



2024 年 8 月 9 日

金属ナノワイヤの大量成長を実現、その原理を解明！ ～原子スケールモノづくりの出発点として期待～

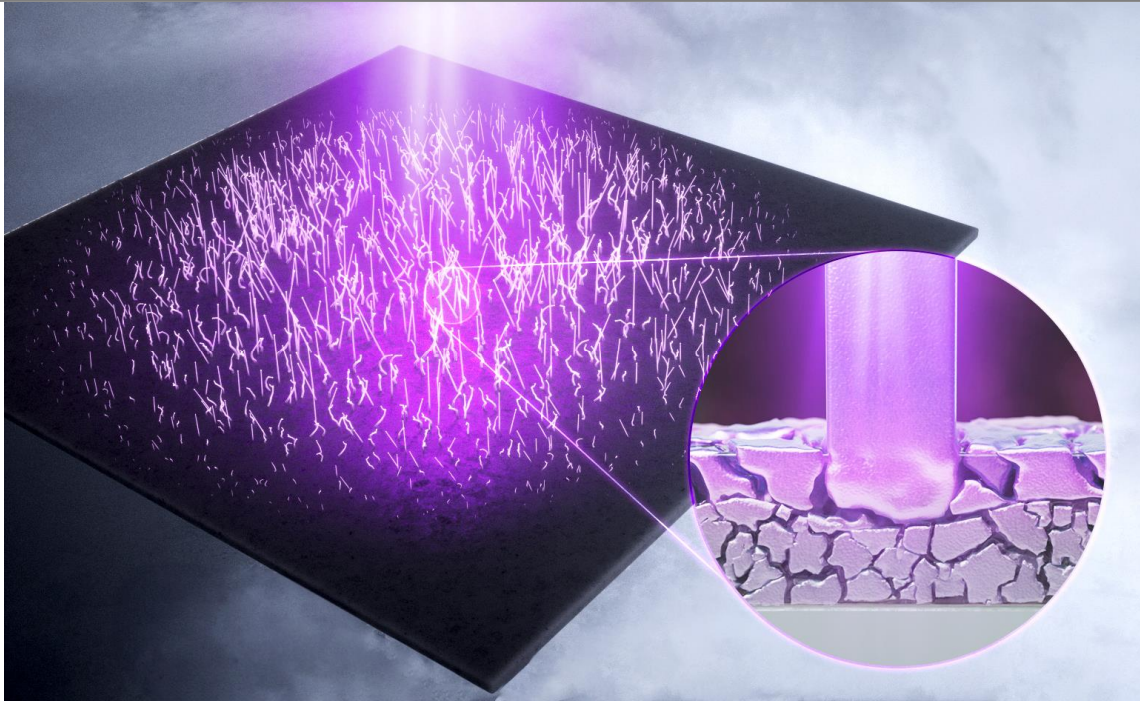
- ・固体中で原子を運ぶ原子拡散^{注 1)}現象を利用した森状金属ナノワイヤ^{注 2)}の大量成長を実現。
- ・基板上に薄膜を堆積、イオンビーム照射、加熱という3プロセスのみで、狙った場所に大量の金属ナノワイヤを垂直に成長。
- ・イオンビーム照射が薄膜内における結晶粒^{注 3)}径の勾配を与え、結晶粒制御が原子拡散のための巨大な駆動力の引き金になり得ることを電子顕微鏡観察ならびに数値計算によって解明。

【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科の木村 康裕 助教、崔 羿(スイ イ) 助教、徳 悠葵 准教授、巨 陽(ジュ ヤン) 教授(研究当時。現:中国浙江大学)らの研究グループは、薄膜内極細結晶粒を制御することによる金属原子の大量輸送の原理を発見し、原子拡散を活用したアルミニウムナノワイヤの大量森状成長手法を開発しました。

