

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：31302

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13659

研究課題名（和文）異種拡散の先駆的融合によるCuO-Ag高次微細複合構造体の革新創製とその展開

研究課題名（英文）Fabrication of CuO-Ag nanostructure by diffusion and its development

研究代表者

李 淵 (Li, Yuan)

東北学院大学・工学部・准教授

研究者番号：50625001

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はCuO-Ag高次微細複合構造体の新規創製を実現させるために、異なる拡散現象の順序制御という革新的な手法に挑戦した。具体的には、まず加熱実験と通電実験を行い、応力勾配を駆動力とするストレスマイグレーションと電位差を駆動力とするイオンマイグレーションを誘起することにより、金属粒子（原子・イオン）の移動を制御し、微細複合構造体の創製を実現した。次に微細構造体を付与した金属材料を用いて、湿度応答と発熱特性を評価し、湿度センサを始めたとした応用可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では微細複合構造体の新規創製を実現するために提案した異なる拡散現象の順序制御は、ストレスマイグレーションとイオンマイグレーションの先駆的な融合を図り、従来の化学的創製手法と異なり、化学薬品を一切使用することなく、簡易的なプロセスによるクリーンかつ革新的な手法である。またナノ構造体を付与した金属材料の湿度応答と発熱特性を評価することにより、湿度センサや発熱素子への応用可能性を示し、エレクトロニクス分野への展開にも資する。

研究成果の概要（英文）：With the hope of creating CuO-Ag nanostructure, sequence control of metal particle diffusion was developed. Firstly, annealing and voltage-stressing experiments were performed to fabricate CuO-Ag nanostructures by sequentially inducing stress migration with driving force of stress gradient and ionic migration with driving force of electrical potential gradient. Secondly, the sensitivity to humidity and heating properties of the nanostructured material was evaluated, which indicates the potential applications in the fields of humidity sensor and electrical heater.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：拡散 微細複合構造体 湿度センサ 発熱素子

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高比表面積を持つ金属微細材料は湿度を始めとした雰囲気環境と反応しやすいため、センサをはじめとして様々な分野への応用が期待され注目を集めている。そこで金属微細材料の創製手法に関する研究が盛んに行われている。しかし、従来の創製手法はほとんど化学反応を利用するため、多量の化学薬品の使用が必要となるとともに、所望の材料を得るには大量の廃液が生成され、環境への負荷が大きい。

一方、近年では従来のデバイス信頼性低下の要因として知られている拡散現象は化学薬品を一切使用しないため、金属微細材料の創製におけるクリーンな物理手法として注目されている。その中に多層構造を持つ金属薄膜を加熱することにより応力勾配を生じさせ、金属配線の短絡や断線を招くストレスマイグレーションを誘起させ、金属原子を静水圧の高い領域から低い領域に拡散させ、意図的な場所に蓄積・排出させ、金属微細材料 (CuO ナノワイヤ、Ag ナノ粒子等) を創製した報告がある (図 1a, b)。また最近では濡れた絶縁基板に隔てられる金属電極間に直流電圧を

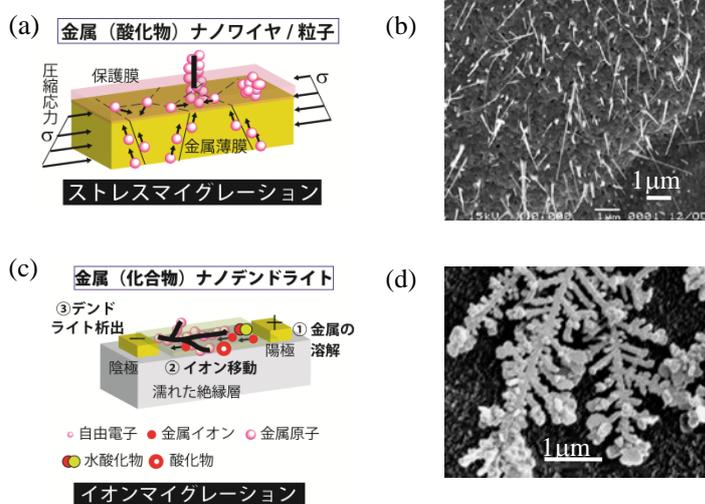


図 1 単独拡散を活用した金属微細材料の創製  
(a)ストレスマイグレーション, (b) CuO ナノワイヤ  
(c)イオンマイグレーション, (d) Ag ナノデンドライト

