

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23760626

研究課題名(和文) ナノチューブ探針による高精度TEM内局所電気計測手法の開発と微細配線評価への応用

研究課題名(英文) Development of precise electrical measurement method in TEM

研究代表者

川本 直幸 (Kawamoto, Naoyuki)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノチューブユニット・MANA研究員

研究者番号：70570753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、透過電子顕微鏡(TEM)内に2本の駆動探針を導入することで、電気物性・熱物性評価に向けたTEM内電気計測手法の基盤技術の開発と高度化を図った。具体的には、精密電気抵抗計測用の多層カーボンナノチューブ(CNT)ナノ探針の作製、電子線リソグラフィーと集束イオンビーム(FIB)による定電流印加用TEM試料の開発、および局所温度計測用微小熱電対の開発を行った。開発したこれらのTEM内電気計測に関する基盤技術を用いることで、電子線照射時の試料の温度の直接計測、電流印加下のCNTの温度の直接計測、および放熱用複合材料におけるフォノン伝導の評価のデモンストレーションにも成功した。

研究成果の概要(英文)：By introducing two nanoscale probes inside a transmission electron microscope (TEM), we promoted to improve an electrical measurement method in TEM for evaluating of electrical and thermal properties. For example, to improve a space resolution and precision of an electrical resistivity measurement, we developed a new sharpened CNT probe welded to a top of W probe and a TEM specimen for supplying a constant current by using an electron lithography and a focused ion beam system (FIB). Moreover, we also developed a local temperature measurement method in TEM as a fundamental technique for thermal resistivity measurement in TEM by assembling a nanoscale thermocouple. By using the developed thermocouple, direct measurement of a temperature increase of specimen on heating by electron beam irradiation and measurement of phonon conduction in a heat radiation composite material could be successfully demonstrated.

研究分野：材料科学

キーワード：透過電子顕微鏡法 微小電気計測 局所温度計測 熱電対 ゼーベック効果

1. 研究開始当初の背景

近年、先端ナノスケール材料では、原子スケールで構造を制御することが求められている。欠陥をはじめとする微細構造は、電気伝導や熱伝導などの物性に影響を及ぼすと考えられており、ナノスケールで電気・熱の計測ができる新たな手法およびその周辺技術の開発が求められている。

従来の透過電子顕微鏡(TEM)内における電気計測手法では、1つの固定電極に測定用試料を設置し、1本のピエゾ駆動ナノ探針をTEM内に導入することで、試料のサブマイクロスケールの領域の電気抵抗が評価できる。しかしながら、従来の手法では、電気計測用の駆動探針が1本に限られるため、ナノスケール試料の狙った場所の電気抵抗測定が難しいだけでなく、所謂2端子法による電気抵抗測定しかできない。従って、電気抵抗測定時に試料と電極の間の接触抵抗が無視できない問題がある。

また、ナノスケールの電気物性に加え、熱物性を評価する手法の開発も渴望されている。特に、新たな放熱用複合材料・熱電変換素子・熱整流材料の開発を行うために、より微視的な観点で熱伝導性と微細構造の相関を議論する必要があり、従来よりも空間分解が高いナノスケールの熱伝導性評価手法が求められている。熱伝導性の評価を行うためには、所望の区間の温度変化を計測する必要があり、より空間分解能および位置分解能が高く、定量性が高い熱電対を利用した新たな温度計測手法の開発が求められている。

2. 研究の目的

(1) TEM内微小電気計測において、従来よりも高い空間分解能や測定精度の向上を目指した、電圧計測用のナノスケール微小探針の作製およびマイクロスケールの間隔で配置した固定Au電極上に支持させた定電流印加用TEM試料の作製など、TEM内微小電気抵抗計測の各種基盤技術の開発を試みる。また、微小探針を利用したTEM内電気計測においては、電子線照射時における計測用探針の帯電や計測回路の切り替え時に意図しない放電現象が生じ、試料が破損する問題がある。そこで、安定した計測を行うためのTEM内電気計測に適切な回路の設計も併せて行う。

