

# プレパターニングプロセスにもとづく 高規則性ナノホールアレイの形成と機能化

Preparation of Ordered Nanohole Arrays by Anodization of Pretextured Metal Substrates

M21助自116

代表研究者 柳 下 崇 東京都立大学 都市環境学部 環境応用化学科 准教授  
*Takashi Yanagishita Associate professor, Faculty of urban environmental sciences,  
Department of applied chemistry for environment, Tokyo Metropolitan University*

Anodization of metals has attracted increasing interest because this process can fabricate a nanoporous structure of metal oxides without the need for expensive equipment. Anodic porous alumina obtained by anodization of Al is one of the typical anodic porous oxides and has been studied as a key material for preparing various functional devices. In recent years, it has become possible to prepare nanoporous films of various metal oxides because a study of electrolytes used for the anodization has proceeded. According to the diversification of materials, the application field of obtained anodic porous oxides has expanded, such as photocatalysts, solar cells, and batteries. To optimize the properties of those functional devices, the control of the surface morphology of anodic porous oxides is important. In the present study, we investigated the preparation of ordered nanohole arrays by anodization of W, Cu, Zn, and Ni. As a result of the study, it was found that anodic porous oxides with ordered nanohole array structures were obtained by the formation of concave arrays on the surface of W, Cu, Zn, and Ni substrates and the subsequent anodization of the pre-patterned substrates. The formation of concave arrays on the surface of the substrate was carried out by Ar ion milling using an alumina mask. The obtained anodic porous oxide with ordered nanohole array structures can be used for various applications, photocatalysts, solar cell, and sensors.

## 研究目的

金属の陽極酸化プロセスによれば、素材表面に微細な細孔がハチの巣状に配列したナノホールアレイ構造を形成することができる。例えば、Alを酸性電解液中で陽極酸化すると、その表面にはナノホールアレイ構造を有した多孔質の酸化皮膜が形成される。得られる陽極酸化ポーラスアルミナの細孔深さや細孔中心間距離は、作製条件によって制御することも可能である。そのため、Alの陽極酸化によって得ら

れるポーラスアルミナは、各種機能性デバイスを作製する際の基盤材料として以前より研究が進められてきた。近年では、新規な電解液の探索が進展し、従来から検討が行われてきたAlの他にも、様々な金属の陽極酸化によって多孔質酸化皮膜が得られることが明らかとなってきた。その結果、得られるナノホールアレイの素材が多様化し、半導体特性や光触媒特性、エレクトロクロミック特性など、様々な機能を有する素材からなるナノホールアレイが形成できることが報告されている。このように

して得られたナノホールアレイは、現在、太陽電池、水分解に伴う水素製造のための光触媒をはじめ、様々な応用に向けて活発に検討が進められている。本研究では、Al以外の金属素材の陽極酸化に基づく、高規則性ナノホールアレイの形成と評価を目的に検討を進めた。

## 概 要

Alを酸性電解液中で陽極酸化すると、その表面にはナノホールアレイ構造を有した多孔質の酸化皮膜が形成される。近年では、新規な電解液の探索も進展し、従来から検討が行われてきたAlの他にも、様々な金属の陽極酸化によって多孔質酸化皮膜が得られることが明らかとなってきた。その結果、得られるナノホールアレイの素材が多様化し、半導体特性や光触媒特性、エレクトロクロミック特性など、様々な機能を有するナノホールアレイの作製が可能となることが報告されている。このようにして得られたナノホールアレイは、現在、太陽電池、水分解に伴う水素製造のための光触媒をはじめ、様々な応用に向けて活発に検討が進められている。陽極酸化によって形成された各種ナノホールアレイを利用して作製された機能性デバイスは、細孔径や細孔深さなどの表面幾何学構造に依存してその特性が変化する。そのため、各種機能性デバイスの特性最適化を図るためには、表面幾何学構造が制御されたナノホールアレイを作製することが重要な課題となる。以前より、Alの陽極酸化において、電解液の種類や濃度、電圧等の陽極酸化条件を最適化すると、各細孔が自己組織的に規則配列したナノホールアレイが得られることが明らかとなっている。このような高規則性ナノホールアレイの作製は、細孔配列の規則化にともなって、細孔サイズ、細孔深さの均一性も著しく向上するため、各種構造パラメーターの高度な

