

1. 背景・目的

2003年にFujitaらが発見した“固溶炭素表面析出法”による低次元ナノカーボン創製は、外部炭素源を必要としない新規ナノカーボン合成手法であり[1,2]、原子レベルでの機構解明に基づく生成制御技術の確立が課題である。そのため超高真空（UHV）走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いたナノ計測技術を開発することにより、炭素固溶金属基板表面におけるナノカーボン生成機構を原子レベルで明らかにするとともに表面析出ナノカーボンの成長制御技術の確立ならびに新規機能探索と応用展開を図る。

2. 研究成果

真空固相拡散法により炭素固溶させたニッケル試料（厚さ100マイクロメートル以下）を作成し[2]、鏡面研磨後、UHV熱処理により表面成長させたナノカーボンをUHV-SPMにより観測した。走査型トンネル顕微鏡/分光（STM/STS）ならびに非接触原子間力顕微鏡（NCAFM）計測を行った。2種類の熱処理方法により異なる構造が表面に出現することが判明した。徐冷型（1350→850Kまで4.5K/min降温）の場合、多層グラファイトとナノワイヤ、ナノドット、ナノベルトならびに多様なモアレ表面超構造が観測され、その原子分解能計測に成功した（図1(a)）。これによりナノベルト構造の創成メカニズムに関する重要な知見が得られた。徐冷された表面析出ナノカーボンは多層成長したため、多くの歪みが表面層に存在することから多彩なナノカーボン層が出現することが判った。一方、1350Kから急冷する熱処理を試みた結果、多様なナノカーボン初期発芽過程に相当する微細構造が表面に形成されるとともに単原子層グラファイトのドメインが出現することが判明した（図1(b)(c)）。応用展開としては、再生可能な高分解能STM探針としての性能評価を行い、良好な結果を得た。

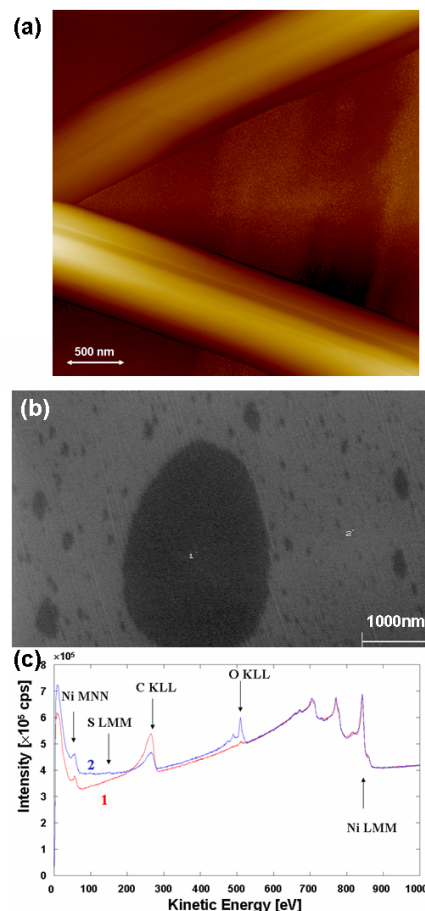


図1.(a) 徐冷型熱処理によるカーボンナノワイヤNCAFM像. (b)急冷型熱処理による単原子層グラファイトSEM像. (c)析出部と非析出部でのオージェスペクトル比較.

3. 今後の方針

近年、単層ナノグラフェンの有する機能や物性に大きな関心が集まっていることから、表面析出法による単層グラフェンの再現性のある創成技術を確認する。さらにUHV-SPM法の広範囲領域での温度可変計測技術の開発を目指す。

参考文献

- [1] D. Fujita, T. Kumakura, K. Onishi and M. Harada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 1391 (2003).
- [2] 藤田大介, 大西桂子, 特願2003-120459, 特許第3686948号 (2005).

1. 背景・目的

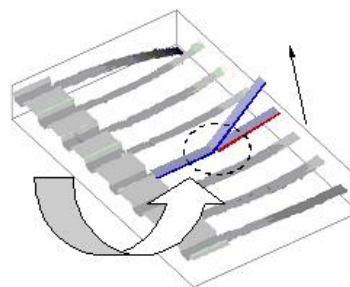
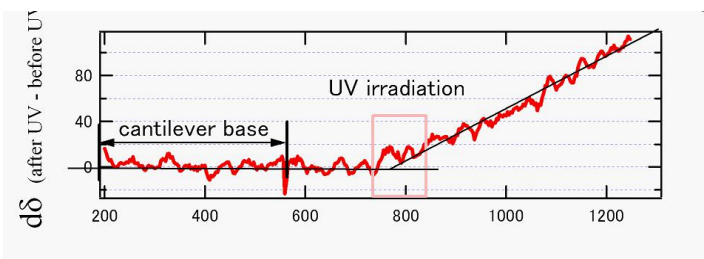
表面応力を印加すると、酸化や吸着などの表面反応の速度が変化することが知られている。われわれはシリコン表面にイオン照射で作ったブリストアを酸素にさらすと、圧縮性の応力のかかっているブリストアの周辺部(リム部)で、酸化反応が促進されていること[1]に着目し、積極的に応力を印加した状態での表面状態や、反応の様子を研究する。特に、局所応力によって、反応のパターンを制御することを試みている。

高分子を片面に成膜したカンチレバー(薄膜基板として用いる)の一部、高分子成膜面にライン状の紫外線照射を行い、局所的なストレスをすることによって、裏面の反応をコントロールする。現段階で、酸化反応のみのチェックとなっているが、STM による電子状態の違いのチェックなども考えている。

2. 研究成果

今年度は関連結果の報告が多かったので、箇条書きにする。

- ①アリルアミン薄膜(以下 PPAA 膜)の膨潤現象と、それを利用したヤング率測定[2]。ヤング率測定方法に関しては特許申請中[3]。
- ②紫外線照射下での、アリルアミン薄膜の局所ストレスの検出[4]。
- ③ポリエレクトロライド分子の、選択吸着と、カンチレバーによる検出[5]。
- ④シリコンブリストアの応力と関する計算シミュレーションと、酸化パターンの対比[6]



マルチタイプのカンチレバーの片面に PPAA を成膜し、大気圧、乾燥環境下で、5 ミクロンのスリットを通して紫外線照射したもの。カンチレバー裏面の紫外線に被曝した PPAA 膜部分に圧縮応力が生じ、カンチレバーが曲がっている(②関連結果・学会発表のみのデータ)。

3. 今後の方針

カンチレバー表面での反応パターンを作る。現在のところ、局所ストレスを作ったものの、反応パターンまでは見る事ができていない。シリコンブリストアの作るストレス(GPa オーダー)に比べて、PPAA の作るストレスは数十 MPa と小さいので、自然酸化膜より目立つような酸化パターンを作ることが難しいので、試料面の清浄化を行ってからストレスを作るか、重酸素での酸化パターンを見るなどの、工夫が必要である。

成果と参考文献

[1]五十嵐、板倉、北島、中野、武藤、田辺、山本、北條、表面科学25、30-35 (2004)
 [2]S.Igarashi, A.N.Itakura, M.Toda, M.Kitajima, Liqiang Chu, A.N.Chifen, R.Forch and R.Berger, "Swelling signals of polymer films measured by a combination of micromechanical cantilever sensor and surface plasmon resonance" Sensors and Actuators B 117, pp43-49 (2006)
 [3]中村(板倉)、五十嵐、戸田、Berger、特願2007-053334 「薄膜のヤング率相当の機械特性の測定方法とそれに用いる装置」
 [4]S.Igarashi, A.N.Itakura, M.Kitajima, A.N.Chifen, R.Forch, and R.Berger, "Surface stress control using ultraviolet light irradiation of plasma-polymerized thin films" Appl.Phys.Lett 88, 143119 (2006)
 [5]M. Toda, A.N. Itakura, K. Buscher, K. Graf and R. Berger, "Surface stress of polyelectrolyte adsorption measured by micromechanical cantilever sensors" e-Journal of Surface Science and nanotechnology 4, pp96-99(2006)
 [6] S.Igarashi, A.N.Itakura, M.Kitajima, S.Nakano, S.Muto, T.Tanabe, H.Yamamoto and K.Hojou, "Local Oxidation Induced by Inhomogeneous Stress on Blistered Si Surface" JJAP 45, pp 4179-4182 (2006)

