

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：レーザー補助広角 3 次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

宝野 和博((独)物質・材料研究機構磁性材料センター フェロー)

主たる共同研究者

西村 昭彦((独)日本原子力研究開発機構 研究主幹)(~平成 22 年 3 月)

塚田 捷(東北大学原子分子材料科学研究機構 教授)(平成 21 年 10 月~)

3. 研究実施概要

本研究では、3次元アトムプローブ法をデバイス解析等に応用するために、材料の任意箇所からの解析を可能とする試料作製法の開発とともに、広範な無機材料に応用するためにレーザー補助電界蒸発による広領域測定法を開発した。また紫外レーザー光照射により従来、不可能とされてきた絶縁体材料の解析を世界で初めて成功させている。特筆すべき成果は、絶縁体材料の解析の成功の他、質量分解能が3000以上および分析領域が100nm ϕ と従来に比べて飛躍的に良くなったことがあげられる。また、絶縁体のレーザー補助電界イオン化機構について、理論の側面からも明らかにしたことも特筆に価する。以下の詳細について述べる。

(1) 高質量・高空間分解能、広領域測定可能3DAPの開発

本研究では超短パルスレーザーによるレーザー補助電界蒸発を利用することにより、従来導電性試料にしか応用できなかった3次元アトムプローブ(3DAP)を、広汎な無機材料に応用できる解析手法として発展させた。同時に集束イオンビーム法による任意箇所試料作製法の高度化を進め、粉体、マクロ組織中の異相界面、デバイス解析など、従来の3DAP法では試料形状の制約から困難であった用途への応用を進めた。特に、赤外光フェムト秒レーザーを3倍、4倍波に波長変換した紫外光を用いることで、直線型飛行時間測定における質量分解能が著しく向上することを見出し、そのメリットを生かすことで飛行距離を12cmと従来の4分の1程度に短縮し、解析領域を従来の20倍程度(100nm ϕ)に拡大した。さらに、イオン化効率の高い紫外光レーザーを用いることで低い電界でイオン化を起こさせることにより、従来のアトムプローブ法の実用的応用の最大の欠点であった試料破壊頻度の低減にも成功した。また、短波長レーザーを用いることにより絶縁性バルクセラミクス材料の解析にも3DAP法が応用できることを示した。

(2) レーザーアシスト電界蒸発条件の最適化

本研究と同時期に商用化されたレーザーアシスト局所電極アトムプローブ(LEAP)が標準商用装置として急速に普及したが、レーザーアシストによる試料針先端からの原子の電界蒸発のメカニズムが十分に理解されていないために、様々な材料について定量的な3DAP分析を行うためのレーザー照射条件が確立されていない。そこで、本研究では、金属、半導体、セラミクスとそれらのデバイスについて、アトムプローブ分析に最適なレーザーアシスト条件を調査し、多様な材料をレーザーアトムプローブで定量的に解析できる条件を基礎データとして蓄積し、そのメカニズムも検討した。

(3) 任意箇所解析、デバイス解析のための試料作製法の確立

本研究による短波長レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発により、基本的に針状試料さえ作製できれば、デバイスを含むあらゆる試料の任意箇所の3DAP解析が行えると期待された。そこで、本研究では、集束イオンビーム法による既存の針状試料作製法をさらに高度化し、薄膜、粉体、表層、界面などあらゆる材料の任意箇所を解析するための試料作製技術を確立した。薄膜解析については、これまで導電性基板上に作製されたモデル薄膜のアトムプローブ解析に限定されていたが、本研究では絶縁性基板上に作製された薄膜からの試料作製技術を確立し、基板を選ばず薄膜のアトムプローブ解析が可能であることを示した。

(4) レーザー補助3次元アトムプローブの応用

本研究で開発したレーザー補助広角3次元アトムプローブと試料作製法を活用し、従来、アトムプローブ分析例のなかったバルク絶縁体の精密3次元トモグラフィー観察に初めて成功し、本手法が、電気伝導性のない無機材料一般に応用可能であることを示した。また、半導体・磁気デバイス、金属試料の解析においても、試料破壊頻度の低下により、材料学的に重要な数々の新しい知見を得ることに成功した。一方で、電界蒸発強度の大きく異なる物質から構成される多層膜については、紫外レーザーを用いても試料破壊を十分に低減できない間

