



PRESS RELEASE (2023/06/05)

透過電子顕微鏡によるナノ粒子焼結を 4 次元で初計測

～ものづくりの DX 化促進による開発コストの削減に期待～

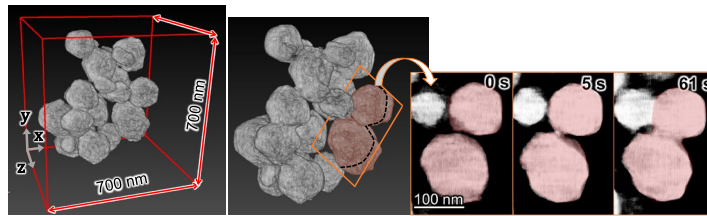
ポイント

- ① 材料開発と安定性評価に要する材料ナノ組織の熱活性化過程の可視化
- ② 粉末焼結過程のナノレベル 4 次元（3 次元空間＋時間）計測を初めて達成
- ③ 実計測に基づいたものづくりの DX 化促進による開発コストの大幅な削減に期待

粒子を加熱すると融点よりも低い温度で粒子同士が結合する現象は焼結と呼ばれ、私たちの身の回りでは陶器を始めとして幅広い製品に利用されています。最先端のものづくりの現場では、例えばナノメートルサイズまで細かくした銅粒子を電子回路基板上に塗布して焼結することで、薄型・軽量の電子回路をつくることが可能となっています。このようにナノ粒子は我々が目にするようなマイクロ～ミリメートルの粒子よりも低温で焼結し、少量でも機能を発揮することから、省資源、低コスト、低環境負荷という、これからのものづくりへの要求を満たせる材料として注目されています。ナノ材料には通常材料には無い性能や性質が見込まれることから、こうした材料に対する解析技術を確立することは、更なる技術革新の種を見つけることにつながります。

今回、九州大学先端物質化学研究所の井原史朗助教、齊藤光准教授、村山光宏教授、ならびに同大学大学院総合理工学府の義永瑞雲氏(修士課程修了、現在株式会社凸版印刷勤務)、和田皓太氏(修士課程在学)、同大学院総合理工学研究院の波多聰教授、株式会社メルビルの宮崎裕也氏らの研究グループは、試料を大気にさらすことなく透過電子顕微鏡 (TEM) [\[用語 1\]](#) に輸送可能な加熱その場観察 [\[用語 2\]](#) 用の TEM 試料ホルダー [\[用語 3\]](#) を開発し、平均粒径が 150 nm の銅ナノ粒子が焼結する過程を 3 次元で捉えることに成功しました。

ナノ粒子は体積に対して表面積が非常に大きく、言わば表面に相当する領域が粒子の大部分を占めるため、通常では問題にならないような大気中の塵や水分の付着等でも焼結挙動が変化してしまいます。TEM では電子線を試料に照射することで観察を行います。この電子線照射によって試料や装置表面の僅かな付着物が試料上に凝集し、汚染となって焼結を妨げてしまいます。また、TEM 観察によって 3 次元可視化を行うためには、医療現場でも活用されている X 線 CT [\[用語 4\]](#) 検査のようにいろいろな角度から多数の画像を撮影する必要があるため、上述したような電子線による試料汚染が生じやすく、さらに時系列データの取得を加えようとすると問題が深刻化します。したがって、従来では工業的に用いられるナノ粒子の焼結を 3 次元直視観察することは困難であると考えられてきましたが、当研究グループは、新たな試料ホルダーの開発を基に大気にさらすことなく TEM へ試料を輸送し観察するシステムを構築しました。さらには、観察中に照射する電子線量を、これまでに報告されている 3 次元観察の中でも最低レベルまで落とすことで、電子線照射による汚染を回避しました。電子線量を低下させると画像に含まれるノイズが顕著となりますが、ノイズフィルター [\[用語 5\]](#) の適用から 3 次元可視化まで一連の画像処理を独自に組み合わせることで、銅ナノ粒子の焼結による経時形態変化の 3 次元可視化、すなわち、3 次元空間に時間変化も加えた 4 次元計測を達成しました。ナノ粒子の焼結過程のナノレベル 4 次元計測は本研究で初めて達成された成果であり、2023 年 6 月 2 日(金)午後 5 時(日本時間)に *Nanoscale* 誌に公開されました。