1. 背景・目的

シリコン半導体テクノロジーは既にナノエレクトロニクスの領域に到達しており、その結果として、ナノスケールの加工法だけでなくナノスケールの評価解析手法の確立が重要な技術開発課題となってきた。特にSi(100)表面に形成される極薄酸化膜が10nm以下の厚さに達することから、サブナノメートル分解能での深さ方向の組成・状態分析技術の確立が非常に重要となってきた。このようなナノスケールの表層解析手法としては、ナノレベルに絞った電子ビームによる走査オージェ顕微鏡を用いるのが一般的である。しかし、電子線照射による酸化物表面のナノ解析の場合、プローブに用いる電子線照射自体による還元過程が無視できず、その定量的評価が重要となる。本研究では、多変量解析手法と最新の表面ナノ解析手法（ナノビームオージェ電子顕微鏡、多機能走査型プローブ顕微鏡法）を融合し、極薄酸化物/半導体での電子線還元過程のナノレベルでの解明を行うことにより、次世代半導体ナノエレクトロニクスの表層解析手法の確立に寄与することを目的とする。

2. 研究成果

極薄領域におけるシリコン酸化膜の電子線照射による還元過程を解析した。その結果として、半導体ナノエレクトロニクスにおける極薄酸化膜の表面ナノ解析の最適な計測手続きを確立した。このような計測手続きを標準化することにより、半導体ナノエレクトロニクス評価解析の高分解能計測が可能となるばかりでなく、定量性や再現性の向上も期待できる。

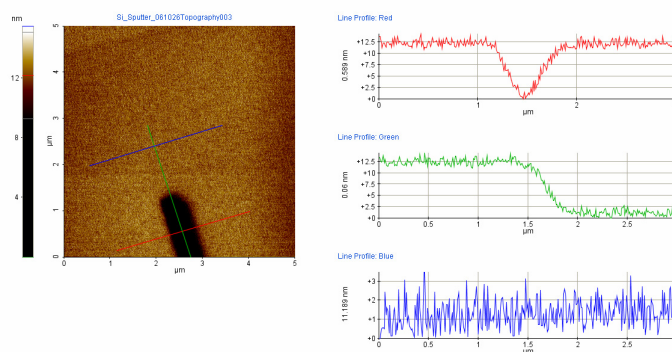


図 1. 電子線および Ar⁺イオン照射後の SiO₂ 表面の AFM 像

本研究の過程で、電子線照射により、微細加工ができることがわかった。また、図 1 に示すように、電子線を照射するとアルゴンイオンスパッタ速度が速くなるために、その部分がより早くスパッタされるため、これを利用して微細加工を行うことができることが判明した。この方法では、オージェスペクトルでモニターしながらエッチングするため、ちょうど酸化膜をすべてエッチングしたところでスパッタをとめることができ、それによって、絶縁体である SiO₂ 表面に半導体である Si のパターンを形成することができるという利点がある。[1]

3. 今後の方針

今後は、本研究の過程で開発された、電子線照射とアルゴンスパッタリングの併用による微細加工法の条件を最適化し、半導体ナノエレクトロニクスへの応用可能性を評価する。

参考文献

[1] 藤田大介, 大西桂子, 真空50, 202 (2007)

1. 背景・目的

近年、電子デバイスの研究分野では、電子スピンの特性を利用した新しいデバイス開発が注目されているが、そのようなデバイスの実現には固体表面近傍における詳しい電子特性、特にスピン特性の理解が不可欠である。しかし、原子スケールにおけるスピン物性に関する実験的な理解はあまり進んでいない。本研究の目的は、低温走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、表面に局在する電子系に外部から電場や磁場などの摂動を与え、電子構造の応答(シュタルク効果やランダウ量子化など)を検出するとともに電子スピンに関する物性を原子スケールで明らかにしていくことである。

2. 研究成果

平成18年度の主な研究成果は、(1) 走査トンネル分光(STS)による局所状態密度可視化法の確立および(2) Si(100)量子井戸の電子状態の可視化[1]である。(1)は強磁場中における電子状態を可視化する方法として必要なSTS法の一つで、これまでナノ計測センターになかった新しい技術である。この方法を用いると、表面における「位置」「エネルギー」「局所状態密度」の三次元データベースを一度の測定で保存することが可能で、例えば、ナノ領域の局所状態密度の面内変化を視覚的に解析することが可能など、表面電子状態解析を行うための強力な手法である。この計測技術によって、シリコン表面のドーパント原子周辺の電子状態やステップ端での特異な電子状態が明らかになった他、カーボンナノチューブ探針

先端の電子状態評価にも応用できることがわかり(いずれも論文作成中)、今後の磁場中測定において非常に有効である。(2)はSi(001)表面において、シリコン原子のダイマー列(幅0.768nm)上にSTM探針からポテンシャル障壁として働くタングステン原子を堆積して長さ10nm程度の一次元の量子井戸を作製した。このナノ構造の電子状態を(1)で示したSTSを用いて測定を行った結果、量子化した電子状態が確認された。また詳細な解析からシリコン表面電子状態の有効質量が求めることもできた。有効質量は表面電気伝導度を決定するための重要な物性値である。この成果についてはプレス発表も行われた。

3. 今後の方針

平成18年度までにSTS法の確立と磁場中低次元電子物性計測に有効な試料の探索を行ってきたので、今後は実際に計測を行っていく。具体的には、Si(001)表面の一次元ダイマー列およびスピンスプリッティングした二次元ホール状態をもつアンチモン表面の強磁場中局所状態密度測定を行う。さらに、平成19年度にはナノ計測センターのプロジェクトとして進行している16T-STMの構築が開始されるので、こちらの装置開発にもこれまでに蓄積してきた技術を活かしていく。

参考文献

[1] K.Sagisaka and D. Fujita, Appl. Phys. Lett., **80**, 203118 (2006)

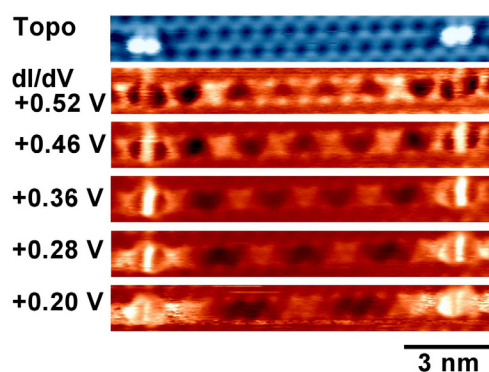


図1 Si(001)表面に作成された量子井戸。最上部STM像。残りはSTS像。エネルギーによって閉じ込められた波の数が異なることがわかる。

X線光電子スペクトルにおける非対称性パラメータおよび表面電子励起効果のエネルギー依存性の研究

先端表面化学分析グループ 田沼 繁夫

1. 背景・目的

XPSは種々の材料の表面評価に広く用いられており、表面分析法としての地位も確立し、実用的な表面定量分析に用いられ、問題はないとされてきている。しかし材料表面評価の精度が上がるにつれて、定量に用いられる感度係数に疑問が投げかけられるようになってきた。現状では感度係数にはマトリックス補正を完全に含んだいわゆるマトリックス感度係数が使われる。ところが、これを用いても異常な分析値が現れることがある。同時に、薄膜の厚さ測定でも同様な現象が観察されている。表面電子励起に由来する光電子強度減少の効果を導入すると、異常な表面定量値や薄膜の厚さ測定は解釈できることを見いだした[1]。そこで、測定する光電子ピークのエネルギーを変えながら、角度分解測定をすることにより、この表面励起現象および非対称性パラメータのエネルギー依存性と物質依存性を解明し、データベース化することを意図するものである。これにより、従来のXPSの定量理論の変更を意図することができる。この結果は産業界にも大きなインパクトを与えるものと期待される。

