

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：84421

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750212

研究課題名(和文)電析法を用いた汎用性ナノロッドアレイ形成プロセス

研究課題名(英文)A versatile method for the fabrication of nanorod arrays using electrochemical deposition

研究代表者

品川 勉 (Shinagawa, Tsutomu)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究員

研究者番号：50416327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：テンプレートのオリジナル1次元構造体となる酸化亜鉛ナノロッドアレイの形成を硝酸還元に基づく水溶液電析法で検討した。電解浴への添加剤や基板材料を工夫することで基板に対して垂直性が高く、かつポーラスなナノロッド構造体を作製することができた。また、テンプレートとなる充填剤として、ポリマー系と無機系材料の検討を実施し、ナノロッド間への充填条件とテンプレート形状の相関に関する基礎的知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Zinc oxide nanorod arrays, which are employed as the original 1-D structure of a template in the present study, have been deposited by electrochemical deposition from aqueous solution containing nitrate ions. Vertical and porous nanorod arrays were obtained by optimizing additives in the solution and substrates. As an infill, which is employed as a template, polymers and inorganic materials were studied. Fundamental data regarding the infilling condition and template structure were obtained.

研究分野：無機薄膜材料

キーワード：酸化亜鉛 ナノロッドアレイ テンプレート 電析法

1. 研究開始当初の背景

(1) 一次元(1D)ナノ構造体には、ロッド状やチューブ状などがあり、大きな表面積を有することや薄膜、バルク構造にはない電氣的・光学的特性を有することを特徴とすることから、(オプト)エレクトロニクス・センサー・バイオテクノロジーなど多様な分野で基礎・応用研究が行われている。このようなナノ構造体の研究対象となる物質は金属や半導体が多く、デバイス等への応用においては、ナノ構造体の集積化技術が肝要となる。特にナノロッドを基板上に垂直に集積化したナノロッドアレイ(図1)は反射防止膜、超撥水膜、化学センサー、リチウムイオンバッテリーの電極、太陽電池の電極などに応用され始めている。

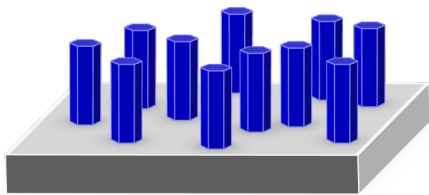


図1 ナノロッドアレイ

(2) これまで報告されているナノロッドアレイの作製法は、直接形成法とテンプレート法の2つに大別できる。直接形成法は、基板上にナノロッドアレイを直接形成する手法であるが、形成可能な物質は、シリコン、酸化亜鉛、酸化インジウムなど数が限られている。一方、Searson(Science, 1993)やMartin(Science, 1994)、益田(Science, 1995)らによって開発されたナノポーラスアルミナやナノポーラスポリマー膜を用いるテンプレート法では、様々な金属・半導体のナノロッド形成が原理上可能である。

(3) ナノポーラスアルミナを用いた代表的なナノロッドアレイ作製プロセスでは、高密度・高規則性・高垂直なナノロッドアレイが作製可能である一方で、アルミ層の除去、アルミナエッチャントに対する耐久性、基板に組み込むプロセスを要するなど実用化における課題もある。

2. 研究の目的

本研究では、酸化亜鉛の六方晶構造に由来する自発的なロッド状結晶成長癖と水溶液電解析出法の結晶形態制御性を利用して、プロセスが簡便で汎用性の高いナノロッドアレイ作製法の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 水溶液電解析出法による酸化亜鉛ナノロッドアレイの直接形成

我々は既に六方晶ウルツ鉱構造を有する酸化亜鉛薄膜を電気化学的に水溶液から導

電性基板上に結晶成長させる手法を見出している。得られる薄膜は六角柱状単結晶酸化亜鉛の集合体であり、析出条件を変えることで、緻密な膜状からロッド状まで制御可能である。

本研究では、垂直性が高く、ロッド間に隙間が適度にある酸化亜鉛ナノロッドアレイを必要とする。このため、酸化亜鉛ナノロッドの成長密度や粒径、長さが制御可能な電解浴や電解条件、基板の検討を行う(図2)。

