レーザーアトムプローブによるナノ組織解析

大久保 忠 勝*

物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究拠点 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

(2018 年 8 月 21 日受付 ; 2018 年 9 月 28 日掲載決定)

Nanostructure Analysis by Laser Assisted Atom Probe Tomography

Tadakatsu OHKUBO*

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

(Received August 21, 2018 ; Accepted September 28, 2018)

Microstructures of materials and devices greatly influence the mechanical, electrical, magnetic, and other properties. In order to improve such properties, it is very important to understand the relationship between the microstructure and the properties. Atom probe tomography is a technique which can identify the position of individual atoms and can display the results as 3D tomography. Also, the atomic species are identified based on the time-of-flight measurement. Therefore, all the elements from hydrogen can be analyzed. Although there are several theoretical limitations of this method, the application area is spreading by complementing with other methods such as SEM, TEM and so on. In this paper, the principle and the limitations of the laser assisted atom probe tomography, efforts to improve performance, influence of measuring conditions such as laser wavelength and intensity, and examples of typical application are shown.

KEYWORDS : atom probe, nanocharacterization, laser, field evaporation

1. は じ め に

材料, デバイスの微細組織はその機械的, 電気的, 磁気的等の機能性の発現に大きく影響しており, 特性向上を目指す上で, その微細組織を解析し, 特性との関連性を理解することは非常に重要である。微細組織の解析においては, 必要に応じてミクロスケールから原子スケールのマルチスケールまで, 多面的に観察, 解析することが求められており, 走査型電子顕微鏡 (SEM), (走査型) 透過型電子顕微鏡 ((S)TEM) は, その性能の向上, 多機能化によって, 微細組織解析の重要な手法として活躍している。しかしながら, これらの手法では, H, Li, B 等の軽元素の解析は容易ではない。また, TEM では, 基本的には薄膜化した試料に電子線を透過して構造情報, 化学的情報を得るために, 対象とする組織が試料厚さよりも小さい場合には, 解析が困難となる。一方, ア

トムプローブ法は, 個々の原子の位置と種類を同定し, 3D トモグラフィとして表示することが可能なナノ組織解析手法であり, その元素同定は飛行時間測定法によるものである。後述するような原理的制約はあるものの, SEM, TEM 等の手法と補完しあうことで, その活躍の場は広がってきている。

本稿では, レーザーアトムプローブの基礎として, その開発の歴史と動作原理, 原理的な制約, 性能向上への取り組み, レーザーの波長, パルス幅や強度など測定条件の影響, 典型的な応用例を紹介する。

2. レーザーアトムプローブの基礎

2.1 開発の歴史と動作原理

超高真空中においた針状試料を冷凍機で数 10 K まで冷却し, 数 kV 程度の高電圧を印加し, 僅かな He, Ne 等のガス (イメージングガス) を導入すると, 針状試料先端の試料最表面で, 特に表面に突き出た原子直上に生

* E-mail : OHKUBO.Tadakatsu@nims.go.jp

じる高電界によって、イメージングガスがイオン化する。イオン化したイメージングガスは試料先端を取り囲む電位勾配によって、試料表面に垂直な方向に向かって飛行するので、その先に蛍光板を配置（現在は増幅のためマイクロチャンネルプレート（MCP）を蛍光板の前面に配置）すると、イオン照射によって蛍光板が発光する。これが電界イオン顕微鏡（FIM）¹⁾の原理である。このFIMの倍率は、針状試料先端の曲率半径と、針先端から蛍光板までの距離の比率で単純に決まり、例えば50 nmの曲率半径で、10 cmの飛行距離の場合には、原子が分離できる200万倍という倍率を、レンズを用いることなく達成できる。

