

研究課題名

新規ナノ金型の創生

(アノード酸化ポーラスアルミナをナノ金型とした微細構造形成技術の開発)

愛知工科大学 近藤敏彰

1. はじめに

金属や誘電体からなるナノ構造配列は、様々な機能性デバイスへの応用が提案されており、その効率的な形成手法は大きな関心を集めている。ナノ構造配列は、通常、電子線描画装置や集束イオンビームエッチング装置を用いた半導体微細加工技術により形成されるが、この手法はスループットが低いことが問題となっている。一方、金型を用いるナノインプリントプロセスによれば、ナノ構造配列の高スループット形成が可能となる。しかしこの金型は、あらかじめ電子線描画装置などを用いて形成しておく必要があり、大面積金型の形成には長時間を必要とする、費用が高額といった問題がある。我々のグループではこれまでに、自己組織化プロセスにもとづいたナノ金型の形成、および、金属ナノ構造配列の形成に関して研究を行ってきた。本手法によれば、ナノ金型を安価で簡便に、大面積形成が可能になると考えられる。

2. 目的

我々のグループはこれまでに、アノード酸化ポーラスアルミナを鋳型とした機械的変形プロセスによる金属ナノ構造配列の形成に関して検討を行ってきた。アノード酸化ポーラスアルミナとは、Alを酸性電解液中にてアノード酸化することで得られるナノポーラス構造体であり、自己組織的に形成された直行ナノ細孔の規則配列構造配列を有する(図1)。ポーラスアルミナは、このような特徴的な幾何学形状に加え、優

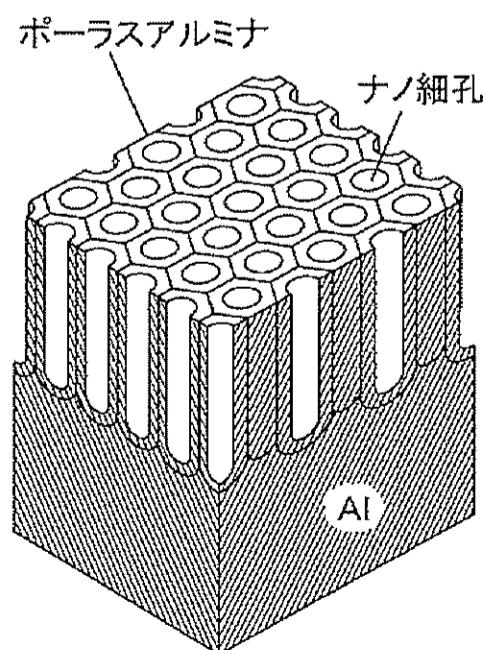


図1 アノード酸化ポーラスアルミナの模式図

れた機械的強度と高い耐熱性などの特徴を有している。図2には、金属ナノ構造配列の作製プロセスを示す。所望の金属素材上にポーラスアルミナを配置し、油圧プレス機を用いてポーラスアルミナを金属素材に押し当てる。ポーラスアルミナのナノ細孔中に金属素材が機械的に充填され、金属ナノ構造配列が得られる。得られたナノ構造配列は、センシングデバイスや電池材料などへの適用が期待される。本手法によれば、幾何学形状が精密制御された金属ナノワイヤーの形成が可能となるが、高アスペクト比、および、ナノワイヤーの微細化を行うには、大きな印加圧力を必要とするといった問題があった。そこで本課題では、これまでの研究成果を進展させ、高アスペクト比なナノ構造やシングルナノメートルスケールのナノ構造体の作製が容易に行える新規なナノ金型の開発を目的とした。

