

塑性加工法にもとづく合金系ナノワイヤー形成技術の開発

愛知工科大学 工学部 機械システム工学科

教授 近藤 敏彰

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020012-B2)

キーワード：陽極酸化ポーラスアルミナ，合金，ナノワイヤー

1. 研究の目的と背景

ナノワイヤーは、大きな比表面積を持つことに加えて、その幾何学形状に由来した異方的な電気伝導性や光学特性といった特異的な性質を示すことから、触媒の担体、太陽電池、化学電池の電極材料といったエネルギー変換デバイスへの適用が期待されており、その作製手法は大きな関心を集めている（図1）。デバイス性能は、ナノワイヤーの幾何学形状と素材に大きく依存するため、デバイス性能の改善にはナノワイヤーの幾何学形状制御、および、素材の選択が重要である。幾何学形状が精密に制御されたナノワイヤーの作製には、一般的に、ナノポーラス材料をテンプレート材とした電解析出法が用いられる。しかしこの手法は、スループットが低い、電解析出できない素材からなるナノワイヤーの形成は不可能といった問題がある。一方、微細な金属ワイヤーを高スループットで形成する手法として、塑性加工にもとづく手法が商業的に用いられている。金属ワイヤーを延伸させながら巻き取る引き抜き加工法によれば、直径 $15\mu\text{m}$ 程度の金属マイクロワイヤーを高スループットで形成することができる。また塑性加工法によれば、電解析出が困難な素材（例えば、アルミニウムやその合金など）で構成されたワイヤーが形成可能になることに加えて、電解析出法の場合のような廃液処理の問題はなく、環境負荷が小さいといったメリットもある。しかし既存の塑性加工法は、直径がナノメートルスケールの金属ナノワイヤーの作製は報告がなく、低展性の素材からなるナノワイヤーの形成は極めて困難であるなど適用可能な素材は限られている。

私たちのグループではこれまでに、塑性加工法の適用範囲の拡大を目指し、塑性加工法にもとづいた金属ナノワイヤー形成に関する基礎的な研究を実施してきた[1, 2]。金属ナノワイヤーを得るには、ナノメートルスケールの幾何

学形状を有する金型を作製し、そこに金属を充填する手法が有効だと考えられる。しかし高アスペクト比なナノ構造を有する金型は、形成自体が非常に困難である。これまでに他グループから、金型を用いた塑性加工により金属微細構造体の形成が報告されているが[3]、構造のサイズはサブミクロンスケールであり、構造のアスペクト比は小さく、合金素材への適用例はない。私たちのグループはこれまでに、陽極酸化ポーラスアルミナが有する直行ナノ細孔の規則配列構造に着目し、陽極酸化ポーラスアルミナの金型への適用に関して詳細な検討を行ってきた。検討の結果、軟化温度まで加熱した金属を金型である陽極酸化アルミニウムの細孔中へ機械的に充填することで、金属ナノワイヤーが容易に得られることを見出している。陽極酸化ポーラスアルミナは、アルミニウム板を酸性電解液中にて陽極酸化することで容易に得られるナノポーラス構造体であり、高硬度かつ耐熱性に優れているため、加熱した金属を充填するための金型として適している。また本手法は、塑性加工法の一つであるため、電解析出が不可能な素材からなるナノワイヤー形成への適用も期待できる。例えばアルミニウムは電析することが非常に困難な元素の一つであるが、本手法の適用により、直径の均一なアルミニウムナノワイヤーが容易に形成可能となる。さらに得られたアルミニウムナノワイヤーに陽極酸化処理を施すことで、絶縁体（ポーラスアルミナ）で被覆されたアルミニウムナノワイヤーといった、複雑な幾何学構造を有するナノワイヤーも形成も可能なことを報告している。

