

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656034

研究課題名(和文) 試料局所領域精密温度測定法の研究

研究課題名(英文) Study on precise temperature measurement of nano-size area

研究代表者

佐々木 勝寛 (SASAKI, KATSUHIRO)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00211938

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：透過電子顕微鏡内で局所領域の温度を正確に測定することは、透過電子顕微鏡法の悲願である。Au-Si共晶合金の針状試料を用いて数100nm程度の針状試料作製し、透過電子顕微鏡内で測温を試みた。Siウェハ上にAuを蒸着し、ダイヤモンド粉末を塗布した後、イオンシャドウ法を用いて試料を作製した。作製した試料を加熱ホルダーに取り付け透過電子顕微鏡内で加熱した。固液界面の移動量から、Au-Si共晶点を基準に5nmあたり10℃の精度で測温出来ることが示された。

研究成果の概要(英文)：The determination of the temperature at a local area on a specimen in a transmission electron microscope is the repeated questioned problem and that has never been solved in the history of microscopy. I have developed nano-sized needle shape specimen of Au-Si eutectic alloy and attempted to determine the temperature by observing the position of the solid/liquid interface in the specimen. Ion shadow method was applied on the surface of the Au coated Si wafer on which the diamond powders dispersed. Partial melting behavior of the specimen and the move of the solid/liquid interface were observed by using in-situ transmission electron microscopy. The temperature of the specimen has been determined as the move of the solid/liquid interface with the sensitivity of 10°C/5nm with the reference of the eutectic point of Au-Si system.

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：薄膜・表面界面物性

キーワード：電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

透過電子顕微鏡中の試料の局所領域の温度を正確に測ることは、電子顕微鏡学の悲願である。申請者は透過電子顕微鏡、フィラメント直接加熱型試料ホルダー、集束イオンビーム(FIB)加工装置を組み合わせることで、試料表面のガス反応過程を断面方向から観察する手法を開発している。その過程で Wedge Shape の金属試料の部分融解現象を観察した。Wedge Shape 試料や Needle Shape 試料の融解現象は界面エネルギーに支配され、固・液界面位置は、融点降下に反比例する。本手法では、nm サイズの Wedge Shape 試料や Needle Shape 試料測温体として、観察しようとする試料上の任意の位置に取り付けることが可能である。ナノ測温体試料の固・液界面位置から試料近傍の温度が正確に測定でき、nm サイズの位置精度で局所温度を正確に測定できる可能性が開ける。

2. 研究の目的

透過電子顕微鏡内その場観察法は、透過電子顕微鏡法の初期からさまざまな研究があり、多くの場合試料を一定温度まで加熱した環境で行われている。しかし、透過電子顕微鏡内で、微小な領域の温度を測定したり、制御することは至難の業である。このため、ナノ領域での温度が加熱体部分で測定された温度と等しいことが保障できず、絶えず、観察部位の温度に疑問が残る。局所領域の温度を正確に測定することは、この分野の悲願であるが、これまで決定的な測定方法がなかった。NIMS の坂東らはナノチューブに Ga を内包させた  $\mu\text{m}$  サイズ温度計を考案した[1]。しかし、そのサイズは太さは 100nm 程度だが、長さは 10 $\mu\text{m}$  以上と、局所領域の温度測定を行うには大きすぎた。一方、名古屋大学の坂らは、純金属の針状試料において、バルク融点から  $-5^\circ\text{C}$  の範囲で先端部分で融解する現象を観察し、固・液界面の位置と温度の関係を示した[2]。この針状試料のサイズは数 100nm 程度なので、局所領域の温度測定には適切なサイズである。しかし、純金属を用いる限りにおいては融解の開始と、終了温度範囲が数 $^\circ\text{C}$ と狭い。本研究では、Au-Si 共晶合金の針状試料を用いて同様な現象を観察し、より幅広い温度領域における温度測定を試みた。

3. 研究の方法

(001)Si ウェハを(110)に沿って壁開した後、Ar-5at%H<sub>2</sub> ガス中の DC プラズマで表面酸化層を取り除く。試料を大気中に出すことなく、表面に Au を数 10nm から数 100nm スパッターコーティングした。その後、平均粒径 3 $\mu\text{m}$  および 8 $\mu\text{m}$  のダイヤモンド粉末を、表面に分散させた。表面を 4.5 keV の Ar イオンビームで垂直に照射するイオンシャドウ法で、針状試料を作製し、さらに、4Pa の CH<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=1:3 混合ガスによる DC プラズマ CVD 重合膜で表

