

## セラミックスの3次元原子トモグラフィーに成功

－ 紫外線レーザーによる3次元アトムプローブの革新 －

平成21年6月15日

平成21年8月31日改訂

独立行政法人物質・材料研究機構

独立行政法人科学技術振興機構

### 概要

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<sup>1)</sup>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ト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10 nm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タ（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50 nm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・センチメータ（ $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ）の絶縁性セラミックス針の先端に高電圧をかけて343 nmの波長のフェムト秒レーザー<sup>2)</sup>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。

\*注) 概要文中、研究の背景内等の「超短波」と「短波」を「紫外線」に変更しました。平成21年8月31日

## 研究の背景

電子顕微鏡では原子コラムを見ることができ、個々の原子を見てそれを測定することはできない。走査トンネル顕微鏡では個々の原子を見ることができ、それを分析することはできない。3次元アトムプローブ法は先鋭な針の先端に高電界をかけて、その先端から平板の検出器に放射状に飛行するイオンの飛行時間を測定して原子種を同定し、検出器上の座標から原子位置を測定する方法で(図1)、原子を見て、かつ個々の原子を同定することができる。金属材料の分野では20年以上にわたり原子の分布を直接3次元的に見ることのできる唯一の解析法として応用が広がってきていた。この方法を使うと3次元実空間で数100万個の原子から構成される原子トモグラフィーを得ることができ、しかもその情報からナノ領域の元素の組成も決定することができるので、究極的なナノ分析法と言われている。ところが試料先端から原子を電界でイオン化させるために1千万V/m程度の高電界が必要であり、さらに100万倍以上の投影倍率を得るために先端が50nm程度の針状試料が必要という制約があった。また電界が試料先端に発生するためには金属または半導体である必要があると考えられており、これまで**絶縁性セラミックスのバルク材料の解析に応用した例は皆無であった**。セラミックス材料は半導体デバイス中の絶縁層や新しい蛍光体、電池陽極材料、電池用固体電解質、電子セラミックス材料、超伝導物質などエネルギー環境材料としてその重要性が近年高まっている。これらのセラミックス材料の特性は様々な元素を混ぜ合わせることによって出てくることが多いので、ナノスケールで3次元的な元素分布が得られる手法の開発が待ち望まれていた。本研究では、紫外線レーザーパルスによるイオン化を用いて、3次元アトムプローブを絶縁性バルクセラミックス材料の解析に初めて成功した。本研究を契機として、紫外線レーザーによる3次元アトムプローブがセラミックス材料中の機能を発現する元素の役割の解明の強力なツールとなり、その結果機能性セラミックス材料開発の効率が高まると期待される。

## 研究成果の内容

これまで絶縁性物質の薄膜の3次元アトムプローブ解析は数例報告されているが、バルクセラミックスからの解析例は皆無である。これはセラミックスから針状試料を作製することが困難であったことと、絶縁性のセラミックスがアトムプローブで解析できないという先入観が持たれていたことによる。今回の研究では、モデル試料としてナノセラミックスセンター高融点微結晶グループで超塑性材料として開発されたイトリア安定化立方晶ジルコニア-スピネルナノコンポジットセラミックスを用いた。その公称組成は2.4mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-79.2mol%ZrO<sub>2</sub>-18.4mol%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であり、約30nmのジルコニアとスピネルナノ粒子が分布したセラミックスで、電気抵抗率は少なくとも10<sup>9</sup>Ω・cmと見積もられた。このバルク試料から集束イオンビーム法により数10ミクロン角の棒状試料を作製し、それをタングステン針の先端に電子線デポジション法により接着後、さらに精密集束イオンビーム法により針状に加工した。解析に用いた装置はナノ組織解析グループで製作したレーザー補助広角3次元アトムプローブであり、波長343nmのフェムト秒レーザーを用いて、セラミックスの針状試料先端からの原子をイオン化させることによりイオンの飛行時間型質量分析ならびに位置測定をおこなった。その結果、図2に示されるように3次元空間(約70nm x 70nm x 250nm)の体積内に分布するAl, Mg, Zr, Oの分布を直視することに成功した。この元素マップで個々の点は原子または酸素原子とAl, Mg, Zrとの分子イオンが検出された位置を示しており、3次元の原子トモグラフィーとなっている。個々の点が原子であるので、このトモグラフィーからナノ粒子の形態の情報が得られるだけでなく、図2(A), (B)

