

博士論文

アトムプローブ顕微鏡を用いた表面反応の新規分析手法開発に関する研究

金 潤

目次

第一章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 金属触媒反応	1
1.1.2 活性サイト観察方法	1
1.2 本研究の目的	2
1.3 アトムプローブ顕微鏡の原理及び性能	3
1.3.1 電界放射顕微鏡の原理	3
1.3.2 電界イオン顕微鏡の原理	4
1.3.3 アトムプローブ顕微鏡の原理	7
1.3.4 アトムプローブ顕微鏡を用いた分析例	9
1.4 新規表面反応分析手法	11
1.4.1 新規表面反応分析手法の概念	11
1.4.2 新規表面反応分析手法の分析対象及び得られる情報	15
1.4.3 新規表面反応分析手法開発に当たっての課題	15
1.5 本研究の概要	18
1.6 論文構成	20
[参考文献 (第一章)]	20
第二章 アトムプローブ顕微鏡装置	22
2.1 排気システム及びチャンバ構造	22
2.2 試料ホルダー及び冷却機構	24
2.2.1 電極一体型試料ホルダー	24
2.2.2 冷却機構	26
2.3 電界蒸発トリガー	27
2.3.1 パルス電圧	27
2.3.2 パルスレーザー	27
2.4 検出系	30
2.4.1 位置敏感型検出器	30
2.4.2 飛行時間型質量分析	32
2.5 試料作製法	33
2.5.1 電解研磨法	33
2.5.2 収束イオンビーム加工法	38
2.6 アトムプローブ顕微鏡測定結果からの再構築法	41
2.6.1 試料上の X, Y 座標算出	41
2.6.2 深さ位置算出	44
[参考文献 (第二章)]	44

第三章 新規表面反応分析手法の開発のための装置改良	46
3.1 緒言.....	46
3.2. ガス噴射による試料付近及びチャンバの圧力変化.....	47
3.2.1 シミュレーションの概要.....	47
3.2.2 結果と考察.....	49
3.3 ガスノズル先端と試料間の距離が電界へ与える影響.....	53
3.3.1 シミュレーションの概要.....	53
3.3.2 結果と考察.....	56
3.4 ガス導入機構製作及び排気システム改良	60
3.4.1 ガス導入機構製作.....	60
3.4.2 排気システム改良.....	63
3.5 結論.....	65
[参考文献 (第三章)]	66
第四章 触媒反応温度条件に関する検討.....	67
4.1 緒言.....	67
4.2 パルスレーザーによる試料の温度上昇.....	69
4.2.1 温度変化シミュレーションの概要	69
4.2.2 パルスレーザー照射後の試料温度変化.....	73
4.2.3 レーザーパワーによる試料温度変化.....	75
4.3 レーザー照射後の温度変化.....	77
4.3.1 シミュレーションの概要.....	77
4.3.2 シミュレーションの結果と考察	77
4.4 結論.....	80
[参考文献 (第四章)]	80
第五章 アトムプローブ顕微鏡測定中の試料変形原因の解明及び試料観察方法.....	81
5.1 パルスレーザーを用いる際の試料変形原因の解明	82
5.1.1 試料変形過程	82
5.1.2 実験方法.....	83
5.1.3 試料変形程度の定義	84
5.1.4 イメージ変換プログラム	85
5.1.5 結果と考察.....	86
5.2 アトムプローブ顕微鏡測定中の試料形状の観察法.....	91
5.2.1 緒言.....	91
5.2.2 電子強度分布とイオン強度分布の相関性	91
5.2.3 各位置での電流密度計算.....	99
5.2.4 電子強度分布と試料形状の関係	103

5.2.5 多層膜試料での電子強度分布と試料形状の関係.....	109
5.3 結論.....	115
[参考文献 (第五章)]	116
第六章 電界イオン顕微鏡データのデジタル化.....	117
6.1 緒言	117
6.2 装置改良.....	118
6.3 電界イオン顕微鏡イメージ及び質量スペクトル取得.....	120
6.3.1 電界イオン顕微鏡イメージ取得	120
6.3.2 イメージガスの質量スペクトル	123
6.3.3 多原子ガスの質量スペクトル.....	128
6.4 結論.....	130
[参考文献 (第六章)]	130
第七章 結論	131
[研究業績]	134
[謝辞].....	136
付録.....	137
1. パルスレーザーを用いての電界イオン化に関する考察	137
1.1 緒言.....	137
1.2 考察.....	137
1.3 結言.....	142
参考文献.....	142

第一章 序論

この章では本研究の背景を説明し、本研究で目的とする新規表面反応分析手法が何故必要かについて説明する。さらに、新規表面反応分析手法を達成するためにはどのような課題があるかについて述べる。最後に、本論文の構成について記述する。

1.1 研究背景

1.1.1 金属触媒反応

触媒とは、特定の化学反応の反応速度を速める物質で、自身は反応の前後で変化しない物質をいう。近年使用されている様々な物質合成は触媒の開発によって可能になったと言っても過言ではない。様々な触媒反応の中で有名な触媒反応としてハーバー・ボッシュ法(Haber-Bosch process)がある。この触媒反応は肥料として欠かせないアンモニアを生成するための触媒反応であり、鉄を主体とした金属触媒上に窒素と水素を吸着させ反応させることでアンモニアを合成する。本来アンモニアを合成するためには、様々な反応過程が必要であるが、鉄触媒及びハーバー・ボッシュ法の開発により簡単にアンモニアの合成が可能になった。この反応により化学肥料の大量生産が可能になり、食料も以前に比べて大量生産が可能になった。このように、触媒化学の発達には工業化学において非常に重要である。

このような触媒反応の一つに不均一触媒反応がある。不均一触媒反応とは、触媒と反応物の相が異なる触媒反応であり、一般的に触媒は固体、反応物は液体または気体である。ハーバー・ボッシュ法も不均一触媒反応の一種である。また近年、自動車排気ガスの中に含まれている有害ガス(CO , NO_x 等)を除去するために用いられている三元触媒(Three-Way Catalyst)も不均一触媒反応の一種である[1, 2]。三元触媒では、触媒として白金または白金の合金のような金属触媒を用いて、反応物が気体となっている。

不均一触媒反応では触媒表面のすべての位置ではなく、特定の原子上で触媒反応が進行することが知られている[3-5]。触媒反応が起こる位置を活性サイト(Active Site)と呼び、触媒反応メカニズムを理解するためには非常に重要である。活性サイトは、その原子の周りの原子配列や三次元構造によって変わる。Hu らの研究によると CO 及び NO_x の除去に使用する三元触媒でも、白金より白金とロジウム合金の方の反応率が高いことが実験で観測された[6]。このように合金によって異なる反応性を説明し、その反応メカニズムを理解するためには、どの位置で触媒反応が起こるのかを観察することが非常に重要である。

1.1.2 活性サイト観察方法

第 1.1.1 項で説明したように、金属触媒反応を理解するためには活性サイトの位置を観察することが非常に重要である。活性サイトを観察するために、様々な分析手法が用いられてきた[7-11]。実測ではなく計算を用いて活性サイトの構造を解析する方法[7]から、構造が異なる触媒を作製し、その反応性及び結晶構造を観察する方法などがある[8]。

様々な分析手法の中で STM が活性サイトの有効な分析手法の一つとして用いられてきた [5, 11]。STM が用いられる理由として原子レベルの空間分解能を持つことが挙げられる。活性サイトは周りの原子配列やその三次元構造によって変わるため正確な活性サイトを観察するためには非常に高い空間分解能が必要とされている。その点において高空間分解能を持つ STM は活性サイトを観察するための非常に有効な分析手法である。しかし、STM では最表面での情報しか得られない。試料最表面での原子配列も触媒反応性に非常に重要であるが、その内部の原子配列も重要である。その点において STM では原子レベルの空間分解能を持つものの、内部の情報を得られないことが課題となる。

1.2 本研究の目的

本研究では金属触媒反応のメカニズムを理解するために非常に重要な活性サイトの位置を観察し、さらに活性サイトの構造解析まで可能な新しい表面反応分析手法の開発を目的とする。

前述したように触媒反応は金属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、同じ試料内でも周りの原子の配列などの構造の違いで触媒機能に変化する [3-5]。さらに単一金属の場合でも結晶面の配位及びテラスかステップかによる位置の違いで触媒機能が異なる。このように金属触媒上の反応が起こる場所、すなわち活性サイトを観察することは触媒反応のメカニズムを理解するだけでなく、高機能触媒の設計及び製作するために非常に重要である。

活性サイトを観察及び構造解析をするためにはいくつかの性能が必要とされる。まず、触媒反応が金属触媒試料表面のどの原子で反応するかを観察するために原子一個一個の区別が可能な非常に高い空間分解能が必要である。さらに、周囲の原子の配列により触媒機能に変化するため、周りにある原子がどの原子かを区別できるよう、元素同定できる性能が必要とされる。最後に、金属触媒の最表面だけではなく内部にある原子の配列により触媒機能が変わるため、深さ方向の分析、いわゆる三次元分析も必要である。

様々な分析手法がある中、アトムプローブ顕微鏡(Atom Probe Microscope; 以降 APM)がある。APM は電界蒸発の原理を用いて試料表面の原子をイオン化させ、そのイオンを検出することで試料の構造解析を行う [12, 13]。近年トランジスタをはじめ、ナノ材料の微小領域構造解析に APM が用いられている [14, 15]。APM は原子レベルの高空間分解能を持ちながら、元素同定も可能である。さらに、最表面だけではなく、深さ方向の分析も可能な点から試料を三次元で解析可能である。このような APM の性能は金属触媒上にある活性サイトを分析するために有効な特徴と言える。APM を用いて触媒反応させた後の最表面とその内部の原子配列の変化を観察した例が報告されている [16-18]。

APM の性能を考慮すると活性サイトを観察する分析手法として非常に有効であるが、いくつかの課題があり、活性サイトの観察をした例はまだ報告されていない。活性サイトの

位置を同定するためには金属触媒試料と反応物を触媒反応させ、どこで触媒反応が進行したかを確認することが最大有効である。しかし APM では後述するよう、高真空度が必要な装置であるため、反応ガスをチャンバ内に噴射して触媒反応を進行させることは困難である。

本研究ではこのような課題を解決し、APM 装置を用いてチャンバ内で触媒反応を進行させ、その生成物を検出することで触媒反応が起こる位置、すなわち活性サイトの位置を観察し、さらに構造解析まで可能である新しい分析装置及び新規表面反応分析手法の開発を目的とする。

1.3 アトムプローブ顕微鏡の原理及び性能

本項では新規表面反応分析手法を開発するために用いる APM 装置の原理及び分析例について説明する。さらに APM だけではなく本研究で用いた電界放射顕微鏡、電界イオン顕微鏡についても説明する。

1.3.1 電界放射顕微鏡の原理

APM の歴史を辿ると電界放射顕微鏡(Field Emission Microscope; 以降 FEM)がある。1928 年、Fowler と Nordheim[19]、そして Oppenheimer[20]は金属に高い電圧を印加すると試料の表面から電子が放出される現象を発見した。これは電界放射と呼ばれる現象であり、試料内部から真空空間に電子が量子的にトンネリングすることにより起こる。

一般的に電子が試料から真空空間に放出されるためには試料の仕事関数というポテンシャル障壁以上のエネルギーを与える必要があり、これらは熱や光などの外部からのエネルギーより与えられる。しかし負の電圧を印加した場合、位置によってはポテンシャルが仕事関数より小さくなり電子が外部から与えられるエネルギーがなくとも真空空間に放出される。この現象をトンネル効果と呼ぶ。1935 年に Müller はこのトンネル効果を用いた新しい顕微鏡を開発した。

電子が真空空間へのトンネリングをするためには試料上に強電界が必要である。電子が放出されるための電界値は試料に印加された負電圧と試料先端の曲率半径から求められる。試料付近の電界値は次の式 1.1 で求められる。

$$F = \frac{V}{kr} \quad \dots\dots \text{式 1.1}$$

ここで V は試料に印加した負電圧、 r は試料先端の曲率半径、 k は field factor という因子で試料形状及び周りの電界環境による変わる値である。一般的に field factor は 2 ~ 5 の値を持つ。式 1.1 から分るように、試料先端の曲率半径が小さくなることで、高電圧を印加しなく

とも試料付近に電子が放出可能な強電界が生じる。FEM では、電子は $1 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ の強さの電界があれば放出される。試料先端の曲率半径が $1 \mu\text{m}$ の場合、試料に数百ボルトの電圧を印加すると、電子が試料の表面から放出するのに十分な強さの電界が形成される。それに対して試料先端の曲率半径が $10 \mu\text{m}$ の場合、電子を放出するために必要な印加電圧値は数キロボルトとなる。このように試料先端の曲率半径を小さくすることで電界放射に必要な電界強度を満足するための印加電圧を下げるができる。

印加電圧と試料先端の曲率半径を最適化することにより FEM では数 nm の空間分解能の電子イメージを得ることが可能である[21]。このように他の分析手法と比較して高い空間分解能を持っているものの、原子レベルでの分解能までは到達できず、さらに FEM 測定から得られる情報が少ないため、現在では顕微鏡としては用いることが少ない。その一方で、電界放射を用いると高い電流密度を持つ電子線が得られる。電界放射から放出される全電流密度は次のような式で計算できる[22]。

$$I = \frac{e^2 F^2}{4\hbar\Phi} \exp \left[-\left(\frac{4}{3}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \Phi^{\frac{3}{2}} / eF \right] \quad \cdots \cdots \text{式 1.2}$$

この式から全電流密度は仕事関数 Φ と電界強度 F により大きく変化することが確認できる。高い電流密度が簡単な構造の装置で得られることから、一般的に高い電流密度が必要な透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; 以降 TEM) や走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; 以降 SEM)の電子源として用いられる。

1.3.2 電界イオン顕微鏡の原理

1941 年に Müller は針状の試料に正電圧を印加することにより正電荷を持つイオンが放出されることを発見した[23]。さらに放出されたイオンのイメージは FEM と異なり、原子レベルの高空間分解能を持っていた。その後、検出されたイオンは水素イオンであることを確認し、1951 年に電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope; 以降 FIM)を発表した[24]。

図 1.1 に FIM 装置の概略図を示す。針状の試料に電圧を印加し(FEM: 負電圧、FIM: 正電圧)、試料から放出されたイオン(FIM)または電子(FEM)を蛍光板で検出するため、装置の構造は FIM と FEM とでほぼ同じである。しかし、異なる点もある。FIM と FEM の異なる点はイメージを得るために、FIM ではイメージガスを使用することである。試料に正電圧を印加することにより生じた強電界にイメージガスがある距離まで近づくと、イメージガス分子上にある電子が試料表面にトンネリングし、イメージガスがイオン化される。

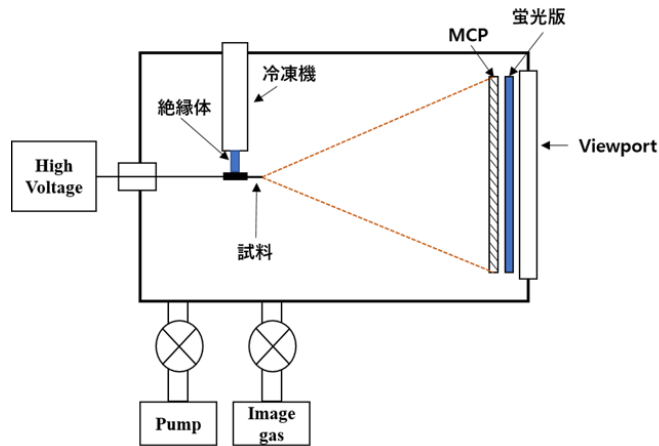


図 1.1 FIM 装置の概略図

一定の距離(x_c)までイメージガスが試料に近づくと電子のポテンシャルは試料のフェルミ準位と一致し、その距離より接近するとフェルミ準位より下がる。全エネルギーのポテンシャルは x_c より試料に接近すると、イオン化状態より中性状態がエネルギー的に低いためイオン化せずに中性状態として残る。一方 x_c より外側では、イオン化状態の方がエネルギー的に安定であり、イオン化される可能性がある。すなわちイメージガスは、試料からの距離が x_c の時にイオン化され、検出器に向かって飛行する。FIM ではこのイオン化されたイメージガスを二次元イメージとして観察する分析手法である。ここで電子のトンネリングが起こる距離(x_c)を Critical distance と呼び、その値は次の式で見積もることができる。

$$x_c = \frac{I - \phi}{eF} \quad \dots\dots \text{式 1.3}$$

ここで I はイメージガスのイオン化エネルギー、 ϕ は試料の仕事関数、 F は電界の強さである。イメージガスで一般的に使用されるヘリウムガスをタングステン試料に噴射し、FIM を測定する際の x_c の値は $\sim 0.4 \text{ nm}$ である[25]。

FIM では高い空間分解能を得るために試料を冷却する。イメージガスは室温であるためにイオン化された後にも、その温度分の運動エネルギーを持ったまま検出器の方向に飛行する。そのため、同じ位置で放出されたイオンでも、エネルギーにより飛行軌道が異なり、検出される位置が変わるため、FIM イメージの空間分解能が低下される。それを防ぐために試料を冷却することが必要である。イメージガスは試料先端のイオン化される距離(x_c)に行くまで試料と衝突する、ホッピングという過程を経てイオン化される(図 1.2)。

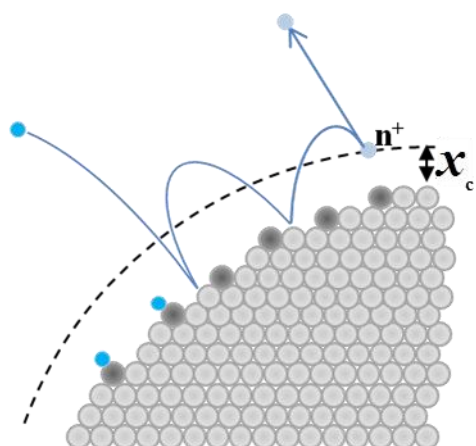


図 1.2 試料付近でのイメージガスのホッピング過程の模式図

その際に試料の温度がイメージガスに比べて非常に低い場合、衝突する度にイメージガスの温度が下がり、イメージガスの温度分の運動エネルギーも低くなることで、飛行軌道の誤差が減る。

1955 年に Bahadur と Müller はタングステン最表面の FIM イメージを得ることに成功した[26]。試料を冷却し、印加電圧とイメージガスの流量を適切に調節することで、試料の結晶面も観察できた。実際に本研究で用いる FIM 装置で測定したタングステンの FIM イメージを図 1.3 に示す。図 1.3 から試料表面の結晶方位が原子レベルで観察可能であることが確認できる。

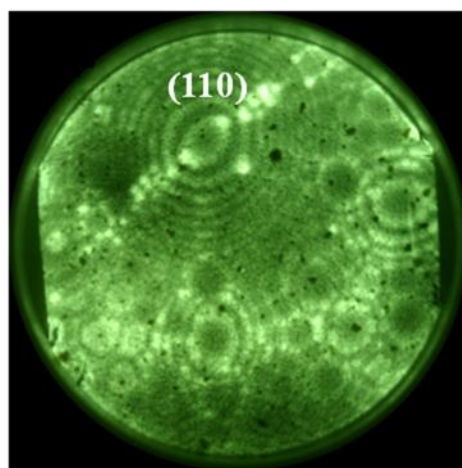


図 1.3 W 試料の FIM イメージ(イメージガス: He)

1.3.3 アトムプローブ顕微鏡の原理

Bahadur は試料先端の曲率半径が非常に小さい試料において、イメージガスを水素からヘリウムに変えた時に、新しい現象が起こることを発見した。ヘリウムガスがイオン化されるまで電圧を上げた際に、徐々に FIM イメージの分解能が上がることを確認した。これが後に電界蒸発(Field Evaporation)と呼ばれる現象である。

ヘリウムガスがイオン化されるための必要な電界の値は水素ガスの凡そ2倍(H: $22 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$, He: $45 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$)[27]であり、タングステン(W: $52 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$)はヘリウムガスより少し高い値を持つ。ヘリウムガスで FIM を測定しようとする際に、タングステン試料の表面の原子が放出され(電界蒸発)、試料の表面がきれいになった。このことにより FIM イメージの分解能が上がったと理解できる。アトムプローブ顕微鏡(Atom Probe Microscope; 以降 APM)は、この電界蒸発を用いて試料最表面の原子をイオン化しそれを検出する分析手法である。

APM は試料の組成を確認するため、FIM に質量分析計を付け、特定のイオンや領域での質量分析が可能にしたことが起源である。最初の APM 装置は 1967 年に Müller, Panitz と McLane[12, 13]によって開発された。初期の APM 装置の概略図を図 1.4 に示す。

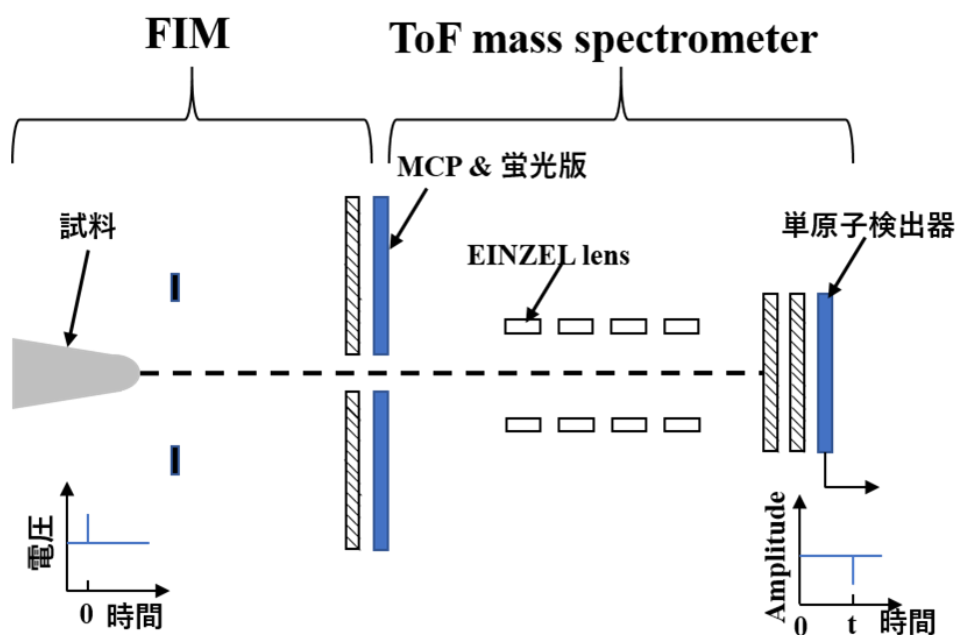


図 1.4 初期の APM 装置の概略図

初期の APM では試料のある位置から放出されたイオンが通り抜けるための蛍光板の中心に小さな穴(Slit)を開けた。その穴を通ったイオンのみが飛行時間型質量分析計(Time of Flight Mass Spectrometer; 以降 ToF-MS)の空間に入り、単原子検出器まで飛行する。

APM では ToF-MS を質量分析計として使用するために試料に印加される電圧はパルスである必要がある。イオンの飛行時間は試料にパルス電圧が印加された時間と単原子検出器

で検出された時間の差から求められる。質量対電荷比は電界蒸発前のポテンシャルエネルギーと電界蒸発した後イオンが持つ運動エネルギーとの 1 次関係を持つため、次のような式から導かれる。

$$neV = \frac{1}{2}mv^2 \quad \dots\dots \text{式 1.4}$$

ここで n はイオン化過程で失った電子の数、 e は電荷素量、 V は試料に印加された電圧、 m はイオンの質量、 v はイオンの速度である。この式を質量対電荷比で表現すると最終的には次式で表される。

$$\frac{m}{n} = C \times V \frac{t^2}{d^2} \quad \dots\dots \text{式 1.5}$$

ここで d は試料と検出器の距離、 C は定数でありそれぞれの単位が kV , ns , mm , amu の場合には 0.1929796 の値となる[28]。この式を用いて質量対電荷比を求めることができ、試料の組成を同定することができる。

しかし、初期の APM では大きな問題もあった。試料の電界蒸発は試料表面全体で起こるのに対して、ToF-MS で検出されるイオンはスリットを通ったイオンのみであり、その割合は全体の 0.1% 程度であった。

このような問題を解決するために、様々なコンセプトの APM が開発された。1973 年に Panitz によってイメージングアトムプローブ(Imaging Atom Probe; 以降 IAP)と呼ばれる装置が開発された[29, 30]。この装置は試料の先端に円状の MCP を設置し、それに合うように湾曲された単原子検出器で構成されている。この IAP を用いての有効な分析例は報告されていないが、この装置を用いることで APM にとって非常に重要である電界蒸発したイオンの飛行軌道に関する知見が得られた。この知見は、三次元アトムプローブ顕微鏡の開発に非常に重要な役割を果たした。

三次元 APM の初期の試作品は 1986 年に Miller によって製作された。この装置は IAP を改良した装置で、IAP の単原子検出器の後方に、二つの二次検出器を設置したものである。二次検出器はそれぞれ CCD カメラと Photodiode である。単原子検出器から出た光をビームスプリッターで両方の二次検出器に信号を分岐する仕組みになっていた。CCD カメラのデータからは単原子検出器にイオンが衝突した座標が得られる。Photodiode ではイオンの飛行時間を取得出来る。これらにより検出されたイオンの X, Y 座標と飛行時間が同時に得られることとなった。

同時期に Cerezo らにより位置敏感型アトムプローブ(Position Sensitive Atom Probe; 以降 PSAP)が開発された[31]。この装置は検出器として位置敏感型検出器を用いた。それにより検出器で検出されたイオンの座標と飛行時間が同時に測定できるようになった。この装置の最大の長所は、これまでの APM ではスリットを通ったイオンのみが検出されることに対

して、スリットを使わないために分析可能な面積が広がったことである。

これにより試料から電界蒸発したイオンが二次元イメージとして得られた。さらに得られた二次元イメージを再構築することにより試料の構造が三次元的に表現でき、試料の構造を三次元的に分析することが可能になった。

表 1.1 に FEM, FIM, APM の特徴を比較して示す。

表 1.1 FEM, FIM, APM の特徴

	FEM	FIM	APM
印加する電圧	負電圧	正電圧	正電圧
検出粒子	電子	イオン (イメージガス由来)	イオン (試料由来)
空間分解能	~ nm	原子レベル	原子レベル
試料破壊	非破壊	非破壊	破壊

1.3.4 アトムプローブ顕微鏡を用いた分析例

前述のように APM は試料表面の原子が一個一個ずつイオン化されるために非常に高い空間分解能を持ち、微小領域に対して優れた分析手法である。APM は試料に正電圧を印加することから導電性が高い金属材料の研究分野に広く使われていたが、近年では電界蒸発のトリガーとしてパルスレーザーを用いることで、ポリマーや半導体のような導電性が低い試料の測定まで分析することが可能になり、幅広く用いられている。実際にどのような分野で APM が用いられているかについて分析例を挙げて説明する。

[金属材料分析]

APM は試料に正の高電圧を印加して試料表面から原子をイオン化させる原理から金属材料の分析に広く用いられた。高空間分解能を持つことからナノ構造を持つ磁性金属材料を分析し、構造解析を行った[14]。

[電子材料分析]

電界蒸発トリガーとしてパルスレーザーを用いることで、APM の分析対象として導電性が高い金属だけではなく半導体や絶縁体のような導電性が低い材料の分析が可能になった[32]。近年、電子材料がナノスケールで設計されることより高空間分解能を持つ分析手法が必要不可欠とされている。そのような材料に対して APM が有効な分析手法として用いられている[33, 34]。井上らは電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor, FET)の一種類である MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor)を APM で分析し、ドーパントされている As, P, B の元素の分布を得た[35]。

このように APM を用いることで電子材料の中に含まれているドーパントについての分析も可能である。

[金属触媒分析]

APM の高空間分解能と原子同定ができる利点から金属触媒についての研究も行われている。P.A.J. Bagot らは APM の装置内に反応チャンバを設置し、高圧力のガスの中に金属触媒を曝露させた後に、熱処理することで、金属触媒の変化についての観察を行った[16-18]。自動車排気ガスの中にある有害ガスの除去に使用される三元触媒を様々な温度及び圧力の NO ガスに曝露した結果、反応させた温度により最表面の三元触媒の組成が変化することが確認できた。この装置の利点は試料を大気中に曝露させることなく、チャンバ内で測定が行えることである。

当研究室でも APM の性能に着目し、金属触媒についての研究を行った。森田らは Pt-Pd の三元触媒について熱処理をした後に APM の測定を行い触媒劣化機構についての研究を行った[36]。さらに、触媒反応による生成物も APM を用いて観察できた[36]。触媒機能を持つ金属触媒(Pt-Pd)と触媒機能を持っていない金属(W)について、両方の試料にフェナントレン($C_{14}H_{10}$)という炭化水素を堆積させた後に熱処理して、触媒反応を進行させた。その後、試料を試料先端から深さ方向に APM 測定した結果、触媒機能を持つ Pt-Pd 触媒に接している炭化水素では、他の部分(Pt-Pd と接していない部分)と異なる質量スペクトルが得られた。触媒に接していない部分では、接している部分よりも質量が比較的に高い炭化水素由来のピークが得られた。それに対して触媒機能を持っていない W 試料では、W に接している部分と接していない部分両方で、ほぼ同じ形の質量スペクトルが得られた。この結果は触媒機能を持つ Pt-Pd と接している部分では触媒反応が起こり、堆積されたフェナントレンが分解され、質量数が比較的に低い炭化水素由来のピークが得られたためであると考えられる。このことから APM を用いると構造だけではなく反応まで観察可能であることが示唆された。

1.4 新規表面反応分析手法

この項では本研究の目的である活性サイトの観察及び解析までできる新規表面反応分析手法の概念及びそれを達成するための課題について述べる。

1.4.1 新規表面反応分析手法の概念

新規表面反応分析手法の最大の特徴は、装置の中で触媒反応を進行させることである。触媒反応による生成物を検出することで、触媒反応が起きた位置、すなわち活性サイトの位置を同定する。活性サイトの位置が確認できたら、試料を通常の APM 分析し、活性サイトの三次元構造解析をする。このように活性サイトの位置を同定する段階と、位置が確認できた活性サイトを構造解析する二段階で測定を行う。

新規表面反応分析手法を達成するためには APM だけではなく FIM の原理も用いる。APM では、試料自体がイオン化されるために触媒反応を起こすことが難しい。そこで、FIM の原理を用いて、イメージガスの代わりに反応物(反応ガス)を試料に吸着させる。試料表面に吸着した反応ガスを触媒反応により変化させ、その生成物をイオン化させて二次元イメージ化することで、活性サイトの位置を同定する。

活性サイトの位置同定及び構造解析の詳細を以下で述べる。

[活性サイトの位置同定]

新規表面反応分析手法では活性サイトを観察するために FIM の原理を用いる。FIM は第 1.3.2 項で説明したように、試料にイメージガスを噴射して、イオン化されたイメージガスを観察することで、試料表面上の構造が得られる分析方法である。

FIM を用いて活性サイトの位置を同定する概念図を図 1.5 に示す。金属触媒試料を加工し、先端の曲率半径を 100 nm 以下にする。チャンバに導入した試料付近に反応物である反応ガスを噴射し、試料の表面に吸着させる。その際、反応ガスが吸着する位置によりイオン化されるガスが異なる。活性サイトに吸着された反応ガスは触媒反応の進行により生成物に変わる。その生成物が吸着位置(活性サイト)から離れ、試料付近に生じている電界でイオン化される。一方活性サイト以外の位置(非活性サイト)に吸着した反応ガスは触媒反応が進行しないため、そのまま試料から離れ、反応ガスがイオン化される(図 1.5 (b))。両方のイオン化されたガスを検出し、活性サイトと非活性サイトの区別をつけることで活性サイトの位置を同定することが新規表面反応分析手法の一つ目の原理である。

通常の FIM では一種類のイメージガスを使用する。そのため検出されるイオンを区別する必要がない。それに対して、新規表面反応分析手法では生成物由来と反応ガス由来のイオンの検出位置から活性サイトの位置を決定するため、両方を区別する必要がある。しかし、二次元イメージだけでは、その位置に検出されたイオンが生成物由来か反応ガス由来かを区別することは困難である。

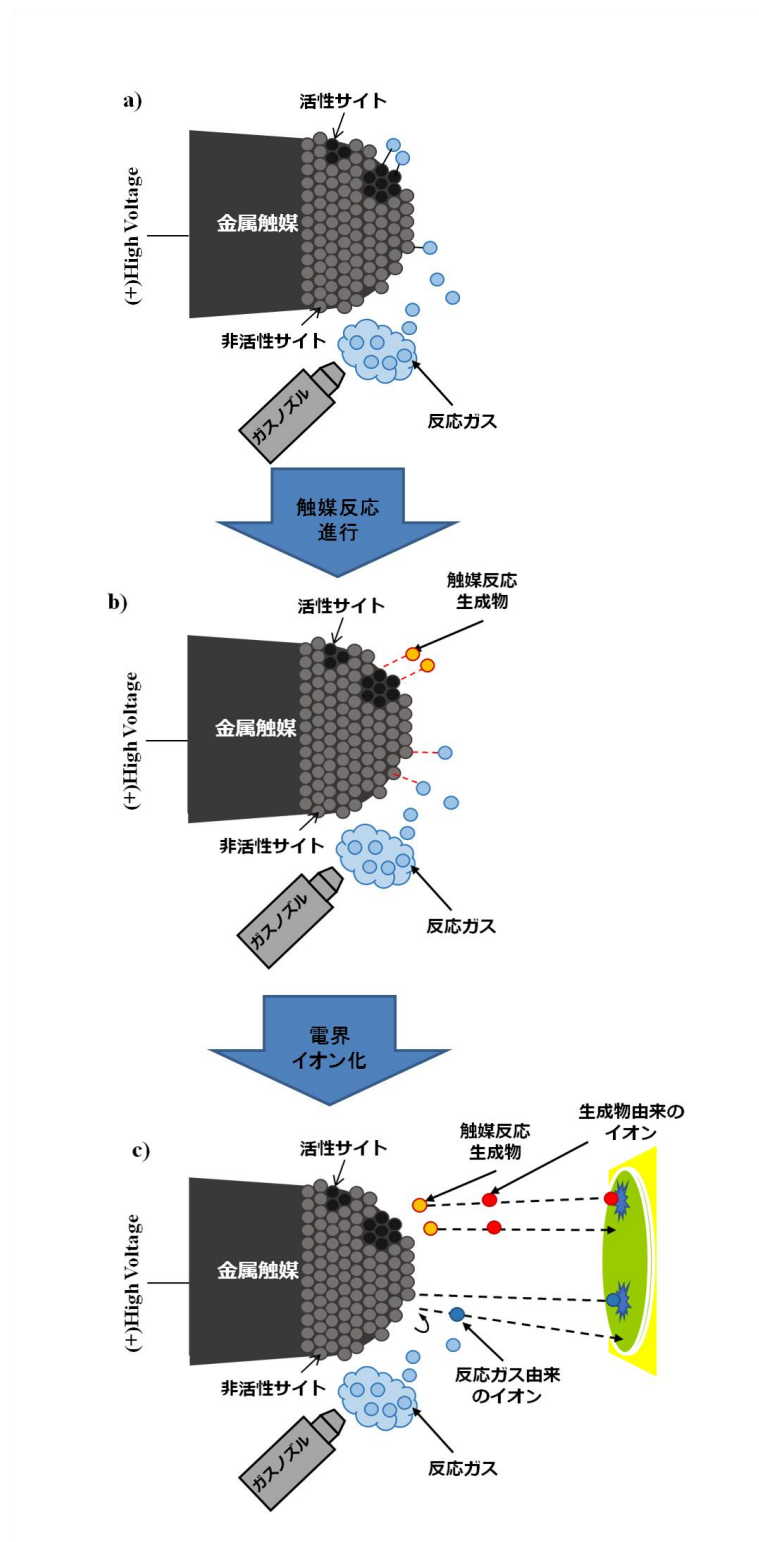


図 1.5 活性サイトの位置同定を行う際の概念図(1)

；a)反応ガスを試料付近で噴射し、試料表面上に吸着させる。b)触媒反応により活性サイトでは生成物が生じる。c)表面からガスが脱離しイオン化された後に検出される。

そこで、生成物由来のイオンと反応ガス由来のイオンを区別するために電界イオン化のトリガーとしてパルスレーザーを用いる。パルスレーザーを用いることで、各イオンの飛行時間が得られ、生成物由来か反応ガス由来かの区別が可能になる。得られた二次元イメージと質量スペクトルを組み合わせることにより、触媒反応が起きた位置、すなわち活性サイトの位置が確認できる(図 1.6)。

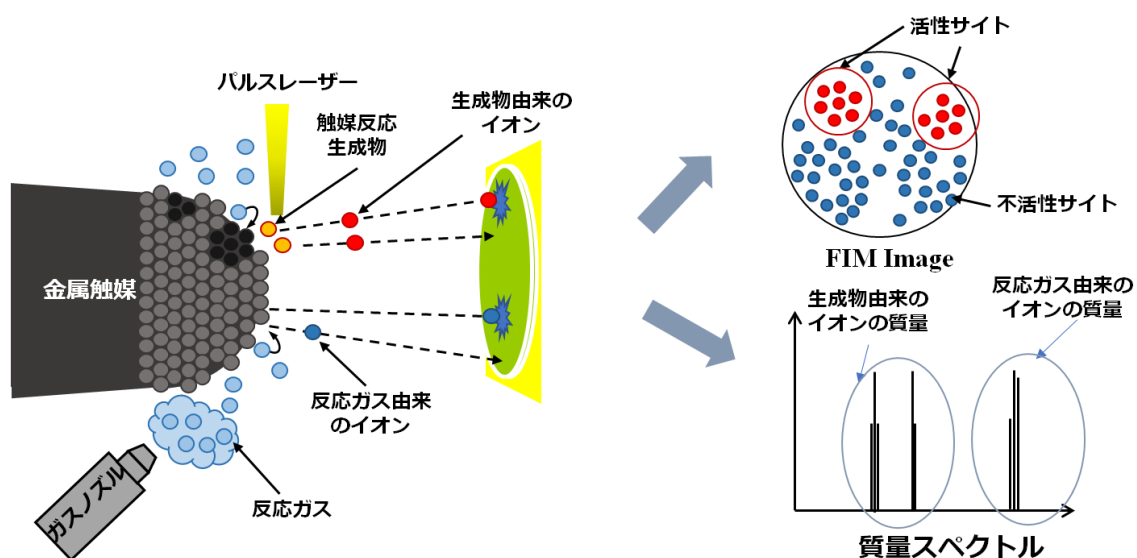


図 1.6 活性サイトの位置同定を行う際の実験の概念図(2)

;パルスレーザーをトリガーとして使用することで質量スペクトルが得られ、生成物か反応ガスかの区別が可能になる。

[活性サイトの構造解析]

FIM の原理を用いて、活性サイトの位置を同定した後、反応ガスの供給を止めて通常の APM 分析を行うことが新規表面反応分析手法の 2 つ目の原理である(図 1.7)。APM の結果から、表面だけではなく内部までの活性サイトやその周辺の原子の配列が確認できて、触媒機能を持つ位置は他の位置に比べて同のような構造を持つか解析できる。得られた 2 つの測定結果を組み合わせることにより、どのような構造を持つと活性サイトとして働くかを原子レベルで分析可能になる。

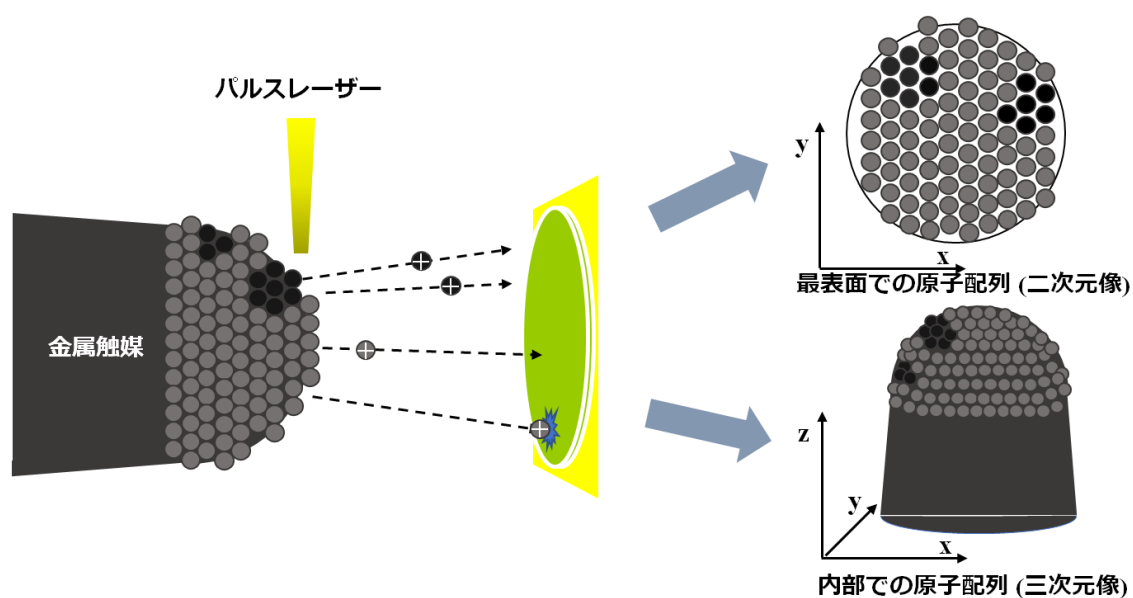


図 1.7 活性サイトの構造解析を行う際の実験の概念図(3)
;FIM から得られたデータと APM で得られたデータを比較することで
活性サイトの構造解析を行う。

1.4.2 新規表面反応分析手法の分析対象及び得られる情報

新規表面反応分析手法は APM 装置をベースとして改良した装置で測定する。APM 装置は高真空度が必要である。さらに、試料形状が針状である制限がある。このような理由から新規表面反応分析手法での測定対象とする触媒反応は、触媒が固体触媒であり、反応物はガスである不均一触媒反応に限られる。不均一触媒反応の例として自動車排気ガスの中に含まれている窒素酸化物や一酸化炭素などの有害物質を除去するための三元触媒がある。

触媒反応性は固体触媒表面の三次元構造により異なる。新規表面反応分析手法を用いると次のような知見が得られると考えられる。単一金属の触媒の場合には、ステップやキンクのような表面上の構造の違いによる触媒反応性を観察可能である。さらに、合金触媒の場合には、三次元構造だけではなく周辺の原子配列による触媒反応性の違いを観察可能である。このように新規表面反応分析手法が開発されると金属触媒反応のメカニズムを理解するために非常に重要である、三次元構造による触媒反応性の違いを観察することが可能になる。

1.4.3 新規表面反応分析手法開発に当たっての課題

新規表面反応分析手法で最大の特徴はチャンバ内で触媒反応を起こし、その生成物から活性サイトの位置を同定することである。これを実現するためにはチャンバ内で、触媒反応が起こる条件を達成することが必須となる。

触媒反応を起こして、その生成物を有意義に検出するためには、触媒表面上にある活性サイトに反応物の吸着量を増やし、さらに触媒反応が起こる温度条件を達成することが必要である。しかし、新規表面反応分析手法のベースになる APM または FIM 装置は高真空装置であり、原子レベルの高空間分解能を実現するためには試料の冷却が必要である。この項では新規表面反応分析手法を開発するために解決しなければならない課題について説明する。

[反応ガス分圧(反応物の吸着量)]

触媒反応による生成物を検出するためには、金属触媒の表面上にある活性サイトに反応物(反応ガス)の吸着量を増やし、生成物の量を増やすことが重要である。もし、生成物の量が少ない場合、S/N により生成物の確認ができないことがある。金属触媒付近での反応物(反応ガス)の数、すなわち反応物の分圧が高いことが必要である。しかし、新規表面反応分析手法で使用する FIM と APM、特に APM の場合には、高真空度が必要な装置である。チャンバ内で触媒反応を起こすために噴射される反応ガスにより、装置内の圧力が上昇し、真空度が悪化する。真空度が悪化した場合、測定には以下のような問題が生じる。

APM または FIM では、イオン化された原子(試料)あるいはイメージガスが飛行して検出されることにより、試料の情報を得る。そのために放出されたイオンは残留ガスに衝突せずに、検出器まで飛行することが必要である。イオンが残留ガスとの衝突がせずに、飛行

できる距離の平均値を平均自由行程(Mean Free Path; 以降 MFP)という。MFP はチャンバ内の圧力により決まり、次の式で見積もることが可能である。表 1.2 に各圧力における MFP を示した。

$$MFP \approx \frac{0.66}{p} \text{ (単位: cm)} \quad \dots\dots \text{式 1.6}$$

ここで p は圧力であり単位は Pa である。表 1.2 から、大気圧の際の MFP はおよそ 6 nm であることに対して、高真空度(圧力: 1.01×10^{-5} Pa 以下)ではおよそ 6×10^4 cm である。本研究で用いる装置の試料先端から検出器までの距離は 11.0 cm であるため、MFP を考慮するとチャンバ内の圧力は 5.5×10^{-2} Pa 以下が必要である。反応ガスをチャンバ内に噴射することにより圧力が上昇した際には、触媒反応による生成物が検出されない可能性があるため、試料付近のみ反応ガス分圧を高くしながら、チャンバ全体の圧力の悪化は最小限にすることが非常に大事である。

表 1.2 各圧力での平均自由行程

	圧力(Pa)	平均自由行程(cm)
大気圧	1.01×10^5	6.53×10^{-6}
低真空	1.01×10^3	6.53×10^{-4}
	1.01×10^2	6.53×10^{-3}
中真空	1.01×10^0	6.53×10^{-1}
	1.01×10^{-1}	6.53
高真空	1.01×10^{-3}	6.53×10^2
	1.01×10^{-5}	6.53×10^4
	1.01×10^{-7}	6.53×10^6
	1.01×10^{-8}	6.53×10^7

[温度条件]

触媒反応は基本的に室温または高温で進行することが一般的である。しかし FIM 及び APM では、原子レベルの空間分解能を持つためには試料の冷却が必要である。FIM イメージの空間分解能は試料温度に大きく影響を受ける。試料が冷却されていないまま、FIM を測定すると、イオン化されたイメージガスがエネルギーを持つため、各イオンの飛行軌道が変わる。それにより、同じ位置で放出されたイオンでも検出位置が異なり、空間分解能が悪化される。新規表面反応分析手法では活性サイトを原子レベルで観察することが目的であるため、試料温度の上昇による空間分解能の低下を最小限にすることは非常に大事である。そのために、実際に触媒反応が起こる温度まで一瞬で試料を加熱し、すぐに冷却する

ことにより、空間分解能の低下を最小限にする必要がある。

[再構築の精度向上]

APM は検出器で得られた X, Y 座標及び検出された順番を基に、試料中での原子位置を決定する、再構築と呼ばれる計算を用いて試料の構造解析を行う。再構築過程について第二章で詳しく説明するが、イオンの試料上の位置は、試料の軸のある任意の点から検出された位置を結ぶ直線で飛行したと仮定して計算を行う[37, 38]。さらに試料の形状は理想の形状(半球状)であると仮定し、測定中は相似の半球のままで曲率半径だけが大きくなると仮定して計算を行う。

単一金属をパルス電圧のみで電界蒸発させた場合、電界蒸発の順番は試料付近の電界の強さによって決まるために、この再構築法でも大きな問題はないが、パルスレーザーをトリガーとして使用する場合、または電界蒸発値が異なる元素を含む多元素材料の場合には、試料の形状が測定中に変化する。再構築過程では、このような試料の変化を計算に反映することが難しいため、再構築で得られた結果と本来の構造とは違いが生じる可能性が考えられる。新規表面反応分析手法では活性サイトの構造を面方向だけではなく深さ方向でも原子レベルで構造解析できることが必要であるために再構築の精度は非常に重要となる。

1.5 本研究の概要

本研究では、前述のような課題を一つずつ解決しながら、金属触媒表面に存在する活性サイトの構造解析が可能な新規表面反応分析手法の開発を目指した。

新規表面反応分析手法を達成するためには図 1.8 のような段階で研究を進める必要があると考えられる。

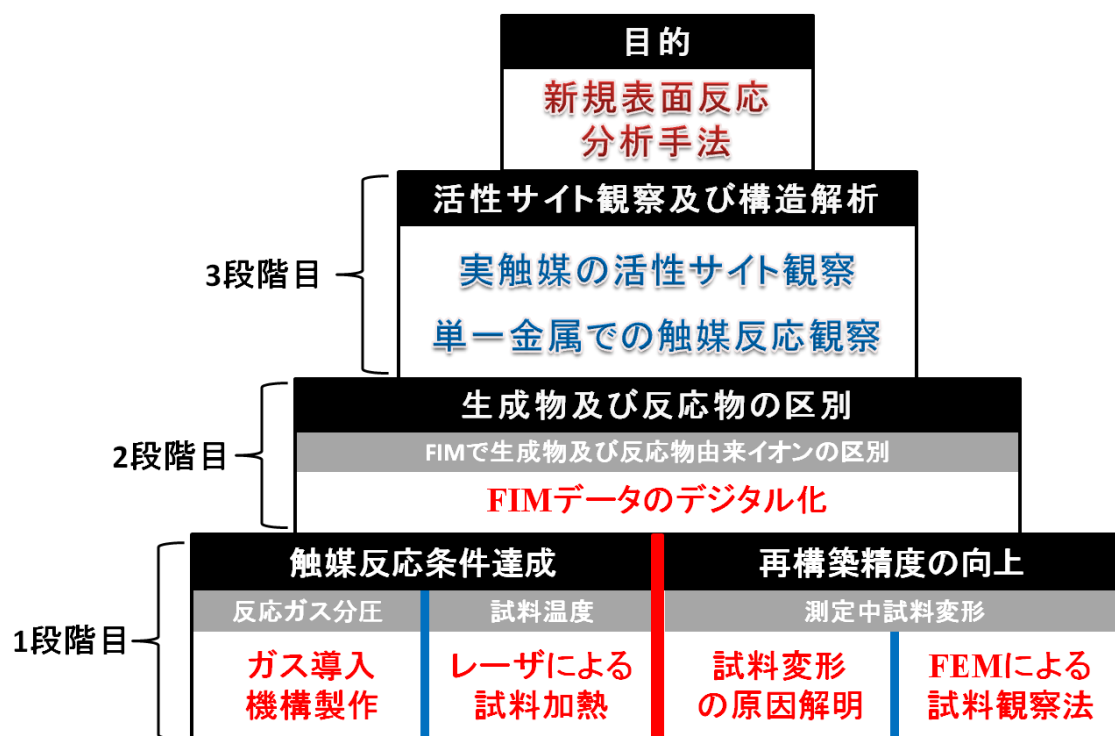


図 1.8 本研究の概要

本研究では 1, 2 段階目までの研究を行った。

新規表面反応分析手法を達成するための 1 段階目は、チャンバ内で触媒反応が起こる条件を達成できることである。第 1.4.3 項で述べたように、触媒反応による生成物を検出するためには、金属触媒の表面上にある活性サイトに反応物(反応ガス)の吸着量を増やし、生成物の量を増やすことが重要である。さらに、試料温度を触媒反応が起こる温度まで加熱する必要もある。しかし、新規表面反応分析手法のベースとなる APM または FIM は高真空度が必要な装置であり、さらに高空間分解能を得るためには試料を冷却(当装置では 60 K)する必要がある。この課題を解決するために試料付近のみ反応ガスの分圧が高く、チャンバ全体の真空度の悪化を最小限に出来るガス導入機構を製作した。さらに、電界蒸発のトリガーとして用いるパルスレーザーで試料温度を瞬間的に加熱する方法を考案した。

新規表面反応分析手法を達成するためのもう一つの課題として再構築精度の向上がある。新規表面反応分析手法では、活性サイトの原子配列のみならず、その周辺の原子配列まで

はっきりと区別できるような高空間分解能が必要である。しかし、パルスレーザーを電界蒸発のトリガーとして用いる際に試料が変形し、再構築の精度が低下する。その課題を解決するために、始めに試料変形の原因を解明した。次いで、**FEM** を用いて測定中の試料形状を予測できる新しい試料形状観察法を考案した。

2 段階目は活性サイトの位置を同定する際に用いる **FIM** データのデジタル化である。**FIM** は通常、蛍光板を検出器として使用するために写真または動画のようなデータしか得られない。新規表面反応分析手法では、検出されたイオンが生成物由来か反応物由来かを区別することで活性サイトの位置を同定する。生成物由来か反応物由来かを区別するためには、質量スペクトルの取得が必須である。そのためには **FIM** データのデジタル化が必要である。そこで、**APM** 測定に用いられる位置敏感型検出器を **FIM** 測定でも用いることにし、実際に **FIM** 測定を行った。この結果、検出されたイオンの強度が得られ、さらにパルスレーザーを電界イオン化のトリガーとして使用することで質量スペクトルも取得可能になった。本論文ではこの 2 段階目までの研究を行った。

本論文ではまだ実現されてはいないが、本研究で改良した **APM** 装置を用いて触媒機能を持つ単一金属を触媒条件下で反応させ、その生成物を観察することで単一金属の三次元構造(ステップ、キンクのような)での触媒反応性の違いが観察できると考えられる。さらに、実触媒も新規表面反応分析手法で観察し、活性サイトの構造解析を行うことで新規表面反応分析手法は確立できると考えられる。

1.6 論文構成

本論文は全 7 章で構成されている。第 1 章では研究背景及び本研究の目的である新規表面反応分析手法の概要及び実現するまでの課題について述べた。第 2 章では本研究で使用する APM 装置について簡略に説明する。第 3 章から第 6 章までは第 1 章で述べた新規表面反応分析手法を実現するための課題を解決するために行った研究およびその結果について述べる。

第 3 章では、反応ガスをチャンバに導入する際に課題となるチャンバ全体の真空度の悪化を最小限にしながら、金属触媒の周辺のみ反応ガス分圧を高くする方法についてシミュレーションし、それに基づいて実際に反応ガスを噴射するガス導入機構の設計及び製作について述べる。

第 4 章では、触媒反応の際に必要な温度まで試料を加熱しながら、FIM と APM の空間分解能の悪化を最小限に抑えるための方法について検討した。パルスレーザーを熱源として使用することを考案し、パルスレーザーによる試料温度変化についてのシミュレーション及びその結果について述べる。

第 5 章では、パルスレーザーを用いる際に起こる試料変形の原因解明や測定中の試料形状が予測できる FEM を用いた試料形状観察方法の検討及びその結果について述べる。

第 6 章では、新規表面反応分析手法で活性サイトの位置を同定するために用いる FIM の改良及びパルスレーザーを用いた電界イオン化について述べる。

最後の第 7 章では、これまで行った研究及びその成果をまとめるとともに、今後の展望について述べる。

[参考文献 (第一章)]

- [1] D. Chatterjee *et al.*, *Faraday Discuss.* **119**, 371 (2001).
- [2] P. Granger *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **228**, 241 (2005).
- [3] H.S. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **108**, 105 (1925).
- [4] M. Boudart, *Adv. Catal.* **20**, 153 (1969).
- [5] T. Zambelli *et al.*, *Science* **27**, 1688 (1996).
- [6] Z. Hu *et al.*, *J. Catal.* **174**, 13 (1998).
- [7] S. A. French *et al.*, *Topics in Catalysis* **24**, 161 (2003).
- [8] T. Tayano *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **420**, 228 (2016).
- [9] A. Zitolo *et al.*, *Nature Mater.* **14**, 937 (2015).
- [10] Z. Qu *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **393**, 182 (2014).
- [11] T.F. Jaramillo *et al.*, *Science* **317**, 100 (2007).
- [12] E.W. Müller *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 83 (1968).
- [13] J.A. Paintz, *Crit. Rev. Solid State* **5**, 153 (1975).

