

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05171

研究課題名(和文) 高規則性ナノスルーホールメンブレンの作製と機能的応用

研究課題名(英文) Preparation of ordered through-hole membranes and their applications

研究代表者

柳下 崇 (Yanagishita, Takashi)

東京都立大学・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：50392923

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルスケールで高度に直径が制御された細孔を有するスルーホールメンブレンは、精密なる過フィルターをはじめ様々な応用が期待できる機能性材料である。本研究では、従来法では、作製が困難であった、細孔径が500nm～1μmの陽極酸化ポラスアルミナスルーホールメンブレンの作製手法を開発した。得られたスルーホールメンブレンの光学特性を評価した結果、細孔配列規則性が高いナノホールアレー構造を有するアルミナメンブレンは、細孔配列が不規則なメンブレンと比較して高い透明性を有することを明らかにした。加えて、得られた試料を光触媒として利用したところ、透明性の高いメンブレンの方が優れた光触媒特性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、細孔径や細孔周期などの幾何学構造が高度に制御されたチタニアコーティングスルーホールメンブレンの作製手法を開発した。本手法によって得られたメンブレンの光学特性を評価した結果、細孔が高度に規則配列したメンブレンの方が、細孔配列が不規則なメンブレンと比較して高い透明性を有することを明らかにし、これに伴い高い光触媒特性を示すことを見出した。本プロセスで作製されるチタニアコーティングスルーホールメンブレンは、効率的に有機物を分解できることから、有害な有機物質を分離除去するための環境浄化型フィルターメンブレンへの利用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Through-hole membranes, which have pores with highly controlled diameters on the nanometer scale, are functional materials with potential for a variety of applications, including precision filtration filters. In this study, we developed a fabrication method for anodized porous aluminum through-hole membranes with pore diameters ranging from 500 nm to 1 μm, which were difficult to fabricate using conventional methods. The optical properties of the obtained through-hole membranes were evaluated, and it was found that alumina membranes with a nanohole array structure with high pore regularity exhibited higher transparency than those with irregular pore arrangements. In addition, when the samples were used as photocatalysts, the more transparent membrane showed better photocatalytic properties.

研究分野：材料化学

キーワード：陽極酸化 スルーホールメンブレン ナノホールアレー

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

ナノメータースケールの細孔からなる多孔質材料は、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。多孔質材料を種々の応用に適用する際には、細孔径や細孔間隔など幾何学形状の制御が重要となるが、金属の陽極酸化プロセスによれば、電圧、時間等の化成パラメータの変化によってナノスケールで構造が制御された多孔質膜の作製が可能である。加えて、Al の陽極酸化によって形成されるポーラスアルミナにおいては、我々のグループによって、陽極酸化条件の最適化により膜面に対して垂直配向した細孔が自己組織的に規則配列したホールアレー構造が得られることが見出されており、他の材料には見られない特徴をもった多孔質膜を作製することができる。近年では、Ti、Zr、Ta など、Al 以外のバルブ金属の陽極酸化においても高規則性ナノホールアレーが得られることが明らかになっており、基礎・応用の両面で研究が活発化している。陽極酸化によって形成されるナノホールアレーの応用については、これまでも様々なものが検討されてきたが、重要な応用の一つとしてフィルターメンブレンとしての利用があげられる。陽極酸化を行った試料から残存地金を除去することで作製できるナノスルーホールメンブレンは、各種フロースルー型デバイスとして応用できるだけでなく、チタニア等の半導体からなるメンブレンにおいては透明電極としての応用も期待されているため作製プロセスの確立が焦眉の課題となっている。Ti の陽極酸化によって得られる陽極酸化チタニアを地金より剥離しスルーホールメンブレンの作製を行う手法については、我々を含めていくつかの研究グループが検討を進めてきている。しかし、ポーラスチタニアメンブレンは、機械強度が乏しく容易に破断してしまうため、応用可能な範囲が制限されるといった問題点を有した。加えて、Ti の陽極酸化によって得られるポーラスチタニアは、Al の陽極酸化皮膜に比べて、細孔周期や細孔径制御性が劣り、構造制御性の観点からも課題があった。

