

電解メッキ法による金ナノワイヤーの作製 Fabrication of Au nanowire by electroplating method.

○福田直樹¹, 阿久津里奈², 青野孝重², 渡辺忠孝³, 高野良紀³, 高瀬浩一³
*N. Fukuda¹, R. Akutsu², T. Aono², T. Watanabe³, Y. Takano³, K. Takase³

Abstract: We have tried fabricating Au nanowires using anodic porous alumina as a nano template throught electroplating method. the optical properties of Au nanowires are investigated.

1. はじめに

近年, 地球温暖化により二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーに関心が集まっている。政府のエネルギー計画では, 将来的に自然エネルギーの利用 24%まで高めるとしている。現在 2%程度しかない自然エネルギーの利用をここまで増やすには, 安定供給が可能かつ, 無尽蔵に得られる太陽光を用いるのが良いと考えられる。太陽光エネルギーを利用可能なエネルギーに変換する方法には光・電気変換と光・水素変換の 2 種類があるが, 前者では大きな太陽光パネルやコンデンサーを必要とするため費用が高くなるが, 後者では大型装置が必要ないため, 比較的安価にエネルギーをためることが可能である。

そこで今回は, 太陽光の力を借りて水から水素を生成することを試みる。光による水の分解として, 光触媒を用いる方法が知られているが, 通常用いられる酸化チタン (TiO_2) は, 太陽光にわずかにしか含まれない紫外線にしか反応しないため, 生成効率は低くなってしまふ。

しかしながら近年, TiO_2 薄膜に金ナノ粒子を担持させることで, 可視光で水が分解できることが報告された。[1]

これは金ナノ粒子中の自由電子と光が相互作用し, 金表面で電場増強が起こることで自由電子が高いエネルギーを持ち, これが光触媒物質である酸化チタンに移ることで光触媒が活性化されることが, 可視光に対しても生じたものと考えられる(Figure 1)。金ナノ粒子の光吸収は, 粒径に強く依存するため, いろいろなサイズの金ナノ粒子を用いることで太陽光の全波長領域で水素を発生させることが可能となり, エネルギー変換効率が改善できることが期待される。

本実験は, 酸化チタン/金ナノワイヤーの構造を作成し, 全太陽光対応光触媒水分解水素生成システムを構築する

ことを最終目標とする。今回の報告では, その第一歩として金ナノワイヤーの作成について報告する。ナノワイヤーの作製には, 陽極酸化ポーラスアルミナ(APA)をテンプレートに用いた。

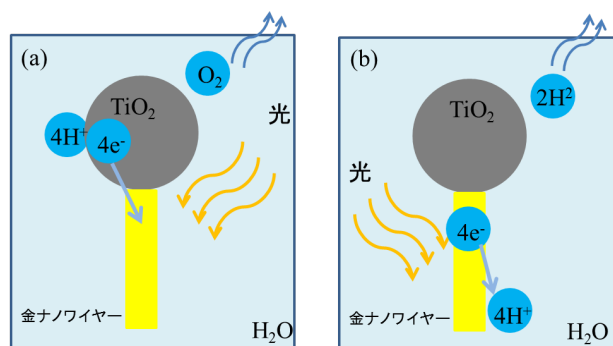


Figure 1. Reaction of TiO_2 ; (a) and Au nanowire; (b)

2. 実験

ナノワイヤーを作製するためのテンプレートの準備には, アルミニウム板(サンプル1)を陽極酸化して得られるAPA とアルミニウム/金酸化シリコン/シリコン (サンプル2)の多層膜を持つアルミニウム板を陽極酸化したものの2種を用いた。ここで, アルミニウム板の陽極酸化は, 規則配置したナノホールが得られる 2step 法を, アルミニウム薄膜基板にはその膜厚を考慮して 1 度だけ陽極酸化を施した。なお, それぞれの試料の作製条件は Table 1 にまとめた。以上の方法で得られたテンプレートを用い, 電解メッキ法により, 金をナノホールへ埋め込み APA 中に金ナノワイヤーを作製した。得られた試料の表面, 断面の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い, 光学特性評価には拡散反射測定を用いた。

Table 1.Condition of sample

	(a)	(b)	(c)
電解質溶液	硫酸 (0.3 M)	シュウ酸 (0.4 M)	シュウ酸 (0.3 M)
PW 処理	8 min	8 min	8 min
交流メッキ	7 Vrms/1 min	7 Vrms/1 min	9 Vrms/1 min
直流メッキ	-7 V/10 sec	-7 V/10 sec	-7 V/20 min

3. 結果

金メッキを施したサンプル 1 の断面 SEM 像を Figure 2 (a) ~ (c) に示す. Figure 2 (a) において, 金がホール中にほとんど埋め込まれていないが, (b), (c) ではそれぞれ, 太さは約 50 nm, 40nm, 長さは約 70 nm, 100 nm の金ナノワイヤーができていることが確認できる.

