

# 研究室訪問①

## 物質表面に挑む

西川研究室

材料科学専攻

### アメリカ留学—FIMとの出会い

西川教授が現在の研究に進まれたのは、アメリカ留学で、E.W.ミューラー教授<sup>(注)</sup>に会われたのが、きっかけである。西川教授が大学を卒業されたのは、朝鮮戦争直後の不況期であったが、なんとか大阪工業大学の助手に。しかし、大学の先生は、やはり学位を持たなければと考えていたところ、たまたまミューラー教授の所へ行ってきた先輩が、それなら、ミューラー教授の研究室を勧めてくれ、思い切って行ってみることにしたそうである。

「ところが怖い先生でしてね。いや、いい先生なんです。仕事の事になると我を忘れるんです。仕事を離れると、いつもニコニコしているんですが、こっちの仕事がうまく行かなかったら、ものすごく怖い顔して怒鳴りつけるんです。はじめはびびりたけれど、むこうは一生懸命やっているんだと思ってね。そのかわり何でも手をとって教えて

くれましたね。」

そのミューラー教授が言われたことで、今も西川教授の耳に残っている言葉があるという。

「ぼくは、このミューラー先生に『お前は書くのが下手だ。一番大切なのは書くことなんだよ。』と何回も言われました。ところで、ミューラー先生は『俺もそう言われた。だけど、言われた時は、なぜそんなことばかり言われるのかと不満だった。』と言うんです。

四十歳ぐらいまでは仕事をして結果が出ればよい。ところが、四十歳以上になったら、マネジメントがはいってくるんです。その時に物事を伝えるということが、書くこととしやべることなんです。」

その点、東工大生も、話すことや書くことが下手な人が多く、将来、責任ある地位についた時、困るのではないかと西川教授は心配しておられた。

(注) Müller, Erwin, Wilhelm  
1911・6・13～ドイツ生まれ、アメリカの物理学者。FIM、アトム・プローブの発明者。

## 変化を怖がってはいけない

「多くの同級生から見るとね、お前は東工大の教授になれていなあって言うんですよ。それは、ぼくが大学時代あまり勉強しなかったのを知っているから、そんなこと言うんだけど、その人は知らないんですよ。その当時、アメリカへ行くという決断と苦勞をね。大変なリスクですよ。まあ賭けたわけですよ。まあ賭けて、今の所はうまくいったと思うんですが。その賭けるという意識が、今の東工大の学生さんにはあまりないのです。例えば、大岡山から、長津田に移るだけでもいやがるのです。変化というのを非常に怖がるのです。そういう変化を怖がるというか、嫌うということは、考え方そのものがすでに固定しているわけですよ。それだけはやめてはし

いのです。とにかく新しいものを求めて、変化を求めて、という考え方が一番大切なんですよ。」



西川教授

## 新たな顕微鏡の開発

「百聞は一見にしかず (Seeing is believing.)」というのは洋の東西を問わない。図や写真を見るほうが言葉や文章で説明されるより分かり易い場合が多い。「見る」ということによって、頭の中に描かれる像がより具体化するからである。

こうしたことは、科学技術の分野でも言える。材料科学では、X線解析等で物質の構造を調べているが、これは世論調査の結果を見るようなもので、注目すべき少数意見があったとしても、つまり、物質内の少数原子が特異な構造をもっていることも知ることではない。そこで原子の並びを直接見ながら構造解析ができる顕微鏡が求められた。

原子の見える顕微鏡として、代表的なものに電子顕微鏡がある。これには長所も多いが、次に述べるような欠点挙げられる。即ち、小さな(軽い)原子が見にくいこと、映っ

ていないこと、試料によってはその構造が高エネルギー電子によって乱されることなどである。従って多種多様の物質の原子構造を観察するためには、電子顕微鏡だけでは不十分である。つまり、電子顕微鏡とは異なった原理で原子を見る装置が必要なのである。

そういう要望に応える装置として挙げられるのが、FIM (Field Ion Microscope, 電界イオン顕微鏡)、アトムプローブ (Atom Probe)、STM (Scanning Tunneling Microscope, 走査型トンネル顕微鏡) である。これらの装置の開発を進めているのが長津田キャンパス総合理工学研究科材料科学専攻の西川研究室である。今回、西川治教授の御好意により、各装置の原理、応用、展望などについて興味深いお話を伺うことができた。

