

# 3次元アトムプローブ解析法の最近の進展

佐々木泰祐<sup>1)</sup> 埋橋 淳<sup>2)</sup> 大久保忠勝<sup>3)</sup> 宝野和博<sup>4)</sup>

## 1. はじめに

3次元アトムプローブ(3DAP)は、電界イオン顕微鏡(FIM)から発展した飛行時間型質量分析装置で、図1に示すように直径100 nm程度の針状試料(tip)先端から原子を一個ずつ電界蒸発させ、位置敏感型検出器に向かって放出されるイオンの飛行時間質量測定により原子種の同定と位置測定( $x_i, y_i$ )を同時に行う。イオンが検出される順序*i*は原子の深さ座標 $z_i$ に対応するので、得られた原子種と( $x_i, y_i, z_i$ )から3次元原子マップ、つまりアトムプローブトモグラフィー(APT)を構成することができる<sup>(1)</sup>。近年、X線マイクロトモグラフィーや電子線トモグラフィーが汎用的な材料解析手法として普及し始めているが、APTは3次元空間の原子を直接観察できることから、透過像のコントラストから3次元画像を構成するX線・電子線トモグラフィーとは本質的に異なる。

2000年代初頭までのアトムプローブでは、針状試料にDCの高電圧を印加し、これにnsの電圧パルスを重畳させて原子を電界蒸発させていたため、解析可能な材料は導電性材料に限定されていた<sup>(2)</sup>。2004年にRouen大学のDeconihoutらは電界蒸発の補助に超短パルスレーザーを用いると、電圧パルス駆動と同質の3DAPデータが得られることを示した<sup>(3)</sup>。同時期にNIMSのグループは、レーザー波長を赤外域から紫外域へと短波長化すると絶縁体バルク材料からも3DAP解析が可能になることを報告し<sup>(4)</sup>、3DAP解析の適用可能範囲が導電性材料から絶縁体にまで広がるきっかけとなった。また、最近の商用機では、位置敏感検出器の改良により従来わずかに30~40%程度であった検出効率が最大で80%

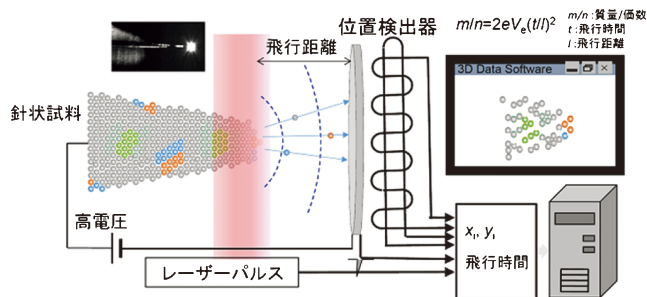


図1 レーザー補助3DAPの模式図。(オンラインカラー)

程度にまで劇的に上昇したり、10年前まではせいぜい数百万原子程度の3DAPデータしか取得できなかったところが、現在では高速信号処理によって数千万から数億原子といった広領域からの3DAPデータが短時間で取得できるようになった。このような装置面での革新に加え、集束イオンビーム装置(FIB)を用いた針状試料作製法の発展により、3DAPまたはAPTを用いた材料解析事例が増えてきている。とはいえ、3DAPで分析できる領域はナノ領域に限定されること、また回折による構造情報が得られないことから、材料解析で意味ある情報を得るためには透過型電子顕微鏡(TEM)との相補的利用が不可欠である。本稿では、3DAPとTEMを相補的に用いた材料組織解析の例を示し、ここ10年程度の3DAPを用いたナノ組織解析の進歩について述べる。

## 2. 3DAP解析の強み～ナノ結晶軟磁性材料の解析～

一般に、ナノスケールの微小な領域の構造や元素分布を解

\* 国立研究開発法人物質・材料研究機構; 1)主幹研究員 2)主任エンジニア 3)副拠点長 4)フェロー(〒305-0047 つくば市千現1-2-1) Recent Advances in 3D Atom Probe Analysis; Taisuke Sasaki, Jun Uzuhashi, Tadakatsu Ohkubo and Kauhoro Hono (Research Center for Magnetic and Spintronic Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: three-dimensional atom probe (3DAP), transmission electron microscope (TEM), focused ion beam (FIB), structural materials, functional materials

