

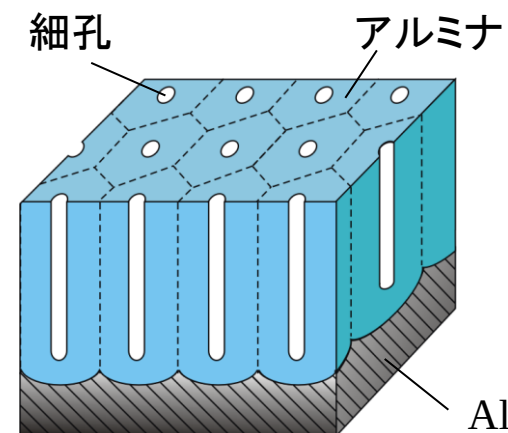
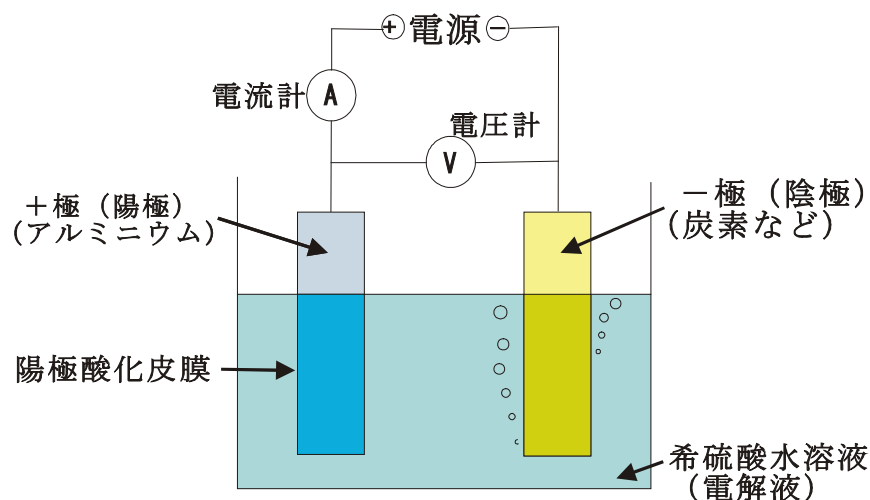
高規則性ポーラスアルミナの低コストかつ 効率的な作製と応用可能性

東京都立大学 都市環境学部 環境応用化学科
准教授 柳下 崇

アルミニウムの陽極酸化（アルマイト処理）

アルミニウムの耐食性や硬度を向上させるため、あるいは装飾を目的とした用途で広く用いられてきた表面処理技術

陽極酸化ポーラスアルミナ

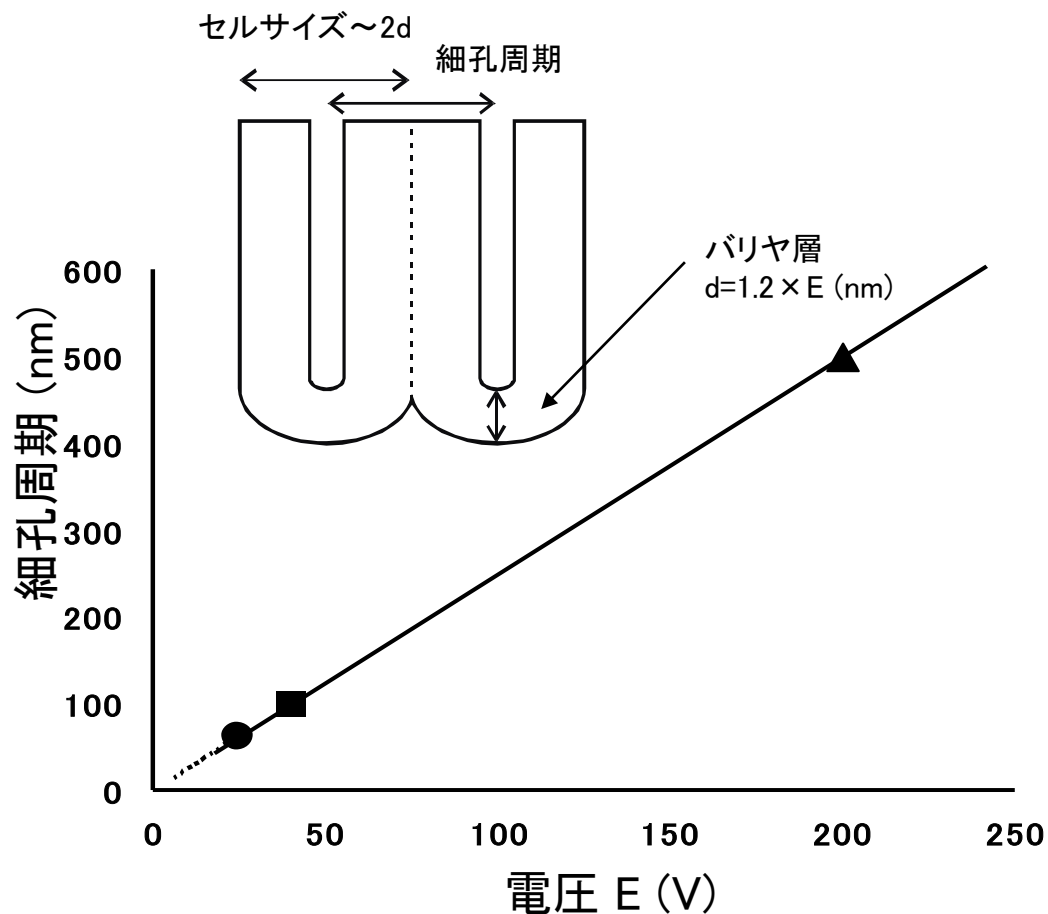


- ・作製条件により構造制御が可能
細孔径: 5nm ~ 1μm
細孔深さ: ~ 数mm
- ・高アスペクト比のホールアレー構造
- ・曲面への形成も可能

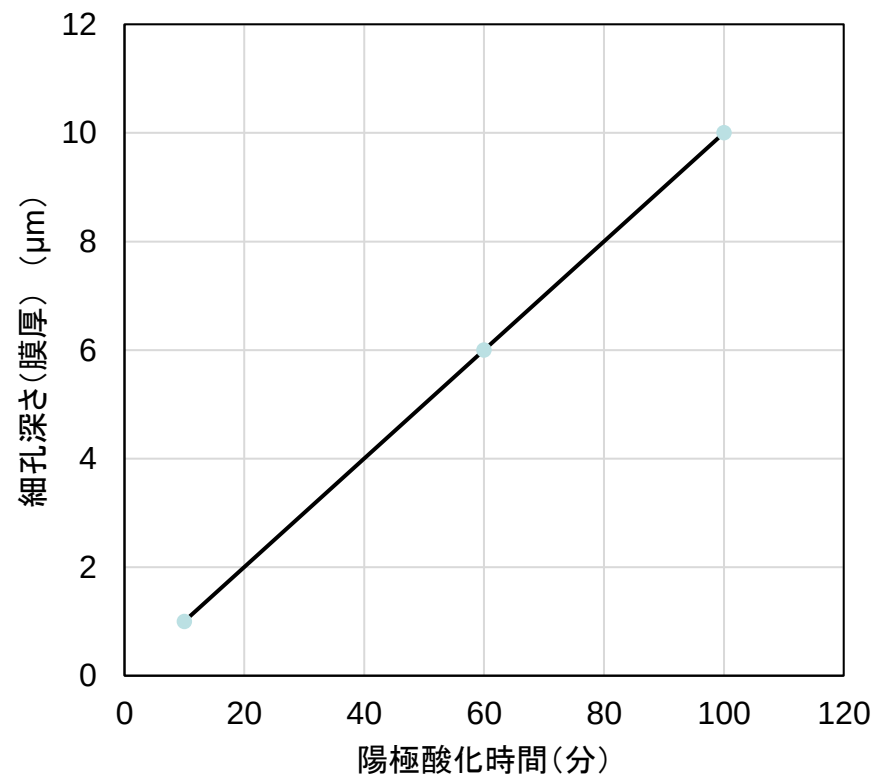
様々なナノ構造を作製するための基盤材料として広く検討されている

陽極酸化条件の変化による幾何学構造の制御

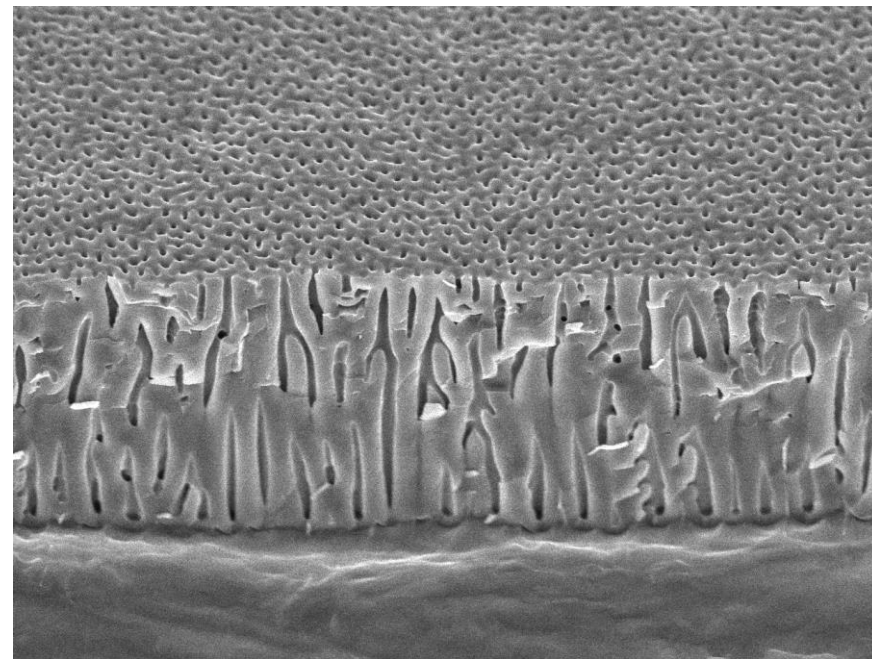
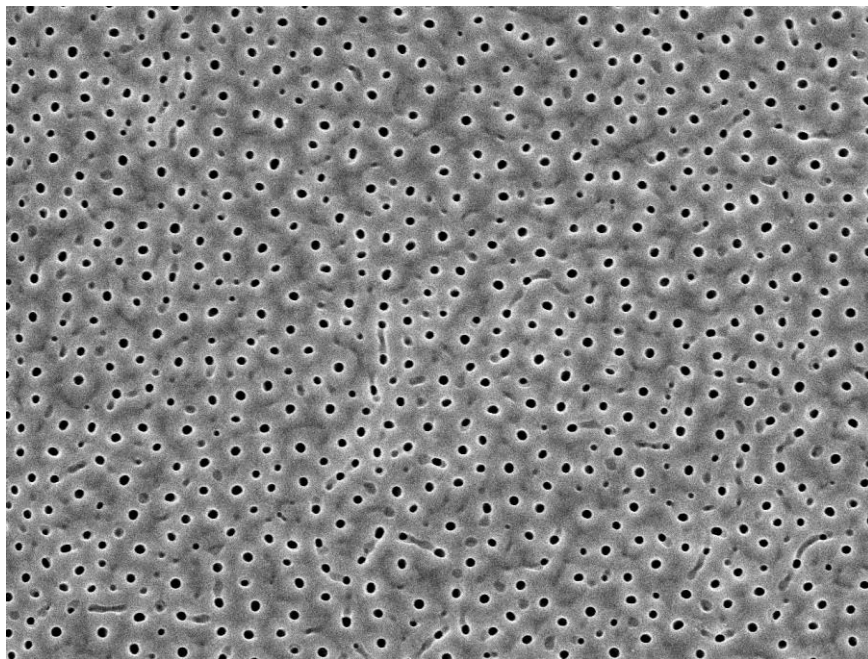
細孔間距離は陽極酸化電圧に比例