本研究では、塑性加工にもとづいた合金系ナノワイヤー形成手法の開発を目的とした。塑性加工にもとづく本手法によれば、合金素材や複合素材といった電解析出法や他の手法では作製が非常に困難もしくは不可能な素材からなるナノワイヤーの形成が可能になると期待される。ナノワイヤーを構成する素材を適切に選択することで、電池材料など様々な機能性デバイスへの適用が期待される。またこれまでの検討により、塑性加工法によって金属ナノワイヤー形成が可能であることは示されているが、そのスループットは未だ低く、デバイス応用は困難であった。そこで本研究では、ナノワイヤーにもとづいた機能性デバイスの構築を目指し、ナノワイヤー形成の高スループット化についても検討を行った。

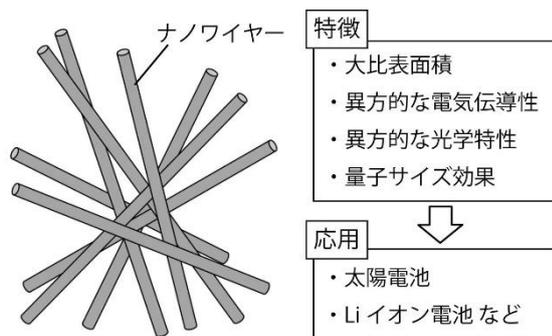


図1 ナノワイヤーの特徴と応用例

2. 実験方法

金型となる陽極酸化ポーラスアルミナの作製を行った。

高純度アルミニウム（純度：99.99 %）を酸性電解液中に浸漬し、アルミニウム板と対極との間に直流電圧を印加することで、アルミニウム板の表面に陽極酸化ポーラスアルミナを形成した。ヨウ素のメタノール飽和溶液にサンプルを浸漬し、アルミニウム地金部分を選択的に溶解除去することで、陽極酸化ポーラスアルミナメンブレンを得た。ポーラスアルミナの細孔底部にはバリア層と呼ばれる絶縁体層が存在する。イオンミリング装置を用いてバリア層を除去することで、ポーラスアルミナのスルーホールメンブレンを得た。

ポーラスアルミナメンブレンを金型とした塑性加工プロセスにより、合金系ナノワイヤーアレイの形成を行った。ポーラスアルミナのナノ細孔壁に、細孔壁と充填された金属間の摩擦力を軽減するため、フッ素樹脂コーティングを施した。そして図2に示すように、ポーラスアルミナメンブレンを金属上に配置し、油圧プレス機を用いて加圧することで、ポーラスアルミナの細孔中へ金属を充填した。最後に、サンプルをリン酸とクロム酸の混合水溶液に浸漬し、金型であるポーラスアルミナを選択的に溶解除去することで、合金ナノワイヤーを得た。

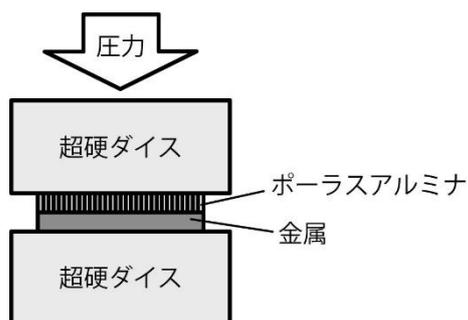


図2 ポーラスアルミナの細孔中に金属を機械的に充填する様子

金属ナノワイヤー形成の高スループット化を目的に、ポーラスアルミナメンブレンを口金とした金属の押し出し加工に関して検討を行った。図3に示すように、金属を超硬製シリンダ内に入れ、シリンダの周囲に配置したヒーターにより金属を加熱し軟化させた。超硬製ピストンを用い、軟化した金属に圧力を印加することで口金であるポーラスアルミナのナノ細孔から金属を押し出した。得られたサンプルの幾何学形状は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察した。

