

研究終了報告書

「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」

研究期間:2020年11月～2024年3月

研究者:木村康裕

1. 研究のねらい

本研究では、特筆した材料機能を有する極小な金属ナノワイヤについて、電子流による原子拡散に基づくナノワイヤ成長手法の開発と原子拡散に立脚したナノワイヤ成長メカニズムの解明を目的とする。エレクトロマイグレーションと呼ばれる高密度電子流による原子拡散の現象理解によって、なぜナノワイヤが成長するのかを力学に基づいて探究する。これにより拡散に支配された現象の輪郭を掴むと共に、これまでのナノワイヤ成長理論と比較して明らかにされていないメカニズムの提唱を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

ウイスカとも呼ばれる1次元ナノ材料である金属ナノワイヤは、自らの極小スケールが有するその特異な物理的特性により、材料機能を革新させることで既存デバイスにおける性能向上をもたらすことが期待された次世代材料である。特にその力学特性は、結晶欠陥の少なさに由来して、バルク材に比べて約10倍大きな弾性限界を有することが報告されており、力学に特化した機能創出を狙う上でも重要な革新的材料の一つである。しかし金属ナノワイヤを作る手法が確立されていないことが大きな技術課題となっている。理由は、熱力学的平衡に支配されるナノスケールでは、マクロスケールで広く利用される熱処理や塑性加工が適用できないため従来の加工に関わる常識が通用しないこと、ナノスケールであるために実験観察が容易ではなく金属ナノワイヤ成長に対する現象理解が進んでいないことにある。

本研究は、金属ナノワイヤを自在に成長させるナノワイヤデザイン技術の新規開拓を目標に、ナノワイヤ成長原理の究明と、原子拡散を駆使した金属ナノワイヤ成長法の確立を試みた。研究代表者は、ナノスケール特有の拡散現象に着目し、金属ナノワイヤ成長のために不可欠な金属原子の輸送に供する駆動力の理解を目的にマルチフィジクス有限要素解析を、またナノワイヤ成長に資する成長核の理解を目的に透過型電子顕微鏡によるその場結晶組織観察を推進した。これらは研究代表者が有する先行技術の単なる延長ではなく、当該研究期間において新規に開発、実施した技術である。これにより、金属ナノワイヤ成長に不可欠な支配現象である原子拡散現象を力学的に解釈し、金属ナノワイヤ成長に係わる普遍的な理論創出に貢献し、現在AIに限定されている成長原理を幅広い金属元素へ適用拡大する学理の基礎を構築した。

(2) 詳細

2024 年現在世界で広く創製されているナノワイヤは半導体・金属酸化物といった純金属以外に限定されている。この理由は純金属のナノワイヤ成長原理が未解明で、成長法が体系化されていないためである。半導体や金属酸化物においては、そのナノワイヤ成長の前駆体となる原子は気相で与えられ、流量や圧力変化による化学ポテンシャル変化を駆動力とし、成長の起点(成長核)は金属触媒で容易に与えられる。一方で、純金属は半導体などと比べ融点が高く、また蒸気圧も低いために原子を気相で与えることが難しく、半導体ナノワイヤ成長で用いられる原理は利用できない。そこでマイグレーションと呼ばれる固相中の拡散に立脚した原子の輸送現象が用いられている。しかし、純金属の一つである AI を例に挙げれば、AI ナノワイヤの成長本数の制御も、成長速度の制御も、成長箇所の制御もできていないと言いがたい。ナノワイヤ成長原理となる肝心の駆動力と成長核について、どちらも定性的な理解に留まっているのが現状である。

本研究では、上述の背景から金属ナノワイヤ創製が世界的に進んでいない現状を打破するために金属ナノワイヤ成長法の体系化を目指し、ナノワイヤを成長させるために重要な原子供給の駆動力と成長核の 2 点を解明することを試みた。実験および数値解析を駆使して得られた成果を基に、駆動力と成長核に対する現象理解のための解釈を与えることに成功した。遂行課題は、3 つの大きな研究テーマに大別され、「マルチフィジックス有限要素解析に基づく駆動力の理解」「透過型電子顕微鏡その場観察結果に基づく成長核の理解」「提唱成長原理に基づく AI ナノワイヤ創製実験」を遂行した。これによって個別現象に捕われない普遍的なナノワイヤ成長原理を提唱することに成功した。

研究テーマ A「マルチフィジックス有限要素解析に基づく駆動力の理解」

原子拡散の駆動力 F である化学ポテンシャル勾配 $\nabla \mu$ は図 1 で示される Fick の第一法則と第二法則に影響を与え、原子の拡散を支配する。本研究では原子拡散の駆動力理解のために、電流(電場)を用いた AI ナノワイヤの実験的創製とマルチフィジックス有限要素法による数値解析を実施した。

