

# 異形孔を有する陽極酸化アルミナ多孔膜の開発 I —スパッタエッチングによるバリア層除去—

福島 洋一\*<sup>1</sup>・清水 正高\*<sup>2</sup>・久木崎 雅人\*<sup>3</sup>・黒木 泰至\*<sup>2</sup>

## Development of Anodic Porous Alumina Membrane with Non-round Pores I - Removal of Barrier Layer by Sputter Etching-

Youichi FUKUSHIMA, Masataka SHIMIZU, Masato KUKIZAKI and Hiroyuki KUROIKI

筆者らは、アルミニウムの陽極酸化で得られる、均一なナノサイズの孔が規則的に配列した構造を持つ陽極酸化アルミナ多孔体を利用して、膜乳化法の分散素子として、ナノサイズのW/O/Wエマルション等を生成するのに適した角張った異形孔を有する陽極酸化アルミナ多孔膜の作製を試みた。従来、陽極酸化アルミナ多孔膜は、陽極酸化アルミナ多孔体裏面に存在するバリア層と呼ばれる閉塞層を化学エッチングで除去し、貫通孔化して作製されているが、開孔部の孔形状は円形である。そこで、スパッタエッチングと化学エッチングを組み合わせた新たなエッチング法を検討し、バリア層を除去したところ、角張った異形孔を持つ陽極酸化アルミナ多孔膜を作製することができた。

キーワード：陽極酸化，アルミナ多孔体，アルミナ多孔膜，膜乳化，エマルション

### 1 はじめに

アルミニウム Al を陽極酸化すると、図 1 に示すように、①アルミニウムの表面に緻密なアルミナ  $Al_2O_3$  の皮膜（以下、バリア層）が形成される。②バリア層の表面にくぼみが発生する。③くぼみに電解が集中しバリア層が溶解し、孔が発生する。④孔の底部中央では、バリア層の生成と溶解が同時に起こり、バリア層の厚みを一定に保ちながら孔が下がる。さらに、孔の側壁底部付近では、溶け残ったバリア層が時間とともに厚さ方向に移動していき上方向にも孔が成長する。⑤底部に緻密なバリア層が残った、径が均一でかつ規則的に配列した陽極酸化アルミナ多孔体（以下、アルミナ多孔体）が生成する。