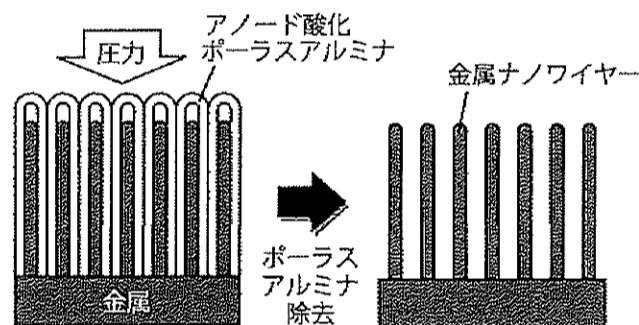


図2 アノード酸化ポーラスアルミナをテンプレート材とした機械的変形プロセスにもとづく金属ナノ構造配列の形成

3. 実用的な価値、実用化の見込など

詳細な検討の結果、目的とした幾何学形状を有する新規ナノ金型の形成が可能であった。研究成果の詳細は次項以降に示すが、本金型によれば、微小な領域に限られるものの、当初の予想通り、金属ナノ構造配列の形成は容易に行えるようになった。しかし現時点では、本金型は金属ナノ構造作製時に破壊されてしまうなど、スループットは未だ低く、本金型の機械的強度、および、実験系の更なる改善が必要である。これら課題の改善により、様々な素材からなるナノ構造配列の高スループット形成が可能になるものと期待される。本研究により開発された新規ナノ金型にもとづいたナノインプリントプロセス・押し出し加工プロセスが確立すれば、幾何学形状が精密制御された金属・半導体・高分子ナノ構造配列の大面積形成が可能となり、セ

ンシングデバイス、発光素子、抗菌表面などの機能性デバイス形成への適用が期待されることから、金属加工分野にとどまらず光学、生命科学、食品など広範な分野への波及効果が期待される。

4. 研究内容の詳細

アノード酸化ポーラスアルミナにもとづいた新規なナノ金型の開発を行った。これまでの研究では、図3に示す様に、直行ナノ細孔を有するポーラスアルミナをナノ金型として、金属ナノ構造配列の形成を実施してきた。この手法によれば、幾何学形状が精密制御された金属ナノワイヤーの形成が可能となる。しかしポーラスアルミナの直行ナノ細孔中へ金属を充填する際、ナノ細孔の壁面と金属との間に摩擦力が生じるため、高い印加圧力が必要であった。そのため、高アスペクト比なナノ構造やシングルナノメートルスケールのナノ構造体の形成は装置的に非常に困難、もしくは、不可能であった。本課題では、図4に示すような細孔形状を有するポーラスアルミナの作製と、ナノ金型への適用に関して検討を行った。このようなポーラスアルミナをナノ金型へ適用することで、ナノ細孔の壁面と充填された金属との間の摩擦力は大幅に低減され、これまで作製が困難であったナノ構造体の形成が容易になるものと期待される。本研究では、図4のような細孔形状を有するポーラスアルミナの形成を目的に、アノード酸化条件に関して詳細に検討を行った。

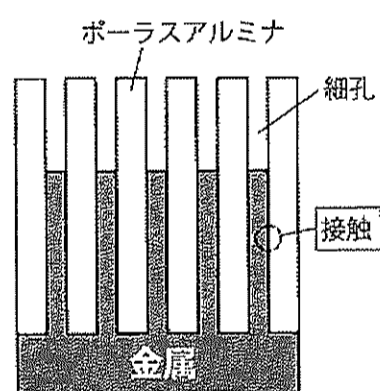


図3 従来のポーラスアルミナ金型

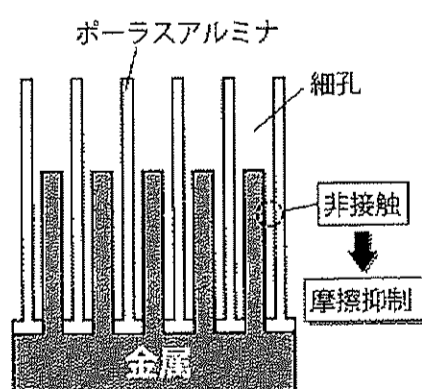


図4 新規のポーラスアルミナ金型

図4に示すような細孔形状を有するポーラスアルミナ金型は、高純度 Al にアノード酸化と口

径拡大処理を交互に施すことで形成した。Al を酸性電解液中にてアノード酸化を施した。サンプルをリン酸水溶液中に浸漬し、細孔壁をウェットエッチングすることで、ポーラスアルミナの細孔径を拡大した。その後、サンプルに再度アノード酸化を施すことで、先に形成した細孔の下に、口径の小さな細孔を形成した。最後に、Al 地金と細孔底部を選択的に除去することで、目的の幾何学形状を有するポーラスアルミナメンブレンを得た。得られたサンプルの幾何学形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

