

UDC : 539.216 : 666.3-13

## 7. 一次元ナノ貫通気孔を持つ 選択分離フィルターの開発

### Nano-Pore Filter with One-directional Cylindrical Pores

香取茂美\*・近藤新二\*・高田 章\*  
Shigemi Katori, Shinji Kondoh and Akira Takada

Thin-film filter membranes with nano-sized pores were fabricated. The membranes are unique in forming one-directional cylindrical pores perpendicular to the surface. To elaborate such structures, we had developed two novel fabrication methods: a metal templating method and an eutectic decomposition method. To fabricate filter membranes using these methods, we have some problems on fabricating precursor films on porous substrates. We will report a novel method : simultaneously etching method, to fabricate our filter membrane on porous substrates.

#### 1. 緒 言

##### 1.1 背 景

ナノメートルサイズで一次元の貫通気孔を持つ膜（一次元ナノ貫通気孔膜）があれば、低圧損で分子篩い効果を発揮する理想的なフィルター材料を作製することができる。さらにセラミックス材料でこのフィルターを実現できれば、高温での使用や有機溶媒に耐え、多くの用途に使用することができる。しかし、セラミック微粉末を焼き固めた焼結体や、ゾルゲル法を応用した多孔質無機ポリマーあるいはガラスのスピノーダル分解を利用して作製するポーラスガラスなど、従来のメソポーラスセラミック材料は三次元にランダムな気孔を持つものがほとんどであり、これらを利用して低圧損のフィルターを作るのは難しい。

国家プロジェクト「シナジーセラミックス」第一期（1994～1998）で近藤らは「金属テンプレート法」と「共晶分解法」と呼ぶ二種類の方法でセラミックスのメソポーラス薄膜である一次元ナノ貫通気孔膜を作製する方法を開発した<sup>(1)(2)</sup>。この方法では、膜面に垂直で直径が均一なナノサイズの一次元貫通気孔を持つセラミック薄膜を作製することができる。

金属テンプレート法では、金属と目的の膜の主成分である酸化物の混合物をスパッタ製膜することにより、一次元的に成長した金属とそのまわりを取り囲むセラミックマトリックスから成る混合膜を作製

する（Fig. 1、Fig. 2）。



Fig. 1 Metal templating method.

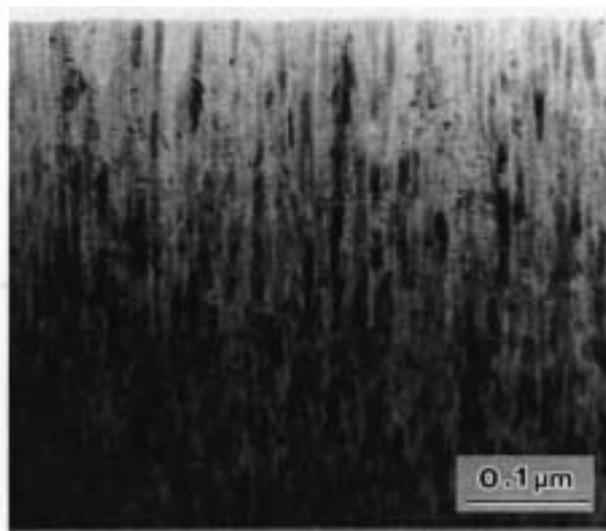


Fig. 2 Cross sectional TEM micrograph of film made with metal templating method.

\*中央研究所

共晶分解法では、遷移金属酸化物とポーラス膜の主成分となる酸化物の混合物をスパッタ成膜することにより両者が混合したアモルファス混合物薄膜を作製し、その後の熱処理で膜表面から金属酸化物の結晶が一次的に成長することを利用して膜面に垂直な一次元貫通結晶を持つ組織とする (Fig. 3、Fig. 4)。

どちらの方法とも、これら前駆体膜中に一次的に成長した金属あるいは金属酸化物結晶を酸エッチングによって除去することにより一次元貫通気孔膜を得ることを特徴としている。

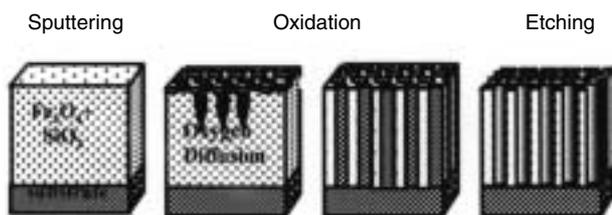


Fig. 3 Eutectic decomposition method.