(参考図) 銅ナノ粒子の3次元像と加熱によって焼結していく様子を捉えた断層像。

研究者からひとこと：

デバイスや材料の高機能化を実現するために材料の微細化が進められてきました。本研究で開発した解析手法は、さらに高度化している現代ものづくりの基盤技術となり得ます。

【研究背景】

工業的に利用される材料の多くは熱処理を経て製品となります。熱処理に伴う材料の変化を理解することは製品の高性能化に欠かせませんが、特にナノスケールにおける形態変化を計測する技術は確立されていませんでした。このために、例えば金属ナノ粒子の焼結を利用して電子回路の配線をつくることもできますが、ナノ粒子の改良を行う場合は開発者の経験と勘に頼る必要があります(図1)。ナノ粒子は通常の大きさの粒子に比べて低温で焼結するため、省資源、低環境負荷かつ低コストで電子回路を製造できる等、幅広い活躍が見込まれています。

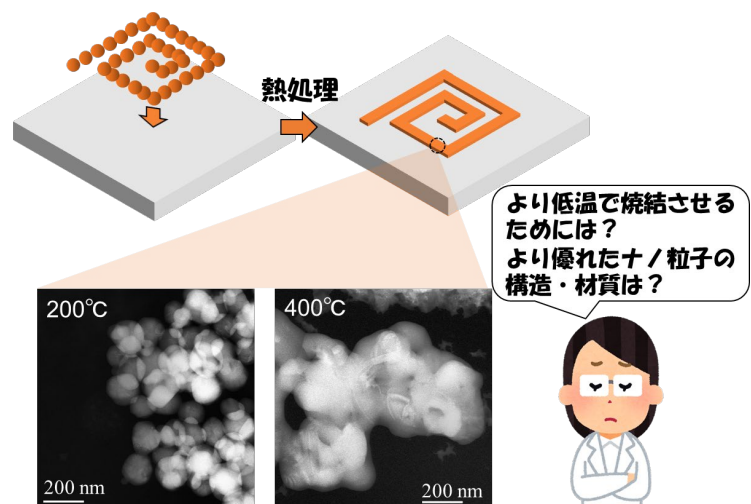


図1 ナノ粒子によるものづくりの一例。

したがって、このような材料がより広く社会に普及するために、焼結過程を可視化する技術確立し、個々の製造プロセスに対してどのような構造・材質が最も適切かを判断できる高精度情報を提供できるようにする必要があります。そのようなリアルタイムイメージングは、粒子表面原子の移動しやすさを表す拡散係数等、焼結に伴う形態変化のモデリングに必要な物理量の計測につながり、ナノ粒子自体の性能評価と改良へのフィードバックを可能にすると期待されます。

透過電子顕微鏡(TEM)内でナノ粒子の焼結過程を2次元その場観察することは既存の技術でも可能ですが、図1の観察例に示すようにナノ粒子は立体的に凝集しやすいため、焼結に伴う個々の粒子の形態変化を定量評価するには3次元で観察する必要があります。また、実際の電子回路の配線時に近い環境下での挙動を解析するという観点からも立体的に凝集したナノ粒子の3次元観察が望まれます。しかし、ナノ粒子の焼結性は僅かな表面の変化でも変わることがあるため、高エネルギー電子線照射に伴い生じ得る試料汚染が致命的な問題となります。特に、3次元観察では複数の角度から撮影した多数の画像が必要となるため、トータルの電子線照射量が大きくなりナノ粒子の焼結過程をその場観察するには不向きです。さらに、ナノ粒子が大気暴露に敏感な場合、たとえ大気に触れることなく試料を作製できたとしても、そのままTEM鏡筒内まで輸送することは困難でした。このように、いかにして大気非暴露のままTEMへ試料を輸送するのか、さらには、どのようにして試料汚染を避けながらナノ粒子の3次元配置・形態の変化を加熱その場観察するのかが技術的課題でした。

