

電界蒸発機構の解明によるアトムプローブ顕微鏡の高精度化、及び表面反応顕微鏡の開発

著者	森田 真人
学位授与年月日	2015-03-24
URL	http://doi.org/10.15083/00008254

博士論文
平成 26 年度

電界蒸発機構の解明によるアトムプローブ顕微鏡の高精度化、及び表面反応顕微鏡の開発

博士（工学）申請
東京大学大学院工学系研究科
応用化学専攻

森田 真人

目次

第一章 序論

1.1 研究背景.....	5
1.2 本研究の目的.....	9
1.3 本研究の概要.....	10
1.4 極微小領域分析法の必要性.....	11
1.5 代表的な固体局所分析法.....	12
1.6 アトムプローブ顕微鏡の原理と歴史.....	14
1.6.1 電界放射顕微鏡.....	14
1.6.2 電界イオン顕微鏡.....	16
1.6.3 アトムプローブ-電界イオン顕微鏡.....	18
1.6.4 三次元アトムプローブ顕微鏡.....	21
1.6.5 レーザー補助型アトムプローブ顕微鏡.....	25
1.6.6 走査型アトムプローブ.....	26
1.7 主なアプリケーション.....	27
1.7.1 金属ナノ組織分析.....	27
1.7.2 薄膜分析.....	27
1.7.3 電子材料分析.....	28
【参考文献】.....	29

第二章 アトムプローブ装置

2.1 チャンバーと排気系.....	32
2.2 試料台.....	37
2.2.1 電極一体型試料ホルダー.....	37
2.2.2 5軸マニピレーター.....	39
2.2.3 試料冷却機構.....	41
2.3 レーザー.....	43
2.3.1 レーザー照射機構.....	43
2.3.2 高調波発生機構.....	44
2.4 検出系.....	47
2.4.1 二次元位置検出系.....	47
2.4.2 質量分析系.....	49
2.4.3 装置全体の信号処理.....	50
2.5 試料作製法.....	51
2.5.1 電解研磨法.....	51
2.5.2 化学研磨法.....	54

2.5.3	収束イオンビーム法	55
2.6	アトムプローブ分析の手順と流れ	58
2.6.1	試料作製・形状観察	58
2.6.2	試料導入・測定	60
2.6.3	再構築計算	62
	【参考文献】	65
第三章 試料破壊の抑制法の開発		
3.1	緒言	66
3.2	試料破壊のメカニズム	67
3.3	引出電極の導入	71
3.4	試料作製法の改良	72
3.5	その他の破壊抑制法	73
3.6	後方局所電極の開発	75
3.6.1	原理	75
3.6.2	最適化	77
3.6.3	作製法	84
3.6.4	評価	86
3.7	結論	88
	【参考文献】	91
第四章 レーザー補助型電界蒸発機構の解明		
4.1	緒言	92
4.2	試料温度依存	93
4.3	レーザー補助型電界蒸発機構の解明	93
4.3.1	解明方法	93
4.3.2	熱伝導による電界蒸発タイミングの差	94
4.3.3	材料の熱拡散率と電界蒸発タイミング	97
4.4	レーザー照射条件による検出データへの影響	101
4.4.1	空間分解能と質量分解能への影響	101
4.4.2	測定条件の指針の確立	104
4.5	中性蒸発過程の確認	108
4.5.1	背景	108
4.5.2	アトムプローブの検出効率	109
4.5.3	検出効率改善のための対策	111
4.5.4	中性蒸発	112
4.6	結論	116
	【参考文献】	117

第五章 試料形状変化の補正による空間分解能の向上

5.1 緒言	118
5.2 試料形状変化の機構.....	119
5.3 変形した試料形状の近似法.....	122
5.4 定常点の決定法.....	126
5.5 試料形状補正再構築計算の開発と評価.....	128
5.6 本手法の展望.....	130
5.7 結論	132
【参考文献】	133

第六章 有機物（炭素主成分）の原子プローブ分析

6.1 緒言	134
6.2 有機物分析の課題	135
6.3 有機物試料の針状試料作成法	137
6.3.1 ディップコーティング法.....	137
6.3.2 LB 法・LBL 法.....	138
6.3.3 冷却法（クライオ FIB 法）	139
6.3.4 エレクトロスプレーイオン化堆積法.....	140
6.4 グラファイト・CNT の分析	141
6.4.1 試料作成法.....	141
6.4.2 グラファイトの電界蒸発のレーザー波長依存	146
6.4.3 CNT の分析	148
6.5 結論	152
【参考文献】	153

第七章 表面反応顕微鏡の開発

7.1 緒言	154
7.2 三元触媒の原子プローブ分析.....	156
7.3 触媒表面における吸着種の質量分析	159
7.4 不均一な Pt-Pd 表面からの有機物の電界蒸発	161
7.5 表面反応顕微鏡.....	162
7.6 結論	164
【参考文献】	165

第八章 結論	166
研究業績	170
謝辞	174

第一章 序論

本章では本研究の背景であるナノテクノロジーの発展とその構造評価法としてのアトムプローブ顕微鏡(Atom Probe Microscopy; 以後 AP)の必要性と意義について紹介する。さらに AP の原理についてその歴史に触れながら説明し、AP が現状抱えている問題とこれらの問題を解決することの重要性について、本研究の目的と併せて述べる。

1.1 研究背景

近年のナノテクノロジーの急速な発展により、様々な材料が急激な微細化を遂げている^[1-3]。しかし一方で、既存の分析技術は検出感度や空間分解能という点において原理的な性能限界に到達しつつあり、それら材料の評価・解析技術は材料合成を行う研究者に十分なフィードバックを与えていないのが現状である。これは、新規材料の開発において危機的な状況であり、そのため微細化のニーズに応え得る新規分析技術の開発・確立が分析学における最優先の課題である。

ナノテクノロジーの発展を予期した最も有名な人物に Gordon E. Moore の名前があがるだろう。1965 年に彼は自らの論文上でムーアの法則(Moore's law)というものを発表した^[4]。これは「集積回路上のトランジスタ数(集積数)は 18 ヶ月ごとに倍になる」という経験則に基づいた将来予測である。そのためここでは電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor; 以後 FET)の例を挙げる。(図 1-1)に米国 intel 社が販売している FET の最近の集積化の様子を示す^[5]。そして既に市販されているものでそのゲート長は 22 nm をきっている。このとき仮にドーパント濃度を 100 ppm とした時、このトランジスタ中に含まれるドーパント元素の個数は約 50 個と計算することができる。これはついに不純物の量を示す指標が従来用いられてきた濃度から新たに個数というオーダーに変わってきたことを意味する。このような中、ドーパント原子一個が材料の物理的・化学的性質に及ぼす影響は無視できなくなっている。そして、これまで以上の精密さ・正確さのもと、それぞれのドーパント原子の位置や個数は制御されなければならない。それに伴い、これら进行评估する分析技術もまた、それぞれのドーパント原子の位置をより高空間分解能かつ高検出感度で正確に観察することを要求される。

(表 1-1)に示すように、ナノレベルの微小領域を三次元的に構造解析できる分析手法として、透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法(Transmission Electron Microscope; 以後 TEM-EDX)^[6]、オージェ電子分光分析法(Auger Electron Spectroscopy; 以後 AES)^[7]、二次イオン質量分析法(Secondary Ion-microprobe Mass Spectrometry; 以後 SIMS)^[8]などが挙げられる。これらの分析手法はナノレベルの元素分布情報を取得することが可能であるが、個々の原子を単位とした元素分析を行うためには、検出感度や分解能といった点で限界がある^[9]。前述の他にも材料解析のための分析法は数多く存在するが、全ての分析法を駆

使しても解析できない材料が存在する。分析法の評価基準として①測定時間(早さ)、②分析精度、③簡便さ、④安価、⑤安全、⑥非破壊(非汚染)、⑦空間分解能、⑧検出感度が挙げられるが、原理的に必要な情報が入手することができる(分析可能)かどうかは空間分解能と検出感度によって決定される。(図 1-2)に代表的な分析法に対してその空間分解能と検出感度による性能の位置づけを示す^[10]。(図 1-2)において様々な分析法により多くの材料の分析が可能となっているが、図中の既存の分析法が行き届いていない空白の部分で材料が設計されている場合、原理的にその材料の解析は既存の分析法を駆使しても分析できないことになる。そのためこの空白の部分埋める分析技術の開発は非常に重要である。特に前述したトランジスタなどの電子材料はちょうどこの空白部分に存在するため、SIMS よりも高空間分解能でかつ STEM-EDX やオージェ電子分光法よりも高検出感度な分析法の開発が重要である。

1950 年代、電子線回折法や X 線回折法などにより多くの科学者が原子の存在を確信していたが、原子の直接観察を行えたものはいなかった。Erwin W. Müller は電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope; 以後 FIM)を開発し、人類で初めて原子の直接観察に成功した^[11, 12]。原子配列を高倍率・高分解能で観察することができる FIM に飛行時間型質量分析器と位置敏感検出器を組み合わせたアトムプローブ顕微鏡(Atom Probe Microscopy; 以後 AP)は検出感度が極めて高く、個々の原子を同定した上で物質の三次元配列を可視化できるという点で最も有望な三次元構造解析手法である。(図 1-3)に AP による微小領域観察の模式図を示す。

AP は電界蒸発という現象を利用した分析装置である。これは、針状に加工した試料に定常電圧を印加し、試料先端に強い電界を生じさせ、そこへ電圧パルスやレーザーパルスを付与させることで、表面原子をイオン化が起こる現象である。イオン化された原子は電気力線に沿って試料表面より放射状に広がり、約 100 万倍にまで拡大された後、位置敏感検出器によって検出される。イオンの飛行時間・検出位置・検出順序からそれぞれ、原子の種類・二次元座標・三次元配列を決定することができる^[13]。

しかしながら AP の実用化に当たっては多くの制約がある。以下に主な問題点を挙げる。

1: 原理上、試料の形状が針状に限られる。収束イオンビーム(Focused Ion Beam; 以後 FIB)による切り出し・加工技術の進展により、様々な材料から針状試料の作製が可能となったが、FIB 加工時に生じる Ga イオンのインプラネーションによって試料構造が破壊され、正確な三次元像が得られなくなるといった問題がある^[14]。また FIB による加工ができない試料の分析は原理的に分析できない。

2: 測定中に試料破壊が頻発する。AP では測定中に高電圧を印加しており、また試料形状が微細な針状であることから、電界応力に耐えきれず折れてしまうという問題点がある^[15]。そこで、試料先端から数十マイクロメートル離れたところに引出電極を配置し、効率的に強電界を印加するなどの工夫がなされている^[16]。

3: レーザーパルスによる電界蒸発機構について未解明な部分が多い。いくつかの機構モデ

ルが提案されており[17-19]、レーザーにより発生した熱によるモデルが主流だが、熱の影響を完全に解明してはいない。そのため、材料に併せたレーザー照射条件などの測定条件の明確な指針が存在せず、分析には熟練した経験と幅広い知識を必要とする。

4: 試料の三次元構造を再構築するアルゴリズムに課題がある。単体の純金属試料では非常に高精度に再構築できるものの、半導体や酸化物、複雑な構造をもった材料では従来の再構築法では実際の構造をうまく再現できていない。これは元素間に電界蒸発のし易さの差があることなどによって引き起こされると考えられており[20-22]、前述した電界蒸発機構を完璧に解明し、再構築アルゴリズムを改良しなければならない。

このように様々な制約・課題を抱えているものの、APは他の分析手法と比較して検出感度が圧倒的に高く、個々の原子を同定した上で三次元配列を可視化できるほぼ唯一の手法である。したがって、さらなる研究を重ね、上記の課題が解決されれば、比類無き分析装置が完成する。

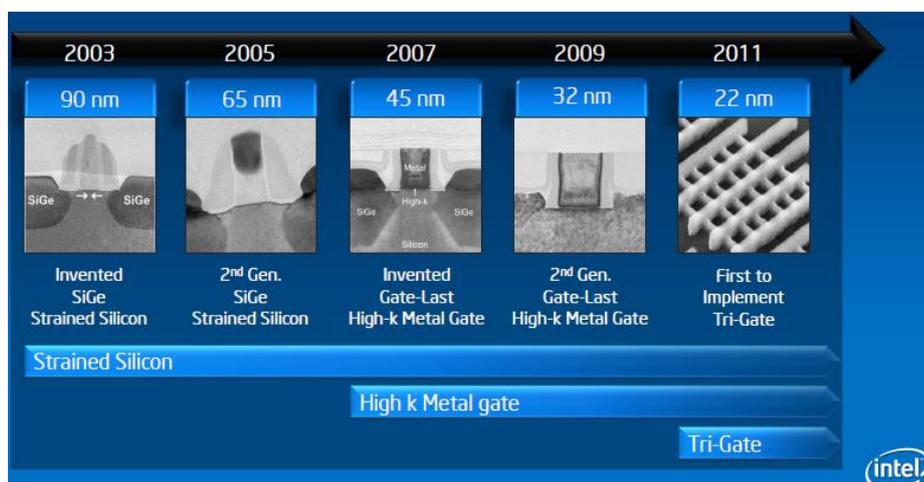


図 1-1 トランジスタの集積化の様子[5]

表 1-1 ナノレベルの微小領域を三次元的に構造解析できる分析手法

分析法	空間分解能	検出感度	三次元分析の可能性	FETのドーパント分析
STEM-EDX	~ Å (面方向)	~ %	△(トモグラフィー技術を用いて)	感度において×
AES	~ 10 nm (面方向)	~ %	○(イオンエッジングを用いて)	感度において×
SIMS	~ 50 nm (面方向) ~ nm (深さ方向)	~ ppb	○(イオンエッジングを用いて)	分解能において×
AP	~ 0.5 nm (面方向) ~ 0.2 nm (深さ方向)	~ 10 ppm	◎	◎

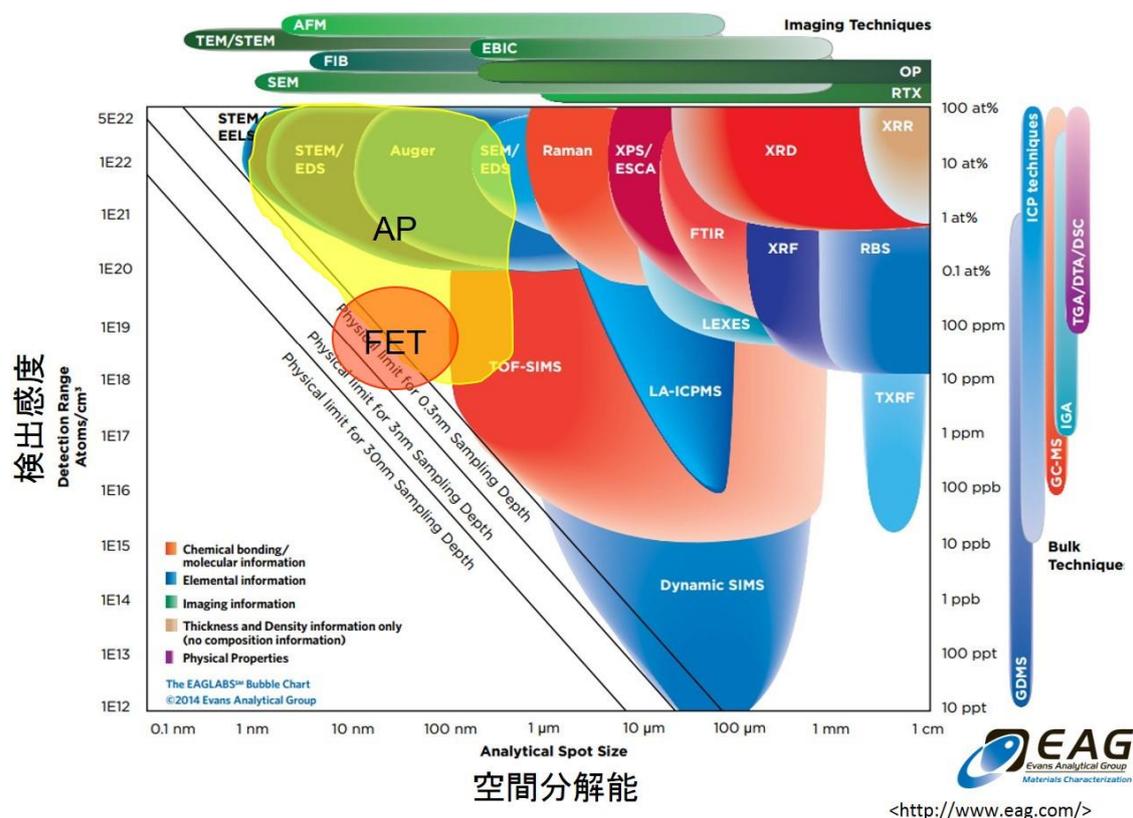


図 1-2 代表的な分析法の空間分解能と検出感度による性能位置づけ[10]

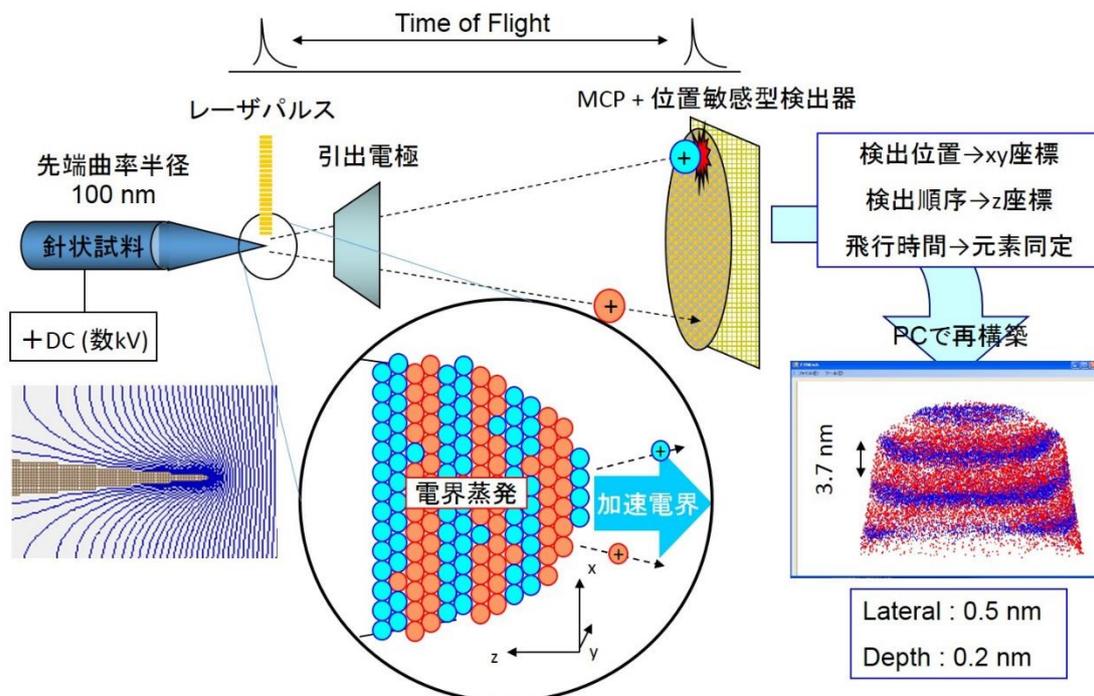


図 1-3 AP による微小領域観察の原理

1.2 本研究の目的

AP は固体局所のキャラクタリゼーションにおいて最も有効な分析装置といっても過言ではなく、世界中でナノ材料の構造解析に広く用いられており、多数の成果を挙げている (§ 1.7)。

しかし一方で、前述したように AP には現状いくつかの問題があり、SIMS や EPMA といった固体局所分析法ほど広く利用されてはいない。我々の研究グループでは、2006 年から AP を独自に一から開発することで、AP の抱える問題について、その原因の解明や解決方法を提案してきた^[23]。しかし依然として問題は残っており、次世代の固体局所分析法として SIMS や EPMA といった汎用的な装置と置き換わるには障壁がある。そのため本研究では「AP を高精度化・汎用化し、次世代ナノテクノロジー材料の評価・解析に応え得る実用的な装置にする」ことを目的とした。

後述のように、本研究では AP の汎用性を①分析のし易さ、②分析の信頼性、③適用材料の広さ、の三点から評価した (§ 1.3)。そして、汎用性を低下させている原因として特に致命的なものに「測定中の試料破壊」、「不明確な測定指針」、「データの信頼性」、「適用材質の制限」が考えられる。本研究では AP の基本原理である電界蒸発の機構に着目し、これらの問題に対する電界蒸発の寄与を解明することによって、データの高精度化、分析装置としての汎用性の向上を達成することを目的とした。

また、AP は固体局所の構造を観察することには優れているが、「その構造がどのような機能を果たしているか？」ということについては AP のデータからだけでは言及できない。そのため、固相-気相界面で起こる反応(特に固体触媒反応)を固体表面のどの位置で起こっているのか、さらにその部分の構造解析まで同時に行える分析装置である活性サイト原子分解能顕微鏡を AP の原理を応用して開発することで、AP の応用分野を広げ、更なる汎用性の向上を目的とした。

1.3 本研究の概要

「汎用」とは広くいろいろな方面に用いられることを指す。そして、分析装置における汎用性の指標として、①分析のし易さ(早さ)、②分析の信頼性、③適用材料(分野)の広さ、④分析に掛かる費用、の4点が考えられる。これらの項目におけるAPの位置づけを(表1-2)に示す。そして本研究では①、②、③についてそれぞれの原因を明確にし、その解決を行った。④分析に掛かる費用の項目については、本研究では汎用性の向上に支障をきたしている項目ではないと判断した。なぜなら、APは市販品で数億円の価格で販売されているため、一見非常に高価な装置として感じられるが、EPMAやSIMSといった広く使用されている装置と比較して装置価格に大差は無く、さらに得られる情報の優位性からいっても十分に納得のいく金額である。さらに分析一回に掛かる費用も他の分析装置と比べ大差はない。

本研究はAPの汎用性の向上を行い、APが次世代のナノテクノロジー材料を評価・解析することに応え得る分析装置として確立することを目的としている。そのため汎用性の向上をキーワードに、(図1-4)に示すように進められる。第三章・試料破壊の抑制法の開発と第四章・レーザー補助電界蒸発機構の解明において①分析のし易さ(早さ)に支障をきたしている測定中の試料破壊と測定条件の複雑さの問題を解決した。第四章・レーザー補助電界蒸発機構の解明と第五章・試料形状変化の補正による空間分解能・分析範囲の向上において②分析の信頼性の問題を解決した。第六章・有機物(炭素主成分)へのAPの応用と第七章・表面反応顕微鏡の開発において③適用材料(分野)の広さの問題を解決した。

表 1-2 APの汎用性評価

評価項目	評価	理由
分析のし易さ(早さ)	×	<ul style="list-style-type: none"> ・目的の分析箇所を、100 nm以下の針先に損傷無く設置するための熟練したFIB加工技術が必須 ・測定条件の明確な指針が無い ・試料破壊が頻発する
分析の信頼性	△	<ul style="list-style-type: none"> ・測定条件次第で分析データに影響がでる ・電界蒸発の原理が完全には未解明なため、再構築計算の精度が完璧ではない ・再構築計算の際に、各再構築パラメーターの設定が曖昧
適用材料(分野)の広さ	△	<ul style="list-style-type: none"> ・針状という試料形状の制約から、FIBによる試料加工ができないものは分析できない ・分析領域が非常に小さいため、100 nm以下の領域に特異的な構造・元素分布を持っている材料以外分析する意味が無い ・現状、金属材料と同等の性能(感度、空間分解能)で有機物分析は不可能
分析に掛かる費用	○	<ul style="list-style-type: none"> ・初期費用として数億円 ・1回の分析に掛かる費用は、数kVの高圧電源数台の運転費用とFIBによる試料加工費用

目的

APを高精度化・汎用化し、次世代ナノテクノロジー材料の評価・解析に
応え得る実用的な装置にする。

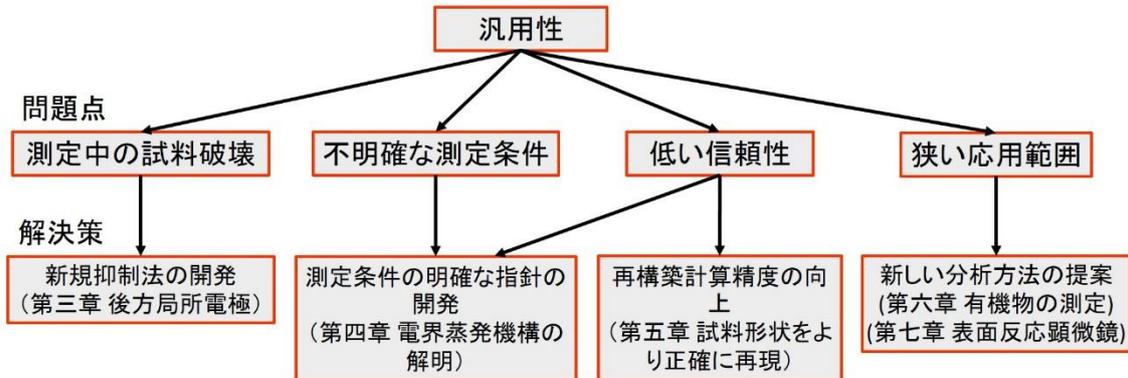


図 1-4 本研究の概要

1.4 極微小領域分析法の必要性

前述したように、めまぐるしいナノテクノロジーの発展に伴い、様々な材料が微細化を遂げてきている。一見して、製品は非常に大きくマクロなスケールで設計されているように見えても、部分的にはナノレベルの組織によって、その製品の心臓部となる機能を発現させているような製品は数多くある。さらに、ナノレベルで構造設計が行われていない均一な材料であっても、使用環境に起因する劣化機構では、その根本的原因は材料表面の極微小領域で進行している。これら以外にも、生体の微小解析ではマクロな分析では発見することのできなかつたウイルスやがん細胞などの細胞変異などを早期発見することが可能となる。このように極微小領域における構造や現象を正確に解析することは人類の発展のためには必要不可欠である。多くの微小領域分析法に用いる装置は非常に大型で高価であり、なかには極端に応用範囲の狭い分析法もある。このような中、しばしばこれら分析技術の購入や開発・改良に、それに見合った成果が期待されるのかという声を聞くが、これは間違いであると断言できる。現代社会において正確な情報というものは非常に価値のあるものである。それは、競争他社製品の情報から犯罪捜査などの物的証拠にいたるまで、近年では“はやぶさ”に代表される宇宙開発にまで、微小領域分析から得られる正確な情報の価値が示されている。その分析装置が正確な情報を入手することができるただ唯一の方法であれば、数億円という初期費用も安く考えられよう。そして、これら分析装置の新規開発や改良に費やす費用を国を挙げて捻出していかなければ、我が国の科学技術立国としての未来はないであろう。

1.5 代表的な固体局所分析法

前述のように、固体局所の正確なキャラクタリゼーションの必要性については議論することに意味を持たない。ここでは代表的な極微小領域分析法について紹介する。二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry; 以後 SIMS)や電子線マイクロアナライザ(Electron Probe Micro Analyser; 以後 EPMA)などの局所領域分析法はその汎用性の高さから様々な材料に適用されている。

・SIMS は収束させた一次イオンビームを試料表面に照射し、発生した二次イオンを質量分析する方法で、ppm~ppt オーダーの非常に高感度な元素分析法である。その空間分解能はビーム径や加速電圧に依存して、平面方向で数十 nm と深さ方向で数 nm と非常に高く、デバイスの故障解析をはじめ様々な分野で使用されている^[24]。特に ToF-SIMS では化学状態まで分析できるため、クラスターイオンビームを用いた高分子材料や生体分野での応用研究が盛んである^[25, 26]。

・EPMA は電子線を試料に照射し、発生する特性 X 線の波長と強度からその部分の構成元素を高い定量性で分析することができる。SEM-EDX と原理上は同じであるが、一般的に検出器に波長分散型を用いた場合に EPMA、そしてエネルギー分散型を用いたものを EDX という^[27]。検出感度は特性 X 線の放出確率に依存し、軽元素ほど分析が困難である。

・オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy; 以後 AES)は、試料に電子線を照射し、発生したオージェ電子の運動エネルギーを測定する^[8]。オージェ電子の運動エネルギーは電子軌道間のエネルギー差に相当するため、固有のスペクトルを持つ。さらに、オージェ電子の脱出深さは数 nm 程度であるため、非常に表面敏感な局所領域元素分析法として広く利用されている。平面方向の空間分解能は主にビーム径に依存し、10 nm 程度である。検出感度はオージェ電子の発生確率に依存し、0.1 %程度である。

・X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; 以後 XPS)は、試料に X 線を照射し、発生した光電子のエネルギーを測定することでその部分の構成元素や電子状態を分析することができる^[28]。光電子の脱出深さが数 nm であるため、非常に表面敏感な元素分析法である。しかし、平面方向の空間分解能は主に照射する X 線のビーム径に依存するため、10 μm 程度とあまり高くない。

上記で紹介できなかった分析法について、その簡単な原理と名称について(表 1-3)中で説明する^[29, 30]。

表 1-3 各種分析法の名称と原理^[29, 30]

名称(略称)	分析情報	一次信号 (プローブ)	二次信号 (検出信号)	分析原理
赤外分光法 (IR)	表面に存在する化学種とその吸着状態の同定	赤外線	赤外線	試料に赤外線を照射し、透過(または反射)光を分光することで、分子構造を反映した吸収スペクトルを得る。
ラマン分光法 (Raman)	IRIによって分析できない	紫外線	ラマン散乱光	物質に紫外線などの単色光を当て、散乱されたラマン線の波長や散乱強度を測定する。
光電子顕微鏡法 (PEEM)	数 μm の領域の光電子像	軟X線	光電子	光電効果によって放出された特定のエネルギーを有する光電子の位置情報の画像化
マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法 (MALDI-MS)	数 μm の領域の高分子量イオンのマッピング	レーザー光	イオン	マトリックスは、紫外光レーザーを吸収し、熱エネルギーに変換され、マトリックスが急速に加熱され、サンプルとともに気化される。
X線光電子回折法(XPED)	固体表面の原子配列に関する情報	軟X線	光電子	固体内部で発生した光電子は、電子回折と同様に固体外に放出される過程で表面付近の原子によって散乱され、原子配列を反映した回折現象を起こす。
グロー放電分光法(GDS)	非常に高感度で高い深さ分解能の元素分析	イオン	イオン	異常グロー放電の際に生成されたイオンによるスパッタに基づく原子放出ならびにプラズマ中電子との衝突による発光
ラザフォード後方散乱分光法(RBS)	非破壊で、高い定量性の深さ元素分析	イオン	散乱イオン	イオンビームを試料に照射し、後方に散乱されたイオンの量とエネルギーを測定する。
低エネルギーイオン散乱(LEIS)	非破壊で、高い定量性の深さ元素分析	イオン	散乱イオン	イオンビームを試料に照射し、後方に散乱されたイオンの量とエネルギーを測定する。
原子間力顕微鏡(AFM)	表面の原子レベルの凹凸	探針	原子間力	微細な探針で表面を走査し、探針にかかる原子間力を測定する。
走査型トンネル電子顕微鏡(STM)	表面の原子レベルの凹凸や電子状態	導電性探針	トンネル電流	電圧を印加した非常に微細な探針で表面を走査し、流れるトンネル電流量を測定する。
レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析(LA-ICPMS)	数 μm の面分解能で非常に高感度な元素分析	レーザー光	イオン	試料にレーザーを照射し、レーザーがあたった部分を蒸発(微粒子化)させ、これをプラズマでイオン化し質量分析する。
電子線後方散乱回折法(EBSD)	微小領域の結晶方位の分布	電子	後方散乱電子	試料表面に電子線を照射し、後方散乱された電子の回折(菊池パターン)を観測する。
低速電子線回折法(LEED)	非常に表面敏感な試料の表面周期構造	電子	後方散乱電子	100 eV以下の低速電子線を試料に照射し、表面原子によって後方散乱した電子の回折像を見る。
反射高速電子線回折法(RHEED)	非常に表面敏感な試料の表面周期構造	電子	反射電子	10 keV以上の高速電子線をほぼ水平に試料に入射し、表面原子によって反射した電子の回折像を見る。
電子線エネルギー損失分光法(EELS)	表面原子や吸着種の吸収スペクトル	電子	二次電子	試料に電子線を照射し、非弾性衝突してエネルギーを失った二次電子のエネルギーを測定し、表面依存の吸収スペクトルを見る。

1.6 アトムプローブ顕微鏡の原理と歴史

1.6.1 電界放射顕微鏡

アトムプローブ開発の歴史は、電界放射顕微鏡(Field Emission Microscopy; 以後 FEM)が起源となって始まった。この顕微鏡は、強い電界の存在によって固体物質表面から電子の放出が起こる電界放射という原理に基づいて考案された。この理論は、1928年初頭に J.R. Oppenheimer が真空中で水素原子がイオン化することを報告したことに端を発し^[31]、R.H. Fowler と L.W. Nordheim が量子力学トンネリングによる固体表面からの電子放射理論を提唱した^[32]。そして 1935 年、Erwin W. Müller はこの現象を利用して蛍光板の前に針状試料を設置した新しい型の顕微鏡を開発した^[33]。彼はこの時まだ 25 歳であった。

FEM(および後述する FIM)の基本構造を(図 1-5)に示す^[34]。また FEM における電子の電界放射を表すポテンシャルの模式図を(図 1-6)示す^[35]。鋭い針(曲率半径:~100 nm)に負電荷を印加すると、針先端に生じた高電界によって電子を表面に閉じこめているポテンシャル障壁が引き下げられるとともに障壁の幅が減少する。そのポテンシャルの幅が約 1 nm まで狭くなると、Heisenberg の不確定性原理により、電子が障壁の外で見いだせる確率が高くなる。つまり、電子が障壁を通り抜けて系外に放出されるトンネル効果が見られるようになる。このような現象を電界放射という。ポテンシャル障壁を 1 nm にまで狭めるのに必要な電界は極めて強いため、このような高電界を発生させることは容易ではない。しかしながら、鋭い針の先端では、比較的簡単に発生させることができる。このとき、生じる電界 F は Coulomb の法則により、

$$F = \frac{V}{kr} \quad (\text{式 1-1})$$

で与えられる。ここで、 V は印加電圧、 r は試料先端の曲率半径、 k は試料形状によって決まる電界定数(field factor)($k \sim 2 \sim 5$)である。電界放射のために必要となる電界はおおよそ 10^9 V/m オーダーであり、上記の式から数百 V の負電圧を印加することで電界放射が起こり、FEM 観察が可能となることがわかる。さらに、試料を冷却することによって原子の熱振動を緩和し、より精度の高い FEM 像を得ることができる。

また、仕事関数を ϕ とすると、この障壁を通過して放出される電流密度 J は、電界強度 F を用いて

$$J \propto \exp\left(\frac{-6.8 \times 10^7 \phi^{3/2}}{F}\right) \quad (\text{式 1-2})$$

により与えられ、仕事関数により大きく増減することがわかる。この仕事関数は面指数によ

って著しく異なる。FEM 観察では先端が半球面状の試料を用いるため、表面エネルギーの面指数依存性を反映したファセッティングが生じる。そのため、これらのファセットした面の仕事関数と局所的な電界に依存する電流密度の差から像コントラストが得られる。

蛍光スクリーンに映し出される投影蔵の倍率 M は試料先端の曲率半径 r と針先端からスクリーンまでの距離 δ に比例し、

$$M = \frac{\delta}{\xi r} \quad (\text{式 1-3})$$

により求められる。 ξ は針の形状によって決定される投影像圧縮定数(image compression factor)である。Heisenberg の不確定性原理によると、フェミル準位にある電子がトンネルする位置の不確定な幅は約 1 nm と広いので、FEM によって個々の原子まで見ることはできない。

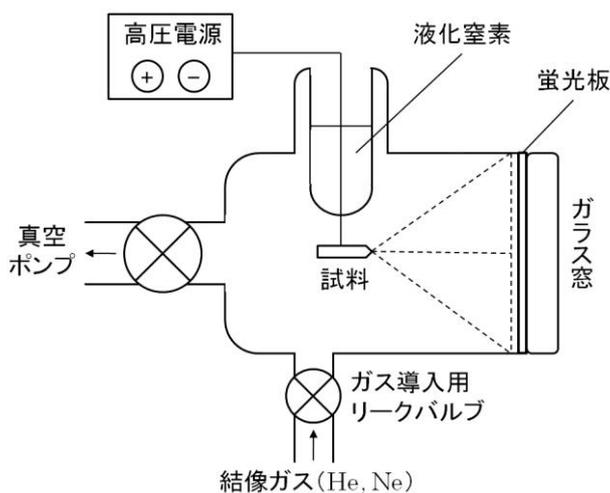


図 1-5 FEM(FIM)の基本構造^[34]

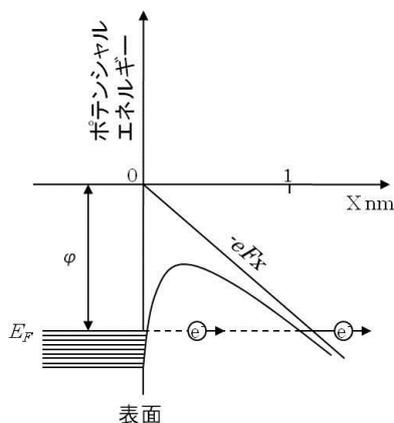


図 1-6 FEM における電子のポテンシャルの模式図^[35]

1.6.2 電界イオン顕微鏡

FEM では固体表面から電子を放射させて観察を行ったが、不確定性原理の制約から個々の原子までは見るができなかった。これを受けて、電子よりもはるかに大きな質量を持つ原子を代わりに放射させると位置の不確定な幅が 0.1 nm 以下と小さくなり、原子が観察できるようになると予想された。そこで、FEM のチャンバー内に不活性ガスを導入し、針先端の原子上でガス原子を電子のトンネリングによって陽イオン化した。すると、ガスイオンは FEM で放射される電子と同様、電気力線に従って放射状にスクリーンへと飛んで結像した。これが電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscopy; 以後 FIM)であり、1951 年に Müller によって発明された^[11]。そして 1955 年、Müller と K. Bahadur はこの FIM を用いた原子配列の直接観察に初めて成功した^[12]。この瞬間、人類は初めて原子を見たのである。ペンシルベニア大学の Müller の研究室があった建物の前には、「ここで原子の直接観察が初めてなされた」という表示があるらしい。FEM と FIM では構造において変わりはないが、FEM が試料自体から放出された電子を結像する一方で、FIM はチャンバー内に導入されたガス原子がイオン化して結像する。

FIM ではチャンバー内に He, Ne などの不活性なガスを $10^{-1}\sim 10^{-3}$ Pa ほど導入し、試料には数 kV の正電圧を印加する。ガス原子が針先にある原子の直上に接近すると、ガス原子内の電子準位が電界の影響で eFx だけ引き下げられる。(図 1-7)に電界イオン化の原理図を示す^[36]。このとき、ガス原子内の電子準位が針先端のフェルミ準位(E_F)より高く、ポテンシャル障壁が電界放射の場合と同様に十分狭くて低いと、ガス原子の電子がポテンシャル障壁をトンネリングして表面原子へと移り、ガス原子は陽イオン化する。この際のイオン化の確率は一様ではなく、ステップにある原子の直上では、電界がやや高くなっているためポテンシャル障壁が狭まりイオン化の確率は高くなる。(図 1-8)に電界イオン化の模式図を示す^[37]。陽イオン化したガス原子は、正電位にある試料と静電的な反発により、針先の原子と蛍光スクリーンの一点とを結ぶ電界線に沿って蛍光スクリーンに向かって飛んでいく。イオンの軌跡は FEM における電子の軌跡とほぼおなじであるため、像の倍率は変わらない。しかし、イオン化時のガス原子の位置不確定幅は電子よりも遥かに狭いため、針先端の原子配列が直接映し出されることになる。FIM 像では、蛍光スクリーン上での原子の明るさが、その原子の表面からの突き出し度合いや表面原子-ガス原子間のトンネル確率に依存するため、トンネル確率の低い原子は投影されない場合がある。

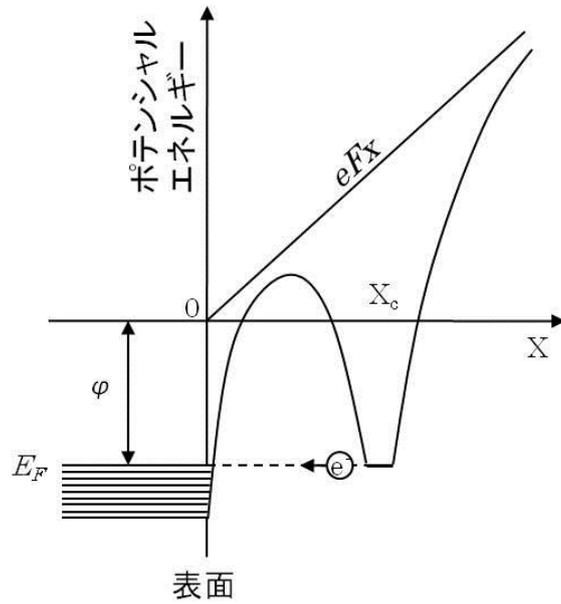


図 1-7 FIM における電子のポテンシャル図^[36]

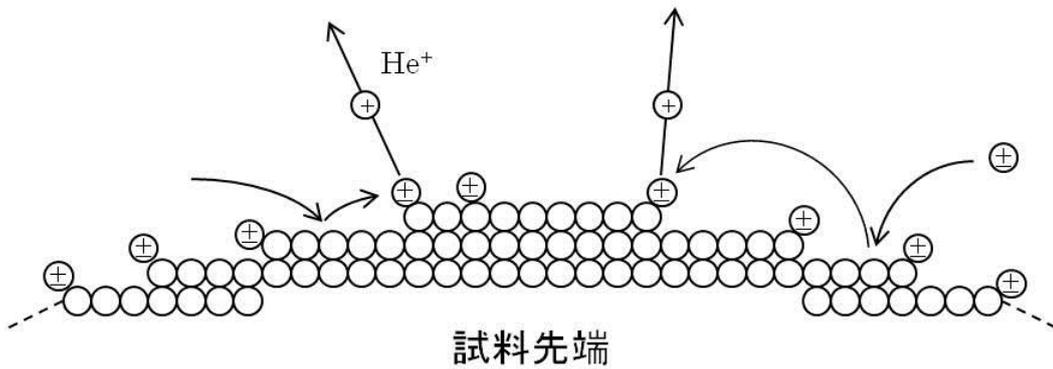


図 1-8 結像ガスのイオン化の模式図^[37]

1.6.3 アトムプローブ-電界イオン顕微鏡

FIM によって個々の原子を蛍光スクリーン上に投影することが可能であることは前述した。しかしながら、FIM では個々の原子を観察することはできても、その原子を同定することは不可能であった。そこで、Müller と Panitz らは 1967 年にアトムプローブ電界イオン顕微鏡(以後 APFIM)を開発した^[38]。(図 1-9)に APFIM の装置図を示す^[39]。

APFIM は FIM と質量分析計を組み合わせたものである。FIM では試料表面で電界イオン化される結像ガスのイオン化を利用して蛍光スクリーンに投影される原子像を観察していたが、AP では電界蒸発と呼ばれる高電界下において生じる試料の構成元素そのもののイオン化を利用する。FIM 像を観察しながら、蛍光スクリーンの中心に開けられたプローブホールと呼ばれるアパーチャー(穴)が析出物の中心にくるように試料を配置する。そして、試料原子が電界蒸発するために必要な電圧を試料に印加すると、試料表面から原子がイオン化され、プローブホールを通り抜けて検出器に到達する。このような電界蒸発を定常電圧と重ね合わせた電圧パルスによって行うことで、電圧パルス印加の瞬間から検出器に当たるまでのイオンの飛行時間を割り出すことができる。一般的に、パルスとして利用する電圧の大きさは、定常電圧の 15~20%である。

電界蒸発の過程において、印加電圧による表面原子のポテンシャルエネルギー neV はイオン化して表面から離れたときに運動エネルギー $1/2mv^2$ に変換することができる。

$$neV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{式 1-4})$$

n は電界蒸発によって放出されたイオンの価数, e は電子電荷, V は試料に印加した全電圧, m は原子の質量, v は原子の速度である。 v は試料先端から検出器までの距離 δ と飛行時間 t を用いて、

$$v = \frac{\delta}{t} \quad (\text{式 1-5})$$

と表せる。これら二つの式を組み合わせると、

$$\frac{m}{n} = V \frac{t^2}{\delta^2} \quad (\text{式 1-6})$$

となる。また電圧パルスを考慮に入れた式に変形すると、

$$\frac{m}{n} = \frac{2e}{\delta^2} (V_{dc} + \alpha V_{pulse}) t^2 \quad (\text{式 1-7})$$

と表せる。ここで、 α は1以下の係数であり、 V_{dc} は直流電圧、 V_{pulse} はパルス電圧である。この式を利用すれば、イオンの飛行時間と印加電圧より、イオンの質量対電荷比を算出することができ、イオン種の同定が可能となる。

原子は電界蒸発によって試料表面から1原子層ずつイオン化されていくので、プローブホールで覆った領域に対して深さ方向の濃度プロファイルが取得できる。面内方向の空間分解能はプローブホールの試料表面の投影径で決まり、これは試料の曲率半径と試料-蛍光スクリーン間の距離(FIMの倍率)によって変化する。プローブホールのサイズは2~3 mm程度であり、これは試料上において通常0.5~2 nm程度に相当する。これがAPの持つ面内方向の分解能である。

一方で、原子が1原子層ずつ電界蒸発するという性質を利用すれば、1原子層(約0.2 nm)の深さ方向分解能を得ることができる。

APはイオンを飛行時間測定により同定するため、イオンの検出効率が原理的には質量に関わらず一定である。したがって、H, N, O, C, Bなど実用材料で特に重要な軽元素の定量分析をサブナノスケールの分解能で行うことができる。

原子を電界蒸発によりイオン化させるために試料に高速パルスを印加するが、その際パルス電圧が100%イオンに伝達しないことがある。その場合、電界蒸発時にイオンが持つ運動エネルギーに差が生じ、飛行時間を測定しても質量を正確に同定することができなくなってしまう。このような電圧パルス印加時におけるイオン化のエネルギー差を補正するために、MüllerとKrishnaswamyは質量分析器内に静電レンズを搭載する方法を提案した^[40]。そのため一部のAPには(図1-9)に示すようにエネルギー補償を行うためのリフレクトロンと呼ばれる静電反射板が装備されている。リフレクトロンの最終電極ではイオンの最大エネルギーより数%高い電圧がかかっており、エネルギーの高いイオンはリフレクトロンに深く侵入して反射され、エネルギーの低いイオンは浅い位置で反射されることとなる。その結果、エネルギーの高いイオンほど飛行距離が長くなるため、質量が同じであれば飛行時間も等しくなる。それゆえ、正確なイオン種の同定が可能となる。

ここらへんに電界蒸発の原理の説明！エネルギーダイアグラムについて触れる！図1-10の説明も！

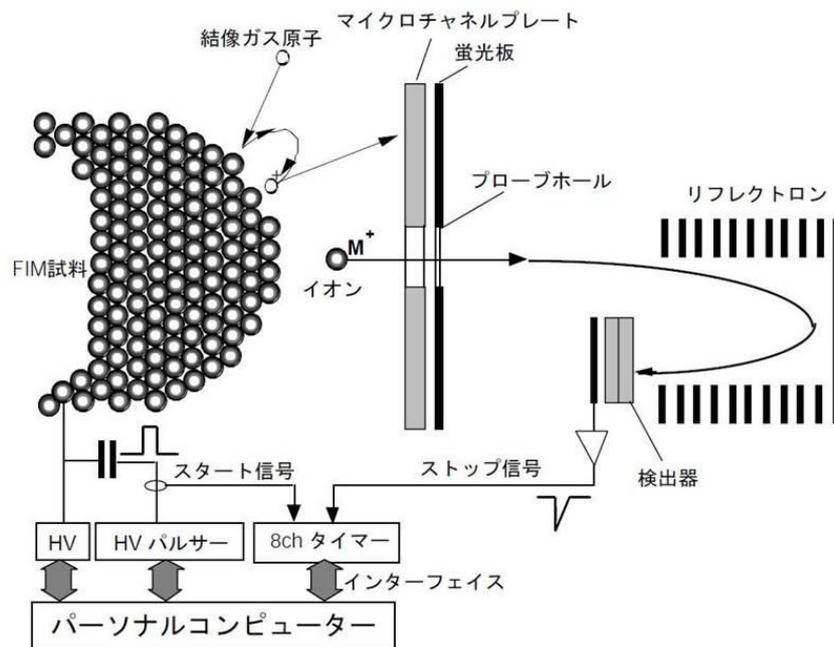


図 1-9 APFIM の模式図^[39]

図 1-10 電界蒸発の原理図

1.6.4 三次元アトムプローブ顕微鏡

質量情報を取得できる装置として進化してきた APFIM は、(図 1-9)に示のようにプローブホールと呼ばれる蛍光スクリーン上に開けられたアパーチャーを通過しなければならず質量分析器の受け入れ角が狭いため、試料の分析範囲が小さく非効率であった。この問題点を克服すべく、Panitz によってイメージングアトムプローブ(Imaging Atom Probe; 以後 IAP)が開発された^[41, 42]。IAP は試料正面から 10~15 cm の位置に一对の球場に湾曲したマイクロチャンネルプレート(Micro Channel Plate; 以後 MCP)と蛍光スクリーンが配置されている。そのため、試料から検出器までの飛行距離が全ての点で等しいため理想的であった。しかし、ここで用いられた単一イオン検出器は、飛行時間の範囲の小さなイオン、すなわち単一の質量対電荷比しか記録することができなかった。そこで、Panitz は種々のイオンを検出するため、検出器に開閉機構を取り入れた。この手法は、どのイオンが検出されるかを予め予想できる場合のみに有用であるが、異なる元素を含む溶質分布を二次元マッピングとして取得することができた。IAP は異なる元素の濃度を同時に定量化することが困難であったため、冶金や半導体の分野へはほとんど応用されなかったものの、荷電状態分布や軌道収差の研究に大きく貢献した^[43]。

1980 年代には、多くの新しい AP が開発された。これらの装置は数個の原子を含む層を何層も積み重ねることによって試料の内部構造を三次元像として再構築することから、アトムプローブトモグラフィー(Atom Probe Tomography; 以後 APT)と名付けられた。(図 1-11)に APT の概略図を示す。その原理は次の通りである。1) 試料の最表面にある原子が電界蒸発され、位置敏感検出器に到達した際の x, y 座標を記録する。2) 最表面の原子が電界蒸発させられた後、その下層の原子層が最表面となり再び電荷蒸発される。この 1) , 2) の繰り返しによって得られた二次元的な位置情報を順番にコンピューター上で再構築することによって試料の三次元構造が得られる。

(図 1-12)に示すように、これまでに開発されてきた様々の型の三次元分析可能な AP は、主に使用される位置敏感検出器に違いがある。以下に各型で用いられた検出器を示す。光学アトムプローブ(Optical Atom Probe; 以後 OAP)では、CCD カメラで記録できる蛍光スクリーンが用いられた^[44-46]。位置敏感アトムプローブ(Position-sensitive Atom Probe; 以後 PoSAP)^[35,36]ではバックギャモン型検出器の 3 つのアノード上で相対的な電荷を測定した^[47]。トモグラフィックアトムプローブ(Tomographic Atom Probe; 以後 TAP)では、 10×10 配列のアノードを数個隣接させて電荷を測定した^[48, 49]。光学位置敏感型アトムプローブでは、CCD カメラからなる一对の二次画像倍増検出器が用いられた^[50]。光学トモグラフィックアトムプローブ(Optical Tomographic Atom Probe; 以後 OTAP)は、直線的に分割されたアノード、蛍光スクリーンと CCD カメラの組み合わせが用いられた^[51]。これらの装置のように三次元分析可能な AP を総称して三次元アトムプローブ(Three-dimensional Atom Probe; 以後 3DAP)という。

3DAP においては、性能に関して位置敏感検出器が最も厳しい要求を受ける。理想的には、同じパルスで電界蒸発した 2 つ以上のイオンを正確に記録できなければならない。これは、いくつかの原子が空間または時間的にわずかの差を持って検出器に衝突するか、全く同じタイミングで検出器に衝突することがあるからである。もし検出器が同時に衝突する 1 つ以上のイオンを正確に信号化できないならば、電界蒸発の起こる確率を 10%以下に抑えることで、同時に多数の原子が電界蒸発する確率を 1%以下にすることができる。それゆえ、アトムプローブのデータ回収率は、位置敏感検出器が多数のイオンの衝突を記録する能力に大きく左右される。PoSAP では、多数の衝突を記録することができないシリアルタイプの検出器であった。その後、この問題を解決すべく様々な方法が検討された。TAP では、96 枚のプレートを用いた大きなパラレルタイプの検出器を採用した。光学 PoSAP と OTAP では、衝突する複数のイオンの記憶能力向上のため、光学信号を補足的に用いた。全ての型において、検出器のサイクル時間がアトムプローブの繰り返し周波数の上限を決めている。

ディレイライン検出器は、空間的または時間的にほぼ等しい衝突を信号化できるため、近年商業化されたほぼ全ての装置に取り付けられている。交差型ディレイライン検出器は、一対の交差したディレイラインがお互い垂直に配置されている。マイクロチャンネルプレートから放出された電子がディレイラインのある場所に衝突すると、その信号はそれぞれディレイラインの両端に移動する。そのため、イオンが衝突した位置はディレイラインの両端で測定された信号の到達時間の差から決定される。今日の交差型ディレイライン検出器と高速デジタルタイミングシステムでは、 1000×1000 pixels で 50,000 ions/sec を達成している。電子機器は 5 ns 以上離れて検出した信号を識別できるように設計されている(ディレイライン検出器の時間分解能は、検出器の空間分解能に相当)。Da Costa らは、マルチヒット分解能を 1.5 ns まで改善させるために、新しいディレイライン検出器でタイミング信号のデジタル処理と解析を行った^[52]。情報処理に必要なデジタル電子システムへのコンピューターの負荷は装置のサイクル時間を制限していたが、高速のプロセッサを用いることで解決した。マルチヒット分解能は、検出器に 3 つ目の軸を加えることによって高まった^[45,47]。これにより、同時に衝突した 2 つの信号(x_1, x_2, y_1, y_2)の曖昧さをなくし、正確な x と y の組み合わせを決定することができる。

位置敏感検出器からのデータ、すなわち CCD カメラからのピクセル座標やアノードからの変化は、検出器上で x と y の距離に変換され、試料中の原子の xy 座標を得るために拡大される。原子が表面から脱離するとき、隣接する原子との相互作用による小さな軌道収差のため、 xy 面の空間分解能が ~ 0.2 nm に制限される。蒸発する順番から決定される z 座標は、質量分析計の分解能が一般的に 60%以下であることや材料の原子密度を考慮にいれなくてはならない。イオンは質量電荷比から同定される。ほとんどの元素に対して荷電状態を 1 つまたは 2 つしか持たないか、ごくわずかな分子イオン(e.g. M_2, M_3, MX ; $M = \text{a metal atom}$, $X = \text{H, C, N, O atom}$)しか存在しない場合、この帰属は単純である。ピークが重なった場合、同位体の天然存在比が解析に利用される。構造は分析した体積内での各原子の数によって

決定される。解析可能なピークの重なりから個々の原子を帰属することは難しいが、統計的な同位体の組み合わせとして三次元像の中に表示することができる。

いくつかの 3DAP のなかには、質量分解能を向上させるためのリフレクトロンレンズが付いているが、リフレクトロンレンズによって視野角は制限される。エネルギー補償型 3DAP では、質量分解能は $m/n=30$ で $\Delta m/m=1/500$ の半値幅(Full Width Half Maximum; 以後 FWHM)である。これに対し、エネルギー補償器が付いていないタイプの 3DAP では $m/n=30$ で $\Delta m/m \sim 1/100$ FWHM と低いが、広い視野角からデータを収集することができる。

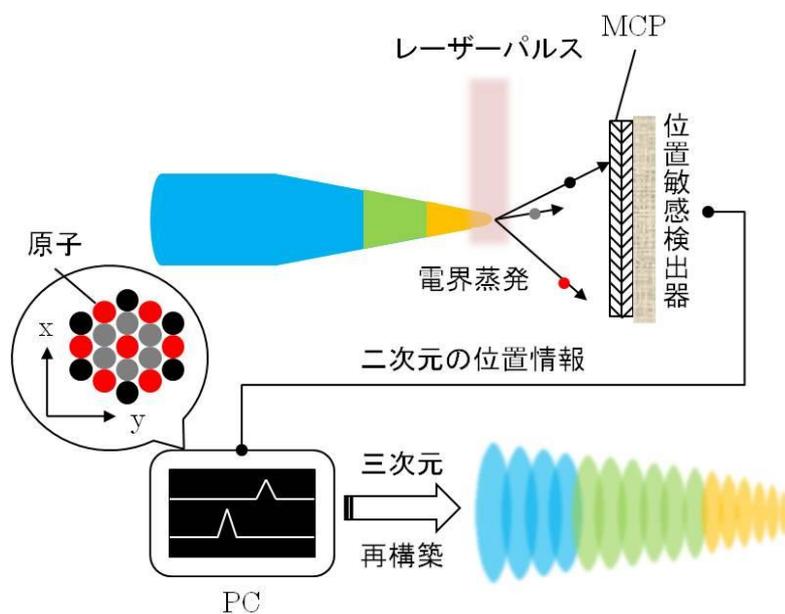


図 1-11 APT の模式図

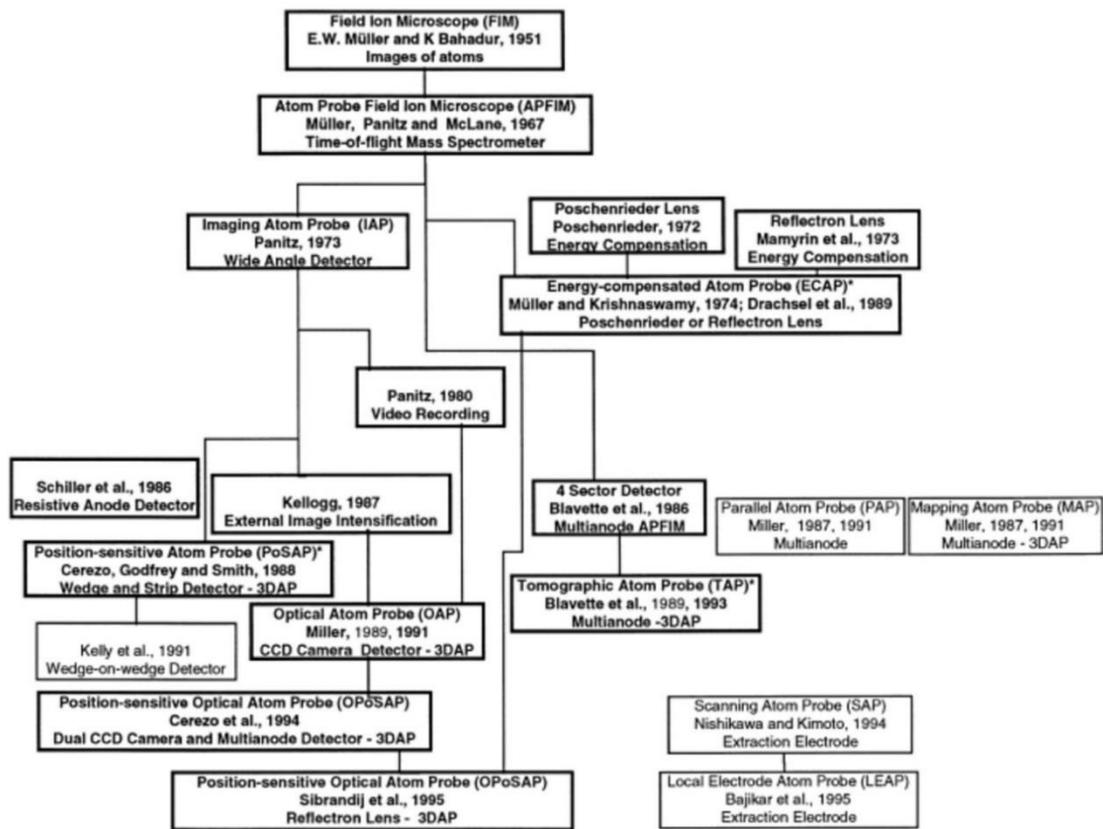


図 1-12 各アトムプローブの名称と検出系^[53]