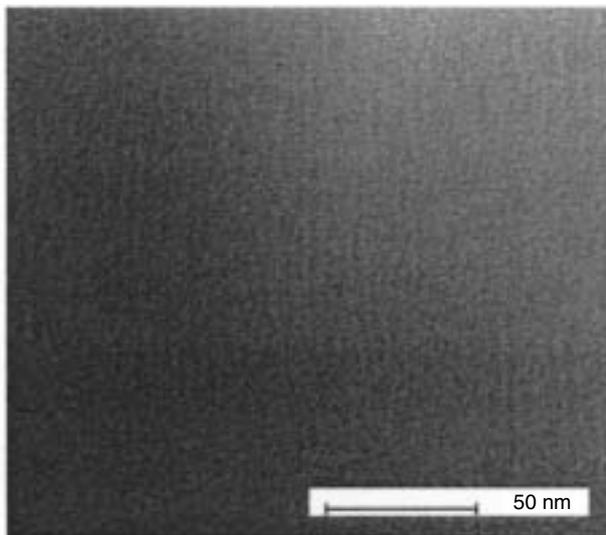


Fig. 4 Cross sectional TEM micrograph of film made with eutectic decomposition method.

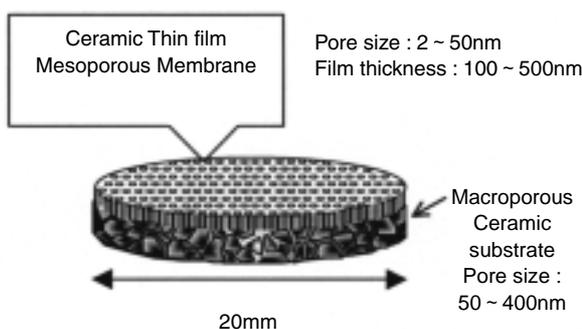


Fig. 5 Concept of filter membrane.

## 1.2 選択分離ナノフィルター

国家プロジェクト「シナジーセラミックス」第二期 (1999 ~ 2003) では、第一期で開発した一次元ナノ貫通気孔膜を利用して選択分離ナノフィルターの開発を行った。気孔径が均一で膜面に垂直な一次元ナノ貫通気孔膜では低圧損で非常に精密なフィルター膜を得ることができ、セラミックス薄膜であるために耐熱性、耐薬品性に優れ、有機膜のフィルターでは困難な条件のフィルタリングに応用できる可能性がある。

この薄膜は100 ~ 500nmの厚みの非常に薄い膜なので、単独でフィルターとして用いるのが困難である。そのため、薄膜を支持するために多孔質の基板を必要とする。セラミックス薄膜の特徴を生かすために、セラミックス質の基板が望ましい (Fig. 5)。

## 2. 選択分離ナノフィルターの開発

### 2.1 フィルター膜の直接成膜

シナジーセラミックスプロジェクト第一期では、一次元ナノ貫通気孔膜を平滑なガラス基板上に作製し、非常に整った組織が得られている。しかし、第二期でこの薄膜をフィルターとするために多孔質基板上に直接成膜したところ、目的の一次元組織が得られないことがわかった。

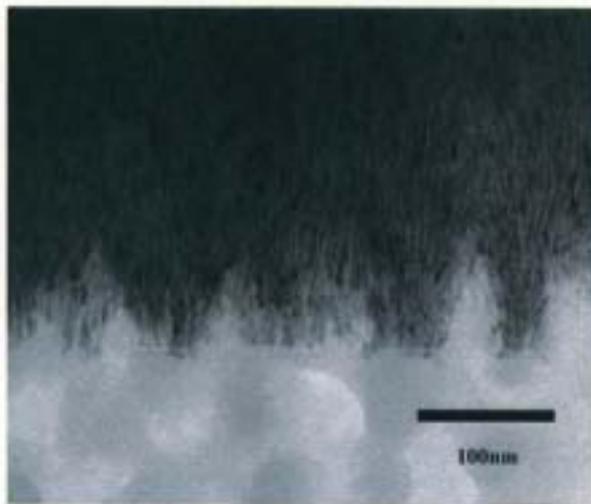
金属テンプレート法では、スパッタリングにより基板上でセラミックスマトリックス中に金属の針状結晶が成長する。基板を多孔質にした場合、基板表面の孔の部分からは結晶が成長できず、孔以外の部分から成長するため基板 - 膜界面付近では膜は斜め方向に成長して方向が乱れ、目的の一次元組織が得られない (Fig. 6)。

