

「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

従来の電圧パルスの代わりに、レーザーパルスで電界蒸発をアシストするレーザー補助広角 3 次元アトムプローブを開発するとともに、デバイスなどの任意領域から針状試料作製を行う技術を開発した。それを、従来法では不可能であった、半導体・磁気・スピントロニクスデバイスなどの解析に応用し、レーザー補助広角 3 次元アトムプローブが汎用的ナノ解析手法として有効であることを実証しつつある。必要に応じて TEM による相補的解析も進め、新手法のナノ解析法としての特長を明確にする。本プロジェクトにより、3DAP 用高速位置敏感検出器ならびにフェムト秒レーザーを購入、新たに設計した広角アトムプローブ用筐体に組み込み、レーザー補助広角 3DAP として動作させ、その基本性能評価を実施している。また、超短パルスレーザーシステムを既存のエネルギー補償型 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。新装置の実証を行うために、応用として難分析試料、磁気・半導体デバイスに適用し成果を上げつつある。また、絶縁体分析についても試料作製方法、測定方法の検討を行っており、アトムプローブ分析の第一段階である FIM 像観察の成功にまで至っている。

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

レーザーパルスにより電界蒸発をアシストすることにより、直線型 3 次元アトムプローブにおいて、質量分解能 $m/\Delta m > 1500$ FWHM を達成、同時に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、広領域測定が可能なレーザー補助広角 3DAP の開発を行う。この装置を用いて、金属・半導体・セラミクスなどの様々な試料についてレーザーアシストによる電界蒸発の最適化条件を探索し、従来の 3DAP では解析不可能であった金属・半導体・セラミクスからなる先端磁気・スピントロニクス・半導体デバイスのナノ組織解析に応用する。それにより、本手法が汎用的ナノ解析法として有効であることを実証する。この目的を達

成するために、本年度は平成 19 年度に立ち上げたレーザー補助広角 3DAP の基本特性評価を行い、その実証試験として、従来の 3DAP では分析できなかった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、短波長レーザーを用いて絶縁体を含む試料の測定用試料作製方法、測定条件の最適化を行った。また、日本原子力研究開発機構に設置してあるエネルギー補償型 3DAP に超短パルスレーザーシステムを設置し、質量分解能の効果を確認するために、直線飛行型で動作する装置の改造、処理ソフトの開発を行った。

② 結果

1) レーザー広角 3DAP の稼働と最適化

「レーザーイオン化」グループで、レーザー照射条件の最適化を行うために使用してきたエネルギー補償型 3DAP では、これまでの実験の結果、パルスレーザーの波長、パルス幅等の条件を変えても、そのエネルギー補償機構により、その差が質量分解能に現れないことが明らかになってきた。従って、これらレーザー照射条件の影響を理解するには、直線型の 3DAP での実験が必要と考えられた。また、直線型にすることで、測定を広領域で行うことが可能になるので、直線型で動作するように装置の改造及びデータ処理ソフトを開発した。図 1 (a)は改造後の生データであり、蒸発したイオンが、検出器に斜め方向から到達するために、検出位置によって飛行距離が異なり、従来の解析ソフトでは、マススペクトルがブロードになる。このデータに対して斜め入射による飛行距離の補正を行ったものが図 1 (b)である。さらに検出器の外側では飛行距離が長くなる効果を補正したものが図 1 (c)であり、最終的に質量分解能が向上し、原子マップが均一に補正できていることが確認された。質量分解能は電圧補助モード時の $m/\Delta m=55$ に対して、レーザー補助モードでは 155 まで向上していることも確認した。本装置はエネルギー補償型と直線型を選択的に使用

