

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい
計測・分析基盤技術」
研究課題「レーザー補助広角3次元アトムプローブ
の開発とデバイス解析への応用」

研究終了報告書

研究期間 平成18年8月～平成23年3月

研究代表者：宝野和博
((独)物質・材料研究機構
磁性材料センター、フェロー)

§ 1 研究実施の概要

(1) 高質量・高空間分解能、広領域測定可能 3DAP の開発

本研究では超短パルスレーザーによるレーザー補助電界蒸発を利用することにより、従来導電性試料にしか応用できなかった3次元アトムプローブ(3DAP)を、広汎な無機材料に応用できる解析手法として発展させた。同時に集束イオンビーム法による任意箇所試料作成法の高度化を進め、粉体、マクロ組織中の異相界面、デバイス解析など、従来の 3DAP 法では試料形状の制約から困難であった用途への応用を進めた。特に、赤外光フェムト秒レーザーを3倍、4倍波に波長変換した紫外光を用いることで、直線型飛行時間測定における質量分解能が著しく向上することを見出し、そのメリットを生かすことで飛行距離を 12cm と従来の4分の1程度に短縮し、解析領域を従来の 20 倍程度に拡大した。さらに、イオン化効率の高い紫外光レーザーを用いることにより、低い電界でイオン化を起こさせることにより、従来のアトムプローブ法の実用的応用の最大の決定であった試料破壊頻度の低減にも成功した。また、短波長レーザーを用いることにより絶縁性バルクセラミクス材料の解析にも 3DAP 法が応用できることを示した。

(2) レーザーアシスト電界蒸発条件の最適化

本研究と同時期に商用化されたレーザーアシスト局所電極アトムプローブ(LEAP)が標準商用装置として急速に普及したが、レーザーアシストによる試料針先端からの原子の電界蒸発のメカニズムが十分に理解されていないために、様々な材料について定量的な 3DAP 分析を行うためのレーザー照射条件が確立されていない。そこで、本研究では、金属、半導体、セラミクスとそれらのデバイスについて、アトムプローブ分析に最適なレーザーアシスト条件を調査し、多様な材料をレーザーアトムプローブで定量的に解析できる条件を基礎データとして蓄積し、そのメカニズムも検討した。

(3) 任意箇所解析、デバイス解析のための試料作製法の確立

本研究による短波長レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発により、基本的に針状試料さえ作製できれば、デバイスを含むあらゆる試料の任意箇所の 3DAP 解析が行えると期待された。そこで、本研究では、集束イオンビーム法による既存の針状試料作製法をさらに高度化し、薄膜、粉体、表層、界面などあらゆる材料の任意箇所を解析するための試料作製技術を確立した。薄膜解析については、これまで導電性基板に作製されたモデル薄膜のアトムプローブ解析に限定されていたが、本研究では絶縁性基板上に作製された薄膜からの試料作製技術を確立し、基板を選ばず薄膜のアトムプローブ解析が可能であることを示した。

(4) レーザー補助3次元アトムプローブの応用

本研究で開発したレーザー補助広角3次元アトムプローブと試料作製法を活用し、従来、アトムプローブ分析例のなかったバルク絶縁体の精密3次元トモグラフィ観察に初めて成功し、本手法が、電気伝導性のない無機材料一般に応用可能であることを示した。また、半導体・磁気デバイス、金属試料の解析においても、試料破壊頻度の低下により、材料学的に重要な数々の新しい知見を得ることに成功した。一方で、電界蒸発強度の大きく異なる物質から構成される多層膜については、紫外レーザーを用いても試料破壊を十分に低減できない問題も残した。今後、試料作製法の改善により、このような試料も再現性よく解析できる技術を見いだすことが課題である。

(5) 絶縁性セラミクス電界蒸発現象理解

酸化物で代表されるセラミクス材料は現在の多くの機能性材料として使用されており、従来アトムプローブ分析例のないセラミクス材料の機能元素の解析を世界に先駆けて実施するところがインパクトある成果を発信する上で効果的であると考え、絶縁性材料のレーザー補助電界蒸発メカニズムの理論的な解明を進めた。実験的には、絶縁体試料特有の現象として、FIM 像の倍率変化と、アトムプローブ結果においてマスピークシフトが確認された。これらの現象は、レーザー補助電界蒸発の第一原理計算より、試料先端部でのホールの蓄積が原因であることが示唆された。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

1) 高質量・高空間分解能、広領域測定可能 3DAP の開発

3DAP で広領域測定を行うためには、検出器の取り込み角度を大きくすれば良く、そのためには試料検出器間の距離を短くすれば良い。そこで、レーザーパルスを使うことで質量分解能を向上させ(目標 $m/\Delta m$:FWHM で 1500 以上)、直線型の飛行時間測定を研究開始時の5倍以上の取り込み角度(面積では 20 倍以上)に拡張することを目指した。超短パルスレーザーシステムを用いてレーザー補助電界蒸発に最適なレーザーパルスの波長、出力、ビーム径を実験的に導出する。なお、予備試験によりレーザーアシストイオン化を使っても、アモルファス合金などいくつかの試料については十分な質量分解能を達成できないことが見いだされた。質量分解能の分析条件依存性の原因の解明と、材料により質量分解能が劣化する現象を克服するために、リフレクトロンを用いたエネルギー補償型 3DAP においても、イオン軌道の収束により広角化が可能かどうかを検討し、広角リフレクトロンの動作試験を実施する。本研究は物質・材料研究機構の宝野和博、大久保忠勝が分担する。

すでに予備実験を終了しているので装置開発は H18 年度に検出器を購入できれば、H19 年度までに完成を予定している。リフレクトロンの広角化についてはイオンの軌道計算を必要とするので、検討を H19 年度末までに行い、可能であれば H20 年度までに実施する。

2) レーザーアシスト電界蒸発条件の最適化

本研究項目では、アトムプローブ分析に最適なレーザーアシスト条件を金属、難分析試料、半導体、セラミクスについて検討し、あらゆる材料をレーザー補助広角 3DAP で解析できる条件を基礎データとして蓄積する。さらにレーザーによる電界イオン化のシミュレーションを行うことによりレーザーアシスト電界イオン化のメカニズムを解明する。本研究項目は日本原子力研究開発機構の西村昭彦が分担する。

種々の金属系難分析試料のイオン化条件は H18 年度にレーザー本体を購入し、H19 年度の波長変換設備を整備し、H19 年度までに行う。引き続き半導体材料のイオン化試験を H20 年に、セラミクス材料のイオン化条件の検討と H21 年度までに行う。

3) 任意箇所解析、磁気・半導体デバイス解析のための試料作製法の開発とレーザー補助3次元アトムプローブの応用

試料のダメージが少ない SEM 付きの集束イオンビームを用いて、半導体、スピントロニクス素子の任意箇所から針状試料を作製する技術をルーチン化する。Si 等の基板に製膜されたデバイス用多層膜を Dual beam による集束イオンビーム加工する前の微細試料片の切り出し技術の確立も同時に進める。

ここで確立した試料作製法によって磁気・半導体デバイスから試料を作製し、本プロジェクトで開発したレーザー補助広角3次元アトムプローブを用いて、そのナノ組織解析に応用していく。アトムプローブによる3次元元素解析を補完するために、エネルギーフィルター電子顕微鏡(EF-TEM)によるエネルギーフィルター像観察、ナノ電子線回折による構造評価等の相補的解析を同一試料について行い、構造情報ならびにより広領域の元素マップを補完的に使って、デバイスの特性と3次元ナノ構造の因果関係の解明を進める。

本研究項目のうち、磁気デバイス解析は高橋有紀子が、半導体解析は大久保忠勝、東芝の金野晃之が分担推進する。金属系難分析試料の任意箇所試料作製法は、既存の FIB を用いて H18 年度に実施、H19 年度に電界放射型 SEM 搭載の Dual Beam FIB 機を導入後、磁性デバイスからの試料作製法を H19 年度に、半導体デバイスを H20 年度、セラミクス材料を H21 年度に実施する。各年度に実在料を開発したレーザー補助広角 3DAP で解析し、材料・デバイスにおける3次元ナノ構造とこれらの材料やデバイスと特性を比較することにより、実用あるいは開発途上にある材料・デバイスの特性発現のメカニズムを解明する。またこれらの応用研究においては分析 TEM による構

造・組成解析結果を併用し、他の手法では得られない情報を相補的に 3DAP で得ることのメリットを明らかにする。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

1) 絶縁性セラミクス電界蒸発現象理解

本研究課題により H21 年度に世界ではじめて絶縁性のバルクセラミクスの 3次元原子トモグラフィの取得に成功した。現在の多くの機能性材料が酸化物であることを考慮すれば、今後このユニークな成果を世界に先駆けて本研究課題で伸ばしていくことがインパクトある成果を発信する上で効果的であろうと考えられる。そのために、絶縁性材料の FIM 観察ならびに UVレーザーによるアトムプローブ分析が可能であるメカニズムの理論的な解明が重要である。このため、今後 tip 先端からの電界蒸発の第一原理計算で実績のある東北大原子分子材料科学高等研究機構の塚田教授との共同研究を進めて、現象の理解を深める。

§ 3 研究実施体制

(1)「アトムプローブ」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
宝野 和博	物質・材料研究機構	フェロー	H18.10～H23.3
大久保 忠勝	同上	グループリーダー	H18.10～H23.3
高橋 有紀子	同上	主任研究員	H18.10～H21.3
大石 敬一郎	同上	博士研究員	H19.6～H22.8
Cai-Yin You	同上	博士研究員	H19.6～H21.3
Fang Li	同上	博士研究員	H21.4～H22.7
埋橋 淳	同上	研究補助員	H18.10～H23.3
木村 圭秀	同上	研究補助員	H20.4～H21.3
Yimeng Chen	同上	博士課程学生	H21.4～H23.3
小塚 雅也	同上	博士課程学生	H21.4～H23.3
金野 晃之	東芝 研究開発センター	研究主務	H18.10～H23.3

② 研究項目

1. レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発
 - ・広角3DAP の設計と製作
 - ・レーザー広角 3DAP の稼働と最適化
 - ・レーザーの選定及び光学系の設計と製作
2. デバイス解析への応用
 - ・難分析金属試料のナノ組織解析
 - ・磁性・半導体デバイスのナノ組織解析
 - ・絶縁体材料解析の可能性の検討

(2)「レーザーイオン化」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
西村 昭彦	日本原子力研究開発機構	研究主幹	H18.10～H22.3
近藤 啓悦	同上	研究員	H18.10～H22.3
横山 敦	同上	研究主席	H18.10～H22.3
乙部 智仁	同上	任期付研究員	H20.4～H22.3
野際公宏	同上	任期付研究員	H19.4～H22.3

② 研究項目

1. レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発
 - ・レーザーの選定及び光学系の設計と製作
 - ・レーザー蒸発の基礎過程の解明

(3)「レーザーイオン化機構解明」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
塚田 捷	東北大学	教授	H21.10～H23.3
田村 宏之	同上	助教	H21.10～H23.3
Keith McKenna	ロンドン大学	博士研究員	H21.10～H23.3

②研究項目

1. レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発
 - ・レーザー蒸発の基礎過程の解明

§ 4 研究実施内容及び成果

4.1 レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用 (物質・材料研究機構 アトムプローブグループ)

(1)研究実施内容及び成果

1) 研究の目的および内容

レーザーパルスを使うことで直線型 3DAP の質量分解能($m/\Delta m > 1500$ FWHM)を向上させ、取り込み面積の拡大(80 nm × 80 nm)を図ることで、高質量・高空間分解能、広領域測定可能なレーザー補助広角3次元アトムプローブの開発を行い、磁性デバイス、半導体デバイス等の先端デバイス、難分析金属試料のナノ組織解析に応用していく。必要に応じて TEM による相補的解析もすすめ、レーザー補助広角 3DAP のナノ解析法としての特長を明らかにする。

2) 研究実施項目・概要

a) 広角3DAP の設計と製作

3DAP で広領域測定を行うためには、検出器の取り込み角度を大きくすれば良く、そのためには試料検出器間の距離を短くすれば良い。また、試料近傍に、アインツェルレンズを置くことで、イオンを収束させ、さらに広角領域から測定ができる可能性がある。そこで、直線型 3DAP において飛行距離を短縮化、アインツェルレンズを導入した場合のイオン軌道をシミュレートし、その有効性と質量分解能への影響について検証した。その結果から広角測定可能な 3DAP 筐体进行設計、製作すると共に、3DAP 用検出器を導入し、レーザー補助広角 3DAP を立ち上げた。稼働させたレーザー補助広角 3DAP の外観を図1に示す。従来の我々のグループで用いてきたアトムプローブの筐体設計を踏襲するが、主な改良点は閉サイクルヘリウム冷凍機から試料に伝わる 50Hz の振動を最低限に止めるために、試料ホルダーを冷凍機のコールドヘッドから孤立させたこと、さらに試料室における試料ストック可能数を2列24個に増やしたことである。開発装置の最終的な仕様を表1に示す。開発装置では局所電極は用いていない。そのため装置構成が単純化され、製造コストは廉価に抑えられる。それに対するデメリットは特に確認していない。

表1 レーザー補助広角 3DAP の性能と商用装置の比較

	CREST	LEAP3000XSi(Imago 社)
質量分解能 (FWHM)	> 3000 (飛行距離 27cm)	> 1000
分析領域 (nmφ)	~100	~175
空間分解能 (nm)	x - y	~0.2
	z	~0.05
分析レート (kHz)	< 100	< 500
検出レート (ions/min)	~0.1 × 10 ⁶	~5 × 10 ⁶
レーザー	Yb doped 結晶	Nd: YVO ₄ 結晶
波長 (nm)	1030, 515, 343, 258	532
パルス幅 (ps)	0.4	15
パルスエネルギー(μJ/pulse)	< 10 (@100kHz)	<4 (@500kHz)
レーザー照射域 (直径)	~150μm	~2 μm
FIM 観察	直接観察	デジタル
その他	局所電極なし	局所電極を有することで、並列に並べた試料を順次測定が可能
コメント	検出レートは蒸発速度に依存するので、比較に意味はない	

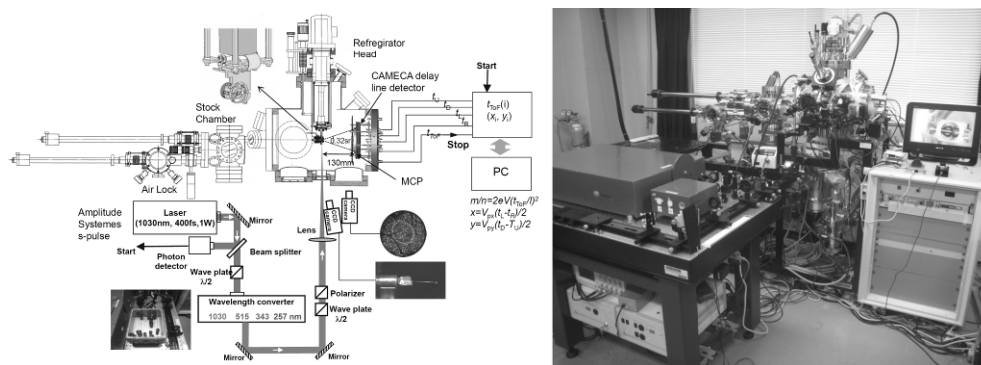


図1 レーザー補助広角3次元アトムプローブの外観

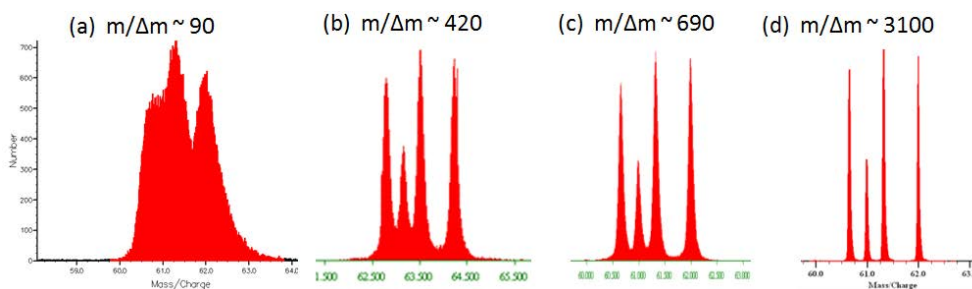


図2 (a)電圧パルス 3DAP と異なる波長(b: 1030nm(FL=12cm), c: 515nm(FL=12cm), d: 343nm(FL=28cm))のレーザー補助広角3DAP によって得られた W のマスペクトル