【研究成果】

本研究では、図2に示すように、先端をホルダーの軸内に格納できる加熱その場観察用の TEM 試料ホルダーを開発しました。本ホルダーは先端の格納時に、先端にあるゴムリングによって密封性を保つことができます。不活性ガスであるアルゴンガスで満たしたグローブボックス [用語 6] 内でエタノールに分散させた銅ナノ粒子を MEMS [用語 7] チップに滴下し、TEM ホルダー内部に格納後、そのままホルダーを TEM に挿入することで、試料を大気にさらすことなく観察可能となります。MEMS チップには通電加熱式のマイクロヒーターが搭載されており、熱容量が小さいので温度変化が速く、図3に模式的に示すように瞬間的な温度制御が可能です。これにより、350℃以上の温度で焼結の進行を確認した後に、瞬時に温度を下げることで、焼結の進行を一時的に止めたまま形態観察できます。なお、本研究では形態観察中は電子線照射による試料汚染を可能な限り回避するために 200℃に加熱していますが、この温度では焼結の進行はありませんでした。

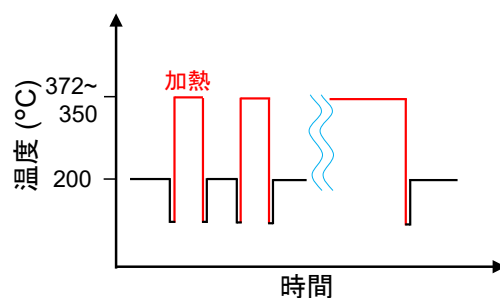


図3 加熱温度履歴の模式図。

アルゴンガス雰囲気下

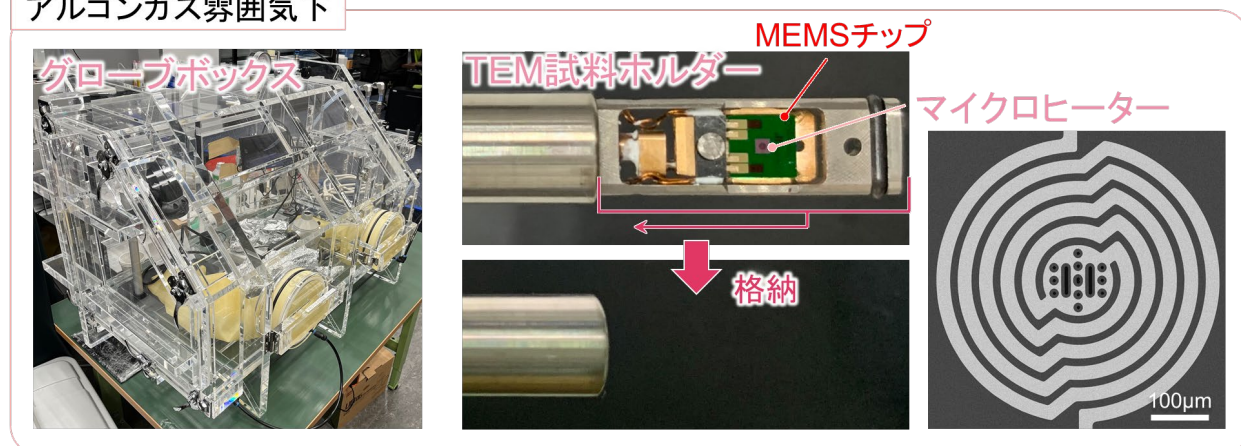


図2 大気非暴露輸送の機構および加熱機構の外観。

3次元観察の結果を示す前に、2次元での加熱その場観察の結果を図4に示します。本研究で用いた銅ナノ粒子（三井金属鉱業株式会社製）はコアシェル型 [用語 8] の構造をしており、平均粒径 150 nm のコア粒子の周囲に平均粒径 10 nm 以下のシェル粒子が無数に付着していました。加熱に伴って周囲のシェル粒子が拡散し、シェル同士がくっつき2粒子間の焼結が始まる様子が捉えられました。この結果は、ナノ粒子における低温焼結を理解するうえで重要な知見となります。

