説 解

微小熱電対による STEM 内ナノスケール熱伝導評価

川本 直幸^a, 掛札 洋平^a, 山田 勇^b, 三留 正則^a, 板東 義雄^a, 森 孝雄^a, ゴルバーグ ドミトリ^{a,c}

*国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)
*山田 R&D サポート事業所
*クイーンズランド工科大学(OUT) 化学物理機械工学部(CPME)

(受取日:2019年7月25日,受理日:2019年9月14日)

STEM-based Thermal Analytical Microscopy by Using Nanothermocouple

Naoyuki Kawamoto^a, Yohei Kakefuda^a, Isamu Yamada^b, Masanori Mitome^a, Yoshio Bando^a, Takao Mori^a, and Dmitri Golberg^{a, d}

 ^a International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS)
^b Yamada R&D Support Enterprise
^c School of Chemistry, Physics and Mechanical Engineering (CPME), Queensland University of Technology (QUT)

(Received July 25, 2019; Accepted Sept. 14, 2019)

We developed a scanning transmission electron microscopy (STEM)-based thermal analytical microscopy (STAM) technique through performing a local temperature measurement using an assembled nanothermocouple under scanning of a focused electron beam over the samples in the STEM mode. Herein, we report on the principle of nanoscale thermal conductivity using STAM and its application for heat sink composite as model specimen. STAM allows for high thermal and spatial resolutions during nanoscale thermal flow propagation within a heatsink composite. Comprehensive thermal tests combined with structural, mechanical, electrical, magnetic, and optoelectronic characterizations by TEM may become one of the most powerful tools for understanding complex heat transfer phenomena in advanced nanoscale materials at nanoscale. Keywords: Scanning transmission electron microscopy, in-situ TEM, thermocouple, nanoscale temperature measurement, thermal conductivity, EELS.

1. はじめに

経済産業省によると、国内における年間総発電量がおよ そ1兆kWhである一方で、国内の未利用熱エネルギーの合 計は年間1兆kWhと試算されており、¹⁾発電量と同等のエ ネルギーが熱として大気中に捨てられている。このような 従来捨てられてきた熱をできるだけ減らしつつ再利用する 技術の開発は、地球温暖化や資源節約の観点から重要な課 題となっている。従来の材料開発においても、熱輸送・制 御のための高熱伝導材料、漏洩熱による損失を低減するた めの熱絶縁材料、できるだけ高効率に熱を電気に変換でき る熱電変換材料の開発など、省エネルギー化のための様々 な材料の開発が進められてきたが、熱をいわゆる拡散現象 としてマクロスコピックな観点で材料物性を制御すること が多かった。近年では、材料やデバイスの構造がフォノン の平均自由行程と同等かそれ以下のスケールで制御されて おり、フォノンをはじめとする熱キャリアの散乱をミクロ スコピックな構造設計によって精密に制御し、より高性能 な熱伝導材料を開発するのみならず、指向性制御、増幅、 共振などを積極的に利用することで自在に熱エネルギーを 制御する新たな技術の開発が期待されている。²⁾例えば、 フォノン計算をもとにした構造設計を行う先進的な研究も なされており、シリコンに周期ナノ構造を形成することで 熱伝導を制御し指向性を持った熱流の実証が行われている など、³⁾ 伝熱工学の研究領域が広がる重要な研究が進めら れている。材料開発については、例えば熱電変換材料⁴⁾が あり、その性能に大きく関わる輸送キャリアの特性に注目 し、微視的な観点から材料探索が行われている。^{5.6)} 熱電変 換材料の無次元性能指数 *ZT* は、

$$ZT = \frac{s^2 \sigma T}{\kappa} \tag{1}$$

で表され、⁷ ZT を向上させるためには、ゼーベック係数 S

の向上だけでなく、電気伝導率 σ を向上させつつ熱伝導率 κ を低下させることが有効である(T は温度)。のこのとき, 電子とフォノンの平均自由行程の差を利用することで、電 子は散乱させず、フォノンだけを効率よく散乱させるよう なメゾスコピック領域での構造制御が期待されている。具 体的には、結晶粒径の制御や空孔の導入、または界面の制 御などにより ZT の向上が図れる可能性がある。実際に,熱 電材料に空孔を導入することで,ZTが向上した結果が報告 されており、5)フォノンのみをより効率的に散乱させるた めにはどのような構造が最適なのか調べることは、高性能 な熱電材料を開発する上で極めて重要である。微細構造と 熱輸送の相関を調べるには,主に2つのアプローチがあり, -つは, 欠陥の種類や大きさなどを予め制御した複数の試 料を用意し、マクロな熱測定により評価する方法である。 もう一方は、どのような欠陥位置で効率的に散乱されるの かをミクロスコピックに調査する方法である。いずれにし ても、より精密な材料設計やデバイスの開発を行うために は、局所領域でフォノンなどのキャリアがどのように散乱 されるのか、どのような欠陥や構造で熱抵抗が生じるのか を直接観察し、熱輸送時の現象を理解する必要がある。そ のため、微細構造と同時に熱輸送がナノスケールで直接評 価できる新たな手法が求められている。

2. ナノ物性評価のためのその場観察 TEM ホルダー

我々のグループは、これまでに窒化ホウ素(BN)ナノ チューブをはじめとする先端ナノスケール材料の開発に加 え、⁸⁻¹¹⁾走査電子顕微鏡法(SEM)や透過電子顕微鏡法(TEM)



Fig.1 (a) JEM-3100FEF transmission electron microscope. (b) Schematic illustration of objective lens in TEM.