制御を実現する上でも重要であるといえる。これまでに、Al以外にも、TiやTaなど、いくつかの金属の陽極酸化において、細孔が規則配列したナノホールアレイが作製できることが報告されている。しかしながら、高規則性ナノホールアレイが得られる金属素材は限定されており、広範な金属素材で高規則性ナノホールアレイが作製可能な手法は確立されていない。

本研究では、これまでに細孔が規則配列したナノホールアレイの作製が実現されていなかった様々な金属素材の陽極酸化において、細孔発生位置の制御手法を適用することで高アスペクト比の細孔が規則配列した高規則性ナノホールアレイを作製と機能的応用を行うことを目的として研究を行った。本研究では、あらかじめ、マスクを用いたArイオンミリングによって金属基板表面に窪み形成を行い、これに、陽極酸化を行うことで細孔が規則的に配列したナノホールアレイの作製を試みた。本プロセスを、W、Ni、Zn、Cuに適用した結果、いずれの試料においても規則的なナノホールアレイの作製に成功した。この結果は、基板表面に形成した窪み部分が陽極酸化初期において、細孔発生を誘導するためのサイトとして機能したことを示している。陽極酸化に用いる金属基板の表面に窪みをあらかじめ形成して規則的なナノホールアレイを作製する手法は、AlとTiについてのみ、その有用性が報告されてきたが、その他の素材への適用については明らかになっていなかった。本検討において得られた結果は、金属基板への窪みパターンの形成が、AlやTi以外の広範な素材に対しても有効であることを初めて明らかにしたものである。加えて、W基板の検討において、窪みの深さや直径が細孔形成挙動に影響を与えることを明らかにし、高アスペクト比の高規則性ナノホールアレイを形成するためには、表面に形成くする窪みパターン

の形状も重要であることを示した。また、基板表面に形成する窪みの間隔を制御することによって、得られるホールアレイ構造の細孔中心間距離制御も可能であることを明らかにした。本プロセスで得られた高規則性ナノホールアレイは、様々な機能性デバイスを作製する際の基盤材料としての応用が期待できる。

## 本文

### 1. はじめに

金属の陽極酸化プロセスは、金属酸化物からなるナノポーラス構造を簡便かつシンプルな装置を用いて低コストで作製可能であることから、その重要性が高まっている。近年では、陽極酸化に用いる電解液の検討も進み、以前より検討が進められてきたAlやTiの他にも様々な素材でナノポーラス皮膜の作製が可能になってきた。陽極酸化によって得られるナノポーラス皮膜の素材の多様化が進んだ結果、陽極酸化ナノポーラス皮膜の応用分野も、太陽電池、センサー、光触媒など、益々拡大している。ナノポーラス皮膜を用いた各種デバイスの性能最適化を図るためには、ポーラス皮膜の細孔径や細孔中心間距離、細孔深さなど、その表面幾何学構造の制御を行うことが重要となる。一般に、Alに陽極酸化を行うと、円柱状の細孔が配列したホールアレイ構造が形成される。このようなホールアレイ構造は、Alの他にも、Tiをはじめ様々な金属の陽極酸化皮膜にも見られる。ホールアレイ構造の細孔中心間距離は、陽極酸化電圧に依存して変化し、また、細孔深さは陽極酸化時間を変化させることで制御することができる。そのため、陽極酸化ポーラス皮膜の幾何学構造は、陽極酸化条件の変化によって、制御することが可能である。加えて、AlやTiをはじめとするいくつかの金属の陽極酸化では、陽極酸化条件の最適化によって細孔

が自己組織的に規則配列したナノホールアレイ構造の形成も可能である。一方で、陽極酸化によってナノホールアレイ構造を有する酸化皮膜ではなく、三次元的なスポンジ状の細孔をもったポーラス皮膜が形成される金属も知られている。このようなスポンジ状ポーラス皮膜では、陽極酸化条件を変化させた場合でも、皮膜構造の制御を行うことは難しく、細孔が規則配列した構造を形成することもできない。