実験では単一ワイヤの創製手法の手段として電場を用いた。電場下では誘起される駆動力が、電位勾配、温度勾配、静水圧応力勾配、原子濃度勾配の 4 つであり、特に電位勾配は 1 軸方向に原子を拡散させるため、効果的に AI ナノワイヤを創製することができる。創製した AI ワイヤの一例を図 2 に示す。実験で得られた平均ワイヤ成長速度の値を、拡散に立脚した数値解析によって再現することを試みた。実行した解析は、原子拡散解析、応力解析、熱解析、電場解析であり、これらは相互に連成される。拡散解析では上述の 4 つの駆動力を介して応力、熱、電場解析と連成される。応力解析では熱応力によって熱解析と、また時間変化した原子濃度変化による体積ひずみ変化を介して拡散解析と連成される。熱解析ではジュール発熱を介して電場解析と、熱応力を介して応力解析と連成される。以上より、複雑な非線形微分方程式に基づく数値解を求めるために、有限要素解析を実施した。結果として実験と有限要素解析による平均ワイヤ成長速度の値が近く、有限要素解析によって実験結果

を再現できたことから、これまで不明瞭であった Al ナノワイヤ成長の駆動力は、有限要素解析で前提とした拡散の駆動力である化学ポテンシャル勾配に支配されることを見出した。

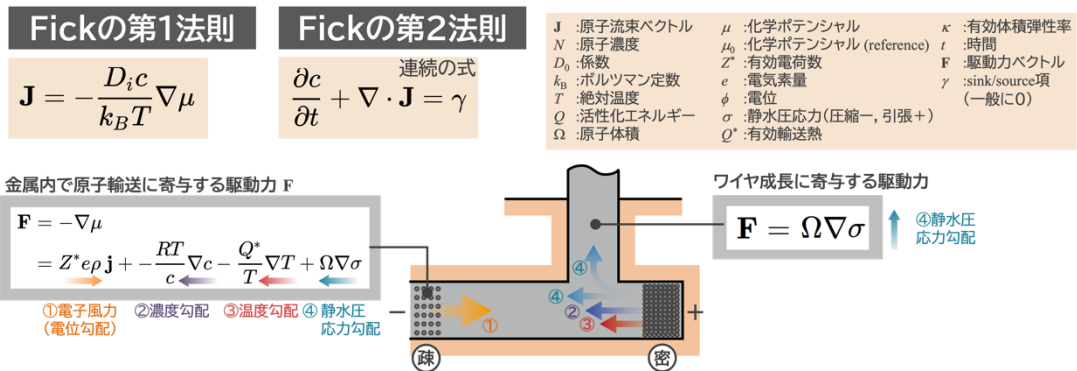


図1 原子拡散の支配方程式と電場下で生じる拡散に寄与する各駆動力の詳細

研究テーマB「透過型電子顕微鏡その場観察結果に基づく成長核の理解」

テーマ A ではナノワイヤ成長は原子拡散で支配されることを明らかにしたが、どこからナノワイヤが成長するのかという成長核は明らかになっていなかった。集束イオンビーム(FIB)を用いてワイヤ成長に供した試験片の断面を作製し、その断面を透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察したところ、ワイヤが成長できるか否かはその内部の結晶組織に大きく依存していることを発見した。この組織変化が原子拡散に寄与する理由を、テーマ A で開発したマルチフィジックス有限要素解析による弾塑性解析で検証したところ、静水圧応力勾配に影響を与えることを明らかにした。一方で、電場下でなぜ組織変化が生じるかは不明であったため、透過型電子顕微鏡による電場下その場観察を試みた。その結果、ある電流密度のしきい値を超えた途端に高転位密度を有する粒の粒界が移動し粒成長する様子(電場誘起粒界移動)を捉えることに成功した。以上より、結晶組織はこれまで考えられてきた外場(電位、温度、応力)による原子拡散の駆動力を凌駕する大きな駆動力を与えることを明らかにし、電場による結晶組織の制御可能性を示唆する成果を得た。つまり電場がナノワイヤ成長に資する理由は、電位勾配によって与えられる駆動力のみならず、電場が誘起する組織変化がワイヤ成長の下地をつくることにある。

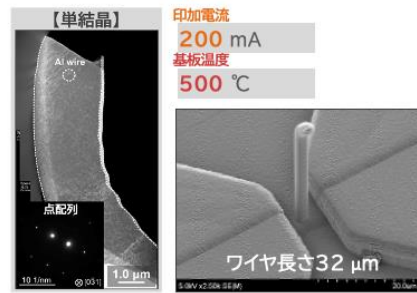


図2 創製した単結晶ワイヤ

この組織変化が原子拡散に寄与する理由を、テーマ A で開発したマルチフィジックス有限要素解析による弾塑性解析で検証したところ、静水圧応力勾配に影響を与えることを明らかにした。一方で、電場下でなぜ組織変化が生じるかは不明であったため、透過型電子顕微鏡による電場下その場観察を試みた。その結果、ある電流密度のしきい値を超えた途端に高転位密度を有する粒の粒界が移動し粒成長する様子(電場誘起粒界移動)を捉えることに成功した。以上より、結晶組織はこれまで考えられてきた外場(電位、温度、応力)による原子拡散の駆動力を凌駕する大きな駆動力を与えることを明らかにし、電場による結晶組織の制御可能性を示唆する成果を得た。つまり電場がナノワイヤ成長に資する理由は、電位勾配によって与えられる駆動力のみならず、電場が誘起する組織変化がワイヤ成長の下地をつくることにある。

