

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2006～2010

課題番号：18106003

研究課題名（和文） 高い秩序度を有する金属ナノマテリアルの創製と展開

研究課題名（英文） Formation of Metallic Nanomaterials by Controlled Atomic Accumulation and Their Characterizations

研究代表者

坂 真澄（SAKA MASUMI）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20158918

研究成果の概要（和文）：原子拡散と再配列の現象を論理的に取り扱い、これを制御する科学基盤を確立した。これに基づき、生成位置や直径、長さ、真直度等の幾何学的様態が制御された秩序度の高い各種金属ナノマテリアル（ナノワイヤ、ナノコイル、ナノチューブおよびナノボール）の創製を実現した。さらにその物理的（機械的、電気的、電磁氣的）特性を正確に把握すると共に、当該金属ナノマテリアルの応用のために形態修正（溶接、切断、曲げ）手法や量産技術化基盤を開拓した。

研究成果の概要（英文）：The scientific bases of the mechanisms for controlling the atomic diffusion as well as the accumulation of diffused atoms have been established, and various kinds of metallic nanomaterials such as nanowire, nanocoil, nanotube and nanoball with desired geometries, i.e., diameter, length and shape, etc., have been successfully formed at a desired location of interest. The mechanical, electrical and electromagnetic properties of the fabricated nanomaterials were investigated. Moreover for their future applications, modification technologies, such as welding, cutting and bending, and the basis of their mass production technique were developed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	23,400,000	7,020,000	30,420,000
2007年度	17,100,000	5,130,000	22,230,000
2008年度	12,700,000	3,810,000	16,510,000
2009年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2010年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
総計	74,800,000	22,440,000	97,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：金属ナノマテリアル、原子拡散、原子集約、原子再配列、高い秩序度

1. 研究開始当初の背景

ナノマテリアルの作製は、原子や分子等を目的とする作製物へと配列するボトムアップ手法に依るところが主流であるが、その多くは素材の化学的特性に依存し、偶発的な要素のある化学的手法では組成の安定性に加えてその生成位置や直径、長さ、真直度等の幾何学的様態の制御が必ずしも容易ではない。また生成効率に難のある場合もある。さ

らにナノマテリアルの利用・応用に際しては、材料の十分な物理的特性評価に加えて、実際に材料を組み立てる技術が必須であるが、ナノマテリアルを活用するための基盤技術は世界的に未だ不足している状況にある。

2. 研究の目的

本研究は、原子拡散と再配列の現象を論理的に取り扱い、これを制御する科学基盤を確

立し、これまでに実現されていない秩序度の高い金属ナノマテリアルの創製を実現すると共に、その物理的特性を正確に把握することで創製したナノマテリアルの展開・応用を図るものである。高密度電子流を駆動力として、原子を拡散させ、拡散した原子を意図した特定箇所に局所的に集約して高い圧縮応力を発生させ、圧縮応力を急激に解放することに伴って原子を排出して再配列させるという独自の発想に基づく原子制御の科学基盤を構築する。

3. 研究の方法

世界で初めて実現したエレクトロマイグレーション (EM) によるナノ材料創製の数値シミュレーション手法を駆使して、ナノ材料を創製するための試験片を設計・作製し、高分解能デジタルマイクロスコープ、走査電子顕微鏡、およびマイクロプローバ等を駆使してナノ材料の創製実験を行った。また創製したナノ材料をナノロボティクスマニピュレータにより高精度に操作すると共に、独自の各種材料評価手法を新規に開発して、ナノ材料の機械的・電気的・磁気的特性を定量的に評価した。さらにナノマテリアルの各種形態修正技術 (接合、切断、曲げ) や量産技術基盤を新たに開拓して、創製した金属ナノマテリアルの応用・展開を図った。

4. 研究成果

(1)原子拡散と再配列制御の理論的考察 試験片に与える電流、温度、試験片の物性と形状等に関するナノ材料創製のための最適条件を理論的に抽出するべく、EM による原子

