

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18683

研究課題名（和文）原子直視法によるサブ10nm級局所融解加工の開発

研究課題名（英文）The development of sub-10 nm scale localized melting processing by direct atomic observation

研究代表者

木塚 徳志（Kizuka, Tokushi）

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：10234303

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：ナノメートルサイズの物質や構造を加熱してその構造を制御する技術を開発した。ナノメートルサイズの接点などのナノ構造にパルス波を印加し、10nm以下の局所領域を加熱して、融解、相変態や溶接などの加工を行った。これらの加工におけるナノ構造の構造ダイナミクスを、透過電子顕微鏡格子像法によって原子レベルでその場で観察し、加工条件と構造変化の関係を調べた。また、カーボンや金属などの薄膜やナノメートルサイズの物質をレーザー加熱したときの相変態、粒成長や運動などを、同じ手法でその場で観察した。こうした原子直視型解析をもとにして、サブ10nm級局所融解加工法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに様々なナノメートルサイズの粒子や構造、例えば、原子クラスター、フラーレン分子、ナノチューブやナノメートル接点などが発見されて、その実用化が期待されてきた。こうした粒子や構造を素子として機能させるためには、これらを加工し、集積化する必要がある。本研究では、こうした加工ができる局所的な加熱技術を、透過電子顕微鏡法をもとに開発し、ナノメートルサイズの金属接点などに応用した。

研究成果の概要（英文）： Ultimate heating techniques to control the structures of nanometer-sized materials and structures were developed. Pulse voltages were applied to nanometer-sized contacts and isolated nanostructures so that sub-10 nm scale local regions in them were heated to perform various processing, e.g., melting, phase transformation, and welding. The structural dynamics during the processing was in situ observed on an atomic scale by lattice imaging of transmission electron microscopy to investigate relationship between processing conditions and structural variation. Laser heating of nanometer-sized materials and thin films of carbon and metals was also performed and phase transformation, grain growth, and motion were observed in situ by the transmission electron microscopy. Based on the evaluations by these atomistic observation, sub-10 nm scale local melting processing methods were developed.

研究分野：ナノ工学

キーワード：ナノメートル加工 ナノメートル物質 融解 溶接 接合 相変態 電子顕微鏡 その場観察

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、ナノメートル微小針のピコメートル精度操作を組み入れた「その場高分解能透過型電子顕微鏡法」(原子直視ナノ構造個別解析法)を開発し、この手法によって、単原子が1列に並び単原子ワイヤーやワイヤー幅が数原子分のナノワイヤー、およびナノクラスターを2つのナノ電極で挟んだ構造をもつナノ複合素子など極限微小構造素子を作製して、その研究を進めてきた[1-3]。研究代表者は、この原子直視ナノ構造個別解析法を、ナノ物質を原子レベルの空間分解能で直視して原子配列とそのダイナミクスを直接観察し、同時に、そのナノ物質の原子配列、機械的特性、電気伝導特性、光学特性を調べられるように発展させた[4-6]。特に、極限微小素子個々の機械的特性を材料力学的に解析できる実験法を開発し、単原子ワイヤーを構成する個々の原子の元素を同定するまでに至った[7]。これによって、構造解析は、元素まで含めた原子配列を解析するレベルに到達した。こうした本研究開始までの研究の進展によって、研究代表者は、原子・ナノメートルレベルの局所領域にも、電圧を印加して、もしくは高強度レーザーを照射して、相変化や融解を起こし、微小極限の接合・溶接が実現する可能性を見出した。この挑戦的な加工と解析は、ナノ物質工学における萌芽研究になりうると考えた。

2. 研究の目的

これまでに様々な孤立型ナノメートル物質、例えば、原子クラスター、フラーレン分子、ナノチューブなどが作製され、その特異な構造と諸特性が見出され、その応用が期待されてきた[8, 9]。こうしたナノ物質は集合体として利用された例はあるものの、ナノ物質本体の開発数に比較すると、それぞれが実用段階まで応用される確率は低い[10, 11]。その一因は孤立したナノ物質を集積回路や機械的駆動システムなどへ、個別に、自由に、組み入れる技術が十分に確立していないためである。本研究の目的は、研究代表者がこれまで開発してきた原子直視ナノ構造個別解析法を用いて、ナノ物質やナノ構造の一部、もしくは、全体を電圧印加やレーザー照射によって加熱して相変化や融解を起こし、サブ 10nm レベルの局所の構造を制御し、それを集積化して利用する礎となる技術を開発することである。