(2) ナノスケールで先端材料の熱物性を評価するためには、ナノスケールで局所的な温度が計測できる新たな温度計測手法の開発が必要である。そこで、本研究では、TEM内で局所的な温度が定量的に計測できる微小熱電対を開発し、電子線照射時の試料温度の上昇を直接捉えることを試みる。

3. 研究の方法

本研究では、TEM内でのナノスケールの電気計測を試みるため、TEM内において独立3次元に駆動可能な2本の探針が搭載できる2探針走査トンネル顕微鏡(STM)-TEMホルダ

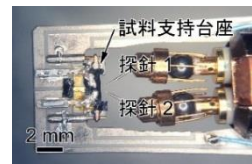


図1 2探針STM-TEMホルダーの先端部。

ーを用いた(図1)。電気計測用探針として、電解研磨法で、先端径が100nm以下になるように直径が200nmのWワイヤーを先鋭化した。さらに、空間分解能を向上させるため、電気伝導性が金属的な多層カーボンナノチューブ(CNT)の一端を先鋭化したW探針の先端に固定したCNT-Wナノ探針をTEM内で作製した。TEM観察は、加速電圧が300kVのJEM-3100FEF透過型電子顕微鏡を用いて行った。また、局所温度計測用のナノ熱電対の作製を行うために、直径が200nmのコンスタンタン(Cu-Ni)およびクロメル(Cr-Ni)ワイヤーを、先端径が100nm以下になるように電解研磨法を用いて先鋭化した。電気抵抗および温度計測用TEM試料は、加速電圧30kVのJEM-9320FIB集束イオンビーム(FIB)を用いて行った。

4. 研究成果

(1) TEM内電気抵抗計測

TEM内精密電気抵抗計測を行うためには、試料と計測用探針間の接触抵抗が無視できる4端子法が有効である。しかし、TEM内で4端子法を実現するためには、ナノスケールの微小な試料に定電流を印加し、尚且つ、電気抵抗を測定したい所望の区間を挟み込むように電圧計測用の2つの端子を接触させる必要がある。まず、本研究では、ナノスケール試料に定電流を印加するため、2探針STM-TEMホルダーに搭載可能なアタッチメント上に、電子線リソグラフィを用いて、電気絶縁性の高い基板上に複数の固定Au電極を数μmのギャップを空けて敷設した。

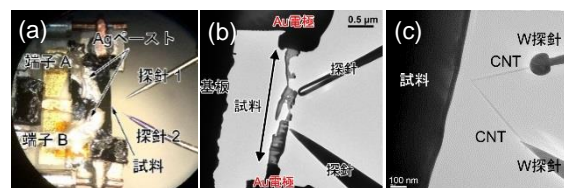


図2 (a)ホルダーの先端部に設置された電気計測用アタッチメント、(b)空間分解能の向上に向けたCNTナノ探針、(c)マイクロスケールの定電流印加用Au電極ギャップ上のワイヤー状試料に、2本の電圧計測用金属電極を接触させたときの明視野像。

マクロなスケールでは、図2(a)に示すように、2探針STM-TEMホルダー上の端子AおよびBと作製した2つのAu電極間を導電性Agペーストで電氣的にそれぞれ接続を図った。測定用試料は、FIBを用いてブロック状の試料片をサンプリングし、図2(b)のTEM像が示すように2つのAuの固定電極上で架橋される

ように設置した。その後、試料厚さを電子線が透過できる 100 nm 以下に FIB 加工により制御した。図 2(b)が示すように、TEM 内において 3 次元で独立に駆動可能な 2 本の金属電極をピエゾ素子で精密に制御することで、定電流印加用の固定 Au 電極間に支持された試料に接触させることができた。定電流を印加したときの 2 探針間電圧降下を計測することで、狙った微小区間に由来する電気抵抗を計測することができ、本手法は、今後様々なナノスケール先端材料における微細構造と導電性の精密評価において役立つ手法になると考えられる。

