

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」
平成 18 年度採択研究代表者

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

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

1. 研究実施の概要

レーザーパルスを使うことで直線型 3DAP の質量分解能を向上させ、取り込み面積の拡大を図ることで、高質量・高空間分解能、広領域測定可能という、現状で考え得る理想の 3 次元アトムプローブの開発を行い、先端デバイスのナノ組織解析に応用していく。必要に応じて TEM による相補的解析もすすめる。既存の 3DAP 装置をレーザー駆動して行った予備実験の結果を基に高開口角アトムプローブの筐体設計をおこない、高速ディレーライン 3DAP 用検出器を装備、フェムト秒レーザーを一体化することによって、レーザー補助広角 3DAP を立ち上げた。また、超短パルスレーザーシステムを既存のリフレクトロン型 3DAP に導入し、レーザーイオン化の基礎課程解明のための実験の準備を行った。

2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1) に対応する)

(1)「アトムプローブ」グループ

① 研究目的および方法

直線型 3DAP にレーザーパルスを導入し質量分解能($m/\Delta m > 500$ FWHM)を向上させ、また、試料検出器間距離を短くすることで取り込み面積の拡大($80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$)を図り、高質量・高空間分解能、広領域測定可能という 3DAP 開発を行う。それを、先端デバイスのナノ組織解析に応用して電子顕微鏡などの従来の手法で得られなかった局所組成に関する新たな知見を得ることにより、開発されたレーザー補助広角 3DAP を汎用的ナノ解析装置として実証していく。本年度は実際に、レーザー補助広角 3DAP を稼働させ、難分析金属試料及び磁性・半導体デバイスへの解析を試みるとともに、試料作製方法、測定条件の最適化を行った。また、高質量分解能を得るため

に、エネルギー補償型 3DAP へのレーザーパルス導入の試みも行った。

② 結果

1) レーザー広角 3DAP の稼働と最適化

昨年度、広角測定可能な 3DAP 筐体の作製と 3DAP 用検出器の導入によって稼働させたレーザー補助広角 3DAP の外観を図 1 に、その仕様を表 1 に示す。

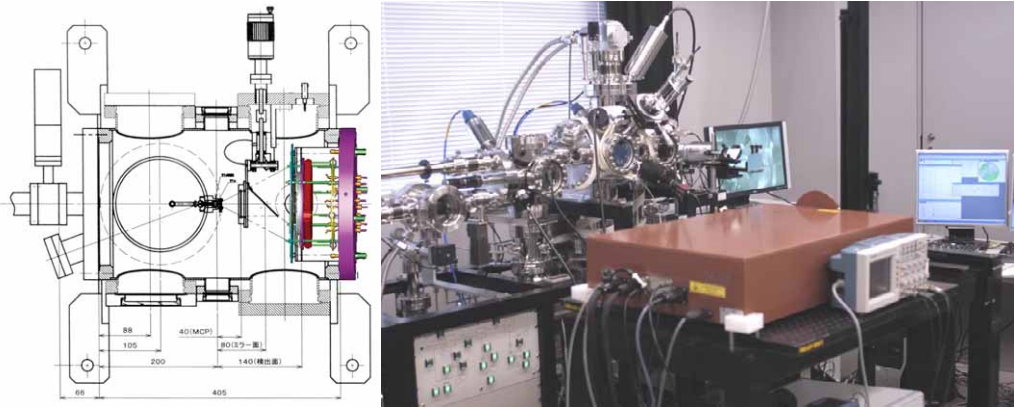


図 1 レーザ補助広角 3 次元アトムプローブ筐体とシステムの外観

表 1 レーザー補助広角 3DAP と商用装置の比較

		CREST	LEAP3000XSi(Imago 社)
質量分解能 (FWHM)		~420 (>1500 w/ reflectron)	> 1000
分析領域 (nmφ)		~100 (~200 w/ Einzel)	~175
空間分解能 (nm)	x - y	~0.2	~0.2
	z	~0.05	~0.05
パルス周波数		2 kHz	500 kHz
検出レート (ions/min)		~0.1 x 10 ⁶	~5x10 ⁶
レーザー		Yb doped 結晶	Nd: YVO ₄ 結晶
波長 (nm)		1030	1054
パルス幅		400 fs (熱の影響が少ない)	15 ps (熱の影響が大きい)
パルスエネルギー(μJ/pulse)		< 500 (@2kHz)	<4 (@500kHz)
レーザー照射域 (直径)		~0.5 mm	~2 μm
FIM 観察		直接観察	デジタル
その他		アインツェルレンズを装備した 唯一の 3DAP	局所電極を有することで、並列に並 べた試料を順次測定が可能
コメント		検出レートは蒸発速度に依存す るので、比較に大きな意味は無い	