1.6.5 レーザー補助型アトムプローブ顕微鏡

1970年代前半まで、電圧パルスを用いたアトムプローブが主流であった。しかし、電圧パルスで測定する際の試料は導電率が 10^2 S/cm^2 以上でなければならないため、金属試料や高ドーパ Si に限られていた。さらに、定常電圧に加えて電圧パルスを印加するため、針先端の電界応力が非常に大きくなり、試料破壊が頻発してしまっていた。そんな中、試料表面に吸着した分子がレーザーパルスにより光解離するという報告が 1970 年代後半になされた^[54-56]。これに基づき、T. T. Tsong はレーザーパルスを用いたタングステン^(Tungsten)の電界蒸発実験を行い、アトムプローブにレーザーパルスを用いることに多くの利点を確認した^[57]。PLAP は高い電気抵抗率を持つ材料にも応用でき、また電圧パルスで生じてしまうエネルギー分散が存在しないため、エネルギー補償器を用いなくても高い分解能が得られるという利点がある。さらに、電圧パルスの変わりにレーザーパルスを用いることで試料に印加される電圧は定常電圧のみとなるため、試料にかかる電界応力が軽減され、試料破壊の低減にも貢献した。

1990年代には、レーザーにかかる費用が高いこと、レーザーの調整が困難であること、試料の正確な組成を得るための多くのパラメーターに疑問点が存在するなどの理由により、PLAP に関する研究は停滞したものの、2002 年以降レーザーパルスの技術的利点、レーザー技術の進歩、半導体や絶縁体材料分析の必要性の高まりに伴い再び活発になった。特に、高い光学的品質を有する 100 fs~10 ps の超短パルスを発生させるレーザーが開発されたことが大きな原動力となり、1 ps 以下で 10^{12} W/m^2 以上の高強度パルスを用いた研究が多くの研究者によってなされた^[58-60]。

主にナノ秒レーザーパルスが用いられていた初期の PLAP の研究では、電界蒸発機構は熱的に補助されたもの、また熱的効果に加えてレーザーによる光イオン化によるものであると考えられていた^[61]。最近では 120=350 fs のレーザーパルスを用いた実験により、B. Gault らによって試料先端で発生した電界による電界蒸発機構が提唱された^[62]。これは後に A. Vella らによって光学検波として述べられているものの^[63]、レーザーパルスによる電界蒸発機構に関しては未だに未解明な部分が多い。

2006 年以降、パルス幅、照射体積、吸収エネルギーは初期の研究と比べて遥かに小さくなり、厳密に制御できるようになったため、PLAP は代表的なアトムプローブの手法として確立された。なお、2006 年には Imago Scientific Instruments Corporation が PLAP を最初に商業化し、Cameca や Oxford nanoScience も開発している。

1.6.6 走査型アトムプローブ

3DAP は広範囲の冶金材料の研究に利用されている。しかし、電子デバイスや半導体基板上に作られる薄膜などの材料は、針状試料に加工するのが難しいという問題点があった。

西川らは、平面試料の分析に興味を持ち、位置合わせのできる対電極のコンセプトを考案した[16, 64]。対電極は試料に十分近い位置に置かれ、突起部分からの電界蒸発が検出されるまで試料表面を走査することから、西川らはこの装置を走査型アトムプローブ(Scanning Atom Probe; 以後 SAP)と呼んだ。この手法により、試料の形状が根本的に変わり、マイクロチップ形状の試料も分析できるようになった。マイクロチップ形状は針状よりも平面構造を持つ材料から試料を作製しやすい。さらに、局所電極を試料ホルダーに取り付けることで、装置の処理能力が大幅に向上した。

SAP は、アトムプローブの分析試料に対する制約「先端の曲率半径が 100 nm 以下の針状の試料に限る」を大幅に緩和するというところに開発の意図があった。この分析装置の開発者は、「電極と試料の距離を近づければ、平面上の微細な突起にも高電界を与えることができる」と考え、走査可能な漏斗型の引出電極を試料直上に配置することにより、この制約を緩和することに成功した(図 1-13)。この装置を用いて西川らは人工ダイヤモンドやグラファイト、カーボンナノチューブ、そしてアミノ酸などの分析に成功している[65, 66]。

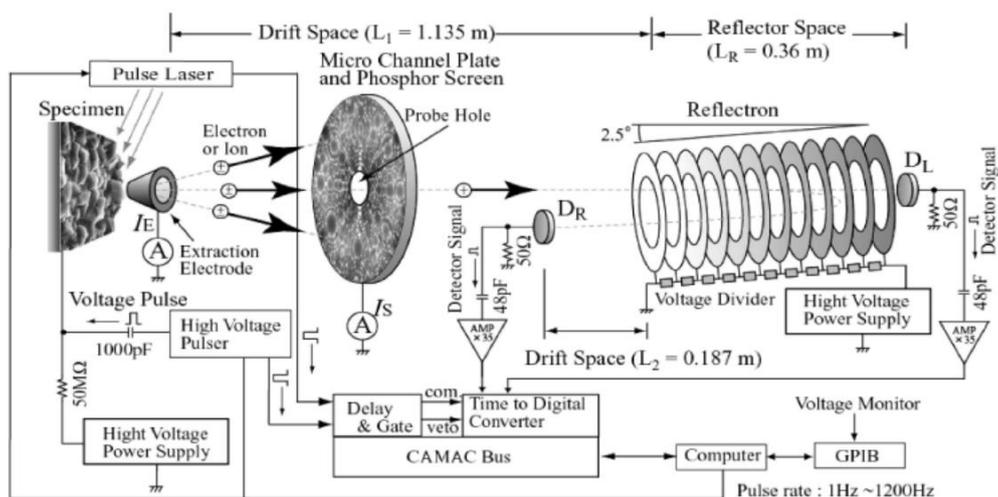


図 1-13 SAP の模式図[65]

1.7 主なアプリケーション

1.7.1 金属ナノ組織分析

金属材料は、分野を問わずに様々な用途がある。金属材料に要求されることの代表例として強度や耐熱性がある。鉄に炭素を不純物として混ぜた鉄鋼やジェラルミンに代表されるように、強度などの金属特性をあげるために、合金化にすることや不純物を混ぜることは古くから行われている。その他にも耐食性に特化したステンレスや、電熱線に用いられるニクロムなど様々な金属材料が実用化され、我々の生活を多岐にわたって支えている。一般的に金属材料は工業的に大量に合成されるため、元来金属材料のナノ組織の解明などは大学の個々の研究室規模で行われてきた。しかし、近年、金属のナノ組織解明に注目が集まっている。新たな機能を持った合金の開発や、性能の向上、より低コストでの作製、劣化機構の解明など、金属のナノ組織の分析は材料開発に大きな可能性を与える。

APは元来金属材料の分析に特化した装置であり、近年になってパルスレーザーが導入されるまで、様々な金属材料が分析されてきた。それはWの単体の結晶から始まり、結晶粒界、マグネシウム合金、磁性材料と多岐にわたる^[67-69]。近年では原子炉用ステンレス鋼の放射線被爆による構造変化までもがAPによって解析されている^[70]。

1.7.2 薄膜分析

現在様々な材料が薄膜で作製されている。それは材料コストを抑えることから、薄膜にすることによってバルク状態とは異なる性質を発現させることなど、理由は様々である。また薄膜を積層した多層膜構造は新たな機能発現の可能性を持っており、多くの研究が行われている。薄膜の研究が発展するにつれ、その製膜技術も進化し、数原子レベルの厚さの薄膜を作製できるようになっている。しかし、一方で作製した薄膜の元素分析を正確に解析できる分析技術は存在しない。APは原理的に単原子層の薄膜も分析することができ、さらに従来用いられてきたSIMSなどの薄膜分析とは異なり、基本的に原子位置の移動(イオンビームによるミキシングなど)は考慮しなくてよい^[71]。そのためAPは多層膜の界面荒れや膜厚評価に近年頻繁に用いられている^[72, 73]。

1.7.3 電子材料分析

短波長パルスレーザーの導入によって半導体だけではなく酸化物などの絶縁体に至るまで AP の分析が可能になった。これにより MOSFET などの一部絶縁体を含む材料の三次元分析が可能となっている。特にこの数年の間に電子材料の AP 分析は非常に盛んになった。様々なトランジスタが分析され、最近は発光ダイオード(Light Emitting Diode; 以後 LED)の分析が盛んに行われている[74-77]。(図 1-14)に東北大学の井上等が世界で初めて AP 分析に成功した n 型の MOSFET の三次元元素マップを示す[78]。

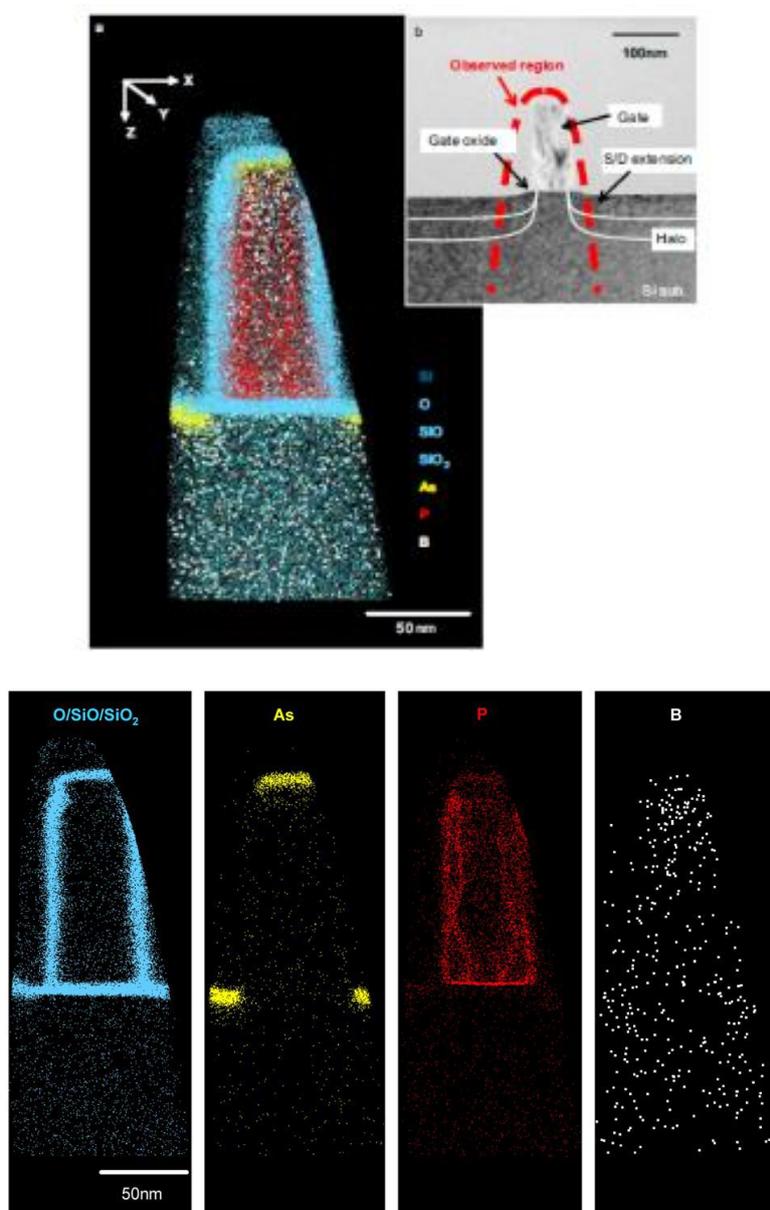


図 1-13 AP によるトランジスタの三次元分析[78]

参考文献 (第一章)

- [1] M. Fuechsle *et al.*, *Nature Nanotech.* **7**, 242 (2012).
- [2] G.P. Lansbergen, *Nature Nanotech.* **7**, 209 (2012).
- [3] L.A. Ponomarenko *et al.*, *Science* **18**, 356 (2008).
- [4] G.E. Moore *et al.*, *Proceedings of the IEEE*, **86**, 82 (1998).
- [5] http://download.intel.com/newsroom/kits/22nm/pdfs/22nm-Announcement_Presentation.pdf
- [6] Y. Sun *et al.*, *Nature Communications* **4**, 1870 (2013).
- [7] P. Auger, *Surf. Sci.* **48**(1), 1 (1985).
- [8] 日本表面科学会編：”二次イオン質量分析法”，丸善，(1999).
- [9] 二瓶好正 編：“固体の表面を測る”，学会出版センター，(1997).
- [10] http://www.nanoscience.co.jp/surface_analysis/index.html
- [11] E.W. Müller, *Z. Phys.*, **131**, 136 (1951).
- [12] A.J. Melmed, “Recollections of Erwin Müller’s laboratory: the development of FIM (1951-1956)”, *Applied Surface Science*, **94-95**, 17 (1996).
- [13] E.W. Müller, *J. Appl. Phys.* **27**, 474 (1956)
- [14] P.J. Felfer *et al.*, *Microsc. Res. Techn.* **75**, 484 (2012).
- [15] I.M. Mikhailovskij *et al.*, *Ultramicroscopy* **109**, 480 (2009).
- [16] O. Nishikawa *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **76/77**, 424 (1994).
- [17] A. Vella *et al.*, *J. Appl. Phys.* **110**, 044321 (2011).
- [18] M. Tsukada *et al.*, *Ultramicroscopy* **111**, 567 (2011).
- [19] B. Gault *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 094101 (2005).
- [20] D.J. Larson *et al.*, *Ultramicroscopy* **111**, 506 (2011).
- [21] F. Vurpillot *et al.*, *Ultramicroscopy* **111**, 1286 (2011).
- [22] G. Sha *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 043503 (2008).
- [23] <https://kaken.nii.ac.jp/pdf/2010/seika/jsps/12601/18GS0204seika.pdf>
- [24] M. Nojima *et al.*, *Microchim Acta* **155**, 219 (2006).
- [25] M. Suzuki *et al.*, *Surf. Inter. Anal.* **46**, 1212 (2014).
- [26] T. Seki *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **332**, 326 (2014).
- [27] 日本電子顕微鏡学会関東支部 編：“先端材料評価のための電子顕微鏡法”，朝倉書店 (1991).
- [28] 日本表面科学会 編：“X線光電子分光法”，丸善株式会社，(1998).
- [29] 日本表面科学会 編：“表面分析辞典”，共立出版，(1986).
- [30] 吉原 一紘，吉武 道子 共著：“表面分析入門”，裳華房，(1997).
- [31] J.R. Oppenheimer, *Physical Review*, **31**, 66 (1928).

- [32] R.H. Fowler and L. W. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society of London A*, **119**, 173 (1928).
- [33] E.W. Müller, *Zh. Tekh. Fiz.* **17**, 412 (1936).
- [34] 宝野和博, “金属ナノ組織解析法”, アグネ技術センター, (2006).
- [35] 宝野和博, ”連載先端ナノヘテロ金属組織解析法第 15 回アトムプローブ分析法その 1 電界イオン顕微鏡”, 金属, **73**(7), 679 (2003).
- [38] E.W. Müller *et al.*, *Rev. Sci. Instr.* **39**, 83 (1968)
- [39] 宝野和博, “入門講座 分析試験法編-13 アトムプローブ電界イオン顕微鏡”, ふえらむ, **4**, 474 (1999).
- [40] E.W. Müller *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **45**, 1053 (1974).
- [41] J. A. Panitz, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1034 (1973).
- [42] J.A. Panitz, US Parent No. 3,868,507 (February 25, 1975).
- [43] J.A. Panitz, in Proceedings of the 52nd Electron Microscopy Society Meeting, New Orleans, LA, edited by G. W. Bailey and A. J. Garrett-Reed (San Francisco Press, San Francisco, CA, 1994), p. 824.
- [44] M.K. Miller, presented at the 21st Microbeam Analysis Society Meeting, Albuquerque, NM, 1986 (unpublished).
- [45] M.K. Miller, *Surf Sci.* **246**, 428 (1991).
- [46] M.K. Miller, *Surf Sci.* **266**, 494 (1992).
- [47] C. Martin *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1067 (1981).
- [48] A. bostel *et al.*, *J. Phys. (Paris)*, Colloq. **50**, C8-501 (1989).
- [49] B. Deconihout *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **67**, 444 (1993).
- [50] A. Cerezo *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **76/77**, 374 (1994).
- [51] B. Deconihout *et al.*, *Ultramicroscopy* **73**, 253 (1998).
- [52] G. Da Costa *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 013304 (2005).
- [53] M.K. Miller, *Journal of Microscopy* **186**, 1 (1997).
- [54] T.T. Tsong *et al.*, *J. Chem. Phys.* **65**, 2469 (1976).
- [55] B.H.C. Niu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **67**, 2039 (1977).
- [56] S. Nishigak *et al.*, *Surf. Sci.* **87**, 389 (1979).
- [57] T.T. Tsong, *Surf. Sci.* **70**, 211 (1978).
- [58] B. Gault *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 094101 (2005).
- [59] B. Gault *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 043705 (2006).
- [60] A. Cerezo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 154103 (2006).
- [61] M.K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington and G. D. W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*(Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [62] B. Gaul *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 094101 (2005).

- [63] A. Vella *et al*, *Phys. Rev.* **B73**, 165416 (2006).
- [64] O. Nishikawa *et al*, *Appl. Phys. A* **66**, S11 (1998).
- [65] O. Nishikawa *et al*, *Chinese Journal of Physics* **43**, 111 (2005).
- [66] O. Nishikawa *et al*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26(2)**, 735 (2008).
- [67] M. Herbig *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 126103 (2014).
- [68] L. Viskari *et al*, *Ultramicroscopy* **111**, 652 (2011).
- [69] X.Y. Xiong *et al*, *J. Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 2855 (2011).
- [70] 藤井克彦, *INSS Journal* **20**, 118 (2013).
- [71] M. Karasawa *et al*, *Surf. Inter. Anal.* **46**, 1200 (2014).
- [72] S. Koelling *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 144106 (2009).
- [73] D.J. Larson *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 726 (2000).
- [74] P. Choi *et al*, *Ultramicroscopy* **111**, 518 (2011).
- [75] T.F. Kelly *et al*, *Anu. Re. Mater. Res.* **37**, 681 (2007).
- [76] F. Panciera *et al*, *Microelectronic Engineerring* **107**, 167 (2013).
- [77] A.D. Giddings *et al*, *Microscopy Today* **22**, 12 (2014).
- [78] K. Inoue *et al*, *Ultramicroscopy* **109**, 1479 (2009).

第二章 アトムプローブ装置

本章では本研究で用いた AP の装置構成について記述する。AP は現在 AMETEK 社 (CAMECA 社) 製の Local Electrode Atom Probe (通称 LEAP) と Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe (通称 LAWATAP) の 2 機のみが市販されており、現在多くの AP 研究者がこのどちらかの装置を使用しているため、近年では自作 AP 装置を使用しているグループは非常に少ない。また自作しているグループにおいても、部分的に市販品の部品や解析ソフトウェアを導入しており、完全に全てを自作しているグループはほとんどいないのが現状である。本研究で用いた AP 装置は全てが我々の研究室で独自に設計・開発されたもので、唯一無二のまさしく世界に一機しかない装置である^[1-5]。そのため我々の AP 装置の価値・重要性は非常に高く、それを使用した本研究の価値は世界的に非常に意義のあるものである。

2.1 チャンバーと排気系

AP 分析は、個々の原子を測定する非常に繊細な分析方法である。AP の再構築計算について後述 (§ 2.6.3) するが、AP の場合、その他の顕微鏡のように絶対的な分析位置を決定する走査プローブのようなものが存在しないため、検出された原子の個数から、その原子の位置を特定している。そして、分析体積が非常に小さいため、一つの原子が検出感度や定量性や空間分解能に及ぼす影響は非常に高い。そのため、チャンバー内はできる限り残留ガスのないクリーンな状態でなければならず、超高真空並に高い真空度が必要である。AP 分析は、多くの場合 10^{-8} Pa 程度の真空下で行われる。よって、本装置においても 10^{-8} Pa 程度の真空度を目指した。試料周辺の真空度を高く保つため、全体を三室構造とした。1 室目が分析用のメインチャンバーである。メインチャンバーには、試料台や冷却装置、検出器などが配置されている。2 室目は第二交換室である。この第二交換室に一度試料を待機させて、メインチャンバーと同程度の真空度を確保することで、メインチャンバーに試料を移行したときの真空度の悪化を防ぐ目的がある。さらに含水物などでは高真空中で脱ガスが激しいため、第二交換室で十分に脱ガスを行わせるための目的もある。第二交換室の真空度は 10^{-6} Pa 程度であり、試料は通常数時間脱ガスを行わせ、この真空度で安定するのを待つ。3 室目が第一交換室である。ここは、試料を大気雰囲気下から装置に導入する最初の入り口である。そのため、この第一交換室で一度ロータリーポンプを用いて荒引きしてから第二交換室へと試料を移送する。

本装置の排気系の模式図と実際の装置の写真をそれぞれ(図 2-1)と(図 2-2)に示す。ロータリーポンプ、サブリメーションポンプ、電離真空計(G1, G2, G4)、ピラニゲージ(G3)はキャノンネルバテクス製のものをを用いた。また、ターボ分子ポンプ 1, 3 は BOC エドワーズ

製、2は大阪真空機器製作所製である。本装置メインチャンバーの排気は、ターボ分子ポンプをタンデムで用いている。これによって、排気量を増加させ、高い真空を達成できる。

本装置に関連する真空ポンプや真空計について以下に簡単な原理と使用目的を説明する[6, 7]。また各真空ポンプと真空計の作動圧力環境を(図 2-3)に示す。

ロータリーポンプ(Rotary Pump; 以後 RP)

ロータリーポンプは大気圧から作動させることができるため、超高真空を得る際の初期荒引きに用いる。到達真空度は、 10^{-2} Pa 程度である。

円筒状の容器内部で偏心した回転軸を持つローター、固定翼、油によって排気を行う。ローターは周囲の壁と接しながら回転する。回転につれて固定翼が下がり、ローターが油面に達すると空気の逃げ場は無くなり圧縮される。その圧力が 1 気圧よりも高くなると、排気側より空気が出ていく。

ターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump; 以後 TMP)

TMP ではタービン状の静翼と動翼が交互に付いており、動翼を高速回転(数万 rpm)させることで排気を行う。到達圧力は 10^{-7} Pa 程度である。完全にオイルフリーであるため、超高真空を選ぶのに都合が良く、また取り付け方向の自由度が高いという利点もある。しかし、気体分子によって排気速度に差があり、水素・ヘリウムなど軽ガスに対しては排気速度が低下する[68]。動作圧力に制限があるため、RP を補助ポンプとした 1 セットで用いる。

サブリメーションポンプ(Sublimation Pump; 以後 SP)

SP はチタンの燃線に電流を流して加熱し、チタンを蒸気にすることで排気を行う。気化したチタンは非常に化学的に活性であるため、真空容器などの壁に付着した後、内部の気体を吸着排気する。水素のような軽ガスも排気できる一方で、He や Ar のような化学的に不活性なガスは排気できないという特長がある。本装置では FIM 観察時に He ガスを導入するため、チャンバー内に He ガスを残留させ、他のガスを排気したい場合に用いる。通常はイオンポンプや TMP 等と併用して使用される。チタンのゲッター作用により排気するためゲッターポンプとも呼ばれる。

イオンポンプ(Ion Pump; 以後 IP)

IP は SP と同様にチタンのゲッター作用により排気する真空ポンプである。陽極-陰極間で放電させ、電子を極間の残留ガス分子と衝突させイオンを発生させる。このイオンはチタン製の陰極に衝突し、チタンをスパッタリングさせる。そしてスパッタされたチタンは活性ガスを吸着しながらポンプ内壁に薄膜を形成する。その結果容器内の真空度が良くなる。また、SP では排気できない He などの不活性ガスも電子衝突によりイオン化し、陰極に捕らえられ、その上にチタンの薄膜が形成されるため、不活性ガスの真空ポンプとしても利用で

きる。これが SP との決定的な違いである。IP は気体の種類を選ばずに利用でき、さらに機械的稼働部分が無いため振動を発生せず、様々な超高真空装置に使用されており、その到達真空度は 10^{-8} Pa 程度である。しかし陰極をスパッタするため、動作圧力環境により陰極劣化が起り、寿命が短いという問題もある。そのため通常は TMP など十分な高真空を達成した後、作動させる。

電離真空計

電離真空計は、熱電子を放出するフィラメント、グリッド、コレクターからなる。フィラメントから放出された熱電子は、グリッドの周辺で往復運動を繰り返す間に気体分子と衝突し、気体分子をイオン化させる。イオン電流(I_i)は、電子電流(I_e)と分子密度に比例し、以下の関係式が成り立つ。

$$P = \frac{1}{K} \cdot \frac{I_i}{I_e}$$

上式において K は電離真空系の感度を表す定数であり、管球の構造や気体の種類によって異なる。ここで電子電流を一定にすれば、電流計のメーターによって気体の圧力を直読することができる。

電離真空計は、三極管型、シュルツ型、B-A ゲージがよく用いられているが、高真空領域では熱電子がグリッドに衝突して発生する軟 X 線によって生じるコレクターへの光電子電流が無視できなくなることから、本装置では B-A ゲージを用いた。

B-A ゲージはフィラメントが最も外側にあり、コレクターを真ん中にあるような細い線にすることによって、グリッドから放出される軟 X 線による光電子の発生を減少させる工夫がなされている。これによって、測定領域は極めて広くなり、 10^{-1} ~ 10^{-8} Pa 程度である。本装置では、 10^{-7} Pa 以下の真空度を測定するために用いた。

ピラニ真空計

ピラニ真空計は、低圧状態における高温物体の熱損失が、圧力に依存することを利用した真空計である。高温物体には通常、安定な材料ということから表面が貴金属でコーティングされたタングステン線が使用され、 400 °C 前後に加熱されている。このフィラメントの温度は圧力とともに変化する。フィラメントの温度が変化すると、フィラメントの電気抵抗が変化することから、この抵抗変化を感度の高いホイートストーンブリッジで測定すると抵抗変化は電流変化として現れる。この電流値をあらかじめ真空度と較正しておくことで、真空計として使用できる。測定領域は大気圧~ 10^{-1} Pa 程度であるため、本装置では第一交換室の真空計として用いている。

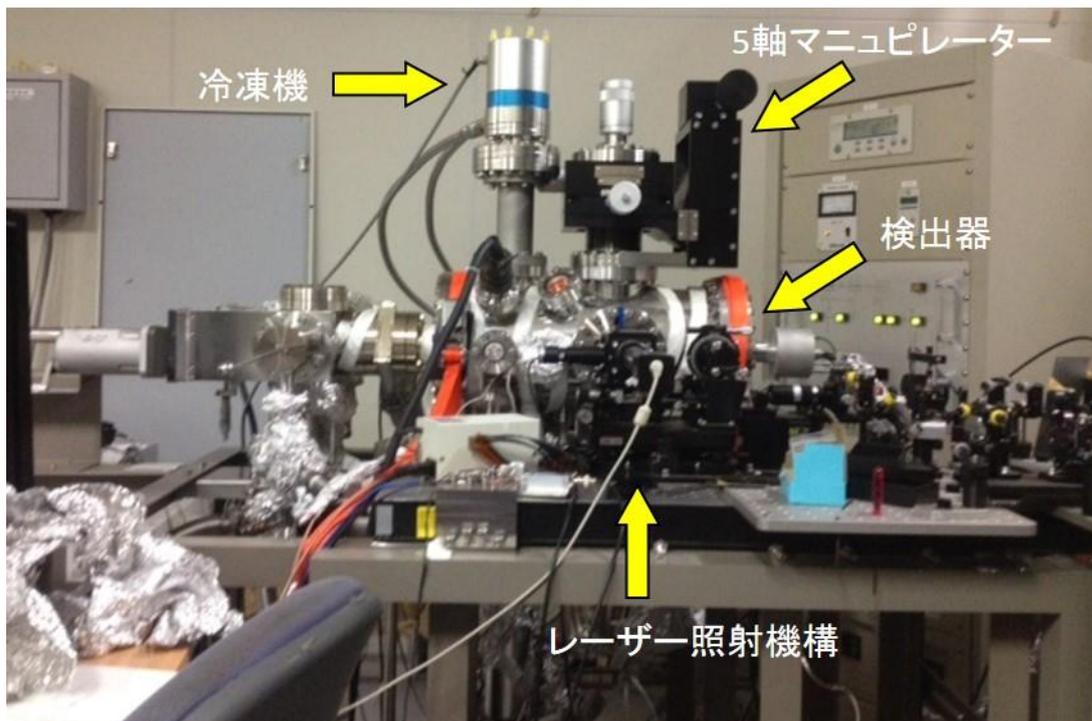
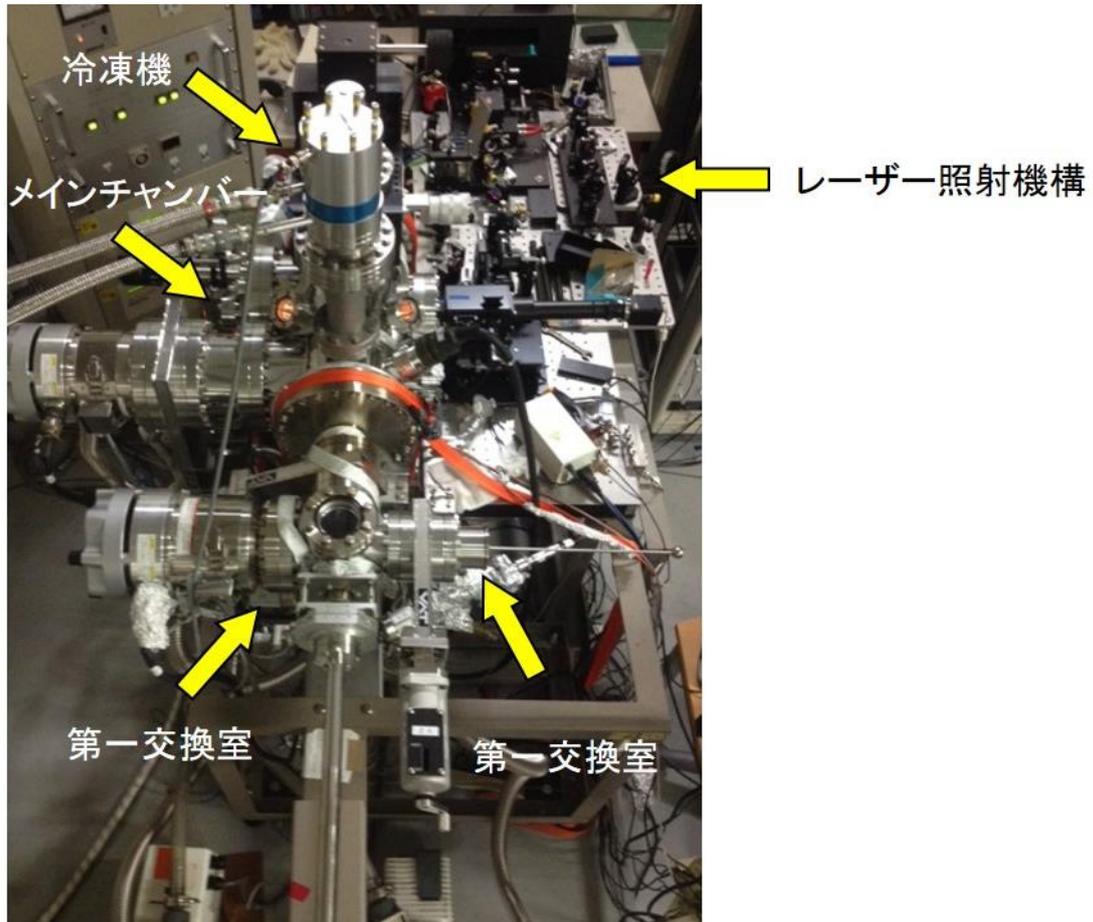


図 2-1 本研究で使用した AP の写真

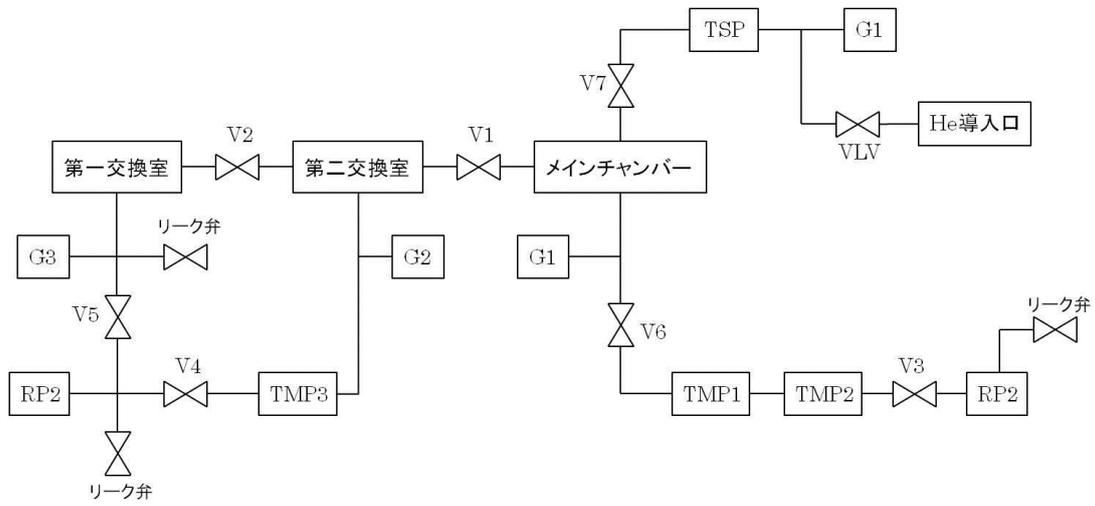


図 2-2 本研究に用いた AP 装置の排気系の模式図

極高真空 10^{-8} Pa	超高真空 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ Pa	高真空 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ Pa	中真空 $10^{-1} \sim 10^2$ Pa	低真空 $10^2 \sim 10^4$ Pa	大気圧
イオンポンプ					
サブリメーションポンプ					
	油拡散ポンプ				
ターボ分子ポンプ			ロータリーポンプ		
				ドライポンプ	
クライオポンプ					

図 2-3 真空計と真空ポンプの作動圧力一覧

2.2 試料台

2.2.1 電極一体型試料ホルダー

微小局所電極(引出電極)を試料の前方に配置することによって、試料に印加される電圧を低減することができる⁸⁾。しかし、引出電極のアパーチャーの中心に試料先端を持ってこなければならぬため、新たに位置合わせが必要となる。これを真空チャンバー内で行う場合、機構が非常に複雑になってしまうことから、本研究室では引出電極と試料台とが一緒になった、試料・電極一体型試料ホルダーを開発した⁹⁾。この試料ホルダーは、マイクロメーターの付いた治具と光学顕微鏡を用いて位置合わせを行う。大気雰囲気下での調節が可能であり、必要となる装置も簡便であることが大きな特長である。

引出電極を用いた測定では、試料先端に強い電界が発生するだけでなく、引出電極側から電子の電界放射が起こり、発生した電子が試料にぶつかって傷つけてしまう。これを防ぐため、本研究室では微小引出電極の素材として仕事関数が大きく、電界放射が起こりにくい金属である白金を用いた。

まず白金箔(ニラコ製、純度: 99.98 %, 厚み: 0.03 mm)を約 5 mm 四方に切り取り、これをバーナーで赤熱するまであぶって焼きなます。次に焼きなました白金箔を治具を用いて成型し、最後に FIB を用いてその中心に 200 μm 程度の穴を開ける。こうして作製した引出電極を(図 2-4)に示す電極ホルダーに挟み込んで使用する。

試料台の設計図と実物の写真を(図 2-5)に示す。(図 2-6)に示す位置合わせ治具に付いたマイクロメーターを用いて、光学顕微鏡で針の先端を確認しながら位置合わせを行う。微小引出電極のアパーチャーと試料先端の位置合わせができたなら、ねじ止めして電極と針の位置を固定する。この試料台は大部分が銅でできているため、非常に熱伝導率が良い。そのため試料の急速な冷却が可能となる。また、熱膨張(伸縮)による試料と電極の位置関係が変化しないように、試料長軸に対して非常に対象性が高いように設計されている。

この試料台は、(図 2-7)に示すように銅製の部分と絶縁体であるアルミナ部分からできている。まず、銅製のカバーの中に絶縁体と試料を固定するバネ挟みの部分を組み込む。絶縁体とバネ挟みの側面には高電圧を導入するためのねじ切り穴が空いているので、カバーの側面に空いている穴から高電圧導入の端子を取り付ける。こうすることで、試料挿入部は絶縁体で遮断されることになり、試料にのみ高電圧を印加できるようになる。さらに絶縁体が前後に動かないよう、適宜スペーサーを配置した後留め具を用いてしっかりと固定する。最後に、引出電極部分を取り付ければ、試料台の完成である。

試料セットの方法の詳細は後述する(§ 2.6.2)。

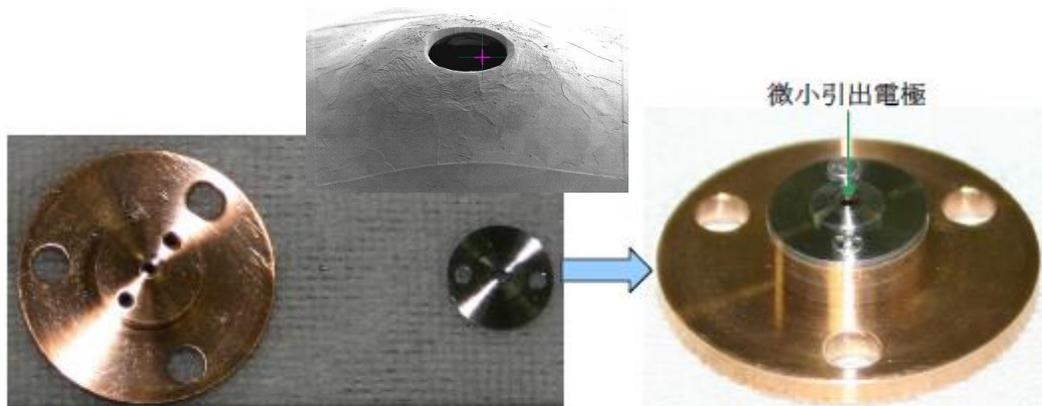


図 2-4 引出電極と電極ホルダー

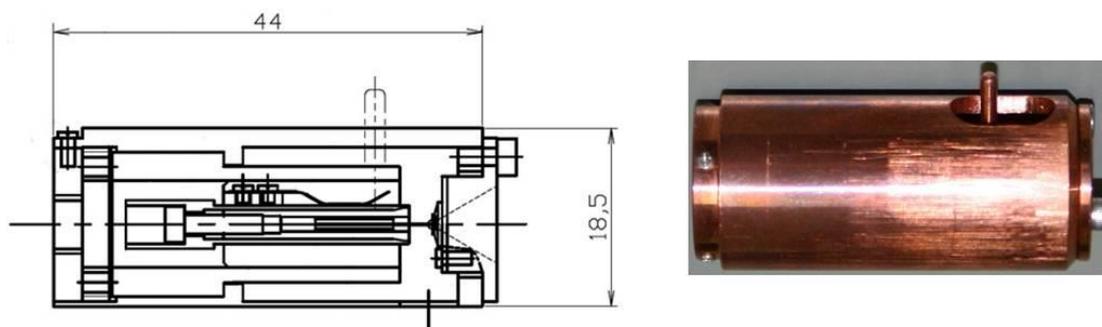


図 2-5 電極一体型試料ホルダーの設計図と写真

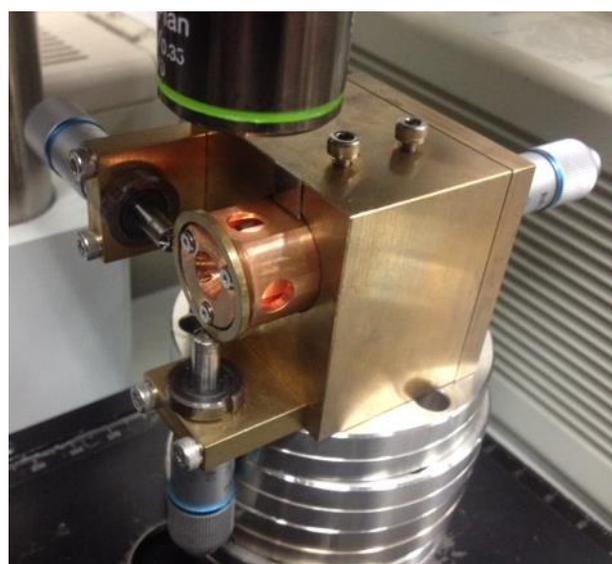


図 2-6 電極位置合わせの写真

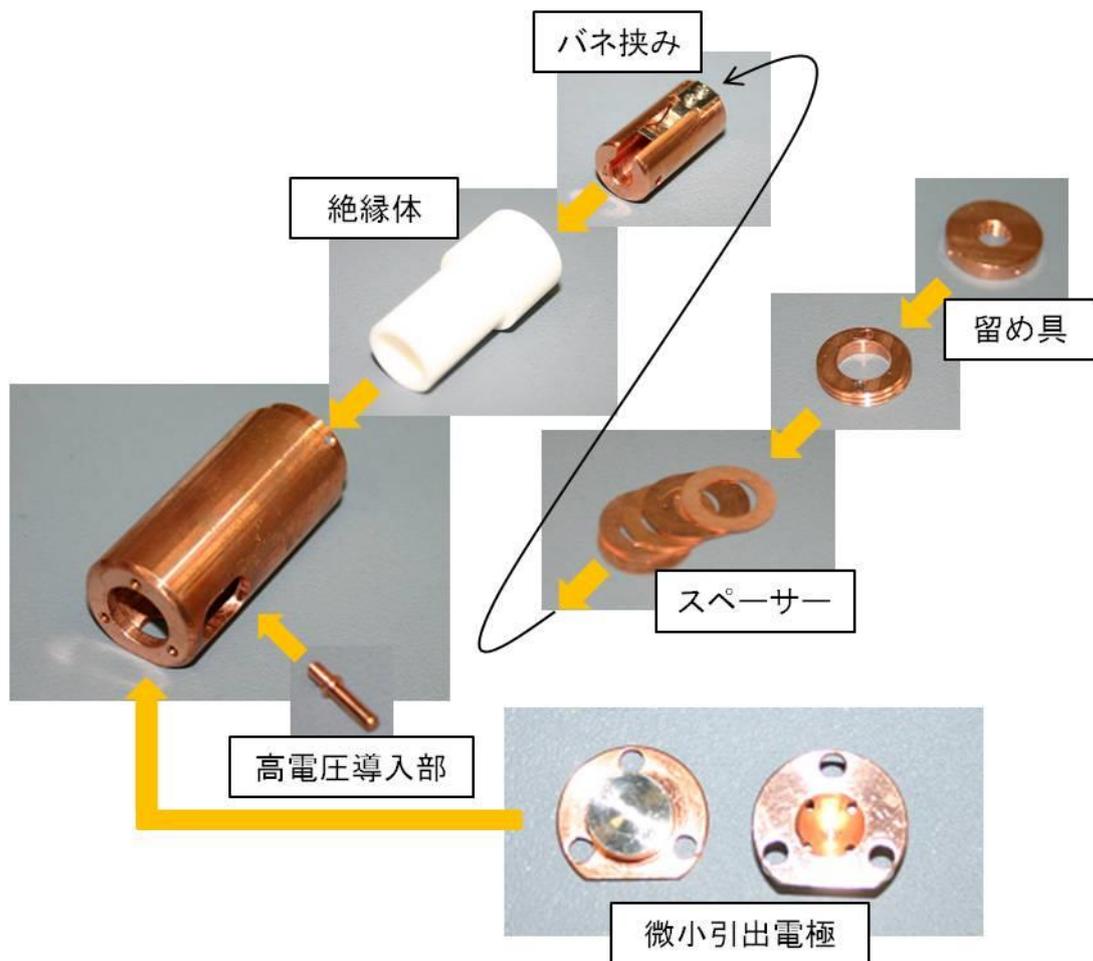


図 2-7 試料台の組み立て手順

2.2.2 5 軸マニピュレーター

試料を導入し AP 測定を開始した後、試料の中心と検出器の中心がずれてしまう場合がある。この状態で測定を続けてしまうと、狙った部位の分析ができなくなってしまう可能性が考えられる。そこで本装置では、5 軸調整可能なマニピュレーターを導入した。マニピュレーターの設計図と実際の写真を(図 2-8)と(図 2-9)に示す。このマニピュレーターでは、 x, y, z 軸方向の平行移動に加え、チルトとローテーションの 2 軸方向の移動を加えることで 5 軸方向の動作を可能にしている。このマニピュレーターの導入により、試料と MCP の中心軸のズレを測定中においても補正できるようになった。しかし、試料ホルダーが冷凍機と銅メッシュによってつながっているなどの制約から、移動できる範囲は限られている。

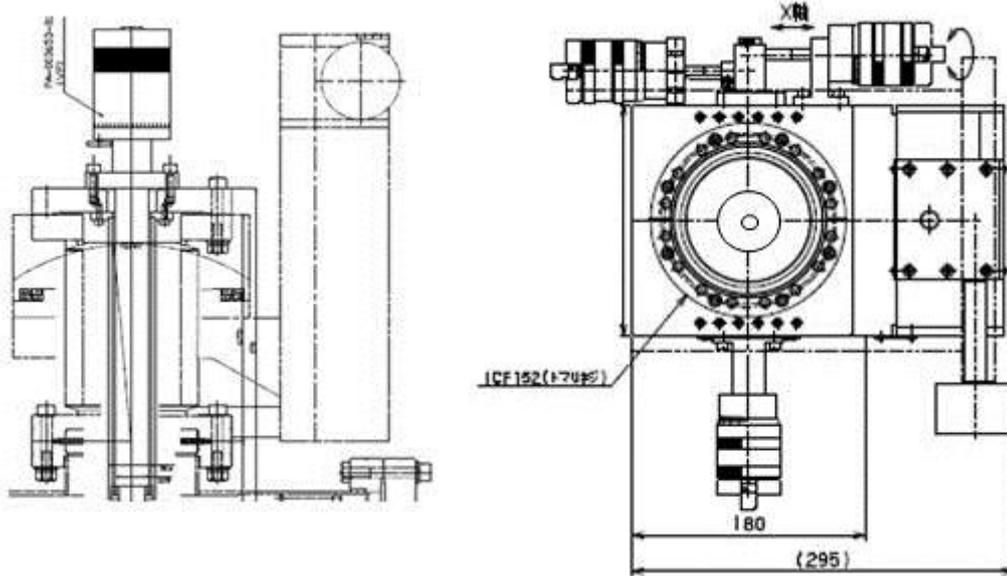


図 2-8 5 軸マニピレーターの設計図
側面図(左)、俯瞰図(右)

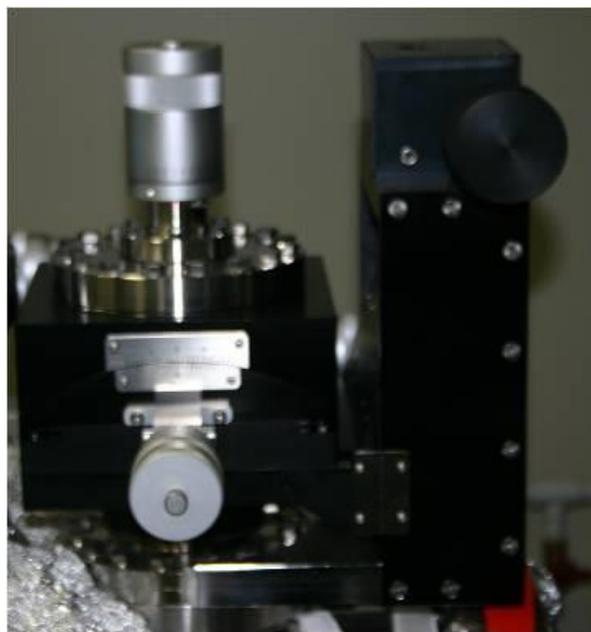


図 2-9 装置に導入された 5 軸マニピレーターの写真

2.2.3 試料冷却機構

AP 分析において、針状試料の先端は球状と近似でき、電界蒸発によりイオン化した原子は、試料表面から球の法線方向に飛び出していくことが前提である。しかしながら、全ての原子は熱エネルギー(振動)を持っているため、原子が振動している状態で電界蒸発すると、イオンは試料の法線方向とは別のベクトルを持って試料から飛び出す可能性や、格子振動の幅が電界蒸発位置の不確定な幅を広げる可能性がある。これは、分析の精度や空間分解能を低下させる原因となりうる。それゆえ、このような原子の熱振動を抑えるためには、100 K 以下で測定することが望ましいとされている。

本装置では、試料を冷却するためにヘリウム冷凍機を導入した。本装置でヘリウム冷凍機を動作させた際の到達温度は約 60 K である。(図 2-10)に冷却時間と温度の関係をプロットしたグラフを示す。グラフより、約 2 時間程度で最高到達温度の 60 K に達することがわかる。

当初は、試料ホルダーにヘリウム冷凍機を直接ドッキングして冷却する構造を取っていたが、この場合、冷凍機を作動させたときに生じる振動によって試料が破損するという問題があった。そこで、(図 2-11)に示すように試料ホルダーの付いている隣のフランジから冷凍機を挿入し、銅メッシュを試料ホルダーに繋ぐことで冷却する方法を採用した。これによって、当初のような振動による試料の破損は無くなり、安定的に試料を冷却できるようになった。

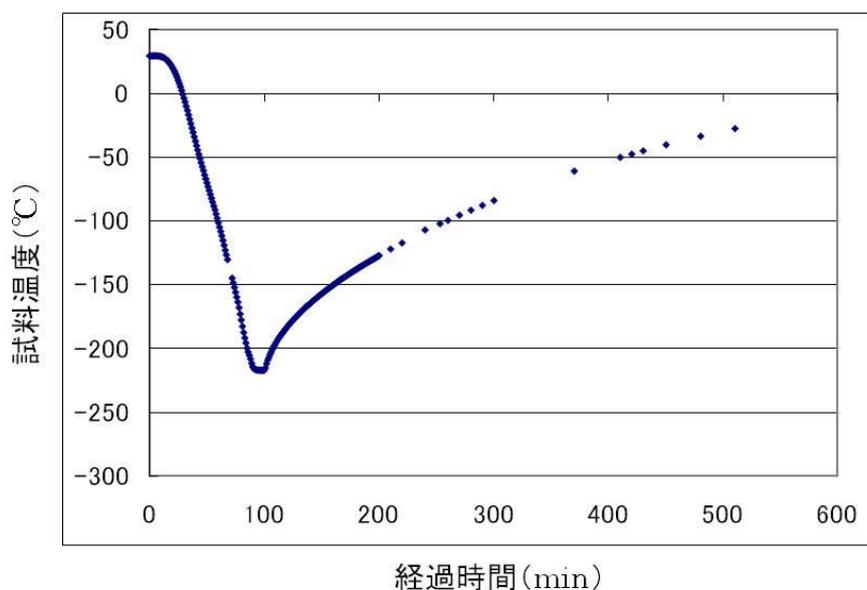


図 2-10 冷却時間と試料温度の関係

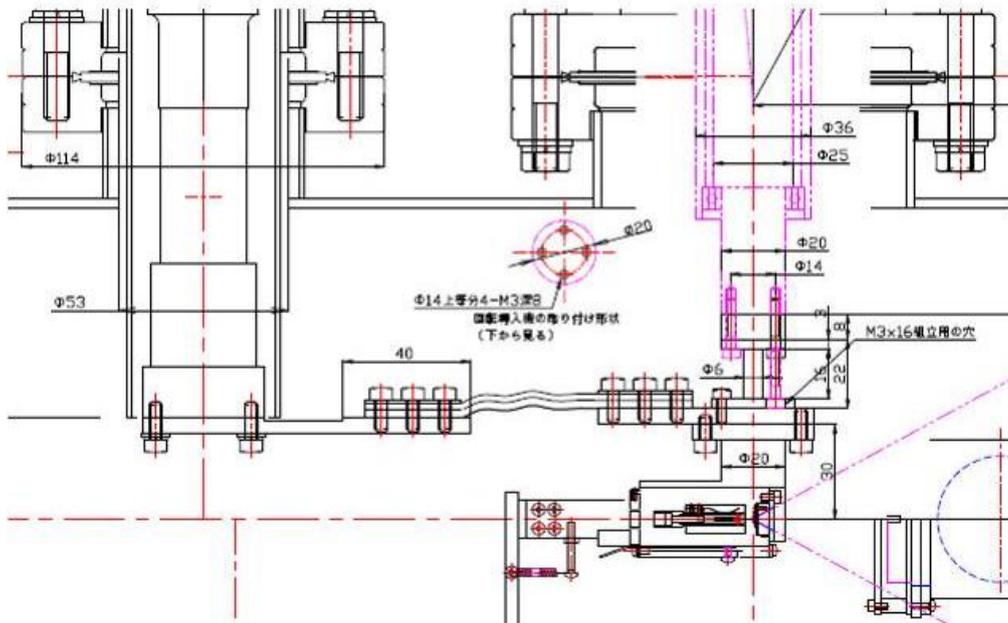
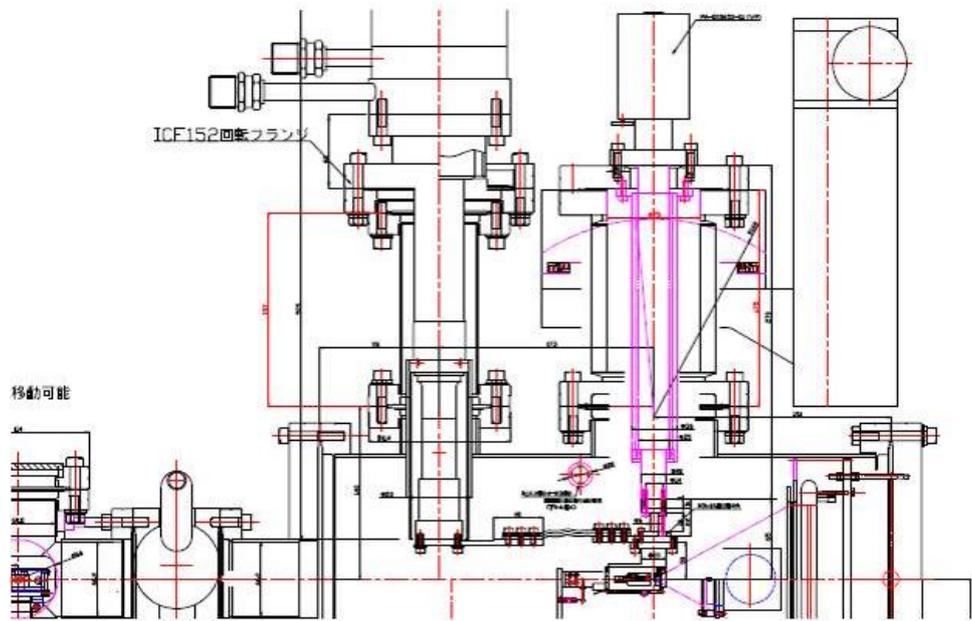


図 2-11 ヘリウム冷凍機と試料の位置関係

2.3 レーザー

2.3.1 レーザー照射機構

2002年ごろから極端パルスレーザーを用いたAP分析の優位性が提唱され、現在では多くの研究者がレーザー補助型のAPを用いている^[10]。我々の研究室でも開発当初からレーザーの重要性に着目し、レーザー照射機構の開発を行ってきた。レーザーパルスにはFianium社製のフェムト秒ファイバーレーザーを使用した。レーザーの基本性能を(表 2-1)に示す。また、基本波だけでなく、光学系を通して第二高調波(532 nm)のパルスも発生させることができる(§ 2.3.2)。本研究で使用したAPでは、試料と検出器の位置関係に影響を与えないように、レーザーの位置を調整することによって、試料の任意の場所にレーザーを照射できる方法を採用している。そこで、レーザー光の観察媒体としてCCDカメラを用いてCCDカメラとレーザーによる照射光が同軸上を通過するように配置された同軸観察系を導入した(図 2-12)。これにより、レーザーの照射位置とCCDカメラの視野の両方が同時に移動するため、極めて簡単にレーザー位置を調節することができる。また、レーザー光を試料に対して効率的に照射できるよう、照射部のビューポートにサファイヤガラスを採用した。

レーザーの焦点における径は受入集光角に依存するため、幅の広いレーザーを用いて極力近い位置に焦点を合わせた方がより小さなスポットに絞ることができる。そのため一度ビームエキスパンダを用いてビーム径を太くし、CCDカメラと同軸上を通過してきたレーザー光は、試料直前で再び集光されて照射される。レーザーの最終的なスポット径は20 μmとなった。同軸観察系を通して見た試料を(図 2-13)に示す。

半導体や絶縁体の解析を行うためには、従来使用していた赤外のレーザーパルスだけでなく、可視光や紫外のレーザーパルスが必要である。そこで本研究室においても、短波長のレーザーパルス出力のための光学系改良を行った。

表 2-1 フェムト秒パルスレーザーの基本性能

波長 (nm)	1064
繰り返し周波数 (MHz)	50
最大平均出力 (W)	3.0
パルスエネルギー (nJ/pulse)	60
パルス幅 (fs)	300