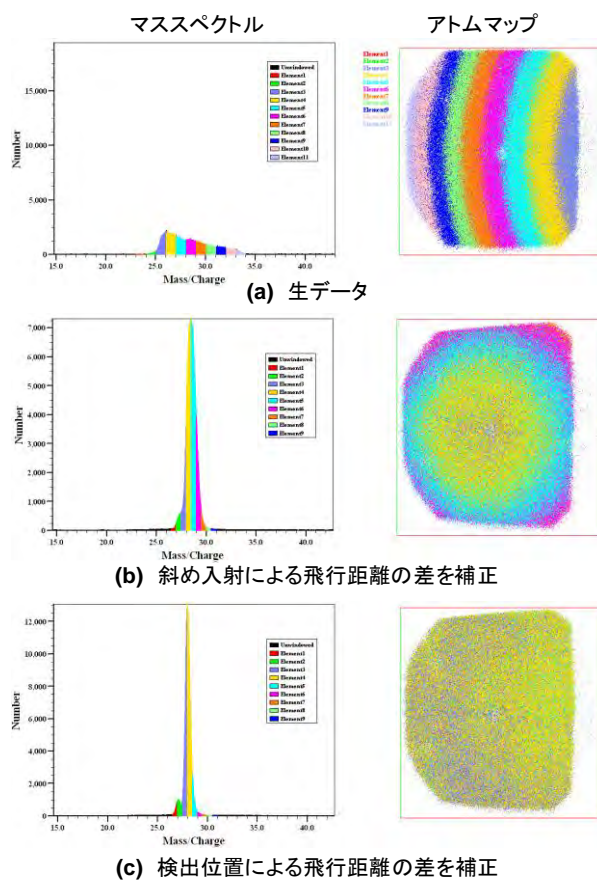


図1 エネルギー補償型 3DAPの直線飛行型への改造、補正によるマススペクトル、アトムマップの変化

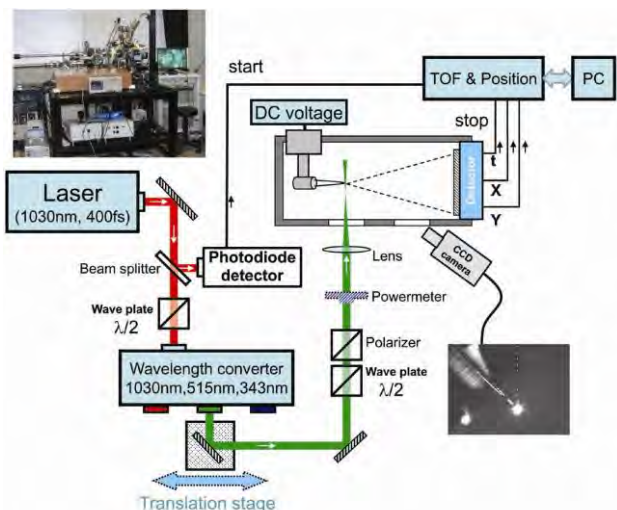


図2 波長変換器を装備したレーザー補助広角 3 次元アトムプローブ

できる、唯一のレーザー補助 3DAP である。

また、物質・材料機構においても、レーザー補助広角3DAP 装置に、波長変換ユニットを組み込むことで、これまで使用してきた赤外光 (IR: 1030nm) に加え、可視光 (Green: 515nm)、紫外光 (UV: 343nm) が照射できるように改造した (図2)。それぞれの波長でレーザーパワーを変化させて、質量分解能の変化、S/N 比の変化を系統的に調べ、材料に依存するレーザー照射電界蒸発条件の最適化を行った。図3に、測