図 2 に示されるように、従来型の電圧パルスを用いた 3DAP のマスペクトル(a)に比べ、レーザー補助広角 3DAP で得られたマスペクトル(b)では、質量分解能が大きく改善されていることがわかる。しかしながら、質量分解能の値(m/Δm)は、まだ、目標値を下回っているため、今後も改善の

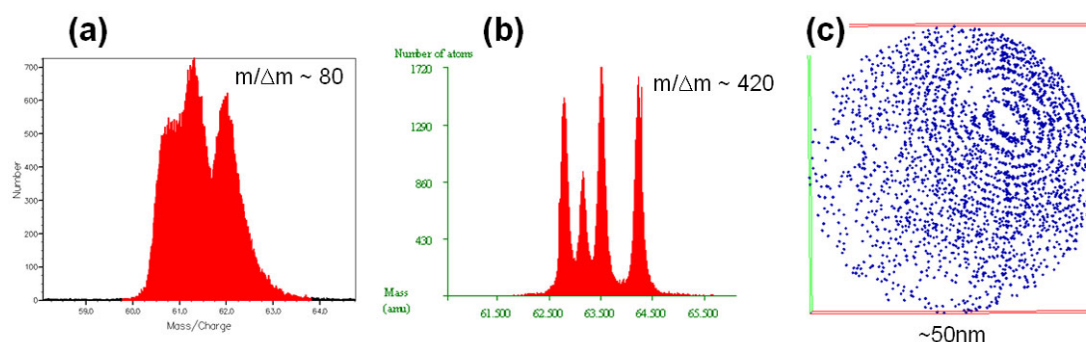


図 2 (a)従来型 3DAP 及び(b)レーザー補助広角 3DAP によって得られた W のマスペクトルと(c)原子マップ

ための方法を引き続き検討していく。また、原子マップ(c)は、約 $50\text{nm} \times 50\text{nm}$ の領域からデータを取得しており、原子面の積層に起因する多重のリング状にイオンを検出しており、空間分解能も従来型と同等であると判断できる。試料先端の曲率をさらに大きくすることで、測定領域をさらに広げることが可能であるので、目的とする取り込み面積の達成は十分に可能であると考えられる。さらに、広角化の取り組みとしてアインツェルレンズの効果も引き続き検討していく予定である。

また、我々の最近の予備試験によりレーザーアシストイオン化を使っても、アモルファス合金などいくつかの試料については十分な質量分解能を達成できないことが見いだされているので、質量分解能の分析条件依存性の原因の解明と、材料により質量分解能が劣化する現象を克服するために、リフレクトロンを用いたエネルギー補償型 3DAP においても、レーザーアシストによって測定を行い解析を試みた。図 3 は ODS 鋼をレーザー補助広角 3DAP(a)及びレーザー補助エネルギー補償型 3DAP(b)によって測定し得られたのマスペクトルで、レーザー補助エネルギー補償型 3DAP では、質量分解能が 3 倍以上に向上している。(いくつかの同定不可能なピークは、測定に使用した光検出器のノイズによるものと考えられ、現在対策を行っている)

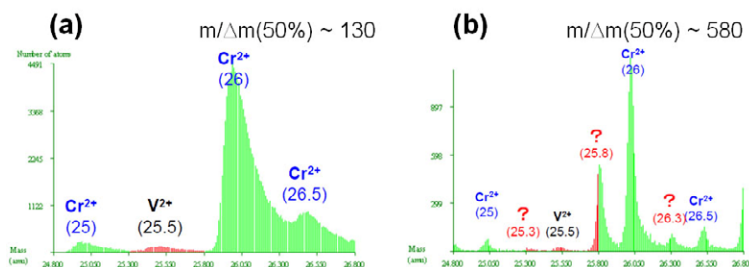


図 3 (a) レーザー補助広角 3DAP 及び (b) レーザー補助エネルギー補償型 3DAP によって得られた ODS 鋼のマスペクトル

2) 難分析金属試料及び磁性・半導体デバイスのナノ組織解析

本年度は、稼働したレーザー補助広角 3DAP と TEM との併用により、磁性デバイスや半導体デバイス、難分析金属試料のナノ組織を解析するとともに、最適な試料作製条件の探索を行った。これまでのところ、難分析金属試料としては、金属ガラス[1,4,5]、ナノ結晶超高強度材料 [8,12]、ナノ結晶磁性材料[10]等の解析に成功している。また、磁性デバイス、半導体デバイスの解析では、本年度予算で購入した FIBと SEM 機能を有する CrossBeam 装置を用いて、針状試料を作製し、TEM で形状の確認を行った後、3DAP 測定を試みた。磁性デバイスとしては、CPP-CCP スピンバルブ素子の解析も試みているが、これまでに、磁性半導体として知られる GaMnAs 薄膜の