本研究では、陽極酸化によってスポンジ状のポーラス皮膜が形成されることが報告されている金属(Cu, Zn, Ni)を用いて、サイズの均一な細孔が規則配列したナノホールアレイ構造からなる陽極酸化ポーラス皮膜の形成を行うことを目的に検討を行った。我々のグループでは、以前から、陽極酸化に先駆けてAl表面に窪みパターンの形成を行うと、細孔が規則配列した陽極酸化ポーラスアルミナの形成が可能であることを報告している。しかしながら、陽極酸化によってスポンジ状の細孔が形成される金属への適用は未検討であった。ここでは、プレテクスチャリングプロセスによるCu, Zn, Niへの窪みパターンの形成と陽極酸化により、細孔が規則配列したナノホールアレイの作製について検討を行った結果について報告する。陽極酸化によってスポンジ状の酸化皮膜が形成されるこれらの金属では、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の作製に関する報告例はなく、本報告は、陽極酸化によって酸化銅、酸化亜鉛、酸化ニッケルナノホールアレイの作製を行った初めての結果である。

また、本研究では、基板表面に形成する窪みの形状が、得られる陽極酸化皮膜の形状にどのように影響を与えるかについても検討を行った。ここでは、Wをモデル材料として、窪みの深さや直径を変化させた際に得られるポー

ルアレイ構造の様子についても詳細に検討した。

本手法で得られた高規則性ナノホールアレイは、センサーや触媒、太陽電池など、様々な応用が期待できる。

## 2. 実験方法

図1に実験プロセスを示す。陽極酸化前の金属基板表面への窪みパターンの形成には、高規則性ポーラスアルミナスルーホールマスクを用いたドライエッチングによる手法を用いた。地金表面への窪みパターン形成には、細孔中心間距離100nm、200nm、500nmの高規則性ポーラスアルミナマスクを用いた。金属基板表面への窪み形成は、Arイオンミリングを用いたドライエッチングを採用した。Arイオンミリング後のアルミナマスクは、リン酸クロム酸混合溶液を用いて溶解除去した。窪みパターンを形成した、Cu、Zr、Niは、それぞれ、先行研究を参考に次の条件で陽極酸化を行った。Cuは、0.05M KOH+0.1wt% NH<sub>4</sub>F エチレングリコール溶液、20V、5min、0℃、Znは0.1M NaOH水溶液、4V、5min、16℃、Niは85wt% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0.5M NH<sub>4</sub>F 水溶液、6V、30min、16℃条件下により陽極酸化処理した。

得られた試料は、SEMを用いて評価を行った。

## 3. 結果および考察

図2には、テクスチャリング処理をせずに陽極酸化を行った結果を示す。それぞれ、(a) Cu、(b) Zn、(c) Niの陽極酸化皮膜の表面及び断面のSEM像を示す。図2に示したSEM像よ

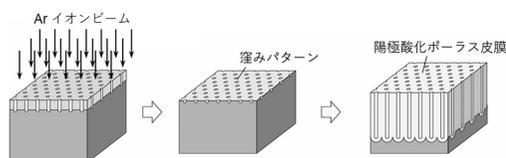


図1 実験プロセス

り、どの試料においても、スポンジ状のポーラス構造が観察された。

図3には、ドライエッチング後のCu基板をしめす。SEM像より、Cu板の表面には貫通したアルミナマスクが観察される。各細孔に対応した位置のCuがエッチングされ、100nm間隔で窪みパターンが形成されている様子も観察できる。

図4に、陽極酸化後の表面SEM像を示す。陽極酸化後の表面SEM像より、すべての試料において、サイズの均一な細孔が100nm間隔で規則的に配列したホールアレイ構造の形成が観察された。この結果は、各窪みが陽極酸