2021年11月12日受理[doi:10.2320/materia.61.72]

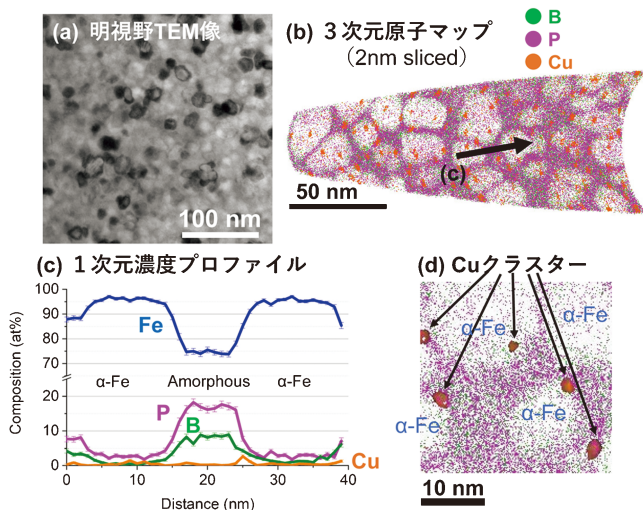


図2 Fe-P-B-Cu ナノ結晶軟磁性材料の(a)明視野TEM像, (b)スライスした3次元原子マップ, (c)(b)内の矢印からの組成プロファイル, (d)  $\alpha$ -Fe結晶粒を取り囲んで銅クラスターが形成されている様子<sup>(5)</sup>. 図2(d)では, 銅クラスターの視認性をよくするため等濃度曲面でクラスターを描画した.

析する際は, (走査)透過型電子顕微鏡((S)TEM)解析にEDSやEELSなどの元素分析を組み合わせた解析を行う. しかし, TEM試料の膜厚(一般的に50nm前後)より小さなサイズの原子クラスターや析出物, ナノ結晶などをTEMにより定量的に評価することは極めて難しい. 3DAPは数十ppmという検出限界と原子レベルに近い空間分解能で, 母相に埋もれたナノ領域の軽元素を含む元素分布を定量的に評価できるという, 他の解析手法にはない特長がある.

図2(a)はFe-P-B-Cuナノ結晶軟磁性材料の明視野TEM像である<sup>(5)</sup>. 10nm程度の微細な $\alpha$ -Fe結晶粒がアモルファス母相中に分散している様子を観察できるが, Bを含む溶質元素がこのナノ結晶とアモルファス相でどのように分布しているのかが材料設計上必要な情報である. 図2(b)はこの試料を3DAPで観察した結果得られた3次元原子マップである. なお, 個々の原子が見えるように2nmにスライスした領域の原子のみが示されている. B, P原子の分布から $\alpha$ -Feナノ結晶が明瞭に観察される. 矢印で示す方向に濃度プロファイルを描くと, 図2(c)に示す通り,  $\alpha$ -Fe結晶粒とそれを取り囲むアモルファス相の元素分布を定量的に評価できる. ナノ結晶の組成は $\text{Fe}_{96.2}\text{P}_{2.6}\text{B}_{0.6}\text{Cu}_{0.6}$ で微量のPとBが固溶した $\alpha$ -Fe相, 溶質元素は残存アモルファス相に $\text{Fe}_{74.5}\text{P}_{17.0}\text{B}_{8.2}\text{Cu}_{0.3}$ の組成で濃化することによりアモルファス相が安定化している. さらに, 図2(d)では, TEM像からは確認できない数nmのサイズの銅クラスターが $\alpha$ -Fe結晶粒の周囲と $\alpha$ -Fe内部に形成していることも確認でき, 多くのナノ結晶軟磁性材料で報告されてきたように<sup>(6)</sup>, この銅クラスターが $\alpha$ -Fe結晶粒の不均一核形成サイトとして作用したことを示唆している.

