

# 金属薄膜の熱塑性加工を用いた 高規則金属ナノ構造体作製法の開発

北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門  
准教授 菊地 竜也  
(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017009)

キーワード：アルミニウム, 金属薄膜, 金属粒子

## 1. 研究目的

金属の高規則ナノ構造配列は、高感度センサーや機能性触媒など、幅広いナノテクノロジー分野への応用展開が期待されている。従来の機械的な成形加工や切削加工を用いてこれらの微細な金属ナノ構造体を作り出すことは非常に難しく、フォトリソグラフィに代表される微細加工技術が用いられてきた。一方、これらの微細加工技術は多段階の複雑なプロセスから構成され高コストであることから、簡単な金属加工技術を用いた新しいプロセスの開発が求められてきた。

申請者はこれまでの研究において、電気化学的手法に基づく新しい金属表面処理プロセスに関する研究開発を遂行してきた。特に、アルミニウムの陽極酸化を研究基盤とし、特異な陽極酸化条件においてナノ構造が規則配列する現象に着目して研究を進めてきた<sup>2)~4)</sup>。この研究過程において、高規則ナノディンプルアレイ上に金属の薄膜を形成したのち低温の熱処理を行うと、金属薄膜が塑性流動を生じて微小に分裂し、金属ナノ粒子に変形するとともに、ディンプルアレイ上に規則配列する不思議な現象を見いだした。このプロセスは、従来工業的に多用される陽極酸化、スパッタリングおよび熱処理のみから構成され、大げさに言えば小学生でも簡単に高規則金属ナノ構造を形成できる技術である。どのようにして金属の薄膜が流動し、金属結合を切断して粒子状に変形し、規則的な粒子配列に成長するのであろうか。この不思議な現象の過程を深く理解することができれば、金属の熱塑性加工を用いた新しいナノ構造構築技術として、幅広いナノテクノロジー分野への応用が期待できる。

本研究においては、アルミニウムの陽極酸化によってアルミニウム表面上に高規則ナノディンプルアレイを形成したのち、金属薄膜層の形成と熱処理によって金属の熱塑性流動を誘起し、高規則金属ナノ粒子配列基板の作製プロセス開発を試みた。特に、熱処理によって金属薄膜が粒子配列に変化する過程を高分解能電子顕微鏡によって詳細に観察するとともに、幅広い金属薄膜に熱塑性流動を誘起し、周期、ナノサイズ、形状を自由に制御できるプロセスの構築に挑んだ。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の前処理

純度 99.999 wt%、厚さ 0.25-0.5 mm のアルミニウム板 (GoodFellow, UK) を 20 mm×50 mm の切り出した。アルミニウム試料をエタノール中で 10 min 超音波洗浄したのち、13.6 M CH<sub>3</sub>COOH / 2.56 M HClO<sub>4</sub> 混合溶液中 (280 K) に浸漬して、28 V の電解研磨を 1 min 行った。電解研磨においては、カソードとしてアルミニウム板 (99.99 wt%、0.4 mm 厚、日本軽金属) を用いた。

### 2.2 高規則ディンプル構造の形成

電解研磨試料を 0.3 M (COOH)<sub>2</sub> 水溶液中 (290 K) に浸漬して 40 V の定電圧アノード酸化を 24 h 行い、アルミニウム上にポーラス型アノード酸化皮膜 (ポーラスアルミナ) を形成した。アノード酸化においては、対極として Pt 板 (28 mm×17 mm、99.95 wt%、厚さ 0.1 mm、フルヤ金属) を用い、マグネチックスターラーによって水溶液を攪拌した。アノード酸化ののち、試料を 0.20 M CrO<sub>3</sub> / 0.51 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 混合水溶液中 (353 K) に浸漬して、ポーラスアルミナのみを化学溶解することにより、高規則ディンプルアレイをアルミニウム表面に露出させた (図 1a)。

### 2.3 金属薄膜の形成

DC マグネトロンスパッタコーター (Q150TS, Quorum Technologies, UK) を用いてアルミニウムディンプルアレイ上に金属薄膜を形成した (図 1b)。スパッタコーティング金属として Au、Ag、Cu、Sn、Al、Mg、Ti および Pt を選択し、導入ガスとして純度 99.9995 % の Ar ガスを用いた。薄膜の形成においては、水晶振動子を用いて金属薄膜の厚さを制御した。

