

「特別推進研究」研究期間終了後の効果・効用、波及効果に関する自己評価書

- 研究代表者氏名 高柳 邦夫（東京工業大学・大学院・理工学研究科・教授）
- 研究分担者氏名 大島 義文（東京工業大学・大学院・総合理工学研究科・助手）
谷城 康眞（東京工業大学・大学院・理工学研究科・助手）
箕田 弘喜（東京工業大学・大学院・理工学研究科・助手）
- 研究課題名「量子コンタクト」
- 課題番号 12002005
- 補助金交付額（直接経費のみ）

平成12年度	40,000千円
平成13年度	135,000千円
平成14年度	95,000千円
平成15年度	15,000千円

【研究期間終了後の効果・効用、波及効果に関する内容】

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか。

(1) 概要

研究の実施状況：

- (i) 科学研究費補助金 基盤研究(A) 「TEM-STM法による金ナノワイヤ/MOx触媒活性量子効果観察」東京工業大学：環境触媒物質である金ナノ粒子が酸化物結晶表面に担持されたCOの低温酸化触媒現象について、金ナノ粒子の形状と担体との界面構造、ガス導入時の触媒物質の構造変化のダイナミクスを”その場”観察法の開発を目指した。酸素ガスによる酸化物基板の構造変化ダイナミクスを捕え、ナノ粒子サイズ依存性について研究を推進させている。〔量子コンタクトからの展開理由〕電子顕微鏡に組み込んだSTMを用いて電極間に張られたナノワイヤの電気特性を”その場”計測する手法を、触媒活性過程の研究に展開させた。
- (ii) 戦略的創造研究推進事業「50pm分解能物質解析顕微鏡基盤技術の開発」東京工業大学：水素原子半径に相当する0.5Å分解能をもつ収差補正高分解能電子顕微鏡国産技術の開発を推進させ、ナノ科学・ナノテク研究を先導し、アメリカ、イギリスの国家的研究機構を凌ぐ、電子顕微鏡による物質研究の世界中心を我国に形成させる。〔量子コンタクトからの展開理由〕本研究により開発する収差補正技術により、炭素や酸素原子がひとつひとつ直視可能になるので、「分子架橋の量子コンタクト」の研究が革新的に可能になる。今後、燃料電池、光触媒、ハイブリッド材料など軽元素活性が機能をつ

かさどる研究分野に応用展開されていくであろう。

- (iii) 科学研究費補助金基盤(S)「低加速ナノプローブで電子励起したナノ構造からの放射光角度分解分光観測」東京工業大学：ナノ物質に細く絞った電子線を照射することによって励起される光放射やプラズモンを捉えて、燃料電池材料、CO₂触媒や光触媒材料、プラズモニック結晶などの性質を探る。そのため、小さく絞った電子線プローブを試料に照射して、電子励起によって励起される光スペクトル、あるいは分散を明らかにする手法を開発している。〔量子コンタクト、収差補正技術からの展開理由〕“その場”観察法と収差補正技術を基本として、ナノ物質材料の電子構造と光機能とを探っている。

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など

研究の発展過程でなされた研究成果(量子コンタクトに関連した)の発表状況を下記の表にまとめた。つづいて、研究発展過程を代表する論文・発表・解説記事などを、表題を付して、抜粋した。

西暦	論文	招待講演		学会発表		和文誌解説	特許
		国際会議	地域会議	国外	国内		
研究期間内	12	8(1)	—	17	52	4	1
2005年(H17年度)	6	14	12	10	27		1
2006年(H18年度)	2	7(6)	15(13)	22	22	1	7
2007年(H19年度)	2	5(4)	12(7)	16	21	1	6
2008年(H20年度)	5	4(2)	10(6)	10	12	4	1

表中()内の数字は高柳発表で、内数。招待講演と学会発表は外数。

【期間中の研究概要】

- ・金属量子接点の構造とコンダクタンス:岡本政邦,高柳邦夫,物理学会誌 55(2009)917-923.
- ・ナノ構造—魔法数7のらせん構造多層シェル・ナノワイヤ:高柳邦夫,固体物理 37(2002)159-167
〔2005年の概要〕

- ・ Nonlinear current-voltage curve of gold quantum point contacts: M.Yoshida, Y.Oshima, K.Takayanagi, Appl. Phys. Lett. 87(2005)103104.