2. 研究成果

表面電子励起効果は理論的には誘電関数から自由電子的金属について表面励起効果は計算されているが、我々の実験結果には一致していない[2]。また、非対称性パラメータについては高エネルギー領域では実測値は甚だ少ない。そこで、Ni 1sおよびGe 1sピークを対象に入射X線エネルギーを変化させ、光電子ピークが100–1400 eVとなるように実験を行った。また、検出角度は試料放線に対して-35から+70度とした。Ge 1sの結果の一部を図1、2に示す。これから明らかなように、非対称性パラメータの検出角度による変化は、傾向としては理論によく一致している(図1)。一方、図2に示すように検出確度170度で規格化すると、光子のエネルギーにより大きな角度変化を示す。これは弾性散乱効果と表面電子励起が競合的であり、エネルギーによりその比率が変化するためであると考えられる。これから精密角度分解測定により、両者を分離できる可能性が示唆された。

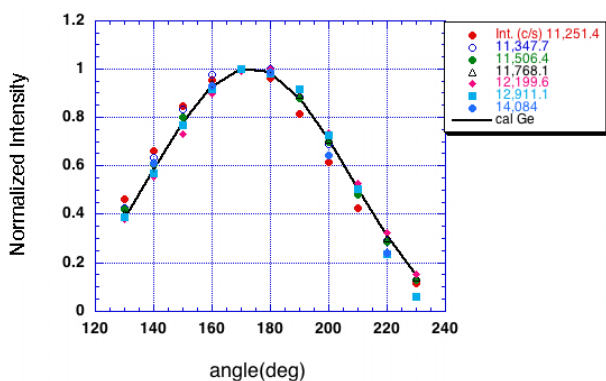


図1. Ge 1s の角度分解測定結果. 凡例の数値は入射 X 線のエネルギー (eV)

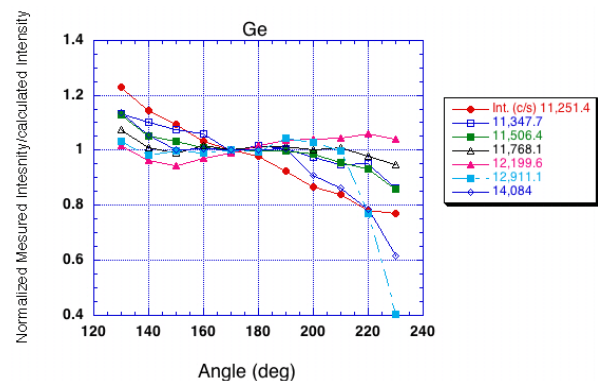


図2. Ge 1s の検出角度およびエネルギー依存性

3. 今後の方針

対象元素を原子番号の大きいAuやW などにも拡張し、s軌道電子ばかりでなく、p軌道電子についても実験を行う。精密角度分解測定および放射光を用いた光電子エネルギー可変測定により、光電子の表面励起効果および非対称性パラメータのエネルギー依存性、脱出角度依存性を明らかにする。

参考文献

- [1] M. P Seah, S. Tanuma, et. al., *Surf. Interface Anal.*, **36**, 1269 (2003).
- [2] S. Tanuma, S. Ichimura, and K. Goto, *Surf. Interface Anal.*, **30**, 212 (2000).

1. 背景・目的

スペクトルの様な情報量の豊富な分光データは、多くの場合分解能関数をはじめとした装置関数等の影響やノイズ、あるいは他のスペクトルの重複・重畳などの原因で、測定直後のデータからは必要とする情報を取り出すことが難しい場合が多い。本研究は、ナノ計測の基盤となる要素技術の一つとしての位置づけから、実測された分光データから有為な情報を確実に取り出すための技法について検討を行う。本年度は、表面分析の中でも将来の発展を期待されている高エネルギー励起X線光電子分光法に対するスペクトル処理技術の検討を行う。この方法は、現在では放射光を用いることがほぼ主流となっているが、実はX線管球励起でも測定は可能である。ただし、X線管球からの特性X線は、エネルギーが高い（原子番号の大きな）ものほど、線幅も広く形状も複雑となる。この複雑な励起プロファイルが測定で得られる光電子スペクトルに重畳されるためスペクトルの解釈が難しくなるのが、X線管球励起による高エネルギー励起光電子分光が普及しなかった大きな原因である。これに対して、本研究ではTi管球励起（4.5keV励起）に焦点を絞り、処理技術確立を目指す。

2. 研究成果

まず、高分解能二結晶型分光器による励起X線プロファイル（Ti $K\alpha$, $K\beta$ ）の高精度測定を京都大学・化学研究所の協力により行った。分光結晶にはSi(220) ($2d=0.384\text{nm}$)を二枚用いた。測定された金属TiにおけるTi $K\alpha$ の高分解能スペクトル形状を図1に示す。これらのスペクトルは角度等間隔での測定であり、XPSスペクトルはエネルギー等間隔のデータであることから、得られたプロファイルのエネルギー等間隔への変換を行う必要がある。そのために、まず得られたプロファイルに対する3次のスプライン関数による平滑化を行い、次に三次関数による内挿を行ってエネルギー等間隔に変換した。その結果、ピークの反値全幅内に20～30点の測定点が確保できたため、そのまま処理に用いることとした。

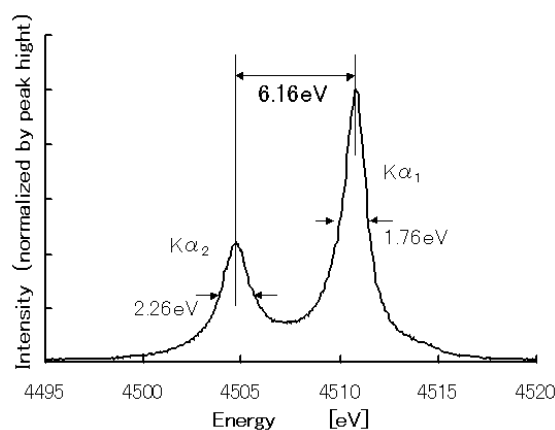


図 高分解能 Ti $K\alpha$ スペクトル

プロファイル除去処理には、解の安定性とS/Nの影響の少ない時間空間での反復法（van C'ttert法及びJansson法）の適用をまず検討した。ソフトウェアの作製とデバッグに時間を要したことから完全な評価を行いきれていないがこの方法では、スミアリング関数（ここでは励起プロファイル）の構造が複雑であると、結果は初期値に敏感に依存してしまうことがわかった。初期値の探索に対する最適な方針は、まだ見いだせていない。現在、 $K\alpha$ より対称性がよく構造の単純な $K\beta$ による処理の検討を進めている。また $K\alpha$ については、Fourier変換による処理について検討を進めている。

3. 今後の方針

Jansson法による $K\beta$ を用いた処理、及びFourier変換による $K\alpha$ を用いた処理について、引き続き検討を進める。また、本年度から並行して行う理論解析に関しては、超軟X線のスペクトル強度や形状変化など、今まで検討されていなかった基礎的な現象のいくつかを取り上げて解析を進める。

1. 背景・目的

EPMAでは面分析法で収集した元素マッピング像や電子線像を応用した材料組織評価が広く用いられている。この手法は、材料組織を広範囲に観察できることから、化合物の同定や分布が統計的な指針でもって評価できる特徴がある。しかし、この面分析法で収集した特性X線の信号量は、分析領域が微細になると信号量やS/N比が低下し正確な計測が困難になる。この様な場合でも、各信号間の相関を解析（散布図分析）することで精度の向上が期待できる。そこで、散布図分析を応用して、サブミクロン領域に存在する化合物の同定や微小濃度の変化を抽出する方法を検討した。

2. 研究成果

ステンレス鋼SUS316Lの粒界の解析に散布図分析を応用した。EPMAでCr, Mo, SiおよびCのX線画像データを収集した。この画像データを散布図上に展開し解析した結果、(Cr, Mo) 炭化物およびMoシリサイドの存在とその分布状態を明らかにした。さらに、マトリックスの濃度変化を詳細に観察することでMoおよびCrが粒界で減少する現象を捉えることに成功した。図1にSUS316Lの結晶粒界を観察した例を示す。微細な化合物が分布している。図2 a)とb)にCr, Mo) 炭化物およびMoシリサイドの存在を決定した散布図およびCr, Mo欠乏層を抽出する指針とした散布図を示す。c)は散布図の解析結果から各化合物および欠乏層が分布する様子を画像として再構築した結果を示す。[1]