共晶分解法では薄膜をスパッタリングしたのち酸化熱処理することにより、シリカマトリックス中に膜表面から膜面に垂直に鉄酸化物の結晶が成長する。このとき膜表面には余った鉄酸化物が析出することがわかっている。基板を多孔質にした場合、基板 - 膜の界面からも酸素が供給され、界面付近の基板空孔にも余った鉄酸化物の結晶が析出し、垂直な結晶成長を阻害するので、目的の一次元組織を得ることができない (Fig. 7)。

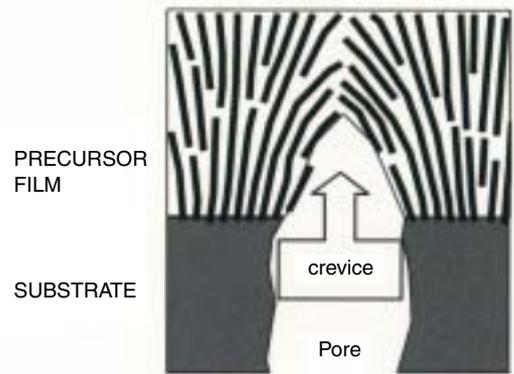
### 2.2 多孔質基板上に一次元ナノ貫通気孔膜を作製する方法

上記のように、一次元ナノ貫通気孔を作製する二種類の方法とも、多孔質基板上に目的の組織を持つ膜を直接作製することができないことがわかった。

一次元貫通組織が形成される工程のあいだ基板表面が平滑で、組織が形成されたあと多孔質基板になるものであれば、選択分離ナノフィルターの基板として利用することができる。基板としては膜との熱膨張差が少なく、耐熱性、耐有機溶媒性にすぐれることなどからセラミックス質のものが望ましい。

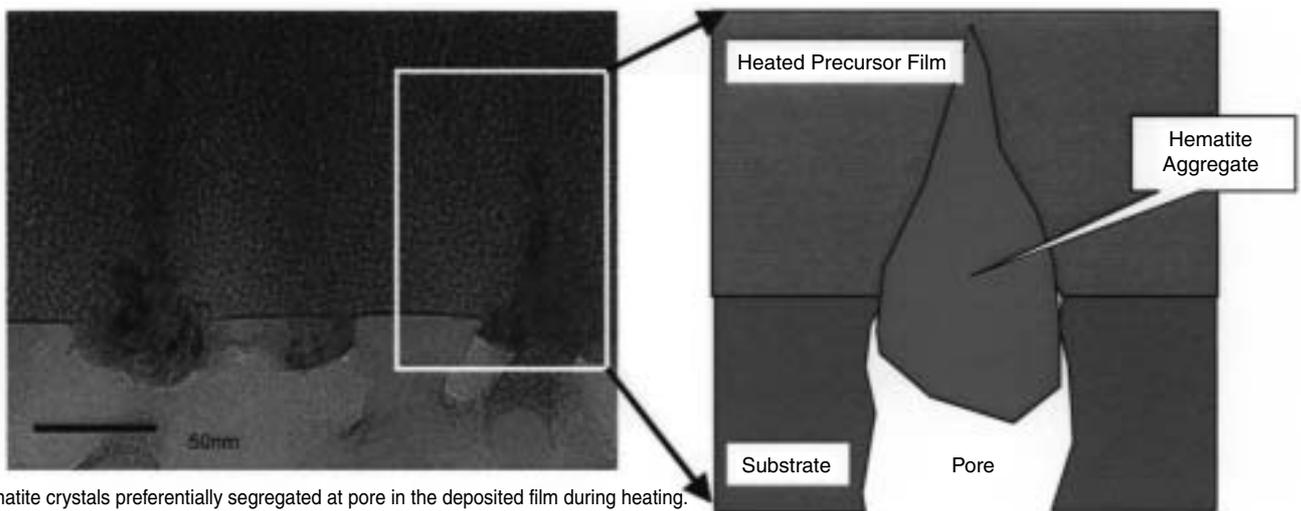


Cross sectional TEM micrograph of Co-SiO<sub>2</sub> precursor film on porous bycol glass



Crevice were formed in a precursor film at the open pore of a substrate surface. Irregular microstructure was formed in the of Co-SiO<sub>2</sub> precursor film.