測定に成功し(図 4)、Mn が均一に分布しているという新しい知見を得ることができた。一方、半導体デバイスに関する材料としては、Si 基板上に成膜された NiSi 薄膜、HfSiON 薄膜、多結晶 Si 薄膜、Cu 配線膜、青色レーザーダイオード素子等の解析

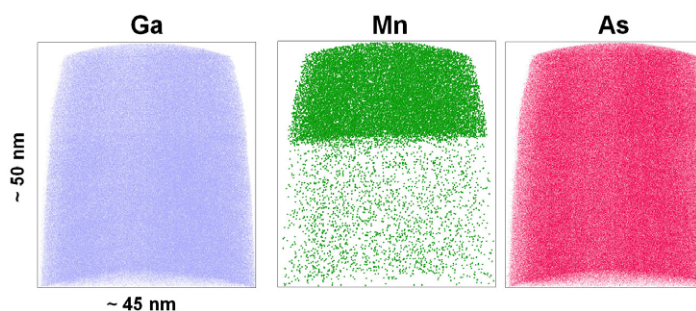


図4 磁性半導体 GaMnAs 薄膜から得られた 3D 原子マップ

を試みてきたが、FIB 加工後の試料に、コンタミが大量に付着するという問題があり、その問題がなかなか解決できなかった。現在は、本年度導入した SEM/FIB 複合機による試料作製法を確立し、理想的な形状の試料が作製可能になったので、今後は半導体ならびにスピントロニクス・半導体デバイス解析がスムーズに進むものと期待できる。

(2)「レーザーイオン化」グループ

1) レーザー照射条件最適化

H20 年度はレーザーイオン化のメカニズム解明のための難分析原子力材料として、次世代高速増殖炉燃料被覆管及び核融合炉耐熱装甲板の候補材料である ODS 鋼を分析対象候補とした。これまで、この材料は電圧パルスを用いた分析では、途中の試料破壊のため分析が困難であった。

図 5 はレーザー補助により始めて可能となった ODS 鋼 3D マッピングである。イットリウム、チタン、酸素で構成される酸化物分散粒子の分散状態を明瞭に観察可能なことがわかる。ODS 鋼はフェライト鋼をベースとし、イットリア及びチタニアの酸化物微粒子を含み高温におけるクリープ強度を改善した材料であり、導電性の低い微粒子のため試料破壊を誘発し易い。レーザー補助広角型 3DAP とレーザー補助エネルギー補償型 3DAP の 2 種類の分析結果と質量スペクトルの測定結果を示す。

レーザー補助広角型 3DAP では 10 個以上の酸化物微粒子の集団が観測されている。一方、レーザー補助エネルギー補償型 3DAP では観測視野内に明瞭な 2 個の微粒子が捉えられている。リフレクトロンを備えたエネルギー補償型は同位体ピークが完全に分離できる高い質量分解能を有している。従って、エネルギー補償型と広角型の両者を併用することで多角的な分析が可能である。

これまでのレーザーシステムの整備により、直線偏光のレーザー光を波長板と偏光子を組み合わせることでパルスエネルギーを最大 1.5mJ まで連続可変とした。さらに、波長については 800nm の基本波長を非線形結晶により波長変換することで、現在、240nm～2600nm の範囲で可変できる見通しを得ている。今回の ODS 鋼の測定では基本波長 800nm を使用して分析が可能であった。