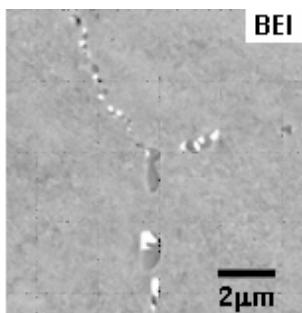


図1. SUS316 結晶粒界の反射電子像

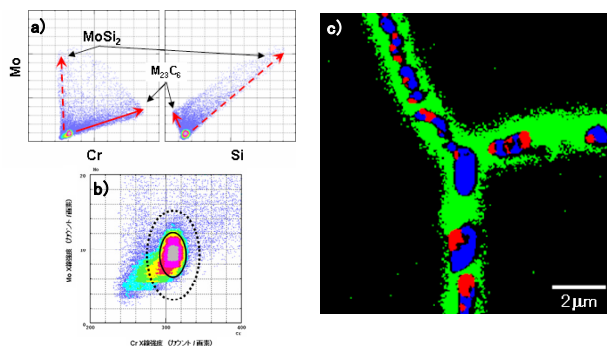


図2. a)は化合物の存在を示す散布図, b)はCr, Moの欠乏層を示す散布図, c)は散布図を指針としてM23C6(青), MoSi2(赤)およびCr, Mo欠乏層(緑)を画像として再構築した

3. 今後の方針

散布図上でクラスターを示さない微細化合物の定量精度について検討し、深さ方向に不均一な実用材料の解析を目的としたソフトウェアの開発を目指す。この手法は、分析ステーションで開発したFE-EPMAの元素マッピング像による微細材料組織の高精度迅速解析に有効な手法となることが期待できる。

参考文献

[1] 木村隆, 西田憲二, 田沼繁夫, 山田浩之, まてりあ, 46, 2, 90-92(2007)

1. 背景・目的

金属ナノ微粒子の周期構造を有するナノアレイの作成は、化学・バイオセンサーや光デバイス開発において重要な技術要素であり、ナノサイズ金属微粒子から配列構造を作る手法の開拓と局所プラズモンの評価が重要である。基板上に配列した金ナノ微粒子膜構造を作成し、その構造の同定に併せ、基本的な光学的性質を理解する目的で、修飾分子の表面増強ラマン効果などの分光学的評価を行う。

2. 研究成果

金ナノ微粒子基板の作成は、脱イオン水による超音波洗浄で清浄化したスライドガラスに、金コロイド溶液を滴下し行った。試料作成において界面活性剤や基板表面修飾剤は使用していない。作成された金ナノ微粒子膜はほぼ単層で最密構造をとる。SERS効果の評価は、本基板をラマン活性な色素分子クリスタルバイオレット (CV : C₂₅H₃₀ClN₃) の溶液に浸潤させた試料について、行った。測定は、励起波長514.5 nmの光を用いた顕微ラマン法で行った。図1にCVのC-C伸縮振動バンドのラマン増強を示す。1620 cm⁻¹のバンドから見積もられたラマン増強度は~10⁹と、十分高いことが分かった。図2は構成される金微粒子のサイズとラマン増強との関係である。粒子サイズ60 nmで観察された増強ピークは単一球状粒子に対するこれまでの古典電磁気モデル計算と一致する。しかしながら、大サイズ側での増強の減少度合いは理論の予想とは一致しなかった。局在電場のカップリングの影響が示唆される。[1]

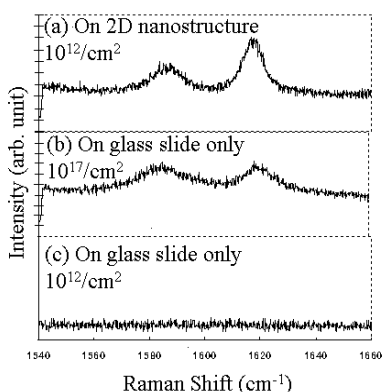


図1: 金ナノ微粒子膜 (径 50nm) 基板上的 CV 分子 (a) およびガラス基板上の CV 分子 (b) (c) のラマンスペクトル。

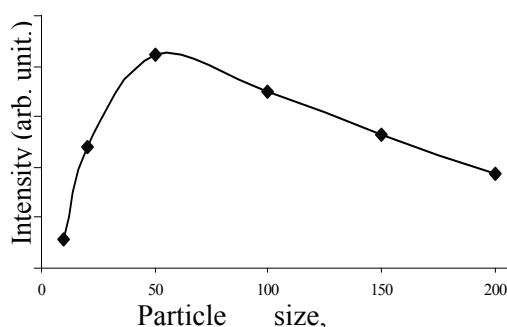


図2 ラマン増強の金粒子サイズ依存性。色素分子 CV のラマン散乱による。

3. 今後の方針

平成19年度はより詳細な作成基板の構造同定および膜成長機構のモデル化を行う。またラマン増強と局在電場分布の関係についても詳細な研究を進める。

参考文献

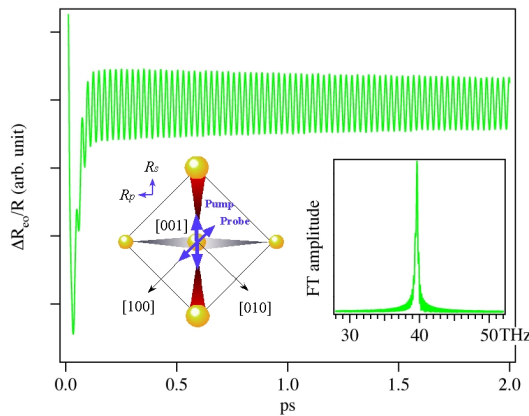
[1] M. K. Hossain, K. Shibamoto, K. Ishioka, M. Kitajima, T. Mitani and S. Nakashima, J. Lumines. 122-123 (2007), 792.

1. 背景・目的

最近の物質科学やナノテクノロジーの発展にともない、カーボンナノチューブや超伝導ダイヤモンドなど新たなカーボン材料が注目を集めている。これらの材料を電子デバイスや光デバイスとして応用するためには、カーボン系物質における電子格子の基本的な特性、なかんずく超高速光応答を明らかにすることが不可欠である。本研究ではグラファイト、ダイヤモンド等のカーボン系材料の電子・フォノン相互作用の超高速ダイナミクスを実験的に検証することを目的として、フェムト秒パルスレーザーを光源とした高精度ポンプ・プローブ測定装置の開発を行う。

2. 研究成果

平成18年度は既存のポンプ・プローブ測定装置について、フェムト秒パルスレーザー光源の出力安定化およびマイケルソン干渉計を用いた時間軸補正により、反射率測定精度および時間精度の向上を行った。これを用いて絶縁体ダイヤモンド単結晶についてポンプ・プローブ測定を行い、40THzという高振動数（周期25fs）の光学フォノンの時間分解観測に成功した（図）。光学フォノンの励起光強度依存性や偏光依存性を測定した結果、電子遷移を伴わない電場駆動型の生成機構であることを明らかにした。[1]



単結晶ダイヤモンド(001)面の過渡反射率。
 挿入図は反射率のフーリエ変換スペクトル
 (右) および反射率測定に用いた偏光 (左)
 を示す

3. 今後の方針

平成18年度グラファイトおよびカーボンナノチューブについてフェムト秒パルスレーザーを光源とした高精度ポンプ・プローブ反射率測定を行う。

参考文献

[1] K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, and H. Petek, Appl. Phys. Lett. 89, 231916 (2006).