近年、この孔径が均一でかつ規則的に配列された孔を持つアルミナ多孔体を、光学材料や電子材料<sup>1)</sup>等へ利用する研究が行われている。

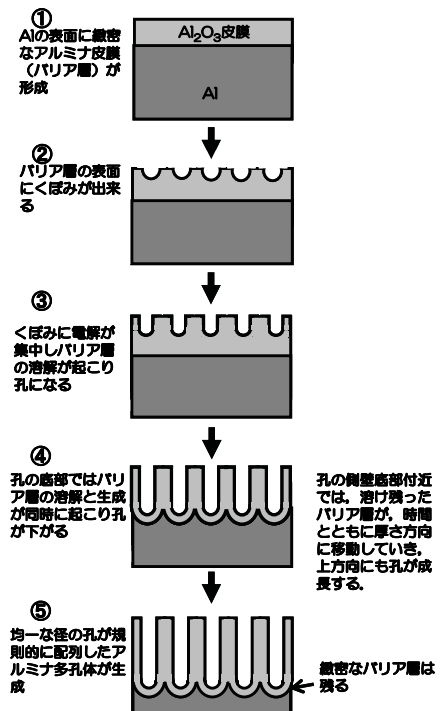


図 1 陽極酸化によるアルミナ多孔体生成の原理

\*1 元 財団法人宮崎県産業支援財団  
\*2 材料開発部  
\*3 資源環境部

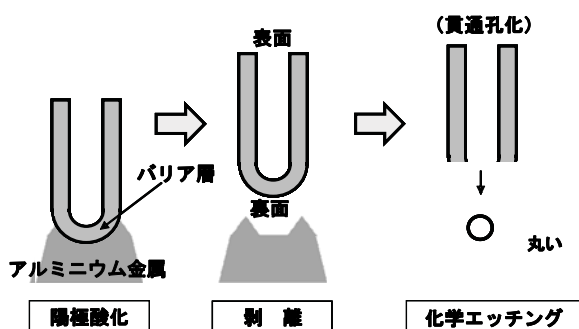


図2 アルミナ多孔膜の作製方法

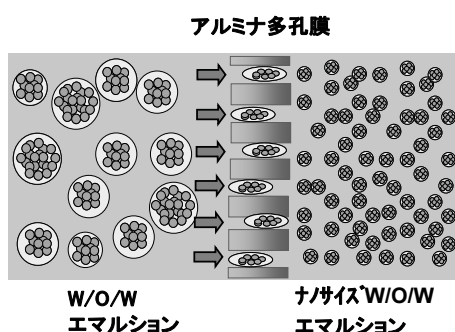


図3 膜乳化法によるナノサイズW/O/W エマルジョン生成の概念図

一方、図2のとおりアルミナ多孔体をアルミニウム金属層から剥離し、裏面のバリア層を化学エッチングで除去して貫通化させた、表面、裏面とも円形の開口部を持つ陽極酸化アルミナ多孔膜（以下、アルミナ多孔膜）がワットマン社からアノディスクメンブレンの商品名で販売されていた。

当該アルミナ多孔膜は、図3に示すように膜乳化法の分散素子として、ナノサイズのW/O/Wエマルジョン生成等に利用されている<sup>2)</sup>が、膜乳化法で使用する膜の孔は、角張った形状の方が適している<sup>3)</sup>とされている。

そこで、スパッタエッチングと化学エッチングを組み合わせた新規なエッチング法により、角張った異形孔を有するアルミナ多孔膜の作製を試みた。黒田<sup>4)</sup>や小野<sup>5)6)</sup>の報告を参考に、アルミナ多孔体を作製し、アルミニウム金属から剥離した後、マグネトロンプラズマスパッタ装置を使ったスパッタエッチングでバリア層を除去したところ、孔径は小さいが角張った形状の開口部が得られた。

そこで、水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を使って、角張った形状を維持したまま孔を拡張する最適な化学エッチング条件を検討した。その結果、表面の開口部が円形で、裏面の開口部が角張った異形孔を有するアルミナ多孔膜を作製することができた。

また、構造等を比較するため、従来の化学エッチングでの多孔質膜の作製も試みた。前述のようにアルミナ多孔体をアルミニウムから剥離した後、水酸化ナトリウム水溶液を使った化学エッチングで、表面及び裏面に円形の孔を持つアルミナ多孔膜を作製することができたので併せて報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 アルミナ多孔膜の作製手順

図4のフローにより、アルミニウム板から切り出したサンプルを陽極酸化し、得られたアルミナ多孔体を金属アルミニウムから剥離した後、裏面のバリア層をエッチングで除去し、貫通孔化さ

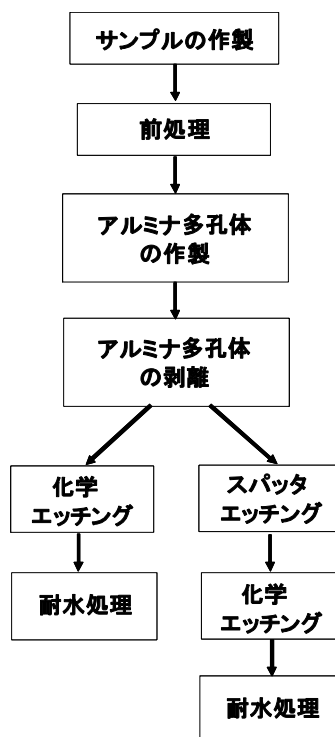


図4 アルミナ多孔膜作製フロー

せ、アルミナ多孔膜を作製した。エッチングについては、円形の孔が生成する化学エッチングと、スパッタエッチングとその孔を拡張する化学エッチングを組み合わせた新規な方法で、それぞれ最適な条件を検討して行った。また、アルミナ多孔膜は水中で水和により孔が閉じてしまう現象が発生し、それを防止するにはリン酸処理が有効との報告がある<sup>7)</sup>。得られたアルミナ多孔膜を、5%リン酸水溶液に5分間浸漬し、耐水処理を行った。

## 2-2 サンプルの作製

膜乳化法の分散素子としての使用を想定した、直径25mmの円形アルミナ多孔膜を作製するため、アルミニウム板に、図5に示すサンプルの輪郭を描き、ハサミを用いて切り出し、エッジをヤスリで磨いて平滑にして、サンプルを作製した。

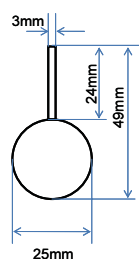


図5 サンプル  
図面

## 2-3 前処理

良好なアルミナ多孔体を生成させるため、サンプルをアセトン中に浸漬し、5分間超音波処理で脱脂した後、混酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 75vol%+ $\text{H}_2\text{SO}_4$ 20vol%+ $\text{HNO}_3$ 5vol%) に20分間浸漬して、蒸留水で洗浄後、さらに5%水酸化ナトリウム水溶液に10分間浸漬して表面の傷等を除去した後、蒸留水で洗浄し、乾燥させたものを以後の実験に供した。

