

## 3次元アトムプローブによる ナノレベル分析の能力と面白さ

吉村 敏彦・石川 雄一／(株)日立製作所機械研究所

近年、原子を1個ずつ観察できる技術として、主に電子顕微鏡や走査型トンネル顕微鏡（または原子間力顕微鏡）が用いられている。アトムプローブは、針先の表面原子を観察することができるのみならず、原子を1個ずつ電界蒸発させてイオン化し、個々のイオンの飛行時間を計測することにより1原子層毎の組成分析を行うことのできる分析装置である。このアトムプローブは、1967年、E. W. Müllerにより表面原子を直接観察できる電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope, FIM)に飛行時間型質量分析計を合体させて開発された<sup>1)</sup>。その後アトムプローブの高い空間分解能を活かし、金属や半導体のバルクや表面、界面におけるサブナノメータオーダの研究に適用されてきた<sup>2,3)</sup>。しかしながら、直径1～2nmの領域における原子レベルのライン分析はできて、界面や析出物、偏析等の立体形態を定量的に決定することが難しいという問題があった。

1986年、オックスフォード大のA. CerezoとG. D. W. Smithは、FIMのスクリーンの代わりに位置検出器を設置し、針先から電界蒸発したイオンの飛行時間の計測とともに位置検出器への到着位置も計測する3次元アトムプローブを開発し<sup>4)</sup>、Position Sensitive Atom Probe (POSAP)と名付けた。これにより、直径10～30nmの領域での構成原子の立体分布を可視化し、界面や析出物の立体形態を観察することが可能になった。そして、アトムプローブ分析は新しい時代を迎えた。

### 装置の概要

3次元アトムプローブの概略図とFeおよびCr原子の2次元マッピング

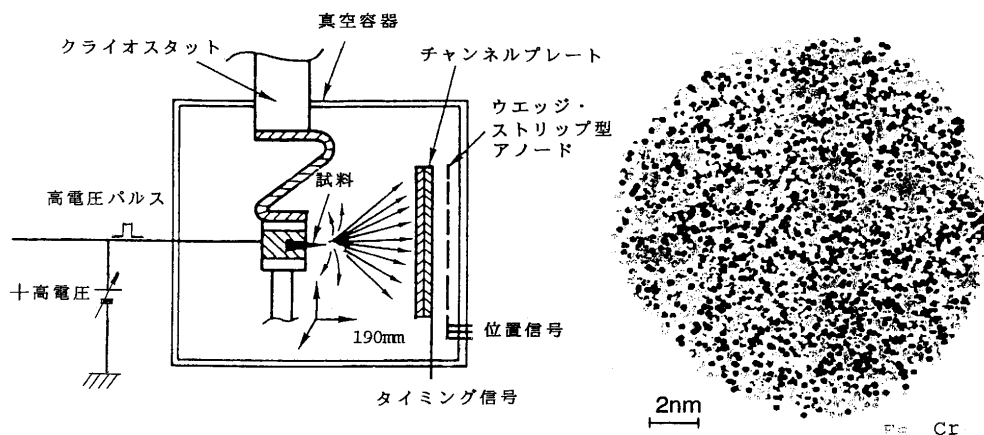


図1 POSAPの概略とFeとCr原子の2次元マッピング

次元マッピングを図1に示す。極低温ヘリウム冷凍機に近接させて装着した針状試料は、XYZ方向に動き回転可能である。試料から約20cm離れたところに直径3インチのマイクロチャンネルプレート(MCP)を2枚シェブロン型に配置し、その後部にウエッジストリップ型アノード(WSA)を設置したPOSAP検出器(英国Kindbrisk社製)がある。先端の曲率半径が100nm以下の鋭い針状試料を分析チャンバー内に導入し、数kVの正の高電圧を印加し、さらに定常電圧の1～2割程度のパルス電圧を上乗せすると、針先の表面原子は高電界により電界蒸発しイオンとなって脱離する。パルス電圧を印加してから検出器にイオンが到着するまでの飛行時間を計測するとともに、WSAで飛来した位置を1個毎測定する。例えばステンレス鋼の分析では、図1に示すように直径15nm程度の領域でのFeとCrの2次元分布が求められる。データの取り込みはパーソナルコンピュータで制御する。1試料あたり数十万個のイオンを採取し、試料の結晶構造およびMCPの検出効率、マルチイベント等を考慮して分析領域の深さを推定し、画像処理コンピュータで2次元マッピングデータを3次元に拡張する。これにより、針先に元あった構成原子を立体的に再構成することができる。3次元マッピングデータの解析は、3次元画像処理ソフトAVS(Application Visualization System)上に、英国Kindbrisk社製のモジュールを組み込んで行った。このように3次元アトムプローブは、材料内の元素分布を立体的に観察できるという他の装置にはない分析能力をもっており、大変面白い技術である。

