

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：11401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889009

研究課題名(和文)異なる原子拡散現象の複合利用と環境制御によるフラワー状酸化銅ナノ構造体の創製

研究課題名(英文)CuO Nanostructure Fabrication based on Complex Utilization of Atomic Diffusion and Environmental Control

研究代表者

趙 旭 (ZHAO, XU)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20650790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：物理的原子拡散現象であるエレクトロマイグレーションとストレスマイグレーションを複合利用してCu薄膜上にCuOナノ構造体を形成する手法を開発した。本手法により、高密度電流と応力勾配のみを利用して、特定成長環境下でフラワー状CuOナノ構造体の大量かつ迅速な創製に成功した。また、電流密度、加熱温度、成長時間および真空度から構成される成長環境がCuOナノ構造体の形成に及ぼす影響を解明し、そのメカニズムを検討した。

研究成果の概要(英文)：A method on fabricating CuO nanostructures based on complex utilization of electromigration and stress-induced migration was developed. By utilizing the developed method, mass fabrication of CuO nanostructures was succeed just by using an electric current in high density and stress gradient. The effects of the factors affecting the formation of CuO nanostructures, which were current density, temperature and storage environment, were investigated, and the corresponding mechanism was discussed.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：原子拡散 酸化銅 ナノ構造体 成長環境

1. 研究開始当初の背景

酸化銅 (CuO) ナノ構造体は優れた半導体であるため、多くの研究が行われている。中でも、フラワー状ナノ構造体は高感知面積を有しており、新機能的材料として触媒、ガスセンサー、電極材料、太陽電池など様々な応用に期待されている。従来の作製法は、ほとんどの場合、有機溶媒を介した化学反応による自己組織化を利用したものであり、偶発的な要素のある化学反応や複雑な反応過程に影響を受ける。また有機溶媒を用いるため、環境負荷が大きいという問題点も挙げられる。

近年、高密度電子流によるエレクトロマイグレーション (EM) および応力勾配によるストレスマイグレーション (SM) をはじめ、原子拡散現象の利用により物理的手法で金属ナノ構造体の創製が報告された。しかし、これらの手法により創製したものは金属ワイヤ、球状など相対的に低次元構造体である。また、SM によるナノ構造体の創製には、異種薄膜の熱膨張係数差に起因する熱応力を利用しているため、基板材の選択が制限される問題点もある。

研究代表者は最近、EM および SM という異なる原子拡散現象を複合利用したフラワー状 Cu ナノ構造体の作製法を報告した。この方法は Cu 薄膜への電流印加と特定成長環境下の放置のみでナノ構造体が自己組織化し、作製が簡便である。しかし、上記の方法を用いて生成されたナノ構造体は純 Cu であり、またナノ構造体の形成に影響する因子など解明されていない部分が多い。

2. 研究の目的

本研究は、EM および SM という異なる原子拡散現象を複合利用し、高秩序度を有するフラワー状 CuO ナノ構造体の革新的な創製技術を開拓すると共に、当該構造体の形成に成長環境が及ぼす影響の調査を目的とする。EM と SM は、高密度電子流および応力勾配をそれぞれの駆動力とする代表的な物理的原子拡散現象として知られる。

3. 研究の方法

本研究では、電場下において表面拡散が起きやすい Cu 薄膜を用い、高密度電子流を駆動力として表面原子を再配列させ、膜厚方向に原子密度勾配を誘起する。さらにこれに起因した応力勾配が駆動力となり、膜厚方向に Cu 原子が拡散する。このとき、特定成長環境下にて酸化させることによりフラワー状 CuO ナノ構造体が生成される。具体的な作製原理を図 1 に示す。まず、基板上に製膜した Cu パターンを用い、大気中・恒温・定電流で Cu 薄膜パターンを通電し、表面拡散によって Cu 薄膜の表面原子を自由界面 (Cu 薄膜の周辺と酸化膜とレジストから囲む界面、応力がほぼない) に再配列する (図 1 (a))。この過程には、EM を利用する。また、マイク

