

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成26年 6月13日現在

機関番号：12601
研究種目：特別推進研究
研究期間：2009～2013
課題番号：21000008
研究課題名(和文)MEMSと実時間TEM顕微観察によるナノメカニカル特性評価と応用展開
研究課題名(英文)Nano Mechanical Characterization Method by MEMS Devices and In-situ TEM Observation and its Applications
研究代表者
藤田 博之 (Hiroyuki, Fujita)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号：90134642
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費)118,000,000円、(間接経費)35,400,000円

研究成果の概要(和文)：

本研究では、半導体マイクロ・ナノ加工で作るMEMSデバイスと、ナノ物体を可視化できる透過電子顕微鏡(TEM)を組み合わせた計測系を構築し、ナノ物体や極微量分子を対象に応力による変形、表面や固相内の拡散、電界による原子輸送、量子的な電気や熱の伝導などを総合的かつ実時間で測定した。ナノ物体の形状変化を観測し、分子動力学などの計算機解析と比較することで、様々な微視的機構を解明した。こうしたアプローチに基づき電気接点劣化、接点中の転位移動に伴う雑音発生、様々な材料の単一ナノ接合におけるナノトライボロジー、ナノ物体中の熱伝導、拡散接合技術など、実用上重要な課題の微視レベルからの解明に基づく応用展開に向けた研究を行った。

研究成果の概要(英文)：

We fabricated a MEMS device using the micro-nano fabrication technology of semiconductor devices and operated it in a transmission electron microscope (TEM). Our experimental setup enabled to measure the deformation process of a nano object due to the external force, the diffusion across the solid interface, atomic transport by electric field, the electrical conductivity and the heat transfer at the nano-scale. The comparison between our experimental results and computer analysis, such as molecular dynamics and ab-initio base simulation have elucidated microscopic mechanisms of nano scaled phenomena. Such understanding of the microscopic mechanisms will help solving problems associated with practical applications, such as efficient cooling in microelectronics, diffusion bonding technology, electrical noise due to the motion of dislocations in the electric wiring, degradation of the electrical contact, and nano-tribology.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, マイクロ・ナノデバイス (細目番号:2103)

キーワード：MEMS, TEM, 第一原理計算, ナノ接合, ナノハンドアイシステム

1. 研究開始当初の背景

近年、マイクロ流路を用いた化学分析手法や走査プローブ顕微鏡の発達で、単分子レベルの計測が可能となった。しかし、化学測定では統計的平均値として単分子相当の感度を得る点、走査プローブ顕微鏡では多くの分子の中から偶然測定にかかった単分子を評価する点などの限界があった。原子、単分子や極微量分子レベルで様々な物理特性とその形状を同時に評価するには、そもそものサンプルレベルから個々のナノ物体や極微量分子を対象として、それを選択的に捕獲し、

物理的に操作することが必須である。さらに、原子・分子レベルの感度や分解能を持つ極限測定技術と可視化装置を総合的に用いて、捕獲したナノ物体や分子そのものを評価する計測系を創出する必要がある。このため、極微の機械を作って上記の操作・評価装置として用い、可視化装置内で動作させることが切望されてきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、半導体マイクロ・ナノ加工で作るMEMSデバイスと、ナノ物体を可視

化できる透過電子顕微鏡(TEM)を組み合わせた計測系を構築し、ナノ物体や極微量分子を対象に応力による変形、表面や固相内の拡散、電界による原子輸送、量子的な電気や熱の伝導などを総合的かつ実時間で測定することである。ナノ物体の形状変化に対する電気機械特性の依存性を詳細に観測し、分子動力学などの計算機解析と比較することで、様々な微視的機構の解明をめざす。これに基づき電気接点劣化、接点中の転移移動に伴う雑音発生、様々な材料の単一ナノ接合におけるナノトライボロジー、ナノ物体中の熱伝導、拡散接合技術など、実用上重要な課題の微視レベルからの解明へ向けた応用展開を図ることが主要な目的である。