細孔深さ(膜厚)は陽極酸化時間に比例

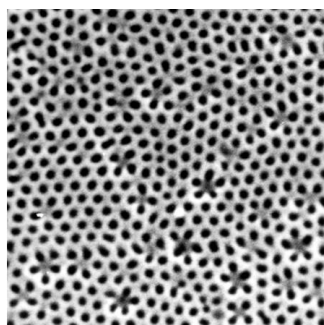
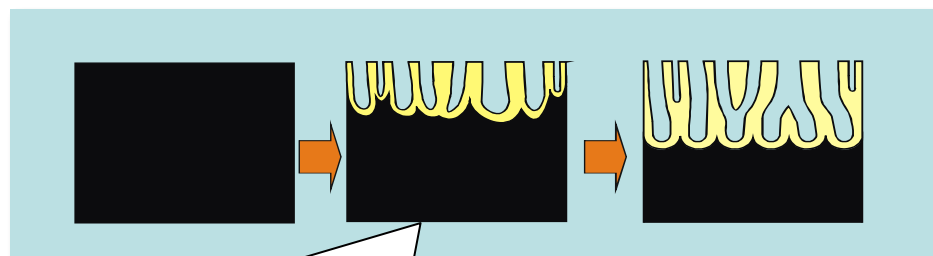


通常の条件下で作製される陽極酸化ポーラスアルミナ

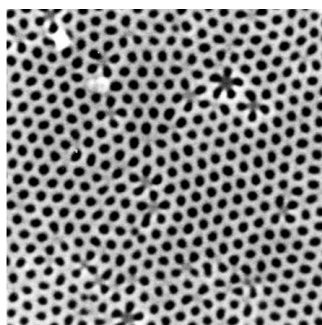


- 細孔の配列は不規則
- 各細孔は膜面に対して垂直方向に配向しているが、枝分かれ構造も有する

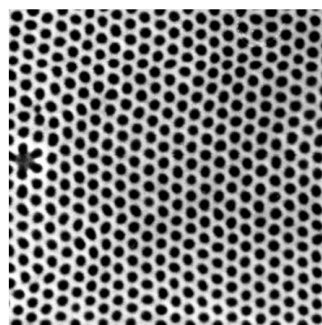
自己組織化プロセスによる高規則性ポーラスアルミナの形成



陽極酸化時間9min
(膜厚 $2.4\ \mu\text{m}$)

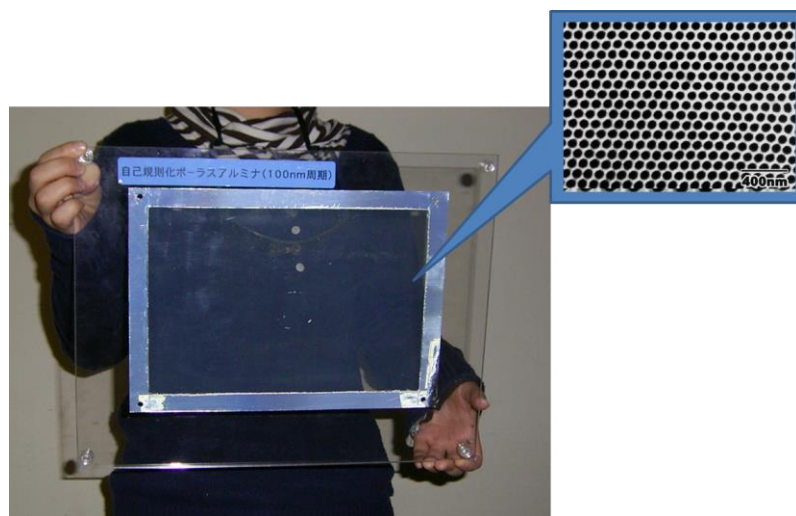


陽極酸化時間80min
(膜厚 $21.5\ \mu\text{m}$)

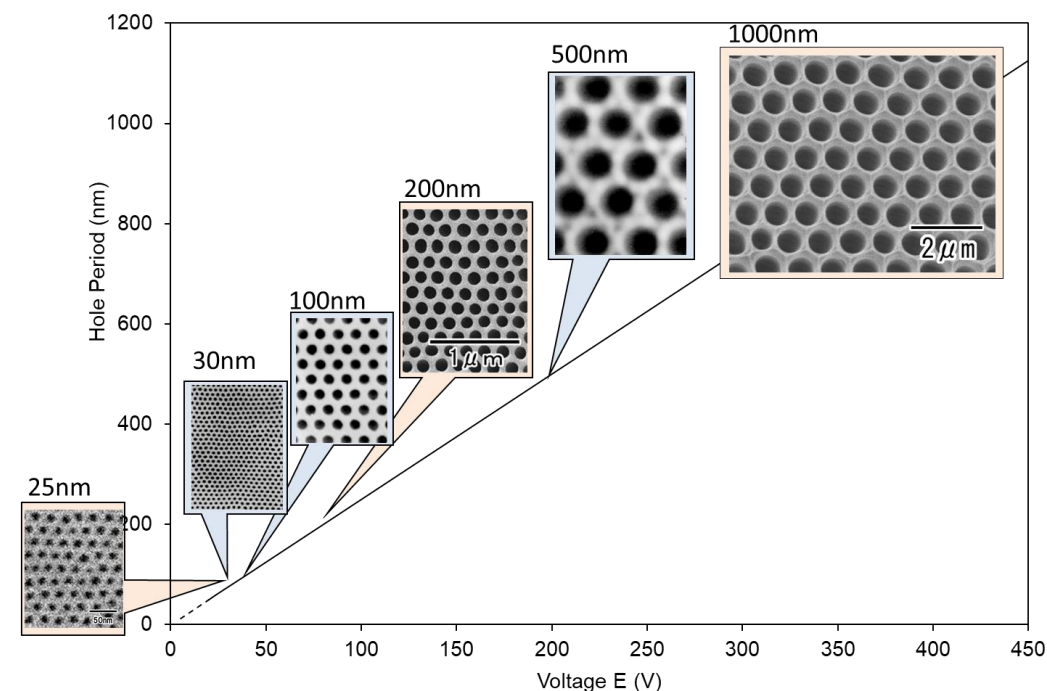


陽極酸化時間750min
(膜厚 $202\ \mu\text{m}$)

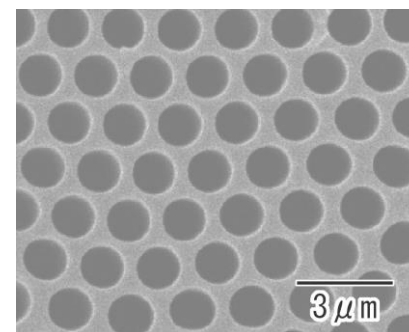
H. Masuda et al., Science, 268, 146 (1995).



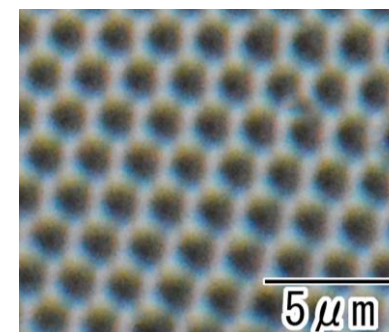
電圧変化による細孔間距離の制御



1.8 μm 周期高規則性ポーラスアルミナ (700V)



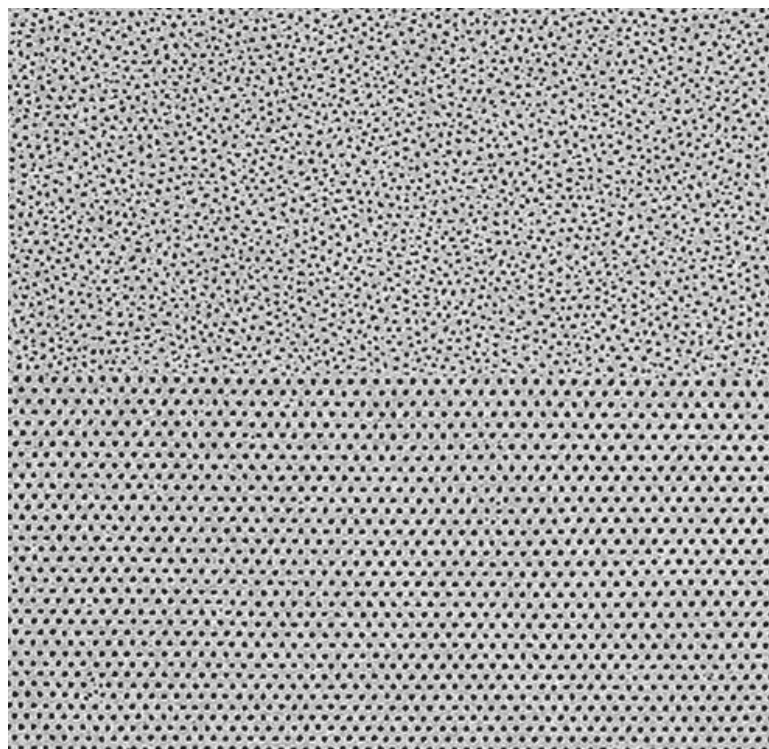
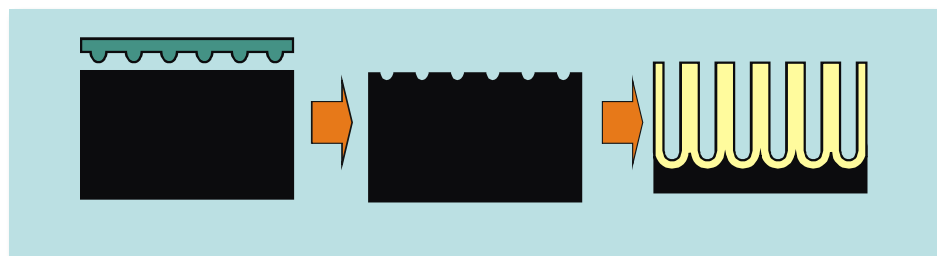
SEM像