### 2.4 熱処理による塑性変形の誘起

金属薄膜形成試料を電気炉中 (FT-01VAC-50、フルテック、大気中) に保持して、373-873 K の熱処理を最大 24 h まで行い、金属薄膜の塑性変形を誘起した (図 1c)。熱処理においては、目的温度 (373-873 K) まで 100 s 以内に達するように急速加熱した。熱処理後は室温になるまで空冷した。

### 2.5 試料の表面・断面観察

アルミニウムディンプル形成試料、金属薄膜形成試料および熱処理後の試料の表面を電界放出型走査電子顕微鏡

(FE-SEM、JSM6500F、日本電子) および原子間力顕微鏡 (AFM、Nanocute、Hitachi) により観察した。また、収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Cs-corrected STEM, Titan G2 60-300, FEI, USA) による高分解能観察を行った。表面観察においては、試料を Cu グリッド (日新 EM、日本) に貼り付け、精密イオン研磨装置 (PIPS, Gatan) を使ってイオン研磨し、薄膜試料とした。断面観察においては、試料をエポキシ樹脂 (EPON812, TAAB Laboratories Equipment, UK) に包埋したのち、ウルトラマイクローム (PowerTome X, Boeckeler Instruments, USA) およびダイヤモンドナイフ (NACC 10390SU, Micro Star Technologies, USA) を用いて超薄片試料 (厚さ 25 nm) を作製し、STEM 観察した。

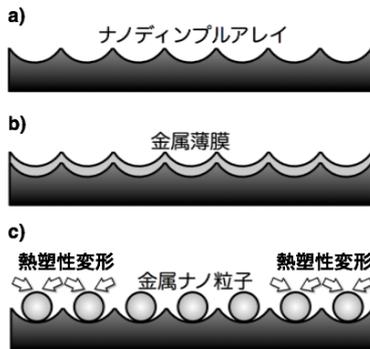


図 1 実験プロセスの模式図

### 3. 実験結果および考察

#### 3・1 高規則 Au 粒子配列の形成

図 2 は、アルミニウム試料を 0.3 M (COOH)<sub>2</sub> 水溶液中 (290 K) に浸漬して 40 V の定電圧アノード酸化を 24 h 行い、アルミニウム上にポーラスアルミナを形成のち、ポーラスアルミナのみを化学溶解することにより得られた、アルミニウムディンプルアレイの表面 SEM 写真を示している。直径およそ 100 nm のディンプルが理想的なハニカム配列をもって規則正しく配列している様子が観察される。AFM を用いた測定により、ディンプルの平均的な深さは 25 nm であることがわかった。

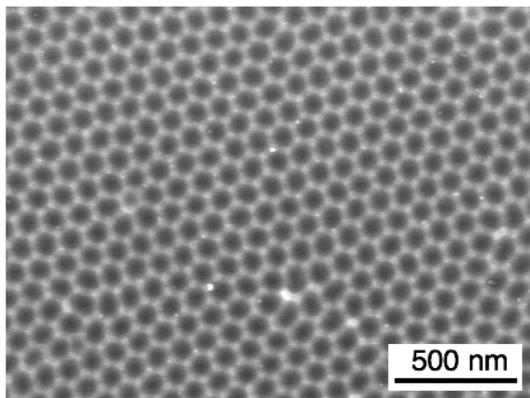


図 2 アルミニウム上に生成したディンプルアレイの表面 SEM 写真

アルミニウムディンプル形成試料に厚さ 6 nm の Au 薄膜を形成したのち、473 K の熱処理を 24 h まで行った際の試料の表面 SEM 写真が図 3 である。スパッタリング後の試料表面は (図 3 a)、アルミニウムディンプル全面が Au 薄膜で覆われている様子が観察される。この試料を 10 min 熱処理すると (図 3 b)、Au 薄膜が流動してディンプルの底部に Au が凝集し始めている様子が観察される。15 min の熱処理によって (図 3 c)、さらに凝集が進行し、薄膜の金属結合が切断されてほぼ単一の粒子として配列し始めていることが明らかである。さらなる熱処理により、1 つのディンプル底部に 1 つの Au 粒子が生成し、この Au 粒子が細密配列した構造を形成することができた (図 3 d)。Au 薄膜が薄い場合には、極めて微小な Au 粒子への分裂が生じ、ディンプル配列に沿って規則化させることが困難であった。一方、Au 薄膜を厚くすると、Au 薄膜の金属結合を完全に切断して粒子化させることができなかった。また、熱処理温度が低い場合には塑性変形による流動を誘起できず、温度が高い場合にはアルミニウム基板と Au 薄膜の合金化によって極めて不均一な構造が生成した。すなわち、熱処理によって Au 薄膜を流動誘起し、微小な金属粒子からなる規則配列を形成するためには、最適な薄膜厚さ、熱処理温度および熱処理時間に制御する必要があることがわかった。