3. 研究の方法

本研究では、MEMS と TEM を組み合わせた実験系を構築した。MEMS デバイスを試料として用いることで、針端のセルフアライメント、静電アクチュエータによる長時間安定な微小変位制御、集積化マイクロ温度センサによる温度計測などを実現できた。すなわち、従来から行っている可視化と1軸引張条件下での導電性・材料力学特性の同時観測に加え、新機能として2軸負荷(引張りとせん断)、TEM 試料の昇温や冷却、温度分布測定などを実現した。金属や半導体材料の鋭くとがった針を対向させ、先端を圧接して形成したナノ接合を対象に、引張破壊やせん断破壊の応力対歪特性と形状の関係を種々の物質について、実時間同時計測した。またナノ接合の形状変化に伴う、熱伝導特性や導電特性の変化を評価した。さらに2本の針の間に繊維状のナノ物体を捕獲し、ナノ接合同様の評価を行った。これらの実験について理論モデルを作り、計算機シミュレーションによって数値実験を行った。両者の結果を比較することで、各種輸送現象の解明と原子レベルで卓越する機構の理解を試みた。

4. 研究成果

(1) 計測系の拡張

[TEM 中温度可変計測・微小領域温度計測法]
本研究ではMEMSをTEMの内部で駆動させた(図1)。さらに、TEM内でナノ接合の局所的な加熱を実現するために、Bを高濃度に含むSiでマイクロヒーターとマイクロ温度センサを作製し、MEMS対向針に集積化した。片側の針に集積したマイクロヒーターで熱を発生し、その熱がもう一方の針に伝導して温度が上昇するのを温度センサの抵抗変化として測定した。本マイクロ温度センサの分解能は8 mKと極めて高い感度を実現できた。また、液体窒素により100 Kまで試料を冷却し4時間維持することが可能なTEMホルダを開発し、100 K程度の環境下で金格子像を

観察できた(実験系の詳細は、参考文献[5]を参照)

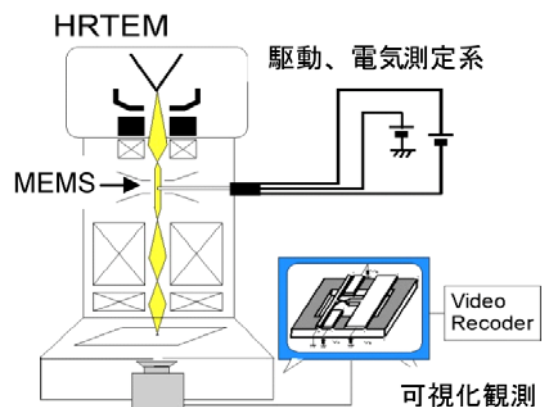


図1 TEMとMEMSを組み合わせた実験系

[分子ピンセット試料操作]

液中で極微量分子を、分子ピンセット間に捕獲する手法として、誘電泳動法とPick&Place法を開発した(図2)。誘電泳動法とは分子ピンセットを分子の分散する溶液に挿入し、ピンセット先端間に交流電界を印加することで、微量分子をピンセット間に伸長した状態で捕獲する方法である。Pick&Place法とは、マイクロ構造の間に架橋した分子に、接着分子コーティングした分子ピンセットを接触させることで、ピンセット間に極微量分子を捕獲する方法である。

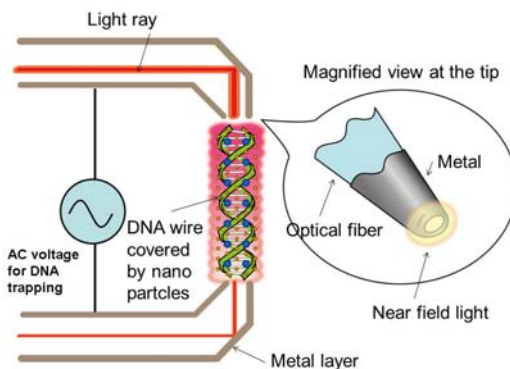


図2 分子ピンセット:探針間に試料を捕縛

[ナノトライボロジー試験法]