3. 研究の方法

ナノ物質・ナノ構造を集積体に組み入れるために、熱的な手法によってナノ物質の一部、もしくは、全体を加工する手法を開発した。ナノ物質の 10 nm 以下の局所領域を個別に、もしくは、ナノ物質全体を加熱して融解・相変化を起こし、相制御、接合(接触境界原子間結合)、溶接(融解と接合)、合金化等の加工を実施した。このために、種々の試料加熱法を導入したその場高分解能透過型電子顕微鏡法である「原子直視ナノ構造個別解析法」を用いて、ナノ物質を原子直視観察しながら、こうした加工を施し、その過程の構造と諸特性の変化を「その場」で調べた。すなわち、透過型電子顕微鏡の中で、ナノ物質を原子レベルの空間分解能で直視して、原子配列とそのダイナミクスを直接観察し、同時に、そのナノ物質の原子配列、機械的特性、電気伝導特性を調べた。具体的な手順は以下の通りである。

(1) 電圧印加による局所加熱のその場電子顕微鏡観察

(1-1) ナノメートル微小針の作製

厚さが数十マイクロメートル程度の種々の金属薄板を長方形に切り出し、その短辺の片側を鋭角に切断した。この尖った領域を機械的な研磨やイオン照射研磨などで薄くし、数ナノメートル以下の厚さにして、ナノメートル微小針を作製した[12]。

(1-2) ナノ物質のナノメートル微小針への取り付け

カーボンナノチューブを、(1-1)で作製したナノメートル微小針先端に取り付け、カーボンナノチューブの観察に使用した。

(1-3) ナノ領域の熱的加工のその場透過電子顕微鏡観察

金属薄板を研磨した後のナノメートル微小針をそのまま、もしくは、その上にカーボンナノチューブを分散させたナノメートル微小針を、透過電子顕微鏡の2つの試料ホルダに固定した。これらの試料ホルダを、透過電子顕微鏡の2つの試料挿入ポートに入れた。機械的ゴニオメータ駆動とピエゾ素子駆動によって、2つの微小針をマイクロメートル、もしくはピコメートル精度で操作し、次の加工を行った。

2つの微小針を接触させて金属接点を作製し、ナノ秒パルス波を通電して局所領域を融かし、ワイヤー中央の組織の相を変化させた[13, 14]。

カーボンナノチューブ同士を接触させた過程を観察した。

(1-4) 前項で述べた加工によって処理された各組織体の原子配列、機械的性質と電気伝導的性質を、電子顕微鏡内各種その場測定法を用いて、組織体個別に調べた。

(2) レーザ照射加熱による構造変化のその場透過電子顕微鏡観察

(2-1) 試料作製

モリブデンや銅などの金属メッシュの上に貼り付けられた非晶質カーボン被膜高分子多孔膜(透過電子顕微鏡用マイクログリッド、応研商事)の上に、カーボンナノチューブを分散させた

エタノール混合液を滴下して乾燥させた[15]。また、これとは別に、透過電子顕微鏡用マイクログリッドの上に、イオンビームスパッタリングによって、カーボンや金属を堆積させた。

(2-2) レーザ照射設定

試料を透過電子顕微鏡内レーザ照射用の試料ホルダに取り付け、透過電子顕微鏡試料室に挿入した。波長 1064nm の近赤外レーザを直径 52 μ m に収束し、透過電子顕微鏡観察の中心位置に照射されるように、レーザの入射方位を調節した。

(2-3) レーザ照射加熱のその場透過電子顕微鏡観察

最初に、試料を低倍率で観察して、照射領域の形状、結晶構造、欠陥などの組織を調べ、レーザ照射位置を選択した。この後、レーザ強度を徐々に上げ、そのときの形状、結晶構造と組織を低倍率観察および格子像観察などの実空間観察と制限視野電子回折などで調べた。

(3) 観察像の記録

ナノ秒パルス波の通電やレーザ照射による加熱時の観察像は、透過電子顕微鏡用カメラを用いて動画像として記録した。動画像をフレーム単位で解析し、各過程の構造変化を解析した[16]。また、制限視野電子回折図形の観察では、図形を乾式フィルムで撮影した。

