高規則性ナノスルーホールメンブレンの高効率形成

柳下 崇^a, 近藤 敏彰^a, 益田 秀樹^a

^a 首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1)

High-Throughput Preparation of Ordered Through-Hole Membranes

Takashi YANAGISHITA^a, Toshiaki KONDO^a and Hideki MASUDA^a

^a Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University (1-1 Minami-Osawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397)

Keywords : Alumina Through-Hole Membrane, Titania Through-Hole Membrane, Two-Layer Anodization

1. はじめに

陽極酸化ポーラスアルミナは、サイズの均一な細孔が配列したホールアレー構造を有しており、適切な条件下で作製を行うと各細孔が規則的に配列した構造形成が可能であることから、様々な機能性デバイスを作製する際の基盤材料として有用な素材である^{1)~4)}。陽極酸化ポーラスアルミナを用いた機能化に関する検討は、これまでに、様々なものが報告されているが、重要な用途の一つとして分離膜をはじめとするスルーホールメンブレンとしての利用があげられる。陽極酸化によって形成されるポーラスアルミナは、Al 地金の表面に形成されるため、スルーホールメンブレンとして利用するためには、陽極酸化によって形成されたアルミナ層をAl 素材から分離し、皮膜底部に形成されるバリアー層を除去する必要がある。このようなアルミナスルーホールメンブレンの作製については、これまでに、様々な方法が報告されている。例えば、陽極酸化を施した試料の残存地金を選択的に溶解除去したのち、皮膜底部のバリアー層をリン酸水溶液等のエッチャントを用いて化学的に溶解除去することでスルーホールメンブレンの作製を行うことが可能である。しかしながら、このような手法では、残存したAl 地金は溶解除去してしまうため再陽極酸化に用いることができず、Al を効率的に利用したスルーホールメンブレンの作製を実現することはできない。他方、陽極酸化の後、試料を陰極につなぎ替えて電解を行うことで、Al 素地からアルミナメンブレンを剥離する手法も報告されている。この手法によれば、剥離処理を行った後のAl 地金は再度陽極酸化に用いることができるため、同一地金からスルーホールメンブレンを繰り返し形成することができるという利点がある。しかしながら、剥離処理の際にAl 地金表面が粗面化するため、再陽極酸化によって、表面から細孔が規則配列したポーラスアルミナを形成することは困難であった。そのため、サイズの均一な細孔が規則的に配列した高規則性アルミナスルーホールメンブレンを高効率に形成可能な手法はこれまでに確立されていなかった。我々のグループでは、新奇なアルミナスルーホール

メンブレンの形成手法として、高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化法を見出し報告してきた^{5),6)}。本手法では、図1に示すように電解液を替えて二回陽極酸化を行うことで、溶解性の異なるポーラスアルミナが積層した構造形成を行う。このとき、2回目の陽極酸化の際に高濃度硫酸を用いると、皮膜の底部に著しく溶解性の高いアルミナ層の形成が可能となる。そのため、二層構造を有する試料をエッチャントに浸漬すると、皮膜底部に形成された溶解性の高いアルミナ層が選択的に溶解除去され、Al 素地表面からアルミナメンブレンが剥離する。本プロセスでは、下層のアルミナ層が溶解することで各細孔の貫通孔化も行われるため、陽極酸化とエッチングというシンプルなプロセスのみで簡便にスルーホールメンブレンを得ることが可能となる。加えて、自己組織化条件下で本プロセスを繰り返し行えば、同一地金から高規則性ポーラスアルミナメンブレンを繰り返し形成することも可能であることが明らかとなっている。また、最近の検討において、本プロセスは、陽極酸化によって形成される高規則性ポーラスチタニアからなるスルーホールメンブレンの形成にも適用で

図1 二層アノード酸化による高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの繰り返し形成

きることがわかってきた。本稿では、二層陽極酸化プロセスにもとづく高規則性ポラススルーホールメンブレンの形成に関して、我々のグループの最近の検討結果を中心に紹介を行う。