ナノトライボロジー試験法のために、対向針同士を近づける方向とそれに垂直な方向の両方に動く2自由度のアクチュエータを集積したデバイスを開発した(図3)。構築した実験系は摩擦力と垂直抗力を同時に計測でき、0.5 nN程度の力の分解能を実現した。印可電圧を調節することで平均0.03 nm/sという、極めて低速で安定に動かすことに成功した(実験系の詳細は、参考文献[1]を参照)。

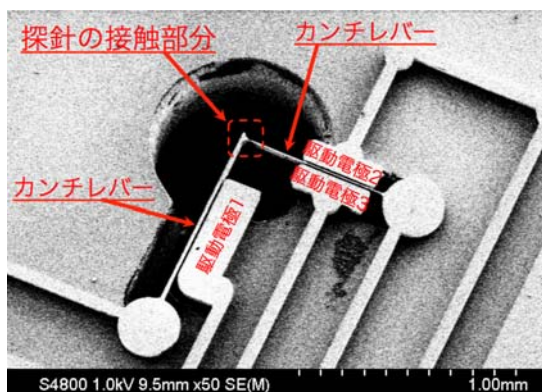


図 3 ナノトライボロジー試験用 MEMS: 2つの細かいカンチレバーを集積し、その先端に探針を作製したマイクロマシンの SEM 像

(2) 拡散接合機構の解明

[常温計測]

金針とシリコン針が対向したデバイスを開発した。対向針間で放電を起こし、シリコン針上に金ナノクラスターを分散して付加することに成功した。この金クラスターがシリコン内に浸みこんでゆく過程を観察することにより、シリコンと金の拡散を常温で測定することに成功した。

[高温計測]

常温計測同様、対向針間における放電を用いて、シリコン表面に金ナノクラスターの形成を行い、金とシリコンの拡散現象を 600°C の高温環境下で観察した。高温環境を実現するために、「1. 計測系の拡張・TEM 中温度化変計測」で開発したマイクロヒーターを実装した対向針を実験に用いた。高温環境下では、金とシリコンの接触界面において、非連続的な金のシリコン側への移動が確認できた。これは金がシリコンと熔融し、合金化する過程を観察した可能性が高い。さらに、金ナノクラスター表面に微結晶粒が形成された。これは金とシリコンの融液表面において表面凍結現象が生じ、合金微結晶が形成されたと考えられる。実験結果の詳細は参考文献[6]。

(3) 電気接点劣化機構の解明

[通電・非通電比較]

MEMS スイッチの電気接点の劣化には、接触・分離に伴う機械的な劣化、接触・分離に加えて、接触直前に電極間に生じる大きな電界や接触時に接点に流れる電流による劣化があると考えられる。本 TEM 内実験では、接触力と電界、電流、それらの繰返回数を劣化の要因と考え、各要因に基づく劣化過程について金ナノ接点を用いて観測した。

接触力：小さな接触力(300 nN 以下)では対向針の形状変化は特に見られなかったが、接触力が大きい(1 μN 程度)と対向針間で数十 nm 程度の金クラスターの移着が観察された。

電界：小さな電界(10⁹ V/m 以下)では、対向針間におけるナノ接合形成過程に特に大きな変化が確認できなかった。大きな電界(10¹⁰ V/m 程度)では、放電により表面の金薄膜が剥離した。このように接点部分の形状の変化に電界の及ぼす影響が大きいことが分かった。実験結果の詳細は参考文献[2]。

[転位の動きと電流の同時計測]

転位(結晶の不整合など材料の中の欠陥)の移動に伴う電流への擾乱を観測した。機械的特性における転位の役割は十分理解されてきたが、電気的特性における転位の役割についてナノスケールで議論されていなかった。金ナノ接合の引張試験のその場観察を通して、単一転位が一結晶格子分移動する際に、電気コンダクタンスが量子化コンダクタンスの 5 倍(最大値)、1 秒間程度にわたってゆらぐことが分かった。図 4 は転位の動きを観察した結果。図 5 はそのときの電流の乱れの様子である。実験結果の詳細は参考文献[3]。

