



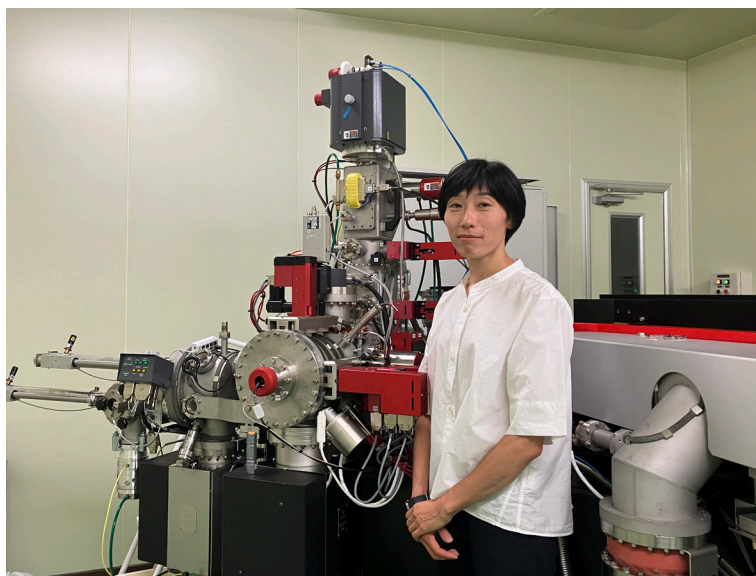
文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ 令和 4 年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞 NanoSIMS を用いた高分解能元素分布解析の支援

受賞者 東京大学マテリアル先端リサーチインフラ 微細構造解析部門 竹内 美由紀氏に聞く

文部科学省が 2021 年度より開始したマテリアル先端リサーチインフラ (ARIM Japan) [1] は、2012 年度から 2021 年度までのナノテクノロジープラットフォーム事業 (NPJ) で培ってきた最先端装置の共用、高度専門技術者による技術支援の提供に加えて、新たにリモート化・自動化・ハイスループット化された先端設備を導入する。また装置利用に伴い創出されるマテリアルデータを大規模に収集・整理して、利活用しやすいよう構造化した上で研究者に提供するという新たな視点が加わった。

ARIM Japan は、7 つの重要技術領域を設定し、その領域ごとに強みを持つ先端装置群を提供するハブ機関と、特徴的な装置・技術を持つスポーク機関からなるハブ&スポーク体制を構築し、利用者の研究開発を支援する。その重要技術領域は、1. 高度なデバイス機能の発現を可能とするマテリアル、2. 革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル、3. 量子・電子制御により革新的な機能を発現するマテリアル、4. マテリアルの高度循環のための技術、5. 次世代バイオマテリアル、6. 次世代ナノスケールマテリアル、7. マルチマテリアル化技術・次世代高分子マテリアルである。共用装置は 3 つの技術領域 (1. 計測・分析、2. 加工・デバイスプロセス、3. 物質・材料合成プロセス) で提供される。

最先端共用設備の有効活用には、高度な専門技術を有する技術スタッフの支援が不可欠であり、NPJ は 2014 年度より技術スタッフの貢献に報い、その育成を図ろうと技術スタッフ表彰を始めた。この表彰は ARIM Japan にも引き継がれ、2023 年 2 月 1 日に東京ビッグサイトで開催された第 22 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 (nano tech 2023) にて、5 件の技術スタッフ表彰が行われ、『NanoSIMS を用いた高分解能元素分布解析の支援』に対して技術支援貢献賞が東京大学マテリアル先端リサーチインフラ 微細構造解析部門の竹内 美由紀氏に贈られた [2]。今回 Web 取材により、どのような支援を実施されたか、またその苦勞、成果について竹内氏に伺った。



東京大学 ARIM の NanoSIMS 装置前にて竹内氏



1. 東京大学における ARIM 事業の概要とその活用状況

1.1 東京大学マテリアル先端リサーチインフラの概要

東京大学は、2007 年より文部科学省の設備共用事業 (ナノテクノロジー・ネットワーク)、2012 年よりナノテク

ノロジープラットフォーム事業に参加し、学内外の大学・企業の多くの研究者に最先端の研究機器の利用機会を提供してきた。ARIM Japan では、効率的に新規材料を開発するための手法としてマテリアルズインフォマティクスが期待されており、東京大学はその基盤を支える本事業のハブ拠点の一つとして採択された [3]。担当する重要技術領域は、「革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル」である。図 1 にそのハブ&スポークチームの構成を示す [4]。



図1 重点技術領域：革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル分野におけるハブ&スポークチーム [4]

本ハブ拠点、従来からの微細加工、構造解析に加えて、新たに情報基盤としてデータ活用に関する研究、産学官連携、社会実装の全国での展開を支援するためのプラットフォームであるデータ活用社会創成プラットフォーム「mdx」[5]と高度に連携している。図2に東大ハブの実

施体制を示す [6]。

またスポークとしてCMOS、パワートランジスタ技術を有する広島大学、および放射光による物質材料の構造や電子状態の“その場”観察技術を有する原子力機構と連携し、3機関5拠点の新しい研究体制をとっている。