印加することにより、絶縁破壊を招くイオンマイグレーションを誘起させ、陽極から溶解した金属イオンを電位差で濡れた絶縁基板を介して陰極に移動・析出させ、金属微細材料 (Ag ナノデンドライト、CuO 微細構造体等) の創製にも実現した (図 1c, d)。

以上のような状況に鑑み、本申請代表者は異なる拡散現象を先駆的に融合することに挑戦し、CuO-Ag 複合微細構造体の新規創製を実現させることを着想した。

### 2. 研究の目的

本研究は応力勾配を駆動力であるストレスマイグレーションと電位差を駆動力であるイオンマイグレーションを順次に制御することにより、異なる拡散現象の先駆的融合に挑戦し、CuO-Ag 高次微細複合構造体の新規創製を実現させるとともに、その応用展開にも図ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究は二年計画により、(I) 異種拡散の順次制御による高次微細複合構造体の創製ならびに影響因子の解明、(II) 異なる組合せへの拡張、(III) ナノ構造体を付与した金属細線の湿度応答評価、(IV) ナノ構造体を付与した自立パターンの発熱特性評価、となる四項目の研究を実施して目的の達成を推進した。具体的にはまず、初年度に加熱実験と通電実験を行い、ストレスマイグレーションとイオンマイグレーションを順次に誘起させ、微細複合構造体の創製と影響因子の解明を実現させた。次に最終年度ではナノ構造体を付与した金属細線を用いて、雰囲気環境の湿度が電気的特性に与える影響を解明するとともに、ナノ構造体を付与した自立導電パターンを用いて、直流電圧印加下における表面全体の温度分布を明らかにすることにより、湿度センサや発熱素子への応用可能性を示唆した。

### 4. 研究成果

(I) 異種拡散の順次制御による高次微細複合構造体の創製ならびに影響因子の解明

高次微細複合構造体の創製ならびに影響因子の解明を実現させるため、加熱実験と通電実験を行い、異種拡散の順次制御に挑戦した。まず Cu 箔を電気炉に 400°C2h 加熱することにより、応力勾配を駆動力とするストレスマイグレーションを意図的に誘起させた。これより、Cu 箔の表面に大量の CuO ナノワイヤを創製した (図 2a)。次にその CuO ナノワイヤが生えた Cu 箔と未処理の Cu 箔をそれぞれ陰極と陽極にして、自作した絶縁セル内に異なる電極間距離で設置して、直流電圧印加実験を行うことにより電位差を駆動力とするイオンマイグレーションを誘起させた。これより、表面にさらなるナノデンドライトの形成が見られた (図 2c)。そして CuO ナノワイヤが生えた Cu 箔と未処理の Ag 箔をそれぞれ陰極と陽極にして、上記と同様に通電実験を行い、CuO-Ag 微細複合構造体の創製に実現させた。

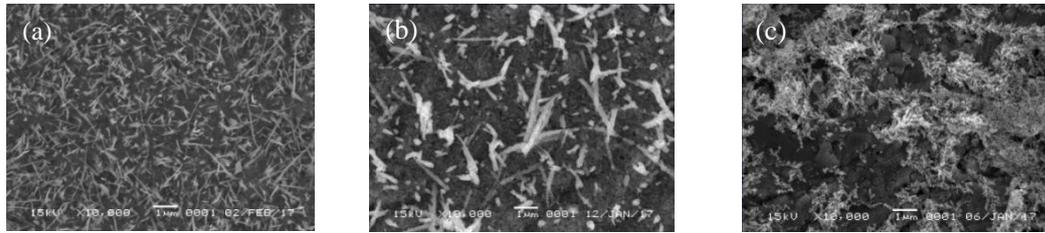


図2 異種拡散の順次制御により創製したナノ構造体  
(a) 加熱実験後, (b,c) 通電実験後 (異なる電極距離)

### (II) 異なる組合せへの拡張

上記で提案した異種拡散の融合による微細複合構造体の創製コンセプトを拡張するために、異なる材料間における拡散に挑戦した。まず拡散金属の組み合わせにより、 $\text{CuO-SnO}_2$  や  $\text{SnO}_2\text{-Ag}$  微細複合構造体の創製を試みた。次に異種金属間 ( $\text{Ag-Cu}$ ) におけるイオンマイグレーション挙動を解明した。同種金属間 ( $\text{Ag-Ag}$ ) におけるイオンマイグレーションと比較する (図3) と、創製したナノ構造体に形態が類似しているが、サイズが大きいことが分かった。これは成長速度が速いためだと考えられる。