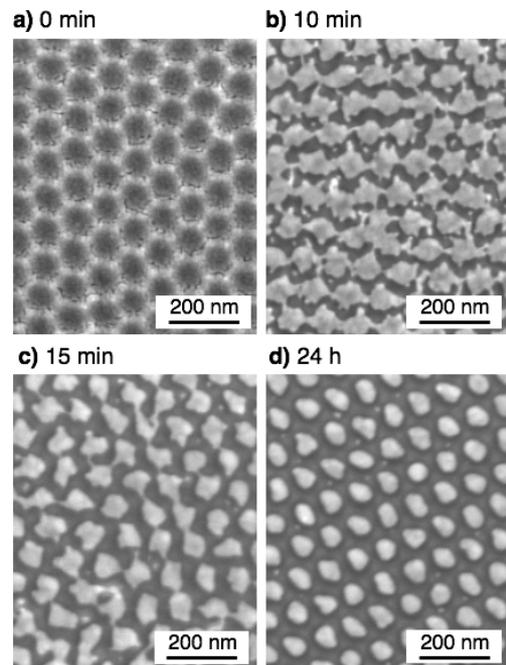


図 3 Au 薄膜形成試料を 473 K の電気炉中に保持して熱処理した際の試料の表面 SEM 写真

図 4 は、図 3 に示したプロセスを用いて作製した Au 粒子配列を STEM により観察したものである。粒子の表面は曲面であり、直線状の結晶粒界を多数もつ多結晶体であることがわかる (図 4 a)。また、高分解能像より、およそ 141° の角度をもつ双晶が多数生成している様子が観察さ

れた (図 4b)。一方、高温の熱処理を行った試料についても同様に STEM 観察すると、素地のアルミニウム中にも Au の拡散が進行し、Au 薄膜を粒子化させることが困難であることがわかった。

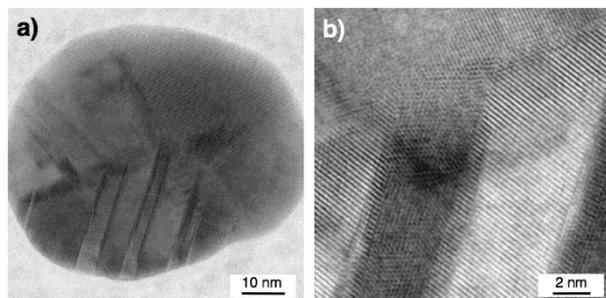


図 4 作製した Au 粒子の高分解能 STEM 写真

金属薄膜の熱処理によって高規則金属ナノ粒子配列を形成できることがわかった一方、熱処理温度を増大させると金属薄膜とアルミニウム素地との合金化が進行するため、粒子配列基板を作製するために時間がかかる問題点が生じた。そのため、アルミニウムディンプル基板上に拡散バリア層を形成し、合金化の抑制を試みた。ディンプル構造を形成したアルミニウム試料を中性水溶液中に浸漬して陽極酸化すると、アルミニウム表面に薄くて緻密なバリア型酸化皮膜が生成する。一方、厚いバリア層を形成すると、酸化皮膜表面の平滑化が進行するため、ディンプル構造が失われた。厚さ 4.5 nm のバリア皮膜を形成して金属薄膜の形成および熱処理を行うことにより、673 K の高温においても合金化を抑制した Au ナノ粒子の形成が可能となった。また、熱処理温度の増大に伴い、薄膜の粒子化に必要な時間も 24 h から 1 h に短くできることがわかった。