# FIM—原子の「見える」顕微鏡

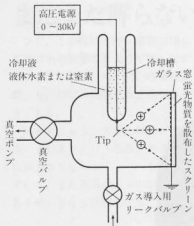


図1 FIMの基本的構造

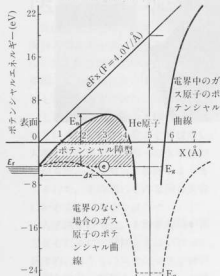


図2 金属表面に近づいたガス原子（He）のポテンシャルと電界イオン化  
Eg：原子内の電子のエネルギー単位  
EF：フェルミ・レベル

FIMの基本構造は非常に簡単である。真空容器内に試料である針状電極と、それを冷却する冷却槽とがあり、低圧（ $\sim 10^{-5}$  Torr）の不活性ガスで満たされた空間を介してスクリーンが針状電極と向かい合っている。（図1）針状電極の先端は、電解研磨<sup>（注1）</sup>と呼ばれる方法によって、曲率半径が $1000\text{\AA}$ 以下の半球面状に研磨されている。そしてこの試料である針状電極の先端の半球面が観察領域である。

曲率半径が $r$ の針状電極の先端に正電圧 $V$ が印加されると、針先端の半球面上の空間には、強さが次式で与えられる電界 $F$ が発生する。

$$F = V / \beta r$$

ここで、 $\beta$ は針の先端の形によって決まる定数で $\beta \approx 5$ である。例えば $r = 500\text{\AA}$ の針に $10\text{ (kV)}$ の電圧が印加されたとしても、 $4\text{ (V/\AA)}$ という強電界が発生する。強さ $F$ の電界では、図2のように針表面より $x\text{\AA}$ の距離に近づいたガス原子中の電子のエネルギー準位は電界のないときに比べ $eFx\text{ (eV)}$ だけ高くなり、針内のフェルミ・レベルと等しくなる。この時、針表面とガス原子との間のポテンシャル障壁<sup>（注2）</sup>が十分小さければガス原子内の電子がトンネル効果により針へ移り、ガス原子はイオ

ン化される（電界イオン化と呼ばれる現象）。

ガス原子は半球面上で一様にイオン化されるのではない。球面上には表面原子による凹凸があり、比較的突き出た原子の直上では電界は他の場所よりやや強いので、イオン化率は著しく大きくなる。このように表面原子の上でイオン化された陽イオンは直ちに正電位にある針より反発力を受けてスクリーンへ飛ぶ。この時、イオンは表面原子とスクリーン上の一点とを1対1の対応で結ぶ放射状に広がる電界線に沿って飛行するので、スクリーン上には、半球面上の表面原子の並び方が輝点として拡大投影されることになる。

（注1）研磨しようとする試料を陽極または陰極として電解液に浸すと、表面の微視的凸部が選択的に溶解し、尖い先端の針状試料が形成される。

（注2）一般に粒子間の相互作用のポテンシャルエネルギーを考えると、粒子間のある点でポテンシャルエネルギーが壁のように高くなることがあり、これをポテンシャル障壁という。電界イオン化の場合、金属表面へ移ろうとするガス中の原子が越えなければならないポテンシャルの壁で、この壁の幅と高さが充分狭いと、あたかも電子は壁の中のトンネルを通ったように移動する。このような現象をトンネル現象と呼ぶ。

## 表面から原子を順に、取り除き立体構造を解明

FIMの像として映し出されているのは表面原子である。もし表面から原子を順序良く取り除くことができれば、表面原子の下にある原子の層も観察できることになり、この操作を続けて行えば何千層にもわたって針の構造を立体的に調べることができる。

強電界により原子の層を一枚一枚はがす現象を電界蒸発と呼ぶ。図3は電界蒸発を説明するもので、表面原子Aと下地面Mとの間のポテンシ

ヤル曲線（M+A）と、Aが $n$ 値のイオンとしてMと結合した状態の両者間のポテンシャル曲線（M+A<sup>n+</sup>）が示されている。

（M<sup>n+</sup>+A<sup>n+</sup>）の状態は（M+A）に比べるとポテンシャルが高いので不安定であるが、表面に電界 $F$ がかかると、曲線（M+A）は変わらないが曲線（M<sup>n+</sup>+A<sup>n+</sup>）は原点から距離 $x$ の点において $neFx$ だけ下がり（図3の破曲線）、曲線（M+A）と交わる。このため原子Aは、A<sup>n+</sup>となって