本研究を進めていく上で、TEM 観察下での計測回路の変更や電子線の照射弁の開閉時に、試料や計測用探針が破損してしまう問題に見舞われた。この原因を追及したところ、TEM 観察時に、試料および計測用探針が電子線照射により帯電し、回路切り替え時および照射弁の開閉時における各電極間で発生する意図しない放電現象が原因であることが分かった。そこで、本研究では、2 探針 STM-TEM ホルダー上の 6 つの電極を瞬時に接地でき、様々な測定モードに変更できる計測回路を新たに設計し、切り替え機を導入することでこれらの問題を解決した。

また、本手法を利用した電気抵抗測定において、ナノスケールの空間分解能が実現できる新たなナノプローブの作製を試みた。直径が数 nm のカーボンナノチューブ(CNT)は、高い機械的柔軟性を示し、数 μA の高い電流密度にも耐えられるといった特徴があり、CNT を電気計測用の探針として用いれば、従来の金属探針と比較して過剰な応力印加が低減できる可能性がある。そこで本研究では、特に金属的な電気伝導性を示す多層 CNT を採用し、TEM 内部で予め電解研磨法で先鋭化した W 探針の先端との接合させた CNT-W ナノ探針(図 2(c))を作製した。CNT と W 探針間を電子線照射によるカーボン蒸着を行い固定し、通電過熱により CNT を切断したところ、図 2(c)の TEM 像で示すような、先端径が 10 nm 以下の非常に先鋭化された CNT 探針が作製できた。本探針と TEM 内 4 端子法を組み合わせれば、より小さいナノスケールで高精度な計測が可能である。

(2) TEM 内温度計測用熱電対の開発

ナノスケールの温度計測手法は、現在のところ極めて限られた手法しかなく、先端ナノスケール材料の熱伝導評価を行うためには、新たなナノスケール温度計測手法の開発が必要不可欠である。そこで、本研究では、原子スケールで微細構造評価が可能で、電気伝導評価や元素分析の同時評価が可能な TEM 内で、ナノスケールの熱電対の作製を試みた。熱電対は 2 つの異なる材質のワイヤーで接点を作り、その接点部分で温度を計測する手法であるが、TEM の試料室内は 2 T 程度の比較的高い磁場環境下に晒されるため、着磁しない非

磁性体の材料を組み合わせる必要がある。そこで、本研究では、当初、熱電対用材料として非磁性体である Cu-Ni および Cu 探針の組み合わせを採用した。効率的にナノ探針を作製するため、本研究では電解研磨法により、それぞれのワイヤーの先鋭化を行った。Cu-Ni および Cu ワイヤーは、それぞれ、適度な濃度の硫酸および硫酸銅を用いることで、図 3(a)の Cu-Ni 探針のように先鋭化できることがわかった。しかしながら、当初利用していた Cu 探

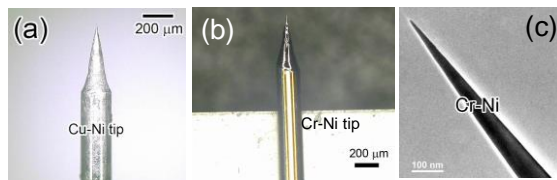


図 3 電解研磨法で作製した熱電対用(a)Cu-Ni および(b)Cr-Ni 微小探針の光学顕微鏡像と Cr-Ni の先端部の TEM 像。

針は、電解研磨後の先端部の表面に凹凸が生じる傾向があり、また小さい先端径の再現性があまり高くなかったため、後に、Cu 探針に替わる熱電対用探針として、図 3(b)に示すようなより再現性の高い Cr-Ni を採用した。図 3(c)は Cr-Ni ワイヤーの先端部の TEM 像を示しており、先端系が数 nm に及ぶものも作製することができる。