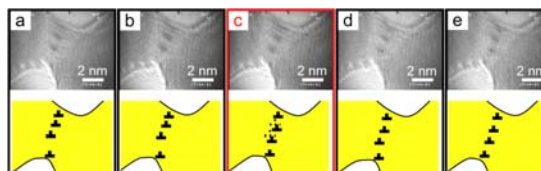


図 4 転位の動きを TEM 観察した結果

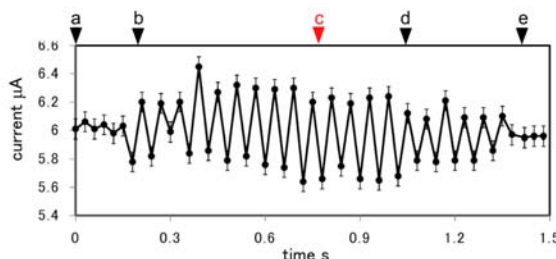


図 5 電流の乱れの計測結果: 転位の動きと電流の変化を同時に計測できた

(4) 繊維状ナノ材料特性評価

開発した誘電泳動法と Pick&Place 法を用いて DNA の束を捕縛し、DNA 表面を Au で装飾した(図 6)。さらに極微量分子を検出する手法として、光学的な手法を新規に開発した。分子ピンセットに光導波路を実装し、ピンセット先端間を伝搬する光を検出する。極微量分子がピンセット間に捕獲し、片側からしみだした近接場光が分子鎖束を通じて他方に伝搬することで、光強度の変化から極微量分子を検出する。現在のところ、分子ピンセットのプローブを光導波路とした近接場分子ピンセットの製作し、Au ナノ粒子を修飾した DNA 束の捕獲まで成功した。

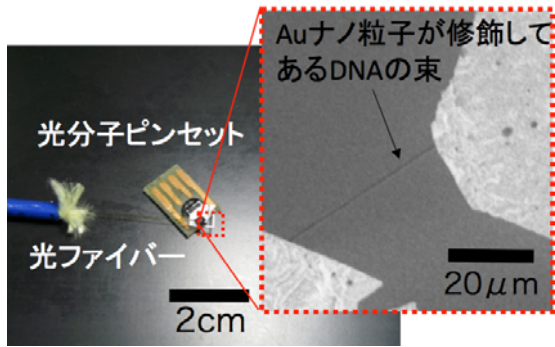


図 6. 光分子ピンセットで DNA の束を捕縛

(5) ナノ熱特性評価

[評価方法の検討]

「1. 計測系の拡張・TEM 中温度変化計測・微小領域温度計測法」で開発したマイクロヒーターとマイクロ温度センサを実装した MEMS 対向針を用いて実験を行った。ヒーターに電流を流して対向針の片方を加熱し、発生した熱がナノ接合を伝導して、他方の針先の温度が上昇する値を抵抗式温度センサで測定した。ナノ接合に力を加えた時の形状変化をその場観察しながら、本手法を用いて、様々な寸法のシリコンナノ接合の中を熱が伝わる様子を測定した。

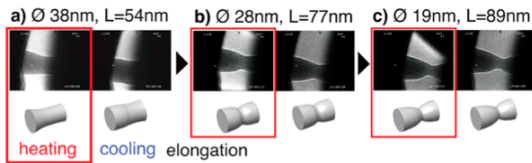


図 7 Si 接合の引張試験の TEM 像: Si 接合の直径と長さを測りながら熱伝導特性を測った

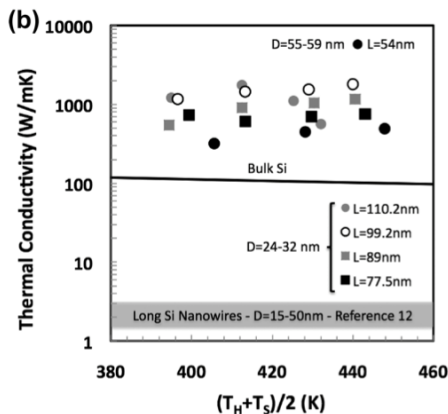


図 8 温度と熱伝導率の関係のグラフ: 接合の直径が数十 nm オーダーになると、バリスティック伝導に起因する大きな熱伝導が観測された。

[形状依存性の評価]