## 2-4 アルミナ多孔体の作製

図6にアルミニウムの陽極酸化装置の概念を示す。電解槽は500mlビーカーを、電解液には他の電解液に比較して、機械的強度の強いアルミナ多孔体が得られる<sup>3)</sup>0.4Mシュウ酸 ( $\text{COOH}$ )<sub>2</sub>を使用した。電

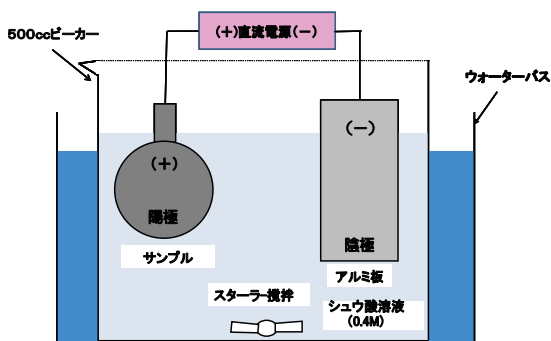


図6 陽極酸化装置の概念図

源は直流安定化電源 (㈱TEXIO, PA-120-0.6B) を使用し、サンプルを陽極、 $\text{W62} \times \text{L100} \times \text{t0.3mm}$  のアルミニウム板を陰極とした。また、陽極酸化中は、電解液濃度を均一にするためにスターラーで電解液を攪拌するとともに、予備実験で電解液温度が $30^\circ\text{C}$ を超えると、アルミナ多孔体表面の溶解が確認されたので、保冷剤で冷やしたウォーターバス中に電解槽を置き、電解液温度を $30^\circ\text{C}$ 以下に維持した。

この装置を使い、純度99.99%のアルミニウム板 (東洋アルミニウム㈱製、厚さ $400\mu\text{m}$ ) をサンプルとし、電流密度と陽極酸化速度及び電流密度と孔径の関係を確認して、膜乳化法での分散素子としての使用を想定し、膜厚 $80\mu\text{m}$ 、孔径が $80\text{nm}$ 程度のアルミナ多孔体を作製した。

また、純度99.3% (製造所不明、厚さ $100\mu\text{m}$ )、99.5% (製造所不明、厚さ $50\mu\text{m}$ )、99.85% (日本軽金属㈱製、厚さ $300\mu\text{m}$ )、99.999% (㈱ニラコ製、厚さ $100\mu\text{m}$ ) のアルミニウム板を使ってアルミナ多孔体の作製に適した純度の確認を行った。

さらに、アルミニウム金属層からアルミナ多孔体の剥離を行うため、陽極酸化終了後、電流回復法によるバリア層の薄化が行われている<sup>2)</sup>。これは、電圧を下げると、孔底に、下がった電圧に見合った薄いバリア層を持った小さな孔が発生し、その成長に伴い電流が回復する現象を利用し、少しずつ電圧を下げバリア層を薄くしていく方法<sup>8)</sup>で、小野の報告を参考に、表1の条件でバリア層の薄化を行った。

表1 バリア層薄化のための電圧降下条件

電圧範囲	降下条件
陽極酸化終了電圧 $\sim 50\text{V}$	3Vずつ
50V $\sim 20\text{V}$	2Vずつ
20V $\sim 10\text{V}$	1Vずつ
10V $\sim 5\text{V}$	0.5Vずつ
5V $\sim 1\text{V}$	0.3Vずつ
1V	5分保持

## 2-5 アルミナ多孔体の剥離

逆電剥離法により、アルミナ多孔体をアルミニウム金属層から剥離させた。逆電剥離法とは図7に示す概念のとおり、バリア層の薄化処理を行ったサンプルを陰極側につなぎ換え、電圧を少しずつ上昇させ、アルミニウム表面から発生する水素

の圧力で、図8のようにアルミナ多孔体を剥離させる方法で、カーボンロッド (φ18×L105mm) を陽極側電極とし、黒田の電圧上昇方法<sup>3)</sup>を参考に電圧を2分で1V上昇させる条件で、1Vから8Vまで上昇させた後、8Vを1分間維持した。

