

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02093

研究課題名（和文）熱デバイス評価に向けたTEMによる高速ナノ熱輸送計測法の開発

研究課題名（英文）Development of a Nanoscale Thermal Transport Measurement Method Using pulsed 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・マテリアル基盤研究センター・主幹研究員

研究者番号：70570753

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、透過電子顕微鏡法（TEM）をベースとしたパルスSTAM法の開発を行った。現有するTEMに電子線の静電線量偏向器（EDM）を導入することで、TEM試料に温度波を発生することに成功し、独自の極小熱電対による温度計測と、ロックインアンプを用いることで温度波の位相及び振幅を測定することができた。また、パルス電子線走査時の位相像および振幅像を記録するシステムも開発し、TEM試料における定量的な熱拡散率の測定を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本測定手法の開発により、TEM試料上の任意の区間における定量的な熱拡散率測定を実現しており、従来法では測定が難しかった極小材料や界面の熱輸送評価が可能になり、放熱用複合材料、熱電材料などの様々な材料・デバイスの開発に役立つ。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a pulse STEM-based Thermal Analytical Microscopy (p-STAM) method based on Transmission Electron Microscopy (TEM). By incorporating an Electrostatic Dose Modulator (EDM) into the existing TEM setup, we successfully generated thermal waves in the TEM specimens. Temperature measurements were conducted using our uniquely designed nanothermocouple, and the phase and amplitude of the thermal waves were measured using a lock-in amplifier. Furthermore, we developed a system to record phase and amplitude images during pulse electron beam scanning, enabling the quantitative measurement of thermal diffusivity in TEM specimens.

研究分野：電子顕微鏡

キーワード：電子顕微鏡 熱輸送計測 パルス電子線 熱電対 温度波 位相 ゼーベック効果 熱拡散

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我が国では年間 1 兆キロワットの総発電量に匹敵する熱エネルギーが捨てられており、再エネルギー・省エネルギー化の観点から、高熱伝導材料、断熱材料、複合材料、熱電変換材料などの高熱伝導・低熱伝導化に加え、精密な熱輸送のための熱ダイオードの開発など、新たな材料・デバイス開発が求められている。従来の材料開発においては、熱をいわゆるフーリエの法則に基づく拡散現象としてマクロスコピックな観点で物性を制御することが殆どであったが、古典的なサイズ効果に加え、メソスコピック領域における非フーリエ伝導現象などが報告されており、サイズを超えた輸送現象の解明が期待されている。そのためには、所望の微小な領域で熱輸送現象が評価でき、尚且つ原子配列、欠陥、組成、他の物性、サイズとの相関などが総合的に評価できる新たな手法の開発が求められている。これまでに本研究者らは、透過電子顕微鏡 (TEM) をベースとしたナノスケール熱輸送評価法の開発を進めてきた。具体的には、電子線を熱源として用い、2 本の探針が極めて狭い TEM 内の試料位置に挿入可能な 2 探針 TEM ホルダーを用いることで、独自の極小熱電対を作製し、TEM 試料上の所望の位置における温度変化を計測することで、定常的な熱輸送評価を行う STAM (STEM-based Thermal Analytical Microscopy) 法を開発してきた。一方、従来の STAM 法では熱源として電子線照射を用いているが、定常熱伝導測定に基づく手法であるため、測定試料の熱伝導性を評価する場合、入力する熱量を一定に保つ必要がある。そのため、集束イオンビーム (FIB) などで測定用 TEM 試料を薄片化する際に、電子線照射位置によって入力する熱量が不均一にならないように、試料厚さをできるだけ均一に調整し、さらに STAM 像を解析する際には、同一物質間での比較や厚さ分の補正を行わなければならないなどの課題があり、TEM をベースとした定量性の高い新たなナノスケール熱輸送計測法が開発が求められていた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、TEM ベースの定量的なナノスケール熱輸送計測法を開発を行うため、透過型電子顕微鏡法ベースの定常ナノスケール熱分析顕微鏡法 (従来 STAM 法) が抱える課題に取り組み、電子線パルス照射技術を導入した新たなナノスケール熱分析顕微鏡法 (パルス STAM 法) の開発を試みることを目的とする。