による原子スケールでの格子欠陥などの微細構造評価やエ ネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) や電子線エネルギー損 失分光法 (EELS) などの元素分布が可視化できる分析電子 顕微鏡法による先端ナノスケール材料の観察や特性評価を 進めてきた。^{11,15-18)} Fig.1 左図は, 電界放出型電子銃を搭載 し、加速電圧が 300 kV の日本電子社製 JEM-3100FEF であ り、オメガ型エネルギーフィルターを利用した EELS によ る元素分析および試料厚さ評価が可能である。18,19)また, 比較的重元素の分析ができる EDS 検出器が搭載されてい る。近年,これら従来からの TEM 観察手法に加え,様々な その場観察用 TEM ホルダーにより, 先端が非常に細い微 小探針を TEM 内に導入でき、個々のナノスケール試料単 体や先端材料におけるナノスケールでの電気的 12,13)・磁気 的14)・力学的15,16)・光学的17,18)な特性の評価が可能になっ ている。Fig.1 右図の模式図は,左図中で示される TEM の 試料ホルダー位置に搭載されている対物レンズのポール ピースの断面図を示している。ポールピースは上部ポール と下部ポールで構成されており,その間にある約2mmの 僅かな空間に専用の試料ホルダーの先端部を挿入し,中心 位置付近にあるTEM 試料を通常観察する。Fig.2は,本グ ループが所有する各種測定ができるNanofactory Instruments AB 社製(現在はThermo Fisher SCIENTIFIC社)のSTM-TEM ホルダー,AFM-TEM ホルダー,光導入TEM ホルダー, そして2探針STM-TEM ホルダーの先端部である。これら のホルダーを用いることで,極めて狭いTEM 内の試料空



Fig.2 Optical microscope images of a piezodriven (a) STM-TEM holder, (b) AFM-TEM-holder, (c) optical TEM holder, and (d) twin-probe STM-TEM holder.

間に微小探針を導入し、精密に位置制御できる。例えば、 Fig.2 中左上の STM-TEM ホルダーは, 図中左側のホルダー の先端フレーム部に予めナノチューブなどの試料を擦りつ けた Au の固定電極を設置し、図中右側に導電性の球を複 数の脚で包み込むような Cu 製治具に取り付けられた金属 探針を配置する。この金属探針は、通常の導電性評価にお いては、直径が 200 µm の W ワイヤーを、研磨用の NaOH 水溶液の濃度や電圧などの条件を最適化した電解研磨法に より,数 nm に先鋭化したものを用いる。19,20) W 探針を固 定した Cu 治具は、スティックスリップ型の粗動とピエゾ チューブの伸び縮みによる微動を組み合わせることで、包 み込む球の中心を支点として、極めて狭い試料室空間でも 3 次元的にサブナノメートルスケールで探針先端位置を精 密に制御することができる。他の3つのホルダーも同様の システムを備えており、左下図の AFM-TEM は固定電極位 置に応力測定用の MEMS センサーが取り付けられており, ナノ材料単体の引張試験などの力学的特性の計測を行うこ とができる。15,16) また、右上図の光導入ホルダーは、探針 位置に極小な光ファイバーが接続されており、固定電極側 にある試料に光を照射したときの電気的な反応を計測する ことができる。17,18) これまでは、これらのホルダーを用い ることで、ナノスケール材料における微細構造と導電性、 力学的特性、光誘起電流の計測などが実現されてきた。ま た TEM では、強度輸送方程式に基づくローレンツ顕微鏡 法観察21-23)や電子線ホログラフィーによる電場・磁場評価 21,24-30) とも組み合わせることができるため、これらのシス テムと従来の TEM の機能をフルに発揮すれば、ナノス ケールでの微細構造・電気・磁気・力学・光学特性の総合 的な評価ができる。

一方で、TEM を用いた熱的な特性の評価の報告例は、極めて限られている。材料中の熱の伝わりやすさ、即ち熱伝導性を評価するためには、熱流を印加したときの試料の温度を計測する必要がある。本グループにおいて、過去にナノチューブ中に液体 Ga を封入した材料を合成し、水銀を用いた昔の体温計のような要領で、温度変化に依存したチューブ内の Ga 高さを読み取ることで、局所領域の温度

が計測できる極小の温度計を開発した。31)しかしながら, 本手法は数µmのナノチューブ内のGa高さを測定する必要 があり、狙ったナノ領域の定量的な温度計測には向いてい ない。近年, EELS による温度計測手法 32,33) も報告されて おり、ナノスケール領域の温度計測が非接触で実現できる が、エネルギー分解能の制約から温度分解能が数Kに留ま っている。我々は、これまでの TEM 内での電気計測のノウ ハウを活かし、上記物性評価に加え、より実用的で定量的 な温度変化が測定可能なナノスケール温度計測および熱輸 送計測の開発を目標に研究を進めてきた。34-37)具体的には, まず, Fig.2 右下図に示す 2 探針 STM-TEM ホルダーを用 い、TEM 内で微小な熱電対温度計の開発を進めてきた。2 探針 STM-TEM ホルダーは、ホルダー中左側のフレーム部 に固定した4つのAu電極が配置されており、それぞれ独 立した配線が TEM 外部まで接続されている。また,2本の 微小探針が TEM 内でそれぞれ独立に 3 次元で駆動できる ように、1 探針の STM-TEM ホルダーと同様の機構が2組 装備されている。