このように, 3DAPはナノサイズの組織の元素分布に関する定量的な知見が得られることに加え, TEMでは定量が困

難なクラスターの数密度などの組織因子を評価できる. 一方, 取得したデータを3次元再構築する際のパラメータ設定には任意性があるため, 3DAPデータだけで組織の実際の形状やサイズが再現できないことがある. よって, TEMと3DAPの特長を相補的に活用することで, ナノ組織の定量解析が可能となる.

### 3. 3DAP試料作製技術の発展～任意領域からの3DAP解析

3DAP用の針状試料はかつて電解研磨法により作製されていた<sup>(2)</sup>. そのため, 結晶粒界や異相界面などは電解研磨中に偶然試料の先端に出現しない限り分析できないという, 試料中の特定領域解析においては決定的な弱点があった. 通常, ミクロサイズの高結晶試料では, 電解研磨で結晶粒界を分析できる確率は1%にも達しない. このような3DAPの制約を克服するために, Larsonらは, FIB/SEMを用いて特定の領域から3DAP試料を作製する技術を確認した<sup>(7)</sup>. このFIB/SEMによる特定領域からの針状試料作製が可能になったことで, 結晶粒界や異相界面などの局所領域からの3DAP解析も日常的に行うことができるようになった.

図3(a)に9Cr耐熱鋼の旧オーステナイト粒界付近のSEM像を示す. FIBを用いて矢印で示す領域をリフトアウトし(図3(b)), 図3(c)に示すようにFIBの環状加工を用いて旧オーステナイト粒界が針状試料に含まれるように加工した後3DAP解析を行った結果, ボロンが旧オーステナイト粒界に偏析する様子を明瞭に観察できた(図3(d)). また, 図3(c)

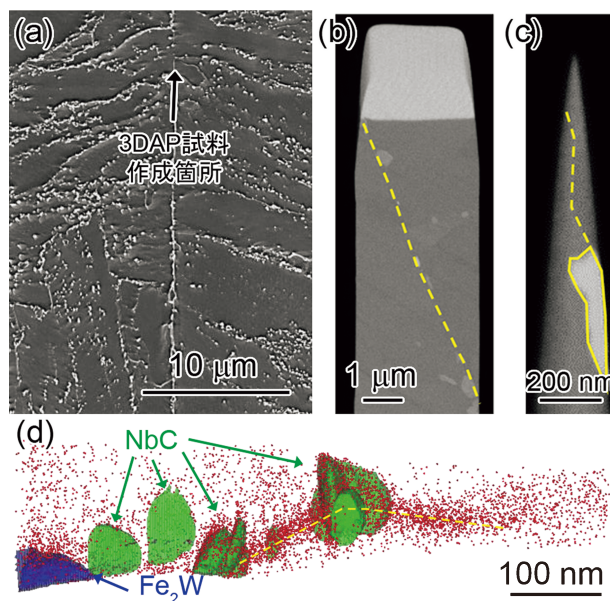


図3 (a) 9Cr耐熱鋼の旧オーステナイト粒界を含む2次電子SEM像, (b) (a)中の矢印で示す領域からリフトアウトした3DAP試料, (c) (b)を針状に加工した後のSEM像, (d) (c)で示した試料より得た3次元アトムマップ. 青い等濃度面で $\text{Fe}_2\text{W}$ 粒子を, 緑の等濃度面でNbC粒子を表示した.