面を覆った。電子顕微鏡観察には JEOL JEM-1000K RS と Hitachi H-9000NAR を用いた。加熱実験には、Gatan 社製 2 軸加熱ホルダー Type652、および、JEOL 製 JEM-1000K RS 用 1 軸加熱ホルダーを用いた。

4. 研究成果

過去の研究で用いた純金属の針状試料では、測温範囲は使用材料金属の融点近傍 10 $^\circ\text{C}$  程度の範囲であるが、共晶合金針状試料であれば、最大で高融点側と低融点側の融点間で測温が可能である。図 1 は Au-Si 状態図中の矢印の組成の試料は①から③の各温度では、この原理に従い共晶合金針状試料の液相

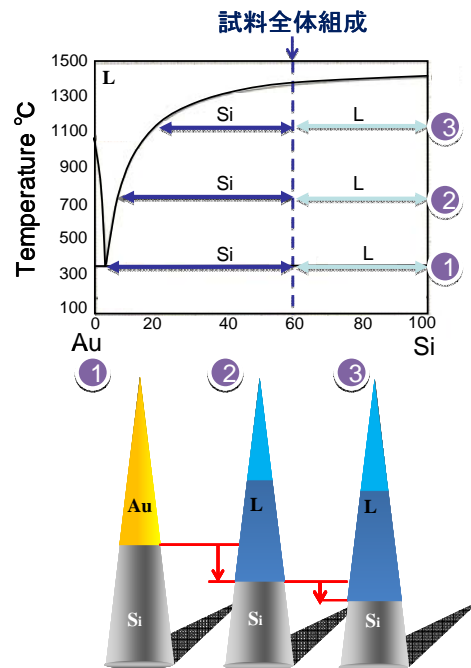


図1 (a) Au-Si系状態図と(b)針状試料の融解の模式図の高さが右図の①から③へと変化することを示している。このため、高融点側と低融点側の融点間であれば、液相の組成変化に対応した共晶合金針状試料の固・液界面の高さ変化を得ることが可能なため、測温が可能となる。Au-Si 共晶合金針状試料において、共晶温度で融解するときの液相量を、状態図を用いて以下の式(1)より見積もると、温度に対する液相の高さ変化  $\Delta H$  が求められる。

$$\Delta H = \left\{ \frac{3 \sin(\theta/2)(V_L + V_S)}{1 - \sin(\theta/2)} \right\}^{1/3} - D \quad (1)$$

ここで、 $\theta$  は先端の角度、 $V_L$  は液相の体積、 $V_S$  は固相の体積、 $D$  は液相全体の長さである。Au 部分の長さが 350nm と仮定すると、先端角  $\theta$  が  $50^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $10^\circ$  の場合の液相の高さ変化  $\Delta H$  を図 2 に示す。先端角が  $10^\circ$  の場合、融点から  $750^\circ\text{C}$  の範囲で  $10^\circ\text{C}$  あたり 1nm の移動が観察できることが分かる。図 3 に、直径 3 $\mu\text{m}$  のダイヤモンド粉末を塗布し、18 分間 Ar イオン照射した試料を共晶点

直上の 370°Cに加熱した例を示す。共晶点である、363°Cにおいての融解を観察することが出来たが、共晶点直上の 370°Cに維持すると、時間ともに融液部分が増加して様子が観察された。また、針状試料側面で Au の存在を示す暗いコントラストを示す薄層が観察

