

理想系から現実系へ、 可視化さらにオペランド放射光解析へ

尾嶋

正治

東京大学 名誉教授
東京大学放射光連携研究機構
工学博士

1 はじめに

日本が得意とする「ものづくり」「ナノテク」を支えているのは、正確な分析・解析・計測技術である。より高速に、より小さく、より軽く、より多機能に、という機能面での性能を追求し、日本ならではの高い付加価値を持った製品の開発に、今や(1)高性能の分析・解析と(2)理論計算(第一原理計算、シミュレーション)は欠かせないものとなっている。すなわち、新しい原理の発見から製品化に至るプロセスや開発期間を出来るだけ短くし、かつ研究開発投資効率を向上させる、ことが競争力の源になりつつある。

私は NTT 研究所で長年、半導体表面・界面の分析・解析の研究を行ってきた。1981年に米国スタンフォード大学放射光研究所(SSRL)で放射光を使った光電子分光法の研究を行い、1982年から KEK 放射光実験施設(PF)で NTT ビームラインの建設、表面・界面分析の研究を開始して以来、放射光の持つ優れた特徴を活かした高分解能分析・解析を目指して研究を行ってきたが、常に目標としてきたのは「well-defined な表面の分析に留まるのではなく、デバイス特性を支配する界面の電子状態解析を」であった。つまり、機能や電気特性を支配する要因を解明して、デバイス特性向上にフィードバックできなければ意味が無い、と考えてきた。機能は物質の構造と電子状態によって支配されており、原子構造は硬 X 線による回折(diffraction)で、また電子状態は軟 X 線を使った電子分光(spectroscopy)で明らかにすることができる。放射光は大いに威力を発揮してきた。

しかし、最近は半導体のような理想的な結晶を対象にする研究から、ゴムなどのソフトマテリアル、燃料電池触媒のようなナノ粒子、Li イオン電池のような電解質溶液と電極との界面、などなど、不均一系の試料を実環境でそのまま測定する、可視化する、ことが強く求められるようになってきている。すなわち、「理想系から現実系へ」、「干乾びたスルメではなく泳ぐイカを見る」であり、放射光利用解析も、今やオペランド分析・解析が問われているのである。

2 分析・解析の高分解能化

「求められる究極の分析法とは何か？」を自問してみると、マクロな機能、物性を支配している要因をナノ領域、あるいは原子レベルで解明する手段、可視化する手法、であることに気づく。そのためには原子レベル、ナノレベルの空間分解能(解像度)が必要であり、相転移や化学反応など高速の現象、ダイナミクスを追うためにはナノ秒、ピコ秒、フェムト秒の時間分解能が必要になり、超伝導など物性の違いを解明するには meV オーダのエネルギー分解能(電子状態識別能)が必要になる。放射光研究を始めた 34 年前を思い起こせばこの 3 種類の分解能だけでも隔世の感があるほど大きな進歩をしてきた。これは一重にプローブ(電子線、短針、放射光、イオンビーム、中性子線など)の進歩と検出器(二次元検出器など)の進歩、そしてコンピュータ、理論計算の進歩によるところが大きい。

しかし、これだけ進歩してもまだ機能支配要因の可視化には至っていない。おそらく今後 30 年間で分析技術は過去 30 年間の進歩を上回って進歩すると思われる。その 1 つの方向が「見えないものの可視化」であろう。物理分析、化学分析を高度化すれば物質の構造、組成、微量不純物が分かるが、電気特性を支配する点欠陥はまだ可視化できていない。昨年ノーベル賞を受賞した青色 LED で気を吐いた(?) GaN という結晶は、最初の頃は欠陥が多すぎてとても光らないだろう、と言われていたが、実は GaN 中の多くの欠陥が電気的に不活性であったため、世界を変えるほどの大ヒットとなった。赤崎先生たちの先見の明には大いに敬服するが、電気特性を支配する欠陥のみを可視化できていればもっと開発は加速されたとも言える。ある電気メーカの研究者が文部科学省の WG で「見えないもの(欠陥など)を見たい、デバイス界面の電子状態を解明したい。すなわち、電荷分布、微細化学結合、孤立原子、固定電荷、界面準位、空孔などを直接見たい」と発表されていた。放射光などの分析手法の感度・分解能向上と数値解析による補完でこれらの見えないものが徐々に見えるようになりつつある。

3 動作中オペランド分析・解析

しかし、構造や電子状態はモデル試料と実際の系（デバイス）、さらに動作している状態では微妙に異なっている。この違いが大事である。実際に機能している（働いている）のは単結晶表面ではなく、電極/半導体の界面やナノ粒子の担持触媒表面である。特に電気化学反応では気・液・固の三相界面が重要である。

動作している環境下で解析するオペランド (*operando*) 分析・解析はまさにこれから必要とされる技術である。透過率の高い硬 X 線では動作中 X 線回折（小角散乱も含む）や XAFS（X 線吸収微細構造）で燃料電池やリチウムイオン電池の動作中解析が行われており、光電子の脱出深さが 10-20 nm と長い硬 X 線光電子分光で半導体 FET（電界効果トランジスタ）の動作中解析が行われている。また、表面増強赤外吸収分光による電極と電解質溶液との固液界面の解析、透過型電子顕微鏡内でのリチウムイオン電池のオペランド観察などが行われている。