FIMでは、表面原子の分布を直視することは可能であるが、元素の同定は不可能で、これを可能にしたのがアトムプローブ法である。試料に印加した一定の高電圧 V に加えて、電圧パルス ΔV を印加し、その瞬間に丁度イオン化が起きるような条件に設定する。ここで、電圧パルスをトリガーとし、イオン到達によってMCPに電流が流れるまでの時間を測定することにより、イオンの飛行時間 t を測定する。イオン化の際のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの保存則から、飛行距離 L 、電荷 e とすると

$$m/n = -2e(V + \Delta V)(t/L)^2 \quad (1)$$

という簡単な式が成り立つので、この式から質量 m 価数 n 比が求められ、元素の同定ができる。当初は、プローブホールという穴を通過したイオンだけを検出し、深さ方向の元素プロファイルを得る一次元アトムプローブが発明された²⁾。その後、検出器として、飛行時間に加えて二次元の位置を同定する機能が追加された三次元アトムプローブ（3DAP）（あるいはアトムプローブトモグラフィ（APT））が開発され³⁾、数社から商用機も登場した。

一方、一次元アトムプローブで、電圧パルスの代わりにレーザーパルスを用いる試みは1980年代からあった⁴⁾が、当時のレーザーでは実用的にデータ取得は困難で長く忘れ去られた存在であった。2000年を過ぎてから、当グループは進歩したレーザーを活用すれば半導体、絶縁体解析に期待できるのではと考え、レーザーアトムプローブ開発の構想を進めていたが、2004年には、共同研究先でもあったルーアン大学のグループがフェムト秒レーザーを用いて、三次元原子マップの取得が可能であることを実証した⁵⁾。我々も少し遅れてレーザーアトムプローブを独自に開発し、2009年には、紫外光波長のフェムト秒レーザーを用いることで、それまでは薄膜でしか成功していなかった絶縁体の解析を、Fig. 1に

Fig. 1. (color online). Atom maps of Mg, Al and Y obtained from zirconia/spinel nanocomposite ceramics. (a) Concentration depth profiles calculated from the selected volumes A and B. Reproduced from ref. 6, with permission from Elsevier.

示すようにバルク材料でも可能であることを実証した⁶⁾。この結果は、短波長レーザーが半導体、絶縁体解析に有効であることを示すもので、アトムプローブの応用範囲の拡大に貢献した^{7, 8)}。

2.2 測定条件の影響

レーザーアトムプローブでは、使用するレーザーの波長、パルス幅、強度、繰り返し周波数等が測定結果に影響することが知られている⁷⁾。

レーザーアトムプローブのレーザー波長としては、一般的に基本波としてよく使われている波長1000 nm程度の近赤外光、その二倍波（波長1/2）、三倍波（波長1/3）である可視光、紫外光が使用されてきた。前述のように、波長の影響は大きく、短波長化は、これまで解析不可能だった絶縁体解析を可能にするという劇的で重要な効果があった。必要な波長は、対象とする試料に応じて、例えば金属のみであれば可視光で良いが、半導体、絶縁体解析が必要な場合には、紫外光を選択する必要がある。短波長化には非線形光学結晶による高調波変換技術が使われ、短波長化によって強度が減少するために、高エネルギーレーザーの使用や、ビームをより小さく収束させる必要がある。再生増幅器を有する高エネルギーレーザーを使用する場合には、レーザーのスポットサイズが100 μm 程度でも、イオン化が可能になる。ただし、試料への照射領域が大きくなると、熱の影響が増加する傾向があり、この熱励起効果を低減するために、パルス幅が短いフェムト秒レーザーを使用することが望ましい。一方、エネルギーの小さなレーザーでも、スポットサイズを数 μm まで絞り込むことで、イオン化が可能になるが、この場合には、常に試料先端の最適な領域に照射するため、レーザーの位置合わせ、試料の振動対策が重要となる。

Fig. 2. (color online). Atom probe mass spectra taken from a ZrCuAg metallic glass using ultrashort pulse of wavelengths of 343, 525 and 1030 nm. Adopted from ref. 8, with permission from Elsevier.