研究テーマC「提唱成長原理に基づくAlナノワイヤの大量創製実験」

テーマ B の成果に基づけば、ワイヤ成長に資する組織を意図的に作り出すことができれば、これまで創製が難しかった金属ナノワイヤ成長を簡単に再現できると考え、これを実現した。2024年3月時点で未公開情報であるため詳細は割愛するが、本研究テーマによって実現されたワイヤ成長手法は、従来よりも100倍以上多くのワイヤを特定の箇所成長させる技術である。本手法はこれまで偶発的にしか創製できなかったAlナノワイヤ成長法に対して大きなブレークスルーをもたらす成果となった。

3. 今後の展開

今後の展開は、「元素を限定しない普遍的ナノワイヤ成長法の確立」「自由な形状を有するナノ材料創製」の2点を推進する。前者は、現時点ではAIに限定した個別現象の理解に留まっている現成果について、他の金属元素へ本理論を適用し、普遍化を目指す。ナノ力学的見解に基づき構築した仮説理論を基盤に、これまでワイヤ成長が難しいとされてきた貴金属をはじめ、多くの純金属元素に対するナノワイヤ成長を試みる。これが達成されれば、従来実現されていないどんな金属でもナノワイヤ成長させる新たな原理を確立することに繋がり、世界で広く利用される金属ナノワイヤ成長の規範技術になることが期待される。後者は、本研究期間で得られた成果を発展させ、自在に金属ナノ構造体を造形する技術開発を推進する。所望の形状、所望の箇所に金属ナノ構造体を簡単に作れる技術の開発は、ナノテク分野に一石を投じ、誰もが簡単に小さなモノづくりを実施できる新たなナノ造形技術の出発点となることが期待される。

4. 自己評価

研究統括との議論を通じて当初予定していた研究の方針から大きく転換し、より大きな成果創出に繋げるため、原子拡散に基づく金属ナノワイヤ成長原理の解明に焦点を当てることで、今後の研究の基盤となる大きな成果創出に繋がった。研究目的に対しては、更なる知識の拡充、数値計算手法の発達など課題も残る一方で、さきがけ以前の研究成果と見比べても大きく前進したと自負している。苦心した時期もあったが研究統括との議論を通じたサポート、領域会議でのアドバイザー・研究者との議論、徹底討論会での議論など、バーチャルな研究所としての体制が今の自身の礎を構築している。研究実施体制及び研究執行状況からなる研究の進め方については、購入した物品によって新たな実験および数値解析ができたことを鑑みて、良好であった。さきがけで得た研究成果は、これまで金属ナノワイヤを作ることが難しいがために産業発展が律速されていた現状を打破する成果と感じている。本研究で創出した技術が世界的に広く普及する可能性を示唆しており、金属ナノワイヤを自在に成長させられる画期的な新技術シーズを生み出しており、特許を出願した(2024年1月29日出願)。さきがけ期間中に筆頭論文を多く出版にまで至らせることができなかったことは社会への成果還元の観点から反省点であるが、このさきがけ期間で得られた技術・学術知見を基にした今後の研究活動を通じて、学術的にも産業的にも大きな成果を残したいと思っている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文) 発表

研究期間累積件数:3件(+1件査読中)

1. Yasuhiro Kimura and Yang Ju, Intermetallic compound formation inhibiting electromigration-based micro/nanowire growth, <i>Journal of Vacuum Science & Technology B</i> , 2021, Vol. 39, 062803.
電場下において生じる原子拡散は、異材界面における金属間化合物の形成を促すことがあり、この金属間化合物の形成がワイヤ成長に不利に働くことを実験的に明らかにした成果。
2. 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, 材料, 2022, Vol. 71, 735-741.
さきがけ本領域における特集号であり、電場下において生じる原子拡散とそれによって形作られる金属ナノワイヤに関する解説記事。
3. Yasuhiro Kimura, Strategy against electromigration-induced stress by passivation thickness design, <i>Thin Solid Films</i> , 2023, Vol. 784, 140084.
電場下において生じる原子拡散において、原子が拡散する金属配線内の応力状態がどのように変化するかを解析解を提示し、それが金属配線を拘束する高硬度膜内に生じる応力にどのように影響を及ぼすかを明らかにした成果。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:1件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表(招待講演)

1. 木村康裕, 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, 日本機械学会 M&M2021 材料力学カンファレンス, (2021).
2. 木村康裕, 電子流による原子拡散に基づくマイクロ・ナノワイヤ創製法の開拓, 日本応用物理学会 東海 NFRW・若手チャプタージョイントワークショップ, (2022).
3. Yasuhiro Kimura, Electromigration-driven micro/nanowire growth design, 34th 2023 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (MHS2023), (2023).

受賞

1. 木村康裕, 日本機械学会賞(論文), (2022).
2. 木村康裕, 日本機械学会材料力学部門 優秀講演表彰, (2023).