

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月27日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656477

研究課題名（和文） 無電解析出法による鉄族金属・酸化半導体複合ナノワイヤの創成

研究課題名（英文） Construction of iron-group metal/oxide semiconductor complex nanowires by electroless deposition

研究代表者

八木 俊介 (YAGI SHUNSUKE)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：60452273

研究成果の概要（和文）：本研究により，大量の鉄族金属ナノワイヤの簡便な合成法ならびに，局所 pH 制御を利用した酸化半導体薄膜の電気化学的析出法を確立した．酸化半導体被膜の均一性に課題を残すものの，これらの手法を組み合わせることにより，鉄族金属・酸化半導体複合ナノワイヤの合成が可能である．

研究成果の概要（英文）：A synthesis process of abundant nanowires of the iron-group metals and an electrochemical deposition process of oxide semiconductor films were established through the present work. By combining these processes, it is possible to synthesize iron group metal/oxide semiconductor complex nanowires although the homogeneity of the oxide semiconductor coating should be improved.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：酸化半導体，複合ナノ材料，各種製造プロセス，希少金属代替

1. 研究開始当初の背景

金属と半導体の接合界面はショットキーバリアダイオードや電解効果トランジスタのゲート部分などに古くから用いられてきた．近年のデバイスの小型化・高集積化に伴い，微小領域における金属/半導体接合界面形成技術のさらなる発展が望まれている．しかしながら，ナノ金属材料への半導体材料の直接的な析出法，特に大量生産が可能なボトムアッププロセスに関してはあまり報告例がなかった．また一般的に，半導体薄膜の製造法として化学蒸着法，マグネトロンスパッタリング法，レーザーアブレーション法，分子線エピタキシーなどの乾式法が利用されており，安全で環境負荷が小さく，安価なプロセスである湿式法は注目されていたものの，研究段階のプロセスが多かった．

2. 研究の目的

本研究では，鉄族金属ナノワイヤを無電解析出法により形成し，その表面を酸化半導体で直接的に被覆する湿式プロセスに関して，学術的観点から検討を進める．特に，環境負荷が小さい，水溶液を用いた半導体被覆プロセスについて検討を行う．

3. 研究の方法

鉄族金属ナノワイヤは，強磁性体が形状磁気異方性によって磁場方向に優先成長することを利用して合成する．具体的には，鉄族金属ナノ粒子の合成を，強磁場中で行うことにより，大量の鉄族金属のナノワイヤを得ることができると考えられる．

このようにして得られた鉄族金属ナノワ

イヤの表面に、電気化学的に酸化半導体薄膜を析出させる。本研究では、酸化半導体材料として酸化亜鉛 (ZnO) について検討を行った。ZnO は、可視光に対して透明な n 型半導体材料 (E_g およそ 3.4 eV) であり、太陽電池材料や透明電極材料、特に希少なインジウムを用いるスズ添加酸化インジウム (ITO) の代替材料として期待されている。

具体的な ZnO 薄膜の形成プロセスを以下に示す。

Zn(NO₃)₂ の溶解



NO₃⁻ の還元



Zn²⁺ の加水分解



H₂O の解離



まず (1) 亜鉛の硝酸塩 Zn(NO₃)₂ を水に溶解させた後、(2) 硝酸イオン NO₃⁻ を還元することにより局部的に pH を増大させ、(3) Zn(OH)₂ を加水分解により析出させる。浴温が十分に高い場合は (4) Zn(OH)₂ から H₂O が解離し ZnO が析出する。

4. 研究成果

まず、強磁場中における鉄族金属ナノワイヤの形成プロセスと酸化半導体 ZnO の電気化学的析出プロセスのそれぞれに関して実験条件の最適化を行った。

【鉄族金属ナノワイヤの形成】

これまでに若手研究 (B 20760505) の研究助成により、超伝導電磁石を用いて発生させた 10 T 程度の強磁場中において、鉄族金属ナノロッドやナノワイヤの合成が可能であることを明らかにしており、本手法はその際得られた知見を利用するものである。今回はさらに、反応装置の大幅な簡略化と大量の鉄族金属ナノワイヤの合成を目的に、ネオジム磁石を平行に配置して静磁場を発生させ、その中で鉄族金属ナノワイヤを得る手法について検討を行った。その結果、ネオジム磁石により発生させた 1 T 程度の磁場中においても、反応速度を制御すれば鉄族金属ナノワイヤが得られることを明らかにした。これにより、反応浴の温度制御が容易となり、これまで室温で行っていた実験を最大で 80°C 程度の温度で行うことができるようになった。その結果、幅広い組成の鉄族金属合金ナノワイ

