

掲示板

## 2017 年度

# 実用表面分析講演会報告

### 「3 次元アトムプローブトモグラフィー」

2017 年 11 月 27、28 の両日に、表面分析研究会主催『実用表面分析講演会 (PSA-17)』が静岡県御殿場市 御殿場高原時之栖で開催された。初日はポスターセッション及びナイトセッション、二日目はテーマ講演、チュートリアル及び一般講演というプログラム構成で行われた。テーマ講演は昨今のデバイスの微小化とそれに伴う可視化ニーズに応える技術として「3 次元アトムプローブトモグラフィー」を取り上げた。

ポスターセッションでは計 16 件の講演があった。今回は学生の参加が多く、フレッシュな講演会となった。ベストポスター賞 (Powell 賞) は成蹊大学の高橋 一真氏が受賞された。また、ナイトセッションでは、テーマ講演の講師の先生による 3DAP の基礎について講義があり、開始時刻が 20 時半であったにもかかわらず、ほとんどの講演会参加者が聴講し、多くの質疑応答があった。講師の先生による事前の講義により、3DAP の理解が深まったこともあり、翌日のテーマ講演では、活発な議論が交わされた。

#### (講演委員会)

### 1. 「原子力材料の脆化メカニズム研究におけるアトムプローブの活用」

講演者 西田 憲二 (電力中研)

#### 1. 原子炉圧力容器 (RPV) 鋼の中性子照射脆化

核分裂時の中性子線照射による RPV 鋼の脆化について、脆化メカニズム解明し脆化の程度予想・評価方法を確立した事例を紹介したものである。RPV 鋼は加熱に伴い脆い状態から粘り強い状態へ変移する (シャルピー試験)。その際の変移温度が、RPV 鋼への中性子照射により高温側にシフト (脆化) することが分かっている。脆化原因として、中性子照射時に RPV 鋼内で Cu がクラスターを形成し、転移点でピン止め効果が起きることがいわれているが、結晶構造への影響が小さく TEM では現象を捉えることが困難であった。本試験では中性子線照射後の RPV 鋼のアトムプローブトモグラ

フィ (APT) 測定を実施し、3 nm 程度の Cu を中心としたクラスターが分布する様子を観測した。Cu クラスターの分布評価には、ある空間範囲毎に Cu 原子の数密度に閾値を設け、クラスターマップとして描写した。この評価方法は標準化の点で議論の余地がある。また、Cu 以外の元素のクラスター化でも脆化に寄与することが分かった。これらのクラスターの体積率の平方根とシャルピー試験の変移温度上昇は正の相関となり、変移温度の上昇はクラスター量の増加が主要因であることが明らかになった。この知見をもとに確立した脆化予測法は従来法よりも高精度であり、日本電気協会の技術規定に採用された。

### 2. RPV 鋼中の炭化物の分析

RPV 鋼中の炭化物が粒界の三重点に発生している様子を、APT 結果を用いて紹介した。関連して、APT では結晶情報はある程度失われるが、結晶粒界の方位が推測できる事例を紹介した。結晶方位に依存した蒸発が起きた結果、あくまでアーティファクトであるが、マッピングにおいて結晶粒界に空間が生じているように見える。この粒子形状をみることで、結晶方位を推測できる場合がある。また欠陥の観察は TEM が圧倒的に有利だが、TEM 情報を得てから APT 結果を見ると転移線が TEM よりも分かり易い。

### 3. 二相ステンレス鋼の熱脆化

二相ステンレス鋼について、フェライト相が長期の加熱状況下により脆化する事例 (熱脆化) を紹介したものである。熱脆化はナノインデンテーション測定により脆化の程度を測定可能であり、時効により硬化が速やかに進行することが分かっている。APT 測定により、未時効と比較して時効後は Cr が分離する形で析出・分布し、Ni、Mn も析出することが分かった。これらの析出の程度は、長時間の時効後については TEM の明視野・暗視野法でも確認することができる。一方で短時間の時効については、APT でしかクラスターを把握することができなかった。TEM-EDS について検出可能性について議論されたが感度不足の懸念があるとのことだった。

執筆者 奥村 洋史 (三菱マテリアル)

## 2. 「Si 系半導体のアトムプローブ分析」

講演者 間山 憲仁 (東芝ナノアナリシス)

アトムプローブトモグラフィ (APT) 分析における Si 系半導体の評価事例・試料作製方法・分析時の問題点等が紹介された。講演の始めに, APT の名称について, 言及があった。インターネット上で APT について検索をすると, 日本語では 3 次元アトムプローブ (3DAP) が主流である一方で, 英語では APT が主流とこのことである。そのため, 東芝ナノアナリシスでは, 3DAP と APT を併記しているとのことであった。

東芝ナノアナリシスでは, 532 nm (緑色光) もしくは 355 nm (紫外光) のレーザーを搭載した APT 装置を用いた分析を行っており, 国内で唯一の APT の受託分析が可能な会社とのことである。

Si 系半導体の分析では, APT は TEM・SIMS と組み合わせることが多く, APT の感度・分解能は TEM・SIMS に比べて, 良し悪しがあるとのことであった。

APT の試料作製方法として, 電解研磨または FIB が一般的に用いられている。Si 系半導体の場合, 測定位置を狙う必要があるため, FIB による試料作製が必須とのことである。FIB による試料作製では, SEM・SIM だけではなく, STEM や EBSD を組み合わせて目的とする分析箇所を特定・加工する, 試料内の材質違いによる加工速度の差を考えながら行う等のノウハウが示された。