(4) 観察結果の解析

加熱条件と透過電子顕微鏡観察の観察結果を対応させ、加熱時の構造変化の原因を考察した。

4. 研究成果

(4-1) 電圧印加による局所加熱のその場電子顕微鏡観察

(4-1-1) 金属ナノメートル接点の融解と相変化

純金属ナノメートル接点、もしくは、異種金属間ナノメートル接点にナノ秒のパルス電圧を通電し、接点のサブ 10 ナノメートル断面領域だけを局所的に融解させることができた。そのときの構造変化を原子レベルでその場格子像で観察することができた。研究対象としたナノメートル接点は下記の通りである。

- ・純銅ナノメートル接点
- ・銅/パラジウム異種金属間ナノメートル接点
- ・銅/金異種金属間ナノメートル接点
- ・ニオブ/モリブデン異種金属間ナノメートル接点
- ・ニオブ/ハフニウム異種金属間ナノメートル接点
- ・タンタル/タングステン異種金属間ナノメートル接点
- ・ジルコニウム/チタン異種金属間ナノメートル接点
- ・チタン/モリブデン異種金属間ナノメートル接点

本手法では、接点収束部のサブ 10 ナノメートル断面領域だけを局所的に融解させ、組織を結晶、微結晶集合体、非晶質などに制御できることがわかった。この観察結果から、サブ 10 ナノメートル局所融解によって、組織を制御できることがわかった。

(4-1-2) カーボンナノチューブの観察

カーボンナノチューブ同士を接触させたときの構造変化をその場で電子顕微鏡観察することができた。

(4-2) レーザ照射加熱による構造変化のその場透過電子顕微鏡観察

ナノチューブ全体を広域にレーザ加熱して、そのときの構造変化をその場で観察することができた。特に、カーボンナノチューブとモリブデンを同時にレーザ加熱しときには、ナノメートル局所構造ダイナミクスをその場で電子顕微鏡観察することができた。カーボンナノチューブとモリブデンのナノ結晶を接合させたナノメートル局所領域では、炭化が起きてカーボンナノチューブを破断させることができた。また、カーボンナノチューブの表面にモリブデンのナノ結晶がついた状態で加熱すると、モリブデンがカーボンナノチューブに固溶し、カーボンナノチューブの中心にある中空領域にナノメートルサイズの炭化モリブデン粒子として析出することがわかった。このナノメートル粒子は、加熱によって中空内部を移動した。これを利用すると炭化モリブデン内包型のカーボンナノチューブの複合構造を制御できることが見出された。また、タンタル炭化物ナノメートル結晶や、カーボンナノチューブと類似した構造をもつナノメートル物質であるカーボンナノカプセルの高温加熱挙動なども調べることができた。

以上の結果から、それぞれの加工で形成された組織体の構造と諸性質が明らかになり、サブ 10 nm 級局所融解加工法の特徴がわかった。特に、金属ナノメートル接点の電圧印加では、最小サイズの溶接となる、ナノメートル微小針同士の溶接と組織制御ができることが示された。カーボンナノチューブと金属ナノ粒子の複合組織へのレーザ照射では、カーボンナノチューブの溶断や炭化物粒子の内包制御について、指針を得ることができた。本研究では、微小極限の接合・溶接が実現し、その原子配列と諸特性が解析された。この成果は、ナノ物質工学における熱的な微細加工技術の萌芽を導くものである。

本研究は、研究代表者の主催する研究室に配属され、別項(発表論文等)に記載された小尾拓野氏、上村尚暉氏、落合祐介氏、江越友哉氏、太田航平氏、豊岡優理氏、久郷純奈氏、小島和也

氏、堀江優衣氏、中野岳氏をはじめとする多くの筑波大学学生、大学院修士課程大学院生とともに実施された。こうした方々との本研究の成果は、別項に記載した原著論文と学会で発表された他、筑波大学学生、大学院生個々の卒業論文と修士論文にもまとめられた。本報告の一部は、関係諸氏から承諾を得て、こうした文献や発表を参考にし、また引用して記載している。ここに関係諸氏に深く謝意を表す次第である。