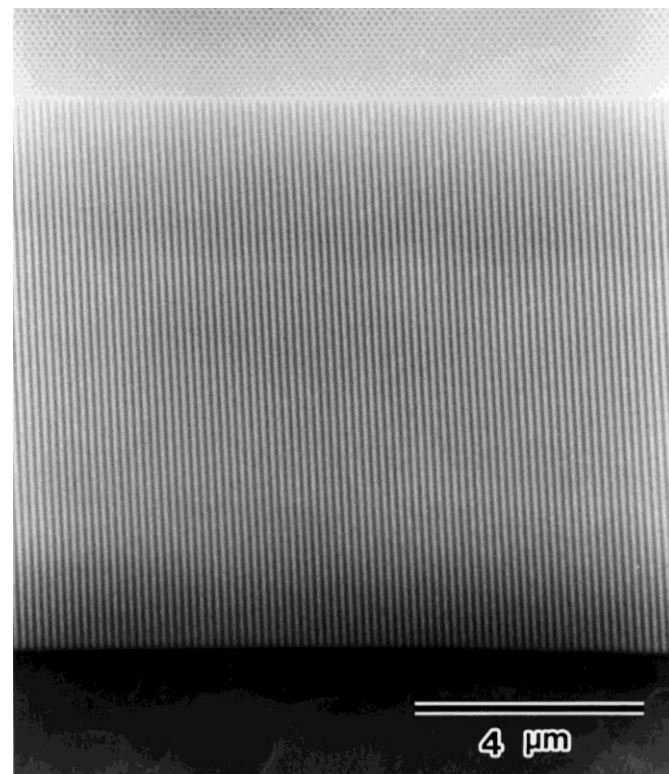
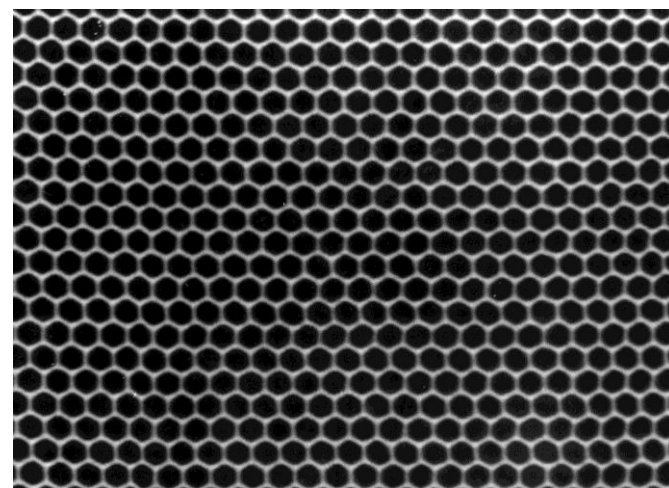
光学顕微鏡像

T. Yanagishita et al., RSC adv., 11, 3777 (2021).

テクスチャリングプロセスによる高規則性ポーラスアルミナの形成

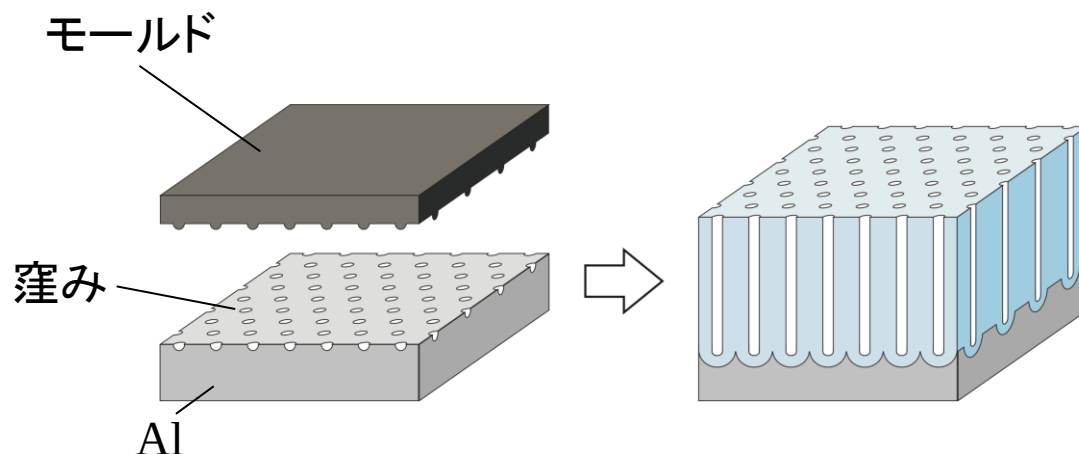


H. Masuda et al., Appl. Phys. Lett., 71, 2770 (1997).



パターニングを行ったエリア全面で細孔が理想配列したポーラスアルミナが形成可能

テクスチャリングプロセスの問題点



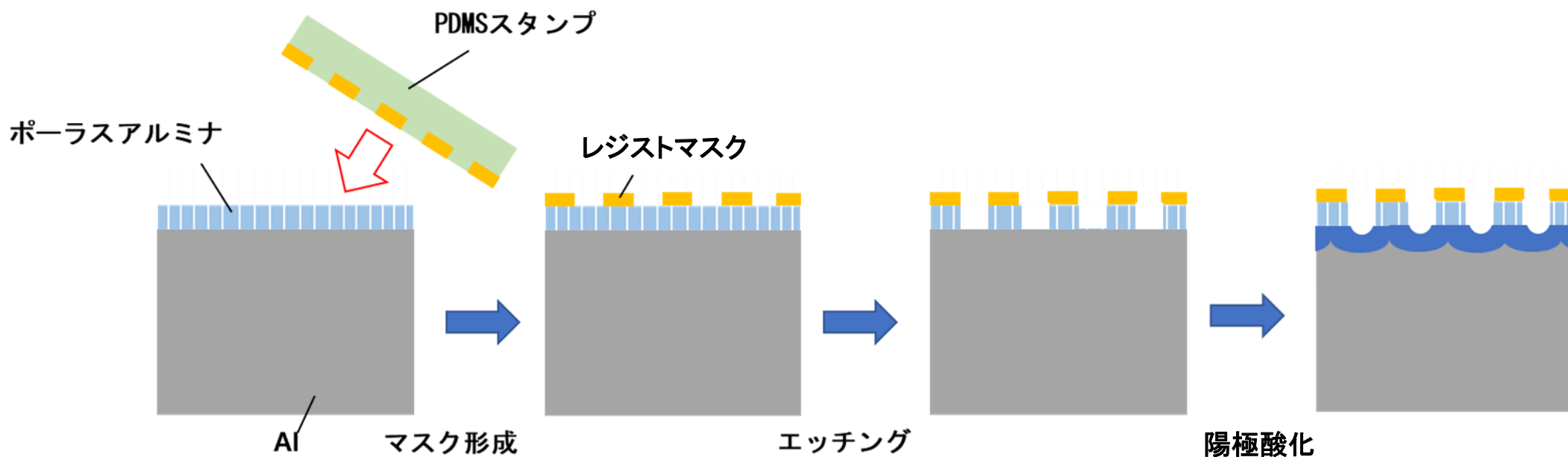
Al表面に窪みパターンを形成するためには、高圧力でモールドを押し付ける必要がある

⇒ 大面積化に限界がある

⇒ モールドは劣化するため、繰り返し利用回数に限界がある

低圧力でAl表面にパターンニングを行うプロセスの確立が求められる

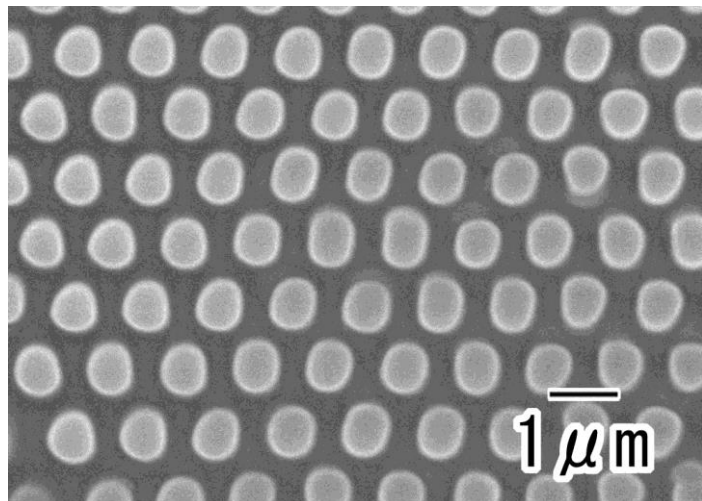
フレキシブルスタンプを利用した細孔開始点制御



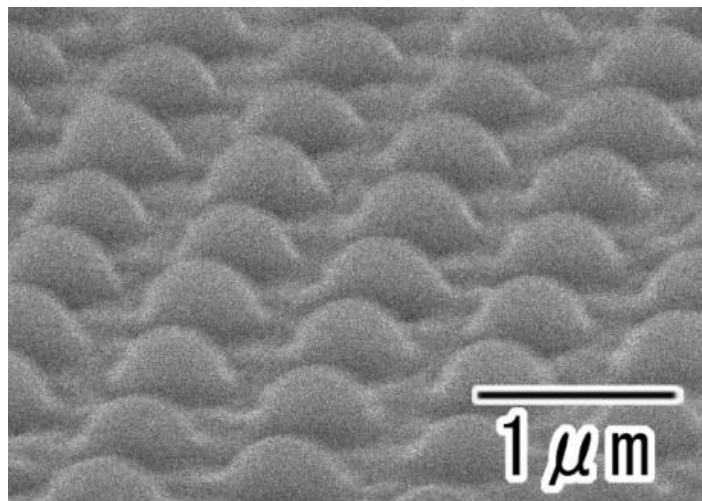
高い圧力を用いることなく、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔開始点制御が可能