直径 59 nm から 7 nm(破断直前)のシリコンナノ接合に対して熱伝導実験を行った(図 7)。直径数十 nm 長さ 100 nm 以下のナノ接合では、

バルクシリコンの熱伝導率に比べて熱伝導率が 100 倍程高いことがわかった(図 8)。さらにシリコンナノ接合の直径が 20, 30 nm 以下のとき、フォノンのバリスティック伝導に起因する熱伝導は、ナノ接合の形状に依存しないことを確認した。こうした従来の熱伝導の考え方からは予想できない結果は、シリコン原子のフォノン振動が接合部で散乱せずに通じたため、バルク値より 100 倍以上も高い熱伝導率になったと考えられる。実験結果や熱が伝わるモデルの詳細は参考文献[5]。

(6) ナノトライボロジー

[評価方法検討]

対向探針を 2 方向に駆動できる MEMS デバイスに関して、摩擦力と垂直抗力を計れるように再設計を行い、構造を最適化した。

[Ag ナノ摩擦の観察]

Ag を付加した針先同士を擦り付けた際の変形の様子を TEM で観察した(図 9)。Ag 界面の滑りはステップ状となり、その間隔は一定だった。滑り幅が Ag の隣接原子間隔とよく一致したことから、Ag 原子の結晶格子由来のスティックスリップ現象を捕えた結論した。さらに銀のせん断過程を分子動力学法で計算したところ、各層のスティックスリップ運動が真実接触部の結晶性を保たったまま生じる結果となり、実験の測定結果を再現できた。実験の詳細は参考文献[4]。

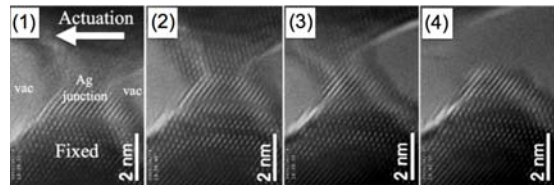


図 9 Ag ナノ接点の変形過程の TEM 観察

[材料依存性評価]

針先端の材料をシリコン、DLC、金、銀などの金属に変え、材料に依存したせん断破壊の変化を比較した。巨視的スケールでは、シリコンは脆性破壊し、金属は延性破壊をする。しかしナノスケールでは、シリコンは超塑性変形をし、金属はシリコンの 1/3 程度のせん断歪みで破断することが分かった。

DLC 表面同士の擦り付けによる、界面変化を観察したところ、擦り付けによってナノサイズの摩耗粉が発生し、この摩耗粉がベアリングのように転がる様子が実時間で観察できた(図 10)。

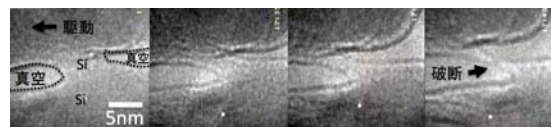


図 9 Si ナノ接点のせん断変形の TEM 観察。ナノ領域でシリコンが大きく伸びる現象の

詳細は、参考文献[7]を参照のこと。

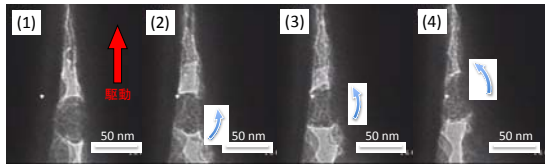


図 10 DLC 摩擦: 摩擦粉がベアリングの様に回転

[形状依存性評価]

押し付け力(垂直抗力)の変化に伴う、摩擦力の変化を計測した。具体的には接触面積を変え、摩擦方向の駆動によって新たに露出した面積を計測することで表面エネルギーの増加量を計算した。するとこの表面エネルギーの総和と、接合を破壊するに要するエネルギー損失がほぼ同じ値になることが分かった。こうして摩擦係数と表面エネルギーとの関係を微視的なアプローチから解釈できた。実験結果の詳細は参考文献[4]。

接合の直径の増加に伴うせん断破壊の様子の変化を観察した。接合の直径が 5 nm 以下になると、接合の真せん断応力が増加する傾向が得られた。マクロスケールと比較して強度が 4 倍近くにもなる結果を得た。このように材料の機械特性値が、スケールに依存して変化することが分かった。実験結果の詳細は参考文献[1]。

