

「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。これまでに既存の 3DAP 装置、レーザー装置を活用して、基礎解析データを蓄積するとともに、3DAP 用検出器を導入し、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

### (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( $m/\Delta m > 1500$  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 nm × 80 nm)を図り、高質量・高空間分解能、広領域測定可能という3DAP 開発を行い、それを、先端デバイスのナノ組織解析に応用していくために、本年度は広角3DAP の設計と製作及び、デバイス解析の基礎データの収集を行った。

#### ② 結果

##### 1) 広角3DAP の設計と製作

3DAP で広領域測定を行うためには、検出器の取り込み角度を大きくすれば良く、そのためには試料検出器間の距離を短くすれば良い。また、試料近傍に、アインツェルレンズを置くことで、イオンを収束させ、さらに広角領域から測定ができる可能性がある。そこで、本年度は、直線型 3DAP において飛行距離を短縮化、アインツェルレンズを導入した場合のイオン軌道をシミュレートし、その有効性と、質量分解能への影響について検証した。その結果から広角測定可能な3DAP 筐体を設計、製作すると共に、3DAP 用検出器を導入し、レーザー補助広角 3DAP を立ち上げた(図1)。

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た。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、レーザーアシストの検討を行い、レーザー補助リフレクトロン3DAP 解析の準備を行った。

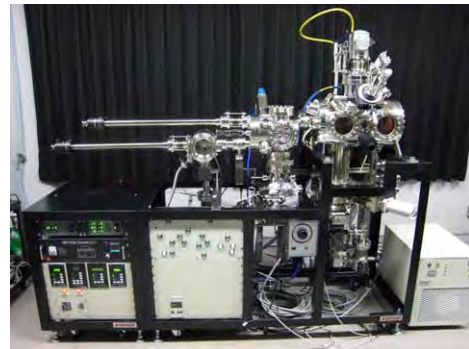


図1 レーザー補助広角 3DAP

## 2) デバイス解析の基礎データの収集

既存のレーザー補助 3DAP は、広角測定はできないものの、試料作成手法や、レーザー照射条件の最適化に活用することができる。本年度は、既存のフェムト秒レーザー駆動 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解析に向けた基礎データの取得、最適な試料作成条件の探索を行った。図2は Si 基板上に成膜された半導体デバイス用薄膜試料を、FIB によって針状に加工したものである。試料(a)では、表面に再デポ層が形成されており、試料(b)では、観察領域下部の Si 領域がイオン照射によってアモルファス化しているから、観察領域もダメージを受けている可能性が大きく、試料を細くしすぎないことが重要であると考えられる。試料(c)は、最終

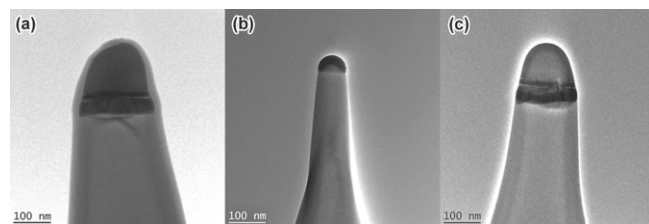


図2 半導体デバイス用薄膜アトムプローブ試料の TEM 観察結果

研磨時に試料先端をビームがスキャンした直後に、ビームを停止した試料で、再デポ層も無く、Si も表面部分のみがアモルファス化していることから、アトムプローブ測定に最適な形状と考えられる。このように試料作製条件を検討し、実際に LSI 電極材料として有望視されている NiSi 薄膜の解析を行った結果を図3に示す。Ni 保護層、NiSi 層、Si 基板とデータの取得には成功したが、注目すべき As 原子の分布は、試料作成時に照射された Ga の質量/電荷比が As の近傍にあること、バックグラウンドノイズが大きく、測定領域が小さいことなど

から、有意な分布を見いだすことができなかった。今後、高質量分解能、広領域分析によって、As 分布が明らかになると期待される。また、現在、高誘電率薄膜、磁性半導体、青色レーザーダイオード素子、CPP-CCP スピンバルブ素子等の解析を試みている。図4は青色レーザーダイオード素子の材料である GaN から得られたマスペクトルである。まだ、バックグラウンドノイズが多く観測されているが、測定温度、電界、レーザー条件を最適化して、この低減と質量分解能の向上を図る。これまでのところデバイス構造