フレキシブルスタンプを用いたマスクパターンの形成

フレキシブルスタンプ (PDMS)

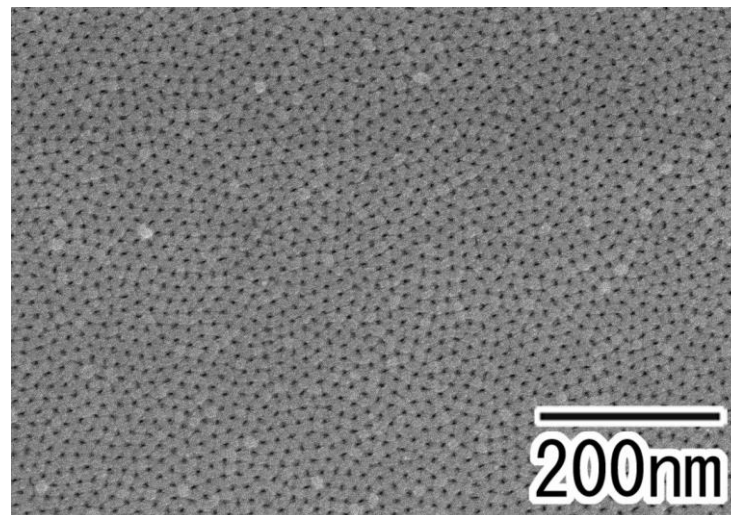


表面像

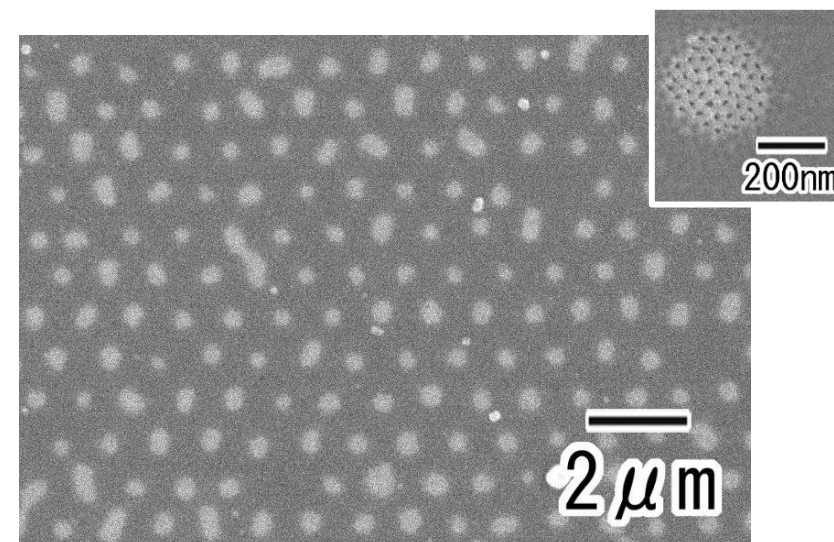


断面像

マスク形成前のポーラスアルミナ表面

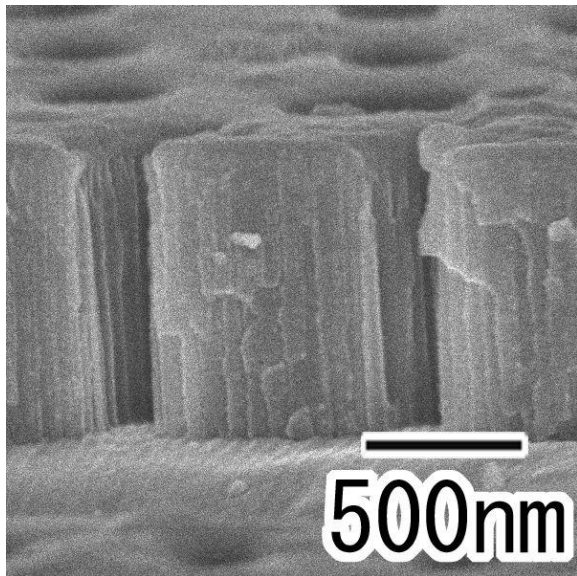
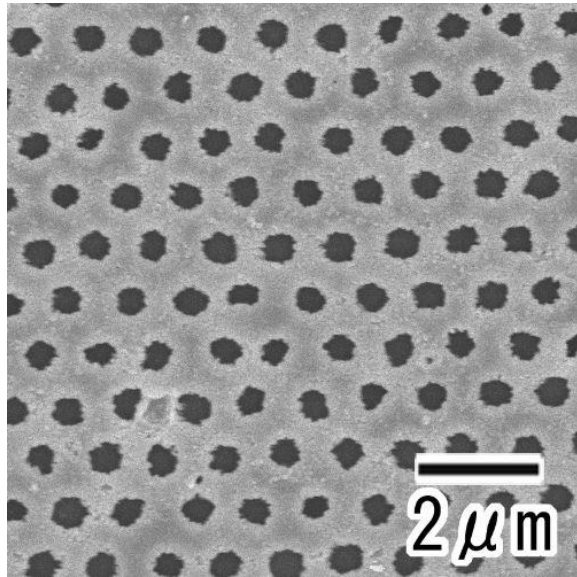


マスク形成後のポーラスアルミナ表面

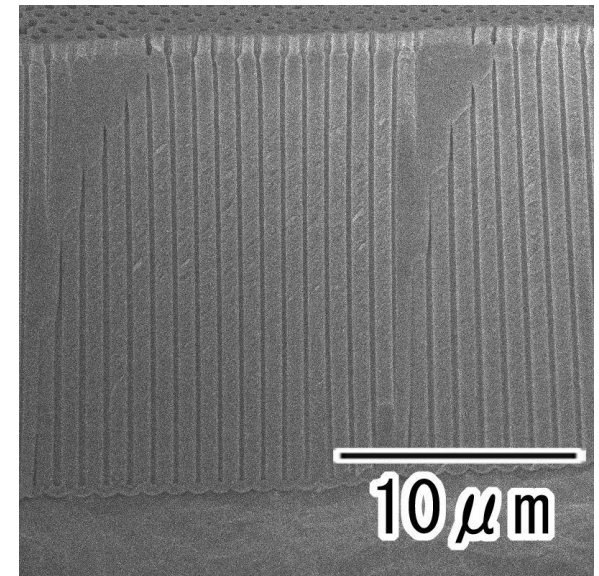
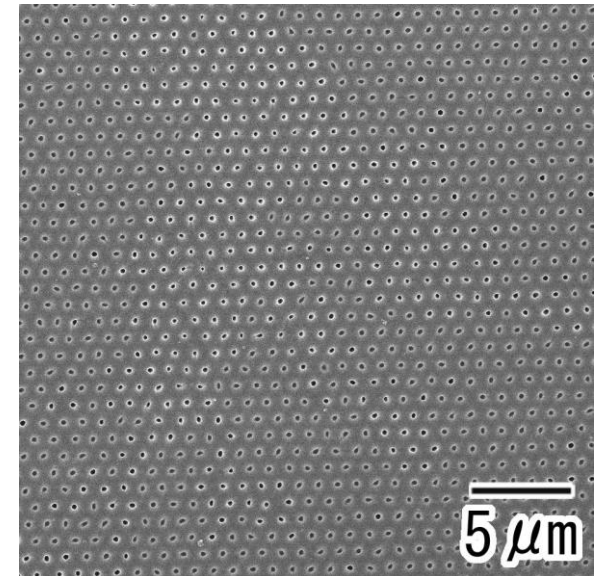
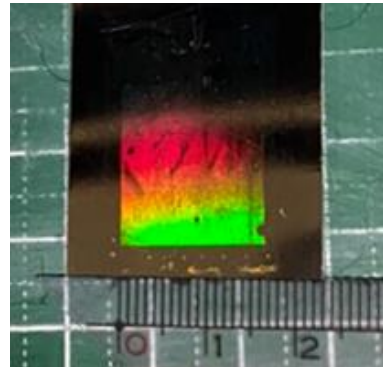


エッチング後のマスクと陽極酸化後の高規則性ポーラスアルミナ

エッチング後のマスク



陽極酸化後の高規則性ポーラスアルミナ



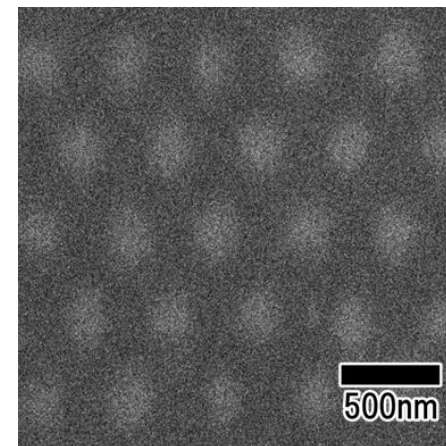
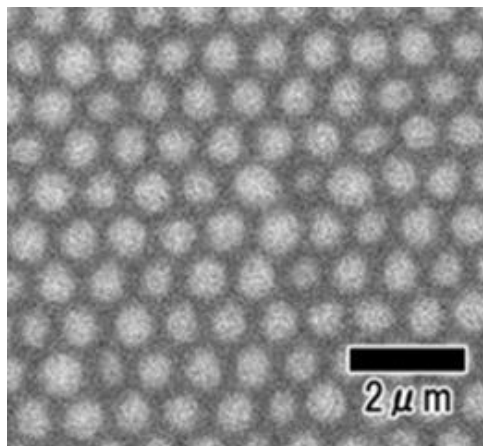
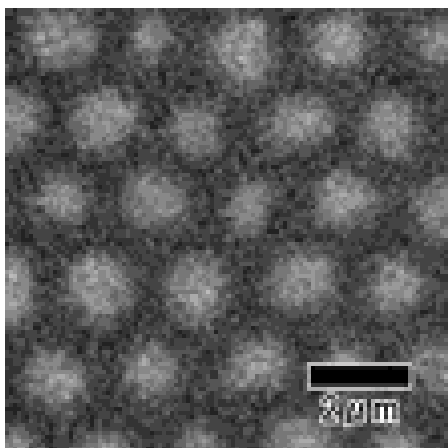
スタンプパターン変化による理想配列ポーラスアルミナの細孔周期制御