- [14] D.J. Larson, *Thin Solid Films* **505**, 16 (2006).
- [15] D. J. Larson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 726 (2000).
- [16] P.A.J. Bagot *et al.*, *Surf. Sci.* **600**, 3028 (2006).
- [17] P.A.J. Bagot *et al.*, *Surf. Sci.* **601**, 2245 (2007).
- [18] P.A.J. Bagot *et al.*, *Surf. Sci.* **602**, 1381 (2008).
- [19] R.H. Fowler *et al.*, *Proc. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **119**, 173 (1928).
- [20] J.R. Oppenheimer, *Phys. Rev.* **31**, 67 (1928).
- [21] R. Latham *et al.*, *J. Phys. D Appl. Phys.* **19**, 699 (1986).
- [22] 塚田 捷 編, “表面における理論Ⅱ、吸着と動的過程”(丸善, 1995).
- [23] E.W. Müller, *Naturwiss.* **29**, 533 (1941).
- [24] E.W. Müller, *Z. Phys.* **31**, 136 (1951).
- [25] D.G. Brandon, *Br. J. Appl. Phys.* **14**(8), 474 (1963).
- [26] E.W. Müller *et al.*, *Phys. Rev.* **102**(3), 624 (1956).
- [27] B. Gault *et al.*, “Atom Probe Microscopy”(Springer Science+Business Media, New York, 2012)
- [28] M.K. Miller, “Atom Probe Tomography Analysis at the Atomic Level”(Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000).
- [29] J.A. Paintz, *Rev. Sci. Solid State*, **5**, 153 (1975).
- [30] J.A. Paintz, Field desorption spectro. US Patent No.3, **868**, 507 (1975).
- [31] A. Cerezo *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 862 (1988).
- [32] T.J. Prosa *et al.*, *J. Microscopy* **237**, 155 (2010).
- [33] P. P. Choi *et al.*, *Ultramicroscopy* **111**, 518 (2011).
- [34] T.F. Kelly *et al.*, *Rev. Mater. Res.* **37**, 681 (2007).
- [35] K. Inoue *et al.*, *Ultramicroscopy* **109**, 1479 (2009).
- [36] M. Morita *et al.*, *e-J. Sur. Sci. and Nanotech.* **12**, 145 (2014).
- [37] P. Bas *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **87-88**, 298 (1995).
- [38] H.N. Southworth *et al.*, *Surf. Sci.* **75**(1), 129 (1978).

第二章 アトムプローブ顕微鏡装置

第二章では本研究で使用する APM 装置について述べる。さらに試料作製法と再構築過程についても説明する。

2.1 排気システム及びチャンバ構造

APM は試料表面から放出されたイオンを測定するために高真空度が必要とされる。チャンバ内の真空度が悪い場合には測定に問題が生じる。第 1.4.3 項で説明したように、放出されたイオンが残留ガスと衝突せずに、検出されるためには高真空度が必要である。さらに、真空度が悪化した際にもう一つの問題がある。APM では試料最表面の原子がイオン化され、検出されることで試料の三次元構造解析が可能である。しかし、チャンバ内の残留ガスにより真空度が悪化された場合、残留ガスが試料表面に吸着してイオン化されるために測定結果に影響を与える。ある一定の圧力 p (単位: Pa)で残留ガスが試料表面に一層吸着までの時間 (単位: sec)は以下の式で見積もることができる。

$$L = \frac{3 \times 10^{-4}}{p} \text{ (単位 : sec)} \quad \dots\dots\dots \text{式 2.1}$$

チャンバの圧力が 10^{-4} Pa では約 3 秒以内に試料表面に残留ガスが一層吸着されることに對して、 10^{-7} Pa では約 3×10^3 秒(およそ 50 分)となり、試料の観察が可能になる。このようにチャンバの圧力が測定の結果に影響を与えないようにするために、当装置では高真空度を維持できるような排気システム及びチャンバ構造をしている。

本研究で使用する APM 装置の排気システムおよびチャンバの構造を図 2.1 に示す。

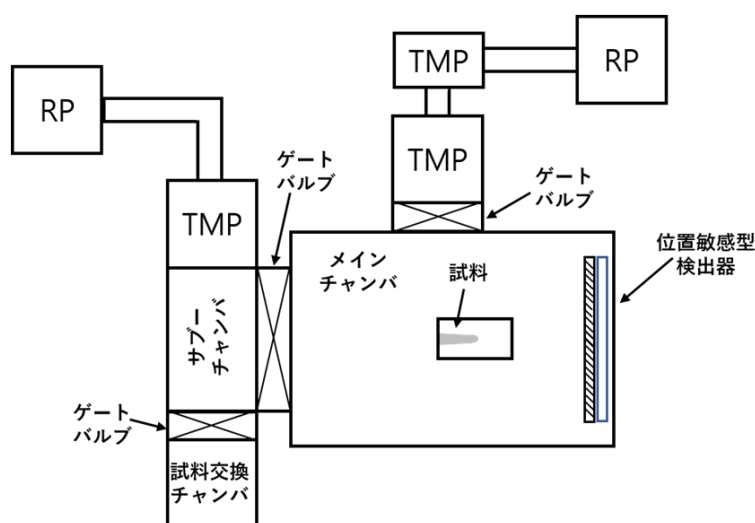


図 2.1 本研究で使用する APM 装置の排気システム及びチャンバ構造

当装置では試料や検出器付近を高真空状態にするために3室構造をしている。1室目は作製した試料を装置内に導入する試料交換チャンバである。試料交換チャンバは試料交換の際に大気圧からターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump; 以降TMP)が問題なく作動出来る圧力(10^0 Pa 以下)に素早く排気できるよう交換室の大きさを他のチャンバと比べて小さくした。試料交換チャンバの排気はロータリーポンプ(Rotary Pump; 以降RP)を使用する。

2室目は試料交換チャンバから導入した試料を一定の時間待機させるためのサブチャンバである。試料によっては試料から放出されるガス(Out gassing)があるために、試料をすぐにメインチャンバに導入すると試料から放出されるガスにより真空度が悪化する。それを防ぐため、試料からの放出ガスがなくなるまでサブチャンバで待機させる。サブチャンバは試料をメインチャンバに導入する際、メインチャンバと完全に繋がるために高真空度が必要である。そのためにサブチャンバはRPおよびTMPを用いて排気する。

3室目は実際に試料を測定するメインチャンバである。メインチャンバには試料以外にも検出器があるため高真空度を常に維持する必要がある。本装置では2台のTMPを直列に繋ぐ方式(タンデム)で排気システムを構成している。TMPをタンデムにしたことにより排気速度が速くなり、さらにRPからの排気ガスの逆流を防げる。このような排気システム及びチャンバ構造を用いることで、本装置のメインチャンバの圧力は 1.0×10^{-7} Paの高真空度を維持している。

2.2 試料ホルダー及び冷却機構

2.2.1 電極一体型試料ホルダー

APM 測定の際に試料の前方には微小局所電極(引出電極)を配置する。引出電極を使用することにより試料に印加する電圧を下げられる[1]。試料に印加する電圧が下がることにより試料破壊を防げる長所を持つ。

第 1.3.1 項で述べたように、電界放射による電流密度は金属の仕事関数に非常に敏感である[2]。そのため本装置では引出電極の材料として仕事関数が高い白金(仕事関数: 5.30 eV)を使用した。

引出電極の中心には直径 100 μm の穴(アパーチャ)が開いており、試料から放出されたイオンがアパーチャを通して検出器まで飛行する。引出電極のアパーチャの形状によっては電界が歪み、試料から放出されたイオンの飛行軌道が変わる可能性がある。そのために、アパーチャは非常に精密に作製する必要がある。

アパーチャを作製するためには収束イオンビーム(Focused Ion Beam; 以降 FIB)加工装置を使用する。FIB 加工装置では非常に細く収束したイオンビームを試料に照射することが可能であり、そのイオンビームが試料に照射されると試料の原子がイオン化されて放出されることにより加工される。この FIB 加工装置を用いて引出電極のアパーチャを開けることも可能である。実際に FIB 加工装置を用いて作製した引出電極のアパーチャの形状は図 2.2 の通りである。

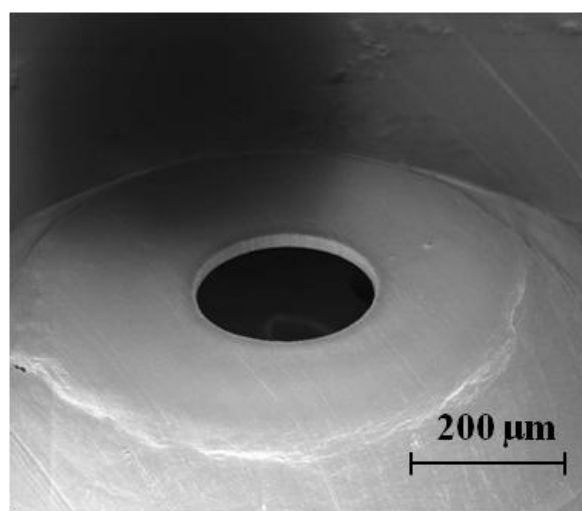


図 2.2 FIB 加工装置で作製した引出電極の形状
；イオン励起の二次電子イメージ

APM 測定をする際に、試料の先端が引出電極のアパーチャーの中心に位置することは非常に重要である。試料先端の位置とアパーチャーの中心が一致しない場合、試料から放出されたイオンが引出電極に衝突して検出されないことがある。市販装置ではピエゾ素子を用いて分析チャンバの中で引出電極のアパーチャーの位置を試料先端に合わせる。ピエゾ素子を用いることで、非常に正確に引出電極と試料の位置合わせが可能になるという長所を持つ一方、チャンバ内の構造が複雑になるという短所もある。

そこで本研究室では、以前引出電極と試料が一体になっている電極一体型試料ホルダーを開発した[3]。試料ホルダーと電極が一体型になっていることで、試料先端と引出電極の位置合わせを大気雰囲気下で行える。試料先端と引出電極の位置合わせは微調整が可能なマイクロメーターが付いた台に試料ホルダーを乗せ、試料先端と引出電極の位置を顕微鏡で見ながら行う。引出電極と試料の位置合わせをチャンバの外で行えることでメインチャンバの構造が非常に単純になるという大きなメリットがある。

試料ホルダーが引出電極と一体型であるために試料と試料ホルダーとの絶縁は非常に大事である。そこで電極一体型ホルダーでは、試料を固定する部分と固定された試料を覆う部分との間に絶縁体を挟んで試料と試料ホルダー間の絶縁を取る。その構造を図 2.3 に示す。試料と試料ホルダーは絶縁体により完全に絶縁されており、試料だけ電圧導入部を介して高電圧が印加される。さらに試料ホルダーの大部分の材質は熱伝導性が高い銅であるために、試料の急速な冷却や低温を維持することができる。試料の冷却機構については後述する。

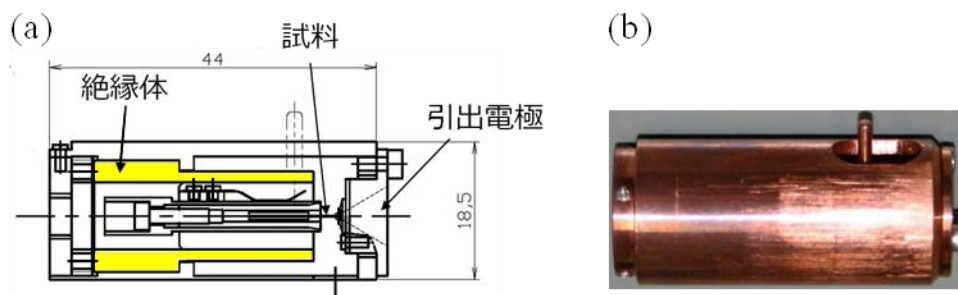


図 2.3 電極一体型試料ホルダーの構造

;(a) 電極一体型試料ホルダーの設計図, (b) 実際の形状

2.2.2 冷却機構

APM 測定では検出された位置から再構築を行い試料の構造を解析する。試料表面から放出されたイオンは試料の法線方向に飛び出すと仮定し再構築を行う。しかし、試料が冷却されていない場合、原子は熱エネルギー(振動)を持っているため、その熱エネルギーを持つ状態で放出されたイオンは試料の法線方向とは異なる方向で放出される可能性が大いにあり得る。それは分析精度・空間分解能の低下を招く。それを防ぐために APM 測定では試料を冷却し、測定中にもその温度を維持することが非常に大事である。一般に、試料温度が 100 K 以下での測定が望ましいとされている[4]。

本装置でも熱エネルギーによる空間分解能の低下を防げるために冷却機構を導入した。冷却に使用する冷媒は液体ヘリウムであり、冷凍機で液体ヘリウムを循環させる。試料ホルダーを冷凍機に直接繋いで直接冷却すると冷却までの時間が短縮される利点があるが、液体ヘリウムの循環で生じる振動により試料破壊が起こることが問題である。そのために、試料ホルダーを直接冷凍機に繋ぐのではなく、冷凍機から網状の銅メッシュを試料ホルダーに繋ぐことにより除振され、振動による試料破壊を防げている(図 2.4)。

さらに試料ホルダー及び試料ステージ(試料ホルダーをメインチャンバに固定するための部品)の材質を熱伝導率が高い銅で製作することにより、冷却までにかかる時間を短縮した。この冷却機構を用いることで冷却開始から 2 時間後には、試料の温度が 60 K まで下がることを確認した。

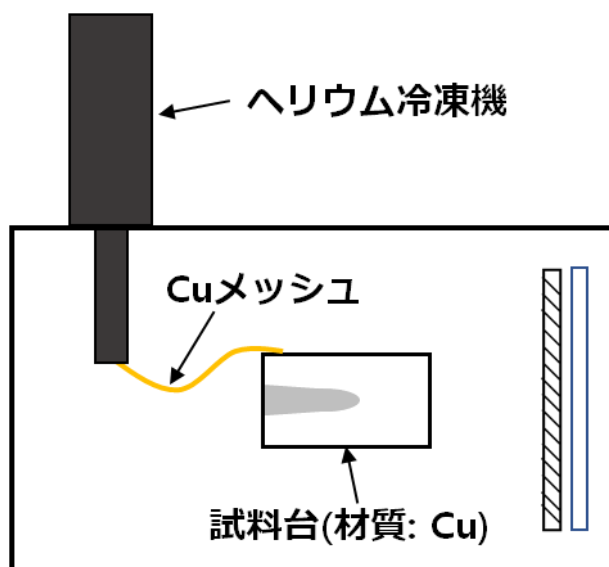


図 2.4 当装置で用いる試料冷却機構の模式図

2.3 電界蒸発トリガー

2.3.1 パルス電圧

APM 測定では電界蒸発の原理を用いて原子をイオン化し、そのイオンの同定を行うために ToF-MS を質量分析計として使用する。ToF-MS を使用する際には、検出されたイオンがいつ試料から放出されたかを知らなければならない。ToF-MS を使用する他の分析手法、たとえば ToF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)の場合は、一次イオンビームをパルス化することにより、イオンが放出された時間を把握する。そこで APM では、イオンの放出時間を把握するために、電界蒸発のトリガーとしてパルス電圧を用いる。

パルス電圧を電界蒸発のトリガーとして使用する際には、予め試料に電界蒸発しない程度の高い電圧を印加する。その後、電界蒸発に必要な電圧分をパルス化で印加することにより、パルス電圧が印加された時のみ試料表面の原子がイオン化される。パルス電圧を制御系のパーソナルコンピュータと同期することによりパルス電圧が印加された瞬間を確認できる。このことにより、イオンの飛行時間が得られて元素同定が可能になる。

本装置でもパルス電圧を導入している。パルス電圧の性能は表 2.1 の通りである。

表 2.1 パルス電圧の性能

繰り返し周波数(kHz)	< 1.5
出力電圧(kV)	± 3
パルス幅(ns)	< 10
パルスの立ち上り時間(ns)	< 3

2.3.2 パルスレーザー

近年、極短パルスレーザーを用いて APM 分析が行われている[5]。パルス電圧を電界蒸発トリガーとして使用する際には、金属試料のような高い導電性を持つことが必要であり、半導体や絶縁体などの導電性が低い試料には適用が難しい。その問題を解決するために電界蒸発のトリガーとしてパルスレーザーを用いることが考案された[6]。レーザーのパルス幅はナノ秒[7]、ピコ秒[8]、近年ではフェムト秒[5, 9]の極短パルスレーザーを用いるようになった。

パルスレーザーを用いることの最大のメリットはパルス電圧で測定が困難であった導電性が低い材料の測定も可能になったことであり、これで APM の適用範囲が広がった。さらに、電圧パルスに比べてパルスの立ち上がりと立ち下りが急で、パルス照射時間が非常に短いために、質量分解能が向上できるという利点もある。電界蒸発はパルス電圧やパルスレーザーが印加または照射された瞬間から起こり始め、パルスの中で原子は電界蒸発し続ける。そのため、パルスの立ち上がりの時にイオン化された原子と立ち下りの時にイオン化された原子の間にはわずかではあるが時間差があり、質量分解能に影響を与える。高質量

分解能を得るためには、イオンの放出時間差をできる限り短くすることが重要であり、そのことでパルス照射時間が短く、パルスの立ち上がりと立下りが急であるパルスレーザーの方がパルス電圧に比べて質量分解能が高くなる。さらに、電圧パルスではイオン化際の試料電位を正確に決めることができない。電圧パルスの場合には、質量分解能を上げるためには、エネルギー補償型質量分析器が必要であり、質量分解能が向上されるが測定できる面積が少なくなる。

我々の研究室も APM 開発の当初から極短パルスレーザーの利点に着目し、フェムト秒パルスレーザーを導入した。パルスレーザーは Fianiumu 社製のレーザーを使用し、その基本性能は表 2.2 の通りである。さらに基本波である波長 1064nm のレーザーだけではなく、光学系を通して 532 nm の波長のレーザーも発生することができる。

本装置では、レーザーの照射位置は試料と検出の位置関係に影響を与えないようにするために試料の側面から照射することにした(図 2.5)。レーザーが試料先端に照射されるように試料ホルダーの側面には穴を開け、そこからレーザーが試料に照射される。

パルスレーザーは電界蒸発が起こる試料先端に照射されることが必要である。レーザーと試料の位置合わせは CCD カメラの画像で照射位置を確認し、レーザーの位置を動かして行う。レーザーを効率よく通過させ、メインチャンバの高真空度を保つためにサファイアガラスを通してレーザーは試料に照射される。

表 2.2 パルスレーザーの性能

繰り返し周波数(MHz)	～50
パルス幅(fs)	300
波長(nm)	1064
パルスエネルギー(nJ/pulse)	60
集光径(μm)	20

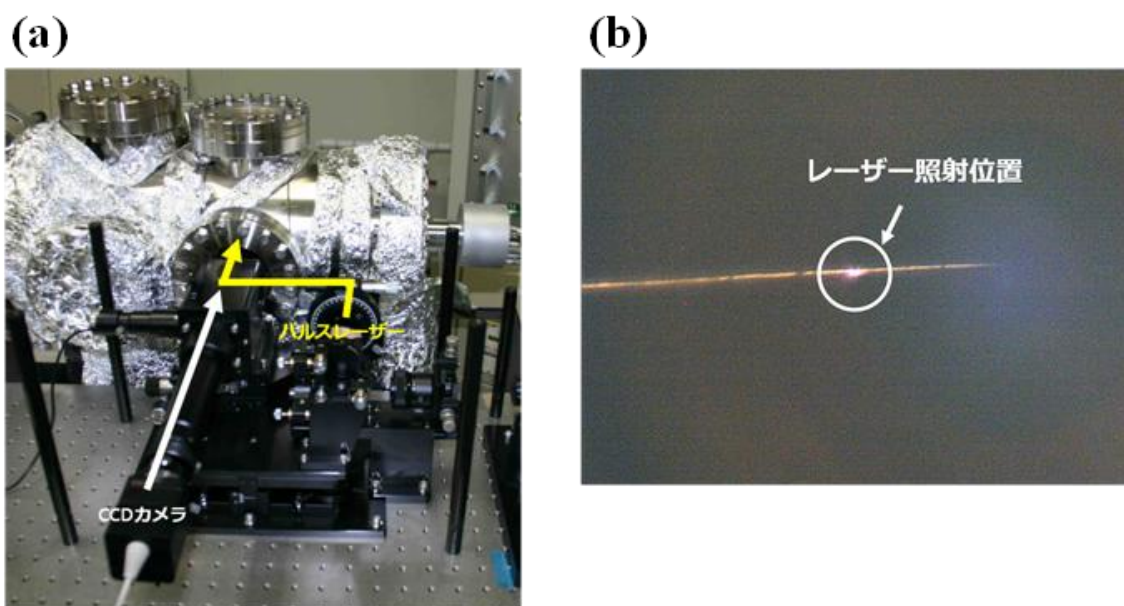


図 2.5 同軸の CCD とパルスレーザー及び
レーザー照射位置確認のための CCD 画像
；(a) 同軸の CCD カメラとパルスレーザー，
(b) 試料と照射されたパルスレーザースポット

2.4 検出系

2.4.1 位置敏感型検出器

第 1.3.3 項で述べたように、三次元アトムプローブは位置敏感型検出器を用いることで発展してきた[10]。位置敏感型検出器を使用することで、イオンの検出位置と飛行時間を同時に得ることが可能になり、広い面積で試料の情報が得られた。

様々な位置敏感型検出器がある中で、近年では殆どの APM 装置でディレイライン型検出器(Delay Line Detector; 以降 DLD)を二次元検出器として使用する。DLD の一般的な構造を図 2.6 に示す。

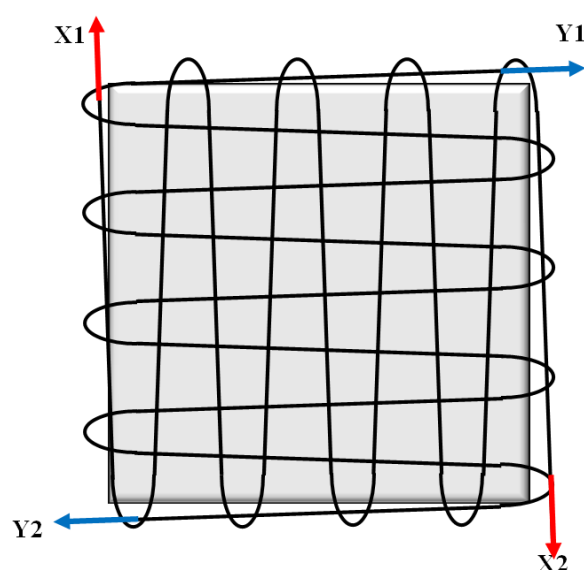


図 2.6 近年の APM 装置で用いられる DLD の一般的な構造

DLD は銅線とその銅線を支えるための金属板で構成されている。銅線は X, Y それぞれの軸に応じて巻かれる方向が異なる。X 軸の場合は上下方向で巻かれており、Y 軸は左右方向で巻かれている。両方の銅線の間は接触を防ぐために一方が前方で巻かれており(X 軸)、もう一方は後方(Y 軸)である。そのために銅線の長さが異なり、それを補正する値が必要である。さらに銅線を支えている金属板と銅線では印加される電圧値が異なるために両方の間には絶縁体が置かれている。

DLD の前面には 2 枚の Micro Chanel Plate(以降: MCP)が設置されている。MCP では、MCP 前面に衝突したイオンまたは電子を MCP のチャンネルにより増倍し、電子の集まり(電子束)を作る。電子束は DLD の各銅線に衝突して、電流を発生させる。DLD には一定の電流が両方の端に流れており、MCP から出た電子束が DLD に衝突することにより、電流が瞬間的に上がる。その上昇した電流が両端に到達する時間は、電子束が衝突した位置により異なる。その時間差を計算することにより X, Y の座標が算出できる(図 2.7)。

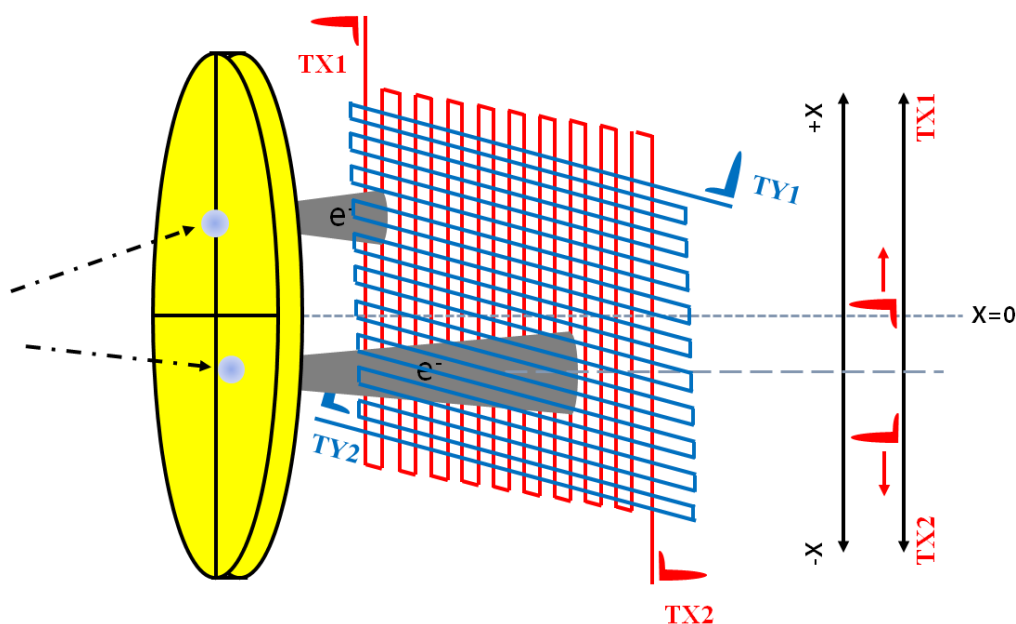


図 2.7 DLD の検出位置計算の概念図

;MCP で倍増された電子束が DLD のある位置に当たるとその位置から両端 (X_{1,2} と Y_{1,2}) 方向に電流が流れる。その到達時間により検出 X 座標を算出できる。(Y 軸については X 軸と同様なので省略)

X, Y 軸それぞれの両端への電流の到達時間から検出位置は次のような式で示される[11]。

$$X_D = L_X \frac{TX_2 - TX_1}{2T_{pX}} \quad \dots\dots\dots \text{式 2.2}$$

$$Y_D = L_Y \frac{TY_2 - TY_1}{2T_{pY}} \quad \dots\dots\dots \text{式 2.3}$$

ここで L_X と L_Y は X 軸と Y 軸の銅線の長さ、 TX_1 , TX_2 , TY_1 , TY_2 は X, Y 軸の電流が両端に流れるまでの時間、 T_{pX} , T_{pY} は中心から端まで電流が流れる時間である。式 2.2 と 2.3 を用いて検出時間から X, Y 座標を算出することが可能である。

近年、APM 装置で DLD が位置敏感型検出器として多く使用される主な理由は 2 つある。1 つは Dead Time が非常に短いことである。Dead Time とは一個のイオンが検出された後に、その次のイオンが検出可能になるまでの時間である。DLD の Dead Time は非常に短いために、他の位置敏感型検出器に比べて信号を多く検出できる。もう一つの利点は、他の検出器に比べて Pile up が少ないことである。Pile up とは 2 つまたはそれ以上のイオンが同時に検出された時、一つとして数えることである。Pile up が多くなる分、信号の数は少なくなる。そのため、定量性が必要な分析を行うためには Pile up を最小限にする必要がある。DLD

の場合は電流の流れる速度が速い点や X, Y にそれぞれ銅線を二重で巻いていることから、原理上では同時に 3 個まで検出可能である。

本装置で使用する検出器の形状は図 2.8 の通りである。

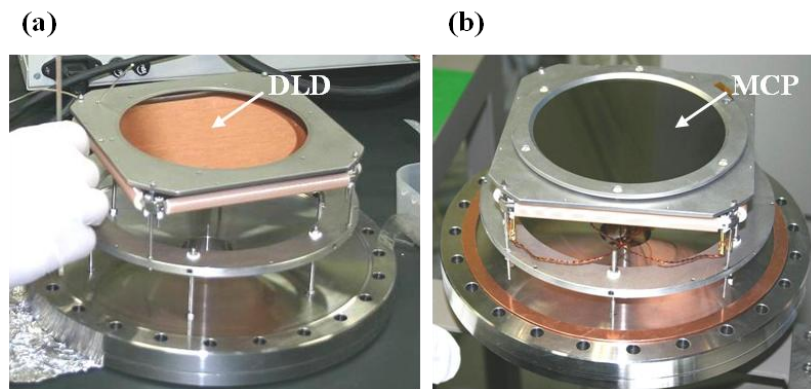


図 2.8 当研究で使用する APM 装置の検出器
; a)DLD, b)MCP を取り付けた後の検出器

2.4.2 飛行時間型質量分析

磁場型や四重極型等の様々な質量分析計がある中で、APM では ToF-MS を使用する。ToF-MS の特徴としては、高い透過率を持ちながら、イオンの質量対電荷比に関係なく同時に様々なイオンを検出できることである。飛行時間から質量対電荷比を求める方法は第 1.3.3 項の通りである。

ToF-MS で質量対電荷比を算出するためには、イオンが試料表面から放出された時間が必要である。APM では第 2.3 項で述べたようにパルス電圧やパルスレーザーを電界蒸発トリガーとして使用して、試料にパルス電圧またはパルスレーザーが照射された時間をイオンが試料から放出された時間であると仮定している。放出されたイオンを MCP で増倍して、前述した DLD で検出することで、イオンの飛行時間が得られる。

本研究で利用する APM 装置もパルス電圧やパルスレーザーと同期化することにより、イオンの飛行時間を算出できる。本装置で試料の先端から検出器の全面(MCP)までの距離は 11.0 cm である(図 2.9)。

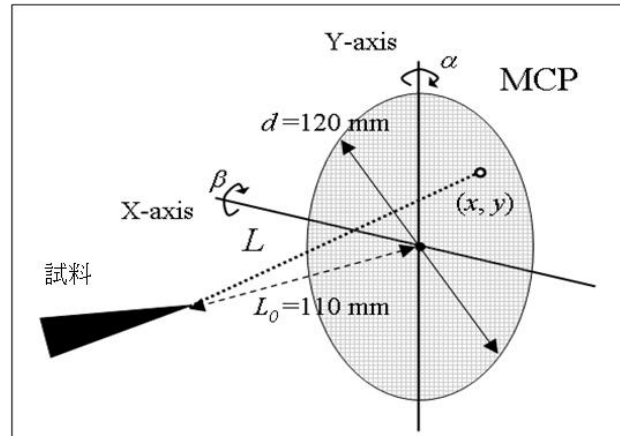


図 2.9 本装置で使用する検出器と試料の位置関係

；試料の形状により先端の面と検出器の面が並行ではないことがあるため再構築する際に、軸のずれ(図の α と θ)の補正が必要。

2.5 試料作製法

APM の試料は非常に特徴的な形状をしている。電界蒸発させるために印加される電圧は、試料先端の曲率半径が小さくなるほど下げられるため、先端の曲率半径が 100 nm 以下である針状の試料が望ましい。その曲率半径以上の試料の測定も可能ではあるが、電界蒸発させるための電圧値が大きくなるため、測定中に試料の破壊が起こる可能性がある。先端の曲率半径が 100 nm 以下の試料を作製するためには以下のような方法が用いられる。

2.5.1 電解研磨法

電解研磨法(Electro-polishing)は一般的な試料作製方法で FEM と FIM の試料作製にもよく使われる手法である。電解研磨法は電気分解の際にアノードの金属が溶解されることを利用する[12]。電解研磨法は単純な装置で、短時間にできることが長所である。当研究室で使用する電解研磨装置の模式図を図 2.10 に示す。

試料である金属のワイヤー(例えばタングステン)を固定し、それを他の金属でできているリング状の電極(タングステンの場合はニッケル)の真ん中に位置させる。そのリングの中は電解研磨溶液が入っている。さらに試料を電解研磨溶液が入っている容器の中に浸し、電流を流すとリングの中で試料が溶け始める。溶け始めてある一定の細さになると、試料の重さで下の部分が落ちて先端が非常に細い試料ができる。電解研磨法で作製したタングステン試料を図 2.11 に示す。

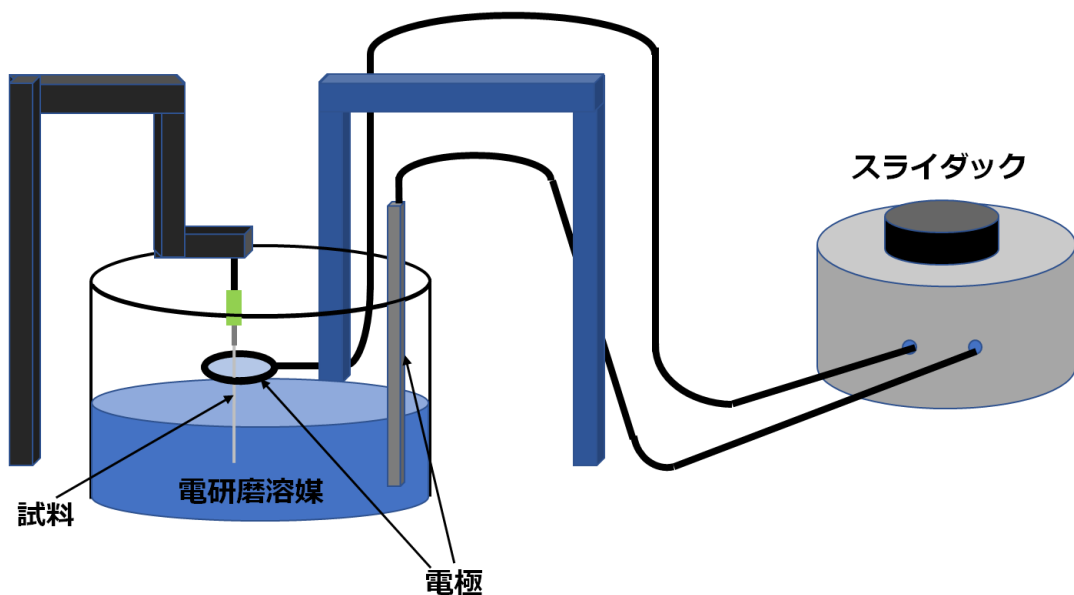


図 2.10 当研究室で用いる電解研磨装置の模式図

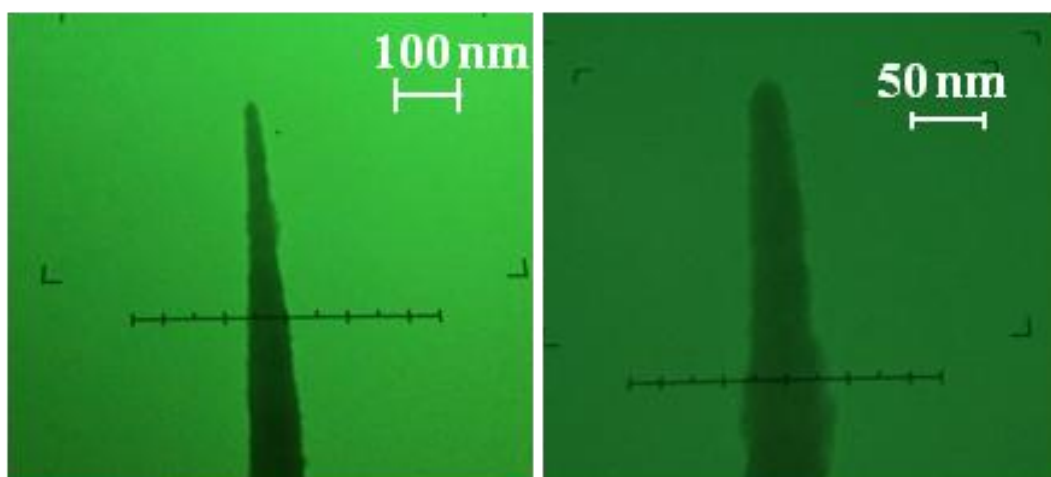


図 2.11 電解研磨法により作製したタングステン
試料の TEM イメージ;

電解研磨法の利点としては、電解研磨用の装置構造が単純であり、短時間で試料作製ができることである。その一方で、電解研磨法では電流を流す必要があるため、金属のような導電性が高い試料にしか用いられない。さらに、金属によっては電解研磨条件(電解研磨溶液、リングになる金属の種類、印加する電圧)が異なるために、電解研磨条件が報告されていない金属に対してはすべての条件を調べる必要がある。このような短所があるが、簡単な装置で、それも短時間でできることから、後述する FIB 加工法に用いられる土台の作製法として用いられる。様々な金属の電解研磨条件を表に 2.3 に示す。

表 2.3 様々な金属に対しての電解研磨条件^[13-24]

Material	Electrolyte	Condition
Al	1-10 % perchloric acid in methanol	5-10 V (AC) at -10 °C
Al based alloys	Step 1: 25 % perchloric acid in (70 %) in glacial acetic acid Step 2: 2 % perchloric acid in 2-butoxyethanol	Step 1: 10 ~ 25 V (DC) Step 2: 10 ~ 25 V (DC)
Al-Cu	80 % HNO ₃ in water	3 V (DC) at 0 °C
Al-Li	30 % HNO ₃ in methanol	5 ~ 7V (DC) at -30 °C
Al-Mg-Sc	Step 1: 30 % HNO ₃ in methanol Step 2: 2 % perchloric acid in Butoxyethanol	Step 1: ~10 V (DC) Step2: 3 ~ 8 V (DC)
Al-Sc-Zr Al-Sc	Step 1: 10 % perchloric acid in in acetic acid Step 2: 2 % perchloric acid in Butoxyethanol	Step 1: ~10 V (DC) Step2: 3 ~ 8 V (DC)
Al-Zn-Mg	30 % HNO ₃ in methanol	5 ~ 7V (DC) at -30 °C
Boron	KOH or NaNO ₃	10 ~ 20 V (AC) Molten
Carbon /graphite	1.25 N NaOH in water or burn in flame	4.5 V (DC)
Cobalt based alloy	Step 1: 25 % chromic acid in water Step 2: 10 % HCl in water	Step 1: 6 V (AC) Step 2: 3.2 V (AC) stainless steel counter electrode
Copper	Step 1: 70 % orthophosphoric acid in water Step 2: 100 % orthophosphoric Acid	Step 1: 1 ~ 5 V (AC) or 16 V (DC) copper counter electrode Step 2: 8 ~ 15 V(DC)
Cu-Co Cu-Be Cu-Ti	100 g Na ₂ CrO ₄ · 4H ₂ O in 900 ml acetic acid	8 ~ 15 V (DC)
Cu-Fe	10 % H ₃ PO ₄ in water	4 ~ 10 V (DC) at 0 °C
Cu-Ni-Fe	Step 1: 70 % H ₃ PO ₄ in water	Step 1: 4 ~ 7 V (DC)

	Step 2: 10 g $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml acetic acid	Step 2: 8 ~ 11 V (DC)
Gallium arsenide	44 % H_2SO_4 , 28 % H_2O_2 (30 % weight per unit volume of solution) in water	Chemical at 60 °C
Gallium-Indium-Arsenide	3 % Bromine in methanol	Chemical
Gallium phosphide	25 % HNO_3 in HCl	Chemical at 60 °C
Germanium	30-50 % HF in HNO_3	AC
Gold	20 wt % KCN in water	4 ~ 5 V(DC)
Iridium	30 % chromic acid in water	2 ~ 10V (AC)
Iron based alloys /steels	Step 1: 10-25 % perchloric acid (70 %) in glacial acetic acid Step 2: 2 % perchloric acid 2-butoxyethanol	Step 1: 10 ~ 25 V (DC) Step 2: 10 ~ 25 V (DC)
Manganese alloys	Step 1: 25 % perchloric acid (70 %) in glacial acetic acid Step 2: 2 % perchloric acid 2-butoxyethanol	Step 1: 10 ~ 25 V (DC) Step 2: 10 ~ 25 V (DC)
Molybdenum	5 M NaOH in water or 12 % H_2SO_4 in water	6 V (DC)
Molybdenum-silicon	12 % H_2SO_4 in CH_3OH	7 V (DC)
Molybdenum-silicon-zirconium	12 % H_2SO_4 in CH_3OH	7 V (DC)
MgO/Cu	10 vol % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in glacial acetic acid	2 ~ 20 V (DC)
Niobium	10 % HF in HNO_3	1 ~ 3 V (DC)
Nb ₃ Sn	10 % HF in HNO_3	Chemical
Niobium-tantalum	10 % HF in HNO_3	2 V (DC)
Platinum Platinum-rhodium Pt ₃ Co	80 % NaNO_3 , 20 % NaCl	3 ~ 5V (DC) molten salt

Platinum-rhodium -iridium Platinum-rhodium -ruthenium	80 % NaNO ₃ , 20 % NaCl	Molten salt
Ruthenium	50 % H ₃ PO ₄ in H ₂ O ₂ (30 % weight per unit volume)	3 ~ 9 V (DC)
Silicon	30-50 % HF in HNO ₃	Chemical
Tantalum	45 % HF (48 %), 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	50 ~ 60 V (DC) at -50 °C circulating electrode
Titanium-carbide	5 % H ₂ SO ₄ in methanol	Electropolish at -30 °C
Tungsten	5 % NaOH in water	1 ~ 5 V (AC)
Tungsten carbide In cobalt	8 % H ₂ SO ₄ in methanol	12 V (DC) at -16 °C
Vanadium	15 % H ₂ SO ₄ in methanol	6.5 V (DC)

2.5.2 収束イオンビーム加工法

FIB 加工法は収束されたイオンビームを用いて試料を作製する方法である[25, 26]。一般的に細く絞れることや電流密度が高いことから、ガリウムイオンビームが FIB 加工装置では使用されている。ガリウムイオンビームは非常に細く絞ることが可能であり微小領域での加工に長けている。

FIB 加工法は大きく分け 2 段階で進行する[27, 28]。1 段階目はマイクロサンプリングである。マイクロサンプリングでは、数ミリから数センチの大きさの試料に対して FIB 加工装置を用いて APM 分析に適している大きさに加工する段階である。その順番を図 2.12 に示す。