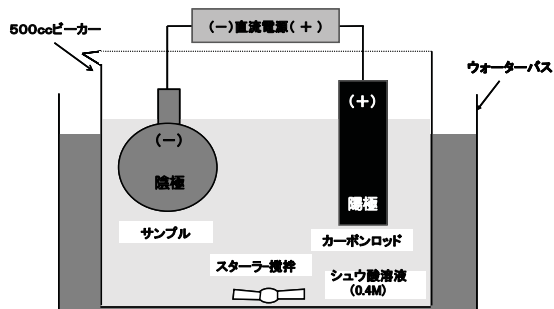


図7 逆電剥離装置の概念図

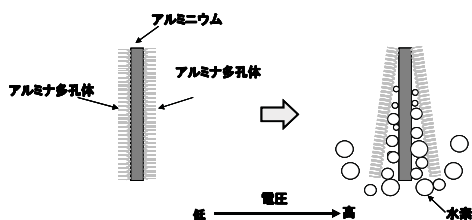


図8 逆電剥離の原理

## 2-6 化学エッチング法による貫通孔化

水酸化ナトリウム水溶液をエッチング液として、逆電剥離で得られたアルミナ多孔体の、表面の溶解を極力抑え、裏面を均一にエッチングできる最適な濃度及びエッチング時間を検討し、貫通孔化した。

## 2-7 スパッタエッチングと化学エッチングを組み合わせた新規エッチング法による貫通孔化

マグネトロンプラズマスパッタ装置 (株大阪真空, MS-C1) の、通常はターゲットをセットする部分に、逆電剥離で得られたアルミナ多孔体を、裏面を上にして置き、その上に、スパッタ時、アルミナ多孔体の必要な部分のみがエッチングされるように、直径15mmの穴を開けたターゲットの径に合わせて切り出したアルミナセラミック板を被せ保護した後、ターゲット設置用治具で固定した。

これを使って、Arガス圧0.5Pa, 出力を80Wと30W, エッチング時間を1時間と2時間の条件で、角張った形状の開孔部が得られる最適なスパッタエッチング条件を模索し、貫通孔化した。図9にスパッタエッチングの概念を示す。

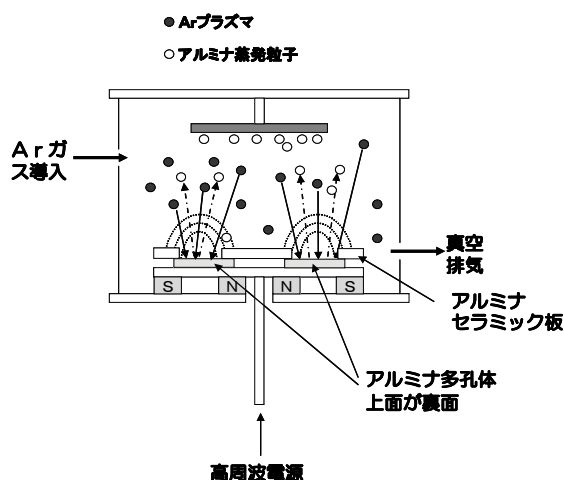


図9 スパッタエッチングの概念図

さらに、5%水酸化ナトリウムを使って、スパッタエッチングで生成した孔の最適な拡張条件を検討し拡張した。

## 2-8 アルミナ多孔体等の評価

FE-SEM (株日立ハイテクノロジーズ, S-4800) を用いて、作製したアルミナ多孔体やアルミナ多孔膜の表面や断面の微細構造の観察と孔径の計測等を行った。

## 3 結果および考察

### 3-1 アルミナ多孔体の作製

電流密度と膜の成長速度及び電流密度と孔径の関係は図10及び図11に示すとおりで、アルミナ多孔体の厚みは電流密度と電解時間により、また、図12に示す各部の孔径は電流密度で制御できることを確認した。

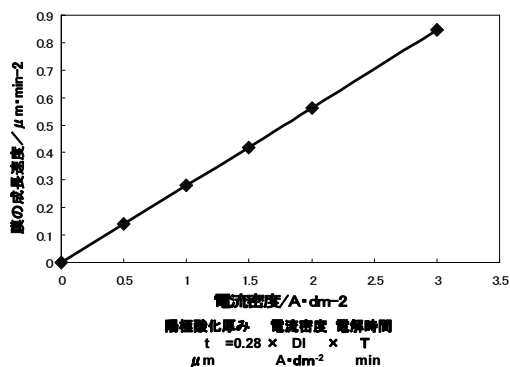


図10 電流密度と膜の成長速度の関係

これらの知見に基づき、電流密度  $3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ , 電解時間 90 分の条件で膜厚  $80 \mu\text{m}$ , 細孔径  $70 \sim 90 \text{ nm}$  のアルミナ多孔体を作製した。また、同条件で各