「量子コンタクト(金)に非線形電流—電圧特性を見出した」

- ・ TEM/STM system for study of nanowires and nanoparticles: how is it important to obtain 4D information of nanomaterials: K.Takayanagi, Microscopy and Microanalysis 2005, August. 「TEM-STM 時間同期観察法を確立し、ナノワイヤとナノ粒子のコンダクタンスと構造がイミクスを明らかにしている」

〔2006年の概要〕

- ・ Quantized electrical conductance of gold helical multi-shell nanowires: Y.Oshima, K.Mouri, H.Hirayama, K.Takayanagi, J. Phys. Soc. Japan,

- 75(2006) 53705. 「多層らせん構造ナノワイヤの量子化コンダクタンスを明らかとした」
- 0.5 Å分解能物質解析電子顕微鏡技術と STM による量子ナノ科学：茅コングフェレンス,
2006.09.10.
〔2007 年の概要〕
- Achieving 63pm resolution in scanning transmission electron microscope with
spherical aberration corrector: Jpn. J. Appl.Phys. 46(2007) L568-570
「球面収差補正技術を開発して 63pm の STEM 分解能を達成した」
- One-by-one evolution of conductance channel in gold [110] nanowires: J. Phys.
Soc. Japan 76(2007) 123601.
「コンダクタンスチャンネルが一個ずつ金ナノワイヤに形成される」
- Studies on nanowire and fullerene conductance using an UHV electron
microscope fitted with a STM: K.Takayanagi, European Mat. Res. Soc. Meeting
2007 (Strasbourg, France). 「TEM-STM 法でナノワイヤとフラーレンの電気伝導を計測」
〔2008 年の概要〕
- Integer conductance quantization of gold atomic sheets: Y.Kurui, Y.Oshima,
K.Takayanagi, Phys. Rev. B17 (2008) 161403R.
「金の原子鎖はシートを形成して、整数コンダクタンス量子化が起きている」
- Measurement method of aberration from Ronchigram by autocorrelation
function: H.Sawada, et al., Ultramicroscopy 108(2008)1467-1475.
「50pm 分解能を得る収差補正で、ロンチグラムの部分相関を使う方法を提案した」
- 超分解能電子顕微鏡とナノ物質の顕微科学：日本物理学会 64th 学術講演会(2008)

(3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得しているもののみ）

(i) 科学研究費補助金 基盤研究(A)

研究代表者：高柳邦夫

研究種目： 基盤研究 (A)

研究課題名：TEM-STM 法による金ナノワイヤ/MOx 触媒活性量子効果観察

研究期間： 平成 16 年～18 年度

研究期間全体の配分額：総額 37,700 千円（直接経費）

(ii) 科学研究費補助金 基盤研究 (S)

研究代表者：高柳邦夫

研究種目： 基盤研究 (S)

研究課題名：低加速ナノプローブで電子励起したナノ構造からの放射光角度分解分光観測

研究期間： 平成 19 年度～24 年度

研究期間全体の配分額：総額 80,900 千円（直接経費）

(iii) 「JST CREST」

制度担当府省等： 科学技術振興機構 JST
制度名： 戦略的創造研究推進事業 (CREST)
研究領域： 「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」
研究課題名： 「0.5 Å 分解能物質解析電子顕微鏡基盤技術の研究」
研究期間： 平成 16 年 10 月 1 日より平成 22 年 3 月 31 日 (5 年半)
研究費全体の配分額：総額・・383,500 千円

(4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

- (i) 金属ナノワイヤのコンダクタンス量子化と量子化破れの起源
- (ii) 電極に挟まれたフラーレンの特異な電気伝導の研究
- (iii) 原子サイズのプロープによる炭素・酸素・水素物質「量子コネクタ」の研究
- (iv) “その場” 同期観察法による触媒が付与の基礎反応に関する研究