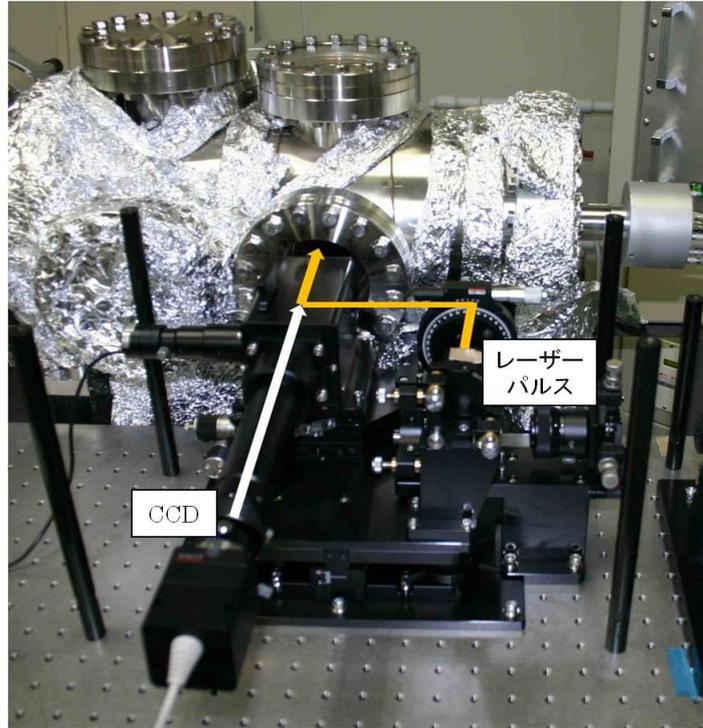


図 2-12 CCD-レーザー同軸観察系

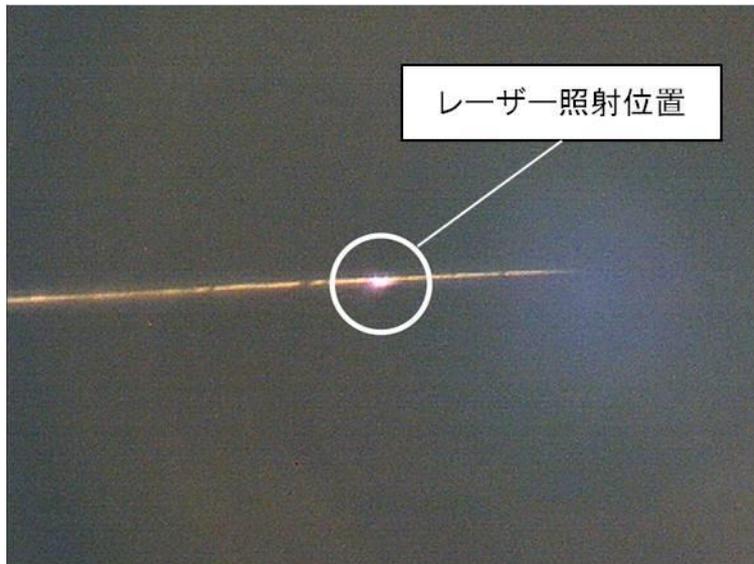


図 2-13 同軸観察系で見た試料とレーザースポット

2.3.2 高調波発生機構

非線形光学結晶であるリチウムリボレート(LiB₃O₅; 以後 LBO)結晶を用いて 1064 nm から 532 nm へと波長の変換を行なった^[12]。この LBO 結晶は、広い透過波長領域、高い耐光損傷性、適度な非線形光学定数といった特長を持っている。本装置の第二・第三高調波出力用光学系の模式図と写真を(図 2-14)に示す。第二高調波発生ユニット(Second-harmonics Generator; 以後 SHG)は LBO 結晶を内包したヒーターと一对の凹レンズからなっている。ヒーターで 148°Cに暖められた LBO 結晶を、凹レンズによって集光された 1064 nm のレーザーが通過することによって第二高調波である 532 nm のレーザーが得られる。得られた 532 nm レーザーは、凹レンズによって再び発散される。集光・発散凹レンズの焦点距離はいずれも 50 mm である。このとき、レーザーは 532 nm と 1064 nm の波長が混在している状態であるため、ダイクロックミラーを用いて 1064 nm を間引く必要がある。その後、ビームエキスパンダを通してスポット径を 2 倍に拡大されたレーザーは、CCD 同軸観察系を通り、再び集光されて試料へと照射される。

この SHG より得られる第二高調波の出力は、凹レンズの位置を厳密に調整した段階で約 25%である。しかしながら、同軸観察系に入射する際の広帯域ミラーにおいてさらに減衰されるため、試料に到達する強度は基本波の 15%程度である。

(図 2-14)において波線で囲まれたフリッパー付きのミラーを外すことで、従来通り 1064 nm の波長を用いての測定も可能である。その際はビームエキスパンダを取り替える必要がある。

同様に、532 nm への波長変換を行なったレーザーを第三高調波発生ユニット(Third-harmonics Generator; 以後 THG)に通すことにより、355 nm への波長変換を行なった。しかし、SHG 同様に波長変換後の出力は減衰され、THG 直後で基本波に対し約 5%程度であった。これは AP 分析を行う上で実用的なレーザー強度ではなかったため、現在まで 355 nm の波長による AP 実験は行なっていない。

改良など際に装置を大気開放した後、再び装置を真空引きし、装置の真空度を高めるためにベーキングを行う。このベーキングでは約 120 °Cまで装置を加熱する。そのため、レンズが約 60 °Cで破損してしまうレーザー機構を装置から遠ざける必要がある。レーザー機構一式は 10 kg 程度と軽量で、安定性もあるものの、人の手によって移動させると衝撃によってレーザーの照射位置がずれてしまうという問題がある。そこで、レーザー機構一式をそのまま移動できるレーザー機構移動架台を作製した。これにより、レーザー機構に衝撃を与えることなく 1 人での移動が可能となったため、利便性が著しく向上した

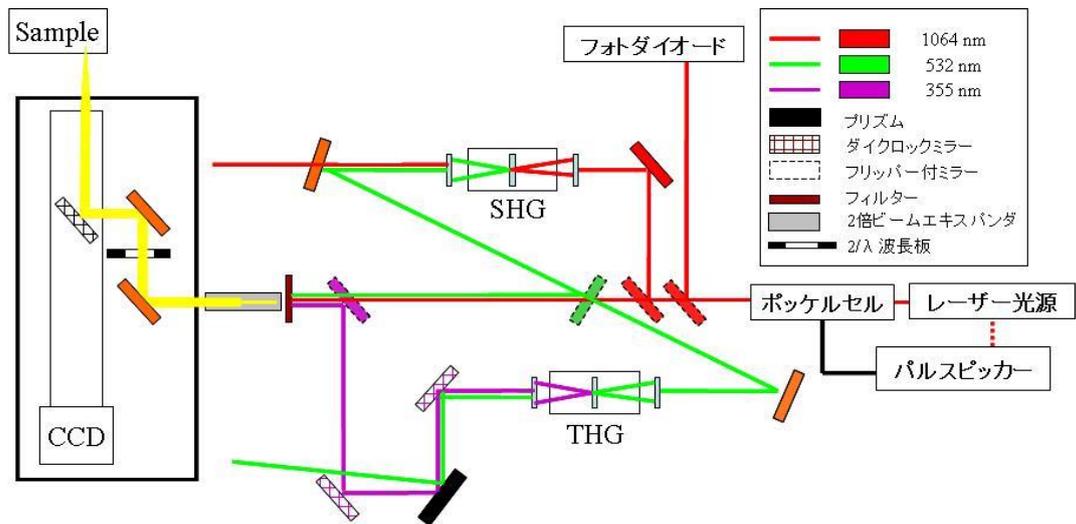


図 2-14 第二・第三高調波出力光学系の模式図(上)と写真(下)

2.4 検出系

2.4.1 二次元位置検出系

三次元分析が可能な AP では二次元検出器にいくつか種類があり、検出器の種類によって装置の呼び方が異なる (§ 1.6)。現状、市販されている AP では全てディレイライン型の二次元検出器(Delay Line Detector; 以後 DLD)が使用されており、特に注釈が無い限り一般的に AP というとは DLD を使用しているものを言う。本論文においても、単に AP というとは DLD 型の三次元分析可能なアトムプローブ顕微鏡を指している。もちろん本研究で使用した AP もこの DLD を使用している。DLD は、空間的または時間的に非常に近接した衝突を信号化できるという点において、その他の二次元検出器と圧倒的に性能の差があり、広く AP に使用されることとなった。

DLD はイオン 1 個を直接に検出できる感度は無いため、マイクロチャンネルプレート(Micro-Channnel Plate; 以後 MCP)と併せて使用される。MCP は光電子増倍管を束ねた構造になっており、荷電粒子や電磁波を増幅する装置である。MCP 内に進入した粒子は壁面に衝突し電子を放出する。さらにこの電子が電界によって加速され衝突電離を繰り返し引き起こすことで、大電流を確保することができる。MCP の模式図と写真を(図 2-15)に示す。

DLD は、一对の交差したディレイラインがお互い垂直に配置されている。MCP から放出された電子がディレイラインのある場所に衝突すると、その信号はそれぞれディレイラインの両端の電極に移動する。そのため、イオンが衝突した位置はディレイラインの両端で測定された信号の到達時間の差から決定される。DLD の二次元位置検出原理模式図と写真を(図 2-16)に示す。今日の DLD と高速デジタルタイミングシステムでは、 1000×1000 pixels で $50,000$ ions/sec を達成している。電子機器は 5 ns 以上離れて検出した信号を識別できるように設計されている(DLD の時間分解能は、検出器の空間分解能に相当)。Da Costa らは、マルチヒット分解能を 1.5 ns まで改善させるために、新しいディレイライン検出器でタイミング信号のデジタル処理と解析を行った。情報処理に必要なデジタル電子システムへのコンピューターの負荷は装置のサイクル時間を制限していたが、高速のプロセッサを用いることで解決した。最近では六角形方の DLD が販売され、あらたに検出器に 3 つ目の軸を加えることによってマルチヒット分解能が著しく高まった。これにより、同時に衝突した 2 つの信号の曖昧さをなくし、正確な x と y の組み合わせを決定することができる^[15]。

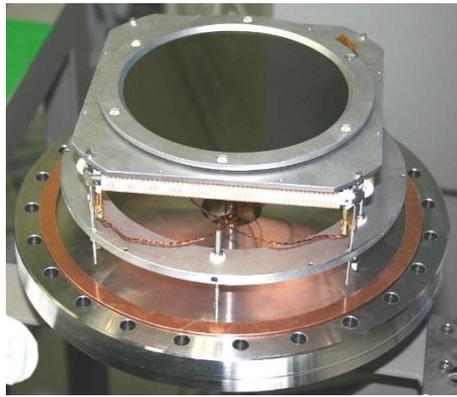
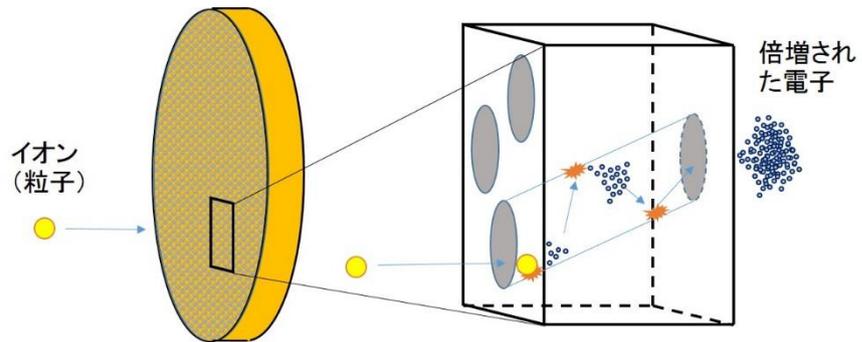


図 2-15 MCP の模式図(上)と MCP(下)の写真

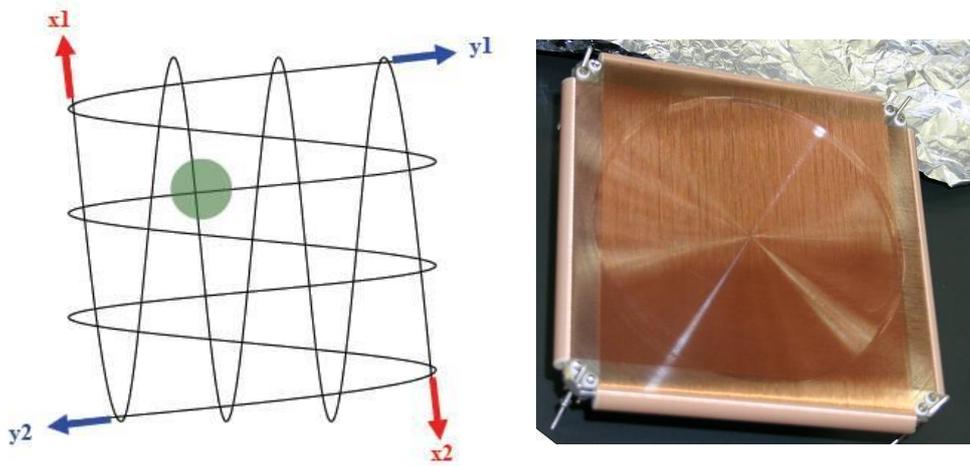


図 2-16 DLD を使用した AP の二次元位置検出原理

2.4.2 質量分析系

質量分析器にはその性能に合わせた用途に伴いいくつかの種類が存在する。代用的なものが磁場偏向型や四重極型などである。AP では飛行時間型質量分析器(Time-of-Flight Mass Spectrometer; 以後 TOFMS)を使用している。TOFMS は測定可能な質量範囲に制限が無いことや高感度検出が可能などの特徴があり、AP のような微小領域分析で高い定量性を達成するために非常に有効な質量分析器である。さらに、AP は針状試料の曲率をもった先端を直接拡大投影させているため、電場や磁場によるイオンの飛行軌道を変化させることは適していない。以上のような理由から開発当時から AP では TOFMS が使用されている。

TOFMS はイオン化した試料をパルスの加速、若しくはパルスのイオンを発生させて、検出器に到達するまでの時間を測定する(AP は後者)。つまりイオンが受けるエネルギーは電荷量が等しければ一定であるため、質量電荷比が大きいものほど飛行速度は遅くなり、検出器到達までにかかる時間は長くなる。1.6.3 の APFIM で既に述べたため、質量分離の原理的な詳細な説明は省略する。

飛行時間を測定するためには、飛行開始と飛行終了を正確に測定しなければならない。そのため前述したように検出器には非常に時間分解能の高いものを使用しなければならない。また、飛行開始にも時間幅の少ないパルス電源やレーザーを用いなければならない。電圧パルス型の AP では試料にパルス電圧を印加するものや、引出電極にパルス電圧を印加するものなどが存在するが、我々の AP は前者であり、試料に定常電圧を印加し、さらに電圧パルスで瞬間的に電界を強めて、電界蒸発をさせることにより、飛行時間を測定している。また我々の AP はレーザーパルス測定も可能である。

2.4.3 装置全体の信号処理

AP で再構築を行う際に必要な PC に取り込まれるデータは DLD 検出位置(x_1, x_2, y_1, y_2)と飛行時間(飛行開始 t_1 , 飛行終了 t_2)と印加電圧である。これらの信号は必要に応じてアンプによる増幅や時間-デジタル変換機(Time-to-Digital Converter; 以後 TDC)などの信号変換が施されに PC に入力される。(図 2-17)に本研究で使用した AP におけるこれら信号処理の概略図を示す。

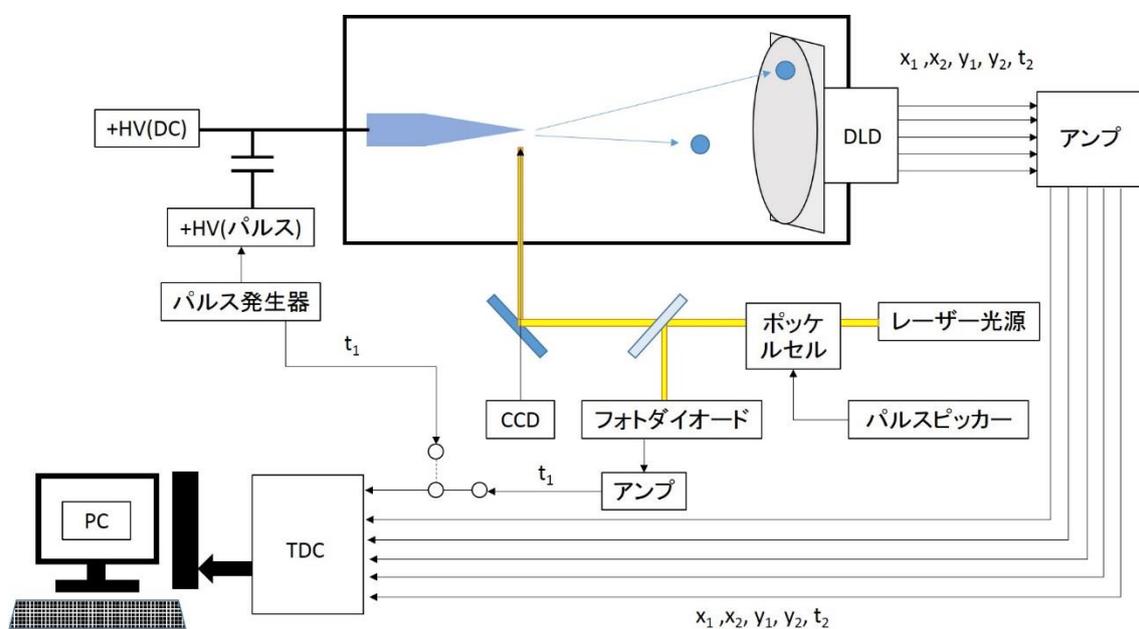


図 2-17 AP における装置全体の信号処理系統の模式図

2.5 試料作製法

2.5.1 電解研磨法

最も簡便で一般的なアトムプローブ用試料作製方法として、電解研磨法(Electropolishing Method)がある。電解研磨とは、電気分解のときにアノードの金属が溶解することを利用した研磨方法である^[11]。アノードに研磨を行いたい金属を用いて電流を流すと、金属が陽イオンとして溶液中に溶け出す。(図 2-18)に電解研磨の模式図を示す。このとき、金属表面から溶け出した金属イオンは、粘膜層を形成する。電解研磨液は電気抵抗が低く導通が良いのに対して、粘液層は逆に電気抵抗が高く電気をあまり通さない。金属表面には凹凸があるため、凹部は粘液層が厚く、凸部は粘液層が薄くなる。よって電気抵抗の小さい凸部が優先的に研磨され、表面が均一に平滑化される。また、金属線を研磨する場合、先端は他の部分と比べて電解液に触れる表面積が広いいため、若干研磨の進行が速い。そのため、針状のプロファイラを得ることができる。

本研究室では、(図 2-19)に示すような装置を使用して試料の電解研磨を行った。まず、材料に適した溶液(表 2-2)を容器に入れ、Ni 製のリング状の電極に溶液の膜をはり、対電極を溶液中に浸しておく。次に、リング状の電極を溶液からわずか上方に配置し、リング状電極の中を通り、溶液に浸るように試料を設置する。そして、電圧を印加するとリング電極の膜と溶液中で電解研磨が始まる。このリング電極を用いる大きな利点は、電解研磨の終了時に膜から下の試料はちぎれて落ちるため、溶液とリングに張られた膜の導通が途切れ、それ以上の電解研磨が起こらないことにある。それによって、最も細い状態で研磨を終了させることができるため、理想的な針状試料が作製できる。その後、研磨し終わった針は、イオン交換水、エタノールの順番で洗浄した。

この電解研磨法が適応可能な試料は、導電性が十分あるものに限られており、また、異なる材料の層が存在すると電解の影響を受けやすい層が優先的に研磨されてしまうため、この方法は適さない。

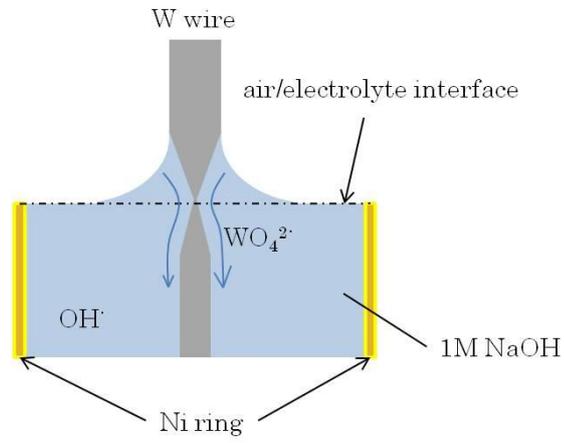


図 2-18 W の電解研磨の模式図

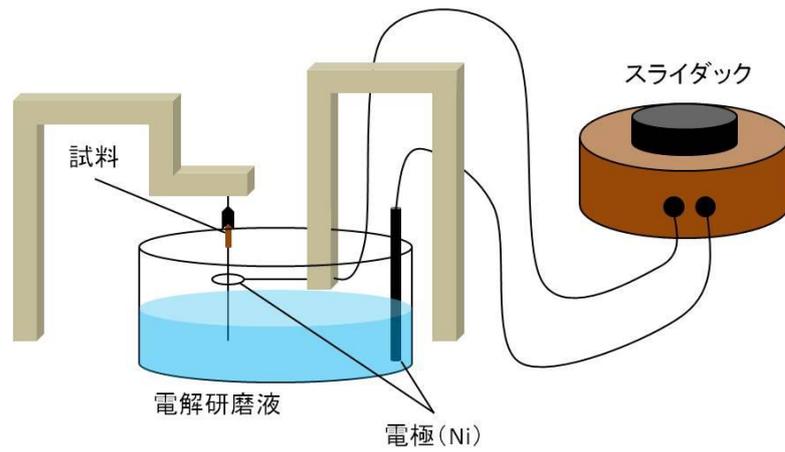


図 2-19 電解研磨装置の写真

表 2-2 各材料の電解研磨法^[12]

Material	Electrolyte	Condition
Aluminum alloys	a) 1-10% perchloric acid in methanol b) 25-30% HNO ₃ in methanol c) 80% HNO ₃ in water	5-10 V AC: -10°C 5-7 V DC: -30°C 3 V AC: 0°C
Boron	KOH or NaNO ₃	10-20 V AC: molten
Chromium	as iron	as iron
Cobalt alloys	1 st) 25% chromic acid in water 2 nd) 10% HCl in water	6 V AC 3.2 V AC: stainless steel counter electrode
Copper alloys	a) 1 st) 70% orthophosphoric acid in water 2 nd) 100% orthophosphoric acid b) 10 g Na ₂ CrO ₄ ·4H ₂ O in 100 ml acetic acid	1-5 V AC or 16 V DC: copper counter electrode 8-15 V DC
Gold	20 wt % KCN in water	4-5 V DC
Iridium	30% chromic acid in water	~10 V AC
Iron alloys and steels	1 st) 25% perchloric acid (70%) in glacial acetic acid 2 nd) 2% perchloric acid in 2-butoxyethanol	10-25 V DC 10-25 V DC
Manganese alloys	as iron	as iron
Molybdenum	a) 5M NaOH in water b) 12% H ₂ SO ₄ in water	6 V AC 6 V DC
Nickel alloys	1 st) 10% perchloric acid (70%), 20% glycerol in ethanol 2 nd) 2% perchloric acid in 2-butoxyethanol	22 V DC 25 V DC
Niobium	10% HF in HNO ₃	1-3 V DC
Platinum	80% NaNO ₃ , 20% NaCl	3-5 V DC: molten

Rhenium	50% H ₃ PO ₄ in H ₂ O ₂ (30% weight per unit volume)	3·9 V DC
Ruthenium	25% KCl or KOH in water	1·5-30 V AC
Tantalum	45% HF, 22% H ₂ SO ₄ 22% H ₃ PO ₄ in acetic acid	15 V DC: Platinum counter electrode
Titanium	6% perchloric acid, 34% n-butanol in methanol (circulating electrode)	50-60 V DC: -50°C
Tungsten	5% NaOH in water	1·5 V AC
Vanadium	15% H ₂ SO ₄ in methanol	6·5 V DC
Zirconium and Uranium alloys	as iron	as iron

2.5.2 化学研磨法

化学研磨法は導電性の低い材料でも研磨することができる方法である。この方法では針状に加工した材料に応じた溶液に浸すことで材料が溶解し、針状の試料が得られる^[21]。(表 2-3)に材料と溶液の組み合わせを示す。化学研磨では、エッチング速度が面方向に依存する。また、溶解の仕方が異なる二種類以上の材質を持つ試料を研磨する場合、溶解しやすい方が選択的に研磨されてしまうという問題点を持っている。そのため、研磨できる対象物が限られてしまう。

表 2-3 各材料に適した化学研磨液^[13]

Material	Solution
Gallium Arsenide	44% H ₂ SO ₄ , 28% H ₂ O ₂ (30% weight per unit volume of solution) in water
Gallium-Indium Arsenide	0.5% H ₂ O ₂ , 0.5% H ₂ SO ₄ in water
Gallium Phosphide	25% HNO ₃ in HCl
Nb ₃ Sn	10% HF in HNO ₃
Silicon	30-50% HF in HNO ₃

2.5.3 収束イオンビーム法

収束イオンビーム(Focused Ion Beam; 以後 FIB)法は、電解研磨法や化学研磨法のようにエッチングできる材料に制約がない。また、狙った部位をピンポイントで削り出せるため、半導体試料の作製などにも広く応用されている。FIB は、電界放出型イオン源、1 段または 2 段の静電レンズと絞り、軸合わせ電極、非点補正電極、ビーム偏向走査電極などからなるイオン銃によって作り出される。高輝度電界放出型イオン源の代表は液体金属イオン源(Liquid Metal Ion Source; 以後 LMIS)である。(図 2-20)に LMIS の模式図を示す^[24]。ガリウムに代表される低融点・低蒸気圧の金属を融点以上に加熱して流動性を持たせ、タングステンなどの高融点金属の針の表面を濡らした状態にする。針が正となるように引き出し電極との間に電圧を印加していくと、電界の力により液体金属が引き出し電極の方へ引っ張られるが、液体金属の強い表面張力が球面を保とうとする。印加する電圧をさらに大きくしていくと、先端の曲率半径が小さくなるとともに先端に集中している電界も強くなり、電界強度が数十 V/nm 程度に達すると表面の分極した原子がイオン化して放出される。FIB では、この放出されたガリウムイオンを一次イオンとして、試料の観察や加工に利用する。細く絞ったイオンビームを試料に照射すると、電子や二次イオンが試料表面から放出される。イオンビームを走査し、これらの電子や二次イオンを検出することで、走査型イオン顕微鏡(Scanning Ion Microscope; 以後 SIM)像を観察できる。SIM 像は走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; 以後 SEM)像と比較すると分解能に劣るが、極表面の形態情報、元素、結晶方位による二次電子放出率の違いがコントラストとして表れる。細く絞ったイオンビームを試料に照射すると、スパッタリングによる微細加工ができる。スパッタリングの速度は、単位面積当たりの電流密度に比例する。特に FIB の場合、元素によるスパッタリング速度の差はそれほど大きくないため、異なる物質界面の研究に適している。そのため、電解研磨や化学研磨では削れ易さの違いにより理想的な針状に整形できない複合材料でも、針状加工が行える。FIB の優れている点は、試料の加工領域を観察しながら、1 μm 以下の位置精度と 100 nm 以下の極めて薄い加工ができることである。この FIB によるスパッタリングを用いた針状試料の作製方法として最も多く利用されているのが、annular milling 法である^[14]。annular milling 法はドーナツ型の走査を用いて試料を加工する方法であり、現在最も用いられている方法である。annular milling 法の概略図を(図 2-21)に示す。まず、試料の中心軸がイオンビームカラムの中心軸と同じになるように試料をセットする。このとき、試料が電解研磨法などによりある程度加工できる場合は、FIB による加工時間を短縮するため、あらかじめ加工しておく方がよい。次にイオンビームをドーナツ型の走査で照射し、試料を加工する。このとき、ドーナツ型走査の外径は、実際に加工する部分よりも少し大きめにしておく。もし加工範囲を小さく設定してしまうと、加工範囲の外側に突起部分ができてしまい(図 2-22)、AP 分析を行う際にその部分から電界蒸発してしまう可能性が生じる。また、イオンビームの広がりにより、加工範囲の内側は指定した範囲よりも小

さくなるため、被分析箇所まで削り取ってしまわないようドーナツ型走査の内径は実際に加工する範囲よりも少し大きめにしておく。このドーナツ型加工の内径と外径を小さくしながら繰り返すと、最終的に針状の試料ができあがる。この際、イオンビームの電流値も小さくするとビーム径を小さくでき、また加工速度も減少するため、加工精度を向上させることができる。イオンビームの照射時間やドーナツ型走査の大きさなどの加工条件は試料によって様々であるため、実際の加工では経験的な部分が大きく、非常に高い技術と知識が要求される。

FIB では、原料ガスを細いノズルから試料表面に吹き付け、吸着した原料ガスをイオンビームによって分解・成長させる化学気相成長(Chemical Vapor Deposition; 以後 CVD)を行うことができる^[15]。これを FIB-CVD 法と呼ぶ。FIB-CVD 法の模式図を(図 2-23)に示す。電子線(Electron Beam; 以後 EB)を用いた際は EB-CVD 方と呼ぶ。FIB によって分解された原料ガスは、不揮発性の分解生成物を局所的に成長させ、固化する。FIB 操作を繰り返すことにより、膜を任意の厚さに成長させることができる。原料ガスとしては、膜成分原子を多く含み、かつ単層吸着しやすいガスが望ましい。このような高速の膜成長速度を持つ原料ガス種として、カーボン堆積用のフェナントレン($C_{14}H_{10}$)が挙げられる。また、導電性が得られる金属堆積用の原料ガス種としては、ヘキサカルボニルタングステン($W(CO)_6$)などが挙げられる。カーボン膜やタングステンなどの金属膜はいずれもイオンビームからのガリウムなどの不純物を含んだアモルファス膜である。本研究室の FIB 装置では、2 種類の原料ガスを使用可能であり、C と Pt の CVD が可能である。

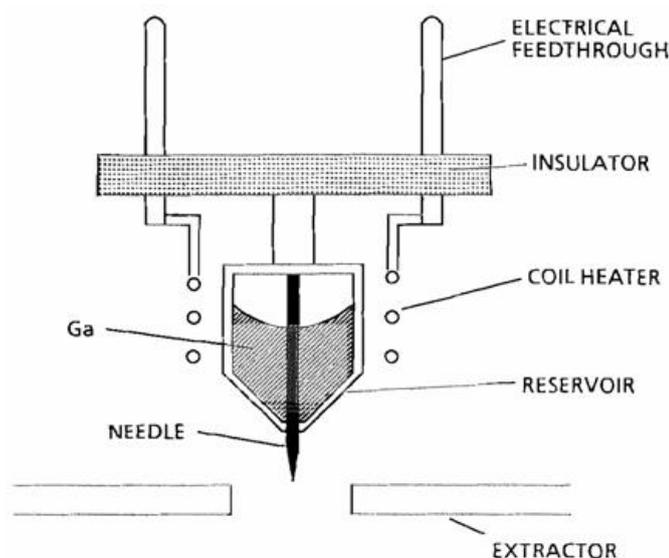


図 2-20 LMIS の模式図^[15]

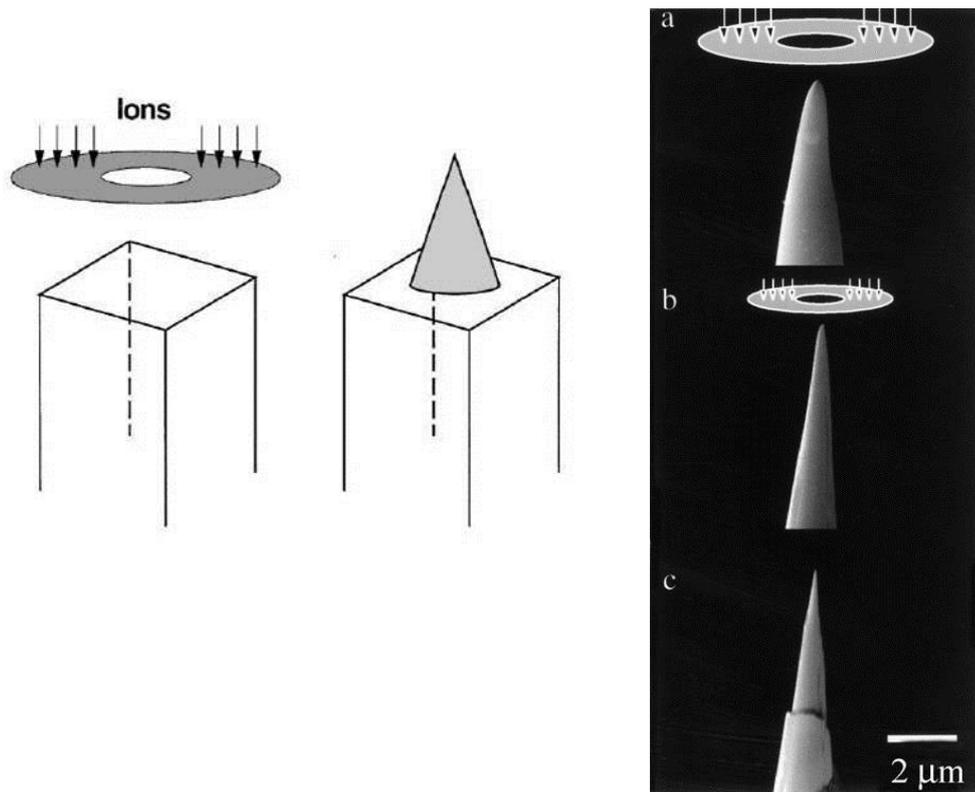


図 2-21 annular milling 法の模式図と加工中の SEM 像

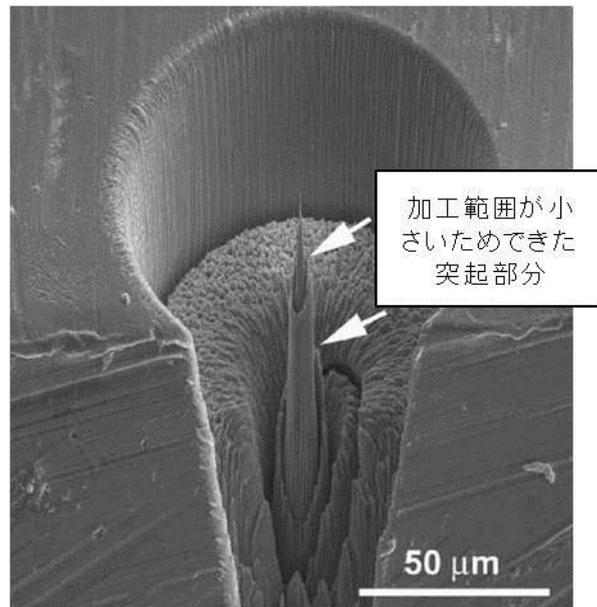


図 2-22 加工範囲外側の突起^[16]

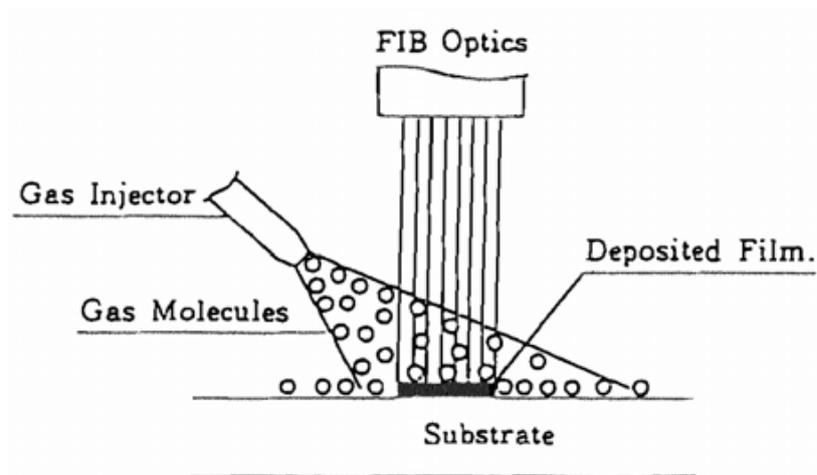


図 2-23 FIB-CVD 法の模式図^[15]

2.6 アトムプローブ分析の手順と流れ

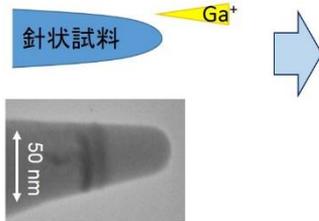
2.6.1 試料作製・形状観察

(図 2-24)に AP 分析の試料作製から解析までの手順を示す。試料作製法については前述したようにいくつか種類があるが、もっとも汎用性の高い FIB 法について述べる^[25, 26]。あらかじめ分析対象となる物質を、おおよそ 1 cm 角以下の試料片となるように必要な場合は、破断若しくは機械的研磨を行う。この試料片を FIB 加工装置(本研究の場合は SMI3050SE(SIINT 社製))へ導入する。SEM で対象を破壊しないように観察し、目的のナノ組織部分に EB-CVD 法によって保護膜を作製する。この保護膜の周りに FIB を用いて深さ 10 μm 程度の溝を掘る。その後 FIB に対して試料台を 55°傾け、保護膜ごと目的の部分をマイクロマンピレーターの FIB プロブ先端に FIB-CVD 法によって接着する。接着後、55°に傾けることによって見えるようになった底の部分を FIB によって切り離すことで、目的のナノ組織部分の試料片切り出しを行える。その後、予め電解研磨によって作製していた W 針の先端にこの試料片を FIB-CVD によって固着し、FIB プロブから切り離すことによって W 針の先端に目的のナノ組織を固着することができる。ここまでの FIB を用いた一連の作業を「FIB マイクロサンプリング法」や「FIB リフトアウト法」などと呼ぶ。最終的には前述した annular milling 法によって試料を針状に加工する(§ 2.5.3)。FIB を用いた試料作成法の概念図と加工途中の SEM 像(または SIM 像)を(図 2-25)に示す。

FIB 法によって作製された針状試料は、目的の構造が試料先端部にあることの確認や、曲率半径の測定のために、TEM によって観察される。TEM の代わりに、コールド型の FE-SEM のように非常に空間分解能の高い SEM による観察が行われる場合もある。本研究では TEM(JEM-1010(JEOL 社製))によって最終的な形状を評価した。

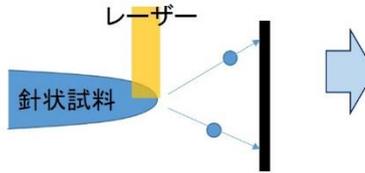
AP分析の流れ

試料作製・形状観察



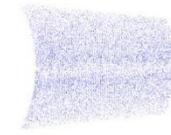
- ①目的の材料で針状試料の作製
 - ・FIB法
 - ・電解研磨法
 - ・化学研磨法
- ②TEMなどで形状観察
 - ・曲率半径の目安
 - ・構造評価

試料導入・測定



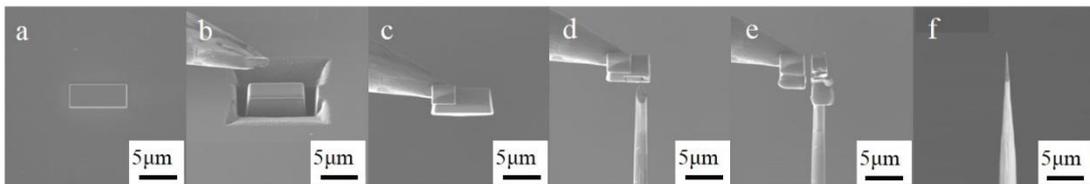
- ③試料導入
 - ・試料ホルダーへの導入
 - ・電極の位置あわせ
 - ・予備排気
- ④測定条件の設定
 - ・レーザー条件
 - ・印加電圧
 - ・電界蒸発レート

再構築計算・解析



- ⑤再構築計算
 - ・適切なパラメータの入力
- ⑥解析と評価
 - ・任意軸(深さ)濃度プロファイル
 - ・等濃度面
 - ・クラスター解析

図 2-24 AP 分析の試料作製から解析までの手順



サンプル切り出し → 土台針上に接着 → 針状に削る

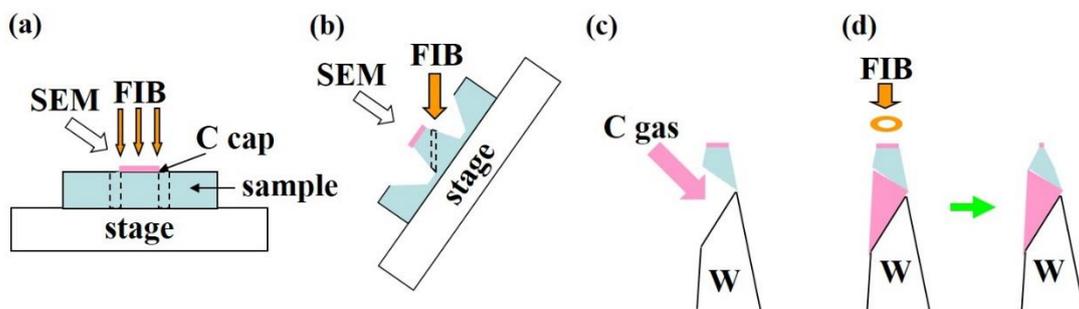


図 2-25 FIB を用いた試料作成法の概念図と加工途中の SEM 像(または SIM 像)

2.6.2 試料導入・測定

試料交換は、主に(図 2-27)に示したパーツを出し入れすることにより行う。まず、(図 2-27(a))のパーツの四つ割れになっている部分に試料が圧接された銅チューブを差し込み、(図 2-27(b))の中に入れ込むと、(図 2-27(c))のような形になる。最後に後方からネジ止めすれば、試料交換部ができあがる。

次に、試料台に試料交換部を挿入するため、(図 2-28)に示したような治具を用いる。この治具は、前方と後方とがネジによって繋がれており、ネジを緩めると(図 2-28(b))のようになり、締めると(図 2-28(a))のようになる。また、先端が四つ割れになっていることにより、試料交換部後方に突き刺した後、ネジを締めることで(図 2-28(c))のように試料交換部を固定することができる。最後に、(図 2-29)のように試料台内部へ試料交換部を挿入し、治具のネジを緩めて治具だけを抜き取ることで、試料交換が完了する。

試料と微傷引出電極の位置を合わせ終わった試料台は、AP 測定のためチャンバー内に導入される。ここでは 2.1 の(図 2-2)を用いて、本研究室 AP 装置への試料導入を説明する。

まず、V2, V5 が完全に閉まっていることを確認してから、リーク弁を開き、第一交換室を大気開放する。この第一交換室の蓋を取り外すと、ロッド付きの試料台受けが付いているため、そこに位置合わせを行った試料台を乗せ、第一交換室へと戻す。次に、第一交換室の荒引きを行うため、V2, V4 が閉まっていることを確認してから、V5 を開き RP2 によって第一交換室を荒引く。このとき、誤って V4 を開いたまま V5 を開けてしまうと、大気圧にある第一交換室の空気が TMP3 に流れ込み、TMP3 の故障につながる可能性がある。第一交換室の真空度が 10^{-1} Pa オーダーまで下がったら、V5 を閉じ、V4, V2 を開ける。第一交換室のロッドを押し込むと試料台を第二交換室へと移動できるので、第二交換室のビューポートのちょうど真ん中あたりに試料台が来るよう、ゆっくりと押し込む。メインチャンバーと第二交換室の軸上には再びロッドが付いているため、試料台後方に付いているねじ穴にロッドを差し込む。ロッドの移し替えが終わると、第一交換室のロッドをゆっくりと引き、元の位置に戻したところで V2 を閉める。この第二交換室では、メインチャンバーの真空度の低下を防ぐため、約 2 時間待機させる。待機後、G2 の表示が G1 の表示に近いことを確認し、V1 を開いて試料をメインチャンバーに移す。メインチャンバー内の試料ホルダーに試料台が挿入できたら、ロッドを回して試料台から取り外す。試料ホルダーへ上手く試料台が入らないときは、試料ホルダーから出ているガイドに沿わせてやると入りやすい。試料台から取り外したロッドを元に戻し、V1 を閉める。最後に、試料台から出ている電極に高圧電源端子を接触させることで、AP 測定のできる環境が整う。

メインチャンバーの真空度が 10^{-8} Pa オーダーであることを確認し、直流電源のマイナス側に高圧ケーブルを接続する。検出器のカウント数に注意しながら徐々に負電圧を印加していき、電界放射を確認する。電界放射の起こる電圧値を調べることで、電界蒸発が起こるおおよその電圧値(電界放射の起こる電圧値の約 10 倍)を見積もることができる。さらに電

界放射から検出器中心と電界放射像の中心の位置あわせを行うことで、高精度な AP 測定を行うことができる。

直流電圧のプラス側にケーブルを繋ぎ変え、パルス電圧またはレーザーパルスを各条件値に設定する。レーザーパルスを用いる場合は、CCD カメラの映像を見ながらレーザー光が試料先端に照射されるよう、位置の調整を行う。MCP のカウント数を見ながら徐々に印加電圧を上げていき、電界蒸発が起こると思われる電圧(電界放射の起こる電圧値の約 10 倍)より少し低い電圧に一度設定する。パルス電圧は、全体の印加電圧の 15~20%程度になるように印加する。1 秒間にあまり多くのイオンを検出しすぎると、位置情報と検出順などの情報が得られず、正確なデータが得られない。そこで、電圧パルス(1 kHz)やレーザーパルス(5 kHz)の 1%以下のカウント速度で毎秒イオンが検出されるように、レーザー強度もしくは印加電圧を調節する。

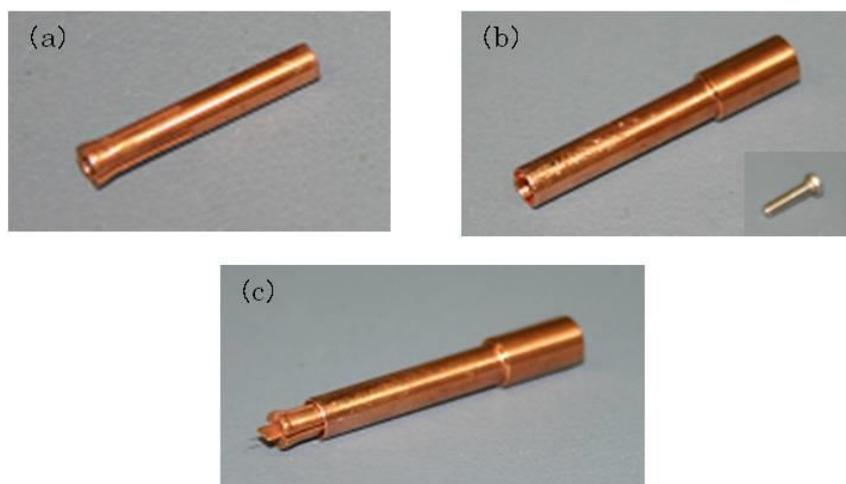


図 2-27 試料交換部

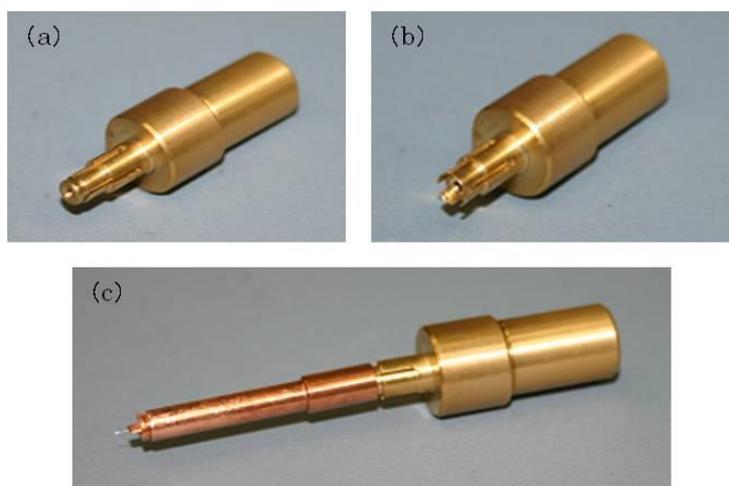


図 2-28 試料交換用治具

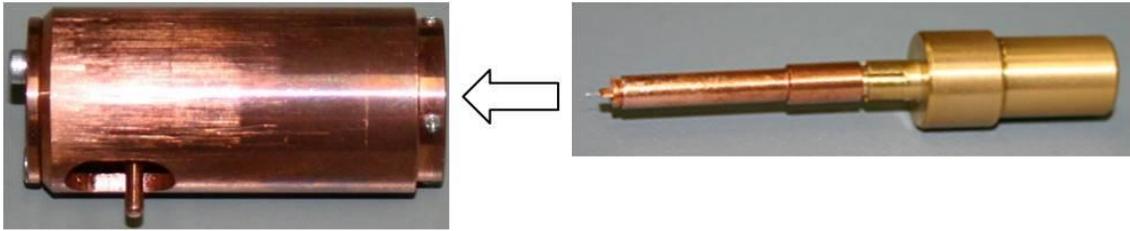


図 2-29 試料台への試料交換部の挿入

2.6.3 再構築計算・解析

ここまでの時点で得られたデータは二次元検出位置(x, y)、検出順序(i)、飛行時間(t)である。ナノ材料解析を行うためにはこれらのデータを三次元で再構築しなければならない。本研究で使用した AP の再構築ソフトウェアは独自に開発したものである。市販品の AP では Ivas という再構築・解析ソフトウェアが用いられているが、再構築計算の基本的な原理は同じである[17]。

ここでは最も基本的な再構築法について述べる。まず、検出位置からの二次元平面座標の決定法について記述する。(図 2-30)に再構築計算に必要な試料と検出器間の各パラメーターを図示する。

xy 方向が試料軸と直行する方向、z 軸は試料軸と平行方向と定義する。電界蒸発したイオンと 2 次元位置検出器との衝突箇所を X_a と Y_a とおく。試料上の推定される xy 座標を X と Y とおく。これらの関係は以下の式で表される。

$$X_d = X_a d_x - \frac{d_x}{2}, \quad Y_d = Y_a d_y - \frac{d_y}{2} \quad (\text{式 2-2})$$

d_x 、 d_y は検出器の xy 方向のそれぞれの長さである。

$$X = \frac{X_d}{M}, \quad Y = \frac{Y_d}{M} \quad (\text{式 2-3})$$

ここで拡大率 M は次のように近似される。

$$M = \frac{\delta}{\xi r_i} \quad (\text{式 2-4})$$

ξ は結像圧縮因子として扱われる投影パラメーター (Image compression factor)、 r_i は試料の曲率半径、 δ は試料から検出器までの距離である。また結像圧縮因子 ξ は(図 2-30)中の θ と θ' を用いて以下の式で決定される。結像圧縮因子 ξ は検出器上の電界イオン像から求めることができる。

$$\xi = \frac{\theta}{\theta'} \quad (\text{式 2-5})$$

試料が電界蒸発するにつれて、試料の曲率半径は大きくなり、それに伴い拡大率は小さくなる。イオンが1つずつ電界蒸発した後に、毎回試料の曲率半径を測定することは困難である。そこで試料に印加した電圧 V との関係から、試料半径を推定する。

$$r_t = \frac{V}{kF} \quad (\text{式 2-6})$$

F は試料先端の電界蒸発時の電界、 k は試料形状などによって決定される電界を低減させる電界係数 (Field factor) である。TEM や FIM などでは AP とは独立して試料半径を決定することができれば、 kF を算出することができる。一般的な AP において k の値は 2~5 を取る。この値はより鋭角でかつ細長い試料ほど小さくなる。

z 座標はイオンが検出器に到達した順序から決定される。それぞれのイオンが検出器に到達するごとに、イオンの z 方向位置は Z_i ずつ増加する。 Z_i は次の式から求められる。

$$Z_i = \frac{\Omega_i}{\zeta A_d} = \frac{\Omega_i}{V_i^2} \left[\frac{(\delta k F)^2}{\zeta d_x d_y \xi^2} \right] \quad (\text{式 2-7})$$

ここで Ω_i は i 番目に検出されたイオンの原子体積、 V_i はイオンが電界蒸発するために試料に印加した有効電圧、 A_d は検出有効面積、 ζ は検出器の検出効率である。上式に含まれる値は分析から得られる定数である。体積が水増しされないように、電界蒸発したイオンだけをこの計算で処理しなければならない。そのため非常に高い S/N が求められる。また残留ガスなどの電界イオン化のよって検出されたイオンも除去しなければならないため、測定は常に超高真空で行われる。

単一相物質の分析では通常 Q_i は物質の平均原子体積で置き換えられる。 Q の平均は計算を簡略化する。原子体積は構造の単位セル内部の体積 v_u と原子数 n_u から計算する。つま

り、 $Q=v_u/n_u$ から求める。異なる原子体積を持つ材料では、それぞれの原子体積に応じた値を用いる必要がある。

n 番目に検出された原子の z 座標 Z はそれまでに検出された原子の z 座標の合計であり、

$$Z = \sum_{i=1}^{n-1} Z_i \quad (\text{式 2-8})$$

試料表面には曲率があるため z 座標には補正 Z' を加える必要がある。

$$Z = Z + Z' = Z + r_t - \sqrt{r_t^2 - (x^2 + y^2)} \quad (\text{式 2-9})$$

試料の先端は半球型であると仮定しているため、この補正がないと再構築試料内の結晶面が歪むことになる。

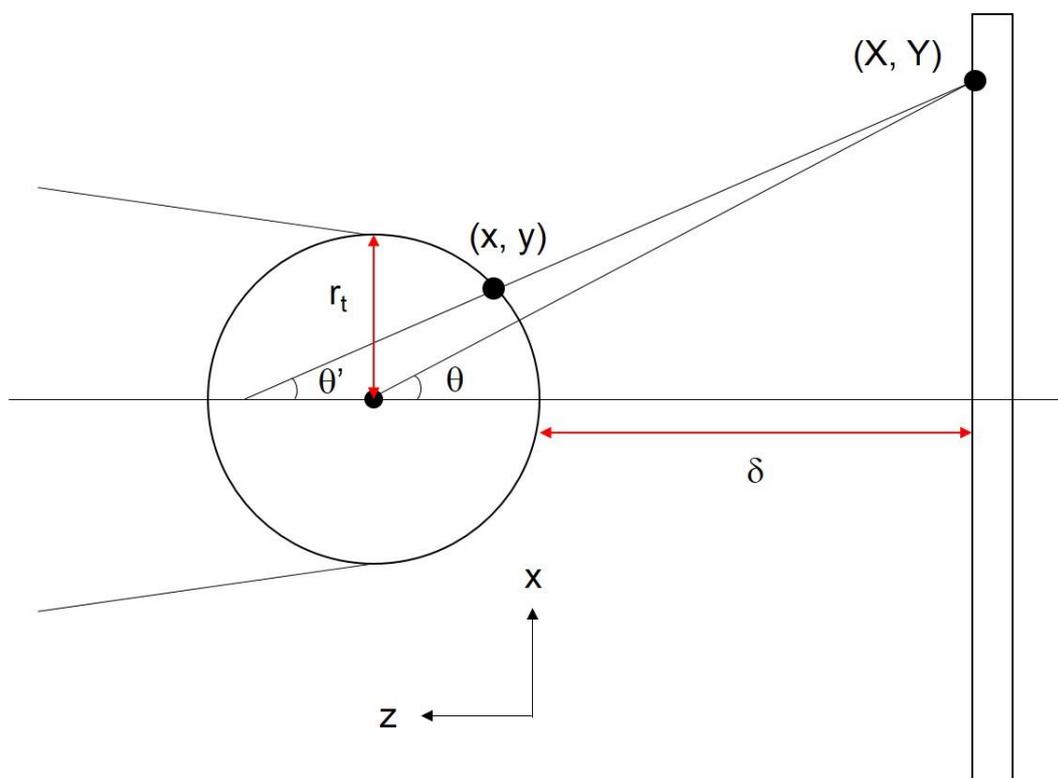


図 2-30 再構築計算に用いた試料と検出器間の各パラメーター

参考文献 (第二章)

- [1] <https://kaken.nii.ac.jp/pdf/2010/seika/jsps/12601/18GS0204seika.pdf>
- [2] N. Mayama *et al.*, *Surf. Inter. Anal.* **42**, 1616 (2010).
- [3] N. Mayama *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7**, 35 (2009).
- [4] T. Kaneko *et al.*, *Surf. Inter. Anal.* **40**, 1688 (2008).
- [5] Y. Hanaoka *et al.*, *J. Surf. Anal.* **17**, 237 (2011).
- [6] 小宮宗治 著, “わかりやすい真空技術” オーム社
- [7] ㈱アルバック 編集, “真空ハンドブック” オーム社
- [8] N. Mayama *et al.*, *Surf. Inter. Anal.* **40**, 1610 (2008).
- [9] S. Ito *et al.*, *Surf. Inter. Anal.* **40**, 1696 (2008).
- [10] A. Cerezo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 154103 (2006).
- [11] J.E. Fasth, B. Loberg and H. Norden, *J. Sci. Instrum.* **44**, 1044 (1967).
- [12] M.K. Miller, *Atom Probe Tomography* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 200).
- [13] E.W. Müller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy and Applications* (Elsevier, New York, 1969).
- [14] M.K. Miller *et al.*, *Ultramicroscopy* **102**, 287 (2005).
- [15] 足立達哉: 電子顕微鏡, 30 (3), 237
- [16] M.K. Miller *et al.*, *Microsc. Microanal.* **13**, 428 (2007).
- [17] P. Bas *et al.*, *Applied Surface Science* **87/88**, 298 (1995).