3. 研究の方法

研究開始当初、微小な熱電対のゼーベック係数計測に向け、測温ホルダーを利用した TEM 試料位置の精密温度制御および精密温度測定を試みた。このとき、測温ホルダーには、TEM ステージ上にワイヤー状のマクロなクロメル コンスタンタン熱電対により温度計測を行った。試料ステージ及び TEM 内に導入する微小探針熱電対を設置するための固定および駆動アームに熱的に接続されたペルチェ素子に電流を印加することで、TEM 試料位置における加熱・冷却を行い、TEM ステージ周辺部での精密な温度測定および制御を試みた。

本研究の主な目的であるパルス STAM 法について、現有する日本電子社製 JEM-3100FEF 透過電子顕微鏡の電子銃直下に静電線量変調器 (EDM: Electrostatic Dose Modulator) を導入することで、TEM 試料上で温度波を発生させ、従来 STAM 法により培ってきた極小熱電対により温度波の変化を計測する。このとき、モデル試料である熱拡散率が既知の単結晶サファイアを用い、加熱周波数を変更した時にどのような波形になるかをオシロスコープで調査し、温度波の位相および振幅について、周波数を変更しながら、ロックインアンプで調査する。また、現有する DigiScan システムにて位相および振幅情報を STEM のスキャンと同期して走査しながら、熱のパルス入力位置に応じた 2 次元的な温度波の位相および振幅像を得る。

4. 研究成果

当初、TEM 内定常熱伝導測定である従来の STAM 法において、吸熱量を補正するためにナノ熱電対のゼーベック係数の測定が必要であった。そのためには、微小熱電対先端部と参照温度となる他端部間に温度差を印加し、熱起電力を計測する必要があり、被測定体の温度を正確に制御しながら尚且つ温度を精密に計測する必要がある。そこで、現有する測温探針 TEM ホルダーを用いて、冷却時の TEM 内部における精密な温度制御と温度測定を行う基盤技術の開発を進めた。本研究では、補償導線で TEM 外部と接続したマクロな熱電対をさらに試料位置に追加し、ペルチェ素子で冷却・加熱した時の TEM 内の試料位置付近の温度計測を行った。その結果、 -30°C から 100°C の温度範囲で冷却加熱することができ、3 時間後以降の安定した冷却下では、TEM 内でも約 0.1°C/h の高い温度安定性を示すことが明らかとなった。本研究項目では当初、定常 STAM 法の定量性を向上させるためのベース技術として研究を進めていたが、後述する定量性の高いパルス STAM 法の開発により課題が解決できることから、その後、パルス STAM 法の開発に注力した。なお、本測温ホルダーによる精密温度制御・測定技術は、室温に留まるパルス STAM 法の測定温度範囲を広げられる基盤技術にもなり、今後本成果も TEM 内での幅広い温度での熱輸送測定に活かされる予定である。

本研究では、現有する JEM-3100FEF 透過型電子顕微鏡 (TEM) に電子線パルスを生成するた

めの静電偏向器を導入することにより、定量的な熱拡散率評価を目指した TEM 内熱輸送計測法（パルス STAM 法）の開発も並行して進めてきた。本手法は、電子線パルスと走査電子顕微鏡による電子線走査機能を組み合わせることで、TEM 試料にナノスケールでパルス状の熱を走査入力し、従来の定常 STAM 法で養ってきた TEM 内ナノ熱電対による精密熱起電力計測技術を応用することで、熱スキャン時に TEM 試料内部に生じる温度波の位相および振幅の情報を取得することができる。特に、従来の STAM 法では電子線照射時に入力される熱量の補正や測温用のナノ熱電対のゼーベック係数の把握などが定量熱伝導測定に必要であるが、本パルス STAM 法では、電子線照射時の熱量に依存しない温度波の位相測定を基にした熱拡散率評価を行うため、定常法である STAM 法が抱える上記課題が一気に解決できる。

まず、時間分解熱輸送測定法の開発のキーとなる微小な熱起電力を測定するための独自の回路やロックインアンプなどの計測機器、信号ノイズ低減用回路、信号増幅器の敷設・設置を進めてきた。また、本計測のための専用 TEM 試料の準備も併せて進めてきた。実際に熱拡散率が既知のモデル試料であるサファイアの TEM 試料を集束イオンビームで作製し、本試料に電子線パルスによる熱走査を行うことで、TEM 試料内で伝搬する温度波の位相分布像を可視化することを試みた。その結果、TEM 試料へのナノスケールでのパルス状の熱入力を実現し、独自の TEM 内ナノ熱電対による温度計測を行うことで、熱スキャン時に TEM 試料内部に生じる温度波の位相情報を得られた。当初は試料内の 1 点に熱パルスを照射したときの信号を計測することから試み、次に、走査電子顕微鏡による熱走査時に、TEM 試料内で伝搬する温度波の位相分布像の可視化を試みた。