より低いポテンシャルの( $M^+ + A^+$ )の状態に移り、 $A^+$ は直ちに正電位にある針から反発力を受け、電界線に沿って飛び去る(電界蒸発)。

電界蒸発の特長は、他の原子より突き出た表面原子から順序正しく進行することと他からエネルギーを受けずに起こること、このため表面構造を乱すこともないことである。また、針の電位を制御すると、蒸発率を1時間当たり1原子層以下から、1秒間で $10^9$ 層以上まで幅広く変えられるので、イオン源として注目されている。

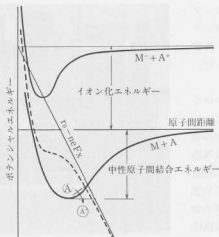


図3 ポテンシャルエネルギー

## 取り除いた原子を個々に識別

FIMに質量分析器を組み合わせた電界蒸発した表面原子のイオンを逐一分析するのが、アトム・プローブである。

アトム・プローブは質量分析器の違いによって、いくつかの種類に分けられる。現在最も普及しており、西川研究室でも研究されているのが飛行時間型である。(図4)

FIMで分析したい試料表面の領域が観察されると、針を旋回してその領域をスクリーンの中央に開けられた直径数ミリメートルの探査孔にあわせる。その状態で針に高電圧のパルスをかけると、試料表面の原子

が瞬時に電界蒸発し、探査孔を通じて質量分析器の飛行空間にはいる。原子は約3メートルの飛行空間を飛んだのち、終端のイオン検出器によって検出される。電子タイマーによって蒸発時から検出時までの飛行時間 $t$ が測定され、次式により原子質量 $M$ が求められる。

$$M/n = 2eV_0 t^2 / \ell^2$$

( $n$ : イオン価数  $V_0$ : 印加電圧  
 $\ell$ : 飛行距離  $e$ : 単位電荷)

表面原子は、高電圧パルス印加中の、ある瞬間において蒸発するのでパルス幅は数ナノ秒と短くし蒸発時刻の誤差を小さくする必要がある。

ところが、いくつかのイオンは十分に加速される前にパルスが終わってしまい、低速のまま飛行空間に入ってしまう。このような原子は飛行時間 $t$ が大きくなるため見かけの質量が大きくなる。こうしたイオンのエネルギーのばらつきを補正するのが、 $163^\circ$ 偏向電極である。

偏向電極間では、高速イオンは外側を通り、低速イオンは内側を飛行するので、同一質量の原子はすべて同一飛行時間でイオン検出器に入射することになり、質量のずれはなくなる。

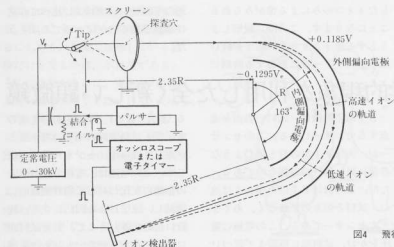


図4 飛行時間型アトム・プローブ

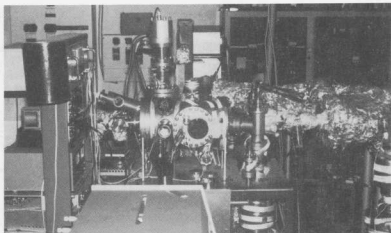
この飛行時間型アトム・プローブによって、ヒ化ガリウムの表面にアルミニウムを蒸着した試料を、実際に分析しているところを見学した。

(写真)

分析結果にみられる特徴について西川教授は次のように説明した。

「ヒ化ガリウム上にアルミを蒸着すると、表面から原子が順次電界蒸発するのだから、最初にアルミが検出されるはずなのだが、まずガリウムが出てきます。これはヒ化ガリウム中のガリウムとアルミとの置換反応によりガリウムが遊離し、これが表面に出てくるからで、このためアルミはガリウムの下になるのです」

