

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏 名 森田 真人

【緒言】

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。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。

ペンシルベニア大学の Müller 博士によって開発されたアトムプローブ顕微鏡(Atom Probe Microscopy; 以後 AP)は、その後様々な改良が施され、現在では固体局所(100×100×1000 nm)における元素分布を高空間分解能(面: < 0.5 nm, 深さ: < 0.2 nm)かつ高感度(< 100 ppm)で可視化することができる(図 1)。AP はもともと金属材料を中心に研究・開発されてきたが、近年では極短パルスレーザーが導入され、その適用範囲を半導体材料にまで広げ、電界効果トランジスタ中のドーパント分布解析を筆頭に様々な電子デバイスの分析が行われている。しかし一方で、現状、AP は SIMS や EPMA といったその他の微小領域分析法ほど汎用的な分析法ではない。

本研究では、AP を次世代の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ため、AP の汎用性の向上を達成することを目的とした。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 3 点から評価し、その中で特に致命的な問題である、「測定中の試料破壊」、「不明確な測定条件」、「低い信頼性」、「狭い応用範囲」、の 4 つの問題の解決を行った。

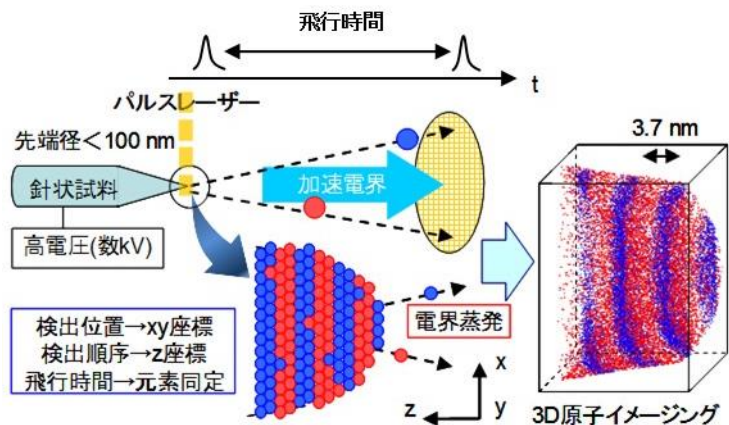


図 1. AP の測定原理模式図

【試料破壊の抑制法の開発】

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電界応力が発生し、これにより試料破壊が頻発する。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破壊が先行し、測定が困難である。そのため定常電圧とレーザーパワーの比率の変更や、比較的高い試料温度で測定するなどの対処法があるが、熱の影響が顕著に現れ、理想的なデータの取得は難しい。

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。そのため本研究では、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、電界応力の低減を行った。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、電界応力の低減が行える(図 2)。電界応力の低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い、実際に従来の 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、「分析のし易さ」という点において汎用性の大幅な向上が達成された。

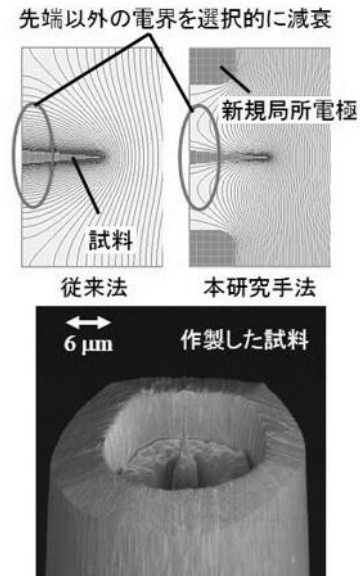


図 2. 新規局所電極と電界シミュレーション

【レーザー補助型電界蒸発機構の解明】

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。電界蒸発機構は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。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。さらに、レーザーによって発生した熱の知見から、各測定条件が空間分解能や質量分解能に与える影響を説明付けることに成功した。

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。

本成果により、明確な測定指針が確立され、高精度な分析結果を得ることが可能になったため、「分析のし易さ」や「分析の信頼性」という点において、汎用性の大幅な向上が達成された。

【試料形状変化の補正による空間分解能の向上】

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。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にならない。本研究では、変形した試料形状を複数の局所的な曲率で近似する手法を提案し、試料形状と温度分布の関係式を導出することで、試料形状を算出した。この形状をもとに再構築計算を行うことで、再構築計算精度の大幅な向上に成功し、空間分解能が向上した(図 3)。本成果により、分析精度が改善されたため、分析の信頼性という点において、汎用性の向上が達成された。

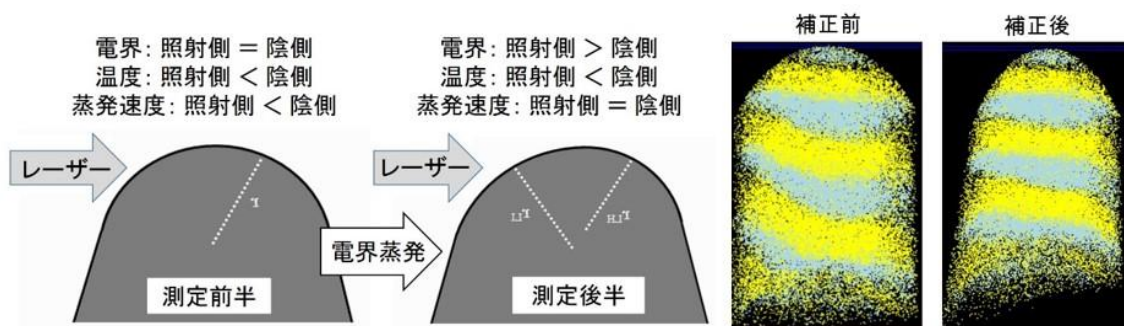


図 3. 試料形状の変化と補正前後での再構築像

【有機物(炭素主成分)の原子プローブ分析】

AP では導電性や電界蒸発閾値の問題などから絶縁体や有機物(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カーボン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。カーボンナノチューブ(CNT)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。

【表面反応顕微鏡の開発】

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。APでも触媒の分析は行われているが、構造のみを観察するだけであり、活性サイトの同定などは行っていない。そのため、本研究ではAPの原理を応用し、構造のみではなく、表面で起こる反応まで観察できる表面反応顕微鏡の開発を行った。そして表面反応顕微鏡が実現可能かを検証するために、Pt-Pd金属触媒の劣化機構をAPを用いて分析した。その結果、大気中で600℃の温度で加熱すると、表面にPd-richの酸化膜が形成され、Ptは試料内部へ拡散・凝集することがわかった。さらにPt-Pd触媒上及び触媒機能の低い金属に炭化水素を堆積させた試料をAPにより解析・比較すると、Pt-Pd触媒において触媒表面局所において炭化水素が分解されたことに由来する低質量のイオンが多く検出された。これらの成果から表面反応顕微鏡の実現の可能性を示すことができた。

【結言】

本研究では、APの基本原理である電界蒸発に着目し、その原理を解明することによってAPが抱えている、「測定中の試料破壊」、「不明確な測定条件」、「低い信頼性」といった問題は大幅に改善された。また、「狭い応用範囲」についても、有機物におけるAP測定の知見の取得や、表面反応顕微鏡という新たな応用法の提案とその実現性を示すことに成功し、今後の応用範囲の拡大が十分に期待できる。以上から、本研究成果によってAPの汎用性の大幅な向上が達成され、APが次世代のナノテクノロジー材料の評価・解析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、と結論付ける。