FIB により実際に熱拡散率が既知のサファイア単結晶試料を 1 次元状(直方体状)の幅、厚さ、長さを制御した TEM 試料を作製し、位相分布像の取得と位相勾配からの熱拡散率の評価を行った結果、定量的に熱拡散率を算出することができたが、過去に報告されているサイズ効果を考慮した値とおおむね一致していた。また、電子線照射による熱入力を ON-OFF を繰り返すパルス電子線の周波数を 333Hz、5kHz、10kHz、20kHz と変化させ、オシロスコープによりそれぞれ温度波を観測したところ、比較的低周波数の 333Hz では試料に熱が入力してから温度が上昇（下降）し定常状態にほぼ移行するまでのカーブが得られており、およそ 500 μ 秒で定常状態に移行している様子が明らかとなった。従来の STAM 法では、1 点 1 点スキャンする際に定常状態に移行するまでに十分な時間としてミリ秒単位を確保していたが、本結果により妥当なスキャン時間であることが改めて確認できた。また周波数を増加させていくに従い、温度波が sin 波や三角波に近い形状に変化していった。5kHz、10kHz、20kHz と変化させたときにそれぞれ記録した位相像を基に、熱拡散率を評価した結果、おおむね値が一致しており、本手法による定量的な熱拡散率評価が行うことができた。また、得られた位相分布像は温度波がそれぞれの熱入力位置から温度検出位置（熱電対）に到達するまでの時間情報が記録されている。そこで、同一位相領域を同一色に色付けし、当時間間隔で色付けする位相を変化させていったところ、試料上をどのように温度波が伝搬するかを動的に観察することができた。

高速に変化する温度波を検出するための熱電対とロックインアンプを接続する回路系の整備、ノイズ対策用のアンプやフィルターの調整など、比較的信号が小さい電圧変化を読み取るためのシステムの構築を地道に進めてきており、全体的な整備を進めたうえで、熱拡散率が既知のモデル試料である単結晶サファイアの測定を基に、本手法の測定時に得られるデータの構築と解析を行ってきた。その結果、当初の計画通り、TEM ベースの定量性の高いナノスケール熱拡散率測定法をほぼ確立することができた。従来のフーリエの法則に基き温度勾配の測定から熱伝導率を評価する STAM 法の課題点であった試料厚さに依存する電子線照射時の吸熱量の規格化の問題も回避できる。上記成果について、Science Advances 誌で論文発表し、日本顕微鏡学会やシンポジウムなどでも積極的に口頭発表・講演を行った。