2 μm

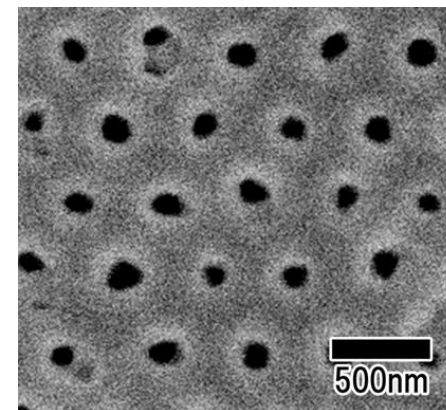
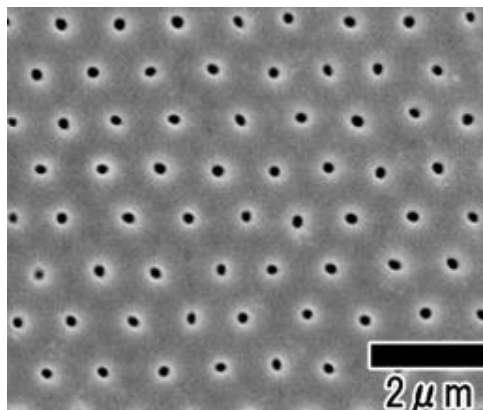
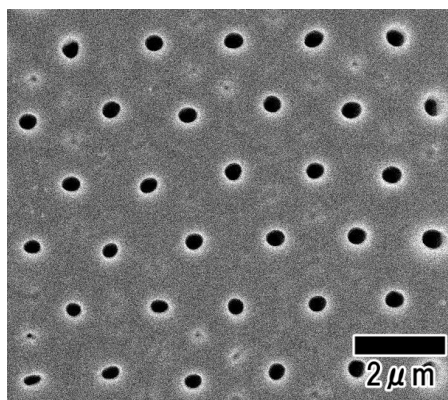
1 μm

500 nm

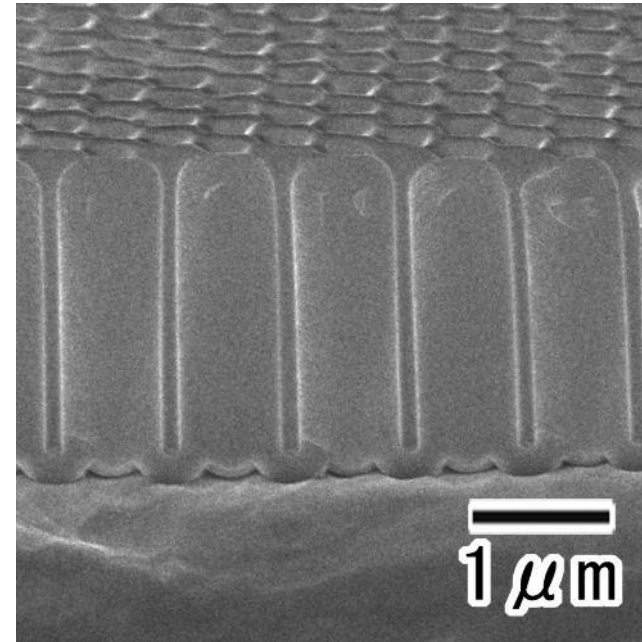
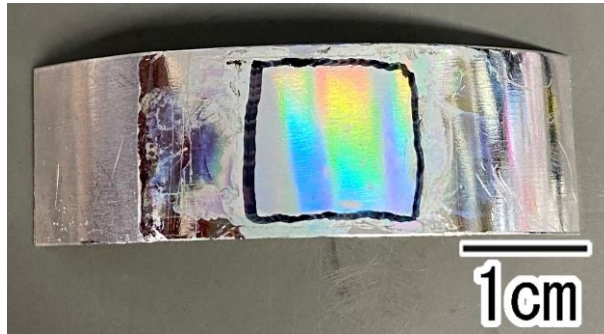
マスク形成後



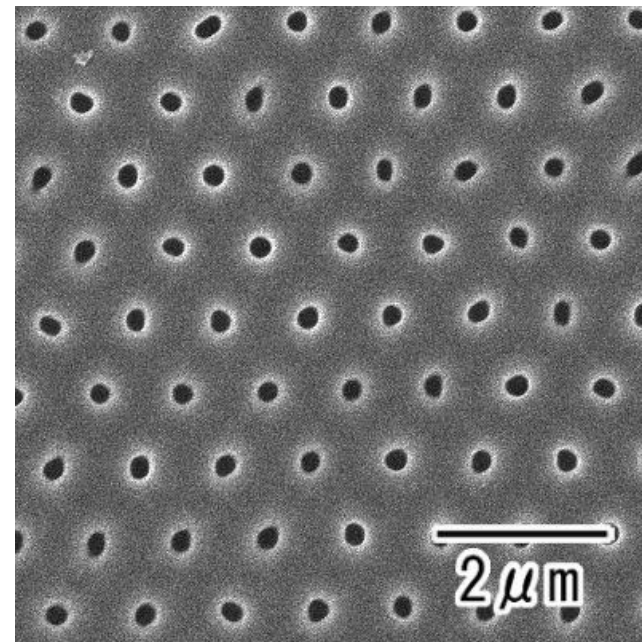
再陽極酸化後



曲面上に形成した理想配列ポーラスアルミナ

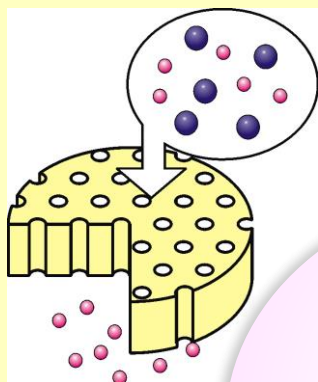


曲率半径: 3 cm

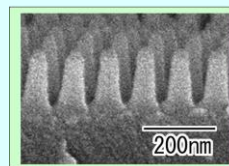


高規則性ポーラスアルミナの応用

精密分離フィルター



反射防止表面

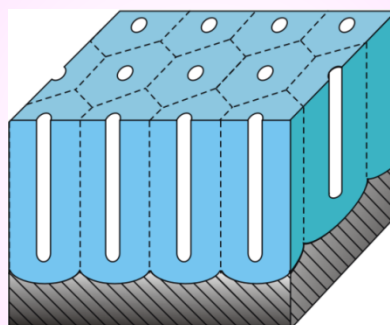


ポリマーモスアイ構造



モスアイ構造を形成面

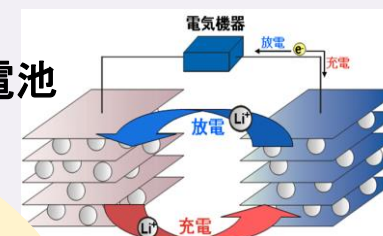
平滑面



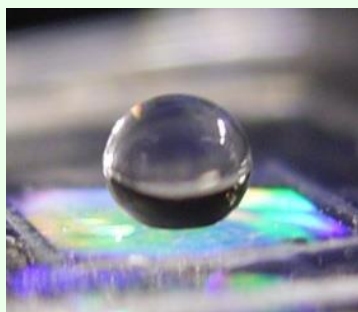
エネルギーデバイス

燃料電池

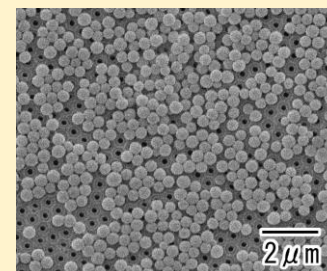
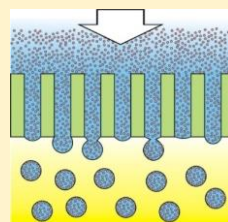
Liイオン電池



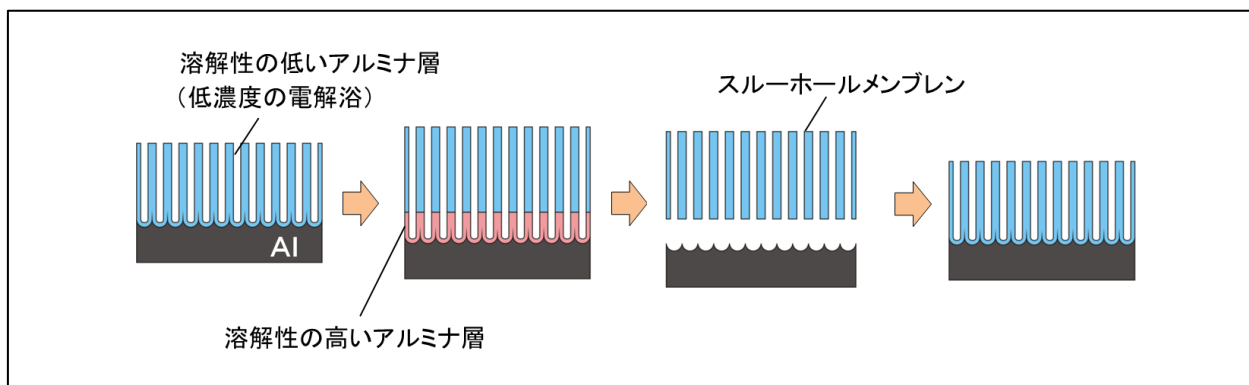
撥水表面



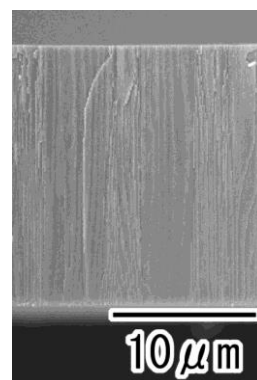
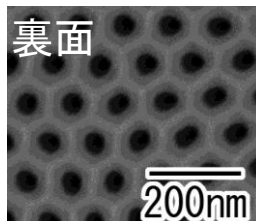
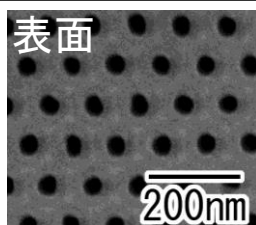
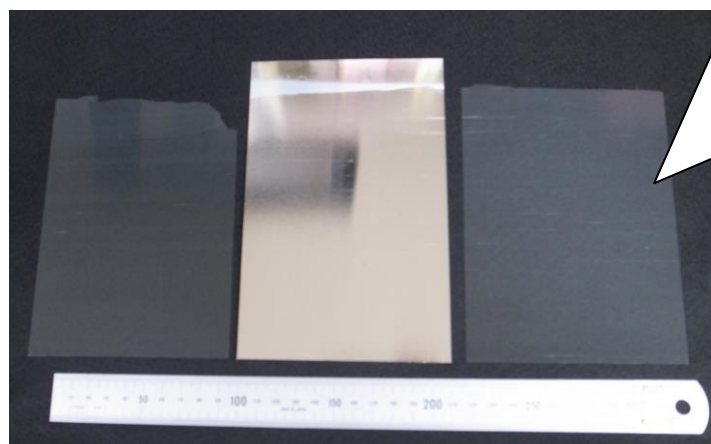
膜乳化