第三章 試料破壊の抑制法の開発

本章では試料破壊のメカニズムとその抑制方法について記述する。AP では測定中に高電圧を試料に印加しているため静電場による応力が試料に加わり、機械的強度の低い部分から試料破壊を起こす。そのため試料破壊を防ぐための様々な手法が研究・開発され、従来よりもその頻度は激減したが、未だに試料破壊は頻発し、十分な分析成功率には到達していない。そのため本研究で従来の抑制法とは原理的に全く異なる新たな抑制法である“後方局所電極”による電界応力の軽減を行った。

3.1 緒言

AP では、原理上試料に高電圧を印加するため試料先端には静電場による応力(電界応力)が発生し、これにより試料破壊が頻発する^[1-3]。破壊前後の試料の TEM 像を(図 3-1)に示す。特に導電性の低い材料や電界蒸発閾値の高い材料においては試料破壊が先行し、測定が非常に困難である。そのため定常電圧とレーザーパワーの比率を変更したり、比較的高い試料温度(通常は熱振動による空間分解能の悪化を防ぐため 60 K 以下)で測定するなどの対処法があるが^[4]、熱の影響が顕著に現れ、理想的なデータの取得は困難である。現在最も有効な方法は試料の前方に引出電極を設置し、効率よく効率先端に高電界を発生させることである^[5, 6]。

試料上の任意の点に働く電界応力はその点での電界強度に大きく依存する。そのため、新たに試料後方に電極(後方局所電極)を設置し、周辺の電界を制御することにより、電界応力の軽減を行った。後方局所電極の導入により、電界蒸発が起きる試料先端の電界のみを維持したまま、それ以外の部分の電界を選択的に軽減させることが可能であるため、電界応力の軽減が行える。

電界応力の軽減を確認するために、シミュレーションと実験の両面から後方局所電極の評価を行った。実際の測定において、従来の 3 倍の電圧まで試料破壊が起こらなくなることが確認された。加えて後方局所電極はレンズのような機能を持ち、イオンの飛行方向を従来よりも集束させることができる。そのため検出器を大きくしなくても、より広角な検出が可能となり、分析範囲が広がった。本成果により、試料破壊の頻度が激減したため、デバイスの故障解析において AP が非常に有効な分析法として確立されることが期待できる。さらに、これまで試料破壊が先行し分析が困難であった材料の AP 分析が可能となる。

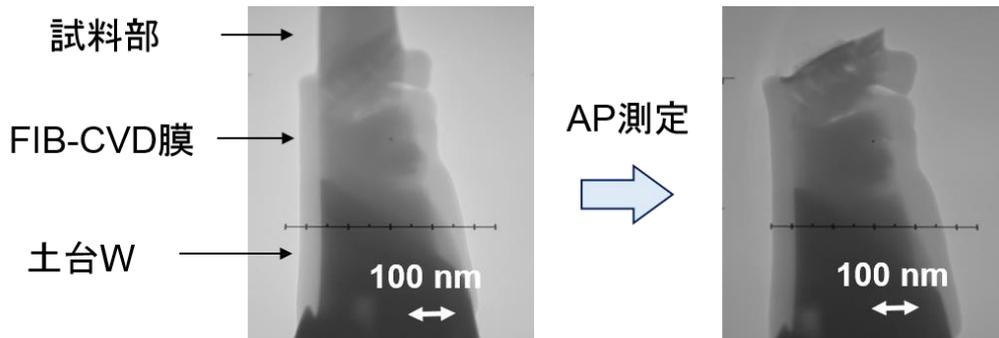


図 3-1 破壊前後の試料の TEM 像

3.2 試料破壊のメカニズム

電界蒸発には 10 V/nm 以上という非常に強い電界が必要となる。代表的な元素の電界蒸発電界強度を(表 3-1)に示す^[7]。これは電子線の発生源などに用いられる電界放射よりさらにひと桁以上高い電界である。このような電界を作り出すことは現在の技術をもってしても容易ではないが、先端の曲率半径が 100 nm 以下となる非常に鋭い針状の試料を用いることにより 10 kV 程度の電圧で電界蒸発に必要な電界を作り出すことが可能となる。しかし同時に、試料を鋭利にするほど試料自体の機械的強度は低下してしまう。このため、AP 分析ではこの強電界による応力により試料先端部分で破壊が頻繁に起こる^[8, 9]。

試料の表面上のそれぞれの点に働く電界応力は、電界 F から導出される下式(式 3-1)で求めることができる^{[10], [11]}。またこの計算において仮定した試料形状を(図 3-2)に示す。

$$\bar{\sigma} = \frac{\epsilon_0 F^2}{8\pi} \quad (\text{式 3-1})$$

全体として試料の応力状態を特徴付ける応力要因をフィッティングする問題はまだ解決されていない。しかしながら、試料の形状がわかっている場合、試料中のすべての面上の応力の平均値を決定することは可能である。

(図 3-1)は $z=z_0$ で切られた $r=R(z)$ の試料を示す。先端からその面まで試料表面全体に働く電界応力は z 方向において次式で表される^[12]。

$$F_z = \iint \frac{\epsilon_0 E^2}{8\pi} \cos \alpha \, ds \quad (\text{式 3-2})$$

ここで ds は、 z 軸と試料表面の法線が作る角度 α の表面要素で、積分は先端から平面まで

の試料表面に働く。

今、 dl は軸を含む表面、平面の線成分と定義され、(式 3-2)は以下ようになる。

$$F_z = \int_0^{r_0} \frac{\varepsilon_0 E^2 dr}{8\pi dl} 2\pi r dl = \int_0^{r_0} \frac{\varepsilon_0 E^2}{4} r dr \quad (\text{式 3-3})$$

ここで、 $r_0 = R(z_0)$ である。

また、(式 3-3)において用いられている電界 E の値は z_0 に依存する。電界 E は試料形状を考慮に入れ、下式でもとめることができる。

$$E = -\frac{V_0}{[\rho + R(z)^2]^{\frac{1}{2}} \ln \frac{1}{2} \left[\frac{\rho}{c} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{式 3-4})$$

ここで $z_0 < z_c$ のとき(ここで、 z_c は(式 3-4)で与えられる最大の値)、(式 3-3)を使って、平均標準応力 $\bar{\sigma}_{zz}$ は下式のようになる。

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{\varepsilon_0 V_0^2}{8\pi r_0^2 \left[\ln \left[\frac{R(L)}{L} \right] \right]^2} \quad (\text{式 3-5})$$

また $z_0 > z_c$ において電界 E は下式を用いなければならない。

$$E = -\frac{V_0 [1 + R'^2]^{\frac{1}{2}}}{L + 2 \ln R(2 + 2h)} \left[\frac{2}{R} (2 + 2h) - \frac{LR}{(2 + 2h)^2} \right] \quad (\text{式 3-6})$$

ここで、 $R' = \delta R(z) / \delta z$ である。また(式 3-6)の条件は $r \ll z$ で、試料の先端においてである。この計算は相当に複雑である [13], [14]。しかしながら、検出器が試料表面の電界にほぼ影響しないという結果が得られたため、電界は下式で求めることができる [15]。

$$E = -\frac{V_0}{\cos \beta R \ln R} \quad (\text{式 3-7})$$

ここで β は、試料先端の開き角の半分の値をとる。この集合で試料は $\beta =$ 一定によって十分に特徴を述べられる。また試料が筒状の場合 $\beta=0$ となる。そして(式 3-7)より $z_0 > z_c$ において試料に加わる平均標準応力 $\bar{\sigma}_{zz}$ は下式のようなになる。

$$\bar{\sigma}_{zz} = \frac{\varepsilon_0 V_0^2}{8\pi r_0^2 \left[\ln \left[\frac{R(L)}{L} \right] \right]^2} \ln \left[\frac{\rho^2 + r_c^2}{\rho^2} \right] + \frac{\varepsilon_0 V_0^2}{4\pi r_0 \cos^2 \beta} \left[\frac{1}{\ln r_c} - \frac{1}{\ln r_0} \right] \quad (\text{式 3-8})$$

ここで、 $\beta=\beta_1$ は試料の円錐部分で、 $\beta=0$ は試料の円柱部分である。

またこの式は適応範囲として試料先端半径 ρ に対し試料からスクリーンまでの距離が百万倍以上大きくなくてはならない。また、下の条件を満たさなければならない^[16]。

$$1.5 < -\ln[R(L)/L] < 8.5 \quad (\text{式 3-9})$$

よって、(式 3-5)、(式 3-8)より試料に加わる応力を算出することができる。

試料先端からの距離 z と電界応力の関係を(図 3-3)に示す。簡単に例を上げると、電解研磨により作製した AP 用の W 針状試料を電界蒸発させた場合、先端から 100 nm 部分で約 1 GPa もの応力が発生しているということになる。

AP 分析の実用材料への応用にはいくつか課題があるが、なかでも最大の問題点は試料破壊による分析の成功率の低さにある。故障解析への応用の場合、破壊分析である AP では分析の成功率は 100% でなければならない。そのため試料破壊の原因である電界応力の低減は AP 装置開発において最重要である。本章では後方局所電極の導入による電界応力の低減について述べる。また、その他の試料破壊防止のための手法についても述べる。

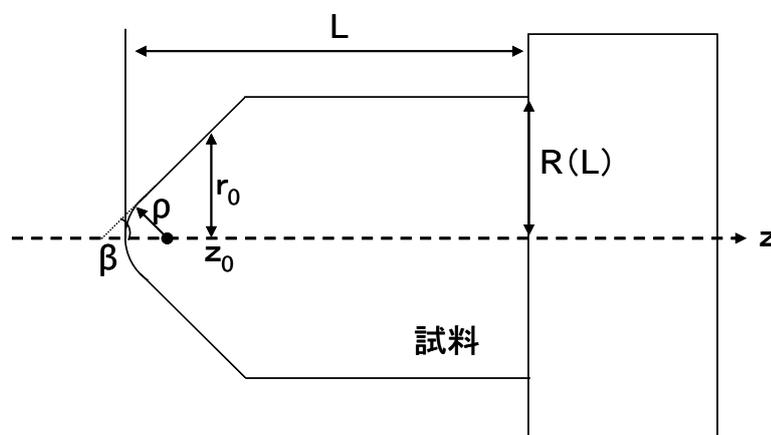


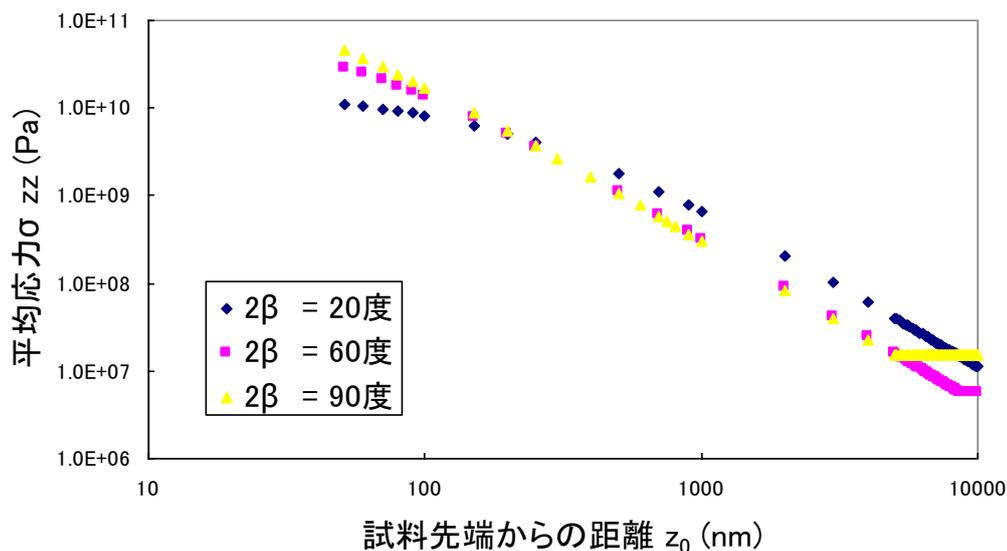
図 3-2 計算に用いた試料の模式図

表 3-1 各元素の電界蒸発閾値^[7]

I_1, I_2 and $I_3 = 1^{\text{st}}, 2^{\text{nd}}$ and 3^{rd} Ionization Potentials $\phi =$ Work Function

F_1, F_2 and $F_3 =$ Calculated evaporation fields for singly, doubly and triply charged ions.

Element	I_1	I_2	I_3	ϕ	F_1	F_2	F_3
Li	5.392	76.638	122.451	2.5	14	520	1000
B	8.3	25.15	37.9	4.6	64	79	103
C	11.26	24.38	47.89	4.34	142	103	155
Na	5.139	47.286	71.64	2.3	11	210	360
Mg	7.646	15.035	80.143	3.7	21	25	220
Al	5.986	18.828	28.477	4.1	19	35	50
Si	8.15	16.34	33.49	4.8	45	33	60
K	4.34	31.63	45.72	2.2	7	87	150
Ca	6.113	11871	50.91	2.7	19	18	100
Ti	6.82	13.58	27.49	4	41	26	43
Cr	6.766	16.5	30.96	4.6	27	29	51
Mn	7.435	15.64	33.67	3.8	30	30	60
Fe	7.9	16.16	30.651	4.4	42	33	54
Co	7.86	17.06	33.5	4.4	43	37	63
Ni	7.635	18.168	35.17	5	35	36	65
Cu	7.726	20.292	36.83	4.6	30	43	77
Zn	9.394	17.964	39.72	3.8	33	39	84
Ga	5.999	20.51	30.71	4.1	15	39	56
As	9.81	18.633	28.351	4.7	46	42	54
Zr	6.84	13.13	22.99	4.2	56	28	35
Mo	7.1	16.15	27.16	4.2	65	41	51
Ru	7.37	16.76	28.47	4.5	62	41	54
Pd	8.34	19.43	32.92	5	37	41	63
Ag	7.576	21.49	34.83	4.6	24	45	72
In	5.786	18.869	28.03	4.1	12	31	46
W	7.98	18	24	4.5	102	57	52
Re	7.88	17	26	5.1	82	45	49
Ir	9.1	17	27	5.3	80	44	50
Pt	9	18.56	28	5.3	63	45	53
Au	9.225	20.5	30	4.3	53	54	66
Pb	7.416	15.032	31.937	4.1	20	23	52



※ 計算条件	
試料先端に発生する電界	$E_t = 20 \text{ V/nm}$
先端曲率半径	$\rho = 50 \text{ nm}$
試料長さ	$L = 50 \text{ }\mu\text{m}$
試料太さ	$R(L) = 5 \text{ }\mu\text{m}$
先端楕円フィッティングの長径	$c = 50 \text{ nm}$

図 3-3 試料先端からの距離に対する電界応力の変化

3.3 引出電極の導入

前述のように、電界応力はその点における電界強度に大きく依存する。そのため、試料先端部分にのみ効率よく強い電界を発生させることが重要である。試料破壊抑制のための対策は様々な手法があるが、最も効果的であり広く使用されているものが引出電極の導入である。

1994年、金沢工業大学の西川らによって提案されたSAPは、走査可能な漏斗型の引出電極を試料表面の微細な突起に近づけることによって、微細な突起のみに高電界を発生させ、電界蒸発したイオンを質量分析することを可能とした (§ 1.6.6) [17]。これが引出電極の原理の誕生であり、この引出電極に着目した Tomas F. Kelly は 2003 年に引出電極を Local

Electrode と称して LEAP という現在最も広く使われている AP の市販装置を開発した。

引出電極は試料先端部分のみに選択的に強電界を集中させることができる。引出電極の効果を図 3-4)に示す。試料先端に発生する電界は多くの要因によって決定されるが、その中でも特に支配的なものが試料先端と電極間の電位勾配である。この勾配が急峻であるほど試料先端の電界は強くなる。つまり、ある任意の二点間に発生する電界は、その二点を持つ電位差と距離に大きく影響される。引出電極導入前では試料と検出器間に電位差を設けていたため、試料の大きさにくらべ非常に大きな距離があり、試料先端と根元部分で電位勾配に大きな差をつけることができていなかった。しかし、引出電極を導入することで、試料と電極の距離が試料の大きさに対して無視できない大きさになったため、試料先端部分と根元部分で電位勾配に大きな差を作ることが可能となった。これにより、試料先端部分のみ効率よく強電界を発生させることが可能となった。

我々の装置では試料先端から 100 μm のところに 100 μm の開口径をもつ引出電極を採用した。これにより引出電極導入前の 1/3 程度の電圧で電界蒸発に必要な電界を作ることが可能となった。

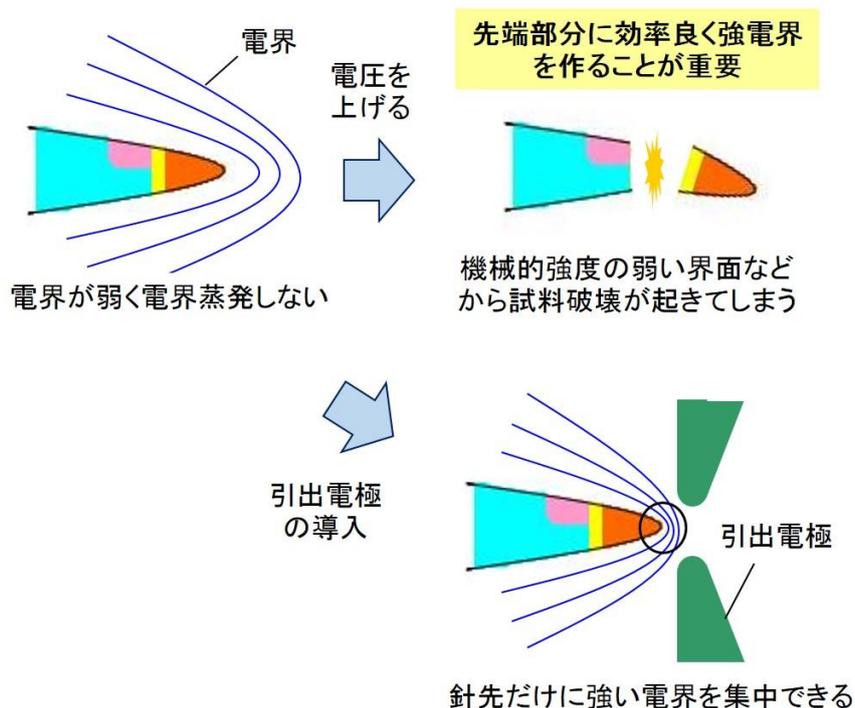


図 3-4 引出電極の効果の模式図

3.4 試料作製法の改良

AP では合金など金属材料の解析では電解研磨によって針状の試料を作製することができるが、電解研磨では固体中の目的の部分を針状の先端に合わせることは非常に困難である。さらに金属材料以外では電解研磨が行えないため半導体などの針状試料を作製することは困難である。また仮に半導体の電解研磨が行えたとしても、試料全体を導電性の低い材料で準備することは高電界を発生させる上で非常に効率が悪い。そこで AP では土台となる W 針の先端に目的の試料を FIB マイクロサンプリング法を用いて固定する手法が広く用いられている。

FIB を用いた試料作成法は既に第二章において述べたが、改めて簡単に試料作成法について説明する。まず、電解研磨した W の針状試料の先端部分を直径数 μm のところで FIB により切断する。次に、予め FIB を用いて切り出した試料片を FIB 装置内臓のマニピレーターを用いて前述の W 針の先端部分に乗せ、FIB-CVD 法を用いて両者を固着する。その後、試料片をマニピレーターから切り離し、annular milling 法を用いて FIB で針状に整形する。この手法を用いれば導電性の低い部分は先端の数 μm であり、効率よく電界を発生させることが可能である。また、FIB による加工が可能な材料であれば、どのような材料であっても目的部分を正確に試料先端に設置することができる。この手法が世界で広く使用されているが、この手法では土台となる W 針と試料片の間の接着力は FIB-CVD によるファンデルワールス力のみであり、このためこの接合部分からの電界応力による試料破壊が頻発した。

本研究室の山本らは、この接合部分に機械的強度を補足するために、接合部分に溝を掘り噛み合わせる手法を提案した。従来法と新手法の接合部分の模式図を(図 3-5)に示す。これにより、強度の低い CVD 堆積膜だけではなく、W 針土台と試料そのものの強度を利用して接合させているため、飛躍的に強度の向上が期待できる。山本らは接合部を様々な形状で作製し、実際に電圧を印加し強度の比較を行った。そして最適な形状を提案した^[18]。この固着法の改良により、固着部からの試料破壊の頻度は激減した。

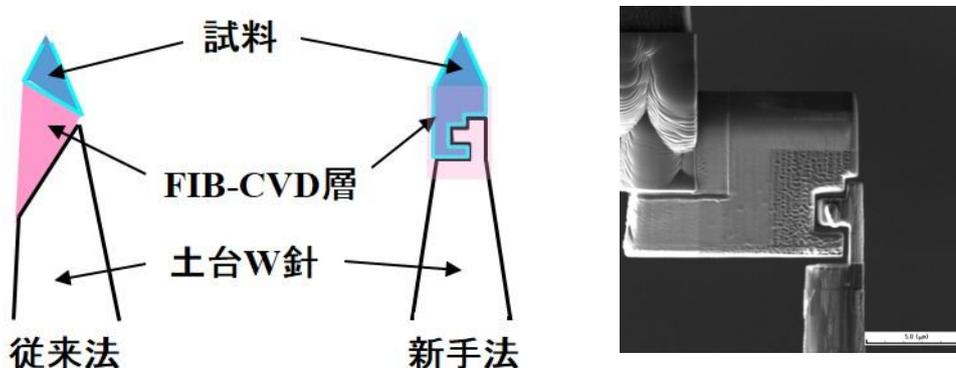


図 3-5 従来法と新手法における試料接合部の模式図(左)と新手法 SEM 像(右)

3.5 その他の破壊抑制法

その他の試料破壊抑制法について代表的なものを以下に列記する。

レーザーパルスの導入

元来、AP では飛行時間を測定するための電界蒸発のトリガーとして電圧パルスが用いられてきた。この場合、試料に印加される電圧は定常電圧と電圧パルスの和となる。トリガーにレーザーパルスを用いれば、試料に印加される電圧は定常電圧だけとなり、電圧パルスのエネルギー分だけ電界応力を低減させることが可能である。

試料温度の変更

電界蒸発に必要な電界は元素によって異なり、それぞれ固有値を持つ。これらは電界蒸発閾値や蒸発電界という言葉で呼ばれることが多い。そしてこの電界蒸発閾値は温度によって変化することが知られている^[19-21]。電界蒸発閾値と温度の関係は以下の(式 3-9)で示される。

$$\frac{F}{F_{evap}} \approx 1 + \ln \left(\frac{\Phi_{evap}}{v_0} \right) \frac{k_B T}{Q_0}$$

また、実際に W の試料について、電界蒸発速度(単位時間当たりの検出イオン数を示す。電界蒸発レートと呼ばれることもある)が一定に成るように電圧を調整した場合の、温度変化と印加電圧の関係を(図 3-6)に示す^[22]。このように試料の温度を上げることにより電界蒸発閾値を下げるができるため、印加電圧を下げることで電界応力の低減が可能となる。この手法は世界的にも広く用いられているものの、熱による格子振動の影響で空間分解能が著しく悪化するため好んで使用する手法ではない。電界蒸発と温度の関係については後述の第四章と第五章で詳細に述べる。

試料立体角の拡大による機械的強度の補足

当研究室卒業生の山下らにより印加電圧が等しい場合でも、試料に発生する電界応力は試料の形状によって変化する事が報告されている^[23]。本項では特に試料先端の円錐角と電界応力の関係について述べる。試料に発生する電界応力は(式 3-5), (式 3-8)のようになる。このため、試料の太さ・長さ・先端曲率半径など様々な項により電界応力は変化する。通常 AP に用いられる試料の先端円錐角は約 20°であるが、先端開き角を変化させることにより電界応力を低減させることが可能である。先端開き角と電界応力の関係を(図 3-7)に示す。これより先端開き角を 90°にすることにより電界応力を以前の半分程度にすることが可能である。しかし一方で、先端円錐角を広げることにより同電圧条件での先端に発生す

る電界強度は減少してしまう。そのためより高電圧を印加しなければ電界蒸発に必要な電界を発生させることができなくなってしまう。また先端開き角が大きいほど、分析が進行するにつれ曲率半径が大きくなるため、深さ方向に十分な分析領域を確保することができないなどの問題がある。

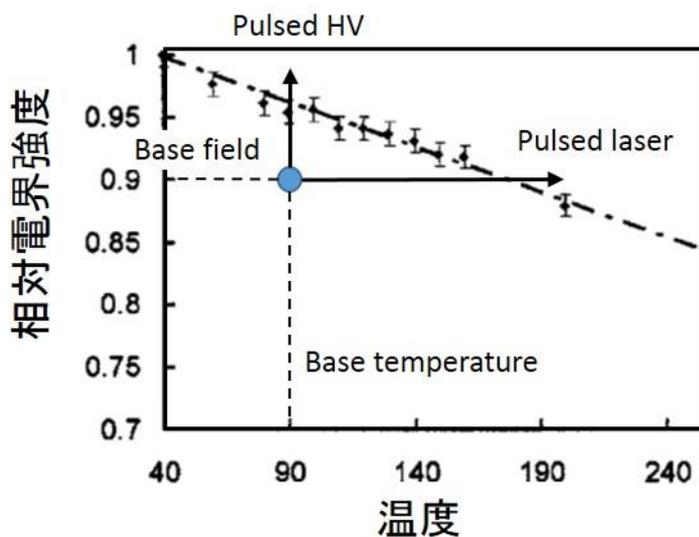


図 3-6 温度変化と印加電圧の関係^[22]

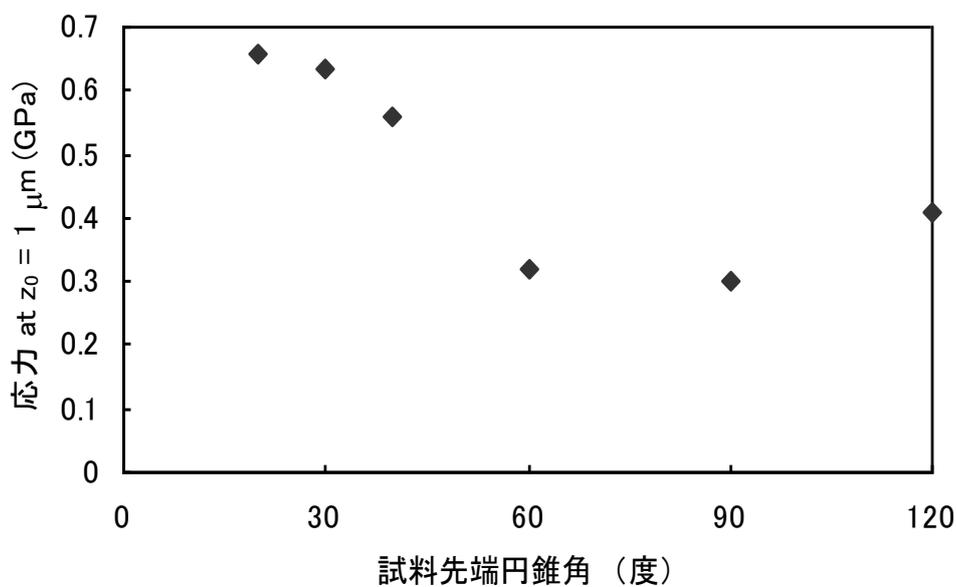


図 3-7 先端開き角と電界応力の関係

3.6 後方局所電極の開発

3.6.1 原理

ここまで述べてきた方法をもってしても、試料の種類によっては試料破壊が非常に高確率で起きてしまうものがある。特に導電性や蒸発電界に非常に差がある界面を持った試料においては分析が一度も成功していないものもある。そのため本研究では更なる電界応力の低減のために後方局所電極を開発した。後方局所電極は引出電極と同様に試料先端近傍に設置させ、効率良く電界蒸発させることを目的としている。しかしその原理は引出電極と根本的に異なる。引出電極は試料先端にのみ選択的に電界を集中させ、電界蒸発に必要な電界を低電圧で発生させることを可能としている。一方で、後方局所電極は、先端部分ではなく試料根本部分での電界を選択的に減衰させ、電界応力を低減させることを可能としている。

後方局所電極の模式図を載せる(図3-8)。後方局所電極は試料先端に対して引出電極の反対側に設置される。引出電極には電圧は印加されておらず、針状試料も引出電極の中心から約100 μm 手前のところに設置される。一方、後方局所電極には電圧が印加され、針状試料はその中心を通っている。これにより試料と後方局所電極間の電位勾配がなくなり、選択的に後方局所電極周辺の電界強度を低減させる事が可能である。任意の点に働く電界応力は(式3-1)により求められる(§ 3.1)。このため任意の点に働く電界応力はその部分の電界強度に大きく依存する。よって後方局所電極によって選択的に試料根本部分に掛かる電界応力を低減させる事が可能である。後方局所電極の導入による試料周辺に発生している電界の変化をシミュレーションしたものを(図3-9)に示す。(図3-9)より選択的に根元部分の電界強度が減少していることがわかる。しかし、実際には試料先端部分の電界強度も減少しているため、先端の電界強度を維持しつつ、根本部分の電界強度を減少させるための最適な条件を求めなければならない。後方局所電極の最適化については次項で述べる。

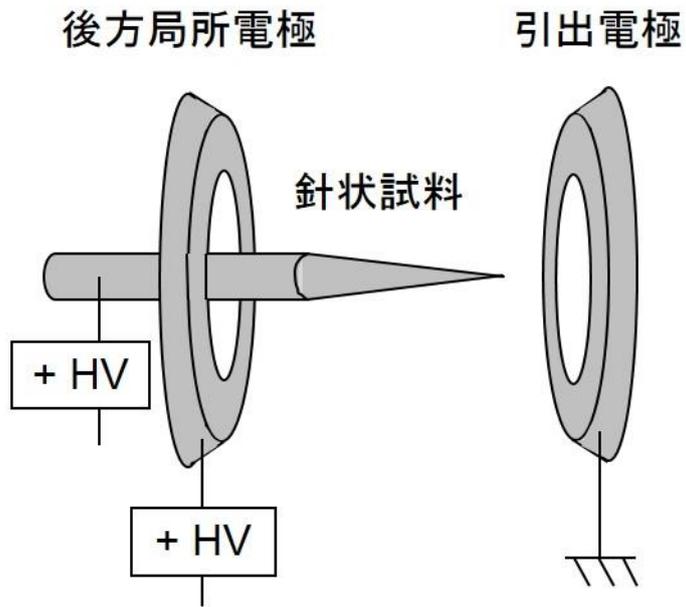


図 3-8 後方局所電極の模式図

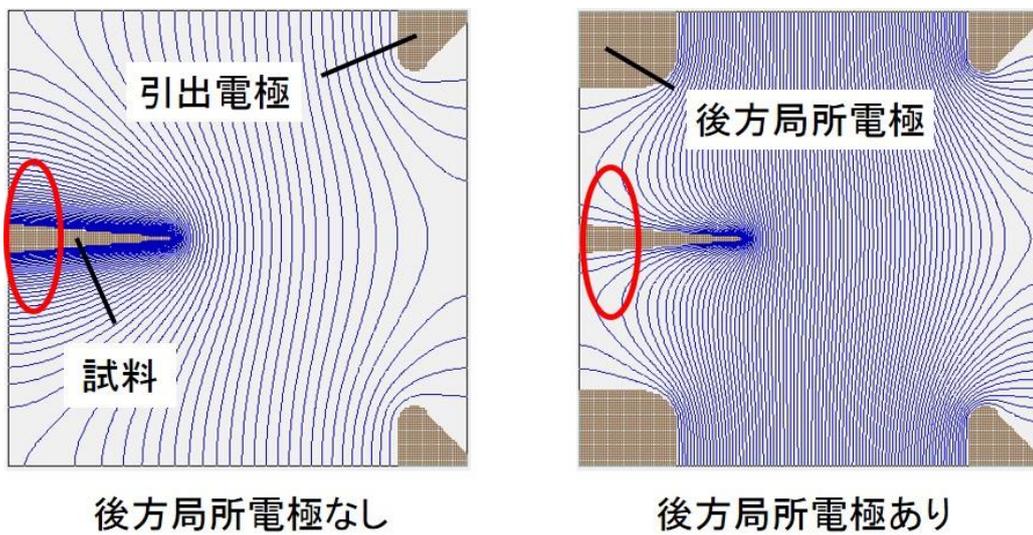


図 3-9 後方局所電極の導入による試料周辺に発生している電界の変化

3.6.2 最適化

本節では後方局所電極の最適化について述べる。ここでの最適化とは、引出電極周辺に発生する電界が試料先端に発生する電界(E_a)に対し4%以下であり、その中で試料先端から500 nmの部分に発生する電界(E_{500})と先端から2 μm の部分に発生する電界(E_2)が E_a に対してもっとも差が大きくなる条件を決定することである。これは引出電極周辺に発生する電界が大きくなってしまうと引出電極から電子の電界放射が起こり、発生した電子が試料にぶつかり、傷つけてしまうおそれがあるためである。また、500 nmと2 μm を選択したのは、経験的にこの範囲内で試料破壊が起きる頻度が圧倒的に高いためである。なお、最適化のためのシミュレーションにはSIMION 8.0(Scientific Instrument Services社製)を用いた。SIMIONはイオン光学シミュレーションソフトウェアとして世界中で広く使用されている。質量分析器の設計においても非常に有効で広く活用されている^[24, 25]。1970年代にLatrobe大学のDon C. McGilveryによって原理部分のプログラムが開発された。静電界は楕円偏微分方程式(ラプラス方程式)の解で表すことができ、SIMIONでは有限差分法を用いて計算を行っている。

以下に後方局所電極の設計に必要なシミュレーションとその結果について列記する。シミュレーションに用いたパラメーターと電極形状の関係を(図3-10)に示す。

後方局所電極周辺の電界

後方局所電極周辺に発生する電界をシミュレーションにより検討した。これは、後方局所電極には試料と等しい正の高電圧が印加されているため、後方局所電極周辺に発生する電界が試料先端と同等の電界強度であれば後方局所電極からの電界蒸発が起こってしまう可能性があるためである。電界強度は固体表面で鋭利な部分ほど高くなる。このため後方局所電極には鋭利な部分を作ってはならない。角となる部分を加工し曲率を持たせることにより電界を低減することが可能である。このため、引出電極の値を参考に後方局所電極でのシミュレーションには角の曲率に曲率半径7.5 μm を採用した。(図3-11)に角部分に曲率を持たせた場合の電界強度の変化をシミュレーションしたものを示す。後方局所電極からの電界蒸発の可能性を調べるために、後方局所電極周辺の電界強度をシミュレーションにより求めた。(図3-12)に後方局所電極周辺に発生する電界強度の試料先端に対しての相対値を示す。シミュレーションの結果、後方局所電極周辺に発生する電界は試料先端部分の電界に比べ十分に低いことがわかった。シミュレーション条件により多少変動はするが、後方局所電極周辺で最も電界強度の高い部分で先端の4%以下であった。このため、後方局所電極からの電界蒸発は起きないと考えられる。

後方局所電極の開口径 r と電界の関係

後方局所電極の開口径 r と試料先端に発生する電界 E_a の関係をシミュレーションにより

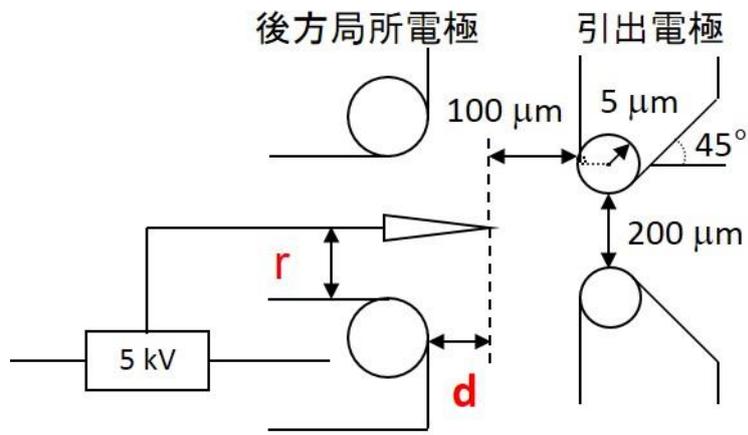
検討した。後方局所電極の開口径 r を変化させた場合の E_a , E_{500} , E_2 の関係を図 3-13) に示す。また(図 3-14)に開口径 r を変化させた場合の電界強度比 E_{500}/E_a , E_2/E_a の関係を示す。(図 3-13)より開口径 r を大きくするほど先端の電界強度と根本部分での電界強度に差があるが、(図 3-14)からわかるように、実際には開口径 r を大きくするほど電界強度比は小さくなるため開口径 r は小さいほど先端部分にのみ強電界を形成することが可能である。しかし、開口径 r を小さくするほど試料との位置合わせは許容誤差などの面で困難になる。(図 3-14)から E_2/E_a に関しては $30\ \mu\text{m}$ を堺に急激にその値は上昇しているため、開口径 r は最低 $30\ \mu\text{m}$ 以下を目安に設定するのが妥当だという結論に至った。

後方局所電極から試料先端までの距離 d と電界の関係

後方局所電極から試料先端までの距離 d と試料先端に発生する電界 E_a の関係をシミュレーションにより検討した。後方局所電極から試料先端までの距離 d を変化させた場合の E_a , E_{500} , E_2 の関係を図 3-15) に示す。また(図 3-16)に距離 d を変化させた場合の電界強度比 E_{500}/E_a , E_2/E_a の関係を示す。(図 3-15)より距離 d を大きくするほど先端の電界強度と根本部分での電界強度に差があるが、(図 3-16)からわかるように実際には距離 d を変化させてもあまり電界強度比に変化はないため、距離 d は試料先端へのレーザー照射に影響がない範囲で設定するのが妥当だという結論に至った。

後方局所電極と試料の位置ずれによる影響

ここまで後方局所電極の最適化を行ってきたが、後方局所電極は非常に小さいため最適化の条件を実際に達成することは非常に困難であり、後方局所電極と試料先端の位置合わせは非常に緻密な作業となる。そのため後方局所電極と試料の位置がずれた場合の電界への影響をシミュレーションにより検討した。(図 3-17)に開口径 $\phi = 20\ \mu\text{m}$ の後方局所電極の中心から試料が $5\ \mu\text{m}$ ずれた場合の電界への影響をシミュレーションしたものを示す。また、(図 3-18)に同開口径の後方局所電極が試料に対して 10° 傾いた場合の電界への影響をシミュレーションしたものを示す。なお影響をわかりやすく比較するために(図 3-19)に示すように、針の中心軸に対して線対象に飛び出したイオンの引出電極通過の際における中心からの距離をそれぞれ a 、 b とし、 a/b の値を影響の指標とした。位置合わせが正確な場合は当然 $a/b=1$ となる。(図 3-17)からわかるように、 $5\ \mu\text{m}$ ずれた場合 $a/b=1.11$ となったため、やはり位置合わせには非常に高い精密さを要求される。また、(図 3-18)では、 $a/b=1.39$ となったため、傾きでもかなりの精密さを要求されることがわかった。一方で電界の強度自体には大きな影響はなかった。



※ 計算条件	
印加電圧	$V = 5 \text{ kV}$
先端曲率半径	$\rho = 50 \text{ nm}$
先端開き角	$\beta = 10^\circ$
試料太さ	$R(L) = 3 \text{ }\mu\text{m}$

図 3-10 シミュレーションに用いたパラメーター

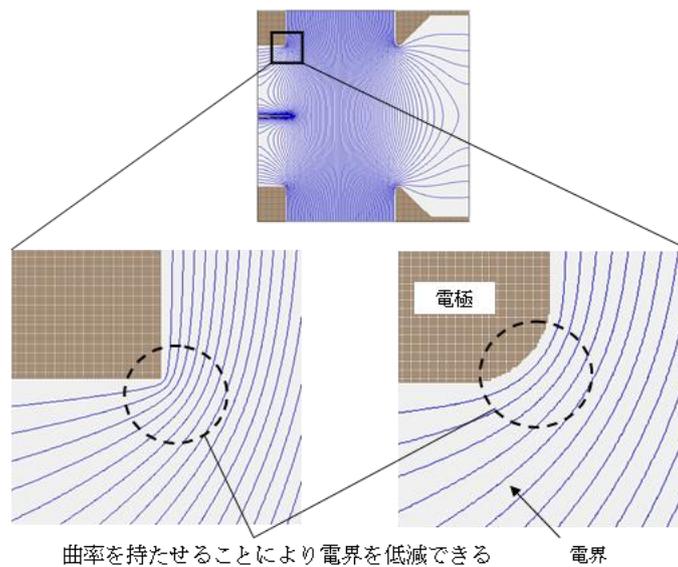


図 3-11 角部分に曲率を持たせた場合の電界強度の変化

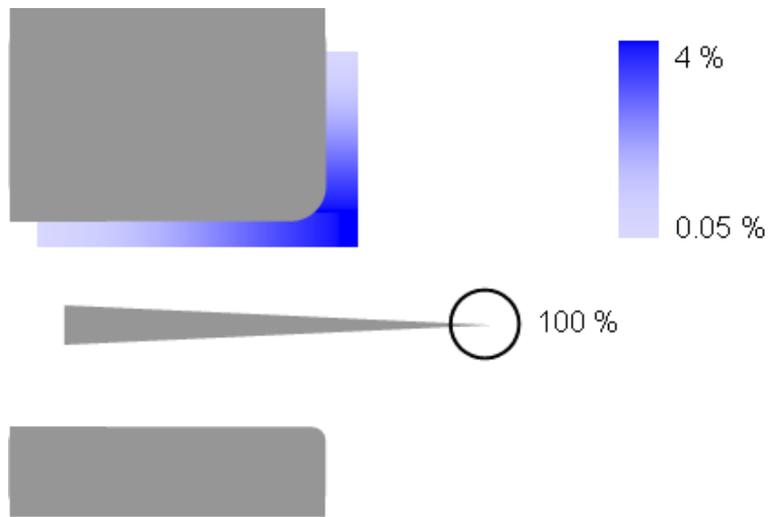


図 3-12 後方局所電極周辺に発生する電界強度の試料先端に対する相対値

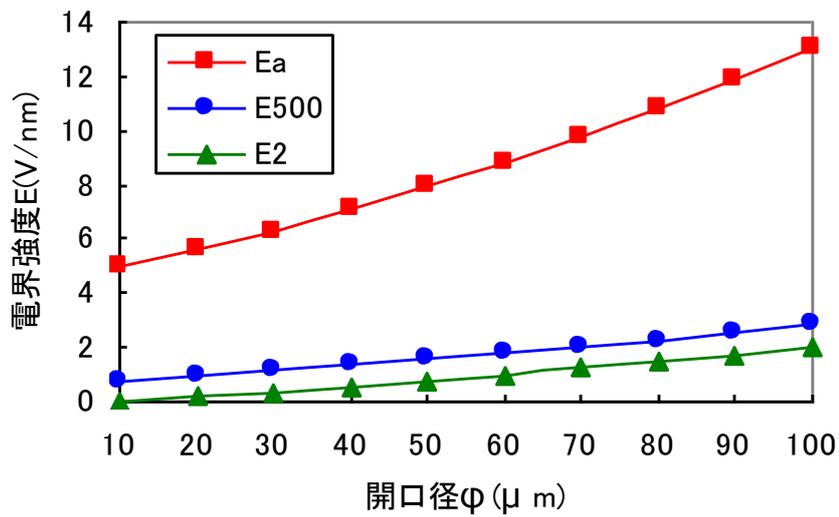


図 3-13 開口径 r を変化させた場合の電界 E_a , E_{500} , E_2 の関係

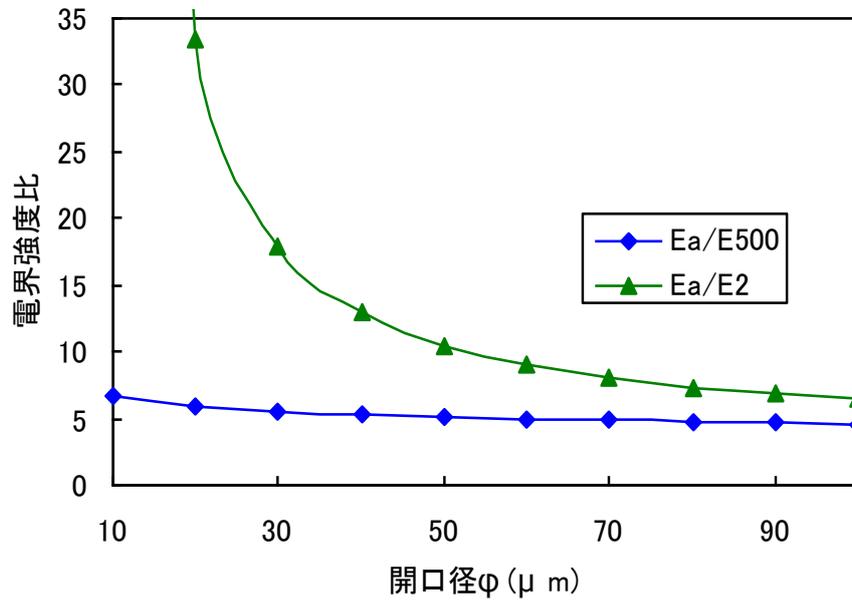


図 3-14 開口径 r を変化させた場合の電界強度比 E_{500}/E_a , E_2/E_a の関係

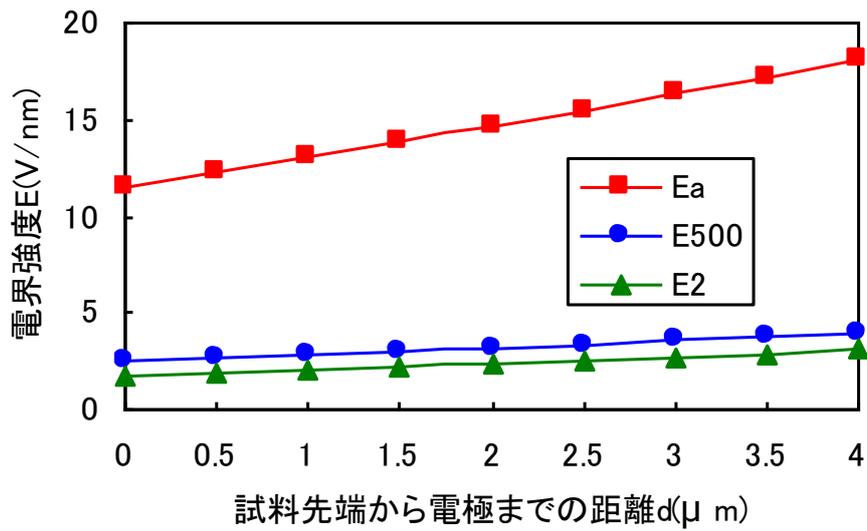


図 3-15 距離 d を変化させた場合の電界 E_a , E_{500} , E_2 の関係

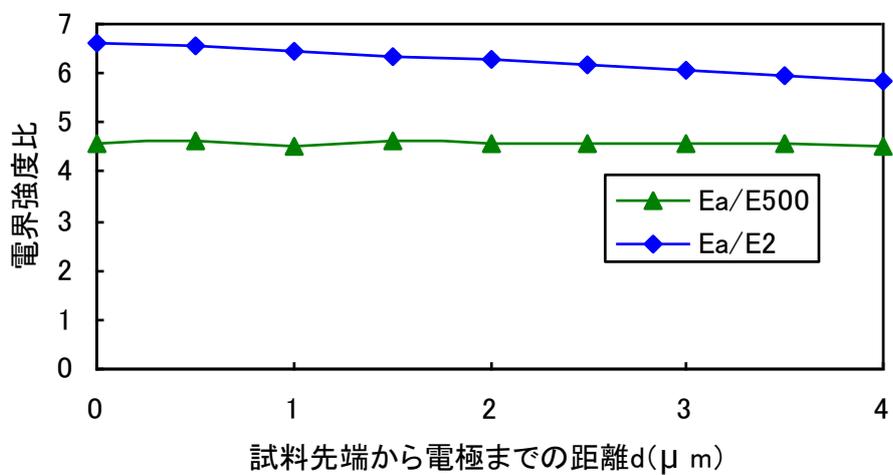


図 3-16 距離 d を変化した場合の電界強度比 E_{500}/E_a , E_2/E_a の関係

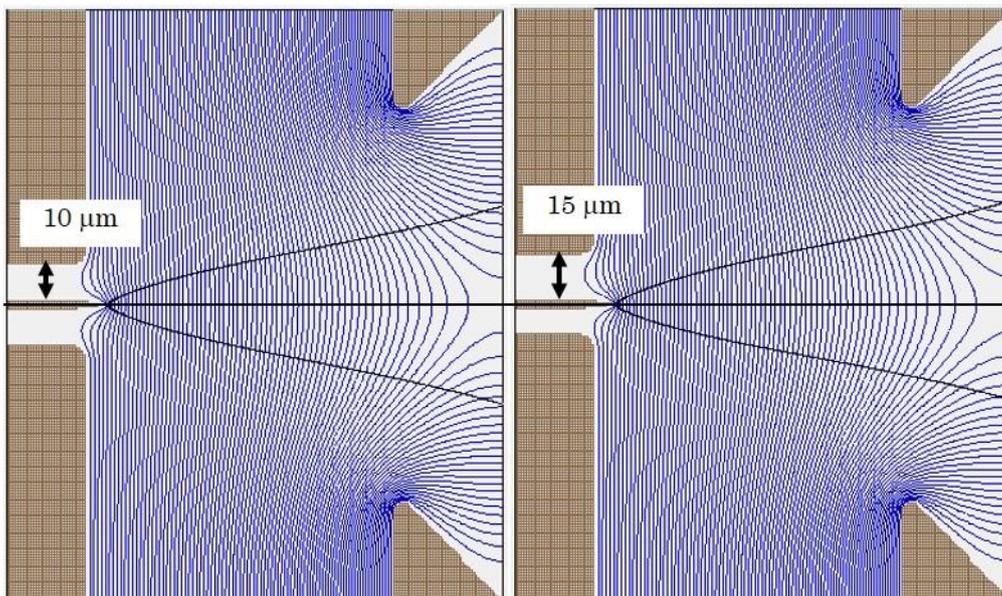


図 3-17 電極の中心から試料が $5 \mu\text{m}$ ずれた場合の電界への影響

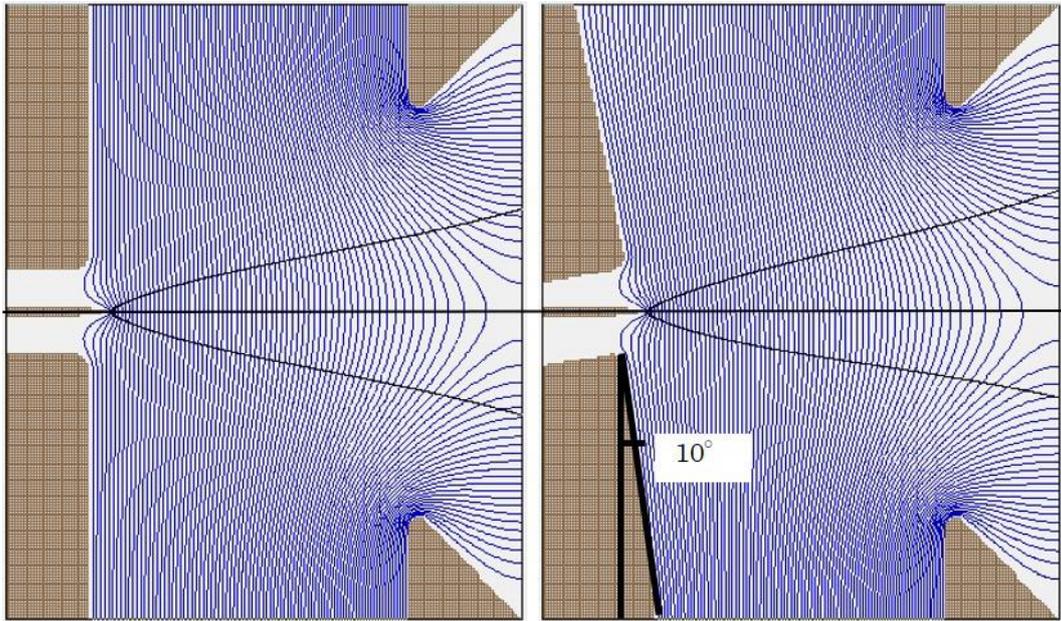


図 3-18 電極が試料に対して 10°傾いた場合の電界への影響

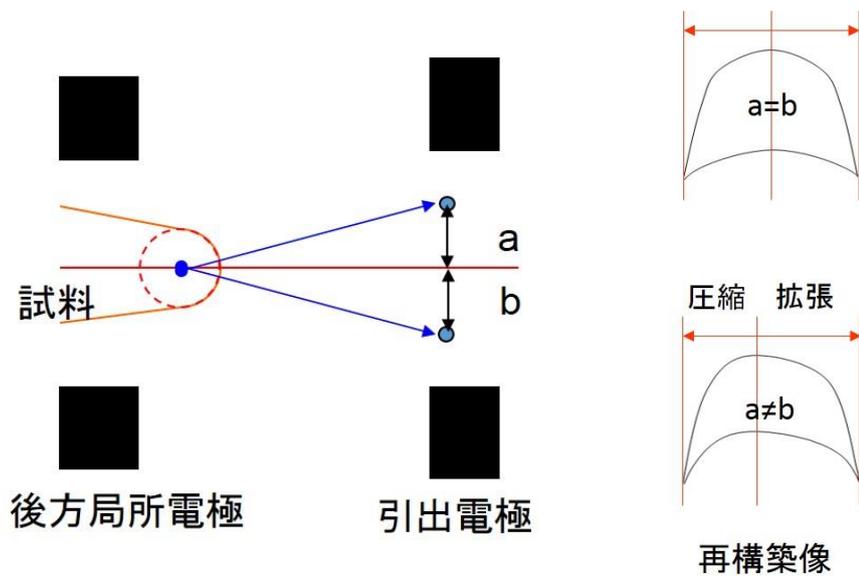


図 3-19 距離 a, b の定義の模式図

3.6.3 作製法

後方局所電極の最適化を行なったが、ここまで全てシミュレーションに頼った結果であり、後方局所電極が選択的に電界応力を低減できるという実測に基づいた結果はない。後方局所電極のアトムプローブ装置への導入には多大なコスト・作業時間を要すると考えられ、また試料と後方局所電極の位置合せは非常に精密でなければならない。後方局所電極の開口径が小さいほどこの作業はより精密になる。また、一度装置内へ導入してしまうと簡単に変更・調整ができなくなることが懸念される。そのため、後方局所電極と試料を一体にしたものを FIB を用いて作製し、後方局所電極の効果の実測を行なった。次項で後方局所電極一体型試料の作製法について述べる。

後方局所電極一体型試料の作製

後方局所電極一体型試料は通常のアトムプローブの試料と同様に電解研磨と FIB を用いて作製する。まず W 線を 1M 水酸化ナトリウム溶液中で 12 V で電解研磨を行う。通常のアトムプローブで用いる試料の場合は 2-5 V 程度の電圧で行い、先端曲率半径が 50 nm 以下の針を作製するが、後方局所電極一体型試料では FIB のイオン源の節約のため曲率半径 200 nm 以上の針を作製した。この電解研磨により作製した W 針に対し FIB を用いて(図 3-20)に示す手順で後方局所電極一体型試料を作製した。(図 3-21)に完成した後方局所電極一体型試料の SEM 像と TEM 像を示す。一見この手法は試料加工による手間が増えるため汎用性が低い手法だと考えられるが、一度、後方局所電極一体型試料を作製すれば、その後は中心の針部分の先端を FIB で切り落とし、その上に FIB-CVD で目的の試料を接着すればよいので何度でも使い回しが可能である。(図 3-22)と(図 3-23)に後方局所電極一体型試料の使い回しの模式図と FIB 加工中の SEM 像を示す。

電界シミュレーション

後方局所電極一体型試料の周辺に働く電界のシミュレーションを行い、後方局所電極を試料と一体型にすることによる影響について検討した。シミュレーションの結果を(図 3-24)に示す。シミュレーションの結果、電界の強度・形状にわずかな差はあるものの後方局所電極一体型試料でも試料先端の電界強度を維持したまま、選択的に根元部分の電界強度を減少させることができることがわかった。

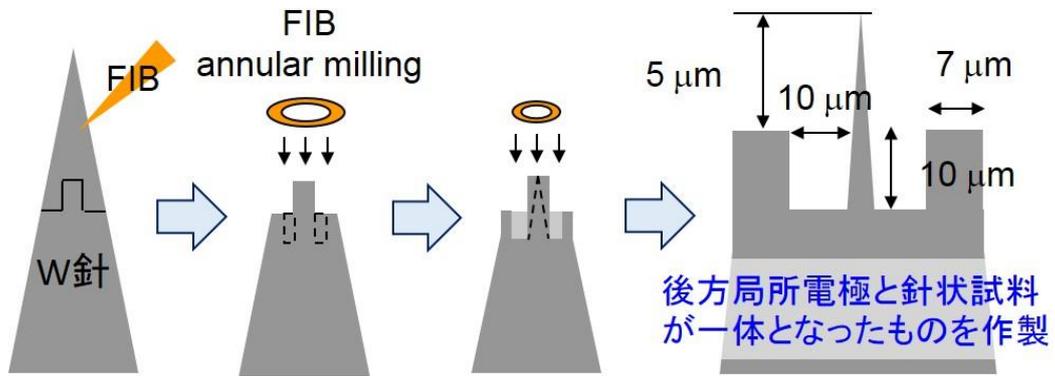


図 3-20 後方局所電極一体型試料の作製法

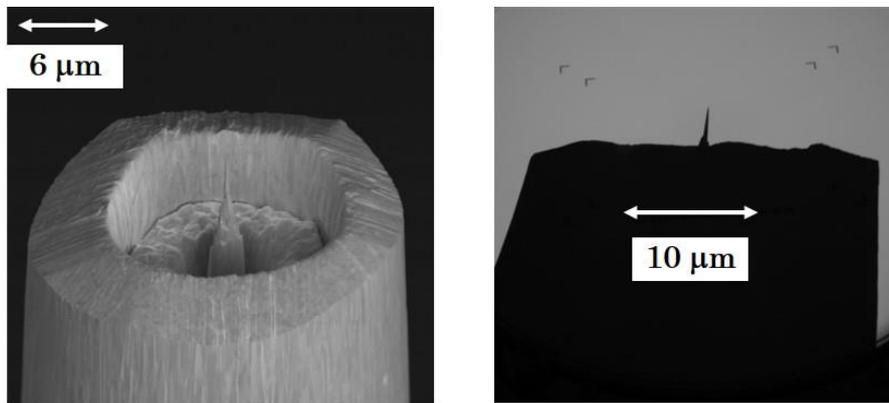


図 3-21 後方局所電極一体型試料の SEM 像(左)と TEM 像(右)