2. 研究の目的

本研究では、Al の陽極酸化によって得られるポーラスアルミナメンブレンの表面にチタニアのコーティングを行うことで、機械強度、構造制御性に優れた疑似チタニアメンブレンの作製手法を確立することである。本手法に基づけば、スルーホールメンブレンの骨格構造は、Al の陽極酸化によって形成されるポーラスアルミナが利用できるため、細孔径、細孔周期、細孔深さ等の構造パラメータを高精度に制御することができる。その一方で、メンブレンの表面に均一にチタニアコーティングが可能となれば、最表面はチタニア層からなることから、光触媒や太陽電池の電極材料など、これまで、陽極酸化ポーラスチタニアで検討が進められてきた種々の応用への利用が期待できる。本研究では、陽極酸化ポーラスアルミナ表面へのチタニアのコーティング手法として原子層堆積 (Atomic layer deposition; ALD) 法を用いた。ALD 法では、スパッタ法や CVD 法では成膜が困難な高アスペクト比の凹凸構造を有する表面であっても、均一な膜厚のコーティングを行うことができる。そのため、陽極酸化ポーラスアルミナを基板として ALD によるチタニアの成膜を行えば、高アスペクト比細孔の上部から底部まで均一なコーティングを行うことが期待できる。加えて、本研究では、ALD によって成膜したチタニア層が、アルミナ層のエッチングマスクとして機能するといった発見に基づいて、新規なスルーホールメンブレンの形成手法についても検討を行った。

3. 研究の方法

図 1 にチタニアコートスルーホールメンブレンの作製プロセスを示す。Al の陽極酸化によって形成したポーラスアルミナ表面に ALD 法によってチタニアの薄膜形成を行った。ALD 成膜のあとに、試料に再陽極酸化を行うことによって、チタニアがコーティングされたポーラスアルミナ層と、チタニアがコーティングされていないポーラスアルミナ層の二層構造からなる試料を作製した。このような試料に対してエッチングを行うと、皮膜上部では、ALD によって成膜したチタニア層がエッチングマスクとして機能することから、アルミナ皮膜の溶解は抑制される。一方で、チタニア層がコーティングされていない皮膜の底部のアルミナ層は、エッチングによる溶解が進行するため、結果として、皮膜底部のアルミナ層を選択的に溶解除去することができる。これにより、表面にチタニアがコーティングされたポーラスアルミナメンブレンの剥離を行うことができる。剥離後の Al 地金の表面には、ポーラスアルミナ裏面の細孔配列に対応した規則的な窪みパターンも保持できるため、これに再陽極酸化を行えば、各窪みが細孔発生の起点として機能し、高規則性ポーラスアルミナを繰り返し形成することもできる。

本手法で得られたチタニア薄膜をコーティングしたスルーホールメンブレンの応用として、光触媒特性に関する検討を行った。この時、スルーホールメンブレンの細孔配列がメンブレンの光学特性に与える影響についても検討し、スルーホールメンブレンの光学特性と光触媒特性の関係について検討した。

