

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600048

研究課題名(和文) CuSnナノツリーの形成機構の解明と制御及び超高性能ガスセンサ応用の研究

研究課題名(英文) Research on CuSn nanotree formation mechanism and its application to highly sensitive gas sensor

研究代表者

新宮原 正三 (SHINGUBARA, Shoso)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：10231367

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：3次元ナノツリー構造がCuSn合金の直流電解めっきによって形成されることを見出した。ナノツリーのそれぞれの枝は単結晶であり、(100)方向に伸びているものが殆どであり、また元素組成はCu:Sn=4:1程度である。結晶構造は立方晶であるが、周期的な面状欠陥を含む超格子構造が認められた。枝はすべてが直交して生えており、体積に対して表面積が著しく大きな構造となっている。本材料は酸化したのちには、高感度ガスセンサーやリチウムイオンバッテリーへの応用に適しているものと考えられる。大気中での酸化においては350℃にて、ナノツリーの構造を維持したまま酸化物が形成されることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Three-dimensional nano-tree-like structures consisting of single-crystalline CuSn alloy nanowires branching perpendicularly from their parent branches were observed. The nano-trees were formed by constant potential co-electrodeposition, and the cathode potential range that allowed the growth of the nano-tree structure was very narrow, as small as 0.01 V. The geometry of the branches had a four-fold symmetry around the parent branch. XRD and TEM analysis revealed that the nanowire branches consisted of single-crystalline Cu₄Sn, and there were two preferential growth directions: <100> and <110>. The addition of polyethylene glycol (PEG) with a molecular weight of 1000 in the plating bath is essential for the formation of the nano-tree structure. It is speculated that adsorbed PEG molecules on CuSn crystal planes with high Miller indices suppress CuSn alloy deposition, enhancing anisotropic growth of the CuSn crystal to form the nano-tree structure.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ナノツリー 電解めっき CuSn合金 単結晶 センサー バッテリー電極 単結晶

1. 研究開始当初の背景

大気汚染による地球環境問題により車や工場などの排出ガスの規制が厳しくなりそれらを測定するセンサの高感度化が求められている。環境省による大気汚染に係る環境基準によると二酸化硫黄 (SO_2) や二酸化窒素 (NO_2) の基準は 40ppb 以下とされている。最も普及している酸化スズ (SnO_2) の焼結体からなる酸化物半導体等ではそれらの ppb オーダーのガスの検知は困難である。また、2015 年には燃料電池車が販売されるが、水素 (H_2) は水素脆化による貯蔵容器からのガス漏れが懸念されている。空気中で約 4% から爆発が起きるため、車のエンジン部や水素ステーションの普及による水素センサへの需要と高速応答への社会的要請は大きい。このように従来からのガスセンサよりも高性能なガスセンサが求められている。それらの解決策として比表面積の大きいナノワイヤやカーボンナノチューブなどの材料を用いたガスセンサ研究が活発にされている。

ナノワイヤの作製法はボトムアップによる手法が主流である。特に、VLS 成長を使った研究[3]は数多くあるが触媒の金がデバイス化した際の悪影響や真空であることなど実用化への課題が多い。我々のグループでは大気中かつ低温でウェットプロセスによる陽極酸化アルミナを鋳型にしたテンプレート法やメタルアシストエッチング法等などで作製してきた。だがこれらの手法にも大口径化やプロセスステップ数が多いなどの課題があったが、今回我々は新たに、ナノツリーというナノスケールの構造体を電解めっきで形成できることを発見した。ナノツリーは基板の垂直方向にナノワイヤが成長し、それを木の幹のようにしてそこから直角に枝分かれが次々に起こっている 3 次元分枝構造である。分枝は周期的に発生し、 $10\mu\text{m}$ 以上の長さで成長しても曲がらない等の特長を有している。ナノツリーは Cu-Sn の電解めっきで自己組織的に形成できるため安価で簡易に大量生産が可能な技術として実用化が期待できる。

2. 研究の目的

ナノツリーの形成原理を明らかにし、それによりナノツリー構造の精密制御法を確立し、また CuSn 以外の物質系によるナノツリー形成を可能にする。また CuSn ナノツリーを酸化して、ナノツリー酸化物を形成しそのガスセンサー応用を検討する。

3. 研究の方法

直流めっきにおける CuSn 合金ナノツリーのめっき時の電位の影響、めっき時間依存性に関して、SEM による表面観察及び TEM による構造評価を行う。また、大気環境下で熱処理を行って CuSn 酸化物ナノツリーを形成し、その電気伝導特性を評価するとともに、学センサ材料としての基本特性を評価する。