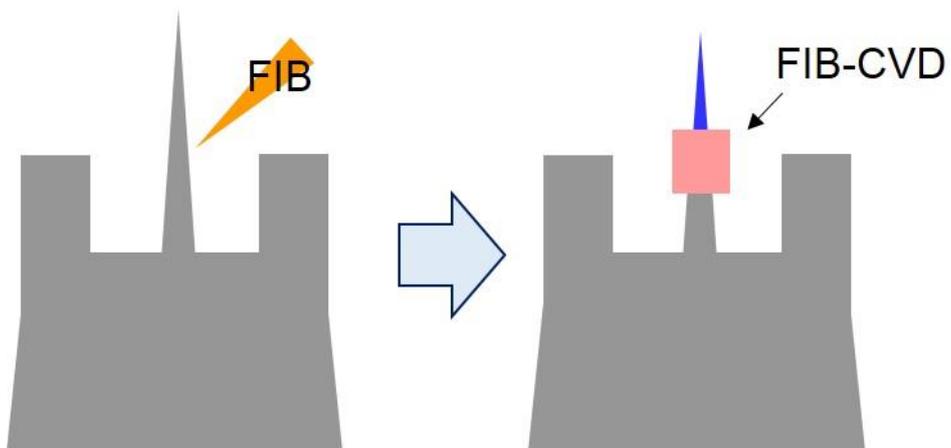


図 3-22 後方局所電極一体型試料の使い回しの模式図

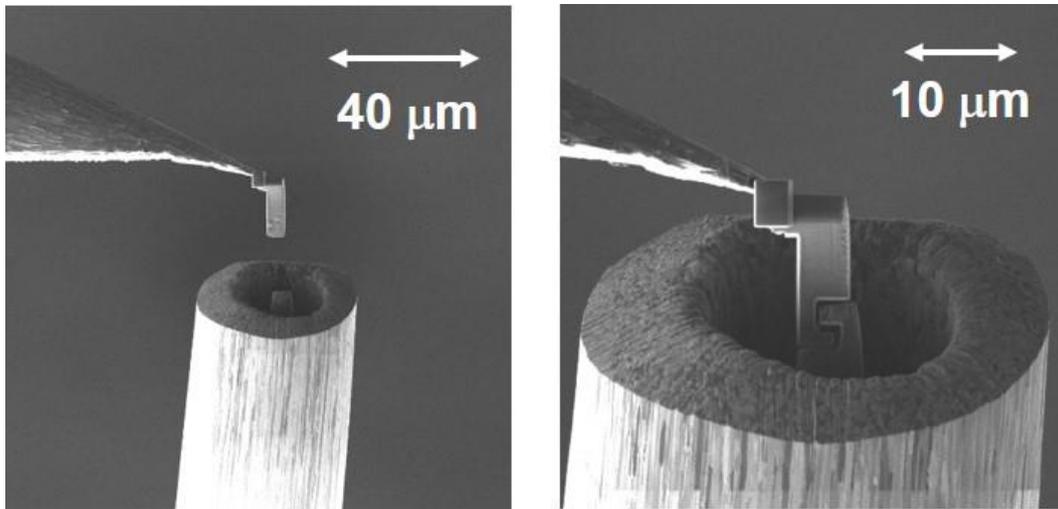


図 3-23 後方局所電極一体型試料の使い回しの FIB 加工中の SEM 像

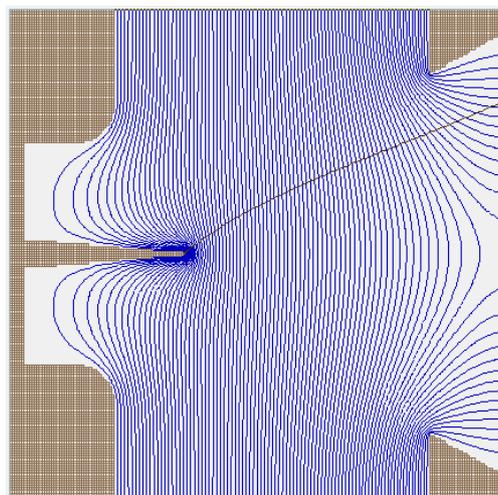


図 3-24 後方局所電極一体型試料の周辺に働く電界

3.6.4 評価

作製した後方局所電極一体型試料が実際に試料破壊を抑制することができるのか評価を行った。実際の AP 装置内に後方局所電極一体型試料を導入し、徐々に電圧を印加していくことで、電界蒸発が始まる電圧と試料破壊が起こる電圧を測定し、通常の試料と比較することで評価を行った。実験は後方局所電極一体型試料と通常の AP で用いる試料をそれぞれ電解研磨した W 針から FIB 加工により作製し、AP を用いて電圧を印加し行なった。電圧は 0 V から徐々に上げていき、蒸発電圧(電界蒸発が始まる最低の電圧)と破壊電圧(電界応力による試料破壊が起こった際の電圧)を調べた。なお、破壊電圧の決定は、検出器に到達するイオンの検出数の劇的な変化、もしくは試料破壊が起こった際の放電による閃光の有無によって決定した。測定結果を(表 3-2)に示す。(表 3-2)で Sample No.1-4 は通常の試料で、Sample No.5-9 は後方局所電極一体型試料である。試料によってばらつきはあるが、後方局所電極の導入によって蒸発電圧に関しては平均で 3 kV 程上昇し、破壊電圧に関しては平均で 11 kV 程上昇した。後方局所電極の導入により試料先端の電界強度もやや低下してしまうため蒸発電圧が高くなってしまったが、それ以上に破壊電圧の上昇が大きかったため、後方局所電極により選択的に試料根元部分の電界を低減させ試料破壊を抑止することが確認できた。もともと 4 kV だった蒸発電圧と破壊電圧の差を 12 kV まで広げることに成功したため、蒸発電圧と破壊電圧にわずかしか差がない材料であっても後方局所電極を導入することによって試料破壊を起こさずに電界蒸発させることが可能である。さらに(図 3-25)に示すように、後方局所電極は電界蒸発したイオンの飛行軌道を収束させるレンズのような効果を持っており、分析範囲の拡大が行える。

以上の結果から、後方局所電極は試料破壊を抑制することができ、さらに分析範囲を広げることが可能であるため、AP の汎用性の向上が期待できる。

表 3-2 後方局所電極一体型試料の強度比較

Sample No.	蒸発電圧(kV)	破壊電圧(kV)	
1	2.1	6.4	従来の 試料
2	1.8	5.9	
3	2.4	6.2	
4	2.2	6.0	
平均	2.1	6.1	4.0
5	4.6	14.1	電極一体 型試料
6	5.1	17.4	
7	6.4	20.0	
8	4.8	17.6	
9	4.8	16.8	
平均	5.1	17.2	12.1
差	3.0	11.1	

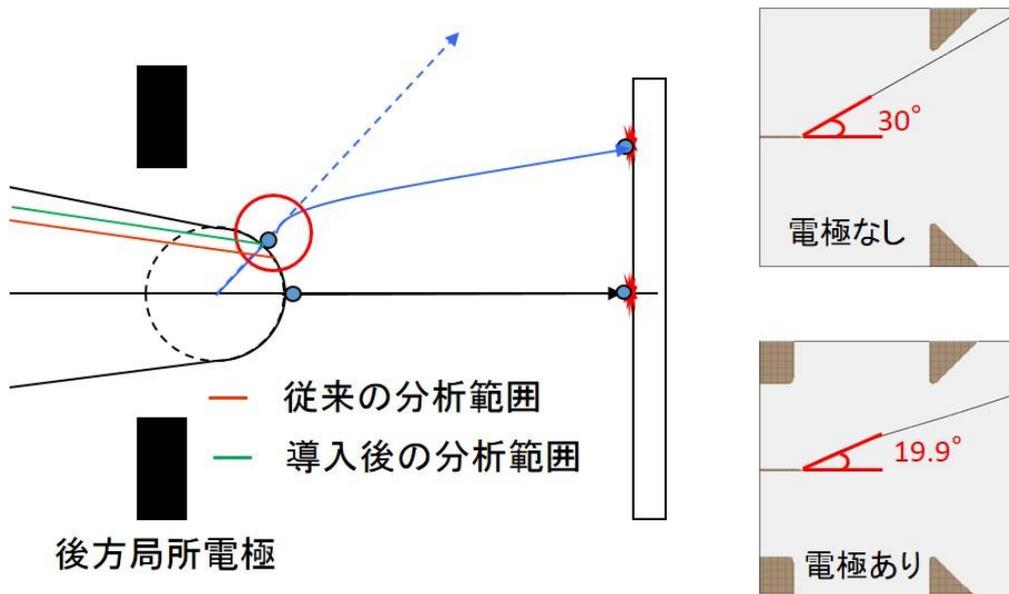


図 3-25 後方局所電極による分析範囲の拡大

3.7 結論

本章では AP の致命的な欠点であった電界応力による測定中の試料破壊の問題とその解決策として後方局所電極の開発について述べた。

AP はその性能から、電子デバイスなどの故障解析への応用が期待されているが、故障解析を行う際に非常に重要な事が、そのサンプルが唯一無二であるということである。故障解析に限らず、サンプルによっては量産が困難な非常に希少価値の高いものがある。そのような場合に分析の成功率というものは非常に重要となってくる。AP では電界蒸発に必要な電界を発生させるために、試料には非常に強い電界応力がかかっており、導電性の低い材料や機械的強度の低い材料では試料破壊が頻発してしまうという問題があった。これは AP の汎用性を妨げる致命的な要因とされてきた。この問題を解決するために、引出電極の導入をはじめ、様々な工夫が行われて試料破壊の頻度は激減してきたが、それでもまだ依然として試料破壊の問題は必ず話題に持ち上がってきた。

本研究では後方局所電極という従来の抑制法とは全く違う原理の非常に独創的な手法で電界応力の低減を行った。任意の点での電界応力はその点における電界強度に大きく依存するため、試料先端にのみ電界蒸発に必要な高電界を効率よく作製することが重要である。後方局所電極は、先端部分の電界を維持したまま、試料破壊がおこる根元部分の余計な電界を低減することが可能で、試料破壊の抑制が行える。後方局所電極一体型試料を作製することで後方局所電極の効果を実際に測定したところ、試料破壊がおこる電圧を 3 倍程度に高める事が確認できた。さらに後方局所電極は収束レンズのような効果を持ち、従来よりも分析領域が広がることもわかった。

後方局所電極の導入によって、試料破壊の頻度は激減するため、分析の成功率は飛躍的に高まり、AP の汎用性の大幅な向上が期待される。

参考文献 (第三章)

- [1] I.M. Mikhailovskij *et al.*, *Ultramicroscopy* **109**, 480 (2009).
- [2] S. Kölling *et al.*, *Ultramicroscopy* **109**, 486 (2009).
- [3] R. Schlesiger *et al.*, *Ultramicroscopy* **109**, 497 (2009).
- [4] F. Vurpillot *et al.*, *J. Appl. Phys.* **51**(2), 1184 (1980).
- [5] O. Nishikawa *et al.*, *Appl. Phys. A* **66**, S11 (1998).
- [6] O. Nishikawa *et al.*, *Chinese Journal of Physics* **43**, 111 (2005).
- [7] T.T. Tsong, *Surf. Sci.* **70**, 211 (1987).
- [8] Z.B. Kuang, *Engineering Fracture. Mechanic.* **16**, 19 (1982).
- [9] M.A. Fortes, *Surf. Sci.* **28**, 95 (1971).
- [10] M.K. Miller. *Atom Probe Tomography Analysis at the Atomic Level*. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, (2000).
- [11] P.J. Birdseye, *Surf. Sci.* **23**, 198 (1970).
- [12] J. Eshelby, private communication (1967).
- [13] B.I. Bleaney *et al.*, *Electricity and Magnetism* (Oxford Univ. Press, 1965).
- [14] K.D. Rendulic *et al.*, *J. Appl. Phys.* **38**, 2070 (1967).
- [15] P.J. Smith *et al.*, *Phil. Mag.* **21**, 907 (1970).
- [16] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization* (Oxford Univ. Press, 1961).
- [17] O. Nishikawa *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**(2), 735 (2008).
- [18] T. Yamamoto *et al.*, *J. Surf. Anal.* **17**, 292 (2011).
- [19] G.L. Kellogg, *J. Appl. Phys.* **52**, 5320 (1981).
- [20] G.L. Kellogg, *Phys. Rev. B* **29**(8), 4304 (1984).
- [21] M. Wada, *Surf. Sci.* **145**, 451 (1984).
- [22] F. Vurpillot *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**(9), 094105 (2006).
- [23] N. Mayama *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **40**, 1610-1613, (2008).

第四章 レーザー補助型電界蒸発機構の解明

本章では AP における致命的な問題点である測定データの信頼性や分析精度について、その解決策を含め記述する。AP では測定条件により定量性や空間分解能など、測定データに影響を与えることが報告されている。さらに検出位置からもとの構造を再構築する際の計算は非常に複雑で、様々なパラメーターが存在し、これらのパラメーターの値次第で再構築像は大きく変化する。このため AP 測定はその他の分析装置に比べ非常に高い分析技術・知識が要求され、汎用性を下げている原因となっている。本研究では AP の根本的な原理である電界蒸発の機構を解明することにより、測定条件の設定の際の明確な指針を提案し、AP の信頼性・分析精度の向上を行った。

4.1 緒言

AP ではレーザーの条件によって、空間分解能・質量分解能・定量性に影響を与えることが知られている。電界蒸発の機構は未だ未解明な部分が多く、特にレーザーによって補助された電界蒸発ではレーザーのエネルギーがどのように寄与しているのか完全には解明されていないため、現状、材料に併せた適切な測定条件を決定するための指針が存在しない。レーザー補助電界蒸発機構を解明するために、レーザーにより発生した熱エネルギーによって電界蒸発が補助されていると仮定し、レーザーパワーや試料温度、材料の熱伝導性などをパラメーターとして測定を行い、シミュレーションと併せ試料の温度分布や熱伝導時間に対する AP 分析結果を比較した。AP ではレーザーが側面から照射されるため、試料先端にはレーザー照射側と陰側ができ、温度分布や熱伝導時間が存在することが予測されるが、分析の結果から照射側と陰側のそれぞれの位置から発生した同質量のイオンにわずかな飛行時間の差があり、この差は材料の熱伝導率に依存していることが確認できた。そのため電界蒸発は熱によって支援されていることが確認できた。これは AP 測定において測定条件を決定する明確な指針となる。

また、一般的に電界蒸発において原理上全ての原子はイオン化されるため AP は定量性に非常に優れているといわれている。しかし、本研究ではレーザーに補助された電界蒸発において中性粒子が発生している可能性について世界で初めて言及した。そして GaAs を用いてレーザーのパワーを変化させて電界蒸発させることにより、組成比が変化することを発見し、さらに試料温度を変化させて電界蒸発させても組成比が変化することがわかった。特に砒素などの高蒸気圧かつ電界蒸発閾値の高い元素に関しては微量ではあるが、イオン化しない粒子が存在する可能性が高いことが明らかになった。

4.2 試料温度依存

レーザーによって補助された電界蒸発機構を解明するためには、熱(試料温度)が電界蒸発へ及ぼす影響について説明しなければならない。(§ 3.5)で述べたように試料温度を上げることによって電界蒸発に必要な電界を低下させることが可能である。そのため、電界が一定な状態で試料にレーザーを照射し、試料温度が瞬間的に上昇すれば電界蒸発を行うことが可能である。レーザーによって試料温度が上昇していることは既に報告されているが、それが直接的に電界蒸発を補助しているかについては未だに実験的に確認されていない。以下では、レーザーによる試料温度の上昇が実際に電界蒸発を支援しているということについてその解析法と併せて説明する。

4.3 レーザー補助電界蒸発機構の解明

4.3.1 解明方法

レーザー支援による電界蒸発機構にはいくつかのモデルがあり、様々な議論が展開されている。特に有名なものとしては、熱的支援・電界変調・フォトンイオン化などがあげられる[12]。これらの中でも熱的支援が多くの AP 研究者の中での共通認識となりつつある。AP においてレーザーは針状試料の側面から照射されるため、試料には照射側と影側ができる。そのため試料先端には熱的な非対称性が形成され、その影響が懸念される。試料先端における熱の分布および熱伝導に関する議論は既にいくつか行われており、特に代表的なものが 2008 年の G. Sha の報告や、2011 年の M. Bachhav や A. Vella の報告である[3-5]。彼らの業績により熱伝導の低い材料において、熱が伝播するまでの時間によって照射側と影側の電界蒸発のタイミングのズレが生じることや、照射側と影側で電界蒸発レートに差があり試料形状を変化させることなどが明らかとなった。(図 4-1)にレーザーを側面から照射した際の影響の模式図を示す。本研究では電界蒸発を支援している主因子が熱であることをより決定付けるために、熱拡散率の違う材料を用いてレーザー波長やパワーを変化させて AP 測定を行い、電界蒸発像や質量スペクトルへの影響を比較した。

まず、W 試料を用いてレーザーを側面から照射し、照射側と陰側の電界蒸発のタイミングの差を測定した。通常の飛行時間質量分析では飛行時間のデータを質量電荷比に直してから扱うが、本研究では質量変換せずに、検出されたイオンの飛行時間を検出器上の検出位置ごとに比較した。そして照射側と陰側に対応する検出位置の飛行時間の差を求め、シミュレーションと比較し熱が伝播する時間ということを決めた。

そして、この照射側と陰側の飛行時間の遅れの度合いを、熱拡散率の異なる材料を用いて比較し、飛行時間の遅れと材料の熱拡散率の関係を明確にした。

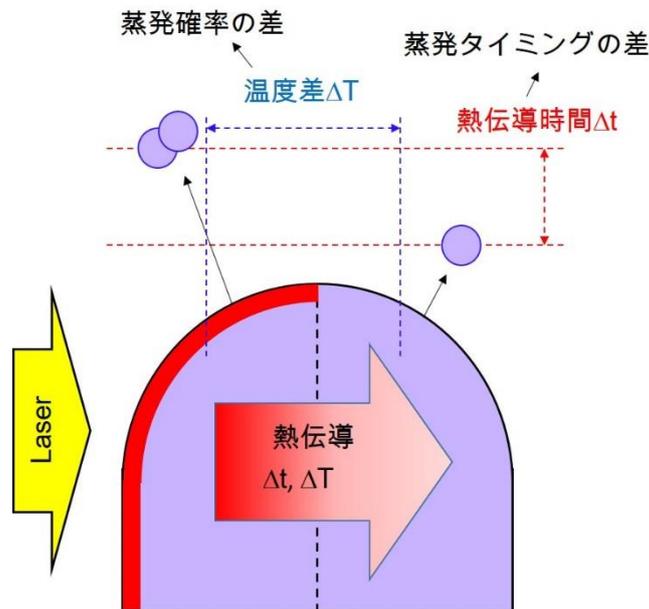


図 4-1 レーザーを側面から照射した際の影響の模式図

4.3.2 熱伝導による電界蒸発タイミングの差

本研究では照射側と陰側の飛行時間の差を正確に評価しなければならない。しかし、非常に小さい試料から平板な検出器に拡大投影されるイオンは、検出位置によって飛行距離に差が生じてしまう。(図 4-2)に検出位置によって飛行距離に差が生じることの模式図を示す。そのため、三平方の定理を用いて飛行距離が等しくなるように以下の(式 4-1)で飛行時間の補正を行った(距離補正)。この時、 t' は補正された飛行時間、 δ は針状試料の先端と検出器の間の距離、 x は検出位置の x 座標、 y は検出位置の y 座標、 t は観測された実際の飛行時間である。

$$t' = \frac{\delta}{\sqrt{x^2 + y^2 + d^2}} t \quad (\text{式 4-1})$$

さらに、試料の中心と検出器の中心が一致していない場合も、検出位置ごとに飛行時間に差が生じる。検出器上で試料の中心はイオンの飛行時間が最も短くなっている点(x_0, y_0)である。この点を中心に前述の距離補正を以下の(式 4-2)を用いて行った(位置補正)。

$$t' = \frac{\delta}{\sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + d^2}} t \quad (\text{式 4-2})$$

(図 4-3)に生データ、距離補正、位置補正を行った W^{3+} の検出位置ごとの飛行時間をそれぞれ示す。これにより、検出位置依存のイオンの飛行時間の影響はなくなり、熱伝導に由来する照射側と陰側の飛行時間の差を正確に評価することができる。

熱伝導による電界蒸発の遅れを評価するために、(図 4-4)に示すように、レーザー照射方向に対して垂直(レーザーに対して対称)な y 軸と、平行(レーザーに対して非対称)な x 軸とでデータを部分的に抽出して、それぞれの軸における飛行時間を比較した。(図 4-5)に W^{3+} の x 軸と y 軸上の検出位置ごとの飛行時間を示す。図示した W^{3+} の検出位置の範囲は、それぞれ短軸が $-25\sim 25$ mm, 長軸が $-60\sim 60$ mm である。 W の主な同位体は、質量数 182, 183, 184, 186 が存在し、図中に同位体に相当する 4 本の横線が観測される。レーザー照射軸に対して対称性のある y 軸では各同位体の飛行時間は検出位置に依らず一定で、水平な線が確認できる。一方でレーザー照射軸に対して非対称な x 軸ではレーザー照射側から検出器中心までは各同位体の飛行時間は揃っているが、レーザーの影側となる検出器の反対側では飛行時間が中心から遠ざかるにつれて遅くなっている。この遅れは熱伝導に掛かる時間に相当することが予想された。そのため、シミュレーションにより熱伝導に掛かる時間を算出し、実験値と比較した。その結果、最も遅れている部分で比較すると、実験値では 4 ns で計算値では 1 ns とオーダーで一致した。このため熱が電界蒸発を補助しているということをほぼ決定することができた。さらに、この熱伝導による電界蒸発の遅れを補正すれば、ソフトウェア上のみで質量分解能を向上させることが可能である。実際に補正を行うと、質量分解能は補正前 542 で、補正後 616 となった。

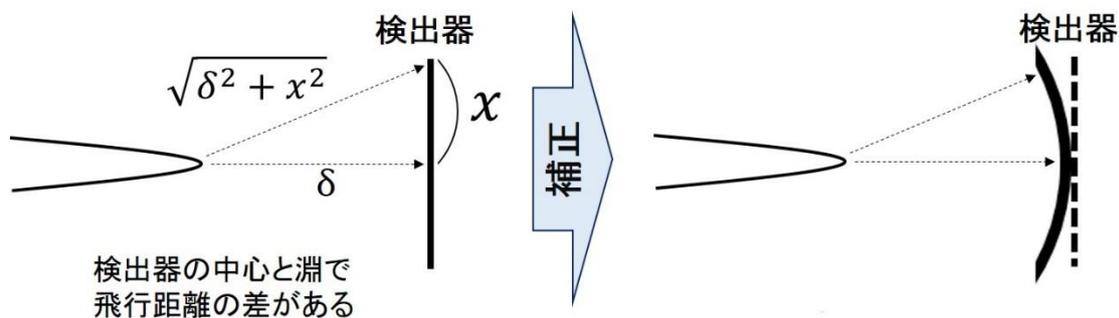


図 4-2 検出位置によって飛行距離に差が生じることの模式図

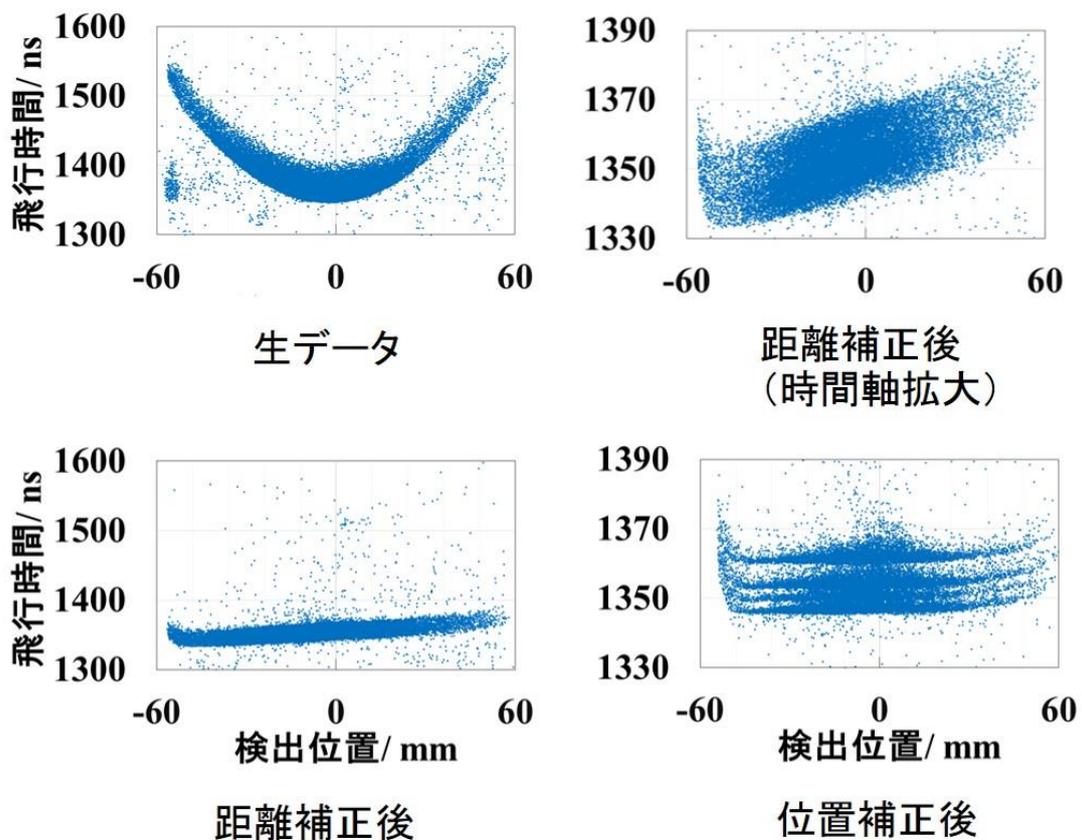


図 4-3 生データ、距離補正、位置補正を行った W^{3+} の検出位置ごとの飛行時間

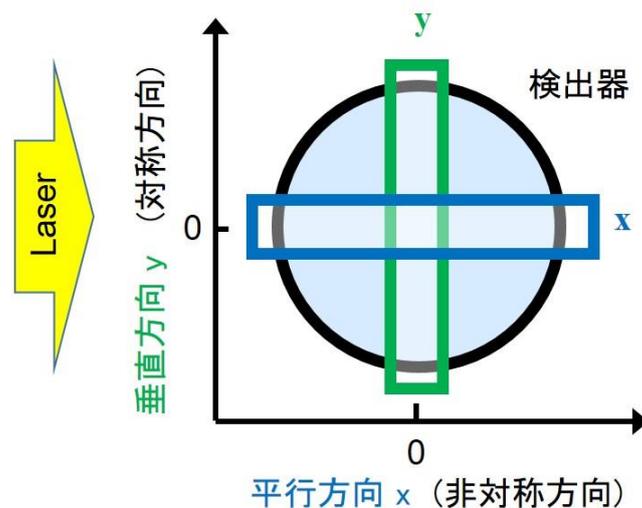


図 4-4 レーザー照射方向に対して垂直な y 軸と、平行な x 軸とでデータの抽出

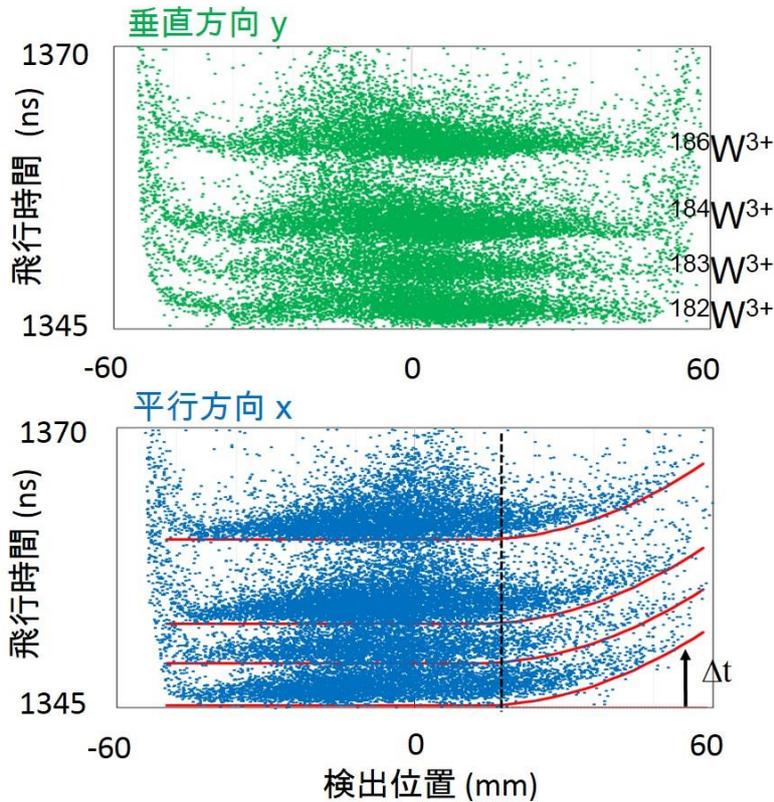


図 4-5 W³⁺の x 軸と y 軸上の検出位置ごとの飛行時間

4.3.3 材料の熱拡散率と電界蒸発タイミング

照射側と陰側の電界蒸発のタイミングの差と材料の熱拡散率の関係を調べた。熱拡散率との関係を正確に評価するためには、熱伝導に起因する遅延を定量化しなければならない。(図 4-6)に示すように、検出器上での試料の投影倍率は試料の曲率半径に依存する(式 4-3)。

$$\Delta X \approx \frac{\delta}{r} \times \Delta x, \quad M \approx \frac{\delta}{r} \quad (\text{式 4-3})$$

ここで、 ΔX は検出位置の x 座標、 Δx は試料上での実際の位置の x 座標、 r は試料の曲率半径、 δ は試料先端から検出器までの距離、 M は投影倍率である。このため検出器上で遅延の度合いを正確に評価するためには、投影倍率を正確に求め、検出位置の補正を行わなければならない。前述の W の試料の場合、 $r=20 \text{ nm}$ 、 $\delta=107 \text{ mm}$ であったため、検出器の端 60 mm の地点は実際の試料上では約 11.2 nm となる。この倍率の補正を行ったうえで、(図 4-7)に

示すように遅延を二次関数でフィッティングした。フィッティングに用いた(式 4-4)を以下に示す。

$$t'' = a(x - x_s)^2 + t_s, \quad \frac{1}{L} = a \quad (\text{式 4-4})$$

ここで、 t'' はフィッティングされた時間、 x は検出器の x 座標、 x_s は遅延が始まる x 座標の値、 t_s は照射側の遅延が無い領域の飛行時間である。そして二次の係数である a の逆数 L を遅延の度合い定量化した遅延係数と定義する。タングステンの場合この遅延係数は $9.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

この遅延係数 L をそれぞれ熱拡散率の異なる材料(Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, W, GaAs, Si)を用いて求めた。各材料の熱拡散率と遅延係数 L を(表 4-1)に示す。また、(図 4-8)に各材料の熱拡散率と遅延係数 L の関係を示す。(図 4-8)からわかるように熱拡散率と遅延係数 L には一次の相関があることがわかった。そのため、電界蒸発が熱によって支援されている可能性が非常に高いということがわかった。しかし一方で、この直線は原点を通らないことがわかった。熱拡散率が小さくなるほど熱伝導に必要な時間は長くなるため、遅延係数 L は小さくなる。そして仮に熱拡散率が極限まで 0 に近くなると、熱伝導に必要な時間は無限大に大きくなるため、遅延係数 L は 0 に近づく。そのため(図 4-8)の近似直線は原点を通らなければならない。しかし、実際には y 軸切片は $L=5.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。また Si や GaAs などの材料では他の金属材料と比較して、遅延が小さいように見られる。これらの現象は熱以外の因子が電界蒸発を支援していることに起因する。

レーザー支援型の電界蒸発では熱の寄与が非常に大きいことが明らかになった。しかし一方で、熱拡散率と遅延係数の相関が半導体において低いこと、近似直線が原点を通らないことなど、熱以外の因子が存在していることも明らかとなった。そして相関にバラつきがあったことは、材料によって熱とそれ以外の因子の寄与の比率が変化することを意味している。しかし、近似直線の決定係数は $R^2=0.89$ (金属だけの場合は 0.95) と非常に良い相関があったため、レーザー補助の電界蒸発はその大部分が熱によって支援されていると考えてよい。

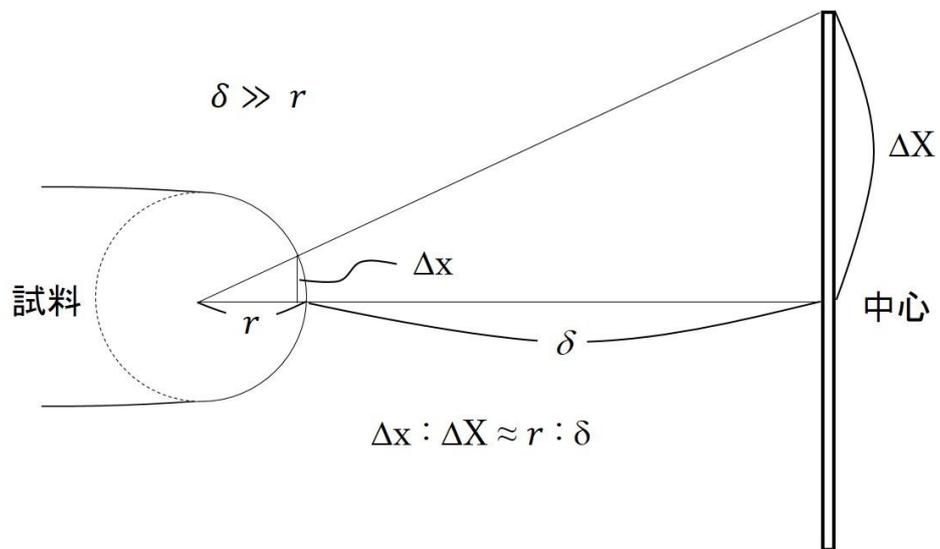


図 4-6 AP における倍率

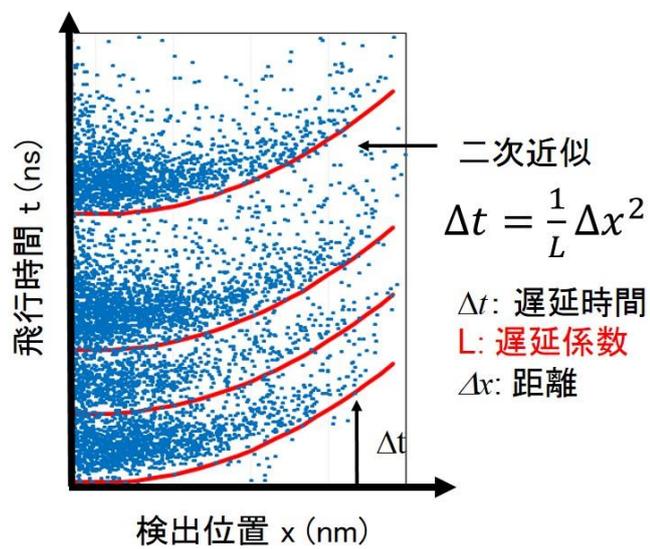


図 4-7 遅延のフィッティング

表 4-1 各材料の熱拡散率と遅延係数 L

材料	熱拡散率 ($\times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)	遅延係数 L ($\times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)
Al	9.74	1.06
Ti	0.88	0.502
Fe	2.31	0.697
Ni	2.28	0.611
Cu	11.6	1.24
Zn	4.36	0.765
Mo	5.44	0.889
W	6.65	0.923
GaAs	3.12	0.85
Si	8.91	1.15

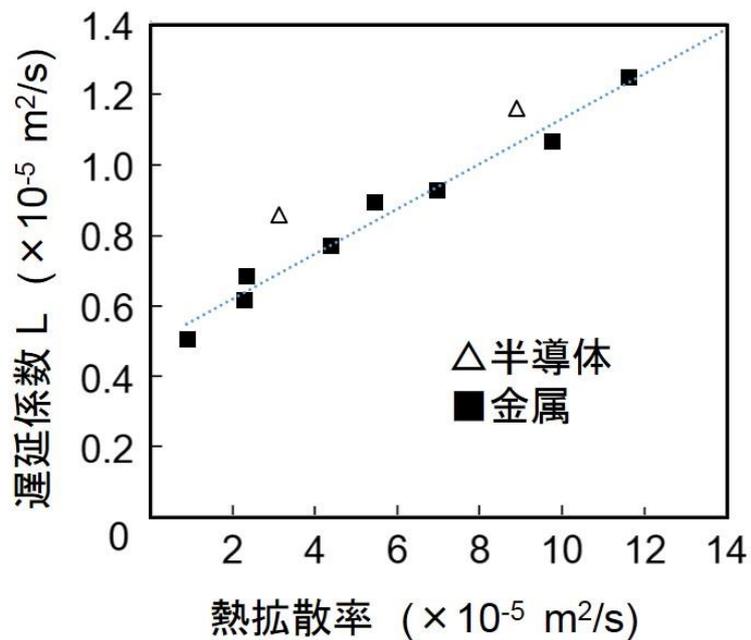


図 4-8 各材料の熱拡散率と遅延係数 L の関係

4.4 レーザー照射条件による検出データへの影響

4.4.1 空間分解能と質量分解能への影響

AP ではレーザーの照射条件によってデータに様々な影響を与える。(図 4-9)にレーザーパワー、波長、試料の材質、試料温度を変化させて測定した場合の AP 測定結果を示す。W を電圧パルスを用いて室温で測定した試料以外は全て 60 K まで冷却して測定を行った。

空間分解能への影響

一般的に AP の空間分解能に大きな影響を与えるものが試料温度である。試料温度が高いほど原子の熱による振動は大きくなり、電界蒸発する際の位置の不確定な幅は広がる。さらに、電界蒸発したイオンは熱による運動量を持っており、イオンの飛行軌道は静電界から受ける力と熱による運動量の内積になるため、温度が高いほど検出位置に誤差が生じる。(図 4-9)の W と Al の再構築像においてレーザーパワーを弱くするに従って結晶面が鮮明に確認できることがわかる。また、Al において 1064 nm と 532 nm の波長のレーザーで測定した際の再構築像を比較すると 532 nm の際の再構築像のほうが空間分解能が高いことがわかる。これは 1064 nm と 532 nm でレーザーパワーが等しくないため正確な議論を行うことはできないが、1064 nm, 2.0 nJ/pulse と 532nm, 2.5 nJ/pulse のデータを比較するとパワーが大きいかに関わらず 532 nm の再構築像のほうが空間分解能が高い。次に材質についてだが、W, Al, Ni の再構築像を比較すると、Al では 4.0 nJ/pulse でも結晶面がわずかに確認できるにも関わらず、W, Ni では結晶面を確認することができない。さらに W と Ni の 1.0 nJ/pulse のデータを比較すると W では結晶面が確認できるものの、Ni ではパワーを下げて結晶面を観察することができない。このように試料の材質による空間分解能の違いが確認できた。さらに、電圧パルスで測定した W の再構築像から試料の初期温度が低い方が空間分解能が高いということがわかった。以下に各測定条件と空間分解能の関係を列記する。

- ・レーザーパワー: パワーを小さくするほど空間分解能は高くなる傾向にある。
- ・レーザー波長: 波長を短くするほど空間分解能は高くなる傾向にある。
- ・材質: 試料の材質によって空間分解能に影響を与える。Al>W>Ni の順番で空間分解能は高い。
- ・試料温度: 試料温度は低いほど空間分解能は高い。

質量分解能への影響

空間分解能と同様に測定条件次第で質量分解能も変化することが知られている。(図 4-10)に 532 nm の波長のレーザーでパワーを変化させた測定した場合の W, Al, Ni の質量スペクトルを示す。(表 4-2)に 1064 nm と 532 nm のレーザーで測定した際の W, Ni, Al の質量分解能(FWHM)を示す。

一般的に、AP(飛行時間型質量分析)における質量分解能は、電界蒸発したイオンが持つエネルギーの幅や電界蒸発のトリガーであるレーザーパルスや電圧パルスのパルス幅に影響される。そのため、リフレクトロンによるエネルギー保障や ps 秒や fs 秒のパルス幅を持ったレーザーの導入が行われてきた。ここでは、レーザーパワー、波長、材質の違いによる質量分解能の変化を明確にする。(表 4-2)からわかるように、1.0 nJ/pulse のデータを除いてレーザーパワーを小さくするほど質量分解能は高くなる傾向にある。また波長では、532 nm の波長の場合の方が比較的質量分解能は高いため、波長を短くするほど質量分解能が高くなる傾向が期待される。さらに、試料の材質の違いによって質量分解能に大きな違いがあるわかる。以下に各測定条件と質量分解能の関係を列記する。

- ・レーザーパワー: パワーを小さくするほど質量分解能は高くなる傾向にある。
- ・レーザー波長: 波長を短くするほど質量分解能は高くなる傾向にある。
- ・材質: 試料の材質によって質量分解能に影響を与える。W>Al>Ni の順番で質量分解能は高い。

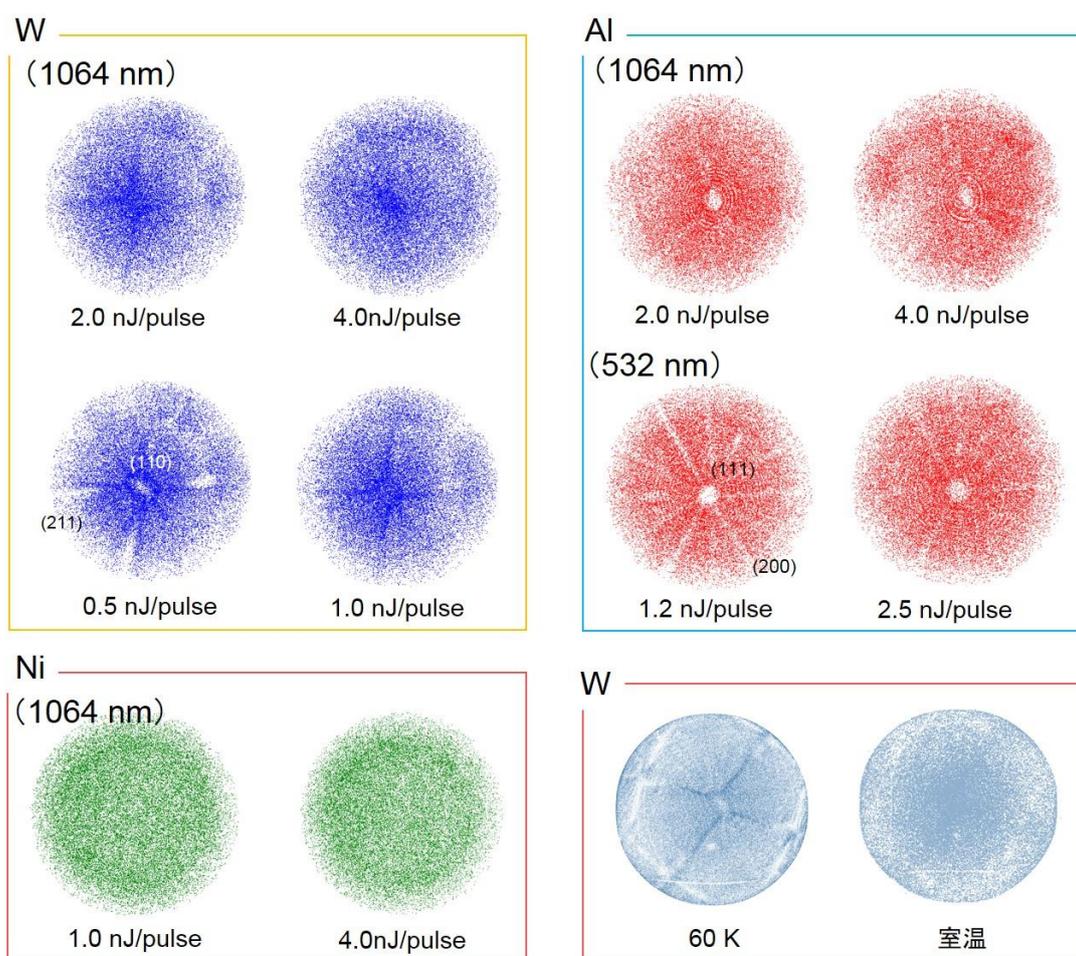


図 4-9 測定条件が空間分解能へ与える影響

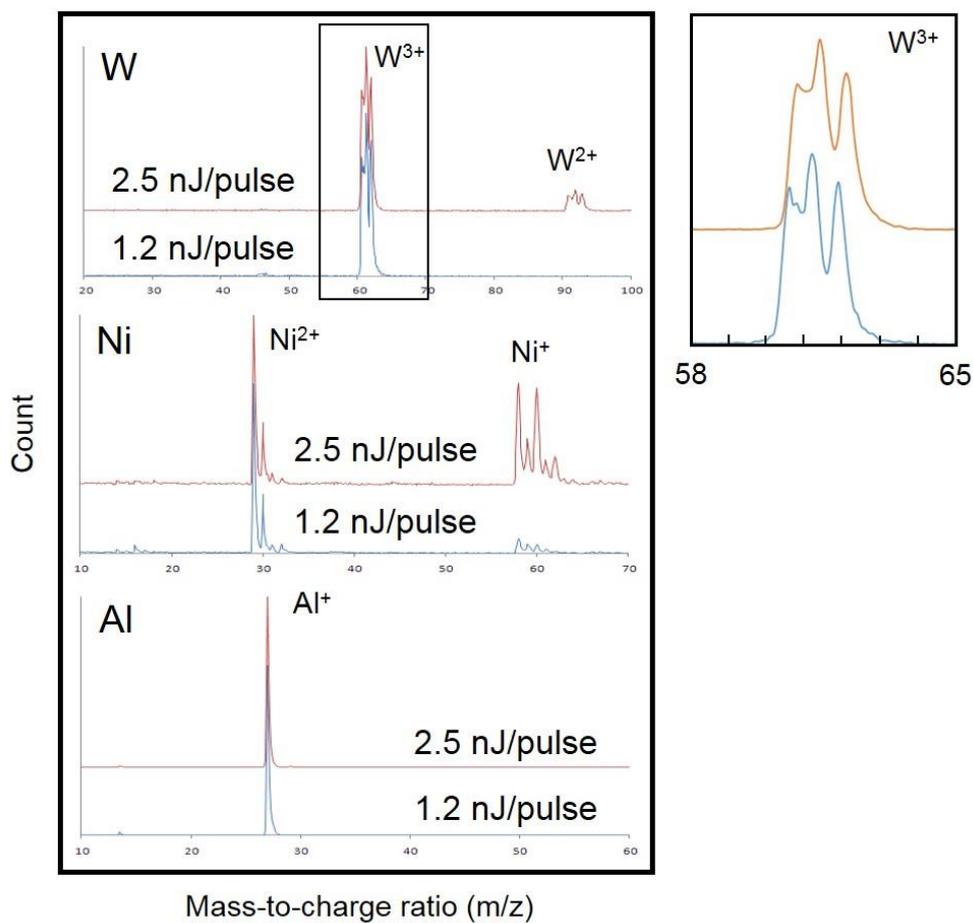


図 4-10 測定条件が質量分解能に与える影響

表 4-2 測定条件が質量分解能に与える影響

1064 nm	FWHM (m/Δm)		
	1.0 nJ/pulse	2.0 nJ/pulse	4.0 nJ/pulse
W	155	248	194
Ni	52	69	55
Al	129	169	142

532 nm	FWHM (m/Δm)	
	1.2 nJ/pulse	2.5 nJ/pulse
W	213.8	206.8
Ni	138.1	107.4
Al	135.0	128.6

4.4.2 測定条件の指針の確立

前述したように、AP ではレーザーの照射条件次第で空間分解能と質量分解能が変化する。本稿ではレーザーの照射条件である波長・パワー・パルス幅・繰り返し周波数がそれぞれデータに与える影響について、電界蒸発機構の解明により明らかとなった熱の影響の観点から考察を行う。その他にも試料温度や材質が与える影響についても併せて述べ、これらの知見から作成した測定条件の指針をまとめる。

波長依存

現在市販されている AP に用いられているレーザーの波長は 532 nm と 355 nm のものがある。レーザー部分を改良し、他の波長のレーザーを利用しているグループもあるが、基本的に赤外領域(≒1064 nm)、可視光領域(≒532 nm)、近紫外領域(≒355 nm)、深紫外領域(≒266 nm)の何れかを使用している。そして AP ではこのレーザーの波長により質量分解能や空間分解能が変化することが報告されている。さらに近年では短波長レーザーを用いることによりセラミックなどの絶縁体の分析にも成功している。このようにレーザー波長と電界蒸発の関係は非常に重要であり、これまで様々な研究がなされてきた。特に物質・材料研究機構(NIMS)の宝野等の研究グループが、世界に先駆けて短波長レーザーの効果について研究し、その重要性を明らかにしてきた。彼らの報告にもあるが、AP では一般的にレーザー波長を短くするほど質量分解能が向上することが知られている。さらにレーザー波長を短くするほど空間分解能が向上することが知られている。これらは物質の吸収係数が短波長にすることにより増大し、少ないエネルギーで効率よくイオン化が行え、結果として余計な温度上昇を与えないため、S/N 比の向上や熱による格子振動の低減が行え、質量分解能と空間分解能が向上したと考えられている。

4.3 でレーザー支援型の電界蒸発では熱の寄与が非常に大きいことが明らかになった。そのため、波長依存性について熱の挙動から質量分解能について考えてみる。固体内部への光の進入深さは、レイリー散乱によって説明できる。そして光が散乱する確率は波長の 4 乗に反比例するため、一般的に波長が短いほど散乱の量は大きくなり、進入深さは小さくなる。赤外領域のレーザー光は試料内部まで侵入し、試料全体を暖める。一方で紫外領域のレーザー光は試料表面を暖めることになる。(図 4-11)に異なる波長のレーザーを照射した際の AP 試料の温度分布の模式図を示す。そして(§ 4.3.2)の(図 4-5)からわかるように、全ての W^{3+} の同位体に対応する飛行時間は幅を持っており、この幅が質量分解能に影響を与える。そしてこの幅は、飛行時間軸の正の方向(飛行時間が長い方向)でテールを引いており、この原因は電界蒸発閾値を超えている温度領域の幅に起因する。つまり、電界蒸発は温度上昇によって閾値を超えている場合はいつでも起こることができ、次のレーザーが照射されるまでの間に再び冷却され、閾値を下回り電界蒸発は起きなくなる。そのため、試料全体が均一に温まるよりも、電界蒸発に関係する試料表面のみが温まったほうが、冷却に必要な時間は短く

なる。このため波長を短くするほど質量分解能が向上したと考えられる。

パワー依存

波長と同様に、レーザーパワーも AP の質量分解能や空間分解能に影響を与えることが知られている。レーザーパワーを強くするにしたがって空間分解能が低下していることがわかる。これはレーザーパワーを上げることによって、試料の温度上昇が大きくなったためと考えられる。試料の温度上昇は格子振動を大きくし、電界蒸発した際の原子位置の不確定な幅を大きくするため空間分解能を低下させる。また、前述したように、質量分解能は再び冷却され、電界蒸発閾値を下回るまでに必要な時間に依存するため、レーザーパワーを上げ、必要以上の温度上昇を行うことは冷却に必要な時間を延ばすことにつながる。そのため、高空間分解能・高質量分解能を達成するためには、電界蒸発に必要な最小限のレーザーパワーで測定することが望ましい。

繰り返し周波数・パルス幅依存

前述した波長やパワー以外にも、繰り返し周波数やパルス幅などによっても、AP のデータに影響がでることが知られている。繰り返し周波数とは試料に 1 秒間の間に照射されるレーザーパルス数であり、パルス幅とはレーザーパルス 1 個分の時間幅である。もし熱の影響が無く、レーザーが照射しているときにのみ電界蒸発が起きるのであればパルス幅とほぼ等しい質量分解能が達成されるはずである。しかし実際には、熱のよって電界蒸発しているため、昇温と降温にかかる時間だけ質量分解能は低下する。そして同じパワーのレーザーであれば、パルス幅が長いほど、1 個のレーザーパルスによる試料の温度上昇は大きくなるため、冷却にかかる時間は長くなる。また繰り返し周波数が多くなると、次のレーザーパルスが照射されるまでの間の時間が短くなるため、試料がもとの温度にまで冷却されない可能性がある。この余熱が蓄積されていけば、いずれ試料全体の温度は上昇し、試料表面を徐々に冷却できなくなっていく。そして最終的には、空間分解能や質量分解能を悪化させていく。また、最悪の場合、レーザーを照射していない場合でも電界蒸発を起こし、定量性の悪化を引き起こす。このため、パルス幅はできるだけ短く、繰り返し周波数は分析時間に支障をきたさない限りできるだけ短くするほど高精度な分析を行うことができる。

試料の温度依存・試料の材質

(§ 4.1.1)で述べたように、試料の温度や試料の材質も空間分解能や質量分解能に影響を与える。まず試料の温度であるが、FEM や FIM において試料を冷却することにより電界放射や電界イオン化の位置の不確定な幅を小さくし、空間分解能が向上することが古くから知られており、当然電界蒸発である AP も同様に試料を冷却することにより高い空間分解能を達成した。電圧パルスにおいては電界蒸発するしたイオンが持つ熱的なエネルギー(もしくは運動量)は試料の温度のみであるが、レーザーを用いた際は試料の温度とレーザーによつ

て与えられた熱の和となるため、試料の温度が等しければ空間分解能は電圧パルスの方が高くなる。そのため空間分解能のみに着目すれば、試料はできる限り冷却し、さらにできる限り電界の力のみでイオン化を行えるように条件を設定すべきである。しかし一方で各元素の電界蒸発閾値は温度に反比例して大きくなるため、低温であればあるほど試料破壊の頻度は高くなるので、両者の兼ね合いが必要である。試料温度の質量分解能への影響は Maxwell-Boltzmann 分布によって説明できる。Maxwell-Boltzmann 分布とは熱力学的平衡状態にある気体分子の速度が従う分布関数で、分子の質量が大きく温度が低いほど分布は密になる。そのため、試料温度が低いほど電界蒸発したイオンが持つ熱による運動量のばらつきは小さくなる。そしてこの速度のばらつきが飛行時間のばらつきとなるため、試料温度は低いほど質量分解能は高くなる。

試料の材質依存については、材料の熱拡散率によって説明できる。(図 4-12)からわかるように、レーザー照射によって試料温度が上昇し電界蒸発閾値を超え、再び冷却によって電界蒸発を下回るまでの時間が質量分解能に影響を与える。そのため、試料の熱拡散率が高いほど、温度上昇と冷却にかかる時間は短くなり質量分解能は高くなる。しかし、本研究で比較した試料の熱拡散率は W($6.65 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), Al ($9.74 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), Ni($2.28 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)であるため、この理論で考えれば質量分解能は Al>W>Ni の順番で高くなければならぬが、実際には W>Al>Ni の順番となった。これは前述の Maxwell-Boltzmann 分布の考え方から、質量が大きいほど速度分布が疎になることなどの影響が混在したためだと考えられる。そのため特に質量に大きな差がなければ一般的に熱拡散率の高い試料の方が高い質量分解能を得ることが期待される。さらにこの考えに基づけば、熱拡散率の低い試料を測定する際には、FIB による試料作製において、なるべく測定部を小さく加工し、測定部位外を熱拡散率の高い Al などの材料になるように接着を行えばよい。

以下に熱の観点から定めた各測定条件設定の指針を列記する。

- ・波長: 進入深さが小さく試料表面のみを暖めることができるため、波長は短い方がよい。
- ・パワー: できる限り電界強度を大きくし、電界蒸発閾値を超えることができる最低限のパワーのレーザーを照射すればよい。余分なエネルギーは質量分解能・空間分解能を低下させる。
- ・パルス幅: 瞬間的に試料表面のみを暖めることができるために、パルス幅は短い程よい。
- ・繰り返し周波数: 余熱が蓄積して徐々に試料温度が上昇しないように、完全に冷却されるまでの時間(パルス間隔)が必要である。一方で測定スピードが遅くなるため、分解能との兼ね合いが必要となる。
- ・試料の材質: 熱拡散率の低い物質の場合、土台となる金属を Al などの熱拡散率の高い金属でなるべく先端で接着させたほうが良い。
- ・試料温度: できる限り低温にした方が良いが、一方で低温の場合より高い電圧を印加しなければならぬため、試料破壊との兼ね合いが必要。

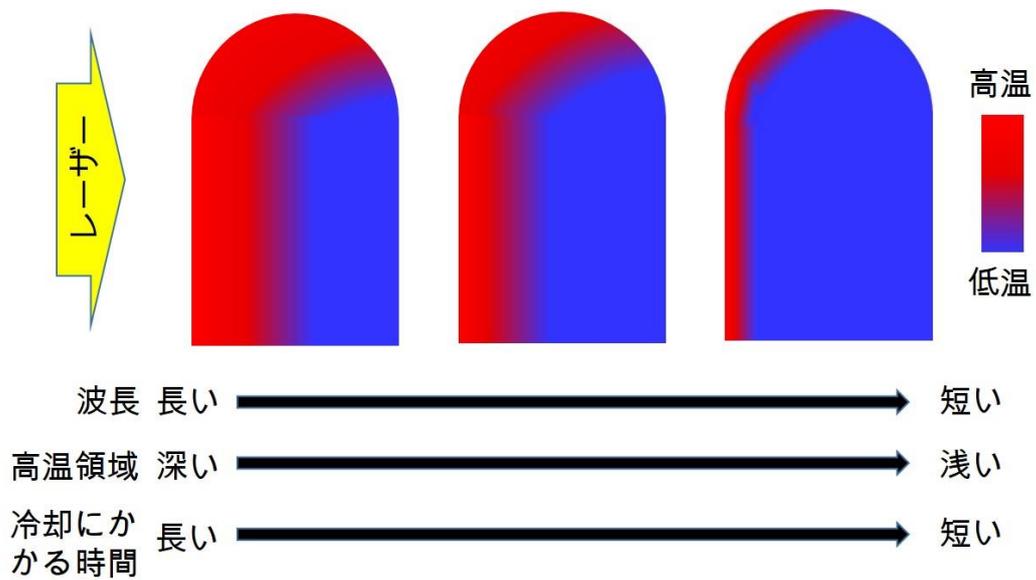


図 4-11 レーザーパワーを変化させて測定した W の電界蒸発像

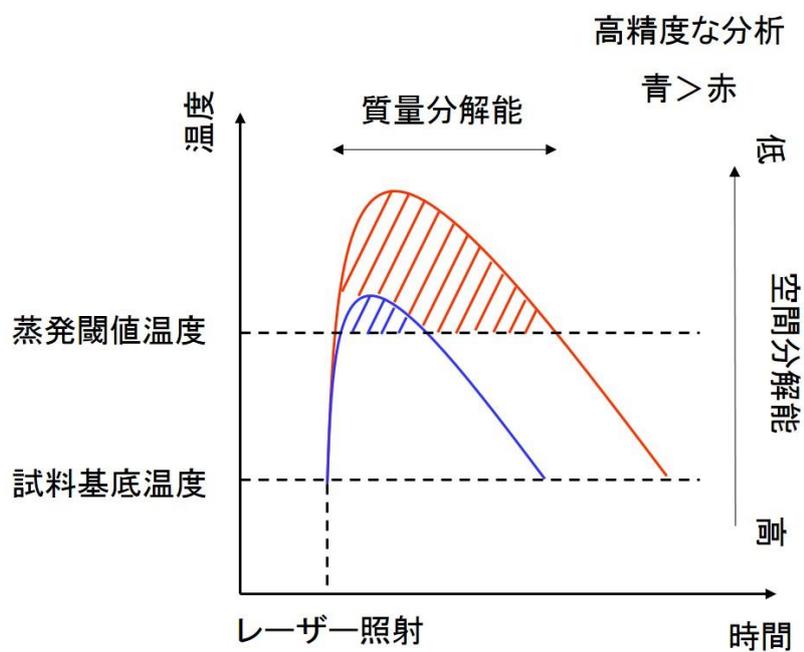


図 4-12 温度が質量分解能と空間分解能へ与える影響のモデル

4.5 中性蒸発過程の確認

4.5.1 背景

中性蒸発過程について述べる前に、AP の定量性について説明しなければならない。AP に限らず元素分析において定量性とは、元素間で検出効率に差がないことや、差があったとしても感度補正係数が正確に定量化されているかによって決まる。原理的に AP は全ての元素が電界蒸発するためイオン化率が 100%であり、SIMS などに見られる元素間のイオン化率の差を考慮しなくて良い。そして直接投影型の AP では元素間で飛行軌道に違いは生じないため、イオンは元素の種類に限らず試料-検出器間で決まる検出立体角によってのみ影響を受け検出器に集められる。つまり原理的に検出器到達までの間で AP には完璧な定量性があると言える。しかし、実際には AP の定量性は一部の材料や測定条件下では、十分な信頼性を獲得できていない。さらに定量性の悪化は空間分解能にまで影響を与える。定量性の悪化は、つまり元素間で検出効率に差が生じているということである。AP では再構築計算の際に検出効率は非常に重要であり、深さ方向の位置の算出は検出されたイオンの体積と検出効率を用いて検出順序から求められる (§ 2.6.3)。そのため、元素によって検出効率が変われば深さ方向の位置の算出精度に影響を与える。(図 4-13)に検出効率の違いによる深さ位置の変化の模式図を示す。(図 4-14)に検出効率を変化させた場合の W の再構築像を示す。以上のように AP の定量性の悪化は致命的な問題であるため、早急に原因を解明しなければならない。