次に、作製した Cu-Ni および Cr-Ni 探針(または Cu 探針)を図 4(a)に示すように、2 探針 STM-TEM ホルダーに駆動電極として設置し

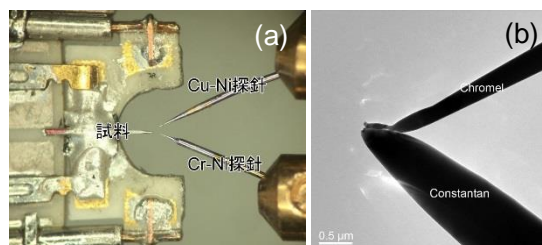


図 4 (a) Cu-Ni、Cr-Ni 探針および温度測定用の熱伝導複合材料試料を設置した 2 探針 STM-TEM ホルダーの先端部、(b)TEM 内で両探針の先端部を通電加熱により溶接して作製したナノ熱電対の TEM 像。

た。図 4(b)に示すように、TEM 内で両探針の先端部を接合し、両探針間に数 μA の電流を印加して溶接した。まず本熱電対の先端部に電子線を照射したところ、熱電対の温度上昇に起因する熱起電力が計測できた。バルクの本熱電対のゼーベック係数から換算したところ、約 20 K の温度上昇に相当する起電力が計測された。

① 開発した熱電対による通電下の CNT の温度変化の直接計測

また、熱電対を利用した温度計測のデモンストレーションとして、図 5(b)の TEM 像に示すように、固定電極上に支持させた多層 CNT

に熱電対 (Cu と Cu-Ni 探針の組み合わせ) 先端部を接触させ、電流により CNT をジュール加熱したときの温度上昇を直接計測した。

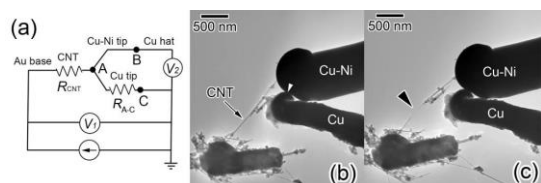


図 5 (a) 電流印加下の CNT で発生するジュール熱による温度変化を熱電対で直接計測したときの回路図. 通電加熱による CNT の(b)切断前および(c)切断後の TEM 像. CNT は固定電極と熱電対先端部の間で架橋されている。

図 5(a)に示す回路を用いて、CNT に電流を印加した。印加電流値が所定の値に達したところで、図 5(c)の TEM 像に示されるように、ジュール熱により CNT が破断した。図 5(a)中の回路に従い CNT に正方向に電流を印加したところ、図 6(a)中の赤い線 (V_p) で示された起電力が熱電対間で計測された。一方で、負方

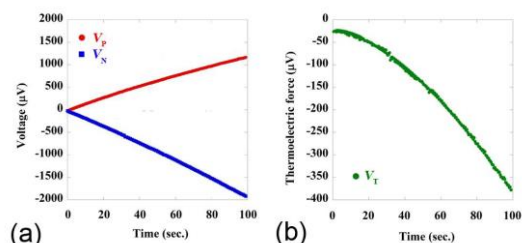


図 6 (a)CNT への印加電流を正 (V_p)・負(V_n)反転させたときに熱電対間で計測したそれぞれの起電力. (b)

向に電流を印加した時の起電力は、図 6(a)中の青い線 (V_n) で示される。図 5(a)の回路図中に示されるように、実際には CNT に印加される電流値が、熱電対の一端を担う Cu 探針にも印加されることが、その後の考察で明らかとなり、Cu 探針内で生じる電圧降下が無視できないことが分かった。そのため、起電力 V_p から V_n を減算することで、図 6(b)に示されるような CNT への印加電流値の上昇に伴う正味の熱電対先端部の温度上昇を計測することに成功した。