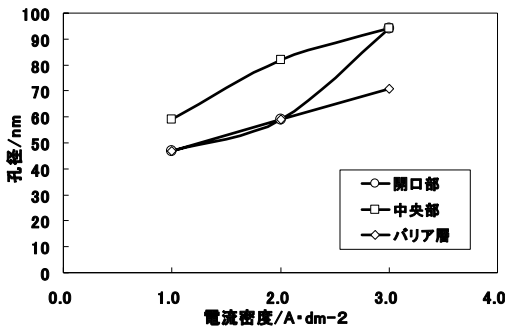


図 11 電流密度と孔径の関係

純度のサンプルを使ってアルミナ多孔体を作成し比較したところ、純度 99.85%以下のアルミニウムでは図 13 に示すように、多孔構造を分断する局所的なボイドが確認された。組成の不均一が原因でボイドが発生することが報告されており<sup>6)</sup>、今回確認されたボイドの発生は、純度 99.85%以下のアルミニウム板の組成が不均一であることが原因と思われた。純度 99.99%以上の純度ではボイドは確認されなかったが、純度 99.999%のアルミニウム板は軟らかく曲がりやすいなど、取り扱いが難しかった。従って今回の比較結果から、アルミナ多孔体の作製には純度 99.99%のアルミニウム板が最も適していることが分かった。



図 12 測定部

図 14 に剥離後のサンプルとアルミナ多孔体を、図 15 に剥離後のアルミナ多孔体の SEM 観察像を示す。表面と断面から規則的に整列した孔が確認できたが、裏面には緻密なバリア層が存在し、孔は観察されなかった。

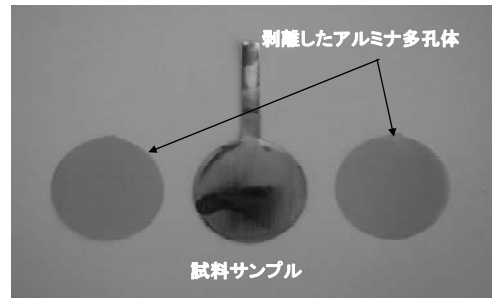


図 14 剥離したアルミナ多孔体

### 3-3 化学エッチング法による貫通孔化

5%水酸化ナトリウム水溶液によるエッチング 5 分間の SEM 観察像を図 16 に、エッチング 2 分間の SEM 観察像を図 17 に示す。エッチング 5 分間では裏面の溶解が認められ、表面、断面で孔壁が薄くなっていた。エッチング 2 分間の裏面には、バリア層薄化の際発生した小さな孔の壁と思われる網状の構造体の後ろに円形のアルミナ多孔膜本体の孔を確認できた。一方、表面では溶解が認められ、孔壁が薄くなっていた。図 18 に示す市販のアルミナ多孔膜の表面も、同様に溶解が認められた。そこで、水酸化ナトリウム水溶液濃度を 2% としてエッチング条件を緩和し、表面溶解が発生しない最適な条件を検討したところ、エッチング 5 分で、表面の溶解が認められないアルミナ多孔膜を作製することができた。SEM 観察像を図 19 に示す。

### 3-4 スパッタエッチングと化学エッチングを組み合わせた新規エッチング法による貫通孔化

結果は表 2 のとおりで、出力 80 W、エッチング 1 時間でサンプルにクラックが発生した。30W ではクラックは発生しないが、エッチング 1 時間では、図 20 の SEM 観察像右端のように、孔の開いていない部分が観測された。エッチング 2 時間では概ね全面に孔が開いていた。出力 30W、エッチング 2 時間がスパッタエッチングの条件として適当と考えられた。

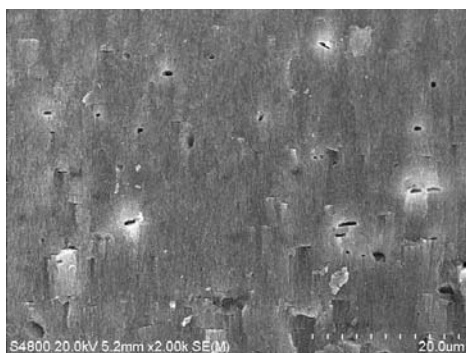
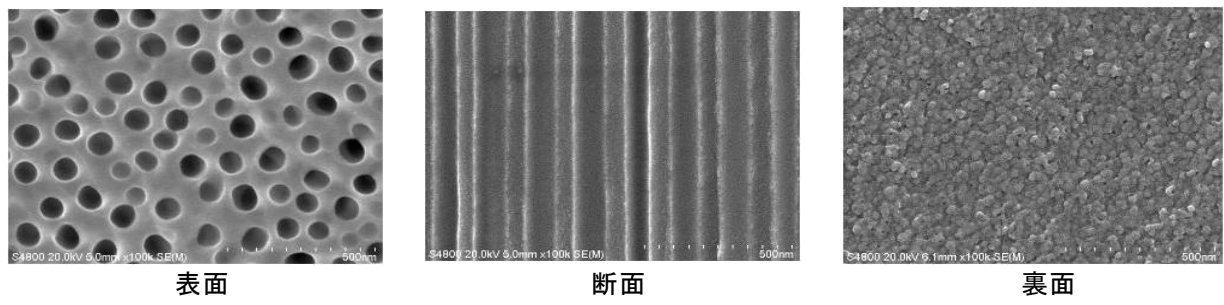