に示されるように局所的な領域の元素濃度を半定量的に解析することができる。図2(A), (B)の濃度プロファイルは原子マップの(A), (B)で示された微小体積内の原子数を数えて導出した局所的な濃度変化である。この図にみられるように、2つの隣接するジルコニアのナノ結晶の境界(結晶粒界)でこのセラミックスに添加されたAlとY原子が偏析していることが確認できる。

なお、<http://www.nims.go.jp/apfim/exhibition/ZrOMgAlO.html>にて3次元トモグラフィーの動画公開を行っている。

## 波及効果と今後の展開

セラミックス材料は半導体デバイス中の絶縁層や新しい蛍光体、電池陽極材料、電池用固体電解質、電子セラミックス材料、超伝導物質などエネルギー環境材料として、また新たな半導体デバイス材料としてもその重要性が近年高まっている。これらのセラミックス材料の特性は様々な元素を混ぜ合わせることによって出てくることが多いので、ナノスケールで3次元的な元素分布が得られる手法の開発が待ち望まれていた。本研究では、紫外線レーザーパルスによるイオン化を用いて、絶縁性バルクセラミックス材料の3次元アトムプローブ解析に初めて成功した。本研究を契機として、紫外線レーザーによる3次元アトムプローブがセラミックス材料の汎用的なナノ解析法として確立されれば、セラミックス材料中の機能を発現する元素の役割の解明に大きく役立ち、その結果、機能性セラミックス材料開発の効率が高まると期待される。

問い合わせ先：

報道担当：

独立行政法人物質・材料研究機構

広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL：029-859-2026

独立行政法人科学技術振興機構

広報ポータル部

〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3

TEL：03-5214-8404 FAX：03-5214-8432

E-mail：jstkoho@jst.go.jp

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

主任研究員 宝野 和博 (ほうのかずひろ)

TEL：029-859-2718

E-mail：kazuhiko.hono@nims.go.jp

## JST の事業に関すること :

独立行政法人科学技術振興機構  
イノベーション推進本部 研究領域総合運営部  
廣田 勝己 (ひろた かつみ)  
TEL : 03-3512-3531 FAX : 03-3222-2066  
E-mail : crest@jst.go.jp

### 【用語解説】

#### 1) 3次元原子トモグラフィ

トモグラフィは3次元物体の断面組織を連続的に撮影して、それを3次的に再構成するもので、医学分野で核磁気共鳴 (NMR) を用いたコンピュータトモグラフィ (CT) が有名である。金属、半導体、セラミックス材料でもミクロな複雑な3次元組織を解析するために X 線トモグラフィや電子顕微鏡を使った電子線トモグラフィが用いられているが、X 線でマイクロメーター、電子線でもナノメートルの分解能が限界で、いずれも個々の原子の3次元分布を見る感度と分解能には達していない。3次元アトムプローブ法では個々の原子の種類と3次元空間の位置を同定できるので、連続的に原子を収集すると数百万個の原子で構成される3次元トモグラフィが得られる。X 線、電子線トモグラフィと異なり、原子種と原子位置の情報をもっているため、ナノ組織の形態観察だけでなくサブナノ領域の原子レベルでの濃度の分析までできる。これまで金属材料や半導体材料のアトムプローブによる原子トモグラフィの例は数多くあるが、絶縁性セラミックスのバルク試料からの得られた原子トモグラフィの例は皆無であった。