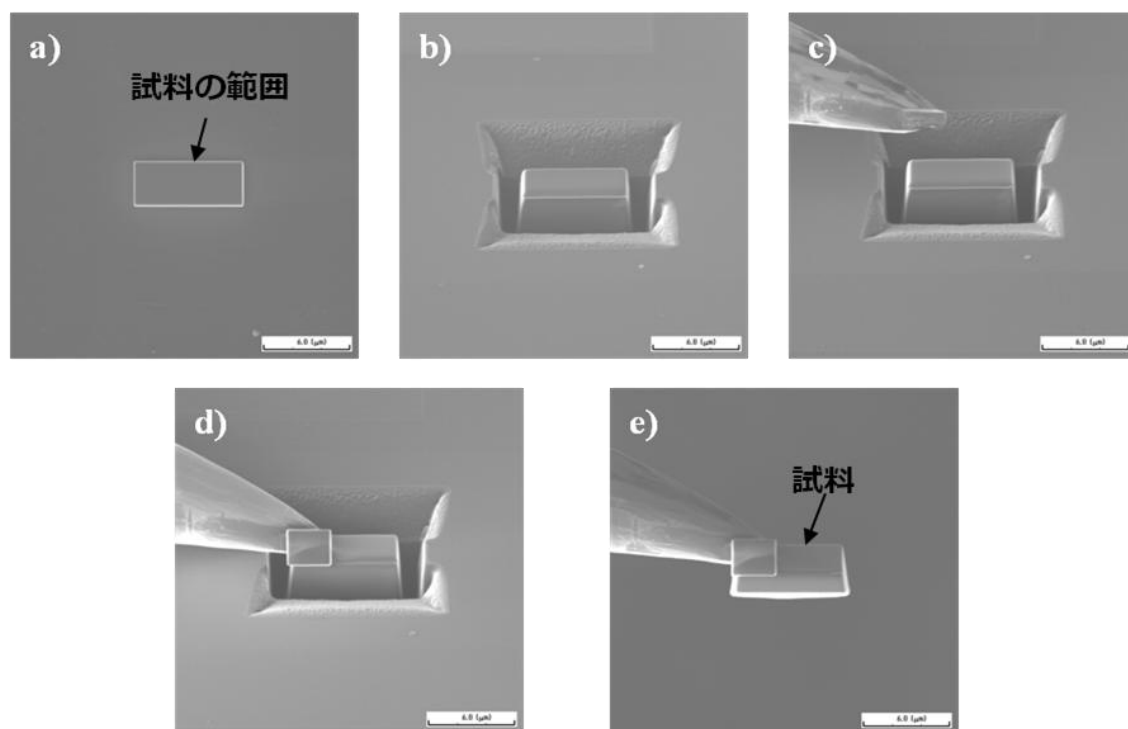


図 2.12 マイクロサンプリングの順番
(イオン励起の二次電子イメージ)

始めに試料として使用する部分の周辺 4 か所を FIB 加工装置で削る(図 2.12 (b))。その後、残った部分にプローブという針上の金属を近づけ(図 2.12 (c))、蒸着膜により両方を固定させる(図 2.12 (d))。最後に試料下の部分にイオンビームを照射して削り、試料を切り出して持ち上げる(図 2.12 (e))。このような順番で大きな試料から数 μm^3 の大きさの試料が作製できる。最後に電解研磨法で予め作製した土台の上に乗せ、デポジションガスを用いて土台と試料を確実に固定させる(図 2.13)。

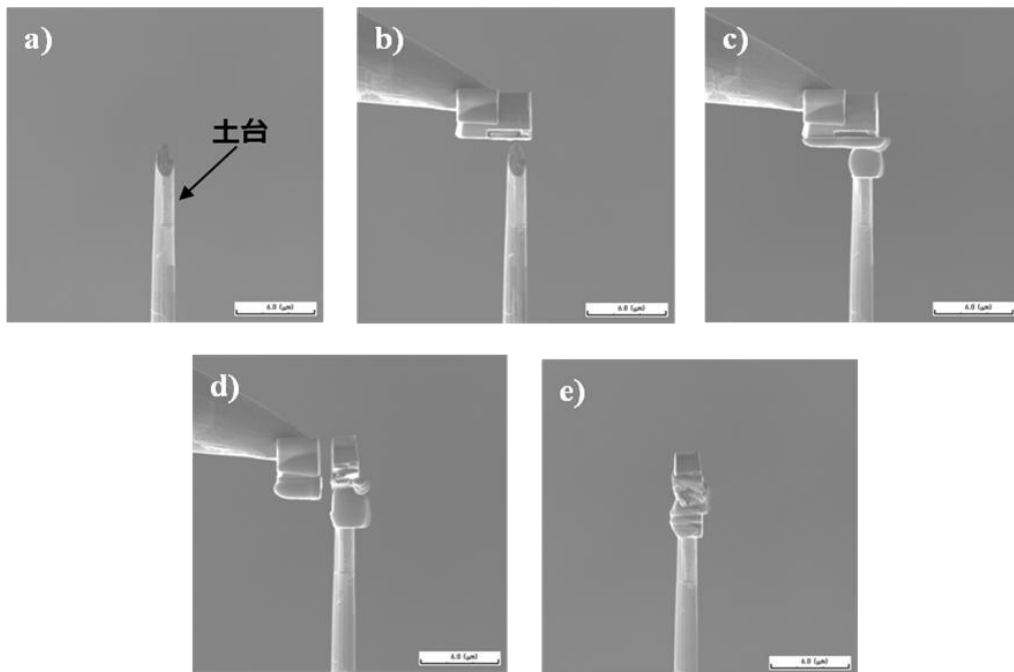


図 2.13 マイクロサンプリング法における試料片の固定
(イオン励起の二次電子イメージ)

マイクロサンプリング法で作製した試料は、次に Annular milling という方法で APM の試料として要求される形状に加工される。Annular milling では、非常に細く絞ったイオンビームを同心円状にスキャンすることで細い針状の試料が作製できる。図 2.14 に Annular milling の概念図及び実際に FIB 加工法で作製した試料を示す。

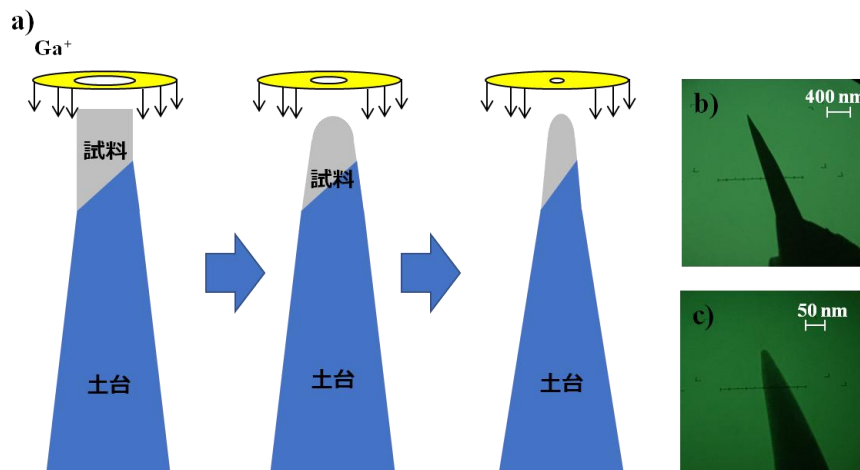


図 2.14 Annular milling の概念図(a)及び
FIB 加工法で製作した試料の TEM イメージ(b, c)
;試料: Pt、土台: W

FIB 加工法は、電解研磨法で試料作製を行うことが困難である導電性が低いまたは絶縁体の試料の作製も可能である。さらに、合金試料にも用いられる。FIB 加工法では常に同じ大きさや形状の試料が作製できることも利点である。その一方、FIB 加工法でも問題がある。その一つは電解研磨法に比べて、試料作製時間が長いことである。電解研磨法では数分で試料作製が完了することに対して、FIB 加工法では試料作製に数時間以上が要求される。さらに大きな問題としては、非常に高エネルギーのイオンビームを用いるために、イオンビームによる試料へのダメージを与えることがある。SIMS でも分析に用いられるイオンビームの照射により、試料の深さ方向で数十 nm 程度、試料内部のダメージがある例が報告されている[29]。この打ち込まれたイオンビームが試料へのダメージを与え、本来の構造とは異なる構造になる可能性が大いに考えられる。このような問題を防ぐために、低加速電圧で Annular milling する方法などが使われている[29]。

2.6 アトムプローブ顕微鏡測定結果からの再構築法

2.6.1 試料上の X, Y 座標算出

APM 測定では、データとして検出器上での X, Y 座標と各イオンの飛行時間が得られる。得られた X, Y 座標はあくまでも検出器上での座標であるために、試料上の位置は得られたデータから計算が必要になる。

試料上の X, Y 座標を計算するために Point-Projection モデルが使用されている[30]。このモデルは、試料から放出されたイオンの飛行軌道を直線と仮定して計算する方法である。その概念図を図 2.15 に示す。

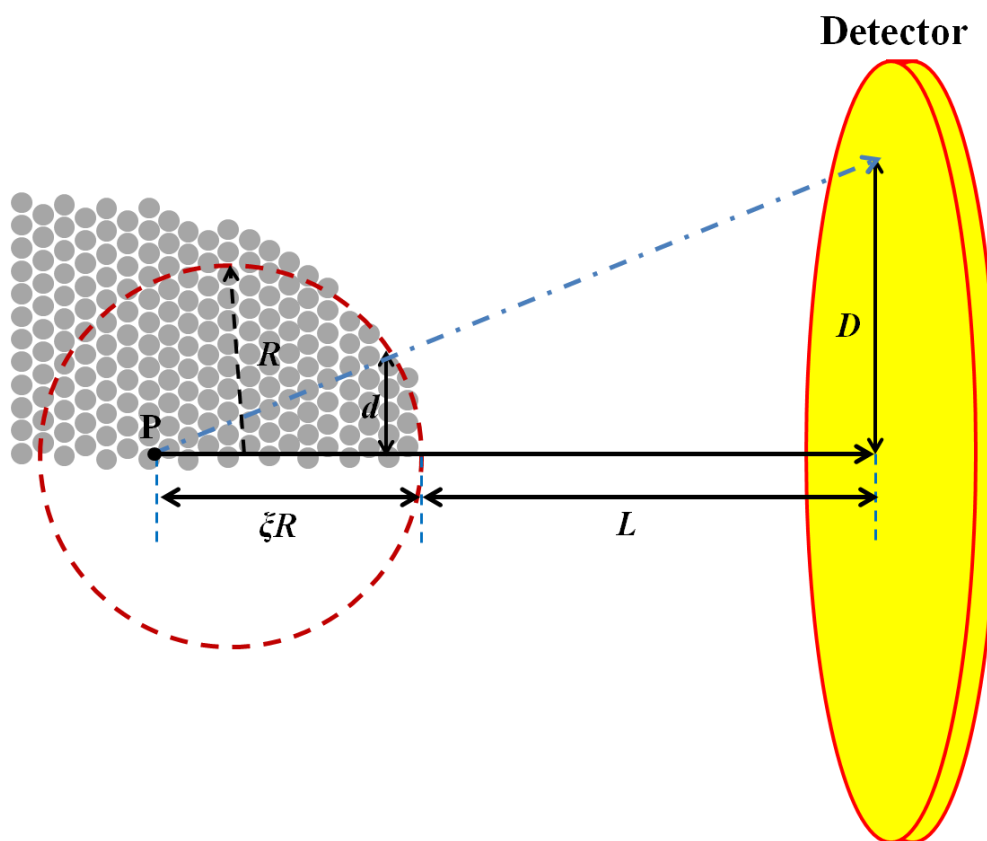


図 2.15 Point-Projection モデルの概念図

Point-Projection モデルでは試料先端を半球状と仮定し、その半球の中心とは異なるある位置(図 2.15 では P)から検出された位置まで直線でイオンが放出されたと考えて計算を行う。このモデルの妥当性は計算から確認されている[31]。

Point-Projection モデルで検出座標から試料上の位置は以下の過程で計算される。

$$\xi R = (m + 1)R \quad \dots\dots\dots \text{式 2.4}$$

ここで ξ は image compression factor(以降 ICF)であり、投影に関するパラメーターである。角度が小さいとき ICF は試料の二つの結晶面の間の角度(θ_{crys})と観察されたイメージ上の pole との間の角度(θ_{obs})で表すと以下のような式になる。

$$\xi \approx \frac{\theta_{\text{crys}}}{\theta_{\text{obs}}} \quad \dots\dots\dots \text{式 2.5}$$

拡大率は以下の式で表現される[30]。

$$M_{\text{proj}} = \frac{D}{d} = \frac{L + \xi R}{\xi R} \approx \frac{L}{\xi R} \quad \dots\dots\dots \text{式 2.6}$$

拡大率を用いて検出された位置から本来の試料上の位置を計算すると以下の式で表される。

$$x = \frac{X_d}{M_{\text{proj}}}, \quad y = \frac{Y_d}{M_{\text{proj}}} \quad \dots\dots\dots \text{式 2.7}$$

ここで X_d , Y_d は検出器上の X , Y 位置である。

Point-Projection モデルでは、ある任意の位置 P を置いて計算を行うが、試料先端を球と仮定して、P の位置を試料先端か球の直径の位置において計算する方法もある。この方法は Stereographic projection 法と呼ばれる[14]。その模式図は図 2.16 の通りである。

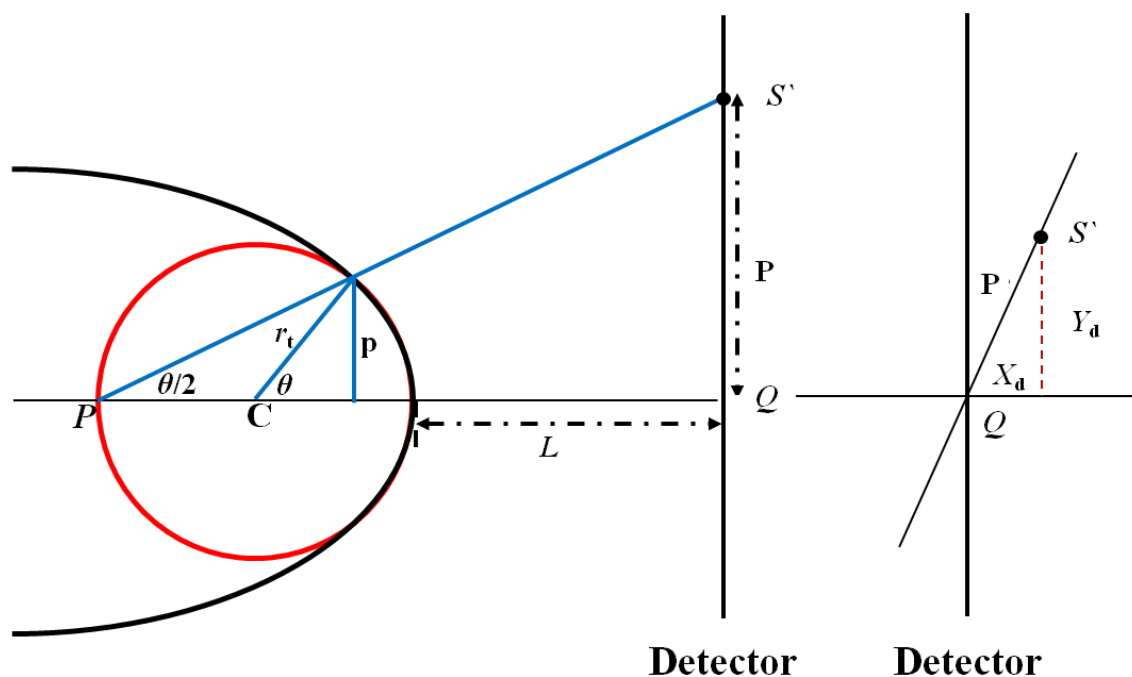


図 2.16 Stereographic projection 法の模式図

Stereographic projection 法を用いると試料上の x と y の位置は次の式から計算できる。

$$x = \frac{2r_t(2r_t + L)}{X_d^2 + Y_d^2 + (2r_t + L)^2} X_d \quad \dots\dots \text{式 2.8}$$

$$y = \frac{2r_t(2r_t + L)}{X_d^2 + Y_d^2 + (2r_t + L)^2} Y_d \quad \dots\dots \text{式 2.9}$$

ここで r_t (計算の際の試料先端の曲率半径)は印加した電圧と field factor(k)から見積もることができる。

$$r_t = \frac{V}{kF} \quad \dots\dots \text{式 2.10}$$

この計算により、検出器上の座標から本来試料での位置を計算することができる。本研究では再構築の際に、この Stereographic projection 法を用いて x と y 位置を決める。

2.6.2 深さ位置算出

APM では最表面の原子からイオン化されるために、検出された順番からイオン化された原子の試料上での深さ位置(Z)が算出できる。イオンの Z 位置は、イオンが検出されることで Z_i ずつ増える。ここで Z_i は式 2.11 から計算できる[14]。

$$Z_i = \frac{\Omega_i}{\zeta A_d} = \frac{\Omega_i}{V_i^2} \left[\frac{(LkF)^2}{\zeta d_x d_y \xi^2} \right] \quad \dots\dots \text{式 2.11}$$

Ω_i は i 順番目に検出された原子の体積、 V_i はイオンが電界蒸発するために試料に印加した電圧、 A_d は検出有効面積、 ζ は検出効率である。

試料の先端は半球状であるが検出器は平面であるために誤差が生じる。それを補正するための dz は以下の式で計算される。

$$dz = r_t \times \left(1 - \sqrt{1 - \frac{x^2 + y^2}{r_t^2}} \right) \quad \dots\dots \text{式 2.12}$$

i 番で検出されたイオンの深さ位置は

$$Z = \left(\sum_1^i Z_i \right) + dz \quad \dots\dots \text{式 2.13}$$

である。

以上のパラメーターは測定から求めることができる変数である。正確な三次元構築をするためには、電界蒸発で試料から放出されたイオンだけを用いて、 Z 位置を計算することが必要である。チャンバ内の残留ガス由来の信号やノイズなどを含んで Z 位置を計算すると、実際の Z 位置より深い位置として計算されてしまう。そのために APM 測定では高い S/N や高真空度が要求される。

[参考文献 (第二章)]

- [1] N. Mayama *et al.*, *Surf. Inter. Anal.* **40**, 1610 (2008).
- [2] 塚田 捷 編, “表面における理論Ⅱ、吸着と動的過程”(丸善, 1995).
- [3] S. Ito *et al.*, *Surf. Inter. Anal.* **40**, 1696 (2008).
- [4] M. Gilbert *et al.*, *Ultramicroscopy* **107**, 767 (2007).

- [5] A. Cerezo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**(15), 154103 (2006).
- [6] G.L. Kellogg *et al.*, *J. Appl. Phys.* **51**(2), 1184 (1980).
- [7] P. Stender *et al.*, *Ultramicroscopy* **107**(9), 726 (2007).
- [8] J.H. Bunton *et al.*, *Microsc. Microanal.* **13**, 418 (2007).
- [9] B. Gault *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 043705 (2006).
- [10] A. Cerezo *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 862 (1988).
- [11] O. Jagutzki *et al.*, *IEEE Transact. on Nucl. Science* **49**, 2477 (2002).
- [12] J.E. Fasth *et al.*, *J. Sci. Instrum.* **44**, 1044 (1967).
- [13] M.K. Miller *et al.*, “Atom Probe Field ion microscopy”(Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [14] M.K. Miller, “Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level”(Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000).
- [15] M.K. Miller, G.D.W Smith, “Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems”(Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1989).
- [16] E.A. Marquis *et al.*, *Acta Mater.* **53**(15), 4259 (2005).
- [17] K.E. Knippling *et al.*, *Acta Mater.* **58**(15), 5184 (2010).
- [18] M. Mousa *et al.*, *Ultramicroscopy* **111**(6), 706 (2011).
- [19] J.T. Sebastian *et al.*, *Ultramicroscopy* **89**(1-3), 203 (2001).
- [20] J.T. Sebastian *et al.*, *Phys. C: Superconductivity* **441**(1-2), 70 (2006).
- [21] M. Harzl *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, 41 (1999).
- [22] N. Wanderka *et al.*, *Mater. Sci. Eng.* **203**(1-2), 69 (1995).
- [23] P.A.J. Bagot *et al.*, *Surf. Sci.* **602**(7), 1381 (2008).
- [24] H.O. Andren *et al.*, *J. Phys.* **47**(C-2), 191 (1986).
- [25] 平坂雅男 著, 朝倉健太郎 編, “電子顕微鏡研究者のための FIB・イオンミリング技法 Q&A”(アグネ承風社、2002).
- [26] 足立達哉, *電子顕微鏡*, **30**(3), 237 (1996).
- [27] M.K. Miller *et al.*, *Ultramicroscopy* **102**, 287 (2005).
- [28] M. K. Miller *et al.*, *Microscopy and Microanalysis* **13**, 428 (2007).
- [29] D.J. Larson *et al.*, *Ultramicroscopy* **79**, 287 (1999).
- [30] P. Bas *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **87-88**, 298 (1995).
- [31] H.N. Southworth *et al.*, *Surf. Sci.* **75**(1), 129 (1978).

第三章 新規表面反応分析手法の開発のための装置改良

本章では、チャンバ内で触媒反応を起こすための一つの課題である、反応ガスの噴射によるチャンバの真空度の悪化を最小限にしながら、触媒反応を進行させるために試料付近の反応ガス分圧を高くする方法に関してのシミュレーション及びガス導入機構の設計を行った結果について述べる。ガス導入機構の設計前に、チャンバの真空度の悪化を最小限にしながら、試料付近に反応ガスを供給するためのガスノズルの条件についてシミュレーションで求めた。その後、シミュレーションの結果に基づき、ガス導入機構の設計と製作を行った。

3.1 緒言

触媒により異なるが一般的に触媒反応は大気圧または高圧条件下で進行する。試料付近の反応ガス分圧が高くなると金属触媒の表面に吸着する反応ガスの絶対量が増え、触媒反応による生成物の量も増えるために、試料付近の反応ガス分圧を高くすることは非常に大事である。しかし APM と FIM では、試料から放出されたイオンを検出するために、装置内を高真空度にする必要がある。特に APM では、試料そのものが電界蒸発して、イオン化されるために、真空度が悪い場合には残留ガスが試料表面に付着し、その残留ガスがイオン化される可能性がある。さらに、第 1.4.3 項で述べたように、低真空度では放出されたイオンの MFP が短くなるために検出効率が低下する。イオンの検出効率が低い場合は、信号とノイズとの区別が難しくなり、分析のデータとして解析することが非常に困難である。本研究では、実際の触媒反応条件下で測定して、活性サイトの構造解析を実現するために、真空度の悪化によるイオンの検出効率の低下という課題を解決しなければならない。

新規表面反応分析手法を実現するためには、触媒反応が起こるための反応ガスが十分に試料付近に存在し、さらにチャンバ内に広がった反応ガスが測定結果に悪い影響を与えることを防ぐための効率的な排気が必要である。言い換えると、試料付近のみ反応ガスの圧力(分圧)を高くすることが大事である。それを達成する最も簡単な方法は、試料から放出されるイオンが通り抜けられる引出電極の孔以外は完全に塞いだ状態で試料付近にガスを流すことである。しかし、それは不可能である。電界蒸発のトリガーとして使用するパルスレーザーを試料に照射するための穴が必要である。もし、パルスレーザーを使用せずに、穴を塞いだとしてもイオンが通り抜ける引出電極の穴があり、そこから反応ガスが流れる。その場合には、試料付近とチャンバでの圧力差により引出電極周辺の圧力が高くなり、試料から放出されたイオンが残留ガスと衝突して検出されない可能性がある。

チャンバの真空度悪化を最小限にするためには噴射するガス流量を少なくして、可能な限り素早く排気することが必要である。しかし、ガス流量が少ない場合には、試料付近の反応ガス分圧も低くなるために、触媒反応による生成物の量も少なくなる。

本研究では、ガス流量を少なくしながら試料付近の反応ガス分圧を高くするために、ガ

スノズルと試料間の距離による試料付近の圧力の変化についてシミュレーションを行った。反応ガスを噴射した際の試料付近の圧力変化を実測すれば正確な結果が得られるが、それは非常に難しい。前述と第 2.2 項で述べたように、試料ホルダーには測定を行うための穴が開いており、その穴を通してガスが瞬間的に流れるために実測は困難である。そのためガスノズルの位置及びガス流量をパラメーターとして、試料付近の圧力の変化をシミュレーションで見積もった。

3.2. ガス噴射による試料付近及びチャンバの圧力変化

3.2.1 シミュレーションの概要

ガス導入機構の設計前に、試料付近にガスを流す際の試料付近及びチャンバ全体の圧力の変化についてシミュレーションを行った。シミュレーションの模式図を図 3.1 に示す。試料とガスノズル間の距離とガス流量を変えながら、試料付近及びチャンバ全体の圧力の変化について計算を行った。今回のシミュレーションでは計算の簡便さから、次のように仮定して計算を行った。

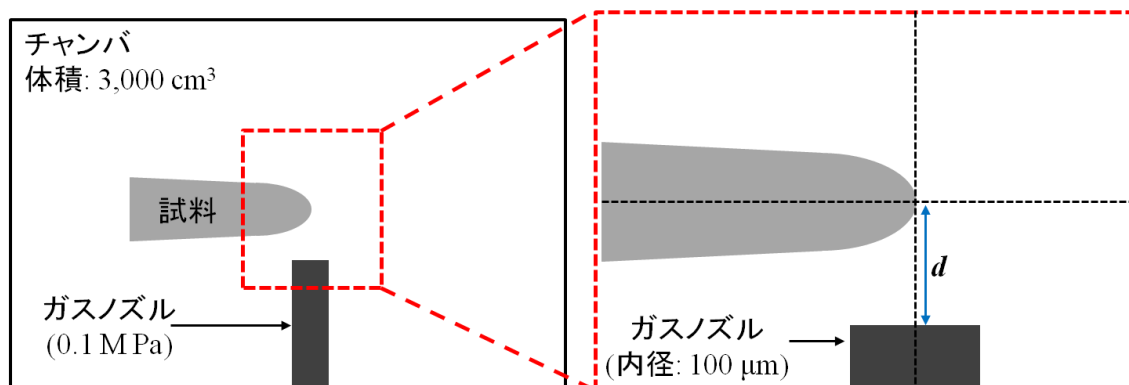


図 3.1 シミュレーションの模式図

[仮定]

- 1) ガスノズルから噴射されたガスは、試料や周りの壁への衝突することなく無限に広がる。
- 2) ガスはノズルを出た瞬間から分子流とみなす。
- 3) ガスは分子流であるために球状に広がる。
- 4) 試料付近の圧力はガスが試料位置を通った瞬間の圧力として計算する。

今回のシミュレーションでは、噴射されたガスは球状に広がると仮定した。仮に、噴射されたガスが球状ではなく円錐状に広がった場合は、球状に広がった場合よりも試料付近の反応ガスの数(分圧)は高いはずである。今回のシミュレーションは、ガスが球状に広がるとして分圧を求めたために、ガスを噴射した際の試料付近の反応ガス分圧の最小値となる。シミュレーションの条件は以下である。

[シミュレーション条件]

- 1) ガス: Ar
- 2) ガス温度: 室温 (298 K)
- 3) チャンバの真空度: 1.0×10^{-7} Pa
- 3) 試料付近の領域: $1 \mu\text{m}^3$
- 4) ガスのメイン圧力: 0.1 MPa
- 5) チャンバの体積: $3,000 \text{ cm}^3$
- 6) ガスノズルの内径: $100 \mu\text{m}$
- 7) 試料とガスノズル間の距離(d): 0.1 mm, 0.2 mm, 0.3 mm, 0.4 mm, 0.5 mm, 1.0 mm, 5.0 mm, 10.0 mm

ガスの運動速度を表す一つの値として2乗平均速度($\sqrt{V^2}$)がある。それは式 3.1 から計算できる。

$$\sqrt{V^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M \times 10^{-3}}} \quad \dots\dots \text{式 3.1}$$

ここで R は気体定数、 T は絶対温度、 M は気体 1 モルの質量である。今回のシミュレーションで用いた Ar ガスの場合には、室温(298 K)でおよそ $400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ の2乗平均速度を持つ。

ガスノズルから噴射されたガスは周りの圧力が極めて低いため(1.0×10^{-7} Pa と仮定)、分子流としてみなすことが可能である[1]。そのため、ガスノズルから噴射されたガスは球状に広がると仮定した。最初に噴射されたガスが試料に到達する時間(t)は、試料とガスノズル間の距離(d)によって変わる。 d が 1 mm の場合に、 t は $2.5 \mu\text{s}$ であり、5 mm の場合には $12.5 \mu\text{s}$ である。

本シミュレーションでは、噴射されたガスが試料に到達するまでの時間に基づき、その時間までのガス分子(n_g)の数とガスの体積(V)から試料付近の圧力を求めた。それを式に表すと次の通りである。

$$t = d / \sqrt{\bar{V}^2} \quad \dots\dots\dots \text{式 3.2}$$

$$V = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad \dots\dots\dots \text{式 3.3}$$

$$n_g = \frac{p_m \times g_f \times t}{(RT)} \quad \dots\dots\dots \text{式 3.4}$$

ここで p_m はチャンバの圧力、 g_f はガス流量である。ガスを流していない時の試料付近にあるガス分子の数を計算して、ガス付近の $1 \mu\text{m}^3$ にあるガス分子の数を基にガス付近の圧力を計算した。

3.2.2 結果と考察

試料とガスノズル間の距離を変化させた時の試料付近の圧力の変化の結果を図 3.2 に示す。ガス流量が増えると試料付近の圧力も上昇することが確認できた。さらに、重要なことは、試料とガスノズル間の距離である。試料とガスノズル間の距離が短い場合には、同じガス流量でも試料付近の圧力が上がる、すなわちガス分圧が高くなることが確認できた。

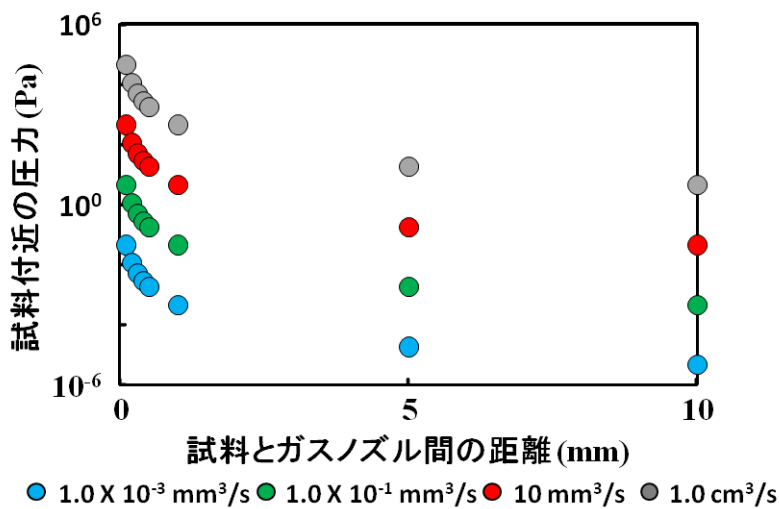


図 3.2 ガス流量、試料とガスノズル間の距離を変化させた時の
試料付近の圧力変化

また、ガス流量が少ない場合でも試料とガスノズル間の距離を短くすることでガス流量が相対的に多い場合と同程度の圧力になることが確認できた。シミュレーション結果では、試料とガスノズル間の距離が $100 \mu\text{m}$ の時の試料付近の圧力は 477 Pa (ガス流量: 1.0×10^{-1}

mm³/s)に対して、1 mm では 4.8 Pa(ガス流量: 1.0×10⁻¹ mm³/s)であり、約 100 分の 1 であった。試料とガスノズル間の距離が 1 mm の時に、試料付近の圧力を 477 Pa とするためには、ガス流量を 10 mm³/s まで上げる必要がある。すなわち、試料とガスノズル間の距離を短くすれば、ガス流量が少なくても試料付近のガス分圧を十分に高くすることができる。

ガス流量の変化させた時のチャンバの圧力の変化についてシミュレーションした結果を図 3.3 に示す。チャンバの圧力は当然の結果ながら、ガス流量が増えることにより上昇した。

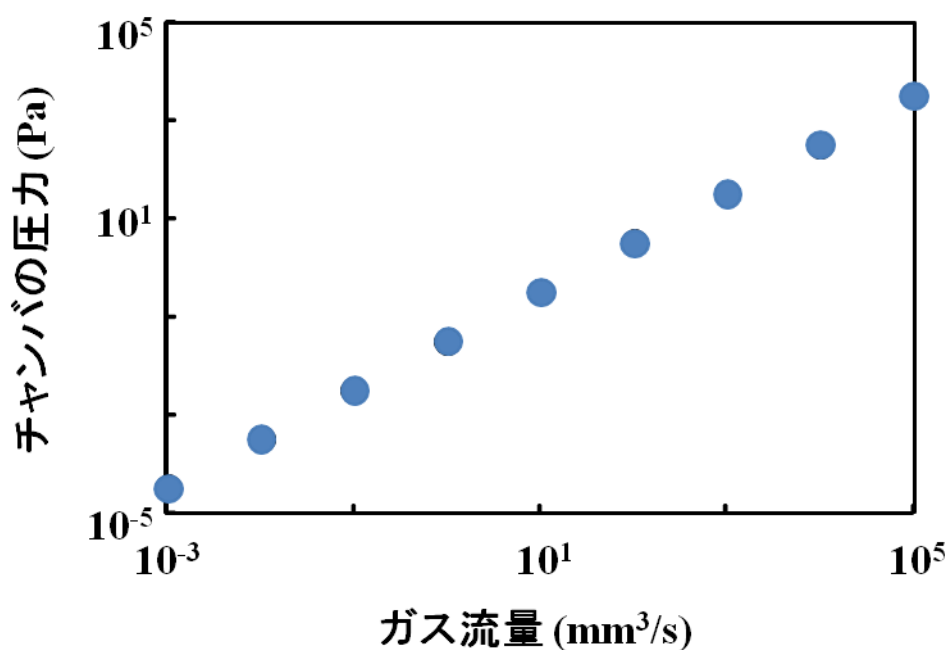


図 3.3 ガス流量を変化させた時のチャンバの圧力の変化

新規表面反応分析手法を実現するためには、チャンバの真空度の悪化を最小限にしながら、試料付近のみ反応ガス分圧を高くする必要があり、シミュレーションの結果から試料とガスノズル間の距離をできるだけ短くし、ガス流量を下げる事が大事であることが確認できた。

金属触媒上の活性サイトを観察するためには、試料に吸着する反応ガスの数が非常に重要である。そこで試料付近に存在するガスが試料表面に吸着される量に基づき、今回のシミュレーションで得られた圧力が触媒反応進行に適切かどうかを判断した。第 2.1 項で説明したように、ガスが固体表面に吸着される際の圧力と吸着量の相関関係は吸着等温式で見積もることが可能である[2]。分圧が 1.3×10⁻⁴ Pa の気体分子に曝露された表面に 1 秒間で吸着する分子量を 1 ラングミュアという。それは以下の式で表される。

$$L = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \dots\dots\dots \text{式 3.5}$$

ここで p は圧力、 m はガスの分子量、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。この式から曝露量はガスの分子量と温度により変化することが確認できる。水素の 1 L は $1.40 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ (室温、298 K) であり、アルゴンは $3.13 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ (室温、298 K) である。

APM と FIM で試料として用いるタングステンの原子の大きさ及びその共有結合半径を考えると、 1 nm^2 の面積にガスが吸着できるサイトの数は数個である。仮に、試料表面の吸着サイトの単位面積当たりの数を $10 \text{ 個} \cdot \text{nm}^{-2}$ にした場合に、アルゴンガスに試料表面を曝露したと仮定する。その際の、試料表面にアルゴン 1 層分ができるための曝露量は 3.19 L である。この曝露量を、電界イオン化のトリガーとして使用するパルスレーザーのパルス間隔 (20 kHz, 50 μs) より短い時間、仮に 10 μs で達成するための圧力は 41.5 Pa である。今回のシミュレーションの結果と 10 μs で試料表面にガス分子層が形成できる条件を図 3.4 に示した。

図 3.4 の点線はそれぞれ分圧条件と MFP 条件を意味する。当装置の試料と検出器までの距離 (11.0 cm) を考慮すると、チャンバの圧力が $5.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下である必要がある。MFP 条件を満足するためのガス流量は $1.0 \times 10^0 \text{ mm}^3/\text{s}$ 以下である。その条件は図 3.4 の試料付近の圧力が赤い線の下の際である。分圧条件を満足する条件はガス流量が $1.0 \text{ cm}^3/\text{s}$ の際には、試料とガスノズル間の距離が 5 mm 以下の場合と、ガス流量が $10 \text{ mm}^3/\text{s}$ では試料とガスノズル間の距離が 0.3 mm 以下の場合のみであった。今回のシミュレーションでは両方の条件を満足できる条件は得られなかった。両方の条件は満足できないが、触媒反応による生成物を検出するためには、チャンバの真空度が悪化するが、ガス流量を上げる必要があることが確認できた。チャンバの圧力上昇による検出されるイオンの数の減少は、測定時間を長くすることで防げる。

チャンバの真空度の悪化を最小限にしながら、触媒反応が進行するために試料付近の反応ガス分圧を高くするための試料ガスノズル間及びガス流量による試料付近とチャンバの圧力変化についてシミュレーションを行った。その結果、試料とガスノズル間の距離を短くすることでチャンバの真空度の悪化を最小限にしながら試料付近の反応ガス分圧を上げられることが確認できた。

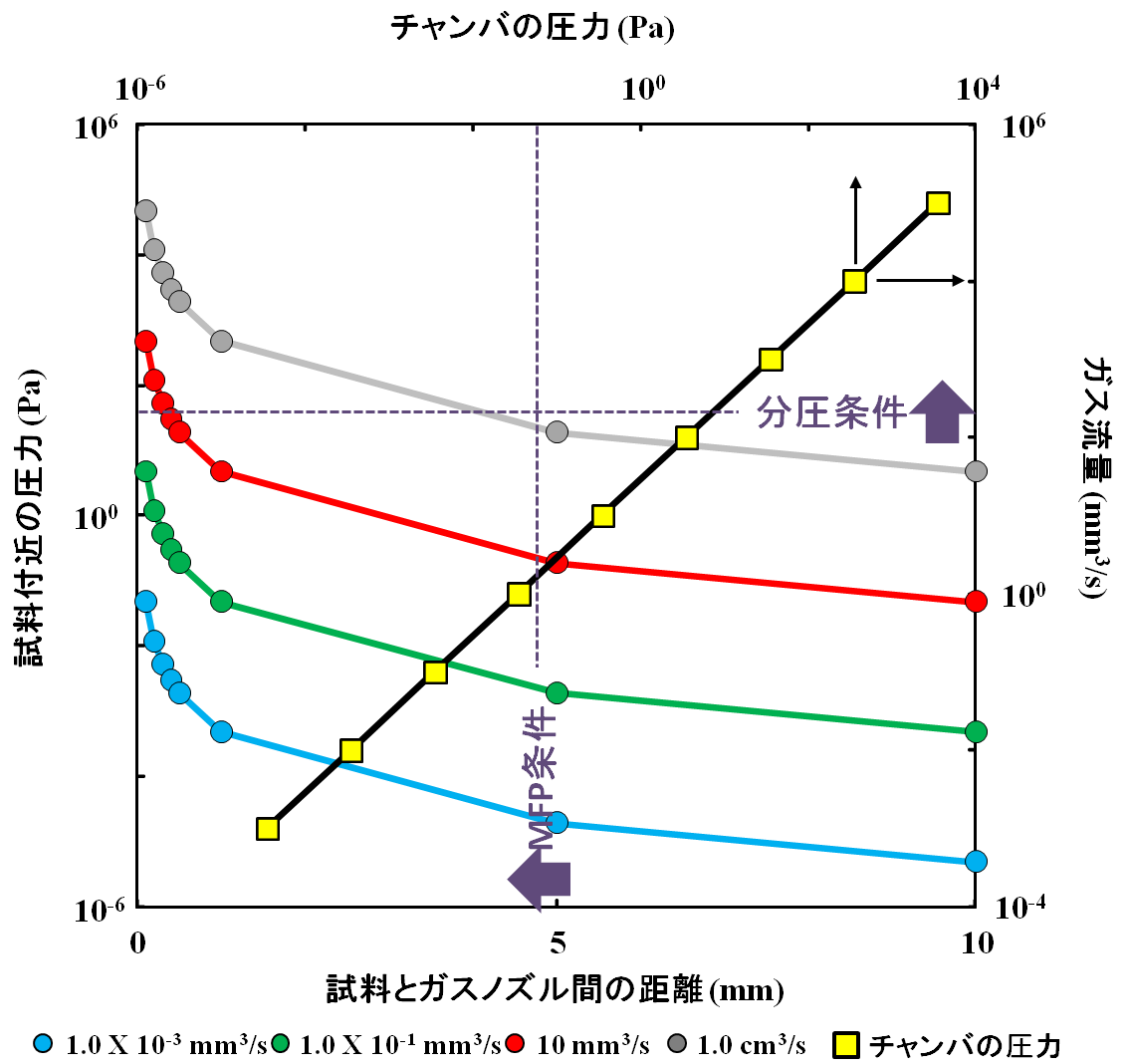


図 3.4 各条件における試料付近及びチャンバの圧力
；点線は MFP と分圧条件を意味する。

3.3 ガスノズル先端と試料間の距離が電界へ与える影響

3.3.1 シミュレーションの概要

第 3.2 項の結果からチャンバ全体の真空度の悪化を最小限にしながら試料付近のみ反応ガス分圧を高くするためには、試料とガスノズル間の距離を調整することが効果的であることが確認された。

ガスノズルを試料付近に設置する際に、もう一つの問題がある。試料付近は試料に印加された電圧により生じた電界があり、この電界によりイオン化された原子は、重さや電圧に依存せずに、電界とイオンの初期速度で決まる軌道を飛行する[3-5]。すなわち、試料表面に生じた電界の形によりイオンの飛行軌道が変わる可能性がある。電界の形状が歪んだ場合に、イオンの飛行軌道も変わるため、本来の検出位置と実際に検出される位置が異なる可能性がある。

本研究で使用する APM 装置では、電界に影響を与える電極は試料先端からおおよそ 100 μm の前方の引出電極のみであり、他には何もない。しかし、試料付近のみ反応ガス分圧を高くするためにガスノズルを試料の近くに設置した場合、試料の大きさに比べて非常に大きいガスノズル先端により、電界が歪む可能性がある。電界の変形により検出位置が変わることは原子レベルの空間分解能が要求される新規表面反応分析手法では大きな問題となる。

そこで SIMION[®](Scientific Instrument Services 社)という電界計算用プログラムを用いて試料とガスノズル間の距離を変化させた際の電界の変化をシミュレーションした。SIMION[®] は電極の形状と電位を設定することで、その電極の周りの電界を計算できるプログラムであり、イオンや電子を使う光学系の設計に幅広く使われるプログラムである。

今回のシミュレーションでは、試料とガスノズル間の距離を変化させながら電界の形状及び試料表面から放出されたイオンの検出位置をガスノズルがない場合と比較することで、ガスノズル先端の位置が電界形状に与える影響についての検討を行った。

シミュレーション条件は以下の通りであり、実際の測定と同様の条件となっている。

[シミュレーション条件]

- 1) 試料先端の曲率半径: 50 nm
- 2) ガスノズルの外径: 100 μm
- 3) 試料先端から引出電極までの距離: 100 μm
- 4) 引出電極の穴の直径: 100 μm
- 5) 試料印加電圧: 5 kV
- 6) 引出電極とガスノズルの電圧: 0 V
- 7) イオンの飛行距離: 1 mm(これ以降は等電位空間であるためイオンは直進する)
- 8) 試料とガスノズル間の距離: 100 μm , 300 μm , 500 μm , 1 mm, 3 mm, 5 mm

シミュレーションの模式図を図 3.5 に示す。

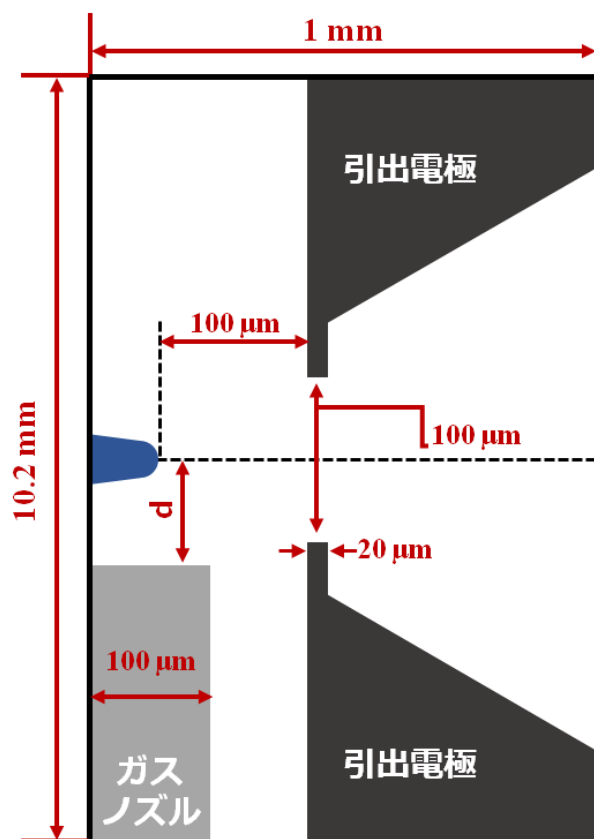


図 3.5 ガスノズルの位置をパラメーターとした際の電界変化のシミュレーションの模式図

APM 試料の大きさは非常に小さい(先端の曲率半径: ~ 100 nm)。それに対して、引出電極またはガスノズルまでの距離は非常に大きく(μm または mm 単位)、試料の大きさを基準としてピクセル(電界を計算するための最小の面積)を設定すると、ピクセルの数が膨大になり計算に時間がかかる。一方、引出電極までの距離を基準にすると、試料の形状が粗くなるために電界形状の変形を厳密に議論することが難しい。

今回のシミュレーションでは試料の周りとその他の領域(全体の領域)を分けて作製した後に、両方を重ね合わせて電界の計算を行った。試料領域は1ピクセル当たり 1 nm^2 にして、その他の部分に対しては1ピクセル当たり $1\text{ }\mu\text{m}^2$ にした。その結果、試料形状を正確に反映した効率的な電界の計算ができ、イオンの飛行軌道がより正確に求められた。実際にSIMION[®]で決定した試料及び引出電極の形状を図 3.6 に示す。図 3.6(a)はシミュレーションの全体図であり、(b)は試料の付近の拡大図、(c)は試料の拡大図である。

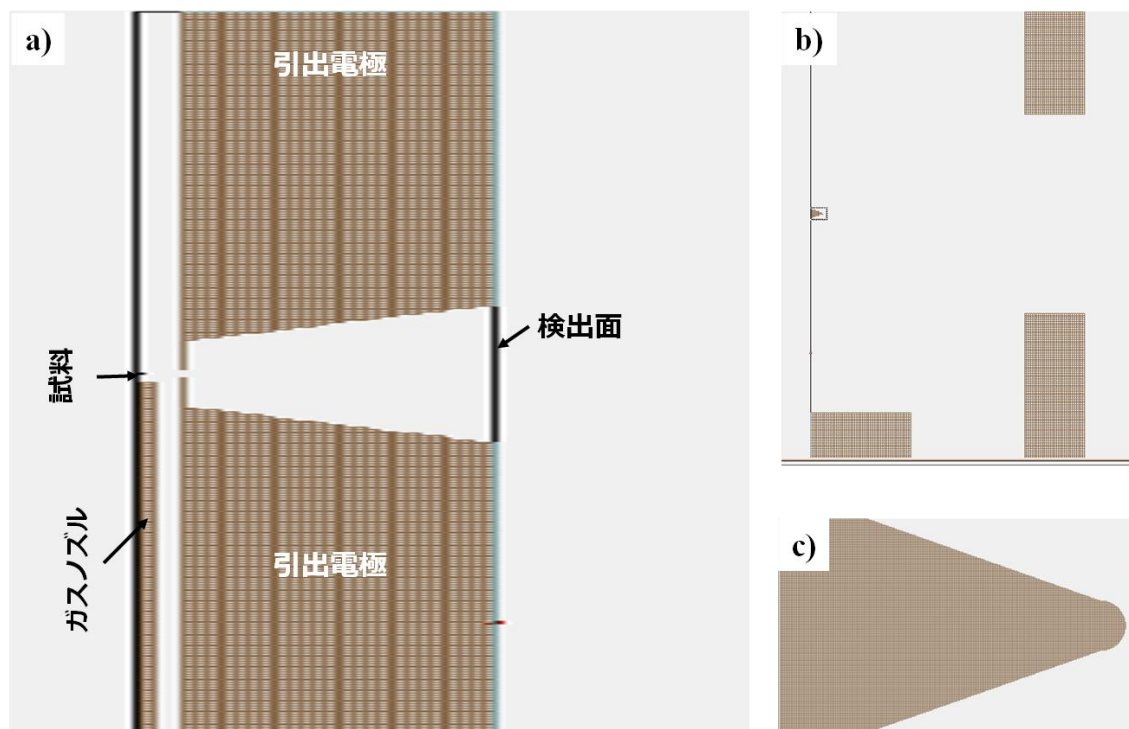


図 3.6 シミュレーションの全体図、試料付近と試料の形状
 (SIMION[®]、試料とガスノズル間の距離: 100 μm)
 ; a)シミュレーションの全体図、b)試料付近の拡大図、c)試料拡大図