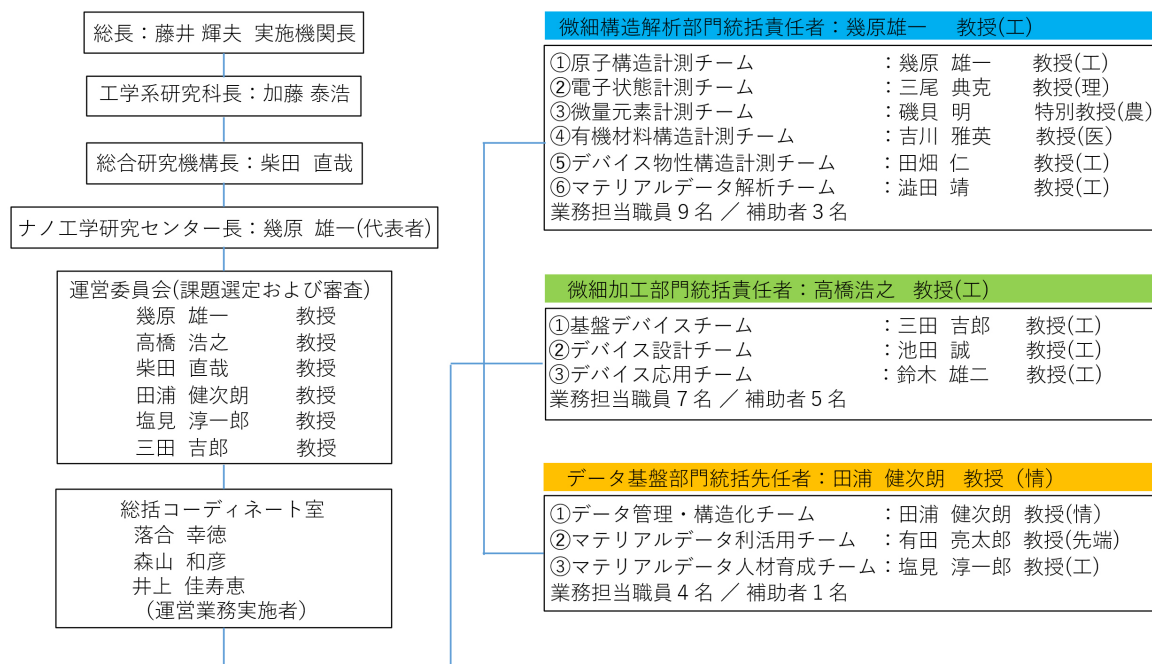


図2 東大ハブ実施体制 [6]

高効率・高機能なエネルギー材料の開発は、環境問題や省資源問題の克服、カーボンニュートラルの実現などに直結している。エネルギー変換材料の対象の例としては高出力大容量蓄電池、高性能太陽電池、エネルギー変換材料、エネルギー貯蔵・輸送材料、高性能モーター、熱電素子等がある。本体制により、革新的なエネルギー変換を可能とする材料の開発、高度解析・加工技術による支援、データの収集、蓄積、構造化、活用などを行うための材料先端リサーチインフラが構築されている。

1.2 東京大学 ARIM 微細構造解析部門共用設備

東京大学では最先端の微細構造解析設備ならびに微細加工設備が利用可能である。東大 ARIM の微細構造解析部門は『東京大学があなたの実験室になる』を標榜して、学内外・企業問わず、誰でも実験施設を利用可能としている [7]。表 1 に共用設備 35 件の一覧を示す [8]。

対象者は①企業の研究者・技術者、②国立研究開発法人、③高等専門学校、④大学で、優秀な技術スタッフが装置の操作方法から、解析までサポートすることを特徴とし

	設備ID	設備名
T E M	UT-001	低加速電圧対応原子分解能走査型透過電子顕微鏡 (NEO ARM)
	UT-002	軽元素対応型走査透過型電子顕微鏡 (JEM-ARM200F ColdFE)
	UT-003	超高分解能透過型電子顕微鏡 (JEM-ARM200F Cold FE)
	UT-004	環境対応型超高分解能電子顕微鏡 (JEM-ARM200F Cold FE DualSDD)
	UT-005	原子分解能元素マッピング構造解析装置 (JEM-ARM200F Thermal FE (STEM SDD))
	UT-006	ハイスループット電子顕微鏡 透過/走査型分析電子顕微鏡 (JEM-2800)
	UT-007	高分解能分析電子顕微鏡 (JEM-2010F)
	UT-008	高分解能トップエントリー型透過電子顕微鏡 (JEM-2000EX II)
	UT-009	ハイコントラスト透過型電子顕微鏡 (JEM-2010HC)
	UT-010	クライオ透過型/透過走査型電子顕微鏡 (JEM-2100F CryoTEM)
	UT-011	有機材料ハイコントラスト電子顕微鏡 (Bio-TEM JEM-1400)
	UT-401	原子直視型超高压電子顕微鏡 (JEM-ARM1250)
UT-402	高分解能透過型分析電子顕微鏡 (JEM-4010)	
S E M	UT-101	低損傷走査型分析電子顕微鏡 (JSM-7500FA)
	UT-102	高分解能走査型分析電子顕微鏡 (JSM-7800F-PRIME)
	UT-103	高分解能走査型電子顕微鏡 (JSM-7000F (EBSD))
	UT-104	低真空走査型電子顕微鏡 (JSM-6510LA)
前 処 理	UT-151	FIB JIB-4600F (FIB加工)
	UT-152	電子顕微鏡用試料作製装置FIB XVision200TB (FIB-SEM仕様)
	UT-153	クロスセクションポリッシャー (CP) JEOL SM-09010 09020
	UT-154	イオンスライサー JEOL EM-09100IS
	UT-155	クライオイオンスライサー (Cryo-IS) JEOL IB-09060CIS
	UT-403	ウルトラマイクローム (UC7型)
UT-404	NanoMill Model 1040 (Fishione Instruments)	
X 線	UT-201	無機微小結晶構造解析装置 (VariMax Dual)
	UT-202	高輝度In-plane型X線回折装置 (SmartLab (9kW))
	UT-203	粉末X線回折装置 (SmartLab (3kW))
	UT-451	粉末X線回折装置 (SmartLab (K α 1))
そ の 他	UT-301	多機能走査型X線光電子分光分析装置XPS (PHI 5000)
	UT-302	電子スピン共鳴装置 (JES-FA300)
	UT-303	分光エリプソメータM-2000U (J.A.Woollam)
	UT-304	極限環境下電磁物性計測装置PPMS
	UT-305	環境制御マニュアルプローバステーション
	UT-306	超微量元素計測システム (NanoSIMS 50L)
	UT-308	多機能走査型X線光電子分光分析装置XPSwithAES (PHI 5000) VersaProbeIII

表 1 東京大学 ARIM の微細構造解析部門の共用装置 [8]

ている。また、共用装置は本重要技術領域にかかわらず、全ての研究開発領域で利用できる。

ARIM の新しい試みである実験データの提供については、利用者が得た実験データを共有施設に提供すれば、そのデータは原則 2 年間の猶予期間を経て、データ利用申請をした研究者・技術者の間でシェアされ（事業内共有）、材料・プロセス開発に活用される。また、実験データを提供しない利用方法も可能で、利用時に選択できる。サポート内容は次の 6 通りである。

- ①利用相談：計測、加工に関する種々の利用相談(無料)
- ②機器利用：利用者が単独で装置を操作して実験を行う利用形態
- ③技術補助：技術スタッフがその場で装置の操作方法を指導
- ④共同研究：学内研究者との共同研究契約に基づく研究形態
- ⑤技術代行：利用者の試料を技術スタッフが代わりに計測
- ⑥データ利用：利用者から提供された実験データ利用