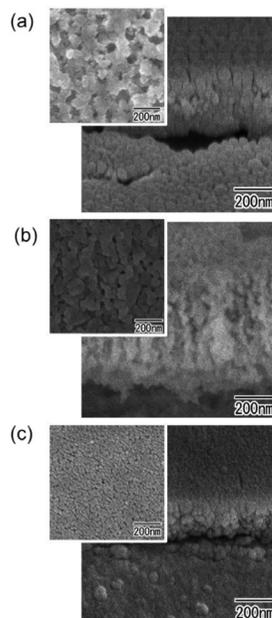


図2 窪み形成なしで陽極酸化を行った結果 (a) Cu、(b) Zn、(c) Ni

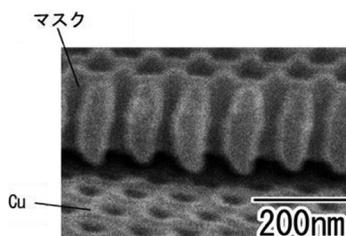


図3 エッチング後の試料

化の初期において細孔発生の誘導点として機能したことを示している。また、断面方向からの観察から、表面で誘導された細孔は、膜厚方向に対して成長している様子が観察された。Cu、Zn、Niは、窪みのない状態では、微細な細孔からなるスポンジ状構造を有していたが、窪みの形成を行った場合には、スポンジ状の構造は形成されず、窪み部分から細孔が誘導されホールアレイ構造を形成することがわかった。

図5には、マスクの構造を変化させることで、得られる酸化銅ホールアレイの細孔中心間距離を制御した結果を示す。図5に示したSEM像はマスクの表面と陽極酸化後の試料の表面SEM像である。実験に用いたポーラスアルミナマスクの細孔周期はそれぞれ(a) 100、(b) 200、(c) 500 nmである。陽極酸化によって得られた試料の表面SEM像より、ポーラスアルミナマスクの構造に対応した、細孔中心間距離が100、200、500nmの高規則性ナノホールアレイが得られている様子が観察できる。得られたナノホールアレイの細孔径も細孔周期に伴

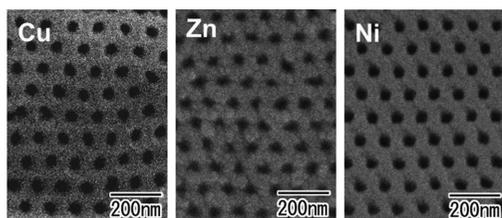


図4 陽極酸化後のナノホールアレイ

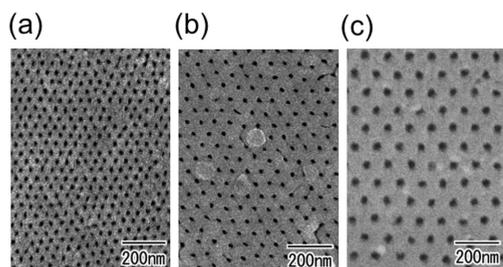


図5 細孔中心間距離を制御したナノホールアレイ (a) 100、(b) 200、(c) 500 nm

い拡大している様子が観察された。得られた細孔径は、テクスチャリングを行わないで陽極酸化した場合に比べ、明らかに大きな細孔が形成されている様子が観察できる。また、すべての試料は、同じ電圧条件下で陽極酸化を行っているにもかかわらず、細孔中心間距離が大きくなるのに伴い、細孔径が拡大している様子が観察できる。この結果は、陽極酸化に先駆けて形成される窪みの直径が影響を与えている可能性がある。本プロセスでは、エッチングマスクにポーラスアルミナマスクを用いているため、細孔中心間距離が大きくなるのに伴い、マスクの細孔径も拡大する。結果として地金表面に形成される窪みの直径も拡大する。このような初期窪みの直径が、Cuの陽極酸化によって得られるホールアレイ構造の細孔径に影響を与えている可能性が考えられる。