### 3・2 さまざまな金属粒子配列の作製

アルミニウムディンプルアレイ形成試料に種々の金属薄膜をスパッタコーティングしたのち熱処理を行うことにより、高規則金属粒子配列の形成を試みた。図 5 は、Sn、Cu、Mg、Al、Ti および Pt をアルミニウムディンプルアレイにコーティングしたのち熱処理した際の、試料の表面 SEM 写真を示しており、左側がコーティングしたままのもの、右側が熱処理後のものである。ディンプルアレイに Sn をコーティングすると、100 nm 程度の比較的大きな凹凸をもった薄膜の形成が観察される。これを 873 K、10 min 熱処理すると、若干均一性に難があるものの、球状粒子配列を形成できることがわかった。また、Cu を用いて同様の熱処理を行うことにより、規則的な Cu 粒子配列を形成できた。次に、Mg や Al、Ti を用いて熱処理を行うと、熱処理前後で薄膜のナノ構造は変化せず、粒子化させることが困難であることがわかった。また、Pt を用いた場合には、薄膜に若干の変形が観察されるものの、粒子化させること

は困難であった。

Mg や Al、Ti は比較的卑な金属であり、その表面には薄くて緻密な自然酸化皮膜が容易に生成する。この酸化皮膜の存在により、流動が抑制されたものと考えられる。Pt は貴な金属であり、その表面に酸化皮膜を形成しない。しかしながら、Pt の融点は 2041 K と極めて高いため、塑性流動に必要な駆動力が不足して変形しなかったものと思われる。基板として用いたアルミニウムの融点は 933 K であるため、これ以上の熱処理温度の増大は難しかった。一方、Sn や Cu は厚い自然酸化皮膜を生成せず、融点も比較的低いため、薄膜形成後の熱処理によって流動が生じ、粒子配列が得られたものと考えられる。

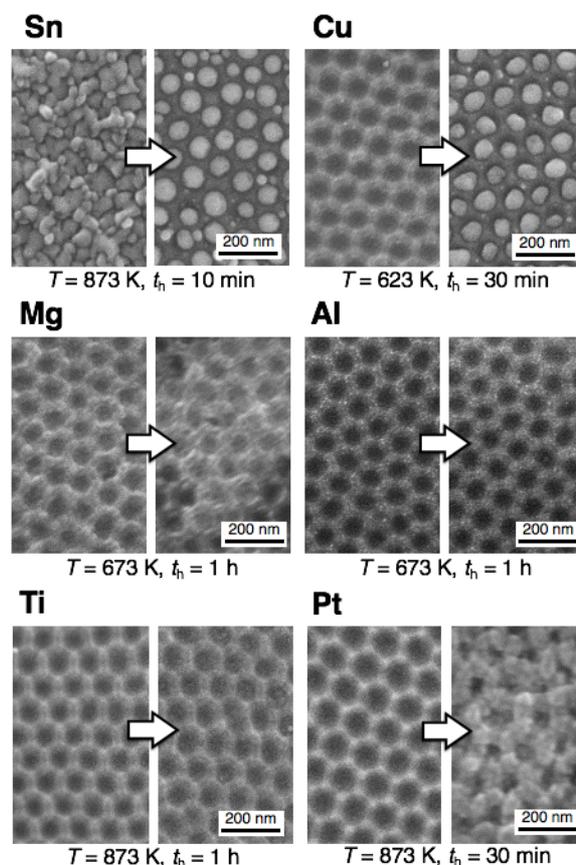


図 5 さまざまな金属薄膜をコーティングしたのち、熱処理を行った際の試料の表面 SEM 写真

### 3・3 合金粒子配列の作製

アルミニウムディンプルアレイ形成試料に複数の金属層をコーティングしたのち熱処理を行うことにより、合金からなる高規則粒子配列の作製を試みた。ディンプル形成試料に厚さ 3 nm の Au をコーティングしたのち、同様に厚さ 3 nm の Ag 層を形成し、合計厚さ 6 nm の Au/Ag 薄膜を形成した。この試料を 673 K の電気炉中に保持した 1 h の熱処理を行った試料の表面 STEM 写真および EDS 元素マッピングイメージが図 6 である。平均直径 60 nm の粒子がアルミニウム上に規則正しく配列している様子が観察される。また、EDS イメージより、これらは Au と Ag が

均一に分布した粒子からなることが明らかである。Au と Ag の積層順を逆にして、すなわち Ag/Au 薄膜として同様の熱処理を行うと、粒子化は生じるものの、配列が不規則になることがわかった。