4. 研究成果

Si 基板に Pt 膜を DC スパッタで成膜し、その上に Cu-Sn のめっきを行った。めっき浴は、塩化スズ、硝酸銅、シュウ酸を主成分としている。めっきは回転ディスク電極を用いて定電位法で行い、 -0.4 、 -0.6 、 -0.8 [V]、めっき時間は 72、216、1080、3600[s]で行った。これらを走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折法 (XRD) によって評価を行った。

図 1 にめっき電位の違いによる CuSn 合金膜の断面 SEM 像を示す。それぞれめっき電位が(a) -0.4 [V]、(b) -0.6 [V]、(c) -0.8 [V]で行った結果で -0.6 [V]の時にナノツリーが形成できている。(a)は平坦な膜で元素分析の結果銅が 90% 以上の膜、(c)は凹凸の激しい Sn が 85% 以上の構造になることが分かった。このように今回行った電位範囲では狭い範囲で形状と組成が著しく変化することがわかった。従ってナノツリーを形成するには電位の制御が重要である。

図 2 は 72 ~ 3600 秒までめっき時間を増加させていった時のナノツリーが形成されていく様子の SEM 像である。最初に基板上に CuSn 合金膜が形成され、そこからナノツリーの幹となる針状結晶がその上に形成されていくことがわかる。216 秒で幹の直径は 100nm 以下で長さは $1\mu\text{m}$ に達する。1080 秒後には直径はほぼ変わらず幹の長さ方向だけ成長し $2\mu\text{m}$ 以上に成長する。また、幹から垂直方向への枝分かれが発生しているのが見てとれる。この分枝はめっき時間が増加するにつれて増えていくのが 3600 秒後での SEM 像からわかる。

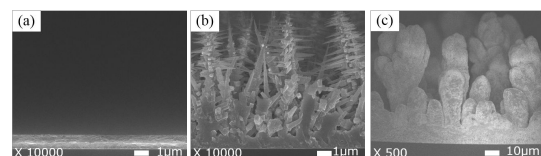


図 1 CuSn 電解めっきの電位依存性による断面 SEM 像 (a) -0.4 [V]、(b) -0.6 [V]、(c) 0.8 [V]

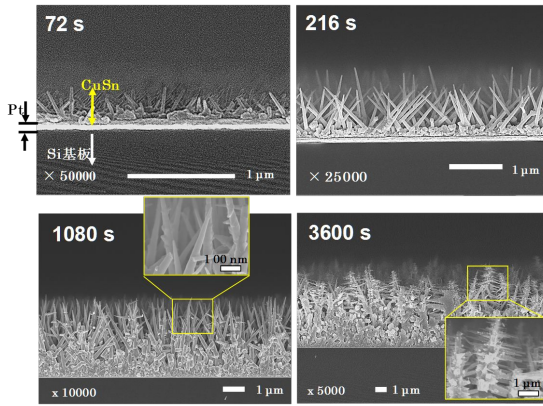


図 2 めっき時間によるナノツリーの成長観察像

次に電解めっき初期とナノツリーが十分に形成された試料による XRD パターンの比較を図 3 に示す。両者に共通する 39° のピークは Pt、 43° 付近にある最大のピークは $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ によるピークで CuSn 合金膜に由来するものである。そしてナノツリーが形成されている場合にのみ存在するのが 42° 、 43.5° 付近のピークであり、これは Cu_3Sn であることがわかった。また、 52° 、 62° のピークもナノツリーの試料だけに観測されるがこれは $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ によるもので、めっき時間が長くなり、膜部分が厚くなった影響だと考えられる。

以上の結果からナノツリーの成長要因の一つとして、めっき電位により著しく組成が変化するが、それを Cu : Sn = 3 : 1 の組成比になるように非常に狭い電位範囲を選択することでナノツリーが成長したと考えられる。