に見られる粒子状の  $\text{Fe}_2\text{W}$  相が 3次元原子マップ上で青い等濃度面を表示した粒子として観察されるだけでなく、反射電子 SEM 像では観察が難しい NbC 相が粒界上に析出する様子が緑の等濃度面を表示した粒子で観察される。さらに、これらの第 2 相粒子と母相の界面にボロンが偏析した様子まで観察することができる。

#### 4. TEM と 3DAP による同一視野解析手法の高度化

FIB/SEM を用いた試料作製法の発展により、簡便に高度な TEM と 3DAP による同一視野解析が行えるようになった。局所電極を備えた商用の局所電極アトムプローブ (LEAP) では、TEM 試料を担持するグリッドを分析室に持ち込めるため、FIB で針状試料を TEM グリッド上に作製し、TEM 観察後、同一領域からの 3DAP 解析が可能である (図 4)。

TEM との同一視野解析が必須の解析例として、転位や積層欠陥への溶質元素の偏析がある。鉄鋼材料では炭素が転位に偏析して転位運動を固着するが、転位芯への炭素やボロンなど軽元素の偏析を (S)TEM で分析することは難しい。一方、転位を含む試料の TEM/3DAP 同一視野解析を行うと、TEM により試料内に含まれる転位を同定してから 3DAP 解析を行えるため、転位芯への合金元素偏析を直接観察できる。

図 5(a) は、溶体化処理後、引張試験により 2% の予ひず

みを導入後、170°C で 20 分の時効処理を行った Mg-1.2Al-0.8Zn-0.5Mn-0.5Ca (mass%) (AZMX1100) 合金圧延材の 3DAP 解析前の試料の明視野 TEM 像である<sup>(8)</sup>。この試料は、塗装焼付け硬化を示すマグネシウム合金板材として注目される新合金である。EBSD を用いて予め試料の結晶配向を解析し、マグネシウム母相の [0001] 方向が試料面直方向に配向した結晶粒から針状試料を作製したため、明視野 TEM 像中の a ~ d で示す底面 <a> 転位のコントラストが分析方向にはほぼ垂直となっている (図 5(b))。この領域から得た 3次元原子マップでは、全体に均一に分布する Zn と Ca のクラスターに加え、合金元素が線状に濃化した領域が観察される。明視野 TEM 像と 0.48 at% の等濃度面を使って Ca の分布を強調した 3次元原子マップを重ねると、図 5(c) のように、明視野 TEM 像の中の転位のコントラストと 3次元原子マップ中の Ca と Zn が濃化した線状のコントラストが一致することから、Ca と Zn が転位芯に偏析していることが分かる。図 5(d) には図 5(c) 中の矢印で示した等濃度面からの溶質元素の濃度変化を示しており、転位芯には Ca に加えて Al と Zn が偏析している。この 3DAP 解析結果により、この合金での短時間時効による硬化は、Ca, Al, Zn が転位に偏析して固着したことが原因であることが示された。

#### 5. 3DAP 解析の応用範囲の広がり～金属材料から無機物、有機物へ～

3DAP 解析により解析できる材料は金属に限らず、半導体などの解析も可能である<sup>(9)</sup>。ここでは、その一例として、GaN 半導体の 3DAP 解析結果について紹介する。GaN は次世代パワー半導体として期待されており、現在、Mg イオンを注入することで p 型半導体を作製する方法が有力視されている。これまでに、Mg イオンの注入により転位や空孔が導入され、それらの欠陥の修復と Mg 活性化のための熱処理プロセスで Mg の欠陥中への偏析が起こることは TEM-EDS によっても報告されていた<sup>(10)</sup>。しかし、注入する Mg の濃度はたかだか 0.01 at% 以下のオーダーであることから、Mg のクラスター形成については不明な点が多かった。図 6