### (III) ナノ構造体を付与した金属細線の湿度応答評価

高性能小型湿度センサへの応用可能性を検討するために、金属細線表面にナノ構造体を付与し、異なる湿度環境における電気的特性を解明した。具体的には、まず異なる電極形態 (線—線、箔—線、箔—線—箔) を持つ実験系を構築し、直流電圧実験を実施することにより、金属細線表面にナノ構造体の付与を成功させた。同様な印加条件 (同一電圧、同一電極距離) において、ナノ構造体創製の可否は電極の形態がイオンの供給源と駆動力の提供に大きな影響を及ぼすことを示唆した。次に、得られたナノ構造体を付与した金属細線を検出チャンバー内に設置し、エアコンプレッサーと湿度制御装置を用いて、チャンバー内の湿度を操作し、LCRメータで金属細線の抵抗変化を計測した。ここでは湿度応答における顕著な変化が見られなかったため、付与したナノ構造体の量が不足であることと、その中にある乾湿材 (すなわち酸化銅) の割合が少ないことが考えられる。

### (IV) ナノ構造体を付与した自立パターンの発熱特性評価

発熱素子への応用を図るために、金属ナノ構造体を付与した自立導電パターンを創製し、発熱特性を明らかにした。ここではまず一定の直径を持つ  $\text{Cu}$  細線を用いて、不織布表面に渦巻き状である自立導電パターンを形成した。次に得られた自立導電パターンを陰極とし、 $\text{Cu}$  箔を陽極とし、一定の間隔で絶縁セルに固定し、両極間を精製水で満たしてから、一定の直流電圧を印加することで、通電実験を行った。電極の相対位置を変更させることで、異なる実験系を構築することにより、自立導電パターン表面にナノ構造体の付与を成功させた。ナノ構造体を付与した自立パターンの SEM 写真は図 4(a, b) に示す。そして大気室温環境下に一定直流電圧 (1.5V) を印加し、パターン表面全体の温度分布を赤外線カメラでモニタリングした。電圧印加直後にパターン全体の温度が急速に上昇し、約 40 秒後に一定の温度で安定した。全体の温度分布は図 4(c) に示す。またナノ構造体付与前後の発熱特性を比較した結果、わずかな温度上昇はナノ構造体の付与による抵抗率の減少もしくは表面保護膜による放熱の防止にもたらされると考えられる。より効率的な発熱性能を実現させるために、今後ナノ構造体の大量均一付与が課題として残されている。

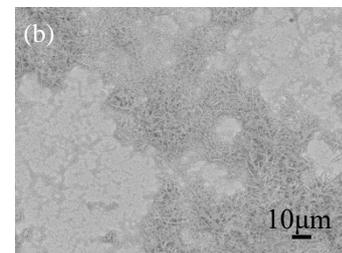
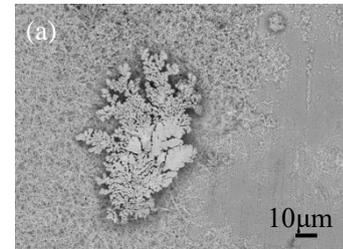


図3 異種金属間におけるイオンマイグレーション  
(a)  $\text{Cu-Ag}$ , (b)  $\text{Cu-Cu}$

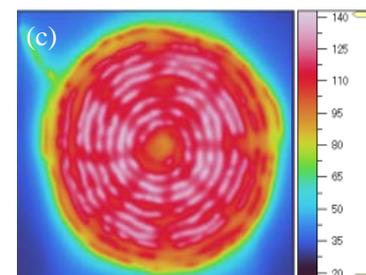
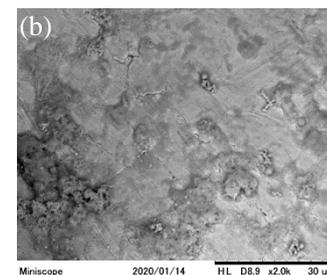
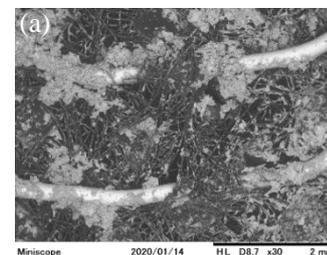


図4 自立導電パターンに付与したナノ構造体  
(a,b) 付与状況とその拡大図  
(c) 温度分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊丹宏太、李淵
2. 発表標題 異種金属電極間におけるイオンマイグレーションに関する研究
3. 学会等名 東北学生会 第49回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤祐規、大崎伊織、李淵
2. 発表標題 再使用型温熱シートの開発
3. 学会等名 東北学生会 第49回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考