2. 竹内氏の東京大学 ARIM における担当業務

竹内氏は図 2 の微細構造解析部門③微量元素計測チームに所属し、NanoSIMS 50L の共用をサポートしている。その業務は NanoSIMS 50L が設置してあるクリーンルーム及び装置の維持管理から、利用者支援までの全てである。

利用者支援としては準備段階の支援として①分析の可否判断、②サンプル調製法の相談、③サンプル準備の補助（必要な場合）を行っている。次に測定・分析支援として、①測定内容に応じたイオン源の切り替えや一次イオンのアライメントなど、②測定試料のチェックとマウント、NanoSIMS 装置への導入、③操作方法の説明、④測定補助、⑤測定条件の検討、条件に合わせた装置の設定、など多岐にわたっている。

NanoSIMS 支援の利用者内訳を表 2 に示す。2016 年か

	2016~2022	
	支援件数(件)	割合(%)
東大校内	21	6
公的研究機関・他大学	111	32
民間企業	215	62
総計	347	100

表 2 NanoSIMS 支援の利用者内訳

ら 2022 年までの総支援件数は 347 件あり、そのうち、民間企業 62%、公的研究機関・他大学 32%、残りが学内の 6% で、その利用は民間企業・外部機関の割合が高い。

民間企業の技術補助は 100 件程度で、コロナ下では条件によって技術代行も受付けた。

NanoSIMS は現在日本国内に 7 台（国立大学・研究機関 6 台、民間分析会社 1 台）と少なく、共用設備として利用できる装置は限られているため学外の利用率が高いと考えられる。

2.1 SIMS とは？

二次イオン質量分析法（SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry）は、一次イオンビームを高真空中で固体試料に照射し、スパッタリング現象に伴い放出される試料の構成元素からなる二次イオンを質量分析計で測定して、試料中の微量元素の分布や濃度の分析を行う分析法である。水素からウランまですべての元素とその同位体を高感度（ppm~ppb）、高質量分解能で検出できることが特徴である。短所としては、スパッタリングによる破壊分析であること、元素により検出感度が大きく異なり定量には適切な標準試料が不可欠であること、同じ元素でも母材の組成に依存して感度が大きく変化すること等が挙げられる。

SIMS は、ダイナミック SIMS (D-SIMS)、スタティック SIMS (S-SIMS) の 2 種類に分けられる。ダイナミック SIMS は、一次イオンの照射量が大きく、スパッタリングにより試料を掘り進めて測定を行うことができる。そのため、測定対象元素の深さ方向の濃度分布を行うことができ、半導体の不純物分析や多層膜構造の分析などに広く用いられている。一方、スタティック SIMS は一次イオンの照射量を小さく抑えることにより、試料の損傷を小さくして非破壊に近い状態で測定する方法である。ダイナミック SIMS で検出される二次イオンが試料の化学結合や分子構造を反映しないのに対し、スタティック SIMS では試料最表面の化学構造を反映した分子イオンやフラグメントイオンを二次イオンとして測定することができる。現在スタティック SIMS 分析のほとんどは飛行時間型（TOF: Time Of Flight）の質量分析計を使用した TOF-SIMS により行われている。

2.2 NanoSIMS 装置の概要と特徴

SIMS はその登場以来、各種の高性能化が進んでいる。ここで用いる NanoSIMS 50L は D-SIMS を基本として、高い二次元分解性能に特化して開発された CAMECA 製の装置である。図 3 に NanoSIMS 50L の装置構成を示す。

NanoSIMS 50L は一次イオンとして Cs⁺ あるいは O⁻ を使用する。Cs⁺ 一次イオンは負の二次イオンを検出する際に使用され、水素、炭素、酸素など電子親和力の大きな

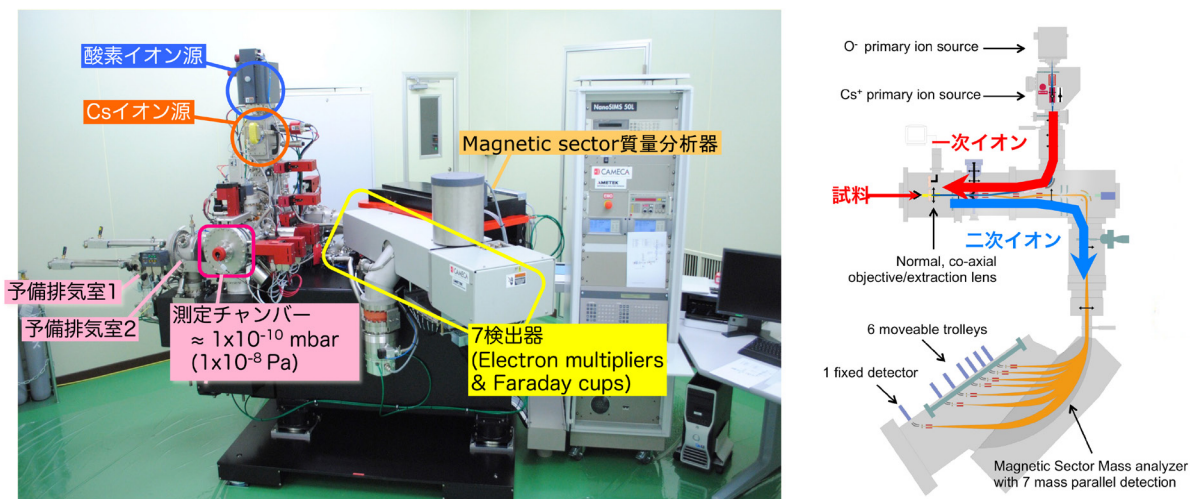


図3 NanoSIMS 50Lの外観図および装置構成

元素の測定に有効である。一方、正の二次イオンとして放出されやすい元素の測定には一次イオンとして O^- が使用される。小さく絞った一次イオンビームを試料表面に走査して元素や同位体のマッピングを行い、高分解能イメージング、微小領域での不純物分析や三次元分析が可能である。ビーム径は最小 50nm 程度まで収束させることができる。生成した二次イオンは二重収束型質量分析計による高質量分解能での分析が可能である。また7つの検出器を有しており、同一領域、同一表面において最大7種類の二次イオンの情報を得ることができる。