ウスカとも呼ばれる1次元ナノ材料の一種である純金属ナノワイヤは、人髪の毛の1000分の1ほどの小さな直径と数百マイクロメートルほどの長さを持つナノテクノロジーにおいて有望な材料の一つです。特に基板に自立成長した欠陥の少ない単結晶^{注 4)}純金属ナノワイヤは、次世代センシングデバイスとしてのガスセンサやバイオマーカー、次世代オプトエレクトロニクスとしてのプラズモン導波路への応用など、広範囲なマイクロ・ナノデバイスの構成材料として注目されており、その量産法の確立が急務となっています。しかし、大量合成法が報告されている半導体、有機材料、金属酸化物ナノワイヤと異なり、原子の自己組織化で純金属ナノワイヤを大量に作り上げる技術が存在しませんでした。本研究では、イオンビーム照射という簡便な方法で金属薄膜の結晶粒分布を制御し、原子輸送のための特異な応力^{注 5)}場を与えることにより、狙った場所に純金属ナノワイヤを成長させる技術開発に成功しました。この成果は、これまで偶発的で少量にしか成長させられなかったボトムアップ的金属ナノワイヤ成長法の道を拓くものであり、有機材料のカーボンナノチューブや半導体ナノワイヤに続く、金属の原子スケールモノづくり技術の出発点になることが期待されます。

本研究成果は、2024 年 8 月 9 日(日本時間)付アメリカ科学振興協会の学術雑誌「Science」に掲載されます。

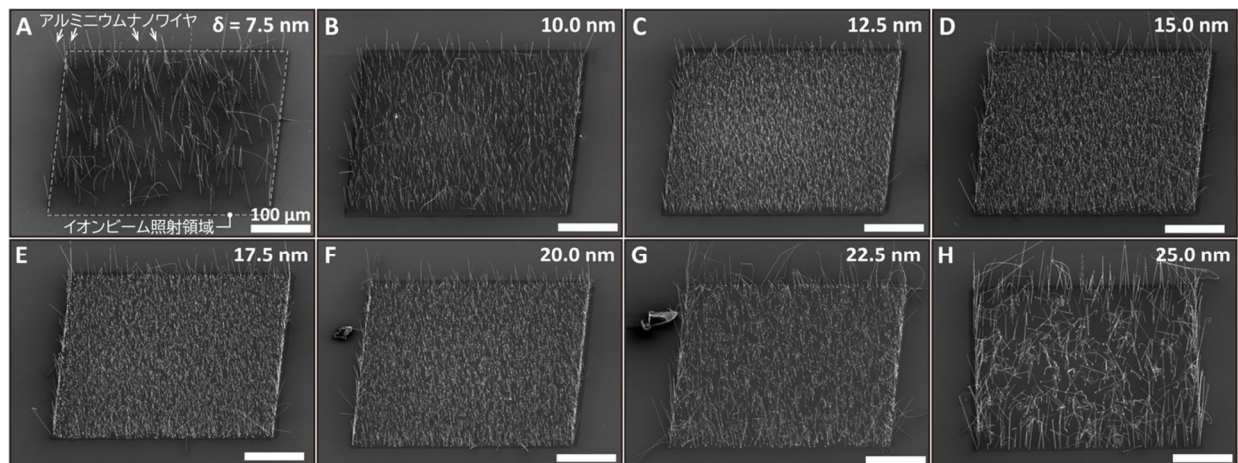


【研究背景と内容】

ウィスカとも呼ばれる純金属ナノワイヤは、単結晶で欠陥の少なさに由来する高い強度を示すだけでなく、電気伝導性や熱伝導性における電子やフォノンの異常散乱、プラズモニック現象から生じる表面光の伝搬や発光を示すことが近年明らかになってきました。特に、自立した垂直配向アルミニウムナノワイヤは、巨大な表面積を持ち、自然酸化に強いいため良好な電気的特性を半永久的に維持でき、また単結晶に由来した強度や硬さ、伸びやすさといった良好な機械的特性を持つというユニークな特徴から、センシングデバイスやオプトエレクトロニクスに対する有望なナノ構成部品として活用されることが期待されています。