3. ナノ温度計測用微小熱電対の開発

熱電対は、ゼーベック効果を利用した温度計測手法であ り、参照点と測定点の温度差に応じて発生する熱起電力を 計測することで定量的な温度計測が行えるため、現在では 体温計からプラント内の温度計測に至るまで幅広く利用さ れている。まず、熱電対によるナノスケールでの温度計測 を実現させるためには、測定点となる温度計側部を非常に 小さくする必要がある。測定点とは、すなわち熱電対用材 料である異種金属の接合部である。また、高分解能観察時 の TEM においては、対物レンズ内の空間に約2T の比較的 強い磁場が印加されるため,使用する熱電対用材料として は非磁性体であることが望ましい。(なお、磁性体の観察な どで用いられるローレンツレンズ ^{38,39)} を搭載した TEM を 利用すれば、高分解能観察時でも試料室内の磁場は10-2mT オーダーまで低減できる。)本研究で使用する理想的な熱電 対は,できるだけ温度変化に対し線形に熱起電力を生じ, ゼーベック係数が大きく、将来的に幅広い温度変化での測 定に対応でき、なおかつ非磁性である材料の組み合わせで ある。そこで、CuとCu-Ni(コンスタンタン)を組み合わ せた T 型熱電対用の材料を最初に選んだ。探針化するプロ セスには、W探針の作製方法と同様に、電気計測用の探針 としてよく利用される電解研磨法を採用した。しかし、Cu や Cu-Ni のような合金を先鋭化する電解研磨条件は、当時 殆ど例がなく、研磨溶液の選定から始まり、研磨時の溶液 の濃度や電圧・電流印加条件を一から吟味した。34,35)

Fig.3 中の模式図が示すように, ワイヤー状の材料の一端 を研磨溶液に一部浸した状態で電流を流すことで, 溶液と



Fig.3 (a) Schematic illustration of electrochemical etching method for sharpening metal wires. Sharpened (b) Cu, (c) Cu-Ni, and (d) Cr-Ni tips.³⁴⁾



Fig.4 (a) BF-TEM image of an assembled thermocouple made of Cu and Cu-Ni tips. (b) HRTEM image of an assembled nanothermocouple of Cu-Ni and Cr-Ni tips. ^{34,37)}

空気の界面付近が研磨され,最終的に先鋭化される。図中 左側から先鋭化した Cu 探針および Cu-Ni 探針の光学顕微 鏡写真を示す。両探針ともに先端部を先鋭化することはで きたが,光顕像からも表面の光沢が霞んでいるように見え る。これは,表面がスムースではなく凸凹になっているこ とが原因で,観察時の照射光が乱反射しているためである。

先鋭化した 2 本の探針を Fig.2 中の 2 探針 STM-TEM ホ ルダーに設置し, TEM による観察を行ったところ, Fig.4 の 試料左図に示すような先端部が確認でき、先端径が比較的 大きく 50 nm~数 100 nm であった。Cu 探針においては、光 顕像における結果を裏付けるように探針表面に凹凸が観察 されている。また, EDS 分析などにより,本探針の研磨後 の表面に溶液の残留物などの不純物が付着していることが わかり,予め TEM 内で両探針間に電圧を印加し, 放電させ ることで表面を清浄化した後に、両端探針間を所定の電流 で溶接し接合している。³⁴⁾ そのため,図中の明視野 (BF-)TEM に見られるように、Cu-Ni 探針において、一度溶 けた先端部の形状が丸みを帯びている。今後の時間分解測 定を見越した場合,熱電対接合部の熱容量ができるだけ小 さくなるように、先端径ができるだけ小さいものが望まれ る。このように、当初の熱電対用の探針は、大きな先端径・ 研磨表面の凹凸・先端表面の不純物による後処理(放電) の必要性などいくつかの問題を抱えていたため、引き続き 研磨方法や研磨条件を検討していた。

特に, 陽極材料としての Cu 探針においては, 探針先端 部は比較的シャープにできるが、表面での残留物や凹凸が どうしても除去できないことから,新たな陽極材料として, 非磁性体である Cr-Ni 合金(クロメル)を選んだ。Cr-Ni と それまでに開発を進めてきた Cu-Ni 探針を組み合わせれば, いわゆる E 型熱電対として使用でき、なおかつ小さい温度 変化でも大きな熱起電力が得られる。また,70K~1000Kま での比較的幅広い温度範囲での測定にも使用できるなど利 点が大きい。そこで、Cr-Ni 探針を作製するための新たな研 磨方法として、H3PO4 で研磨する方法を見出した。実験条 件の最適化を行った結果,最終的に Fig.3 右図に示すよう な, 凹凸が非常に少ないスムースな表面を持つ探針を作製 することができた。³⁷⁾また、Cu-Ni, Cr-Ni 両探針を先鋭化 後に適切な洗浄行程を踏むことにより、先端に残留する不 純物を除去することができたため、それまでに必要であっ た TEM 内での探針先端部同士の接合部作製時の放電処理 が不要となった。このような様々な試行錯誤を重ねた結果, Fig.4 右図にあるような高分解能(HR)TEM 像に示すよう な,先端経が数 nm に達する極めて小さい探針接合部を作 製することができた。本熱電対探針を Fig.4 中の旧熱電対 と比較すると、図中のスケールバーの違いからも劇的に先 端径が小さくなった事がわかる。なお、両探針ともに効率 的に作製するプロセスを確立しており、1本あたり約15分 で作製できる。40)

4. 電子線照射による熱投入

TEM には、一般的に電子ビームをある程度広げて試料に 照射したときの投影像を観察し、励起条件などを変えたと きのコントラスを利用することで、転位、積層欠陥、結晶 粒界など原子スケールでの微細構造観察が行える TEM モ ードと、収束させた電子線を走査し、試料を透過または回 折した電子を検出する STEM モードがある。²²⁾ 古くから電 子照射により試料温度が上昇されるとされており、⁴¹⁾主に 試料を透過してエネルギーを失った非弾性散乱電子のうち、 ごく一部はフォノンを直接励起するが、熱に変換されるエ ネルギーの殆どは、プラズモン励起を介して変換されてい る。⁴¹⁾例えば、Fig.5 の左上挿入図に示すような TEM 観察