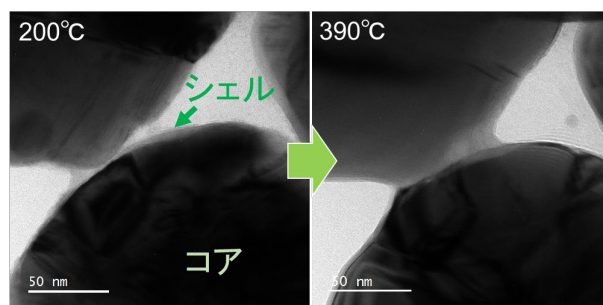


図4 2次元投影での加熱その場観察結果。

図5に本研究で得られた銅ナノ粒子焼結過程の3次元像を示します。同図に示すように、粒子間でネックが形成され、緻密化していく様子が明確に捉えられています。3次元観察においては、電子線照射に伴う試料汚染を回避するために、電子線量を極度に落とす必要がありました。このような条件では、画像のノイズが目立つようになりますが、BM3D [用語 9] と呼ばれるノイズフィルターを独自の方法

で活用することで、ノイズの問題を克服しました。また、TEM 試料ホルダーには通常傾斜角度の制限があり、医療用 X 線 CT のように全方位から撮影できないため、そのまま 3 次元再構成を行うと情報不足となり、本来生じないような構造が計算結果に出現してしまいます。本研究では、この傾斜角度不足に起因する誤計算問題を、圧縮センシング【用語 10】を取り入れた再構成アルゴリズムを採用することで緩和しました。こうした先端画像処理技術の活用により、電子顕微鏡における 3 次元観察例の中では最も少ない電子線量での観察が可能となりました。

このように、大気非暴露輸送システムの構築や低電子線量観察を組み合わせることで、銅ナノ粒子という試料汚染に敏感な材料においても、時間発展を 3 次元空間で観察すること、すなわち 4 次元観察が可能となりました。このような手法は、反応性の高い物質や嫌気性物質を原料とする材料の合成過程の解析にも応用できると考えられ、今後、更なる応用が期待される成果と言えます。