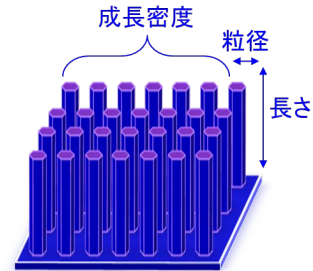


図2 ナノロッドアレイの形態制御

(2) 酸化亜鉛ナノロッド間への充填剤塗布によるテンプレート形成

上記(1)で形成した酸化亜鉛ナノロッドアレイに液体を塗布し、それを硬化させることで、ナノロッドの隙間を異物質で充填させる(図3)。本研究では、充填剤として、ポリマーと無機物を用いる。充填に適した塗布剤の検索を行うとともに、塗布条件と充填形態との相関を調べ、テンプレートの形成を試みる。

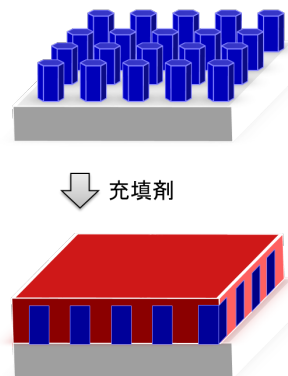


図3 ナノロッド間への充填

4. 研究成果

(1) 水溶液電解析出法による酸化亜鉛ナノロッドアレイの直接形成

pH 緩衝作用による酸化亜鉛ナノロッドの形態制御

酸化亜鉛の水溶液電解析出法において、析出形態に影響を与えるパラメータとしては、電解浴中の亜鉛イオン濃度、電解電流密度、析出時間、浴温度、添加剤が挙げられる。しかしこの中で、緻密な膜ではなく、ナノロッド形状を与える亜鉛イオン濃度と電流密度の変化窓は狭く、ほとんどパラメータとして使えないことが分かっている。また析出時間と温度は、酸化亜鉛の膜厚および結晶性に影

響を与えるが、粒径や成長密度にはあまり影響を及ぼさないこともこれまでの研究でわかっている。

そこで本研究では析出形態に影響を与える添加剤の検討を行った。電解析出法による酸化亜鉛の結晶成長では、基板近傍の pH 上昇が鍵であるため、pH 緩衝作用のある硝酸アンモニウムを添加剤として選択した。亜鉛イオン濃度、電流密度等の電解条件を固定し、硝酸アンモニウム濃度を 0、1、5、10、20 mM 添加して得られた酸化亜鉛の断面 SEM 像を図 4 に示す。

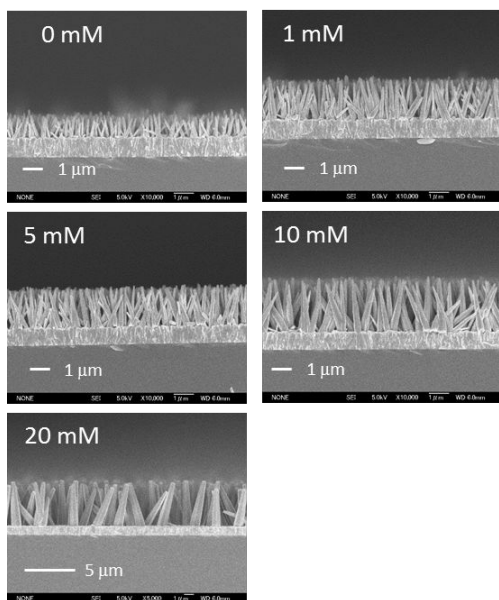


図 4 硝酸アンモニウムの添加効果

硝酸アンモニウムの添加に伴い、ナノロッド間の隙間が埋まることなく粒径が増大し、成長密度が著しく減少した。これらの SEM 像を解析して、酸化亜鉛ナノロッドの粒径、長さ、成長密度を硝酸アンモニウム濃度に対してプロットした(図 5)。