2.3 NanoSIMS 50Lの測定に際する事前準備について

NanoSIMS 50L で分析を行うためには、適切な試料を準備することが重要となる。試料ホルダーの表面、背面写真、

及び、試料格納部の断面図を図4に示した。試料は、直径 10.4mm、深さ 4mm 内に格納できるサイズに成形する必要がある。またホルダー表面の開口径は直径が 9mm、周囲に幅約 1mm の縁があり、試料は背面から板バネで縁に押し付けて固定される。測定は高真空中で行われる（測定チャンバーの真空度は $1-2 \times 10^{-8}$ Pa 程度）ため、試料は十分に乾燥している必要があり、ガスの放出がないように入念な事前準備をしなければならない。また、測定面の凹凸は像に影響するため、表面を鏡面化しておく必要がある。研磨方法としては、ダイヤモンドスラリー研磨 ($\sim 1\mu\text{m}$)、CP (Crosssection Polisher) 加工、或いは FIB (Focused Ion Beam) による切り出し等が使用される。絶縁性試料の場合は表面に Cu, Au, Os, C, Pt-Pd など導電コーティングを行う。導電膜の種類は問わないが、測定に影響しない（干渉イオンとならない等の）元素を選ぶ必要がある。一次イオンを照射して対象領域からこの

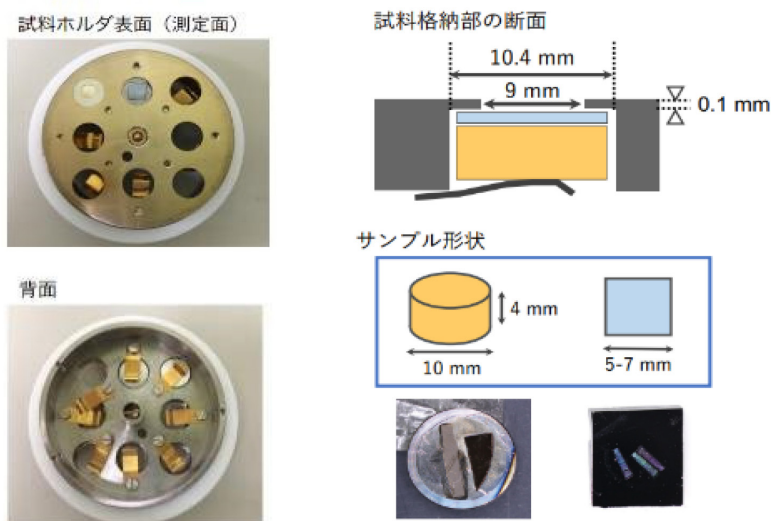


図4 NanoSIMS 50Lの試料ホルダー及びサンプル形状図

導電膜を除去した上で測定を行う。また測定前に、試料の構造、元素組成を確認し、①検出対象のイオンを選定、②干渉イオン（検出しようとするイオンと質量が近いイオン）の検討、③特定の位置を測定する必要がある場合には、予備観察を行って位置を特定できるようにしておく、などの準備を行う必要がある。

3. 技術支援事例

NanoSIMS の支援実績としてはイメージングによる微量粒界偏析、元素分布、同位体分布の測定等を中心に、対象材料は、鉄鋼、アルミ等の金属材料、セラミックス、半導体、高分子材料、有機―無機複合材、酵母、動植物組織、隕石等々と多岐にわたっている。ここでは異なる材料分野の実績事例を 5 件紹介する。

3.1 固体酸化物形燃料電池における酸化還元反応の解析と固体触媒への応用

東京工業大学の長澤 剛助教、花村 克悟教授らのグループは、固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) のストロンチウムドープランタンマンガンナイト (LSM) / スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) 複合カソード (空気極) における酸素挙動を解明することを目指し、NanoSIMS 50L を用いて、数 μm の粒子内における ^{18}O 分布の測定を実施した。

図 5 左に YSZ (イットリア安定化ジルコニア) 電解質と LSM/ScSZ カソード間の界面の二次イオンマッピングを示す。赤色領域は Mn^{16}O^- (LSM)、水色領域は Zr^{16}O^- (ScSZ あるいは YSZ)、黒色領域は細孔相を示している。図 5 中央は ^{18}O 濃度分布図で、数値は $I(^{18}\text{O}^-)/[I(^{16}\text{O}^-) + I(^{18}\text{O}^-)]$ で表される酸素同位体濃度を示しており、暖色ほど ^{18}O 濃

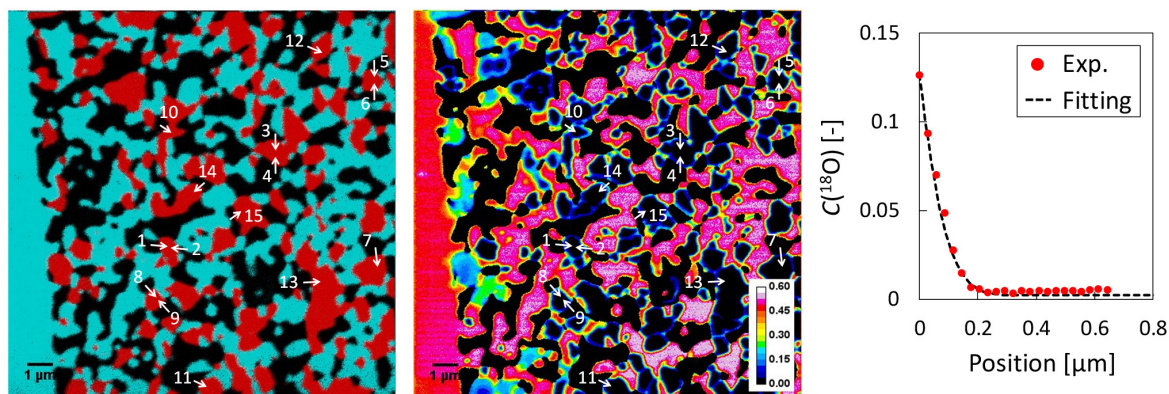


図 5 ^{18}O 供給下で発電後の SOFC 空気極における ^{18}O 分布 ([9] より改変)