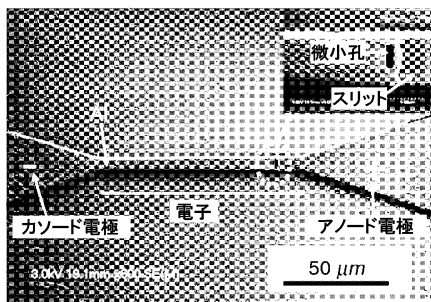
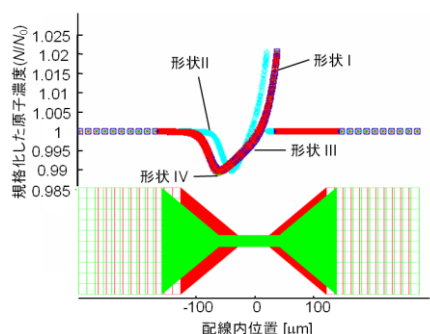


図1 原子流束発散に着目した数値シミュレーション結果の一例 (上) と試験片 (下)

流束発散に着目したナノストラクチャー創製の数値シミュレーション手法を世界に先駆けて構築した (図1)。ナノワイヤ創製のための支配因子を明らかにすると共に、高効率なナノストラクチャー創製のための試験片形状等を見出した。また EM により多量の原子を集約できる条件 (電流、基板温度) を数値シミュレーションにより見出すことに成功し、効率的、かつ理論的な金属ナノ・マイクロマテリアル創製を可能にした。

(2)各種金属ナノマテリアルの創製

アノード端にスリットを入れた SiO₂ 被覆型の Al 薄膜配線を作製して拡散させた Al 原子を局所的に集約することで、高アスペクト比の Al ナノワイヤを創製することに成功した。また当該 Al ナノワイヤが連続的に成長することを世界で初めてその場観察した。

EM により Al 配線試験片のアノード端に集約した原子を大気中に排出することで、直径 2~7μm の Al 微小ボールを作製することに成功した。また真空チャンバ内での実験より、真円度の高い微小ボールの創製には表面張力が機能する気圧が不可欠であることを明らかにした。さらにアノード端の温度を変化させて微小孔からの Al 原子排出温度を制御することで、ナノワイヤ、微小ボールを高い秩序度で選択的に作製できることを世界に先駆けて見出した (図2)。

直径数 10nm の Cu ナノワイヤに Pt 膜を不均一に蒸着して熱応力誘起の曲げモーメントを発生させることでナノワイヤをらせん状に曲げる手法を提案し、世界最小となる金属被覆ナノコイル (素線径: 70nm、コイル径: 300nm) を実現した (図3)。また Pt ナノワイヤを心材に巻きつけて局所的な塑性変形を誘起し、電極チップ上に通電可能なマイクロコイル (素線径: 800nm、コイル径: 10μm、巻数: 2) を作製することに成功した。

アノード端に微小孔を有する保護膜被覆型 Al 配線において、肉厚が数 10nm の Al ナ

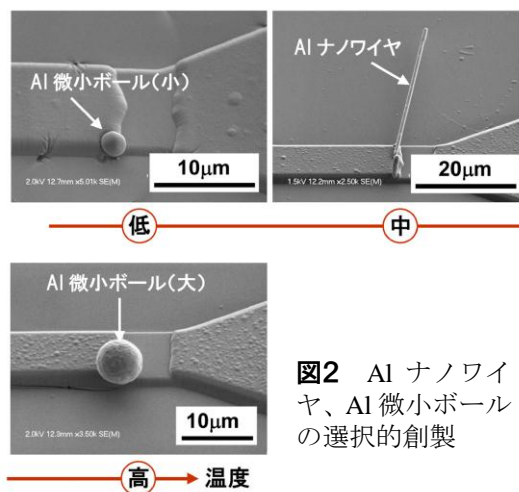


図2 Al ナノワイヤ、Al 微小ボールの選択的創製

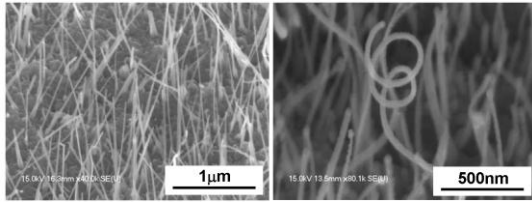


図3 Cu ナノワイヤ (左) と金属被覆ナノコイル (右)

