

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246024

研究課題名(和文) 超高品質単結晶金属ナノワイヤの創製および1次元ナノ材料の電子輸送機構の解明

研究課題名(英文) Invention of ultra-high quality single crystal metal nanowire and elucidation of electron transport mechanism in one dimensional nanomaterial

研究代表者

巨陽(Ju, Yang)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60312609

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,000,000円、(間接経費) 9,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、独創的な発想に基づき、革新的な温度制御プロセスにより、基板と金属薄膜間のストレスグレイディングの制御および金属原子の拡散速度と表面酸化膜の生成速度のマッチングを実現することによって、高品質、高密度、高アスペクト比の単結晶金属ナノワイヤの創製を実現した。さらに、独自に開発した世界をリードするマイクロ波原子間力顕微鏡を利用し、独自に考案した4探針ホール効果計測法を世界に先駆けて開発することによって、金属ナノワイヤの電気伝導率やキャリア濃度、移動度の実験的解析を実現し、新しいエネルギー準位の形成や表面の熱放出効果を考慮した金属ナノワイヤの新たな電子輸送機構の解明を実現した。

研究成果の概要(英文)：Based on a creative idea, the controlling of the stress gradient between the metal film and substrate, and the matching between the diffusion velocity of metal atoms and the growth speed of surface oxide layer, were realized utilizing a new temperature control process, thereby the invention of ultra-high quality single crystal metal nanowires was succeed. Moreover, using the developed original microwave atomic-force microscope and developing a hall-effect four-point-probe measurement, the experimental analysis of conductivity, carrier density and mobility of metal nanowires was carried out and a new electron transport mechanism was built up based on the surface thermal radiation effect of nanowires. Based on the success of this research, it may possible to break through the difficulty of the commercial viability of nano-sensors and nano-devices, and it is expected to have a contribution to green and life Innovations.

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：金属ナノワイヤ 応力誘導 原子拡散 表面酸化膜 電子輸送機構

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジーの発展に伴い、ナノセンサ、ナノデバイスの開発が盛んに行われている。しかしながら、これらの実用化はそのニーズが非常に高いにもかかわらず未だ実現困難な状況にある。重要な原因の一つとして、ナノ接続機能を実現するための金属ナノワイヤの電気伝導特性の制限がある。金属ナノワイヤの場合、寸法効果により、ナノワイヤの表面欠陥や結晶粒界により発生する電子の散乱が顕著になり、電気伝導率はバルク材のより低い現象が生じる。この問題を解決するため、高品質な単結晶ナノワイヤの開発が必要不可欠である。しかしながら、現在主流である化学気相合成法やテンプレート電着法などの作製方法では、高密度な多結晶ナノワイヤの作製は可能であるが、高品質の単結晶ナノワイヤの作製は困難である。一方、最近開発されているストレスマイグレーション法では、高品質の単結晶ナノワイヤの作製が可能であるが、高密度かつ高アスペクト比のナノワイヤの作製は未だ実現されていない状況にある。本研究では、独創的なプロセスにより、高密度、高スペクトル比、かつ超高品質な単結晶金属ナノワイヤを世界に先駆けて開発することによって、金属ナノワイヤの電気伝導率が低いという問題をブレークスルーし、ナノセンサ、ナノデバイスの実用化に貢献する。一方、ナノワイヤの電気伝導率が低下する原因として、表面欠陥による、あるいは結晶粒界による電子の散乱の説があったが、いずれも理論的な推測であり、実験的な検証は未だ実現されていない。これらの電子の輸送機構に関する提案は、ナノワイヤの元素の種類や結晶構造から、キャリア濃度や移動度などのパラメータを理論的に解析し、電子の平均自由行程を推定したものであり、実験的にこれらのパラメータを計測する手法は未だ確立されていない。本研究では、独自に開発した世界をリードするマイクロ波原子間力顕微鏡を利用して、金属ナノワイヤの電気伝導率のその場計測を実現する。また、独創的な発想に基づき、4探針ホール効果計測手法を開発することによって、金属ナノワイヤのキャリア濃度、移動度の計測手法を世界に先駆けて確立する。また、これらの計測手法を利用して、金属ナノワイヤの電子輸送機構を実験的かつ理論的に解明し、さらにそれを制御するアプローチを構築する。