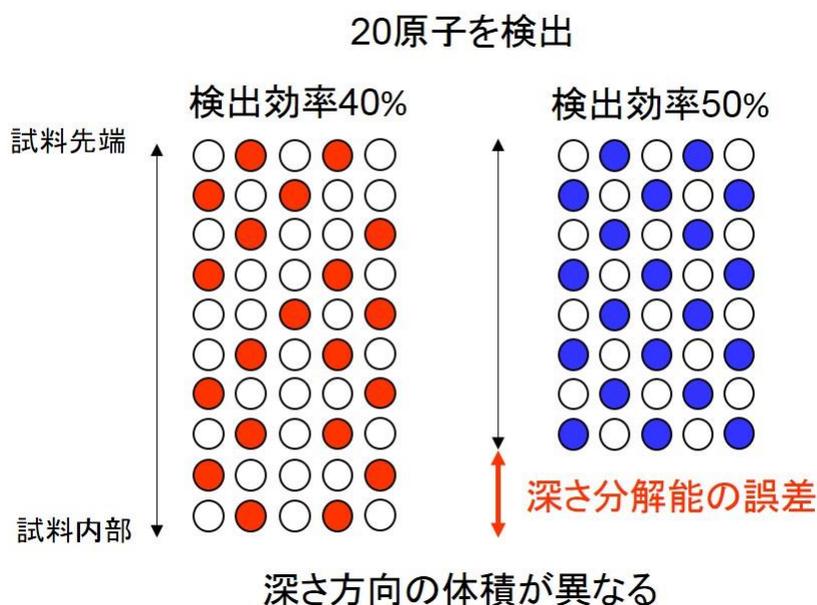


図 4-13 検出効率の違いによる深さ位置の変化の模式図

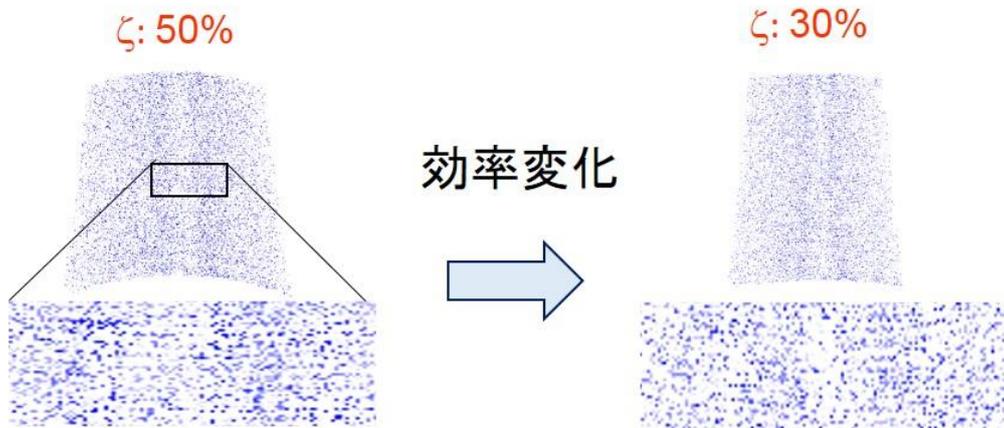


図 4-14 検出効率を変化させた場合の W の再構築像

4.5.2 アトムプローブの検出効率

AP の検出効率は基本的に MCP の開口率によって決まる。MCP は光電子増倍管を束ねたような構造を持っており、円盤に細かな孔が複数並んでいる (§ 2.4.1)。この孔の中にイオンが入射すると連鎖的に電子が放出され増幅される。そして、後段にある DLD によって検出される。しかし、MCP の孔に入射せず壁面に衝突した場合は、イオンは増幅されず、後段の DLD に検出されない。MCP の開口率によって決定される検出効率は元素の種類に関わらず等しく起こる現象であるため、元素間で検出効率に差はない。つまり MCP の開口率による定量性の低下は起こらない。(※極微量元素においては、検出効率 50% が与える影響は大きく、1 原子の取りこぼしで濃度に大きな影響を与える可能性がある。しかし、これは統計学的に必要な回数 of 分析を行えば、十分信頼にたる定量性を達成することができる。)

その他に AP の検出効率に影響を与えることとして定常電圧蒸発(DC evaporation)がある。定常電圧蒸発は電界蒸発閾値の差によって引き起こされる。定常電圧蒸発の原理の模式図を(図 4-15)に示す。ここに電界蒸発閾値に大きな差($A \gg B$)のある元素 A と元素 B からなる物質がある。この材料を電界蒸発させるためには定常電圧(DC)とパルスレーザー(ΔT) (若しくはパルス電圧(ΔV))の合計が元素 A の電界蒸発閾値を超えなければならない。この時、定常電圧の大きさ次第で、元素 A と元素 B の検出効率に差が生じてしまう。(図 4-15)の①の場合は、定常電圧が元素 A の電界蒸発閾値に対して小さすぎて、レーザーによって発生した熱によって電界蒸発閾値が降下しても、元素 A の閾値を超えることができずに元素 B のみが電界蒸発する。そのため、表面にある元素 B の電界蒸発が終われば、その後イオンは検出されない。②の場合は定常電圧が適切な値であり、レーザーを照射することによって

元素 A と元素 B の両方の電界蒸発閾値を超えることができるため、両元素が電界蒸発するため、等しい検出効率で検出される。③の場合も両元素とも電界蒸発するが、既に定常電圧が元素 B の電界蒸発閾値を超えているため、定常電圧によって元素 B は電界蒸発する。AP では飛行時間型質量分析法を用いているため、パルスではなく定常電圧で電界蒸発してしまっただイオンは飛行時間を持っておらず、ノイズとして検出される。この時、元素 A と元素 B の検出効率は $A > B$ となる。この現象を定常電圧蒸発という。これは元素間で検出効率に差が生じてしまうため定量性を低下させる原因となる。

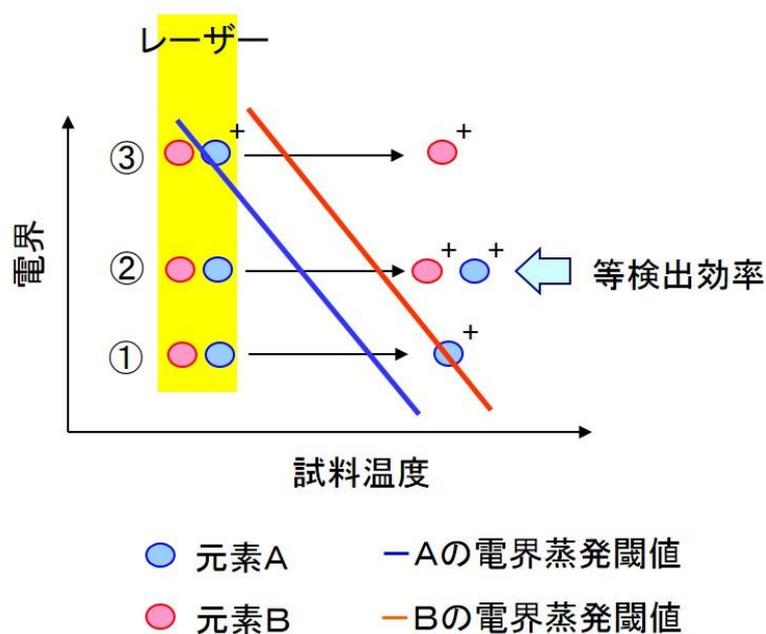


図 4-15 定常電圧蒸発の原理の模式図

4.5.3 検出効率改善のための対策

前述したように AP において検出効率は非常に重要であり、より正確に原子位置を再現する(高空間分解能で観察する)ためには、検出効率を 100%に近づける必要がある。AP の検出効率を 100%にすることは AP 研究者の長年の夢であり、これまで様々な研究がなされてきた。それは再構築計算などのソフトウェアの改良から検出系の改良まで様々である。ここでは、時に近年大幅な改善が行われた検出系の改良について紹介する。

前述したように AP の検出効率に最も影響を与えているものは MCP の開口率である(§ 4.5.2)。そのため非常に単純ではあるが、MCP の開口率を上げることができれば AP の検出効率は改善される。この効果は既に市販品において実装されており、CAMECA 社の AP の最新機種 LEAP5000 において、高開口率の MCP を導入することで検出効率 80%という従来の AP を圧倒する性能を示している。高開口率 MCP は AP に限らず、多くの分析装置の検出効率を向上させることが期待される。

しかし一方で、MCP の開口率を 100%にすることは原理的に不可能であるため、MCP を使用している限りどのように改良しても、AP の検出効率を 100%にすることは叶わない。そこで数年前から提案されていることが、マイクロカロリメータを使用した位置敏感型検出器である。これは現状まだ実現されてはいないが、T. F. Kelly らによって、その原理が報告されている⁶⁾。マイクロカロリメータを用いることによって、イオン 1 個が及ぼす非常に小さな物理量の変化(発生した熱による抵抗値の変化)を検出することができるため、MCP による信号の増幅を必要としない。そのため、理論的に全てのイオンを検出することができ AP の検出効率は限りなく 100%に近づく。Kelly らはこの検出系を実装した AP の 2020 年の完成目標を計画している。この Kelly らのアイデアは非常に画期的であり有効な方法である。しかし、AP の検出器は大きいほど検出立体角が広がるため、一般的に AP の検出器はその他分析機器と比べ比較的大きく、同等の大きさのマイクロカロリメータの検出系を準備することは、特に冷却機能の点で非常に困難であることが予想される。さらに、イオン 1 個を検出できるほどの感度を有しているため、ノイズやバックグラウンド対策を十分に行わなければならないということも考えられる。特に試料をはじめ、測定室内の全てが熱源とならないように気をつけなければならない。Kelly らのアイデアは非常に画期的ではあるが、前述した点において、本研究の主旨である「汎用性」から逸れているため、本論文では検出系の改良はあくまで紹介に留めておく。

4.5.4 中性蒸発

定常電圧蒸発によって AP の定量性が低下することがある。しかし定常電圧蒸発は、電界蒸発閾値の低い元素が実際よりも少なく検出されてしまう現象で、その反対の、つまり閾値が高い元素が少なく検出されることはない。しかし実際には GaAs や SiO₂ において定常電圧蒸発では説明できない定量性の悪化が報告されている。電界蒸発閾値は Ga = 15 V/nm, As = 42 V/nm である。そのため定常電圧蒸発では Ga が実際の濃度よりも少なく検出されるはずである。しかし実際には As の検出量が著しく悪い。同様に電界蒸発閾値は Si>O であるが、実際には O の検出量が低い。この現象を説明するために、本研究では中性蒸発過程を提案した。本章でこれまで述べてきたように、レーザー補助による電界蒸発は熱によって支援されており、レーザーを照射した際、試料は瞬間的に非常に高温になる。この時、電界蒸発しにくい、つまり電界蒸発閾値の高い元素でかつ、蒸気圧の高い元素であれば、電界蒸発せずに真空中に中性の原子または分子の状態昇華する可能性がある。(図 4-16)に中性蒸発過程の模式図を示す。

中性蒸発過程を確認するためにレーザーパワーを変えて AP 測定を行い、得られた質量スペクトルから各イオンの検出量を比較した。試料は InGaAsP を用いた、各元素の電界蒸発閾値は In=12 V/nm, Ga=15 V/nm, As=42 V/nm, P = unknown である。一般的に電気陰性度の高い元素ほど電界蒸発し難いため P の蒸発閾値は In や Ga と比較して高い。そのため定常電圧蒸発の場合は In と Ga の検出効率が悪くなり、理論的な組成よりも濃度は低くなる。しかし実際には As や P の濃度が低く検出されている。As や P は非常に蒸気圧の高い元素である。特に電界蒸発によって隣接する In や Ga などがイオン化し、表面から脱離すれば、As や P が化学的な結合力を失い、非常に不安定な状態で試料表面に存在していると考えられる。このときにレーザーの照射によって試料表面の温度上昇が起これば、いくつかの原子はイオン化せずに中性のまま真空中に脱離することは十分にあり得る。レーザーのパワーを変更すれば、それだけ試料の温度上昇も変化するため、中性で脱離する確率も高くなる。このため InGaAsP の試料に 1064 nm の波長のレーザーを 4 nJ, 2 nJ, 1 nJ の三つのパワーで照射して、各イオンの検出量を比較した。レーザーパワーを変化させて場合の質量スペクトルを(図 4-17)に示す。図からレーザーパワーを上昇させるにつれ、As や P の相対検出量が減少しているのがわかる。また、レーザーパワーを一定にして、試料の初期温度を変化させた場合の質量スペクトルを(図 4-18)に示す。電界蒸発する際の温度は、試料の初期温度とレーザー照射によって生じた温度上昇の和になるため、レーザーパワーが一定であれば、おおよそ初期温度の差によって温度は決定される。試料温度の上昇に伴い、As や P の相対検出量が減少しているため、電界蒸発する際の試料温度に依存して、AP の検出効率が変化することが確認できた。そして、これらの現象は As, P, O などの電界蒸発閾値が高く、かつ蒸気圧が高い元素によって観測されるため、中性蒸発過程が起こっている可能性は非常に高い。

中性蒸発した原子・分子を直接検出することができればより決定的ではあるのだが、中性蒸発している原子・分子の個数は非常に微量であるため、検出は困難である。例えば(図 4-19)に示すように、電界蒸発したイオンが吸着しないように電圧を印加した金属箔を冷却し、中性蒸発した原子・分子を金属板上に吸着させる。この金属板を取り出し、ICP や SIMS など非常に高感度な元素分析法で分析しても、検出することは困難である。中性蒸発過程を確認するためには AP 装置内にレーザー共鳴イオン化二次中性粒子質量分析法(Laser post ionization Secondary Neutral Mass Spectrometry; 以後 Laser-SNMS)^[7]のようなポストイオン化プロセスを導入し、中性蒸発した原子・分子を別のタイミングでイオン化させ質量分析を行うしかない。(図 4-20)に Laser-SNMS と AP の複合機の模式図を示す。

前述したように AP の定量性の悪化は空間分解能にまで影響を与える(§ 4.5.1)。本研究ではこれまで説明できなかった GaAs や SiO₂ などにおける定量性の悪化を、中性蒸発というモデルを提案し、その可能性を示した。そのため高精度な AP 分析を行うためには、前述した測定条件が質量分解能や空間分解能へ与える影響(§ 4.4.2)以外にも、中性蒸発の可能性についても注意しなければならない。そのためには、まず中性蒸発量がなるべく少なくなるようにできる限り低温かつ弱いレーザーパワーで測定を行うことが重要である。次に中性蒸発の可能性がある各元素において、各温度領域における検出効率を正確に求め、検出効率の差を補正して、各元素が持つ空間を考慮した再構築方法を開発する必要がある。

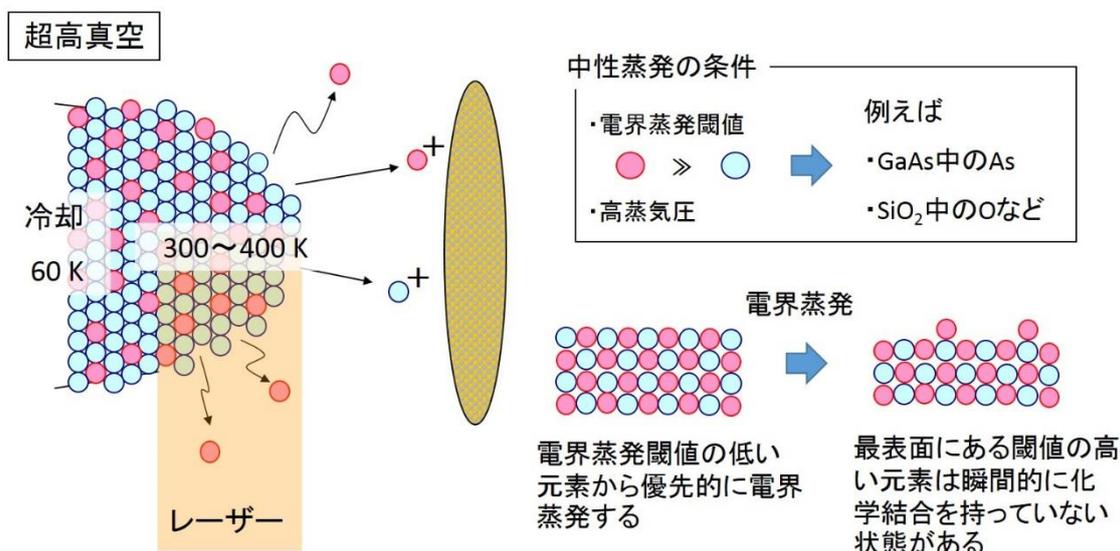


図 4-16 中性蒸発過程の模式図

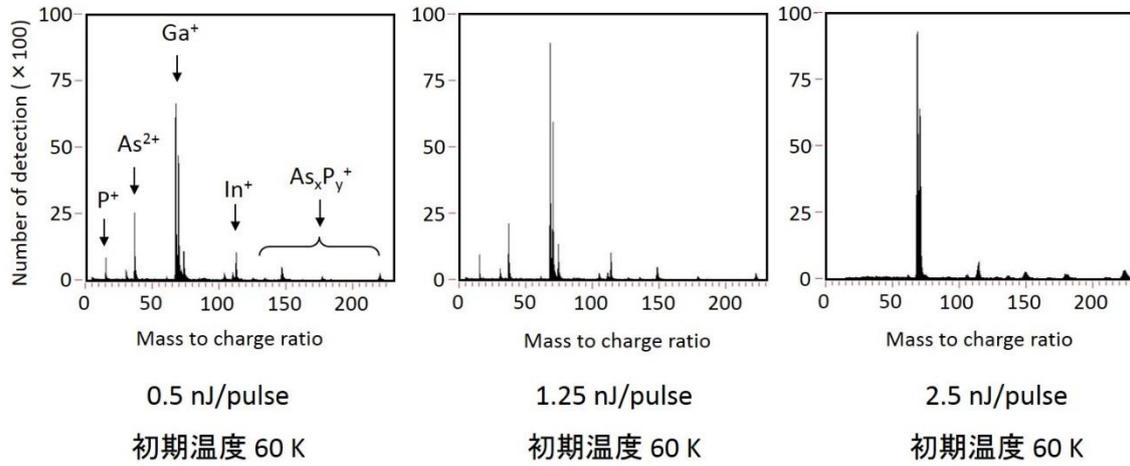


図 4-17 レーザーパワーを変化させて場合の質量スペクトル

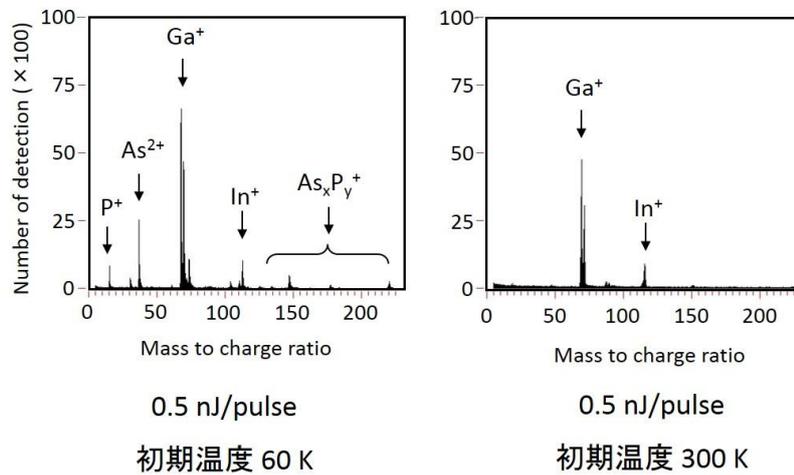


図 4-18 試料の初期温度を変化させた場合の質量スペクトル

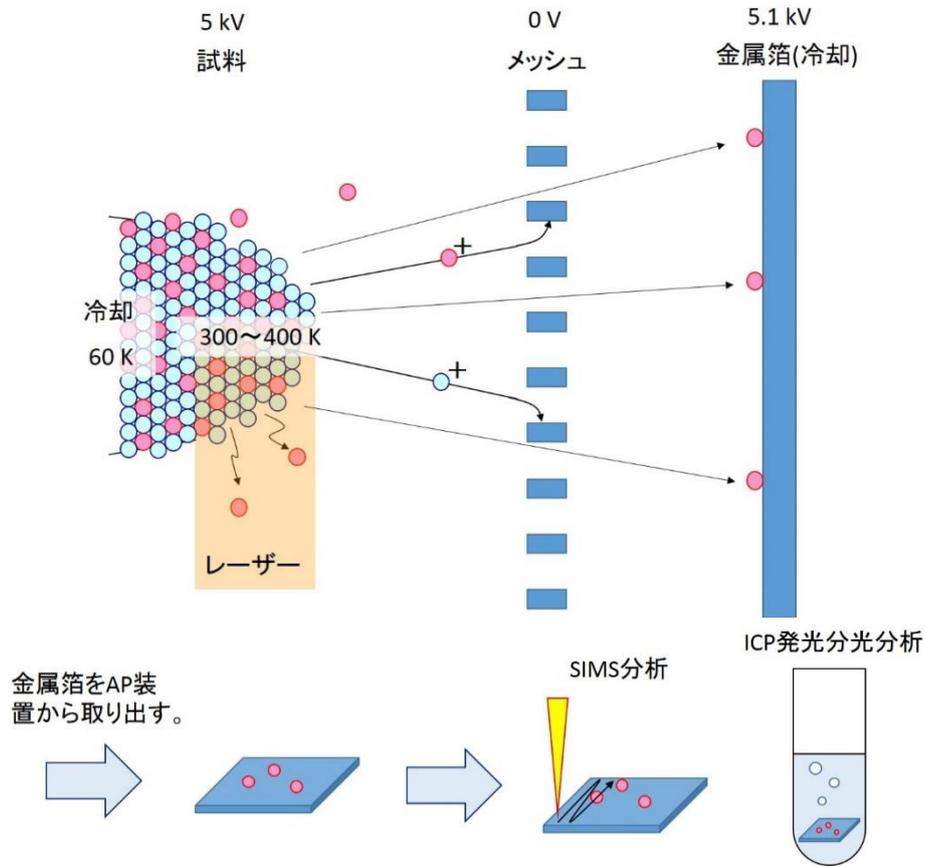


図 4-19 中性蒸発を確認する方法

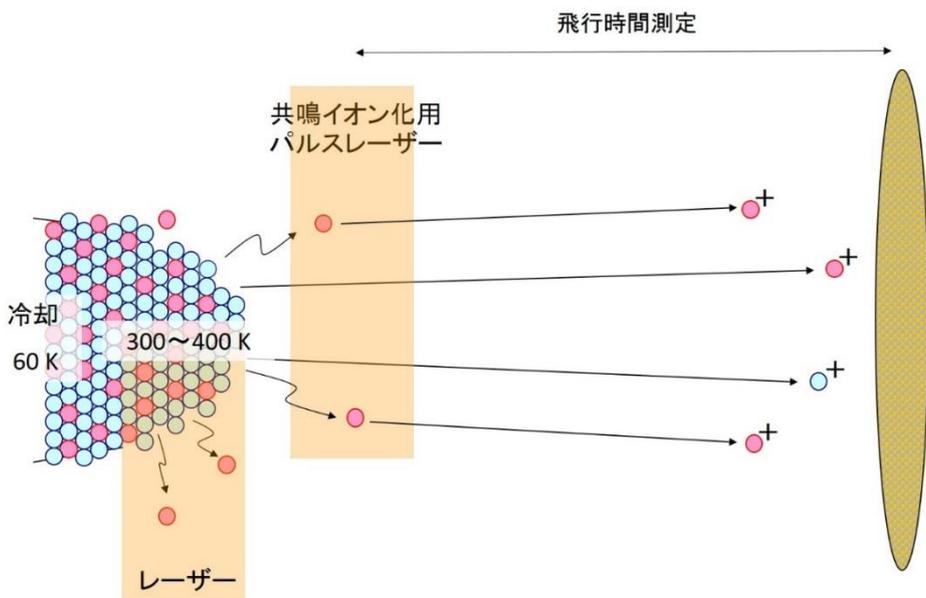


図 4-20 Laser-SNMS と AP の複合機の模式図

4.6 結論

本章ではレーザーを照射した際の電界蒸発機構について、レーザーにより発生した熱の影響が大きいことを証明し、レーザー照射条件によって変化する測定データについて熱の知見から説明付けた。

AP ではレーザー照射条件次第で測定データが変化することが知られており、正確なデータを取得するためには、十分な経験、技術、高度な知識、ある意味では勘といったものが必要とされる。これはレーザーが電界蒸発に及ぼす寄与が正確に解明されておらず、そのため材料に併せた明確な測定条件が確立されていないためである。そういうわけで、レーザーによって支援された電界蒸発の機構を解明することは AP の汎用性や分析精度を向上させる上で非常に重要な課題である。

これまでも様々な研究者が電界蒸発機構の解明に取り組み、いくつかのモデルが提案されているが、未だに決定的な知見は得られていない。レーザー支援型の電界蒸発のモデルとして最も有力視されているのがレーザーによって発生した熱の寄与である。本研究においても、熱の寄与に着目し、レーザー照射側と陰側に生じる電界蒸発タイミングの差を観測し、照射側から陰側への熱伝導に由来する時間差だと結論付けた。そして、熱伝導に由来する陰側の電界蒸発の遅延の度合いを定量化し、各材料の熱拡散率と比較したところ非情に高い一次の相関を得ることができた。そのため、レーザー支援型の電界蒸発においては熱の寄与が非情に高いということが証明された。そして、パワー・波長・繰り返し周波数といったレーザー照射条件による測定データの変化を、熱に関連付けることで説明することに成功した。

また、AP は一般的に高い定量性を持っているが、 SiO_2 や GaAs など、ある特定の材料においては比較的定量性が低いことが報告されている。本研究では、レーザー照射によって発生した熱によって、元素がイオン化せずに昇華する中性蒸発過程についても言及した。中性蒸発過程は電界蒸発閾値の高い元素や蒸気圧の高い元素からなる材料の場合に起こり、本研究では GaAs 中の As に注目して、レーザーパワーや試料の初期温度を変化させることにより、 As の検出量が実際に減少することを確認することに成功した。

本研究成果により、レーザー照射によって発生する熱に着目して、レーザー照射条件を設定するという明確な指針を確立することに成功したため、AP の汎用性が向上した。

参考文献 (第四章)

- [1] B. Gault *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 094101 (2005).
- [2] M. Tsukada *et al.*, *Ultramicroscopy* **111**, 567 (2011).
- [3] G. Sha *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 043503 (2008).
- [4] M.N. Bachhav *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 084101 (2011).
- [5] A. Vella *et al.*, *J. Appl. Phys.* **110**, 044321 (2011).
- [6] T.F. Kelly *et al.*, *Microsc. Microanal.* **19**, 652 (2013).
- [7] T. Sakamoto *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **45**, 1309 (2013).

第五章 試料形状変化の補正による空間分解能の向上

本章では、レーザー照射によって変形した試料形状が再構築像に及ぼす影響の補正方法について述べる。電圧パルス型の AP では電界蒸発は AP の当初の原理どおり、電界が最も強い部分から起こるため、試料形状は針状試料中心に対して点対称な形状を保っている。しかし、レーザーパルス型では、レーザーの照射方向によって試料に照射側と陰側が形成され、電界蒸発のし易さが異なり試料形状が変形してしまう。そのためイオンの飛行軌道が変化し、従来の再構築計算では構造を再現できなくなる。本研究では、最終的な試料形状を決定する最も有力な因子をレーザーによる試料表面の温度分布であると考え、温度分布から試料形状を算出した。そして算出した試料形状を考慮して再構築計算を行い、再構築精度の向上を達成した。

5.1 緒言

AP では電界蒸発機構が未解明のために再構築計算が不十分で、データの信頼性が低いという問題がある。そのため前述した中性蒸発も同様に、電界蒸発機構を解明し再構築計算に導入する必要がある。なかでも特に、材料や測定条件の違いによって試料が理想的な半球から変形し、飛行方向が変化するため、従来の再構築計算が適用できないという問題があった。(図 5-1)に理想的な AP の試料と変形した試料のそれぞれからのイオンの飛行軌道をシミュレーションしたものを示す。2008 年の Sha の報告によって、レーザー照射の影響により試料形状が変化することが明らかとなり^[1]、その後もいくつか熱の影響と関連づけて報告されているものの^[2]、その補正方法や実際に熱の影響であることを証明したものはいない。本研究では、前述の電界蒸発機構の解明において電界蒸発が熱によって支援されていることが確認できたため、最終的な針の形状を決定する最も有力な因子をレーザーによる試料表面の温度分布であると仮定した。前述したようにレーザーは側面から照射されるため試料には温度分布ができる。照射側に比べ陰側は電界蒸発が起こりにくく、そのため試料は AP の原理に沿った理想的な半球から変形していく。本研究では試料形状と温度分布の関係式を導出し、再構築計算に導入することによって、再構築精度の向上を行い、データの信頼性の問題の解決を目指した。

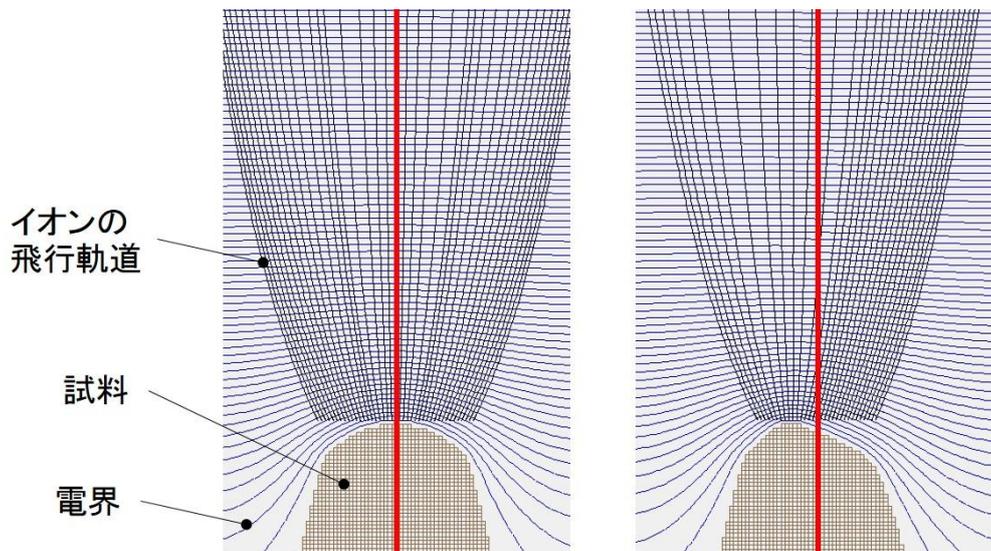


図 5-1 理想的な AP の試料と変形した試料それぞれからのイオンの飛行軌道

5.2 試料形状変化の機構

これまで既に述べてきたように、AP ではレーザーを試料の側面から照射しているため、試料にはレーザーの照射側と陰側ができる。そして第四章で述べたようにレーザー補助型の電界蒸発の場合、熱が電界蒸発を支援していることが確認されたため、レーザー照射によって発生した熱の分布によって照射側と陰側の電界蒸発のし易さ、つまり電界蒸発確率が異なり、結果試料の形状が変化する。

電界蒸発が進行するにつれて試料形状はどんどん変化していき、陰側の曲率は鋭く、照射側はなだらかになる。しかし、あるところで照射側と陰側の電界蒸発確率は等しくなり、試料形状は定常に達する、その後は電界蒸発が進行するにつれ曲率の比を保ったまま(相似な形状のまま)太くなっていく。つまり、「電界蒸発は、電界蒸発確率が試料表面のどの位置においても等しくなるような方向に、試料形状の変化を伴いながら進行する」という原理を提案した。(図 5-2)に定常に達する前後の試料形状の変化の機構の模式図を示す。分析前では試料形状は半球状で、これに電圧を印加すると電界は試料先端を中心に点対象に発生する。つまり電界強度は照射側と陰側で等しい状態である。ここにレーザーが照射されると、照射側と陰側で温度の差が発生する。第四章で示したように、電界蒸発確率は温度と電界強度によって決定される^[3-5]。そのため、電界強度が等しい場合、温度の差によって照射側と陰側の電界蒸発確率にも差が生じる。結果として温度が高い照射側から電界

蒸発が進行し、試料形状が変化する。

ある程度電界蒸発が進行し、試料形状が変化すると、照射側の曲率が鈍くなり、逆に陰側の曲率は鋭くなる。電界強度は先鋭な部分(曲率半径が小さい)で大きくなるため、変形した試料では照射側の電界強度と陰側の電界強度には差が生じる。電界強度の差が生じてしまったために今度は陰側の方が電界蒸発確率が高くなってしまいが、一方でレーザー照射による温度の差が依然として発生しているため、この電界強度の差と温度の差が均衡し、いずれ照射側と陰側で電界蒸発確率が等しくなる形状に到達する。この形状はレーザー照射条件を変更しない限り、つまり試料にできる温度分布が変化しない限り、一つの試料で常に決まった形状に収束する。そして 5.1 で述べたように、変形した試料形状は電界の形を歪め、電界蒸発したイオンの飛行軌道を変化させるため、空間分解能を悪化させる原因となる。そのため後述では、変形した試料形状を求める手法について言及する。

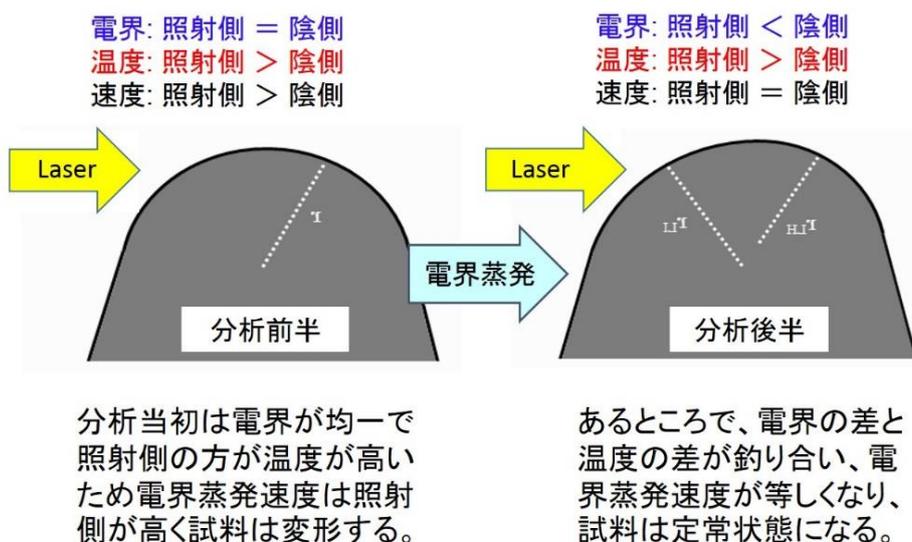


図 5-2 定常に達する前後の試料形状の変化の機構の模式図

5.3 試料形状の測定への取り組み

前述したように、試料形状の変化は、試料周辺の電界の形を歪め、イオンの飛行軌道を大きく変化させる。AP ではあくまで理想的な半球からの電界蒸発を基本原理として、再構築計算を行っているため、試料形状変化によるイオンの検出位置の変化は、再構築像における空間分解能に大きな影響を持つ。この試料形状の変化は何もレーザーを照射した場合にのみ限らず、後述する電界蒸発閾値に大きな差のある元素からできた複合材料を測定する場合などでも、一刻も早く解決しなければならない問題である (§ 5.5)。現在、試料形状の変化を補正する手法は開発されていないが、多くの研究者が補正方法の開発に取り組んでいる。ここでは、いくつか凡例を紹介する。

試料形状の変化を補正するためには、まず変形した試料形状を正確に測定できる手法が必要である。以下に試料形状の測定法について世界の取り組みを示す。

STEM-AP の開発

Tomas F. Kelly の研究チームは

AFM-AP の開発

FIM による観察

このように世界中で試料形状を正確に評価するための、画期的なアイデアが提案されている。しかし、これらの手法はいずれも測定時間などに関するデメリットを持っている。まず、STEM や AFM の装置が完成したとしても、試料変形の各段階で試料形状を測定するためには何度もスキャン(走査)しなければならず、非常に測定時間に影響を与える。FIM においても、同様のことが言え、結像ガス(He)の排気にかかなりの時間を要するため、かなり狭い頻度で試料形状の変化を観察するためには、非常に根気のよい作業となる。STEM や AFM などでは電子線の鏡筒や探針が作り出す電界への影響などが懸念される。本研究では理論的に変形した試料の形状を予測できる手法の開発を行った。この手法であれば、ハードウェアの点で以前と全く変わらない測定が可能のため、測定時間や電界の変化などの悪影響は一切考慮しなくてもよい。

5.3 変形した試料形状の近似法

変形した試料形状を決定する手法はいくつか考えられる。以下に試料形状を決定する手法を列記する。

- ①TEM 像によって分析後の試料の形状をコンピューターに読み込む手法
- ②検出量から電界蒸発した体積を予測し、分析後の試料形状を予測する手法
- ③レーザーによって発生した温度分布から、電界蒸発確率が均一になるような試料形状を見積もる手法

①は有効な手法であるが、試料破壊が起きた場合や、レーザー照射軸と、TEM 分析軸の正確な一致などにおいて問題がある。②は中性蒸発などによる検出効率の差や、そもそも試料形状の変化によってイオンの検出位置が信用できないため、正確な体積を算出することは困難であるという点で精度が低い。第四章で電界蒸発における熱の寄与を明らかにしたため、本研究では③の手法によって試料形状を求めた。この手法により試料形状の再現が可能であれば、熱が電界蒸発を支援していることを、より決定付けることも可能である。

5.2 で述べたように、試料ははじめ照射側と陰側で対称であり、等しい曲率半径を持っているが、照射側の電界蒸発が優先的に進行し、試料形状が変化していく。そして、あるところで温度差と電界強度の差が均衡し、照射側と陰側の電界蒸発確率が等しくなったところで試料形状の変化は定常化する。この定常化した試料の形状であれば、前述の原理から求めることが可能である。つまり試料に発生する温度分布を打ち消すような電界強度を求めればよい。より具体的には、照射側と陰側のある地点における温度をそれぞれ T_{ira} と T_{sha} とする。そして T_{ira} と T_{sha} に対応する電界強度をそれぞれ E_{ira} と E_{sha} とする。電界蒸発確率 P は T と E によって決まる関数であり、定常化した試料では必ず以下の(式 5-1)が成り立つ。

$$\text{電界蒸発確率 } P = P_{ira}(T_{ira}, E_{ira}) = P_{sha}(T_{sha}, E_{sha}) = \text{一定} \quad (\text{式 5-1})$$

そして、電界強度は印加電圧が等しい場合は試料の曲率半径によって決定されるため、温度に対応する電界強度を求めれば曲率半径を算出でき、定常化した形状を決定することができる。

以下に本研究で開発した試料形状の算出方法を示す。まず、(図 5-3)に示すように定常化した試料の形状を複数(50 個)の局所的な曲率半径で近似する。曲率半径と電界強度には(式 5-2)の関係があり^[6]、全ての局所的な曲率半径はそれぞれ対応する局所的な電界を持って

いることになる。

$$F = \frac{V}{kr} \quad (\text{式 5-2})$$

そして、電界蒸発確率(検出レート)が一定になるように電界蒸発させた場合の温度と電界の関係は以下の比例の(式 5-3)で与えられる^[3-5]。

$$\frac{F}{F_{evap}} \approx 1 + \ln\left(\frac{\Phi_{evap}}{v_0}\right) \frac{k_B T}{Q_0} \quad (\text{式 5-3})$$

(式 5-3)から、目的の材料が持つ β の値が決定されれば、試料上の各温度に対応する電界強度を求めることが可能である。そのため、試料先端の表面における温度分布を求める必要があるが、100 nm 以下の極微小な針先での温度分布を、加えて極微小な時間領域で正確に計測する手法は存在しないため、シミュレーションを用いて温度分布を決定する以外に方法はない。この部分において本手法は精度に不安が懸念されるが、第四章で熱伝導に由来する時間に実測とシミュレーションで大きな差がなかったため、シミュレーションにより求めた温度分布にも大きな差はないと考えられる。

以下、実際に実試料を用いて上記の手法で試料形状を決定する。本研究では InGaAs/GaAsP の多層膜を用いて実験を行った。本研究で使用した InGaAs/GaAsP の構造を(図 5-4)に示す。上記の手法を評価するためにはサンプルにいくつかの条件が必要となる。一つ目は、5.4 で述べるが、再構築された像が試料形状の変化を補正することにより再構築の計算精度が向上したことを確認しなければならないため、試料には規則的な既知の構造があることが望まれる。次に、シミュレーションによって温度分布を求めるために、熱拡散係数に大きな差があり、かつその構造が複雑に混在しているものは、熱伝導計算が複雑になるためシミュレーションの精度を下げることに懸念される。そして InGaAs/GaAsP の多層膜は、規則的な既知の構造を持っており、さらに母体となる材料が GaAs であるため、複雑な温度分布が発生しないことが期待される。GaAs における、蒸発速度が一定となるように電界蒸発させた場合の、温度と電界の関係を(図 5-5)に示す。これにより GaAs における β の値は-0.0023 と決定された。次に GaAs におけるレーザーを照射した際の温度分布をシミュレーションする。シミュレーションには有限差分法(Finite Different Method; 以後 FDM)を用いた。シミュレーション条件の模式図を(図 5-6)に示す。シミュレーションによって求めた GaAs における最高到達温度の分布を(図 5-7)に示す。ここで留意しなければならないのが、求めるものはある瞬間の温度分布ではなく、レーザーを照射してから元の温度(60 K)に戻るまでの間の表面各位置における最高到達温度である。試料表面の各位置ではレーザーを照射した瞬間から完全にもとの温度(60 K)に冷却されるまで、極微小時間間に急激な温度変化がある。ある地点における電界蒸発確率

はその地点での最高到達温度によってのみ決定される。しかしこれはあくまでも、電界蒸発レートが十分に小さいとき(一回のレーザーパルスで電界蒸発が必ず一原子以上起きない)という条件の上に成り立つ。一方で、定常電圧をやレーザーパワーを必要以上に上げ、電界蒸発レートが大きい場合では最高到達点以外の温度領域でも電界蒸発閾値を超える可能性があるため、電界蒸発の確率を全ての温度領域で積算しなければならなくなる。本研究の電界蒸発レートは 0.02 ions/pulse であるので、十分にこの効果を見逃すことができ、最高到達温度のみを考慮すればよい。(図 5-7)の試料表面の最高到達温度の分布と(図 5-5)によって決定された β の値を用いれば、電界蒸発確率が等しくなるような、試料上の各温度に対応する電界強度がそれぞれ決定される。そしてこの電界強度をもとに(式 5-2)から変形した試料がもつ局所的な曲率を求めることができる。

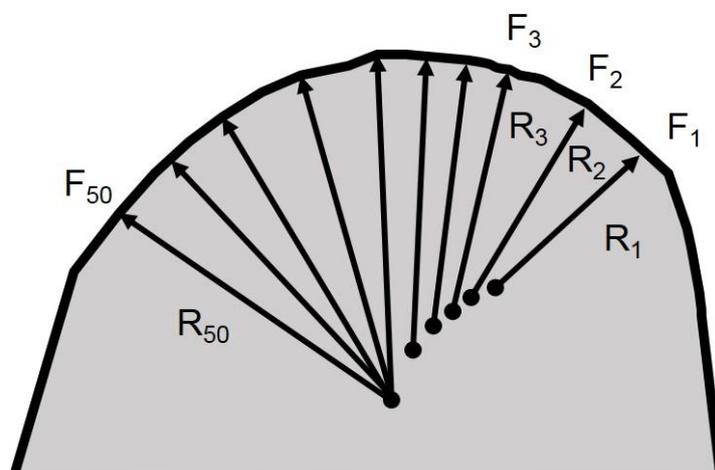


図 5-3 複数の曲率半径による定常化した試料の近似法

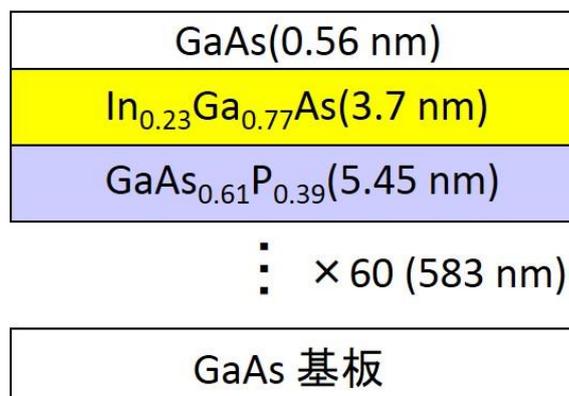


図 5-4 InGaAs/GaAsP の構造

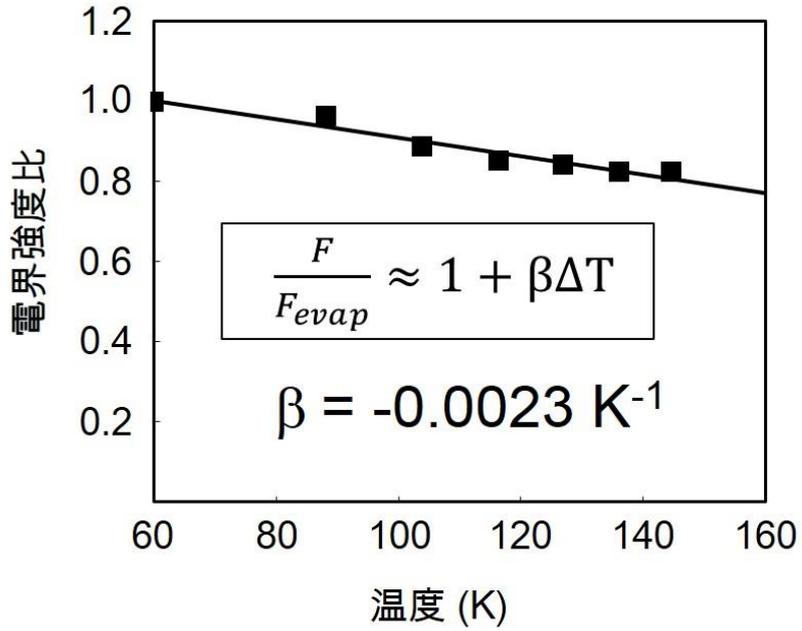


図 5-5 GaAs における蒸発速度一定の場合の温度と電界の関係

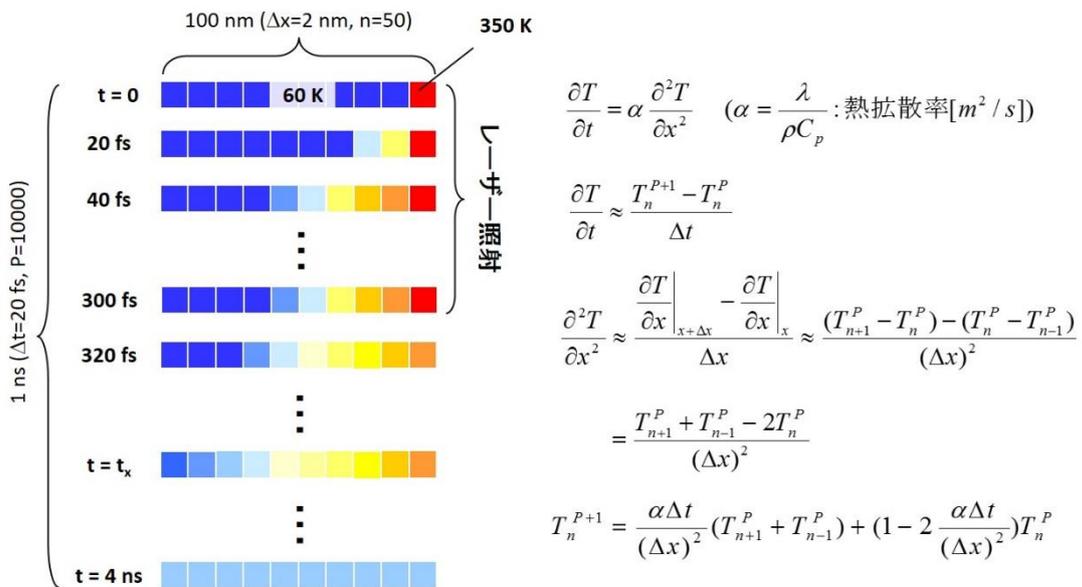


図 5-6 温度分布のシミュレーション条件の模式図

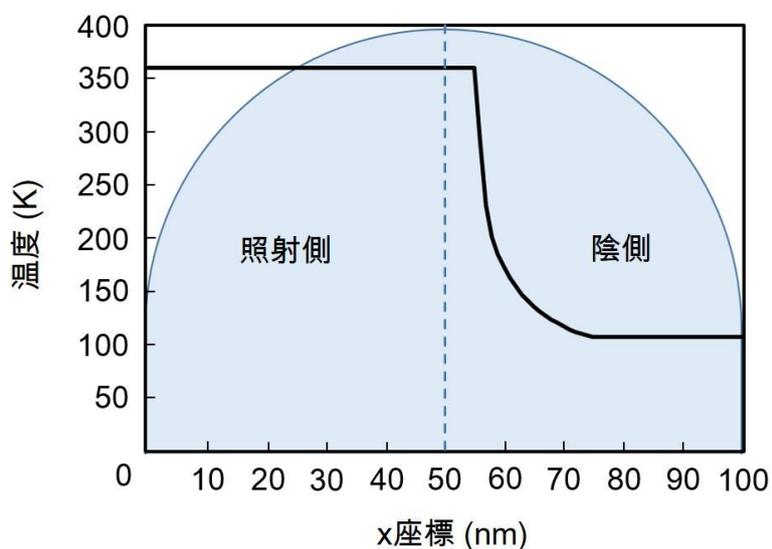


図 5-7 GaAs における最高到達温度の分布

5.4 定常点の決定法

5.2 で述べたように、電界蒸発初期では試料は針状試料中心軸に対して点对称な曲率を持っている。電界蒸発が進行していくにつれ試料は変形していき、あるところで（定常点）で試料形状は定常化する。電界蒸発したイオンの飛行軌道ははじめは理想的であるが、定常点までは連続的に変化していく、そして定常点に達した後は、イオンの飛行軌道は安定する。そのため再構築計算では定常点を正確に求める必要がある。定常点を正確に求めるために以下の実験を行った。

レーザー照射側の温度が高いため、初期の段階では照射側のほうが電界蒸発確率が高く、それだけ多くの原子がイオンになって検出器に到達する。そのため検出器上の位置ごとでイオンの検出量にはレーザー照射と垂直な軸に対して非対称な分布ができる。一方で定常化した試料では、電界蒸発確率は試料表面で均一であるため、イオンの検出量は検出器上で対称な分布となる。なお、電界蒸発確率が試料上で均一であっても、原理的に検出器上の検出量分布は均一にはならない。それは曲面な表面を平板な検出器に拡大投影して

いるため、検出器の中心部と淵で、隣接しあう原子の検出位置の距離が異なるためである。この理由から前述では”均一”ではなく”対称”という言葉を用いている。

5.3 の InGaAs/GaAsP の試料において実際に定常点を求めた。検出器上の検出量を検出順番ごとに 10000 個ずつにわけたものを(図 5-8)に示す。この図で 0-10000 個の検出量分布ではレーザー照射側の検出量が多いことがわかる。しかし、10000-20000 個以降では、検出量の分布は対称である。さらに(図 5-8)中の四角で範囲指定した部分の検出量と位置の関係を(図 5-9)に示す。これらの結果から、定常点は 0-10000 個以内に存在することがわかる。そのため 0-10000 個以内のデータをさらに細かく分離したところ、おおよそ 8000-9000 個以内のところに定常点が存在することがわかった。

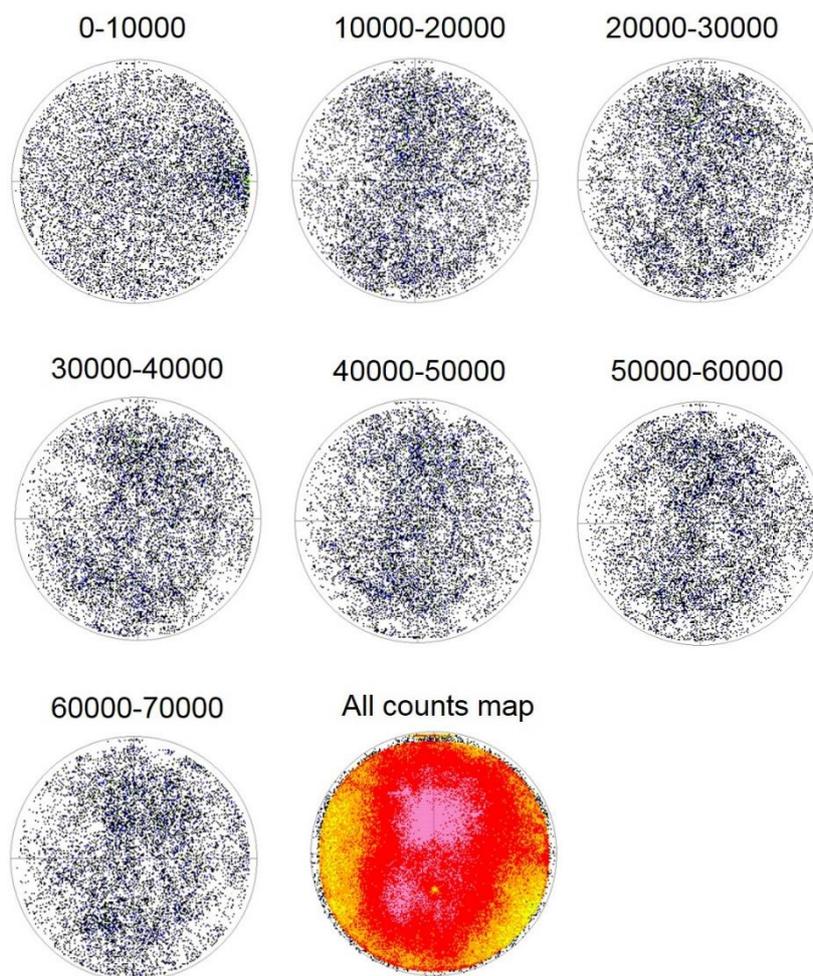


図 5-8 検出器上の検出量分布

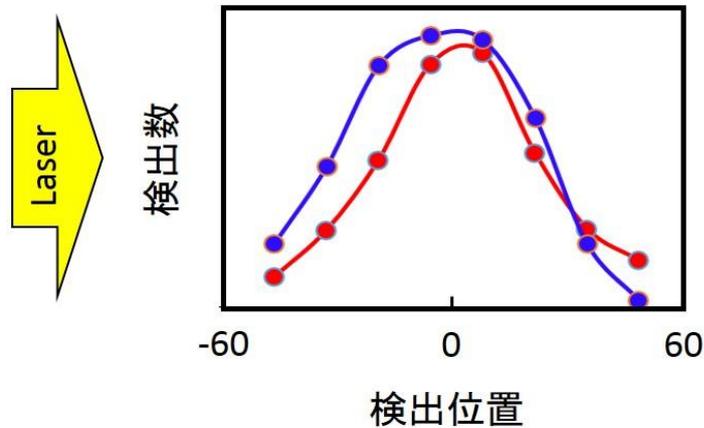


図 5-9 検出量と位置の関係

5.5 試料形状補正再構築計算の開発と評価

前述した手法によってもとめた試料形状を考慮して再構築計算を行い、従来法との精度の比較を行った。再構築計算の際には 5.4 で述べた定常点のデータも使用した。(図 5-10)に分析後の InGaAs/GaAsP の試料の TEM 像を示す。TEM 像から実際にレーザー側からの電界蒸発量が多く、試料が変形しているのがわかる。また InGaAs/GaAsP の多層膜構造が平行に積層されていることがわかる。(図 5-11)に従来法により再構築した三次元像と本手法によって試料形状変化を考慮して再構築を行った三次元像を示す。補正前後で三次元像が明らかに改善されていることがわかる。補正前の三次元像ではレーザー照射側がさらに深くまで電界蒸発しているにも関わらず、試料形状は照射側と陰側で対称となっているため、照射側の元素の位置は z 軸(深さ方向)で圧縮され、各層が歪んでいる。一方で、補正後では TEM 像のように平行な層状構造が再現されている。以上の結果から、本補正法が試料形状変化による再構築計算精度の悪化を補正する手法として有効であることがわかった。本研究成果は、現在、世界で唯一にして初めて、レーザーによる試料形状の変化の補正に成功したものである。加えて、装置のハードウェア面の一切の改良を必要としないため、非常に画期的であり、汎用性の高い手法である。

しかし実際には、(図 5-11)における試料形状を補正した三次元像は、最も界面が平行に再現できるように β の値を変化させたものである。5.3 で求めた β の値は -0.0023 で合ったが、再構築に用いた β の値は -0.0011 であった。 $\beta = -0.0023$ の場合では、曲率の差が大きすぎて逆方向に歪み、再構築像が十分に補正されていないかった。本試料形状補正法の優位

性を示すためにも β の値は一致することが望ましかったが、 β の値に差があった理由として、試料表面の温度分布をシミュレーションによって算出しているため温度分布の誤差が生じ、 β の値に影響が出た可能性が高い。その他にも、 β を測定する際に、GaAsを用いて行ったため、実際のInGaAs/GaAsPが持つ β の値と変化したことや、電界蒸発レートによって同じ材料でも β の値は変化するため、厳密に電界蒸発レートを一致させることができなかった可能性がある。