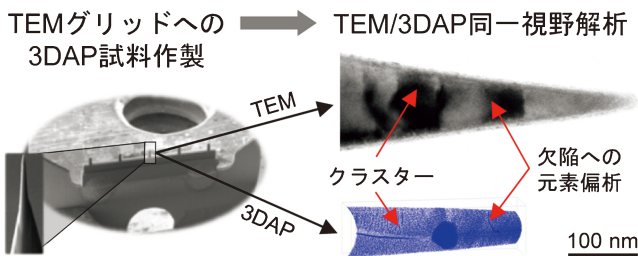


図 4 TEM グリッド上に FIB/SEM を用いて作製したマグネシウム合金の 3DAP 解析試料を TEM と 3DAP で同一視野を解析する様子。

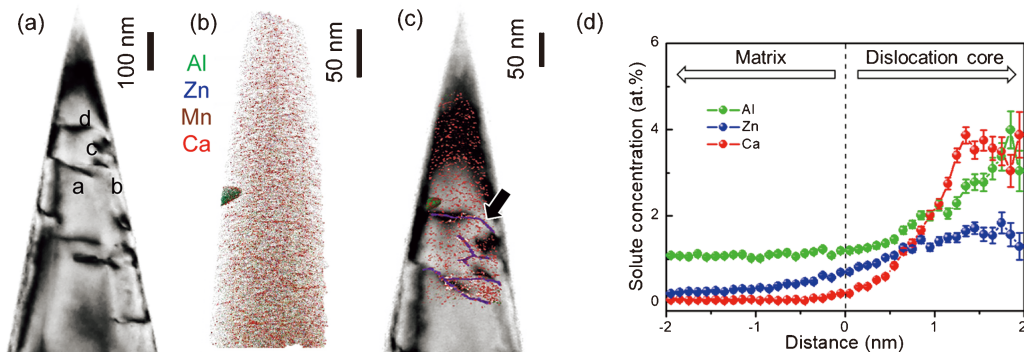


図 5 ひずみ時効処理を行った試料から作製した 3DAP 試料の (a) 明視野 TEM 像と、それから得た (b) 3次元原子マップ<sup>(8)</sup>。(c) は (b) を 0.48 at% Ca の等濃度面を用いて溶質クラスターと転位芯への溶質元素の偏析を強調し、(a) と重ね合わせた図。図 5(c) 中の矢印で示した等濃度面の近傍における溶質濃度変化を示す proximity diagram。

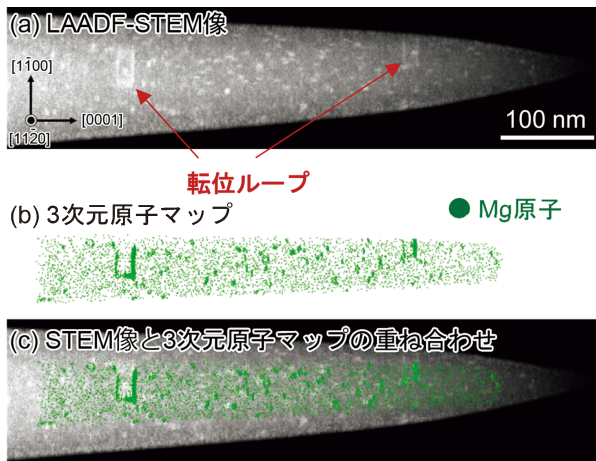


図6 Mg イオンを注入した窒化ガリウム半導体より作製した3DAP 解析試料の (a) LAADF-STEM 像, (b) LAADF-STEM 観察した領域より得た Mg の3次元原子マップ, (c) (a)および(b)を重ね合わせた像<sup>(11)</sup>.

(a)は Mg イオンを  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (約0.01 at%) 注入したのち、1300°Cで熱処理した GaN の3DAP 解析用試料の低角環状暗視野 STEM (LAADF-STEM) 像である<sup>(11)(12)</sup>。この観察手法では格子歪みなどに起因する欠陥が明るいコントラストとして観察される。この3DAP 試料から取得した3次元の Mg 原子マップ(図6(b))より、Mg 原子の分布を精緻に知ることができる。図6(c)に示すように STEM 像と3DAP より得た Mg の原子マップを重ね合わせると、転位ループへの Mg の偏析に加え、高密度の Mg のクラスターが形成されていることが明瞭に観察され、それが Mg のドープントとしての効果を不活性にしている原因であることが示された。

