

氏名	阿南 義弘
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第 2860 号
学位授与年月日	平成 30年 3月 23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	

分析電子顕微鏡用の軽元素対応高感度波長分散型 X 線分光装置に関する研究

主査	筑波大学教授	博士(工学)	藤田淳一
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	櫻井岳暁
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	牧村哲也
副査	筑波大学教授(連係大学院)	理学博士	関口隆史

論 文 の 要 旨

本論文は、二次電池、高性能磁石、半導体素子など、近年発展の著しい環境エネルギー・電子情報材料の研究に必要な、B, Li などの軽元素の分析技術として、電子顕微鏡に装着する波長分散型 X 線分光装置(WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)の開発をまとめたものである。超高性能 Li イオン二次電池や半導体微細構造制御に Li や B の空間分布や定量化は欠かせないが、軽元素分布の状況を直接可視化し計測するのは非常に困難であり技術開発の障壁となっている。この論文で述べられている Li イオンの空間分布や定量化技術が、超高性能 Li イオン電池開発を根底から支える重要な基盤技術となる。

電子顕微鏡用には、既にエネルギー分散型や波長分散型の X 線分析装置はあるものの、エネルギー分解能や検出効率が不十分であり、高空間分解能で軽元素の分析をするには不十分であった。特に Li の検出では Be ウィンドウが使えず真空一貫で検出系を構成する必要があり、その場合特性 X 線の収量を増やす必要があった。本論文ではこの問題を解決するために、軽元素専用の X 線光学系を導入した WDS 装置を開発している。本論文で特に工夫したのは、キャピラリを集合体化した短焦点 X 線集光レンズと Mo/Si 多層膜分光素子を軽元素検出に特化するよう独自のアイデアに基づき設計した点にある。これを電子顕微鏡に導入した結果、検出立体角を従来の 0.04 Sr から 1.9 Sr に大幅に改善し、分光素子まで含めた光学系全体で信号強度を従来比約 20 倍、最小検出感度を 1 桁以上向上させることに成功している。

論文では、材料分析への応用として、半導体 Si 中の B の分布や鉄鋼中の微量 B の分析結果(4章)、LiAl, LiF 中の Li の検出(5章)についてまとめている。B では、走査型透過電顕に取り付けた装置において Si 薄膜中の B ドーパントとして、2.4 nm の空間分解能で最小検出感度 0.3 at%(市販品では 5 at%以上)、走査電顕に取り付けた装置では、バルク鉄鋼材料中の添加 B として、370 nm の空間分解能で最小検出感度 0.008 at%(従来比 1 桁以上改善)を実現した。Li では、LiAl 中の Li を 25 nm の空間分解能で Li を検出し、最小検出感度は 8.4 at%であった。これらの性能は、NdFeB 磁石中の B の偏析や LiCoO₂ に代表される高性能二次電池材料内部の Li の挙動解析に用いるのに十分であり、実材料への応用が期待されるものである。

審 査 の 要 旨

電池材料、半導体素子の高性能化は軽元素が大きな役割を担っており、空間分布の高感度検出や定量化は、デバイス性能を阻害する要因を突き止め、高性能化するのに役立つ。本論文は、電子顕微鏡による軽元素検出に焦点を絞り、X 線光学系を独自設計により高感度化した。X 線集光レンズの短焦点化とキャピラリー形状などの工夫による検出効率の拡大、軽元素検出に合わせた分光素子の再設計により、検出感度を大幅に改善した。その結果、B の検出では一桁以上最小検出感度を向上させ、過去困難と考えられていた Li の信号検出にも成功している。最近、進展が著しい半導体検出器と組み合わせれば、さらなる改善も期待できる。今後のエネルギー材料開発に広く貢献する技術開発であり、この点高く評価できる。

[結論]

平成 30 年 2 月 16 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において、審査委員全員の出席のもと、本論文について著者に説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。