ウエッジストリップ型アノード(WSA)は、基板上にくし刃電極と鋸刃電極をかみあわせるような形態でパターニ

ングし、櫛刃状電極Xと鋸刃状電極Y、およびそれらの間の電極Zを有している。イオンの入射によって発生したMCPからの2次電子が3電極に分配され、このチャージの分配比から、イオンの到着位置を算出する仕組みである。WSAは極めて簡単な原理に基づき構造も簡単であるが、2個以上のイオンが同時に到着するマルチイベントが起こると個々のイオンの位置情報が失われてしまうという欠点がある。位置検出器としてフォトダイオードアレイを用いたオークリッジ国立研のM. K. Millerが開発したOptical Atom Probe (OAP)<sup>5)</sup>や、アノードを10×10の正方形アレイに配置した位置検出器を採用したルーアン大のTomographic Atom Probe (TAP)<sup>6)</sup>、部分反射ミラーにより信号を二つに分け位置計測と飛行時間測定を別々に行うOptically-Coupled Position Sensitive Atom Probe (OCPOSAP、オックスフォード大開発中)等により、マルチイベントによって制限されるイオンの検出効率が徐々に向上されつつある。今後、3次元アトムプローブは、マルチイベントの克服から、イオンの質量分解能、MCPの有効面積で制限されているイオンの検出効率、さらに空間分解能の向上を目指した研究が進められるものと考えられる。

## POSAP分析

従来のアトムプローブでは、スクリーンにあけたプローブホールを通過するイオンのみを検出器で測定していたので、図2に示すようにプローブホールが被覆する直径1～5 nm程度の領域(a)での深さ方向へのライン分析しかできなかった。これに対して、3次元アトムプローブでは、領域(b)のように直径最大30 nm程度までの円筒領域を分析できるようになる。これにより、バルク内で生じる微細な組織変化を立体的に調べることができる。

2相ステンレス鋼フェライト相の時効脆化組織を調べた結果<sup>7)</sup>を図3に示す。図3(A)は図2の領域(b)において可視化されたもので、Crが45at%の3次元等濃度面を表すアイソサーフェース表示である。青色部分がCrリッチ相( $\alpha'$ 相)の形態を示している。 $\alpha'$ 相のサイズは数ナノメートルと非常に微細でFeとCrの物理定数が類似しているため、X線や電子線を用いた回折装置で分析することが困難である。ところが、3次元アトムプローブを用いると、このように $\alpha'$ 相の立体形態を原子レベルで観察することができる。また、従来のアトムプローブでは針先から深さ方向へのライン分析しか行えなかったが、あらゆる角度からのライン分析が可能になる。例えば図2の試料軸方向に対して45度傾けた方向で2 nm角の領域(c)において、組成変化を調べると図3(B)のようになる。局所的に60at%以上のCrリッチ領域が存在することが分かる。また、図3(C)のように円筒領域(b)の任意の場所で任意の厚さのスライス面領域(d)での濃度分布を明らかにすることができる。これは、1 nm幅のスライス面においてCr濃度のレベルにより濃淡を付けて局所領域の濃度を示したものである。以上のように3次元アトムプローブは、バルクの局所的な元素の濃縮を調べるのに好適である。