Fig.5 Schematic illustration of a temperature increase in a thin film on a microgrid under heating the center by a focused electron beam. Temperature profile shows Gaussian distribution.⁴¹

で一般的によく利用される厚さが均一なカーボン支持膜を 張った Cu マイクログリッド中の色付けされた円に注目す る。円状のグリッドに支持された支持膜の拡大断面模式図 において,支持膜中心部に収束電子線を照射した場合,加 速電圧が 300 kV の場合,入射電子線の大部分はエネルギー を損失しない弾性散乱電子として透過するが、一部の電子 線は、フォノン励起、プラズモン励起、バンド間遷移、内 殻電子励起,2 次電子を放出する自由電子励起,制動放射 (連続X線放出)などの過程によりエネルギーを損失する。 カーボン支持膜の中心部に照射した場合、電子線により投 入された熱は、ヒートシンクとしての役割を果たす熱伝導 率が高い金属製のグリッドを介して逃げるようになってお り、電子線照射点近傍の支持膜内では、収束電子線照射位 置を最高温度 Tmax としたガウシアン分布的な温度プロファ イルを生じる。従来は、TEM 観察時の温度上昇は、本来の 試料温度をわかりにくくする観察にとって邪魔な存在で あったが,あえて電子線による温度上昇を利用することで, 小さい試料の温度を精密に制御し,従来の温度調節 TEM ホ ルダーを利用したマクロな温度制御では難しかった磁性体 における温度誘起1次磁気相転移の相転移過程の観察も可 能となっている。42)すなわち、電子線により局所的な領域 に熱が投入できることを示唆する結果であり、ナノスケー ルの熱輸送計測に電子線による熱投入が使えるのではない かとの本研究の着想に至った。

5. STEM を用いた熱分析顕微鏡 (STAM) 法

そこで、これまでに開発を進めてきたナノ熱電対による TEM 内局所温度計測手法^{34,35}と STEM の収束電子線によ る局所的な走査熱投入を組み合わせた STAM (STEM-based



Fig.6 (a) Schematic illustration of thermal conduction in onedimensional simple model in the steady state regime under illuminating nanoscale areas by a focused electron beam. (b) Relationship between the distance x from the temperature monitoring position M to the heat input positions (such as M, A, and B) and the monitored temperature $T_{\rm M}$.

Thermal Analytical Microscopy) 法の開発 ³⁷⁾を行ってきた。 測定原理については, **Fig.6** の模式図が示すような棒状の単 一物質でできた 1 次元試料の場合, ヒートシンクとしての 役割も果たす金属製の熱電対接合部(点 M) で接触させ, 収束電子線による熱投入源を点 B→A→M と試料軸方向に 移動させた場合に, 点 M で測定される温度がどのようにな るかを考える。まず, 電子線により投入される熱量(散逸 エネルギー: Dissipated power) $P_{\rm D}$ は次の式(2)で表され る。⁴¹⁾

$$P_{\rm D} = \pi r_0^2 \frac{j}{e} \frac{\Delta E}{A} t \tag{2}$$

このとき、nは試料に照射される収束電子線の半径、jは照 射電子線の電流値、eは電荷素量、 ΔE は試料のプラズモン 損失エネルギー、 Λ はプラズモンに対する電子の平均自由 行程、tは試料厚さをそれぞれ示す。すなわち、 ΔE と Λ が物 質の種類に由来するパラメータであり、一定の電流値およ び一定の照射半径を持つ電子線を、均一な厚さでの同一物 質に照射した場合、一定の熱量が試料に投入されることに なる。また、TEM 内は 10^5 Pa 以下の高真空下であるため、 真空領域に囲まれた試料は理想的には断熱されている。

このような条件下では、電子線により試料に入力された 熱は、金属製の熱電対方向に流れることになり、定常熱伝 導状態での熱伝導方程式を解くと、点M(x=0)で計測さ れる温度 T_M は、次の式(3)で表される。

$$T_{\rm M} = T_{\rm Max} - \frac{\pi j}{ea\lambda} \frac{\Delta E}{\Lambda} r_0^2 t(x_e) \int_0^{x_e} \frac{1}{t(x)} dx \tag{3}$$

このとき、T_{Max}は電子線照射位置での最高温度,aは試料の 幅, λは試料の熱伝導率, t(x)は試料の厚さ関数, t(xe)は電子 線照射位置 $x = x_e$ における試料厚さをそれぞれ示す。した がって, 試料厚さが一定で t(x) = const.の場合, Fig.6 右図の グラフに示されるように,1 次元的な形状を持つ試料上で 電子線による熱投入位置を軸上(x 軸方向)に走査した場 合, 点 M で計測される温度 TM は線形に変化し, 温度計測 点 M から熱投入位置が遠ざかるほど計測温度が低下して いく。すなわち、フーリエの法則43)に基づく解析が行える ことになる。なお、式(2)から、試料内の熱伝導性を異なる 地点・区間について比較を行う場合、それぞれの場所で同 熱量が入力される必要があることがわかる。すなわち、実 験時には、電子線を照射するそれぞれの場所における試料 厚さができるだけ均一であることを確かめる必要がある。 この点, TEM に搭載されている EELS を利用すれば, 試料 厚さの測定も可能である。21) 一般的に,厚さ tの試料を透 過した弾性散乱電子の強度(ゼロ・ロス強度) Loは, 試料を 透過した全電子線強度を Ir とすると,

$$I_0 = I_{\rm T} exp\left(-\frac{t}{\lambda_p(\beta)}\right) \tag{4}$$

と表せる。²¹⁾ このとき、 $\lambda_{P}(\beta)$ は非弾性散乱平均自由行程であり、検出器の取り込み角 β に依存する定数である。したがって、 $I_0 \ge I_T$ の比を求めることで、試料の同一物質内の相対的な試料厚さの強度は容易に測定できる。