図5には、本検討で作製したポーラスアルミナメンブレンの断面 SEM 像を示す。ナノ細孔の開口径が、細孔の深さ方向にそって変化している様子が観察された。アルミナメンブレン表面付近での細孔径①は 280nm であり、より深い位置での細孔径②は 380nm であった。細孔の配列間隔は 500nm であった。

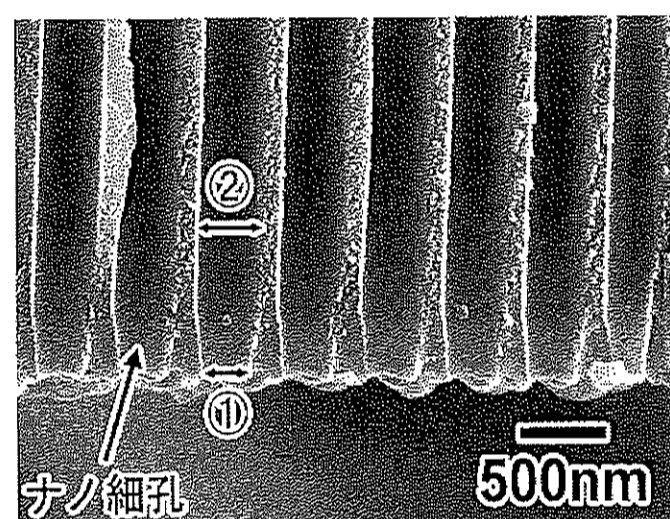


図5 新規ポーラスアルミナ金型の SEM 観察像

本アルミナメンブレンを金型とした機械的変形手法により、Al ナノワイヤーの形成を行った。図6 (a)には、比較として、従来型のアルミナメンブレンを金型として得られた Al ナノワイヤーの SEM 像を示す。Al ナノ構造の規則配列の形成が確認された。図6 (b)には、新規ポーラスアルミナメンブレン金型を用いて作製した Al ナノワイヤーの代表的な SEM 像を示す。Al ナノワイヤーの凝集体の形成が観察された。これは本金型を用いることで高アスペクト比な Al ナノワイヤーが形成され、サンプル洗浄後、毛管力により凝集したものと考えられる。以上のことから、本研究にて作製した新規なポーラスアルミナメンブレンを金型とする機械的変形手法によれば、ポーラスアルミナのナノ細孔中に金属を充填した際にナノ細孔の壁と充填された金属との摩擦力が軽減されることで、金属がナノ細孔中へ導入されやすくなり、高アスペクト比を有する金属ナノワイヤーが容易に形成可能になったものと考えられる。