② 熱電対を利用した放熱用複合材料中のアルミナフィラーにおけるフォノン伝導の直接計測

放熱用フィラーを熱伝導性の低いエポキシ中に硬化させた複合材料試料に Cu-Ni および Cr-Ni 探針で作製したナノ熱電対を、図 7(a)に示すように物理的に点 M で接触させ、試料の一部 (点 A) に電子線を絞って照射したときの起電力を計測した。その結果、図 7(c)中の赤線で示すような起電力が生じた。一方で、図 7(b)で示すように、熱電対先端部を $1\ \mu\text{m}$ 試料から遠ざけて、試料中の点 A に同様の電流密度の電子線を照射したところ、図 7(c)中の青線で示されるような小さい起電力が生じた。

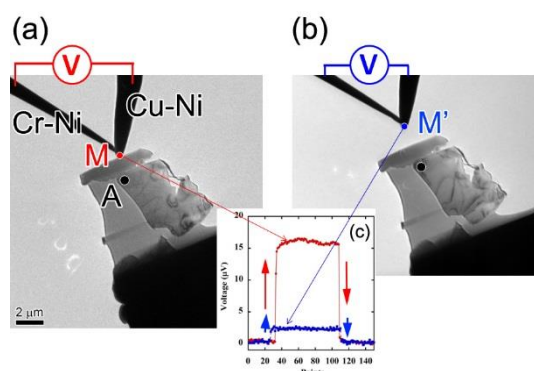


図 7 ナノ熱電対の(a)接触状態および(b)非接触状態における熱伝導複合材料の明視野像. (c)接触状態および非接触状態でそれぞれ計測した起電力。

非接触時の起電力は、試料の帯電に伴い生じていると考えられる。これらの結果を基に、接触時に計測した起電力から、非接触時に計測した起電力を差し引くことで、フォノン伝導を介して試料中を伝わった正味の温度変化を算出することができた。

本研究を通して、様々な TEM 内電気計測に関する基盤的な技術が確立され、従来にないナノスケールの電気・熱計測が可能になりつつある。今後はこれらの技術をさらに発展させることで、TEM を利用した微細構造・導電性・熱の総合評価・同時評価が可能になり、様々な先端材料が抱える個々の課題の解決が期待される。

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 8 件)

- ① D. Tang, X. Wei, M. Wang, N. Kawamoto, Y. Bando, C. Zhi, M. Mitome, A. Zak, R. Tenne, and D. Golberg, Revealing the anomalous tensile properties of WS₂ nanotubes by in situ transmission electron microscopy, Nano Letter, 査読有, 13, 2013, 1034-1040. DOI: 10.1021/nl304244h
- ② C. Nethravathi, A. A. Jeffery, M. Rajamathi, N. Kawamoto, R. Tenne, D. Golberg, and Y. Bando, Chemical unzipping of WS₂ nanotubes, ACS Nano, 査読有, 7, 2013, 7311-7317. DOI: 10-1021/nn4029635
- ③ N. Kawamoto, D. Tang, X. Wang, M. Mitome, Y. Bando, and D. Golberg, Transmission electron microscope as an ultimate tool for nanomaterial property studies, microscopy, 査読有, 62, 2013, 157. DOI: 10.1093/jmicro/dfs078
- ④ D. Golberg, P. M. F. J. Costa, M. Wang, X. Wei, D. Tang, Z. Xu, Y. Huang, U. K. Gautam, B.