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況はどうか。

(1) 学界への貢献の状況

量子コンタクトの研究成果をもとにして、物理学会、日本表面科学会、日本顕微鏡学会、摩擦学会、あるいはナノ光学会、などが主催する学術講演会等で招待講演を行った。また、国際的には、アメリカ物理学会(APS)、アメリカ材料科学会(MRS)、ヨーロッパ材料科学会(E-MRS) などでの招待講演を行っている。それらから、物理学、応用物理学、表面科学、顕微科学、材料科学、摩擦学、光学、関連の学術研究と「特別推進研究（量子コンタクト）」の接点がみられる。

「量子コンタクト」が広い分野に広がりを見ている理由は、(研究成果報告書、はしがきに記したように)『ナノスケール物質のコンタクト（接点）における伝導、摩擦、接着、触媒反応においては、電子の閉じ込め、偶奇性、表面効果によって現れる顕著な量子性が強く関与し、とりわけ、電極とナノワイヤやナノ分子の量子コンタクトでは、電気伝導がコンダクタンス量子($2e^2/h$)の整数倍に量子化されるというコンダクタンス量子化や、それに伴う力学的性質の量子性が課題となっている』という研究背景にあるのだろう。

研究で得られた『量子ナノワイヤの構造と電気伝導を同期観察可能な”その場”観察法を開発』や『金属ナノワイヤ量子コンタクトの電導コンダクタンスや力学スティッフネス量子化の研究成果』は、シリコン・ナノエレクトロニクスや分子デバイスの電導機構研究と深く関連するためであろう。また、ナノ物質や材料の電子顕微鏡による評価法として「量子コンタクト」で試みた『原子サイズの電子線プローブを収差補正レンズ付き電子顕微鏡で作成して、ナノ物質の電子状態を原子レベルで評価する研究』は、現在では Sub-Angstrom Microscopy としてナノテク分野の材料評価法として定着している。Sub-Angstrom Microscopy を先導したのは、残念ながら、アメリカの研究プロジェクト「TEAM (Transmission Electron Aberration Corrected Microscopy) のほうが一足早めに進んでいる。我が国での総合的取り組みが望まれる。

(2) 論文引用状況

(i) 研究期間中に発表された主な論文（10 編程度）：

- Simultaneous STM and UHV electron microscope observation of silicon nanowires extracted from Si(111) surface, Y. Naitoh, K. Takayanagi, Y. Oshima, and H. Hirayama, J. Electron. Microscopy, 49 (2000) 211-216. 「シリコンナノワイヤを超高真空電子顕微鏡内で作成し、ナノワイヤの構造を報告した」 7

- Quantitative high-resolution microscopy on a suspended chain of gold atoms, H.Koizumi, Y.Oshima, Y.Kondo and K.Takayanagi, *Ultramicroscopy* 88 (2001) 17-24. 「金原子鎖の電子顕微鏡像を定量的に解析して、原子距離が正しく観察されることを報告した」 10
- Nanospot welding of carbon nanotubes, H. Hirayama, Y. Kawamoto, Y. Ohshima, and K. Takayanagi, *Appl.Phys.Lett.*79, (2001) 1169-1171. 「バイアスを印加した状態で2本のカーボンナノチューブが交差して接触が起こると、ウェールディングが起こることを、電子顕微鏡内”その場”法を使って初めて明らかとした」 13
- Evidence of a Single Wall Platinum Nano-tube”, Y.Ohshima, H.Koizumi, Y.Kondo, K.Mouri, H.Hirayama, and K.Takayangi, *Phys.Rev.B*65 (2002) 121401(R) (4pages) 「プラチナのナノチューブが形成されることを初めて観察した」 64
- Development of a miniature STM holder for study of electronic conductance of metal nanowires in UHV-TEM”, Y.Oshima, K.Mouri, H.Hirayama and K.Takayanagi, *Surface Science* 531 (2003) 209-216. 「金属ナノワイヤのコンダクタンスと顕微鏡像の動機計測ができる超高真空電子顕微鏡に組み込める微小STMを開発した」 7
- Helical gold nanotube synthesized at 150K, Y. Oshima, A. Onga and K. Takayanagi, *Phys.Rev.Lett.*91 (2003) 205503. 「150Kに試料温度を冷却して多層らせん構造のナノチューブを作成すると、最細かつ単層の金ナノチューブが初めて生成された」 53
- High-resolution ultra-high-vacuum electron microscopy of the helical gold nanowires: Junction and zipper-like thinning process, Y.Oshima, Y.Kondo and K.Takayanagi, *J.Electron Microscopy* 52 (2003) 49-55. 「電子顕微鏡”その場”観察によって、金ナノチューブの細線化過程について、カーボンナノチューブ構造と1:1対応関係を使って、原子レベルのモデルを提案した」 10
- Fabrication of Gold Nanowires using the contact mode Atomic Force Microscopy, M. Watanabe, H.Minoda, K. Takayanagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43(2004)6347-6349. 「超高真空電子顕微鏡にAFM(原子間力顕微鏡)を組み込み、金ナノワイヤの作成ができるようになったことを報告した」 2