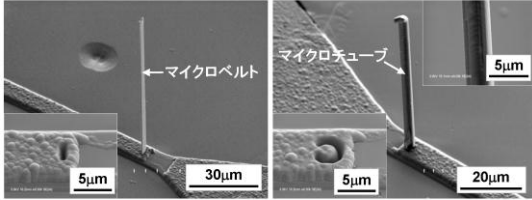


図4 創製したマイクロベルト (左) とマイクロチューブ (右)

ノチューブの形成を確認した。また当該試験片に付与する電流量と基板温度に加えて微小孔の導入深さと形状を制御することで、より厚肉の金属マイクロベルトや金属マイクロチューブなる多量の原子の集約を必要とする構造体の作製にも成功した (図4)。

直交させた2種類の元素の薄膜配線に付与する電流量を制御して2元素ナノワイヤを創製するための数値解析手法の基礎を確立した。また Al 配線内に異種元素を注入して異種元素を含むナノ材料を形成した。さらにナノワイヤを心材として外表面に異種元素を堆積させた後に当該構造体を高温放置し、中心ナノワイヤをクリープ流動させることで、2元素の螺旋構造体を実現した。

(3)機械的・電氣的・磁氣的特性評価 機械的特性評価では、超高分解能荷重センサ (10nN分解能) を開発してナノ材料試験機を構築し、近接させた2本の荷重プローブにより Pt ナノワイヤの局所的な領域に高い応力を生じさせて、収録した荷重-変位曲線を数値解析により再現することで、同ワイヤの弾塑性特性 (弾性係数、降伏応力、硬化係数) を評価することに成功した (図5)。EM により作製した Al ナノワイヤの弾塑性特性を取得し、当該 Al ナノワイヤの降伏応力がバルク値の20倍なる極めて高い強度を有することを定量的に実証した。また光学顕微鏡下で行えるナノワイヤの機械的特性試験法を開発し、直径100nm以下のCuOナノワイヤの縦弾性係数と強度の直径依存性を明らかにすると共に、Cuナノワイヤの破断強度がCuの理想強度 (弾性係数/10) に近いことを実証した。さらに集中質量型原子間力顕微鏡法により、基板上に創製した金属ナノ材料の弾性特性評価を可能にした。