レーザー照射起因のイオン化現象に対する波長の影響については、金属材料の場合のマススペクトルの変化 (Fig. 2)⁸⁾や、W の測定において紫外光レーザーでは格子縞が明瞭に確認できるが近赤外レーザーでは不明瞭になることなどから、試料先端部の温度が上昇しているものと思われ、レーザー照射による熱励起が重要な役割を果たしているものと考えられる。一方、絶縁体に対しては、熱の影響に加えて、レーザー照射によって FIM 像の拡大率の変化や飛行時間の変化 (Fig. 3) から、レーザー照射時に若干電導率が増加することが示唆され⁹⁾、理論的な検討からも、レーザー照射による電子励起によって正孔が形成され、それが試料先端に蓄積することによって電界蒸発の閾値が低下するという説明がなされ^{10, 11)}、現象の理解も進んだ。

一方、パルス幅については、波長ほど影響は小さくなく、ナノ秒レーザーを用いた実験でもデータの取得は可能であった。ただし、パルス幅が大きいほど熱励起の影響が大きくなり、空間分解能の低下をもたらすので、できるだけパルス幅の短いレーザーを使うことが望ましい。最新の商用機では、ピコ秒の紫外光レーザーが使われているが、フェムト秒レーザーの熱励起が小さいという優位性については、引き続き検討していく必要があると思われる。

レーザーの強度は、対象とする試料に応じて最適化する必要があるが、組成が既知の標準試料を測定すると、強度が小さすぎても、大きすぎても組成のずれが生じるので、定量性が重要である場合には、事前に最適条件を探しておく必要がある。

繰り返し周波数については、早い方がデータ収集が高速になる利点があるが、熱励起の影響が増大するので注

Fig. 3. (color online). Mass spectra of Mg^{2+} peaks detected under various UV laser power. The inset shows $^{24}Mg^{2+}$ enlarged peaks. Adopted from ref. 9, with permission from Elsevier.

意が必要である。一方で、繰り返し周波数を小さくすると、熱励起の影響は小さくなるものの、パルス照射をしていないタイミングで、DC 電圧起因のランダムなイオン化によって、バックグラウンドノイズ (DC ノイズ) が増加する。従って、試料に応じて、レーザー強度と同様に繰り返し周波数についても最適条件の検討が必要になってくる。

また、測定時の試料温度は、電圧パルスの場合には、試料破壊の頻度を低減するために、50 K 程度で使用するが多かったが、レーザーパルスの場合には、試料破壊頻度が、電圧パルスに比べて大幅に低減したことから、20～30 K 程度の低温での測定が一般的である。

2.3 原理的な制約と性能向上への取り組み

現在、アトムプローブの位置敏感型検出器としては、ディレイライン型検出器¹²⁾が使用されている。これは、検出面に MCP を配置し、イオン照射箇所二次電子を生じさせ、背面に位置するディレイライン検出器の導線に電子が伝播し、導線の両端までの到着時間の差によって位置を決定するものである。二層と三層に導線が巻かれたタイプがあるが、これらによって 2 次元の位置決めが可能で、三層タイプでは時間分解能が向上している。ここで重要なのは MCP の開口率である。MCP は円柱状の穴 (チャンネル) が 2 次元に最密に並んでおり、そのチャンネル内壁にイオンが入射した場合には増幅された二次電子を得るが、チャンネルの縁に入射したイオンは検出できない。このチャンネル開口部面積の有効面積に対する比率が開口率であり、通常 60% 程度であった。また、検出器上の近接点にほぼ同時にイオンが到着した場合には、ディレイライン型検出器の性質上、それらを

区別できない等の他の要因もあって、直線飛行型のアトムプローブ装置としての検出効率は50%程度が上限であった。さらに、イオン軌道を曲げてエネルギー分解能を向上させるエネルギー補償型アトムプローブでは、リフレクトロンの入口と出口に電界を形成するためのメッシュが配置してあるため、さらに30%程度まで検出効率は低下する。すなわち、アトムプローブではイオン化された全ての原子を検出できるわけではなく、低い検出効率では微細な元素偏析を見逃す可能性があったので、検出効率の向上は、真の組織を再現するために強く求められていた。近年、浜松ホトニクス社では、MCPのチャンネル入り口の形状を漏斗状にしたファンネル型MCPを開発し、これにより開口率は、90%にまで向上した。最新の商用アトムプローブ装置では検出効率が80%程度まで向上しており、このファンネル型MCPを使用しているものと推察される。