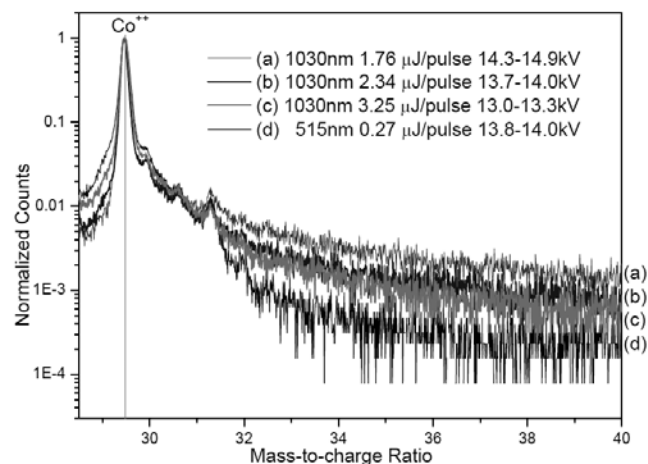


図3 レーザーの波長、エネルギーによるマススペクトルの変化

定結果の一例とし $\text{Sm}(\text{Co,Cu,Zr, Fe})_{7.4}$ 合金から得られた、レーザー波長及びエネルギーを変えた場合のマススペクトルの変化を示す。波長 1030nm の場合には、エネルギーを増加させるに従い、ノイズが減少し質量分解能も向上することが明らかになった。図3中には、それぞれのレーザー条件で測定を行った時に、一定の蒸発率 (0.02-0.04 ion/pulse) を得るために必要な DC 電圧を示してある。レーザーパワーが低い場合には、高 DC 電圧を印加する必要があり、これによって、イオン化が、パルス印加時のみだけでなく、DC 電圧のみで生じる可能性が増えるために、SN 比が低下したと結論できる。また、波長を 515nm にした場合には、低パワーであっても、ノイズの低減、質量分解能の向上が確認された。これは、金属で吸収係数が短波長の方が増大するために、少ないエネルギーでも、試料温度が上昇し、イオン化が促進されたことに起因していると考えられる。このようにパルスレーザーによる電界蒸発条件を種々の材料で最適化するために、これまでに W, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ZnO, Si, GaAs, GaInN を用いて、波長、パワー、測定温度がどのようにアトムプローブデータの質量分解能、SN 比、組成に影響を与えるかという系統的な研究を実施することにより、レーザーアシスト電界蒸発の材料による最適条件を確立しつつある。

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

昨年度に引き続き、本年度、H19 に稼働させたレーザー補助広角3DAPを用いて、最先端の磁性・スピントロニクスデバイスや半導体デバイス、難分析金属試料の解析に応用する実証実験を継続した。そのため

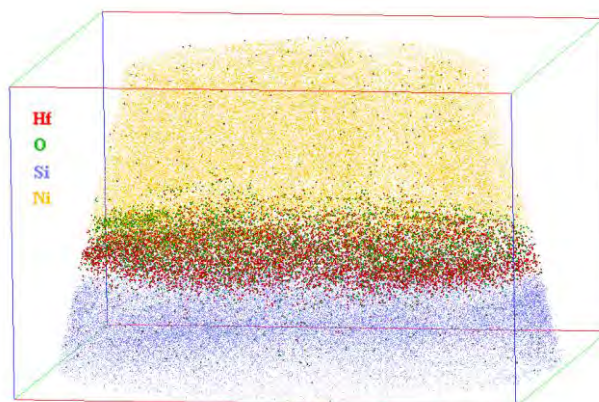


図4 Ni/HfSiON 絶縁膜/Si 基板の Ni, Si, Hf, O 原子分布 (23nm×23nm×14nm)

に、集束イオンビーム法を用いて、粉末試料・薄膜・多層膜などの任意領域からアトムプローブ分析用の針状試料を作製する手法を開発した。本年度は、難分析金属試料としては、希土類磁石材料(Nd-Fe-B系焼結磁石の結晶粒界組成の世界初の測定、水素吸蔵脱離反応により製造されたNd-Fe-B基磁石粉末の粒界組成の世界初の測定)、メカニカルミリングにより作製されたナノ結晶鉄鋼材料粉の解析などに成功している。また、磁性デバイス、半導体デバイスの解析では、試料作製条件、測定条件の最適化により、磁性