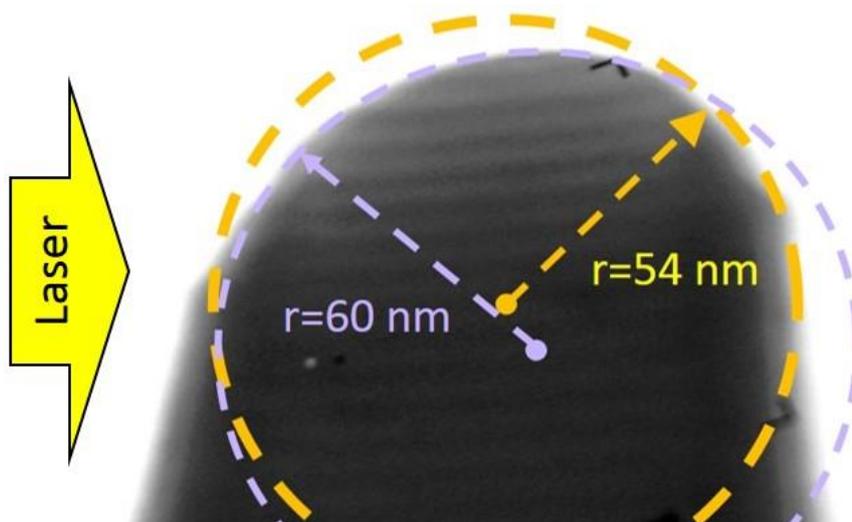


図 5-10 分析後の InGaAs/GaAsP の試料の TEM 像

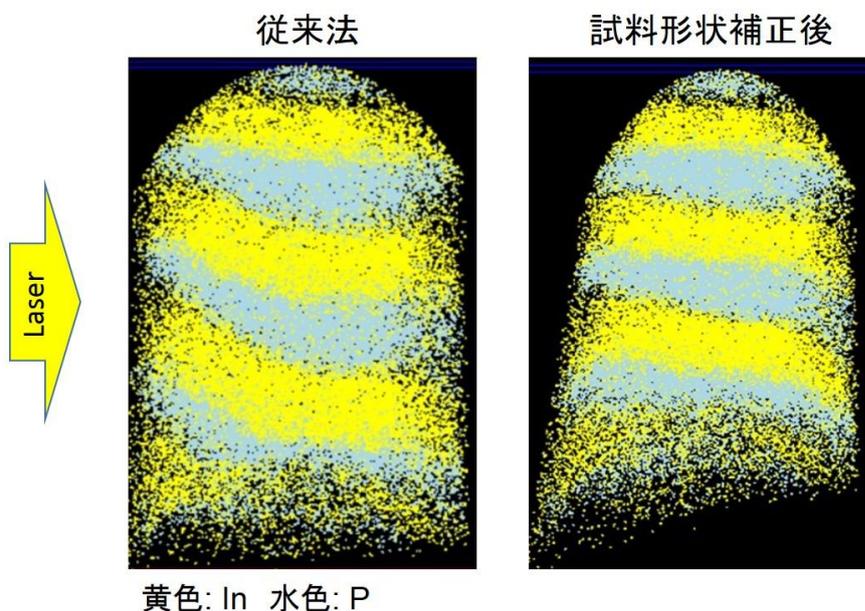


図 5-11 再構築三次元像、従来法(左)、試料形状変化を補正後(右)

5.6 本手法の展望

前述した再構築計算の応用法が他にもある。AP ではレーザーの照射以外に針の形状を変化させる場合がある。例えば電界蒸発の閾値に大きな差がある物質によって形成されている多層膜試料では、閾値の差によって針の形状が変化する^[7-9]。更に具体的に言えば、(図 5-12)に示すように、電界蒸発閾値の比較的に高い Au(53 V/nm)と比較的に低い Al(19 V/nm)が交互に積層した試料があり、ここから図中に示すように、針状試料の長軸が積層方向と垂直になるように、または平行になるように針状試料を形成する。これらの出来上がった針状試料を電界蒸発させると、電界蒸発閾値の差によって試料は変形する。(図 5-13)に電界蒸発に伴う試料形状の変形の様子を示す。当然これらの試料形状の変化は、イオンの飛行軌道を変化させるため、再構築像の精度を低下させる原因となる。この元素間の電界蒸発閾値の差による試料形状の変化は、様々な実試料によって観測されており、近年の AP 研究の重大な研究テーマとなっている。

この電界蒸発閾値の差による形状変化と本章で述べてきたレーザーによる形状変化は一見して、全く違う機構による現象と考えられる。しかし、実際には基本原理は全く等しく、そのルールは「電界蒸発は電界蒸発確率が全て等しくなるような方向に試料形状変化を伴いながら進行する」というように、非常にシンプルである。そして試料形状変化は複数の局所的な曲率半径によって近似することが可能である。この規則にのっとり、電界蒸発閾値の差によって引き起こされる試料形状の変化を、形状変化が引き起こされる界面などで、逐一電界蒸発確率が均一になる試料形状を算出することにより、全ての再構築像は十分に補正することが可能である。

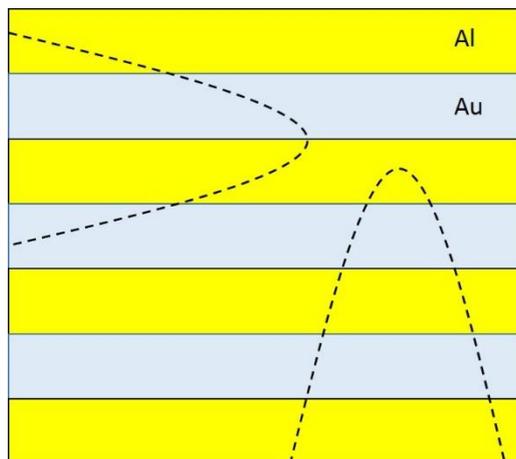


図 5-12 Au/Al の交互積層膜

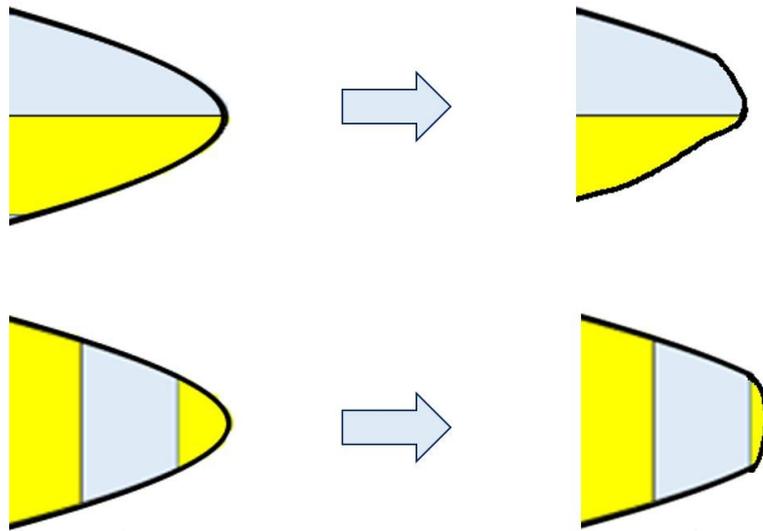


図 5-13 電界蒸発閾値の差による試料形状の変化

5.7 結論

本章では、レーザー照射によって変形した試料形状が再構築像に及ぼす影響の補正方法について言及した。

APでは電界蒸発機構が未解明のために再構築計算が不十分で、データの信頼性が低いという問題がある。そのため前述した中性蒸発も同様に、電界蒸発機構を解明し再構築計算に導入する必要がある。なかでも特に、材料や測定条件の違いによって試料が理想的な半球から変形し、飛行方向が変化するため、従来の再構築計算が適用できないという問題があった。電圧パルス型のAPでは電界蒸発はAPの当初の原理どおり、電界が最も強い部分から起こるため、試料形状は針状試料中心に対して点対称な形状を保っている。しかし、レーザーパルス型では、レーザーの照射方向によって試料に照射側と陰側が形成され、電界蒸発のし易さが異なり試料形状が変形してしまう。そのためイオンの飛行軌道が変化し、従来の再構築計算では構造を再現できなくなる。

本研究では、第四章の知見をもとに、最終的な試料形状を決定する最も有力な因子をレーザーにより発生した試料表面の温度分布であると考え、温度分布から試料形状を算出手法を提案した。本研究で開発した手法は、電界蒸発は電界蒸発確率が全て等しくなるような方向に試料形状変化を伴いながら進行するというルールに基づき、変形した試料形状を複数の局所的な曲率半径により再現し、電界蒸発確率が等しくなるように各曲率半径を対応する温度分布から算出した。そして算出した試料形状を考慮して再構築計算を行ったところ、試料変形によって歪んでいた層状構造が試料形状を考慮して補正することによって平行な層状構造を再現することに成功した。

本研究成果によって、試料形状変化に伴う再構築像の歪みの問題が解決され、再構築計算の精度の向上が達成された。これによりAPのデータの信頼性が低いという問題の一端が解決されたため、汎用性の向上が期待される。

参考文献 (第五章)

- [1] G. Sha *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 043503 (2008).
- [2] S. Koelling *et al.*, *J. Appl. Phys.* **109**, 104909 (2011).
- [3] G.L. Kellogg, *J. Appl. Phys.* **52**, 5320 (1981).
- [4] F. Vurpillot *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**(9), 094105 (2006)
- [5] G.L. Kellogg *et al.*, *J. Appl. Phys.* **51**(2), 1184 (1981).
- [6] T. Sakurai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **30**(12), 532 (1973).
- [7] A. Grenier *et al.*, *Ultramicroscopy* **136**, 185 (2014).
- [8] D.J. Larson *et al.*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **17**, 236 (2013).
- [9] F. Vurpillot *et al.*, *Ultramicroscopy* **111**, 1286 (2011).

第六章 有機物(炭素主成分)のアトムプローブ分析

本章では有機物試料の AP 分析の可能性について、その問題点とあわせて説明する。AP では有機物(炭素主成分)の分析が非常に困難である。しかし、これらの材料は様々なナノ材料に複合化されており、AP でこれらの材料を分析可能にすることは AP の汎用性を向上させる上で重要な課題である。本研究ではまず一番の問題である有機物の針状試料の作製法について紹介する。そして、空間分解能を悪化させる原因となるカーボンクラスターイオン発生機構について、レーザー照射によるフォトンエネルギーと有機物の電界蒸発の関連性から調査した。さらにカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube; 以後 CNT)のような中空構造の材料では AP の原理に沿った試料形状をしていないため、従来の再構築計算では中空構造を再現できないことが考えられる。そのため CNT の AP 分析を行い中空構造が AP 分析に及ぼす影響を調査した。同時に CNT の試料作製における、加工時間の大幅な短縮に成功し、FIB による汚染・損傷の少ない新手法の提案も行った。

6.1 緒言

元来、AP は金属の構造解析に特化した分析装置であり、近年ではパルスレーザーの導入により半導体や酸化物などの一部の絶縁体の分析事例も増えてきている^[1]。しかし、有機物をはじめ、グラファイトなどの炭素材料やポリマー、生体分子の AP 分析は試みられてはいるものの正確に構造を再現した再構築像は報告されていない^[2,3]。その理由として、これらの材料は一般的に、針状試料加工が困難であること、導電性が低いこと、電界蒸発閾値が高いこと、試料の機械的強度が低いことなどがある。しかし、これらの材料は様々なナノ材料に複合化されてあるため、AP でこれらの材料を分析可能にすることは AP の汎用性を向上させる上で重要な課題である。

本研究は世界に先駆けて有機物の AP 分析に関する知見を取得し、有機物の AP 分析の可能性を示すことで、AP の応用分野を広げ汎用性の大幅な向上を行うことを目的としている。そして、有機物試料におけるレーザーの寄与を調べることで、第四章につづく電界蒸発機構のさらなる解明を行うことを目的としている。

本章ではグラファイトと CNT の AP 用試料作製法、及び有機物の電界蒸発のレーザー波長とパワー依存性について述べる。また、CNT の試料形状が及ぼす電界蒸発への影響についても述べる。

6.2 有機物分析の課題

前述したように有機物の AP 分析は非情に困難である。以下にその理由を列記する。

有機物からの針状試料作製が困難である

AP 用の針状試料作成法は、電解研磨法、化学研磨法、FIB 法の主に 3 つであるが、単体の金属で無い限り FIB 法が最も頻繁に用いられる方法である (§ 2.5)^[4]。しかし、有機物や高分子、生体材料などは FIB 加工には向いていない。その理由は柔らかいために平滑な断面加工が難しいことや、材料によっては高真空中で構造を保てないものなどがあるためである。特に生体試料は含水率が高いため、FIB による加工は非常に困難である。このような理由から有機物試料の FIB による AP 用の針状試料の作製は行えない。そのため、有機物用の新たな試料作製法を開発しなければならない。

試料破壊が先行する

有機物を電界蒸発させることは非常に困難である。そして、電界蒸発よりも試料破壊が先行してしまう。その理由は、一般的に有機物が導電性が低いため強電界を針先に発生させることが困難であること、有機物を形成する元素(C, O, N など)の電界蒸発閾値が金属に比べ圧倒的に高いこと、試料の機械的強度が低いことが考えられる。そのため、試料の強度の補足や、レーザーのパワーを上げるなどしてなるべく印加電圧を下げるなどの工夫が必要である。

カーボンクラスターイオンが発生すること

有機物を形成する炭素元素は電界蒸発の際、個々の原子ではなく、いくつか集まった状態(クラスターイオン)でイオン化する。金属や半導体を形成する元素では、電界蒸発は 1 原子ずつ起こるため、再構築計算の際には検出位置にその原子の体積を割り当てることで、周辺元素との位置関係を決定している^[5]。しかし、クラスターイオンが発生してしまうと、クラスター中の個々の原子は全く同じ場所から電界蒸発したものとして扱われるため再構築をする際にクラスターイオンの大きさに比例して空間的な誤差が生じてしまう。(図 6-1)にクラスターイオン発生の様式図を示す。特に構造が複雑な有機物においては多種多様なクラスターイオンが発生し、その質量スペクトルは非常に複雑であり、スペクトルの同定が困難となるという問題もある。(図 6-2)に有機物を AP を用いて測定した際の質量スペクトルを示す^[6]。そのため、クラスターイオンの発生を減少させる事やクラスターイオン発生を機構を解明することは重要な課題である。

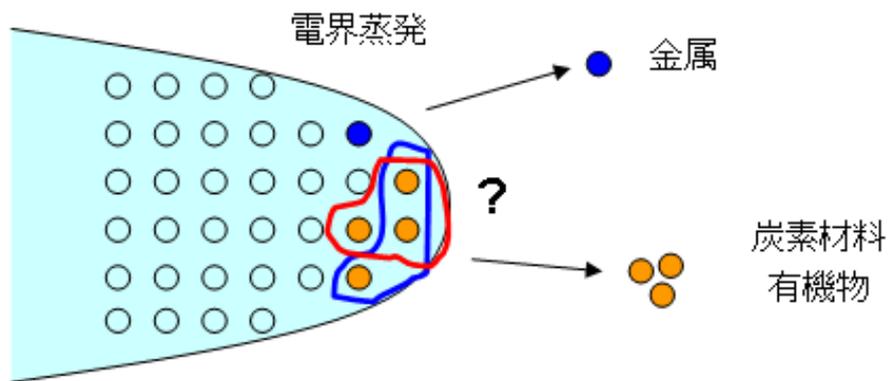


図 6-1 クラスターイオン発生の様式図

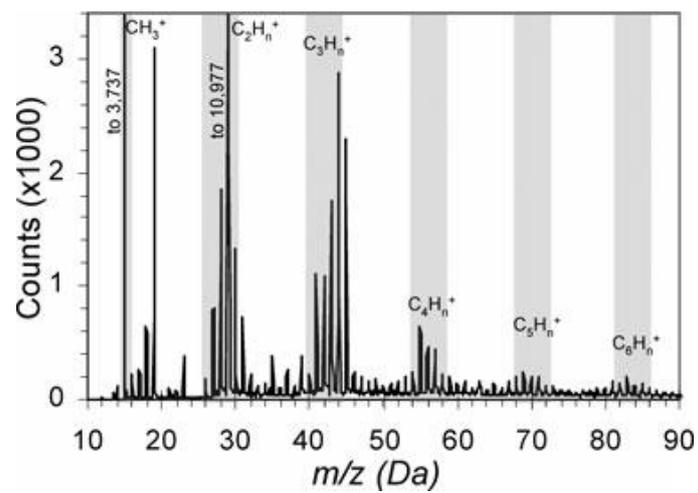


図 6-2 有機物の AP 分析による質量スペクトル^[2]

6.3 有機物試料の針状試料作成法

6.3.1 ディップコーティング法

現状 AP では有機物やポリマーなどの分析はほとんど行われていないため、その試料作製法についても明確な手法は定まっていない。AP の有機物分析の報告は非常に少ないが、それらの中で試料作成法として共通しているものがディップコーティング法である²⁾。これは目的の物質を有機溶媒に分散させ、この分散溶液に電解研磨などで準備した W などの針状試料を浸し、溶媒を蒸発させることにより W 針表面を目的の物質で被覆する方法である。これにより有機物試料の先鋭な針状試料を作製することが出来る。また帯電している有機物であればディップコーティング法の応用として、W 針に電圧を印加しながら浸すことで電気泳動による電着を行うことができる。ディップコーティング法の模式図を(図 6-3)に示す。

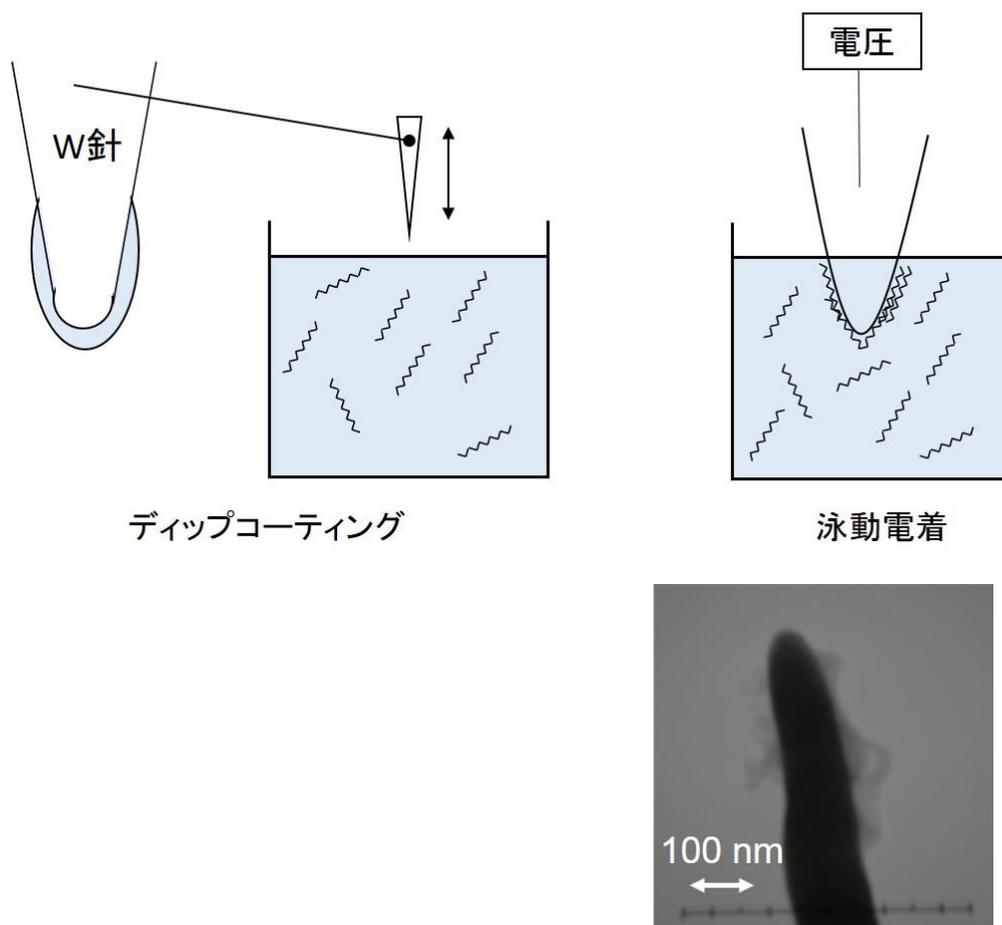


図 6-3 ディップコーティング法の模式図と作製した試料の TEM 像

6.3.2 LB 法・LBL 法

ディップコーティング法と広義な意味では同じであるが、特殊な例を二つ紹介する。一つ目がラングミュアブロジェット(Langmuir-Blodgett; 以後 LB)法である^[6]。両親媒性の分子を有機溶剤に溶かし、トラフの水面に展開すると分子の親水基が水面側に、疎水基が大気側に向き、水面上に分子が広がる。その後バリアにより水面上を走査し、水面上の分子を圧縮すると水面上に分子が整列し単分子膜が形成される。この単分子膜を疎水性基板に転写することにより、基板上に単分子膜を乗せることができる。トラフ内に有機溶剤を展開させれば、親水性基板に転写することも可能である。これを LB 法といい、LB 法によって作製された膜を LB 膜という。この手法を利用することで、W などの針状試料の先端に有機薄膜を形成することが可能である。LB 法による AP 試料の作成法の模式図を(図 6-4)に示す。

二つ目がレイヤーバイレイヤー(Layer-by-Layer; 以後 LBL)法である。LBL 法は正に帯電した材料や陽イオンが存在する溶液と負に帯電した材料や陰イオンが存在する溶液に基板を交互に浸すことによって、静電相互作用により材料やイオンが交互に吸着し積層していくことで規則的な積層膜を作成する方法である。この手法を用いれば、帯電している有機物やポリマーであれば、W などの針状試料表面に有機多層膜を作成することが可能である。

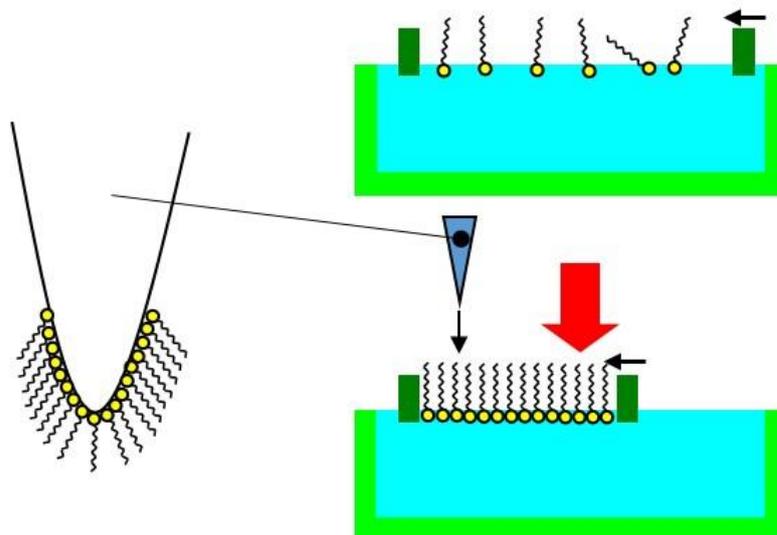


図 6-4 LB 法による試料作成法

6.3.3 冷却法(クライオ FIB 法)

一般的に、有機物や高分子、生体材料などは FIB 加工には向いていない。その理由は柔らかいために平滑な断面加工が難しいことや、材料によっては高真空中で構造を保てないものなどがあるためである。特に生体試料は含水率が高いため、FIB による加工は困難である。このような理由から有機物試料の FIB による AP 用の針状試料の作製は行えない。しかし、これらの問題を解決し針状試料を作製する方法が存在する。それが試料を冷却して硬化させる方法である。これはクライオ FIB 法などと呼ばれ、試料を液体 He レベルまで冷却することで、イオンビーム照射による熱損傷を避けて、柔らかい材料、熱に弱い材料、蒸気圧の高い材料(含水材料)、硬度に極端な差がある材料などにおいて、平滑な断面加工を行うことができる。クライオ FIB 法は TEM や SIMS 分析の世界で既に非常に有効な方法として広く用いられているが⁷⁾、AP の試料作製のために用いられたという報告は非常に少ない⁸⁾。その理由に、作製した針状試料は冷却されたまま、かつ高真空を保ったまま AP 装置内に導入されなければ、先端が針の形状を保てないことや極低温による針先への不純物ガスの吸着などが起こってしまうからである。本研究においても液体窒素レベルで試料を冷却し、FIB 加工を行ったが、前述のような問題から AP 測定にはたどり着くことができなかった。クライオ FIB 装置から AP 装置までの試料移設機構を完備することができれば、冷却法は有機物の針状試料作製法として非常に有効な手法となることが期待できる。

6.3.4 エレクトロスプレーイオン化堆積法

質量分析におけるイオン化法としてエレクトロスプレーイオン化(Electrospray Ionization; 以後 ESI法がある⁸⁾。これはイオン化させたい物質を含む液体を高電圧が掛かっている針状のキャピラリーを通して比較的高温な窒素ガス流中に噴霧し、帯電した液体を脱溶媒させ、微細なエアロゾルへと分散させる。脱溶媒が進行すると液滴はレイリー極限へと到達し、クーロン爆発を引き起こし、最終的に分子イオンとなる。これを質量分析することにより、フラグメントを発生しない非常にソフトなイオン化プロセスによる質量分析が可能である。この手法はフラグメント化することなくイオン化できるため、ポリマーのイオン化法として広く利用されている。この手法を用いれば分子イオンを基板上に集め、薄膜を作製することができる。同様の手法で AP の針状試料に電圧を印加すれば、分子イオンを効率よく針先に集め、表面に薄膜を形成させることが可能である⁹⁾。ESI 法による AP 試料の作製法の模式図を(図 6-5)に示す。

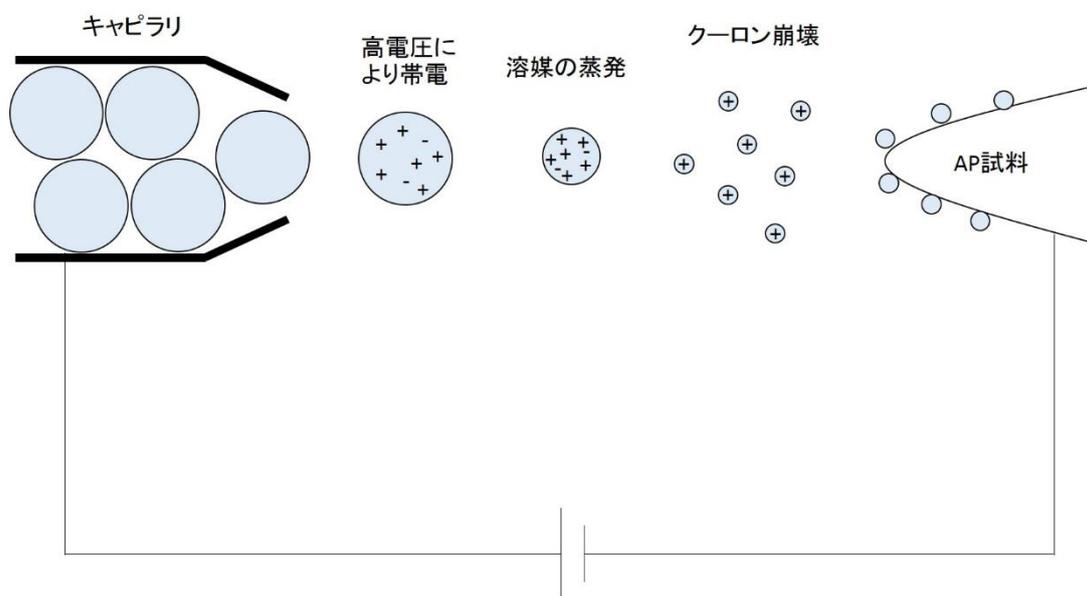


図 6-5 ESI 法による AP 試料の作成法の模式図

6.4 グラファイト・CNTの分析

6.4.1 試料作成法

有機物の AP 分析の知見を得るために、試料作成が比較的簡単で、かつ導電性や機械的強度の高い炭素材料を用いた。炭素材料は有機物ではなく無機物として扱われるが、炭素の共有結合であり、また均一な構造を持っているため、炭素原子の電界蒸発に関する知見を取得するためには理想的な材料である。

グラフェンや CNT に代表される炭素材料は、優れた電子輸送能力や高い熱的・機械的強度を持ち、かつ安価であることから次世代の電子材料として世界中で注目が集まっている^{9, 10}。(図 6-6)にグラフェンの積層体であるグラファイトの構造を示す。これらの材料は最薄で炭素原子 1 個分の厚さ(0.34 nm)であるため、これらの観察・分析には非常に高感度または高分解能の分析機器が必要となる。現在、高分解能の透過型電子顕微鏡(TEM)でグラフェンやカーボンナノチューブの形状観察は行われ、またグラフェンでは原子間力顕微鏡(AFM)による観察も頻繁に行われている。しかし実際にこれらの材料がデバイスとして機能しはじめたとき、従来の分析手法ではその構造解析には限界がある。仮にデバイス中のグラフェン 1 層の構造を観察するためには、高感度で高空間分解能かつ 3 次元での位置情報が必要となる。原理的にこの条件を満足できる分析手法は AP だけである。

以下にグラファイトと CNT の針状試料作製法について述べる。

グラファイトの試料作製

本研究では高配向性の純粋なグラファイトの結晶である HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)(ロシア NT-MDT 社製)を用いた。AP 用試料は電解研磨により作製した土台となる W 針の先端に幅:2×2 μm・高さ:8 μm 程度で FIB により切り出した HOPG 片を FIB-CVD により固着し、さらに FIB により針状に加工した。HOPG には結晶に異方性があるため、(図 6-7)に示すように針状試料の長軸がグラフェンシートの積層方向に対して(a)垂直方向と(b)並行方向の 2 種類の試料を作製した。

(a)の試料では電圧を印加すると電界蒸発する前に必ず試料破壊が起きてしまった。これはグラフェンシート間の結合力が非常に弱いためだと考えられる。(図 6-8)に破壊後の試料の TEM 像を示す。そのため、本研究では(b)の試料を用いて AP 測定を行った。

CNT の試料作製

CNT は FIB により簡単に損傷してしまう。また FIB 加工の際に試料観察に用いる SEM の電子線によっても損傷を受けてしまう。このため通常の FIB 加工による試料作製法では CNT の AP 用試料を作製することは困難である。そのため本研究では試料作製法を改良することにより試料加工時間を大幅に短縮させ、試料損傷を低減させることを提案した。

(図 6-9)に改良した試料作製法の模式図を示す。通常の FIB 加工では、目的の部位から試

料片(幅: $2 \times 2 \mu\text{m}$ ・高さ: $8 \mu\text{m}$ 程度)を切り出し、それを FIB 装置内蔵のプローブに FIB-CVD により固定する。その後、電解研磨により作製した土台となる W 針の先端に試料片を FIB-CVD により固着し、FIB 装置のプローブから切り離す。最後にこれを FIB annular milling により先端を針状に整形することにより AP 用の試料は完成する。この方法では、加工時間が非常に長く、加工の間ずっと試料はイオンビームにより汚染・損傷を受ける。そのため本研究では FIB 装置内蔵のプローブ部分を改良し、ここに直接電解研磨により作製した土台となる W 針をセットした。(図 6-10)に FIB 装置のプローブ部分の写真を示す。これにより FIB-CVD による固定を 1 回分省略できるため、試料加工時間を大幅に短縮させることに成功した。

(図 6-11)に改良した試料作製法による CNT 試料の SEM 像を示す。(図 6-11)からわかるように、従来法では加工前と比べ CNT が太くなってしまっているが、改良した試料作製法では CNT の形状の変化はほとんど見られない。このため、改良した試料作製法を用いれば FIB による試料の汚染・損傷を低減できることが確認できた。CNT が太くなってしまったのは FIB によりエッチングされた分子が CNT に付着してしまったことや、チャンバー内の残留ガスが電子線により分解し CNT に堆積してしまったためだと考えられる。(図 6-12)に FIB によりエッチングされた分子の加工領域外への飛散・堆積の SEM 像を示す。

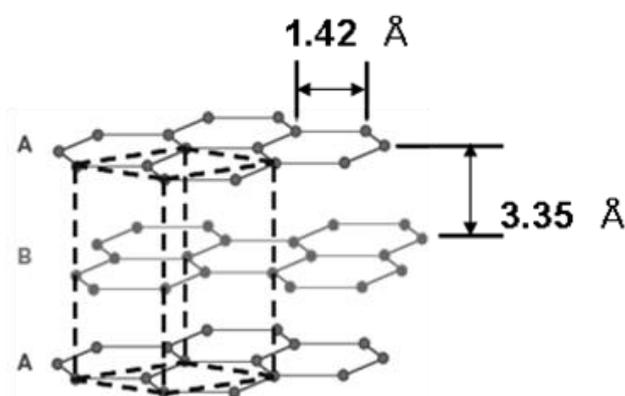


図 6-6 グラファイトの構造

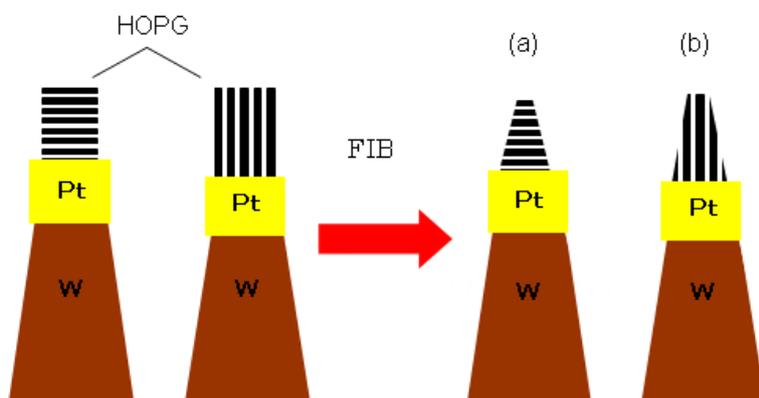


図 6-7 HOPG の針状試料の模式図

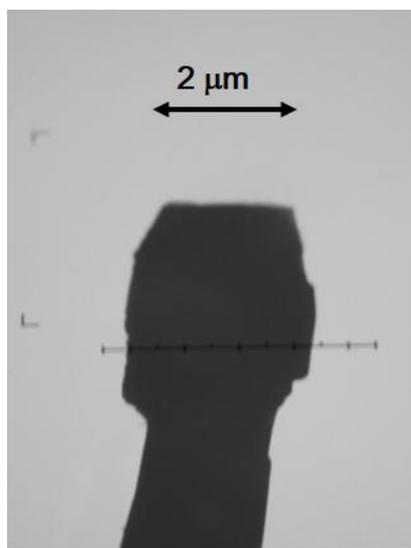


図 6-8 破壊後の HOPG の TEM 像

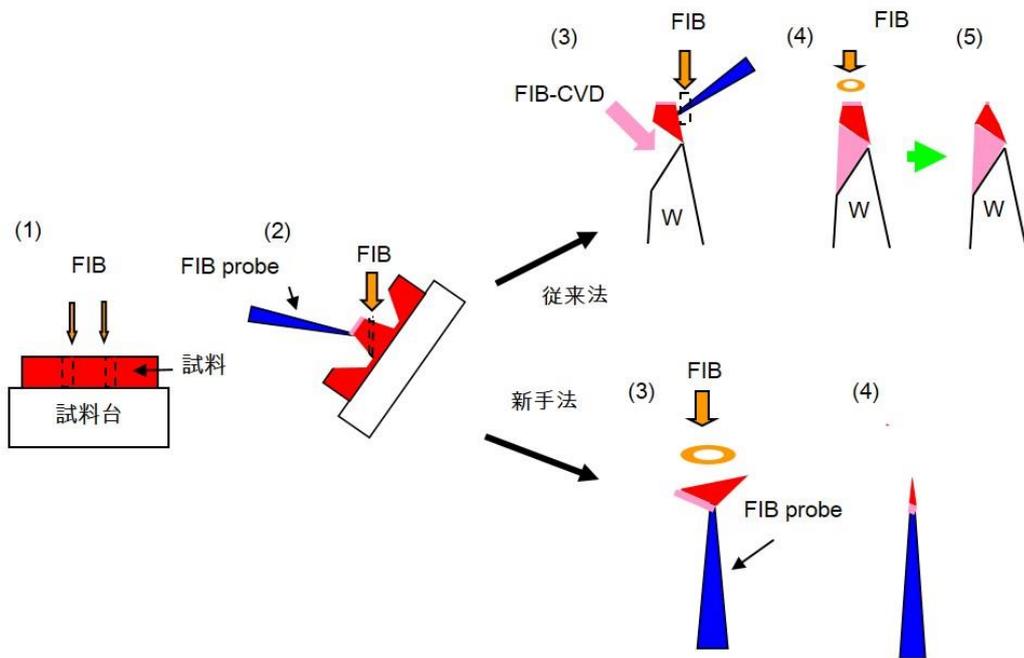


図 6-9 改良した試料作製法の模式図

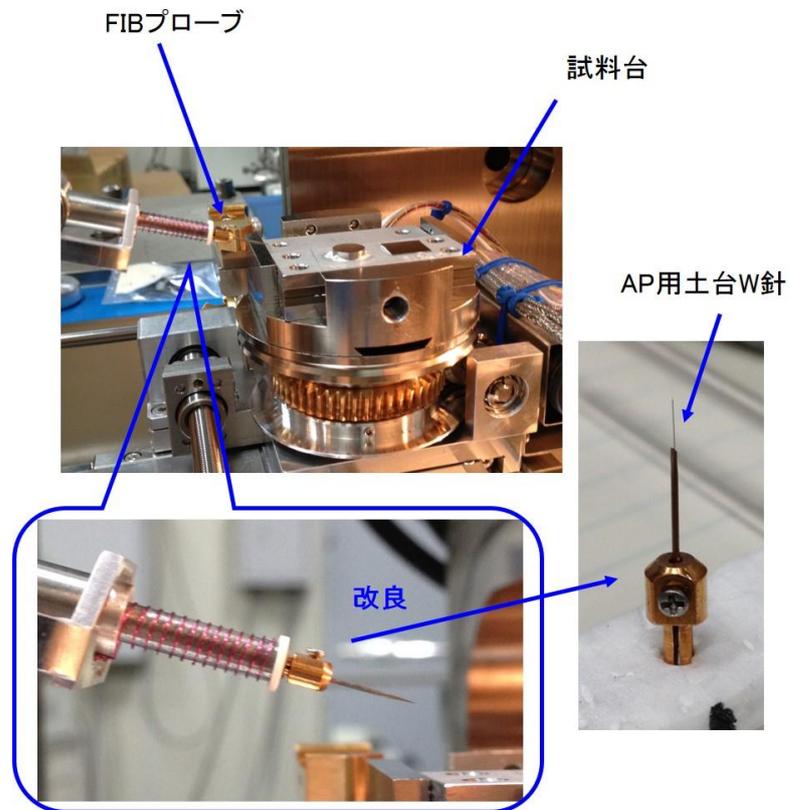


図 6-10 FIB 装置のプローブ部分の写真

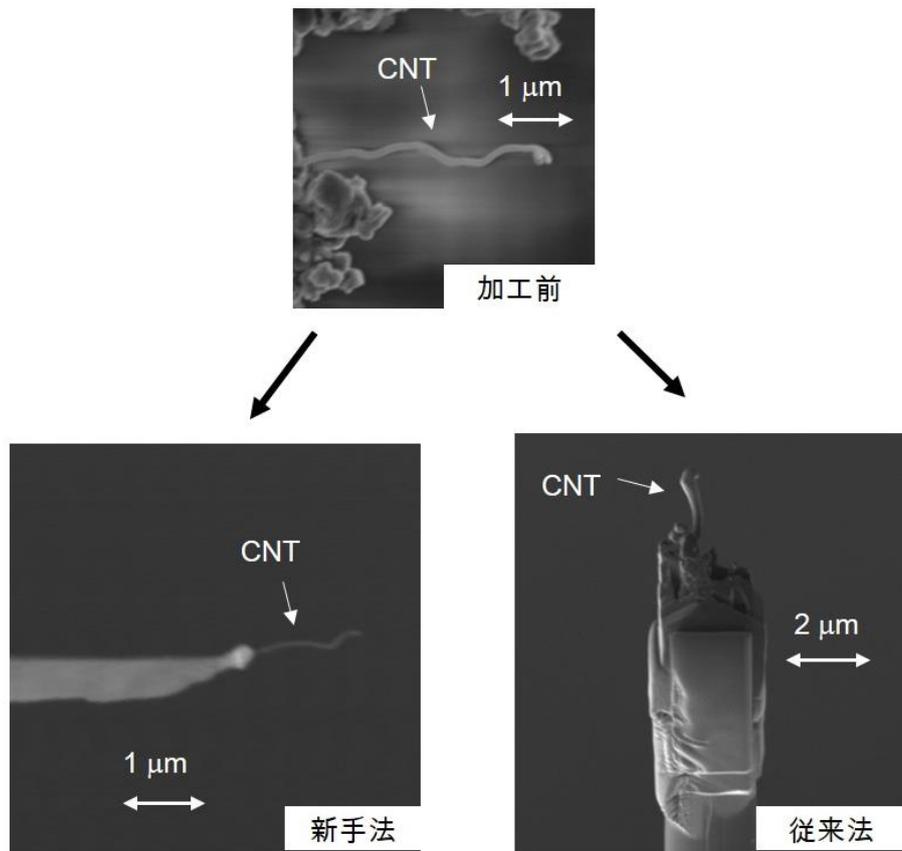


図 6-11 改良した試料作製法による CNT 試料の SEM 像

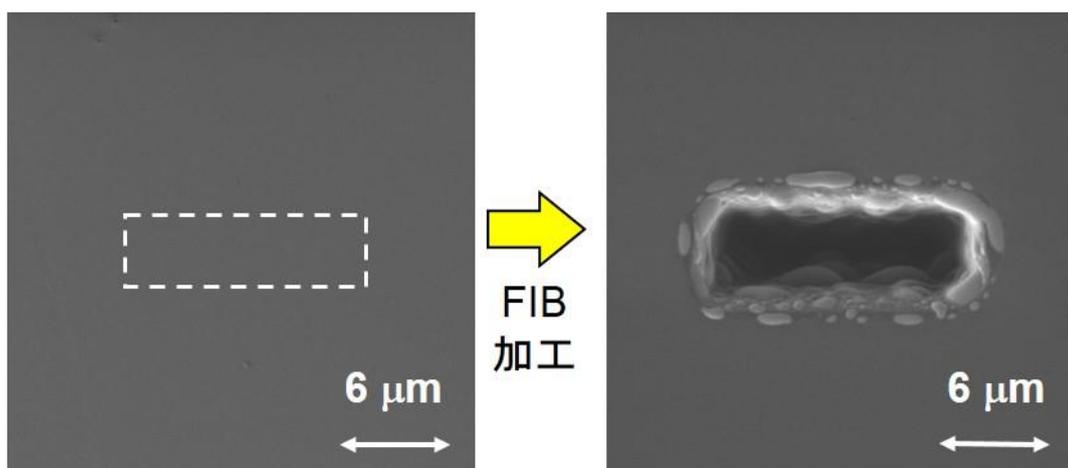


図 6-12 FIB によりエッチングされた分子の加工領域外への飛散・堆積

6.4.2 グラファイトの電界蒸発のレーザー波長依存

第四章で述べたように、レーザーによって支援された電界蒸発では熱の寄与が支配的である。しかし一方で熱以外の因子の可能性もあることもわかった。また近年では、紫外領域の短波長レーザーを用いることで酸化物などの絶縁体の AP 分析をも可能にしたが、この場合の電界蒸発の機構は、レーザー照射によって発生したホールや価電子が、電界蒸発を支援しているのではないかと考えられている^[11]。また、我々の研究室の梶原らは、ダイヤモンドライクカーボンに結合エネルギーと等しい波長のレーザーパルス照射することにより、炭化水素由来のピーク強度を増大させることに成功している^[12]。(図 6-13)にダイヤモンドライクカーボンに異なる波長のレーザーパルス照射した際の質量スペクトルを示す。このように、金属材料ではほとんど熱によって電界蒸発を議論できていたが、酸化物や有機物などでは熱以外の寄与が支配的になっていることが予想される。特に有機物では光イオン化に近い現象が起こっていると考えられる。有機物と金属における電界蒸発のモデルの模式図をそれぞれ(図 6-14)に示す。(図 6-14)に示すように高電圧を印加した針先の原子はポテンシャル障壁をわずかに超えることができない状態にある、ここにレーザーパルス照射すると金属の場合、原子は熱励起によりこの障壁を超えてイオン化することができる。一方で、有機物の場合はフォトンエネルギーを受けることで励起し、イオン化することができる。

本研究においても HOPG に 1064 nm と 532 nm の波長の異なる 2 種類の波長のレーザーパルスを用いて AP 分析を行うことにより、炭素材料における電界蒸発の波長依存性を確認した。AP 用試料は前項で用いた針状試料の長軸に対して並行方向に HOPG を固着したものをを用いた。また、レーザーエネルギーはどちらも 2 nJ で冷却(60 K)条件下で行なった。得られた質量スペクトルを(図 6-15)に示す。1064 nm の波長のレーザーパルスでは C⁺や C²⁺のピークは確認できなかったが、532 nm の波長のレーザーパルスでは C⁺や C²⁺のピークが確認できたため、炭素材料においても電界蒸発の波長依存性が確認できた。sp²炭素原子の結合エネルギーを波長に変換すると 204 nm 付近であるため、532 nm のレーザーパルスでも結合を切ることはできない。ピーク強度が小さかったのはこのためである。532 nm のレーザーでは多光子吸収によりエネルギー障壁を超え電界蒸発したものと考えられる。多光子吸収とは同時に数個の光子が吸収されることによって、電子や原子の状態が励起され高いエネルギー準位に遷移することである。多光子吸収が起きる確率は非常に小さく、レーザーなど光子密度の高い光を照射した場合に起きる現象である。また、二光子が同時に吸収される二光子吸収、同様に三光子が同時に吸収される三光子吸収と同時に吸収される光子の数が増えるほどその確率は小さくなる。1064 nm の波長では六光子吸収で sp²炭素の結合エネルギーを超えるが、532 nm では三光子吸収でよい。このため 1064 nm の波長のレーザーパルスでは多光子吸収による電界蒸発は起きなかったが、532 nm の波長のレーザーパルスでは多光子吸収により、わずかだが電界蒸発し C⁺、C²⁺のピークが得られた。より

短波長のレーザーパルスを用いることによりさらに C^+ 、 C^{2+} の強度を増加させることが期待できる。

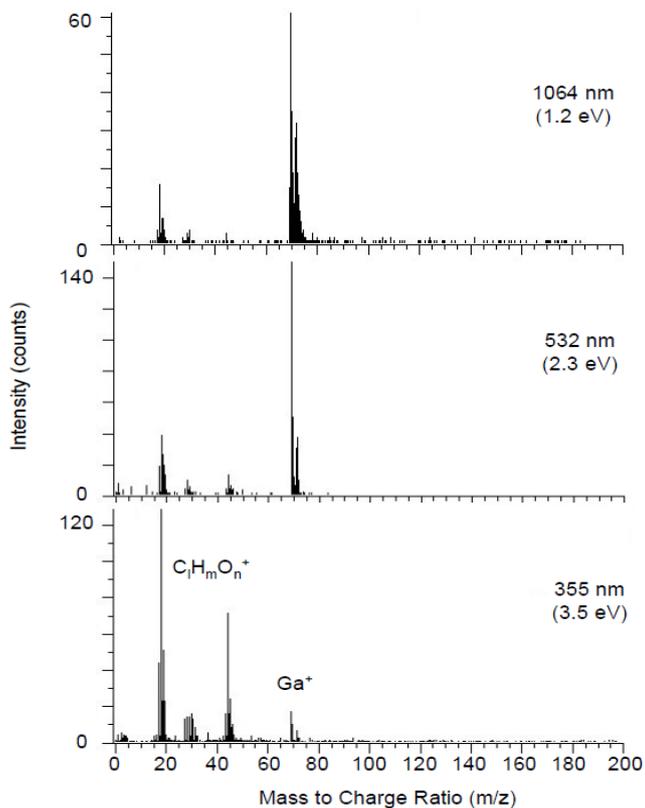


図 6-13 ダイヤモンドライクカーボンの質量スペクトルの波長依存性^[12]

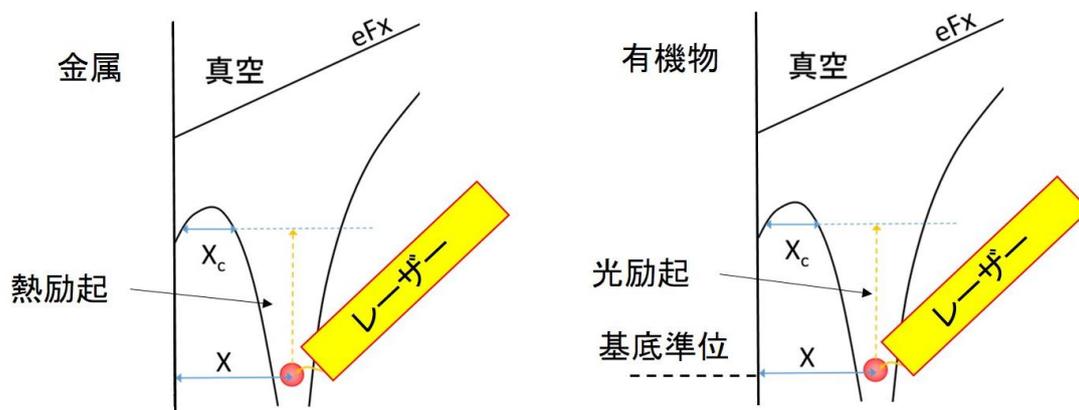


図 6-14 レーザーパルスによる電界蒸発のメカニズムの模式図

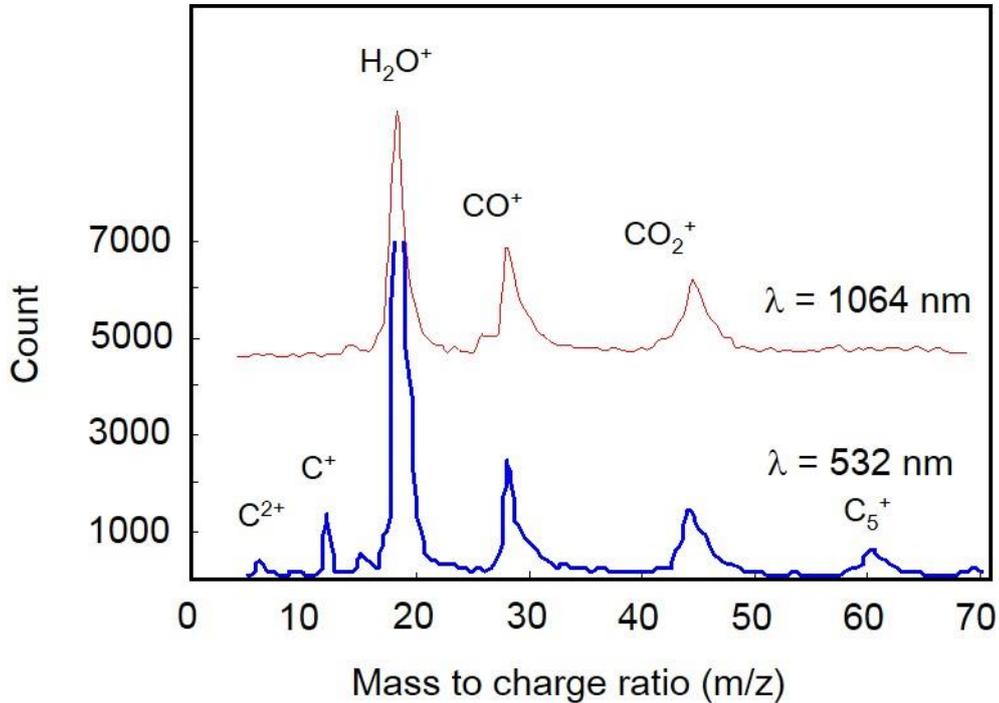


図 6-15 HOPG の質量スペクトル

6.4.3 CNT の分析

改良した試料作製法により準備した CNT 試料を AP を用いて測定した。測定は HOPG で得られた結果を参考に 532 nm のレーザーパルスを用いて、冷却(60 K)条件下で行なった。しかし 532 nm のレーザーパルスを用いても質量スペクトル中に C^+ や C^{2+} などの炭素のピークは確認できなかった。これは CNT が中空の構造を持っており、理想的な針の形状に整形できないことが原因であると考えられ、SIMION を用いて CNT から電界蒸発したイオンの飛行軌跡についてシミュレーションを行なった。シミュレーション結果を(図 6-16)に示す。(図 6-16)より、CNT より電界蒸発したイオンは引出電極に衝突し、検出器まで到達していないことが判明した。通常の AP に用いる針状試料と比べ、CNT ではその中空の構造のため先端部分の電界の形状が異なり、電界蒸発したイオンの飛行方向が変化してしまい引出電極に衝突してしまっていた。通常、我々の AP では試料先端から引出電極までの距離を約 100 μm で測定を行なっているが、この範囲では CNT から電界蒸発したイオンは引出電極に衝突してしまうことがわかった。一方で試料先端から引出電極までの距離を 50 μm まで近づければ電界蒸発したイオンは引出電極に衝突せずに検出器に到達することがシミュレーションによりわかった。シミュレーションの結果を(図 6-17)に示す。このため、

実際に 50 μm まで近づけて AP 測定を行なった。(図 6-18)に電極までの距離を変化させた場合の質量スペクトルを示す。50 μm では質量スペクトル中に C^+ のピークが確認できたため、シミュレーションの通り CNT から電界蒸発したイオンは通常の試料とは異なる軌道で飛行することが確認できた。(図 6-19)に約 50 μm で測定した CNT の再構築像を示す。得られた再構築像には CNT の筒状の構造を反映した像が確認できた。この再構築像には C^+ の検出量が少なかったため CO^+ , CO_2^+ , H_2O^+ も含みマッピングされている。 CO^+ , CO_2^+ , H_2O^+ のイオンは CNT 由来のピークではなく、測定チャンバー内の在留ガスやもともと CNT に付着していた分子が電界イオン化したものである。これがちょうど FIM の結像ガスのような働きをして筒状の構造が反映されたと考えられる。イオン化した位置が全く同じであれば、電界蒸発したイオンと電界イオン化したイオンに飛行軌道の差はないため、 CO^+ , CO_2^+ , H_2O^+ によって筒状の構造が再現できたということは、 C^+ のみでも十分に検出量があれば同様の像を取得できることが予想される。そのため AP でも CNT のような中空の構造を持つ材料であっても、測定できることが期待できる。しかし一方で、(図 6-19)の再構築像には部分的に歪みや欠陥があり、理想的な筒状の構造をしていない。これは、CNT 先端のエッジ部分の構造の影響など、様々な影響が存在している可能性があるが、その一つに、AP では針状試料の先端を球状と仮定し、電界蒸発したイオンは球の法線方向に放射状に飛行していくという理論に基づいて再構築を行なっているため、CNT のようにイオンの飛行方向が変化してしまうとうまく再構築が行えない。このため CNT に限らず中空構造をもった試料を AP を用いて分析するためには、イオンの飛行方向を正確に算出し、中空構造専用の再構築アルゴリズムを作成する必要がある。

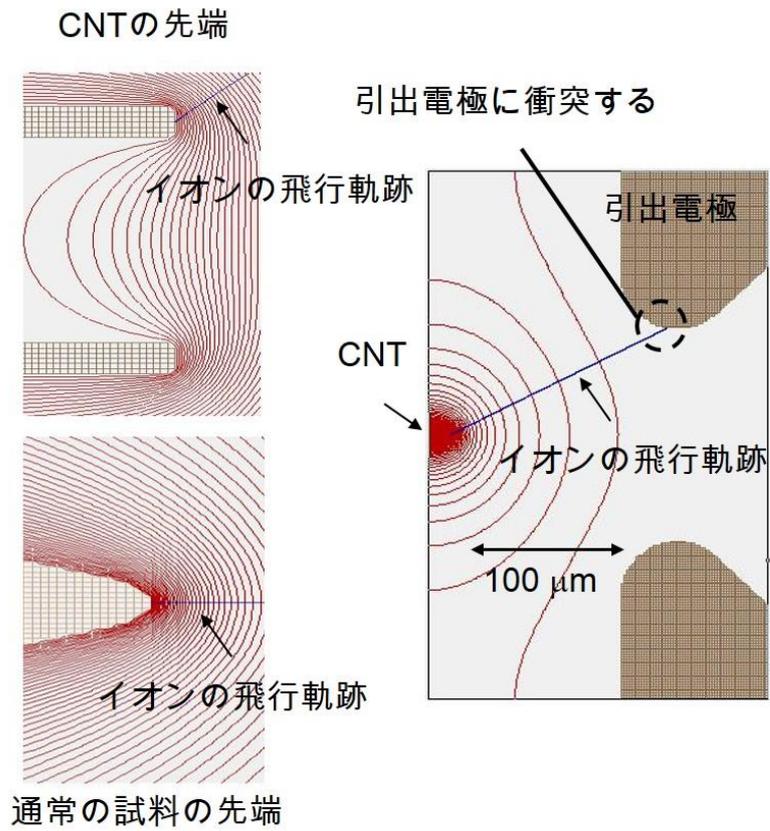


図 6-16 CNT から電界蒸発したイオンの飛行軌跡

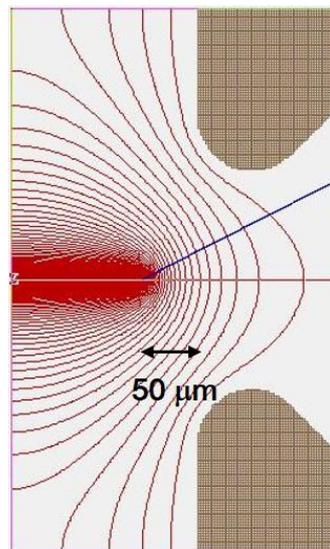


図 6-17 50 μm まで近づけた場合のイオンの飛行軌跡

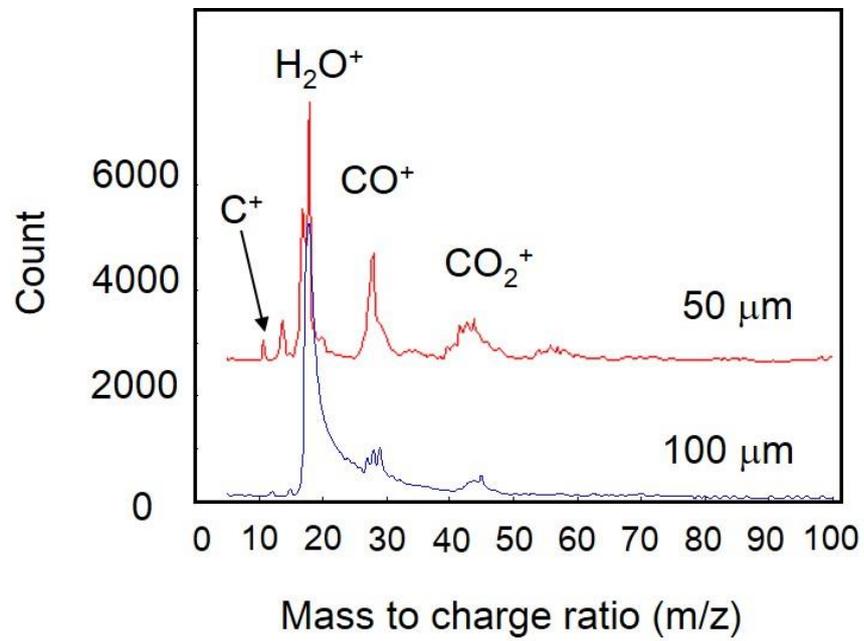


図 6-18 電極までの距離を変化させた場合の CNT の質量スペクトル

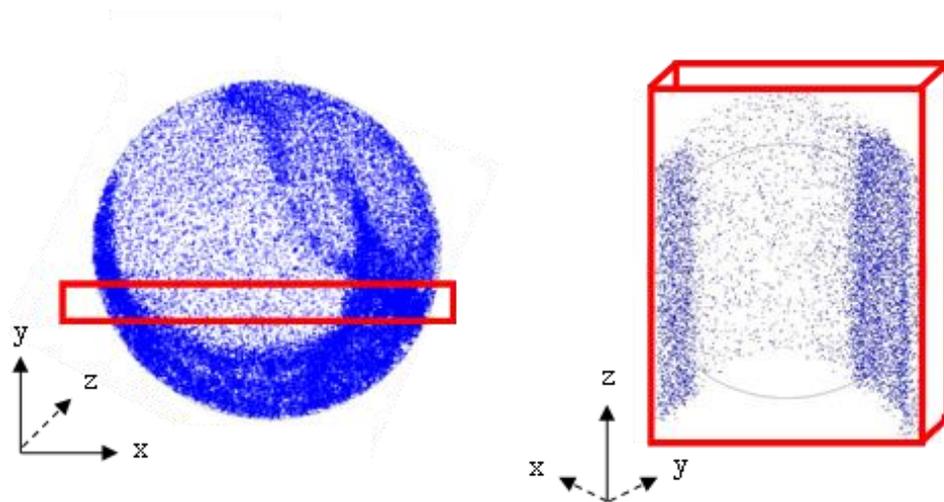


図 6-19 50 μm で測定した CNT の三次元再構築像

6.5 結論

本章では有機物の AP 分析の可能性を探るために、グラファイトや CNT を用いて有機物の分析の知見の取得について述べた。

AP では有機物の分析が非常に困難である。その理由として、針状試料加工が困難であること、導電性が低いこと、電界蒸発閾値が高いこと、試料の機械的強度が低いこと、クラスターイオンが発生することなどがある。しかし、これらの材料は様々なナノ材料に複合化されており、AP でこれらの材料を分析可能にすることは AP の汎用性を向上させる上で重要な課題である。

本研究では空間分解能を悪化させる原因となるクラスターイオンの発生に関する知見を得るため、導電性の良い炭素材料を用いて、異なる波長のパルスレーザーを電界蒸発のトリガーとして導入し、波長と発生したクラスターイオンのサイズの比較を行い、フォトンエネルギーと電界蒸発の関連性を調査した。CNT やグラファイトの AP 分析を行い、レーザーの波長により質量スペクトルが変化することがわかった。これは、炭素材料の電界蒸発においてフォトンエネルギーの寄与が大きいことを示している。この成果は、波長の最適化によるクラスターイオンの低分子量化及び均一化につながり、炭素材料の AP 分析の精度向上が期待される。さらに CNT の AP 分析において、その中空構造のためイオンの飛行方向が特異的であり、従来の三次元再構築アルゴリズムの適用が困難であることがわかった。同時に、CNT の試料作製における、加工時間の大幅な短縮に成功し、FIB による汚染・損傷の少ない新手法を確立した。

本研究においては、その成果は有機物の AP 分析の知見の取得に留まり、有機物の完全な三次元元素マップを取得することはできなかった。しかし、本研究成果によって、有機物分析の知見が深まったことで、有機物の AP 分析の可能性を示すことができた。このような知見の積み重ねによって、いずれ有機物の元素マップを取得することができれば、AP の応用分野は格段に広がり、汎用性の向上につながる。

参考文献（第六章）

- [1] A. Cerezo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 154103 (2006).
- [2] T.J. Prosa *et al.*, *J. Microscopy* **237**, 155 (2010).
- [3] K. Narayan *et al.*, *J. Structural Biology* **178**, 98 (2012).
- [4] M.K. Miller *et al.*, *Microsc. Microanal.* **13**, 428 (2007).
- [5] P. Bas *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **87/88**, 298 (1995).
- [6] G.G. Roberts, *Adv. Phys.* **34**, 475 (1985).
- [7] K. Grandfield *et al.*, *Advances in Materials Science and Engineering* **2012**, (2012).
- [8] J.B. Fenn *et al.*, *Science* **246**, 64 (1989).
- [9] K. S. Novoselov *et al.*, *Science* **306**, 22 (2004).
- [10] 栗野祐二, “カーボンナノチューブの LSI デバイスへの応用” *応用物理* **76(10)**, 1112 (2007).
- [11] M. Tsukuda *et al.*, *Ultramicroscopy* **111**, 567 (2011).
- [12] Y. Kajiwara *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8**, 217 (2010).