#### 2) フェムト秒レーザー

レーザー照射のパルス幅をフェムト秒 (千兆分の1秒) で発信させるレーザーパルス

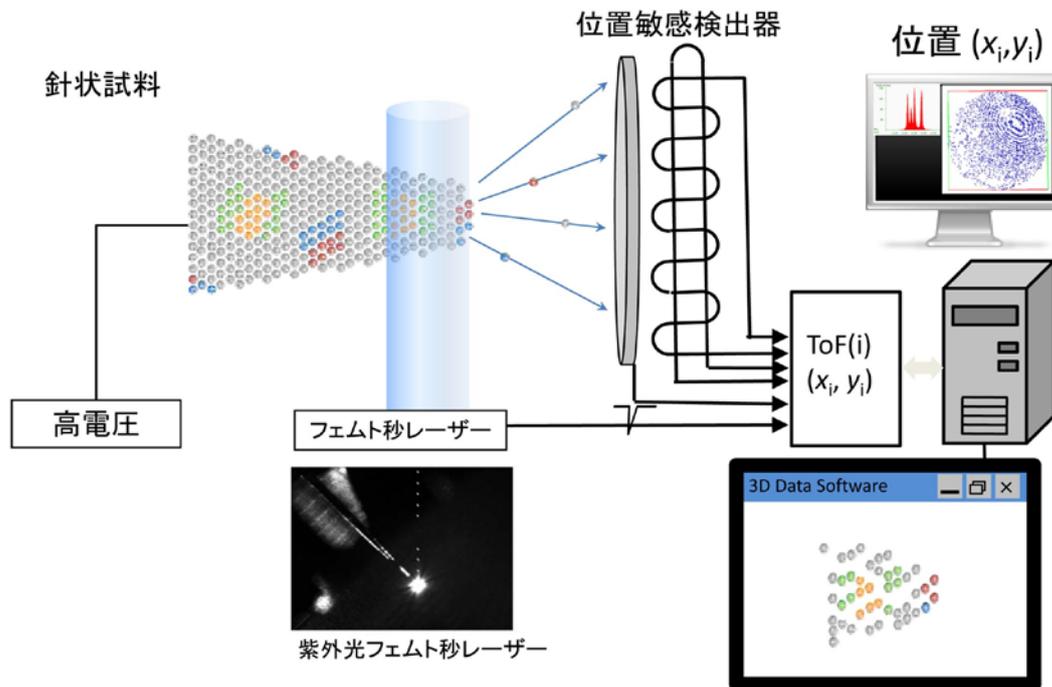


図1. 絶縁性セラミックス解析に用いられたフェムト秒レーザー補助  
3次元アトムプローブの原理

### ナノセラミクス材料の3DAPによる原子レベル解析

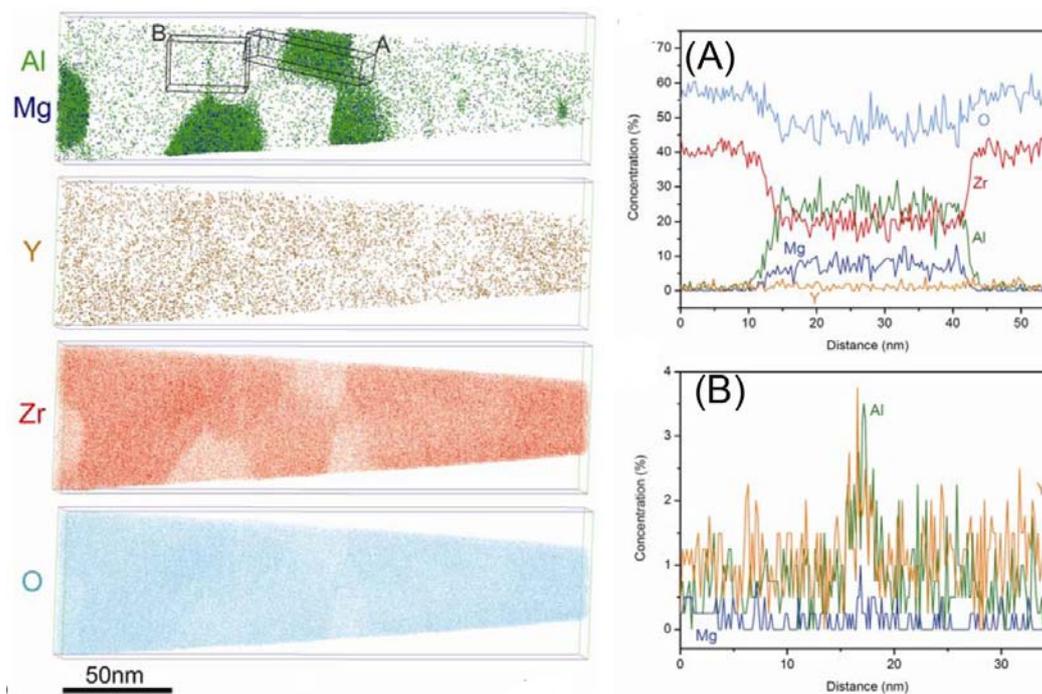


図2. 紫外線レーザー照射により可能となった絶縁性ナノセラミクス材料の  
原子トモグラフィと任意の領域から得られた濃度プロファイル