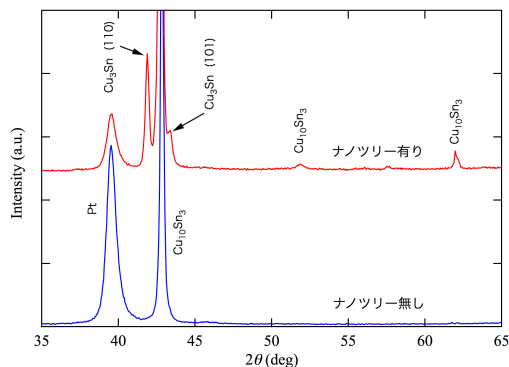


図 3 ナノツリーの有無による XRD パターンの比較

ガスセンサ素子はギャップ長 $10\mu\text{m}$ の Pt 対向電極を作製しその上にナノツリーを成長させることで、ギャップ間をナノツリーで繋げさせた。それを 300°C で大気中において酸化を行うことで酸化物半導体センサを作製した。Pt ギャップ電極の画像とその上にナノツリー成長後およびナノツリー架橋部の SEM 像を図 4 に示す。センサの評価は、この素子をチャンバー内にセンサ素子を装着し、ヒーターにより基板温度を 185°C にして窒素雰囲気下で検知対象ガスを導入した時の電流変化により行った。検知対象ガスは酸化性ガスとして O_2 、還元性ガスとして H_2 、 CO を用いた。測定は一度、真空排気を行ってから N_2 雰囲気中に置換してから各検知ガスを約 6~8%、導入した。測定結果を図 5 に示す。 N_2 は不活性ガスなので電流の時間変化を示さないとしてこれを基準の電流値とした。酸化性ガスである O_2 の場合は電流値が上昇し、還元性ガスである H_2 、 CO は減少した。ここで、ガス検知原理について考察する。ガス吸着に伴う伝導特性の変化は CuSn 合金酸化物ナノツリーによるものである。 Cu_3Sn がすべて酸化し CuO と SnO_2 として存在しているとすると、一般的には CuO は p 型、 SnO_2 は n 型を示し、この場合は CuO の方が多く存在することになるので全体としては p 型を示すと考えられる。酸化性である O_2 は電子受容性をもつので吸着すると、ナノツリーから O_2 に電子が移動し、ナノツリーのホール密度が増加し、電流が増加（抵抗が減少）する。還元性ガスの場合は逆である。このことから試作した CuSn 酸化物ナノツリーは他の酸化物半導体式ガスセンサと同様な機能を有することが確かめられた。

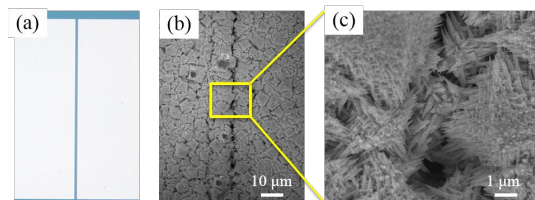


図 4(a) Pt ギャップ電極、(b)、(c) CuSn 合金ナノツリー形成後、ナノツリー架橋部の SEM 像

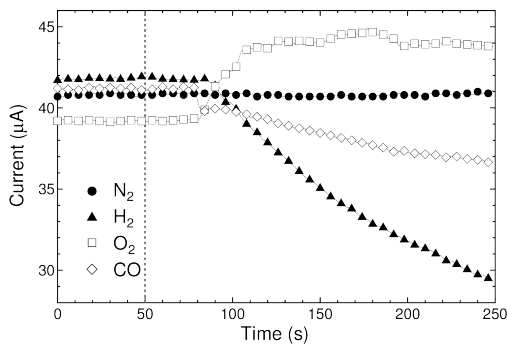


図5 CuSn 合金ナノツリーのガスセンサ特性
50[s]でガスを導入

CuSn 合金の電解めっき形成で自己組織的にナノツリーという新しいナノスケールの構造体の形成方法を発見した。CuSn 合金ナノツリーは木のような構造で単結晶の Cu_3Sn で直角に枝分かれ構造をとり、比表面積が大きいことを示した。またガスセンサ素子を作製し CuSn 合金ナノツリーがガスセンサとして使える可能性を示した。しかしナノツリーの幹部分や枝分かれの発生原因は明らかとなっていない。今後はこれらを明らかにすることでナノツリーの選択的形成や密度の制御、異種材料でのナノツリーの形成等を行いたい。そしてこれらはガスセンサの高感度化、ガス種の選別などに波及するものであり、様々な物質のセンシングなどに応用が期待できるものと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

- (1) 金子直人, 清水智弘, 多田芳広, 田中秀吉, 新宮原正三, “CuSn 合金ナノツリー形成における PEG 添加効果” 電気化学会 2015 年春季大会、横浜国立大学(横浜市) 2015 年 3 月 15 日)
- (2) 金子直人, 新宮原正三, 清水智弘, 田中秀吉, 多田芳広, “CuSn 合金ナノツリーの形成メカニズム”, 電気化学会 2014 年秋季講演大会、北海道大学(札幌市) 2014 年 9 月 27 日.
- (3) 多田芳広, 金子直人, 清水智弘, 新宮原正三, “CuSn 合金ナノツリーの大気中熱酸化と伝導特性評価”, 電気化学会

2014 年秋季講演大会、北海道大学(札幌市) 2014 年 9 月 27 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：微小構造体、電子素子、及び微小構造体の製造方法

発明者：新宮原正三、清水智弘、多田芳広

権利者：関西大学

種類：特許

番号：2014- 062638

出願年月日：2014 年 3 月 25 日

国内外の別：国内

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〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新宮原 正三 (SHINGUBARA, Shoso)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：10231367

(2) 研究分担者

多田 芳広 (Tada, Yoshihiro)

室蘭工業大学・大学院工学(系)研究科

(研究院)・助教

研究者番号：30637202

(3) 連携研究者

清水 智弘 (SHIMIZU, Tomohiro)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号：80581165