図2に示されるように、従来型の電圧パルスを用いた3DAPのマスペクトル(a)に比べ、レーザー補助広角 3DAP で得られたマスペクトル(b)では、質量分解能が大きく改善されている。ただし、1030 nm の波長の赤外レーザーによる電界蒸発では、半値幅における質量分解能は420であるが、可視光、紫外光レーザー(515 nm, 343 nm)では質量分解能は690 にまで改善される。飛行距離を28 cm としたときの紫外光レーザーによる質量分解能は3100 にまで改善され、目標値を上回っている。このことは、紫外光レーザーを用いるとエネルギー補償器を用いなくても実用上必要十分な質量分解能を達成できることを意味しており、将来的に商用アトムプローブでも性能・価格面から紫外光レーザーが用いられるようになると予想される。

b) レーザー補助エネルギー補償型3DAP の設計と製作

我々の予備試験によりレーザーアシストイオン化を使っても、アモルファス合金などいくつかの試料については十分な質量分解能を達成できないことが見いだされているので、質量分解能の分析条件依存性の原因の解明と、材料により質量分解能が劣化する現象を克服するために、リフレクトロンを用いたエネルギー補償型 3DAP においても、レーザーアシストによって測定を行い解析を試

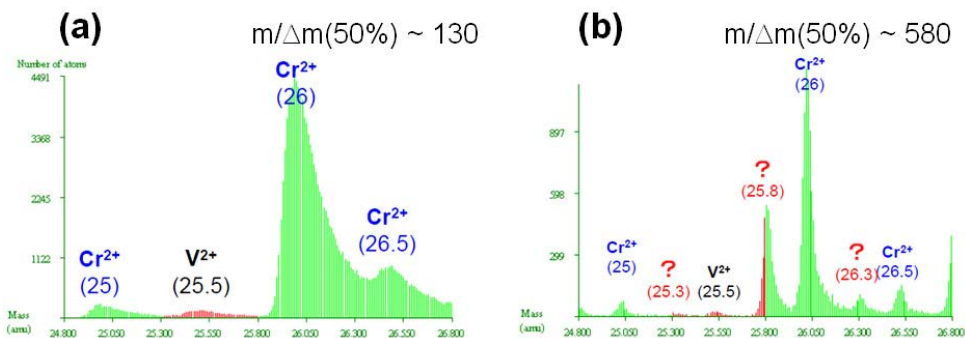


図3 (a)レーザー補助広角3DAP 及び(b)レーザー補助エネルギー補償型3DAP によって得られた ODS 鋼のマスペクトル

みた。図3(b)は ODS 鋼をレーザー補助広角3DAP(a)及びレーザー補助エネルギー補償型 3DAP によって測定し得られたマスペクトルで、レーザー補助エネルギー補償型 3DAP では、質量分解能が3倍以上に向上している。

また、「レーザーイオン化」グループで、レーザー照射条件の最適化を行うために使用してきたエネルギー補償型 3DAP では、パルスレーザーの波長、パルス幅等の条件を変えても、そのエネルギー補償機構により、その差が質量分解能に現れないことが明らかになってきた。従って、これらレーザー照射条件の影響を理解するには、直線型の 3DAP での実験が必要と考えられた。また、直線型にすることで、測定を広領域で行うことが可能になるので、直線型で動作するように装置の改造及びデータ処理ソフトを開発した。図4は改造後のデザインであり、高質量分解能が必要な場合には a 方向にイオンの軌道に向け、リフレクトロンを用いることでエネルギーを補償し高質量分解能を達成する。また、広領域の解析が必要な場合には b 方向に変え、検出器までの距離を約半分にする事で、約 4 倍の領域の分析が可能になった。図5(a)は直線型として得られた生データであり、蒸発したイオンが、検出器に斜め方向から到達するために、検出位置によって飛行距離が異なり、従来の解析ソフトでは、マスペクトルがブロードになる。このデータに対して斜め入射による飛行距離の補正を行ったものが図5(b)である。さらに検出器の外側では飛行距離が長くなる効果を補正したものが図5(c)であり、最終的に質量分解能が向上し、原子マップが均一に補正できていることが確認された。質量分解能は電圧補助モード時の $m/\Delta m=55$ に対して、レーザー補助モードでは 155 まで向上していることも確認した。本装置はエネルギー補償型と直線型を選択的に使用できる、唯一のレーザー補助 3DAP である。

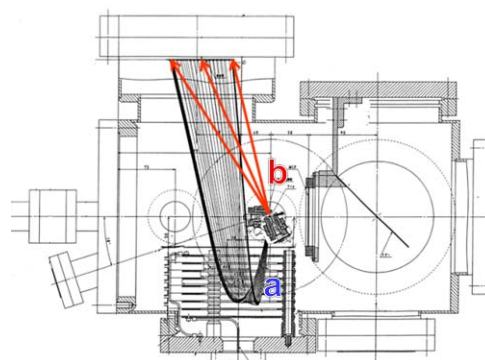


図4 エネルギー補償型・直線型が選択可能な 3DAP の直線

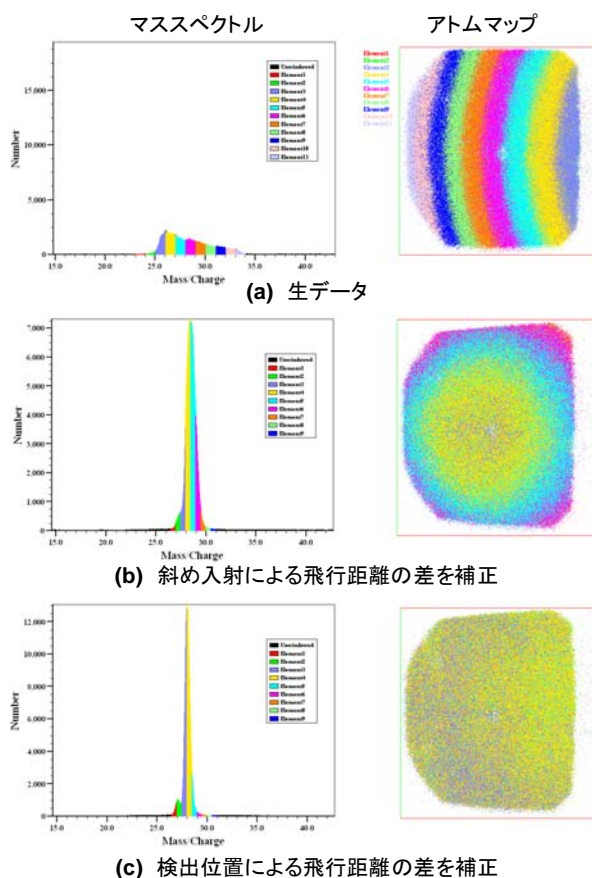


図5 エネルギー補償型 3DAP の直線飛行型への改造、補正によるマスペクトル、アトムマップの変化

c) レーザーの短波長化

物質・材料機構で稼働させたレーザー補助広角3DAP 装置に、波長変換ユニットを組み込むことで、これまで使用してきた赤外光 (IR: 1030nm) に加え、可視光 (Green: 515nm)、紫外光 (UV: 343nm) が照射できるように改造した(図6)。さらに飛行距離##の管体では、赤外光 (IR: 1030nm) の3倍波、4倍波である紫外光 (UV: 343nm, 258 nm) が照射できるように改造した。258 nm の波長は現在世界で使われているレーザーアトムプローブの中で最短波長である。それぞれの波長でレーザーパワーを変化させて、質量分解能の変化、SN 比の変化を系統的に調べ、材料に依存するレーザー照射電界蒸発条件の最適化を行った。図7に、測定結果の一例として

Sm(Co,Cu,Zr, Fe)_{7.4} 合金から得られた、レーザー波長及びエネルギーを変えた場合のマススペクトルの変化を示す。波長 1030nm の場合には、エネルギーを増加させるに従い、ノイズが減少し質量分解能も向上することが明らかになった。図 7 中には、それぞれのレーザー条件で測定を行った時に、一定の蒸発率 (0.02-0.04 ion/pulse) を得るために必要な DC 電圧を示してある。レーザーパワーが低い場合には、高 DC 電圧を印加する必要があるが、これによって、イオン化が、パルス印加時のみだけでなく、DC 電圧で生じる可能性が増えるために、SN 比が低下したと結論できる。また、波長を 515nm にした場合には、低パワーであっても、ノイズの低減、質量分解能の向上が確認された。これは、金属で吸収係数が短波長の方が増大するために、少ないエネルギーでも、試料温度が上昇し、イオン化が促進されたことに起因していると考えられる。また、異なる波長、レーザー強度で W 試料から得られた 3D 原子マップを図 8 に示す。UV レーザーにおいて強度に関係なくタングステンの 011 原子面が確認できる。一方、Green と IR レーザーでは強度が低い場合は原子面が見られるが、強度が高くなるに従い原子配列が乱れて行く様子が確認された。アトムプローブは投影型顕微鏡であり、観測された原子位置の乱れの原因は、原子が試料表面から高電場によりイオン化する前に表面で熱拡散が起こったと考えられる。試料は測定中極低温状態 (60K) に保持されていたため、試料温度の上昇はレーザー照射に伴う熱の吸収によるものである。UV レーザーを用いた場合、熱の吸収が抑えられ広いレーザー強度幅で高い空間分解能が得られ、それに対して、Green と IR レーザーの場合より多くの割合でレーザーが持っていたエネルギーが熱として試料に吸収され原子が熱拡散したと考えられる。実際の温度上昇幅は、検出されたイオンの価数で調べることが出来る。電場励起によるイオン化されたイオン価数は大きく、熱励起によっていくとイオンの価数は小さくなること

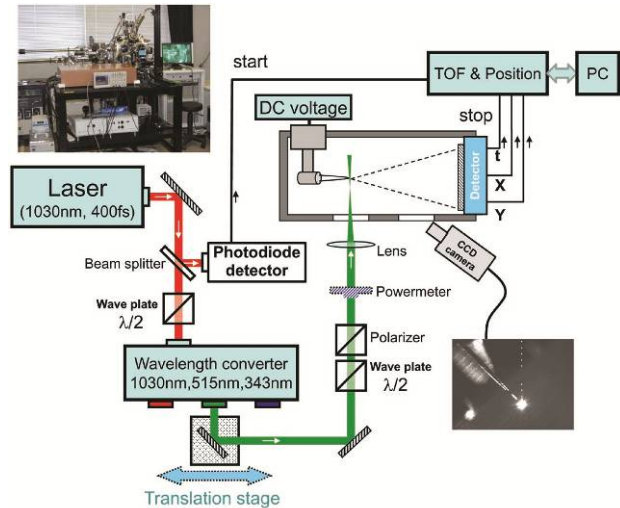


図6 波長変換器を装備したレーザー補助広角 3次元アトムプローブ

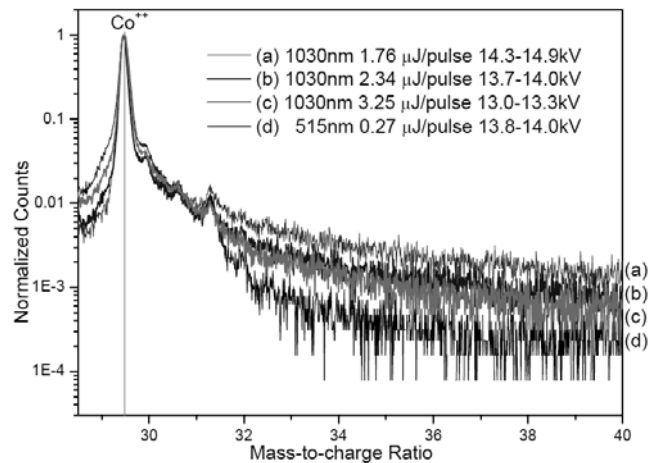


図7 レーザーの波長、エネルギーによるマススペクトルの変化 (試料: Sm(Co,Cu,Zr, Fe)_{7.4} 合金)

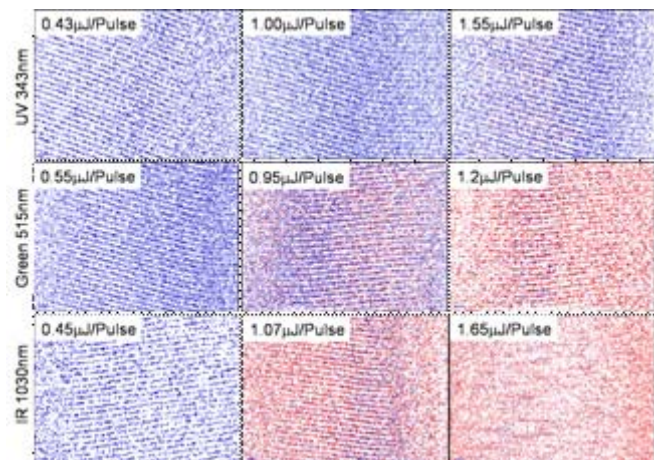


図8 異なるレーザー波長、エネルギーで得られたWの3D原子マップ

が知られている。図9に示しているように、UV レーザーで検出されたイオンの90%以上が W^{3+} で占められ、Green と IR の場合レーザー強度が強くなるに連れ W^{3+} から W^{2+} にシフトして行く。以上の結果からも、UV レーザーの場合試料に与えるレーザーエネルギーは熱に変換されずに蒸発をアシストしており、それに対して、Green と IR レーザーは高強度側でエネルギーが格子の熱運動に変わり、高い空間分解能と質量分解能が得られないことが判明した。

このようにパルスレーザーによる電界蒸発条件を種々の材料で最適化するために、他にも $Nd_2Fe_{14}B$, ZnO , CeO , Si , $GaAs$, $GaInN$ を用いて、波長、パワー、測定温度がどのようにアトムプローブデータの質量分解能、SN 比、組成に影響を与えるかという系統的な研究を実施し、レーザーアシスト電界蒸発の材料による最適条件を確立した。また、3倍波(343nm)レーザーパルスによって絶縁体解析に成功したので、さらに、短波長である4倍波(257nm)の実験を行うために、波長変換を行う非線形光学結晶、レーザー照射位置を確認するための紫外光対応 CCD カメラを導入し、波長の依存性を調べるための環境を整え、3倍波と4倍波の差異は少ないことを確認した。