(ii) 研究期間終了後に発表された論文 (10編程度) :

- M.Yoshida, Y.Oshima, and K.Takayanagi: Nonlinear current-voltage curves of gold quantum point contacts; *Appl.Phys.Lett.*87,103104(2005) 「金ナノワイヤの電流—電圧曲線が非線形であることを見出した」 6
- M. Yoshida, Y. Oshima, and K. Takayanagi: Nonlinear Current-Voltages Curves of Nobel Metal Quantum Point Contacts; *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, L1178-L1180 (2005) 「金、銀、銅ナノワイヤの電流—電圧曲線が、いずれも非線形であること、バイアス電圧の交流周波数依存があることを報告した」 0
- Y. Oshima, K. Mouri, H. Hirayama, K. Takayanagi: Quantized electrical conductance of

gold helical multi-shell nanowires; J. Phys. Soc. Japan **75**[5], 53705 (2006) 「金多層らせんナノワイヤのコンダクタンスが初めて計測された。その結果、ナノワイヤと電極の接点において構造対称性が異なるため(非整合界面)、そこでの電子散乱が量子化コンダクタンスに影響を及ぼしていることが見出された」 1

- One-by-One Evolution of Conductance Channel in Gold [110] Nanowires, Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 123601 (2007) 「さまざまな方向をもつ金ナノワイヤの中で[110]結晶軸方向のものだけを選別して、ナノワイヤが細くなるごとにコンダクタンスが量子化単位だけ減少していくことを見出した。コンダクタンス量子化の証明ができた。」 1
- M. Yoshida, Y. Kurui, Y. Oshima, and K. Takayanagi: *In-Situ* Observation of the Fabrication Process of a Single Shell Carbon Fullerene Nano-Contact Using Transmission Electron Microscope–Scanning Tunneling Microscope; Jpn. J. Appl. Phys. **46**[3], L67-L69 (2007) 「超高真空電子顕微鏡内に組み込んだ STM を使ってカーボンフラーレンを"その場"で作成する方法を報告した。フラーレンを 1 個だけ電極間に挟んだ量子コンタクトを形成できた。」 3
- Y. Kurui¹, Y. Oshima^{1,2} and K. Takayanagi^{1,2}: Integer conductance quantization of gold atomic sheets; Phys. Rev. B **77** 161403R (2008) 「1, 2, 3 本の原子鎖がつくるナノワイヤが、すべてシート状であること、コンダクタスが原子数と同じに量子化されることを TEM-STEM 観察法から明らかにした短報である」 0

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報。

(1) 研究成果の社会への還元状況

- (i) 透過電子顕微鏡に STM を組み込んでナノワイヤの電気伝導を同時に"その場"計測する手法は、電子顕微鏡によるナノ物質の機能計測の手法としてとして TEAM プロジェクト(アメリカ)で高く評価され、現在では、カーボンナノチューブの電導特性評価などナノテク研究手法として貢献している。
- (ii) 金属ナノワイヤの構造と量子化コンダクタンスの研究成果は、半導体デバイスのナノメータ配線として興味をもたれていたが、ごく最近になって基板上での応用研究が報告されるようになってきており、ナノデバイスへの実用化を睨んだ発展が期待されている。
- (iii) ナノワイヤ-電極コンタクトの接触電気抵抗に関する洞察は、フラーレン-電極接触抵抗の研究に発展し、有機分子と電極接点の電気抵抗の研究とも深く関連して学術的広がりを得ている。