図6には、(a) Cu、(b) Zn、(c) Niを用いて現時点で最適化された条件下で陽極酸化を行った結果を示す。全て、100nm周期の窪みパターンを付与した後陽極酸化を行った。図6に示したSEM像より、どの試料においても、サイズの均一な細孔が規則的に配列したナノホールアレイ構造が形成されている様子が観察される。どの試料も規則的なホールアレイ構造の下にはスポンジ状のポーラス構造が形成されている様子が観察された。今後、更なる陽極酸化条件の最適化によって、更にアスペクト比の高いナノホールアレイ構造の形成も可能になると期

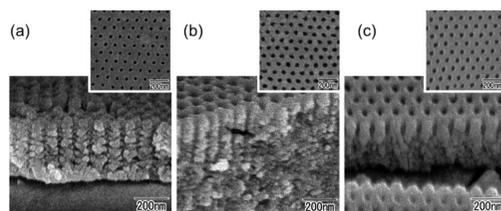


図6 (a) Cu、(b) Zn、(c) Niを用いて作製した高規則性ナノホールアレイ

待できる。

図7a、bには、ドライエッチング後のW基板の表面AFM像を示す。それぞれ、ドライエッチングを30分、60分行った結果である。AFM像より、どちらの試料においても、アルミナマスクの細孔部分に対応した位置でドライエッチングが進行し、窪みが形成されている様子が観察された。窪みの間隔は、100nmでありポラスアルミナの細孔中心間距離と良い対応を示した。また、各表面の断面プロファイルより、窪みの深さは、それぞれ、2nm、6nmである様子が確かめられた。これは、エッチング時間が長い方が、Wのエッチングがより進行したためである。エッチング時間変化によって窪み深さを制御したW基板の陽極酸化を行った結果を図7c、dに示す。どちらの試料においても窪み部分から細孔成長が誘導されている様子は観察された。しかしながら、窪み深さが2nmの試料では、ひとつの窪みから複数の細孔が成長し、規則的なホールアレイ構造を形成することはできなかった。一方で、窪み深さが6nmの試料では、各窪みから一つの細孔が成長し、サイズの均一な細孔が規則配列したナノホールア

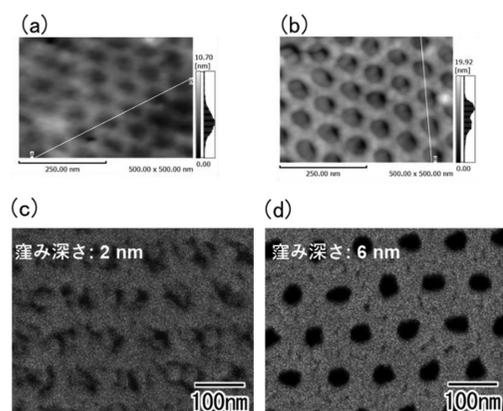


図7 エッチング後の基板表面AFM像：エッチング時間 (a) 30分、(b) 60分。陽極酸化後の試料表面SEM像：エッチング時間 (a) 30分、(b) 60分

レイ構造が形成されている様子が確認された。この結果は、Wの陽極酸化において、各窪みから細孔成長を誘導するためには、6nm以上の深さの窪み形成が重要となることを示している。

図8には、直径の異なる窪みを形成したW基板に陽極酸化を行った結果を示す。それぞれ、窪み径が(a) 35、(b) 60、(c) 75nmを陽極酸化した試料のSEM像である。どの試料も、陽極酸化前の窪みの深さは6nm以上であった。SEM像より、窪みの直径によらず各窪みから一つの細孔が成長している様子が観察できる。しかしながら、窪み径が25nmと45nmの試料では、窪みによって誘導された細孔間に微細な細孔が成長している様子が観察された。一方で、窪み径が68nmの試料では、試料表面に微細孔の形成は観察されなかった。この結果は、Wの陽極酸化では、窪みの直径が陽極酸化の際の細孔形成挙動に影響することを示している。