2. 高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化によるアルミナスルーホールメンブレンの形成

通常の条件下で陽極酸化を行った後、電解液を高濃度の硫酸浴に替えて引き続き陽極酸化を行うと、皮膜の底部に溶解性の高いアルミナ層を形成することができる。図2には、0.3 M シュウ酸浴を用いて 40 V で陽極酸化を行った後、電解液を 12 M 硫酸浴に替えて 40 V の定電圧条件下で引き続き陽極酸化を行った際の電流-時間曲線を示す。高濃度硫酸浴中で 300 秒程度陽極酸化を行ったところで電流密度が増加し、シュウ酸浴中で形成されたアルミナ皮膜の下に新たに高濃度硫酸浴中で形成されたアルミナ皮膜が成長している様子が観察できる。2 回目の陽極酸化には 12 M と極端に高い濃度の硫酸水溶液を用いているが、図2に示したように陽極酸化の際の電流密度は希薄なシュウ酸や硫酸を電解液とした場合と同程度であり、安定な陽極酸化を行うことが可能である。図3には、高濃度硫酸浴を用いた陽極酸化前後の試料表面の観察結果を示す。どちらの試料においても細孔径に大きな違いはなく、12 M 硫酸浴中で陽極酸化を行っても、先の陽極

酸化で形成された皮膜上部のアルミナ層の溶解は進行していないことがわかる。高濃度硫酸浴を用いた陽極酸化では、皮膜内部に多量の硫酸アニオンを取り込んだアルミナ層が形成され、この結果、著しく高い溶解性を示すことが明らかとなっている。そのため、溶解性の異なる二層のアルミナが積層した試料を、エッチャント中に浸漬すると、高濃度硫酸浴中で形成した底部のアルミナ層が選択的に溶解除去され、アルミナメンブレンを Al 素地から剥離することが可能となる。同時に、皮膜底部の溶解処理により各細孔のスルーホール化も行われるため、簡便なプロセスでスルーホールメンブレンの形成を行うことができる。図4には、本プロセスによって剥離処理を施した後の試料の外観と得られたメンブレンの SEM 像を示す。図4aに示した写真より、本手法によって、陽極酸化に用いた Al 板のサイズに対応したポラスアルミナメンブレンが、クラックなく Al 素地から剥離できている様子が観察できる。また、図4bに示した SEM 像より、サイズの均一な貫通細孔が 100 nm 周期で規則配列したスルーホールメンブレンの形成が確認された。本手法は、大面積の試料の他、膜厚が 1 μm 以下の薄膜から、100 μm を超える厚膜試料に対しても適用できることがこれまでの検討で確かめられている。本プロセスでは、剥離処理を施した Al 素地表面にポラスアルミナ裏面の細孔配列に対応した窪みパターンの保持が可能である。Al 素地表面に形成された窪みパターンは再陽極酸化の際に、細孔発生の開始点として機能するため、高規則性ポラスアルミナの形成が可能な自己組

図2 シュウ酸浴中で陽極酸化した試料を高濃度硫酸浴に替えて引き続き陽極酸化した際の電流-時間曲線と得られた試料の破断面 SEM 像

図3 高濃度硫酸浴中での陽極酸化前後の試料表面 SEM 像
陽極酸化時間：20 分

図4 (a)剥離処理後の地金およびアルミナスルーホールメンブレン、(b)アルミナスルーホールメンブレンの SEM 像

織化条件下で陽極酸化を行えば、同一地金から繰り返し規則的なスルーホールメンブレンを作製することが可能である。

図5には、本プロセスを10回繰り返した際に得られたアルミナスルーホールメンブレンのSEM像を示す。表面から細孔が規則配列したスルーホールメンブレンが形成されている様子が観察できる。また、細孔発生の開始点として機能する窪みパターンを、規則的な突起パターンを有するモールドによるテクスチャリング処理によって形成する手法を用いれば、細孔が理想配列したスルーホールメンブレンを繰り返し形成することもできる⁷⁾。図6bには、テクスチャリング処理によって300 nm周期の窪みパターンを形成したAl板から、5回目に得られたメンブレンの表面SEM像を示す。SEM像より、細孔が理想的に配列したスルーホールメンブレンが得られていることがわかる。通常、Al表面へのテクスチャリング処理には、電子ビームリソグラフィーによって作製したモールドを用いるが、本プロセスによれば、一度のテクスチャリング処理によって繰り返し理想配列スルーホールメンブレンの形成が可能であるため、モールドの劣化を抑えて効率的なメンブレン形成を実現することができる。

図5 同一地金より10回目に得られた高規則性アルミナスルーホールメンブレン

図6 (a)テクスチャリングプロセスによるAl表面への窪みパターンの形成、(b)テクスチャリング処理したAl板より5回目に得られた理想配列アルミナスルーホールメンブレン(細孔周期: 300 nm)