ロ四端子法を利用して通電中の電圧データを観測し、定電流通電下電圧の変化によって Cu の EM 進行状態を確実に把握する。上記の Cu 表面原子が自由界面に再配列することにより、Cu 薄膜の表面において原子密度が減少し、膜厚方向に原子密度勾配が誘起される。次に、通電直後の Cu 薄膜が特定成長環境に放置されると、最初の段階では原子密度勾配に起因した応力勾配が駆動力となり、内部にある Cu 原子が膜厚方向に表面へ拡散し、SM が進行する (図 1 (b))。最後に、応力勾配に駆動されて Cu 原子が表面へ拡散および表面から自由界面へ拡散すると、Cu 原子が自由界面に蓄積し、圧縮応力が形成される。時間を経てある程度の応力に達すると、応力解放が行われ、ナノ構造体の形成に進む (図 1 (c))。なお、CuO ナノ構造体を形成するためには、応力解放の際に Cu 原子を酸化させやすい成長環境が必要となる。

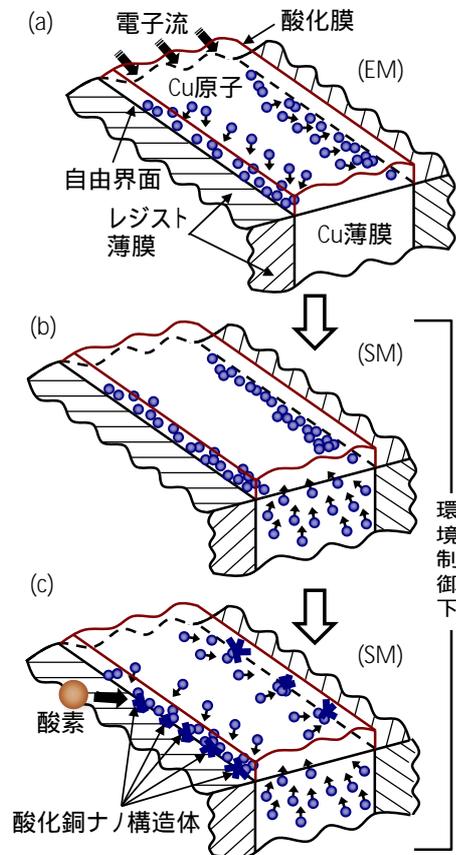


図 1 CuO ナノ構造体の作製原理

上記の作製原理に基づいて、大気中・恒温の成長環境を設定し、定期的に電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察し、CuO ナノ構造体の成長過程を記録すると共に、成長時間の影響を調査した。なお、大気中・室温および真空中・室温の成長環境も同時に設定し、それぞれの成長環境下における Cu 薄膜の経時変化と比較し、真空度が構造体の形成に及ぼす影響を調査した。また、創製した CuO ナノ構造体に対して FE-SEM, エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析を利用し、その基本特

性を調査した。

本研究にて使用した試験片の模式図を図 2 に示す。数個の Cu パターンを 10 mm (幅) × 12 mm (長さ) × 6 mm (厚み) のプリント基板上に作製した。Cu パターンの両端部は通電用プローブと接続しやすいよう広く設計し、中央部は低電流印加時でも高電流密度を得るよう幅を狭く設定した。なお、Cu パターンの中央部の側面と表面を覆うようにレジストを製膜した。その後、試験片を表面研磨して、Cu パターンの中央部を覆ったレジストのみを除去し、表面を露出させることにより自由界面を形成した。