このディレイライン型検出器では、前述のように、MCPに到達した時間から m/n を同定しているが、現状では、例えば二価のシリコン($^{28}\text{Si}^{++}$)と一価の窒素($^{14}\text{N}^+$)や、 $^{16}\text{O}_2^{++}$ と $^{16}\text{O}^+$ では m/n が重なるために区別が困難である。このようなピークの重なりは定量性を損なうので、これらを分離できる方法が求められている。CAMECAのThomas F. Kellyらは、超伝導検出器¹³⁾を用いて飛行時間とともにイオンの運動量を検出し、これらを分離可能にするとともに、検出効率100%の検出器の実現を提唱しており、今後の進展を期待したい。

アトムプローブの空間分解能については、測定方向では原子面を分離できる分解能を有するものの、その横方向では、原子間距離程度の誤差が生じる。この誤差の主たる要因は、試料表面原子がイオン化する際に、周辺原子の配置により局所的な電界分布に揺らぎが生じていることに起因しており、飛行方向が表面に対して垂直方向から横方向にずれるためであると考えられる。また、最表面に原子が露出した際に、バルク内部の状態と異なり位置の緩和も生じていると思われる。いずれにしても、このような空間分解能の制約は原理的に避けがたく、検出効率が100%で無いことと合わせて、これがアトムプローブの限界であると認識した上で、構造の決定には、例えば(S)TEM観察等を併用することが非常に重要である。

アトムプローブの生データは、個々の原子の二次元の位置情報、飛行時間、検出時の電圧等であるので、これを順番に深さ方向に並べて、三次元に再構築する必要がある。この再構築にはいくつかの方法があり、例えば、印加電圧を使用する方法は簡便であり、一般的によく使用される。測定時の印加電圧は、検出レートを一定に保

つように通常制御するが、試料の曲率半径が大きくなると電界強度が低下し、検出レートが低下するので、印加電圧が増加する。すなわち、印加電圧値から、試料のおおよその直径を見積もることが可能となり、これを再構築時の参照データとして使用している。また、格子面が観察可能な場合には、再構築された格子面間隔が想定される間隔になっているか、格子面が曲がっていないかを確認する。さらに、得られた原子の数密度は妥当なものか等を見極めながら、多くのパラメータを調整する必要があるが容易ではない。この再構築の任意性を低減するために、測定前の試料を(S)TEMで観察し、内部組織の分布を参照する¹⁴⁾。あるいは、SEMで測定前の試料形状を観察し、再構築時の参照データとして使用するというような方法は、それほど難しいことではないので、活用する価値は十分にある。

3. レーザーアトムプローブの応用

我々は、レーザーアトムプローブの開発とともに、これまで様々な材料のナノ組織解析を行ってきた。ここでは、そのいくつかの例を紹介する。

3.1 磁性材料

電圧パルスを用いたアトムプローブでは、パルス印加時に電界応力が試料先端に瞬間的に付加され、これによって試料破壊の頻度が高確率で発生していた。特に、粒界や、薄膜試料の異相界面等で破壊しやすく、試料によってはデータ取得が極めて困難である場合もあった。レーザーアトムプローブでは、電界応力の増大が無いために、試料破壊頻度が低減され、測定歩留まりが大きく向上し、例えば粒界相の解析に大きな役割を果たした。

ネオジム磁石に代表される希土類永久磁石は、ハイブリッド、電気自動車のモーターや、ハードディスクのヘッド駆動、風力発電機の中で使用されており、その高特小型化には、磁石の高性能化、すなわち磁化の低下を抑制しつつ保磁力を向上させる必要がある。この磁石の保磁力は、その微細組織に大きく依存しており、特に粒界の役割を理解することが重要である。一般的に使用されている焼結磁石では、数 μm の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の粒を厚さ数 nm のNdリッチ粒界相が取り囲んでいることが知られており、従来、この粒界相は非磁性であると考えられていた。我々は、この粒界相をレーザーアトムプローブで解析し(Fig. 4)、その組成を明らかにするとともに、モデル薄膜実験から、この粒界相が軟磁性であることを示唆した¹⁵⁾。その後、他の解析手法でも、粒界相が強磁性であることが実証され^{16~18)}、このアトムプローブの結果は、保磁力発現機構を考える上での転換点となった。

Fig. 4. (color online). (a) Atom maps of RE=(Nd+Pr) and Cu of Nd-Fe-B sintered magnet. (b) Atom maps of RE, and Cu of the selected volume. (c) Concentration depth profiles for Fe, RE, B, Co, O, Al, and Cu determined from (b). Adopted from ref. 15, with permission from Elsevier.

