、40V、0 度、60 分とした。図 4(a)には、1 回目の陽極酸化後の表面 SEM 像を示すが、細孔が不規則に配列している様子が観察される。図 4(b)は、1 回目の陽極酸化で形成した酸化皮膜を、クロム酸とフッ酸の混合溶液を用いて溶解除去した後の地金表面の観察結果であるが、サイズの均一な窪みが規則配列している様子が観察される。

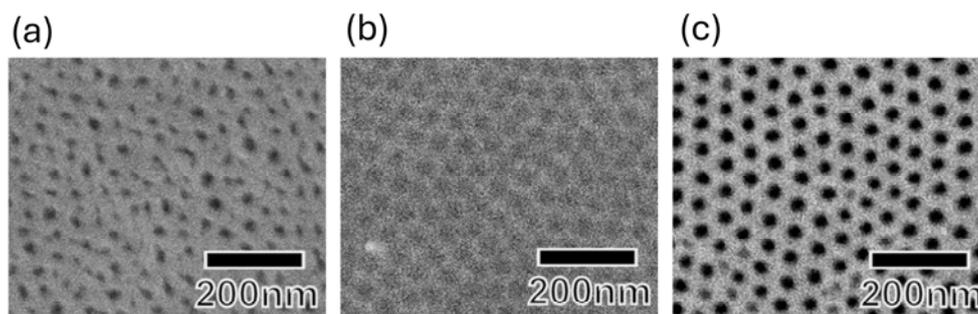


図 4 (a)1 段目陽極酸化後試料の表面 SEM 像 (b)1 段目陽極酸化皮膜を脱膜した後の地金表面 SEM 像 (c)2 段目陽極酸化後の試料表面 SEM 像

この結果は、1 段目の陽極酸化によって、細孔が自己組織化的に規則配列したナノホールアレイ構造が形成されたことを示している。図 4(c)には、窪みパターンを形成した SUS304 基板を、1 回目の陽極酸化と同一の条件下において、再陽極酸化した後の試料表面 SEM 像を示す。サイズの均一な細孔が規則配列している様子が観察された。この結果は、地金表面に形成された窪みが再陽極酸化の際に細孔発生の開始点として機能したことを示しており、SUS304 の陽極酸化においても、最適化された条件下で二段階陽極酸化を行うことによって規則的なナノホールアレイが形成できることが初めて示された。この時得られたナノホールアレイの細孔周期は、55nm であった。

図 5 には、細孔周期の異なる高規則性ナノホールアレイの形成を行った結果を示す。これまでの検討において、ステンレス基板の陽極酸化によって形成されるナノホールアレイの細孔周期は、陽極酸化電圧に依存して変化することが明らかになっている[10]。そこで、陽極酸化電圧を 30, 40, 50V として、電解液組成最適化を行うことにより高規則性ナノホールアレイの形成を行った。陽極酸化電圧が 30, 40, 50V のそれぞれの条件下において、70mM, 80mM, 90mM の NH_4F を含むエチレングリコールを電解液として二段階陽極酸化を行った。電解液の濃度については各電圧条件下で事前検討を行い、図 5 に示した試料は最適であった条件で陽極酸化を行った結果である。図 5(a)には、二段階陽極酸化後の陽極酸化皮膜の表面と断面の SEM 像を示す。いずれの試料においても、サイズのそろった細孔が規則的に配列したナノホールアレイ構造を形成されている様子が観察された。図 5 (b) には、得られた陽極酸化皮膜の細孔中心間距離と陽極酸化電圧の関係を示す。陽極酸