図 13 純度99.3%のアルミニウムのアルミナ多孔体断面のボイド

### 3-2 アルミナ多孔体の剥離

4V 付近から小さな水素の気泡が発生し始め、5V でわずかに音が発生し剥離が始まり、6V で大きな音の発生と電流増加が認められ、7V で大電流が流れアルミナ多孔体が完全に剥離した。

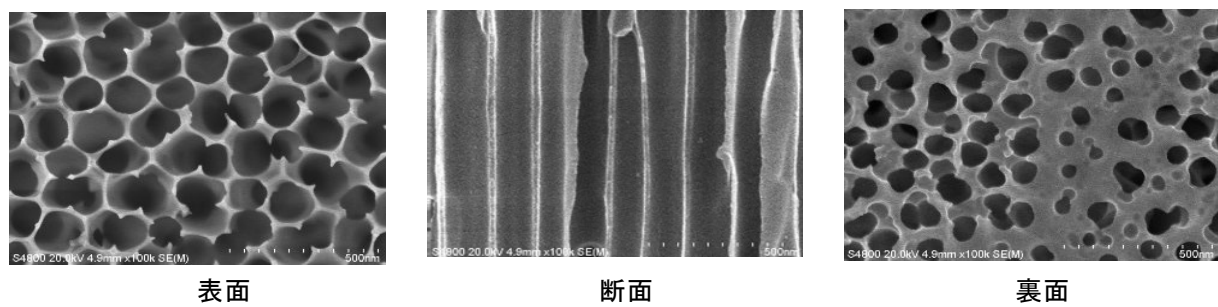


表面

断面

裏面

図15 剥離したアルミナ多孔体SEM観察像 (×100,000)

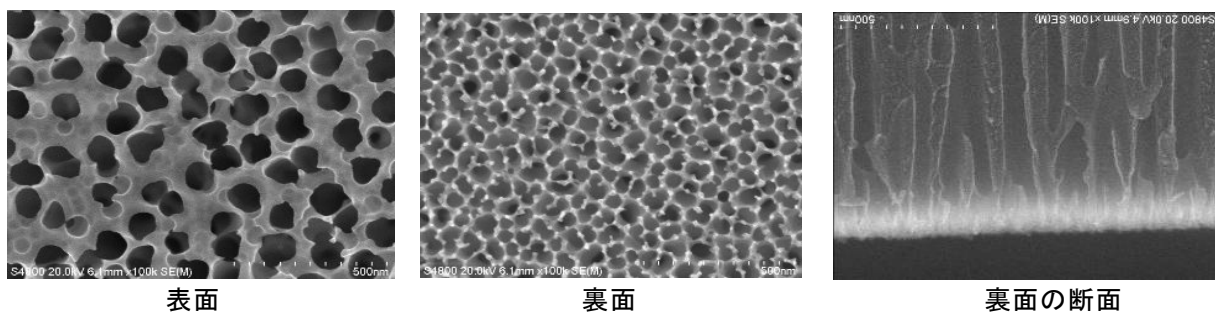


表面

断面

裏面

図16 5%水酸化ナトリウム水溶液によるエッチング5分間SEM観察像 (×100,000)

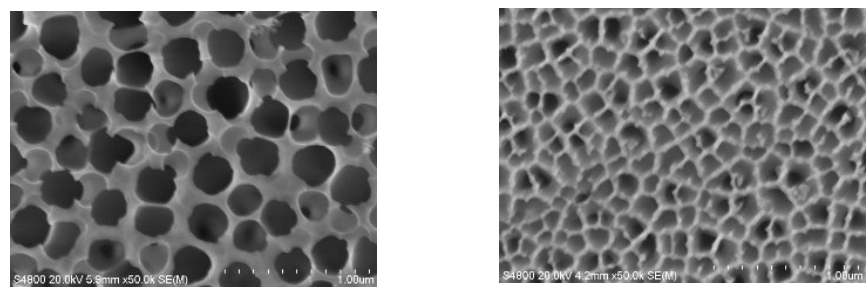


表面

裏面

裏面の断面

図17 5%水酸化ナトリウム水溶液によるエッチング2分間SEM観察像 (×100,000)