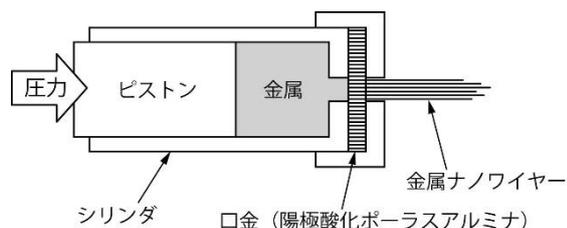


図3 金属ナノワイヤー連続形成装置

3. 結果および考察

図4 (a)には、本研究にて作製したポーラスアルミナのSEM観察像を示す。ナノ細孔が理想的に配列している様子が観察された。細孔の直径と配列間隔は、それぞれ、130 nmと500 nmであった。金属をナノ細孔中へ機械的に押し込む場合、押し込みに必要な印加圧力は、ナノ細孔の直径に依存すると考えられる。そこで、金属をナノ細孔中へ押し込みやすくするために、ナノ細孔の開口径を拡大した。ナノ細孔を拡大することで、押し込みに必要な圧力は低減するものと考えられる。ナノ細孔の拡大は、サンプルをリン酸水溶液中に浸漬し、細孔壁を溶解することで行った。図4 (b)には、ナノ細孔の口径を拡大したポーラスアルミナのSEM観察像を示す。ナノ細孔の直径は300 nmであり、口径拡大処理前に比べて2.3倍に拡大している様子が観察された。ポーラスアルミナメンブレンの膜厚は、11 μmであった。

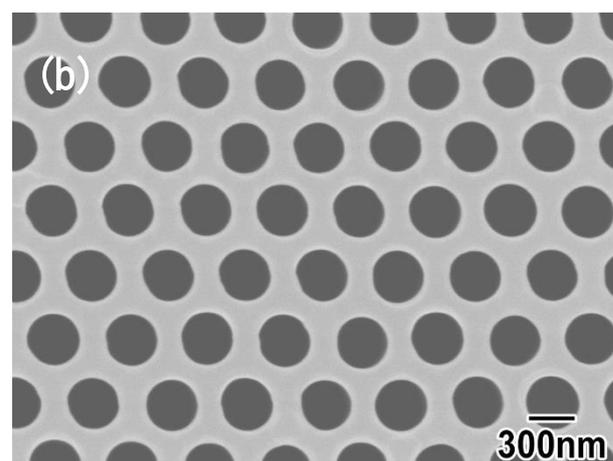
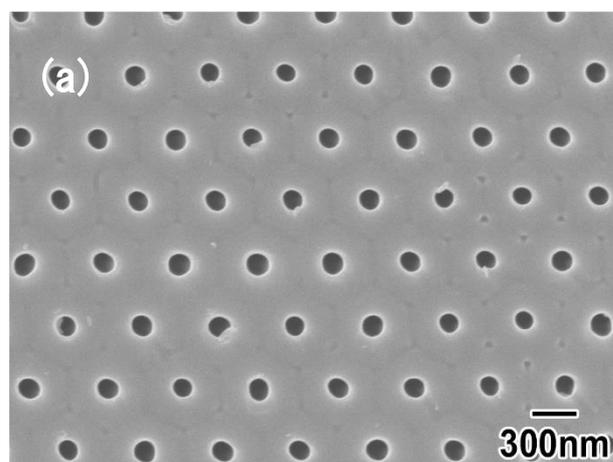


図4 (a)口径拡大処理前、および、(b)処理後のポーラスアルミナのSEM観察像

ポーラスアルミナメンブレンを金型とした加圧プロセスによるアルミニウム合金ナノワイヤーの形成に関して検討を行った。図5 (a)には、本検討にて得られたアルミニウム合金のナノピラーアレイの代表的な正面SEM観察像を示す。図4 (b)に示した開口径の拡大されたポーラス