**Fig. 6 Cross sectional TEM micrograph of film on porous substrate made with metal templating method.**



Hematite crystals preferentially segregated at pore in the deposited film during heating.

Disordered (not one-dimensional) microstructure was formed.

**Fig. 7 Cross sectional TEM micrograph of film on porous substrate made with eutectic decomposition method.**

平滑な表面を得る方法としては、まず、セラミックス多孔質基板の表面に他の物質を一時的に埋め込んで平滑にする方法が考えられる。埋め込み物質として、有機物質、低融点金属などを候補とし、一次元組織形成後に溶出除去する方法を考えた。しかし、埋め込み後の表面がナノメートルレベルで平滑であること、スパッタリングのための基板洗浄でアルカリ、有機溶媒に耐えること、スパッタリング時の基板加熱温度200 に耐えること、などの条件を満たす埋め込み物質とその除去方法を開発することができなかった。

そこで、表面を別の物質で埋めるのではなく、最初にバルク体でのちに多孔質になる基板材料として、分相した状態のバイコールガラス基板を選択し

た。適当な組成のバイコールガラスはスピノーダル分解させると4nmから1000nmの大きさで三次元的ランダムに二つの層に分相し、多孔質バイコールガラスはこの一方の層を酸で溶出することにより作られている。

分相バイコールガラス基板の表面は、通常のガラス基板と同様に平滑で、必要とする基板洗浄をすることができ、200 の基板加熱に耐える (Fig. 8)。

共晶分解法の場合、分相バイコール基板の上にスパッタリングで一次元ナノ貫通気孔膜の前駆体膜を成膜し、酸化熱処理して針状結晶を成長させ、そののちに膜と基板を同時に酸でエッチングすることにより、目的の一次元ナノ貫通気孔膜を多孔質基板上に形成することができると考えた。第一期で開発し

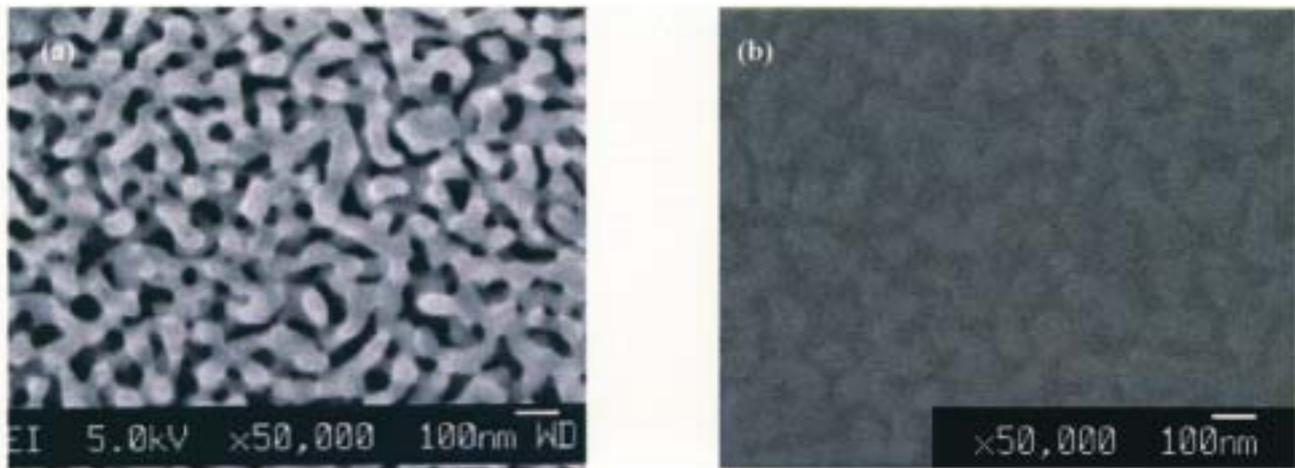


Fig. 8 SEM micrograph of surface of Vycor-type glass substrate. (a) Porous Vycor substrate. (b) Dense Vycor substrate.