図9には、窪み直径の異なるW基板を用いて作製した陽極酸化ポラスWO<sub>3</sub>の表面および破断面のSEM像を示す。SEM像より、どちら

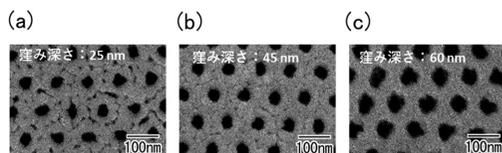


図8 陽極酸化後の試料SEM像：窪み深さ (a) 25、(b) 45、(c) 60 nm

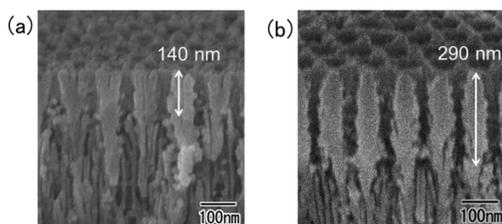


図9 陽極酸化後の試料断面SEM像：窪み深さ (a) 25、(b) 60 nm

の試料においても、窪み部分で誘導した細孔の成長は途中で止まり、その底部には微細な細孔が形成されている様子が観察された。皮膜底部に形成された微細孔の細孔中心間距離は、窪みを形成せずに陽極酸化した場合と同程度であった。しかしながら、窪み部分で誘導した細孔深さは、窪み直径に依存して変化しており、窪み直径が大きかった試料の方が、深くまで細孔が成長している様子が観察できる。また、窪み径の違いによって、誘導孔のサイズも異なる様子が観察された。誘導孔の細孔径はそれぞれ、36nmと64nmであった。この細孔径の違いが微細孔の形成に影響を与えていると考えている。微細孔が形成されたサンプルでは微細孔の成長が誘導孔の成長を妨げたため、誘導孔の深さ方向への成長を阻害したと考えられる。

#### 4. まとめ

Cu、Zn、Niは陽極酸化によってスポンジ状のポーラス皮膜が形成される素材であるが、あらかじめ窪みパターンを付与して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構造の形成が可能であった。窪みパターンの形成に用いるアルミナマスクを変更すると、得られるナノホールアレイの細孔中心間距離の制御も可能であった。陽極酸化条件の最適化を行えば、高アスペクト比の高規則性ナノホールアレイの形成も可能であることが示された。本手法によれば、陽極酸化によってスポンジ状のポーラス構造を形成する金属であっても、細孔中心間距離が制御された規則的なナノホールアレイの作製を行うことが可能あることが、今回初めて示された。

W基板上に形成する窪みパターンの深さや直径を変化させて陽極酸化を行ったところ、

得られるナノホールアレイ構造の違いがみられることが分かった。この結果は、高アスペクト比の高規則性ナノホールアレイを形成するためには、あらかじめ基板表面に形成する窪みの形状も重要であることを示すものである。本件検討で得られた金属酸化物高規則性ナノホールアレイは、様々な機能性デバイスへの応用が期待できる。

#### 今後の研究の見通し

本研究によって、Al以外の金属においても、あらかじめ陽極酸化の初期において細孔発生の出発点として機能する窪みを付与することによって、高規則性ナノホールアレイの形成が可能であることが示された。これらの知見に基づけば、得られたナノホールアレイを用いた各種応用研究を進める上で、幾何学構造が高度に制御されたナノホールアレイを用いて検討が進められるため、表面幾何学構造がデバイス性能に与える影響を明らかにすることが可能となる。そこで、今後の研究では、得られた高規則性ナノホールアレイを、エレクトロミックデバイスや太陽電池などに応用し、表面構造の最適化にともなうデバイス性能の最適化について検討を進めていきたい。加えて、本研究で検討を行った以外の金属の陽極酸化においても、本プロセスを適用に、高規則性ナノホールアレイが得られるかどうかについて検討を進めていきたい。

#### 本助成金による主な発表論文、著書名

- 1) Preparation of Ordered Nanohole Array Structures by Anodization of Prepatterned Cu, Zn, and Ni  
T. Yanagishita, T. Masuda, and H. Masuda, RSC Adv., 12, 6848 (2022).
- 2) Pretexturing and Anodization of W for Fabricating Ordered Anodic Porous WO<sub>3</sub>  
T. Yanagishita, T. Masuda, and H. Masuda, J. Electrochem. Soc., 169, 072504 (2022).