また、イオン化機構の理論的解明として、時間依存密度汎関数法をもとにした数値計算

各測定結果の比較

測定領域と質量分解能

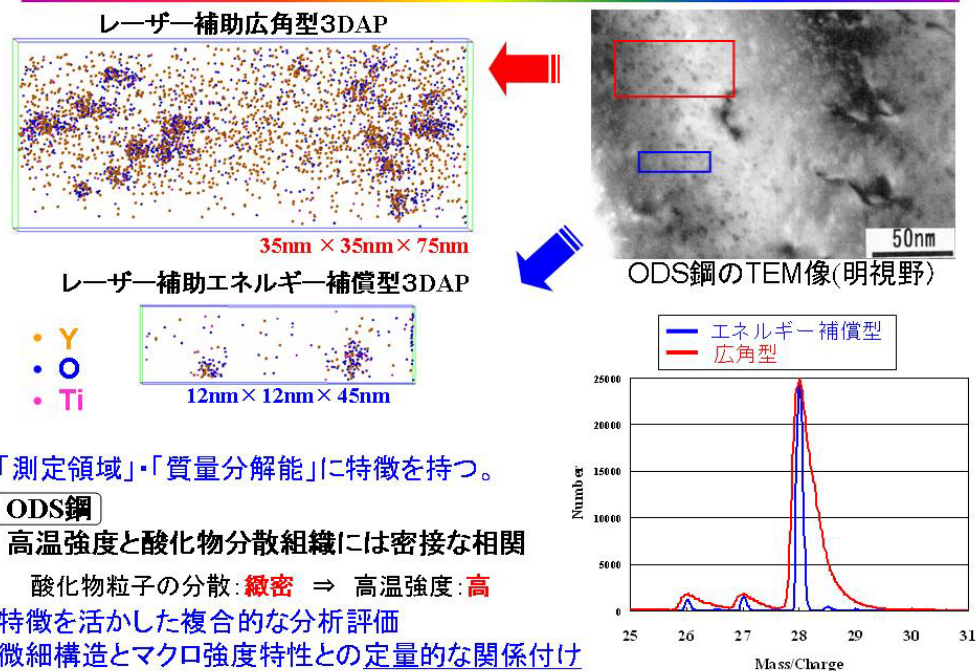


図5 エネルギー補償型と広角型の2種のレーザー補助アトムプローブによるODS鋼分析結果

コードの整備を開始した。本コードにより、光強度が高まると周期的電場によりトンネライオン化率が影響をうけ、励起電子の増加により絶縁体が金属化する様子が模擬できる。基本波では分析出来ない難分析材料においては、本コードを用いて、波長と集光強度の探査が不可欠である。これに加えて再生増幅器からのパルスの切り出しを制御することで、フェムト秒パルス进行ナノ秒オーダーで複数回試料に照射することに成功した。これより、質量スペクトルの広がりを実験的に模擬することが出来た。

3. 研究実施体制

(1)「アトムプローブ」グループ

- ① 研究分担グループ長: 宝野 和博 (物質・材料研究機構、フェロー)
- ② 研究項目
 - 1) レーザー広角 3DAP の稼働と最適化
 - 2) 難分析金属試料及び磁性・半導体デバイスのナノ組織解析

(2)「レーザーイオン化」グループ

① 研究分担グループ長: 西村 昭彦 (日本原子力研究開発機構、研究主幹)

② 研究項目

1) レーザー照射条件最適化

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. Hirata, Y. Hirotsu, E. Matsubara, T. Ohkubo, and K. Hono, Mechanism of nanocrystalline microstructure formation in amorphous Fe-Nb-B alloy, *Phys. Rev. B*, 74, 184204 (2007).
2. S. Ohsaki, S. Kato, N. Tsuji, T. Ohkubo, and K. Hono, Bulk mechanical alloying of Cu-Ag and Cu/Zr two phase microstructures by accumulative roll bonding process, *Acta Mater.* 55, 2885-2895 (2007).
3. J. Long, P. R. Ohodnicki, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, T. Ohkubo and K. Hono, Structural studies of secondary crystallization products of the Fe₂₃B₆-type in a nanocrystalline FeCoB-based alloy, *J. Appl. Phys.* 101, 09N114 (2007).
4. T. Ohkubo, D. Nagahama, T. Mukai and K. Hono, Stress-strain behaviors of Ti-based bulk metallic glass and their nanostructures, *J. Mater. Res.* 22, 1406 - 1413 (2007).
5. G. Kumar, T. Ohkubo, T. Mukai, and K. Hono, Plasticity and microstructure of Zr-Cu-Al bulk metallic glasses, *Scripta Mater.* 57, 173 - 176 (2007).
6. T. Honma, T. Ohkubo, S. Kamado, and K. Hono, Effect of Zn on age hardening and elongation in Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2 Zr alloy, *Acta Mater* 55, 4137 - 4150 (2007).
7. G. Miyamoto, J. C. Oh, K. Hono, T. Furuhashi, and T. Maki, Effect of partitioning of Mn and Si on the growth kinetics of cementite in tempered Fe-0.6mass%C martensite, *Acta Mater.* 55, 5027-5038 (2007).
8. Y. Kimoto, A. Giga, T. Ohkubo, Y. Takigawa, K. Hono, and K. Higashi, Ni-W amorphous/nanocrystalline duplex composite produced by electrodeposition, *Mater. Trans.* 48, 996 - 1000 (2007).
9. N. Nita, Y. Anma, H. Matsui, T. Ohkubo, and K. Hono, Irradiation induced precipitates in vanadium alloys studied by atom probe microanalysis, *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 858-863.
10. T. Ohkubo, T. Miyoshi, S. Hirose, K. Hono, Effects of C and Ti additions on the microstructures of Nd₉Fe₇₇B₁₄ nanocomposite magnets, *Mat. Sci. Eng. A*, 449: 435-439 (2007).

11. Y. K. Takahashi, K. Hono, M. Ishii, S. Itoh, K. Ohashi, Microstructure of CoNiFeB electroless-deposited soft magnetic underlayer for perpendicular recording media, *J. Mag. Mag. Mater.* 320, 490-495 (2008).
12. B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, T. Mukai and K. Hono, Synthesis of high strength bimodally grained iron by mechanical milling and spark plasma sintering, *Scripta Mater.* 58, 759 - 762 (2008).