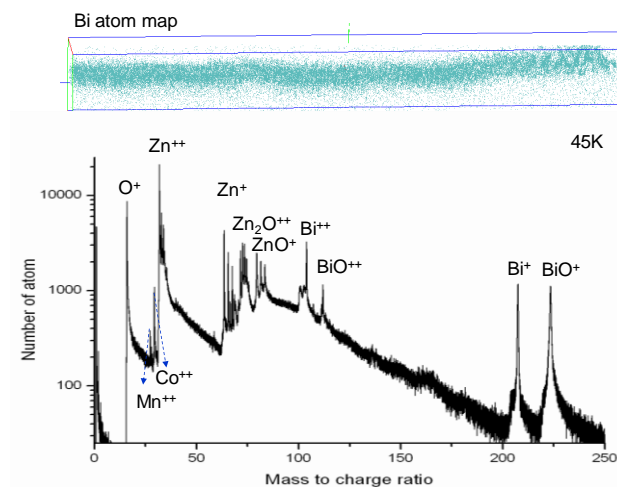


図5 ZnO系バルク酸化物焼結体粒界近傍のマススペクトラムとBiアトムマップ

半導体 GaMnAs 薄膜、青色レーザーダイオード素子 GaInN、TMR デバイス、LSI 用電極材料の NiSi 薄膜等の測定に成功し、元素分布に関して新しい知見を得ることができた。一方、絶縁体の分析については、絶縁薄膜を有するデバイス材料(LSI 用 High-k 膜、CPP-GMR 用多層薄膜)、バルク酸化物材料 ZnO ならびに金属熱酸化層の分析用試料を準備し、測定を試みた。これまで使用してきた波長 1030nm の場合には、これら絶縁性材料の解析は困難であったが、短波長(515nm、343nm)を試みたところ、試料の破壊が大幅に減少し、high-k 材料の HfSiON 膜の解析に成功した。図4に得られた3Dアトムマップを示す。HfSiONはSi基板上に成膜されたもので、Ni保護層とSi基板の間のO、Hf、Siを含む層がHfSiON膜である。このことから、絶縁膜の測定には、短波長レーザーによる照射が有効であることが明らかになったので、更に短波長である紫外光レーザーについても検討を行ったところ、バリスター材料として応用が期待されているバルクの酸化物焼結体(ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄-MnO₂-Sb₂O₅)酸化物焼結材の測定に成功した(図5)。このようなバルク酸化物の解析は世界初である。

これらいずれの解析例もレーザー補助アトムプローブにより破壊頻度が低減されたことと、マイクロサンプリング法を応用した集束イオンビーム法(FIB)を応用した試料作製法の確立により初めて可能となった解析であり、従来型の3DAPに比してレーザー補助アトムプローブの優位性を如実に示した実証例である。

(2)「レーザーイオン化」グループ

① 研究目的および方法

これまでの装置開発により、物質材料研究機構と日本原子力研究開発機構の両機関において、直線型とエネルギー補償型3DAPの2種類の特徴ある装置開発を実施してきた。イオン化補助のためのレーザー光源も波長変換、パルス幅変化が行える機能を活用し、種々の試料のレーザーアシスト電界蒸発条件を確立する。本年度は、「レーザーイオン化」グループの装置特性を活かし、レーザーパルス幅を変化させた場合のイオン化特性の影響を実験的に明らかにすることを目的に、フェムト秒からピコ秒に渡るチャープパルスを用いた電界蒸発実験を実施した。

② 結果

レーザーアシスト電界蒸発についてはレーザーパルス幅の最適条件が未だに確立されていない。商用装置がピコ秒レーザーを導入する一方で我々は熱影響を最低限押さえられるフェムト秒レーザーを用いてきたが、同一装置、同一試料を用いてパルス幅の影響を調査した研究がないために、いずれがアトムプローブ法として適しているか未だ不明である。そのような背景から、本研究ではレーザーによる電界蒸発の効果と加熱による試料温度上昇の効果の割合を明らかにした。図6に偏光角とパルス幅が電界蒸発に与える影響を示す。縦軸 V_{dc} はレーザーパワーを固定し、一定の蒸発レートを得るために試料に印加した電圧で、小さい V_{dc} ほどレーザーイオン化の寄与が大きいことを意味する。電界効果が少ない偏光角(試料長手方向に対して)90度において、パルス幅が100fsから500fs、1psと広がるにつれてイオン化が促進され温度上昇の影響が顕著であるのに対して、偏光角0度では100fs、1ps、500fsの順にイオン化が促進されることから、温度上昇に加えて、光整流作用の効果が存在することが明らかになった。アトムプローブ測定においては、測定中の試料表面での拡散及びバックグラウンドノイズを低減させるため、温度上昇を抑える必要があることと、直線型3DAPによって行った質量分解能の偏光角依存性の実験では、0度においてベストの質量分解能が得られたことから、偏光角0度がイオン化に適していることが明らかになった。従来、偏光角のみの依存性については報告があるが、パルス幅も考慮した研究成果は発表されておらず、新しい知見である。加えて、超短パルスレーザー発振器の安定性がレーザーイオン化に与える影響の模擬を行い、質量分解能に与える影響を見積もることができた。さらに、絶縁体であるダイヤモンドを対象とした伝導度向上のシミュレーション結果を行い、レーザー集光強度の上限と表層部分の伝導度向上を効果的に利用することで、絶縁体が分析可能な試料作製の方法を考案した。