これまで示してきた例は金属や半導体などの無機材料の例ばかりだが、紫外光短波長レーザーによる電解蒸発の補助は、有機物を含む材料の3DAP 解析さえも可能にした<sup>(13)(14)</sup>。そこで、最近我々が行った豚の歯の3DAP 解析の例を示す<sup>(15)</sup>。一般的に歯と聞いて思い浮かべるのは、「エナメル質」と呼ばれる生体でもっとも硬い組織であるが、「象牙質」はその内部に存在し、ヒドロキシアパタイト  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  というカルシウム主成分の繊維形状の結晶とコラーゲンなどの有機物から構成される。図7(a)に示すのは豚の歯の象牙質で熱処理によって含まれる有機物を乾燥させた後に取得した高角環状暗視野 (HAADF-STEM) 像で、ここでは繊維形状のヒドロキシアパタイト結晶が確認できる。実際にはこの繊維状ヒドロキシアパタイトの隙間部分には有機物と水分とで満たされている。この試料を3DAP で解析することにより得られた3次元原子マップが図7(b)である。図では視認性向上のため等濃度曲面により描画している。分析結果の詳細については本題から外れるので参考文献をご覧いただきたいが、有機物を約30%含むような材料の3DAP 解析さえも昨今は可能になった。

冒頭で述べた通り、3DAP は飛行時間型質量分析なので、EDS や EELS などでは分析ができない水素を含む全ての元

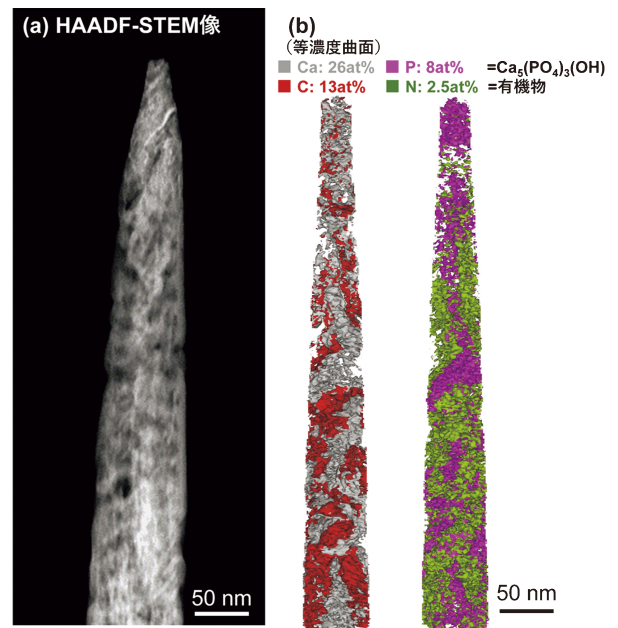


図7 (a) 豚の歯の象牙質を熱処理後に撮影したヒドロキシアパタイト  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  の HAADF-STEM 像, (b) 熱処理前の象牙質(無機質ヒドロキシアパタイト70%, 有機物30%)より得た3次元原子マップ(等濃度曲面により描画)<sup>(15)</sup>。

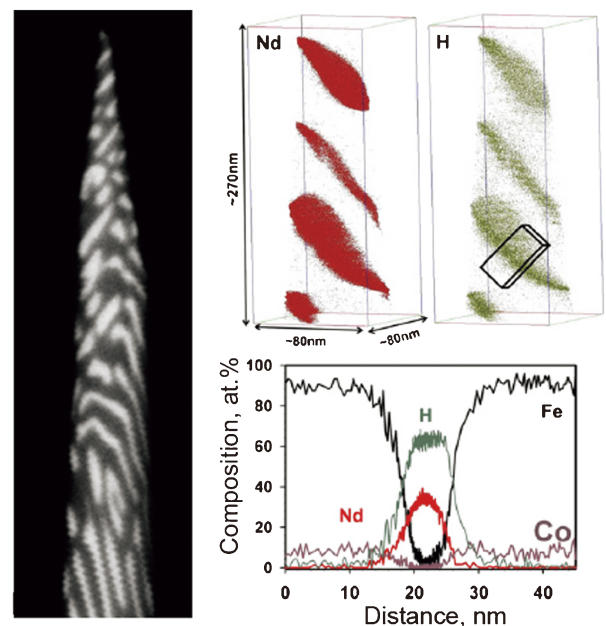


図8 (a) HDDR 処理を施したネオジウム磁石粉末中のネオジウム水素化物 ( $\text{NdH}_2$ ) の3DAP 解析の例<sup>(16)</sup>。