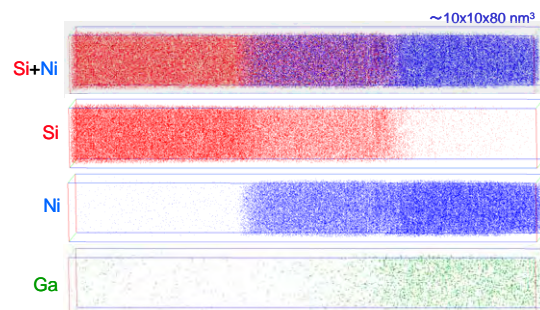


図3 Ni/NiSi/Si 界面から得られた 3D 原子マップ

また、バックグラウンドノイズが多く観測されているが、測定温度、電界、レーザー条件を最適化して、この低減と質量分解能の向上を図る。これまでのところデバイス構造

を有する試料の解析は成功していないが、試料作製方法、レーザー出力の最適化等を行っており、今後の解析に応用していく。

## (2)「レーザーイオン化」グループ

レーザーアシストイオン化の素過程と最適化は未解明・未解決である。そこでエネルギー、パルス幅、偏光角、波長のレーザーアシスト条件の影響を調べるために最適なレーザーシステムを選定し、実験を行うための光学系の設計、製作を行った。

H18年度は、レーザー本体(図5)を購入するとともに、物質・材料研究機構の既存のエネルギー保障型3次元アトムプローブを日本原子力研究機構に移設し、H19年度から種々の条件でのレーザーアシストイオン化実験を行える環境を整えた。

具体的には、エネルギー、パルス幅、偏光角、波長のレーザーアシスト条件の影響を調べるために、最適なレーザーシステムを選定し、実験を行うための光学系の設計、製作を行った。レーザーシステムは、高い熱伝導率と利得を有するチタンサファイヤ結晶を増幅媒質とする **Chirped Pulse Amplification** 方式のレーザーシステムとし、圧縮段階での **Chirp** 量を制御することで90フェムト秒から10ピコ秒の範囲でパルス幅を制御可能とした。レーザー光は直線偏光で出力され、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た。アトムプローブ装置は既に開発済みのエネルギー補償型の装置を本テーマの専用装置に選定し、日本原子力研究開発機構の管理区域内実験室に設置した。

原子力材料として、軽水炉燃料被覆管のジルカロイ、次世代高速増殖炉燃料被覆管候補材料であるODS鋼およびシリコン同位体濃縮薄膜を分析対象候補とすることとした。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シミュレーションコード整備の必要性を検討した。これより、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受け、励起電子の増加により絶縁体が金属化する可能性がある。この知見は、アトムプローブによる絶縁体の分析の可能性に指針を与えるものである。

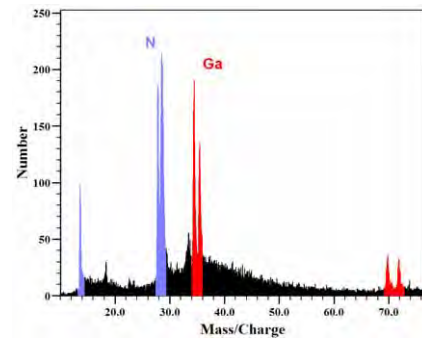


図4 レーザー補助3DAPによって得られたGaNのマススペクトル



図5 最適イオン化条件探査のための超短パルスレーザーシステム

### 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・材料研究機構磁性材料センター フェロー)
- ②研究項目
  - ・広角3DAP の設計と製作
  - ・デバイス解析の基礎データの収集