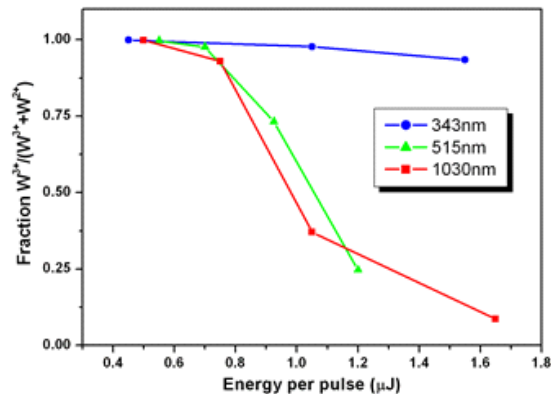


図9 異なるレーザー波長、エネルギーで得られた W^{3+} 価イオンの比率

d) レーザー繰り返し周波数の高速化と試料の振動対策

当初、稼働させたレーザー補助広角3DAP は、パルス照射の繰り返し周波数が2KHzで稼働していたが、これを高速化することで、低い電界でのデータ収集を行い、試料破壊頻度を低下させることを目的として、最大100kHzまで対応できるように、新たなレーザー及び検出器を導入した。また、波長変換とレーザー照射の高繰り返し化によるパワーの減少を補うためレーザー光を集束する必要があったが、本装置では、試料冷却に用いる冷凍機に直接試料ホルダ

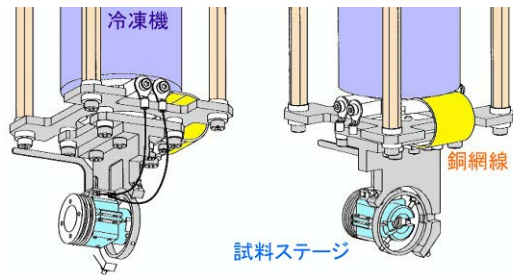


図10 試料ステージの振動対策

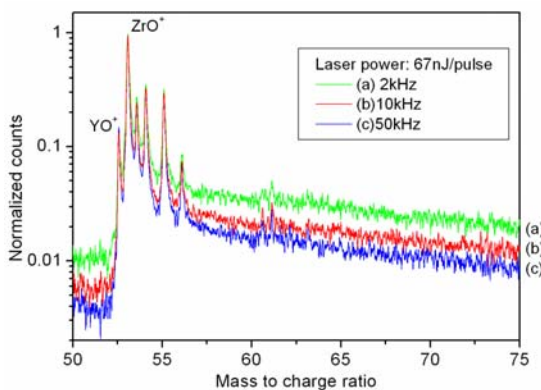


図11 質量スペクトルの繰り返し周波数依存性 (試料: 8mol.% Y_2O_3 - ZrO_2 セラミクス)

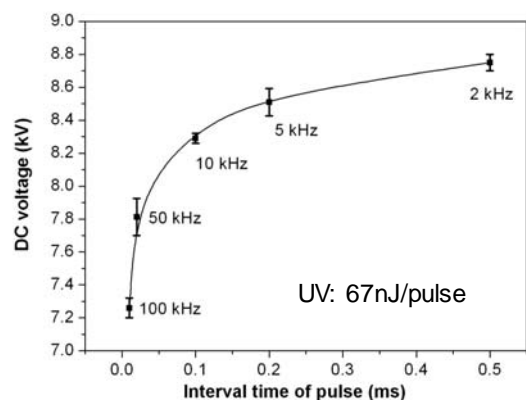


図12 一定蒸発速度を得るために必要な DC 電圧と繰り返し周波数の関係 (試料: 8mol.% Y_2O_3 - ZrO_2 セラミクス、蒸発速度: 0.001~0.1 ion/pulse)

一を取り付けていたため、試料が大きく振動し、レーザー光の集束が困難であった。そこで、図10に示すように、試料ステージを冷凍機から分離し、筐体に固定するという振動対策を行い、従来の約1/3の振動レベル(標準偏差 $<3.0\ \mu\text{m}$)を達成した。

これらの対策によって、3倍波(343nm)の波長によっても容易に、電界蒸発を補助することが可能になり、試料破壊頻度も低下し、検出速度の高速化($\sim 1 \times 10^6$ ion/時間)も達成できた。さらに、この高速化によって、図11に示すようにバックグラウンドノイズが大きく低下することが確認された。これは、高速にイオンを取得することで、パルスが照射されたタイミング以外でDC蒸発するイオンの比率が低減できたことによると考えられる。但し、図12に示すように、レーザーパワーを固定し、繰り返し周波数を増加させると、一定の蒸発速度を得るために必要なDC電圧が減少することが分かった。これは、高周波数化によって熱的影響が大きくなることを示すものであり、繰り返し周波数も最適な条件を探索する必要がある。

e) 難分析金属試料、半導体・磁性デバイス解析への応用

既存の3DAPをフェムト秒レーザーで駆動したレーザー補助3DAPは、広角測定はできないものの、試料作成手法や、レーザー照射条件の最適化に活用することができる。研究開始当初は、既存のフェムト秒レーザー駆動3DAPとTEMとの併用により、磁性デバイスや半導体デバイス、難分析金属試料のナノ組織解析に向けた基礎データの取得、最適な試料作成条件の探索を行った。図13はSi基板上に成膜された半導体デバイス用薄膜試料を、FIBによって針状に加工したものである。試料(a)では、表面に再デポ層が形成されており、試料(b)では、観察領域下部のSi領域がイオン照射によってアモルファス化しているから、観察領域もダメージを受けている可能性が大きく、試料を細くしすぎないことが重要であると考えられる。試料(c)は、最終研磨時に試料先端をビームがスキャンした直後に、ビームを停止した試料で、再デポ層も無く、Siも表面部分のみがアモルファ

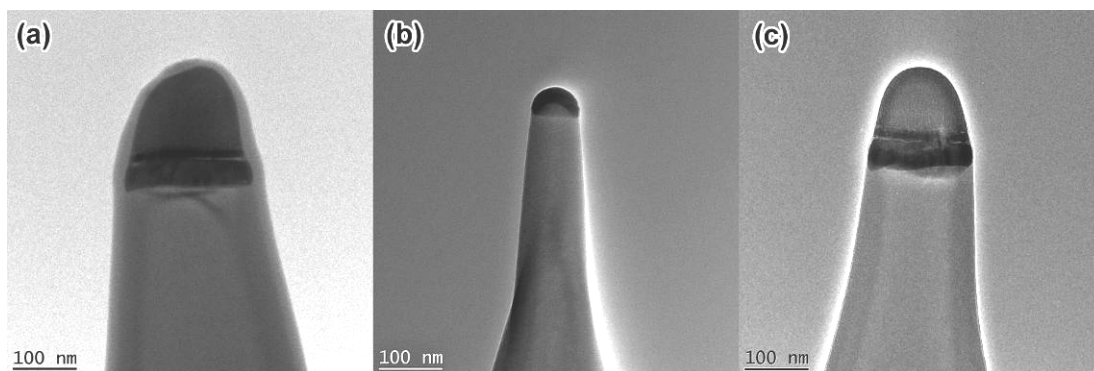


図13 半導体デバイス用薄膜アトムプローブ試料のTEM観察結果

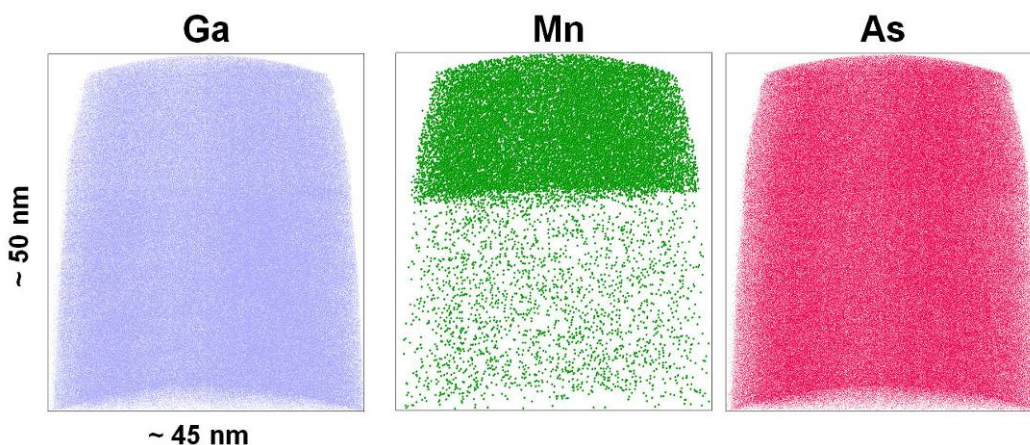


図14 磁性半導体 GaMnAs 薄膜から得られた3D原子マップ

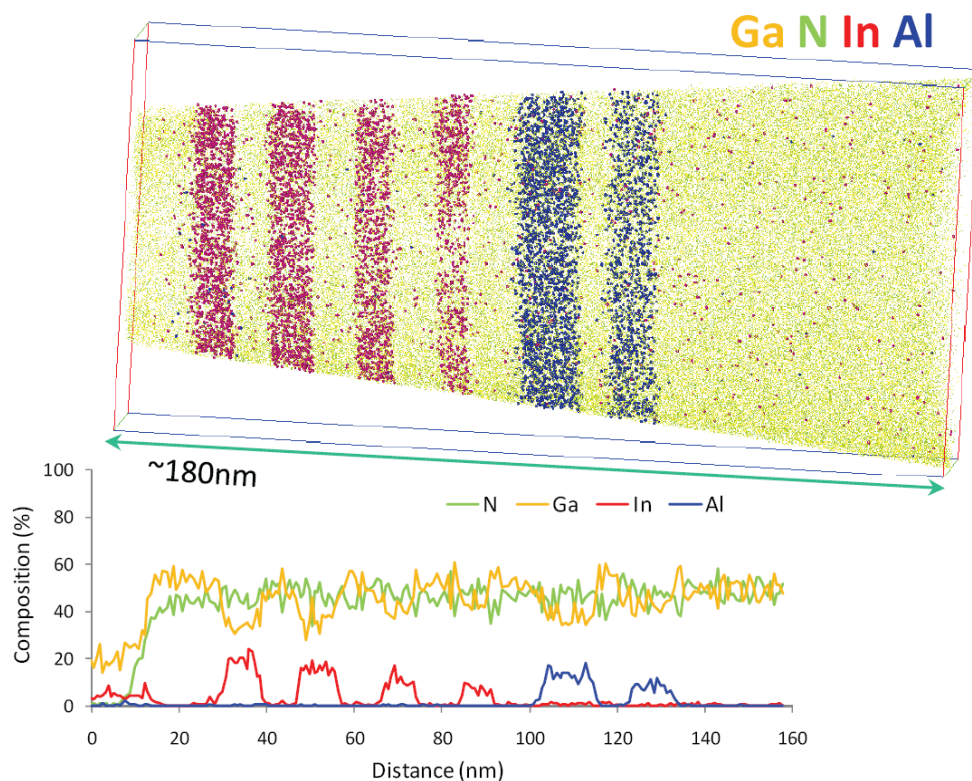


図15 GaInN 試料から UV レーザー補助 3DAP によって得られた3D 原子マップと組成プロファイル

ス化していることから、アトムプローブ測定に最適な形状と考えられる。

H19 年度以降は、稼働したレーザー補助広角 3DAP と TEM との併用により、磁性デバイスや半導体デバイス、従来の電圧パルス駆動アトムプローブでは分析が困難であった難分析金属試料のナノ組織を解析するとともに、これらの材料の最適な試料作製条件の探索を行った。難分析金属試料としては、金属ガラス、ナノ結晶超高強度材料、ナノ結晶磁性材料、希土類磁石材料 (Nd-Fe-B 系焼結磁石の結晶粒界組成の世界初の測定、水素吸蔵脱離反応により製造された Nd-Fe-B 基磁石粉体の粒界組成の世界初の測定)、メカニカルミリングにより作製されたナノ結晶鉄鋼材料粉の解析などに成功した。

また、磁性デバイス、半導体デバイスの解析では、当初、FIB 加工後の試料に、コンタミが大量に付着するという問題があり、その問題がなかなか解決できなかったが、H19 年度導入した SEM/FIB 複合機による試料作製法を確立し、理想的な形状の試料が作製可能になった。この FIB と SEM 機能を有する CrossBeam 装置を用いて、針状試料を作製

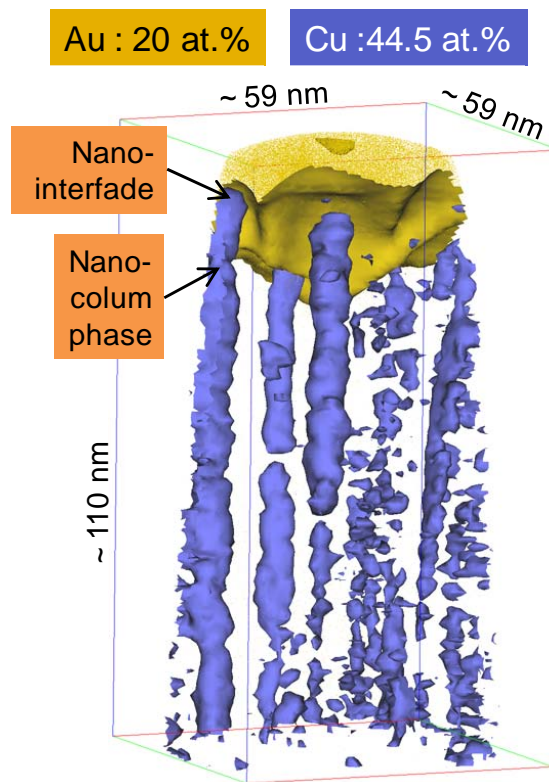


図16 Au/ Cu_{0.45}Ni_{0.55} 薄膜中の Cu 等濃度面

し、TEM で形状の確認を行った後、3DAP 測定を試みた。磁性デバイスとしては、磁性半導体として知られる GaMnAs 薄膜の測定に成功し、Mn が均一に分布しているという新しい知見を得ることができた(図14)。また、青色レーザーダイオード素子 GaInN(図15)、TMR デバイス、LSI 用電極材料の NiSi 薄膜、MOS デバイス等の測定に成功し、元素分布に関して新しい知見を得ることができた。

さらに、微細ペルチェ素子の解析に本装置を応用することにより、他の手法では得難い相分離に関する情報を得ることができた。微細加工により接合のサイズをサブマイクロンにまで微細化させた Au/Cu-Ni 面直電流型金属接合(CPP-MJ)素子が、通常バルク金属接合の数倍のペルチェ効果を示すことを報告されていたが、その起源はあきらかではなかった。この現象を明らかにするために、520 mV というバルク接合のゼーベック係数から予測される値(～12 mV)の 40 倍以上もの巨大ペルチェ効果発現する Au/CuNi 薄膜の微細組織解析を 3 次元アトムプローブにより行った。Au (20 nm)/ Cu_{0.45}Ni_{0.55}(100 nm)/Ta (5 nm)/SiO₂ 基板の薄膜に保護層を加えたのち、集束イオンビームを用いてリフトアウト法により針状試料を作製、レーザー補助アトムプローブで 1300 万個の原子位置の測定を行い、Au 層と CuNi 層とを含む 3 次元アトムマップを得た。その結果 CuNi 層に明らかかな濃度変動が見られ、Cu リッチ相(Ni 組成 ～50 at.%)が図16のように膜成長方向に沿って柱状に発達し、Au との接合面でナノ界面を形成していることが示唆された。本研究結果は Au/CuNi 微細接合の巨大ペルチェ効果発現にナノスケールの相分離構造が関与している可能性を示唆している。

f) 絶縁体材料ナノ組織解析の可能性探索

レーザーアトムプローブを用いた絶縁体分析については、まず半導体基板上に形成される絶縁性薄膜の解析から進めた。これは従来の研究で絶縁体であっても薄膜の解析は可能であることが知られていたためである。当初使用してきた波長 1030nm の場合には、これら絶縁性材料の解析は困難であったが、短波長(515nm、343nm)を試みたところ、試料の破壊が大幅に減少し、high-k 材料の HfSiON 膜の解析に成功した。図17 に Si 基板上に形成された HfSiON 絶縁膜の 3DAP によるアトムマップを示す。Ni 保護層と Si 基板の間の O, Hf, Si を含む層として HfSiON 絶縁膜が解析されている。