(7) 理論

① シリコン対向探針のせん断試験

実験結果にひそむ真実接触摩擦のメカニズムを解明するため、分子力学・分子動力学シミュレーションを用いて対向探針の凝着、せん断過程の計算を行い、真実接触部の形状変化や動力学を調べた。

シリコン対向探針間に形成されるナノ接合 (=真実接触部) のせん断過程を室温の分子動力学シミュレーションで明らかにした。まず対向探針を接近させて接触・衝突させる。さらに押し込んで、単一の真実接触部 (ナノ接合) を形成させたところ、接合のくびれ (真実接触部) 付近が数 GPa の圧力に達し、塑性変形が起きてアモルファス構造が形成された。次に接合が破断するまで探針を水平方向に移動させた。せん断が進むにつれてアモルファス化した接合部が水平方向へ微小に傾いた後、接合径が減少して、ナノ細線となって延伸するモードに移行し、最後に破断する。この一連の形状変化は TEM で観察される形状変化を、極めて良く再現した。シリコン探針の結晶方位が [001]、[111] のいずれの場合も同様の傾向が見られた。またアモルファス領域の存在は、完全結晶の場合よりもせん断応力を緩和して、摩擦力を小さく抑えることに寄与することが分かった。更にシミュレーションと MEMS の初期探針形状の違いや接合

部への原子流入の効果などを合わせて考えることで、実験の角度・水平力変化を説明することに成功した。

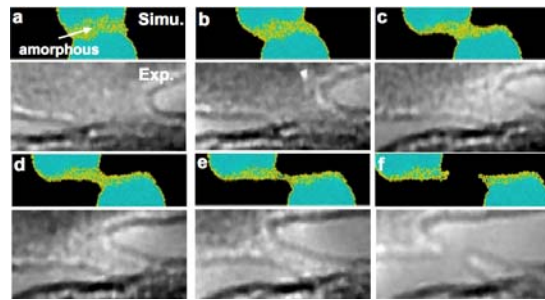


図 11 シリコン対向探針のせん断過程: 理論と実験との比較

銀の押し込み、せん断過程の計算も行ったが、シリコンの場合とは異なり、真実接触部のアモルファス化は殆ど起きなかった。結晶性が保たれたまま接触面内で各層のスティックスリップ運動が起きる結果は、実験グループの測定結果と極めて類似したものであった。

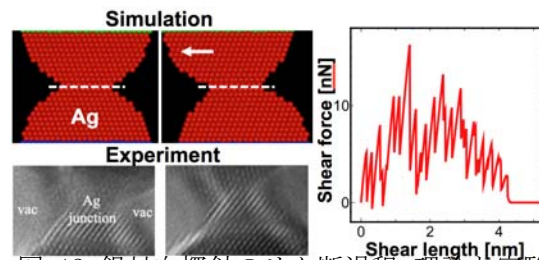


図 12 銀対向探針のせん断過程: 理論と実験との比較

② 分子動力学法による典型的なせん断速度は [fm/fs] ~ [m/s] のオーダーとなり、実際の測定のせん断速度 [nm/s] のオーダーよりもはるかに大きいため、原理的には実験測定を分子動力学計算と比較することは不可能であるという問題がある。そこで分子動力学法による計算の他に、速度 0 [m/s] の極限の準静過程に対応する構造最適化計算を行い、分子動力学法による形状変化、力曲線の結果と比較して、定性的特徴が一致することを確認した。これにより分子動力学法によるせん断シミュレーションの妥当性が証明され、問題は解決された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

[1] T. Sato, L. Jalabert and H. Fujita, "Development of MEMS Integrated into TEM Setup to Monitor Shear Deformation, Force and Stress for Nanotribology" Microelectronic Engineering,