(2) 研究計画に関与した若手研究者の成長状況

- (2-1) 箕田弘基 助手(助教) は、東京農工大の准教授として就任。
就任後の研究状況、成果発表を以下に記す。

研究状況：

- (a) 電子顕微鏡内で表面電気伝導度を”その場”計測し、半導体表面ステップ密度変化に依存したステップ電子構造変化をとらえることに成功した。(論文投稿準備中)
- (b) 環境制御室を備えた電子顕微鏡を用いて、溶液中にある生体活性高分子の化学反応過程の形態変化の観察に成功した。液中生体高分子の機能発現過程の TEM 観察に成功している。(PNAS 2008 105:17396-17401)

[発表論文]

- 1) 反射電子顕微鏡法とマイクロ 4 端子プローブ法による表面・電気伝導その場計測、
籀野慶佑、矢澤博之、箕田弘喜、J.Vac.Soc.Jpn 51(2008)
- 2) Electron Microscopic Recording of ATP-Induced Cross-Bridge Movement in Living Thick Filament Using Gas Environmental Chamber, H. Minoda, Y. Inayoshi, H.Sugi, F. Yumoto, M. Tanokura, T. Kobayashi, T. Ooura, T. Akimoto, J. Physiol. Sci.47(2007)S103.
- 3) Anomalous enhancement of light emission by Au adsorption on a Si(001) vicinal surface, Hiroki Minoda and Naoki Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn.74(2005)1914-1917
- 4) Study on the origin of the anisotropic dielectric properties of the Au adsorbed Si(001) vicinal surface, H. Minoda, N.Yamamoto, Proc. IMC16,2(2006)1342
- 5) Development of a surface conductivity measurement system for UHV-TEM, H. Minoda 1,2*, K. Hatano1 and T. Ikeda1, Proceedings of IMC 16,2(2006)905
- 6) Anomalous enhancement of light emission by Au adsorption on a Si(001) vicinal surface, Hiroki Minoda and Naoki Yamamoto,74(2005)1914-1917
- 7) Fabrication of Au nanowires by contact mode AFM, Hiroki Minoda, Manabu Watanabe, Kunio Takayanagi, Proc.8th Asia Pacific Electron Microscopy Conference, 1(2004)218-219
- 8) Fabrication of Au nanowires by contact mode AFM, Manabu Watanabe, Hiroki Minoda, Kunio Takayanagi, Jpn. J. Appl. Phys. 43(2004)6347-6349

科学研究費補助金

- (i)研究種目名： 基盤研究(B) (代表者：山本 直紀)
研究課題名： 「電子線励起発光顕微法による表面プラズモンの研究」
研究期間： 2004-2006
研究期間全体の配分額： 無し
- (ii)研究種目名： 萌芽研究 (代表者：山本 直紀)
研究課題名： 「電子線励起発光を利用したフォトニック結晶の研究」
研究期間： 2004-2005

研究期間全体の配分額： 無し

他の研究費

- (i) 制度担当府省等： 財団法人池谷科学技術振興財団
制度名： 単年度研究助成
研究課題名： 「Si 微斜面上の金属吸着表面からの電子線励起発光の研究」
研究期間： 2005
研究費全体の配分額： 1,200 千円
- (ii) 制度担当府省等： 財団法人池谷科学技術振興財団
制度名： 単年度研究助成
研究課題名： 「表面の局所電気伝導計測装置の開発」
研究期間： 2008
研究費全体の配分額： 1,500 千円
- (iii) 制度担当府省等： 財団法人池谷科学技術振興財団
制度名： 単年度研究助成
研究課題名： 「Si 微斜面上の金属吸着表面からの電子線励起発光の研究」
研究期間： 2005
研究費全体の配分額 1,200 千円
- (iv) 制度担当府省等 JST
制度名： CREST (研究代表者 自然科学研究機構 永山國昭)
研究課題名： 「ns-nm 分解能電子・光子ハイブリッド顕微鏡の開発」
研究期間： H18-H21 (うち H20-H21 に参画)
研究費全体の配分額： 無し