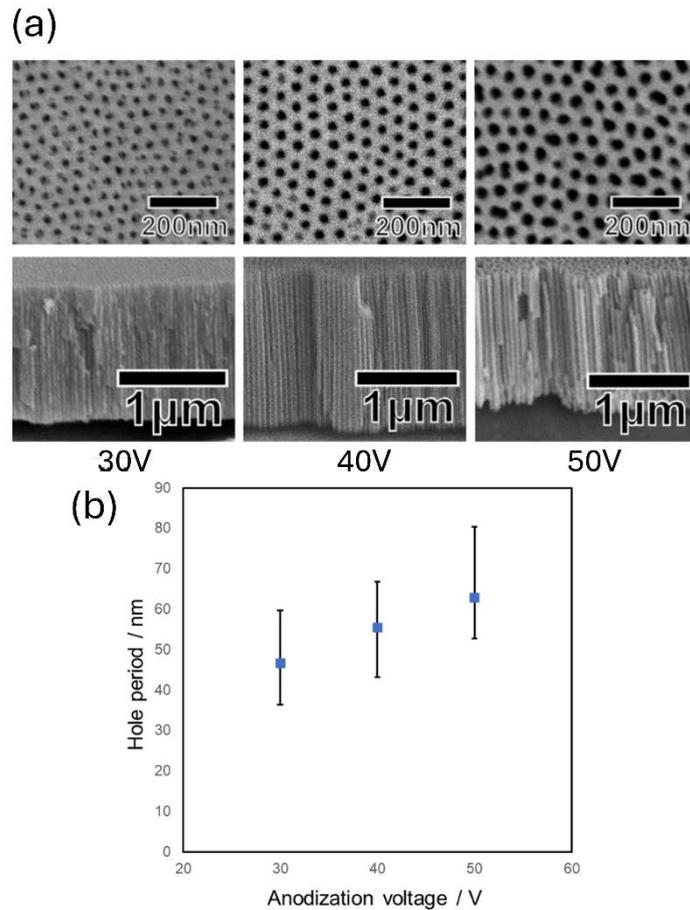


図 5 (a)30, 40, 50V の電圧条件下で二段階陽極酸化した試料の表面および断面 SEM 像 (b)陽極酸化電圧と細孔中心間距離の関係

化電圧が高くなるのに伴い、得られるナノホールアレイの細孔中心間距離が直線的に増加している様子が観察できる。得られた試料の細孔中心間距離は、それぞれ、47, 55, 63 nm であった。この結果から、SUS304 の二段階陽極酸化によって、細孔中心間距離が、制御された高規則性ナノホールアレイが得られることが示された。

図 6(a)には、300,400,500 度で熱処理を行った試料の XRD パターンを示す。比較として陽極酸化を行っていない SUS304 と、熱処理を行っていない試料の測定結果も示す。熱処理を行っていない陽極酸化皮膜と 300 度で熱処理した試料からは、SUS304 基板以外の回折ピークは観察されず、陽極酸化皮膜の結晶性はアモルファスであることがわかる。一方で、400 度以上で熱処理を行った試料では皮膜の結晶化が進行している様子が観察できる。400 度で熱処理した試料は Fe_3O_4 を主成分とし微量の Fe_2O_3 を不純物として含む様子が観察された。500 度で処理した試料では、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 からなることがわかった。図 6(b)には、熱処理前後の試料の観察結果を示す。SEM 像より、400 度で熱処理を行った後も、規則的なナノホールアレイ構造は保持されている様子が観察された。しかし、熱処理によ

って、細孔径は若干拡大し、膜厚が若干薄くなる様子が確認された。これは熱処理によって、皮膜内部に含まれる電解液由来の不純物成分が焼失したためであると考えている。図 6(c)には、異なる温度で熱処理を行った試料の CV カーブを示す。測定で得られた電流値は、試料面積で規格化して電流密度に換算した。熱処理温度が高くなるほど、Capacitance が増加し、400 度と 500 度で熱処理した試料において最も優れた特性を示すことが分かった。XRD の結果より、400 度と 500 度で熱処理した試料では、結晶性に違いがあるが、今回の測定条件では電気化学的な特性に大きな違いは観察されなかった。