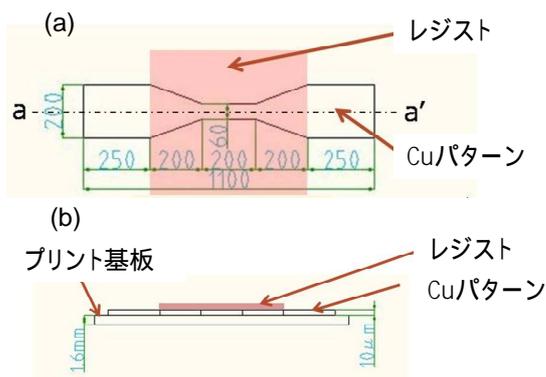


図 2 試験片の模式図 (a) 表面図, (b) A-A'の断面図

#### 4. 研究成果

##### 4.1 CuO ナノ構造体の形成に影響する諸因子の解明

作製したサンプルの一例を図 3(a) に示す。Cu 細線の中央部の幅は 60 μm であり、長さは 200 μm である。なお、表 1 に示す実験条件にて通電実験を行った。まず、電流密度および温度の影響を述べる。電流印加しなかったサンプル A と 250 kA/cm<sup>2</sup> の電流密度を印加したサンプル B を比較すると、同一温度および試験時間にて通電を行わなかったサンプル A では自由界面付近における EM による原子の再配列は確認されなかったが (図 3(a))、250 kA/cm<sup>2</sup> の電流密度にて通電を行ったサンプル B では Cu 原子が Cu 薄膜/レジストの界面に再配列され、隆起を形成した (図 3(b))。この結果より、加熱温度はほとんど Cu 原子の再配列に影響しないと考えられる。さらに、高電流密度が低電流密度より原子拡散を促進したことがわかった。より高い電流密度にて通電を行うことによって、より大きな応力勾配を膜厚方向に引き起こし、Cu 薄膜内部の原子が SM により拡散しやすくなり、ナノ構造体の形成および成長を促進する効果が期待される。

一方、100 °C・400 kA/cm<sup>2</sup> の電流密度にて通電を行ったサンプル C では、電流密度が高いため、Cu 原子がジュール熱によって著しく酸化され、Cu 薄膜の全表面に CuO ナノ構造体が迅速に生成した (図 3(d), (e))。このとき、ジュール熱により銅細線における温度

上昇量は式 (1) を利用して評価できる。

$$\Delta T = -\rho j^2 x^2 / \lambda + \rho l^2 j^2 / 8 \lambda \quad (1)$$

ここに、 $\Delta T$  はジュール熱による温度上昇量、 $\rho$  は電気抵抗率、 $j$  は電流密度、 $x$  は Cu 細線の中心部を原点としたときの距離、 $\lambda$  は熱伝導率である。

上記のサンプル C にて生成したナノ構造体の EDX 分析結果を図 4 に示す。同図より、生成したものは Cu および O 素から構成され、CuO ナノ構造体であることを確認した。

以上の結果に基づいて、大気中・高電流密度にて EM および SM 現象を利用することにより、フラワー状 CuO ナノ構造体の大量かつ迅速な創製を達成した。しかし、創製した CuO ナノ構造体はフラワー状に似ているが、花びらの面積が小さかった。今後、より面積の大きいかつ高秩序度を有するフラワー状 CuO 酸化銅ナノ構造体の創製を検討することが必要である。一方、前に述べたように、加熱温度はほとんど Cu 原子の再配列に影響しないが、より高い温度にてより多くの Cu 原子が酸化され、CuO ナノ構造体を形成しやすいと考えられる。

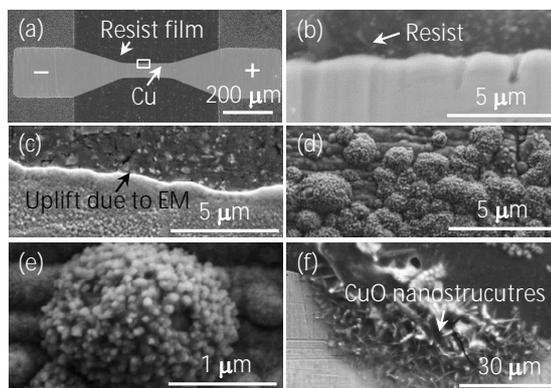


図 3 (a) 作製した試験片, (b) 電流印加しなかったサンプル A, (c) 20 時間通電後のサンプル B, 観察領域は (a) に枠で囲まれた領域である, (d) 通電後のサンプル C および (e) サンプル C の拡大図, (f) 大気中・室温にて 50 日間保存したサンプル D。