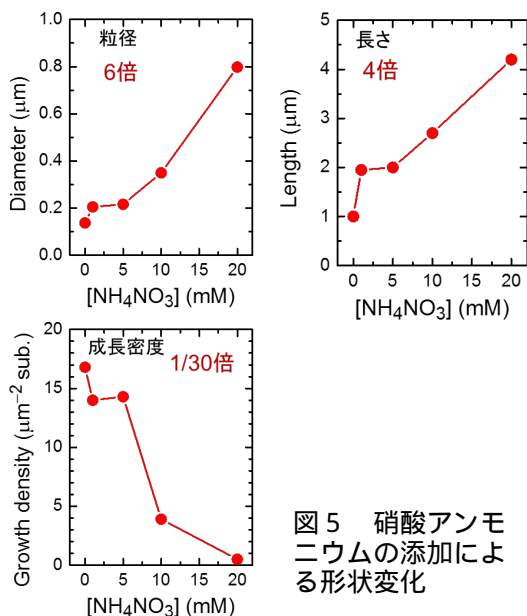


図 5 硝酸アンモニウムの添加による形状変化

図 5 から、硝酸アンモニウムの濃度によって、粒径、長さ、成長密度がそれぞれ 6 倍、4 倍、1/30 倍に変化することが明らかとなった。

このように、pH 緩衝作用によって酸化亜鉛の析出形態が著しく変化した理由として、硝酸アンモニウム濃度が高いほど酸化亜鉛の核形成速度が遅くなり、拡散による基板近傍の亜鉛イオン濃度が相対的に高くなったためと考えられる。酸化亜鉛の電解析出に関する研究はこれまで多数報告されているが、本研究が pH 緩衝作用による形態制御性を実証した初めての例となり、RSC Adv 誌に掲載された。

酸化亜鉛ナノロッドのエピタキシャル成長

基板に対して高い垂直性をもつ酸化亜鉛ナノロッドを形成する手段として、Au/Si 基板を使用した酸化亜鉛ナノロッドのヘテロエピタキシャル成長をこれまで行ってきた。しかし、基板付近まで十分な隙間を有する酸化亜鉛ナノロッドを得ることができなかった。そこで上記で得られた pH 緩衝作用による酸化亜鉛ナノロッドの形態制御性を Au/Si へのエピタキシャル成長に適用し、成長密度を制御することを試みた。硝酸アンモニウムを添加した電解浴を使用することで、ナノロッド間に隙間を有し、基板に対して垂直な酸化亜鉛ナノロッドを得ることができた(図 6)。

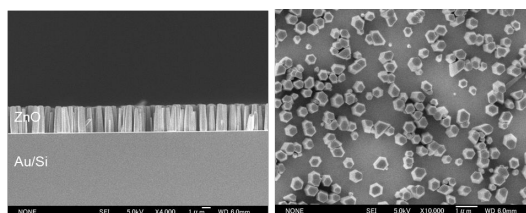


図 6 ZnO ナノロッド/Au/Si の FESEM 像(断面・左、上面・右)

(2) 酸化亜鉛ナノロッド間への充填剤塗布によるテンプレート形成

テンプレート材料として、ポリマーと無機物を用いた。充填剤の種類や塗布方法など種々検討した結果、酸化亜鉛ナノロッド間の隙間に充填可能な条件を見出すことができた。ポリマーを使用して充填した酸化亜鉛ナノロッドの FESEM 像を図 7 に示す。

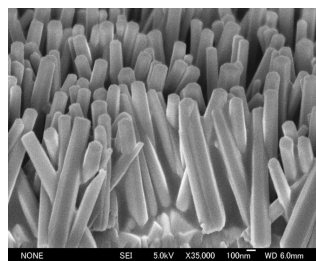


図 7 ポリマー充填酸化亜鉛ナノロッド

ポリマーがナノロッド間の隙間を埋め、基板側まで到達している様子がわかる。

一方、無機物についてはゾル・ゲル法を中心に検討を実施し、上記(1)で作製した高垂直性酸化亜鉛ナノロッドの隙間に充填することができた(図8)。さらに、充填条件とテンプレート形状に関する基礎的データを蓄積することができた。

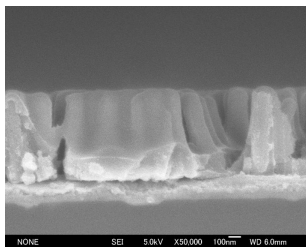


図8 無機物充填酸化亜鉛ナノロッド

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 1件)

T. Shinagawa and M. Izaki, "Morphological evolution of ZnO nanorod arrays by a pH-buffering effect during electrochemical deposition", *RSC Adv.*, **4**, 30999-31002 (2014).査読有り

〔学会発表〕(計 3件)

品川 勉、「電析 ZnO ナノロッド成長に与える添加剤効果」電気化学第81回大会、2014年3月29日、関西大学(大阪府吹田市)

品川 勉、「電解析出法による酸化物半導体の微細構造制御と物性」日本化学会第93回春季年回、2013年3月24日、立命館大学(滋賀県草津市)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

品川 勉 (SHINAGAWA, Tsutomu)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所

電子材料研究部

研究員

研究者番号: 50416327