表面

裏面

図18 市販品SEM観察像 (×50,000)

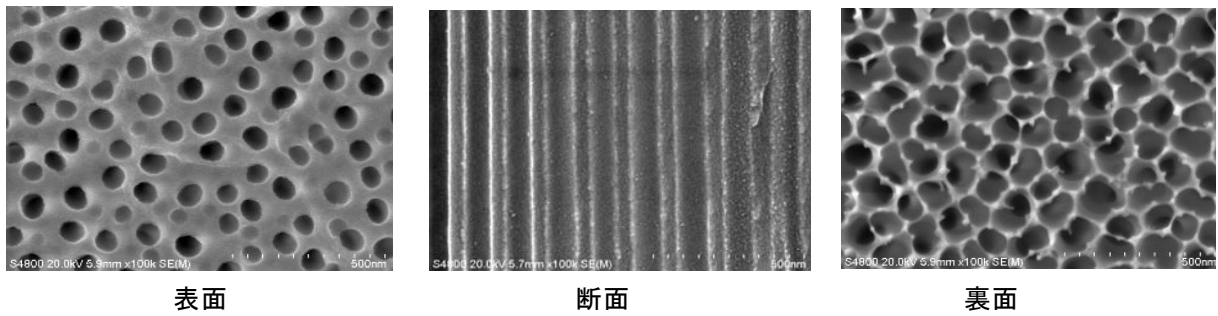


図 19 2%水酸化ナトリウム水溶液による 5 分間エッチング SEM 観察像 (×100,000)

表 2 スパッタエッチング条件と結果

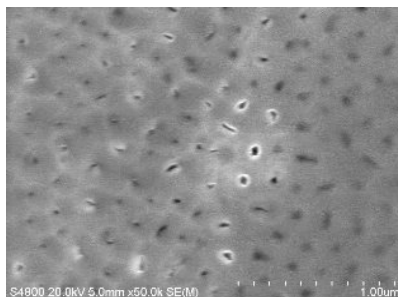
Arガス圧	出力	スパッタ時間	結果
0.5Pa	80W	1h	全面エッチング クラック有
		2h	全面エッチング クラック有
	30W	1h	一部エッチング クラック無
		2h	全面エッチング クラック無

ながらエッチングされ、溶けたアルミナの一部が図 21 のとおり孔の内側に向かって垂れ下がり、エッチング時間を延ばしても、孔が大きく開かないのが原因と思われた。そこで、5%水酸化ナトリウム水溶液を使って、表面の溶解を極力抑えて、かつ裏面の角張った形状を維持して孔を拡張する最適なエッチング条件を検討したところ、5%水酸化ナトリウム水溶液への浸漬 40 秒の条件で、図 22 のとおり、裏面と表面の細孔数の密度は一致していないが、表面の孔の形状が円形で、裏面に角張った形状の孔を有するアルミナ多孔膜を作製することができた。

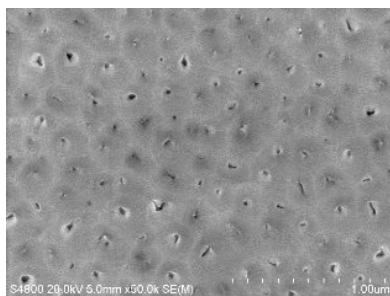
#### 4 まとめ

陽極酸化でアルミナ多孔体を作成し、そのバリア層を、スパッタエッチングと化学エッチングを組み合わせた新規なエッチング法で除去し、膜乳化法の分散素子として、ナノサイズのエマルションの生成等に適した、角張った異形孔を持つアルミナ多孔膜の作製を試みた。また、比較のため、従来の化学エッチング法のみによる、円形の孔を持つアルミナ多孔膜の作製も併せて試みた。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 陽極酸化で形成されるアルミナ多孔体の厚みを電流密度と電解時間により、また孔径を電流密度で制御できることが確認できた。
- 2) 99.3%~99.999%の純度の違う 5 種類のアルミニウム板を使って、同じ条件でアルミナ多孔体を作製したところ、純度 99.85%以下では、成分の組成の不均一が原因と思われる局所的なボイドが確認された。また、純度