第七章 表面反応顕微鏡の開発

本章では AP の新たな応用法としての表面反応顕微鏡について述べる。現在のところ AP は局所構造の構造解析において非常に特化しているものの、実際にその構造がどのような機能を持っているかまでは解析できない。そのため、現状では他の分析手法やシミュレーションなどの解析を経ることによって初めて AP によって測定した構造に化学的・物理的特性の情報が加わる。本研究では AP の更なる汎用性の向上、適用材料・分野の拡張を目的に、AP によって測定した構造がどのような機能を持っているのか、ということまで同時に分析可能な新たな分析原理を提案し、その実現の可能性について述べる。

7.1 緒言

金属触媒は、プラスチックなどの石油化学製品をはじめとする工業製品の効率的な生産を可能にする一方で、大気汚染の元凶とされる NO_x , SO_x やシックハウスの原因であるアセトアルデヒドなどの有機分子の分解・除去、更には近年注目を集めている燃料電池における水素生成など、多岐にわたり我々の生活を支える高機能物質である^[1]。しかし、その反応機構は数多くの研究がなされているにもかかわらず未解明の部分が多い。長年に渡って、表面での触媒反応は高真空条件下で単結晶金属表面上のモデル反応を調査する方法によって研究されてきた。しかし工業的には、大半の不均一触媒反応が、触媒活性の異なる結晶面、結晶端、欠陥を持つ複雑な触媒材料を用いて常圧または高圧下で行われているため、新規観察手法の開発が必要とされている。触媒反応は触媒表面上のある特定の原子上（活性サイト）において進行しており、固体触媒の機能を正確に理解するためには活性サイトの構造を観察することが重要であるが、既存の分析法では活性サイトの同定には結びついておらず明確な指針のない状況で触媒設計をせざるをえないのが現状である(図 7-1)。特に、近年注目を集めているナノメートルサイズの合金は異種元素間の相乗効果によって触媒として優れた性質を示すが、更なる高性能化には、金属配列、幾何構造の原子レベルでの精密な設計が求められている^[2-4]。金属触媒の画期的な高性能化・安定性、さらには高い安全性を目指すには、各種評価解析及びシミュレーション手法を用いた触媒特性の発現メカニズムの追求が不可欠である。そのため、合金表面上での原子・分子レベルでの触媒反応活性サイトの観察とその構造解析は非常に重要な課題である。しかしながら、分子 1 個の大きさは概ね Å レベルで、それらを 1 個 1 個取り扱ってその様子を観察することは極めて困難である。現在、触媒の評価法として構造評価には XRD, XPS, TEM, SEM, SPM, AES などが、性能評価に IR, UV-Vis, TG-DTA, TPD, TPR, TPO, BET, Raman などの分析法が主に使われているが、これらの分析法を駆使しても、活性点の分子レベルでの正確な同定とその組成も含めた原子レベル構造解析は不可能である。本研究ではナノ金属触媒表面で起こる反応を、全く

新しい手法で活性点の同定とその構造観察を同時に行うことにより、原子レベルでの機能発現メカニズムの解析を目指す。

一方で、AP は、高感度・高空間分解能を併せ持ち、物質の原子配列を三次元で可視化することができる画期的な分析技術であり、近年 AP による金属触媒の構造解析が盛んに行われるようになってきた。特にイギリス Oxford 大の研究グループとオーストラリア Sydney 大のグループでは AP による触媒の機能解析に力を入れている^[5-7]。しかし、現状ではいずれの研究グループも AP の測定データからは構造の情報が取得できるのみであり、その構造が持つ機能や、活性サイトの特定についてまでは言及できていない。AP の汎用性の向上のためにも、新たな応用方法の提案は非常に重要であり、本研究では触媒の活性サイトのキャラクタリゼーションを含め、固体表面で起こる反応についてその反応が進行している位置の特定と、その部分の構造、さらにはどのような反応が進行しているかまで同時に解析できる手法を提案した。このように固相-気相界面で起こる反応を原子レベルの空間分解能で解析できる分析手法は存在せず、AP の汎用性・必要性が格段に向上することが期待される。

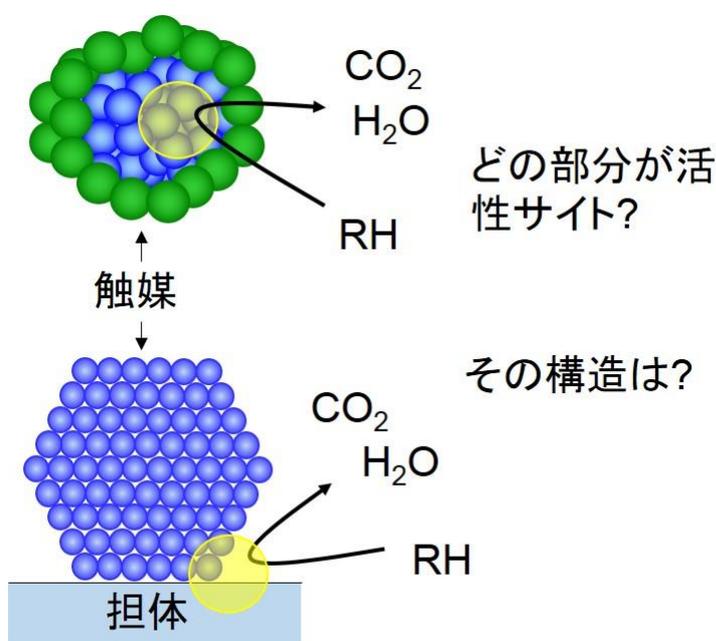


図 7-1 合金触媒と活性サイトの模式図

7.2 三元触媒の原子プローブ分析

AP が触媒の構造解析に有効であるかを検証するために、自動車排ガス触媒として用いられる三元触媒を AP によって分析し、その劣化機構の解明を行った。本研究で使用した試料は三元触媒として一般的に用いられる Pt-Pd 合金で、電解研磨法と FIB 法を用いて AP 用の針状試料に加工した。まず $\phi=0.1$ mm の Pt-Pd 合金線(Pt:Pd=8:2)(ニラコ製)を 50 %の CaCl_2 水溶液中で 35 V の交流電源を用いて電解研磨した^[8]。この際、電解研磨では Pt と Pd の間でイオン化のし易さが違うため、電解研磨した後の試料表面の組成が研磨前と異なることが予想される。そのため、電解研磨した後の針状試料に FIB を用いて 5 μm 以上の表面層を取り除いた後、再び曲率半径が 100 nm 以下になるように針状に加工した。その後、FIB の Ga イオンによる表面の汚染を除去するために^[9,10]、AP 装置内で表面の数十原子層を電界蒸発をさせ、表面の清浄化を行った。同様の手法で Pt-Pd の針状試料を 6 本準備し、これらの試料に対しいくつかの条件で熱処理を行った。(表 7-1)に各試料に行った熱処理を示す。空気中での熱処理は電気炉を用いて行った。また、真空中での熱処理は熱蒸着装置内の加熱用フィラメントを用いて行った。尚、表中の熱処理の時間は目的の温度に達している間の時間であり、昇温と冷却にかかる時間は含まれていない。

各熱処理によって試料にどのような変化が起こったかを確認するために TEM を用いてそれぞれの試料を測定した。測定結果を(図 7-2)に示す。(図 7-2)の TEM 像において、未処理のサンプル(a)と真空中で熱処理を行ったサンプル(f)においては金属表面に特に大きな変化はないが、空気中で熱処理を行ったものでは表面に金属に比べ密度の低い物質が生成(吸着)していることが分かる。真空中での熱処理ではこの現象が見られなかったため、これは空気中の成分が高温で変化し堆積した有機物または Pt-Pd との酸化物である可能性が高い。さらにこの現象は温度が高いほど、熱処理時間が長いほど増加しているのがわかる。特に熱処理時間の短いサンプル(e)においては金属表面にわずかにアイランド状に酸化物や有機物と思われる層が堆積しているおり、温度や時間に依存してこのアイランドは成長し、やがて近隣したアイランドと結合し、最終的には最も温度が高く時間をかけたサンプル(d)のように表面を全て被覆することが予想される。

触媒反応は金属表面で起こるため表面に有機物や金属酸化物などが堆積すれば触媒の機能は著しく低下する。さらにこの劣化機構を詳細に検討するため、未処理のサンプル(a)と最も過酷な条件で熱処理を行ったサンプル(e)を AP を用いて分析し、その構造を比較した。AP による測定結果を(図 7-3)に示す。さらに深さ方向(針の長軸)に対する濃度プロファイル(図 7-4)に示す。(図 7-3)の AP の結果から、未処理のサンプル(a)において Pt と Pd は均一に分布し、深さ方向濃度プロファイルからも購入した製品どおりの Pt:Pd=8:2 の組成比で均一に分布していることがわかる。しかし一方で、熱処理を行ったサンプル(d)においては、組成は変化し最表面に有機物が多く堆積し、その後 Pd リッチな酸化物層が形成していることがわかる。表面から深さ方向に行くにつれ Pt と Pd はもとの元素組成に

近づき有機物や酸化物などの層もなくなっていくのがわかる。濃度プロファイルからも同様のことがわかり、表面から 20 nm 付近を境に熱処理による表面の構造変化の影響が無くなっているのが分かる。これはおそらく、Pt に比べ Pd のほうが酸化されやすいため熱拡散によって移動した Pd が表面で酸素と結合し、表面近傍にトラップされ、一方で Pt は熱拡散によって表面に移動しても酸化されずにまた内部に移動できる。この現象が繰り返し起こった結果、表面近傍に Pd が多い酸化物層が形成されたと考えられる。試料内部の構造がもともとの均一な Pt-Pd 合金の分布に戻っていることから、この現象は熱の効果による合金の混晶のような現象ではないということがわかる。本研究では実際の触媒を使用しているわけではなく、その大きさも通常使用されている粒子サイズ(数 nm～数十 nm)よりも若干大きい。さらに熱処理を行った環境も温度の違いや雰囲気ガスの分圧の違いなどがあるが、本解析によって得られた結果は程度の違いはあるものの、実際の触媒においても十分におこっていることが予想される。この現象により表面に析出した酸化物や有機物などは、触媒活性を著しく低下させる原因となり、触媒の劣化機構の一端である。本研究成果は触媒の劣化機構を世界で初めて AP を利用して解析したものであり、触媒の分析に AP が有効であることを示した重大な成果である。

表 7-1 各試料に行った熱処理

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
温度	未処理	573 K	723 K	873 K	573 K	873 K
時間	未処理	5 h	5 h	5 h	30 min	5 h
雰囲気	未処理	Air	Air	Air	Air	10 ⁻⁵ Pa

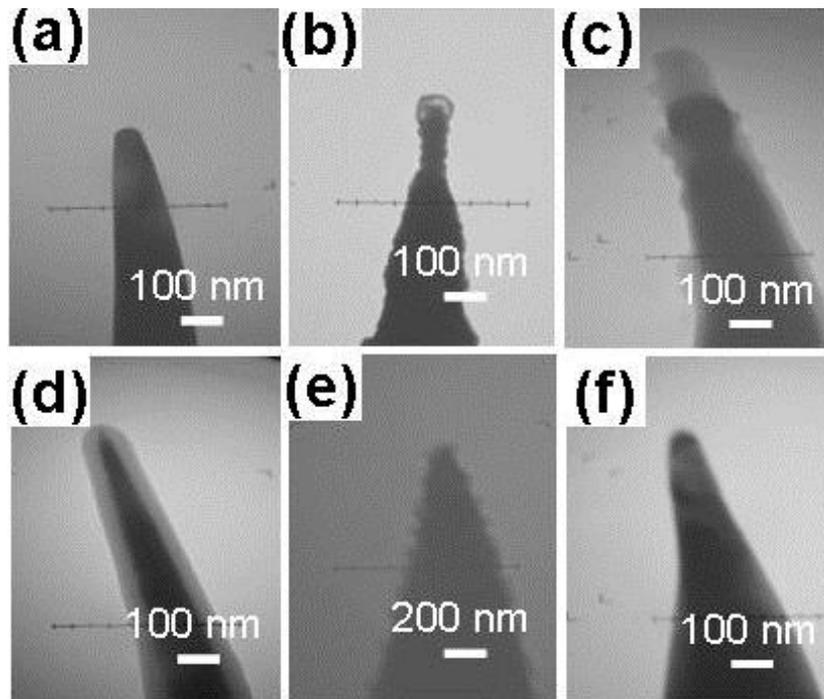


図 7-2 熱処理後の試料の TEM 像

	全元素マップ	Pd	Pt	O, PtO, PdO	C_xH_y , H_2O , CO, CO_2
熱処理 (d)					
未処理 (a)					

図 7-3 熱処理後の試料の AP 像

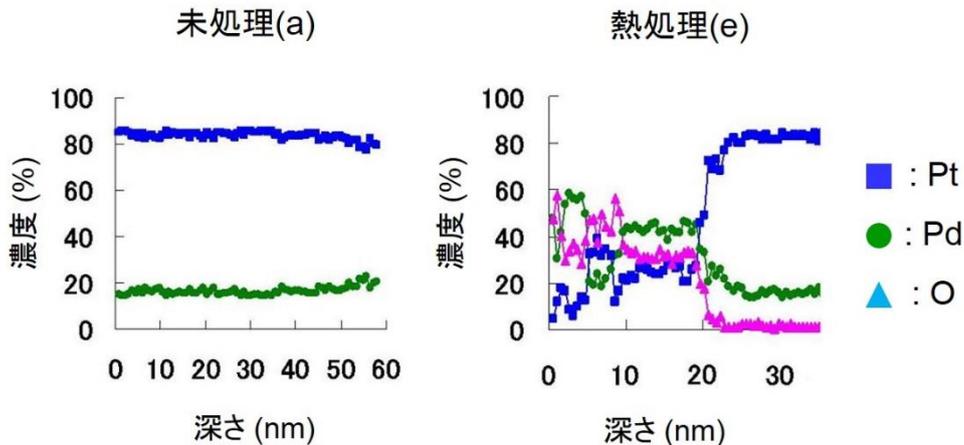


図 7-4 深さ方向濃度プロファイル

7.3 触媒表面における吸着種の質量分析

前述で触媒の分析に AP が有効であることを示したが、それはあくまでも劣化前後の構造を比較したものであり、活性サイトや、構造が持っている機能については言及できていない。本研究では従来のように構造のみではなく、その構造が持っている機能についてまで分析可能な AP の新たな応用方法の開発を目的としている。そのため、AP で表面でおこる触媒反応が観察可能かを評価する実験を行った。

7.2 と同様の方法で熱処理前までの段階の Pt-Pd 合金の針状試料を準備した。その後この針状試料の先端に EB-CVD 法によってフェナントレンを分解させた C_xH_y 堆積膜をのせた。同様の操作を電解研磨と FIB を用いて作製した W の針に対しても行い。これら 2 つの試料を AP によって測定した。試料の準備手順の模式図を(図 7-5)に示す。AP でこれらの試料を測定し、それぞれ得られた質量スペクトルを C_xH_y 堆積膜のみの部分と C_xH_y 堆積膜/金属との界面部分に分離した。その結果を(図 7-6)に示す。(図 7-6)の質量スペクトルから W においては C_xH_y 堆積膜部分と金属との界面部分で質量スペクトルに大きな差は見られなかった。一方で、Pt-Pd においては C_xH_y 堆積膜のみの部分では有機物の電界蒸発に見られる有機クラスターイオンが多く発生しているが、金属との界面部分になるとクラスターイオンが減少し、代わりに C^+ や C^{2+} などの単原子イオンが劇的に増加した。この変化は触媒活性の高い Pt-Pd 表面では C_xH_y は触媒反応により分解され、バラバラの状態電界蒸発したためだと考えられる。一方で触媒としての機能の低い W ではこの現象が起こらず、金属との界面部分でもクラスターイオンが発生し続けたと考えられる。この結果は、試料形状や雰囲気(電界やガス分圧)などの AP 特有の条件の中でも触媒反応は起こっており、AP で構造のみではなく反応を観察することができる可能性が十分にあるということを示す重大な成果である。

実験手順

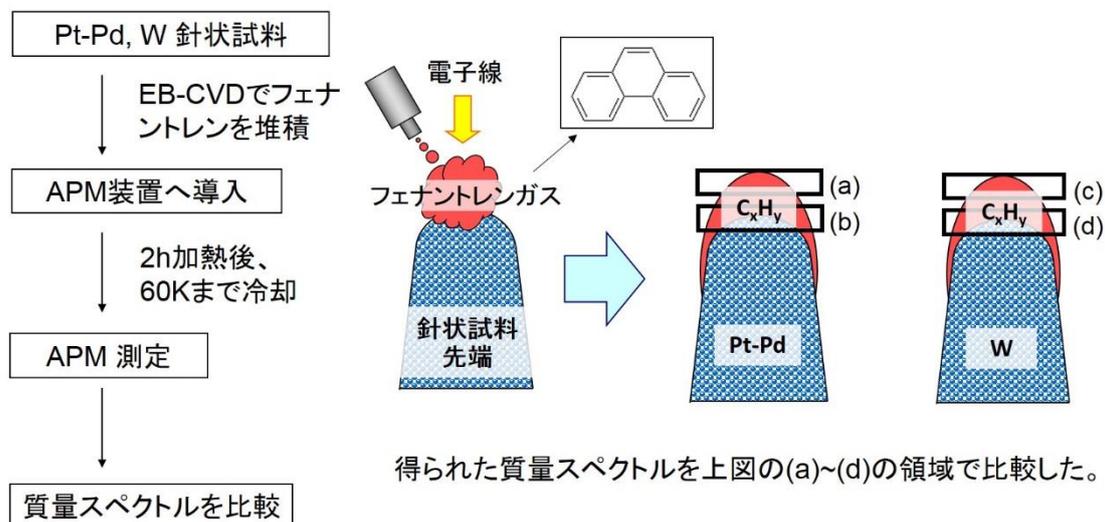


図 7-5 試料の準備手順の模式図

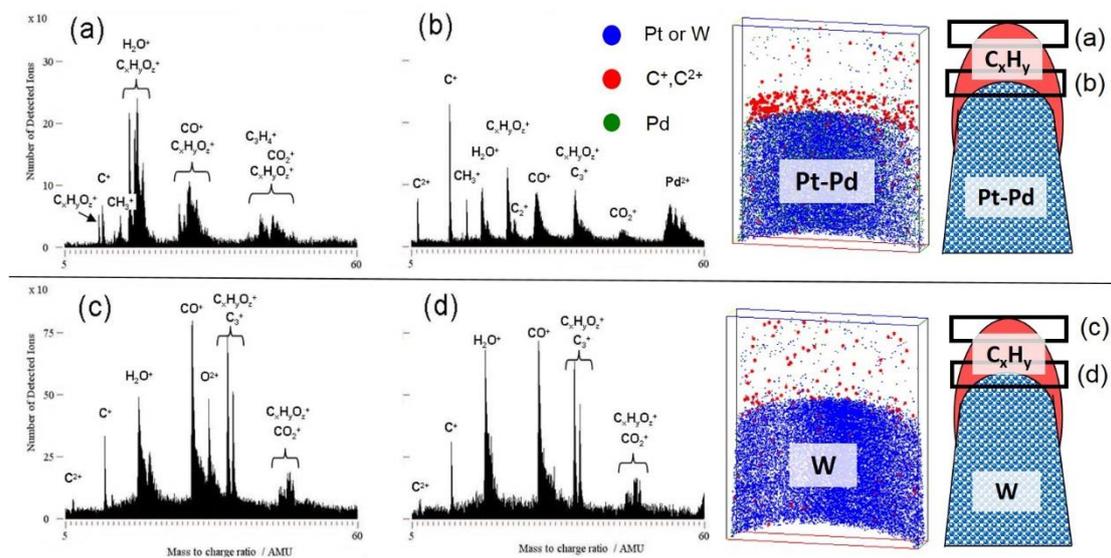


図 7-6 C_xH_y 堆積膜のみの部分と C_xH_y 堆積膜/金属との界面部分からの質量スペクトル

7.4 不均一な Pt-Pd 表面からの有機物の電界蒸発

7.3 では Pt-Pd の均一な表面と触媒機能の低い W の表面上の炭化水素から電界蒸発したイオンを比較し触媒反応について検討したが、Pt-Pd が不均一な表面を持っている場合、分解された C⁺や C²⁺の検出量は表面の組成によって変化することが予想される。つまり触媒活性の高い構造や組成比を持っている部分上の炭化水素では C⁺や C²⁺は多く検出され、一方で触媒活性の低い部分からは C⁺や C²⁺といった検出量は少なく有機クラスターイオンが多く検出されることになる。このことについて検証するために以下の実験を行った。

7.2 で用いた手法により Pt-Pd 試料を準備し、空气中で 873K で 5h 加熱した。その後 FIB を用いて有機物層と酸化物層を取り除き、AP 内で電界蒸発させ不均一な表面ができているところで電界蒸発をやめ取り出し、再び FIB の装置内で EB-CVD によりフェナントレンを分解させた有機物の堆積膜を試料先端にのせた。その後再び AP を用いて有機物層と金属の界面部分を解析した。その結果、不均一な表面からは C⁺や C²⁺の検出量に分布があることが確認できた。このため C⁺や C²⁺の検出量が多い部分の直下の Pt-Pd の組成を調べたところ、その組成はおおよそ Pt:Pd=7:3 であった。この元素組成と C⁺や C²⁺の検出量増加の関連を依り詳細に検討するために、Pt:Pd=7±0.5:3±0.5 の等濃度面を作製した。等濃度面は AP の代表的な解析手法の一つであり、多層膜材料の界面のラフネスなどの評価によく用いられる^[11]。今回作製した等濃度面は金属表面から約 1 nm の深さの範囲で、深さ方向に 1 nm、平面方向に 2 nm×2 nm のセルで金属表面を分割し、各セル内にある Pt 原子と Pd 原子の個数の比を求めることにより作製した。作成した Pt:Pd=7±0.5:3±0.5 の等濃度面と AP 測定によって得られた各元素マップを(図 7-7)に示す。Pt:Pd=7±0.5:3±0.5 の等濃度面と C⁺や C²⁺の検出量が多かった場所を比較すると、完全な一致はしなかったが、相関が見られた。このことから、Pt:Pd=7:3 がこの有機物の分解を促進しやすい構造である可能性が高い。この成果により、AP によって固体表面の構造とその構造が起こす反応を観察することができる可能性を示すことができた。

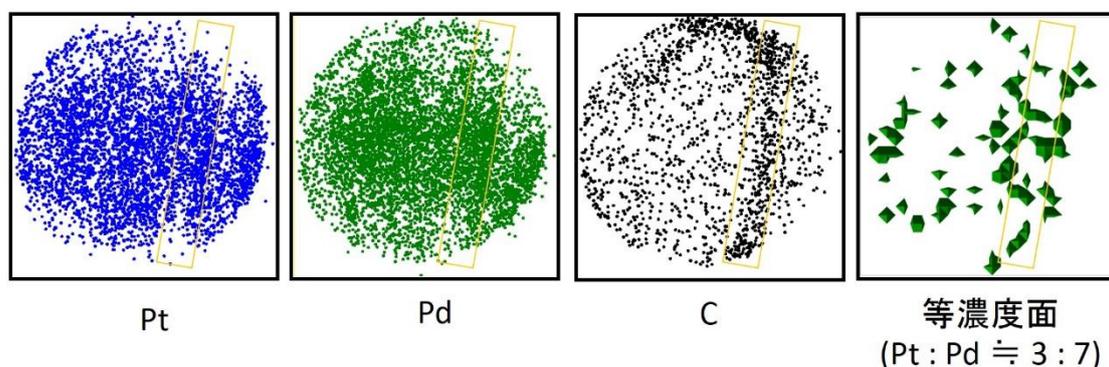


図 7-7 Pt:Pd=7±0.5:3±0.5 の等濃度面

7.5 表面反応顕微鏡

7.2 から 7.4 までで AP を用いて触媒の表面構造とそこで起こる反応の観察が行える可能性があることを示してきた。しかし、現状では通常の固相-気相間の触媒反応ではなく、表面に炭化水素を堆積し、擬似的な触媒反応を観察しているため、実際の触媒反応を観察したことにはならない。また、その実験手順は複雑で試料作製に高い技術と時間を要する。本研究の目的はあくまで汎用性の向上のための新たな応用法の開拓にあり、そのためには触媒反応をできるだけ忠実に再現し、データの信頼性や実験手順の簡便さまでもが求められる。しかし AP は高真空中で測定されるため実際の触媒反応を再現することは非常に困難である。そこで前述した手法よりも実際の触媒条件に近く、さらに実験手順も簡便な表面反応顕微鏡の提案を行った。

低真空条件での分析を実現するために AP 法の開発を行う。表面反応顕微鏡は、AP にパルスガスジェットを導入することにより、FIM の原理を応用し、触媒試料表面で反応性ガスを電界イオン化させ、位置敏感型検出器でマッピングを行う。このとき、反応性ガスは触媒活性点では触媒反応により分解された後、電界イオン化される。それ以外の部分では反応性ガスは分解されずそのまま電界イオン化される。触媒反応により分解されたイオンを質量分析によって区別することによりナノ合金触媒表面での活性点の同定が原子レベルで行える。その後、通常の AP 分析を行うことにより、触媒活性点の詳細な構造を原子レベルで観察することができる。(図 7-8)に表面反応顕微鏡の分析原理の模式図を示す。触媒の微小構造解析には TEM や STM などの分析装置が広く使用されているが、組成を含めた構造解析は困難である。*in situ* 分析も行われているが、測定機器の空間分解能が低く、原子レベルでの解析は困難である。また、これまでの AP を用いた触媒のナノスケール構造解析は、任意に取り出した合金の局所構造を観察するもので、活性点との比較はされていない。一方で表面反応顕微鏡は、任意の合金から触媒活性点の同定とその局所構造解析を 1 つの装置で行うことを可能とする。触媒反応により分解されたイオンが触媒表面のどこで分解されたかをナノスケールで取得することができるという点において他に類を見ない革新的な分析装置である。

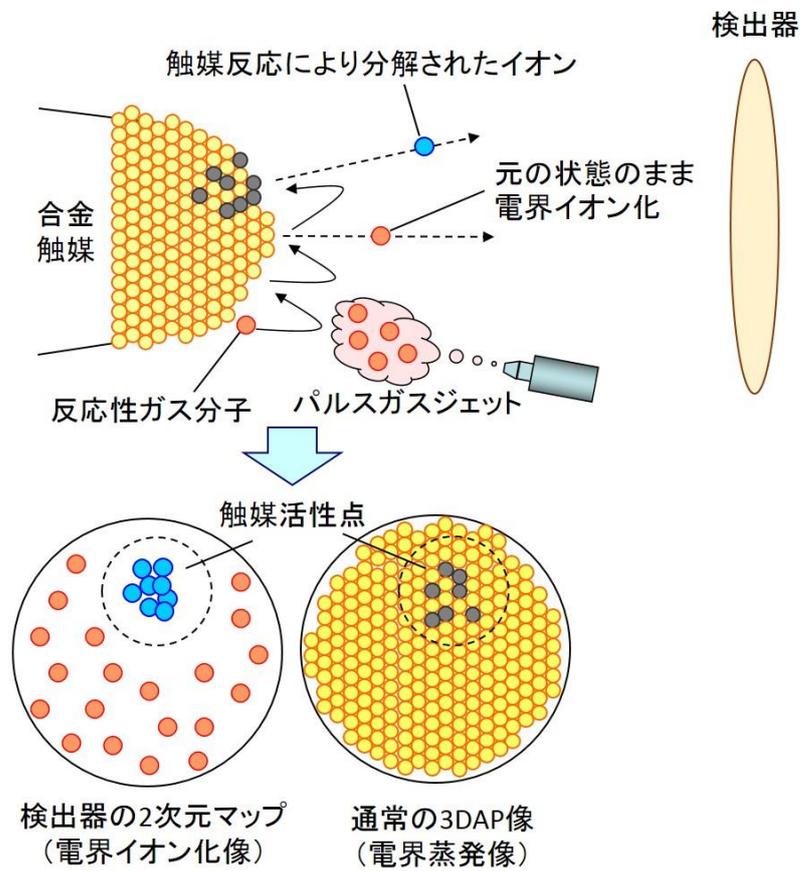


図 7-8 表面反応顕微鏡の分析原理の模式図

7.6 結論

本章では、AP の汎用性を向上させるため AP を利用した新たな分析原理である表面反応顕微鏡の提案を行った。また表面反応顕微鏡に関連したいくつかの実験をすることでその実現性を示した。

表面反応顕微鏡は固相-気相間で起こる反応、特に触媒反応の観察への応用を視野に入れている。そのためまずは触媒の構造解析に AP が有効であるかを検討した。自動車排ガス触媒として用いられている Pt-Pd 系の合金を、種々の環境で熱処理をし、その劣化機構について AP を用いて分析した。その結果、もともと均一に分布していた Pt と Pd が、熱処理をすることにより Pd が表面に析出することがわかった。さらに表面には酸化物が形成され、酸化物層と Pd が多い部分が一致するため、熱によって拡散してきた Pd が表面で酸素によって束縛されたという結論に至った。

次に AP 装置内で触媒反応に起因する電界蒸発化学種が変化するかを、Pt-Pd 上に堆積させた炭化水素の積層膜を用いて検証した。触媒活性の高い Pt-Pd と活性の低い W の針状試料にそれぞれ炭化水素の堆積膜を乗せ、これらを AP 測定した。そして得られた質量スペクトルをそれぞれ、炭化水素層のみと金属との界面付近で分離した。その結果、W では質量スペクトルにほとんど差は見られなかったが、Pt-Pd でははじめ分子イオンが多く発生していたものが、金属との界面付近では C⁺や C²⁺などの単原子イオンの検出強度が増加した。これは Pt-Pd の触媒機能によって界面部分にある炭化水素が分解された可能性が高いという結果を示している。

前述で均一な表面に対する電界蒸発化学種を調査し触媒反応の可能性について示唆した。次に不均一な表面からの炭化水素堆積膜の電界蒸発について検討した。その結果不均一な表面上からの電界蒸発では単原子イオンの発生に分布があり、この分布がある程度表面の元素組成比と相関があることが判明した。

以上の結果から、AP は触媒の分析に有効であり、さらに触媒反応を電界蒸発したイオンの状態から観察できる可能性を示した。そして表面の元素組成と電界蒸発した化学種の分布に相関を発見し、AP が構造のみではなく反応が進行しているサイト（活性サイト）を特定することができる可能性を示した。これらの結果から、より汎用性が高く、より実際の触媒反応に近い条件を作り出すことが可能な分析手法として、表面反応顕微鏡の提案を行った。表面反応顕微鏡は通常の AP 装置内に試料に向けてパルスガスジェットを導入することにより、試料近傍の分圧を瞬間的にあげるといふ、いわゆる *in situ* な分析法である。ガスは表面で例えば触媒反応のように活性サイト上では別の物質へと変化する。一方でそれ以外の部分では反応せずにもとのままの状態再び真空中に脱離する。この際、FIM の原理を応用すれば、活性サイトで分解された分子ともとのままの分子を電界イオン化して、表面上のどの位置でイオン化したのかが判る。その後、通常の AP 測定を行えば

活性サイトの正確なキャラクタリゼーションが行える。

参考文献（第七章）

- [1] Hai-Yan Su *et al.*, *Catalysis Today* **165**, 89–95 (2011).
- [2] M. Yamauchi *et al.*, *ChemPhysChem* **10**, 2526 (2009).
- [3] H. Kobayashi *et al.*, *Chemical Communication* **32**, 4806 (2009).
- [4] M. J. Sharif *et al.*, *Nanoscale* **5**, 1489 (2013).
- [5] Y. Xiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 7114 (2013).
- [6] Tong Li *et al.*, *ACS Catal.* **4**, 695 (2014).
- [7] P.A.J. Bagot *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **118**, 26130 (2014).
- [8] A.J. Nam *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1556 (1995).
- [9] Y. Hanaoka *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8**, 141 (2010).
- [10] M. Karasawa *et al.*, *Surf. Interface anal.* **46**, 1200 (2014).
- [11] K.E. Yoon *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **36**, 594 (2004).

第八章 結論

本研究は AP の汎用性の向上を行い、AP が次世代のナノテクノロジー材料を評価・解析することに応え得る分析装置として確立することを目的としている。そのため本研究は汎用性の向上をキーワードとして進められた。AP の汎用性を低下させている原因として特に致命的なものに①試料作製や測定の困難さ、②データの信頼性、③適用材質の制限がある。本研究では AP の基本原理である電界蒸発の機構に着目し、これらの問題に対する電界蒸発の寄与を解明することによって、データの高精度化、分析装置としての汎用性の向上を行った。

第三章・試料破壊の抑制法の開発と第四章・レーザー補助電界蒸発機構の解明において①分析のし易さ（早さ）に支障をきたしている測定中の試料破壊と測定条件の複雑さの問題を解決した。第四章・レーザー補助電界蒸発機構の解明と第五章・試料形状変化の補正による空間分解能・分析範囲の向上において②分析の信頼性の問題を解決した。第六章・有機物（炭素主成分）への AP の応用と第七章・表面反応顕微鏡の開発において③適用材料（分野）の広さの問題を解決した。以下に各章における結論を纏める。

第三章では、AP の致命的な欠点であった電界応力による測定中の試料破壊の問題とその解決策として後方局所電極の開発について述べた。

AP はその性能から、電子デバイスなどの故障解析への応用が期待されているが、故障解析のようにそのサンプルが唯一無二である場合には、分析の成功率というものは非常に重要となってくる。AP では電界蒸発に必要な電界を発生させるために、試料には非常に強い電界応力がかかっており、導電性の低い材料や機械的強度の低い材料では試料破壊が頻発してしまうという問題があった。これは AP の汎用性を妨げる致命的な要因とされてきた。

本研究では後方局所電極という従来の抑制法とは全く違う原理の非常に独創的な手法で電界応力の低減を行った。任意の点での電界応力はその点における電界強度に大きく依存するため、試料先端にのみ電界蒸発に必要な高電界を効率よく作製することが重要である。後方局所電極は、先端部分の電界を維持したまま、試料破壊がおこる根元部分の余計な電界を低減することが可能で、試料破壊の抑制が行える。電極一体型試料を作製することで後方局所電極の効果を実際に測定したところ、試料破壊がおこる電圧を 3 倍程に高める事が確認できた。さらに後方局所電極は収束レンズのような効果を持ち、従来よりも分析領域が広がることもわかった。

後方局所電極の導入によって、試料破壊の頻度は激減したため、分析の成功率は飛躍的に高まり、AP の汎用性の大幅な向上が達成された。

第四章ではレーザーを照射した際の電界蒸発機構について、レーザーにより発生した熱の影響が大きいことを証明し、レーザー照射条件によって変化する測定データについて熱の知見から説明付けた。

APではレーザー照射条件次第で測定データが変化することが知られており、正確なデータを取得するためには、適切なレーザー照射条件を求める必要がある。しかし、材料に併せた明確な測定条件設定の指針は確立されておらず、分析の信頼性や分析のし易さ（分析に必要なスキル）といった問題があった。本研究ではレーザーによって支援された電界蒸発の機構を解明することにより、測定条件の明確な指針を確立することでこれらの問題の解決を行った。

本研究では、電界蒸発機構の解明を、レーザーによって発生した熱の寄与に着目し、レーザー照射側と陰側に生じる電界蒸発タイミングの差を観測し、照射側から陰側への熱伝導に由来する時間差だと結論付けた。そして、熱伝導に由来する陰側の電界蒸発の遅延の度合いを定量化し、各材料の熱拡散率と比較したところ非情に高い一次の相関を得ることができた。そのため、レーザー支援型の電界蒸発においては熱の寄与が非情に高いということが証明された。そして、パワー・波長・繰り返し周波数といったレーザー照射条件による測定データの変化を、熱に関連付けることで説明することに成功した。

また、APは一般的に高い定量性を持っているが、 SiO_2 やGaAsなど、ある特定の材料においては比較的定量性が低いことが報告されている。本研究では、レーザー照射によって発生した熱によって、元素がイオン化せずに昇華する中性蒸発過程についても言及した。中性蒸発過程は電界蒸発閾値の高い元素や蒸気圧の高い元素からなる材料の場合に起こり、本研究ではGaAs中のAsに注目して、レーザーパワーや試料の初期温度を変化させることにより、Asの検出量が実際に減少することを確認することに成功した。

本研究成果により、レーザー照射によって発生する熱に着目して、レーザー照射条件を設定するという明確な指針を確立することに成功したため、分析の信頼性や分析のし易さといった問題が解決され、APの汎用性が向上が達成された。

第五章では、レーザー照射によって変形した試料形状が再構築像に及ぼす影響の補正方法について言及した。

APでは電界蒸発機構が未解明のために再構築計算が不十分で、データの信頼性が低いという問題がある。なかでも、レーザー支援型のAPでは、レーザーの照射方向によって試料に照射側と陰側が形成され、電界蒸発のし易さが異なり試料形状が変形し、イオンの飛行軌道が変化することで、従来の再構築計算では構造を再現できなくなるという問題があった。そのため、レーザー照射に伴う試料形状の変形を補正できるように再構築計算を改良した。

本研究では、第四章の知見をもとに、最終的な試料形状を決定する最も有力な因子をレーザーにより発生した試料表面の温度分布であると考え、温度分布から試料形状を算出する手法を提案した。本研究で開発した手法は、電界蒸発は電界蒸発確率が全て等しくなるような方向に試料形状変化を伴いながら進行するというルールに基づき、変形した試料形状を複数の局所的な曲率半径により再現し、電界蒸発確率が等しくなるように各曲率半径を対応する温度分布から算出した。そして算出した試料形状を考慮して再構築計算を行ったところ、試料変形によって歪んでいた層状構造が試料形状を考慮して補正することによって平行な層状構造を再現することに成功した。

本研究成果によって、試料形状変化に伴う再構築像の歪みの問題が解決され、再構築計算の精度の向上が達成された。これにより AP のデータの信頼性が低いという問題の一端が解決されたため、汎用性の向上が達成された。

第六章では、AP の応用分野を広げるために、グラファイトや CNT を用いて有機物の分析の知見の取得を行い、有機物の AP 分析の可能性を調べた。

AP では有機物の分析が非常に困難である。その理由として、針状試料加工が困難であること、導電性が低いこと、電界蒸発閾値が高いこと、試料の機械的強度が低いこと、クラスターイオンが発生することなどがある。しかし、これらの材料は様々なナノ材料に複合化されており、AP でこれらの材料を分析可能にすることは AP の汎用性を向上させる上で重要な課題である。

本研究では空間分解能を悪化させる原因となるクラスターイオンの発生に関する知見を得るため、導電性の良い炭素材料を用いて、異なる波長のパルスレーザーを電界蒸発のトリガーとして導入し、波長と発生したクラスターイオンのサイズの比較を行い、フォトンエネルギーと電界蒸発の関連性を調査した。CNT やグラファイトの AP 分析を行い、レーザーの波長により質量スペクトルが変化することがわかった。これは、炭素材料の電界蒸発においてフォトンエネルギーの寄与が大きいことを示している。この成果は、波長の最適化によるクラスターイオンの低分子量化及び均一化につながり、炭素材料の AP 分析の精度向上が期待される。さらに CNT の AP 分析において、その中空構造のためイオンの飛行方向が特異的であり、従来の三次元再構築アルゴリズムの適用が困難であることがわかった。同時に、CNT の試料作製における、加工時間の大幅な短縮に成功し、FIB による汚染・損傷の少ない新手法を確立した。

本研究においては、その成果は有機物の AP 分析の知見の取得に留まり、有機物の完全な三次元元素マップを取得することはできなかった。しかし、本研究成果によって、有機物分析の知見が深まったことで、有機物の AP 分析の可能性を示すことができた。このような知見の積み重ねによって、いずれ有機物の元素マップを取得することができれば、AP の応用分野は格段に広がり、汎用性の向上につながる。

第七章では、AP の汎用性を向上させるため AP を利用した新たな分析原理である表面反応顕微鏡の提案を行った。また表面反応顕微鏡に関連したいくつかの実験をすることでその実現性を示した。

表面反応顕微鏡は固相-気相間で起こる反応、特に触媒反応の観察への応用を視野に入れている。そのためまずは触媒の構造解析に AP が有効であるかを検討した。自動車排ガス触媒として用いられている Pt-Pd 系の合金を、種々の環境で熱処理をし、その劣化機構について AP を用いて分析した。その結果、もともと均一に分布していた Pt と Pd が、熱処理をすることにより Pd が表面に析出することがわかり、触媒の構造解析に AP が有効であるということを示した。

次に AP 装置内で触媒反応に起因する電界蒸発化学種が変化するかを、Pt-Pd 上に堆積させた炭化水素の堆積膜を用いて検証した。その結果、Pt-Pd の表面で炭化水素の由来の電界蒸発化学種が変化し、特に単原子イオンの検出量が増加したため、Pt-Pd の触媒機能によって界面部分にある炭化水素が分解された可能性が高いという結論を得ることに成功した。そして同様に、不均一な表面からの炭化水素堆積膜の電界蒸発について検討したところ、不均一な表面上からの電界蒸発では単原子イオンの発生に分布があり、この分布がある程度表面の元素組成比と相関があることが判明した。

以上の結果から、AP は触媒の分析に有効であり、さらに触媒反応を電界蒸発したイオンの状態から観察できる可能性を示した。そして表面の元素組成と電界蒸発した化学種の分布に相関を発見し、AP が構造のみではなく反応が進行しているサイト（活性サイト）を特定することができる可能性を示した。これらの結果から、より汎用性が高く、より実際の触媒反応に近い条件を作り出すことが可能な分析手法として、表面反応顕微鏡の提案を行った。表面反応顕微鏡は AP の応用分野を格段に広げることが期待され、汎用性の大幅な向上につながる。

以上から、AP の汎用性を低下させている原因となっている①試料作製や測定の困難さ、②データの信頼性、③適用材質の制限、の 3 つの問題は、本研究成果によって大幅に改善されたため、AP の汎用性の大幅な向上が達成された。そして、AP が次世代のナノテクノロジー材料を評価・解析することに応え得る分析装置へと発展することに、多大なる貢献を行うことができた結論付ける。

研究業績

<国内発表>

○森田真人, 清水真人, 花岡雄哉, 尾張真則, “新規局所電極による電界応力の低減に関する研究”, 実用表面分析講演会, p.23, 東京大学生産技術研究, 2011年10月.

○清水真人, 森田真人, 花岡雄哉, 尾張真則, “3次元アトムプローブにおける電界蒸発機構の結晶方位依存性に関する研究”, 実用表面分析講演会, p.6, 東京大学生産技術研究, 2011年10月.

○清水真人, 森田真人, 西澤英伸, 花岡雄哉, 川勝英樹, 尾張真則, “三次元アトムプローブにおける電界蒸発の結晶方位依存性の解析”, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 60巻29P-D3-16, 神奈川工科大学, 2013年3月.

○森田真人, 唐澤正信, 安積崇浩, 尾張真則, “The Development of Atom Probe Tomography”, IIS Student Live, 東京大学生産技術研究所, 2013年7月.

○森田真人, 安積崇浩, 秋葉翔太, 古島弥来, 湯川豪, 富安文武乃進, 尾張真則, “アトムプローブにおける側面からのレーザー照射が与える悪影響について”, 実用表面分析講演会, 国際ファッションセンタービル 11F, 2014年6月.

○湯川豪, 森田真人, 唐澤正信, 間山憲仁, 石村哲, 内田博, 河村踊子, 伊藤公平, 尾張真則, “針状試料の先端角度を活用したアトムプローブ顕微鏡における像の再構築”, 応用物理学会, 東海大学湘南キャンパス, 2015年3月.

<国際発表>

○N. Mayama, T. Terakawa, M. Morita and M. Owari, “Influence of Tip Temperature on Field Evaporation in Atom Probe”, 8th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices '11, p. 100 (24BM05), Olympic Parktel, Seoul, Korea, (May 2011).

○M. Morita, Y. Hanaoka, N. Mayama, K. Suzuki and M. Owari, “Atomic Structure Analysis of Carbonaceous Material by Laser-Assisted 3DAP”, 8th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices, p.251(24PS42), Olympic Parktel, Seoul, Korea, (May 2011).

○**M. Morita**, M. Shimizu, Y. Hanaoka and M. Owari, “The New Local Electrode for 3DAP Prepared for Reducing the Electric Stress” 14th The International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions, Seikei University, Tokyo, Japan, (May 2012).

○**M. Morita**, M. Shimizu, Y. Hanaoka and M. Owari “Proposal of the New Method for 3DAP Analysis of Biological Molecules Utilizing Photocatalyst and Mesoporous Materials” 19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, (September 2012).

○M. Shimizu, **M. Morita**, Y. Hanaoka and M. Owari “Dependence of Field Evaporation in Three-Dimensional Atom Probe on the Crystallographic Orientation” 19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, (September 2012).

○**M. Morita**, M. Karasawa, T. Asaka and M. Owari, “The Evaluation of Detection Efficiency of Atom Probe Tomography”, International Symposium on Practical Surface Analysis, Okinawa Convention Center, Okinawa, Japan, (November 2013).

○**M. Morita**, M. Karasawa, T. Asaka and M. Owari, “Atom Probe Analysis of Metal Catalyst Nano Particle”, 9th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices, (05P33), Sheraton Kona, The Big Island, Hawaii, USA, (December 2013).

○M. Karasawa, M. Fujii, **M. Morita**, N. Mayama and M. Owari, “The Investigation of Mixing Effects under Shave-off Condition using Three-Dimensional Atom Probe”, 9th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices, (05P32), Sheraton Kona, The Big Island, Hawaii, USA, (December 2013).

○M. Furushima, **M. Morita**, T. Asaka and M. Owari, “Effect of Crystal Face on Three-Dimensional Atom Probe Analysis”, 9th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices, (05P34), Sheraton Kona, The Big Island, Hawaii, USA, (December 2013).

○**M. Morita**, S. Akiba, T. Yukawa, M. Furushima, B. Tomiyasu and M. Owari,

“Evaluation of Sample Shape after Field Evaporation in Laser Assisted Atom Probe”,
16th The International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-
Solid Interactions, Hokkaido University, Hokkaido, Japan, (June 2014).

○**M. Morita**, S. Akiba, T. Asaka, B. Tomiyasu and M. Owari, “The Study of Undesirable
Influence of Laser Irradiation from Perpendicular Direction in Atom Probe
Tomography”, International Conference on Atom Probe Tomography & Microscopy
2014, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany, (September 2014).

○**M. Morita** and M. Owari, “Observation of Surface Chemical Species on Metal
Catalyst by Atom Probe Tomography and Field Ion Microscopy”, The 7th International
Symposium on Surface Science, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan, (November
2014).

○T. Yukawa, **M. Morita**, M. Karasawa, S. Akiba and M. Owari, “Reconstruction in
Atom Probe Tomography Considering the Cone Angle of Needle-Like Shaped Samples
and Evaluation of Reliability”, The 7th International Symposium on Surface Science,
Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan, (November 2014).

< 投稿論文 >

N. Mayama, T. Terakawa, **M. Morita** and M. Owari, “Influence of Tip Temperature on
Field Evaporation in Atom Probe” *e-Journal Surface Science and Nanotechnology*, **9**,
375-379, (2011).

M. Morita, Y. Hanaoka, N. Mayama, K. Suzuki and M. Owari, “Atomic Structure
Analysis of Carbonaceous Material by Laser-Assisted 3DAP” *Surface and Interface
Analysis*, **44**, 682-685, (2012).

M. Morita, M. Karasawa, T. Asaka and M. Owari, “Evaluation of Detection Efficiency of
Atom Probe Tomography”, *Journal of Surface Analysis*, **20** 177-181 (2014).

M. Morita, M. Karasawa, T. Asaka and M. Owari, “The Analysis of Metal Catalyst
Nanoparticle by Atom Probe Tomography”, *e-Journal Surface Science and
Nanotechnology*, **12**, 145-148, (2014).

M. Karasawa, M. Fujii, **M. Morita**, S. Ishimura, N. Mayama, H. Uchida, Y. Kawamura, K. M. Itoh and M. Owari, “Investigation of Mixing Effects of Silicon Isotopes under Shave-off Condition Using Atom Probe Tomography”, *Surface and Interface Analysis*, **46**, 1200-1203 (2014).

安積崇浩, 富安文武乃進, **森田真人**, 寺川徹勇, 尾張真則, “レーザー補助三次元アトムプローブにおける熱拡散率に基づく電界蒸発機構に関する研究”, 分析化学, **63**, 809 (2014).

<その他>

日本学術振興会特別研究員 (DC2) (H25 年度~H26 年度)(13J09622)

表面分析技術者資格試験合格 (認定番号: SSE-6-065) (認定日: H25.7.20)

謝辞

本論文を纏めるにあたり御尽力下さった方々に、大変簡略ではございますが一言ずつ御礼を申し上げたいと存じます。

本研究を進めるにあたり、幅広い知識に基づいて多くの助言や指導を頂きました私の指導教官である尾張真則教授に深く感謝いたします。尾張先生には修士課程と博士課程の合計五年間のご指導・ご鞭撻を承りました。私の人生において一人の先生にこれほど長く師事したことは無く、本当によき先生であり先輩に出会えたと思っております。居酒屋などでは研究に限らず様々なお話をしていただきました。研究者としての在り方、心構えなど、今後私が研究の道を進んでいく上で最も必要なことについて、御自分の御経験を踏まえ色々なお話をして頂きました。今この文章を書くに当たり、博士進学を決意してよかったと思えるのも先生のお陰だと思えます。誠に有難うございました。

尾張研究室の富安文武乃進助教授には環境安全研究センターの業務でお忙しいにも関わらず、時には深夜まで議論に付き合ってもらい、研究の方向性の確認や周辺知識について丁寧に指導して頂きました。また進捗状況報告会では誰よりも熱心に聴講・質問をして頂き、さらには研究費申請書の書き方などについても丁寧に指導して頂きました。富安先生が尾張研究室に来て頂けるようになってから、学生の緊張感や研究意欲などが高まり、研究室の雰囲気は良くなりました。誠に有難うございました。

東京理科大学の野島雅講師には、関連分野の先生として、また、時には尾張研究室の先輩として、様々な面でお世話になりました。特に学会などでは産学をいとわず様々な方を紹介して頂き、私の学会での人脈形成を助けて頂きました。その他にも、積極的に最新の情報やトレンドなどを公聴する場に案内して頂いたり、参加できなかった場合にもその情報をご教授頂きました。誠に有難うございました。

元尾張研究室の先輩で、現在は京都大学で日本学術振興会特別研究員(PD)をされている藤井麻樹子さんには、SIMSグループでありながらも何度も研究の相談に乗って頂きました。本当に様々な面でお世話になりました。また、研究に対する姿勢などについても指導して頂き、博士進学の際には東京大学の博士を取るということの意義や困難さ、その心構えについて喝を入れて頂きました。日本学術振興会特別研究員への申請の際には何度も何度も申請書を添削して頂き有難うございました。藤井さんなしでは合格はなかったと思えます。すぐ近くに目標となる優秀な先輩がいたことが、私にとって尾張研究室での一番の収穫だったかもしれません。誠に有難うございました。

元尾張研究室特任研究員、現株式会社東芝ナノアナリシスの間山憲仁さんには、研究の細部にわたり、適切にご指導していただきました。間山さんは本研究で使用したAP装置の大部分を設計し、APを独自に開発した経験を持つ数少ない研究者で、そのため装置のトラブルや改良の際には色々相談に乗っていただきました。深く感謝致します。

元 AP 研究グループの直近の先輩である花岡雄哉さんには、装置の扱い方をはじめ、実験のノウハウを丁寧にご指導していただきました。発表資料や投稿論文などのチェック、研究室の事務的な業務もしていただきました。誠に有難うございました。

私が修士と博士課程の 5 年間の間に AP グループとして後輩になった、清水真人さん、安積崇弘さん、唐澤正信さん、古島弥来さん、湯川豪さんには、私の指導力不足で至らない点がたくさんあったと思いますが、研究を通して共に成長してゆけたと思っています。そして、研究がうまくいかないときや、論文などの締め切りに追われているとき、皆さんと研究以外の何でもない会話をする事で気分をリフレッシュすることができました。特に安積さんには、本論文の第四章において、非常に有意義なデータや知見を頂きました。誠にありがとうございました。その他の研究室のメンバーにも、研究に限らず様々な面でお世話になりました。皆様なしではこの充実した 5 年間はなかったと思います。有難うございました。

私のアトムプローブの研究を支援して下さった日本学術振興会学術創成研究費(18GS0204)と同会特別研究員奨励費(13J09622)に心より感謝いたします。

そして、尾張研究室の AP 装置に感謝致します。本研究はこの装置なしでは行えなかったもので、この装置が誰よりも私を指導してくれました。私が成長すると共にこの装置の性能も向上していきました。この五年間、この装置と一心同体で苦楽を共にしてきました。その間、何度も機嫌を悪くし、データをくれない時期もありました。その度に、付きっ切りになって修理し、この装置のご機嫌をとってきました。世界中の誰よりもこの装置を理解してあげられるのは私で、私が誰よりも一番長く、一番近くにいました。お別れするのが大変名残惜しいですが、今後はあまり機嫌を悪くせずにナノ材料解析という学問に貢献していただければと思います。

学士で卒業しようと考えていた私に、東京大学大学院への進学を快諾して頂き、さらには博士課程への進学まで許して下さり、応援して頂いた両親に感謝致します。同年代の友人たちが就職し、立派な社会人となっていく中で、研究を最後までさせて頂き本当にありがとうございました。そして、私を研究の道に導いてくれた熊本大学工学部時代の研究室の先生方、そのきっかけや志を与えてくれた友人に、ここに深い感謝を記します。

本論文を審査して頂きました、東京大学の宮山勝教授、藤岡洋教授、高木紀明准教授、金沢工業大学の谷口昌宏教授に感謝致します。

本研究は、ここに御名前を挙げた方々以外にも大変多くの方に支えられて成り立っております。今後は、博士という名に恥じないように、我が国、しいては世界の発展のために研究という形で貢献していくことで、頂いたご恩を少しでもお返しできればと考えている次第です。以上、今後への決意表明を以って謝辞の結びと致します。

有難う御座いました。

平成 27 年 如月
森田 真人