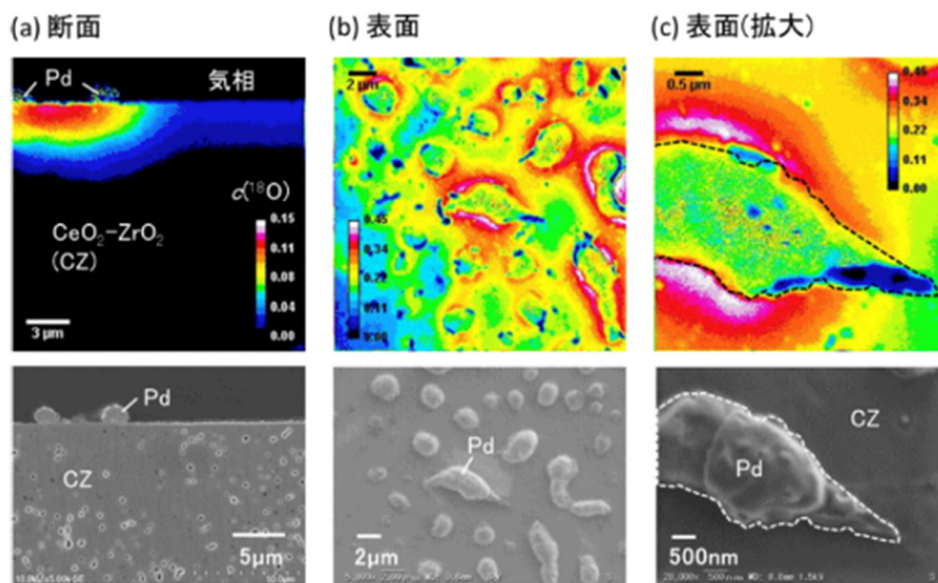


図 6 モデル三元触媒の (a) 断面および (b, c) 表面における酸素同位体分布 ([10] より改変)

度が高いことを示している。図5右図は、左図および中央図のポイント11における ^{18}O 濃度プロファイルである[9]。

得られた ^{18}O マッピングにより、複合カソード内に高度に分布した活性部位が粒子スケールで初めて視覚化され、カソード及び、カソード/電解質界面における酸素還元反応の活性部位や酸素イオンの挙動が明らかになった。

本事例は初期のNanoSIMS測定であり、サンプルの準備方法、測定する二次イオンの選定、干渉イオンの存在等、手探りの状況からスタートした。試料の断面出しについては当初は研磨傷が多いため、イオンビームでの研磨を実施するなどの工夫を経て、測定精度を上げることが出来た。この技術支援では利用者との議論を重ねることにより、色々な観点からNanoSIMS測定のポイントを取得することが出来、その後の測定に生きる多くの経験が得られたとのことである。

このグループはその後にも継続的にNanoSIMSを利用しており、最近では自動車排ガス触媒の一種である三元触媒を模擬したモデル試料(Pd/CeO₂-ZrO₂:酸素吸蔵材料であるセリアジルコニア固溶体緻密基板にパラジウムが担持されたもの)の分析を行った。モデル三元触媒に酸素同位体を吸収させ急冷した後、NanoSIMS 50Lにより酸素同位体分布を測定した。 ^{18}O 分布の可視化により、セリアジルコニア固溶体への酸素吸蔵がパラジウムとの界面において促進され、吸蔵された酸素が拡散していく様子を直接捉えることができ(図6)、酸素の挙動を定性的・定量的に調べることが可能となった[10]。

3.2 環境遮蔽コーティング材料の分析

一般財団法人日本ファインセラミックスセンター(JFCC: Japan Fine Ceramics Center)の松平 恒昭博士らの研究課題である。JFCCでは、高温における耐熱材料やコーティング材料の耐環境性、材料中の物質移動を詳細に評価・解析し、先進部材の信頼性向上に取り組んでいる。今回、高温条件下におけるアルミナウェーハ膜中の物質移動機構の解明を目指して、NanoSIMS 50Lにより、分解能約100nmの ^{18}O の分布解析を行なった。この分析では膜厚方向断面全体(>100 μm)の ^{18}O 分布像を取得するとともに、拡散速度の算出を行うために十分なシグナル強度と面分解能をもつ拡大像が必要であった。セラミックスのような絶縁体試料をセシウム一次イオンで測定するにはチャージアップ対策として電子ビーム照射を行い、また一次イオン照射条件を検討することで、必要とする広域および狭域のイオン像を得ることができた。分析はアンドープ及び、Y, Hfをドープしたアルミナウェーハ試料について実施した。

図7にアンドープの多結晶アルミナウェーハを1600 $^{\circ}\text{C}$ の酸素ポテンシャル勾配($d\mu_0$)下に4時間曝した後の膜断面 ^{18}O 分布を示した[11]。

図の上段は、NanoSIMSによる断面全体の ^{18}O 濃度($I(^{18}\text{O})/[I(^{16}\text{O})+I(^{18}\text{O})]$)分布図、下段は ^{18}O 濃度分布図にマークされた個々の粒界における ^{18}O 濃度を膜内の深さ位置に対してプロットしたものである。このウェーハでは、 ^{18}O がP_{O₂(hi)}表面に供給されると ^{18}O が粒界に沿って拡散し、P_{O₂(hi)}面とは反対側の面(すなわち、