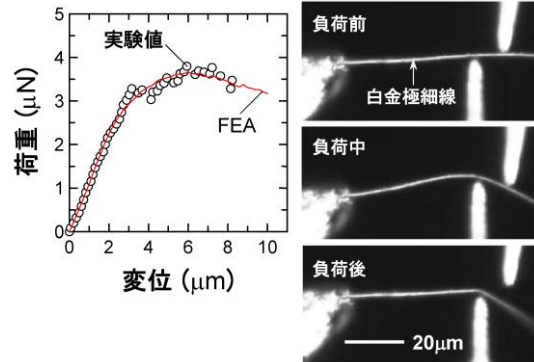


図5 ナノワイヤの機械的特性評価

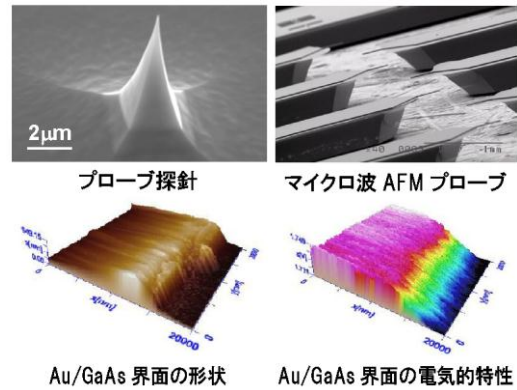


図6 マイクロ波原子間力顕微鏡による電氣的特性の評価

電氣的特性評価では、4探針型原子間力顕微鏡プローブの電極寸法および形状の最適化を行い、幅400nmなる微細配線の局所領域における電流-電圧関係を計測し、導電率を定量的に評価することに成功した。また超音波励振磁性振子を金属ナノ薄膜上で振動させて薄膜内に高密度な渦電流場を形成すると共に、この渦電流に起因する磁性振子の位相変化より未知の金属ナノ薄膜の導電率を定量的に評価することに成功した。さらにマイクロ波原子間力顕微鏡プローブを開発して原子間力顕微鏡の既存機能である表面形状計測と同時に、新たにナノワイヤなどの材料表面の電氣的特性分布の非接触評価を実現した (図6)。マイクロ波導波路の基板として導波損失の少ないガリウム砒素を用い、微細加工プロセスにより、マイクロ波導波プローブの基本になるカンチレバーを作製した。またスパッタリングによりガリウム砒素カンチレバーの上下表面に金属膜を蒸着させ、マイクロストリップライン構造の導波路を形成した。さらに集束イオンビーム加工によりカンチレバー探針部の導波路を完成させた。

金属被覆ナノコイルに関して、原子間力顕微鏡プローブを用いてCuナノワイヤに座屈曲げ変形を誘起して計測した弾性係数と、ナノコイルの幾何学的形状より、同ナノコイルのばね特性を評価することに成功した。電極

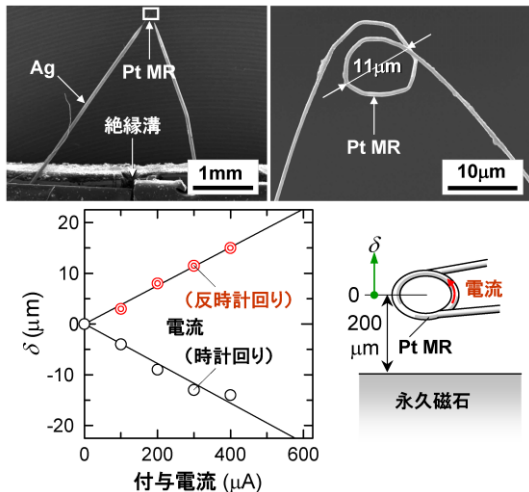


図7 作製した金属マイクロリング (MR、上) と電磁気特性 (下)

チップ上に作製した金属マイクロリングを永久磁石上に配置し、通電時のリングと永久磁石との電磁氣的相互作用によるリングの垂直移動量を測定することで、リングの電磁氣的特性を評価することに成功した (図7)。

(4) ナノマテリアルの展開・応用 ジュール熱を利用した金属ナノワイヤの接合、切断手法を世界に先駆けて提案した。直径 800nm なる Pt ナノワイヤ同士を対向させた接触部に直流電流を付与して生じるジュール熱を利用して、同ワイヤ同士を接合することに成功した (図8)。また走査電子顕微鏡によるその場観察より、一定直流電流の付与下において本溶接が自己完了できることを発見した。さらに金属ナノワイヤを高確度にジュール熱接合、切断するために、ワイヤの接触部における熔融現象を支配するパラメータを世界に先駆けて提案すると共に、当該パラメータが溶接環境や溶接位置が異なる場合でも有効であることを実証した。

ジュール熱を利用して異種金属同士のナノ接合に成功した。これを利用して、電極チップ上に直径 10μm 以下の異種金属接合部を含むナノ熱電素子を形成し、当該溶接部でゼーベック効果とペルチェ効果の両方の熱電現象を観察することに成功した (図9)。さらに当該ナノ熱電素子のゼーベック効果を利用して、通電下にある直径 5μm なる金属細線の温度分布を測定することに成功した。これらの成果はナノ熱電デバイスの構築に極めて重要な知見である。