Fig. 5. (color online). (a) Atom maps of Nd and Ga, and the grain boundaries are marked as A, B, C and D respectively, (b) atom maps of Nd and Ga of selected volume perpendicular to GB B, (c) concentration depth profiles for Fe, Nd, B, Co and Ga determined from (b). Adopted from ref. 19, with permission from Elsevier.

一般に、保磁力の向上には、粒径を小さくすることも効果があることは知られていたが、粒径数 100 nm の熱間加工磁石では、その粒径から期待される保磁力よりも大幅に小さな保磁力しか得られておらず、この原因が、粒界相中の Fe 組成が高く、粒子間の磁気的な結合が強いことにあることをレーザーアトムプローブ解析から明らかにした (Fig. 5)¹⁹⁾。そこで、粒界の非磁性化が必要であると考え、熱間加工磁石を構成する Nd₂Fe₁₄B 粒子が粒成長しない比較的低温で融解する低温共晶合金を磁石内の粒界に拡散させる共晶合金粒界拡散法²⁰⁾を進展させ、余分な拡散を抑制し、均質組織を得るための膨張拘束粒界拡散法によって、希少な重希土類元素を使用せずに高残留磁化、高保磁力を達成した²¹⁾。

Fig. 6. (color online). 1D indium composition profiles (color) and calculated data (black). Adopted from ref. 22. Copyright (2016) The Japan Society of Applied Physics.

3. 2 半導体デバイス

GaN 系半導体レーザーデバイスは、高密度光記録媒体の信号書き込み/読み出しデバイスとして注目されている。その特性は、例えば In 置換によってチューニング可能であり、In 添加時に、In の分布を正確に知ることが求められていた。膜厚が数 nm の発光層中の組成変動の解析は、例えば球面収差補正 STEM を使用しても困難であるので、我々はレーザーアトムプローブによって Ga_{1-x}In_xN 層中の In 組成について解析を実施した²²⁾。その結果、Fig. 6 に示すように In 組成の増加とともに組成変動が顕著になるとともに、そのドメインサイズは減少傾向があることを定量的に明らかにした。

3. 3 絶縁体材料

紫外光波長レーザーの使用によって絶縁体の解析が可能になったが、得られる組成の定量性には、不確かな場合も多い。例えば、電池材料として使用される Li の分布は大きな注目を集めており、レーザーアトムプローブによって Li の検出も可能になった²³⁾。しかしながら、検出される Li 量は想定される組成値を大きく下回っており、測定条件にも依存してその組成値が変わることがわかっているため、今後も、最適な条件を探索していく必要がある。また、SiO₂ の解析では、上述のように¹⁶O₂⁺⁺と¹⁶O⁺が区別できないために、その定量値は不確かなものになってしまう。これを明確にするために、我々は¹⁶O 同位体と¹⁸O 同位体の比率が 1 : 1 の SiO₂ を成膜し、そのレーザーアトムプローブ解析の結果、Fig. 7 に示すように、m/n = 17 にピークが存在しないことから、16 及び 18 で計測されるピークは O₂⁺⁺ではなく、O⁺であることを明らかにした²⁴⁾。この結果をもとに

Fig. 7. (color online). Mass spectra of the oxide region. Adopted from ref. 24, with permission from Elsevier.