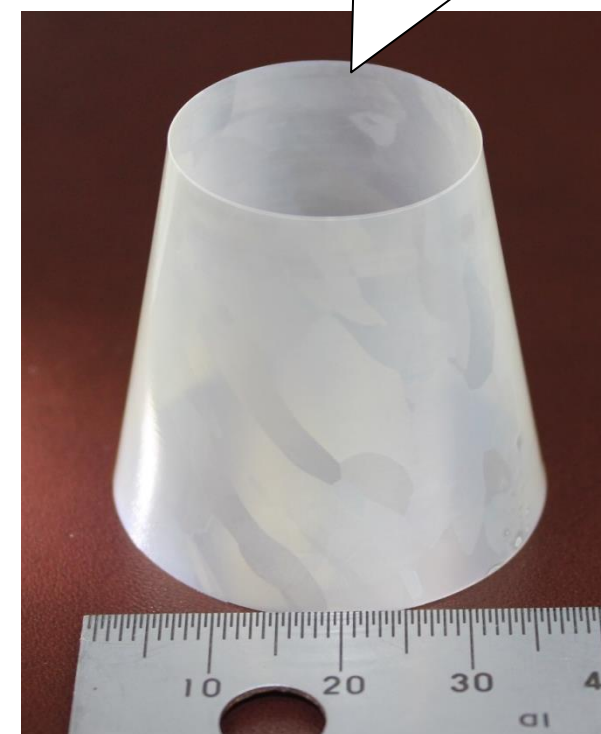
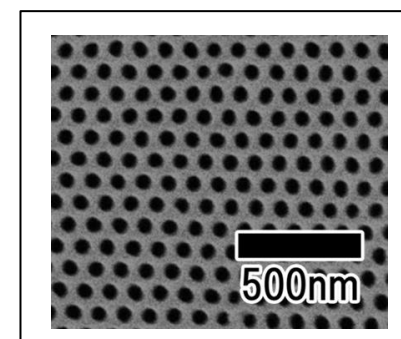
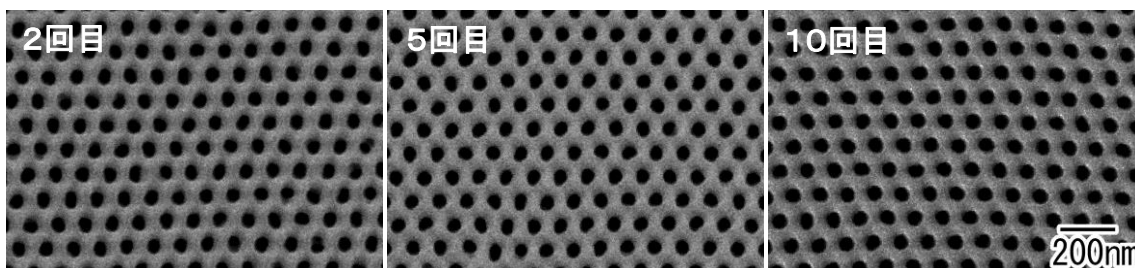
高規則性アルミナスルーホールメンブレン



剥離処理後のスルーホールメンブレン



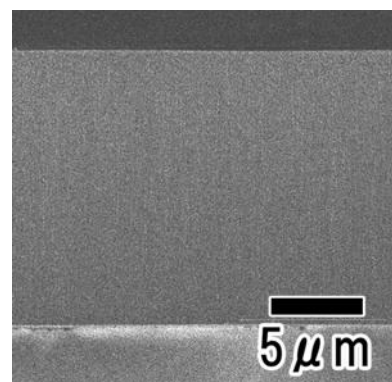
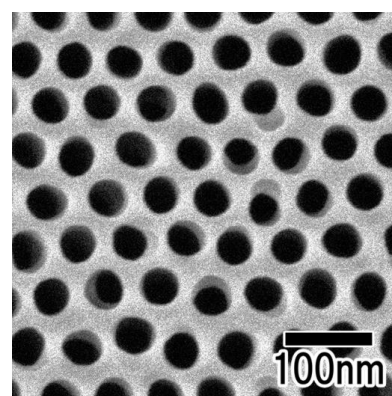
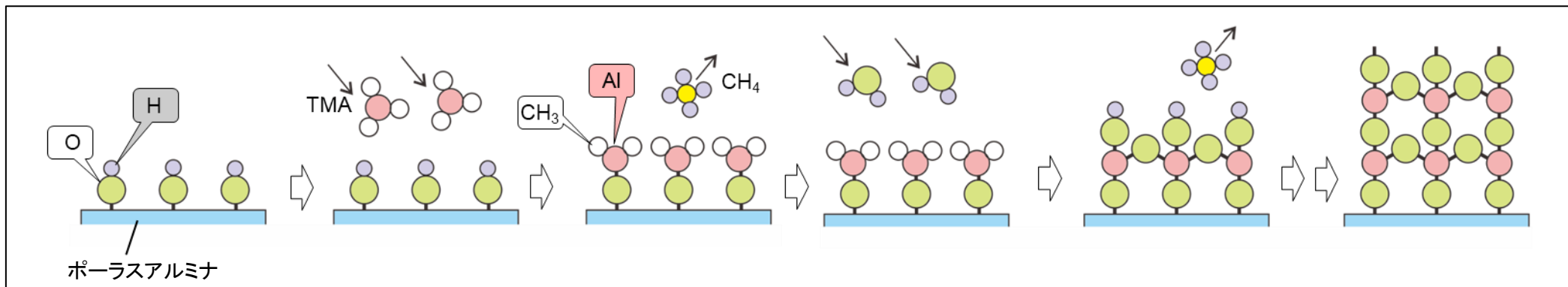
同一地金からの繰り返し形成



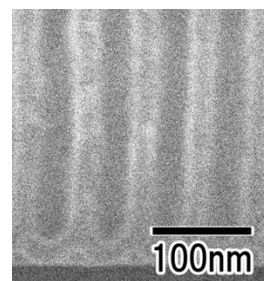
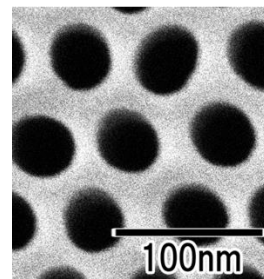
T. Yanagishita et al., Jpn. J. Appl. Phys., **58**, 68005 (2019).

T. Yanagishita et al., Electrochim. Acta, **184**, 80 (2015).

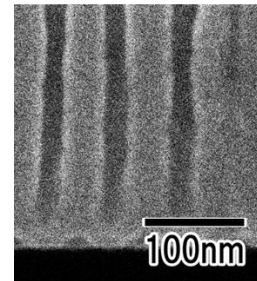
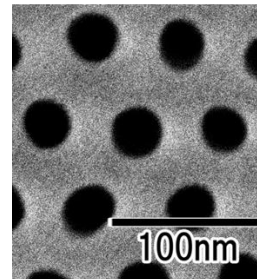
ALDによる表面への薄膜コーティング



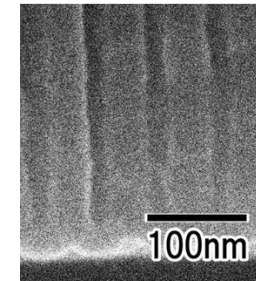
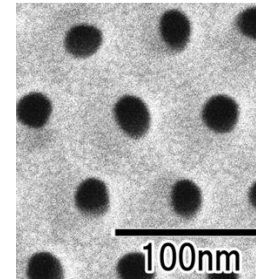
ALD前



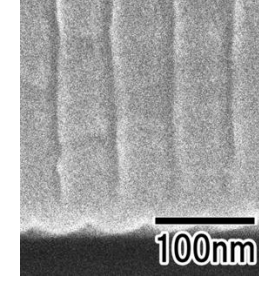
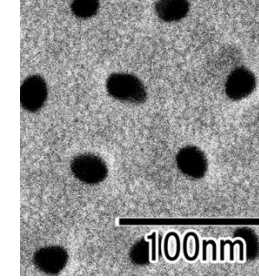
30 cycles