流体の流動性を向上できる U 型金属ナノチューブの開発に成功した。また当該チューブの開口部に開発したマイクロ波原子間力顕微鏡プローブを配置してチューブ内の液体の導電率、誘電率の変化を検知するナノチューブ流体センサシステムを考案した。

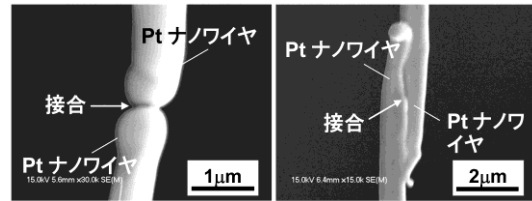


図8 ナノワイヤの直線 (左) および重ね接合 (右)

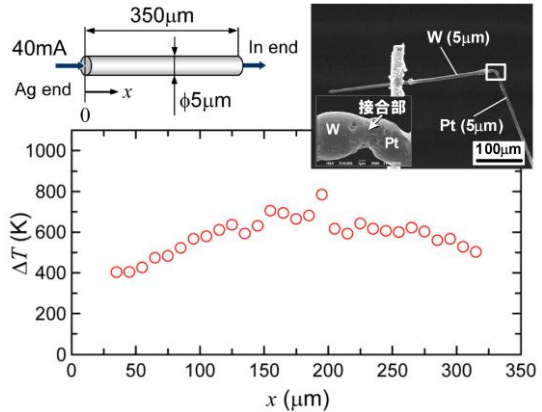


図9 ナノ熱電素子による細線温度分布測定

金属ナノワイヤ等のはり構造体と静電容量センサとを組み合わせることで、測定範囲が変更可能な荷重センサを考案した。さらに高い降伏応力を有する金属ナノワイヤの曲げ負荷に対する変形より、高感度に広範囲の荷重が計測できることを実証した。また回路抵抗変化を利用した微小力センシングの基礎として、一定直流電流の通電下にある金属極細線に電位差測定端子を配置し、測定区間内の幾何学的変化に対する回路抵抗変化を高精度に捉えることに成功した。

(5) ナノマテリアル創製指針の策定と量産技術化

試験片が寿命に至るまでのナノマテリアル創製の数値解析に成功し、最適創製速度と試験片長寿命の観点から、大量のナノマテリアルを効率的に創製する要件を見出した。また当該解析結果とこれまでの金属ナノマテリアル創製条件を踏まえて、秩序度の高い各種ナノマテリアルを創製するための指針を策定した。同一構造試験片を用いた異なる原子拡散現象 [EM およびストレスマイグレーション (SM)] によるナノマテリアル創製や、半導体ナノワイヤの創製にも成功し、策定した指針の有用性を確認した。量産技術化基盤の検討として、直列回路型試験体と並列回路型試験体を考案・試作し、前者を用いて EM により複数の金属ナノワイヤを同時に創製すると共に、戦略的高度創製の指針を策定した (図10)。これらは産業化に向けた重要課題である量産化に極めて重要な知見である。

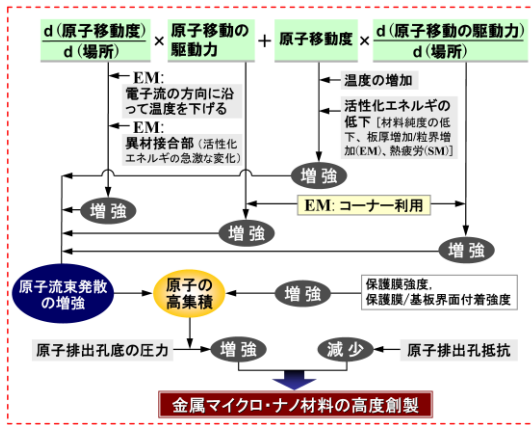


図10 戦略的高度創製の指針

以上の研究成果に基づく世界的にも独創的な専門書を本研究組織のメンバーのみで執筆し、2011年1月にSpringerより発刊した。

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59件)