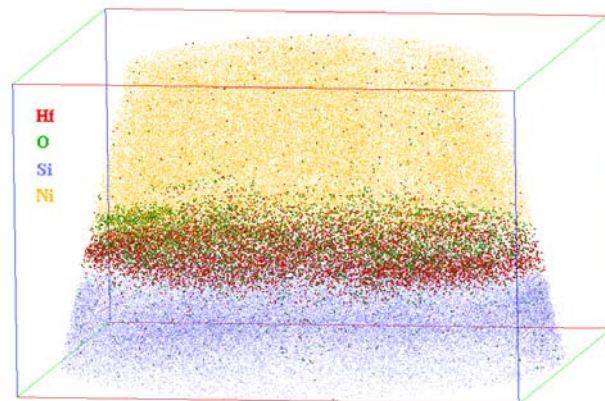


図17 Ni/HfSiON 絶縁膜/Si 基板の Ni, Si, Hf, O 原子分布 (23nm × 23nm × 14nm)

次にバルク酸化物の解析の可能性を検討するために半導体酸化物として知られる B ドープしたバルク ZnO の解析を試みた。試料は Ga ドープした ZnO 単結晶から FIB により作製された。Ga-ZnO のバンドギャップは 3.3eV で、電気抵抗率はおおよそ 10⁴・cm である。Green と UV 二種類のレーザーを用いて得られた質量スペクトラムを図 19 に示す。UV レーザーで解析した場合 Zn、O の単体イオンと分子イオンが検出されるが、レーザーの強度を強くすると高質量側のバックグラウンドノイズが低減され全体の SN 比が向上する。一方、Green レーザーの場合、質量スペクトラムにはピークが観察されずノイズしか検出できなかった。この大きな違いは ZnO 試料の光学特性に関連していると思われる。すなわち、ZnO はバンドギャップ (375 nm) より短い光に対して 2.0×10⁵cm⁻¹ の高い光吸収率を示しているが、375 nm より長い光を殆ど吸収しない。今回使った Green と UV の波長は丁度 ZnO のバンドギャップを挟む大きさであったため、UV レーザーの場合十分な光吸収を得られたため測定が可能であり、それに対して Green レーザーを吸収しないのでイオン蒸発をアシストすることが出来なかった。半導体、絶縁体などバンドギャップの幅により光学特性が大きく左右

される試料を解析する場合、短波長レーザーの方は有効であることを実験で検証した。

この実験から、絶縁膜の測定には、バンドギャップよりもエネルギーの高い短波長レーザーによる照射が有効であることが明らかになった。図18はZnOの焼結体である、バリスター材料 ($\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) の紫外光によるレーザーアトムプローブ結果である (図18)。このように短波長レーザーを用いることによりバルク体の酸化物でも解析できることが実証された。このようにパルスレーザーアトムプローブの最も重要な特長は、高電気抵抗材料の解析を可能にしたことである。

これらの実験を踏まえて、343nmの短波長レーザーを用いることにより世界で初めてバルク絶縁体であるナノコンポジットセラミックスの3次元原子トモグラフィの構築に成功した。図20は、 $\text{ZrO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ ナノコンポジットセラミックス試料から得られた3D原子マップと、原子マップ中で選択した領域から得られた組成プロファイルである。絶縁体であっても、試料のナノ組織を反映した元素分布が詳細に再現されており、さらに、粒内の組成の同定や、粒界偏析の定量解析が可能になり、本プロジェクトによって、バルク絶縁体のアトムプローブ解析が可能であることが初めて実証された。これまでに、バルク絶縁体であるZnO、 Al_2O_3 、CeO等のセラミックス材料、Liイオン二次電池陽極材料 $\text{Li(Ni,Co,Al,Mg)O}_2$ の3DAP解析に成功しており、バルク絶縁体中の粒界偏析、粒内の組成変動等の定量的な原子レベルの3D解析が可能になり、解析の可能性探索のステージから実用的なレベルに到達した。

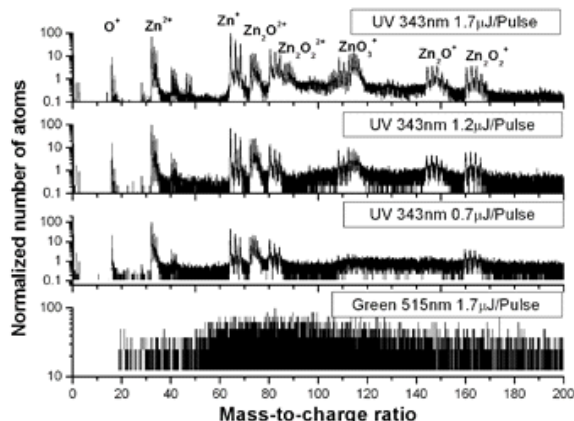


図19 GaドーピングZnOのマススペクトラム

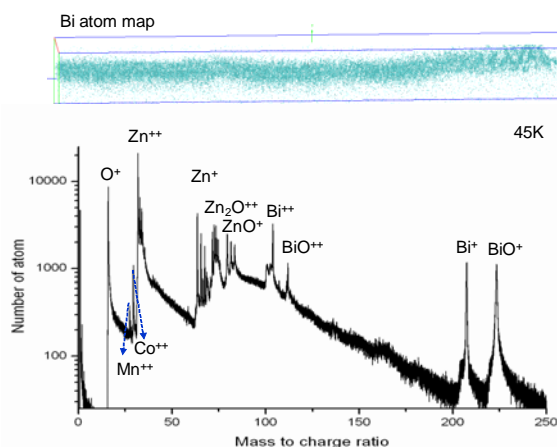


図18 ZnO系バルク酸化物焼結体粒界近傍のマススペクトラムとBiアトムマップ

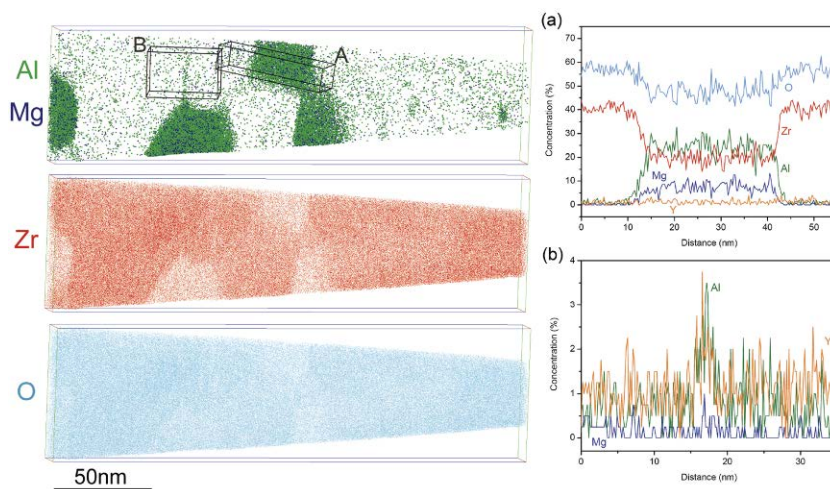


図19 $\text{ZrO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ ナノコンポジットセラミックス試料からUVレーザーアトムプローブによって得られた3D原子マップと組成プロファイル

g) 絶縁性セラミクス電界蒸發現象理解

本研究によって解析が可能になった絶縁性試料において、実験的に非常に興味深い現象が確認された。図21(a)は MgO 試料の FIM 像で、(001)を囲む四つの{011}ポールが観察されている。そこにレーザーを照射すると、(b)のようにFIM像が拡大し、その比較(c)から、その倍率が 2.0×10^5 倍から 2.05×10^5 倍まで拡大したことが分かった。これは、レーザー照射によりホールが形成され試料の伝導率が変化し、表面での電界が変化することにより、FIM 像倍率が拡大したものと思われる。さらに、電気抵抗の変化はマスペクトラムのピーク位置の移動としても観察された。図22は強度0.01から $0.44 \mu\text{J/pulse}$ のUVレーザーで得られたマスペクトラムの拡大図である。レーザー強度を強くするに従い、 Mg^{2+} のピーク位置は質量の低い側シフトした。これは、レーザーが強くなると飛行時間が短くなったことに相当し、 $0.01 \mu\text{J/pulse}$ に比べ $0.44 \mu\text{J/pulse}$ の場合 Mg イオンは0.5nsほど早く検出器に到着した。針試料先端に掛かっている電圧を飛行時間から見積もり、 $0.01 \mu\text{J/pulse}$ と比較した試料先端の電圧上昇量を見積もった(図23)。レーザー強度がある程度大きくなると電圧変化は飽和し、 $0.44 \mu\text{J/pulse}$ のレーザー照射で $0.01 \mu\text{J/pulse}$ の場合よりも、先端電圧は9V程度上昇することが確認された(測定条件は、温度29K、DC電圧6kV)。これらの実験事実を元に、レーザーイオン化機構解明グループで理論的な検討を行った。

h) 絶縁性基板薄膜の影響

アトムプローブ法による薄膜材料の微細組織解析例はこれまでも多数報告されているものの、それらは金属針、シリコンポスト、ドープシリコンなどアトムプローブ測定用に特別に作製された基板上に成膜されていた。一方で、デバイス開発者側からは、基板はエピタキシャル成長を実現するためなど明確な目的をもって選択されることから、アトムプローブ法をモデル薄膜の微細組織解析

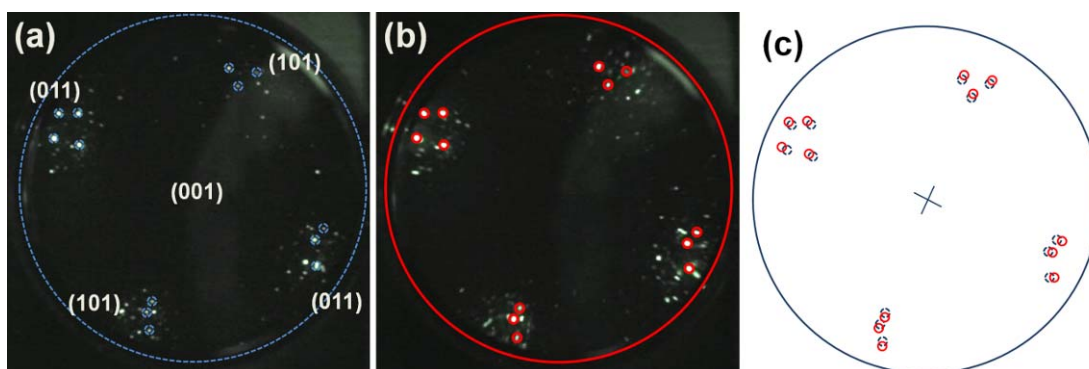


図21 MgO の FIM 像。(a)はレーザー照射なし、(b)はレーザー照射あり

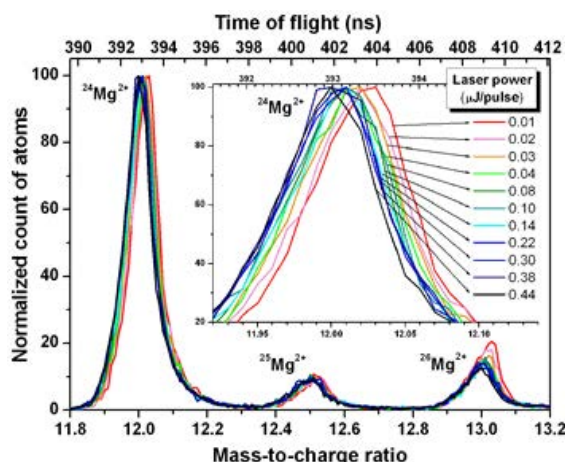


図22 レーザー強度の増加に伴う MgO のマスペークのシフト

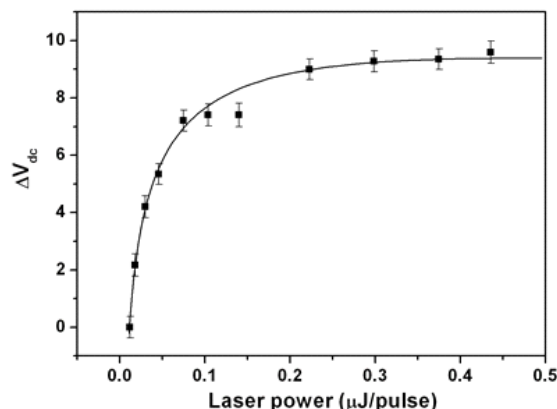


図23 レーザー照射による試料先端の電圧増加量

だけでなく、薄膜デバイスの作製に多用されている絶縁性酸化物基板上的薄膜の測定が可能であるかどうかの評価が求められていた。このようなデバイスを想定した薄膜から試料を作製し、それをアトムプローブ分析することにより、はじめて薄膜の構造と特性の因果関係を解明できる。アトムプローブ測定は数十 K という極低温下で行われるため、シリコンのような半導体でも絶縁体としてふるまうことも考えられるが、これまでに室温で絶縁性を示す基板上的薄膜の測定例はない。本研究では、絶縁性基板に成膜された金属薄膜を含む膜面に垂直に作製された針状試料を用いたアトムプローブ分析を試み、基板の残存厚さが測定のパフォーマンス(質量分解能、SN 比)に与える影響を調べた。

測定試料は、上記の微細ペルチェ素子を用いた。アトムプローブ測定条件は次のとおりである。レーザー波長: 343 nm (UV) または 515 nm (Green)、繰り返し周波数: 100 kHz、スポットサイズ: 150 μm (FWHM)、試料温度: 30 K、測定チャンバー真空度: $< 10^{-8}$ Pa、測定フラックス: 0.002 ~ 0.004 atom/pulse。薄膜からアトムプローブ試料をリフトアウト法により作製する際に、絶縁膜である SiO_2 の残存基板厚さを変え、図24に示すよう $\sim 3 \mu\text{m}$ (図24(a, b)), $\sim 1 \mu\text{m}$ (図24(c, d)), $\sim 0.6 \mu\text{m}$ (図24(e, f)) と異なる絶縁膜厚さを持つ試料を作製し、測定を行った。これらの試料の W 接着層とアモルファス SiO_2 層との界面は針状試料の軸に垂直である。