(2-2) 大島義文助手(助教)は、「JST さきがけ研究員」として、電極に挟まれたフラーレンの特異な電気伝導について顕著な成果を得ている。研究状況、成果発表を記す。

研究状況：

「JST さきがけ」

制度担当府省等： 科学技術振興機構 JST

制度名： 戦略的創造事業 さきがけ 領域「界面の構造と制御」

研究課題名：電極ギャップに発現する単分子ダイナミクス

研究期間：平成 19 年 10 月 1 日より平成 23 年 3 月 31 日 (3 年半)

研究費全体の配分額： 40,000 万円

[研究発表ならびに招待講演]

1. Study of structure and electrical conductance of gold nanowire using TEM-STM,
Yoshifumi Oshima, Keinosuke Mouri, Kouichiro Sahara, Hiroyuki Hirayama and Kunio Takayanagi; 8th Asia-Pacific conference on Electron Microscopy (8APEM), Program p.66 (No.43010) (2004) Kanazawa
2. Electrical conductance of helical multi-shell gold nanowire,
Yoshifumi Oshima, Keinosuke Mouri and Kunio Takayanagi, 16th International Vacuum Congress (IVC-16), NS-MoA3, (2004) Venice
3. 金ナノワイヤ構造と電気伝導:
ISSP ワークショップ「ナノスケール表面物性の現状と展望」、(2004) 物性研
4. TEM-STM 法による金ナノワイヤの生成とその物性計測、
神戸大学研究活性化シンポジウム、量子ビーム理工学研究最前線、—その現状と今後の展望— (2005) 3 月 9 日 -10 日、神戸大学瀧川記念学術交流会館
5. 高分解能液体窒素冷却ホルダーの開発と金単層ナノチューブの発見、
第 21 回分析電子顕微鏡討論会 2005 年(平成 17 年)8 月 30, 31 日 幕張メッセ国際会議場 2 階 国際会議室 予稿集 1-06 p. 32
6. 金属ナノチューブ・ナノワイヤの物性、
日本物理学会 2005 年秋季大会 20pYE-1 2005 年 9 月 19 日～22 日 同志社大学
7. 金属ナノチューブの物理、
21 世紀 COE「究極と統合の新しい基礎科学」セミナー 2005 年 12 月 12 日 大阪大学
8. 高分解能電顕で作る新材料創生: 金属ナノチューブ・単原子鎖のキャラクタリゼーション、
第 30 回日本顕微鏡学会関東支部講演会 2006 年 3 月 4 日(土)東京工業大学大岡山
9. 透過型電子顕微鏡を用いた金ナノワイヤの物性研究、
NIMS ナノ支援セミナー 2006 年 10 月 17 日(火) 物質材料機構・並木地区 研究共同棟
10. TEM observation of jump-to-contact for an ellipsoidal fullerene, Y. Oshima and Y. Kurui
International carbon nanotube Conference in NU (2008) Feb. 14 -15. Nagoya University
11. フラーレン単分子や金シート構造の電気伝導計測、
第 32 回日本顕微鏡学会関東支部講演会 2008 年 3 月 8 日(土)東京工業大学大岡山
12. 金アトミックシートの電気伝導とその場観察: 大島 義文、久留井 慶彦、高柳 邦夫
第 24 回分析電子顕微鏡討論会 2008 年 9 月 2-3 日、幕張メッセ国際会議場
13. 金属電極表面やエッジなどの局所電子状態の観察、
日本顕微鏡学会第 52 回シンポジウム 2008 年 10 月 17-18 日 千葉大学
〔新聞報道〕
1. 「金属ワイヤ 直径、原子 1 個分に ～東工大 導電率の特殊性確認～」
日本経済新聞 2008 年 1 月 21 日朝刊 21 面
2. 「世界最小のピンポン!? ナノ分子、電極間を往復 東工大が成功」
日本経済新聞 2008 年 12 月 29 日朝刊 10 面