図 3.6 のような試料、引出電極、ガスノズルの位置を設定した後、試料に 5 kV の正電圧を印加した際の試料付近に生じる電界の形状を比較した。さらに、試料表面からイオンを放出させ、その検出位置を比較した。今回の試料はタングステンを仮定し、放出されたイオンのうち、電界蒸発値が低い W^{3+} (質量対電荷比: 61.32 m/z, 電界蒸発値: 52 $\text{V}\cdot\text{nm}^{-1}$) の検出位置を比較した。

3.3.2 結果と考察

図 3.7 に試料とガスノズル間の距離を変化させた際の試料付近の電界形状を示した。赤い線は等電位面であり、0 kV から 5 kV を 100 V 間隔で表現したものである。等電位面は試料に近い方が高い等電位面で、遠い方が低い等電位面を意味する。

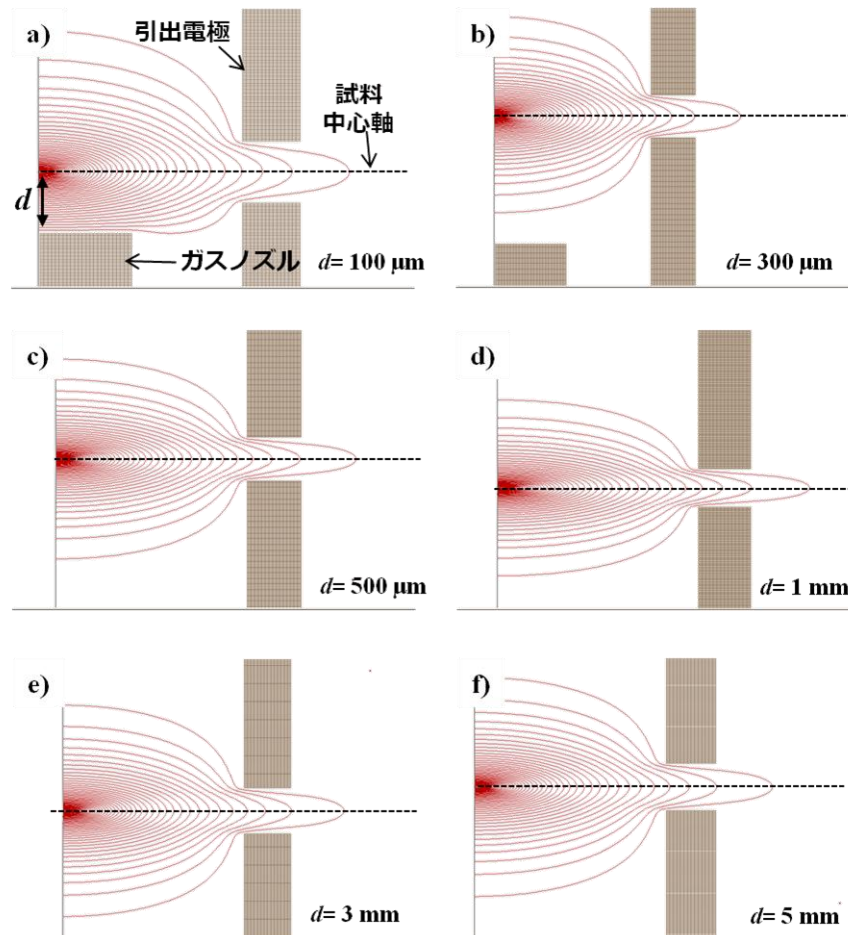


図 3.7 試料とガスノズル間の距離を変化させた際の、電界形状

；5 kV を印加した際の結果。赤い線が等電圧面であり、試料付近の方が高く遠いほど低い等電圧面を表す。間隔は 100 V である。

- a) 試料とガスノズル間の距離が 100 μm , b) 試料とガスノズル間の距離が 300 μm ,
c) 試料とガスノズル間の距離が 500 μm , d) 試料とガスノズル間の距離が 1 mm,
e) 試料とガスノズル間の距離が 3 mm, f) 試料とガスノズル間の距離が 5 mm

各試料とガスノズル間の距離(d)による等電位面を比較すると、 d の距離が 100 μm の際の等電位面の形状が他の結果と比べて異なることが確認できる(図 3.7(a) と図 3.7 (b))。 d が 300 μm 以上では試料の中心を軸として等電位面が対称である。ガスノズルがない場合、試料の中心を軸として対称であるため、等電位面も対称である。しかし d が 100 μm では、等電位面が対称でないことが確認でき、この結果はガスノズル先端により電界が歪んだことを意味する。

さらに、正確な議論を行うために、試料から放出されたイオンの検出位置を比較した。その結果を図 3.8 に示す。検出イオンは W^{3+} であり、印加電圧は 5 kV、イオンの飛行距離は 1 mm とした。グラフの縦軸はイオンが飛行してシミュレーションでの検出面と仮定した位置(試料先端から 1 mm の位置)に衝突した際の位置であり、検出器の中心は 0 である。図 3.8 の Normal はガスノズルがない場合である。

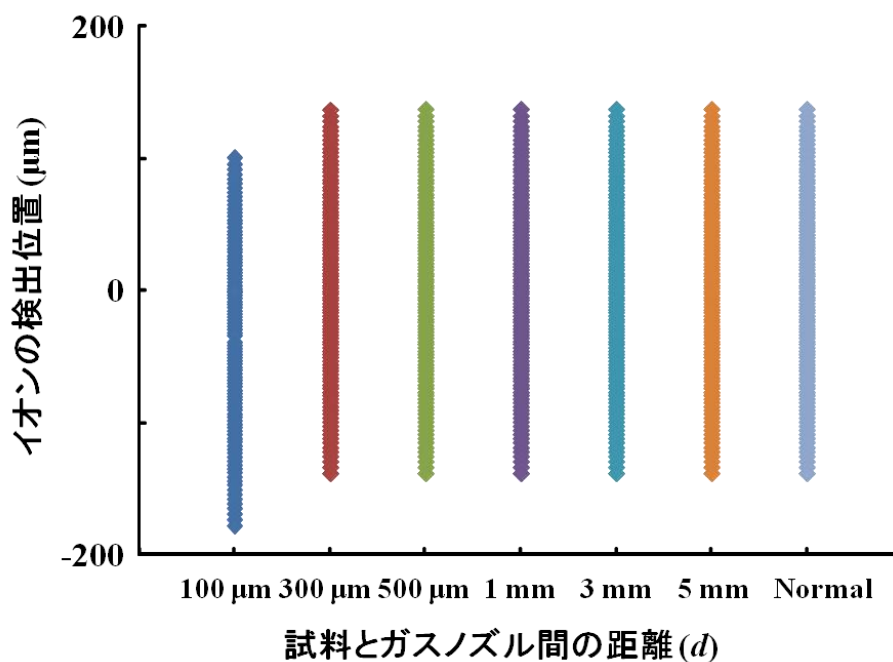


図 3.8 試料とガスノズル間の距離を変化させた際の
試料表面から放出されたイオンの検出位置
；飛行距離: 1 mm、検出器の中心: 0
Normal はガスノズルがない場合

図 3.8 から、 d が 100 μm の場合では、ガスノズルがない(Normal)の結果と比べて、イオンの検出位置が全体的に下がったことが確認できた。それ以上の距離ではガスノズルがない場合とほぼ同様な位置で検出されており、検出器中心に対して対称であった。

300 μm 以上の距離でも検出されたイオンの位置が、ガスノズルがない際と同様かを確認した結果を図 3.9 に示す。

図 3.9 の P1 と P5、P2 と P4 は、それぞれ軸対称の位置である。そのために電界が変形していない場合のイオンの検出位置は、検出器中心を軸として対称である。ガスノズルがない場合(Normal)のイオンの検出位置を見ると、検出器中心軸に対して対称であった(P1 と P5: $\pm 74.23 \mu\text{m}$, P2 と P4: $\pm 36.64 \mu\text{m}$)。それは、 d が $500 \mu\text{m}$ 以上の結果でも同様であった。それに対して d が $300 \mu\text{m}$ の際には、試料中心軸に対してイオンの検出位置が下にさがっていることが確認できた。すなわち $300 \mu\text{m}$ の場合はガスノズルの先端により電界が変形したことが分かる。

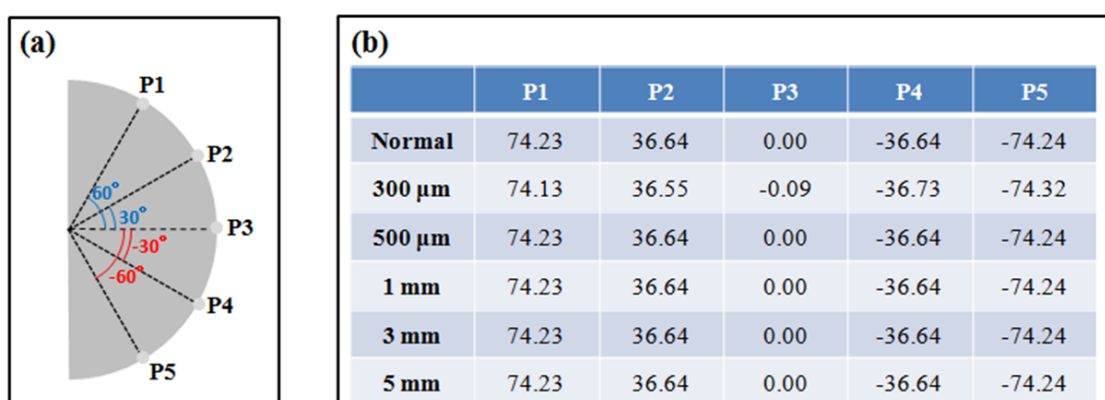


図 3.9 ガスノズル位置を変化した際のイオンの検出位置 (1 mm)

；a)イオンが放出された位置, b)各位置で放出されたイオンの検出位置(単位: μm)

Normal はガスノズルがない場合、検出器の中心は 0。

今回のシミュレーションはイオンの飛行距離が実際(11.0 cm)より非常に短い(1.0 mm)距離で行った。図 3.9 でのイオン飛行軌道のずれが実際に測定データへ影響を与えるほどの値であるかを確かめる必要がある。SIMIOM[®]で、実際の検出器までの距離を取り入れてイオンの検出位置を計算するのはピクセルの数の制限で困難である。そこで、Point-projection モデルを用いて実際の検出器距離である場合の検出位置を求めた。Point-projection での拡大率は以下の式で表される[6]。

$$M_{\text{proj}} = \frac{D}{d} = \frac{L + \xi R}{\xi R} \approx \frac{L}{\xi R} \quad \dots\dots \text{式 3.6}$$

$$x = \frac{X_d}{M_{\text{proj}}}, \quad y = \frac{Y_d}{M_{\text{proj}}} \quad \dots\dots \text{式 3.6}$$

ここで L は試料から検出器までの距離、 D は検出された位置、 d は本来の試料上の位置、 ξ は ICF で、 R は試料先端の曲率半径である。 ξ は投影中心の位置とイメージの広がり の補正をする値であり、検出器の形状によって値が変わる。曲面検出器(Radical Projection)の場合は 1 であり、平面(Stereographic Projection)の場合は 2 となる。一般的な測定では、その中間値となることが知られている[7, 8]。

式 3.6 と 3.7 により、飛行距離が 11.0 cm に、際のガスノズル位置の変化した際のイオンの検出位置を求めた結果を図 3.10 に示す。

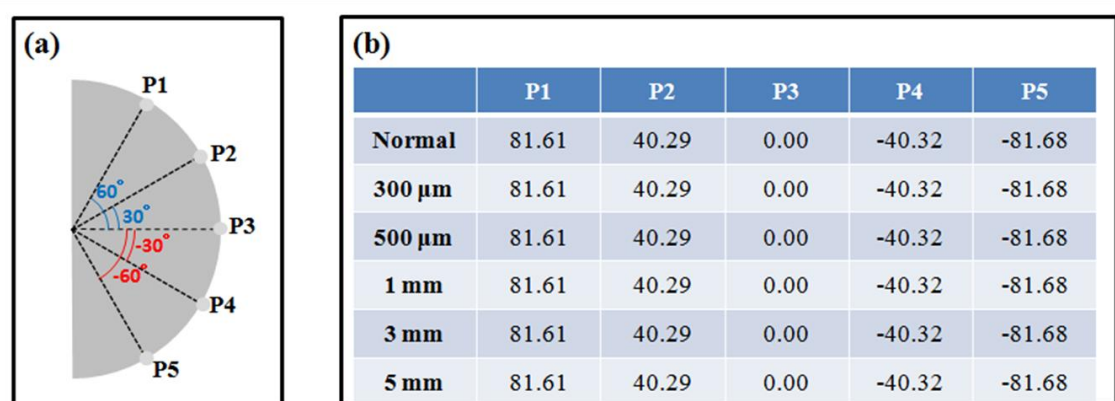


図 3.10 ガスノズル位置を変化した際のイオンの検出位置 (11.0 cm)
 ; a)イオンが放出された位置, b)各位置で放出されたイオンの検出位置(単位: mm)
 Normal はガスノズルがない場合、検出器の中心は 0。

図 3.10 では、図 3.9(飛行距離が 1 mm)の時にガスノズルがない場合と異なる検出位置を示した d が 300 μm であっても、実際の検出器では同じ位置で検出されることが確認できた。Point-Projection モデルでは試料先端を半球状と仮定し、その半球の中心とは異なるある位置 (図 2.15 では P)から検出された位置まで直線でイオンが放出されたと考えて計算をために、誤差が生じるからである。

本シミュレーションでは、ガスノズル先端による試料付近の電界の変化についての検討を行った。その結果、試料とガスノズルの距離が 500 μm 以上である場合には、試料付近の電界への影響がなく、試料から放出されたイオンの検出位置もガスノズルがない場合と同じでることが確認できた。

3.4 ガス導入機構製作及び排気システム改良

3.4.1 ガス導入機構製作

これまで行ったシミュレーションの結果に基づいてガス導入機構の設計及び製作を行った。その設計図を図 3.11 に示す。

触媒反応によっては 2 種類の反応ガスが必要な場合もある。そのためにガスノズルを 2 本取り付けた。ガスノズルの内径は 100 μm である。ガスノズルは検出器側から見て並行に配置されている。それは、2 種類のガスを流す際に 2 本のガスノズルの中心に試料を置くことにより両方のガスが均一に試料に吸着されるようにするためである。

試料とガスノズル間の距離を調整するための機構も取り入れた。試料はチャンバの中心であり、検出器との位置の関係上から試料を動かせる範囲には制約がある。さらに試料は、試料ホルダーというブロック(第 2.1 項)で固定されており、そのままサブチャンバからメインチャンバに入れるためにはガスノズルをある一定の距離まで一時的に動かす必要がある。この点を考慮して、ガス導入機構には上下機構を取り入れた。上下の可動範囲は 0 から 20 cm である。

実際に製作して取り付けたガス導入機構の写真を図 3.12 に示す。

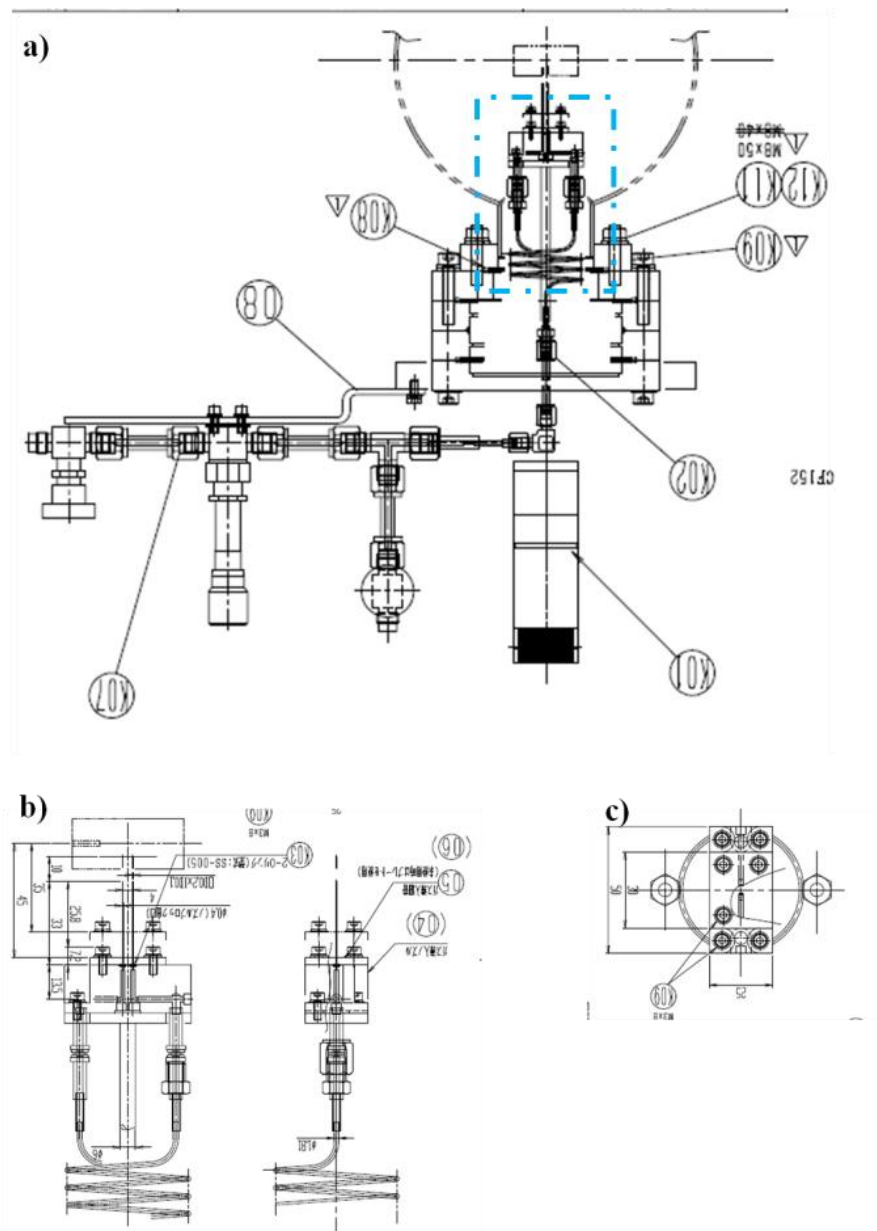


図 3.11 ガス導入機構の設計図(青い点線の部分はガスブロック)
; a)全体図、b)ガスブロックの拡大図(側面図)、c)ガスブロックの正面図

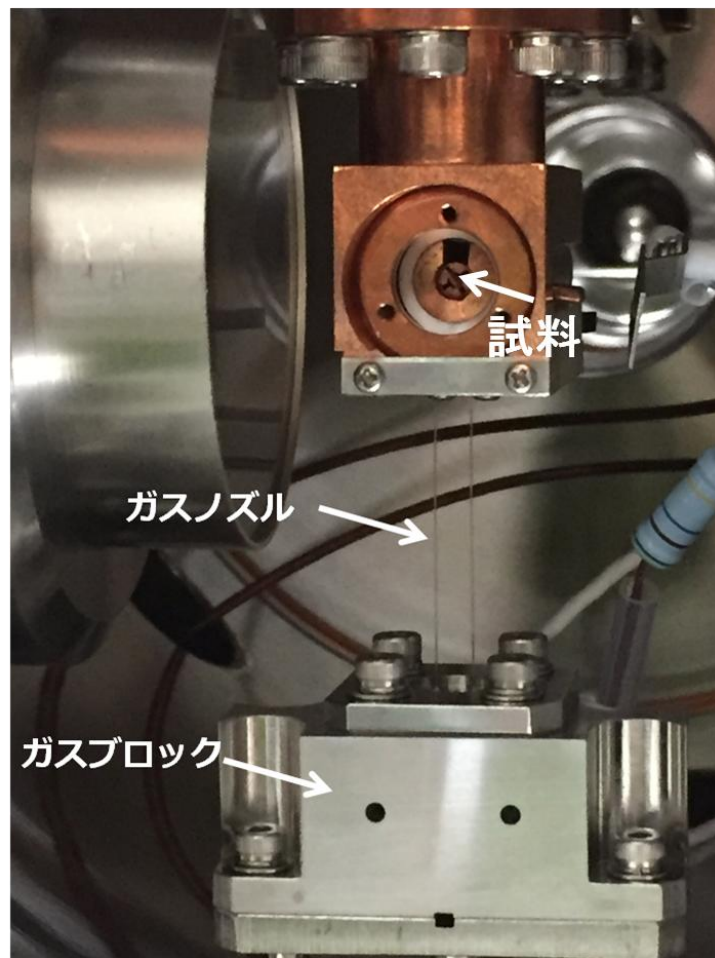


図 3.12 ガス導入機構取り付け後の試料との位置関係

3.4.2 排気システム改良

本研究で用いる APM 装置はメインチャンバを高真空(圧力: 1.0×10^{-7} Pa 以下)に保つことが可能である。しかし、新規表面反応分析手法では試料付近に反応ガスを噴射して測定を行う。第 3.2 項のシミュレーションの結果から、試料とガスノズル間の距離を短くすることでガスの流量を最小限にでき、チャンバ全体の真空度の悪化を防げることが示唆されたが、それでもチャンバの真空度の悪化は否めない。チャンバの真空度が悪化すると検出効率が下がる恐れがあるため、高真空度の維持は非常に重要である。さらに、残留ガスが検出器に衝突することによりノイズが増える可能性もあるために、検出器側を高真空度にすることは非常に大事である。

最初に、チャンバを試料がある試料側と検出器がある検出側で分割し、検出器側を高真空度に保てるような装置改良を考えたが、チャンバの構造や試料から放出されたイオンの飛行軌道への影響などの問題があり、それは難しいことが判明した。

したがって、試料付近に噴射されたガスを検出器側に到達する前に、排気できるように排気システムを改良した。新規排気システムの概略図を図 3.13 に示す。図 3.13 で赤い線と赤い文字は、今回新しく導入した排気システムの部分を示す。

メインチャンバにある検出器部分の残留ガスを排気するために、新しい TMP をタンデム設置した。その結果、以前より残留ガスが検出器側に広がったとしても検出器の真横に設置した TMP により素早く排気される。新しく導入したガス導入機構部では、活性サイト測定中に噴射されるガスの流量を調整するために流量調整バルブを設置した。さらに測定後、ガスノズル管内に残留するガスによる真空度悪化を防ぐための排気システムも取り入れた。これにより反応ガスを流しても真空度の悪化を最小限にすることが可能になった。

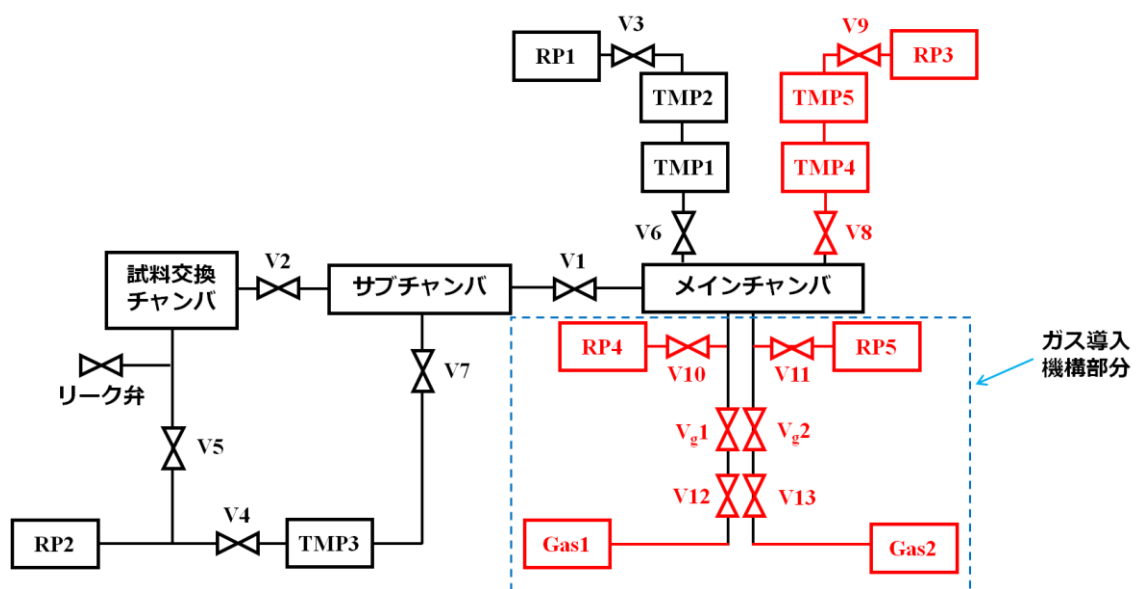


図 3.13 新規排気システムの概略図

； 赤い部分が新しく導入した排気システム、Vg: 流量調整用のバルブ

3.5 結論

この章では新規表面反応分析手法を実現するための一つの課題である反応ガスのチャンバ内への噴射について研究を行った。新規表面反応分析手法のベースとなる FIM と APM は高真空度が必要な分析装置であることに対して、新規表面反応分析手法では触媒反応の生成物を観察することで活性サイトの構造解析を行う。触媒反応を進行させるためには反応ガスを噴射させる必要があり、それによってチャンバの真空度が悪化される。触媒反応を進行させるための、試料付近の反応ガス分圧の上昇とチャンバ真空度悪化を防ぐという、矛盾する課題を解決するための条件についてシミュレーションした。その結果、試料付近の反応ガス分圧を上げながらチャンバ真空度の悪化を最小限にするためには、ガス流量を少なくし、さらにガスノズルの位置を可能な限り試料付近に位置させることで達成可能であることが確認できた。

ここで大事なことは試料付近に存在する反応ガスの数が触媒反応による生成物を検出するために十分であるかどうかである。それを確かめるために圧力と吸着量の相関関係を見積もる吸着等温式で計算を行った。その結果、今回のシミュレーションで得られた結果と FIM 測定に使用する予定であるパルスレーザーのパルス間隔の条件、両方を満たす条件は確認できなかったが、ガス流量を増やし、検出されるイオンの数は減るが、その分触媒反応による生成物の量も増えることで生成物の検出が可能になると考えられる。さらに、検出されるイオンの数が少ない場合には、測定時間を長くすることにより、検出される生成物の量を増やせる。

ガスノズルを試料付近に設置した際に、ガス流量が少なくても、ガスノズルが十分に試料に近付けた際には、触媒反応の生成物を検出するために十分な量が試料表面に吸着されるが、ガスノズル先端により電界が変形する可能性が生じる。試料から放出されたイオン (FIM ではイメージガス、APM では試料) は試料付近に生じた電界に従って飛行するために、ガスノズルの先端による電界の変形が起こった場合には、測定結果が不正確になる。ガスノズルの位置を変化させた際の電界の変形についてシミュレーションした結果、試料から 500 μm 以上ガスノズルが離れている場合には、ガスノズル先端からの電界へ与える影響がないことが確認できた。

これらの結果に基づき、反応ガス導入機構を設計及び製作し、チャンバ内に導入した。さらに、ガス導入機構からチャンバ内に流した反応ガスによる検出器側の真空度悪化を抑えるために、検出器の真横に新しい排気システムを取り入れて検出率の悪化やノイズの増加を抑えるように装置改良を行った。

この結果により、新規表面反応分析を行うための反応ガス噴射の課題を解決できたと言える。

[参考文献 (第三章)]

- [1] 千田 裕彦, *SEI テクニカルレビュー* **176**, 1 (2010).
- [2] 安部郁夫, *オレオサイエンス* **2**(5), 275 (2002).
- [3] C.M.C. de Castilho, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 2261 (1999).
- [4] R Smith *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **111**, 409 (1978).
- [5] P.J. Birdseye *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 1642 (1974).
- [6] P. Bas *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **87-88**, 298 (1995).
- [7] D.G. Brandon, *J. Sci. Instrum.* **41**, 373 (1964).
- [8] R.W. Newman *et al.*, *J. Sci. Instrum.* **44**, 828 (1967).

第四章 触媒反応温度条件に関する検討

触媒反応を進行させるためには温度が必要である。触媒反応ごとに異なるが、一般的に室温または高温が必要である。その一方、APM 及び FIM では高空間分解能を得るために試料を冷却する必要がある[1]。新規表面反応分析手法でも活性サイトを観察するためには高空間分解能が必要である。

APM で電界蒸発のトリガーとして使用するパルスレーザーを照射すると試料の温度が上昇するという結果が報告されている[2, 3]。この結果からパルスレーザーの照射条件を調整することで触媒反応が進行するための温度まで試料を加熱可能ではないかと仮定した。

したがって本章では、パルスレーザーによる試料温度上昇をシミュレーションし、パルスレーザーによる試料加熱で触媒反応が起こるための温度まで上昇するかについて検討した。

4.1 緒言

触媒反応が起こるための一つの条件として温度がある。触媒反応ごとに異なるが、一般的には室温以上の温度を要する。しかし、FIM と APM では原子レベルでの空間分解能を得るために、試料の温度は測定中に低温を維持する必要がある。特に FIM では試料の温度によって分解能の悪化した例が報告されている[1]。FIM で空間分解能は以下の式で表される[4-6]。

$$\delta = \{\delta_0^2 + 16 \left(\frac{\xi^2 k_B T R}{k_f e F} \right) + 4 \left[\frac{\xi^2 \hbar^2 R}{2 m k_f e F} \right]^{1/2} \}^{1/2} \quad \cdots \text{式 4.1}$$

ここで δ_0 はイメージガスがイオン化される領域の大きさ、 ξ は ICF、 k_B はボルツマン定数、 T はイオン化される直前のイメージガスの温度、 k_f は field factor、 F はイメージガスが電界イオン化されるための電界の強さ、 $\hbar$ はプランク定数、 R は試料先端の曲率半径、 m はイメージガス原子の質量である。式 4.1 から、イメージガスの温度が低ければ低いほど、空間分解能が向上することが分かる。イメージガスは試料表面に何回か衝突(ホッピング)しながら試料先端のイオン化領域に移動し、その位置で電界イオン化される。すなわち、試料の温度が低ければイメージガスのホッピングにより熱エネルギーの多くを失うため、高空間分解能での FIM イメージが得られる。言い換えると、高空間分解能の FIM イメージを得るためには試料を冷却しなければならない。

新規表面反応分析手法では、活性サイトの位置を把握し、その構造を原子レベルで解析することが目的である。そのためには非常に高い空間分解能が必要であり、試料を冷却することが大前提である。しかし試料を冷却した場合、触媒反応が起こらない可能性が大いに考えられる。新規表面反応分析手法を実現するためには、この両方(高空間分解能を得る

ための試料冷却、触媒反応進行のための試料加熱)を同時に満足しなければならない。

パルスレーザーをトリガーとして使用する APM の場合、レーザーの熱により試料の温度が上昇する例が報告されている[2, 3]。この結果に基づき、パルスレーザーによる試料加熱で触媒反応の温度条件を達成できるのではないかと仮定した。パルスレーザーで試料温度が触媒反応進行する温度まで加熱できるのであれば、パルスレーザーが試料に照射される時間は非常に短い(当研究室のレーザーでは 300 fs)ことから、瞬間的に試料温度を上昇できるはずである。この方法は、触媒反応温度条件を満たすために、試料を常に加熱することと比べて、空間分解能の低下を抑えられることに繋がる。

試料温度を直接測ることができれば、より正確な議論ができるが、試料先端の大きさは非常に小さく(~100 nm 以下)、さらにパルスレーザーの照射時間も非常に短い(300 fs)ために、実測は不可能である。直接ではなく検出されたイオンの電荷状態を比較することで温度を予想した結果が報告されている[7, 8]。さらに、計算を用いて試料温度を見積もった結果も報告されている[9]。

本研究では、試料の大きさを考慮し、照射時間の短いパルスレーザーにより試料温度がどこまで上昇するのかをシミュレーションした。シミュレーション条件は可能な限り当装置の測定条件に合わせた。特に、温度シミュレーションで大事なパルスレーザーの条件は、実際に使用するレーザーの条件に合わせて試料先端の温度変化を考察した。

4.2 パルスレーザーによる試料の温度上昇

4.2.1 温度変化シミュレーションの概要

パルスレーザーが試料に照射された際の試料の温度変化について、可能な限り実際の条件を反映してシミュレーションを行った。シミュレーションの条件は以下の通りである。

[温度変化シミュレーションの条件]

- 1) 試料先端の曲率半径: 50 nm
- 2) 試料初期温度: 60 K
- 3) パルスレーザー照射時間: 300 fs
- 4) レーザーパワー: 0.1 nJ/pulse, 0.5 nJ/pulse, 1.0 nJ/pulse
- 5) 時間間隔: 1 fs
- 6) ピックセルサイズ: 1 nm
- 7) シミュレーション方法: 差分法

今回のシミュレーションの模式図を図 4.1 に示す。

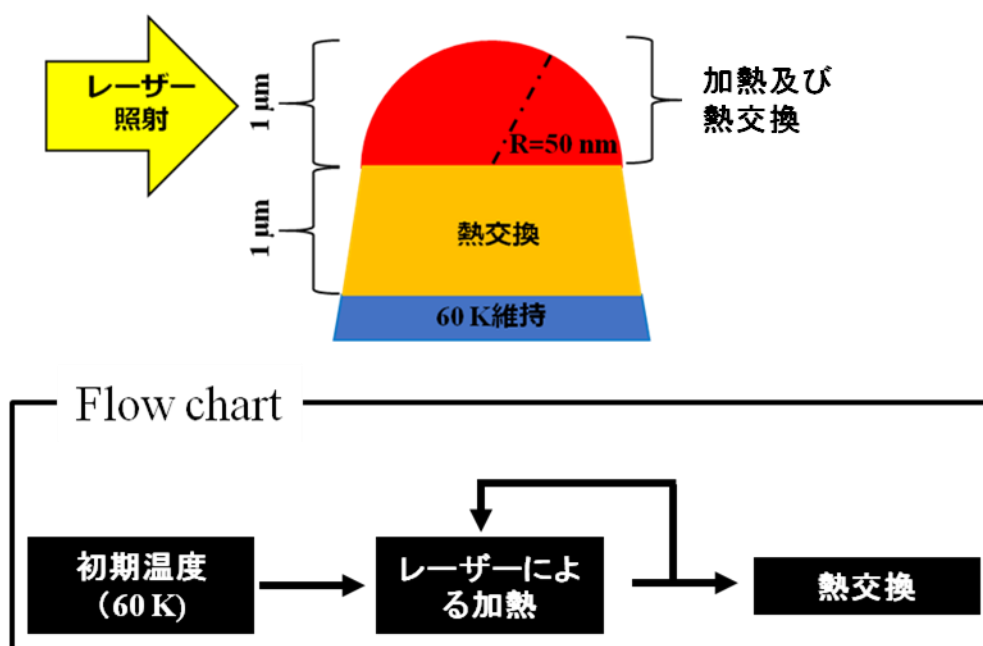


図 4.1 パルスレーザー照射による試料温度変化シミュレーションの模式図

今回のシミュレーションでは、熱交換が起こる部分を 3 つに分けて温度変化を見た。まず、試料最先端から 1 μm まではレーザーが照射されて直接加熱されると仮定した。その後の 1 μm (最先端位置を原点とした場合、1 μm から 2 μm までの部分)ではレーザーは照射されず、先端のレーザー照射された部分との熱交換が起こると仮定した。その下の部分(最先端から 2 μm 下の部分)は初期温度である 60 K が維持されるとした。このように仮定した理由は、実際の測定際にも試料の先端のみがレーザーに照射により加熱されて試料下の部分は初期温度が維持されるためである。

今回のレーザーによる温度計算に用いた熱拡散方程式は次の通りである。

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T \quad \dots\dots\dots \text{式 4.2}$$

ここで T は温度(単位: K)、 t は時間(単位: sec)、 C_v は熱容量(単位: $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$)、 λ は熱伝導率である(単位: $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。この式を一次元で表すと

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \alpha = \lambda / C_v \quad \dots\dots\dots \text{式 4.3}$$

となる。ここで α は熱拡散率(単位: $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)であり熱伝導率を熱容量で割った値である。

この式から一次元でのある位置(j)の温度の変化は式 4.4 から計算できる。

$$T_j^{n+1} = T_j^n + C(T_{j-1}^n - T_j^n) + C(T_{j+1}^n - T_j^n) \quad \dots\dots \text{式 4.4}$$

$$C = \frac{\alpha \Delta t}{\Delta x^2} \quad \dots\dots\dots \text{式 4.5}$$

すなわち、ある位置での温度(T_j^{n+1})は以前の温度(T_j^n)と隣との温度差($T_{j-1}^n - T_j^n, T_{j+1}^n - T_j^n$)の合計である。

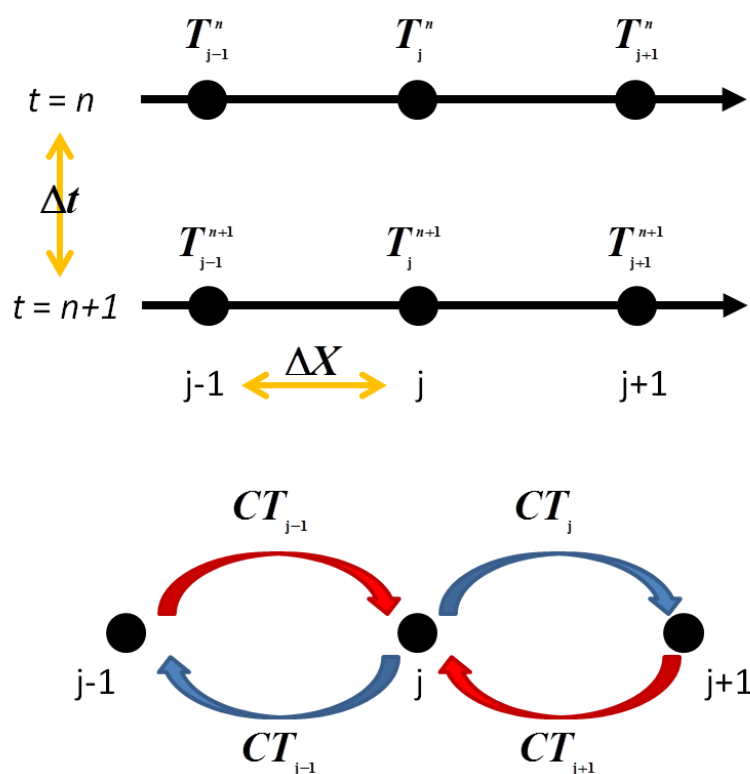


図 4.2 一次元でのある位置 T_j^{n+1} での温度変化
； 両隣の温度差との合計で温度変化を計算

ここで大事なことは熱拡散率(α)である。熱拡散率は熱伝達率を熱容量で割った値であり、熱伝導率と熱容量は温度によって変化する。APM で試料または土台として多く使用しているタングステンの各温度における熱伝導率と熱拡散率を図 4.3 に示す。

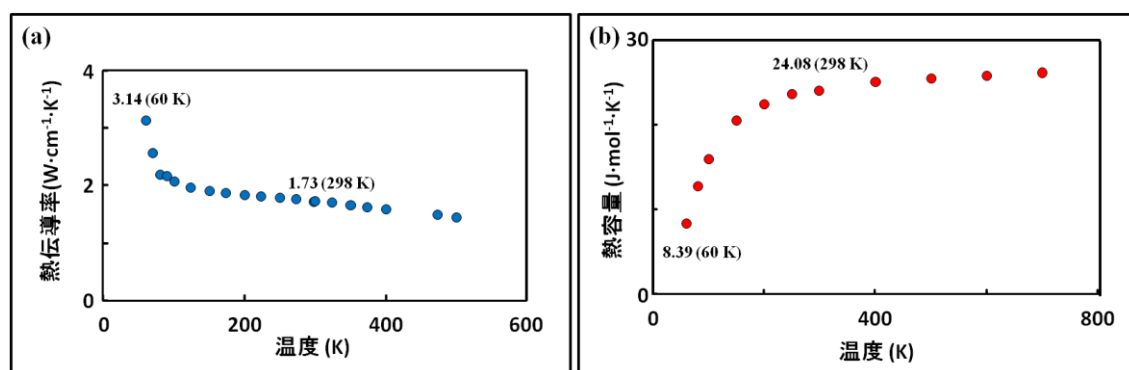


図 4.3 タングステンの各温度における熱伝導率(a)と熱容量(b)

図 4.3 から、室温(298 K)と APM 測定温度である 60 K では、熱伝導率と熱容量が大きく変化することが確認できる。熱拡散率もこの熱伝導率と熱容量から求めるために、温度によって大きく変化する。正確な試料温度変化を見積もるためには各温度における熱拡散率も考慮しなければならない。熱容量と熱伝導率から求めたタングステンの各温度における熱拡散率を図 4.4 に示す。

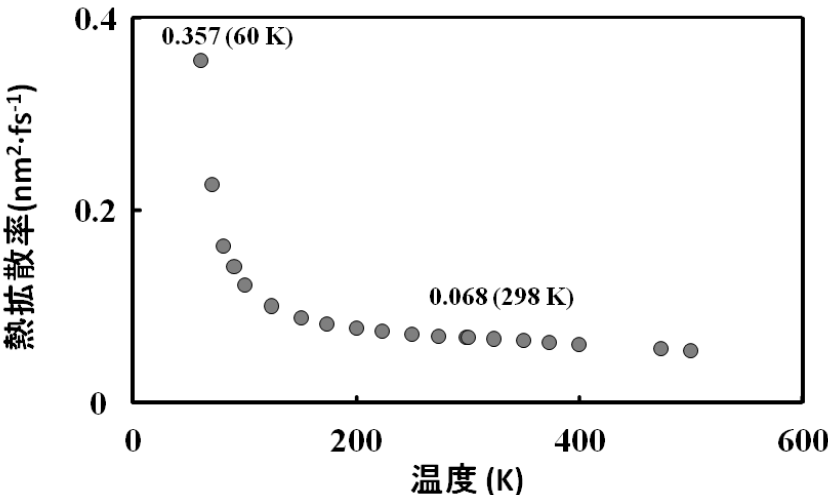


図 4.4 タングステンの各温度における熱拡散率

レーザーは材質によって反射率と浸透率が異なる。反射率が高い場合、試料に与える熱量が少ないために試料温度上昇が反射率の小さい試料に比べて低い。レーザーの浸透率は、試料の表面だけではなく内部への加熱に関連する値である。

Lambert-Beer 則によるとある深さ(z)でのレーザーの照射による熱伝達(エネルギー伝達)は次の式で計算できる。

$$q(z) = (1 - R)q_0 \exp(-\alpha z) \quad \dots\dots\dots \text{式 4.6}$$

ここで q_0 は入射エネルギー、 R は反射率、 α はレーザーの吸収の定数である。タングステンと白金の反射率と吸収の定数は表 4.1 の通りである。

表 4.1 レーザー(波長: 532 nm)の反射率と吸収の定数

	反射率(R)	吸収の定数(α)
白金	0.635	0.0854
タングステン	0.494	0.0640

今回のレーザーによる試料温度変化は表 4.1 の反射率と吸収の定数を用いて行った。試料は触媒機能を持つ白金と触媒機能を持っていないタングステンとして、パルスレーザーの照射で瞬間的に試料温度が触媒反応進行温度まで上昇するかを検討した。

4.2.2 パルスレーザー照射後の試料温度変化

図 4.5 にレーザー照射直後(レーザー照射から 300 fs 後)のタングステンと白金の温度分布を示した。図 4.5 の青色は低温、赤色は高温を示す。

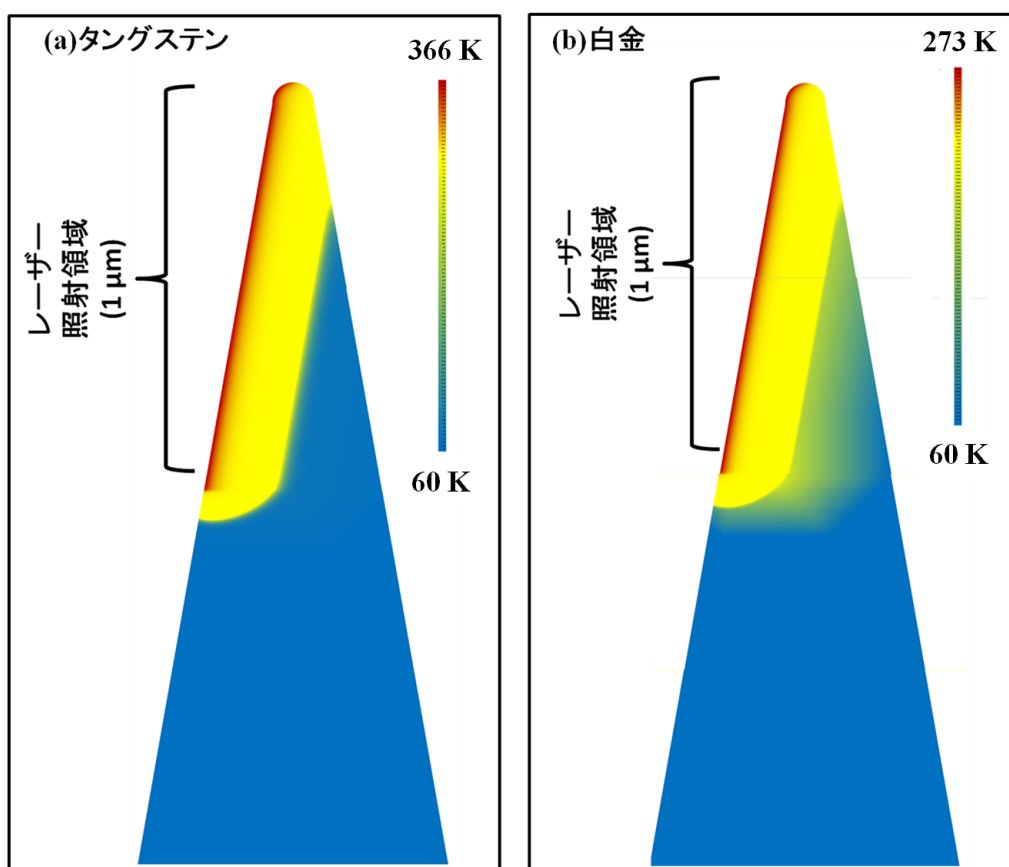


図 4.5 レーザー照射直後の試料の温度分布(レーザーパワー: 0.5 nJ/pulse)
; a)タングステン, b)白金,
青色は低温、赤色は高温を示す。

図 4.5 から、両方ともレーザーの照射方向の試料温度が上昇したことが確認できた。さらに、レーザー照射位置の下の部分(試料最先端から 1 μm から 2 μm の部分)の温度はあまり上昇しないことが確認できた。これはレーザーが照射された部分のみが加熱されることを意味する。

陰側の温度も照射側の熱交換で上昇したことが確認できた。陰側の温度は試料の厚さにより加熱程度が変わった。金属別の温度分布を見ると、吸収の定数が高い白金が低いタングステンより陰側まで加熱されたことが確認できる。

最高温度は金属により異なることが確認できた。レーザーの反射率が低く熱拡散率が高いタングステンの方が白金よりも最高温度が高かった。しかし白金の場合にも、タングステンより最高温度は低い、初期温度である 60 K から 273 K まで加熱された。

新規表面反応分析手法で最も大事な位置は試料先端部分である。触媒反応は条件さえ満たしていれば試料全面にある活性サイトで進行する。しかし、電界は試料先端の部分が最も強いために、実際に電界イオン化が起こる位置は試料先端のみである。電界を強くした場合、試料先端以外の部分でも電界の強さによっては電界イオン化が起こる可能性はあるが、イオンの飛行軌道によっては検出器に届かない。新規表面反応分析手法で大事な試料先端の最表面の温度分布を検討した。その結果を図 4.6 に示す。図 4.6 はパルスレーザー照射直後の試料の半球部分の最表面各位置での温度を表している。

図 4.6 から、試料の中心から左側(レーザー照射側、X: $\sim 50\text{ nm}$)の温度は初期温度に比べて、上昇したことが確認できる。試料中心、すなわち試料最先端の温度はレーザー照射側よりも低く、タングステンでは 212 K、白金では 152 K であった。レーザー照射方向から遠い X 位置が 100 nm の場合では、ほぼ加熱されずに、初期温度 (タングステン: 64 K、白金: 61 K) であった。陰側での温度が上昇しないことは、照射側からの温度伝達がレーザー照射時間(300 fs)ではまだ不十分であるからだと予想できる。しかし、レーザー照射側は瞬間的に試料温度が上昇し、特に新規表面反応分析手法で実際の触媒反応による生成物がイオン化される試料先端の温度は、室温付近まで上昇可能であることが確認できた。