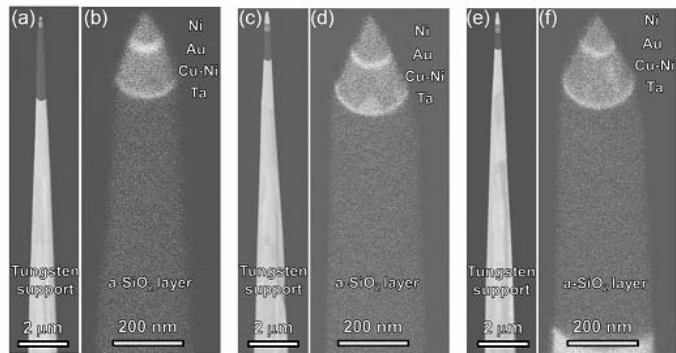


図24 残存基板厚さの影響評価のために作製した針状試料。異なる残存基板厚さを持っている。 $\sim 3 \mu\text{m}$ (a, b), $\sim 1 \mu\text{m}$ (c, d) $\sim 0.6 \mu\text{m}$ (e, f)

$m/\Delta m$ および SN 比は図25に示すように Cu-Ni 層から得た Cu_{65}^+ ピーク (シグナル: 64.80 ~ 65.25 u/e, ノイズ: 65.26 ~ 69.00 u/e) から算出した。また図中の Alloy tip は $\text{Cu}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$ 合金箔から電解研磨法により作製した試料である。絶縁性基板を含む試料から得られた $m/\Delta m$ および SN 比はいずれも合金箔から作製した試料から得られた値に比べて低くなっているものの、半値幅から算出した $m/\Delta m$ は 380 に達しており、十分に実用的な値となった。ここで、残存基板が最も薄い ($\sim 0.6 \mu\text{m}$) 試料に注目すると、最も低い $m/\Delta m$ と SN 比を示していることがわかる。これまでは超短レーザー補助アトムプローブといえども、より高い電気伝導度が必要であるとされてきた従来の説明と異なり、非常に興味深い結果である。

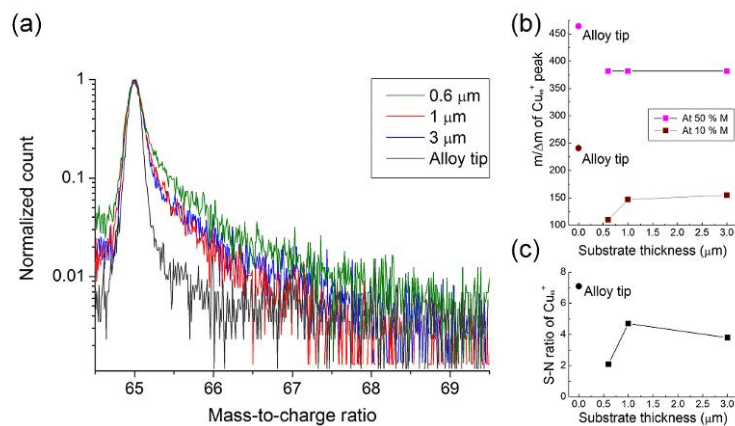


図25 (a) それぞれの Cu-Ni 層から得た Cu_{65}^+ ピーク (シグナル: 64.80 ~ 65.25 u/e, ノイズ: 65.26 ~ 69.00 u/e). $\sim 0.6 \mu\text{m}$ (緑), $\sim 1 \mu\text{m}$ (赤) and $\sim 3 \mu\text{m}$ (青) a- SiO_2 substrate and bulk Cu-Ni (グレー). (b) と (c) はそれぞれ質量分解能と SN 比

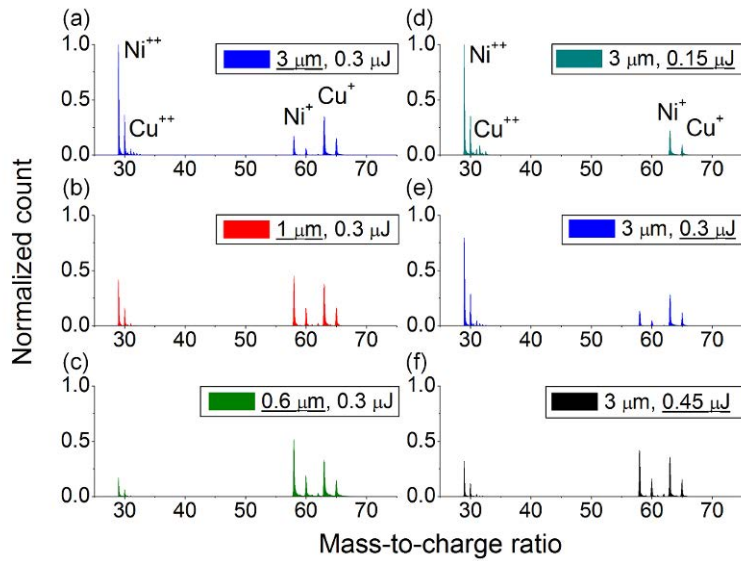


図26 Cu-Ni層から得られたマスペクトル。スペクトル(a)～(c)はパルスエネルギーを0.30 μ Jに固定し、異なる α -SiO₂層厚を持つ試料から得られた。(a)～3 μ m, (b)～1 μ m, (c)～0.6 μ m.) スペクトル(d)～(f)は同一の試料(基板厚さ:～3 μ m)に異なるパルスエネルギーのレーザーを照射して得られた((d) 0.15 μ J, (e) 0.30 μ J, (f) 0.45 μ J).

図26(a～c)にはCu-Ni層から得られたマスペクトルをより広い領域で示している。残存基板厚さの減少とともに1価イオンのピークの相対強度が減少していることがわかるが、これは図26(d～e)にもあるようにパルスエネルギーを増加させていったときにも観られる挙動であることから、薄膜部分の温度上昇を示唆していると考えられる。この薄い絶縁性基板上薄膜の顕著な温度上昇は金属薄膜とSiO₂層との界面周辺の温度勾配が減少したことに起因している可能性がある。つまり、レーザーのスポットサイズは半値全幅で150 μ mほどであるが、UVレーザーを使用したため吸収は試料先端のみ、つまり金属薄膜とタングステン接合層のみで起こると仮定すると、SiO₂層の厚さがタングステン接合層からの熱拡散を遮るのに十分であった場合、UVレーザーを吸収しないSiO₂層と吸収する金属薄膜との界面付近に形成される温度勾配は大きくなり、金属薄膜を急速に冷却すると思われる。一方で、SiO₂層が薄い場合はタングステン接合層からの熱拡散が金属薄膜とSiO₂層との界面周辺の温度勾配を減少させるため金属薄膜の冷却を緩慢にさせられる。

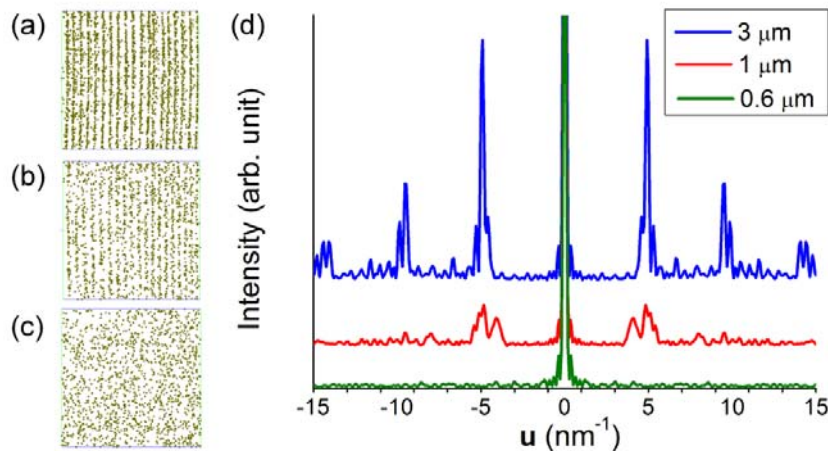


図27 (a- c) それぞれの試料から得られたAuマップ((a) 3 μ m, (b) 1 μ m, (c) 0.6 μ m). (d) フーリエ変換図形の<001>軸に沿った強度プロファイル。0.6 μ m厚の α -SiO₂層を持つ試料から得られたAuマップは(002)面を分解できていない。

さらに、得られたアトムマップの空間分解能の変化によっても薄膜部分の温度上昇が確かめられた。図27(a- c)にはそれぞれの Au 層から得られたアトムマップを示す。残存基板厚さが 3 μm の試料では明瞭であった Au(002) 面が、 $\sim 0.6 \mu\text{m}$ 試料では消失してしまっている。また、それぞれのアトムマップのフーリエ変換図形の $\langle 001 \rangle$ 軸に沿った強度プロファイル(図27(d))において残存基板厚さの減少に伴い、格子縞に起因する強度ピークが減少しており、空間分解能の減少は明らかである。

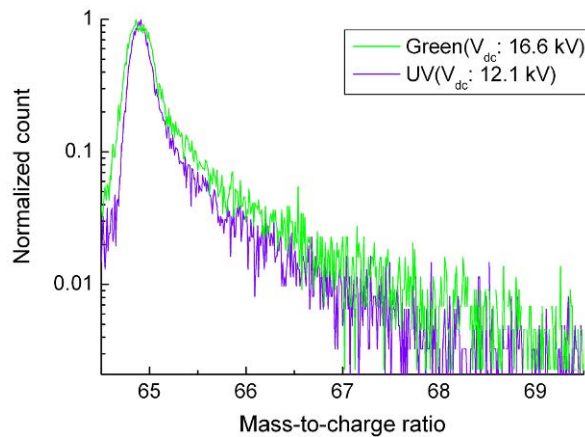


図28 Green または UV レーザーを用いて Cu-Ni 層から得た Cu_{65}^+ ピーク

一方、測定の成功率は明らかに下がったものの、Green レーザーを用いての測定にも成功した。図28 には Cu-Ni 層から得た Cu_{65}^+ ピークを示す。また、Green レーザーを採用したことで $m/\Delta m$ がわずかに減少した一方、同じフラックスを得るための印加電圧は上昇した。これらのことは絶縁性基板上薄膜のアトムプローブ測定には UV レーザーが適していることを示唆している。

(2)研究成果の今後期待される効果

これらいずれの成果もレーザー補助アトムプローブにより破壊頻度が低減されたことと、マイクロサンプリング法を応用した集束イオンビーム法(FIB)を応用した試料作製法の確立により初めて可能となった解析であり、従来型の 3DAP に比してレーザー補助アトムプローブの優位性を如実に示した実証例である。また、バルク絶縁体の解析が可能となったことから、レーザー補助アトムプローブが、全ての無機材料に応用可能であり、そのナノ組織解析の中で大きな役割を担うことが可能になり、種々の機能性材料の特性向上に寄与できるものと期待できる。

さらに、実際の薄膜デバイスに常用される絶縁性基板上の薄膜材料のアトムプローブ解析が一般的なリフトアウト法によって作製した針状試料から実用的なレベルで行うことができることが示されたことで、今後、アトムプローブ法の応用範囲はモデル薄膜の微細組織解析手段にとどまらず、実際のデバイス用薄膜の微細組織と特性との関係を解明するための手段として広がっていくものと思われる。

4. 2 レーザーイオン化の基礎過程の解明

(日本原子力研究開発機構 レーザーイオン化グループ)

(1)研究実施内容及び成果

1)研究の目的および内容

レーザーとアトムプローブ装置を組み合わせ、金属・半導体・絶縁体試料表面についてレーザー集光時のエネルギー、波長、パルス幅を変化させ、それぞれの材料で最適なイオン化をおこなうための条件を探索し、同時に質量分解能の評価、問題点を明らかにしていく。

2)研究実施項目・概要

a)レーザー蒸発の基礎過程の解明

レーザーアシストイオン化の素過程と最適化は未解明・未解決である。そこでエネルギー、パルス幅、偏光角、波長のレーザーアシスト条件の影響を調べるために最適なレーザーシステムを選定し、実験を行うための光学系の設計、製作を行った。H18年度は、レーザー本体を導入するとともに、物質・材料研究機構の既存のエネルギー保障型3次元アトムプローブを日本原子力研究機構に移設し、H19年度から種々の条件でのレーザーアシストイオン化実験を行える環境を整えた。

具体的には、エネルギー、パルス幅、偏光角、波長のレーザーアシスト条件の影響を調べるために、最適なレーザーシステムを選定し、実験を行うための光学系の設計、製作を行った。レーザーシステムは、高い熱伝導率と利得を有するチタンサファイヤ結晶を増幅媒質とする Chirped Pulse Amplification 方式のレーザーシステムとし、圧縮段階での Chirp 量を制御することで 90 フェムト秒から 10 ピコ秒の範囲でパルス幅を制御可能とした。レーザー光は直線偏光で出力され、波長板と偏光子を組み合わせることでパルスエネルギーを最大 1.5mJ まで連続可変とした。さらに、波長については 800nm の基本波長を非線形結晶により波長変換することで、240nm~2600nm の範囲で可変できるシステムを構築した。アトムプローブ装置は既に開発済みのエネルギー補償型の装置を本テーマの専用装置に選定し、日本原子力研究開発機構の管理区域内実験室に設置した。

商用装置がピコ秒レーザーを導入する一方で我々は熱影響を最低限押さえられるフェムト秒レーザーを用いてきたが、同一装置、同一試料を用いてパルス幅の影響を調査した研究がないために、いずれがアトムプローブ法として適しているか未だ不明である。そのような背景から、本研究ではレーザーによる電界蒸発の効果と加熱による試料温度上昇の効果の割合を明らかにした。図 29 に偏光角とパルス幅が電界蒸発に与える影響を示す。縦軸 V_{dc} はレーザーパワーを固定し、一定の蒸発レートを得るために試料に印加した電圧で、小さい V_{dc} ほどレーザーイオン化の寄与が大きいことを意味する。電界効果が少ない偏光角（試料長手方向に対して）90 度において、パルス幅が 100fs から 500fs、1ps と広くなるにつれてイオン化が促進され温度上昇の影響が顕著であるのに対して、偏光角 0 度では 100fs、1ps、500fs の順にイオン化が促進されることから、温度上昇に加えて、光整流作用の効果が存在することが明らかになった。アトムプローブ測定においては、測定中の試料表面での拡散及びバックグラウンドノイズを低減させるため、温度上昇を抑える必要があることと、直線型 3DAP によって行った質量分解能の偏光角依存性の実験では、0 度においてベストの質量分解能が得られたことから、偏光角 0 度がイオン化に適していることが明らかになった。従来、偏光角のみの依存性については報告があるが、パルス幅も考慮した研究成果は発表されておらず、新しい知見である。加えて、超短パル

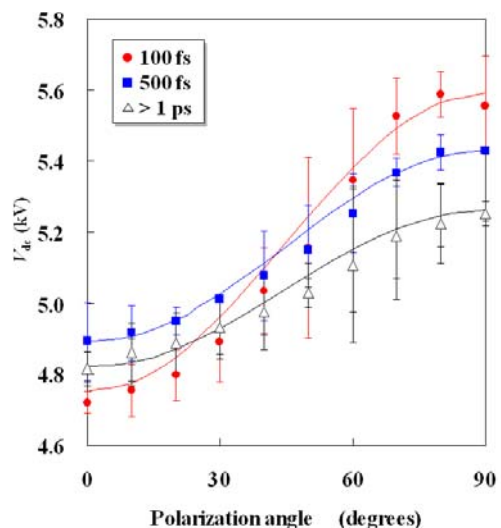


図29 偏光角とパルス幅が電界蒸発に与える影響

スレーザー発振器の安定性がレーザーイオン化に与える影響の模擬を行い、質量分解能に与える影響を見積もることができた。さらに、絶縁体であるダイヤモンドを対象とした伝導度向上のシミュレーション結果を行い、レーザー集光強度の上限と表層部分の伝導度向上を効果的に利用することで、絶縁体が分析可能な試料作製の方法を考案した。