今後は、レーザー発振器をYbファイバレーザーに換装することでシステムの安定性を向上させる。その後、OPA波長変換によるレーザー波長の影響を測定するとともに、アトムプローブ装置についても、「アトムプローブ」グループにおいて成功した直線型の成果を取り入れ、直線型とエネルギー補償型のそれぞれの長所を活かせるシステムへの改造を進める。

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

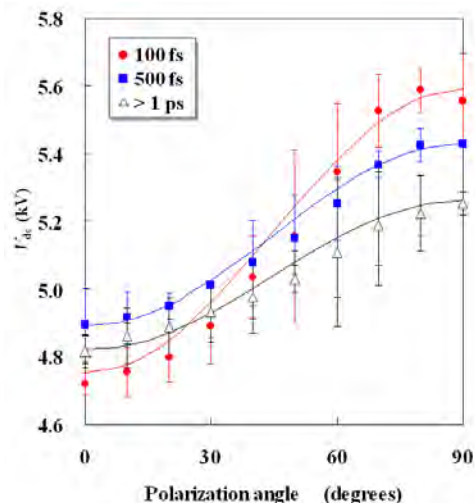


図6 偏光角とパルス幅が電界蒸発に与える影響

- 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
- 3) 絶縁体材料ナノ組織解析の可能性探索

(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) レーザー蒸発の基礎過程の解明
 - 2) 難分析金属試料のナノ組織解析
 - 3) 絶縁体材料ナノ組織解析の可能性探索

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. 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).
2. 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).
3. C. Y. You, T. Ohkubo, Y. K. Takahashi, and K. Hono, Boron segregation in crystallized MgO/amorphous-Co₄₀Fe₄₀B₂₀ thin films, *J. Appl. Phys.* 104, 033517 (2008).
4. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, and S. Hirosawa, Coercivity mechanism of hydrogenation disproportionation desorption recombination processed Nd-Fe-B based magnets, *Appl. Phys. Lett.* 93, 052505 (2008).
5. P. R. Ohodnicki, Jr., Y. L. Qin, D. E. Laughlin, and M. E. McHenry, M. Kodzuka, T. Ohkubo, and K. Hono, M.A. Willard, Composition and non-equilibrium crystallization in partially devitrified Co-rich soft magnetic nanocomposite alloys, *Acta Mater.* 57, 87-96 (2009).
6. Y. M. Chen, T. Ohkubo, T. Mukai, and K. Hono, Structure of shear bands in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bulk metallic glass, *J. Mater. Research*, 24, 1-9 (2009).
7. W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato, and K. Hono, The role of Cu addition in the coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B permanent magnets, *J. Mater. Res.* 24, 413-420 (2009).
8. W. F. Li, T. Ohkubo, and K. Hono, Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd-Fe-B permanent magnets, *Acta Mater.* 57, 1337-1346 (2009).
9. M. Kodzuka, T. Ohkubo, K. Hono, F. Matsukura, and H. Ohno, 3DAP analysis of (Ga,Mn)As diluted magnetic semiconductor thin films, *Ultramicroscopy*, 109, 644-648 (2009).

10. A. Nishimura, K. Nogiwa, T. Otobe, T. Ohkubo, K. Hono, K. Kondo, and A. Yokoyama, Influence of laser irradiation condition on a femtosecond laser assisted tomographic atom probe, *Ultramicroscopy*, 109, 467-471 (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：0 件）