文献

- [1] T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, and N. Tanaka, *Phys. Rev. B* **55**, R7398 (1997).
- [2] T. Kizuka, H. Ohmi, T. Sumi, K. Kumazawa, S. Deguchi, M. Naruse, S. Fujisawa, S. Sasaki, A. Yabe, and Y. Enomoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L170 (2001).
- [3] K. Asaka, R. Kato, R. Yoshizaki, K. Miyazawa, and T. Kizuka, *Phys. Rev. B* **76**, 113404 (2007).
- [4] T. Kizuka, *Phys. Rev. B* **77**, 155401 (2008).
- [5] T. Kizuka and M. Oyama, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 3278 (2011).
- [6] M. Tezura and T. Kizuka, *Nanoscale Horizons* **5**, 1116 (2020).
- [7] Y. Ochiai, T. Obi, Y. Tsuruoka, and T. Kizuka, *Nano Lett.* **20**, 2169 (2020).
- [8] S. Iijima, *Journal of Crystal Growth* **50**, 675 (1980).
- [9] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [10] J. K. Gimzewski and C. Joachim, *Science* **283**, 1683 (1999).
- [11] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, *Nature* **408**, 541 (2000).
- [12] Y. Suzuki and T. Kizuka, *Appl. Phys. Express* **11**, 045201 (2018).
- [13] L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, Z. Zhang, and S. X. Mao, *Nature* **512**, 177 (2014).
- [14] T. Obi, Y. Ochiai, Y. Tsuruoka, and T. Kizuka, *J. Phys. Chem. Solids* **162**, 110498 (2022).
- [15] T. Egoshi, N. Uemura, and T. Kizuka, *RSC Adv.* **12**, 13203 (2022).
- [16] Y. Suzuki and T. Kizuka, *Sci. Rep.* **8**, 9836 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tomoya Egoshi, Naoki Uemura and Tokushi Kizuka	4. 巻 12
2. 論文標題 Solid state molybdenum carbide nanomotors driven via high temperature carbon-decomposition catalytic reactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 13203-13208
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2ra01846b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 久郷純奈、小島和也、木塚徳志
2. 発表標題 その場電子顕微鏡法によるTi/Moナノ接点のパルス波通電観察
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期第173回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堀江優衣、木塚徳志
2. 発表標題 タンタル/カーボンナノチューブ複合構造のレーザ加熱その場観察
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期第173回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小島和也、久郷純奈、木塚徳志
2. 発表標題 その場電子顕微鏡法による Nb/Hf ナノ接点のパルス波通電観察
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期第173回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小島和也、久郷純奈、木塚徳志
2. 発表標題 その場電子顕微鏡法によるニオブ/モリブデンナノ接点のパルス波通電観察
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期第171回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久郷純奈、小島和也、木塚徳志
2. 発表標題 その場電子顕微鏡法によるジルコニウム/チタンナノ接点のパルス波通電観察
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期第171回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中野岳、小島和也、久郷純奈、木塚徳志
2. 発表標題 その場電子顕微鏡法によるタンタル/タングステンナノ接点のパルス通電観察
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期第171回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀江優衣、江越友哉、豊岡優理、木塚徳志
2. 発表標題 カーボンナノカプセル合成のその場電子顕微鏡観察
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoya Egoshi, Naoki Uemura, and Tokushi Kizuka
2. 発表標題 In situ transmission electron microscopy of carbon nanotubes and molybdenum during laser heating
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久郷純奈、小島和也、落合祐介、木塚徳志
2. 発表標題 その場電子顕微鏡法によるパラジウム 銅ナノ接点のパルス波通電観察
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島和也、落合祐介、久郷純奈、木塚徳志
2. 発表標題 その場電子顕微鏡による金 銅合金ナノメートル接点の観察
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田航平、小尾拓野、落合祐介、木塚徳志
2. 発表標題 カーボンナノチューブのパルス通電構造制御のその場電子顕微鏡観察
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江越友哉、上村尚暉、木塚徳志
2. 発表標題 カーボンナノチューブとモリブデンのレーザ加熱その場電子顕微鏡観察
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島和也、落合祐介、久郷純奈、木塚徳志
2. 発表標題 純銅ナノ接点の急熱・急冷過程のその場電子顕微鏡観察
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期第169回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江越友哉、上村尚暉、木塚徳志
2. 発表標題 炭化モリブデン粒子を担持したカーボンナノチューブのレーザ加熱形成ダイナミックスのその場電子顕微鏡観察
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学材料組織学研究室HP https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kizuka_lab/index.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------