このような応用の実現のためには、アルミニウムナノワイヤを安定して、大量につくる手法の開発が不可欠です。原材料を気相で供給し、基板上に予め用意された触媒との反応を介して成長させるという大量合成手法が確立されているカーボンナノチューブや半導体ナノワイヤの場合と異なり、アルミニウムは蒸気圧が低いため気相での供給が難しいこと、仮に気相で供給できたとしても成長の核となる反応触媒が見つからないため、よく知られた既存手法が使えません。ゆえに独自のナノワイヤ成長の手法を確立させることが急務でした。アルミニウムのような金属ナノワイヤを成長させる難しさは、その成長の仕組みにあります。先端からではなく根本から成長するため、金属ナノワイヤと繋がった固相母材中でナノワイヤ成長に供する金属原子を、狙った場所に、しかも大量に運搬する必要があります。しかし、気相中や液相中と違って固相中では原子は活動しにくく、その運搬が困難でした。

本研究は、固相中で原子を大量に運ぶ手段として固相中におけるナノスケール物質輸送現象である原子拡散を採用し、まるで森をつくるように大量のアルミニウムナノワイヤを希望した箇所に成長させる技術を確立しました(図 1)。



δ: イオンビーム照射による薄膜のエッチング深さ

図 1 イオンビームを照射した領域からのみ意図して成長させた森状のアルミニウムナノワイヤの SEM^{注 6)} 像。白い線状のものがアルミニウムナノワイヤ。

本成果を実現した鍵は、原子拡散の源である力(駆動力)を薄膜内部の結晶粒に着目して作り出したことにあります。イオンビーム照射によって薄膜表層のみの結晶粒を粗粒化させ、薄膜表層では粗粒、薄膜下層では細粒となる粒勾配を作り出し(図 2)、この粒勾配が原子拡散の駆動力を増大させる引き金になるという仕組みを有限要素解析^{注 7)}による数値計算で明らかにしました。

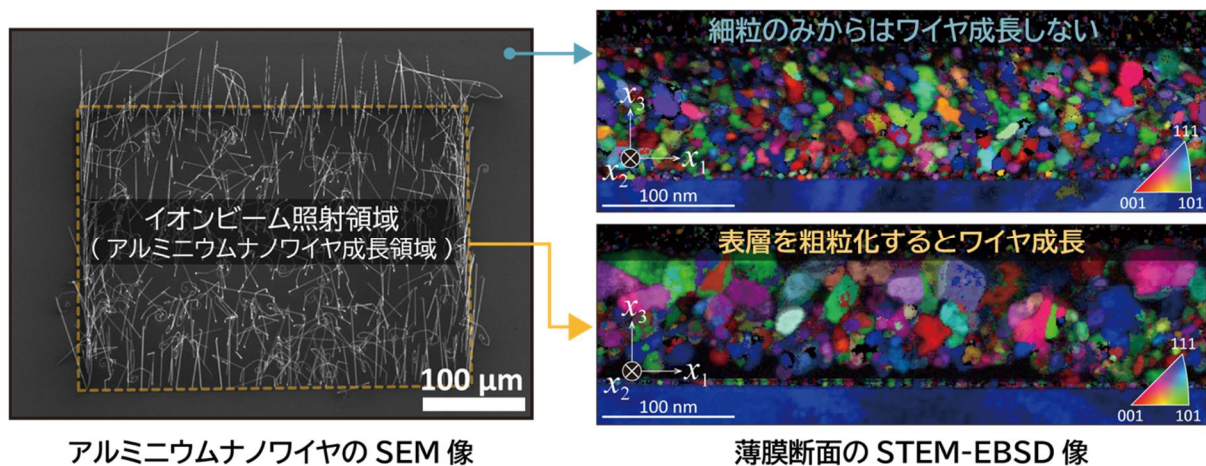
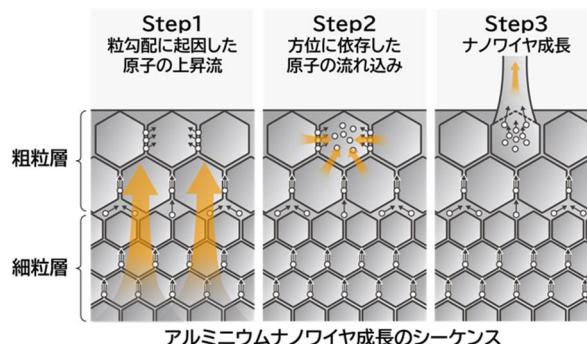