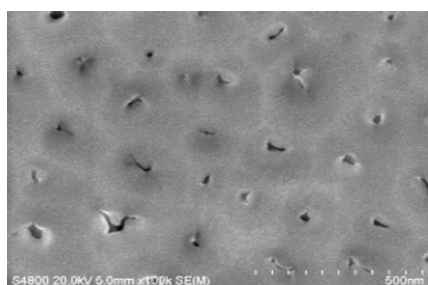
エッチング 1 時間



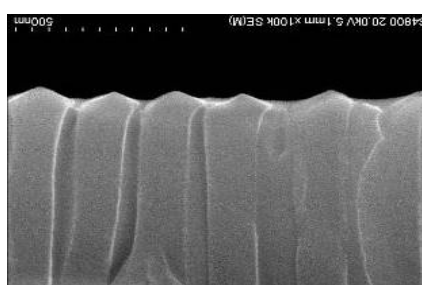
エッチング 2 時間

図 20 出力30Wでスパッタエッチングした裏面のSEM観察像(×50,000)

しかし、エッチング 1 時間と 2 時間の開いた孔の形状を比較すると、大きな差がなく、孔径も 10~20nm で変わらない。これはバリア層が熱で溶け

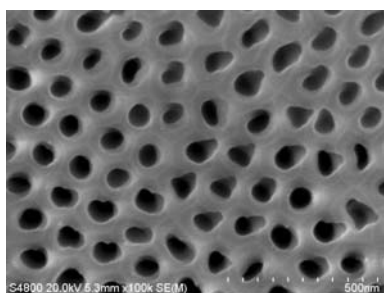


裏面

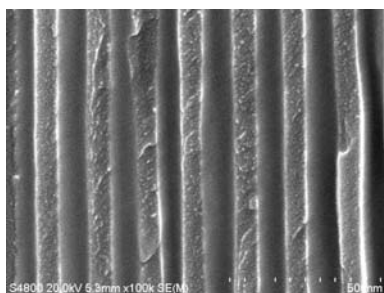


裏面の断面

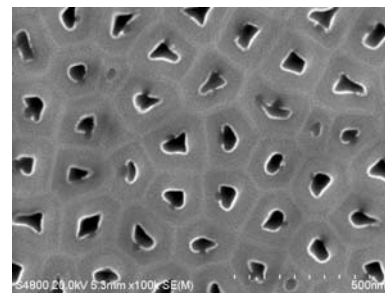
図21 出力30Wでスパッタエッチングを2時間行った裏面のSEM観察像(×100,000)



表面



断面



裏面

図22 5%水酸化ナトリウム40秒浸漬処理したアルミナ多孔体SEM観察像(×100,000)

99.999%のアルミニウム板は軟らかく、曲がりやすいなど、取り扱いが難しく、アルミナ多孔体の作製には、純度99.99%のアルミニウム板が最も適していた。

- 3) アルミニウム金属から剥離したアルミナ多孔体を、2%水酸化ナトリウム水溶液に5分間浸漬して化学エッチングすることにより、表面の溶解が比較的少なく、かつ表面、裏面とも円形の孔を持つ、アルミナ多孔膜を作製することができた。
- 4) アルミニウム金属から剥離したアルミナ多孔体を、マグネトロンプラズマスパッタ装置を使い、Arガス圧0.5 Pa、出力30W、エッチング時間2時間の条件でスパッタエッチングを行い、バリア層を除去し貫通孔化させた後、5%水酸化ナトリウム水溶液に、40秒間浸漬して化学エッチングすることにより、表面の孔が円形で裏面に異形の角張った孔を持つアルミナ多孔膜を作製することができた。

今後は、3)と4)のアルミナ多孔膜を5%リン酸水溶液で耐水処理したものが、分散素子として使

用可能かを確認するため、流体透過や耐水性等の特性を調べるとともに、加熱結晶化による耐水性の向上についても確認したいと考えている。

## 5 参考文献

- 1) 益田秀樹；応用物理 第69巻 第5号(2000)
- 2) 特開 2007-119436；出願人：宮崎県，宮崎大学，独立行政法人科学技術振興機構
- 3) Kobayashi, I., Nakajima, M., S. chun, K., Kikuchi, Y and Fujita, H., *AIChEJ.*, 48, 1639-1644(2002)
- 4) 黒田孝一；アルミニウム研究会誌, N02, p. 11 (2008)
- 5) 小野幸子；第27回 ARS 鎌倉コンファレンス予稿集, 23-30(2010)
- 6) 小野幸子；金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 第76会例会講演予稿集, 19-24 (2010)
- 7) 伊藤直次；アルミニウム研究会誌, 399(7), 6-23 (2008)
- 8) アルミニウム表面技術便覧(カロス出版)