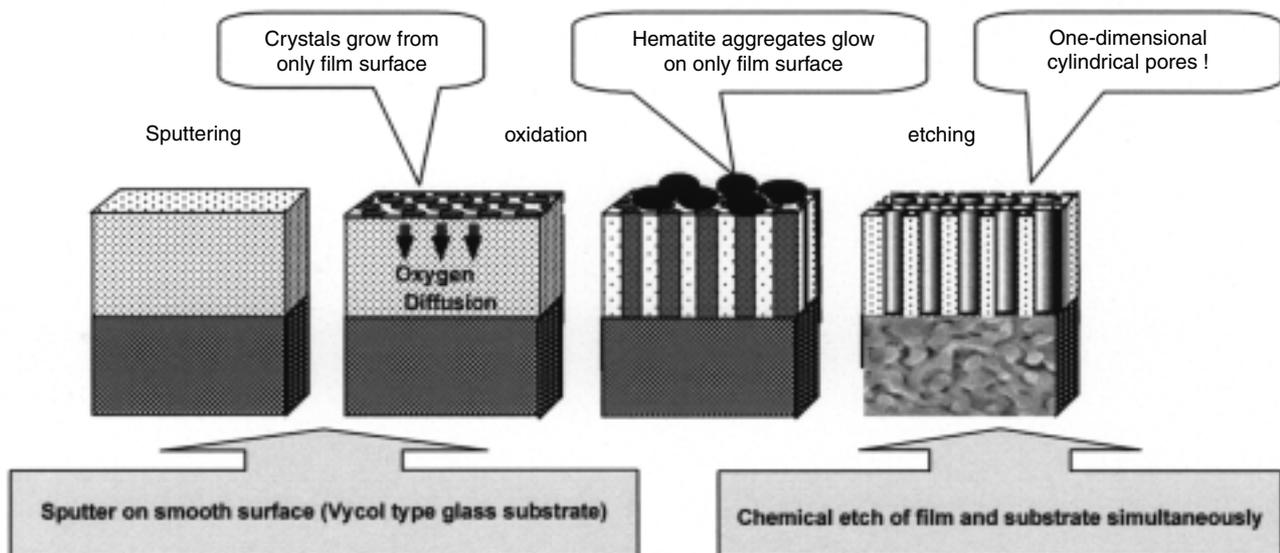


Fig. 9 Simultaneously etching method.

たもうひとつの形成方法である金属テンプレート法の膜は、同時エッチングの条件で膜に発生するクラック、剥離を防止することができなかつたので、共晶分解法の膜について実験を進めた (Fig. 9)。

### 3. 実 験

#### 3.1 成 膜

基板として、基板サイズ直径20mmまたは25mm、厚み1mm、分相のサイズが50nmの分相バイコールガラスを用いた。スパッタリング前の洗浄は、純水および半導体用のアルカリ洗浄液で洗浄すると分相した一方の相が溶解して表面が平滑でなくなることがわかつたので、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄機を用いて行った。

スパッタリングはトッキ株式会社製SPM - 403Aを用い、アルゴン雰囲気1Pa、投入電力200W、基板温度200で行った。スパッタリングターゲットはSiO<sub>2</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混合物を用い、厚み200から500nmの共晶分解法の前駆体膜を上記基板上に成膜した。

結晶化は大気雰囲気中で500 × 2時間の加熱処理を行った。

#### 3.2 同時エッチング

エッチングは1規定の塩酸水溶液に試料を浸漬し、80の温度を数時間から数日保持することによって行った。

## 4. 結果および考察

### 4.1 エッチング条件

多孔質でないガラス基板上的共晶分解法で成膜した前駆体膜のエッチングは、塩酸：水が 1：1の水溶液を用い常温で行う。それに対して、分相バイコールガラスのエッチングは 1 規定塩酸水溶液を用い 85 °Cで行うことができる<sup>(3)</sup>。このバイコールガラスのエッチング条件で共晶分解法の膜がエッチングできるかどうか調べたところ、3 時間から 5 時間でエッチングされることがわかった。