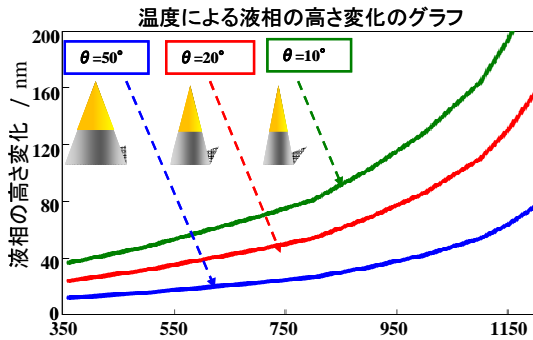


図2 状態図から推定される固・液界面位置変化量

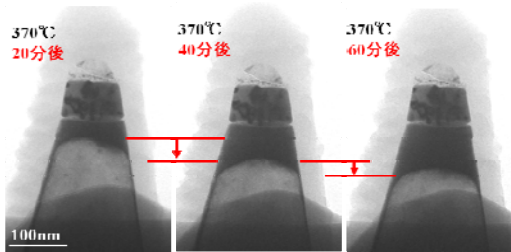


図3 一定温度に維持した場合の固・液界面の移動

覆った後、全体の界面エネルギーを低減するために徐々に針状試料部分に集まってくるためではないかと考えられる。

そこで、Si 表面に残留する Au を低減するために、表面を Ar イオンビームで照射する時間を延ばした。Au 表面に分散させるダイヤモンド粉末の直径を 8μm の変更し、Ar イオンビームを 120 分間照射した。この結果得られた、先端角 18.4°で Au 長が 500nm の針状試料の加熱・冷却を行った。図 4 に示すように共晶点温度での融解が観察され、温度上昇に伴って液相領域の長さが増加し、温度降下によって液相領域の長さが減少し、共晶点温度でほぼもとの位置に戻った。凝固する際にバルクと異なり、ラメラ状の共晶組織は形成されず Au は先端部分に、Si は根元側の Si 表面へ凝固した。これは、Au および Si の核生成サイズと針状試料のサイズとの関係で共晶組織が形成されないのではないかと考えられる。図 5 に、温度による固・液界面の移動量と温度の関係を示す。10°Cあたり 5nm 程度の移動度が観察され、これは状態図より予測される値の 3 倍程度であった。そこで、Au-Si 液相の表面エネルギー、Si の表面エネルギー、Au-Si 液相/Si 固相の界面エネルギーを考慮した温度 T の補正式導いた。

$$T = \frac{2}{d\rho L_m \cos \alpha} [\sigma_{sl}(\cos \theta - \sin \alpha) + 1] T_0 \quad (2)$$

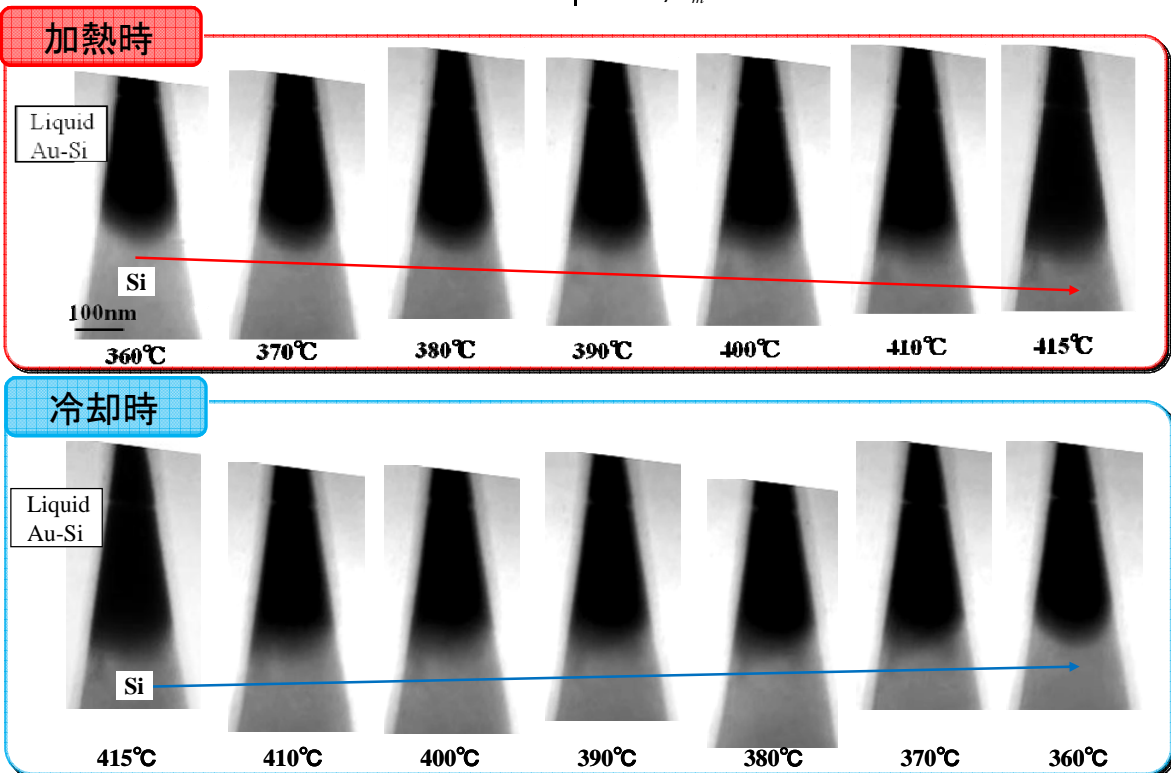


図4 温度上昇および温度降下に伴う固・液界面の移動

され、表面全体が Au-Si 液相で覆われている可能性が示された。これは、Ar イオンのスパッタリングにより、表面の Au が十分に除去されていないため、試料表面の広い領域で Au-Si 液相が生じ、この液相が Si 表面を広く