3. 高規則性チタニアスルーホールメンブレンの形成

Tiの陽極酸化によって形成されるポーラスチタニアは、ポーラスアルミナと同様に、適切な条件下で陽極酸化を行うことで規則的なナノホールアレー構造の形成が可能である。そのため、高規則性ポーラスチタニアは、光触媒や太陽電池の電極をはじめ様々な応用に向けた検討が進められている。また、陽極酸化ポーラスチタニアから作製されるスルーホールメンブレンについても、透明電極やフロースルー型のデバイス形成など、各種応用が期待できることから、その作製から応用まで様々な検討が報告されている。我々は、これまでに、陽極酸化ポーラスチタニアについても、溶解性の異なる二層構造の形成によって、効率的なスルーホールメンブレンの形成ができるのではないかと考え検討を進めてきた。その結果、二回の陽極酸化と熱処理を組み合わせた方法によって、溶解性の異なる二層構造の形成が可能であり、皮膜底部の選択エッチングによってスルーホールメンブレンの剥離が可能であることを明らかにした⁸⁾。図7には、二層構造を有する陽極酸化ポーラスチタニアの作製結果を示す。Ti板をフッ化物イオンを含む電解液中で陽極酸化した後、結晶化による溶解性の低下を行うために350度の条件下で熱処理を施し、再度、同一条件下で陽極酸化を行った。その結果、上層と下層で溶解性の異なる二層構造を有するポーラスチタニアの形成が可能であった。得られた試料にエッチングを行うと、試料の下部のみ選択的に溶解除去できるため、スルーホールメンブレンの剥離を行うことが可能となる。選択エッチングの際のエッチャントに、クロム酸を含むフッ酸水溶液を用いると、残存地金表面に皮膜底部の細孔配列に対応した窪みパターンの保持が可能となることも明らかにした。そのため、規則的な細孔配列が形成される自己組織化条件下で陽極酸化を行うことで、同一地金から繰り返し高規則性チタニアスルーホールメンブレンの形成を実現することができる。図8には、本手法で得られた高規則性チタニアスルーホールメンブレンのSEM像を示す。貫通細孔が規則配列したスルーホールメンブレンが得られていることがわかる。図9には、剥離処理を施したTi地金に再陽極酸化を行った結果を示す

A: 1回目の陽極酸化で形成されたポーラスチタニア層
(陽極酸化の後、350度で1時間熱処理)
B: 2回目の陽極酸化で形成されたポーラスチタニア層

図7 二層構造を有する陽極酸化ポーラスチタニア

図8 2層目の選択エッチングにより得られた高規則性ポーラスチタニアメンブレン

が、規則的なポーラスチタニアが形成されている様子が観察できる。この他、陽極酸化の際の電圧を変化させることによって、様々な細孔周期において、高規則性チタニアスルーホールメンブレンの繰り返し形成が可能であることも確かめられている。

4. まとめ

本稿では、二層陽極酸化プロセスに基づき、アルミナあるいはチタニアからなる高規則性スルーホールメンブレンの作製を行った結果を紹介した。サイズの均一な細孔が規則配列

図9 同一地金より2回目に得られた高規則性チタニアスルーホールメンブレン

したスルーホールメンブレンは、精密ろ過用の分離フィルターをはじめ様々な用途が期待できる機能性材料であるが、作製プロセスの煩雑さから応用は制限されてきた。本稿で紹介した二層陽極酸化法を用いれば、従来では困難であった高規則性スルーホールメンブレンの高効率形成が可能となるため、今後、更なる応用分野の拡大が期待される。

(Received November 10, 2018)

文 献

- 1) 益田秀樹, 柳下 崇, 近藤敏彰; *Electrochemistry*, **83**, 1006 (2015).
- 2) 柳下 崇, 近藤敏彰, 益田秀樹; *表面技術*, **67**, 538 (2016).
- 3) 益田秀樹; *OHM*, **4**, 10 (2005).
- 4) H. Masuda, K. Fukuda; *Science*, **268**, 146 (1995).
- 5) T. Yanagishita, H. Masuda; *Electrochim. Acta*, **184**, 80 (2015).
- 6) T. Yanagishita, H. Masuda; *ECS Transactions*, **75**, 21 (2016).
- 7) T. Yanagishita, A. Kato, H. Masuda; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 035202 (2017).
- 8) T. Yanagishita, H. Inada, T. Kondo, N. T. Nguyen, P. Schmuki, H. Masuda; *J. Electrochem. Soc.*, **165**, E763 (2018).