2. 研究の目的

本研究は、独創的な発想に基づき、革新的な温度制御プロセスにより、基板と金属薄膜間のストレスグレーディングの制御および金属原子の拡散速度と表面酸化膜の生成速度のマッチングを実現することによって、高品質、高密度、高アスペクト比の単結晶金属ナノワイヤの創製の実現を目的とした。さらに、独自に開発した世界をリードするマイクロ波原子間力顕微鏡を利用し、独自に考案した4探針ホール効果計測法を世界に先駆けて

開発することによって、金属ナノワイヤの電気伝導率やキャリア濃度、移動度の実験的解析を実現し、新しいエネルギー準位の形成や表面の熱放出効果を考慮した金属ナノワイヤの新たな電子輸送機構の解明を目指した。本研究で計画している超高品質単結晶金属ナノワイヤの創製および1次元ナノ材料の電子輸送機構の解明を実現すれば、ナノセンサ、ナノデバイスの実用化が困難である現状をブレークスルーすることができ、グリーン・イノベーションやライフ・イノベーションの創出に大きく貢献することができる。

3. 研究の方法

本研究は、基板と金属薄膜間のストレスグレーディング、金属原子の拡散速度および表面酸化膜の生成速度の制御を実現することによって、2次元配列の高品質、高密度、高アスペクト比の単結晶金属ナノワイヤの創製およびその制御を実現する。さらに、金属ナノワイヤの電気伝導率やキャリア濃度、移動度の実験的解析手法を確立することにより、ナノワイヤの電子輸送機構を実験的かつ理論的に解明する。3年継続により、(1)高密度、高品質、単結晶金属ナノワイヤの創製、(2)ストレスマイグレーションによるナノワイヤ形成のメカニズムの解明、(3)金属ナノワイヤの電気伝導率のその場計測、(4)金属ナノワイヤのキャリア濃度、移動度の計測、(5)金属ナノワイヤの電子輸送機構の解明、なる5項目の研究を推進し、目標を達成する。