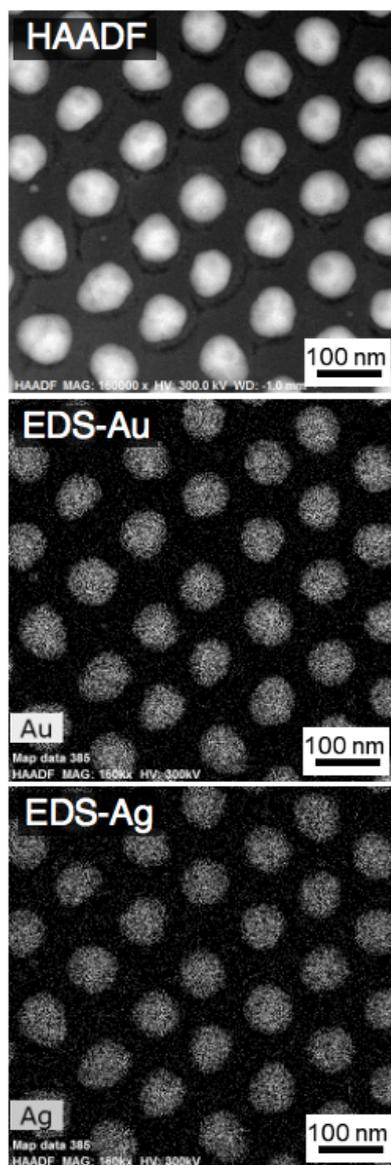


図6 Au/Ag 複層薄膜を熱処理した際に得られた高規則粒子配列の STEM 像および EDS マッピングイメージ

薄膜の厚さを厚くすると粒子化が生じずに 2 次元ネットワーク状の膜が生成する。一方、適切な膜厚に制御したスパッタコーティングと熱処理を複数回繰り返すことにより、総量として厚い金属薄膜を粒子化できることを見出した。これにより、粒子直径を種々制御し、粒子間隔の小さな高規則金属ナノ粒子配列を作製できた。

#### 4. 結論

本研究においては、陽極酸化による高規則アルミニウムディンプルアレイの形成、スパッタリングによる金属薄膜

の形成、および熱処理を融合した新規なプロセスにより、高い規則性をもつ金属および合金粒子配列を作製できることを明らかにした。薄膜形成条件および熱処理条件によって、種々の直径をもつ粒子からなる高規則配列が形成できた。このプロセスは、現在工業的に多用されている陽極酸化、スパッタリングおよび熱処理からなり、非常に簡単にナノスケールの高規則粒子配列を形成することができる。このような粒子配列形成アルミニウム基板は、表面プラズモンに基づく高感度センサーに応用できると考えられる。以上の研究成果の一部は、参考文献 5) に記載された研究論文として報告した<sup>5)</sup>。

#### 謝 辞

本研究の遂行にあたっては、公益財団法人天田財団平成 29 年度一般研究開発助成（助成番号：AF-2017009）から多大な研究費の援助を頂戴した。本研究は、北海道大学大学院工学研究院材料科学部門エコプロセス工学研究室に所属する中島大希君（現 UACJ）、池田大樹君（現日本軽金属）、岩井愛さんおよび山下元生君とともに遂行したものである。また、鈴木亮輔先生、幅崎浩樹先生、坂口紀史先生および夏井俊悟先生から数多くの有益なご助言を頂戴した。各試料の SEM 観察および STEM 観察においては、宮崎幸直氏、遠堂敬史博士（北大院工ナノ・マイクロマテリアル分析研究室）および大多亮氏（同超高圧電子顕微鏡室）から技術的なご指導をいただいた。ここに深い感謝の意を表する。

#### 参考文献

- 1) T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki : Porous Aluminum Oxide Formed by Anodizing in Various Electrolyte Species, *Current Nanoscience*, **11**, 560-571 (2015)
- 2) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki : Fabrication of Self-Ordered Porous Alumina via Etidronic Acid Anodizing and Structural Color Generation from Submicrometer-Scale Dimple Array, *Electrochimica Acta*, **156**, 235-243 (2015)
- 3) S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki : Optimum Exploration for the Self-Ordering of Anodic Porous Alumina Formed via Selenic Acid Anodizing, *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, E244-E250 (2015)
- 4) S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi, R. O. Suzuki : Self-ordered Porous Alumina Fabricated via Phosphonic Acid Anodizing, *Electrochimica Acta*, **190**, 471-479 (2016)
- 5) H. Ikeda, M. Iwai, D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi, R. O. Suzuki : Nanostructural characterization of ordered gold particle arrays fabricated via aluminum anodizing, sputter coating, and dewetting, *Applied Surface Science*, **465**, 747-753 (2019)