

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820287

研究課題名（和文）TEMを利用したナノスケール定常熱伝導評価手法の開発とその応用

研究課題名（英文）Development of nanoscale thermal conductivity measurement method in TEM

研究代表者

川本 直幸 (Kawamoto, Naoyuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：70570753

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：実用的にナノスケールで所望の領域の熱輸送現象を調査するためには、ナノスケールの空間分解能、位置分解能に加え、試料内に印加する熱流の制御、時間分解能、温度分解能などすべてを同時に兼ね備えた新たな手法の開発が期待されている。本研究では、上記条件を兼ね備える透過電子顕微鏡（TEM）をベースにした新たなナノスケール熱伝導計測手法を開発し、モデル試料を用いて熱伝導性の評価を試みた。

研究成果の概要（英文）：In these days, it is highly required to develop a new method to measure thermal conductivity of a desired local area in nanoscale in order to understand thermal transport phenomenon in advanced nanoscale materials. However, revealing nanoscale thermal transport such as phonon scattering at lattice defects, grain boundaries, impurities, and so on in advanced nanoscale materials, needs a new thermal conductivity measurement method which possesses high time, temperature, spatial, and position resolutions. In this study, we newly developed a thermal conductivity measurement method basing on a transmission electron microscopy (TEM) satisfying above performances and demonstrated for model samples by the developed new technique.

研究分野：透過電子顕微鏡

キーワード：透過電子顕微鏡法 ナノスケール 熱電対 熱伝導率 放熱材料

1. 研究開始当初の背景

近年、熱電変換材料、熱ダイオード、放熱用材料など、先端エネルギー・スイッチング材料において、ナノ構造化による性能向上や新たなデバイスの開発が試みられている。一方で、ナノスケールでのフォノンやキャリアによる熱輸送もしくは熱電変換現象においては未解明なことが多く、その観察手法の開発が求められている。従来手法は、レーザーフラッシュ法などを初めとするバルクや薄膜をターゲットにした手法から始まり、微細加工技術を駆逐することで微小な抵抗温度計に試料を架橋することで熱伝導性が計測できる手法、さらには微小な熱電対の表面を走査させる事で、試料表面の熱抵抗を計測できる SThM 法など様々な手法がある。しかしながら、例えば、試料内の特定の格子欠陥や複合材料内の粒子間の接合点など、狙った場所のフォノンやキャリアの散乱をナノスケールで調査する手法はあまり例がない。即ち、実用的にナノスケールで所望の領域の熱輸送現象を調査するためには、ナノスケールの空間分解能、位置分解能に加え、試料内に印加する熱流の制御、時間分解能、温度分解能などすべてを同時に兼ね備えた新たな手法の開発が期待されている。

2. 研究の目的

そこで、本研究の目的は、上記条件を兼ね備える透過電子顕微鏡 (TEM) をベースにした新たなナノスケール熱伝導計測手法を開発し、モデル試料を用いて熱伝導性の評価を試みた。

3. 研究の方法

熱計測用 TEM 試料の作製は、集束イオンビーム (FIB) を用いて行った。用いた FIB は、加速電圧がともに 30 kV の日本電子社製 JEM-9320FIB、JIB-4000、および日立ハイテク社製 FB-2000S を用いて行った。熱計測用試料は、主に 2 つのタイプの試料を作製しており、ひとつは、モデル試料として用いたバルク状の放熱用材料をおおよそ 300 nm × 10 μm × 10 μm の形状に FIB で薄片化し、熱絶縁性の高いエポキシを介して、試料を支持する W 台座状に接合したものを用意した。もう一つの試料は、バルクの熱伝導率が既知である参照試料と熱伝導率を計測したい試料を直列に配列した棒状の試料を相対熱伝導率計測用試料として準備した。

本研究では、TEM 試料における狙った場所の温度計測を行うために、ナノスケールの熱電対を用いて局所的な温度変化に対応して生じる熱起電力を計測するが、そのための微小熱電対を電解研磨法で準備した。熱電対ナノプローブ用の TEM 内に導入可能な非磁性材料であるコンスタンタンおよびクロメル製の直径が 200 μm のワイヤーを準備し、適切な研磨溶液および電圧を吟味することで両ワイヤーの先鋭化を行った。作製した両ナ