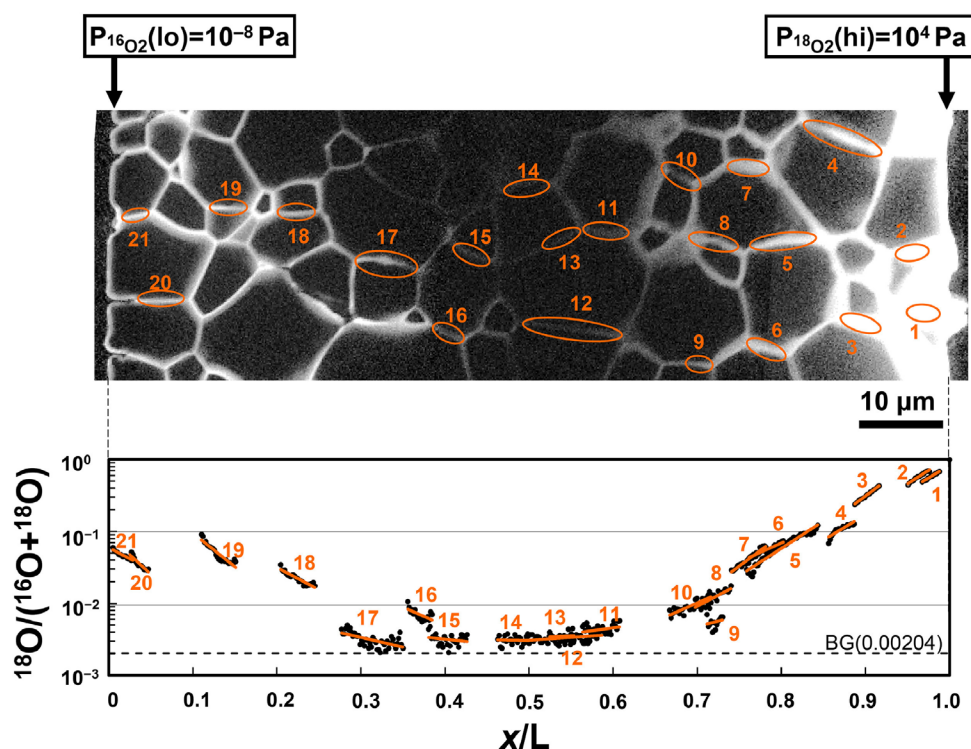


図7 アルミナウェーハ(多結晶)を1600 $^{\circ}\text{C}$ の酸素ポテンシャル勾配下に4時間曝した後の膜断面の ^{18}O 分布[11]

P₀₂ (lo) 面) に到達する。酸素透過プロセスが定常状態に達したにもかかわらず、酸素ポテンシャル勾配を適用したアンドープウェーハの¹⁸O濃度はウェーハの両面付近で著しく高く、中心付近で低いという非常に興味深い現象が観測された。

3.3 InGaAs microdisk における S ドーパントの 3D 分布

東京大学工学部の渡邊 冬馬博士、杉山 正和教授は、半導体素子のドーパントの深さ方向分布を NanoSIMS 50L で測定した。InGaAs は赤外発光・受光素子用材料としてよく知られているが、大面積・低価格化を目指して、SiO₂ でパターンニングされた Si 基板を用いた微小領域選択成長法による化合物半導体積層技術が検討されている。ここではマイクロディスク中にドーパした Zn, S の分布を知りたいとのことであった。

最初に、持参頂いた標準試料を使用して、スパッタレート の算出、Zn 及び S の検出感度、干渉イオンの存在、測定条件の見積もりを行った。さらに測定時間、シグナル強度、空間分解能の検討を実施し、イオンの照射条件等を決め、マイクロディスクを連続的に NanoSIMS で測定して、ディスク内の高さによって異なる硫黄 (S) の分布を三次元的に調べた。その結果を図 8 に示した [12]。

図 8 左上の A はマイクロディスクの SEM 像である。マイクロディスクの内部は B に示すように InGaAs の p-i-n 構造を形成している。C の a-f は、B 中の a-f で示した高さの断面内での S 分布を示している。この結果は硫黄前駆体が {-110} 面よりも InGaAs (111) 面に強く取り込ま

れることを示唆し、NanoSIMS 観察により硫黄の取り込みに異方性があることが明らかになった。Zn は十分な二次イオン強度が得られず NanoSIMS による分布分析には至らなかったが、走査型静電容量顕微鏡 (SCM) および NanoSIMS 分析により推定されたドーパントプロファイルは、結晶成長中に p 型 InGaAs (111) 面を作るのは難しく、成長後の気相亜鉛拡散が必要であることを示唆している。

3.4 バクテリアの代謝活性解析

物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センターの岡本 章玄博士のグループは、NanoSIMS を利用して ITO 電極上で微生物であるバクテリア (*Shewanella oneidensis* MR-1 株) の代謝活性解析を行った。

図 9 左上の B は生理活性物質であるリボフラビン (RF) の非存在下、左下の C はリボフラビン存在下でのバクテリアへの¹⁵N 標識 NH₄⁺ を取り込んだ MR-1 細胞の NanoSIMS 画像である。暖色ほど¹⁵N の取り込みが多いことを示している。バクテリア全体の窒素取り込み活性は平均としては RF (リボフラビン) の有無にかかわらず、両者に差は無い。図 9 右上の A はリボフラビン (RF) の非存在下、右下の B はリボフラビン存在下での¹³C 標識乳酸による単細胞¹⁵N 摂取のヒストグラムである (横軸のスケールは 100 × ¹⁵N/N_{total})。個々のバクテリアを区別して分析することにより、RF 無しでは約 0.15 および 0.85 にピークを持つ 2 つのサブグループが観測された。RF の存在により、これら 2 つのサブグループの明確な分離が起きていることが明らかになった [13]。

これは NanoSIMS の高分解性能を利用して、個々のバ

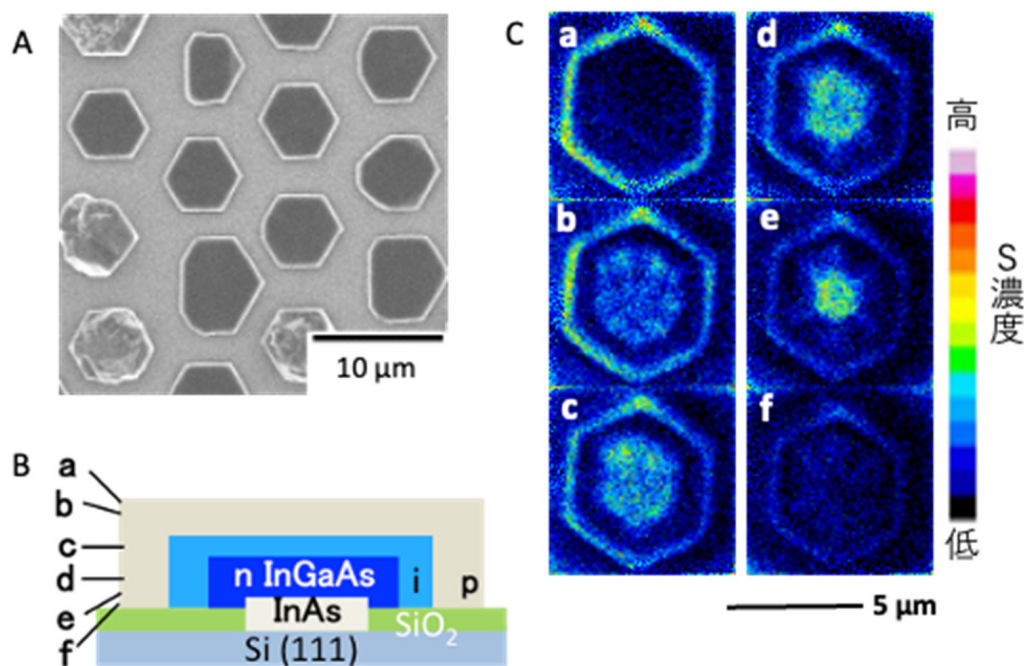


図 8 Si 基板上に形成した InGaAs マイクロディスクにおける S ドーパントの 3D 分布図 ([12] より改変)