4. 研究成果

(1)高密度、高品質、単結晶金属ナノワイヤの創製

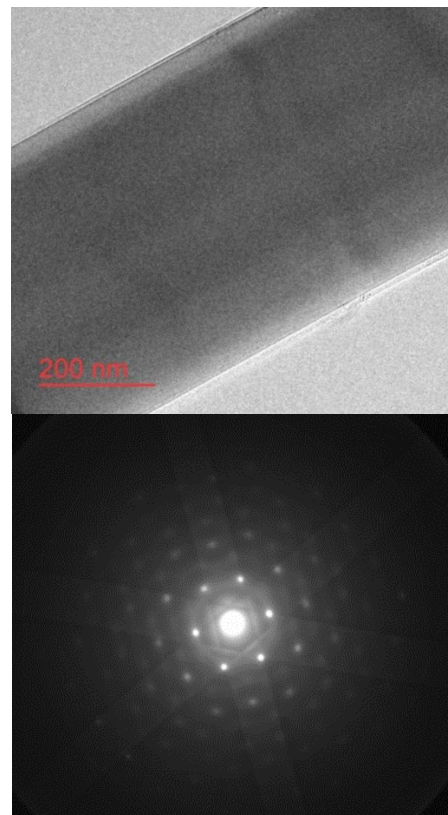


図1 AlナノワイヤのTEM像と回折パターン

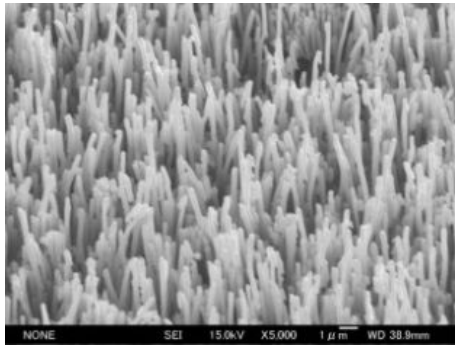


図2 開発したCuナノワイヤ配列のSEM写真

高品質、単結晶Alナノワイヤの創製
 ストレスグレーディングを駆使したAlナノワイヤ生成の実現とともにナノワイヤ生成の最適条件を見出した。

テンプレート電着法による3次元Cuナノワイヤ配列の創製

ポラスアルミナをテンプレートとして用い、電着プロセスによりシリコン基板上に3次元単結晶Cuナノワイヤ配列を作製し、各仕様なナノワイヤ配列を実現した。また、異なる寸法のポリカーボネートテンプレートを用いて、各仕様なCuナノワイヤ配列の作製を実現した。

高品質、高密度、他元素単結晶金属ナノワイヤの創製

SiO₂薄膜のコーティングや酸素雰囲気での加熱などを通して、いままで作製困難なAlナノワイヤの作製や、Auなど他元素金属ナノワイヤの高密度かつ高アスペクトの創製を実現した。

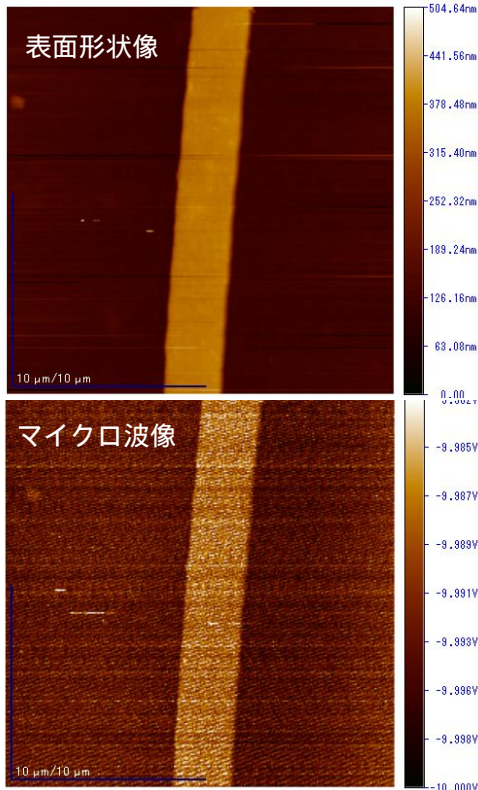


図3 Auナノワイヤの表面形状像とマイクロ波像

(2) ストレスマイグレーションによるナノワイヤ形成のメカニズムの解明

ストレスの勾配による原子の拡散速度に及ぼす影響の解明

フィックの法則より導かれる拡散方程式を解くことにより、ナノワイヤ形成に及ぼす拡散速度の影響を解明した。また、金属薄膜の厚さや温度などの最適条件の解析を行い、熱応力勾配の変化による原子拡散に及ぼす影響を明らかにした。

温度による材料の表面酸化膜の形成速度に対する影響の究明

オージェマイクロプローブ装置を用いて金属薄膜の原子濃度分布を計測することにより、任意の温度における表面酸化膜の性状や形成速度を評価し、ナノワイヤ形成に及ぼす影響を明らかにした。

温度による各材料の熱膨張係数に対する影響の解析

各温度状態における熱膨張係数の変化を考慮に入れ、Cu薄膜の熱応力状態を動力学的解析により明らかにし、ヒロックやナノワイヤの最適形成条件を解析的に明らかにした。

(3) 金属ナノワイヤの電気伝導率のその場計測
 マイクロ波原子間力顕微鏡の最適化

独自に開発したマイクロ波原子間力顕微鏡のプローブ先端のナノストラクチャーを最適化するとともに、超高感度なマイクロ波画像を構築することによって、金属ナノワイヤのマイクロ波イメージングを実現した。

金属ナノワイヤの電気伝導率の定量評価モデルの構築

理想状態での反射率を利用した電気伝導率の評価モデルの校正が不可欠である。本研究では、ナノワイヤ専用の校正サンプルを新規に開発することによって、その場での校正を実現し、電気伝導率のその場定量評価モデルを構築した。