表 1 各サンプルにおける実験条件

サンプル No.	通電実験			保存実験	
	電流密度 (kA/cm <sup>2</sup> )	温度 (°C)	通電時間 (h)	環境	保存時間 (日)
A	0	100	20	大気	—
B	250	100	20	大気	—
C	400	100	20	大気	—
D	30	70	20	大気	50
E	30	70	20	真空	50

保存環境の影響について、同じ通電実験条件にて通電したサンプル D (図 3 (f)) とサンプル E を比較すると、大気中における保存は、真空中における保存よりもナノ構造体の形成を促進することがわかった。また、サンプル E は通電後 50 日間室温・真空中に保存されたが、既報した Cu ナノ構造体が確認された保存期間 (180 日) よりも保存時間が短いため、応力勾配を駆動力とした原子拡散が十分に進まず、自由界面に蓄積した原子が少ないため、圧縮応力の解放に至らなかったと考えられる。また、真空中にて Cu の酸化膜が形成しにくく、酸化膜がフラワー状酸化銅ナノ構造体の形成に重要な役割を働いていると考えられる。

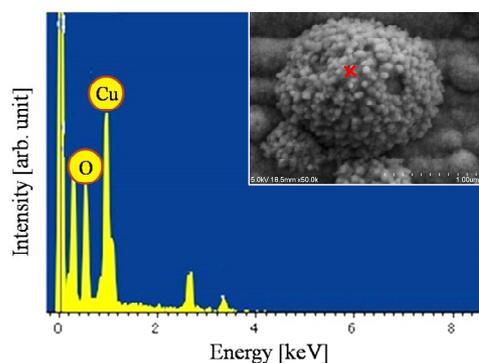


図 4 作製した CuO ナノ構造体の EDX 分析結果

#### 4.2 CuO ナノ構造体の形成に成長環境が及ぼす影響のメカニズム解明

4.1 で述べた結果により、原子拡散による CuO ナノ構造体の形成において、形状の決定には酸化膜および原子拡散度が重要な役割を果たすと考えられる。即ち、真空度 (酸化膜の形成制御) および温度の成長環境 (原子拡散度制御) を制御すれば、異種形状の構造体の創製を期待できる。

大気中・高温で原子拡散度が高い場合、Cu 原子が酸化されやすくなる。もし Cu 表面に形成した酸化膜が十分に強く、原子の側面方向への拡散を拘束できれば、原子拡散方向が制限され、先端に向けて拡散し、ワイヤ状を形成しやすい。逆に、酸化膜が十分弱く、Cu 原子の拡散を拘束できない場合、Cu 原子が回りの全方向に拡散し、球状になりやすい。一方、酸化膜の強度が上記二つ場合の臨界値付近では、原子拡散成長に優位な位置と方位を選択して成長し、フラワー状を形成しやすい。本研究で解明したメカニズムを利用し、成長環境を制御することによって異種形状のナノ構造体を選択的に生成することが可能であると考えられる。しかし、酸化膜の強度における定量評価には本研究で調査できなかったが、今後の課題として調査していくと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 1 件)

趙旭、佐藤一貴、村岡幹夫、原子拡散による酸化銅ナノ構造体の形成に影響する諸因子の検討、M&M2014 カンファレンス、2014 年 7 月 19~21 日、福島県・福島市。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

趙 旭 (ZHAO XU)

秋田大学・工学資源学研究科・助教

研究者番号：20650790