STAM 測定は、定常状態であることが前提であり、実際 に測定時に定常状態であるか確かめる必要がある。そこで、 熱伝導性を担うアルミナフィラーを熱伝導性が低いエポキ シ中に分散し加熱して硬化した放熱用複合材料をモデル試 料として準備し、電子線照射時に変化する温度計測を試料 に接触させた熱電対により試みた。Fig.7 左図の BF-TEM 像 に示すように集東イオンビーム (FIB) で厚さを約 100 nm に薄膜化した試料を準備し、予め平坦化した W 台座上に支 持させた。熱を流しやすいアルミナフィラー1、2 が観察さ



Fig.7 (a) BF-TEM image of thinned heatsink composite specimen supported by W base via thermally insulating epoxy. Assembled thermocouple is brought into contact with the edge of specimen at M. (b) Time dependence of monitored temperature generated between thermocouple.³⁵⁾

れているが, 熱絶縁性の高いエポキシを介して W 台座に支 持されている。次に、温度計測用の熱電対先端部をフィ ラー2のある試料端部で接触させ、点 M での温度変化に対 する熱起電力を計測する。なお、このときの参照温度は、 Fig.2 の 2 探針 STM-TEM ホルダーにおける 2 つの Cu 治具 とそれぞれの探針の太いワイヤー部分が固定されている部 分における室温である。このとき, Fig.7 左図中のフィラー 2 の点 I に電流値が 50 nA の電子線を絞って熱を投入した 際に, 50 msec ごとに計測された熱起電力の時間に対する 変化を右図に示す。計測開始から約1.5 sec後に電子線ビー ムのバルブを開き,約5 sec後にバルブと閉じたときの電 圧の変化を示している。この結果から,電子線により試料 を局所的に加熱した際,瞬時に一定の熱起電力値(約17μV) に到達し、その後安定した値を推移し、加熱をやめた瞬間 に熱起電力が0になることがわかる。これらが示すのは, 少なくとも、熱電対先端部や試料を含めた観察領域周辺部 が msec オーダーで瞬時に定常状態に到達し, TEM 内の試 料位置においては比較的安定した温度計測が可能であるこ とを示している。以前から TEM 試料を観察した場合にど のくらいの時間で定常状態に到達するかを計算した報告が あり、試料の大きさにもよるが、およそusec~msec オー ダーとされており, 上記の結果とも一致している。41) なお, フィラー2 に投入された熱は、熱抵抗が低い金属製の熱電 対方向に向かって流れるが、このときの 100 nm オーダー の直径をもつ熱電対接合点と比較して、点Mから3mmほ ど離れ、室温にある温度参照点のワイヤーの直径は200 µm と3桁ほど大きいため、仮に試料に投入された熱が温度参 照点まで到達したとしても、参照点の温度はまず上がらな い。また,バルクの E 型熱電対の室温付近でのゼーベック

係数 $S = 61 \mu V K^{-1} を基に、 点 M での温度上昇値を見積も$ ると約 0.25 K である。ただし、ゼーベック係数のサイズ効 果についての報告もあり,44,45)極小接点を持つ熱電対で発 生する熱起電力を温度に変換する際には注意が必要である。 例えば, 平らな面を持つマクロな Ni-Cu 合金に W 探針の先 端部を押し付けていき, 接合部の面積を徐々に大きくして いったときのゼーベック係数の変化を評価した例があ る。44) この報告では、50 nm の半径の接合界面を持つ熱電 対のゼーベック係数が、マクロな接合部を持つ熱電対と比 較すると、おおよそ15%ほど小さくなるとされる。このよ うに極小の接合部を持つ熱電対では、熱起電力から温度に 変換する際には注意が必要であり、温度を直接評価する場 合には校正が必要になる可能性がある。現在, TEM 内でし か観察できないような 100 nm 以下の極小の接合部を持つ 熱電対の ゼーベック係数が直接評価できるように,熱電 対接合部と試料ステージが同時に冷却可能な新たな TEM ホルダーの作製を行っており、Cr-Ni 探針および Cu-Ni 探 針を接合させた極小熱電対におけるゼーベック係数のサイ ズ効果を調査している。また、本 STAM 法の特徴のひとつ として,熱電対が接触する位置(熱の出口)と電子線投入 の位置(熱の入口)を比較的自由に選べることから、試料 に印加する熱流の方位が制御できることが挙げられる。温 度測定時の熱電対は試料に接触後は固定されているため、 熱電対と試料間の接触熱抵抗が変化せず、さらに熱投入も 電子線により非接触で行えることから、比較的安定した測 定が行える。