拡散反射測定の結果を Figure 3 に示す. 750 nm から反射率が下がり始め, 約 700 nm から 500 nm にかけては, (c) は (a), (b) と比較して反射率小さくなるが, すべての試料が約 490 nm の波長で極小値を取ることが分かる.

金メッキを施したサンプル 2 の断面 SEM 像を Figure 4 に示す. この結果からホール中への金の埋め込みは確認できなかった.

4. 考察

今回, サンプル 1 を用いた場合は金ナノワイヤーを製作することには成功したが, 長さが満足するものにいたらなかった. これは陽極酸化の時間が長いため, 絶縁膜が厚くなることで抵抗が上がり, ホール中に埋め込まれる金の量が少なくなったと考えられるので, 今後陽極酸化の時間を短くするなど工夫をする必要がある.

また拡散反射測定から, 極小値を示す波長は, 参考文献によると金のプラズモン吸収によるものであると分かる. 本来金ナノ粒子のプラズモン吸収は 530 nm で起こるとされている. また 700~500 nm で反射率が異なるのは, ナノワイヤーが成長し, プラズモン吸収が起こりにくくなったことが理由であると考えられる.

サンプル 2 を用いた場合はメッキがうまく行われなかった. これは, バリア層のエッチングがうまく行われていないため, 導通が取れなかったことが原因であると考えられる. この問題は, PW 処理の時間を長く行なうことにより最適な条件を見出す.

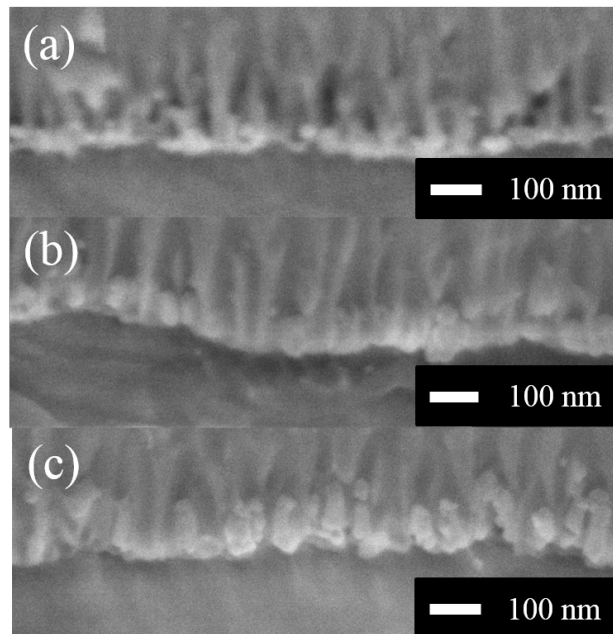


Figure 2. Cross-sectional SEM images of Au nano dots embedded into sample 1

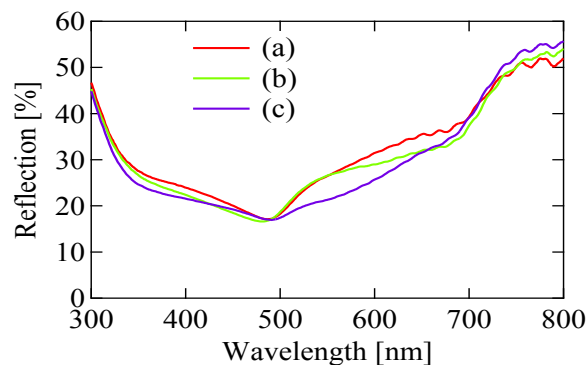


Figure 3. Diffusive reflectance measurement of Au nano dots

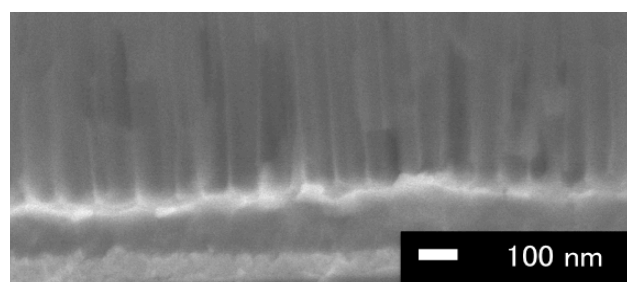


Figure 4. Cross-sectional SEM images of sample 2 after Au electroplating

5.参考文献

[1] I. L. Jiangian et al. Nat. commun. ,2013,4,2651