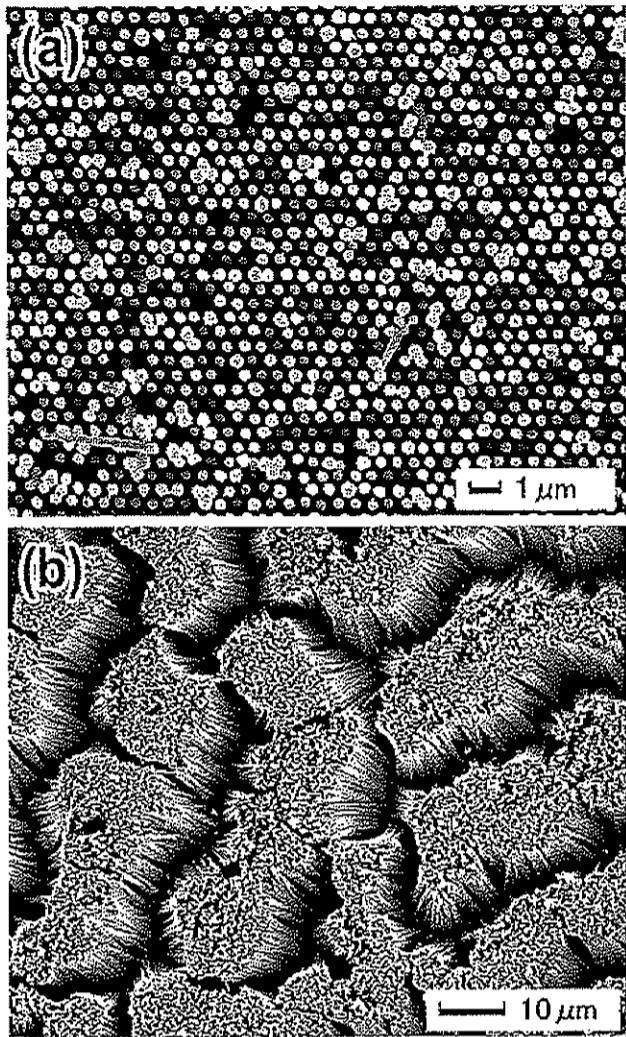


図6 (a)従来型ポーラスアルミナ金型, および, (b)新規ポーラスアルミナ金型を用いて形成された Al ナノワイヤーの SEM 観察像

金属ナノワイヤーの直径の微細化を目指し, 新規ポーラスアルミナ金型の開口径の微細化について検討を行った. 検討の結果, アノード酸化条件を最適化することで, 細孔径が深さ方向で異なったポーラスアルミナの形成が観察された. 開口径は 50nm であった. 新規ポーラスアルミナ金型を用いて Al ナノワイヤー形成を試みたが, 形成されたワイヤーの長さが短く, 従来型ポーラスアルミナ金型を用いた場合と比較して, ワイヤー長さに大きな差は観察されなかった. これは, 開口径がナノメートルスケールの細孔に金属を充填するための必要圧力がそもそも高圧であったため, 現有装置では長いワイヤーが形成できるほどの圧力を印加できず, その結果, 新規金型の優位性が観察されにくくなったものと考えられる. 今後, より高圧が印加可能な装置を導入することで, 新規金型の有用性が観察できるようになると考えている.

金属微細構造をより高スループット形成する手法として, 溶融紡糸法が挙げられる. 本検討では, ポーラスアルミナを口金とした溶融紡糸法による金属微細構造形成に関して検討を行った. 初期的な検討として, マイクロメートルスケールの開口径を有する直行細孔が規則配列したポーラスアルミナを作製し, それを口金として亜鉛の溶融紡糸を行った. 本検討では, 得られる構造体の幾何学形状の印加圧力依存性について調査を行った. ステンレス製のチャンバーを作製し, チャンバーの一部にポーラスアルミナ口金を設置した. チャンバー内に亜鉛を配置