SiO_2 中の O 組成を求めると、大きく O が欠損していることがわかり、Li の場合と同様に、更なる測定条件の検討が必要であることがわかった。

4. ま と め

レーザーアトムプローブ手法は、まだ解決すべき課題もあるが、性能向上に向けて、深紫外光レーザー、超短パルスレーザーがどのような効果があるかを見極めることは興味深いテーマである。また、過剰な考察を行うことが無いように、原理的な限界をきちんと理解してデータを解析することは非常に重要である。近年、試料作製を行う FIB/SEM の進歩も大きく、任意箇所から理想的な形状の針状試料を作製することも容易になってきている。今後も、球面収差補正 STEM 等の手法を補完的に活用しつつ、原子を 3 次元的に見ることのできる唯一の手法としてますます活躍することを期待したい。

文 献

- 1) E.W. Müller : *Z. Phys.* **131**, 136 (1951).
- 2) E.W. Müller, J.A. Panitz and S. Brooks McLane : *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 83 (1968).
- 3) A. Cerezo, T.J. Godfrey and G.D.W. Smith : *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 862 (1988).
- 4) G.L. Kellogg and T.T. Tsong : *J. Appl. Phys.* **51**, 1184 (1980).
- 5) B. Deconihout, F. Vurpillot, B. Gault, G. Da Costa, M. Bouet and A. Bostel : IFES04 Program and Abstracts, **84**, (Graz, 2004).
- 6) Y.M. Chen, T. Ohkubo, M. Kodzuka, K. Morita and K. Hono : *Scr. Mater.* **61**, 693 (2009).
- 7) 大久保忠勝, Yimeng Chen, 小塚雅也, 宝野和博 : *まてりあ* **50**, 397 (2011).
- 8) K. Hono, T. Ohkubo, Y.M. Chen, M. Kodzuka, K. Ohishi, H. Sepehri-Amin, F. Li, T. Kinno, S. Tomiya and Y. Kanitani : *Ultramicroscopy* **111**, 576 (2011).
- 9) Y.M. Chen, T. Ohkubo and K. Hono : *Ultramicroscopy* **111**, 562 (2011).
- 10) M. Tsukada, H. Tamura, K.P. McKenna, A.L. Shluger, Y.M. Chen, T. Ohkubo and K. Hono : *Ultramicroscopy* **111**, 567 (2011).
- 11) H. Tamura, M. Tsukada, K.P. McKenna, A.L. Shluger, T. Ohkubo and K. Hono : *Phys. Rev. B* **86**, 195430 (2012).
- 12) H. Keller, G. Klingelhöfer and E. Kankeleit : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **258**, 221 (1987).
- 13) K.D. Irwin : "Seeing with Superconductors" (Scientific American, Nov. 2006) pp. 86–94.
- 14) M. Herbig, P. Choi and D. Raabe : *Ultramicroscopy* **153**, 32 (2015).
- 15) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima and K. Hono : *Acta Mater.* **60**, 819 (2012).
- 16) Y. Murakami, T. Tanigaki, T.T. Sasaki, Y. Takeno, H.S. Park, T. Matsuda, T. Ohkubo, K. Hono and D. Shindo : *Acta Mater.* **71**, 370 (2014).
- 17) T. Kohashi, K. Motai, T. Nishiuchi and S. Hirose : *Appl. Phys. Lett.* **104**, 232408 (2014).
- 18) T. Nakamura, A. Yasui, Y. Kotani, T. Fukagawa, T. Nishiuchi, H. Iwai, T. Akiya, T. Ohkubo, Y. Gohda, K. Hono and S. Hirose : *Appl. Phys. Lett.* **105**, 202404 (2014).
- 19) J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, T. Schrefl and K. Hono : *Acta Mater.* **61**, 5387 (2013).
- 20) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirose and K. Hono : *Scr. Mater.* **63**, 1124 (2010).
- 21) T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono : *Scr. Mater.* **81**, 48 (2014).
- 22) Y. Kanitani, S. Tanaka, S. Tomiya, T. Ohkubo and K. Hono : *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 05FM04 (2016).
- 23) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Kodzuka, H. Yamamura, T. Saito, H. Iba and K. Hono : *Scr. Mater.* **69**, 92 (2013).
- 24) T. Kinno, M. Tomita, T. Ohkubo, S. Takeno and K. Hono : *Appl. Surf. Sci.* **290**, 194 (2014).