金属ナノワイヤの電気伝導率のその場計測の実現

いままで実現困難であった金属ナノワイヤの長さ方向の電気伝導率分布のその場計測を実現した。さらに、校正プロセスおよび評価モデルの最適化を行い、ナノワイヤの電気伝導率の高精度計測手法を確立した。

(4) 金属ナノワイヤのキャリア濃度、移動度の計測

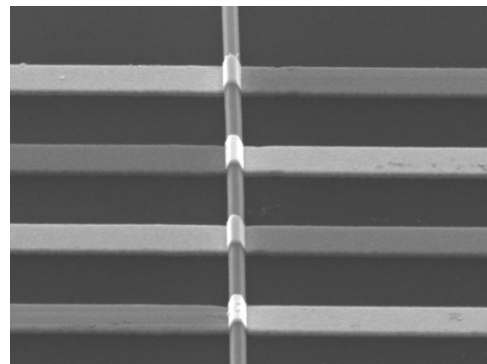


図4 Auナノワイヤ上の4探針プローブ

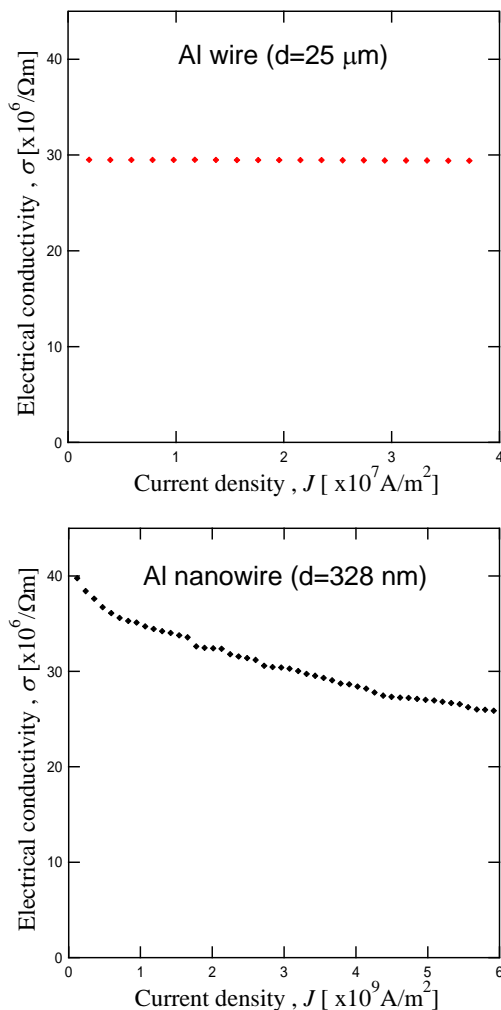


図5 計測したAlバレル材とナノワイヤの導電率

4 探針ホール効果計測法の開発

本研究では、独創的な発想に基づき、独自に開発した4探針原子間力顕微鏡プローブの最適化を行い、内側探針をナノワイヤ上に自由電子の平均自由行程より短い距離内に設置し、ローレンツ力により誘起される自由電子の移動で形成される電流を計測することによって、ナノワイヤのキャリア濃度および移動度の計測手法を開発した。

元素の種類および結晶構造によるキャリア濃度、移動度に及ぼす影響の解明

元素および寸法の異なる金属ナノワイヤのキャリア濃度および移動度の計測を行い、ナノワイヤの元素種類および結晶構造がキャリア濃度および移動度に及ぼす影響を実験的に解明することに成功した。

(5)金属ナノワイヤの電子輸送機構の解明

自由電子の平均自由行程の実験的解析

開発した各計測手法を用いて、pAオーダーからmAオーダーまでの電流を変化させ、Cuナノワイヤの電気伝導率、キャリア濃度、移動度の計測を行った。さらに、各直径のCuナノワイヤに対して、電流値の大きさによる自由電子の移動速度などへの影響を調査し、ナノワイヤの電子輸送機構の実験的解析を実施した。

金属ナノワイヤの電子輸送機構解明の実現

異なる元素および結晶構造の金属ナノワイヤに応用し、新しいエネルギー準位の形成および表面の熱放出効果を考慮したナノワイヤの電子輸送機構を実験的かつ理論的に解明し、金属ナノワイヤの電子輸送機構の新しい理論基盤を構築した。

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30件)

Y. Song, Y. Ju, Y. Morita, B. Xu, G. Song, Surface Functionalization of Nanoporous Alumina with Bone Morphogenetic Protein 2 for Inducing Osteogenic Differentiation of Mesenchymal Stem Cells, *Materials Science & Engineering C*, 査読有, 37, 2014, 120-126.