1. Y. Lu, H. Tohmyoh, M. Saka, Forming microstructures by controlling the accumulation and discharge of Al atoms by electromigration, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 査読有, 44 (2011), pp.045501-1-045501-7.
2. H. Tohmyoh, M.A.S. Akanda, M. Saka, Small-span bending test for determination of elastic-plastic properties of ultrathin Pt wires, *Appl. Phys. A*, 査読有, 103 (2011), pp.285-291.
3. M. Muraoka, S. Komatsu, Characterization of films with thickness less than 10 nm by sensitivity-enhanced atomic force acoustic microscopy, *Nanoscale Res. Lett.*, 査読有, 6 (2011), pp.33-1-33-6.
4. M. Muraoka, Nanomachining by rubbing at ultrasonic frequency under controlled shear force, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 査読有, 11 (2011), pp.1986-1990.
5. K. Sasagawa, A. Kirita, S. Fukushi, M. Saka, Simulation of nanostructure production by electromigration considering specimen's shape, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 査読有, 10 (2010), pp.6036-6040.
6. L. Zhang, Y. Ju, A. Hosoi, A. Fujimoto, Microwave atomic force microscopy imaging for nanometer-scale electrical property characterization, *Rev. Sci. Instrum.*, 査読有, 81 (2010), pp.123708-1-123708-4.
7. Y. Toku, M. Muraoka, Helical formation of coated nanowires by viscous flow of core material, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, 査読有, 2 (2010), pp.197-202.
8. A. Hosoi, M. Hamada, A. Fujimoto, Y. Ju, Properties of M-AFM probe affected by nanostructural metal coatings, *Microsyst. Technol.*, 査読有, 16 (2010), pp.1233-1237.
9. X. Zhao, M. Saka, M. Yamashita, F. Togoh, Evaluation of the dominant factor for electromigration in sputtered high purity Al films, *Trans. ASME, J. Electron. Packag.*, 査読有, 132 (2010), pp.021003-1-021003-9.
10. M.A.S. Akanda, H. Tohmyoh, M. Saka, An integrated compact unit for wide range micro-Newton force measurement, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, 査読有, 4 (2010), pp.545-556.
11. H. Tohmyoh, S. Fukui, Self-completed Joule heat welding of ultrathin Pt wires, *Phys. Rev. B*, 査読有, 80 (2009), pp.155403-1-155403-7.
12. H. Tohmyoh, A governing parameter for the melting phenomenon at nanocontacts by Joule heating and its application to joining together two thin metallic wires, *J. Appl. Phys.*, 査読有, 105 (2009), pp.014907-1-014907-9.
13. Y.B. Lu, M. Saka, Effect of purity on the fabrication of Al micro/thin-materials by utilizing electromigration, *Mater. Lett.*, 査読有, 63 (2009), pp.2294-2296.
14. K. Sasagawa, S. Fukushi, Y. Sun, M. Saka, A numerical simulation of nanostructure formation utilizing electromigration, *J. Electron. Mater.*, 査読有, 38 (2009), pp.2201-2206.
15. H. Tohmyoh, H. Takeda, M. Saka, Fabrication of a free-standing Pt micro-ring on an electrode chip as a small magnetic source, *J. Micromech. Microeng.*, 査読有, 19 (2009), pp.085013-1-085013-5.
16. M. Saka, K. Kato, H. Tohmyoh, Y. Sun, Controlling electromigration to selectively form thin metal wires and metal microspheres, *J. Mater. Res.*, 査読有, 23 (2008), pp.3122-3128.
17. M. Muraoka, N. Settsu, M. Saka, Residual-strain-induced nanocoils of metallic nanowires, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 査読有, 8 (2008), pp.439-442.
18. M. Saka, Y.X. Sun, S.R. Ahmed, Heat conduction in a symmetric body subjected to a current flow of symmetric input and output, *Int. J. Thermal Sci.*, 査読有, 48 (2008), pp.114-121.
19. Y. Ju, T. Kobayashi, H. Soyama, Development of a nanostructural microwave probe based on GaAs, *Microsyst. Technol.*, 査読有, 14 (2008), pp.1021-1025.
20. H. Tohmyoh, T. Imaizumi, H. Hayashi, M. Saka, Welding of Pt nanowires by Joule heating, *Scripta Mater.*, 査読有, 57 (2007), pp.953-956.