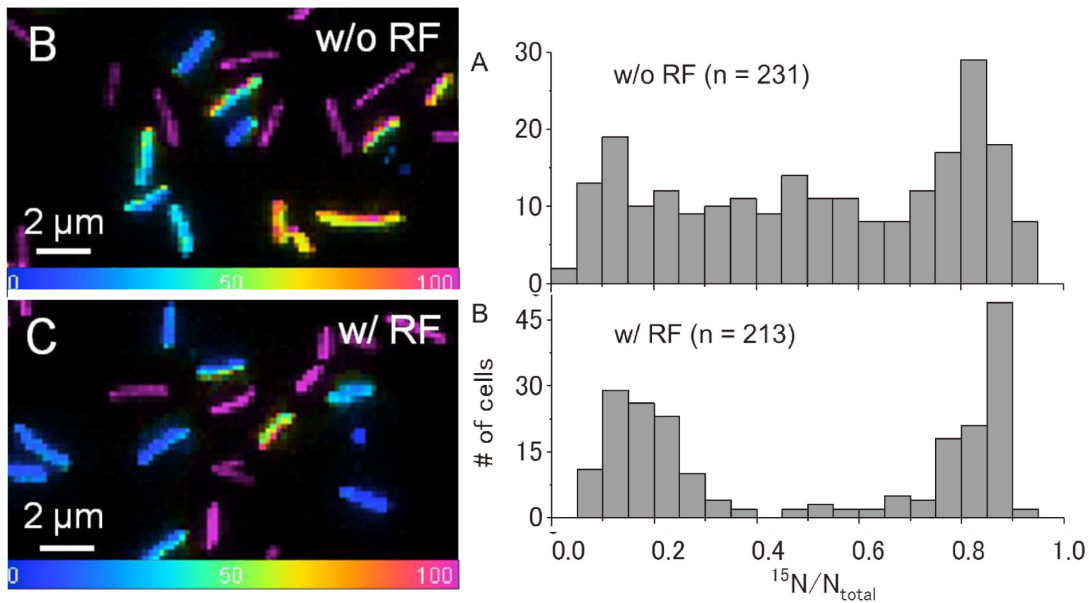


図9 バクテリア (*Shewanella oneidensis* MR-1) の代謝活性解析 ([13] より改変)

クテリアの分析が出来るという利点を活かした例と言える。

3.5 鉄鋼材料中のホウ素の偏析

東北大学の関戸 信彰准教授と小山内 匠氏は、鉄鋼材料 (ホウ素添加 9Cr フェライト系耐熱鋼) 中の旧オーステナイト粒界におけるホウ素偏析挙動の処理温度依存性を調査する目的で、NanoSIMS による二次イオンの測定を行った。

図 10 に 600°C で 10 分間焼き戻した鉄鋼材料の NanoSIMS 像を示す [14]。図 10 左上の (a) は EBSD (電子線後方散乱回折) 法による逆極点図方位マップ (Inverse Pole Figure : IPF マップ) である。あらかじめ EBSD-IPF マップで測定対象の旧オーステナイト粒界を選定し、その領域を一次イオンに Cs⁺ を用いて SIMS 分析によるホウ素の検出を行った。ホウ素を測定する場合、二次イオン

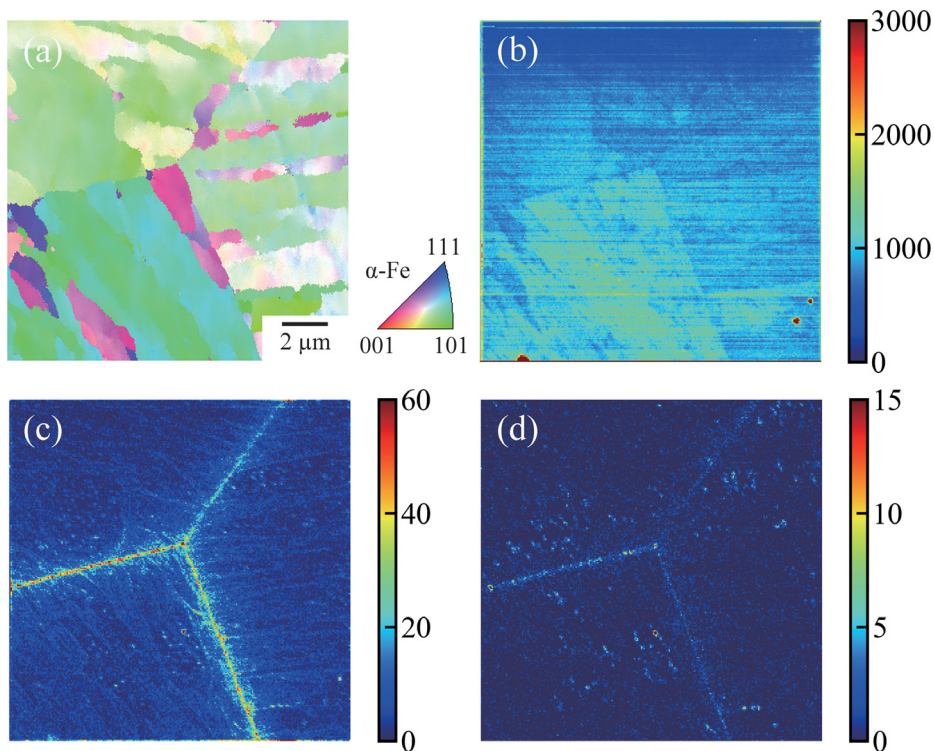


図 10 (a) 600°C で 10 分間焼き戻した試験片の EBSD-IPF マップ (b) $^{16}\text{O}^-$ (c) $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ および (d) $^{11}\text{B}^{12}\text{C}^-$ に対応する二次イオン画像 [14]