#### (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光量子ビーム利用研究ユニット 研究主幹)
- ②研究項目
  - ・最適なレーザーシステムの選定と、光学系の設計、製作

### 4. 研究成果の発表等

#### (1)論文発表(原著論文)

##### [関連論文]

- T. Ohkubo, D. Nagahama, T. Mukai and K. Hono, Stress-strain behaviors of Ti-based bulk metallic glass and their nanostructures, *J. Mater. Res.* (2007) in press.
- G. Kumar, T. Ohkubo, T. Mukai, and K. Hono, Plasticity and microstructure of Zr-Cu-Al bulk metallic glasses, *Scripta Mater.* (2007) in press.
- K. Oh-ishi, K. Hono and K.S. Shin, Effect of pre-aging and Al addition on age-hardening and microstructure in Mg-6wt%Zn alloys, *Acta Materialia*, to be submitted.

##### [参考論文]

- C. Y. You, D. H. Ping, and K. Hono, Magnetic properties and microstructure of Fe<sub>3</sub>B/Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nanocomposite magnets with Co and Cr additions, *J. Mag. Mag. Mater.* **299**, 136-144 (2006).
- H. W. Zhang, S. Ohsaki, S. Mitao, M. Ohnuma, and K. Hono, Microstructural investigation of white etching layer on pearlite rail steel, *Mater. Sci. Eng. A*, **421**, 191 - 199 (2006).
- E. S. Park, H. J. Chang, D. H. Kim, T. Ohkubo, and K. Hono, Effect of the substitution of Ag and Ni for Cu on the glass forming ability of Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> alloy, *Scripta Materialia*, **54**, 1569-1573 (2006).
- G. Kumar, D. Nagahama, M. Ohnuma, T. Ohkubo, and K. Hono, Structural evolution in the supercooled liquid of amorphous Zr<sub>36</sub>Ti<sub>24</sub>Be<sub>40</sub>, *Scripta Mater.* **54**, 801 - 805 (2006).
- R. Gholamipour, A. Beitollahi, T. Ohkubo, V. Marghussian, and K. Hono, Microstructural studies and micromagnetic analysis of nanocrystalline NdFeCoMB (M=Ga, Ge) melt-spun ribbon, *Metall. Mater. Trans. A*, **37A**, 1581-1587 (2006).
- D. Nagahama, T. Ohkubo, T. Miyoshi, S. Hirosawa and K. Hono, The effect of Ti and C additions on the microstructure and magnetic properties of Nd<sub>6</sub>Pr<sub>1</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>13</sub> melt-spun ribbon, *Acta Materialia*, **54**, 4871-4879 (2006).
- H. Takehara, H. Ino, T. Ohkubo, and K. Hono, Effects of Zr and C additions on magnetic properties and microstructures of α-Fe/Nd<sub>2</sub>F<sub>14</sub>B nanocomposite magnets, *Mater. Trans.* **47**, 2399 - 2404 (2006).
- T. Ohkubo, T. Miyoshi, S. Hirosawa, and K. Hono, Effects of C and Ti additions on the microstructures of Nd<sub>9</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>14</sub> nanocomposite magnets, *Mater. Sci. Eng. A*, **449-451**, 435-439

- (2007).
- 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).
  - K. Oh-ishi, H. W. Zhang, T. Ohkubo and K. Hono, Microstructure of bulk nanocrystalline Fe-0.8C alloy produced by mechanical milling and spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A*, **456**, 20–27 (2007)
  - A. 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 (2006).
  - Y. Kimoto, A. Giga, T. Ohkubo, Y. Takigawa, K. Hono, and K. Higashi, Ni-W amorphous/nanocrystalline duplex composite produced by electrodeposition, *Mater. Trans.* (2007), accepted.
  - 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* (2007), accepted.
  - S. V. Karthik, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, and K. Hono, Microstructure and spin polarization of quaternary  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Al}$ ,  $\text{Co}_2\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$  Heusler alloys, *Acta Mater.* (2007), accepted.
  - J. Long, P. R. Ohodnicki, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, T. Ohkubo and K. Hono, Structural studies of secondary crystallization products of the  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ -type in a nanocrystalline FeCoB-based alloy, *J. Appl. Phys.* (2007), accepted.
  - 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.* (2007), submitted.
  - 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.* submitted.