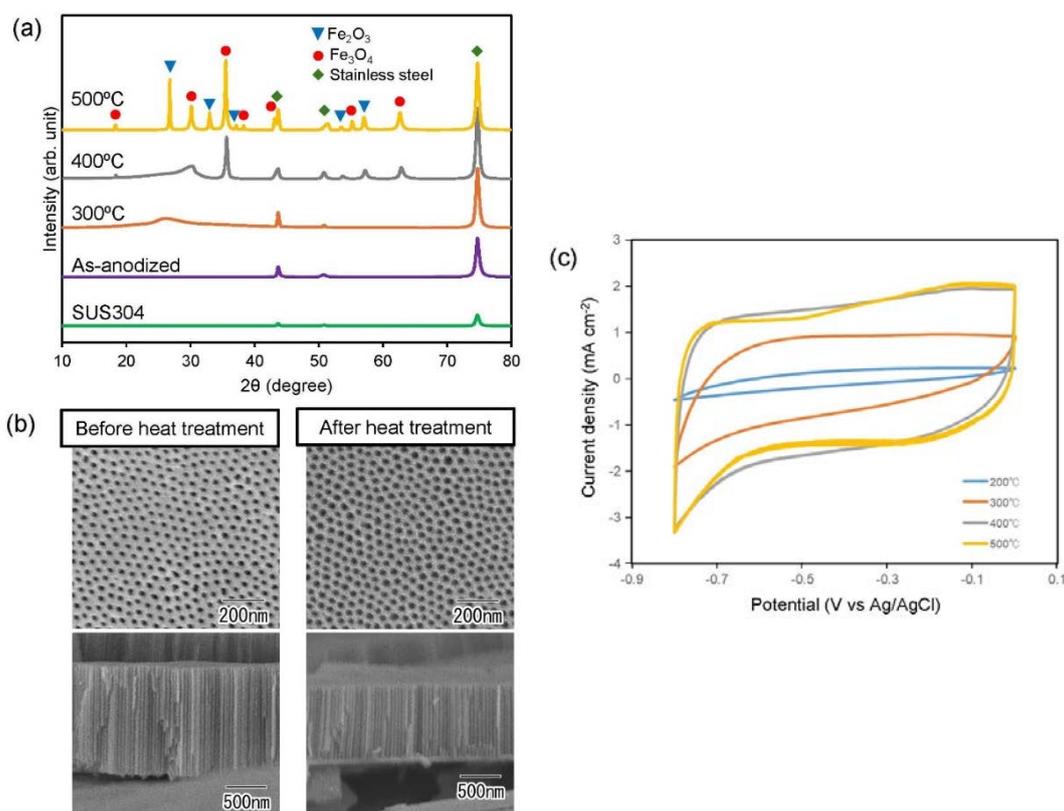


図 6 (a)XRD パターン (b)熱処理前後の試料 SEM 像
(c)異なる温度で熱処理した試料の CV 曲線

図 7(a)には、膜厚が異なる高規則性ナノホールアレイの CV カーブを示す。測定に用いたすべての試料は、400 度で 2 時間熱処理を行った。得られた CV カーブより、高規則性ナノホールアレイの膜厚が厚くなるほど、キャパシタンスも増加する様子が観察できる。