21. B.-F. Ju, Y. Ju, M. Saka, Quantitative measurement of submicrometre electrical conductivity, J. Phys. D: Appl. Phys., 査読有, 40 (2007), pp.7467-7470.
22. M. Saka, F. Yamaya, H. Tohmyoh, Rapid and mass growth of stress-induced nanowhiskers on the surfaces of evaporated polycrystalline Cu films, Scripta Mater., 査読有, 56 (2007), pp.1031-1034.

[学会発表] (計 8 9 件)

1. Y. Ju, Development of a nanostructural microwave probe for atomic force microscopy, International Symposium on Precision Engineering and Micro/Nanotechnology 2009, Hangzhou, China, October 29, 2009, 基調講演.
2. M. Saka, H. Tohmyoh, M. Muraoka, Y. Ju, K. Sasagawa, Formation of Metallic micro/nanomaterials by utilizing migration phenomena and enhancement of their functions, The 6th International Forum on Advanced Material Science and Technology, Hong Kong, China, June 12, 2008, 基調講演.

[図書] (計 2 件)

1. M. Saka (Ed.), M. Saka, K. Sasagawa, M. Muraoka, H. Tohmyoh, Y. Ju (Authors), Metallic Micro and Nano Materials – Fabrication with Atomic Diffusion, Springer, 2011, 1 - 225 頁.
2. 新宮原正三, 笹川和彦, ほか 13 名著, 金属微細配線におけるマイグレーションのメカニズムと対策, サイエンス&テクノロジー, 2006, 1 - 206 頁.

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

1. 名称: マイクロ波原子間力顕微鏡のマイクロ波導波プローブ
発明者: 巨陽, 小林哲也
権利者: 国立大学法人東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2008-070592
出願年月日: 2008 年 3 月 19 日
国内外の別: 国内
2. 名称: 金属配線の信頼性評価装置及び方法, 並びに金属配線の信頼性評価のためのプログラムを格納した記録媒体
発明者: 笹川和彦
権利者: 科学技術振興機構
種類: 特許
番号: 特願 2007-246243
出願年月日: 2007 年 9 月 21 日
国内外の別: 国内

3. 名称: ナノ材料を曲げる方法およびナノ材料の作動装置
発明者: 村岡幹夫, 燈明泰成, 坂真澄
権利者: 国立大学法人東北大学, 国立大学法人秋田大学
種類: 特許
番号: 特願 2007-089548
出願年月日: 2007 年 3 月 29 日
国内外の別: 国内
4. 名称: ナノ材料接合方法, ナノ材料切断方法, ナノ材料接合装置およびナノ材料切断装置
発明者: 燈明泰成, 坂真澄, 村岡幹夫
権利者: 国立大学法人東北大学, 国立大学法人秋田大学
種類: 特許
番号: 特願 2007-089547
出願年月日: 2007 年 3 月 29 日
国内外の別: 国内
5. 名称: 金属ナノワイヤの製造方法および金属ナノワイヤ
発明者: 坂真澄, 山谷文彦
権利者: 国立大学法人東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2006-211626
出願年月日: 2006 年 8 月 3 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://king.mech.tohoku.ac.jp/saka/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂 真澄 (SAKA MASUMI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 2 0 1 5 8 9 1 8

(2) 研究分担者

笹川 和彦 (SASAGAWA KAZUHIKO)
弘前大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 5 0 2 5 0 6 7 6

巨 陽 (JU YANG)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 6 0 3 1 2 6 0 9

村岡 幹夫 (MURAOKA MIKIO)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授
研究者番号: 5 0 1 9 0 8 7 2

燈明 泰成 (TOHMYOH HIRONORI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 5 0 3 7 4 9 5 5