最後に、測定用 TEM 試料だけでなく、温度測定用の熱電対自身にも注目し、温度を検知している熱電対の接合部付近における位相像などの可視化についても試みた。また、位相分布像のみならず、温度波法における振幅像の取得なども試みた。これまで本研究では、温度測定に用いる極小熱電対は、コンスタンタン（Cu-Ni 合金）探針およびクロメル（Cr-Ni 合金）探針先端部を TEM 内で接合することで作製し、TEM 試料の所望の場所での温度測定を行っていた。本温度測定にパルス電子線による局所パルス加熱法を組み合わせることで、加熱位置を中心に試料で発生する温度波を検出していた。本実験では、モデル試料として薄片化したコンスタンタンを準備し、2 本の探針をクロメルとすることで、試料と探針間の異種材料の接合部をこれまでの 1 点から 2 点に増やすことができた。2 地点同時測定用の回路の敷設およびロックインアンプなどの測定機器の設置や独自の回路切り替えスイッチの開発も進め、STEM 像に加え、2 地点で測定された温度波の位相分布像または振幅像を同時に記録するシステムの開発も新たに行った。その結果、コンスタンタン TEM 試料に接触する 2 本のクロメル探針間での異なる 2 地点で測定された温度波位相像（もしくは温度波振幅像）を 2 枚同時に得ることができた。温度波位相像を基に、コンスタンタン試料内における温度波の伝搬に対応した 2 次元的な位相像を得ることができた。また、TEM 試料とクロメル探針間の比較的急峻な温度波の位相変化を検出しており、本位相変化は試料-探針間の接触熱抵抗に対応していると考えている。本手法は、今後さらに詳細な熱伝導経路の解析などに役立つ可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Pang Hong, Bourges Cedric, Jha Rajveer, Baba Takahiro, Sato Naoki, Kawamoto Naoyuki, Baba Tetsuya, Tsujii Naohito, Mori Takao	4. 巻 235
2. 論文標題 Revealing an elusive metastable wurtzite CuFeS ₂ and the phase switching between wurtzite and chalcopyrite for thermoelectric thin films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 118090 ~ 118090
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2022.118090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Weihong Gao, Zihang Liu, Takahiro Baba, Quansheng Guo, Dai-Ming Tang, Naoyuki Kawamoto, Ernst Bauer, Naohito Tsujii, Takao Mori	4. 巻 200
2. 論文標題 Significant off-stoichiometry effect leading to the N-type conduction and ferromagnetic properties in titanium doped Fe ₂ VAl thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 848-856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.09.067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 川本 直幸, 掛札 洋平, 三留 正則, 森 孝雄, ゴルバーク デミトリ	4. 巻 59
2. 論文標題 TEM内微小熱電対によるナノスケール熱伝導計測	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 伝熱	6. 最初と最後の頁 2-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nguyen Hieu Duy, Yamada Isamu, Nishimura Toshiyuki, Pang Hong, Cho Hyunyoung, Tang Dai-Ming, Kikkawa Jun, Mitome Masanori, Golberg Dmitri, Kimoto Koji, Mori Takao, Kawamoto Naoyuki	4. 巻 10
2. 論文標題 STEM in situ thermal wave observations for investigating thermal diffusivity in nanoscale materials and devices	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eadj3825
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.adj3825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川本 直幸, 掛札 洋平, 山田 勇, 畠山 達彦, 三留 正則, 森 孝雄, ゴルバーク デミトリ
2. 発表標題 幅広い温度でのSTAM計測に向けた測温探針TEMホルダー
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoyuki Kawamoto, Yohei Kakefuda, Isamu Yamada, Naoki Tsujii, Masanori Mitome, Takao Mori, and Dmitri Golberg
2. 発表標題 STEM-Based Thermal Analytical Microcopy with Temperature Control System
3. 学会等名 MANA International Symposium 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 KAWAMOTO, Naoyuki
2. 発表標題 Nanoscale thermal transport measurements in a TEM
3. 学会等名 Microscopy Australia In Situ TEM Masterclass (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木本 浩司, 松波 成行, 吉川 純, 原野 幸治, コレツ オヴィヂュ, 川本 直幸, 張 唅
2. 発表標題 透過電子顕微鏡による材料評価と解析データの取り扱い
3. 学会等名 R026先端計測技術の将来設計委員会第13回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ゲン ユイ ヒウ, 山田 勇, 湯 代明, コレツ オヴィヂュ, 三留 正則, 木本 浩司, 森 孝雄, 川本 直幸
2. 発表標題 STEMによるナノスケール熱輸送定量計測法
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第79回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川本 直幸, ゲン ユイ ヒウ, 山田 勇, 湯 代明, コレツ オヴィヂュ, 三留 正則, 森 孝雄, 木本 浩司
2. 発表標題 TEM内熱電対による熱輸送計測法の改良
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第79回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 KAWAMOTO, Naoyuki, NGUYEN, Duy Hieu, 山田 勇, CHO, Hyunyong, PANG, Hong, CRETU, Ovidiu, KIKKAWA, Jun, MITOME, Masanori, GOLBERG, Dmitri, MORI, Takao, KIMOTO, Koji
2. 発表標題 Development of Pulsed STEM-based Method for Nanoscale Thermal Diffusivity Measurements
3. 学会等名 The 20th International Microscopy Congress (IMC20)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 微小熱伝導率測定装置及び測定方法	発明者 川本直幸、ゲンユイヒウ、森孝雄、三留正則、木本浩司	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-80591	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 温度波の動的可視化装置及び方法	発明者 川本直幸、ゲンユイヒウ、森孝雄、三留正則、木本浩司	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-87455	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ステレオ温度波測定装置及び方法	発明者 川本直幸、ゲンユイヒウ、森孝雄、三留正則、木本浩司	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2024-87584	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	三留 正則 (MITOME Masanori) (50354410)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・技術開発・共用部門・室長 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------