図 2 アルミニウムナノワイヤを有する薄膜断面の STEM^{注 8)}-EBSD^{注 9)} 像。
(右上)ワイヤが成長しないイオンビーム未照射領域、(右下)ワイヤが成長するイオンビーム照射領域。

イオンビーム照射後に薄膜を加熱すると、原子はいくつかの過程を経て運搬されナノワイヤに成長するための準備段階に入ります(図 3)。初期ステップとして、降伏応力^{注 10)}の粒径依存性に由来して粒勾配が原子の上昇流を引き起こし、多くの原子を薄膜表面に運搬します。その後のステップとして、降伏応力の方位依存性に由来して特定粒に向かった原子の流れ込みが生じます。これらの原子の流れはいずれも静水圧応力^{注 11)}勾配に基づいており、有限要素解析によってその値を算出することが可能です。たくさんの原子をため込んだ粒は、それを解放するようにナノワイヤとして成長します(図 4 左)。



ナノワイヤ付薄膜断面の STEM-EBSD 像



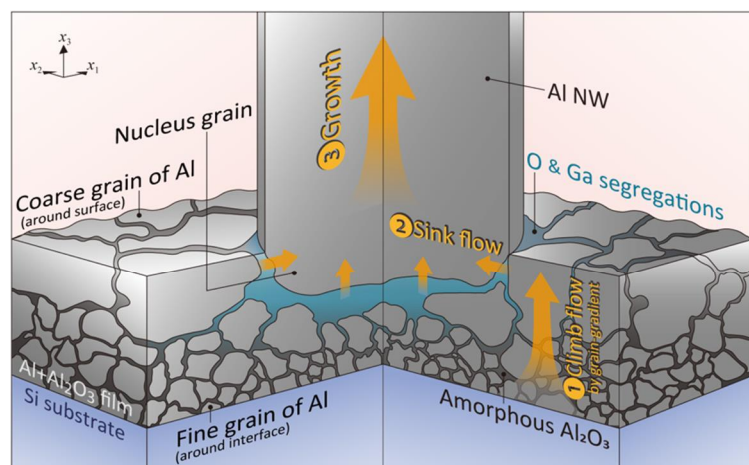
アルミニウムナノワイヤ成長のシーケンス

図 3 (上)ナノワイヤ付薄膜断面の STEM-EBSD 像。(下)ワイヤ成長の順序(シーケンス)。

【成果の意義】

本成果は金属ナノワイヤの大量成長の実現のみならず、成長プロセスの仕組みを透過電子顕微鏡観察と有限要素解析による数値シミュレーションの併用で明らかにしました。この成長プロセスは、原理的には他の金属にも拡張可能であり、これまで閉ざされてきた原子の自己組織化による金属ナノワイヤ製造技術の出発点になると期待されます。

これまでに原子拡散を用いて作られたアルミニウムナノワイヤの本数密度は 1975 年に報告された 2×10^5 本/cm²(表面被覆率 0.04%)が最大であり、本研究は半世紀ぶりにそれを上回る最大 180×10^5 本/cm²を得る成果(図 4 右、表面被覆率 0.51%)を実証しました。本研究は、多岐に渡るマイクロ・ナノデバイスへの応用を志向した原子スケールモノづくり技術の創出に繋がると期待されます。