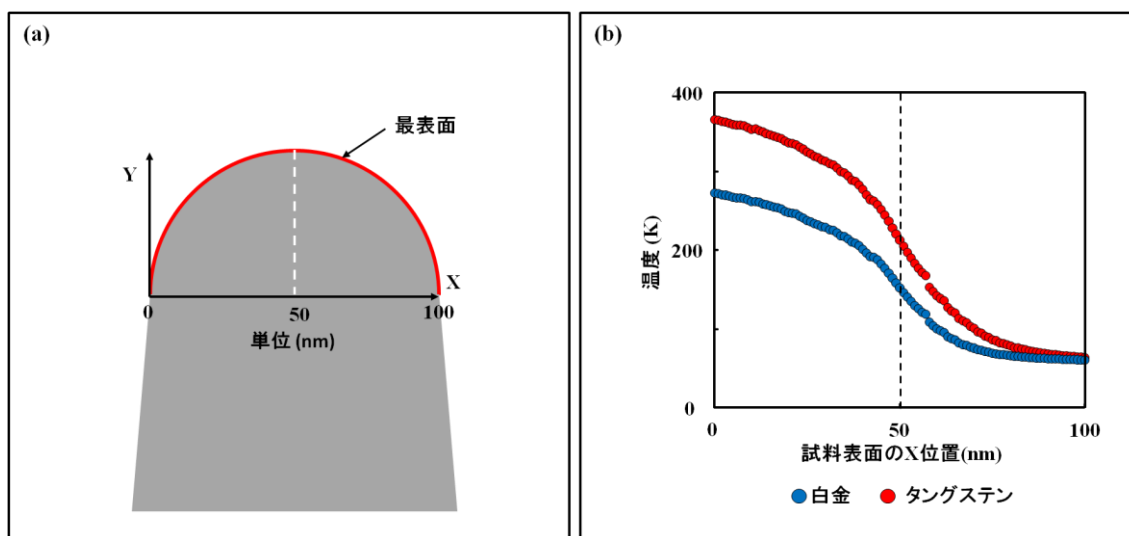


図 4.6 試料先端表面の温度(レーザーパワー: 0.5nJ/pulse)
 ; a)試料最表面の拡大図, b)各位置における温度(図 4.6(a)で赤線の位置),
 グラフの黒い点線は試料中心を表す。

4.2.3 レーザーパワーによる試料温度変化

第 4.2.2 項の結果から、パルスレーザーにより試料温度が瞬間的に室温付近まで上昇できることが確認できた。しかし触媒反応によっては、さらに高温を必要とする場合がある。そこでレーザーパワーを変えた際の試料温度変化も計算した。レーザーのパワーを 0.1 nJ/pulse、1 nJ/pulse に変えて、他の条件は直前のシミュレーションと同条件で行った。その結果を図 4.7 に示す。試料最表面の X 位置関係は図 4.6 と同様である。

図 4.7 からレーザーパワーにより試料先端の温度が異なることが確認できる。タングステンの場合に、1 nJ/pulse では 634 K まで加熱されるのに対して、0.1 nJ/pulse では 140 K までしか温度が上昇していない。陰側の温度はレーザーパワーに関係なくほぼ初期温度であった。この結果からレーザー照射時間が 300 fs では陰側まで加熱されるために不十分な時間であることが確認できた。

表 4.2 にレーザーパワーを変えた場合の最高温度及び試料中心の温度を示す。

レーザーパワーにより試料温度は変化することが確認できた。言い換えると、レーザーパワーを変えることにより目標とする試料温度を調節可能であることが示唆された。

今回のシミュレーションでは、パルスレーザーを照射することで試料温度を瞬間的に上昇可能であることが確認できた。さらに、レーザーパワーを調整することで試料の温度も調項可能であることも確認できた。

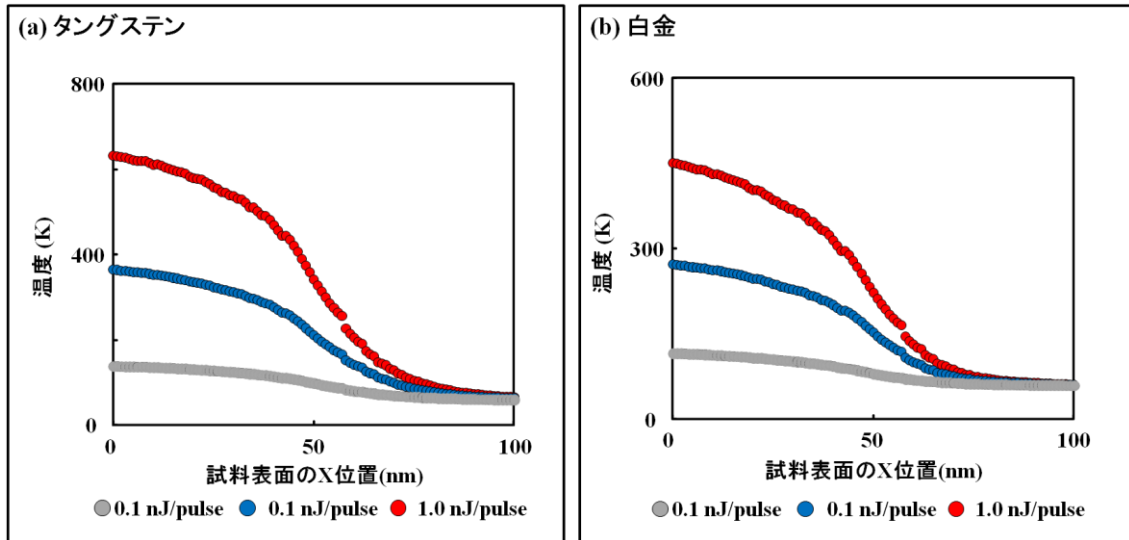


図 4.7 各レーザーパワーにおける試料表面の温度(レーザー照射直後)
; a) タングステン, b) 白金

表 4.2 レーザーパワーを変えた場合の最高温度及び試料中心の温度

		0.1 nJ/pulse	0.5 nJ/pulse	1 nJ/pulse
タングステン	最高温度	140 K	366 K	634 K
	試料中心温度	100 K	213 K	344 K
白金	最高温度	117 K	273 K	451 K
	試料中心温度	81 K	153 K	223 K

4.3 レーザー照射後の温度変化

4.3.1 シミュレーションの概要

パルスレーザー照射により試料の温度を瞬間的に上昇させることが確認できた。ただし、本章の最初で述べたように、FIM では試料の温度により空間分解能が変わる。試料の温度が高い場合、イメージガスの運動エネルギー(熱)の減少が少ないために FIM イメージの空間分解能が悪化する。パルスレーザーを電界イオン化のトリガーとして使用する場合、測定の間、パルスレーザーは試料に照射され続ける。パルスレーザーによって試料温度が上昇した後、完全に冷却(初期温度である 60 K まで)される前に、次のパルスレーザーが照射されると試料はさらに加熱されて温度が上昇する。すなわち、測定をしていくと徐々に FIM イメージの空間分解能が低下するという問題が生じる。

そこで、パルスレーザー照射後、試料温度の変化をシミュレーションによって計算した。シミュレーションの方法はレーザーによる試料加熱を除いて前項のシミュレーションと同じである。初期温度として最大加熱された 1 nJ/pulse のレーザーが照射された際の温度の時間変化を計算した。シミュレーションの条件は以下の通りである。

[温度変化シミュレーションの条件]

- 1) 試料先端の曲率半径: 50 nm
- 2) 試料初期温度: 1 nJ/pulse が照射された直後の温度
- 3) 時間間隔: 1 fs
- 4) ピックセルサイズ: 1 nm
- 5) シミュレーション方法: 差分法

4.3.2 シミュレーションの結果と考察

図 4.8 はタングステンと白金の試料最先端(先端から 250 nm)の部分の温度の時間変化を表した図である。赤色は高温を示し、青色は低温を示す。

図 4.8 からパルスレーザー照射直後の高温部分(照射側)との熱交換により、陰側の温度が徐々に上昇することが確認できる。さらに時間の経過とともに冷却されながら、100 ns 後では温度が試料全体でほぼ一定になることが確認できた。しかし、100 ns 後でも温度はまだ初期温度まで下がらず、タングステンの場合はおよそ 170 K、白金は 130 K までしか冷却されていないことが確認できた。

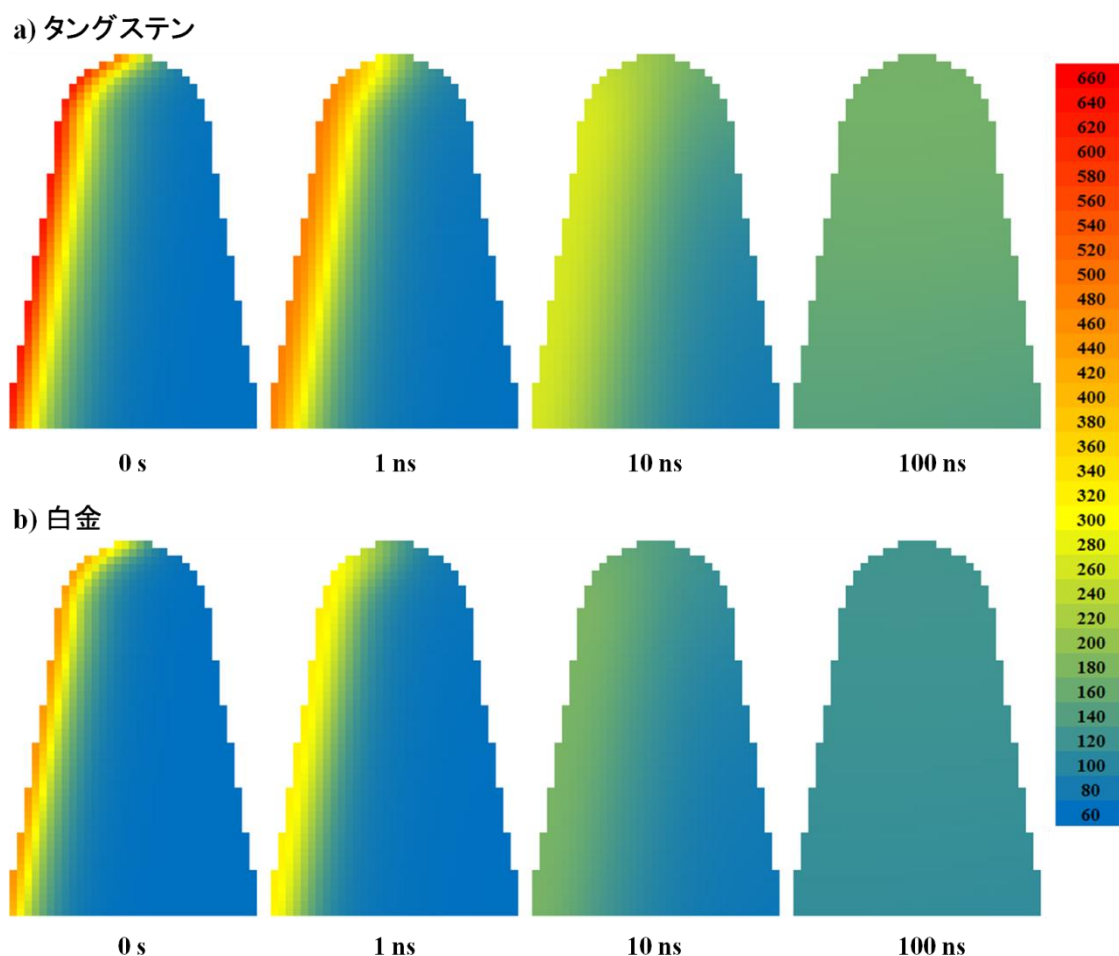


図 4.8 レーザー照射後の先端部分の温度の時間変化
 ; レーザーパワー: 1 nJ/pulse、0 秒は照射が終わった直後。
 赤色は高温を青色は低温を示す。

初期温度を維持している部分(先端から 2 μm 下の部分)と最大距離があるために、冷却されにくい試料最先端部分の温度変化を図 4.9 に示す。

図 4.9 から、照射が終わった後に 2 ns までは、試料最先端の温度が急激に下がることが確認できる。タングステンでは 347 K であった温度が 2 ns 後には 220 K まで下がり、白金では 226 K から 2 ns 後には 146 K まで冷却された。これは 2 ns 後の時間までは、陰側と照射側での温度差が大きいため陰側への熱交換が大きく、最先端の温度も急激に下がるためである。しかし 2 ns 以降では温度の下がり方が減少し、100 ns 後でもまだ初期温度(60 K)まで冷却されていないことが確認できた。

試料先端が完全に初期温度まで冷却されるのに必要な時間をグラフの近似曲線から求めた。その結果を表 4.3 に示す。

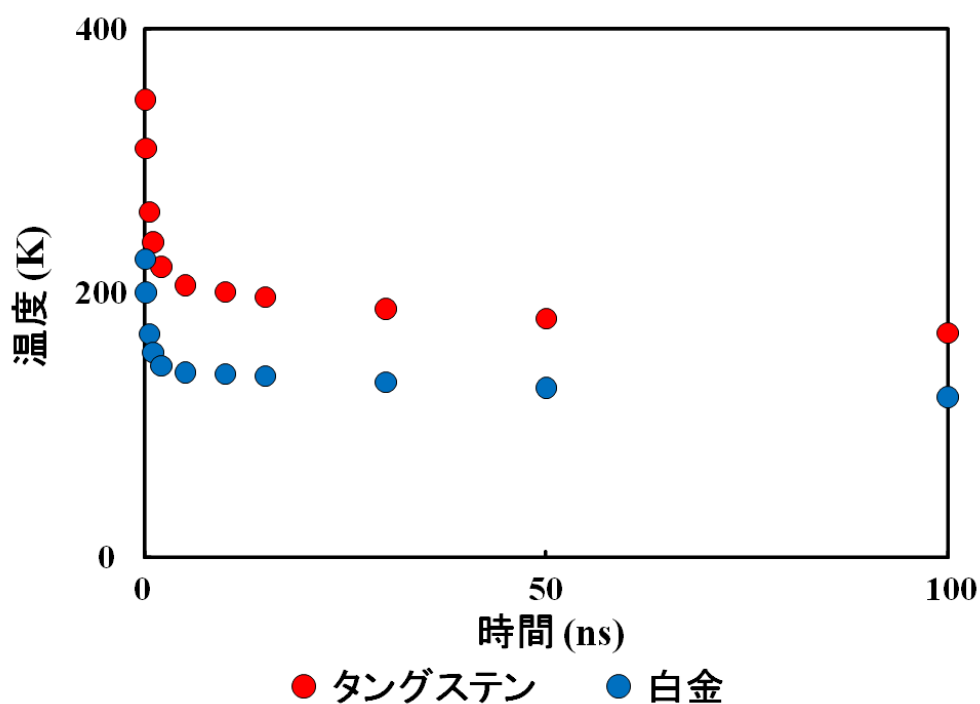


図 4.9 試料最先端部分の温度の時間変化

表 4.3 試料最先端部分が初期温度まで冷却されるのに必要な時間

	初期温度まで 冷却されるのに時間	近似曲線式	R^2 値
タングステン	22 μ s	$T = -18.84 \times \ln(s) + 248.56$	0.94
白金	30 μ s	$T = -10.02 \times \ln(s) + 163.84$	0.90

* T : 試料先端の温度, s : 時間(単位: μ s)

近似曲線から得られた初期温度まで冷却されるのに必要な時間は、数十 μ s であることが確認できた。すなわち、レーザーのパルスと次のパルスの間隔を数十 μ s にすれば、次のパルスレーザーが照射される前に試料が完全に冷却されるため、温度上昇による FIM イメージの空間分解能の低下を防げる。

100 μ s のパルス間隔を周波数で表すと 10 kHz である。本研究で使用する APM 装置では 50 MHz のパルスレーザーを任意の周波数のみ取り入れるためにパルスピッカーを使用している。通常の APM 測定では 20 kHz(パルス間隔: 50 μ s)で使用しているが、任意の周波数に変換できる。すなわち、得られた初期温度まで冷却されるために必要な時間よりも長い間隔でレーザーを照射することができる。そのため、測定中のパルスレーザー照射による試料温度上昇ならびに、試料温度上昇による FIM イメージの空間分解能の低下を防ぐことができる。

4.4 結論

本章では触媒反応に必要な温度まで試料を瞬間的に加熱する方法について研究を行った。新規表面反応分析手法では、活性サイトの位置を把握し、その構造を原子レベルで解析することが目的であるために、高空間分解能で測定するための試料冷却と触媒反応進行のための試料加熱を同時に満足しなければならない。

APM 測定の際に照射されたパルスレーザーにより、試料の温度がどの程度まで上昇するかに関してシミュレーションを行った。

シミュレーションの結果、レーザー照射直後(300 fs)の試料温度は 60 K から室温以上(W: 634 K, Pt: 451 K, 1.0 nJ/pulse の場合)まで瞬間的に試料温度を上昇させることができるという結果が得られた。さらに、試料温度はレーザーパワーを変えることで、最高温度が変わることも確認できた。したがって、レーザーパワーを変えることで、触媒反応によって異なる試料温度を調整可能であると言える。また、シミュレーションの結果から、レーザーの照射側と陰側での温度差が大きいことが確認できた。この結果は、第 5 章で述べる、パルスレーザーを用いる際の試料変形の原因を解明するための一つの大きな成果である。

高空間分解能で測定するためのもう一つの条件である、パルスレーザー照射後の初期温度まで冷却されるために必要な時間についても計算を行った。その結果、試料及び照射されたレーザーのパワーにより異なるが、数十 μs 以上が必要であることが確認できた。すなわち、照射されるパルスレーザーのパルス間隔を数十 μs 以上にすることで試料は完全に冷却されて、空間分解能の低下を防ぐことができる。このパルス間隔は、当研究室で APM 測定の際に実際に照射されるレーザーのパルス間隔よりも短く、十分達成可能な条件である。

チャンバ内で触媒反応を進行させるための課題の一つである試料の温度制御について検討を行った。その結果、当研究室で使用するレーザー条件であれば、チャンバ内での触媒反応を起こせる温度の条件を達成できることが示唆された。

[参考文献 (第四章)]

- [1] R.G. Forbes, *et al.*, *Oxford* **96**(Aug), 63 (1972).
- [2] M. Gilbert *et al.*, *Ultramicroscopy* **107**, 767 (2007).
- [3] Mayama *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9** 375 (2011).
- [4] Y.C. Chen *et al.*, *Surf. Sci.* **26**(1), 61 (1971).
- [5] C.M.C. de Castilho *et al.*, *J. Phy. D: Appl. Phys.* **20**(1), 116 (1987).
- [6] T.T. Tsong, “Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Emission, Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution”(Cambridge University Press, New York, NY, 1990).
- [7] G.L. Kellogg, *J. Appl. Phys.* **52**(8), 5320 (1981).
- [8] E.A. Marquis *et al.*, *J. Appl. Phys.* **104**, 084914 (2008).
- [9] H.F. Liu *et al.*, *J. Appl. Phys.* **59**(4), 1334 (1986).

第五章 アトムプローブ顕微鏡測定中の試料変形原因の解明及び試料観察方法

第 2.3.2 項で述べたように、近年 APM ではパルスレーザーを電界蒸発のトリガーとして使用することにより、半導体やポリマーなどの導電性が低い材料の分析にも活用できるようになった[1-5]。パルスレーザーの電界蒸発機構としてレーザーによる試料への加熱や光による励起など様々な仮説があるが、まだ解明されていない[6-10]。

パルスレーザーを電界蒸発のトリガーとして使用する際に、パルス電圧に比べてパルスの立ち上がりと立下りが急で、パルス幅が短いことから質量分解能を向上させるという長所を持つ。一方、パルスレーザーをトリガーとして使用する際に問題はある。電界蒸発に使用されるレーザーはある一定方向から照射されるため、レーザー照射方向によりレーザーが直接照射される側(照射側)とレーザーが直接照射されない側(陰側)が生じる。まだパルスレーザーをトリガーとして使用する際の明確なメカニズムは解明されていないが、測定前後の形状を観察すると、測定前に半球状であった試料形状が、測定後では照射側の曲率半径が大きくなるように変形した例が報告されている[11]。すなわち、測定途中に試料の形状が変化している。

第 2.6 項で述べたように、APM での再構築過程では試料形状は半球及び対称であると仮定して、試料上の原子の位置を決める[12-14]。パルスレーザーを用いる際に試料変形があった場合、再構築で得られた試料構造と本来の試料構造が異なる可能性が大いに考えられる。APM 分析を行う前後で TEM のような他の分析法により試料の形状を観察して、APM 分析結果に反映することで、従来の APM 分析では、このような測定中の形状変化が大きな問題とはなっていない[15, 16]。しかし、新規表面反応分析手法では、活性サイトの構造を解析するために非常に高い分解能が必要なために再構築の精度が問題となる。

再構築の精度を上げるためには、測定中の試料形状を観察し、それを再構築に反映することが必要である。しかし、APM の試料は非常に小さいために、通常の顕微鏡では観察が難しく、TEM のような高空間分解能を持つ電子顕微鏡でしか観察できない。TEM で試料を観察するためには、一旦試料を APM 装置から出して TEM 装置に入れなければならないが、その際に大気に曝露される問題、また APM 測定を再開する際に測定前の位置とずれる問題があるため、測定中の試料形状を観察することは非常に困難である。そのために、APM 装置の中で試料形状を観察または予測することが非常に重要である。

本章では、始めにパルスレーザーをトリガーとして用いる際の試料変形の原因を解明するための研究を行った。さらに、FEM を用いて試料の形状を予測できる新しい試料形状観察方法についても研究を行った。

5.1 パルスレーザーを用いる際の試料変形原因の解明

5.1.1 試料変形過程

パルスレーザーを用いる際に、測定前後での試料形状が変化するという結果が報告されている[11]。試料変形の原因として様々なことが挙げられる中で、レーザーによる試料加熱が一つの原因として挙げられる。Vurpillot らの研究によると、タングステン試料を電界蒸発する際に必要な電界の値は、温度が上がることにより減少するという実験結果が得られている[17]。その実験結果は他の結果とよく一致するものである[18, 19]。第4章で、パルスレーザーによる試料温度変化のシミュレーション結果でも、レーザー照射直後の温度は初期温度から室温以上まで上昇した結果が得られた。さらに、レーザーによる温度上昇だけではなく、レーザー照射側と陰側での温度差も大きいことが確認できた。したがって、パルスレーザーによる試料加熱がレーザーを用いる際の試料変形の原因である場合、照射側と陰側での温度差により互いの間での電界蒸発値が異なるはずである。

パルスレーザーによる試料加熱が原因である場合、次のような過程で試料変形が起これと考えられる。その模式図を図5.1に示す。

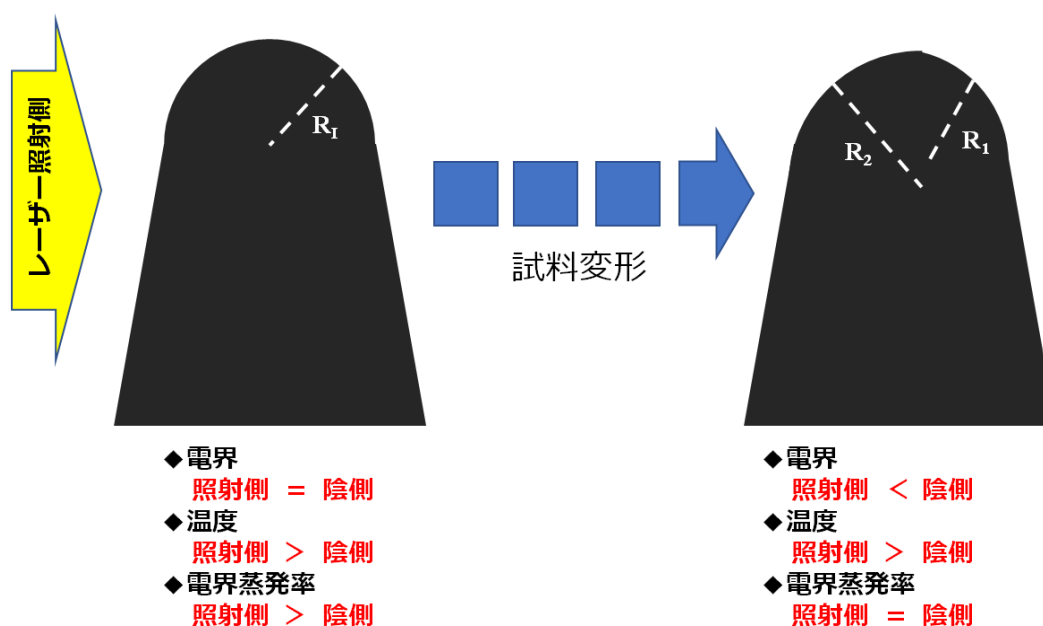


図 5.1 パルスレーザーの試料温度上昇が
試料変形の原因である場合の試料変形過程の模式図

パルスレーザーを電界蒸発のトリガーとして用いる際、試料には電界蒸発されない程度の電圧が印加される。測定初期の試料形状は半球であり、電界の強さは陰側と照射側で同じである。そこに、電界蒸発トリガーのパルスレーザーが照射されると、照射側がレーザーにより加熱され、温度が上昇する。照射側の温度上昇により電界蒸発率が陰側よりも高くなり、照射側の原子が相対的に多く電界蒸発する。そのために照射側では曲率半径が大きくなり、試料の形状は徐々に変化する。定常状態では、照射側の曲率半径が大きいため電界蒸発に必要な電界の値も大きくなり、照射側と陰側で電界蒸発率はほぼ同じの値になる。このような過程を経て試料の形状は、本来の半球状から照射側の曲率半径が大きい、非対称な形状になると考えられる。

この仮定が正しいかを確認するための実験を行った。仮に、パルスレーザーによる試料加熱が試料変形の原因である場合、熱拡散率が異なる試料では変形の大きさが異なると考えられる。熱拡散率が低い試料では、照射側から陰側への熱伝達が遅く、両方の温度差が大きい。そのため、照射側の方が電界蒸発されやすく試料変形の大きさも大きくなる。熱拡散率が高い試料では、照射側と陰側での温度差が小さいために試料変形の大きさも小さい。

表 5.1 熱拡散率が異なる試料の変形の大きさ

熱拡散率	照射側と陰側での温度差	電界蒸発率の差	試料変形の大きさ
高い	小さい	小さい	小さい
低い	大きい	大きい	大きい

*試料変形の大きさについては第 5.1.3 項で定義する。

そこで、熱拡散率が異なる 4 種類の金属の APM 測定を行い、測定前後での試料変形の大きさを比較した。

5.1.2 実験方法

熱拡散率が異なる銅、ニッケル、アルミニウム、タングステンの 4 種類の金属に対して試料変形の大きさを比較した。試料は FIB 加工法を用いて製作し、予め電界蒸発で作製したタングステンを土台として使用した。試料先端の曲率半径は 40 nm 以下であった。

試料の形状の変化を観察することが目標であるため、試料を APM 測定する前に、試料に正電圧のみを印加して電界蒸発させることで、試料先端を半球に近い形状にした。作製した試料は TEM を用いて観察した。作製した試料の中で、アルミニウムとタングステン試料の測定前の試料の形状を図 5.2 に示す。

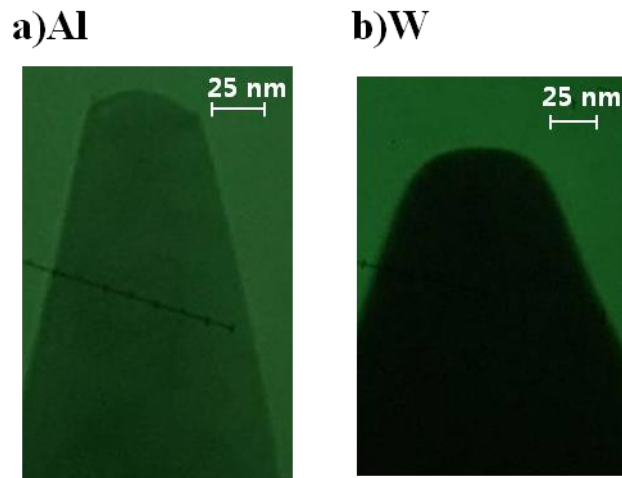


図 5.2 測定前の試料形状
; TEM イメージ

FIB により作製した試料を通常のパルスレーザーをトリガーとして用いて電界蒸発させた。定常状態になるまで試料を電界蒸発させた後、電界蒸発前後の試料の形状の変化を比較することで試料変形の大きさを確認した。

5.1.3 試料変形程度の定義

測定前後での試料変形の大きさを比較することが目的であるため、試料変形の大きさを明確に定義することは非常に重要である。測定前の試料の形状はほぼ半球であるため、試料の中心の位置が試料先端の位置である。試料が変形した場合、照射側と陰側での曲率半径の違いにより、試料先端位置は陰側に移動する。

本研究では、この試料最先端位置の移動距離を試料変形程度として定義し、熱拡散率が異なる 4 つの金属による試料変形程度を比較した。レーザーによる試料加熱が試料変形の原因である場合、熱拡散率が高い試料では陰側と照射側の温度差が小さく、両側の電界蒸発率の差はそれほど大きくはない。それに対して、熱拡散率が低い試料では両側の温度差が大きく、電界蒸発率の差も大きいため試料変形程度が大きいと考えられる。すなわち、試料最先端位置の移動距離が熱拡散率の高い試料に比べて長くなると予想した。この試料最先端位置の移動距離を測ることで、熱拡散率による試料変形程度の比較が可能である。熱拡散率が異なる試料での試料変形程度の概念を図 5.3 に示す。

本実験では、試料の曲率半径が同じになるように試料作製を行ったものの、完全に試料の曲率変形を同じすることはほぼ不可能である。そのために試料中心の移動距離だけでは試料変形の大きさを比較することはできない。曲率半径が大きければ、小さい時と比べて熱拡散が遅いため試料変形が起きやすい。この点を考慮して、試料中心の移動距離を曲

率半径で割った数値を規格化した試料変形程度として使用する。

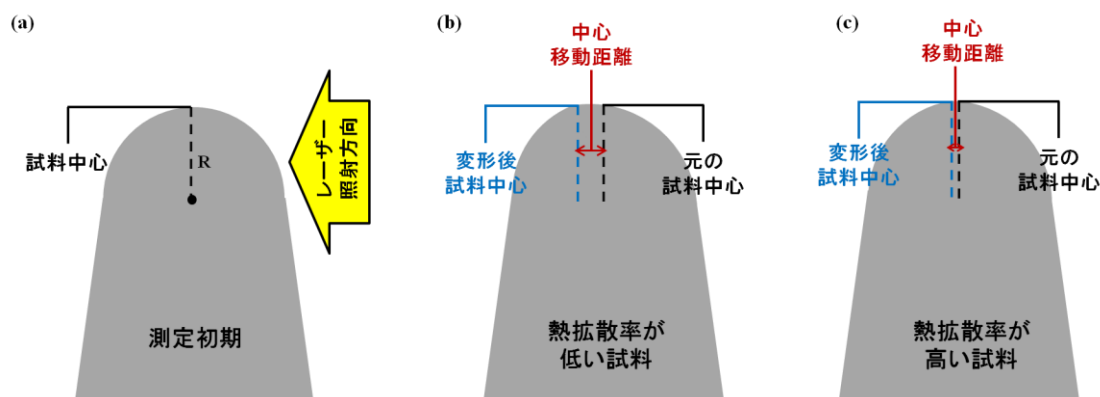


図 5.3 熱拡散率が異なる試料での試料変形程度概念図

；a)測定初期での試料中心, b)熱拡散率が低い試料, c)熱拡散率が高い試料
熱拡散率の違いにより試料中心(試料先端)の移動距離が異なると予想

5.1.4 イメージ変換プログラム

測定前後の TEM イメージを比較することで試料変形は確認できるが、どの程度変形したかを数値化することは、TEM イメージだけでは困難である。すべての試料の形状及び曲率半径が一致しているなら、TEM イメージだけで試料変形程度の議論が可能であるが、そのような試料を作製することは非常に難しい。

そこで TEM イメージを読み取り、試料最表面を X,Y 座標に変換できる解析プログラムを作製した。解析プログラムの概要を図 5.4 に示す。

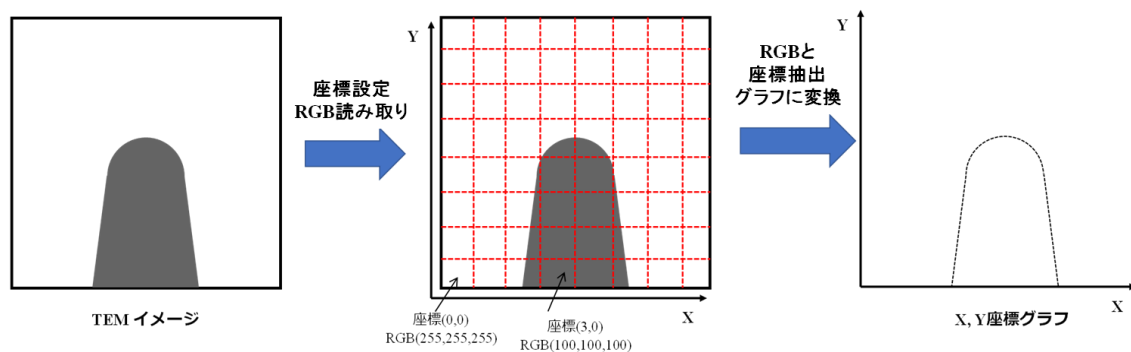


図 5.4 TEM イメージを X, Y 座標に変化するプログラムの概要図

TEM イメージの各位置に座標を設定し、その座標での RGB 値を読み取る。その後、一定の RGB 値を持つ部分のみを抽出して X, Y 座標に変換する。これにより試料の形状を X,Y 座標に変換でき、グラフとして表現することができる。さらに TEM イメージの大きさからピクセルの大きさが決まるために、グラフの軸は長さに変換できる。実際に試料の TEM イ

メージからグラフに変換した結果を図 5.5 に示す。

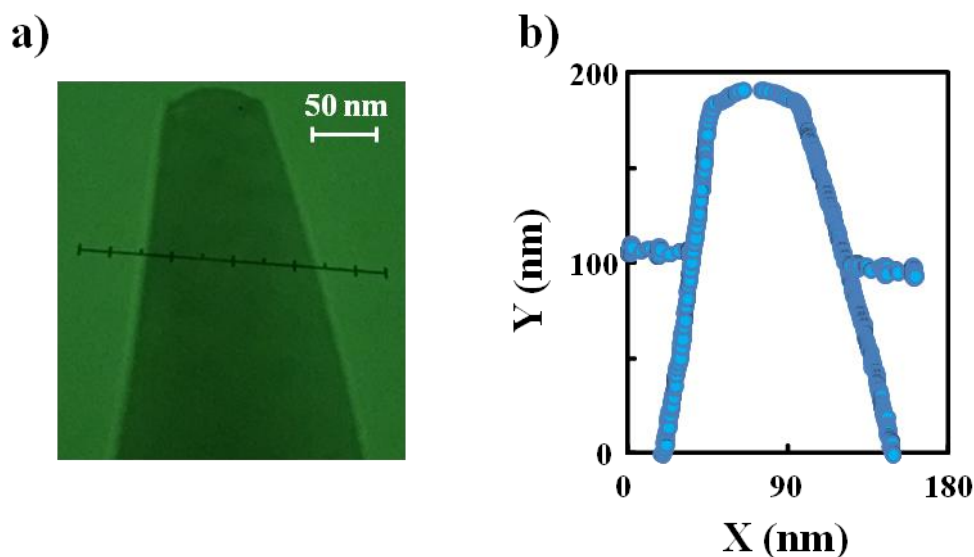


図 5.5 変換プログラムを用いた例(試料: Al)

; a) TEM イメージ, b) 変換プログラムで変換した X, Y 座標

5.1.5 結果と考察

図 5.6 にアルミニウムとタングステンの測定前後の TEM イメージ及び両方を重ね合わせたイメージを示した。アルミニウムとタングステンの両方の測定前の試料形状はほぼ半球であった。アルミニウムの測定後の試料形状を見ると、測定前から変化していないことが確認できた。それは測定前後の TEM イメージを重ね合わせた図からでも確認できる。それに対してタングステンの場合、測定後の形状はレーザーの照射側の曲率半径が大きくなった形状をしていることが確認できた。測定前後の TEM イメージを重ね合わせた図を見るとタングステン試料の変形は明らかである。

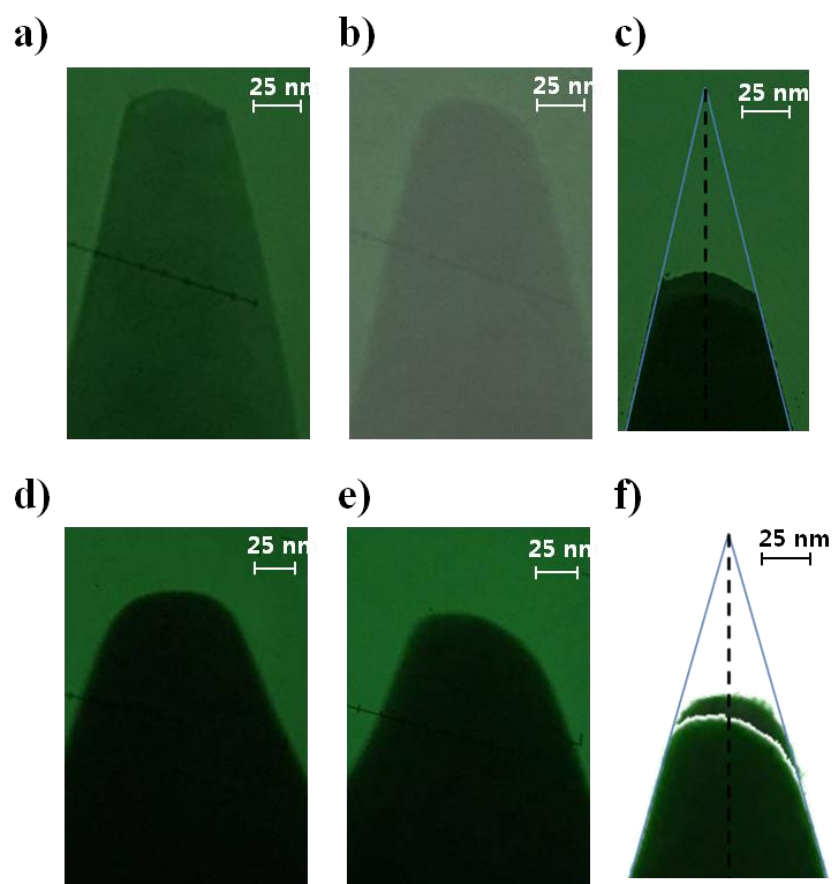


図 5.6 測定前後の Al と W の TEM イメージ
 ; a)測定前の Al, b)測定後の Al, c)測定前後の Al の形状変化
 d)測定前の W, e)測定後の W, f)測定前後の W の形状変化

さらに、詳しい議論をするために座標変換プログラムを用いて解析を行った。その結果を図 5.7 に示した。黒い線は測定前の試料中心、灰色は測定後の試料中心(試料先端位置)である。

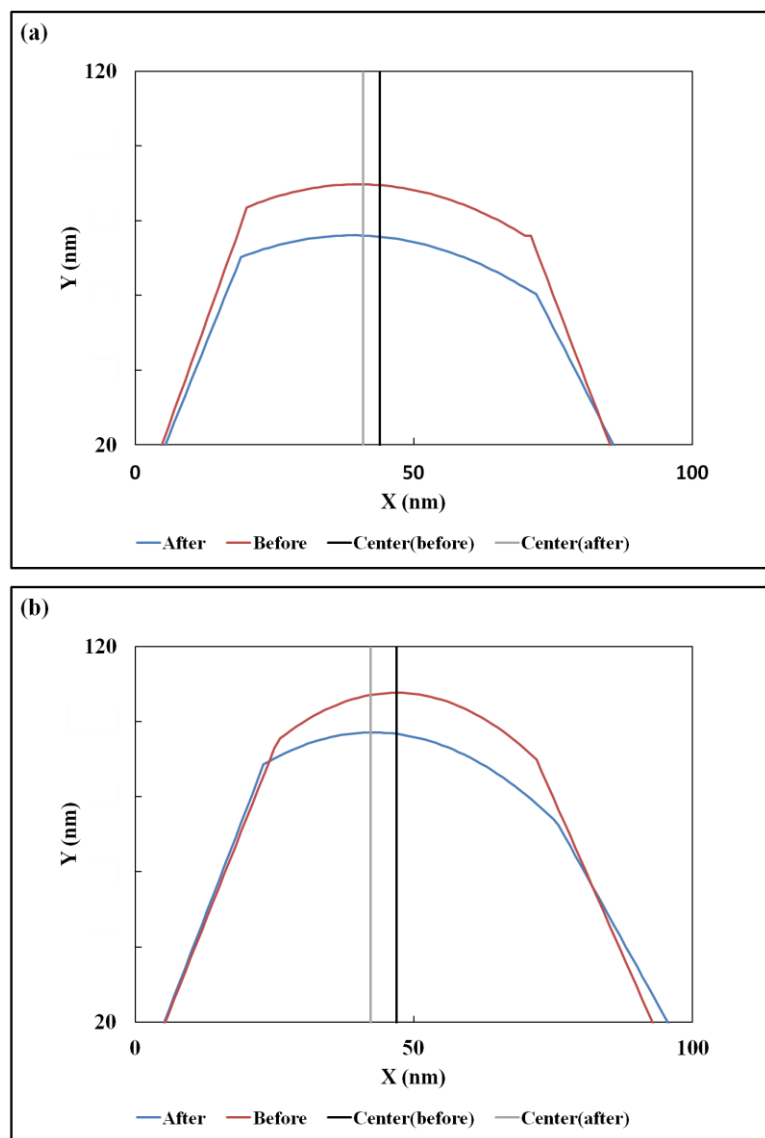


図 5.7 Al と W の測定前後の試料形状及び中心位置

; (a) Al, (b) W, TEM イメージから X, Y 座標に変換、
黒い線は測定前の中心、灰色の線は測定後の中心

図 5.7 のタンゲステンの結果から、TEM イメージと同様に測定前後での試料の形状が変化したことが確認できる。さらに、試料中心も陰側に移動したことが確認できる。アルミニウムの場合、測定前後での試料の形状はほぼ同じであった。しかし、TEM イメージからは観察することが難しかった試料中心の移動が観察できた。測定前に比べて試料中心が陰

側の方に 3 nm 移動したことが確認できた。タングステンの結果でも、陰側の方に 4 nm 試料中心が移動したことが観察できた。

各試料の熱拡散率と規格化した試料変形程度を表 5.2 に示す。さらに、熱拡散率と規格化した試料変形程度を比較した結果を図 5.8 に示す。

図 5.8 をから熱拡散率が高い試料(例えば銅)では試料変形程度が小さいことが確認できる。それに対して熱拡散率が低い試料(例えばニッケル)では試料変形が大きいことが確認できる。この結果は、熱拡散率が高い試料では照射側と陰側での温度差が小さいために両方の電界蒸発率の差も小さく、試料変形が小さいという予想と一致する結果である。

今回の実験では、試料の形状及び曲率半径が同じではないために、熱拡散率と試料変形の大きさを定量的に比較することは困難であるが、定性的な比較は可能である。この実験結果から、レーザーによる熱が APM 測定中の試料変形の大きな原因であることが明らかになった。

表 5.2 各試料の熱拡散率と規格化した試料変形程度

試料	熱拡散率($\times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	規格化した試料変形程度
Cu	11.6	0.00
Al	9.7	0.10
W	6.8	0.12
Ni	2.3	0.36

*規格化した試料変形程度: 試料中心の移動距離 ÷ 曲率半径

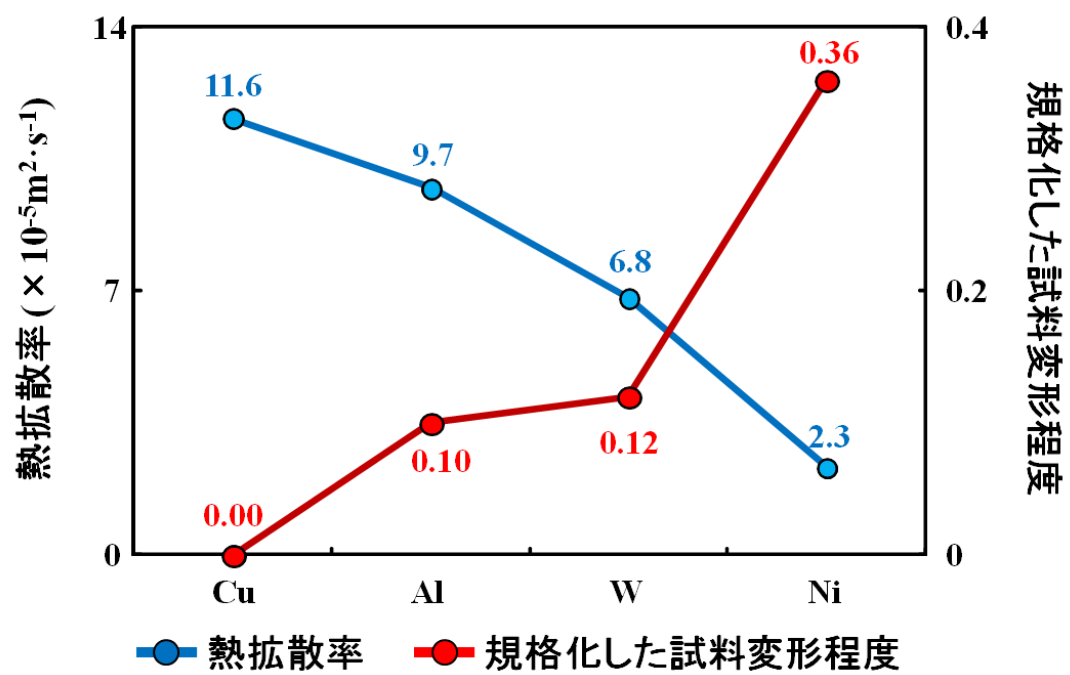


図 5.8 熱拡散率と規格化した試料変形程度の相関性

5.2 アトムプローブ顕微鏡測定中の試料形状の観察法

5.2.1 緒言

新規表面反応分析手法では活性サイトの構造解析を目的としているために、活性サイト及びその周辺の原子の配列を観察することが必要である。言い換えると、原子レベルでの空間分解能が必須である。しかし、パルスレーザーを用いる場合の試料形状変化、あるいは多層膜、合金のような多原子試料の原子ごとの電界蒸発しやすさの違いで、測定中に試料形状が変化するなどの注意すべき点がある。すなわち、正確な再構築をするためには測定中の試料形状変化を観察することが非常に重要であるが、試料は非常に小さく TEM などの高空間分解能を持つ分析装置のみで試料形状が直接観察可能であり、APM 測定中に試料形状の変化を直接に観察することは非常に難しい。

したがって、本章では FEM を用いて測定中の試料形状を観察する方法を考案した。FEM は第 1.3.1 項で説明したように、試料に負電圧を印加して、試料表面から放出される電子を観察することで、試料表面の情報を得る分析手法である[20, 21]。試料の各位置で放出される電子の数(電流密度)は、その位置での電界の強さと仕事関数に非常に敏感である。各位置での電流密度は Fowler-Nordheim 関係式で表すと次の通りである[22]。

$$I = \left(\frac{e^2 F^2}{4\hbar\Phi} \right) \exp \left[- (3/4) (2m/\hbar^2)^{1/2} \Phi^{3/2} / eF \right] \quad \cdots \text{式 5.1}$$

e は電荷素量、 F は電界の強さ、 $\hbar$ プランク定数、 Φ 仕事関数、 m は電子の質量である。式 5.1 から、電流密度は試料上の電界が強い位置で大きくなることが確認できる。したがって、FEM 測定で得られた電子強度分布から、試料上の電界が強い位置を特定できるのではないかと仮定した。APM では、試料上の電界が強い順にイオン化される。FEM で得られた電子強度分布から試料上の電界が強い位置を特定できれば、APM でイオンが放出されやすい位置(電界が強い位置)を把握できるのではないかと仮定した。この仮定が妥当であれば FEM 測定結果から、APM 測定時に試料上でイオンが放出されやすい位置の特定が可能である。

この仮定の妥当性を確認するために、始めに同じ針状試料を用いて、FEM で得られた電子強度分布と APM で得られたイオン強度分布間の相関性について調べた。

5.2.2 電子強度分布とイオン強度分布の相関性

予め電解研磨法で作製したタングステン試料の試料先端の曲率半径が 50 nm になるように FIB 加工を行った針状試料を用いた。また、試料先端の形状を理想的な形状である半球状にするために、測定前の試料に電圧のみを印加して電界蒸発させた。

300 V の負電圧を作製した試料に印加させて各位置での電子強度を観察した。同じ試料に正電圧を印加して APM 測定を行うことで各位置でのイオン強度を得た。試料の変形による

電子強度分布及びイオン強度分布の変化を観察するために、FEM と APM 測定の際にパルスレーザーをトリガーとして使用した。この測定を繰り返し、試料変形とともに電子強度分布とイオン強度分布の変化及び相関性について検討した。試料の温度は 60 K である。実験の概念図を図 5.9 に示す。