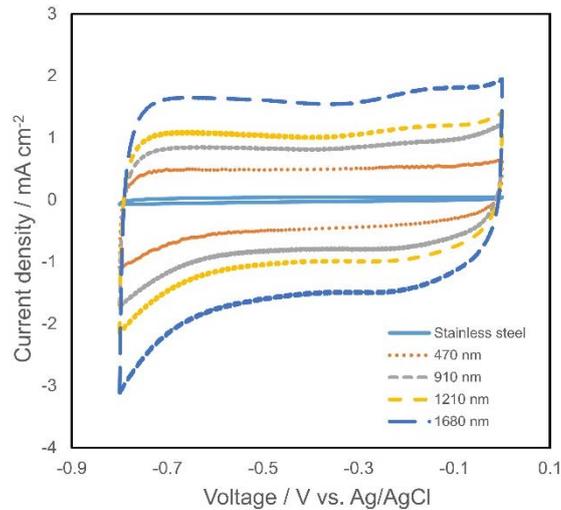


図7 膜厚が異なる試料の CV 曲線

4. おわりに

SUS304 を最適化された濃度の NH_4F を含むエチレングリコール溶液中で陽極酸化すると、細孔が自己組織化的に規則配列することを見出した。この時得られる細孔配列規則性は、陽極酸化時間が長く、膜厚が厚いほど向上することが分かった。また、現時点で詳細は不明であるが、膜厚が $3\mu\text{m}$ を超えると、細孔配列の不規則化が執行する様子も確認された。そのため、細孔配列規則性が高い陽極酸化皮膜を得るためには、膜厚の最適化が必要であることが分かった。陽極酸化電圧を変化させて同様の検討を行った結果、電解液濃度の最適化を行うことにより、30 から 50V の陽極酸化電圧範囲で細孔が自己組織的に規則配列したナノホールアレイ構造を形成することが可能であった。得られたナノホールアレイ構造の細孔中心間距離を測長した結果、陽極酸化電圧に対して直線的に変化し、47-63nm の範囲で制御できることが示された。SUS304 基板の陽極酸化によって得られた高規則性ナノホールアレイに熱処理による結晶化を施した結果、熱処理後もその規則構造が保持できることが確認された。得られた高規則性ナノホールアレイのキャパシタ特性を CV 測定から評価した結果、400 度以上で熱処理を行った試料が最も優れたキャパシタ特性を示した。加えて、細孔深さの異なるナノホールアレイを用いて CV 測定を行った結果、細孔深が深いほどキャパシタンスが増加することが分かった。本手法で作製された高規則性ナノホールアレイは、優れたキャパシタ用電極への応用が期待できる。

謝辞

本研究は、2023 年度の公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成の支援を受けたものです。ここに深く感謝の意を示します。

References

- [1] Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 2904–2939.
- [2] Tsuchiya, H.; Schmuki, P. Less Known Facts and Findings about TiO₂ Nanotubes. *Nanoscale*, **2020**, *12*, 8119–8132.
- [3] Zhan, W.; Ni, H.; Chen, R.; Song, X.; Huo, K.; Fu, J. Formation of Nanopore Arrays on Stainless Steel Surface by Anodization for Visible-Light Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *J. Mater. Res.*, **2012**, *27*, 2417–2424.
- [4] Sarma, B.; Smith, Y. R.; Jurovitzki, A. L.; Ray, R. S.; Mohanty, S. K.; Misra, M. Supercapacitance Behavior of Porous Oxide Layer Grown on 302 Type Stainless Steel Substrate. *J. Power Sources*, **2013**, *236*, 103–111.
- [5] Cui, Y.; Paxson, A. T.; Zhang, X.; Tu, Q.; Varanasi, K. K. Study of the Relationship between the Crystal Structure and Micro-Nano Morphology of Anodized Stainless Steels. *Electrochem. Commun.*, **2019**, *101*, 109–114.
- [6] Yanagishita, T.; Maejima, Y.; Masuda, H. Dependence of Size Distribution of Nanoparticles on Hole Size Uniformity in Membrane Emulsification. *Mater. Res. Express*, **2022**, *9*, 086404.
- [7] Kure, K.; Konno, Y.; Tsuji, E.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Habazaki, H. Formation of Self-Organized Nanoporous Anodic Films on Type 304 Stainless Steel. *Electrochem. Commun.*, *2012*, *21*, 1–4.
- [8] Domínguez-Jaimes, L. P.; Arenas, M. A.; Conde, A.; Escobar-Morales, B.; Álvarez-Méndez, A.; Hernández-López, J. M. Growth of Anodic Layers on 304L Stainless Steel Using Fluoride Free Electrolytes and Their Electrochemical Behavior in Chloride Solution. *Materials*, **2022**, *15*, 1892.
- [9] Yanagishita, T.; Osada, Y.; Masuda, T.; Masuda, H. Preparation of Ordered Nanohole Arrays with High Aspect Ratios by Anodization of Prepatterned 304 Stainless Steel. *J. Electrochem. Soc.*, **2022**, *169*, 063502.
- [10] Osada, Y.; Yanagishita, T. Investigation of Conditions for Preparation of Ordered Nanohole Arrays by Anodization of Iron Substrates with Depression Patterns. *J. Electrochem. Soc.*, **2023**, *170*, 063510.
- [11] Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*, **1995**, *268*, 1466.
- [12] Masuda, H. M.; Satoh, M. S. Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*, L126.
- [13] Osada, Y.; Teshima, S.; Munakata, H.; Yanagishita, T. Preparation of Ordered Nanohole Arrays by Two-Step Anodization of Austenitic Stainless Steel Substrates.

Langmuir, 2024, 40, 18338.