ヤを得ることができるようになった。図 1 は形成したコバルトナノワイヤの電子顕微鏡像であり、粒径およそ 100 nm、アスペクト比が 600 以上のナノワイヤが大量に得られたことがわかる。特にコバルト、ニッケルに関しては、反応溶液中に溶解させる塩の濃度比を変化させることで、塩濃度比とほぼ同じ組成の合金ナノワイヤが得られることを示した。また、ナノワイヤの直径は磁場を印加しないときに形成されるナノ粒子の粒径とほぼ等しくなることを明らかにした。

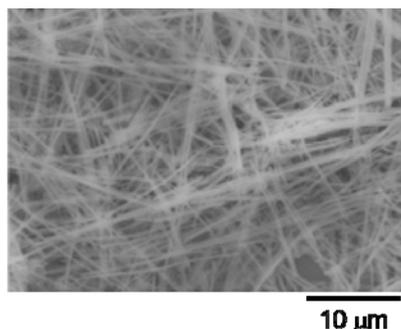


図 1. 磁場中で形成したコバルトナノワイヤの電子顕微鏡像。

【酸化半導体薄膜の電解析出】

前述したように、ZnO 薄膜は基材近傍における局部的な pH の上昇を利用して、酸塩基反応によって析出させる。すなわち反応の駆動力は、基材近傍の pH によって変化し、pH が高いほど大きくなる。したがって、電流密度と pH 分布の関係を予測することは、反応速度を制御するために非常に重要である。そこでまず単純な 1 次元拡散モデル (図 2) を考え、基材近傍における pH 分布を求める数値計算プログラムを作成した。

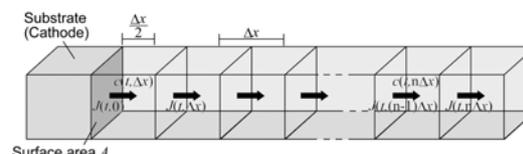


図 2. pH 分布の計算に用いた 1 次元拡散モデル。

基材近傍の pH 分布を数値計算によって求め、さらに反応中における電極電位と析出重量を電気化学水晶振動子マイクロバランス法によりその場測定し、電位-pH 図と照らし合わせることで、電析条件の最適化を行った。その結果、単結晶白金上に非常に結晶性の高い ZnO 薄膜をエピタキシャル成長できる条件を明らかにした。図 3 は、最適化した条件で単結晶白金(111)上にエピタキシャル成長さ

せた ZnO 薄膜の電子顕微鏡像である。また、鉄族金属上にも ZnO 薄膜を二次元成長できる条件を確立した。その他にも電気化学的に局所的な pH を制御する手法を用いて、CuO 薄膜の形成条件についても検討を行った。

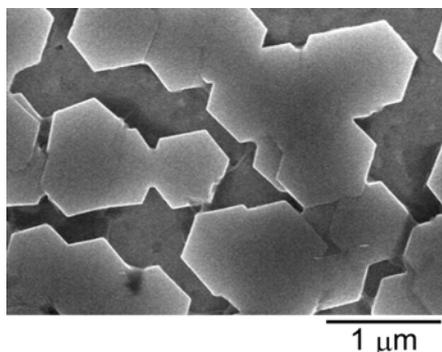


図 3. 単結晶白金(111)/単結晶サファイア(0001)基板の上にエピタキシャル成長させた ZnO 薄膜の電子顕微鏡像。

【鉄族金属ナノワイヤへの酸化物半導体薄膜の電解析出】

以上の成果をもとに、鉄族金属ナノワイヤの表面を電気化学的に酸化物半導体 ZnO 薄膜で被覆することを試みたが、ZnO の析出速度が比較的大きく、また結晶粒の大きさがミクロンオーダーであったため、鉄族金属ナノワイヤを均一に被覆することができなかつた。