Si 系半導体の APT の分析事例は 4 件紹介された。1 例目は p-MOS の Poly-Si 電極であり, Poly-Si 中の粒界に P が偏析していることを原子マップや濃度プロファイルで評価可能であることが示された。2 例目は Ge 注入 Si 酸化膜であり, 測定で得られた原子マップや濃度プロファイルから, Ge のナノクラスターが試料の中心部に偏在し, Ge-Ge 酸化物のコア-シェル構造をとっている可能性があることが示された。3 例目は CMOS デバイス, 4 例目は 22 nm FinFET であり, 両事例とも TEM/EDS では検出が困難な不純物の B の分布を実製品の微小領域で評価可能であることが示された。

分析事例の紹介の後, 半導体分析における APT の問題点とその取り組みが 2 例示された。1 例目は, 軽元素の定量性の低下という問題である。APT で軽元素の定量を行うと, 検出器での数え落しの発生により SIMS の定量値に比べて過少評価された定量値が得られる場合がある。Si 中不純物では, B, C, O で定量性の低下が発生することを明らかにし,

ドーズ量と数え落しの関係を把握した上で分析を実施しているとのことであった。2 例目は, 元素の組み合わせによっては, 電界蒸発のしやすさが異なってしまう, 測定で得られる原子マップと試料構造が合わないという問題である。その問題が発生する試料では, APT 測定前に STEM 観察を行い, APT の原子マップを STEM 像の外形に合わせる検討を実施しているとのことであった。

質疑応答では, APT の定量性の低下と不純物のドーズ量の関係, 紫外光レーザーにより分析可能な絶縁物について議論がなされた。前者では, Si 中の B のドーズ量が  $10^{20}$  atom/cm<sup>3</sup> だと数え落しは発生しないが,  $10^{21}$  atom/cm<sup>3</sup> 以上で数え落しが発生すると説明された。また, 電界蒸発のレートを遅くすることで, 数え落しを低減できる可能性もあるとのことであった。後者では, 材料毎に測定条件の最適化が必要ではあるが, ガラスでも前処理なしで分析可能であることが説明された。

執筆者 西田 真輔 (古河電気工業)

## 3. 「アトムプローブ装置を利用した触媒表面観察に関する研究」

講演者 江川 拓也 (東京大)

研究背景

固体金属触媒研究において, 触媒の粒子径を小さくすることで, 反応の効率化が望めるため, 触媒のキャラクタリゼーションに加えてサブナノスケールでの反応観察が必要となる。現状の STM を用いた吸着部位の観察では, 分析できる領域が特定の面方位に限られること, 触媒の元素同定や深さ方向の分析が同時に行えないことなど制限が多くある。

そこでこの発表では, 高感度・高空間分解能・元素同定・深さ分析が可能な分析手法 APM と表面原子観察・結晶面の位置特定が可能な FIM を組み合わせた分析手法を紹介した。これらの手法は, 試料形状が同一であり, さらに APM の検出器を利用して, デジタル信号の FIM 像を取得することが出来るため, 同時測定が可能であることも, 本手法のメリットである。

分析対象は, 自動車排ガス触媒に利用されているため知見の多い Pt に対する O<sub>2</sub> の解離吸着反応である。Pt に対して O<sub>2</sub> 分子は低温であれば物理吸着, 昇温していくことで 1 価の化学吸着, 2 価の化学吸着を経て, 元素吸着となることが知られている。そこで, 温度を変えた実験を行った。

## 実験

試料には Pt を電解研磨により、針状にし、さらに、Ga-FIB による加工で曲率半径が 25 nm 程度になったものを用いた。トリガーは、FIM 測定に対してはパルスレーザーを、質量分析についてはパルス電圧を用いた。

### 実験① He ガスを用いた FIM 測定

結像ガス：He

測定温度：60 K

トリガー：パルスレーザー（照射の有無で比較）

レーザー照射時に、He ガスのピークは確認できた。しかし、全体のイオン量に対して、He イオンの量はわずかであり、レーザー照射無しの場合には He のピークは確認されなかった。

### 実験② 混合ガスを用いた FIM 測定

結像ガス：Ar, O<sub>2</sub>

測定温度：60 K

トリガー：パルスレーザー

水、窒素、酸素、アルゴンガス由来のピークが確認できた。O<sub>2</sub> によるイオン像は N<sub>2</sub> や Ar のような不活性ガスのものとは異なったため、これが Pt 表面の吸着に由来するものであると考えられる。しかしながら、正確な吸着活性点の特定には至らなかった。

### 実験③ Pt 表面上での酸素吸着解離反応測定

反応ガス：O<sub>2</sub>

測定温度：60 ~ 293 K

トリガー：パルスレーザー/パルス電圧

室温の場合は、質量数 16 のピークのみが確認された。これは、酸素の吸着解離反応の結果生じた原子状の酸素であると考えられる。

一方、冷却条件下では質量数 28（大気成分由来の N<sub>2</sub><sup>+</sup>）と 32 のピークが確認された。これは、分子状の吸着酸素に由来するピークであると考えられる。

## 今後の課題

今回の実験結果より、吸着反応は低温高圧の時の方が有利に起こっていると考えられる。しかし

ながら、FIM は超高真空での実験が必要であり、真空度を悪くしてしまうと分解能の低下などが起こり得る。そこで今後は、試料近傍に細いノズルでガスを導入することで、試料周囲のみのガス圧を上昇させ、吸着反応が進んだ状態での実験を行う予定である。

執筆者 吉田木の実（日本電子）