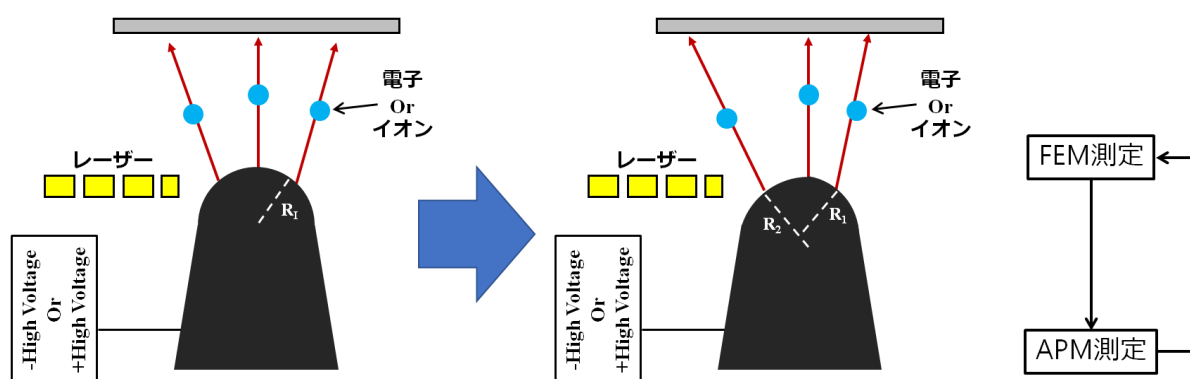


図 5.9 電子強度分布とイオン強度分布の相関性に関する確認実験の概念図

；電子強度分布及びイオン強度分布を得るために交互に FEM と APM を繰り返し測定した。

さらに、試料形状の変化による電子及びイオン強度分布の変化を観察するためにパルスレーザーを測定中に照射した。

図 5.10 に測定回数ごとの X 軸の電子強度分布とイオン強度分布を示した。検出器の中心が 0 であり X 軸では左方向からレーザーが照射される。

図 5.10(a)から、各位置での電子の最高強度は、測定初期(試料形状が半球状である)では試料中心から右方向で観測された。それに対して、測定回数が増える(試料が変形)と高電子強度位置が徐々に左側(レーザー照射側)に移動することが確認できた。図 5.10 (b)から、APM 測定で得られたイオン強度は、測定初期では左側に高イオン強度の位置が確認されるのに対して、測定回数が増える(試料変形が起こる)と高イオン強度位値が徐々に右側(陰側)に移動することが確認できた。

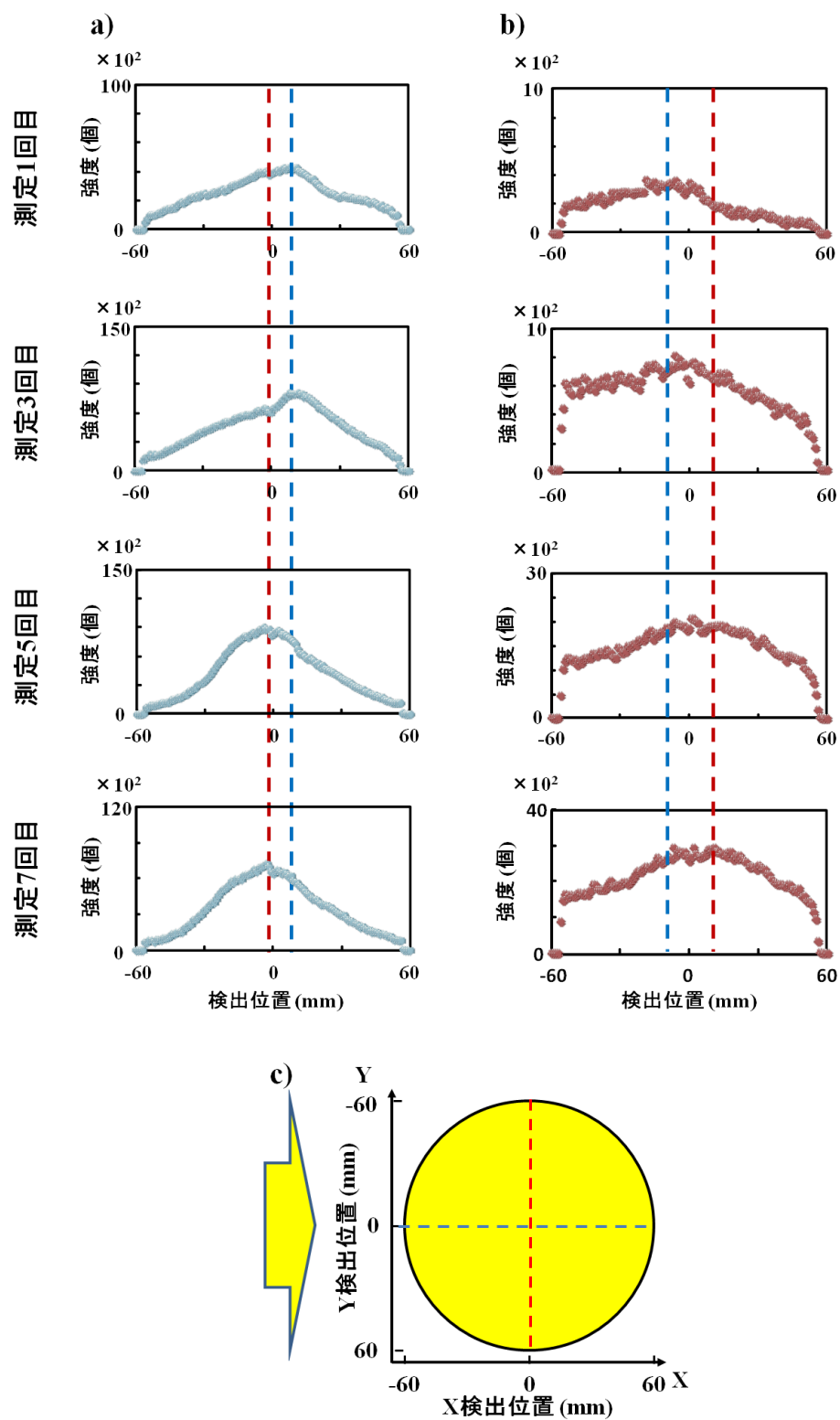


図 5.10 測定回数ごとの電子及びイオンの各位置での強度(X 軸)
 ; a)電子強度分布, b)イオン強度分布, c)レーザー照射方向と検出器の位置関係
 青い点線は初期の最高強度位置、赤い点線は測定 7 回目の最高強度位置

図 5.11 に測定回数ごとの Y 軸の電子強度分布とイオン強度分布を示した。Y 軸でのイオンの最高強度位置は、測定回数を増やしても大きな変化は確認できず、検出器中心付近に高イオン強度位置が観測された。それに対して、高電子強度位置はイオンの結果と異なる変化を示した。

測定初期では、検出器側上(Y 軸: -60 側)に最高強度が位置していた。また、Y 軸の-30 側付近により小さいピークが観測された。ここで-60 付近の最高強度は、後述する測定 4 回目の FEM イメージでも観測されており、検出器の端の部分であるためにノイズである可能性が高いと考えられる。したがって、測定初期の最高強度の位置は-30 側であると仮定して最高電子強度位置の変化を議論する。3 回目測定では 1 回目測定で最高強度であった位置での強度が下がり、それに対して検出器の下側(Y 軸: +25 側)に高電子強度位置が観測された。さらに 7 回目測定では、測定初期で高電子強度であった位置(Y 軸: -30)の電子強度が小さくなり、最高強度の位置が検出器の下側(Y 軸: +60 側)にさらに移動した。すなわち、Y 軸での電子の最高強度位置は、測定回数が増えることにより最初の位置から逆の方向に移動することが確認できた。このような高電子強度位置の測定回数に伴う移動は、FEM イメージからも確認できる。測定回数ごとの各位置での電子強度を二次元イメージに表した結果が図 5.12 である。図 5.12 の赤い部分は検出された電子の数が多いことを意味する。

図 5.12 から、測定初期では高電子強度の位置が試料中心と中心から上の位置の 2 か所にあることが確認できた。測定回数が増えると中心にある高電子強度(以降電子強度 1 と定義する)と中心の上にある高電子強度(以降電子強度 2 と定義する)の位置が、それぞれ検出器の中心に対して左下と右上に移動したことが観察できた。この結果、測定回数が 2 回目ないしは 3 回目と増えるのに従って、電子強度 1 と 2 の間の距離が長くなった。測定回数 4 回目以降では電子強度 1 はさらに左下に移動した。電子強度 2 は観察されなかったが、電子強度 1 の動きから電子強度 2 もさらに移動したために、検出範囲を超えた位置に存在するため観察されてないのではないかと考えられる。

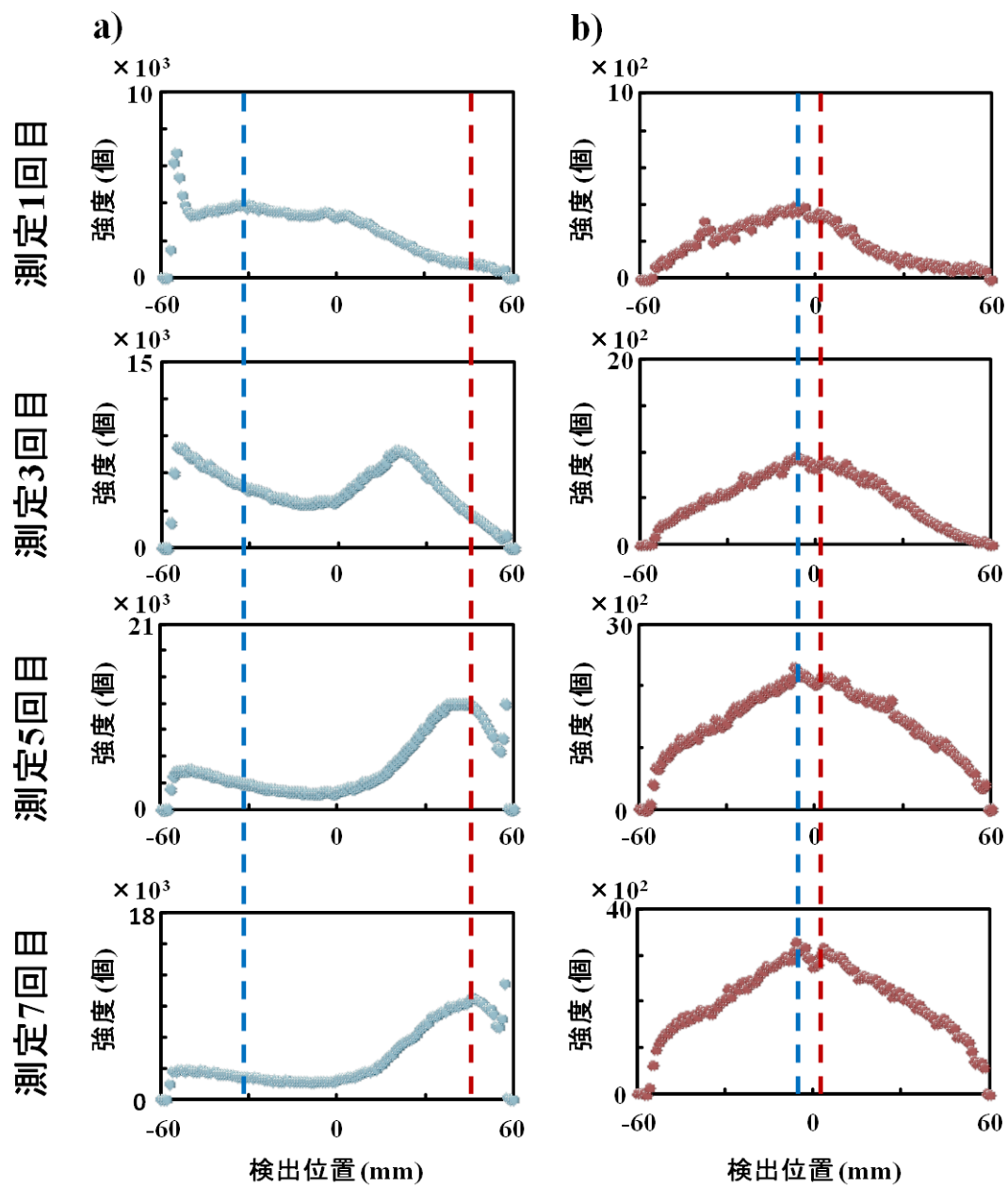


図 5.11 測定回数ごとの電子及びイオンの各位置での強度(Y 軸)

；a)電子の強度分布、b)イオンの強度分布

青い点線は初期の最高強度位置、赤い点線は測定 7 回目の最高強度位置

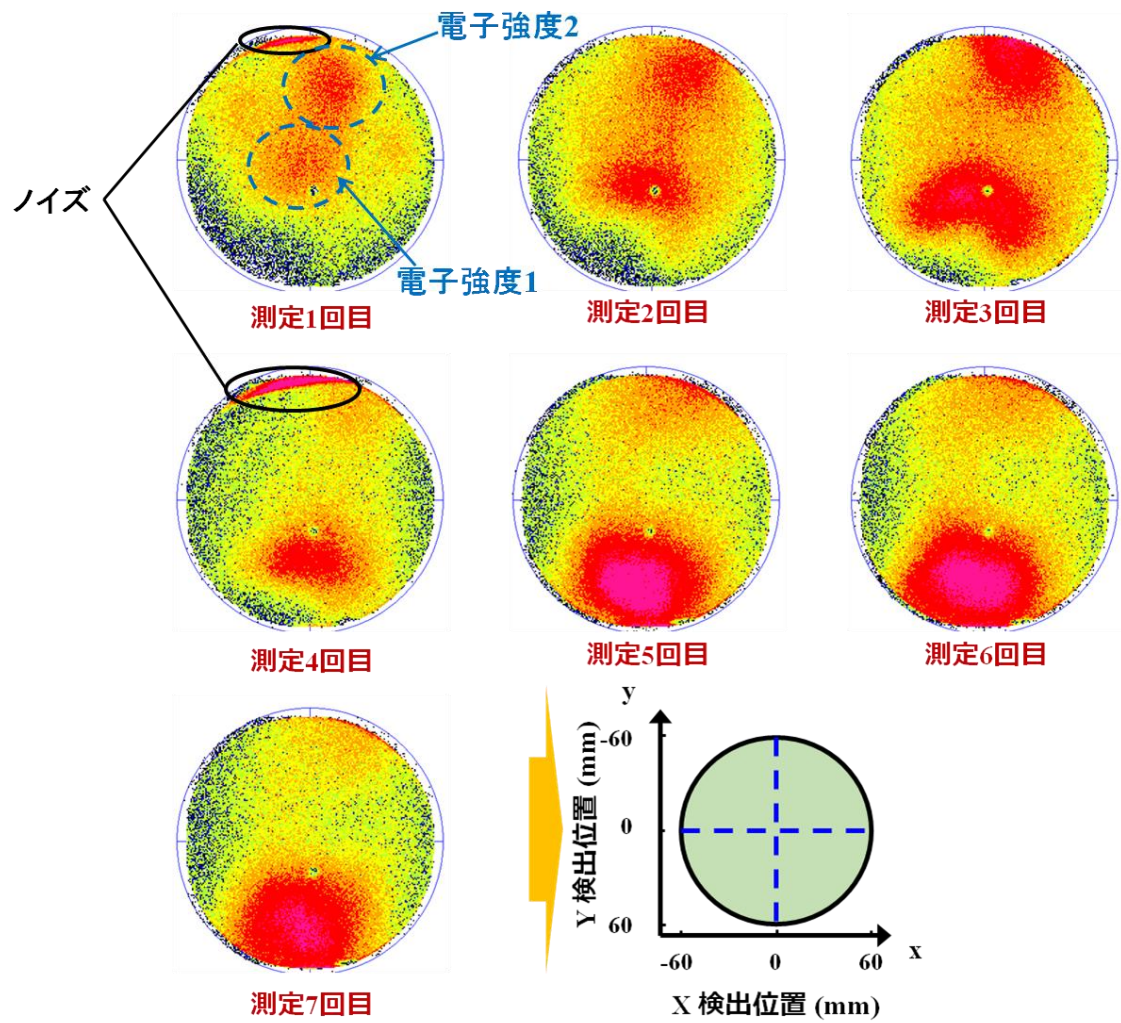


図 5.12 測定回数ごとの FEM イメージの変化

;赤い部分が電子強度の高い位置

測定回数が増えることにより高電子強度位置(赤い部分)間の距離が離れている。

測定中の試料の変形を考えると、測定回数が増えることにより X 軸方向では照射側の曲率半径が大きくなり、陰側では照射側より曲率半径が小さくなる。Y 軸方向を考えると、レーザーは X 軸方向から照射されるために、Y 軸ではすべての位置で同程度の影響を受け、測定回数が増えることにより曲率半径が大きくなるだけである。第一章で述べたように、曲率半径が大きくなると、その位置での電界が弱くなるために、電界蒸発しにくくなる。X 軸で測定回数が増えることでイオンの最高強度位置が、相対的に曲率半径が小さい陰側に移動することもそのためである。Y 軸のイオンの最高強度の位置も Y 軸に対しては、試料の曲率半径が大きくなるだけであるために、測定回数が増えても変わらない。高イオン強度位置の観察結果は、この仮定と一致する結果が得られた。一方 FEM では、電界が強い位置から電子が放出されやすいために電子の最高強度位置もイオンの最高強度の位置と同じ挙動を示すと仮定したが、電子の最高強度の位置はイオンの場合と異なる挙動を示した。

試料形状は、測定初期では半球状であると仮定したが、実際には試料先端を拡大すると図 5.13 のように原子の配列によりステップとテラスの部分があるために各位置での電界の強さは半球状試料でも異なる。最高電界位置は曲率半径から試料先端のステップ部分である。

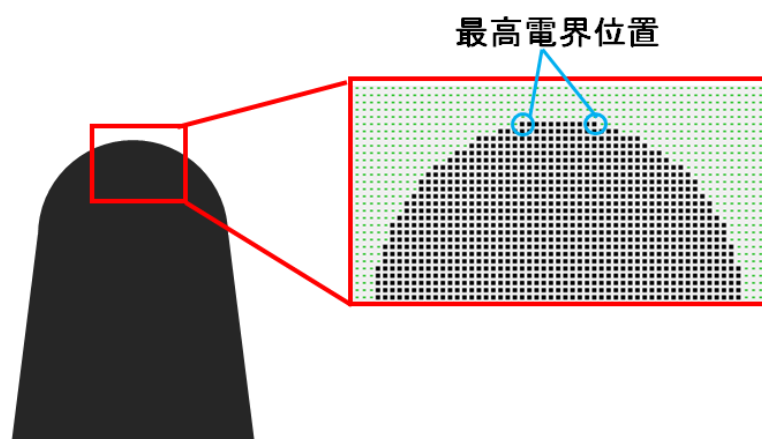


図 5.13 試料先端を原子レベルで拡大した際の試料形状
； 原子の配列によりステップとテラスの部分が存在する。
電界は試料先端のステップ部分が最も強い。

測定中の試料変形を考慮して、試料先端を拡大すると図 5.14 の通りである。

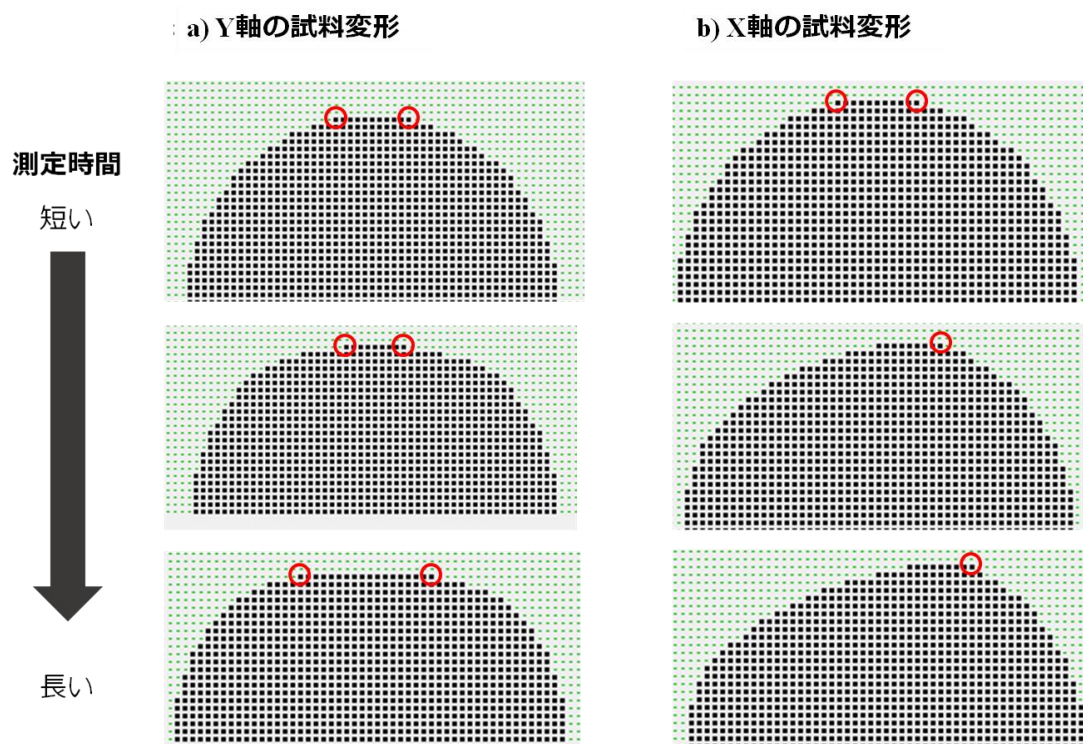


図 5.14 測定に時間による試料形状の変化の模式図

；赤色の円は最高電界位置を表す。

X 軸では照射側の曲率半径が大きくなるのに対して、

Y 軸ではほぼ両側の曲率半径が同じである。

測定初期では試料が変形していないため、最高電界位置は試料先端のステップ部分である。仕事関数を考慮していない場合、各位置で放出される電子の数は電界の強さに依存するために試料先端のステップ部分から放出される電子の数が最も多いと考えられる。

Y 軸ではすべての位置でレーザーの影響を同様に受けるために、電界が強い位置から先にイオンが放出される。電界は試料先端のステップの部分が強いため、その位置からイオンが放出されて試料の形状は徐々になだらかになる(図 5.14(a))。試料がなだらかになることにより電子が放出されやすい場所である最先端のステップ間の距離が長くなる。ステップ間の距離が長くなることにより、電子の最高強度位置間の距離も延びる。さらに、ステップは左右均等にあるために最高強度の位置は一つではなく二つとして現れる。この結果は図 5.12 で示した FEM イメージ結果とも一致する。

X 軸での試料変形は図 5.14(b)の通り、レーザー照射側の温度が高いために電界蒸発しやすく、照射側の曲率半径が大きくなる。そのために照射側では、陰側に対して相対的に電界の値が弱くなり、電流密度も下がる。本実験の結果では、X 軸での高電子強度位置は測定回数が増えても少しだけしか移動しなかったが、これは Y 軸の高電子位置のうち、一つのが見えなくなったことと同様に、測定範囲を超えたためだと考えられる。

本実験では、FEM を用いてイオンが放出されやすい位置を特定するために、電子の強度分布とイオンの強度分布間の相関性について調べた。その結果、電子の最高強度位置とイオンの最高強度位置間の相関性は見られなかった。しかし、電子強度分布は試料の形状により変化することが確認でき、FEM データから実際の試料形状を予想できることが示唆された。

5.2.3 各位置での電流密度計算

前述の結果通り、FEM から得られた各位置での電子強度は試料形状により変化することが示唆された。各位置での電流密度は式 5.1 のように、その位置での電界の強さだけではなく、試料の仕事関数にも依存する。そのため、測定回数による最高電子強度位置の移動が単純に試料形状の変化のみが原因であるとは言い切れない。電子強度分布と試料形状の相関性を議論するためには、仕事関数を考慮する必要がある。そこで電子強度分布と試料形状の相関性を確認するため、始めに各位置で放出される電子の数、すなわち電流密度を仕事関数に基づき計算して、試料形状と電流密度分布の相関性を確かめた。

試料として用いたタングステンの仕事関数は 4.5 eV である。しかし、仕事関数は結晶方位などにより異なり、各位置での仕事関数を正確に求めるのは非常に難しい。本計算では、各位置での仕事関数を一定の範囲から無作為に設定して電流密度を計算した。仕事関数による電流密度の違いを比較するために、仕事関数が 4.5 eV で一定の場合も計算した。各位置の仕事関数は 4 ~ 6 eV の仕事関数をランダムに入れた。ランダムに入れた試料を 20 個作製し、各位置での仕事関数の平均を計算した値を、その位置での仕事関数として定義した。試料形状による電流密度の変化も確認するために、半球状の試料と変形した試料の 2 種類についてそれぞれ電流密度を計算した。それぞれの試料の形状及びランダムに入れた仕事関数は図 5.15 の通りである。図 5.15 のグレースケールは仕事関数の大きさを表し、白いほど仕事関数が高い(最大 6 eV)位置を意味する。試料先端の曲率半径は 25 ピクセル(25 nm に相当)であり、長さは 100 ピクセル(100 nm に相当)とした。

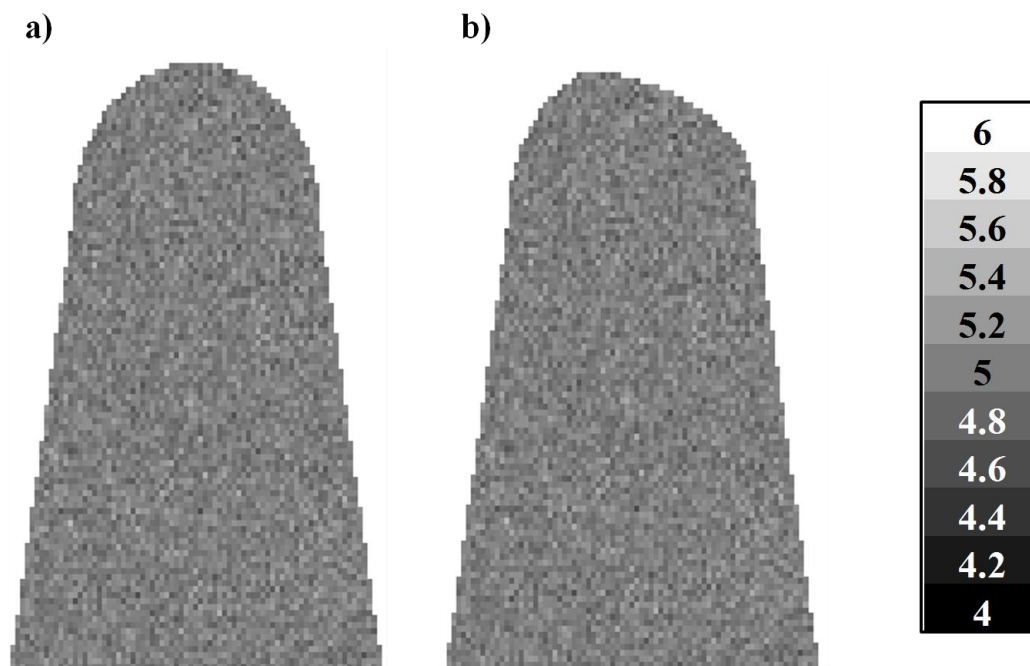


図 5.15 試料形状及び各位置での仕事関数の分布

；a)半球状の試料, b)変形した試料, 白いほど仕事関数の値が大きい。

式 5.1 を用いて計算した各位置での電流密度の結果を図 5.16 に示す。

図 5.16(a)と(b)中の黒い縦線は誤差範囲を示す。図 5.16 で仕事関数による各位置での電流密度を比較((a)と(c), (b)と(d)を比較)すると、仕事関数がランダムの場合と一定の仕事関数(4.5 eV)の場合で大きな違いは確認できなかった。この結果は、電流密度が仕事関数よりも電界の強さに影響を受けることを意味している。

試料形状による電流密度を比較すると、半球状の試料での電流密度(図 5.16(a)と(c))では試料中心(黒い点線)付近で低くなる位置が確認できた。さらに試料中心の両端(X 位置: 34 pixel と 44 pixel)の電流密度が最高値であった。それに対して、変形した試料での電流密度(図 5.16(b)と(d))では、試料中心よりも左側(X 位置: 33 pixel)で電流密度が下がる位置があり、電流密度が下がる位置から両端(X 位置: 28 pixel, 36 pixel)で電流密度が上がることを確認できた。

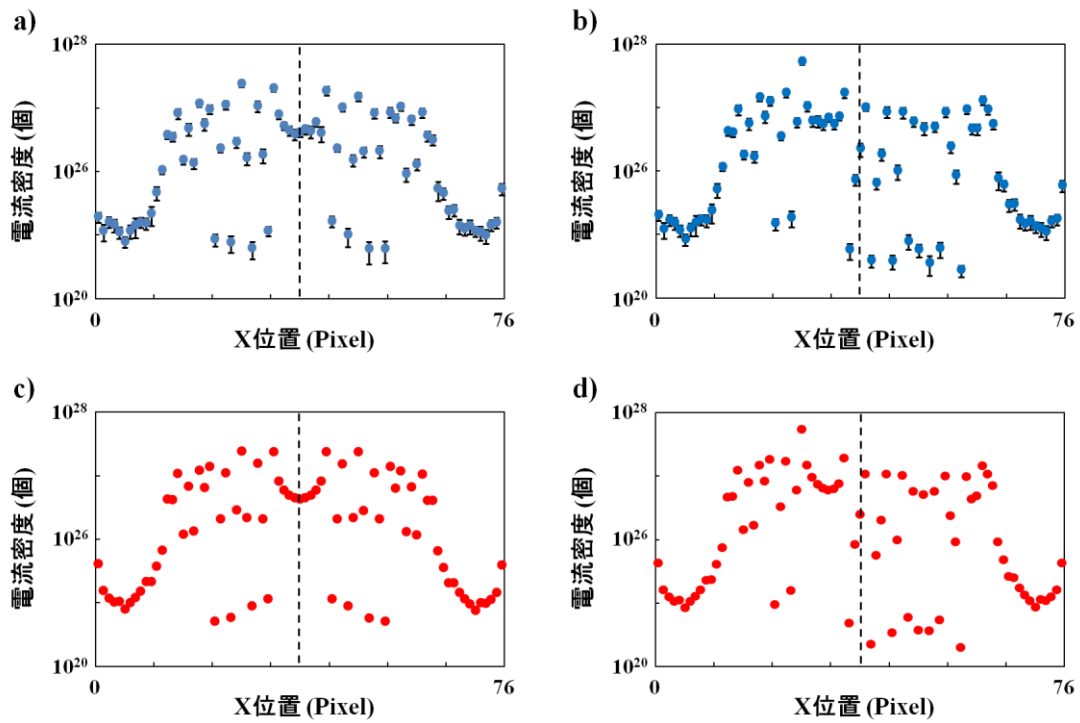


図 5.16 各試料での電流密度

；a)と b): 仕事関数をランダムに入れた場合, c)と d): 仕事関数が 4.5 eV の場合,
a)と c): 半球状の試料, b)と d): 変形した試料,
黒い点線は試料中心を意味する。

図 5.16(c)と(d)に移動平均(4 区間の平均)を表したのが図 5.17 である。

図 5.17 の各電流密度の移動平均の形を見ると、試料の形状と類似していることが確認できる。両方の結果で電界が最強の位置、すなわち試料先端のステップ部分が電流密度の最高位置であることが確認できる。さらに、試料先端のテラス部分はステップ部分より相対的に小さい電流密度である。この結果から、各位置で放出される電子の数(電流密度)は仕事関数よりも電界の強さ、言い換えると試料の形状に依存していることが示唆された。

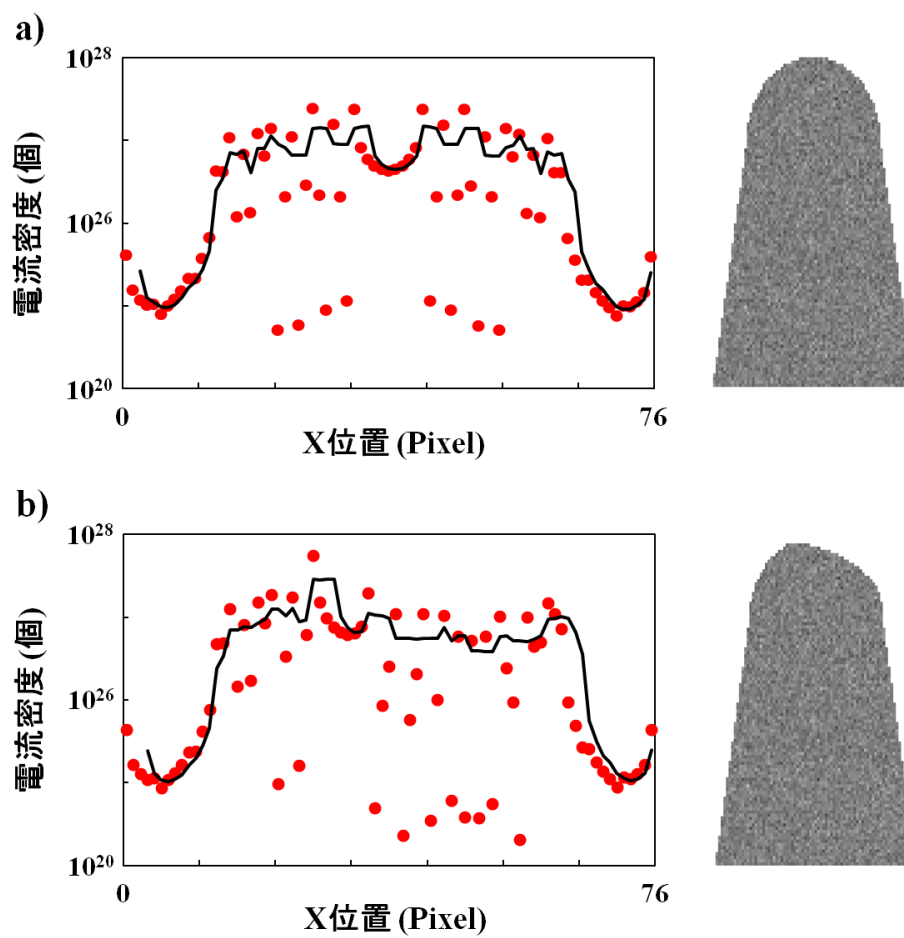


図 5.17 試料形状における電流密度 (仕事関数: 4.5 eV)
 ; 各グラフで黒線は移動平均(4 区間)

5.2.4 電子強度分布と試料形状の関係

電流密度は試料の仕事関数よりも電界に大きく影響を受けることが図 5.17 から確認できた。しかし、FEM で放射される電子は APM と異なり、同じ位置で一個の電子だけではなく無数の電子が放出される。さらに電子の放出角度及び電子が持つ運動エネルギーにより電子の飛行軌道が異なる。そのために各位置での電流密度が試料の形状の影響を受けるとはいえ、実際に FEM で得られた各位置での電子強度も試料の形状を反映するとは限らない。

試料から放出されて検出された各位置での電子強度と試料の形状の相関性を確認するため SIMION[®]を用いてシミュレーションで計算した。試料の形状を半球状から徐々に変形させて計算した。具体的には、試料変形度による電子強度の変化を見るために、半球状から試料の変形度が異なる試料、合わせて 5 種類の試料に対して電子強度分布を計算した。試料の形状は図 5.18 の通りである。試料図 5.18(a)は理想的な半球状であり、図 5.18(e)は最大に変形した試料である。

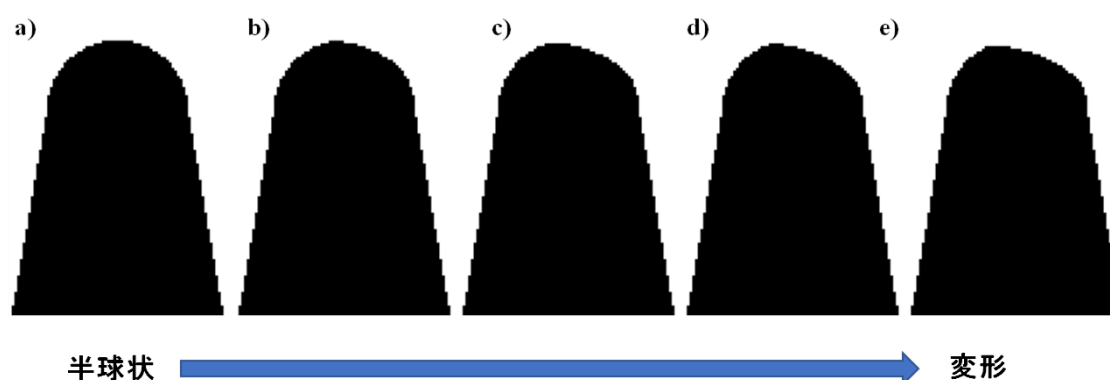


図 5.18 電子強度計算に用いた試料形状

； a) 半球状の試料, b)-e) 変形した試料

試料の大きさは先端の曲率半径が 25 ピクセル(25 nm に相当)であり、試料に印加する電圧は-300 V とした。検出器の位置は試料の先端から 2,000 ピクセル(2 μ m に相当)離れた位置に設定し、その電圧は 0V にした。試料の各位置から放出された電子の運動エネルギーは 0.1 eV に設定し、放出角度は-90°から 90°にした。さらに、放出角度による電子の放出数を補正するために、 $\cos^n\theta$ ($n=1, 2, 3, 5$)にして検出器に到達した位置を確認した。各試料上の位置で放出された電子の数は第 5.2.3 項で計算した電流密度を反映して、電子強度分布を計算した。シミュレーションの条件をまとめると以下の通りである。

[条件]

- 1) 試料の先端の曲率半径: 25 ピクセル
- 2) 電子の飛行距離: 2000 ピクセル
- 3) 電子の運動エネルギー: 0.1 eV
- 4) 電子の放出角度: $-90^\circ \sim 90^\circ$
- 5) 印加電圧: -300 V
- 6) 電子の数の角度補正: $\cos^n \theta$ ($n=1, 2, 3, 5$)

電子の数の角度補正($\cos^n \theta$)を行った結果を図 5.19 に示す。図 5.19 から n の値が大きくなると各位置での電子強度はシャープになるが、角度補正の n の値に関わらず、検出された各位置での電子強度は類似していることが確認できる。そのために今後の議論は $\cos^3 \theta$ を用いて行う。

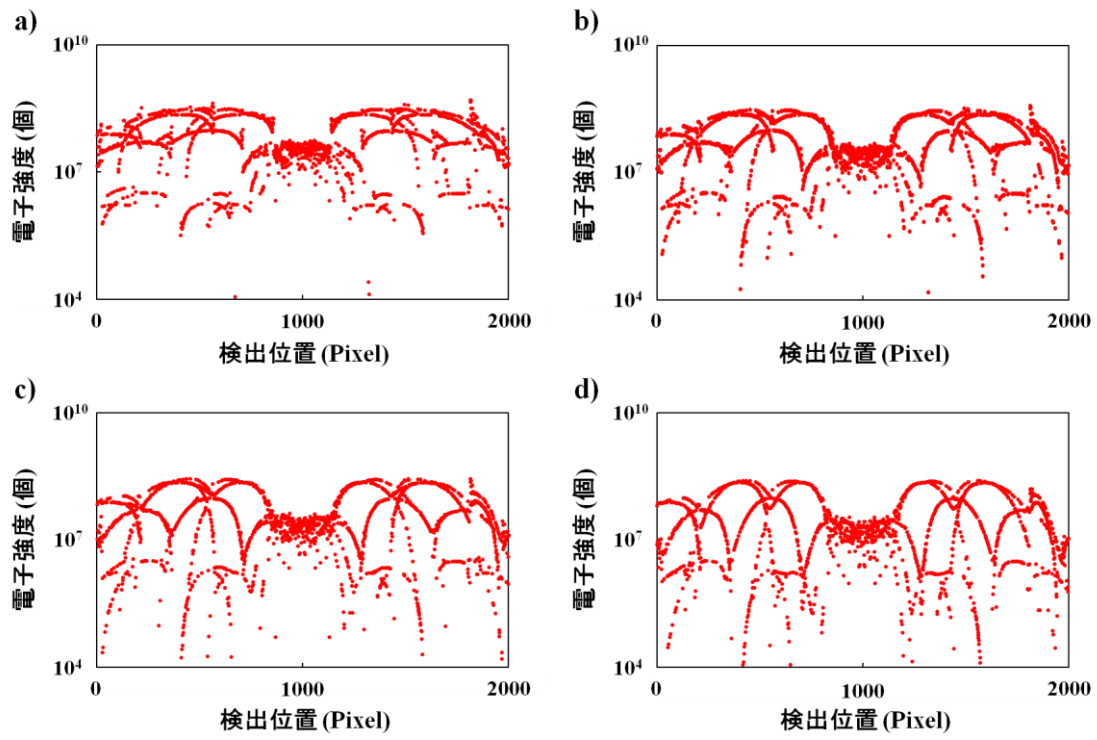


図 5.19 電子の数の角度補正を行った電子強度分布

；半球状試料、仕事関数: 4.5 eV

a) $\cos \theta$, b) $\cos^2 \theta$, c) $\cos^3 \theta$, d) $\cos^5 \theta$

図 5.20 に仕事関数の決め方を変えた場合の電子強度の計算結果を示した。試料は半球状試料(図 5.18(a))と最大変形した試料(図 5.18(e))である。

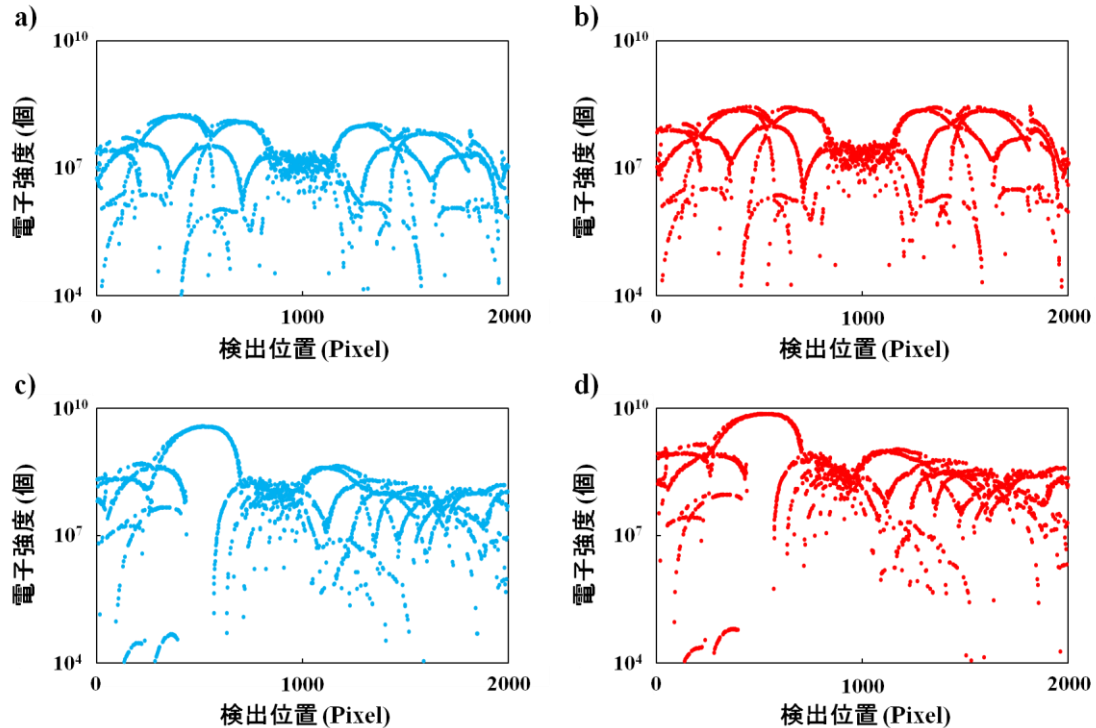


図 5.20 仕事関数の決め方を変えた場合の電子強度分布 ($\cos^3 \theta$)

；a)と b)半球状試料(図 5.18(a)), c)と d)変形した試料(図 5.18(e))

a)と c)ランダム仕事関数での電子強度分布, b)と d)仕事関数 4.5 eV での電子強度分布
検出器中心及び試料中心: 1,000 pixel

図 5.20 から、仕事関数がランダムの場合と、一定の場合での各位置での電子強度は類似していることが確認できる。半球状試料の場合(図 5.20 (a)と(b))、検出器中心付近(検出位置: 1,000 pixel)で電子強度が低く、その両隣の部分で電子強度が相対的に高いことが確認できる。変形した試料(図 5.20 (c)と(d))では電子強度が低い部分が検出器中心より左側(検出位置: 819 pixel)に移動し、その両隣の電子強度は相対的に高い。さらに、半球状試料では電子強度が低い部分を中心として電子強度の形が左右対称的であるのに対して、変形した試料では左側の電子強度が相対的に高い。

FEM 測定は従来の FIM と同様に蛍光板を検出器として用いる[23]。蛍光板では検出された位置での輝度により強度を見るため、検出される電子の数が多い位置では明るく、少ない位置では相対的に暗い。図 5.20 は全ての位置での電子強度を示したものであるが、ここで大事なことは電子強度が高い位置が、実際の FEM 測定で得られる FEM イメージでの明るくなるということである。電子強度が低い位置を除くために移動平均を用いて表した結果を図 5.21 に示す。図 5.21 は仕事関数がランダムの場合の試料形状における電子強度分布

の結果である。

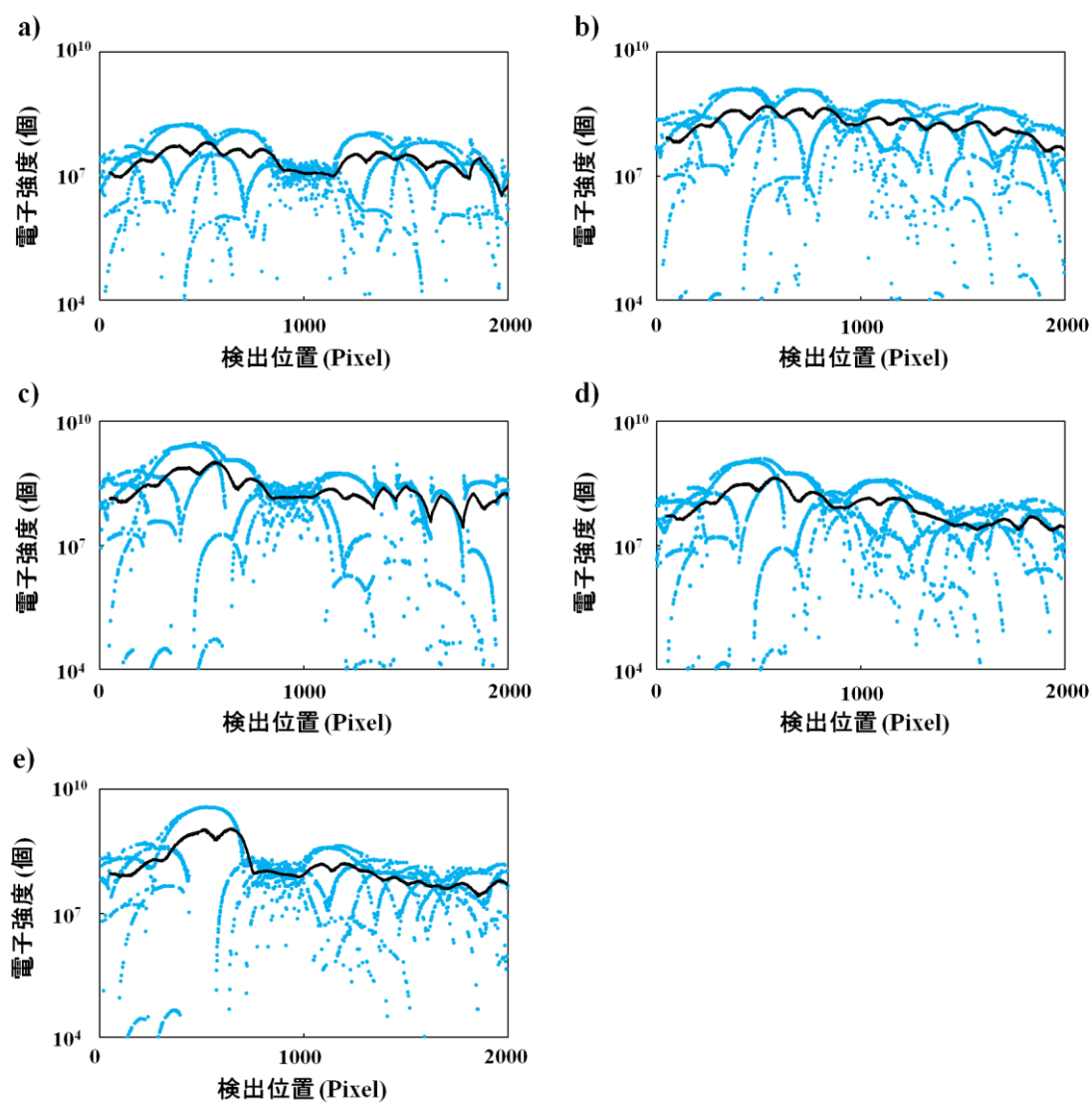


図 5.21 試料形状ごとの電子強度及分布及び移動平均(50 区間)

；各試料の形状は図 5.18 に相当する。

黒い線は移動平均(50 区間)である。

図 5.21 の移動平均に注目すると、半球状である試料(a)では検出器中心で電子強度が下がり両隣の電子強度が相対的に高いことが確認できる。それに対して試料が変形した場合には、電子強度が下がる位置が検出器中心から左側に移動していることが確認できる。さらに、その移動距離は試料変形が激しいほど長くなる。電子強度が下がる位置の移動は半球状試料の結果(図 5.21 (a))と最大変形した試料(図 5.21 (e))を比較すると明らかである。