ここで、 $d$  は液相部分の長さ、 $T_0$  は状態図から予測される温度、 $\alpha$  は先端部の角度、 $\theta$  は Au-Si 液相/Si 固相の界面の接触角、 $\rho$  は Au-Si 液相の密度である。(2)式を用いて、Au-Si 液相/Si 固相の界面の界面エネルギー

を  $1.9 \text{ kerg/cm}^2$  とすると、ほぼ実験値を再現できた。界面による影響を考慮に入れるならば、より正確な測温の可能性が示唆された。

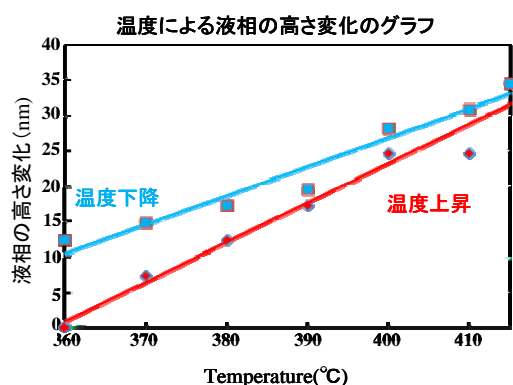


図5 固・液界面の移動量と温度の関係

#### 参考文献

1) Y. Gao and Y. Bando APL 81 [21] 3966-3968 (2002).

2) J. Chang, E. Johnson, T. Sakai, H. Saka, Philos. Mag., 89 [7] 595-604 (2009).

#### 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 7 件)

1. Keita Kobayashi, Ryo Kitaura, Katsuhiko Sasaki, Kotaro Kuroda, Takeshi Saito and Hisanori Shinohara, Materials Transactions, Vol. 55, No. 3 (2014) pp. 461 - 465 (査読有)

Doi:10.2320/matertrans.MD201308

2. Bralee Chayasombat, Yusuke Kimata, Tomoharu Tokunaga, Kotaro Kuroda, and Katsuhiko Sasaki, Microsc. Microanal. 19, S5, 119-122, 2013 (査読有)

doi:10.1017/S1431927613012464

3. Katsuhiko Sasaki, Masashi Hattori, Kentaro Tsuchimoto, Hiroshi Yukawa, Shigeo Arai, Tomoharu Tokunaga, Yoshinori Murata, Takahisa Yamamoto, Journal of Alloys and Compounds 573 (2013) 192-197 (査読有)

DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.04.037

4. K. Sasaki, H. Saka, M. Hattori, S. Arai, N. Tanaka and T. Yamamoto, Microsc. Microanal. 18 (Suppl 2), 2012, pp. 1168-1169. (査読無)

doi:10.1017/S1431927612007696

5. B. Chayasombat, T. Kato, T. Hirayama, T. Tokunaga, K. Sasaki, and K. Kuroda, Journal of Ceramics Society Japan, 120 [5] 181-185 (2012). (査読有)

doi:10.2109/jcersj2.120.181

6. B. Chayasombat, T. Kato, T. Hirayama, T. Tokunaga, K. Sasaki, and K. Kuroda, Journal of Ceramics Society Japan, 120 [2] 64-68 (2012). (査読有)

doi:10.2109/jcersj2.120.64

7. Kiyonobu Ida, Masanori Tomonari, Yasuyuki Sugiyama, Yuki Chujo, Tomoharu Tokunaga, Tetsu Yonezawa, Kotaro Kuroda, Katsuhiko Sasaki

Thin Solid Films, 520 (2012) 2789-2793 (査読有)

doi:10.1016/j.tsf.2011.12.024

[学会発表] (計 4 件)

1. 佐々木勝寛、高橋拓也、荒井重勇、徳永智春 山本剛久、顕微鏡学会第 70 回学術講演会(千葉) 平成 26 年 5 月 11 日-13 日

2. 佐々木勝寛、高橋拓也、荒井重勇、山本剛久、日本金属学会春期講演大会 2014 (東京) 平成 26 年 3 月 21 日-23 日

3. 佐々木勝寛、高橋拓也、荒井重勇、徳永智春、山本剛久、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会 (大阪) 平成 25 年 5 月 20 日-22 日

4. 高橋拓也、鈴木隆文、佐々木勝寛、徳永智春、山本剛久、日本金属学会 2012 年秋季講演大会、(愛媛) 2012.09.17-19

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 勝寛 (SASAKI, Katsuhiko)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00211938