ノプローブを TEM 内に導入するため、現有する Nanofactory Instruments AB 社製の 2 探針 STM-TEM ホルダーに設置し、TEM 内において本ホルダーの piezo 駆動機構により両探針の先端部を接合し、温度計測を行う試料に物理的に接触させた。本研究で観察する TEM は、加速電圧が 300 kV の日本電子社製 JEM-3100FEF を用いて行った。なお、本 TEM は、フィルターを搭載しており、電子線エネルギー損失分光法による相対試料厚さの解析が可能である。両探針間で生じる熱起電力の計測および記録は、ADCMT 社製 7461A 電圧計を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 初年度 (平成 26 年度) は、TEM をベースにしたナノスケール熱伝導計測手法の基盤技術の確立を目指し、作製する熱計測用試料の形状の検討を行い、電子線照射による熱投入時の TEM 試料の温度変化の計測から、局所的な熱抵抗の評価を試みた。モデル試料として、高熱伝導性フィラーであるアルミナ粒子を低熱伝導性樹脂中に分散・硬化させたバルク状の試料を FIB で薄片化したものを作製した。薄片化した試料は、熱絶縁性が比較的高いエポキシを介して W 台座状で支持されており、高真空下の TEM 内では熱的に絶縁された環境にさらされている。一方で、温度計測用の熱電対を、薄片化した放熱用複合材料に含まれる放熱用フィラーの一端に物理的に接触させた場合、熱伝導性が高い金属性の熱電対がヒートシンクとしての役割を果たすため、試料に投入された熱は、熱電対が接触している箇所に向けて試料内部を伝導する。即ち、収束電子線照射による熱投入箇所と熱電対と試料との接触箇所をともに調節すれば、試料内に印加する熱流の方向を任意の方向に調節できることを意味する。

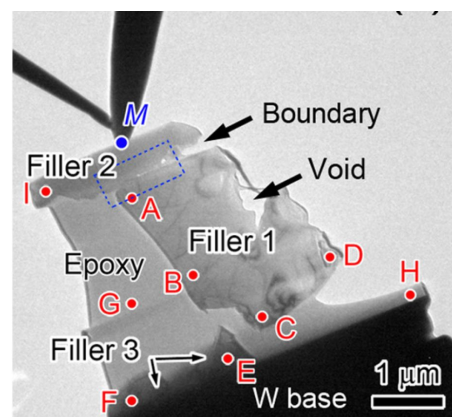


図 熱電対が接触する放熱用複合材料の TEM 像

このような実験条件を施し、図に示すように、温度計測点 M に接触させた熱電対で温度を計測し、フィラー 1 および隣接するフィラー 2 内の複数の位置に、一定の熱量を常に投入するための定電流値 50 nA の集束電子線を照射し、この時に生じる点 M で生じる温度変化に伴う熱起電力を計測した。フィラー 1 内

でほぼ直線状の熱投入点 A B C の順に収束電子線の位置を点 M から遠ざけたところ、点 M からの熱投入位置までの距離が増加するに従って、フーリエの法則に従うように点 M の温度が低下していく様子が観測された。さらに、点 M と直接物理的に接しているフィラー-2 において、収束電子線により熱を投入し、点 M における温度変化を計測した。この時フーリエの法則を適用し、フィラー-2 および 1 つの界面を介して接するフィラー-1 のそれぞれの区間で計測された温度勾配を基に界面で生じる熱抵抗値を求めた。その結果、熱抵抗値は $\sim 10 \text{ m}^2\text{K/W}$ であり、これまでに他グループで報告がある理論計算やバルクの実験による界面熱抵抗の値ともよく一致していた。このように本計測手法の開発により、世界に先駆けて TEM を利用したナノスケール界面の熱抵抗の直接評価に成功した。

(2) 平成 27 年度は、前年度の成果をについて、欧文誌 Nanotechnology にて投稿発表を行った。これまで TEM の収束電子線を用いて所望の試料位置に熱投入を行っていたが、本手法では、収束できる電子線の径が数十 nm 以上と比較的大きく、熱投入箇所は手で調整していたため、熱計測が点分析に留まっていた。一方で、走査透過電子顕微鏡法(STEM)は電子線を数 nm に絞ることができ、任意の領域を指定して走査することができる。即ち、TEM を利用した熱計測の点分析のみならず、STEM を利用した走査熱投入を行えば、熱投入箇所の空間分解能および位置分解能の向上や、熱電対で計測される温度情報を熱投入位置と照らし合わせて再構築することで、熱伝導性に関わる情報を 2 次元マッピングで得ることができる。

本手法では、一定の電流値を持つ収束電子線を照射することで、TEM 試料に一定熱量を投入する必要がある。一般的には、照射される電子線は、物質のプラズモンと相互作用を起こし、試料温度が上昇すると考えられている。従って、注目する測定領域でフーリエの法則に基づく熱伝導性を議論するためには、熱伝導性を比較したい熱走査領域で一定の熱量が投入できるように、同一物質内で少なくとも試料厚さが一定になるように制御する必要がある。そこで、本研究では、これまでよりも粒径が小さいナノスケールアルミナフィラーをエポキシ樹脂に硬化した放熱用複合材料を FIB でできるだけ均一になるように薄片化した試料を準備した。本試料厚さの均一性を調査するため、EELS による相対厚さ評価を行ったところ、熱伝導性を比較する領域では、概ね電子線による熱投入量に影響を及ぼすほどの厚さ変化がないことが分かった。このような試料内のフィラーの一端(点 M)に熱電対を接触させ、STEM による走査熱投入を行ったときの熱起電力の変化を電圧計で記録し、熱投入位置と照らし合わせて画像として再構築した結果、空間分解能が数十～数 nm に達し、2 次元的な温度分布