4.3 レーザー補助電界イオン化メカニズムの理論的解明 (東北大学 レーザーイオン化機構解明グループ)

(1)研究実施内容及び成果

1)研究の目的および内容

これまでの本プロジェクトによる研究により、短波長レーザーを用いることにより絶縁体物質であっても3次元アトムプローブ分析が可能であることが実証された。この発見は、アトムプローブ法の歴史において画期的な実験であるが、そのメカニズムは全く不明である。そこで本研究項目では特に絶縁性物質のレーザー補助電界イオン化のメカニズムを理論的に解明する

2)研究実施項目・概要

a)絶縁性セラミクス電界蒸発現象理解

強電界下でのレーザーイオン化機構を探る最も重要な手掛かりを与える断熱ポテンシャル面の理論的な解析を進めた。すなわち、SrTiO₃、MgOなどの酸化物や絶縁体表面の強電場が印加された状況での断熱ポテンシャル面を、第一原理密度汎関数法あるいは配置間混合分子軌道法にもとづき計算した。ポテンシャル面を記述する空間は、簡単のため脱離粒子と表面間の距離にとった。理想表面の場合に加えて、結晶の角やステップ端におけるイオン脱離を解析した(図30参照)。この状況を記述するために、クラスターモデルを採用し光励起状態と基底状態のそれぞれについて断熱ポテンシャル面を計算し、光励起が原子蒸発を誘導する機構を検討した。また、微視的な電界分布を精度よく取り入れ、比較的広領域での電子状態を記述するために embedded cluster 法を適用して、断熱ポテンシャル面に関する計算を実施した。

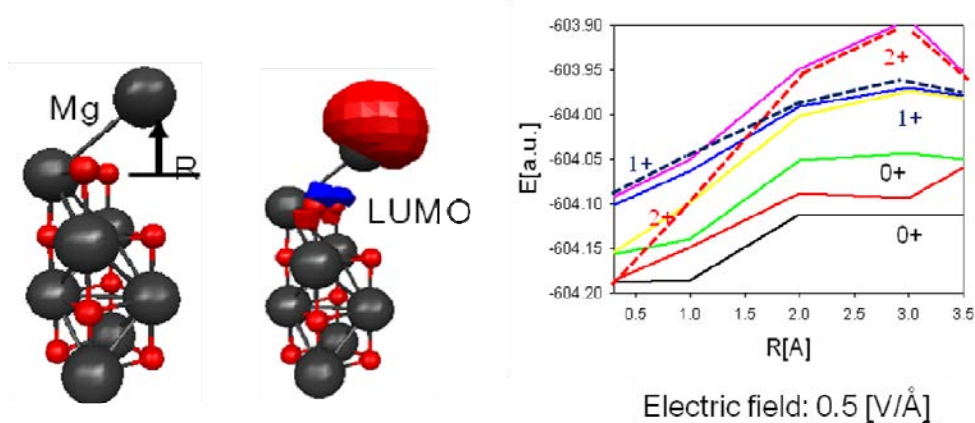


図30 MgOコーナーからのMgイオンの蒸発
最低非占有軌道(LUMO)(左図)と、基底および各種励起状態のポテンシャル面(右図)
配置間混合分子軌道法(MRMP2)による計算結果

電界強度によって、どのようにポテンシャル面が変化するか、特に光励起した状態の断熱ポテンシャル面の振る舞いを解析した。光励起の断面積、試料側での帯電効果についても考察を行った。また、光イオン化の光励起エネルギー依存性は、物質固有の特徴を示すと期待されるので、その理論解析を注意深く行った。その結果、レーザー照射による電子-正孔対生成と分離が生じ、強電界とレーザー照射によって正孔が試料先端部に集積する(図31)ことで、FIM 像の拡大率変化の原因であることを明らかにした。また、レーザーによる脱離粒子の電子励起状態を明らかにし、励

起ポテンシャル面上の脱離運動の障壁が比較的低いこと(図32)、また、蒸発速度の電圧依存性、波長依存性、脱離イオン種の分布等の評価を行い、絶縁体における蒸発機構が熱励起ではなく電子励起であることを解明した。

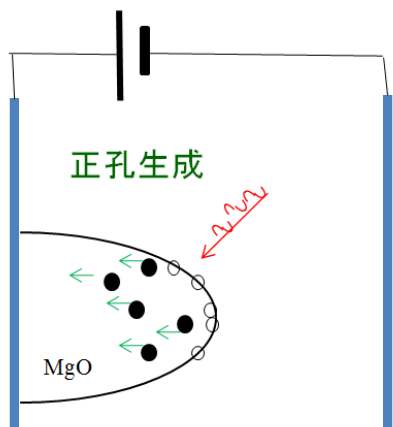


図31 強電界とレーザー照射による正孔の試料先端部への集積

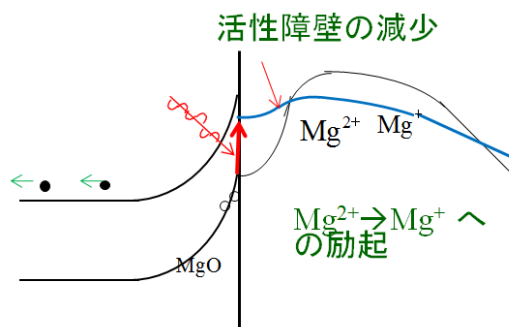


図32 強電界とホールの蓄積により、レーザーによる脱離粒子の活性障壁は減少

(2)研究成果の今後期待される効果

バルク絶縁体のアトムプローブ解析は、本研究で可能になった非常に新しい手法であり、そのメカニズムを解明することは、今後、新たな材料を解析するためにレーザー照射条件を最適化する際に、重要な指針になると考えられる。

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1件、国際(欧文)誌 39件)

1. G. Kumar, T. Ohkubo, T. Mukai, and K. Hono, Plasticity and microstructure of Zr-Cu-Al bulk metallic glasses, *Scripta Mater.* **57**, 173 – 176 (2007).
2. Y. K. Takahashi, K. Hono, M. Ishii, S. Itoh, K. Ohashi, Microstructure of CoNiFeB electroless-deposited soft magnetic underlayer for perpendicular recording media, *J. Mag. Mag. Mater.* **320**, 490–495 (2008).
3. B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, T. Mukai and K. Hono, Synthesis of high strength bimodally grained iron by mechanical milling and spark plasma sintering, *Scripta Mater.* **58**, 759 – 762 (2008).
4. C. Y. You, T. Ohkubo, Y. K. Takahashi, and K. Hono, Boron segregation in crystallized MgO/amorphous-Co₄₀Fe₄₀B₂₀ thin films, *J. Appl. Phys.* **104**, 033517 (2008).
5. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, and S. Hirose, Coercivity mechanism of hydrogenation disproportionation desorption recombination processed Nd-Fe-B based magnets, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 052505 (2008).
6. X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki and K. Hono, Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the investigation of steels nanostructured by severe plastic deformation, *Scripta Mater.* **60**, 1056–1061 (2009).
7. P. R. Ohodnicki, Jr., Y. L. Qin, D. E. Laughlin, and M. E. McHenry, M. Kodzuka, T. Ohkubo, and K. Hono, M.A. Willard, Composition and non-equilibrium crystallization in partially devitrified Co-rich soft magnetic nanocomposite alloys, *Acta Mater.* **57**, 87–96 (2009).
8. Y. M. Chen, T. Ohkubo, T. Mukai, and K. Hono, Structure of shear bands in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bulk metallic glass, *J. Mater. Research*, **24**, 1–9 (2009).
9. W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato, and K. Hono, The role of Cu addition in the coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B permanent magnets, *J. Mater. Res.* **24**, 413–420 (2009).
10. W. F. Li, T. Ohkubo, and K. Hono, Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd-Fe-B permanent magnets, *Acta Mater.* **57**, 1337–1346 (2009).
11. M. Kodzuka, T. Ohkubo, K. Hono, F. Matsukura, and H. Ohno, 3DAP analysis of (Ga,Mn)As diluted magnetic semiconductor thin films, *Ultramicroscopy*, **109**, 644–648 (2009).
12. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi and S. Hirose, The role of grain boundaries in the coercivity of hydrogenation disproportionation desorption recombination processed Nd-Fe-B powders, *J. Appl. Phys.* **105**, 07A706 (2009).
13. A. Nishimura, K. Nogiwa, T. Otobe, T. Ohkubo, K. Hono, K. Kondo, A. Yokoyama, Influence of laser irradiation condition on a femtosecond laser assisted tomographic atom probe, *Ultramicroscopy* **109**, 467–471 (2009).
14. T. T. Sasaki, T. Ohkubo and K. Hono, Microstructure and mechanical properties of bulk nanocrystalline Al-Fe alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Acta Mater.* **57**, 3529–3538 (2009).
15. B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo and K. Hono, Bimodally grained high strength Fe fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Acta Mater.* **57**, 3277–3286 (2009).
16. Y. M. Chen, T. Ohkubo, M. Kodzuka, K. Morita and K. Hono, Laser-assisted atom probe analysis of zirconia/spinel nanocomposite ceramics, *Scripta Mater.* **61**, 693–696

- (2009).
17. Y. M. Chen, T. Ohkubo, M. Ohta, Y. Yoshizawa and K. Hono, Three-dimensional atom probe study of Fe-B-based nanocrystalline soft magnetic materials, *Acta Mater.* **57**, 4463-4472 (2009).
 18. K. Oh-ishi, C.L. Mendis, T. Homma, S. Kamado, T. Ohkubo and K. Hono, Bimodally grained microstructure development during hot extrusion of Mg-2.4Zn-0.1Ag-0.1Ca-0.16Zr (at.%) alloys, *Acta Mater.* **57**, 5593-5604 (2009).
 19. D. J. Larson, A. Cerezo, J. Juraszek, K. Hono, and G. Schmitz, Atom-probe tomographic studies of thin films and multilayers, *MRS Bull.* **34**, 732 (2009).
 20. H. Sepehri-Amin, W. F. Li, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa and K. Hono, Effect of Ga addition on the microstructure and magnetic properties of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed Nd-Fe-B powder, *Acta Mater.* **58**, 1309-1316 (2010).
 21. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo and K. Hono, Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets, *J. Appl. Phys.* **107**, 09A745 (2010).
 22. F. Li, T. Ohkubo, Y.M. Chen, M. Kodzuka, F. Ye, D.R. Ou, T. Mori and K. Hono, Laser-assisted three-dimensional atom probe analysis of dopant distribution in Gd-doped CeO₂, *Scripta Mater.* **63**, 332-335 (2010).
 23. A. Sugihara, M. Kodzuka, K. Yakushiji, H. Kubota, S. Yuasa, A. Yamamoto, K. Ando, K. Takanashi, T. Ohkubo, K. Hono and A. Fukushima, Giant Peltier effect in a submicron-sized Cu-Ni/Au junction with nanometer-scale phase separation, *Appl. Phys. Express* **3**, 065204 (2010).
 24. J. Jayaraj, C.L. Mendis, T. Ohkubo, K. Oh-ishi and K. Hono, Enhanced precipitation hardening of Mg-Ca alloy by Al addition, *Scripta Mater.* **63**, 831-834 (2010).
 25. C.L. Mendis, K. Oh-ishi and K. Hono, Effect of Al additions on the age hardening response of a Mg-2.4Zn-0.1Ag-0.1Ca (at.%) alloy - TEM and 3DAP study, *Mat. Sci. Eng. A.* **527**, 973-980 (2010).
 26. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa and K. Hono, Coercivity enhancement of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed Nd-Fe-B powders by the diffusion of Nd-Cu eutectic alloys, *Scripta Mater.* **63**, 1124-1127 (2010).
 27. 宝野和博:レーザー補助三次元アトムプローブによるナノ組織解析、*応用物理* **79** (4), 317-320 (2010).
 28. T. Ohkubo, Y. M. Chen, M. Kodzuka, F. Li, K. Oh-ishi and K. Hono, Laser-assisted Atom Probe Analysis of Bulk Insulating Ceramics, *MRS 2009 Fall Meeting Proceedings*, 1231-NN02-09.
 29. S. Tomiya, M. Ikeda, S. Tanaka, Y. Kanitani, T. Ohkubo and K. Hono, Structural Defects in GaN-based Materials and Their Relation to GaN-based Laser Diodes, *MRS 2009 Fall Meeting Proceedings*, 1195-B01-05.
 30. C.L. Mendis, K. Oh-ishi, T. Ohkubo and K. Hono, Precipitation of prismatic plates in Mg-0.3Ca alloys with In additions, *Scripta Mater.* **64**, 137-140 (2011).
 31. J. Jayaraj, C. L. Mendis, T. Ohkubo, K. Oh-ishi and K. Hono, Precipitation hardenable Mg-Ca-Al alloys, *TMS2011 Proceedings* 245-248 (2011).
 32. M. Kodzuka, T. Ohkubo and K. Hono, Laser assisted atom probe analysis of thin film on insulating substrate, *Ultramicroscopy* (2011) in press.
 33. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa and K. Hono, Quantitative laser atom probe analyses of hydrogenation-disproportionated Nd-Fe-B powders, *Ultramicroscopy* (2011) in press.

34. Y. M. Chen, T. Ohkubo and K. Hono, Laser assisted field evaporation of oxides in atom probe analyssi, Ultramicroscopy (2011) in press.
35. F. Li, T. Ohkubo, Y. M. Chen, M. Kodzuka, and K. Hono, quantitative atom probe analyses of rare-earth-doped ceria by femtosecond laser, Ultramicroscopy (2011) in press.
36. K. Oh-ishi, C. L. Mendis, T. Ohkubo, and K. Hono, Quantitative atom probe analyses of magnesium alloys, Ultramicroscopy (2011) in press.
37. K. Hono, T. Ohkubo, Y. M. Chen, M. Kodzuka, K. Oh-ishi, H. Sepehri-Amin, F. Li, T. Kinno, S. Tomiya, and Y. Kanitani, Broadening the applications of the atom probe technique by ultraviolet femtosecond laser Ultramicroscopy (2011) in press.
38. M. Tsukada, H. Tamura, K.P. McKenna, A.L. Shluger, Y.M. Chen, T. Ohkubo, and K. Hono, Mechanism of laser assisted field evaporation from insulating oxides, Ultramicroscopy (2011) in press.
39. W. F. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Hase and K. Hono, Distribution of Dy in high coercivity (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnets, Acta Mater. (2011) in press.
40. S. Tomiya, Y. Kanitani, S. Tanaka, T. Ohkubo and K. Hono, Atomic scale characterization of GaInN/GaN multiple quantum wells in V-shaped pits, Appl. Phys. Lett. (2011) accepted.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

- ① 金属ナノ組織解析法 宝野和博・弘津禎彦編 アグネ技術センター 2006年5月 ISBN 4-901496-31-X
- ② 大久保忠勝、宝野和博、3次元アトムプローブ法とその故障解析への応用、LSI テスティングハンドブック(2008)
- ③ 西村昭彦(日本原子力研究開発機構)、フェムト秒レーザーアトムプローブ、光科学研究の最前線2、編集:光科学研究の最前線2、発行:強光子場科学研究懇談会、印刷:株式会社国際文献印刷社、p183 (2009)

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- ① 招待講演 (国内会議 11件、国際会議 25件)
 1. K. Hono (物質・材料研究機構), "Microstructure of severely deformed Fe-C eutectoid steel and its potential applications", TMS2006 135th Annual Meeting & Exhibition, Ultrafine Grained Materials - Fourth International Symposium: Processing and Microstructures II, March 14, 2006, San Antonio.
 2. K. Hono (物質・材料研究機構), "Microstructure-property relationships of rare earth nanophase magnets", TMS2006 135th Annual Meeting & Exhibition, Symposium on Phase Transformation in Magnetic Materials, March 14, 2006, San Antonio.
 3. K. Hono (物質・材料研究機構), "Nanostructured magnetic materials for data storage", ICYS-ICMR Summer School 2006 on Nanomaterials, July 22(Sat) - 28(Fri), 2006 Tsukuba, Japan.
 4. K. Hono (物質・材料研究機構), "Phase separation and nanocrystallization in metallic glasses", The International Workshop of the SFB602 and the Oxide Thin film OTF 2006, University of Goettingen, July 26, 2006.
 5. K. Hono (物質・材料研究機構), "Microstructure and properties of magnetic and spintronics materials", KINKEN-WAKATE 2006, 3rd Materials Science School for Young Scientists "Physics and Applications of Advanced Magnetic Materials", Akiu, Sendai, August 26 - 28, 2006.
 6. K. Hono (物質・材料研究機構), "Nanostructure and properties of magnetic and spintronics materials", 2nd International Symposium on New Materials Science, 21st

Century COE Project "New Materials Science", Kyoto University, September 5 - 6, 2006.