これに対して我々は電子状態を調べるのに最適な軟 X 線を使ったオペランド観察を行っている。具体的には、SPring-8 に建設した東京大学専用ビームラインにおいて 3 次元ナノ ESCA 装置を開発し、半導体パラメータアナライザで有機 FET やグラフェン FET の FET 特性 ($I_{DS}-V_{DS}$) を測定しながら 70 nm の放射光ナノビームで光電子分光測定を行い、チャンネル領域内電位分布、ディラックポイントのシフトなどを解析している。また、図 1 に示す軟 X 線発光分光装置を開発し、図中のミニ燃料電池で発電中の正極触媒の状態（価電子帯, HOMO）を調べたり^{1, 2)}、充放電中のリチウムイオン電池の正極電子状態 (Fe や Co の価数変化) を調べているが、乾いた触媒を見ただけでは得られない新しい知見が続々と得られている。

しかし、デバイス側からの要求は年々厳しくなっており、オペランドでかつ高い分解能が求められている。不揮発メモリを例にとると、10-20 nm 直径の MTJ（磁気トンネル接合）で数 100 ピコ秒のスイッチングをねらった素子の研究が進められており、そこでは 1 nm 空間分解能、1 ps 時間分解能で realtime な磁気イメージングが求められている。

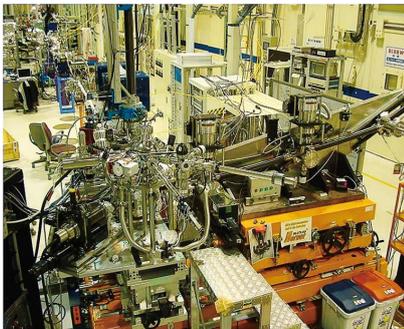
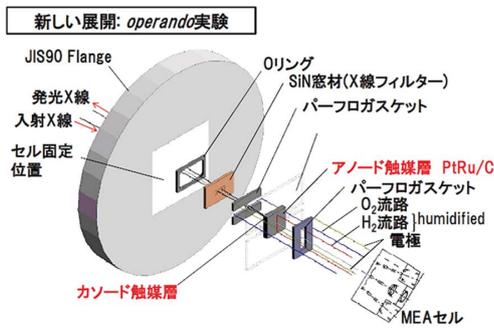


図 1 SPring-8 東京大学放射光アウトステーション BL07LSU に設置した超高分解能軟 X 線発光分光装置と燃料電池発電中分析用ミニセル



4 まとめ

HDD 用巨大磁気抵抗素子や青色 LED の例を見るまでもなく、真に革新的な製品は真に革新的なサイエンス、テクノロジーからしか生まれない。その基礎を支えているものは革新的な分析・解析技術である。多くの課題を抱える日本が生きる道は課題解決先進国を目指すことにあり、そのポイントは課題の本質（見えないもの）を見ることである。「見えるものは作れる」と言われるように、分析・解析に寄せられる期待は大きく、責任は重い。

放射光は、高エネルギー加速器に居候していた第 1 世代（東大原子核研究所 INS リングなど）、放射光専用リングで思い切り放射光を使う第 2 世代（KEK-PF など）、そしてもっと高輝度な放射光が利用できる第 3 世代（SPring-8 など）へと発展してきて、今やコヒーレントな X 線で、かつ時間分解が可能な第 4 世代（SACLA と LCLS）が実現している。「機能を支配する見えないものを見る」ことが夢ではなくなる時代がすぐそこまで来ている。



略歴

- 1972年 東京大学工学部工業化学科卒業
- 1974年 東京大学大学院工学系研究科合成化学専攻修士課程修了
- 1974年 日本電信電話公社（現NTT）武蔵野電気通信研究所入社
- 1981年 スタンフォード大学電気工学科客員研究員（1981.10-1982.9）
- 1984年 工学博士（東京大学）
- 1995年 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻教授
- 2006年 東京大学放射光連携研究機構・機構長
- 2013年 東京大学名誉教授、東京大学放射光連携研究機構・特任教授
- 2014年 東京大学放射光連携研究機構・特任研究員

主な要職・受賞歴

- 2008年 日本表面科学会学会賞
- 2009年 応用物理学会フェロー
- 2009年 日本放射光学会会長（2年間）
- 2011年 米国電気化学会 ECS Best paper Award
- 2012年 日本化学会副会長（2年間）
- 2013年 日本化学会筆頭副会長（1年間）
- 2013年 日本表面科学会会長（2年間）
- 2014年 文部科学大臣表彰科学技術賞研究部門

参考文献

- 1) 尾嶋正治, 2013年8月27日日刊工業新聞1面「東大、鉄の役割解明: 燃料電池の炭素触媒」
- 2) Electrochemistry Communications 35, 57-60 (2013).