大量の原子輸送を可能にする結晶粒勾配に基づくアルミニウムナノワイヤ成長の様子

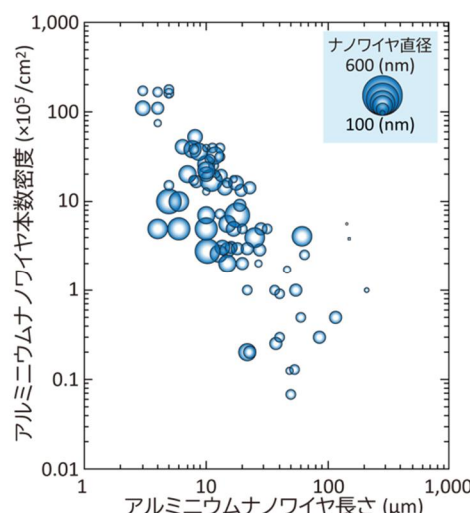


図 4 (左)提唱したアルミニウムナノワイヤ成長機構を示すイメージ図。ケイ素(Si)の基板の上にアルミニウム(Al)と酸化アルミニウム(Al_2O_3)からなる薄膜を堆積。①原子の上昇流(climb flow)が起きる。②原子の流れ込み(sink flow)が起きる。③アルミニウム(Al)ナノワイヤ(NW)が成長していく。(右)実験で成長させたナノワイヤの本数密度と長さのグラフ。縦軸の値が最大で 180×10^5 本/cm²となった。

本研究は、以下の事業による支援を受けて行われました。

科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 さきがけ

研究課題：「電子流による原子拡散に基づくナノワイヤ結晶性デザイン」(JPMJPR2094)

研究代表者：木村 康裕

日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(S)

研究課題：「革新的応力場制御による高秩序ナノ空間構造体の創製と展開」(17H06146)

研究代表者：巨 陽

【用語説明】

注 1)原子拡散：

固体中の原子輸送現象であり、原子濃度勾配、静水圧応力勾配、温度勾配、電位勾配などが駆動力となる。

注 2)ナノワイヤ：

人髪の毛の直径の1000分の1程度の直径(直径 100～600 ナノメートル程度)を有した1次元の線状ナノ構造体。

注 3)結晶粒：

原子が規則的に並んでいる固体の塊のことで、本成果では数ナノメートルから数十ナノメートルの極細粒を扱っている。

注 4)単結晶：

物体の中の原子配列の向きが同じである固体を指す。

注 5)応力：

物体内部に働く仮想的な面に対する単位面積あたりの力。

注 6)SEM：

走査電子顕微鏡。細く絞った電子線を試料に照射・走査し、照射点で反射もしくは発生する電子を検出して画像化する顕微鏡。光学顕微鏡では不可能な、小さな物を観察することが可能。

注 7)有限要素解析：

連続体力学の問題を解く解析手法の一つ。

注 8)STEM：

走査透過電子顕微鏡。細く絞った電子線を試料に照射・走査し、照射点から出てくる透過波もしくは回折波を検出して画像化する顕微鏡。SEMよりもより小さな物を観察することが可能。

注 9)EBSD：

結晶粒の傾き具合を示す方位を解析する手法。

注 10)降伏応力:

材料に負荷を加えて変形させた際に、除荷しても元に戻らなくなる(変形の影響が残る)臨界の応力値。材料強度の指標となる。

注 11)静水圧応力:

水の中に沈めた物体に加わる圧力のように物体表面の垂直方向に作用する応力。平均垂直応力とも呼ばれる。

【論文情報】

雑誌名:Science

論文タイトル:Growth of metal nanowire forests controlled through stress fields induced by grain gradients

著者:*木村 康裕(名古屋大学・助教)、崔 羿(名古屋大学・助教)、鈴木 崇真(名古屋大学・卒業生)、田中 悠貴(名古屋大学・卒業生)、田中 貴章(名古屋大学・卒業生)、徳 悠葵(名古屋大学・准教授)、*巨 陽(研究当時:名古屋大学・教授、現:浙江大学・主任教授)

DOI:10.1126/science.adn9181

【研究者連絡先】

東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科

助教 木村 康裕(きむら やすひろ)

TEL:052-789-5122

E-mail:yasuhiro.kimura [at]nagoya-u.jp

【報道連絡先】

東海国立大学機構 名古屋大学広報課

TEL:052-558-9735 FAX:052-788-6272

E-mail:nu_research [at]t.mail.nagoya-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL:03-5214-8404 FAX:03-5214-8432

E-mail:jstkoho [at]jst.go.jp

【JST 事業に関すること】

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔(あんどう ゆうすけ)

TEL:03-3512-3526 FAX:03-3222-2066

E-mail:presto [at]jst.go.jp