DOI 10.1016/j.msec.2014.01.004

Y. Morita, S. Suzuki, Y. Ju, N. Kawase, Differences between protein expression and extracellular matrix state on uniaxial stretching for tenogenic differentiation, *Journal of Mechanics in Medicine and Biology*, 査読有, 14, 2014, 1450025-1-13. DOI 10.1142/S0219519414500250

B. Zhang, Q. Luo, X. Mao, B. Xu, L. Yang, Y. Ju, G. Song, A synthetic mechano-growth factor E peptide promotes rat tenocyte migration by lessening cell stiffness and increasing F-actin formation via the FAK-ERK1/2 signaling pathway, *Experimental Cell Research*, 査読有, 322, 2014, 208-216.

DOI 10.1016/j.yexcr.2014.01.005

Q. Liu, O. Guo, Y. Ju, Y. Lin, Q. Li, Impact responses and residual flexural properties of narrow CFRP laminates, *Composite Structures*, 査読有, 111, 2014, 332-339.

DOI 10.1016/j.compstruct.2014.01.018

Y. Cui, Y. Ju, P. Wang, B. Xu, N. Kojima, K. Ichioka and A. Hosoi, Carbon Nanotube-Cu/parylene Nanowire Array Electrical Fasteners with High Adhesion Strength, *Applied Physics Express*, 査読有, 7, 2014, 015102-1-4.

DOI 10.7567/APEX.7.015102

B. Xu, Y. Ju, G. Song and Y. Cui, tLyP-1-conjugated mesoporous silica nanoparticles for tumor targeting and penetrating hydrophobic drug delivery, *Journal of Nanoparticle Research*, 査読有, 15, 2013, 2105-1-12.

DOI 10.1007/s11051-013-2105-4

Y. Cui, Y. Ju, B. Xu, P. Wang, N. Kojima, K. Ichioka and A. Hosoi, Mimicking Gecko Foot with Strong Adhesive Strength Based

on Spinnable Vertically Aligned Carbon Nanotube Array, RSC Advances, 查読有 4, 2014, 9056-9060.
DOI 10.1039/C3RA46113K

Y. Yue, M. Chen, Y. Ju, S. Wang, Large-scale Growth of Copper Oxide Nanowires on Various Copper Substrates, Journal of Materials Science & Technology, 查読有 , 29, 2013, 1156-1160.
DOI 10.1016/j.jmst.2013.04.017

Y. Morita, S. Watanabe, Y. Ju, and S. Yamamoto, In vitro experimental study for the determination of cellular axial strain threshold and preferential axial strain from cell orientation behavior in a non-uniform deformation field, Cell Biochemistry and Biophysics, 查読有 , 67, 2013, 1249-1259.
DOI 10.1007/s12013-013-9643-3

Y. Tang, A. Hosoi, Y. Morita, Y. Ju, Restoration of fatigue damage in stainless steel by high-density electric current, International Journal of Fatigue, 查読有 56, 2013, 69-74.
DOI 10.1016/j.ijfatigue.2013.08.012

N. Saber, Y. Ju, H.-Y. Hsu, S.-H. Lee, A feasibility study on the application of microwaves for online biofilm monitoring in the pipelines, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 查読有 , 57, 2013, 52-57.
DOI 10.1016/j.ijpvp.2013.05.005

L. Hu, Y. Ju, A. Hosoi, Y. Tang, The Surface Condition Effect of Cu₂O Flower/Grass-like Nano Architectures Grown on Cu foil and Cu film, Nanoscale Research Letters, 查読有 , 8, 2013, 445-1-6.
DOI 10.1186/1556-276X-8-445