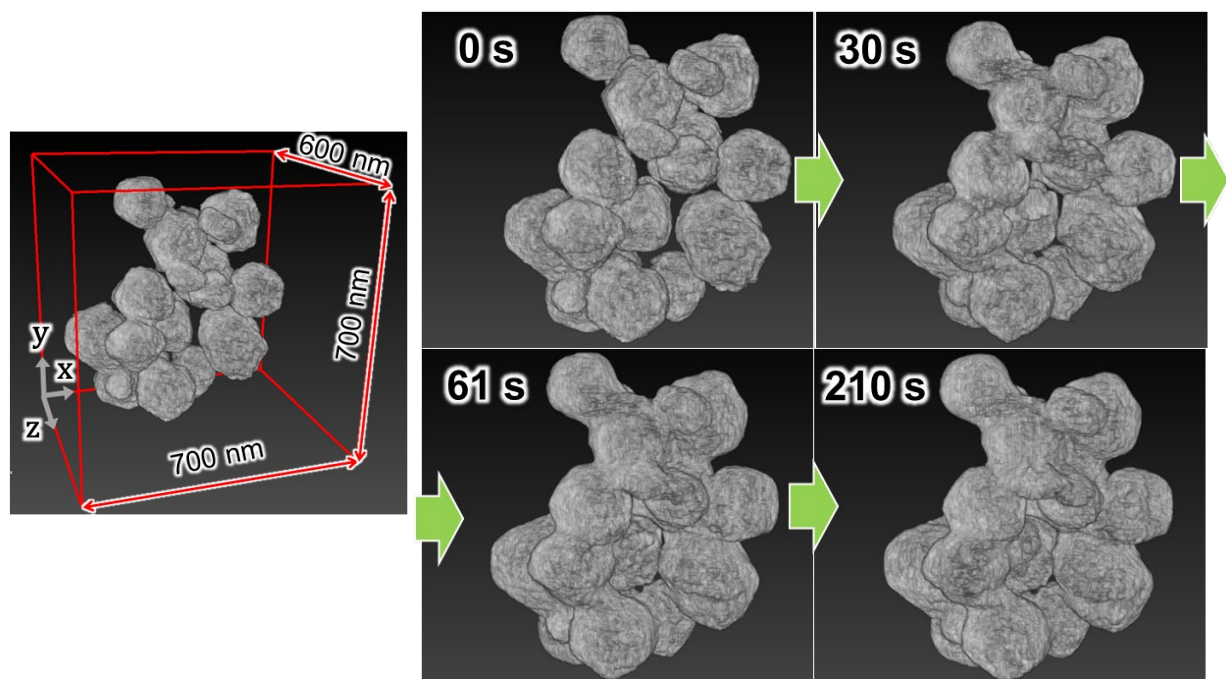


図 5 焼結過程の 3 次元その場観察結果。

【今後の展開】

新たなデバイスや材料の開発は持続可能な社会実現への原動力となり、効率的な材料開発のためには製造過程を詳細に可視化し、分析する必要があります。また、開発した製品の安定性を評価することも社会に普及させるためには重要な工程になります。今回開発された手法は熱により発現または劣化する材料・デバイス機能のメカニズム解明や、熱的材料合成・組織形成の最適化を目的とした解析の強力なツールとなるでしょう。特に、ナノスケールの微粒子から成る粉末の焼結をモデル化する際に威力を発揮し、プリントエレクトロニクス【用語 1】用材料等の高性能化を通じて、製品の薄型・軽量化・低コスト生産や長期間動作安定性向上に貢献すると期待されます。加えて、3 次元空間 + 時間の 4 次元情報が実計測できるようになったことは、計算機シミュレーションとの 1 対 1 対応（デジタルツイン）の達成へとつながります。ナノ粒子という通常の粒子に比べて特異な挙動を示す材料においても仮想空間上でのづくりが可能となることで、研究開発から製造現場における試作過程を軽減でき、ナノ材料を用いた製品の開発から量産化までをより効率的にするでしょう。

【用語解説】

【用語 1】透過電子顕微鏡：高エネルギーの電子線を試料に照射し、試料による電子線の散乱等を利用して物質や生体をイメージングする顕微鏡。今日では原子の並びを直接可視化できるほど高性能(高倍率・高解像度)な電子顕微鏡が市販され、物質や生体の構造を原子レベルで解析することが可能になっている。TEM (Transmission electron microscope)。

【用語 2】加熱その場観察：試料を観察中に加熱しながら試料の形態や状態の経時変化を直視観察すること。「その場」で試料を加熱するので、同一粒子、あるいは同一領域の変化を追跡できる利点がある。

【用語 3】TEM 試料ホルダー：透過電子顕微鏡 (TEM) 用の観察試料を保持し、鏡筒への挿入および鏡筒からの取り出し操作を可能とする道具。TEM では内部を真空に保持できる金属製の鏡筒が用いられる。今日の汎用 TEM では、鏡筒に対して側面から試料を挿入するサイドエントリー式が比較的多く採用されており、この方式では長さ数 10 cm の棒状の TEM 試料ホルダーの先端に試料を取り付け、鏡筒内へ輸送される。TEM 試料ホルダーに加熱、冷却、電圧印加、ガス導入等の様々な機能を搭載することが可能であり、TEM 試料ホルダーはその場観察を高度化する重要な開発要素である。

【用語 4】X 線 CT：X 線検査では一方向から X 線を利用して物体の内部構造を平面の透過画像として記録する。これに対して X 線を物体の周囲（多方向）から照射し、得られた複数の画像をコンピュータにより解析することで 3 次元的な立体構造を再現する手法を X 線 CT と呼ぶ。CT は計算断層撮影法 (Computed Tomography) の略である。