7. T. Ohkubo(物質・材料研究機構), "Nanostructure and mechanical properties of bulk metallic glass", The 5th International Conference on Bulk Metallic Glasses, October 1 - 5, 2006.
8. K. Hono(物質・材料研究機構), "Nanostructured metallic materials - designing materials by visualization of atoms using 3D atom probe", Dedication of the 'Wide-Angle Laser-Assisted Tomographic Atom Probe', Institute of Material Physics, University of Münster, May 10, 2007.
9. K. Hono(物質・材料研究機構), "Structure and plasticity of bulk metallic glasses and nanocrystalline alloys", Asian Workshop on Metallic Glass and Nanostructured Materials, Yonsei University, Seoul, May 18 - 19, 2007.
10. 宝野和博(物質・材料研究機構), レーザ補助3次元アトムプローブによる半導体解析の可能性, 日本顕微鏡学会第63回学術講演会, 新潟市, 2007/05/20-2007/05/22
11. K. Hono(物質・材料研究機構), "Phase separation and nanocrystallization of bulk-forming metallic glasses", Workshop on Nanoscale Order in Amorphous and Partially Ordered Solids, Trinity College, Cambridge, UK, 9-11 July 2007.
12. 宝野和博(物質・材料研究機構), レーザ補助広角3次元アトムプローブによるナノ解析, 日本表面科学会 主催 第28回表面科学セミナー「精密薄膜構造解析の最前線」, 2007年10月11日, 東大山上会館
13. K. Hono(物質・材料研究機構), "Nanostructure and Plasticity of Bulk Metallic Glasses", MRS 2007 Fall Meeting, Symposium Z: Bulk Metallic Glass, November 25 - 29, 2007, Boston.
14. T. Ohkubo(物質・材料研究機構), "SEM-FIB/TEM/3DAP multiscale structure analysis of sintered Nd-Fe-B magnet", Invitation to the International Symposium on "Future Prospects of Scanning Electron/He+ Ion Microscope for Nano-surface Analysis", Keio University, 2007/11/26-2007/11/29
15. 宝野和博(物質・材料研究機構), 日本結晶学会 2007年度年会シンポジウム「高分解能顕微法によるイメージング、結晶から生体試料まで」, 2007年12月2日, 東京工業大学
16. K. Hono(物質・材料研究機構), "Structure and plasticity of bulk metallic glasses and nanocrystalline alloys", Northeastern Asian Symposium on Advanced Materials, December 5 - 9, 2007, Beijing, China
17. K. Hono(物質・材料研究機構), "Structure and plasticity of bulk metallic glasses and nanocrystalline alloys", WPI & IFCAM Joint Workshop "Challenge of Interdisciplinary Materials Science" to Technological Innovation of the 21st Century", Tohoku University, February 18 - 19, 2008, Sendai.
18. 宝野和博(物質・材料研究機構), 3次元アトムプローブによる機能元素のクラスタリング・偏積挙動の解明, 日本金属学会 2008年春期大会シンポジウム3「機能元素のナノ材料科学」, 2008年3月27日, 武蔵工業大学
19. K. Hono(物質・材料研究機構), "Nanostructured Metallic Materials - Designing Materials by Visualization of Atoms Using 3D Atom Probe", 4th International Conference on Communication and Cooperation (INC4), April 14, 2008, Tokyo.
20. K. Hono(物質・材料研究機構), "Nanocrystalline structure evolution in Fe-B-Cu soft magnetic materials", the 9th International Workshop on Non-Crystalline Solids, April 27 - 30, 2008, Porto.
21. K. Hono(物質・材料研究機構), "Nanostructured metallic materials - designing materials by visualization of atoms using 3D atom probe", plenary talk, 51st

International Field Emission Symposium, June 30 – July 4, 2008, Rouen.

22. K. Hono(物質・材料研究機構), "Complementary atom probe and TEM analysis of amorphous and nanocrystalline alloys", the 13th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials (RQ13), August 24 – 29, 2008, Dresden, Germany.
23. K. Hono(物質・材料研究機構), "Revisit to the microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets at atomic resolution", The 20th Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Applications (REPM'08), September 8-10, 2008, Crete, Greece.
24. T. Ohkubo(物質・材料研究機構), "Structural characterization of shear band in bulk metallic glasses / Structural characterization of shear band in bulk metallic glasses", The 6th International Conference on Bulk Metallic Glasses, May 11-15, 2008, Xian, China.
25. 大久保忠勝(物質・材料研究機構), "SEM-FIB/TEM/3DAP によるマルチスケール組織解析", 日本顕微鏡学会第 33 回関東支部講演会, 3.7, 2009, 工学院大学
26. 大久保忠勝(物質・材料研究機構), "Nd-Fe-B 磁石の保磁力とナノ組織", 日本金属材料学会 2009 年春期(第 144 回)大会, 3.29, 2009, 東京工業大学
27. K. Hono(物質・材料研究機構), "High resolution depth profiling by laser assisted 3D atom probe", 5th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling, Kyoto, Japan, November 15-19, 2009
28. 大久保忠勝(物質・材料研究機構), レーザー補助 3 次元アトムプローブによるドーパント分析の可能性, 故障解析技術TF 第 35 回会合, 2009/4/17
29. 宝野和博(物質・材料研究機構), 短波長レーザーアトムプローブによる絶縁体酸化物のナノ解析, 日本応用物理学会, 2010 年春期大会
30. 大久保忠勝(物質・材料研究機構), レーザー補助 3DAP の進展とその応用, カメカテクニカルセミナー, 東京, 2009/11/13
31. 宝野和博(物質・材料研究機構), 短波長フェムト秒レーザーを用いた 3 次元アトムプローブの環境・エネルギー材料への応用, 日本顕微鏡学会 第 34 回関東支部講演会, 2010/3/20
32. K. Hono(物質・材料研究機構), Advances in laser assisted atom probe and its applications to the interface characterizations of permanent magnets, 13th Inter. Conf. Intergranular Interphase Boundaries in Material, Shima, Japan, 2010/06/27-2010/07/02
33. K. Hono(物質・材料研究機構), Broadening the applications of the atom probe technique by ultraviolet femtosecond laser, 52nd International Field Emission Symposium, Sydney, Australia, 2010/07/05-2010/07/08
34. T. Ohkubo(物質・材料研究機構), Grain boundary structure and chemistry of Dy-containing and Dy-diffused Nd-Fe-B sintered magnets, The 21st International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, Bled, Slovenia, 2010/08/29-2010/09/02
35. 大久保忠勝(物質・材料研究機構), FIB-SEM/TEM/3DAP によるマルチスケール組織解析 日本顕微鏡学会 マテリアル電子線トモグラフィ研究部会講演会, 2010/11/27
36. K. Hono(物質・材料研究機構), Enhancement of Coercivity of Nd-Fe-B Sintered Magnets by Grain Boundary Modifications, TMS annual meeting 2011, San Diego, 2011/02/27-2011/03/03

② 口頭発表 (国内会議 36件、国際会議 26件)

1. 大石敬一郎(物質・材料研究機構)、高強度 Mg-Zn-Al 合金における時効組織の解析、日本金属学会 2007 年春季大会、2007/03/27- 2007/03/29
2. 宝野和博(物質・材料研究機構)、3次元アトムプローブの現状と将来展望、日本顕微鏡学会関東支部講演会、2006/03/04
3. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、3DAP/TEM による金属材料のナノ組織解析、PSA-06、2006/10/18- 2006/10/19
4. G. Kumar(物質・材料研究機構)、Controlling shear bands by preparation and heat treatment of BMGs Controlling shear bands by preparation and heat treatment of BMGs、日本金属学会 2006 年秋季大会、2006/09/16- 2006/09/18
5. 大石敬一郎(物質・材料研究機構)、Mg-Zn 系合金の時効硬化と組織に及ぼす 2 段時効の影響、日本金属学会 2006 年秋季大会、2006/09/16- 2006/09/18
6. S. V. Karthik(物質・材料研究機構)、Microstructure, magnetic properties and spin polarization of $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ and $\text{Co}_2\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{Al}$ quaternary Heusler alloys、第 30 回日本応用磁気学会学術講演会、2006/09/11- 2006/09/14
7. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、3DAP/TEMによるナノ組織解析技術、第 12 回 LSI 配線における原子輸送・応力問題研究会、2006/07/13- 2006/07/14
8. 長濱大輔(物質・材料研究機構)、Ti-Zr-Cu-Ni-Be 金属ガラスの機械特性とナノ組織、日本金属学会 2007 年春季大会、2006/03/21- 2006/03/23
9. T. Ohkubo(物質・材料研究機構)、Nanoscale characterization by laser assisted 3D atom probe、The 16th International Microscopy Congress、2006/09/03- 2006/09/08
10. T. Ohkubo(物質・材料研究機構)、Nanostructure analysis by laser assisted 3D atom probe Nanostructure analysis by laser assisted 3D atom probe、Microscopy & Microan 2007/08/05-2007/08/09
11. 大石敬一郎(物質・材料研究機構)、時効硬化型 Mg-Zn-Al 合金における析出物の形態と構造第 112 回軽金属学会春期大会、2007/05/10-2007/05/12
12. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、レーザー補助 3 次元アトムプローブによるナノ組織解析 レーザー補助 3 次元アトムプローブによるナノ組織解析 日本顕微鏡学会第 63 回 2007/05/20-2007/05/22
13. B. SrinivasaRao(物質・材料研究機構)、Synthesis and mechanical properties of bulk nanocrystalline Fe-C alloys produced by mechanical alloying and spark plasma sintering、金属学会 2007 年秋期大会、岐阜大学、2007/09/19-2007/09/21
14. C. L. Mendis(物質・材料研究機構)、Precipitate Microstructures of age hardenable Mg-Zn-Ag-Ca alloys Precipitate Microstructures of age hardenable Mg-Zn-Ag-Ca alloys 日本金属学会 2007 年秋期大会、2007/09/18-2007/09/21
15. W. F. Li(物質・材料研究機構)、Microstructure study on sintered NdFeB magnet with small grain size、日本金属学会 2007 年秋期大会、岐阜大学、2007/09/19-2007/09/21
16. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、Nd-Fe-B 系焼結磁石における Cu 添加の影響 Nd-Fe-B 系焼結磁石における Cu 添加の影響 2007 年日本金属学会秋 2007/09/19-2007/09/21
17. 大石敬一郎(物質・材料研究機構)、HAADF/STEM と 3DAP による Mg-1Gd-0.4Zn-0.17Zr 合金の組織解析、日本金属学会 秋期 2007/09/19-2007/09/21
18. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、微細粒 Nd-Fe-B 焼結磁石のマルチスケール組織解、第 31 回日本応用磁気学 2007/09/11-2007/09/14
19. B. SrinivasaRao(物質・材料研究機構)、Microstructure and mechanical properties of bulk nanocrystalline Fe produced by mechanical alloying and spark plasma

- sintering, 日本金属学会 2008 年春期(第 142 回)大会 2008/03/26-2008/03/28
20. W. F. Li(物質・材料研究機構), Effect of heat treatment on the properties and microstructure of sintered NdFeB magnet, 日本金属学会 2008 年春期大会、2008/03/26-2008/03/28
 21. T. Ohkubo(物質・材料研究機構)、The role of Cu addition in the coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B magnets, INTERMAG 2008 Conference, Madrid, 2008/05/04-2008/05/08
 22. T. Ohkubo(物質・材料研究機構)、Structural characterization of shear band in bulk metallic glasses, The 6th International Conference on Bulk Metallic Glasses, Beihang University, 2008/05/11-2008/05/15
 23. T. Ohkubo(物質・材料研究機構)、3DAP analysis of Fe-B-Cu based high Bs soft magnetic materials, The 51st International Field Emission Symposium, University of Rouen, 2008/06/29-2008/07/04
 24. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、HDDR Nd-Fe-B 系磁石のマルチスケール組織解析, 第 32 回日本磁気学会学術講演会, 東北学院大学, 2008/09/12-2008/09/15
 25. W.F. Li(物質・材料研究機構)、The effect of magnetic field annealing on the microstructure and coercivity of a (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnet, 第 32 回日本磁気学会学術講演会, 東北学院大学, 2008/09/12-2008/09/15
 26. C.Y. You(物質・材料研究機構)、Boron segregation in crystallized MgO/amorphous-Co₄₀Fe₄₀B₂₀ thin films, 第 32 回日本磁気学会学術講演会, 東北学院大学, 2008/09/12-2008/09/15
 27. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、HDDR Nd-Fe-B 系磁石のナノ組織と保磁力発現機構, 日本金属学会 2008 年秋期(第 143 回)大会, 熊本大学, 2008/09/23-2008/09/25
 28. 陳一萌(物質・材料研究機構)、FeBCuSi ナノ結晶合金における組織解析, 日本金属学会 2008 年秋期(第 143 回)大会, 熊本大学, 2008/09/23-2008/09/25
 29. W.F. Li(物質・材料研究機構)、The origin of the coercivity decrease of fine grained Nd-Fe-B sintered magnets, 日本金属学会 2008 年秋期(第 143 回)大会, 熊本大学, 2008/09/23-2008/09/25
 30. H. Sepehri-Amin(物質・材料研究機構)、The effect of Ga on the coercivity of HDDR processed Nd-Fe-B magnets, 日本金属学会 2009 年春期(第 144 回)大会, 東京工業大学, 2009/03/28-2009/03/30
 31. K. Nogiwa(日本原子力研究開発機構)、Characterization of microstructure in dual phase 9Cr-ODS steels using laser assisted 3D atom probe, 14th International Conference on Fusion Reactor Materials, Sapporo, 2009/9/6-2009/9/11
 32. Y. M. Chen(物質・材料研究機構)、3DAP studies on Fe-B based high Bs nanocrystalline soft magnetic alloys, EUROMAT 2009, Glasgow, UK, 2009/09/07-2009/09/10
 33. Y. M. Chen(物質・材料研究機構)、Structure of shear bands in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bulk metallic glass, EUROMAT 2009, Glasgow, UK, 2009/09/07-2009/09/10
 34. H. Sepehri-Amin(物質・材料研究機構)、The effect of Ga on magnetic properties of Nd-Fe-B HDDR powders, EUROMAT 2009, Glasgow, UK, 2009/09/07-2009/09/10
 35. H. Sepehri-Amin(物質・材料研究機構)、The effect of Ga on the grain boundary structure/chemistry of Nd-Fe-B sintered magnets, 第 33 回日本磁気学会学術講演会, 長崎大学, 2009/09/12-2009/09/15
 36. H. Sepehri-Amin(物質・材料研究機構)、Nanostructure development of Nd-Fe-B based HDDR powder, 第 33 回日本磁気学会学術講演会, 長崎大学,