そこで、基材近傍の pH を局所的に上昇させる反応として、

水の還元反応



を(2)硝酸イオンの還元反応の代わりに利用し、酸化マグネシウム半導体材料の前駆体となる $\text{Mg}(\text{OH})_2$ による被覆が可能であるか検討を行った。図 4 は電解法により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を被覆したニッケルナノワイヤの電子顕微鏡像である。図に示すように、多少膜厚は大きいものの、ニッケルナノワイヤを覆うように $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が析出していることが分かる。

以上に示したように、金属ナノ材料表面をより薄く均一な酸化物半導体薄膜で直接的に被覆するためには、酸化物半導体の析出速度や結晶粒径の制御など、さらなる検討が必要であると考えられるものの、本研究により、局所的な pH の上昇を利用して金属ナノ材料表面を酸化物半導体ならびにその前駆体によって直接的に被覆することが可能であることが明らかとなった。

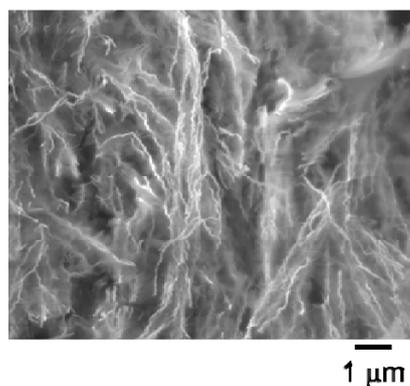


図 4. 電解法により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を被覆したニッケルナノワイヤの電子顕微鏡像。

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)

〔雑誌論文〕(計 3 件)(全編査読あり)

1. S. Yagi, Naoya Oeda, and Chie Kojima, Electroless Growth of Size-controlled Gold Nanoparticles using Hydroquinone, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(7), H668-H673 (2012).
2. S. Yagi, Y. Kondo, Y. Satake, A. Ashida, and N. Fujimura, Local pH Control by Electrolysis for ZnO Epitaxial Deposition on a Pt Cathode, *Electrochim. Acta*, **62**, 348-353 (2012).
3. M. Kawamori, S. Yagi, and E. Matsubara, Nickel Alloying Effect on Formation of Cobalt Nanoparticles and Nanowires via Electroless Deposition Under a Magnetic Field, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(2), E37-E44 (2012).

〔学会発表〕(計 4 件)

1. M. Kawamori, S. Yagi, and E. Matsubara, "Fe-Co Alloy Nanoparticles and Nanowires Prepared by Electroless Deposition", The 222nd ECS Meeting, Honolulu, Hawaii, USA, Oct 9 (2012).
2. 八木俊介, 「電位 pH 図を利用した酸化物半導体薄膜形成プロセスの設計」, 平成 24 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 秋田, 2012 年 9 月 13 日.
3. 佐竹唯大, 八木俊介, 芦田淳, 藤村紀文, 「局所 pH 制御を利用した銅酸化物半導体材料の電析」, 平成 24 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 秋田, 2012 年

9月11日.

4. M. Kawamori, S. Yagi, and E. Matsubara, "Formation of Nickel Nanowires by Electroless Deposition", The 220th ECS Meeting, Boston, Massachusetts, USA, Oct 12 (2011).

[その他 (解説・総説)] (計2件)

1. 八木俊介, "電位-pH 図を利用した金属ナノ粒子形成プロセスの構築 Construction of the Formation Process of Metallic Nanoparticles Using Potential-pH Diagrams", 表面技術, Vol. 64 No.2, pp. 88-93 (2013).
2. 八木俊介, "電位-pH 図を利用した無機材料液相合成プロセスの設計 Process Designing of Liquid-Phase Synthesis of Inorganic Materials using Potential-pH Diagrams", 月刊機能材料, CMC 出版, Vol. 33, pp. 38-45 (2013).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八木 俊介 (YAGI SHUNSUKE)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：60452273

(2) 研究分担者

無し.

(3) 連携研究者

無し.