50 cycles



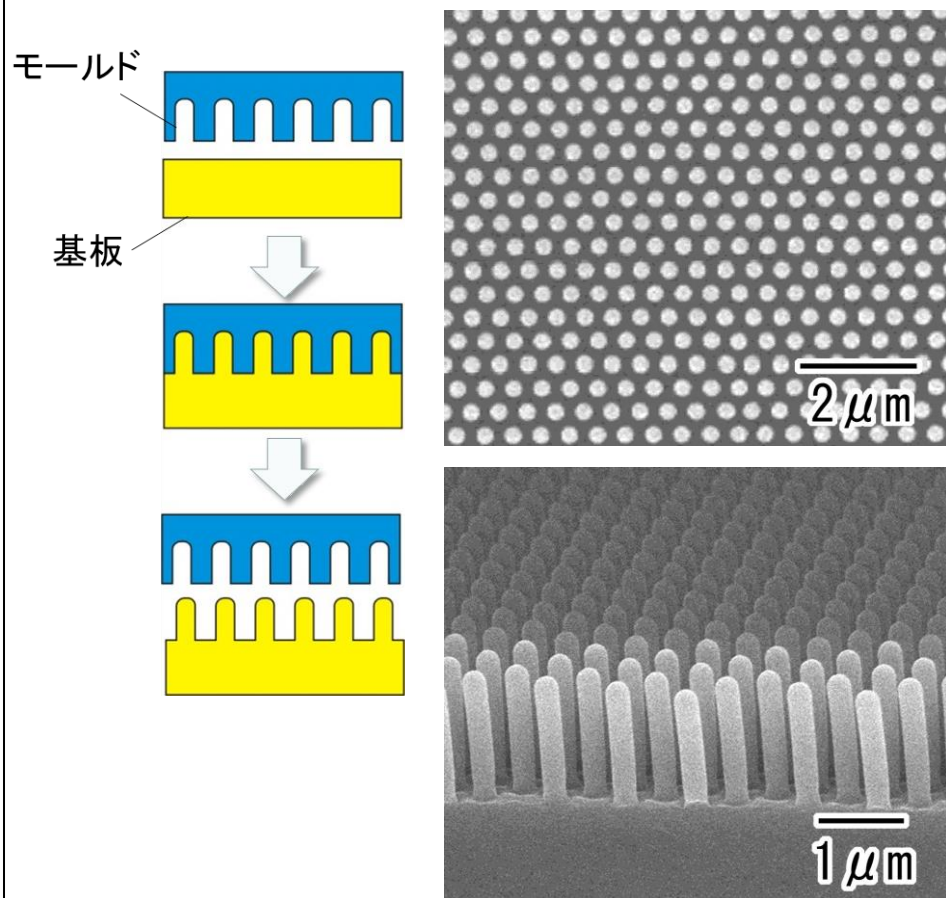
80 cycles



T. Yanagishita et al., Langmuir, in press.

ナノインプリント，射出成型による樹脂表面への規則構造の形成

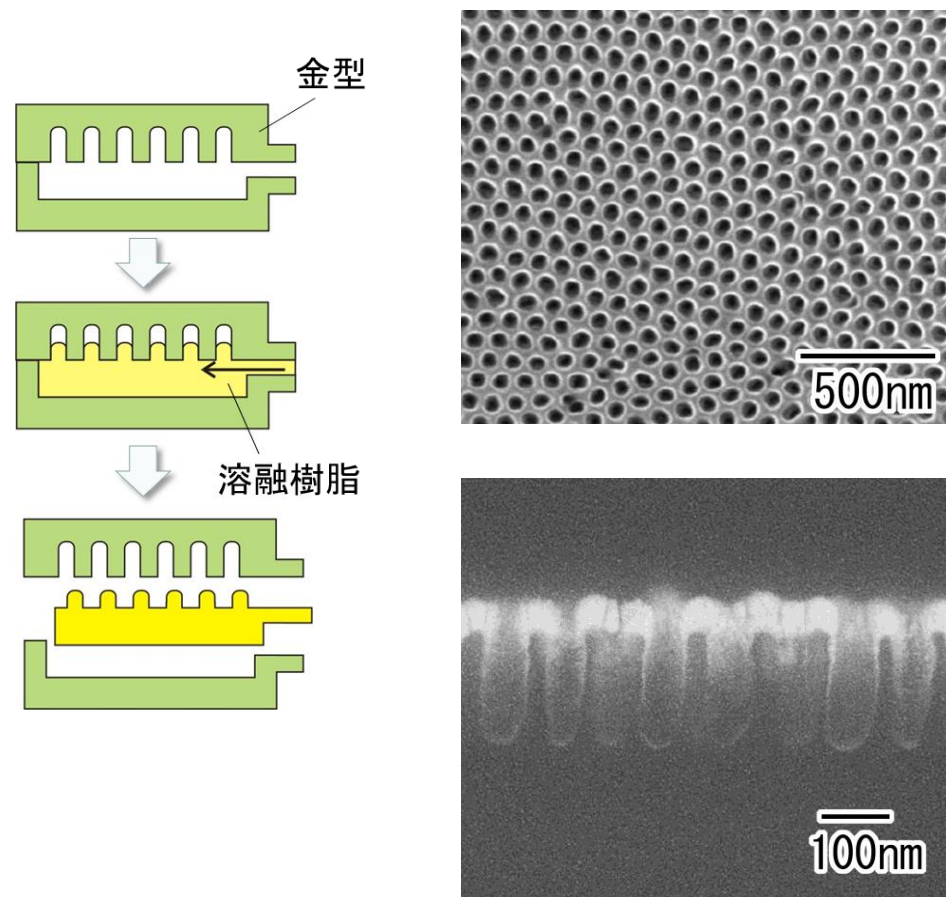
ナノインプリント法



大面積の規則パターンが形成可能

T. Yanagishita et al., Jpn. J. Appl. Phys., 58, 68005 (2019).

射出成形法

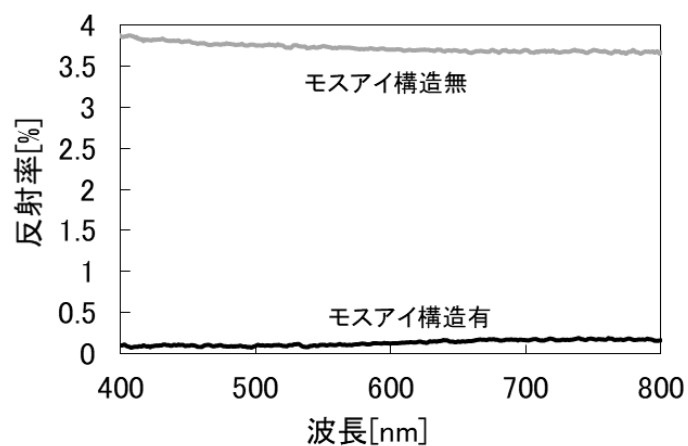
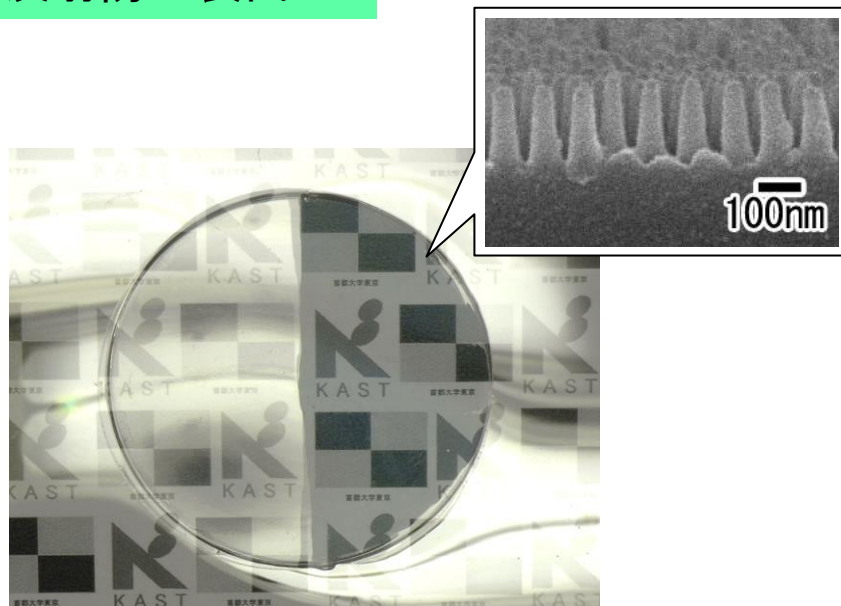


形状の整形と表面への微細構造の付与が同時に可能

T. Yanagishita et al., J. Vac. Sci. Technol. B, 32, 021809 (2014).

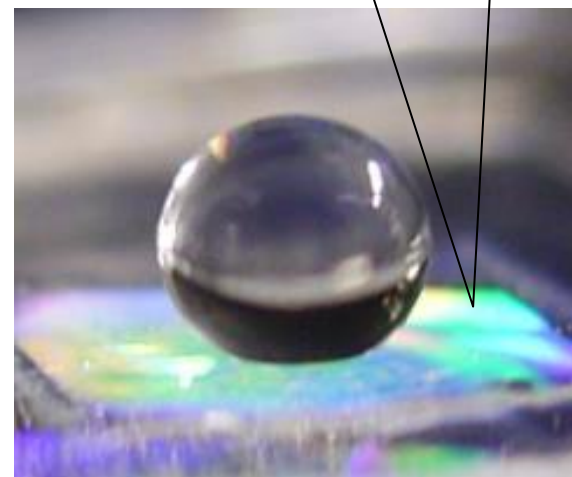
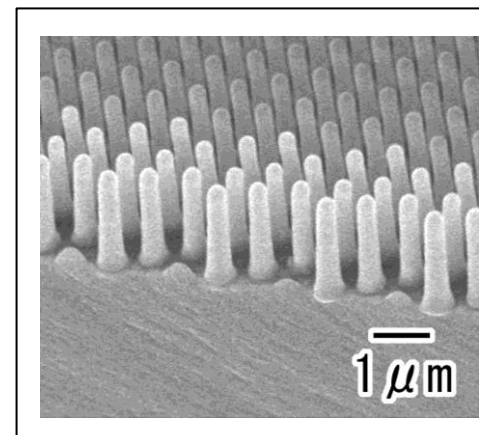
ナノ規則表面の応用