P. Wang, Y. Ju, Y. Cui, A. Hosoi, Copper/parylene Core/shell Nanowire Surface Fastener Used for Room-Temperature Electrical Bonding, Langmuir, 查読有 , 29, 2013, 13909-13916.
DOI 10.1021/la402475f

Y. Tang, A. Hosoi, Y. Iwase, Y. Ju, Effect of High-Density Electric Current on the Microstructure and Fatigue Crack Initiation of Stainless Steel, Materials Transactions, 查読有 , 54, 2013, 2085-2092.
DOI 10.2320/matertrans.M2013198

A. Hosoi, T. Kishi and Y. Ju, Healing of Fatigue Crack by High-Density Electropulsing in Austenitic Stainless Steel Treated with the Surface-Activated Pre-Coating, Materials, 查読有 , 6, 2013, 4213-4225.
DOI 10.3390/ma6094213

Y. Song, Y. Ju, G. Song and Y. Morita, In vitro proliferation and osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells on nanoporous alumina, International Journal of

Nanomedicine, 查読有 , 8, 2013, 2745-2756.
DOI 10.2147/IJN.S44885

Y. Morita, S. Watanabe, Y. Ju, and B. Xu, Determination of optimal cyclic uniaxial stretches for stem cell-to-tenocyte differentiation under a wide range of mechanical stretch conditions by evaluating gene expression and protein synthesis levels, Acta of Bioengineering and Biomechanics, 查読有, 15, 2013, 71-79.
DOI 10.5277/abb130309

L. Liu, Y. Ju, M. Chen, Optimizing the frequency range of microwaves for high-resolution evaluation of wall thinning locations in a long-distance metal pipe, NDT&E International, 57, 2013, 52-57.
DOI: 10.1016/j.ndteint.2013.03.007

Y. Song, Y. Ju, Y. Morita, G. Song, Effect of the Nanostructure of Porous Alumina on Growth Behavior of MG63 Osteoblast-like Cells, Journal of Bioscience and Bioengineering, 116, 2013, 509-515.
DOI: 10.1016/j.jbiosc.2013.04.007

Y. Morita, T. Mukai and Y. Ju and S. Watanabe, Evaluation of Cell-to-Tenocyte Differentiation By Atomic Force Microscopy to Measure Cellular Elastic Modul, Cell Biochemistry and Biophysics, 查読有, 66, 2013, 73-80.
DOI 10.1007/s12013-012-9455-x

②① P. Wang, Y. Ju, M. Chen, A. Hosoi and Y. Song, Room temperature bonding technique based on copper nanowire surface fastener, Applied Physics Express, 查読有, 6, 2013, 035001-1-4.
DOI 10.7567/APEX.6.035001

②② L. Zhang, Y. Ju, A. Hosoi and A. Fujimoto, Measurement of electrical properties of materials under the oxide layer by microwave-AFM probe, Microsystem Technologies, 查読有 , 18, 2012, 1917-1922.
DOI 10.1007/s00542-012-1512-2

②③ Y. Yue, M. Chen and Y. Ju, Stress-induced Growth of Well Aligned Cu₂O Nanowire Arrays and Their Photovoltaic Effect, Scripta Materialia, 查読有 , 66, 2012, 81-84.
DOI 10.1016/j.scriptamat.2011.09.041

②④ L. Zhang, Y. Ju, A. Hosoi and A. Fujimoto, Microwave Atomic Force Microscopy: Quantitative Measurement and Characterization of Electrical Properties on the Nanometer Scale, Applied Physics Express, 查読有, 5, 2012, 016602-1-3.
DOI 10.1143/APEX.5.016602.

②⑤ M. Chen Y. Yue, and Y. Ju , Growth of Metal and Metal Oxide Nanowires Driven by the Stress-induced Migration, Journal of

Applied Physics, 査読有, 111, 2012, 104305-1-6.