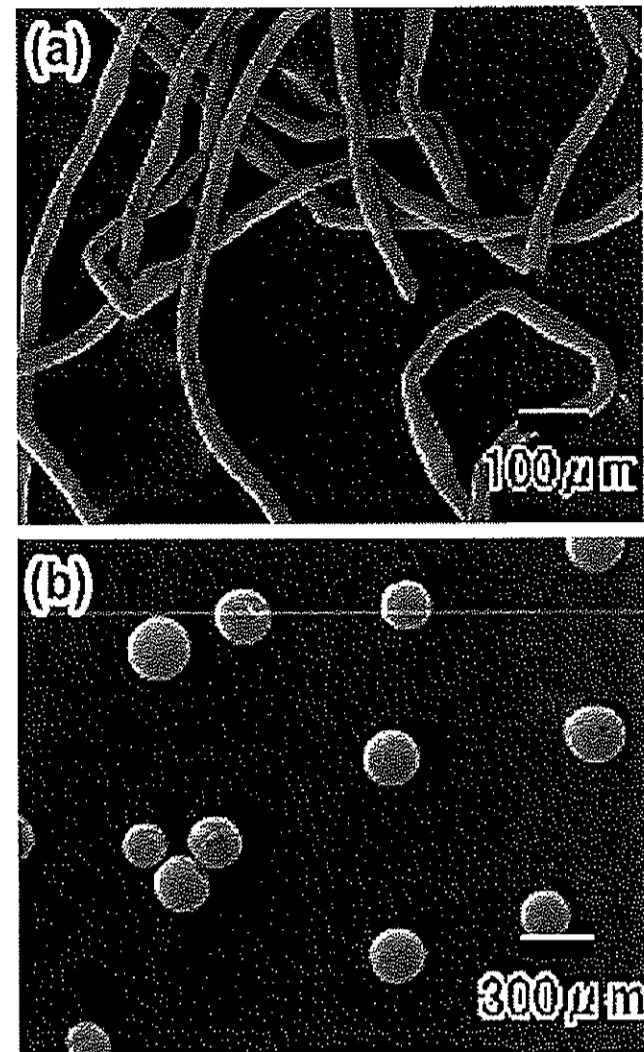


図7 (a)亜鉛マイクロワイヤー, および, (b)亜鉛マイクロ粒子の SEM 観察像

し, 融点以上に加熱した後, チャンバー内を加圧することで, ポーラスアルミナ口金の細孔から, 溶融亜鉛を噴出させ, 亜鉛ワイヤーの形成を試みた. 亜鉛ワイヤーは, 二次電池の電極材などへの応用が期待される.

図7には, 本検討で作製した亜鉛マイクロ構造体の SEM 観察像を示す. 図7(a)には, 高圧印加により形成された亜鉛構造体の SEM 像を示す. 亜鉛マイクロワイヤーの形成が観察された. ワイヤー直径は $30\text{ }\mu\text{m}$ であり, 口金の開口径と同程度であった. 図7(b)には, 低圧印加の場合に形成された構造体の SEM 観察像を示している. 亜鉛マイクロ粒子の形成が観察された. 微粒子の直径は約 $230\text{ }\mu\text{m}$ であった. 口金から射出された液体金属の表面は波打っており, その表面波の振幅は, 一般的に, 射出速度によって変化することが知られている. 本検討においても, 印加圧力の減少による液体亜鉛の射出速度の低下により, 表面波の振幅が増大し, 最終的に液体亜鉛は微粒子化したものと考えられる. 溶融紡糸後, ポーラスアルミナメンブレンに亀裂などの機械的ダメージは観察されなかった.

5. まとめ(結言)

本研究で作製した新規ポーラスアルミナ金型のナノ細孔中に Al を機械的に充填することで, 高アスペクト比 Al ナノワイヤーの形成が可能であった. 従来金型の場合, ナノ細孔中に充填された金属はナノ細孔壁と接触し, そこでの摩擦力がナノ細孔中への金属の充填を妨げていた. しかし本新規金型の

適用により, ナノ細孔中に侵入した金属とナノ細孔壁との間に空隙が生じ, ナノ細孔壁と金属との摩擦力が低減され, 金属はナノ細孔中へ侵入しやすくなったと考えられる. 本手法は, Al だけでなく他の金属や高分子材料への適応も期待される. ポーラスアルミナメンブレンを口金とした金属熔融紡糸法により, 亜鉛マイクロワイヤーの形成が可能であった. また熔融紡糸条件を変化させることで, 亜鉛マ

イクロ粒子の形成が可能であった. 新規ポーラスアルミナ金型を熔融紡糸法の口金とすることで, さらに微細な金属構造体の形成が可能になるものと期待される.

6. 参考文献等 特になし