【用語 5】ノイズフィルター：電気信号や情報に含まれる余分なノイズを除去する素子やプログラム、電子顕微鏡も電気信号を画像（デジタル信号の二次元配列）に変換しているため、像中にノイズが含まれる。ノイズに対する有意な信号強度が十分高ければ問題とならないが、本研究のように低電子線量観察が要求される場合には有意な信号強度が著しく低下するため高性能なノイズフィルターが必要となる。

【用語 6】グローブボックス：外気を遮断しながら手作業できるようにゴム手袋が取り付けられた密封容器。不活性雰囲気下での作業が可能となり、嫌気性物質を取り扱うことができる。

【用語 7】MEMS：Micro Electro Mechanical Systems の略。機械要素部品や電子回路等を一つの基板上に集積化したデバイス。

【用語 8】コアシェル型：物事が中核を成す層（コア）と表層を覆う殻（シェル）の 2 層に分かれた構造である様。本研究で用いた銅ナノ粒子は、その中核を成す平均粒径 150 nm の銅ナノ粒子と、その表面を覆うように付着した無数の平均粒径 10 nm 以下の銅ナノ粒子の 2 層で構成されているとみなすことができる。

【用語 9】BM3D：Block-matching and 3D filtering の略。タンペレ工科大学の研究者らによって開発されたノイズ除去技術。高水準な性能を有するとして世界的に知られている。

【用語 10】圧縮センシング：真のデータはスパース（疎）であることを仮定することにより、本来数学的に必要とされる計測数よりも少ない計測で対象を復元する手法。ある表現の仕方によってはデータを

少ない成分の組み合わせで構成できることがあり，そのようなデータはスパースであるという．本研究では，３次元像の復元に圧縮センシングを取り入れた計算アルゴリズムが実装された Composer（株式会社システムインフロンティア）を使用した．

【用語 11】 プリントドエレクトロニクス：印刷技術を用いて基板上に作製された電子回路等から構成される電子デバイス．金属ナノ粒子を含む導電性インクを使用する．製造工程から真空や高温を要するプロセスを低減するためコスト面で有利である．

【謝辞】

本研究は，JST 戦略的創造研究推進事業 CREST(JPMJCR1994, JPMJCR18J4)，科学研究費補助金(JP18H05479, JP20H02426, JP20K21093, JP21K20491, JP22K14466)の支援を受け，また，米国 NSF-NNCI Virginia Tech center との共同研究(ECCS 2025151)で実施されました．

【論文情報】

タイトル：In-situ electron tomography for thermally activated solid reaction of anaerobic nanoparticles

著者名：Shiro Ihara, Mizumo Yoshinaga, Hiroya Miyazaki, Kota Wada, Satoshi Hata, Hikaru Saito and Mitsuhiro Murayama

掲載誌：Nanoscale

D O I：10.1039/D3NR00992K

【お問合せ先】

<研究に関するお問合せ先>

九州大学 先導物質化学研究所 助教

井原 史朗

TEL：092-583-7621 FAX：092-583-8820

Mail：ihara-shiro@cm.kyushu-u.ac.jp

九州大学 先導物質化学研究所 准教授

九州大学 情報基盤研究開発センター附属汎オミクス計測・計算科学センター 協力教員

斉藤 光

TEL：092-583-7621 FAX：092-583-8820

Mail：saito.hikaru.961@m.kyushu-u.ac.jp

九州大学 先導物質化学研究所 教授

村山 光宏

TEL：092-583-7621 FAX：092-583-8820

Mail：murayama@cm.kyushu-u.ac.jp

九州大学 大学院総合理工学研究院 教授
九州大学 超顕微解析研究センター 兼任教員
波多 聡
TEL： 092-583-7580 FAX： 092-583-7580
Mail： hata.satoshi.207@m.kyushu-u.ac.jp

<JST 事業に関するお問合せ先>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ
安藤 裕輔
TEL： 03-3512-3531 FAX： 03-3222-2066
Mail： crest@jst.go.jp

<報道に関するお問合せ先>

九州大学 広報課
TEL： 092-802-2130 FAX： 092-802-2139
Mail： koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課
TEL： 03-5214-8404 FAX： 03-5214-8432
Mail： jstkoho@jst.go.jp