反射防止表面



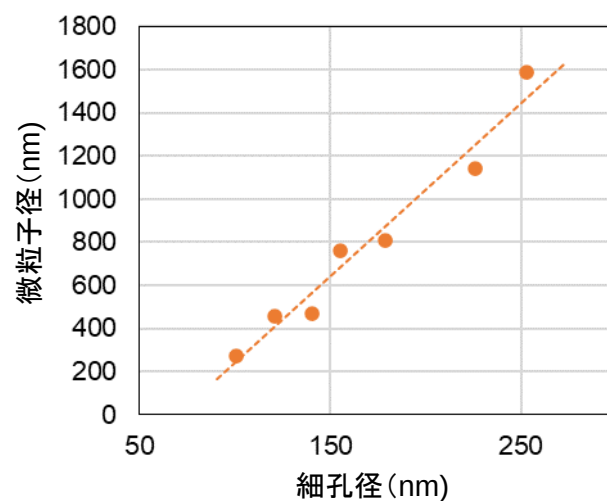
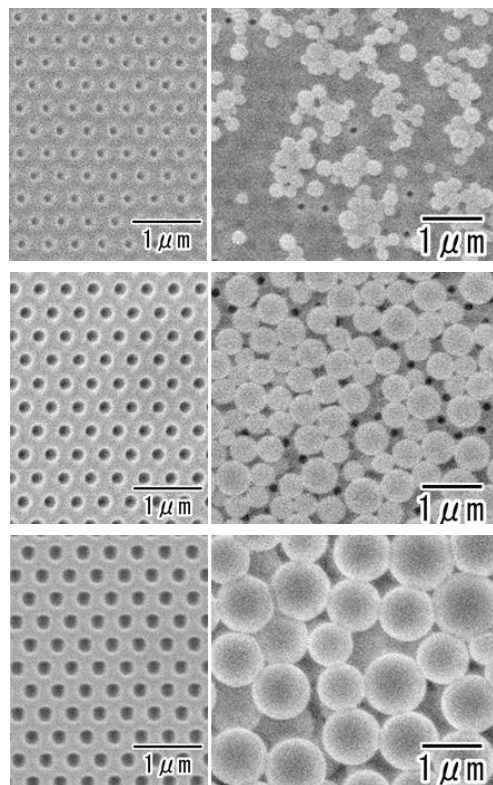
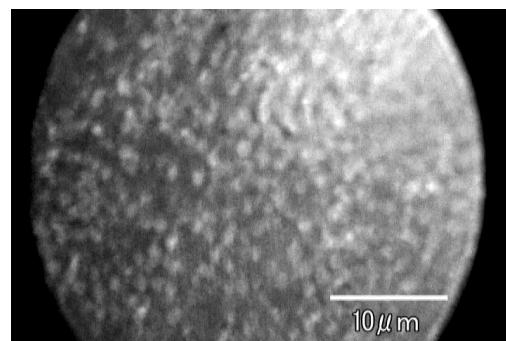
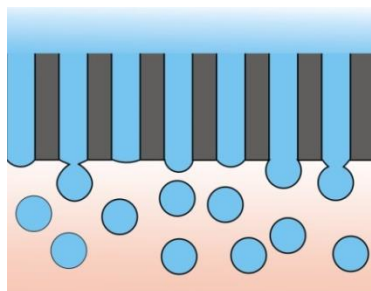
T. Yanagishita et al., J. Vac. Sci. Technol. B, 36, 31802 (2018).

撥水表面



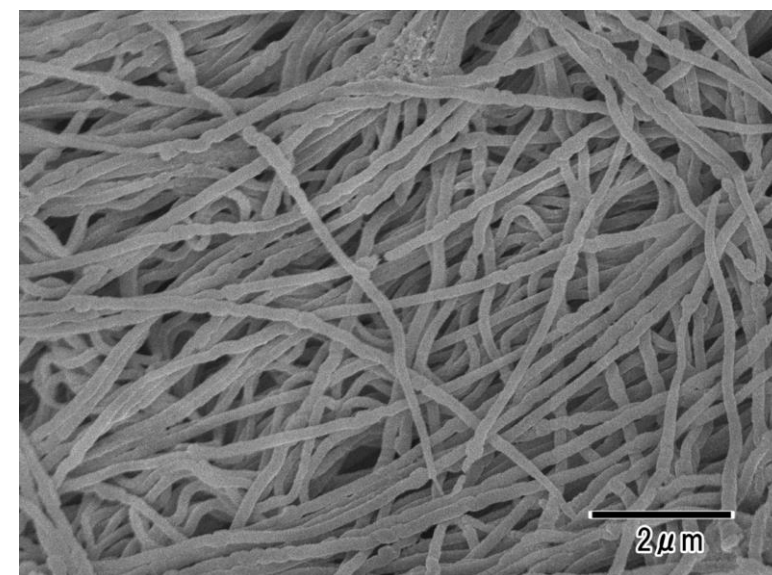
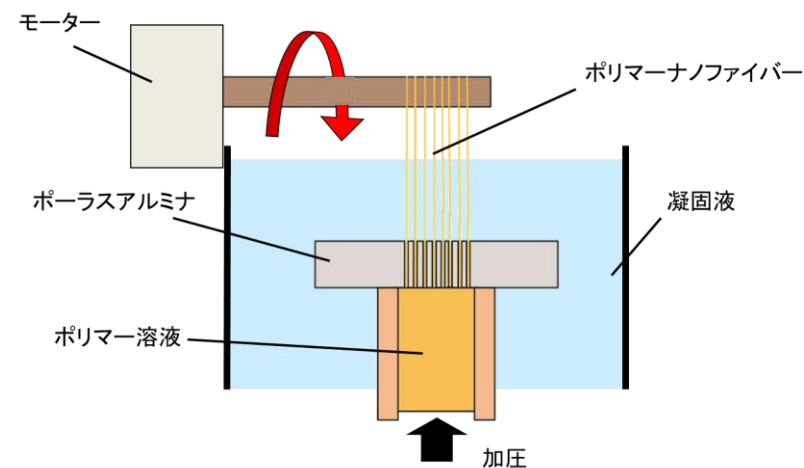
T. Yanagishita et al., RSC Adv., 8, 37890 (2018).

膜乳化プロセスによる単分散微粒子の形成



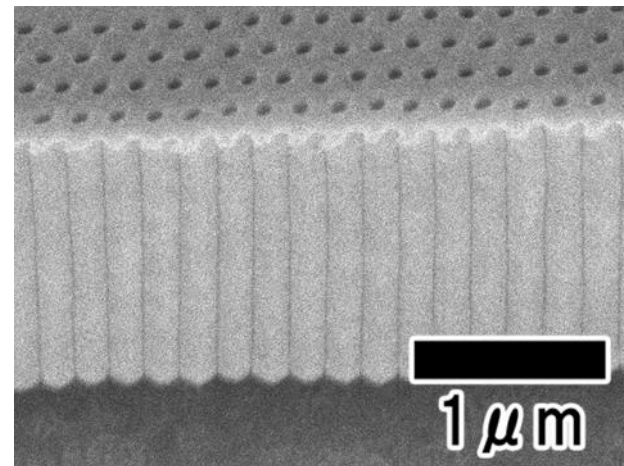
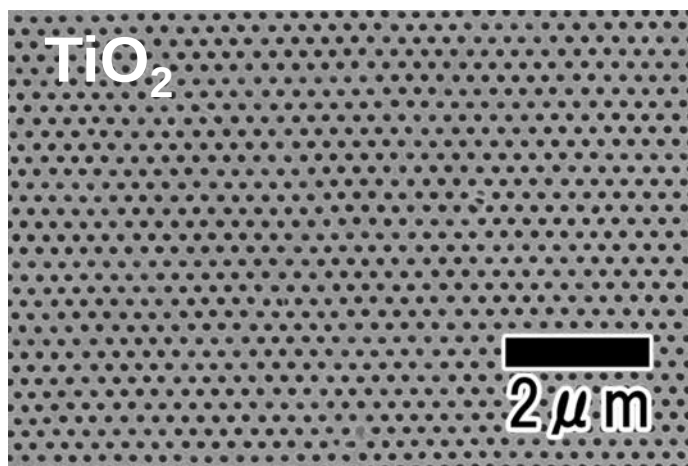
T. Yanagishita et al., Mater. Res. Express, 8, 025003 (2021).

ナノファイバーの紡糸

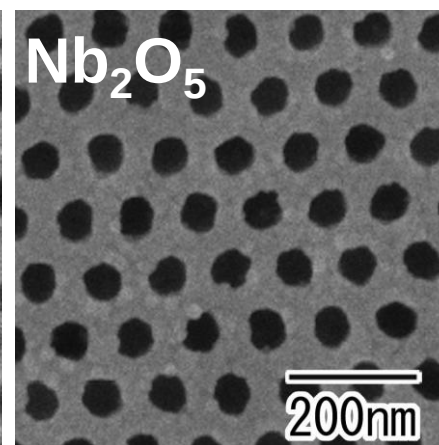
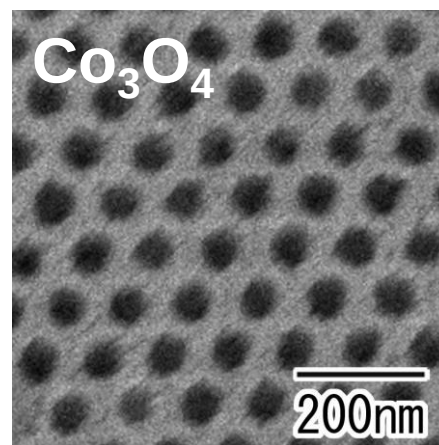
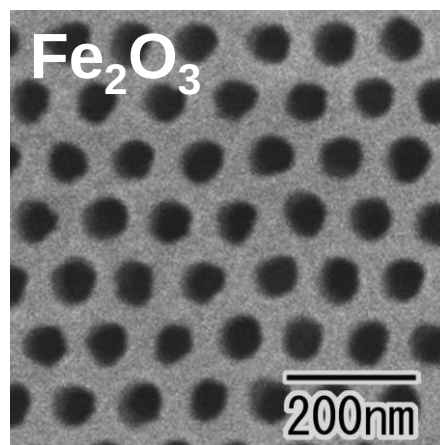
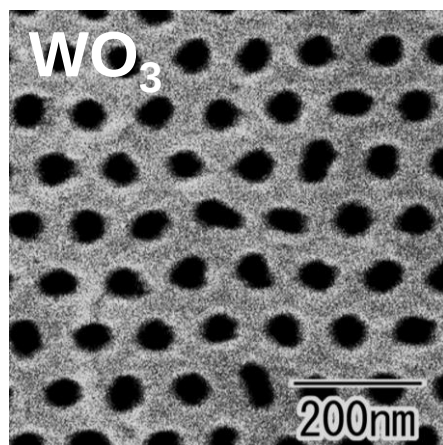


T. Yanagishita et al., Nanotechnol., 32, 145603 (2021).

アルミナ以外の素材からなる高規則性ナノホールアレー



T. Yanagishita et al., RSC adv, 10, 37657 (2020).



T. Yanagishita et al., Electrochem. Commun., 123, 106916 (2021).

まとめ

陽極酸化ポーラスアルミナは、安価な装置で大面積の規則構造が形成可能。作製条件を制御することにより、幾何学構造の精密な制御も実現できるため、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利用が期待できる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポーラスアルミナ板, およびその製造方法
- 出願番号 : 特願2020-161290
- 出願人 : 東京都立大学
- 発明者 : 柳下 崇, 益田秀樹, 白野直斗

お問い合わせ先

東京都公立大学法人
産学公連携センター URAライン

T E L 042-677-2829

F A X 042-677-5640

e-mail ragroup@jmj.tmu.ac.jp