素を分析できる。図8(a)に示す通り、水素を吸蔵させたネオジウム磁石粉末を3DAP で分析すると、粉末中に形成するネオジウム水素化物 ( $\text{NdH}_2$ ) 中の水素が定量的に分析できている<sup>(16)</sup>。このように質量分析で元素を同定するアトムプローブでは検出効率に質量依存性がなく、軽元素の定量分析ができるという特長がある。一方、水素は超高真空中の残留ガスの主な元素であることから、水素を定量分析するためには試

料先端からイオン化される残留ガスが試料に固溶していた水素かを区別する必要がある<sup>(16)–(18)</sup>。この問題を解決するために、高橋らは、残留ガスとは異なる質量電荷比を有する重水素をチャージした鉄鋼材料の3DAP分析を行い、鋼中に分散したTiC析出物にトラップされた水素の3DAP観察に成功した<sup>(19)</sup>。最近では、Oxford大学やMax-Planck Instituteのグループが鉄鋼材料中の析出物や転位などへの水素トラップの観察例を報告するなど、現在、3DAPのコミュニティでは微量水素の分布の解析がホットな研究テーマになりつつある<sup>(20) (21)</sup>。低温でのFIB加工が可能なクライオFIB/SEM複合装置や、クライオFIB/SEM複合装置から大気非暴露かつ低温維持で3DAP装置へ試料挿入可能なモジュール(VCTM)なども市販されるようになっており、微量な水素の存在状態の解明への3DAP解析の積極的な適用が今後さらに広がるものと思われる。

レーザーアシスト、高速信号処理、FIB/SEMによる微細加工、TEM/3DAP同視野解析、微量水素の分析など、近年の3DAPまたはAPTは目覚ましい発展を遂げているが、分析の効率化と再現性にはまだ課題が残る。FIB/SEMを用いた試料作製には熟練した経験が必要である。試料形状により検出器上への投影領域が大きく変化するだけでなく、レーザーアシスト電界蒸発では熱伝導の影響が分析の定量性にも大きく影響する。3DAPデータを再現性良く収集するためには、一定形状の試料を作製する熟練技術が必要とされる。そこで、NIMSでは熟練技術に頼ることなく一定して質の高い3DAP分析を行える環境を整えるため、FIB/SEMによる試料作製の自動化に向けた取り組みを進めている。最新のFIB/SEMにはPython等のスクリプトによる自動操作を可能にする機能が備わっており、これを活用すれば、図9に示すように3DAP試料作製の自動化が可能になる。まず図9(a)でFIB加工の指示を出し、図9(b)のようにFIB加工を実行、加工終了後に自動的に図9(c)SEM像を取得して

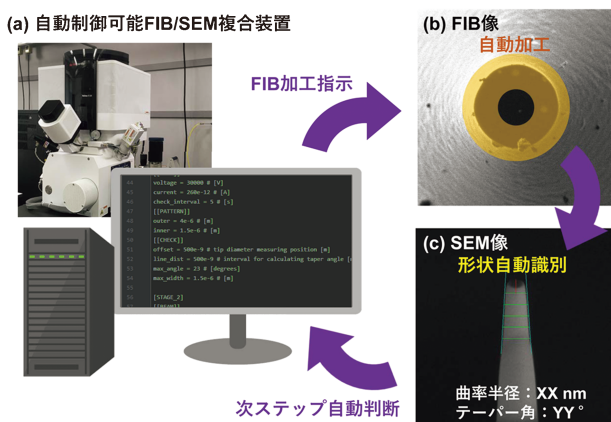


図9 (a)スクリプトによる自動制御可能なFIB/SEM複合装置からFIB加工を装置に指示し、(b)FIBにより針状加工を行ったのち、(c)側面からSEM像を観察し形状を認識し、次のステップを自動判断する工程の模式図。(オンラインカラー)