アルミナを用いることで、ナノピラーアレイの形成が可能であった。ナノピラーの直径と配列間隔は、金型として用いたポーラスアルミナメンブレンの幾何学形状と一致していた。図5 (b)には、ナノピラーアレイの傾斜SEM像を示す。アルミニウム合金ナノピラーがサンプル面に対し直立している様子が確認された。ナノピラーの直径と高さは、それぞれ、300nmと900nmであった。アルミニウムの標準電極電位は水素の場合と比較して卑なため、水溶液系からの電解析出は不可能である。このためアルミニウムは、一般的に、電解析出が困難な金属の一つとされている。アルミニウム合金の電析はさらに困難だと考えられるが、本手法によれば、アルミニウム合金からなるナノピラーアレイを簡便に形成することが可能であった。しかし、これまで作製を報告してきたAuナノワイヤーアレイの様に高アスペクト比を有するナノワイヤーの形成は困難であった。同様の手法を、Auと比較して高硬度、および、低展性であるチタンに対しても適用したところ、アルミニウム合金形成と同一条件で作製した場合、高アスペクト比構造の形成は確認されなかった。このことから、高アスペクト比を有するアルミニウム合金ナノワイヤーが形成されなかったのは、アルミニウム合金がAuに比べて高硬度であったこと、および、展性が低かったためだと考えられる。