1. 背景・目的

透過型電子顕微鏡 (TEM) は、様々の先端材料のナノ構造を直接的に原子レベル観察できる、強力な解析手法であり、NIMSの第2期中期計画において、我々はその更なる発展を目指してプロジェクト研究を展開することになっている。電子顕微鏡による材料解析において、最大の障害となるのが電子線照射により誘起される「損傷」の問題である。提案者は80年代初期に、当時新しい固体電解質 (イオン伝導体) として注目されていた β -アルミナ ($\text{Na}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$) とその系列物質が、電子線照射でNaが抜けることに伴う著しい構造変化を被ることを見だし、その構造変化過程を動的に解明した[1]。また90年代にはYBCO系超伝導体にて、結晶構造の違いによって電子線に対する安定性が大きく変わることを見いだした[2]。本研究では新規機能の発現に繋がることを期待して、電子線による構造創製の可能性について、主として酸化物系を中心に再検討することを目的とする。

2. 研究成果

今回はまず β -アルミナ系での電子線によるナトリウム層消失現象と比較することを目的として、Naサイトを銀 (Ag) にてイオン置換した試料 (東芝提供) について、800kVにて予備的な電子線照射実験を行なった。その結果、銀は電子線照射によって金属粒子として格子内部で析出 (図1の上方) するとともに、照射の進行に伴って、結晶外部により大きな数十nmサイズの粒子として析出することが判明した。一方、酸化物超伝導体におけるピン止めサイト導入の可能性に期待して、ビスマス系超伝導体に800kVの電子線を照射した結果を図2に示す。ここでは主にロックオン効果による表面アモルファス化とナノサイズ微粒子の析出現象が確認された。

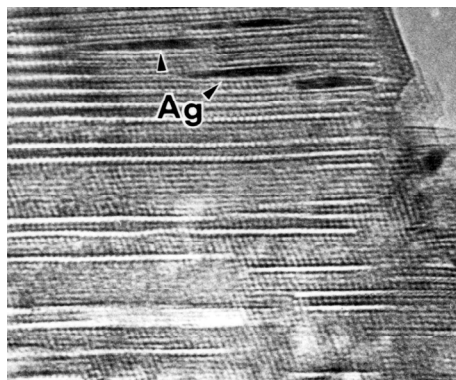


図1 銀 β アルミナの電子線照射による銀微粒子の析出例

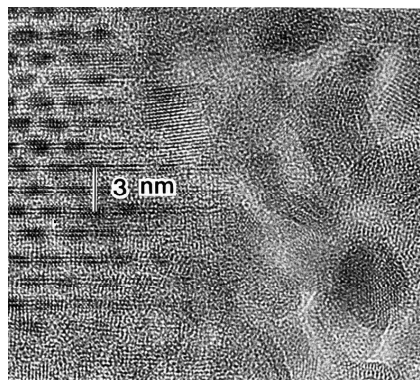


図2 Bi-2212系酸化物超伝導体の電子線照射による構造変化の例

3. 今後の方針

本年度は予備的な実験として、室温での800kV電子線による照射効果を、酸化物イオン伝導体と酸化物超伝導体について行なった。今後は加速電圧と試料温度 (特に極低温) を様々に変えることにより、照射による構造変化過程を制御して、新規構造の発見を目指す。

参考文献

[1] Y. Matsui and S. Horiuchi, Acta Cryst. A 37, 51-61 (1981)

[2] Y. Matsui and K. Yanagisawa, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L29-L32 (1992)

1. 背景・目的

背景・目的本研究課題では、電子線誘起蒸着法(EBID)によって作製したナノ構造の電気・磁気特性を、電子線ホログラフィーを用いてナノメートルレベルで評価する手法・技術開発を行う。EBIDは、電子顕微鏡のナノメートルサイズの電子ビームを利用し、様々な有機金属ガスを導入しながらナノ電子ビームの照射・走査などを行うことによって、任意の位置に、任意の形状のナノワイヤやナノ磁性構造を創製する方法である。本研究では、低抵抗ナノワイヤや磁性ナノ構造を創製し、それらの電場や磁場を定量的に測定し、物性評価を行った。

2. 研究成果

走査型電子顕微鏡にて、試料近傍に 10^{-5} Pa程度の分圧の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を入れ、収束電子ビームを照射して任意の形状のナノ構造を作製し、それらの電気伝導度測定をTEM内にてその場測定すると同時に電子線ホログラフィーによって局所抵抗分布の観察を行った。特に2つのナノワイヤをつなげた場合にその接触部分で大きな接触抵抗を持ち、両端への電圧印加によって接触部分に電界集中が生じること(図1)、その部分への電子ビーム照射によって接触抵抗を最小化した結果、二つのつながったナノワイヤはほぼ金属鉄と同等の抵抗値になることがわかった[1]。

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いて作製されたナノ構造は、Feを主成分とするため、磁性ナノ構造となり[2]、Fe組成の濃度によって磁性特性を制御できる。EBIDによって、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ をいくつかの混合比で導入しながらFe含有量の異なるナノロッドを形成し、組成の制御性および磁性の組成依存性について評価した。Fe組成はEDSにて測定し、

磁性については電子線ホログラフィーによって残留磁束密度の測定から評価した(図2)。その結果、Feの含有濃度は導入ガスの分圧比にほぼ比例し、また、Feの含有濃度の増加によって残留磁束密度も増加していることがわかり、EBIDによって組成および磁性の制御が可能である事が示された[3]。

3. 今後の方針

GaN系III族窒化物半導体は大きな圧電係数を持ち、その成長膜とGaNとの格子ミスマッチによる歪のために、膜成長方向への圧電分極電界を生じ、材料の設計や特性向上における圧電分極による電界の制御が非常に重要である。電子線ホログラフィーの技術を応用して、GaN系材料のヘテロナノ構造における電界や電荷分布を評価する手法・技術開発に関する研究を行う。

参考文献

- [1] M. Takeguchi et al., Surface and Interface Analysis 38 (2006) 1628-1631.
- [2] M. Takeguchi et al., Journal of Materials Science, 41 (2006) 2627-2630.
- [3] M. Takeguchi et al., Journal of Materials Science, 41 (2006) 4532-4536.

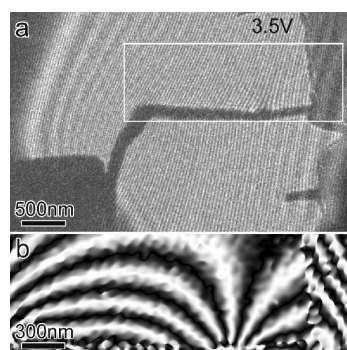


Fig1 接触させたナノワイヤ部分のTEM像(a)と電界分布像(b).

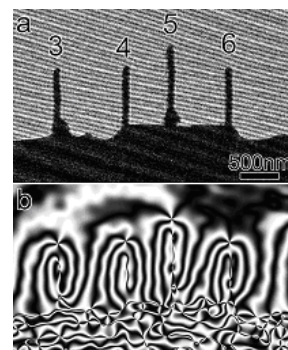


Fig2 EBIDによって作製したナノロッド(a)とそれらの磁界分布像(b).

1. 背景・目的

近年のナノスケール物質の研究では、ナノ物質一つ一つで「物性」を計測することが求められている。例えば、ナノチューブではカイラリティで電気的特性が変化することが予想されており、バンドギャップなどの電気的特性はナノ領域で計測されなければならない。透過電子顕微鏡における電子エネルギー損失分光法（TEM-EELS）はその高い空間分解能と電子構造の解析能力から、ナノ領域の「物性評価手法」の一つとして、近年広く用いられつつある。

提案者はこれまでTEM-EELSを用いた材料評価手法の開発研究と先端材料への適用を行ってきた。特に冷陰極電界放出形電子銃（CFEG）を用い、0.23eVのエネルギー分解能を実現し[1-3]、絶縁材料等の材料評価に展開中である。他方、提案者はGraz工科大学と共同でモノクロメーターを用いてTEM-EELS実験を行い、バンドギャップの計測にはモノクロメーターが有効であることを世界に先駆けて示した[4]。CFEGでは現状の方式を用いる以上、我々が示した結果が世界最高の結果であり、これよりも良いエネルギー分解能は実現できない。この壁を打ち破る手法の一つは、ソフトウェア処理によってエネルギー広がりをもつdeconvolutionする方法であるが、正確な装置関数の同定が必要である。本研究では、deconvolution処理により、従来型TEM-EELSの最高性能をさらに向上させることをめざす。特に本年度は、バンドギャップ計測にもっとも重要な数eV領域のゼロロスピークの形状を調査した。

2. 研究成果

TEM-EELSによるバンドギャップの計測では、バンドギャップまでの直接（あるいは間接）遷移エネルギー以上で立ち上がるスペクトルを検出する。Fig. 1に我々が計測したゼロロスピークの形状であり、対数強度表示で示した。半導体のバンドギャップ（例えばSiでは1.1eV）を計測するためにはそのエネルギー領域で装置関数が十分に小さい必要がある。しかしCFEGの場合にはそのエネルギー領域で、tunneling tailが現れる。CFEGの動作条件を系統的に変化させた結果、tunneling tailの強度を1eVにおいて約一桁(1.1×10^{-2} → 1.5×10^{-3})下げることができた。しかしモノクロメーターでは、さらに1桁低い結果が得られている(Fig. 1c)。CFEGの場合には、tunneling tailによるバックグラウンドを如何にdeconvolutionするかが問題である。