次に、適切な塩酸水溶液の濃度と温度を調べるために、塩酸濃度0.5規定と1.0規定、温度を64 °C、72 °C、80 °C、88 °Cに変化させて、分相バイコールガラス基板のエッチング後の重量減少を調べた。その結果1.0 規定88 °Cの条件で単位時間あたりの重量減少が大き

かったが、試料にクラックを生じることが多かったので、同時エッチングの条件としては、クラックが発生せずに重量減少が大きい1.0規定80 °Cの条件を採用した。バイコールガラス基板の場合と基板に前駆体膜を成膜した場合とで、単位時間あたりの重量減少に違いは認められなかった。

### 4.2 エッチング方法

エッチングは当初、容量60mlの密閉容器を用い、容器ごと電気炉で加熱して行った。この方法では非常にエッチングの進行が遅く、そのため直径20mm厚み1mmの分相バイコールガラスを多孔質バイコール（市販品で重量減少58%）並みまでエッチングすることができなかつた。そこで基板厚みを1mmから0.3mmに薄くし、途中エッチング液を5回から6回交換し、断続220時間という条件で重量減少58%

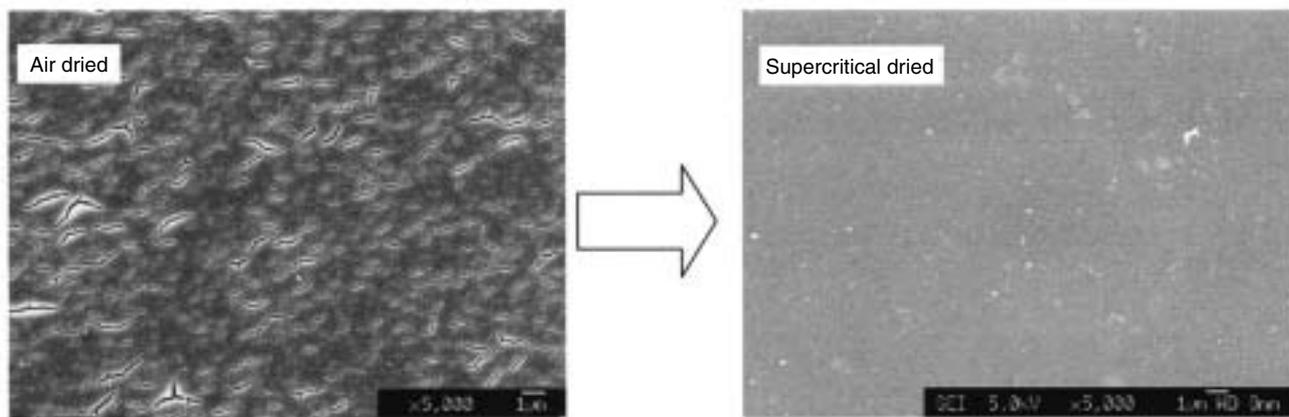


Fig. 10 SEM micrograph of film surface. (a) air dried (b) super critical dried.