試料形状ごとの電子強度分布と各位置で放出された電子の数(電流密度)を比較した結果が図 5.22 である。

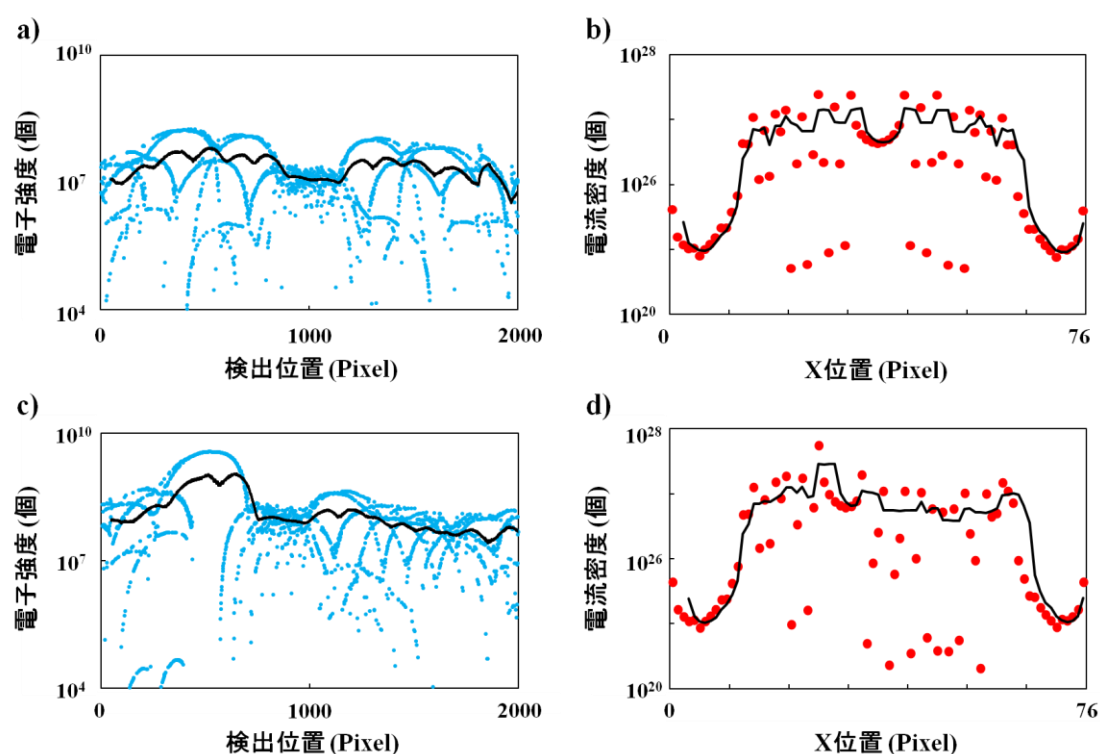


図 5.22 試料ごとの電子強度分布及び電流密度分布

；a)と c)電子強度分布, b)と d)電流密度分布

a)と b)半球状試料, c)と d)最大変形試料(図 5.18(e))

図 5.22 から、半球状試料でも最大変形した試料でも得られた電流密度分布及び電子強度分布は試料形状ごとに、非常に類似していることが確認できる。半球状試料での電流密度分布と同様に電子強度分布は、検出器中心付近で電子強度が低く、両隣での電子強度が高い。変形試料でも、電流密度が低くなる部分が左側に移動したのと同様に、電子強度分布でも電子強度が低くなる部分が左側に移動している。すなわち、電子強度分布は電流密度分布と同様、試料形状に強く影響を受けることが明らかとなった。

今回の結果から、FEM 測定で得られる各位置での電子強度は試料形状に影響を受けることが示唆された。電子強分布度が試料形状によって変化することは、APM 測定途中に FEM 測定することで試料の中心(試料先端の位置)が検出器から見てどの方向にあるのかを予測できることを意味する。

5.2.5 多層膜試料での電子強度分布と試料形状の関係

前述の実験やシミュレーションから、FEM 測定で得られた電子強度分布により、試料形状を予想できることが示唆された。しかし、これまでの試料は単元素試料であり再構築の精度が少し低くも大きな問題にはならない。

再構築の精度が特に問題になる試料は、多層膜等の単元素ではなく多元素でできている試料である。そこで多元素試料のうち、最も単純な 2 つの金属が交互に積層されている多層膜を用いて FEM で得られた電子強度分布から試料の形状を予測できるかについて検討した。

試料はタングステンと白金が交互に積層された多層膜であり、縦方向の多層膜と横方向の多層膜の 2 種類について、第 5.2.4 項で行った計算と同様な計算をした。試料の形状は図 5.23 の通りである。

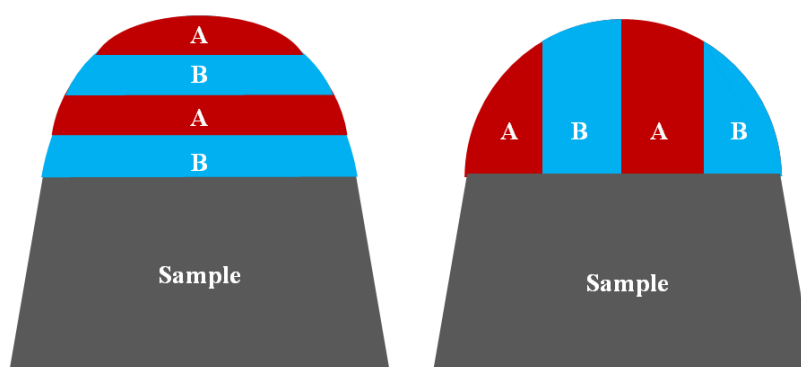


図 5.23 多層膜試料の形状

；A はタングステン、B は白金

多層膜の向きにより左は横軸試料、右は縦軸試料と定義

第 5.2.2 項で行った計算と同様に、多層膜でも仕事関数は一定の場合と無作為に設定した場合とで行った。

計算で用いたタングステンの仕事関数と白金の仕事関数は表 5.3 の通りである。

表 5.3 タングステンと白金の仕事関数

	仕事関数(単位: eV)	
	ランダム	一定
タングステン	4.0 ~ 5.0	4.5
白金	4.8 ~ 5.8	5.3

各試料の電流強度は第 5.2.2 項と同様な計算式から求めた。各サンプルの形状は図 5.18 と同じで、(a)から(e)に行くほど試料が変形したと仮定した。

[横軸試料の結果]

図 5.24 と図 5.25 に各試料の形状及び電子強度分布を示した。

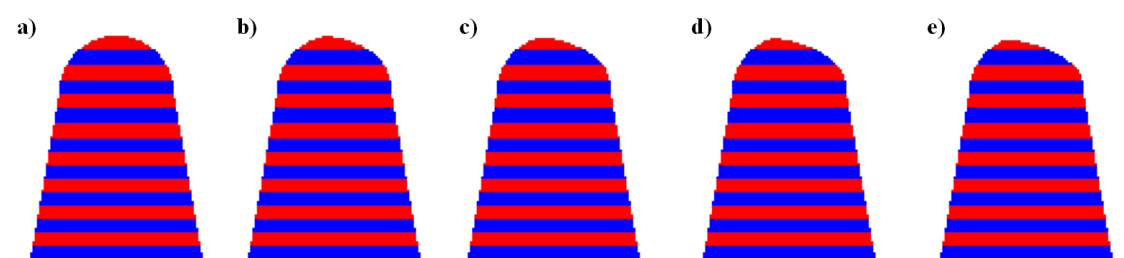


図 5.24 横軸試料の形状
;タングステン(赤色)、白金(青色)

図 5.25 から、単一金属での結果(図 5.21)と同様に、検出器中心当たりで電子強度が低くなる部分があり、その位置は試料変形度が激しくなるほど左側に移動することが確認できた。さらに電子強度分布の形は、単一金属での結果と非常に類似していた。これは試料先端部分にタングステンが残っているため、電子強度分布がタングステンの影響を白金よりも強く受けたためである。

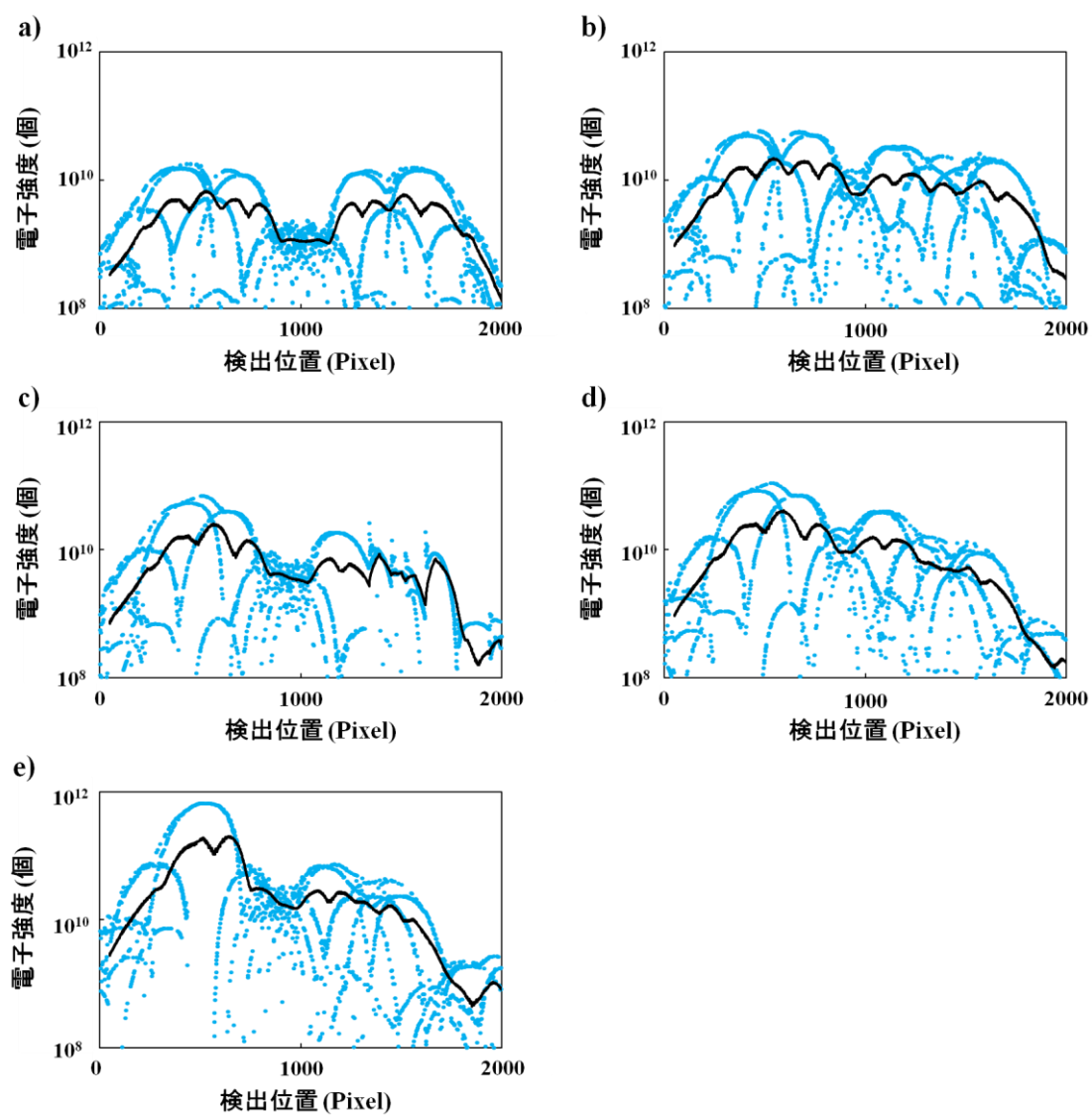


図 5.25 試料形状ごとの電子強度分布(横軸試料)

；仕事関数: ランダム、角度補正: $(\cos^3 \theta)$

黒い線は移動平均(50 区間)

【縦軸試料の結果】

縦軸試料の形状と電子強度分布の結果を図 5.26 と図 5.27 に示す。

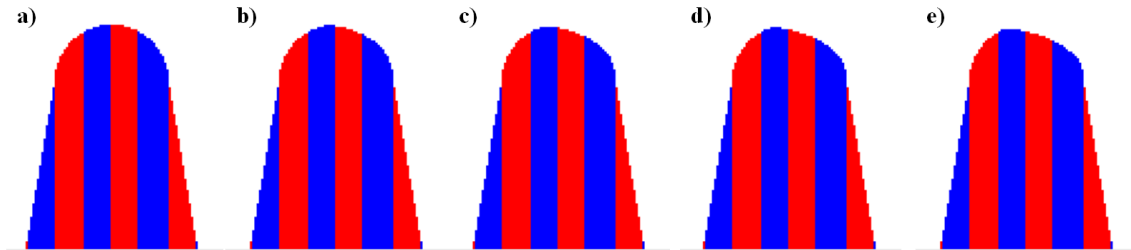


図 5.26 縦軸試料の形状
;タングステン(赤色)、白金(青色)

図 5.27 は、図 5.25 と傾向が異なることが確認できた。変形していない試料の電子強度分布(図 5.27 (a))では、検出器中心から右側が強いことが確認できた。中心から右側はタングステンが存在し、同じ電界の値でもタングステンの電流密度が高いために検出器側の中心から右方向が高い電子強度を示したと考えられる。同じ電界の時(試料先端のステップの位置)で仕事関数をそれぞれ 4.5 eV(W), 5.3 eV(Pt)にした場合、タングステンの方の電流密度が高い値(W: 5.8×10^{26} 個、Pt: 6.8×10^{25} 個)となる。そのために変形する前の試料では中心から右側に電子強度が高いところが現れる。試料変形が進むと試料中心から右側の曲率半径が大きくなり、電界が弱くなるために、中心から右側の電子強度が低くなる。一方で、左側は電子強度が高くなる。縦軸試料の場合、半球形状ではタングステンと白金が試料先端に同時に存在したために単一金属または横軸試料のような電子強度が低くなる部分の領域が相対的に小さかった。しかし、電界蒸発して先端のタングステン部分の領域が少なくなることによって電子強度が低くなる部分が現れた。さらに電子強度が低くなる位置も試料形状に応じて検出器の左側に移動することが確認できた。

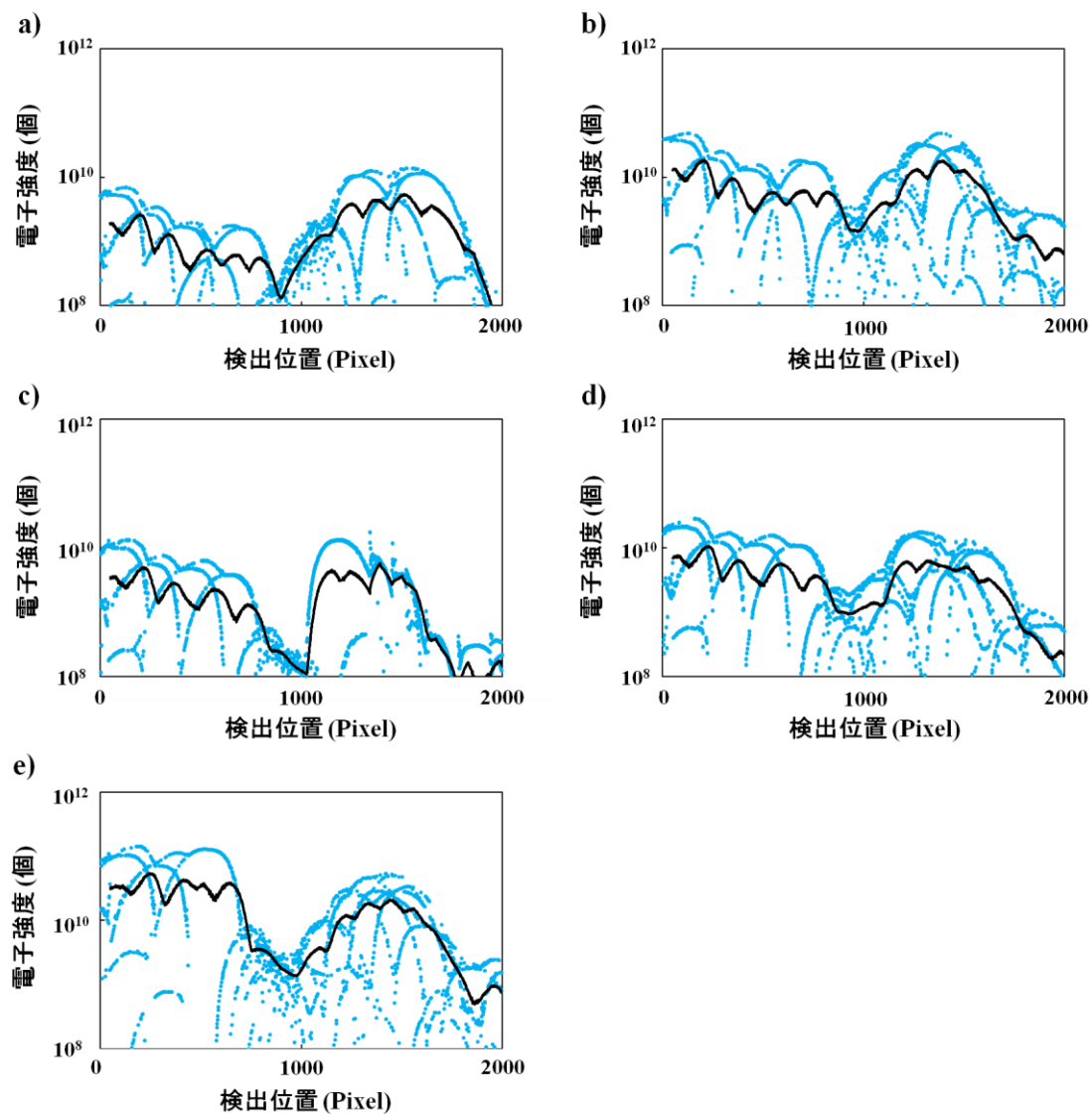


図 5.27 試料形状ごとの電子強度分布(縦軸試料)

；仕事関数: ランダム、角度補正: $(\cos^3 \theta)$

黒い線は移動平均(50 区間)

今回のシミュレーションで計算をした単一金属、多層膜試料(横軸試料、縦軸試料)の試料形状ごとの電子強度分布を比較した結果を図 5.28 に示す。

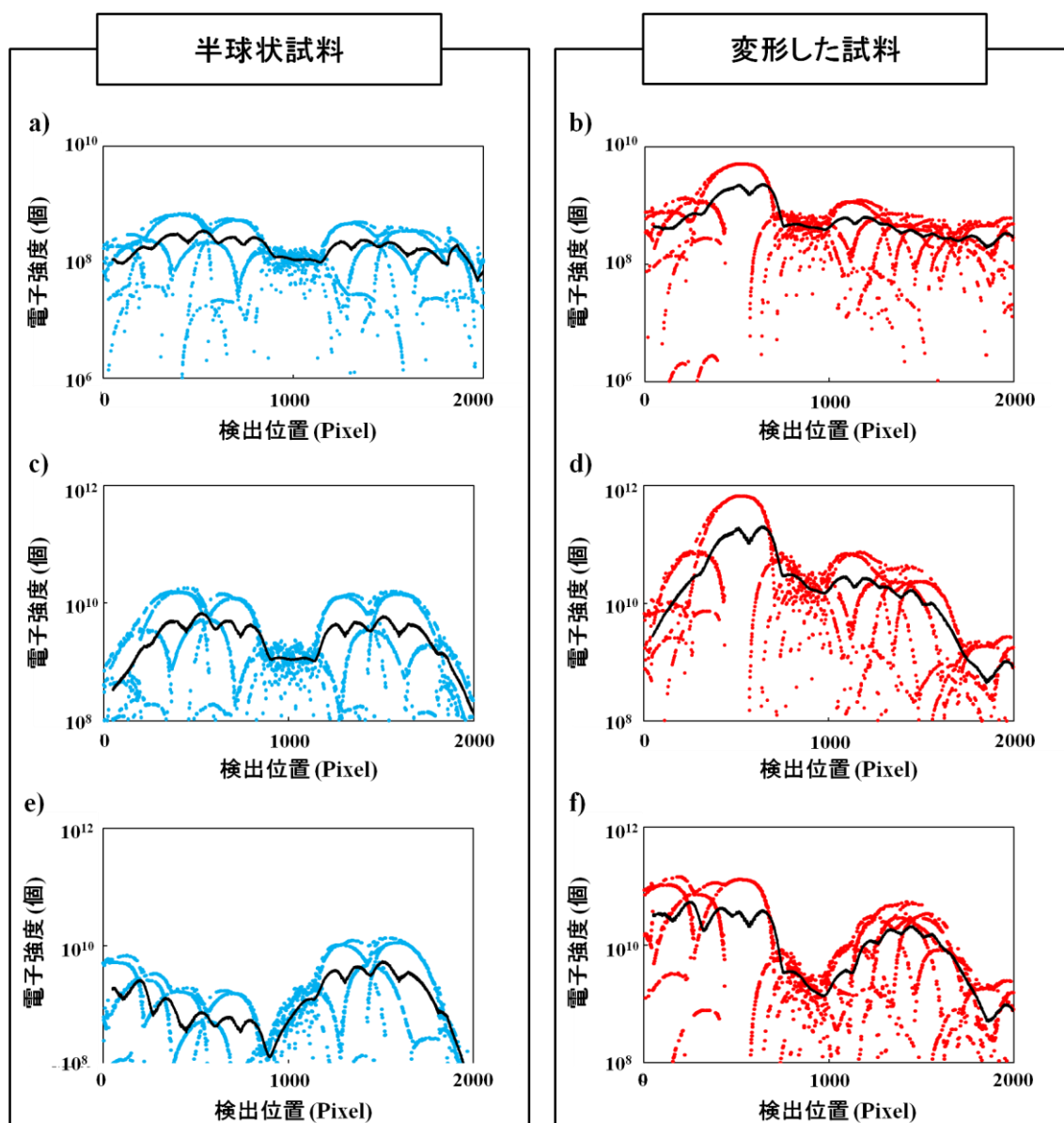


図 5.28 単一金属と多層膜金属での試料形状ごとの電子強度分布

； a)と b)単一金属(タングステン), c)と d)多層膜(横軸試料), e)と f)多層膜(縦軸試料)

変形した試料形状は図 5.18 (e)の時

図 5.28 から、単一金属だけではなく 2 種類の金属でできた多層膜でも試料形状により電子強度分布が変化することが確認できる。さらに多層膜試料でも、その時の試料構造(積層される向き)により電子強度分布が変わることも確認できる。

このように、FEM 測定で得られた電子強度分布は試料形状により変化し、それは単一金属だけではなく多層膜でも同様であることが確認された。これらの結果から APM 測定中に、FEM 測定することで、試料の中心の方向を予想できることが示唆された。

5.3 結論

触媒反応を進行させるためには温度条件を達成しなければならない。第四章でパルスレーザーを用いることで試料表面の温度を瞬間的に上昇させ、さらにパルス間隔を調整することで空間分解能の低下を防げることが確認された。しかし、パルスレーザーを電界蒸発のトリガーとして使用する際に、試料形状が変化する問題がある。新規表面反応分析手法では、活性サイトの構造を原子レベルで観察する必要があるために測定中の試料形状変化は非常に大きな問題となる。

したがって、始めにパルスレーザーを電界蒸発のトリガーとして用いる際の試料変形原因の解明のための実験を行った。第四章のシミュレーション結果の通り、測定中の試料変形の原因がパルスレーザーによる試料加熱の場合、熱拡散率が異なる試料では試料変形程度も異なると予想した。それを確かめるため、熱拡散率が異なる試料を APM 測定して、形状の変化を比較した。その結果、熱拡散率が高い試料ほど試料変形が小さいことが確認された。熱拡散率が高い試料では、レーザー照射側と陰側での温度差が小さく、両側での電界蒸発率の差が小さいために、両側での曲率半径の違いも少ない。一方で、熱拡散率が低い試料では両側の温度差が大きく、電界蒸発率の差も大きいため、両側の曲率半径の違いも徐々に大きくなり、試料変形の程度が大きくなると考えられる。この結果から APM 測定中の試料変形はパルスレーザーによる試料加熱が大きな原因であることが明らかになった。

試料変形の原因の解明はできたが、正確な再構築をするためには、測定中に起こる試料形状の変化を観察することが非常に大事である。FEM 測定で得られた電子強度分布から試料形状を予測可能ではないかと仮定し、実際に実験及びシミュレーションを行った。その結果、FEM 測定で得られる電子強度分布は試料形状に応じて変化し、それは単一金属だけではなく 2 種類の金属でできた多層膜でも同様であることが確認された。この結果は APM 測定中に FEM 測定を行うことで、試料の中心部分がどの方向にあるかを見積もることが可能であり、再構築に FEM 測定で得られた試料中心位置を反映することで、これまでよりも正確な再構築が可能であることが示唆された。

本章では新規表面反応分析手法の解析に非常に重要な再構築の正確さを向上させるための研究を行った。これは実際活性サイトの構造解析を行う際に非常に役に立つ研究である。

[参考文献 (第五章)]

- [1] L.J. Lauhon *et al.*, *MRS BULLETIN* **34**, 738 (2009).
- [2] T.J. PROSA *et al.*, *Journal of Microscopy* **237**, 155 (2010).
- [3] M.A. Khan *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **3**, 1500713 (2016).
- [4] K. Inoue *et al.*, *Ultramicroscopy* **109**(12), 1479 (2009).
- [5] L. Rigutti *et al.*, *J. Appl. Phys.* **119**, 105704 (2016).
- [6] M. Gilbert *et al.*, *Ultramicroscopy*, **107**(9), 767 (2007).
- [7] T.T. Tsong, *Phys. Rev. B* **30**(9), 4946 (1984).
- [8] T.T. Tsong *et al.*, *J. Chem. Phys.* **65**(6), 2469 (1976).
- [9] A. Cerezo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**(15), 154103 (2006).
- [10] F. Vurpillot *et al.*, *J. Appl. Phys.D: Appl. Lett.* **42**(12), 125502 (2009).
- [11] G. Sha *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 043503 (2008).
- [12] P. Bas *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **87-88**, 298 (1995).
- [13] H.N. Southworth *et al.*, *Surf. Sci.* **75**(1), 129 (1978).
- [14] M.K. Miller, “Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level”(Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000).
- [15] D. J. Larson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 726 (2000).
- [16] S. Koelling *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 144106 (2009).
- [17] F. Vurpillot *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 094105 (2006).
- [18] M. Wada, *Surf. Sci.* **145**, 451 (1984).
- [19] G.L. Kellogg *et al.*, *J. Appl. Phys.* **51**(2), 1184 (1980).
- [20] R.H. Fowler *et al.*, *Proc. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **119**, 173 (1928).
- [21] J.R. Oppenheimer, *Phys. Rev.* **31**, 67 (1928).
- [22] 塚田 捷 編, “表面における理論Ⅱ、吸着と動的過程”(丸善, 1995).
- [23] E.W. MÜLLER, *Physical Methods in Chemical Analysis* **3**, 135 (1956).

第六章 電界イオン顕微鏡データのデジタル化

新規表面反応分析手法では反応ガスを試料表面に吸着させ、触媒反応による生成物を検出することで活性サイトの位置を同定する。イオン化された生成物を検出することで活性サイトの位置を同定するために、通常の FIM とは異なり、質量スペクトルが必要である。質量スペクトルを得るためには第 1.3.3 項で述べたように、イオンが放出され、検出されるまでの飛行時間が必要である。

飛行時間を得るためには、通常の FIM 測定データのようなアナログデータではなく、デジタルデータが必要である。そこで本章では、最初に本研究で使用する APM 装置を改良し、FIM 測定で得られるデータのデジタル化を行った。その後、パルスレーザーを電界イオン化のトリガーで用いてイメージガスの質量スペクトルを取得するための実験を行った。さらに、通常のイメージガスのような単原子分子だけではなく、多原子分子でも電界イオン化による質量スペクトルを取得可能かについて研究を行った。

6.1 緒言

従来の FIM では蛍光板を検出器として使用し、動画または写真の FIM イメージが得られる[1]。試料表面の結晶面や結晶配位等の情報を得るだけならこのようなデータで十分であるが、本研究の目的である新規表面反応分析手法では反応ガス由来か生成物由来かを区別するために FIM データのデジタル化が必要である。

当研究室で自作した APM 装置では FIM を測定できるよう FIM 専用の検出器(MCP と蛍光板)がある。その構造を図 6.1 に示す。

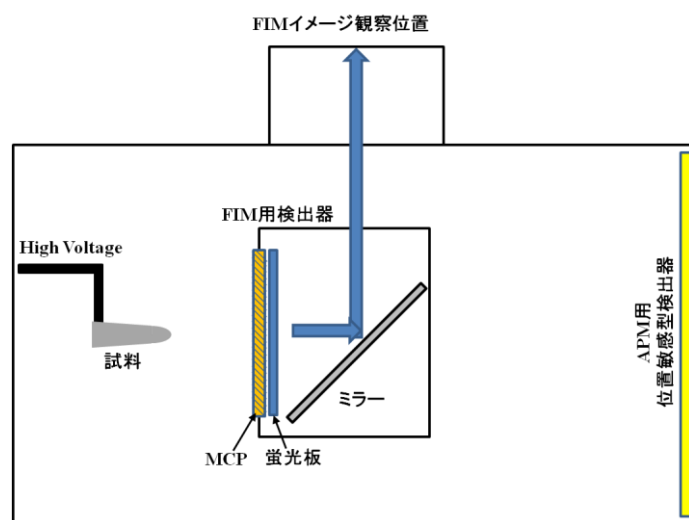


図 6.1 当研究室の APM 装置を用いて FIM 測定する際の模式図

MCP と蛍光板で構成されている検出器は動かすことが可能であり、FIM を測定する際には試料の前方に移動させる。検出器の後ろ側にはミラーが付いており、そのミラーを通して FIM イメージが観察できる。さらに、通常の APM を測定する場合は、APM 測定に影響を与えない位置に置くことが可能である。しかし、従来の FIM と同様に蛍光板を検出器として使用するために、写真及び動画のようなデータしか取得できず、イオン種の区別ができない。さらにもう一つ問題がある。本研究の目的である活性サイトを観察するためには FIM イメージと APM から得られた三次元構造の結果を組み合わせることが必須である。しかし、APM の検出器と FIM の検出器が異なり、さらにその位置、特に試料と検出器までの距離が異なるために、それぞれの結果を組み合わせることは非常に困難である。放出されたイオンは試料付近に生じた電界に従って、法線方向に飛行することが知られている[2-4]。そのために、試料と検出器までの距離が異なると 2 つのイメージの拡大率が異なり、結果を組み合わせることが難しい。

そこで、新規表面反応分析手法を実現するために装置の改良を行った。装置の改良に当たって以下のことを考慮しながら行った。

- (1) APM 測定に使用する位置敏感型検出器での FIM イメージ取得
- (2) パルスレーザーをトリガーとして使用して、イメージガスの質量スペクトル取得
- (3) イメージガスの試料表面吸着を防ぐためのイメージガス導入機構

6.2 装置改良

FIM 測定に必要なイメージガスを噴射できるように APM 装置の改良を行った。FIM 測定の場合には、チャンバ内に噴射されたイメージガスが試料にホッピングして運動エネルギー(熱)を失いながら、試料先端のある位置に来た時にイオン化される。そのため、反応ガスのように試料付近に噴射する必要はない。それより大事なことは、ガス流量を微調整でき、同じガス流量で噴射してチャンバの圧力を一定に保つことである。これを満たすために、ガス流量の微調整が可能なバリアブルリークバルブを用いてイメージガスを噴射することにした。

さらに、本研究では FIM 測定により金属触媒試料の表面情報を得た後に、実際の反応ガスを流して触媒反応をさせて、その生成物を検出する必要がある。もし、イメージガスがチャンバ内に残留した場合、試料表面に吸着して触媒反応を妨げることが問題となる。これを防ぐためには、イメージガスの噴射を止めた後に素早く排気、かつイメージガスが残留する要因をできるだけ減らす必要がある。

この二点を考慮し、ガス流量微調整バリアブルリークバルブをチャンバに直接繋ぎ、噴射することにした。ガスノズルを使用せず、ガス流量微調整バリアブルリークバルブバルブの穴から直接噴射することで以下のような長所がある。

- (1) ガス流量微調整バリアブルリークバルブの穴の開き程度によりガス流量の調整が可能
- (2) ガスノズルを用いた場合、バルブを閉めた後もガスノズルの管内にガスが溜っているために、そこからガスが流れてチャンバの真空度が悪化する。しかし、ガス流量微調整バリアブルリークバルブを直接繋げた場合、ガス流量微調整バリアブルリークバルブの穴が閉じた時に、チャンバ内部へのガスの供給が完全に止まり、残留ガスによる真空度の悪化も最小限にすることができる。

改良後の装置構造の模式図を図 6.2 に示す。図 6.2 のようにイメージガスは試料の斜め後ろから噴射される。ガス流量微調整バリアブルリークバルブの開き程度により直接チャンバに流れるガス流量は制御可能である。さらに、ガス流量微調整バリアブルリークバルブを閉めた瞬間にイメージガスの供給がなくなったために圧力も短時間でイメージガスを噴射する前の圧力まで下がった。表 6.1 にイメージガス(ヘリウム)噴射前後でのチャンバの圧力変化を示す。

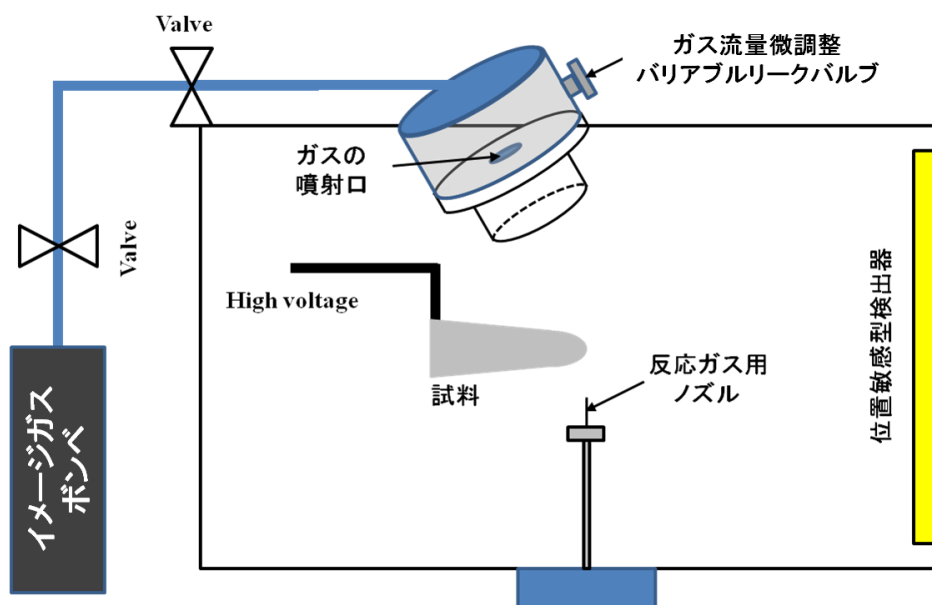


図 6.2 改良したイメージガス導入機構の模式図

表 6.1 イメージガス噴射前後でのチャンバの圧力変化

	通常	イメージガス 噴射	バルブ閉めた後 (1 分後)	バルブ閉めた後 (5 分後)
チャンバの圧力 (Pa)	3.0×10^{-7}	1.5×10^{-5}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-7}

6.3 電界イオン顕微鏡イメージ及び質量スペクトル取得

6.3.1 電界イオン顕微鏡イメージ取得

改良した装置を用いて FIM イメージの取得を試みた。試料は電解研磨法で作製したタングステンであり、イメージガスはタングステンの FIM 測定の際に一般的に使用されるヘリウムガスであった。

ヘリウムガスを使う理由として以下が挙げられる。

- (1) 試料の電界蒸発値(W^{3+} : $52 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$) より低い電界(He^+ : $45 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$)でイオン化される [5]。
- (2) 他のイメージガスと比べて強い電界でイオン化されるために得られた FIM イメージの空間分解能が高い。
- (3) 希ガスであるためにチャンバに吸着せず、排気しやすい。

FIM 測定を行う前に、タングステン試料最表面の汚れや酸化膜を飛ばすために、電圧のみで電界蒸発させた。ヘリウムガスを用いた FIM 測定結果を図 6.3 に示す。図 6.3 に示した FIM イメージは APM 測定に使用する位置敏感型検出器で測定して、データ解析した結果である。

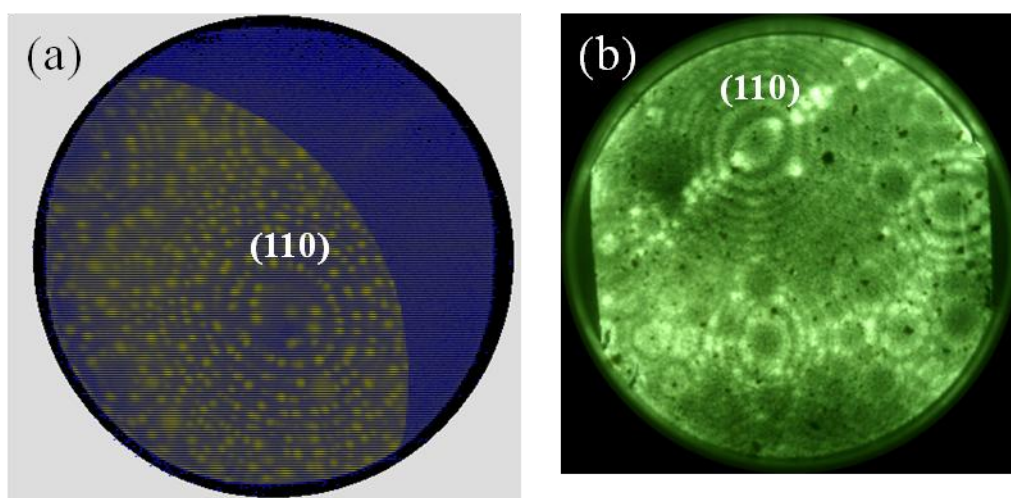


図 6.3 W の FIM イメージ；
 イメージガス: He, 試料温度: 60 K, 印加電圧: 2.85 kV
 チャンバの圧力: 1.37×10^{-5} Pa
 a) 改良した APM 装置で測定した FIM イメージ
 b) 以前当研究室で蛍光板での測定した FIM イメージ

図 6.3 からタングステンに FIM 測定する際に観察できる(110)の結晶面がはっきり見える。さらに同心円状にステップの部分が大きくなることが観察できる。図 6.3(a)で観察されたスポットは原子の位置であり、(110)の中心には原子一個が存在することまで確認できた。

得られたタングステンの FIM イメージは、以前蛍光板で測定した FIM イメージと比べて試料表面ステップの原子の配列がよりはっきり観察できる。さらに、従来の FIM 測定より試料から検出器までの距離が長いために、得られた FIM イメージの拡大率が高い点も長所である。FIM イメージの拡大率は以下の式で計算できる[6]。

$$M_{\text{proj}} = L/\xi R \quad \dots\dots\dots \text{式 6.1}$$

ここで L は試料から検出器までの距離、 ξ は ICF で、 R は試料先端の曲率半径である。同じ試料を測定する際に、試料から検出器まで距離が長くなると拡大率が高くなる。

今回得られたデータはデジタルデータであり、各位置での検出強度も確認できる。したがって、単一金属等に反応ガスを噴射し、FIM 測定することで、反応ガスが吸着しやすい部分を強度から議論することも可能であることを意味する。図 6.4 に FIM イメージのラインプロファイルを示す。

図 6.4 から FIM イメージを反映して FIM イメージ上のスポットの位置、すなわち原子位置でイオンの強度が非常に高いことが確認できる。このように FIM データのデジタル化により、各スポットのイオン強度を議論することが可能になった。これを用いれば金属上のどこの原子でガスが吸着しやすいかを比較することが可能である。

FIM 測定も APM 測定に使用する位置敏感型検出器を使用することで両方の試料表面の拡大率は同じになった。その結果を図 6.5 に示す。

図 6.5(a)は FIM イメージであり、(b)は同試料を電界蒸発させた際に得られた二次元イオンイメージである。図 6.5(b)の二次元イオンイメージから FIM イメージと同じ位置に W の (110)面があることが確認できる。すなわち、APM の結果と FIM の結果で得られたイメージは同倍率であるために直接 2 つの結果を組み合わせることで議論することが可能になった。

今回の実験で APM 測定の位置敏感型検出器を用いて FIM 測定が可能であることが確認できた。APM と同じ検出器を使用することにより、試料表面の拡大率が同じであり、2 つの結果を組み合わせることが可能になった。さらに、FIM データがデジタル化され、各位置でのイオン強度を議論することができることから、今後は金属試料表面上の原子において吸着しやすいさを比較することも可能である。

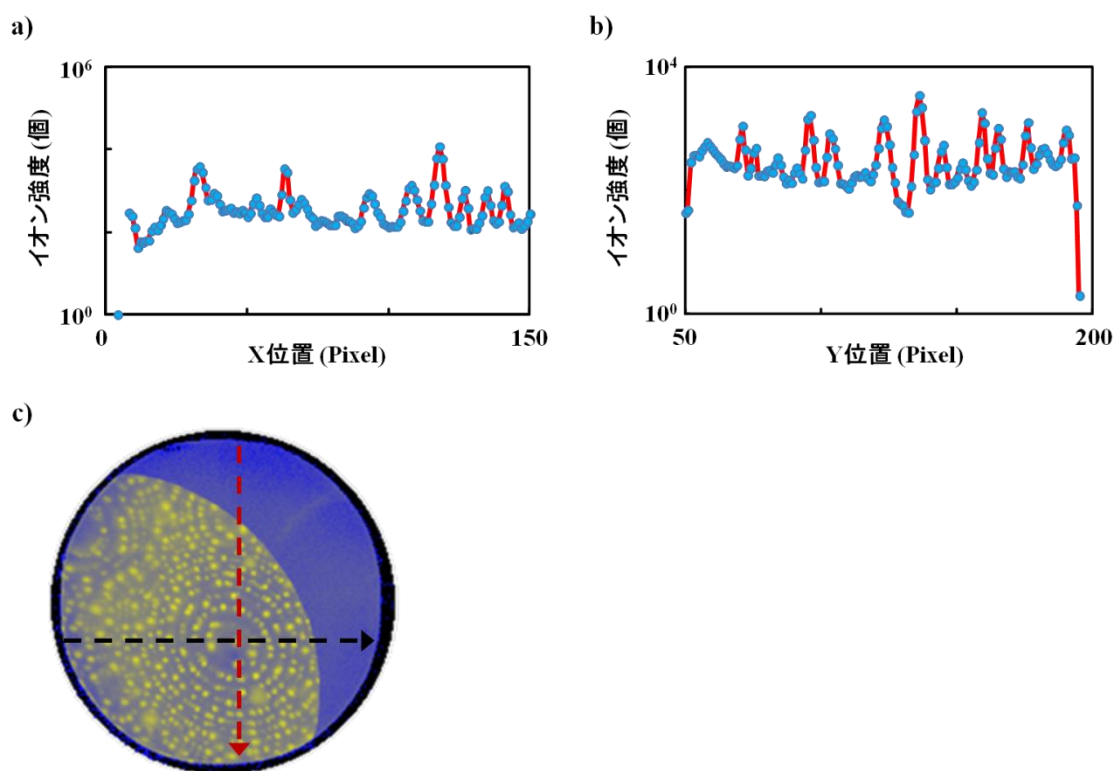


図 6.4 FIM イメージのラインプロファイル

； a) X 軸のラインプロファイル(黒い点線)、 b) Y 軸のラインプロファイル(赤い点線)
c) FIM イメージ

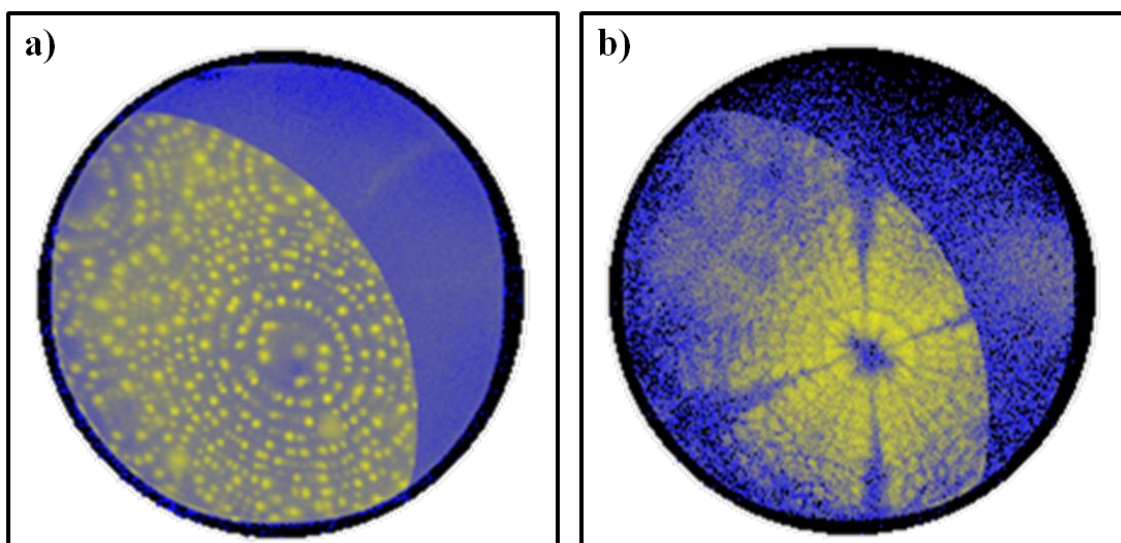


図 6.5 FIM イメージと APM の二次元イオンイメージ
; a)FIM イメージ, b)二次元イオンイメージ

6.3.2 イメージガスの質量スペクトル

FIM イメージは取得可能となったものの、新規表面反応分析手法を達成するための課題はもう一つあり、電界イオン化で生成されたイオンの質量スペクトルを得ることである。質量スペクトルを得るためには各イオンの飛行時間が必要である。飛行時間を得るためには、そのイオンがいつ放出されたかを把握することが重要であり、すなわち電界イオン化のトリガーが必要である。

パルスレーザーを電界イオン化のトリガーとして FIM 測定を行い、質量スペクトルが得られるかを確かめた。試料は電解研磨法で作製したタングステンであり、イメージガスはヘリウムガスを使用した。その結果を図 6.6 に示す。

電圧のみで FIM 測定を行った結果が図 6.6(a)である。第 6.3.1 項で得られた FIM と同様に、W の(110)が観察できた。パルスレーザーをトリガーとして使用した際の結果が図 6.6(b)である。図 6.6(b)はイオンの飛行時間を考慮せずに、検出されたすべてのイオンをイメージにしたものである。パルスレーザーを用いる際も電圧のみに比べて空間分解能は低下したが、W の(110)が観察できた。特に(110)の周りにあるスポットの大きさを見ると空間分解能の違いは明らかである。

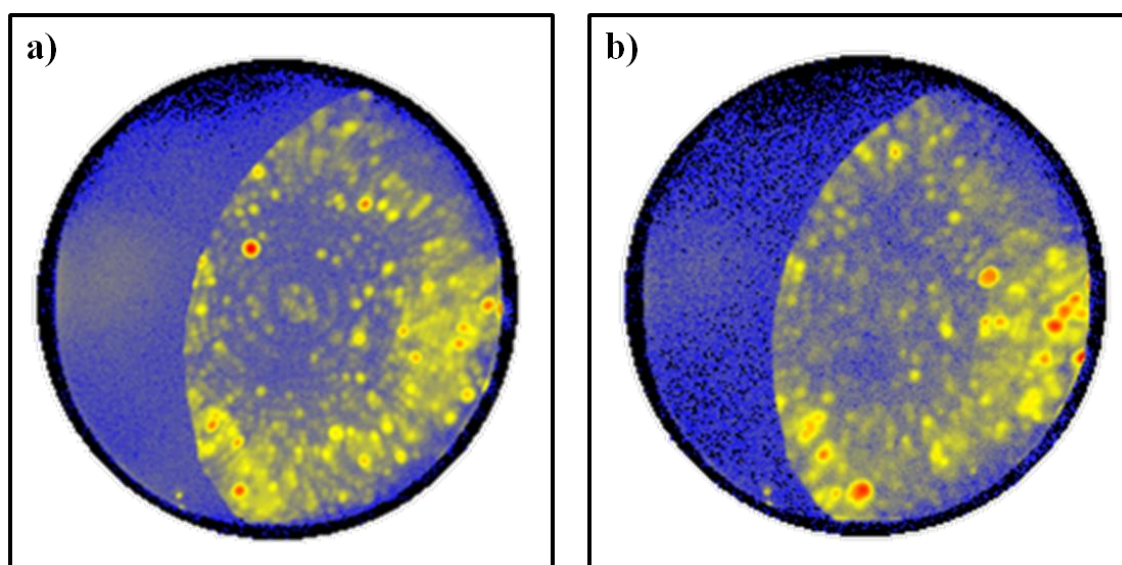


図 6.6 W 試料の FIM イメージ;

a)電圧のみでの FIM イメージ(印加電圧: 1.83 kV),

b)パルスレーザーをトリガーとして用いた FIM イメージ

(全検出イオン、印加電圧:2.32 ~2.61 kV)