3次元アトムプローブをステンレス鋼の酸化初期過程に適用した例<sup>8)</sup>を図4に示す。FIM観察とアトムプローブ分析により清浄表面にした試料を、酸素雰囲気中で加熱し形成させた酸化皮膜を分析すると、図4(A)のような酸化膜を構成するO, OH, OH<sub>2</sub>, OH<sub>3</sub>, FeO, CrO等の酸素イオンや、水酸化イオン、水酸化物イオン、酸化物イオン、さらに、Fe, Cr, Ni, Mo, Si等の金属イオンが立体可視化される。これは図2の領域(e)に相当する。さらに同一領域において酸化皮膜/下地金属界面を可視化すると図4(B)のようになる。高温長時間酸化では界面にサブナノメートルオーダーの凹凸が発生することが分かる。深さ方向の濃度分布を調べるために、図2の分析方向に2 nm幅で平行にスライスした領域(f)におけるFe, Cr, Ni+Mo, Oの断層濃度分布を図4(C)に表した(ただし、ここで先端の曲率の補正はしていない)。酸化皮膜は5～7 nmの厚さを有し、最表面にCr, Ni, Moリッチの層、その内部にFeリッチな層、界面にCr, Ni, Moリッチな層の3層構造を形成することが分かる。また、各元素の分布は均一な連続層ではなく数nmオーダーで局在化した濃縮を見せている。従来、AES, XPS等の分析では、Feリッチ層の下にCrリッチ層が存在する2層構造とされていたが、本結果で明らかになった最表面層が3～5 Åと薄く、直下の情報と平均化されてしまったためであると考えられる。

3次元アトムプローブは、微細な析出物や、表面皮膜の構造や組成、形態を原子レベルで立体的に明らかにすることができる他の分析装置にはない特徴があり、非常に興味

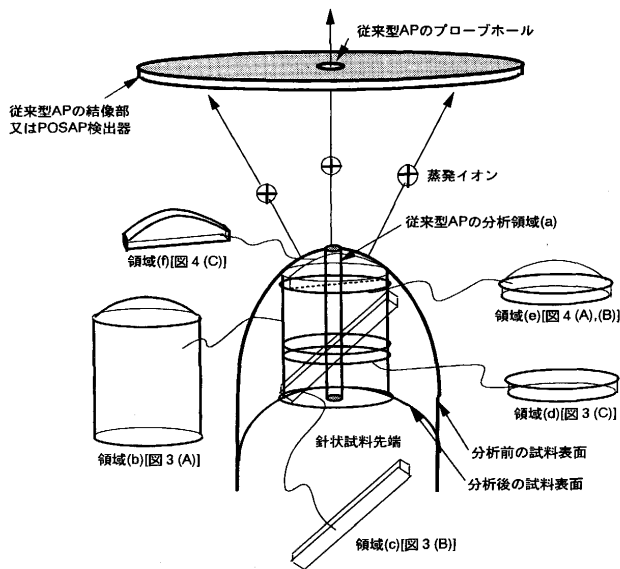
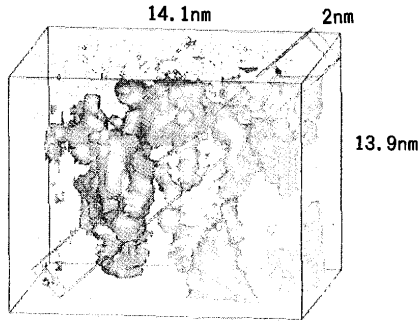
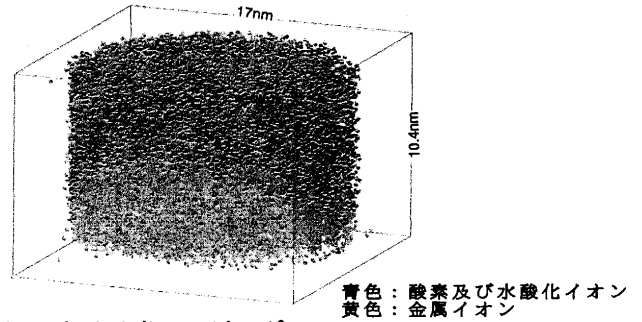