として $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ を使用することが多い。これは B^- よりも $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ の二次イオン化率が高く、より多くのイオンが得られることが期待されるためである。鉄鋼材料中の酸素は非常に少ないが、今回は試料表面に再付着したチャンパー内の残留酸素を利用して測定した。図 10 の (b), (c), (d) は (a) に対応する領域の ^{16}O , $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ および $^{11}\text{B}^{12}\text{C}^-$ の各二次イオンを用いた NanoSIMS 像である。 $^{11}\text{B}^{12}\text{C}^-$ は、旧オーステナイト粒界に偏析したホウ素と炭化物中に含まれるホウ素を区別するために用いた。

NanoSIMS を用いることにより、高分解能でホウ素の分布を分析することができ、焼入れ直後はホウ素が旧オーステナイト粒界に強く偏析していることが明確となった。また、焼き戻し温度、時間を変えた系についても同様の測定を実施し、ホウ素の偏析挙動を明らかにすることが出来た。

4. マテリアルズインフォマティクスを支える材料データとしての活用

ARIM の特徴の一つであるデータ利用に関しては、東大 ARIM においても現在データ収集を進めているところである。また利用者が各自のデータの管理や解析に活用できる情報システムを整備しており [15]、利用者全体でのデータ収集・解析の効率化・DX 化を積極的に推進しようとしている。今後、ARIM のデータ利活用の概要や情報システム、またこれらの利点について周知を進め、データ提供・登録への参加協力を呼びかけていきたいとのことである。

5. おわりに

竹内氏は NanoSIMS 50L の測定を装置導入当初から担当し、利用者とのコミュニケーションを通して、本装置の活用に関する知識・技術を高めることが出来たとのこと。また、利用者と共に、どの様な手が打てるかを検討する、例えば、NanoSIMS 単独のデータだけでなく、その他の分析手法と組み合わせることで、重要な情報が得られることも多いとのことであった。

NanoSIMS 装置による微小部のイメージ観察では、想定外の事実が分かるといった経験も多々あり、その重要性を再認識するとともに、SIMS 分野では更なる高分解能分布測定装置の開発が進むのではないかと、そして新しい装置が出れば是非使いたいとの抱負もお持ちである。

支援活動については、現在、国内に利用可能な NanoSIMS は少ないため、その活用範囲をさらに広げたい、また支援をより有効なものにするため、測定方法、装置の理解やノウハウに加えて、測定対象の材料（例えば、電池材料や半導体デバイス等）についても理解を深めたいとのことである。こうした経験豊富な分析技術者の前

向きな姿勢が、ARIM の狙い達成に大きく寄与することは間違いなく、これからの更なる活躍に期待したい。

竹内氏のバックグラウンドは、植物を対象とした研究であり、生物・バイオ系試料については特に親和性が高く、この分野でも新たな依頼があれば、是非とも対応したいとのことであった。興味をお持ちの方は、生物試料の元素イメージングに関する竹内氏の解説論文 [16] を参考にさせていただきたい。

参考文献

- [1] ARIM Japan 文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ
<https://nanonet.mext.go.jp/>
- [2] 令和 4 年度技術スタッフ表彰
https://nanonet.mext.go.jp/page/awards_for_technical_staff_R04.html
- [3] 東京大学マテリアル先端リサーチインフラ・データハブ拠点
<https://arim.t.u-tokyo.ac.jp/>
- [4] TEAM FIVESTAR 東京大学×広島大学×日本原子力研究開発機構
<https://lcnnet.t.u-tokyo.ac.jp/about/implementation/>
- [5] データ活用社会創成プラットフォーム mdx を導入～9 大学 2 研究機関が共同運営しデータ活用の産学官連携・社会実装・研究を推進～
https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/press/z0310_00027.html
- [6] 東大 ARIM 事業概要 実施体制
<https://lcnnet.t.u-tokyo.ac.jp/about/utfp/>
- [7] 東京大学があなたの実験室になる
<https://lcnnet.t.u-tokyo.ac.jp/>
- [8] 装置と利用料金
https://lcnnet.t.u-tokyo.ac.jp/facility/price_list/
- [9] Tsuyoshi Nagasawa and Katsunori Hanamura, "Microstructure-scaled active sites imaging of a solid oxide fuel cell composite cathode", J. Power Sources, 367, 57-62 (2017)
- [10] Tsuyoshi Nagasawa, Atsushi Kobayashi, Susumu Sato, Hidenori Kosaka, Kyeounghak Kim, Hyo Min You, Katsunori Hanamura, Ami Terada, Takao Mishima, "Visualization of Oxygen storage process in Pd/CeO₂-ZrO₂ three way catalyst based on isotope quenching technique", Chemical Engineering J. 453, 139937(2023)
- [11] Tsuneaki Matsudaira, Takafumi Ogawa, Miyuki Takeuchi, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara, Satoshi Kitaoka, "Effect of oxygen potential gradient on mass transfer in polycrystalline alumina film doped with

- trace elements”, *Acta Materialia*, 252, 118927(2023)
- [12] Tohma Watanabe, Miyuki Takeuchi, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “Measurement of 3-dimensional dopant distribution in InGaAs microdiscs grown selectively on Si (111)”, *J. of Crystal Growth*, 464, 33-38(2017)
- [13] Junki Saito, Kazuhito Hashimoto and Akihiro Okamoto, “Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis of Individual Bacterial Cells Reveals Feedback from Extracellular Electron Transport to Upstream Reactions”, *Electrochemistry*, 85(8), 444-446(2017)
- [14] Takumi Osanai, Nobuaki Sekido, Mitsuharu Yonemura, Kouichi Maruyama, Miyuki Takeuchi, Kyosuke Yoshimi, “Evolution of boron segregation during tempering in B doped 9%Cr ferritic Steel”, *Materials Characterization*, 177, 111192(2021)
- [15] ARIM-mdx データシステム
https://lcnet.t.u-tokyo.ac.jp/data_system/
- [16] 竹内美由紀, “二次元高分解能二次イオン質量分析装置 (NanoSIMS) を用いた生物試料の元素イメージング”, *Plant Morphology*, 26,19-23 (2014)
https://www.jstage.jst.go.jp/article/plmorphol/26/1/26_19/_pdf/-char/ja
- (表 2 及び図 3, 4 は竹内氏より提供された.)
- (金久 修)