電界放出のエネルギー分布を表すFowler-Nordheim(FN)の式ではtunneling tailは対数表示で直線となるはずであるが、Fig. 1a,bでは必ずしも直線ではない。この理由として、Tip先端の吸着分子等による共鳴トンネル現象なども考えられるが、特に構造を持たず広がっていることから、スペクトル検出器のシンチレーターの”にじみ”である可能性が高い。我々は以前このにじみがゼロロスピークの半値幅に影響があることに気がつき大きなエネルギー分散で計測してきたが、今回の結果はバンドギャップ計測などにはさらに大きなエネルギー分散が必要であることを示している。また、deconvolutionに用いる装置関数は、理論的なFN式では不十分であり、FN式に検出器系のpoint spread functionをconvolutionするか、あるいは実験結果を直接使う必要があることが分かった。

3. 今後の方針

上記の研究成果に基づき、より高いエネルギー分散条件下での計測を試みる。また、deconvolutionに用いる装置関数を、実測ピークとすることや、理論式に検出器系によるにじみを考慮した装置関数を適用することを検討する。

参考文献

- [1] K. Kimoto & Y. Matsui, J. Microsc. 208 (2002), 224.
- [2] K. Kimoto et al. J. Electron Microsc. 52 (2003) 299.
- [3] K. Kimoto et al. Micron 36 (2005) 465.
- [4] K. Kimoto, G. Kothleitner, et al. Micron 36 (2005) 185.

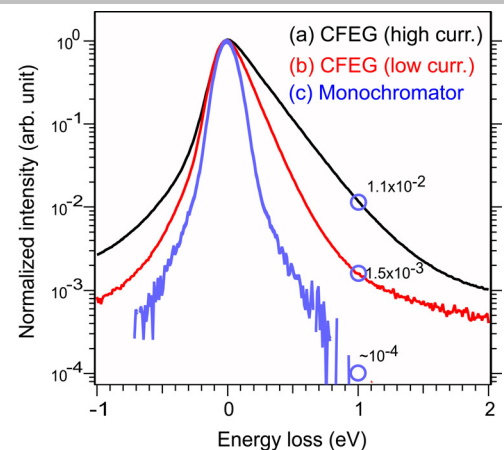


Fig.1 Zero loss peaks of CFEG and monochromator.

電場誘導する電子線照射誘起蒸着法によりナノチップ構造体の創製

先端電子顕微鏡グループ 長谷川 明

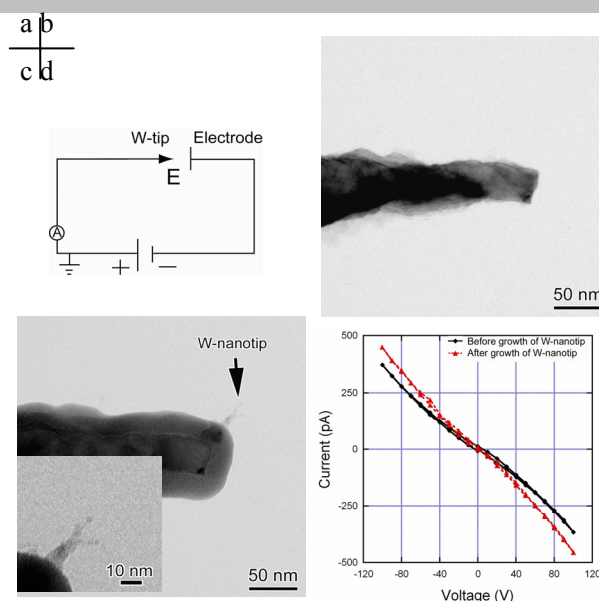
1. 背景・目的

電子源は分析用電子銃やナノX線源など微小電子ビーム装置に使用される。高空間分解能を得るために、微小な高輝度電子源が望まれている。最近、カーボンナノチューブを導電体にマウントする手法でナノサイズ電子エミッターの開発が行われている[1]。その作製法ではナノサイズのカーボンチューブをナノメートルレベル精度での操作が必要、設計通りの方位、長さでエミッターを製作することは難点である。本研究では、新しいナノエミッターの製作法を研究、開発する。電子線誘起蒸着法を利用することにより、基板に一定方向の電場を印可し、蒸着物の成長方向をコントロールすることにより、直径約3 nmのナノチップ (nano-tip) を製作・評価する。

2. 研究成果

絶縁体表面にチャージが発生する状態で及び導電体に電場を印可している状態で電子線照射誘起蒸着の基礎的な実験研究をした[2,3]。

図には導電体に電場を印可しながら電子線誘起蒸着実験の結果の一例である。図aに示す結線方法で化学エッチングで製作したタングステンチップ(W-tip)にプラス電圧を印可した。図bは有機金属ガスを導入する前に記録したW-tip画像である。図c、 $W(CO)_6$ ガスを導入しながら1000 keV電子線をチップに照射すると、照射電子線強度が $0.25A/cm^2$ で、印可電圧が $\sim 40V$ であった。図に示されたようにW-tipの上からnano-W-tipが成長した。図d、上記のW-nano-tipを成長させた後室温



での電圧—電流依存関係を調べた。結線は図aと同様である。nano-tipを成長させた場合はnono-tipを成長させていない場合に比べ、印可電圧に対応する電流値は大きい値を示している。これは成長させた nano-tipが放電に寄与したと考えられる。

3. 今後の方針

本研究は基板表面電場・チャージの電子線誘起蒸着物成長への影響に関するものであり、nano-tip等製作への応用の可能性も高いと考えている。研究を進める必要があると考えている。

参考文献

- [1] 林 茂樹ら、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会第119回研究会資料、pp.53-57 (2005)
- [2] M. Song, et al. Microsc. Microanal. Vol. 12 (supp 2), CD1012-CD1013 (2006)
- [3] M. Song, et al. Proc. 16th International Microscopy Congress, Vol. 3, p.1199-1199 (2006)

1. 背景・目的

透過電子顕微鏡(TEM)の今や個々の原子の分布まで測定しようというレベルまで装置の改良は進んでおり当機構内でも多くの研究課題が行われている。ナノテクノロジーの普及に伴い分析領域がナノメートルスケールに突入してきております。TEMの広範な利用が必要となる。一方で試料作製上の制約のためせっかくTEM本体が高性能化してもTEM観察に供せない材料も多数存在する。これは試料作製技術への注目度が低いことも一因と考えられる。しかし提案者はこれまでもTEM内化学反応観察のための試料作製法(これは科学研究費で実施中)や、多層構造のTEMによる3次元解析を行うための試料作製法を開発してきた経験を踏まえてさらにTEM観察が困難とされている材料の試料作製法を開発する。実際にTEM試料作製が難しいのは特に界面構造を含む材料であり従来から行われてきた電解研磨やイオンリング法では作製ができないものが多い。提案者が携わっている他のプロジェクト(複数あり)でも界面評価が非常に重要なポイントとなっているのでこれらのプロジェクト遂行に必要な要素技術の研究を本課題で行うことにもなる。また本研究の成果はナノテクノロジー研究支援制度にも応用することが期待できる。

2. 研究成果

化学反応は反応する物質が接触しなければ起きないため必然的に界面を作らなければならないが、その解析は試料作製上の制約で極めて限定された系でしか行われてこなかった。本研究では高炉製鉄法が酸化鉄と炭素の還元反応を利用していることと、この反応系のTEMレベル解析が行われていないことに着目し、その反応を直接観察するためのTEM試料作製法を開発した。最も重要な点は固体同士では両者が直接接触しなければ反応を起こせないことでこれが試料作製上の問題点であった。本研究ではその問題を解決し実際に酸化鉄の一種ウスタイトに炭素を蒸着してその反応をTEM内でその場観察することに成功した。図にその時間経過写真を示す、ウスタイトと炭素の界面から炭素側に成長していく析出物はEDSによる分析からほぼ100%鉄であり、炭素内に孤立して取り残される鉄も存在した。また反応がしんこうするにつれ徐々に炭素とウスタイトの界面に隙間が広がっていくが、これは還元に使われた炭素が酸素と炭酸ガスを作り試料から出て行った結果と思われる。この隙間が発生した時点で反応の進行は停止し、接触部分が残存する範囲でのみ反応が進行することを確認した[1]。