Liu, H. Zeng, N. Kawamoto, C. Zhi, M. Mitome, and Y. Bando, Nanomaterials engineering and property studies in a transmission electron microscopy, *Advanced materials*, 査読有, 24, 2012, 177-194.
DOI: 10.1002/adma.201102579

- ⑤ D. Tang, C. Ren, M. Wang, X. Wei, N. Kawamoto, C. Liu, Y. Bando, M. Mitome, N. Fukata, and D. Golberg, Mechanical properties of Si nanowires as revealed by in situ transmission electron microscopy and molecular dynamics simulations, *Nano letter*, 査読有, 12, 2012, 1898-1904.
DOI: 10.1021/nl204282y
- ⑥ K. Kurosu, N. Kawamoto, Y. Murakami, and D. Shindo, TEM study of local conduction mechanisms in model specimens of Ag-based conductive adhesive, *IEEE Transactions on components packaging and manufacturing technology*, 査読有, 2, 2012, 294-299.
DOI: 10-1109/TCPMT.2011.2176734.
- ⑦ L. Bourgeois, T. Williams, M. Mitome, R. Derrien, N. Kawamoto, D. Golberg, and Y. Bando, Origin of coproduced boron nitride and carbon helical conical fibers, *Crystal growth & design*, 査読有, 11, 2011, 3141-3148.
DOI: 10.1021/cg500397z
- ⑧ N. Kawamoto, M. S. Wang, X. L. Wei, D. M. Tang, Y. Murakami, D. Shindo, M. Mitome, and D. Golberg, Local temperature measurements on nanoscale materials using a movable nanothermocouple assembled in a transmission electron microscopy, *Nanotechnology*, 査読有, 22, 2011, 485707.
DOI: 10.1088/0957-4484-22/48/485707

[学会発表] (計 6 件)

- ① N. Kawamoto, Thermal analysis of a thermal conductive composite material in TEM, 2015 Symposium for the promotion of applied research collaboration in Asia (SPARCA 2015)(invited), 2015 年 2 月 8 日～2015 年 2 月 11 日, Taipei, Taiwan
- ② N. Kawamoto, D. Tang, T. Mori, M. Mitome, Y. Bando, and D. Golberg, Local temperature measurement by introducing a piezodriven constantan-chromel nanothermocouple in TEM, *Microscopy conference 2013*, 2013 年 9 月 25 日～2013 年 9 月 30 日, Regensburg, Germany
- ③ 川本 直幸, Tang Di-Ming, 森 孝雄, 三留 正則, 板東 義雄, Golberg Dmitri, 複合材

料の熱伝導評価に向けた TEM 内局所温度計測、日本金属学会 2013 年秋期講演大会 (第 145 回)、2013 年 9 月 17 日～2013 年 9 月 19 日、金沢大学

- ④ N. Kawamoto, Nanothermometer assembled by advanced probing techniques in TEM, International workshop on thermoelectric research & thermal management technology, 2013 年 6 月 28 日, Tsukuba, Japan
- ⑤ D. Tang, C-L. Ren, M. Yamaguchi, M. Wang, X. Wei, N. Kawamoto, C. Zhi, C. Liu, Y. bando, M. Mitome, and D. Golberg, Mechanical properties of 1-D materials as revealed by in situ transmission electron microscopy and molecular dynamics simulations, 10th China-Japan-Korea Joint Symposium on Carbon Materials, 2012 年 11 月 23 日～2012 年 11 月 26 日, Guangzhou, China
- ⑥ 川本 直幸, Wang Ming-Sheng, Wei Xianlong, Tang Di-Ming, 村上 恭和, 進藤 大輔, 三留 正則, 板東 義雄, Golberg Dmitri, 微小熱電対を利用した TEM 内局所温度計測手法の開発、日本顕微鏡学会 第 68 回学術講演会、2012 年 5 月 16 日、つくば国際会議場 (つくば市)

[図書] (計 1 件)

- ① 川本 直幸, 村上 恭和, 進藤 大輔, (株) 技術情報協会、スクリーン印刷のペースト設計と印刷条件の最適化、2012、9

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川本 直幸 (KAWAMOTO, Naoyuki)

物質・材料研究機構・ナノチューブユニット・MANA 研究員

研究者番号：70570753