- Vol.10, Num.1016, 2013. (査読有り)
- [2]T. Ishida, K. Kakushima and H. Fujita, "Degradation Mechanisms of Contact Point during Switching Operation of MEMS Switch" Journal of Microelectromechanical Systems, vol.22, Issue 4, pp. 828-834, 2013. (査読有り)
- [3]Tadashi Ishida, Kuniyuki Kakushima, Teruyasu Mizoguchi, Hiroyuki Fujita, "Role of Dislocation Movement in the Electrical Conductance of Nanocontacts" Scientific Reports, Vol.2, Article Number 623, 2012. (査読有り)
- [4]Takaaki Sato, Tadashi Ishida, Laurent Jalabert, Hiroyuki Fujita, "Real-time Transmission Electron Microscope Observation of Nanofriction at a Single Ag Asperity" Nanotechnology, Vol.23, No.50, 505701, 2012. (査読有り)
- [5]L. Jalabert, T. Sato, T. Ishida, H. Fujita, Y. Chalopin, S. Volz, "Ballistic Thermal Conductance of a Lab-in-a-TEM Made Si Nanojunction" Nano Letters, Vol.12, pp.5213-5217, 2012. (査読有り)
- [6]T. Ishida, K. Kakushima, H. Fujita, "Gentle Cold Welding between Gold Nano Objects Driven by Electrical Field and Atomic Rearrangement" Journal of Applied Physics, Vol.110, 104310 (6pp), 2011. (査読有り)
- [7]F. Cleri, T. Ishida, D. Collard and H. Fujita, "Atomistic Simulation of Plasticity in Silicon Nanowires" Applied Physics Letters, 97, 153106 (2010). (査読有り)
- [8]T. Ishida, K. Kakushima, N. Sasaki and H. Fujita, "In-situ TEM Observaiton of Nano Bonding Formation between Silicon Tips" Nanotechnology, 21, 435705 (2010). (査読有り)
- [9]T. Ishida, Y. Nakajima, K. Kakushima, M. Mita, H. Toshiyoshi and H. Fujita, "Design and fabrication of MEMS-controlled probes for studying the nano-interface under in situ TEM observation" Journal of Micromechanics and Microengineering, 20, 075011 (2010). (査読有り)
- [10]T. Umemoto, K. Ayano, M. Suzuki, M. Yasutake, T. Konno, G. Hashiguchi, "Nanotweezers with surface detection and gripping force control system" Japan Journal of Applied Physics, 48 08JB21 (2009). (査読有り)

[学会発表] (計 5 件)

- [1]T. Sato, T. Ishida, S. Nabeya, L. Jalabert and H. Fujita, "MEMS combined with TEM Setup for Nanotribology" The 23rd ASME Annual Conference on Information Strage and

Process Systems, Santa Clara, CA, USA, June 25th, 2013.

- [2] L. Jalabert, T. Sato, G. Valet, S. Volz, H. Fujita, "in-situ low temperature UHV-TEM nanoscience using MEMS", at the 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures ACSIN-12 Tsukuba, Nov.5th, 2012
- [3]L. Jalabert, T. Sato, T. Ishida, Y. Chalopin, H. Fujita, S. Volz, "Ballistic Phonon Transport in Nanowires at Ambient Temperature" PHONON 2012, Ann Arbor, USA. June 8th, 2012
- [4]Kentaro Yoshii, Gen Hashiguchi, Molecular Tweezers with Optical Fiber Function, OPTICAL MEMS & NANOPHOTONICS CONFERENCE, IEEE Photonics Society , Banff, Alberta, Canada ,Aug 6th, 2012,
- [5]N. Sasaki, "Keynote Speech : How to Design and Control Supelubric Molecular Bearings" invited, World Tribology Congress 2009 (WTC IV), Micro-,Nano- and Molecular Tribology, Kyoto, Japan, September 6th, 2009.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 / 取得状況 (計 0 件)

[その他]

研究内容や成果を記載したホームページ URL <http://www.ftokusui.iis.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤田 博之 (FUJITA, Hiroyuki)
 東京大学・生産技術研究所・教授
 研究者番号：90134642

(2)研究分担者

橋口 原 (HASHIGUCHI, Gen)
 静岡大学・電気工学研究所・教授
 研究者番号：70314903

(3)研究分担者

佐々木 成朗 (SASAKI, Naruo)
 成蹊大学・理工学部・教授
 研究者番号：40360862