3DAP試料の形状を認識させ、次の工程を自動判断し試料作製を進める。こうした3DAP試料自動作製の本格運用が始まれば、熟練工の巧の技にたよることなく、3DAP分析を効率的にかつ再現性良く行えるようになると期待される。

## 6. ま と め

3DAP解析技術はここ10年程度で飛躍的な進歩を遂げた。FIB/SEMを用いた局所領域からの試料作製法の進歩やTEMとの同一視野解析の高度化によって、現在では解析したい領域からの3DAP解析がルーチーン的に行えるようになった。また、紫外光レーザーによる電界蒸発のアシストにより、3DAP解析が適用可能な材料は、金属材料などの導電性のある試料から絶縁体試料や生物試料にまで拡大した。この進化した3DAP解析を適用することで、広範な材料の原子トモグラフィーの可視化とそのデータからの定量分析が可能となってきている。より詳細は、最近出版された教科書を参考にされたい<sup>(22)</sup>。

## 文 献

- (1) A. Cerezo, T. J. Godfrey and G. D. W. Smith: Rev. Sci. Instrum., **59**(1988), 862–866.
- (2) M. K. Miller: Atom Probe Tomography, Springer US, Boston, MA, (2000).
- (3) D. Deconihout, F. Vurpillot, B. Gault, G. Da Costa, M. Bouet and A. Bostel: IFES04 Progr. Abstr., Graz, (2004), 84.
- (4) Y. M. Chen, T. Ohkubo, M. Kodzuka, K. Morita and K. Hono: Scr. Mater., **61** (2009), 693–696.
- (5) Y. Nomura, J. Uzuhashi, T. Tomita, T. Takahashi, H. Kuwata, T. Abe, T. Ohkubo and K. Hono: J. Alloys Compd., **859** (2021), 157832.
- (6) K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma and H. Onodera: Acta Mater., **47**(1999), 997–1006.
- (7) K. Thompson, D. Lawrence, D. J. Larson, J. D. Olson, T. F. Kelly and B. Gorman: Ultramicroscopy, **107** (2007), 131–139.
- (8) M. Z. Bian, T. T. Sasaki, T. Nakata, Y. Yoshida, N. Kawabe, S. Kamado and K. Hono: Acta Mater., **158**(2018), 278–288.
- (9) S. E. Bennett, R. M. Ulfig, P. H. Clifton, M. J. Kappers, J. S. Barnard, C. J. Humphreys and R. A. Oliver: Ultramicroscopy, **111** (2011), 207–211.
- (10) K. Iwata, H. Sakurai, S. Arai, T. Nakashima, T. Narita, K. Kataoka, M. Bockowski, M. Nagao, J. Suda, T. Kachi and N. Ikarashi: J. Appl. Phys., **127** (2020), 105106.
- (11) A. Kumar, W. Yi, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, J. Chen, T. Sekiguchi, R. Tanaka, S. Takashima, M. Edo and K. Hono: J. Appl. Phys., **128**(2020), 065701.
- (12) A. Kumar, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, R. Tanaka, S. Takashima, M. Edo and K. Hono: J. Appl. Phys., **126**(2019), 235704.
- (13) L. M. Gordon, M. J. Cohen, K. W. MacRenaris, J. D. Pasteris, T. Seda and D. Joester: Science, **347**(2015), 746–750.
- (14) L. M. Gordon, L. Tran and D. Joester: ACS Nano, **6**(2012), 10667–10675.
- (15) J.-B. Forien, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, K. Hono, L. Luo, H. P. Schwarcz, A. C. Deymier, C. Krywak, C. Fleck and P. Zaslansky: Acta Biomater., **120** (2021), 91–103.
- (16) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirose and K. Hono: Ultramicroscopy, **111** (2011), 615–618.
- (17) J. Takahashi, K. Kawakami, H. Otsuka and H. Fujii: Ultramicroscopy, **109**(2009), 568–573.
- (18) R. Gemma, T. Al-Kassab, R. Kirchheim and A. Pundt:

