

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390021

研究課題名(和文)二層陽極酸化プロセスにもとづくポーラスアルミナスルーホールメンブレンの形成

研究課題名(英文)Preparation of Ordered Porous Alumina Through-Hole Membrane by Two-Layer Anodization

研究代表者

柳下 崇 (Yanagishita, Takashi)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：50392923

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化プロセスにより、高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの高スルーット形成が可能であった。作製条件を変化させることにより、得られるスルーホールメンブレンの細孔周期の制御も可能であることが分かった。テクスチャリングプロセスと組み合わせることによって、細孔が理想配列した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も可能であることを示した。本手法によって得られた高規則性スルーホールメンブレンは、様々な機能性デバイスへの応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Ordered anodic porous alumina through-hole membranes were prepared by two-layer anodization using concentrated sulfuric acid solution. Hole period in anodic porous alumina through-hole membrane could be controlled by adjusting anodization voltage. Ideally ordered porous alumina through-hole membranes could also be obtained by a combination of the pretexturing of Al and subsequent two-layer anodization. The obtained ordered through-hole membranes are expected to be used in various functional application fields.

研究分野：材料化学

キーワード：陽極酸化 ポーラスアルミナ スルーホールメンブレン

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルスケールの細孔が配列したポーラス材料は、各種機能性デバイスを作製するための基盤材料として、近年、重要度が増している。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は、ポーラス構造材料の代表的な素材であり、適切な条件下で作製を行うことで細孔が自己組織化的に規則配列した構造形成も可能なことから、分離膜や触媒担体のほか、様々なナノ構造を形成するためのテンプレート等への応用が検討されている。陽極酸化ポーラスアルミナを精密ろ過膜など分離膜として利用する際には、Al 素地表面に形成されたポーラスアルミナ層を地金から取り外す処理が必須となる。陽極酸化を行った試料の Al 部分を選択的に溶解除去すれば、ポーラスアルミナ膜を得ることが可能であるが、残存 Al を再陽極酸化に用いることができないため、効率的にポーラスアルミナスルーホールメンブレンを作製することはできない。他方、陽極酸化を行った試料を陰極につなぎ替えて電解を継続すると、Al 素地とアルミナ皮膜界面で剥離を行うことが可能となる。このような逆電解剥離法によれば、剥離処理を施した Al 板を再陽極酸化に用いることが可能となるため、高スループットなスルーホールメンブレンの作製を行うことができる。しかしながら、逆電解剥離法では処理時間が長時間にわたることに加え大面積の試料をクラックなく剥離することが難しいといった問題点があった。また、逆電解を行うと Al 素地表面が荒れてしまうため、剥離処理後の Al 地金に再陽極酸化を行っても表面から細孔が規則的に配列したポーラスアルミナを得ることはできない。剥離処理を行った後の Al 地金表面にポーラスアルミナ裏面の規則構造に対応した窪みパターンを保持することが可能となれば、再陽極酸化により窪み位置より細孔発生が誘導されるため表面から規則的な細孔配列を有するポーラスアルミナの作製が可能となると期待できる。しかしながら、現在までに、高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンを同一の地金から繰り返し作製可能な手法はこれまでに確立していない。また、地金溶解法、逆電解剥離法ともに、スルーホールメンブレンを得るためには、剥離処理後のアルミナメンブレン底部を溶解除去する工程も必要となるため、操作が煩雑であるといった問題点もあった。申請者は、最近の検討において、新規なポーラスアルミナスルーホールメンブレンの作製手法として二層陽極酸化プロセスを見出した。本プロセスは、高濃度硫酸電解液中で陽極酸化を行うと著しく高い溶解性を示すアルミナ層の形成が可能であるといった発見に基づくものであり、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の積層構造を形成し、後処理としてウェットエッチング

を施すことで、皮膜底部に形成した溶解性の高いアルミナ層を優先的に除去することで皮膜の剥離と貫通孔形成を同時に達成し、簡便にスルーホールメンブレンを得ることができる。溶解性の著しく高いアルミナ層の形成は、通常陽極酸化条件と比較して極めて異なる条件下で発現する性質であるため、これまで検討がなされてこなかった。本プロセスのもう一つの大きな特徴として、剥離処理を行った Al 素地表面に、ポーラスアルミナの裏面構造に対応した窪み配列の保持が可能となる点が挙げられる。そのため、本手法は、高規則性アルミナスルーホールメンブレンを繰り返し形成可能な手法として有望である。

2. 研究の目的

本研究では、このような新規なアルミナスルーホールメンブレンの作製手法の確立と適用範囲拡大を目的に検討を行う。また、得られたスルーホールメンブレンの応用として精密ろ過用フィルターへの適用と性能評価について検討する。

3. 研究の方法

図1に実験プロセスを示す。本検討では、ポーラスアルミナスルーホールメンブレンとして機能するアルミナ層を所望の条件下で形成したのち、電解液を高濃度の硫酸電解液に変えて、引き続き陽極酸化を行うことで、溶解性の高いアルミナ層を皮膜底部に形成した。この後、得られた試料にウェットエッチングを行うことで皮膜底部の高濃度硫酸

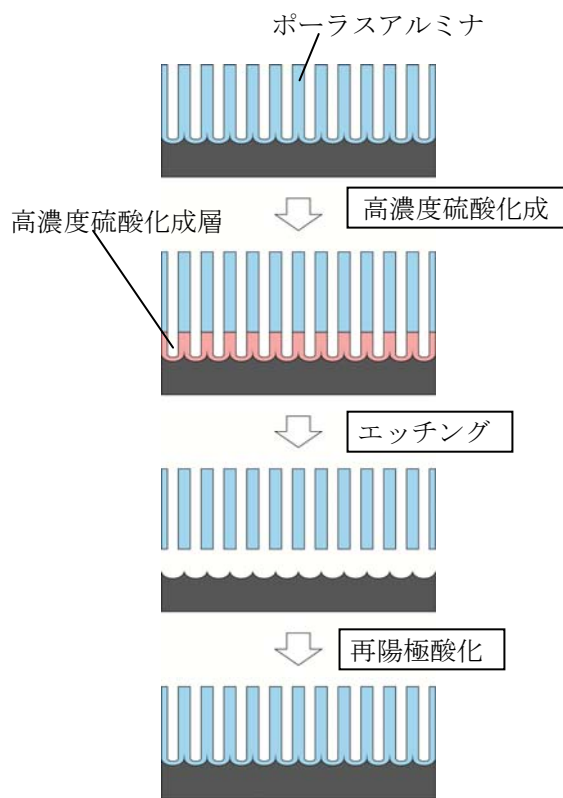


図1 実験プロセス

化成層のみを選択的に溶解除去し、ポーラスアルミナスルーホールメンブレンを得た。また、メンブレンを剥離処理した後の Al 地金に再度陽極酸化を行うことで、繰り返し細孔が規則的に配列したポーラスアルミナスルーホールメンブレンの作製を試みた。得られ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細孔周期を変化させるために、陽極酸化電圧を様々に変化させて、同様の検討を行った。また、陽極酸化に用いる Al 材の形状を変化させることにより、平板状のメンブレンだけでなく、様々な幾何学形状からなるメンブレンの作製も試みた。加えて、陽極酸化に用いる Al 板の表面にあらかじめモールドを用いたテクスチャリング処理を施すことで、理想配列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についても検討を行った。

#### 4. 研究成果

高濃度硫酸浴を用いた陽極酸化による溶解性の高いアルミナ層の形成において、規則的な細孔配列を保持したポーラスアルミナの形成が可能となれば、スルーホールメンブレンの剥離を行った後に、残余地金の表面にポーラスアルミナ層の裏面構造に対応した規則的なくぼみパターンを形成することができる。このようなくぼみパターンは、再陽極酸化の際に細孔発生の開始点として機能することから、高規則性ポーラスアルミナの繰り返し形成が可能となる。本研究では、さまざまな細孔周期のポーラスアルミナの作製において陽極酸化条件に付いて探索を行い、細孔周期が 60nm から 400nm の範囲で細孔配列規則性を保持した高濃度硫酸化成層の作製に成功した。また、剥離処理を行った後の Al 地金に再陽極酸化を行うことで、表面から細孔が規則的に配列したポーラスアルミナの作製が可能となることを明らかにした。これにより、さまざまな細孔周期の高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの高スループット作製を実現した。図 1 には、エッチングにより剥離処理を施した試料の写真を示す。図より、エ

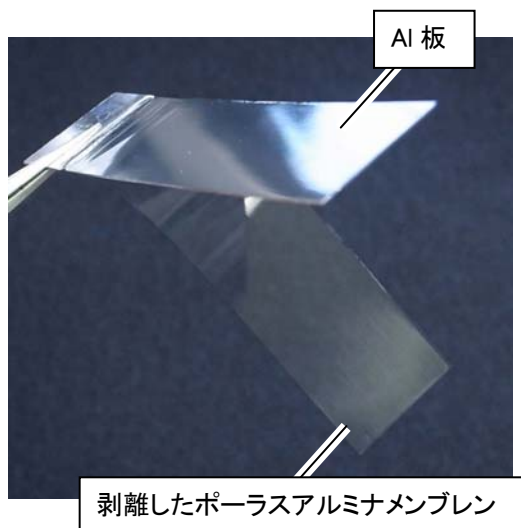
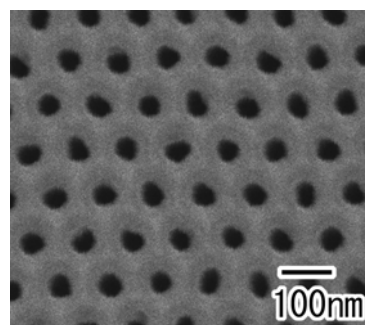
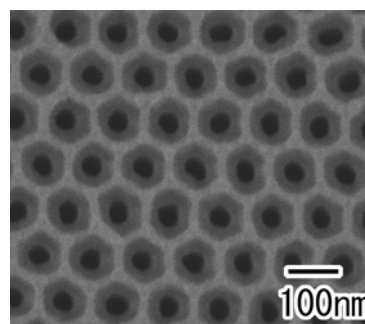


図 1 エッチング後の試料

ッチング処理により、ポーラスアルミナメンブレンが、地金から剥離している様子が観察できる。図 2 には、得られたメンブレンの SEM 観察の結果を示す。SEM 像より、得られたメンブレンの表面及び裏面には、サイズの均一な細孔が規則的に配列している様子が観察された。



表面



裏面

図 2 剥離処理後のメンブレン SEM 像

本プロセスは、陽極酸化とエッチングといったシンプルなプロセスからなるために、大面積化にも適用することが可能である。具体的には、陽極酸化に用いる Al 材のサイズを大きくし、陽極酸化に用いる設備をスケールアップするだけで、クラックのない大面積スルーホールメンブレンを得ることが可能であった。本検討では、大面積化のデモンストレーションとして、A5 サイズの試料作製まで検討を行ったが、面積を大きくした場合においても、小面積の試料と同様にクラックなくメンブレンの剥離が可能であることが確かめられた。今後、陽極酸化の設備のスケールアップにより、さらなる大面積化にも対応できると考えられる。

また、陽極酸化に用いる Al 材の形状を従来の平板から円筒形状に変化させることで、3 次元幾何学形状が制御されたスルーホールメンブレンの作製についても検討した。その結果、Al 材を陽極酸化に用いることで円筒内部に形成されたポーラスアルミナが、本プロセスによってクラックなく剥離することが可能であることを明らかにし、円筒状の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が可能であることを示した。このような、円筒状ポーラスアルミナメンブレンは、モジュール化が可能なことから、効率的な分離過程を行うためのフィルターメンブレンとしての利用が期待できる。

本プロセスは、自己組織化的なプロセスによ

って形成される高規則性ポーラスアルミナだけでなく、細孔が理想配列したポーラスアルミナの形成が可能なテクスチャリングプロセスと組み合わせることで、理想配列ポーラスアルミナの効率的な形成についても検討を進めた。あらかじめ、陽極酸化を行う Al の表面に規則的な突起パターンを有するモールドを用いてテクスチャリングを行うと、この処理によって細孔発生点の位置制御が可能となるため、各細孔が理想的に配列したポーラスアルミナを得ることができる。その後、高濃度の硫酸浴を用いて引き続き陽極酸化を行うと、試料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。このとき、陽極酸化条件を制御すると、細孔の理想的な配列を保持したアルミナ層の形成が可能である。最後に、得られた試料にエッチングを行うと、理想配列スルーホールメンブレンの形成を実現することができた。剥離処理後の Al 地金の表面には、理想的なくぼみ配列が保持されていることから、本プロセスを繰り返すことによって、理想配列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を行うことがかのである。図 3 には、本プロセスによって同一の地金から、5 回目に得られた細孔周期 300nm の理想配列ポーラスアルミナの SEM 像を示す。図 3 より、本プロセスを繰り返し、5 回目に作製した試料においても、サイズの均一な細孔が理想的に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。これは、高濃度硫酸浴を用いた陽極酸化の際にも、細孔配列の規則性が保持されていたことを示している。テクスチャリングプロセスでは、モールドを用いて機械的に Al 地金表面にくぼみパターンの形成を行うため、モールドの劣化が問題となるが、本プロセスでは、一度のテクスチャリング処理によって、Al 素地がなくなるまで繰り返し理想配列ポーラスアルミナの形成を行うことが可能となるといった特徴がある。このような理想配列メンブレンは、細孔配列規則性が高いだけでなく、細孔サイズ均一性も著しく高いことから、溶液中に懸濁した微粒子をナノスケールのサイズの差で精密に分離するためのフィルターメンブレンとしての応用が期待できる。

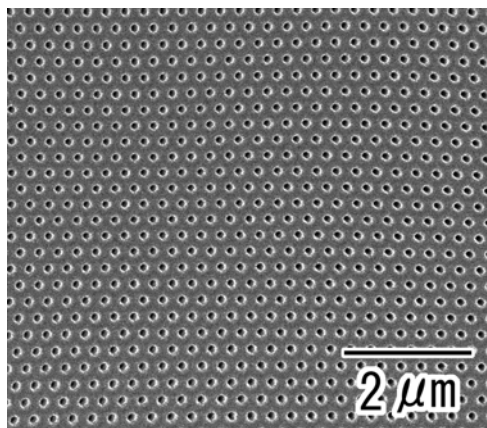


図 3 理想配列スルーホールメンブレン SEM 像

本プロセスによって得られたフィルターメンブレンの応用の一つとして分離膜への適用について検討した。ナノ粒子が懸濁した水溶液をモデル溶液とし、高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの透過実験を行った。その結果、ポーラスアルミナの細孔径によって、試料溶液中の微粒子を高精度に分離回収することが可能であることが分かった。平板上のメンブレンだけでなく、円筒状メンブレンを用いて同様の検討を行ったところ、本検討で得られた円筒状メンブレンは、加圧による溶液透過実験を行っても破断することなく、分離膜として十分な機械強度を有していることが確認された。この結果より、本手法は、様々な幾何学形状を有する精密ろ過用フィルターの作製法として有用であることが示された。

本手法は、陽極酸化とエッチングといったシンプルなプロセスによって、高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンを効率的に作成可能な手法であり、作製条件を変化させることによって、様々な細孔周期、細孔径、膜厚のメンブレンを得ることができる。また、出発材料となる Al 材の幾何学形状を変化させることも可能であることから、本手法で得られたポーラスアルミナスルーホールメンブレンは、様々な機能性デバイスを構築するための基盤材料として期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Preparation of ideally ordered through-hole anodic porous alumina membrane by two-layer anodization, Takashi Yanagishita, Atsushi Kato, and Hideki Masuda, *Jap. J. Appl. Phys.*, 審査有, 56, 035202 (2017).
2. Facile preparation of porous alumina through-hole masks for sputtering by two-layer anodization, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda, *AIP Adv.*, 査読有, 6, 085108 (2016).
3. Preparation of ordered anodic porous alumina through-hole membrane and its applications, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda, *ECS Transactions.*, 審査有, 75, 21 (2016)
4. High-throughput fabrication process for highly ordered through-hole porous alumina membrane using two-layer anodization, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda, *Electrochim. Acta*, 査読有, 184, 80 (2015).

[学会発表] (計 10 件)

1. 二層アノード酸化に基づく高規則性ポーラスアルミナの形成, 柳下 崇, 石井 崇之, 益田秀樹, 第 33 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会熱海コンファ

- レンス, 2016年10月28日, 伊豆山研修センター (静岡県熱海市)
2. Preparation of ordered anodic porous alumina through-hole membrane and Its applications, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda, PRiME 2016/ 230<sup>th</sup> ECS Meeting, 2016年10月4日, ホノルル (アメリカ)
  3. ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの高効率形成に関する検討, 加藤敦士, 柳下 崇, 益田秀樹, 第134回表面技術協会講演大会, 2016年9月1日, 東北大学 (宮城県仙台市)
  4. 円筒状アルミナスルーホールメンブレンの高効率形成とろ過膜への応用, 加藤敦士, 柳下 崇, 益田秀樹, 2016年電気化学第83回大会, 2016年3月29日, 大阪大学 (大阪府吹田市)
  5. 二層陽極酸化に基づく高規則性ポーラスアルミナ数ルーホールメンブレンの高スループット形成, 柳下 崇, 第133回表面技術協会講演大会, 2016年3月22日, 早稲田大学 (東京都新宿区)
  6. 陽極酸化ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの高スループット形成に関する検討, 加藤敦士, 柳下 崇, 益田秀樹, 2015年電気化学秋季大会, 2015年9月11日, 埼玉工業大学 (埼玉県深谷市)
  7. 陽極酸化プロセスによるスルーホールメンブレンの作製, 柳下 崇, 加藤敦士, 益田秀樹, 電気化学第82回大会, 2015年3月17日, 横浜国立大学 (神奈川県横浜市)
  8. 高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの高スループット形成, 加藤敦士, 柳下 崇, 益田秀樹, 表面技術協会第131回講演大会, 2015年3月4日, 関東学院大学 (神奈川県横浜市)
  9. ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの高スループット形成条件に関する検討, 柳下 崇, 大久保祐樹, 益田秀樹, 2014年電気化学秋季大会, 2014年9月28日, 北海道大学 (北海道札幌市)
  10. 種々の細孔周期を有するポーラスアルミナスルーホールメンブレンの高効率形成, 大久保祐樹, 柳下 崇, 益田秀樹, 表面技術協会第130回講演大会, 2014年9月22日, 京都大学 (京都府京都市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柳下 崇 (YANAGISHITA TAKASHI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授  
研究者番号: 50392923