題も残した。今後、試料作製法の改善により、このような試料も再現性よく解析できる技術を見いだすことが課題である。

(5) 絶縁性セラミクス電界蒸発現象理解

酸化物で代表されるセラミクス材料は現在の多くの機能性材料として使用されており、従来アトムプローブ分析例のないセラミクス材料の機能元素の解析を世界に先駆けて実施するところがインパクトある成果を発信する上で効果的であると考え、絶縁性材料のレーザー補助電界蒸発メカニズムの理論的な解明を進めた。実験的には、絶縁体試料特有の現象として、FIM 像の倍率変化と、アトムプローブ結果においてマスピークシフトが確認された。これらの現象は、レーザー補助電界蒸発の第一原理計算より、試料先端部でのホール蓄積が原因であることが示唆された。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

- ①原著論文発表(国内誌 1 件、国際誌 39 件)、その他の著作物・総説、書籍 3 件
- ②学会招待講演(国内会議 11 件、国際会議 25 件)
- ③学会口頭発表(国内会議 36 件、国際会議 26 件)、ポスター発表(国内会議 1 件、国際会議 4 件)
- ④国内特許出願(0 件)、海外特許出願(0 件)
- ⑤受賞 0 件、新聞報道等 2 件

以上のように論文等の発表、招待講演、口頭発表等は十分であり、マスコミ報道行われている。ただ、残念なのは、特許出願がなされていないが、これについては、本研究分野の慣習もあり仕方ないと考えられる。

本研究ではレーザー補助アトムプローブ法に FIB 加工を組み合わせることにより、任意の材料の任意の箇所からの組成分析を可能とするとともに、その分析領域も 100nm φ の広い領域を可能にしている。さらに、紫外レーザー光を用いることで、世界で初めて絶縁体物質の分析も可能にする、画期的な技術を開発し、その応用によって、世界に類を見ない多くの重要な成果を得ている。さらに、これまで解明されていなかった、レーザーイオン化電界蒸発機構についても、ある程度の知見を得ており、今後への発展が期待できる。以上のように、本研究は当初の目標が十分に達成されるとともに、その成果は、世界的に見ても非常に重要である。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

本研究では、世界で初めて絶縁体材料の解析に成功するなど、国際的に見て、その注目度は高く、研究成果の科学的・技術的インパクトや重要度は非常に高い。得られた成果は、レーザー補助電界蒸発に関する新しい知見も含んでおり、この技術の応用は、大きく展開できるものである。さらに、イオン化メカニズムの解明が進めば、対象範囲がさらに拡大する可能性を秘めている。

また、本研究で開発された技術が、これまで不可能とされてきた絶縁体にまで広げられ、また、デバイス内部のナノスケール元素分析ができる技術なので、応用範囲が非常に広い。試料の歩留まりが 80%に達したのも大きな進歩であり、レーザー補助アトムプローブが実用レベルの技術に近づいたと言える。従って、本研究は戦略目標に向けて、大いに貢献し、またその成果は十分に社会的インパクトを与えると期待される。

4-3. 総合的評価

本研究では、試料加工に FIB 加工を導入し、レーザー補助 3 次元アトムプローブを組み合わせた総合測定系を構築することで、これまで不可能とされてきた絶縁体を含む任意の材料の局所組成分析が可能としたことは特筆に価する。この中で 3 次元アトムプローブのレーザー補助電界蒸発において、レーザーの波長域などの最適化を図ることで、3 次元アトムプローブ計測が適用できる材料範囲を大幅に広げたことは大きな成果である。特に、セラミクスを含む絶縁体、あるいは絶縁体をその一部に含むデバイス構造などへの応用を可能にした点は大きなインパクトを有している。これまで、絶縁体の 3 次元アトムプローブ計測は金属をコートしたものなどに限定されており、完全な絶縁体での 3 次元アトムプローブ計測は世界初の快挙となった。電界蒸発速度が大きく異なる材料を含む構造への適用に未だ難しい点があるが、レーザー補助電界蒸発を用いることで 3 次元アトムプロ

ープ手法を多くの構造に適用できる汎用的計測手法に拡張したことは高い評価に値する。国内の主要企業とデバイス構造解析に関する共同研究がスタートしており、計測技術として国内企業の産業活動に大いに貢献することも期待される。また、理論グループとの共同によりレーザー補助電界脱離機構の解明に向けた知見を得たことも今後のこの技術の発展の可能性を得たことも特筆すべきことである。