イメージガス: He, 試料温度: 60 K, チャンバ圧力: 4.0×10^{-5} Pa

パルスレーザーを用いて得た FIM イメージから、 He^+ の質量対電荷比(4 m/z)だけを抽出して、FIM イメージにした結果及びその質量スペクトルを図 6.7 に示した。質量スペクトルから He^+ の質量対電荷比である 4 m/z に大きなピークがあることが確認できる。この質量対電荷比を持つイオンは、パルスレーザーが照射された時に電界イオン化されたことを意味する。さらに He^+ の FIM イメージでは、電圧のみの結果(図 6.6(a))とパルスレーザーの全検出イオンの結果(図 6.6(b))と同様に W の結晶面が見えた。しかし、W(110)は見えるものの、前の二つの結果と比べてぼやけており、さらにスポットの大きさも大きくなっている。すなわち、空間分解能が下がったことが確認できた。この空間分解能の低下がパルスレーザーを電界イオン化のトリガーで使用した際に、試料であるタングステンも電界蒸発して、試料が測定中に変形したことが原因である可能性もあるために、同試料に対してパルスレーザーの照射を止め、電圧のみを印加して FIM 測定した結果を図 6.8 に示す。

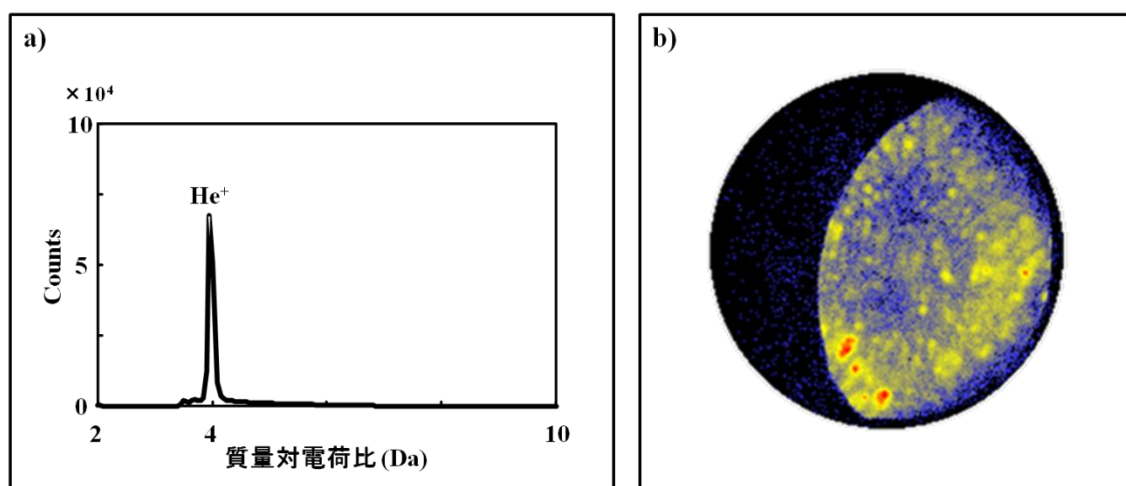


図 6.7 W 試料の FIM イメージ及び質量スペクトル;

a)FIM 測定で得られた質量スペクトル,

b)He⁺イオンのみをイメージにした FIM イメージ

タングステンが電界蒸発したのであれば、FIM イメージが変化するはずである。しかし、パルスレーザーを用いて FIM 測定した後に、電圧のみで測定した FIM イメージ(図 6.8(a))とパルスレーザーを照射して測定した FIM イメージでは空間分解能が低下したが、試料中心にある(110)面のテラスの大きさが同じであることから、試料であるタングstenは電界蒸発してないことが確認できた。

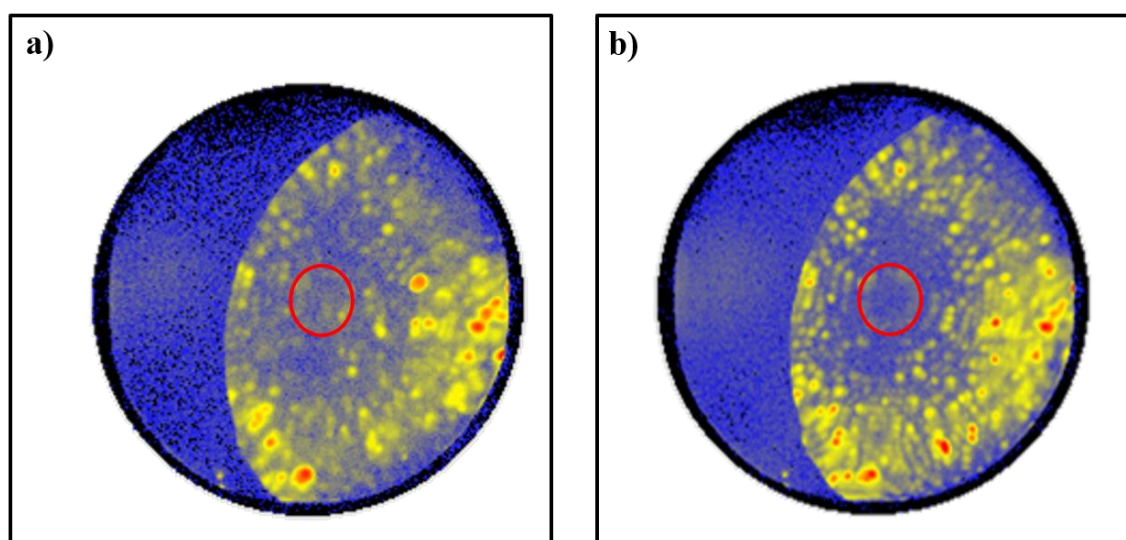


図 6.8 パルスレーザーを用いて FIM イメージ及び測定後の FIM イメージ

; a) パルスレーザーを用いて測定した FIM イメージ,

b) パルスレーザーを用いて測定した後の FIM イメージ(電圧のみ、印加電圧: 1.92 kV),
イメージガス: He, 試料温度: 60 K, チャンバ圧力: 4.0×10^{-5} Pa

FIM の空間分解能は以下の式で見積もることができる[7-9]。

$$\delta = \{\delta_0^2 + 16 \left(\frac{\xi^2 k_B T R}{k_f e F} \right) + 4 \left[\frac{\xi^2 \hbar^2 R}{2 m k_f e F} \right]^{1/2} \}^{1/2} \quad \cdot \cdot \text{ 式 6.2}$$

この式の 1 項はイメージガスがイオン化できる領域の大きさ、2 項はイメージガスの運動エネルギー(熱)、3 項は Heisenberg の不確定性原理に基づく値である。1 項のイメージガスのイオン化できる領域の大きさは電界の強さと試料の仕事関数に依存する値である。

今回は試料の形状が同じであり、イメージガスも同じであるために、式 6.2 の 1 項は同じである。したがって空間分解能を決定するのは 2 項と 3 項であり、両方とも温度に大きく影響される。

ここで最大異なる点は試料の表面温度である。イメージガスは試料に衝突しながら運動エネルギー(熱)を失うが、表面温度が相対的に高い場合、その分の運動エネルギーを持つために分解能が低下したのではないかと考えられる。試料温度は第 4 章で計算した通り、パルスレーザーにより上昇する。パルスレーザーを用いて FIM 測定する際には、試料温度が上昇したために FIM の空間分解能が低下したと考えられる。

再現性を確かめるため他のタングステン試料も測定を行った。その結果を図 6.9 に示す。図 6.9 から、前の結果と同様空間分解能は以下の通りであった。

$$\text{電圧} > \text{パルスレーザー(全イオン)} > \text{パルスレーザー(He}^+)$$

このように空間分解能が低下するものの、パルスレーザーを用いることで単原子ガスであるヘリウムの FIM イメージを取りながら同時に質量スペクトルが得られることが確認できた。

さらに、パルスレーザーを用いて FIM 測定した際に電圧のみのイメージより空間分解能が低下することが確認できた。正確な原因はまだ分からないが、パルスレーザーによる試料加熱が原因ではないかと考えられる。それを確かめる方法は、同試料にレーザーパルスパワーを変化させて FIM 測定して、得られたイメージの空間分解能を比較する方法がある。仮に、FIM イメージの空間分解能の低下がパルスレーザーによる試料加熱が原因である場合、それはパルスレーザーによって試料が加熱されたことを意味する。さらに、FIM イメージの空間分解能と温度の相関性をより正確に議論することで、第 4 章のシミュレーションで求めたレーザー照射後の試料温度の結果が正しいかを検討可能になる。

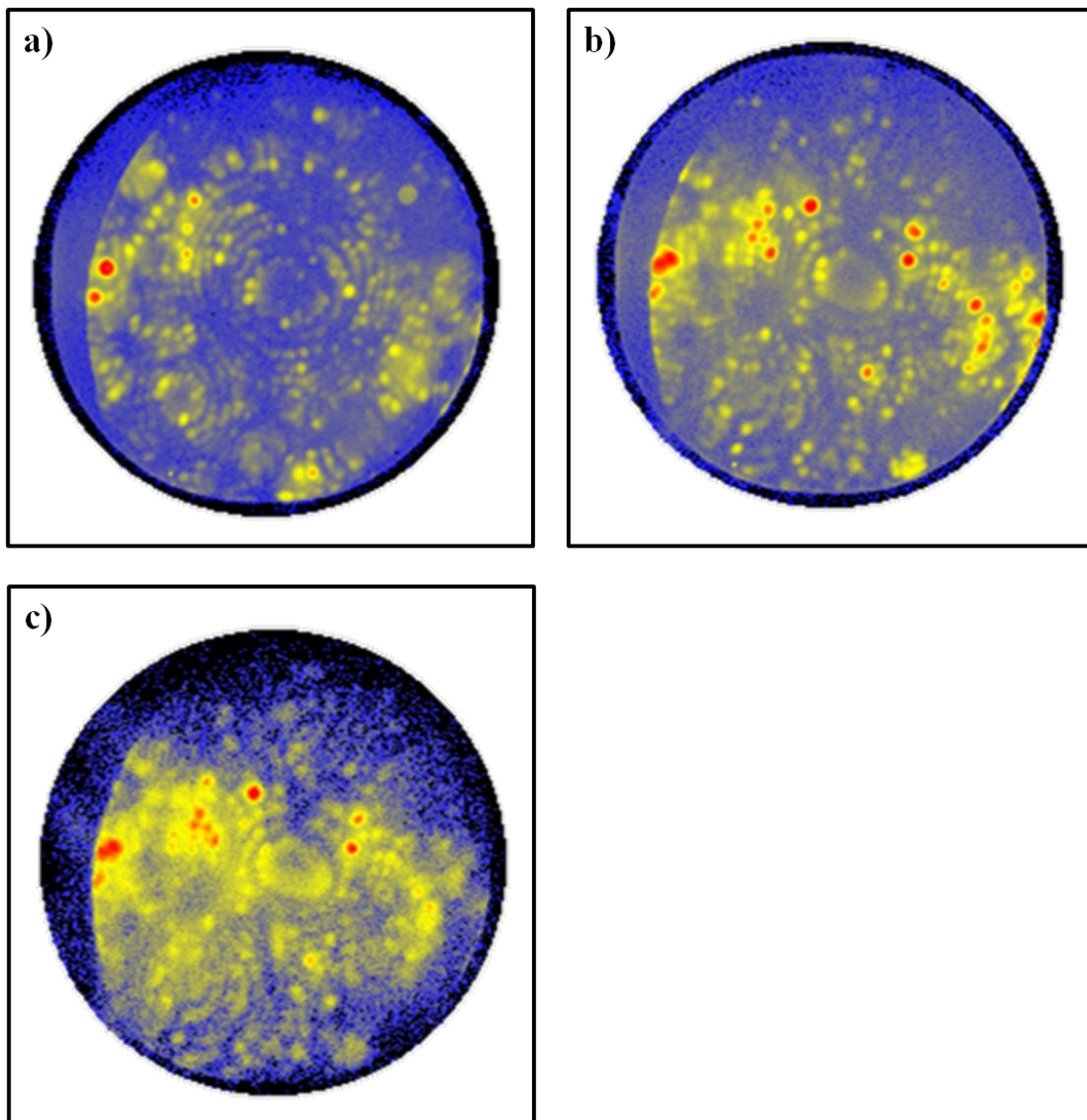


図 6.9 W 試料の FIM イメージ;

- a) 電圧のみの FIM イメージ(印加電圧: 2.04 kV),
 - b) パルスレーザーをトリガーとして使用した際の FIM イメージ(全検出イオン、印加電圧: 2.54 kV),
 - c) パルスレーザーをトリガーとして使用した際の FIM イメージ(He⁺イオンのみ)
- イメージガス: He, 試料温度: 60 K, チャンバ圧力: 8.2×10^{-5} Pa

6.3.3 多原子ガスの質量スペクトル

単原子分子であるヘリウムガスの電界イオン化による質量スペクトルは得られた。しかし反応ガス及び触媒反応による生成物は多原子分子である場合が多い。そのため、多原子分子でも単原子分子であるヘリウムと同様に、FIM イメージと質量スペクトルが得られるかを確認した。疑似反応ガスとして窒素(N_2)ガスを用いて FIM 測定を行った。試料は電解研磨法で作製したタングステンであった。

電界イオン化のトリガーとしてパルスレーザーを用いた際の質量スペクトルを及び FIM イメージを図 6.10 に示す。

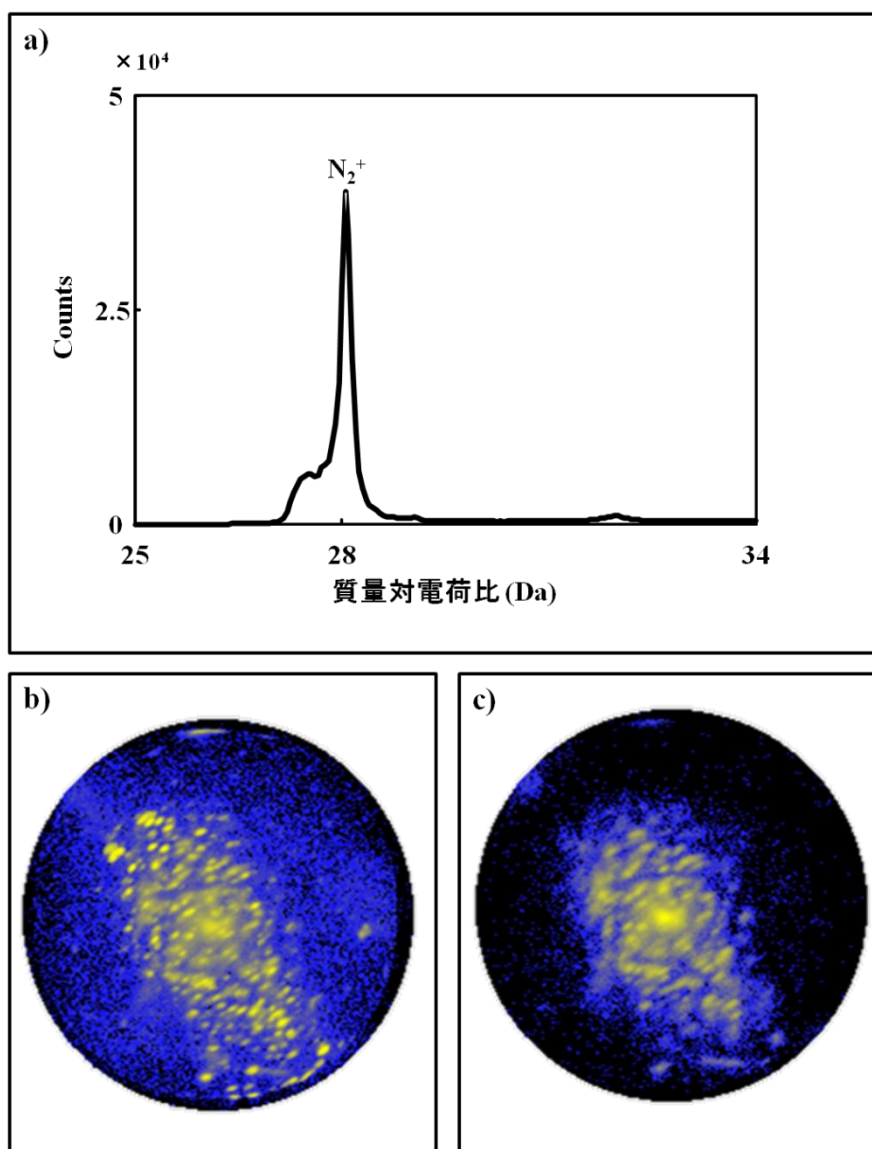


図 6.10 N_2 で測定した W 試料の FIM イメージ及び質量スペクトル(パルスレーザー使用);
a) 質量スペクトル, b) FIM イメージ(全検出イオン), c) FIM イメージ(N_2^+ イオンのみ)
イメージガス: N_2 , 試料温度: 60 K, 印加電圧: 3.50 kV, チャンバ圧力: 2.6×10^{-5} Pa

質量スペクトルをから N_2^+ である 28 m/z がメインピークであり、 N_2^{2+} または N^+ (14 m/z) は確認できなかった。

FIM イメージは図 6.10 の(b)と(c)に示した。図 6.10(b)は検出された全イオンをイメージにしたもので、図 6.10(c)はそのうち N_2^+ のイオンのみをイメージにしたものである。それぞれの FIM イメージをから原子の配列らしいスポットは観察できるものの、ヘリウムガスの結果と異なり結晶面は確認できない。

結晶面が見えない理由として、一般的に使用するイメージガス(He、Ne、Ar)は希ガスであるために表面と化学吸着する可能性は低く物理吸着する。化学吸着の場合、物理吸着に比べて表面に吸着するエネルギーが高く長い時間吸着する。そのため、窒素のような希ガスではないガスがイオン化する際には試料表面がそのガスで覆われたところで行い、イオン化する距離も希ガスより長くなる。このイオン化する距離が長くなることで空間分解能が低下したと考えられる。

今回の実験で単原子分子であるヘリウムだけではなく、多原子分子である窒素でも質量スペクトルを得ることができた。この結果からパルスレーザーを用いて電界イオン化させることで、活性サイト位置同定を行う際に最大重要な生成物または反応ガスを区別することが可能であることが示唆された。さらに、得られたデータはデジタルデータであり、各位置でのイオン強度を把握することも可能になった。この結果は今後、触媒反応を進行させた後に検出されたイオンが生成物由来か反応ガス由来か区別するために非常に重要である。

6.4 結論

本章では、金属触媒上の活性サイトを観察するために重要な FIM データのデジタル化を行った。これまでの蛍光板を検出器として使用した際には、FIM データは写真や動画であり、各イオンの飛行時間と検出された位置での強度を把握することは不可能であった。さらに、APM の位置敏感型検出器と異なる検出器を使用するために、FIM 及び APM のデータを直接比較することも困難であった。

APM の位置敏感型検出器を用いて FIM 測定を行うためのイメージガス噴射機構を改良した。装置改良後に FIM 測定した結果、以前当研究室で蛍光板を用いて測定した FIM イメージよりも拡大された FIM イメージを取得することができた。以前より拡大率が向上されたことにより、FIM イメージの空間分解能も向上した。また、APM 測定に使用する位置敏感型検出器を使用するため両方の結果を組み合わせることも可能になった。

FIM データのデジタル化の重要な点は、イオンの飛行時間が得られることである。実際に、パルスレーザーを電界イオン化のトリガーとして使用した際、FIM 測定した結果からイメージガスの質量対電荷比が得られた。さらに、そのイメージガスの質量対電荷比をもつイオンのみを抽出してイメージ化した結果、全イオンイメージと同様に試料表面の結晶面が観察できた。パルスレーザーを用いた電界イオン化はヘリウムのような単原子分子だけではなく、窒素のような多原子分子でも起きた。触媒反応の反応ガス及びその生成物は単原子の場合もあるが、多原子の場合が多い。そこで、多原子分子でもパルスレーザーを用いれば電界イオン化ができて、さらにその質量スペクトルまで得られることを確認できた。

本章では、新規表面反応分析を実現するのに当たって非常に重要なパルスレーザーを用いた電界イオン化ができるように装置改良を行った。この結果は触媒反応を進行させ活性サイトの位置を同定するのに非常に重要な結果である。

[参考文献 (第六章)]

- [1] E.W. Müller, *Z. Phys.* **31**, 136 (1951).
- [2] D.D. Brandon, *J. Sci. Instrum.* **41**(6), 373 (1964).
- [3] T.J. Wilkes *et al.*, *Metallography* **7**(5), 403 (1974).
- [4] A. Cerezo *et al.*, *Ultramicroscopy* **79**(1-4), 251 (1999).
- [5] B. Gault *et al.*, *Atom Probe Microscopy* (Springer Science+Business Media, New York, 2012).
- [6] J.M. Walls *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12**, 657 (1979).
- [7] Y.C. Chen *et al.*, *Surf. Sci.* **26**(1), 61 (1971).
- [8] C.M.C. de Castilho *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**(1), 116 (1987).
- [9] T.T. Tsong, “Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Emission, Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution”(Cambridge University Press, New York, NY, 1990).

第七章 結論

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。同じ試料内でも周りの原子の配列などの構造の違いで触媒機能が変化する。さらに、単一金属の中でも結晶面の配位及びテラスかステップかによる位置の違いで触媒機能が異なる。このように触媒機能は原子の位置や周りの環境により大きく変化するために、触媒機能を理解するためには活性サイトを観察することが非常に重要である。しかし、様々な分析手法を用いて研究が行なわれているものの、表面だけではなく内部までの構造を解析できる分析手法はまだ存在しない。

そこで本研究では、APM 装置の中で触媒反応が起こる条件にして、触媒反応を行うことにより金属触媒の活性サイトを原子レベルで構造解析することが可能である新規表面反応分析法の開発を目的として研究を行った。新規表面反応分析手法を開発するに当たっていくつかの課題を解決しなければならない。その課題は (1)反応ガスの分圧、(2)試料温度条件、(3)再構築の精度向上が挙げられる。そこで本研究ではこのような課題を一つずつ解決しながら新規表面反応分析手法の実現に向けて研究を行った。

最初に反応ガスと試料の衝突回数を保ちつつチャンバの真空度の悪化を最小限にするために、ガス流量や試料とガスノズル間の距離を因子としてシミュレーションを行った。その結果、試料付近の反応ガス分圧を高くしつつチャンバの真空度の悪化を最小限にするためには、試料とガスノズル間の距離が短くすることが効果的であることが判明した。さらに、ガスノズルによる電界への影響をなくすためには、試料とガスノズル間の距離が 500 μm 以上であることがシミュレーションの結果から確認できた。この結果に基づき、実際に反応ガスを噴射するガス導入機構を製作して装置に取り付けた。さらに、噴射された反応ガスが検出器付近に残留することを防ぐために排気システムの改良も行った。これにより新規表面反応分析手法の課題である圧力条件は解決できたと言える。

二つ目の課題である試料の温度を FIM と APM の空間分解能悪化を最小限にしながら触媒温度まで達成する方法について研究を行った。APM で電界蒸発のトリガーとして使用されるパルスレーザーを用いると試料温度を一瞬だけ上げられると考えて、パルスレーザーによる試料の温度変化をシミュレーションした。その結果、パルスレーザーにより試料の温度が瞬間的に上昇されることが確認できた。さらに、試料の最大温度はパルスレーザーパワーにより変化することも確認できた。この結果は、パルスレーザーパワーを変えることで様々な触媒条件を満たせることを意味する。

空間分解能の低下を防ぐために試料が初期温度(60 K)まで冷却されるために必要な時間を計算した結果、数十 μs であれば試料が完全に冷却されることが確認できた。この時間は、当装置で APM 測定際のレーザーのパルス間隔よりも短い時間であり、パルスレーザーによる空間分解能の低下は問題にならないことが確認できた。この結果によりパルスレーザー

を用いることで触媒反応に必要な温度まで瞬間的に加熱が可能であることが確認でき、二つ目の課題である試料温度も解決できたと言える。

三つ目の課題である再構築の精度についても研究を行った。周りの原子の配列により活性サイトか非活性サイトかが決まるために、新規表面反応分析手法では面方向だけではなく深さ方向にも非常に高い分解能が要求される。そのために再構築の精度が高い必要がある。再構築の精度を上げるためには、測定中の試料の形状を観察して再構築の際に反映することが重要であるが、これまでの方法では難しいのが現状であった。そこで始めに、パルスレーザーを用いる際に起こる試料変形の原因を解明するための実験を行った。熱拡散率が異なる試料を測定し、測定前後での試料の形状を比較した結果、熱拡散率が低い金属ほど試料変形が大きいことが観察できた。この結果は、熱拡散率が低い試料ほど照射側と陰側での温度差が大きく、電界蒸発率の差も大きいため、試料変形も大きくなるためであると考えられる。この結果から、パルスレーザーの熱が測定中の試料変形の大きな要因であることが示唆された。

さらに FEM を用いて測定中の試料の形状を予測できる方法を考案し実験およびシミュレーションを行った。実験やシミュレーションの結果から、FEM で得られた電子強度分布は試料の形状により変化することが確認できた。これは単一金属だけではなく二種類の金属で構成された多層膜でも同様であった。この結果は、APM 測定中に FEM 測定を行うことで試料の中心部分がどの方向にあるかを見積もることが可能であり、再構築に FEM 測定で得られた試料中心位置を反映することでこれまでよりも正確な再構築が可能であることが示唆された。

最後に、新規表面反応分析手法を実現するための FIM データのデジタル化を行った。新規表面反応分析手法では活性サイトの位置を同定する際に検出されたイオンが生成物由来か反応物由来か区別する必要がある。しかし、一般的な FIM では検出器として蛍光板を用いるために、得られたデータは写真または動画のようなデータであり、イオン種の区別が困難である。そこで、APM 測定に用いられる位置敏感型検出器を FIM 測定でも用いられるように装置改良を行った。さらに、パルスレーザーを電界イオン化のトリガーとして使用し、検出されたイオンの質量スペクトルを得るための実験を行った。その結果、デジタル化された FIM イメージの取得に成功し、さらに各検出位置でのイオンの強度まで得ることができた。各検出位置で得られたイオン強度は今後、試料表面でのガスが吸着しやすい位置を把握するために非常に重要なことである。

パルスレーザーを電界イオン化のトリガーとして使用した結果、ヘリウムのような単原子ガスだけではなく、窒素のような多原子ガスでも質量スペクトルが得られた。反応ガス及び生成物は多原子分子である場合が多いため、多原子でも質量スペクトルが得られたことは新規表面反応分析手法でイオンによる活性サイトの位置を同定可能であることを意味する。

以上の研究から新規表面反応分析手法を実現するための課題である(1)反応ガスの分圧、(2)試料温度条件、(3)再構築の精度向上が解決でき、実際の新規表面反応分析手法の可能性を検討した FIM で多原子の質量スペクトル取得まで成功した。本研究では、実際の金属触媒表面上の活性サイトを観察はできていないものの、新規表面反応分析手法を実現するための基盤になる研究である。これは新規表面反応分析手法の実現に向けて大事な成果を上げたと言えることでこの研究を結論付ける。

【研究業績】

{国際発表}

○Yun Kim, Tsuyoshi Yukawa, Daichi Shirakura, Masato Morita and Masanori Owari,

“Reconstruction Method for Atom Probe Tomography by using Field Emission Microscopy” 7th

International Symposium on Practical Surface Analysis, Shimane, Japan, (October 2015).

○Y. Kim and M. Owari, “Reconstruction method of APT by using FEM” 18th The Scientific

International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions,

Tokyo, Japan, (July 2016).

○Yun Kim, Yutaro Hirai and Masanori Owari, “Study on relevance between the sample shape

change and the thermal diffusivity in laser-triggered APT” 7th International Symposium on

Practical Surface Analysis, DaeJeon, Korea, (October 2016).

※ Y. Kim, Y. Morita and M. Owari, Y. Kim, Y. Morita and M. Owari, “Three-dimensional

Analysis of Biological Samples using” Dual FIB ToF-SIMS”PSA-10, 5th International Symposium on Practical Surface Analysis and Japan-Korea Symposium on Analysis October

3(Sun) to 7(Thu), 2010, Gyeongju, Korea

{投稿論文}

○Yun Kim, Tsuyoshi Yukawa, Daichi Shirakura, Masato Morita and Masanori Owari,
“Reconstruction Method for Atom Probe Tomography by using Field Emission
Microscopy”
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **14**, 189 (2016).

○ Yun Kim and Masanori Owari,
“Study of the Ionization in a Field Ion Microscope Using Pulsed-Laser”
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology (In Press)

○ Yun Kim and Masanori Owari,
“Investigation of Sample Deformation in Laser-Assisted Atom Probe Tomography”
Journal of Surface Analysis (In Press)

※Y. Kim, Y. Morita and M. Owari, “Three-dimensional Analysis of Biological Samples
using

Dual FIB ToF-SIMS”, *Journal of Surface Analysis*, **17**, 337 (2011).

※今回の学位論文以前の研究業績

【謝辞】

本論文を作成するのに御尽力くださった方々に、大変簡略ではありますが御礼の言葉を申し上げたいと思います。

本研究に当たって様々な視点からの御助言及び指導をして下さいました指導教員である尾張真則先生に心から深く感謝を申し上げます。修士課程を卒業した後また当研究室で勉強をする機会を下さいまして誠にありがとうございました。

尾張研究室の富安文武乃進助教には環境安全センターの業務でお忙しい中、研究について様々な相談に付き合っていただき、そして的確な答えをいただき、誠にありがとうございました。富安先生の研究に対する熱い姿勢を見て自分ももっと頑張らないといけない気持ちになりました。誠にありがとうございました。

APM 装置とともに一緒に実験や勉強を行った平井悠太郎さん、江川拓也さん、鈴木匠さんには後輩でありながら研究の議論や新しい視点から見る方法など様々なことを学ばせていただきました。誠にありがとうございました。

白倉大地さん、浅倉浩之さん、高木雄斗さん、カンソヒさんとは研究の内容は違ってもお互いの研究について議論ができて誠にありがとうございました。

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たと思います。他にも感謝の念を表すべき方々が多数おり、明記することができませんが、さまざまな方々の多大な御協力があって、研究を進められたと思います。誠にありがとうございました。

ここで学んだことを生かして今後の仕事に繋げることが小さいながらこれまで支えて下さった方々への御恩を返すことだと勝手ながら考えます。

最後に、本研究を進めるにあたり、励ましてくださった友人、心身両面から支えてくださった家族、特に父と母には大変感謝しております。ありがとうございました。

平成 29 年 7 月
金 潤

付録

1. パルスレーザーを用いての電界イオン化に関する考察

1.1 緒言

第 6 章で、新規表面反応分析装置を実現するための重要である、FIM 測定で検出されたイオンの元素同定について研究を行った。その結果、パルスレーザーをトリガーとして使用することで、検出されたイオンの質量対電荷比およびその位置まで特定できることが示唆された。しかし、パルスレーザーをトリガーとして使用した際に通常の FIM イメージと比べて、空間分解能が低下する結果も得られた。パルスレーザーをトリガーとして用いた際に起こる FIM イメージの空間分解能の低下の一つの原因として、パルスレーザーによる試料温度上昇が考えら得る。

ここでは、パルスレーザーをトリガーとして FIM 測定した際に起こる現象について詳しく考察をする。

1.2 考察

パルスレーザーをトリガーとした際の FIM イメージと通常の電圧のみでの FIM イメージを図 1.1 に示した。図 1.1(b)は検出されたイオンの中、ヘリウムの質量対電荷比(3.5~4.5 Da)をもつイオンで構成された図である。色が明るいほど検出されたイオンの数が多い位置を意味する。

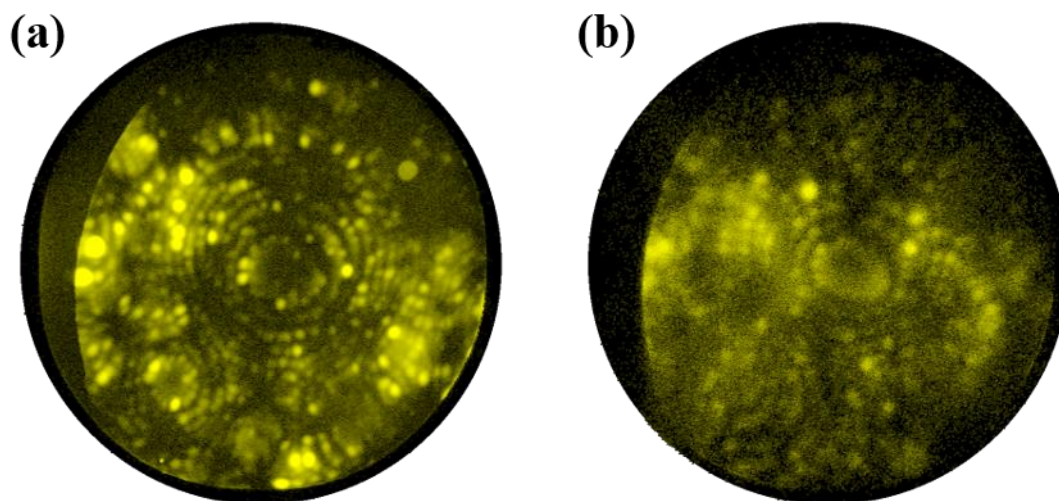


図 2.1 W 試料の FIM イメージ

イメージガス: He、試料温度: 60 K

(a)電圧のみでの FIM イメージ、

(b)パルスレーザーを用いた際の FIM イメージ(He⁺のみ)

両方の FIM イメージではタングステンの結晶面が観察できた。両 FIM イメージの中心にはタングステンの(110)面が存在した。ここで注目する所は、両 FIM イメージの(110)面での違いである。電圧のみの FIM イメージ(図 1.1(a))では、(110)面のステップの部分で放出されたイオンが多く、そのテラス部分でのイオンはあまり検出されていないことが確認できる。それに対して、パルスレーザーを用いた際の FIM イメージ(図 1.1(b))では、(110)面のステップの部分とテラス部分で放出されたイオンの数の違いが通常の FIM イメージほど大きくなかった。さらに、パルスレーザーをトリガーとして使用した FIM イメージでは、試料中心にある(110)面からその左下方向にある(121)面と繋がる直線が観察できた。(110)面と(121)面の間は、配位数が少ないタングステン(隣接したタングステン原子の数が多い)の位置である。

パルスレーザーをトリガーとして使用した際の FIM イメージについて、さらに詳しい議論をするために、パルスレーザーをトリガーとして使用した際の各位置で検出されたイオンの飛行時間を確認した。それを図 1.2 に示す。試料は半球状であり、検出器は平面であるために、放出された位置によりイオンの飛行距離が異なる。図 1.2 の飛行時間は、試料上のどの位置で放出されたイオンの飛行距離も同じになるように補正した際の飛行時間である。今後、この補正された飛行時間を持って議論する。

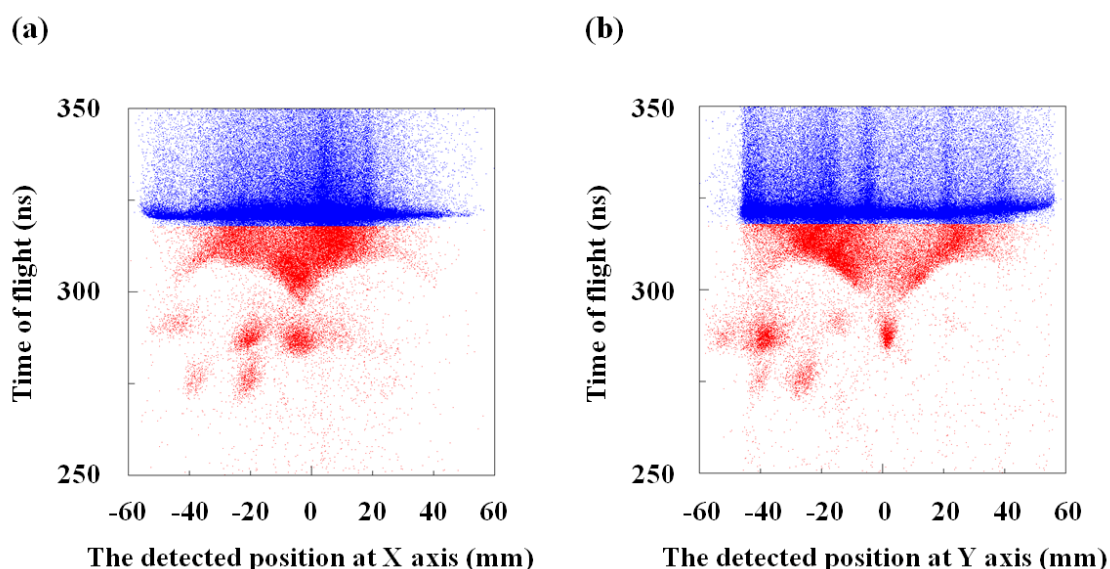


図 1.3. 各位置で検出されたイオンの飛行時間

(パルスレーザーをトリガーとして使用した際の FIM データ)、(a)X 軸方向、(b)Y 軸方向
青い点は飛行時間が 318 ns 以上のイオン、赤い点は飛行時間が 318 ns 未満のイオン。
飛行時間は、試料上のどの位置で放出されたイオンでも飛行距離が同じになるように補正した値である。

図 1.2(a)は X 軸に対して各位置での検出されたイオンの飛行時間であり、図 1.2(b)は Y 軸に対しての結果である。図 1.2 を見ると、軸方向に関係なく、2 種類の飛行時間に区別できる。飛行時間が 318 ns 以上(図 1.2 で青い点)では、飛行時間が検出位置に関係なくほぼ同じであることを意味する直線になっている。それに対して、飛行時間が 318 ns 未満(図 1.2 で赤い点)では、検出位置によって飛行時間が異なることが確認できる。飛行時間が 318 ns 未満では、試料中心(試料先端)から放出されたイオンの飛行時間が最も短く、検出器の両端で検出されたイオンの飛行時間は長くなっている。

さらに詳しく議論をするために、飛行時間を 4 つに区別して議論する。飛行時間が 320 ~ 324 ns を T1、250 ~ 318 ns を T2 と定義する。

この飛行時間の傾向が異なるイオンが試料のどの位置から放出されたかを確認するために、飛行時間ごとに FIM イメージにした。その結果を図 1.3 に示す。

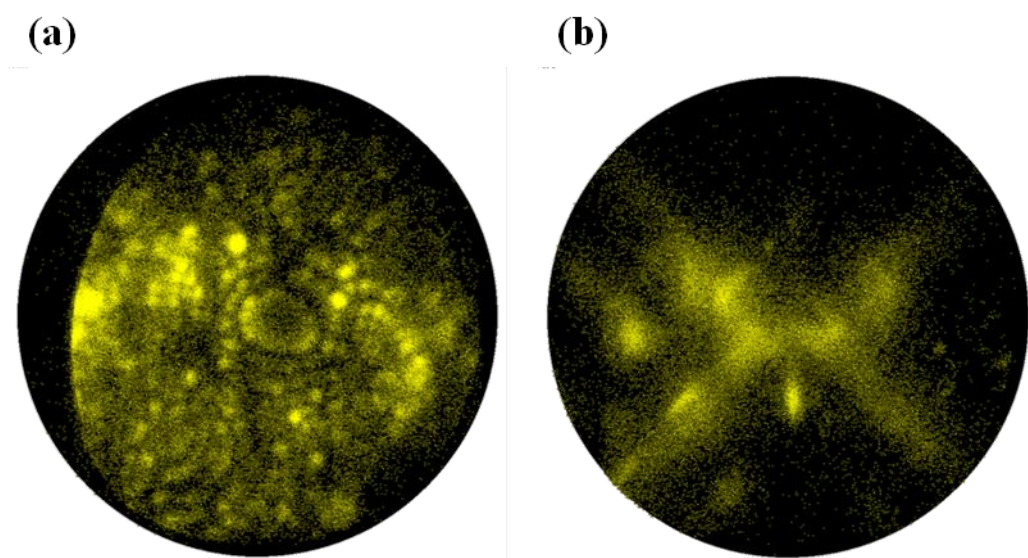


図 1.3 飛行時間ごとの FIM イメージ
(a) T1(320 ~ 324 ns)、(b)T2(250 ~ 318 ns)

図 1.3 から、イオンの飛行時間により放出された位置が異なることが確認できる。飛行時間が 318 ns 以上のイオンで構成された FIM イメージ(図 1.3(a))では、通常の FIM イメージと同様に試料の結晶面が観察できる(図 1.1(a))。さらに、図 1.1(b)で示した全 He イオンの FIM イメージと比べ、(110)面のステップ部分とテラス部分での放出されたイオンの数の違いが大きくなっている。それに対して、飛行時間が T2 の FIM イメージ(図 1.3(b))では、結晶面が見えず、試料中心から広がる 4 本の直線が観察できた。その直線の中の本は、図 1.1(b)で観察できた直線と位置していた。

飛行時間が異なることから、検出されたイオンが He^+ ではない可能性も考えら得る。各イオンの飛行時間から質量対電荷比に変換した結果を図 1.4 に示した。

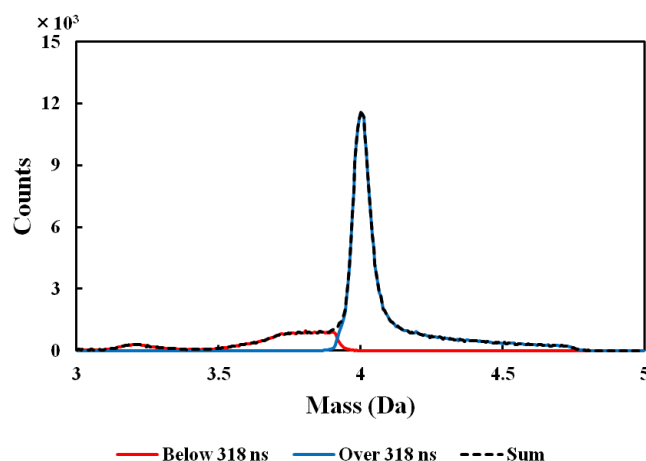


図 1.4 得られた質量対電荷比

図 1.4 の青い線は飛行時間が 318 ns 以上のイオンの質量対電荷比であり、赤い線は飛行時間が 318 ns 未満のイオンの質量対電荷比である。黒い点線は、それらを重ね合わせた結果である。図 1.4 を見ると、T2 の質量対電荷比が He^+ の質量対電荷比(4 Da)よりは少し小さいけれど、ほぼ同じであることが確認できる。飛行時間および放出位置が異なっても、検出されたイオンは He^+ であることが質量スペクトルから確認できた。

本実験で、試料には電圧とパルスレーザーを同時に与えた。そのため、考えられるイオン化機構は(1)電界イオン化、(2)パルスレーザーをトリガーとした電界蒸発、(3)光刺激電界脱離の 3 つがある。

試料には電圧が印加されてあるために、電界イオン化が起こる可能性は十分に考えられる。しかし、電界イオン化の場合には、イオンが試料表面からいつ放出されたかを確定することできなく、それらのイオンは飛行時間を算出することができない。本実験でも、パルスレーザーに同期しないイメージガスが検出されており、それらのイオンをイメージにすると、通常の FIM イメージのようである。そのため、図 1.2 で見えた飛行時間を持つイオンの中には、電界イオン化によりイオン化されたイメージガスの割合は非常に少ないと考えられる。

電界蒸発は、APM で試料がイオン化される原理であり、試料表面の原子が持つ電子が電界の値により試料内部へトンネルすることでイオン化される[1]。パルスレーザーをトリガーとして使用する APM では、パルスレーザーにより試料温度が上昇するという結果が報告されている[2]。さらに、パルスレーザーの照射方向に対して平行軸では、試料上での温度勾配が生じる[3]。電界蒸発に必要な電界の値は試料温度が上昇することで低くなる[4, 5]。そのために、試料に印加された電圧により生じた電界の強さが、電界蒸発値より少なくて

もパルスレーザーによる試料加熱で電界蒸発する。パルスレーザーをトリガーとして用いる APM 測定では、試料が電界蒸発しない程度の電圧を印加した後に、パルスレーザーによる試料温度上昇で表面上の原子がイオン化される。その際に、パルスレーザーの照射方向に対して平行軸では、パルスレーザーにより直接加熱された照射側から影側までの熱伝達に時間がかかるために、影側で電界蒸発されるまで時間がかかる。

図 1.3 の中、T1 を拡大した結果を図 1.5 に示す。

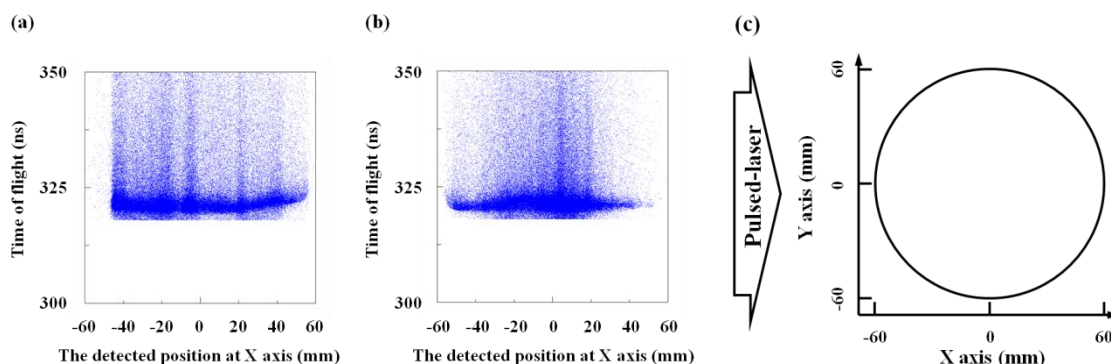


図 1.5 T1 を拡大した図とパルスレーザー照射方向と試料の位置関係(c)

図 1.5 を見ると、Y 軸では検出位置に関係なく検出されたイオンの飛行時間は、ほぼ同じであることが確認できる。それに対して X 軸では、検出器の両端で飛行時間が異なり、左端で検出されたイオンの飛行時間が右端から検出されたイオンより短いことが確認できる。この飛行時間の形状は、パルスレーザーをトリガーとして使用した APM の測定結果と非常に類似している[6]。本実験でパルスレーザーは X 軸方向(検出器の-60 側)から照射された。そのため、レーザー照射側である検出器の-60 側が影側である 60 側より温度が高いと考えられる。Y 軸では全面でパルスレーザーの影響を同様に受けるため温度勾配が生じない。図 1.5(a)で見える、検出器の右端で検出されたイオンの飛行時間が長いことは、パルスレーザーにより温度上昇した照射側からの熱伝達に時間がかかり、電界蒸発するために必要な試料温度になるまで時間がかかったことであると考えられる。すなわち、電界蒸発するための熱上昇に時間がかかり、電界蒸発が遅延されたことであると考えられる。

一方、T2 はこのような熱伝達による遅延が見えない(図 1.2)。もしこれらのイオンが電界蒸発によりイオン化された場合、318 ns 以上のイオンと同様に、その検出位置に関係なく飛行時間は同じのはずである。しかし、T2 は対称な形であり、試料先端から放出されたイオンの飛行時間が最も早い。

試料表面に吸着した原子(ガス)は光を与えると脱離する[7]。それが光刺激脱離である。さらに、試料に電圧を印加した際に、光照射すると光刺激電界脱離が起こる[8-10]。光刺激脱離または光刺激電界脱離では、試料表面上の原子が、まず光励起によりイオン化される。イオン化された原子と試料とのエネルギーポテンシャルは原子と試料表面より高い。その

ために、イオンは試料表面上に位置できず、脱離する。試料に電圧が印加された際に、脱離するイオンは、その位置での電界の強さに応じて加速される。そのために、電界が強い位置で脱離したイオンの飛行速度は、電界が弱い位置より高くなる。このように、T2 は光刺激電界脱離でみられる現象と同じであることが確認できる。

1.3 結言

パルスレーザーをトリガーとして FIM 測定に用いた際のイオン化について考察をした。飛行時間や試料上の放出(イオン化)位置が異なる 2 種類の He^+ があることが確認できた。これらのイオン化機構は異なると考えられる。2 種類の He^+ の中、飛行時間が比較的長いイオンの各検出位置後どの飛行時間から、これらのイオンは電界蒸発でイオン化されたと考えられる。もう一方の飛行時間が相対的に短いイオンでは、電界蒸発ではなく、光刺激電界脱離によりイオン化されたと可能性がある。

参考文献

- [1] B. Gault *et al.*, “Atom Probe Microscopy”(Springer Science+Business Media, New York, 2012).
- [2] M. Gilbert *et al.*, *Ultramicroscopy* **107**, 767 (2007).
- [3] N. Mayama *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 375 (2011).
- [4] G. L. Kellogg, *J. Appl. Phys.* **52**(8), 5320 (1981).
- [5] M. Wada, *Surf. Sci.* **145**, 451 (1984).
- [6] 安積崇浩, 富安文武乃進, 森田真人, 寺川徹勇, 尾張真則, *BUNSEKI KAGAKU* **63**, 809 (2014).
- [7] K. Fukutani *et al.*, *J. Vac. Soc. Jpn.* **49**, 605 (2006)
- [8] T.T. Tsong *et al.*, *J. Chem. Phys.* **65**, 2469 (1976).
- [9] W. Drachsel *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **39**, 95 (2007).
- [10] S. Nishigaki *et al.*, *Surf. Sci.* **87**, 389 (1979).