6. 放熱用複合材料内の熱経路の解析

近年、放熱の観点から放熱用複合材料の高熱伝導化が産 業的に重要視されており、熱伝導性を向上させるための努 力が行われている。一般的に、放熱用複合材料は、熱伝導 性を担うフィラーと接着性を担う樹脂で構成されており, フィラー自身や固める樹脂の熱伝導率の向上が図られてき た。一方で、実用的には、硬化後のバルクの熱伝導率も重 要であり、その熱伝導率は、フィラーの粒径、形状、さら には表面処理の状態によっても変わってくる。例えば、樹 脂無しでフィラーのみを押し固めて熱伝導性を測定しても, バルクとしての高い熱伝導率は得られない。いずれにして も、複合材料内の熱伝導機構の詳細がよくわかっていない のが現状である。また,市販されているフィラーの粒径は, 数 10 nm ~ 数 100 μm と幅広くラインナップされているが, 数μm 以下の微粒子の熱伝導率を測定できる有効な手法が ないため、多くの場合、測定したい微粒子を焼結などによ り固めてからマクロに熱伝導率測定を行っている。このよ うな方法だと、焼結時に別の結晶相が成長してしまうなど、 本来測定したい熱伝導率が計測できない問題がある。その ため、実用材料を開発する現場でも、ナノスケールの空間 分解能での定量的な熱伝導評価手法が求められている。

そのような経緯から、STAM 法を適用するモデル試料と して、多くのフィラーを含有し複雑な熱伝導経路をもつよ うな放熱用複合材料を選んだ。具体的には、アルミナの フィラーを熱硬化性樹脂であるエポキシで固めたサンプル を用意し、STAM 計測用に FIB により一部切り出して薄片 化した試料を準備した。Fig.8 は STAM 法の模式図を示し ている。FIB で縦 5 μ m× 横 10 μ m× 厚さ 250 nm に成形し た薄片試料を熱絶縁性が比較的高いエポキシ樹脂を介して W 台座で支持させた STAM 計測用 TEM 試料を作製した。 加速電圧 300 kV 時のアルミナのプラズモンに対する平均 自由行程は Λ = 143 nm であり,⁴⁶ 動力学的な回折効果が低 減される一方で、できるだけ多くの熱が投入されるような 試料厚さに設計されている。その薄片化した試料端の点 M



Fig.8 Schematic illustration of STAM measurement on a thinned heatsink composite specimen.³⁷⁾



Fig.9 (a) BF-TEM and (b) STAM images of a heatsink composite. Thermocouple was brought into physical contact with filler 1. The color bar inserted on the left-side corner of (b) shows temperature increase at point M in Fig.8, room temperature corresponds to the violet.³⁷

で熱電対接合部を接触させ、熱起電力の変化を計測するこ とで温度をモニタリングした。Fig.9 上図は、熱電対が接触 している点 M から直線で約4 µm ほど離れた位置にある領 域の BF-TEM 像である。図中左側の矢印方向に測温点 M が ある。BF-TEM 像では, 暗いコントラストで直径が数 μm に 及ぶ比較的大きなフィラー1 および2 が両サイドに観察さ れており, その間に中くらいの大きさのドーナツ状のフィ ラーA, 更に小さいフィラーB, そして直径が約 200 nm の フィラーC があるのがわかる。その他にも多くのフィラー が分散している様子がわかる。視野中の明るいコントラス トの部分は、エポキシ樹脂の部分である。なお、薄片化前 の各フィラーは当然ながら3次元的な球状のフィラーで あったが、FIB で厚さ 250 nm に薄片化しているため、それ よりも小さなフィラーは球状のまま薄片試料中に残り、そ れよりも大きい場合には、厚さ方向が切り取られる形にな る。そのため、例えば、中心部のアルミナが欠落している ようなフィラーAは、本試料内ではドーナツ状部分が残っ ている。

上図と同領域において STEM モードでの収束電子線によ る走査熱投入を 2 次元的に行い, それぞれの熱投入位置に 対応して, 点 M での熱起電力の変化を電圧計で記録した図 が Fig.9 下図の STAM 像になる。実験条件として, 直径 2ro = 20 nm に絞った電流値が 10 nA の収束電子線を 1 ピクセ ルあたり 1 sec 間ずつ照射し順次走査している。この時各 点で1 sec 間電子線を照射し続けたのは, 各点に電子線を 照射したときに確実に定常状態に到達させるためであるが, 先述した定常状態に達する時間は, 長く見積もっても数十 msec オーダーであることを考慮すると十分すぎる時間で ある。なお現在では, STEM 像と同時に STAM 像が記録で

きるようになっており、そのスキャン時間も計測回路の改 良により, 効率的にノイズが取り除けるようになったこと で、10倍以上の高速化を達成している。本 STAM 像では、 各熱投入位置に対応して点 M での温度変化として記録さ れた熱起電力が色付けされており, 図中左下のカラーバー にしたがって色付けされている。例えば、エポキシ領域は 主にカラーバーの一番下の色である紫色で色付けされてい る。この理由として、入射電子線の殆どがエポキシを通過 することから, アルミナに比較して吸熱量が小さいためで あり、結果的に少し離れた点 M の熱電対の温度が殆ど上 がっていないことを意味する。一方で、フィラー1 は観察 領域内で最も点 M に近い場所であり, 左上部分は黒色で色 付けされている。また、同じ試料厚さで同一熱量が投入さ れるフィラー1 と 2 を比較すると、フィラー2 を加熱する ほうが点 M の温度が上がりにくいことがわかる。これは, フィラー1と2の間の熱抵抗によると考えられる。

このように、フィラー2 に入力された熱は何らかの経路 を辿って、フィラー1を通り、最終的に熱電対がある点 M に到達している。この時、どのような経路を通って熱が流 れているのかが放熱用複合材料では興味が持たれている。 そこで、Fig.9 上図の BF-TEM 像中にある破線領域につい て、STAM 像観察を行った。その結果を Fig.10 に示す。左



Fig.10 (a) Magnified BF-TEM and (b) STAM images of the area which is indicated by the dotted square in Fig.9(a).³⁷⁾