変化像を得ることに成功した。

(3) 平成 28 年度は、引き続き、STEM によるナノスケール走査熱投入法と熱電対による温度計測を組み合わせた熱伝導尿か手法の時間分解能の向上および試料作製法の向上を図った。フーリエの法則に基づき、定常熱伝導状態において、試料の熱伝導率を評価するためには、試料に印加する熱量を増加させるか微小信号である温度の情報を増幅する必要がある。本手法で投入する熱量は微小であるため、検出される熱起電力は数～数十 μV である。一方で、測定する環境中では、50 Hz を中心としたノイズが存在しており、直流信号である熱起電力を計測する上で、取り除く必要がある。そこで、微小な温度変化に伴う熱起電力を計測するため、STEM モードにおけるコンデンサーレンズの励磁条件を見直し、試料に照射される収束電子線の電流密度を通常の STEM 観察時の条件よりも 5 倍程度まで増加させることができた。また、昨年度までの方法では、生じた熱起電力を一度電圧計で記録した後、2 次元的な熱分布像に再構築していたが、実用的なレベルに向上させるために、STEM 像と同時に熱分布像を取得できるように、ゲインやオフセットが調節可能なプリアンプを回路中に導入し、適切なローパスフィルターも回路中に組み込むことで、時間分解能および温度分解能の向上も図った。その結果、1 ピクセル当たり数十 nm の空間・位置分解能を実現し、バルクのコンスタンタン-クロメル熱電対のゼーベック係数を参照した場合の温度分解能を 0.02 K と高く維持しながら、従来よりも約 1/10 の時間で取得することができるようになった。このように、本研究を通して、従来にないナノスケールの熱伝導評価が、高い空間・位置分解能・温度分解能で解析が可能な STEM をベースにした新たな熱伝導評価手法が開発できた。

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 1 件)

川本 直幸、掛札 洋平、森 孝雄、広瀬 賢二、三留 正則、板東 義雄、ゴルバークドミトリ、“Nanoscale characterization of the thermal interface resistance of a heat-sink composite material by in situ TEM”、Nanotechnology、査読有、**26**巻、2015、465705-1

DOI:10.1088/0957-4484/26/46/465705

[学会発表](計 5 件)

2016/09/06-07: 川本 直幸、掛札 洋平、山田 勇、森 孝雄、袁 建軍、三留 正則、板東 義雄、Dmitri GOLBERG: “微小熱電対を利用した STEM 内ナノスケール熱伝導評価” 第 32 回分析電子顕微鏡討論会、幕張メッセ(千葉県千葉市)

2016/06/14-16: 掛札 洋平、川本 直幸、山田 勇、大久保 勇男、広瀬 賢二、三留 正則、森 孝雄、Dmitri GOLBERG、板東 義雄: “TiN/MgO 界面近傍における熱伝導評価” 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会、仙台国際センター(宮城県仙台市)

2016/06/14-16: 川本 直幸、掛札 洋平、山田 勇、森 孝雄、袁 建軍、三留 正則、Dmitri GOLBERG、板東 義雄: “STEM 内微小熱電対を利用した放熱用複合材料のナノスケール熱伝導評価” 日本顕微鏡学会 第 72 回学術講演会、仙台国際センター(宮城県仙台市)

2015/09/13-16: 掛札 洋平、川本 直幸、山田 勇、森 孝雄、三留 正則、板東 義雄、Dmitri GOLBERG: “熱物性評価のための熱電対ナノプローブの作製” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

2015/06/28-2015/07/02: N. Kawamoto, Y. Kakefuda, T. Mori, M. Mitome, Y. Bando, D. Golberg: “Thermal resistivity measurement of heat sink composite material by using TEM” 34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT 2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2015), Dresden (Germany)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 微小熱伝導率測定装置及び測定方法
発明者: 川本 直幸、森 孝雄、鎌田 博稔、ゴルバーグ デミトリ、三留 正則
権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特開 2015-040801 号
出願年月日: 2013 年 8 月 23 日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔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)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクニクス研究拠点・主任研究員
研究者番号: 70570753

(2) 研究協力者

掛札 洋平 (KAKEFUDA, Yohei)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクニクス研究拠点・NIMS ボストク研究員