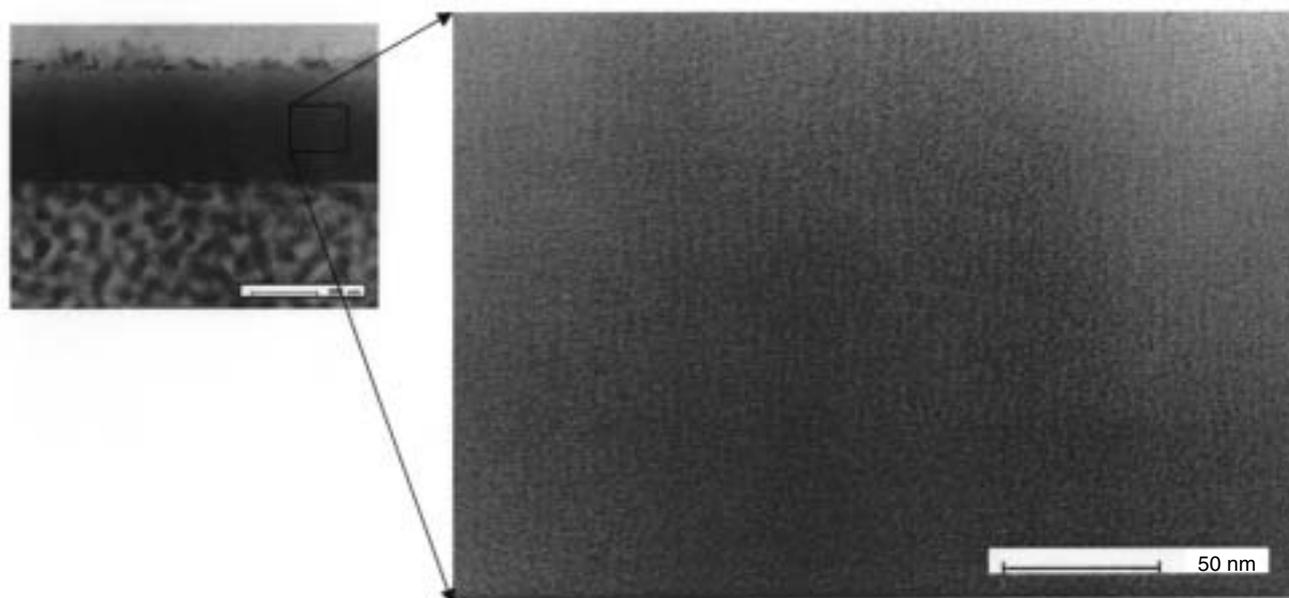


Fig. 11 Cross sectional TEM micrograph of mesoporous film on porous substrate.

(市販多孔質バイコール基板並み)を達成できた。直径20mmの分相バイコール基板に対して約0.5mg/hrのエッチング速度であった。

この方法ではエッチング速度が遅く大変に時間がかかるので、大量のエッチング液が試料を通過するような容器と加熱方法に変更した。コック付きのガラス容器に試料を入れてマントルヒーターで80℃を保持し、塩酸水溶液を上方からわずかずつ加え、下方コックから流しだす方法を採用した。この方法で直径20mmの分相バイコール基板に対して約16mg/hrまでエッチング速度をあげることができた。

#### 4.3 乾燥条件

エッチング終了後、水で洗浄・乾燥して目的のフィルターを得るが、乾燥後に膜面にクラックが発生した。このクラックは幅1 $\mu$ m、長さ数百 $\mu$ mで膜の厚みを貫通し、フィルター膜には致命的な欠陥となるものであった。成膜方法を変更して膜の密度を上げる、エッチング条件をより穏やかな条件に変更する、などの対策を行って当初より小さなクラック(幅100nm長さ数 $\mu$ m)にすることはできたが、完全に防止することができなかった。

クラックの原因を、乾燥時に一次元貫通気孔中に水の表面張力が生じることにより、膜の壁に応力が生じて起こるものと推定した。これを回避するために、水洗浄後の乾燥を二酸化炭素による超臨界乾燥装置で行ったところ、ほぼ防止することができた(Fig. 10)。

#### 4.4 多孔質基板上の一次元ナノ貫通気孔膜

以上のような同時エッチングおよびその後の乾燥方法の検討で、多孔質基板上に共晶分解法による一次元ナノ貫通気孔膜を作製することができた。この一次元組織の大きさは直径4から5nmであった(Fig. 11)。

## 5. 総 括

一次元ナノ貫通気孔膜をフィルターとして応用するために多孔質基板上に作製する方法を開発した。このことにより、セラミックスの膜によるナノサイズの精密なフィルタリングが可能になる。実用化のためには、この膜の透過性能の測定を実施して、透過抵抗およびフィルタリングできる物質のサイズを確認する必要がある。また、本報告中では金属テンプレート法の膜での同時エッチングが実施できなかったが、最後に行った乾燥方法の改良によりクラック、剥離を防止できる可能性がある。金属テンプレート法では共晶分解法に比べ一次元組織の大きさのコントロールが容易であるので、フィルタリングサイズの品揃えのために同時エッチングによる作製を検討する。

#### - 参考文献 -

- (1) シナジーセラミックス(技報堂出版), p.19(2000)
- (2) Kondoh, Iwamoto, Kikuta and Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(1) 209-12(1999)
- (3) 藤吉一誠, 桜井泰, 鹿児島大学工学部研究報告, 26, 125(1984)