図は,その領域のBF-TEM像であり,右図が同領域のSTAM 像である。BF-STEM 像をよく観察すると、フィラー2 と フィラーCの間に、大きさが約40 nmのフィラーD がある ことがわかる。また、フィラーC に隣接するように、フィ ラーE, Fが観察されている。フィラー2に熱を投入した場 合, 最終的に点 M まで到達するまでに直感的に図中左方向 へ熱が流れていくと想像できるが、Fig.10 右図の STAM 像 では、フィラー2 に熱を投入する場合においても、隣接す るフィラーFに近い点 T_Fを加熱したときよりも,フィラー Dに近い点 TDを加熱したときのほうが、点 M の温度がよ り上がりやすいことを示している。したがって、フィラー 2に投入された熱は、フィラーFを介してではなく、主とし てフィラーDを経由してフィラーCに伝わっていると解釈 できる。同様の解析を各フィラーで行えば, Fig.9 の BF-TEM 像中に示される矢印の経路に従って,熱が流れていく ことが最終的に示唆される。実際に、ドーナツ状のフィ ラーA でもフィラー1 と最近接の位置を中心に徐々に変化 するように温度勾配が生じており、フィラーBにおいても 同様に、フィラーA内左側部分を中心にわずかに検出温度 が変化している。なお、STAM 像中のフィラーA やB は元々 球状であるが、薄片化したあとのそれらの外周部分は、ア ルミナの厚さが元々の形を反映して他の部分よりも薄く なっており、吸熱量が小さくなることに起因して検出温度 が小さくなることに注意されたい。

7. まとめ

以上,これまでに開発を進めてきた STAM 法およびその 応用例について紹介した。最近では,FIB で作製した 1 次 元的な試料に本手法を応用することで,従来の測定手法で は難しかったµm オーダーの小さい微結晶試料における定 量的な熱伝導率の計測も可能になってきている。また,近 年では熱ダイオード^{47,48)} や熱とスピンを融合したスピン ゼーベック効果^{49,50)} など新たな熱関連現象が発見されて おり,原子スケールでの微細構造評価や熱輸送評価のみな らず,電場・磁場・応力場・光照射制御と組み合せたナノ スケールでの物性総合評価手法の重要性が増していると考 えている。本手法と組み合わせた総合的な評価手法の開発 を通して,次世代の電子・熱デバイスの開発にも貢献でき ると考えており,今後も周辺技術の開発とともに計測ニー ズに応えられることを目指した研究開発を引き続き進めて いく。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP26820287 の助成を受けたもので ある。また, JST, CREST, JPMJCR15Q6 の支援を受けたも のである。

文 献

- 1) 省エネルギー技術戦略 2011, 経済産業省/NEDO (2011).
- ナノスケール熱制御によるデバイス革新,科学技術振 興機構研究開発戦略センター (2015).
- R. Anufriev, A. Ramiere, J. Maire, and M. Nomura, *Nat. Comm.* 8, 15505 (2017).
- C. B. Satterthwaite, and R. W. Ure, Jr., *Phys. Rev.* 108, 1164 –1170 (1957).
- A. U. Khan, K. Kobayashi, D. Tang, Y. Yamauchi, K. Hasegawa, M. Mitome, Y. Xue, B. Jiang, K. Tsuchiya, D. Golberg, Y. Bando, and T. Mori, *Nano Energy* **31**, 152-159 (2017).
- 6) T. Mori, Small 13, 1702013 (2017).
- 7) G. Jeffrey Snyder, and Tristan S. Ursell, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 148301 (2003).
- D. Golberg, and Y. Bando, *Encyclopedia of NANOSCIENCE and NANOTECHNOLOGY* 1, 395-408 (2004).
- 9) C. C. Tang, Y. Bando, T. Sato, and K. Kurashima, *Chem. Commun.*, 1290-1291 (2002).
- D. Golberg, P. M. F. J. Costa, M. Mitome, S. Hampel, D. Haase, C. Mueller, A. Leonhardt, and Y. Bando, *Adv. Mater*. 19, 1937 (2007).
- D. Golberg, Y. Bando, C. C. Tang, and C. Zhi, Adv. Mater. 19, 2413-2432 (2007).
- 12) Y. Oshima, K. Mouri, H. Hirayama, and K. Takayanagi, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 053705 (2006)
- 13) Y. Murakami, N. Kawamoto, D. Shindo, I. Ishikawa, S. Deguchi, K. Yamazaki, M. Inoue, Y. Kondo, and K. Suganuma, *Appl. Phys. Lett.* 88, 223103 (2006).
- 14) H. S. Park, Y.-G. Park, Y. Gao, D. Shindo, and M. Inoue, J. Appl. Phys. 97, 033908 (2005).
- 15) D-M. Tang, C-L. Ren, M. S. Wang, X. L. Wei, N. Kawamoto, C. Liu, Y. Bando, M. Mitome, N. Fukata, and D. Golberg, *NANO Lett.* **12**, 1898-1904 (2012).
- 16) D-M. Tang, D. G. Kvashnin, S. Najmaei, Y. Bando, K. Kimoto, P. Koskinen, P. M. Ajayan, B. I. Yakobson, P. B. Sorokin, J. Lou, and D. Golberg, *Nat. Commun.* 5, 1-8 (2014).
- 17) C. Zhang, O. Cretu, D. G. Kvashnin, N. Kawamoto, M. Mitome, X. Wang, Y. Bando, P. B. Sorokin, and D. Golberg, *Nano Lett.* 16, 6008-6013 (2016).