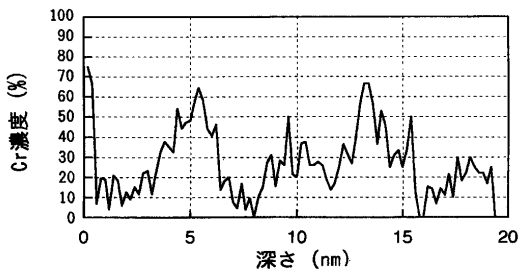
図2 従来型APと3DAPの分析領域



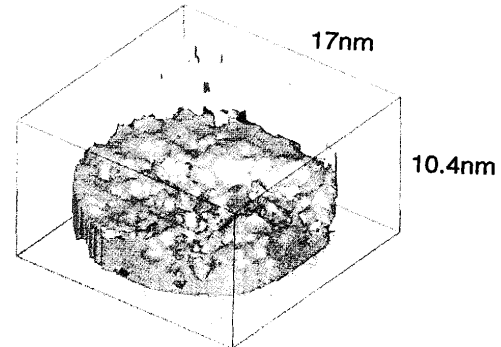
(A) Crリッチ相のアイソサーフェース像  
(青色部: Cr > 45 at%)



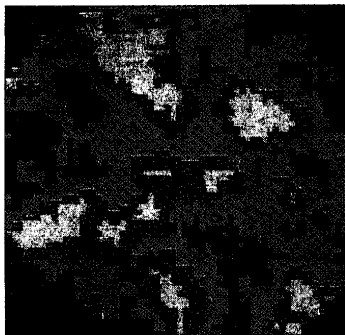
(A) 3次元元素マッピング



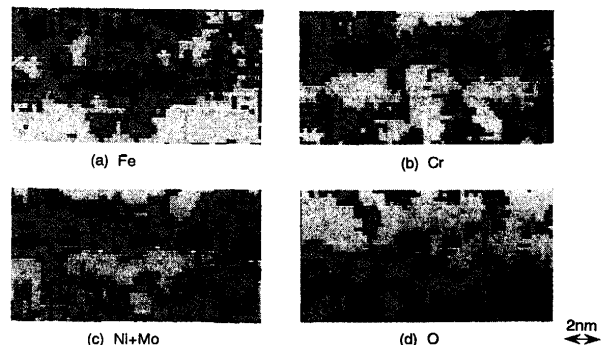
(B) 選択した局所領域のCr濃度プロファイル



(B) 酸化皮膜/下地金属界面のアイソサーフェース像  
(金属イオン濃度 > 90 at%)



(C) Crの断層濃度分布  
(厚さ1nm, 黄色 > 50 at%, 青色 > 10 at%)



(C) 深さ方向への断層濃度分布  
(Cr, Ni+Mo, O: 青色 < 10at%, 黄色 > 30at%  
Fe: 青色 < 40at%, 黄色 > 60at%)

図3 2相ステンレス鋼時効脆化組織の分析例

図4 ステンレス鋼酸化皮膜の分析例(SUS316, O<sub>2</sub>: 1×10<sup>-4</sup>Torr, 600°C, 5min)

深い技術である。今後、3次元アトムプローブの応用範囲はさらに拡大されるものと期待される。

文 献

- 1) E.W.Müller, J.A.Panitz and S.B.MacLane: Rev. Sci. Instrum., **39** (1968), p.83
- 2) M.K.Miller and G.D.W.Smith: ATOM PROBE MICROANALYSIS, (1989), [Materials Research Society]
- 3) T.T.Tsong: Atom-Probe Field Ion Microscopy, (1990), [Cambridge University Press]
- 4) A.Cerezo, T.J.Godfrey and G.D.W.Smith: Rev. Sci. Instrum., **59** (1988), p.862
- 5) M.K.Miller: Surf. Sci., **266** (1992), p.494
- 6) D.Blavette, A.Bostel, J.M.Sarrau, B.Deconihout and A.Menand: Nature, **363** (1993), p.432
- 7) 吉村敏彦, 石川雄一, 榎本邦夫, 坂田信二: 日本機械学会論文集A編, **59** (1993) 565, p.2034
- 8) T.Yoshimura, Y.Ishikawa and S.Ohkido: To be published in JVSTA

(平成6年6月16日受付)