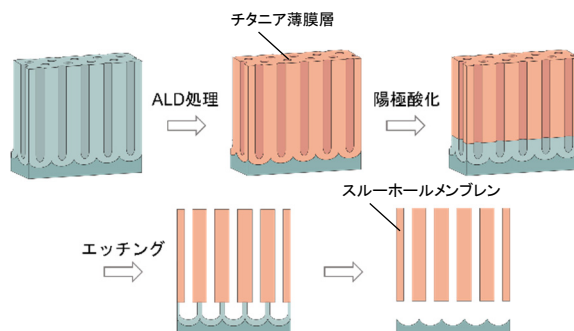


図 1 メンブレン作製プロセス

4. 研究成果

図2に、本プロセスで作製した高規則性スルーホールメンブレンのSEM像を示す。サイズの均一な円柱状の貫通細孔が規則配列している様子が観察できる。この時得られたメンブレンの細孔周期は $1\mu\text{m}$ であり、膜厚は、 $20\mu\text{m}$ であった。本プロセスによれば、得られるメンブレンの細孔周期は、陽極酸化を行う際の陽極酸化電圧を変化することにより制御することが可能であり、また、細孔径は、ALDによるチタニアコーティングを行う前にあらかじめウェットエッチングを行い孔径拡大することによって調節することが可能であった。また、陽極酸化によって形成されるポーラスアルミナの膜厚は陽極酸化時間を変化することによって制御することができるため、長時間の陽極酸化を行えば、厚膜形成を行うこともできる。しかし、本プロセスでは、メンブレンの剥離を行うために、細孔内壁に均一なチタニアコーティングを行う必要があり、細孔深さが $100\mu\text{m}$ を超える高アスペクト比の場合には、他の成膜手法に比べて高アスペクト比のパターンに対して成膜が可能なALDを用いた場合においても細孔底部まで均一なチタニアコーティングを行うことが難しいといった問題点を有した。そのため、現状のALDによるチタニアコーティング条件では、膜厚が $100\mu\text{m}$ を超えるスルーホールメンブレンの作製は困難であった。しかし、膜厚が数十 μm のメンブレンであれば、再現性良く剥離処理を行うことが可能であった。

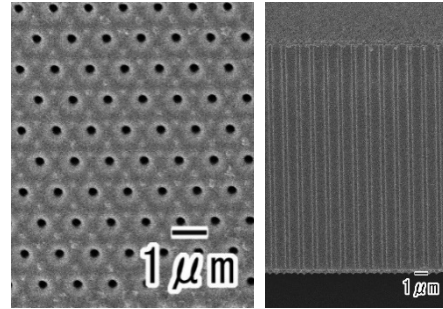


図2 スルーホールメンブレン

図3には、本プロセスで得られたメンブレンの細孔配列規則性が、透過率に与える影響を測定した結果を示す。実験には、細孔が規則的に配列したスルーホールメンブレンと、細孔が不規則に配列したメンブレンを用いた。高規則性スルーホールメンブレンの作製には、あらかじめ、細孔発生の開始点として機能する窪みパターンを形成したAl板を出発材料として用いた。一方で、細孔が不規則に配列したポーラスアルミナの作製は、電解研磨処理を施しただけのフラットな表面を有するAl板を用いた。どちらのAl板も、同一条件下で陽極酸化を行ったが、規則的な窪みパターンが形成されたAl板では、窪み部分から細孔発生が誘導され、その後、膜面に対して垂直方向にシリンダ状の細孔が成長している様子が観察された。一方で、フラットなAl板に陽極酸化を行った場合では、陽極酸化電圧に対応した細孔周期で細孔は形成されるものの、細孔配列はランダムであり、また、膜厚方向への細孔成長も膜面に対して垂直ではなく、一部の細孔は枝分かれ構造を有していた。これらのメンブレンに対して、透過率の測定を行った結果、両者の膜厚は同じになるように調節したが、透過率に大きな違いがある様子が観察された。測定した波長域全体において、細孔が規則的に配列したメンブレンの方が、細孔が不規則に配列したメンブレンに比べて高い透過率を示し、透明性が高い様子が観察された。これは、枝分かれ構造のない円柱状の細孔が規則的に配列したメンブレンでは、細孔に対して平行方向から入射した光が散乱されないことから高い透明性を有するのに対して、細孔が不規則に配列したメンブレンでは、各細孔が膜面に対して垂直に配向しておらず、また、枝分かれ構造も多数有しているため、光の散乱が大きく透明性が低下したと考えられる。この結果より、スルーホールメンブレンの細孔配列規則性が、メンブレン透明性に大きな影響を与えることが示された。

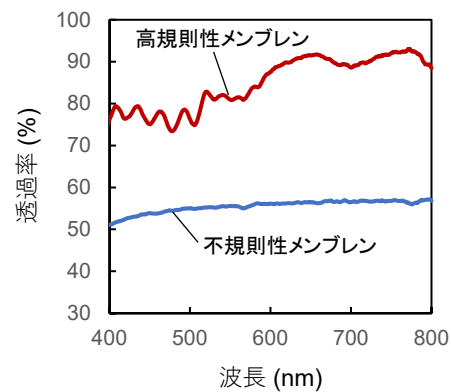


図3 メンブレンの透過スペクトル

図4には、細孔が規則配列したスルーホールメンブレンと、細孔が不規則配列したスルーホールメンブレンを用いて、光触媒特性の評価を行った結果を示す。ALDによって製膜されるチタニア層はアモルファスであるが、 450 度で熱処理を行うことによって高い光触媒特性を示すアナターゼ型の結晶構造を有するチタニアにすることができる。そこで、両者のメンブレンにあらかじめ熱処理を行い、チタニア層の結晶化を行った後、メチレンブルー溶液中に浸漬し紫外光を照射することによるメチレンブルー分解試験を実施した。メチレンブルー溶液に比表面積の大きなメンブレンを浸漬すると、表面で色素の吸着が生じるために溶液の透過率に変化が生じてしまう。そこで、本検討では、実験に先駆けてメチレンブルー溶液にメンブレン

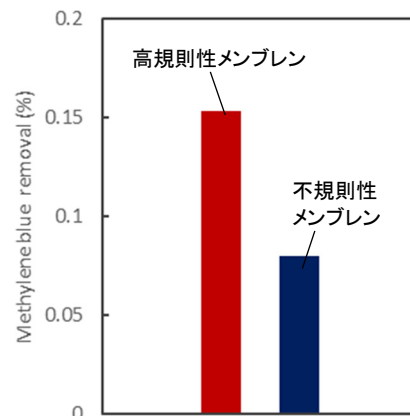


図4 メチレンブルー分解試験結果

を浸漬させることにより表面に色素を十分に吸着させた状態にさせた後、メチレンブルー溶液を変えて紫外光の照射実験を行った。この結果、細孔が規則的に配列したメンブレンの方が、細孔が不規則に配列したメンブレンと比べて高い光触媒特性を有することが分かった。これは、透明性の高い細孔が規則配列したメンブレンでは、皮膜の底部まで十分に紫外光が届くためにメンブレン全体のチタニアが光触媒として機能としたのに対して、細孔が不規則に配列したメンブレンでは、透明性が低いためメンブレン表層のチタニア層しか光触媒として利用できなかったためでないかと考えている。本検討で得られたチタニア薄膜をコーティングしたスルーホールメンブレンは、有機物を効率的に分解できることから、環境浄化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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yanagishita Takashi, Itoh Haruka, Masuda Hideki	4. 巻 12
2. 論文標題 Efficient fabrication of ordered alumina through-hole membranes using a TiO ₂ protective layer prepared by atomic layer deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 3662 ~ 3671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ra09044e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yanagishita Takashi, Hirose Haruto, Kondo Toshiaki, Schmuki Patrik, Masuda Hideki	4. 巻 10
2. 論文標題 Fabrication of ideally ordered TiO ₂ through-hole membranes by two-layer anodization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 37657 ~ 37661
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA07650C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yanagishita Takashi, Masuda Takuya, Kondo Toshiaki, Masuda Hideki	4. 巻 123
2. 論文標題 Highly ordered anodic porous oxides of transition metals fabricated by anodization combined with a pretexturing process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106916 ~ 106916
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2020.106916	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤榛華, 柳下 崇
2. 発表標題 ALDによる高規則性ポーラスアルミナへのTiO ₂ 成膜
3. 学会等名 表面技術協会第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤榛華, 柳下 崇
2. 発表標題 ALDを用いた大周期理想配列アルミナスルーホールメンブレンの形成
3. 学会等名 表面技術協会ARS2021研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤榛華, 柳下 崇
2. 発表標題 ALDを用いた二層陽極酸化による大周期アルミナスルーホールメンブレンの高効率形成
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増田啄哉, 柳下 崇, 益田秀樹
2. 発表標題 テクスチャリングプロセスを用いた高規則性半導体ナノホールアレーの形成
3. 学会等名 表面技術協会第142回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 増田啄哉, 柳下 崇, 益田秀樹
2. 発表標題 テクスチャリングプロセスを適用したタングステンの陽極酸化挙動
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増田啄哉, 柳下 崇, 益田秀樹
2. 発表標題 遷移金属の陽極酸化による高規則性ナノホールアレーの形成
3. 学会等名 表面技術協会第143回講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------