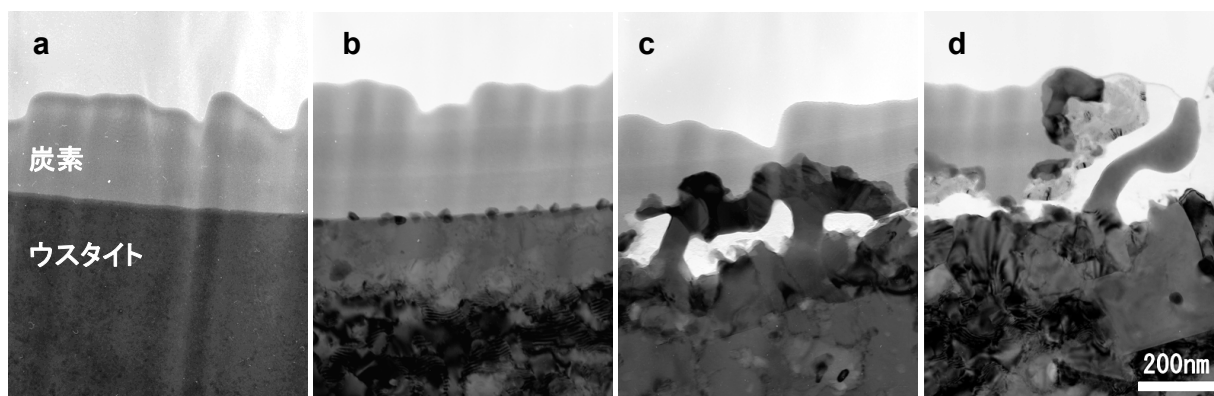


図 700°Cに保持したウスタイト/炭素界面の反応 : a)加熱前、b)10分後、c)30分後、d)1時間後

3. 今後の方針

今後はより複雑な多層あるいは多相構造の境界解析に必要な要素技術を開発する。取り上げた酸化鉄の還元は鉄を作り出すことには違いないが、炭素蒸着を利用したため実際の工業的な製鉄法とは若干異なる反応系で行っている。しかしこのような工業材料のほとんどが複雑な構造を持ち、そのうちTEM解析ができていない系も多数存在する。そこで今年度はより実用に近い材料にも適用できる界面解析用試料作製法の開発に着手する。

参考文献

[1] N. Ishikawa, K. Furuya, N. Mitsuoka and T. Inami, ISIJ International 46 (2006) 1106-1107

1. 背景・目的

組織の微細化・ナノ構造化が進行するなか、ナノ領域の結晶構造や界面構造の高精度定量解析の要求が高まっている。透過電子顕微鏡は微小領域の組織観察には適するものの、構造解析の定量精度についてはX線回折には及ばない。一方、X線に代表される精密構造解析の手法は、平均構造の解析精度は高いがその構造モデルを正確に導くことが不可欠であり、そのために多くの労力を要する場合がある。

本研究では電子顕微鏡の種々の手法を活用したナノ領域の構造解析の定量化を目的とするが、平成18年度は結晶の平均構造について電子顕微鏡の分析機能を応用した構造解析の手法についての検討を行う。

近年、透過電顕での元素分布の観察精度は近年目覚ましく進歩しており、収差補正技術や電子線単色化が実用化する数年後には原子カラムごとの構成元素の識別が可能になると思われる。結晶の周期性と結晶内での元素の配置が電子顕微鏡観察だけから明らかになれば、構造モデル作成の精度・確度・効率などを飛躍的に向上させることができる。

平成18年度は、長周期積層構造あるいは長周期の変調構造を持つ金属材料をモデルとして、その周期構造の定量解析手法を検討する。そのための電子顕微鏡の側からのアプローチとして、電子顕微鏡の分析機能やHAADF-STEM(高角度環状検出器を用いた走査透過電顕のZコントラスト)像などを利用して元素を原子カラムごとに識別した像から直接周期構造モデルを構築することを試みる。

2. 研究成果

Ti-Pt系およびTi-Pd系合金のマルテンサイト相の構造について電子回折、HAADF-STEMによる観察を行った。Ti-Pt系合金は組成によって異なる長周期積層構造を持つことを明らかにし、種々の組成についてその周期構造の逆空間観察(電子回折)と、HAADF-STEM法を用いた局所的な実空間観察(Fig.1)を行い、両方のデータを用いて周期構造モデルを作成した[1]。Ti-Pd系合金については、Ti-Pt系合金の場合よりも単純な構造であるが、収差補正機能を備えた透過電顕により逆位相境界などの局所構造の直接観察に成功し、構造解析を行った[2]。これらのことにより、HAADF-STEMと電子回折を併用した長周期積層構造の積層順序の解析などには一定の目処が立った。

一方、電顕における分析機能の活用については、平成17年度末にスペクトラムイメージング機能を装備したSSD-EDS分析装置を透過電顕に付設し、種々の条件設定および改造等を行った。その結果、鉄鋼材料中のナノサイズの析出物の種類を分別して定量分析が可能な元素分布マッピングシステムがほぼ構築できた。これによる分析値は、電子回折や高分解能電顕によって構造モデルを構築する際に有効に利用することが可能となった。

3. 今後の方針

EDS分析のエネルギー分解能を現行のものより一桁向上させる新方式EDS開発が、平成18年度に文科省リーディングプロジェクトとして採択され実施している。そのプロジェクトによって電顕におけるEDS分析の精度を著しく向上させることができると考えている。今後はその成果も取り入れつつ、より高い分析精度でより正確なモデル構築の手法確立を目指す。

参考文献

[1] T.Hara, Y.Yamabe-Mitarai, E.Okunishi and H.Sawada: Crystal Structure and Stacking Sequence Determination of Martensite in Ti50Pt_xIr(50-x) Alloys by TEM and HAADF-STEM, Proc. The 16th International Microscopy Congress(2006), Vol.CD-ROM, 1649

[2] M.Matsuda, T.Hara, E.Okunishi and M.Nishida: High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy of Antiphase Boundary in Rapidly Solidified B2 Type TiPd, Phil.Mag.Lett.,87-1(2007),59-64

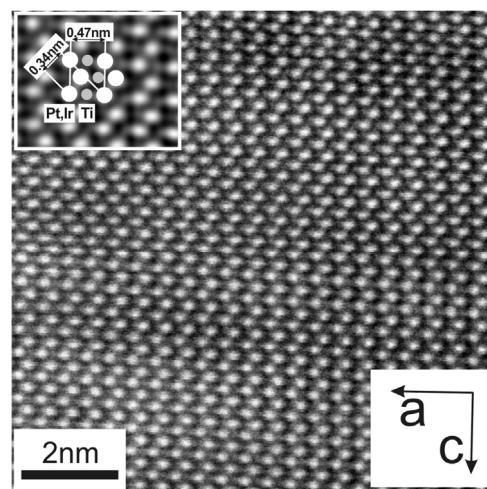


Fig. 1 HAADF-STEM image of Ti50Pt25Ir25 alloy taken with Cs-corrected STEM.