- 18) O. Cretu, C. Zhang, and D. Golberg, Appl. Phys. Lett. 110, 111904 (2017).
- 19) O. L. Guise, J. W. Ahner, M-C. Jung, P. C. Goughnour, and J. T. Yates, *Nano Letters* 2, 191-193 (2002).
- 20) Z. Q. Yu, C. M. Wang, Y. Du, S. Thevuthasan, and I. Lyubinetsky, Ultramicroscopy 108, 873-877 (2008).
- 21) 進藤大輔,及川哲夫,「材料評価のための分析電子顕微 鏡法」,共立出版 (1999).
- 22) 今野豊彦,「物質からの解説と結像」(13 章), 共立出版 (2003).
- 23) S. Bajt, A. Barty, K. A. Nugent, M. McCartney, M. Wall, and D. Paganin, *Ultramicroscopy* 83, 67-73 (2001).
- 24) N. Kawamoto, Y. Murakami, D. Shindo, S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, *Mater. Trans.* 46, 1764-1767 (2005).
- 25) X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **10**, 106-109 (2011).
- 26) D. Gabor, *Nature* **161**, 777-778 (1948).
- 27) A. Tonomura, Electron holographu, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany (1993).
- 28) K. Yamamoto, T. Hirayama, and T. Tanji, *Microscopy* 62, S29-S41 (2013).
- 29) N, Kawamoto, H. Ono, Y. Terasaki, Y. Fujikawa, Y. Murakami, and D. Shindo, *Mater. Trans.* (2019) *in press.*
- 30) W. X. Xia, K. Tohara, Y. Murakami, D. Shindo, T. Ito, Y. Iwasaki, and J. Tachibana, *IEEE Trans. Magn.* 42, 3252-3254 (2006).
- 31) Y. Gao, and Y. Bando, Nature 415, 599 (2002).
- 32) M. Mecklenburg, W. A. Hubbard, E. R. White, R. Dhall, S. B. Cronin, S. Aloni, and B. C. Regan, *Science* **347**, 629-632 (2015).
- 33) J.-C. Idrobo, A. R. Lupini, T. Feng, R. R. Unocic, F. S. Walden, DS. Gardiner, T. C. Lovejoy, N. Dellby, S. T. Pantelides, and O. L. Krivanek, *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 095901 (2018).
- 34) N. Kawamoto, M.S. Wang, X. Wei, D.M. Tang, Y. Murakami, D. Shindo, M. Mitome, and D. Golberg, *Nanotechnology* 22, 485707 (2011).
- 35) N. Kawamoto, Y. Kakefuda, T. Mori, K. Hirose, M. Mitome, Y. Bando, and D. Golberg, *Nanotechnology* 26, 465705 (2015).
- 36) D. Golberg, P. M.F.J. Costa, M-S. Wang, X. Wei, D-M. Tang, Z. Xu, Y. Huang, U. K. Gautam, B. Liu, H. Zeng, N. Kawamoto, C. Zhi, M. Mitome, and Y. Bando, *Adv. Mater*. 24, 177-194 (2012).
- 37) N. Kawamoto, Y. Kakefuda, I. Yamada, J. Yuan, K. Hasegawa, K. Kimoto, T. Hara, M. Mitome, Y. Bando, T. Mori, and D. Golberg, *Nano Energy* 52, 323-328 (2018).
- 38) D. Shindo, Y-G. Park, Y. Murakami, Y. Gao, H. Kanekiyo, and S. Hirosa, *Scr. Mater.* 48, 851-856 (2003).
- 39) Y. Murakami, D. Shindo, T. Sakamoto, T. Fukada, and T. Kakeshita, Acta mater. 54, 1233-1239 (2006).
- 40) Y. Kakefuda, N. Kawamoto, M. Mitome, I. Yamada, T. Mori, and D. Golberg, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 17, 102-107 (2019).
- L. Reimer, Transmission Electron Microscopy (Chap. 10), Springer-Verlag, Berlin (1993).
- 42) N. Kawamoto, Y. Murakami, D. Shindo, S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, *J. Appl. Phys.* **100**, 043913 (2006).
- 43) M. Jacob, Heat Tarnsfer Vol.1, John Wiley & Sons Inc (1962).
- 44) Z. Cui, J. Sun, C.Wang, C. Li, and Ning Gu, *Appl. Phys. A* 107, 455-458 (2012).
- 45) M. C. Salvadori, A. R. Vaz, F. S. Teixeira, M. Cattani, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* 88, 133106 (2006).
- 46) H. Meltzman, Y. Kauffmann, P. Thangadurai, M. Drozdov, M. Baram, D. Brandon, and D. W. J. Kaplan, *Microscopy* 236, 165-173 (2009).
- 47) C. Starr, Physics 7, 15-19 (1936).

- 48) B. Li, L. Wang, and G. Casati, *Phys. Rev. Lett.* 93, 184301 (2004).
- 49) K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, *Nature* 458, 778-781 (2008).
- 50) K. Uchida, S. Daimon, R. Iguchi, and E. Saitoh, *Nature* 558, 95-99 (2018).



川本 直幸 Naoyuki Kawamoto E-mail: KAWAMOTO.Naoyuki@nims.go.jp



掛札 洋平 Yohei Kakefuda E-mail: kakefuda.yohei@gmail.com



山田 勇 Isamu Yamada E-mail: yamada.isamu@silk.plala.or.jp



三留 正則 Masanori Mitome E-mail: MITOME.Masanori@nims.go.jp



板東 義雄 Yoshio Bando E-mail: BANDO.Yoshio@nims.go.jp



森 孝雄 Takao Mori E-mail: MORI.Takao@nims.go.jp



ゴルバーグ ドミトリ Dmitri Golberg E-mail: GOLBERG.Dmitri@nims.go.jp