2009/09/12-2009/09/15

37. Y. M. Chen(物質・材料研究機構)、Optimizing laser pulsing for quantitative atom probe analysis of rare earth magnets, International Atom Probe Workshop, Unveristy of Oxford, UK, 2009/09/13-2009/09/16
38. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、短波長レーザー3DAP によるセラミックス材料の原子レベル組織解析, 日本金属学会 2009 年秋期(第 145 回)大会, 京都大学, 2009/09/15-2009/09/17
39. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、HDDR Nd-Fe-B 系磁石のナノ組織形成過程 / HDDR Nd-Fe-B 系磁石のナノ組織形成過程, 日本金属学会 2009 年秋期(第 145 回)大会, 京都大学, 2009/09/15-2009/09/17
40. 大石敬一郎(物質・材料研究機構)、Mg-2.3at%Zn 合金の時効硬化性と微細組織に及ぼす Ca 添加の効果, 日本金属学会 2009 年秋期(第 145 回)大会, 京都大学, 2009/09/15-2009/09/17
41. T. Ohkubo(物質・材料研究機構)、Laser-assisted Atom Probe Analysis of Bulk Insulating Ceramics, 2009 MRS Fall Meeting , Boston, USA, 2009/11/30-2009/12/04
42. K. Oh-ishi (物質・材料研究機構)、The mechanism of the bimodal grain microstructure formation of hot-extruded Mg-2.4Zn-0.1Ag-0.1Ca alloys, 8th Inter. Conf. on Mg Alloys and their Applications, Weimar, Germany, 2009/10/26-2009/10/29
43. H. Sepehri-Amin(物質・材料研究機構)、3D atom probe investigation of the nanostructure development of Nd-Fe-B based HDDR powder, Washington DC, US, 2010/01/18-2010/01/22
44. 小塚雅也(物質・材料研究機構)、巨大ペルチェ効果を示す Cu-Ni/Au 接合のレーザーアトムプローブ解析, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010/3/17-2010/3/20
45. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、レーザー補助アトムプローブによる Nd-Fe-B 磁石粒界の組成解析, 日本金属学会 2010 年春期(第 146 回)大会, 筑波大学, 2010/03/28-2010/03/30
46. K. Oh-ishi(物質・材料研究機構)、Quantitative atom probe analyses of magnesium alloys, 52nd International Field Emission Symposium, Sydney, Australia, 2010/07/05-2010/07/08
47. M. Kodzuka(物質・材料研究機構)、Laser assisted atom probe analysis of thin film on insulating substrate, 52nd International Field Emission Symposium, Sydney, Australia, 2010/07/05-2010/07/08
48. T. Ohkubo (物質・材料研究機構)、Laser atom probe analysis of hydrogenation-disproportionated Nd-Fe-B powders, 52nd International Field Emission Symposium, Sydney, Australia, 2010/07/05-2010/07/08
49. M. Tsukada(東北大学)、Theory of laser assisted field evaporation from oxides, 52nd International Field Emission Symposium, Sydney, Australia, 2010/07/05-2010/07/08
50. R. Gopalan (物質・材料研究機構)、Investigation on microchemistry dependent coercivity variation in Sm(Co_{0.74}Fe_{0.1}Cu_{0.12}Zr_{0.4})_{7.4} magnet, ISAMMA 2010, Sendai, Japan, 2010/07/12-2010/07/16
51. H. Sepehri-Amin(物質・材料研究機構)、Microstructure and coercivity of Dy diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets, ISAMMA 2010, Sendai, Japan, 2010/07/12-2010/07/16
52. H. Sepehri-Amin(物質・材料研究機構)、3D atom probe investigation of the microstructure evelution during the HDDR process of

- Nd₁₂.5Fe₇₂.8Co₈.0B₆.5Ga_{0.2} powder, The 21st International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, Bled, Slovenia, 2010/08/29-2010/09/02
53. R. Gopalan (物質・材料研究機構)、Laser assisted three dimensional atom probe analysis of microchemistry and its correlation to coercivity in Sm(Co_{0.74}Fe_{0.1}Cu_{0.12}Zr_{0.04})_{7.4} ribbons, The 21st International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, Bled, Slovenia, 2010/08/29-2010/09/02
 54. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、Dy 拡散処理した Nd-Fe-B 焼結磁石のマルチスケール組織解析、第 34 回日本磁気学会学術講演会、つくば国際会議場、2010/09/04-2010/09/07
 55. H. Sepehri-Amin (物質・材料研究機構)、Coercivity enhancement of Nd-Fe-B HDDR processed powders using diffusion of Nd-Cu alloy, 第 34 回日本磁気学会学術講演会、つくば国際会議場、2010/09/04-2010/09/07
 56. C. Mendis (物質・材料研究機構)、Effect of In additions on the age hardening response and microstructures of Mg-0.3Ca (at%) alloys, 日本金属学会 2010 年(第 147 回)秋期講演大会、北海道大学、2010/09/25-2010/09/27
 57. 大石敬一郎(物質・材料研究機構)、Mg-2.4at%Zn 合金の時効硬化性に及ぼす微量添加元素の効果、日本金属学会 2010 年(第 147 回)秋期講演大会、北海道大学、2010/09/25-2010/09/27
 58. C. Mendis (物質・材料研究機構)、Effect of In additions on the age hardening response and microstructures of Mg-0.3Ca (at%) alloys, TMS annual meeting 2011, San Diego, 2011/02/27-2011/03/03
 59. C. Mendis (物質・材料研究機構)、Precipitation of Prismatic Plates in Mg-0.3Ca-(0.3-1)in (at%) Alloys, TMS annual meeting 2011, San Diego, 2011/02/27-2011/03/03
 60. J. Jayaraj (物質・材料研究機構)、Precipitation hardenable Mg-Ca-Al alloys, TMS annual meeting 2011, San Diego, 2011/02/27-2011/03/03
 61. T. Ohkubo (物質・材料研究機構)、Coercivity Mechanism in Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination Processed Nd-Fe-B Base Powders, TMS annual meeting 2011, San Diego, 2011/02/27-2011/03/03
 62. C. Suryanarayana (University of Central Florida)、Nature of the B₂ Phase in Sputter-Deposited 304 Stainless Steel + 10wt.% Al Coatings, TMS annual meeting 2011, San Diego, 2011/02/27-2011/03/03

③ ポスター発表 (国内会議 1件、国際会議 4件)

1. 大久保忠勝(物質・材料研究機構)、レーザー補助 3 次元アトムプローブによるナノ組織解析、日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会、新潟市、2007/05/20-2007/05/22
2. H. Sepehri-Amin (物質・材料研究機構) Effect of Ga in coercivity enhancement of Nd-Fe-B sintered magnets, EUROMAT 2009, Glasgow, UK, 2009/09/07-2009/09/10
3. T. Ohkubo (物質・材料研究機構) Multi-scale characterization of Nd-Fe-B permanent magnets, 2009 MRS Fall Meeting, Boston, USA, 2009/11/30-2009/12/04
4. T. Ohkubo (物質・材料研究機構)、Quantitative atom probe analyses of rare-earth-doped ceria by femtosecond pulsed laser, 52nd International

Field Emission Symposium, Sydney, Australia, 2010/07/05-2010/07/08

5. H. Sepehri-Amin(物質・材料研究機構)、Atom probe study on the grain boundary chemistry of Nd-Fe-B sintered magnets, The 21st International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, Bled, Slovenia, 2010/08/29-2010/09/02

(4)受賞・報道等

①受賞

1. 大久保忠勝, 宝野和博, “SEM/TEM/3DAP による NdFeBCu 焼結磁石のマルチスケール組織解析”, 日本金属学会 金属組織写真優秀賞 (A 部門) 2008.3
2. Y. M. Chen, T. Ohkubo, T. Mukai and K. Hono, “Structure of shear bands in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bulk metallic glass”, Outstanding Symposium Paper for the 2007 MRS Fall Meeting 2009.1
3. 宝野和博, 日本磁気学会優秀研究賞, 2008.9.14
4. 宝野和博, 本多フロンティア賞(本多記念会), 2009.5
5. Y. M. Chen, 大久保忠勝, 森田孝治, 宝野和博, “短波長フェムト秒レーザーを用いた3次元アトムプローブによる絶縁体セラミックスの原子トモグラフィー”, 日本金属学会 金属組織写真優秀賞, 2010.3
6. 外山健, 永井康介, 唐政, 井上耕治, 千葉利信, 長谷川雅幸, 大久保忠勝, 宝野和博, “陽電子量子ドット閉じ込めを利用した Fe 中 Cu ナノ析出物の寸法評価法の開発”, 日本鉄鋼協会 俵論文賞 2010.3
7. 大久保忠勝, 宝野和博, “3次元アトムプローブによるナノ組織解析”, 日本顕微鏡学会 論文賞 (和文誌賞) 2010.5
8. Y. M. Chen, T. Ohkubo, K. Morita and K. Hono, “Ultraviolet Laser Assisted Atom Probe Analysis of Bulk Nano-composite Ceramic”, IMS/ASM Dubose-Crouse Award (2010 International Metallographic Contest) 2010.8
9. K. Hono, TMS Fellows Award, 2011.2

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. プレスリリース「セラミックスの3次元原子トモグラフィーに成功」2009/6/15
(1) 独立行政法人物質・材料研究機構(理事長:岸 輝雄)と独立行政法人科学技術振興機構(理事長:北澤 宏一、以下 JST)は、絶縁性セラミックスである安定化ジルコニア-スピネルナノコンポジットの原子レベルでの3次元トモグラフィー(1)に成功した。解析には個々の原子の位置と元素種の同定のために紫外線で動作させた3次元アトムプローブ法を用いた。この成果は、国際ナノアーキテクニクス研究拠点の宝野 和博主任研究員と大久保 忠勝 磁性材料センターナノ組織解析グループリーダーが、筑波大学大学院数理物質科学研究科 物質・材料工学専攻の陳 一萌大学院生らとともにに行った研究によって得られた。
(2) セラミックス材料の3次元形態トモグラフィーは電子顕微鏡を用いて数10nm程度の分解能で行うことも可能であるが、今回得られたのは100万個程度の原子から構成される原子トモグラフィーであり、原子分解能を持ち、ナノ領域の濃度分析も行えるという点で、従来のトモグラフィー法とは次元が異なる高精度のものである。今回の研究では、従来絶縁体セラミックスには応用が不可能であると思われてきた3次元アトムプローブ法で原子のイオン化のために紫外線レーザーを用いたことを特長としている。
(3) アトムプローブ法では1千万ボルト毎メートル(1千万V/m)の高い電界を針状試料にかけて原子をイオン化するが、本研究では集束イオンビームによる微細加工法を用いてバルクセラミックス材料から先端の半径が50nm程度の針状試料を加工し、それをタングステン針の上に接着した針を用いている。10億オーム・センチメートル(109Ω・cm)の絶縁性セラミックス針の先端に高電圧をかけて343nmの波長のフェ

ムト秒レーザー²⁾を照射させたところ、原子のイオン化がフェムト秒レーザーに同期されて起こることを見出し、この現象を用いて個々の原子の飛行時間測定と位置検出を同時におこない3次元原子トモグラフィーの取得に成功した。

4. 本研究は従来金属や半導体にしか使えないと考えられていた3次元アトムプローブ法を絶縁性セラミックスのバルク材料に応用できることを実証した初めての例であり、今後紫外線レーザーを用いた3次元アトムプローブ法がセラミックス材料の汎用的なナノ解析法と発展する可能性を示唆している。

5. 本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究(CREST)の研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」(研究総括:田中 通義、東北大学 名誉教授)における研究課題「レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発とデバイス解析への応用」(研究代表者:宝野 和博)の一環として行われた。なお、今回の成果は、2009年5月30日に材料系速報誌の *Scripta Materialia* に受理され、近日中にオンライン版で公開される。

2. 「セラミックス原子配列をレーザー解析」、日経産業新聞、2009/6/16

§6 結び

当初の目標はほぼ達成された。レーザー駆動の3次元アトムプローブの研究は我々がCRESTに2004年に研究提案した段階では皆無であったが、その後ルーアン大のグループが我々の提案に基づくfeasibility studyを2005年のIFESで発表以来、パルスレーザーを用いた3DAPの研究はRouen, Oxford, NIMSで勢力的に進められ、現在では商用装置にまでレーザーが搭載されるようになってきている。このようなレーザー補助3次元アトムプローブの黎明期に実施したのが本研究であり、当然類似の研究が他所でも平行して実施された。そのなかで、本研究の特筆すべき成果は紫外光フェムト秒レーザーにより絶縁性バルクセラミクス材料の3DAP分析の原子レベルでの3次元トモグラフィーを初めて実証したことと、種々のセラミクス材料の解析に応用することにより、それを実用レベルにまでレーチン化したことである。短波長応用のセラミクス解析の優位性は本研究成果をみても明らかであるが、2010年7月にシドニーで開催されたIFESでの発表に対し、多くの議論がなされ、短波長の優位性を否定するような見解も出された。しかし、最近発表されたCAMECA社の商用アトムプローブではUVレーザーが搭載されており、実質的に短波長レーザーの優位性が認められている。短波長レーザーはセラミクス分析だけでなく、金属材料に用いたとき、赤外・可視光レーザーによる電界蒸発と比較して、質量分解能・SN比が改善されることも本研究で示した通りであり、それによりエネルギー補償器なしの直線型飛行時間測定で実用的に十分な質量分解能が確保できることが実証された。よって、今後のアトムプローブの標準は紫外光レーザーを用いた直線型アトムプローブになると予想される。

本研究では装置開発だけでなく、その装置のポテンシャルを実証するための材料解析の応用研究も重視した。本開発装置は他の材料開発プロジェクトに活用され、たとえばマグネシウム合金で原子クラスターを均一に分散させたナノ組織の解析に活用し、時効硬化型高強度展伸マグネシウム合金の開発に大きく貢献することにより、金属コミュニティにレーザー補助3次元アトムプローブの有効性をアピールした。また希土類磁石の保磁力メカニズムの解明に本開発装置を活用し、従来のアトムプローブでは解析不可能であったマイクロレベルの多結晶組織の結晶粒界の解析結果からDyを用いずにNd-Fe-B焼結磁石の保磁力を向上する方法を提案するアイデアが生まれた。この成果は学術成果として公表されただけでなく、「希土類永久磁石の製造方法および希土類永久磁石」、特願2010-116531、2010年5月20日 国内優先出願 特願2010-171905、2010年7月30日に繋がった。そのほか、GaInN/GaN量子井戸のV欠陥の解析、MOSデバイスの解析など、従来のアトムプローブ法では到底達成できなかったような実用半導体デバイスの高度な解析が実現した。