1. 背景・目的

核磁気共鳴 (NMR) 測定の感度や分解能は磁場の大きさに依存するので、より強い磁場へ対応が常に要求されてきている。我々は、NMR用の超伝導磁石としては、世界最高クラスの磁場強度を誇る 21.8 Tの超伝導磁石 (1H-NMR 930 MHz) を開発し、実用に供し始めている。さらに、先駆的な研究の一つとして、より強い磁場を発生できる水冷銅磁石 (30T級) やハイブリット磁石 (40T級) を用いた NMR測定の可能性を追求すべく実験を開始している。

高分解能固体NMRでは、試料を磁場に対して一定の傾きをもった軸上で高速回転 (MAS) させる必要があるが、既存のMAS装置では小口径ハイブリット磁石の小さな試料空間 (ϕ 3.2 mm) には収まらない。さらに、強磁場化に伴い、高周波磁場の強度が必要になるが、そのためには高周波磁場発生用のコイルを小型化し、エネルギーを投入する空間を小さくして効率を高めることが有効である。また、装置の小型化は、水冷銅磁石やハイブリット磁石といった、磁場の不均一度が大きい磁石を用いて高分解能を得るための有効な方法の一つでもある。本研究では、上述の課題の解決へ向けて、ハイブリット磁石で使用できる固体NMR用小型高性能MAS装置を開発・試作することを目標とした。

2. 研究成果

直径 2.8 mmの空間に十分余裕をもって収まる小型MAS装置の開発に成功した。図 1 にその概観を示す。軸受・回転翼等の一部の部品は日本電子 (株) 製のものを流用した。試料管の外径は 4 mm、全長は 1.7 mm、測定コイル長は 5 mmである。ハウジングについては主要部品を一体で形成し、回転軸精度が無調整で得られるように工夫されている。小型化に際しては空気流路の確保等に工夫を要した。図 2 には、駆動用空気の供給圧力と試料管の回転数との関係の測定結果を示す。日本電子製の既存MAS装置 (ϕ 4 mm) と比較して供給圧力を高めに設定しなければならない点に注意を要するが、最高回転数は 1.7 kHz に達しており、当座の使用には十分耐えられるものと判断される。[1]



図 1. 開発したMAS装置の概観

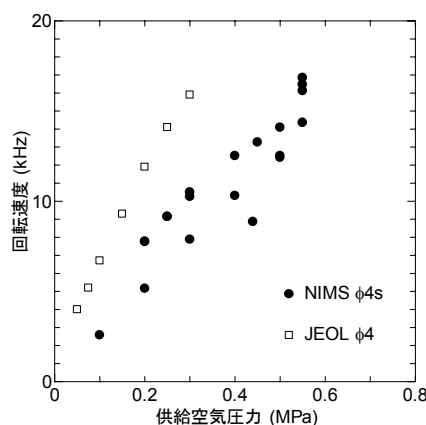


図 2. 回転速度の供給空気圧力依存性

3. 今後の方針

今回開発した小型MAS装置は、ハイブリット磁石を用いた強磁場NMR測定で活用できるばかりでなく、ST-MASといった新規なNMR測定法に有用な技術要素を含むことが示唆されているので、それらの測定への応用について検討中である。

参考文献

[1] 第 4 1/6 固体NMR・材料フォーラム講演概要集

1. 背景・目的

固体中の原子核スピン系は熱平衡状態では常磁性ですが、非平衡超偏極状態では特徴的な秩序状態が現れることがあります。例えば、代表的な化合物半導体であるインジウムリン (InP) の超偏極状態では、インジウム核スピンとリン核スピン間の偏極移動が「単一周波数」共鳴で生じることが報告されています[1]。通常、異種核スピン間の偏極移動には二重共鳴が必要であり、単一周波数というのは異例です。これは超偏極した核スピン系に核スピン間相互作用に起因する何らかの秩序状態が存在することを示唆しています。そこで、本研究では、この核スピンの秩序状態とそこに存在する核スピン間相互作用について、二重共鳴法を用いて解明します。

2. 研究成果

本研究を実施するための装置として、光ポンピングNMRと2重共鳴NMRのためのIR-X-Y（赤外光+2周波NMR）システムの開発と、関連する機器の整備を進めました。[2]これにより、50K以下の低温で化合物半導体の光ポンピングNMRと2重共鳴実験が可能となりました。

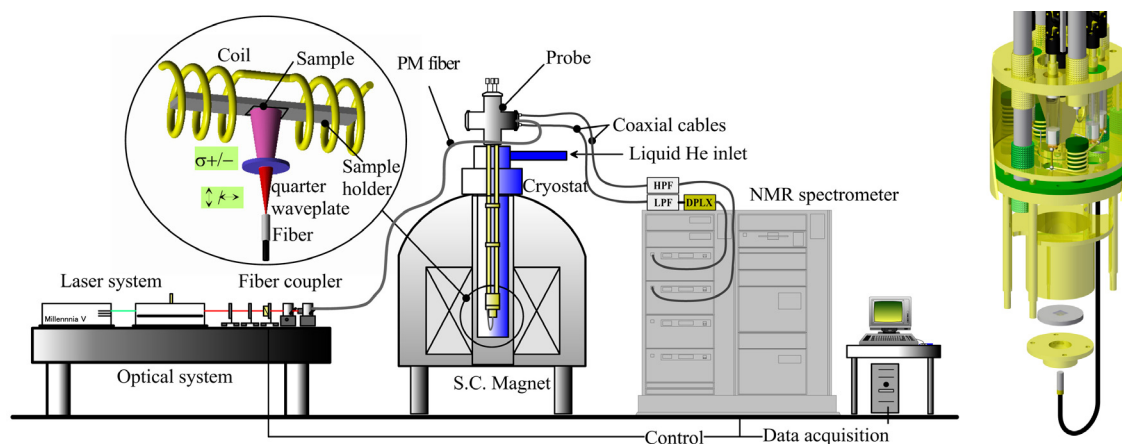


図1. システム（左）とプローブの先端部分（右）

3. 今後の方針

開発したIR-X-Yシステムを用いて、化合物半導体リン化インジウム (InP) の光ポンピング/交差分極連続実験を行います。特に、照射光の波長や偏光を変化させながら実験し、光ポンピング条件下でのリン核スピン - インジウム核スピン間の相互作用の特徴を詳しく調べる予定です。

参考文献

[1] C. A. Michal and R. Tycko, Phys. Rev. Lett., **81**, 3988 (1998).

[2] A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu, Rev. Sci. Instrum., **77**, 093904 (2006).

1. 背景・目的

NMRは本来、広い分野の物質に適用することが出来るはずであるが、実際には感度・分解能の制約から主に核スピン $I=1/2$ の双極子核に対してのみ適用されることが多い。 $I>1$ の四極子核に対しては核ゼーマン相互作用に対する四極子相互作用の2次摂動に由来する共鳴線幅が広く、従来の磁場では十分な感度と分解能を得ることが困難となっている。しかし、強磁場化によって線幅は先鋭化することができることが知られており、従来より高い磁場でのNMRが実現すれば、これまで困難であった四極子核からなる無機固体物質の構造解析が可能となると期待されている。25 T以上の定常磁場を発生することができる磁石は限られており、NIMSが所有するハイブリッド磁石は世界的にみても数少ないうちの1つである。強磁場NMRによって無機系の非晶質又はナノ物質のNMR分析が可能になり、他の分析技術では分析困難な領域を開拓できる。ハイブリッド磁石の磁場安定度を改善するために電源等インフラ設備の改造が実施されたので、ハイブリッド磁石のNMR測定に必要な装置の試作機を開発し、それを用いて電源改造の結果をNMRによって評価し、最終的にはNMRによる材料分析に応用することを目標とする研究を行っている。本研究ではハイブリッド磁石を用いたNMRに係わる開発のうち、磁場均一度・安定度をハードウェア（シムによる磁場補正）あるいはソフトウェア（データ処理上の工夫）によって向上させるための手法の模索を行う。

2. 研究成果

平成18年度は磁場の安定度をハードウェア的に抑えるための手法として、シールドの開発やアクティブシムの開発を行った。シールドをプローブに装着することによって揺らぎがNMRスペクトルの線幅に与える影響を従来の半分程度まで抑えることに成功した。また、安定度をソフトウェア的に抑えるための手法として、ピックアップコイルによる誘導起電力を補正信号とした信号処理を行った。揺らぎの効果を打ち消すようにNMR信号の処理を行うことにより早い揺らぎの影響を抑えたスペクトルを得ることができた。これらの成果を2本の論文として発表した。[1, 2]

3. 今後の方針

18年度に開発したシールドはアクティブシムによる補正信号をも吸収してしまい、シールドとアクティブシムを同時に動作させるまでには至らなかった。今後、シールドとアクティブシムを両立させるための改造を行う予定である。また、ハードウェアによる補正とソフトウェアによる補正を融合することによって、より安定した磁場を発生させるための手法探索を行う。

参考文献

[1] K. Hashi, T. Shimizu, T. Fujito, A. Goto and S. Ohki, J. Phys.:Conference, **51**, 573 (2006)

[2] T. Iijima, K. Takegoshi, K. Hashi, T. Fujito and T. Shimizu, J. Magn. Reson., **184**, 258 (2007)