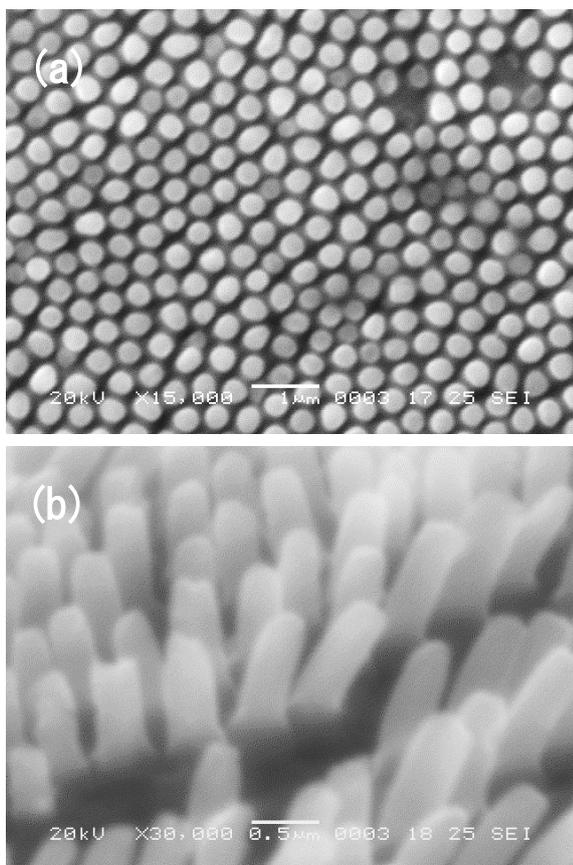


図5 機械的変形プロセスにより形成された Al-Mg 合金ナノピラーアレイの(a)正面、および、(b)傾斜SEM観察像

ポーラスアルミナメンブレンのナノ細孔中に金属を充填し、ポーラスアルミナを選択的に溶解除去することで、幾何学形状が精密に制御された金属ナノワイヤーが形成可能であったが、この手法では金属ナノワイヤーを作製するたびに、金型であるポーラスアルミナを溶解除去する必要があるため、スループットが低いといった問題点がある。一方、金型である陽極酸化ポーラスアルミナを貫通孔化させて口金とし、口金のナノ細孔から金属を連続的に押し出すことで、金属ナノワイヤー形成の高スループット化が可能になると考えられる。しかし、ナノ細孔に金属を充填し、なおかつ押し出すには高圧が必要であり、ポーラスアルミナメンブレンの破壊など高圧印加による問題の発生が予想される。そこで本研究では、金属ナノワイヤーの連続形成を目指し、まずはその初期的検討として、ポーラスアルミナメンブレンの機械的強度を改善するための補強材の適用について検討を行った。本研究では、検討の結果、補強材としてTEMグリッドを選択した。TEMグリッドには、ニッケルなどの比較的高硬度な金属からなる物も存在しており、高圧印加にも耐えられる可能性がある。またTEMグリッドのメッシュ構造によれば、ポーラスアルミナの機械的強度を補強しつつ、メッシュの開口部分よりナノワイヤーを押し出すことも可能だと考えた。ポーラスアルミナメンブレンの金属吐出側の表面にTEMグリッドを配置し、押し出し加工による金属ナノワイヤーの連続形成を試みた。図6には、本手法により形成されたAuナノワイヤーアレイのSEM観察像の一例を示す。TEMグリッドの開口部に対応した位置において、ポーラスアルミナのナノ細孔よりAuが押し出され、Auナノワイヤーが形状された様子が観察された。ワイヤー直径は、口金として用いたポーラスアルミナの細孔径と一致していた。様々な押し出し圧力にて、金ナノワイヤーの連続形成を行った。検討の結果、印加圧力の上昇により、Auナノワイヤーの長さが長くなる様子が確認された。本手法によれば、金属ナノワイヤーが連続形成可能であることが示された。しかし、ポーラスア

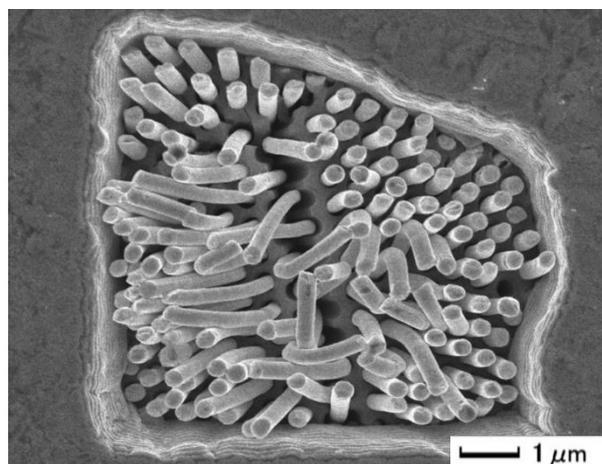


図6 連続的な押し出し加工により形成された金ナノワイヤーアレイ

ルミナメンブレンが破断している様子も観察されており, Au ナノワイヤーを高スルーブット形成するには, 今後, ポーラスアルミナメンブレンの破断を抑制する手法の確立が望まれる.

4. 結論

陽極酸化ポーラスアルミナを金型とした機械的な変形プロセスにより, アルミニウム合金ナノピラーアレイの形成が可能であった. しかし, 高アスペクト比を有するナノワイヤーの形成は非常に困難であった. これはアルミニウム合金が, 高硬度, かつ, 低展性であったためだと考えられる. このことから, 本手法によれば他の手法では作製が非常に困難, もしくは, 不可能なナノ構造配列の形成が可能となるが, 高アスペクト比構造の形成には素材の高度と展性を考慮する必要があることが示された. またポーラス

アルミナを口金として, 口金の細孔から金属を連続的に押し出すことで, 金属ワイヤーが形成可能であることが明らかとなった. しかしナノ細孔に金属を充填し押し出すには, 非常に高い圧力の印加が必要であった. 今後, 低圧にて金属の押し出しを可能にする実験系の提案・構築を行うことで, 金属ナノワイヤーの高スルーブット形成が可能になるものと期待される.

参考文献

- [1] T. Kondo, N. Kitagishi, T. Fukushima, T. Yanagishita, H. Masuda, *Mater. Express*, **6**, 363-366 (2016).
- [2] T. Kondo, N. Kitagishi, T. Yanagishita, H. Masuda, *Appl. Phys. Express*, **8**, 06200 (2015).
- [3] S. Buzzi, F. Robin, V. Callegari, J. F. Löffler, *Microelectro. Eng.*, **85**, 419 (2008).