半導体素子の回路を構成する各材



ヒ化ガリウムを分析中のアトム・プローブ

料が、境界面でどのような状態で存在するのかは、その状態によって素子の性能が大きく変わってくるので

重要な問題となっている。こうした問題を解決する基礎データを提供しようというわけである。

## 特定原子の分布が一目でわかる

FIMのスクリーンをイオン検出器の機能を持つものに変えると、FIMは映像型アトム・プローブとなる。

この映像型アトム・プローブについて西川教授は次のように述べた。

「飛行時間型アトム・プローブでは、イオンは3m程飛んでいるが、映像型では飛び距離は11.8cmと短かく、飛行時間も短いのが特徴です。この短い時間内である原子の飛行時間に合わせて、スクリーンに瞬間的にパルス電圧をかけて励起すると、スクリーンが励起している間に入射したイオンのみによる像がみられることになります。この時、観察しようとする原子よりも重い原子や軽い原子がスクリーンに到着する時刻に

はスクリーンは励起されていないのでこれらの原子による像は見えません。

映像型では、イオンの飛行距離が短いので、質量分解能は低いのですが、長所は、試料である針の先端の半球面上にどの原子がどのように分布しているのかを一目で見せてくれることです。例えば結晶粒<sup>(1)</sup>と結晶粒の境界に炭素原子が集まっているのが見えるのです。

映像型のイオン検出器は、カーブド・シェブロンといい、針先を中心とする球面の一部になっている。普通の平面状シェブロンに比べて非常に高価であるのが泣き所であるようだ。

(注)普通、金属は結晶化しているが、大きく成長せず、小さな結晶粒の塊となっている。この一つ一つの粒を結晶粒という。

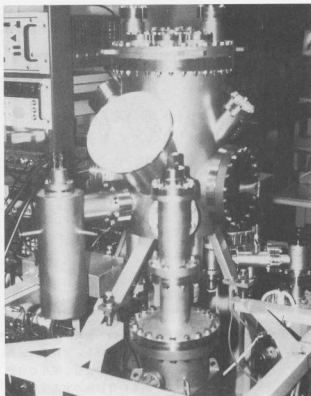
## 量子力学的現象を利用した全く新しい顕微鏡

STMの特徴は、試料の表面を走査するセンサーにある。このセンサーが、実はFIMの針と同じような非常に鋭い針状の電極なのである。ただ、この針はFIMの場合とは違い、試料そのものではなく、あくまでもセンサーである。この電極に電圧をかけ、試料面に極限まで近づけ

る(数Åぐらい)。すると針の先端の電子雲と試料表面の原子の電子雲とが重なり合って、トンネル電流が生じる。この電流は、電極と試料面との距離の変化に対して指数関数的に増減し、原子による凹凸にさえ、鋭敏に反応する。そこで、針を試料面に沿って走査させるとトンネル電流

の増減から表面原子の配列が分ることになる。しかし、トンネル電流を直接記録したのでは、針が表面から離れすぎたり、近づきすぎたりすることがあるので、検出したトンネル電流をフィードバックし、針の先端と試料表面との距離が一定となるようにする。そして針の上下の変位をコンピュータ処理によってCRTやプロッターに描き出す。これを平行線状に何回も走査すれば表面の形状が3次元的に描き出されることになる。

STMは日本では研究開発が始まったばかりで、西川研究室でもSTMに着手してまだ実質3ヶ月ほどである。しかし、すでに5月の連休直前に金表面の走査に成功している。まだ原子の像をとるに至ってはいないが、STMは他のいくつかの研究機関でも開発が進められているので、どこが最初に原子をとらえるか競争状態にある。



STM

## 注目を浴びているSTM—応用に期待

STMは、原子が見えるだけでなく、試料を破壊しないという特性があるため、生物工学などで遺伝子などの観察に使えるのではないかという期待が高まっている。このことについて西川教授は、こんな話をしてくれた。

「春の応用物理学会では、STMの研究発表があったが、大変な盛況で入れない人が出るくらい、たくさん人が集まった。企業の人だと思うが、スライドの一枚一枚をカメラで撮影していくんです。撮ってもしょうがないと思うんだけど。(それくら

いSTMが注目されている)」

だが、このSTMへの期待が現実となるためには、STMの機能をさらに向上させる必要がある。

西川教授は、「DNAならDNAのmoleculeの形がきれいにわかるようになって、しかも、そこに出てくる原子が、これは違う(種類の)原子だとわかれば、それはものすごく売れるでしょうね。そこまで行くかどうかですね。」と、おっしゃる。

STMの研究は、これからが正念場であると言えそうだ。