DOI 10.1063/1.4718436

- ②6 Y. Yue, M. Chen and Y. Ju, Control of the Diameters of Cu₂O Nanowires Fabricated by the Thermal Stress-Induced Method, Nanoscience and Nanotechnology Letters, 査読有, 4, 2012, 414-419.

DOI 10.1166/nml.2012.1335

- ②7 Y. Ju, M. Amano, M. Chen, Mechanical and Electrical Cold Bonding based on Metallic Nanowire Surface Fasteners, Nanotechnology, 査読有, 23, 2012, 365202-1-6.

DOI 10.1088/0957-4484/23/36/365202

〔学会発表〕(計 27 件)

謝毅源, 細井厚志, 巨陽, 酸化鉄ナノワイヤアレイの創成および太陽光水分解への応用, 日本機械学会東海支部第 63 期総会・講演会, 2014 年 3 月, 大同大学 (愛知県)

L. Hu, Y. Ju, H. Atsushi, Growth of 3D Flower/Grass-like Metal Oxide Nano Architectures based on Catalyst Assisted Oxidation Method, The International Conference on Small Science (ICSS 2013), 2013 年 12 月, Las Vegas, USA

中島隆博, 細井厚志, 巨陽, マイクロ波原子間力顕微鏡を用いた金属ナノワイヤの導電率の定量評価に関する研究, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月, 岡山大学 津島キャンパス (岡山県)

小島直樹, 巨陽, ストレスマイグレーションによるアルミナナノワイヤの作製及び電気特性の評価に関する研究, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月, 岡山大学 津島キャンパス (岡山県)

内田 啓太, 巨陽, フレキシブル基板でのナノワイヤ面ファスナーの創製・及び性能評価, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月, 岡山大学 津島キャンパス (岡山県)

市岡和馬, 巨陽, テンプレート法による BGA 用 Cu ナノワイヤ面ファスナーの作製と評価, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月, 岡山大学 津島キャンパス (岡山県)

L. Hu, Y. Ju, and A. Hosoi, Growth of Grass Like Architectures on Si Substrate and its mechanism study, 13th International conference on Fracture (ICF 13), 2013 年 6 月, Beijing, China

P. Wang, Y. Ju and A. Hosoi, Core shell nanowire surface fastener used for the mechanical and electrical room temperature bonding, 13th International Conference on Fracture (ICF 13), 2013 年 6 月, Beijing, China

A. Hosoi, H. Koto and Y. Ju, Fabrication of

AFM probe with CuO nanowire formed by stress-induced method, Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP2013), 2013 年 4 月, Barcelona, Spain

小島康平, 巨陽, ナノワイヤ面ファスナーに用いるポラスアルミナテンプレートのナノ構造の最適化, 日本機械学会東海支部学生会第 44 回学生員卒業研究発表講演会, 2013 年 03 月 17 日, 三重大学 (三重県)

胡立教, 巨陽, 細井厚志, 銅箔上 Cu パウダーの加熱による草状構造体の作製, 日本機械学会第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2012 年 10 月 24 日, 北九州国際会議場 (福岡県)

手島浩真, 巨陽, ナノワイヤ創製に用いる陽極酸化ポラスアルミナテンプレートの作製, 日本機械学会東北支部第 48 期秋期講演会, 2012 年 09 月 22 日, 八戸高専 (青森県)

〔図書〕(計 1 件)

Y. Ju, Published by InTech, Micro-Nano Materials Characterization and Inspection, in Micro-Nano Mechatronics, Edited by T. Fukuda, T. Niimi and G. Obinata, 2013, 241-269

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: ミリ波イメージング装置

発明者: 佐藤 康元, 北山 綱次, 小倉 夏樹, 巨陽, 細井 厚志

権利者: 株式会社豊田中央研究所, 国立大学法人名古屋大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-025242

出願年月日: 2014 年 02 月 13 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mech.nagoya-u.ac.jp/ju/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

巨陽 (JU YANG)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号: 60312609

(2) 研究分担者

森田 康之 (MORITA YASUYUKI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 90380534

細井 厚志 (HOSOI ATSUSHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号: 60424800